
石川県保健環境センター研究報告書

第 4 0 号

(平成14年度)

RESEARCH REPORT FROM ISHIKAWA PREFECTURAL INSTITUTE
OF PUBLIC HEALTH AND ENVIRONMENTAL SCIENCE



2 0 0 3

石川県保健環境センター

目 次

(報 文)

県民の「心の健康」に関する調査結果	竹野 裕治ほか	… (1—7)
健康者における <i>Neisseria meningitidis</i> および <i>Haemophilus influenzae</i> の保菌状況 — 平成12年度～14年度の調査結果 —	倉本 早苗ほか	… (8—12)
牛乳の異味・異臭要因(その2) — 化学物質の定量 —	小野 陽介ほか	… (13—18)
牛乳の異味・異臭要因(その3) — 化学物質の移行阻害 —	澤田 道和ほか	… (19—26)
食品に混入した毒物等に係る迅速分析法 — 界面活性剤及び含リンアミノ酸系除草剤について —	砺波 和子ほか	… (27—35)
高速液体クロマトグラフィー及び高速液体クロマトグラフィー/質量分析法による 農産物中のアバメクチン、エマメクチン安息香酸塩及びその代謝物の分析法	中村 朋子ほか	… (36—42)
生物学的及び物理化学的処理による湖水浄化効果の検討 — 限外ろ過法を用いた湖水浄化効果判定 —	小西 秀則ほか	… (43—48)
河北潟周辺の水質試料にみられたダイオキシン類の特異な異性体分布について	柿本 均ほか	… (49—56)
フィルターパック法による乾性沈着調査について(その2)	横江 斉ほか	… (57—65)
石川県における既設測定局での PM _{2.5} 測定の優先順位の考察	太田 聡ほか	… (66—72)
ヨモギへの放射性核種の移行に関する研究(第1報)	中山 哲彦ほか	… (73—79)

(資 料)

環境情報の発信に関する意識調査	竹野 裕治ほか	… (80—85)
集団胃腸炎において検出された Norwalk virus について	大矢 英紀ほか	… (86—88)
調理従事者が原因と推定された Norwalk virus による食中毒事例について	大矢 英紀ほか	… (89—90)
石川県のインフルエンザ流行状況(2002/2003シーズン)	黒崎 直子ほか	… (91—94)
乾燥果実葉子に検出された食用赤色102号及び食用黄色5号関連色素について	大西 道代ほか	… (95—97)
ダイエット用健康食品の医薬品成分試験結果	塚林 裕ほか	… (98—102)
石川県における地下水のモニタリング調査の結果について	橋本 潤子ほか	… (103—108)
漂着ポリ容器内容物の分析事例	橋田 哲郎ほか	… (109—112)
大気中ダイオキシン類の存在形態について	岡 秀雄ほか	… (113—116)
石川県における有害大気汚染物質モニタリングの現状	中村 能則ほか	… (117—120)
直海観測局における空間放射線の変動に関する検討	榎田 武史ほか	… (121—123)
石川県におけるフォールアウト調査(平成14年度)	榎田 武史ほか	… (124—126)

(抄 録)

Study on changes of radionuclides concentration in pine needles on Pref.

Ishikawa and Its transfer process during two decades 小森 正樹(127)

Effects of hyper- and hypothyroidism on carbonic anhydrase,

Mg²⁺-dependent ATPase and Mg²⁺-dependent, HCO₃⁻-stimulated

ATPase activities of rat duodenal mucosa 高橋 徳之ほか ... (128)

石川県保健環境センター研究報告書投稿規定 (129—132)

〔報 文〕

県民の「心の健康」に関する調査結果

石川県保健環境センター情報・教育研修室 竹野 裕治・田嶋 隆俊・泉 善博

キーワード：GHQ, 心の健康, 意識調査

1 はじめに

現代社会が高度化・複雑化し、その変化も急激な状況の中で、「心の健康」が大きな社会問題となっている。本県においても、特に壮年期の自殺者が増加傾向にあることから、自殺の関連要因となりうるストレスや心理的危機を持つ人々に対するサポート等の対策が健康づくり対策として重要となっており、精神健康度の実情とこれと関連性の高い生活要因等を把握する必要がある。

こうした背景から、今回、県民を対象に自殺の関連要因となるストレス等の精神健康要因や生活要因の現状、および県が策定した「いしかわ健康づくり21—石川県健康づくり計画—」(平成12年3月)¹⁾の基礎資料を得る目的でアンケートによる調査を実施した。

また、今回の2時季の調査において、回答者の属性構成比が変化(性比で5%)したので、合わせて回答者の属性が変化することによる調査結果の変動を、調整する標準化手法の検討を行った。

本報告はこの調査結果および標準化手法についてまとめたものである。

2 調査の内容と方法

精神健康度は季節的に変動することが考えられることから、冬季(平成14年2月)と春季(平成14年5月)の2回、調査をした。(季節的にみて「冬季に比べて春季は相対的に精神健康度が良いのでは」との仮説を設けた。)

2・1 調査対象者

冬季・春季調査とも、電話帳を用いて無作為抽出によって選定された県内に居住する20歳以上の県民、それぞれ1,000人である。

2・2 調査内容

冬季・春季調査ともに同じ調査票を用いた。

調査項目は以下のとおりである。

(1) 精神健康に関する30項目

精神健康に関する項目については、日本版 GHQ30(精神健康度を見るための一般健康調査票30項目版)²⁾を採用した。GHQ30は、Goldberg & Hillier が GHQ60項目の回答結果を分析し、11個の説明要素を抽出して、そのうちの説明力が強く、明確な6個の要素を採用して、各要素の代表項目(各5項目)で構成した30項目の短縮版である。

GHQ30は、これまで多くの検証研究により、スクリーニング・テストとしての有効性³⁾が広く認められている。

(2) 生活要因(生活習慣、健康意識・健康行動、生活状況)に関する21項目

(3) 属性(性、年齢等)に関する4項目

2・3 調査方法

冬季・春季調査ともに標準化質問紙法で行い、調査票は送付・回収とも郵送法とした。

3 回収率及び回答者の属性

3・1 回収率

冬季調査の有効回答者数は522人で、回収率は52.2%、春季調査の有効回答者数は451人で、回収率は45.1%であった。

3・2 回答者の属性

冬季・春季調査における回答者の性及び年齢構成を表1に示した。年齢区分で40歳以上が9割を越えた。

4 結果のまとめ方

アンケート調査結果の単純集計に係る部分は、別途、

Results of Investigation about the People's of Ishikawa Prefecture "Mental Health".
by TAKENO Yuhji, TAJIMA Takatoshi and IZUMI Yoshihiro (Information Science,
Epidemiology & Education Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health
and Environmental Science)

表 1—1 回答者の属性〔性別〕

	合 計	男	女
冬 季 調 査	522人 100%	318人 61%	204人 39%
春 季 調 査	451人 100%	297人 66%	154人 34%

表 1—2 回答者の属性〔年齢構成〕

	合 計	20歳代	30歳代	40歳代	50歳代	60歳以上	不明
冬 季 調 査	522人 100%	10人 2%	37人 7%	75人 14%	122人 23%	275人 53%	3人 1%
春 季 調 査	451人 100%	10人 2%	21人 5%	60人 13%	119人 26%	238人 53%	3人 1%

「県民の心の健康に関する調査結果報告書」としてまとめたので、省略し、ここでは解析及び評価に係る部分について記載した。

4・1 精神健康に関する 6 要素

2・2(1)で記述の6要素・「一般的疾患傾向」、「身体的症状」、「睡眠障害」、「社会的活動障害」、「不安と気分変動」及び「希死念慮とうつ傾向」は、それぞれ5項目の設問で構成され、各設問で、負の症状・障害等の回答肢の「あり」が選択された場合、1点が加算される。つまり要素別の得点の最大は5点となる。

各要素で4点または5点を得点した人を「中等度以上の症状あり」と評価した。

4・2 精神健康に関する総合評価

前述の4・1で述べた精神健康に関する6要素の要素別の得点を、合計して、7点以上を得点した人を「精神健康上、何らかの問題あり」と総合評価した。

5 調査結果の解析及び評価

5・1 精神健康に関する評価

(1) 要素別評価

「一般的疾患傾向」で「中等度以上の症状あり」の人は、冬季調査では10.7%，春季調査では15.3%であった。

「身体的症状」で「同症状あり」の人は、冬季調査では8.0%，春季調査では9.3%であった。

「睡眠障害」で「同症状あり」の人は、冬季調査では27.0%，春季調査では30.2%であった。

「社会的活動障害」で「同症状あり」の人は、冬季調査では4.8%，春季調査では4.2%であった。

「不安と気分変動」で「同症状あり」の人は、冬季調査では14.2%，春季調査では18.2%であった。

「希死念慮とうつ傾向」で「同症状あり」の人は、冬季調査では5.7%，春季調査では7.8%であった。

(2) 総合評価

ア 精神健康に関する総合評価 (30点評価)

総合評価の結果、7点以上の「精神健康上、何らかの問題あり」の人は、両季合わせて48.9%であった。冬季調査では45.2%，春季調査では53.2%あった（表2）。

なお、図1に総合評価点数と各構成割合の関係を示した。

参考までに、平成12年度に石川県の事業所を対象に実施された「職場のメンタルヘルスに関する調査」（精神健康に係る調査票は同じ項目を使用）の結果⁴⁾では、「精神健康上、何らかの問題あり」の人は57%（男性では56%，女性では58%）と高い値を示している。

表 2 精神健康に関する総合評価 (30点評価)

	合 計	6 点以下	7 点以上 *
冬 季 調 査	522人 100%	286人 54.8%	236人 45.2%
春 季 調 査	451人 100%	211人 46.8%	240人 53.2%
計	973人 100%	497人 51.1%	476人 48.9%

* : 7点以上は「精神健康上、何らかの問題あり」と認められる人

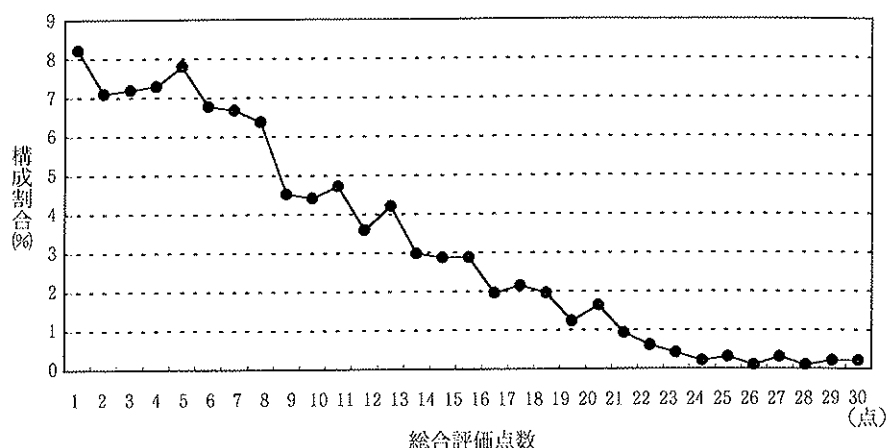


図 1 総合評価点数と構成割合

イ 調査時季と総合評価結果の関連性

表2の調査時季と「精神健康上、何らかの問題あり」の人の出現頻度との関連性を、独立性(関連性)の検定を行って評価した結果、有意水準5%で関連性がみられた。

仮説とは反対の結果となったが、これは春季に進学、就職、異動等による生活環境の変化の結果が現れたものと推察され、このことから、精神健康に関する調査は、調査時季を考慮して行う必要があると思われる。

(3) 性・年齢調整を行った総合評価

ア 調整の必要性

各種調査において性や年齢は多くの場合、交絡因子となりうる。つまり、性・年齢の違いによって調査票の回答にかたよりがでると考えられる。

まず、性・年齢階級を区分するに際し、男女別に各年齢階級の該当人数が30人を超えるように区分を行い、それに基づいて「精神健康上、何らかの問題あり」の人の割合を求めて表3に示した。

性・年齢階級別の「精神健康上、何らかの問題あり」の人の割合は、冬季調査では男性で年齢階級が低いほど高割合であったが、春季調査では明確な傾向はなかった。

そういった意味からも年度間比較等が可能な標準化手法の検討を行い、県民としての「精神健康上、何らかの問題あり」の人の割合の標準化を次の方法で実施した。調整した対象属性は性・年齢である。この方法は、性及び年齢構成の違いを調整して、これらの影響を取り除くことにある。

イ 調整方法及び結果(性・年齢調整)

調整方法は、人口動態統計等の年齢調整死亡率の計算で使用されている直接法⁹⁾を用いた。直接法でいう対象集団の割合は表3に示した値を用い、基準人口として2000年度の石川県の20歳以上の性別年齢階級人口を用いた。調整前後の「精神健康上、何らかの問題あり」の人の出現割合を表4に示した。

冬季と春季調査の結果を合わせて性・年齢調整を行い評価した結果、県民の51.9%が「精神健康上、何らかの問題あり」という結果となった。

また、季節別に見ると、冬季・春季調査とも、調整前に比べて3ポイント近く高い結果となった。これは、相対的にみて年齢層が低いほど調査票の

表3 性・年齢階級別の「精神健康上、何らかの問題あり」と評価された人の割合

(単位: %)

		全年齢	20～49歳	50～59歳	60歳以上
冬季調査	男	42.1	51.8	47.4	37.0
	女	50.0	43.9	63.0	47.3
春季調査	男	51.2	64.3	49.4	48.8
	女	57.1	59.2	50.0	60.6
計	男	46.5	57.1	48.4	42.7
	女	53.1	50.4	57.1	52.9

表4 性・年齢調整前後の「精神健康上、何らかの問題あり」と評価された人の出現割合

(単位: %)

	調整前	調整後
冬季調査	45.2	48.0
春季調査	53.2	57.0
計	48.9	51.9

回収率が低く(前出の表1～2)、一方で「精神健康上、何らかの問題あり」の人の割合が高い(前出の表3)ことが、年齢調整することによって現れた結果である。

参考までに性・年齢調整をしたデータを用いて、調査時季と「精神健康上、何らかの問題あり」の人の出現頻度との関連性を評価した結果、5・1(2)のイと同様に有意水準5%で関連性がみられた。

(4) 要素別評価

6つの要素「一般的疾患傾向」、「身体的症状」、「睡眠障害」、「社会的活動障害」、「不安と気分変調」、「希死念慮とうつ傾向」について、「中等度以上の症状あり」の人について、より詳細な評価を行った。

なお、評価は冬季調査と春季調査の結果を合わせて行った。

表5 精神健康に関する6要素について「中等度以上の症状あり」の人の出現割合(単位: %)

要素	全体	男			女		
		20～49歳	50～59歳	60歳以上	20～49歳	50～59歳	60歳以上
一般的疾患傾向	12.8	10.2	8.9	12.6	19.1	15.5	11.5
身体的症状	8.6	8.2	9.6	6.5	6.1	17.9	8.9
睡眠障害	28.5	25.5	29.9	28.1	20.0	27.4	35.7
社会的活動障害	4.5	10.2	4.5	3.9	4.3	1.2	3.8
不安と気分変調	16.0	22.4	16.6	12.4	21.7	21.4	13.4
希死念慮とうつ傾向	6.7	8.2	7.6	6.2	3.5	10.7	5.1

表5に、精神健康に関する6要素について「中等度以上の症状あり」の人の出現割合を示した。

全体で「中等度以上の症状あり」の人の割合が最も多かった要素は、「睡眠障害」の28.5％、次いで「不安と気分変調」の16.0％、「一般的疾患傾向」の12.8％の順であった。

「睡眠障害」は50歳以上に多く、「不安と気分変調」は60歳未満に多かった。

「希死念慮とうつ傾向」で中等度以上を示した人は6.7％で、50歳代の女性（10.7％）に多かった。

参考までに、平成12年度に石川県の事業所を対象に実施された「職場のメンタルヘルスに関する調査」結果⁴⁾

では、「中等度以上の症状あり」の人の割合が最も多かった要素は、「睡眠障害」の26.4％、次いで「不安と気分変調」の20.5％、「身体的症状」の16.1％、「一般的疾患傾向」の15.9％の順であった。

5・2 精神健康状態と健康意識・生活習慣・生活状況・仕事状況等との関連性

自殺の関連要因となり得るストレスや心理的危機を持つ人々に対するサポート等の対策が健康づくり対策として重要になっていることから、精神健康度と生活要因等との関連性を検討した。

(1)「精神健康上、何らかの問題あり」と評価された人の出現割合との関連性

ア 検討方法

総合評価で「精神健康上、何らかの問題あり」の人の割合と、健康意識・生活習慣・生活状況・仕事状況等に係る設問の結果の関連性を検討した。

イ 検討結果（関連性の検定）

検定結果を表6に示した。総合評価で「精神健康上、何らかの問題あり」の人の割合は、次のような人で高い傾向がみられ、強い関連性⁹⁾（有意水準1％未満）がみられた。

(ア) 健康意識に係る項目では、「現在の健康状態について何か不安や不都合を感じている人」、「健康状態に気をつけていない人」、「現在の健康状態に不満足な人」、「今後の健康状態について考えたことがない人」及び

表6 精神健康状態と健康意識・生活習慣・生活状況・仕事状況等との関連性

《凡 例》 関連性の検定（カイ二乗検定） ◎：1％未満での有意差 ○：5％未満での有意差		*1 精神健康に関する総合評価	要 素 別 *2					
			一般的疾患傾向	身体的症状	睡眠障害	社会的活動障害	不安と気分変調	希死念慮とうつ傾向
アンケート調査票の問Ⅲ関連項目								
健康意識	現在の健康への不安感	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	健康維持・増進への配慮	◎					○	
	健康状態の満足度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	今後の健康増進の志向	◎	◎		○	○	◎	◎
	長寿志向	◎						◎
生活習慣	生活リズム	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	睡眠時間	◎	◎		◎	○	○	◎
	健康運動の頻度	◎		○	◎	○	◎	
	健康情報への関心度					○		○
最近の生活状況	家族や近親者の不幸の有無				○			
	病気やケガでの受療頻度	◎	◎	◎	◎	◎		
	家庭での心配事やストレスの有無	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	心配事の相談相手の有無	○	○			○		◎
	ストレス解消の巧拙	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	公的福祉サービス受給の有無		○			◎		○
	地域行事等社会参加の頻度	◎		○	◎		◎	◎
	家計の総収入に対する意識	◎					○	◎
	家庭生活の満足度	◎	◎		◎	◎	◎	◎
仕事状況	生活全体としての満足度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	勤務の有無						○	
	勤務の時間帯							
	1日の平均勤務時間数							
	1カ月の平均休日日数				○			◎
	職場での不安・ストレスの有無	◎	◎		◎	◎	◎	◎
	職場での身体的疲労度	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
	職場での精神的疲労度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	仕事全体としての満足度	◎	◎		○	◎	◎	○

注) *1：全体としての「精神健康上、何らかの問題あり」の人の出現割合との関連性

*2：各項目についての「中等度以上の症状あり」の人の出現割合との関連

「長生きしたいとは特に思っていない人」である。

(イ) 生活習慣に係る項目では、「生活リズムが不規則な人」、「睡眠時間が短い人」及び「健康のための運動をしていない人」である。

(ウ) 最近の生活の状況に係る項目では、「最近3カ月で病気やケガで4日以上医者にかかった人」、「家庭生活で心配事やストレスがある人」、「ストレス解消がうまくない人」、「地域行事等に参加しない人」、「家計が苦しい人」、「家庭生活が不満足な人」及び「生活全体として不満足な人」である。

(エ) 仕事の状況に係る項目では、「職場での不安・ストレスがある人」、「職場での身体的疲労がある人」、「職場での精神的疲労がある人」及び「仕事全体として不満足な人」である。

(2) 要素別の「中等度以上の症状あり」と評価された人の出現割合との関連性

ア 検討方法

要素別の評価で「中等度以上の症状あり」の人の割合と、健康意識・生活習慣・生活状況・仕事状況等に係る設問の結果の関連性を検討した。

イ 検討結果(関連性の検定)

検定結果を表6に示した。要素別の評価で「中等度以上の症状あり」の割合は、次のような人で高い傾向がみられ、強い関連性(有意水準1%未満)がみられた。

6要素全てにおいて、強い関連性がみられたものを記した。

(ア) 健康意識に係る項目では、「現在の健康状態について何か不安や不都合を感じている人」及び「現在の健康状態に不満足な人」である。

(イ) 生活習慣に係る項目では、「生活リズムが不規則な人」である。

(ウ) 最近の生活の状況に係る項目では、「生活全体として不満足な人」である。

(エ) 仕事の状況に係る項目では、「職場での精神的疲労がある人」である。

5・3 「いしかわ健康づくり21—休養・こころの健康」に関する目標設定等

「いしかわ健康づくり21」計画の「生活習慣改善—休養・こころの健康」の章において、5項目の目標設定がなされているが、その内①最近1カ月にストレスを感じた人の割合、②睡眠によって休養が十分にとれていない人の割合、③日常生活に対する満足感がある者の割合、の3項目については現状の値が把握されておらず、今後調査となっている。

そこで、今回、実施した「生活の中のストレス等に関する調査」の質問項目の中に上記3項目の現状値の把握

のための質問を設けた。以下に、現状値把握の検討も含め、現状値の算出を行った。

また、「生活習慣改善—休養・こころの健康」の章のなかで、既に目標の設定がされている④自殺死亡率の項目については、本県においても、特に壮年期の自殺者が増加傾向にあることから、精神健康度の実情とこれと関連性の高い生活要因等の把握の検討を行った。

(1) 最近1カ月にストレスを感じた人の割合

ア 算出方法

「家庭生活で心配ごとや悩みごと、ストレスは」の設問で選択肢「ある」に○をつけた人、または「仕事や職場生活での不安や悩み、ストレス」の設問で選択肢「ある」に○をつけた人を「最近1カ月にストレスを感じた」と評価した。

まず、年齢階級別の「最近1カ月にストレスを感じた」人の割合を表7に示した。

イ 「最近1カ月にストレスを感じた」人の評価

アンケート調査結果をもとに、冬季と春季調査の結果を合わせて評価した結果、「最近1カ月にストレスを感じた」人の割合は、60.4%という結果になった。

(2) 睡眠によって休養が十分にとれていない人の割合

ア 算出方法

要素別評価の項の要素・睡眠障害で「中等度以上の症状あり」の人を、「睡眠によって休養が十分にとれていない」と評価した。

まず、年齢階級別の「睡眠によって休養が十分にとれていない」と評価された人の割合を表8に示した。

イ 「睡眠によって休養が十分にとれていない」人の評価

アンケート調査結果をもとに、冬季と春季調査の結果を合わせて評価した結果、「睡眠によって休養が十分にとれていない」人の割合は、28.5%という結果になった。

表7 年齢階級別の「最近1カ月にストレスを感じた」と評価された人の割合

(単位: %)

	全年齢	20～49歳	50～59歳	60歳以上
「最近1カ月にストレスを感じた」	60.4	80.3	72.2	47.0

表8 年齢階級別の「睡眠によって休養が十分にとれていない」と評価された人の割合

(単位: %)

	全年齢	20～49歳	50～59歳	60歳以上
「睡眠による休養が十分にとれていない」	28.5	22.5	29.0	30.4

(3) 日常生活に対する満足感がある者の割合

ア 算出方法

設問「現在の生活に全体として」の選択肢「満足」または「まあまあ満足」に○をつけた人を、「日常生活に対する満足感がある」と評価した。

まず、年齢階級別の「日常生活に対する満足感がある」と評価された人の割合を表9に示した。

イ 「日常生活に対する満足感がある」人の評価

アンケート調査結果をもとに、冬季と春季調査の結果を合わせて評価した結果、「日常生活に対する満足感がある」人の割合は、80.6%という結果になった。

表9 年齢階級別の「日常生活に対する満足感がある」と評価された人の割合

(単位：%)

	全年齢	20～49歳	50～59歳	60歳以上
「日常生活に対する満足感がある」	80.6	70.9	79.7	85.2

(4) 自殺死亡率との関係

ア アンケート調査結果との関連

「いしかわ健康づくり21」計画の「生活習慣改善—休養・こころの健康」の章のなかで、既に目標の設定がされている④自殺死亡率の項目については、本県においても、特に壮年期の自殺者が増加傾向にあることから、精神健康度の実情とこれと関連性の高い生活要因等の把握の検討を行った

イ 自殺死亡率

性・年齢区分別の自殺者数と人口から、性・年齢階級別死亡率（単位：人口10万対）を算出し、表10に示した。

表10 性・年齢階級別の自殺者率（平成11, 12, 13年の3年平均）
(単位：人口10万対)

	男			女		
	20～49歳	50～59歳	60歳以上	20～49歳	50～59歳	60歳以上
自殺死亡率	30.4	62.2	47.6	10.4	15.9	18.4

表11 性・年齢階級別の「最近1カ月にストレスを感じた」と評価された人の出現割合

(単位：%)

	男			女		
	20～49歳	50～59歳	60歳以上	20～49歳	50～59歳	60歳以上
「最近1カ月にストレスを感じた」	85.7	72.6	47.2	75.7	71.4	46.5

なお、用いたデータは平成11, 12, 13年の3年間の石川県衛生統計年報⁷⁾ データを平均したものである。

ウ 自殺死亡率と評価項目の関連性分析（比率の傾向性の検定）

検定は性別に行った。表10の自殺死亡率と①「精神健康上、何らかの問題あり」と評価された人の割合（前出の表3）、②6要素それぞれにおいて「中等度以上の症状あり」と評価された人の割合（前出の表5）、および③「最近1カ月にストレスを感じた」と評価された人の割合（表11）との関係を「比率の傾向性の検定」⁸⁾ を行って評価した。

この検定は、2項目（自殺死亡率とアンケート調査結果）間の比率の傾向を、直線モデルを設定して推定された直線の傾きが有意であるかどうかをみることによって評価する方法である。

検定を行った結果、有意水準5%で正の傾きが有意であると評価された項目は、6要素の1つ「睡眠障害（女性）」の1要素のみであった。

6 ま と め

今回、県民を対象に自殺の関連要因となるストレス等の精神健康要因や生活要因の現状について調査を実施し、以下の結果を得た。

(1) 20歳以上の県民の49%が「精神健康上、何らかの問題あり」と認められる結果となった。調査時季別で見ると、冬季に比べて春季の方が高い結果となった。これは春季に進学、就職、異動等による生活環境の変化の結果が現れたものと推察され、このことから、精神健康に関する調査は、調査時季を考慮して行う必要があると思われる。

(2) 精神健康に関する6要素で「中等度以上の症状あり」と評価された人の割合が最も高かった要素は、「睡眠障害」の28%で、次いで「不安と気分変動」、「一般的疾患傾向」の順であった。

(3) 要素の一つである「希死念慮とうつ傾向」で「中等度以上の症状あり」を示した人は7%で、特に50歳代女性で高かった。

(4) 精神健康は生活リズム、睡眠時間、運動の頻度、家庭でのストレス、家計の状況、生活全体の満足度等と関連性の高いことがわかった。

(5) 「いしかわ健康づくり21」の「休養・こころの健康」分野に

において現状が不明であった3つの目標項目(①最近1カ月にストレスを感じた人の割合:60%,②睡眠によって休養が十分にとれていない人の割合:29%,③日常生活に対する満足感がある人の割合:81%)の把握ができた。

(6) 調査実施時季によって回答者の属性が変化し、調査結果が変動するのを調整する方法として、性・年齢調整による標準化を行った。

(7) 自殺死亡率と評価項目の関連を検討した結果、関連性があると評価された項目は、6要素の1つ「睡眠障害(女)」の1要素のみであった。

終わりに、自殺死亡率と16評価項目の傾向分析では明確な関連性はみられなかったが、自殺予防対策として重要なことは「うつ病の早期発見と治療介入」であろう。「早期発見」については本調査で用いた日本版 GHQ30 によるスクリーニング(訪問による質問紙利用可)が有効であると考えられる。一方「治療介入」では、地域住民への関わりが最も大きい保健師などがスクリーニングによるハイリスク者に対し、精神状態を把握したうえでの指導、助言が大きな位置を占めるものと思われる。

文 献

- 1) 石川県厚生部健康推進課：いしかわ健康づくり21, 14—15 (2000)
- 2) 中川泰彬, 大坊郁夫：日本版 GHQ 精神健康調査票(手引き), p57—66, 日本文化科学社, 東京 (1985)
- 3) 北村俊則：心理測定ジャーナル, 23(8), 6—11 (1987)
- 4) 労働福祉事業団石川産業保健推進センター：産業保健調査研究報告書 石川県の事業者におけるストレスの実態とその要因について, 1—14 (2001)
- 5) (財)厚生統計協会：厚生統計テキストブック 第3版, p37—41, 統計印刷工業株式会社, 東京 (1999)
- 6) 丹後俊之：医学への統計学, p111—116, 朝倉書店, 東京 (1988)
- 7) 石川県健康福祉部健康推進課：衛生統計年報(人口動態統計編), (2001—2003)
- 8) 福富和夫, 永井正規, 中村好一, 柳川 洋：ヘルスサイエンスのための基本統計学, p93—96, 南山堂, 東京 (1989)

〔報 文〕

健常者における *Neisseria meningitidis* および *Haemophilus influenzae* の保菌状況

—— 平成12年度～14年度の調査結果 ——

石川県保健環境センター感染症部 倉本 早苗・米澤由美子・芹川 俊彦

キーワード : *Neisseria meningitidis*, *Haemophilus influenzae*, 保菌率, 健常者

1 はじめに

髄膜炎菌性髄膜炎の初めての報告は、1805年にスイスのジュネーブで発生した集団発生事例であり、1887年、Weichselbaum により病原菌が髄液より確認され、わが国では1901年に百瀬が初めて本菌を分離した¹⁾。

髄膜炎菌性髄膜炎は、*Neisseria meningitidis* (以下 *N. meningitidis*) によって起こる髄膜炎で、集団で発生する特徴があり、しかも急性で重篤な症状を示す致死率の高い疾患である。また1999年4月に施行された「感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律」において、細菌性髄膜炎は定点把握の4類感染症に分類されているのに対し、髄膜炎菌性髄膜炎は致死率が高いことから全数把握の4類感染症に分類され、区別されている。

N. meningitidis は、ヒトを唯一の宿主とし、ヒトからヒトへ飛沫感染する。しかし、発症率はさほど高くなく、多くの場合は鼻咽腔粘膜に定着して健康保菌者となるか、一過性に消失してしまう。しかし、これらの健康保菌者が感染源となり集団発生事例を起こす可能性は十分に考えられ、健康保菌者の把握は大変重要である。そこで、その背景を明らかにするため、健常者について平成12年度から14年度までの3年間、*N. meningitidis* の保菌状況調査を実施した。また平成13年度からは、対照として口腔内常在菌の一つである *Haemophilus influenzae* (以下 *H. influenzae*) の保菌状況についても併せて調査した。

2 調査対象および方法

2・1 調査対象および項目

調査対象は、石川県立総合看護専門学校（以下総合看護学校）の学生で、平成12年度は213人（男性24人、女性189人）、平成13年度は188人（男性22人、女性166人）、平成14年度は212人（男性35人、女性177人）の合計613人（男性81人、女性532人；平均年齢25.0歳）である。

調査項目は、平成12年度は *N. meningitidis* のみ、13年度および14年度は *N. meningitidis* と *H. influenzae* の保菌状況を調査した。

2・2 調査方法

(1) 検体採取方法

総合看護学校の学生に対し本調査の主旨を説明し、協力の依頼文書を個人あてに示し、承諾書（図1）により同意の得られた者についてのみ咽頭ぬぐい液を採取した。なお、咽頭ぬぐい液は、当所の細菌担当の職員が総合看護学校に出向き学生の咽頭後壁から扁桃の部位を滅菌綿棒で拭い取り、その場で選択分離培地に塗布した。調査時期は、平成12年度は平成13年1月中に、平成13年度は平成13年11月～12月に、平成14年度は平成14年11月～12月に実施した。

(2) *N. meningitidis* の分離方法

ベクトン・ディッキンソン（以下BD社）の改良セアーマーチン培地（MTM）を選択分離培地として使用し、35～37℃、48時間炭酸ガス培養後、疑わしい集落についてオキシダーゼ試験、グラム染色、糖分解等の生化学

Isolation of *Neisseria meningitidis* and *Haemophilus influenzae* from healthy persons. (The result of investigation in 2000—2002.) by KURAMOTO Sanae, YONEZAWA Yumiko and SERIKAWA Toshihiko (Infectious Diseases Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

調査のための材料採取への協力をお願い

厚生省研究班の研究課題の一環として、咽頭（扁桃腺周辺）に生息する髄膜炎菌及びインフルエンザ菌の調査を行っています。調査材料の採取（咽頭ぬぐい液の採取）にご協力下さい。

データの公開時には、個人名などプライバシーに関する情報は一切公開しません。

石川県保健環境センター
調査責任者 芹川 俊彦

不明な点については、下記までご連絡下さい。
 連絡先：石川県保健環境センター 感染症部細菌担当
 担当者：芹川、倉本 TEL：076-229-2011 内線204

切り取り

調 査 協 力 承 諾 書

私は、厚生省研究班の研究課題の一環として行われる、咽頭（扁桃腺周辺）に生息する髄膜炎菌の調査に協力し、検査材料の採取に同意します。

平成 年 月 日

学 校 名 石川県総合看護専門学校

所 属 _____ 学科 _____ 年

氏 名 _____ 性別 _____ 年齢 _____

図 1 調 査 協 力 承 諾 書

性状試験および酵素プロファイルなどの検査を行い同定した（図2）。

(3) *H. influenzae* の分離方法

BD社のバシトラシン加チョコレート寒天培地を選択分離培地として使用し、35～37℃、48時間炭酸ガス培養後、疑わしい集落についてオキシダーゼ試験、グラム染色、XV因子要求試験および馬血液寒天培地での溶血性試験などを行い同定した（図3）。

3 調 査 結 果

3・1 保菌状況調査の結果

(1) *N. meningitidis* の保菌状況
3年間の総被検者613人を対象に検査を行った結果、*N. meningitidis* は全く分離されなかった（表1）。

(2) *H. influenzae* の保菌状況
H. influenzae については、平成13年度および14年度の2年間の総被検者400人中125人（31.2%）から分離された。男女別では、男性57人中17人（29.8%）、女性34

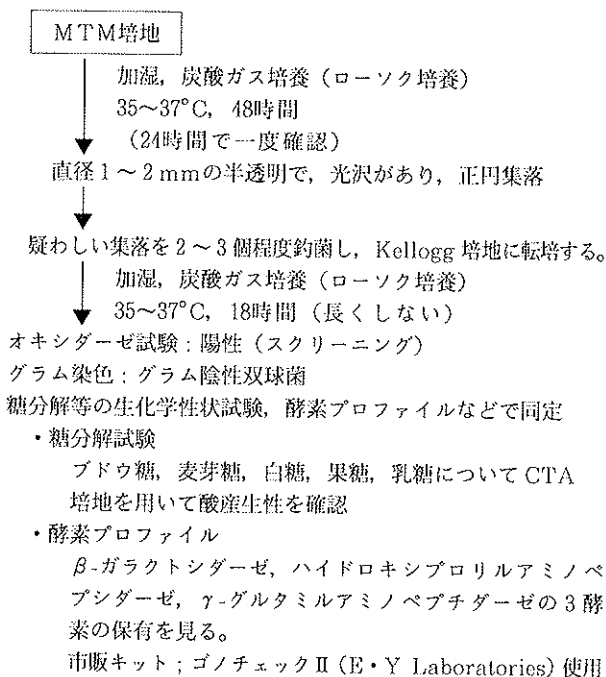
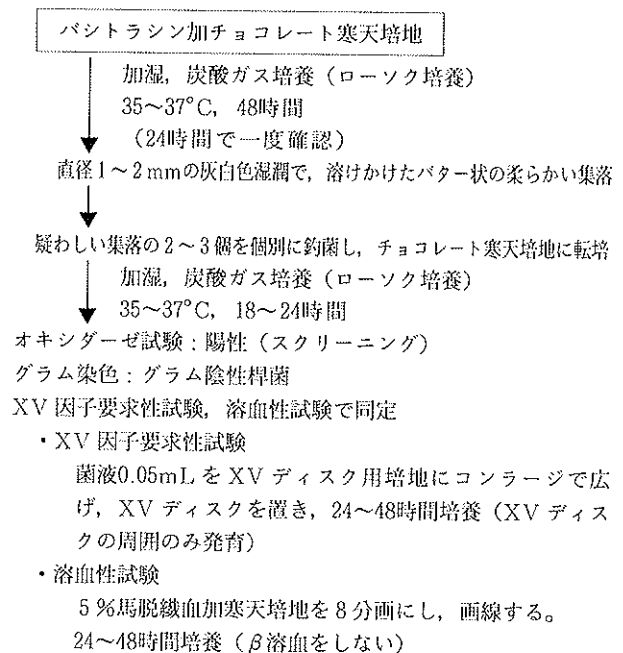
図 2 *N. meningitidis* の分離方法図 3 *H. influenzae* の分離方法

表 1 *N. meningitidis* の分離状況（平成12年度～14年度合計）

	男 性		女 性		計	
	被検者数	分離数	被検者数	分離数	被検者数	分離数
15歳以下	0	0	0	0	0	0
16～20歳	12	0	164	0	176	0
21～30歳	48	0	292	0	340	0
31～40歳	17	0	57	0	74	0
41～50歳	3	0	19	0	22	0
51～60歳	1	0	0	0	1	0
61歳以上	0	0	0	0	0	0
計	81	0	532	0	613	0

表 2 *H. influenzae* の分離状況（平成13年度～14年度合計）

	男 性		女 性		計	
	被検者数	分離数	被検者数	分離数	被検者数	分離数
15歳以下	0	0	0	0	0	0
16～20歳	8	1	71	22	79	23(29.1%)
21～30歳	36	12	223	71	259	83(32.0%)
31～40歳	13	4	37	11	50	15(30.0%)
41～50歳	0	0	12	4	12	4(33.3%)
51～60歳	0	0	0	0	0	0
61歳以上	0	0	0	0	0	0
計	57	17 29.8%	343	108 31.5%	400	125 31.3%

表 3 *H. influenzae* の分離状況（年度別）

	平 成 13 年 度				平 成 14 年 度			
	男 性		女 性		男 性		女 性	
	被検者数	分離数	被検者数	分離数	被検者数	分離数	被検者数	分離数
15歳以下	0	0	0	0	3	0	0	0
16～20歳	5	0	47	18	3	1	24	4
21～30歳	13	3	98	29	23	9	125	42
31～40歳	4	1	17	6	9	3	20	5
41～50歳	0	0	4	1	0	0	8	3
51～60歳	0	0	0	0	0	0	0	0
61歳以上	0	0	0	0	0	0	0	0
計	22	4 18.2%	166	54 32.5%	35	13 37.1%	177	54 30.5%

人中108人（31.3%）から *H. influenzae* が分離され、男女差は見られなかった。また、年齢別では16～20歳が79人中23人（29.1%）、21～30歳が259人中83人（32.0%）、31～40歳が50人中15人（30.0%）、41～50歳が12人中4人（33.3%）から分離され年齢差も見られなかった（表2）。年度別にみると、平成13年度は男性22人中4人（18.2%）、女性166人中54人（32.5%）から、平成14年度は男性35人中13人（37.1%）、女性177人中54人（30.5%）から分離された（表3）。

なお、これらの検査結果は被検者個人あてに図4の様式で報告した。

咽頭における細菌検索調査の結果について

様

この度は調査にご協力いただき、ありがとうございました。
検査の結果、あなたの咽頭からインフルエンザ菌が検出されました。

ただし、インフルエンザ菌は常在細菌として咽頭に生息しており、本菌が検出されたからといって特に心配することはありません。

平成 年 月

不明な点については、石川県保健環境センター感染症部細菌担当(TEL: 076-229-2011、FAX: 076-229-1688)までご連絡下さい。

図4-1 検査結果報告様式(1)

咽頭における細菌検索調査の結果について

様

この度は調査にご協力いただき、ありがとうございました。
検査の結果、あなたの咽頭から髄膜炎菌、インフルエンザ菌いずれも検出されませんでした。

平成 年 月

不明な点については、石川県保健環境センター感染症部細菌担当(TEL: 076-229-2011、FAX: 076-229-1688)までご連絡下さい。

図4-2 検査結果報告様式(2)

4 考 察

欧米の調査における *N. meningitidis* の保菌率は10%前後とされているが、軍隊や大学生といった特定の集団における保菌率は20~30%以上であることが知られており、特に流行時には80%以上に達したとする報告もある²⁾。一方、わが国では *N. meningitidis* の保菌調査は殆ど行われていないが、1969年に神奈川県内の教育隊においてC群による患者が発生した際、この集団における保菌率は30~70%で、その60%がC群であったと報告されている²⁾。

新興・再興感染症研究事業「髄膜炎菌性髄膜炎の発生

動向調査及び検出方法の研究」で、9ヶ所の地方衛生研究所(以下地衛研)で実施された *N. meningitidis* の保菌調査の結果、総被検者5,867人中26人(0.4%)から *N. meningitidis* が分離されている³⁾。しかし、同菌が分離された地衛研は4ヶ所でそのうち2ヶ所は3年間コンスタントに分離されており、その他の5ヶ所では全く分離されなかったこと、またどの地衛研でも同一集団を繰り返し調査している傾向があることから、保菌率の差は、被調査集団の特性、即ち保菌者の含まれている集団か否かに依存していると考えられる。いずれにしてもかなり低い保菌率となったが、これはわが国の髄膜炎菌性髄膜炎患者の発生数が少ない状況を反映しているとも言える。

「厚生省の指標」によると、わが国の髄膜炎菌性髄膜炎の患者数は1945年が4,384人でピークとなり、その後1960年代前半から急激に減少し、1969年からは100人以下、近年では一桁台の年次も見られる⁴⁾。海外では、現在でも先進諸国を含めて流行をみるが、特に途上国での大流行が国際的問題となっており、アフリカ西海岸からエチオピアにかけて“African meningitis belt”と呼ばれる多発地帯がある⁵⁾⁶⁾。日本でも今後、大規模な流行が発生する可能性を否定することはできず、今後も保菌者調査などの細菌学的監視体制を強化する必要がある。

H. influenzae は上気道の常在菌として知られているが、小児においては細菌性髄膜炎の主要起炎菌の1つであり、その他中耳炎や肺炎などもひきおこす。成人では、慢性気管支炎などの基礎疾患を有している患者の急性増悪の原因菌として知られている⁷⁾。

9地衛研全体の *H. influenzae* の平均保菌率は、平成12年度1.2%、13年度5.1%、14年度11.7%と変動が激しく、各地衛研単位でも年により変動が激しい傾向があった³⁾。それに対して、当所では平成13年度、14年度ともに30%程度で、比較的高率で、変動が見られなかった。その理由として、当所の調査対象が両年ともに看護学生であり、患者などから感染する機会が多く、またグループで行動していることからそれらが侵淫し易い環境にあったことが考えられた。

5 ま と め

N. meningitidis ならびに *H. influenzae* の保菌状況調査を実施した。

(1) *N. meningitidis* の保菌状況については、3年間の総被検者613人からは本菌が全く分離されなかった。

(2) *H. influenzae* の保菌状況については、総被検者400人中125人(31.2%)から本菌が分離された。男女別では、男性29.8%、女性31.3%から分離され、男女差は見

られなかった。また、年齢別では16～20歳が79人中23人(29.1%)、21～30歳が259人中83人(32.0%)、31～40歳が50人中15人(30.0%)、41～50歳が12人中4人(33.3%)で年齢差も見られなかった。年度別では、平成13年度は男性22人中4人(18.2%)、女性166人中54人(32.5%)から、平成14年度は、男性35人中13人(37.1%)、女性177人中54人(30.5%)から本菌が分離された。

本研究は、平成12～14年度厚生科学研究費補助金(新興・再興感染症研究事業)「髄膜炎菌性髄膜炎の発生動向調査及び検出方法の研究」(主任研究者; 山井志朗神奈川県衛生研究所細菌病理部長)の分担研究「髄膜炎菌性髄膜炎検査法の発生動向調査及び検出方法の研究」(分担研究者; 井上博雄愛媛県立衛生環境研究所長)として実施した。

終わりに、本調査に際して検体の提供を頂いた、石川

県立総合看護専門学校の関係各位に深謝いたします。

文 献

- 1) 春田恒和: 日本臨床別冊, 感染症症候群 I, 23, 286—288
- 2) 病原微生物検出情報月報, 23(2), 31-32 (2002)
- 3) 新興・再興感染症研究事業「髄膜炎菌性髄膜炎の発生動向調査及び検出方法の研究」報告書 (2003)
- 4) 厚生省: 国民衛生の動向, 厚生指標, 46, 448—449 (1999)
- 5) 日本医師会: 感染症の診断・治療ガイドライン, p 130—133, 医学書院 (1999)
- 6) Francis XR, et al: Epidemiology and prevention of meningococcal disease. *Pediatr Infect Dis J*, 14, 643—657 (1995)
- 7) 竹田美文, 林 英生: 細菌学, p263—268, 朝倉書店 (2002)

〔報 文〕

牛乳の異味・異臭要因(その2)

—— 化学物質の定量 ——

石川県保健環境センター食品薬品科学部 小野 陽介・大西 道代・澤田 道和

キーワード: 異味・異臭牛乳, P&T-GC/MS, 揮発性物質, 内部標準法, 安定同位体

1 はじめに

石川県では平成11～13年度にかけて学校給食用牛乳の異味・異臭による健康被害が3件発生し、消費者の牛乳に対する不安・不信感を増大させることとなった。

牛乳の異味・異臭発生要因の一つに、原因となる揮発性化学物質が紙容器を介して牛乳へ移行することがあり、健康被害発生時の対策として外部から牛乳へ移行した揮発性化学物質を迅速に分析することが必要となっている^{1),2)}。

液体中の揮発性化学物質を迅速に定量する方法として、地下水等の水中の揮発性物質を抽出操作なしで測定するヘッドスペース-GC/MS法(以下、HS法と略す)やパージ&トラップ-GC/MS法(以下、P&T法と略す)があるが、これらの方法を成分が複雑なマトリックスを有する牛乳試料などに応用する場合、その成分の影響を除くために一般的には標準添加法を用いる必要がある。しかし、標準添加法は検体に測定対象化学物質を添加しなければならず、しかも添加する濃度を変えて複数調製しなければならないため、検体量が多量に必要であり、さらに検体数が増えると分析の迅速性という面では欠点がある。

そこで、標準添加法という特殊な方法ではなく、一般の分析法と同様に検量線を作成し、その検量線を用いた定量法を検討した。その結果、牛乳とはマトリックスが大きく異なる水による検量線を用いても添加する内部標準物質(I.S.)を選択することで健康危機発生時の測定法として適用できると思われたので報告する。

2 材料と方法

2・1 試 薬

(1) 揮発性化学物質標準液及び標準品

ア 2,500 $\mu\text{g/ml}$ の22成分混合揮発性有機化合物標準液: 関東化学(株)

イ ナフタレン標準品: 和光純薬(株)

ウ ナフタレン標準液: ナフタレン標準品10mg をメタノールで希釈し、1,000 $\mu\text{g/ml}$ の標準液を調製した。

(2) 内部標準液及び内部標準品

ア p-ブロモフルオロベンゼン(以下、PBFBと略す) 1,000 $\mu\text{g/ml}$ メタノール液: 東京化成(株)

イ クロロホルム-d: 輸入販売元 和光純薬(株)99%

ウ トルエン-d₈: アルドリッチ(株)98%

エ 1,4-ジクロロベンゼン-d₄: アルドリッチ(株)98%

オ ナフタレン-d₈: 和光純薬(株)99%

(3) 標準液希釈用溶媒: 残留農薬用メタノール(和光純薬(株))

(4) 試料希釈用、検量線作成用ブランク水: ナチュラルミネラルウォーター エビアン(原産国フランス)

(5) 揮発性化学物質標準溶液: 2,500 $\mu\text{g/ml}$ の22成分混合揮発性有機化合物標準液とナフタレン標準液をメタノールで希釈し、0, 1, 5, 10, 25, 50, 100, 250 $\mu\text{g/ml}$ の検量線用標準液を調製した(以下、23成分混合標準液と略す)。23成分には今回説明しやすいようにNo.をつけた。化合物名とNo.の対応表を表1に示す。

(6) 内部標準溶液: PBFB, クロロホルム-d, トルエン-d₈をメタノールに溶解し、それぞれ25, 25, 20 $\mu\text{g/ml}$ の混合内部標準液を調製した(以下、3成分混合内部標準液と略す)。また同様にPBFB, クロロホルム-d,

The Factors of Strange Taste and Nasty Smell in Milk. 2. —Determination of Chemical Substances in Milk—. by ONO Yousuke, OHNISHI Michiyo and SAWADA Michikazu (Food & Drug Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

表1 23混合標準物質名とそれに対応したNo.

No.	化合物名	No.	化合物名
1	1,1-ジクロロエチレン	13	cis-1,3-ジクロロプロペン
2	ジクロロメタン	14	トルエン
3	trans-1,2-ジクロロエチレン	15	trans-1,3-ジクロロプロペン
4	cis-1,2-ジクロロエチレン	16	1,1,2-トリクロロエタン
5	クロロホルム	17	テトラクロロエチレン
6	1,1,1-トリクロロエタン	18	ジブロモクロロメタン
7	四塩化炭素	19	m,p-キシレン
8	ベンゼン	20	o-キシレン
9	1,2-ジクロロエタン	21	ブromホルム
10	トリクロロエチレン	22	1,4-ジクロロベンゼン
11	1,2-ジクロロプロパン	23	ナフタレン
12	ブromジクロロメタン		

トルエン-d₈, 1,4-ジクロロベンゼン-d₄ 及びナフタレン-d₈ の標準品をメタノールに溶解し, それぞれ25, 25,

表2 分析条件

表2-1 P&T オートサンプラー分析条件

バ ー ジ 圧	155kpa
フリット付き試料管	25ml
バ ー ジ	8分
ド ラ イ バ ー ジ	3分
MCM	30°C
デゾーブ プレヒート	215°C
デ ゾ ー ブ	2分, 220°C
ベ ー ク ア ウ ト	18分, 240°C
ト ラ ッ プ 管	GL trap-1

表2-2 GC 分析条件

カ ラ ム	DB-624 75m×0.53mm 膜厚 3μm
カラム昇温条件	40°C(8分)→6°C/分→170°C→20°C/分 →210°C(1分)→10°C/分→230°C(10分)
注 入 温 度	200°C
ヘリウムガス圧	12psi

表2-3 MS 分析条件

検 出 器	イオントラップ装置
測 定 モ ー ド	スキャン測定
溶媒カット時間	4分

20, 25, 25 μg/ml の混合内部標準液を調製した(以下, 5成分混合内部標準液と略す)。

2・2 試料の調整・測定

(1) 試料の調製と測定

5 ml のガスタイトシリンジで水 5 ml を取り, 10 μl のマイクロシリンジで23成分混合標準液 1 μl 及び I.S 混合液 1 μl を加え, 25ml のフリット付試料管に導入し, 分析に供した。

(2) 牛乳添加試料の調整と測定

牛乳 1 ml を取り, 25ml のフリット付試料管に導入し, 更に I.S 混合液 1 μl と23成分混合溶液 1 μl を加えた水 4 ml をフリット付試料管に導入し, 分析に供した。

(3) 検量線の作成と定量

水添加試料の測定結果より各 I.S. と標準物質との比による検量線を作成し, 牛乳添加試料の測定結果から各 I.S. と標準物質との比を求め, 作成した検量線より揮発性化学物質を定量した。

2・3 分析方法及び使用機器

(1) 分析方法

揮発性有機化合物の分析方法は, 環告第59号(昭和46年12月28日)に基づくパージ&トラップGC/MS 法に準じた³⁾。

(2) 分析機器

GC/MS: フィニガン社製 マグナム
パージ&トラップ: テクマ社製 オートサンプラー ALS2000

(3) 分析条件

GC, MS 及びパージ&トラップの分析条件を表2-1~2-3に示す。

3 分析法の検討及び考察

(1) 検量線の作成と定量

液体中の揮発性物質を迅速に測定する方法として, HS 法と P&T 法がある。一般的に HS 法に比べ P&T 法は検体のマトリックスの影響を受けにくいこと, さらに感度も高いことが知られている。そこで今回は, P&T 法を用いて牛乳中の揮発性化学物質を定量することを検討した。

P&T 法はマトリックスの影響を受けにくいとされているが, 検体が牛乳のような非常にマトリックスが複雑な場合は正確な定量のために標準添加法を用いるのが第一選択となっている。しかし, 標準添加法は検体に測定対象化学物質を添加しなければならず, しかも添加する濃度を変えて複数調製しなければならないため, 1 検体あたりの検体量が多量に必要である。さ

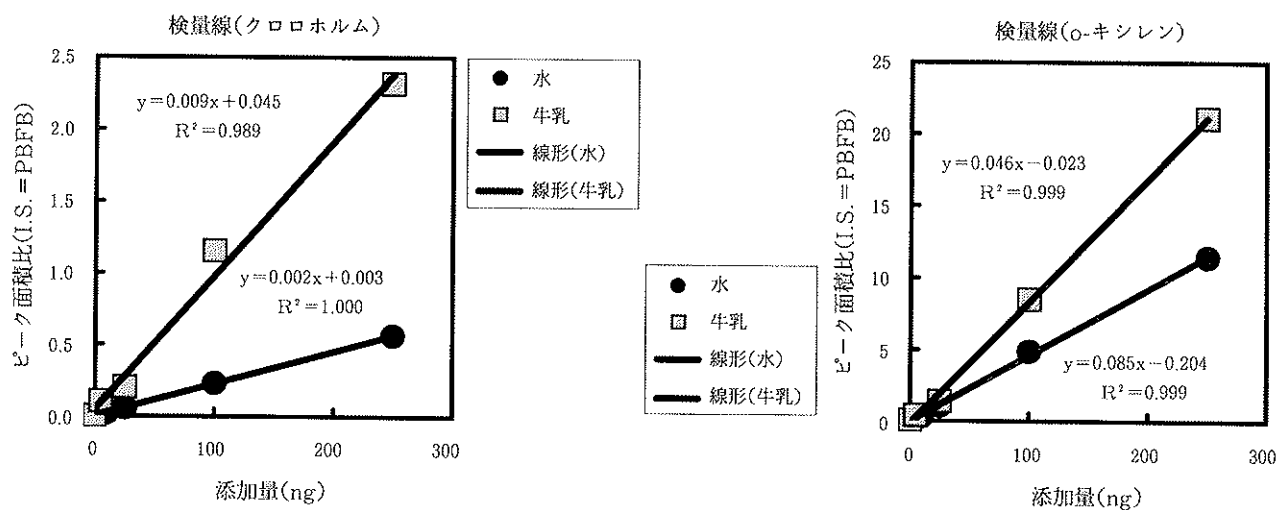


図 1 I.S.としてPBFBを用いたときの水添加及び牛乳添加による検量線

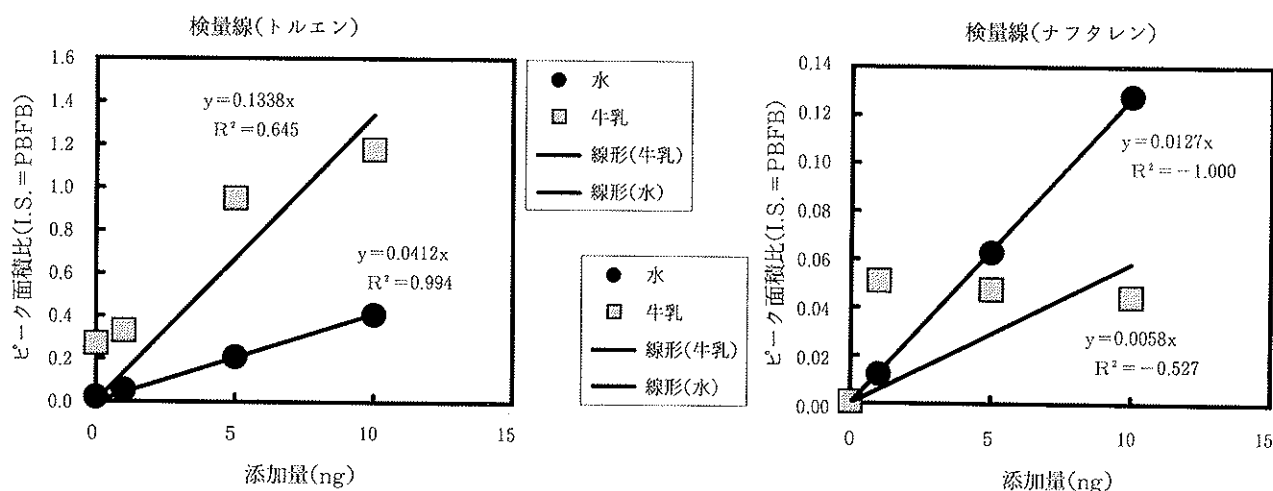


図 2 低濃度域の牛乳及び水による検量線

らに検体数が増えると分析の迅速性にかけるという欠点もあり、牛乳の異味・異臭に関する健康危機発生時の迅速検査法としては適さないと考えられた。そこで、標準添加法の代わりに一般の分析法と同様な方法、つまり溶媒に標準物質とI.S.を加えて検量線を作成し、その検量線を使った定量を試みた。検量線の作成のための溶媒としてはマトリックスが単純な水及び検体とマトリックスが同様な牛乳を用いることとし、それぞれに標準物質とI.S.としてPBFBを加えて検量線を作成した。なおPBFBはP&Tを用いて地下水中の揮発性物質を測定するために用いられるI.S.である。その結果、測定対象物質のうち低沸点物質の代表としてクロロホルム、高沸点物質の代表としてo-キシレンの検量線を図1に示したように、2物質を含め、今回測定対象とした23物質すべてにおいて水及び牛乳で作成した検量線は良好な直線性を

示した(0~250ng)。

(2) 低濃度域における検量線の検討

異臭の原因物質となるこれらの揮発性物質は極微量存在しただけでも異臭牛乳の原因となることから、低濃度域(0~10ng)について検量線を作成し、検討した。その検量線の代表的なものを図2に示す。その結果、水では、高濃度の結果と同様すべての測定対象物質で良好な直線性をもつ検量線が得られた。しかし、牛乳による検量線は測定物質によってばらつき、直線性が無く、ブランクにおいてもピークが検出されるものもあった。そこでブランクにおいて検出されたピークについてマスクロマトグラムのパターンを確認したところ、添加していないにもかかわらず測定対象物質が含まれていることが分かった。このことから、正常牛乳中にも測定対象となる物質が含まれていること、さらに牛乳には臭いを吸収

しやすい性質があるため測定中に測定対象物質が移染することが想定され、検量線を作成する溶媒として適していないことが分かった。よって、水を用いて検量線を作成し、それにより牛乳中の化学物質を定量する方法を検討した。

(3) 水を用いた検量線による牛乳中化学物質の定量

次に、水による検量線を作成し、それを用いて牛乳に標準物質を250ng ずつ添加した試料の定量を行い、回収率を求めた結果を表3に示す。この結果から、水で作成した検量線を用いて牛乳中の揮発性物質を定量すると回収率が測定対象物質によって大きくばらついた。そのばらつきの度合いは、沸点と関係があり、I.S. よりも低沸点の場合は回収率が高くなり、I.S. よりも高沸点の場合は回収率が低くなった。これはI.S. であるPBFBと測定対象化学物質のマトリックスから受ける影響の度合いが異なるため、物質によってI.S. であるPBFBと同様の揮発性を示さないことが原因であると考えられた。

(4) 内部標準物質 (I.S.) の選択

そこで、あらかじめ揮発性の異なる複数のI.S. を添加しておき、測定対象物質にあわせてI.S. を選択することで水と牛乳というマトリックスの違いによる影響を最小限にする方法を試みた。

I.S. としては、牛乳中に存在しないものとしてPBFB以外は安定同位体を用いることとした。具体的にはPBFB以外のI.S. として、低沸点物質の定量用にクロロホルム-dとトルエン-d₈、高沸点物質の定量用に1,4ジクロロベンゼン-d₄、ナフタレン-d₈を加えた5種のI.S. を用いて定量することを試みた。

ア I.S. としてクロロホルム-dを用いた場合

水に標準物質及びI.S. としてクロロホルム-d (b.p.=61.7°C) を添加し、検量線を作成し、その検量線を用いて牛乳に標準物質10, 25, 50, 100, 250ng を添加したもののついて添加回収実験を行った(表4-1)。添加量10, 25, 50, 100, 250ng の5点において回収率を求め、その平均±標準偏差が70~120%となる範囲をそのI.S. を用いた水で作成した検量線で定量可能な範囲と定めた(表4-1の矢印の範囲)。その範囲は1,1-ジクロロエチレン (b.p.=31.5°C) から1,2-ジクロロプロパン (b.p.=96.8°C) までの範囲であった。

イ I.S. としてトルエン-d₈を用いた場合

クロロホルム-dで行ったのと同様の操作を行い、I.S. としてトルエン-d₈ (b.p.=111°C) を用いたときの水で作成した検量線の適応範囲を求めた(表4-2)。その結果、矢印の示す範囲はブロモジクロロメタン (b.p.=104°C) からジブロモクロロメタン (b.p.=122°C) までの範囲であった。

表3 水による検量線を用いた場合の回収率
(牛乳に標準物質250ng添加)

(I.S.=PBFB)

No.	1回目 (%)	2回目 (%)	3回目 (%)	ave. (%)	std.	変動係数
1	415	341	239	332	88	26.6
2	433	322	284	346	77	22.4
3	425	367	253	348	87	25.0
4	412	322	261	331	76	22.8
5	412	427	259	366	93	25.5
6	419	365	258	347	82	23.5
7	408	362	265	345	73	21.2
8	401	403	252	352	87	24.6
9	403	302	287	331	63	19.0
10	391	319	254	321	68	21.3
11	380	293	253	309	65	21.0
12	348	229	223	266	71	26.5
13	345	228	222	265	69	26.1
14	347	229	218	265	71	27.0
15	321	201	212	244	67	27.2
16	320	195	219	244	66	27.0
17	301	198	213	238	56	23.4
18	273	165	187	208	57	27.3
19	167	127	144	146	20	13.8
20	143	103	118	121	20	16.6
21	158	119	145	141	20	14.0
22	69	40	44	51	15	30.3
23	31	42	20	31	11	34.3

ウ I.S. として1,4ジクロロベンゼン-d₄を用いた場合
1,4ジクロロベンゼン-d₄ (b.p.=174°C) を用いた場合では今回測定した物質の中では1,4-ジクロロベンゼン (b.p.=174°C) のみが水で作成した検量線を直接用いることが可能な化合物となった(表4-3)。

エ I.S. としてナフタレン-d₈を用いた場合

ナフタレン-d₈ (b.p.=218°C) を用いた場合では今回対象とした物質の中ではナフタレン (b.p.=218°C) のみが水で作成した検量線を直接用いることが可能な化合物であると考えられた(表4-4)。しかし、濃度により若干のばらつきは見られた。

オ I.S. としてPBFBを用いた場合

PBFB (b.p.=151°C) をI.S. として用いた場合、回収率が70~120%に入る化合物は無かったが、m,p-キシレン (b.p.=139°C), o-キシレン (b.p.=144°C), プロ

表 4 水検量線を用いた牛乳添加量の回収率

表 4-1 I.S.=クロロホルム-d

No.	各添加量(ng)のときの回収率(%)					ave. (%)	std.	適応 範囲
	10	25	50	100	250			
1	116	96	79	107	73	94	18	↑ ↓
2	121	103	94	118	85	104	15	
3	111	94	86	110	77	96	15	
4	99	94	88	109	79	94	11	
5	119	102	90	108	78	99	16	
6	98	94	87	112	78	94	13	
7	94	93	84	112	80	93	12	
8	84	93	89	112	76	91	13	
9	93	98	99	113	86	98	10	
10	84	88	83	104	77	87	10	
11	86	86	84	102	77	87	9	
12	94	76	73	81	68	78	10	
13	94	76	73	79	68	78	10	
14	79	32	70	81	66	66	20	
15	85	69	70	75	64	73	8	
16	83	70	70	74	66	73	7	
17	67	63	57	68	65	64	4	
18	78	59	60	62	57	63	9	
19	45	39	40	42	44	42	2	
20	49	36	36	35	36	38	6	
21	78	47	45	42	45	52	15	
22	25	15	14	12	14	16	5	
23	50	20	13	8	7	20	17	

表 4-2 I.S.=トルエン-d₈

No.	各添加量(ng)のときの回収率(%)					ave. (%)	std.	適応 範囲
	10	25	50	100	250			
1	125	114	100	137	101	115	16	↑ ↓
2	148	129	123	153	119	134	15	
3	124	113	109	141	107	119	14	
4	112	114	113	140	110	118	12	
5	139	125	116	139	109	126	14	
6	110	114	111	144	109	118	15	
7	103	113	108	144	111	116	16	
8	100	116	116	144	106	117	17	
9	111	121	129	145	120	125	13	
10	96	108	107	133	107	110	14	
11	97	104	108	130	106	109	13	
12	99	89	92	103	94	95	6	
13	99	89	92	101	94	95	5	
14	90	99	91	104	92	95	6	
15	89	81	88	96	89	89	5	
16	89	82	89	95	92	89	5	
17	67	74	72	86	90	78	10	
18	79	67	76	79	79	76	5	
19	44	45	51	53	61	51	7	
20	46	40	44	43	50	44	4	
21	73	50	54	52	62	58	9	
22	17	13	16	14	19	16	2	
23	39	16	12	8	9	17	13	

表 4-3 I.S.=1,4-ジクロロベンゼン-d₄

No.	各添加量(ng)のときの回収率(%)					ave. (%)	std.	適応 範囲
	10	25	50	100	250			
1	502	692	551	944	454	628	197	↑ ↓
2	887	925	742	1,089	541	837	207	
3	573	723	624	985	481	677	193	
4	566	763	658	981	496	693	190	
5	742	850	679	976	492	748	182	
6	545	761	647	1,009	491	691	206	
7	485	737	620	1,005	503	670	213	
8	615	837	703	1,027	481	732	210	
9	666	868	778	1,033	546	778	186	
10	539	752	639	944	484	672	184	
11	527	720	639	921	482	658	174	
12	421	555	519	713	423	526	120	
13	422	551	517	699	422	522	114	
14	512	239	540	739	416	489	183	
15	403	515	504	668	402	498	109	
16	415	531	510	659	416	506	101	
17	284	470	407	600	405	433	115	
18	311	402	422	541	355	406	87	
19	243	309	300	375	275	301	49	
20	210	253	250	301	225	248	35	
21	209	246	278	345	275	270	50	
22	85	87	91	101	85	90	7	
23	82	41	43	42	38	49	18	

表 4-4 I.S.=ナフタレン-d₈

No.	各添加量(ng)のときの回収率(%)					ave. (%)	std.	適応 範囲
	10	25	50	100	250			
1	1,182	2,357	1,257	2,327	1,024	1,536	695	↑ ↓
2	2,227	3,215	1,708	2,689	1,221	1,873	748	
3	1,385	2,478	1,428	2,427	1,085	1,647	697	
4	1,385	2,627	1,508	2,417	1,119	1,681	666	
5	1,832	2,935	1,558	2,407	1,110	1,692	659	
6	1,328	2,619	1,481	2,485	1,107	1,691	712	
7	1,172	2,531	1,418	2,475	1,134	1,675	707	
8	1,537	2,896	1,611	2,525	1,081	1,739	730	
9	1,666	3,006	1,786	2,544	1,231	1,854	659	
10	1,333	2,597	1,464	2,325	1,090	1,627	633	
11	1,300	2,483	1,464	2,268	1,087	1,606	603	
12	1,001	1,894	1,186	1,757	955	1,300	413	
13	1,002	1,883	1,183	1,725	954	1,288	396	
14	1,267	820	1,238	1,818	936	1,331	448	
15	966	1,761	1,154	1,646	908	1,236	376	
16	1,002	1,821	1,169	1,626	939	1,245	350	
17	669	1,607	929	1,476	913	1,106	320	
18	725	1,364	964	1,332	801	1,033	272	
19	594	1,063	685	922	619	742	159	
20	499	860	570	740	507	605	120	
21	448	807	627	848	621	699	130	
22	195	293	206	246	190	214	29	
23	147	107	90	98	84	105	25	

表 4—5 I.S.=PBFB

No.	各添加量(ng)のときの回収率(%)					ave. (%)	std.	適応 範囲
	10	25	50	100	250			
1	261	328	265	439	239	306	81	
2	418	423	349	503	284	396	83	
3	287	338	297	457	253	327	79	
4	277	354	312	454	261	332	77	
5	359	393	322	452	259	357	73	
6	267	353	307	467	258	331	85	
7	241	343	295	466	265	322	89	
8	288	383	330	474	252	345	87	
9	313	397	366	477	287	368	75	
10	256	346	301	437	254	319	76	
11	253	332	302	426	253	313	71	
12	215	261	248	331	223	256	46	
13	215	260	247	325	222	254	44	
14	243	109	254	341	218	233	83	
15	202	241	240	310	212	241	42	
16	206	248	242	306	219	244	39	
17	144	220	194	278	213	210	49	
18	161	190	202	252	187	198	33	
19	115	142	141	173	144	143	21	↑
20	103	117	119	140	118	119	13	⋮
21	120	121	135	162	145	137	18	↓
22	38	39	43	46	44	42	3	
23	51	24	23	21	20	28	13	

モホルム (b.p.=149°C) の 3 物質で約120~140±10~20%の回収率となった(表4—5)。

以上のことより、この5つのI.S.を使い分けることによって、今回測定対象とした揮発性物質についてはほぼ水にI.S.と標準物質を添加して作成した検量線で簡易的に定量可能であった。

なお、この方法により精密な定量を行う場合は、マト

リックスの影響を測定対象物質と同様に受ける安定同位体をI.S.として用い、測定対象物質ごとに検量線を作成する必要があると思われた。

4 ま と め

(1) 数種類の内部標準物質を組み合わせることによって、水で作成した内部標準法による検量線を直接牛乳中の化学物質定量に適用できることを明らかにした。これにより健康危機発生時の迅速な化学物質の簡易的定量が可能となった。

(2) 使用する内部標準物質は特に高沸点物質では測定対象物の安定同位体を用いることが必要である。

(3) 水添加試料によって作成された検量線は、牛乳中の低濃度域の物質定量測定に有効である。これによって正常牛乳中の揮発性化合物のバックグラウンド測定が可能となり、そのデータの蓄積を行うことが事故発生時の原因究明の一助となりうる。しかし、同時に牛乳は非常に揮発性物質を吸収しやすい性質を有しているため、検体の取り扱いには十分配慮する必要がある。

(4) 今後さらに、多種類の牛乳や、乳飲料などにおいても検討を行いこの結果の妥当性を確認していきたいと考えている。

文 献

- 1) 澤田道和, 大西道代, 中村能則: 石川保環研報, 36, 5—11 (1999)
- 2) 澤田道和, 大西道代: 石川保環研報, 39, 8—15 (2002)
- 3) 環境庁大気保全局大気規制課有害大気汚染物質測定方法マニュアル—39—47 (平成9年), p141

〔報 文〕

牛乳の異味・異臭要因(その3)

—— 化学物質の移行阻害 ——

石川県保健環境センター食品薬品科学部 澤田 道和・小野 陽介・大西 道代

キーワード：異味・異臭牛乳，牛乳紙容器，容器材質，移行化学物質

1 はじめに

学校給食用牛乳等に関連した異味・異臭事故は、平成10～13年度の石川県だけでなく、全国的にも発生している。

牛乳の異味・異臭事故の発生要因として、①放牧飼育時の飼料^{1),2),3)}，②生乳成分の変動¹⁾，③製造時の牛乳の変質（攪拌強度，加熱殺菌等）^{4),5)}，④製造時の薬品の混入（次亜塩素酸ナトリウム，アルカリ剤等），⑤製造所や販売所等の流通過程や家庭等での保管時に紙容器を通してのガス状化学物質の牛乳への移行等が考えられる。

その中の③の牛乳の变成や⑤の化学物質の牛乳への移行を防ぐ方策について検討するため，我々は平成14年度に厚生労働省の地域保健推進特別事業「牛乳の異味・異臭リスクマネジメント事業」に取り組んだ。

上記⑤のガス状化学物質の牛乳への移行については，既に，市販のポリエチレン（以下，PEと略す。）製紙容器がロングライフ牛乳や清涼飲料水の茶等で使われているアルミニウムラミネート製紙容器より化学物質に対するガスバリアー性が劣ること，また，市販のPE製牛乳を常温（25℃前後）で保存するより低温（－1～3℃）で保存した方が化学物質の移行が少ないことを報告した^{6),7)}（以下，既報⁶⁾と略す。）。

今回は，保管・運搬時（家庭，販売店，製造工場，トラック輸送等）のガス状化学物質の牛乳への移行を防ぐため，PE製紙容器の牛乳をガスバリアー性の優れた合成樹脂袋で包装することを検討した。

本報では，包装材としての合成樹脂袋の種類，厚さ及び包装牛乳の保存温度等によるガスバリアー性能につい

て検討した結果を報告する。

2 実験方法

2・1 移行実験

(1) 移行暴露実験

牛乳への移行暴露実験は，既報⁶⁾と同様に，ガラス製デシケーター（容積11リットル）下部の移染源³⁾に化学物質を置き，未開封牛乳1個（以下，未包装牛乳（Nn）と略す。）と未開封の牛乳を合成樹脂製袋に入れたもの2個（以下，包装牛乳1（C1-n）及び包装牛乳2（C2-n）と略す。ただし，nは実験回を示す。）の計3個の牛乳容器を1つのデシケーター中に同時に入れ，放置し，化学物質が牛乳へ移行した移行量とデシケーター内空気への揮発量を測定した。

(2) 揮発吸着実験

デシケーター下部に移染源として置いた化学物質の揮発状況とデシケーター壁への吸着状況を調べるために，デシケーターに牛乳容器を入れずに，移染源に化学物質のみを置いた実験を行い，デシケーター内空気への揮発量について測定した。

2・2 試 薬

(1) 標準液及び標準品

ア 2,500 µg/ml の22成分混合揮発性有機化合物標準液：関東化学⁸⁾

イ ナフタレン標準品：和光純薬工業⁹⁾

ウ ナフタレン標準液：ナフタレン標準品10mg をメタノールで希釈し，1,000 µg/ml の標準液を調整した。

(2) 内部標準液及び内部標準品：

ア p-ブロモフルオロベンゼン（以下，PBFBと略す。）1,000 µg/ml メタノール液：東京化成¹⁰⁾

The Factors of Strange Taste and Nasty Smell in Milk. 3. — Impeditive Effect about Infiltration of Chemical Substances —. by SAWADA Michikazu, ONO Yosuke and OHNISHI Michiyo (Food & Drug Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

イ クロロホルム-d₈：輸入販売元 和光純薬工業(株)
99%

ウ トルエン-d₈：アルドリッチ(株) 98%

エ 1,4-ジクロロベンゼン-d₄：アルドリッチ(株) 98%

オ ナフタレン-d₈：和光純薬工業(株) 99%

(3) 標準液希釈用溶媒：残留農薬用メタノール（和光純薬工業(株)）

(4) 試料希釈水：ナチュラルミネラルウォーター エビアン（原産国フランス）

(5) 標準溶液：2,500 μg/ml の22成分混合揮発性有機化合物標準液とナフタレン標準液をメタノールで希釈し、検量線用に0, 1, 5, 10, 25, 50, 100, 250 μg/ml の標準溶液を調整した（以下、23成分混合標準溶液と略す）。

(6) 内部標準溶液：

PBFB, クロロホルム-d₈, トルエン-d₈, 1,4-ジクロロベンゼン-d₄ 及びナフタレン-d₈ の標準品をメタノールに溶解し、それぞれ25, 25, 20, 25, 25 μg/ml の混合内部標準溶液を調整した（以下、5成分混合内部標準溶液と略す）。

(7) 牛乳試料

牛乳試料は、既報⁶⁾と同じPE製紙容器の市販牛乳(M-Y-P)を用いた。

2・3 合成樹脂製袋

牛乳への移行暴露実験に用いた合成樹脂製袋を表1に示した。No.1～4の袋は単体フィルム、No.5, 6の袋は複合フィルムである。

2・4 移染物質

移染物質として、既報⁶⁾と同様に、23成分混合揮発性有機化合物0.25mg（メタノールで希釈した250 μg/ml 標準溶液1ml）をデシケーター下部の移染源³⁾に挿入し放置した。

2・5 放置温度及び放置時間

上記デシケーターは、室温22～30℃の実験室（以下、常温下と略す。）、及び-1～3℃の氷温室（以下、低温下と略す。）に放置し、放置時間は、既報⁶⁾と同様2

日間とした。

2・6 牛乳試料中の化学物質の測定

牛乳試料の分析方法、分析機器及び分析条件は既報⁶⁾と同様である。

牛乳試料中の化学物質濃度は、牛乳試料に、メタノール液と5成分混合内部標準溶液をマイクロシリンジでそれぞれ1 μl注入し、P&T-GC/MS法で測定後、検量線を用いて定量した。

なお、検量線は、冷蔵保管の未開封牛乳に標準溶液及び5成分混合内部標準溶液をマイクロシリンジでそれぞれ1 μl注入後、P&T-GC/MS法で測定し作成した。

2・7 デシケーター内空気の化学物質濃度測定

移行暴露実験及び揮発吸着実験における、デシケーターの空気中の化学物質濃度を調べるために、実験開始2時間後、24時間後及び48時間後にデシケーター上部のコックを開き、デシケーター中の空気を10mlのテルモシリンジで10ml吸引採取し、Tenax-GRの捕集管に注入後、さらに5成分混合内部標準溶液とメタノールをマイクロシリンジでそれぞれ1 μl捕集管に注入し、加熱脱着-GC/MS法で測定した。

空気試料定量用の検量線は、Tenax-GRの捕集管に標準溶液と5成分混合内部標準溶液をマイクロシリンジでそれぞれ1 μl注入し、上記と同様加熱脱着-GC/MS法で測定し作成した。

空気試料の分析方法、分析機器及び分析条件は下記のとおりである。

(1) 分析方法

有害大気汚染物質測定方法マニュアル（固体吸着-加熱脱着-ガスクロマトグラフ質量分析法）に準じた⁸⁾。

(2) 分析機器

GC/MS：バリアン社製：saturn 2000

加熱導入装置：パーキンエルマー社製MDT-400

(3) 分析条件

加熱導入装置、GC及びMSの分析条件を表2-1～2-3に示す。

表 1 合 成 樹 脂 製 袋 の 種 類

No.	袋 の 種 類	略 号	シールの有無	寸 法 (mm)	備 考 (製造販売者名)
1	低密度ポリエチレン袋 (単体フィルム)	[LDPE]	有	200×140×0.04	G-4 (生産日本社)
2	高密度ポリエチレン袋 (単体フィルム)	[HDPE]	有	150×250×0.03	ポリエチレン規格No.9 (不明)
3	ポリプロピレン袋 (単体フィルム)	[PP]	有	200×140×0.04	MG-G (生産日本社)
4	塩化ビニール袋 (単体フィルム)	[PVC]	無	200×140×0.08	(不明)
5	ナイロンポリエチレン袋 (複合フィルム(ラミネート))	[Ny/PE]	有	200×140	ラミジップLZ-14 (トップ(株))
6	アルミニウム袋 (複合フィルム(ラミネート))	[PET/AL/PE]	有	280×200	ラミジップAL-20 (トップ(株))

表2-1 加熱脱着条件(パーキンエルマ製
MDT-400)

空 気 捕 集 管	パーキンエルマ製 Tenax GR
デソープション温度	280°C
デソープション時間	10分
トラップ低温設定	27°C
トラップ高温設定	280°C
トラップホールド	5分
トランスファーライン温度	200°C
トラップ充填剤	パーキンエルマ製 AIR MONITERINNG TRAP
脱 着 流 量	50ml/分
出口スプリット流量	10ml/分

表2-2 GC 分析条件

カ ラ ム	DB-1 60m×0.32mm 膜厚3μm
カ ラ ム 昇 温 条 件	40°C(5分)→4°C/分→140°C(15分) →5°C/分→220°C
注 入 温 度	200°C
ヘ リ ウ ム ガ ス 圧	10psi(1.2ml/min)

表2-3 MS 分析条件

検 出 器	イオントラップ装置
測 定 モ ー ド	スキャン測定
溶 媒 カ ャ ッ ト 時 間	4分

3 測定結果及び考察

牛乳への移行暴露実験と揮発吸着実験における実験目的及び実験条件を表3に示した。

3・1 牛乳試料

牛乳中の化学物質を内部標準法によるP&T-GC/MS法で定量する場合、化学物質によって牛乳からの揮発の難易が異なるため、定量に適した内部標準物質を選択する必要がある⁹⁾。そこで、前報⁹⁾の結果を参照して、5成分の内部標準物質の中からトルエン-d₈を用いて定量することにした。

移行暴露実験の結果を表4に示した。

(1) 未包装牛乳

常温下で行った移行暴露実験における未包装牛乳中の23成分の化学物質濃度は、1回目0.08(No.1)～0.58(No.21)μg/ml(平均0.39μg/ml)、2回目0.06(No.1)～0.61(No.21)μg/ml(平均0.35μg/ml)、3回目0.05(No.1)～0.89(No.21)μg/ml(平均0.49μg/ml)であった。

いずれの実験においても、牛乳中の23成分の濃度はNo.1等の低沸点化学物質が低く、No.21等の高沸点化学物質が高かった。

既報⁹⁾と同様に、常温下では、揮発性に富む化学物質は牛乳に移行しても、牛乳から再揮発しやすく、高沸点の化合物は牛乳に移行してしまうと再揮発しにくいことが分かった。

なお、デシケーターに移染物質として23成分の化学物質をそれぞれ250μg挿入したので、その全てが牛乳

表3 移 行 実 験 の 種 類

n 回目の実験	第1回目	第2回目	第3回目	第4回目	第5回目	第6回目	第7回目
実験開始～ 終了年月日	H.14.6.24～26	H.14.6.24～26	H.14.8.6～8	H.14.9.30～10.2	H.14.9.30～10.2	H.14.8.6～8	H.14.9.30～10.2
保管温度(場所)	常温(22～24℃ (実験室))	常温(22～24℃ (実験室))	常温(24～30℃ (実験室))	常温(22～26℃ (実験室))	低温(－1～3℃ (氷温室))	常温(22～24℃ (実験室))	低温(－1～3℃ (氷温室))
未包装牛乳 (略記号: (Nn)) 合成樹脂袋の種類	N 1 なし	N 2 なし	N 3 なし	N 4 なし	N 5 なし	なし	なし
包装牛乳 1 (略記号: C1-n) 合成樹脂袋の種類	C1-1 LDPE	C1-2 Ny/PE	C1-3 PVC	C1-4 Ny/PE	C1-5 Ny/PE		
包装牛乳 2 (略記号: C2-n) 合成樹脂袋の種類	C2-1 HDPE	C2-2 PP	C2-3 PET/AL/PE	C2-4 PP	C2-5 PP		
実験目的	袋のガスバリアー性比較			保管温度によるガスバリアー性 の比較		保管温度による移染物質の揮発 状況の比較	

(注) n は n 回目の実験を示す。

表 4 牛 乳 の 濃 度

実験番号	1回目 常温 (22~24°C) (実験室)	1回目 常温 (22~24°C) (実験室)	2回目 常温 (22~24°C) (実験室)	2回目 常温 (22~24°C) (実験室)	2回目 常温 (22~24°C) (実験室)	3回目 常温 (24~30°C) (実験室)	3回目 常温 (24~30°C) (実験室)	3回目 常温 (24~30°C) (実験室)	4回目 常温 (22~26°C) (実験室)	4回目 常温 (22~26°C) (実験室)	4回目 常温 (22~26°C) (実験室)	4回目 常温 (22~26°C) (実験室)	5回目 低温 (-1~3°C) (氷温室)	5回目 低温 (-1~3°C) (氷温室)	5回目 低温 (-1~3°C) (氷温室)
	1回目 常温 (22~24°C) (実験室)	1回目 常温 (22~24°C) (実験室)	2回目 常温 (22~24°C) (実験室)	2回目 常温 (22~24°C) (実験室)	2回目 常温 (22~24°C) (実験室)	3回目 常温 (24~30°C) (実験室)	3回目 常温 (24~30°C) (実験室)	3回目 常温 (24~30°C) (実験室)	4回目 常温 (22~26°C) (実験室)	4回目 常温 (22~26°C) (実験室)	4回目 常温 (22~26°C) (実験室)	4回目 常温 (22~26°C) (実験室)	5回目 低温 (-1~3°C) (氷温室)	5回目 低温 (-1~3°C) (氷温室)	5回目 低温 (-1~3°C) (氷温室)
No.															
1	1,1-ジクロロエチレン	0.08	0.05	0.07	0.06	0.02	0.06	0.05	0.03	0.01	0.14	0.04	0.10	0.03	0.04
2	ジクロロメタン	0.25	0.13	0.19	0.19	0.06	0.13	0.22	0.14	0.02	0.30	0.15	0.26	0.11	0.10
3	trans-1,2-ジクロロエチレン	0.20	0.12	0.17	0.16	0.04	0.15	0.19	0.12	0.01	0.28	0.11	0.26	0.11	0.08
4	cis-1,2-ジクロロエチレン	0.31	0.18	0.25	0.25	0.07	0.16	0.33	0.21	0.01	0.34	0.16	0.26	0.10	0.07
5	クロロホルム	0.29	0.16	0.22	0.23	0.05	0.11	0.34	0.19	0.01	0.28	0.11	0.17	0.04	0.05
6	1,1,1-トリクロロエタン	0.15	0.08	0.11	0.10	0.01	0.05	0.16	0.08	0.01	0.14	0.02	0.06	0.01	0.02
7	四塩化炭素	0.16	0.09	0.12	0.11	0.01	0.05	0.16	0.07	0.00	0.14	0.02	0.06	0.01	0.02
8	ベンゼン	0.33	0.19	0.26	0.27	0.04	0.15	0.34	0.19	0.01	0.33	0.09	0.24	0.04	0.06
9	1,2-ジクロロエタン	0.46	0.24	0.34	0.39	0.09	0.17	0.46	0.28	0.01	0.44	0.18	0.32	0.08	0.06
10	トリクロロエチレン	0.37	0.22	0.30	0.31	0.04	0.19	0.44	0.26	0.00	0.35	0.10	0.28	0.05	0.04
11	1,2-ジクロロプロパン	0.35	0.19	0.26	0.29	0.03	0.10	0.41	0.22	0.01	0.33	0.07	0.18	0.01	0.04
12	プロモジクロロメタン	0.46	0.25	0.34	0.39	0.08	0.13	0.60	0.33	0.01	0.43	0.17	0.23	0.03	0.03
13	cis-1,3-ジクロロプロペン	0.47	0.27	0.37	0.43	0.08	0.17	0.55	0.34	0.00	0.47	0.18	0.36	0.08	0.04
14	トルエン	0.46	0.26	0.35	0.41	0.04	0.17	0.59	0.33	0.03	0.46	0.08	0.32	0.02	0.03
15	trans-1,3-ジクロロプロペン	0.58	0.32	0.44	0.56	0.13	0.22	0.78	0.48	0.00	0.59	0.26	0.43	0.12	0.03
16	1,1,2-トリクロロエタン	0.54	0.28	0.38	0.51	0.08	0.13	0.71	0.39	0.00	0.51	0.17	0.23	0.02	0.02
17	テトラクロロエチレン	0.38	0.22	0.29	0.33	0.02	0.14	0.53	0.30	0.00	0.31	0.03	0.22	0.01	0.02
18	ジプロモクロロメタン	0.58	0.30	0.40	0.53	0.10	0.14	0.78	0.44	0.01	0.50	0.21	0.22	0.02	0.02
19	m,p-キシレン	0.49	0.27	0.34	0.46	0.02	0.16	0.66	0.37	0.01	0.46	0.05	0.30	0.01	0.01
20	o-キシレン	0.47	0.26	0.33	0.48	0.02	0.12	0.65	0.35	0.01	0.47	0.05	0.24	0.01	0.01
21	プロモホルム	0.61	0.31	0.41	0.61	0.11	0.13	0.89	0.48	0.01	0.52	0.23	0.17	0.01	0.01
22	1,4-ジクロロベンゼン	0.51	0.28	0.34	0.53	0.05	0.19	0.80	0.49	0.01	0.50	0.12	0.28	0.02	0.01
23	ナフタレン	0.47	0.23	0.28	0.54	0.03	0.12	0.74	0.35	0.04	0.50	0.10	0.12	0.00	0.00
	平 均	0.39	0.21	0.28	0.35	0.05	0.14	0.49	0.28	0.01	0.38	0.12	0.23	0.04	0.03

(単位: $\mu\text{g/ml}$)

(200ml)に移行したと仮定すると牛乳試料中の濃度は最大で $1.25 \mu\text{g/ml}$ となる(以下最大移行濃度と略す。)

化学物質の牛乳への移行率を、牛乳中の化学物質の濃度を最大移行濃度で除したものと定義すると、1回目～3回目の実験における未包装牛乳への23成分の化学物質の平均移行率は、28.0～39.2%(平均32.8%)となり、移染源の化学物質量の約1/3が牛乳に移行したことが分かった。

(2) 包装牛乳

包装に用いたNo.1～3の合成樹脂製袋は、市販されていて、家庭で容易に購入できるものであった。それぞれの袋の厚さは、単体フィルムが $0.03\sim 0.08\text{mm}$ 、複合フィルムが 0.1mm を越え、同じ厚さのフィルムの袋を用いて比較することはできなかった。

常温下での牛乳への移行暴露実験において、包装牛乳

中の23成分の化学物質濃度は、低密度ポリエチレンフィルム製袋(以下、LDPEと略す。)で包装したPE牛乳が $0.05\sim 0.32 \mu\text{g/ml}$ (平均 $0.21 \mu\text{g/ml}$)、高密度ポリエチレンフィルム製袋(以下、HDPEと略す。)で包装したものが $0.07\sim 0.44 \mu\text{g/ml}$ (平均 $0.28 \mu\text{g/ml}$)、ポリプロピレンフィルム製袋(以下、PPと略す。)で包装したものが $0.04\sim 0.19 \mu\text{g/ml}$ (平均 $0.14 \mu\text{g/ml}$)、ナイロンとポリエチレンのラミネートフィルム製袋(以下、Ny/PEと略す。)で包装したものが $0.02\sim 0.13 \mu\text{g/ml}$ (平均 $0.05 \mu\text{g/ml}$)、ポリ塩化ビニルフィルム製袋(以下、PVCと略す。)で包装したものが $0.03\sim 0.49 \mu\text{g/ml}$ (平均 $0.28 \mu\text{g/ml}$)、ポリエステル、アルミニウム及びポリエチレンのラミネートフィルム製袋(以下、PET/AL/PEと略す。)で包装したものが 0.01 未満～ $0.04 \mu\text{g/ml}$ (平均 $0.01 \mu\text{g/ml}$)であった。

包装牛乳中の化学物質濃度は、合成樹脂製袋の種類に係わらず、いずれも未包装牛乳の濃度より低く、また、合成樹脂の種類により、化学物質に対するバリア性が異なった。

LDPE、HDPE及びPVC包装牛乳への移行は、未包装牛乳の場合と同様、高沸点化学物質である程高かった。

一方、PP、Ny/PE及びPET/AL/PEの3種の包装牛乳では、牛乳中の化学物質濃度も低く、上記と同様の傾向はみられなかった。

3・2 合成樹脂製袋のガスバリアー性の比較

合成樹脂製袋のガスバリアー性について比較するため、表4に示した未包装牛乳中の濃度から包装牛乳中の濃度を差し

表 5 包装による化学物質移行阻害率

(単位: %)

No.	実験番号	1回目	3回目	1回目	2回目	2回目	3回目
	保管温度	22～24℃ (実験室)	24～30℃ (実験室)	22～24℃ (実験室)	22～24℃ (実験室)	22～24℃ (実験室)	24～30℃ (実験室)
	包装形態	HDPE	PVC	LDPE	PP	Ny/PE/PE	PT/AL/PE
1	1,1-ジクロロエチレン	15.0	39.6	39.1	7.0	74.9	83.0
2	ジクロロメタン	23.3	34.1	47.7	33.4	69.4	91.8
3	trans-1,2-ジクロロエチレン	14.4	34.4	39.0	8.8	72.7	94.0
4	cis1,2-ジクロロエチレン	19.7	35.8	42.9	37.2	71.0	96.1
5	クロロホルム	24.6	44.2	45.6	52.0	77.8	96.9
6	1,1,1-トリクロロエタン	25.9	53.6	46.3	49.0	85.7	95.4
7	四塩化炭素	24.8	58.1	44.7	53.3	88.4	101.6
8	ベンゼン	19.9	44.8	42.6	45.8	86.3	97.9
9	1,2-ジクロロエタン	26.1	39.3	47.5	55.5	77.0	97.8
10	トリクロロエチレン	20.1	40.5	41.7	40.4	86.2	98.9
11	1,2-ジクロロプロパン	26.3	46.7	46.3	66.2	88.0	98.6
12	ブロモジクロロメタン	27.1	44.2	46.6	67.4	80.4	99.1
13	cis1,3-ジクロロプロペン	22.8	38.8	44.0	59.8	81.0	99.3
14	トルエン	22.8	43.7	43.0	57.8	91.2	95.4
15	trans-1,3-ジクロロプロペン	24.9	38.6	44.7	61.1	77.4	99.5
16	1,1,2-トリクロロエタン	29.2	46.0	48.3	75.2	85.2	99.3
17	テトラクロロエチレン	24.7	42.9	41.9	58.9	94.7	99.3
18	ジブromクロロメタン	30.7	44.1	47.9	74.1	81.0	99.2
19	m,p-キシレン	30.1	43.1	43.5	66.1	94.9	99.1
20	o-キシレン	30.3	46.9	44.6	74.3	95.4	99.0
21	ブromホルム	33.3	45.5	49.7	79.1	82.8	99.0
22	1,4-ジクロロベンゼン	33.8	39.3	46.1	64.4	91.0	98.2
23	ナフタレン	40.1	52.3	50.9	77.2	93.8	94.3
平均		25.7	43.3	45.0	55.0	83.7	97.1

引いて求めた濃度を未包装牛乳中の濃度で除し、比率 $((N_n - C_{1-n})/N_n \times 100, (N_n - C_{2-n})/N_n \times 100$: 以下、透過阻害率と略す。)を求めた(表5)。

(1) 常温下での比較

牛乳への移行暴露実験結果(第1回～3回目の実験)から、HDPEの透過阻害率は、15.0～40.1%(平均25.7%)、PVCは、34.1～58.1%(43.3%)、LDPEは39.0～50.9%(45.0%)、PPは7.0～79.1%(55.0%)、Ny/PEは71.0～95.4%(83.7%)、PET/AL/PEは83.0～101.6%(97.1%)であった。

平均透過阻害率は、HDPE<PVC≤LDPE<PP<Ny/PE<PET/AL/PEの順で高かった。

単層フィルム製袋では、PPの透過阻害率が最も高く、ガスバリアー性に優れており、また複合フィルム製袋のNy/PEとPET/AL/PEの透過阻害率は、単層フィルム製袋より高く80%を越えた。

(2) 常温下と低温下の保管温度による比較

保管温度によるガスバリアー性の影響を調べるために、Ny/PEまたPPの2種類の合成樹脂製袋で包装した牛乳及び未包装牛乳を用いて、常温下と低温下での保存による牛乳への移行暴露実験を行った。

表4に示した低温下の牛乳試料中の化学物質濃度に対する常温下での濃度比は、未包装牛乳の場合、1.1～4.2倍(平均1.7倍)、Ny/PE包装牛乳の場合、1.0～23.0倍(3.0倍)、PP包装牛乳の場合1.8～20.0倍(5.7倍)であり、いずれも常温保存の方が化学物質濃度は高かった。特にナフタレン等の高沸点化学物質がこの傾向が顕著であった。

ガスバリアー性は、常温下では未包装牛乳<PP包装牛乳<Ny/PE包装牛乳の順で、また、低温下では未包装牛乳<Ny/PE包装牛乳≤PP包装牛乳の順で高かった。

4 空気試料の測定

牛乳への移行暴露実験では、デシケーター内の空気中の化学物質濃度によって、牛乳試料中の化学物質濃度が左右されるので、デシケーター内の空気中の化学物質量を測定した。

デシケーター内の空気試料の測定は、23成分化学物質の中から、塩素消毒副生成物のクロロホルム(No.5)、塗装溶剤のベンゼン(No.8)、トルエン(No.14)とm,p-キシレン(No.19)及び防虫剤の1,4-ジクロロベンゼン(No.22)の5成分について行った。

4・1 内部標準物質の選定

空気試料の定量に用いる内部標準物質として、PBFB、クロロルム-d、トルエン-d₈及び1,4-ジクロロベンゼン-

d₄の4物質を選び、内部標準法により定量を行ったところ、いずれの内部標準物質を用いてもほぼ同じ測定結果が得られ、また、標準偏差が0.0(No.22)～0.9(No.8)で大差がなかった。

そこで、空気試料の定量に用いる内部標準物質として牛乳試料と同じトルエン-d₈を採用した。

4・2 デシケーター内空気の経時変化

揮発吸着実験及び牛乳への移行暴露実験中に、デシケーター内の空気中の化学物質濃度を測定し、5成分の化学物質の経時的な揮発状況について調べた(図1)。

(1) 揮発吸着実験

常温下における揮発吸着実験時では、実験2時間後の5成分の空気中濃度は11.9(No.8)～18.5(No.22)μg/lで、高沸点化学物質ほど高かったが、48時間後では8.9(No.8)～12.1(No.19)μg/lで、全てほぼ10μg/l前後に低くなった。

空気中の化学物質濃度は、移染物質として挿入する化学物質の量、化学物質の揮発性(沸点)及び容器等への吸着性の強弱により影響を受けると考えられる。

このように、常温下では5成分の化学物質濃度が経時的に共に低減することから、23成分の化学物質は移染源に挿入後短時間で揮発し、その後徐々にデシケーター壁等に吸着するため、空気中の濃度が低減するのではないかと推察された。

低温下では、2時間後の5成分の空気中濃度は、1.3(No.22)～12.3(No.8)μg/lで、全体的に常温下より低く、常温下とは逆にNo.19、22の高沸点化学物質が低かった。一方経時的には、48時間後では5.8(No.22)～20.5(No.5)μg/lで、2時間後の濃度より高く、図1に示したように、化学物質挿入24時間後あたりで化学物質の濃度が最も高くなりその後低くなった。

すなわち、化学物質は常温下のように移染物質が挿入されても直ちに揮発せず、徐々に揮発し、その後化学物質がデシケーター壁等に吸着し、空気中の濃度が低減するのではないかと推察された。また、高沸点化学物質濃度はその経時変化から低温下では全て揮発せずに移染源に一部残存しているのではないかと推察された。

(2) 移行暴露実験

常温下における牛乳への移行暴露実験時では、実験2時間後の5成分の空気中濃度は、7.3(No.22)～22.3(No.5)μg/lで、48時間後は1.2(No.22)～21.6(No.5)μg/lであった。空気中の経時的な濃度減少は高沸点化学物質が低沸点化学物質より多く、牛乳に移行してしまうと再揮発し難いためではないかと推測され、3・1(1)で推察したこれら物質のデシケーター内での挙動が再確認された。

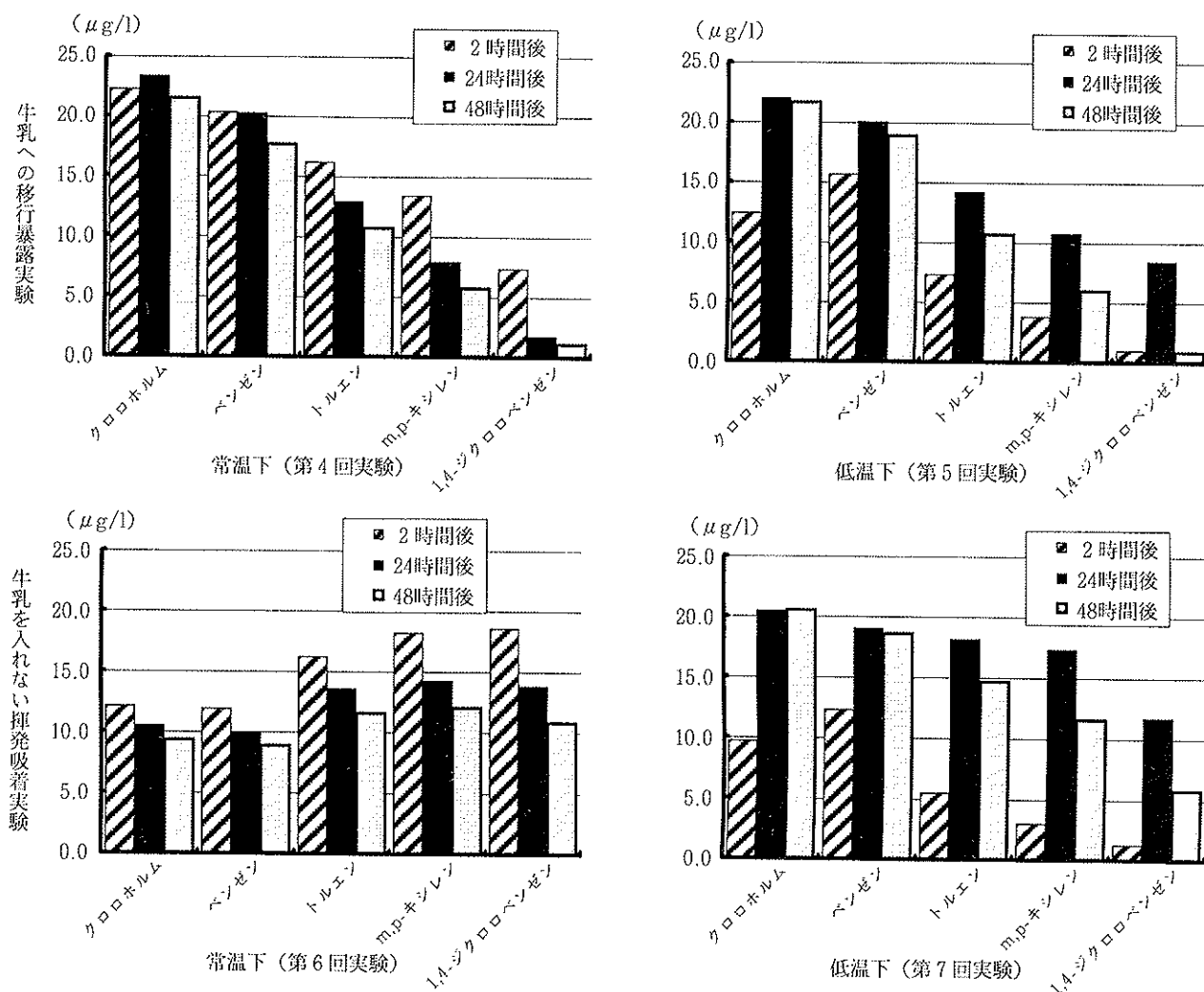


図 1 デシケーター内空気中の化学物質濃度

低温下では、実験2時間後の5成分の空気中濃度は、1.0 (No.22) ~15.7 (No.8) $\mu\text{g/l}$ でいずれの物質も常温下より低かったが、48時間後では5成分共に常温下での濃度とほぼ同じ0.9 (No.22) ~21.7 (No.5) $\mu\text{g/l}$ と2時間後より高くなった。

低温下では図1に示したように、揮発吸着実験と同様に、化学物質挿入24時間後あたりで化学物質濃度が最も高くなりその後低くなることから、化学物質は常温下よりゆっくりと牛乳に移行し、またデシケーター壁等にも吸着するのではないかと推察された。

今回の実験は、バッチ実験のため、常に実験中に化学物質の空気濃度を一定に保持することができず、また、移染物質の挿入量を変化させ、空気中の化学物質濃度を種々に変えた移行暴露実験は行っていない。

今後、デシケーターを用いた空気中の化学物質濃度と牛乳試料中の濃度との関係を十分に精査するために、移染物質の挿入量を種々に変えた移行暴露実験を行い検討

していきたい。

4 ま と め

牛乳紙容器については、厚生労働省薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会で、平成14年8月28日に、『乳及び乳製品等の販売用容器包装については、内容物に直接接触する部分は従来どおりポリエチレン及びエチレン・1-アルケン共重合樹脂を用いる容器包装で、直接接しない部分についてはナイロン及びポリプロピレン合成樹脂の使用を認める。』という規格基準の改正を答申しており、今後市販の牛乳容器としてPE製紙容器以外のものも販売されるものと考えられる。

本報では、運搬保管時における市販PE製紙容器のガスバリアー性を高めるために牛乳試料を6種の合成樹脂製袋で包装した牛乳への移行暴露試験により、23成分の化学物質に対する袋のバリアー性について検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 市販 PE 製紙容器牛乳（未包装牛乳）への化学物質の移行率は、28.0～39.2%（平均32.2%）で、挿入した移染物質量の約 1/3 が牛乳に取り込まれた。

(2) 常温下での牛乳の化学物質移行率は、1,1-ジクロロエチレン等の低沸点化学物質では10%未満、一方、ナフタレン等の高沸点化学物質では約80%であり、低沸点化学物質は、牛乳に一度吸着されても牛乳から再び揮散され易く、高沸点化学物質は、逆に牛乳に一度吸着されると揮散し難く牛乳中に蓄積される傾向がみられた。

(3) 市販 PE 製紙容器牛乳を更に合成樹脂製袋で包装した場合、化学物質の牛乳への移行に対するガスバリアー性（平均透過阻害率）は HDPE<PVC≤LDPE<PP<Ny/PE<PET/AL/PE の順に高かった。

(4) PET/AL/PE の複合フィルム製袋に牛乳を入れて保管すると化学物質の移行を90%以上カットできることが分かった。

(5) PP または Ny/PE 包装牛乳を常温下（22～30℃）と低温下（-1～3℃）で保管した場合のガスバリアー性は、いずれの場合も低温下で保管する方がガスバリアー性が高いことが分かった。

(6) 家庭、販売店等で牛乳を保管する際に、市販の PE 製紙容器牛乳をバリアー性の優れた袋に包んで保存することにより、ガス状化学物質の牛乳への移行を低減することができ、牛乳の異味・異臭苦情の発生を減らせ

る効果があると推測された。

文 献

- 1) 乳製品試験法・注解（改訂第2版）：日本薬学会編，p8—12，224—228，金原出版(株)，東京(1999)
- 2) 笹野 貢：生乳の品質管理，p75—116，酪農総合研究所，札幌市（1998）
- 3) 野口洋介：牛乳・乳製品の知識，p60，178，189，(株)幸書房，東京（2000）
- 4) 鷹尾篤亨：牛乳・乳製品の実際知識第6版，p34，58，101，181，195，東洋経済新報社，東京（2001）
- 5) 上野川修一：乳の科学，p77—80，朝倉書店，東京（2000）
- 6) 澤田道和，大西道代：石川保環研報，39，8—15（2002）
- 7) 澤田道和，大西道代，中村能則：石川保環研報，36，5—11（1999）
- 8) 環境庁大気保全局大気規制課有害大気汚染物質測定方法マニュアル—39—47（平成9年），p141
- 9) 小野陽介，澤田道和，大西道代：石川保環研報，40，13—18（2003）
- 10) 厚生労働省薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会答申：“乳及び乳製品等の規格基準の改正について”（2002）

〔報 文〕

食品に混入した毒物等に係る迅速分析法

—— 界面活性剤及び含リンアミノ酸系除草剤について ——

石川県保健環境センター食品薬品科学部 砺波 和子・中村 朋子

キーワード：毒物混入，迅速分析，界面活性剤，グルホシネート，グリホサート

1 はじめに

毒物等の化学物質による食中毒事件が発生した場合、早急に原因物質を明らかにする必要がある、その対策として、平常時から毒物等が混入した食品中の毒物等を速やかに特定できる緊急分析法の整備を図っておく必要がある。当センターでは平成11年度～13年度にかけて「地域保健特別推進事業（厚生労働省）」において毒物等混入食品の迅速分析法の検討を行い、アジ化ナトリウム、シアン化合物、ヒ素、有機リン系農薬、カーバメート系農薬、パラコート・ジクワットについてそれぞれの緊急分析法を確立した^{1)~8)}。

しかし、有害化学物質の種類は多種多様で、現在までに確立した物質のみでは、健康危機発生時における対応としては十分とはいえない。例えば、一般家庭でもよく使用される化学物質である洗剤でも中毒の事例が発生している⁹⁾。また、農薬については、これまで事故事例の多かったパラコート・ジクワット製剤の代わりに含リンアミノ酸系除草剤（グルホシネート製剤、グリホサート製剤）の普及が進み、それに伴い服毒自殺等の事例が報告されている¹⁰⁾。

そこで、本報では洗剤の主成分である界面活性剤（陰イオン、陽イオン、非イオン）及び含リンアミノ酸系除草剤（グルホシネート、グリホサート）を対象化学物質として、食品に混入した場合の緊急分析法について検討した。検出方法として、陰イオン界面活性剤についてはメチレンブルー・クロロホルム法を、陽イオン界面活性剤についてはエオシン法を、非イオン界面活性剤についてはテトラチオシアナトコバルト（Ⅱ）酸法を、グルホシネート、グリホサートについては蛍光誘導体化・

HPLC法を用いることとし、抽出法や前処理法等の検討を行うとともに、毒性の観点から検出目標濃度を設定し、その濃度での検出が可能かどうかについて検討し、緊急時における分析法としての有効性や幾つかの問題点を明らかにしたので報告する。

2 材料と方法

2・1 試料及び試験試料

食品試料としては既報^{1)~8)}と同様、市販の茶、オレンジジュース（以下、ジュースという。）、牛乳、ウスターソース（以下、ソースという。）、レトルトカレー（以下、カレーという。）、及び即席麺を用い、カレーについてはフードプロセッサーで碎切、即席麺は乳鉢で摩砕して用いた。

試験試料については、食品試料1 mL（又はg）に標準原液を加え、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤は200 µg/mL（又はg）、陽イオン界面活性剤は100 µg/mL（又はg）、グルホシネート、グリホサートは500 µg/mL（又はg）になるように調製した。

2・2 試薬等

(1) 界面活性剤試験用試薬

ドデシル硫酸ナトリウム：東京化成工業(株)製

10%塩化ベンザルコニウム液：日本製薬(株)製 日本薬局方オスバンS

ポリオキシエチレンラウリルエーテル(23)：和光純薬工業(株)製 化学用

メチレンブルー三水合物、硫酸亜鉛七水和物、酢酸鉛、チオシアン酸アンモニウム、硝酸コバルト（Ⅱ）六水和物、塩化ナトリウム、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、メタノール：和光純薬工業(株)製 試薬特級

Rapid Determination Method of Poisons in Food — Surfactants and Phosphorus-containing amino acid type herbicides —. by TONAMI Kazuko and NAKAMURA Tomoko (Food and Drug Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

硫酸ナトリウム：和光純薬工業(株)製 残留農薬分析用

エオシン：メルク社製

Sep-Pak Plus Accell CM(360mg), Sep-Pak Plus Accell QMA(360mg), Sep-Pak Plus C₁₈(360mg)：Waters社製

(2) グリホサート, グルホシネート試験用試薬

グリホサート, グルホシネート：リーデル・デハーン社製 農薬分析用標準品

クロロギ酸 9-フルオレニルメチル (以下, FMOC-Cl という)：和光純薬工業(株)製 ペプチド合成用

アセトン, 酢酸エチル, ジクロロメタン：和光純薬工業(株)製 残留農薬分析用

アセトニトリル, 蒸留水：和光純薬工業(株)製 HPLC用

四ホウ酸ナトリウム：和光純薬工業(株)製 試薬特級

2・3 標準溶液等の調製

(1) 界面活性剤標準溶液等

陰イオン界面活性剤標準原液：ドデシル硫酸ナトリウム 1 g を精秤し, 蒸留水に溶かし 100 mL とし標準原液とした。これを適宜蒸留水で希釈し標準溶液とした。

陽イオン界面活性剤標準原液：10%塩化ベンザルコニウム溶液を蒸留水で10倍希釈して標準原液とした。これを適宜蒸留水で希釈し標準溶液とした。

非イオン界面活性剤標準原液：ポリオキシエチレンラウリルエーテル(23) 1 g をメタノールで溶かし 100 mL とし標準原液とした。これを蒸留水で適宜希釈し標準溶液とした。

メチレンブルー試液：メチレンブルー 0.03 g, 硫酸ナトリウム 50 g, 硫酸 12 g を蒸留水に溶かし 1 L とした。

エオシン試液：エオシン 0.5 g を蒸留水に溶かし 500 mL とし, 1,2-ジクロロエタン 50 mL を加え振とう後, 水層をろ紙でろ過した。

テトラチオシアナコバルト(Ⅱ)酸試液：チオシアン酸アンモニウム 310 g, 硝酸コバルト(Ⅱ)六水和物 140 g を蒸留水に溶かし 500 mL とし, 1,2-ジクロロエタン 50 mL を加え振とう後, 水層をろ紙でろ過した。

(2) グルホシネート, グリホサート標準溶液等

グルホシネート標準原液：グルホシネート 50 mg を精秤し, 蒸留水で 50 mL とした。

グリホサート標準原液：グリホサート 50 mg を精秤し, 蒸留水で 50 mL とした。

グルホシネート, グリホサート混合標準溶液：各

標準原液を 5 mL ずつ分取し蒸留水で 50 mL とした。これを適宜蒸留水で希釈し混合標準溶液とした。

0.1% FMOC-Cl アセトン溶液：FMOC-Cl 1 g を秤り, アセトンに溶かして 100 mL とした。

2・4 試験方法

(1) 界面活性剤試験方法

ア 陰イオン界面活性剤

分析フローは図 1 のとおりである。

イ 測定検液の調製

茶, ジュースについては, 試験試料 1 mL に蒸留水を加えて 30 mL とし, メチレンブルー試液 8 mL を加え混和し, クロロホルムを正確に 5 mL 加え激しく振とうした。静置後, クロロホルム層を脱脂綿ろ過した。

ソースについては, 茶等と同様に操作し, エマルジョン状態になったクロロホルム層を遠心分離 (3,000rpm, 5 分間) した後, 脱脂綿ろ過した。

牛乳, カレー, 即席麺については, 1 mL 又は 1 g にメタノール 10 mL を加え 5 分間振とうし, 遠心分離 (3,000rpm, 5 分間) 後上澄み液を分取した。さらに, 残渣にメタノール 10 mL を加え同様に操作し, 上澄み液を合わせ, ロータリーエバポレーターでメタノールを留去した。残留物に蒸留水を加え 30 mL とし, 茶等と同様に操作し, クロロホルム層を分取した。

標準溶液については, 蒸留水で 30 mL とし, 試験試料と同様に操作し, クロロホルム層を分取した。

(茶, ジュース, ソース) (牛乳, カレー, ラーメン)

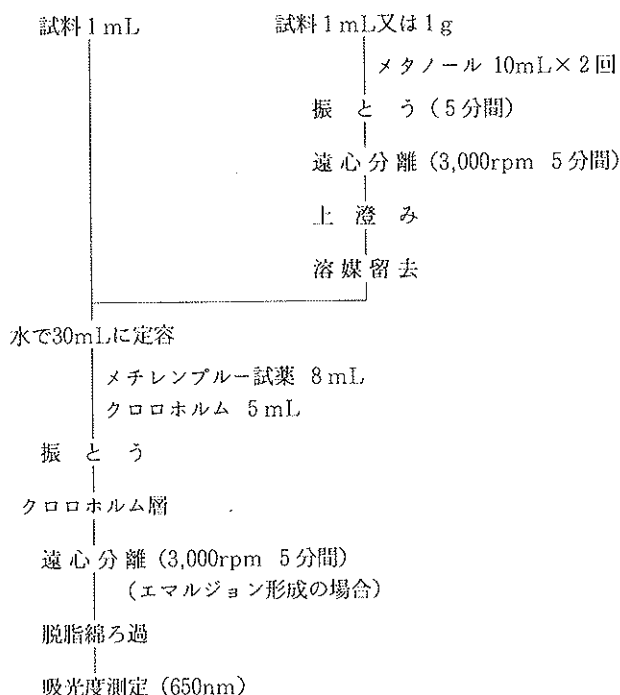


図 1 陰イオン界面活性剤分析フロー

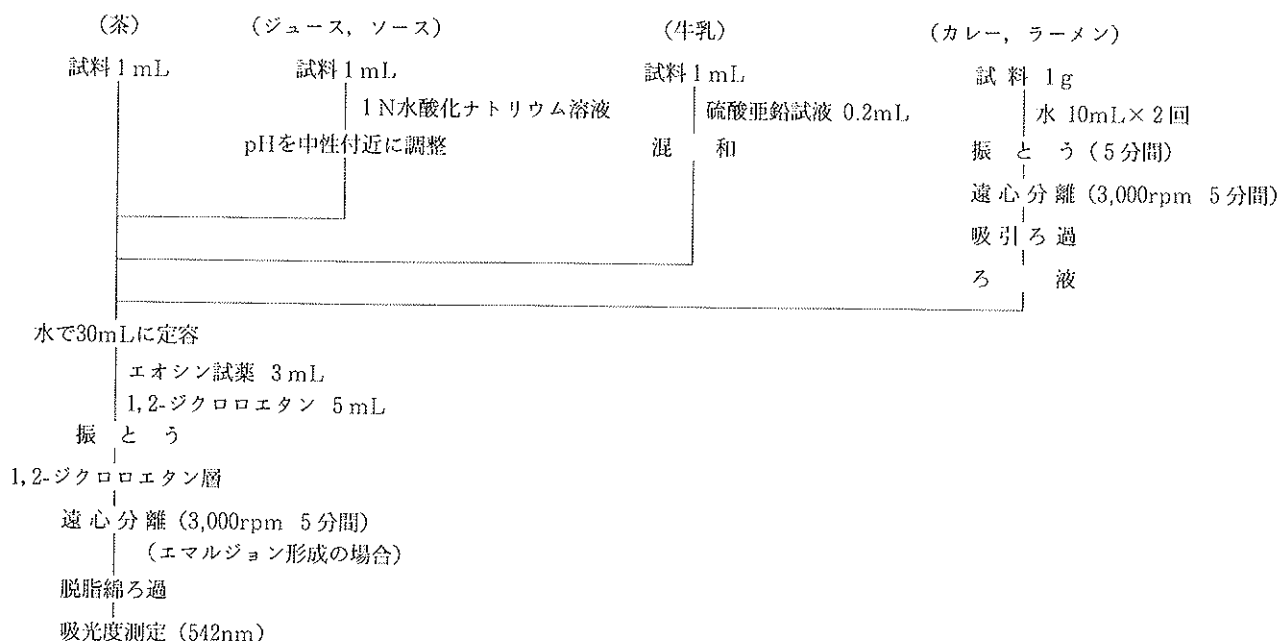


図 2 陽イオン界面活性剤分析フロー

(イ) 測定

2・4(1)ア(ア)で調製した試験試料及び標準溶液からの測定検液について、650nmの吸光度を測定し比較した。

なお、定量は試験試料の測定検液を適宜クロホルムで希釈して測定した。

イ 陽イオン界面活性剤

分析フローは図2のとおりである。

(ア) 測定検液の調製

茶については、試験試料1 mLに蒸留水を加えて30 mLとし、エオシン試液3 mLを加え混和し、1,2-ジクロロエタンを正確に5 mL加え激しく振とうした後、1,2-ジクロロエタン層を脱脂綿ろ過した。

ジュースについては、試験試料1 mLに蒸留水を少量加え、1 N水酸化ナトリウム溶液でpHを中性付近に調整した後、蒸留水で30 mLとし、茶と同様に操作し、1,2-ジクロロエタン層を分取した。

ソースについては、ジュースと同様に操作し、エマルジョン状態になった1,2-ジクロロエタン層を遠心分離(3,000rpm, 5分間)した後、脱脂綿ろ過した。

牛乳については、試験試料1 mLに酢酸亜鉛試液(3→25) 0.2 mL及び蒸留水を加えて30 mLとし、茶と同様に操作し、エマルジョン状態になった1,2-ジクロロエタン層を遠心分離(3,000rpm, 5分間)した後、脱脂綿ろ過した。

カレー、即席麺については、1 gに蒸留水10 mLを加え5分間振とうし、遠心分離(3,000rpm, 5分間)後上澄み液を吸引ろ過した。さらにこの操作を繰り返し、

上澄み液を合わせ蒸留水で30 mLとし、茶と同様に操作し、エマルジョン状態になった1,2-ジクロロエタン層を遠心分離(3,000rpm, 5分間)した後、脱脂綿ろ過した。

標準溶液については、蒸留水で30 mLとし、試験試料と同様に操作し1,2-ジクロロエタン層を分取した。

(イ) 測定

2・4(1)イ(ア)で調製した試験試料及び標準溶液からの測定検液について、542nmの吸光度を測定し比較した。

なお、定量は試験試料の測定検液を適宜1,2-ジクロロエタンで希釈して測定した。

ウ 非イオン界面活性剤

分析フローは図3のとおりである。

(ア) 測定検液の調製

茶、ジュースについては、試験試料1 mLにメタノール10 mL及び蒸留水10 mLを加え、あらかじめメタノール20 mLでコンディショニングし、直列に連結した3種類のカートリッジカラム(Sep-Pak Plus CM, Sep-Pak Plus QMA, Sep-Pak Plus C₁₈)に負荷した。次いで、Sep-Pak Plus C₁₈カラムのみにし、メタノール10 mLで溶出し、溶出液を減圧濃縮乾固した。残留物に飽和食塩水30 mLを加え溶解し、さらにテトラチオンシアナコバルト(II)酸試液1 mLを加え混和した。次に1,2-ジクロロエタン5 mLを正確に加え、激しく振とう後、1,2-ジクロロエタン層を脱脂綿ろ過した。

ソースについては試験試料1 mLにメタノール10 mL、蒸留水10 mLを加え混合後、遠心分離(3,000rpm, 5分

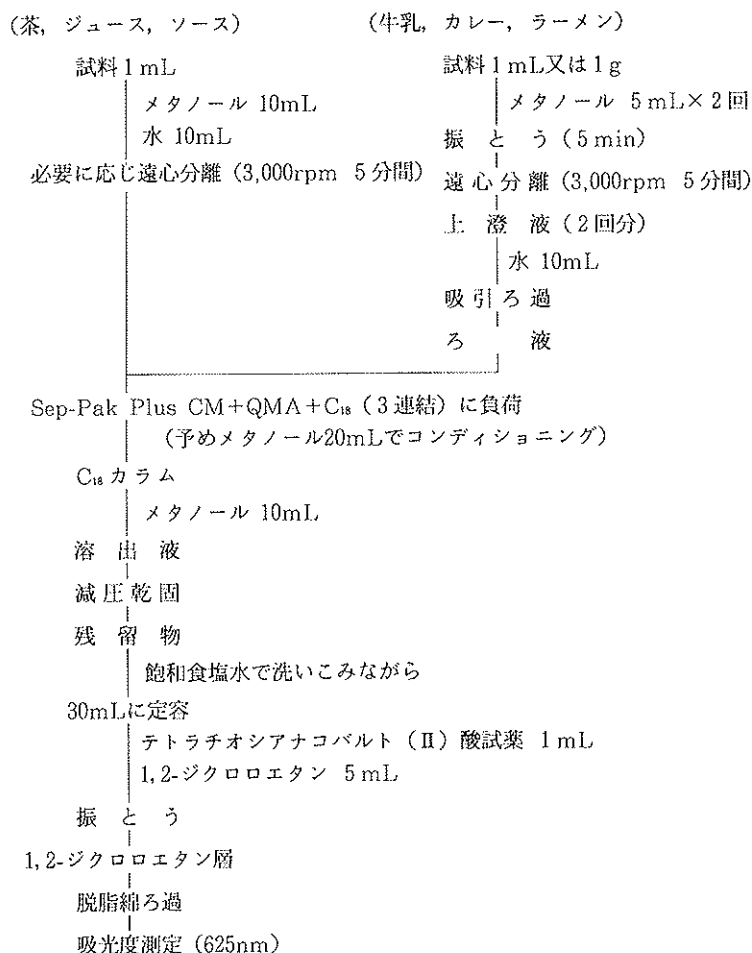


図3 非イオン界面活性剤分析フロー

間) して得られた上澄み液について茶と同様に操作して, 1,2-ジクロロエタン層を分取した。

牛乳, カレー, 即席麺については, 試験試料 1 mL 又は 1 g にメタノールを 5 mL 加え, 5 分間振とうし, 遠心分離 (3,000 rpm, 5 分間) 後, 上澄み液を分取した。再度この操作を繰り返し, 上澄み液を合し蒸留水 10 mL を加え, 茶と同様に操作し 1,2-ジクロロエタン層を脱脂綿ろ過した。

標準溶液については, 飽和食塩水で 30 mL とし, テトラチオシアナコバルト (II) 酸試液 1 mL を加え混和し, さらに 1,2-ジクロロエタン 5 mL を正確に加え, 激しく振とう後, 1,2-ジクロロエタン層を脱脂綿ろ過した。

(イ) 測定

2・4(1)ウ(ア)で調製した試験試料及び標準溶液からの測定検液について, 625nm の吸光度を測定し比較した。

(2) グルホシネート, グリホサート試験方法

分析フローは図4のとおりである。

ア 抽出液の調製

茶, ジュース, ソースについては, 1

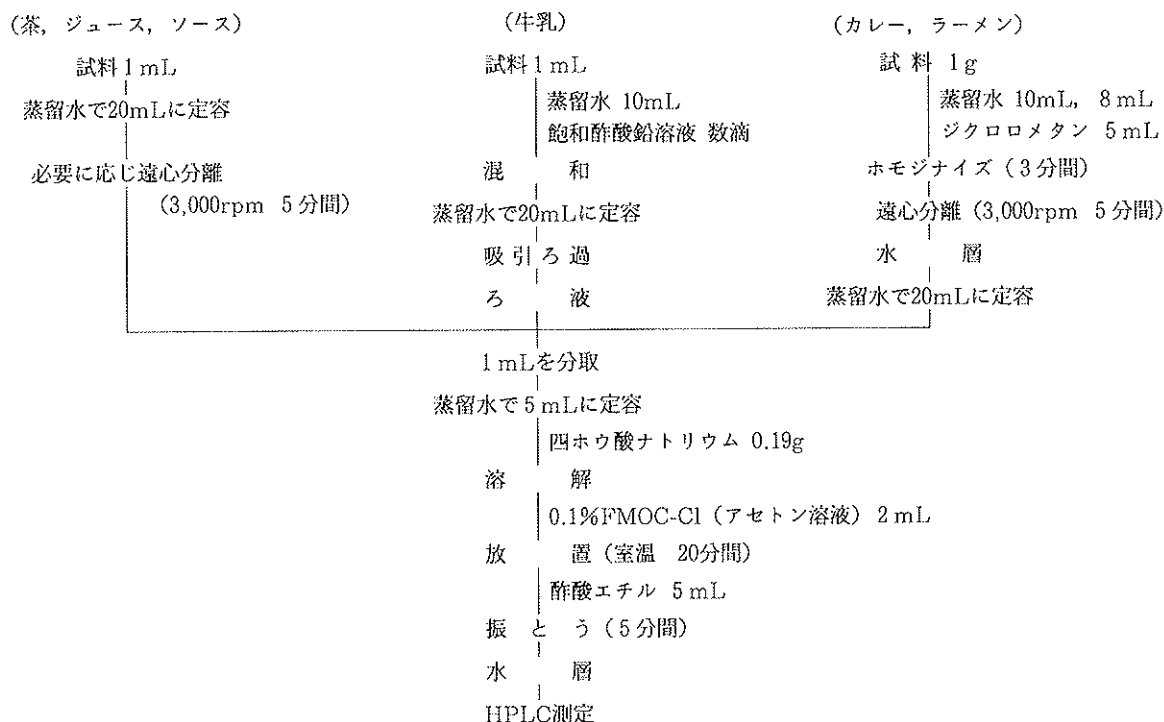


図4 グルホシネート, グリホサートの分析フロー

mLに蒸留水を加え20mLとし、不溶物がある場合は遠心分離(3,000rpm, 5分間)後、上澄み液を抽出液とした。

牛乳については、1 mLに蒸留水10mLを加えた後、飽和酢酸鉛溶液を数滴加え混和し、さらに蒸留水を加え20mLとし吸引ろ過し、ろ液を抽出液とした。

カレー、即席麺については、1 gに蒸留水10mL、ジクロロメタン5 mLを加えホモジナイズ(3分間)し、遠心分離(3,000rpm 5分間)後、水層を分取した。さらに蒸留水8 mLを加え同様に操作し、水層を合わせ蒸留水で20mLとした。

イ 蛍光誘導体化

抽出液を正確に1 mL分取し、蒸留水を加えて5 mLとし、四ホウ酸ナトリウム0.19gを加え十分溶解した後、0.1% FMOC-Cl アセトン溶液2 mLを加え、室温で20分間放置した。次いで酢酸エチル5 mLを加え5分間振とう後、水層を分取した。

なお、標準溶液についても、抽出液と同時に誘導体化を行った。

ウ 測定

2・4(2)イで得られた誘導体化検液について蛍光検出HPLC測定を行い、保持時間約9分と14分に出現するピークについて定量した。

測定条件は表1のとおりである。

2・5 装置

(1) 分光光度計

UV-160A ((株)島津製作所製)

(2) 高速液体クロマトグラフ(HPLC)

ポンプ(LC-10A)、蛍光検出器(RF-10A)、カラムオーブン(CTO-10A)、システムコントローラー(SCL-10A)、オートインジェクター(SIL-10A):((株)島津製作所製)

カラム(GL-PACK NUCLEOSIL 100-5SB): ジェルサイエンス(株)製

3 結果及び考察

3・1 界面活性剤

界面活性剤の種類は数多く、それぞれの界面活性剤について個々に分析することは非常に長時間を要し、緊急時に対応することは困難である。そこで、界面活性作用を示す部分のイオン性で分類し、分類毎に分析することとした。

(1) 界面活性剤の種類とその検出目標濃度

界面活性剤としては、水溶液中で陽イオンに解離する

表 1 HPLC 測定条件

カラム	GL-PACK NUCLEOSIL 100-5SB 4.6mmφ×25cm 5μm
移動相	蒸留水500mLに1 Mリン酸100mLを加え、2 N水酸化カリウム溶液でpH2.5に調整した後アセトニトリル400mLを混合
測定波長	Ex 255nm Em 310nm
流速	0.7mL/min
カラム温度	40°C
注入量	10μL

陽イオン界面活性剤、陰イオンに解離する陰イオン界面活性剤、イオン解離しない非イオン界面活性剤がある。界面活性剤の毒性は種類により異なり、陽イオン界面活性剤の急性毒性はラット経口LD₅₀ 200~1,600mg/kg、人に対する推定致死量1~3gである¹⁰⁾。一方、陰イオン界面活性剤の急性毒性はラット経口LD₅₀ 420~5,400 mg/kg、人に対する致死量は約200gであり、非イオン界面活性剤のそれはラット経口LD₅₀ 1,600~64,000mg/kgで、人に対する致死量は陰イオン界面活性剤よりさらに多量といわれている¹¹⁾。健康被害は致死量をかなり下回る量で発生することが想定されるので、本報では、陽イオン界面活性剤の検出目標濃度を致死量の1/100の量を100mL(又はg)の食品とともに摂取した場合の濃度、つまり100μg/mL(又はg)とし、陰イオン界面活性剤及び非イオン界面活性剤は陽イオン界面活性剤に比して毒性が非常に低いので、陽イオン界面活性剤の検出目標濃度を参考に200μg/mL(又はg)とし、それぞれについて検出可能かどうかを検討した。

なお、標準品としては、陽イオン界面活性剤については、殺菌剤としてよく用いられる塩化ベンザルコニウムを、陰イオン界面活性剤については、工場排水試験方法に用いられているドデシル硫酸ナトリウムを用いた。また、非イオン界面活性剤についてはポリオキシエチレンラウリルエーテル(23)を用いた。

(2) 陰イオン界面活性剤

健康危機発生時に持ち込まれる検体量は少量の場合も考えられるので、検討にあたっては試料を1 mL又は1 gとすることとし、操作性の面から蒸留水で希釈してメチレンブルー・クロロホルム試験を行った。

ア 茶、ジュース

茶、ジュースについては、分取した試験試料に蒸留水を加え、メチレンブルー・クロロホルム試験を行ったところ、クロロホルム層のエマルジョン形成もみられず、分析操作に支障はなかった。また、回収率は茶83.6%、ジュース85.6%と良好であった。

イ ソース

ソースについては、茶、ジュースと同様の操作ではク

クロロホルム抽出時にエマルジョン形成がみられたが、クロロホルム層を遠心分離（3,000rpm, 5分間）することにより、澄明なクロロホルム層が得られ、回収率も77.4%と良好であった。

ウ 牛 乳

牛乳については、食品成分の影響でクロロホルム抽出時のエマルジョン形成が著しく、遠心分離（3,000rpm, 5分間）を行ってもクロロホルム層の分取は困難であった。そこで、除蛋白を行えばエマルジョン形成を防げるのではないかと思い、メタノールを用いて除蛋白及び界面活性剤の抽出を検討したところ、エマルジョン形成はみられず、回収率は62.8%とやや低めであったが、緊急時の分析法としては有用と思われた。

エ カレー, 即席麺

カレー, 即席麺については、水抽出液を用いてメチレンブルー・クロロホルム試験を行ったところ、カレー, 即席麺共に、無添加試料においてもクロロホルム層が青色を呈した。これは、食品成分由来のメチレンブルー活性物質によるものと考え、この妨害物質を除去するため、野中らが環境水および生活排水中のLASの定量に用いているSep-Pak Plus C₁₈, Sep-Pak Plus QMAによる精製¹²⁾を行ったところ、妨害物質は除去できたものの、添加試料から陰イオン界面活性剤を検出することはできなかった。そこで、水抽出の代わりに牛乳と同様メタノールでの抽出を行ったところ、食品成分の妨害もなく、陰イオン界面活性剤を検出することができた。回収率は、カレーについては、54.1%とやや低めではあるが、緊急時には十分対応できるものと思われた。しかし、即席麺については17.1%と非常に低く、定性的に検出は可能であるものの、この方法での定量は困難であった。

なお、本法による分析時間は、1検体あたり1時間程度であった。

(3) 陽イオン界面活性剤

ア 茶

茶については、1,2-ジクロロメタン層のエマルジョン形成もなく、回収率も83.0%と良好であった。

イ ジュース, ソース

ジュース, ソースについてはエオシン試液を加え混和した際、エオシン試液の色が消失した。ジュース, ソースの液性は酸性であり、エオシン試液の色の消失は液性の影響によるものと考え、1N水酸化ナトリウム溶液でpHを中性付近に調整したところ、エオシン試液の色の消失を防ぐことができた。さらに、1,2-ジクロロメタン抽出の際、ジュースについては1,2-ジクロロエタン層のエマルジョン形成もなく、操作上問題はなかったが、ソースについては、エマルジョン形成がみられ、これに

ついては遠心分離（3,000rpm, 5分間）を行うことで1,2-ジクロロメタン層の分取が可能となった。回収率はジュース107.2%, ソース106.3%と良好であった。

ウ 牛 乳

牛乳については、乳製品試験法の残留洗剤試験法¹³⁾に従い酢酸亜鉛による除蛋白処理を行い、遠心分離（3,000rpm, 5分間）することにより、1,2-ジクロロエタン層を分離することができ、回収率も109.1%と良好であった。

エ カレー, 即席麺

カレー, 即席麺については、水抽出液にエオシン試液, 1,2-ジクロロエタンを加えて振とうするとエマルジョンを形成したが、遠心分離（3,000rpm, 5分間）により1,2-ジクロロエタン層を分離することができた。この方法による回収率は、カレーでは53.4%とやや低めであったが緊急時の分析法としては有用と思われた。即席麺ではほとんど回収されず、即席麺のような油脂性乾燥食品の効率の良い抽出法を検討する必要がある。

なお、本法による測定時間は、1検体当たり1時間程度であった。

(4) 非イオン界面活剤

JIS K 0102工場排水試験方法の非イオン界面活性剤分析法に用いられているテトラチオシアノコバルト(Ⅱ)酸吸光光度法は、非イオン界面活性剤がテトラチオシアノコバルト錯体を生成し、有機溶剤に可溶となる性質を利用したものであるが、陰イオン界面活性剤や陽イオン界面活性剤の存在が妨害となるため、あらかじめ除去しておく必要がある。そこで、生物試料からメタノール抽出し、メタノールと同量の蒸留水を加え、陽イオン交換樹脂・陰イオン交換樹脂・C₁₈カートリッジカラムに負荷しC₁₈カートリッジカラムからメタノールで非イオン界面活性剤を溶出する方法¹⁴⁾を用いて検討した。

ア 茶, ジュース

茶, ジュースについては、メタノール, 蒸留水を各5mL加えても不溶物はなく、検出可能で、回収率は茶99.0%, ジュース64.0%であった。

イ ソース

ソースについては、メタノール, 蒸留水を加えると不溶物が生じたので、遠心分離（3,000rpm, 5分間）後の上澄み液をカラムに負荷した。その結果、検出可能で59.5%の回収率であった。

ウ 牛乳, カレー, 即席麺

牛乳, カレー, 即席麺については、メタノール抽出液に蒸留水を加えると不溶物の生成がみられたので、吸引ろ過したろ液をカラムに負荷した。その結果、検出可能で回収率は牛乳107.8%と良好であったが、カレーは

146.1%とやや高め、即席麺は54.9%とやや低めであった。

なお、本法による測定時間は、1検体あたり1時間程度であった。

3・2 グルホシネート、グリホサート

グルホシネート、グリホサートは食品衛生法により、農作物中の残留基準が設定され、その試験法は告示法^{15), 16)}として示されている。しかし、その方法は各々個別法となっており、グルホシネートは代謝物も分析対象としているため、オルト酢酸トリメチルによる誘導体化を行いGC (FPD) で測定する方法、グリホサートは

FMOC-Clによる蛍光誘導体化の後、蛍光検出HPLCで測定する方法である。健康危機発生時における原因究明を早期に行う必要性を考えれば、代謝物の測定までは必要ないと考え、グリホサートで採用されている蛍光誘導体化・HPLC法を用い、両者を同一の操作で短時間に測定できる方法について検討した。

(1) グルホシネート、グリホサートの検出目標濃度

グルホシネート、グリホサートによる急性毒性的な健康被害は、最大無作用量をはるかに超えた量を摂取した場合に発生するので、最大無作用量相当量の混入した食品から検出することができれば、健康危機管理時に十分対応可能と考えた。

なお、最大無作用量はそれぞれの一日摂取許容量(ADI)¹⁷⁾より換算して求めたところ、グルホシネートの最大無作用量は50mg、グリホサートのそれは3,750mgとなり、今回はこれら最大無作用量のうち低い方の50mgを100mL又は100gの食品から一度に摂取することを想定し、検出目標濃度を500 μ g/mL(g)とした。

(2) 蛍光誘導体化

蛍光誘導体化には、告示法のFMOC-Clによる方法で行うこととした。その方法では、誘導体化する際、試験溶液のpH調整のためにホウ酸緩衝液を用いている。一方、大野らは0.1mol/Lの四ホウ酸ナトリウム溶液を用いれば、試験溶液のpHが9に維持され、グリホサート、グルホシネートは蛍光強度が一定すると報告している¹⁸⁾。そこで、ホウ酸緩衝液等を調製する手間を省くため、抽出液1mLに蒸留水を加えて5mLとした水溶液に0.1Mとなるように四ホウ酸ナトリウムを加え溶解させた後、FMOC-Clによる蛍光誘導体化を行ったところ、告示法と同様に良好な結果が得られた。

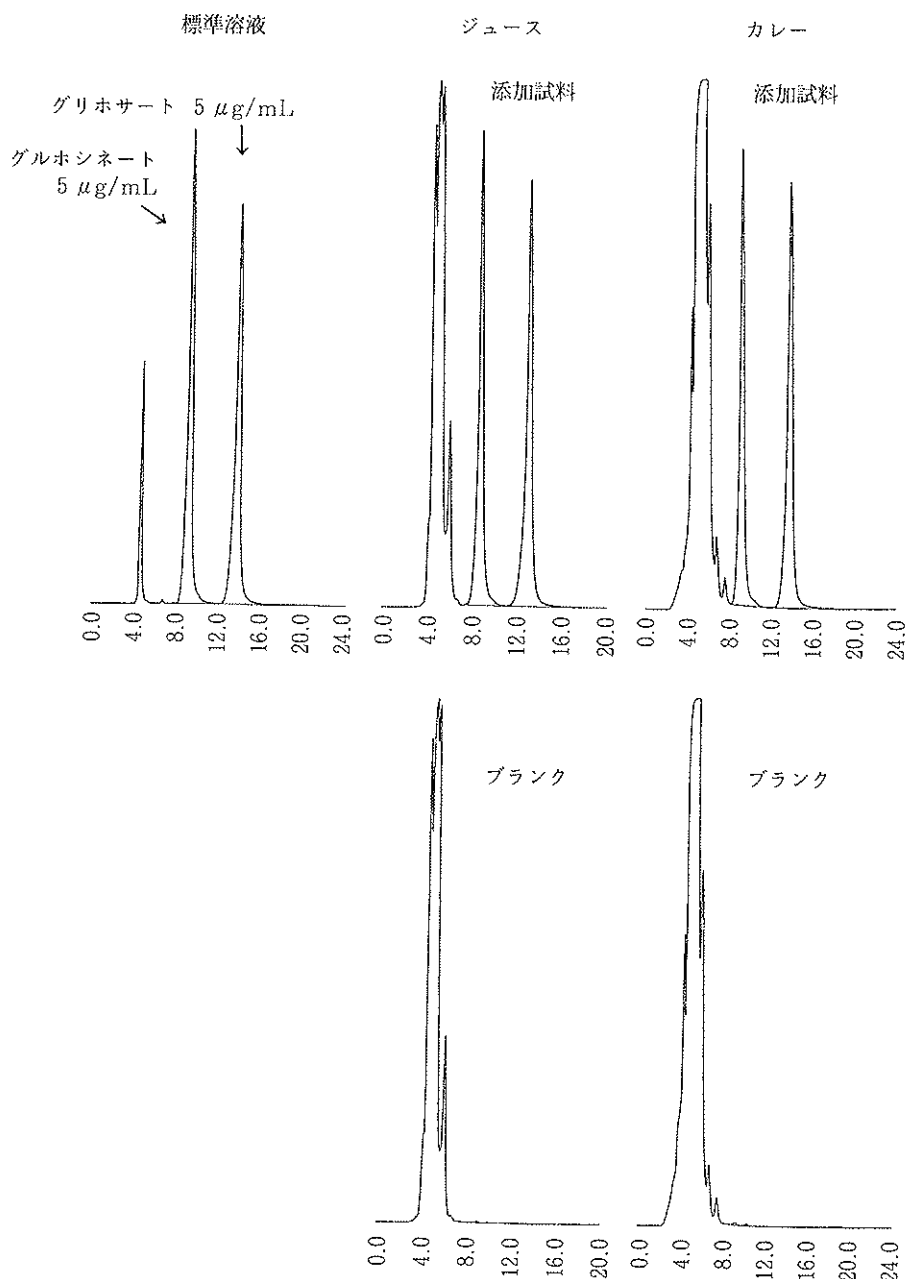


図 5 標準溶液及び添加試料の HPLC クロマトグラム

(3) HPLC 条件

カラムは告示法に用いているイオン交換樹脂カラム GL-PACK NUCLEOSIL 100-5SB を使用した。移動相については、告示法のアセトニトリル/0.1mol/L リン酸一カリウム混合溶液を用いると、両者の分離が悪く、しかも試薬由来と思われる大きなピークのテーリング部分に重なった。そこで、田中ら¹⁰⁾が用いているアセトニトリル/0.1M リン酸 (pH 2.5) 混合溶液を移動相として用いると、試薬由来のピーク、グルホシネート、グリホサートが全て良好に分離でき、さらに試験試料についてもほとんど妨害ピークはみられず良好なクロマトグラムが得られた。標準溶液及び、試験試料のクロマトグラムの一例を図5に示す。

(4) 検出結果

ア 茶、ジュース、ソース

茶、ジュース、ソースについては、分取した試験試料を蒸留水で一定量とし、不溶物を除くため遠心分離を行った。得られた上澄み液について試験したところ、クロマトグラム上支障となる妨害ピークも見られず、グルホシネート、グリホサートを検出することができた。グルホシネートの回収率は、茶78.6%、ジュース102.8%、ソース81.5%、グリホサートの回収率は茶79.4%、ジュース110.5%、ソース89.6%と良好であった。

イ 牛 乳

牛乳については、あらかじめ除蛋白処理を行うこととし、飽和酢酸鉛溶液により除蛋白し、得られた上澄み液について試験したところ、小さな妨害ピークがみられたが測定上問題はなく、グルホシネート、グリホサートを検出することができた。回収率はグルホシネート96.2%、グリホサート87.6%であった。

ウ カレー、即席麺

カレー、即席麺は油脂性食品であるため、告示法の抽出法を応用することにした。その方法は、グルホシネート、グリホサートは水溶性の高い農薬であるため、水抽出の際、ジクロロメタンを用いて脂溶性成分の除去を行っている。そこで、分取した試験試料に蒸留水及びジクロロメタンを加え、ホモジナイズ抽出し、遠心分離で得られた上澄み液を抽出液としたところ、クロマトグラム上支障となる妨害ピークも見られず、グルホシネート、グリホサートを良好に検出することができた。グルホシネートの回収率はカレー96.3%、即席麺60.6%、グリホサートの回収率はカレー106.6%、即席麺71.8%であった。

なお、本法による測定時間は、1検体当たり2時間程度であった。

4 ま と め

健康危機管理の体制整備の一つに毒物等の緊急分析法の整備がある。

今回、界面活性剤（陰イオン、陽イオン、非イオン）及び含リンアミノ酸系除草剤（グルホシネート、グリホサート）を対象化学物質として、茶、ジュース、牛乳、カレー、即席麺を用いて緊急分析法の検討を行った。

(1) 界面活性剤

ア 陰イオン界面活性剤については、今回の方法を用いれば、いずれの食品においても200 µg/mL（又はg）の濃度で混入の有無の判断は可能であった。

イ 陽イオン界面活性剤については、今回の方法では、即席麺を除いて100 µg/mL（又はg）の濃度で混入の有無の判断は可能であった。即席麺については200 µg/gの濃度では混入の有無の判断は可能であった。

ウ 非イオン界面活性剤については、今回の方法を用いることにより、いずれの食品においても200 µg/mL（又はg）の濃度で混入の有無の判断は可能であった。

エ 食品によっては回収率が低く、定量性に欠けるものもあったが、健康危機管理時の原因究明にはまず混入の有無が判断することが重要であり、その点から考えると、界面活性剤の分析時間は1検体当たり30分～1時間程度と短かく、健康危機管理時の分析法としては有用と考えられた。

(2) グルホシネート、グリホサート

今回の方法を用いることにより、両者同一操作で分析が可能で、クロマトグラム上妨害ピークも見られず、いずれの食品も500 µg/mL（又はg）の濃度で混入の有無の判断は可能であった。また、添加回収試験もほぼ良好な結果が得られた。分析時間も1検体当たり2時間程度と短く、健康危機管理時の緊急分析法として有用であると考えられた。

文 献

- 1) 澤田道和, 大西道代, 中村能則: 石川保環年報, 37, 1—9 (2000)
- 2) 澤田道和, 大西道代, 中村能則: 石川保環年報, 38, 24—31 (2001)
- 3) 大西道代, 澤田道和, 中村能則: 石川保環年報, 38, 32—37 (2001)
- 4) 中村能則, 澤田道和, 大西道代: 石川保環年報, 37, 75—78 (2000)
- 5) 中村朋子, 砺波和子, 泉 広栄: 石川保環年報, 37, 17—20 (2000)
- 6) 中村朋子, 泉 広栄, 砺波和子: 石川保環年報,

- 38, 38—43 (2001)
- 7) 砺波和子：石川保環年報, 37, 10—16 (2000)
- 8) 砺波和子：石川保環年報, 38, 44—48 (2001)
- 9) 角田紀子：J. Health Sci. 45(6), 356—366 (1999)
- 10) 鈴木 修, 屋敷幹雄編：薬毒物分析実践ハンドブック, じほう, p470—481, 東京 (2002)
- 11) 日本中毒学会編：急性中毒ファイルシートNo.79
- 12) 野中和代, 服部幸和, 中本正雄：水質汚濁研究, 12(3), 194—200 (1989)
- 13) 日本薬学会編：乳試験法・注解, 金原出版(株), p191—192, 東京 (1997)
- 14) 環境庁環境保健部環境安全課：平成9年度化学物質分析法開発調査報告, p228—240 (1998)
- 15) 厚生労働省告示第94号, 平成14年3月13日付食品, 「添加物等の規格基準の一部改正」
- 16) 厚生省告示第239号, 平成4年10月27日付「食品, 添加物等の規格基準の一部改正」
- 17) 社団法人日本食品衛生学会：食品衛生学雑誌, 44 (1) J-83—85 (2003)
- 18) 大野智也佳, 大滝 勝, 森 喜一, 久松由東, 中澤裕之：食品衛生学雑誌, 40(1), 75—79 (1999)
- 19) 田中 健, 芋生眞子, 玉瀬喜久夫, 鬼本文昭, 岡山明子, 大林英之, 青木喜也, 佐々木美智子：食品衛生学雑誌, 33(2), 125—132 (1992)

〔報 文〕

高速液体クロマトグラフィー及び高速液体クロマトグラフィー/質量分析法による農産物中のアバメクチン, エマメクチン安息香酸塩及びその代謝物の分析法

石川県保健環境センター食品薬品科学部 中村 朋子・砺波 和子

キーワード：アバメクチン, エマメクチン, 無登録農薬, 高速液体クロマトグラフィー (HPLC), 高速液体クロマトグラフィー/質量分析法 (LC/MS)

1 はじめに

平成14年7月, 山形県で無登録農薬の販売が明らかとなって以降, この問題は全国的に波及し, 農林水産省の平成15年5月22日に公表された結果では, 44都道府県で無登録農薬の販売, 購入, または農産物への使用が判明した。このような無登録農薬を使用した農産物の流通を防ぐために, これら農薬の使用の有無を迅速かつ的確に把握できる残留農薬分析が求められている。

今回, 問題となった農薬の一つであるアバメクチンは, 日本では農薬登録されたことはなく, また, 食品衛生法の食品成分規格にも基準が設定されていないため, 現在のところ, 残留農薬分析について, いわゆる公定法は示されていない状況である。一方, 同じマクロサイクリックラクトン系殺虫剤であるエマメクチン安息香酸塩は, 平成9年12月に登録され, さらに, 平成11年11月には食品衛生法で基準が定められ, 試験法が告示された¹⁾ (以下, 告示法という)。

エマメクチン安息香酸塩の告示法は, アバメクチンにも適用でき同時に分析が可能という報告もある²⁾。しかし, 告示法は, まずアセトンで抽出し, 複数のミニカラムを用いた固相抽出法で精製を行い, 蛍光誘導体化後, 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により測定するという方法であり, しかも, だいこんの場合, さらに別のミニカラムでの精製操作が必要であり, 複雑で時間のかかる方法となっている。

そこで, 今回, 逆相・陽イオン交換ミックスモードポリマーを充填したミニカラムを用いて, より簡便で迅速な精製を行い, 農産物中のアバメクチン, エマメクチン安息香酸塩及びその代謝物を同時に分析する方法を検討した。

また, 高速液体クロマトグラフィー/質量分析法 (LC/MS) による測定についても検討し, いくつかの知見を得たので報告する。

2 試料と方法

2・1 試料

市販のみかん, いちご, すいか, だいこん, はくさい, トマト及びほうれんそうを使用した。

2・2 標準品及び標準溶液

(1) 標準品

アバメクチン (純度: 97.2%), エマメクチン安息香酸塩 (純度: 96.6%), 4"-エピーアミノ-4"-デオキシ-アベルメクチン (以下, アミノ体という。) (純度: 87.9%), 4"-デオキシ-4"-エピー (N-ホルミル) アミノ-アベルメクチン (以下, ホルミルアミノ体という。) (純度: 87.6%) 及び4"-デオキシ-4"-エピー (N-ホルミル-N-メチル) アミノ-アベルメクチン (以下, N-メチルホルミルアミノ体という。) (純度: 87.2%) は全て林純薬工業³⁾製を用いた。

(2) 標準溶液

各標準品10mg をアセトニトリルに溶解し, 200mL と

Simultaneous Determination of Residues of Abamectin, and Emamectin and its Metabolites in Crops by High Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection and Liquid Chromatography Mass Spectrometry. by NAKAMURA Tomoko and TONAMI Kazuko (Food & Drug Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

し標準原液を調製した。これを適宜アセトニトリルで希釈後、混合しHPLC測定用標準溶液とした。また、この標準溶液をメタノールに置換し、LC/MS測定用標準溶液とした。

2・3 試薬及び試液

(1) 試 薬

アセトン、トルエン：和光純薬工業(株)製残留農薬分析用試薬

アセトニトリル、蒸留水：和光純薬工業(株)製 HPLC 用試薬

メタノール：和光純薬工業(株)製残留農薬分析用試薬または HPLC 用試薬

5% (w/v) ジクロロジメチルシラントルエン溶液：和光純薬工業(株)製ガスクロマトグラフ測定用試薬

塩酸：和光純薬工業(株)製有害金属測定用試薬

アンモニア水、無水トリフルオロ酢酸、酢酸アンモニウム：和光純薬工業(株)製特級試薬

ケイソウ土：セライト (No.525) 和光純薬工業(株)製

N-メチルイミダゾール：アルドリッチ社製

Oasis MCX カラム (6 cc/500mg)：Waters 社製

(2) 試 液

0.1N 塩酸溶液：塩酸1.8mLに蒸留水を加え200mLとした。

5%メタノール—0.1N 塩酸溶液：メタノール10mLに0.1N 塩酸溶液を加え200mLとした。

1%アンモニア—メタノール溶液：アンモニア水2mLにメタノールを加えて200mLとした。

2・4 器 具

シリル化試験管：試験管に5% (w/v) ジクロロジメチルシラントルエン溶液を満たし、密栓して40°Cの水浴中に10分間放置した後、5% (w/v) ジクロロジメチルシラントルエン溶液を捨て、トルエン及びメタノールでそれぞれ2回洗浄を繰り返した後、メタノールを満たし密栓して、40°Cの水浴中に10分間放置し、メタノールを捨て充分乾燥させた¹⁾。

2・5 装 置

(1) 高速液体クロマトグラフ：LC-10AD (ポンプ)，RF-10A (蛍光検出器) (株式会社島津製作所製)

(2) 高速液体クロマトグラフ/質量分析計：Agilent 1100シリーズ (Agilent 社製)

2・6 測定条件

(1) HPLC 条件

カラム：Wakosil-II 3 C18 HG (内径4.6mm，長さ150mm，粒径3 μ m 和光純薬工業(株)製)

カラム温度：50°C

移動相：A 液アセトニトリル，B 液80%アセトニトリ

ル水溶液を以下の濃度勾配で混合したものを用いた。

濃度勾配：A 0%から50%まで10分間の濃度勾配で送液した後，A 50%から A 65%まで20分間の濃度勾配で送液する。次いで，A 65%から100%まで2分間の濃度勾配で送液し，A 100%で3分間送液した。

流速：1.0mL/min，測定波長：励起波長365nm，蛍光波長470nm，注入量：20 μ L

(2) LC/MS 条件

カラム：Shim-pack VP-ODS (内径2.0mm，長さ150mm，粒径5 μ m 株式会社島津製作所製)

カラム温度：40°C

移動相：A 液20mM酢酸アンモニウム含有メタノール，B 液20mM酢酸アンモニウム水溶液を以下の濃度勾配で混合したものを用いた。

濃度勾配：A 80%から100%まで20分間の濃度勾配で送液し，次に，A 100%で10分間送液した。

流速：0.2mL/min，注入量：10 μ L

イオン化法：エレクトロスプレーイオン化法 (ESI 法) (Positive)，乾燥ガス流量：N₂ ガス10L/min，乾燥ガス温度：350°C，ネブライザー圧力：50psig，キャピラリー電圧：3,500V，フラグメンター電圧：140V

モニターイオン：m/z = 895 (アバメクチン B_{1a})，886 (エマメクチン B_{1a})，872 (アミノ体)，922 (ホルミルアミノ体)，936 (N-メチルホルミルアミノ体)

2・7 試験溶液の調製

試験溶液の調製法は，図1に示す。

(1) 抽 出

細切均一化した試料20.0g にアセトン100mLを加え，3分間細砕した後，2500rpmで3分間遠心分離を行い，上澄液を分取した。さらに，残渣にアセトン50mLを加え同様の操作を繰り返し，上澄液を合わせた後，ケイソウ土5gを加え吸引ろ過を行った。

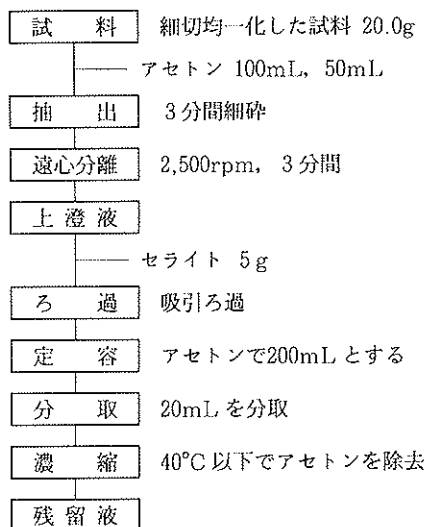
ろ液はアセトンで200mLとし，このうち20mLを分取し，40°C以下で減圧濃縮しアセトンを除去した。

(2) 精 製

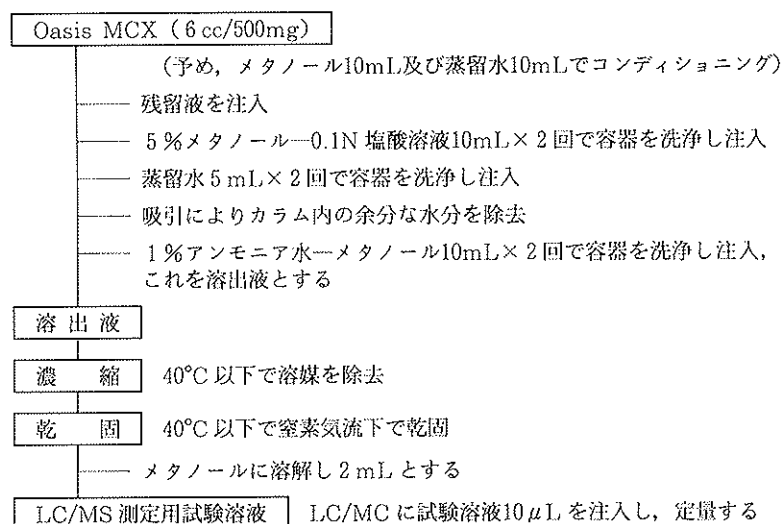
2・7(1)で得られた残留液を，あらかじめ，メタノール10mL及び蒸留水10mLでコンディショニングした Oasis MCX カラムに注入した。次いで，5%メタノール—0.1N 塩酸溶液10mLを用いて容器を洗い，洗液をカラムに注入する操作を2回繰り返し，カラムの洗浄を行った。さらに，蒸留水5mLで同様なカラムの洗浄操作を2回繰り返した。その後，カラムを吸引してカラム中の余分な水分を取り除いた。

次に，1%アンモニア—メタノール溶液10mLを用いて容器を洗い，洗液をカラムに注入する操作を2回繰り返した。これらの1%アンモニア—メタノール溶液によ

(抽 出)



(精 製)



(蛍光誘導体化)

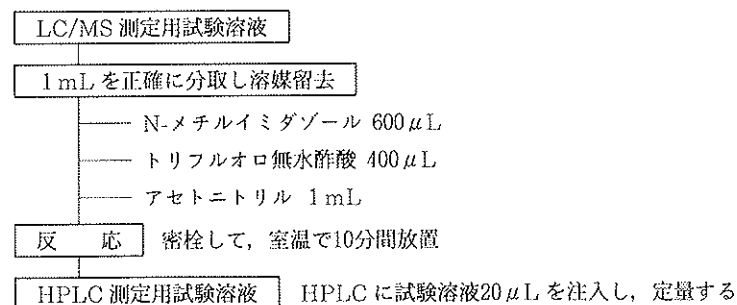


図 1 試 験 溶 液 の 調 製

(3) 蛍光誘導体化

2・7(2)精製で得られた LC/MS 試験溶液のうち 1 mL をシリル化試験管に分取し, 40°C 以下で窒素気流下で完全に乾固させた。この残留物に N-メチルイミダゾール 600 μL, トリフルオロ無水酢酸 400 μL 及びアセトニトリル 1 mL を加え, 遮光下, 密栓をして室温で10分間放置した後, その溶液を HPLC 測定用試験溶液とした。

HPLC 用検量線については, HPLC 用測定用標準溶液をシリル化試験管に分取し, アセトニトリルを 40°C 以下で窒素気流下で完全に除去し, 試験溶液と同様に 2・7(3)蛍光誘導体化の操作を行った。

2・8 定 量

2・7(2)及び(3)で得られた各試験溶液を HPLC 及び LC/MS で測定し, アバメクチン, エマメクチン安息香酸塩及びその代謝物 (アミノ体, ホルミルアミノ体, N-メチルホルミルアミノ体) の含量を求めた。

3 結 果 及 び 考 察

3・1 分析対象農薬

アバメクチンはアバメクチン B_{1a} (80%以下) とアバメクチン B_{1b} (20%以上) の混合物から成り³⁾, エマメクチンも同様にエマメクチン B_{1a} (90%以上) とエマメクチン B_{1b} (10%以下) の混合物から成っている⁴⁾。今回は, アバメクチンについては主成分であるアバメクチン B_{1a} を, エマメクチンについては主成分であるエマメクチン B_{1a} を指標とし, 分析法の検討を行った。

また, エマメクチンにはいくつかの代謝物が存在しているが, 告示法では, 代謝物の分析対象はアミノ体, ホルミルアミノ体及び N-メチルホルミルアミノ体となっていることから,

今回も, これらの代謝物を分析の対象とした。

3・2 HPLC 及び LC/MS 条件について

(1) HPLC 条件

告示法に準拠した HPLC 条件で測定を行ったところ,

る流出液を合わせ, 40°C 以下で減圧濃縮後, さらに 40°C 以下で窒素気流下で完全に乾固させ, 残留物にメタノールを加えて溶かし, 正確に 2 mL とし LC/MS 測定用試験溶液とした。

アバメクチン B_{1a} 、エマメクチン B_{1a} 及びその代謝物のピークを全て分離することができたので、その測定条件を用いることとした。

(2) LC/MS条件

LC/MSは移動相として、水系には酢酸アンモニウム水溶液を選択し、有機溶媒ではアセトニトリル系とメタノール系を比較検討した結果、メタノール系の方が高感度であったため、酢酸アンモニウム含有メタノール系で測定を行うこととした。

イオン化法はESI法を選択し、イオン化モードをポジティブ、ネガティブ両モードで検討したところ、ポジティブモードの方がより高感度であった。

フラグメンター電圧については、移動相に20mM酢酸アンモニウム水溶液—20mM酢酸アンモニウム含有メタノール(40:60)を用いて40~160Vまで変化させて検討した。その結果、フラグメンター電圧は全てのモニターイオンについて、感度良く測定できる140Vに設定した。

選択イオン測定(SIM)する際のフラグメントイオン(m/z)は、エマメクチン B_{1a} 及びアミノ体については本条件で良好に観察された $[M+H]^+$ とした。また、アバメクチン B_{1a} 、ホルミルアミノ体及びN-メチルホルミルアミノ体についても同様に、良好に観察された $[M+Na]^+$ とした。

3・3 検量線及び検出限界濃度

HPLC及びLC/MSで、標準溶液0.01~1.0 $\mu\text{g/mL}$ を測定した結果、今回、分析の対象とした農薬全てについて、どちらも相関係数0.98以上の直線性を示した。

また、検出限界濃度は、HPLC、LC/MSともに同程度の感度を示し、0.01 $\mu\text{g/mL}$ であった。

3・4 試験溶液の調製法

(1) 抽出

告示法では抽出液の全量を試験溶液の調製に用いているが、溶媒留去の時間を短縮するために、アセトン抽出液の10分の1量を分取し、以下の試験溶液の調製を行った。得られた試験溶液について、本条件でHPLC、LC/MS測定を行ったところ、告示法で示された検出限界濃度0.01 $\mu\text{g/g}$ ⁵⁾まで測定可能であった。

(2) 精製

告示法の精製では、 C_{18} ミニカラム及び NH_2 ミニカラムの2個のミニカラムを用い、また、だいこんの場合は、蛍光誘導体化を阻害する成分を除去するために、これらのミニカラムに加えPRSミニカラムを用い、1%酢酸アンモニウム—メタノール溶液により溶出を行っている。さらに、PRSミニカラムの溶出液に用いた酢酸アンモニウムを除去するために、 C_{18} ミニカラムによる精製を行わねばならず、大変複雑な方法となっている。

そこで、精製法の一本化及び、より簡便で迅速な精製を行うために、ミニカラムの検討を行った。アバメクチン、エマメクチン及びその代謝物は極性が低く、かつ、代謝物にはアミノ基を有するものがあるため、逆相分配と陽イオン交換の作用をもったOasis MCXカラムによる精製を検討した。

まず、Oasis MCXカラムに抽出溶媒を除去した残留液を負荷し、5%メタノール—0.1N塩酸溶液による洗浄で陰イオン性物質を除去した。次いで、1%アンモニア水—メタノール溶液にて溶出することとしたが、塩化アンモニウムの生成によりカラムの詰まりが予想されたので、溶出の前に蒸留水で洗浄を行った。その結果、HPLC、LC/MSともに、妨害となるピークは見られず良好なクロマトグラムが得られた。

また、告示法では精製後、シリル化試験管に移す際、残留物を良く溶解させるために、酢酸エチルとメタノールの混液を使用しているが、酢酸エチル中では、エマメクチン及びアミノ体が不安定となることが報告されており⁶⁾、メタノール溶液のみを用いても回収率の低下は見られなかったため、精製後溶媒除去した後の残留物はメタノールで溶解することとした。

(3) 蛍光誘導体化

蛍光誘導体化については、エマメクチン安息香酸塩の告示法では、N-メチルイミダゾールを加えた後、10分間氷冷し、さらに、無水トリフルオロ酢酸とアセトニトリルの混液を加え、20°で10分間放置しており、誘導体化を2段階、20分間で行っている。一方、アバメクチンについては、石井らの報告⁷⁾で、N-メチルイミダゾールと無水トリフルオロ酢酸を用い、室温で反応させる簡便な誘導体化を行っている。

今回、エマメクチン B_{1a} とその代謝物について、石井らの方法で誘導体化を行ったところ、良好な検量線及びクロマトグラムが得られたため、この誘導体化の方法を用いることとした。

3・5 添加回収実験

みかん、いちご、すいか、だいこん、はくさい、トマト及びほうれんそうの各試料20gに各農薬2 μg を添加し(0.1 $\mu\text{g/g}$ 相当)、30分以上放置した後、2・7試験溶液の調製に従って操作し、得られた試験溶液をHPLC及びLC/MSで測定し回収率を求めた。

3回の試行による回収率の平均と標準偏差(SD)を表1~2に示した。

なお、エマメクチン安息香酸塩及びその代謝物については、個々の回収率と、告示法で示されている次式により「エマメクチン安息香酸塩に換算した含量」を算出し、総量として求めた回収率を示してある。

表 1 HPLC 測定による回収率

農 薬 名	回 収 率 (%)						
	みかん	いちご	すいか	だいこん	はくさい	トマト	ほうれんそう
アバメクチン B _{1a}	93.6±3.0	96.9±2.0	96.9±1.9	94.8±6.6	91.6±3.1	98.6±3.5	94.7±6.3
エマメクチン B _{1a}	128.2±18.8	132.3±11.3	156.0±9.3	147.9±9.7	148.5±5.2	151.2±12.6	145.3±4.9
アミノ体	115.9±26.9	123.2±21.9	126.6±20.0	87.3±4.0	135.8±14.9	118.0±12.6	73.2±1.7
ホルミルアミノ体	116.8±20.4	116.5±17.1	114.4±26.4	99.9±17.0	79.5±23.3	144.8±9.1	105.3±5.4
N-メチルホルミルアミノ体	93.6±2.5	97.8±2.4	102.5±7.7	93.0±2.7	95.4±4.1	94.0±1.7	84.2±7.5
総 量	112.9±7.2	116.7±6.6	123.9±3.0	105.9±5.8	114.1±3.6	126.1±8.1	100.9±2.0

表 2 LC/MS 測定による回収率

農 薬 名	回 収 率 (%)						
	みかん	いちご	すいか	だいこん	はくさい	トマト	ほうれんそう
アバメクチン B _{1a}	22.7±5.0	29.0±5.7	29.3±5.5	71.0±5.9	65.6±3.3	66.2±4.2	30.5±8.1
エマメクチン B _{1a}	97.2±4.2	88.5±7.3	105.6±12.8	100.2±17.6	103.5±21.8	101.0±10.5	89.9±5.1
アミノ体	84.4±8.2	73.6±11.6	87.5±11.2	63.8±5.1	98.0±30.8	87.6±10.4	65.8±7.0
ホルミルアミノ体	74.1±13.7	55.7±6.2	79.0±25.9	73.3±9.7	77.7±14.1	80.0±19.4	66.4±8.0
N-メチルホルミルアミノ体	85.0±10.0	76.2±2.0	68.9±13.3	80.4±6.0	81.8±8.7	69.8±2.6	57.6±13.0
総 量	84.5±3.2	72.9±6.3	84.6±14.3	78.6±9.4	89.6±18.8	84.0±10.5	69.3±0.8

「エマメクチン安息香酸塩に換算した含量 (μg/g)」

$$=A+B\times 1.16+C\times 1.12+D\times 1.10$$

A: エマメクチン安息香酸塩の含量 (μg/g)

B: アミノ体の含量 (μg/g)

C: ホルミルアミノ体の含量 (μg/g)

D: N-メチルホルミルアミノ体の含量 (μg/g)

(1) HPLC 測定による結果

クロマトグラムについては、全ての農産物で妨害となるピークは見られなかった。図 2 に無添加及び添加試料

の代表的な HPLC でのクロマトグラムを示した。

回収率については、アバメクチン B_{1a} は、全ての農産物で 91.6~98.6% の良好な回収率であった。

エマメクチン B_{1a} とその代謝物については、蛍光誘導体化の際に、農産物によっては、エマメクチン B_{1a} がアミノ体に、ホルミルアミノ体がエマメクチン B_{1a} に変化する現象が知られている²⁾。本法でも、HPLC 測定において、農産物によっては高い回収率のものがあつたが、総量から求めた回収率では、全ての農産物について

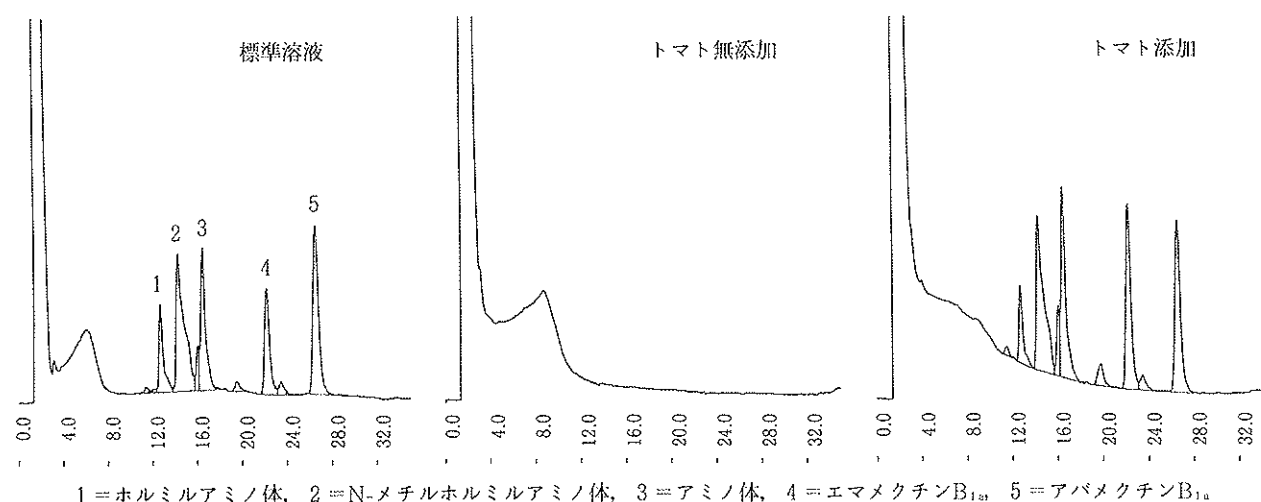


図 2 HPLC 測定によるクロマトグラム

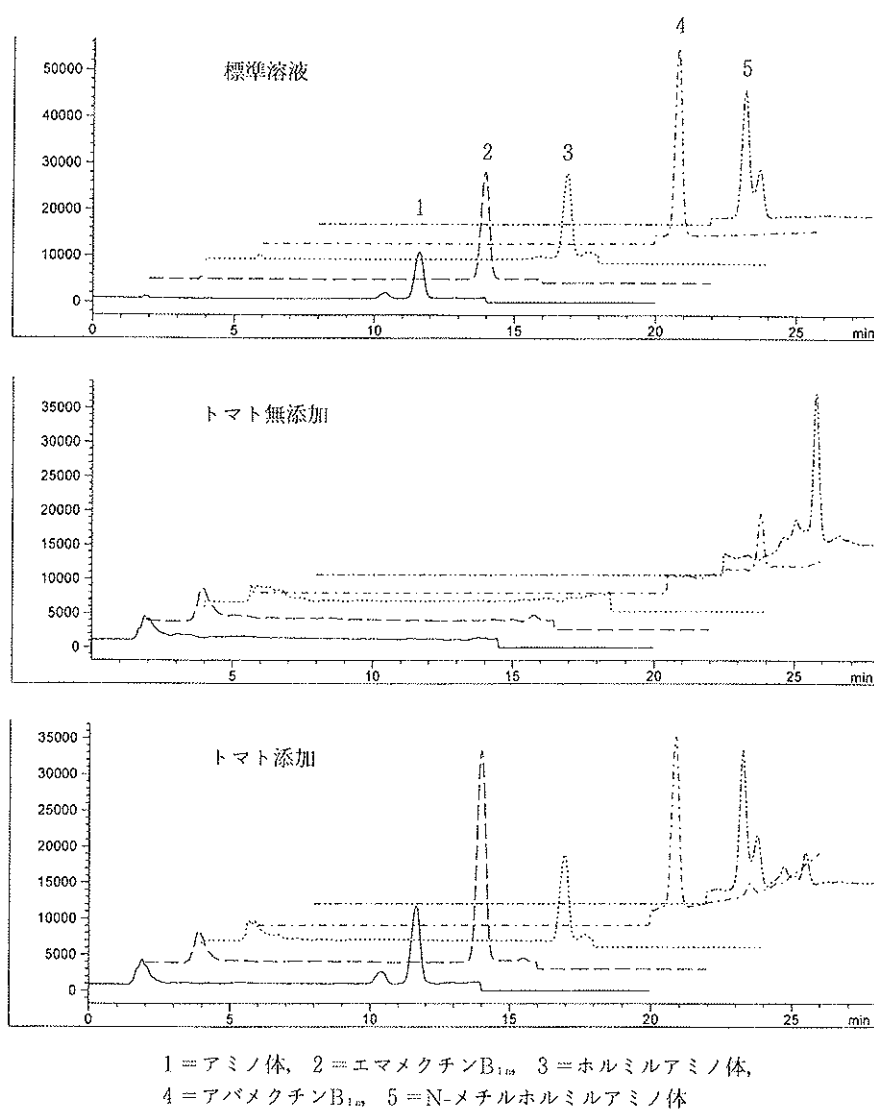


図3 LS/MS測定によるSIMクロマトグラム

100.9~126.1%, SD2.0~8.1%と良好な結果であった。

また、Yoshiiらの報告²⁾では、だいこんに含まれる成分が、特にエマメクチンB_{1a}とアミノ体について、蛍光誘導体化物の形成を阻害し、添加回収実験で回収率の低下がみられるため、PRSミニカラムによる精製を追加し、その阻害成分の除去を行っている。今回、Oasis MCXカラムだけによる精製であったが、エマメクチンB_{1a}及びその代謝物については、だいこんにおいても良好な回収率が得られ、精製により蛍光誘導体化の阻害成分を除去できたと考えられた。

(2) LC/MS測定による結果

マスクロマトグラムについては、みかん、いちご、すいかにおいてN-メチルホルミルアミノ体のピーク周辺に妨害ピークがみられたが、その他の農産物においては妨害となるピークはみられなかった。図3にLC/MSで

の無添加及び添加試料の代表的なマスクロマトグラムを示した。

回収率については、アバメクチンB_{1a}は、はくさい、だいこん及びトマトではそれぞれ65.6, 71.0, 66.2%と70%前後の回収率であったが、みかん、いちご、すいか、ほうれんそうでは、22.7~30.5%と低い回収率であった。

エマメクチンB_{1a}とその代謝物については、エマメクチンB_{1a} 88.5~105.6%, アミノ体 63.8~98.0%, ホルミルアミノ体 55.7~80.0%, N-メチルホルミルアミノ体 57.6~85.0%の回収率であった。

これらの結果をHPLCでの測定結果と比較すると、アバメクチンB_{1a}、エマメクチンB_{1a}及びその代謝物全てについて、LC/MSの方が低い値を示し、この原因としては、作物由来物質によるイオン化抑制が考えられた。

LC/MSでの測定は蛍光誘導体化を必要としないが、作物由来物質によりイオン化抑制がみられる。このような場合の対策としては、標準添加法または他のミニカラムによる精製の追加

が考えられるが、現在のところ、LC/MSは確認方法として用いるのが適当であると思われた。

4 ま と め

農産物中のアバメクチン、エマメクチン安息香酸塩及びその代謝物の分析法について検討を行ったところ、次のような結果が得られた。

(1) 逆相・陽イオン交換ミックスモードポリマーを充填したOasis MCXカラムを用いることで、1つのミニカラムにより簡便で迅速な精製を行うことができ、さらに、告示法では別法となっているだいこんについても、同じ精製法で分析を行うことが可能であった。

(2) みかん、いちご、すいか、だいこん、はくさい、トマト及びほうれんそうにおける添加回収実験の結果、全ての農産物についてアバメクチンB_{1a} 91.6~98.6%,

エマメクチン安息香酸塩100.9～126.1%（換算値として）の良好な回収率であった。

(3) 信頼性の高い分析結果を迅速に得るためには、HPLCによる定量とLC/MSによる確認を同時に行う必要があると考えられた。

文 献

- 1) 厚生省告示第237号 “食品，添加物等の規格基準の一部改正について” 平成11年11月22日，号外第227号（1999）
- 2) Yoshii, K., Kaihara, A., Tsumura, Y., Ishimitu, S., Tonogai, Y. : J. AOAC Int., 84, 910—917 (2001)
- 3) 動物用医薬品データブック，p147，林純薬工業株式会社（1998）
- 4) 2002年版残留農薬分析法，p194—200，株式会社ソフトサイエンス社，東京（2001）
- 5) 厚生省生活衛生局食品化学課長通知 “食品，添加物等の規格基準の一部改正について” 平成11年11月22日，衛化第76号（1999）
- 6) 藪崎 隆，飯塚玲子，澁谷直美，小松一裕：第21回農薬残留分析研究会資料集，57—66（1998）
- 7) 石井里枝，堀江正一，星野庸二，中澤裕之：食品衛生学雑誌，39(1)，42—45（2000）

〔報 文〕

生物学的及び物理化学的処理による湖水浄化効果の検討

—— 限外ろ過法を用いた湖水浄化効果判定 ——

石川県保健環境センター水質科学部

小西 秀 則・橋 田 哲 郎・四月朔日富司子
井 上 和 幸・本 田 和 子

キーワード：オゾン、紫外線、ハイブリッド、生物学的処理、物理化学的処理、促進酸化法

1 は じ め に

石川県内の湖沼は、富栄養化が進行しており、その対策が大きな課題となっている。

近年、湖沼の浄化対策として、水生植物（生態系）の自然の浄化機能を活用した水質浄化^{1)~3)}が各地で行われている。

県内で最大湖沼である河北潟においても、平成9年度に金沢市が水生植物としてヨシ原を用いた「河北潟生態系活用水質浄化施設」を設置している。

著者らは金沢市の協力を得て、水質浄化施設の水質浄化機能等を調査し、汚濁物質の除去率等の把握を行ってきており、その一部についてはこれまでに報告している。^{4)~6)}

その結果、ヨシ原による水質浄化手法では湖沼水の汚濁物質のうち低分子化合物（無機化合物）が主に除去され、中分子化合物（有機酸）・高分子化合物（タンパク質）は未処理のまま残存することが明らかとなった。⁵⁾

このため、水生植物を用いた水質浄化を促進するには、物理化学的処理により中・高分子化合物（難分解性物質）を分解し、低分子化を図ることが可能な処理システムであるハイブリッド化を行う必要があると考えられた。

そこで、実際の河北潟湖水に低分子化が可能と考えられる促進酸化法^{7)~10)}としてオゾン・紫外線を併用した物理化学的処理を施し、中・高分子化合物（難分解性物質）の分解を促進するための処理条件の検討を室内実験により行った。

本研究は、平成9年度から継続して行っている河北潟の水質浄化に係わる調査研究の一環であり、これまでに湖水の物理化学的処理結果については、平成12年度の研究報告書⁹⁾より①オゾン供給量 $2.36\text{g-O}_3/\text{h}$ で2時間処理を行うことにより、78%程度の難分解性物質が低分子化される。②処理水の窒素濃度は処理時間と共に急激に増加する傾向が見られ、オゾン供給量 $2.36\text{g-O}_3/\text{h}$ で2時間処理を行うことにより窒素濃度は90%程度増加した。③水質浄化効率を考慮した最適な物理化学的処理条件としては、オゾン供給量 $0.84\text{g-O}_3/\text{h}$ で1時間処理が好ましいと考えられる。などのことを明らかにしてきた。

本報では、これまでのとりまとめとして、本研究で検討してきた湖水の浄化手法である、ヨシ原を用いた水質浄化施設における汚濁物質の除去について、またオゾン・紫外線および過酸化水素水を併用した促進酸化法を用いた物理化学的処理の効果について、さらには富栄養化の原因物質となる窒素・リンなどを含む低分子、中分子、高分子化合物に関する分子量構成が生物学的処理・物理化学的処理前後でどのようになっているかについて、それぞれ限外ろ過法を用いた分子量分画により明らかにするため検討を行ったので報告する。

2 調査方法の概要

2・1 ヨシ原における水質浄化（生物学的処理）

(1) 浄化施設の概要

この施設は河北潟干拓地（南東部）内の $2,000\text{m}^2$ の敷地に幅 1.6m 、総延長 $1,000\text{m}$ の水路を設置し、ヨシを植

Study on Biological and Physico-chemical Treatment of Water in Lake, Kahoku-gata.
—Analytical Investigation of Purificated Water Quality in Lake by Ultrafiltration—. by
KONISHI Hidenori, HASHIDA Tetsurou, WATANUKI Fujiko, INOUE Kazuyuki, HONDA
Kazuko (Water Quality Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health
and Environmental Science)

- ・ヨシ原面積: 1,600m²
- ・水路幅: 1.6m, 水路全長: 1,000m
- ・流入水量: 100m³/日
- ・平均滞留時間: 1日

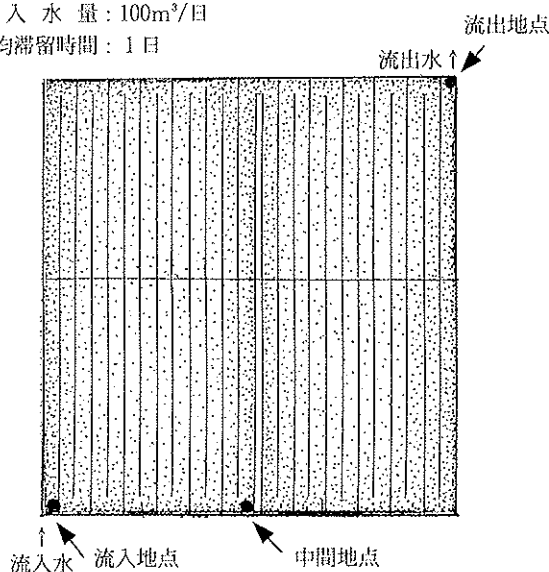


図1 浄化施設の概要

えつけたものである。河北潟東部承水路より流入水を導入し、平成9年3月より処理を開始しており、流入水量は100m³/日で、滞留時間は約1日である。浄化施設内のヨシは4月初旬頃から成長し始め7～8月に最も大きく成長し、9月頃には刈り取られる。

表1 オゾン発生装置のレンジとオゾン発生量

オゾン発生装置		
発生器調整目盛 (レンジ)	6	9
オゾン濃度 (mg/l)	1.7	9.8
オゾン発生量 (g-O ₃ /h)	0.41	2.36

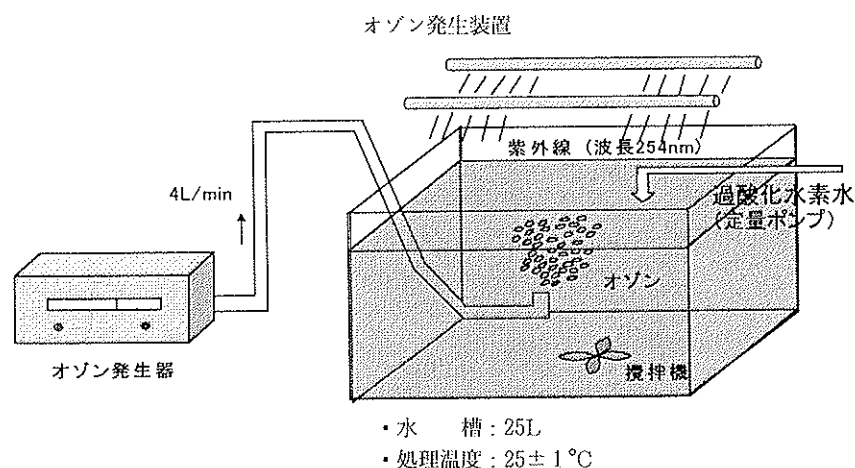


図2 実験装置の概略

(2) 水質調査

採水は、水路流入地点、中間地点（流入後500m）、水路流出地点の3カ所で行った。なお、水質測定を行った17項目を下記に示す。

- ①水温 ②透視度 ③水素イオン濃度 ④pH ⑤電気伝導度 (EC) ⑥浮遊物質 (SS) ⑦溶存酸素量 (DO)
- ⑧化学的酸素要求量 (COD) ⑨生物化学的酸素要求量 (BOD) ⑩亜硝酸性窒素 (NO₂-N) ⑪硝酸性窒素 (NO₃-N) ⑫アンモニア性窒素 (NH₄-N) ⑬有機性窒素 (Or-N) ⑭全窒素 (T-N) ⑮無機性リン (PO₄-P) ⑯全リン (T-P) ⑰クロロフィルa (Chl-a)

なお、調査は春季から秋季まで毎月2回程度実施した。

2・2 オゾン・紫外線・過酸化水素を併用した水質浄化（物理化学的処理）

(1) 試料

供試試料は河北潟才田大橋（金沢市湖南町地内）付近で、平成12年～14年にかけて採取しているが、本報では平成14年4月（春季）に採水したものをを用いた物理化学的処理について記してある。

(2) 調査方法

図2に実験装置の概略図を示す。容積が25Lの処理水槽を用い、波長254nmの紫外線ランプ（15W）により、オゾン供給量は0.41～2.36g-O₃/h（通気量：4L/min）で物理化学的処理実験を行った。なお、処理水槽の外側には恒温槽を設け処理水温25±1℃に保持した。なお、表1にオゾン発生器の各調整レンジにおけるオゾン濃度及びオゾン発生量を示した。また、過酸化水素を用いた促進酸化法は、定量ポンプで1%過酸化水素を供給流量12～35ml/hrで処理水槽へ供給して行った。

(3) 調査項目

試料をガラス繊維ろ紙（孔径1μm）でろ過した後、

下記の9項目の溶存態濃度について測定を行った。

- ①E₂₆₀（波長260nmにおける吸光度） ②E₂₂₀（波長220nmにおける吸光度） ③全有機体炭素 (TOC) ④全窒素 (T-N) ⑤亜硝酸態窒素 (NO₂-N) ⑥硝酸態窒素 (NO₃-N) ⑦アンモニア態窒素 (NH₄-N) ⑧全リン (T-P) ⑨リン酸態リン (PO₄-P)

ここで、E₂₆₀は不飽和結合を有する溶存有機物量を、E₂₂₀は主に無機物量を表す指標として用いた。^{11,12)}

2・3 限外ろ過を用いた分子量分画

限外ろ過法(Ultrafiltration)は溶存する分子量1,000~300,000程度の高分子物質などを限外ろ過膜(ダイアフローメンブレン)によってそれぞれ分離して分子量分画を行うものである。なお、限外ろ過膜はスキン層とスポンジ層からなる多孔質膜でできており、ここではミリポア社(製)ウルトラアミコンYMI限外ろ過ディスク(分画分子量:1,000, 3,000, 10,000, 30,000)の4種類のダイアフローメンブレンを用いた。

なお、限外ろ過に用いる試料は浮遊物質による多孔質膜の目詰りを無くすため、予めミリポアメンブランフィルター(SS測定用:孔径10 μ m)でろ過を行って用いた。

操作は、ダイアフローメンブレンを装着した攪拌セ

表2 浄化施設における水質汚濁除去率
(平成9年度~13年度の平均値)

項 目	流入点 (mg/l)	流出点 (mg/l)	除去率 (%)
pH	7.0	7.0	—
SS	31	11	64
COD	7.5	7.0	6
T-N	1.12	0.73	34
T-P	0.12	0.07	42
クロロフィルa	51*	21*	57

*クロロフィルa: (μ g/l)

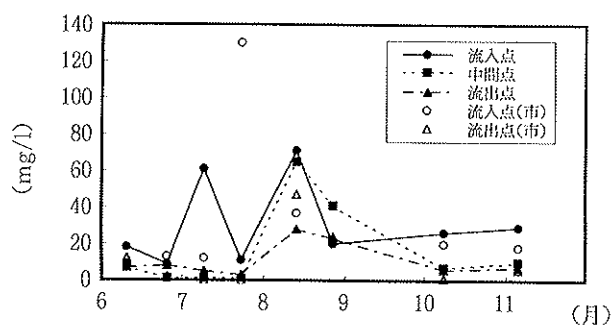


図3 SSの経月変化(平成10年度)

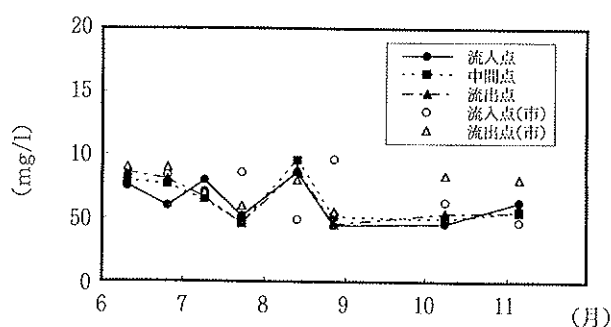


図4 CODの経月変化(平成10年度)

ルに試料(河北潟湖水)250mlを入れ、加圧(0.5~1.0kg/cm²:ろ過液が1ml/分流出する程度)しながら20mlに濃縮し、更に得られたろ液について、メンブレンを交換して同様にろ過を繰り返し、分子量(無機化合物などの低分子化合物やフミン質などの有機酸やタンパク質等の有機化合物を含んだ中・高分子化合物)により次の5つの画分Ⅰ:分子量1,000以下,Ⅱ:分子量1,000~3,000,Ⅲ:分子量3,000~10,000,Ⅳ:分子量10,000~30,000,Ⅴ:分子量30,000以上に分画した。分画は分画分子量の大きいメンブレンフィルターから順次用いて行った。

3 調査結果及び考察

(1) ヨシ原における水質浄化(生物学的処理)

表2に、平成9年度~13年度(過去5年間)におけるヨシ原水路流入点、流出点でのpH, SS, COD, T-N,

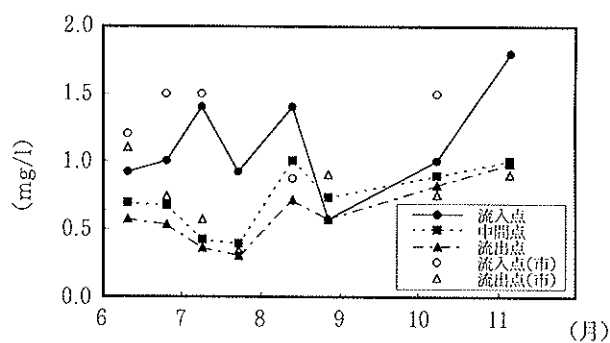


図5 T-Nの経月変化(平成10年度)

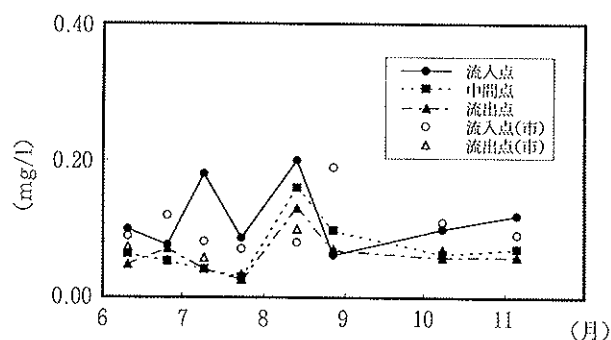


図6 T-Pの経月変化(平成10年度)

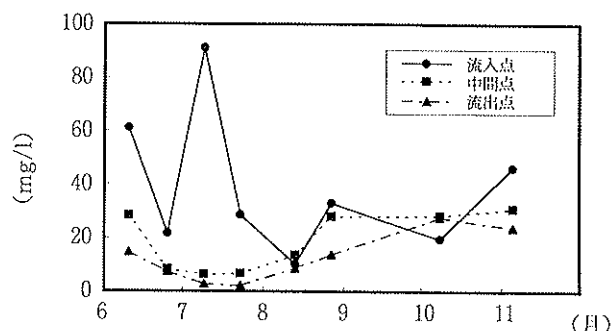


図7 クロロフィルaの経月変化(平成10年度)

T-P、クロロフィルa等の主な項目の平均値及び平均除去率を示す。また、平成10年度における、ヨシ水路流入点、中間点（流入後500m）、流出点でのSS、COD、T-N、T-P、クロロフィルa等の測定値の経月変化を図3～7に示す。ここでは、参考として金沢市が実施した測定結果の一例も記載した。図中で、流入点・流出点の測定値が逆転している場合も見られるが、これは降雨等による影響と思われる。なお、この他の年度もこれらの項目は同様な傾向を示した。

測定された水路流入地点のCOD、T-N、T-Pは表2に示したように、いずれも環境基準を達成していない。また、T-N、T-Pに関しては暫定基準も達成していない。

ここで、ヨシ水路流入地点と流出地点の水質を比較すると、pHの変動は無いが、SSの平均除去率は64%、全窒素の平均除去率は34%、全リンの平均除去率は41%、クロロフィルaの平均除去率は57%、またCODの平均除去率は6%であった。SS・クロロフィルaの高い除去率は、流入水のヨシ原での滞留時間が1日と長く、水中の藻類などの浮遊物が沈降するためと考えられる。

なお、全窒素の平均除去率は、懸濁態の無機態窒素が40%、有機態窒素が25%程度であり、また、溶存態の全窒素の平均除去率は20%程度であった。全リンの平均除去率は、懸濁態の無機態リンが25%、有機態リンが40%程度、また溶存態の全リンが25%程度であった。

これらの測定結果は、流入水がヨシ原を流下することによる浮遊物質の沈降だけでなく、ヨシ根茎部への吸収やヨシ原の底質土壌への吸着等により浄化されるためと推察された。

次に、浄化施設の流入・流出地点の水質を限外ろ過法によって分子量分画した各画分の全窒素・全リンの測定結果を図8、9に示す。

ここで、低分子化合物は分子量が1,000以下（分子量分画I）、中分子化合物は分子量が1,000～3,000（分子量分画II）および3,000～10,000（分子量分画III）、高分子化合物は分子量が10,000～30,000（分子量分画IV）および30,000以上（分子量分画V）であるとした。

図より、流入地点・流出地点における全窒素濃度は、分子量分画II：1,000～3,000、III：3,000～10,000、IV：10,000～30,000で約30～40%程度減少しているが、分子量分画V：30,000以上の高分子化合物は10%程度しか減少していない。また、全リン濃度は分子量分画IV：10,000～30,000で80%程度減少している。

以上の結果より、ヨシ原を用いた生物学的水質浄化では、低分子化合物（無機化合物）・中分子化合物（有機化合物）が主に除去されるが、分子量が30,000以上の高分子化合物はあまり除去されないと推察された。

このことから、浄化効率をより高めるには分解されにくい高分子化合物を低分子化するために、物理化学的処理を組み合わせたハイブリッド化が必要と考えられた。

そこで、促進酸化法としてオゾン・紫外線および過酸化水素を併用した物理化学的処理^{13), 14)}についての検討を行った。処理特性の検討については、分子量分画を用いて行った。

(2) 物理化学的処理

これまで処理実験に用いた採取試料の主な水質特性を表すため、平成12年から14年の河北潟湖水の水質特性を表3に示す。表より、 E_{280} 値は0.26～0.31、 E_{250} 値は1.1～1.5、TOC値は2.2～2.9（mg/l）、T-N値は0.9～1.2（mg/l）、T-P値は0.02～0.08（mg/l）またT-N/T-Pは15～40程度であった。

本報では、中分子・高分子化合物等の難分解性物質の分解をより促進するため、過酸化水素水を用いる促進酸

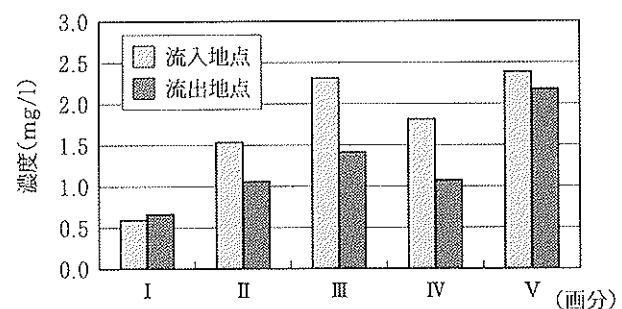


図8 浄化施設による画分の水質変化（全窒素）

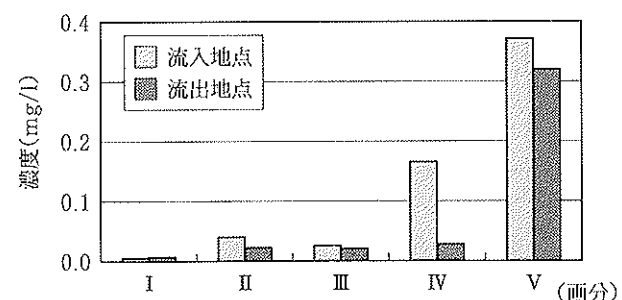


図9 浄化施設による画分の水質変化（全リン）

表3 採取試料の水質特性

採取時期	E_{280}	E_{250}	TOC (mg/l)	T-N (mg/l)	T-P (mg/l)
平成12年10月	0.315	1.32	2.9	0.917	0.030
平成13年2月	0.260	1.18	2.2	0.954	0.022
平成13年3月	0.302	1.55	2.5	1.051	0.038
平成14年4月	0.287	1.44	2.6	1.230	0.086

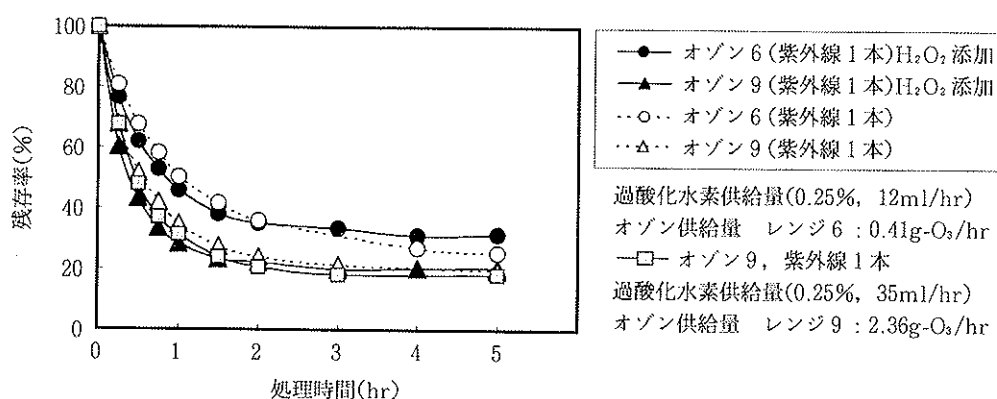


図 10 促進酸化法による難分解性物質残存率の経時変化

化法^{13), 14)}についての検討を行った結果を図10に示す。図より過酸化水素を用いた促進酸化法では、難分解性物質の残存率が10%程度低下し処理効率の改善を図ることができた。

また、オゾン・紫外線による物理化学的処理で、レンジ7で1時間処理した後、分子量分画して得られた全窒素・全リンの画分変化を図11,12に示す。図より、全窒素は分子量分画V：30,000以上の高分子化合物（難分解性物質）が約40%程度低分子化しているが、分子量分画I：1,000以下、分子量分画II：1,000～3,000・分子量分画III：3,000～10,000・分子量分画IV：10,000～30,000については処理前後の違いはあまり見られなかった。また、

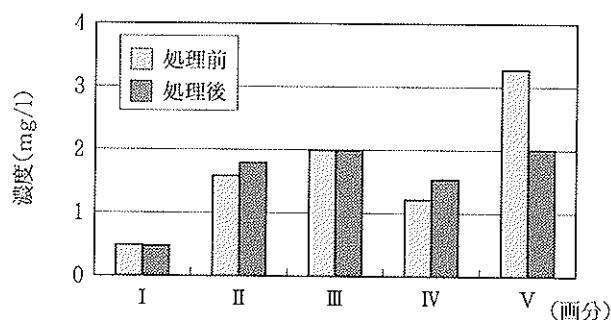


図11 物理化学的処理による画分変化（全窒素）

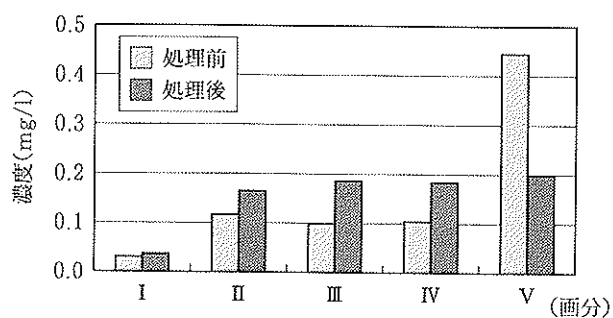


図12 物理化学的処理による画分変化（全リン）

リンについても分子量分画V：30,000以上の高分子化合物（難分解性物質）が約60%程度低分子化していることがわかった。

このことにより、物理化学的処理においては生物学的処理では困難な高分子化合物の低分子化が図れ、より一層の処理

効果の改善が期待できると思われた。

4 ま と め

1. 生物学的処理により以下のことが明らかとなった。

(1) ヨシ原を用いた生物学的処理では、SS、クロロフィルの除去率は60%程度、全窒素、全リンは30～40%程度除去できたが、CODの除去率は低い結果であった。また、分子量分画より汚濁物質中の高分子化合物は除去されにくく、窒素を含んだ高分子化合物の80%程度、リンを含んだ高分子化合物は70%程度残存していることがわかった。

2. 物理化学的処理により以下のことが明らかとなった。

(1) 過酸化水素を併用した物理化学的処理（オゾン・紫外線）では、残存率を10%程度低下することができた。

(2) 物理化学的処理（オゾン・紫外線）により、全窒素は分子量が30,000以上の高分子化合物が約40%程度が低分子化し、また全リンは分子量が30,000以上の高分子化合物が約60%程度が低分子化されることが明らかとなった。

本処理システムについては、湖沼のような処理水量の大きいフィールドに適用することは現実的には困難であるが、比較的処理水量の少ない小規模河川や生物学的処理だけを行っている水処置装置には適用の可能性があると思われる。

文 献

- 1) 本間新哉：湖沼における生態系を活用した水質浄化，水環境学会誌，20，5—9（1997）
- 2) 青山 勲：水生植物を利用した水質改善，用水と廃水，24，87—94（1982）
- 3) 細井由彦，城戸由能，橋本一郎，今嶋美幸：ヨシによる栄養塩除去機能に関する研究，環境技術，

- 24, 27—31 (1995)
- 4) 小西秀則, 橋田哲郎, 翫 幹夫, 安田能生弘, 小森正樹: 生態系を活用した河北潟における水質浄化, 第25回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集, 52 (1998)
- 5) 北井 博, 井上和幸, 安田能生弘, 小西秀則: 生物学的処理及び物理化学的処理による湖水浄化法の検討, 第28回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集, 38 (2001)
- 6) 平成10年度報告書「生態系を活用した水質浄化対策調査について」(環境政策課へ提出分)
- 7) 田中哲也, 都築浩一, 高木武夫: 化学的酸化処理法による下水二次処理水中の有機物除去, 水環境学会誌 22, (II), 926—931 (1999)
- 8) 草壁克己, 林潤一郎, 磯村計明, 諸岡政治: オゾン・紫外線による高度水処理, 水処理技術, 32, No1, 32, 3—13 (1991)
- 9) 小西秀則, 北井 博, 安田能生弘, 本田和子: オゾン・紫外線を用いた河北潟湖水の物理化学的処理の検討, 石川保環研報, 38, 112—115 (2001)
- 10) 茂庭竹生, 岡田光正, 中島秀和, 北木 靖: 促進酸化法による有機物質の分解に関する基礎実験, 水道協会雑誌, 68, No10, 21—30 (1999)
- 11) 亀井 翼, 丹保憲仁: 水質のマトリックス的評価のためのゲルクロマトグラフィー, 水道協会雑誌, 519, 24—41 (1977)
- 12) 山本弘捷, 森 忠繁: 児島湖の溶解性有機物による汚濁源の検討, 水環境学会誌, 16, No6, 424—429 (1993)
- 13) 小坂浩司, 松井三郎, 穴田健一: オゾン・過酸化水素処理による水中の微量汚染物質の分解に関する基礎研究, 水環境学会講演要旨集, 150 (1999)
- 14) 小坂浩司, 山田春美, 松井三郎: オゾン・過酸化水素処理における過酸化水素添加量の影響, 水環境学会講演要旨集, 273 (1997)

〔報 文〕

河北潟周辺の水質試料にみられたダイオキシン類の特異な異性体分布について

石川県保健環境センター化学物質・大気科学部

柿 本 均・岡 秀 雄
原田由美子・牛 島 茂

キーワード：ダイオキシン類、PCDD、PCDF、Co-PCB、同族体、異性体、河川水、塩素系農薬

1 は じ め に

ダイオキシン類の発生源として最大のものは、現在では一般廃棄物及び産業廃棄物の焼却施設に代表される塩素系有機化合物の燃焼由来のものが考えられるが¹⁾、一方で過去に広範囲に使用された塩素系水田農薬の不純物として環境中に放出されたダイオキシン類が河川や湖沼などの底質に比較的高濃度で残存していることが知られている²⁻⁴⁾。これまでの様々な報告例からも、環境中のダイオキシン類組成を解析すると、燃焼系起源のものと、上記の農薬由来のものの寄与比率が圧倒的に高いことが明らかにされている³⁻⁶⁾。

ダイオキシン類を不純物として含む農薬のうち国内で一般的に用いられたものは、ペンタクロロフェノール(PCP)とクロロニトロフェン(CNP)である²⁻⁶⁾。いずれも毒性の高さから、それぞれ1972年頃と1992年に生産が停止されており、農薬登録もそれぞれ1990年及び1996年に失効した⁷⁾。

ダイオキシン類は、化学構造式の異なるポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン(PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)及びコプラナーPCB(Co-PCBs)の3種類に大別される。前2者のうち4塩素化体から8塩素化体の同族体及び後者の4塩素化体から7塩素化体の同族体が、ダイオキシン類としての毒性を有し定量対象となる異性体を含んでいる。河川や湖沼などの水質や底質試料からは、このうち上記PCPの指標である高塩素化ダイオキシン類(7塩素化ジベンゾ-*p*-ジオキシンとジベンゾフラン(HpCDD/DFs)及び8塩素化ジベンゾ-*p*-

ジオキシン(OCDD))と、CNPの指標異性体である低塩素化ダイオキシン類(1,3,6,8-4塩素化ジベンゾ-*p*-ジオキシン(1,3,6,8-TeCDD)、1,3,7,9-4塩素化ジベンゾ-*p*-ジオキシン(1,3,7,9-TeCDD)及び2,4,6,8-4塩素化ジベンゾフラン(2,4,6,8-TeCDF)など)が特徴的に高比率で検出されることが知られている^{5,6,8-11)}。

石川県では、大気、環境水、土壌及び底質等様々な環境試料中のダイオキシン類濃度のモニタリング調査を継続的に実施してきた。その中で、2002年5月に実施した、公共用水域の調査のうち、県内最大の湖沼である河北潟への流入河川2地点において、ダイオキシン類の水質環境基準値(1 pg-TEQ/L)の超過が認められた。そこで、これら基準超過地点を含めた河北潟周辺地域の水質について同年9月に追跡調査を実施した。

本報では、この追跡調査から得られた河北潟周辺の水試料中のダイオキシン類組成の特徴について述べるとともに、その中の1地点で燃焼系や農薬由来とは明らかに異なる、未知の汚染源の存在を示唆する特異な異性体分布が認められた興味深い結果について報告する。

2 試料の採取と実験方法

2・1 調査地点と試料の採取

水試料採取地点は図1に示すとおり、河北潟に流入する宇ノ気川及び能瀬川の上流から下流までの計7地点に河北潟中央の1地点を加えた8地点である。このうち、宇ノ気川の宇ノ気川橋と能瀬川の浦能瀬橋の2地点が、2002年5月の調査ではそれぞれ2.3pg-TEQ/L及び1.2pg-TEQ/Lと水質の環境基準を超過していた。

A Peculiar Isomer Distribution of Dioxins Observed in River Water Sample from Kahokugata Lagoon Area. by KAKIMOTO Hitoshi, OKA Hideo, HARADA Yumiko and USHIJIMA Shigeru (Chemicals and Air Quality Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

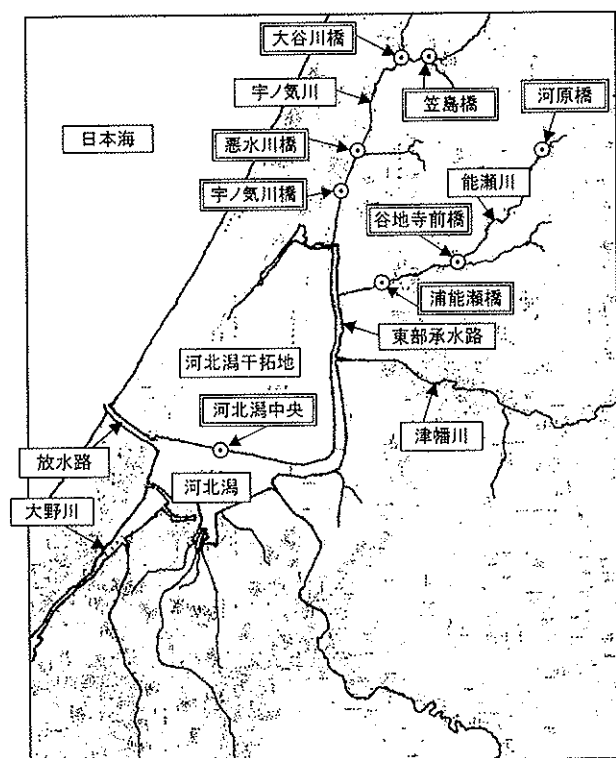


図1 河北潟及び流入河川の流路と水試料採取地点

追跡調査では、これら2地点がいずれも流入河川の下流部に位置することから、汚染源の究明を目的として両河川の上流側へ向かって複数の採取地点を選定した。

試料の採取は直前の数日間に降雨がなく、目立った濁りが認められない日を選んで実施した。1地点につき約30Lの水試料を、アセトンで洗浄済みのステンレス製ひしゃくとロートを用いて、やはりアセトンで洗浄済みの3L褐色ガラス製ガロンびん10本に分けて採取した。

2・2 試薬

検量線作成用のダイオキシン類混合標準溶液及びスパイクとして添加した¹³Cラベル化体のダイオキシン類標準液はWellington社製のものを使用した。試料の前処理に使用した、アセトン、ヘキサン、トルエン及びジクロロメタンなどの有機溶媒は全て関東化学(株)製のダイオキシン類測定用グレードを用いた。試料のクリーンアップに用いた多層シリカゲルカラム充填剤は和光純薬(株)から購入した。PCDDs及びPCDFsとCo-PCBsの分離には関東化学(株)製の活性炭分散シリカゲルを使用した。

2・3 試料の前処理

試料の前処理は、環境省の『ダイオキシン類に係る水質調査マニュアル』にほぼ準拠して行った。

採取した水試料は直ちに実験室に持ち帰り、その日のうちに吸引ろ過器を用いてポア径1μmのガラスろ

紙で前ろ過、続いて90mmφのエムボアディスクC18(Octadecyl)で固相抽出を行った。ガラスろ紙とエムボアディスクは水分を完全に除去するために2日間凍結乾燥した後、トルエンで20時間ソックスレー抽出を行った。得られた抽出液は、濃縮後ヘキサンに転溶して、多層シリカゲルカラムにクリーンアップスパイクとともに負荷し、ヘキサン200mlで展開した。なお、この多層カラムの充填剤に著しい着色が認められる場合は、改めて硫酸処理等を行う予定にしていたが、その必要のある試料は存在しなかった。

次に、この溶出液を濃縮して活性炭分散シリカゲルカラムに負荷した。第1フラクションをヘキサン50mlで溶出させるがこれは捨て、第2フラクションを25%ジクロロメタン/ヘキサン50ml、第3フラクションとしてトルエン250mlでそれぞれ溶出させた。第2フラクションはモノオルト体のCo-PCBsを含み、第3フラクションはノンオルト体のCo-PCBs及びPCDDs/DFsを含んでいるので、これらを適宜濃縮してシリンジスパイクを添加し、定容の後最終検液の1μLをGC/MSに注入した。

2・4 GC/MS測定

測定はキャピラリーカラムとして、SP-2331 (Supelco社製、内径0.25mm、長さ60m、膜厚0.2μm: 4~6塩化体のPCDDs/DFs測定用)、DB-17 (Agilent社製、内径0.32mm、長さ30m、膜厚0.25μm: 7~8塩化体のPCDDs/DFs測定用)及びHT-8 (SGE社製、内径0.22mm、長さ50m、膜厚0.25μm: Co-PCBs測定用)を装着した高分解能GC/MS分析装置(ヒューレット・パッカード社製HP-6890+日本電子(株)製MS-700D)を用いて、質量分解能10,000以上を確保したSIMモードで行った。それぞれのカラムを用いた際のオープンの昇温条件やモニターチャンネルの精密質量数などは既報¹²⁾によった。

3 結果と考察

3・1 ダイオキシン類濃度

追跡調査を実施した全8地点の測定結果(ダイオキシン類濃度)を表1に示した。このうち、宇ノ気川橋と浦能瀬橋及び河北潟中央の3地点については5月時点の測定結果も併記した。今回の追跡調査では水質の環境基準値1pg-TEQ/Lを超過した地点は見られなかった。宇ノ気川では流下するに従って濃度が高くなる傾向が見られた。河北潟中央では0.92pg-TEQ/Lと5月の調査結果とほぼ同じ濃度であった。

この結果から、周囲に水田地帯が広がる河北潟周辺では、春の田植え時期には水田が耕された後灌水するため、

表 1 水試料のダイオキシン類測定結果と試料の概要

地 点 名		PCDDs(pg-TEQ/L) (%)	PCDFs(pg-TEQ/L) (%)	Co-PCBs(pg-TEQ/L) (%)	Total (pg-TEQ/L) 9月(追跡調査) 5月(前回調査)		透視度 (cm)	pH	SS (mg/L)
宇ノ気川	宇ノ気川橋	0.34 (62.9)	0.19 (35.7)	0.0073 (1.4)	0.54	2.3	>30	6.8	5.5
	悪水川橋	0.32 (76.3)	0.093 (22.1)	0.0068 (1.6)	0.42	—	>30	6.8	3.6
	大谷川橋	0.22 (73.9)	0.072 (23.9)	0.0065 (2.2)	0.29	—	>30	6.9	3.3
	笠島橋	0.12 (66.9)	0.055 (29.7)	0.0062 (3.4)	0.17	—	>30	7.3	2.4
能瀬川	浦能瀬橋	0.29 (85.8)	0.043 (12.7)	0.0052 (1.5)	0.34	1.2	>30	7.3	8.9
	河原橋	0.092 (84.1)	0.015 (13.6)	0.0025 (2.3)	0.12	—	>30	7.6	4.6
	谷地寺前橋	0.43 (87.2)	0.061 (12.4)	0.0021 (0.4)	0.48	—	29	7.1	11
河北潟中央		0.63 (67.4)	0.28 (30.6)	0.018 (2.0)	0.92	0.99	19	7.7	28

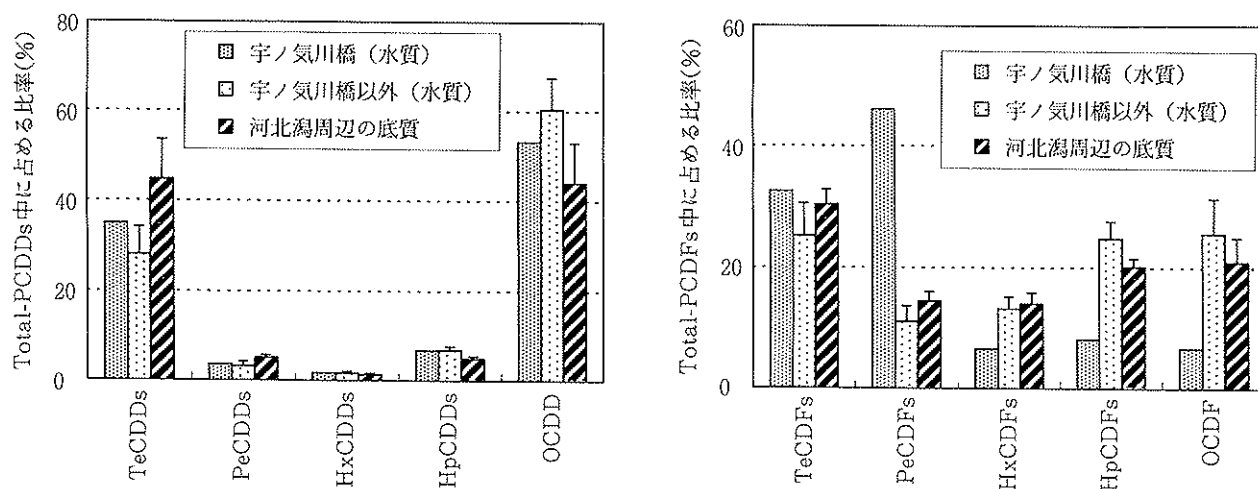


図 2 水試料と底質試料の PCDDs 及び PCDFs の同族体組成比率

(宇ノ気川橋以外の水試料: n = 7, 河北潟周辺の底質試料: n = 4)

土壌中に残存する農業由来のダイオキシン類が河川へ流入しやすくなり、高濃度が出現したものと考えられた。

3・2 PCDDs/DFs 同族体組成の特徴

調査した河北潟周辺地点の水試料及び別に採取した底質試料について、PCDDs と PCDFs 中に占める塩素置換数ごとの同族体組成比率 (%) を図 2 に示した。PCDDs では水、底質の組成に大きな違いは見られず、OCDD の比率が約 50% と最も高く、ついで TeCDDs が高く 30~45% を占めており、他の同族体の比率はいずれも低かった。これは、農業の影響を受けた環境試料に見られる一般的な特徴に一致している^{6,13,14)}。一方 PCDFs

では、水試料の中で宇ノ気川橋だけが PeCDFs が突出する特異な分布を示したが、宇ノ気川橋以外の水と底質はよく似た分布であった。このことから、宇ノ気川下流の宇ノ気川橋では他の地点と異なり、PeCDFs を特異的に高比率で含む未知の発生源の影響を受けている可能性が考えられた。このことは、次の異性体組成解析の項でさらに詳細に検討する。

3・3 PCDDs/DFs の異性体組成の特徴

PCDDs/DFs の各同族体中に占める主要な異性体の組成比率 (%) を、水試料 (宇ノ気川橋とそれ以外の地点) 及び底質試料について算出した結果を表 2 に示した。こ

表 2 PCDDs/DFs の主な異性体組成比率

(%)

同族体	TeCDFs		PeCDFs			
	1368- TeCDF	1378/1379- TeCDF	2468/1238/1467/1236- TeCDF	12468- PeCDF	13678- PeCDF	12378/12348- PeCDF
異性体						23468- PeCDF
水試料 (宇ノ気川橋)	52.9	10.4	19.9	2.0	90.6	0.7
水試料 (宇ノ気川橋以外)	1.2±0.3	1.4±0.5	70.2±6.8	22.0±4.7	2.0±0.8	5.5±2.0
底質試料	2.2±2.8	2.0±2.5	64.6±15.4	16.3±6.2	4.5±8.3	5.7±4.2
						2.4
						28.5±4.7
						29.5±9.8
同族体	HxCDFs		HpCDFs			
	123468- HxCDF	134678/134679- HxCDF	124678- HxCDF	123478/123479- HxCDF	124689/123467- HxCDF	1234678- HpCDF
異性体						1234689- HpCDF
水試料 (宇ノ気川橋)	9.3	11.1	19.1	29.3	13.7	46.8
水試料 (宇ノ気川橋以外)	13.2±1.9	4.5±1.7	24.6±2.4	8.4±1.3	22.2±3.1	40.4±3.6
底質試料	11.3±2.1	7.8±2.7	20.0±3.6	10.0±6.1	20.6±5.1	41.7±6.8
						44.5
						53.7±4.9
						43.5±9.2
同族体	TeCDDs		PeCDDs			
	1368- TeCDD	1379- TeCDD	1369/1247/1248- TeCDD	12468/12479- PeCDD	12368- PeCDD	12378- PeCDD
異性体						
水試料 (宇ノ気川橋)	71.5	27.0	0.93	16.8	61.0	20.1
水試料 (宇ノ気川橋以外)	71.1±1.1	27.1±1.1	0.95±0.05	16.8±1.8	58.1±2.1	19.2±0.89
底質試料	69.1±8.3	29.1±4.8	0.89±0.21	15.9±2.3	58.9±6.0	19.5±2.4
						0.93
						1.1±0.41
						1.0±0.77
同族体	HxCDDs		HpCDDs			
	123468/124679/124689- HxCDD	123679/123689- HxCDD	123478- HxCDD	123678- HxCDD	123789- HxCDD	1234678- HpCDD
異性体						
水試料 (宇ノ気川橋)	45.4	32.1	2.6	7.7	6.3	53.6
水試料 (宇ノ気川橋以外)	45.6±6.1	30.3±1.4	3.0±0.65	7.9±1.8	7.3±1.4	53.1±3.1
底質試料	55.6±9.3	38.7±5.2	5.1±2.6	8.0±2.8	8.0±2.1	52.5±5.4
						46.4
						46.9±3.1
						47.5±5.4

宇ノ気川橋以外の水試料と底質試料については、平均値±標準偏差で示してある。
(宇ノ気川橋以外の水試料：n = 7, 底質試料：n = 4)

ここでは、通常の底質や土壌試料において、各同族体中に比較的高い比率で存在していることで注目される異性体について検討した。

(1) PCDDs 同族体の異性体組成

PCDDs では、いずれの同族体も主要な異性体の比率は水と底質間に有意な差が認められなかった。また、水試料間でも、宇ノ気川橋とそれ以外の地点に差は見られなかった(表2)。例えば、TeCDDs では溶出順位が最も早い1,3,6,8-TeCDD(約70%)と1,3,7,9-TeCDD(約28%)の2異性体の合計でTeCDDsのほとんどを占めるほど高比率となること、PeCDDs では1,2,3,6,8-PeCDD(約60%)が最も高比率であり、それに次いで1,2,3,7,9-PeCDD(約20%)及び1,2,4,6,8/1,2,4,7,9-PeCDD(約16%)のなどが目立った異性体であること等が、全ての水と底質に共通に観測された。

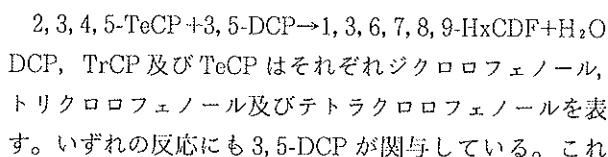
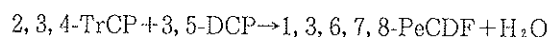
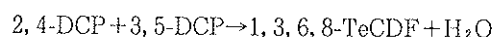
(2) PCDFs 同族体の異性体組成

一方PCDFsでは、宇ノ気川橋以外の水試料と底質試料は各同族体ともよく似た異性体組成を示し、いずれも2,4,6,8-TeCDF、1,2,4,6,8-PeCDF及び2,3,4,6,8-PeCDF等がそれぞれの同族体中で高比率を占めるなど、農薬(CNP)起源の特徴が認められた^{8,10,13,19)}。それに対して、宇ノ気川橋の水試料だけには、きわめて特異な異性体分布が観測された。特にPeCDFs中に占める1,3,6,7,8-PeCDFの比率が90%以上、TeCDFs中に占める1,3,6,8-TeCDFの比率が53%となるなど、低塩素化のPCDF同族体に特異性が際立っていた。

ここで、宇ノ気川橋の水試料で特異的に高比率を示した異性体間の関連性を考察すると、1,3,6,8-TeCDFは1,3,6,7,8-PeCDFから塩素が1個失われた構造であることは容易に分かる。次に、宇ノ気川橋のHxCDFs中で約29%と高比率を示した1,2,3,4,7,8/1,2,3,4,7,9-

HxCDFは、測定に用いたSP-2331のカラムでは2異性体の保持時間がごく近いため通常は分離できないが、この高比率が実際は1,2,3,4,7,9-HxCDFの寄与によるものと考えれば、1,2,3,4,7,9-HxCDFはジベンゾフラン骨格構造の対称性から1,3,6,7,8,9-HxCDFであるとみなすことができ、これは1,3,6,7,8-PeCDFの9位に塩素が1個置換した化合物に他ならない。したがって、TeCDFs、PeCDFs、HxCDFs中に高比率を占める異性体を列挙すれば、1,3,6,8-TeCDF(53%)、1,3,6,7,8-PeCDF(90%)及び1,3,6,7,8,9-HxCDF(29%)となり、互いに塩素置換反応または脱塩素反応に関連づけられる関係にある異性体であることが分かる。

塩素を含んだ廃棄物の燃焼以外のPCDFsの生成機構として代表的なものに、①2分子の塩素化フェノールの結合反応と、②PCBからの脱塩素、脱水素または脱塩素化水素反応がある¹⁰⁾。しかし、宇ノ気川橋付近に存在したと考えられる発生源が、1,3,6,7,8-PeCDFに関連する、ごく限られた異性体のみからなるPCDFsを含んでいた可能性が高いことを考慮すれば、多種類のPCB異性体の混合物である工業用PCB製品を起源とする②の生成反応によるとは考えにくく、①の生成過程により、特異な異性体分布が生じたと推定する方がより現実的であると考えられる。ここで、1,3,6,8-TeCDF、1,3,6,7,8-PeCDF及び1,3,6,7,8,9-HxCDFの生成に寄与する反応は以下のように考えられる。



工業的なCNPの生成反応に関連して現れ、1,3,6,8-TeCDDや2,4,6,8-TeCDFの原因物質と考えられる2,4-DCP或いは2,4,6-TrCP等⁸⁾とは塩素置換の位置が異なる塩素化フェノールの系統に属する。1,3,6,8-TeCDF、1,3,6,7,8-PeCDF及び1,3,6,7,8,9-HxCDFが特異的に高比率で検出されるのは、未知の発生源において上記3種類の反応が平行して進行したためなのか、いずれかの反応により生成したPCDFの異性体が、塩素化または脱塩素化反応を起こしたのかは不明である。

(3) Co-PCBsの異性体組成

次に、Co-PCBsの12異性体の組成比率を宇ノ気川橋とそれ以外の地点の水試料につい

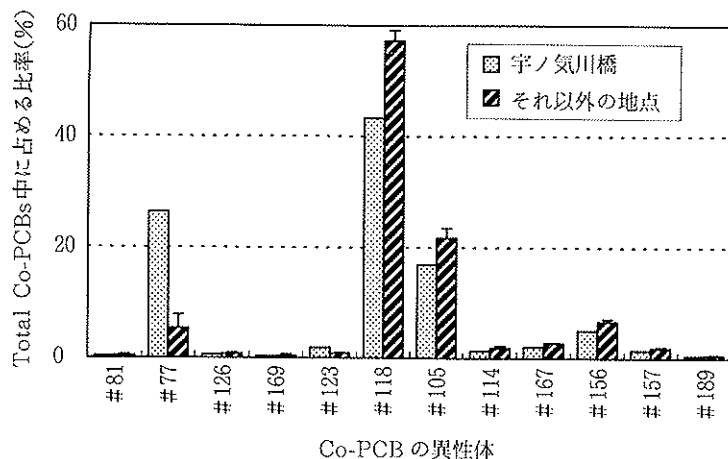


図3 水試料中のCo-PCBs異性体組成比率

BoxとBarはそれぞれ平均値と標準偏差を表わす(n=7)。

て比較した結果を図3に示す。宇ノ気川橋以外の地点の水試料では5%程度となっている3,3',4,4'-TeCB(#77)が宇ノ気川橋では26%と5倍以上高く、その代わりに他の試料で高比率を占めている2,3',4,4',5-PeCB(#118)や2,3,3',4,4'-PeCB(#105)などの異性体の比率が相対的に低下した。Co-PCBsのこれら3異性体は、バックグラウンド(非汚染)地域の底質試料等に特徴的に検出される主要な異性体であり、都市域や工業地域で生産・使用されたPCB製品から環境中に排出されたものが主に大気経路で取り込まれたと考えられてい

表3 ピーク面積から計算した1,2,3,6,7,8-HxCDFに対する1,2,3,4,7,8/1,2,3,4,7,9-HxCDFの濃度の割合

試料	比率(平均値±標準偏差)
水試料(宇ノ気川橋)	6.1
水試料(宇ノ気川橋以外の地点)	1.6 ± 0.33
底質試料	1.4 ± 0.50

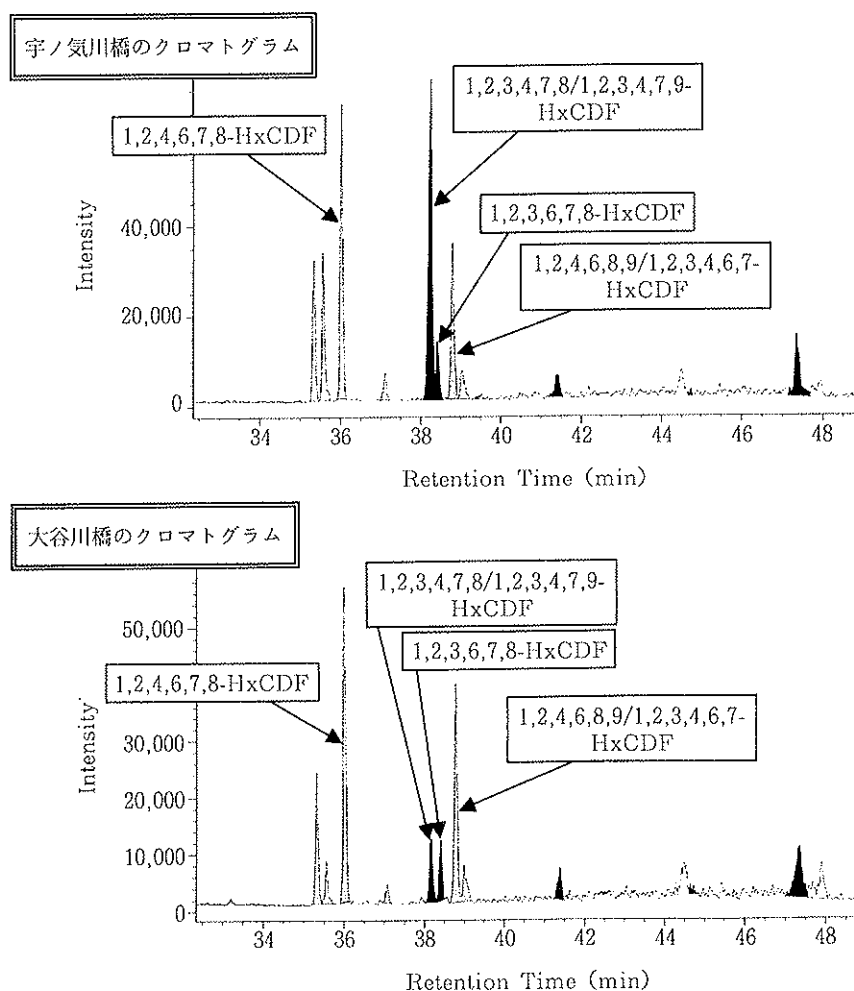


図4 宇ノ気川橋と上流の大谷川橋におけるHxCDFsのSIMクロマトグラムの比較

る¹⁰⁾。しかしながら、通常のバックグラウンド地域におけるこれら3異性体の優先順位は#118>#105>#77であること¹⁰⁾を考慮すれば、宇ノ気川橋地点の水試料は、#77を特異的に多くに含む発生源の影響を受けていたと考えられる。

3・4 未知の発生源の推定

前述の1,3,6,7,8-PeCDFや1,3,6,8-TeCDFと、PCB製品(カネクロールKC-300, KC-400及びKC-500等)由来の主要なCo-PCBsの異性体#77, #118, #105等は、構造式上直接的な関係を有しないと考えられる。また、1,2,3,4,7,9-HxCDF(1,3,6,7,8,9-HxCDF)が、ある種のPCB製品に含まれるPCDFs異性体のうち最大の比率を占めていることが報告された例もあるが¹⁰⁾、同じ報告の中で今回1,2,3,4,7,9-HxCDFより同族体中の比率が上回っていた1,3,6,7,8-PeCDFや1,3,6,8-TeCDFが、そのPCB製品からは検出されなかったことも述べられている¹⁰⁾。さらに、今回の調査では、PCBsの測定範囲をダイオキシン様の毒性を有する、いわゆる

Co-PCBsの12異性体に限定しているため、広くCo-PCBs以外の異性体も含有するPCB製品との関連性をこれ以上詳細に考察することはできない。

以上のことから、河北潟周辺の水試料のうち宇ノ気川橋の1地点において、ごく少数の限定されたPCDFの異性体だけが特異的に高比率で観測されたことについては、現段階では、燃焼系由来ともCNPやPCPなどの農業由来とも異なる、未知の発生源が直近上流側に存在していたことによるものと推定せざるを得ない。

3・5 定量値の過大評価の可能性

ダイオキシン類の毒性は、通常毒性係数(TEF)の存在する異性体(2,3,7,8位塩素置換体)の定量値(濃度)にそれぞれのTEFを乗じたものの総和として評価される。したがって、定量すべきTEFの存在する異性体はクロマトグラム上単離されていることが望ましい。しかし前述のように、SP-2331のカラ

ムを使用する限り、HxCDF 同族体のうち 1, 2, 3, 4, 7, 8-/1, 2, 3, 4, 7, 9-HxCDF の 2 異性体は完全に重なっており、1 個のピークとして取り扱わざるを得ない。そこで、定量値が大きめに見積もられることを承知しつつ、通常はこれらを合わせて 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF として定量しているのが普通である。

表 1 に示した測定結果もそのようにして定量した各異性体の濃度から計算されたものであるが、宇ノ気川橋だけは、1, 2, 3, 4, 7, 8-/1, 2, 3, 4, 7, 9-HxCDF のピークのうち、後者が占める分が多いと考えられることから、このピークについては 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF としてかなり過大評価された可能性がある。そこで、1, 2, 3, 4, 7, 8-/1, 2, 3, 4, 7, 9-HxCDF と SIM クロマトグラム上で隣に位置する 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF の 2 つのピーク (図 4) 面積から計算される濃度比を、全ての水試料及び底質試料についてまとめると表 3 に示すとおりとなった。

宇ノ気川橋以外の水試料と底質試料の平均値はそれぞれ、1.6 と 1.4 と比較的近い値であったが、宇ノ気川橋の水試料だけは 6.1 と大きくかけ離れていた。したがって単純に考えれば、これらの差、すなわち 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF の濃度の約 4.6 倍程度分は毒性等量には寄与しない 1, 2, 3, 4, 7, 9-HxCDF に相当する分として、宇ノ気川橋の 1, 2, 3, 4, 7, 8-/1, 2, 3, 4, 7, 9-HxCDF の定量値から差し引かなければならない。このようにして定量値を修正すると、宇ノ気川橋の 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF 濃度は 0.88pg/L であったものが 0.21pg/L となり、この異性体の TEF 値が 0.1 であることを考慮すれば、宇ノ気川橋の水試料の毒性等量は 0.54pg-TEQ/L とされていたものが、0.47pg-TEQ/L に下方修正されることになる。

4 ま と め

石川県最大の湖沼である河北潟とそれに流入する宇ノ気川、能瀬川等の 8 地点で採取した水試料中のダイオキシン類を測定し、PCDDs/DFs の同族体組成と異性体組成、また Co-PCB の組成を解析した。

その結果、宇ノ気川橋以外の地点では共通して、以前に使用された塩素系水田農薬 (PCP, CNP) に起因すると考えられる同族体及び異性体組成を示したのに対し、宇ノ気川橋の 1 地点だけはこれらとは全く異なり、燃焼起源、農薬起源のいずれとも異なる 1, 3, 6, 7, 8-PeCDF 及びこれに塩素が離脱または置換したごく少数の異性体が高比率的に高比率で検出された。

このことから、宇ノ気川橋の直近上流側には、これら少数の異性体を選択的に含む未知の発生源が存在していたものと推定された。

文 献

- 1) 清家伸康, 吉田雅司, 松田宗明, 河野公栄, 脇本忠明: 環境化学, 11, 455—465 (2001)
- 2) 益永茂樹, 小倉 勇, 中西準子, 桜井健郎: 第10回環境化学討論会講演要旨集, 232—233 (2001)
- 3) MASUNAGA, Shigeki, YAO, Yuan, OGURA, Isamu, NAKAI, Satoshi and NAKANISHI, Junko: Organohalogen Compounds, 43, 383—386 (1999)
- 4) MASUNAGA, Shigeki: Proceeding of Third International Workshop on Risk Evaluation and Management of Chemicals, Yokohama, 80—93 (2000)
- 5) 清家伸康, 松本めぐみ, 松田宗明, 河野公栄, 脇本忠明: 環境化学, 12, 89—96 (2002)
- 6) SAKAI, Mizuki, KAJIHARA, Hideo, FUKUMURA, Kinumi, KOBAYASHI, Jun, OHIZUMI, Manabu, TAKAHASHI, Yukio, NAKADAIRA, Hiroto and YAMAMOTO, Masaharu: Organohalogen Compounds, 57, 11—14 (2002)
- 7) 植村振作, 河村 宏, 辻万千子, 富田重行, 前田静夫: 農薬毒性の事典 (改訂版), p250—256, p310—313, 三省堂, 東京 (2002)
- 8) MASUNAGA, Shigeki, TAKASUGA, Takumi and NAKANISHI, Junko: Chemosphere, 44, 873—885 (2001)
- 9) HAGENMAIER, Hanspaul and BRUNNER, Hermann: Chemosphere, 16, 1759—1764 (1987)
- 10) MASUNAGA, Shigeki, YAO, Yuan, OGURA, Isamu, NAKAI, Satoshi, YAMAMURO, Masumi and NAKANISHI, Junko: Environ. Sci. Technol., 35, 1967—1973 (2001)
- 11) YAMASHITA, Nobuyoshi, KANNAN, Kurunthachalam, IMAGAWA, Takashi, VILLENEUVE, Daniel L., HASHIMOTO, Shinya, MIYAZAKI, Akira and GIESY, John P.: Environ. Sci. Technol., 34, 3560—3567 (2000)
- 12) 岡 秀雄, 柿本 均, 原田由美子: 石川保環研報, 39, 101—106 (2002)
- 13) IM, Sook-Hyeon., KANNAN, Kurunthachalam., GIESY, John P., MATSUDA, Muneaki and WAKIMOTO, Tadaaki: Environ. Sci. Technol., 36, 3700—3705 (2002)
- 14) SEIKE, Nobuyasu and OTANI, Takashi:

- Proceeding of International Workshop on
“Effects of Dioxins on Agriculture, Forestry
and Fisheries and their Mechanisms of Action
on Animals and Fishes”, Tsukuba, 119—127
(2002)
- 15) SAKIYAMA, Takanori, FUKUSHIMA, Minoru
and NAKANO, Takeshi : Organohalogen Com-
pounds, 50, 103—106 (2001)
- 16) 宮田秀明：よくわかるダイオキシン汚染, p129—
135, 合同出版㈱, 東京 (1998)
- 17) 酒井伸一, 出口晋吾, 高月 紘：環境科学学会誌,
15, 361—376 (2002)
- 18) 増崎優子, 松村 徹, 森田昌敏, 伊藤裕康：第12
回環境化学討論会講演要旨集, 686—687 (2003)
- 19) KODAVANTI, Prasada R. S., KANNAN,
Naranayan, YAMASHITA, Nobuyoshi, DERR-
YELLIN, Ethel C., WARD, Thomas R.,
BURGIN, Deborah E, TILSON, Hugh A. and
BIRNBAUM, Linda S. : Environ. Health.
Perspect., 109, 1153—1161 (2001)

〔報 文〕

フィルターパック法による乾性沈着調査 について(その2)

石川県保健環境センター化学物質・大気科学部 横江 斉・藤澤 明子

キーワード：酸性沈着，乾性沈着，フィルターパック法

1 はじめに

酸性降下物が森林生態系に及ぼす影響を評価するためには、森林等へ負荷される酸の量を全体として把握する必要がある。すなわち、降雨・降雪等の湿性沈着のみならず、粒子状あるいはガス状の形態で直接林冠に到達するいわゆる乾性沈着についても併せて評価していくことが重要である。

乾性沈着については、実測が困難ないしは多大な労力を要することから、欧米では間接的な推定法として、気象データなどから酸性物質等の沈着速度を推定し、実測濃度との積の形で沈着量を推定するインフェレンシャル(inferential)法^{1),2)}が採用されており、全国環境研協議会では、実測濃度を得る方法として多段ろ紙法(フィルターパック法)を用いて共同調査を行っている。^{3),4)}

本県においては、平成12年度、13年度にフィルターパック法による乾性沈着に関する予備的な調査を実施し、調査手法の確立を図るとともに、①本県における大気中の粒子状及びガス状物質濃度は全国平均値よりも低い、②乾性沈着が全沈着に占める割合は20%前後という結果を得た⁵⁾が、時間的に限られた調査であったことから、平成14年度において標準的な調査手順に基づく通年調査を実施したので、その結果を報告する。

2 方 法

2・1 調査地点及び調査期間

調査地点：石川県保健環境センター屋上(金沢市太陽が丘)

標高100m，地上高約9m

調査期間：平成14年4月1日～平成15年3月31日

2・2 調査方法

調査は、全国環境研協議会の共同調査^{3),4)}で採用された方法に準じ、以下のように行った。

(1) 採取方法

サンプリングは、NILU社製4段ホルダーを用い、それをシュルター内に下向きに装着し、1l/分の流速で2週間を単位として行った。

サンプリング系統及び使用したろ紙は、前報⁵⁾と同様である。

(2) 含浸ろ紙の調製

F₂及びF₃の調製方法は、以下のとおりとした。

F₂：超音波洗浄器を用いて、ろ紙を5分間蒸留水で予備洗浄し、その後に6%炭酸カリウム+2%グリセリン水溶液で5分間ずつ2回の洗浄を行った。洗浄後、大型ろ紙(ADVANTEC 590, 400mm×400mm)で挟み余分な水分を除去し、洗浄済みのポリスチレン製シャーレに入れシール後チャック付きアルミ蒸着袋に入れて使用時まで冷蔵保存した。

F₃：F₂と同様の手順で5%リン酸+2%グリセリン含浸ろ紙を調整し、使用時まで冷蔵保存した。

(3) 試料の前処理及び分析方法

試料採取後のろ紙は、清浄なポリスチレン製シャーレに入れシールテープでシール後、チャック付きアルミ蒸着袋に入れて冷蔵庫で保管した。

分析に当たっては、ろ紙を内容積50mlのキャップ付きポリプロピレン試験管に入れ、F₀、F₁及びF₃には蒸留水20mlを、F₂には0.05% (v/v) 過酸化水素水溶液20mlを加え、20分間振とう器で抽出した。

抽出液は必要に応じディスポーザルフィルター(ADVANTEC 25AS020AN)でろ過後冷暗所で保存し、1～2日以内にイオンクロマトグラフによる分析に供し

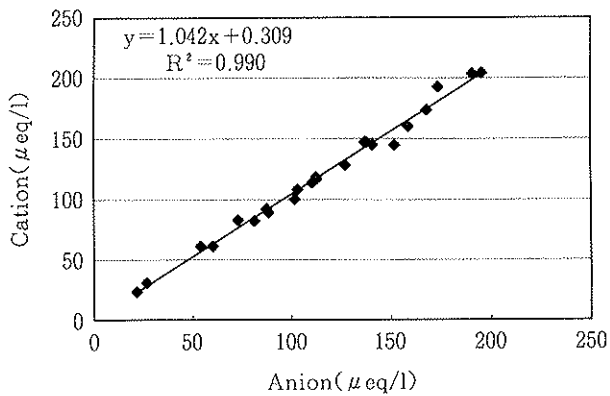
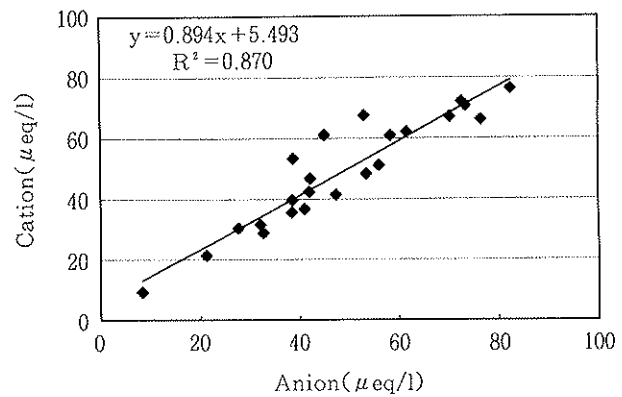
図1 F₀のイオンバランス図2 F₁のイオンバランス

表1 フィルターブランク抽出液濃度の平均値と標準偏差（サンプル数5）

単位：μmol/l

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
F ₀	0.07±0.11	0.35±0.52	0.20±0.21	1.76±1.86	0.47±0.44	0.00±0.00	0.17±0.39	1.93±2.63
F ₁	0.11±0.25	1.25±1.43	3.06±2.99	1.98±2.07	***	***	***	***
F ₂	0.36±0.38	***	5.25±0.96	***	***	***	***	***
F ₃	***	***	***	11.38±7.91	***	***	***	***

※ 抽出液量はそれぞれ20mlである。

※ 表中の数量は、平均値±標準偏差を示す。

表2 サンプル抽出液濃度の平均値と標準偏差（サンプル数23）

単位：μmol/l

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
F ₀	39.3±21.6	20.5±11.9	14.4±17.1	57.5±28.9	7.4±9.2	3.6±2.3	4.8±2.6	26.8±15.8
F ₁	9.1±2.8	14.7±12.9	15.5±6.1	14.7±9.9	***	***	***	***
F ₂	29.2±20.1	***	8.1±4.1	***	***	***	***	***
F ₃	***	***	***	38.7±26.3	***	***	***	***

※ 抽出液量はそれぞれ20mlである。

※ 表中の数量は、平均値±標準偏差を示す。

た。

なお、それぞれのろ紙のブランクについても、試料と同様に抽出・保管し分析に供した。

3 調査結果及び考察

3・1 データの精度

F₀（テフロンろ紙）及びF₁（ポリアミドろ紙）で捕集されたサンプルについて、抽出液の一部を用いてpH及びECの測定を行い、イオンクロマトグラフのデータと併せてイオンバランスを求めた。

F₀の抽出液については、アニオン（SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻）の合計とカチオン（H⁺、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）の合計は、良好な相関関係を示した。（図1）

一方、F₁の抽出液のイオンバランスは、F₀のケース

に比べばらつきが大きいものとなった。（図2）

なお、F₀及びF₁の抽出液について、「湿性沈着モニタリング手引書」（平成13年3月、環境省地球環境局環境保全対策課、酸性雨研究センター）で示されているR₁、R₂による評価を行ったところ、F₀については全データについて基準に適合していたが、F₁についてはR₁で一部基準に適合しないものがあった。

3・2 ろ紙ブランク

表1にF₀からF₃各ろ紙のブランクについて、抽出液の分析結果の範囲を示す。表2に示したサンプル抽出液の濃度と比較すると、F₀及びF₁についてはサンプル濃度はブランク濃度より概ね1オーダー高くなっており、ほぼブランクのコントロールはされている。しかしながら、F₂のCl⁻、F₃のNH₄⁺については、ブランク濃度

とサンプル濃度の差が小さく、ブランクろ紙の保管や取扱いに改善が必要である。

3・3 フィルターパック法による調査結果

表3に2002年度における通年調査の結果を示す。

2002年度には2週間単位で26個のサンプルが得られたが、そのうち3個についてはフィルターに漏れが確認されたため欠測扱いとした。

今回得られた結果を全環研が実施した2000年度の全国調査の結果⁴⁾(表4)と比較すると、各項目とも全国平均値よりも低く、 NH_3 を除きおおむね全国平均値の50%から90%の値であった。

(1) 粒子状物質の濃度

粒子状物質の濃度変化をアニオンについて見ると、年

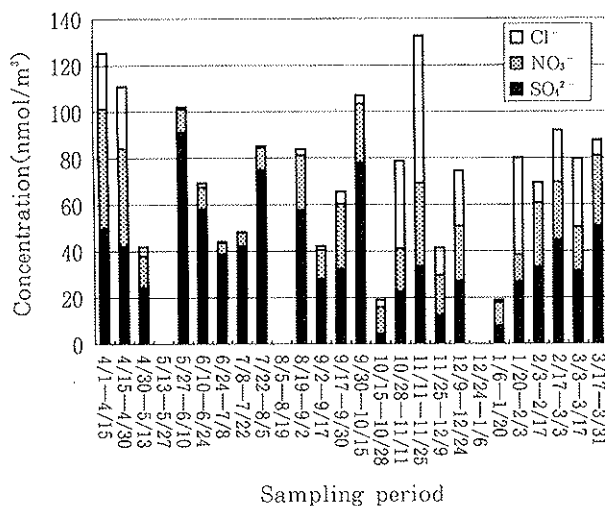


図3 フィルターパック法による粒子状物質の濃度変化 (アニオン)

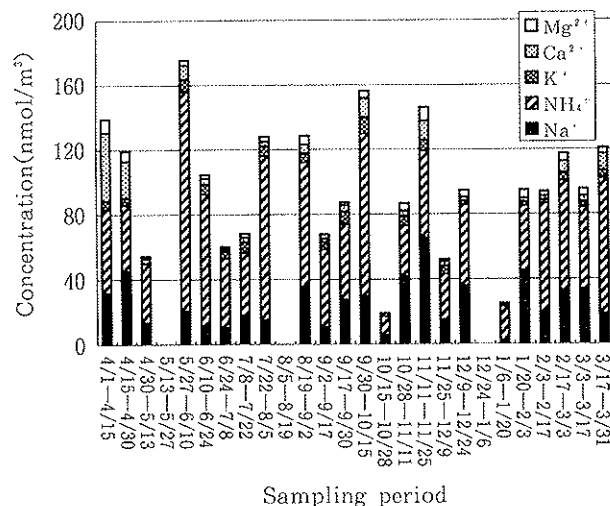


図4 フィルターパック法による粒子状物質の濃度変化 (カチオン)

間を通して硫酸イオン (SO_4^{2-}) と硝酸イオン (NO_3^-) が観察された。一方、粒子状物質中のカチオンは、ナトリウムイオン (Na^+) とアンモニウムイオン (NH_4^+) がほとんどを占めていた。(図3, 図4)

10月末から4月中旬にかけてやや高い値が観察される塩化物イオン (Cl^-) とナトリウムイオン (Na^+) は、その増加・減少の傾向から海塩由来と考えられる。(図5)

(2) ガス状物質の濃度

ガス状物質は全体として見れば、暖候季(4月から9月)に多い傾向を示した。(図6)

物質ごとに見ると、二酸化硫黄 (SO_2) は、年間を通じて観察され、11月以降の冬季間にやや高い濃度を示し

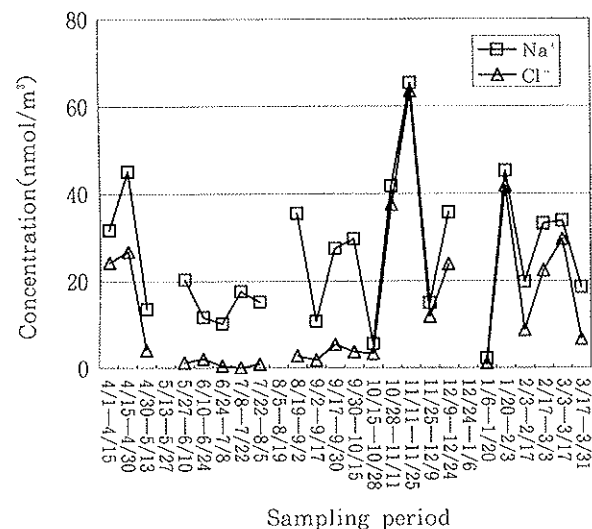


図5 フィルターパック法による粒子状物質の濃度変化

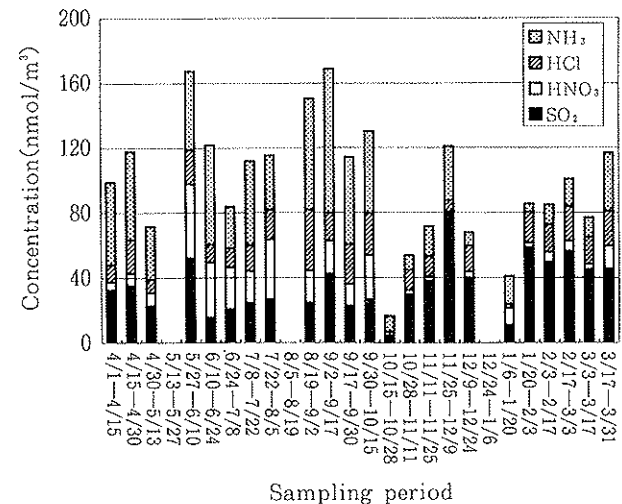


図6 フィルターパック法によるガス状物質の濃度変化

た。硝酸 (HNO_3) は5月から9月にある程度の濃度で観察されるが、それ以外の時期は低濃度若しくはほとんど観察されなかった。塩化水素 (HCl) は年間を通じて観察されたが、季節による濃度変化は顕著ではない。

アンモニア (NH_3) は、暖候季 (4月から9月) に高く、寒候季 (10月から3月) に低かった。

(3) 粒子状物質濃度とガス状物質濃度の関係

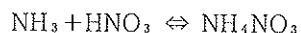
図7から図10に粒子状物質濃度とガス状物質濃度の関係を示す。

SO_4^{2-} (粒子) と SO_2 (ガス) の大気中濃度について見ると、 SO_4^{2-} (粒子) 濃度は暖候季に高くなり、 SO_2 (ガス) 濃度は寒候季に高くなる傾向を示した。(図7)

同様の傾向は全環研の全国調査結果⁴⁾や松本らの奈良県における調査結果⁶⁾でも観察されており、 SO_4^{2-} (粒子) 濃度が暖候季に高くなるのは、 SO_2 (ガス) から粒子状硫酸 (H_2SO_4) あるいは粒子状硫酸塩 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ など) への転換が起こりやすいためと考えられる。

NO_3^- (粒子) と HNO_3 (ガス) の大気中濃度については、平均気温が20°Cを越えると HNO_3 (ガス) 濃度が顕著に増加し、同時に NO_3^- (粒子) が減少する傾向が見られた。(図8)

このことは、硝酸アンモニウムの物性すなわち気相中での NH_3 (アンモニアガス) 及び HNO_3 (硝酸ガス) と NH_4NO_3 (硝酸アンモニウム：粒子) の平衡



は温度依存性が大きく、気温が低くなると NH_4NO_3 は飽和蒸気圧が低いため容易に粒子化する (上式の反応が右方向へ進み、気温0°Cでは完全に粒子化する) が、気温が20°C以上では、いったん生成されてもすぐに分解する (反応が左に進む) こと⁷⁾とよく一致している。

Cl^- (粒子) は前述のように海塩粒子によると思われる

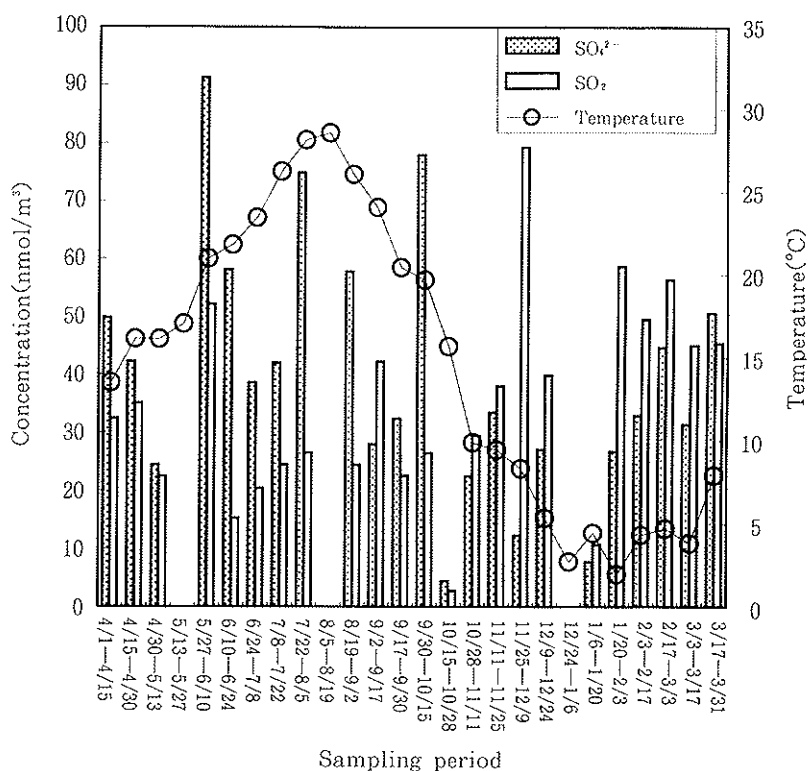


図7 粒子状物質とガス状物質の関係 (硫酸イオンと二酸化硫黄)

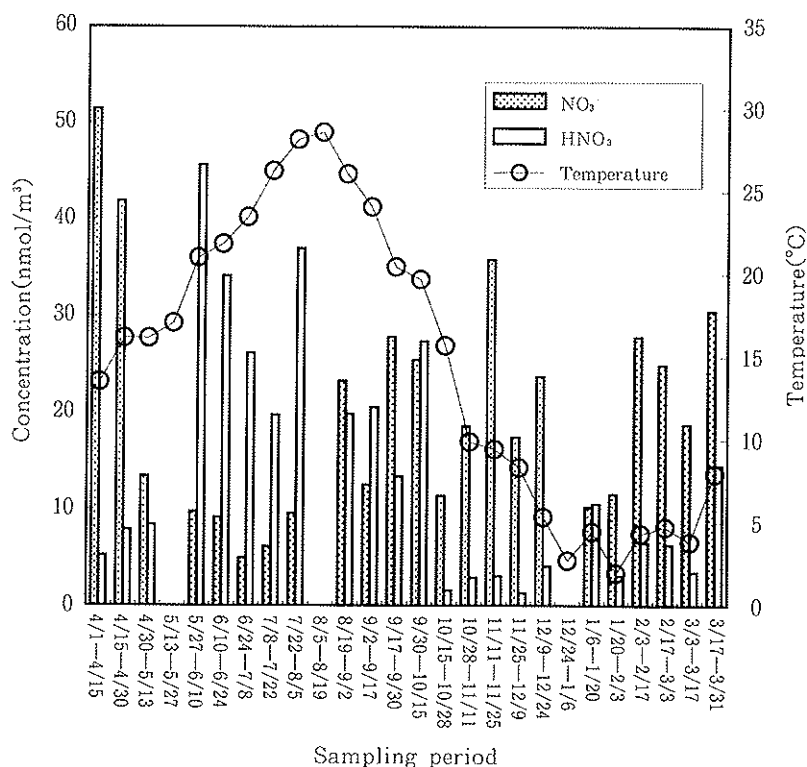


図8 粒子状物質とガス状物質の関係 (硝酸イオンと硝酸ガス)

る秋季から冬季にかけてのピークが見られ、逆に5月から9月にはほとんど検出されていない。この点について

は、5月から9月にも海塩由来と考えられる Na^+ (粒子) がある程度観察されている(表3)ことから、F₁ろ紙(テフロンろ紙)上で Cl^- (粒子) の損失が生じ⁴⁾、下段のろ紙で HCl (ガス) として捕集されたことも考えられる。(図9)

NH_4^+ (粒子) は、前述のように年間を通じて観察されるが、 NH_3 (ガス) については、暖候季に高く、寒候季に低い傾向が見られた。(図10)

NH_3 は、硫酸や硝酸の粒子化と深くかかわっており、より一層のデータの蓄積が必要である。

3・4 乾性沈着量の試算

インファレンシャル法においては、乾性沈着は通常次のモデル式で表現される。^{1), 2)}

$$F = Vd \times C$$

ここで、

F : 沈着表面への沈着物質のフラックス(沈着量: 例えば, mmol/m²/月)

Vd : 沈着速度 (cm/sec)

C : 沈着物質濃度 (nmol/m³) を表す。

(サンプリング期間に応じて、ディメンションの補正を必要とする。)

Vd は大気中から沈着面までの3つの段階における沈着抵抗の和の逆数として表される。

$$Vd = (Ra + Rb + Rc)^{-1}$$

Ra : 空気力学的抵抗

Rb : 鉛直方向への輸送(分子拡散)に対する境界層での抵抗

Rc : 表面抵抗(ガス状物質が葉面などに取り込まれる過程で生ずる相互作用によって決まる。多くのパラメータが介在し理論的な扱いは難しいので、実測値などから推定される。)

それぞれの地域における種々の沈着面の Vd を推定することは現状では困難であることから、ここでは全環研第3次酸性雨全国調査報告書において採用している針葉樹(スギ)に対するガス及び粒子の平均沈着速度⁴⁾(表5)

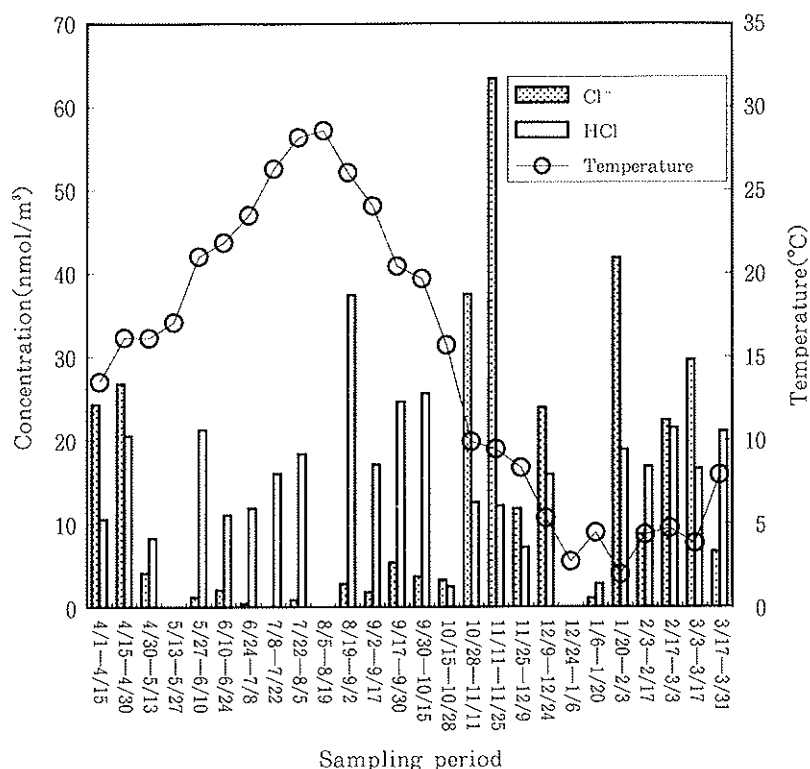


図9 粒子状物質とガス状物質の関係(塩化物イオンと塩化水素)

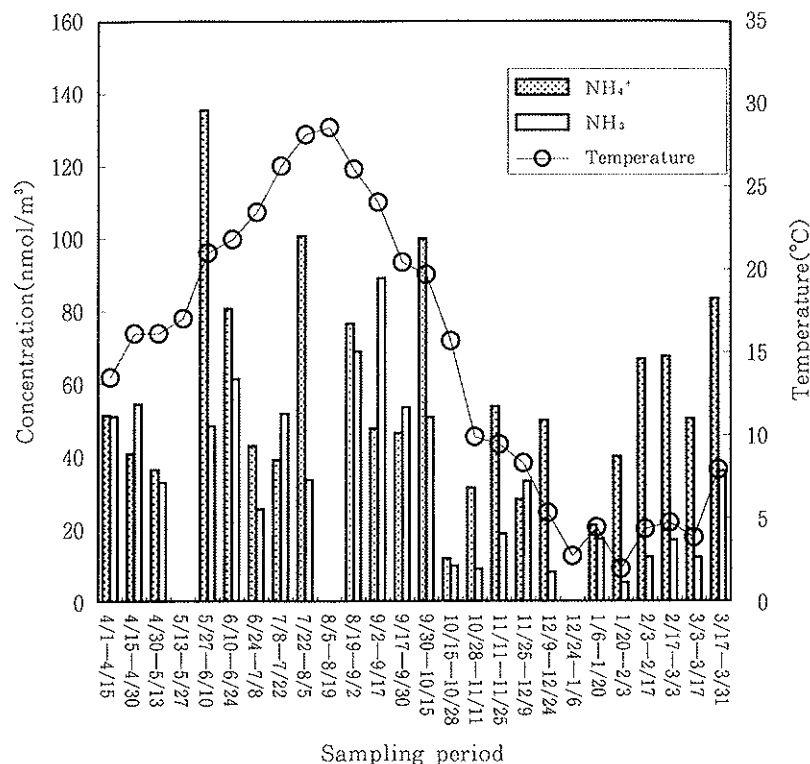


図10 粒子状物質とガス状物質の関係(アンモニウムイオンとアンモニアガス)

を用いて、3・1に示したガス及び粒子濃度から沈着量(2週間当りに換算)を計算した。

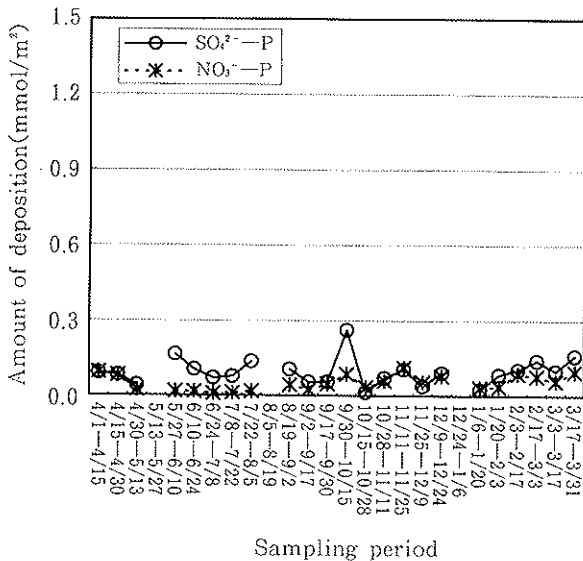


図11 粒子状物質の沈着量推移（スギ林を想定）

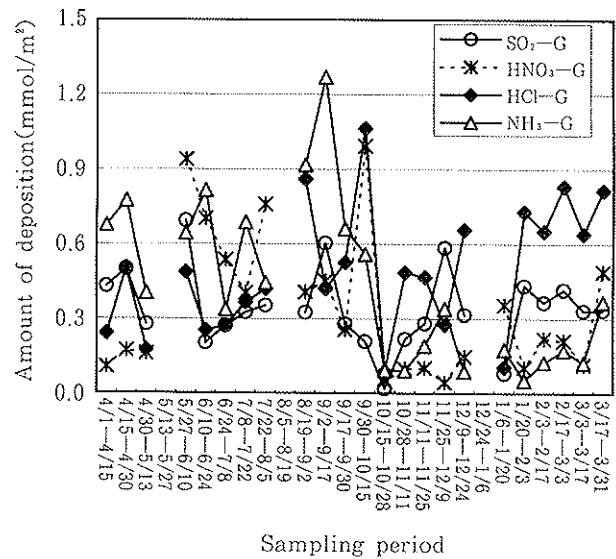


図12 ガス状物質の沈着量推移（スギ林を想定）

表5 今回採取した針葉樹（スギ）に対する
平均沈着速度 (Vd)⁴⁾

単位: cm/sec

	粒子状物質		ガス状物質			
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	SO ₂	HNO ₃	HCl	NH ₃
寒候期	0.26	0.26	0.61	2.8	3.2	0.85
暖候期	0.15	0.15	1.1	1.7	1.9	1.1

※ 寒候期は10月から3月を、暖候期は4月から9月を指す。

乾性沈着について見ると、粒子状物質の沈着量は全体としてガス状物質の沈着量に比べ小さく、年間を通じた変化は少ない。(図11)

表6 酸性沈着の試算（針葉樹（スギ林）を対象とした場合）

単位: mmol/m²

		平均値	最大値	最小値	合計(年間値)	比率(%)	
乾性沈着	粒子状物質						
	SO ₄ ²⁻	0.094	0.26	0.013	2.2	A	12.7 (A+C)/(A+C+E)*100
	NO ₃ ⁻	0.052	0.11	0.009	1.2	B	16.2 (B+D)/(B+D+F)*100
	ガス状物質						
	SO ₂	0.34	0.69	0.019	7.8	C	
	HNO ₃	0.34	0.99	0.043	7.8	D	
	HCl	0.49	1.1	0.088	11		
湿性沈着	NH ₃	0.43	1.3	0.052	10		
	SO ₄ ²⁻	3.0	9.7	0.25	69	E	
	NO ₃ ⁻	2.0	4.3	0.30	47	F	
	NH ₄ ⁺	2.4	6.2	0.37	54		

※ 乾性沈着、湿性沈着ともにおおむね2週間を単位として計算している。

※ 乾性沈着には3回分（6週間分）の欠測がある。（表3参照）

※ 湿性沈着は、2002年度太陽が丘測定点のデータ¹⁰⁾から乾性沈着の欠測期間を除外したものである。

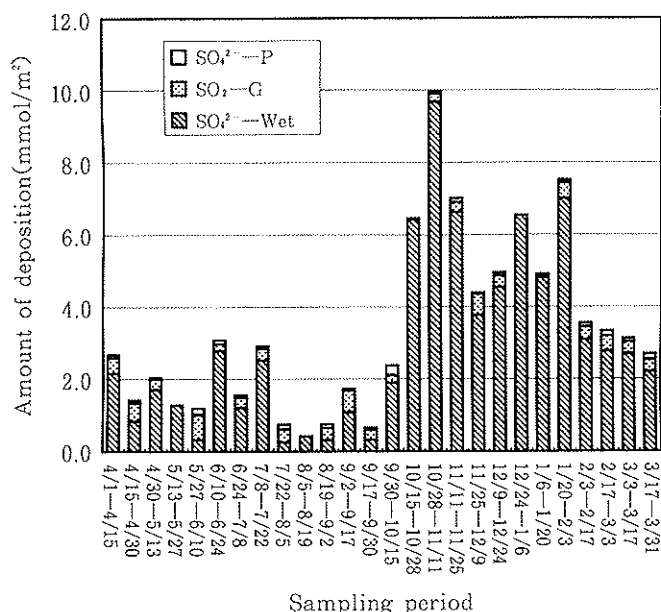
一方、ガス状物質はSO₂（二酸化イオウ）とHCl（塩化水素）は季節による変化は明確でないが、HNO₃（硝酸）とNH₃（アンモニアガス）は暖候季に多くなる傾向が見られる。(図12)。

3・5 湿性沈着量と乾性沈着量

今回試算を行った乾性沈着量を同一期間（2002年度）の湿性沈着量⁸⁾とともに表6に示す。年間値ベースで見ると、粒子状物質とガス状物質を合わせた乾性沈着量は、全沈着量（湿性+乾性）の13~16%程度であり、前報³⁾の結果よりやや低い値となった。

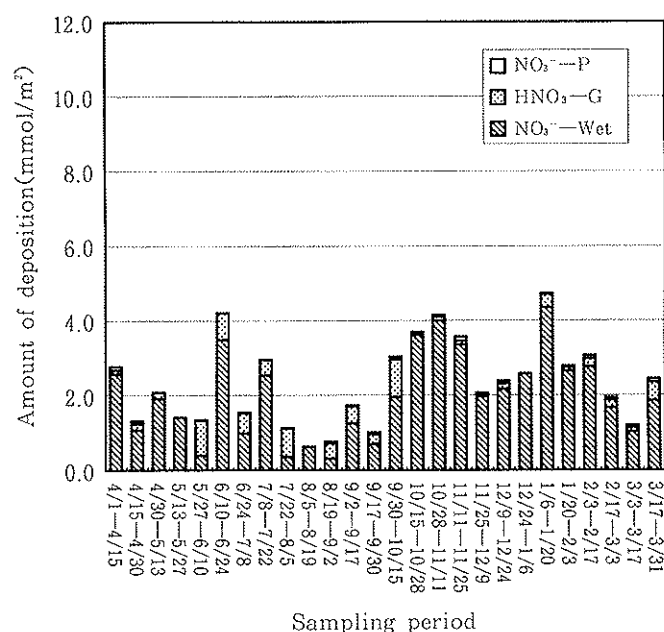
図13、図14にそれぞれSO₂、SO₄²⁻並びにHNO₃、NO₃⁻の年変化を示す。図13を全体として見ると湿性沈着

由来のSO₄²⁻が支配的であり、特に寒候季（10月中旬から翌年3月）にはそれが顕著に現れている。また、暖候季にはやや乾性沈着のSO₂（ガス状成分）の寄与が大きくなる傾向がある。一方、図14を見ると、湿性沈着由来のNO₃⁻が全体を支配していることはSO₄²⁻の場合と同様であるが、SO₄²⁻の場合ほどには寒候季と暖候季の差は明



図中の—P は乾性沈着の粒子状成分，—G は同ガス状成分，
—Wet は湿性沈着を示す。

図13 スギに対する SO₂ ガス，硫酸イオン沈着量の試算



図中の—P は乾性沈着の粒子状成分，—G は同ガス状成分，
—Wet は湿性沈着を示す。

図14 スギに対する HNO₃ ガス，硝酸イオン沈着量の試算

際ではなく，また，暖候季には乾性沈着（ガス状 HNO₃）の寄与が湿性沈着よりも大きくなる例も見られた。

今回試算に用いた沈着速度（Vd）は，全環研調査において全国一律に設定したものであるが，石川県は「弁

当忘れても，傘忘れるな」という俚諺からもわかるように，全国的に見ても降水量，降水日数ともに多い土地柄である。したがって，SO₂ のような水溶解性の高いガス成分の葉面への乾性沈着を考える場合には，高橋ら⁹⁾が指摘するように葉面の濡れ時間をも勘案した Vd を設定することが適切であり，今後の検討が必要である。

4 ま と め

国内における湿性沈着調査は20年近く前に開始され，データが蓄積されているが，粒子状物質やガス状物質による乾性沈着については，統一的な手法による調査が緒についたところである。

国内各地で行われている乾性沈着調査の結果と比較可能なデータを得るため，平成14年度に全国環境研協議会の共同調査において採用されている調査手法を用いて通年調査を行った。

(1) フィルターバック法を用いて環境大気中の大気汚染物質濃度について通年調査を行った。今回得られた結果を全環研が実施した2000年度の全国調査の結果と比較すると，各項目とも全国平均値よりも低く，NH₃を除き全国平均値の50％から90％の値であった。

(2) SO₂²⁻（粒子）濃度は暖候季に高くなり，SO₂（ガス）濃度は寒候季に高くなる傾向を示した。また，平均気温が20℃を越えると HNO₃（ガス）濃度が顕著に増加し，同時に NO₃⁻（粒子）が減少する傾向が見られた。

(3) インファレンシャル法を用いて針葉樹（スギ）に対する沈着量を試算した結果，全体としてガス状物質の沈着量のほうが粒子状物質のそれよりも多く，また，ガス状物質について見ると SO₂（二酸化硫黄）と HCl（塩化水素）は季節による変化は明確でないが，HNO₃（硝酸）と NH₃（アンモニアガス）は暖候季に多くなる傾向が見られた。

(4) 今回試算を行った乾性沈着量を同一期間（2002年度）の湿性沈着量と比較すると，乾性沈着量は湿性沈着量の13～16％程度と推定された。

(5) サンプル段階でフィルターに漏れが生じ，結果として欠測（3例）が生じたこと，使用したろ紙のブランクのコントロールが不十分であることなど，サンプリングから分析にいたるプロセスで改善を要する点が見られた。

(6) 石川県の気候特性を考慮すると，SO₂ のような水溶解性の高いガス成分の葉面への乾性沈着を考える場合には，葉面の濡れ時間をも勘案した沈着速度（Vd）

の設定が適切であり、今後の検討が必要である。

文 献

- 1) HICKS B. B., MEYERS T. P., BALDOCCHI D. D. : Principles of Environmental Sampling Second Ed., (Keith, L. H. ed.), 599—617, The American Chemical Society, (1996)
- 2) HICKS B. B., BALDOCCHI D. D., MEYERS T. P., HOSKER, JR R. P. : Water, Air, and Soil Pollution 36, 311—330 (1987)
- 3) 全国環境研協議会酸性雨調査研究部会 : 全国環境研
会誌, 26(2), 66—116 (2001)
- 4) 全国環境研協議会酸性雨調査研究部会 : 全国環境研
会誌, 27(2), 68—126 (2002)
- 5) 横江 斉, 藤澤明子 : 石川保環研報, 39, 77—80
(2002)
- 6) 松本光弘, 村野健太郎 : 日化誌, 495—505 (1998)
- 7) 太田幸雄 : 季刊化学総説 No.10, 123—145 (1990)
- 8) 石川県 : 平成14年度環境大気調査報告書(資料編)
(2003)
- 9) 高橋 章, 佐藤一男, 若松孝志 : 電力中央研究所報
告 T99002 (1999)

〔報 文〕

石川県における既設測定局での PM_{2.5} 測定の優先順位の考察

石川県保健環境センター化学物質・大気科学部 太田 聡・横江 斉

キーワード：PM_{2.5}，SPM，DEP，窒素酸化物，測定機配置

1 はじめに

大気中の浮遊粒子状物質（SPM）は、人の呼吸によって気管支まで到達し、喘息を引き起こす要因の一つとされることから環境基準が定められており、県内においても25の一般環境大気測定局で自動測定機を用いて常時監視を行っている。県内のSPMはすべての測定局において全国平均の中位から低位の濃度であり、概ね清浄であると考えられる。

しかし、大都市圏の公害訴訟において、沿道の健康被害はディーゼル自動車排ガスに含まれる粒子状物質（DEP）が原因とされたほか、東京都独自の調査ではDEPの花粉症などのアレルギー疾患への影響や、胎児に対する影響などが見出された¹⁾。国外ではDEPに限らずSPMに含まれる特に粒径の小さな物質に慢性疾患の悪化や肺機能の低下が疑われるとの報告（ハーバード大6都市研究²⁾）がなされるなど、従来のSPM測定だけでは大気中に浮遊する粒子状物質の健康への影響を捕らえきれない懸念が出てきた。

米国EPAでは表1のとおり、1997年、従来の粒径10 μm以下の粒子状物質（PM₁₀）の基準に加えて、粒径が2.5 μm以下の粒子状物質（PM_{2.5}）に対して新たな基

準を設けた。

わが国でもPM_{2.5}の人の健康に与える影響評価や測定方法の検討が開始され、平成12年9月には大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）質量濃度測定方法暫定マニュアルを作成し、国設の大気監視測定局で測定を行うなど法規制に向けた動きがみられる。

そこで、県内におけるPM_{2.5}の測定を行い、測定局のSPM等自動測定機の値と比較して、近い将来行われるPM_{2.5}に対する国の法規制に対して、既設の測定局でのPM_{2.5}測定の優先順位について1つの根拠を得たので報告する。

2 測定方法

2・1 測定地点及び期間

PM_{2.5}測定は住宅地（三馬測定局）、沿道（大聖寺測定局、七尾測定局）及び保健環境センターで行い（図1、2）、期間はSPMが年平均値より高くなる春から夏にかけてと年平均値に近い秋から冬にかけて行った。

(1) 平成12年度

一般環境大気三馬測定局（金沢市三馬2-251）

平成12年6月7日から7月5日

平成12年9月12日から10月10日

(2) 平成13年度

一般環境大気大聖寺測定局（加賀市大聖寺東4-2）

平成13年5月23日から6月20日

平成13年9月19日から10月17日

(3) 平成14年度

一般環境大気七尾測定局（七尾市小島町≒33-1）

平成14年6月6日から7月4日

保健環境センター（金沢市太陽が丘1-11）

表1 米国EPAのPMに関する基準

PM _{2.5}	24時間平均	65 μg/m ³
	年平均	15 μg/m ³
PM ₁₀	24時間平均	150 μg/m ³
	年平均	50 μg/m ³

EPA：40 CFR Part 50.7, 8

Consideration of the priority of PM_{2.5} measurement in the established measurement office in Ishikawa Prefecture. by OTA Satoru and YOKOE Hitoshi (Chemical and Air Quality Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

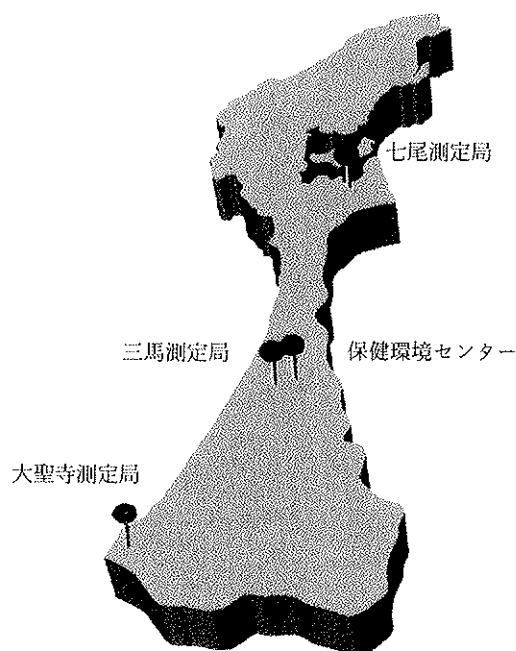


図1 調査地点

平成14年11月20日から12月4日

2・2 測定項目

PM_{2.5} 質量濃度PM_{2.5} 及び SPM イオン成分濃度(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)

2・3 測定方法

一般環境大気測定局での測定は測定局屋上に米国 EPA の規格に準拠するインパクター型分粒器を備えた R&P 社製 FRM-2000 PM_{2.5} ローボリウムエアサンプラを設置し、1週間(流量16.7l/min)連続吸引し、これを4回行った。同時に SPM イオン成分を測定するため多段型分粒器を持つ柴田科学製 SL-20 SPM ローボリウムエアサンプラ(流量20.0l/min)で同様の試料採取を行った。センターでの測定も同様に PM_{2.5} 及び SPM サ

ンプラを設置し、24時間の連続吸引で14日間行った。試料は採取前と後でそれぞれ開放したシャーレに入れアルミ箔で遮光して40%程度に調湿されたデシケータに24時間以上入れた後、重量を計り質量濃度を求めた。イオン成分分析は、ろ紙を短冊状に切断して、超純水20mlに浸し15分間の振とう抽出したものをディスポーザブルフィルターユニット(ADVANTEC 25 AS020AN)でろ過して横河電機株式会社製 IC 7000D を用いてイオンクロマトグラフを測定した。

使用したフィルターは、PM_{2.5} 用が Whatman 製、47φ, PMP サポート付きテフロンフィルター、SPM 用が MILLIPOE 製、55φ, ロシリケートマイクロファイバークラス製アクリル樹脂接着 AP 20 である。PM_{2.5} 質量濃度算出は実流量を用い、イオン成分算出も実流量を使用した。

また、ブランクフィルターも同様の測定を行って溶出成分との差を行った。

SPM の質量濃度は各測定局の自動測定機(東亜 DKK 製β線吸収法)の値を期間平均して用いた。

3 結果と考察

質量濃度の測定結果を表2、図3に示した。各測定値の SPM における PM_{2.5} の含有率%で見ると、三馬測定局で52%~84%、大聖寺測定局で63%~86%、七尾測定局58%~73%、当センターで52%~94%であった。この結果は他の都道府県で行われた PM_{2.5} の調査で得られた割合(北九州市45%~80%³⁾、東京都70%~90%⁴⁾、兵庫県45%~80%⁵⁾、大阪府60%程度⁶⁾) とほぼ同様のレベルであった。三馬測定局における平成12年9月12日から19日までの測定は、三宅島噴火の影響による全県における SO₂ 濃度及び SPM 濃度の上昇時に当たっておりイオン濃度に変化がみられ、含有率も前後の期間より若干高くなった。全測定地点、全測定期間を平均して石川県内の SPM における PM_{2.5} の含有率を求めると平均で73%(52%~94%、標準偏差11)であった。

三馬測定局及び大聖寺測定局で季節変化をみると秋の濃度が春より SPM, PM_{2.5} とも低くなっていたが、SPM における PM_{2.5} の含有率は秋が7~8%高くなっていた。このことは、共に秋に減少している SPM, PM_{2.5} 濃度のうち SPM 濃度の減少の割合が大きかったことによる。このことから、PM_{2.5} より粗大粒子(粒径2.5μm以上10μm未満, SPM-PM_{2.5})の季節変化が大きいことが示唆された。

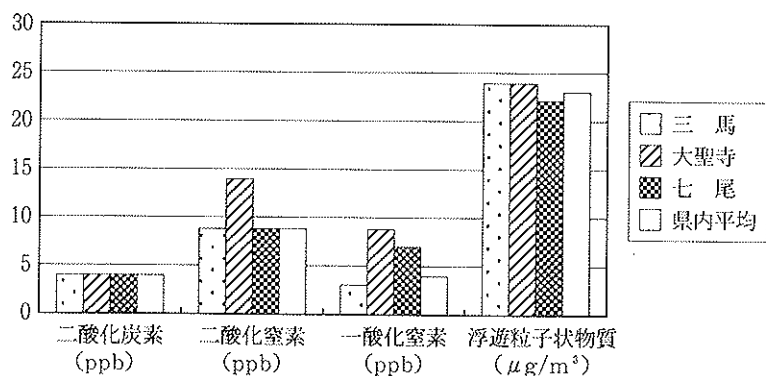


図2 平成13年度平均値

表 2 質 量 濃 度 測 定 結 果

年 度	測 定 場 所	期 間	PM _{2.5} (a) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SPM (b) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(b) - (a) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(a)/(b)×100 (%)
平成 12 年度	三 馬 測 定 局	6/ 7 ~ 6/14	16	23	7	70
		6/14 ~ 6/21	31	45	14	69
		6/21 ~ 6/28	13	25	12	52
		6/28 ~ 7/ 5	19	31	12	61
		9/12 ~ 9/19	28	38	10	74
		9/19 ~ 9/26	21	25	4	84
		9/26 ~ 10/ 3	10	18	8	56
		10/ 3 ~ 10/10	13	20	7	65
平成 13 年度	大聖寺測定局	5/23 ~ 5/30	20	32	12	63
		5/30 ~ 6/ 6	33	43	10	77
		6/ 6 ~ 6/13	15	20	5	75
		6/13 ~ 6/20	15	22	7	68
		9/19 ~ 9/26	13	17	4	76
		9/26 ~ 10/ 3	19	24	5	79
		10/ 3 ~ 10/10	24	28	4	86
		10/10 ~ 10/17	17	23	6	74
平成 14 年度	七 尾 測 定 局	6/ 6 ~ 6/13	22	30	8	73
		6/13 ~ 6/20	16	22	6	73
		6/20 ~ 6/27	7	12	5	58
		6/27 ~ 7/ 4	15	22	7	68
	セ ン タ ー	11/20 ~ 11/21	15	17	2	88
		11/21 ~ 11/22	8	10	2	82
		11/22 ~ 11/23	11	17	6	64
		11/23 ~ 11/24	14	17	3	83
		11/24 ~ 11/25	12	13	1	92
		11/25 ~ 11/26	7	12	5	59
		11/26 ~ 11/27	5	10	5	52
		11/27 ~ 11/28	9	12	3	76
		11/28 ~ 11/29	10	11	1	94
		11/29 ~ 11/30	21	26	5	81
		11/30 ~ 12/ 1	14	18	4	80
		12/ 1 ~ 12/ 2	16	21	5	77
		12/ 2 ~ 12/ 3	8	11	3	72
		12/ 3 ~ 12/ 4	13	17	4	79

また、PM_{2.5}濃度と粗大粒子濃度の相関は弱く（図4）、季節変化及び相関からPM_{2.5}粒子と粗大粒子は組成に違いがあることが示唆された。

SPMとPM_{2.5}の相関は、図5に示したとおり、各測定毎に相関が強く（相関係数 $R^2=0.89\sim0.99$ ）、全測定デー

タにおける相関でも強い相関（ $R^2=0.91$ ）が得られた。各イオン成分の濃度差をSPMとPM_{2.5}と比較すると（図6、図7、図8）、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ は差が小さく、この3成分がイオン成分の80％以上であることからSPMに含まれるイオン成分のほとんどはPM_{2.5}として

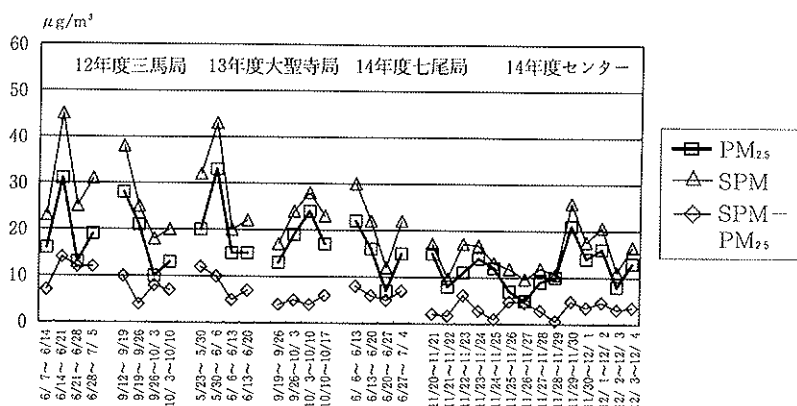


図3 測定結果

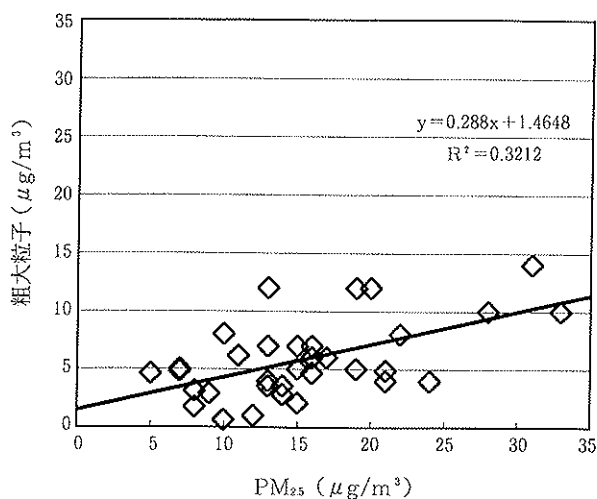
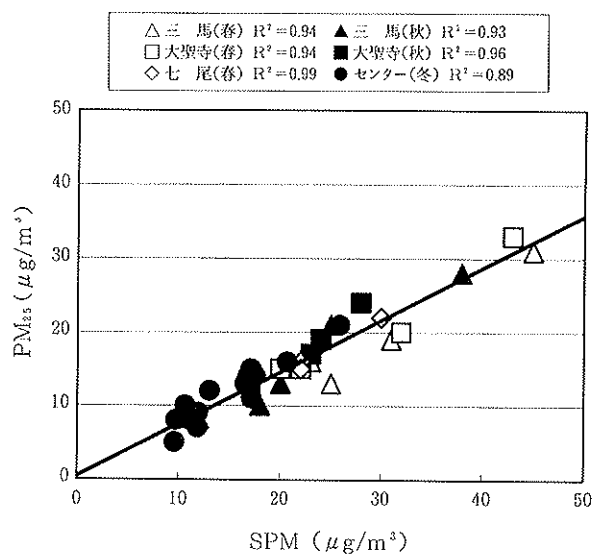
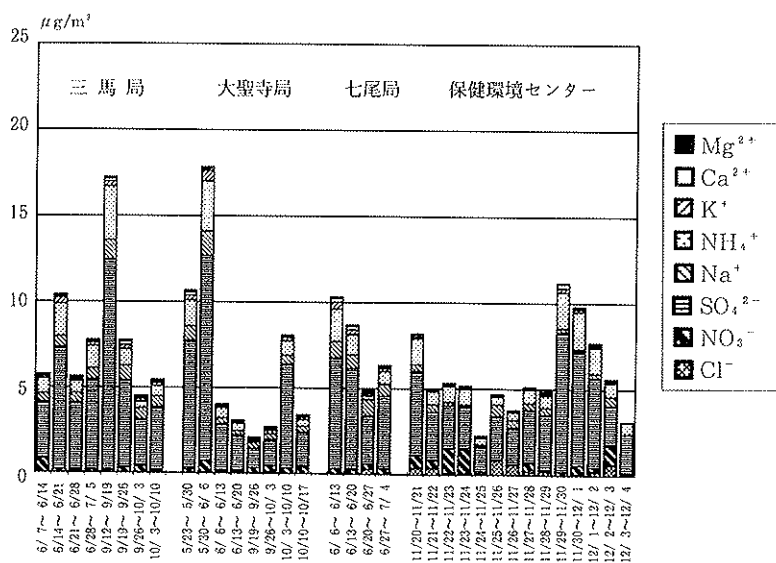
図4 粗大粒子とPM_{2.5}の相関図図5 PM_{2.5}とSPM

図6 SPMイオン成分

存在することが示唆された。三宅島噴火の影響のあった三馬測定局の平成12年9月12日から19日までの測定では、 SO_4^{2-} と NH_4^+ の濃度が高くなる傾向が見られた。その他の Cl^- 、 Na^+ 、 Ca^{2+} はSPMで検出されるがPM_{2.5}ではほとんど検出されなかった。また、冬期、保健環境センターで行った24時間毎の試料採取では NO_3^- が多く検出された。千葉県環境研究所の押尾ら⁷⁾はろ紙上に捕集されたイオン成分の常温(20℃)での保持状況を調べたところ NO_3^- の揮散による濃度減衰

を認め、その効果が温度と時間に依存することを突き止めた。センターでのサンプリングは、気温が平均10℃以下で行われ、サンプリング時間も24時間と比較的短かったことから、 NO_3^- の揮散が少なかったことが要因と考えられた。

PM_{2.5}のイオン成分以外の成分を図9に見ると、大きな差はないものの平均で大聖寺局が若干高くなった。これまでの他の調査⁴⁾によってイオン成分以外の成分は金属類、砂、元素系炭素(EC)、有機系炭素(OC)等であることが知られている。このことを検討するため測定期間の大気汚染物質の状況を調べた。図10に示すように大聖寺測定局の NO_x 濃度が他局より高く、自動車排出ガスの影響

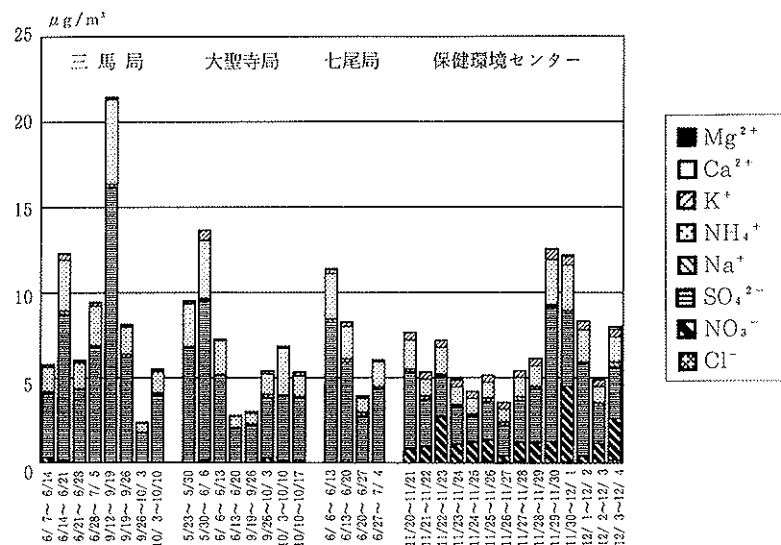


図 7 PM_{2.5} イオン成分

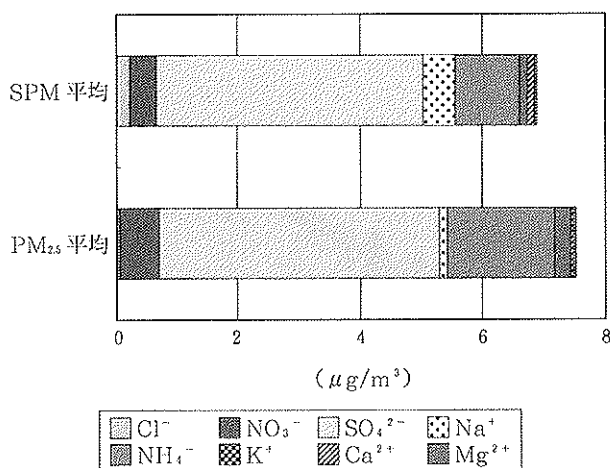


図 8 イオン成分比較（全地点，全期間平均）

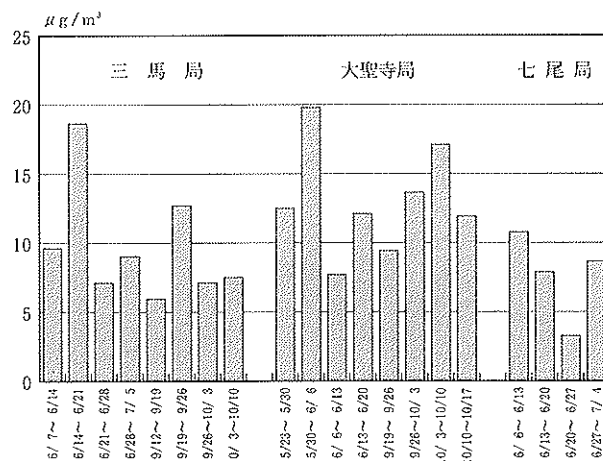


図 9 PM_{2.5} のイオン成分以外

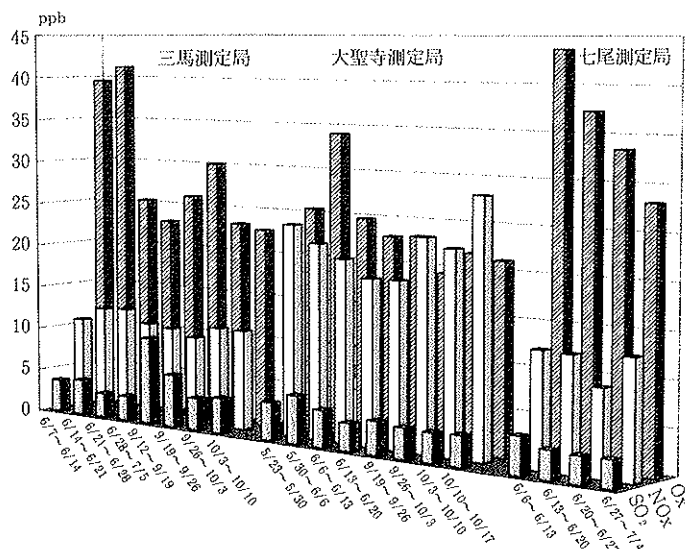


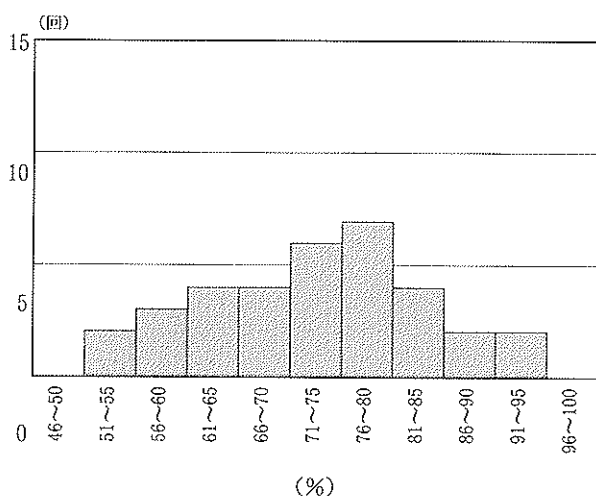
図 10 測定期間における大気汚染物質平均値

を強く受けているため EC、OC が他局より多く存在し、PM_{2.5} におけるその他成分が高くなったことが示唆された。

調査を行った SPM における PM_{2.5} の割合を 5% ごと度数分布で表すと正規分布に近い分布が得られる（図11）。このことから今回調査を行わなかった局の SPM における PM_{2.5} の割合を考えると、今回調査した局及び季節が適当であれば、割合の平均は今回の調査で得られた平均（73%、95%信頼区間69%～76%）に近づくことが期待される。また、図5で示したように今回調査で得られた測定時期、期間、場所が異なる結果を用いて SPM と PM_{2.5} に強い相関が得られ

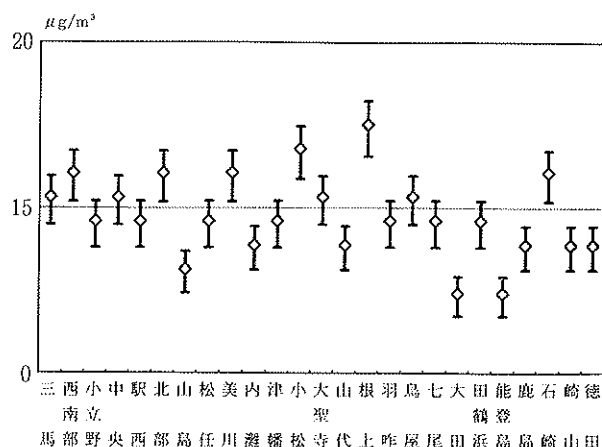
たことから同様なことが示唆された。そこで今回の調査から得られた SPM における PM_{2.5} の含有率の平均から、平成14年度における各測定局の SPM 年平均値を元に、各測定局の平成14年度における PM_{2.5} の推定値を図12に示した。仮に、PM_{2.5} に対する年平均の基準が設けられたとすると、PM_{2.5} について県内測定局を3つに分けることができる。すなわち、

- ① PM_{2.5} の推定値が国が定める基準を超過しており、速やかに測定を開始する必要がある測定局
- ② 推定値が基準値と同レベルであり、PM_{2.5} の測定が開始されない場合でも SPM の濃度に注意が必要な測定局
- ③ 推定値が基準値を下回り、短期的な汚染に

図11 PM_{2.5}/SPM 割合出現頻度表3 PM_{2.5} 測定機配置順例

カテゴリー	No.	測定局
年平均基準を超過している恐れがあり、速やかな配置が必要	1	西 南 部
	2	小 松
	3	根 上
	4	美 川
	5	北 部
	6	石 崎
年平均基準と同レベルの状態と考えられ、配置が必要	1	大 聖 寺
	2	中 央
	3	駅 西
	4	松 任
	5	七 尾
	6	津 幡
	7	三 馬
	8	小 立 野
	9	鳥 屋
	10	羽 咋
	11	田 鶴 浜
年平均基準より汚染は少なく、短期的な汚染を考慮して配置を検討		山 代
		内 灘
		山 島
		徳 田
		大 田
		鹿 島
		崎 山
		能 登 島

- ・基準値は EPA 年平均15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を使用
- ・平成14年度 SPM 年平均濃度を元に PM_{2.5}濃度を推定し、カテゴリ分けを行った。
- ・カテゴリ内の No. は NO_x 濃度により付けた順序

図12 平成14年度 SPM 年平均値からのPM_{2.5}推定値
(平均値及び95%信頼区間)

考慮して配置を検討すべき測定局

である。

また、健康に影響があると考えられている DEP の主成分である EC、OC などは PM_{2.5} のイオン成分以外に含まれており、今回このイオン成分以外の物質は大気中の窒素酸化物濃度が高いところでは多く存在することが示唆されたことから、PM_{2.5} の測定機設置についても優先順位を高くする必要があると考える。参考として表3に EPA の PM_{2.5} 年平均基準を用いた PM_{2.5} 測定機を整備する場合の優先順位を例示した。

4 ま と め

4 地点で行った PM_{2.5} 調査から、SPM に含まれる PM_{2.5} は52%~94% (平均73%) であり、SPM と PM_{2.5} は測定期間、場所に係わらず強い相関が見られた。しかし、SPM に含まれる粗大粒子と PM_{2.5} 粒子には相関が見られなかった。イオン成分の分析により SPM に含まれるイオン成分は大部分が PM_{2.5} として存在していることが示唆された。PM_{2.5} に存在するイオン成分以外の成分には人の健康に対して影響を及ぼす可能性が高い物質として EC、OC が含まれるが、これは窒素酸化物濃度の高い測定局で高くなる傾向が示唆された。SPM と PM_{2.5} 相関の強さから PM_{2.5} の濃度を推定し、窒素酸化物濃度を参考にする事で、既設局において PM_{2.5} の測定機を整備すべき優先順位に1つの根拠を得ることができた。

文 献

- 1) ディーゼル車排出ガスと花粉症の関連に関する調査委員会：ディーゼル車排出ガスと花粉症の関連に関する委員会報告書 (2003)

〔報 文〕

ヨモギへの放射性核種の移行に関する研究(第1報)

石川県保健環境センター環境放射線部 中山 哲彦・山岸 喜信・小森 正樹

キーワード：放射能の挙動，フォールアウト，土壌の舞い上がり影響，
土壌からの移行，指標植物のヨモギ

1 はじめに

1945年から1960年代の大気圏内核爆発実験や1986年のチェルノブイリ原子力発電所事故により大気中に放出された人工放射性核種は、対流圏や成層圏に拡散され、降雨等によりフォールアウトとして地表に降下したが、相当年数を経過した現在では、ほとんど自然界の環境レベルまで低下している。

松葉やヨモギは、環境放射能のレベル把握に用いられるが、人工放射性核種の摂取形態には、大気中からの沈着（フォールアウト）や、土壌からの吸収（移行）、土壌の舞い上がりによる影響が考えられる。

現在、フォールアウトによる影響はほとんどなくなり、これら植物に極めて低い濃度で検出されるセシウム137やストロンチウム90の起源としては、ヨモギでは生育土壌からの吸収¹⁾や土壌の舞い上がりによる付着が主なるものとなっている。

一般に、植物による放射性物質の吸収に関する調査は、農作物を対象とし、高濃度の添加試験が可能な水耕栽培等によるポット試験がほとんどである。これに対し、自然界の生育環境における低濃度の挙動を把握するためのフィールド試験は、時間と労力を要するため、報告事例は少ない。

そこで本調査では、環境放射能の指標植物であるヨモギにおいて、自然状態での放射

性核種の移行を検討するため、露場に棲息したヨモギと、簡易ビニールハウスで外界を遮断したヨモギの両方を比較検討した。

2 調査場所及び調査内容

調査場所は、平成12年度バックグラウンド調査²⁾により、自然状態が良好に保たれていることが確認された鶴来町県林業試験場において、実施した。県林業試験場内のヨモギ棲息地域は、場内にヨモギが点在していることから、比較的棲息数の多いA地点と、約150m離れたB地点の2ヶ所を選定した(図1)。

今回、A地点はこれまでの調査の継続として自然状態のままで行い、B地点はヨモギをビニールで覆い、土壌の舞い上がり等の影響を比較検討する地点とし、図2に示す簡易ビニールハウス2ヶ所を設置した。

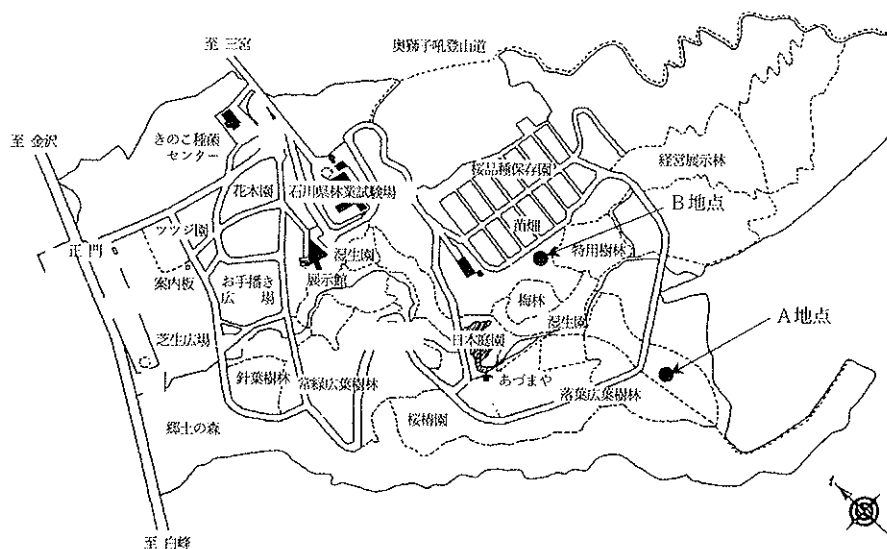


図1 調査箇所図

Study on Transfer of Radionuclides in the mugwort field. 1. by NAKAYAMA Tetsuhiko, YAMAGISHI Yoshinobu and KOMORI Masaki (Environmental Radiation Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

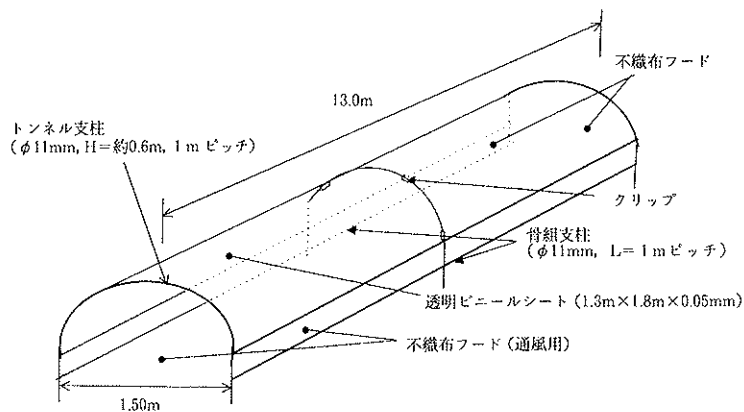


図 2 簡易ビニールハウス概略図

なお、高温となるハウス内のヨモギへの給水は、20Lタンクを架台に横向きに寄せ、コックを調整してホースにより行った。また、通気性を確保するため、不織布フードをトンネル支柱の前後や側面に張った。

3 調査方法

3・1 調査試料

ヨモギは、A地点では採取時期が早く、草丈が約30cm以下で未生育なもの、B地点では採取時期が遅く35～55cmと生育したものを対象とし、採取したヨモギは地上より2～3cmに存在する根の部分を除いた後、全量を葉部と茎部に分け調査試料とし、B地点ではハウス外で400本、ハウス内で436本を灰化し、U8容器に調製した。

土壌は、ヨモギが棲息している周辺の土壌を対象とし、B地点ではハウス内とハウス外を採取した。

採取方法は、深度0～5cmの表層（以下、「表層」という。）は8ポイント、5～25cmの下層（以下、「下層」という。）はそのうち4ポイントを、「放射能測定法シリーズ16」に定める採土器により採取し、乾燥後粒径2mm以下にフルイ分けし、U8容器に調製した。

採取地点の土壌形態は、A地点は人為的な手の加えられていない遊歩道沿いの腐葉土で、B地点では苗畑の造成のため表土が切除された形跡が見られ、粘性土であった。

3・2 ヨモギの生育調査 (B地点ビニールハウス周辺)

B地点のビニールハウス周辺に棲息する任意の7本を選定し、5月4日から7月11日まで草丈と葉枚数の生育状況や生育速度を調査した。

3・3 ビニールハウス内外のヨモギの生育調査 (B地点ビニールハウス内外)

B地点のビニールハウス内外において、6月24日にヨ

モギの草丈、重さ、葉枚数について生育の違いを比較した。

3・4 土壌の理化学的調査

A、B両地点における表層及び下層土壌のpH値及び電気伝導度(EC)は土質工学会基準(JSF T211-1990)に基づき測定した。

3・5 放射性核種測定方法

ヨモギ及び土壌の核種分析は文科省放射能測定法シリーズに基づいて前処理し、ゲルマニウム半導体検出器(CANBERRA製)により80,000秒間測定した。

また、放射性ストロンチウム分析は前処理によって得られた灰化物及び土壌からストロンチウムを分離し、放射平衡後ミルクングによって得られたイットリウム90を低バックグラウンド放射能測定装置(アロカ製LBC-4202)で3,600秒間測定した。

4 調査結果

4・1 ヨモギの生育結果 (B地点ビニールハウス周辺)

結果を表1に示す。

表から、草丈が長いもののほど葉枚数が多い傾向がみられた。また、生育状況は、図3及び図4に示すとおり、ヨモギは日向に生育するため7月になるにつれ、草丈や葉枚数がほぼ正比例の関係で増える傾向がみられた。また、5月から7月の草丈及び葉枚数の平均速度は図5に示すとおり、日照時間が長くなる7月には0.43cm/日から1.00cm/日、葉枚数は0.09枚/日から0.47枚/日と成長が早くなる傾向がみられた。

4・2 ビニールハウス内外のヨモギの生育結果 (B地点ビニールハウス内外)

結果を表2に示す。

(1) ビニールハウス外

採取総本数は400本で、平均草丈は36.9cm、平均重さ7.8g、平均葉枚数は13.8枚であった。また、図6から図8に示すとおり、草丈の頻度回数が最も多い領域は30～35cmで全体の約25%、重さは5～10gで全体の約45%、葉枚数は10～15枚で全体の約50%を占めた。

草丈と重さ及び草丈と葉枚数の関係は図9及び図10に示すとおり、ビニールハウス内と比べ草丈に対し重さは重い傾向がみられた。

(2) ビニールハウス内

採取総本数は436本で、平均草丈は40.9cm、平均重さ3.3g、平均葉枚数は12.6枚であった。また、図6から図8に示すとおり、草丈の頻度回数が最も多い領域は30～35cmで全体の約15%、重さは0～5gで全体の約80%、

表 1 ヨモギの草丈・葉枚数の生育状況
(B地点ビニールハウス周辺)

単位：草丈(cm) 葉枚数(枚)

ヨモギ番号		5月4日	5月27日	6月13日	6月24日	7月11日
No. 1	草 丈	34	45	52	58	72
	葉枚数	11	12	17	20	32
No. 2	草 丈	41	60	72	87	109
	葉枚数	13	16	23	26	39
No. 3	草 丈	32	39	51	57	77
	葉枚数	9	12	15	21	28
No. 4	草 丈	14	21	30	33	44
	葉枚数	7	8	11	14	19
No. 5	草 丈	28	38	49	59	77
	葉枚数	9	13	19	24	31
No. 6	草 丈	26	32	40	46	55
	葉枚数	9	11	14	15	20
No. 7	草 丈	27	41	46	62	81
	葉枚数	9	11	15	20	27
最 大 値	草 丈	41	60	72	87	109
	葉枚数	13	16	23	26	39
最 小 値	草 丈	14	21	30	33	44
	葉枚数	7	8	11	14	19
平 均 値	草 丈	29	39	49	57	74
	葉枚数	10	12	16	20	28
経 過 日 数		—	23	17	11	17
平均生育速度 (cm/日・枚/日)	草 丈	—	0.43	0.59	0.73	1.00
	葉枚数	—	0.09	0.24	0.36	0.47

葉枚数は10～15枚で全体の約55%を占めた。

草丈と重さ及び草丈と葉枚数の関係は、図9及び図10に示すとおり、ビニールハウス内では草丈に対して重さが軽く、草丈に対する葉枚数は分散する傾向がみられた。

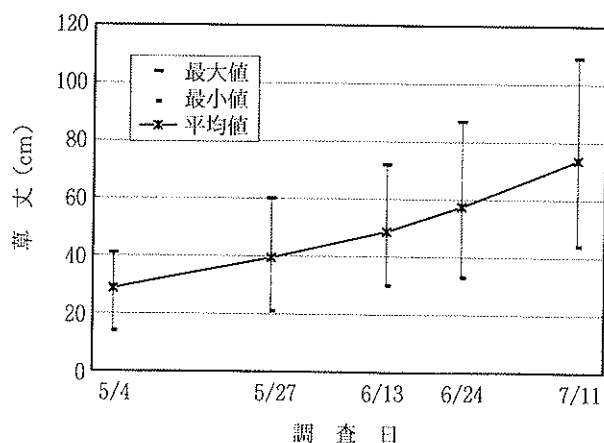


図3 ヨモギの草丈生育状況 (B地点ビニールハウス周辺)

ビニールハウスの内側と外側の生育結果から、ヨモギは日向で生息する植物のため、ビニールハウスの外側は草丈が低いのに拘わらず重さや葉枚数が大きい傾向がみられたのに対し、ビニールハウス内側のヨモギは、温室のため成長が促進され草丈は長く、ビニール内面の結露により遮光されるため、ビニールハウス外のものと比較して重さが軽く、もやしのような生育状況が確認された。

4・3 土壌の理化学的調査結果 結果を表3に示す。

(1) pH値及び電気伝導度

pH値はA地点の表層、下層とも約4.3、B地点ではビニールハウス内外とも約5.0とA地点の方が低かった。また、電気伝導率は全地点とも下層より表層の方が高かった。

一般的に、牧草へのセシウム137やストロンチウム90の移行係数は、土壌のpH値が低くなるほど大きくなるといわれ³⁾、A地点の方がB地点より移行しやすい土壌といえる。

(2) 強熱減量

強熱減量はA地点表層で19.3%、B地点表層のビニールハウス内外で、14.5及び14.2% (通常表土で20～25%) とB地点では比較的有機物含有量が少ない土壌であっ

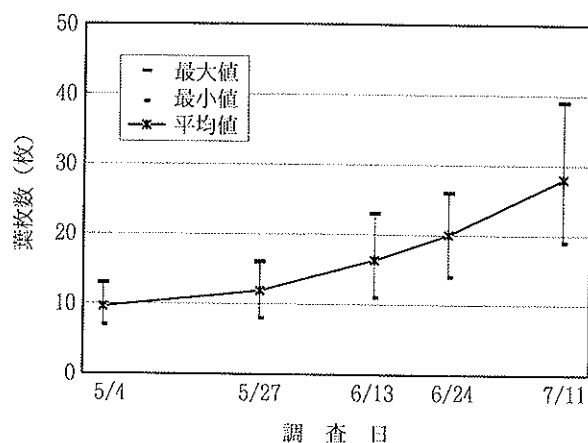


図4 ヨモギの葉枚数変化 (B地点ビニールハウス周辺)

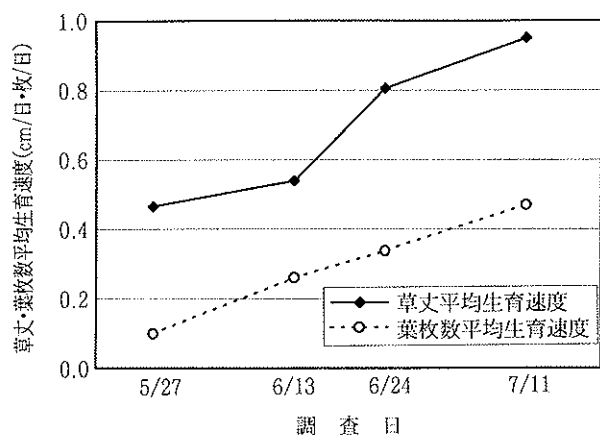


図5 ヨモギの平均生育変化 (B地点ビニールハウス周辺)

表2 ヨモギの生育状況基本統計 (B地点ビニールハウス内外)

採取日: 6月24日

項目	草丈(cm)		重さ(g)		葉枚数(枚)	
	外	内	外	内	外	内
平均	36.9	40.9	7.8	3.3	13.8	12.6
中央値(メジアン)	35.0	40.0	6.5	2.7	13.0	12.5
標準偏差	9.5	13.5	4.6	2.8	3.8	3.3
分散	90.2	182.0	21.1	8.0	14.7	11.2
最大	78.0	80.0	33.4	22.8	25.0	22.0
最小	14.0	6.0	2.0	0.3	6.0	5.0
標本数	400	436	400	436	400	436

た。また、両地点とも表層の方が下層より大きかった。

4・4 放射性核種の測定結果及び考察

(1) 土壌の濃度比較

結果を表4に示す。

ア カリウム40

A地点表層では530Bq/kg 乾土、下層では474Bq/kg 乾土と表層の方が高かったが、B地点のビニールハウス内外では表層で平均値611Bq/kg 乾土、下層で621Bq/kg 乾土と差はみられなかった。このように、地点間での土壌におけるカリウム40の濃度には差が認められるが、ヨモギ中における濃度には反映されていなかった。

イ ベリリウム7

A地点の表層を除き全てNDであった。

ウ セシウム137

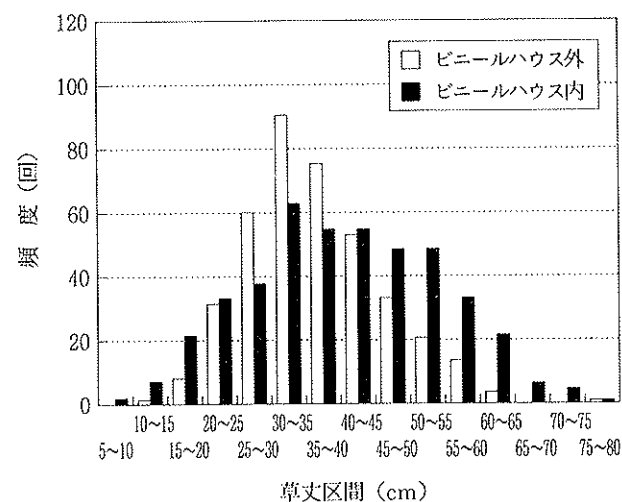


図6 草丈のヒストグラム

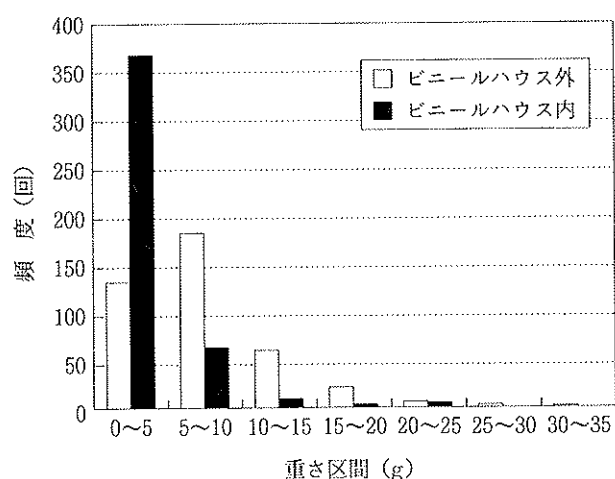


図7 重さのヒストグラム

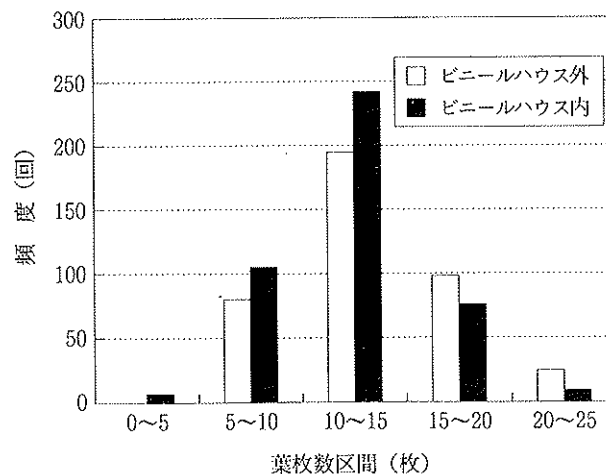


図8 葉枚数のヒストグラム

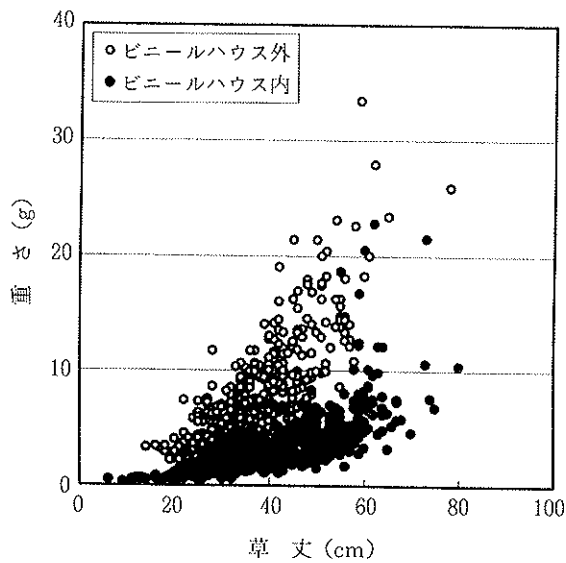


図9 草丈と重さの関係

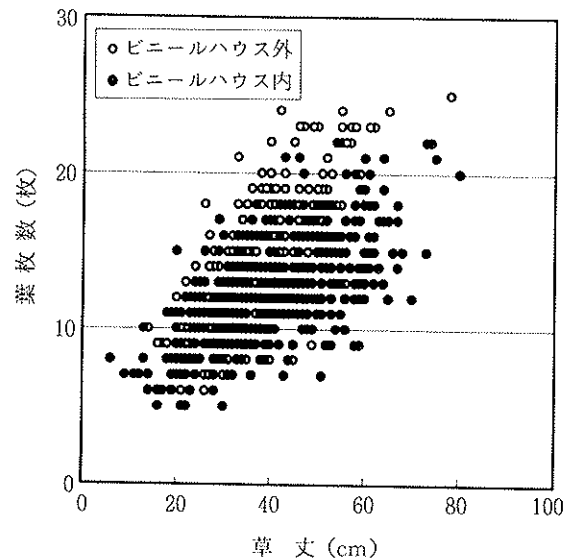


図10 草丈と葉枚数の関係

A地点の表層では66.2Bq/kg 乾土, B地点のビニールハウス内外の表層では, それぞれ26Bq/kg 乾土, 24.1 Bq/kg 乾土と差はみられず, A地点の方がB地点より高かった。また, A地点の下層では26.7Bq/kg 乾土, B地点では平均値約25Bq/kg 乾土と差はみられなかった。

このように自然状態のままであるA地点において表層で高かったのは, セシウム137が降雨により溶脱しにくく, 比較的表層に蓄積しやすい⁵⁾ことを示唆している。

エ ス トロンチウム90

A地点の表層及び下層でそれぞれ4.3Bq/kg 乾土, 9.6 Bq/kg 乾土と下層で高かった。これはストロンチウム90が降雨により溶脱しやすく⁶⁾, 下層へ移行したことを示唆している。

一方, B地点のビニールハウス内外では, 表層が切除され, 平均値3.9Bq/kg 乾土, 下層で平均値3.2Bq/kg 乾土と差は認められなかった。

(2) ヨモギ中の濃度比較

結果を表4に示す。

ア カリウム40

ヨモギはA地点及びB地点のビニールハウス内外とも, 葉部及び茎部の濃度はほぼ同様に, 葉部は全平均値253Bq/kg 生, 茎部は全平均値175Bq/kg 生と葉部の方が高かった。

これは植物の必須元素であるカリウムの摂取量が一定であることを示唆しているものと考えられる。また, 葉部/茎部は1.4及び1.5であり, これまでのヨモギの放射能レベルの報告値1.5～3倍⁴⁾と同様の結果となった。

イ ベリリウム7

ヨモギの葉部はA地点で55.5Bq/kg 生, 茎部では98 Bq/kg 生と茎部で高いのに対し, B地点ではビニールハウス外の葉部は66.4Bq/kg 生, 内は5.8Bq/kg 生に対し, 茎部はそれぞれ19.9Bq/kg 生, 1.0Bq/kg 生であり, ビニールハウスの内外とも葉部の方が高かった。

一方, ビニールハウス内外の濃度差を比較するため, ビニールハウス内/ビニールハウス外を算出すると, 葉部では1/10, 茎部では1/20と小さく, エアロゾルの付

着がビニールハウスにより, 阻止されたためと考えられた。

また, 葉部/茎部の濃度比はA地点で0.6, B地点のビニールハウス内外で3.3及び5.8であり, B地点では報告値3～6倍⁴⁾と同様の結果となった。

ウ セシウム137

ヨモギの葉部はA地点で0.19Bq/kg 生, 茎部で0.5Bq/kg 生とB地点と比較して高く,

表3 理化学的項目(土壌)

地 点 名	採取年月日	部 位	pH値	EC (μ S/cm)	強熱減量 (%)
A 地 点	2002/06/04	土壌(0～5cm)	4.35	676.0	19.3
		土壌(5～25cm)	4.31	371.0	14.3
B 地 点 (ビニールハウス外) (ビニールハウス内)	2002/06/24	土壌(0～5cm)	5.10	742.0	14.2
		土壌(5～25cm)	5.01	374.0	11.6
		土壌(0～5cm)	5.07	545	14.5
		土壌(5～25cm)	5.00	363	11.4

表 4 ゲルマニウム半導体検出器による核種分析結果（ヨモギ，生育土壌）
単位：Bq/kg 生（ヨモギ葉部，茎部），Bq/kg 乾土（土壌）

地 点 名	採取年月日	K-40					Be-7		
		ヨ モ ギ			土 壌 深 度		ヨ モ ギ		
		葉 部	茎 部	葉部/茎部	(0~5cm)	(5~25cm)	葉 部	茎 部	葉部/茎部
A 地 点	2002/06/04	264±3	187±3	1.4	530±5	474±9	55.5±0.5	98 ±2	0.6
B 地点 (ビニールハウス外) (ビニールハウス内)	2002/06/24	258±3	175±2	1.5	595±11	619±11	66.4±0.6	19.9±0.3	3.3
		236±3	163±4	1.4	626±11	622±11	5.8±0.3	1.0±0.1	5.8

Be-7		Cs-137						Sr-90	
土 壌 深 度		ヨ モ ギ		土 壌 深 度		移行係数		ヨ モ ギ	
(0~5cm)	(5~25cm)	葉部 a	茎部 b	(0~5cm) c	(5~25cm) d	葉部 a/c	茎部 b/c	葉部 e	茎部 f
24±6	ND	0.19±0.03	0.5 ±0.1	66.2±0.9	26.7±0.6	0.0029	0.0076	9.22±0.09	10.2 ±0.1
ND	ND	0.07±0.03	0.04±0.02	24.1±0.5	25.8±0.6	0.0029	0.0017	1.82±0.05	1.72±0.04
ND	ND	0.08±0.03	0.05±0.01	26 ±3	24.3±0.6	0.0031	0.0019	2.08±0.06	1.58±0.05

※ND とは計数値が誤差の3倍未満をいう。

Sr-90				生 成 比			
土 壌 深 度		移行係数		葉部 a/e	茎部 b/f	土 壌	
(0~5cm) g	(5~25cm) h	葉部 e/g	茎部 f/g			(0~5cm) c/g	(5~25cm) d/h
4.3±0.4	9.6±0.5	2.1	2.4	0.02	0.05	15.4	2.8
4.1±0.3	3.2±0.3	0.44	0.42	0.04	0.02	5.9	8.1
3.7±0.3	3.1±0.3	0.56	0.43	0.04	0.03	7.0	7.8

茎部の方が高かった。

これに対し，B地点ではビニールハウス内外の葉部で0.08Bq/kg 生，及び0.07Bq/kg 生，茎部で0.05Bq/kg 生及び0.04Bq/kg 生と，ビニールハウス内外でのヨモギ中の濃度には差が認められなかった。

B地点のハウス内において，ヨモギ中に存在するセシウム137は，エアロゾルの付着がビニールハウスにより阻止されていることから，経根吸収由来によるものと考えられた。

また，A地点では葉部より茎部が高いことから，生育段階による土壌からの吸収の違いによるものと推定されるので，今後の検討課題としたい。

エ ス トロンチウム90

ヨモギの葉部はA地点で9.22Bq/kg 生，茎部10.2Bq/kg 生とB地点より高く，差は認められなかった。

また，B地点ではビニールハウス内外の葉部で2.08Bq/kg 生及び1.82Bq/kg 生，茎部で1.58Bq/kg 生及び1.72Bq/kg 生とビニールハウス内外のヨモギ中の濃度には差は認められなかった。

B地点のハウス内において，ヨモギ中に存在するストロンチウム90は，エアロゾルの付着がビニールハウスにより阻止されていることから，経根吸収由来によるものと考えられた。

4・5 土壌の違いとヨモギへの移行の比較

A地点の土壌は自然状態が保たれた腐葉土，B地点は粘性土であることから，苗畑造成時に表土を切除されたものと考えられ，A地点よりセシウム137が低い傾向がみられた。

また，pH値はA地点ではB地点より低く，セシウム137やストロンチウム90が吸収されやすい土壌で，放射能濃度も高いことから，A地点ではB地点よりヨモギ（葉部・茎部）への土壌からの移行が大きく，放射能濃度が高くなったものと考えられる。

4・6 土壌の舞い上がりとフォールアウトの影響

B地点のビニールハウス内外におけるヨモギの葉部や茎部において，セシウム137やストロンチウム90濃度に違いが認められなかったことから，土壌の舞い上がりやフォールアウトの影響がないものと考えられ，次に移行

係数及び生成比を検討した。

4・7 移行係数

土壌及びヨモギの放射性核種の測定結果から、ヨモギの葉部及び茎部への放射性核種の移行について検討し、結果を表4に示した。

ヨモギの葉部及び茎部へのセシウム137の移行係数は①式及び②式により求められ、A地点の葉部は0.0029、茎部は0.0076と茎部の方が大きかった。また、B地点ではビニールハウス内外の葉部でそれぞれ0.0031及び0.0029、茎部は0.019及び0.017で、葉部及び茎部において地点間の差は見られなかった。A地点ではB地点との移行係数に違いがみられ、今後検討を加えて行きたい。

Cs-137 (ヨモギの葉部)/Cs-137 (表層土壌) …… ①

Cs-137 (ヨモギの茎部)/Cs-137 (表層土壌) …… ②

ヨモギの葉部及び茎部へのストロンチウム90の移行係数は③式及び④により求められ、A地点の葉部は2.1、茎部は2.4、B地点ではビニールハウス内外の葉部でそれぞれ0.56及び0.44、茎部で0.43及び0.42であった。このように、ヨモギのストロンチウム90の移行係数は、A地点ではB地点より大きく、それぞれの地点において葉部と茎部に差は見られなかった。

また、地点間の差については、土壌の放射能濃度の違いや採取時期の違いも考えられ、今後検討を加えて行きたい。

Sr-90 (ヨモギの葉部)/Sr-90 (表層土壌) …… ③

Sr-90 (ヨモギの茎部)/Sr-90 (表層土壌) …… ④

以上のことから、ストロンチウム90の移行係数はセシウム137の移行係数より大きかった。

4・8 生成比

大気圏内核実験での核種の生成比は1.5⁷⁾といわれ、約50年の年数を経過しているが、今回の調査ではどのような値になっているか算定し、結果を表4に示す。

ヨモギ及び土壌の値は⑤式及び⑥式により求められ、ヨモギの葉部ではA及びB地点において0.02～0.04、茎部では0.02～0.05と核爆発による核種の生成比より小さかった。

また、土壌の値はA地点では表層で15.4、下層2.8、B地点ではビニールハウス内外において5.9～8.1と、いずれも生成比より大きかった。

Cs-137 (ヨモギ)/Sr-90 (ヨモギ) …… ⑤

Cs-137 (表層土壌)/Sr-90 (表層土壌) …… ⑥

5 ま と め

(1) ビニールハウス内のヨモギは、ビニール外のヨモギに比べ草丈は長い、重さが軽いもやしのような状況であったが、カリウム40やセシウム137及びストロンチウム90の放射性核種の濃度に差がみられなかった。

(2) ビニールハウス内のヨモギのベリリウム7は葉・茎部ともハウス外より低かった。これはエアロゾルの降下による付着が、ビニールハウスにより阻止されたためと考えられた。

(3) ヨモギのセシウム137やストロンチウム90は茎部より葉部の方に蓄積する傾向がみられ、移行係数はストロンチウム90の方がセシウム137より大きかった。

(4) A地点では生育土壌のセシウム137は表層で、ストロンチウム90は下層で高い傾向が見られ、ストロンチウム90の方が降雨により溶脱しやすいものと考えられた。

(5) 本調査におけるビニールハウス内外の露場実験を通して、環境中におけるセシウム137やストロンチウム90の土壌の舞い上がりによる影響は、極めて少ないものと考えられた。

文 献

- 1) 石川陽一、吉田徳行他、加賀谷秀樹、星野和行：宮城県原子力センター年報，18，56—57 (2000)
- 2) 山岸喜信、中山哲彦、堀 秀朗、泉 善博：石川保環研報，38，116—122 (2001)
- 3) 財 原子力環境整備センター：“土壌から農作物の放射性物質の移行係数”環境パラメタ・シリーズ1，RWMC-88-P-11 (1988)
- 4) 諏訪成雄、安達 恵：新潟県衛生公害研究所年報，第5巻 (1989)
- 5) 福島浩人：立教大学原子力研究所講演会論文集 “人工放射性核種 (ストロンチウム-90，セシウム-137) の環境におけるレベルと分布”，12，1—9 (1998)
- 6) 天野 光、渡辺美紀：原研 “チェルノブイリ周辺環境中長半減期放射性核種の動態”，203—204 (1999)
- 7) United Nations : UNSCEAR 1993 Report to the General Assembly Scientific Annexes，93—94 (1993)

〔資 料〕

環境情報の発信に関する意識調査

石川県保健環境センター情報・教育研修室 竹野 裕治・泉 善 博

キーワード：環境情報，有効発信，意識調査

1 はじめに

近年の環境問題は多様化し、しかも高度な専門知識や理解を必要とする事象が増加している。一方では、ゴミ問題、リサイクルといった身近な問題も顕在化しており、環境に関する情報の需要がより一層増している。

また、昨今のインターネット、携帯電話等の利用の普及は情報流通の様相を一変させている。環境情報も例外ではなく、ネット上に満載されている。

しかし、これらの環境情報を必要としている県民の実態は明らかではなく、一般県民、環境キーパーソン等によっても必要とする情報の種類、内容等は異なると思われる。

そこで当センターでは、平成14年度に一般県民、中学教師及び県政モニターを対象にしてアンケート調査を実施し、環境情報の発信に関する結果を調査報告書として取りまとめた。これは、その要約を記したものである。

2 調査方法の内容及方法

アンケート調査は、平成14年7月に実施した。

2・1 調査対象者

対象者は、電話帳を用いて無作為抽出によって選定された県民（以下、「一般県民」と表記する。）300人、県内中学校104校の環境教育担当の教師（以下、「中学教師」と表記する。）104人と県政モニター100人である。

2・2 調査内容

環境問題に関する関心度、環境情報の入手方法・入手形態、県環境白書の内容¹⁾、インターネット利用の問題点等26項目（回答者の属性項目は除く）とした（表1）。

2・3 調査方法

自記式質問紙法で行い、調査票は送付・回収とも郵送法とした。

3 回収率及び回答者の属性

3・1 回収率

一般県民、中学教師そして県政モニターの回収率はそれぞれ39%（118人）、64%（67人）、79%（79人）であった。

3・2 回答者の属性

回答者の性別及び年齢階級を表2に示した。

中学教師の担当教科をみると、理科の先生が42%を占めた。

4 調査結果

本報告では、特に重要と思われる結果について報告する。

結果の評価は、特にことわらない限りは出現割合（%）で表した。

4・1 環境問題に対する関心度

16個の詳細項目それぞれについて、「非常に関心がある」に2点を与え、「まあまあ関心がある」に1点を与えて詳細項目ごとの合計点を算出し、それを標準化するために有効回答人数で除して平均得点として表した（図1）。

平均得点が1点以上の項目は、「地球の温暖化に関する情報」、「オゾン層の破壊に関する情報」、「県内の環境汚染の現状に関する情報」の3つであった。

4・2 環境情報の入手方法、入手形態

(1) 入手環境情報の表現形態（図2—1）

全ての対象者において、「写真や映像」の出現割合が最も高く、次いで「図や絵」、「数値」、「文章」と、視覚的な情報が高位を占めた。年齢階級別にみても同じ傾向がみられた。

(2) 環境情報の最適な入手手段（図2—2）

A Study of the Release of Environmental Information Through the Attitude Survey, by TAKENO Yuhji and IZUMI Yoshihiro (Information Science, Epidemiology & Education Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

表 1 調 査 内 容

アンケート質問事項
・回答者の属性 (1) 性別, (2) 年齢, (3) 地区, (4) 担当教科 (中学教師のみ)
・環境問題に関する関心度 (1) 関心を持っている環境問題 [選択肢を3つ以内で回答] (2) 関心を持っている具体的な環境問題
・環境情報の入手方法, 入手形態 (1) 入手環境情報の表現形態 [複数回答] (2) 環境情報を入手する時の都合のいい手段 [単一回答]
・石川県発行の環境報告書 (1) 県発行の環境報告書を知っているか [複数回答] (2) 環境白書を読んだことがあるか [単一回答] (3) 環境白書(資料添付)の記述内容 [単一回答] (4) 環境白書(資料添付)の記述の量 [単一回答] (5) 環境白書(資料添付)の文字の大きさ [単一回答] (6) 環境白書(資料添付)の図の表示内容 [単一回答] (7) 環境白書(資料添付)の図の表示スペース [単一回答] (8) 環境白書(資料添付)の表の内容 [単一回答] (9) 環境白書(資料添付)の表のスペース [単一回答] (10) 環境白書(資料添付)のページの構成 [単一回答] (11) 環境白書(資料添付)で注記をつけた方がよい用語 [自由記載]
・インターネット利用による環境情報の入手 (1) インターネットを利用した環境関連ホームページへのアクセス [単一回答] (2) 環境関連ホームページへのアクセスなしの理由 [複数回答] (3) 環境関連ホームページへのアクセス先 [複数回答] (4) アクセスして, 必要な環境情報を入手できたか [単一回答] (5) 県の環境関連ホームページへのアクセス経験 [単一回答]
・県が力を注ぐべき環境保全政策, ほか (1) 県が力を注ぐべき環境保全政策 [選択肢を3つ以内で回答] (2) 県民エコステーションへ行ったことがあるか [単一回答] (3) 環境学習に何を期待するか [単一回答] (4) よい環境を将来に残すために, どのような生活をすべきか [単一回答] (5) 環境省が「循環型社会白書」で示した3つのシナリオで, どれが望ましいか [単一回答] (6) 環境を守るための新たな環境税などの負担について, どう思いますか [単一回答]

一般県民, 県政モニターで「印刷物での配布」が60%を超えているが, 中学教師で40%と低い割合を示した。一方, 中学教師では「インターネット上のホームページ」が54%と高い割合を示した。

4・3 インターネット利用による環境情報の入手

(1) 環境関連ホームページへのアクセス (図3-1)

一般県民でアクセス経験がない人の出現割合は, 82%, 中学教師は54%, 県政モニターは77%で, その理由としては, それぞれのアクセス経験がない人を100%として対象者別に高値であった選択肢をみると, 一般県民及び県政モニターでは「接続用機器がない」が, それぞれ78%, 53%で, 中学教師では「特に, 理由はない」が58%であった(図3-2)。

4・4 県発行の環境白書の内容に対する改善的意見

調査票に資料として添付した石川県環境白書(平成12年度版)の一部¹⁾をみてもらい, その内容についてそれぞれ選択肢を選んでもらった。

その結果を白書の内容に対する「改善的な意見」として集約して, 図4に示した(個別設問の有効回答数を100%とした)。そのなかでも「文字を大きくしてほしい」が37~48%と他の意見に比べて高い出現割合であった。

4・5 環境学習

(1) 県民エコステーションへ行ったことがあるか

環境学習の場としての県民エコステーションへ行ったことがあるかの設問に対しては, 一般県民で「行ったことはないが, 行きたいと思っている」人の出現割合が49%, 中学教師で64%, 県政モニターで57%とそれぞれ最も高かった。

地域ごとに, 一般県民で「行ったことはないが, 行きたいと思っている」と回答した割合をみると, 能登地域で35%, 金沢市で60%, 加賀地域で53%と明らかな差が見られ, 県民エコステーションまでの距離が遠くなる程, 出現割合が減少している結果となった。参考までに「行ったことがある」と回答した人は1人であった。

(2) 環境学習に何を期待するか (図5)

石川県環境部が平成7年度に実施した調査結果と比較して出現割合の差が大きかった項目は, 一般県民で「環境について理解を深める」, 「環境の価値を認識する」が

表 2-1 回答者の属性 [性別]

	合 計	男	女	不 明
一般県民	118 人 100 %	72 人 61 %	46 人 39 %	0 人 0 %
中学教師	67 人 100 %	50 人 75 %	17 人 25 %	0 人 0 %
県 政 モ ニ タ ー	79 人 100 %	38 人 48 %	39 人 49 %	2 人 3 %

表2-2 回答者の属性 [年齢階級]

	合 計	20 歳 代	30 歳 代	40 歳 代	50 歳 代	60 歳 代	70歳以上	不 明
一般県民	118 人 100 %	1 人 1 %	9 人 8 %	27 人 23 %	29 人 25 %	28 人 24 %	21 人 18 %	3 人 3 %
中学教師	67 人 100 %	1 人 1 %	15 人 22 %	36 人 54 %	15 人 22 %	0 人 0 %	0 人 0 %	0 人 0 %
県 政 モ ニ ター	79 人 100 %	2 人 3 %	12 人 15 %	18 人 23 %	20 人 25 %	22 人 28 %	5 人 6 %	0 人 0 %

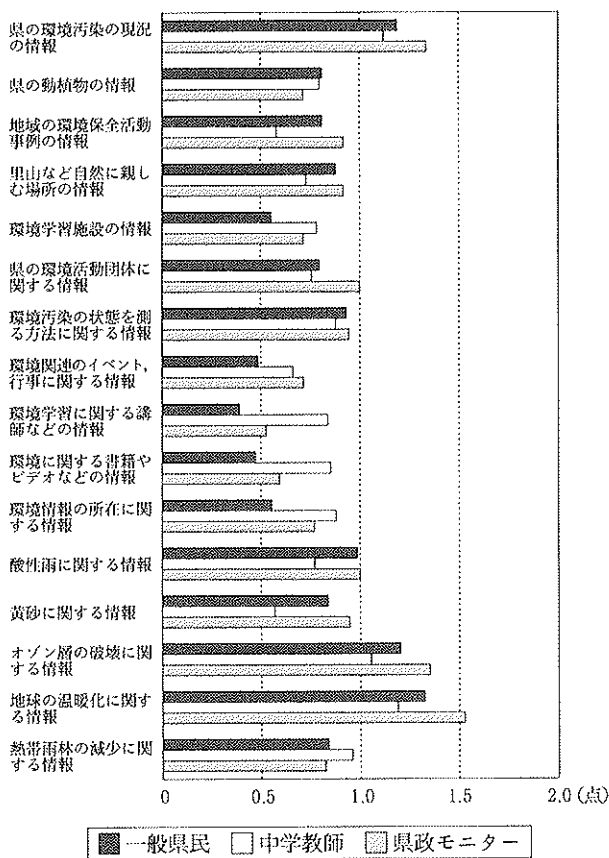


図1 関心を持っている具体的な環境問題 (点数評価)

それぞれ11%, 10%減少した一方で,「環境配慮の行動をとる」が10%増加した。

オピニオンリーダーでは,「環境について理解を深める」が12%減少した一方で,「環境配慮の行動をとる」が15%増加した。

以上のことから知識や意識の向上から具体的な行動へ繋げるような環境学習の実施を強く要望していることが伺える。

4・6 県が力を注ぐべき環境保全政策, ほか

(1) 県が力を注ぐべき環境保全政策

身近な問題である「廃棄物の減量対策」の出現割合は

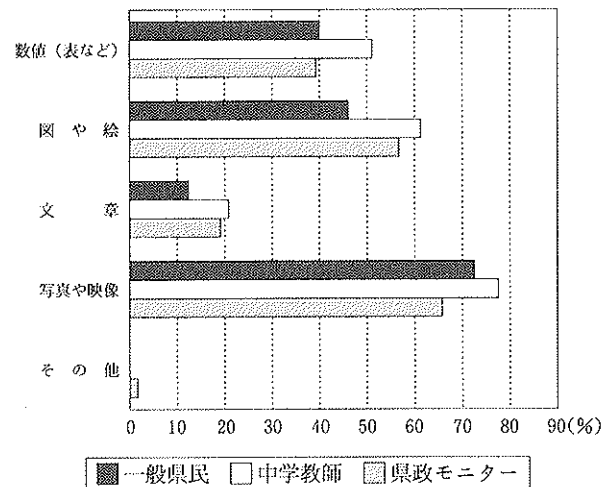


図2-1 入手環境情報の望ましい表現形態

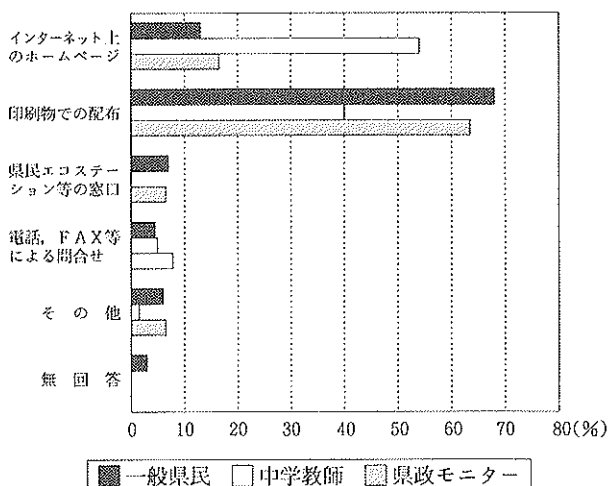


図2-2 環境情報を入手する時の都合のいい手段

以下のそれぞれで最も高く,一般県民で61%,中学教師で54%,県政モニターで50%であった。次いで「リサイクル製品の積極的な認定」が40%前後と高い出現割合を示した。また「環境教育・学習の推進」では,一般県民の17%に比べて中学教師で38%,県政モニターで44%と

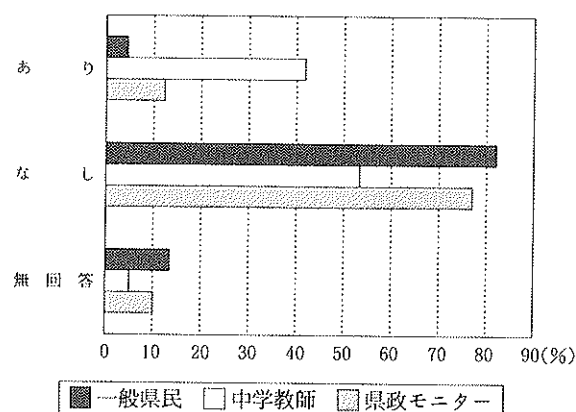


図3-1 インターネットを利用した環境関連ホームページへのアクセス経験

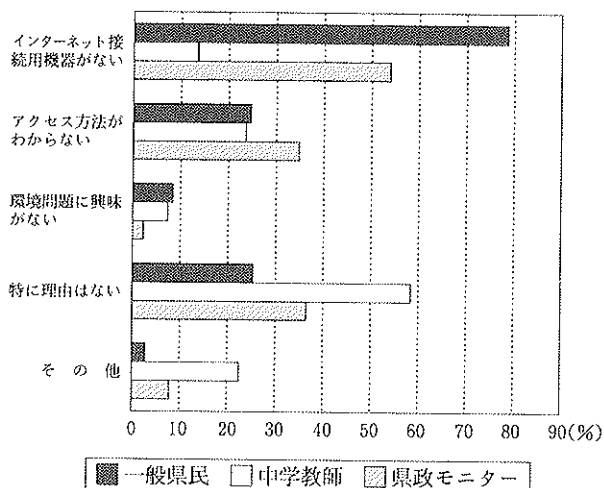


図3-2 環境関連ホームページへのアクセスなしの理由

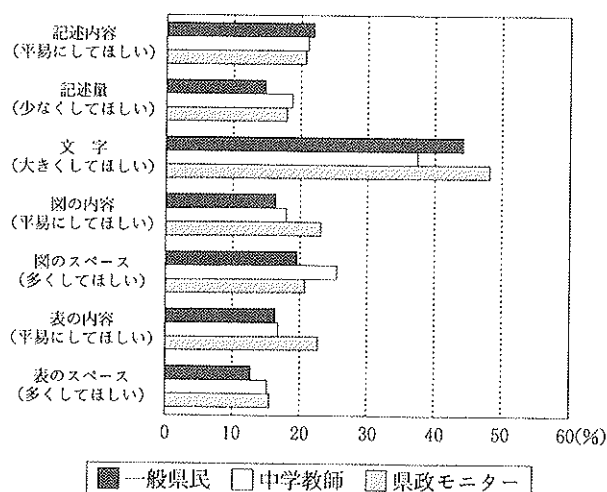


図4 環境白書の内容に関する改善的な要望

高い出現割合を示したのが特徴的であった。

(2) 良い環境を将来に残すために、どのような生活をするべきか(図6)

14年度調査では、一般県民で「生活水準を落とさず環境保全に配慮した生活」の出現割合が49%、オピニオンリーダーで38%と高く、次いで「環境保全に配慮した生活」が高く、一般県民で25%、オピニオンリーダーで39%であった。

一般県民における「環境保全に配慮した生活」の出現割合は金沢市で35%と高く、能登地域で15%と低い結果となった。

県環境部が平成7年度に実施した調査結果と比較して、一般県民の出現割合の差が最も大きかった項目は「生活水準の向上と環境保全の両立」で、7年の20%から今回の12%へと、8%の減少であった。

オピニオンリーダーでは「環境保全に配慮した生活」が16%増加している一方で、「生活水準の向上と環境保全の両立」が13%減少した結果となった。

(3) 環境省が「循環型社会白書」で示した3つのシナリオで、どれが望ましいか

環境省では、循環型社会基本法に基づく「循環型社会形成推進基本計画」の策定を進めており、そのための指針が示された。この指針を踏まえて、循環型社会白書²⁾では、循環型社会のイメージとして、「技術開発推進型」、「ライフスタイル変革型(徹底的に無駄をなくし、生産も消費も地元中心のシンプルライフ)」及び「環境産業発展型」の3つのシナリオを例示して、シナリオに対する意見を求めた。そこで、本調査でも設問の一つとして、3つのシナリオを例示して県民の考えを聞いたものである(図7)。

ア「技術開発推進型」

一般県民で24%を示し、内訳属性でみると女性の15%が最も低率であった。

イ「ライフスタイル変革型」

3つのシナリオのなかでは、出現割合が最も高く、一般県民で55%、中学教師で63%、県政モニターで48%であった。一般県民の年齢区分では、全体の55%に比べて20~39歳で70%の高率、地域区分では、能登地域で45%の低率、金沢市で66%の高率であった。

ウ「環境産業発展型」

一般県民で14%と低率を示し、内訳属性でみると20~39歳で0%が特異的であった。

参考までに、環境省がまとめたアンケート結果³⁾を記載すると、「ライフスタイル変革型」48%、次いで「環境産業発展型」24%、「技術開発推進型」12%の順であった。

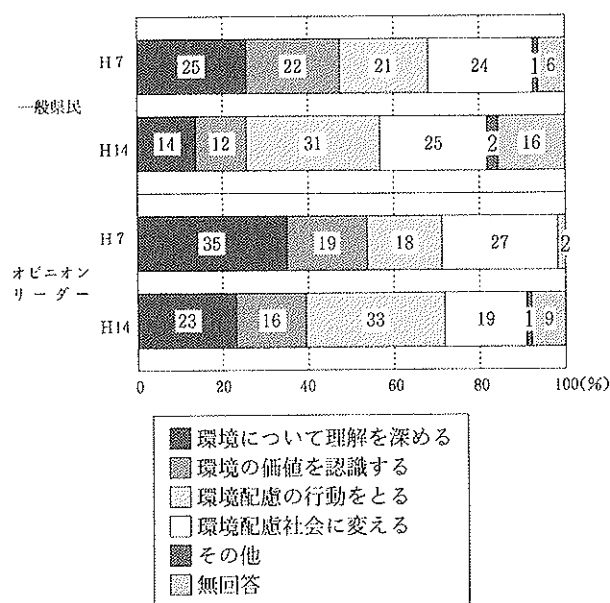


図5 環境学習になにを期待するか

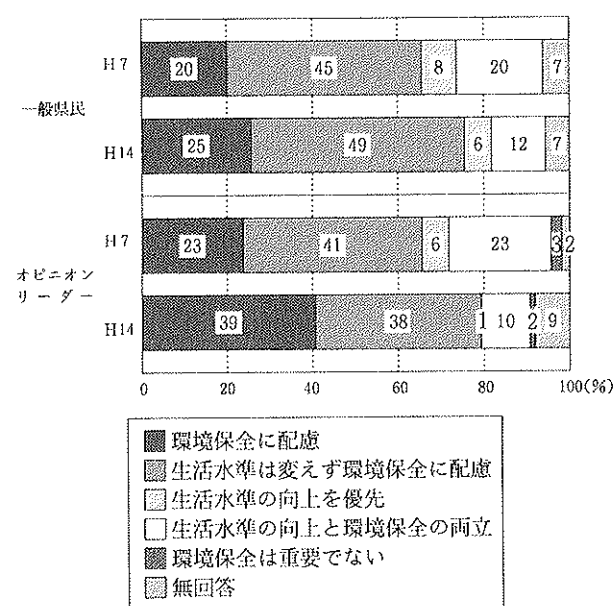


図6 よい環境を将来に残すために、どのような生活をすべきか

(4) 新たな環境税などの負担

日本世論調査会が平成14年6月に環境問題に関する全国世論調査（全国の20歳以上の国民を対象）を実施した。そこで、本調査票に全国世論調査と同じ設問を組み込んで調査を実施した（図8）。

選択肢のなかで「ある程度、負担する」の出現割合が最も高く、一般県民で52％、中学教師で55％、県政モニターで58％、次いで「あまり負担したくない」、「積極的に負担する」の順であった。

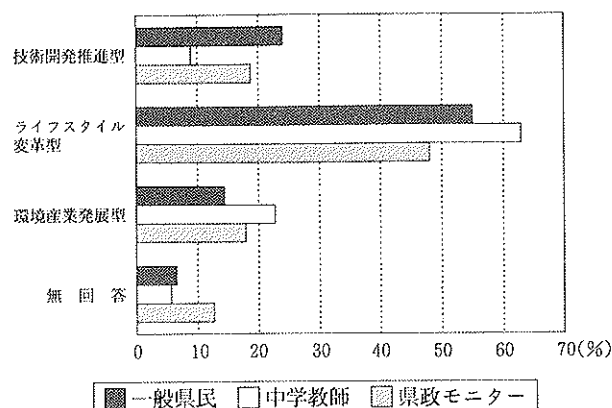


図7 環境省が「循環型社会白書」で示した3つのシナリオの中で、どれが望ましいか

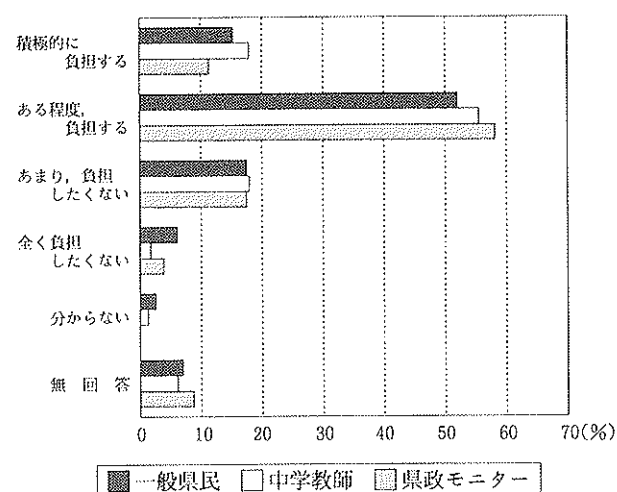


図8 環境を守るための新たな環境税などの負担について

一般県民で「積極的に負担する」を選択した人は15％で、年齢区分が高いほど高い傾向を示した。

日本世論調査会と本調査（一般県民）の結果を比較すると、本調査の「積極的に負担する」が3％高く、一方で「あまり、負担したくない」が8％低い結果となり、新たな環境税の負担に対して肯定的な県民の割合が多い結果となった。

5 ま と め

今回、県民を対象に主に環境情報に関する需要について調査を実施した。

(1) 関心のある環境問題では、「地球の温暖化に関する情報」、「オゾン層の破壊に関する情報」、「県内の環境汚染の現状に関する情報」が上位を占めた。

(2) 環境情報の表現形態では「写真や映像」が最も高く、次いで「図や絵」の提供要望が高かった。

提供手段では、「印刷物での配付」の回答割合が圧倒的に高かった。

社会的には情報化社会と認識されているが、まだ一般県民がインターネットで環境情報を得るという習慣として定着しているとはいいがたく、対象者に応じた情報提供手段を用意しておく必要があるといえる。

(3) 県発行の環境白書の一部を回答者にみてもらい、改善的な意見を集約した結果、「表記文字の大きさを大きくして欲しい」との要望が最も多かった。

(4) 一般県民で「県民エコステーションへ行きたいと思っている」人の出現割合は、距離が遠くなるほど低くなり、今後、地域の拠点に関連施設を設けるなどの対応が考えられる。

「環境学習に期待すること」では、平成7年度の調査結果と比較して「知識や意識の向上」から「具体的な行動」への要望が増えた。

(5) 「環境教育・学習の推進」では、キーパーソンとなりうる人々に対する教育・学習実施の要望が高い結果となった。

(6) よい環境を将来に残すためには、生活水準の向上を犠牲にせざるを得ないと考える人が増加し、より積極的な環境保全を望んでいることが窺えた。

(7) 環境省が“循環型社会白書”で示した3つのシナリオでどれがのぞましいかでは、「ライフスタイル変革型」と回答した人が圧倒的に高率で、同省がまとめた結果と同じ傾向を示した。

(8) 環境を守るための新たな環境税の負担では、「ある程度負担する」と回答した人が半数を占めた。

文 献

- 1) 石川県環境安全部：平成12年度版石川県環境白書，p79—80，金沢（2001）
- 2) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部循環型社会推進室：平成14年版循環型社会白書，p33—38，(株)ぎょうせい，東京（2002）
- 3) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部循環型社会推進室：平成15年版循環型社会白書，p8—9，(株)ぎょうせい，東京（2003）

〔資 料〕

集団胃腸炎において検出された Norwalk virus について

石川県保健環境センター感染症部 大矢 英紀・黒崎 直子・尾西 一

キーワード：Norwalk virus, 系統解析, リアルタイム PCR

1 はじめに

石川県では、毎年冬季を中心にウイルス起因を疑う集団胃腸炎が発生し、行政からの依頼によりウイルス検索を実施してきた¹⁾²⁾。これらの事例に関連した原因のほとんどは Norwalk virus (以下, NV) であり、中でも二枚貝喫食に関連した事例が多くみられた。しかし昨年度から、冬季以外の季節において、二枚貝が関連せず、施設内や家族内での人→人感染を疑う事例がみられるようになり、従来の状況と異なる傾向となっている。

そこで今回は、平成14年度に行った NV の検索結果について、その概要を報告する。

2 材料と方法

2・1 材 料

平成14年4月から平成15年3月の間において、石川県で発生した胃腸炎の集団発生事例のうち、ウイルスが原因と疑われ、保健所から検査依頼のあった11事例54検体を検査対象とした。検体の内訳は、患者糞便34検体、調理従事者糞便18検体、その他の職員糞便2検体であった。

2・2 検出方法

NV の検出は、平成13年11月16日付け食環発第267号「ノーウォーク様ウイルス (NLV) の RT-PCR 法について」により行った。プライマーは capsid 領域のものをを用い、検出バンドの確認は、RING のプローブによる

表 1 NV の 検 査 結 果

事 例 番 号	検体採取月	種 類	検 体 数	陽 性 数 (遺伝子型)
1	H14. 5	糞便 (患者)	3	0
2	H14. 7	糞便 (患者)	4	3 (G 2)
3	H14.10	糞便 (患者)	4	4 (G 2)
		糞便 (調理従事者)	2	0
4	H14.12	糞便 (患者)	1	1 (G 2)
5	H15. 1	糞便 (患者)	2	1 (G 2)
6	H15. 1	糞便 (調理従事者)	3	0
7	H15. 1	糞便 (調理従事者)	10	0
8	H15. 2	糞便 (患者)	9	8 (G 1 : 2, G 2 : 2, G 1 + G 2 : 4)
		糞便 (調理従事者)	3	0
9	H15. 2	糞便 (患者)	7	6 (G 2)
		糞便 (職員)	2	2 (G 2)
10	H15. 2	糞便 (患者)	3	1 (G 2)
11	H15. 3	糞便 (患者)	1	0
合 計			54	26 (G 1 : 2, G 2 : 20, G 1 + G 2 : 4)

Norwalk virus Detected in Outbreak of Gastroenteritis. by OHYA Hideki, KUROSAKI Naoko and ONISHI Hajime (Infectious Disease Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

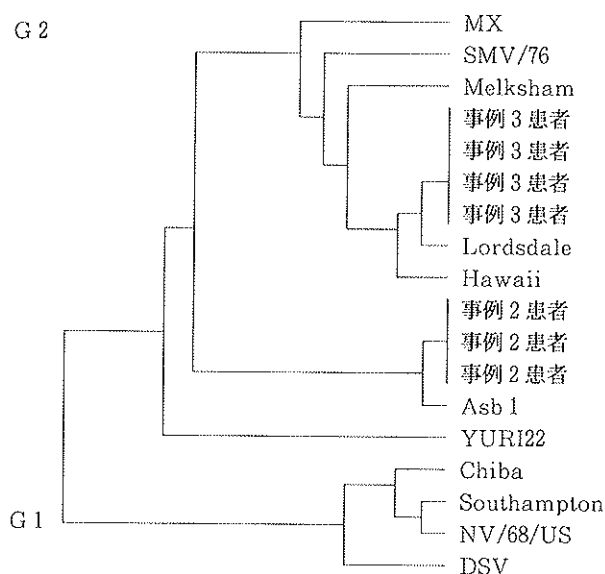


図1 系統解析(事例番号2, 3)

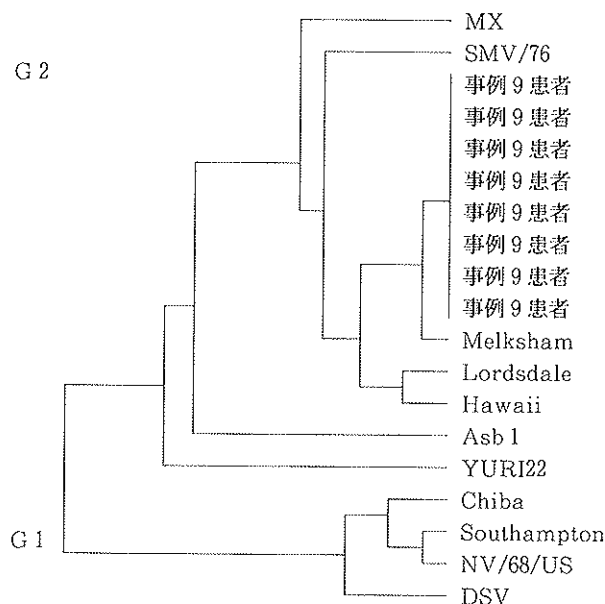


図2 系統解析(事例番号9)

マイクロプレートハイブリダイゼーションにより行った。判定は、波長450nmで、O.D値が陰性コントロールの2倍以上かつ0.2以上の差が見られた場合に陽性とした。

2・3 系統解析

事例番号2, 3, 9の検体については、さらにpolymerase領域のプライマーを用いてRT-PCR法を行い、検出バンドについてダイレクトシーケンスにより塩基配列を決定し、約300bpについて系統解析を行った。

2・4 リアルタイムPCR

事例番号8, 9の検体について、リアルタイムPCRによるNV遺伝子の検出と定量を行った。定量には、国立感染症研究所西尾治博士分与の陽性コントロールを使用し、検体はG1, G2各々2ウェル用いてPCRを実施した。判定は、2ウェルとも陽性の場合にNV陽性とし、その平均値をコピー数とした。

3 成績

3・1 RT-PCR法

検査した54検体中26検体(患者糞便24検体、その他の職員糞便2検体)からNVが検出された。事例別では、事例番号2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, の7事例でNVが検出された。検出されたNVの遺伝子型は、事例番号8でG1, G2が混在していた以外は、すべてG2の単独型であった。

3・2 系統解析

系統解析では、事例番号2ではAsb1, 事例番号3ではLordsdale, 事例番号9ではMelkshamにそれぞれ類似したタイプであることが確認され、事例ごとの塩基配

列もすべて一致していた。

3・3 リアルタイムPCR

リアルタイムPCRによるNV遺伝子の検出と定量では、事例番号8では、G1が $7.5 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^6$ コピー、G2が $4.2 \times 10^2 \sim 2.7 \times 10^7$ コピーの範囲で検出され、RT-PCR法によりG2が陰性であったものが新たに1検体陽性となった。事例番号9では、G2で $1.9 \times 10^5 \sim 3.3 \times 10^8$ コピーで検出することができたが、RT-PCR法により陽性であったものが1検体陰性となった。また、これらを事例ごとに糞便1gあたりの含有量に換算したところ、事例番号8では $10^5 \sim 10^{10}$ コピー、事例番号9では $10^9 \sim 10^{11}$ コピー程度となった。

表2 検査結果(事例8)

検体番号	リアルタイムPCR (copies/tube)		RT-PCR	
	G1	G2	G1	G2
292	undet.*	undet.	—	—
293	undet.	undet.	—	—
294	undet.	undet.	—	—
295	undet.	2.9×10^6	—	+
296	4.3×10^4	9.6×10^5	+	+
297	undet.	undet.	—	—
298	5.7×10^4	2.7×10^7	+	+
299	5.2×10^4	4.2×10^2	+	—
300	1.2×10^6	2.6×10^5	+	+
301	undet.	6.7×10^4	—	+
302	8.5×10^4	1.1×10^7	+	+
303	7.5×10^3	undet.	+	—

* undet : 非検出

表3 検査結果(事例9)

検体番号	リアルタイム PCR (copies/tube)		RT-PCR	
	G 1	G 2	G 1	G 2
306	undet.	1.8×10^7	—	+
307	undet.	4.9×10^6	—	+
308	undet.	undet.	—	+
309	undet.	1.9×10^6	—	+
310	undet.	3.4×10^7	—	+
314	undet.	undet.	—	—
315	undet.	5.9×10^7	—	+
316	undet.	3.3×10^6	—	+
317	undet.	2.2×10^8	—	+

* undet : 非検出

表4 糞便 1g あたりのウイルス量

事例番号	陽性検体数	ウイルス量 (copies/g)				
		$10^7 \sim$	$10^8 \sim$	$10^9 \sim$	$10^{10} \sim$	$10^{11} <$
8	8	1	2	3	2	
9	7			1	3	3

4 考 察

平成14年度において、保健所より、ウイルス起因を疑い検査依頼のあった集団胃腸炎事例は、合計11事例あり、うち7事例より NV が検出された。また、本年度は、冬季以外の季節の発生や、人→人感染が疑われる事例が多いのが特徴であった。

事例2と3は、いずれも食中毒疑いで検体が搬入されたものであるが、保健所の疫学調査では家族内感染の疑いが強く、有症苦情として処理されたものである。しかし、発生日が7月と10月で、これまで NV の胃腸炎の集団発生がない月であり、冬季以外にも発生があることを示す事例であった。また、どちらも同じ地域で発生した類似事例であり、検出した遺伝子型も両事例ともに G2 であったことから系統解析を行ったところ、事例ごとでは違うタイプであったが、事例内では、患者由来の NV の塩基配列がすべて一致し、家族内の人→人感染が疑われた。

事例番号8は、二枚貝による典型的な食中毒事例で、患者糞便より複数の遺伝子型が検出された。この事例については、従来の RT-PCR 法に加えリアルタイム PCR による検出と定量を実施し、両者の結果はほぼ一致したが、検体番号299の G2 では、リアルタイム PCR のみが陽性となった。これは、コピー数が 4.2×10^2 と低く、RT-PCR 法では検出限界以下であったと思われ、リア

ルタイム PCR の方が高感度に検出できると考えられた。

事例番号9は、老人保健施設で発生した集団胃腸炎で、患者と職員から NV が検出され、遺伝子型はすべて G2 であった。さらに、検出遺伝子の塩基配列はすべて一致し、人→人感染が強く疑われた。また、同様に、リアルタイム PCR による検出と定量も行ったところ、RT-PCR で陽性であった8検体中7検体は陽性となり結果が一致したが、1検体は陰性となり、不一致であった。これは、検体の性状等によるものと考えられたが、今後、事例を重ねて検討していきたい。

以上のように、平成14年度においても、状況こそ違うものの、NV がウイルス性胃腸炎の集団発生の主役であった。さらに、遺伝子の系統解析により、特定の株が人→人感染を起こして感染を拡大させていることが推察された。また、NV 胃腸炎における排泄ウイルス量は、糞便 1g あたり $10^5 \sim 10^{11}$ 程度と相当数のウイルスが排泄されていることもわかり、NV の自然界での安定性も考慮に入れると、NV 胃腸炎予防のためには、排泄物の適切な処理や消毒、手洗いが最も効果的であると考えられた。今後も、上記のような検査を、NV 胃腸炎の原因究明や発生予防に役立てていきたいと考えている。

5 ま と め

平成14年度に、ウイルス起因が疑われた集団胃腸炎11事例について、患者糞便等を対象にウイルス検査を実施したところ、7事例から、検体数では、54検体中26検体から NV が検出された。検出された NV の遺伝子型は、二枚貝関連の1事例が G1、G2 混在型であった以外は、すべて G2 の単独型であった。

遺伝子解析では、人→人感染を疑う事例では、事例ごとの検出した NV の塩基配列はすべて一致していた。

リアルタイム PCR による検出と定量では、高感度に NV を検出することができ、また、NV 胃腸炎では患者は多量のウイルスを排泄していることが確認された。

本研究に御指導頂いた、国立感染症研究所西尾治先生に深謝いたします。

文 献

- 1) 大矢英紀, 米澤由美子, 尾西 一: 石川保環研報, 38, 81—83 (2001)
- 2) 大矢英紀, 米澤由美子, 尾西 一: 石川保環研報, 39, 55—57 (2002)

〔資 料〕

調理従事者が原因と推定された Norwalk virus による
食中毒事例について

石川県保健環境センター感染症部 大矢 英紀・黒崎 直子・尾 西 一

キーワード: Norwalk virus, ハイブリ, 系統解析

1 は じ め に

Norwalk Virus (以下, NV) による食中毒には, 原因食品として二枚貝が関与するケースが多いが, それ以外については不明な例が多く, 感染源の究明は予防対策上重要である。特に NV に感染している調理従事者から, 食品を介して発生する例も報告されており¹⁾, 石川県においても, 過去に類似の事例がみられた²⁾。そこで本研究では, 調理従事者及び患者から採取した糞便検体から NV 遺伝子の検出, 解析を行い, 両者の関連性について考察したので, その概要を報告する。

2 材 料 と 方 法

2・1 検査材料

平成13年4月に, 県内のA旅館で発生した, 二枚貝が関与しない食中毒事例において, 患者糞便3検体, 調理従事者糞便2検体を検査材料とした。

2・2 NV の検出及び検出バンドの確認

NV の検出は, 平成13年11月16日付け食環発第267号「ノーウォーク様ウイルス (NLV) の RT-PCR 法について」により行った。プライマーは, 1 st. PCR に 35' 36を, nested PCR に NV81/82, SM82を使用した。検出バンドの確認及び型別は, 国立感染症研究所西尾治博士分与の G1 G2 特異プローブによる, マイクロプレートハイブリダイゼーション (以下, ハイブリ) により行った。判定は, 波長450nmで, O. D 値が, 陰性コントロールの2倍以上, かつ0.2以上の差が見られた場合に陽性とした。

2・3 検出 NV 遺伝子の解析

調理従事者及び患者由来の NV 遺伝子の関連性を調べ

るため, 以下の方法でハイブリを行った。すなわち, 調理従事者由来 NV 遺伝子を, PCR DNA Biotinylation kit (KPL 社製) でビオチンラベルし, エタノール沈殿により濃縮, 精製したものをプローブとした。一方, 患者由来 NV 遺伝子をマイクロプレートに吸着させ, 反応温度45℃と55℃でプローブと一晚反応させた。判定は, 上記のハイブリの判定と同様に行った。

さらに調理従事者由来 NV 遺伝子と, 患者由来 NV 遺伝子の相同性確認のため, ダイレクトシーケンスにより検出バンドの塩基配列を決定し, polymerase 領域の約300bpについて系統解析を行った。

3 成 績

3・1 検査結果

患者3人, 調理従事者1人から NV が検出され, いずれも nested PCR で陽性となり, 遺伝子型はすべて G2 であった。

3・2 解析結果

調理従事者由来プローブと, 3人の患者由来 NV 遺伝子とのハイブリでは, 3人とも45℃と55℃の両方の反応温度で陽性となった。また調理従事者由来 NV 遺伝子

表1 NV の 検 査 結 果

検 査 対 象	1 st. PCR (35'36)	nested PCR (NV81/82, SM82)	遺伝子型
患 者 1	—	+	G2
患 者 2	—	+	G2
患 者 3	—	+	G2
調理従事者1	—	+	G2
調理従事者2	—	—	

A Case Study on a Food Poisoning Caused by Norwalk Virus from a Cooking Staff. by OHYA Hideki, KUROSAKI Naoko and ONISHI Hajime (Infectious Disease Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

表2 ハイブリ (45℃) における吸光度

	プローブ コントロール	調理従事者1 由来プローブ
陰性コントロール	0.091	0.092
調理従事者1 (ホモ)	0.091	1.746
患者 1	0.089	1.604
患者 2	0.107	1.792
患者 3	0.111	1.762
陰性コントロールG 1	0.109	0.099
陰性コントロールG 2	0.111	1.277

表3 ハイブリ (55℃) における吸光度

	プローブ コントロール	調理従事者1 由来プローブ
陰性コントロール	0.086	0.089
調理従事者1 (ホモ)	0.089	1.092
患者 1	0.076	0.986
患者 2	0.092	1.113
患者 3	0.106	1.206
陰性コントロールG 1	0.096	0.101
陰性コントロールG 2	0.102	0.808

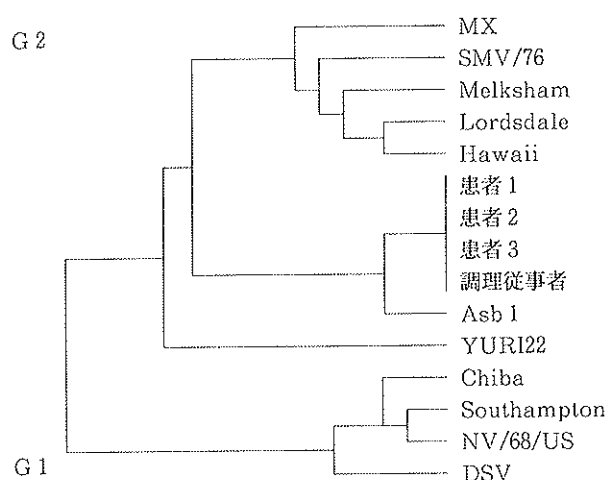


図1 系統解析

と、3人の患者由来NV遺伝子の塩基配列はすべて一致し、系統解析では、Genogroup II のAsb 1に類似したタイプであった。

4 考 察

二枚貝が関与しない食中毒事例において、調理従事者検便でNV陽性となる場合は、もともと調理従事者がNVの保有者であった場合、または患者と同じNV汚染食品を摂取していた場合が考えられる。

本事例では、調理従事者は無症状で、施設内での食事もしていなかった。しかし、患者と同じG2型が検出され、調理従事者由来のNV遺伝子をプローブとした患者由来NV遺伝子とのハイブリでは、反応温度を45℃から55℃に上げ特異性を上昇させても陽性となった。西

尾らは、55℃の反応では塩基配列の相同性が95%以上で交叉反応がみられると報告している³⁾、今回の反応においても高い相同性が示唆された。さらに、検出バンドのシーケンスを行ったところ、すべての塩基配列が一致したため、調理従事者由来NVが原因として強く疑われた。

本事例のように、NVによる食中毒では、患者の他に調理従事者からも同型のNVが検出されることがしばしばある。しかし、NVは遺伝子的に多様であるため、たとえ同型であってもそれが同じウイルス株とは言い難く、やはり詳細な遺伝子の解析が必要となる。今後、類似した事例では、同様の検査を行って、原因究明と予防策の一助としたいと考えている。

5 ま と め

平成13年4月に、調理従事者が原因と推定される食中毒が発生し、原因究明のための検査を行った。調理従事者と患者由来NV遺伝子の解析の結果、不顕性感染している調理従事者が原因として強く疑われた。

本研究に御指導頂いた、国立感染症研究所西尾治先生に深謝いたします。

文 献

- 1) 松岡由美子, 阿蘇品早苗, 本田れい子, 松野重夫: 病原微生物検出情報, 20(11), 267 (1999)
- 2) 大矢英紀, 米澤由美子, 尾西 一: 石川保環研報, 38, 81-83 (2001)
- 3) 西尾 治, 加藤由美子: 第48回日本ウイルス学会学術集会・総会 プログラム・抄録集, 236 (2000)

〔資 料〕

石川県のインフルエンザ流行状況

(2002/2003シーズン)

石川県保健環境センター感染症部 黒崎 直子・大矢 英紀・尾西 一

キーワード：インフルエンザウイルス，集団かぜ

1 はじめに

近年，インフルエンザウイルスはA香港型（H3N2）とAソ連型（H1N1），およびB型の3種が，世界中で毎シーズン流行を繰り返している。さらに今シーズンは，2003年2月に中国へ旅行した香港人家族が，A型の新しいサブタイプ（H5N1）に感染し2人が死亡した（他への感染拡大は無かった）事例¹⁾や，同年3月には，オランダで病原性の高いトリ型インフルエンザ（H7N7）の流行により1人が死亡，約80人が結膜炎を発症するなどヒトにも感染が拡大した事例²⁾も報告されている。このような新型インフルエンザウイルス出現に備え，インフルエンザの流行監視や分離ウイルスの抗原解析等の重要性は非常に高い。

当センターでは，年間を通して集団かぜ及び散発のかぜ患者を対象に，インフルエンザウイルスの検査を実施している。その結果をもとに，2002年後半から2003年にかけての今シーズンにおける流行状況と分離ウイルスの性状等について報告する。

2 材料と方法

患者の発生状況は，県健康推進課からの集団かぜ発生状況報告と，感染症発生動向調査の県内48定点機関における患者報告数で把握した。

インフルエンザウイルスの分離は，患者の咽頭ぬぐい液を検体として，MDCK細胞を用いて実施

した。また，分離ウイルスのHA抗原性状は，0.5%モルモット赤血球を用いて，平成14年度ワクチン株ウイルス〔A/New Caledonia/20/99(H1N1)，A/Panama/2007/99(H3N2)，B/Shandong/7/97〕，および参照株〔A/Moscow/13/98(H1N1)，B/Hiroshima/23/01，B/Kagoshima/11/2002〕に対する感染フェレット抗血清（国立感染症研究所より分与）とのHI（赤血球凝集抑制）反応により分析した。なお，一部の分離株については，逆転写遺伝子増幅法（RT-PCR）によりノイラミニダーゼ（NA）のサブタイプを確認した³⁾。

3 集団かぜ発生状況とウイルス分離結果

県健康推進課からの集団かぜ発生状況報告によると，今シーズン最初の集団かぜは，平成14年11月25日（平成14年第48週）に志雄町樋川小学校で発生した。その後は

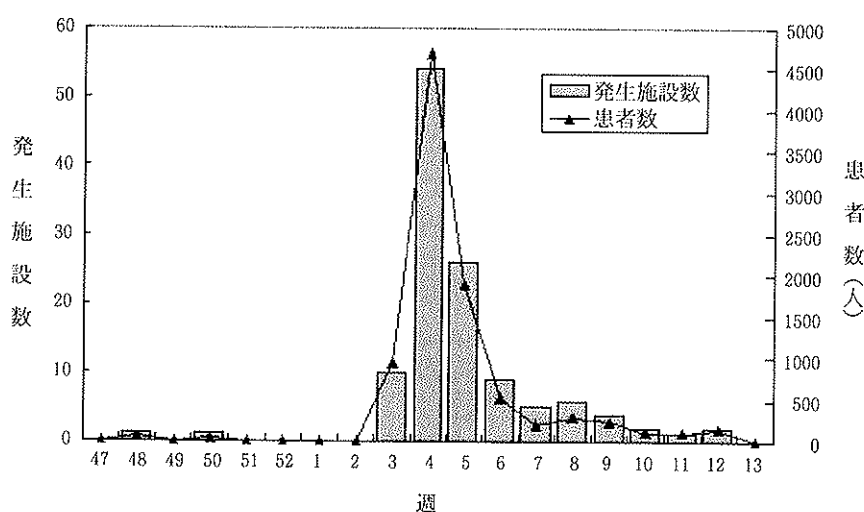


図1 集団かぜ発生状況

Prevalence of Influenza during 2002—2003 Influenza Season in Ishikawa Prefecture. by KUROSAKI Naoko and OHYA Hideki, and ONISHI Hajime (Infectious Diseases Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

いったん発生が途絶えたが、平成15年第3週から急増し、第4週をピークとして、平成15年3月18日（平成15年第12週）に終息するまで、121の施設で発生し患者数は9,265人に達した（図1）。

これらのうち、11校の52人についてウイルス分離検査を実施した。その結果、11校の28人（分離率54%）からA香港型インフルエンザウイルスが分離された（表1）。

今シーズン最初の集団かぜである志雄町樋川小学校については、患者5人のうち2人からA香港型インフルエンザウイルスが分離された。分離された株は、ワクチン株であるA/Panama/2007/99（H3N2）の抗血清に対するHI価が160（ホモ価160）で、ワクチン株と近縁の抗原性を有するウイルスであると考えられた。また、この株のノイラミニダーゼ（NA）サブタイプは2型で

表 1 集 団 か ぜ 検 査 状 況（平成14年度）

発生年月日（週）	学 校 名	検 体 数	分 離 数	型
2002/11/25 (48)	樋 川 小 学 校 (志 雄 町)	5	2	A(H3)
2002/12/13 (50)	湖 北 小 学 校 (加 賀 市)	4	4	A(H3)
2003/ 1/14 (3)	向 栗 崎 小 学 校 (内 灘 町)	5	2	A(H3)
" (3)	蝶 屋 小 学 校 (美 川 町)	5	1	A(H3)
" (3)	紫 錦 台 中 学 校 (金 沢 市)	5	3	A(H3)
2003/ 1/17 (3)	金 石 中 学 校 (金 沢 市)	3	1	A(H3)
" (3)	材 木 町 小 学 校 (金 沢 市)	5	4	A(H3)
2003/ 1/20 (4)	宇 出 津 小 学 校 (能 都 町)	5	3	A(H3)
" (4)	小 丸 山 小 学 校 (七 尾 市)	6	2	A(H3)
2003/ 1/21 (4)	辰 口 中 学 校 (辰 口 町)	5	2	A(H3)
2003/ 2/ 3 (6)	直 小 学 校 (珠 洲 市)	4	4	A(H3)
合 計	11 施 設	52	28 (分離率54%)	

表 2 分 離 ウ イ ル ス H A 抗 原 性（集団かぜ）

抗 原	抗 血 清			採 取 日	施 設 名（保 健 所）
	A/New Caledonia/20/99 H1N1 (160)*	A/Moscow/13/98 H1N1 (320)*	A/Panama/2007/99 H3N2 (160)*		
A/石川/ 82	<10	<10	160	2002/11/26	樋川小学校（能登中部，羽咋地域センター）
A/石川/ 85	<10	<10	160	2002/11/26	"
A/石川/100	<10	<10	160	2002/12/13	湖北小学校（南加賀，加賀地域センター）
A/石川/101	<10	<10	160	2002/12/13	"
A/石川/102	<10	<10	160	2002/12/13	"
A/石川/103	<10	<10	160	2002/12/13	"
A/石川/145	<10	<10	80	2003/ 1/14	向栗崎小学校（石川中央，河北地域センター）
A/石川/147	<10	<10	160	2003/ 1/14	"
A/石川/151	<10	<10	80	2003/ 1/14	蝶屋小学校（石川中央）
A/石川/161	<10	<10	80	2003/ 1/14	紫錦台中学校（金沢市）
A/石川/162	<10	<10	160	2003/ 1/14	"
A/石川/165	<10	<10	160	2003/ 1/14	"
A/石川/177	<10	<10	160	2003/ 1/17	金石中学校（金沢市）
A/石川/180	<10	<10	80	2003/ 1/17	材木町小学校（金沢市）
A/石川/181	<10	<10	80	2003/ 1/17	"
A/石川/182	<10	<10	80	2003/ 1/17	"
A/石川/183	<10	<10	160	2003/ 1/17	"
A/石川/194	<10	<10	160	2003/ 1/20	宇出津小学校（能登北部）
A/石川/195	<10	<10	320	2003/ 1/20	"
A/石川/197	<10	<10	40	2003/ 1/20	"
A/石川/198	<10	<10	80	2003/ 1/20	小丸山小学校（能登中部）
A/石川/199	<10	<10	80	2003/ 1/20	"
A/石川/217	<10	<10	80	2003/ 1/21	辰口中学校（南加賀）
A/石川/218	<10	<10	40	2003/ 1/21	"
A/石川/278	<10	<10	80	2003/ 2/ 3	直小学校（能登北部，珠洲地域センター）
A/石川/279	<10	<10	80	2003/ 2/ 3	"
A/石川/280	<10	<10	80	2003/ 2/ 3	"
A/石川/281	<10	<10	80	2003/ 2/ 3	"

*（ ）はホモの抗体価

あった¹⁾。

その他の集団かぜから分離した株のHA抗原性状については、ほとんどがワクチン株のA/Panama/2007/99に類似していたが、1月20日発生の宇出津小学校と、1月21日発生の辰口中学校から分離したウイルスの中には、ワクチン株のA/Panama/2007/99のホモ価160に対して40と2管程度の差を認めるものもあった(表2)。

4 定点かぜ患者発生状況とウイルス分離結果

感染症発生動向調査のインフルエンザ患者報告は、平成14年第42週に始まり、平成15年第2週から急増し、集団かぜ発生状況と同様に第4週が発生のピークで、定点あたり患者数が64.3人(昨年同期の約12倍)となった。今シーズンは前2シーズンより流行の始まりが早く、急

激に拡大し、終息も早かった(図2)。

感染症発生動向調査の小児科定点医療機関などで、年間を通して採取された、散発のかぜ患者からのウイルス分離検査は計190人について実施した。

その結果、A香港型インフルエンザウイルスは、4月に1人、12月から3月にかけて115人、計116人から分離された。また、そのHA抗原性状は、シーズン当初はワクチン株のA/Panama/2007/99と類似しているものが多かったが、第4週から5週にかけて、A/Panama/2007/99のホモ価160に対して20と3管程度の差を認めるウイルスも4株分離された(図3)。

B型インフルエンザウイルスは、4月に2人、2月から3月にかけて20人、計22人から分離された。このうち、2月から3月に分離されたすべての株がワクチン株の

B/Shandong/7/97とは反応しない株であったが、同じVictoria系統のB/Kagoshima/11/2002に対する羊高度免疫血清との反応で同定できた。そのHA抗原性は、B/Kagoshima/11/2002のホモ価10240に対して160から2560と低い反応性を示した。また、Yamagata系統は2株が分離され、そのHA抗原性は、Hiroshima/23/01のホモ価320に対して、いずれも20と低い反応性を示した(表3)。

5 ま と め

平成14年度の集団かぜ患者数は9,265人で、13年度の11,816人よりやや少なく過去10シーズン中5番目と例年並で、分離されたインフルエンザウイルスはすべてA香港型であった。一方、定点のインフルエンザ報告患者数は16,466人で、過去3シーズンの中で1番多く、分離されたウイルスはA香港型とB型であった。

今シーズン分離されたインフルエンザウイルス166株の内訳は、A香港型が大部分を占め144株(86.7%)、B型が22株(13.3%)であった。

分離株とワクチン株との抗原

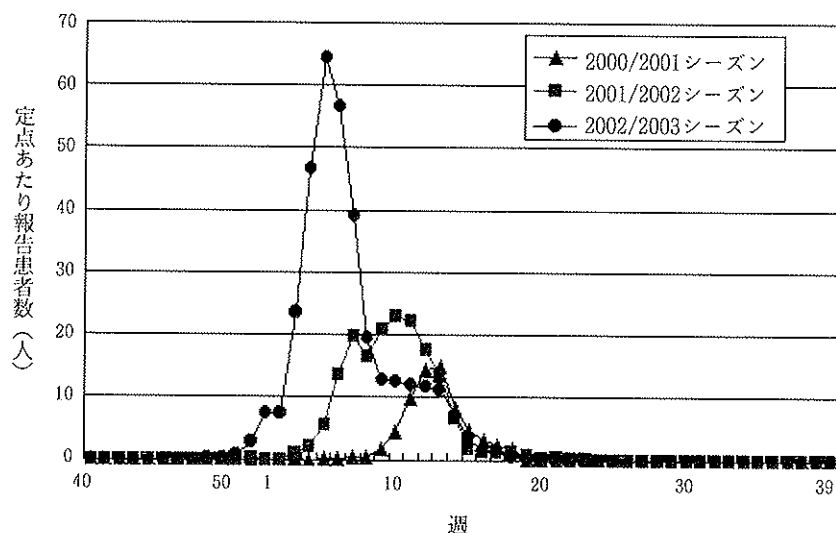


図2 インフルエンザ患者発生状況(定点医療機関)

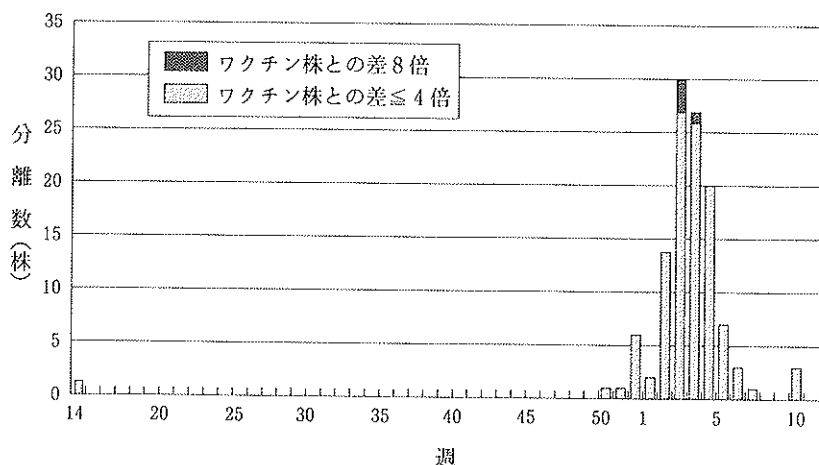


図3 分離ウイルス数とHA抗原性(定点医療機関, A香港型)

表 3 分離ウイルス HA 抗原性 (定点医療機関 2 月～3 月, B 型)

抗 原	抗 血 清			採 取 日	施 設 名 (保健所)
	B/Shandong/7/97 (640) *	B/Hiroshima/23/01 H1N1 (320) *	A/Kagoshima/11/02 H3N2 (10240) *		
B/石川/291	<10	<10	2560	2003/ 2/ 7	定 点 (金 沢 市)
B/石川/311	<10	<10	320	2003/ 2/14	"
B/石川/312	<10	<10	2560	2003/ 2/13	"
B/石川/320	<10	<10	2560	2003/ 2/20	"
B/石川/324	<10	<10	160	2003/ 2/28	"
B/石川/325	<10	<10	320	2003/ 2/28	"
B/石川/329	<10	<10	640	2003/ 3/ 3	"
B/石川/330	<10	<10	320	2003/ 3/ 5	"
B/石川/331	<10	20	<10	2003/ 3/ 5	"
B/石川/332	<10	<10	640	2003/ 3/ 5	"
B/石川/334	<10	<10	320	2003/ 3/11	"
B/石川/337	<10	20	<10	2003/ 3/11	"
B/石川/341	<10	<10	640	2003/ 3/13	"
B/石川/344	<10	<10	320	2003/ 3/17	"
B/石川/345	<10	<10	640	2003/ 3/18	"
B/石川/349	<10	<10	1280	2003/ 3/24	"
B/石川/350	<10	<10	640	2003/ 3/24	"
B/石川/351	<10	<10	1280	2003/ 3/25	"
B/石川/357	<10	<10	1280	2003/ 3/25	"
B/石川/ 1	<10	<10	2560	2003/ 3/29	"

* () はホモの抗体価

性の差は, A 香港型では分離株の大半がワクチン株の A/Panama/2007/99 と近縁で, 8 倍の差があった株は 144 株のうち 4 株のみであった。B 型については, Victoria 系統のワクチン株 B/Shandong/7/97 とは反応しなかっただけでなく, B/Kagoshima/11/2002 の羊高度免疫血清との反応性も低かった。また, Yamagata 系統もワクチン株 B/Hiroshima/23/01 との反応性が低かったことから, B 型株はワクチン株との抗原的相違が大きいと考えられた。

文 献

- 1) 病原微生物検出情報, 24(3), 67—68
- 2) 病原微生物検出情報, 24(6), 137
- 3) Shinichi Takao, Yukie Shimazu, Shinji Fukuda, Masaru kuwayama, and Kazuo Miyazaki: Japanese Journal of infectious Diseases, 55, 2002, 204—205
- 4) 尾西 一, 黒崎直子, 大矢英紀: 病原微生物検出情報, 24(5), 113

〔資 料〕

乾燥果実菓子に検出された食用赤色102号及び 食用黄色5号関連色素について

石川県保健環境センター食品薬品科学部

大西 道代・小野 陽介
澤田 道和・岸 原 聡

キーワード：食用赤色102号，食用黄色5号，二酸化硫黄

1 はじめに

平成14年度の行政収去検査の中で，着色料として「黄5使用」と表示された乾燥果実菓子から，食用黄色5号(Y5)及び表示のない食用赤色102号(R102)を検出した。その他に，試料から色素を抽出する際に，抽出溶媒の液性により色調が変化する色素を検出し，違反色素の疑いもあったことから，検討を行った。

2 実験方法

2・1 試料

試料は菓子であり，以下のような表示がされていた。

品名：クリームきんかん(菓子)

原材料名：きんかん，砂糖，着色料(黄5)

原産地名：中国

2・2 装置及び測定条件

(1) 吸収スペクトルの測定

装置：島津製作所製 UV-160A

(2) HPLC装置及び条件

装置：島津製作所製液体クロマトグラフ LC-6A
及びLC-9A

カラム：TSKgelODS-80TsQA 4.6×150mm

カラム温度：40℃

流速：1.0mL/min

検出器：VIS(500nm, 420nm)及びフォトダイオードアレイ

移動相：0.025モル/L酢酸アンモニウム(0.01モル/L
臭化テトラブチルアンモニウム含有)/アセトニトリル/

メタノール=62:28:10¹⁾

試料注入量：5～20μL

3 結果及び考察

3・1 試料の抽出溶媒と色調

試料についてタール系色素の検査を公定法²⁾に基づき行ったところ，試料が橙色であったにもかかわらず，赤色系色素のR102が0.21g/kgと多量に検出された。その他に橙色系のY5が0.012g/kg検出されたが，R102と比べ少量であった。

さらに，試料から色素を抽出する際に，抽出溶媒として水や70%エタノールを用いると抽出液は黄色を呈し，アンモニア系の溶媒を用いると抽出液は赤色を呈し，その色調は抽出に用いる溶媒の種類により異なった。このようなことはタール系色素の検査においてあまりなく，違反色素使用の疑いももたれた。

そこで，この色調の違いが抽出溶媒の液性によるものが調べることとした。まず，水で抽出した黄色の抽出液にアンモニア水を加えアルカリ性にしたところ，その色調は赤色になり，液性により変化することが判った。次に，アルカリ性で赤色に変色したその抽出液に塩酸や酢酸等を加えて中性もしくは酸性に戻しその色調が赤色から黄色に戻るか調べたところ変化せず，その変化は不可逆的であることが判った。また，試料から1%アンモニア水で抽出した赤色の抽出液も酸を加えて中性や酸性にしても色調は赤色のままであった。図1にその吸収スペクトルを示す。

Food Red No.102 and Food Yellow No. 5 related Substance in dried fruits Preserve. by OHNISHI Michiyo, ONO Yousuke, SAWADA Michikazu and KISHIHARA Satoshi (Food & Drug Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

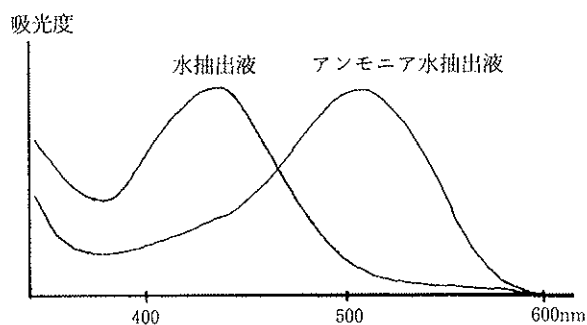


図1 試料抽出液のスペクトル

3・2 違反色素の検索

現在、日本で許可されているタール系色素は抽出する溶媒の液性で変色するものはない。また、抽出する溶媒の液性により色調が変化することが多い天然系の着色料は、一般的に液性による色調の変化は可逆的である。今回試料にみられた色調の変化する色素はその変化が不可逆的であったことから、天然色素の可能性は低く、さらに、試料に日本で許可されていない色素使用の可能性を考慮し、アゾルビンやオレンジ G 等のタール系色素を検査したが、該当するものが見付からなかった。

3・3 試料抽出液の HPLC 結果

3・1で得た抽出液及びそれにアンモニア水を加えて変色した液について HPLC による測定を行った（図2，図3）。その結果、試料から水により抽出した黄色抽出液には R102（極大吸収510nm）及び Y 5（極大吸収486 nm）のピークの他に未知色素と思われるピーク A（極大吸収441nm）及び B（極大吸収416nm）が見られた。未知色素 A 及び B はフォトダイオードアレイ検出器により黄色系物質であることが判った。

次に、水抽出液にアンモニア水を加え赤色に変化させた液を HPLC で測定すると、その R102 及び Y 5 のピークは増大し、未知色素 A 及び B のピークは消失していた。

また、アンモニア水抽出液についても HPLC で測定したところ、R102 と Y 5 のピークのみであり、未知色素 A 及び B のピークは見られなかった。

これらのことから、水抽出液中の未知色素 A 及び B は、アンモニアアルカリ性で、各々 R102 及び Y 5 に変化する色素であると考えられた。

3・4 色素の色調を変化させる物質

そこで、R102 や Y 5 の関連色素として、R102 や Y 5 の色素の合成過程でできる副成色素について調べたが、アルカリ性になると R102 や Y 5 になるものはなかった。

一方、食用色素の中には二酸化硫黄により変色あるいは脱色する色素もあるとの報告³⁾があり、今回の事例が

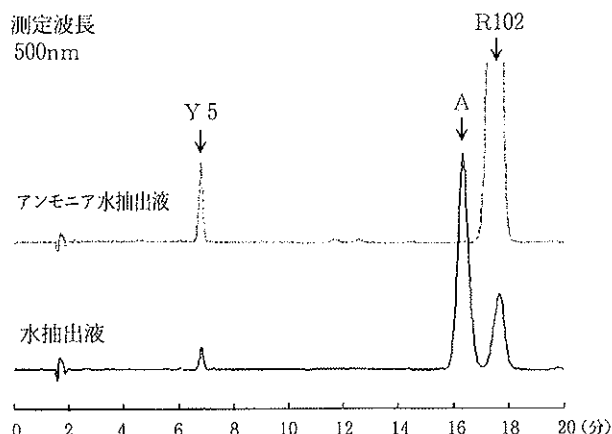


図2 試料抽出液の HPLC クロマトグラム

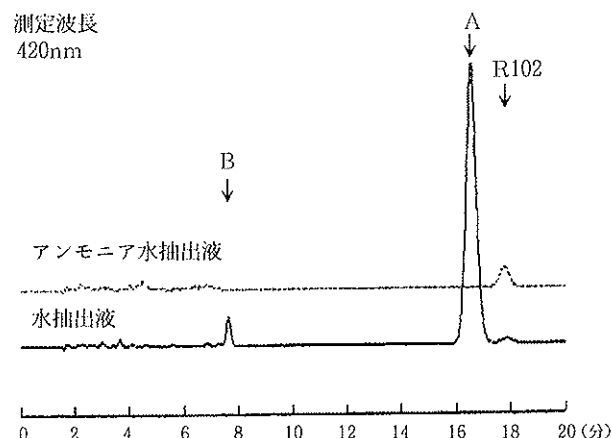


図3 試料抽出液の HPLC クロマトグラム

これと関係があるのではないかと考え、検討を行った。

試料には表示はなかったが、乾燥果実には二酸化硫黄の使用例が多いことから、まず、試料中の二酸化硫黄を公定法²⁾により測定したところ、二酸化硫黄が0.40g/kg 検出された。二酸化硫黄により R102 及び Y 5 が反応し、別の色素に変化した可能性があると考えられた。

3・5 色素と二酸化硫黄

試料中の二酸化硫黄で R102 及び Y 5 が変化したかを調べるため、二酸化硫黄として亜硫酸ナトリウムを用い、R102 の水溶液に亜硫酸ナトリウム水溶液を加えて色の変化をみた。その結果 R102 水溶液の色調が赤色から黄色に変化し、それを HPLC で測定したところ、未知色素 A の生成が確認された（図4）。この場合添加する亜硫酸ナトリウムの量が多いほど A が多く生成された。また、生成した A はアンモニア水の添加で R102 に戻ることが確認された。

Y 5 についても、亜硫酸ナトリウム水溶液の添加で未知色素 B の生成が確認された（図5）。

測定波長
500nm

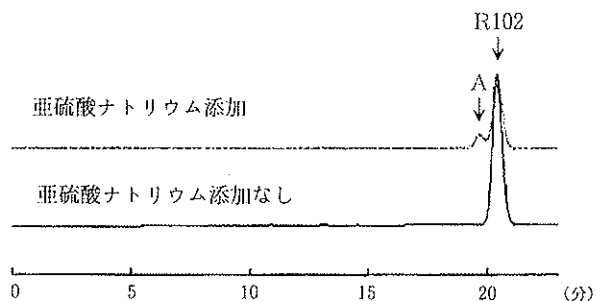


図4 R102のHPLCクロマトグラム

測定波長
420nm

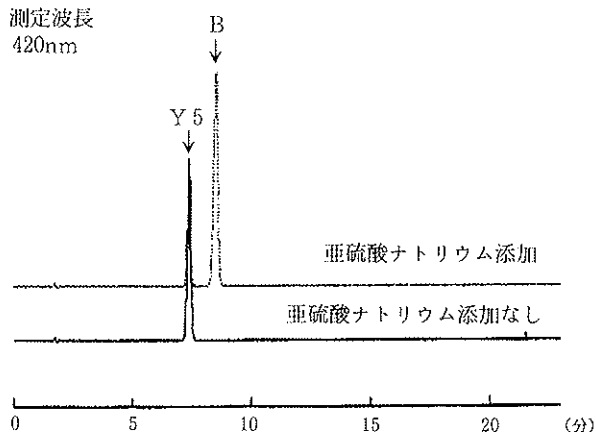


図5 Y5のHPLCクロマトグラム

今回観察されたR102, Y5と二酸化硫黄との反応機構, その生成物である未知色素の構造については不明であるが, この色素はともにアゾ色素であることから, アゾ基の反応とも考えられる。

4 ま と め

今回の試料中では許可色素R102及びY5が残存する二酸化硫黄により各々黄色の未知色素を生成していたことが判明した。二酸化硫黄で漂白した食品においては, 使用した色素本来の色調が発現しないことがあり, 色素の多量使用につながる場合もありうることを判った。な

お, 表示不良(R102及び二酸化硫黄)については行政措置がなされた。

文 献

- 1) 石川ふさ子, 斎藤和夫, 中里光男, 藤沼賢司, 守安貴子, 友松俊夫: 食衛誌, 37, 281—287 (1996)
- 2) 厚生省生活衛生局食品化学課: 食品中の食品添加物分析法, p142—146 (1989)
- 3) 久田和夫, 田村征男, 中島正博, 山本勝彦: 名古屋市衛生研究所報, 36, 77—80 (1990)

〔資 料〕

ダイエット用健康食品の医薬品成分試験結果

石川県保健環境センター食品薬品科学部 塚 林 裕・安田 和弘・岸 原 聡

キーワード：ダイエット用健康食品，健康被害，医薬品成分，フェンフルラミン

1 はじめに

平成14年7月，中国製ダイエット食品による重篤な健康被害（肝障害，死亡）が全国的に問題となり，厚生労働省は，ホームページ等で商品名・被害事例等を公表し，注意を喚起した。石川県においても保健所等において相談・報告の窓口を開くとともに，持込まれた健康被害の疑いのあるダイエット用健康食品について医薬品成分等の試験を行った。その結果，医薬品にのみに使用が認められている成分や，国内では医薬品としても承認されていない成分が含有されている事例が明らかになったので報告する。

2 調査内容

2・1 試料

試験対象品は健康障害の不安により保健所へ相談とともに持ち込まれた以下の5製品で，これらはその時点で，国が健康被害のおそれがあるとして，すでに公表していた中国製健康食品（55品目）以外の製品である。

日本製は2品（原材料は中国製），中国製1品，米国製2品であった。

形状，原材料等を表1に示す。試験理由及び試験項目は以下のとおりである。但し相談時の健康状況と健康食品の因果関係は不明である。

試料A；使用者は肝機能障害で入院
フェンフルラミンを分析

表 1 試 料 の 概 要

品 名	購入方法	形 状	表示内容量	表示原材料	備 考
1 試料 A	会員制	カプセル	34.5g/120粒 (1箱)	ケツメイシ，チャータ， サンザ，カジュウ	日 本 製 (原料中国 カプセル 詰めまでは中国で)
2 試料 B	通信販売	顆粒状	26.5g (1箱)	サンザシ・ライフクシ， クコの実，エビス草の種 等13種表示	日本輸入販売 (原産国中国)
3 美 源 堂 Speed Diet Perfect Slim (パーフェクトスリム)	個人輸入	カプセル	30g/120粒 (1箱)	冬虫夏草，枸杞子等 6種表示	中 国 製
4 ENRICH ULTIMATE B.A.L.A.N.C.E.D. PACK	個人輸入 代行	カプセル 2種類	灰色 363mg/カプセル × 2個 赤土色 カプセル 450mg/カプセル	Ephedra P.E., White Willow Bark P.E. 等 4種類 Aztec Blend 等	アメリカ製
5 EnRich & Thin Cleanse	個人輸入 代行	ティーバック	2g/バック	Senna Leaf, Rhubarb Root 等11種類表示	アメリカ製

Analysis of drugs Added to Dietary health Foods. by TSUKABAYASHI Hiro and YASUDA Kazuhiro and KISHIHARA Satoshi (Food & Drug Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

試料B；肝機能障害の疑いで通院

フェンフルラミン、N-ニトロソフェンフルラミンを分析

美源堂 Speed Diet Perfect Slim パーフェクトスリム（以下美源堂と記す）；肝機能障害で通院

フェンフルラミン、N-ニトロソフェンフルラミンを分析

ENRICH ULTIMATE B.A.L.A.N.C.E.D. PACK；じんま疹で通院

原料表示により、エフェドリンを分析

EnRich & Thin Cleanse；上記製品と同一人使用

原料表示により、センノシドを分析

試験項目それぞれの医薬品としての適用は表2のとおりである。

2・2 試験方法

標準品、試料の調製等について以下のとおり行った。

(1) フェンフルラミン

ア 標準品

フェンフルラミン塩酸塩：国立医薬品食品試験研究所生薬部から供与されたもの

イ 試料の調製及び試験法

香川県衛生研究所、藤田らの試験法を準拠した。¹⁾

(2) N-ニトロソフェンフルラミン

厚生労働省課長通知²⁾N-ニトロソフェンフルラミンの暫定的な分析方法によった。

標準品が市販されていないため、国の示した確認法によった。即ち、紫外可視多波長検出器（以下LC/PDAと記す）で保持時間およそ5.9分、6.4分にニトロソ基のシス・トランス異性体のピークが検出され、その210nmにおける紫外線吸収ピーク強度比は面積比9/1～10/1の特徴を示し、またそれぞれのスライススペクトルは210nmおよび234nm付近に極大を有する特徴ピークが認められたものをN-ニトロソフェンフルラミンとし、同時に測定したフェンフルラミン標準品との210nmのピーク面積比較によりその量を推定した。さらにGC/MSにより保持時間12.7分付近のピークのマススペクトルにおいて、m/zが101, 159, 186のフラグメントイオンを確認した。

(3) エフェドリン

測定試料の調製及び試験法は日本薬局方マオウ定量法によった。³⁾

(4) センノシド

測定試料の調製及び試験法は日本薬局方センナ成分含量測定法によった。⁴⁾

表2 検査医薬品成分の薬効

フェンフルラミン	経口摂取により中枢神経に作用し、食欲抑制作用を呈する
エフェドリン、メチルエフェドリン	鎮咳・気管支拡張剤
ブソイドエフェドリン	鼻炎用剤
センノシドA, B	緩下剤

平成14年9月11日石川県健康福祉部薬事衛生課発表資料による

3 調査結果及び考察

調査結果を表3に示した。

3・1 フェンフルラミン

中国製の美源堂から160μg/gが検出されたが、日本製品A, Bからはフェンフルラミンは検出されなかった。

フェンフルラミンは日本においては医薬品として承認されていない物質であるが平成8年にもこれが添加され

表3 検査結果

品名	試験項目						
	フェンフルラミン	N-ニトロソフェンフルラミン	エフェドリン			センノシド	
			エフェドリン	ブソイドエフェドリン	メチルエフェドリン	センノシドA	センノシドB
試料A	不検出	—	—	—	—	—	—
試料B	不検出	不検出	—	—	—	—	—
美源堂 Speed Diet Perfect Slim (パーフェクトスリム)	160μg/g	検出	—	—	—	—	—
ENRICH ULTIMATE B.A.L.A.N.C.E.D. PACK	—	—	19.1mg/g	2.3mg/g	0.7mg/g	—	—
EnRich & Thin Cleanse	—	—	—	—	—	2.05mg/g	4.38mg/g

—：試験を行っていない

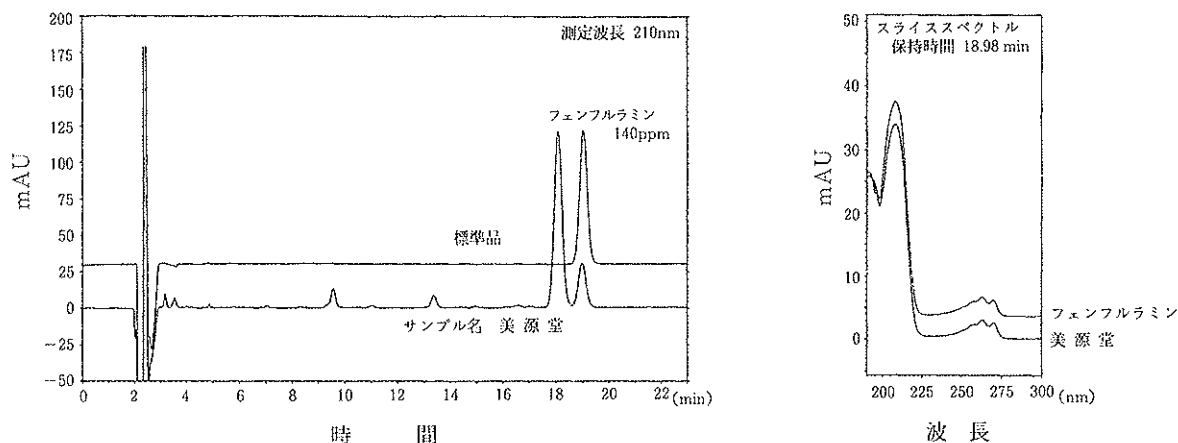


図 1 LC/PDA によるフェンフルラミンの検出例

た中国製の健康茶が国内に流通した事例が報告されている。⁵⁾

その試験結果報告ではティーパック内容物中に0.5～1 mmの顆粒状白色物質として目識し、混在を指摘している^{1), 6), 7)}が、今回カプセルの内容物は細粉化されていてフェンフルラミンを目視判別することはできなかった。

3・2 N-ニトロソフェンフルラミン

フェンフルラミンが検出された中国製品の美源堂からはN-ニトロソフェンフルラミンも検出された。調査時、標準品の入手は困難で国が暫定的に提示した方法により同定した。その量はフェンフルラミンから推定しておよそ3%であった。

N-ニトロソフェンフルラミンは健康被害（肝障害）の原因物質を特定する作業のなかで浮かび上がってきた物質である。フェンフルラミンに亜硝酸を反応させて作る誘導体で、今回の事件ではじめて検出確認された新たな化学物質である。その毒性及び薬理活性に関して研究情報が全くなかったが重篤な肝障害の原因物質である疑いが濃厚であるとして厚生労働省は7月22日にフェンフル

ラミンと同等の取り扱いをし、これを含有する健康食品については未承認医薬品とみなすことが適当であるとした。

今回の場合、フェンフルラミンの検出量はこのN-ニトロソフェンフルラミン製造時の不純物に相当すると言われている。⁸⁾

3・3 エフェドリン

ENRIICH ULTIMATE B.A.L.A.N.C.E.D. PACK は1回分として1袋に灰色のカプセル2個、赤土色のカプセル1個が入っていた。灰色カプセルの成分表示欄に、

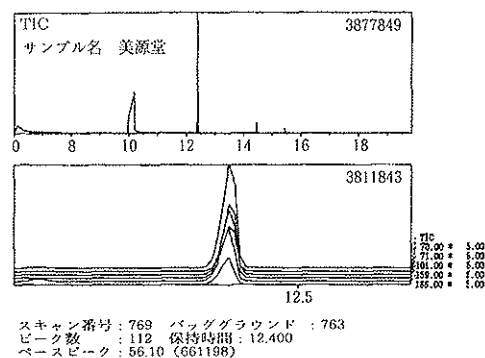


図 2-2 GC/MS による N-ニトロソフェンフルラミンの確認

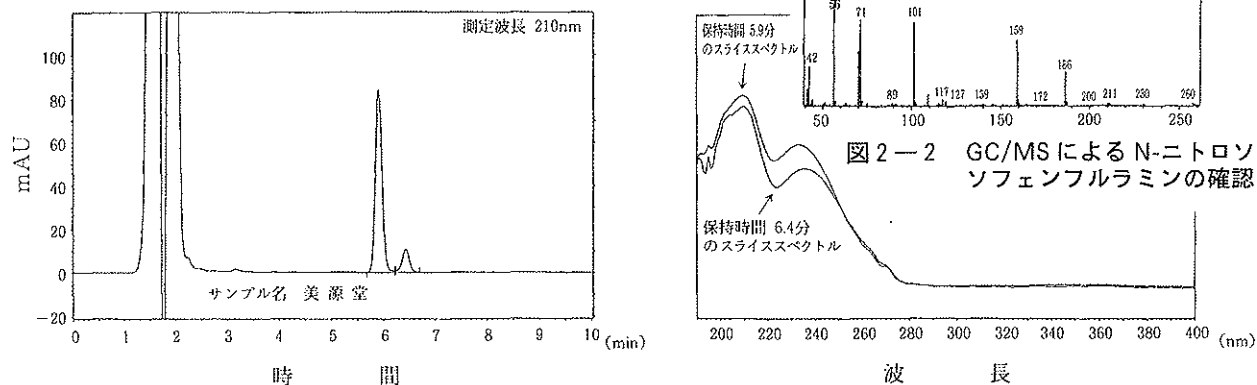


図 2-1 LC/PDA による N-ニトロソフェンフルラミンの検出例

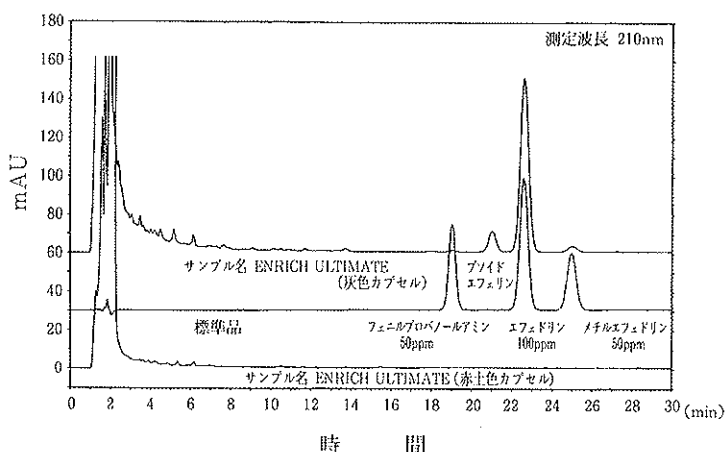


図3 LC/PDAによるエフェドリンの検出例

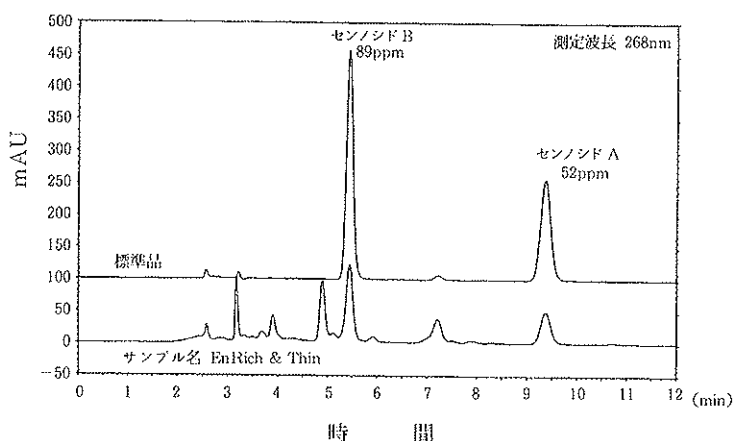


図4 LC/PDAによるセンノシドの検出例

アメリカでは栄養補助食品として使用が認められているが日本では医薬品であるエフェドラが表記されていた。その主成分であるエフェドリン19.1mg/g、プソイドエフェドリン2.3mg/g、メチルエフェドリン0.7mg/gを検出した。

1包中(カプセル2個分)では21.68mg, 2.62mg, 0.83mgに相当し、その合計量は表示のエフェドリン含有量25mgと一致した。

3・4 センノシド

アメリカ製ダイエット食品 EnRich & Thin Cleanse はセンナ葉、ダイオウをはじめタンポポ根、レモングラス、ルバーブ根、しょうが根等11種の植物が表記されていた。このうちセンナ葉とダイオウはアメリカでは栄養補助食品として使用が認められているが日本においてはエフェドリン同様医薬品であり、主成分としてセンノシドを含んでいる。

試験結果はセンノシド A, センノシド B が2.05mg/g,

4.38mg/g 検出されその比は1:2となり、センナ葉中の存在比に近いものであった。なおティーパックの内容物は約2mm程度に細切されていたが形態の確認については金沢大学薬学部付属薬用植物園において、顕微鏡的にセンナ葉の存在を確認した。

4 まとめ

県は平成14年9月11日に「健康被害を生じたとして相談のあった健康食品」を公表して医薬品の成分が検出された美源堂以下3製品の製品名、各検出成分を示し、厚生労働省も同日付「中国製ダイエット食品健康被害事例」において、未承認医薬品として美源堂の製品名を公表した。

平成14年7月12日の厚生労働省報道に始まったこの健康被害事件について、厚生労働省は未承認医薬品に該当するダイエット用健康食品の実名公表等を開始し、8月28日には「いわゆるダイエット食品による健康被害の防止のため当面の対策」を公表する等、早急に対応した。

N-ニトロソフェンフルラミンについては平成15年2月12日付で「中国製ダイエット用健康食品(未承認医薬品)に関する調査結果について」⁹⁾が公表され、N-ニトロソフェンフルラミンが肝障害の原因物質であったことが明らかにされた。

健康への関心が高まる中で今後、ダイエット用をはじめとする健康食品には同様な事例発生が懸念される。

混入のおそれのある医薬品成分の情報、標準品の整備、試験方法の検討等を進めていきたい。

標準試薬の供与及び試験法の提示等、多大なご指導を賜った国立医薬品食品研究所生薬部合田幸広部長とセンナ葉の形態学的確認に協力をいただいた金沢大学薬学部付属薬用植物園御影雅幸教授に深謝いたします。

文 献

- 1) 藤田久雄, 西岡千鶴, 三好益美, 毛利孝明, 黒田弘之: 香川県衛生研究所, 24, 75-81 (1996)
- 2) 厚生労働省医薬局監視指導・麻薬対策課: 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, 医薬監麻発第0729009号, 平成14年7月29日付

- 3) 日本薬局方解説書編集委員会：第14改正日本薬局方解説書，pD-1090—1094，廣川書店，東京（2001）
- 4) 日本薬局方解説書編集委員会：第14改正日本薬局方解説書，pD-651—659，廣川書店，東京（2001）
- 5) 厚生省薬務局監視指導課事務連絡：フェンフルミンが添加された中国茶の件について，平成8年9月6日
- 6) 安田一郎，塩田寛子他：東京衛研年報，48，71—75（1997）
- 7) 熊野眞佐代，木村秀章，川口治彦，平山文俊：長崎県衛生公害研究所年報，42，16—19（1996）
- 8) 厚生労働省医薬局監視指導・麻薬対策課：N-エトロソフェンフルミンの検出等について，平成14年7月22日付
- 9) 厚生労働省医薬局監視指導・麻薬対策課：中国製ダイエット用健康食品（未承認医薬品）に関する調査結果について，平成15年2月12日付

〔資 料〕

石川県における地下水のモニタリング調査の結果について

石川県保健環境センター水質科学部

橋本 潤子・初瀬 裕
橋田 哲郎・柴野 昭

キーワード：地下水，地下水汚染，地下水モニタリング調査

1 はじめに

平成元年10月に地下水汚染の未然防止を目的として、水質汚濁防止法が改正された。

これにより、都道府県知事に対して地下水汚染状況の常時監視義務規定が追加され、トリクロロエチレン等13物質が評価対象項目となった。

平成9年3月には新たに23物質が地下水の水質汚濁に係る環境基準項目として規定され、さらに平成11年2月の改正により3物質が追加され、環境基準項目として26項目が規定された。

石川県では、平成元年度から県内全域の地下水の汚染状況を把握し、汚染があった場合必要な措置を講ずる基礎資料とするため、毎年策定される「石川県水質測定計画」に従って、地下水のモニタリングを実施している。

調査を開始してから10年余りが経過したので、これを機にこれまでの地下水質の常時監視結果をとりまとめ、あわせて地下水汚染の状況について考察した。

2 調査方法

2・1 調査区分

地下水質の調査は、平成元年9月14日付け環水管第189号水質保全局長通知で示された「地下水質調査方法」に準じて実施した。

(1) 概況調査

地域の全体的な地下水質の概況を把握するために実施する調査であり、地域の実情に応じ、年次計画を立てて、計画的に実施することとしている。原則として、1年に1回実施する。

(2) 汚染井戸周辺地区調査

概況調査により新たに汚染が発見された場合に、その

汚染範囲を確認するために随時実施する調査である。

(3) 定期モニタリング調査（継続調査）

汚染井戸周辺地区調査により確認された汚染の継続的な監視等、経年的なモニタリングとして定期的に行う調査である。1年に2回実施する。

2・2 調査地点

全体的な地下水汚染の概況を把握するために、県内を4kmメッシュに区分する。

このメッシュをさらに2kmメッシュに分割し、4kmメッシュ区画内で4分割された区域においてそれぞれ測定地点を定め、その地点を毎年順次変えて測定するローリング方式としている。

2・3 調査項目

(1) 概況調査・汚染井戸周辺地区調査

地下水の水質汚濁に係る環境基準として定められた26項目（表1）のうち調査項目1～3のトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンは毎年実施する項目、調査項目4～17の項目A、調査項目18～23の項目B、調査項目24～26の項目Cは年次計画に従って実施する項目である。

(2) 定期モニタリング調査

表1中*印の12項目を調査している。

3 調査結果

3・1 概況調査

(1) 概況調査（金沢市を除く）における調査項目の検出状況

平成元年度から13年度までの概況調査の結果をまとめ、年度別の調査項目の検出項目数を表2に、検出率の年次推移を図1に示した。この期間での調査井戸総数は914井、調査項目数11,832項目で、検出数は150項目、検出

表 1 調 査 項 目

概 況 調 査（毎年実施）		概 況 調 査（年次計画）					
		項 目 A		項 目 B		項 目 C	
1	トリクロロエチレン*	4	ジクロロメタン*	18	カドミウム	24	シマジン
2	テトラクロロエチレン*	5	四塩化炭素*	19	鉛*	25	チオベンカルブ
3	1,1,1-トリクロロエタン*	6	1,2-ジクロロエタン*	20	セレン	26	PCB
		7	1,1-ジクロロエチレン*	21	ヒ素*		
		8	シス-1,2-ジクロロエチレン*	22	六価クロム		
		9	1,1,2-トリクロロエタン*	23	チウラム		
		10	1,3-ジクロロプロペン				
		11	ベンゼン				
		12	総水銀				
		13	アルキル水銀				
		14	全シアン				
		15	硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素				
		16	ホウ素				
		17	フッ素*				

*：定期モニタリング調査の調査項目

表 2 概況調査の検出項目数と超過項目数

調査年度	平成元年度	平成2年度	平成3年度	平成4年度	平成5年度	平成6年度	平成7年度
調査井戸実数	30	85	27	62	67	58	74
調査項目数	180	510	162	372	1,005	870	1,110
検出項目数	6	13	0	0	1	3	5
超過項目数	1	1	0	0	0	0	0
調査年度	平成8年度	平成9年度	平成10年度	平成11年度	平成12年度	平成13年度	計
調査井戸実数	73	73	95	87	91	92	914
調査項目数	1,095	1,095	1,425	2,088	1,092	828	11,832
検出項目数	0	1	18	82	15	4	150
超過項目数	0	0	0	1	4	0	7

率は1.3%であった。ここでいう検出率とは、1年間の調査で検出された延べ項目数の、延べ調査項目数に対する割合である。本県では、「2・3 調査項目 (1)」で述べたように、年度毎に調査項目のグループが異なっているため、単純に検出率の平均を求めたり、検出率を時系列的に比較することはできないが、おおよその検出傾向はみることもできると思われる。

平成11年度の検出率が3.9%と高いのは、硝酸性及び亜硝酸性窒素の検出数が高かったためである。この項目は、11年度から新たに調査項目として追加されたものであり、今後、周期的にこの項目を調査する年度では、これに近い検出率が予想される。ちなみに、14年度の検出率は5.5%であった。その他、特筆すべき項目としては、平成12年度のヒ素の検出がある。また、揮発性有機塩素化

合物のトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンはほぼ毎年検出されており、地下水汚染の広がり懸念されるところである。

(2) 概況調査における調査項目の超過状況

平成元年度から13年度までの年度別の調査項目数、検

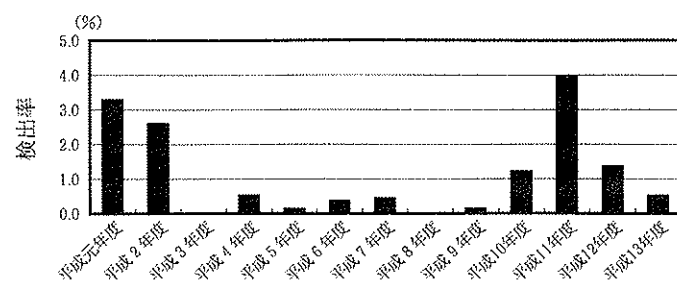


図 1 環境基準項目（調査項目）の検出率

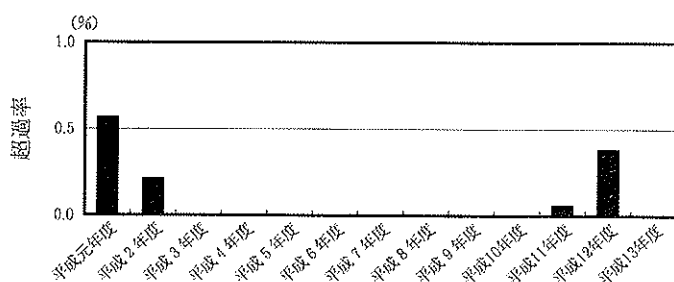


図2 環境基準値を超過した項目数の割合 (超過率)

出項目数及び環境基準値の超過数を表2に、超過率の推移を図2に示した。この期間では、超過した総項目数は7項目、超過率は0.1%であった。ここでいう超過率とは環境基準値を超過した項目数の、延べ調査項目数に対する割合である。表2中、元年度、2年度に超過した項目はテトラクロロエチレンで、11年度と12年度の項目は、それぞれフッ素とヒ素であった。この超過した7項目については各井戸につき1項目であったことから、13年間で環境基準値を超過した井戸の割合は平均0.8%であった。(調査井戸総数：914井、超過井戸実数：7井)。

参考までに、表3、図3には、全国の概況調査における各年度の環境基準値を超過した井戸数(超過した項目が1個でも観測された井戸の実数)及び割合を示したが、12年間の平均的な超過井戸の割合は2.8%であり石川県の0.8%に比べてかなり高くなっている。しかし、本県と全国では年度毎の調査項目が異なるので、単純に比較

はできないことを考慮に入れておかなければならない。

特に、全国が11年度、12年度に高くなっているのは、11年度から新たに追加された硝酸性及び亜硝酸性窒素の項目によるものである。

3・2 定期モニタリング調査

(1) 揮発性有機塩素化合物検出井戸数の推移

定期モニタリング調査(金沢市を除く、以下「継続調査」という。)における調査対象井戸は、揮発性有機塩素化合物のほか、鉛、フッ素、ヒ素等概況調査及び汚染井戸周辺地区調査で検出が確認された井戸で、かつ調査項目は検出された項目だけとなっている。鉛、フッ素、ヒ素等は、平成11年度から12年度にかけて概況調査の調査項目となってきたので、ここでは、2年度から継続して測定しているトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンの3物質(以下「トリクロロエチレン等の3物質」という。)に限定して、検出状況の推移をみた。

平成2年度から13年度までの継続調査における調査対象井戸数と揮発性有機塩素化合物を検出した井戸数の推移を表4に示した。ここでいう検出井戸数とは、トリクロロエチレン等の3物質のうち1つでも検出された井戸の数をいう。

また、図4は、表4から求めた検出井戸数の割合の推移である。平成2年度からの調査井戸の総数は562井、検出井戸数は316井、その割合は56.2%であった。3年

表3 全国の概況調査の超過井戸数

調査年度	平成元年度	平成2年度	平成3年度	平成4年度	平成5年度	平成6年度	平成7年度
調査井戸実数	3,564	6,036	6,337	4,830	4,718	4,546	4,357
超過井戸実数	73	122	66	63	93	139	94
調査年度	平成8年度	平成9年度	平成10年度	平成11年度	平成12年度	計	
調査井戸実数	4,194	3,986	4,850	5,199	4,911	57,528	
超過井戸実数	78	81	101	293	398	1,601	

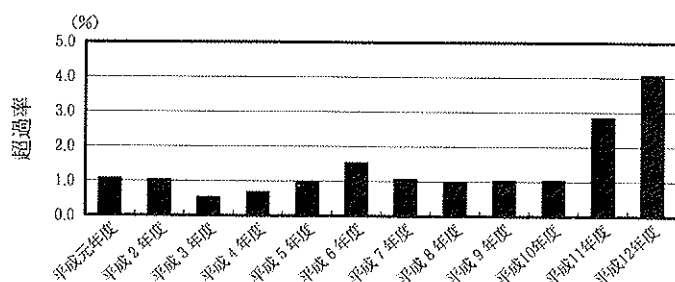


図3 全国の概況調査で環境基準値を超過した井戸数の割合

度をピークにして9年度まで徐々に減少傾向にあった割合が10、11年度に高くなっているのは、10年度に揮発性有機塩素化合物を扱う事業所の調査を新たに実施したことによる。

表5、図5はトリクロロエチレン等の3物質別の推移を年度別にみたもので、テトラクロロエチレンを検出した井戸数が毎年最も多く、3物質の検出井戸の割合は、ほぼ並行して推移している。調査井戸総数562井中、テトラクロロエチレン検

表 4 揮発性有機塩素化合物の検出井戸数の推移

調査年度	平成2年度	平成3年度	平成4年度	平成5年度	平成6年度	平成7年度	平成8年度
調査井戸実数	20	20	19	22	29	28	28
検出井戸実数	9	14	11	11	12	14	11
調査年度	平成9年度	平成10年度	平成11年度	平成12年度	平成13年度	計	
調査井戸実数	32	96	88	85	95	562	
検出井戸実数	12	63	61	48	50	316	

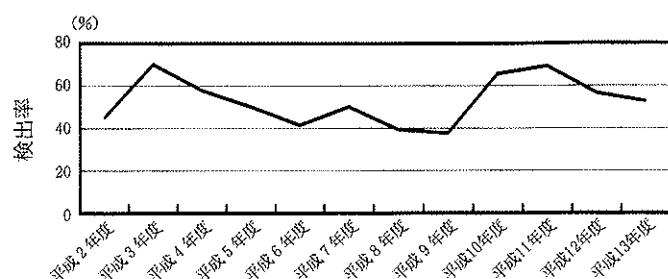


図 4 揮発性有機塩素化合物の検出井戸数の割合

出井戸数は209井 (37.2%) について、1,1,1-トリクロロエタンは138井 (24.6%)、トリクロロエチレンは98井 (17.4%) であった。これはテトラクロロエチレンの使用量が他の2物質に比べて多いことが原因と考えられる。

(2) 個別の継続調査対象井戸における揮発性有機塩素化合物の検出の推移

表6に、平成2年度から13年度まで継続調査を実施してきた全井戸 (平成13年度で95井) の汚染状況をまとめた。

継続調査の結果、4年間を目安にトリクロロエチレン等の3物質が検出されなかった場合はモニタリングの効率化を図るためその井戸の検査は終了としている。平成2年度からこれまでに17井が終了となった。

表中、網掛け1の部分は汚染源として特定された事業所の敷地内にある井戸である。網掛け2の部分は汚染源として特定された事業所敷地外の周辺井戸で、トリクロロエチレン等の3物質が検出された井戸もある。汚染の原因として事業所からの汚染が推察されるが、現時点では、原因等は特定されておらず、モニタリングを継続して情報を集積していく必要がある。なお、汚染源

表 5 揮発性有機塩素化合物別の検出井戸数の推移

調査年度	平成2年度	平成3年度	平成4年度	平成5年度	平成6年度	平成7年度	平成8年度
調査井戸実数	20	20	19	22	29	28	28
トリクロロエチレン	2	3	4	4	4	4	4
テトラクロロエチレン	8	11	11	9	8	9	7
1,1,1-トリクロロエタン	8	8	5	6	6	7	6
調査年度	平成9年度	平成10年度	平成11年度	平成12年度	平成13年度	計	
調査井戸実数	32	96	88	85	95	562	
トリクロロエチレン	4	19	21	14	15	98	
テトラクロロエチレン	8	39	38	32	29	209	
1,1,1-トリクロロエタン	5	32	25	18	15	138	

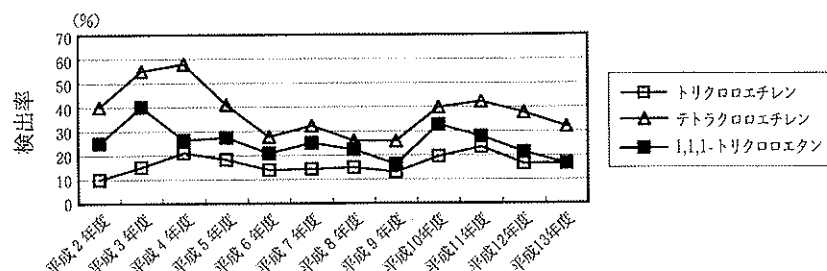


図 5 揮発性有機塩素化合物別の検出井戸数の割合

として特定された事業者自らが浄化対策を講じた井戸については、当該事業所の井戸や周辺の井戸では、一例として図6に示すように濃度の減少が見られる。このことは事業所による地下水汚染が周辺井戸にも及んでいることを示唆しているものと思われる。また、網掛けのない井戸は周辺に特に汚染源

表 6 継続調査対象井戸における揮発性有機塩素化合物の検出の推移

					検 出 状 況																	検 出 状 況												
	深度 (m)	浅深	用途		平成 2 年度	平成 3 年度	平成 4 年度	平成 5 年度	平成 6 年度	平成 7 年度	平成 8 年度	平成 9 年度	平成 10 年度	平成 11 年度	平成 12 年度	平成 13 年度	深度 (m)	浅深	用途		平成 2 年度	平成 3 年度	平成 4 年度	平成 5 年度	平成 6 年度	平成 7 年度	平成 8 年度	平成 9 年度	平成 10 年度	平成 11 年度	平成 12 年度	平成 13 年度		
加賀市	1	8	浅	飲用													53	100	深	飲用													○	
	2	20	深	生活													54	不明	深	飲用													○	
	3	不明	不明	飲用													55	不明	深	飲用														○
小松市	4	40	深	工業													34	深	飲用		・	・	・	・	・	・	・	・	・	・	・	・	・	
	5	54	深	工業				○									80	深	飲用		・	・	・	・	・	・	・	・	・	・	・	・	・	
	6	不明	不明	生活																														
	7	34	深	工業																														
	8	20	深	飲用																														
	9	7	浅	工業																														
	10	30	深	工業																														
	11	30	深	飲用																														
	12	45	深	工業																														
	13	38	深	工業																														
	14	不明	不明	飲用																														
	15	24	深	工業																														
	16	50	深	その他																														
	17	10	浅	工業																														
	18	不明	不明	飲用																														
	19	15	深	生活																														
	20	不明	不明	飲用																														
	21	30	深	工業																														
	22	30	深	工業																														
	23	30	深	工業																														
	24	不明	不明	その他																														
	25	不明	不明	その他																														
	26	不明	浅	工業																														
	27	不明	浅	工業																														
	28	60	深	工業																														
	29	40	深	工業																														
	30	不明	不明	生活																														
	31	50	不明	その他																														
		5	浅	その他		・	・	○	・	・	・	・	・	・	・	・	・																	
		5	浅	その他		・	・	○	・	・	・	・	・	・	・	・	・																	
		5	浅	その他		・	○	○	○	・	・	・	・	・	・	・	・																	
	5	浅	その他		・	○	○	・	・	○	・	・	・	・	・	・																		
辰口町	32	20	深	その他																														
松任市	33	60	深	飲用																														
	34	60	不明	その他																														
	35	不明	不明	生活																														
	36	80	深	飲用																														
	37	不明	不明	生活																														
	38	70	深	生活																														
	39	80	深	飲用	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○																	
	40	100	深	飲用																														
	41	不明	深	工業																														
	42	80	深	水源					○																									
	43	110	深	生活																														
	44	120	深	飲用																														
	45	100	深	工業																														
	46	100	深	飲用																														
	47	100	深	飲用																														
	48	100	深	工業																														
	49	85	深	飲用	○	○	・	・	・	・	・	・	・	○	○	○	○																	
	50	不明	不明	飲用																														
	51	35	深	飲用																														
	52	不明	深	飲用																														
	富来町	83	13	浅	その他																													
		84	不明	不明	生活																													
		85	9	浅	飲用																													
		86	不明	不明	生活																													
		87	7	浅	飲用																													
		88	不明	不明	飲用	○	○	・	○	・	○	・	○	・	○	・	○	・																
		4	浅	その他		・	○	・	・	・	・	・	・	・	・	・	・																	
		42	深	生活		・	○	・	・	・	・	・	・	・	・	・	・																	
志賀町	89	5	浅	生活																														
	押水町	90	10	浅	飲用																													
		7	浅	生活																														
10		浅	生活																															
8	浅	その他																																
輪島市	91	6	浅	生活	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●		
	92	5	浅	その他	●	●	●	●	●	●	●	●																						

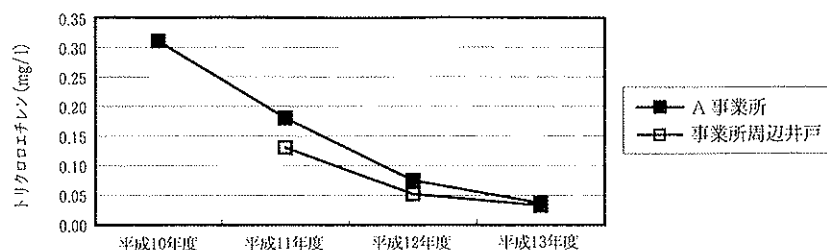


図6 浄化対策を講じた井戸（事業所）の揮発性有機塩素化合物の濃度の推移

と考えられる事業所もなく、通常の概況調査により発見されたもので、汚染源については特定されていない。

4 ま と め

(1) 石川県における地下水の概況調査（平成元年度～13年度）では、調査項目のうち検出された項目の割合は1.3%であるが、特に11年度に検出率が高かったのは、この年から測定項目として追加された硝酸性及び亜硝酸性窒素の検出数が高かったためである。

(2) 環境基準値を超過した井戸の割合（平成元年～13年度）は、0.8%であり、因みに全国調査では約2.8%であった。

(3) 概況調査結果をもとに実施している汚染井戸を対象とした定期モニタリング調査（継続調査）では、トリ

クロロエチレン等の3物質に限定した場合、調査対象のうち約40%から70%の井戸で毎年検出されていることが分かった。

(4) 汚染源が特定されている事業所（トリクロロエチレン等の3物質）で汚染対策を講じている井戸では、汚染物質の濃度に減少がみられ、周辺井戸についても同様な傾向がみられた。これは、事業所の汚染が周辺

井戸にも及んでいることを示唆しているものと考えられる。

(5) 今後は、継続調査の他、汚染井戸周辺のさらなる調査、地下水位の流動及び地質等の関連情報の収集・活用等をおして、地下水汚染範囲及び汚染源特定への手がかりを探っていきたい。

文 献

- 1) 石川県環境部環境管理課：平成元～3年度公共用水域及び地下水の水質測定結果報告書（資料編），（1989～1992）
- 2) 石川県環境部環境政策課：平成4～13年度公共用水域及び地下水の水質測定結果報告書（資料編），（1993～2002）

〔資 料〕

漂着ポリ容器内容物の分析事例

石川県保健環境センター水質科学部

橋田 哲郎・小西 秀則・四月朔日富司子
井上 和幸・本田 和子

キーワード：漂着物，化学分析，ポリタンク，廃油

1 はじめに

平成12年以降，毎年1月から3月にかけて，色や形の異なる大量のポリ容器が日本海側沿岸に漂着し，地元住民に不安を与えるとともに関係自治体はその対応に苦慮している。また，これらポリ容器の流出元は未だ判明しておらず，来年以降の漂着も予想される状況にある。

石川県内では平成12年に約3,500個，平成13年に約330個，平成14年に約2,200個，平成15年に約1,800個をそれぞれ回収したが，容器は無表示の物，ハングル文字や過酸化水素と記載されている物等様々であり，大部分は蓋がなく，空であった。しかし，一部液体が入っている容器もあり，その内容物について安全性，処分方法の検討から確認分析が必要とされた。本報では，これまでの確認分析のうち平成14年度に当センターに持ち込まれたポリ容器内容物4検体の分析事例について紹介する。

2 内容物の性状と分析法

2・1 事例1

内容物の性状は黄褐色透明で強い臭気を有していた。その特徴は振ると泡立ちが激しく，10,000倍に希釈しても泡を発生した。また，水溶，油溶の両性を呈したことから，洗剤が疑われたので，Co-PADAP比色法（陰イオン界面活性剤の定量）により分析を行った。なお，臭気は鼻につんとくる刺激臭でアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（陰イオン界面活性剤試験の標準物質）と類似の臭いであった。

2・2 事例2

内容物の性状は黒色油状で油臭があり，水に不溶で水面に油膜を生じ，一見して石油系油類と推察された。そのため，ガスクロマトグラフ法（FID）により石油系油

類の特有成分であるn-パラフィン類の検出とそのクロマトパターンによる油種の確認を行った。

2・3 事例3

内容物は黄色の容器（20L）にほぼ満杯で，性状の特徴は褐色透明で焦げ臭があり，木酢液に極めて似ていた。そこで，木酢液の市販品と内容物について，ガスクロマト質量分析法（GC/MS）により確認を行った。同時に，容器表面のハングル文字が内容物を表している可能性も考えられたため，本庁県民文化局国際課に翻訳の依頼を行った（デジカメで撮影し，メールで送付）。

2・4 事例4

ポリタンク内容物は無色無臭の液体で，液量が900mlと少なく，ポリタンク下端に亀裂があったことから，持込時より海水の浸入が推察された。そこで，電気伝導度，pH及び液体クロマトグラフ法（HPLC）によりイオン成分を測定した。また，当該ポリタンクには過酸化水素の表示があったので，過酸化水素の定量も実施した。

なお，各事例の概要を表1から表4に示す。

3 結 果

3・1 事例1

陰イオン界面活性剤（ABS）の定量結果は15.7%（表1）と高濃度であることから，内容物は界面活性剤（洗剤）であることが明らかとなった。また，過去の経験¹⁾をふまえ，漂着ポリ容器内容物に対する毒物検査としてシアン，ヒ素，アジ化ナトリウムについて実施したが，いずれも検出されなかった。

3・2 事例2

内容物は黒色油状であり，図1のようにガスクロマトグラムのパターンが灯油や重油のようなシャープなピークではなく，小さいものであり，石油系廃油（機械油）

表 1 事 例 1 の 概 要

項 目	漂着ポリ容器内容物	備 考
採取日時	平成15年1月8日17時	
採取場所	輪島市波田町（三ツ子浜）	
外 観	黄褐色透明	
臭 気	有り（強臭）	ABS（アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム）と酷似の臭気
性 状	泡立つ 水溶性、油溶性、不燃性	10,000倍希釈液も泡立つ
pH	8	
陰イオン界面活性剤（ABS）（mg/L）	157,000	
蒸発残留物（％）	23.1	
シ アン（mg/L）	不検出（＜10 ）	
ヒ 素（mg/L）	不検出（＜1.0）	
アジ化ナトリウム（mg/L）	不検出（＜20 ）	

表 2 事 例 2 の 概 要

項 目	漂着ポリ容器内容物	備 考
採取日時	平成15年1月17日	
採取場所	押水町今浜海岸	
外 観	黒色、油状	
臭 気	油 臭	重油のような刺激臭でなく、機械油と同様な臭い。
性 状	油溶性 難燃性	水に不溶であり、水面に油膜（虹色）を生じる。 紙に含ませたものは黒煙を上げ、燃える。

表 3 事 例 3 の 概 要

項 目	漂着ポリ容器内容物	木酢液（市販）
採取日時	平成15年1月20日11時	
採取場所	河北郡内灘町内灘海水浴場	
外 観	褐色透明	褐色透明
臭 気	焦げ臭	焦げ臭
性 状	水溶性	水溶性
pH	2.3	2.4
EC（電気伝導度）（ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）	1,650	1,850

と判断した。

3・3 事例3

内容物は表3に示したように pH2.3, EC1,650 $\mu\text{S}/\text{cm}$

と木酢液（市販品）の数値とほぼ等しく、また、図2のようにガスクロマトグラフ質量分析（GC/MS）のクロマトグラムが市販の木酢液と同様なパターンを示したことから内容物は木酢液であることが明らかとなった。

なお、翻訳内容は木酢液及びその用途、注意事項が記されたものであり、容器の表示と内容物が一致した結果となった。しかし、今回はたまたま一致したが、表示と内容物が必ずしも一致するとは限らず、分析による内容物の確認が必要であることは言うまでもない。

3・4 事例4

表4に示したとおり、電気伝導度が48.3mS/cmと非常に高く、pHも8.1とそれぞれ海水の数値とほぼ一致した。また、Naイオン、Clイオンの濃度が高く、イオンバランスが海水と一致したことから内容物は海水であると判断した。これは漂流中にポリタンクの亀裂部分より海水が入り込んだものと思われる。なお、過酸化水素、シアン、ヒ素及びアジ化ナトリウムの毒物は検出されなかった。

図3に内容物（2,000倍希釈液）のイオンクロマトグラムを示す。

表 4 事 例 3 の 概 要

項 目	漂着ポリ容器内容物 (900ml)	(参考) 海水
採取日時	平成15年 1月14日午前	
採取場所	河北郡高松町地内海岸	
外 観	無色透明	
臭 気	無 臭	
pH	8.1	8.2~ 8.3
電気伝導度 (EC) (mS/cm)	48.3	41.8~49.9
塩素イオン (mg/L)	19,900	19,400
硫酸イオン (mg/L)	2,590	2,700
Naイオン (mg/L)	11,100	10,800
Kイオン (mg/L)	480	390
Caイオン (mg/L)	410	410
Mgイオン (mg/L)	1,320	1,300
過酸化水素 (mg/L)	不検出 (<10)	
シ ア ン (mg/L)	不検出 (<10)	
ヒ 素 (mg/L)	不検出 (< 1.0)	
アジ化ナトリウム (mg/L)	不検出 (<20)	

備考：海水の組成は気象庁編海洋観測指針による。

4 考 察

漂着ポリタンク内容物には毒性、爆発性、放射性等を有する危険な物質が含有されている可能性があり、収集する職員や分析者は危険を冒して職務に従事しなければならない。本報の事例では幸いにして、そのような物質は含有されていなかったが漂着ポリタンクの流出元が不明な状況でもあり、その収集や分析等の業務においては十分な注意を払う必要がある。

漂着ポリタンク内容物の分析は外観、性状等により、内容物が何かを推定し、内容物の種類により種々の分析方法が用いられる。そのため、分析者の経験や分析能力に頼る部分が多い。本事例でもイオンクロマト、ガスクロマト

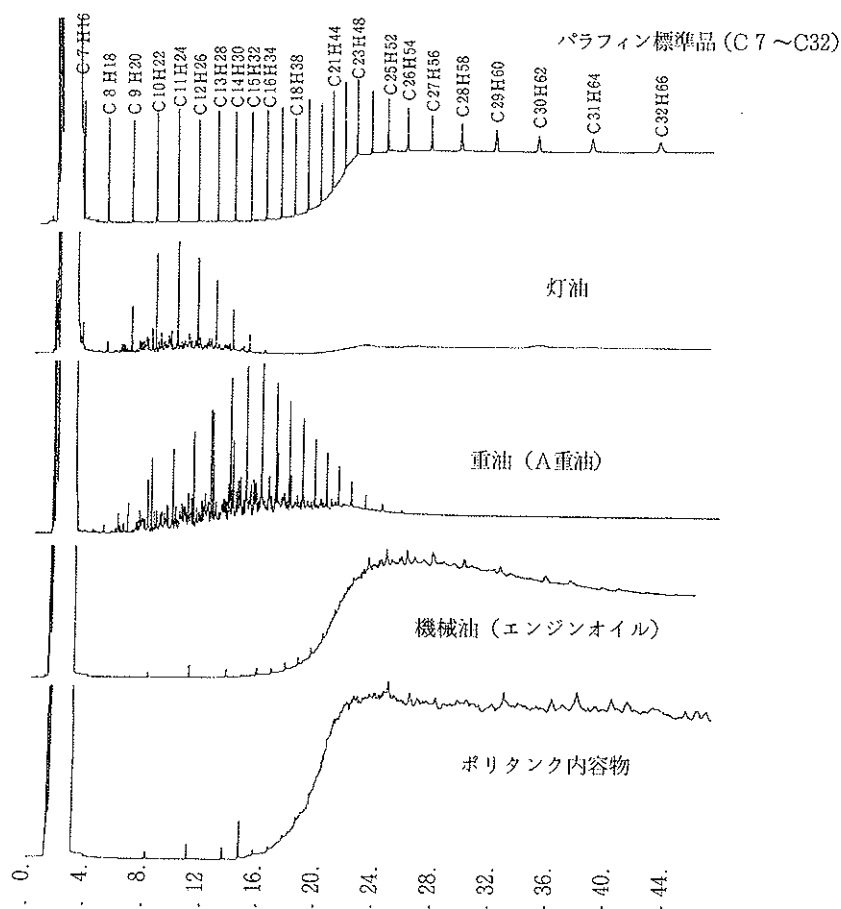


図 1 ポリタンク内容物と石油系油類の GC (FID) によるクロマトグラム (事例 2)

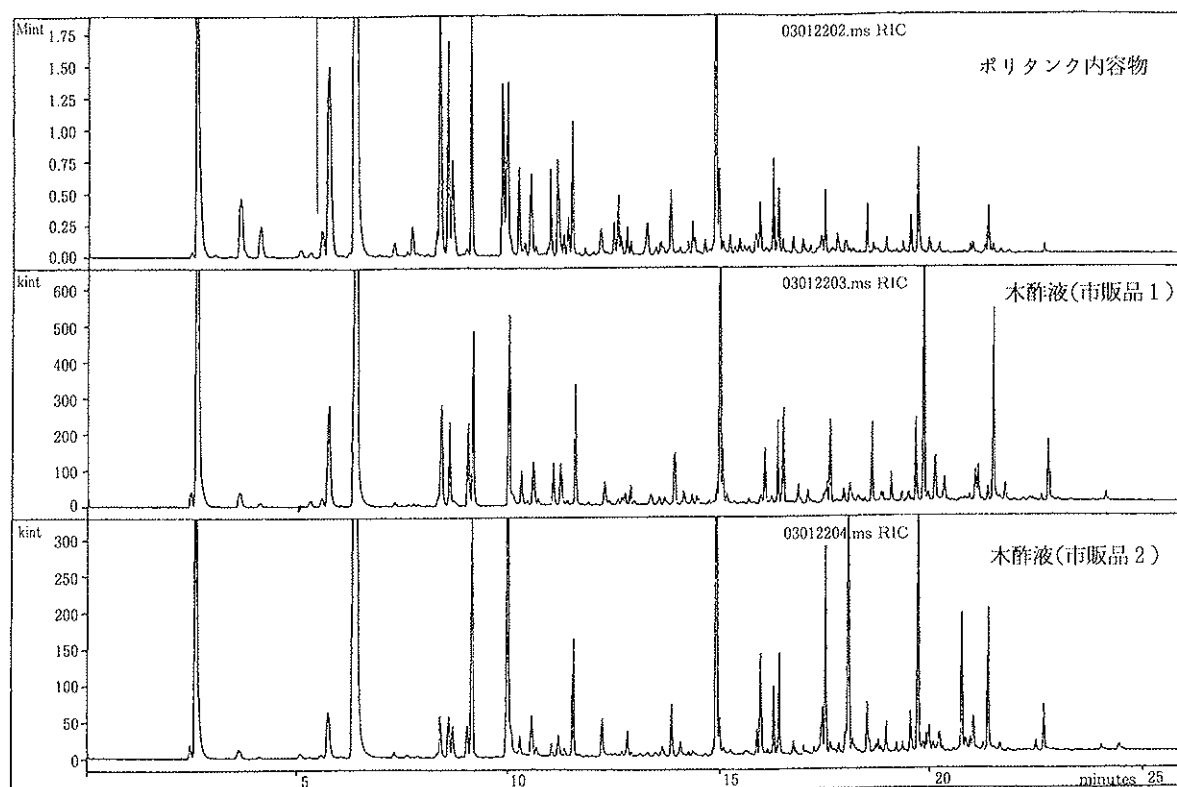


図 2 ポリタンク内容物と市販木酢液の GC/MS によるクロマトグラム (事例 3)

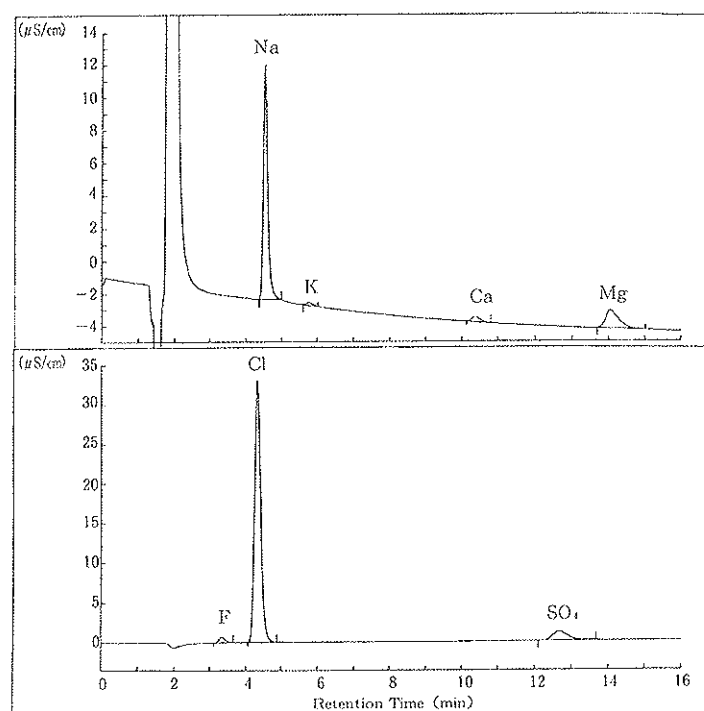


図 3 ポリタンク内容物 (2,000倍希釈液) のイオンクロマトグラム (事例 4)

(FID), 洗剤試験及びガスクロマト質量分析 (GC/MS) が必要とされた。

また、ポリ容器の漂着は来年以降も繰り返し発生することが予想され、今回の木酢液のように予期せぬものが混入していることも考えられるので、幅広い分析知識と技術が必要とされる。

文 献

- 1) 牛島 茂：石川保環研報，38，136—139 (2001)

〔資 料〕

大気中ダイオキシン類の存在形態について

石川県保健環境センター化学物質・大気科学部 岡 秀 雄・柿 本 均・原田由美子

キーワード：ダイオキシン類，大気，ガス態，粒子吸着態

1 は じ め に

ダイオキシン類は燃焼・焼却や農薬の不純物等として、非意図的に生成し環境中に放出される。ダイオキシン類が環境中に拡散するには主に大気を媒体とすると考えられ、大気中ダイオキシン類の動態を把握することは重要である。本報では環境大気におけるダイオキシン類を捕集部材により存在形態（ガス態・粒子吸着態）で分けて測定し、その分配の特徴について一年間のデータを集積したので報告する。

2 試料採取と分析方法

2・1 試料の採取

石川県内7地点（地点A～G）において季節ごとに、捕集材として石英繊維ろ紙1枚とポリウレタンフォーム2個を装着したハイボリュームエアサンプラー（柴田科学HV-700FT）を用いて大気試料を吸引・採取した。吸引流量100L/minとし、連続168時間（7日間）採取した。採取期間中の吸引ガス量は約1,000m³であった。

これら7地点のうち6地点は廃棄物焼却炉から半径1km以内にあり、その他の1地点（地点G）は市街地に位置する。また、地点B、Fはハイボリュームエアサンプラーを地上に設置し、他は建屋の上に設置した。

2・2 分析操作

分析操作は「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」³⁾に準拠して行った。

石英繊維ろ紙、ポリウレタンフォームにて捕集されたダイオキシン類をそれぞれ粒子吸着態、ガス態とした。

石英繊維ろ紙はトルエンで、ポリウレタンフォームはアセトンで、それぞれ16時間以上ソックスレー抽出した。これら抽出液を別々に試料として扱い、13℃でラベル化したダイオキシン類を内部標準として添加した後、多

層シリカゲルカラム、活性炭分散シリカゲルカラムにより精製・分画した。測定には高分解能ガスクロマトグラフ質量分析装置（HRGC/HRMS：Agilent HP 6890/日本電子JMS-700D）を使用した。

なお、ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン（PCDDs）、ポリ塩化ジベンゾフラン（PCDFs）、コブラナーポリ塩化ビフェニル（co-PCBs）の測定に使用したキャピラリーカラムは、次のとおりである。

4～6塩素化PCDDs、4～6塩素化PCDFsにはSP-2331（SUPELCO社製）、6塩素化PCDFの一部（1,2,3,7,8,9-HxCDF）と7～8塩素化PCDDs、7～8塩素化PCDFsにはDB-17（Agilent社製）、co-PCBsにはHT-8（SGE社製）を使用した。カラムオープン昇温条件、測定質量数等は既報¹⁾によった。

3 結果と考察

3・1 大気中総濃度

大気中ダイオキシン類の実測総濃度は0.59～23pg/m³の範囲であった。毒性等価係数（TEF）を用いて算出した毒性等量（TEQ）は0.010～0.12pg-TEQ/m³であり、全測定結果において環境基準値（0.6pg-TEQ/m³）を下回っていた。平成13年度の全国調査結果²⁾（平均値0.13pg-TEQ/m³）と比較しても十分に低い値であった。

図1にダイオキシン類の実測濃度をガス態・粒子吸着態に分けて季節ごとに7地点平均したものを示す。実測濃度は気温の高い夏季に高く、冬季に低値であった。他の報告^{4), 6)}では冬季に実測濃度が高くなっているが、本県では地点は異なるが平成13年度も同様の傾向であった。TEQではその傾向はみられなかった。

co-PCBsのダイオキシン類の実測に占める割合を7地点平均で見ると、年平均22.8%であったが、夏季には33.5%と高めの傾向が見られ、気温上昇に伴い大気中濃

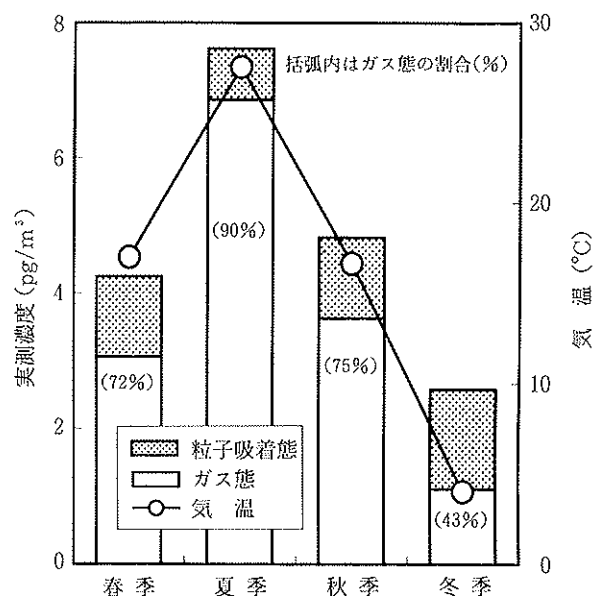


図1 ダイオキシン類のガス態・粒子吸着態分配

度が上昇する傾向が大きかった。

なお、地点Aにおいては夏季に実測濃度が全測定結果の中で最高値を示し、秋季にはTEQが最高値であった。特に夏季においては同地点でco-PCBsの実測濃度が16pg/m³と高く、ダイオキシン類のうち51.2%を占めた。

地点Aはエアサンプラーを屋上設置した建屋内でPCB含有コンデンサの使用・保管が確認され、夏季の気温上昇に伴うco-PCBs濃度の上昇への寄与が大きかったと推測される。PCB含有コンデンサが使用・保管されている場合、その状況や気温によっては周辺のco-PCBs濃度の上昇が懸念された。

3・2 存在形態（ガス態・粒子吸着態分配）

図1に示すように、採取期間中の平均気温と連動し、気温が上がればガス態が、下がれば粒子吸着態の割合がそれぞれ増加している。この傾向は東京都³⁾や横浜⁴⁾における報告とも一致していた。

粒子態・ガス吸着態中におけるPCDDs, PCDFs及びco-PCBsの割合に季節変動など一定の傾向は見られなかった。

PCDFsについて図2にガス態・粒子吸着態の割合を同族体毎に示す。4塩素化体から7塩素化体までは、夏

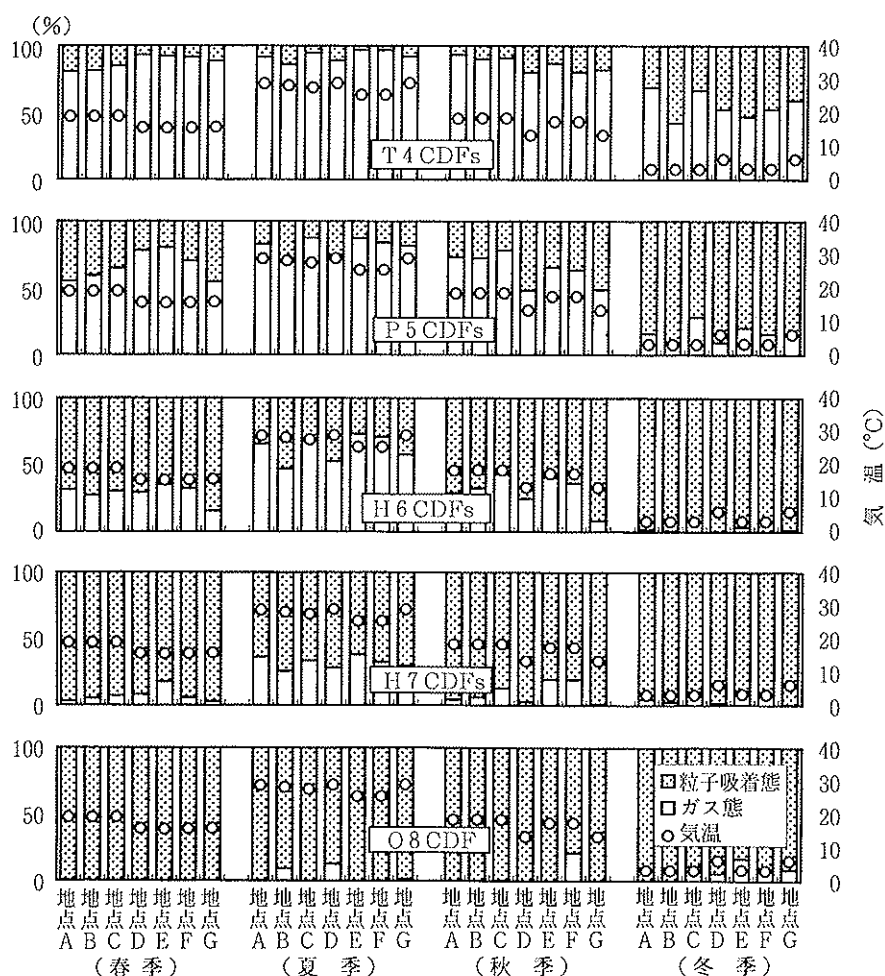


図2 PCDFsにおける同族体毎のガス態・粒子吸着態分配

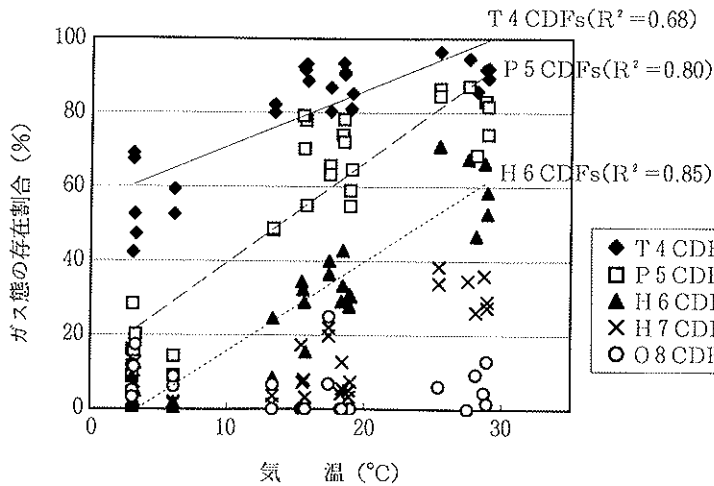


図3 ガス態ダイオキシン類の存在割合

2,3,3',4,4'-P5CB (#105) の3異性体についてガス態・粒子吸着態分配を図4に示す。PCDDs, PCDFsの4塩素化体に近いガス態・粒子吸着態分配を示し、気温の低下時にやや粒子吸着態が増す傾向であった。4及び5塩素化体のみであるためPCDDs/DFsのような同族体による傾向の差は表れていなかった。実測濃度でも述べた夏季におけるco-PCBsの濃度上昇は主にガス態として捕集されていた。

4 ま と め

(1) 県内7地点における平成14年度大気中ダイオキシン類濃度は $0.59 \sim 23 \text{ pg/m}^3$ ($0.010 \sim 0.12 \text{ pg-TEQ/m}^3$) の範囲であった。

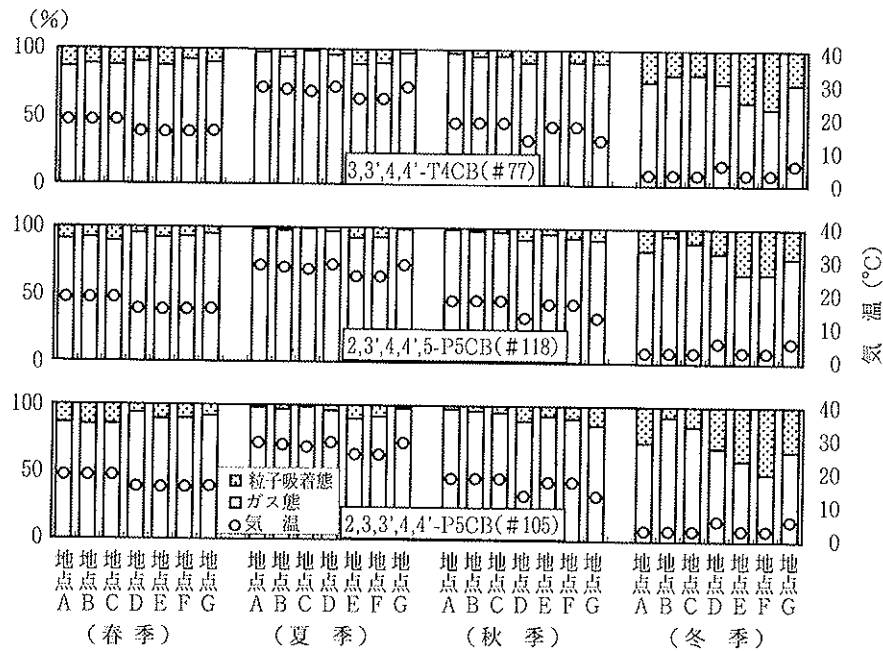


図4 co-PCBsにおけるガス態・粒子吸着態分配

夏季にガス態の比率が増え、冬季には逆に粒子吸着態の比率が増した。また採取期間中の平均気温との相関を見ると、相関係数が4塩素化体で0.68、5塩素化体で0.80、6塩素化体は0.85と高かった(図3)。4塩素化体は冬季においても平均で約56%がガス態として捕集されていたが、8塩素化体はほとんど全量が粒子吸着態として捕集されていた。これらの傾向はPCDDsでも同様であり、小倉ら⁴⁾により報告されている気温によるダイオキシン類の粒子吸着割合の推定とほぼ一致していた。

co-PCBsについては検出下限値未満である異性体が多かった。その中でも四季を通じて検出下限値以上が多かった3,3',4,4'-T4CB (#77)、2,3',4,4',5-P5CB (#118)、

夏季に高く冬季に低い傾向がみられた。

(2) co-PCBsは夏季において実測濃度が高く、その大部分がガス態として捕集されていた。

(3) ダイオキシン類のガス態・粒子吸着態分配は4～7塩素化体PCDDs, PCDFsについて気温との相関が見られ、夏季にはガス態が、冬季には粒子吸着態の割合が高かった。

(4) 8塩素化体PCDDs, PCDFsは気温によらず、その大部分が粒子吸着態として捕集された。

(5) co-PCBsは検出下限値未満の低濃度が多かったが、検出頻度の高い異性体については4塩素化体PCDDs, PCDFsとよく似たガス態・粒子吸着態分配であった。

文 献

- 1) 岡 秀雄, 柿本 均, 原田由美子: 石川保環研報, 39, 101—106 (2002)
- 2) 環境省環境管理局: ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル, (平成13年 8 月)
- 3) 吉岡秀俊, 佐々木裕子: 大気環境学会年会講演要旨集, 309 (2000)
- 4) 小倉 勇, 中村淳一, 益永茂樹, 中西準子: 第 9 回環境化学討論会講演要旨集, 260—261 (2000)
- 5) 環境省: 平成13年度ダイオキシン類に係る環境調査結果, (平成14年12月)
- 6) 清家仲康, 吉田雅司, 松田宗明, 河野公栄, 脇本忠明: 環境化学, 11, 455—465 (2001)

〔資 料〕

石川県における有害大気汚染物質モニタリングの現状

石川県保健環境センター化学物質・大気科学部 中村 能 則・横 江 齊

キーワード：有害大気汚染物質，モニタリング

1 は じ め に

平成8年5月、有害大気汚染物質による健康影響の未然防止を図ることを旨として大気汚染防止法が改正され、有害大気汚染物質に係る大気汚染の状況の把握等が地方公共団体の責務として規定された。

これを受け、本県では物質の有害性や大気環境濃度からみて健康リスクが高いとされる優先取組物質について、大気汚染の状況を把握するため平成9年よりモニタリングを実施している。

本報では、本県における有害大気汚染物質モニタリングの手法を紹介するとともに過去3か年（平成12～14年度）における測定結果を報告する。

2 調 査 地 点

調査地点は発生源の影響程度、地域バランス等を考慮し、一般環境2地点、沿道1地点とした（図1）。調査地点の概要を表1に示した。

なお、長期的なモニタリングを適切かつ効率的に実施するため、いずれの地点も環境大気測定局又は自動車排ガス測定局としている。

3 調査項目及び調査方法

3・1 調査項目

調査は優先取組物質22物質のうち、水銀、タルク、クロロメチルエーテルを除く18物質についてモニタリング

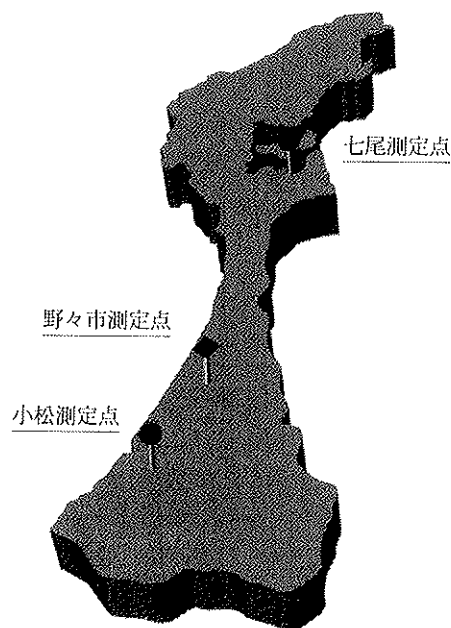


図1 調査地点

を実施している（平成14年度末現在）。

なお、ダイオキシン類は平成11年度にダイオキシン類対策特別措置法が制定され、別途対応しているため本報では記述しないこととする。

3・2 調査方法

調査方法は毎月1回、24時間サンプリングを実施（但し、アルデヒド類及び酸化エチレンは年6回。）、測定法は有害大気汚染物質測定方法マニュアル¹⁾²⁾³⁾に準拠した。試料の採取方法及び測定方法の概略を表2に示した。

(1) 揮発性有機化合物（VOC）9物質

VOCs 捕集用として市販されているスベルコ社製カーボンモレキュラーシーブのCarboxen-1000（60/80 MESH）及び同社製

表1 測定地点

調査地点	所在地	用途地域	区分
七尾測定局	七尾市小島町ニ33番1	住居地域	一般環境
小松測定局	小松市園町82	準工業地域	一般環境
野々市測定局	石川県野々市町横宮30-1	商業地域	沿道

Monitoring of HAPs (Hazardous Air Pollutants) in Ishikawa Prefecture. by NAKAMURA Yoshinori and YOKOE Hitoshi (Chemicals & Air Quality Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

表 2 調 査 項 目 及 び 測 定 方 法

調 査 項 目	測 定 方 法	測 定 開 始 年 月
アクリロニトリル	固体吸着—加熱脱着—ガスクロマトグラフ質量分析法	平成 10 年 4 月
塩化ビニルモノマー	〃	平成 13 年 4 月
クロロホルム	〃	平成 10 年 4 月
1,2-ジクロロエタン	〃	〃
ジクロロメタン	〃	〃
テトラクロロエチレン	〃	〃
トリクロロエチレン	〃	〃
1,3-ブタジエン	〃	平成 13 年 5 月
ベンゼン	〃	平成 10 年 4 月
酸化エチレン	固体吸着—溶媒抽出—ガスクロマトグラフ質量分析法	平成 13 年 5 月
アセトアルデヒド	固相捕集—高速液体クロマトグラフ法	〃
ホルムアルデヒド	〃	〃
クロム及びその化合物	フィルター捕集—電気加熱原子吸光法	〃
ニッケル化合物	〃	〃
ヒ素及びその化合物	〃	〃
ベリリウム及びその化合物	〃	〃
ベンゾ (a) ピレン	フィルター捕集—溶媒抽出—高速液体クロマトグラフ法	平成 10 年 4 月
マンガン及びその化合物	フィルター捕集—誘導結合プラズマ発光分析法	〃

グラファイトカーボン Carbopack B (60/80 MESH) を 2 層に充填した捕集管を 300℃ で 6 時間、高純度窒素を通気し精製したものを使用し、毎分 10ml で吸引した。分析は、捕集管を加熱し室温下でエアモニタリングトラップに再濃縮し、エアモニタリングトラップを加熱して GC/MS に導入、スキャン検出法により測定した。

(2) 酸化エチレン

グラファイトカーボン系吸着剤を臭化水素酸に含浸させた捕集管 (ORBO-78 シグマアルドリッチ社製) を採取時に開封し、毎分 700ml で 2-プロモエタノールとして捕集した。採取した試料はトルエン/アセトニトリル (1 : 1) で抽出し、GC/MS で測定した。

(3) アルデヒド類

アルデヒド類 2 物質は市販の Sep-Pak カートリッジ (ウォーターズ社製) を用い、ヒドラゾン誘導体として濃縮・捕集した。吸引量は毎分 150ml とした。ヒドラゾン誘導体をアセトニトリルで溶出後、UV 検出器付き高速液体クロマトグラフで測定した。

(4) 金属及びベンゾ (a) ピレン (以下、B(a)P という。)

ハイボリュームエアサンプラにより石英繊維フィルタ (PALLFLEX 社製) 上に捕集した。一定の大きさに分割したフィルタを金属類は圧力容器法により加圧分解したのち、硝酸溶液としてフレイムレス原子吸光法又は ICP 法により、B(a)P はジクロロメタンで抽出後、アセトニトリルに転溶し蛍光検出器付き高速液体クロマトグラフで測定した。

4 結果とまとめ

過去 3 か年 (平成 12～14 年度) における 3 地点の調査結果 (年間平均値の範囲) を表 3 に示した。加えて平成 13 年度の全国平均と米国環境保護庁が設定したユニットリスクに基づく 10^{-5} リスクレベル換算値、WHO 欧州地域事務局のガイドライン値等⁴⁾を参考に示した。

なお、測定結果が検出下限値未満の場合は、検出下限値の 2 分の 1 として平均値を算出した。また、検出下限値は、検量線作成時の最低標準物質濃度を 5 回以上測定して求めた標準偏差 (σ) の 3 倍を、定量下限値は標準偏差の 10 倍とした。

大気環境基準が設定されているジクロロメタン等 4 物質について各調査地点の推移を図 2—1～2—4 に示した。4 物質とも全ての地点で環境基準及び全国平均を下回っており、とりわけ自動車排ガス測定局である野々市測定局におけるベンゼンの低下傾向が顕著であった。

また、平成 13 年度からモニタリングを実施している酸化エチレン等 3 物質を除いて、継続的に実施しているアクリロニトリル等の 11 物質の推移を見ると、測定局によりベリリウム、クロムなど一部の金属が全国平均を上回っていたものの、それ以外の物質は全般的に横這いないしは低下傾向にあり、全国平均を下回っていた。

しかしながら、1,3-ブタジエン、B(a)P 等は、現在のところ基準値の設定はないものの、米国環境保護庁、WHO 欧州の評価値を超えるなど、今後とも注意深く環境濃度の推移を見守っていく必要がある。

表 3 有害大気汚染物質(ダイオキシン類を除く。)モニタリング調査結果

物 質 名	単 位	本 県				全 国	環 境 基 準	評 価 値 等			
		平成12年度		平成13年度				平成14年度	平成13年度	EPA10 ⁻⁵	WHO欧州
		平成12年度	平成13年度	平成13年度	平成14年度						
アクリロニトリル	μg/m ³	0.034	0.012 ~ 0.017	0.012 ~ 0.024	0.14 (0.00015 ~ 1.6)	0.14 (0.00015 ~ 1.6)	—	0.1	0.5※1,3		
アセトアルデヒド	μg/m ³	1.0 ~ 2.5	0.72 ~ 1.7	0.88 ~ 2.4	2.7 (0.15 ~ 6.9)	2.7 (0.15 ~ 6.9)	—	5	—		
塩化ビニルモノマー	μg/m ³	—	0.0099 ~ 0.067	0.0067 ~ 0.017	0.11 (0.0025 ~ 7.0)	0.11 (0.0025 ~ 7.0)	—	~2.3	10※1,3		
クロロホルム	μg/m ³	0.074 ~ 0.098	0.057 ~ 0.073	0.059 ~ 0.080	0.29 (0.0060 ~ 3.1)	0.29 (0.0060 ~ 3.1)	—	0.4	—		
酸化エチレン	μg/m ³	—	0.031 ~ 0.060	0.031 ~ 0.037	0.29 (0.014 ~ 0.68)	0.29 (0.014 ~ 0.68)	—	—	—		
1,2-ジクロロエタン	μg/m ³	0.070 ~ 0.14	0.035 ~ 0.13	0.031 ~ 0.13	0.14 (0.0055 ~ 1.9)	0.14 (0.0055 ~ 1.9)	—	0.4	700※3		
ジクロロメタン	μg/m ³	0.17 ~ 1.7	0.23 ~ 0.87	0.16 ~ 1.3	3.0 (0.17 ~ 20)	3.0 (0.17 ~ 20)	150	20	3,000※4		
テトラクロロエチレン	μg/m ³	0.13 ~ 0.36	0.10 ~ 0.39	0.10 ~ 0.19	0.52 (0.026 ~ 4.4)	0.52 (0.026 ~ 4.4)	200	—	250※2		
トリクロロエチレン	μg/m ³	0.073 ~ 0.23	0.091 ~ 0.27	0.063 ~ 0.29	1.3 (0.022 ~ 26)	1.3 (0.022 ~ 26)	200	—	23※1,2		
1,3-ブタジエン	μg/m ³	—	0.098 ~ 0.13	0.061 ~ 0.10	0.33 (0.0055 ~ 3.3)	0.33 (0.0055 ~ 3.3)	—	0.04	—		
ベンゼン	μg/m ³	1.0 ~ 2.4	1.1 ~ 1.8	1.0 ~ 1.2	2.2 (0.49 ~ 5.2)	2.2 (0.49 ~ 5.2)	3	1.3~4.5	1.7※1,2		
ベンゾ(a)ピレン	ng/m ³	0.20 ~ 0.29	0.22 ~ 0.24	0.13 ~ 0.17	0.44 (0.013 ~ 2.8)	0.44 (0.013 ~ 2.8)	—	—	0.11※1,2		
ホルムアルデヒド	μg/m ³	1.4 ~ 2.6	1.0 ~ 2.1	1.2 ~ 2.4	3.6 (0.26 ~ 10)	3.6 (0.26 ~ 10)	—	0.8	100※4		
ニッケル	ng/m ³	2.7 ~ 13	1.9 ~ 12	0.68 ~ 10	6.2 (0.15 ~ 44)	6.2 (0.15 ~ 44)	—	40※a 20※b	25※1		
ヒ素	ng/m ³	1.6 ~ 2.0	0.81 ~ 1.3	0.77 ~ 1.1	1.8 (0.12 ~ 20)	1.8 (0.12 ~ 20)	—	2	6.7※1,2		
ベリリウム	ng/m ³	0.083 ~ 0.088	0.020 ~ 0.042	0.018 ~ 0.054	0.053 (0.00039 ~ 0.66)	0.053 (0.00039 ~ 0.66)	—	4	—		
マンガン	ng/m ³	19 ~ 26	16 ~ 24	11 ~ 21	34 (0.90 ~ 240)	34 (0.90 ~ 240)	—	—	150※2		
クロム	ng/m ³	1.5 ~ 13	1.7 ~ 9.4	2.0 ~ 13	7.2 (0.086 ~ 100)	7.2 (0.086 ~ 100)	—	0.8	0.25※1		

※1: ニットリスキの10⁻⁵レベル換算値

※2: WHO 欧州地域事務局の1996年の改定ガイドライン値

※3: WHO 欧州地域事務局の1996年の改訂の際に再評価が行われなかったが1987年のガイドラインにある物質

※4: ジクロロメタンは24時間平均値, ホルムアルデヒドは30分平均値であり, これ以外のユニットリスクで示されない物質は年平均値を示す。

※a: ニッケル精錬所からの煤じんに対して

※b: 2 硫化3 ニッケル (Ni₃S₂) に対して

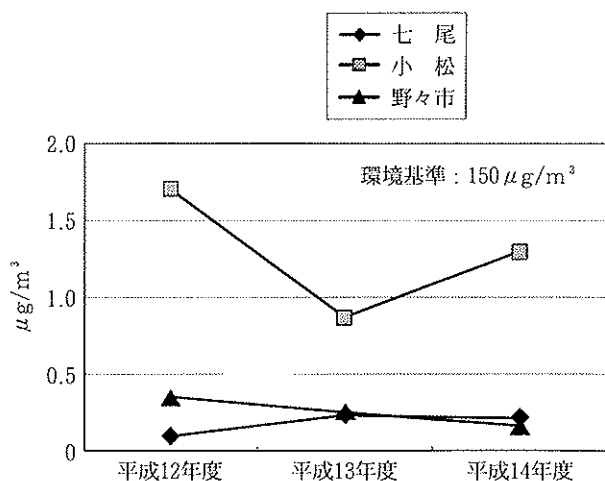


図 2-1 ジクロロメタンの推移

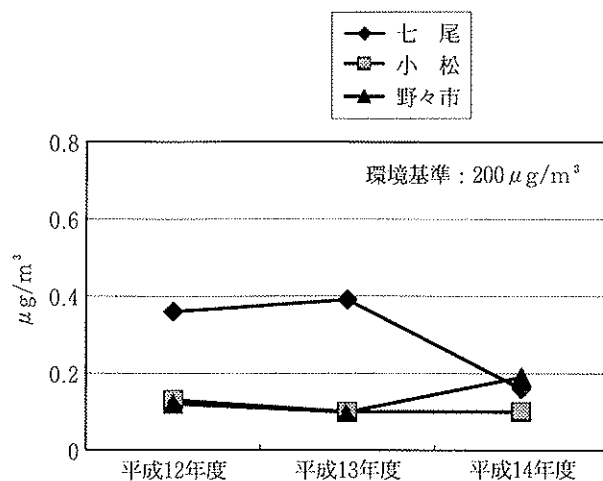


図 2-2 テトラクロロエチレンの推移

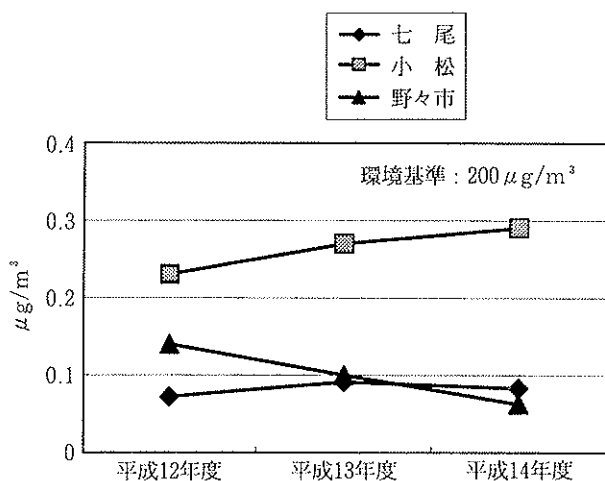


図 2-3 トリクロロエチレンの推移

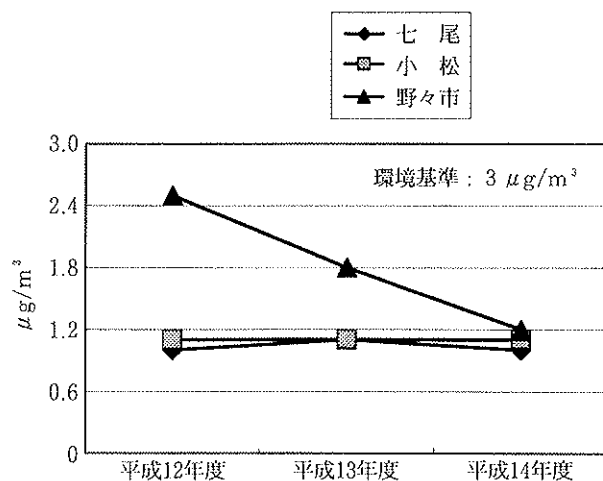


図 2-4 ベンゼンの推移

文 献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成9年2月）
- 2) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測

定方法マニュアル（平成9年8月）

- 3) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成11年3月）
- 4) 環境省環境管理局：大気汚染状況報告書，p137（平成14年12月）

〔資 料〕

直海観測局における空間放射線の変動に関する検討

石川県保健環境センター環境放射線部 梶田 武史・小森 正樹

キーワード：人工放射線，DBM，エネルギー弁別

1 はじめに

本県では、平成2年7月から志賀原子力発電所周辺の環境放射線モニタリングを行っている。線量率の測定にはNaI (TI) シンチレーション式及び電離箱式の2種類の検出器を使用しているが、前者からは環境 γ 線に関する情報として、G(E)関数荷重演算方式により換算した3 MeV までの線量率及びそのエネルギー範囲を3つに分けた線量率を収集している。

線量率の変動があった場合、これらのデータの相関関係をチェックし、線量率の変動が自然要因によるものか人工要因によるものかの判断に資することができる。さらに詳細なエネルギー情報を得るため γ 線スペクトロメータを整備し、これまで降雨や積雪による自然変動のほか、観測局周辺の環境変化に伴う変動について検討を行ってきた。¹⁾²⁾

今回、直海観測局周辺で集団検診が行われた際にその影響を受け線量率が一時的に変動した事象について報告する。

2 調査方法

線量率の測定には、アロカ製温度補償型3"φ×3" NaI (TI) シンチレーション式検出器を用いた。検出部は地上1.8mに上向きに設置しており、線量率への変換は、波高値に対しG(E)関数を荷重演算する方式である。測定エネルギー範囲は0.05～3 MeVであり、3系統のシングルチャンネル波高分析器により、それぞれ0.05～0.5MeV (SCA1)、0.5～1.0MeV (SCA2)、1.0～3.0 MeV (SCA3) に区分し、それぞれの線量率等を2分毎にテレメータシステムにより収集している。

γ 線スペクトロメータはチャンネル数が1,000であり、10分毎のスペクトルデータをテレメータシステムにより



図1 観測局の配置

収集し、自動で解析処理を行っている。データ収集システムを図2に示す。

3 結果及び考察

平成14年5月31日8時頃より直海観測局のDBM通過率が著しく低下した。その時間帯の全線量率にはほとんど変動が認められないことから、低エネルギー領域の放射線の影響が考えられたため、エネルギー毎(SCA1～SCA3)の計数率の変動を調べた。DBM通過率の変動

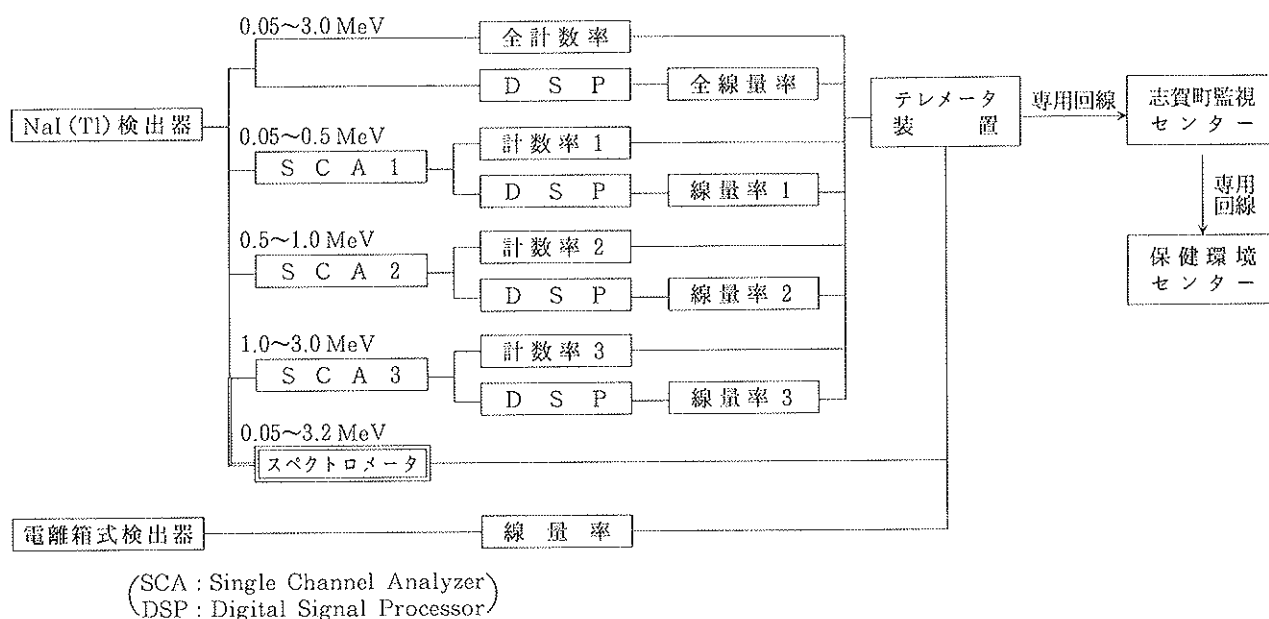


図 2 データ収集系統

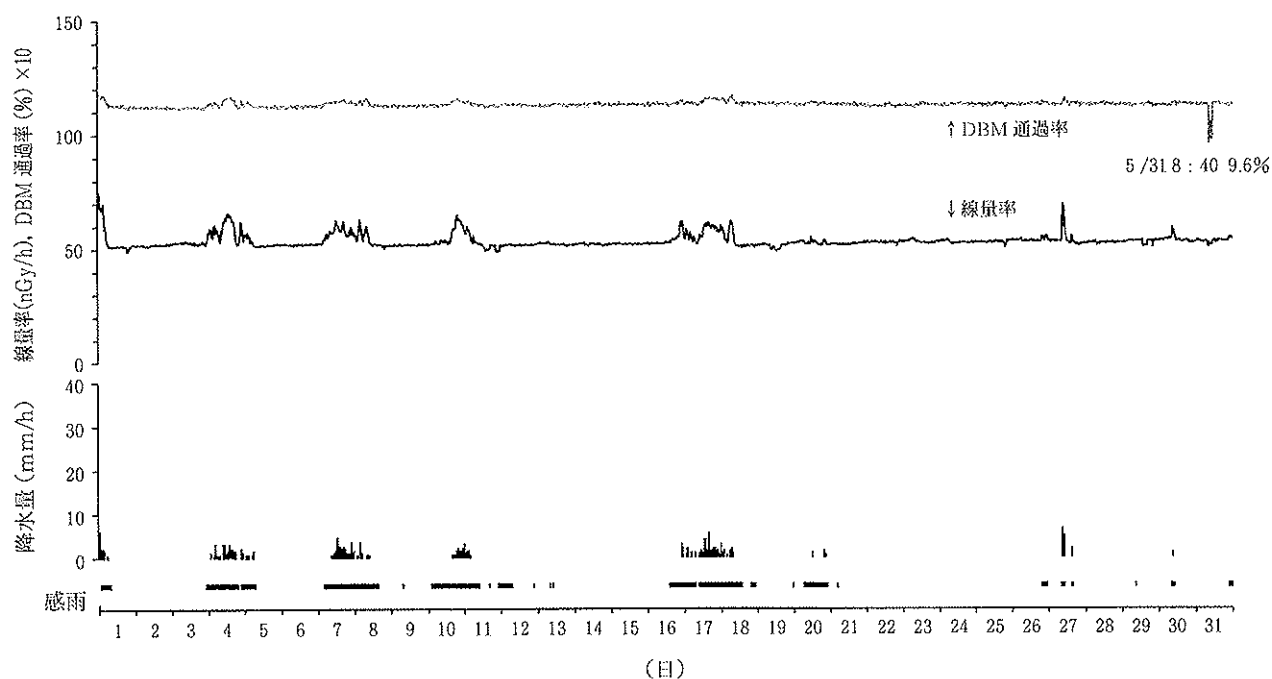


図 3 線量率及び DBM 通過率の変動（直海局 平成14年5月）

及びエネルギー毎の計数率の変動を図3及び図4に示す。図4から、線量率が前後と比較してそれほど大きく変化していないにもかかわらず、エネルギー帯域の低エネルギー側の計数率が大きく変化していたことが読み取れる。

聞き取り調査の結果、低エネルギー領域の放射線量が変動した時間帯に、周辺で胃部及び胸部の集団検診が行われていたことが確認された。この時間帯では100 keV 近辺の人工放射線が発生したことにより約20~30m 離

れた検出器にその影響が現れたことがわかった。なお、変動は同時帯のスペクトルにも現れている。集団検診車と観測局の位置関係及びスペクトル変動を図5及び図6に示す。

なお、集団検診による上昇は、降雨の影響が認められない5月22日から5月26日の同時帯の平均値に比べ1 nGy/h 程度と考えられた。

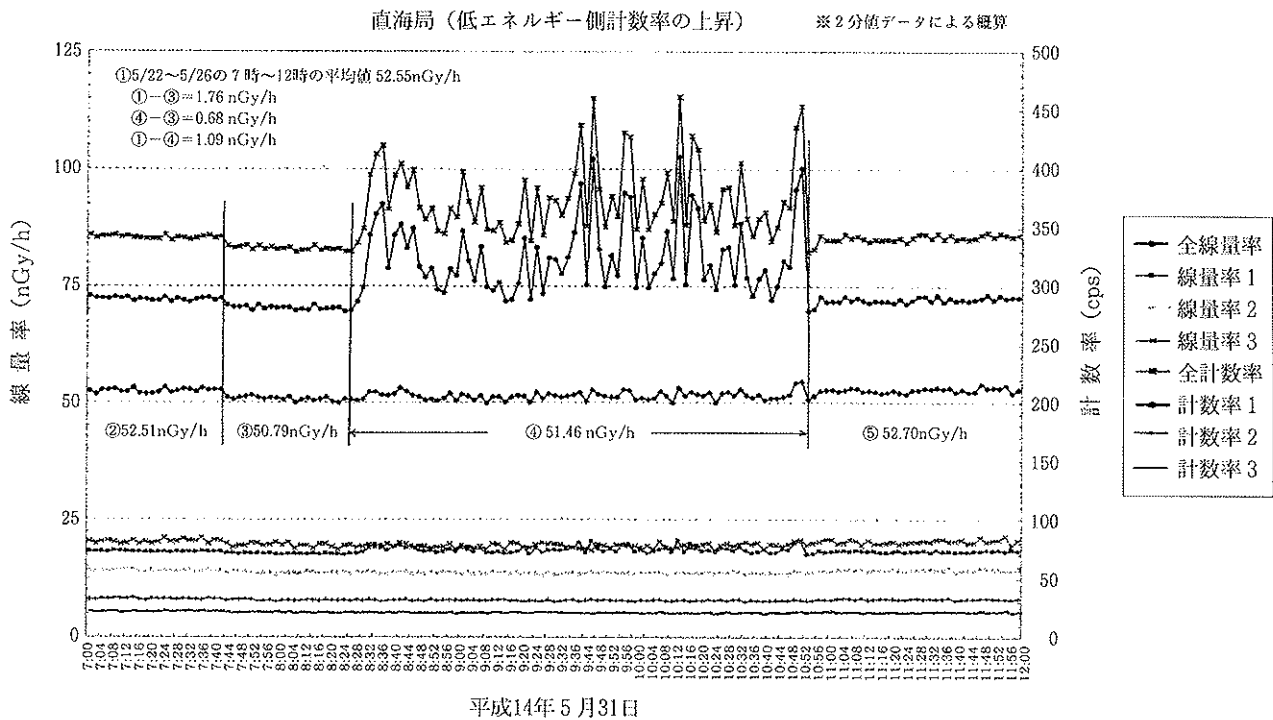


図 4 エネルギー領域毎の線量及び計数率の変動（直海局 平成14年 5月31日）

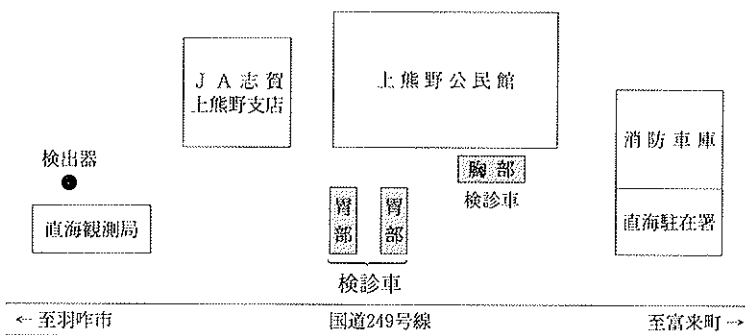


図 5 検診車と検出器の位置関係

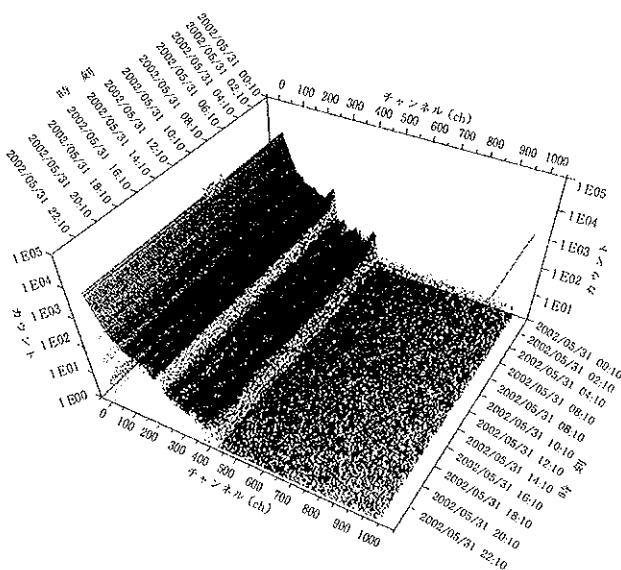


図 6 γ 線スペクトル時系列グラフ

4 ま と め

DBM 通過率やシングルチャンネル波高分析器によるエネルギー弁別により、直海観測局における集団検診に伴う線量率の変動に関する検討を行った。

その結果、検診に合わせて低エネルギー領域の人工放射線の影響を受けたことが確認できた。

これらの結果の概要は、石川県環境放射線測定技術委員会において報告され、当該線量率の変動が志賀原子力発電所に起因するものではなく、集団検診に伴う人工放射線による変動である旨の説明に供した。

DBM 通過率や SCA によるエネルギー弁別により空間放射線の変動及びその要因を迅速に把握することができた。さらに γ 線スペクトルの解析による詳細なデータを併せて検討することにより、環境放射線監視体制の強化を図ってまいりたい。

文 献

- 1) 榎田武史・泉 善博・吉田 弘：石川保環研報，36，12—19（1999）
- 2) 榎田武史・泉 善博・吉田 弘：石川保環研報，38，131—133（2001）

〔資 料〕

石川県におけるフォールアウト調査

(平成14年度)

石川県保健環境センター環境放射線部

梶田 武史・小森 正樹
宮本 麻美・堀 秀 朗

キーワード：フォールアウト，環境放射能

1 はじめに

全国放射能監視ネットワーク（文部科学省）の一員として、石川県におけるフォールアウト等による環境放射能の水準を把握するため、ゲルマニウム半導体検出器を用いての核種分析を中心に放射能レベルを調査した。ここでは平成14年度の文部科学省委託放射能調査結果の概要を述べる。

2 調査方法

2・1 調査試料

調査試料は定時（午前9時）採取の降水，大型水盤による降下物（1か月毎），陸水，土壌，農畜産物，海産生物，日常食及び空間線量率である。

2・2 測定方法

全ベータ測定は文部科学省放射能測定法シリーズ「全ベータ放射能測定法」（昭和51年改訂）に基づき，測定器は低バックグラウンド自動測定装置 JDC-3201（アロカ製）を使用した。校正線源として，科研製 U_3O_8 （500 dps）を使用した。核種分析は，文部科学省放射能測定法シリーズ「ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」（平成4年改訂）に基づいて，ゲルマニウム半導体検出器（CANBERRA 及び PGT 製）及び波高分析器（東陽テクニカ製 GENIE-2000）により測定した。また，サーベイメータによる空間線量率の測定には TCS-166型シンチレーションサーベイメータ（アロカ製）を用い，DBM 方式により測定した。モニタリングポストによる空間線量率の測定は，MAR-21型（ア

ロカ製）を使用し，文部科学省放射能測定法シリーズ「連続モニタによる環境γ線測定法」に基づいて行った。

3 調査結果とまとめ

3・1 降水の全ベータ

調査期間（平成14年4月1日～平成15年3月28日）における降水の定時採取試料数は表1に示すように120検体であった。そのうち全ベータ放射能が検出されたのは5検体であった。月間降下量の最大は11月の109.1MBq/km²であり，年間降水量は2573mmであった。なお，表1の中で，計数誤差の3倍を下回る値については「N.D.」（検出されず）と記した。

3・2 降下物

1か月毎の降下物中の放射能濃度は，セシウム-137がN.D.～0.11MBq/km²で過去の測定値と同程度であり，その他の人工放射性核種は検出されなかった。（表2）。セシウム-137の年間降下量は0.20MBq/km²であった。なお，表2の中で計数誤差の3倍を下回る値については「N.D.」（検出されず）と記した。

3・3 核種分析試料

降下物以外に表2に示す陸水（上水），土壌，精米，野菜，牛乳，日常食，海産生物について核種分析を実施した。セシウム-137が土壌で30.2Bq/kg 乾土（0～5cm），20.7Bq/kg 乾土（5～20cm），日常食で0.018～0.037Bq/人・日，フクラギで0.16Bq/kg 生と検出されたが，いずれも過去の測定値（表2中の過去3年間の値参照）と同程度であった。その他の試料は検出限界未満であり，全ての試料から異常値は認められなかった。

Survey Data of Fall-out in Ishikawa Prefecture, from April 2002 to March 2003. by MASUTA Takeshi, KOMORI Masaki, MIYAMOTO Asami, HORI Shuro (Environmental Radiation Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

3・4 牛乳中のヨウ素

表3に示すように、牛乳中のヨウ素-131はいずれも検出されなかった。なお、表3の中で計数誤差の3倍を下回る値については「N.D.」(検出されず)と記した。

3・5 空間線量率

表4に示すように、サーベイメータによる空間線量率は88～98nGy/h(宇宙線寄与分の30nGy/hを含む)の範囲にあった。また、モニタリングポストによる空間線量率は35～116nGy/hの範囲にあり、過去3年間の変動範囲(29～88nGy/h)を超えたものは、いずれも降雨等の自然条件の変化によるものであった。年平均値は50nGy/hであった。

表1 定時降水中の全ベータ放射能測定結果

採取場所：金沢市太陽が丘

採取年月	降水量 (mm)	降水の定時採取(定時降水)			
		放射能濃度(Bq/l)			月間降下量 (MBq/km ²)
		測定数	最低値	最高値	
平成14年4月	91.5	8	N.D	2.49	31.1
5月	194.5	8		N.D	N.D
6月	105.5	6	N.D	6.28	44.0
7月	403.0	13		N.D	N.D
8月	38.5	5		N.D	N.D
9月	125.0	4		N.D	N.D
10月	310.5	9		N.D	N.D
11月	448.5	18	N.D	3.62	109.1
12月	242.0	12		N.D	N.D
平成15年1月	342.0	17		N.D	N.D
2月	110.5	10		N.D	N.D
3月	161.5	10		N.D	N.D
年間値	2,573.0	120	N.D	6.28	N.D～109.1
前年度までの過去3年間の値		325	N.D	10.66	N.D～482.7

表2 環境試料中の放射能濃度測定結果

試料名		採取場所	採取年月	検体数	¹³⁷ Cs		前年度まで 過去3年間の値		その他の 検出された人工放 射性核種	単 位
					最低値	最高値	最低値	最高値		
降下物		金沢市太陽が丘	毎月	12	N.D	0.11	N.D	0.53	なし	MBq/km ²
陸水	上水 (蛇口水)	金沢市太陽が丘	H14.6	2		N.D		N.D	なし	mBq/l
			H14.12							
土	0～5cm	金沢市末町	H14.8	1		30.2	20.0	38.0	なし	Bq/kg乾土
			1,730			929	1,290	なし	MBq/km ²	
壌	5～20cm	金沢市末町	H14.8	1		20.7	20.0	23.5	なし	Bq/kg乾土
			3,690			2,830	4,020	なし	MBq/km ²	
精米		内灘町向栗崎	H14.10	1		N.D		N.D	なし	Bq/kg精米
野菜	大根	金沢市西念町	H14.10	1		N.D		N.D	なし	Bq/kg生
	ホウレン草		H14.10	1		N.D	N.D	0.046	なし	
牛乳		羽咋郡押水町坪山	H14.8	2		N.D		N.D	なし	Bq/l
			H15.2							
日常食		金沢市・鳥越村	H14.6	4	0.018	0.037	N.D	0.049	なし	Bq/人・日
			H14.12							
海産生物	ワカメ	鳳至郡門前町鹿磯	H14.4	1		N.D		N.D	なし	Bq/kg生
	サザエ		H14.5	1		N.D		N.D	なし	
	フクラギ		H14.9	1		0.16	0.17	0.21	なし	

表 3 牛乳中の¹³¹I濃度測定結果

採取場所	羽咋郡押水町字坪山ナ部93-2 石川県畜産総合センター						前年度まで過去3年間の値	
採取年月日	H14. 5.14	H14. 7.17	H14. 9.17	H14.11.19	H15. 1.16	H15. 3.13	最低値	最高値
放射能濃度 (Bq/l)	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D		N.D

表 4 空間放射線量率モニタリング結果

測定地点：金沢市太陽が丘

測定年月	モニタリングポスト (nGy/h)			*2) サーベイメータ (nGy/h)
	最低値	最高値	平均値	
平成14年4月	48	67	50	93
5月	48	65	50	96
6月	48	65	50	98
7月	48	75	51	98
8月	48	54	50	96
9月	47	69	50	96
10月	47	88	51	98
11月	47	108	53	94
12月	36	102	49	98
平成15年1月	35	116	49	98
2月	36	81	48	94
3月	47	75	50	88
年間値	35	116	50	88~98

*2) 宇宙線寄与分30nGy/hを含む。

〔抄 録〕

Study on changes of radionuclides concentration in pine needles on Pref. Ishikawa and Its transfer process during two decades

*KOMORI Masaki (Environmental Radiation Department, Ishikawa Prefectural
Institute of Public Health and Environmental Science)*

Key words : pine needle, radionuclide, deposition, adsorption, transfer factor

Journal of Environmental Chemistry 12(4), 809—815, 2002

Changes of Radionuclides concentrations, i. e., ^{137}Cs , ^7Be and ^{40}K in pine needles were investigated in some sampling stations in Pref. Ishikawa during two decades. From 1979 to 1989, artificial nuclide ^{137}Cs had been detected in pine needles, soil and air-suspended particles because of China nuclear weapon test (1979) and Chernobyl's nuclear power plant accident (1986). But since 1990, ^{137}Cs was hardly detected in pine needles except a particular

area where ^{137}Cs accumulated in soil, while natural nuclides, ^7Be and ^{40}K , were detected in pine needles and soil.

It was found that radionuclides transferred into pine needles by deposition on leaf and adsorption from root. It seems that in early decade both deposition and adsorption dominated as a transfer process in pine needles, but in a later decade, only adsorption dominated.

〔抄 録〕

Effects of hyper- and hypothyroidism on carbonic anhydrase,
 Mg^{2+} -dependent ATPase and Mg^{2+} -dependent,
 HCO_3^- -stimulated ATPase activities of rat duodenal mucosa

TAKAHASHI, Tokuyuki and SUZUKI, Shirou* (Dept. of Administration,
 Ishikawa Prefectural Inst. of Public Health and Environmental Science
 and *Dept. of Pharmacology, Kanazawa Med. Univ.)

Key words : ATPase, L-thyroxine, thyroidectomy, methimazole, brush border

Carbonic anhydrase (CA) and Mg^{2+} -dependent ATPase and Mg^{2+} -dependent, HCO_3^- -stimulated ATPase (Mg^{2+} - HCO_3^- -ATPase) activities in rat duodenal mucosa were examined with respect thyroid status.

L-thyroxine(T_4) administration (50 and 150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ /day, s.c. for one week) decreased cytosol CA activities while Mg^{2+} - HCO_3^- -ATPase activity in brush border was increased conversely. Hypothyroidism induced by thyroidectomy for 4 weeks or methimazole(Mz) administration (2.5-20 mg/kg /day, s.c. or p.o.) for 2-4 weeks increased cytosol CA activity, while brush border Mg^{2+} - HCO_3^- -ATPase was decreased conversely 4 weeks after thyroidectomy and 20 mg/kg/day of Mz. The increase in CA activity and the decrease in ATPase

activity after thyroidectomy were recovered to normal levels by the replacement with T_4 . No changes of Mg^{2+} -dependent ATPase activity were observed by various thyroid states.

Serum concentrations of T_4 and cortisol-like material increased after administration of T_4 and serum concentrations of T_4 , aldosterone and cortisol-like material all decreased in hypothyroidism.

Correlations were observed between CA and Mg^{2+} - HCO_3^- -ATPase activities and serum concentrations of T_4 . These results reveal that the decrease in CA activity and the increase in Mg^{2+} - HCO_3^- -ATPase activity of duodenal mucosa in hyperthyroidism are reversed in hypothyroidism. These effects of T_4 on both enzymes are different from those of aldosterone. (In: *Jpn J. of Physiology*, 52, S200, 2002)