

第3章 調查研究報告

第1節 報 文

雑煮に混入したトロパンアルカロイドの検出

岡山明子・青木喜也・田原俊一郎・氏家英司・田中健・佐々木美智子

Determination of Tropane Alkaloid in Rice Cakes Boiled with Vegetables

Akiko OKAYAMA・Yosinari AOKI・Shun'ichiro TAHARA・Eiji UJIKE・
Takeshi TANAKA and Michiko SASAKI

トロパンアルカロイドを病因物質とする食中毒事件において、スコポラミン及びヒヨスチアミンの検出を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いて行った。原因食品は雑煮でありスコポラミン $12.8\mu\text{g/g}$ 及びヒヨスチアミン $21.1\mu\text{g/g}$ が検出された。これは1碗当たりアルカロイド約7mgに相当する。

また、残食はマウスに経口投与を行い、症状を観察した。マウスは投与後5～10分で嗜眠の傾向を示し、非活動的な症状を呈した。これらの症状は24時間後も持続した。

さらに、雑煮中のゴボウ様の根茎が、ナス科有毒植物の誤認であった可能性があるため、残食雑煮中のゴボウ様根茎、チョウセンアサガオ及び食用ゴボウの組織の比較を行った。しかし、雑煮中のゴボウ様根茎はチョウセンアサガオではなく、調理に用いた一部にナス科有毒植物が混入していたと推察された。

緒言

平成7年1月、桜井保健所管内でトロパンアルカロイドを病因物質とする食中毒事件が発生した。原因となった食事は雑煮であった。一家の雑煮を摂食した3人が、食後10分から60分後に幻覚、手足のしびれなど運動麻痺をおこし、入院治療を受けた。雑煮にゴボウ様の根茎が使用されていたことから、従来事例の多いチョウセンアサガオ等ナス科有毒植物の混入による誤食であると推定された。

自然毒を病因物質とする食中毒は毎年数十例以上発生し、これは総食中毒件数の約1割にあたる。しかし、自然毒による死者数は総食中毒死者数の8割以上を占め、件数に比して死亡率の高いことが特徴である¹⁾。また、原因施設は家庭が多く、近年は愛好家による山野草の誤食事例が多い。今回のゴボウ様の根茎は知人から譲り受けたものであり、その中に有毒植物が混入していたと考えられるが経緯は不明である。

トロパンアルカロイドによる食中毒事件は、当衛生研究所では初めての経験であった。そこでHPLCを用いたアルカロイド検出の他に、マウス試験及び植物組織の比較を合わせ行ったので、それらの結果について報告する。

実 験

1. 試料

桜井保健所より搬入された雑煮残食及びその原材料を使用した。

2. 試薬

臭化水素酸スコポラミン： $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{HBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
(和光純薬工業製)

l-ヒヨスチアミン：奈良県薬事指導所池田憲廣氏より分与されたものを用いた。

その他の試薬は市販特級品を用いた。

3. 装置

(1) 液体クロマトグラフ

ポンプ：LC-6A (島津製作所製)

検出器：UV-VIS Spectrophotometric detector
SPD-6AV (島津製作所製)

データ処理装置：Chromatopac C-R7A (島津製作所製)

分析条件

Column：Inertsil ODS-2 ($\phi 4.6\text{mm} \times 150\text{mm}$)

Temperature：40°C

Mobile Phase：50 mM Potassium dihydrogenphosphate + 1 % Triethylamine
(adjust pH 3.5 with Phosphoric acid) - Acetonitrile (9 : 1)

Flow Rate：0.8ml/min

Detection：UV 210 nm, 0.02 AUFS

Injection Volume：5 μl

(2) 凍結切片作成機：RRIGHT, Instrument Company LTD 製

4. 標準液

(1) スコポラミン標準液

臭化水素酸スコポラミン20mgを精密に量り、精製水で20mlとする。この液1mlはスコポラミンとして0.69mgを

含有する。この液を適宜精製水で希釈して用いた。

(2) *l*-ヒヨスチアミン標準液

l-ヒヨスチアミン20mgを精密に量り、精製水で20mlとし、適宜精製水で希釈して用いた。

5. 試料溶液の調製

細切した試料10gをホモジナイザーカップに量り、5%硫酸ナトリウム溶液30mlを加え、1分間ホモジナイズする。少量の5%硫酸ナトリウム溶液で100mlの分液ロートに移し、アンモニア水を加え、pH10以上であることを確認する。さらにジエチルエーテル40mlを加え振とうし、静置後上層を分取する。下層にジエチルエーテル40mlを加え同様に操作する。分取した上層は合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水し、40℃で減圧乾固する。残渣はアセトン5mlに溶解し、試料溶液とする。

(1) HPLC用試験溶液の調製

試料溶液1mlを10mlの共栓付試験管に分取し、70℃の水浴上で乾固する。残渣は移動相1mlに溶解し、HPLC用試験溶液とする。

(2) マウス試験用試験溶液の調製

試料溶液2mlを10mlの共栓付試験管に分取し、70℃の水浴上で乾固する。残渣は生理食塩水2mlに溶解し、マウス試験用試験溶液とする。

6. マウス試験

約25gのddY系雄マウスに、マウス試験用試験溶液1mlを経口ゾンデで経口投与し、症状を経過観察した。

7. 凍結切片による組織の比較

試料中のゴボウ様根茎、食用ゴボウ、ヨウシュヤマゴボウ及びチョウセンアサガオ根茎の凍結切片を顕微鏡し、組織の比較を行った。

結果及び考察

1. 試料中のスコポラミン及びヒヨスチアミン

患者の症状と雑煮の内容から、トロパンアルカロイドを含有する植物の誤食が疑われたため、雑煮残食は汁とゴボウ様根茎の具に分けて検査を行った。表1に示すように、雑煮の汁及び雑煮中のゴボウ様根茎からは、スコポラミン及び*l*-ヒヨスチアミンが検出された。しかし、試料間での濃度の差はそれほど大きくないことから、雑煮全体のトロパンアルカロイドの濃度はほぼ同様であると考えられる。そこで、雑煮一碗当たりのアルカロイド量はおよそ7mgと推定した。この量は、医薬品として使用される硫酸アトロピン(*dl*-ヒヨスチアミン)及び臭化水素酸スコポラミンの極量をはるかに超過する。それぞれの極量は1回1mg及び0.5mg²⁾、塩基としては0.88mg及び0.35mgである。また、雑煮の原材料からは、アルカロイドは検出しなかった。ただし、原材料のゴボウ様根茎は全て使用済みであったため、検査を行うことができなかった。

図1に雑煮の汁及び雑煮中のゴボウ様根茎から得られた試料液の液体クロマトグラムを示したが、今回のHPLC条件では、*l*-ヒヨスチアミンのラセミ体であるアトロピン(*dl*-ヒヨスチアミン)は光学分割されず、*l*-ヒヨスチアミンと同じ保持時間を示した。

2. マウスが示す症状

自然毒による食中毒事件では、残食の実験動物における症状の再現が病因物質の推定または特定に役立つのではないかと考え、残食及び試料抽出液をマウスに経口投与した。マウスは、いずれも投与後5から10分の間に目を閉じ、ゲージの隅にうずくまり、嗜眠の傾向を示し、時折力なく歩く程度で非活動的な症状を呈した。24時間後もまだ同様の症状を示した。

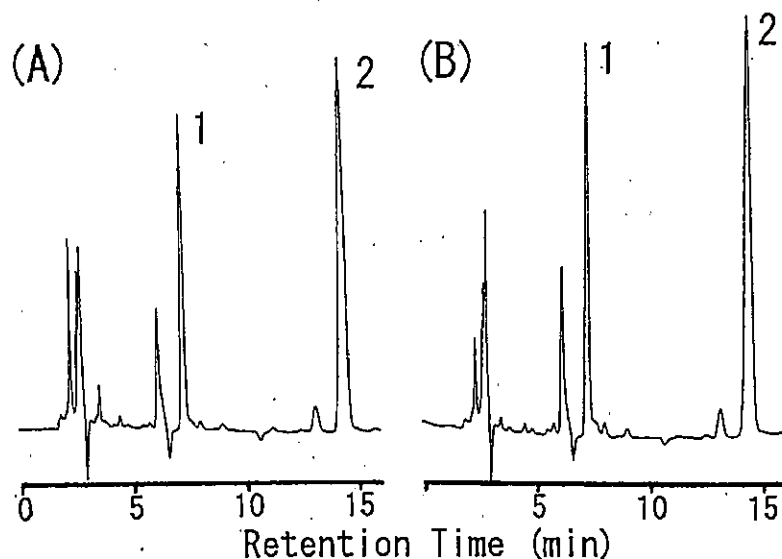


図1 試料の液体クロマトグラム
(A)雑煮中のゴボウ様根茎, (B)雑煮の汁
1:スコポラミン, 2:*l*-ヒヨスチアミン

表1 試料中のトロパンアルカロイド

試料	スコポラミン ($\mu\text{g/g}$)	<i>l</i> -ヒヨスチアミン ($\mu\text{g/g}$)
残食 (雑煮)		
汁	12.8	21.1
ゴボウ様根茎	7.9	18.9
原材料		
大根	—	—
人参	—	—
里芋	—	—
豆腐	—	—
味の素	—	—
ほんだし	—	—

スコポラミン及びアトロピンの薬理作用は、中枢に対して前者は大脳運動領の鎮静、後者は大量で最初運動領の興奮を起こすが続いて抑制を起こす。また、共に副交感神経末梢抑制作用があり、その結果中毒症状としては、口渴、散瞳、筋無力を引き起こす³⁾。マウスにみられた症状は、大脳運動領の抑制による筋無力に相当する。

毒物によっては、実験動物の種類及び投与方法が発現する症状に違いを生じる事があり、またヒトにおける症状とは必ずしも一致するとは限らない。しかし、入手や取扱いの容易な実験動物を用いて、毒物に特有な症状を把握しておく事は、スクリーニングとして非常に有用である。実験動物としては、当衛生研究所でも常時繁殖させているマウスが適しているであろう。また、経口投与を標準投与方法として様々な毒物が示す症状をマニュアル化しておくことは、今後の事例に対処していく上で重要な指針の1つになると考える。

3. 組織切片の比較

雑煮中のゴボウ様根茎のアルカロイドの量が雑煮の汁とおおよそ同等であったため、それが食用ゴボウであるのか、または誤食事例の多いチョウセンアサガオやヨウシュヤマゴボウの根茎であるのかを判断するには、組織学的に比較する必要がある。そこで、最も操作の簡便で短時間にプレパラートの作成ができる凍結切片法により、それぞれを比較した。その結果、チョウセンアサガオは組織が緻密で、ヨウシュヤマゴボウは粗であり、食用ゴボウはその中間に位置することが判明した。

一般に被子植物の根茎の組織は、地上部とは異なり科や属の違いを反映しないが、それぞれを比較することによっておおよその見当をつけることができる。また、食用ゴボウは、アルコール浸漬を行うことにより細胞内にイヌリンの結晶が析出するため、これも判断の手がかりとなる。しかし、今回は原材料中に既にゴボウ様の根茎がなかった。また雑煮中で加熱され、さらに凍結融解を

繰り返したことなど、組織標本としては非常に悪い状態にあった。そのために、組織の粗密により雑煮中のゴボウ様根茎は、チョウセンアサガオやヨウシュヤマゴボウではなく、どちらかといえば食用ゴボウに近いと判定した。このことから、雑煮に用いられたゴボウ様の根茎は、大部分は食用ゴボウであったのだが、一部に有毒植物が混入していたと推定される。

結 論

雑煮を原因食品とする食中毒事件において、病因物質の測定をHPLCを用いて行ったところ、スコポラミン $12.8\mu\text{g/g}$ 及びヒヨスチアミン $21.1\mu\text{g/g}$ を検出した。

また、雑煮の汁及び抽出液をマウスに経口投与したところ、非活動的な症状を示し、24時間後も症状は持続した。

さらに、雑煮中のゴボウ様根茎の組織を鏡顕したが、チョウセンアサガオ等有毒植物の根茎とは断定できなかった。このことから、雑煮に用いられたゴボウ様の根茎は、大部分は食用ゴボウであったのだが、一部に有毒植物が混入していたと推定した。

謝 辞

今回の食中毒事件に際し、迅速な検査体制を取るべく、貴重な標準品を快く分与していただいた奈良県薬事指導所池田憲廣氏と、薬用植物の組織学についてご教示いただいた京都薬科大学清沢脩教授に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 厚生省生活衛生局食品保健課編：「食中毒発生状況」、平成元年～平成5年
- 2) 第十改正日本薬局方解説書：廣川書店（1981）
- 3) 高木敬次郎，小澤 光編：「薬物学」p.82-85，南山堂

塩化ビニル壁紙の難燃性可塑剤 tris (2-chloroethyl) phosphate による室内空気汚染について

大前壽子・宇野正清・陰地義樹・佐々木美智子

Indoor Air Pollution by Tris (2-Chloroethyl) Phosphate Used in Wallpaper of Polyvinyl Chloride

Hisako OMAE・Masakiyo UNO・Yosiki ONJI and Michiko SASAKI

難燃性可塑剤 TCEP を使用した塩化ビニル製壁紙が使われている家屋内空気から、数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ オーダーの TCEP が検出され、簡易な測定法の検討、壁紙の分析、家屋内調査を行った。市販のカートリッジ PS-2 を捕集管として、室内空気を 1 m^3 程度吸引、アセトンで溶出し、GC/FPD で定量する事により、有機リン酸エステル類と有機リン系農薬 16 種を簡易かつ迅速に分析できた。

TCEP を含有した壁紙を使用した家屋の空気から、冬期で、 $0.085\sim 3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出された。壁紙中の TCEP 濃度は、5 年で約 1/3 に減少しており、TCEP のような中程度の揮発性をもつ化学物質が気密性の高い屋内環境で大量に使用されると、長期間屋内空気を汚染することが示唆された。

緒 言

我々の身の回りでは様々な化学物質が使われ、現代生活にとって重要な位置を占めている。しかしながら近年、日本、欧米などの先進国ではアレルギーとともに、新しいタイプの文明病の一つとして化学物質過敏症が注目されてきている¹⁾。また、省エネルギーの観点から換気量を抑さえたビルで、化学物質で汚染された室内空気に暴露されることによって生じる健康被害、いわゆるシックビル症候群 (SBS) がかなりの頻度で見られるようになり、室内空気汚染について世界的に研究が盛んになってきた結果、多くの物質について室内濃度が外気濃度に比べて高いことが判ってきた²⁻⁹⁾。

従来、日本の住宅は欧米に比べて開放的であったが、最近では省エネルギー対策や工法、建築資材の変化により気密化が進んでいる。それに加えて、家庭内では白蟻駆除剤、殺虫剤、防かび剤、接着剤や難燃剤等の化学物質の使用が増加しているが、家庭内環境については我国では何の規制もなく、汚染実態の報告も少ない。そこで、我々は、ハイボリュームエアサンプラー捕集-GC/MS 分析による室内空気の精査を試みた。今回モニターとした住宅において、有機リン酸トリエステル的一种である、tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP) が数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と高濃度に検出され、植村の報告のケース¹⁰⁾と同様、室内の塩化ビニル製壁紙に由来することが判明した。

有機リン酸トリエステル類は、有機リン系農薬類似の構造をしており、発ガン性や神経毒性を指摘されているものもあるが、プラスチックの可塑剤、難燃剤として広く使用され、一般環境中¹¹⁾や水道水^{12, 13)}からも微量検出されることから注目されている物質である。しかし、室

内環境における分析の報告はほとんどない。

このため更に今回、陰地ら¹⁴⁾が用いた市販のポリスチレン系樹脂のカートリッジカラムを用い、室内空気中の有機リン酸トリエステル類と住環境で汎用される有機リン系農薬の簡易迅速測定法を検討するとともに、この家屋内の調査及び、壁紙中 TCEP の測定を行い、若干の知見を得たので以下に報告する。なお、今回検討した物質は、11種の有機リン酸トリエステル類、trimethyl phosphate (TMP), triethyl phosphate (TEP), triallyl phosphate (TAP), tributyl phosphate (TBP), tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP), tri-n-amyl phosphate (TNAP), tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCPP), triphenyl phosphate (TPP), tris (2-butoxyethyl) phosphate (TBXP), tris (2-ethylhexyl) phosphate (TOP), tricresyl phosphate (TCP), と有機リン系殺虫剤の DDVP, fenitrothion, fenthion, chlorpyrifos, pyridafenthion の計 16 種である。

実 験

1. 試料

建築後約 5 年の木造住宅及び、その内装用塩化ビニル製壁紙 (新築時より壁面に貼られていたもの及び平成 6 年 11 月に入手した新しい同一製品)。

2. 試薬及び標準溶液

TBP, TCEP, TDCPP, TBXP は和光, TMP, TEP, TAP, TNAP, TPP, TOP, TCP は東京化成製の試薬特級に相当する純度のものを用いた。

水酸化ナトリウム、塩酸は和光特級を用いて溶液を作

成後、ジクロロメタンで洗浄して用いた。無水硫酸ナトリウムは残留農薬試験用を800°Cで3 hr 加熱して用いた。シリカゲルはワコーゲルC-200をエタノール・ベンゼン(1:1)混合溶媒で24hr ソックスレー抽出し、乾燥後500°Cで4 hr 加熱した。イソオクタンは和光特級、他の試薬、溶媒は残留農薬試験用をそのまま用いた。

各標準物質はアセトンに溶解し、混合標準溶液を調整した。

3. 空気の捕集と前処理

(1) 大容量採取によるGC/MS 検索

捕集剤は、ガラス繊維ろ紙(ADVANTEC, GB100R, 203×254mm)と活性炭フェルト(TOYOBO, KF1600, 203×254mm)を二枚重ねて用い、ハイボリュームエアサンプラー(紀本電子製)で部屋の中央、高さ約1 mにおいて、吸引速度1.6m³/minで約4時間採取した。ガラス繊維ろ紙と活性炭フェルトは、各々ジクロロメタンで超音波抽出を行った。抽出液は濃縮後(図1)に示したように0.1M塩酸と0.1M水酸化ナトリウムで処理した後、中性画分をシリカゲルカラムにより、イソオクタン流出画分(Fr.1)、イソオクタン・ベンゼン(1:1)流出画分(Fr.2)、ベンゼン・メタノール(1:1)流出画分(Fr.3)に分画し、GC/MS分析を行った。

なお、ガラス繊維ろ紙と活性炭フェルトは、ジクロロメタンおよびベンゼンで各16hr以上ソックスレー抽出後、減圧下室温乾燥して用いた。

(2) カートリッジ捕集GC/FPD分析

市販のSEP-PAK PS-2カートリッジ(Waters)をアセトン10mlで洗浄し、N₂ガスを通気して乾燥後、両端を密栓して保存したものを、捕集管として使用した。

捕集管の後ろに流量計(小島制作所製)、ローボリュームエアサンプラー(紀本電子製)をシリコンチューブで接続して空気を5 l/minで約1 m³吸引し、アセトン6 mlで溶出、N₂ガスで濃縮してGC/FPDで定量した。

4. 機器操作条件

GC/MS 分析条件

使用機器: HP5890 II GC/HP5971MSD

使用カラム: DB 5 (0.25mm i.d. × 25 m × 0.25 μm)

カラム温度: 100°C (0.2min) - 10°C/min - 300°C (1 min)

注入口温度: 100°C (0.2min) - 200°C/min - 250°C (10min)

注入方法: オンカラム

キャリアーガス: He 0.8ml/min コンスタントフロー
トランスファーライン温度: 280°C

GC/FPD, FID 条件

使用機器: HP5890 II

使用カラム: DB5ms (0.25mm i.d. × 15 m × 0.25 μm)
カラム温度: 50°C (1.5min) - 20°C/min - 150°C - 5°C/min - 200°C - 30°C/min - 260°C (5 min)

注入口及び検出器温度: 250°C

注入方法: スプリットレス (ページ時間0.75min)

キャリアーガス: He 50kPa

5. 添加回収実験

アセトンに溶解した標準試料各2 μgを捕集管に着添し、N₂ガスで乾燥後、前後に同じ捕集管を連結して20~25°Cの室内で空気を1 m³吸引し、アセトンで溶出して

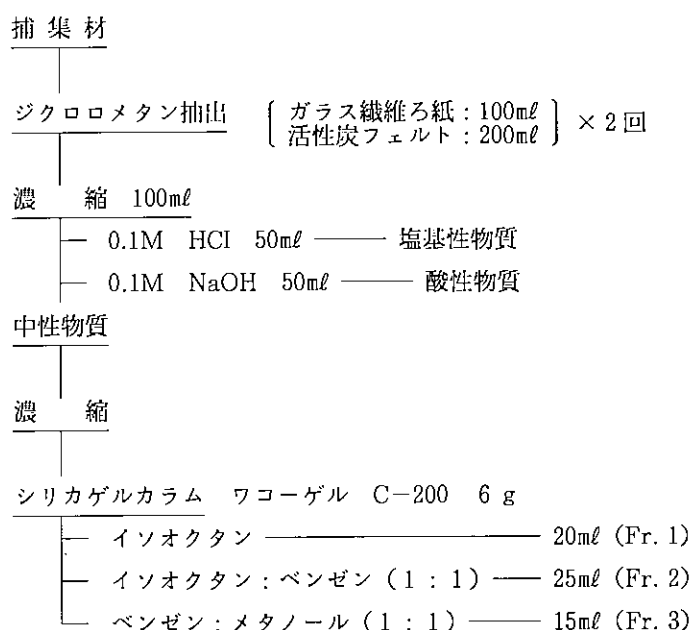


図1 室内空気試料の抽出・分離フローシート

定量した。

6. 壁紙中の TCEP 測定

壁紙を細切して0.5 g 取り，アセトン20mlを加え，10分間超音波抽出，30分間放置の後アセトンを別の試験管に移した。同様の抽出操作を再度行った後，アセトン少量で残渣を洗って加え，50mlに定容した。さらに適宜希釈し，浮遊物は PTFE フィルターでろ過して GC/FPD で定量した。

7. 屋内空気中の測定

開口部を閉めた状態で，床上約80cmの高さで4.5～6 l/min で約1 m³吸引し，アセトンで溶出して GC/FPD で定量した。

結果及び考察

1. GC/MS 検索結果について

中性画分の Fr. 1～3 を各1.5mlに定容して GC/MS-SCAN に注入した。ガラス繊維ろ紙では分子量の大きい物質が，活性炭フェルトでは低分子量の物質のピークが多数検出された。

秋山ら¹⁵⁾によると，Fr. 1 には脂肪族炭化水素，Fr. 2 には芳香族炭化水素，Fr. 3 には含酸素化合物がそれぞれ分画される。今回の検索では，Fr. 1 よりジクロロベンゼン，Fr. 2 よりナフタレン，Fr. 3 より TCEP，ジブチルフタレート (DBP)，ジオクチルフタレート (DOP) が顕著に検出されたが，多くのピークは分離が不十分でマスフラグメントが重なり，マスパターンのみでの同定は困難であった。(図2) に活性炭フェルト及びガラス繊維ろ紙抽出物の Fr. 3 のトータルイオンクロマトグラムを示す。

2. ガスクロマトグラフ条件及び検量線の検討

建材¹⁶⁾ や家庭用品^{17, 18)} においては，一般的に難燃剤，添加剤として有機リン酸トリエステル類が使用されていることから，他の有機リン酸トリエステル類や同時に検出され，住宅内で汎用される有機リン系農薬を分離定量するため，数種のキャピラリーカラムを検討したところ，DB 5 ms (0.25mmi.d.×15m×0.25 μm) で今回検討した16物質が全て分離し，かつ短時間で分析可能であった。DB1, DB17 (0.25mmi.d.×30m×0.25 μm) でも良好な分離が得られた。(図3) にガスクロマトグラム例を示す。

ピーク面積法による絶対検量線法で標準物質が0.02～10ng の範囲で直線性を示す検量線が得られた。

3. 添加回収率及び検出限界

実験室内空気からも微量の有機リン酸トリエステル類が検出されたため，標準物質を添加した捕集管の前に，室内のバックグラウンド除去のための捕集管を接続し，かつ最後尾に破過のチェックのための捕集管を連結して吸引し，1 m³通気した場合の回収率を求めた。添加した捕集管からの溶出は，2 ml ずつ捕集して溶出パターンを見たところ，アセトン2 ml でほとんど回収されたが，物質によっては6 ml まで検出されたので，以後溶出液量は6 ml とした。今回検討した物質の回収率と，1 m³吸引して溶出液を1 ml に定容した場合の検出限界を(表1) に示す。chlorpyrifos で回収率が67.4%，変動係数23.8%とやや低く，ばらつきが見られた他は，95%以上，12%以下と良好な結果であった。

なお，後ろの捕集管からは何も検出されず，添加した捕集管に保持されていることを確認した。

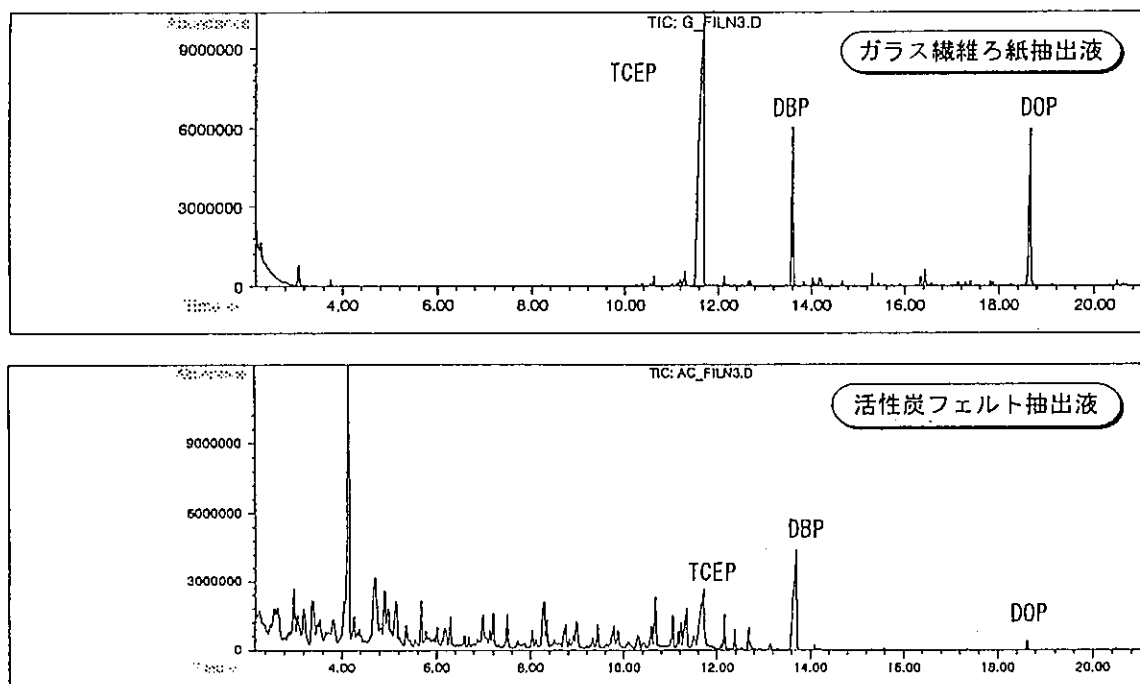


図2 中性画分 Fr. 3 の GC/MS-トータルイオンクロマトグラム

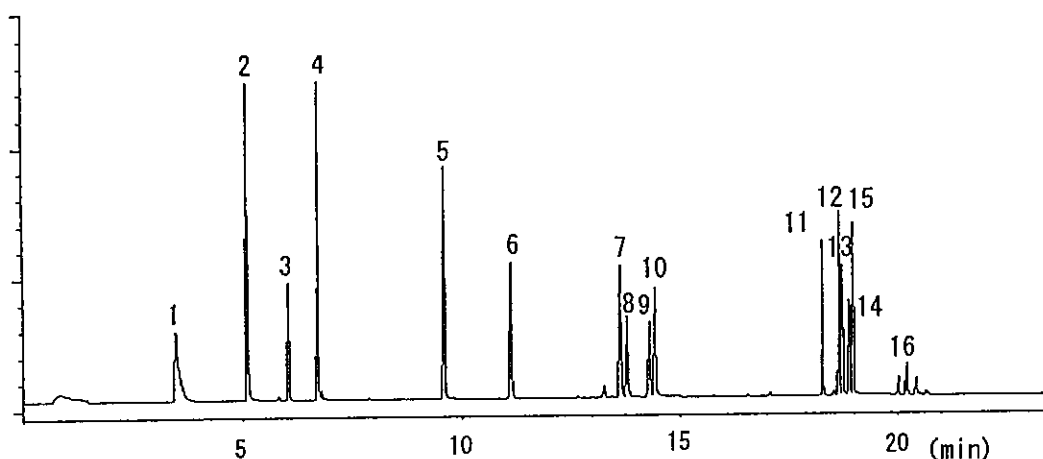


図3 GC/FPDによる有機リン化合物のガスクロマトグラム
 1; TMP, 2; TEP, 3; DDVP, 4; TAP, 5; TBP, 6; TCEP,
 7; TNAP, 8; fenitrothion, 9; fenthion, 10; chlorpyrifos,
 11; TDCPP, 12; TPP, 13; TBXP, 14; pyridafenthion,
 15; TOP, 16; TCP (各2 ng, DB 5 ms (0.25mm×15m×0.25 μm))

4. 壁紙のTCEP測定結果

5年間屋内に貼られていた壁紙と、新しく入手した同一製品について測定した結果を(表2)に示す。新しい壁紙ではTCEPが重量換算で2.1%含まれており、壁紙面積に換算すると7.7 g/m²であった。5年間貼られていた壁紙には2.1 g/m²と新しいものの3割程度検出された。このことより、壁紙中のTCEPは徐々に室内に放出することにより減少していくと推察された。軟質塩化ビニルは、塩化ビニルに対して35~60%量の可塑剤を添加している¹⁶⁾。GC/FIDで分析したところ、この壁紙は新品時でDOPが重量換算で約20%検出されたことから、TCEPは二次可塑剤として使用されていると推察された。TCEPの含有量はDOPの1/10であるが、蒸気圧が1.3Pa (20℃)¹⁹⁾と、DOPの3.04×10⁻⁵Pa (20℃)²⁰⁾に比べて高いので、より空気中に蒸散されやすいと考えられる。

5. 家屋内空気の測定

測定した家屋は、床面積200 m²、気積約480 m³でTCEPを含有する壁紙を洋室及び廊下の側壁と天井に約280 m²使用している。

平成6年12月に測定した値及び、同種壁紙使用量の空間体積に対する比を(表3)に示す。屋内空気からはTCEPが0.085~3.0 μg/m³検出された他、TEPが0.047~0.18 μg/m³、TBPが3 F洋室で0.005 μg/m³、TBXPが台所から0.089 μg/m³検出された。他は全て検出限界以下であった。和室内部には壁紙が使用されていないため、TCEPの検出濃度は1オーダー低く、空間体積に対する壁紙使用比の大きい階段で最も高濃度のTCEPが検出された。また、同じ部屋では温度が高い方が濃度が高かった。気温の高くなる夏期にはさらに高濃度になることが考えられる。外気からは何も検出されなかった。な

お、環境庁の平成5年度大気環境調査¹¹⁾によると、TCEPの大気中の濃度は1~7.4 ng/m³であり、今回検出した室内濃度は密閉空間で大量使用されていることから、一般環境に比べ100倍以上高い値であった。TEP、TBP、TBXPについては壁紙からは検出されていないので、他の汚染源が存在すると考えられるが、TCEPに比べて低濃度であった。TCEPの健康影響についてはよく判っておらず、空気中の基準もないが、化学物質過敏症など、極微量の化学物質が健康に影響する場合もあるといわれていることから、今後の調査が望まれる。

結 論

- 1) 市販のカートリッジ(SEP-PAK PS-2)を捕集管として、ローボリュームエアサンプラーで室内空気を1 m³程度吸引、アセトンで溶出し、GC/FPDで定量する事により、有機リン酸エステル類と有機リン系農薬16種を簡易かつ迅速に分析できた。
- 2) 築後約5年の木造家屋において、TCEPを含有した壁紙を使用した屋内空間からは、冬期で、0.57~3.0 μg/m³、壁紙が使用されていない和室からは0.085~0.20 μg/m³検出された。
- 3) 壁紙中のTCEP濃度は、5年で約1/3に減少していた。このことより、TCEPのような中程度の揮発性をもつ化学物質が気密性の高い屋内環境で大量に使用されると、長期間屋内空気を汚染することが示唆された。

文 献

- 1) 石川 哲: 臨床環境医学, 1, (2), 64-75 (1992)
- 2) リチャード A.ワッデン, ピーター A.シェフ: 「屋内空気汚染」, 井上書院 (1990)

表1 添加回収率及び検出限界

対象物質	回収率 (%)	変動係数 (%)	検出限界 (ng/m ³)
TMP	105.5	3.2	10
TEP	107.1	3.5	2
DDVP	102.0	8.6	5
TAP	109.1	5.3	2
TBP	108.9	5.7	2
TCEP	105.3	4.5	5
TNAP	106.4	9.0	5
fenitrothion	98.7	9.1	5
fenthion	105.5	5.1	3
chlorpyrifos	67.4	23.8	5
TDCPP	103.7	5.8	5
TPP	102.3	5.9	5
TBXP	101.4	8.6	5
pyridafenthion	95.5	11.5	5
TOP	102.8	8.6	5
TCP	97.9	8.0	30
	(n = 4)	(n = 4)	(S/N = 3)

表2 壁紙中 TCEP 濃度

Sample	$\mu\text{g/g}^*$	g/m^2
New	20500 \pm 3240	7.73 \pm 1.19
5 years old	6040 \pm 360	2.06 \pm 0.11

*) n = 5, 平均値 \pm 標準偏差

表3 家屋内外空気の測定結果と壁紙使用率

測定場所	測定時温度 ($^{\circ}\text{C}$)	壁紙使用率* (m^2/m^2)	TCEP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	TEP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	TBP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	TBXP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
① 戸外	7.0	—	ND	ND	ND	ND
	17.0	—	ND	ND	ND	ND
② 1 F 和室	12.0	—	0.085	0.078	ND	ND
③ 1 F 台所	12.0	1.1	0.57	0.047	ND	0.089
④ 1 F 廊下	15.0	1.7	1.3	0.18	ND	ND
⑤ 2 F リビング	15.5	0.9	0.57	0.047	ND	ND
	18.0	—	1.1	0.050	ND	ND
⑥ 2 F 和室	16.0	—	0.20	0.066	ND	ND
⑦ 2 - 3 F 階段	17.0	3.0	3.0	0.17	ND	ND
⑧ 3 F 洋室	17.0	0.8	1.1	0.048	0.005	ND

*) 測定場所の壁紙面積と気積の比率

- 3) 池田耕一：「屋内空気汚染のメカニズム」, 鹿島出版会 (1992)
- 4) 村松 學：大気汚染学会誌, 21, (3), 236-252 (1986)
- 5) 松村年郎：大気汚染学会誌, 26, (5), A99-A108 (1991)
- 6) 春日 斉他：大気汚染学会誌, 27, (4), A65-A73 (1992)
- 7) 鈴木 茂他：大気汚染学会誌, 21, (5), 419-427 (1986)
- 8) 實成文彦他：日本公衛誌, 6, 302-308 (1987)
- 9) 鈴木茂他：大気汚染学会誌, 25, (2), 123-132 (1990)
- 10) 植村振作：日本環境学会第20回研究発表会抄録, 129-130 (1993)
- 11) 環境庁環境保健部環境安全課：「化学物質と環境平成6年版」(1994)
- 12) 足立一彦他：兵庫県衛生研究所研究報告, 19, 1-6 (1984)
- 13) 奥村為男：環境化学, 2, 414-415 (1992)
- 14) 陰地義樹他：環境化学, 5, (1), 23-30 (1995)
- 15) 秋山 高他：公害と対策, 14, (3), 282-294 (1978)
- 16) 「12695の化学商品」, 化学工業日報社 (1995)
- 17) 中島晴信他：衛生化学, 39, (6), 549-553 (1993)
- 18) 中島晴信他：衛生化学, 40, (5), 461-466 (1994)
- 19) 日本環境協会：「化学物質の物理化学的性状把握に関する研究 I」(1988)
- 20) 環境庁環境化学物質研究会編：「環境化学物質要覧」, 丸善 (1988)

学校給食における腸管出血性大腸菌 0157:H7 による集団感染性下痢症

梅迫誠一・山本恭子・森田陽子・中尾昌史・山中千恵子・丸上昌男

An Outbreak of Diarrhea Due to Enterohaemorrhagic *Escherichia coli* 0157:H7 in school Lunch FacilitiesSeiichi UMESAKO・Kyouko YAMAMOTO・Youko MORITA・Masafumi NAKAO・
Chieko YAMANAKA and Masao MARUGAMI

1994年9月30日から10月13日にかけて、奈良県では初めての腸管出血性大腸菌 0157:H7 による集団感染性下痢症が磯城郡 M 小学校で学校給食を原因食品として発生した。早急に保健環境部長を委員長とする M 小学校集団下痢症対策委員会が発足し、最大の懸案事項である 2 次感染を最小限の 5 名にとどめ、死者の発生を防止し事件の拡大を阻止できた。衛生研究所は検査班に位置づけられ初動検査の段階で迅速に検査結果を提供し、その後の事件への対応に大きな役割を果たすことが出来た。患者数は 245 名であり、うち 86 名から腸管出血性大腸菌 0157:H7 を検出した。検査において従来の直接塗沫培養に加え希釈塗沫培養を併用し、良好な結果を得た。

緒言

腸管出血性大腸菌 (Enterohemorrhagic *Escherichia coli*: 以下 EHEC) による集団下痢症は 1982 年米国オレゴン州およびミシガン州で発生した世界的に有名な外食チェーンのハンバーガーによる集団食中毒事件で Riley, L.W. らにより世界で初めて報告されて以来、米国、カナダ、英国などで、集団事例、散発事例の発生が報告されている。わが国における集団事例は、1984 年に東京都で発生したのを最初に 1986 年愛媛県 (死者 1 名)、1990 年埼玉県 (死者 2 名)、1991 年大阪市、新潟県、東京都、1992 年佐賀県、1993 年東京都 (2 例) で発生し、激しい腹痛と血性下痢の出血性大腸炎、さらにはこの菌の産生する Verotoxins による溶血性尿毒症症候群 (Hemolytic Uremic Syndrome: HUS) を併発し、愛媛県、埼玉県では死者が報告されており、その発生防止対策は全国各

自治体にとって重要な課題とされている。(表 1)

埼玉県浦和市の S 幼稚園における事例を契機として、厚生省は平成 2 年度の厚生科学研究特別研究事業で「腸管出血性大腸菌の疫学的、臨床医学的研究」を実施し、国内における散発例を把握した。その結果、奈良県が全国的に EHEC 散発事例の多発する県であることが明らかにされた。翌 1991 年 7 月に京都大学医学部細菌学教室 (竹田美文教授)、11 月に国立予防衛生研究所細菌部 (渡辺治雄部長) において腸管出血性大腸菌の検査法に関する講習会が開催され、当所では担当者が参加し検査技術の修得と遺伝子診断を軸とする検査体制の確立に努めてきた。Karmali によると EHEC による海外の集団食中毒の原因食品はほとんどすべてが畜牛由来であり、わが国においても仁科、田中らにより輸入食肉やと畜場に搬入される下痢牛の下痢便や健康牛の直腸便から分離報告

表 1 わが国における腸管出血性大腸菌による集団下痢症発生状況 (平成 6 年 10 月現在)

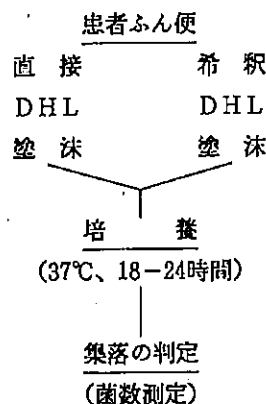
No	発生年月	発生地域・場所	患者数・死者	原因食品	原因菌 (Verotoxin 型)	
1	1984. 5	東京都・小学校	100	不明	0145:H- (VT 1 & VT 2)	
2	1986. 6	愛媛県・乳児院	22	1	不明	0111:H- (VT 1 & VT 2)
3	1990. 9	埼玉県・幼稚園	319	2	井戸水	0157:H7 (VT 1 & VT 2)
4	1991. 4	大阪市・保育園	161		不明	0157:H7 (VT 1 & VT 2)
5	1991. 4	新潟県・小学校	234		不明	0111:H- (VT 1 & VT 2)
6	1991. 6	東京都・小学校	89		不明	0UT:H19 (VT 2)
7	1992. 4	佐賀県・保育園	11		不明	0157:H7 (VT 1 & VT 2)
8	1993. 6	東京都・小学校	165		不明	0157:H7 (VT 1 & VT 2)
9	1993. 8	東京都・保育園	40		不明	0157:H7 (VT 2)
10	1994. 6	広島市・保育園	3	1	不明	0157:H7 (VT 1 & VT 2)
11	1994. 6	東京都・保育園	3		不明	0157:H7 (VT 1 & VT 2)
12	1994. 9	奈良県・小学校	250	学校給食	0157:H7 (VT 1 & VT 2)	

がなされていることから、奈良県では1992年4月から食品衛生検査所食肉検査課と衛生研究所予防衛生課の共同研究としてと畜衛生、食品衛生の立場から県内で生産、流通される家畜（特に牛）について本菌の分布実態調査を開始し、全国的には早い時期からその発生防止への手段を模索してきた¹⁾。

以上の状況下で、1994年9月30日から10月中旬にかけて奈良県磯城郡M小学校（在籍児童数537名 職員数43名）において学校給食を原因とする EHEC 0157:H7 による全国8番目の集団感染性下痢症が発生した。対策委員会の資料に基づきその概要を報告する。

検査方法

- 1) 大腸菌の検出 図1, 2に示す方法で実施した。当初は DHL 寒天培地を使用した。0157が検出された後の検査は SIB 寒天培地（極東製薬）を使用した。いずれの場合においても、直接培養、希釈培養の併用による。なお、各平板からの釣菌には滅菌つまようじを用い5-10株を10分画した普通寒天平板に塗抹した。一部の検体については菌数を測定した。
- 2) EHEC の同定 PCR法により VT 産生遺伝子の検出を行った¹⁰⁾。VT 産生性の確認は市販キット（RPLA法）で行った。血清型の決定は市販病原大腸菌免疫血清（デンカ生研）を用いて実施した。
- 3) 薬剤感受性試験 コリスチン、ホスホマイシン、カナマイシン、ナリジクス酸、セフォキシチン、ゲンタマイシン、セファゾリン、オフロキサシン、セフメタゾール、ストレプトマイシン、エリスロマイシン、アンピシリンの12薬剤について Kirby-Bauer 法により実施した。
- 4) 血中抗体価測定 患者血清中の EHEC 菌体 O 抗原 (02, 026, 0111, 0128, 0143, 0145, 0157の LPS) に対する LPS 抗体 (IgM) を ELISA 法で測定し



- * 大腸菌の同定（血清型）
- * 病原因子の確認

図1 食中毒発生時の病原大腸菌検査

た¹⁾。（国立小児病院小児医療研究センター竹田多恵感染症研究部長に依頼）患者血清の採取は国保中央病院阪井利幸小児科部長の協力を得た。

- 5) ファージ型 大阪市立環境科学研究所 西川禎一博士のご好意により H.Lior 博士 (National Laboratory for Enteric Pathogen, Laboratory Centre for Disease Control, Ottawa, Canada) に依頼した。

事件の概要と経過

- 1) 事件の探知 平成6年10月4日、磯城郡田原本町の国保中央病院から桜井保健所にM小学校の児童を8名診察し、うち3名が入院しており、主症状は下痢（血便）、腹痛であり、食中毒の疑いがある旨の届出があった。
- 2) 初動 10月4日に患者便7検体、使用水および保存検食（10月2日分）が搬入された。糞便7検体の便性は緑色血便2検体、緑色便2検体、粘血便2検体および血便（all blood non stool）1検体であった。患者便7検体中4検体より EHEC 0157:H7 が検出され、環境衛生課および桜井保健所の担当係へ大阪市の事件報告書を10月5日に送付することで事件の対応への準備を促した。さらに、PCR法、RPLA法によるVT検査の結果、VT1、VT2産生が認められたので10月6日に保健所へ正式に報告した。EHEC 0157:H7 による事例は HUS の併発やヒトからヒトへの感染（Person to Person:PTP）が示唆されていることか

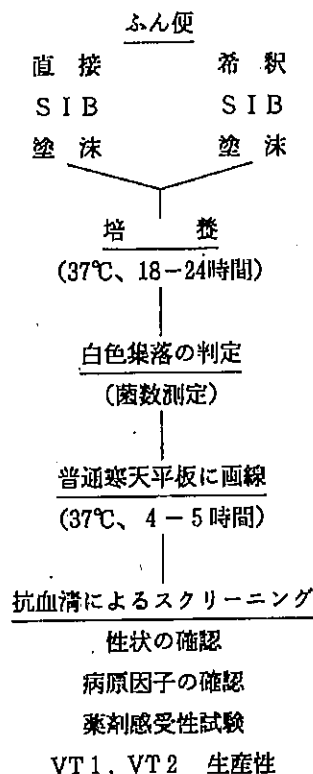


図2 E. coli O-157 の検査

ら、原因究明と拡大防止の目的で県保健環境部長を委員長とする M 小学校集団下痢症対策委員会が早い時期の10月7日に発足し、衛研は検査班に位置づけされ、保健環境部関係各課、教育委員会、桜井保健所、三宅町、国保病院、県立医大による一大組織によって対応がなされた。(事務局；環境衛生課食品獣疫係)

3) 感染源・感染経路の調査 浦和市での事件の原因が井戸水であったことから最初使用水に調査の対象が向けられ、食品納入業者のふきとり検査が実に11日実施と大幅に遅れた。M小学校は町の上水道を使用し、受水槽・給水設備に異常はなく、残留塩素濃度も適正であった。さらに、細菌検査の結果は 0157:H7 陰性であった。患者発生が M 小学校児童および教職員に限られたこと、発症状況は9/30に初発し、単一暴露の発生形態であったことから感染源として学校給食が最も疑われた。事件発生1週間前の9月24日から9月29日までの学校給食は26日(月)、27日(火)、28日(水)の3日間のみであった。それぞれにおける欠席等によ

る非摂食者は26日16名(有症者：3名)、27日10名(有症者：1名)28日17名(有症者：1名)であった。(表2)3日間の有症者1名ずつについて検査結果から調べると、26日摂食者は民間検査機関において EHEC 0157:H7 が検出され、かつ LPS 抗体陽性であった。27日摂食者は投薬の影響で細菌検査からは菌が検出されなかったが、LPS 抗体陽性であった。28日摂食者は細菌検査で EHEC 0157:H7 が検出されなかった。(表3)また、初発の患者が30日に発生している疫学面等を総合的に判断して28日の学校給食が原因食品であると断定した。そこで、菌検出86名について28日の学校給食の献立内容(冷麺、春巻、パン)と飲料水の摂食状況を調べた結果、すべて摂食した者は37.2%、飲料水だけ摂食しなかった者は53.5%、パンだけ摂食しなかった者は4.7%、冷麺・春巻のみ摂食した者は3.5%であったが、1名のみ冷麺だけ摂食した者(教職員)が判明し冷麺が感染源として考えられ(表4)、冷麺の調理・加工から摂食までの各原材料の経

表2 患者発生前の学校給食の状況

月 日	給食の献立内容	非摂食者数(有症者)
9. 24 (土)	—— (実施せず)	
9. 25 (日)	—— (実施せず)	
9. 26 (月)	パン、牛乳、豆腐中華風煮、もやしあえもの	16 (3)
9. 27 (火)	ご飯、牛乳、ポークカナデアン、コーンかき玉汁	10 (1)
9. 28 (水)	パン、牛乳、冷やし中華、春巻	17 (1)
9. 29 (木)	—— (台風により休校)	
9. 30 (金)	初発患者の発生(3名：いずれも EHEC 0157:H7 検出)	

表3 学校給食非摂食の有症者における検査成績

No	非摂食月日	学年	EHEC0157:H7 検出	LPS 抗体調査
1	9. 26	2	—	未実施
2	9. 26	4	—	未実施
3	9. 26	5	未実施*	陽 性
4	9. 27	3	ND**	陽 性
5	9. 28	3	—	未実施

* 民間検査機関の実施(陽性)

** 薬剤の影響により生えず

表4 0157が検出された86名の9月28日学校給食摂食状況

9月28日 学校給食 献立				摂食者数	(%)
冷 麺	春 巻	パ ン	水		
●	●	●	●	32	(37.2)
●	●	●	X	46	(53.5)
●	●	X	●	4	(4.7)
●	●	X	X	3	(3.5)
●	X	X	X	1	(1.2)

●：たべた

X：たべない

表5 冷麺の原材料別における摂食までの調理・保管状況

原材料	(時刻)	9:00	9:45	11:00	12:00
キュウリ	(細切)				
人 参	(細切)	(ゆがき)			
もやし		(ゆがき)			
中華めん		(ゆがき)			
錦糸卵		(解凍)			
焼き豚	(スライス) 納入		室温保管		
ス ー プ			希釈		

表6 M小学校関係者の有症者数と調査対象者数

区 分 別	人 数	有 症 者 数	調 査 対 象 家 族 数	
学 年 別 児 童 数	1年	71	20 (28.2)	214
	2年	89	33 (37.1)	240
	3年	73	40 (54.8)	204
	4年	107	54 (50.5)	261
	5年	84	39 (45.2)	190
	6年	106	49 (46.2)	207
	身組	8	0 (0.0)	17
教 職 員	42	10 (23.8)	108	
計	580	245 (39.3)	1,441	

過からは焼き豚が業者により細切され、搬入、室温放置後盛りつけられており、最も感染源として疑わしい食品であった。(表5)

4) 集団下痢症への取り組み 5日から13日にかけてふん便575検体(児童517, 調理人4, 教職員等24, 仕入れ業者30), 食品5検体, 水4検体, ふきとり79検体(学校関連49, 業者30)が搬入された。この第一期は従来の食中毒担当部門と感染症担当部門の両者が担当したが、PTP患者発生防止を考慮して母集団全員が検査の対象であったことが従来の食中毒処理と異なる点であった。

M小学校児童、教職員およびひまわり学級児童計580名を対象健康調査をおこなったところ、発症者は245名(39.3%)であり、特定の学年、地域、性別に偏った発生状況ではなかった。(表6) 症状の発現は腹痛193名(78.8%), 下痢109名(44.5%)を主体として以下、頭痛54名(22.0%), 発熱44名(18.0%), 嘔気41名(16.7%), 嘔吐15名(6.1%)であった。(図3) 発症時期は9月30日を初発として10月2日から4日にかけて一峰性のピークがみられ細菌による食中毒の特徴を現していた。(図4) さらにEHEC 0157:H7の検索をおこなった。実施できたのは545名(94.0%)であり、その内86名(15.8%)が陽性であり、86名中51名(59.3%)が有症者であったが、35名(40.7%)は無症状であった。また、年齢別の菌陽性率に大きな

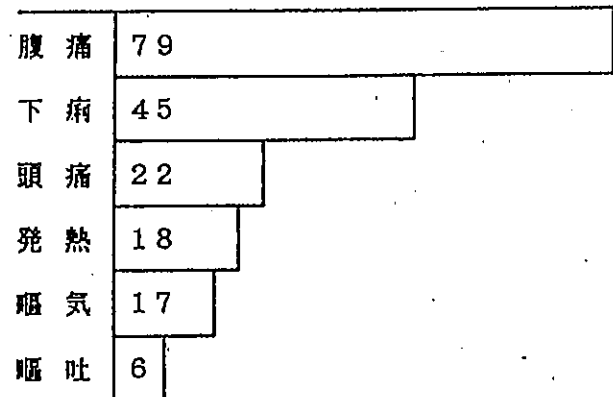


図3 有症者における主な症状の発現率

差異は認められなかった。(表7)

次に、10月14日午後8時頃無症状で菌陽性の児童(小学校2年生)の弟(5歳, 幼稚園児, 11日発症)が発症し、入院した情報がもたらされ、担当者により今後の対応が14日夜から15日午前中にかけて迅速かつ的確に協議、実行された。この第二期は感染症担当部門が担当し、菌陽性児童に対する受診勧奨、児童、家族の健康調査にあわせて、15日から24日にかけて幼稚園児、菌陽性児童の家族のふん便443検体が搬入された。検査の結果、無症状で菌陽性の児童(小学校2年生)の弟(5歳, 幼稚園児, 10/11発症)のふん便よりEHEC 0157:H7が検出された。さらにEHEC 0157:H7が検出されなかったが、前者と同様に無症状で菌陽性の児童(小学校1年生)の妹(5歳, 幼稚園児, 10/11発症)の計2名が抗体検査の結果陽性と判定され、発症後6日目、7日目のLPS抗体価測定結果からも陽性であり、本菌による感染を認め、この園児は学校給食を摂食していないこと、発症の時期が小学校児童と約一週間遅いことから、家族内の日常生活においてヒトからヒトへ感染したものであることが確認された。PTP患者はその後の調査で最終的に合計5名(死者0名)認められた(表8)が、他の報告との比較や今回の発生規模から考えて、死者なしで最小限に抑えることが出来た。しかし、ヒトからヒトへの感染について日常生活の行動面からの調査に踏み込めなかつ

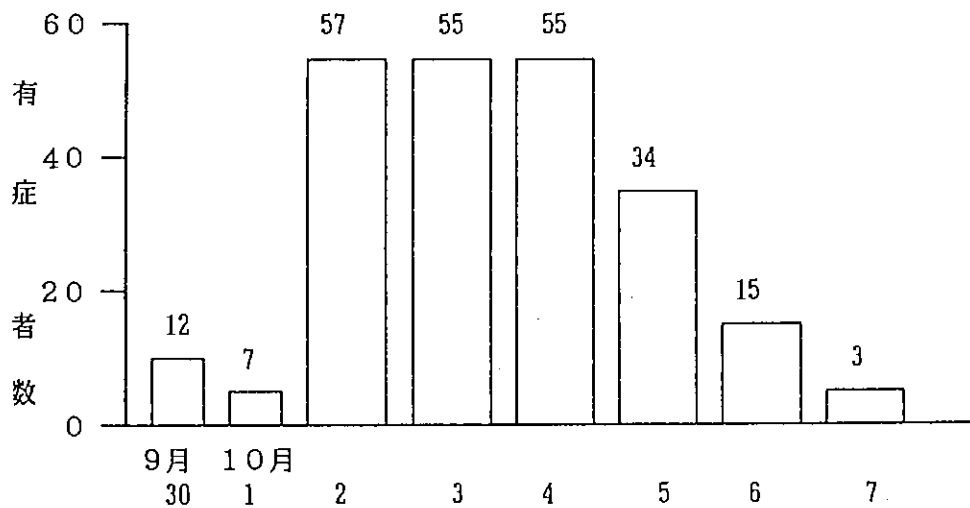


図4 有症者の日別発症状況 (10月8日、9日各1名、不明5名)

表7 M小学校関係者の検査実施状況と0157陽性者数

区分別	人数	検査実施者数 (%)	0157陽性者 (%)
学年別児童数	1年	71	66 (93.0)
	2年	89	87 (97.8)
	3年	73	64 (87.7)
	4年	107	100 (93.5)
	5年	84	79 (93.4)
	6年	106	99 (93.4)
身組	8	8 (100)	0 (0.0)
教職員	42	42 (100)	3 (7.1)
計	580	545 (94.0)	86 (15.8)

表8 ヒトからヒトへの2次感染患者の検査成績と伝播者の概要

2次感染患者						兄弟学年
No	年齢	発症月日	症状	0157検出	血中抗体	(発症・検査)
1	5	10/11	腹痛・下痢	10/15 (+)	+	小2(無・+)
2	5	10/11	腹痛・下痢	10/16 (-)	+	小1(無・+)
3	6	10/13	腹痛	10/16 (-)	-	小6(無・+)
4	6	10/11	腹痛	10/16 (-)	-	小2(無・+)
5	3	10/13	下痢・発熱	10/16 (-)	-	小2(無・+)

成績欄(無:無症状、+:陽性、-:陰性)

たことは貴重な事例を経験しながら誠に残念な結果であった。

入院患者は12名にのぼり、10月3日から8日にかけて入院し、10月13日から11月11日にかけて退院したが、入院期間は最高38日間におよんだ。合併症は4名に見られ腸重積1名、溶血性尿毒症症候群3名であった。

5) 事件の終結 第三期として、13名の入院患者のうち最も症状の重かった患者が11月11日に退院したことに併せて、11月7日から14日にかけて菌陽性者、入院患者および継続された健康調査における要観察者合計130名を対象に最終確認の菌検索を実施し、すべての菌陰性を確認したうえで11月24日に対策委員会は事件の終結を宣言し解散した。同日、施設・関係者への事後指導により食品衛生上の安全性が確認された結果、学校給食が再開された。

検査結果

患者群の症状が血性下痢と腹痛を主としたことから検査方針は赤痢菌、カンピロバクター、腸管出血性大腸菌に重点を置き、既知の下痢起因菌である腸炎ビブリオ、サルモネラ、ウェルシュ菌、コレラ菌、黄色ブドウ球菌、セレウス菌、エルシニア属について DHL 寒天培地、SS 寒天培地、CCD 寒天培地、TCBS 寒天培地、ビブリオ

寒天培地、NGKG 寒天培地、CW 寒天培地、CIN 寒天培地における直接塗抹培養およびセレナイト、アルカリ性ペプトン水による増菌培養を行った。今回の事件では大腸菌を除き他の培地からは特記すべき菌は検出されなかった。10月5日、糞便7検体中4検体の DHL 寒天培地に典型的な大腸菌様集落が純培養の形で検出された、直接市販病原大腸菌抗血清を用いて血清型を調べたところ、混合3、0157に凝集した。いずれの菌株も大腸菌の生物学的性状に合致し、LT・ST非産生で、VT1、VT2を産生し、VT1、VT2遺伝子が認められ、EHEC 0157(ソルビトール非分解)であることを確認した。なお、その後の検査より検出された EHEC 0157のH型はH7と決定した。生物学的性状は表9に示すとおりである。ファージ型は14型であった。

当所では従来より大腸菌の検索には糞便を直接塗抹する方法に糞便を希釈(約1,000倍)し DHL 寒天培地に塗抹する方法を併用して実施している。(図1) 37°C、18時間培養後、培地上に生育した乳糖分解による赤色コロニーを TSI、LIM、SC、VP、コリコンプリートによって大腸菌をスクリーニングし、同定を行うと共に PCR 法によって病原遺伝子を検索し、毒素産生試験、血清型別を行った。0157が判明してからの細菌検査は腸管出血性大腸菌(ソルビトール遅分解)に焦点を絞り込み、D

表9 EHEC 0157:H7 の生物学的性状

性 状	分離菌株87株の成績
ONPG	+
ADH	-
LDH	+
ODH	+
CIT	-
H ₂ S	-
URE	-
TDA	-
IND	+
VP	-
GEL	-
GLU (acid)	+
GLU (gas)	+
MAN	+
INO	-
SOR	-
RHA	+
SAC	+
MEL	+
AMY	-
ARA	+
OX	-
VT1 (gene)	+
VT1 (pro.)	+
VT2 (gene)	+
VT2 (pro.)	+

HLに替えてSIB寒天培地による直接、希釈の2法を併用しておこなった。(図2)各平板からの釣菌は滅菌つま楊子で1枚の平板当り5~10株を10分画した普通寒天培地に塗抹した。37°C、約4時間培養後、0157抗血清でスクリーニングし凝集を認めた分画をTSI, LIM, SC, VPに接種し大腸菌と同定すると共に性状の一致性を確認した。E.hermoniiが0157抗血清スクリーニングの段階で紛れ込むが同菌はリジン脱炭酸テスト陰性であることから容易にLIMで除去出来た。直接塗抹および希釈塗抹における0157陽性数は表10に示すように希釈塗抹が81.5%、直接塗抹では67.7%であり希釈塗抹による方法が陽性率が高かった。しかし、両者共に陽性であった検体は49.2%にすぎず併用が有効である結果を得た。0157が検出された糞便10検体について0157と他の菌の菌量と検出の関係調べてみた検体番号1, 3, 5, 6, 7のように0157が他の菌と菌量を比べ同量かもしくは上回る場合には直接塗抹と希釈塗抹においていずれも5株釣菌して5株とも0157であったように差異はなかつ

表10 検査方法における0157陽性数(%)

陽性 検体数	直接塗抹 陽性	希釈塗抹 陽性	2法共に 陽性
65 (100)	44 (67.7)	53 (81.5)	32 (49.2)

表11 検査方法における検出状況とふん便中の0157菌量

No	直接塗抹	希釈塗抹	0157菌量(他)	発症の有無
1	5/5*	5/5	2.9×10 ⁶ (5.0×10 ⁶)	有症
2	5/10	3/10	5.0×10 ⁶ (1.5×10 ⁶)	有症
3	5/5	5/5	3.4×10 ⁷ (1.0×10 ⁶)	有症
4	0/5	4/5	6.0×10 ⁸ (5.6×10 ⁷)	無症
5	5/5	5/5	1.4×10 ⁸ (3.0×10 ⁷)	無症
6	5/5	5/5	2.0×10 ⁷ (1.0×10 ⁷)	有症
7	5/5	5/5	1.6×10 ⁷ (4.0×10 ⁴)	有症
8	0/5	5/5	5.0×10 ⁵ (1.2×10 ⁶)	有症
9	-/-	1/30	5.0×10 ⁶ (1.5×10 ⁶)	無症
10	-/-	1/30	1.0×10 ⁹ (7.3×10 ⁶)	有症(PTP)

* 0157陽性菌株数/平板からの釣菌数

表12 0157陽性者52名の発症から検査実施迄の経過日数

経過日数	有症者数(%)
1日後	3 (5.8)
2日後	12 (23.1)
3日後	12 (23.1)
4日後	13 (25.0)
5日後	5 (9.6)
6日後	3 (5.8)
7日後	3 (5.8)
8日後	1 (1.9)

た。一方、検体番号2, 4, 8, 9, 10のように0157より他の菌がオーダー的に上回る場合には10から30株の釣菌が必要であり、希釈塗抹が有効であることがわかった。(表11)菌陽性者の発症から検査実施日までの経過日数を調べてみると2から4日経過時の検体において検出率が高かったが、最長で8日経過時の有症者糞便からも0157が検出された。(表12)

国保中央病院で採血された28名の発症後1から2週間経過時の血液について0157の血中抗体価(LPS抗体)を測定した。(表12)0157が検出された患者からは当然のごとくLPS抗体が認められたが、検体番号1, 3, 5, 8, 15, 20のように、投薬の影響やその他の理由で培養検査で菌陰性の患者においてもLPS抗体が認められた。さらに、検体番号22, 23, 24, 25の無症状で0157陽性の者についてもLPS抗体が認められたことから、集団事例における感染像の実態を正確に把握する意味において血中抗体価測定は有効であると考えられる。

考 察

わが国における腸管出血性大腸菌 (Enterohemorrhagic Escherichia coli: EHEC) による集団感染性下痢症は、1984年5月に東京都 (小学校) で発生した事例を初めとして1993年8月までに9例 (患者数10名以上) 報告されている。血清型はO157:H7が5例と最も多く、他はO111:H-が2例、O145:H-, OUt:H19が各1例である。症状とその経過は激しい腹痛と血性下痢の出血性大腸炎を主とし明かな発熱はみられないことを特徴とし、さらに小児では10%以上に溶血性尿毒症症候群 (Hemolytic Uremic Syndrome: HUS) を併発することが知られており、国内におけるHUSの約半数はVero毒素が原因であるとされている。1986年の愛媛県の事例および1990年の埼玉県の記事では死者が報告され、社会的に大きな関心をよんだ。

現在、病原大腸菌はその病原因子に基づく発症のメカ

ニズムによって5種に分類されており、血清型によるものではないが一部の医療関係検査機関では混同がある。

従来より細菌性食中毒と消化器系伝染病は行政的には明確に区分されており、両者の基本的な違いは、ヒトからヒトへの感染性の相違に置かれており、感染型の食中毒ではヒトからヒトへの感染はないとされていた。しかし、EHEC集団事例ではヒトからヒトへの二次感染が示唆されており、食中毒と伝染病の両方の形態がみられることから、従来にはない新しい行政対応が必要とされることが、埼玉県、大阪市の報告書に指摘されており、今回の事例においても証明されたようにPTP (赤痢菌に匹敵する伝播力) の発生を伴う。

そこで、集団事例においては病原因子の証明といたにPTPを防止するかの2点に検査担当者の責務が生じ、初動検査の段階 (10/4-6にかけて) において正確な検査結果 (情報) を行政サイドに迅速に報告出来たことはP

表13 血液が採取出来た28名のO157の細菌検査結果と抗体価測定成績

No	発症月日	菌研検査結果	他機関検査結果	抗体価調査 (LPS)*
1	9/30	10/04 (-)		10 (+) 15 (+)
2	9/30	10/07 (-)		9 (-) 13 (-) 18 (-)
3	10/02	10/04 (-)		7 (+) 10 (+) 15 (+)
4	10/02	10/04 (+)		7 (+) 9 (+) 10 (+)
5	10/02	10/04 (-)		9 (+) 12 (+)
6	10/02	10/05 (-)		8 (-) 11 (-)
7	10/02	10/04 (+)		9 (+)
8	10/02	10/05 (-)		9 (+)
9	10/02		(-)	10 (-)
10	10/02			11 (+)
11	10/03		(-)	7 (-) 10 (-)
12	10/03	10/05 (+)		7 (+) 11 (+)
13	10/03	10/04 (+)		8 (+)
14	10/03		(+)	8 (+)
15	10/04		(-)	4 (+) 8 (+) 13 (+)
16	10/04	10/05 (+)		6 (+) 10 (+)
17	10/04		(+)	8 (+) 10 (+)
18	10/04	10/05 (+)		8 (+)
19	10/04	10/07 (+)		9 (+)
20	10/05		(-)	6 (+)
21	10/05	10/07 (+)		6 (+)
22	—		(+)	? (+)
23	—	10/07 (+)		? (+)
24	—	10/07 (+)		? (+)
25	—		(+)	? (+)
26	10/11	10/15 (+)	(+)	4 (-) 6 (+) 7 (+)
27	10/11			6 (+)
28	10/14			3 (-)

(+) 陽性、(-) 陰性、*経過日数、(結果)

CR法による迅速診断が功を奏した。

PTPの防止は母集団(M小学校が該当)全員を早く検査しPTPの伝播リスクグループを正確に把握し、行政対応を速やかに実施することであり、限られたスタッフでいかに多くの検体を迅速にかつ正確に検査し結果(情報)を提供出来るかに、衛研の行政への信頼がかかっていると考え、従来からの直接塗抹培養に加え希釈培養を併用した方法で、釣菌には滅菌つまようじを用い、人海戦術で大皿の平板から釣菌し、普通寒天平板を10分画して時間短縮と器具の節約を行い、0157抗血清でスクリーニングした。その結果として、菌陽性者のみにPTP患者発生が限られたこと、検査方法の比較で希釈培養によって陽性率が大幅に増加したことから有効な手段であったことを確認した。

また、2次感染が5名確認されたがそのうち1名は細菌検査および0157血中抗体価測定結果から証明出来た。患者の血中LPS抗体を調べることは菌検出が従来から低いとされる本菌感染症においてその欠点を補い、患者群の正確な把握を可能にすることから有効な検査技術であると考えられる。2次感染はいずれも無症状で菌陽性の児童によって生じたことから本感染症発生時における早期の全員検便の実施と無症状の菌陽性者に対する家族への伝播防止が重要であると考えられる。

菌陽性者の摂食状況を調査することで冷麺が原因食品として最も疑わしく、さらに調理工程から焼き豚が媒介食品として注目される結果を見いだしたことから学校給食のような喫食率の高い母集団における本感染症の原因食品の調査には従来の χ^2 検定よりは菌陽性者の摂食調査が有効であると考えられる。

結 論

- 1) 今回の事例は探知が早かったこと(日常の医療機関との連携の必要性を示唆)とPCR法の併用によって迅速に検査結果通知を出来たこと(衛研の検査能力即ち情報製造能力の重要性を示唆)により初動調査・検査が速やかに実施され方針が早い時期に確立された。
- 2) 原因菌が既報の0157:H7であったこと(日常の検査技術の修得と学会活動による情報収集の重要性を示唆)で検査実施面における利点を生かせ、少ない人員で一度に多くの検体処理が可能であった。
- 3) 早い段階で行政組織が一団となって対応出来たこと

(日常業務上で信頼関係を構築することによる情報伝達の重要性を示唆)と細菌検査に一部血中抗体価調査を併用したことで患者群の把握が適切にできたことにより有症者、保菌者の対策が適切になされ、ヒトからヒトへの二次感染患者の発生を最小限にとどめると共に死者の発生を防止出来たと考えられる。

- 4) 2次感染防止には母集団全員の検便検査の早期実施とその結果による無症状の菌陽性者に対する家族への感染防止対策が重要である。
- 5) 学校給食のように喫食率の高い母集団における原因食品究明には従来の χ^2 検定より、菌陽性者の摂食調査が有効であった。

謝 辞

0157の血中抗体価測定を実施していただくと共に適切なご指導をいただきました国立小児医療センター感染症研究部竹田多恵博士、今回の事例で縦割行政組織の調整役を果たされた環境衛生課食品獣疫係福満係長以下係員の皆さま、関係各組織の担当者の皆さま、さらに、心あたまるご指導を頂いた全国のEHEC研究の諸先生方に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 竹田多恵, 臨床検査, 36, 1339-1343 (1992)
- 2) 埼玉県衛生部, 「腸管出血性大腸菌による幼稚園集団下痢症」報告書, 1991
- 3) 田中 博, 感染症学雑誌, 63, 1187-1197 (1989)
- 4) 本田雅敬, 臨床と微生物, 18, 473-480 (1991)
- 5) 大阪市環境保健局, 大阪市内で発生した大腸菌による「集団下痢症」報告書
- 6) 花岡正季, *Japan, J, Microbiology*, 9, 2, 122-125 (1992)
- 7) 甲斐明美, 工藤泰雄, 臨床と微生物, 18, 55-60 (1991)
- 8) 竹田美文, 食品衛生研究, 41, 7, 7-16 (1991)
- 9) 伊藤 武, 食品衛生研究, 39, 8, 15-31 (1989)
- 10) 小林一寛, モダンメディア, 38, 7, 331-381 (1992)
- 11) 梅迫誠一, 奈良県衛生研究所年報, 27, 72-76 (1993)

酵素活性による食品の大腸菌群・大腸菌検査法の検討

梅迫誠一・山本恭子・森田洋子・中尾昌史・山中千恵子

Evaluation of Coliforms Test and *Escherichia coli* Test
by Enzyme Activity for Food Microbiological Test

Seiichi UMESAKO・Kyoko YAMAMOTO・Yoko MORITA・
Masafumi NAKAO and Chieko YAMANAKA

大腸菌群の代表的菌種である *E.coli*, *E.aerogenes*, *E.cloacae* を供試して β -galactosidase 活性および β -glucuronidase 活性を応用した市販ディスク (Coli Complete) を用いて大腸菌群, 大腸菌検査の検討を行った結果, β -galactosidase 活性を応用した大腸菌群検査において振とう培養により $10^0 \sim 10^1$ 以上の汚染菌量の検体より 24 時間で結果の判定が可能であり, β -glucuronidase 活性を応用した大腸菌検査において 10^3 以上の大腸菌に汚染された検体を 8 時間で判定出来, 24 時間後では 10^1 以上の汚染菌量の検体についても判定可能であったことより従来法に比べ迅速性, 簡便性で優れ通常検査に使用出来ることがわかった。

緒 言

近年, 食品の細菌検査分野においては迅速化が求められており, 1995 年には品質保持期間の表示, 製造者責任法の施行が予定されておりその必要性は益々強くなることが考えられる。迅速化の一手段として酵素基質をもちいて, 大腸菌群および大腸菌のもつ酵素活性を利用した迅速検査法が導入されようとしており, 一部培地が市販されている。しかし, 食品の細菌学的品質基準となる食品衛生法の規格基準や食品衛生検査指針²⁾における大腸菌群・大腸菌の検査方法は現実からは遠く離れ, 結果が出るまでに日数を要し旧態依然のままである。

そこで, 食品から分離された大腸菌群の中の主要菌種である *Escherichia coli* (以下, *E.coli*), *Enterobacter aerogenes* (以下, *E.aero*) および *Enterobacter cloacae* (以下, *E.cloa*) を供試して, 振とう培養と静置培養により, 市販キットによる酵素基質法の菌種における差異と培養条件における差異について検討し, さらに各種食品から分離された大腸菌における酵素基質法の応用についても検討を行い若干の知見を得たので報告する。

材料および方法

1) 酵素基質法: 酵素基質を含有したディスク形態の Coli Complete (米国 Biocontrol Systems, Inc.) を用いて, 大腸菌群については, ディスク中の X-gal (5-bromo-4-chloro-3-indolyl- β -D-galactopyranoside) が大腸菌群のもつ乳糖分解酵素である β -galactosidase によって加水分解と酸化反応を経て bromochloroindigo となり, ディスク

が青色に呈色する反応を, 大腸菌については, ディスク中の MUG (4-methylumbelliferyl- β -D-glucuronide) が大腸菌のもつ β -glucuronidase によって 4-methylumbelliferon (蛍光物質) を生成し, UV ライト (長波長 366nm) を照射し蛍光発色を確認することを応用した方法である。

2) 実験方法: *E.coli*, *E.aero*, *E.cloa* を EC 培地中に 10^0 /ml から 10^3 /ml の範囲で 3 段階濃度になるように調製して, 35°C で静置培養と振とう培養 (EYELA incubator EI-11: 50回/min.) し実験開始時, 2 時間後, 4 時間後, 6 時間後, 8 時間後と 24 時間後に菌数測定と酵素反応を判定した。

大腸菌の調査: 各種材料から分離され大腸菌と同定された 869 株について β -galactosidase 活性, β -glucuronidase 活性をしらべた。

結 果

1) *E.coli* (表 1-A に示す)

実験開始時の菌量は 1.3×10^1 /ml (条件 I), 1.2×10^2 /ml (条件 II), 1.5×10^3 /ml (条件 III) に設定した。実験開始後 8 時間まではいずれの条件においても β -galactosidase 活性によるディスク周辺の青色は認められなかった。 β -glucuronidase 活性は条件 III の 8 時間経過時において振とう培養, 静置培養のいずれにおいても認められ, 菌数値は 10^0 オーダーであった。24 時間後ではすべての条件において β -galactosidase 活性, β -glucuronidase 活性が認められた。

2) *E.aero*. (表 1-B に示す)

実験開始時の菌量は 5.0×10^0 /ml (条件 I), 3.4×10^1

/ml (条件II), 4.3×10^2 /ml (条件III) に設定した. β -galactosidase 活性は 8 時間経過時においてすべての条件で認められず, 24時間経過時においても振とう培養のすべての条件で β -galactosidase 活性が認められたが, 静置培養では条件IIIにおいてのみ認められただけであった. β -glucuronidase 活性はすべての条件で認められなかった.

3) *E. cloa.* (表1-Cに示す)

実験開始時の菌量は 7.0×10^9 /ml (条件I), 1.0×10^2

/ml (条件II), 2.3×10^3 /ml (条件III) に設定した. β -galactosidase 活性は 8 時間経過時においてすべての条件で認められず, 24時間経過時において静置培養の条件Iを除くすべての条件で β -galactosidase 活性が認められた. β -glucuronidase 活性はすべての条件で認められなかった.

4) 各種材料より分離した大腸菌の酵素活性 (表2)

各種材料由来869株の内訳は牛ふん便由来菌株468株, ヒトふん便由来菌株192株, 牛枝肉由来菌株183株および

表1 大腸菌群および大腸菌の酵素活性による検査方法の検討

条件 培養	A			B			C			
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	
振 盪 培 養	直 後	-/- 1.3×10^1	-/- 1.2×10^2	-/- 1.5×10^3	-/- 5.0×10^0	-/- 3.4×10^1	-/- 4.3×10^2	-/- 7.0×10^0	-/- 1.0×10^2	-/- 2.3×10^3
	2 時間後	-/- 1.1×10^2	-/- 7.9×10^3	-/- 1.1×10^4	-/- 6.0×10^0	-/- 3.6×10^1	-/- 5.5×10^2	-/- 1.6×10^2	-/- 2.2×10^3	-/- 2.0×10^4
	4 時間後	-/- 3.1×10^3	-/- 2.9×10^4	-/- 2.9×10^5	-/- 2.6×10^1	-/- 4.9×10^2	-/- 4.9×10^3	-/- 3.7×10^3	-/- 4.7×10^4	-/- 4.7×10^5
	6 時間後	-/- 1.6×10^5	-/- 6.8×10^5	-/- 8.9×10^6	-/- 2.8×10^2	-/- 4.6×10^3	-/- 5.0×10^4	-/- 2.7×10^5	-/- 6.3×10^6	-/- 1.4×10^7
	8 時間後	-/- 3.7×10^5	-/- 6.6×10^7	-/- 3.1×10^8	-/- 4.5×10^2	-/- 6.0×10^4	-/- 4.2×10^5	-/- 5.6×10^5	-/- 1.3×10^8	-/- 4.2×10^8
	24 時間後	+++ / +++	+++ / +++	+++ / +++	++ / -	+++ / -	+++ / -	+ / -	+ / -	+ / -
静 置 培 養	直 後	-/- 1.3×10^1	-/- 1.2×10^2	-/- 1.5×10^3	-/- 5.0×10^0	-/- 3.4×10^1	-/- 4.3×10^2	-/- 7.0×10^0	-/- 1.0×10^2	-/- 2.3×10^3
	2 時間後	-/- 9.6×10^1	-/- 1.2×10^3	-/- 1.0×10^4	-/- 6.0×10^0	-/- 3.9×10^1	-/- 5.7×10^2	-/- 6.8×10^1	-/- 1.2×10^3	-/- 3.4×10^4
	4 時間後	-/- 3.5×10^2	-/- 3.1×10^4	-/- 3.6×10^5	-/- 9.3×10^1	-/- 4.1×10^2	-/- 5.6×10^3	-/- 2.4×10^2	-/- 3.4×10^4	-/- 7.3×10^5
	6 時間後	-/- 6.6×10^4	-/- 6.5×10^5	-/- 7.6×10^6	-/- 8.9×10^2	-/- 4.4×10^3	-/- 4.9×10^4	-/- 1.5×10^5	-/- 5.3×10^5	-/- 8.9×10^6
	8 時間後	-/- 1.5×10^6	-/- 3.6×10^7	-/- 2.0×10^8	-/- 2.1×10^4	-/- 6.2×10^4	-/- 5.1×10^5	-/- 5.6×10^6	-/- 5.9×10^7	-/- 2.3×10^8
	24 時間後	+++ / +++	+++ / +++	+++ / +++	- / -	- / -	- / -	- / -	+ / -	+ / -

A : *E. coli*
B : *E. aerogenes*
C : *E. cloacae*

上段 : 酵素活性 (β -galactosidase/ β -glucuronidase)
下段 : 生菌数/ml

I } 接種菌量の条件
II }
III }

表2 各種材料より検出された大腸菌の酵素活性

	供試 検体数	大腸菌陽性 検体数	酵 素 活 性*		
			+/+	+/+	-/+
牛糞便	116	97	90 (92.8%)*	15 (15.5%)	3 (3.1%)
ヒト糞便	47	41	37 (90.2%)*	7 (17.1%)	0 (0%)
牛枝肉	80	38	36 (94.7%)*	3 (7.9%)	0 (0%)
各種食品	422	5	5 (100%)*	1 (20.0%)	0 (0%)

* β -galactosidase/ β -glucuronidase. ** 陽性検体数 (%)

各種食品由来菌株26株であった。 β -galactosidase 活性、 β -glucuronidase 活性いずれも陽性であった菌株は840株(96.7%)と大部分を占め、 β -galactosidase 活性陽性、 β -glucuronidase 活性陰性であった菌株は26株(3.0%)、 β -galactosidase 活性陰性、 β -glucuronidase 活性陽性であった菌株は3株(0.3%)であった。

考 察

β -galactosidase 活性は3菌種において24時間培養で陽性が認められたが、E.coli では振とう培養、静置培養のいずれにおいても陽性であったことに比べ、E.aero では振とう培養のみ陽性であった。E.cloa では振とう培養のすべてと静置培養の条件Ⅱ(実験開始時菌量 1.0×10^2 /ml)および条件Ⅲ(実験開始時菌量 2.3×10^3 /ml)において陽性であった。また、いずれの菌種においても 10^8 /ml到達時点で陽性を示さず、菌の増殖より青色呈色は遅れる傾向が認められた。これらのことから、 β -galactosidase 活性を応用した本法には振とう培養が適していること、E.aero、E.cloa より E.coli において呈色反応の感度が良いことが認められ、 $10^0 \sim 10^1$ /mlの汚染があれば振とう培養によって24時間で判定可能であることが示唆された。

β -glucuronidase 活性は大腸菌群の中で大腸菌に特有とされ^{1) 3) 4) 5)}、多くの培地、キット類が開発されている。今回の実験結果では振とう培養、静置培養のいずれにおいても条件Ⅲ(実験開始時菌量 1.5×10^3 /ml)において8時間培養後に陽性が確認され、24時間後ではすべての条件において陽性であった。 10^3 /ml以上の汚染があれば8時間後に判定が可能であることが分かった。さらに、各種材料由来の大腸菌869株を用いた実験では843株(97.0%)が β -glucuronidase 活性を示したが、

26株(3.0%)が活性を持たない菌株であった。この欠点は迅速性というメリットによって補われると考えられることから通常の食品における大腸菌検査に適用出来ると考えられる。一方、 β -glucuronidase 活性を有しない性状はEHECのVT1産生株に見られることから、下痢原性大腸菌検索におけるVT1産生株検出のマーカーとして利用されるべきと考えられる。

結 論

β -galactosidase 活性を応用した大腸菌群検査において振とう培養により $10^0 \sim 10^1$ 以上の汚染菌量の検体より24時間で結果の判定が出来ることが分かった。これまでの乳糖分解能、グラム陰性無芽胞の確認を基調とした煩雑な検査法に比べ迅速である。

β -glucuronidase 活性を応用した大腸菌検査において 10^3 以上の大腸菌に汚染された検体を8時間で判定出来、24時間後では 10^1 以上の汚染菌量の検体についても判定可能であることが分かった。従来からのIMViCシステムを基調とする方法に比べ迅速かつ簡便である。

文 献

- 1) 宮崎 健, 岩本典子, *Japanese, J. Food Microbiology*, 9, 3, 171-176 (1992)
- 2) 小久保太郎: "食品衛生検査指針", 79-90 (1990) 日本食品衛生協会
- 3) W.HEIZMANN, P.C.DOLLER, B.GUTBROD, and H.WERNER, *J.Clinical Microbiology*, 26, 2682-2684 (1988)
- 4) 伊藤 武: 食品微生物検査の自動化, 簡易・迅速化, 1-8 (1991) 日本食品・環境保全研究会
- 5) 武智朱美, 八嶋 努, 小野口勝巳, 栃木県衛研年報, 20, 43-46, (1990)

疫学マーカーによるサルモネラ エンテリテイデイスの解析

梅迫誠一・山本恭子・森田陽子・中尾昌史・山中千恵子

A Study of *Salmonella Enteritidis* Isolates from Food Poisoning, Grading and Packaging Center, Liquid Egg Plant and Patients with Dirrhea disease by Epidemiologic ExaminationsSeiichi UMESAKO・Kyouko YAMAMOTO・Youko MORITA・
Masafumi NAKAO and Chieko YAMANAKA

1993年11月, 1994年4月および6月に県内で発生したSE食中毒事例で検出されたSEについて疫学マーカーであるプラスミッド・プロファイル, 薬剤感受性試験等を調べたところSM耐性, 60Kbpと ≥ 250 Kbpのプラスミッドを保有する共通した性状が認められ, これらは卵関連材料由来SEの性状に一致したが, 1979年から1982年における県内食中毒3事例より検出された3株, 1989年, 1991年ウナギを原因食品とする県外食中毒事例における県内患者より検出された2株および健康者から検出されたSEには認められなかったことから, 卵関連による食中毒事例であったことが推察される。また, それらの特徴的な性状は1992年以降に県内医療機関において検出されたSEの36.6%にも認められたことから, 1992年には県内に卵由来のSEの汚染があったことが併せて推察された。

緒言

1985年を契機にしてイギリス, フランス, 北ヨーロッパ諸国および米国で鶏卵に汚染した *Salmonella serovar Enteritidis* (以下SE) による食中毒が急増した。いずれの事例においても生タマゴそのものか, 不適切な調理のタマゴを含んだ食品(アイスクリーム, サラダドレッシング等)が原因食品であった。1989年3月にジュネーブにおいて「鶏および卵のサルモネラ汚染防止に関するWHO緊急会議」が開催されたことから世界各国における深刻な状況が伺い知れる。少し遅れて, わが国においても1989年(平成元年)夏以降突如としてサルモネラ食中毒が激増し, 1992年(平成4年)には長期にわたり日本の食中毒の原因物質の首位の座にあった腸炎ビブリオを抜いて第1位となり現在に至っている。理由は世界の事情と例外でなく鶏卵に汚染したSEによるものである¹⁾²⁾。

一方, 奈良県においては1993年(平成5年)11月に吉野郡川上村で, 1994年(平成6年)4月に天理市で, 同6月に生駒市でSEによる3件の集団食中毒が発生し, SE食中毒の動向に十分配慮することが重要になった。

そこで, 今回前述の3事例から分離されたSEと卵製品, 卵加工施設のふきとりから分離されたSE, 県内の過去の事例より分離されたSE, 最近県内医療機関から分離されたSEの疫学マーカー(プラスミッド・プロファイル, フェージ型, 薬剤感受性試験)について調べSE食中毒予防対策の一助となる知見を得たので報告する。

材料および方法

- 1) SE菌株: 1979年から1982年における県内食中毒3事例より検出された3株, および1989年, 1991年ウナギを原因食品とする県外食中毒事例における県内患者より検出された2株。
1993年11月, 1994年4月, 6月における県内食中毒3事例より検出された6株。
1993年以降各種材料から検出されたSE5株。(GPセンター, 健康者, 液卵工場, 液卵)
県内医療機関において検出されたSE41株。(1992年24株, 1993年11株, 1994年6株)
- 2) 薬剤感受性試験: ストレプトマイシン(SM), テトラサイクリン(TC), カナマイシン(KM), クロラムフェニコール(CP), ナリジクス酸(ND), アンピシリン(ABPC)の6種類の薬剤についてディスク法で調べた。
- 3) プラスミッド・プロファイル: 菌株からのプラスミッドの抽出はKAD0らの方法⁴⁾に準じて実施した。抽出したプラスミッドは0.6%アガロースゲルを用い, TBE buffer (ph8.0) 中で100v, 2時間30分泳導後, EB染色し観察した。
- 4) フェージ型別試験: 国立予防衛生研究所腸内細菌フェージ型別センターへ送付し型別を依頼した。

結果

1979年から1991年に検出されたSEは表1に示すように薬剤感受性試験においてSM・TC・ABPC・KM・CP・ND6剤すべてに感受性であった。プラスミッド・プロファイルは60Kbp所有2株, 70Kbp所有1株, 60

表1 分離されたSE菌株の性状 (奈良県衛生研究所:1979-1991)

菌株の由来	薬剤感受性試験						プラスミッドプロファイル パターン (Kbp)	ファージ型
	SM	TC	ABPC	KM	CP	ND		
1979. 10 FP	+	+	+	+	+	+	60	-
1981. 8 FP	+	+	+	+	+	+	60	-
1982. 8 FP	+	+	+	+	+	+	-	-
1984. 8 FP	+	+	+	+	+	+	70	-
1991. 8 FP	+	+	+	+	+	+	60・50	-

表2 分離されたSE菌株の性状 (奈良県衛生研究所:1993-1994)

菌株の由来	薬剤感受性試験						プラスミッドプロファイル パターン (Kbp)	ファージ型
	SM	TC	ABPC	KM	CP	ND		
1993. 8 GPセンター	-	+	+	+	+	+	60	-
1993. 11 FP (カワカミ)	-	+	+	+	+	+	60	1
1993. 11 FP (カワカミ)	-	+	+	+	+	+	60	1
1994. 4 FP (テンリ)	-	+	+	+	+	+	60	1
1994. 4 FP (テンリ)	-	+	+	+	+	+	60	1
1994. 4 液卵工場	-	+	+	+	+	+	60	-
1994. 6 健康者	+	+	+	+	+	+	60	-
1994. 6 FP (イコマ)	-	-	+	+	+	+	60	1
1994. 6 FP (イコマ)	-	-	+	+	+	+	60	1
1994. 8 液卵	-	+	+	+	+	+	60	-
1994. 8 液卵	-	+	+	+	+	+	60	-

表3 臨床由来SE菌株の考察

分離年度	供試菌株数	SM (-)、Kbp プラスミッド 保有菌株数 (%)
1992	24	8 (33.3)
1993	11	4 (36.4)
1994	6	3 (50.0)
計	41	15 (36.6)

および70Kbp 所有1株, 脱落株1株とそれぞれで異なっていた。

1993年以降に検出されたSEは表2に示すように薬剤感受性試験において健康者より検出されたSEが6剤すべてに感受性であったのを除き, 他の食中毒由来, 卵関連由来のSEはすべてSMに高濃度(100μ)耐性であった。プラスミッド・プロファイルはすべてのSEが60Kbp 所有であった。また, ファージ型別は食中毒由来SEについて実施したがすべて1型であった。

臨床由来SEについてSM感受性試験とプラスミッド・プロファイルを調べた結果, SM耐性かつ60Kbpのプラスミッドを所有する株は1992年24株中8株(33.3%), 1993年11株中4株(36.4%), 1994年6株中3株(50.0%)が該当し, 全体では41株中15株(36.6%)に認められた。

考 察

奈良県の過去20年間におけるSE食中毒は1979年(昭和54年)広陵町の事業所給食施設における事例, 1981年(昭和56年)菟田野町の家における事例, 1982年(昭和57年)三郷町の料理旅館における事例以来久しくその発生が途絶えていたが, 1993年(平成5年)実に11年ぶりに発生し, 以降は連続発生の傾向にあり, (表4)その原因は欧米諸国, 日本国内と同様に鶏卵に起因するの否かについて検討することが急務と考えられる。

今回の調査で1993年以降に県内で発生したSE食中毒3事例より検出されたSEは, いずれもSMに耐性(≥100μg/ml)が認められた。その他の由来の菌株では卵関連材料より分離された菌株が一致する成績を示したが, それ以外の菌株は感受性であった。また, 他の5薬剤に対する感受性は1994年6月の事例がTCに耐性(≥30μg/ml)が認められた他はすべてに感受性であった。

最近の微生物検査の技術改革の勢いは遺伝子診断技術の応用により, SE食中毒の世界各国への蔓延のスピードに匹敵する。従来培養検査による菌の検出に加え, 多くは病原因子に関する検査結果により考察がなされ, また, 複数の府県間にまたがる事例が増加したことから食中毒検査担当者には常に全国水準の検査技術と情報が必要になった。遺伝子診断における疫学マーカーのひとつ

表4 奈良県におけるSE食中毒

(過去20年間)

発生年月	罹・患・死	原因施設	原因食品	発生場所
1979 (昭54) 10月	80・45・0	広陵町事業所給食	不明	事業所
1981 (昭56) 8月	11・10・0	不明	不明	菟田野町家庭
1982 (昭57) 8月	16・12・0	三郷町料理旅館	不明	旅館
1993 (平5) 11月	66・61・0	川上村学校給食	そばろどんぶり	小学校
1994 (平6) 4月	151・86・0	フジパン(大阪府)	菓子パン	大学学生寮
1994 (平6) 6月	?・1,633・0	生駒市学給センター	学校給食	生駒市小・中学校

にプラスミッド・プロファイルがある。

各菌株のプラスミッド保有状況はすべてに60Kbpと ≥ 250 Kbpのプラスミッドが認められたが、他の菌株は70Kbp, 60Kbpと50Kbp, および60Kbpを保有する3者に分散する傾向が認められた。1993年以降に県内で発生したSE食中毒3事例および卵関連材料由来菌株はSM耐性, 60Kbpと ≥ 250 Kbpのプラスミッドを保有する共通した性状が認められ、1979年から1982年における県内食中毒3事例より検出された3株, 1989年, 1991年ウナギを原因食品とする県外食中毒事例における県内患者より検出された2株および健康者から検出されたSEと比べ明らかに疫学的に異なることが分かった。

フェージ型は3事例由来株いずれも1993年に従来型の34型に替わって国内で急増した1型であり、いずれも卵関連株であると示唆されている²⁾。

さらに、臨床由来株について調べてみると、1992年以降平均36.6%が卵関連による下痢症由来であり、県内におけるSE汚染があったことを推定し得る成績であった。

卵によるSE食中毒防止のため厚生省は「卵およびその加工品の衛生対策について」(平成4年7月8日, 衛乳第128号)および「液卵の製造等に係る衛生確保について」(平成5年8月27日, 衛食第116号・衛乳第190号)を全国各地方自治体に通知したが、液卵を主眼とした内容であり、その後もSEによる食中毒が増加の傾向にあることから、殻付卵に対する対策が望まれる。梅迫ら³⁾はSEによる食中毒対策には殻付卵のSE汚染防止が重要であるとし、その際、GPセンターにおける検卵の重要性、卵の保管温度は8℃以下が望ましいことを提唱している。今後は、生産農場、GPセンターにおけるSE汚染の排除とともに食品関係者、消費者に対して必要な

情報を積極的に提供することがSE食中毒発生防止に有効な手段であると考えられる。

結 論

1993年以降に県内で発生した3事例より検出されたSEはSM耐性, 60Kbpと ≥ 250 Kbpのプラスミッドを保有し、フェージ型1に一致した。さらに、これらの疫学的性状は卵関連材料由来菌株から得られた成績にも一致し、食中毒等の感染源の追求に有効であることがわかった。今後、従来疫学調査結果に併用し感染源対策に活用出来ると考えられる。

謝 辞

今回の調査研究にあたりSEのフェージ型別を実施していただくと共に、適切なご指導をいただきました国立予防衛生研究所中村明子博士およびプラスミッド・プロファイル実施にあたりご指導いただきました大阪府立公衆衛生研究所小林一寛博士に深謝いたします。

文 献

- 1) 村瀬稔ら, サルモネラ, とくに Enteritidis 下痢症の現状, *Japan.J.Food Microbiol.*, 10(4), 181-184, 1994
- 2) 中村明子, Salmonella Enteritidis の疫学, *モダンメディア*, 40(7), 11-17, 1994
- 3) 梅迫誠一ら, 卵殻通過によるサルモネラ汚染とその防止, *Japan,J.Food Microbiol.*, 10(4), 195-202, 1994
- 4) Kado,C.L. and Liu,S.T.*J.Bacteriology*, 145, 1365-1373 (1981)

第 3 章 調查研究報告

第 2 節 調查・資料

奈良県における酸性雨実態調査（平成5年度）

松本光弘・田中俊也・植田直隆・小野泰美

Actual Condition of Acid Rain in Nara Prefecture (The Business Year of 1993)

Mitsuhiro MATSUMOTO・Toshiya TANAKA・Naotaka UEDA and Hiromi ONO

緒言

酸性雨は北欧、北米の東部および日本を中心とした極東そして最近では中国の南西部において認められている。このような酸性雨は北欧、北米で森林や湖沼に被害をもたらし、また長距離輸送が指摘され、地球規模の環境汚染として国際問題となっている。わが国においては1973年頃に関東地方で問題となったが、幸いにも、北欧、北米において認められるような酸性雨による生態系の影響被害は認められていない（環境庁発表）。しかしながら、最近、杉等の先枯れ現象が都市部周辺の神社林（鎮守の森）の一部において見られ、酸性雨による影響ではないかと懸念されている。また、文化財等への影響も懸念されている。そこでこのような現象を明らかにするため、また酸性雨の実態を把握するために平成5年度において県下4地点で酸性雨実態調査を行った。以下に、これまでに得られた知見を紹介する。

方法

1. 調査期間および調査地点

調査期間は1993年4月より1994年3月までの1年間とし、奈良県下4地点（奈良市：県衛生研究所、十津川村：村役場、東吉野村：村役場、大台ヶ原）の各地点で酸性雨調査を行った。ただし、大台ヶ原については6月、7月、10月の3ヶ月間の調査を行った。

2. 採取方法

雨水の採取方法は、調査期間中の降雨を上記の4地点にて、採取口が直径20cmの酸性雨ろ過式採取装置で1週間毎に雨水を全量採取した。なお、奈良市と大台ヶ原については、採取口が湿乾共に直径20cmの湿乾分別採取装置（小笠原計器社製、MODEL US-410）を用い、湿性は1週間毎に、乾性は1カ月毎に湿性および乾性降下物の分別採取を行った。

3. 雨水試料の成分分析

雨水試料の成分分析は、酸性雨等調査マニュアルに基づいて行い、雨水成分の測定項目はpH、導電率（以下、E.C.と略）、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の10項目であり、pHはガラス電極法、E.C.はE.C.計による方法、陰イオン（ SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、

Cl^- ）および陽イオン（ Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）はイオンクロマトグラフ法で行った。なお、用いたpH計は東亜電波工業社製、MODEL HM-60S、E.C.計は東亜電波工業社製、MODEL CM-5B、イオンクロマトグラフはDionex社製、MODEL4500iであった。

4. データの信頼性の確認

雨水試料の測定より得られた一連の測定データの信頼性の確認は酸性雨等調査マニュアルの精度管理で用いられているイオンバランス法および導電率比較法の2方法により行った。つまり、イオンバランス法による確認は、 C/A （ C ：全陽イオン成分の当量濃度の和、 A ：全陰イオン成分の当量濃度の和）により、また、導電率比較法は E_c/E_o （ E_c ：E.C.の理論計算値、 E_o ：E.C.の測定値）により行った。

結果と考察

1. 酸性雨の実態調査結果

県下4地点で得られた酸性雨の成分濃度および降下量の年平均値を表1と表2に示した。以下、項目について述べる。

(1) 降雨量

調査した県下4地点の降雨量について、大台ヶ原を除く3地点（以下、県下3地点と略）の月平均降雨量は十津川村が最も多く194.9mm/月であり、東吉野村が最も少なく120.3mm/月であった。また、降雨量は夏期に多く、冬期に少なかった。

(2) pH

県下3地点のpHの平均値はpH4.64（奈良市）～5.42（十津川村）であった。また、季節変化をみれば冬期に低下する傾向がみられた。

生態系等への影響を考えれば、pHと同様に H^+ の降下量も重要である。降下量（ $\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$ ）は濃度（ $\mu\text{g}/\text{ml}$ ） \times 降雨量（ $\text{mm}/\text{月}$ ）により算出される。この結果、調査地点の月平均降下量は $1.4\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$ であった。地点別に見れば、奈良市が最も多く（ $2.4\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$ ）、十津川村が最も少なかった（ $0.8\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$ ）。なお、季節別では、明確な季節変化は認められなかった。

(3) イオン成分

県下3地点の SO_4^{2-} 濃度の平均値は $2.87 \mu\text{g}/\text{ml}$ （奈良市）～ $2.16 \mu\text{g}/\text{ml}$ （十津川村）で冬期に濃度が高くなり、全平均値は $2.56 \mu\text{g}/\text{ml}$ であった。また、 SO_4^{2-} の降下量は $428.3\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$ （十津川村）～ $247.0\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$ （東吉野村）であった。

県下3地点の NO_3^- 濃度の平均値は $1.53 \mu\text{g}/\text{ml}$ （奈良市）～ $0.95 \mu\text{g}/\text{ml}$ （十津川村）で SO_4^{2-} と同様に冬期に濃度が高くなり、全平均値は $1.31 \mu\text{g}/\text{ml}$ であった。また、 NO_3^- の降下量の平均値は $181.0\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$ （十津川村）～ $119.5\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$ （東吉野村）であり、全平均値は $148.0\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$ であった。

県下3地点の Cl^- 濃度の平均値は $1.11 \mu\text{g}/\text{ml}$ （奈良市）～ $0.77 \mu\text{g}/\text{ml}$ （十津川村）であり、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- の挙動と同様に冬期に濃度が増加し、全平均値は $0.95 \mu\text{g}/\text{ml}$ であった。また、 Cl^- の降下量の平均値は $114.4\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$ （十津川村）～ $75.0\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$ （東吉野村）であり、夏期に十津川村にて海塩の影響が認められ、全平均値は $90.5\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$ であった。

(4) 雨水中のイオン組成

奈良県下における雨水中のイオン成分濃度の組成は、陰イオンでは各地点共 SO_4^{2-} が多く、 NO_3^- 、 Cl^- は都市部と農村部で逆転していた。また、陽イオンでは Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 Na^+ が多く、 H^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} は少なかった。

(5) 酸性雨の評価

酸性雨の（影響）評価をする場合、雨水の濃度と共に負荷量である降下量が重要な意味をもつ。したがって、pHと H^+ の降下量および酸性物質の降下量で酸性雨を評価すれば、pHでは奈良市、 H^+ 降下量では奈良市、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- の降下量でも奈良市が最も多かった。

(6) 湿乾分別採取

表3に湿乾分別採取した各成分の降下量の測定結果を示した。すべての成分は湿性降下物のほうが多く、

SO_4^{2-} 、 NO_3^- では約5倍程多かった。

(7) 湿乾の割合

表4に今回得られた奈良市における湿/乾の割合をこれまで得られた報告と比較した。奈良市で得られたWet/Totalの割合は79%であり、湿性の割合が高かった。これまでに得られたデータと比較すれば、都市部ではその割合が低くなり、清浄地に行くほどその割合が高くなる傾向がみられる。今回のデータはこれまでの報告の結果と良く一致していた。

(8) 成分の湿乾の割合

表5に各イオン成分のWet/Totalの割合を示した。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ は割合が高い傾向が見られた。

(9) pHおよびイオン成分濃度の経年変化

表6に奈良市、十津川村、東吉野村におけるpHの経年変化を示した。この結果、奈良市においては過去10年以上で顕著な変化は認められなかった。

(10) 大台が原における自動測定機による測定

図1に大台が原における酸性雨自動測定機による測定の一例、図2に降雨量、pH、導電率の関係を示した。現在のところ降雨量、pHと導電率の測定のみであるが、監視モニターとして有効に利用できるものと考えられる。

結 論

平成5年度に県下4地点で酸性雨の実態調査を行った。これらの結果から、生態系、文化財、金属材料等への影響を直接評価することは困難であるが、今後の生態系、文化財、材料等への影響を調べる調査研究の基礎データとしたい。なお、現在、文化財、材料等への影響を調べる目的で鉄、銅、銀、古銅、青銅、大理石、塗料等の暴露実験を初め、酸性雨とこれらの影響との関連を調べている。

表 1 各調査地点における雨水のイオン成分濃度 (年平均値)

調査地点	降水量 mm	PH	E.C. μS/cm	μg/ml							
				SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
奈良市	123.5	4.64	24.9	2.87	1.53	1.11	0.48	0.60	0.10	0.63	0.11
十津川村	194.9	5.42	14.2	2.16	0.95	0.77	0.49	0.62	0.14	0.39	0.08
東吉野村	120.3	5.04	19.3	2.65	1.46	0.96	0.53	0.79	0.13	0.43	0.10
大台が原	437.3	5.17	8.8	1.03	0.43	0.49	0.40	0.03	0.14	0.22	0.07
平均値	146.2	5.03	19.5	2.56	1.31	0.95	0.50	0.67	0.12	0.48	0.10

平均値は奈良市、十津川村、東吉野村の測定値で計算した

表 2 各調査地点における雨水のイオン成分降水量 (年平均値)

調査地点	H ⁺	mg/m ² /月							
		SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
奈良市	2.4	288.4	143.4	82.0	39.1	62.6	11.0	47.2	11.8
十津川村	0.8	428.3	181.0	114.4	73.4	135.1	21.9	60.8	14.5
東吉野村	1.1	247.0	119.5	75.0	43.6	71.3	13.2	32.6	10.1
大台が原	2.9	399.7	157.6	153.7	156.3	16.0	55.1	66.4	25.0
平均値	1.4	321.2	148.0	90.5	52.0	89.6	15.3	46.9	12.1

平均値は奈良市、十津川村、東吉野村の測定値で計算した

表 3. 1 湿乾分別採取による各イオン成分の降水量の比較 (奈良市：年平均値)

湿乾分別	mg/m ² /月						合計			
	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺		K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
湿性	1.1	330.1	186.8	103.3	41.1	118.5	12.6	36.0	14.4	10.13
乾性	0.0	74.7	38.6	39.3	15.3	14.3	3.0	35.9	7.1	2.74
湿性 + 乾性	1.2	404.8	225.4	142.6	56.4	132.8	15.5	71.9	21.4	12.74
湿性/(湿性 + 乾性) (%)	98.3	81.6	82.9	72.5	72.8	89.2	81.0	50.0	67.1	78.72

表 3. 2 湿乾分別採取による各イオン成分の降水量の比較 (大台ヶ原：年平均値)

湿乾分別	mg/m ² /月						合計			
	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺		K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
湿性	2.9	370.9	130.5	143.5	100.6	24.6	27.4	41.2	30.0	104.6
乾性	0.0	38.2	18.0	28.3	6.3	20.1	2.3	6.3	0.7	1.44
湿性 + 乾性	2.9	409.1	148.5	171.8	106.9	44.7	29.7	47.5	30.7	11.90
湿性/(湿性 + 乾性) (%)	99.7	90.7	87.9	83.5	94.1	55.0	92.3	86.7	97.7	87.88

表4 各地における湿/乾降水量の比較

地点	測定期間	降水量 (g/m ² /年)			湿性/(湿性+乾性) (%)
		湿性	乾性	湿性+乾性	
奈良 (準都市)	Apr., 1993-Mar., 1994	10.13	2.74	12.87	79
奈良 (準都市)	Apr., 1992-Mar., 1993	8.95	2.40	11.30	79
奈良 (準都市)	Apr., 1991-Mar., 1992	7.40	2.10	9.50	78
神戸 (都市)	Apr., 1985-Mar., 1986	7.54	5.83	13.36	56
綾里 (清浄)	Jan., 1983-Dec., 1983	6.64	4.13	10.77	62
綾里 (清浄)	Jan., 1984-Dec., 1984	6.38	4.43	10.81	59
東京 (都市)	Jul., 1980-Spt., 1981	20.08	14.58	34.66	58
Warren (準都市)	Summer 1981 - (1 year)	5.75	2.93	8.68	66
Lapper (清浄)	Summer 1981 - (1 year)	6.02	1.68	7.70	78

表5 各地における各イオン成分の湿/乾降水量の比較

地点	湿性/(湿性+乾性) (%)									
	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
奈良 (準都市)	98	82	83	72	73	89	81	50	67	平成5年度
奈良 (準都市)	99	82	82	76	69	90	70	43	89	平成4年度
奈良 (準都市)	100	84	82	70	68	95	65	38	58	平成3年度
神戸 (都市)	99	62	50	66	50	80	40	40	44	
綾里 (清浄)	-	57	74	67	67	-	34	29	63	
綾里 (清浄)	-	51	78	65	65	-	28	28	57	
東京 (都市)	-	58	56	65	65	73	39	28	53	
Warren (準都市)	-	76	70	52	52	79	29	45	42	
Lapper (清浄)	-	86	79	74	74	86	43	52	40	

表6.1 酸性雨のpHおよびイオン成分の変遷

地点	降水量 (mm)	pH	E.C. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	($\mu\text{g}/\text{ml}$)								
				SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	
奈良	-	4.75	23.7	2.73	1.21	1.14	0.35	0.36	0.09			Apr., 1981 - Mar., 1982
奈良	-	4.67	22.4	1.98	1.86	1.51	0.88	0.43	0.16		0.11	Nov., 1982 - Oct., 1983
奈良	113.6	4.60	19.0	1.90	0.93	0.71	0.85	0.28	0.09		0.08	Apr., 1988 - Mar., 1989
奈良	113.0	4.61	25.3	3.03	1.59	1.26	0.37	0.44	0.09		0.09	Apr., 1991 - Mar., 1992
奈良	102.4	4.65	23.9	2.66	1.55	1.24	0.52	0.46	0.12		0.29	Apr., 1982 - Mar., 1983
奈良	123.5	4.64	24.9	2.87	1.53	1.11	0.48	0.60	0.10		0.11	Apr., 1983 - Mar., 1984

表6.2 酸性雨のpHおよびイオン成分の変遷

地点	降水量 (mm)	pH	E.C. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	($\mu\text{g}/\text{ml}$)								
				SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	
十津川	249.5	4.85	15.4	1.45	0.63	0.74	0.32	0.23	0.13		0.25	平成3年度
十津川	168.0	5.08	14.0	1.38	0.63	1.06	0.53	0.36	0.10		0.14	平成4年度
十津川	194.9	5.42	14.2	2.16	0.95	0.77	0.49	0.62	0.14		0.39	平成5年度

表6.3 酸性雨のpHおよびイオン成分の変遷

地点	降水量 (mm)	pH	E.C. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	($\mu\text{g}/\text{ml}$)								
				SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	
東吉野	118.9	4.76	16.1	1.60	0.94	0.68	0.22	0.31	0.07		0.21	平成3年度
東吉野	114.2	4.80	16.2	1.95	0.70	1.01	0.45	0.27	0.14		0.27	平成4年度
東吉野	120.3	5.04	19.3	2.65	1.46	0.96	0.53	0.79	0.13		0.43	平成5年度

表6.4 酸性雨のpHおよびイオン成分の変遷

地点	降水量 (mm)	pH	E.C. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	($\mu\text{g}/\text{ml}$)								
				SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	
大台ヶ原	323.5	5.14	6.8	0.75	0.31	0.18	0.08	0.19	0.05		0.06	平成3年度
大台ヶ原	212.8	4.92	10.6	1.00	0.56	0.35	0.17	0.16	0.08		0.05	平成4年度
大台ヶ原	437.3	5.17	8.8	1.03	0.43	0.49	0.40	0.03	0.14		0.22	平成5年度

1994年 7月 測定所・・・大台ヶ原大気測定所

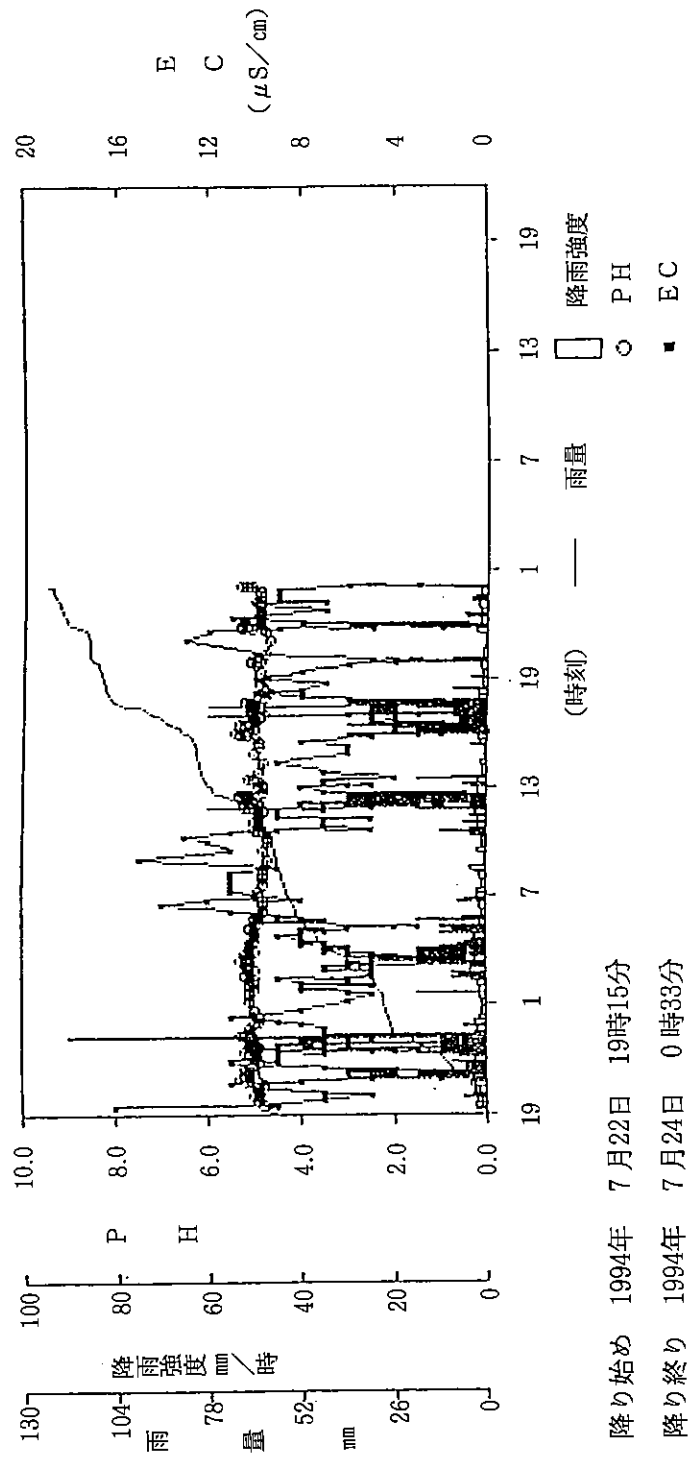


図1 pH、EC、降雨強度及び降水量の経時変化

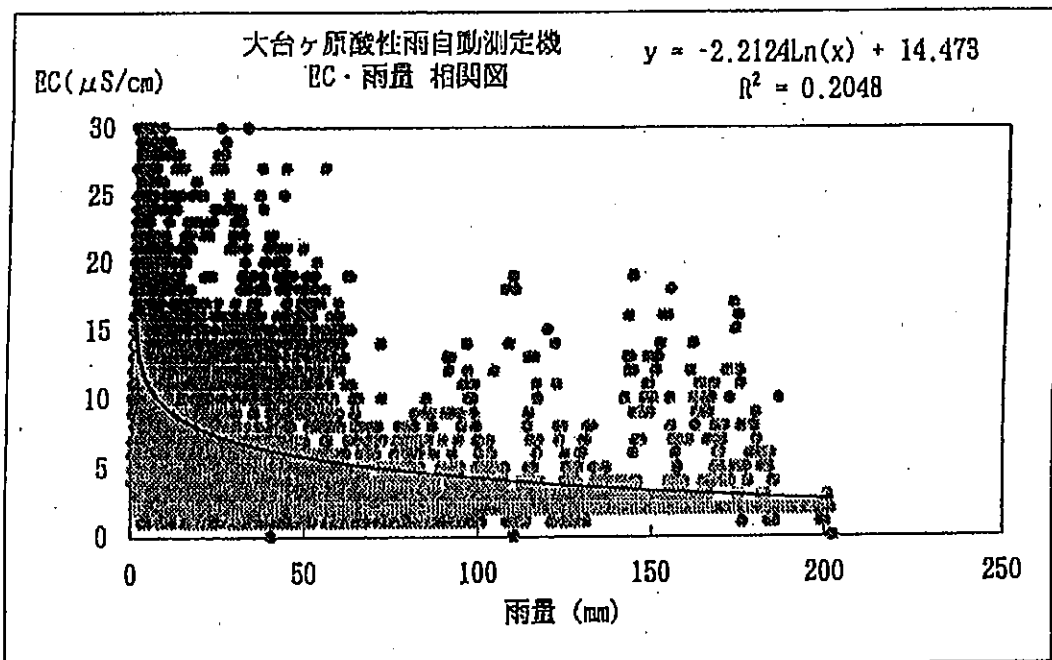
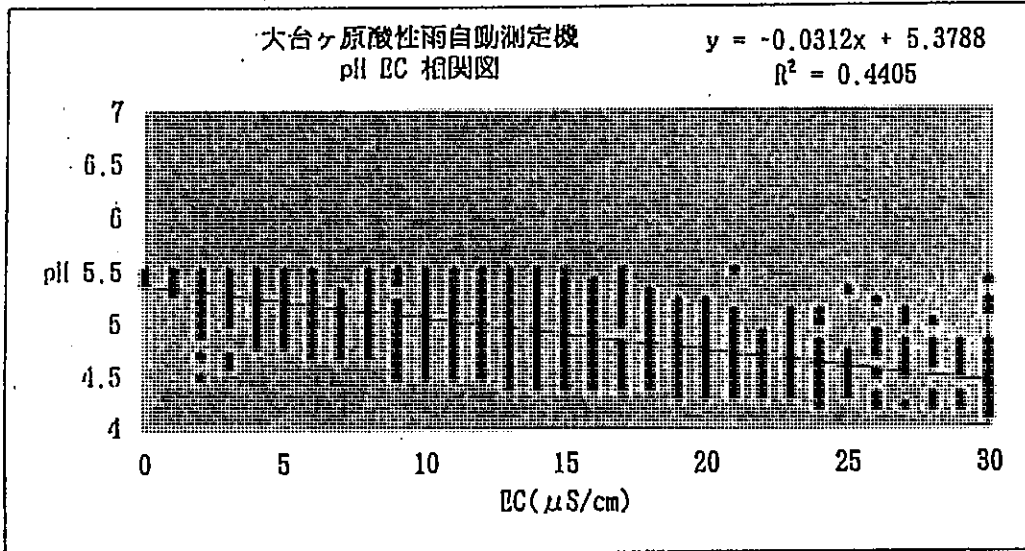


図2 酸性雨自動測定機大台ヶ原93年度データ

奈良県における金属腐食実態調査（平成5年度）

松本光弘・田中俊也・植田直隆・小野泰美

Actual Condition of Corrosion of Metal Plates in Nara Prefecture (The Business Year of 1993)

Mitsuhiro MATSUMOTO・Toshiya TANAKA・Naotaka UEDA and Hiromi ONO

緒言

大気汚染による金属腐食調査は、その簡便さ故に古くから大気汚染の指標として行われてきた調査法の一つであるが、大気汚染よりも他の因子、例えば、気象因子等に影響されやすいという欠点があるものの、これまでの調査では金属腐食は大気汚染を反映しているという多くの報告がある。また、文化財等の影響調査に腐食の程度を把握する目的で金属腐食調査が行われてきた。最近、地球環境問題で酸性雨は北欧、北米の東部および日本を中心とした極東そして最近では中国の南西部において認められている。このような酸性雨は北欧、北米で森林や湖沼に被害をもたらし、また、長距離輸送が指摘され、地球規模の環境汚染として国際問題となっている。当然、酸性雨はその性質上、金属を腐食させることが予想される。これまで大気汚染による金属腐食調査は多くあるが、酸性雨を含めた大気環境汚染による影響を調査した報告は数少なく、その実態を十分に把握していない。また、当県には数多くの寺院や文化財があり、金属も多く用いられているので、このような金属が酸性雨を含めた大気環境汚染によってどのような影響を受けるかを推定するために、また、金属腐食による酸性雨の評価ができるかを調べるために今回、予備調査として調査を行った。

方法

1. 調査期間および調査地点

調査期間は1993年4月より1994年3月までの1年間とし、奈良県内4地点（奈良市、十津川村、大台ヶ原、東吉野村）の各地点で金属腐食調査を行った。

2. 試験板

金属腐食調査に用いた試験板（テストパネル）は日本テストパネル社製の試験板（49×34×0.5mm）を用いた。

3. 暴露方法

暴露方法は試験板を屋外で暴露する全暴露と試験板をシェルター内で暴露する空気暴露の2通りの方法で行った。なお、暴露期間は平成5年度より2カ年計画で、6、12、18、24カ月暴露を行っており、平成5年度は6カ月暴露と12カ月暴露を行った。

4. 測定方法

金属腐食量の測定は電子天秤で腐食生成物の増量を測定した。

暴露した金属試験板の表面に生成した腐食生成物の同定は、薄膜測定用X線回折装置（理学電気社製、MODEL RINT 1200に薄膜測定用アタッチメントを装着）により行った。

結果と考察

1. 金属腐食の実態調査結果

(1) 全暴露による金属腐食

県内4地点において調査した地点別の金属腐食量を図1、2に示した。その結果、6カ月暴露では鉄が1006.96（大台ヶ原）～672.14（奈良市）mg/6カ月/100cm²、銅が2.72（東吉野村）～-50.14（奈良市）mg/6カ月/100cm²、銀が1.67（奈良市）～-14.29（十津川村）mg/6カ月/100cm²であった。

また、12カ月暴露では鉄が772.42（東吉野村）～478.10（十津川村）mg/12カ月/100cm²、銅が-3.82（東吉野村）～-65.25（奈良市）mg/12カ月/100cm²、銀が1.89（奈良市）～-15.24（大台ヶ原）mg/12カ月/100cm²であり、鉄については大きな地域差はない。銅についてはすべて減量であり、特に奈良市が大きく、このことは酸性雨等により生成した錯あるいは地金が溶解するものと考えられる。銀についてはその挙動が不明であり、今後の課題である。

(2) 空気暴露による金属腐食

県内4地点において調査した地点別の金属腐食量を図1、2に示した。その結果、6カ月暴露では鉄が748.84（奈良市）～152.94（十津川村）mg/6カ月/100cm²、銅が18.21（奈良市）～10.92（東吉野村）mg/6カ月/100cm²、銀が5.73（奈良市）～0.06（十津川村）mg/6カ月/100cm²であった。また12カ月暴露では鉄が911.96（奈良市）～67.12（東吉野村）mg/12カ月/100cm²、銅が12.48（奈良市）～4.81（東吉野村）mg/12カ月/100cm²、銀が4.41（奈良市）～0.19（大台ヶ原）mg/12カ月/100cm²であり、鉄、銅、銀について奈良市がすべて多かった。このことは大気汚染濃度に関係するものと考えられる。

(3) 酸性降水物との関係

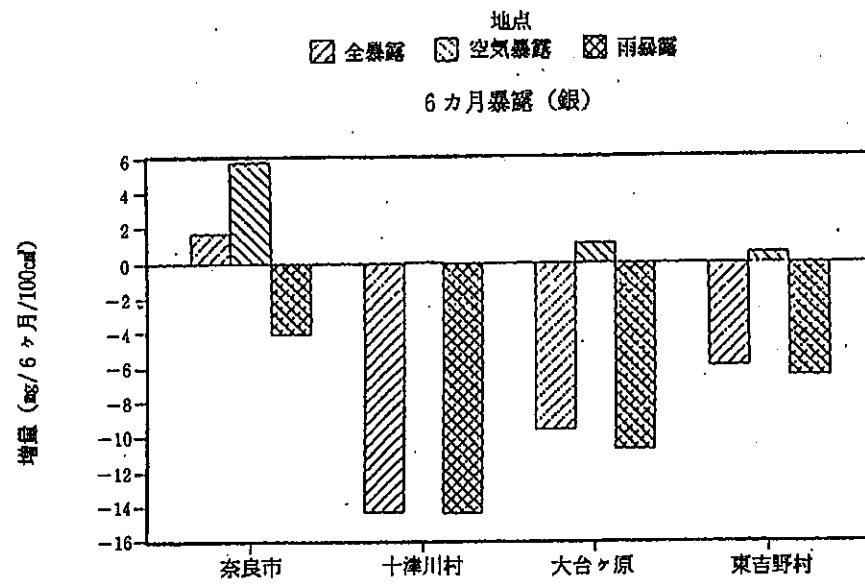
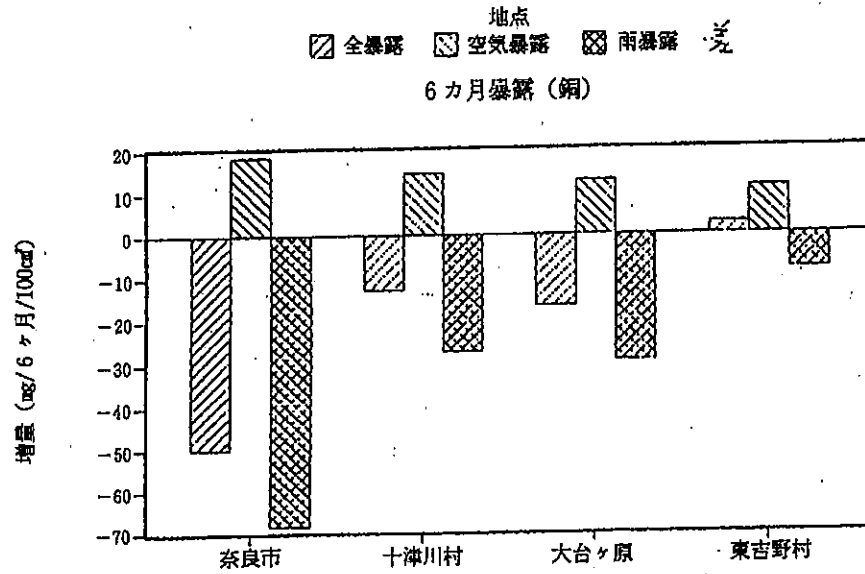
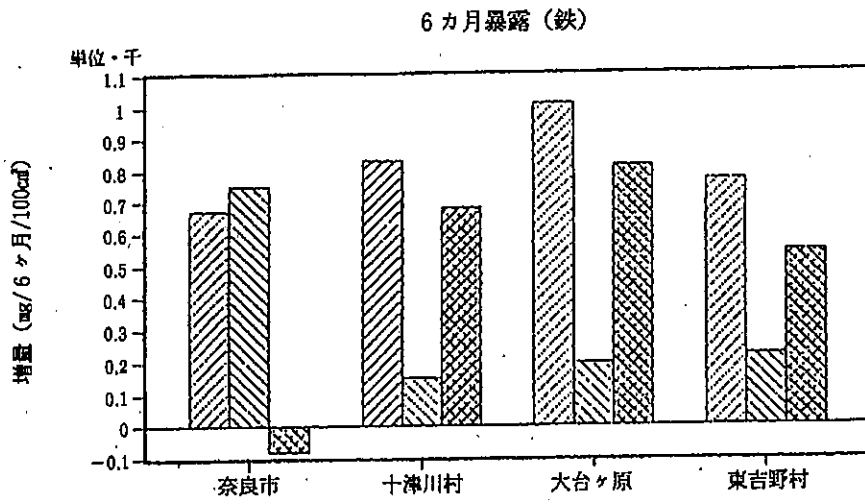


図1 鉄, 銅, 銀の金属腐食量 (6カ月暴露)

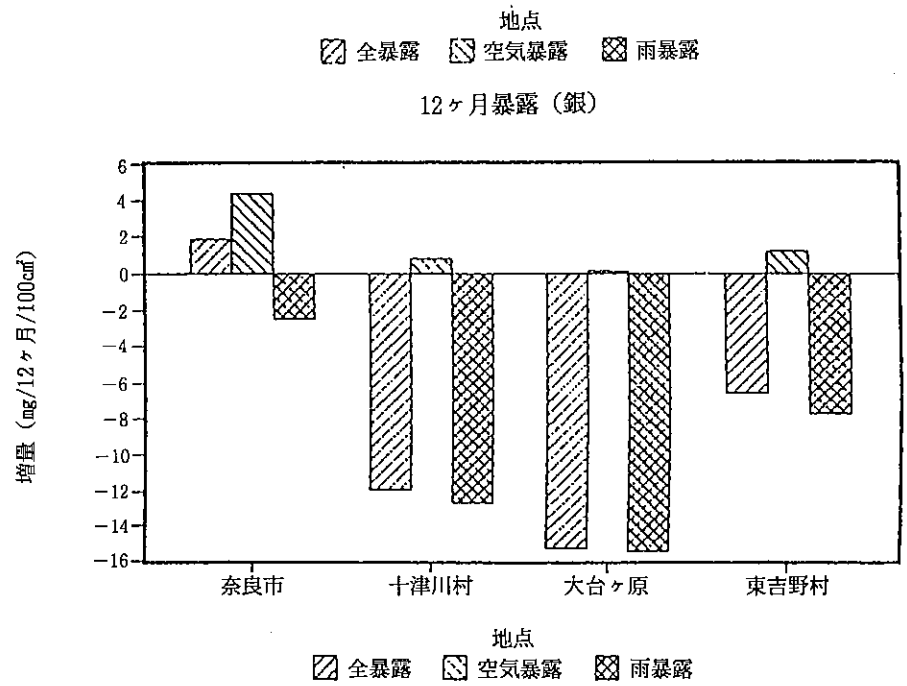
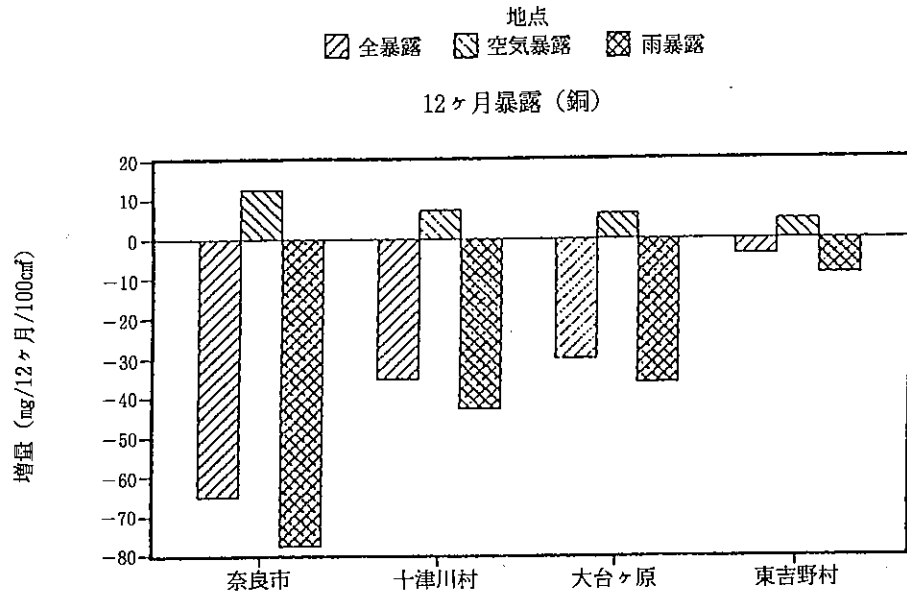
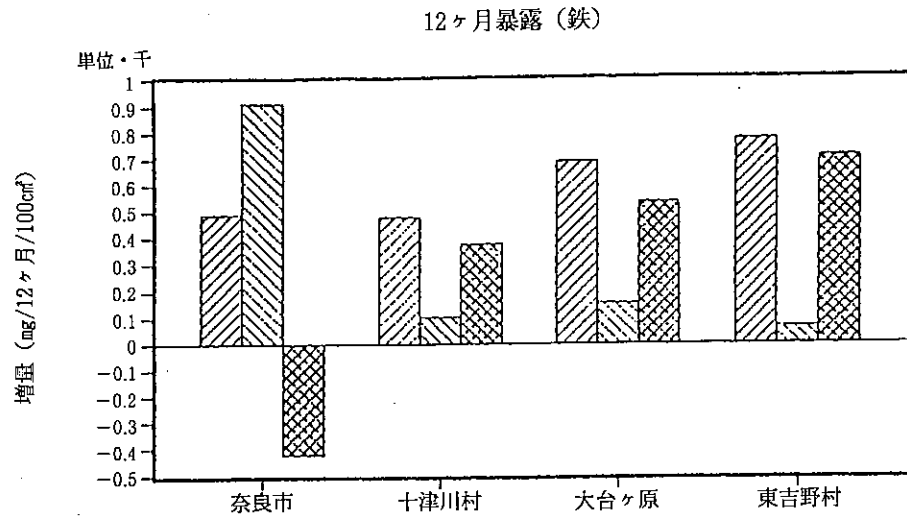
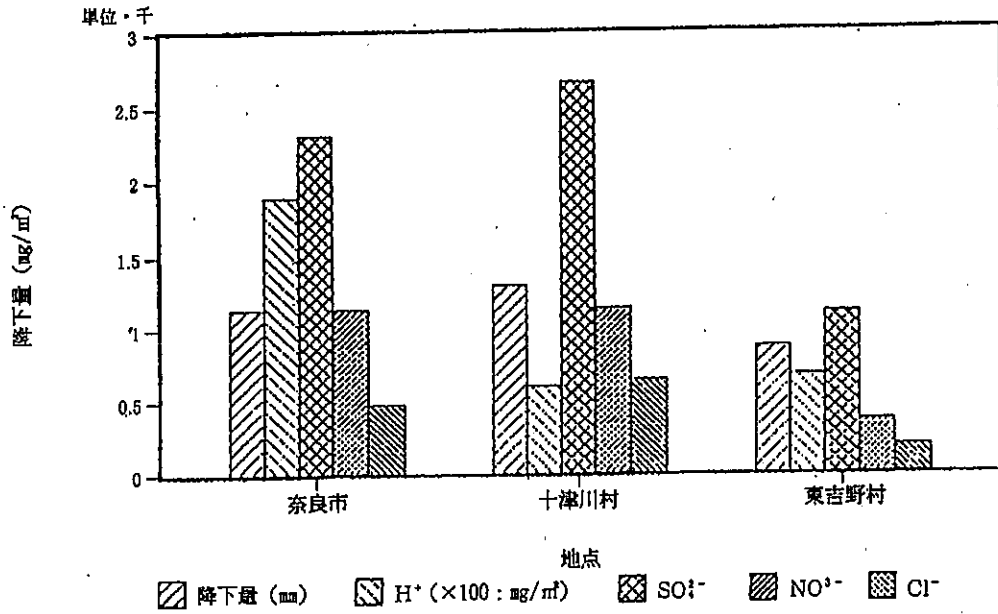


図2 鉄、銅、銀の金属腐食量（12ヶ月暴露）

6カ月の降水量



12カ月の降水量

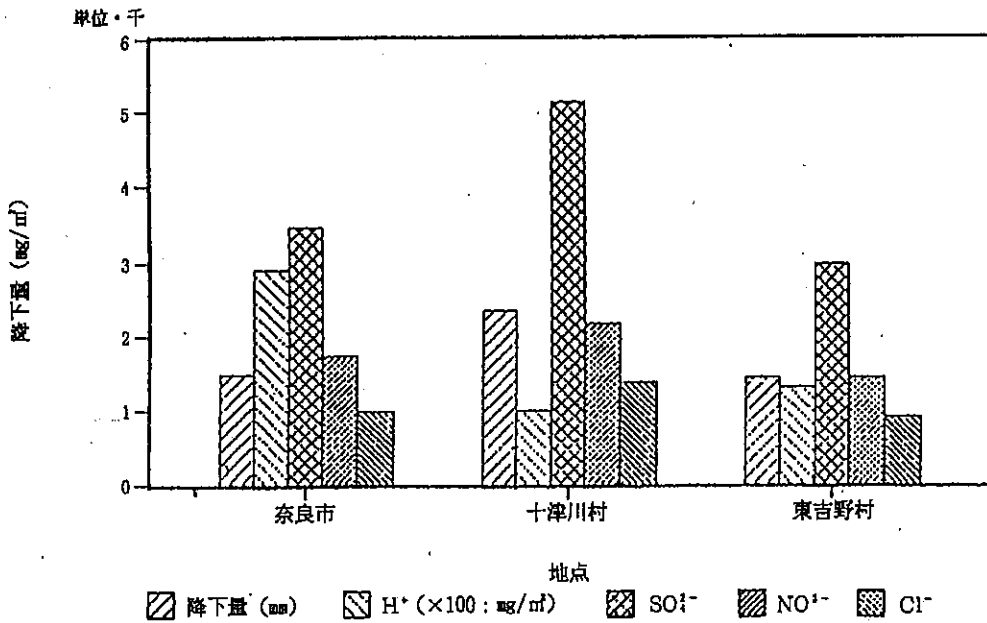


図3 酸性雨の各成分の降水量

図3に奈良市、十津川村、東吉野村における6カ月および12カ月の降水量を示した。これらの降水量と金属腐食量との関係は今のところデータの量が少ないので不明である。

2. X線回折による金属腐食物の同定

薄膜測定用X線回折法による奈良市における夏期と冬期における全暴露および空気暴露した金属試験板（炭素鋼板）のX線回折パターン図を図4に示した。この結果、薄膜測定X線回折装置では、これまで測定が非常に困難であった薄膜を直接測定するX線回折が可能と

なり、従来、X線強度を得るために金属腐食物を金属板より取り濃縮しなくとも、金属試験板を直接試料ホルダーに装着することにより測定可能となり、またモノクロメータの使用によりS/N比の良い回折パターン図を得ることができた。

また、表1に奈良市および十津川村における夏期と冬期における金属板の全暴露と空気暴露による腐食生成物の同定および組成比を示した。なお、試料は1 cm²に0.1 mgあれば十分測定可能であった。

この結果、奈良市および十津川村の両地点とも全暴露

表1 薄膜X線回折法による炭素鋼板上の腐食生成物の同定

調査地点	全 暴 露				空 気 暴 露			
	夏期		冬期		夏期		冬期	
	化合物	(%)	化合物	(%)	化合物	(%)	化合物	(%)
奈良市	α -FeOOH	13	α -FeOOH	7	α -FeOOH	26	α -FeOOH	28
	β -FeOOH	31	β -FeOOH	17	β -FeOOH	45	β -FeOOH	29
	γ -FeOOH	33	γ -FeOOH	61	γ -FeOOH	29	γ -FeOOH	43
	Fe ₃ O ₄	23	Fe ₃ O ₄	14	Fe ₃ O ₄	0	Fe ₃ O ₄	0
十津川村	α -FeOOH	7	α -FeOOH	6	α -FeOOH	8	α -FeOOH	0
	β -FeOOH	16	β -FeOOH	22	β -FeOOH	28	β -FeOOH	30
	γ -FeOOH	51	γ -FeOOH	60	γ -FeOOH	63	γ -FeOOH	70
	Fe ₃ O ₄	26	Fe ₃ O ₄	12	Fe ₃ O ₄	0	Fe ₃ O ₄	0

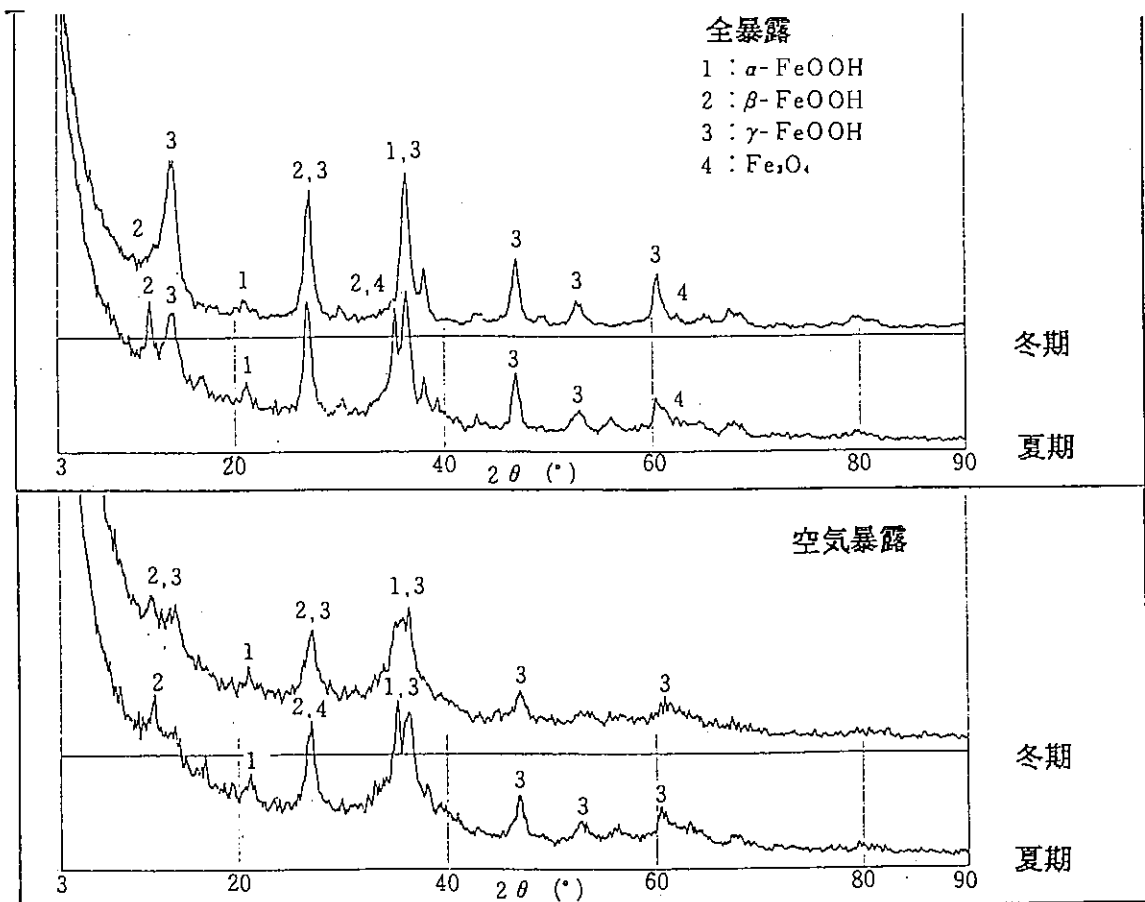


図4 奈良市における夏期と冬期での炭素鋼板の全暴露と空気暴露のX線回折パターン図

は α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH および Fe_3O_4 の4種であることが明らかになった。また全暴露において、奈良市と十津川村における腐食生成物の主成分を調べると、奈良市では夏期は主として γ -FeOOH と β -FeOOHが多く、冬期では主として γ -FeOOHが多かった。一方、十津川村では夏期、冬期ともに、主として γ -FeOOHが多く、 β -FeOOH, α -FeOOH および Fe_3O_4 は少なかった。また、空気暴露において、奈良市では夏期に β -FeOOHが多く、冬期に γ -FeOOHが多く、 Fe_3O_4 は検出されなかった。一方、十津川村では夏期、冬期ともに γ -FeOOHが多く、次いで β -FeOOHであり、 α -FeOOHは少なく、 Fe_3O_4 は奈良市と同様に検出されなかった。

結 論

平成5年度に県下4地点で全暴露および空気暴露による鉄、銅、銀の金属腐食調査を行った。これらの結果から、全暴露および空気暴露による鉄、銅、銀の腐食の実態が明らかになった。しかしながら、酸性降水量と金属腐食量との関係はデータ量の不足から不明であった。また、X線回析法により鉄の腐食生成物の同定ができ、これらの生成物は α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH および Fe_3O_4 の4種類であることが明らかになった。

これらの腐食生成物は地点、季節、暴露方法により異なるので、詳細の検討は今後の課題である。

道路周辺における窒素酸化物分布調査について（第2報）

植田直隆・田中俊也・松本光弘・小野泰美

Study on the Concentration Distribution of Nitric Oxide around Road (2)

Naotaka UEDA・Toshiya TANAKA・Mitsuhiro MATSUMOTO and Hiromi ONO

緒言

奈良県では沿道の窒素酸化物の常時監視をするため1989年度から国道369号線沿いの奈良市大宮町（奈良市立大宮小学校）と国道24号線沿いの橿原市八木町（橿原市役所）で実施しているが、これはあくまでも沿道のうちの1地点での測定であり、その地域での窒素酸化物の拡散状態を把握することはできない。そのため1993年度¹⁾は奈良市大宮交差点と北葛城郡河合町の西名阪法隆寺インター周辺の窒素酸化物濃度の分布状態を把握するため夏季と冬季の年2回、東洋濾紙株式会社製のフィルターバジ NO_xを用いて二酸化窒素濃度の分布状態を調査した。1994年度は小川商会製の NO_x 同時サンプラーを用いて、同様に奈良市大宮交差点と北葛城郡河合町の西名阪法隆寺インター周辺の2地域で夏季と冬季の年2回、一酸化窒素および二酸化窒素濃度の分布調査を実施した。

調査方法

小川商会製の NO_x 同時サンプラーをそれぞれの調査地域で50～60地点に設置した。自動車排ガスのように地上付近に発生源がある場合は、高度による濃度差が大きいので人の鼻の位置に近い概ね地上1.5m付近に設置した。

奈良市大宮交差点、河合町西名阪法隆寺インター周辺ともに夏季と冬季の2回実施した。サンプラーはそれぞれの調査で24時間曝露した。調査日時は次のとおりである。

大宮交差点周辺

夏季：1994年7月26日午後から27日午前中まで

冬季：1994年12月5日午後から6日午前中まで

西名阪法隆寺インター周辺

夏季：1994年8月23日午後から24日午前中まで

冬季：1995年1月17日午後から18日午前中まで

なお1995年1月17日早朝発生の兵庫県南部地震のため冬季の西名阪法隆寺インター周辺調査時は西名阪国道は不通であった。

サンプラーは回収後、中の吸収ろ紙を取り出し、マニュアルに従って蒸留水8mlで抽出後発色試薬2mlを加え、波長545nmでその吸光度を測定し濃度を求めた。

調査結果および考察

大宮交差点周辺は大宮小学校の北側を東西に国道369号線が延びているほか、国道24号線バイパスや県道奈良生駒線といった幹線道路も近くを走っている。またそれ以外の道路でも交通量が多い。建築物も多いが、公園等の緑地は少ない。そのため汚染物質は拡散しにくい地理条件になっている。一方、西名阪法隆寺インター周辺は西名阪国道と県道大和高田斑鳩線が交差している以外は自動車走行数も少なく、建築物も少ない。また周辺は田畑や空き地が多く夏季には緑が多いが、逆に冬季には少ない。そのため汚染物質は拡散されやすく夏季には植物の吸収・吸着による浄化も期待できる。

交通量は平成2年度全国道路交通情勢調査²⁾によると奈良市大宮交差点で国道369号線が28,717台/12時間（昼間）、また法隆寺インターと香芝インター間で46,183台/12時間（昼間）、県道大和高田斑鳩線の河合町大字穴間で14,102台/12時間（昼間）であった。

図1.1から図1.4に調査期間中の風配図を示す。調査期間中の天候は夏季は大宮交差点周辺調査時の7月26日の午後は曇り、27日の午前中は晴れであった。風向は7月26日の午後は南西の風が多く27日の午前中は0.5m/s以下が多かった。調査期間中の平均風速は1.4m/sであった。一方、西名阪法隆寺インター周辺調査時の8月23日午後から24日午前中は晴れで、風は23日午後は北風が強くなり、24日午前中は風が弱くなった。期間中の平均風速は2.0m/sであった。

冬季の大宮交差点周辺調査時は気圧配置が西高東低の冬型で12月5日の午後は晴れであったが、6日の午前中は曇りであった。風向は12月5日の午後は西ないし南西風が強くなり、6日の午前中は北西の風に変り次第に弱くなった。期間中の平均風速は4.1m/sであった。一方、西名阪法隆寺インター周辺調査時の1月17日から18日は移動性高気圧に覆われ天候は晴れであった。風向は17日の午後は北風が多く、6日の午前中は風速0.5m/s以下の時が多かった。期間中の平均風速は1.4m/sであった。

一酸化窒素および二酸化窒素の濃度分布調査結果は図2.1から図2.8までのとおりで、夏季は大宮交差点周辺で一酸化窒素は4～156ppb、二酸化窒素は16～28ppb、

西名阪法隆寺インター周辺では一酸化窒素は6~342ppb, 二酸化窒素は11~60ppbであった。冬季の調査結果は大宮交差点周辺で一酸化窒素は9~144ppb, 二酸化窒素は30~60ppb, 西名阪法隆寺インター周辺で一酸化窒素は20~64ppb, 二酸化窒素は21~39ppbとともに幹線沿いで濃度が高かった。

また幹線道路周辺での一酸化窒素および二酸化窒素の濃度は、夏季の国道369号線沿いで一酸化窒素は61~156ppb(平均100ppb), 二酸化窒素は23~28ppb(平均27ppb), 西名阪国道沿いで一酸化窒素は198~342ppb(平均257ppb), 二酸化窒素は32~60ppb(平均47ppb), 県道大和高田斑鳩線沿いで一酸化窒素は47~142ppb(平均94ppb), 二酸化窒素は19~35ppb(平均30ppb)であった。冬季の国道369号線沿いで一酸化窒素は50~144ppb(平均94ppb), 二酸化窒素は42~60ppb(平均52ppb), 県道大和高田斑鳩線沿いで一酸化窒素は36~69ppb(平均50ppb), 二酸化窒素は31~39ppb(平均34ppb)であった。

大宮交差点周辺では一酸化窒素の場合、夏季と冬季はよく似た濃度分布を示したが、二酸化窒素の場合は調査地域全域で冬季の方が2倍ほど濃度が高かった。調査当時は風速が強かったが、大宮交差点周辺は建物が多くて風の影響を受けにくい上に冬季の方が大気は安定で拡散されにくく、自動車排ガスが停滞し、二酸化窒素濃度が高くなったと推定される。

西名阪法隆寺インター周辺では、夏季の場合一酸化窒素と二酸化窒素濃度分布は濃度勾配を除けば比較的類似していたが、西名阪国道沿いでは一酸化窒素濃度は250ppb程度と高濃度を示した。冬季では西名阪国道が不通であったため、一酸化窒素および二酸化窒素濃度は県道大和高田斑鳩線沿いで若干高かったものの全般的に低く、これらの濃度が冬季でのこの地域のバックグラウンドと思われる。

一酸化窒素と二酸化窒素の濃度分布を比較すると大宮交差点周辺の夏季と冬季および西名阪法隆寺インター周辺の夏季調査ではともに幹線道路(国道369号線および西名阪国道)付近で濃度が高かったが、幹線からの距離減衰率は一酸化窒素の方がはるかに大きかった。一酸化窒素濃度は夏季、冬季とも大宮交差点周辺で幹線の北側では幹線から100m, 南側では60m離れるとほぼ一定となった。西名阪法隆寺インター周辺の夏季調査では西名阪国道の北側、南側とも西名阪国道から50m程度離れると一酸化窒素濃度はほぼ一定となった。二酸化窒素についてもほぼ同様であった。西名阪法隆寺インター周辺の方がその距離が小さいのは西名阪法隆寺インター周辺では建築物が少ない上に、道路が高架になっていて拡散されやすいためと思われる。

二酸化窒素濃度と窒素酸化物濃度(一酸化窒素+二酸

化窒素)の比の分布状態を図3.1から図3.4に示す。一般に発生源から排出される窒素酸化物の大部分は一酸化窒素で、それが空気中でしだいに酸化されて二酸化窒素になるが、特に太陽光と炭化水素の存在でさらに加速される。一方、二酸化窒素の地表付近での停滞時間は約2週間と推定されている³⁾。そのため二酸化窒素濃度と窒素酸化物濃度の比は主要な発生源の目安、すなわち値が小さいほど窒素酸化物の発生源が近いことを示す。

大宮交差点周辺では夏季、冬季ともに幹線沿いで0.2~0.3, 幹線から離れたところでは0.6~0.7で、全域で相対的に夏季の方が0.1程度低かった。これは一酸化窒素の濃度分布は冬季と夏季で余り変らなかったが、二酸化窒素の濃度分布は調査地域全域で冬季の方が2倍ほど濃度が高かったためである。

一方西名阪法隆寺インター周辺では夏季の調査では西名阪国道沿いでは0.2, 県道大和高田斑鳩線沿いでは0.3程度と低く、それら両幹線から離れたところでは0.6~0.7であった。冬季では西名阪国道が不通であったため、最も小さい県道大和高田斑鳩線沿いで0.4程度、それ以外では0.5~0.6と余り差はなかった。このことはこの地域での窒素酸化物の主要な発生源は西名阪国道からの自動車排ガスであることを示している。

結 論

大宮交差点周辺の夏季と冬季の調査を比較すると一酸化窒素では、濃度分布にそれほど差はなかったが、二酸化窒素は調査地域全域で冬季の方が2倍ほど濃度が高かった。これは調査当時風は強かったものの、大宮交差点周辺は建物が多く風の影響を受けにくい上に、冬季の方が大気は安定で拡散されにくかったためと考えられる。一方、西名阪法隆寺インター周辺では西名阪国道沿いでは夏季調査で一酸化窒素濃度は250ppb程度と高濃度を示した。冬季では調査期間中、西名阪国道が不通であったため、一酸化窒素および二酸化窒素濃度は県道大和高田斑鳩線沿いで若干高かったものの全般的に低く、これらの濃度が冬季でのこの地域のバックグラウンドと思われる。また大宮交差点周辺の夏季と冬季および西名阪法隆寺インター周辺の夏季調査では幹線からの一酸化窒素と二酸化窒素濃度の距離減衰率を比較すると一酸化窒素の方が大きかった。

文 献

- 1) 植田直隆, 他: 奈良県衛生研究所年報, 28, 61-68 (1994)
- 2) 奈良県土木部道路維持課: 一般交通量調査表(平成2年度全国道路交通情勢調査)
- 3) 近藤次郎編: "大気汚染-現象の解析とモデル化-", p.21-p.23 (1975), コロナ社

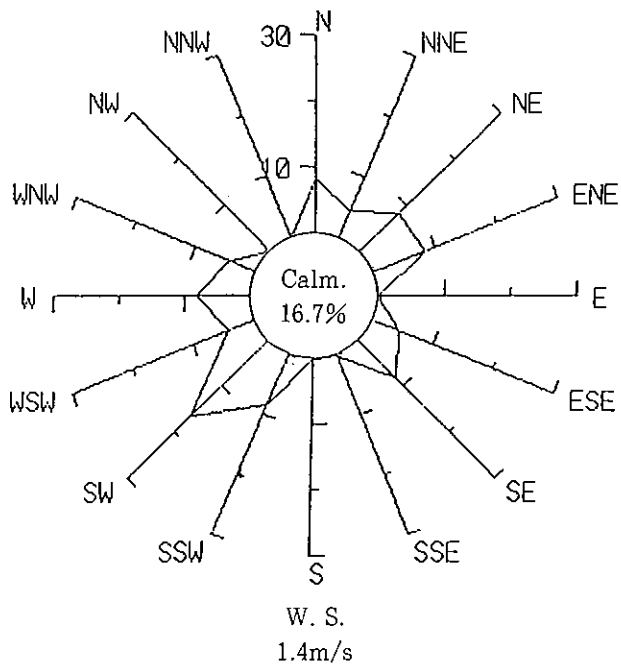


図1. 1 風配図
大宮交差点周辺 (夏季)

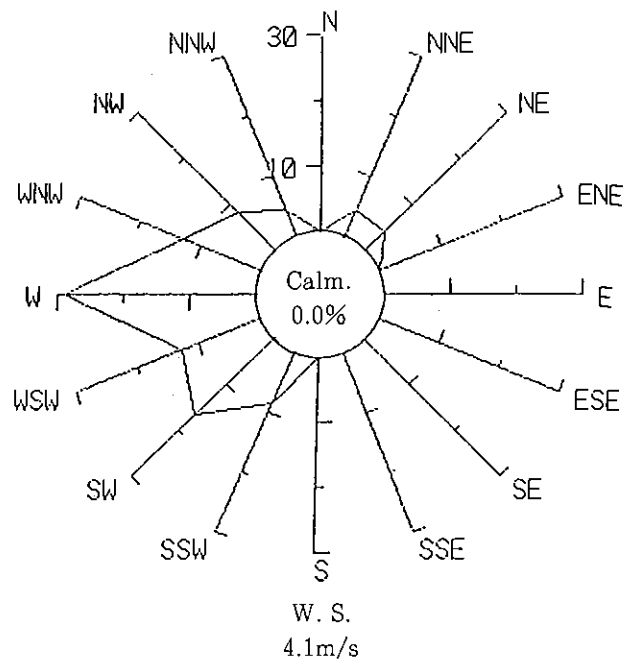


図1. 2 風配図
大宮交差点周辺 (冬季)

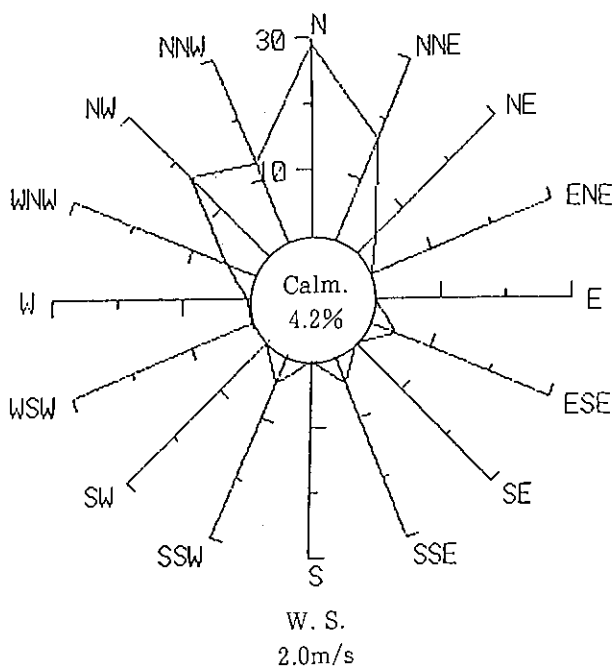


図1. 3 風配図
西名阪法隆寺インター周辺 (夏季)

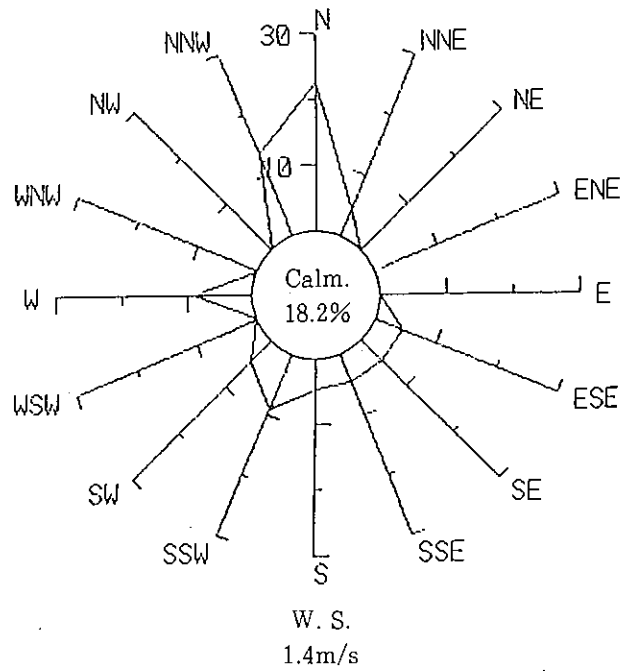
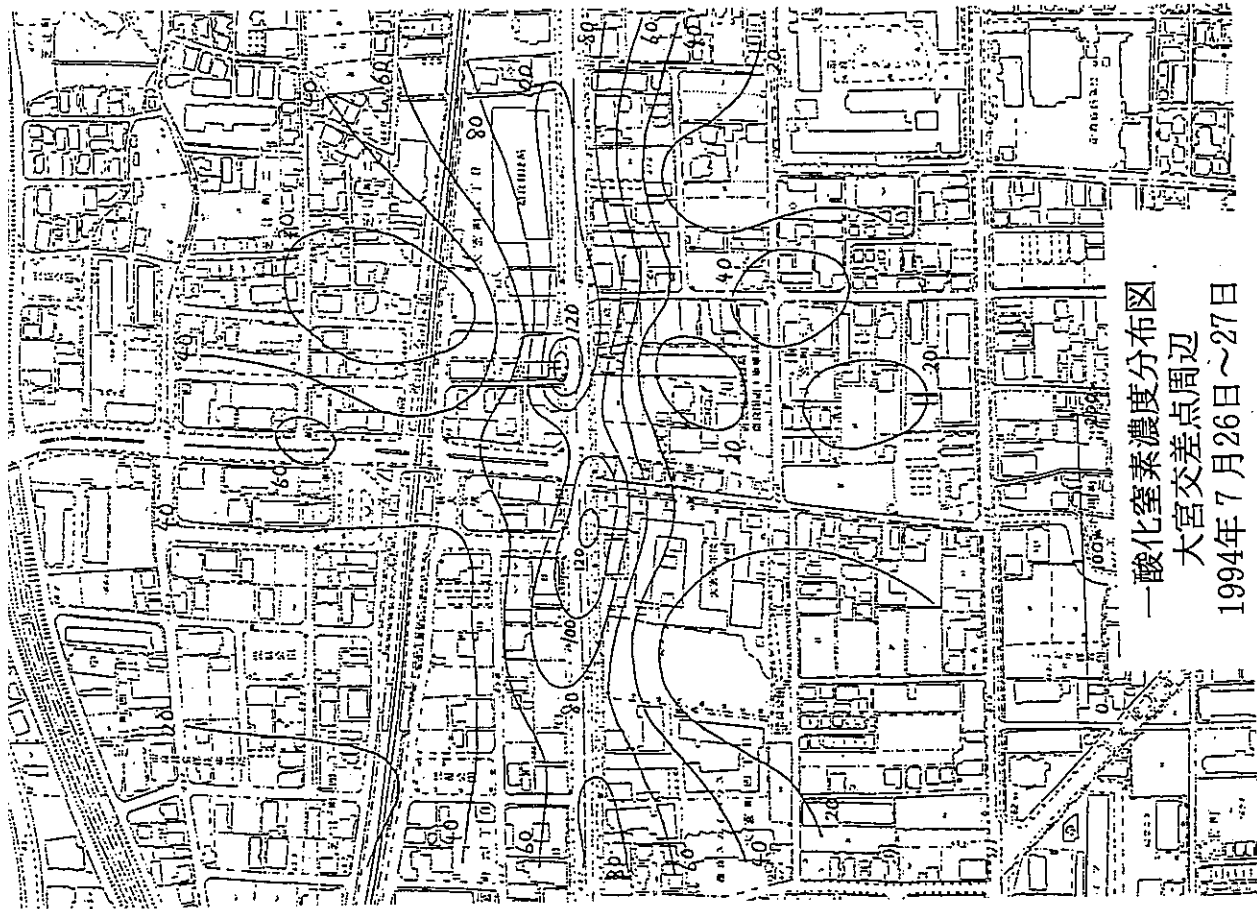
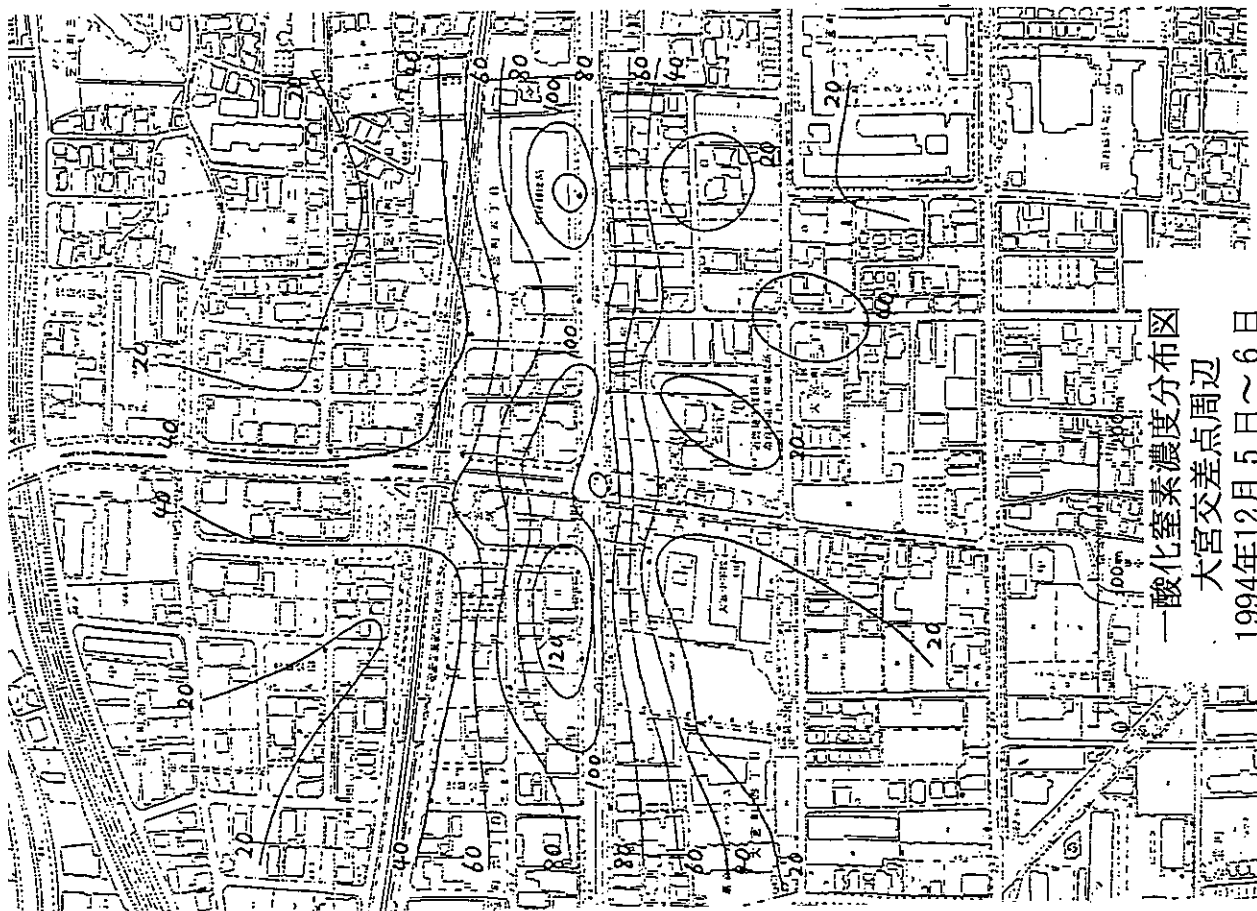


図1. 4 風配図
西名阪法隆寺インター周辺 (冬季)



一酸化窒素濃度分布図
大宮交差点周辺
1994年7月26日～27日

図 2. 1 一酸化窒素濃度分布図
大宮交差点周辺 (夏季)



一酸化窒素濃度分布図
大宮交差点周辺
1994年12月5日～6日

図 2. 2 一酸化窒素濃度分布図
大宮交差点周辺 (冬季)

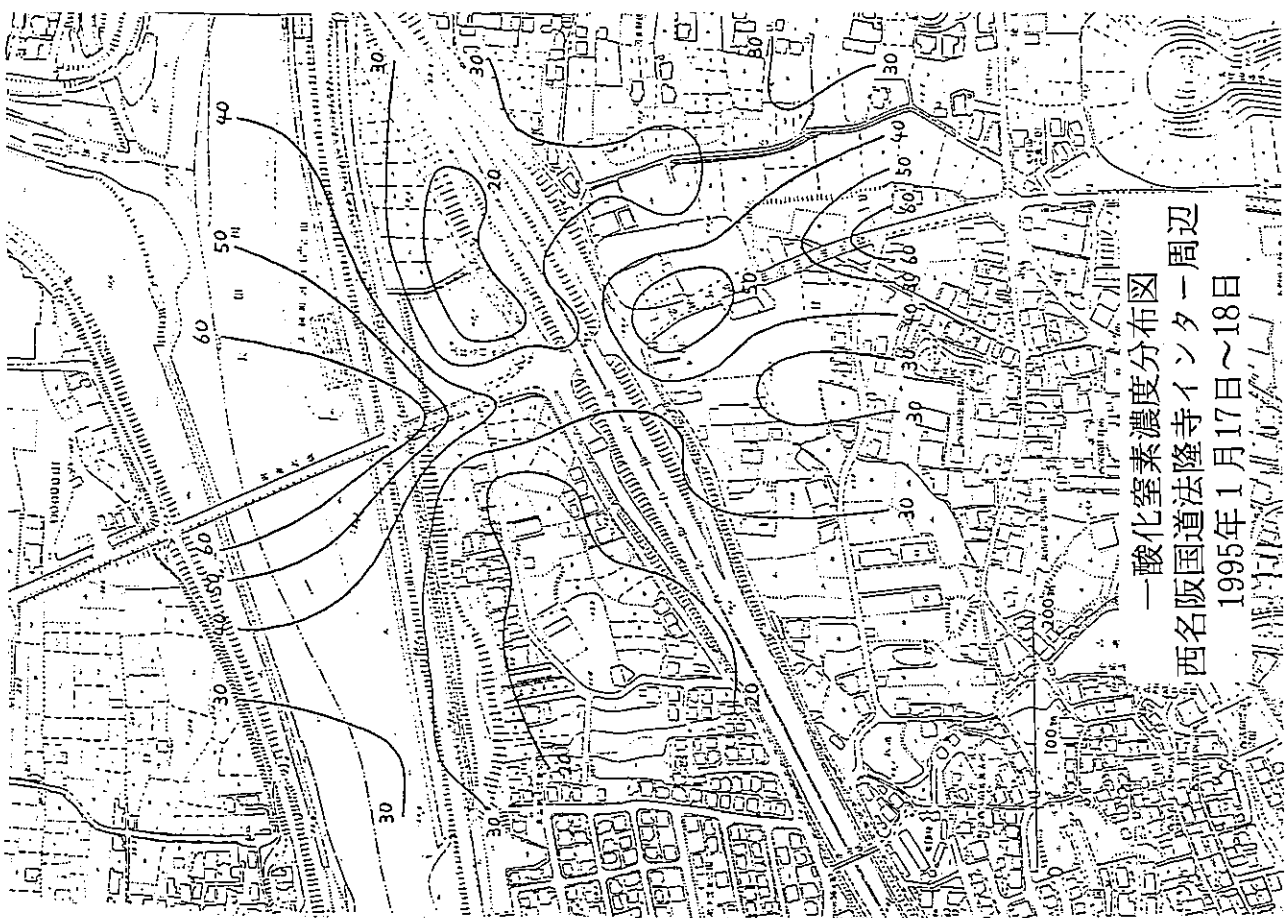


図 2. 4 一酸化窒素濃度分布図
西名阪国道法隆寺インター周辺 (冬季)

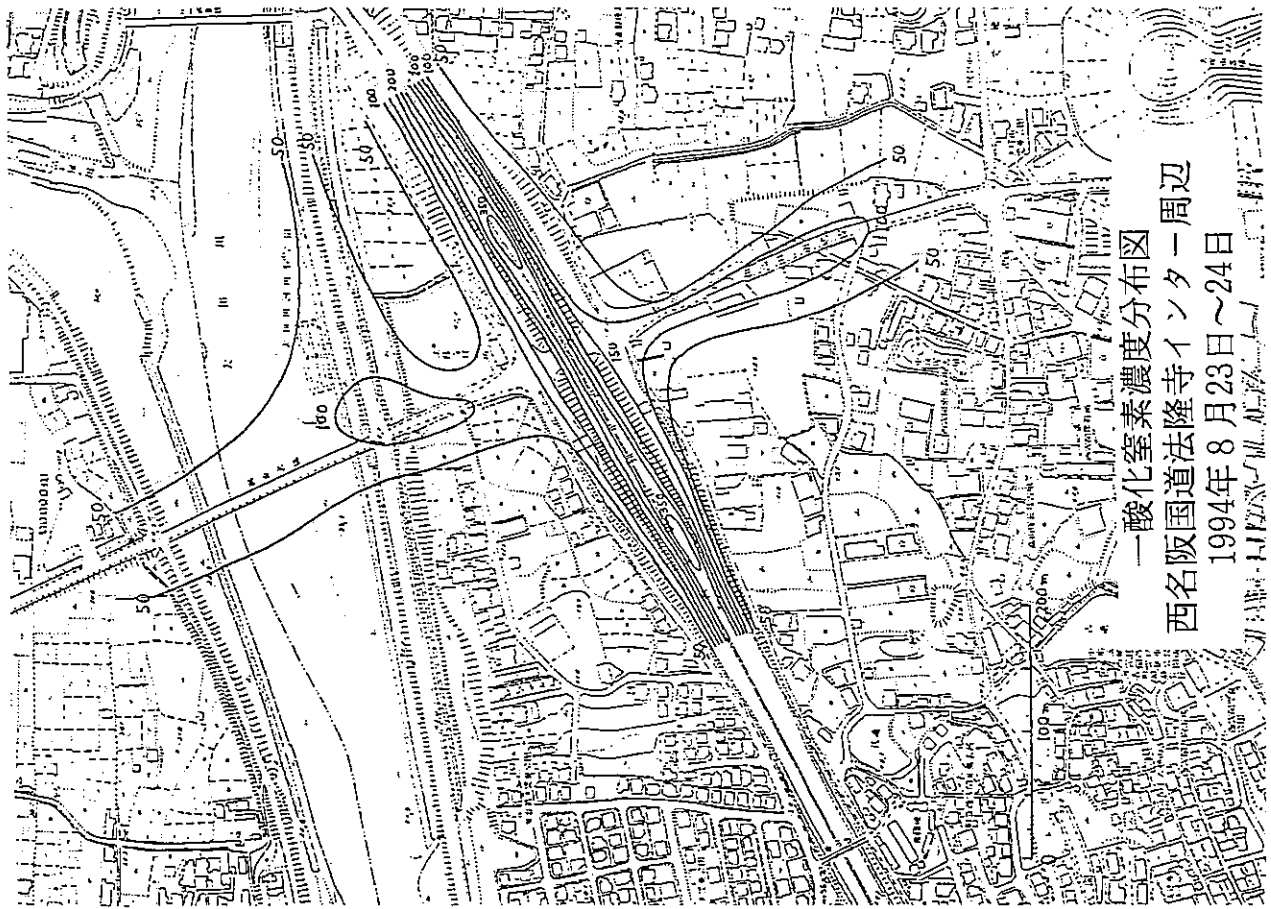


図 2. 3 一酸化窒素濃度分布図
西名阪国道法隆寺インター周辺 (夏季)

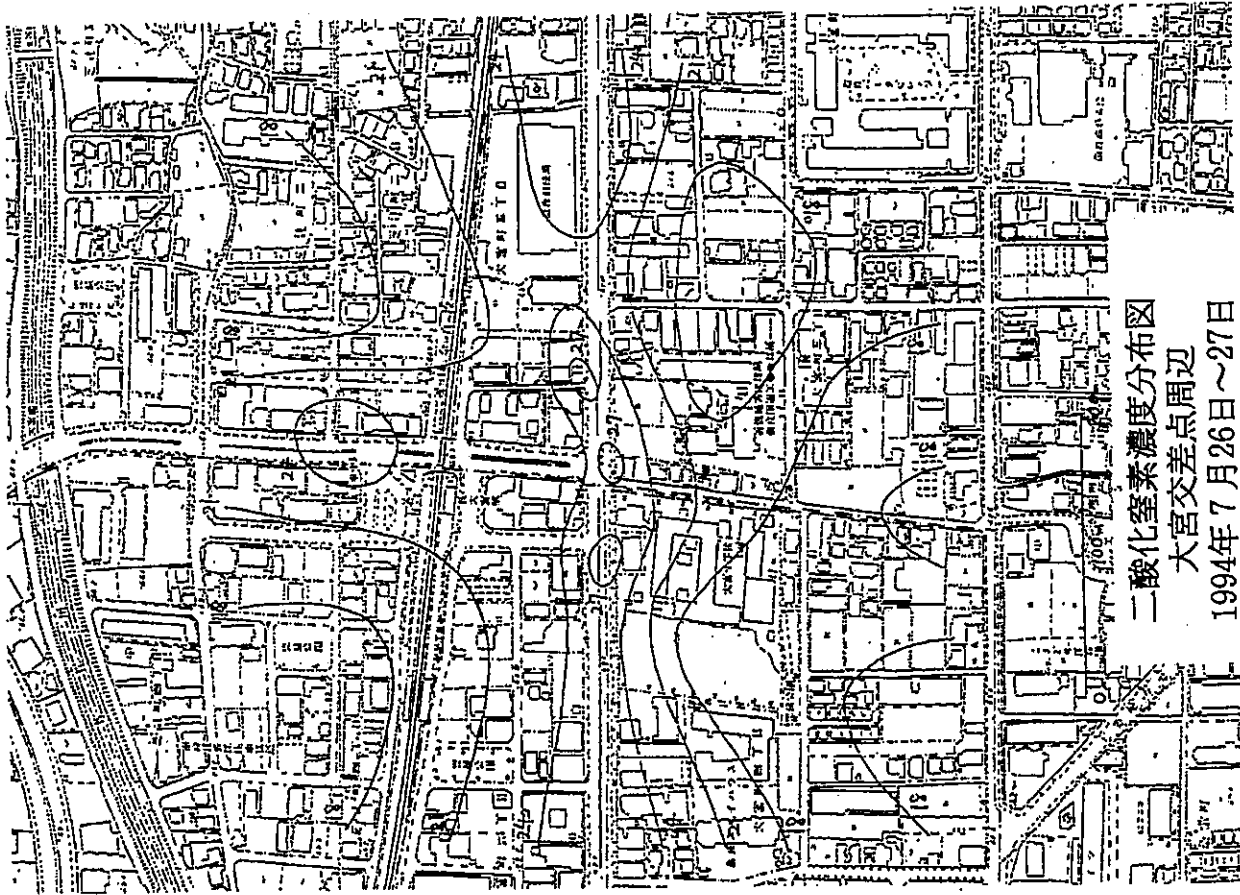


図 2. 5 二酸化窒素濃度分布図
大宮交差点周辺 (夏季)

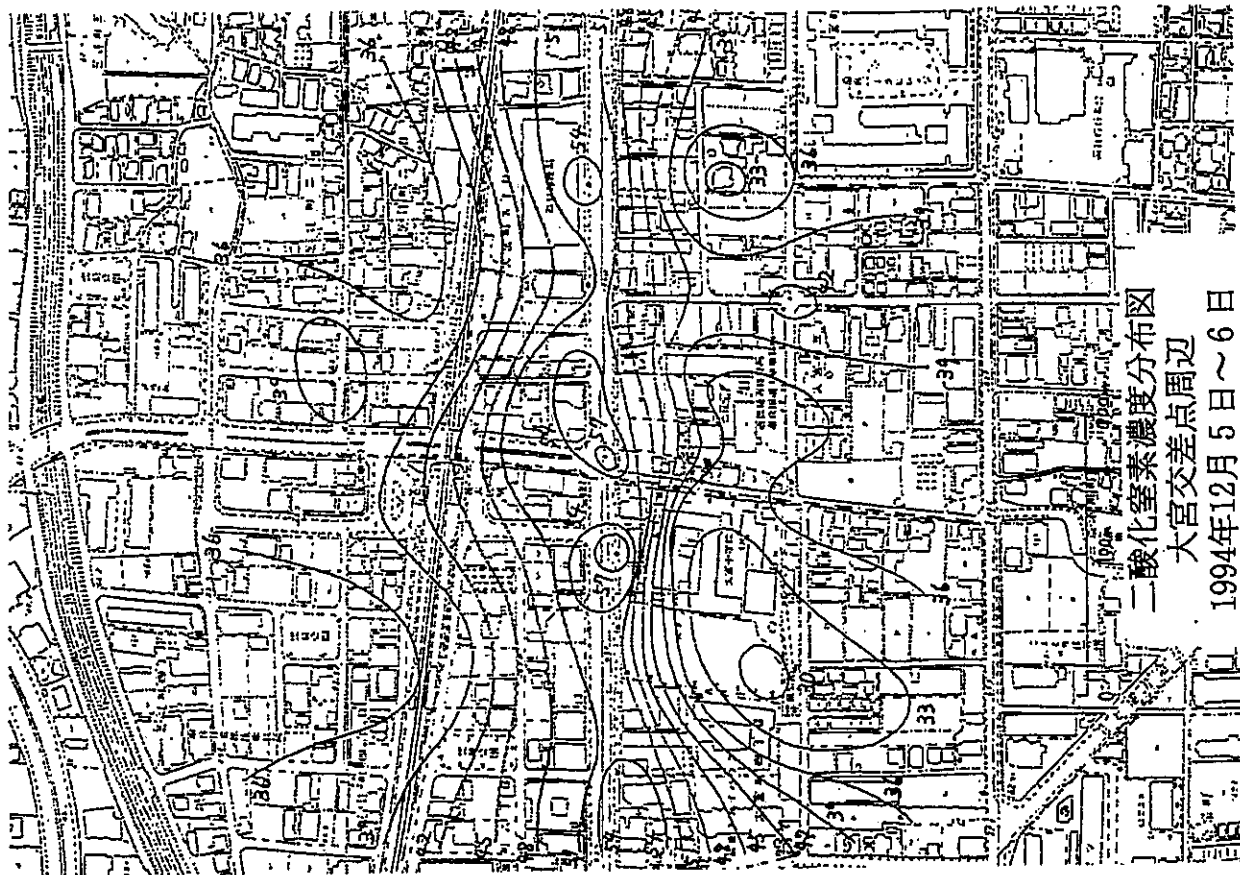


図 2. 6 二酸化窒素濃度分布図
大宮交差点周辺 (冬季)

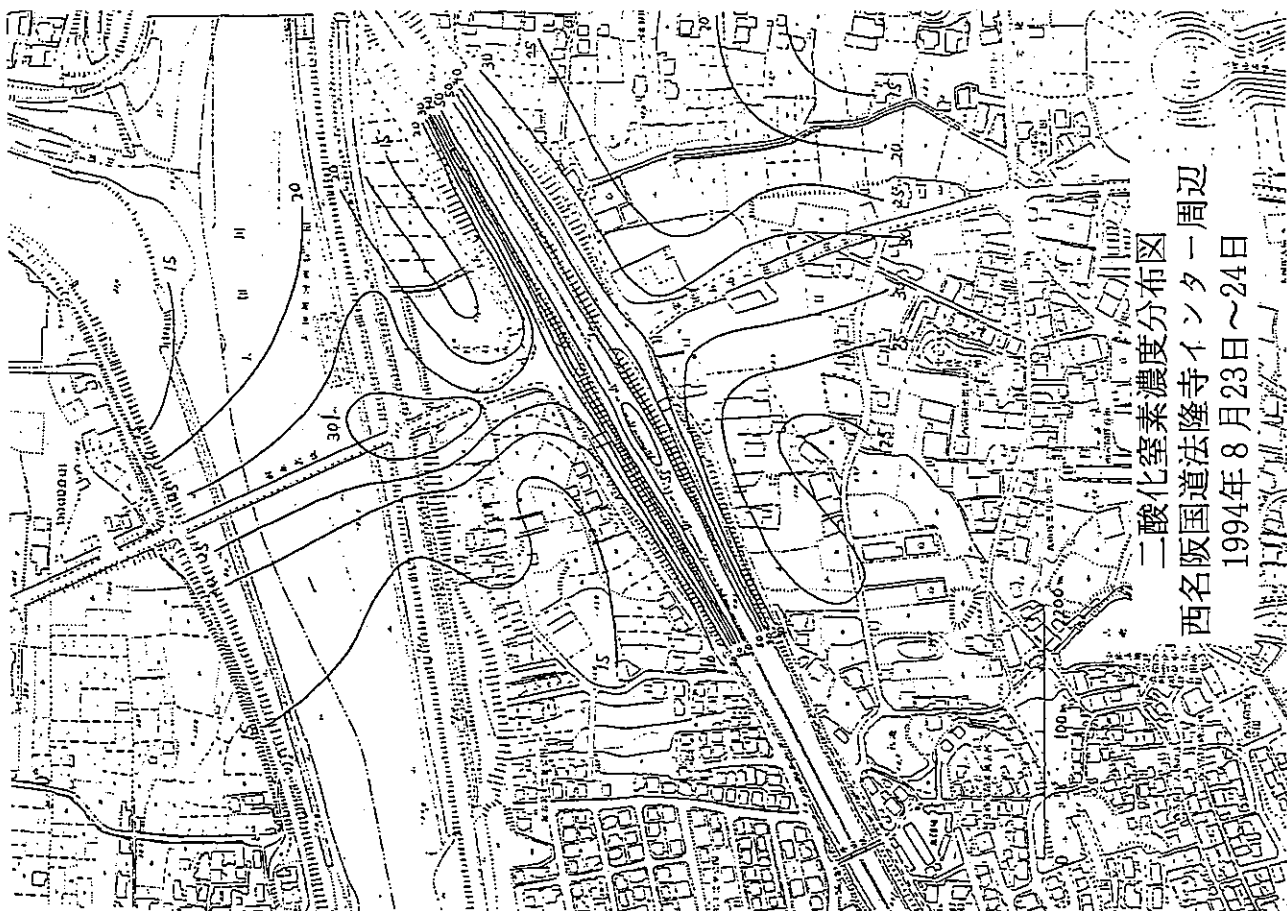


図 2. 7 二酸化窒素濃度分布図

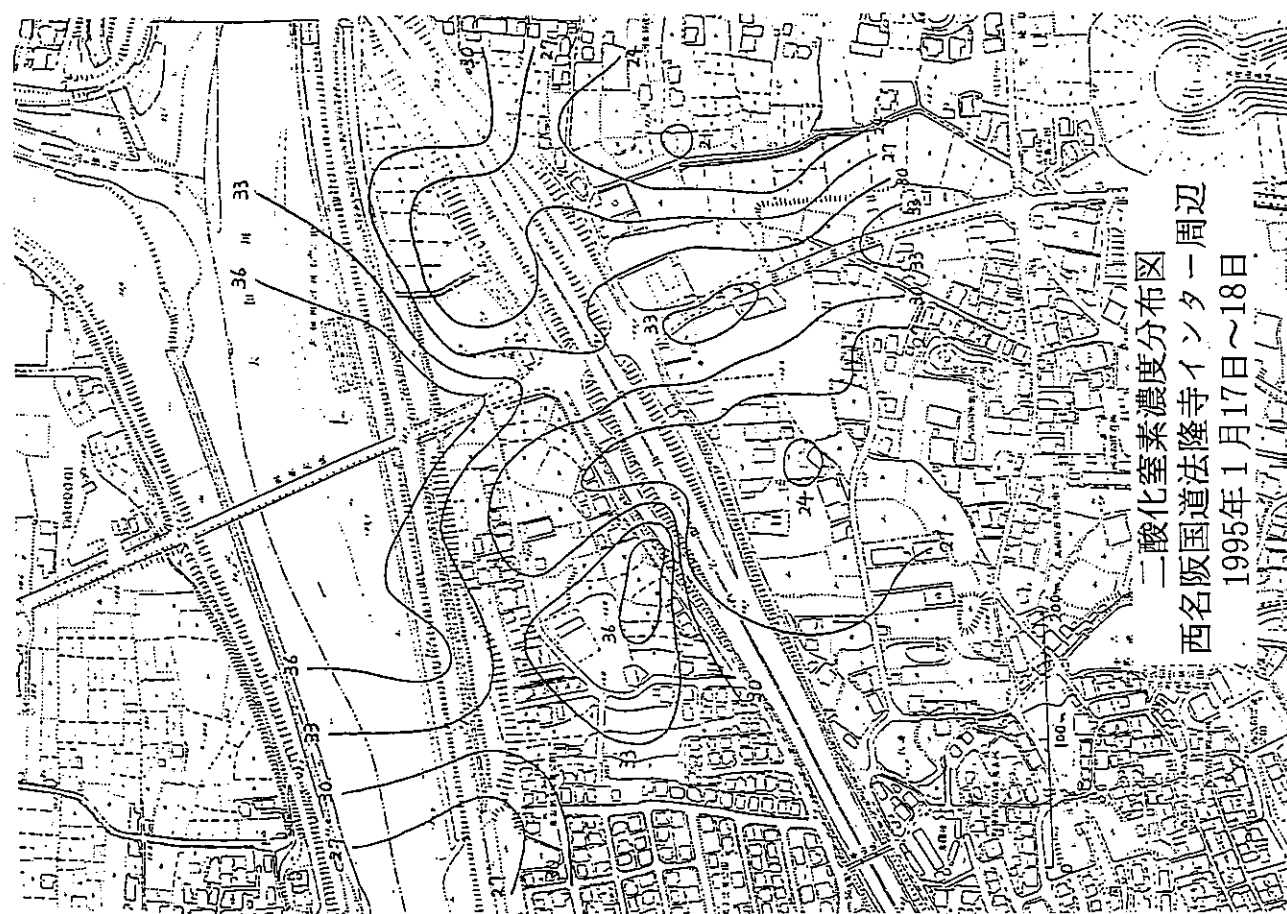


図 2. 8 二酸化窒素濃度分布図

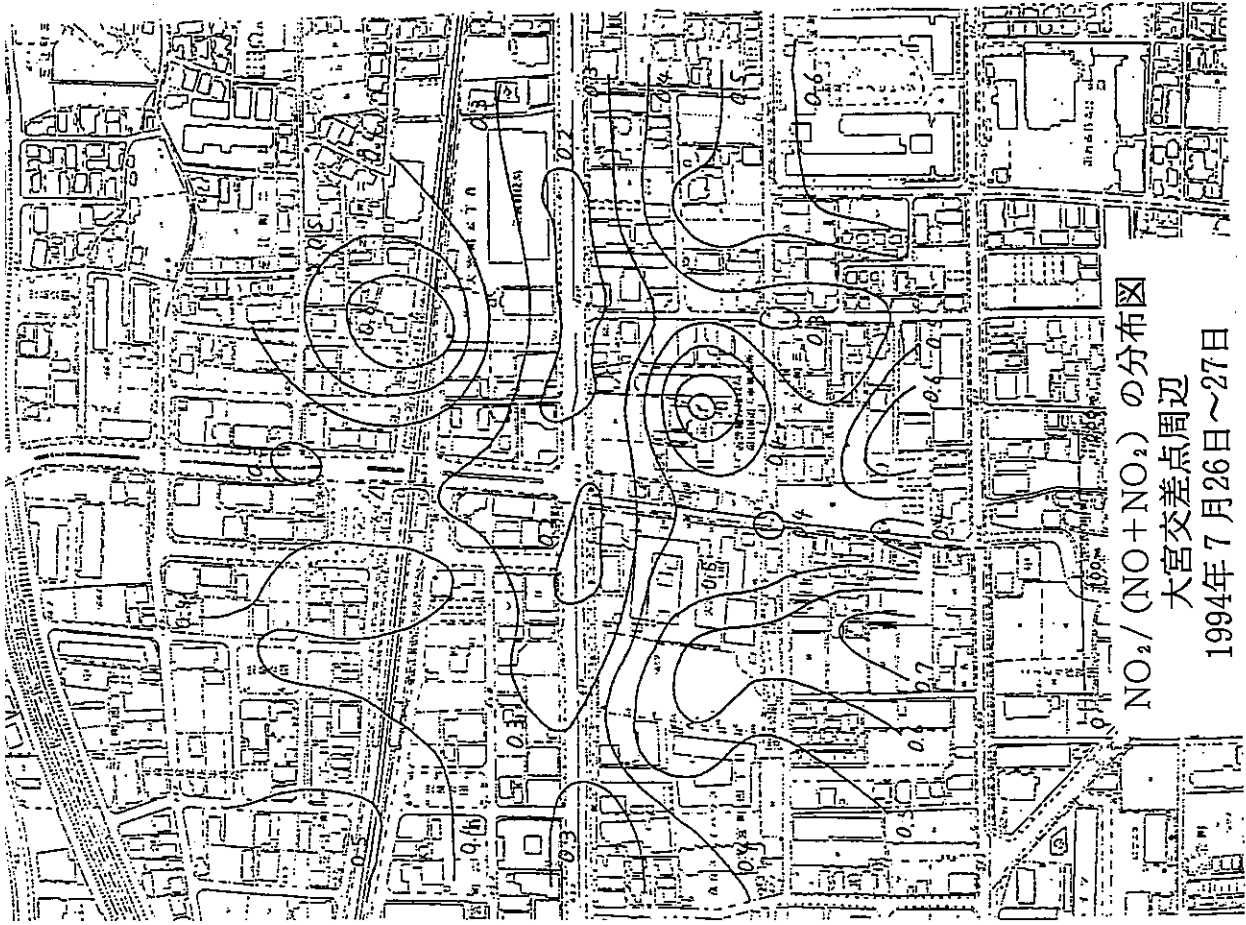


図 3. 1 NO₂/(NO+NO₂)
大宮交差点周辺 (夏季)

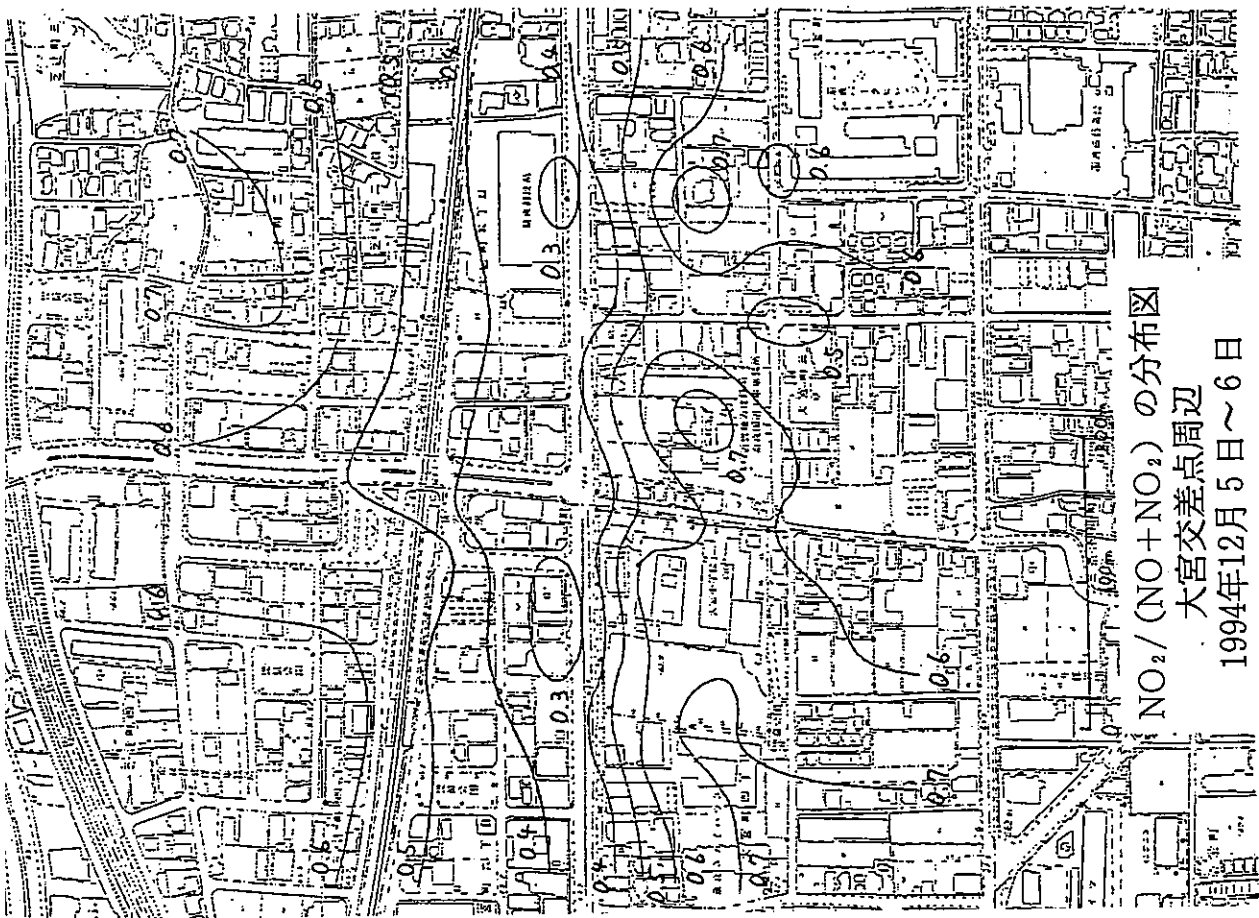


図 3. 2 NO₂/(NO+NO₂)
大宮交差点周辺 (冬季)

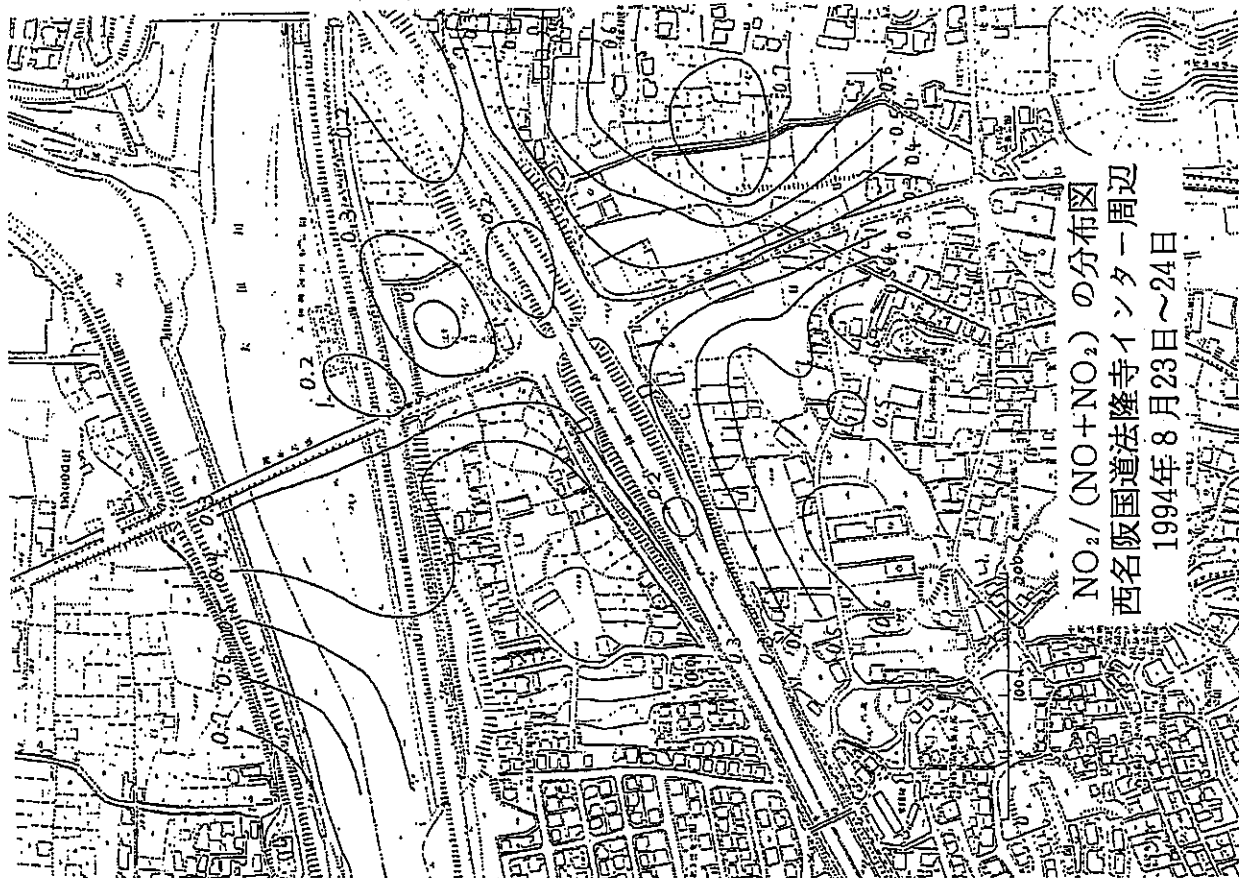


図 3. 3 $\text{NO}_2 / (\text{NO} + \text{NO}_2)$
 西名阪国道法隆寺インター周辺 (夏季)

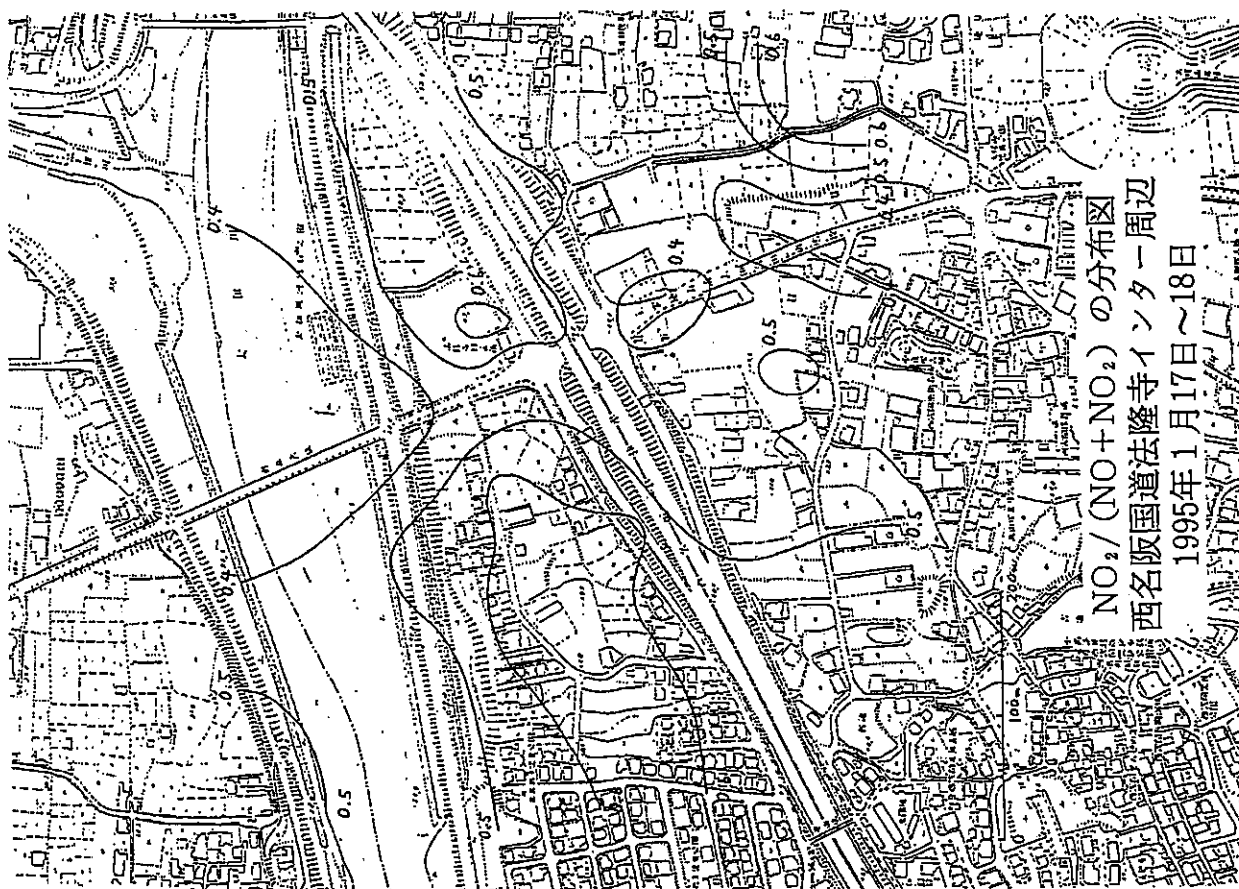


図 3. 4 $\text{NO}_2 / (\text{NO} + \text{NO}_2)$
 西名阪国道法隆寺インター周辺 (冬季)

鶏糞コンポスト化装置の臭気排出実態について

西井保喜・本多正俊・小野泰美

Actual Condition of Odors Produced from Poultry Feces Composting Unit

Yasuyoshi NISHII・Masatoshi HONDA and Hiromi ONO

緒言

ここ数年、奈良県内の畜産に係わる悪臭の苦情件数は減少傾向にあるが、依然として悪臭苦情件数に占める割合が多い状況にある¹⁾。特に家畜排泄物に基づく臭気が悪臭苦情の主因になる例が多く、その処理方法もいくつかあるがその中でも今回は省スペース・省エネルギーでなおかつ短期間で堆肥化処理できる鶏糞コンポスト化装置に注目し、そこから発生する臭気の排出実態について調査を実施したのでその結果について報告する。

なお、本調査は平成6年度環境庁大気保全局の委託を受けて実施したものである。

調査方法

1. 調査対象事業場等の概要

(1) 事業場概要

事業場の配置図を図1に示した。当該事業場は高床式

開放型鶏舎2棟、低床式開放型鶏舎1棟を備え、飼養羽数約20000羽の県内では中規模の養鶏場であり、公害防止については鶏糞はコンポスト化装置で堆肥化処理し、排水はニップドリンカーを設置しているため鶏舎内からは排出しないシステムとなっている。

なお、当該事業場は奈良市の東端部の山間に位置し、周辺にはゴルフ場や数軒の民家が点在している状況にある。

(2) 鶏糞コンポスト化装置の概要

場内南側にある鶏糞堆積場及び肥料置き場近傍に設置されているこの装置は上槽・下槽にセパレートされた2槽式になっており、上槽については直接外部より新鮮なエア（気温低下時はヒーターを使用）をまた下槽については、熱交換によって暖められた新鮮なエアをそれぞれの槽の下部に設けられた攪拌通気翼を通じて送り込み好気発酵させて鶏糞を堆肥化処理するものであるが、

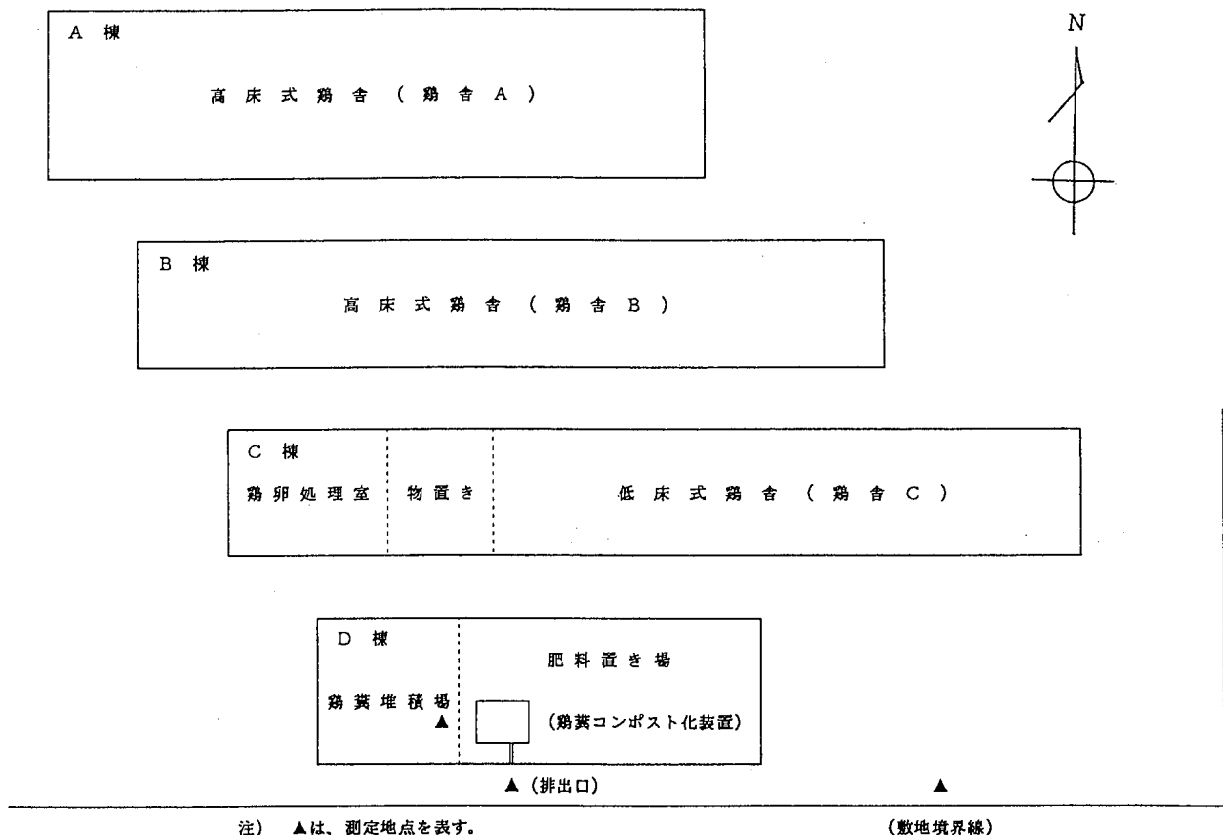


図1 事業場配置図

現在のところ発酵過程で発生する臭気についての脱臭対策は講じられていない。

なお、この装置の仕様を表1にまたその断面図を図2に示した。

また、この装置は従来の天日乾燥施設に比べ設置面積が少なく、密閉型のため夏場と冬場の処理量がほぼ一定しているのが特長である。

(3) 鶏糞コンポスト化装置を用いての肥料製造作業について

鶏舎に溜まった生鶏糞（生鶏糞発生量：約3 t/日）を鶏糞堆積場に搬入し、鶏糞中の水分量が約60%程度になった頃を見計らって、鶏糞コンポスト化装置の上槽に投入し（投入量：約2.7 t/回）、ここで4日から6日程度自動制御による間欠攪拌（第一発酵）を行った後、下

表1 鶏糞コンポスト化装置仕様

項目	型式	SK-800N	
寸法	全高	4.70m	
	直径	3.30m	
	槽高	2.20m	
	総容積	16.81 ^m ₃	
	有効容積	上	9.60 ^m ₃
		下	4.00 ^m ₃
	乾燥重量	7.000kg	
動力	攪拌軸駆動式	油圧回転式	
	取出方式	油圧ダンプスライド式	
	攪拌駆動	3.7kW	
	送風機	上	3.4kW
		下	0.4kW
	排気ファン	0.2kW	
	非常用ヒーター	3.0kW	
	処理能力		1.5~3.5 ^m ₃ /日
			水分率75%~60% 処理能力は、畜種・生糞水分によって異なります。

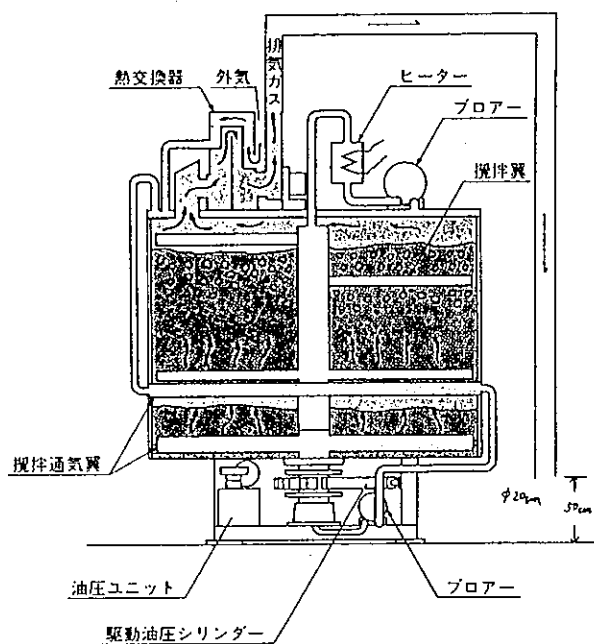


図2 鶏糞コンポスト化装置断面図

槽へ落とし込みを行い、さらに1日から2日程度自動制御による間欠攪拌（第二発酵）を行う。また、この半製品については取り出した後、肥料堆積場にて熟成させ袋詰めをして製品として出荷する。（製品量：約1 t/回）

(4) 鶏糞コンポスト化装置からの臭気の発生状況について

鶏糞コンポスト化装置からの臭気は、塩化ビニル管を通じて地上50cmの低位置より排出しており、養鶏場特有の臭気を発生させている。

なお、現在のところ悪臭苦情はない。

2. 測定方法

(1) 測定日

- 鶏糞投入日時：平成6年10月17日 午前9時
- 第1回目測定：平成6年10月17日 午前10時から11時
(鶏糞投入直後)
- 第2回目測定：平成6年10月17日 午後3時から4時
(鶏糞投入6時間後)
- 第3回目測定：平成6年10月18日 午前10時から11時
(鶏糞投入24時間後)
- 第4回目測定：平成6年10月20日 午前10時から11時
(鶏糞投入72時間後)

(2) 測定地点

測定については、鶏糞コンポスト化装置排出口、鶏糞堆積場雰囲気、敷地境界南側の3地点で行った。

なお、測定地点を図1に示した。

(3) 測定方法

① 機器分析

機器分析については、「悪臭物質の測定の方法」(昭和47年環境庁告示第9号)に準じて測定を行った。

② 官能試験

官能試験については、「嗅覚を用いる臭気の判定試験の方法」(平成4年環境庁告示第92号)に準じて測定を行った。

なお、周辺環境影響調査については「六段階臭気強度表示法²⁾」に基づいて行った。

測定結果及び考察

1. 周辺環境影響調査結果

本養鶏場の周辺環境影響調査を実施し、測定点を図3にまたその結果を表2に示した。当時の風向が北から西で養鶏場に対しちょうど風下側であったため鶏糞コンポスト化装置より東方約70m離れた養鶏場入口地点で最大の臭気強度3を示し、らくに養鶏場特有の臭気が感じられた。また鶏糞コンポスト化装置より南東へ約60m離れた国道合流地点でも臭気強度は2であった。

なお、これにより鶏糞コンポスト化装置を含む養鶏場特有の臭気が鶏糞コンポスト化装置を中心として半径70mの範囲で十分に影響を及ぼしているということもわかっ

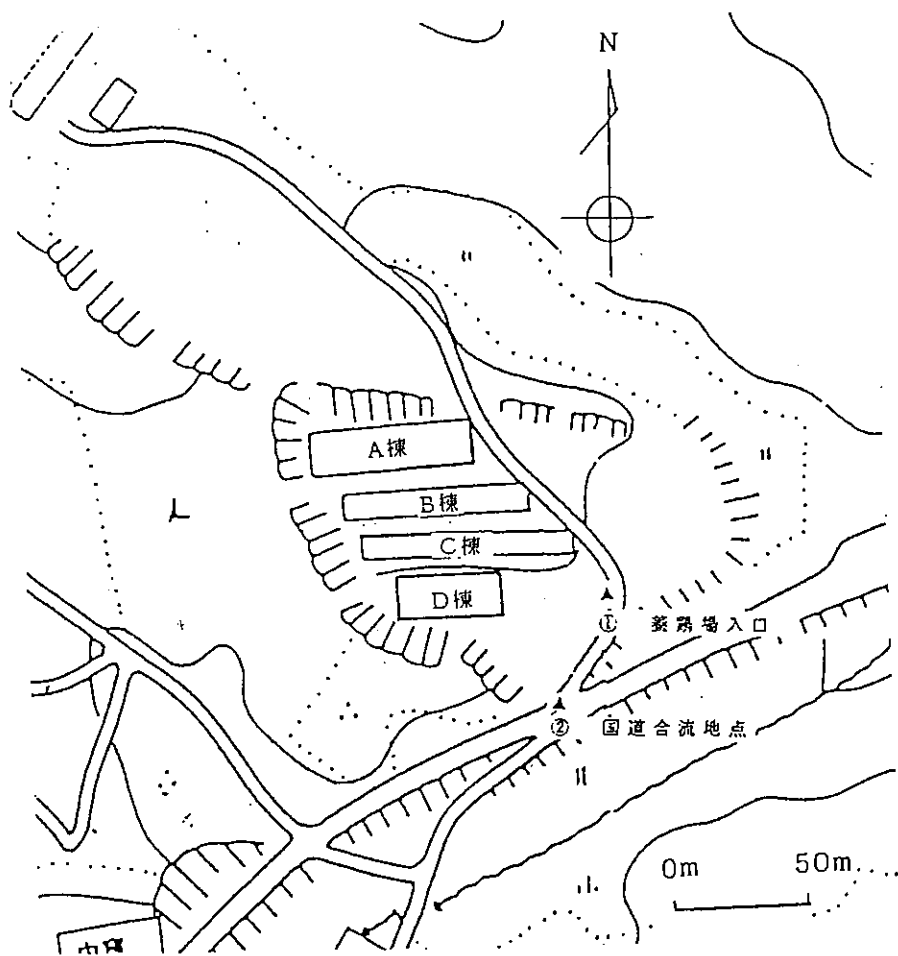


図3 周辺環境測定点図

表2 周辺環境影響測定結果

調査日	H 6 / 10 / 17		H 6 / 10 / 18		H 6 / 10 / 20	
測定時間	15:30~15:40		11:10~11:20		11:10~11:20	
天候	晴れ		晴れ		晴れ	
気温(°C)	18		19		22	
湿度(%)	60		61		65	
風向	N-W		S		まわる	
風速(m/s)	0.7		1.2		1.3	
調査地点	①場内入口	②国道合流	①場内入口	②国道合流	①場内入口	②国道合流
臭気強度	3	2	0	0	1	0
快・不快度	-2	-1	0	0	-1	0
臭気質	養鶏場臭	養鶏場臭	****	****	養鶏場臭	****

た。

また風向が南もしくは風がまわっている状況のときは、たまに養鶏場特有の臭気を感じられたかほとんど感じられない程度のおいであつた。

2. 測定結果

測定当日の気象状況を表3にまた測定結果を表4から表6に示した。

(1) 鶏糞コンポスト化装置排出口

アンモニアについては、4回すべての測定において高濃度に検出され、第1回目と第4回目の測定時には2600~2800ppmと特に高濃度に検出された。メチルメルカプタンについても同様に4回すべての測定において高濃

表3 気象状況

	H6/10/17	H6/10/17	H6/10/18	H6/10/20
測定時刻	10:30	16:00	10:30	10:30
天 候	曇り	晴れ	晴れ	晴れ
気 温 (°C)	19	18	19	22
湿 度 (%)	70	60	61	65
風 向	N	N-W	S	風まわる
風速 (m/s)	1.0	0.7	1.2	1.3

度に検出された。硫化水素については、比較的低濃度でありアンモニアとは全く対照的な挙動を示し第3回目の測定時に濃度が最も高かった。硫化メチルについても4回すべての測定において高濃度に検出されており、これについては減衰傾向もみられた。二硫化メチルについても4回すべての測定において高濃度に検出されたが、硫化メチルとは対照的に第4回目の測定時が最も高かった。トリメチルアミンについても4回すべての測定において高濃度に検出されたが、挙動に傾向はみられなかった。アルデヒド類については、プロピオンアルデヒド・イソブチルアルデヒド・イソバレルアルデヒドのみが高濃度に検出され、プロピオンアルデヒドを除いて減衰傾向がみられた。低級脂肪酸類については、イソ吉草酸が若干検出されたぐらいでほとんど検出されなかった。臭気濃度については、第2回目の測定時に最高55000を検出した。また排ガス量は全体的にほぼ一定であったが2回目の測定時が若干多かった。排ガス温度については、鶏糞投入直後から上昇し始め鶏糞投入72時間後には鶏糞投入直後よりも温度は下がっていた。

次にOER(臭気排出強度)値³⁾を表7に示した。それについてみると、この装置のOER値は 8.3×10^4 から 5.4×10^5 の範囲にあり、この装置だけで小規模の悪臭公害が起こっているかまたはその可能性を内在してい

表4 測定結果(鶏糞コンポスト化装置排出口)

採 取 日	10/17	10/17	10/18	10/20
採 取 時 刻	10:45	16:10	11:00	11:00
ア ン モ ニ ア (ppm)	2783	1689	945	2633
メチルメルカプタン (ppm)	0.26	0.33	0.25	0.13
硫 化 水 素 (ppm)	0.014	0.015	0.039	<0.01
硫 化 メ チ ル (ppm)	0.50	0.27	0.22	0.058
二 硫 化 メ チ ル (ppm)	0.061	0.060	0.046	0.32
トリメチルアミン (ppm)	0.14	0.076	0.41	0.29
アセトアルデヒド (ppm)	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
プロピオンアルデヒド (ppm)	0.05	0.12	0.15	<0.002
ノルマルブチルアルデヒド (ppm)	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003
イソブチルアルデヒド (ppm)	0.02	0.016	0.011	<0.0009
ノルマルバレルアルデヒド (ppm)	<0.0007	<0.0007	0.007	<0.0007
イソバレルアルデヒド (ppm)	0.011	0.027	0.0029	<0.0002
プ ロ ピ オ ン 酸 (ppm)	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
ノ ル マ ル 酪 酸 (ppm)	<0.00007	<0.00007	<0.00007	<0.00007
ノ ル マ ル 吉 草 酸 (ppm)	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
イ ソ 吉 草 酸 (ppm)	0.00021	0.0001	0.00021	<0.00005
臭 気 濃 度	23000	55000	9800	17400
排 ガ ス 量 (Nm ³ /分)	8.3	9.8	8.5	8.0
排 ガ ス 温 度 (°C)	38	41	41	28

表5 測定結果(鶏糞堆積場雰囲気)

採取日	10/17	10/17	10/18	10/20
採取時刻	10:30	15:50	10:45	10:45
アンモニア (ppm)	2.7	<0.1	2.6	0.78
メチルメルカプタン (ppm)	<0.0001	0.0002	0.0004	0.0003
硫化水素 (ppm)	0.0009	0.0005	0.0008	<0.0005
硫化メチル (ppm)	0.0015	0.0039	0.0041	0.0027
二硫化メチル (ppm)	0.0004	0.0006	0.0009	0.0010
トリメチルアミン (ppm)	<0.0001	0.0003	<0.0001	0.044
アセトアルデヒド (ppm)	0.01	0.008	<0.002	<0.002
プロピオンアルデヒド (ppm)	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
ノルマルブチルアルデヒド (ppm)	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003
イソブチルアルデヒド (ppm)	0.0039	<0.0009	<0.0009	<0.0009
ノルマルバレールアルデヒド (ppm)	0.009	<0.0007	0.0046	<0.0007
イソバレールアルデヒド (ppm)	0.0013	<0.0002	<0.0002	<0.0002
プロピオン酸 (ppm)	0.0022	<0.002	<0.002	0.0045
ノルマル酪酸 (ppm)	0.0018	0.00036	0.00057	0.0023
ノルマル吉草酸 (ppm)	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
イソ吉草酸 (ppm)	0.00053	0.00031	0.00020	0.00072
臭気濃度	<30	310	55	<30

表6 測定結果(敷地境界南側)

採取日	10/17	10/17	10/18	10/20
採取時刻	10:10	15:40	10:15	10:30
アンモニア (ppm)	0.20	0.67	0.84	0.23
メチルメルカプタン (ppm)	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
硫化水素 (ppm)	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
硫化メチル (ppm)	<0.0001	<0.0001	0.0002	<0.0001
二硫化メチル (ppm)	<0.0003	0.0004	0.0004	<0.0003
トリメチルアミン (ppm)	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
アセトアルデヒド (ppm)	0.036	<0.002	0.003	<0.002
プロピオンアルデヒド (ppm)	0.003	<0.002	<0.002	<0.002
ノルマルブチルアルデヒド (ppm)	0.0097	<0.0003	<0.0003	<0.0003
イソブチルアルデヒド (ppm)	<0.0009	<0.0009	<0.0009	<0.0009
ノルマルバレールアルデヒド (ppm)	<0.0007	<0.0007	0.0055	<0.0007
イソバレールアルデヒド (ppm)	0.0007	<0.0002	<0.0002	<0.0002
プロピオン酸 (ppm)	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
ノルマル酪酸 (ppm)	<0.00007	<0.00007	<0.00007	<0.00007
ノルマル吉草酸 (ppm)	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
イソ吉草酸 (ppm)	0.00022	0.00025	0.00026	0.00026
臭気濃度	16	44	<10	13
臭気強度	2	2	1	2
不快度	-1	-1	-1	-1

表7 鶏糞コンポスト化装置排出口における OER 値

	第1回目測定 (鶏糞投入直後)	第2回目測定 (鶏糞投入6時間後)	第3回目測定 (鶏糞投入24時間後)	第4回目測定 (鶏糞投入72時間後)
排ガス量 (Nm ³ /分)	8.3	9.8	8.5	8.0
臭気濃度	23000	55000	9800	17400
OER 値 (Nm ³ /分)	1.9×10 ⁵	5.4×10 ⁵	8.3×10 ⁴	1.4×10 ⁵

る程度の状況にあることもわかった。

(2) 鶏糞堆積場雰囲気

鶏糞コンポスト化装置排出口とは対照的に、鶏糞投入直後の一部のアルデヒド類及び低級脂肪酸類、鶏糞投入72時間後のトリメチルアミン及び低級脂肪酸類が高濃度に検出された。これについては、好気下にある鶏糞コンポスト化装置排出口から排出される悪臭とは逆に鶏糞堆積場が嫌気下の状態にあることが示唆された。

なお、臭気濃度については第2回目の測定時に最高310を検出した。

(3) 敷地境界南側

アンモニアが若干ではあるが、すべての測定において検出されており、特に鶏糞投入直後の一部のアルデヒド類が他の悪臭物質よりも高く検出されているのが目立つ程度で全体的には検出限界付近か検出限界未満の濃度であった。

なお、臭気濃度については鶏糞投入6時間後の値が44と高濃度であったが、測定結果より今回測定した悪臭物質16物質以外の物質が寄与していたと考えられた。

結 論

本事業場が周辺環境に影響を与える範囲は、天候及び

風向・風速等の気象条件により異なるが、だいたい鶏糞コンポスト化装置を中心として半径70mの範囲内で、らくに本事業場特有の臭気を感じることができる結果となったが、直近の民家でも150m離れている周囲の状況下では、現在のところ目立った悪臭苦情もなく脱臭対策の緊要性はないと考えられるが、しかし2500ppm以上の高濃度に検出されたアンモニアをはじめとして低級脂肪酸類を除く他の悪臭物質も高濃度に検出されている状況並びに鶏糞コンポスト化装置自体において小規模の悪臭公害が起こっているかまたはその可能性を内在している状況を踏まえて、将来的には例えば、おが屑脱臭装置や土壌脱臭装置等の何らかの効果のある脱臭装置の検討が必要であると思われた。ただし、本装置は密閉型であるため排出口のみを対象とすればよく、また排ガス量もそれほど多くないので脱臭対策は比較的容易であると考えられた。

文 献

- 1) 奈良県：“平成5年度版 環境白書”
- 2) 岩崎好陽：“臭気官能試験法—改訂版—”，p.9—p.11 (1993)
- 3) 臭気対策研究協会：“においの用語と解説” p.7 (1990)

奈良県における環境放射能調査（第4報） （1994年4月～1995年3月）

岡田 作・中山義博・小野泰美

Environmental Radioactivity Survey Data in Nara Prefecture (4)
(Apr.1994 - Mar.1995)

Tsukuru OKADA・Yoshihiro NAKAYAMA and Hiromi ONO

緒 言

1986年4月 ウクライナ共和国チェルノブイリ原子力発電所の事故発生以来、早や8年が経過しました。事故を契機とした原子力発電所の安全性に対する国民の関心の高まりから、科学技術庁において環境放射能調査の見直しがなされ、観測体制の全国的な拡充強化が推進され現在に至っている。当県においても、平成元年度以降、科学技術庁委託による環境放射能測定調査事業が継続実施されている。このたび平成6年度に実施した調査結果について取りまとめたのでその概要を報告する。

調査方法

1. 調査対象

定時降水の全β放射能、大気浮遊じん、降下物、土壌、陸水、牛乳、精米、野菜類、茶及び日常食の核種分析ならびに環境中の空間放射線量率を対象とした。

なお、この調査の試料採取にあたり農業試験場、茶業分場、高原分場、畜産試験場、医大付属病院、五条病院等の協力を得た。

2. 測定方法

試料の採取、前処理及び全β放射能測定、核種分析及び線量率測定は、科学技術庁の「放射能測定調査委託実施計画書」（平成6年度）¹⁾「全β放射能測定法」「Ge半導体検出器を用いた機器分析方法」²⁾等に従って実施した。

3. 測定装置

全β放射能は、全β GM自動測定装置（アロカ JDC 163型）、γ核種分析はGe半導体核種分析装置（東芝 NAIG IGC 1619S型）、空間線量率は、NaI (TI) シンチレーションサーベイメーター（アロカ TCS-151型）、モニタリングポスト（アロカ MGR-15型）によりそれぞれ測定を行った。

結果及び考察

1. 全β放射能調査

表1に定時降水試料中の全β放射能測定結果を示した。

一年間測定した61検体はすべて検出限界以下であった。

表1 定時降水試料中の全β放射能調査結果

採取 年月	降水量 (mm)	降水の定時採取（定時降水）			
		放射濃度(Bq/l)			月間降下量 (MBq/km ²)
		測定数	最低値	最高値	
平成6年4月	93.4	6	ND	ND	ND
5月	93.3	5	ND	ND	ND
6月	168.1	8	ND	ND	ND
7月	35.5	4	ND	ND	ND
8月	95.6	4	ND	ND	ND
9月	198.8	8	ND	ND	ND
10月	43.7	6	ND	ND	ND
11月	36.1	3	ND	ND	ND
12月	33.7	4	ND	ND	ND
平成7年1月	86.1	2	ND	ND	ND
2月	20.3	1	ND	ND	ND
3月	94.4	10	ND	ND	ND
年間値	999.0	61	ND	ND	ND
前年度までの過去3年間の値		280	ND	4.3	ND~39

2. γ線核種分析調査

表2に測定結果を示した。土壌の表層3.9、下層4.9 Bq/kg乾土が、また日常食から0.024~0.044 Bq/人・日そして茶から0.25~1.6 Bq/kg乾物の¹³⁷Csが検出された。しかし、それらの値は前年度までのデータ³⁾及び全国の測定結果⁴⁾と比較してほとんど差はみられなかった。

¹³¹Iはいずれの試料からも検出されなかった。

3. 空間放射線量率調査

表3に各月におけるモニタリングポストとサーベイメータによる測定結果を示した。いずれも前年度と同程度であった。モニタリングポストによる空間線量率は17.5~23.3cpsの範囲にあり平均値は18.6cpsであった。降雨時に若干高い傾向はみられるが全体として月間に大きな差はみられなかった。サーベイメータによる測定結果は

表2 ゲルマニウム半導体検出器による核種分析測定調査結果

試料名	採取場所	採取年月	検体数	¹³⁷ Cs		前年度までの過去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		
大気浮遊じん	奈良市	6.4~7.3	4	ND	ND	ND	ND		mBq/m ³
降下物	〃	〃	12	ND	ND	ND	0.08		MBq/km ²
陸水(蛇口水)	奈良市	6.6,12	2	ND	ND	ND	ND		mBq/ℓ
土壌	0-5cm	橿原市	1	3.9		4.4	5.1		Bq/kg乾土
				310		234	391		MBq/km ²
	5-20cm	〃	1	4.9		4.1	5.6		Bq/kg乾土
				911		502	675		MBq/km ²
精米	橿原市	6.10	1	ND	ND	ND	ND		Bq/kg精米
野菜	大根	橿原市	1	ND	ND	ND	ND		Bq/kg生
	ホウレン草	〃	1	ND	ND	ND	ND		Bq/kg生
茶	奈良市	6.5	2	0.25	ND	ND	1.99		Bq/kg乾物
牛乳	大宇陀町	6.8, 7.2	2	ND	ND	ND	ND		Bq/ℓ
日常食	橿原市	6.6,11	2	0.024	0.048	0.020	0.081		Bq/人・日
	五條市	6.6,11	2	0.032	0.051				

表3 空間放射線量率測定結果

測定年月	モニタリングポスト(cps)			サーベイメータ (nGy/h)
	最低値	最高値	平均値	
平成6年 4月	17.9	22.6	18.6	55
5月	17.9	21.6	18.6	59
6月	17.5	22.4	18.6	57
7月	17.8	21.0	18.5	58
8月	17.7	21.4	18.5	57
9月	18.0	22.2	18.8	60
10月	18.0	22.6	18.7	57
11月	18.0	21.8	18.8	61
12月	18.0	22.3	18.9	59
平成7年 1月	18.0	23.3	18.7	56
2月	17.8	20.8	18.6	58
3月	17.8	22.2	18.5	57
年間値	17.5	23.3	18.6	55~61
前年度までの過去3年間の値	17.2	26.0	18.5	49~66

55-61nGy/hの範囲にあり、年平均は58nGy/hであった。

結 論

いずれの調査項目においても前年度とほぼ同程度の値を示し、特に異常な値は認められなかった。

文 献

- 1) 科学技術庁防災環境対策室：放射能測定調査委託実施計画書（平成6年度）
- 2) 科学技術庁編「放射能測定法シリーズ」昭和51年～58年
- 3) 岡田 作, 中山義博, 井上秀敏：奈良県衛研年報, 28, 81-82 (1994)
- 4) 科学技術庁：第35回環境放射能調査研究成果論文抄録集（平成5年度）

環境騒音について

中山義博・岡田 作・小野泰美

Study on Ambient Noise

Yoshihiro NAKAYAMA・Tsukuru OKADA and Hiromi ONO

緒 言

環境騒音の原因が、ごく近くの騒音源でなく広域に影響を及ぼす騒音源によるものと考えた場合、日々繰り返される広域的な音として、交通機関から発生する音がどの程度のウェイトを占めるかを調べておく必要がある。交通機関の音は、種類により、発生の仕方及び発生時間は様々であっても、日常的に聞こえてくる。現在、公共性の観点から各交通機関の騒音の評価方法、評価対象地域及び基準は別々の扱いになっている。

ある交通機関の往復回数が増えれば、地域としての環境中の騒音量は必ず増加する。今のところ、環境騒音の測定では、特定交通機関の騒音を除外する形で測定するため、交通機関の通行量の増加または、1台あたりの騒音量の増加があっても、環境騒音の増加量は0になることもある。将来的には、総合的な環境騒音を L_{eq} 等により評価することも考えられる。

今回、単発的ではあるが、広域的に繰り返し起こる交通騒音として、県内上空を通過する航空機等に着目して測定を実施し、環境音として検討した。

調査方法

1. 測定機器

普通騒音計 NL-01A, レベルレコーダ LR-04, 低周波音マイク MV-03, 振動レベル計 VM-14B, 周波数分析器 SA-26

2. 測定方法

平成6年の3月から12月にかけて、1地点で昼間の任意の2時間、騒音及び低周波音を測定した。1台の騒音計で、動特性をSLOWとして2時間の等価騒音レベル $L_{eq}(2hr)$ 及び単発騒音暴露レベル $L_{Aeq}(2hr)$ を求めた。さらにレベルレコーダに接続してレベル変化を記録した。

航空機1機毎の L_{Aeq} を、0.5秒ごとのレベル値から算出した。

他の1台の騒音計で、動特性をFASTとして同時刻10分間毎の測定を連続して行い、 $L_{eq}(10min)$ 及び時間率騒音レベル L_x 値を求めた。また、同時刻2時間の低周波音を音圧レベルで記録した。動特性をSLOWとした。

結 果

1. 騒音についての測定結果を表1及び表2に示した。測定地点の選定では、航空機騒音の基本的調査を主眼としているため、道路騒音等の影響が少なく、近距離からの騒音の無い、広場、公園、グラウンド等の比較的暗騒音の低い場所とした。県内計15地点で測定した。図1に測定場所を示した。

測定地点の標高は、生駒市と明日香村を除いて、40m～100mであった。

暗騒音よりピークレベルが10dB以上大きい場合の航空機騒音を用いた。ここで継続時間とは、ピークレベルより10dB低い値を超えている時間である。

各地2時間の測定中、航空機騒音ピークが暗騒音より10dB大きい時の機数は、15地点で117機であった。ジェット機が58機、ヘリコプター(すべてシングルローター)が30機、セスナ機が26機、双発プロペラ機が3機であった。

15地点各2時間の測定時間中に通過対象となった航空機の数、1地点において2機～17機の範囲であった。

航空機が、2時間の中で地上に影響を与えている時間(継続時間)の割合、時間寄与率は全地点平均で6.0%、最大で15.4%、最小で0.9%であった。広陵町及び河合町で10%を超える場所があった。全地点での航空機1機あたりの騒音の平均継続時間は、54.8秒であった。三郷町及び平群町での測定で、継続時間がそれほど長くないのは、西側に山が迫っているためと考えられる。

さらに、騒音のエネルギーと継続時間の両方を考慮したエネルギー寄与率でみると、その寄与率は最大の地点で85.6%、最小で1.4%となった。広陵町、平群町、生駒市及び河合町では50%を超える場所があった。

奈良盆地では、奈良県の東部上空から侵入して、西側上空を通過していくケースが多く、生駒市で、西側上空から東部への空路があるようである。

奈良県は、奈良盆地の両側に、比較的高い山並がある。盆地から山の小高い丘部分にかけて、住宅地が多い。

国際空港及び国内空港が県外の西方向にあることから、離着陸の関係で、航空機の高度が西側では低くなり、音量も大きくなると考えられる。特に県盆地西部山地の東

表1 航空機騒音、環境騒音測定結果（昼間2時間）

No.	場所	全機数	航空機									10分間L ₅₀ dBA		10分間L ₉₀ dBA		環境中 暗低周 波音dB
			平均継続時間(秒)	全継続時間(秒)	時間寄与率(%)	全L _{AE} dBA	平均L _{AE} dBA	エネルギー給与率(%)	最大ピークdBA	平均ピークdBA	2hr L _{eq} dBA	航空機無し 平均値	航空機有り 平均値	航空機無し 平均値	航空機有り 平均値	
1	三郷町城山台	9	42.4	381	5.3	80.2	70.7	19.6	62	59	48.7	42	42	43.7	47.3	59
2	香芝市機壁	6	65.3	392	5.4	73.8	66.0	21.5	58	53	41.9	38	39	41.5	42.4	58
3	広陵町馬見北	15	69.3	1039	14.4	86.1	74.3	85.6	66	61	48.2	41	43	46.2	48.4	58
4	橿原市芝	9	44.6	401	5.6	80.8	71.3	41.9	65	60	46.0	43	44	44.9	47.5	68
5	桜井市芝	5	33.4	167	2.3	78.9	71.9	16.7	65	60	48.1	42	42	44.9	50.1	62
6	五条市上野町	2	33.5	67	0.9	78.9	75.9	34.9	69	66	44.9	41	42	42.9	49.7	59
7	大和郡山浄化センター	10	59.1	591	9.2	79.0	69.0	7.0	63	57	52.0	43	43	49.9	51.5	61
8	天理市杣之内町	7	48.3	338	4.47	72.7	64.2	13.9	58	52	42.7	36	37	41.8	44.2	57
9	平群町若井	14	49.2	689	9.6	83.9	72.4	63.5	69	62	47.3	40	40	45.1	48.9	57
10	奈良市平城宮跡	2	43.0	86	1.2	67.9	64.9	1.4	55	53	47.9	42	/	48.0	/	63
11	御所市池之内町	8	54.1	433	6.0	78.4	69.4	47.1	61	58	43.1	38	40	40.6	46.1	58
12	生駒市獅子ヶ丘	6	47.8	287	4.0	81.9	74.1	63.5	64	62	45.3	36	39	40.4	48.5	58
13	大和高田材木町	4	47.5	190	2.6	75.0	69.9	13.0	62	59	46.2	42	43	44.8	46.3	59
14	河合町山之坊	17	65.3	1110	15.4	84.4	72.1	68.0	67	60	47.5	41	43	43.3	48.9	61
15	明日香村小原	3	81.3	244	3.4	77.7	72.9	30.4	50	48	44.3	36	40	38.4	41.8	59

- (1) 三郷町測定点は第一種住居専用地域、広陵町では第二種住居専用地域、大和高田市では住居地域で、他はすべて市街化調整区域あった。
- (2) レベルについての「平均」は、すべてエネルギー平均とした。
- (3) 平城宮跡でのL₅₀平均値、L₉₀平均値については電車が音が支配的であったので、航空機の無いときの平均値のみとした。

表2 航空機騒音測定結果、機種別
(15地点、昼間任意の各2時間)

機種		ジェット機	ヘリコプター	セスナ機	双発プロペラ機	全航空機
機数		58	30	26	3	117
平均継続時間(秒)		51.5	65.3	52.6	33.7	54.8
ピークレベルdBA	最大	69	69	65	63	69
	平均	60	60	58	61	60
1機L _{AE} dBA	最大	80.2	83.7	74.7	72.6	83.7
	平均	71.3	73.4	69.5	71.4	71.6

- (1) レベルについての「平均」は、すべてエネルギー平均とした。

側斜面で大きくなっている。

今回の測定場所では、比較的暗騒音の低い場所を選定したことが、測定結果に多少影響していると思われる。

各ピークレベルのうち最大は、69dB(A)であった。各ピークレベルの平均値は、ジェット機で60dB(A)、ヘリコプターで60dB(A)、セスナ機で58dB(A)、双発プロペラ

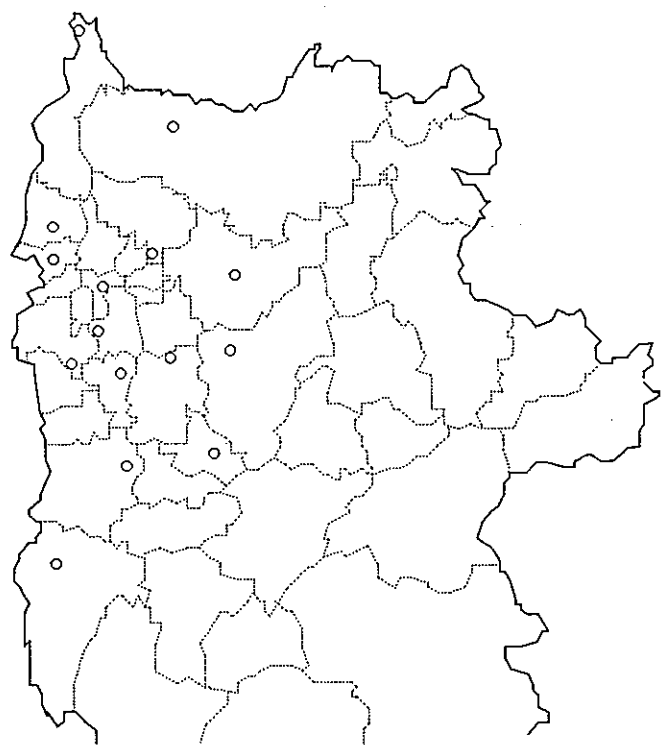


図1 騒音等測定場所位置図

○：測定場所

表3 航空機低周波音測定結果、機種別
(15地点、昼間任意の各2時間)

機種		ジェット機	ヘリコプター	セスナ機	全航空機
機数		11	11	5	27
平均継続時間(秒)		47.0	42.6	68.8	49.2
ピークレベル dBA	最大	84	84	87	87
	平均	78	80	82	80

(1) レベルについての「平均」は、すべてエネルギー平均とした。

表4 列車騒音測定結果(昼間の任意の2時間)
大和郡山市、県浄化センター 100m地点
複線 線路西側

	上り合計	下り合計	全体
列車本数	16本	16本	32本
平均継続時間(秒)	14.3	13.0	13.6
合計継続時間(秒)	228	208	436
時間寄与率	3.2%	2.9%	6.1%
平均ピークレベル dBA	67	67	67
平均L _{AE} dBA	74.8	74.3	74.6
全L _{AE} dBA	86.9	86.3	89.6
エネルギー寄与率	42.3%	37.1%	79.4%

(1) レベルについての「平均」は、すべてエネルギー平均とした。
(2) 上り側が、測定地点に近い方となる。

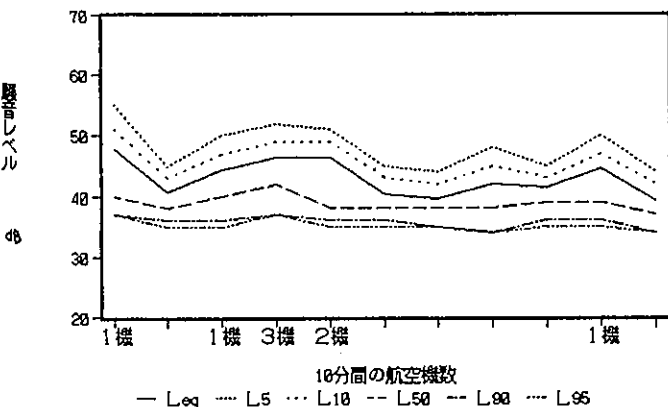


図2 10分間毎の環境騒音測定結果
御所市池之内町の場合(2時間)

機で61dB(A)であった。全航空機の平均は、60dB(A)であった。

15地点の環境騒音は、 $L_{eq(2hr)}$ で41.9dB(A)~52.0dB(A)の範囲であった。航空機が飛んでいない場合の平均の $L_{50(10min)}$ 値は、36dB(A)~43dB(A)の範囲であった。暗騒音よりも騒音ピークが10dB(A)以上大きい航空機が1機

表5 列車騒音測定結果(昼間の任意の2時間)
奈良市平城宮跡 150m地点 複線 線路西側

	上り合計	下り合計	全体	全体
列車本数	12本	22本	5回	44本
平均継続時間(秒)	28.8	23.6	31.2	26.8
合計継続時間(秒)	372	519	156	1047
時間寄与率	5.2%	7.2%	2.1%	14.5%
平均ピークレベル dBA	56	57	60	57
平均L _{AE} dBA	66.2	67.1	69.6	67.2
全L _{AE} dBA	77.0	80.5	76.6	83.2
エネルギー寄与率	11.6%	25.7%	10.6%	47.9%
平均列車速度 km/h	86.8	92.3	-	90.3

(1) レベルについての「平均」は、すべてエネルギー平均とした。
(2) 「重なり」については、上り列車と下り列車が測定地点付近で重なったことを示す。上り、下りの合計については、重なり部分を除いた。
(3) 下り側が、測定地点に近い方となる。
(4) 「-」は、測定不可を示す。

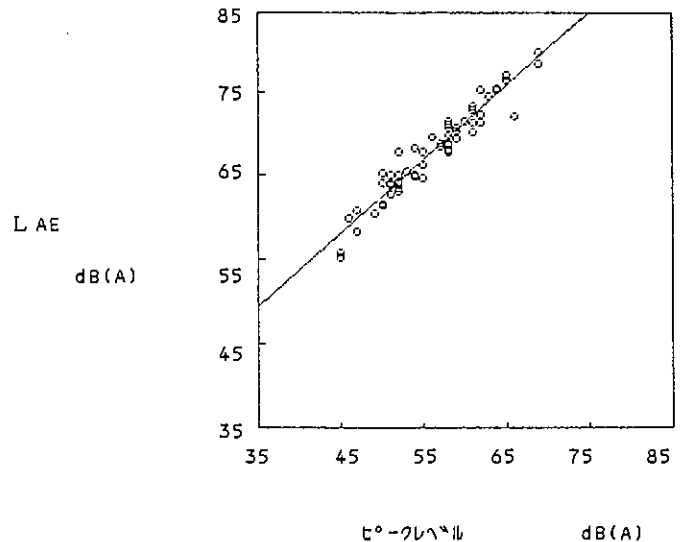


図3 ジェット機のピークレベルとL_{AE}
回帰直線 $Y=0.881X+18.8$
相関係数 $r=0.963$ $n=58$

でも通過した場合、 L_{50} 値の増加は0~4dB(A)であった。県内には空港はないが、上空が航空路になっていて、日常、ある程度の航空機騒音影響があるものと思われる。航空機が飛んでいない場合の平均の $L_{eq(10min)}$ 値は、38.4dB(A)~49.9dB(A)の範囲であった。対象となった航空機が1機でも通過した場合、 $L_{eq(10min)}$ 値の増加は0.9dB(A)~8.1dB(A)であった。

測定中の各10分間ずつの測定結果の一例を図2に示した。航空機の通過があった場合、 $L_{eq(10min)}$ 、 L_5 及び L_{10} の値は、大きくなる傾向を示した。 L_{50} 値にも若干の影

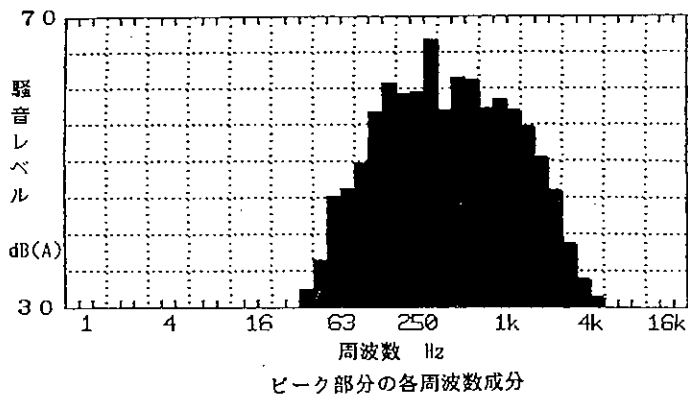


図4 ジャンボジェット機、上空通過時ピークの1/3オクターブ周波数分析結果

響が出ているようである。

全航空機の1機あたり平均の L_{AE} は、71.6dB(A)であった。

航空機騒音は、単発的な連続騒音として環境騒音に加わる。静かな地域ほど顕著に感じられた。

ジェット機は通常飛行の他に、待機のための旋回飛行もしていた。ヘリコプター運行の目的としては、訓練、警察、送電線のチェック、報道等の用途と考えられる。セスナ機では訓練（八尾飛行場）に使用されていたと思われる。この調査結果の数値からかなり逸脱するような上空通過航空機がある場合、正常運行のものではないと考えられる。

今回の測定において、航空機の種類、速度、高度、侵入角度、航空路並びに細かい機種等は不明である。航空機を、音で確認した他、目視によっても確認した。

ジェット機については、すべて旅客機と思われる。奈良盆地上空を東西方向に直進するものが大半であった。大阪方面での離着陸態勢が多いと考えられる。

ヘリコプターの場合、直進以外に、旋回、空中停止等があった。セスナ機についても旋回飛行が見られた。

ジェット機の各ピークレベル L_P と L_{AE} の関係は、図3のようになった。

航空機1機あたりのだいたいの L_{AE} がわかっているならば、上空を通過する航空機の便数が増減しても環境 L_{eq} 値の算出が比較的簡便にできるものと思われる。

ジェット機のピークレベル L_P と L_{AE} の関係式は、

$$L_{AE} = 0.881L_P + 18.8 \quad (r = 0.963)$$

となった。

ヘリコプターの場合、

$$L_{AE} = 0.924L_P + 16.7 \quad (r = 0.912)$$

セスナ機の場合、

$$L_{AE} = 0.813L_P + 22.9 \quad (r = 0.925)$$

であった。

航空機のピーク部分の1/3オクターブ周波数分析を行った。

ジャンボジェット機が上空を通過した例では、図4のように315Hzの成分を中心としたピークになった。

セスナ機の例では、図5のように上空通過時125Hz及び160Hzの成分が急峻で大きい値であった。

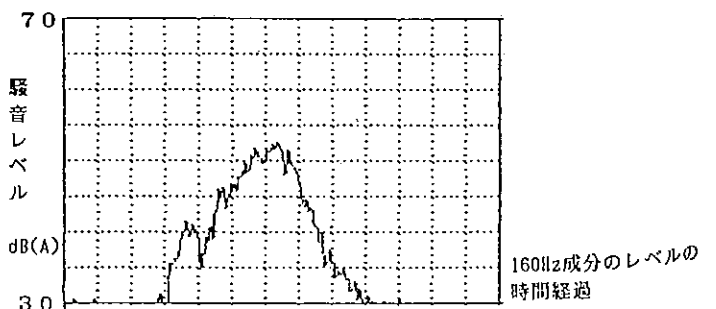
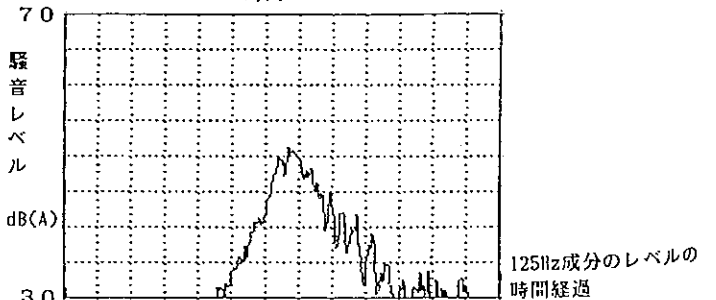
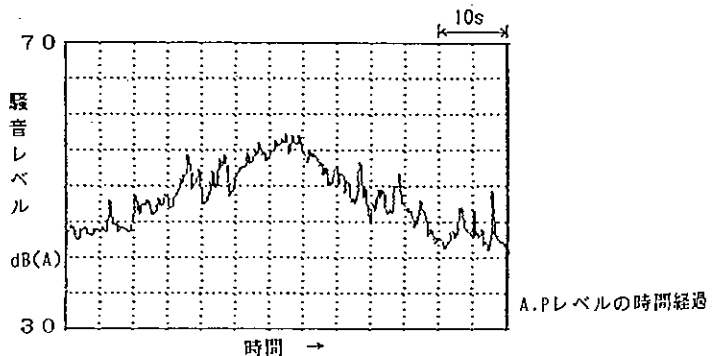
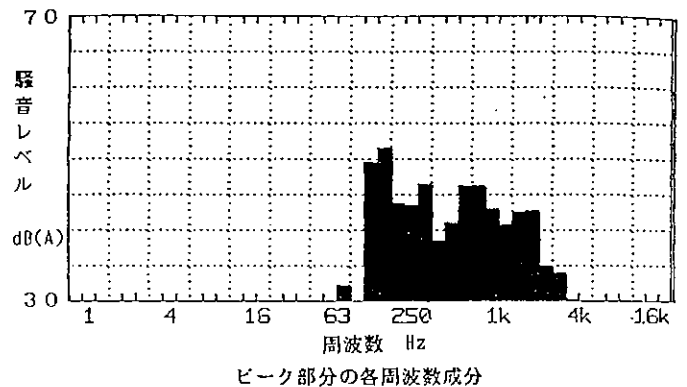


図5 セスナ機、上空通過時ピークの1/3オクターブ周波数分析結果

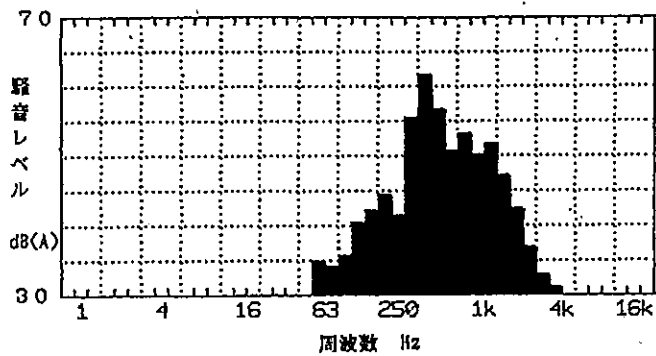


図6 ヘリコプター、上空通過時ピークの1/3オクターブ周波数分析結果

ヘリコプターの一例として、図6のように上空通過時、400Hzの成分を中心としたピークとなった。

一般的に、ジェット機は広帯域の気流騒音にファン等の純音的な成分が重なった音を出す。プロペラ機では、プロペラやエンジンによる成分が主な音となる。ヘリコプターでは、ローター回転に伴う音、エンジン音、ブレードスラップ音等が発生する。

2. 低周波音測定結果

航空機の低周波音についても同時に測定したが、明確なピークとして得られたデータ数は少なかった。表3に結果を示した。平均継続時間は、49.2秒であった。平均のピークレベルは、80dBであった。

上空通過時の低周波音ピーク部分の1/3オクターブ周波数分析を行った。

セスナ機の一例として、図7のように、上空通過前は80Hzの成分が大きく、通過後は63Hzの成分が大きくなった。

ヘリコプターの特徴として、図8のように20

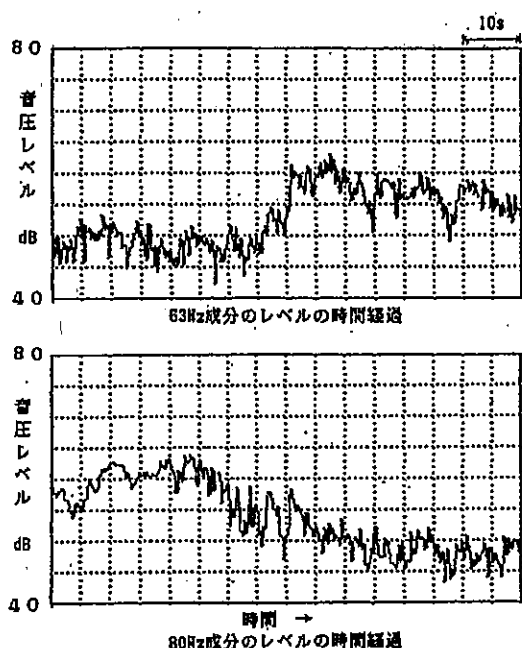


図7 セスナ機、上空通過時低周波音ピークの1/3オクターブ周波数分析結果

Hz及び40Hzが主な成分となった。上空通過前は25Hzの成分が大きく、通過後に16Hz成分が大きくなる例があった。

ジャンボジェット機が上空を通過した例では、ピークは63Hzを中心とした成分となった。

3. 暗低周波音測定結果

各地点2時間の低周波音測定のうち、無風または無風に近い状態で測定できたものを各測定地点付近の環境中の暗低周波音として記録した。表1の一部に結果を示した。

15地点で57dB~68dBの範囲であった。1/3オクターブ周波数分析結果は、よく似た傾向を示しており、図9にしめすように20Hzから40Hzの成分が比較的大きかった。市街地から離れたような所では、音圧レベルで58dB~59dB程度であった。奈良市、橿原市並びに桜井市など比較的市街地や工場が近いところのレベルは高かった。

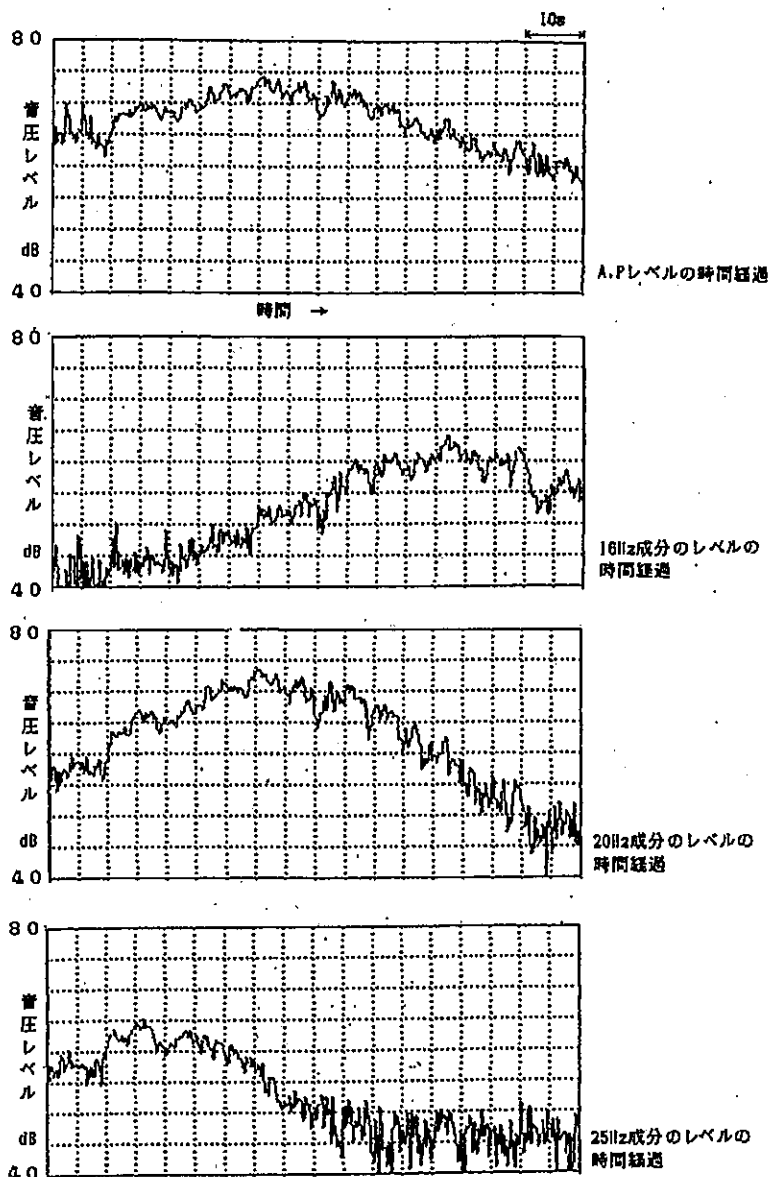


図8 ヘリコプター、上空通過時低周波音ピークの1/3オクターブ周波数分析結果

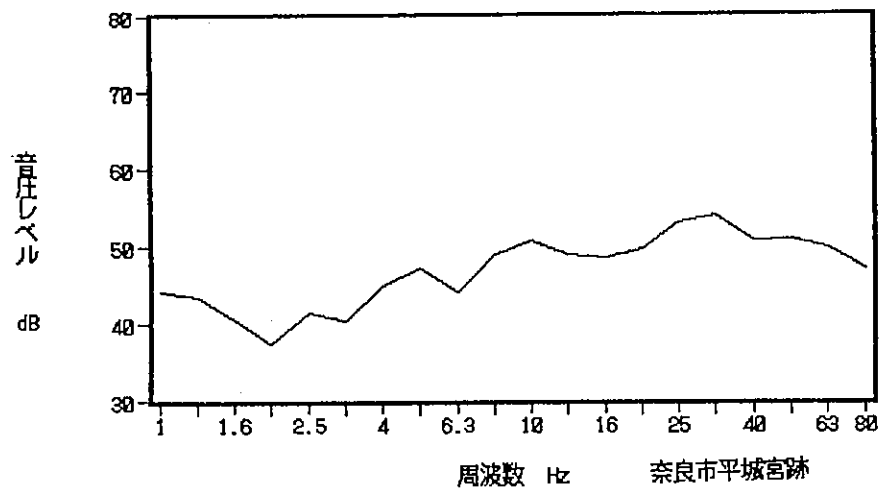
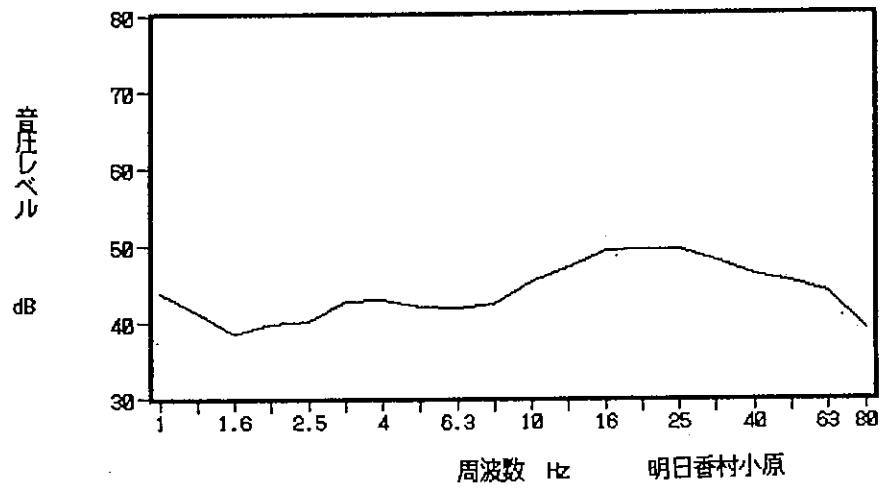
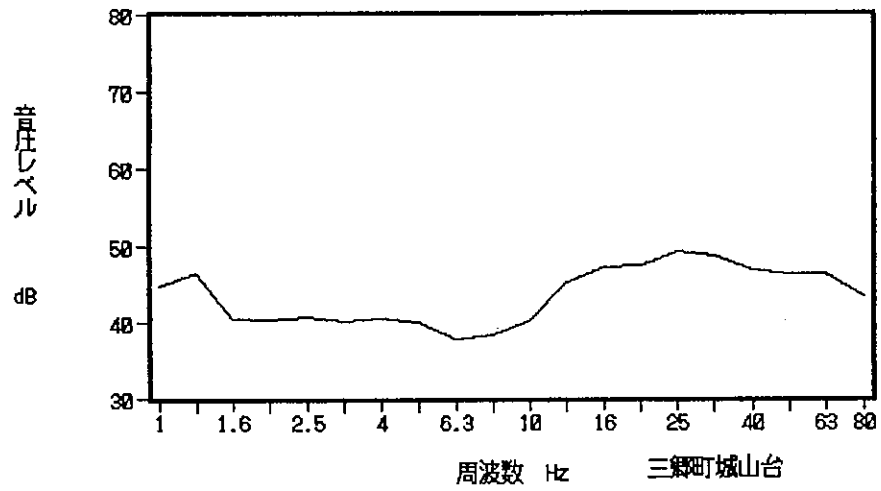


図9 環境中暗低周波暗、1/3オクターブ周波数分析結果

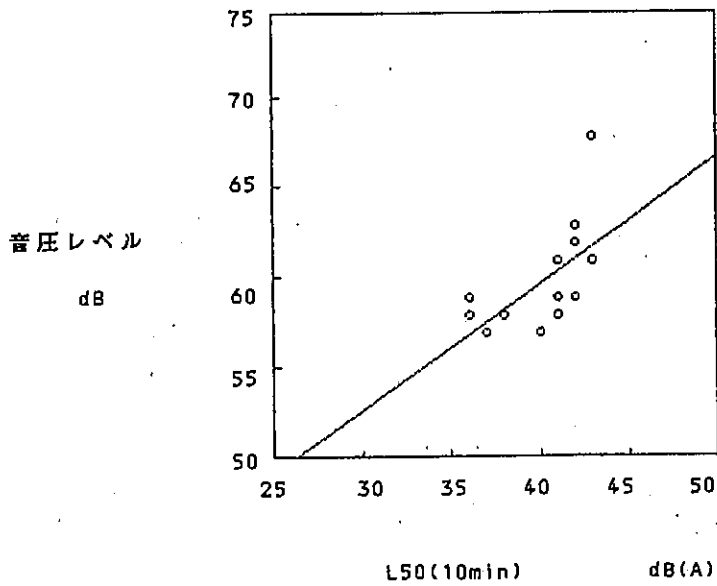


図10 航空機無しの $L_{50}(10min)$ と暗低周波音の関係
 回帰直線 $Y=0.705X+31.5$ 相関係数 $r=0.605$ $n=15$

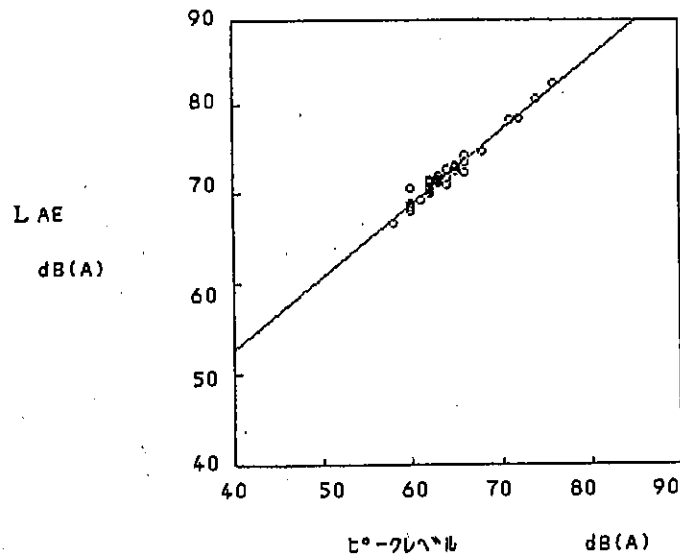


図11 浄化センター、100m地点列車騒音ピークレベルと L_{AE} の関係
 相関係数 $r=0.983$ 回帰直線 $Y=0.819X+20.1$ $n=32$

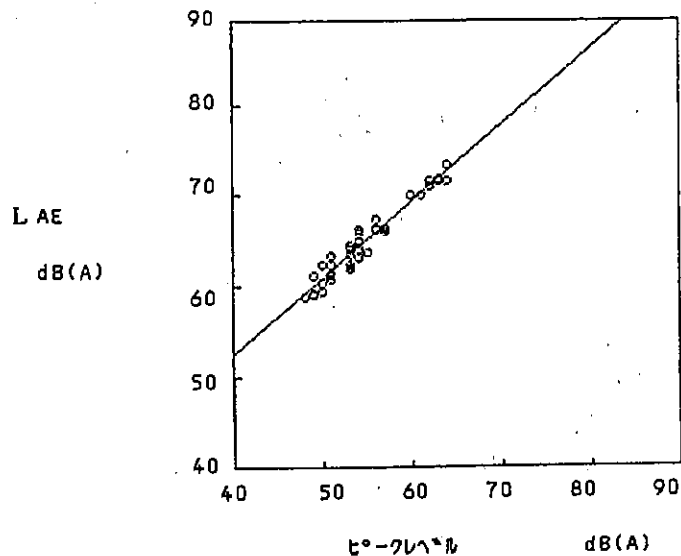


図12 平城宮跡、150m地点列車騒音ピークレベルと L_{AE} の関係
 相関係数 $r=0.972$ 回帰直線 $Y=0.852X+18.6$ $n=39$

一般環境中に常にこの程度の低周波音が存在しているものと考えられる。航空機が飛んでいない時、環境騒音の $L_{50(10min)}$ 値と暗低周波音レベルの関係は図10のようになった。

4. 列車騒音についても、2ヶ所で航空機音と共に昼間2時間同時に測定した。表4及び表5に結果を示した。測定場所は、音の伝搬の障害物となるようなものがほとんど無い平地であった。平城宮跡において線路から150mの地点では、列車継続時間の平均が26.8秒、ピークレベルの平均は57dB(A)、単発騒音暴露レベル L_{AE} の平均は67.2dB(A)となった。大和郡山市の県浄化センター南端では、線路から100mの地点で、列車継続時間の平均が13.6秒、ピークレベル L_p の平均は67dB(A)、 L_{AE} の平均は74.6dB(A)となった。それぞれの場所での L_p と L_{AE} の関係は図11及び図12のようになった。 L_p と L_{AE} の関係は良好であった。

平城宮跡での航空機騒音の時間寄与率は1.2%、列車騒音の場合14.5%であった。エネルギー寄与率については、航空機で1.4%、列車騒音で47.9%となった。列車速度の平均は90.3km/hであった。列車速度は一定区間の走行時間から算出した。列車ピークレベルと列車速度の関係は、はっきりしなかった。

県浄化センターでの航空機騒音の時間寄与率は9.2%、列車騒音の場合6.1%であった。エネルギー寄与率につ

いては、航空機で7.0%、列車で79.4%となった。

列車本数による違いがあるが、列車騒音は、線路に近い方が時間寄与率は小さく、エネルギー寄与率は大きくなるようである。

航空機騒音や列車騒音は、個々の発生時間は短いけれども通過数が多くなれば、環境中に占めるエネルギー的な割合は大きくなる。

結 論

1. 県内上空を通過する航空機が地上に騒音影響を与える場合、1機あたりの騒音の平均継続時間は、54.8秒であった。平均ピークレベルは、60dB(A)であった。平均の L_{AE} は、71.6dB(A)であった。
2. 航空機音の時間寄与率は小さいが、場所によっては、航空機音の環境騒音に対するエネルギー寄与率が50%を超えるところもあった。県内上空には、比較的多くの航空路が存在するようである。便数の増加によっては、環境騒音の数値が大きくなる可能性がある。
3. 無風状態での各地点の環境中の低周波音を測定した。

文 献

- 1) 山田一郎：騒音制御，19(3)，34-38 (1995)
- 2) 辻本三郎丸：兵庫県公害研究所研究報告，24，60-63 (1992)

振動傾向調査について

中山義博・岡田 作・小野泰美

Survey on Ground Vibration

Yoshihiro NAKAYAMA・Tukurū OKADA and Hiromi ONO

緒 言

道路、工場等から発生する地盤の振動は、騒音よりも伝搬部分の性状を直接調べにくく、その情報量は少ない。地盤振動についての情報量を増やすため、鋼球落下による方法で、県内各地での振動伝搬傾向を種々調査検討した。

この結果、各地盤表面付近での衝撃性振動の伝搬速度を測定できた。また、発生した振動のレベルが大きいほど、減衰量も大きくなることがわかった。

今後、各種振動の測定時の参考にしたいと考えている。

調査方法

1. 測定機器

振動レベル計 VM-14B, レベルレコーダ LR-04, データレコーダ R-61, 周波数分析器 SA-26

2. 測定方法

(1) 重さ10kgの鋼球を地上1mの高さから自然落下させた。地面上には、天然ゴム3cm厚さ、縦横各々30cm幅のものを置いた。落下時、バウンドによる重複を防いだ。

鋼球重さを10kg、落下高さを1mとしたのは、扱いやすいのと、できるだけ発生レベルを大きくするためである。

天然ゴムを地表面に配したのは、鋼球と地盤の接触時間を少しでも長くし、より低周波数域までデータを求めるためである。地表面の変形を抑える効果もある。

天然ゴム厚さを3cmとしたのは、適度に振動レベルの大きさがあり、比較的低周波数成分の数値が大きいためである。さらにゴムを厚くすると、低周波数成分の値が低下した。

鋼球等の衝撃を軟らかい弾性の緩衝材を介して受け止めると、緩衝材の変形が進む間、衝突時間が長くなって、衝撃固有周波数が低下すると考えられる。

(2) 県内20ヶ所で測定を実施した。アスファルト、コンクリート及び草等で覆われていない所で、地面が露出している場所を選んだ。他の原因による振動影響を受けず、比較的硬い目の場所として、公園等の平地を選定した。直線で32m以上の距離を確保できる場所であった。直近に工場、主要道路や民家がほとんど無い場所であった。図1に測定場所を示した。

(3) 各測定場所ごとに、鋼球落下地点から各々1m, 2m, 4m, 5m, 8m, 10m, 16m, 20m, 24m, 32m離れた計10地点で測定した。2m地点を基準点として、これを含む4地点ずつを一組として同時に測定した。一つの組につき10回ずつ鋼球を落下させた。

機器間の時間誤差は、ほとんど無かった。レベル差

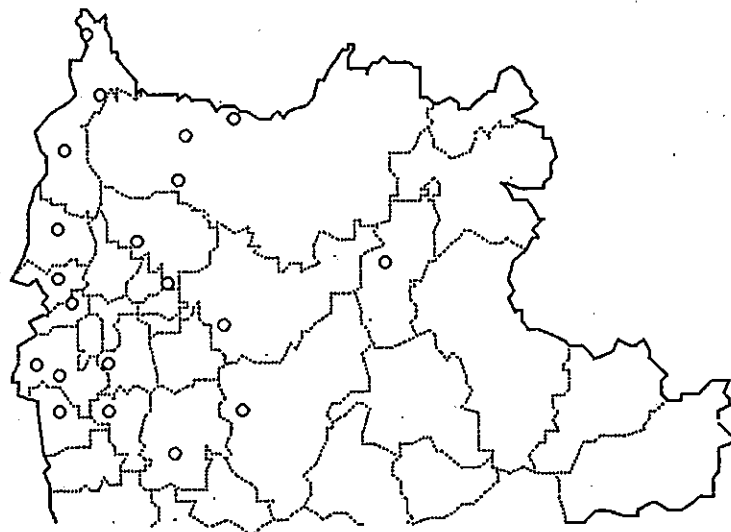


図1 振動測定場所位置図

○: 測定場所

表1 鋼球落下による各測定場所での振動等測定結果 (鉛直方向)

No.	測定場所	発生レベル 1 m地点 dB		伝搬 速度 m/s	地盤 種	主な支持 地盤分類	近接地のN値		減衰比 h	倍距離 減衰 dB/DD
		VAL	VL				1 m深さ	~5 m平均		
1	生駒市高山	92	79	128	Sh	洪積層	5	17.4	0.049	8.2
2	生駒市イモ山公園	87	69	154	Sh	洪積層	9	13.0	0.072	6.5
3	奈良市柏木町	88	70	163	m	沖積層	3	3.0	0.063	7.3
4	橿原市森林公苑	88	72	118	g	沖積層	5	11.2	0.069	8.1
5	大和郡山市浄化センター	81	68	163	s	沖積層	3	3.0	0.076	10.6
6	生駒市滝寺	83	71	141	lk	洪積層	3	4.7	0.048	6.8
7	大和高田市出屋敷	82	70	156	s	沖積層	3	3.0	0.102	9.1
8	当麻町当麻	78	65	104	tr	洪積層	1	3.6	0.048	7.6
9	王寺町元町	81	68	228	Gn	第三紀以前	4	17.1	0.025	8.1
10	三郷町城山台	82	71	212	Gn	第三紀以前	7	6.7	0.080	8.0
11	天理市長柄	82	69	200	m	沖積層	6	3.4	0.073	10.8
12	桜井市芝	83	68	142	s	沖積層	9	10.4	0.053	6.8
13	平群町若葉台	79	65	181	lk	洪積層	9	9.8	0.075	7.9
14	奈良市佐紀町	80	66	129	s	沖積層	2	6.2	0.043	6.1
15	香芝市総合公園	81	67	154	Do	第三紀以前	4	4.6	0.041	7.2
16	香芝市五月ヶ丘	80	64	256	Ht	第三紀以前	3	6.6	0.119	8.9
17	都祁村針	89	74	132	Gr	第三紀以前	8	10.1	0.037	7.9
18	奈良市青山	80	67	186	Sh	洪積層	13	16.0	0.070	8.3
19	広陵町馬見	78	61	148	Um	洪積層	8	25.4	0.078	8.7
20	大和郡山市西小泉	79	68	177	Sh	洪積層	6	6.5	0.064	7.2

(1) 地盤種の記号 g: 礫がち堆積物、m: 泥がち堆積物、s: 砂がち堆積物、Sh、Um: 砂・粘土層、lk: 礫・砂・粘土層、Gn: 片麻岩類、Gr: 花類、Ht: 安山岩類、Do: 凝灰岩類

も小さかった。

結果

20ヶ所での測定結果を表1に示した。

表中の標準貫入試験によるN値には、測定場所近傍のデータを代用した。付近のN値のデータが無い場所を避けた。N値とは、外径51mmのパイプ状サンプラーを30cm

だけ土中に貫入させるのに必要な重錘の落下回数のことである。この値の大小は、周囲の地質の剛性の大小を表す一つの指標と思われる。

振動のレベル値には、10回落下のそれぞれのピークレベル平均値を使った。同一地点でのピークレベルの値は、ほぼ一定であった。

周波数分析値については、衝撃ピーク中の最大値を使った。

各地点での鋼球落下による伝搬速度を求めた。2 m地点と16m、20m、24m各地点の衝撃ピーク最大部分の時間差及び距離から算出し、その平均値を求めた。

倍距離減衰量は、2 m - 20 m地点間のものである。

測定した場所の地盤を沖積層地盤、洪積層地盤及び第三紀以前の地盤の三種に大きく分類した。

20ヶ所での伝搬速度の平均値は、沖積層地盤で153 m/s、洪積層地盤で152 m/s、第三紀以前の地盤で196 m/sとなった。第三紀以前の地盤の伝搬速度が大きい傾向であった。地盤が堅いほど、伝搬速度は大きい傾向にあった。

沖積層地盤とは、過去河川・湖沼などであったところで堆積物がかなり厚く、未固結のレキ、砂、泥からなる。比較的新しくできた一番軟らかい地盤と考えられる。約1万年前以

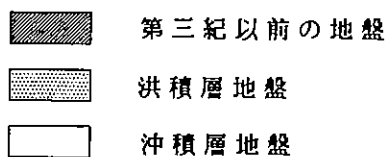
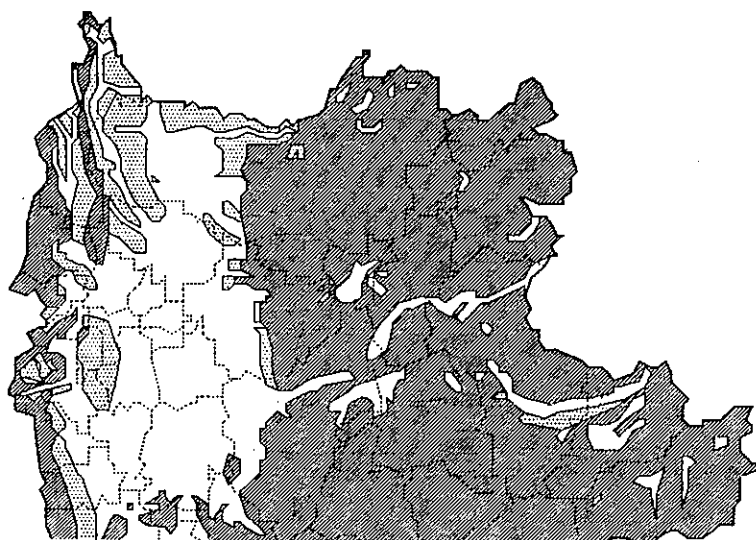


図2 主な支持基盤 (県北部)

後にできたとされ、奈良盆地の大半を占めるものと思われる。

洪積層地盤とは、次に古い層で、レキ層、砂層、泥層からなりやや堅めの地盤と考えられる。奈良盆地や周辺部の丘陵地に分布している。

第三紀以前の地盤とは、更に古い層で、かなり堅い地盤と思われる。奈良盆地周辺部及び山地にある。岩類を含む層である。現在に近いものを第四紀と称するので、それより前にできた地層を第三紀と呼ぶようである。

測定地点20ヶ所のうち沖積層地盤は7ヶ所、洪積層地盤は8ヶ所、第三紀以前の地盤は5ヶ所であった。図2に県北部の地盤概要を示した。

鋼球落下点から1m離れた地点の振動加速度レベルと1m-32m地点間の距離減衰量を調べると発生レベルが大きいほど、減衰量も大きい傾向にあった。図3に示した。

振動の減衰は、地中の半球面的距離減衰と地盤による内部減衰からなる。内部減衰は、土や岩によって生ずる

粘性抵抗が原因で、振動エネルギーが吸収されるためとされている。

振動を伝える波としては、縦波、横波、レーリー波及びラブ波がある。このうち、公害振動の範囲での振動エネルギーについては、レーリー波の寄与が最も大きい。

振動エネルギーの大半がレーリー波によるものと考えて、今回の諸計算では式(1)の減衰式を用いた。

$$\Delta L = 20 \log (r_0/r)^n + 20 \lambda (r_0 - r) \cdot \log e \quad (1)$$

$$\lambda = 2 \pi h f / V \quad (2)$$

r_0 : 1 m

r : 距離 (m)

ΔL : 減衰量

λ : 減衰定数

h : 減衰比

f : 周波数

V : 伝搬速度 (m/s)

$n=1/2$

距離による減衰は、(1)式の前の項で示され、後の項で

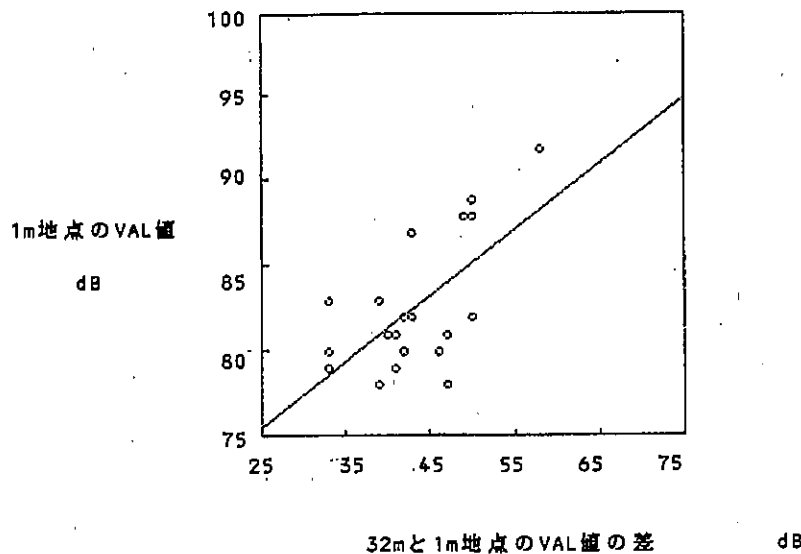


図3 発生レベルと減衰量の比較
回帰直線 $Y=0.391X+65.7$ 相関係数 $r=0.633$ $n=20$

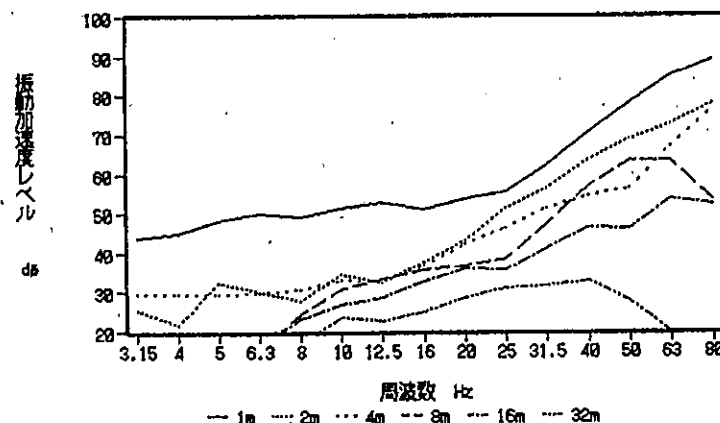


図4 鋼球落下1/3オクターブ周波数分析結果浄化センターピーク振動加速度レベル

地盤の内部減衰が示される。地盤による内部減衰は指数関数的に減少するものと考えられている。

減衰比 h とは、何周期目かに振幅が何分の一になったかという程度を示すものである。

ピーク部分の1/3オクターブ周波数分析を行い、各距離での各周波数最大値を求めた。一例として大和郡山市にある県浄化センターでの結果を図4に示した。

鋼球落下により発生する振動を周波数別にみると、落下地点近くでは80Hzまたは63Hzの成分が最大となり、低周波数側になるほどレベルが小さくなる傾向であった。ピーク部分卓越周波数は、地盤の減衰比 h が比較的大きい場合、高い周波数成分の減衰が大きくなるので、距離が離れるにしたがって、ピークの卓越周波数は低い周波数に移っていくようである。

25Hz~80Hzの周波数範囲では、高い周波数成分での地

盤による吸収が多い。一般に、波の一周期の間に失われるエネルギーは等しいようである。したがって、波数の多い、すなわち周波数の高い方が、損失エネルギーが大きくなり、高周波成分の減衰も大きくなると考えられる。

減衰式(1)に、距離と、測定した振動加速度レベルを代入して、地盤の内部減衰に関する各周波数毎の減衰定数 λ を最小自乗法により算出した。この結果、周波数毎に λ をプロットすると、図5に示すように25Hz~80Hzの範囲で、 λ と周波数は直線的な関係にあるように見えた。この直線の傾きの平均値をみると、大きい順に沖積層地盤、洪積層地盤、第三紀以前の地盤となった。第三紀以前の地盤の直線の傾きは小さく、減衰が小さい傾向にあるのがわかった。さらに、この直線の傾きと、A.Pピークの伝搬速度 V から減衰比 h を算出した。伝搬速度、減衰比及びこの直線の傾きの値 ($2\pi h/V$) が地盤状況

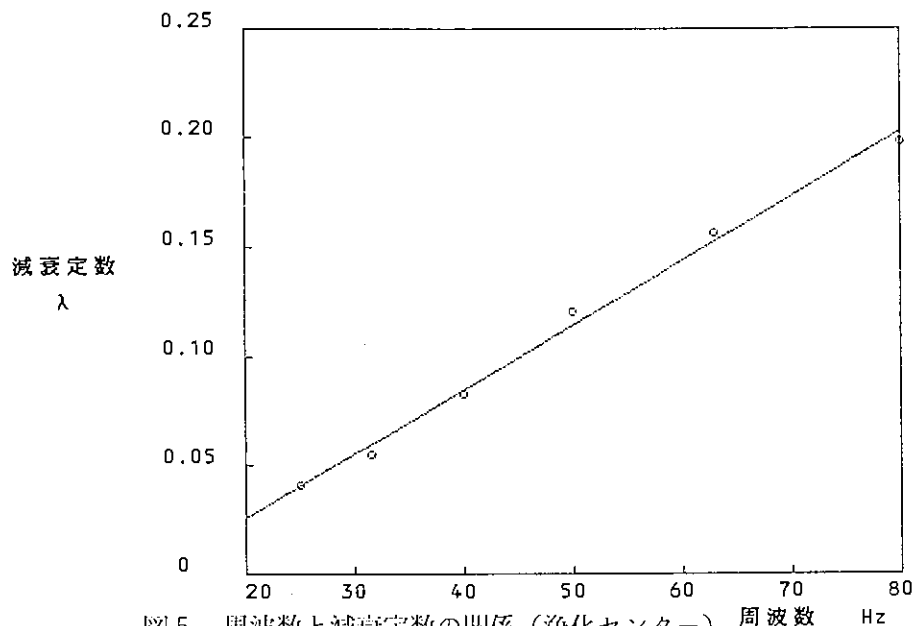


図5 周波数と減衰定数の関係(浄化センター)
相関係数 $r=0.998$ 回帰直線 $Y=0.00295X-0.0333$

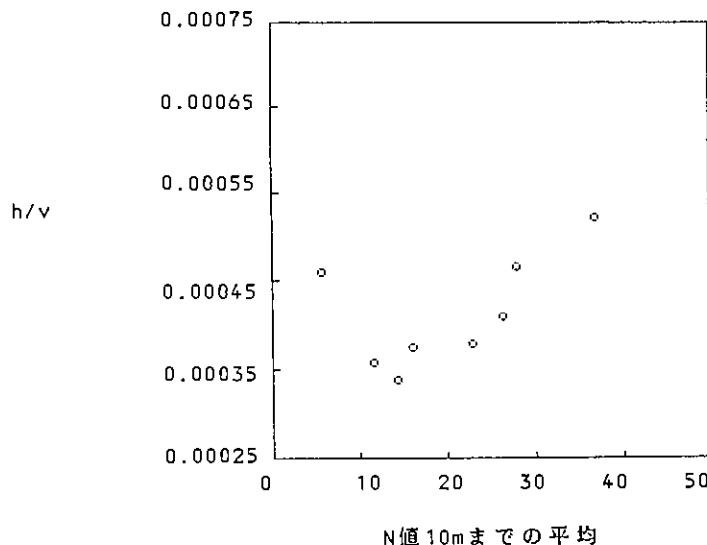


図6 洪積層地盤N値10mまでの平均と h/v の関係
相関係数 $r=0.559$ $n=8$

の特徴の一部を示しているものと思われる。相関は良くないが、洪積層地盤での、10m深さまでのN値加重平均値とh/Vの関係は図6のようになった。

伝搬速度と、各周波数毎の2m地点-20m地点振動加速度レベル倍距離減衰量の関係を調べた。洪積層地盤の場合、伝搬速度が大きくなると、減衰量は減る傾向であった。31.5Hz及び40Hzの例を図7、図8に示した。

各地点の伝搬速度の実測値と、深度1mのN値を用いて経験式(4)から計算した速度の関係は、沖積層地盤及び洪積層地盤に関して図9のようになった。これまでに伝搬速度とN値の関係式は次の2式が提案されている。今回の測定では、伝搬速度の実測値と計算値の対応はあまり良くなかった。

$$V = 91N^{0.377} \quad (4)$$

$$V = 89.8N^{0.341} \quad (5)$$

洪積層地盤では、伝搬速度が大きくなるほど、衝撃波形の立ち上がりと終わりまでの時間が短くなった。堅いほど、衝撃発生時間が短いようである。図10に伝搬速度と、各場所20m地点での衝撃ピークから10dB低い部分の時間幅の関係を示した。

衝撃ピーク部分の1/3オクターブ周波数分析結果から、時間的には低周波数側ほど、各最大ピークの位置が遅れて来る。2m地点で発生した衝撃ピーク部分について、A.P最大値からの各周波数成分最大値の遅れ時間の逆数は、対応する周波数との間で直線的な関係を示すようである。図11に県浄化センターでの一例を示した。この直線の傾きは、各場所により違うようである。第三紀以前の地盤での、直線の傾きの平均値(0.184)は他の地盤種よりやや大きい値を示した。地盤の堅い方が、各周波数のピークがより早くくるとされる。

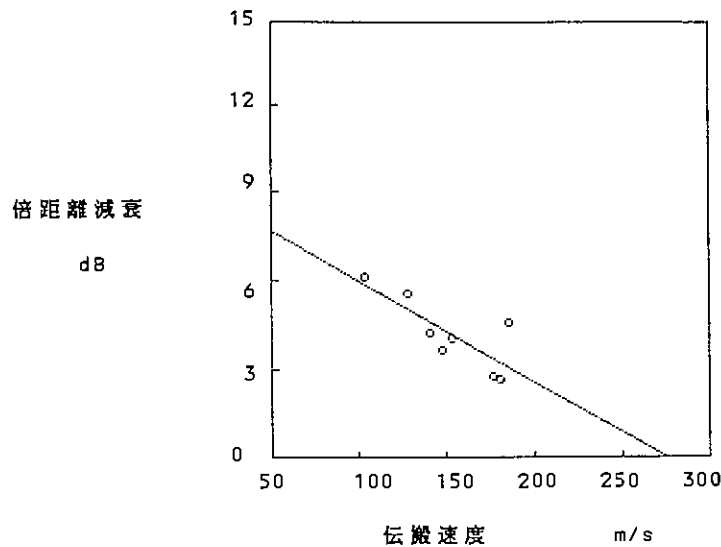


図7 洪積層地盤伝搬速度と31.5Hz 2m-20m倍距離減衰
相関係数 $r = -0.792$ 回帰直線 $Y = -0.0346X + 9.51$

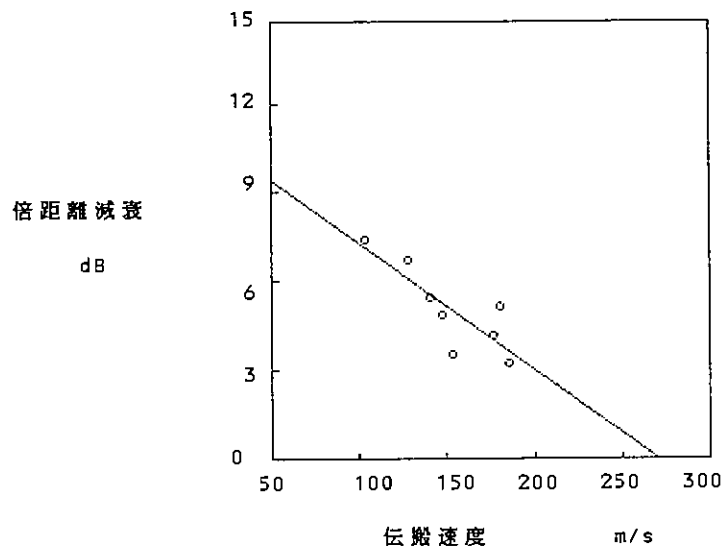


図8 洪積層地盤伝搬速度と40Hz 2m-20m倍距離減衰
相関係数 $r = -0.831$ 回帰直線 $Y = -0.0434X + 11.7$

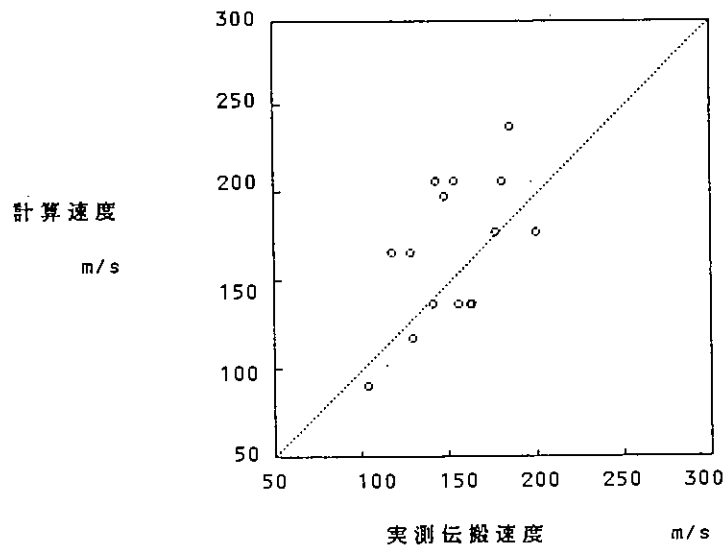


図9 沖積層、洪積層地盤 1 mN値計算速度と実測伝搬速度の比較
 相関係数 $r=0.548$ $n=15$

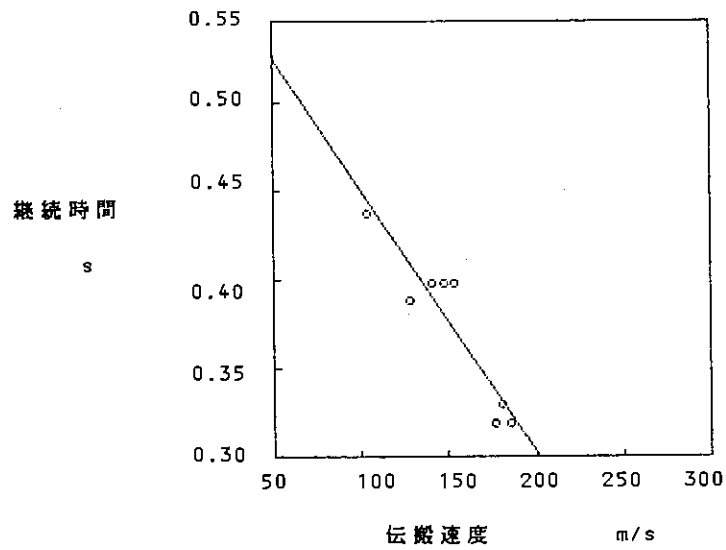


図10 洪積層地盤、伝搬速度とピークレベルより10dB下継続時間
 相関係数 $r=-0.929$ 回帰直線 $Y=-0.00150X+0.603$ $n=8$

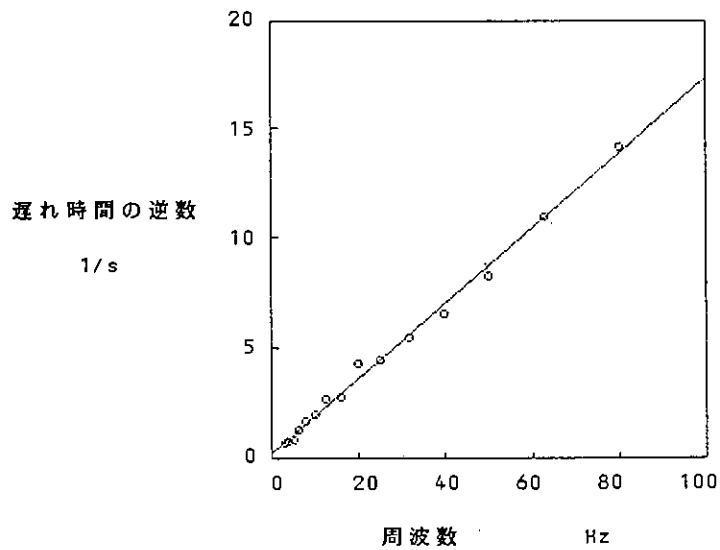


図11 県浄化センター、A.Pピークからの遅れ時間の逆数と周波数の関係
 相関係数 $r=0.997$ 回帰直線 $Y=0.172X+0.230$ $n=15$

m～20m地点の倍距離減衰量の平均値は、沖積層地盤（-8.4dB/DD）が一番大きく、次に第三紀以前の地盤（-8.0dB/DD）、洪積層地盤（-7.7dB/DD）の順にた。沖積層地盤は軟弱であるため粘性が大きく、振減衰も大きくなると思われる。

結 論

各地盤の伝搬速度を測定できた。

地盤の衝撃性振動において、各周波数に対応する減衰定数は、25Hz～80Hzの周波数範囲では周波数と直線的な傾向を示した。

3. 発生した振動レベルが大きいほど、減衰量も大きかった。
4. 県内の3種類の地盤について、振動伝搬の傾向を調べられた。
5. 地盤表面の伝搬速度、減衰定数及び減衰比等の地盤情報を得るための簡易な手段と思われる。

文 献

- 1) 中矢忠勝, 他: 愛知県公害センター所報, 19, 53-62 (1991)
- 2) 奈良県土木部: 土地分類調査資料

大和川水系における栄養塩類の変動について

足立 修・山中秀則・永美大志・米田正博・兎本文昭・西畑清一・斉藤和夫

Variation of Nutrients in the Yamato River

Osamu ADACHI・Hidenori YAMANAKA・Hiroshi NAGAMI・Masahiro YONEDA・
Fumiaki UMOTO・Kiyokazu NISHIBATA and Kazuo SAITOH

緒 言

閉鎖性海域においては、流域からの窒素・りんなどの栄養塩類の流入により富栄養化が進行しているところも見られる。このため、これまで対策を進めてきた湖沼に加え、1993年に富栄養化のおそれがある海域についても窒素・りん的环境基準及び排水基準が設定された。本県は内陸県であるが、大和川、紀の川、木津川水域があり、瀬戸内海的环境保全上流県として1979年より瀬戸内海環境保全対策を実施している。今回は、大阪湾に流入する大和川水系における1985年4月から1993年3月までの8ヶ年間の栄養塩類の変動について報告する。

大和川水系の概要

大和川は、奈良盆地の東南隅より流出し、流下に伴い布留川、佐保川、寺川、飛鳥川、曾我川、岡崎川、富雄川、竜田川、葛下川等支川が合流し、王寺町藤井から大阪府を通り大阪湾に流入する一級河川である。

各河川の調査地点は図1に、その流域面積と流路延長は表1に示した。

方 法

大和川水系の25地点における全窒素 (T-N)、アンモニウム性窒素 (NH₄-N)、亜硝酸性窒素 (NO₂-N)、硝

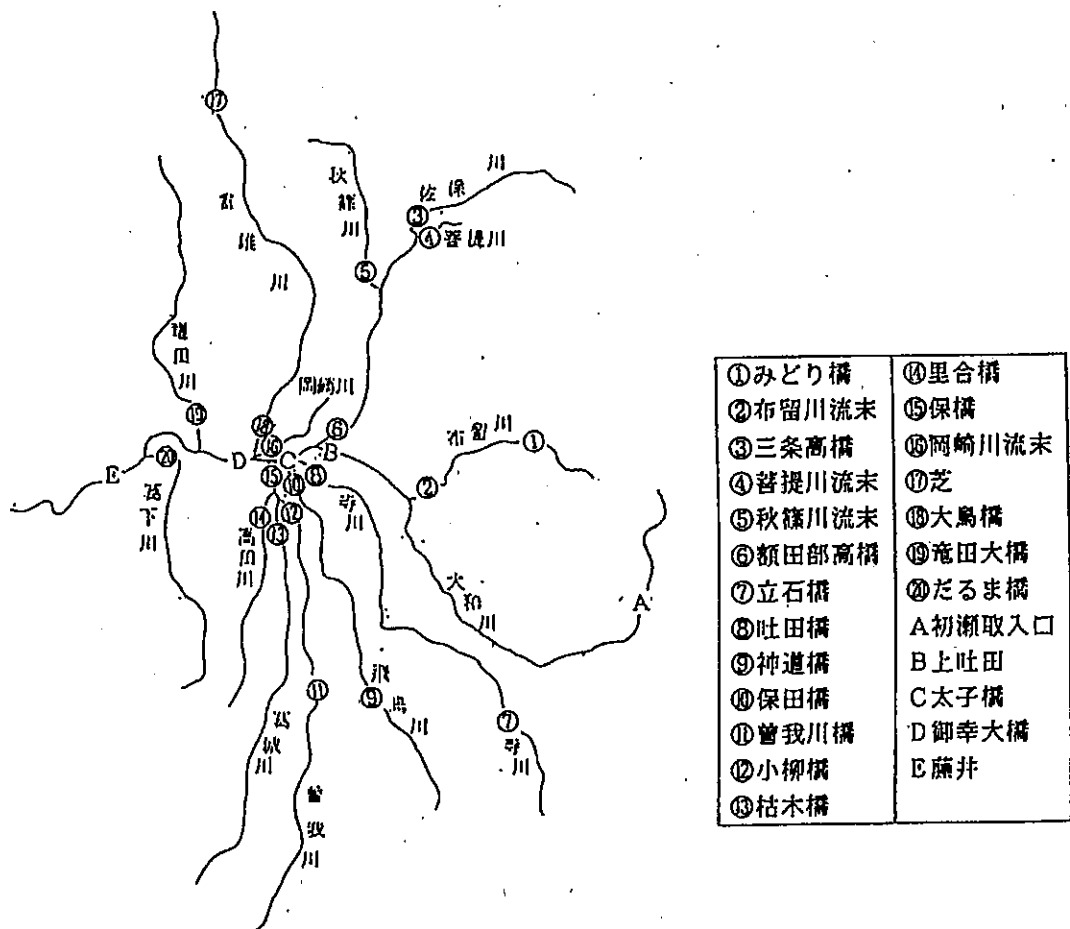


図1 調査地点

表1 大和川水系の各河川の流域面積と流路延長

	流域面積 (km ²)	流路延長 (km)
大和川	715.6	43.0
布留川	45.6	11.2
佐保川	126.0	14.8
菩堤川	6.0	1.6
秋篠川	22.0	9.6
寺川	69.5	23.2
飛鳥川	41.2	22.3
曾我川	157.7	26.9
葛城川	51.8	23.2
高田川	28.2	13.0
岡崎川	10.9	5.5
富雄川	45.5	21.6
竜田川	52.9	13.2
葛下川	50.6	14.7

酸性窒素 (NO₃-N), 全りん (T-P) 等の測定結果について検討した。なお上吐田, 太子橋, 御幸大橋, 保橋の地点を除く21地点は毎月測定の実環境基準地点である。

測定結果は, 1985~1992年度の実環境調査報告書(水質編)¹⁾に基づいた。

結果及び考察

1. T-N・T-Pの年間の変動

水系における各地点の年平均濃度の変動をみると, 図2-(1)(2)(3)に示すようにT-N, T-Pとも1987年度を中心にピークがあり, その後減少し, 1991年度を中心に低い濃度を示した地点が多かった。しかし, その変動は横ばい傾向になりつつある。

そこで, 1987年度と1991年度の各地点のT-NとT-Pの濃度変動と, 地点間の濃度分布をみるために, 各地点の年平均濃度を図3, 図4に示した。

本川上流の初瀬取入口では, T-Nが1.3mg/lから1.2mg/l, T-Pが0.057mg/lから0.051mg/lとほとんど変化はみられなかったが, 中流の太子橋では, T-Nが9.8mg/lから4.4mg/l, T-Pが0.83mg/lから0.50mg/lと減少し, 県内最下流部の藤井でも, T-Nが6.9mg/lから4.4mg/l, T-Pが0.83mg/lから0.66mg/lに減少した。

支川では, その変動に差がみられ, 流域面積が曾我川につき大きい佐保川(額田部高橋)では, T-Nが6.5mg/lから4.4mg/l, T-Pが0.84mg/lから0.46mg/lに減少し, 曾我川, 佐保川につぐ流域面積をもつ寺川(吐田橋)でも, T-Nが8.4mg/lから2.8mg/l, T-Pが0.30mg/lから0.21mg/lに減少した。一方, 葛城川, 高田川が合流する前の曾我川の柳橋ではT-Nが4.6mg/lから2.9mg/lに減少したが, 葛城川(枯木橋)では

T-Nが3.5mg/lから3.2mg/l, 高田川(里合橋)ではT-Nが5.4mg/lから4.9mg/lと減少が少なく, これら両支川の合流後の曾我川の保橋でもT-Nが4.1mg/lから3.4mg/lと減少が少なかった。

本川と支川の濃度変動から, 流量が比較的少ない大和川²⁾では, 流入する支川の影響³⁾をうけやすいものと考えられる。

2. T-N・T-Pの季節変動

本川の県内最下流部の藤井におけるT-N, T-Pの8ヶ年間の濃度変動を図5に示した。

又, この季節変動をみるために, 4-6月を春季, 7-9月を夏季, 10-12月を秋季, 1-3月を冬季として対移動平均比率法⁴⁾で季節指数(季節変動を年平均100として表したものを)を求めると, T-Nは春季106, 夏季68, 秋季95, 冬季132と, 夏季に低く冬季に高い傾向がみられた。T-Pは春季106, 夏季94, 秋季94, 冬季105と夏~秋季にやや低く, 冬~春季にやや高い傾向がみられた。

このことは, 夏季における流量の増加や水温上昇による微生物の分解作用⁵⁾によるものと考えられる。

3. 形態別窒素の変動

各地点におけるNH₄-Nの年平均濃度の変動は図2に, 又, 1987年度と1991年度の各地点の濃度変動と, 地点間の濃度分布をみるために, 各地点の平均濃度を図6に示した。

上流域における本川の初瀬取入口や支川のみどり橋(布留川), 立石橋(寺川), 神道橋(飛鳥川)では, 8ヶ年間, NH₄-Nの年平均濃度が0.1mg/l以下であり, 神道橋を除いた3地点ではNO₂-Nも0.01mg/l以下であることから栄養塩類からみても清浄な水質が保たれている。

中・下流域では, 本川の太子橋でNH₄-Nが4.1mg/lから0.70mg/lに, 藤井では3.3mg/lから1.0mg/lに減少した。支川でも各地点で減少し, 吐田橋(寺川)では, 4.3mg/lから0.45mg/lに減少した。

T-NとNH₄-Nの濃度変動からみて, 又, T-NとNH₄-Nに高い相関がみられる地点(藤井では相関係数r=0.9541)が多いことから, T-Nの減少はNH₄-Nの減少に負うところが大きい。

又, T-NとBOD, NH₄-NとBODとの間に高い相関がみられる地点(藤井では各々r=0.7132, r=0.6681)も多い。

各地点の形態別窒素の8ヶ年間の割合変動を図2に示した。T-NからNH₄-N・NO₂-N・NO₃-Nを引いた値を有機態窒素(Org-N)とした。

県内最下流部の藤井における8ヶ年間の窒素の形態別割合(年平均)の変動をみると, NH₄-Nは, 1985年度の51%から1992年度の22%に漸次減少したのに対し,

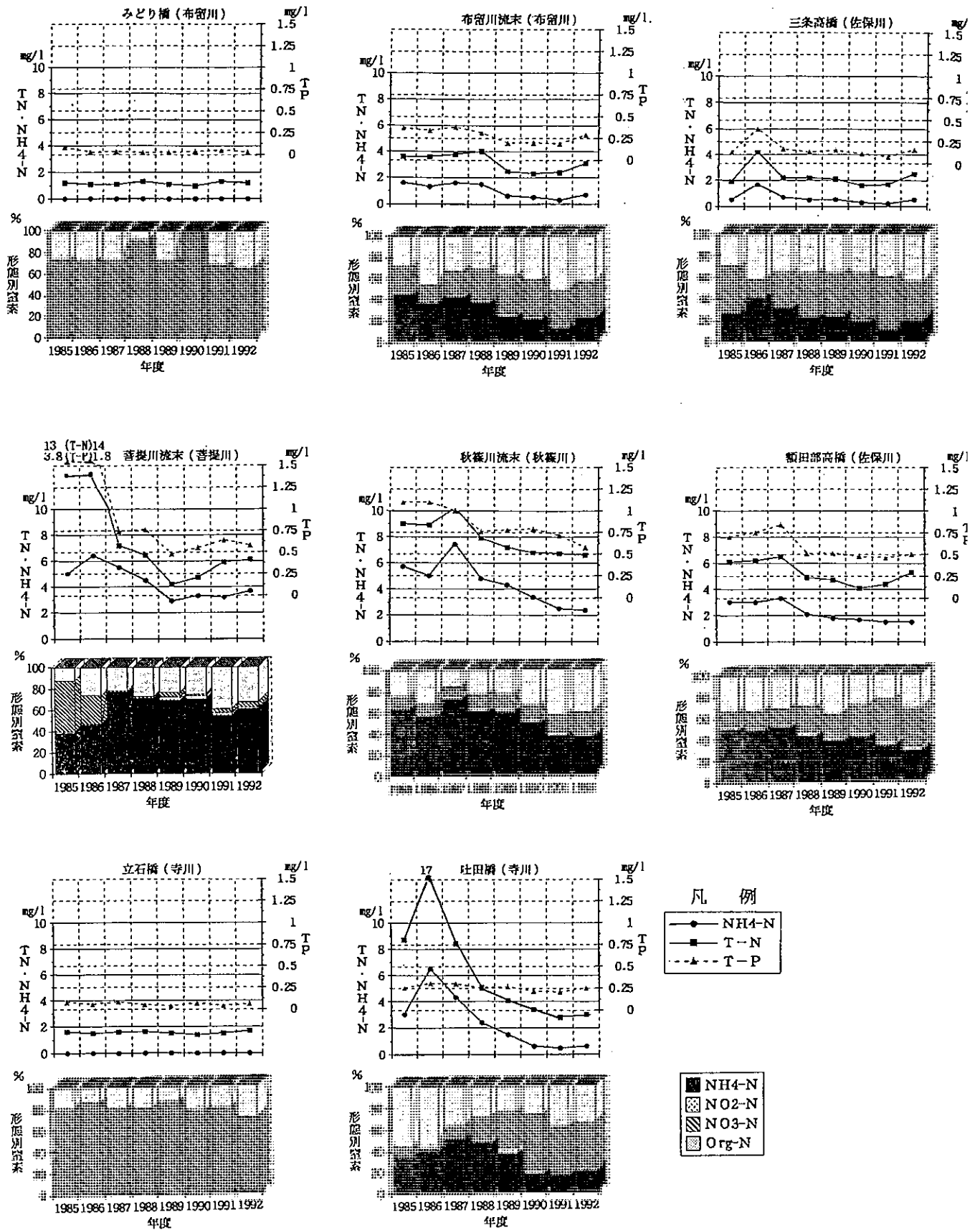


図 2 (1) 各地点の T-N・T-P・NH₄-N 濃度、形態別窒素割合の変動 (1985-1992年度)

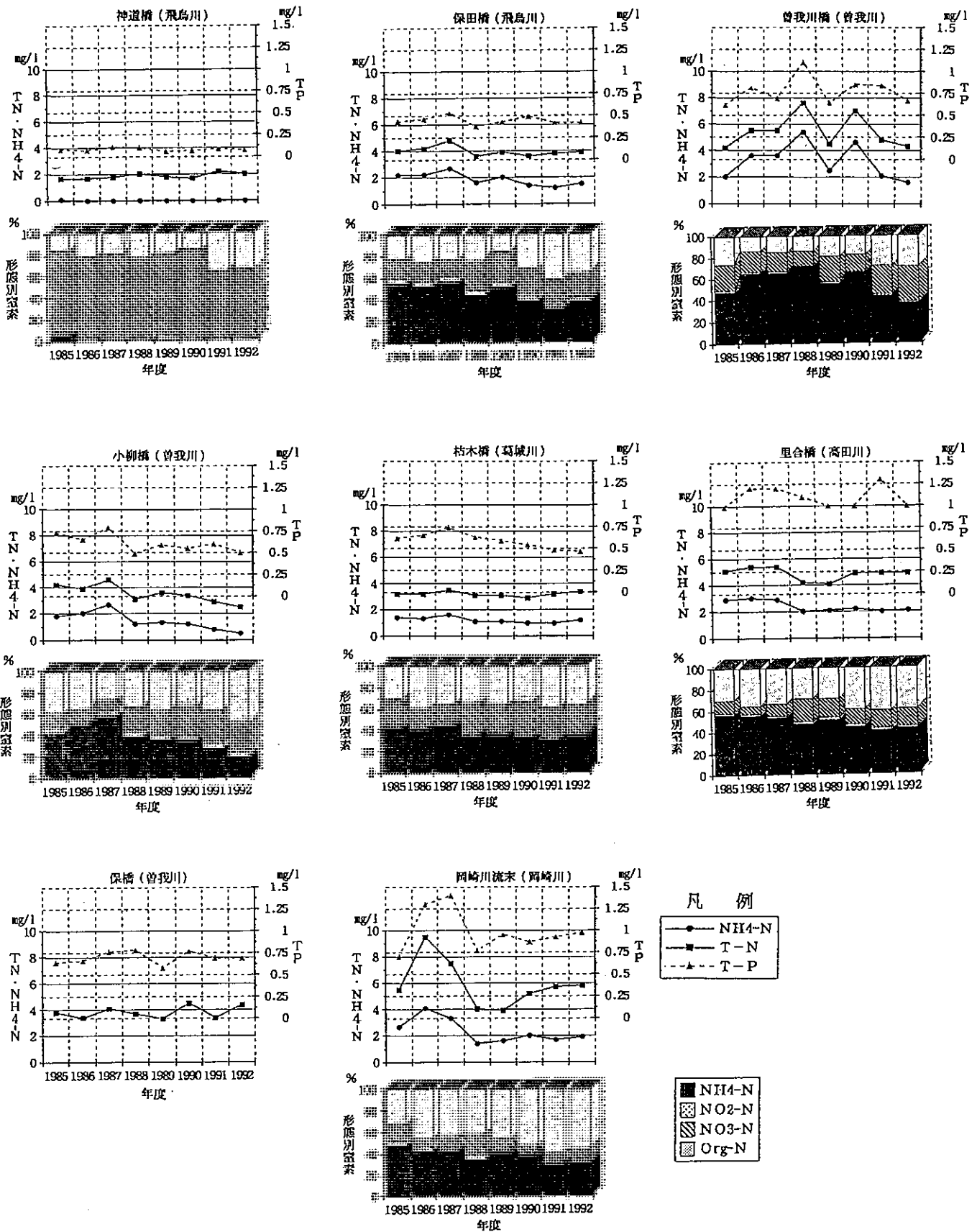


図2(2) 各地点の T-N・T-P・NH4-N 濃度、形態別窒素割合の変動 (1985-1992年度)

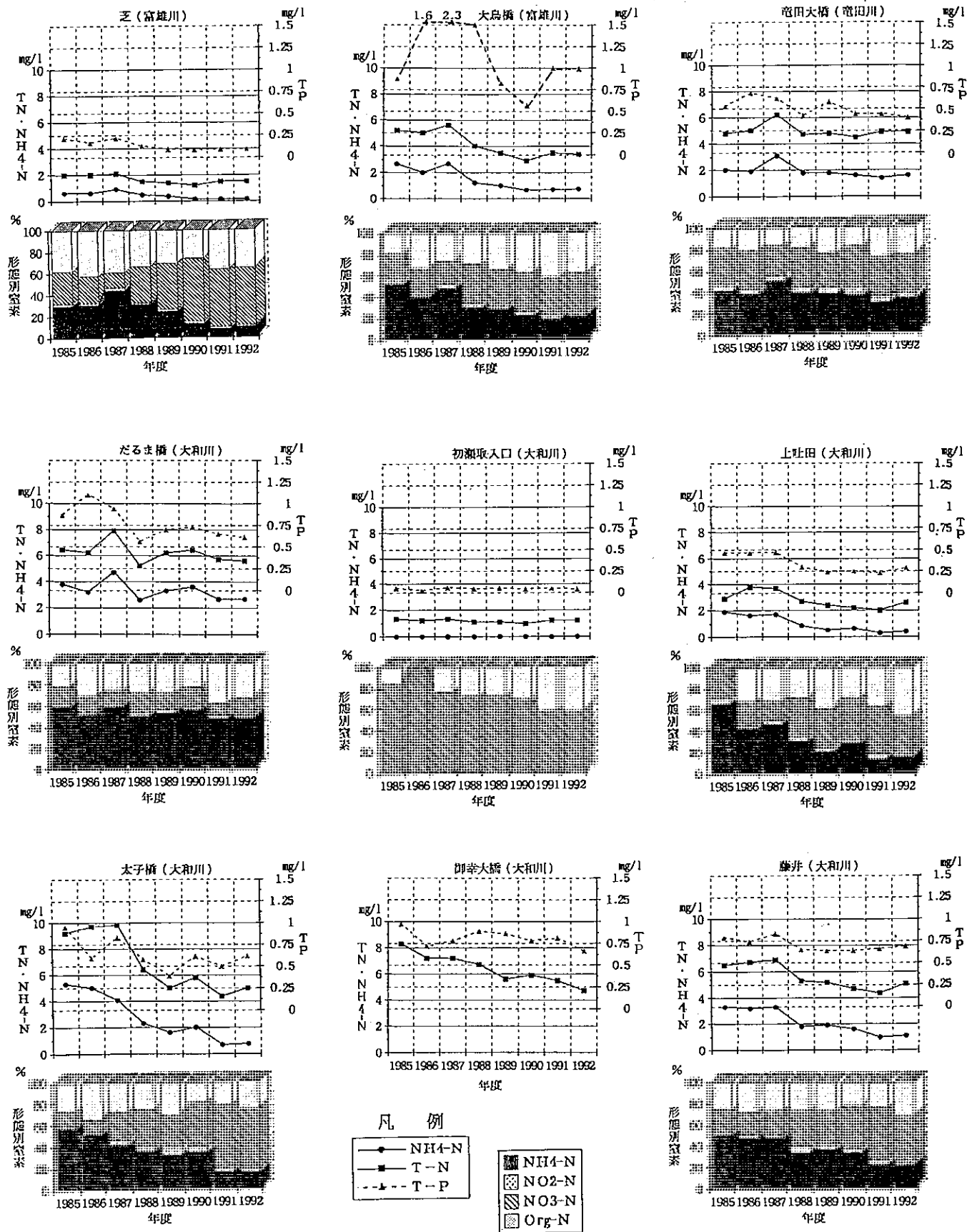


図 2 (3) 各地点の T-N・T-P・NH₄-N 濃度、形態別窒素割合の変動 (1985-1992年度)

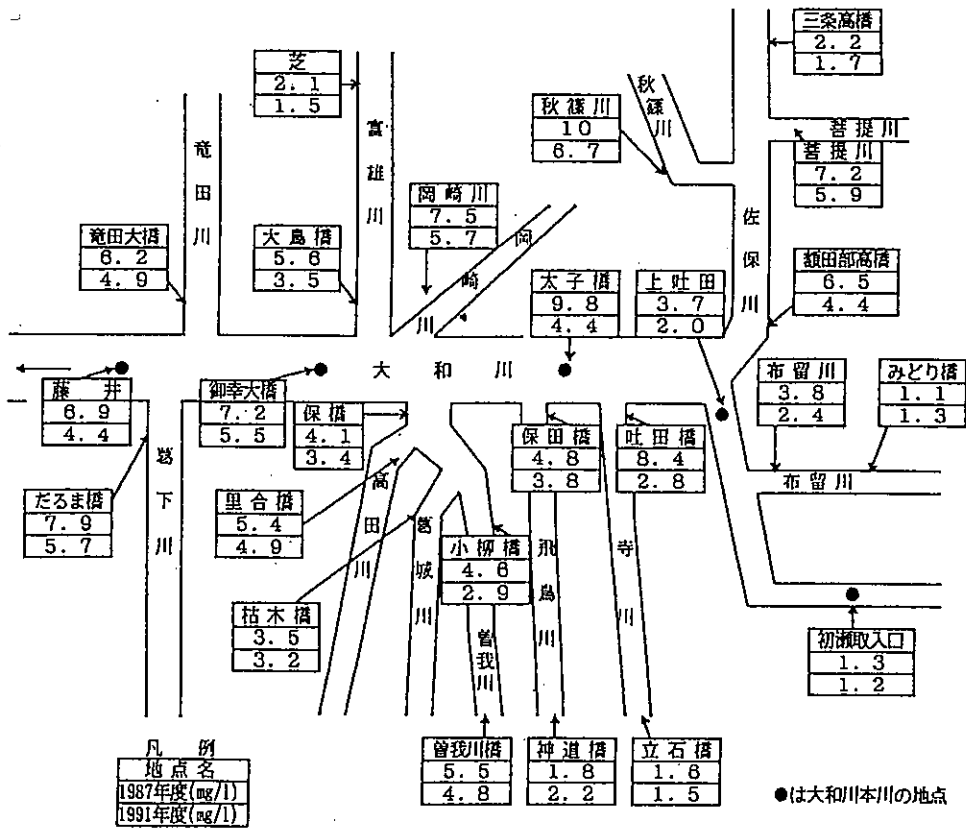


図3 T-Nの濃度分布 (1987・1991年度)

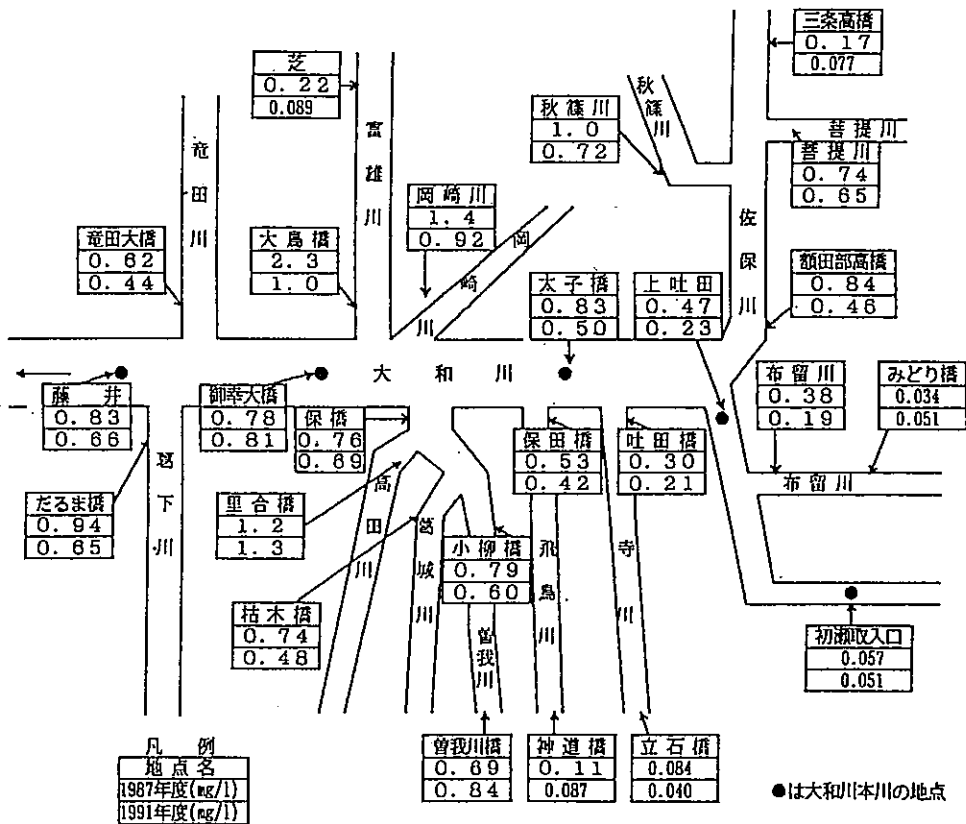


図4 T-Pの濃度分布 (1987・1991年度)

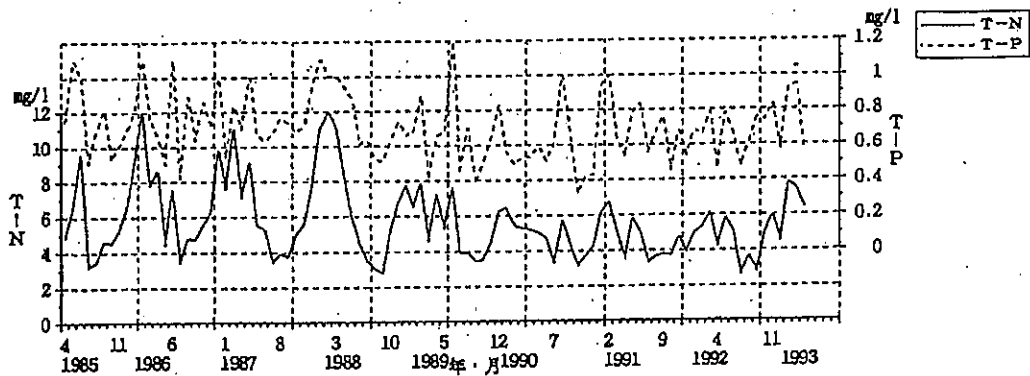


図5 藤井におけるT-N・T-Pの濃度変動(1985-1992年度)

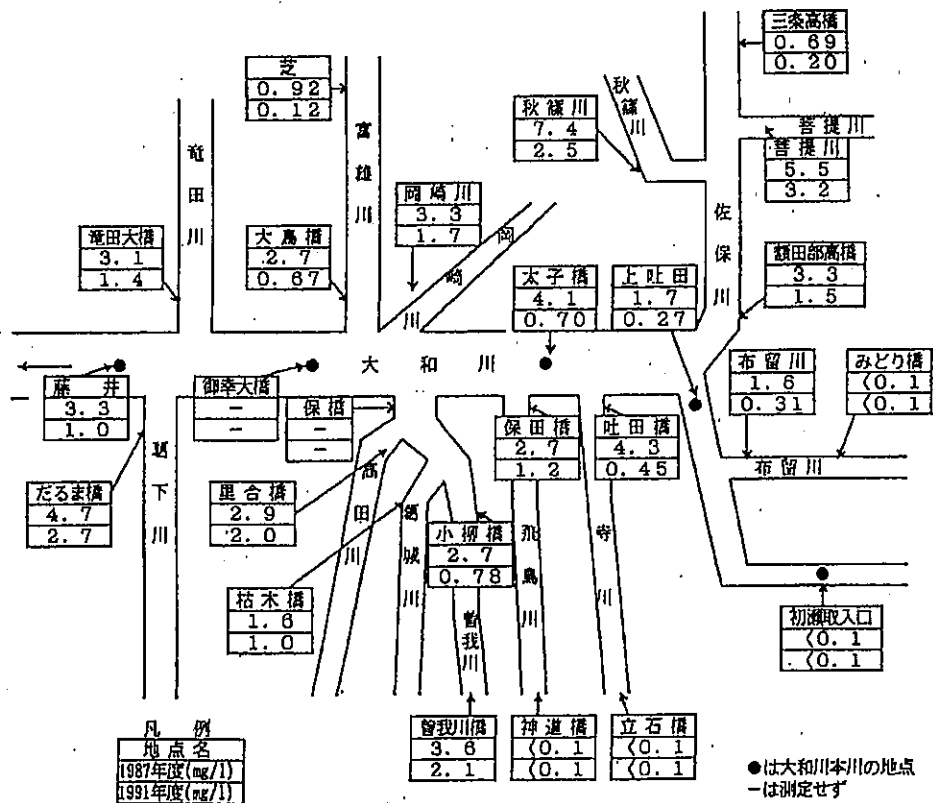


図6 NH₄-Nの濃度分布(1987・1991年度)

NO₃-Nは逆に22%から43%に増加した。本川、支川の中・下流地点でも藤井地点と同様に、NH₄-Nが減少し、NO₃-Nが増加する傾向にあった。又、NH₄-N・NO₂-N・NO₃-Nの無機態窒素の占める割合は、少し変化はあるものの70%前後であった。しかし、寺川(吐田橋)では、1985年度の43%から1992年度の66%に増加した。又、葛城川(枯木橋)では、形態別窒素の構成比に大きな変化はみられなかった。このことは、寺川においてある事業場の排水処理の改善による変化、又、葛城川では水質の変動が少なかったためと考えられる。

4. T-N/T-P比の変動

T-NとT-Pの年平均濃度の比を求めると、上流域を除き、多くの地点で変化はあるものの比較的変動が少

なかった。8ヶ年間のT-N/T-P比の年平均値とその分散を図7に示した。又、県内最下流部の藤井における8ヶ年間のT-N・T-Pの濃度割合とT-N/T-P比の推移を図8に示した。

本川、支川とも、この値が上流域より下流域ほど小さい傾向にあった。又、中・下流域において、布留川流末(布留川)の11、額田部高橋(佐保川)の9.0、岡崎川流末(岡崎川)の6.0、大鳥橋(富雄川)の3.8のように年間変動の少ない地点でこの値に差があるのは、何に起因するものか、又、吐田橋(寺川)でのこの値の大きな変化のように、値の変化と水質の変化との関連性についても今後検討する必要がある。

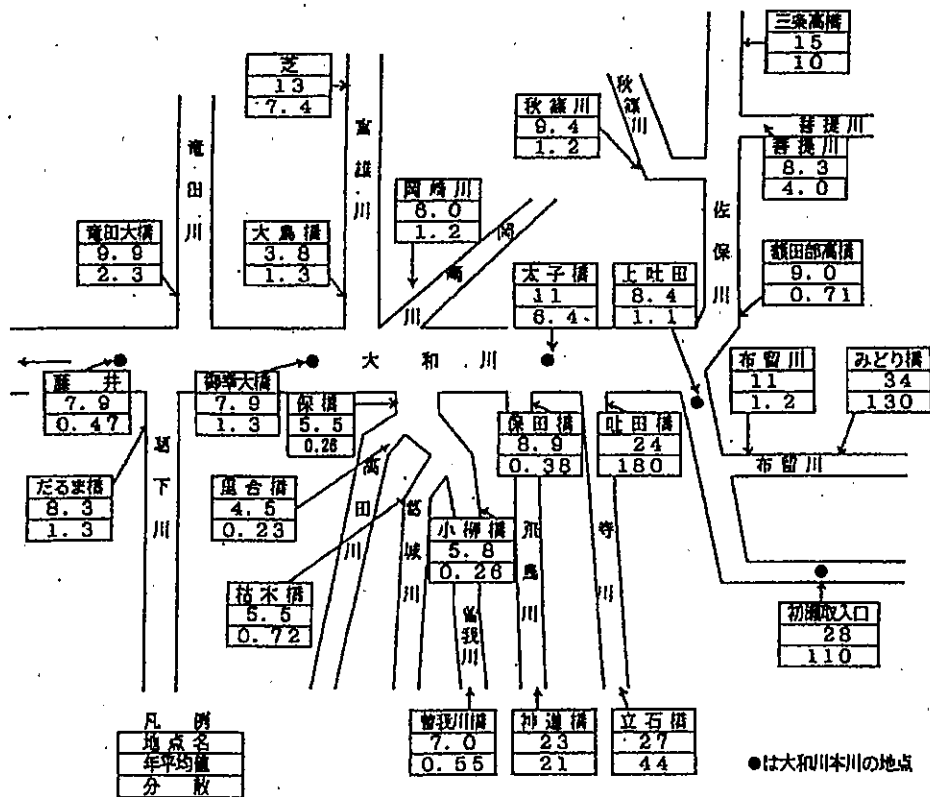


図7 T-N/T-P比の年平均値とその分散 (1985-1992年度)

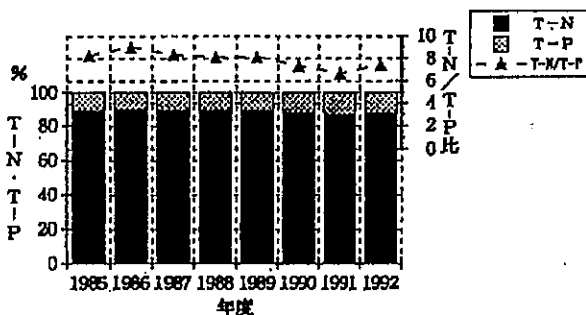


図8 T-N・T-Pの濃度割合と T-N/T-P比の推移 (1985-1992年度) (藤井)

結論

大和川水系の8ヶ年間の栄養塩類の測定データより、その変動について調査した結果は、以下のとおりである。

1. 水域全体のT-N, T-Pの8ヶ年間の濃度変動は、1987年度を中心にピークがあり、その後、1991年度頃までに減少してきた。しかし、その変動は横ばい傾向になりつつある。
2. 支川では、その変動に差があり、本川の地点のT-N, T-P濃度に影響を与えた。
3. T-Nは夏季に低く、冬季に高い季節変動があり、T-Pは夏～秋季にやや低く、冬～春季にやや高い傾向がみられた。
4. T-Nの濃度減少は、NH₄-Nの濃度減少に負うと

ころが大であった。

5. 形態別窒素の割合は、NH₄-Nが減少しNO₃-Nが増加した。又、無機態窒素の占める割合は、約70%であった。

6. T-N/T-P比は、比較の変動が少なく、上流に比べ下流ほどこの値が小さい傾向にあった。

以上、大和川水系のT-N, T-P濃度は、工場・事業場の排水規制や下水道の整備促進²⁾等によりかなり減少してきたが、流域人口も多い³⁾ことから、今後は生活系由来の窒素・りんの動向が河川の栄養塩類の変動に大きく影響するものと考えられ、より一層の下水道の整備促進や生活排水対策として住民に対する啓発活動の推進がますます重要となるであろう。

文献

- 1) 奈良県：環境白書・環境調査報告書(水質編)(1985-1992年度)
- 2) 米田正博他：奈良県衛生研究所年報, 28, 125-131 (1994)
- 3) 今西喜久男他：奈良県衛生研究所年報, 27, 51-64 (1993)
- 4) 長谷川勝也, 川口輝久：Lotus 1-2-3による科学計算フォーム集, 共立出版, (1987)
- 5) 細見正明, 須藤隆一：水質汚濁研究, 14, 674-681 (1991)

大和川水系の水質表現 第1報 顔による表示

兎本文昭・山中秀則・永美大志・米田正博・足立 修・西畑清一・斎藤和夫

Expression of Water Quality of the Yamato River (I) Faces Method

Fumiaki UMOTO・Hidenori YAMANAKA・Hiroshi NAGAMI・Masahiro YONEDA・
Osamu ADACHI・Kiyokazu NISHIBATA and Kazuo SAITOH

緒 言

県民を対象にした河川水質の情報提供は、環境白書やパンフレット等、さらにはイベント等を通じてなされているが、現時点の水質という速報性からは、かけ離れているのが現状である。そこで著者らは、県民に、わかりやすく最近の水質情報を提供することをテーマに、平成6年度から「顔で見る〇〇川」と題して、水質を顔の表情と色でパネル化して情報提供する試みを始めた。

この方法は、Faces Methodとして昔からよく使われてきた手法で、かつて清水¹⁾も水質9項目を顔の各部に割り当て、パソコンで処理して、顔の表情をディスプレイに表示したと報告している。

今回は、大和川について、全窒素（以下、T-Nという）、全リン（以下、T-Pという）、生物化学的酸素要求量（以下、BODという）の3項目によって顔の表情を構成し、月1回のデータではあるが、分析結果が揃いしだいパネル表示したので、その概要を報告すると共に、本報用に新たに作成した顔表示と対比しながら、水質情報パネルとしての問題点等を考察したので報告する。

方 法

1. 測定期間および測定地点

1994年4月から1995年3月まで、大和川水系のうち図1に示す16地点を月1回測定した。

2. 表示項目

顔の表情を構成するのに用いた水質項目はT-N、T-P、BODで、それぞれ眉、目、口に割り当て、さらにBODについては顔の色（水色、黄緑色、黄色、茶色）でも表現した。

3. パネル表示

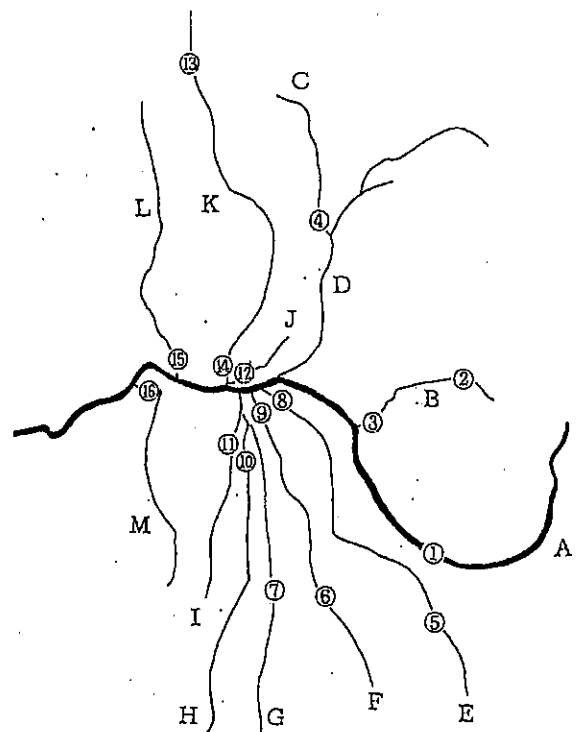
分析結果が出ると、直ちに各項目の濃度に応じた顔（直径4cm、裏面がマグネットの円盤）を選んでパネルにはりつけて表示した。パネル（縦120cm、横85cm）については、2種類作製し、1枚には河川マップ上に毎月の水質状況（写真1）を示し、もう1枚には、各地点の水質の経月変化（写真2）を表した。

4. パネルの掲示

パネルは当所の玄関近くの通路に掲示し、毎月の第1週だけ隣接する県奈良総合庁舎のエレベータ横に掲示した。

5. 本報用顔表示

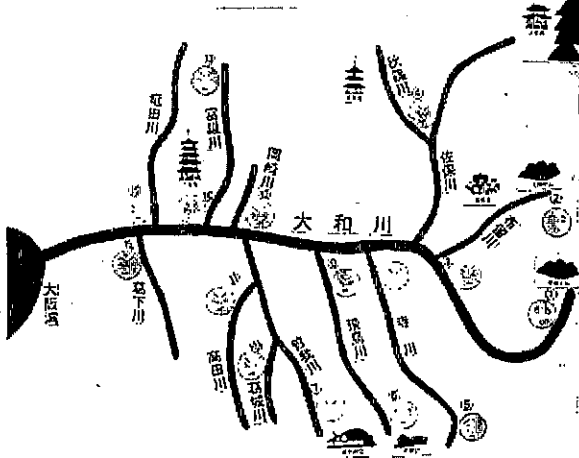
水質情報パネルと比較するために、新たな濃度スケールを設定し、顔の色に代わってBODを濃淡表示した。



- | | |
|----------|--------|
| A: 大和川本川 | H: 葛城川 |
| B: 布留川 | I: 高田川 |
| C: 秋篠川 | J: 岡崎川 |
| D: 佐保川 | K: 富雄川 |
| E: 寺川 | L: 菟田川 |
| F: 飛鳥川 | M: 葛下川 |
| G: 曾我川 | |

図1 大和川水系の測定地点
A～Mは大和川本川および主な支川名
①～⑯は測定地点番号

SEE THE QUALITY THROUGH YOUR EYES
 THROUGH THE EYES OF THE WATER QUALITY MONITORING SYSTEM
 OF THE WAKAYAMA PREFECTURAL INSTITUTE OF PUBLIC HEALTH AND ENVIRONMENTAL SCIENCE
 THROUGH A VISUAL PANEL



奈良県衛生研究所
水質課

写真1 毎月の水質状況

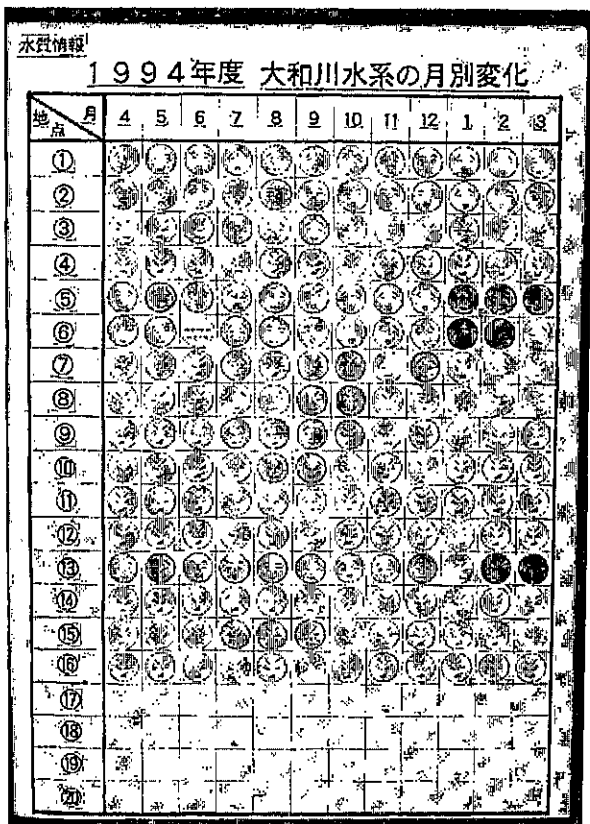


写真2 各地点の水質の経月変化

結果および考察

1. パネル用顔表示

(1) スケールの設定

水質を顔の表情で表す場合、「きれい」＝「笑顔」、「汚い」＝「怒った顔」となるようなイメージを見る側が持ってくれることを基本とし、表情を構成する要素を眉、目、口とした。

顔の各部に割り当てる水質項目については、T-N, T-P, BOD を表示項目として選んだ。T-N, T-P については、環境庁が平成5年8月に海域の窒素及び磷について、海域環境を保全する上で維持することが望ましい基準として環境基準値(表1)を定めたのを受け、大和川が大阪湾へ流入していることを勘案して、それぞれ眉と目に割り当てた。BOD については、河川水の有機汚濁指標になっているので、口に割り当てた。

次に、各表示項目の濃度スケールについては、ある程度意味を持った数値を設定することにし、BOD については河川水の生活環境の保全に関する環境基準値(表2)を採用した。すなわち、大和川水系(奈良県)の環境基準点の類型はA, B, Cで、A類型相当の場合は「口を開けて笑っている」、B, C類型相当の場合は「微笑んでいる」という表現にした。また、これらを超えるD, E類型相当については「口をへんの字にして不快感を表している」、さらに、BODが11mg/l以上のものについては、「歯をむき出して怒っている」という表現にした。T-N, T-P については、河川水の環境基準の設定が

表1 海域の窒素及び磷の環境基準値

項目 類型	利用目的の適応性	基準値	
		全窒素	全磷
I	自然環境保全及びⅡ以下の欄に掲げるもの(水産2種及び3種を除く。)	0.2mg/l以下	0.02mg/l以下
Ⅱ	水産Ⅰ種水産物及びⅢ以下の欄に掲げるもの(水産2種及び3種を除く。)	0.3mg/l以下	0.03mg/l以下
Ⅲ	水産2種及びⅣの欄に掲げるもの(水産3種を除く。)	0.6mg/l以下	0.05mg/l以下
Ⅳ	水産3種工業用水生物生息環境保全	1mg/l以下	0.09mg/l以下

- (注) 1 自然環境保全: 自然探勝等の環境保全
 2 水産1種: 底生魚介類を含め多様な水産生物がバランス良く、かつ、安定して漁獲される
 水産2種: 一部の底生魚介類を除き、魚類を中心とした水産生物が多獲される
 水産3種: 汚濁に強い特定の水産生物が主に漁獲される
 3 生物生息環境保全: 年間を通して底生生物が生息できる

表2 生活環境の保全に関する環境基準（河川）

項目 類型	利用目的の 適応性	基準値				
		水素イオン 濃度 (pH)	生物化学的 酸素要求量 (BOD)	浮遊物質 量 (SS)	溶存酸素 量 (DO)	大腸菌群数
AA	水道1級 自然環境保全お よびA以下の欄 に掲げるもの	6.5以上 8.5以下	1 mg/ℓ 以下	25mg/ℓ 以下	7.5mg/ℓ 以上	50MPN/ 100ml 以下
A	水道2級 水産1級浴 およびB以下の 欄に掲げるもの	6.5以上 8.5以下	2 mg/ℓ 以下	25mg/ℓ 以下	7.5mg/ℓ 以上	1,000MP N/100ml 以下
B	水道3級 水産2級 およびC以下の 欄に掲げるもの	6.5以上 8.5以下	3 mg/ℓ 以下	25mg/ℓ 以下	5 mg/ℓ 以上	5,000MP N/100ml 以下
C	水産3級 工業用水1級お よびD以下の欄 に掲げるもの	6.5以上 8.5以下	5 mg/ℓ 以下	50mg/ℓ 以下	5 mg/ℓ 以上	—
D	工業用水2級 農業用水および Eの欄に掲げる もの	6.0以上 8.5以下	8 mg/ℓ 以下	100mg/ℓ 以下	2 mg/ℓ 以上	—
E	工業用水3級 環境保全	6.0以上 8.5以下	10mg/ℓ 以下	ごみ等の 浮遊が認め られないこと。	2 mg/ℓ 以上	—

1. 自然環境保全：自然探勝等の環境保全
2. 水道1級：ろ過等による簡易な浄水操作
" 2級：沈殿ろ過等による通常の浄水操作
" 3級：前処理等を伴う高度の浄水操作
3. 水産1級：ヤマメ、イワナ等の水産生物用
" 2級：サケ科魚類、アユ等の水産生物用
4. 工業用水1級：沈殿等による通常の浄水操作
" 2級：薬品注入等による高度の浄水操作
" 3級：特殊の浄水操作
5. 環境保全：国民の日常生活（沿岸の遊歩等）
で不快感を生じない限度

水産3級：コイ、フナ等の水産生物用

ないので、前述した海域の環境基準のIV類型に相当するT-N：1 mg/ℓ以下，T-P：0.1 mg/ℓ以下を低濃度域のランクとして設定し、適宜三つに区分して「笑っている」、「困った」、「怒っている」を表現した。以上，BOD：4分類，T-N：3分類，T-P：3分類を組み合わせた36通りの顔（以下，パネル用スケールという）を図2に示した。

顔の表情と共に，BODについては顔の色（水色，黄緑色，黄色，茶色）のスケールも設定した。パネルを見る側にとっては，最初に目につくのが色の分布であり，これだけでも河川の汚濁状況を把握することができるが，さらに顔の表情とを組み合わすことによって窒素・磷の情報提供はもちろんのこと，川への親しみも出てくると考えられる。

(2) 顔の出現パターンとその頻度

大和川水系16地点を毎月1回測定したデータのうち，有効な191検体について，分類された顔とその出現度数を図3に示した。36通りのうち，18パターンの顔が分類され，そのうち最も怒った顔（No.36）が55検体（28%）

占めていた。

図3からわかるように，BODが増加すると顔の分布が左上から右下へと移動し，T-N，T-Pの増加傾向と共に，顔の表情も怒った顔へと変化していることがわかった。これを裏付けるために，BOD，T-N，T-Pの生データについて統計処理を行ったところ，3項目の分布はいずれも対数正規分布型を示したので，対数変換した数値を用いて項目間の相関係数を算出すると，BOD・T-N：0.872，BOD・T-P：0.845，T-N・T-P：0.822と高い相関関係を示した。このことから，表示項目としてT-N，T-P，BODを選択したことは，水質と顔の表情との整合性をとる上で問題がないとわかった。

(3) 採水地点別および月別の変化

1994年度大和川水系の水質状況をまとめたものを図4に示した。地点①，②では，顔No.1，2が年9回以上も出現し，地点④，⑩，⑪，⑫，⑯では，顔No.36が年6回以上も出現した。月別では，5，6月の水質悪化が顕著であった。

BOD	T-N	1.0 以下	1.1-3.0	3.1 以上	1.0 以下	1.1-3.0	3.1 以上	1.0 以下	1.1-3.0	3.1 以上
	T-P	0.10 以下			0.11 - 0.50			0.51 以上		
2.0 以下 (水色)		No 1 	No 2 	No 3 	No 4 	No 5 	No 6 	No 7 	No 8 	No 9
2.1 -5.0 (黄緑色)		No10 	No11 	No12 	No13 	No14 	No15 	No16 	No17 	No18
5.1 -10. (黄色)		No19 	No20 	No21 	No22 	No23 	No24 	No25 	No26 	No27
11. 以上 (茶色)		No28 	No29 	No30 	No31 	No32 	No33 	No34 	No35 	No36

眉毛：T-N

目：T-P

口：BOD

単位：mg/ℓ

図2 パネル用スケール

BOD	T-N	1.0 以下	1.1-3.0	3.1 以上	1.0 以下	1.1-3.0	3.1 以上	1.0 以下	1.1-3.0	3.1 以上
	T-P	0.10 以下			0.11 - 0.50			0.51 以上		
2.0 以下 (水色)		12 	19 		2 	2 				
2.1 -5.0 (黄緑色)		5 	8 			10 	9 		4 	3
5.1 -10. (黄色)						5 	15 		6 	29
11. 以上 (茶色)						1 	5 		1 	55

顔の上の数字は出現度数を表わす

図3 パネル用スケールで分類された顔の出現度数

地点 \ 月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
①												
②												
③												
④												
⑤												
⑥			取水のため 取水不能									
⑦												
⑧												
⑨												
⑩												
⑪												
⑫												
⑬												
⑭												
⑮												
⑯												

図4 1994年度大和川水系の水質状況
(パネル用スケールによる)

BOD	T-N	2.0 以下	2.1-7.0	7.1 以上	2.0 以下	2.1-7.0	7.1 以上	2.0 以下	2.1-7.0	7.1 以上
	T-P	0.10 以下			0.11 - 1.0			1.1 以上		
3.0 以下	No 1	No 2	No 3	No 4	No 5	No 6	No 7	No 8	No 9	
3.1 -12.	No10	No11	No12	No13	No14	No15	No16	No17	No18	
13. 以上	No19	No20	No21	No22	No23	No24	No25	No26	No27	

眉毛：T-N

目：T-P

口：BOD

単位：mg/ℓ

図5 本報用スケール

BOD	T-N	2.0 以下	2.1-7.0	7.1 以上	2.0 以下	2.1-7.0	7.1 以上	2.0 以下	2.1-7.0	7.1 以上
	T-P	0.10 以下			0.11 - 1.0			1.1 以上		
3.0 以下	38	3		6	2					
3.1 -12.		3		11	62	10		11	5	
13. 以上					4	11		7	18	

顔の上の数字は出現度数を表わす

図6 本報用スケールで分類された顔の出現度数

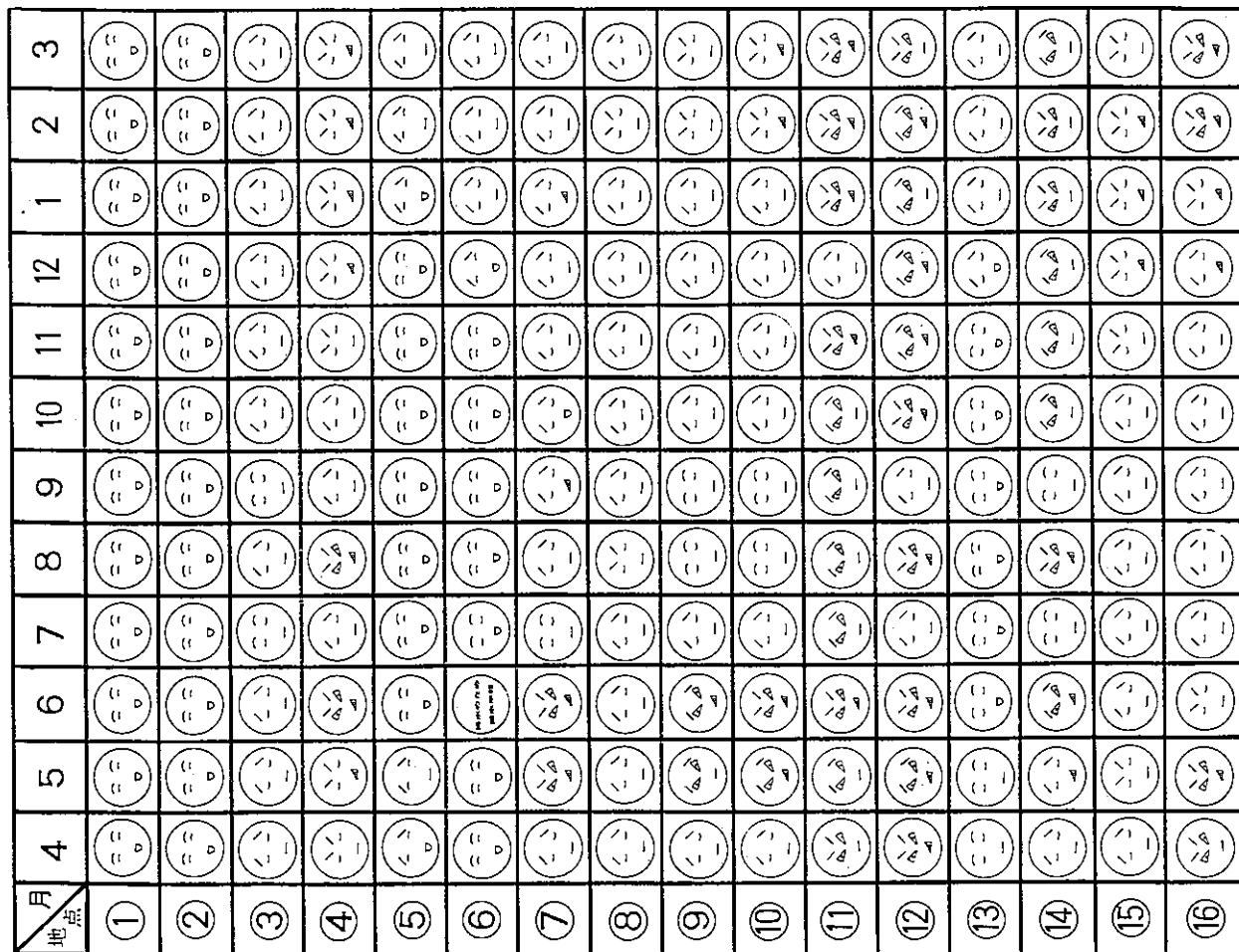


図7 1994年度大和川水系の水質状況
(本報用スケールによる表情のみの場合)

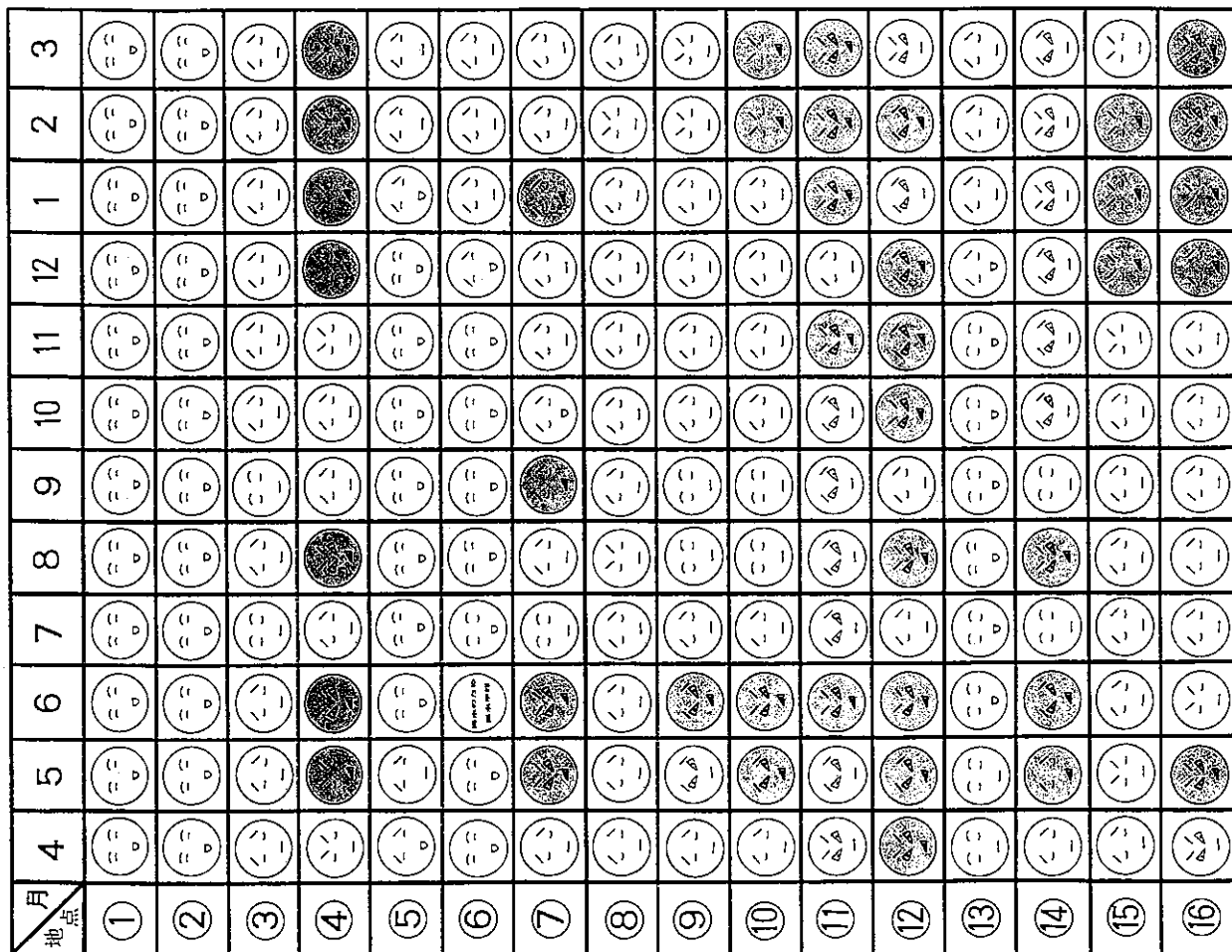


図8 1994年度大和川水系の水質状況
(本報用スケールによる表情+濃淡の場合)

2. 本報用顔表示

(1) スケールの設定

前項1の(1)では、BODをベースとした環境基準値をスケールとして採用したが、T-N、T-Pの2区分を適宜に設定したために、全体として統一されていないことが問題にならないかと思われた。そこで、「きれい」、「中間」、「汚い」の3区分で表現することをベースとして、3項目とも同じように統計処理²⁾したスケールを考えてみた。すなわち累積相対度数を用い、3区分をおよそ第1四分位点以下、第1四分位点～第3四分位点、第3四分位点以上となるように設定した。3項目について算出した四分位点を表3に示した。これらのデータを基に、図5のようにスケール（以下、本報用スケールという）を設定し、BODの口の表現も表情に差がでるように一部変更した。

また、水質情報パネルではBODを顔の色でも表現したので、本報用としてBODの顔を濃淡で表示した。

(2) 顔の出現パターンとその頻度

前項1の(2)と同様に、分類された顔とその出現度数を図6に示した。BODも3区分になったので、顔の表情の差が比較的はっきりしてきたが、スケールの数値が上がっているために、全体的に顔の表情は「きれい」な方向へ移行していた。

パネル用スケールで、最も怒った顔（No.36）が55検体あったのに、本報用スケールの最も怒った顔（No.27）が18検体と大幅に減少していた。これはパネル用スケールのNo.36のうち、BODが11、12mg/ℓのものが18検体あり、これらが本報用スケールの「中間」へ移行したことも減少の一つになっていたためであった。さらにこれらの移行先は、9検体が本報用スケールのNo.14に、3検体がNo.15に、2検体がNo.17に、4検体がNo.18となっており、移行した半数がNo.14の顔になっていた。BODが11、12mg/ℓもあるにもかかわらず、No.14には怒った表情がないので、見る側が「汚い」イメージを抱かない懸念があり、本報用スケールの「中間」におけるスケールの設定には問題があると思われる。

(3) 採水地点別および月別の変化

本報用スケールで1994年度の水質状況を、顔の表情だけのものと、さらに濃淡を加えたものを図7、8に示し

た。この二つを比較してみると、濃淡表示のある顔の方が、一目で水質の汚濁状況（地点別、月別）を把握することができた。これは水質情報パネルの顔の色に相当しているからで、見る側にとっては同様な効果となっている。本報用スケールでは、顔の分布数が少し減少したために、全体的にすっきりした様子になったのに加えて、各地点の特徴が比較的強調されているのがわかった。すなわち、年間を通じて水質がきれいなのは地点①、②であった。T-N濃度が高かったのは地点④、T-P濃度が高かったのは地点⑩、⑫、⑬、BOD濃度が高かったのは地点④、⑫であった。

結 論

1994年度から実施している水質情報の提供の試みは、県民にできるだけ最近の水質情報を提供し、川に関心を持ってもらうことを目的として始めたもので、水質を顔で表示したパネルを作製し、データが揃いしだい直ちに掲示した。大和川の水質情報パネルについて、様々な観点から考察したまとめを以下に示す。

1. 顔の表情を構成する水質項目にT-N、T-P、BODを用い、それぞれを眉、目、口に割り当てたところ、水質の汚濁状況と顔の表情との間にはほぼ整合性がとれていた。
2. 顔の表情だけでなく、色（濃淡）を併用することによって、情報提供の効果が際立つと思われる。
3. スケールの設定の仕方により、「きれい」や「汚い」が強調されるので、情報を提供する側の意図を明確にし、適当にスケールを設定するのではなく、なぜこのスケールを用いたのかを説明できることが必要と思われる。
4. 一方的に情報提供するだけでなく、パネルを見る側が、どの程度内容を把握しているか、またパネルから受ける印象はどうであるか等を、アンケート等によって知っておくことが必要と思われる。

謝 辞

水質情報パネルの作製に当たって、貴重なる御助言を頂いた県環境保全課の関係諸氏に深謝を表します。

文 献

- 1) 清水敏男：奈良県衛生研究所年報，12，67-72（1979）
- 2) 佐和隆光：初等統計解析，新曜社，（1978）

表3 各項目の四分位点

項 目	第1四分位点	第2四分位点	第3四分位点
	(中央値)		
T-N	1.8	4.0	6.9
T-P	0.12	0.52	1.0
BOD	2.9	6.9	12.

フレイムレス原子吸光法による玄米中の微量カドミウムの簡易迅速定量

田中 健・氏家英司・青木喜也・佐々木美智子

Simple and Rapid Measurement of Cadmium in Unpolished Rice
by Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Takeshi TANAKA・Eiji UJIKE・Yoshinari AOKI and Michiko SASAKI

緒 言

玄米のカドミウムの規格基準は $1.0 \mu\text{g/g}^{1)}$ である。その分析法には溶媒抽出後、フレイム原子吸光で測定する原子吸光法、またはジチゾンクロロホルム法が定められている¹⁾。また、他の金属と共に高周波誘導結合プラズマ発光法(ICP)による方法²⁻⁶⁾も多く報告されている。

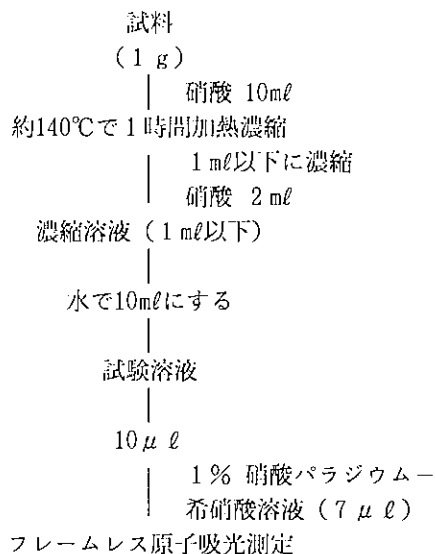
一方、フレイムレス原子吸光法は測定感度が高く、少量の試料で検液も少なく済み、有機物を完全に分解する必要もないことから簡易迅速なカドミウムの測定が可能と考えられる。そこで、玄米を試料に用いて、フレイムレス原子吸光法による簡易迅速な測定法を検討し、日常分析法として使用できることを明らかにしたので、以下に報告する。

実験方法

1. 試薬

(1)試薬：硝酸パラジウムは試薬特級、硝酸は有害金属測定用、以上和光純薬製を用いた。

(2)0.2N-硝酸溶液：硝酸7mlに蒸留水を加えて500mlと



スキーム1 フレイムレス原子吸光法によるカドミウムの分析方法

した。

(3)添加剤：硝酸パラジウム0.5gに硝酸5mlを加えて、ホットプレート上で加熱溶解後、水で25mlとして2.5%溶液とした。この溶液を適宜、水で希釈し1%溶液を作成して使用した。

(4)標準液：和光純薬製原子吸光用1000ppmカドミウム溶液を0.2N硝酸溶液で逐次希釈して、5ppb溶液を作成して使用した。

2. 装置

(1)コンピューターコントロール原子吸光/炎光共用測定装置：ATOMIC ABSORPTION FLAME EMISSION SPECTROPHOTOMETER AA-890, フレイムレスアトマイザー：FLA-1000 FLAMELESS ATOMIZER, オートサンプラー：As-311 AUTOMATIC SAMPLER, 分析ソフト：AA-890用分析ソフト, 以上日本ジャアレル・アッシュ社製

(2)パーソナルコンピューター：PC-9801FK, CRTディスプレイ：PC-KD854N, プリンター：PC-PR101/63以

表1 カドミウムのフレイムレス原子吸光測定条件

パラメーター	
ランプ	ホロカソード
波長	228.8nm
スリット幅	2nm
ランプ電流	10mA
バックグラウンド補正	D ₂
注入量	10µl
添加剤 (1% Pa (NO ₃) ₂)	7µl
アルゴンガス流量	2 l/min
温度プログラム*	
乾燥温度, °C (秒)	120 (15,5)
	170 (5,5)
灰化温度, °C (秒)	400 (10,20)
原子化温度, °C (秒)	1500 (0,5)
クリーンアウト, °C (秒)	2200 (0,10)
クールダウン, °C (秒)	0 (0,15)

*温度プログラムは温度の次に昇温時間, 保持時間を示した。

3. フレームレス原子吸光測定条件

表1に示した。

4. 測定方法

約10gの玄米をコーヒーマルで粉砕して均一にした後、その1gを、あらかじめ酸洗浄した石英ビーカーに分取し、硝酸10mlを加え、テフロン製時計皿をかぶせて、約140℃のホットプレート上で有機物を分解する。必要に応じて逐次、硝酸1~2mlを加え、大部分の有機物を分解した後、時計皿を取り、1ml以下まで濃縮する。水で10mlとして試験溶液とした。(スキーム1)

結果及び考察

1. 添加剤量の検討

カドミウムの測定で、試験溶液の灰化時の揮散を防ぐために添加剤として、リン酸二水素アンモニウム⁹⁾、硫酸アンモニウム¹⁰⁾、ニッケル等が使用されている。今回は硝酸パラジウムを用いて至適条件を検討した。

結果を図1に示した。1%硝酸パラジウム溶液量が3~8μlの添加で吸光度はほぼ一定であったので、抑制効果が十分であると考えられる7μlを添加することにした。

2. 検量線の作成

フレームレス原子吸光法は高感度であるが、試験溶液中の干渉物質の影響も受けやすく、正確な測定値を得るには、標準添加法による定量が望ましいと考えられる。しかし、絶対検量線法による検量線の傾きが標準添加法の場合と変化なければ絶対検量線法によって定量することができ、測定時間の短縮が可能である。

そこで、5ppbのカドミウム標準溶液を0~15μlに添加剤7μlを加えた絶対検量線法及び、試験溶液10

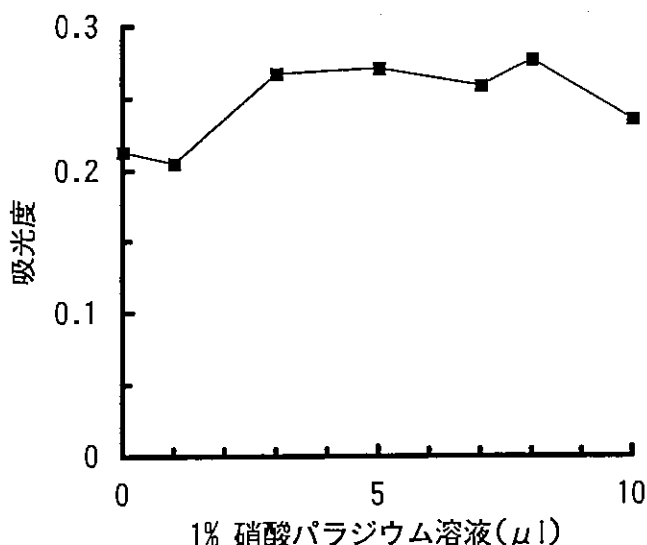


図1 硝酸パラジウムの吸光度に及ぼす影響
カドミウムの標準溶液(50pg)を
試験溶液10μlに加えて測定

μlに5ppbのカドミウム標準溶液を0~15μl加えた標準添加法での検量線の傾きを調べた(図2)。絶対検量線法では

$y=0.00363x+0.0097, r=0.999$, 標準添加法では

$y=0.0390x+0.0464, r=0.999$ と傾きは標準添加法の方が7.4%高い値を示した。また、定量限界は5ng/gであった。

3. 添加回収率と定量限界

カドミウムの添加量が10, 100ngとなるように5種類の玄米1gに、標準溶液を添加し、フローシートに従って、添加回収実験を行った。結果を表2に示した。絶対検量線法の検量線から求めた平均回収率は、添加量が10ngの場合に106±15.6%, 100ngで93±5.6%と良好であった。なお、5種類の玄米には、定量限界以下のものもあったが、計算上の値を示した。

これらのことから、標準添加法による検量線の絶対検量線法による検量線に対する傾きの比は+7.4%と、誤差範囲内と考えられ、また、絶対検量線法から求めた添加回収率も平均90%以上であることから、絶対検量線法で十分に実用に耐えうるものと思われた。

まとめ

1. 標準添加法による検量線の絶対検量線法による検量線に対する傾きの比は+7.4%と、誤差範囲内であった。
2. カドミウムの添加量が10, 100ngとなるように5種類の玄米1gに標準溶液を添加し、絶対検量線法の検量線から求めた平均回収率は、添加量が10ngの場合

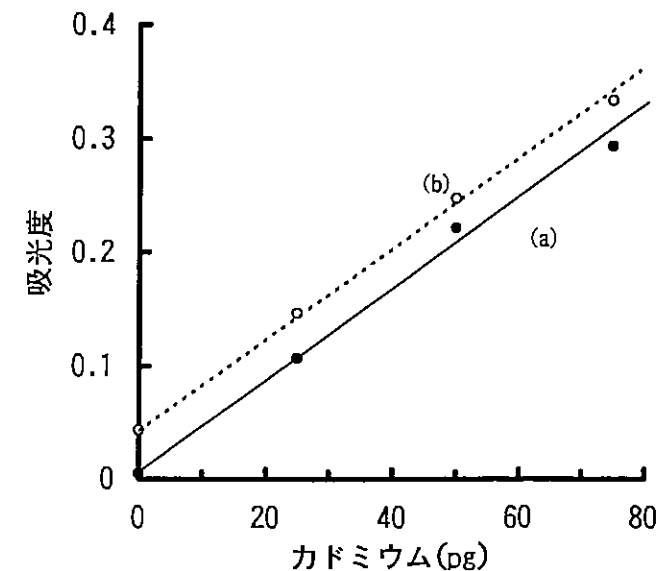


図2 標準添加法によるカドミウムの検量線

(a): カドミウム標準溶液の検量線

$y=0.00363x+0.0097, r=0.999$

(b): 標準添加法による検量線

$y=0.0390x+0.0464, r=0.999$

x: カドミウム量, Y: 吸光度

r: 相関係数, 傾きの差: +7.4%

表2 玄米からのカドミウムの添加回収率

試料番号	試料重量 (g)	添加量 (ng)	測定量 (ng)	回収量 (ng)	回収率 (%)
1	1.010	0	2.7		
	1.061	10	11.4	8.6	85.6
	1.012	100	93.5	90.8	90.8
2	1.016	0	9.4		
	1.075	10	21.7	11.8	117.6
	1.084	100	93.8	83.8	83.8
3	1.154	0	3.1		
	1.236	10	12.5	9.2	92.1
	1.208	100	104.3	101.0	101.0
4	1.012	0	4.1		
	1.084	10	17.2	12.8	127.8
	1.054	100	96.9	92.6	92.6
5	1.114	0	4.9		
	1.039	10	15.2	10.6	106.4
	1.052	100	99.1	94.5	94.5
平均		10			106±15.6
			100		93±5.6

に106±15.6%, 100ng で93±5.6%と良好であった。

3. 本法は比較的、簡易な前処理で玄米中のカドミウムを絶対検量線法で定量することができ、日常検査に十分使用できると考えられた。

文 献

1) 厚生省生活衛生局食品保健課, 乳肉衛生課, 食品化学課監修: “食品衛生小六法 平成五年版”, p.212-221. (1993) 新日本法規出版
 2) 池辺克彦, 田中凉一: 食品衛生学雑誌, 24, 282-288 (1983)
 3) 池辺克彦, 田中之雄, 田中凉一: 食品衛生学雑誌, 29, 52-57 (1988)
 4) 池辺克彦, 田中之雄, 西宗高弘, 田中凉一: 食品衛

生学雑誌, 29, 440-444 (1988)
 5) 池辺克彦, 田中之雄, 西宗高弘, 田中凉一: 食品衛生学雑誌, 30, 444-446 (1989)
 6) 池辺克彦, 西宗高弘, 田中凉一: 食品衛生学雑誌, 31, 280-284 (1990)
 7) 池辺克彦, 西宗高弘, 田中凉一: 食品衛生学雑誌, 31, 382-393 (1990)
 8) 池辺克彦, 西宗高弘, 田中凉一: 食品衛生学雑誌, 32, 48-56 (1991)
 9) Dabeka. R. W, Conacher. H.B.S, and Salminen. J.: J. AOAC. In., 75(6), 949-953 (1992)
 10) 冨永 衛, 梅崎芳美: 分析化学, 28, 347-351 (1978)

フレイムレス原子吸光法による市販牛乳中のミネラルの分析と含有量調査

田中 健・青木喜也・佐々木美智子

Determination and Mineral Contents of Commercially Available Cow's Milk
by Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Takeshi TANAKA・Yoshinari AOKI・Michiko SASAKI

緒 言

生体中の微量なミネラルの測定が可能になり、その作用の研究が進むにつれて、必須性が逐次明らかにされてきた¹⁻⁴⁾。それと共に食物中の含有量の調査も進み、摂取不足になりやすいものも次第に明らかになった¹⁻¹⁰⁾。

特に、カルシウムはいまだ一日所要量である600mgに達していないことが、また、マグネシウム、鉄、銅、亜鉛等も不足しやすいことが報告されている⁵⁻¹¹⁾。そして、嗜好飲料等にミネラルを添加されたものや製剤として多く市販されており、摂取量不足が再考されるようになってきている。しかし、市販の嗜好飲料や牛乳等にもこれらのミネラルを多く含み、一日所要量に大きく寄与するものもあると思われる。そこで、今回はカルシウムを多く含む牛乳中の7種 (Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn) のミネラルについて報告した¹²⁾が、今回は、フレイムレス原子吸光法による微量ミネラルの測定法を検討し、さらに11種類 (Mn, Ni, Sr, Li, Al, Co, Pb, Cd, Cr, V, Sn) のミネラルを合わせて測定したので、結果を以下に報告する。

実験方法

1. 試薬

(1)試薬：硝酸パラジウム、硝酸ニッケル六水塩は試薬特級、硝酸は有害金属測定用、塩化ランタン溶液は原子吸光用、以上和光純薬製を用いた。

(2)0.5N-硝酸溶液：硝酸18.5mlに蒸留水を加えて500mlとした。

(3)添加剤：硝酸ニッケル六水塩 5 gを0.5N硝酸で100mlとして5%溶液とし、鉛、スズ用とした。

硝酸パラジウム0.5 gに硝酸 5 mlを加えてホットプレート上で加熱溶解後、水で25mlとし2.5%溶液とした。この溶液を適宜、水で希釈し0.1%溶液を作成して、カドミウムに使用した。

(4)標準溶液：18種類の和光純薬製原子吸光用 1000ppm (1000 μg/ml) 溶液を0.5N硝酸溶液で逐次希釈して、10 μg/ml溶液を作成し、標準原液とした。標準原液を用時希釈し、標準溶液を調整して用いた。

2. 装置

(1)コンピューターコントロール原子吸光/炎光共用測定装置：ATOMIC ABSORPTION FLAME EMISSION SPECTROPHOTOMETER AA-890, フレイムレスアトマイザー：FLA-1000 FLAMELESS ATOMIZER, オートサンプラー：As-311 AUTOMATIC SAMPLER, 分析ソフト：AA-890用分析ソフト以上日本ジャアール・アッシュ社製

(2)パーソナルコンピューター：PC-9801FK, CRT ディスプレー：PC-KD854N, プリンター：PC-PR101/63 以上日本電気株式会社製

3. 試料

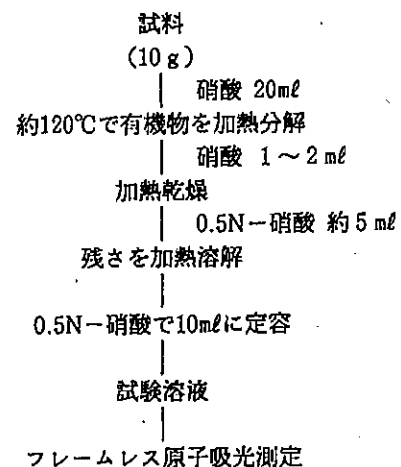
1992年11月に奈良県内に市販されている牛乳19検体、加工乳1検体を試料とした。

4. 原子吸光測定条件

表1に示した。なお、炎光光度法、フレイム原子吸光法は従来法どうりなので、フレイムレス原子吸光法の条件のみを示した。

5. 測定方法

牛乳10 gを、あらかじめ酸洗浄した石英ビーカーに分取し、硝酸20mlを加え、テフロン製時計皿をかぶせて、約120°Cのホットプレート上で有機物を分解する。必要



スキーム1 湿式分解-フレイムレス原子吸光法によるミネラルの分析方法

表1 フレームレス原子吸光測定条件

パラメーター	Cu	Mn	Ni	Sr	Li	Al
波長, nm	324.8	279.5	232.0	460.7	670.8	309.3
スリット幅, nm	3	2	2	5	3	3
ランプ電流, mA	5	7	15	6	10	10
測定モード	NET	NET	NET	NET	HCL	NET
注入量, $\mu\ell$	20	20 ^{a)}	20	5 ^{a)}	20	20 ^{a)}
アルゴンガス流, ℓ/min	2	2	2	2	2	2
温度プログラム*						
乾燥温度, $^{\circ}\text{C}$	120(20,20)	120(10,5)	120(20,20)	120(20,20)	120(20,20)	120(20,20)
	170(20,20)	170(5,5)	170(20,20)	170(20,20)	170(20,20)	170(20,20)
灰化温度, $^{\circ}\text{C}$	500(10,20)	450(10,20)	700(10,20)	800(10,20)	500(10,20)	600(10,20)
原子化温度, $^{\circ}\text{C}$	2500(0,5)	2000(0,5)	2500(0,5)	2700(0,5)	2700(0,5)	2500(0,5)
クリーンアウト, $^{\circ}\text{C}$	2200(0,10)	2200(0,10)	2200(0,10)	3000(0,5) ^{b)}	3000(0,3)	2200(0,10)
				2200(0,10)	2200(0,10)	
クールダウン, $^{\circ}\text{C}$	0(0,45)	0(0,20)	0(0,45)	0(0,45)	0(0,45)	0(0,45)
パラメーター	Co	Pb	Cd	Cr	V	Sn
波長, nm	240.7	279.5	228.8	460.7	318.4	286.3
スリット幅, nm	2	3	2	3	2	1
ランプ電流, mA	18	10	10	5	10	15
測定モード	NET	NET	NET	NET	NET	NET
注入量, $\mu\ell$	20	10	10	10	10	10
マトリックスモデファイアー, $\mu\ell$						
5%硝酸ニッケル六水塩溶液		8				15
0.1%硝酸パラジウム溶液			10			
アルゴンガス流, ℓ/min	2	2	2	2	2	2
温度プログラム*						
乾燥温度, $^{\circ}\text{C}$	120(20,20)	120(20,20)	120(20,20)	120(10,5)	120(10,5)	120(10,5)
	170(20,20)	170(20,20)	170(20,20)	170(5,5)	170(5,5)	170(5,5)
灰化温度, $^{\circ}\text{C}$	700(10,20)	400(10,20)	350(10,20)	550(10,20)	700(10,20)	450(10,20)
原子化温度, $^{\circ}\text{C}$	2500(0,5)	1500(0,6)	1500(0,6)	2500(0,5)	3000(0,5)	2500(0,5)
クリーンアウト, $^{\circ}\text{C}$	2200(0,40)	2200(0,10)	2200(0,10)	2200(0,10)	3000(0,6) ^{b)}	2200(0,10)
					2200(0,10)	
クールダウン, $^{\circ}\text{C}$	0(0,45)	0(0,45)	0(0,45)	0(0,20)	0(0,25)	0(0,20)

* 温度プログラムは温度の次に昇温時間, 保持時間を示した。^{a)} 試験溶液を0.5規定の硝酸で5倍希釈した溶液。^{b)} 2回繰り返し。

に応じて逐次, 硝酸1~2mlを加えて有機物を分解した後に時計皿を取り, 硝酸を揮散させ0.5N硝酸約5mlで残さを加熱溶解後10mlとして試験溶液とした。(スキーム1)

ナトリウム, カリウム (以下 Na, K) : 試験溶液を0.5N硝酸 (以下の実験では, すべて希釈には0.5N硝酸を用いた。) で逐次160倍に希釈して検液とし, 0~15 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度の標準溶液を炎光法で作成した検量線から牛乳中の濃度を求めた。

カルシウム, マグネシウム (以下 Ca, Mg) : 試験溶液を逐次160倍に希釈し, 10%塩化ランタン溶液を希釈溶液10mlに対して0.5ml加え検液とし, Caは0~10 $\mu\text{g}/\text{ml}$, Mgは0~1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度の標準溶液10mlに

10%塩化ランタン0.5mlを加えて, フレーム原子吸光法で測定して得られた検量線から牛乳中の濃度を求めた。

鉄, 亜鉛 (以下 Fe, Zn) : Feは試験溶液, Znは試験溶液を10倍に希釈して検液とし, Feは0~2, Znは0~0.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の標準溶液をフレーム原子吸光法で測定して得られた検量線から牛乳中の濃度を求めた。

銅, マンガン (以下 Cu, Mn) : Cuは試験溶液20 $\mu\ell$ に80ng/mlの濃度の標準溶液0~20 $\mu\ell$, Mnは試験溶液を5倍希釈し, その20 $\mu\ell$ に8 ng/mlの標準溶液0~20 $\mu\ell$ を加えてグラファイトキュベットに注入してフレームレス原子吸光法で測定し, 標準添加法で得られた検量線から牛乳中の濃度を求めた。

ニッケル, リチウム, ストロンチウム, アルミニウム

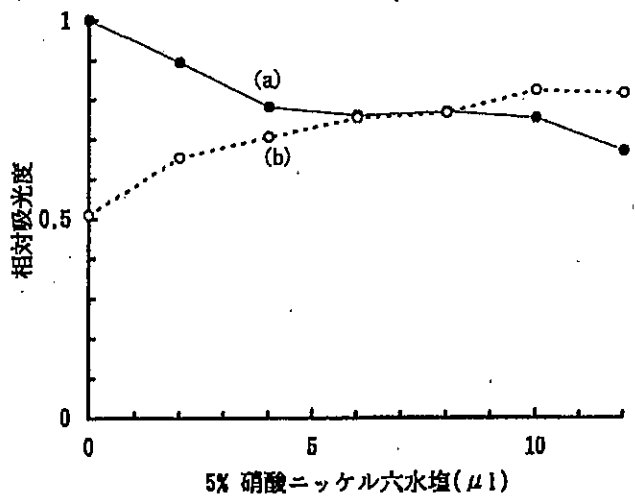


図1-1 ニッケルの鉛の吸光度に及ぼす影響
(a): 10 μ l の鉛 (0.5ng) 標準溶液
(b): (a)に試験溶液10 μ l を加えたもの

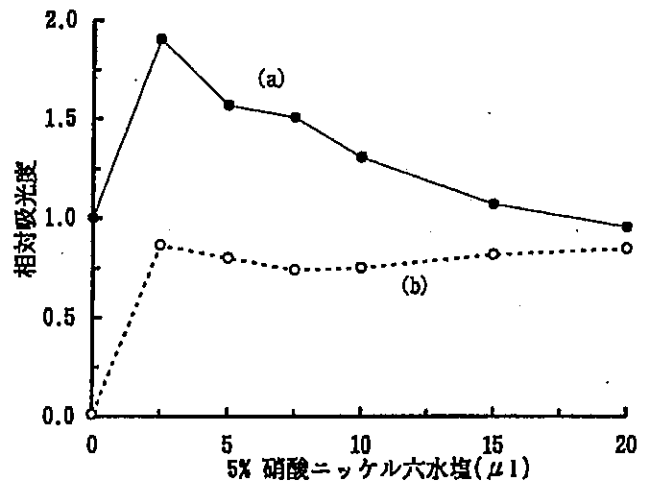


図1-3 ニッケルのスズの吸光度に及ぼす影響
(a): 10 μ l のスズ (4ng) 標準溶液
(b): (a)に10 μ l の試験溶液を加えたもの

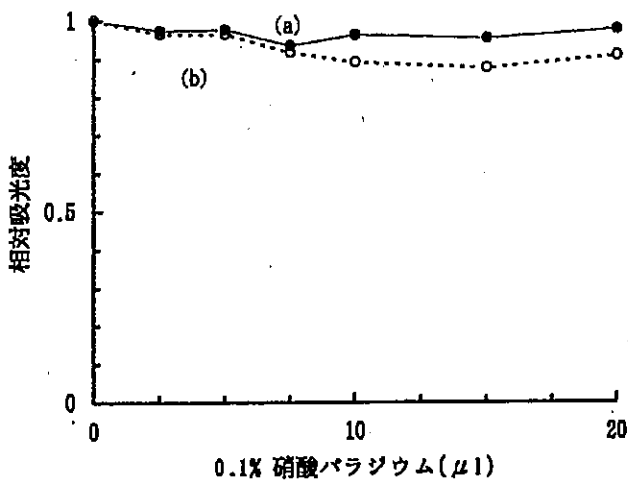


図1-2 バリウムのカドミウムの吸光度に及ぼす影響
(a), (b): 10 μ l のカドミウム (50pg) 標準溶液に
10 μ l の試験溶液を加えたもの
(a): 吸光度, (b): ピーク高さ

(以下 Ni, Li, Sr, Al): Ni, Li は試験溶液20 μ l, Sr, Al は試験溶液を5倍希釈し, Sr は, その5 μ l, Al は20 μ l をグラファイトキュベットに注入してフレイムレス原子吸光法で測定し, 80ng/ml の濃度の標準溶液0~20 μ l を同様に測定して得られた検量線から牛乳中の濃度を求めた。

コバルト, クロム, バナジウム (以下 Co, Cr, V): 試験溶液を Co は20 μ l, Cr, V は10 μ l をグラファイトキュベットに注入してフレイムレス原子吸光法で測定し, Co, V は200ng/ml, Cr は40ng/ml の標準溶液0~20 μ l を同様に測定して得られた検量線から牛乳中の濃度を求めた。

鉛, カドミウム, スズ:(以下 Pb, Cd, Sn) 試験溶液を10 μ l および添加剤として Pb は5%硝酸ニッケル六水塩8 μ l, Cd は0.1%硝酸バリウム10 μ l, Sn

は5%硝酸ニッケル六水塩15 μ l をグラファイトキュベットに注入してフレイムレス原子吸光法で測定し, Pb は50ng/ml, Cd は2.5ng/ml, Sn は200ng/ml の標準溶液0~20 μ l を同様に測定して得られた検量線から牛乳中の濃度を求めた。

結果及び考察

1. 添加剤量の検討

フレイムレス原子吸光法による測定では試験溶液中の測定対象金属の灰化時での揮散を防ぐために, 添加剤としてリン酸二水素アンモニウム¹³⁾, 硫酸アンモニウム¹⁴⁾, ニッケル等が使用されている。

今回の牛乳中 Cu, Mn, Ni, Sr, Li, Al, Co, Pb, Cd, Cr, V, Sn の測定では Pb, Cd, Sn について添加剤が必要であった。そこで, Pb, Sn 添加剤として硝酸ニッケルを, Cd の添加剤として硝酸バリウムを用いて至適条件を検討し, その結果を図1.1~1.3に示した。

Pb: 5%硝酸ニッケル溶液量が6~8 μ l の添加で標準溶液と試験溶液の吸光度の差がほとんどなかったことから添加量は8 μ l とした。

Cd: 牛乳中の Cd は添加剤なしでも測定できるが, 灰化温度を上げることができることと, 測定値が安定することから添加剤を加えることにした。試験溶液10 μ l に0.1%硝酸バリウムを0~20 μ l 加えて吸光度の変化を見たところ, この範囲では吸光度はほぼ一定であったので抑制効果が十分であると考えられる10 μ l を添加することにした。

Sn: 試験溶液10 μ l に5%硝酸ニッケル六水塩を0~20 μ l 加えて吸光度の変化を見たところ, 標準溶液では2.5 μ l の添加で吸光度は最も高く, これ以上の添加では添加量と共に吸光度は減少した。試料溶液を10 μ l を用いた場合には添加剤なしでは全く吸光度はなく2.5~

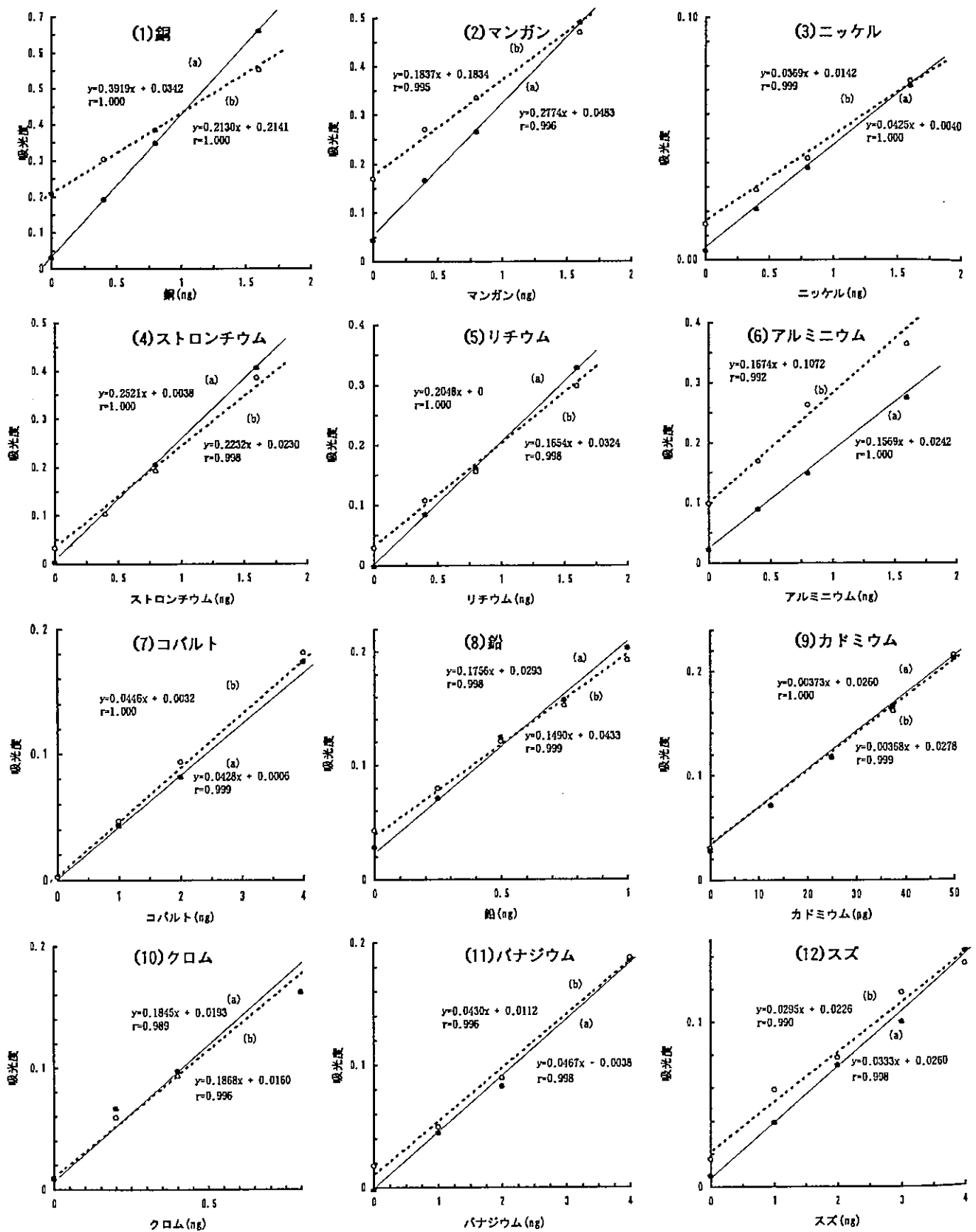


図2 ミネラルの標準添加法の検量線と絶対検量線の比較

(a): 絶対検量線法, (b): 標準添加法 x: ミネラル量, Y: 吸光度, r: 相関係数

傾きの比: 銅-45.6%, マンガン-33.8%, ニッケル-13.2%, ストロンチウム-11.5%, リチウム-19.3%, アルミニウム+6.7%, コバルト+1.0%, 鉛-15.1%, カドミウム-1.3%, クロム+1.2%, バナジウム-7.9%, スズ-11.5%

表2 牛乳, 加工乳, 清涼飲料水と他の水性試料中のミネラル含有量

	牛乳 n=19	加工乳 n=1	清涼飲料水 n=150	水道水 ¹⁵⁻¹⁶⁾	河川水 ¹⁷⁾ n=249
Na (mg/kg)	454	523	103	7.4	32
K (mg/kg)	1670	1950	550	1.3	5.2
Ca (mg/kg)	1230	1450	55.4	12.7	26
Mg (mg/kg)	118	138	40.6	1.9	5.0
Fe (mg/kg)	0.55	0.27	0.44	0.02	4.3
Cu (mg/kg)	0.027	0.033	0.044	<0.005	0.008
Zn (mg/kg)	3.48	4.32	0.20	<0.005	0.022
Mn (mg/kg)	0.034	0.072	0.61	<0.005	0.19
Ni (mg/kg)	<0.02	<0.02	<0.02		0.011
Sr (mg/kg)	0.58	0.72	0.43	0.052	0.078
Li (mg/kg)	<0.005	<0.005	<0.005	0.003	0.003
Al (mg/kg)	0.059	0.037	0.36	0.06	
Co (mg/kg)	<0.001	<0.001	<0.005		
Pb (mg/kg)	<0.01	<0.01	<0.01		
Cd (mg/kg)	<0.001	<0.001	<0.001		
Cr (mg/kg)	<0.005	<0.005	<0.005		
V (mg/kg)	<0.02	<0.02			
Sn (mg/kg)	<0.3	<0.3	<0.3		

*特濃牛乳

20 μ lの範囲でほぼ一定であったが, 抑制効果が大きいと考えられる15 μ lを加えることにした。

2. 検量線の作成

フレームレス原子吸光は高感度であるが, 試験溶液中の干渉物質の影響も受けやすく, 正確な測定値を得るには標準添加法による定量が望ましいと考えられる。しかし, 絶対検量線法による検量線の傾きが標準添加法の場合とはほぼ変化がなければ絶対検量線法によって定量することができ, 測定時間の短縮が可能である。

そこで, Cu, Mn, Ni, Sr, Li, Al, Co, Pb, Cd, Cr, V, Snの12元素について絶対検量線法および試験溶液に標準溶液を加えた標準添加法による検量線を作成し, その傾きの差を調べ図2に示した。

Cu: 絶対検量線法では $y=0.3919x+0.0342$, $r=1.000$, 標準添加法では $y=0.2130x+0.2141$, $r=1.000$ と傾きは標準添加法の方が-45.6%と低く, Cuについては標準添加法で定量する方が良いと考えられた。(図2.1)

Mn: Cu同様に絶対検量線法では $y=0.2774x+0.0483$, $r=0.996$, 標準添加法では $y=0.1837x+0.1834$, $r=0.995$ と傾きは標準添加法の方が-33.8%と低く, Mnについても標準添加法で定量する方が良いと考えられる。(図2.2)

Ni, Sr, Li, Al, Co, Pb, Cd, Cr, V: これら9元素(図2.3~2.11)の絶対検量線法の検量線に対する標準添加法の検量線の傾きは, それぞれ, Niで-13.2%, Srで-11.5%, Liで-19.3%, Alで+6.7%, Co

で+1.0%, Pbで-15.1%, Cdで-1.3%, Crで+1.2%, Vで-7.9%と10%以上の差のあるものもあるが, 実試料では, Ni, Co, Pb, Cd, Cr, Vは不検出であり, Liも検出限界値に近い値であることから, 実試料の定量においては絶対検量線法で十分であると考えられた。

Sn: 絶対検量線法の検量線に対する標準添加法の検量線の傾きは, -11.5%であり(図2.12)絶対検量線法で測定可能であるが, 測定時に揮散しやすい元素であるので1点だけ標準添加を行って回収率を確認した。

これらのことから, 牛乳中ミネラルのフレームレス原子吸光法による測定で, 先の12元素の内Cu, Mnは標準添加法で測定し, Pb, Cd, Snについては, 添加剤を用いて測定する必要がある。しかし, 牛乳は多量のミネラルを含み妨害物質の多い部類に属すると考えられ, 妨害物質の少ないものにたいしては, Cu, Mnも絶対検量線法で, Pb, Cd, Snは少量の添加剤で測定できる。そして, 本法を適当にモデルファイズすることによって, 多種の食品に応用可能と考えられる。

3. 定量限界

フレームレス原子吸光法による定量限界は, Cuは2, Mnは1, Niは20, Srは5, Liは1, Alは2, Coは1, Pbは10, Cdは1, Crは5, Vは20, Snは300ng/gであった。なお, Na, K, Ca, Mg, Zn, Fe, Cu, Mn, Sr, Alは実試料中の濃度が十分定量可能な濃度であり, 定量限界は問題とならなかった。

4. 実試料の測定

市販されている牛乳19検体, 加工乳1検体について18ミネラルについて測定を行った。

(1) 牛乳中ミネラル濃度

結果を表2に示した。比較のため清涼飲料水, 水道水^{15, 16)}, 河川水¹⁷⁾のミネラル濃度も示した。

河川水は湧き水などのようにそのまま飲料されるものの代わりに参考として示した。

Naでは牛乳が454mg/kg, 特濃牛乳523mg/kg, 清涼飲料水103mg/kg, 水道水7.4mg/kg, 河川水32mg/kgであった。Kでは牛乳1670mg/kg, 特濃牛乳1950mg/kg, 清涼飲料水103mg/kg, 水道水1.3mg/kg, 河川水5.2mg/kgであった。同様に, Ca, Mg, Cu, Znでは, Cuのみ清涼飲料水の方が牛乳よりも濃度が高かったが, 水道水, 河川水よりもはるかに高い濃度を示した。

Fe, Mnでは牛乳は河川水の約2倍程度であった。しかし, Srは比較的高濃度を示すことがわかった。他の元素はAlを除き定量限界以下であった。しかし, これらのことから牛乳は他の水性の試料と比較して多くの

表3 牛乳 (200ml) 中のミネラル含有量

	一日目標摂取量 ¹⁹⁾ ・ 一日所要量 ²⁰⁾ **	一日摂取量 ^{1, 5, 8-11)}	牛乳 (200ml)	C/A	C/B
	(A)				
Na (mg)	3900*	4380	93.7	2.4	2.1
K (mg)	2000~4000*	2120	345	17.3	16.3
Ca (mg)	600*	502	254	42.3	50.6
Mg (mg)	300*	241	24.4	8.1	10.1
Fe (mg)	10~12*	8.2	0.11	1.1	1.3
Cu (mg)	2~3**	1.16	0.006	0.2	0.5
Zn (mg)	15**	8.76	0.72	4.8	8.2
Mn (mg)	2.5~5**	3.86	0.007	0.3	0.2
Ni (mg)		0.3~0.5	<0.004		<1.3
Sr (mg)		1.5~5	0.12		8.0
Li (mg)		2	<0.001		<0.05
Al (mg)		10~100	0.012		0.1
Co (mg)		0.036	<0.0002		<0.6
Pb (mg)		0.032	<0.002		<6.3
Cd (mg)		0.019	<0.0002		<1.1
Cr (mg)	0.05~0.2**	0.047	<0.001		<2.1
V (mg)		0.23	<0.004		<1.7
Sn (mg)		3.5	<0.06		<1.7

ミネラルを高濃度に含むことがわかった。

(2) 牛乳一本 (200ml) 中ミネラルの所要量または摂取量に対する割合

次に、一日目標摂取量 (Na, K) または所要量 (Ca, Fe), そしてアメリカの一日推奨栄養所要量 (Mg, Cu, Zn, Mn, Cr) に定められているミネラルについて、牛乳200mlに含まれる量を表3に示した。

Naは2.4%と低いが、Kは345mgで一日所要量の17.3%, Caにいたっては254mgで42.3%を示し、Mg 8.1%, Fe 1%, Cu 0.3%, Zn 4.8%, Mn 0.28%, Cr 0.4%であった。

次に、国立衛生試験所らのグループが調査した1988~1993年の日常食品から摂取されるミネラルの全国平均値 (Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn)⁵⁾では、Naは目標量の3900mgを越えていた。Kは目標摂取量は2000~4000mgであるが、低い方の2000mgを計算に用いた。同様にFe, Cu, Mn, Crについても低い方の値で計算した。そうすると、K, Mnで所要量を越えることがわかったが、Ca, Mg, Cu, Zn, Crで所要量以下であった。先の牛乳一本分のミネラルを加えるとCaは所要量を越え、Mg, Znではある程度摂取不足を補う効果があると思われた。次に、まだ所要量が不明なもの (Ni, Sr, Li, Al, Co, Pb, Cd, V, Sn) では、一日摂取量^{1, 8-11)}に対し、Srが摂取量に対して8%と比較的割合が大きいものの他の8種類のミネラルは食物からの摂取量の1%以下と考えられ、牛乳一本では摂取量の寄与

はほとんど無いことがわかった。

まとめ

1. フレームレス原子吸光法によって牛乳中の微量ミネラルの定量法を検討し、Cu, Mnは標準添加法で、Pb, Cd, Snは添加剤を加えることにより、Ni, Sr, Li, Al, Co, Cr, Vは絶対検量線法で測定できた。
2. フレームレス原子吸光法による定量限界は、Cuは2, Mnは1, Niは20, Srは5, Liは1, Alは2, Coは1, Pbは10, Cdは1, Crは5, Vは20, Snは300ng/gであった。
3. 実試料の分析では、牛乳中の18種類のミネラルを調査したところ、200mlの牛乳の摂取により、一日所要量に対し、ナトリウム2.4%、カリウム17.3%、カルシウム42.3%、マグネシウム8.1%、亜鉛4.8%と特にカルシウムは大きな比率で、食物からの摂取不足を補うのに有用であった。
4. その他の13種類のミネラルではストロンチウム8%、鉄1%であったが、残りの11種類は一日の摂取量に対して1%以下と考えられ有用性は認められなかった。
5. 今後、さらに、簡易に摂取できる食品や嗜好飲料、果物などにも必須ミネラルを多く含むものもあると考えられるので、これらのものについても含有量の調査を行う予定である。

本要旨の一部は第15回奈良県公衆衛生学会 (平成6年

11月17日, 奈良) に於いて発表した。

文 献

- 1) 和田 攻: “金属とヒト”, (1985), 朝倉書店
- 2) 吉川 博: 臨床検査, 24(6), 571-573 (1980)
- 3) 土屋文安: 食の科学, 87, 61-67 (1985)
- 4) 不破敬一郎, 大久保昭行, 大森昭三, 和田 攻: 臨床検査, 29(2), 170-180 (1985)
- 5) 長谷川康行他: 日本食品衛生学会第68回学術講演会講演要旨集, p.42 (1994) および私信
- 6) 保坂久義, 福島悦子, 長谷川康行, 佐伯政信: 千葉県衛生研究所年報, 15, 32-42 (1981)
- 7) 内山 充, 齊藤行生: 日常食品中の汚染物摂取量調査, 1983~1990年度
- 8) 池辺克彦, 田中之雄, 田中凉一: 食品衛生学雑誌, 29, 52-57 (1988)
- 9) 池辺克彦, 田中之雄, 西宗高弘, 田中凉一: 食品衛生学雑誌, 29, 440-444 (1988)
- 10) 池辺克彦, 西宗高弘, 田中凉一: 食品衛生学雑誌, 31, 280-284 (1990)
- 11) 池辺克彦, 西宗高弘, 末木賢二: 食品衛生学雑誌, 35, 69-71 (1994)
- 12) 田中 健, 青木喜也, 芋生真子, 兎本文昭, 岡山明子, 大林英之, 佐々木美智子: 奈良県衛生研究所年報, 26, 90-93 (1992)
- 13) Dabeka. R. W, Conacher. H.B.S, and Salminen. J.: *J. AOAC. In.*, 75(6), 949-953 (1992)
- 14) 冨永 衛, 梅崎芳美: 分析化学, 28, 347-351 (1978)
- 15) 中澤喜代重他: 奈良県衛生研究所年報, 16, 64-73 (1981)
- 16) 松浦洋文他: 奈良県衛生研究所年報, 18, 105-123 (1983)
- 17) 田中 健他: 奈良県衛生研究所年報, 20, 47-51 (1985)
- 18) Recommend Dietary Intakes Around the Wold, *Natrition Abstracts and Reviews in Clinical Natrition, Series A*, 53, No.11 (1983)

溶媒抽出—還元気化原子吸光法による清涼飲料水中のヒ素の分別定量法の検討

田中 健・青木喜也・氏家英司・岡山明子・田原俊一郎・佐々木美智子

Selective Determination of Inorganic Arsenic (III), (V) and Organic Arsenic in Soft Drink by Solvent Extraction-Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry

Takeshi TANAKA・Yoshinari AOKI・Eiji UJIKE・Akiko OKAYAMA
Shunitirou TAHARA and Michiko SASAKI

緒 言

ヒ素は、金属と非金属の中間的性質を持つメタロイドに属し、その毒性は化学形によって大きく異なり、無機態の三価が最も強く、成人に対する中毒量は5～10mg、致死量は100～300mgである¹⁾。五価のヒ素は三価のヒ素に比べてかなり低くLD₅₀のみの比較では約1/10の毒性であると推定されている¹⁾。また、有機態のヒ素は五価のヒ素よりもさらに毒性は低く、LD₅₀の比較では五価のヒ素の約1/50の毒性であり、尿中にかんがりの比率で排泄され、ヒ素のメチル化は代謝無害化の過程であると言える¹⁾。ヒ素の毒性として調整粉乳中に20ppm前後のヒ素が混入したことによって悲惨な乳児の中毒が起こった半面、100ppmを越えるヒ素を含有した海藻を常食してヒ素中毒にならないことが報告されている²⁾。そして、海藻のヒ素は有機ヒ素化合物（ジメチルアルシン酸、アルセノシュガーなど）が大部分を占めていること、および、これらの有機ヒ素化合物の毒性は無機ヒ素に比較してはるかに低いことが明かにされた。従って、食品中のヒ素の毒性を評価するために総濃度だけではなく、ヒ素を形態別に定量した報告も多い^{3～8)}。一方、食品衛生法では清涼飲料水中のヒ素は検出（検出限界：三酸化ヒ素として0.2μg/g）してはならないと定められているが⁹⁾、検出限界以上の濃度であっても、有機体ヒ素が主成分であれば、健康にはなんら影響がないと考えられ、清涼飲料水中のヒ素の形態を明かにすることも食品衛生上意義がある。そこで、比較的簡易な前処理でヒ素を分別定量できる Yasui²⁾らの方法に若干の検討を加え、清涼飲料水中のヒ素を分別定量する方法を検討したので以下に報告する。

実験方法

1. 試薬

(1)試薬：炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、ヨウ化カリウム、トルエンは試薬特級、硫酸、過塩素酸、硝酸は有害金属測定用、塩酸はヒ素分析用、水素化ホウ素ナトリウムは化学用、以上和光純薬製を用いた。

(2)標準液：三価のヒ素は、和光純薬製原子吸光用1000ppm溶液を逐次、水で希釈して10ppm溶液とした。五価のヒ素は、ヒ酸二ナトリウム・六水塩416.51mgを水で溶解後、100mlとして1000ppm溶液を作成し、逐次、水で希釈して10ppmとした。有機態ヒ素は、パラアルサニル酸、オルトアルサニル酸各々289.6mgを別々に10mlの20%炭酸ナトリウム溶液に溶解し、10mlの10%硫酸を加えた（約pH9）後、水で100mlとし、それぞれ1000ppm溶液を作成した。次いで、水で希釈して10ppm溶液とした。使用時に10ppmの各溶液を混合し、三価、五価、有機態ヒ素の1ppm溶液として用いた。

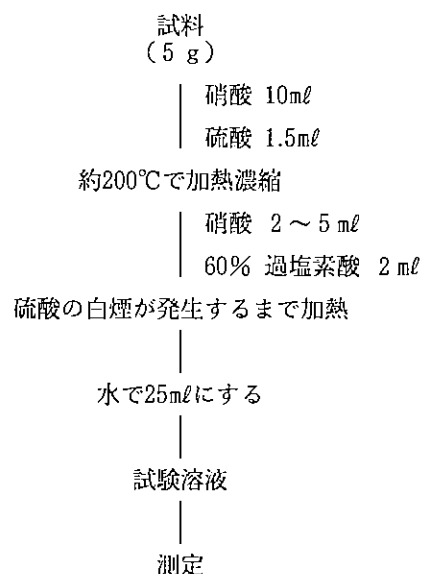
(3)9N塩酸：ヒ素分析用塩酸（36%）310mlに蒸留水100mlを加えて混合した。

(4)40%ヨウ化カリウム溶液：ヨウ化カリウム40gを水で溶かして全量を100mlとした。

(5)混液：9N塩酸100mlに50%ヨウ化カリウム溶液5mlを加えて混合した。

2. 装置

(1)コンピューターコントロール原子吸光/炎光共用測定



スキーム1 湿式分解—ヒ化水素発生原子吸光法による総ヒ素の測定

装置：ATOMIC ABSORPTION FLAME EMISSION SPECTRO-PHOTOMETER AA-890, 原子化部：HYD-2, ヒ化水素発生装置：HYDRIDE GENERATOR HYD-1, 分析ソフト：AA-890用分析ソフト, 以上日本ジャアール・アッシュ社製

(2) パーソナルコンピューター：PC-9801FK, CRT ディスプレー：PC-KD854N, プリンター：PC-PR101/63, 以上日本電気株式会社製

3. ヒ化水素発生-原子吸光測定条件

表1に示した。

4. 測定方法

(1) 総ヒ素

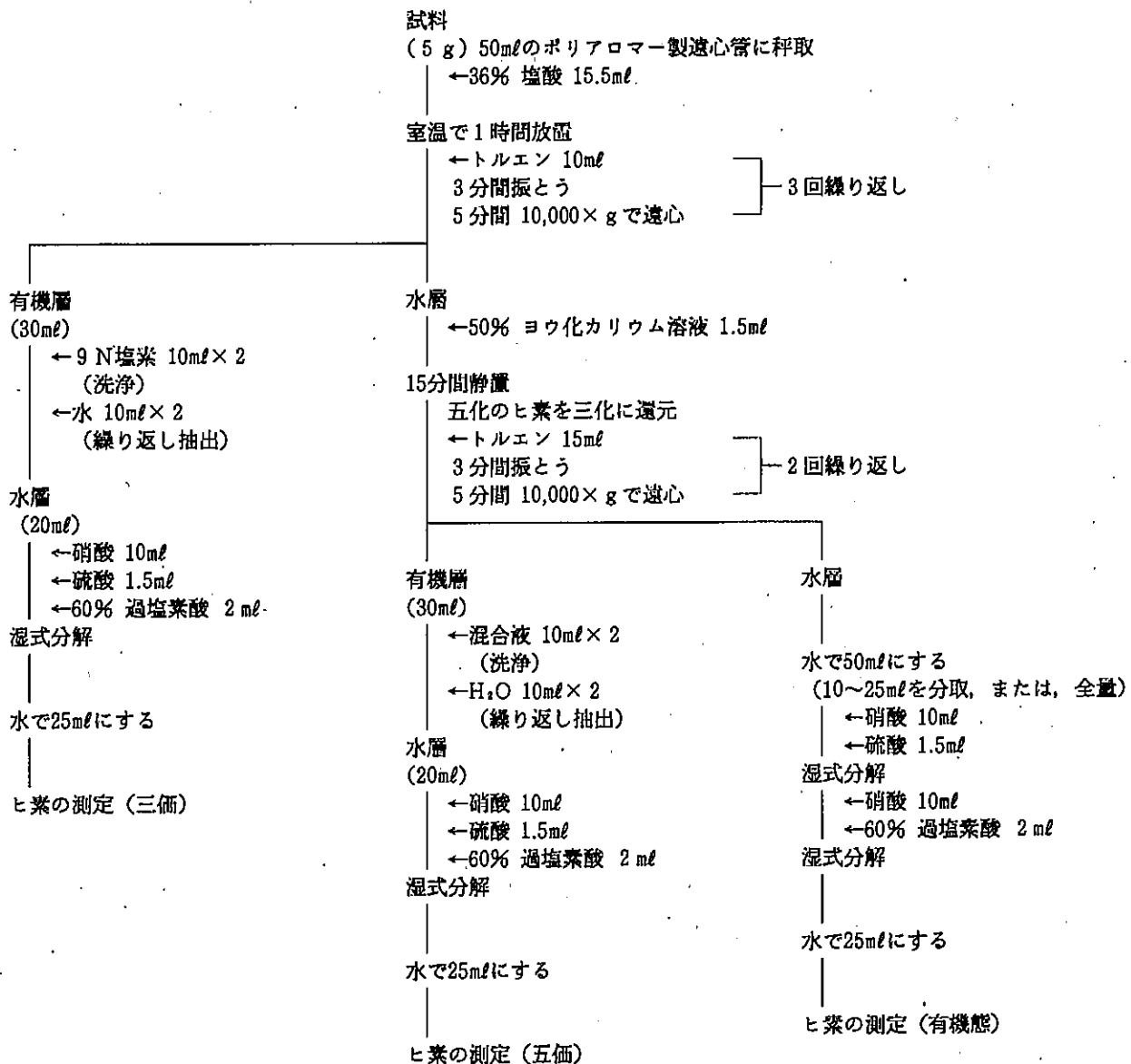
試料 5 ml に硝酸 10 ml および硫酸 1.5 ml を加え加熱濃縮し, 必要に応じて硝酸を加えながら大部分の有機物を分解する。さらに, 硝酸 2~5 ml, 過塩素酸 2 ml を加えて, 過塩素酸の白煙が生じなくなるまで加熱濃縮する。有機物の分解後, 水で 25 ml の定容とし, 総ヒ素の試験溶液と

した。(スキーム1)

(2) ヒ素の分別定量

分別定量のフローシートをスキーム2に示した。

(2-1) 三価のヒ素：試料 5 ml を 50 ml ポリアロマー製遠心管に分取し, 36% 塩酸 15.5 ml を加え, 9 N 塩酸溶液とし, 1 時間放置する。次いで, トルエン 10 ml を加え 3 分間振とう後, 10,000 rpm (10,000 g) で 5 分間遠心分離し, あらかじめ 9 N 塩酸 10 ml を加えた 50 ml の分液ロートにトルエン層を移す。抽出, 遠心分離の操作をさらに二回繰り返す, トルエン層 (30 ml) を合わせる。塩酸層は後の五価のヒ素と有機態ヒ素の試験に用いる。トルエン層を移した分液ロートを手でゆるやかに振り混ぜトルエン層を洗浄する。洗浄後, 塩酸層を捨て, 洗浄操作をもう一度繰り返す。次いで, 蒸留水 10 ml を加え 3 分間振とうし, 三価のヒ素を水層に逆抽出する。水層は 100 ml のトルビーカーに分取する。さらに蒸留水 10 ml を加えて逆抽出し水層を合わせる。水層に硝酸 10 ml, 硫酸 1.5



スキーム2 湿式分解-ヒ化水素発生原子吸光法による無機態のヒ素 (三価), (五価) と有機体ヒ素の分別定量

表1 ヒ素の測定条件

原子吸光分光光度計		原子化装置 (HYD-2)	
波長	: 193.7nm	温度	: 1000℃
電流	: 10mA	ヒ化水素発生器 (HYD-1)	
スリット	: 3	NaBH ₄	: 1.0%
ダンピング	: 2	酸	: HCl(1:1)
感度	: 1.0Abs.	Aux	: KI(40%)
モード	: Net	キャリアー1	: 0.2 l/min
測定モード	: 積分	キャリアー2	: 0.5 l/min
方法	: 検量線法 最小二乗法	コントロール	: 6
操作	: マニュアル		
予備時間	: 60秒		
測定時間	: 10秒		

ml, 過塩素酸 2 mlを加えて, ホットプレート上 (200℃) で加熱濃縮し, 有機物の分解を行う。過塩素酸の白煙が出なくなるまで濃縮を行い, 冷却後, 25ml定容として, 三価のヒ素の試験溶液とする。

(2-2) 五価のヒ素: 先の操作で残った遠心管中の塩酸層に50%ヨウ化カリウム溶液1.5mlを加え, かるく振り混ぜ, 15分間放置し, 五価のヒ素を三価に還元する。次いで, 三価のヒ素同様に, 15mlのトルエンによる抽出を二回行い, 混液10mlで二回洗浄後, 有機物分解し, 五価のヒ素の試験溶液とする。

(2-3) 有機態ヒ素: 残った遠心管中の塩酸層を50mlに定容後, 適量を分取し, 無機態ヒ素同様に有機物分解後, 25mlの定容として, 有機態ヒ素の試験溶液とする。なお, 有機態ヒ素の含有量が少ない場合には, 50ml定容とせず, そのまま全量を有機態ヒ素の定量に用いる。

結果及び考察

1. ヒ化水素発生条件の検討

ヒ化水素を発生させる場合に, 1%水素化ホウ素ナトリウム/0.5%水酸化ナトリウム溶液, 1:1塩酸, 40%ヨウ化カリウム溶液を使用する。これら3種類の溶液と

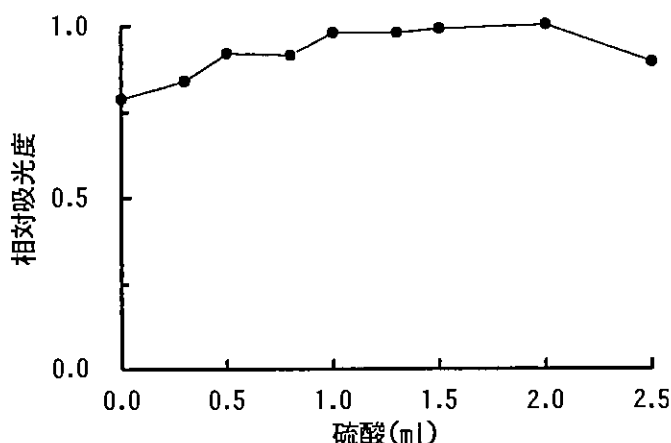


図1 硫酸量の吸光度に及ぼす影響

試験溶液を連続して加熱部に送り, 発生したヒ化水素を原子化部で測定するが, 加熱部に送られる溶液の組成によってヒ化水素の発生量も変化すると考えられる。そこで, 3種類の溶液は一定として試験溶液中の酸濃度を変化させて最適な条件を調べた。

(1) 硫酸量

ヒ素 1 μg を含む標準溶液に硫酸を 0~2.5 ml 加え, 水で 25ml としてヒ素を測定し, 吸光度の変化を調べた (図1)。硫酸量 1.0~2.0 ml の範囲ではほとんど変化がなかったため, 1.5 ml とした。1%水素化ホウ素ナトリウム/0.5%水酸化ナトリウム溶液は約 7.4ml/min, 1:

1 塩酸は約 6.6ml/min, 40%ヨウ化カリウム溶液は約 6.8ml/min, 試験溶液は約 14ml/min であまり変化はないことから, 反応溶液中の硫酸濃度は約 0.86N であった。

(2) 過塩素酸量の影響

有機物分解後の濃縮において過塩素酸が残ることも考えられることからその影響を調べた。過塩素酸量 0~0.5 ml では吸光度に影響はないが, 1 ml では明らかに吸光度の低下が見られた。過塩素酸は酸化剤であり, 還元剤であるヨウ化カリウムと激しく反応し, 加熱反応装置を破損する恐れもあることから出来るだけ加熱濃縮操作で揮散させることが望ましかった。

(3) 硫酸カリウム量

有機態ヒ素の測定ではヨウ化カリウムを用いるため, 湿式分解において硫酸カリウムになると考えられることから, 硫酸カリウムを 0~0.5 g を加えて, その影響を調べた。0~0.5 g の硫酸カリウム量では影響のないことがわかった。

(4) 塩酸量

次に, 塩酸を 0~7.5ml 加えてその影響を調べた (図2)。塩酸 2.5ml を加えた場合にわずかに吸光度が高くなったものの, 5 ml 以上の添加では明らかに吸光度は低下し

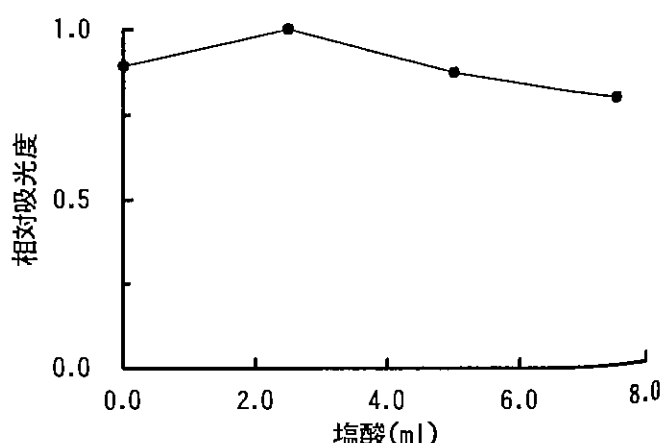


図2 塩酸量の吸光度に及ぼす影響

表2 総ヒ素, 三価のヒ素, 五価のヒ素, 有機体のヒ素の清涼飲料水からの回収率

	試料 (ml)	含有量 (μ g)	添加量 (μ g)	回収量 (μ g)	回収率 (%)
総ヒ素					
蒸留水	5	—	3	2.973	99.1
ドリンク剤 (5.268 g)	5	0.007	3	3.033	100.9
100%野菜ジュース (5.193 g)	5	0.015	3	2.975	98.7
三価のヒ素					
蒸留水	5	—	1	0.889	88.9
ドリンク剤 (5.268 g)	5	—	1	0.889	88.9
100%野菜ジュース (5.193 g)	5	—	1	0.968	96.8
五価のヒ素					
蒸留水	5	—	1	0.948	94.8
ドリンク剤 (5.193 g)	5	—	1	0.894	89.4
100%野菜ジュース (5.193 g)	5	—	1	0.909	90.9
有機体ヒ素					
蒸留水	10ml/50ml*	5	—	0.931	93.1
	25ml/ml*	5	—	0.889	88.9
	総量**	5	—	0.889	88.9
ドリンク剤 (5.268 g)	1010ml/50ml*	5	—	0.903	90.3
	25ml/ml*	5	—	0.859	85.9
	総量**	5	—	0.933	93.3
100%野菜ジュース (5.193 g)	10ml/50ml*	5	—	0.975	97.5
	25ml/ml*	5	—	0.941	94.1
	総量**	5	—	1.003	100.3

*有機態ヒ素の水層を蒸留水で50mlとした後に10, 25mlを分取した。 **有機態ヒ素の水層を全量使用した。

た。このことから試験溶液中の酸は硫酸のみとした。

(5) ヨウ化カリウム量

同様にヨウ化カリウムを0~0.75g加えて吸光度の変化を調べたところ、本法で用いる量では影響のないことがわかった。

2. 添加回収率

フローシートに従って、添加回収実験を行った。試料として蒸留水、清涼飲料水(ドリンク)、野菜ジュースを用いた。それぞれの試料5mlに三価, 五価, 有機態(オルトアルソニル酸とパラアルソニル酸をそれぞれ0.5ppm)ヒ素をそれぞれ1ppm含む標準溶液を1ml加えた。なお試料5mlに標準溶液を1ml加え、全量が6mlとなったので、分別定量では酸濃度を9Nに調節するために塩酸を18.5ml加えて、トルエン10mlで抽出操作を行った。結果を表2に示した。

総ヒ素の(n=3)の回収率は、98.7~100.9%, 平均99.6%であった。

分別定量では、三価のヒ素(n=3)で、88.9~96.8

%, 平均91.5%, 五価のヒ素(n=3)は89.4~94.8%, 平均91.7であった。

有機態ヒ素では塩酸層を50mlの定容とし、その10ml, または、25mlを分取し有機物分解を行った後、25mlの定容にして測定した場合に、10mlの分取(n=3)では90.3~97.5%, 平均93.6%, 25ml(n=3)では85.9~94.1%, 平均89.6%であった。また、定容にしないで全量を使用した場合(n=3)で88.9~100.3%, 平均94.2%の回収率であり、n=9では85.9~100.3%, 平均92.5%で、検出限界は試験溶液として1ng/mlで、試料5mlを使用した場合、5ng/mlが検出限界であることから、本法は低濃度にヒ素を含む試料に対しても十分対応できることがわかった。また、回収率は分取量による変動はほとんどないと考えられ、有機態ヒ素の含有量が少ない場合には有機物の分解に長時間を要すが、全量を使用する方が良いと考えられた。

なお、ヒ素の回収率の計算は、総ヒ素以外は、試料中のヒ素含有量が少なく、測定誤差範囲内であるので試料

中ヒ素は無視して行った。また、定量限界は25ng/gとした。

3. 実試料の測定

炭酸飲料13, 果汁飲料31, コーヒー飲料5, ウーロン茶4, スポーツ飲料3, 紅茶3, 乳性飲料2, ミネラルウォーター5, 緑茶2, 麦茶2, トマトジュース1, 豆乳1, その他3, 計75検体の市販清涼飲料水について, 総ヒ素の定量を行ったところ, すべて定量限界である25ng/g未満であった。このことから, 分別定量は行わなかった。

まとめ

1. 本法の定量限界は, 総ヒ素, 三価, 五価, 有機体ヒ素について, それぞれ25ng/gであり, 低濃度のヒ素を含む試料にも十分適用できることがわかった。
2. 比較的, 簡易な抽出操作により回収率90%以上で三価, 五価, 有機体ヒ素を分別し, 測定機器も一般に用いられているヒ化水素発生-原子吸光法で測定でき, ヒ素を含む食品に応用可能な方法であった。

文 献

- 1) 日本薬学会編: “衛生試験法・注解”, p.60-61 (1990), 金原出版
- 2) 日本薬学会編: “衛生試験法・注解”, p.550-551 (1990), 金原出版
- 3) A.Yasui, C.Tsutsumi and S.Toda; Agric. Biol. Chem, **42** (11), 2139~2148 (1978)
- 4) 貝瀬利一, 渡辺重信, 池田陽男: 食品衛生学雑誌. **21**, 58-63 (1980)
- 5) 福井昭三, 平山晃久, 野原基司, 阪上嘉彦: 食品衛生学雑誌. **22**, 513-519 (1981)
- 6) 吉田政晴, 田中涼一, 檜本 隆: 食品衛生学雑誌. **24**, 120-124 (1983)
- 7) 神 和夫: 北海道衛生研究所所報. **33**, 21-27
- 8) A. Shinagawa, K. Shiomi, H. Yamanaka, T. Kikuchi; *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, **49** (1), 7578 (1983)
- 9) 厚生省生活衛生局食品保健課, 食品化学課監修: “食品衛生小六法 平成5年版”, p.178-187. (1994) 新日本法規出版(株)

いなり寿司中の異臭物質とその先駆物質の分析について

田原俊一郎・岡山明子・氏家英司・田中 健・青木喜也・佐々木美智子

Analysis of Unusual-Smelling Substance and its Precursor in Inari-Zushi

Shun'ichirou TAHARA・Akiko OKAYAMA・Eizi UZIKE・Takeshi TANAKA
Yoshinari AOKI and Michiko SASAKI

緒 言

平成6年11月に、奈良保健所よりいなり寿司の異臭について検査依頼があり、その原因物質はGC/MSによりスチレンであることを確認した。そしてその前駆物質は、従来の苦情事例¹⁾からケイ皮酸であると推定し、追跡調査を行ったところ、いなり寿司の味付けにケイ皮酸の存在を認めた。「化学的合成品以外の食品添加物リスト」²⁾では、シナモン抽出物は香料に分類されており、その一成分であるケイ皮酸が細菌に対して静菌的な作用を示す報告があり³⁾、今回の異臭事例においてもシナモン抽出物がその目的で使用されたものと推察される。

スチレンモノマーの定量分析については、すでに辰濃ら⁴⁾により衛生試験法の器具・玩具試験法として報告されており、それを参考にした分析結果とその問題点、対策について報告する。

ケイ皮酸の分析は高速液体クロマトグラフィーによる分析例が多くみられるが⁵⁻⁷⁾、ガスクロマトグラフィー(GC)による分析は最近では報告されていないのが現状である。しかし、異臭物質であるスチレンの分析はGCを用いるのが一般的であるため、ケイ皮酸のGC分析条件について検討し、ケイ皮酸がスチレンに変化する過程を同一クロマトグラム上で観察したいと考えている。その第一段階として、ケイ皮酸の抽出精製条件の検討を行ったのでその結果を報告する。

実験方法

1. 試料

奈良保健所より搬入されたいなり寿司(苦情品)、及び対照として市販いなり寿司を用いた。

2. 試薬

(1) 試薬

ケイ皮酸：試薬特級(和光純薬工業)
スチレン：化学用(和光純薬工業)
ジエチルエーテル：残留農薬試験用(和光純薬工業)
その他の試薬は、市販特級品を用いた。

(2) 標準液

i) ケイ皮酸標準液：ケイ皮酸100mgを精密に量り、

エタノールで正確に20mlとし、適宜アセトンで希釈した。

ii) スチレン標準液：スチレン100mgを精密に量り、ジメチルホルムアミド(DMF)で正確に20mlとし、適宜DMFで希釈した。

iii) 内部標準液：p-ジエチルベンゼン(DEB)50mgをDMFに溶解し、100mlとした。

3. 装置および分析条件

(1) 装置

ガスクロマトグラフ：GC-14A 島津製作所製
検出器：水素炎イオン化検出器(FID)
データ処理装置：C-R7A 島津製作所製

(2) 分析条件

i) ケイ皮酸分析

カラム：DB-17 (1.00 μ m, 30m \times 0.53mm I.D.)
カラム温度：150°C - 5°C/min - 170°C
注入口温度：230°C 検出器温度：260°C
キャリアガス流量：20ml/min (He)
注入量：2 μ l

ii) スチレン分析

カラム：DB-WAX (1.00 μ m, 30m \times 0.53mm I.D.)
カラム温度：60°C - 10°C/min - 110°C
注入口温度：150°C 検出器温度：200°C
キャリアガス流量：20ml/min (He)
注入量：ヘッドスペースガス 30 μ l

4. 試験溶液及びヘッドスペースガスの調製

(1) ケイ皮酸分析

細切した試料5gを50mlの遠心管にとり、精製水20mlを加え混合する。10分間振とうした後、10,000rpmで10分間遠心分離し、上清をNo.2のろ紙でろ過する。ろ液4mlを10mlのスクリュウキャップ付き試験管に分取する。次に、塩化ナトリウム2g及び5%硫酸水溶液2mlを加え混和した後、ジエチルエーテル2.5mlを加え、10分間振とうし3,000rpmで10分間遠心分離する。上層1mlを10mlの共栓付試験管に分取し、50°Cで乾固させ、アセトンで10mlとし試験溶液とする。

(2) スチレン分析

ヘッドスペース用バイアル瓶に細切した試料を各5gずつ採り、内部標準液 DEB を0.2mlをそれぞれに加える。スタンダード溶液は、バイアル瓶に0~100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ のスチレン標準液各1mlずつと内部標準液 DEB を0.2mlずつ加える。バイアル瓶は密栓し、90°Cの水浴中で1時間加熱した後、ヘッドスペースガス30 μl をガスクロマトグラフに注入する。

5. ケイ皮酸分析における抽出溶媒の検討

ケイ皮酸を水層から効率よく抽出するために、その溶媒について検討した。ケイ皮酸は、ジエチルエーテル、ベンゼンによく溶け、石油エーテルには溶けない。そこで、溶媒として極性の異なるジエチルエーテル、ベンゼン、*n*-ヘキサン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチルの7種類を用いた。

500ppm ケイ皮酸標準液を1.25ml採り精製水で100mlとした溶液4mlを採り4. 試験溶液及びヘッドスペースガスの調製(1)ケイ皮酸分析に従って操作し上記の溶媒それぞれについてその回収率を求めた。

6. 試料からのケイ皮酸の溶出

実験当初、溶離液として、1 規定水酸化ナトリウム溶液を使用していたが、後の溶媒(ジエチルエーテル)による液-液分配でエマルジョンとなり抽出が困難であった。本来、ケイ皮酸は添加されたものであることから、精製水でも溶出が可能と考えられる。そこで、試料5gに対してケイ皮酸1250 μg を添加し4. 試験溶液及びヘッドスペースガスの調製(1)ケイ皮酸分析に従って精製水、1 規定水酸化ナトリウム溶液、3 規定水酸化ナトリウム溶液の3種類で溶出しその回収率を比較してみた。

7. スチレン分析

4. 試験溶液及びヘッドスペースガスの調製(2)スチレン分析に従って添加回収実験を行った。試料には、山菜いなり寿司の原料となる米、調理した山菜、調理前の山菜、油揚げを用いた。まず、試料別に試料5gに対してスチレン250 μg を添加し回収率を求めた。次に、油揚げのみを試料として、濃度の異なる(50~2500 $\mu\text{g}/\text{ml}$)スチレン標準液を1mlずつ添加したときの回収率を求めた。最後に、食品中の水分の影響を考え油揚げを試料として、スチレン250 μg を添加し精製水を0.1, 0.2, 0.5, 1, 2mlずつ加えその回収率を求めた。

結果および考察

1. ケイ皮酸分析における抽出溶媒の検討

ベンゼンについては、GCの保守上直接注入することは好ましくなく、さらに労働衛生の観点からも有害であることから抽出溶媒としては不適であると判断した。

表1に示すように*n*-ヘキサン、酢酸エチルの回収率は低いもののそれ以外の溶媒では90%を超える値となっ

表1 抽出溶媒によるケイ皮酸の回収率

抽出溶媒	回収率(%)				CV(%)
	1	2	3	平均	
Diethyl ether	103.0	101.5	101.3	102.0	0.74
Benzene	—	—	—	—	—
<i>n</i> -Hexane	41.0	28.4	33.8	34.4	15.00
Dichloro methane	94.1	83.6	94.9	90.9	5.67
Methylethyl ketone	91.3	98.2	93.4	94.3	3.06
Ethyl acetate	78.1	74.9	80.4	77.8	2.90
Butyl acetate	95.9	89.8	84.3	90.0	5.26

表2 溶離液によるケイ皮酸の回収率

溶離液	回収率(%)				CV(%)
	1	2	3	平均	
精製水	79.8	87.3	87.9	85.0	4.34
1N NaOH sol.	82.7	79.2	90.7	84.2	5.72
3N NaOH sol.	85.4	91.7	77.5	84.9	6.85

た。その中でも回収率が良いこと、さらに後の操作性を考慮した場合ジエチルエーテルが抽出溶媒に最も適していると考えた。ただし、試薬特級では酸化防止剤としてジブチルヒドロキシトルエンが含まれており、クロマトグラム上でケイ皮酸の妨害物質となるため残留農薬試験用を使用する必要があった。

2. 試料からのケイ皮酸の溶出

表2に示すようにケイ皮酸の溶出に水酸化ナトリウムが関係しているとは考えられないため、溶離液には精製水を用いることにした。

3. 硫酸濃度の検討

ケイ皮酸のpKaは4.5であり、液-液分配ではそれ以下のpHであれば充分抽出できるため、硫酸による酸性条件下で抽出を行った。その結果、試料で80%程度の回収率が得られた。また、硫酸濃度を0~20%で変化させてみたが、その値にはさほど変化が見られなかった。しかし、塩化ナトリウムのみで抽出を行ったところ、上層にゲル状の物質が出現し後の操作が困難になったため、硫酸を添加する必要があった。

4. ケイ皮酸のGCによる定量分析

有機酸は、メチル誘導体化を行った後に極性の高い分析カラムを用いて測定を行うのが一般的である。中極性のDB-17を用いた場合、ケイ皮酸はケイ皮酸メチルに比べ若干ピークのテーリングが見られるが、定量性に問題がないこと及び操作の簡素化を考慮し、誘導体化をせずに分析した。また、試料溶液と標準溶液のクロマトグラムを図1に示す。

5. 食品中のスチレン定量分析における問題点

まず、試料別の検討では、表3に示すように米、山菜の回収率は40%、60%と低い値であるのに対して、油揚

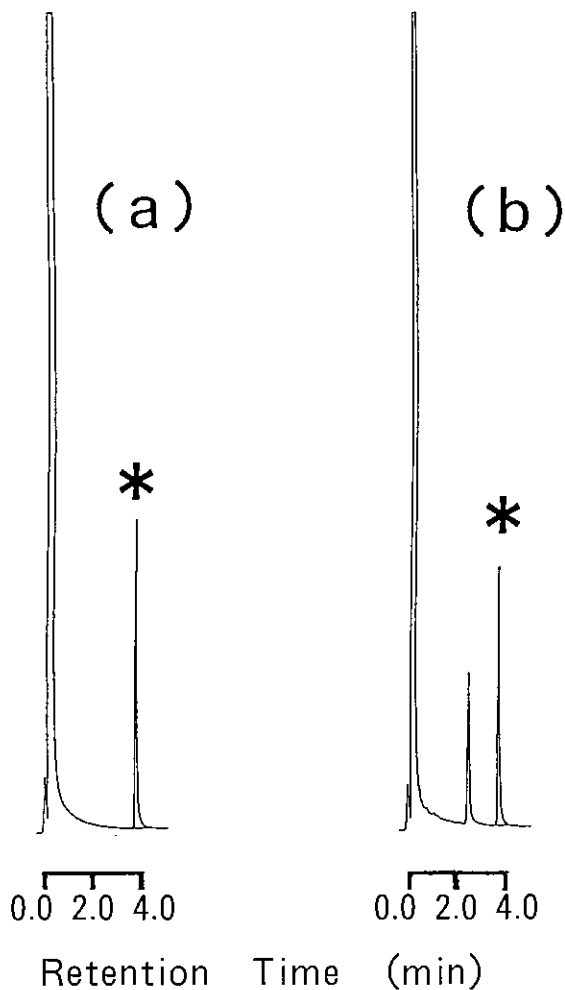


図1 ケイ皮酸標準溶液と試料溶液のクロマトグラム
 (a) 標準溶液 (b) 試料溶液
 * ケイ皮酸

表3 いなり寿司の原材料からスチレンの回収率

原 材 料	回 収 率 (%)			CV (%)
	1	2	平均	
米	44.3	47.0	45.6	2.96
調理前の山菜	74.0	68.3	71.2	4.01
調理した山菜	66.0	64.4	65.2	1.23
油揚げ	—	—	133.7	—

げでは130%と試料によってその値が異なるのがわかる。さらに、スチレンの添加濃度により回収率が大きく異なる結果になった。そこで、水分の影響を検討したが回収

率にはさほど変化が見られず、水分がスチレンの回収率に影響を及ぼしているとは考えられなかった。

このように、試料とスタンダードを個別に分析する絶対検量線法では、食品のヘッドスペースGC分析は困難と考えられる。そのため、試料に一定量の標準液を添加する方法 (Standard Additions Method)⁸⁾ を今後検討する必要がある。

結 論

ケイ皮酸の分析では、抽出溶媒としてジエチルエーテルが最適であった。しかし、スチレンとの同時分析をするためにはジエチルエーテルではスチレンの回収率が60%程度と低い値であった。今後、同時測定のための抽出溶媒の検討が必要である。試料からの有機酸の溶出には通常アルカリが使われるが、その必要性がなく精製水でも十分溶出できることがわかった。また、液-液分配での硫酸の必要性も確認した。

スチレンの分析では、ヘッドスペースGCにおいて絶対検量線法で定量することは困難であり、標準液添加法 (Standard Additions Method) の検討が必要である。

文 献

- 1) 諸角 聖: "石油臭の発生した煮豆の苦情事例について" カビ毒研究連絡会講演要旨II, (1991)
- 2) 厚生省告示第207号 (平成元年11月28日)
- 3) 上田成子, 山下晴美, 中島真理子, 桑原祥浩: 日本食品工業学雑誌, 29, 111-116 (1982)
- 4) 辰濃 隆ほか: 日本薬学会第113年会, 公衆衛生協議会資料, 23-24 (1993)
- 5) M. Wahbi, A. Abounassif, A. Gad-Kariem, E. Ibrahim: *J. Assoc. Off. Agar*, 70 (4) 689-691 (1987)
- 6) 嶋村保洋: 東京都衛生研究所年報, 38, 195-197 (1987)
- 7) 立花光雄: 東京都杉並区衛生研究所年報, 11, 94-98 (1993)
- 8) H.C.Hollifield et al.: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 63 (2) 173-177 (1980)

ガスクロマトグラフィー／質量分析法によるホルムアルデヒドの定量

山本圭吾・梅林清志・松浦洋文・伊藤重美・城山二郎・佐々木美智子

Determination of Formaldehyde by Gas Chromatography Mass Spectrometry

Keigo YAMAMOTO・Kiyoshi UMEBAYASHI・Hirohumi MATUURA・Shigemi ITOH
Jirou SHIROYAMA and Michiko SASAKI

緒言

平成4年の水道法の改正により、基準項目、快適水質項目、監視項目が設定され、ホルムアルデヒドが監視項目に含まれるようになった。新規に設定された多くの項目には、測定法として主に多成分一斉分析法が用いられており、また、ガスクロマトグラフィーで測定するとされている項目の多くには、質量分析法が採用されている。しかし、アルデヒド類は、溶媒抽出、GC/ECDによる分析法が採用されている。ECD検出器を使用した場合、測定物質の選択性に乏しいため、検出器として質量分析計を用いた、ホルムアルデヒドの定量方法の検討を行ったので報告する。

方法

1. 試薬

ヘキサン、メタノールは残留農薬試験用、ホルマリン、塩化ナトリウムは試薬特級、硫酸は有害金属試験用、以上和光純薬工業製を用いた。

o-(2, 3, 4, 5, 6ペンタフルオロベンジル)ホルムアルドキシム, o-(2, 3, 4, 5, 6ペンタフルオロベンジル)アセトアルドキシム(シン), o-(2, 3, 4, 5, 6ペンタフルオロベンジル)アセトアルドキシム(アンチ)は、林純薬工業製100ppm (in Hexane)を用いた。o-(2, 3, 4, 5, 6ペンタフルオロベンジル)ヒドロキシルアミン塩酸塩はアルドリッチ社製を用いた。

ホルムアルデヒド標準原液は、ホルマリン中のホルムアルデヒド濃度をヨウ素滴定法により求め、当量分取して1mg/mlのメタノール溶液とした。標準原液をメタノールで希釈して0.3mg/l～10mg/lの標準溶液を作成した。アルドキシムは100ppm (in Hexane)をヘキサンで希釈して0.025mg/l～1.0mg/lの標準溶液を作成した。

2. 再精製水

精製水(水道水を活性炭、イオン交換樹脂に通水後蒸留したもの)3lに過マンガン酸カリウム1.2g、水酸化ナトリウム4.5g、沸騰石を加えよく混合後1晩放置する。使用当日に蒸留を行い、最初の1lを捨て、その後の留出水を直接40ml比色管等に採り、使用した。

3. 抽出方法

検水20mlを40ml共栓付比色管に採り、PFBOA 1mg/ml溶液1.0mlを加え混合後2時間静置する。(1+1)硫酸0.4mlを加え混合する。ヘキサン4mlと塩化ナトリウム飽和液を加え5分間激しく攪拌する。しばらく静置後ヘキサン層を分取し、無水硫酸ナトリウムで脱水し、検液とする。

3. 装置と測定条件

表1および表2に使用した装置と測定条件を示す。

表1 GC/MSの測定条件

測定装置	FinniganMat MAGNUM
カラム	DB-5MS 30m×0.25mm (0.25μm)
オープン温度	50℃(1分)-10℃/分-130℃-30℃/分-280℃(1分)
注入口温度	250℃
注入モード	スプレットレス
パージオフ時間	0.75分
注入量	1μl
注入口圧力	12PSI He
イオン化法	EI 70eV
マニホールド温度	220℃
Xfer温度	260℃
定置用イオン	m/z181
スキャン回数	0.6秒/回

表2 GC/ECDの測定条件

測定装置	HP 5890 II
カラム	DB-5 30m×0.25mm (0.25μm)
オープン温度	50℃(1分)-10℃/分-100℃-30℃/分-280℃(2分)
注入口温度	250℃
注入モード	スプリット(1:50)
注入量	3μl
注入口圧力	100KPa (50℃) 定流量モード He

結果および考察

1. 標準溶液の検討

上水試験方法では、アルデヒドの検量線は、再精製水にアルデヒドを添加し、誘導体化後ヘキサン抽出により作成されることとしている。再精製水のホルムアルデヒドを完全に除去することは困難であり、1μg/l程度含まれていても、指針値の1/10の8μg/l付近の定量

精度には影響が大きいと思われる。GC/ECD を用い、アルドキシム標準溶液を使用して検量線を作成し、再精製水にホルムアルデヒドを添加して測定したところ、添加量と測定値がよく一致した。以後の測定にはアルドキシム標準溶液を使用して検量線を作成することにした。

表3 ホルムアルデヒド添加量と測定値 (n=2の平均値)

添加量 ($\mu\text{g}/\ell$)	5	10	15	20	40
測定量 ($\mu\text{g}/\ell$)	5.8	10.9	15.3	21.4	39.6

2. GC/MS の測定条件・測定精度

図1にアルドキシムのトータルイオンクロマトグラムとマススペクトルを示す。定量用イオンは特徴的なイオンである $m/z181$ を使用することにした。保持時間は、ホルムアルドキシムは4.63分、アセトアルドキシム (シン) は5.91分、アセトアルドキシム (アンチ) は6.01分であった。PFBOA は分解しない場合保持時間5.74分に現れるが、硫酸で完全に分解され、試料中にはPFBOAのピークはみられなかった。

平成5年から施行された水道法の項目には、測定方法とともに定量精度及び定量下限が示されている。精度管理を行い日常の試験にフィードバックし、測定値の信頼性の向上に努めるとされており、上水試験方法によると、精度管理には、自己精度管理、内部精度管理、外部精度管理の3段階がある。自己精度管理として、GC/MS および GC/ECD を用い、アルドキシム溶液を標準溶液として、繰り返しの回数6の併行試験を行い、バラツキを求めた。その結果を表4に示す。

検出器として ECD を用いた方が MS を使用した場合よりも、すべての濃度において CV 値が小さい。ホルムアルドキシム $25\mu\text{g}/\ell$ は試料水中のホルムアルデヒド濃度に換算すると $0.7\mu\text{g}/\ell$ に相当し、そのときの CV 値は MS を使用した場合でも 20% 以下であり、有機物の定量精度を満足している。また、CV20% の濃度を定量下限とすれば、ECD、MS とも定量下限はホルムア

表4 アルドキシム標準溶液の濃度と CV% (n=6)

検出器 MS

濃度 ($\mu\text{g}/\ell$)	25	50	75	100	250	500	750	1000
ホルムアルドキシム	11.9	3.6	4.6	3.2	2.7	2.5	3.1	3.6
アセトアルドキシム シン	12.1	4.1	2.4	3.7	3.4	4.8	2.3	2.5
アセトアルドキシム アンチ	11.2	4.1	4.2	4.1	3.9	3.2	2.3	3.8

検出器 ECD

濃度 ($\mu\text{g}/\ell$)	25	50	75	100	250	500	750	1000
ホルムアルドキシム	1.3	0.6	0.6	1.7	0.9	0.7	0.7	0.2
アセトアルドキシム シン	1.3	0.7	0.4	1.7	0.8	0.7	0.6	0.3
アセトアルドキシム アンチ	1.4	0.5	0.5	1.4	1.0	0.6	0.8	0.3

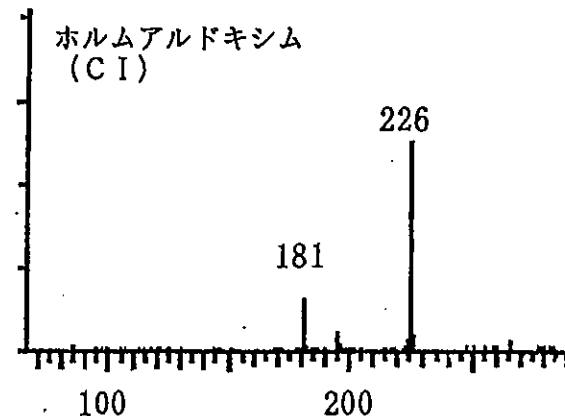
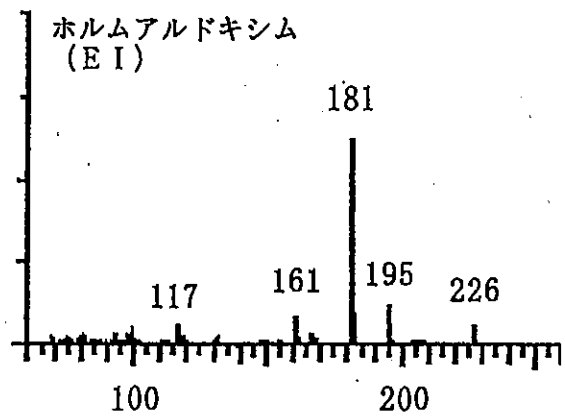
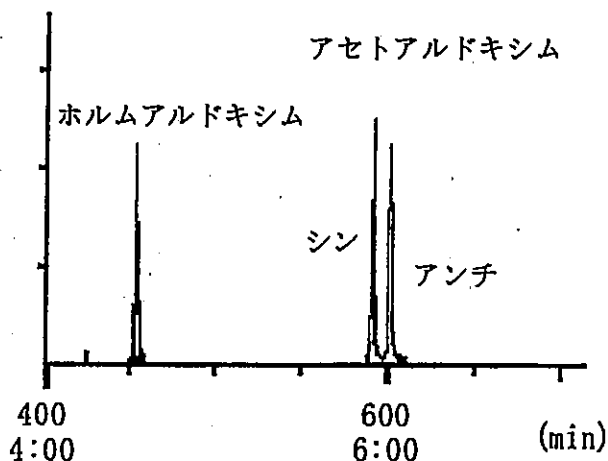


図1 トータルイオンクロマトグラムとマススペクトル

ルデヒド $1\mu\text{g}/\ell$ 以下である。MSを使用した方がECDよりも定量精度で劣るが、低濃度まで十分な定量精度と定量下限を持つといえる。同様にアセトアルデヒドの場合も、ECD、MSともアルドキシム $25\mu\text{g}/\ell$ でCV20%以下であり、 $1\mu\text{g}/\ell$ 以下の定量下限をもつ。

検量線は、 $25\mu\text{g}/\ell\sim 1000\mu\text{g}/\ell$ の範囲で、直線回帰の寄与率は、MSのときホルムアルドキシムで0.9974、アセトアルドキシム（シン）で0.9971、アセトアルドキシム（アンチ）で0.9970であった。ECDのときホルムアルドキシムで0.9926、アセトアルドキシム（シン）で0.9867、アセトアルドキシム（アンチ）で0.9898であった。MSを用いた方がECDよりも直線性は良く、ECDでは1次回帰で使用できる範囲は狭く、 $25\mu\text{g}/\ell\sim 1000\mu\text{g}/\ell$ の範囲では2次回帰の方が適当であった。また、ECDではホルムアルドキシムとアセトアルドキシムの感度は異なり、2:1であったが、MSではほぼ同じ感度を示した。

再精製水、水道水、水道水にホルムアルデヒドを $8\mu\text{g}/\ell$ 添加したもの、以上の3種類を試料として5回の並行試験を行った。測定はGC/MSで行い、ホルムアルデヒドの平均値とCV値を表5に示す。3種類ともCV値は10%前後であり、実試料においても良好な定量精度を持つことが確認された。また回収率も平均で100%であり、良好であった。

再精製水のアルデヒドの濃度は作成する日時により、ホルムアルデヒドで $0.5\sim 0.8\mu\text{g}/\ell$ 、アセトアルデヒドで $0.1\sim 0.2\mu\text{g}/\ell$ の水が得られた。

表5 ホルムアルデヒドの平均値とCV% (n=5)

試料水	平均値 ($\mu\text{g}/\ell$)	CV%
再精製水	0.8	8.3
水道水	5.7	10.4
水道水に添加	13.7	8.7

3. 県内水道水のアルデヒド濃度

奈良県内8箇所の浄水場内給水栓でのアルデヒドの濃度を1年間に亘り調査した。その結果を表6に示す。原水は、地下水が3浄水場、表流水が3浄水場、地下水と表流水の混合が2浄水場であった。

ホルムアルデヒドの濃度は、 $0.7\sim 6.7\mu\text{g}/\ell$ であり、指針値の1/10~1/100であった。アセトアルデヒドの濃度は $0.6\sim 7.2\mu\text{g}/\ell$ であり、ホルムアルデヒドよりも濃度の低い試料が殆どであった。測定時期により変動はみられるが、それが季節的なものかどうかは不明である。また、原水の種類による差異はみられなかった。

GC/ECDで定量した場合、アセトアルデヒドに影響を与えるピークがみられたが、GC/MSではそのようなピークはなかった。

表6 県内水道水のアルデヒド濃度

ホルムアルデヒドの濃度 ($\mu\text{g}/\ell$)

浄水場	1994年7月	1994年10月	1995年2月	1995年5月
A	3.7	6.1	—	6.7
B	2.2	4.2	4.0	3.2
C	1.9	2.5	1.9	3.1
D	0.7	4.8	3.3	3.7
E	1.3	—	5.0	4.9
F	4.1	6.7	4.0	5.0
G	—	2.9	—	2.2
H	—	5.8	4.8	3.4

アセトアルデヒドの濃度 ($\mu\text{g}/\ell$)

浄水場	1994年10月	1995年2月	1995年5月
A	3.8	—	1.3
B	2.2	1.4	0.9
C	2.6	7.2	0.6
D	3.9	3.6	1.0
E	—	3.0	1.7
F	5.7	1.5	0.9
G	2.4	—	0.6
H	2.8	5.2	0.9

結 論

GC/MSを用いてホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの定量法について検討したところ、試料水濃度で $1\mu\text{g}/\ell$ 以下までCV20%以下の精度で定量することができた。GC/ECDを用いた方がGC/MSよりも定量精度で優るが、検量線の直線範囲はMSの方が大きかった。ホルムアルドキシムとアセトアルドキシムの感度差もほとんどなく、同程度の濃度まで定量可能であった。試料水をヘキサン抽出するためGC/ECDでは、アルドキシム以外のピークも認められ、測定を妨害するときもあるが、GC/MSではそのようなピークは認められず、実試料の測定には適していた。

県下の水道水中のホルムアルデヒドの濃度は、 $0.7\sim 6.7\mu\text{g}/\ell$ であり指針値の1/10~1/100であった。アセトアルデヒドの濃度は $0.6\sim 7.2\mu\text{g}/\ell$ であった。

文 献

- 1) 山田晴美, 宗宮 功: 水道協会雑誌, 60 (682), 18-24 (1991)
- 2) 宮野啓一, 布浦雅子, 宗 芳和: 大阪府立公衆衛生研究所報公衆衛生編, 29, 77-81 (1991)
- 3) 平山晃久, 加島淳子, 渡辺徹志: 食品衛生学雑誌, 34 (3), 205-210 (1993)
- 4) 山田晴美, 宗宮 功: 第23回水質汚濁学会講演集, 83-84 (1989)

ミニカートリッジを用いた農作物中有機リン系農薬の簡易分析法

平井佐紀子・陰地義樹・佐々木美智子

Simple Determination Method of Organophosphorus Pesticides in Agricultural Products by Mini Cartridge Column

Sakiko HIRAI・Yoshiki ONJI・Michiko SASAKI

緒 言

農作物中の有機リン系農薬分析には、従来から活性炭カラムクロマトグラフィー¹⁾もしくは凝固法²⁾による精製が行われているが、いずれの方法も操作が複雑で溶媒を多量に用い時間を要する。

今回著者らは、活性炭カラムクロマトグラフィーに代わる簡易法として高純度グラファイトカーボンブラックを吸着剤としたミニカートリッジの利用を検討したところ良好な結果が得られたので報告する。

実験方法

1. 試薬および農薬標準品

各種農薬標準品：DDVP, diazinon, dimethoate, fenthion, parathion methyl, fenitrothion, α -CVP, β -CVP, parathion, EDDP, EPN, chlorpyrifos, malathion, phenthoate, prothiofos, phosalone, は和光純薬工業(株)製, quinalphos, acephate, etrimfos は林純薬工業(株)製, methamidophos, terbufos, fensulfothion, DEP, phoxim, はリーデル・デ・ヘーン社製の残留農薬試験用標準試薬を用いた。

各種有機溶媒および試薬：アセトン, n-ヘキサン, 酢酸エチル, 無水硫酸ナトリウムは和光純薬工業(株)製残留農薬試験用試薬を用いた。塩化ナトリウム, 無水酢酸は和光純薬工業(株)製試薬特級を用いた。

各種農薬標準液は、24種類(異性体を含めて)の農薬をAグループはDDVP, ethoprophos, diazinon, dimethoate, fenthion, parathion methyl, quinalphos, fenitrothion, α -CVP, parathion, EDDP, EPN, Bグループはmethamidophos, acephate, terbufos, etrimfos, chlorpyrifos, malathion, phenthoate, prothiofos, β -CVP, fensulfothion, phosalone, とDEPおよびphoximに分けて1 μ g/mlのアセトン溶液を調製した。

2. ミニカートリッジ

高純度グラファイトカーボンブラック(40~100 μ m)充填固相抽出管(スペルクリン Envi-Carb 3ml, 250mg, SUPELCO INC社製)。使用直前にアセトン-ヘ

キサン混液(1:1, v/v) 5mlでコンディショニングした。

3. 試料

キャベツ, キュウリ, トマト, ピーマン, ホウレンソウ, グレープフルーツは市販品を用いた。

4. 装置および操作条件

ガスクロマトグラフ：ヒューレットパッカード社製5890型(FPDおよびFID検出器付き)ガスクロマトグラフ, 7673型オートサンプラー, 3365型ケミステーションデータ処理装置

カラム：(内径0.25mm, 長さ30m, 膜厚0.25 μ m) Rtx-200 (RESTEK CORP社製), (内径0.25mm, 長さ30m, 膜厚0.25 μ m) DB-17 (J&W社製)

注入法および注入口温度：スプリットレス注入時では250 $^{\circ}$ C, クールオンカラム注入時では, 100 $^{\circ}$ C (0.2min) - 200 $^{\circ}$ C/min - 250 $^{\circ}$ C (5min)での昇温を行った。注入量はいずれの場合も2 μ lとした。

オープン温度：スプリットレス注入時では, 80 $^{\circ}$ C (1.5min) - 20 $^{\circ}$ C/min - 180 $^{\circ}$ C - 5 $^{\circ}$ C/min - 230 $^{\circ}$ C - 10 $^{\circ}$ C/min - 300 $^{\circ}$ C (3min), クールオンカラム注入時では, 100 $^{\circ}$ C (0.2min) - 20 $^{\circ}$ C/min - 180 $^{\circ}$ C - 5 $^{\circ}$ C/min - 230 $^{\circ}$ C - 10 $^{\circ}$ C/min - 300 $^{\circ}$ C (3min)での昇温をおこなった。

検出器温度：250 $^{\circ}$ C (FPD), 280 $^{\circ}$ C (FID)

キャリアーガスはヘリウムを用い, スプリットレス注入ではカラムヘッド圧を150kpaに設定し, クールオンカラム注入ではコンスタントフローモードで1.2ml/minとした。

5. 試料調製法

フロチャートに示す様に外海らの方法³⁾どおり行い, 精製にはスペルクリン Envi-Carbを使用した。ただし, グレープフルーツでは果皮もサンプルとすることから果皮に含有されているペクチンが濃縮, 乾固時に析出するため, ペクチンをアセトン-ヘキサン混液(1:1, v/v)で洗い出し, ろ紙(東洋濾紙(株)製 Na.4, 11cm)でろ別, 濃縮して, ろ液も試験液とした。

果実, 野菜サンプル 20 g
 |
 ホモジナイズ (アセトン50ml)
 |
 ろ過 (セライト545 5 g)
 |
 溶媒留去
 |
 酢酸エチル転溶
 | 20%NaCl 50ml
 | 酢酸エチル 50ml
 濃縮、乾固
 |
 アセトン-ヘキサン(1:1) 1 mlに溶解
 |
 スベルクリン Envi-Carb
 | アセトン-ヘキサン(1:1) 5 mlでコンディショニング
 | アセトン-ヘキサン(1:1) 3 mlで溶離
 全溶出液を集めて 4 mlに定容
 |
 GC (FPD)

表1 各種野菜・果実サンプル液のスベルクリン Envi-Carb 処理前と処理後の固形物乾燥重量

	処理前 (mg)*	処理後 (mg)**
キャベツ	9.5	4.0
キュウリ	11.2	3.2
トマト	6.6	0.8
ピーマン	19.5	5.2
ハウレンソウ	144.8	33.2
グレープフルーツ***	17.4	14.9

- * スベルクリン Envi-Carb 処理前のサンプル20 g当たりの乾燥重量 (mg) をあらわした
- ** スベルクリン Envi-Carb 処理後のサンプル20 g当たりの乾燥重量 (mg) をあらわした
- *** グレープフルーツについては、ペクチンを処理途中で除去した

簡易分析法フローチャート

回収率* (%)	回 収 率* (%)						平均
	キャベツ	キュウリ	トマト	ピーマン	ハウレンソウ	グレープフルーツ	
DDVP	50.8	83.8	50.9	71.1	92.0	86.7	72.6
ethoprophos	68.7	90.1	76.9	78.7	71.1	84.7	78.4
diazinon	69.3	89.0	72.6	76.7	71.6	71.6	75.1
dimethoate	65.9	92.5	77.6	81.8	74.5	80.0	78.7
fenthion	69.8	77.2	63.8	57.0	58.0	72.6	66.4
parathion methyl	69.4	86.1	75.2	75.3	71.0	83.1	76.7
quinalphos	72.7	87.9	73.5	72.4	68.9	75.8	75.2
fenitrothion	70.4	94.9	77.3	75.1	63.8	73.6	75.9
α -CVP	66.0	91.8	80.0	70.9	69.6	68.7	74.5
parathion	68.4	86.1	73.7	68.6	65.0	69.6	71.9
EDDP	75.1	95.9	79.3	86.4	70.0	81.4	81.4
EPN	73.1	86.1	62.1	70.4	68.5	70.7	71.8
methamidophos	21.3	12.3	14.0	16.9	12.5	17.9	15.8
acephate	17.2	19.5	14.3	15.8	15.8	17.6	16.7
terbufos	86.5	60.4	65.7	56.8	55.5	93.1	68.2
etrimfos	97.4	68.2	67.0	74.2	65.4	97.7	78.3
chlorpyrifos	98.0	77.2	74.2	84.2	84.6	100.0	86.4
malathion	101.0	68.6	68.4	75.4	75.5	95.7	80.8
phenthoate	112.3	60.7	63.5	66.6	66.6	97.1	77.8
prothiofos	102.0	67.8	68.0	75.5	64.6	95.6	78.9
β -CVP	84.6	70.3	68.5	74.8	68.7	96.5	77.2
fensulfothion	91.3	70.1	70.4	77.2	68.1	87.9	77.5
phosalone	100.0	67.6	66.1	77.4	67.9	101.8	80.1
DEP	66.5	61.4	106.2	67.1	48.3	48.5	66.3
phozim	78.9	68.0	93.3	70.4	124.9	94.2	88.3

* n = 3 の平均値

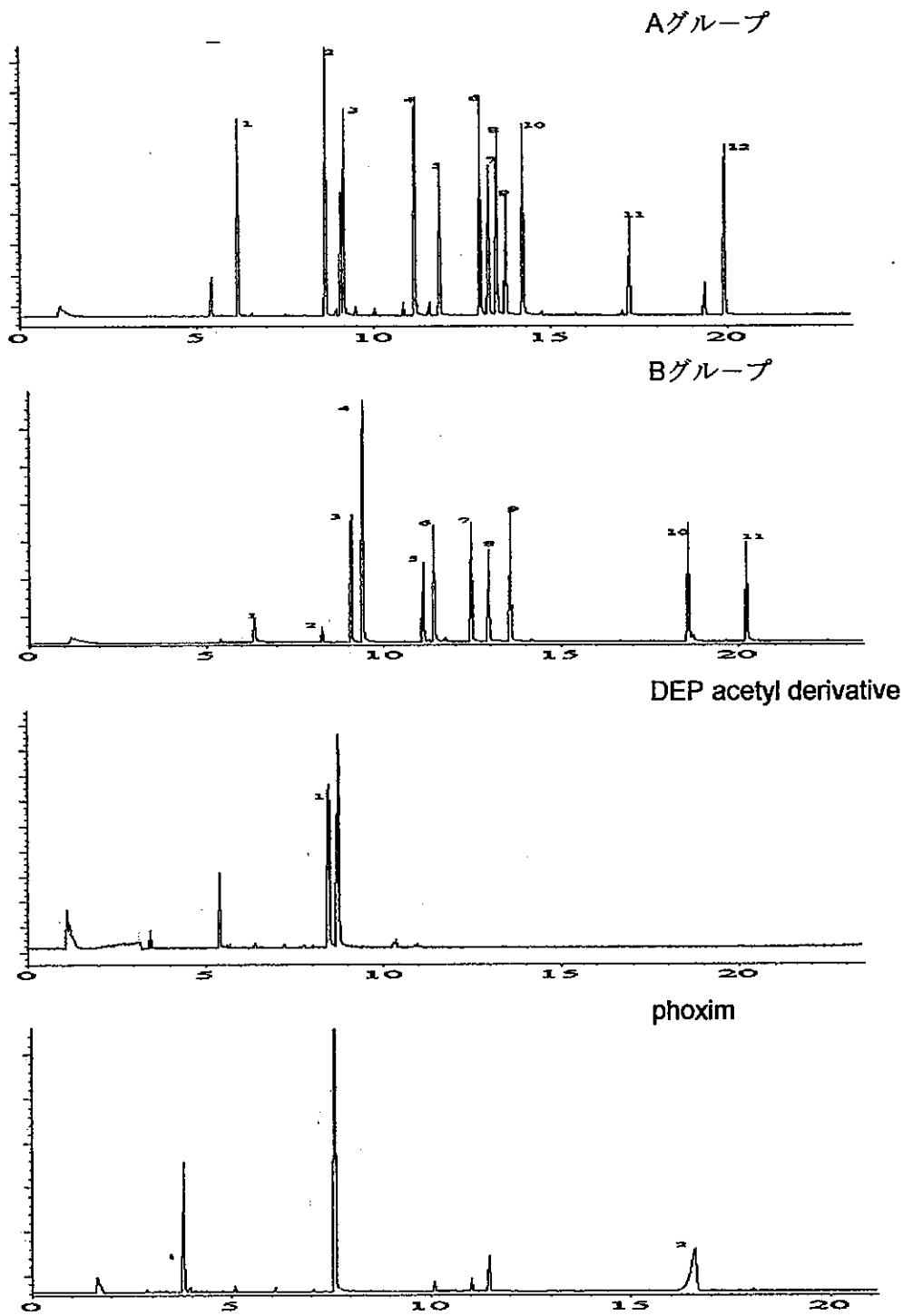


図1 キュウリに1 $\mu\text{g/g}$ ずつ添加した24種類の有機リン系農薬の FPD ガスクロマトグラム

グループ: 1 DDVP, 2 ethoprophos, 3 diazinon, 4 dimethoate, 5 fenthion, 6 parathion methyl, 7 quinalphos, 8 fenitrothion, 9 α -CBP, 10 parathion, 11 EDDP, 12 EPN
 グループ: 1 methamidophos, 2 acephate, 3 terbufos, 4 etrimfos, 5 chlorpyrifos, 6 malathion, 7 phenthoate, 8 prothiofos, 9 β -CVP, 10 fensulfothion, 11 phosalone, 13 DEP acetyl derivative, 14 phoxim (cool on column injection)

結果および考察

1. GC 条件の検討

phoxim 以外の23種類の農薬についてはスプリットレス注入法、クールオンカラム注入法のいずれでも分析可能であったが、phoxim はスプリットレス注入法では十分な感度が得られないためにクールオンカラム注入法を試みたところ感度が向上し分析が可能となった。ただし、DEP はオンカラム注入でも良い再現性が得られないためアセチル化した。

つぎに、これら24種類の農薬をキュウリに1 $\mu\text{g/g}$ ずつ添加したときの FPD ガスクロマトグラムを図1に示した。

また、今回使用したカラムの Rtx-200は DB-210に相当する中極性カラムであるが、300°C以上でも使用可能であるため分析時間を約20分以内にする事ができた。

2. DEP のアセチル化⁴⁾

DEP は注入時に熱分解しやすいため測定直前にサンプル液0.5mlに対して無水酢酸0.5mlを添加後よく混和しアセチル化 DEP として FPD-GC で測定した。なお、アセチル化の際 DEP は無水酢酸と混和後、室温で速やかに反応しアセチル化 DEP となり、これは冷蔵で1ヶ月保存が可能であった。

3. スペルクリン Envi-Carb による精製の効果について

スペルクリン Envi-Carb の吸着剤の色素除去効果に注目して農作物に応用したところ、ハウレンソウ等の濃

い緑色野菜以外のほとんどの農作物で最終サンプル液は透明であり、従来の活性炭カラムクロマトグラフィーと比較しても植物色素の除去効果は肉眼的には同等以上であった。さらに、溶媒使用量は活性炭カラムクロマトグラフィーでは150mlであるのに対しスペルクリン Envi-Carb では9mlで、わずか6%となった。

各種農作物のスペルクリン Envi-Carb 処理前後のサンプル液中の固形物乾燥重量を測り、その結果を表1に示した。

あらかじめペクチンを除いたグレープフルーツ以外の農作物では処理後の重量は、処理前の12~42%と大幅に減少した。

図2にもっとも固形物乾燥重量の多かったハウレンソウで上段にスペルクリン Envi-Carb 処理前、下段に処理後の FID ガスクロマトグラムを示した。

ここで、処理前後の FID ガスクロマトグラムを比べるとここに現れる揮発性成分は、処理後においてもそれほど減少していない。しかしながら乾燥重量は処理前の144.8mlから処理後では33.2mlと20%に減少したことからスペルクリン Envi-Carb 処理によりガスクロマトグラム上に現れる揮発性成分よりも現れない不揮発性成分の方が多く除去されるものと考えられる。これらのマトリックスはキャピラリーカラムに吸着し汚れの原因となり、クールオンカラム注入法ではカラムの寿命を著しく短くする。従って、これらのマトリックスを出来る限り除去する必要がある。スペルクリン Envi-Carb 処理は

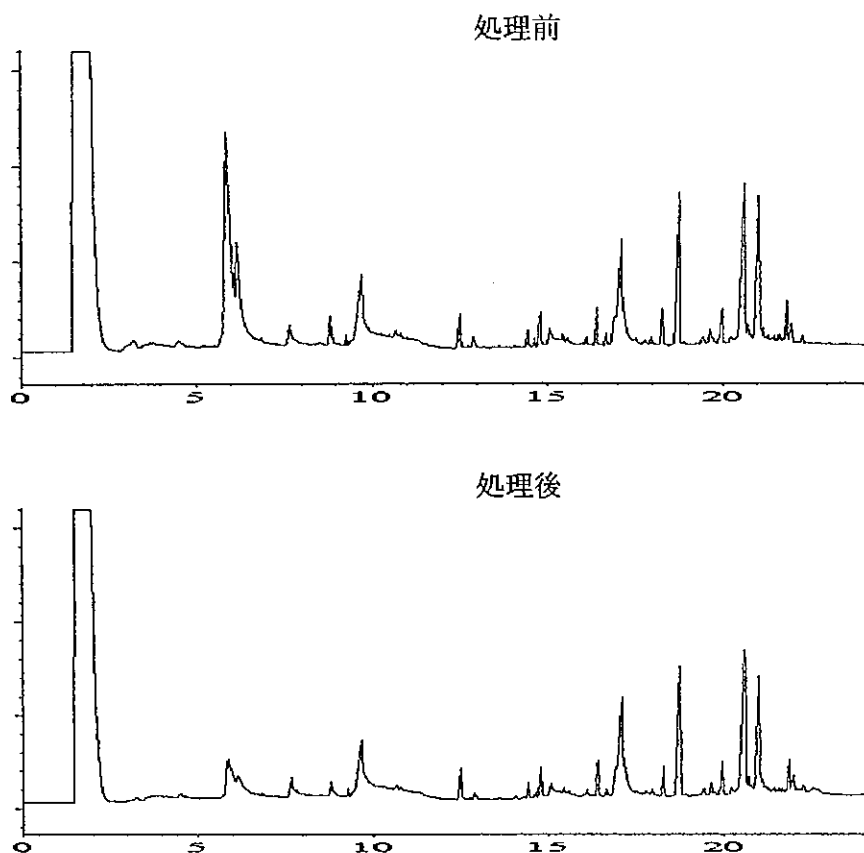


図2 ハウレンソウ抽出液のスペルクリン Envi-Carb 処理前と処理後の FID ガスクロマトグラムの比較

簡便な手段である。これまでにスペルクリン Envi-Carb の吸着剤である高純度グラファイトカーボンブラックを精製処理に応用した報告は、飲料水⁵⁾や血清、尿⁶⁾についてはあるが、農作物への適用例はなく、今回の結果から他の農作物でも応用が可能であると考えられる。

4. 添加回収試験結果

キャベツ、キュウリ、トマト、ピーマン、ホウレンソウ、グレープフルーツ（各3検体）20gに各種農薬4μgずつ添加し添加回収試験を行い、その結果を表2に示した。

回収率は、acephate, methamidophos が15~16%と低くなったが、これらは水溶性であるために酢酸エチルへ転溶する際に回収されないためである。また、fenthion, terbufos, DEP は60%台であったが、それらを除くと、いずれも70%以上の良好な結果がえられた。

検出限界は acephate と methamidophos では0.1ppm, phoxim で0.03ppm, それ以外の21農薬では0.01ppmであった。

結 論

高純度グラファイトカーボンブラックカートリッジ（スペルクリン Envi-Carb）精製処理による農作物中の残留24種の有機リン系農薬で簡易分析を検討した。従来

の処理法（活性炭クロマトグラフィーもしくは凝固法）と比較して、本法は迅速かつ使用溶媒量を減少でき、色素も除去され、極性の methamidophos, acephate を除いた22農薬について良好な回収率が得られた。これらの結果より、多くの農作物の残留有機リン系農薬の分析において有効な精製処理法であると示唆された。

本報告の要旨は、(株)日本食品衛生学会第68回学術講演会（1994年10月、千葉）において発表した。

文 献

- 1) 後藤真庚, 加藤誠哉: “残留農薬分析法”, p.79-82 (1980), (株)ソフトサイエンス社
- 2) Kumiko Sasaki, Takashi Suzuki, Yukio Saito: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 70(3), 460-464 (1987)
- 3) 外海泰秀, 津村ゆかり, 中村優美子, 伊藤誉志男: *食品衛生学雑誌*, 33, 449-457 (1992).
- 4) 剣持堅志: *環境化学*, 412-413 (1992)
- 5) Antonio Di Corcia, Marcello Marchetti: *Anal. Chem.*, 63, 580-585 (1991)
- 6) Franca Andreolini, Claudio Borra, Federica Caccamo, Antonio Di Corcia, Roberto Samperi: *Anal. Chem.* 59, 1720-1725 (1987)

奈良県におけるエンテロウイルスの分離状況（1994年）

谷 直人・市川啓子・中野 守・玉瀬喜久雄・福岡裕恭・市村國俊・西井保司・丸上昌男

Isolation of Enterovirus in Nara Prefecture (1994)

Naoto TANI・Noriko ICHIKAWA・Mamoru NAKANO・Kikuo TAMASE・Hiroyasu FUKUOKA
Kunitoshi ICHIMURA・Yasuzi NISHII and Masao MARUGAMI

緒 言

一般にエンテロウイルスは毎年異なる血清型のウイルスが流行を起こす。この流行を起こしたウイルスを把握及び解析することは疫学上重要である。今回は1994年（1年間）のウイルス分離状況について報告する。

材料および方法

1. 材料

材料は奈良県感染症サーベランス事業において採取されたもので、咽頭ぬぐい液616件、髄液138件、便423件、計1,177件である。

2. 方法

方法は既報のとおりである¹⁻⁴⁾。使用細胞はRD-18S, HEp-2, MA104および乳のみマウスである。2代継代培養後もウイルスが分離されなかった場合、ウイルス分

離陰性とした。

結果および考察

表1に月別にみたエンテロウイルスの分離状況を示した。16種類の異なる血清型のウイルスが分離され、合計135株分離された。グループ別にみるとコクサッキーBの91株が最も多く分離され、次いでコクサッキーAの24株の順であった。昨年最も多く分離されたエコーは13株にとどまった。コクサッキーBが多く分離されたのは本年の大きな特徴であった。次に個々のウイルスについてみるとコクサッキーB5の65株が最も多く分離され、次いでコクサッキーA5の11株の順となっていた。分離時期をみるとコクサッキーBは3-9月の間に分離され、B5では7月にピークがみられた。コクサッキーAは5-12月の間に分離され、コクサッキーA5は7月にピークがみられた。エコーは1-3月と8-12月の間に分離された。

表1 月別にみたエンテロウイルスの分離状況（1994年）

ウイルス	月												計
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
P2					1	1*					1*	1	4
CA2						1							1
CA4				1	1								2
CA5						3	6			2			11
CA9								1					1
CA10						1	2	2					5
CA16						1		1		1		1	4
CB1						4	1	1					6
CB2						3	2	2		1			8
CB3			1				1	2					4
CB4					2		4	1	1				8
CB5					1	12	13	37	2				65
E9		2	1					1		1			5
E22	1										1	1	3
E25										1	1	1	3
EV71						1	2	1	1				5
計	1	2	2	1	19	29	56	10	3	5	3	4	135

P, ポリオウイルス; CA, コクサッキーA群ウイルス; CB, コクサッキーB群ウイルス; E, エコーウイルス; EV, エンテロウイルス; *, P1と重複分離

疾患別にみたエンテロウイルスの分離状況を表2に示した。無菌性髄膜炎からは36株のウイルスが分離された。最も多く分離されたウイルスはコクサッキーB5で12株分離され、次いでコクサッキーB2の6株、コクサッキーB1の5株の順であった。このようにコクサッキーBがほとんど（29株/36株）を占めた。ヘルパンギーナからは17株ウイルスが分離され、コクサッキーA5が9株とほとんどであった。手足口病からはエンテロ71とコクサッキーA16がそれぞれ3株ずつ分離され、コクサッキーB5とA10も2株と1株ずつ分離された。感染性胃腸炎からは5種類の異なるウイルスが分離され、合計23株分離された。その他の疾患からは27株のウイルスが分離された。その中でウイルス肝炎からはエコー25を1株とコクサッキーB4を2株分離された。急性出血性結膜炎及び咽頭結膜炎からはコクサッキーB5をそれぞれ1株ずつ分離された。

最も多く分離されたコクサッキーB5の疾患別・年齢別分離状況を表3に示した。無菌性髄膜炎は1歳未満と4-6歳にピークがみられた。無菌性髄膜炎以外の疾患は1歳未満と2歳にピークがみられた。このように無菌

表2 疾患別にみたエンテロウイルスの分離状況 (1994年)

ウイルス	髄膜炎*	ヘルパン**	手足口病	胃腸炎***	不明熱	インフル****	その他	計
P2				2			2	4
CA2							1	1
CA4		1					1	2
CA5	1	9			1			11
CA9	1							1
CA10		2	1	1		1		5
CA16			3				1	4
CB1	5			1				6
CB2	6	1				1		8
CB3	2	1			1			4
CB4	4	1					3	8
CB5	12	2	2	18	5	9	17	65
E9	4					1		5
E22				1		1	1	3
E25						2	1	3
EV71	1		3		1			5
計	36	17	9	23	8	15	27	135

P, ポリオウイルス; CA, コクサッキーA群ウイルス; CB, コクサッキーB群ウイルス; E, エコーウイルス;
EV, エンテロウイルス; *, 無菌性髄膜炎及び脳・脊髄炎; **, ヘルパンギーナ; ***, 感染性胃腸炎及び乳児嘔吐下痢症;
****, インフルエンザ様疾患及び上気道炎

表3 コクサッキーウイルスB 5型の疾患別・年齢別分離状況 (1994年)

疾患名	年 齢										計		
	<1	1	2	3	4	5	6	7	8	9		10≤	
無菌性髄膜炎	7	1			1		2					1	12
感染性胃腸炎*	1	2	5	2	4	2	2						18
上気道炎	2		4	3									9
その他	7	5	3	4	3	1		1				2	26
計	17	8	12	9	8	3	4	1				3	65

*, 乳児嘔吐下痢症も含む

性髄膜炎と無菌性髄膜炎以外の疾患との罹患年齢は若干異なっていた。また無菌性髄膜炎患者は4-6歳よりも1歳未満に多かったのは、コクサッキーB5が常在性の強いウイルスのためであろう⁶⁾。

コクサッキーB5の月別・地域別分離状況を表4に示した。県北部では4月から分離されはじめ、8月まで分離された。県中部では北部より1か月遅い5月から分離され始め、7月まで分離された。県南部では中部よりさらに1か月遅い6月に2株分離された。このことからコクサッキーB5は県北部から県中部、県南部へと流行していったものと思われた。したがってエンテロウイルスが流行する場合、流行波及速度はインフルエンザウイルスのように速くはなく、地域によって分離される時期がズレとして生じる。このことは今回のコクサッキーB5のみならず前報におけるコクサッキーA, エコー30, エンテロ71にもみられた^{6, 7)}。

以上から、エンテロウイルス感染症のは、都道府県レベルでの調査が重要であるが、加えて隣接県の分離状況をも把握し、流行ウイルスの動向を解析しなければならない。

まとめ

1994年の奈良県における主なエンテロウイルスの分離状況をみると、コクサッキーB5は4-8月の間流行し、主に無菌性髄膜炎と感染性胃腸炎の原因ウイルスであった。コクサッキーA5は6-10月の間流行し、主にヘルパンギーナの原因ウイルスであった。コクサッキーB2及びB4は5-9月の間流行し、主に無菌性髄膜炎の原因ウイルスであった。エコーウイルスの分離状況は低調であった。

コクサッキーB5の疾患別分離状況みると無菌性髄膜炎とそれ以外の疾患とでは罹患年齢が異なっていた。

コクサッキーB5の地域別分離状況みると地域によっ

表4 コクサッキーウイルスB 5型の月別・地域別分離状況 (1994年)

ウイルス	月											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
県北部				1	10	8	21	2				
県中部					2	3	16					
県南部						2						

て分離される時期がズレとして生じていた。

謝 辞

材料は奈良県感染症サーベイランス事業において採取されたものである。採取していただいた定点の先生方に深謝します。

文 献

- 1) 谷 直人, 他. : 日本公衛誌, 38, 924-927 (1991).
- 2) 谷 直人, 他. : 日本公衛誌, 40, 507-511 (1993).

- 3) 谷 直人, 他. : 臨床とウイルス, 20, 268-271 (1992).
- 4) 谷 直人, 他. : 臨床とウイルス, 15, 75-79 (1987).
- 5) 山下和予, 他. : モダンメディア, 38, 165-176 (1992).
- 6) 谷 直人, 他. : 奈良県衛生研究所年報, 27, 143-147 (1993).
- 7) 谷 直人, 他. : 奈良県衛生研究所年報, 28, 113-115 (1994).

各種食品からの *B. cereus* の汚染状況および分離菌の性状について

山中千恵子・山本恭子・森田陽子・中尾昌史・梅迫誠一・市村國俊

The Contamination and Biochemical Characteristics of *Bacillus cereus* Isolated from Various Foods

Chieko YAMANAKA・Kyouko YAMAMOTO・Youko MORITA・Masafumi NAKAO.
Seichi UMESAKO and Kunitoshi ICHIMURA

緒 言

Bacillus cereus (以下 *B.c*) は食中毒を起こす菌としてわが国でも毎年、数例から10数例(患者数は数10-50名前後)の発生が見られる¹⁾。奈良県において1986年9月に弁当の米飯を原因とするに嘔吐型の食中毒が発生している。我々は食中毒発生を防止するため、*B.c*の汚染実態を調査し報告^{2) 3)}してきた。今回、我々は、各種食品によって分離された *B.c* を神保ら⁴⁾の生物型に分類し食品別に特異性があるか、また、加熱食品に *B.c* が残存することから食品の種類別に分離された *B.c* の芽胞の耐熱性に違いがあるかを検討した。併せて食物及び環境汚染が問題となっている微生物農薬 BT 製剤の *Bacillus thuringiensis* (以下 *B.t*) の汚染状況も調査したので報告する。

調査方法

1. 調査材料

1993年4月より1994年12月の間、奈良県下の食品製造業、食品販売店、旅館、学校給等の食品1260検体を対象にした。食品の種類は惣菜等を加熱温度により生野菜(サラダ等)、和え物、煮物、揚げ物・炒め物に分類、その他を穀類、豆腐、生菓子、生食用かき、クリーム等の

菓子素材として9項目に分類した。

2. 分離方法

検査材料の10倍乳剤を2.5%卵黄加 NGKG 培地に0.1 ml 塗布し、35°Cで24時間培養後、レシチナーゼ陽性、表面粗の灰白色の集落を *B.c* として菌数測定した。

3. 生物学的性状

分離菌株を普通寒天培地に30°C、20時間培養しこれを接種菌として次の生物学的性状について試験をした。インドール反応(LIM 培地、日水製薬)、VP 反応(VP 半流動寒天培地、栄研化学)は30°C、24時間で判定、運動性(LIM 培地)、糖加アンモニウム培地(ブドウ糖、マンニット、キシロース)で各々30°C、48時間後判定した。又、神保らの生物型の試験法⁴⁾に準じて、デンプン加水分解:1%デンプン加普通寒天培地(日水製薬)、30°C20時間培養後ルゴール液を注加し透明帯を確認し陽性と判定、硝酸塩還元試験:0.1%KNO₃加普通ブイヨン3ml、30°C20時間培養後A液(α-ナフチールアミン0.1gを5N酢酸水180mlに溶解)、B液(スルファニール酸0.5gを5N酢酸水150mlに溶解)を各々1mlずつ添加し赤色示したら陽性、無色の場合は亜鉛末を少量加え赤色となれば陰性、無色のままであれば陽性と判定した。尿素分解能:尿素培地(栄研化学)を小試験管に0.5ml

表1 各種食品からの *B. cereus* 検出と菌量

検 査 材 料	検出数/検体数 (%)	1 g 当たりの <i>B. cereus</i> 菌量		
		10 ²	10 ³	10 ⁴ ≤
未加熱食品 生野菜(サラダ等)	55/257 (21.4)	51 (92.7)	4 (7.3)	0
煮物	23/328 (7.0)	17 (73.9)	4 (17.4)	2 (8.7)
加熱食品 揚げ物、炒めもの	14/240 (5.8)	13 (92.9)	1 (7.1)	0
あえ物	12/62 (19.4)	8 (66.7)	1 (8.3)	3 (25.0)
穀類(米飯、麺類)	14/154 (9.1)	6 (42.9)	5 (35.7)	3 (21.4)
豆 腐	34/111 (25.0)	13 (38.2)	8 (23.5)	13 (38.2)
生菓子類	5/50 (10.0)	2 (40.0)	3 (60.0)	0
生食用かき	22/40 (55.0)	22 (100.0)	0	0
菓子素材(クリーム等)	12/18 (66.7)	4 (33.3)	3 (25.0)	5 (41.7)
計	191/1260 (15.2)	140 (73.3)	29 (15.2)	26 (13.7)

表2 B. cereus の生物型 (神保らの型別) と食品由来

生物型	デンプン分解能	硝酸塩還元能	尿素分解能	生野菜	和え物	煮物	揚げ物・炒め物	穀類米飯・麺類	豆腐	生菓子	生食用かき	菓子素材	計
1	+	+	+	4(7.4)	0	3(13.0)	0	1(7.1)	0	0	3(20.0)	0	11(6.0)
2	+	+	-	30(55.6)	9(75.0)	7(30.4)	10(71.4)	5(35.9)	17(55.9)	4(100)	10(66.7)	3(25.0)	97(53.3)
3	+	-	+	4(7.4)	1(8.3)	0	0	0	0	0	0	0	5(2.7)
4	+	-	-	6(11.1)	1(8.3)	1(4.3)	0	1(7.1)	2(5.6)	0	1(6.7)	0	12(6.6)
5	-	+	+	0	0	1(4.3)	0	0	0	0	0	5(41.7)	6(3.3)
6	-	+	-	8(14.8)	1(8.3)	11(47.8)	2(14.3)	4(28.6)	10(29.4)	0	1(6.7)	2(16.7)	39(21.4)
7	-	-	-	2(3.7)	0	0	2(14.3)	3(21.4)	3(8.8)	0	0	2(16.7)	12(6.6)
計				54(100)	12(100)	23(100)	14(100)	14(100)	34(100)	4(100)	15(100)	12(100)	182(100%)

分注し、30℃、20時間培養後紅色を陽性と判定した。

4. クリスタル毒素検出法

芽胞寒天培地 (Nutrient broth No. 2 6.0g, MnSO₄·4H₂O 0.03 g, KH₂PO₄ 0.25 g, Agar 12.0 g 精製水1,000ml)⁵⁾ に分離菌を接種し35℃、7日間培養後、Wirtuの芽胞染色を行い顕微鏡 (1000倍) でクリスタル毒素を確認し、B.tとした。

5. 芽胞の熱抵抗性

B.c菌をポテトデキストロース寒天で35℃、10日間培養し、芽胞が90%以上形成されていることを顕微鏡で確認した後、その培養菌を滅菌生理食塩水に10⁶ - 10⁷/mlになるよう浮遊させ、これを各1mlずつ試験管 (0.9×13mm) にとり、80±1℃では30分、60分、90±1℃では30分、60分、100±1℃では15分、30分、60分加熱、80℃、90℃では恒温槽にて、100℃はオートクレイヴ100℃で設定し加熱後直ちに冷却し2倍濃度のフェノールレッド、ブドウ糖加普通ブイオンを加え30℃、24-72時間培養し菌の増殖が認められたものを耐熱性ありとした。

結果および考察

1. 各種食品の B.c 汚染

各種食品の B.c の汚染状況を表1に示した。食品1260検体中191検体 (15.2%) から B.c が検出された。食品の種類では菓子素材のクリーム類から66.7%と最も高率に分離された。ついで、生食用カキから55%、豆腐から25%、一般惣菜の生野菜 (サラダ等) からは21.4%、あえ物は19.4%、煮物は7.0%、揚げ物・炒め物は5.8%であった。惣菜類は一般的に調理温度の高いほど検出率は低い傾向であった。調査したすべての種類から B.c は検出された。B.c の菌数は71.8%が食品1g当たり10²オーダーであった。生野菜は92.7%が10²オーダーであった。また、生食用かきは検出率は高いが B.c 菌数は10²オーダーであった。一方、豆腐は38%が10⁴以上と特異的な

結果を示した。品川らは豆腐の B.c 汚染調査の結果、原料の大豆で50%の汚染を認め、豆腐でも30%の汚染があり、特に夏季には菌量が最も高くなると報告している⁶⁾、今回の調査は6、7月の結果であり高い菌量を示したと思われる。

2. B.c の生化学的性状及び生物型

分離菌の生化学性状では全ての株がインドール陰性、VP反応陽性、運動性陽性、糖分解能ではブドウ糖陽性、マンニト、キシロース陰性であった。神保らの生物型が示すデンプン分解能、硝酸塩還元試験、尿素分解能の3性状で7つの生物型に分類し表2に結果を示した。2型が最も多く全体の53.3%、次いで6型が21.4%を占めた。生野菜、あえ物、揚げ物・炒め物、豆腐、生食用かきにおいては2型が最も多く各々の50%を越した。又、6型は煮物から47.8%、豆腐から29.4%、穀類から28.6%と高率に検出された。梅迫らの報告²⁾では玄米、白米で2型が最も多く62%、6型は5.6%であった。しかし、今回穀類からは2型が35.7%、次いで6型の28.6%であった。これは、今回の穀類はチャーハン、炊き込みご飯等の調理食品であったからだと考えられる。又、神保らは嘔吐型を示した食中毒由来の11株を調査した結果、全てが6型であったと報告している⁴⁾。食中毒予防には、6型が47.8%を占めた煮物が重要な食品と考えられる。

3. B.c の芽胞耐熱性

芽胞の熱抵抗性は表3に示した。全株とも80℃の加熱ではほとんど差は認められなかったが、90℃の加熱では30分では76.3%が抵抗性を示したが、60分では32.3%のみであった。100℃、15分の加熱では検出率の高かった未加熱食品で3.7%が抵抗性を示し、和え物で8.3%が抵抗性を示した。しかし、煮物では17.4%、揚げ物・炒め物では14.3%が抵抗性を示した。調理加熱温度の高いと考えられる食品から分離された B.c は熱抵抗性が高い傾向を示した。なお、豆腐では100℃、15分で20.6%、さ

表3 食品由来の *B. cereus* の芽胞の耐熱性

検査材料	菌株数	加 熱 条 件						
		80℃		90℃		100℃		
		30min	60min	30min	60min	15min	30min	60min
生野菜(サラダ等)	54	54 (100)	54 (100)	42(77.8)	15(27.8)	2(3.7)	0	—
和え物	12	12 (100)	12 (100)	9(75.0)	3(25.0)	1(8.3)	1(8.3)	0
煮物	23	23 (100)	23 (100)	21(91.3)	9(39.0)	4(17.4)	2(8.7)	0
揚げ物, 炒め物	14	14 (100)	14 (100)	13(92.9)	5(35.7)	2(14.3)	2(14.3)	0
穀類(米飯, 麺類)	14	14 (100)	14 (100)	12(85.7)	5(35.7)	2(14.3)	0	—
豆腐	34	34 (100)	34 (100)	32(94.1)	16(47.1)	7(20.6)	5(14.7)	1(2.9)
生菓子	4	4 (100)	4 (100)	3(75.0)	1(25.0)	0	0	—
生食用かき	15	15 (100)	12 (80.0)	6(40.0)	5(33.5)	0	0	—
菓子素材(クリーム等)	12	12 (100)	12 (100)	0	0	0	0	—
計	182 (%)	182 (100)	179 (98.4)	138 (75.8)	59 (32.4)	18 (9.9)	10 (5.5)	1 (0.5)

表4 *B. cereus* の生物型と芽胞の耐熱性

生物型	菌株数	加 熱 条 件						
		80℃		90℃		100℃		
		30min	60min	30min	60min	15min	30min	60min
1型	11	11(100)	11(100)	9(81.8)	6(54.5)	0	0	—
2型	97	97(100)	94(96.9)	74(76.3)	28(28.9)	9(9.3)	4(4.1)	0
3型	5	5(100)	5(100)	4(80.0)	2(40.0)	0	0	—
4型	12	12(100)	12(100)	11(91.7)	3(25.0)	0	0	—
5型	6	6(100)	6(100)	0	0	0	0	—
6型	39	39(100)	39(100)	36(92.3)	15(38.5)	8(20.5)	5(12.8)	1(2.6)
7型	12	12(100)	12(100)	6(50.0)	5(41.7)	1(8.3)	1(8.3)	0
計	182(%)	182(100)	179(98.4)	138(75.8)	59(32.4)	18(9.9)	10(5.5)	1(0.5)

らに100℃, 30分では14.7%が抵抗性を示した。品川らは豆腐の原料大豆で50%の *B.c* 汚染を認め, そのうち54.8%が100℃, 30分の熱抵抗性を示したと報告している⁹⁾。豆腐においても熱抵抗性が高いことは原料大豆の汚染が残存した可能性が示唆された。

4. 生物型と耐熱性

生物型と耐熱性について表4に示した。生物型のなかで最も多く熱抵抗性を示したのは, 6型で20.5%が100℃, 15分で抵抗性を示した。さらに, 30分加熱で12.8%, 60分加熱でも1株が抵抗性を示した。このことから加熱処理後の食品に残存する可能性が高いと考えられる。品川らはデンプン分解能陰性の食中毒原性の株は熱抵抗性が高いと報告している⁷⁾。今回の調査でも6型の熱抵抗性は高く, 加熱で残存することから, 食品の初期汚染に注意を払う必要があると思われる。

5. *B.t* の分離状況と生物型及び熱抵抗性

B.t は1260検体中3検体(0.2%)から分離され, 菌量はいずれも 10^2 オーダーであった。分離食品は生野菜の大根, 人参のなます, なたねのあえ物, 穀類(ゆで麺)であった。分離菌株のデンプン分解能はいずれも陽性であった。

生物型は生野菜, あえ物から分離された株が1型, 穀

類から分離された株が2型であった。芽胞の熱抵抗性は低く, 3株とも100℃, 15分で残存しなかった。品川らは1992年に輸入によるトウモロコシ, 大豆から各々51.3%, 14.3%と高率に分離したと報告⁹⁾している。今回の調査では0.2%と低い検出率ではあったが調理食品からの分離であった。*B.t* 食中毒の報告はないが, BT製剤が使用増加傾向⁹⁾にあり今後, 汚染状況の把握が必要と考えられる。

結 論

- 1) 各種食品からの *B.c* 汚染状況を調査した結果1260検体中191検体(15.2%)に汚染が認められた。
- 2) 生物型及び耐熱性の調査をした結果, 食中毒原性だといわれる生物型の6型はそのうちの39株(21.4%)であった。また6型は耐熱性が最も高く100℃, 15分で8株(20.5%)が残存する事がわかった。
- 3) *B.t* は各種食品1260検体から生野菜, あえ物, 穀類の各々1検体, 計3検体(0.2%)から分離された。

文 献

- 1) 厚生省生活衛生局食品保健課編: 全国食中毒事件録
- 2) 梅迫誠一: 奈良県衛生研究所報, 20, 90 (1985)

- 3) 青木喜也：奈良県衛生研究所報, 22, 134 (1987)
- 4) 神保勝彦他：東京都衛生研究所報, 33, 151-165, 1982
- 5) 工藤泰夫他：公衆衛生院平成5年度特別課程細菌コース教材, 腸管感染症・食中毒
- 6) 品川邦汎他：防菌防黴, 8, 241 (1980)
- 7) 品川邦汎他：食衛誌, 20(6), 431 (1979)
- 8) 品川邦汎他：食品と微生物, 9(1), 41 (1992)
- 9) 農林水産省農蚕園芸局植物防疫課監修：農薬要覧

第3章 調査研究報告

第3節 その他

JICA 長期専門家としてタイ国環境研究研修センター (ERTC) に勤務して

溝渕 啓彦

Report on the work as a JICA long term expert at the Environmental Research and Training Centre in Thailand

Munehiko MIZOBUCHI

ERTC プロジェクトの概要

タイ国環境研究研修センター (Environmental Research and Training Centre : ERTC) は国際協力事業団 (JICA) が環境庁の協力のもとに環境分野の国際協力を行った最初のプロジェクトである。1990年4月1日に協力を開始し、“ERTCにおける研究、研修、モニタリング活動を推進・強化し、もってタイ国の環境の改善に資する”ことを目的として実施され、長期専門家、短期専門家の派遣、研修員の受け入れ、機材の供与から構成されている。

派遣専門家

合意議事録 (R/D) に定められている専門家はチームリーダー、シニアアドバイザー、調整員、水質汚濁、大気汚染、騒音・振動、有害物質、廃棄物の合計8名が派遣される事になっている。プロジェクト開始当初から派遣された長期専門家の総数は15名である。2年間の派遣期間中に勤務を共にした専門家の派遣期間および国内での所属先等を表1に示した。廃棄物の専門家は欠員状態で、6ヶ月の短期専門家の派遣で対応していた。このほかにも1995年1月現在で32名の短期専門家が派遣され、長期専門家と協力してカウンターパート (C/P) の研究、研修等の指導に当たった。

タイ国の環境行政機構

R/Dの締結当時にはタイ国環境庁 (Office of National Environment Board : ONEB) を協力の窓口としていたが、1992年にタイ国の国家環境質保全法及び関連法令の抜本的な改正にともない環境行政組織の改革が行われ、ONEBが科学技術環境省 (Ministry of Science, Technology and Environment : MOSTE) に発展的に改組され、環境政策計画局 (The Office of Environmental Policy and Planning : OEPP)、公害対策局 (Pollution Control Department : PCD)、環境質促進局 (Department of Environmental Quality Promotion : DEQP) の環境3局が新設された。新しく ERTC は DEQP 下の組織として位置づけられた。

ERTC の組織

所長の下に総務課 (Administration Section)、研修課 (Environmental Technology Transfer Section)、モニタリング課 (Environmental Quality Monitoring Section)、研究課 (Environmental Technology & Research Development Section)、分析課 (Environmental Sample Analysis Methodology Development Section)、情報課 (Information Service & Statistics Section) がある。

表1 専門家の派遣期間及び所属先

(1995年12月現在)

専門分野	専門家氏名	派遣期間	国内の所属先
チームリーダー	奥野年秀	1992, 10, 01-1994, 03, 31	兵庫県公害研究所
	栗城俊之助	1994, 03, 15-1995, 03, 31	JICA 職員
シニアアドバイザー	大谷勝美	1991, 12, 05-1993, 12, 04	JICA 職員
	永見康二	1994, 03, 05-1995, 03, 31	日本環境衛生センター
調整員	副島将男	1992, 09, 27-1995, 03, 31	JICA 委嘱
水質汚濁	溝渕啓彦	1993, 01, 06-1995, 01, 05	奈良県衛生研究所
大気汚染	坂田衛	1990, 11, 05-1993, 11, 04	JICA 委嘱 (元・島津製作所)
	久米一成	1994, 04, 01-1995, 03, 31	静岡衛生環境センター
騒音・振動	白井清嗣	1993, 01, 10-1995, 03, 31	東京都環境科学研究所
有害物質	渡辺靖二	1990, 10, 11-1994, 10, 10	JICA 委嘱 (元・愛媛大学)

業務内容

1. C/Pが行っている研究に対するアドバイス

(1) エビの養殖場からの排水処理

タイ国におけるエビの養殖はバンコック周辺地域からタイ湾に沿って、一方はカンボジアの方向へ、他方は南のマレーシアの方向へと移動している。この原因として考えられる理由は、i) 養殖に必要な水質の確保が困難になった ii) 養殖池の寿命が約5年である iii) 地価の高騰により安価な地域でより広い面積を確保している等が考えられる。また、養殖池の面積は平均3~4ライ(1ライ=1,600㎡)で、水深が約1.5mあるため、収穫時の排水量は約8,000トンとなる。このような大量の排水を短期間に処理する事は困難であるため、i) 水産試験場による適切な投餌量の指導 ii) 日常の水質管理の改善 iii) 収穫時の排水方法の改善(下層の水を先に排水するのではなく、表層から順次捨てる)等をC/Pにアドバイスをした。実際に池の中に入って網を引く時に養殖池の底に溜まっているヘドロを攪拌するようになるため、池の中の水は真っ黒になる。この時の排水をウェットランドを用いて処理するための基礎条件の検討を行った。

(2) 分析機器の利用

i) 供与した分析機器の有効利用を考え、1993年6月末に水質汚濁関係で2台のイオンクロマトグラフ(IC)がプロジェクトサイトに到着した。このため河川水中の陽イオン、陰イオンの測定に応用した。また、供与したノンサプレッサーシステムではカラムの寿命、システムの安定性、定量性等の問題があったためサプレッサータイプに改造した。なお、水質汚濁とは直接関係がなかったが、酸性雨中のイオンおよび硫酸化物の測定に使用しているICにトラブルが発生した場合にも指導を行った。

ii) 原子吸光の使用に当たりトラブルが発生した場合には的確な対処が出来ないため、日頃の使用に配慮しておく必要があった。特に水素化ホウ素を用いたヒ素の定量では、試料および試薬の混合がうまくいっていなかったため、ピークがドリフトして定量性が悪かった。このためミキシング用パーツを交換する事により解決できた。

iii) 河川の色が茶褐色であるのは土壌流出が原因と考え、走査型電子顕微鏡を用いて粒子の物理的な特徴、特に粒子の大きさおよび粒子表面の形状の調査を開始したが、帰国までに十分な時間がなかったため、引き続きC/Pが研究を継続する事を望んでいる。

iv) この河川水中の粒子に関する研究で、粒子が土壌粒子に起因するのであれば、日本国内の河川に比べ粒子中のN、Pの量が少なくなる。このため河川の有機物による汚濁状況を把握する目的で、CHNコーダを用いて河川水中のC、Nの測定を計画していたが、C/Pの問題および時間がなかったため実際に測定するまでには至らなかった。

2. 研修での講義

ERTCが独自で計画立案した政府・地方機関の行政官、企業の技術者、大学等の関係者の研修で、日本の状況について講義を担当した。講義内容はいずれもCase Study in Japanで英語で行った。また、一部の実験実習では実験の方法や指導の仕方に対しアドバイスを行った。講義を担当した研修コースは(1)Waste Water Treatment Technology (2)Basic Waste Water Analysis (3)Heavy Metal Analysisであった。

3. 現地調査でのアドバイス

採水に同行し携帯用測定器の使用方の説明、より良い採取地点および採取方法の指導等を行った。

4. 必要な書類の作成

3ヶ月に一度のJICAへの定期報告の他に、プロジェクトに関する資料、備品に関する資料、予算に関する資料、調査団の事前資料等の報告書(資料)作成の業務が多かった。

5. 日本からの見学者の応対

環境問題に関する関心が高くなったのか、海外における環境協力を行っている現場としてERTCがクローズアップされ、国内から多くの方が見学に来た。彼らにERTCプロジェクトの説明、施設の案内等を行った。

成果

C/PのMs.OrasaiがICの応用としてタイ湾に流入している四大河川(チャオプラヤ川、タチン川、メークロン川、バンパコン川)のイオン濃度測定を行い、1994年10月24-28日にシンガポールで開催されたASEAN-CANADA Cooperative Program on Marine Science Phase IIで“Studies on Ionic Species in the Chao Phraya River”と題し発表を行った。

協力の問題点

今後このような形態での人材派遣や受け入れの機会が多くなり、種々の問題が生じる事が予想される。今回の経験により得た問題点を列挙し、何らかのお役に立てれば幸いである。

1. 派遣に伴う身分の問題

地方の国際化が言われておりながら、行政上はまだまだ国際化または国際協力が身近な問題となっていないようである。派遣前および帰国後のボーナス(給与等)が減額されないような配慮を行わないと、純粋な国際協力の必要性を感じる人以外の協力は全く得られなくなるのではないかと思われる。このため海外に派遣されても国内での勤務と同様な条件となるような制度を早急に作る必要があるのではないだろうか。

2. 職場の定員が1名減少

2年間の派遣期間中は全く1名の定員減と同じ様な状

況であったので、例えば環境庁がアルバイトを雇用するような形態を取り、安心して職場を離れられるような対策を考えて欲しい。

3. 受け入れ側の組織上の問題

(1)組織が異なる～派遣される各専門家は専門分野別になっているが、ERTCの組織は前述したように研究課、モニタリング課、分析課のように実際の業務別になり、更に各課内で水質汚濁、大気汚染と言ったように派遣されている専門家と同じ様な分野別の業務に細分化されている。

(2)C/Pが各課の実務担当者で、決定権を有していない～前述したような組織になっているため、専門家のアドバイスが有効に作用しない(担当の課長に事前に打診をするようにした)

(3)情報の収集が困難～C/Pが実務担当者であるため各専門分野の情報が得にくかった。

4. 機器の購入、納入の遅れの問題

専門家が必要と認めて予算要求した機器は、予算の決定、JICA本部での発注・輸送までに長時間を要するため、実際に機器がプロジェクトサイトに到着するのは予算要求した専門家が帰国した後になる場合がある。この問題についてはこれまでに何度も検討されてきており、現在のシステムになっていると思われる。これ以上の改善策は現地での購入があるが、必要な機材の一部が現地での調達が可能であるに過ぎないと思われ、機材の購入に関する抜本的な改革は困難な状況と思われる。

5. 機器の修理、サービスが困難

日本で購入後現地へ輸送した機器については、現地に代理店があるようなメカは希であり、タイ国の場合には年に1度巡回に来るような業者、またはシンガポールから日本の技術者が修理に来るような場合があったが、これらは例外的と思われる。途上国の機器類のサービスや流通を向上させるためにも、出来るだけ現地での購入を勧めるようにしたい。また、日本国内のメーカーも発送する国情に合致したように機器の変更をする必要があるのではないだろうか。例えばタイ国内での電圧は220Vであるが、輸送されてくる機器の多くは日本国内と全く同じ100V仕様の機器が送られてくる。このため多くの機器で変圧器が必要となり、最悪の場合には変圧器の容量が足りないようなこともあった。

6. マニュアルが日本語か英語

日本語で書かれたマニュアルに従って全く新しい機器の操作をすること自体大変であるにも関わらず、機器と共に送られて来る説明書は日本語のみか日本語と英語である。C/Pは当然日本語を理解することが出来ず、また英語での記載に基づき操作を行っていてもなかなか困難な場合がある。このためメーカーはより理解し易いようにマニュアルの作成に工夫をしたり、出来れば現地の言葉で書かれたマニュアルを同封するように改善したら良いのではないだろうか。

7. 言葉の問題

タイ語を少々勉強したが、業務上の意志の疎通は英語によったため、テクニシャンとはなかなか意志が通じない場合があった。このような場合にはC/Pに通訳をさせアドバイスを理解させた。

8. 不連続

タイ国側の組織内の状況を的確に把握していると言いが、組織上および業務の引継等で不連続であると感じた。組織は課長-サイエンティスト-テクニシャン-テンポラリー(アルバイト)で構成されており、組織の上から下へは流れているが下から上への流れが少ないように感じた。また、機器の操作方法・技術を指導してもなかなか他人には教えない。この点に関しては日本だけが特殊な社会であるのかも知れない。

9. 経験が少ない

この問題を解決するのが我々の主要な業務と思っていたが、(1)分析機器を使用した経験が少ないためか機器の操作をしようとしな(2)サイエンティスト、テクニシャン、テンポラリー(アルバイト)の業務が明確になっている(3)故障した場合の修理が困難、費用が十分でない等の理由が考えられた。一度機器が正常に稼働するようになれば、必要に応じて徐々に使用した。

10. C/Pおよび当初の目的の変更

赴任直後に所長からこれまで大気汚染を担当していた職員がC/Pに指名され、また業務もこれまでC/Pが行っていた業務とは全く異なった内容を言われた。しかし、1ヶ月後には課長から全く違う職員がC/Pであることを知らされた。着任当初は誰がC/Pで何をするのかが明らかになっていなかったのではないだろうか。なお、後で分かったことであるが、新たにC/Pとなった職員は当時は正規の職員ではなかった。

おわりに

当ERTCプロジェクトは2年間の単純延長が決定された。今後とも本プロジェクトを通じて日本-タイ間の一層の友好が促進されることを望むと共に、ERTCを中心として環境に関する研究、研修、モニタリングを強化し、かつて日本が経験したような公害問題がタイ国内で発生しないように最善の努力が払われるように希望する。

謝辞

今回の派遣に当たり各方面からの直接的に、また間接的に多大なるご尽力・ご支援下さいました奈良県衛生研究所、奈良県庁の担当課(環境保全課、医務課等)、環境庁、OECC、JICA本部等の多くの皆様に対し深謝致します。また、JICAタイ事務所、国内支援委員会、水質部会等の皆様には、日常の業務がスムーズに遂行出来るようにご支援・ご協力を賜りましたことに対し深くお礼申し上げます。

第3章 調査研究報告

第4節 他紙掲載論文の抄録

東アジア地域を対象とした酸性大気汚染物質の文化財および材料への国際共同影響調査

辻野善夫（大阪府公害監視センター）・松本光弘 他15名

全国公害研究会誌, 29, 11-16 (1995)

東アジア地域（中国，韓国，日本）の9地点における1993年6月より1994年5月までの1年間の暴露の結果を報告した。暴露材料は青銅，古銅，銅，炭素鋼，大理石を用い，雨に曝された屋外暴露と，雨を遮断した屋内暴露との2種類の暴露方法で，酸性大気汚染物質の直接の影響を検討する4カ月暴露と地域ごとの長期間の汚染の影響を検討する12カ月および24カ月積算暴露とを実施した。その結果，中国では炭素鋼，銅，青銅，大理石の腐食速度は日本に比較して非常に大きい値を示した。炭素鋼では日本では α 型水酸化鉄， γ 型水酸化鉄， α 型二三酸化鉄が検出されたが，中国ではこれらに加えて，わずか4カ月の暴露で日本では生成が数十年かかると考えられる三酸化鉄が検出された。

β 線吸収法による浮遊粒子状物質の解析から黄砂飛来の評価

全 浩（中日友好環境保護中心）・松本光弘・溝口次夫（国立公衆衛生院）

エアロゾル研究, 10, 41-50 (1995)

奈良県下6地点の大気汚染常時監視局のSPM測定機の1980年より1993年までの1月から6月までのデータを用いて黄砂の飛来の検討を行った結果，次の知見が得られた。黄砂の飛来は β 線吸収法のSPM測定機で日最高濃度が高濃度になった時ある程度，黄砂の飛来を反映していると考えられた。SPM測定機で光散乱法と β 線吸収法で黄砂の飛来時に測定を行った結果， β 線吸収法では明確に黄砂の飛来が確認されたが，一方，光散乱法では黄砂の飛来は確認できなかった。 β 線吸収法によるSPM濃度測定より黄砂の飛来の判定基準として，広域でSPM濃度が $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の濃度が同時に出現，あるいは濃度パターンが非常に似ている（相関係数が有意）ということが挙げられる。 β 線吸収法のSPM機で，県下全域でSPM濃度が $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上になった事例は1987年から1993年までに72日あり，1988年に黄砂の飛来が最も多く，その後減少している。月別にみれば，1月が最も多く，次いで4月であった。

A simple and simultaneous measurement methods of SO_2 and NO_2 in atmosphere using molecular diffusion sampler

Mitsuhiro MATSUMOTO・Tsuguo MIZOGUCHI (The Institute of Public Health)

The International Seminar on the Simple Measuring and Evaluation Method on Air Pollution, 87-103 (1995)

東アジア地域での SO_2 および NO_2 濃度を調査測定するために小型軽量でかつ測定が簡単な SO_2 ， NO_2 同時測定分子拡散型サンプラーを開発した。本論文は大気汚染学会が東アジア地域で使用のためのテキストである。

This method described above is following effective character : 1) Simultaneous determination of SO_2 ， NO_2 and HCl concentration in atmosphere 2) Widerange term of exposure from a day to a month 3) Measurement of gaseous pollutants only 4) No interfering substances with measurement 5) High reproducibility and high sensibility 6) Low cost and light weight 7) No power supply 8) Easiness of determination 9) Stability of collecting filter and storage 10) Recyclebility of many time

イチゴ中の殺菌剤多成分分析

永美大志

日本農村医学会雑誌, 43(1), 27-32 (1994)

ここ数年、近畿以西のイチゴの市場では、品種‘豊の香’が急速に売上を伸ばしたが、この品種はウドンコ病に罹病性が高く、その防除について生産者のあいだに混乱が生じている。今回筆者は、ウドンコ病対策殺菌剤7種（トリアジメホン、キノメチオネート、フェナリモル、マイクロブタニル、ピテルタノール、トリフルミゾール、ピリフェノックス）に加えて、従来から比較的高濃度の残留が報告されているジカルボキシイミド系殺菌剤3種（イプロジオン、ビンクロゾリン、プロシミドン）の同時分析法を作成し、市販イチゴの残留調査を行った。

作成した分析法による、10種の殺菌剤およびその代謝物13化合物の回収率は76-92%であり、HPLC-DAD および GC-ECD を用いることにより定量下限値を $0.01 \mu\text{g/g}$ 以下とすることができた。本分析法により市販イチゴの残留分析を行ったところ、ビンクロゾリンを除く9殺菌剤が検出され、HPLC-DAD および GC-MS により定性された。全ての検出事例について国内基準を上回るものはなかった。

ジカルボキシイミド系殺菌剤は品種を問わず60-70%の検体から検出された。一方、ウドンコ病対策殺菌剤は、7種とも検出されない検体が半数近くあった中で、品種‘豊の香’5検体からはそれぞれ3、4種を複合的に検出した。この結果は、生産現場における上記のような状況を反映しているものと推察される。耐病性の品種への転換を検討する必要があると考える。

大量注入 GC/MS システムによる大気中農薬の分析

陰地義樹・平井佐紀子・宇野正清・佐々木美智子

環境化学, 5(1), 23-30 (1995)

大気中農薬分析の捕集材に PS-2 カートリッジを使用し、ハンディーエアースンプラーまたはローボリュームエアースンプラーで大気を捕集後に溶媒溶出し、マルチディメンジョナル GC での溶媒カット法で液体試料 $100 \mu\text{l}$ を GC/MS に導入することで省力的な高感度分析システムを完成させた。ゴルフ場農薬を対象に $100 \sim 500 \text{l}$ の大気捕集した場合には SIM 法では $0.01 \sim 0.1 \text{ng/m}^3$ 、SCAN 法でも 30ng/m^3 の農薬の測定が可能であった。

誘導体化しないフザリウムマイコトキシンのガスクロマトグラフ/質量分析による分析

陰地義樹, 青木喜也, 谷 直人

マイコトキシン, 40, 49-51 (1994)

独自のオンカラム注入方法によって、代表的なフザリウムマイコトキシンの GC/MS による直接分析を試みた。同時に酢酸亜鉛法による脂肪酸の除去とカートリッジカラムによる分析操作の簡略化を行った。

第4章 研究業績等

研究発表

1. 西山要一（奈良大学）*・薬科宗博（大阪市環境科学研究所）・辻野善夫（大阪府公害監視センター）**・松本光弘・中戸靖子**・田林香織*
文化財に影響を及ぼす大気汚染ガスの簡易測定法について
平成6年6月11日（東京） 日本文化財科学会第11回大会
2. 辻野善夫（大阪府公害監視センター）*・中戸靖子*・西山要一（奈良大学）**・松本光弘・薬科宗博（大阪市環境科学研究所）・田林香織**
新設博物館のコンクリートにより発生するいわゆるアルカリガスの成分とアンモニア簡易サンプラーの開発
平成6年6月11日（東京） 日本文化財科学会第11回大会
3. 森田陽子・山本恭子・中尾昌史・山中千恵子・梅迫誠一
各種食品の黄色ブドウ球菌汚染について
平成6年6月24日（大和郡山市）奈良県衛生関係職員協議会研修会
4. 陰地義樹, 青木喜也, 谷 直人
誘導体化しないフザリウムマイコトキシンのGC/MS分析
平成6年8月26日（名古屋市）マイコトキシン研究会第39回学術講演会
5. 溝口次夫（国立公衆衛生院）・松本光弘・村越邦啓（㈱グリーン・ブルー）・坂本和彦（埼玉大学）・周燕栄（重慶医科大学）・李仕林（重慶市環境科学研究所）*・高世東*
中国重慶市の大気汚染調査
平成6年10月12日（名古屋）日本地球化学会1994年年会
6. 永美大志
農耕地土壌中のクロルデン, デイルドリン残留
平成6年10月14日（つくば市）第43回日本農村医学会
7. 田中 健, 青木喜也, 佐々木美智子, 大島晴美（愛知県衛生研究所）, 早川順子（愛知県衛生研究所）, 中澤裕之（国立公衆衛生院）, 斉藤行正（国立衛生試験所）
フレームレス原子吸光法による清涼飲料水中の鉛, ヒ素の分析法の検討
平成6年10月19日（千葉市）日本食品衛生学会第68回学術講演会
8. 平井佐紀子, 陰地義樹, 佐々木美智子
ミニカートリッジによる農作物中残留有機リン系農薬の簡易分析法
平成6年10月20日（千葉市）日本食品衛生学会第68回学術講演会
9. 青木喜也, 陰地義樹, 高橋治男（千葉県衛生研究所）, 一戸正勝（東京家政大学）
さとうきび畑土壌から分離した *Fusarium camptoceras* のトリコセシンの生産性について
平成6年10月20日（千葉市）日本食品衛生学会第68回学術講演会
10. 岡山明子, 田原俊一郎, 氏家英司, 田中 健, 青木喜也, 佐々木美智子
割り箸製造工程におけるホルムアルデヒドの挙動
平成6年10月26日（京都市）地方衛生研究所全国協議会近畿支部理化学部会
11. 兎本文昭・山中秀則・永美大志・米田正博・足立 修・西畑清一・斎藤和夫
BOD₅自動測定システムについて
平成6年11月15日（大阪市）第21回環境保全・公害防止研究発表会
12. 松本光弘・村野健太郎（国立環境研究所）
奈良における乾性沈着
平成6年11月16日（盛岡）第35回大気汚染学会
13. 松本光弘・溝口次夫（国立公衆衛生院）
分子拡散型サンプラーによる大気中のアンモニア、アミンの測定
平成6年11月16日（盛岡）第35回大気汚染学会
14. 松本光弘・大喜多敏一（桜美林大学）
アニューラーデニューダーによるガスおよびエアロゾルの測定
平成6年11月16日（盛岡）第35回大気汚染学会
15. 皆川直人（㈱グリーン・ブルー）*・田野中武志*・北村久美子*・松本光弘・溝口次夫（国立公衆衛生院）

多成分同時測定用の分子拡散サンプラーの試作
平成6年11月16日(盛岡) 第35回大気汚染学会

16. 松本光弘

奈良市における酸性雨と大気汚染物質および金属腐食調査
平成6年11月16日(盛岡) 第35回大気汚染学会, 文化財影響評価分科会

17. 田中 健, 青木喜也, 氏家英司, 岡山明子, 田原俊一郎, 佐々木美智子
市販牛乳中のミネラル含有量調査

平成6年11月17日(奈良市) 第15回奈良県公衆衛生学会

18. 中尾昌史・山本恭子・森田陽子・山中千恵子・梅迫誠一

奈良県における病原体検出情報について
平成6年11月17日(奈良市) 奈良県公衆衛生学会

19. 梅迫誠一・山本恭子・森田陽子・中尾昌史・山中千恵子

サルモネラ・エンテリテイデイスの疫学的解析
平成6年11月17日(奈良市) 奈良県公衆衛生学会

20. 山本恭子・森田陽子・中尾昌史・山中千恵子・梅迫誠一

食品の大腸菌・大腸菌群における酵素法の応用
平成6年12月1日(和歌山市) 地方衛生研究所協議会近畿支部細菌部会

21. 森田陽子・山本恭子・中尾昌史・山中千恵子・梅迫誠一

各種食品からの黄色ブドウ球菌の検出
平成6年12月1日(和歌山市) 地方衛生研究所協議会近畿支部細菌部会

22. 梅迫誠一・山本恭子・森田陽子・中尾昌史・山中千恵子

病原大腸菌 O157:H7 による集団下痢症について
平成6年12月1日(和歌山市) 地方衛生研究所協議会近畿支部細菌部会

23. 阪井利幸(国保中央病院小児科)・梅迫誠一・丸上昌男

腸管出血性大腸菌 O157:H7 集団下痢症における症例報告
平成7年2月16日(橿原市) 日本小児科学会奈良地方会

24. 谷 直人, 中野 守, 市川啓子, 玉瀬喜久雄, 福岡裕恭, 市村國俊, 西井保司, 丸上昌男, 長谷川斐子(国立予防衛生研究所)

夏期に分離されたA群ロタウイルスについて
平成7年2月24日(奈良市) 第31回近畿地区ウイルス疾患協議会研究会

25. 松永健司, 赤澤英樹, 石川直子, 上田 卓, 坂上政則, 柴田 優, 中野智己, 塙坂八重, 杉本充彦, 嶋緑倫, 吉岡 章(奈良医大小児科), 谷 直人, 市川啓子, 中野 守, 丸上昌男

1994年夏奈良県下感染症サーベイランス一定点におけるウイルス分離状況
平成7年3月19日(吹田市) 第8回近畿小児科学会

26. 松永健司, 吉岡 章(奈良医大小児科), 西野正人(県立三室病院), 谷 直人, 市川啓子, 中野 守, 丸上昌男

1994年夏, 奈良県下におけるウイルス感染状況—低年齢層に発生したCox. ウイルス感染例を中心に—
平成7年3月18日(東京都) 厚生省予防接種研究班総会

27. 岡山明子, 田原俊一郎, 青木喜也, 佐々木美智子, 中澤裕之(国立公衆衛生院), 鈴木澄子(国立公衆衛生院)

木材から生成されるホルムアルデヒドについて
平成7年3月30日(仙台市) 日本薬学会第115年会

内集談会

1. 平成6年6月17日

- 玉瀬喜久雄 神経芽細胞腫スクリーニング検査法について
- 中山 義博 交通騒音について
- 梅林 清志 フレームレス原子吸光光度法による水中の金属分析について
- 米田 正博 大和川流域の戦後史（1955-1992）

2. 平成6年9月22日

- 斉藤 和夫 奈良県の水辺環境
- 青木 喜也 割箸から検出されたホルムアルデヒドについて
- 山本 恭子 大腸菌・大腸菌群検査法の検討
- 松本 光弘 多成分測定分子拡散サンプラーの開発と中国重慶市における適用

3. 平成6年12月16日

- 西井 保喜 アスベストモニタリング調査結果について
- 西畑 清一 事業場立ち入りの現状報告
- 山本 圭吾 上水試験方法における自己精度管理について
- 福岡 裕恭 ウイルスについて
- 梅迫 誠一 特別講演「三宅小学校で発生した出血性大腸菌 0157 による集団下痢症について

4. 平成7年3月17日

- 山中千恵子 各種食品における *Bacillus cereus* 汚染とその性状
- 岡田 作 私たちの回りの放射線（環境γ線量測定について）
- 溝渕 脩彦 イオン濃度から見た奈良県下の水質の現状
- 大前 壽子 化学物質による室内空気汚染について

奈良県衛生研究所年報投稿規定

1. 研究所年報は、奈良県衛生研究所において行った研究・調査の業績を掲載する。
2. 投稿者は、本研究所職員ならびに本所兼務職員とする。但し、共同研究者はこの制限を受けない。
3. 論文の種類と内容
 3. 1 報文
独創性に富み、新知見を含むまとまった論文とする。
 3. 2 調査・資料
試験検査および調査研究などで所見を加えて記録しておく必要のあるもの。
 3. 3 その他
上記以外のもの
 3. 4 他誌掲載論文の抄録
他誌に掲載した論文を業績して紹介する。
4. 原稿作成要領
 4. 1 原稿はジャストシステム社の“一太郎”で作成する。
 4. 2 報文、調査・資料、その他については、表題（和文、欧文）、著者名（和文、欧文）、緒言、方法（実験方法、調査方法等）、結果、考察、結論、謝辞、文献の順とする。
 4. 3 他誌掲載論文の抄録については、表題、著者名、掲載誌名、抄録の順とする。なお抄録は600字以内で書く。
 4. 4 表題、著者名、所属機関名
 - (1) 表題の欧文は、前置詞・副詞などを除いて単語の第1字目は大文字にする。
 - (2) 本研究所職員以外の著者名については、その右肩に「*、**」などの記号をつけ、それぞれの所属名をその頁の最下段に記載する。
 - (3) 著者名の欧文は、名は最初の1字のみ大文字とし、名字はすべて大文字とする。
 4. 5 要旨
報文には、緒言の前に内容を適確に表した200字程度の要旨をつける。
 4. 6 本文
 - (1) スタイルは報文、調査・資料、その他は一行25文字、一頁48行で2段組みとし、上記以外は一行50文字、一頁48行とする。なお、提出時の大きさはA4版とする。
 - (2) 見出しおよび小見出しはゴシックとし、小見出しには「1, 2, …」を、細文見出しには「(1), (2), …」を、さらに細文した見出しには「i), ii) …」などの番号をつける。
 - (3) ゴシック体となる字の下には赤の〰を、学名などイタリック体となる字の下には赤の—を、JISコード、記号、外字等は赤の○をつける。
 4. 7 図・表および写真
 - (1) 図・写真では下にタイトルと説明を、表では上にタイトル、下に説明を記載する。
 - (2) 表は打ち直しするが、図はそのまま写真印刷できるようにしておく。
 4. 8 脚注および引用文献
 - (1) 脚注は「*」を用い、欄外にイれる。
 - (2) 引用文献は1), 2), 3) …のように1画をあたえて右肩に示し、最後に一括して番号順に列記する。
 - (3) 文献は、下記のように著者名、雑誌名、巻、号、頁、年号（西暦）の順に記載する。
 - 1) 佐藤恭子, 山田隆, 義平邦利, 谷村顕雄: 食衛誌, 27 (6), 619-623 (1986)
 - 2) 岡村一弘: “食品添加物の使用法”, p.231-p.235 (1967), 食品と科学社
 - 3) J.Hine, A. Dowell, J. E. Singley, Jr.: J. Am. Chem. Soc., 78, 479-483 (1956)
 - (4) 巻数はゴシックの指定を、欧文雑誌名はイタリックの指定をする。
5. 原稿の提出について
 - (1) 提出はフロッピーディスク、打ち出したもの（A4版）、図、表、各4部とする。
 - (2) 原稿は所属課長を経て、編集委員に提出する。
 - (3) 提出期限は毎年6月末日とする。なお報文、調査・資料、その他については随時受け付ける。

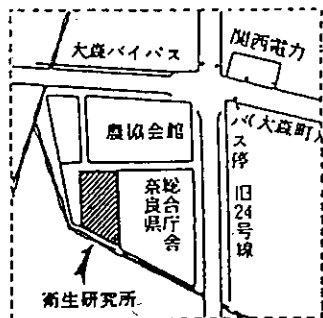
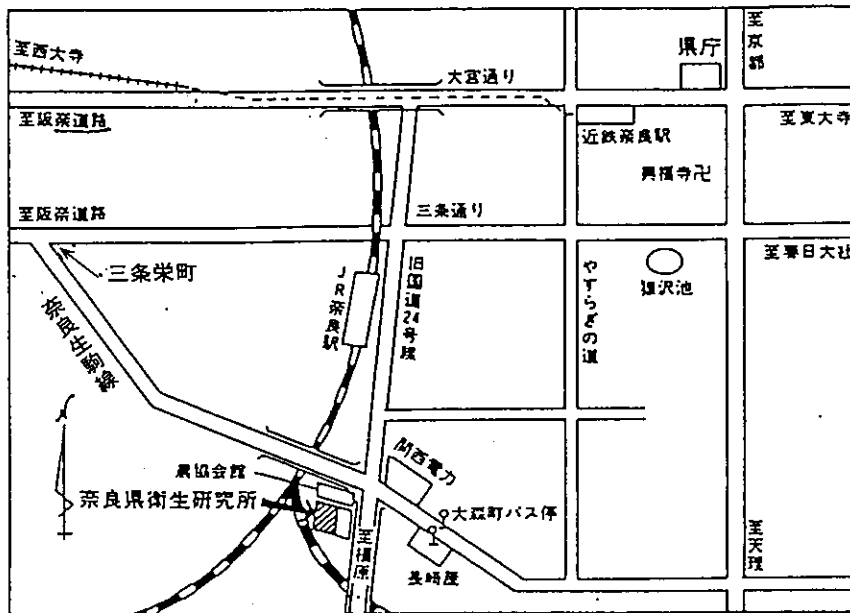
(4) 提出された原稿については編集委員会で検討を加える。

3. 校正

校正については、すべて著者の責任とするが、編集の都合上変更を求めることがある。

7. その他

- 7. 1 年報編集に関し必要な事項は、すべて編集委員会において決定する。なお編集委員会は所長、主幹及び各課1名の編集委員をもって構成する。
- 7. 2 編集委員の任期は2年とし、編集委員の業務は年報の発送をもって終了とする。
- 7. 3 編集委員は上記の業務終了後、すみやかに次期編集委員に業務の引継を行う。



近鉄奈良駅より
市内循環バス内回り
大森町バス停車
JR奈良駅より徒歩7分

編 集 委 員

丸 上 昌 男 (委員長)
西 井 保 司
青 木 喜 也
足 立 修
梅 迫 誠 一
松 本 光 弘

奈良県衛生研究所年報

第 29 号 平成 6 年度 (1994年)

発行年 1995年12月1日

編集発行人 奈良県衛生研究所
(〒630) 奈良市大森町57-6
電話 0742-23-6175(代)
FAX 0742-27-0634

印刷所 明新印刷株式会社
奈良市南京終町3丁目464番地
電話 0742-63-0661(代)