

石川県保健環境センター研究報告書

第 38 号
(平成12年度)

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



2001

石川県保健環境センター

目 次

(報 文)

肥満による健康リスクと生活習慣との関係に関する調査(その2)

- BMI変化, BMI変動と食習慣, 食品摂取頻度との関係について — … 新 広昭ほか … (1—7)

肥満による健康リスクと生活習慣との関係に関する調査(その3)

- BMI変動タイプと健診検査値との関係 — … 塚林 裕ほか … (8—13)

- 下痢原性大腸菌における病原因子の保有状況 …… 倉本 早苗ほか … (14—18)

- 石川県で分離されたA群溶血性レンサ球菌の性状 …… 黒崎 直子ほか … (19—23)

毒物等混入食品に係る迅速分析法

- アジ化ナトリウムの分析と試料保管方法の検討(第2報) — …… 澤田 道和ほか … (24—31)

毒物等混入食品に係る迅速分析法

- シアン化合物 — …… 大西 道代ほか … (32—37)

毒物等混入食品に係る迅速分析法

- 有機リン系・カーバメイト系農薬について(第2報) — …… 中村 朋子ほか … (38—43)

- 食品中に混入したバラコート及びジクワットの迅速分析法について(その2) …… 砺波 和子 …… (44—48)

- 固相抽出法による底質試料中農薬の一斉分析 …… 北野 肇一 …… (49—54)

- 環境大気試料と土壌試料中のダイオキシン類組成の比較 …… 柿本 均ほか … (55—66)

石川県における酸性雨調査

- 降水採取方法の違いによる沈着量の差について — …… 横江 斉 …… (67—74)

- 環境試料中のセシウム137とストロンチウム90の濃縮係数について …… 中山 哲彦ほか … (75—80)

(資 料)

- 感染性胃腸炎におけるウイルス検索 …… 大矢 英紀ほか … (81—83)

- 患者定点情報からの罹患率の推定について …… 大矢 英紀ほか … (84—86)

- 石川県におけるインフルエンザ(2000/2001年シーズン) …… 米澤由美子ほか … (87—89)

- 食品苦情事例(その3) …… 大西 道代ほか … (90—92)

- 石川特産食品の栄養成分及び安全性に関する調査結果 …… 中村 能則ほか … (93—96)

- 湖沼及び流入河川における環境ホルモンの動向 …… 橋田 哲郎ほか … (97—104)

- 平成12年度水道水等水質検査精度管理調査結果について …… 初瀬 裕ほか … (105—111)

- オゾン・紫外線を用いた河北潟湖水の物理化学的処理の検討 …… 小西 秀則ほか … (112—115)

- 環境放射線バックグラウンド調査結果(平成12年度) …… 山岸 喜信ほか … (116—122)

石川県におけるフォールアウト調査結果(平成12年度) 堀 秀朗ほか …(123—125)

各種食品のガンマ線核種分析調査結果 堀 秀朗ほか …(126—130)

環境ガンマ線スペクトルの変動に関する検討 榊田 武史ほか …(131—133)

(短 報)

高齢化社会の指数化に関する研究

— おたっしゃ指数の研究 — 小森 正樹ほか …(134—136)

石川県内におけるPM_{2.5}の現状調査 太田 聡ほか …(137—139)

石川県保健環境センター研究報告書投稿規定(140—143)

〔報 文〕

肥満による健康リスクと生活習慣との 関係に関する調査(その2)

— BMI 変化, BMI 変動と食習慣, 食品摂取頻度との関係について —

石川県保健環境センター情報・教育研修室 新 広 昭・塚 林 裕

キーワード: BMI, ヘルスアセスメント, 食習慣, 食品摂取頻度

1 はじめに

21世紀に向けた我が国の健康政策の基本指針である「健康日本21」¹⁾では、ヘルスアセスメントの実施とリスク度に応じた保健アプローチの重要性を強調している。本研究はこの点をふまえ、健康と栄養の視点から、なるべく簡易にしかも定量的に地域の健康リスク度を把握・評価し、さらにハイリスクグループを抽出するための統計学的手法を検討し、市町村等が実施するヘルスアセスメントに役立てることを目的とする。

本研究は、平成10年度から継続して実施している、身体状況と栄養摂取状況との関連性に関する研究の一環である^{2)~5)}。前年度までの報告においては、肥満の代表的指標であるBMIと栄養状況との関連を調査分析し、肥満傾向にあるグループの特徴的な食生活パターンを統計学的に把握できる可能性を示したが、同時に、1回の調査で得られた変数間の関連を分析する横断的調査の限界も明らかになった。

そこで、これまでの横断的調査手法に複数年の調査で得られた変数間の関連を分析する縦断的要素を加味した調査を行い、BMIの変動タイプと食習慣、食品摂取頻度との関連を分析し、食習慣、食品摂取頻度を把握することにより、肥満への変動リスクを持つ集団を評価することができる、ヘルスアセスメント手法を検討した。

2 調査方法

2・1 調査対象者及び属性

(1) 年齢, 性, 数

当センター職員の協力を得て、24~60歳(平均年齢46.2歳;男47.7歳,女42.0歳)の59人(男45人,女14人)を対象とした(図1)。

4年以上の定期健診または人間ドックの継続健診データ(最長9年間,平均6.5年)を持つ者49人について、インフォームドコンセントを行い、健診データを提供してもらった。

(2) BMI分布

対象者59人を、標準BMI(22.0)を中心に、±10%ごとに区切り、やせ群;19.8未満,標準1群;19.8以上22.0未満,標準2群;22.0以上24.2未満,過体重群;24.2以上26.4未満及び肥満群;26.4以上の5群に分けた。群別のBMI分布状況及び群ごとの平均BMIを表1に示した。また、年齢階級別の平均BMIを図2に示した。

※BMIの算出式; $BMI = \text{体重(kg)} / \text{身長(m)}^2$

(3) BMI変化率分布(比較的長期の変化)

対象者59人のうち、調査票の質問項目中、20歳時の体重の回答があった58人について、成人してから現在までのBMIの変化率を算出し、BMIの長期的変化の指標とした。A群;1%未満, B群;1%以上11%未満, C群;11%以上21%未満, D群;21%以上30%未満及びE群;31%以上の5群に分けた。群別のBMI変化率分布状況及び群ごとの平均BMI変化率を表2に示した。

(4) BMI変動率分布(比較的短期の変化)

検診データが得られた49人の検診データから観察期間内のBMI変動率を算出した。BMI変動率の分布状況を

Evaluation of relationship between BMI fluctuation type and eating behavior or food frequency. by SHIN Hiroaki, TSUKABAYASHI Hiro (Information Science, Epidemiology & Education Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

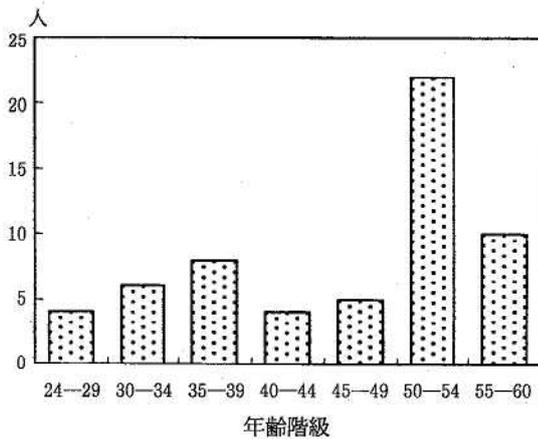


図1 対象者の年齢階級分布

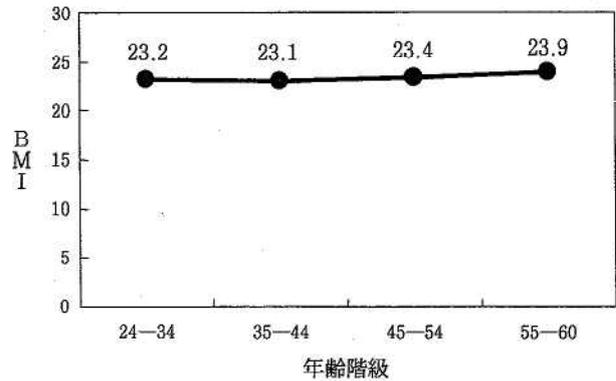


図2 対象者の年齢階級別平均 BMI

表 1 肥満度区分ごとの平均 BMI

群 (BMI の範囲)	やせ群 (-19.8)	標準 1 群 (19.8-22.0)	標準 2 群 (22.0-24.2)	過体重群 (24.2-26.4)	肥満群 (26.4-)	総計
平均 BMI	19.5	21.7	23.4	25.1	27.3	23.4
人数	9	13	16	12	9	59
(%)	(15.3)	(22.0)	(27.1)	(20.3)	(15.3)	(100)

表 2 BMI 変化率区分ごとの平均 BMI 変化率 (長期的変化)

群 (BMI 変化率の範囲)	A 群 (1%未満)	B 群 (1-11%)	C 群 (11-21%)	D 群 (21-31%)	E 群 (31%以上)	総計
平均 BMI 変化率 (%)	-0.8	6.9	14.8	26.1	43.5	12.1
人数	15	14	17	9	3	58
(%)	(25.9)	(24.1)	(29.3)	(15.5)	(5.2)	(100)

表 3 BMI 変動率の分布 (短期的変化)

BMI 変動率の範囲	-5%未満	-5-0%	0-5%	5-10%	10%以上	総計
人数	3	12	19	10	3	49
(%)	(6.4)	(25.5)	(40.4)	(21.3)	(6.4)	(100)

表3に示した。

2.2 調査内容・方法

(1) 身体状況, 生化学的検査値

自記式質問紙法によって, 現在の身長・体重, 20歳時の体重, 現在及び過去の健康感, 既往症などを調査した。有効回答数は59人であった。

また, 健診データが得られた49人について, 身長, 体重, 血圧 (収縮期, 拡張期), コレステロール, 中性脂

肪の経年変化を観察した。

(2) 食習慣, 食品摂取頻度調査

自記式質問紙法によって食習慣及び食品摂取頻度を調査した。設問は, 県民栄養調査及び当センターの調査でこれまでに得られた知見⁴⁾などをもとに作成した。具体的には, 食事のとり方, 主要食品の摂取頻度・摂取量, 食事や栄養への配慮, 味に対する好み, 間食・夜食の摂取状況等33項目である (表4)。有効回答数は58人であった。

3 調査結果

3.1 肥満に関連する食習慣や食物摂取頻度等の分析

食習慣や食物摂取頻度等に関する33項目の設問について順序尺度の選択肢にそれぞれポイントを与え, それを指数

とし, BMI 及び BMI 変化率 (長期的変化) と各設問の指数との間の単相関分析を行った。その結果を表4に示した。

次に, 相関係数がおおむね±0.100以上で, 相対的に BMI あるいは BMI 変化率との相関が強い項目 (表4中, 「採用項目」の項に○がついている項目) を選び, その項目のポイントの総合計値を食生活総合指数と定義し, それと BMI 及び BMI 変化率との単相関をとった。

表 4 食習慣及び食品摂取頻度とBMI及びBMI変化率との相関

質問項目	BMIとの相関係数	採用項目	BMI変化率との相関係数	採用項目
(1) 飲酒を目的とした外出をしますか ① 殆どしない ② ふつう ③ よくする	0.008		-0.220	
(2) 好き嫌いがありますか ① ない ② ふつう ③ 多い	0.064		-0.012	
(3) 朝食を食べないことがありますか ① 全くない ② たまにある ③ よくある ④ いつも食べない	-0.048		-0.072	
(4) 食事は回数・時間共に規則的である ① 規則的である ② ままあ規則的である ③ 不規則である	-0.037		0.041	
(5) 菓子類や甘いものは食べますか ① 食べない ② たまに食べる ③ よく食べる	-0.273		-0.198	
(6) 昼食は持参の弁当を食べる ① はい ② たまに食べる ③ 食べない	-0.019		-0.004	
(7) 間食はよく食べますか ① あまり食べない ② 毎日1回 ③ 毎日2回以上	-0.190		-0.026	
(8) 夜食はよく食べますか ① あまり食べない ② 毎日1回 ③ 毎日2回以上	0.100	○	0.114	○
(9) 緑黄色野菜はどれくらい食べますか ① 殆ど食べない ② 週に1回程度 ③ 2, 3日に1回 ④ 毎日	-0.174	○	-0.006	
(10) 果物はどれくらい食べますか ① 殆ど食べない ② 週に1回程度 ③ 2, 3日に1回 ④ 毎日	-0.023		-0.099	○
(11) 肉はどれくらい食べますか ① 殆ど食べない ② 週に1回程度 ③ 2, 3日に1回 ④ 毎日	0.038		0.142	○
(12) 魚はどれくらい食べますか ① 殆ど食べない ② 週に1回程度 ③ 2, 3日に1回 ④ 毎日	-0.014		-0.106	○
(13) 牛乳・乳製品はどれくらい食べますか ① 殆ど食べない ② 週に1回程度 ③ 2, 3日に1回 ④ 毎日	-0.064		-0.089	
(14) 骨まで食べる小魚はどれくらい食べますか ① 殆ど食べない ② 週に1回程度 ③ 2, 3日に1回 ④ 毎日	-0.233	○	-0.253	○
(15) インスタント食品や調理済み食品は利用しますか ① しない ② 月2~3回 ③ 週1回以上	-0.212		0.044	
(16) 食事の量はどのくらいまで食べますか ① 腹8分目まで ② まちまちである ③ 満腹するまで	0.136	○	0.186	○
(17) 塩味の加減はどうか ① 薄味にしている ② ふつうと思う ③ 濃い味を好む	0.110	○	-0.049	
(18) 主食と副食の量は同じ程度ですか ① 主食が多い ② 同じくらい ③ 副食が多い	-0.136	○	-0.292	○
(19) バターや肉の脂身はどれくらい食べますか ① 殆ど食べない ② 週に1回程度 ③ 2, 3日に1回 ④ 毎日	-0.015		-0.147	
(20) サラダ油, ごま油などを使った料理は食べますか ① 殆ど食べない ② 週に1回程度 ③ 2, 3日に1回 ④ 毎日	0.103	○	0.133	○
(21) 添加物には注意して食べないようにしている ① はい ② 特に注意しない	0.104	○	0.066	
(22) 健康のためには欲しくない物やおいしくない物でも食べる ① はい ② 特に注意しない	0.077		0.131	○
(23) 栄養のバランスや食品の組合せを考えて食べている ① はい ② 特に注意しない	0.110	○	0.042	
(24) 1日に30品目以上食べている ① はい ② 時々食べる ③ 食べていない	-0.012		0.111	○
(25) 食事量は人並みより多いですか ① 少ない ② ふつう ③ はい	0.250	○	0.197	○
(26) ソースや醤油の使用状況 ① 殆ど使わない ② 味をみてから使う ③ 必ずかける	0.148	○	-0.096	
(27) 食事の速度は速いですか ① 遅い方である ② 普通 ③ 早食いである	0.463	○	-0.006	
(28) 朝食のごはんをどれくらい食べますか ① ほとんど食べない ② 茶碗に1杯 ③ 茶碗に2杯以上	0.152	○	0.178	○
(29) 昼食にごはんをどれくらい食べますか ① ほとんど食べない ② 茶碗に1杯 ③ 茶碗に2杯以上	-0.048		0.001	
(30) 夕食にごはんをどれくらい食べますか ① ほとんど食べない ② 茶碗に1杯 ③ 茶碗に2杯以上	0.024		0.072	
(31) お酒を飲んでいますか ① 飲んでいない ② 週に2, 3合 ③ 毎日1合以上	-0.159		-0.124	
(32) たばこを吸いますか ① はい ② すっていたがやめた ③ すわない	-0.098		-0.138	
(33) 今の自分の食生活をどう思いますか ① よい ② ふつう ③ 悪い	0.219	○	0.020	

なお、選択肢のポイントは原則的には食品摂取頻度が多い方あるいは一般的に肥満になりやすいと思われる食習慣をとる場合にポイントを高くしてあるが、緑黄色野菜のように摂取頻度が多い方が肥満度が低い傾向にある項目については、摂取頻度が少ない方がポイントが高くなるように調整した。

その結果、BMI と食生活総合指数 (BMI との関連) とでは $r=0.425$ ($p<0.01$) の、BMI 変化率と食生活総合指数 (BMI 変化率との関連) とでは $r=0.320$ ($p<0.05$) の相関を示した。図3、図4にそれぞれの指数の度数分布を示した。

図5にBMI 群別の平均BMI と食生活総合指数 (BMI との関連) との関係を示したが、過体重群と肥満群がやせ群、標準1群、標準2群と比して食生活総合指数が大きく、全体として $r=0.884$ の相関が得られた (対象者59人)。

更に、図6にBMI 変化率群別の平均BMI 変化率と食生活総合指数 (BMI 変化率との関連) との関係を示したが、 $r=0.898$ の相関が得られた (対象者58人)。

3・2 BMI 変動の評価手法について

検診データが得られた49人について、BMI の変動パターンと調査対象者の諸属性あるいは食習慣、食品摂取頻度との間の関係をより詳細に把握するため、まず、BMI の変動をパターン化する手法を検討した。

BMI の変動は、一つには観察開始時と終了時の間の差 (変動量) を指標とすることができる。しかし、これだけでは観察期間中の変動の様態や振幅の大きさは分からない。そこで、測定値の標準偏差をもう一つの指標として変動の大きさを評価することにした。

横軸にBMI の変動量を取り、縦軸に標準偏差をとった散布図を作成し、それぞれの平均値を判断軸として散布状況を4分割した (図7)。そして、第1象限にある、

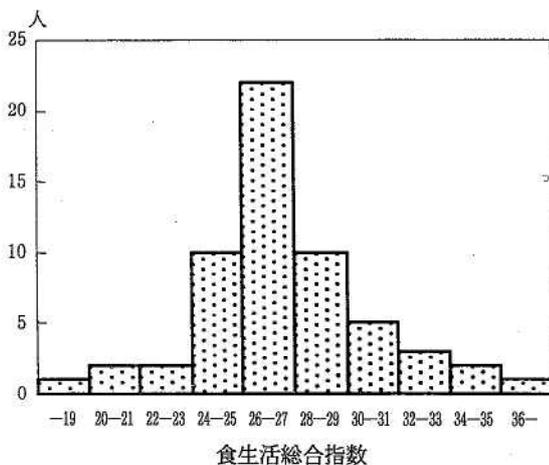


図3 BMI に関する食生活総合指数の度数分布

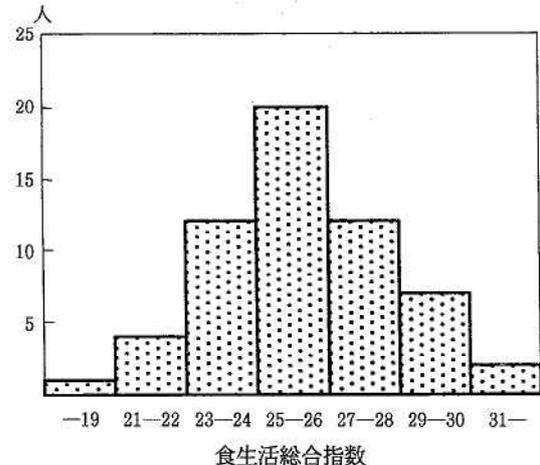


図4 BMI 変化率に関する食生活総合指数の度数分布

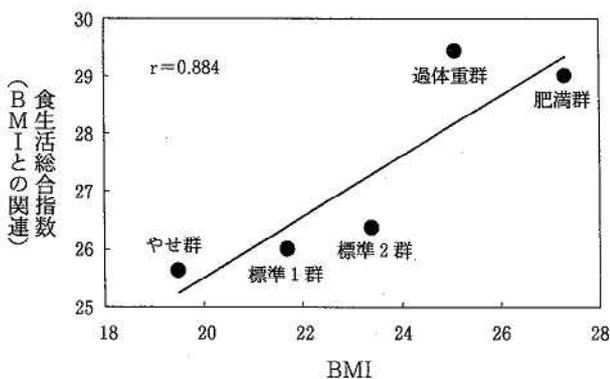


図5 BMI 群別平均BMI と食生活総合指数との相関

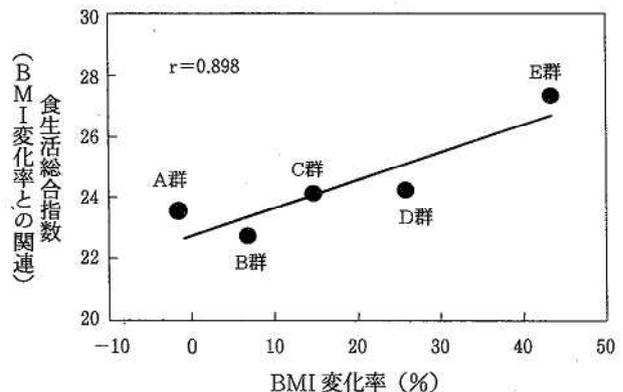


図6 BMI 変化率群別平均BMI と食生活総合指数との相関

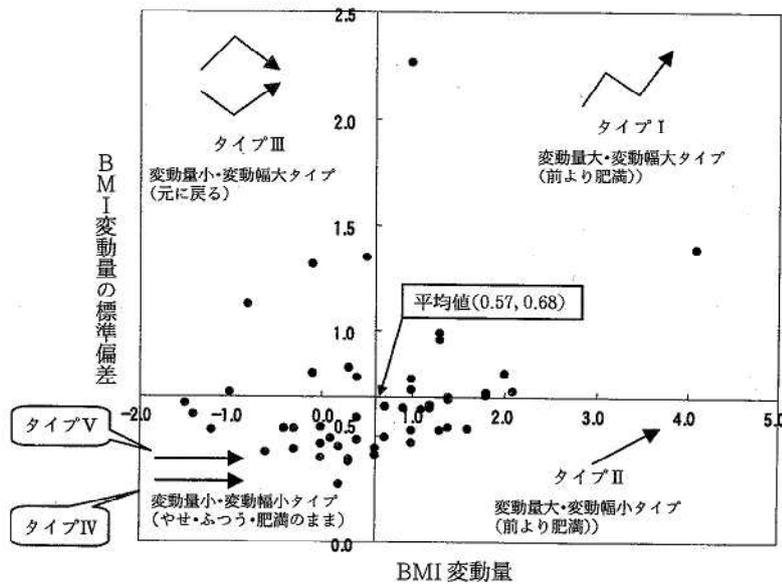


図7 BMI変動のパターン化

表5 BMI変動タイプ別対象者属性及び食生活総合指数

項目	BMIタイプ				
	I ジグザグ増加型	II 直線増加型	III 回帰型	IV 中庸安定型	V 高値安定型
人数	11	14	7	12	5
平均年齢	47.9	47.1	36.9	42.8	47.4
平均BMI	25.5	24.3	23.0	20.7	24.8
平均BMI変動量	1.75	1.07	0.03	-0.33	0.04
平均BMI変動標準偏差	0.97	0.54	1.03	0.48	0.48
平均食生活総合指数 (BMIとの関連による)	27.8	27.1	28.1	25.8	28.2
平均食生活総合指数 (BMI変化率との関連による)	24.8	23.5	24.1	23.1	24.2

増加量・変動幅ともに平均より大きく、結果として観察開始時よりBMIが増加したタイプ、つまり、BMIが(相対的に)大きく増減しながら最終的に肥満傾向を示したタイプを「タイプI」(ジグザグ増加型)とした。以下、増加量大・変動幅小、つまり、一貫してBMIが増加したタイプを「タイプII」(直線増加型)、増加量小・変動幅大、つまり、BMIが大きく増減したが、最終的には、観察開始時とBMIがあまり変わらなかったタイプを「タイプIII」(回帰型)、そして、増加量小・変動幅小、つまり、BMIが観察期間中安定していたタイプを

2つに分け、やせ・普通で安定していたタイプを「タイプIV」(中庸安定型)、過体重・肥満で安定していたタイプを「タイプV」(高値安定型)とした。

表5に、タイプ別の年齢、BMI、BMI変動量、BMI変動標準偏差を示した。

なお、BMI変動タイプと健診データとの関連については別報において報告する。

更に、食生活総合指数とBMI変動パターンとの関係を検討した。その結果、BMI変化率と相関の大きい食生活総合指数との関係では、タイプIとタイプVがそれ以外のタイプに比してスコアが大きい傾向を示した。タイプIIは、肥満傾向のタイプにもかかわらず、スコアが小さかった(表5)。

4 考 察

今回の調査では、食習慣、食品摂取頻度と肥満への変動リスクとの関係の評価する手法に関して、次の3種類の方法について比較検討した。

① 現在のBMIレベルと食生活との関係から評価する。

② 20歳時から現在までのBMIの変化率と食生活との関係から評価する。

③ 数年間のBMIの変動と食生活との関係から評価する。

このうち、①と②の手法は、簡単なアンケート調査によってデータを得ることができ、比較的簡易に評価

が可能であるが、①ではBMIの変化を評価することはできず、②では変化の結果は評価できるが経緯は評価できない。これらに比して③の手法は、よりきめ細かく肥満への変動リスクを評価することができるが、アンケート調査に加えて継続的な健診データの蓄積が必要という点で困難をとまらう。しかし、近年、市町村が実施する基本健康診査の健診データを電子媒体で蓄積、管理するところが増えてきており、継続的な健診データを得ることが容易になりつつある。

いずれにせよ、入手可能なデータとそのデータから得

ることができる評価の内容を勘案し、目的によって手法を使い分け、あるいは組み合わせる必要がある。

それぞれの手法の具体的なヘルスアセスメントへの活用方法を検討した。

(1) 肥満への変動リスクが高いグループの抽出

食習慣及び食物摂取頻度と現在の BMI レベルあるいは BMI 変化率との相関関係から、肥満への変動リスクが高いグループの抽出手法を検討した。

抽出方法は前報⁵⁾で開発した手法を用い、食習慣及び食物摂取頻度の項目中、現在の BMI レベルとの相関が強かった14項目、BMI 変化率との相関が強かった12項目について順序尺度の選択肢を点数化し、合計したものを食生活総合指数とした。食生活総合指数は現在の BMI レベルをもとにしたものと BMI 変化率をもとにしたものの2種類があるが、調査対象集団全体としてみればいずれもポイントの高い方が肥満への変動リスクが高いグループであると考えられる。

しかし、調査対象者を個別にみれば、BMI あるいは BMI 変化率が低くても食生活総合指数が高い人もいれば逆に BMI あるいは BMI 変化率が高くても食生活総合指数が平均レベルである人もいる、といったようなばらつきがある。このことから、BMI あるいは BMI 変化率が低くても食生活総合指数が高いグループは統計的な傾向として将来肥満になるハイリスクグループであるとい

うことができる。

表6に BMI 別、食生活総合指数別の、表7に BMI 変化率別、食生活総合指数別の人数の一覧表を示した。この散布図から、表6でいえば、仮に指数28以上の者を肥満傾向の食生活パターンを持つ肥満のハイリスクグループとすれば、現在は BMI 25未満であっても将来肥満になるハイリスクグループは破線で囲った部分ということになる。同様に、表7においても、仮に指数25以上の者を肥満変動をおこしやすい食生活パターンを持つハイリスクグループとすれば、現在は BMI 変化率10%程度であっても将来より肥満になるハイリスクグループは破線で囲った部分ということになる。

また、これら2種類の食生活総合指数のうち、どちらのほうがより精度良くハイリスクグループを抽出できるかについては、現時点では検証できない。しかし、少なくとも両指数ともハイリスクに属する者はより強い肥満変動リスクを持っていると考えることができるだろう。

なお、設問項目のうち、相関係数が±0.100以上であった項目を選んで、食生活総合指数とした理由は、検診等の現場で質問票に記入してもらうためには、十数項目程度が限度と考えられ、たまたま相関係数が±0.100以上の項目を抽出すれば適当な項目数になったからであり、市町村等利用する側の判断で多少基準を変えても差し支えない。

このように本調査での手法を用いれば、肥満に結びつきやすいと思われる食生活パターンをとるハイリスクグループを抽出できる可能性が示唆された。なお、肥満との因果関係までを明らかにできるものではないことを断っておきたい。

(2) BMI 変動パターンの評価

李らは、BMI の平均値、回帰直線の傾き、RMSE (Root Mean Square Error) を組み合わせた評価方法により、BMI 変動と生化学的指標との関連を論じている⁶⁾。

本研究では、市町村等において簡易にハイリスクグループを抽出するためのヘルスアセスメント手法を見出すことが目的であるため、

表 6 BMI 別、食生活総合指数別人数一覧

	BMI												総計	
	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29		30
36									1					1
35														0
34									1		1			2
33								1	1					2
32											1			1
31			1		1	1							1	4
30						1								1
29					1	1		1	3					6
28						1	1					1		4
27		1	1	2	2	1	2	3	1					13
26	1			2	1	1	1	2			1			9
25				1	2	1	1	1	1					7
24	1						1	1						3
23														0
22				1				1						2
21					1			1						2
20														0
19				1										1
総計	2	1	2	7	8	8	8	8	9	0	3	1	1	58

表 7 BMI 変化率別, 食生活総合指数別人数一覧

	BMI 変化率											総計	
	0未満	0-2	3-5	6-8	9-11	12-14	15-17	18-20	21-23	24-26	27-29		30以上
30以上					1								1
29												1	1
28			1						1				2
27					1		1						5
26			1			1				1		1	4
25				2		2	1	1			2		8
24			3	1		1	3		1				9
23		1	5	1	1			1		2			11
22			1	1		1	1				1		6
21			1	1	2	1				1			6
20			1			1	1						3
19					1								1
18				1									1
総計	1	14	6	5	5	7	6	2	2	4	3	3	58

いずれにせよこの手法は、任意の集団を BMI 変動パターンで分類し、性、年齢、地域といった属性ごとの変動パターンの比較によるヘルスアセスメント、さらには食習慣との関連の評価を通じたきめこまかい保健指導を行う場合に有効であると考えられる。

5 むすび

現在の BMI レベル、成人してから BMI 変化率、という BMI に関する 2 種類の変数と栄養摂取パターンとの関係を数量的に表現

データ数が多い場合でもパソコンの表計算ソフトを利用して一括計算できるように、BMI 変化量を観察開始時と終了時の間の差を変動量とし、その変動量と観察期間中の測定値の標準偏差とを組み合わせる方法をとった。

そして、変動量と標準偏差の散布状況によって BMI の変動を 5 つのパターンに分類することができた。この BMI の変動パターンと食生活総合指数に関する調査結果から得られる仮説のひとつは、肥満傾向のタイプ (I 型; ジグザグ増加型, II 型; 直線増加型, III 型; 高値安定型) はそうでないタイプ (IV 型; 中庸安定型) よりも指数が高いということであるが、表 4 にまとめたように、BMI との関連による指数は、IV 型が最も低く、V 型が最も高くなっており、また BMI 変化率との関連による指数は、やはり IV 型が最も低く、I 型が最も高くなっているなど、仮説と同様の傾向を示している。ただし、この差は、対象者が少ないこともあり、統計的に有意なものではなかった。また、III 型 (回帰型) は、現時点での平均 BMI は肥満とはいえないが、いずれの食生活総合指数とも高く、平均年齢は低いことから、今後、体重の増減を繰り返しながら、I 型あるいは II 型を経て V 型に移行するのではないかという仮説がたてられるが、現段階では検証はできず、さらに長期間の観察が必要である。

また、BMI 変化率をもとにした指数の方が現在の BMI レベルをもとにした指数より変動パターンによる差が大きいと予想していたが、両指数間の差はあまりみられなかった。

することにより、肥満への変動リスクが大きいグループを抽出できることを示唆することができた。

また、数年間の経年的な BMI 変動のパターンを変動幅と標準偏差によって 5 つのパターンに分類し、それぞれのパターンごとの栄養摂取パターンを指数化することにより、性、年齢、地域といった属性ごとの変動パターンを比較するという、ヘルスアセスメント手法を示した。

今回の調査は対象者数が少なく、性、年齢等の偏りがあったことから、今後、より大きな地域あるいは職域の集団を対象とした調査を行い、ここで示したヘルスアセスメント手法の信頼性、妥当性を検証していく必要がある。

本研究は、平成 12 年度厚生科学研究費 (健康科学総合事業) 「地方衛生研究所の機能強化に関する総合研究」の一部として実施されたものである。

文 献

- 1) 厚生省, 健康日本 21, 大蔵省印刷局, 東京都 (2000)
- 2) 宮島嘉道, 分担研究「地域における健康・栄養状況等の評価に関する研究報告書」34-42 (1999)
- 3) 宮島嘉道, 分担研究「地域における健康・栄養状況等の評価に関する研究報告書」47-57 (2000)
- 4) 新 広昭ほか: 石川保環研報, 37, 30-38 (2000)
- 5) 新 広昭: 石川保環研報, 37, 21-29 (2000)
- 6) 李 廷秀, 川久保清, 宮本慶子, 佐々木美奈子: 日本公衆衛生雑誌, 46-5, 373-379 (1999)

[報 文]

肥満による健康リスクと生活習慣との 関係に関する調査(その3)

— BMI変動タイプと健診検査値との関係 —

石川県保健環境センター情報・教育研修室 塚林 裕・新 広 昭

キーワード: BMI, 血圧, 動脈硬化指数

1 はじめに

本研究は、平成10年度から継続して実施している「身体状況と栄養摂取状況との関連性に関する研究」の一環として行ったものである^{1)~3)}。今回はこれまでの横断的調査手法に縦断的要素を加味して、経年的に収集した職域健診データを用いてBMI (BMI群及びBMIの変動タイプ) と、コレステロール値・血圧・中性脂肪等の検査値との関係並びに、質問紙法により得られた既往症・健康感等との関係を調べた。

2 調査方法

2・1 調査対象者及び属性

当センター職員の協力を得て、24~60歳(平均年齢46.2歳, 男47.7歳, 女42.0歳)の59人(男45人, 女14人)を対象とした。

2・2 調査内容・方法

(1) 身体状況, 健診検査値

対象者それぞれの健康診断結果から性・年齢などの属性と身長・体重・血圧(収縮期, 拡張期)及びコレステロール, 中性脂肪の測定値を使用した。

(2) 体型自己評価, 既往症, 健康感等調査

自記式質問紙法によって体型自己評価, 既往症, 健康感や理想体重について調査した。体型自己評価では、「太っている」, 「少し太っている」, 「普通」, 「少しやせている」, 「やせている」の5段階で, 既往症についてはいわゆる生活習慣病に関係する循環器系, 内分泌代謝系の疾患等を8つに分類してその有無を, また健康感(健

康自己評価)は現在及び10年前について「健康である」, 「まあまあ健康である」「あまり健康でない」, 「健康でない」の4段階でそれぞれ質問した。

3 調査結果

3・1 BMI群と健診項目について

まず, 直近データにより横断的解析を行った。

直近における健診データでは身長は148~181cm, 体重は41.5~93kg, BMIは17.6~28.5であった。

59人それぞれのBMIを標準BMI(22.0)を中心に±10%ごとに区切り, 全体をA群(やせ)~E群(肥満)の5群に分けて健診検査項目との関係を調べた。(表1)

BMIの5群と収縮期血圧および拡張期血圧の関係をみると, 収縮期血圧とは $r=0.943$ ($p<0.05$), 拡張期血圧とは $r=0.961$ ($p<0.01$)で, それぞれ強い正の相関が見られた。(図1)

総コレステロール値についてはC群(普通2)を底にしたU字型となった。また以下の計算式により試算した動脈硬化指数との関係をみると $r=0.657$ の正の相関

表1 BMI群の分類

BMI	分類	該当人数	平均BMI
19.8未満	やせ A群	9	19.5
19.8以上~22.0未満	普通1 B群	13	21.7
22.0以上~24.2未満	普通2 C群	16	23.4
24.2以上~26.4未満	過体重 D群	12	25.1
26.4以上	肥満 E群	9	27.3

Evaluation of relationship between BMI fluctuation type and health checkup datum. by TSUKABAYASHI Hiro, SHIN Hiroaki (Information Science, Epidemiology & Education Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

が見られた。(図2)

$$\text{動脈硬化指数} = \frac{\text{総コレステロール} - \text{HDLコレステロール}}{\text{HDLコレステロール}}$$

また中性脂肪とでは $r=0.810$ の正の相関が見られた(図3)。

3・2 BMI群と自記式質問紙調査の結果について

(1) 体型自己評価指数

体型自己評価の回答について、選択肢に下記のポイントを与え、その合計数をBMI各群ごとの回答者数で除した値を「体型自己評価指数」と定義し、これとBMI

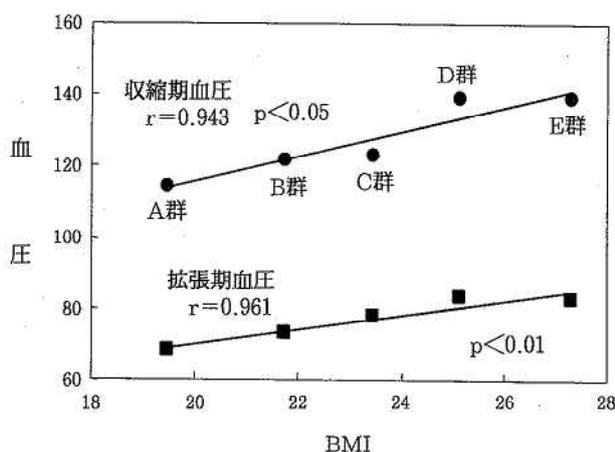


図1 血圧とBMIとの相関

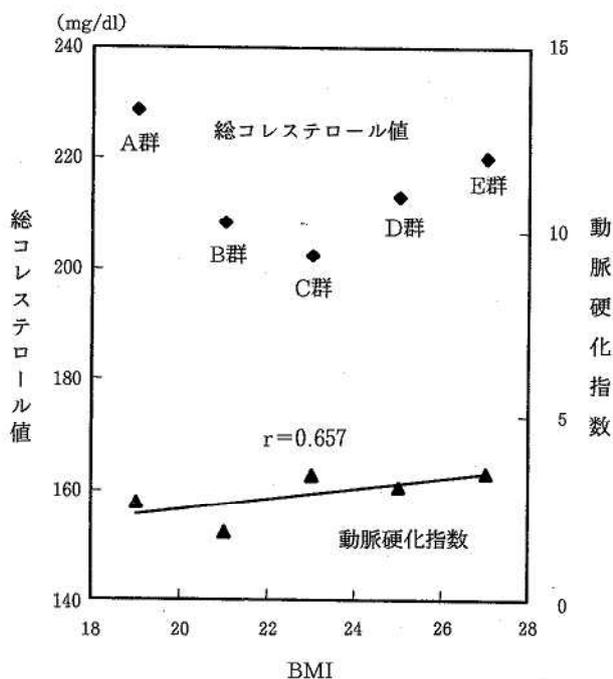


図2 総コレステロール値・動脈硬化指数とBMIの関係

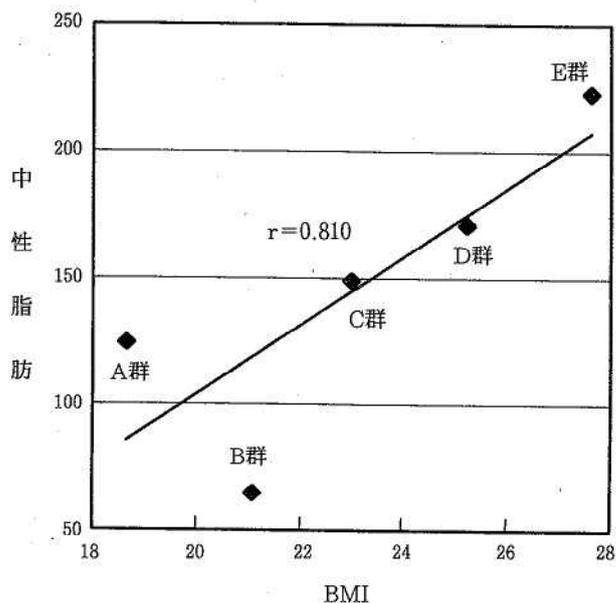


図3 中性脂肪とBMIとの相関

との関係を分析した。「太っている；5ポイント」、「少し太っている；4ポイント」、「普通；3ポイント」、「少しやせている；2ポイント」、「やせている；1ポイント」。

その結果、BMIの各群の平均値とその体型自己評価指数は $r=0.992$ ($p<0.01$) と極めて強い正の相関を示した。また、近似線を導いて体型自己評価指数3(普通)と体型自己評価指数4(少し太っている)に該当するBMIを算出したところ、それぞれ22.1(B群 普通1)、24.3(D群 過体重)となり自己の体型については適正な自己評価がなされていた。(図4)

ちなみに自記式質問紙法においては「理想の体重」も聞いたが、回答はBMIとしてB群に相当する21.6から21.9と狭い範囲に集中していた。

(2) 疾病指数

既往症として生活習慣病に深い内科的疾患等を脳出血・脳梗塞、心筋梗塞・狭心症、高血圧、糖尿病、腎臓病、痛風、高脂血症、脂肪肝の8つに分類して質問した。この中では脂肪肝、高血圧、高脂血症が上位にあげられていた。回答について、既往症ごとに“有”を1ポイントとしてその合計点数を各群の回答者数で除した値を疾病指数とした。

疾病指数は全体では0.53、男では0.60、女では0.29であり、女のほうが低かった。年齢別では20歳代が0.25、30歳代が0.15と低く、その後40歳代が0.45、50歳代が0.71と加齢と共に疾病指数が上昇する傾向がみられた。(図5)

BMIの5群について、それぞれの群の疾病指数との

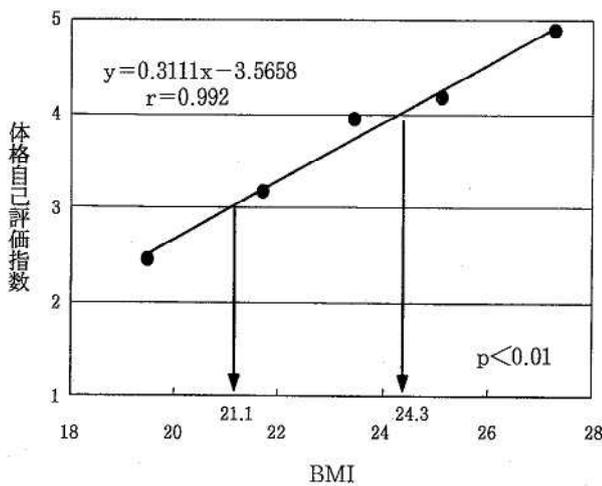


図4 体格自己評価指数とBMIとの相関

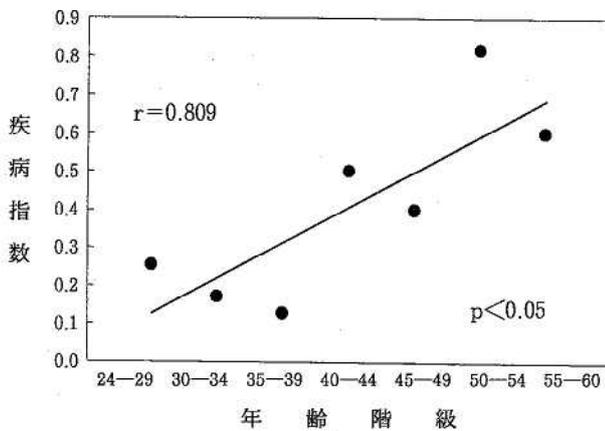


図5 年齢による疾病指数の推移

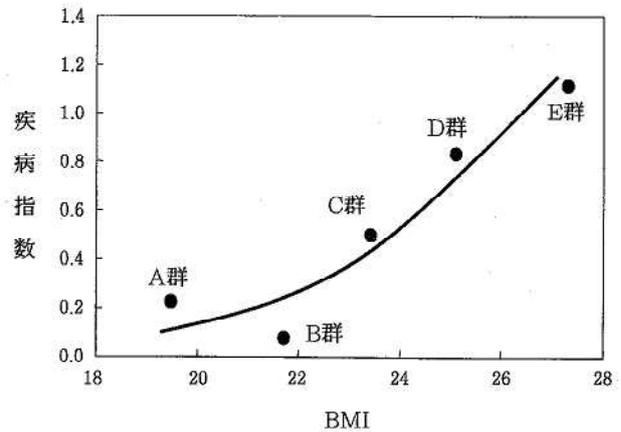


図6 疾病指数とBMIとの相関

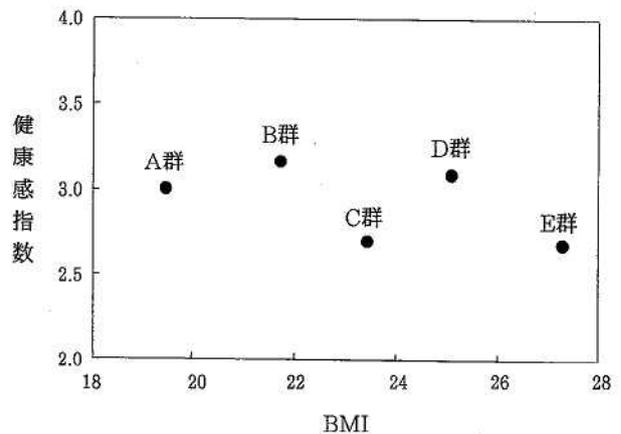


図7 健康感指数とBMIとの相関

関係を見ると疾病指数が最も小さい群はB群であり、それよりもBMIが小さく、あるいは大きくなるに従って疾病指数が増加した。このことは徳永ら⁶⁾のBMIと疾病指数との関係はJカーブを示しボトムがBMIの約22となるという報告と一致している。(図6)

(3) 主観的健康感指数

現在の自己の健康感について体型自己評価と同様の手法で算出した「主観的健康感指数」とBMI群との関連については有意な相関は認められなかった。(図7)

3・3 BMI変動タイプと健診項目との関連について

次に最長9年、平均6.5年にわたる健診データのうち4年以上の継続するBMIデータのある49人についてその推移状況を追跡し、現在の健康状態との関係を調べた。

本報の2報(4頁)で示した方法により年次的に得たBMIデータの推移を5つのタイプにパターン化し、タイプごとの健診データの特徴を調べた。対象者それぞれのBMI推移について、横軸に観察開始時と直近の

BMI値の差をとった変動量、縦軸に観察期間中のBMI値の標準偏差による散布図を作成し、変動量、標準偏差それぞれの平均値により散布図を4つに分割した。第1象限に位置するBMIが大きく変動しながら増加していくタイプをⅠジグザグ増加型、一貫して増加傾向を示すタイプをⅡ直線増加型、変動はしたが元に戻ったタイプをⅢ回帰型、第3象限のほとんど体重が変わらなかったタイプのうち普通・やせ型をⅣ中庸安定型、過体重・肥満型をⅤ高値安定型とした。

なお直近のBMIで分類したBMI群と年次変動パターンで分類したBMIタイプにおける対象者の配置状況は表2のとおりであり、現在、BMIのレベルでは同じ群であっても、年次的にはいろいろなタイプの推移を経ていることがわかる。(表2)

各BMIの変動タイプごとに健診データの平均値を求めると、収縮期・拡張期血圧ではⅡ>Ⅴ>Ⅰ>Ⅳ>Ⅲの順となった。コレステロール、中性脂肪など血液検査値

表2 BMI 群とタイプの分布状況 (人)

BMI タイプ	BMI 群					合計
	A 群	B 群	C 群	D 群	E 群	
I ジグザグ増加型	0	2	2	4	3	11
II 直線増加型	1	2	6	1	4	14
III 回帰型	1	2	2	1	1	7
IV 中庸安定型	4	6	2	0	0	12
V 高値安定型	0	0	0	5	0	5
合計	6	12	12	11	8	49

は若年者のデータが少なく、IIIのタイプにおいては平均値を出すに十分なデータ数ではなかったがその他の4つのタイプにおいては動脈硬化指数はI>II>V>IVの順となり、中性脂肪についてもI>II, V>IVと同様の傾向を示した。

いずれの検査値も変動パターンのなかではBMIの増加型であるI, II型と高値安定型であるVで数値が高い傾向にあった。

直近のBMIレベルが同じであっても年次変動のパターンのタイプにより健康リスクに差がみられた。(表

表3 BMI 変動タイプ別検査値及び指標値

項目	BMI タイプ				
	I ジグザグ増加型	II 直線増加型	III 回帰型	IV 中庸安定型	V 高値安定型
人数	11	14	7	12	5
平均年齢	-47.9	47.1	36.9	42.8	47.4
平均BMI	25.5	24.3	23.0	20.7	24.8
平均BMI変動量	1.75	1.07	0.03	-0.33	0.04
平均BMI標準偏差	0.97	0.54	1.03	0.48	0.48
平均収縮期血圧	132	137	127	119	135
平均拡張期血圧	77	84	72	71	82
平均収縮期血圧変動量	9.8	9.2	3.3	2.2	4.6
平均収縮期血圧標準偏差	11.7	9.4	6.5	7.3	13.3
平均拡張期血圧変動量	-0.7	3.0	-0.3	-0.1	-3.4
平均拡張期血圧標準偏差	6.8	6.6	6.4	7.4	9.3
平均動脈硬化指数	3.5	3.0	-	2.7	2.9
平均中性脂肪	185	173	-	87	173
疾病指数	0.55	0.77	0.29	0.33	0.60
健康感指数の変化率平均(%)	-10.3	-15.2	-6.3	-8.1	-11.8

3)

3・4 BMI 変動パターンと自記式質問紙調査との関連

(1) 疾病指数

疾病指数はBMI変動タイプにおいてII>V>I>IV>IIIとなり、直線増加型のIIが最も大きく高値安定型のVがこれに続いた。ジグザグ増加型Iは直近のBMIの平均が最も大きくなるにも拘わらず疾病指数は体重増加タイプの中では相対的に小さかった。

(2) 主観的健康感

現在の健康感のポイントと10年前の健康感のポイントの差をとり、健康感指数の変化率を計算した。

直近のBMIと現在の健康感指数の関連性は明らかにならなかったことは3・2(3)で記述したが、年次変動を反映しているBMIの変動パターンと健康感指数の変化率との関係を見ると、II>V>I>IV>IIIの順になり、直線増加型のタイプIIにおいて最も健康感が減少していた。II・V・Iのタイプがいわゆる生活習慣病の発現などを経験して、自己の健康について経時的な変化を感じているようである。なおジグザグ増加型Iの減少率はタイプI, II, Vの中では相対的に小さくなり上記の疾病指数の傾向とよく一致した。

3・5 血圧変動パターン

BMIの変動パターンに準じて収縮期血圧の変動パターンを4タイプ、Iジグザグ増加型、II直線増加型、III回帰型、IV安定型に分類し、BMIや検査データ等との関係について調べた。各血圧タイプにおける直近の平均BMIは血圧タイプIII>I>IV>IIの順となり血圧推移の変動幅の大きいタイプで高くなっていた。

動脈硬化指数、中性脂肪値についても血圧の変動幅の大きいI, IIIで高く変動幅の小さいIVで低くなっていた。疾病指数も同様の傾向となった。(表4)

次に、ともに年次変動で分けたBMI変動パターンとの関係を見るとBMI Iのジグザグ増加型、Vの高値安定型においては血圧Iのジグザグ増加型が多く、BMI IIIの回帰型及びIVの低値安定型の体重増加量の少ないタイプにおいては血圧の安定しているタイプIVが多かった。BMI IIの直線増加型タイプは血圧

表4 収縮期血圧変動タイプ別検査値及び指標値

項目	収縮期血圧タイプ			
	I  ジグザグ増加型	II  直線増加型	III  回帰型	IV  安定型
人数	15	6	7	21
平均年齢	47	36	51	44
平均収縮期血圧	145	122	130	121
平均拡張期血圧	87	70	79	72
平均収縮期血圧変動量	22.7	13.3	-6.6	-3.7
平均収縮期血圧標準偏差	13.6	7.2	12.7	6.0
平均拡張期血圧変動量	5.1	3.7	-5.3	-2.4
平均拡張期血圧標準偏差	8.4	6.0	6.8	6.2
平均BMI	24.6	21.7	25.3	22.7
平均BMI変動量	0.87	0.10	1.34	0.26
平均BMI標準偏差	0.75	0.54	0.66	0.68
平均動脈硬化指数	3.2	—	3.1	2.8
平均中性脂肪	173	—	194	137
疾病指数	0.71	0.13	1.0	0.29
健康感指数の変化率平均(%)	-9.3	0	-13.4	-11.9

査値の数が少なく、今回は解析できなかった。

4 考 察

(1) BMIタイプの評価について

BMIを指標とし健診データを横断的に解析して、BMIの高いグループに相対的に健康リスクの大きいことを定量的に把握し、肥満が生活習慣病の危険因子であることを確認した。

調査集団は自己の体重についての評価は極めて正確に把握していること、疾病指数はBMIと強い相関を示していることから、BMIを代表的指標として適正体重維持の健康指導に結びつけることは妥当であると思われる。

(2) BMI変動パターンの評価について

対象者各人のBMIの年次推移を変動量と標準偏差によりグループ化したBMI変動パターンと健診項目や疾病指数などで表わした健康リスクとの関係はタイプII(直線増加型)、V(過体重、肥満で安定型)のタイプが相対的に大きく、IV(やせ、普通で安定型)のタイプが最も少ない結果になり、年次変動のパターンにより健康リスクに差があることがわかり、この手法によるグルーピングによってハイリスクグループの抽出及び地域・年齢・性別といった属性による健康リスクの比較評価に活用できることが示唆された。今回は、対象者数に制限があるため、これ以上の解析は困難であったが、より多くの時系列データを同様の手法により解析することによってBMIの変動パターンと血圧や他の検査値指標との関係について評価することが可能であると考えられた。

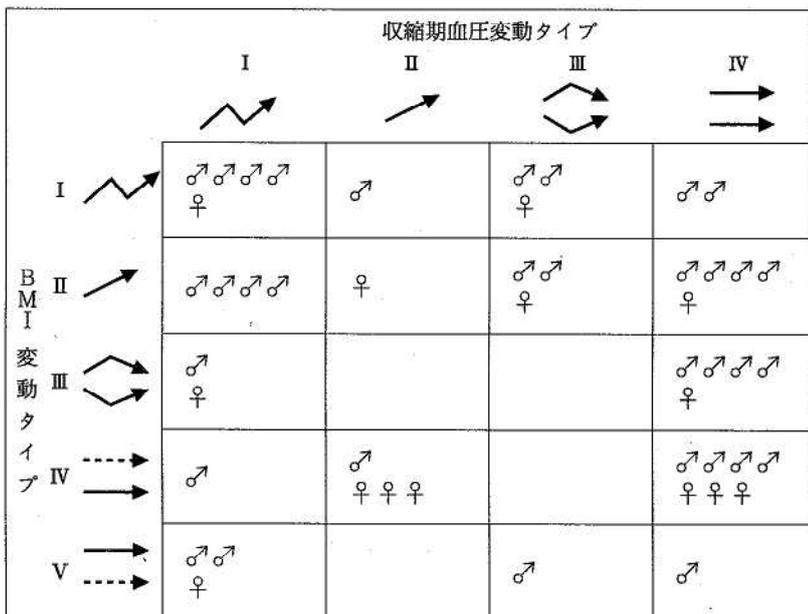


図8 BMI変動タイプと収縮期血圧変動タイプとの関係

Iのジグザグ増加型とIVの安定型の2タイプに分かれていた。(図8)

血液分析による生化学的データについては若年層の検

5 む す び

職域健康診断、老人健康診断のデータについては電子機器の普及により、今後さらに蓄積が予想され、従来の

横断的な診断に加え、個人の年次的な変化についても健康指導に取り込むことが考えられ始めている⁷⁾⁻⁹⁾。

この考えに基づき、肥満度と健康検査値との相関分析を行い、肥満の健康リスク度を定量的に把握・評価する手法を検討した。今回の調査は、簡易な方法で時系列データを解析、グルーピングしてグループごとの健康リスクの差をを提示する試みであり、ここで開発した手法は職域や市町村の健康指導に利用できるのではないかと考えている。ただしこれらの結果は十分な数のデータをもとにした検証が加えられていないので今後縦断的にデータの蓄積した職域あるいは地域において同様の手法による調査を行い、信頼性、妥当性の検証を通じて方法の熟度を高めて行きたい。

また今回のデータからは若年層に対する肥満予防対策や女性に比較して男性に対する生活習慣指導が必要であることがうかがえ、今後肥満予防の介入手法についても検討してゆきたい。

本研究は、平成12年度厚生科学研究費(健康科学総合事業)「地方衛生研究所の機能強化に関する総合研究」の一部として実施されたものである。

文 献

- 1) 宮島嘉道, 分担研究「地域における健康・栄養状況等の評価に関する研究報告書」34-42 (1999)
- 2) 宮島嘉道, 分担研究「地域における健康・栄養状況等の評価に関する研究報告書」47-57 (2000)
- 3) 新 広昭ほか: 石川保環研報, 37, 30-38 (2000)
- 4) 新 広昭: 石川保環研報, 37, 21-29 (2000)
- 5) 新 広昭, 塚林 裕: 石川保環研報, 38, 1-7 (2001)
- 6) Tokunaga K, Matuzawa Y, Ishikawa K, et al: Int J Obesity, 15, 1-5 (1991)
- 7) 階堂武郎, 本田 靖, 北村邦昭: 日本公衆衛生雑誌, 46-12, 1031-1037 (1999)
- 8) 李 廷秀, 川久保清, 宮本慶子, 佐々木美奈子: 日本公衆衛生雑誌, 46-5, 373-379 (1999)
- 9) 茨城県健康科学センター, 循環器健診と生活指導の効率化に関する研究 (1997)

STEC) 計114株について、病原因子の保有状況を検索した結果、68株(59.6%)が *eaeA*, *aggR* および *astA* の1~2つを保有していた。しかし、*bfpA* を保有するものはなかった(表2)。内訳は、*eaeA* 単独保有株が49株(43.0%), *eaeA* と *astA* の2つを保有している株が9株(7.9%), *astA* 単独保有株が6株(5.3%), *aggR* 単独保有株が1株(0.9%), *aggR* と *astA* の2つを保有している株が3株(2.6%)で、*eaeA* を保有している

株が病原因子保有株の大半を占めた。

また、環境(牛, ハエ, 河川水および食品)由来の54株については、39株(72.2%)が *eaeA* を保有し、うち2株は *astA* を保有していた。

3・2 カテゴリー別の病原因子保有状況

(1) EPECにおける病原因子の保有状況

ヒト(患者)由来のEPEC23株について検索した結果、10株(43.5%)が病原因子を保有していた(表3)。内

表 2 下痢原性大腸菌における病原因子の保有状況

由来	分類	被検菌株	陽性株数(%)						陰性株数(%)
			<i>eaeA</i>	<i>eaeA</i> <i>astA</i>	<i>astA</i>	<i>aggR</i>	<i>aggR</i> <i>astA</i>	小計	
ヒト	EPEC	23	6			1	3	10(43.5)	13(56.5)
"	ETEC	7			6			6(85.7)	1(14.3)
"	STEC	84	43	9				52(61.9)	32(38.1)
小計		114	49(43.0)	9(7.9)	6(5.3)	1(0.9)	3(2.6)	68(59.6)	46(40.4)
河川水	EPEC	6							6(100)
"	STEC	2	2					2(100)	
食品	EPEC	2							2(100)
"	STEC	1	1					1(100)	
牛	"	36	30	2				32(88.9)	4(11.1)
ハエ	"	7	4					4(57.1)	3(42.9)
小計		54	37(68.5)	2(3.7)				39(72.2)	15(27.8)
総計		168	86(51.2)	11(6.5)	6(3.6)	1(0.6)	3(1.8)	107(63.7)	61(36.3)

表 3 EPECにおける病原因子の保有状況

由来	血清型		被検株数	陽性株数(%)						陰性株数(%)
	O-type	H-type		<i>eaeA</i>	<i>eaeA</i> <i>astA</i>	<i>astA</i>	<i>aggR</i>	<i>aggR</i> <i>astA</i>	小計	
ヒト	O 1	H 7, NM	5							5
"	O 18	H 7, NM	5							5
"	O 20	H NM	1							1
"	O 26	H NM	1	1					1	
"	O 44	H 18	1							1
"	O 55	H 7, NM	4	4					4	
"	O 111	H 21	1						1	
"	O 126	H 27, NM	2					1	2	
"	O 127a	H 21	1				1	2	1	
"	O 128	H 2, 12	2	1					1	1
小計			23	6(26.1)			1(4.3)	3(13.0)	10(43.5)	13(56.5)
河川水	O 1	H NM	3							3
河川水・食品	O 18	H 7	3							3
河川水	O 114	H NM	2							2
小計			8							8(100)
総計			31	6(19.4)			1(3.2)	3(9.7)	10(32.3)	21(67.7)

訳は, *eaeA* 単独保有株が 6 株 (26.1%), *aggR* 単独保有株が 1 株 (4.3%), *aggR* と *astA* の 2 つを保有している株が 3 株 (13%) であった。

また, 病原因子の血清型別保有状況は, *eaeA* 保有株は O26, O55 および O128, *aggR* 保有株は O127a,

aggR および *astA* 保有株は O111, O126 であった。

なお, 環境由来の 8 株については, 病原因子は検出されなかった。

(2) ETEC における病原因子の保有状況

ヒト (患者) 由来の ETEC 7 株について検索した結果,

表 4 ETEC における病原因子の保有状況 (ヒト由来株)

毒素型	血清型		被検株数	陽性株数 (%)					陰性株数 (%)	
	O-type	H-type		<i>eaeA</i>	<i>eaeA</i> <i>astA</i>	<i>astA</i>	<i>aggR</i>	<i>aggR</i> <i>astA</i>		小計
LT・ST	O 6	H 16	1			1			1	
ST	O 25	H NM	1			1			1	
"	O 153	H 12	1			1			1	
"	O 159	H 7	1							1
"	O 169	H 41, NM	3			3			3	
小計			7			6(85.7)			6(85.7)	1(14.3)

表 5 STEC における病原因子の保有状況

由来	血清型		被検株数	陽性株数 (%)					陰性株数 (%)	
	O-type	H-type		<i>eaeA</i>	<i>eaeA</i> <i>astA</i>	<i>astA</i>	<i>aggR</i>	<i>aggR</i> <i>astA</i>		小計
ヒト	O 26	H 11	14	8	6				14	
"	O 74	H UT	1	1					1	
"	O 91	H 14, 15	16							16
"	O 103	H 2	5	4					4	1
"	O 119	H NM	1	1					1	
"	O 121	H Aag	1	1					1	
"	O 157	H 7, NM	31	28	3				31	
"	その他(O-typell種類)		15							15
小計			84	43(51.2)	9(10.7)				52(61.9)	32(38.1)
牛	O 25	H 2	1	1					1	
"	O 26	H 11	2	2					2	
"	O 28ac	H NM	2	2					2	
"	O 119	H NM, UT	10	8	2				10	
"	O 157	H 7	10	10					10	
"	O 159	H 28	1	1					1	
"	O UT	H 2, 19, NM, UT	10	6					6	4
小計			36	30(83.3)	2(5.6)				32(88.9)	4(11.1)
ハエ	O 55	H UT	1							1
"	O 103	H 2	1	1					1	
"	O 112ac	H UT	1	1					1	
"	O 157	H 7	2	2					2	
"	O UT	H 21, UT	2							2
小計			7	4(57.1)					4(57.1)	3(42.9)
河川水	O 157	H 7	2	2					2	
食品	O 111	H NM	1	1					1	
小計			3	3(100)					3(100)	
総計			130	80(61.5)	11(8.5)				91(70.0)	39(30.0)

6株 (85.7%) が *astA* を保有していた (表4)。6株の内訳はST (耐熱性エンテロトキシン) 産生株が5株, LT (易熱性エンテロトキシン) およびST産生株が1株であった。なお, 病原因子を保有しない1株はST産生株であった。

(3) STECにおける病原因子の保有状況

ヒト由来のSTEC84株 (患者由来40株, 健常者由来44株) について検索した結果, 52株 (61.9%) が病原因子を保有していた (表5)。内訳は, *eaeA* 単独保有株が43株 (51.2%), *eaeA* と *astA* の2つを保有する株が9株 (10.7%) であり, *astA* は血清型O26に多く検出される傾向があった。また, O26とO157の全株は *eaeA* を保有していたのに対し, 健常者から多く分離されるO91はすべて *eaeA* を保有しておらず, 血清型による差異がみられた。なお, 患者由来株は全株が *eaeA* を保有していたが, 健常者由来株で *eaeA* を保有していたのは44株中12株 (27.3%) のみであり, 明らかな差異を認めた (図2)。

牛由来のSTEC36株について検索した結果, 32株 (88.9%) が病原因子を保有し, その内訳は *eaeA* 単独保有株が30株 (83.3%), *eaeA* と *astA* の2つを保有する株が2株 (5.6%) であった。なお, ヒトの場合と同様にO26とO157の全株が *eaeA* を保有し, その他O25, O28ac, O119などが *eaeA* を保有していた。

ハエ由来株については, 7株中4株 (57.1%) が *eaeA* を保有しており, その血清型はO103, O112ac, O157であった。

河川水由来O157; 2株および食品由来O111; 1株は, 全株が *eaeA* を保有していた。

4 考 察

患者由来のEPEC23株について検索した結果, 10株 (43.5%) が *eaeA*, *aggR* および *astA* の中の1~2つを保有していたが, 残りの菌株からは病原因子が検出されず, EPECの病原性発現の機序については更に解明する必要がある。特に, 下痢症患者からよく分離されるO1およびO18については, 計16株 (ヒト由来10株, 環境由来6株) について検索したが, 既知の病原因子は検出されなかった。また, 森屋ら⁹⁾も, 下痢症由来のO1およびO18, 計42株のうち2株 (4.2%) が *astA* を保有するのみで, ほとんどが病原因子を保有していなかったと報告している。一方, タイ国等ではO1およびO18で *aggR*, *astA* 保有株が報告されている⁹⁾ ことから, 病原因子の保有状況は地域により差異がある可能性も示唆された。これらのことから, O1およびO18については他の病原因子の検討も含め病原性の再検討が必要であろう。

また, EPECの付着因子については, *eaeA* を保有し

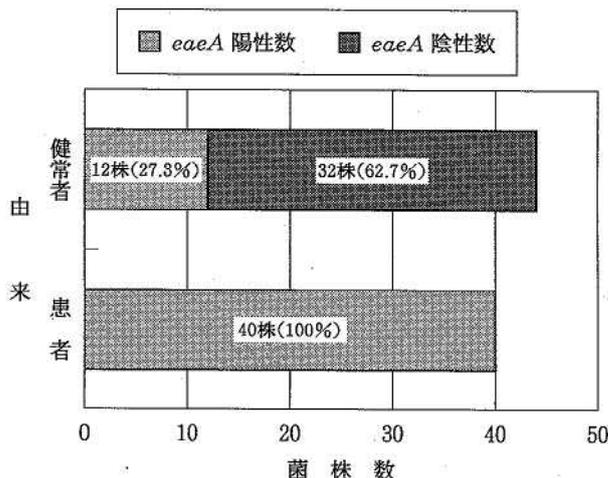


図2 ヒト由来STECの *eaeA* 保有状況

ている株が6株 (26.1%), *aggR* が4株 (17.4%) で, *bfpA* の保有株はなかった。なお, *aggR* 保有株の4株のうち, 3株が *astA* を保有していたことから, これらの株はカテゴリー上EAggECに属するものと考えられたことから, 従来, 血清型によりEPECと同定されていた株に病原機序の異なるEAggECなどが含まれていることが示唆された。

以上のことから, EPECの病原性については十分に解明されていない部分もあり, 血清型とともに病原因子の保有状況などを加味して総合的に判断する必要があると思われる。また, 今後新しい病原因子が発見される可能性もあるが, 病原因子の保有状況によりEPECの血清型表を見直す必要がある。

患者由来のEPEC7株について検索した結果, 6株 (85.7%) が *astA* を保有しており, いずれもST産生株であることから, EAST1産生遺伝子とST産生遺伝子との間に関連性がある可能性もあり, 更に検討する必要がある。

患者由来のSTEC40株について検索した結果, 全株が *eaeA* を保有していたが, 健常者由来44株中 *eaeA* 保有株は12株 (27.3%) のみであり, STECの病原性と *eaeA* 保有とは関連性があると思われた。今後, 多数の菌株について検討し, この点を明らかにする予定である。

また, STECの血清型と病原因子保有状況との関連については, 由来に関係なくO26およびO157は全株が *eaeA* を保有していたが, O91など病原因子を保有しない血清型もあり, またO26に *astA* を保有する株が多いなど, 両者間に関連性のあることが示唆された。

牛由来のSTEC36株中32株 (88.9%), ハエ由来の7株中4株 (57.1%) ならびに河川水由来2株と食品由来1株の全株が, *eaeA* を保有していたが, 前述のことか

らこれらの *eaeA* 保有株はヒトに対して病原性を示すと考えられ、感染源や感染経路となり得ることが裏付けられた⁷⁾。

5 ま と め

下痢原性大腸菌の病原因子の保有状況を把握するため、カテゴリー別に調査を行った。

(1) ヒト由来の下痢原性大腸菌計114株について検索した結果、68株 (59.6%) が病原因子を保有していた。また、環境 (牛, ハエ, 河川水及び食品) 由来54株については、39株 (72.2%) が病原因子を保有していた。

(2) 患者由来の EPEC 23株について検索した結果、10株 (43.5%) が病原因子を保有し、内訳は *eaeA* 単独保有株が6株 (26.1%), *aggR* 単独保有株が1株 (4.3%), *aggR* および *astA* 保有株が3株 (13%) であった。なお、環境由来の8株から病原因子は検出されなかった。このように、EPECの中には病原因子を保有しないものが多く、その病原性発現の機序については更に検討する必要がある。

(3) 患者由来の ETEC 7株について検索した結果、6株 (85.7%) が *astA* を保有し、全株が ST 産生株であった。

(4) ヒト由来の STEC84株について検索した結果、患者由来の40株は全株 *eaeA* を保有していたが、健常者由来株で *eaeA* を保有していたのは44株中12株 (27.3%) のみで、両者間に有意差を認めた。このことから、STECの病原性と *eaeA* 保有との間に関連性があることが示唆された。

牛由来の STEC については、36株中30株 (83.3%) が *eaeA* を単独保有し、2株 (5.6%) が *eaeA* および *astA* を保有していた。また、ハエ由来株は7株中4株 (57.1%), 河川水および食品由来株は3株すべてが *eaeA* を保有していた。これらの環境からの *eaeA* 保有株はヒト

への感染源や感染経路になり得ると考えられた。

なお、由来に関係なく O26および O157は全株が *eaeA* を保有していた。

本研究の一部は、平成11・12年度厚生科学研究費 (健康科学総合事業) 「地方衛生研究所の調査研究機能の強化に関する研究」の分担研究「細胞付着性大腸菌の実態把握とその検査法の確立に関する共同研究」(分担研究者; 江部高廣大阪府立公衆衛生研究所所長) として実施した。

終わりに、本調査に際して菌株の提供を頂いた、石川県予防医学協会細菌室ならびに石川県立中央病院中央検査部細菌室の関係各位に深謝いたします。

文 献

- 1) 西順一郎, 吉永正夫, 真砂州宏, 黒木久知, 亀之園明, 茂幾明彦, 吉之原弘晃, 馬場泰光, 池田琢哉, 宮田晃一郎: 感染症学雑誌, 73 (11), 1104—1109 (1999)
- 2) 河野喜美子, 山田亨, 八木利喬, 伊藤健一郎: 感染症学雑誌, 72 (12), 1275—1281 (1998)
- 3) 塚本定三: 感染症学雑誌, 70 (6), 569—572 (1996)
- 4) 地方衛生研究所の機能強化に関する総合的研究「細胞付着性大腸菌の実態把握とその検査法の確立に関する研究」報告書 (2001)
- 5) 森屋一雄, 角典子, 中尾昌弘, 山崎貢, 斎藤眞, 伊藤健一郎: 感染症学雑誌, 74 (2), 134—141 (2000)
- 6) Ratchtrachenchai O-A, Subpasu S, Ito K: Bull. Dept. Med. Sci., 39, 211—220 (1997)
- 7) 倉本早苗, 芹川俊彦, 米澤由美子, 黒崎直子: 日臨技会誌, 49, 609 (2000)

〔報 文〕

石川県で分離された A 群溶血性レンサ球菌の性状

石川県保健環境センター感染症部 黒崎 直子・倉本 早苗・芹川 俊彦

キーワード : *Streptococcus pyogenes*, Serotype, Drug Resistance,
Pulsed-Field Gel Electrophoresis

1 はじめに

A 群溶血性レンサ球菌 (*Streptococcus pyogenes*) の感染によって起こる様々な病態のうち、A 群溶血性レンサ球菌咽頭炎は最も高頻度に見られるもので、幼児や学童に好発し、一般的には冬～春期に患者数が増加する感染症である¹⁾。なお、本疾病は1999年4月1日に施行された感染症新法に基づく感染症発生動向調査事業において小児科定点から報告される4類定点把握対象疾患として位置付けられている²⁾。また、本菌はその他にも化膿性疾患や敗血症、食中毒など多彩な病態を示し、急性糸球体腎炎やリウマチ熱などの続発症を引き起こすこともある。さらに、本菌による劇症型溶血性レンサ球菌感染症は、前述の感染症発生動向調査事業における4類全数把握対象疾患であり、早期に治療を行えない場合の致死率は極めて高い疾患である³⁾。このように A 群溶血性レンサ球菌による感染症は今後も軽視できない疾病のひとつであり、その発生動向には十分に注意を払う必要がある。

そこで、本県における A 群溶血性レンサ球菌感染症の流行状況を把握するために、まず医療機関等の協力を得て収集した菌株について検討を行った。すなわち、県内で流行している本菌の菌型ならびに薬剤に対する感受性を把握するため、血清型 (T 型) および薬剤感受性試験を実施した。また、一部の菌株については、さらに詳細な菌株間の識別のために、パルスフィールドゲル電気泳動 (Pulsed-Field Gel Electrophoresis : PFGE) 法による型別を行った。なお、検査の結果得られた血清型については、病原微生物検出情報月報 (Infectious Agents Surveillance Report : IASR) に掲載された全国のデー

タと比較検討した。

2 材料と方法

2・1 使用菌株

2000年6月から2001年2月までの9ヵ月の間に、県内の3医療機関と1民間検査機関の協力を得て収集した A 群溶血性レンサ球菌85株を用いた。内訳は集団発生例由来11株 (12.9%)、散発例由来74株 (87.1%) である。

2・2 検査方法

(1) 血清型 (T 型)

菌体表層の蛋白抗原に対する血清学的な反応である T 型別について、A 群溶血性レンサ球菌 T 型別用免疫血清 (デンカ生研) を用いて、スライド凝集反応により判定した。

(2) 薬剤感受性試験

供試薬剤として、ペニシリン系のアンピシリン (ABPC)、セフェム系のセフジトレン (CDTR)、セフジニル (CFDN)、セファレキシン (CEX)、マクロライド系のエリスロマイシン (EM)、クラリスロマイシン (CAM)、テトラサイクリン系のテトラサイクリン (TC)、クロラムフェニコール系のクロラムフェニコール (CP)、リンコマイシン系のリンコマイシン (LCM) の9薬剤を選択し使用した。これらの薬剤について、5%ヒツジ血液添加ミューラーヒントン寒天培地 (BBL)、センシ・ディスク (BBL) を用い、Kirby-Bauer 法で実施した。

(3) PFGE 法

PFGE 法による染色体 DNA 切断パターンの型別が、感染源や感染経路を究明する手段として有用であるかを調べるため、分離頻度の高かった T4 型30株と T1 型21株の合計51株を用いて検討した。菌体を制限酵素 *Sfi* I

Some Characteristics of *Streptococcus pyogenes* Isolated in Ishikawa Prefecture. by
KUROSAKI Naoko, KURAMOTO Sanae, and SERIKAWA Toshihiko (Infectious Diseases
Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

(TaKaRa) および *Sma* I (日本ジーン) で処理した後、×0.5TBE バッファー、1% Pulsed Field Certified Agarose (Bio-Rad) を使用し、CHEF-DR III System (Bio-Rad) により、電圧 6 V/cm、バッファー温度 12°C、パルスタイム 1 秒から 40 秒、泳動時間 20 時間の条件で電気泳動を行った。

3 調査結果

3・1 集団発生例由来株の結果

集団発生例由来の 11 株は、2000 年 7 月に能登地区 (S 町) の宿舎内で、4 歳から 12 歳までの小児 11 人 (男児 7 人、女児 4 人) の咽頭から分離されたものである。

これらの T 型の内訳は、T1 型 7 株 (63.6%)、T12 型 3 株 (27.3%)、T4 型 1 株 (9.1%) であった。

また、薬剤感受性試験の結果、11 株のうち感受性株は 8 株 (72.7%)、耐性株は 3 株 (27.3%) であり、その耐性パターンの内訳は、CP 耐性が 2 株、TC 耐性が 1 株であった (表 1)。

3・2 散発例由来株の結果

散発例由来 74 株の検体種の内訳は、咽頭 47 株 (63.5%)、膿分泌物 13 株 (17.6%)、皮膚 7 株 (9.5%)、膿 6 株 (8.1%)、褥創 1 株 (1.4%) であった。

分離株 74 株の T 型の内訳は、T4 型 29 株 (39.2%)、T1 型 14 株 (18.9%)、T28 型 9 株 (12.2%)、TB3264 型 6 株 (8.1%)、T12 型 5 株 (6.8%)、T2 型と T13 型が各 3 株 (各 4.1%)、T11 型、T23 型、T25 型が各 1 株 (各 1.4%)、型別不能が 2 株 (2.7%) であった (図 1)。なお、IASR に掲載された、全国の地研・保健所による A 群溶血性レンサ球菌の「T 型別報告数」と比較すると、本県における分離株は T12 型が低率で (本県 6.8%、全国 39.9%)、T4 型が高率であった (本県 39.2%、全国 8.2%)。

薬剤感受性試験の結果、散発例由来株 74 株のうち感受性株は 39 株 (52.7%)、耐性株は 35 株 (47.3%) であり、集団発生例由来株と比べ耐性株が高率であった (表 1)。

また、薬剤耐性のパターンを T 型別にみると、T4 型 29 株のうち 25 株 (86.2%)

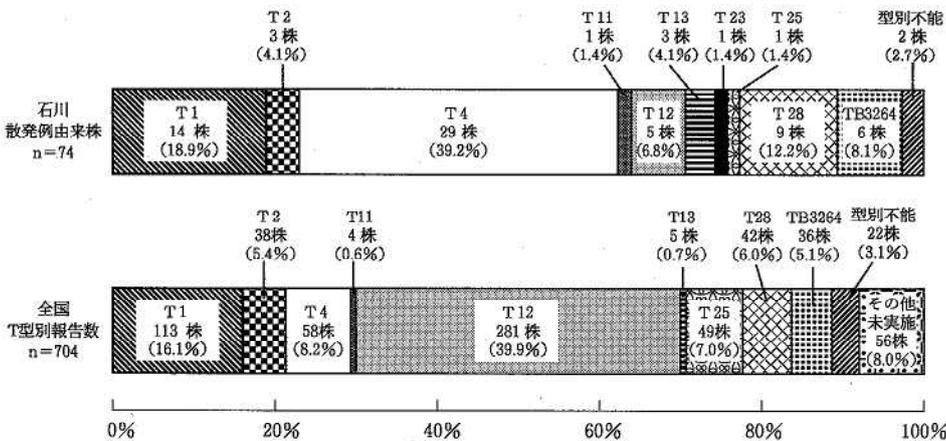


図 1 散発例由来株の血清型 (T 型)

表 1 薬剤感受性試験の結果

	感受性/耐性	分離菌株数 (%)	耐性パターン※ (分離菌株数)
集団発生例由来株 (11 株)	感受性	8 (72.7%)	
	耐性	3 (27.3%)	TC (1)
			CP (2)
散発例由来株 (74 株)	感受性	39 (52.7%)	
	耐性	35 (47.3%)	TC (32)
			CP (1)
			TC, CAM (1)
TC, CP, LCM (1)			

※測定薬剤は、ABPC、CDTR、CFDN、CEX、EM、CAM、TC、CP、LCM の 9 剤である。

が耐性を獲得しており、他の T 型と比較して耐性株が高率で、しかも 25 株すべてが TC に耐性を示した (表 2)。その他の T 型で単剤に耐性を示した菌株は、T1 型で CP 耐性が 1 株、T12 型で TC 耐性が 2 株、T13 型で TC 耐性が 2 株、T23 型、T25 型、T28 型で TC 耐性が各 1 株であった。また、2 剤以上の薬剤に耐性を示した菌株は、T28 型で TC、CAM 耐性が 1 株、TB3264 型で TC、CP、LCM 耐性が 1 株の合計 2 株であった。

3・3 PFGE による型別

集団発生例由来および散発例由来の T1 型 21 株と、T4 型 30 株の合計 51 株について、PFGE 法による型別を行った。その結果、T1 型 21 株の制限酵素 *Sfi* I および *Sma* I

表 2 散発例由来株の薬剤感受性と T 型

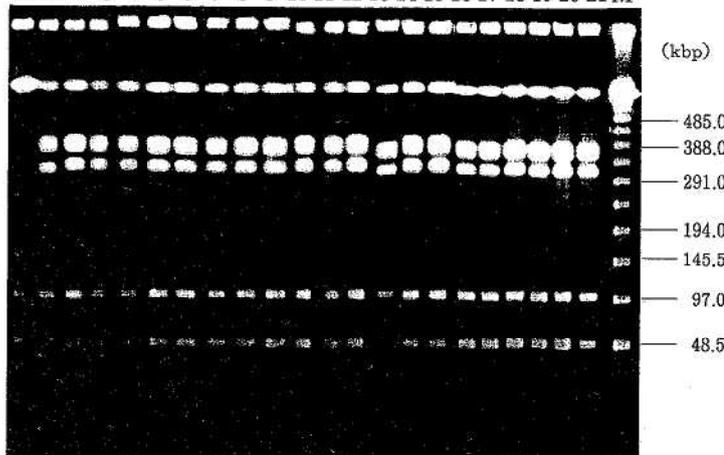
	T 型										計 (%)	
	1	2	4	11	12	13	23	25	28	B3264 UT**		
感受性株	13	3	4	1	3	1			7	5	2	39 (52.7)
耐性株	1		25		2	2	1	1	2	1		35 (47.3)
耐性パターン*												
TC			25		2	2	1	1	1			32 (43.2)
CP	1											1 (1.4)
TC, CAM									1			1 (1.4)
TC, CP, LCM											1	1 (1.4)
計	14	3	29	1	5	3	1	1	9	6	2	74 (100.0)

* 測定薬剤は, ABPC, CDTR, CFDN, CEX, EM, CAM, TC, CP, LCMの9剤である。

**UT: 型別不能

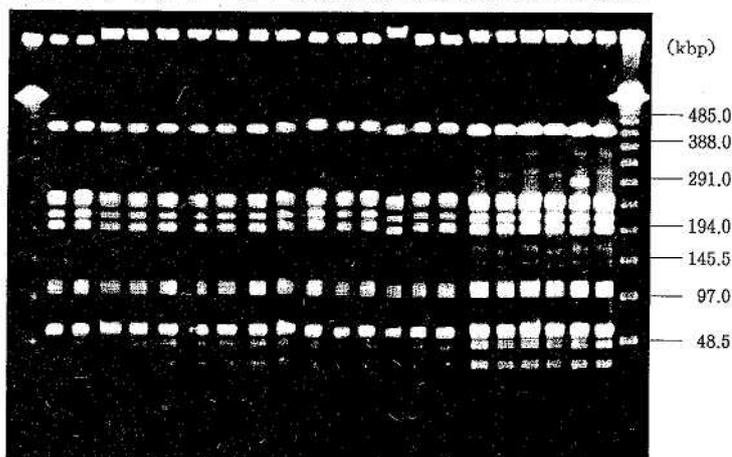
制限酵素 *Sfi* I 切断パターン

菌株No. M 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 M



制限酵素 *Sma* I 切断パターン

菌株No. M 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 M



* M: Lambda Ladder Maker

図 2 T 1 型菌株の PFGE 法による型別結果

処理による染色体DNA切断パターンは, すべての菌株で同一であった(図2)。また, T 4 型30株については多種の染色体DNA切断パターンがみられ, 各制限酵素で仮にA, B, C……と記号をつけて2つの組み合わせをPFGE型とすると, 制限酵素 *Sfi* I 処理では9種類(A~I), *Sma* I 処理では10種類(A~J)のパターンが存在し, 2つの組み合わせで11種類のPFGE型に型別可能であった(図3, 表3)。なお, PFGE型と菌株の分離された時期および地域, ならびに患者の年齢や性別との相関は認められなかった。

4 考 察

近年全国的に分離頻度の高いT 1 型, T 4 型, T 12 型は, 検出数全体に対する割合の年次変動が少ないことが知られている²⁾。今回の調査でも散発例から分離した74株中48株(64.9%)がこの3種の血清型であり, IASRに報告された全国の分離状況(64.2%)との差異はなかった。しかしその内訳を比較すると, 全国ではT 12 型菌が39.9%, T 1 型菌が16.1%, T 4 型菌が8.2%に分離されているが, 本県ではT 12 型菌は6.8%と低率で, T 1 型菌は18.9%と差が無く, またT 4 型菌は39.2%と高率であり, 全国の分離状況とは様相が異なっていた。また, 石川県を金沢地区(金沢市), 金沢市より北の能登地区, 金沢市より南の加賀地区に分けると, 散発例由来の74株は, 50株が金沢地区, 14株が能登地区, 10株が加賀地区で分離されており, そのうちT 4 型29株については27株(93.1%)が金沢

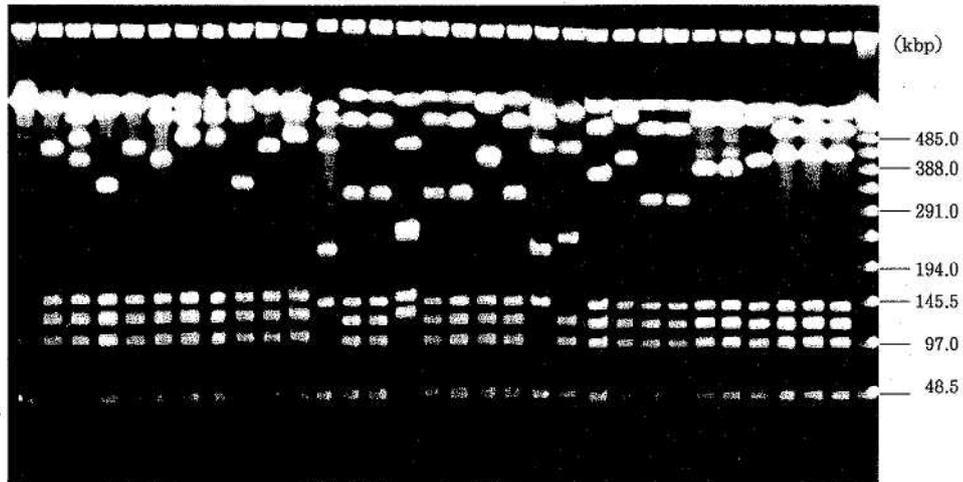
制限酵素 *Sfi* I 切断パターン

菌株No. M 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 M



制限酵素 *Sma* I 切断パターン

菌株No. M 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 M



※ M : Lambda Ladder Maker

図 3 T4 型菌株の PFGE 法による型別結果

地区, 2 株 (6.9%) が能登地区で分離された (表 4)。以上のことから分離株の T 型には地域特性があると思われたが, 今回の調査では菌株数が少ないこともあり, 今後さらに継続して検討する必要がある。

薬剤感受性試験では, 散発例由来 74 株のうち耐性株は 35 株 (47.3%) であり, そのほとんど (34 株) が TC 単剤または TC を含む複数の薬剤に耐性を獲得していた。加野ら⁴⁾は, 1994 年から 1997 年までの 4 年間に北九州市で分離された A 群溶血性レンサ球菌における TC 耐性菌の割合は平均 14.1% であったと報告し, また藤田ら⁵⁾は, 1990 年に旭川で分離した A 群溶血性レンサ球菌については 20.0% であったと報告している。また, いずれも

T4 型菌に TC 耐性の菌が高率に存在することを報告していることから, 今回の調査で耐性菌が高率であったのは, 散発例由来株に占める T4 型菌が高率であったためと思われる。

PFGE 法による型別では, T1 型の制限酵素 *Sfi* I および *Sma* I 処理による染色体 DNA 切断パターンはすべての菌株で同一であった。田中ら⁶⁾は, 1993 年から 1995 年までに富山県で分離された T1 型の染色体 DNA 切断パターンはすべて同一であったと報告しており, T1 型菌ゲノムのバリエーションは極めて少ない可能性が示唆された。

一方, T4 型の染色体 DNA 切断パターンは, 制限酵

表 3 T 4 型 菌 株 の PFGE 型

菌株No.	切断パターン		PFGE型	菌株No.	切断パターン		PFGE型
	Sfi I	Sma I			Sfi I	Sma I	
1	A	A	1	16	C	C	3
2	B	B	2	17	A	A	1
3	C	C	3	18	C	C	3
4	A	A	1	19	F	F	7
5	D	D	4	20	H	H	9
6	A	E	5	21	D	D	4
7	E	E	6	22	D	I	10
8	C	C	3	23	C	C	3
9	A	A	1	24	C	C	3
10	A	E	5	25	I	J	11
11	F	F	7	26	I	J	11
12	C	C	3	27	D	I	10
13	C	C	3	28	A	E	5
14	G	G	8	29	E	E	6
15	C	C	3	30	E	E	6

表 4 散発例由来株の地区別 T 型分布状況

	T 型											計 (%)
	1	2	4	11	12	13	23	25	28	B3264	UT**	
金沢地区	5	1	27	1	4	3	1	1	4	2	1	50 (67.6)
能登地区	7	2	2		1						2	14 (18.9)
加賀地区	2								5	2	1	10 (13.5)
計	14	3	29	1	5	3	1	1	9	6	2	74 (100.0)

**UT: 型別不能

素 Sfi I および Sma I 処理の結果を組み合わせることで 11種類に型別が可能であり、多種類のゲノムバリエーションをもつ菌が蔓延していることが推察された。すなわち、T 4 型菌については PFGE 法による菌株の詳細な型別が可能であり、本法が疫学的解析手段として有用であることを確認できた。

5 ま と め

本県における A 群溶血性レンサ球菌の疫学に関して知見を得ることを目的として、分離された菌株について種々の性状を調べた。

(1) 分離株85株について血清型 (T 型) 別を行った結果、集団発生例由来11株については、T 1 型 7 株 (63.6%)、T 12 型 3 株、T 4 型 1 株であった。一方散発例由来74株については、T 4 型 29 株 (39.2%)、T 1 型

14 株、T 28 型 9 株、TB3264 型 6 株、T 12 型 5 株などで、全国の分離状況と比較すると T 4 型が高率で T 12 型が低率であった。また、散発例由来の T 4 型は 29 株中、27 株 (93.1%) が金沢地区で分離され、分離株の T 型には地域特性があると思われた。

(2) 薬剤感受性試験の結果、散発例由来の T 4 型 29 株中 25 株 (86.2%) が TC に耐性を示し、他の T 型菌と比べて耐性菌が高率であった。

(3) 制限酵素 Sfi I および Sma I 処理による染色体 DNA 切断パターンは、T 1 型ではすべての菌株において同一で、T 4 型では 11 種類に型別可能であり、T 4 型について PFGE 法による型別が疫学的解析手段として有用であることを確認できた。

終わりに、A 群溶血性レンサ球菌の菌株収集に際し多大な御協力を賜りました、石川県立中央病院、公立能登総合病院、志雄町立志雄病院、財団法人石川県予防医学協会の関係各位に感謝いたします。

(本研究は、平成12年度地域保

健推進特別事業「地域での感染症拡大防止事業」により実施した。)

文 献

- 1) 病原微生物検出情報週報, 3(34), 8-10 (2001)
- 2) 病原微生物検出情報月報, 21(11), 240-241 (2000)
- 3) 渡辺治雄, 清水可方: 劇症型 A 群レンサ球菌感染症, (協近代出版, 東京 (1997))
- 4) 加野成明, 木村尚志: 感染症学雑誌, 74, 511-517 (2000)
- 5) 藤田晃三, 吉河道人, 室野晃一, 村井貞子, 岸下雅通, 山崎伸二, 竹田美文: 感染症学雑誌, 68, 1229-1236 (1994)
- 6) 田中大祐, 刑部陽宅: 臨床と微生物, 23, 631-635 (1996)

〔報 文〕

毒物等混入食品に係る迅速分析法

—— アジ化ナトリウムの分析と試料保管方法の検討 (第2報) ——

石川県保健環境センター食品薬品科学部 澤田 道和・大西 道代・中村 能則

キーワード：毒物 poisons, アジ化ナトリウム sodium azide, 保管方法 means of safekeeping, ウスターソース sauce, カレー curry, 即席麺 instant noodles

1 はじめに

健康危機管理の大切さが認識され、健康被害の発生防止、拡大防止、適切な治療の確保を目的とした対応や体制が整備されつつあるが、その中で、平常時から原因特定のための迅速な検査マニュアル等の整備、国立研究所等との連携や模擬的な訓練の実施が求められている¹⁾。

当センターにおいても、平成11年度から毒物等の化学物質等による原因不明の食中毒事件・事故の発生等に備えて、正確で信頼性の高い迅速な試験方法の検討に取り組んだ。

平成11年度は、毒物等混入事件の発生状況²⁾や牛乳の異味・異臭の苦情例を参考にして、茶、ジュース及び牛乳の液状食品を対象食品として①アジ化ナトリウム(NaN_3)の分析に関して、試料を加熱しながら通気蒸留した後、留液を電気伝導度検出器と紫外線吸収検出器を併用したイオンクロマトグラフィーで分析する方法(以下、HP-IC法と略す。)がこれら食品に適用でき、また迅速性という面からも優れていること、②pHの低いジュースに NaN_3 が混入されても、直ちにアジ化水素(HN_3)として揮散するのではなく、時間が経つにつれて徐々に減少することを報告した³⁾。

平成12年度は、半固形食品のウスターソースとカレー及び固形食品の即席麺を対象食品に選び、①これら食品に混入された NaN_3 の分析にHP-IC法³⁾の適用が可能か、②検体の保管中に、 NaN_3 の揮散が危惧されるので、保管容器の気密性、保管温度、保管期間等の保管方法について検討を行ったので、その結果について報告する。

2 実験方法

2・1 試薬

NaN_3 標準原液(1,000 $\mu\text{g}/\text{ml}$, N_3^- として646 $\mu\text{g}/\text{ml}$)：和光純薬(株)製特級の NaN_3 100mgを蒸留水で溶かし、100mlにした。

NaN_3 標準液：標準原液の適当量を蒸留水で希釈し、0.5~100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の標準液を調製した。

2・2 検量線

低濃度検量線用として0.5, 1, 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の標準液、高濃度検量線用として20, 50, 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の標準液を用いた。

2・3 試料の選定と調製

毒物等の混入が比較的容易と思われる半固形食品のウスターソースとカレー及び固形食品の即席麺を対象食品に選んだ。

ウスターソースについてはそのままを、カレー及び即席麺についてはフードカッターで固形物を粉砕したものをそれぞれ試料とし(以下、無添加試料と略す。),これらの試料それぞれ5gに NaN_3 標準液を添加し試料中の濃度が0.5~100 $\mu\text{g}/\text{g}$ のもの(以下、添加試料と略す。)を調製し、それぞれCASE1, CASE2, ……、CASE6とした(表1)。

2・4 分析操作

(1) 加熱通気蒸留

前報³⁾と同様、試料5gを消泡のため連結管をトラップ球付きに改良した加熱通気蒸留装置⁴⁾に入れ、蒸留水10mlと(1+3)リン酸10mlを加え、窒素ガスを通気しながら10分間加熱蒸留した。発生した HN_3 を0.05mol

Rapid Determination Method of Poisons in Food — Analysis of Sodium Azide and Safekeeping Method of Sample —. 2. by SAWADA Michikazu, OHNISHI Michiyo and NAKAMURA Yoshinori (Food & Drug Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

表1 NaN₃ 添加試料

事例	標準物質 添加量 (μg)	試料の量 (g)	捕集液中 の濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	備考 (試料100mlを経口摂取した場合)
CASE 1	0	5	0	無添加
CASE 2	2.5	5	0.5	経口最小中毒量の1/100倍量
CASE 3	25	5	5	経口最小中毒量の1/10倍量
CASE 4	100	5	20	経口最小中毒量の2/5倍量
CASE 5	250	5	50	経口最小中毒量(最小摂死量の1/140)
CASE 6	500	5	100	経口最小中毒量の2倍量

(注) ヒト経口中毒量 5~10mg
ヒト経口最小致死量 700mg (13mg/kg)

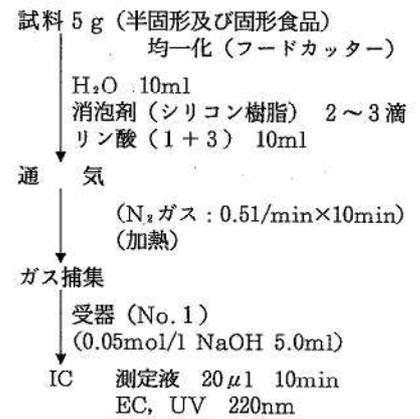


図1 NaN₃ の分析フロー

表2 ICの使用機器及び測定条件

機 器 名:	イオンクロマトグラフ
製 造 元:	ダイオネックス社
型 式:	DX-AQ
ガードカラム:	AG12A 4×50mm
分離カラム:	AS12A 4×200mm
カラムオープン温度:	35°C
検 出 器:	EC 検出器 UV 検出器 (220nm)
溶 離 液:	2.7mmol/l Na ₂ CO ₃ /0.3mmol/l NaHCO ₃
流 量:	1.5ml/min
注 入 量:	20 μl

1N NaOH 溶液 5 ml 入り受器に捕集し、測定液とした(図1)。

(2) IC による測定

(1)の測定液をICで測定した。使用した機器及び測定条件は前報³⁾と同じである(表2)。

3 試験結果及び考察

3.1 HP-IC法の適用

ウスターソース、カレー及び即席麺に混入したNaN₃の測定法として、HP-IC法を用いた場合の妨害ピーク等食品の影響や定量下限と定量上限について検討した。なお、ウスターソース、カレー及び即席麺を蒸留水で10倍希釈した溶液のpHは、それぞれ3.6, 5.3, 7.2であった。

(1) ウスターソース

ウスターソースについてはpHが3.6と低く、前報³⁾のジュースとほぼ同じであったため、保管中にNaN₃の揮散が危惧されるので、pHを調整しないものと水酸化ナトリウムで9.0に調整したものについて検討

することにした(以下、前者をU-1、後者をU-2と略す)。

U-1, U-2の無添加試料及び添加試料のイオンクロマトグラムと測定結果を表3及び図2に示した。

U-1とU-2のイオンクロマトグラムはほぼ同一であり、pHによる影響はみられなかった。

U-1とU-2のCASE-1についてはアジ化イオン(N₃⁻)とほぼ同じ保持時間、EC検出器では7.0分に、UV検出器では7.3分に定量の妨害となる小さなピークがみられた。これらU-1とU-2の妨害ピーク濃度は、低濃度検量線を適用するとEC検出器ではそれぞれ0.5 $\mu\text{g}/\text{g}$, 1.1 $\mu\text{g}/\text{g}$ で、UV検出器では0.3 $\mu\text{g}/\text{g}$, 1.0 $\mu\text{g}/\text{g}$ であることから、U-1とU-2の定量下限値は、EC検出器ではそれぞれ約2 $\mu\text{g}/\text{g}$, 約3 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、UV検出器ではそれぞれ約1 $\mu\text{g}/\text{g}$, 約3 $\mu\text{g}/\text{g}$ とした。

U-1及びU-2の添加試料CASE-4の回収率は、EC検出器ではそれぞれ97.5%, 90.5%, UV検出器ではそれぞれ98.1%, 88.6%であった。

これらの測定結果から、ウスターソースに3~20 $\mu\text{g}/\text{g}$ 程度のNaN₃が含まれているとHP-IC法を適用できると思われた。

(2) カレー

カレーのCASE-1~6(0.0~100 $\mu\text{g}/\text{g}$)の無添加試料及び添加試料のイオンクロマトグラムと測定結果を表4及び図3に示した。

カレーのCASE-1については、ウスターソースの場合と同様に、N₃⁻とほぼ同じ保持時間、EC検出器では6.8分に、UV検出器の場合は7.1分に定量の妨害となる小さなピークがみられた。これら妨害ピーク濃度は、低濃度検量線を適用すると、共に1.7 $\mu\text{g}/\text{g}$ であったこと、また、カレーの添加試料CASE-2及びCASE-3の回収率は、EC検出器ではそれぞれ137, 60.8%, UV検出器ではそれぞれ74.9, 64.6%で、試料中の濃度によって回

表 3 NaN_3 の添加量別回収率 (ウスターソース)

測定法	試料名	NaN_3 添加量	CASE-1 (0 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	CASE-4 (20 $\mu\text{g}/\text{ml}$)
EC	ウスターソース (U-1)	ピーク面積	524,000	20,109,000
		ピーク面積 (ブランク差し引き後)	0	19,585,000
		回収率 (%)	—	97.5
	ウスターソース (U-2)	ピーク面積	1,103,000	19,281,000
		ピーク面積 (ブランク差し引き後)	0	18,178,000
		回収率 (%)	—	90.5
標準液	ピーク面積	0	20,090,000	
UV-220nm	ウスターソース (U-1)	ピーク面積	1,760	113,800
		ピーク面積 (ブランク差し引き後)	—	112,040
		回収率 (%)	—	98.1
	ウスターソース (U-2)	ピーク面積	5,700	106,900
		ピーク面積 (ブランク差し引き後)	—	101,200
		回収率 (%)	—	88.6
標準液	ピーク面積	—	114,200	

(注) 一印はピークが検出されなかったことを示す。

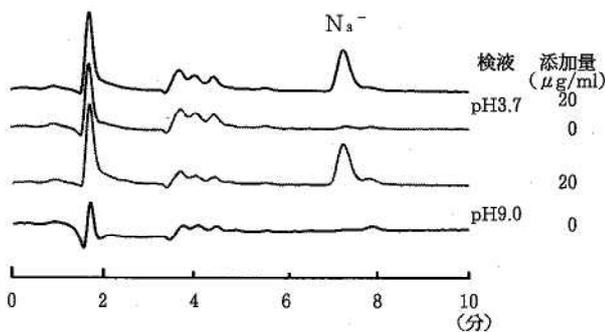


図2 イオンクロマトグラム (ウスターソース: UV220nm)

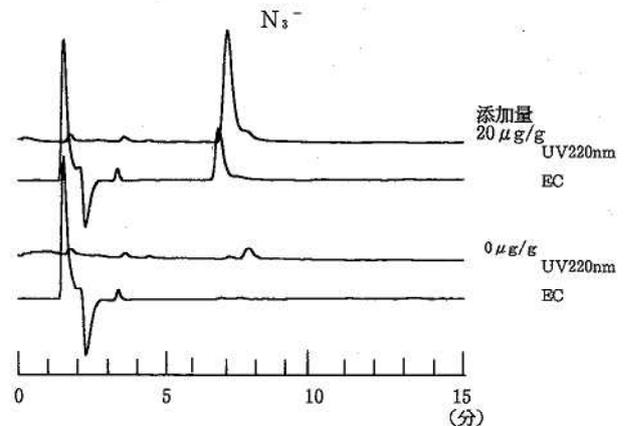


図3 イオンクロマトグラム (カレー)

収率にバラツキがみられたことから、定量下限値は EC 及び UV 検出器共に約 5 $\mu\text{g}/\text{g}$ とした。

カレーの添加試料 CASE-4 ~ 6 の回収率が、EC 検出器ではそれぞれ 80.2, 111, 111%, UV 検出器ではそれぞれ 84.1, 107%, 108% であったこと、及びピークのテーリング状態から前報³⁾と同様定量上限値は 100 $\mu\text{g}/\text{g}$ とした (図 3)。

これらの測定結果から、カレーに 5 ~ 100 $\mu\text{g}/\text{g}$ の NaN_3 が含まれていると HP-IC 法が適用できると思われた。

保持時間は、CASE-2 と CASE-6 の差が約 0.15 分で高濃度な測定液ほど早くなる傾向がみられるものの、

表 4 NaN_3 の添加量別回収率 (カレー)

測定法	試料名	NaN_3 添加量	CASE-1 (0 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	CASE-2 (0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	CASE-3 (5 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	CASE-4 (20 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	CASE-5 (50 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	CASE-6 (100 $\mu\text{g}/\text{ml}$)
EC	カレー	ピーク面積	1,039,000	1,437,000	2,642,000	10,706,000	41,967,000	83,284,000
		ピーク面積 (ブランク差し引き後)	0	398,000	1,603,000	9,667,000	40,928,000	82,245,000
		回収率 (%)	—	137	60.8	80.2	111	111
	標準液	ピーク面積	0	290,000	2,636,000	12,058,000	37,031,000	73,904,000
UV-220nm	カレー	ピーク面積	5,800	7,680	16,200	65,500	197,500	486,000
		ピーク面積 (ブランク差し引き後)	0	1,880	10,400	59,700	191,700	480,200
		回収率 (%)	—	74.9	64.6	84.1	107	108
	標準液	ピーク面積	0	2,510	16,100	71,000	180,000	446,000

(注) 一印はピークが検出されなかったことを示す。

表 5 NaN_3 の保持時間(カレー)

測定法	試料名	CASE-1 (0 $\mu\text{g/ml}$)	CASE-2 (0.5 $\mu\text{g/ml}$)	CASE-3 (5 $\mu\text{g/ml}$)	CASE-4 (20 $\mu\text{g/ml}$)	CASE-5 (50 $\mu\text{g/ml}$)	CASE-6 (100 $\mu\text{g/ml}$)
EC	カレー	6.77	6.77	6.77	6.70	6.63	6.63
	標準液のR.Tとの差	—	-0.06	0.00	-0.07	-0.07	-0.04
	標準液	—	6.83	6.77	6.77	6.70	6.67
UV-220nm	カレー	7.08	7.08	7.07	7.00	6.97	6.92
	標準液のR.Tとの差	—	-0.02	-0.01	-0.07	-0.03	-0.05
	標準液	—	7.10	7.08	7.07	7.00	6.97

(注) —印はピークが検出されなかったことを示す。

前報³⁾の茶や牛乳と同様再現性はよかった(表5)。

(3) 即席麺

即席麺のCASE-1~6(0.0~100 $\mu\text{g/g}$)の無添加試料及び添加試料のイオンクロマトグラムと測定結果を表6及び図4に示した。

即席麺のCASE-1のイオンクロマトグラムでは、ウスターソースやカレーの場合と同様に N_3^- とほぼ同じ保持時間、EC検出器では6.8分に、UV検出器の場合は7.1分に定量の妨害となる小さなピークがみられた。これら妨害ピーク濃度は、低濃度検量線を適用すると、それぞれ0.4, 0.7 $\mu\text{g/g}$ であること、また、即席麺の添加試料CASE-2の回収率は、EC検出器では54.4%、UV検出器では71.0%で回収率が低いことから、定量下限値はEC及びUV検出器共に約2 $\mu\text{g/g}$ とした。

即席麺の添加試料CASE-3~6の回収率は、EC検出器ではそれぞれ75.0, 83.1, 79.0, 88.7%、UV検出器ではそれぞれ94.9, 83.6, 121, 106%であったこと、及びピークのテーリング状態から前報³⁾やカレーの場合と同様定量上限値は100 $\mu\text{g/g}$ とした。(図4)

これらの測定結果から、即席麺に5~100 $\mu\text{g/g}$ の NaN_3 が含まれているとHP-IC法が適用できると思われた。

保持時間は、カレーの場合と同様再現性がよかった(表7)。

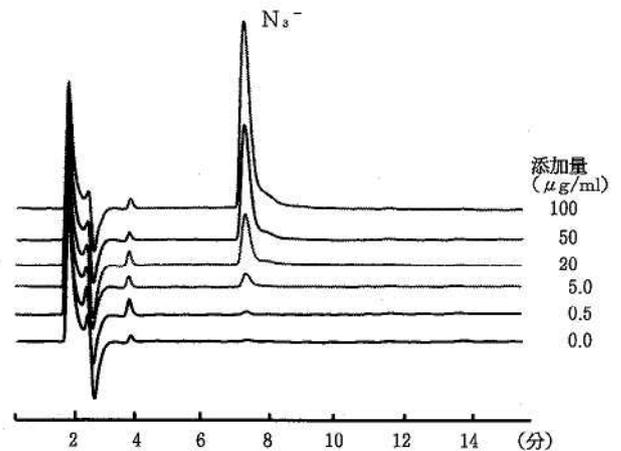


図4 イオンクロマトグラム(即席麺)

表 6 NaN_3 の添加量別回収率(即席麺)

測定法	試料名	NaN_3 添加量	CASE-1 (0 $\mu\text{g/ml}$)	CASE-2 (0.5 $\mu\text{g/ml}$)	CASE-3 (5 $\mu\text{g/ml}$)	CASE-4 (20 $\mu\text{g/ml}$)	CASE-5 (50 $\mu\text{g/ml}$)	CASE-6 (100 $\mu\text{g/ml}$)
EC	即席麺	ピーク面積	403,000	742,000	4,011,000	15,847,000	37,399,000	65,939,000
		ピーク面積 (ブランク差し引き後)	0	339,000	3,608,000	15,444,000	36,996,000	65,536,000
		回収率(%)	—	54.4	75.0	83.1	79.0	88.7
UV-220nm	即席麺	ピーク面積	3,400	5,600	22,000	90,700	272,500	477,000
		ピーク面積 (ブランク差し引き後)	0	2,200	18,600	87,300	269,100	473,600
		回収率(%)	—	71.0	94.9	83.6	121	106
	標準液	ピーク面積	0	3,100	19,600	104,400	221,900	446,000

(注) —印はピークが検出されなかったことを示す。

表 7 NaN_3 の 保 持 時 間 (即 席 麵)

測定法	試料名	CASE-1 (0 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	CASE-2 (0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	CASE-3 (5 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	CASE-4 (20 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	CASE-5 (50 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	CASE-6 (100 $\mu\text{g}/\text{ml}$)
EC	即 席 麵	6.77	6.83	6.77	6.77	6.70	6.63
	標準液のR.Tとの差	—	0.03	0.00	0.07	0.00	-0.04
	標 準 液	—	6.80	6.77	6.70	6.70	6.67
UV-220nm	即 席 麵	7.13	7.12	6.94	7.07	7.00	6.98
	標準液のR.Tとの差	—	-0.05	-0.13	0.07	0.02	0.03
	標 準 液	—	7.17	7.07	7.00	6.98	6.95

(注) 一印はピークが検出されなかったことを示す。

3・2 保管方法

毒物混入事件や異味・異臭苦情の発生時に得られる症状等の情報から、食品中に NaN_3 の混入が想定されても一度に多数の検体が搬入された場合、また NaN_3 以外の化学物質の混入が想定されるために NaN_3 を優先的に分析する必要がない場合には、検体を一時的に保管する必要が生じる。

前報³⁾でも酸性食品中の NaN_3 は直ちに HN_3 として揮散するのではなく、時間が経つにつれて徐々に揮散することを報告したが、検体の保管方法によっては、食品が腐敗し有機酸が生成され酸性化すること等によって、 NaN_3 が HN_3 として揮散することが危惧される。

そこで、保管方法等について検討することとし、保管容器の気密性については試料のうち pH が比較的低いカレーを用い、保管温度及び保管期間についてはカレーとウスターソースを用いて行った。なお、ウスターソースについては pH の影響についても検討するため前述の U-1 及び U-2 を用いた。

保管方法の良否については、それぞれの保管条件下における NaN_3 の減少量を標準物質添加量 (常に CASE-4 の添加量 100 μg) で除して得られる比率 (以下、減衰率と略す。) から判断することにした。なお、 NaN_3 の減少量は、添加した標準物質質量から保管された条件下における残存量を差し引いた量として求めた。

また、保管方法によっては、 N_3^- ピーク付近の妨害ピークが消長することも考えられるので、その影響についても無添加試料 CASE-1 (0 $\mu\text{g}/\text{g}$) を用いて検討した。

(1) 保管容器の気密性

保管容器の気密性の検討には、開封保管容器として平栓キャップの付いていない丸底フラスコ及び密封保管容器としてキャップ付きのものを用いることにした。これらの保管容器にカレーの CASE-4 (20 $\mu\text{g}/\text{g}$) の試料を 5 g 入れ (以下、前者の試料を C-O、後者を C-C と略す。)

減衰率(%)

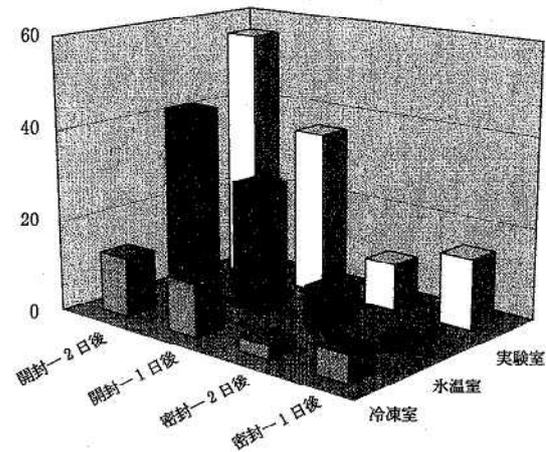


図 5 保管容器の気密性 (カレー)

実験室 (室温 25~28°C)、水温室 (-0.8~1.5°C) 及び冷凍室 (-20°C) に 1~2 日間保管後、HP-IC 法で NaN_3 濃度を測定した。その結果を図 5 に示した。

カレーに標準物質を添加した直後の測定では、 NaN_3 の残存量は添加量とほぼ同量で、前報³⁾と同様に NaN_3 が直ちに HN_3 として揮散しないことを確認した。

カレーの C-O と C-C を 1 日間保管した場合の NaN_3 減衰率は、実験室ではそれぞれ 36.3%、15.5% (約 2:1)、水温室では 28.2%、2.8% (約 10:1)、冷凍室では 11.6%、5.9% (約 2:1)、同様に 2 日間保管した場合は、実験室では 56.1%、10.4% (約 6:1)、水温室では 41.6%、9.0% (約 5:1)、冷凍室では 13.1%、3.0% (約 5:1) であった。

カレーを開封状態で保管した減衰率は、いずれの保管場所でも密封状態で保管したものより高く、2 日間保管した場合にはいずれも約 5 倍であった。

ウスターソースと即席麵については保管容器の気密性についての試験をしていないが、食品の pH は一般に酸性側にあることから、 NaN_3 が HN_3 として揮散し減衰

することが推測されるので、カレー以外のこれら食品も気密性の高い容器で保管するのが好ましいと推察された。

また、カレーの無添加試料 CASE-1 (0 $\mu\text{g/g}$) についても同様の検討を行ったが、妨害ピークに大きな変化がみられず、保管容器の気密性に影響されなかった。

(2) 保管温度

保管温度の検討には、上記(1)の検討結果から、全て丸底フラスコに平栓キャップした密封保管容器を用いて行った。

保管温度については、25~28°C (実験室)、-0.8~1.5°C (氷温室) 及び-20°C (冷凍室) の3条件とした。

試料として、カレー及びウスターソース (U-1, U-2) の CASE-4 (20 $\mu\text{g/g}$) の添加試料 5g を平栓キャップ付き丸底フラスコの密封容器に入れ、上記3種の室で1~5日間保管後、HP-IC法で NaN_3 の濃度を測定した。なお、当所の氷温室と冷凍室の温度調節は、風量43~50 m^3/min のユニットクーラーで管理されている (気流階級3程度)。

実験室、氷温室及び冷凍室で試料を1日間保管した場合の NaN_3 減衰率は、カレーが15.5, 2.8, 5.9% (約3:0.5:1), ウスターソースの U-1 が22.2, 6.3, 2.7% (約8:2:1), U-2 が6.1, 0.0, 1.4% (約4:0:1) であった。

同様に2日間保管した場合は、カレーが10.4, 9.0, 3.0% (約4:3:1), ウスターソースの U-1 が38.4, 8.0, 2.9% (約13:3:1), U-2 が13.7, 10.2, 1.4% (約10:7:1) であった。同様に5日間保管した場合は、U-1 が67.5, 0.5, 7.1% (約10:0:1), U-2 が13.1, 1.8, 4.3% (約3:0.5:1) であった。

いずれの試料においても、保管温度が高いと NaN_3 の減衰率が高く、2日間保管した場合の減衰率 (Y) と温度 (X) には、ウスターソースの U-1 が $Y=0.0192 \times X^2 + 0.639X + 8.00$ ($r^2=1.000$) の二次回帰式の関係が、ウスターソースの U-2 及びカレーがそれぞれ $Y=0.1455X + 9.9951$ ($r^2=0.996$), $Y=0.154X + 7.13$ ($r^2=0.830$) の正の一次回帰式の関係がみられた (図6)。

冷凍室保管の減衰率に対して実験室保管の減衰率の割合を食品別に比較すると、ウスターソースの U-1 (8~13倍) > U-2 (2~4倍) \approx カレー (3倍) の順であった。pHを9に調製した U-2 とカレーの減衰率の割合はほぼ同じであったが、pHが無調製の U-1 の減衰率の割合は U-2 およびカレーより3~4倍高く、また減衰率と保管温度には二次回帰式の関係がみられることから、温度以外に pH や保存期間等の他の要因も加わって減衰率が高くなったと推測された。

即席麺については同様の検討を行っていないが、即席

麺の pH がカレーより高いことからカレーやウスターソースの U-2 と同様の挙動を示すと推察され、 NaN_3 試験用の食品を冷凍室や氷温室等の -20~1°C の部屋で保管することが好ましいと推察された。

また、カレーとウスターソースの U-1 及び U-2 の CASE-1 (0 $\mu\text{g/g}$) の無添加試料についても同様の検討を行ったが、妨害ピークに大きな変化がみられず、妨害ピークは保管温度に影響されなかった。

(3) 保管期間

保管期間については、1日、2日及び5日間とし、上記(2)のカレーとウスターソースの測定結果を用いて保管期間と減衰率の関係を調べた。

実験室でカレーを1日間、2日間保管した場合の減衰率は、それぞれ15.5, 10.4% (約1.5:1), ウスターソースの U-1 と U-2 を1日間、2日間及び5日間保管した場合は、それぞれ22.2, 38.4, 67.5% (約1:2:3), 6.1, 13.7, 13.1% (約1:2:2) であった。ウスターソースの U-1 には減衰率 (Y) と保管期間 (X) に $Y=10.95 \times X + 13.5$ ($r^2=0.986$) の正の一次回帰式の関係がみられ、保管期間が長くなるにつれてほぼ直線的に減衰率が高くなる傾向がうかがえた。ウスターソースの U-2 及びカレーの減衰率は10%前後でほぼ一定であり、保管期間に影響されなかった (図7)。

氷温室で上記と同じ期間保管した減衰率は、カレーが2.8, 9.0% (約1:3), ウスターソースの U-1 が6.3, 8.0, 0.5% (約1:1:0), U-2 が0.0, 10.2, 1.8%, 冷凍室では、カレーが5.9, 3.0% (約1:0.5), ウスターソースの U-1 が2.7, 2.9, 7.1% (約1:1:3), U-2 が1.4, 6.9, 4.3% (約1:5:3) であった。

氷温室及び冷凍室では減衰率は全て10%未満であり、共に保管期間に影響されなかった (図8)。

また、カレーとウスターソースの U-1 及び U-2 の CASE-1 (0 $\mu\text{g/g}$) の無添加試料についても同様の検討を行ったが、妨害ピークに大きな変化がみられず、妨害ピークは保管期間に影響されなかった。

カレー、ウスターソースの U-1 及び U-2 については食品の pH が異なるので、食品の pH のみが減衰率に影響していると仮定し、上記(2)で得られた測定結果を用いて pH と減衰率の関係を調べた。

保管期間が1日間の場合、 NaN_3 の減衰率は食品の pH が低くなるにつれてほぼ直線的に高くなる傾向が著しかった (図9)。実験室では減衰率 (Y) と pH (X) には $Y=-2.970 \times X + 32.7$ ($r^2=0.999$), 氷温室では $Y=-1.138 \times X + 9.98$ ($r^2=0.963$) の共に負の一次回帰式の関係がみられた。冷凍室では減衰率と pH には一次回帰式の関係がみられず、pH3.6のウスターソース U-1 の

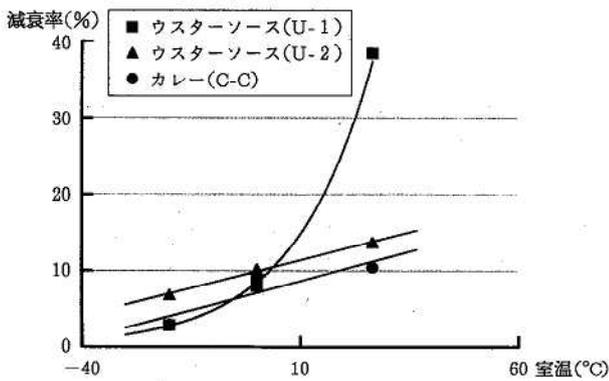


図6 保管温度別 NaNO_2 の減衰率 (保管期間 2 日)

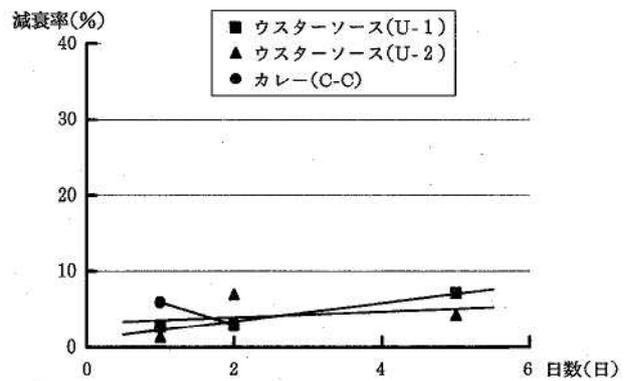


図8 保管期間別 NaNO_2 の減衰率 (冷凍室)

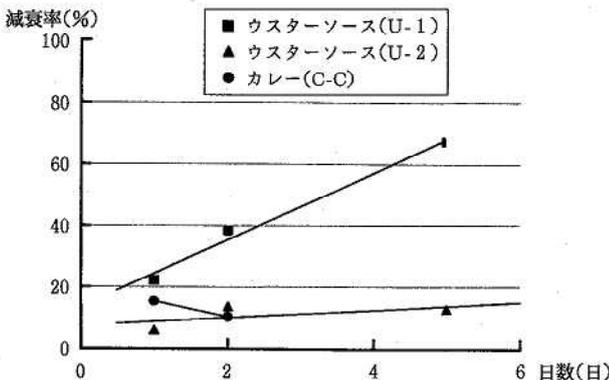


図7 保管期間別 NaNO_2 の減衰率 (実験室)

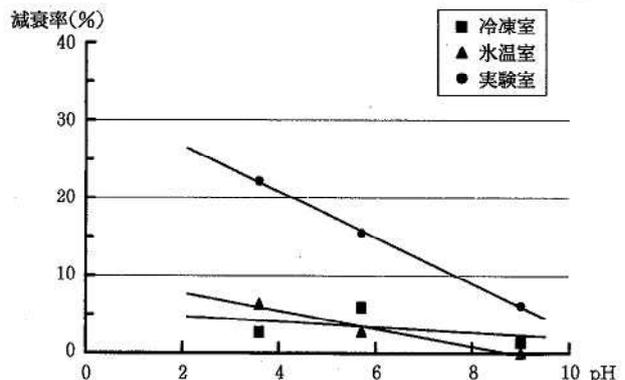


図9 pH 別 NaNO_2 の減衰率 (保存期間 1 日)

減衰率は10%未満で低かった。

上記の減衰率と保管期間及び減衰率と食品の pH に関する調査結果から、食品を室温の高い実験室で保管した場合には、 NaNO_2 の減衰率は保管期間と食品の pH の両者によって大きな影響を受けること、室温の低い水温室及び冷凍室で保管した場合には、 NaNO_2 の減衰率は保管期間や食品の pH にはさほど影響を受けないことが分かった。

このようなことから、 NaNO_2 分析用の食品は $-20\sim 1^\circ\text{C}$ の冷凍室や水温室等の低い室温の部屋で保管することが好ましく、このような場合には食品の pH をアルカリ性にする必要はなく、保管期間が長くなっても NaNO_2 が減衰しないと推察された。

4 ま と め

昨年度の茶、ジュース及び牛乳の液状食品の NaNO_2 試験に引き続き、今年度は半固形食品のウスターソースとカレー及び固形食品の即席麺について試験を行い、HP-IC法がこれらの食品の NaNO_2 試験に適用できるこ

とを確認するとともに、以下のことが分かった。

(1) HP-IC法による NaNO_2 試験の定量下限値は、ウスターソースが EC 検出器と UV 検出器共に約 $3 \mu\text{g/g}$ 、カレーが共に約 $5 \mu\text{g/g}$ 、即席麺が共に約 $2 \mu\text{g/g}$ 、定量上限値は共に約 $100 \mu\text{g/g}$ であり、昨年度試験した牛乳の結果とほぼ同様であった。

(2) NaNO_2 試験用食品の保管容器としては、カレーの試験結果から気密性の高い密封容器が好ましかった。

(3) 室温が高いほど NaNO_2 の減衰率が高くなる正の一次回帰式または二次回帰式の関係がウスターソースとカレーにみられた。

(4) 保管期間が長いほど NaNO_2 の減衰率が高くなる正の一次回帰式の関係が pH の低いウスターソースの U-1 を室温の高い実験室で保管した場合にみられた。

(5) 保管期間が長くなっても NaNO_2 の減衰率が10%前後ではほぼ一定という関係が保管温度に関わらずカレーと pH の高いウスターソースの U-2 にみられた。なおウスターソースの U-1 を水温室や冷凍室に保管した場合も同様であった。

(6) 食品のpHが低くなるほどNaN₃の減衰率が高くなる負の一次回帰式の関係がみられた。

(7) 上記の結果から、NaN₃分析用食品は密閉容器に入れ、室温が-20~1°Cを保てる冷凍室や氷温室で保管することが好ましかった。

(8) 保管容器の気密性、保管温度、保管期間及び食品のpHがNaN₃の減衰に影響を与える因子と考えられた。

文 献

1) 地域における健康危機管理のあり方検討会：地域における健康危機管理について—地域健康危機管理が

イドライン—, p37 (2001)

2) 植村隆元, 後藤良三：混入毒劇物の迅速測定法と人体中毒症状, p6, (株)サイエンスフォーラム, 東京 (1999)

3) 澤田道和, 大西道代, 中村能則：石川保環研報, 37, 1-9 (2000)

4) 厚生省生活衛生局監修：食品衛生検査指針, (株)日本食品衛生協会 (1989)

5) 金並和重, 局 伸男, 後藤成一, 藤井幹久, 神田尚徳：大分県衛生環境研究センター年報, 26, 60-62 (1998)

〔報 文〕

毒物等混入食品に係る迅速分析法

— シアン化合物 —

石川県保健環境センター食品薬品科学部 大西 道代・澤田 道和・中村 能則

キーワード：毒物，迅速分析，シアン化合物，食品

1 はじめに

平成11年度より，食品中に混入した毒物等の迅速分析法の検討を行っており^{1)~4)}，本報ではシアン化合物について実施した結果を報告する。

食品中のシアン化合物の分析法には，豆類及び生あん中の天然由来のシアン及びシアン配糖体中のシアンを対象とした食品衛生法の方法⁵⁾があり，これはピクリン酸紙の発色による定性試験と，水蒸気蒸留し留液を硝酸銀滴定する定量試験からなっている。その他，コンウェイ微量拡散装置による精製の後比色定量する方法⁶⁾やECD-GCを用いたヘッドスペース法⁷⁾等がある。

また，薬毒物による中毒において原因物質を究明するための標準的な試験方法を収載した「薬毒物化学試験法」のシアン化合物試験法⁸⁾には，蒸留法や通気法により試験溶液を調製後，その液をベルリンブルー反応，ロダン反応，ピクリン酸反応，アロキサン反応，ビリジンプラズロン反応等呈色により定性試験する方法，比色法等により定量する方法があり，1995年にはガスクロマトグラフィーによる血液中シアンの定量試験⁹⁾が追加されている。

そのほか，キャピラリー電気泳動による食品中のシアン化合物の分析法も報告¹⁰⁾¹¹⁾されている。

今回，これら分析法の中から，食品中にシアン化合物が混入した場合に比較的簡便かつ迅速に分析できる方法として，ベルリンブルー反応及びピクリン酸反応を利用した試験紙法¹²⁾，市販の簡易キットを用いたキット法，通気捕集ビリジンプラズロン法及びヘッドスペース・ガスクロマトグラフ法（以下「HS-GC法」という。）をとりあげ，シアン化物イオン（以下「シアン」という。）の定性法と定量法を検討した。

2 実験方法

2・1 標準液の調製

(1) 標準品

シアン化カリウム（試薬特級）

(2) シアン標準原液（1 mg シアン/mL）

シアン化カリウム0.63gを水に溶かし，0.5モル/L水酸化ナトリウム溶液2.5mLを加え，水で250mLとし標準原液とした。この標準原液の標定は，P-ジメチルアミノベンジリデンローダニンを指示薬とし，0.1モル/L硝酸銀溶液で滴定した。

(3) シアン標準液

シアン標準原液を水で用時希釈し，1 μg シアン/mLの標準液を作成した。

2・2 試料

試料は市販のペットボトル入り茶，ジュース，紙パック入り牛乳，ペットボトル入りウスターソース，レトルトカレー及びカップ入り即席めんの6種類を用いた。

2・3 添加試料の調製

試料100mL又は100gに経口致死量（シアンとして60~160mg）¹³⁾の約1/40相当量の2 mg及び4 mgのシアンを加え，20ppm及び40ppmの添加試料を調製した。場合によってはさらに低濃度の10ppm及び1 ppmの添加試料を調製した。

2・4 試薬及び装置

試薬は試薬特級を用いた。

(1) 試験紙法

ベルリンブルー試験紙：5×60mmに切ったクロマトグラフィー用ろ紙（東洋濾紙株式会社No.51A）に，用時，10%水酸化ナトリウム溶液と30%硫酸第一鉄溶液（用時調製）を滴下浸透させた。

Rapid Determination Method of Poisons in Food — Cyanide —. by OHNISHI Michiyo, SAWADA Michikazu and NAKAMURA Yoshinori (Food & Drug Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

ピクリン酸試験紙：5×60mmに切ったクロマトグラフィー用ろ紙（東洋濾紙(株) No.51A）に、飽和ピクリン酸溶液を浸透、乾燥させ、用時10%炭酸ナトリウム溶液で潤した。

(2) キット法

Merck社製メルコクェント シアン化物テストキット

(3) 通気捕集ピリジンピラゾロン法

島津製作所製分光光度計 UV-160A

(4) HS-GC法

島津製作所製ガスクロマトグラフGC-17A

FTD検出器付き

2・5 試験操作及び測定条件

(1) 試験紙法

ベルリンブルー試験紙法は、シアン標準液、試料、添加試料各々1 mL (g) を試験管にとり（カレーの場合は水1 mLを、即席めんの場合は水4 mLを加える）、50%リン酸2滴を加え、直ちに、ベルリンブルー試験紙を挟んで栓をし、試験紙を吊す。試験管を60°Cで10分間恒温槽で加熱後、試験紙を取り出し、10%塩酸及び10%塩化第二鉄溶液を滴下し、試験紙下部周りに表出した呈色度から判定した。青色～淡緑色になれば、シアン陽性とした（図1）。

ピクリン酸試験紙法は、シアン標準液、試料、添加試料各々1 mL (g) を試験管にとり（カレーの場合は水1 mLを、即席めんの場合は水4 mLを加える）、50%リン酸2滴を加え、直ちに、ピクリン酸試験紙を挟んで栓をし、試験紙を吊す。試験管を60°Cで10分間恒温槽で加熱後、試験紙の呈色度から判定した。赤褐色になれば、シアン陽性とした（図2）。

(2) キット法

固体試料であるカレーと即席めんについては10倍量の水を加え、また、着色が妨害となるウスターソースについては水で10倍希釈し、試験液とした。その他の試料についてはそのまま試験液とした。

試験液5 mLをビーカーにとり、キットに添付されているバッファとシアン化物テスト溶液を加え、試験紙を浸す。30秒後、試験紙の呈色度を添付されているカラーチャートと比較し試験液のシアン濃度を判定した（図3）。

(3) 通気捕集ピリジンピラゾロン法

図4に示す装置を用い、30mLインピンジャーに試料2 mL (g) をとり水8 mL（即席めんの場合は16mL）を加え、酢酸（1→100）でpH約5に調節し、消泡剤

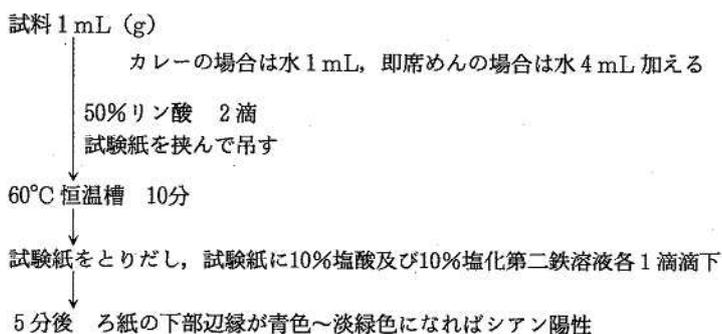


図1 ベルリンブルー試験紙法

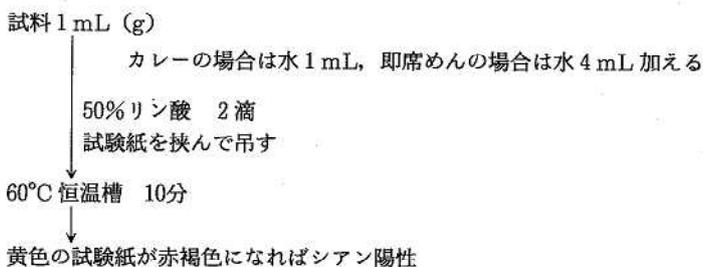


図2 ピクリン酸試験紙法

試験液の調整

- カレー, 即席めん: 10倍量の水を加え, かくはん後の遠心上澄液
- ウスターソース: 水で10倍希釈
- 茶, ジュース, 牛乳: そのまま

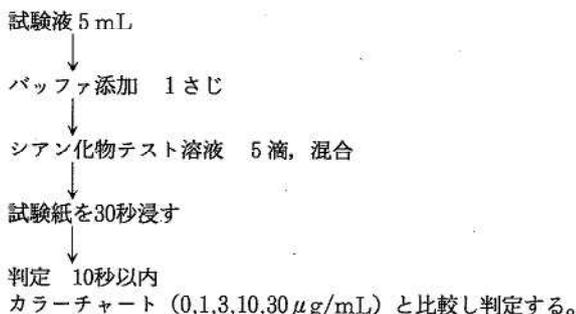


図3 キット法

のn-オクチルアルコール3滴を加え、恒温槽で40°Cに保持した。一方、別の5 mLインピンジャーに捕集液として0.5モル/L水酸化ナトリウム溶液2 mLを氷冷しておき、速やかに連結した後、窒素ガスを0.2L/分で25分間通気した。

次に、捕集液について「衛生試験法注解」シアン化合物のピリジン・ピラゾロン吸光度法⁶⁾に準じて定量を行った（図4）。

(4) HS-GC法

20mLヘッドスペースバイアルに試料1 mL (g) と水

試料 2 mL (g)/30mL インビンジャー
 ↓
 水 8 mL (即席めんの場合16mL)
 酢酸 (1→100)0.1~0.4mL, pH約5にする (即席めんの場合1.2mL)
 (ブロムクレゾールパープル試液又は pH 試験紙で pH 確認)
 ↓
 消泡剤 (n-オクチルアルコール 3滴)
 ↓
 40°C 恒温槽
 通気 N₂ ガス 0.2L/min, 25分
 捕集液 0.5モル/L 水酸化ナトリウム溶液 2 mL/5 mL インビンジャー
 ↓
 水冷捕集
 捕集液を水で50mLとし, うち2.5~10mL分取
 ↓
 酢酸 (1→10) で中和 (フェノールフタレイン指示薬)
 リン酸緩衝液 5 mL
 ↓
 クロラミン T 溶液 0.2mL
 ↓
 2~3分
 ↓
 ピリジンピラゾロン混液 7.5mL
 ↓
 水で25mLとする
 ↓
 測定液
 ↓
 30分後測定液の吸光度測定, 620nm, 1 cmセル

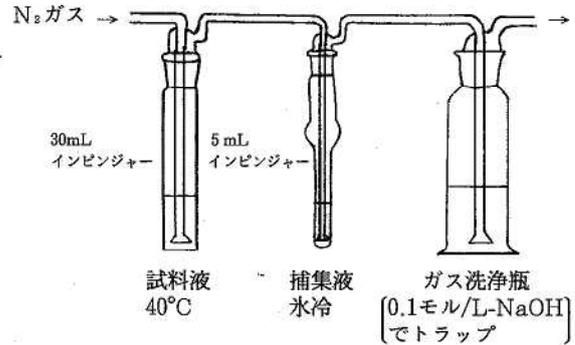


図 4 通気捕集ピリジンピラゾロン法

試料 1 mL (g)/20mL ヘッドスペースバイアル
 ↓
 水 1 mL (即席めんの場合7 mL)
 ↓
 セプトム付きアルミキャップを締める
 ↓
 セプトムを通して50%リン酸0.2mL
 ↓
 50°C, 30分 (ドライバスで加温)
 ↓
 ヘッドスペースガスを GC に注入
 注入に使用するガスタイトシリンジは50°C 程度に温めておく。

図 5 HS-GC 法

表 1 ガスクロマトグラフィーの条件

カラム	GS-Q 0.53mm×30m
注入口温度	200°C
カラム温度	110°C (恒温分析)
検出部温度	250°C
キャリアーガス	ヘリウム, 30kpa (5.8mL/min)
試料注入量	0.5mL, スプリット注入, スプリット比1 又は5若しくは0.2mL 全量注入
検出器	FTD

1 mL (即席めんの場合は 7 mL) をとりテフロンシリコンセプトムの付いたアルミニウムキャップを締め、セプトムを通して50%リン酸0.2mL をシリンジで注入、かくはん後バイアルを50°C で30分間加熱し、気相をガスクロマトグラフに注入した (図5)。注入は約50°C に加温しておいたガスタイトシリンジを用いて、1試料に

つき3回程度くりかえした。ガスクロマトグラフィーの条件を表1に示す。

なお、定量は試料中の共存成分の影響を防ぐために標準添加法で行った。

3 結果及び考察

3.1 試験紙法

呈色下限はいずれの試料でも、ベルリンブルー試験紙法で10ppm, ピクリン酸試験紙法で1 ppmであった。

測定時間は20分程度で、迅速に定性試験ができた。

次に、添加試料を測定まで冷蔵保管した場合の保管時間による影響をみたところ、カレーと即席めん以外の試料では、添加2時間後においても、ベルリンブルー試験紙法では10ppmで呈色し、ピクリン酸試験紙法では1 ppmで呈色した。しかし、カレーと即席めん (水を加えた状態で保管) は、ベルリンブルー試験紙法において添加2時間後の20ppm試料では呈色せず、ピクリン酸試験紙法において添加2時間後の1 ppm試料では呈色せず、10ppm試料で呈色したことから、カレーと即席めんにおいては保管中にシアンが消失していると考えられた。

3.2 キット法

希釈をしない茶、ジュース及び牛乳については1 ppmと20ppm添加試料で、10倍希釈するウスターソース、カレー及び即席めんについては20ppm添加試料で試験を行い、判定用カラーチャート (0, 1, 3, 10, 30 µg/mL) と比較し、判定したところ、概ね添加濃度と同じ結果となった (表2)。

表2 キット法での測定結果

(1) そのまま試験液とする試料

試料への添加 濃度 (ppm)	試験液の判定結果 ($\mu\text{g/mL}$)			
	水	茶	ジュース	牛乳
0	—	—	—	—
1	1	<1	<1	1
20	>10	>10	>10	>10

—: 陰性

(2) 希釈して試験液を調整する試料

試料への添加 濃度 (ppm)	試験液の判定結果 ($\mu\text{g/mL}$)		
	ウスターソース	カレー	即席めん
0	—	—	—
20	約1	約1	約1

—: 陰性

定量下限は、希釈しない試料で1 ppm, 10倍希釈試料で10ppmであった。測定時間は数分で、最も迅速に半定量ができた。

3.3 通気捕集ピリジンピラゾロン法

通気捕集による前処理は、通常数10mLの試料で実施する蒸留法⁶⁾に比べ、必要な試料量が少なく、試料の量が少ない場合に有効と考えられた。

(1) 通気量の検討

最適な通気量を求めるため、水にシアンを20ppm添加し、流速(0.1L/分と0.2L/分)と通気時間(5, 10, 15, 20, 25, 30分)を変化させ、通気量が0.5~6Lでの回収率を調べた(図6)。0.1L/分と0.2L/分の流速による変化がなく、5Lの通気量で回収率が98%となったので、通気条件を0.2L/分、25分間とした。

(2) 検量線と定量下限

ピリジンピラゾロン吸光度法検量線は測定液中シアン濃度0~0.2 $\mu\text{g/mL}$ で良好な直線性を示した(図7)。定量下限は1 ppmであった。

(3) 測定時間

測定時間は前処理操作に30分、比色に1時間で約2時間程度であった。

(4) 測定までの時間の影響

添加試料を測定まで冷蔵保管した場合の、保管時間による影響を20ppm及び40ppm添加試料を用いて検討した。その結果は図8に示すように、添加直後のいずれの試料でも回収率は70%以上であった。しかし、添加後2日間冷蔵保管した試料のうち、茶、ジュース及び牛乳では70%以上の回収率であったが、ウスターソースで約55%、カレーで約40%、即席めんで約10%と回収率が低下した。そこで、回収率の低かったカレーと即席めんについて添

回収率(%)

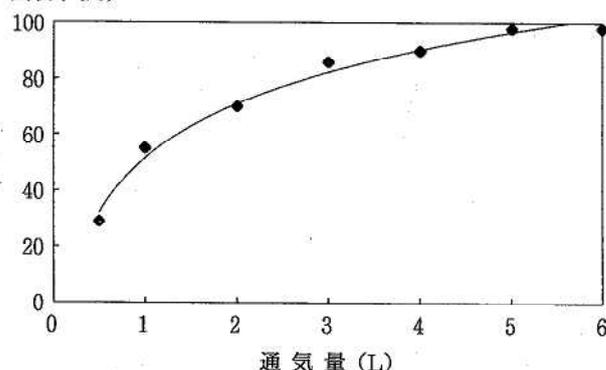


図6 通気量と回収率

吸光度

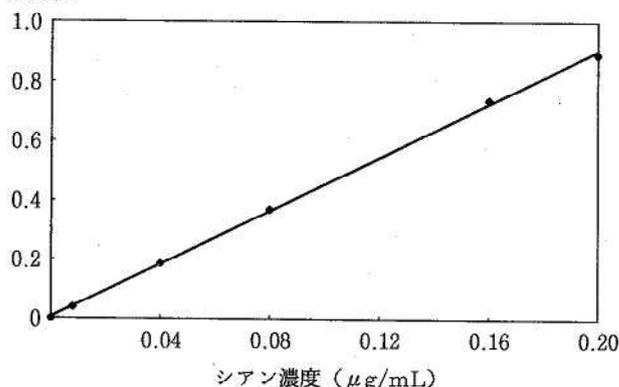


図7 ピリジンピラゾロン法検量線

加2時間後の試料を試験したところ、カレーでは約50%の回収率であり、即席めんでは約10%の回収率であった。以上から、即席めんやカレーについては、直ちに分析を開始しなければならないと考えられた。

3.4 HS-GC法

各添加試料において食品成分の妨害なくシアンは保持時間4.6分に検出された。20ppm添加試料のクロマトグラムを図9に示した。

定量下限は1 ppmであった。標準添加法での定量は、試料量が多く必要となること、分析時間が長くなること等、煩雑であった。

また、測定時間は前処理操作に30分、GC分析に1時間で約2時間であるが、GCの調整に時間がかかることから他の方法より迅速性に欠けた。しかし、HS-GC法はシアン化水素を分離定量することから、シアンの確認には有効な方法であると考えられた。

各試料での回収率は添加直後で70%以上と良好であった(図10)。添加試料を測定まで冷蔵保管した場合の保管時間による影響をみるため、通気捕集ピリジンピラゾ

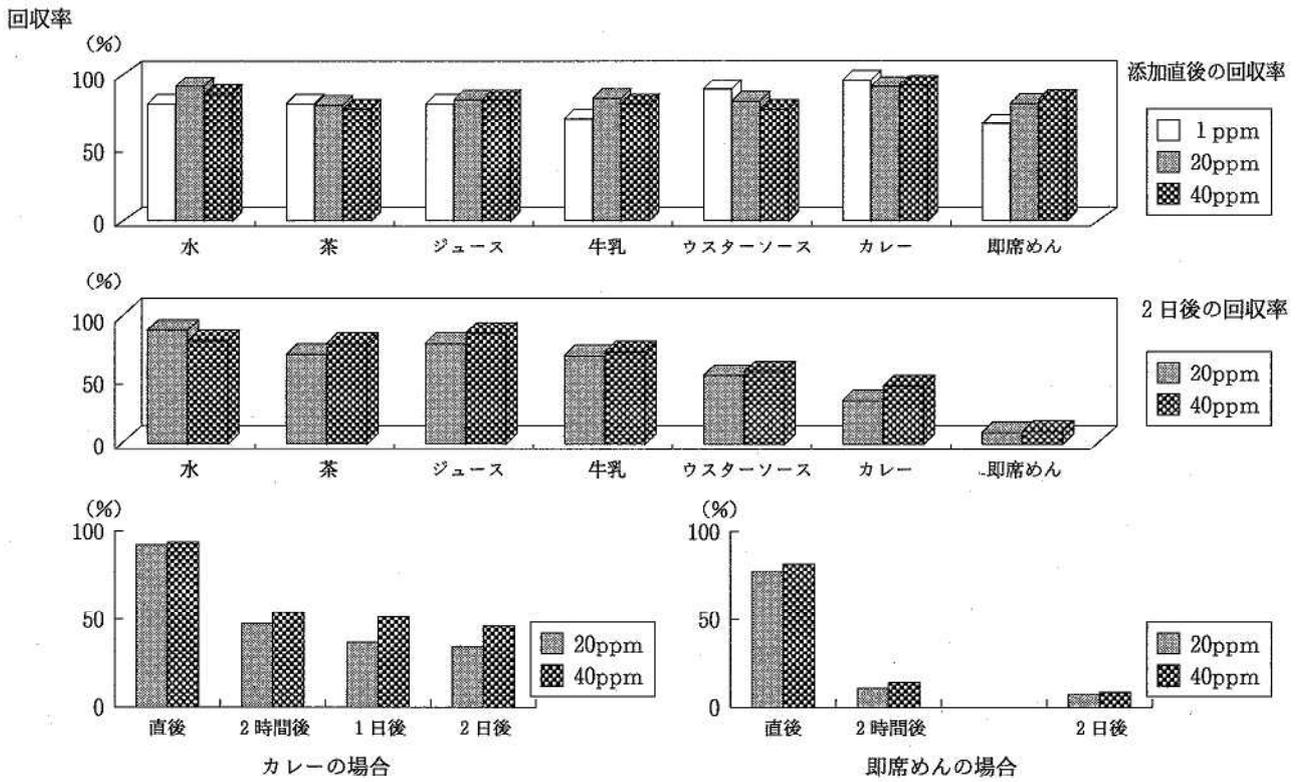


図 8 通気捕集ピリジンピラゾン法測定結果

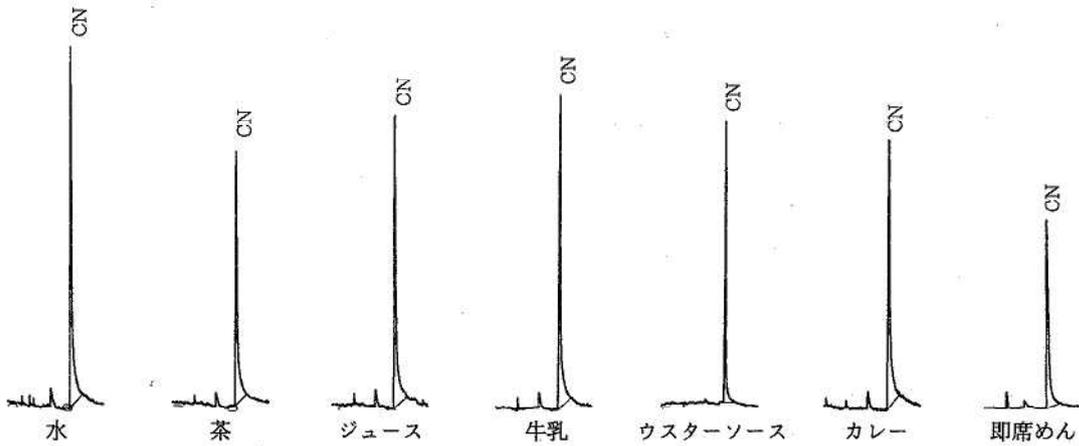


図 9 HS-GC法クロマトグラム

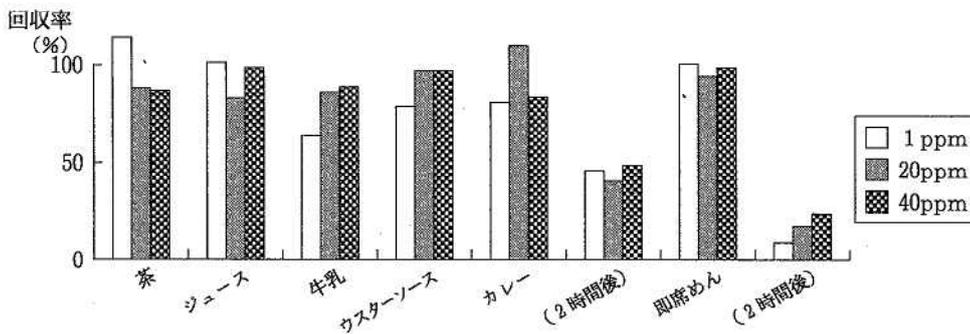


図 10 HS-GC法測定結果

ロン法で回収率の低かったカレーと即席めんについて添加2時間後の試料を試験したところ、約50%と20%の回収率を示し、上記3・3(4)で述べたのと同じ傾向がみられた。

4 ま と め

今回、食品中にシアン化合物が混入されたことを想定し、迅速分析を目的に、市販食品6種(茶、ジュース、牛乳、ウスターソース、カレー及び即席めん)を用い、シアン分析法として、試験紙法、キット法、通気捕集ピリジンピラゾロン法及びHS-GC法について比較検討した。

(1) 定性試験及び半定量試験

試験紙による定性試験は20分程度ででき、呈色下限は食品中シアンとしてピクリン酸試験紙法で1ppm、ベルリンブルー試験紙法で10ppmであった。

市販のキット法は最も速く数分で半定量ができ、定量下限は希釈しない試料で1ppm、希釈した試料で10ppmであった。

(2) 定量試験

通気捕集による前処理は、試料の量が少ない場合に有効と考えられた。通気捕集ピリジンピラゾロン法の定量下限は食品中シアンとして1ppmであり、測定時間は2時間であった。

HS-GC法は、定量下限が1ppmで有効な方法であったが、GCの調整に時間が必要であるので、迅速性に欠けた。

(3) 試料保管による影響

シアンは、即席めんやカレーにおいて急速に消失することが判ったことから、早急に分析する必要がある。

文 献

- 1) 澤田道和, 大西道代, 中村能則: 石川保環研報, 37, 1-9 (2000)
 - 2) 砺波和子: 石川保環研報, 37, 10-16 (2000)
 - 3) 中村朋子, 砺波和子, 泉広栄: 石川保環研報, 37, 17-20 (2000)
 - 4) 中村能則, 澤田道和, 大西道代: 石川保環研報, 37, 75-78 (2000)
 - 5) 厚生省告示 第370号(1959)「食品, 添加物等の規格基準」第1 食品の部D 各条の項の○穀類, 豆類, 果実, 野菜, 種実類, 茶及びホップの2 穀類, 豆類, 果実, 野菜, 種実類, 茶及びホップの成分規格の試験法の目の(53) シアン化合物試験法
 - 6) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解1990付. 追補(1995), 金原出版, 東京(1995)
 - 7) 厚生省生活衛生局監修: 食品衛生検査指針 理化学編, p325-330, 日本食品衛生協会(1991)
 - 8) 日本薬学会編: 薬毒物化学試験法と注解, p75-83, 南山堂, 東京(1992)
 - 9) 日本薬学会第115年会 公衆衛生協議会資料 p76-77 (1995)
 - 10) 江頭勝, 長律子: 福岡市保環研報, 24, 119-121 (1999)
 - 11) 黒田有美, 宇治田正則: 和歌山市衛生研究所報, 11, 46-50 (1998)
 - 12) 福田篤久, 石田浩美, 久保田芽里, 小島義忠: Medical Technology 27, 127-132 (1999)
 - 13) 吉村正一郎, 早田道治, 山崎太, 森博美: 急性中毒情報ファイル第3版, p363, 廣川書店, 東京(1998)
- 1) 澤田道和, 大西道代, 中村能則: 石川保環研報,

〔報 文〕

毒物等混入食品に係る迅速分析法

—— 有機リン系・カーバメイト系農薬について (第2報) ——

石川県保健環境センター食品薬品科学部 中村 朋子・泉 広栄・砺波 和子

キーワード：毒物，迅速分析，食品混入，有機リン系農薬，カーバメイト系農薬，農薬製剤

1 はじめに

我々はこれまで，毒物等による健康危機管理事例の発生時に，迅速かつ確に原因物質を特定するために，前処理の簡便化を中心とした迅速分析法の開発に取り組んできた。

前報¹⁾では，中毒事故の発生頻度の高い，有機リン系農薬であるマラチオン，フェニトロチオン，ジクロロボス及びダイアジノンと，カーバメイト系農薬であるメソミルを対象として検討を行った。その結果，通常，食品中の残留農薬分析は長時間をかけて煩雑な前処理をしなければいけないが，酢酸エチルを抽出液としたケイソウ土カラム抽出法を用いることで，前処理に要する時間を60分以内にする事ができ，原因物質の同定，定量までの時間が大幅に短縮できた。

今回は，前報で確立したケイソウ土カラム抽出法につ

いて，スケールを縮小し，分析に使用できる試料が少量である場合にも対応できるように検討を行った。また，対象食品として前回の茶，ジュース，牛乳に加え，半固形食品のウスターソース及びカレーと固形食品の即席麺についても検討した。

さらに，実際の食品への混入事件では，農薬製剤が混入されることが考えられる。この場合，分析を行う上で製剤に含まれる乳化剤等補助剤の影響が予想されるため，農薬製剤を添加した各食品について検討を行ったので報告する。

2 試験方法

2.1 対象食品

市販の茶，ジュース，牛乳，ウスターソース，カレー，即席麺を試料とした。半固形食品のカレー及び固形食品の即席麺は細切均一化して用いた。

2.2 試薬及び標準品

塩化ナトリウム，酢酸エチル，アセトン：和光純薬工業(株)製残留農薬試験用試薬

蒸留水，アセトニトリル：和光純薬工業(株)製HPLC用試薬

リン酸2水素ナトリウム：和光純薬工業(株)製試薬特級

農薬標準品：林純薬工業(株)又は和光純薬工業(株)製農薬分析用標準品

農薬製剤：表1のとおり

ケイソウ土カラム：(株)ジーエルサイエンス製 ChemElut™ 3 mL 又は 5 mL

表1 農薬製剤の剤型と成分

農薬製剤名	剤型	成分
DDVP乳剤75%	乳剤	ジクロロボス 75.0% 乳化剤，有機溶剤（キシレン）等 25.0%
ダイアジノン粒剤5	粒剤	ダイアジノン 5.0% 不溶性鉱石粒状物及び結合剤等 95.0%
スミチオン乳剤	乳剤	フェニトロチオン 50.0% 有機溶剤，乳化剤等 50.0%
マラチオン粉剤	粉剤	マラチオン 3.0% 鉱石物微粉等 97.0%
ランネート水和剤	水和剤	メソミル 45.0% 鉱石物質微粉，界面活性剤，色素等55.0%

Rapid Determination of Poisons added in Food — Organophosphorus and Carbamate Pesticides —. 2. by NAKAMURA Tomoko, IZUMI Hiroe and TONAMI Kazuko (Food & Drug Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

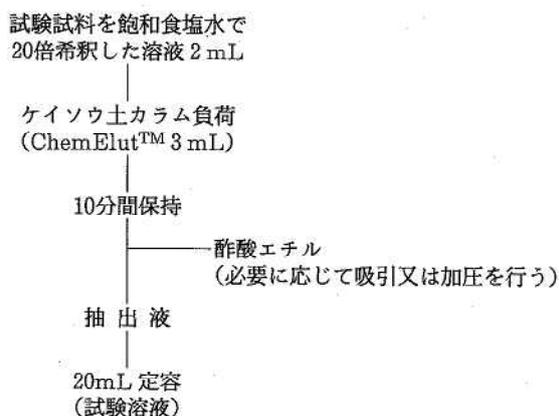


図1 液体食品及びウスターソースの分析フロー

2・3 試験方法

(1) 試験溶液の調製

ア 液体食品及びウスターソース

茶、ジュース、牛乳及びウスターソースの各試験試料に飽和食塩水を加え20倍に希釈し、その2 mLをケイソウ土カラム (ChemElut™ 3 mL) に負荷した。そのまま10分間保持させた後、酢酸エチルで抽出し、抽出液を20 mLに定容し、試験溶液とした。(図1)

イ 固形食品及びカレー

カレー及び即席麺の各試験試料0.2 gに蒸留水3 mLを加え攪拌した後、アセトン10 mLを加え1分間ホモジナイズした。吸引ろ過後、ろ液を4 mL以下になるまで減圧濃縮し、塩化ナトリウム約0.2 gを加えた後、ケイソウ土カラム (ChemElut™ 5 mL) に負荷し、10分間保持させた。次に、酢酸エチルで抽出し、抽出液を50 mLに定容し、試験溶液とした。(図2)

(2) 機器測定

試験溶液の一定量を採り、窒素気流下で溶媒を除去し、有機リン系農薬を測定する場合には、残留物をアセトンに溶解後、ガスクロマトグラフ (GC) 法で、またカーバメイト系農薬の場合は、残留物を60%アセトニトリルに溶解後、高速液体クロマトグラフ (HPLC) 法で定量をした。ガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS) 法で定性分析をする場合は、有機リン系農薬と同様の操作を行った。GC法、HPLC法及びGC-MS法の測定条件は前報¹⁾の通りである。

3 結果及び考察

3・1 少量試料への適用

前報¹⁾の酢酸エチルを抽出液としたケイソウ土カラム抽出法 (以下、旧前処理法) は、厚生省通知による残留農薬迅速分析法²⁾を参考にしたため、試料が多量に必要となり、それに伴い有機溶剤の使用量も多くなり、迅速



図2 固形食品及びカレーの分析フロー

分析法としては問題であった。そこで、分析に使用できる試料が少量である場合にも対応できるように、茶、ジュース及び牛乳を対象として、旧前処理法のおよそ10分の1と5分の1の試料量について検討した。

その結果、いずれの試料量においても、試料量に応じて試薬を少量化でき、また、ケイソウ土カラムも縮小できた。精製効果については、図3及び4に示すようにクロマトグラムに妨害ピークがみられず良好であった。

以上より、液体食品については、試料と有機溶剤がより少量である10分の1量の方法を用いた。これにより、旧前処理法では、試料と有機溶剤の量は、それぞれ1 mL及び200 mLであったのが、本法ではそれぞれ0.1 mL及び20 mLに少量化できた。

本法による液体食品の前処理時間は60分以内であった。

3・2 ウスターソース、カレー及び即席麺への適用

液体食品だけでなく、固形食品など広範囲な食品に本法が適用できるか、また、農薬分析の前処理では、油脂、色素等の食品由来の夾雑物の除去が重要となるが、そのような夾雑物を多く含んだ食品に本法が適用できるかどうかを、ウスターソース、カレー及び即席麺を用いて検討を行った。

ウスターソースについては、クロマトグラム上、妨害ピークはみられず、十分な精製効果が認められた。

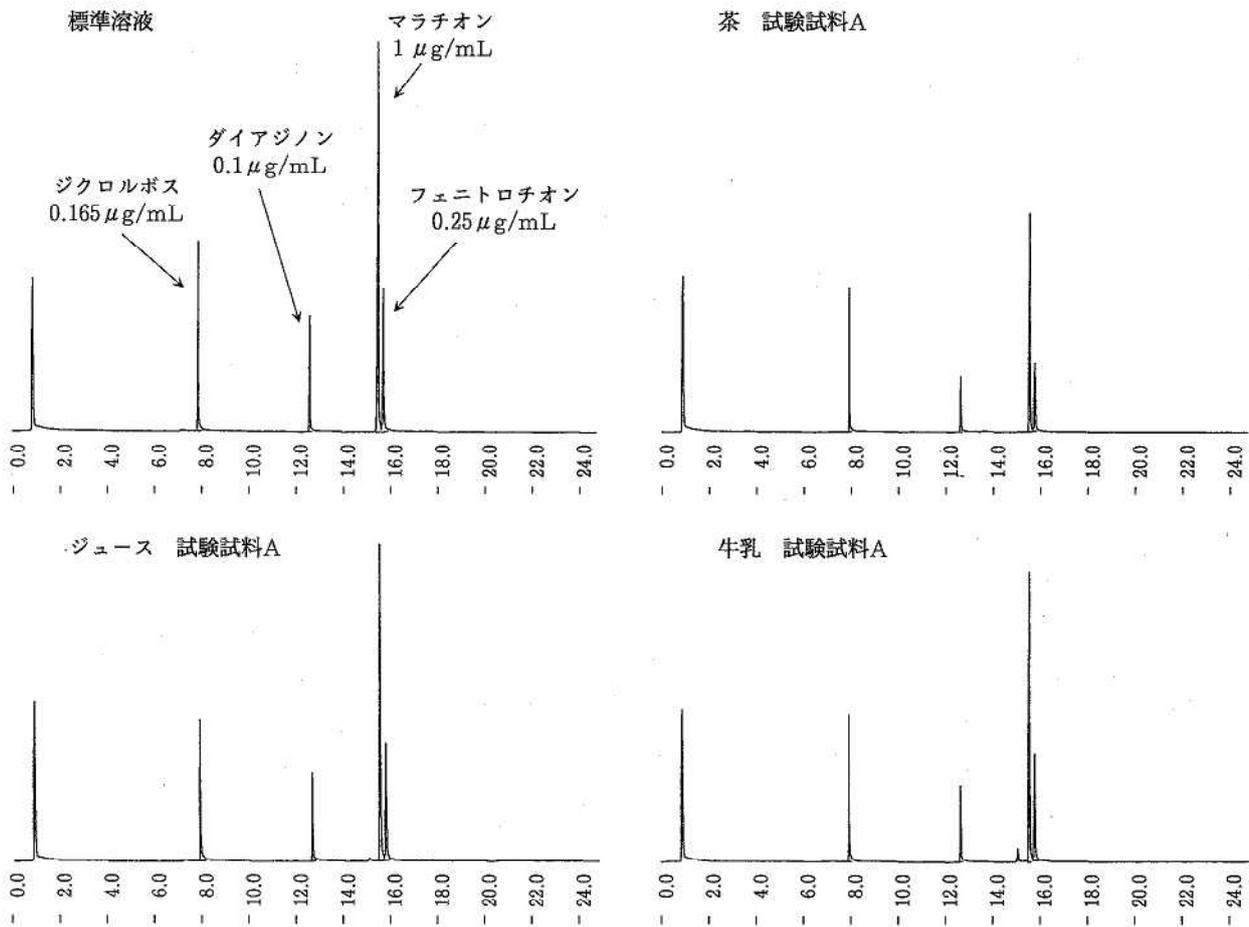


図 3 標準溶液及び試験溶液のガスクロマトグラム

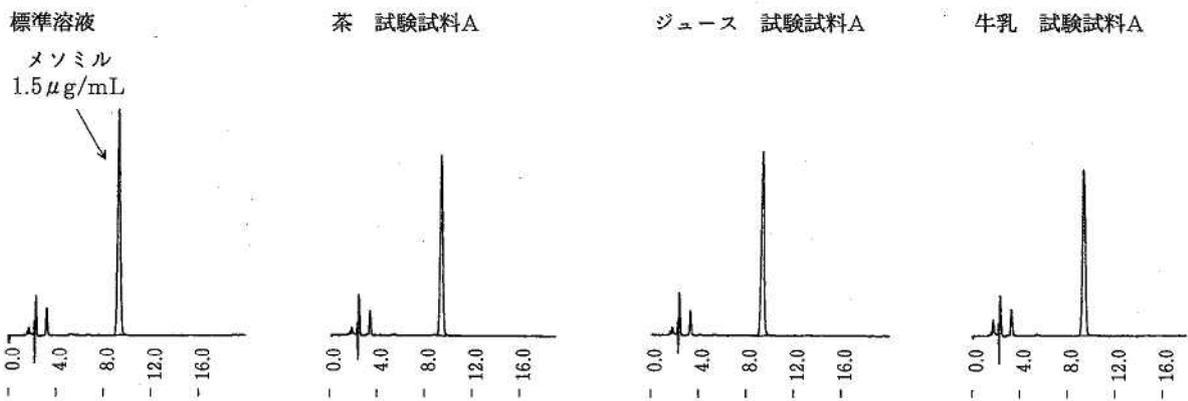


図 4 標準溶液及び試験溶液のHPLCクロマトグラム

カレー及び即席麺については、液体食品及びウスターソースで用いた方法をそのまま適用すると、食品の内部に含まれる固形物から農薬を抽出することができないので、厚生省通知による残留農薬迅速分析の処理法を参考にアセトン抽出の操作を加えることとし、ホモジナイズ等の操作性を考慮して、試料0.2gに蒸留水3mLを加えて攪拌した後、アセトン10mLを加えて試験溶液の調製

に用いた。その結果、いずれの食品もクロマトグラム上、妨害ピークはみられず、十分な精製効果が認められた。

本法では、前処理時間はウスターソースで60分以内、カレー及び即席麺で90分以内であった。

3・3 農薬製剤を添加した食品への適用

実際に発生する食品への農薬混入事件では、通常市販されている製剤が混入されることが大いに考えられる。

しかし、農薬製剤には有効成分以外に剤型により異なる補助剤が添加されている。そのため、今まで検討してきた農薬を有効成分とし、生産量の多い粒剤、粉剤、乳剤及び水和剤⁹⁾を剤型とする製剤を選び、それらが混入された場合、補助剤の本法に与える影響を検討した。

製剤の添加量は食品100mL又は100gに対して、乳剤19~65mg、粒剤194~210mg、粉剤3.15~3.48g、水和剤298~342mgとした。

その結果、液体食品及びウスターソースの場合、乳剤を添加した時、茶では白濁し乳化されていたが、ケイソウ土カラムからの抽出液ではエマルジョンは形成されず、また、クロマトグラムにも妨害ピークはなく、乳化剤の影響はみられなかった。牛乳、ジュース、ウスターソースでは、食品の色や性質のため乳化は確認できなかったが、いずれも茶と同様、影響はみられなかった。一方、水和剤、粒剤及び粉剤には鉱石物質が含まれているため、液体食品及びウスターソースでは沈でん物があり上澄液を試験試料としたところ、乳剤と同様に製剤中の補助剤の影響はみられなかった。

固体食品及びカレーの場合、乳剤及びその他の製剤については、分析工程において製剤中の補助剤の影響はみられず、エマルジョンも形成されなかった。

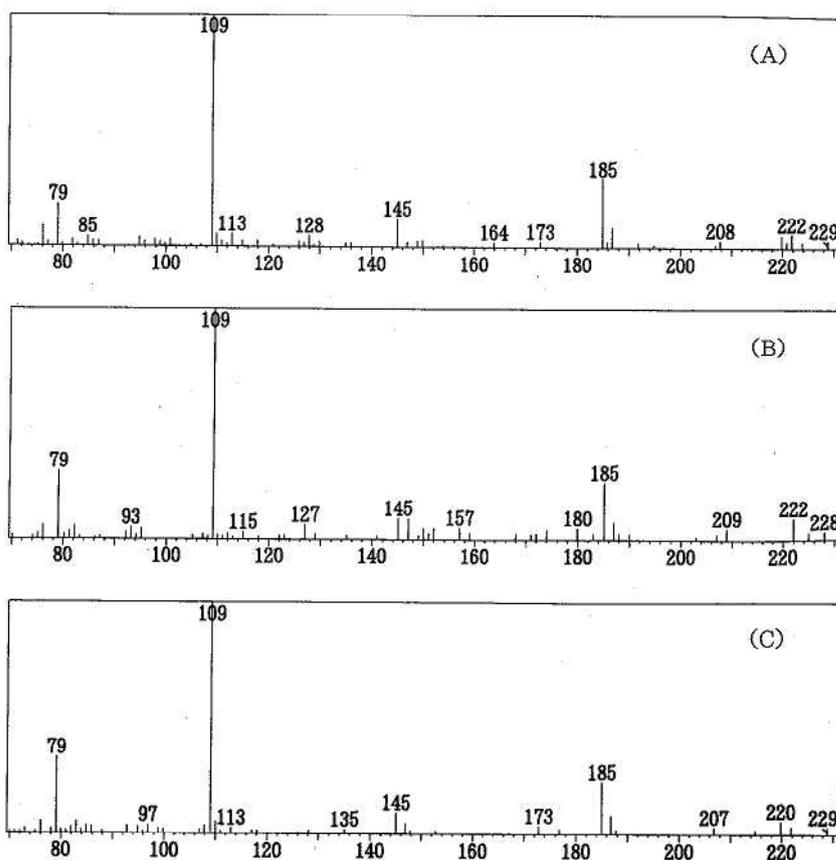
3・4 GC-MSによる定性分析

健康危機管理事例の発生時には、迅速かつ的確に原因物質を特定することが重要である。そこで、そのような時に、一般に定性分析で用いられているGC-MS法について、今回、この前処理法が適用できるか検討した。

本法に従い調製した試験溶液について測定したとき、図5に示すように、夾雑物質による影響もみられず、標準溶液と同様のマススペクトルパターンを示した。これより、GC-MS法による測定は対象とした5農薬について定性確認に有効であった。

3・5 添加回収試験

前報¹⁾と同様に、食品に各農薬を一日摂取許容量(ADI)を参考に添加し、試験試料とした。試験試料Aは、食品100mL又は100gに成人(体重50kg)のADIの



(A): ジクロロボス標準溶液
(B): ジクロロボス添加(カレー試験試料A)
(C): DDVP 乳剤添加(カレー)

図5 GC-MS測定によるマススペクトル

表2 試験試料中の農薬濃度

対象農薬名	試験試料中の農薬濃度 ($\mu\text{g/mL}$ 又はg)	
	A	B
有機リン系農薬		
ジクロロボス	165	16.5
ダイアジノン	100	10
フェントロチオン	250	25
マラチオン	1,000	100
カーバメイト系農薬		
メソミル	1,500	150

100倍量を添加した。また、試験試料Bの添加量は、Aの1/10とした。

各試験試料の濃度を表2に示した。

また、農薬製剤については、各有効成分が試験試料Aと同濃度になるように食品に添加し試験試料とした。

(1) 農薬標準品を食品に添加した場合の回収率

回収率を表3に示す。

有機リン系農薬については、回収率は試験試料AとB

表 3 農薬標準品を食品に添加した場合の回収率 (%)

食 品	試験試料	有 機 リ ン 系 農 薬				カーバメイト系農薬
		ジクロルボス	ダイアジノン	フェニトロチオン	マラチオン	メソミル
茶	A	82.4	50.1	49.1	59.5	79.6
	B	74.7	67.4	78.7	83.1	77.5
ジュース	A	71.8	75.5	80.4	80.3	81.0
	B	75.8	70.0	76.7	87.8	78.1
牛 乳	A	74.3	64.7	75.4	74.3	73.1
	B	84.2	81.5	82.0	96.3	73.3
ウスターソース	A	81.2	65.7	72.6	73.4	77.4
	B	102.6	59.0	86.8	83.6	81.6
カ レ ー	A	66.6	75.8	76.7	73.6	86.0
	B	60.9	83.2	85.3	89.2	89.9
即 席 麵	A	57.0	75.1	80.7	82.5	84.1
	B	60.6	91.2	106.1	104.7	88.6

表 4 農薬製剤を食品に添加した場合の回収率 (%)

剤 型	有 効 成 分	食 品					
		茶	ジュース	牛 乳	ウスターソース	カ レ ー	即 席 麵
乳 剤	ジクロルボス	114.2	120.7	146.6	135.6	124.1	130.1
	フェニトロチオン	91.7	101.8	99.0	99.3	135.1	106.7
粒 剤	ダイアジノン	66.1	69.2	88.2	84.0	96.6	70.1
粉 剤	マ ラ チ オ ン	87.8	78.1	92.2	82.3	98.1	98.8
水 和 剤	メ ソ ミ ル	95.5	89.4	82.3	66.0	99.5	92.7

でそれぞれ49.1~82.5%,59.0~106.1%であった。その中で、茶と即席麵では、フェニトロチオン、マラチオンの2農薬で添加濃度の違いによる回収率の差がみられた。また、牛乳ではマラチオンで、ウスターソースではジクロルボスでそれぞれ添加濃度による差がみられた。ジュース及びカレーについては、試料AとBの添加濃度の違いによる回収率の差はみられず、また回収率もそれぞれ70.0~87.8%, 60.9~89.2%と良好であった。

カーバメイト系農薬であるメソミルは6種類全ての食品について、試験試料AとBの添加濃度の違いによる回収率の差はなく、73.1~89.9%であった。

(2) 農薬製剤を食品に添加した場合の回収率
各有効成分の回収率を表4に示す。

回収率は、製剤に表示された有効成分の含有量より算出した。

フェニトロチオンを有効成分とするスミチオン乳剤はカレーで135.1%と高い回収率であったが、その他の試験試料では100%前後の回収率であった。また、ジクロルボスを有効成分とするDDVP乳剤は6種類全ての食品について回収率が100%を超えた。

一方、粒剤、粉剤及び水和剤は全ての食品について60%以上の回収率であった。すなわち、ダイアジノン粒剤は66.1~96.6%, マラチオン粉剤は78.1~98.8%, メソミルを含むランネート水和剤では回収率は66.0%~99.5%であった。

以上より、農薬製剤を添加した食品について本法を適応したところ、製剤中に含まれる補助剤の影響はみられず、良好な回収率が得られた。

4 ま と め

今回、前報¹⁾で確立したケイソウ土カラム抽出法について、試料の少量化を目的として検討を加えた。また、対象食品として前回の茶、ジュース、牛乳に加え、ウスターソース、カレー及び即席麵についても本法が適用できるか検討を行った。さらに、農薬製剤を食品に添加し、製剤中に含まれる補助剤の本法に与える影響を検討した。得られた結果は次のとおりである。

(1) 酢酸エチルを抽出液としたケイソウ土カラム抽出法について、試料と有機溶剤を少量化することができた。

(2) 複雑な夾雑物質や固形物を含む食品について検討した結果、本法の適用が可能であったことから、より広範囲な食品を対象にすることが可能であると考えられた。

(3) 農薬製剤を各食品に添加し本法への影響を検討したところ、抽出操作、同定、定量では製剤中の補助剤の影響はみられなかった。この結果から、本法は農薬製剤が混入された食品の分析に、充分有効であると考えられた。

(4) 本法を用いることにより、機器測定までに要する前処理の時間は液体食品及びウスターソースで60分以内、固形食品及びカレーで90分以内であった。

(5) GC-MS法による定性分析は、本法に従い調製した試験溶液を用いることにより有効であった。

文 献

- 1) 中村朋子, 砺波和子, 泉広栄: 石川保環研報, 37, 17-20 (2000)
- 2) 厚生省生活衛生局長通知: “残留農薬迅速分析の利用について” 平成9年4月8日, 衛化第43号 (1997)
- 3) 農林水産省農産園芸局植物防疫課監修: 農薬要覧 (2000年版), p83, 社団法人 日本植物防疫協会, 東京 (2000)

〔報 文〕

食品中に混入したパラコート及びジクワットの迅速分析法について (その2)

石川県保健環境センター食品薬品科学部 砺波 和子

キーワード: 食品混入, パラコート, ジクワット, 迅速分析

1 はじめに

和歌山毒物混入カレー事件等毒物による食中毒が全国的に発生し、健康危機管理の必要性が高まった。このような状況のもと、化学物質による中毒事件が発生した場合、地方衛生研究所には原因物質の特定等について重要な役割が求められる。

そこで、当センターでは、平成11年度より、食品中に混入した毒物等の迅速分析法の検討を行い、健康危機管理発生時に的確かつ迅速に対応できる分析体制の整備を進めている。

前報¹⁾では、パラコート、ジクワットが茶、牛乳等の飲料に混入したことを想定し、ヒドロサルファイト反応による定性試験及びHPLC、GC-MSによる定量・同定法の迅速化を検討しその結果を報告した。

今回は、前報¹⁾で報告した方法が固形食品や半固形食品の比較的食品成分が複雑なレトルトカレー、即席麺、ウスターソースについても適用可能かどうかを検討した。さらに、市販のパラコート・ジクワット製剤が混入した場合の製剤成分の影響について、前報¹⁾の対象食品である茶、牛乳等も含めて検討したので、その結果を報告する。

2 実験方法

2・1 標準品及び試薬

(1) 標準品

パラコートジクロリド、ジクワットジプロミドはジーエルサイエンス社製農薬標準品を用いた。

(2) 試薬等

過塩素酸は有害金属測定用、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウムはイオンペアクロマトグラフ用、テトラヒドロ

ほう酸ナトリウムは化学用、アセトニトリル、メタノールは高速液体クロマトグラフ用、酢酸エチルは残留農薬測定用、ヒドロサルファイトナトリウム、トリエチルアミン、炭酸カリウム(無水)、リン酸は試薬特級、塩化ニッケル(II)は試薬一級を用いた。

パラコート・ジクワット製剤はゼネガ社のプリグロックスL(パラコートジクロリド5.0%、ジクワットジプロミド7.0%含有)を用いた。

メンブランフィルターはザルトリウス社製、ミニザルトRC15、孔径0.45 μ mを用いた。

2・2 標準原液等の調製

(1) 標準原液及び標準溶液

パラコートジクロリド40mg、ジクワットジプロミド80mgを精秤し、水に溶かして20mLとし、標準原液とした。この標準原液を適宜分取し、水で希釈し添加用標準溶液とした。また、3%過塩素酸溶液及び水で希釈し検量線用標準溶液とした。

(2) 試液

1%ヒドロサルファイトナトリウム試液: ヒドロサルファイトナトリウム1gを0.1N-水酸化ナトリウム溶液に溶かして100mLとした。

2・3 試験試料

市販のレトルトカレー(以下「カレー」という)、即席麺、ウスターソース(以下「ソース」という)、茶飲料、オレンジジュース(以下「ジュース」という)、牛乳を試験試料とし、なお、カレーはフードプロセッサーで粉碎、即席麺は乳鉢で摩砕し、その他の試験試料はそのまま用いた。

2・4 試験方法

(1) 定性試験

試験試料1.0g又は1.0mLに水10mLを加え混和し、次

に1%ハイドロサルファイトナトリウム試液1mLを加え試験溶液とした。1%ハイドロサルファイトナトリウム試液の代わりに0.1N-水酸化ナトリウム溶液を加えたものを対照として、試験溶液が青～黄緑色を呈するかどうかで判定した。

(2) HPLCによる定量試験及びGC-MSによる同定試験

試験試料1.0g又は1.0mLに、3%過塩素酸溶液4mLを加え、よく混和した後、水で10mLとした。次いで、脱脂のためジクロロメタン5mLを加え2分間振とうし、遠心分離(3,000rpm, 5分間)した後、上澄み液をメンブランフィルターでろ過し、HPLC測定用検液とした。ソース、茶飲料、ジュース、牛乳についてはジクロロメタンによる脱脂操作を省略した。

また、HPLC測定用検液1mLに水4mLを加え、こ

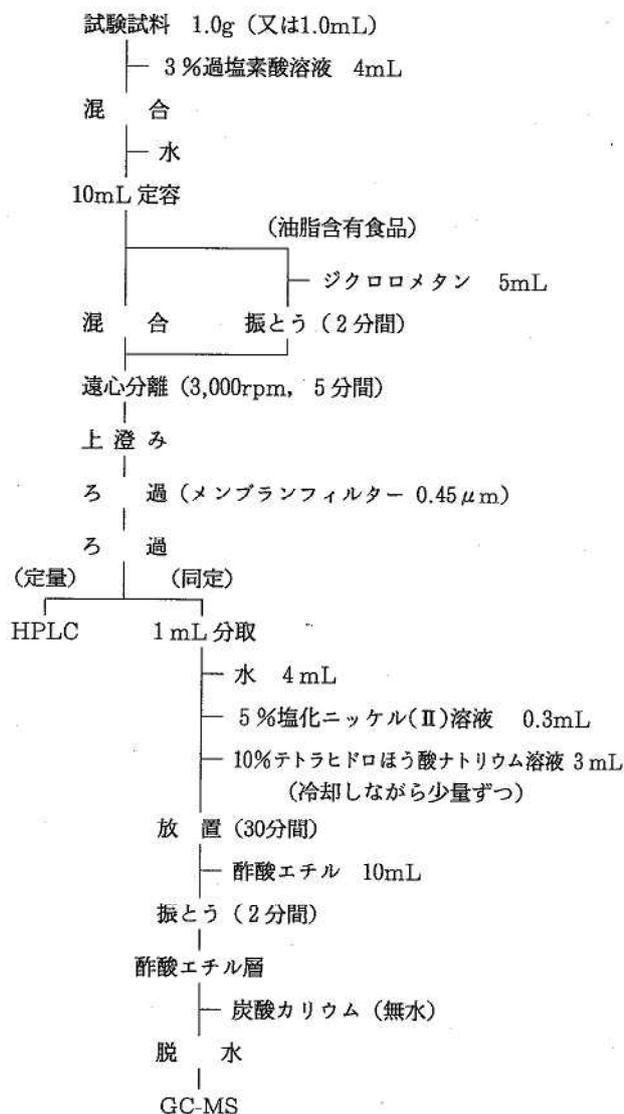


図1 分析方法のフロー

表1 HPLC装置及び測定条件

機種	島津 LC-9A
カラム	L-column ODS 4.6mm φ×25cm
移動相	トリエチルアミン・リン酸試液：アセトニトリル (95：5) トリエチルアミン・リン酸試液 〔 トリエチルアミン4.5mLを水425mLに加え、リン酸でpHを2.5に調整し、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム1.4gを加え溶解し、水で500mLとする。 〕
測定波長	290nm
流速	0.5mL/min
カラム温度	40°C
注入量	10µL

表2 GC-MS装置及び測定条件

機種	島津 GC-17A PARVUM QP5000
カラム	DB-1(0.32mm φ×30m, 膜厚0.25µm)
カラム温度	60°C(2min)→4°C/min→140°C→20°C/min→280°C(3 min)
注入口温度	280°C
インターフェース温度	250°C
キャリアーガス	ヘリウム
カラムヘッド圧	50kPa
イオン化法	EI
イオン化電圧	70eV
測定モード	Scan
注入量	1µL
注入方法	スプリットレス

れに5%塩化ニッケル(II)溶液0.3mLを加えた。次に、氷冷しながら10%テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液3mLを少しずつ加え、30分間放置した。これに酢酸エチル10mLを加え、2分間振とうした後、酢酸エチル層を分取し、炭酸カリウム(無水)少量で脱水し、GC-MS測定用検液とした(図1)。

2.5 装置及び測定条件

表1及び表2に示したとおりである。

2.6 添加試料の調製

(1) 標準品添加試料

前報¹⁾と同様、食品100gに対してパラコート、ジクワットの最大無作用量及びその1/10の量を添加することとし、表3に示す2種類の濃度の添加試料を調製した。

(2) 製剤添加試料

パラコートの含量表示をもとに、パラコートが食品100g中に最大無作用量及びその1/10の量が含まれるよう、表4に示す方法で添加試料を調製した。

表 3 標準品添加試料の調製

試験試料	濃度	調製方法
高濃度添加試料	パラコート200ppm ジクワット400ppm	カレー、ソース：10gに標準原液1mLを添加。 即席麺：1gに標準原液を水で10倍希釈したもの1mLを添加。
低濃度添加試料	パラコート20ppm ジクワット40ppm	カレー、ソース：10gに標準溶液を水で10倍希釈したもの1mLを添加。 即席麺：1gに標準原液を水で100倍希釈したもの1mLを添加。

注) 高濃度添加試料：食品100gに最大無作用量が混入したことを想定し、添加した。
低濃度添加試料：食品100gに最大無作用量の1/10量が混入したことを想定し、添加した。

表 4 パラコート・ジクワット製剤添加試料の調製

試験試料	濃度	調製方法
高濃度添加試料	パラコート200ppm ジクワット280ppm	茶飲料、ジュース、牛乳：50mLに製剤200μLを添加。 カレー、ソース：50gに製剤200μLを添加。 即席麺：1gに製剤4μLを添加。
低濃度添加試料	パラコート20ppm ジクワット28ppm	茶飲料、ジュース、牛乳：50mLに製剤20μLを添加。 カレー、ソース：50gに製剤20μLを添加。 即席麺：1gに製剤を水で10倍希釈したもの4μLを添加。

注) 製剤の含量表示をもとにパラコートの添加濃度が表3の標準品添加試料と同濃度になるように調製した。

3 結果及び考察

3・1 ハイドロサルファイト反応による定性試験

尿中のパラコート類の検査については、パラコート、ジクワットがアルカリ性でハイドロサルファイトを加えると還元され、それぞれ青色又は緑色を呈する原理²⁾を利用した緊急検査法が報告されている³⁾。前報¹⁾ではこの方法を茶等の飲料に応用し、パラコート、ジクワットの有無について判別が可能であることを報告した。今回は、食品自体の色が濃いもしくは食品成分の複雑なカレー、ソース、即席麺に前報の方法が適用できるかどうかを添加試料を用いて検討した。また、製剤成分の影響についても同様に検討した。

(1) 半固形食品、固形食品への適用性

標準品添加試料を用いて前報¹⁾の定性試験を行ったところ、表5に示すように、カレー、即席麺については高濃度及び低濃度の添加試料いずれにおいても、対照液と比較して明らかに青～黄緑色を呈し、パラコート、ジクワットの有無の判別は可能であった。しかし、ソースの場合、両添加試料とも色の変化が見られなかった。これは、1%ハイドロサルファイトナトリウム試液1mLを加えただけでは液性がアルカリ性とならなかったためであり、あらかじめ1N-水酸化ナトリウムで中和した後、同様の操作を行ったところ、高濃度添加試料では対照液とは明らかに色の変化がみられ判別可能となった。しかし、低濃度添加試料では色の変化は見られなかった。この原因としては、ソース自体の色の影響や食品成分の妨

害等が考えられる。

(2) 製剤による影響

結果は表5（製剤添加試料）に示すとおりである。茶飲料、ジュース、牛乳では、高濃度及び低濃度の添加試料いずれも対照液との色の違いが明確で、パラコート、ジクワットの有無についての判別は可能であった。しかし、カレー、即席麺については高濃度添加試料では判別可能であったが、低濃度添加試料では判別ができなかった。ソースについても、中和した後ハイドロサルファイト試液を加えると、高濃度添加試料については色が変化し判別できたが、低濃度添加試料については判別できなかった。カレー、即席麺、ソースの低濃度添加試料で色の変化がみられなかった原因として、食品成分あるいは製剤中の成分が影響しているのではないと思われる。

3・2 HPLC 測定用検液の調製

食品分析では、目的物質以外の妨害成分を除去するため前処理が重要である。しかも、健康危機管理発生時にはできるだけ迅速かつ確かな結果を出すことが要求されるため、短時間での前処理方法が必要となってくる。前報で対象とした茶飲料、ジュース、牛乳については、過塩素酸による除タンパク後、遠心分離した上澄み液をそのままHPLC測定用検液として使用した。しかし、今回の対象食品であるカレー、即席麺、ソースについては、過塩素酸による除タンパク後、遠心分離したとき、上澄み液が混濁しており、そのため、メンブランフィルターによるろ過を行った。その結果、ソースについては澄明な検液が得られ、回収率も88%以上と問題なかつ

表5 ハイドロサルファイトによる呈色

試験試料	カレー		即席麺		ソース		茶飲料		ジュース		牛乳		
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	
標準品 添加試料	高濃度添加試料	青緑色	黄土色	青色	淡黄褐色	茶色	茶色	(青緑色)	(黄色)	(青緑色)	(黄色)	(青緑色)	(黄色)
	低濃度添加試料	青色 がかった 黄土色	黄土色	薄い青色	淡黄褐色	茶色	茶色	(薄い青 緑色)	(淡褐色)	(薄い青 緑色)	(淡褐色)	(薄い青 緑色)	(淡褐色)
	高濃度添加試料 (中和処理)	-	-	-	-	暗い青色	焦げ茶色	-	-	-	-	-	-
	低濃度添加試料 (中和処理)	-	-	-	-	焦げ茶色	焦げ茶色	-	-	-	-	-	-
製剤 添加試料	高濃度添加試料	青色 がかった 黄土色	茶色	青色	青味 がかった 黄色	茶色	茶色	濃い青色	茶色	濃い青色	黄緑	濃い青色	わずかに 青味
	低濃度添加試料	茶色	茶色	淡黄色	淡黄色	茶色	茶色	青色	茶色	黄味 がかった 青色	黄色	青色	白色
	高濃度添加試料 (中和処理)	-	-	-	-	暗い青色	茶色	-	-	-	-	-	-
	低濃度添加試料 (中和処理)	-	-	-	-	茶色	茶色	-	-	-	-	-	-

注) I: 添加試料
II: 対照
() 内は前報の結果

表6 標準品添加試料の平均回収率

(n=5)

食品	試験試料	パラコート		ジクワット	
		回収率(%)	標準偏差	回収率(%)	標準偏差
カレー	高濃度添加試料	89.4	2.03	89.5	1.93
	低濃度添加試料	111.1	2.50	107.5	2.95
即席麺	高濃度添加試料	100.4	2.06	99.8	2.14
	低濃度添加試料	115.4	4.49	115.7	2.91
ソース	高濃度添加試料	88.5	2.61	88.1	2.57
	低濃度添加試料	117.7	2.29	89.4	1.11

たが、他の2食品は混濁状態のままであった。そこで、濁りについては油脂による影響と思われるため、ジクロロメタンによる脱脂操作を取り入れたところ澄明な検液が得られ、回収率も90%以上と良好であった。以上のことにより、前処理方法として、ソースは過塩素酸による除タンパクの後、メンブランフィルターによるろ過を行うこととした。また、カレー、即席麺については過塩素酸による除タンパクと同時にジクロロメタンによる脱脂を行い、水層をメンブランフィルターでろ過することとした。

3.3 添加回収試験

(1) 標準品添加試料

HPLC法による定量法の添加回収率は表6にみられるように、パラコートについては、高濃度添加試料で88.5~100.4%、低濃度添加試料で111.1~117.7%、ジクワットについては、高濃度添加試料で88.1~99.8%、低濃度添加試料で89.4~115.7%と良好な結果が得られた。

(2) 製剤添加試料

製剤添加試料の回収率は表7に示すとおり、高濃度添加試料については、パラコート84.6~102.2%、ジクワット84.4~107.5%、低濃度添加試料についてはパラコート58.8~102.2%、ジクワット74.6~100.3%であった。低濃度添加試料で若干回収率の低いものがあったが、そ

表7 パラコート・ジクワット製剤添加試料の回収率

食品	試験試料	パラコート(%)	ジクワット(%)
茶飲料	高濃度添加試料	96.3	98.2
	低濃度添加試料	102.2	97.0
ジュース	高濃度添加試料	95.8	97.5
	低濃度添加試料	90.3	94.7
牛乳	高濃度添加試料	92.1	93.7
	低濃度添加試料	71.1	74.6
カレー	高濃度添加試料	85.1	88.1
	低濃度添加試料	98.9	98.1
即席麺	高濃度添加試料	84.6	84.4
	低濃度添加試料	88.7	89.4
ソース	高濃度添加試料	102.2	107.5
	低濃度添加試料	58.8	100.3

れでも6割近くは回収されており、迅速分析法として十分役立つと考えられる。

3・4 GC-MSによる同定

GC-MSによる確認を行うためには、パラコート、ジクワットを揮発性のある還元体とすることが必要であり、前報¹⁾の方法を用いて、今回の対象食品であるカレー、即席麺、ソースの添加試料及び製剤添加試料について確認を行ったところ、すべての添加試料で確認が可能であった。

4 ま と め

前報¹⁾で検討したパラコート、ジクワット混入食品迅速分析法が、カレー、即席麺、ソースを対象食品とした場合でも適用可能かどうか、また、パラコート、ジクワットが市販製剤として食品中に混入した場合にもその分析法が適用できるかどうかについて検討を行ったところ、次のような結果が得られた。

(1) ハイドロサルファイトによる定性試験では、低濃度の添加試料で食品の種類によってはパラコート及びジクワットの有無の判別ができないものがあった。しかし、最大無作用量を基準とした濃度については、試験溶液のpHがアルカリ性になっていることを確認した上で操作を行えば、いずれの食品も判別は可能であった。急性中

毒は、今回検討した最大無作用量より高濃度の試料で発生すると考えられるので、急性中毒事故等緊急時の原因究明のためのスクリーニングには有用と思われる。

(2) HPLCによる定量方法及びGC-MSによる同定方法を図1に示す方法に改良した。この方法による回収率は、今回対象としたカレー、即席麺、ソースでパラコート88.5～117.7%、ジクワット88.1～115.7%と良好な結果が得られた。また、製剤を添加した場合でもパラコート58.8～102.2%、ジクワット74.6～107.5%と低いものでも6割近くの回収率が得られ、GC-MSによる確認もすべての試験試料で確認できた。このことより、本分析方法は緊急事態に十分対応できるものとする。

(3) 前処理からHPLC測定に要する時間は1～2時間、HPLCでパラコート、ジクワットが検出された場合、さらにGC-MSによる確認に約2時間必要であり、全工程にかかる時間は約4時間程度である。

文 献

- 1) 砺波和子：石川保環研報，37，10—16（2000）
- 2) 日本薬学会編集：薬毒物化学試験法と注解，南山堂，東京（1992）
- 3) 吉村正一郎，早田道治，山崎 太，森 博美：急性中毒情報ファイル第3版，廣川書店，東京（1998）

〔報 文〕

固相抽出法による底質試料中農薬の一斉分析

石川県保健環境センター化学物質・大気科学部 北野 肇 一

キーワード：底質、固相抽出、積層カラム

1 はじめに

河川、湖沼等の水底堆積物（以下「底質」という。）には、その水域に流出された有機化学物質が比較的長期に蓄積しており、底質は水域の汚染状態を把握するための重要な媒体であると捉えられている。環境省が昭和49年から実施している化学物質環境安全性総点検調査¹⁾においても、底質からの有害な有機化学物質の検出割合が水質のそれより高くなっている（表1）。底質に蓄積された有害な有機化学物質は、底生生物や魚類等の生物へ直接影響を及ぼすことから、底質中の有機化学物質のモニタリングは有用であり、その測定分析方法の確立が待たれているところである。

底質試料に含まれている有機化学物質の前処理方法としては、従来からアセトン又はジクロロメタンなどの溶媒で液々抽出した後、シリカゲルクロマトグラフィーにより目的成分を分画する方法が採られている。この方法は対象成分を選択的に取り出すことに重点が置かれているため、妨害となる不純物との分離が不十分で、迅速性に欠ける点がある。

そこで、本研究では、底質試料中の残留農薬を一斉に分析することを目的として、試料中の妨害物質を除去し、簡易で迅速に前処理できる方法を検討した。妨害物質の

除去方法としての固相抽出法は、水試料の分析²⁾⁻⁴⁾に多用されているが、底質試料への適用は未成熟な段階である。本報では、底質試料の前処理法として活性炭を含む積層カラムを主にいくつかの固相カラムについて検討した結果を報告する。

2 実験方法

2・1 試薬及び器具

ゴルフ場で使用されている農薬の中から28成分を選び、測定対象農薬とした。測定対象農薬及び測定イオンを表2に示した。

対象農薬の標準品は、和光純薬⁵⁾又は関東化学⁶⁾の製品を使用し、10 µg/mlのアセトン混合標準液を調製した。

また、有機溶媒のアセトン、アセトニトリル、酢酸エチル、n-ヘキサン、ジクロロメタンおよび無水硫酸ナトリウム、塩化ナトリウムは、和光純薬⁵⁾の残留農薬試験用を用いた。測定用内部標準液は、Cambridge Isotope Laboratories製のナフタレン-d₈、アントラセン-d₁₀、フルオランテン-d₁₀、p-ターフェニル-d₁₄をそれぞれ100 µg/mlの濃度でヘキサンに溶かして調製した。

固相抽出カラムの検討には、次の3種類のものを用いた。すなわち、①グラファイトカーボンブラックのENVI-Carbカラム（40~100 µm, 500mg, Supelco Inc.社製）にシリカゲルカラム（55~105 µm, 690mg, Waters社製Sep-Pak Plus）を、②ENVI-Carbカラムにフロリジルカラム（50~200 µm, 910mg, Waters社製Sep-Pak Plus）を結合した2種類の単層連結カラムと、③ENVI-Carb（500mg）、アミノプロピル化学結合シリカゲル（LC-NH₂, 40 µm, 400mg）、シリカゲル（40 µm, 600mg）の3層を積層した多層カラム（Supelco Inc.社製、商品名スペルクリン、以下「積層カラム」と

表1 環境省の環境調査結果における検出状況

(昭和49年~平成11年度)

	水質	底質	魚類
調査物質数	752	729	238
検出物質数	144	229	98
検出割合(%)	19.1	31.4	41.2

(注)調査地点、56地点は全国にわたり設定され、各地点の調査対象物質は地域の特性に応じて設定された。

Simultaneous Determination of Pesticides in Sediment using Solid Phase Extraction by KITANO Keiichi (Chemical & Air Quality Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

表2 測定対象農薬と測定イオン

No.	農 薬	定量イオン (m/z)	モニターイオン (m/z)
1	Trichlorfon	109	145
2	Etridiazole	211	183
3	Chlorneb	191	206
4	Benfluralin	292	264
5	Monocrotophos	127	192
6	Pencycuron	125	180
7	Simazine	201	186
8	Propyzamide	173	145
9	Diazinon	179	137
10	Chlorthalonil	266	263
11	Terbucarb	205	220
12	Tolclofos-methyl	265	267
13	Carbaryl	144	115
14	Metalaxyl	206	192
15	Fenitrothion	277	125
16	Chlorpyrifos	197	314
17	Pendimethalin	252	281
18	Captan	149	79
19	Methyldymron	107	119
20	Chlorfenvinphos	267	323
21	Isofenphos	213	185
22	Napropamide	128	271
23	Butamifos	286	200
24	Isoprothiolane	162	189
25	Flutolanil	173	145
26	Isoxathion	105	177
27	Mepronil	119	269
28	Pyridaphenthion	340	188

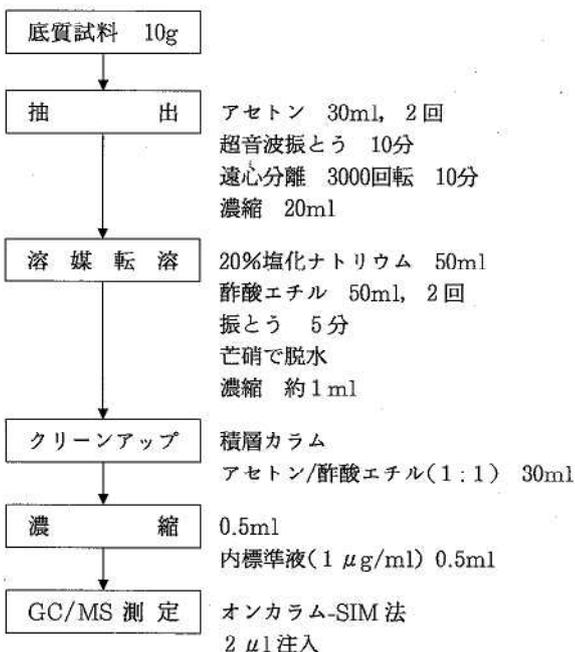


図1 分析操作フロー(1)

いう。)である。

2・2 供試底質

底質試料は、金沢市内を流下する都市河川である犀川の河口部(A)と上流部(B)の2地点のものを用いた。各底質の含水率及び強熱減量は、底質A 56.2%, 5.4%, 底質B 31.0%, 2.3%であった。

2・3 装置及び測定条件

GC/MSの装置及び測定条件は以下のとおりである。

使用機種:(GC) Hewlett-Packard 5890 Series II
(MS) 日本電子製 JMS-SX102A

使用カラム: Ultra-2 5%フェニルメチルシリコン
25m×0.31mm, 膜厚 0.52µm

カラム温度:	設定温度	保持時間	昇温勾配
	50°C	1分	20°C/分
	170	0	1
	180	0	10
	280	—	—

注入モード: オンカラム法

インターフェース温度: 250°C

キャリアーガス: He, 35kPa

イオン源: 250°C, イオン化エネルギー70eV

イオン化電流300µA

イオン化法: EI

測定モード: SIM法

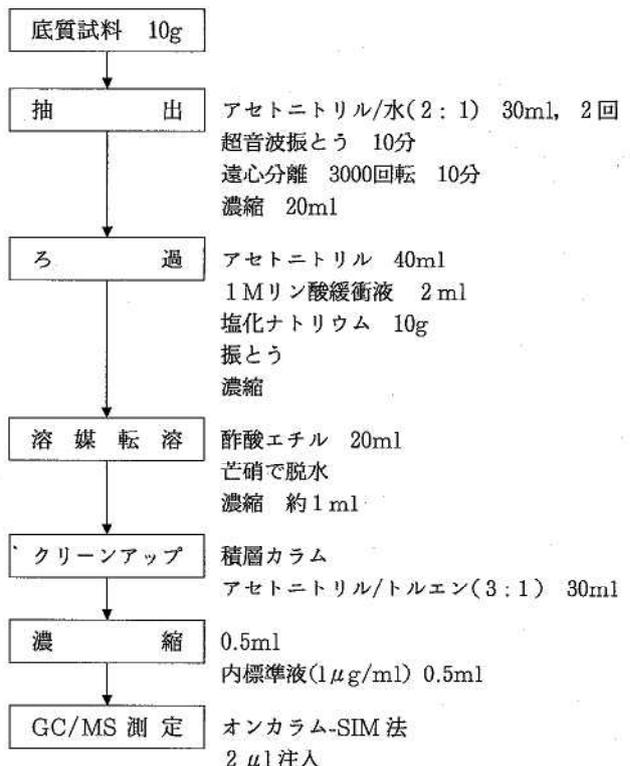


図2 分析操作フロー(2)

2・4 分析操作

図1及び2に分析法の概要を示す。

(1) アセトン抽出法

底質試料10g(湿重)を50ml共栓遠沈管に取り、アセトン30mlを加え、ガラス棒でかき混ぜ分散させた後、超音波で10分間抽出を行う。抽出後3000rpmで10分間遠心分離を行い、アセトン層を分取する。更に同様な抽出操作を行いアセトン層を合わせた。アセトン層を200ml分液ロートに移し、20%塩化ナトリウム溶液50mlを加え、酢酸エチル50mlを加えて、5分間振とうし、酢酸エチルに転溶する操作を2回行う。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで脱水し、ロータリーエバポレーターで濃縮、さらに窒素ガスを吹き付けて約1mlとする。クリーンアップは、まず、固相カラムカートリッジをあらかじめ溶出溶媒10mlで洗浄した後、この抽出液に溶出溶媒4mlを加え、残留物を溶かし、3種類の固相抽出カラムに負荷した。次に、溶出溶媒30mlで成分をカラムから溶出させた。溶出液を40°C以下の水浴上ロータリーエバポレーターで3~5mlまで減圧濃縮し、窒素ガス気流により0.5mlまで濃縮し、これに測定用内標準液(1µg/ml)0.5mlを加えたものを測定用試料液とした。

(2) アセトニトリル抽出法

底質試料10gを共栓遠沈管に取り、アセトニトリル/水(2:1)30mlを加え、(1)と同様に超音波抽出、遠心分離を2回を行い、アセトニトリル層を分取する。アセトニトリル層を200ml分液ロートに移し、アセトニトリル40ml、1Mリン酸緩衝液2mlを加える。次に、塩化ナトリウム10gを加え5分間振とうし、アセトニトリル層を分離する。アセトニトリル層をロータリーエバポレーターで濃縮し、酢酸エチル20ml加え転溶する。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで脱水し、窒素ガスを吹き付けて約1mlまで濃縮する。以後アセトン抽出法と同様にクリーンアップを行い、試料液を調製した。

3 結果と考察

3・1 固相抽出用充填剤の検討

底質試料中の有機化学物質を、アセトン又はアセトニトリルといった有機溶媒で抽出した場合、その抽出液には、炭水化物、脂肪、そしてフミン酸、フルボ酸などの腐植質をはじめとした種々の有機化学物質が含まれ、その極性範囲も広い⁹⁾。従来からこれらの分離にシリカゲルが用いられているが、シリカゲルは高極性物質との分離に有効であるが、底質に多く含まれている低極性の多環芳香族化合物やフェノールなどの酸性物質の分離には有効ではない。

そこで、多環芳香族等に吸着力の強い活性炭を主たる充填剤とした3種類の固相カラムを用いた^{6)~10)}。単層連結カラムは、いずれも2連式で、ENVI-Carbだけでは油脂や色素の除去が不十分であることから、シリカゲル又はフロリジルカートリッジを連結して対応したものである。もう一つは、単層連結カラムに用いた充填剤の間にLC-NH₂を挟んだ積層カラムを使用した。LC-NH₂は脂質や酸性物質などに除去効果の高いアミノプロピル化合物であり、特にフェノール系色素の除去に有効とされるものである。

固相の充填剤に応じ、また吸着物質の極性の違いにより溶出溶媒を選択する必要があった。溶出溶媒としては、妨害物質をできるだけ活性炭系で保持し農薬類のみを溶出できるものとして、中極性の溶媒を選択することにした。中極性溶出溶媒として、極性の低い溶媒に極性のより高い溶媒を加えた混合溶媒3種で溶離状態を観察した。3種の混合溶媒は、アセトン/酢酸エチル(1:1)、アセトン/ジクロロメタン(1:4)、アセトニトリル/トルエン(3:1)である。

底質の抽出液は、底質Aをアセトン又はアセトニトリルで抽出し酢酸エチルに転溶したもの1mlを用いた。単層連結式では、いずれの溶出溶媒を用いても溶出液は肉眼で確認できるほどの着色がみられ、精製が不十分であることが判明した。これに対して、3層式の積層カラムでは、約50mlの溶出溶媒を流しても着色が認められなかったことから、底質試料中の不純物除去に有効な多層カラムと考え、底質中に含まれている農薬の精製に用いることとした。

3・2 積層カラムにおける溶出量とカラム回収率

あらかじめ溶出溶媒10mlで洗浄した積層カラムに、混合農薬5µgを負荷し、溶出液の分画を行った。溶出液30mlまでは5mlごとに分画し、その後70mlまでは10mlずつの画分を分取した。上記の3種類の混合溶媒を用いて溶出量と回収率を測定した。なお、負荷した混合農薬は、トリクロホン、モノクロトホス、ペンシクロンの3成分を除く25成分とした。その結果は表3に示したとおりである。

溶出溶媒によって幾分ばらつきはみられるものの大部分の農薬は15mlまでに溶出した。さらに、15ml以後も溶出がみとめられたものは、クロロネブ、クロロタロニル、テルブカリブ、トリクロホスメチルの4農薬であった。クロロタロニル、トリクロホスメチルは、オクタノール/水分配係数も大きいことから活性炭に吸着しやすく、溶出しにくい成分とみられ、溶出時間も長く要したものと考えられる。

カラム回収率は、アセトン/酢酸エチルとアセトニト

表 3 積層カラムを用いた溶出量とカラム回収率

No.	農 薬	アセトン/酢酸エチル		アセトン/ジクロロメタン		アセトニトリル/トルエン	
		溶出量 (ml)	カラム回収率 (%)	溶出量 (ml)	カラム回収率 (%)	溶出量 (ml)	カラム回収率 (%)
1	Trichlorfon	—	—	—	—	—	—
2	Etridiazole	0—15	114	0—10	126	0—15	83
3	Chlorneb	0—20	45	0—25	102	0—30	24
4	Benfluralin	0—15	103	0—10	84	0—15	83
5	Monocrotophos	—	—	—	—	—	—
6	Pencycuron	—	—	—	—	—	—
7	Simazine	0—10	105	0—10	57	0—10	101
8	Propyzamide	0—10	99	0—10	74	0—15	101
9	Diazinon	0—10	88	0—10	11	0—10	79
10	Chlorthalonil	15—50	56	5—40	68	5—40	98
11	Terbucarb	0—15	95	0—15	72	0—20	115
12	Tolclofos-methyl	0—20	97	0—15	72	0—20	99
13	Carbaryl	0—5	25	—	0	0—10	53
14	Metalaxyl	0—10	96	0—10	1	0—10	83
15	Fenitrothion	0—10	66	0—10	9	0—10	42
16	Chlorpyrifos	0—15	105	0—10	75	0—15	111
17	Pendimethalin	0—15	145	0—10	111	0—15	110
18	Captan	0—5	89	—	0	0—10	72
19	Methyldymron	0—5	46	—	0	0—5	172
20	Chlorfenvinphos	0—10	143	0—10	100	0—15	111
21	Isofenphos	0—10	136	0—5	1	0—10	152
22	Napropamide	0—15	99	0—10	62	0—15	84
23	Butamifos	0—10	177	0—10	11	0—10	62
24	Isoprothiolane	0—15	142	0—5	20	0—15	152
25	Flutolanil	0—10	75	0—10	17	0—10	110
26	Isoxathion	0—15	128	0—10	116	0—15	122
27	Mepronil	0—5	27	0—5	1	0—10	70
28	Pyridaphenthion	0—10	159	0—10	174	0—10	82

リル/トルエンの両混合溶媒は良好であったが、アセトン/ジクロロメタンを用いた場合、回収率の高い成分もあるものの約半分は50%以下の回収率しか得られなかった。この混合溶媒は、ジクロロメタンの混合比率が高く、他の溶媒より極性が低いため、カラムから十分溶出しなかったものと考えられる。アセトン/酢酸エチルとアセトニトリル/トルエンの溶出溶媒で回収率を比較すると、クロロネブとフェニトロチオンとでは前者の方の、カルバarylとメプロニルとでは後者の方の回収率が高かった。両溶出溶媒とも農薬の回収率は概ね70%以上であった。

以上の結果、底質試料中からの測定対象農薬の溶出には、アセトン/酢酸エチルとアセトニトリル/トルエンの両溶媒の使用が有効であるとし、溶出溶媒量は安全を見込んで30mlとした。

3・3 底質への添加回収試験

有機物含有量に差がある2種類の底質(A, B)に混合農薬(28成分) 5 μg を添加し、前記の方法で抽出及び固相によるクリーンアップを行い、回収試験(底質A: n=5, 底質B: n=2)を行った。溶出溶媒は、アセト

ン/酢酸エチルとアセトニトリル/トルエンの2種類である。その結果は表4のとおりである。図3にアセトン/酢酸エチルを用いた場合のクロマトグラム例を示した。

溶出溶媒としてアセトン/酢酸エチルを用いた場合、底質Aでの回収率は、クロロタロニル0%、キャプタン39%、クロロネブ75%、メチルダイムロン79%、それ以外の24成分では80%以上の良好な結果が得られた。一方、底質Bでは、底質Aよりさらに回収率の向上がみられた。アセトニトリル/トルエンで溶出した場合の回収率は、底質Aでは、クロロタロニル27%、トリクロロホン42%、エトリジアゾール68%、クロロネブ65%の4成分が70%未満で、モノクロトホス75%、ダイアジノン77%、トリクロホス・メチル77%、キャプタン78%、クロルフェンビンホス79%の5成分が80%未満であり、その他の19成分が80%以上の回収率であった。同様の溶媒を用いた底質Bでの回収率は、底質Aとほとんど同じ値が得られた。以上の結果から、溶出溶媒としては、アセトン/酢酸エチルの方がアセトニトリル/トルエンより回収率の高い農薬が多くみられた。回収率の低い農薬はいずれも活性

表4 底質への添加回収試験結果

No.	試料 溶出溶媒 農薬	底質 A		底質 B	
		アセトン/酢酸エチル	アセトニトリル/トルエン	アセトン/酢酸エチル	アセトニトリル/トルエン
		回収率(変動係数(%))	回収率(変動係数(%))	回収率	回収率
1	Trichlorfon	89 (4.6)	42 (3.6)	102	20
2	Etridiazole	86 (2.1)	68 (1.9)	87	71
3	Chlorneb	75 (1.7)	65 (1.4)	80	69
4	Benfluralin	111 (1.1)	89 (3.6)	95	85
5	Monocrotophos	81 (1.8)	75 (1.6)	79	85
6	Pencycuron	102 (0.7)	84 (2.5)	98	77
7	Simazine	87 (0.7)	84 (1.7)	89	83
8	Propyzamide	99 (1.1)	92 (1.9)	98	86
9	Diazinon	86 (0.7)	77 (1.8)	91	81
10	Chlorthalonil	0 (-)	27 (4.8)	36	76
11	Terbucarb	87 (0.3)	83 (1.5)	90	82
12	Tolclofos-methyl	82 (0.4)	77 (1.5)	86	78
13	Carbaryl	95 (2.0)	89 (3.1)	98	90
14	Metalaxyl	93 (1.3)	86 (2.5)	96	86
15	Fenitrothion	104 (1.3)	102 (1.1)	100	87
16	Chlorpyrifos	94 (0.6)	91 (2.0)	92	82
17	Pendimethalin	104 (0.9)	103 (2.1)	86	76
18	Captan	39 (0.4)	78 (7.2)	102	103
19	Methyldymron	79 (1.4)	80 (1.9)	74	76
20	Chlorfenvinphos	82 (2.3)	79 (2.6)	81	77
21	Isofenphos	103 (0.8)	92 (3.7)	54	80
22	Napropamide	99 (0.9)	92 (1.8)	100	91
23	Butamifos	101 (1.9)	93 (2.5)	83	81
24	Isoprothiolane	95 (1.1)	88 (2.3)	95	92
25	Flutolanil	93 (1.5)	87 (2.1)	100	90
26	Isoxathion	104 (1.9)	97 (3.0)	109	101
27	Mepronil	95 (0.8)	90 (1.5)	99	89
28	Pyridaphenthion	101 (2.0)	89 (1.2)	103	91

(注) 回収率の単位: %

TIC Range: m/z 95 to 500 Output RT Range: 4.23 to 30.19 min
7680218

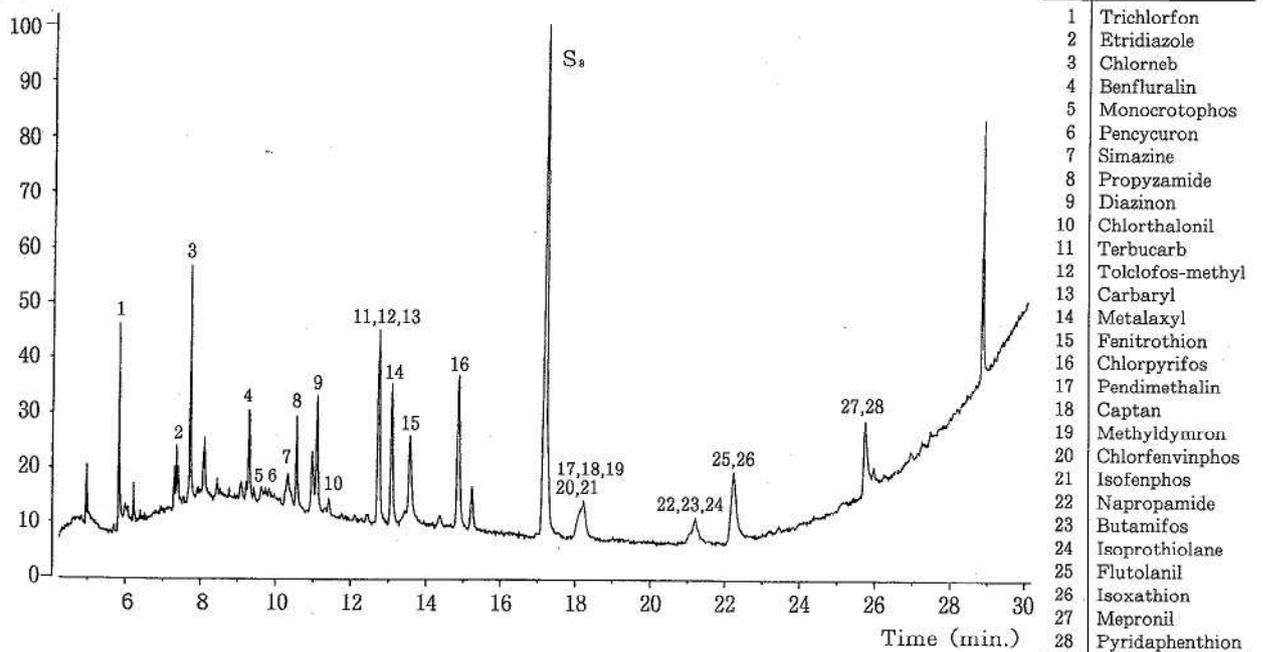


図3 アセトン/酢酸エチル溶出によるクロマトグラム (GC/MS-Scan 測定)

炭からの脱離が十分にできていないと考えられ、これらの化合物は極性が比較的高く塩素を有する化合物であった。各農薬の回収率の変動係数をみると、アセトン/酢酸エチルにあってはトリクロロホンの4.6%を除くと他の成分は2.3%以下で比較的高い精度の結果を得た。一方、アセトニトリル/トルエンの場合、キャプタン7.2%、クロロタロニル4.8%を除くその他の農薬について4%以下の結果であった。

したがって、積層カラムによる回収率、変動係数及び底質試料からの抽出操作過程の煩雑さを考慮して、溶出溶媒としてはアセトン/酢酸エチル(1:1)を使用する方法が薦められる。なお、本法による検出限界は、トリクロロホンとクロロタロニルを除き、0.006~0.048 $\mu\text{g/g}$ の範囲であった。

4 ま と め

固相抽出法は、水試料などのように不純物が少ない試料から目的成分を取り出すのに多用されているが、油分や色素などの妨害成分を多く含む底質試料の前処理に使用されている例は極めて少ない。本研究では、底質試料中の残留農薬を迅速に一斉分析することを目的として、固相抽出法の適用性について検討した。

固相カラムに含まれる充填剤の量及び保持性質の違いから、3層式の積層カラム(ENVI-Carb/ NH_2 /silica)を選択した結果、底質試料からの妨害成分の除去を、より簡易で迅速に行えることが判明した。

すなわち、底質試料からアセトン抽出し、酢酸エチルに転溶後、積層カラムを用いアセトン/酢酸エチル(1:1)で溶出させ、GC/MS(SIM)で測定を行う方法である。本法は特殊な装置や器具を必要とせず、市販の固相カラムを使うことで底質試料中の農薬の多くを一斉分

析することが可能である。

また、この方法は農薬だけでなく、他の有害な有機化学物質を底質試料から同時に分析を行う場合にも比較的効率よく適用できるものと考えている。

文 献

- 1) 環境省環境保健部環境安全課：平成12年度版化学物質と環境(2001)
- 2) 中井信司, 小椋登志明, 山本仁史, 五十嵐小百合, 豊口良彦, 中本雅雄：大阪府公害監視センター所報, 16, 89—95(1995)
- 3) 飯島絵理子, 佐々木俊哉, 石井誠治, 浦野紘平：第30回日本水環境学会講演集, 439(1996)
- 4) 藤本千鶴, 吉澤正：第7回環境化学討論会講演要旨集, 198(1998)
- 5) 金沢純：農薬の環境科学, p103—117, 合同出版(株), 東京(1992)
- 6) Antonio Di Corcia, Marcello Marchetti：Anal. Chem. 63, 580—585(1991)
- 7) Julie Fillion, Ralph Hindle, Mario Lacroix, Jennffer Selwyn：J. AOAC International 78(5), 1252—1266(1995)
- 8) 平井佐紀子, 陰地義樹, 佐々木美智子：日本食品衛生学会誌, 36, 635—638(1995)
- 9) 白井裕治, 鈴木重孝, 日比野洋, 早川敏明：分析化学, 46(2), 121—130(1997)
- 10) 飯田勝彦, 安部明美, 三村春雄, 庄司成敏, 大家知泰：第7回環境化学討論会講演要旨集, 306(1998)
- 11) 北野肇一, 南由美子：石川保環年報, 33, 107—114(1997)

〔報 文〕

環境大気試料と土壌試料中のダイオキシン類組成の比較

石川県保健環境センター化学物質・大気科学部 柿本 均・岡 秀雄
原田 由美子・牛島 茂

キーワード：ダイオキシン類, PCDDs, PCDFs, 同族体, 異性体組成

1 はじめに

環境試料中のダイオキシン類の起源は、その同族体及び異性体の組成を解析することにより推定が可能であると言われている^{1)~3)}。燃焼源から放出されたダイオキシン類は環境大気中で粉じんに着着して、またはガス状の形態をとりながら一部は地表面または水面に沈着する^{4)~7)}。一方、土壌や底質などにはこれとは別に、かつて広範囲に使用された塩素系農薬の不純物として環境中に放出されたダイオキシン類が存在している^{8)~10)}。燃焼由来及び農薬由来のダイオキシン類には、それぞれ特徴的な異性体組成が見られることから、環境試料中のダイオキシン類の分析結果をそれらと比較し、また、統計的な手法により個々の起源の寄与分を推定する試みが行われている²⁾¹¹⁾¹²⁾。

ここでは、環境媒体として隣接し、物質収支（主に沈着）による相互の影響が大きいと考えられる、環境大気と土壌のダイオキシン類分析結果から、同族体組成や特徴的ないくつかの異性体の組成に着目して、これら2媒体間の影響の有無について考察し、併せて近隣の発生源と気象条件の影響についても述べる。

2 試料の採取と実験方法

2.1 試料の採取

環境大気試料は、石川県内の6地点（小松市2地点、加賀市、松任市、高松町、七尾市各1地点）で季節ごとに1日、ハイボリウム・エアサンプラー（柴田科学HV-1000F）を用いて、流量約700l/minで24時間採取を行った。大気の積算吸引量は約1000m³である。土壌試料は大気の採取地点の近傍で3カ所ずつ計18地点で春季に1

回採取した。採取方法は、『ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル』（環境庁土壌農業課）に基づく5地点混合方式による。土壌の採取地点は、長期間にわたり土の移動がないことを条件に、主に公園、小学校等の校庭及び神社などを選定した。大気と土壌の採取地点の概要を表1に示す。

2.2 試薬と標準物質

ダイオキシン類定量のための混合標準液及びスパイクとして添加する¹³Cラベル化体混合溶液はWellington社製のものを使用した。抽出、希釈及びガラムクリーンアップの際の溶出等に用いる溶媒類（トルエン、アセトン、n-ヘキサン）はすべて関東化学製のダイオキシン類分析用を使用した。

2.3 試料の前処理

採取した試料の前処理は、『有害大気汚染物質測定方法マニュアル（ダイオキシン類及びPCBs）』（環境庁大気規制課）及び前述の『ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル』に準拠して実施した。ただし、ポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン（PCDDs）及びポリ塩化ジベンゾフラン（PCDFs）とコプラナーPCB類（Co-PCBs）との分画操作は、活性炭充填カラムを装着した高速液体クロマトグラフ装置（HPLC）を使用した。

2.4 GC/MS測定とデータの処理

前処理がすべて終了した検液は、ヒューレット・パッカード社及び日本電子（株）製の高分解能GC/MS（HP-6890+MS-700D）装置に注入してSIM測定を行った。定量とモニター用のイオンはすべて前述のマニュアルどおりの質量数とした。毒性を有し、環境調査の対象となっているダイオキシン類のうち、4塩化体から6塩化体までのPCDDsとPCDFsはキャピラリーカラムSP-2331

Comparison of Compositions of Polychlorinated Dibenzop-dioxins (PCDDs) and Dibenzofurans (PCDFs) in Environmental Atmosphere and Soil. by KAKIMOTO Hitoshi, OKA Hideo, HARADA Yumiko, USHIJIMA Shigeru (Chemicals & Air Quality Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

表 1 試料地点の概要

採取地点	地点名 現況	小松市①			小松市②		
		郊外の田園地帯, 2階建の建物のテラス			市街地に近い住宅地, 2階建の建物のテラス		
大気採取地点	地点名 現況	小松市①-(1) 児童公園	小松市①-(2) 児童公園	小松市①-(3) 児童公園	小松市②-(1) 小学校校庭	小松市②-(2) 神社境内	小松市②-(3) 児童公園
大気採取地点	地点名 現況	加賀市			松任市		
		郊外の田園地帯, 集落内の保育所屋上			郊外の田園地帯, 集落内浄水施設の屋上		
大気採取地点	地点名 現況	加賀市-(1) 保育所園庭	加賀市-(2) 児童公園	加賀市-(3) 児童公園	松任市-(1) 神社境内	松任市-(2) 児童公園	松任市-(3) 神社境内
大気採取地点	地点名 現況	高松町			七尾市		
		郊外の田園地帯, 公共施設敷地内			郊外の住宅地, 小学校3階テラス		
大気採取地点	地点名 現況	高松町-(1) 神社境内	高松町-(2) 小学校校庭	高松町-(3) 保育所園庭	七尾市-(1) 公共のグラウンド	七尾市-(2) 小学校校庭	七尾市-(3) 神社境内

(長さ60m, 内径0.32mm, 膜厚0.20 μ m; SUPELCO社), 7及び8塩化体のPCDDsとPCDFsはキャピラリーカラムDB-17(長さ30m, 内径0.32mm, 膜厚0.25 μ m; J&W社), さらにCo-PCBsはキャピラリーカラムHT-8(長さ50m, 内径0.22mm, 膜厚0.25 μ m; SGE社)をそれぞれ前述のGC/MS装置に装着して測定した。なお, 1回の注入量は1 μ lとした。

測定データは, 日本電子(株)製のダイオキシン類測定データ専用解析ソフト『Diok Ver. 2』を用いてクロマトグラムの解析を行い, 定量値とスパイクの回収率の算出にはこれに汎用表計算ソフト『Excel 2000』を併用して行った。

3 結果と考察

3.1 大気と土壤の測定結果

4塩化体から8塩化体のPCDDsとPCDFsの測定結果を表2に示した。大気では, 小松市②地点の夏季において年間の最高濃度0.19pg-TEQ/m³(TEQは毒性等量: 各異性体の毒性係数TEFはWHO(1997)を使用して算出)を記録したが, 大気環境基準値0.6pg-TEQ/m³の1/3以下の濃度レベルであった。四季の平均値では, 小松市②地点の0.091pg-TEQ/m³が最高であり, 七尾市の0.018pg-TEQ/m³が最低であった。一方, 土壤では, 松任市の大気採取地点周辺で他の地点よりやや高くなっており, 最高濃度8.8pg-TEQ/gが得られたが, 土壤の環境基準値1,000pg-TEQ/gと比べると1/100以下のレベルであった。18の土壤採取地点の内訳は, 神社の境内またはそれに隣接した敷地が5地点, 児童公園内が7地点, 学校や保育所のグラウンドが6地点であった。神社は5地点全てが1pg-TEQ/g以上であったのに対し, グラウンドでは6地点中5地点までが1pg-TEQ/g未満であった。

図1に大気試料と土壤試料のPCDDs/PCDFsに関する同族体組成比率を示した。大気試料では全ての地点でPCDDsに占める4塩化体(TeCDDs)の比率が最も高かった。土壤試料は, ほとんどの地点でPCDDs中に占める8塩化体(OCDD)の比率が高く, 60~90%に達しており, 一般的に報告されている例と一致したが⁴⁾¹⁰⁾, 松任市のみはOCDDの比率が低く, これに代わって4塩化体(TeCDDs)の比率が特異的に高く約70%であった。松任市の測定地点では大気試料でもTeCDDsの比率が他の地点に比べて年間を通じて高く80%を超えており, 土壤のPCDDs組成と類似していた。この測定地点の周囲は, 小さな集落の他は一面に水田地帯が広がっていることから, 大気と土壤という2媒体間の相互の影響が他の地点に比べて大きいことが示唆された。

大気試料では, 四季を通じてPCDFsに占める4塩化体(TeCDFs)の比率が高く約40%程度となっており, 塩素置換数が増すにしたがって比率は低くなっている(図1)。一方, 土壤試料中のPCDFsの組成比率は, 同じ大気測定地点の周辺3地点間でも差が見られる場合が多く, 必ずしも一定の同族体が卓越するという傾向は得られなかった。

3.2 特定の異性体組成に関する考察

一般的にダイオキシン類の環境中濃度は, PCDDs/PCDFsのうち2,3,7,8位に塩素置換を持つ17種類の異性体と, 12種類のCo-PCBsの実測濃度に, それぞれの毒性等価係数(TEF)をかけて積算された毒性等量で評価される。しかし, ダイオキシン類の異性体組成は環境媒体や汚染の原因により大きく異なっており, 発生源の推定や, 環境媒体内のまたは媒体間の挙動を理解するためには, 異性体組成を解析することが重要な情報を与える場合が多いとされる³⁾¹⁰⁾。

ここではまず最初に, 前述の大気と土壤のダイオキシ

表2(a) 大気中のダイオキシン類測定結果

		ダイオキシン類 (pg-TEQ/m ³)		
		(PCDDs+PCDFs +Co-PCBs)	PCDDs	PCDFs
小松市①	春季	0.011	0.0038	0.0068
	夏季	0.037	0.0084	0.023
	秋季	0.021	0.011	0.0083
	冬季	0.093	0.015	0.078
	平均	0.041	0.0096	0.029
小松市②	春季	0.085	0.042	0.040
	夏季	0.19	0.082	0.10
	秋季	0.018	0.0065	0.0087
	冬季	0.072	0.024	0.046
	平均	0.091	0.039	0.049
加賀市	春季	0.049	0.011	0.035
	夏季	0.10	0.027	0.067
	秋季	0.029	0.011	0.016
	冬季	0.0079	0.0024	0.0051
	平均	0.046	0.013	0.031
松任市	春季	0.0085	0.0029	0.0046
	夏季	0.039	0.010	0.026
	秋季	0.031	0.0086	0.021
	冬季	0.031	0.012	0.017
	平均	0.027	0.0084	0.017
高松町	春季	0.019	0.0092	0.0091
	夏季	0.024	0.0071	0.015
	秋季	0.023	0.0096	0.013
	冬季	0.036	0.017	0.018
	平均	0.026	0.011	0.014
七尾市	春季	0.018	0.0042	0.012
	夏季	0.0091	0.0039	0.0040
	秋季	0.016	0.0073	0.0066
	冬季	0.027	0.015	0.012
	平均	0.018	0.0075	0.0085

表2(b) 土壌中のダイオキシン類測定結果

		ダイオキシン類 (pg-TEQ/m ³)		
		(PCDDs+PCDFs +Co-PCBs)	PCDDs	PCDFs
小松市①	(1)	2.0	1.4	0.58
	(2)	3.2	2.1	0.90
	(3)	0.60	0.54	0.061
小松市②	(1)	0.70	0.42	0.27
	(2)	3.1	1.3	1.4
	(3)	0.91	0.58	0.30
加賀市	(1)	0.37	0.16	0.20
	(2)	0.93	0.76	0.16
	(3)	3.7	2.1	1.5
松任市	(1)	6.9	2.9	3.2
	(2)	1.9	1.0	0.68
	(3)	8.8	2.5	2.2
高松町	(1)	3.6	2.5	0.59
	(2)	0.44	0.19	0.21
	(3)	2.1	1.8	0.26
七尾市	(1)	1.2	0.70	0.49
	(2)	0.41	0.15	0.25
	(3)	3.3	2.3	0.88

※ 毒性等量は、検出下限値以上の値はそのまま用い、検出下限値未満のものは検出下限の1/2の値を用いて算出した。
 ※ 毒性等価係数TEFはWHO-TEF(1997)を用いた。

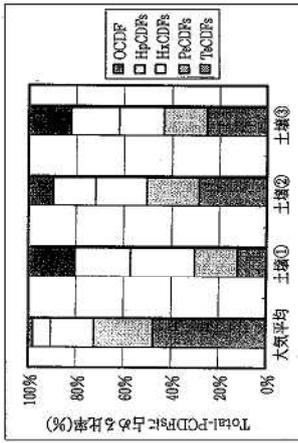
ン類測定結果のGC/MS-SIMクロマトグラムを、同族体ごとに検討して特徴的ないくつかの異性体組成に着目し、環境媒体としての大気と土壌の違いを明らかにする。次に、別途実施した焼却場の燃えがら(純粋な燃焼由来と考えられる)中のダイオキシン類分析結果と比較し、大気と土壌への燃焼起源の寄与分の有無について検討した。

(1) TeCDDsの異性体組成

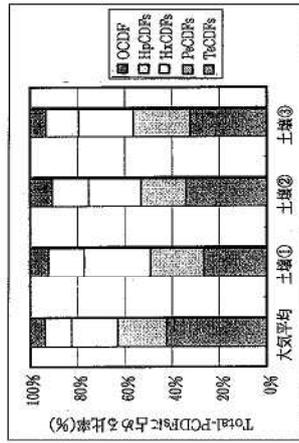
TeCDDsには22種類の異性体が存在し、その中にはダイオキシン類で最も毒性の高い2,3,7,8-TeCDDも含まれている。大気試料、土壌試料に共通してSIMクロマトグラムの最も早い保持時間に現れる1,3,6,8-TeCDDと、次に現れる1,3,7,9-TeCDDの2種の異性体が高比率で出現していた。これに対し、一般的に燃焼

起源の媒体では全異性体のレベルに大きな差は見られない。また、2,3,7,8-TeCDDの寄与分も一般環境試料と燃焼起源の媒体では異なっている。したがって、ここでは大気試料と土壌試料中のTeCDDs中に占める1,3,6,8-TeCDD, 1,3,7,9-TeCDD及び2,3,7,8-TeCDDの比率(%)について比較した。

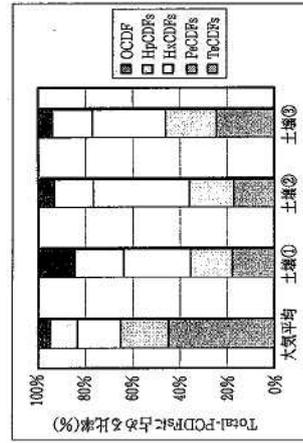
図2に大気試料と土壌試料におけるTeCDDs中に占めるこれら3異性体の比率を測定地点ごとに示した。大気については四季の平均値と標準偏差で表記した。大気では、1,3,6,8-TeCDDの占める比率がTeCDDsの60~70%を占めており、測定地点ごとの有意な差は見られなかった。1,3,7,9-TeCDDの比率は全測定地点で20%前後でこれもほぼ一定であった。一方土壌では、小松市、加賀市及び七尾市で、大気試料と同様に1,3,6,8-



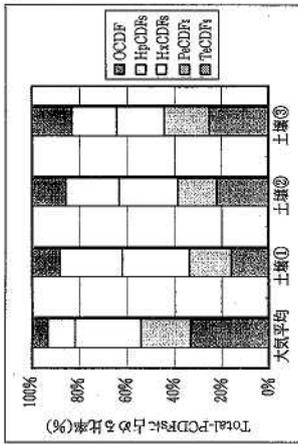
小松市 ②



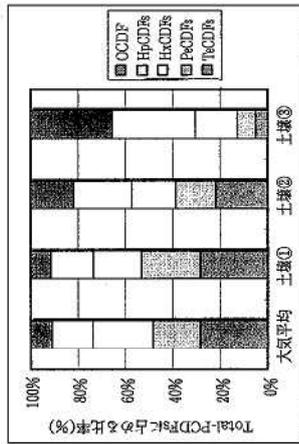
松任市



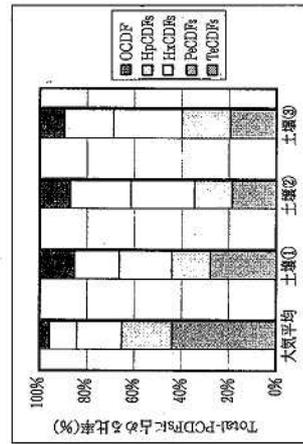
七尾市



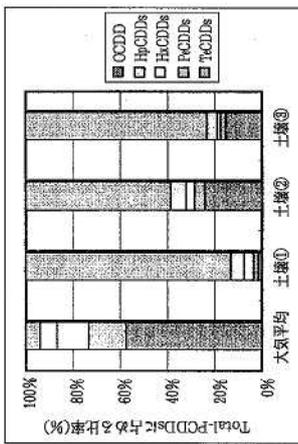
小松市 ①



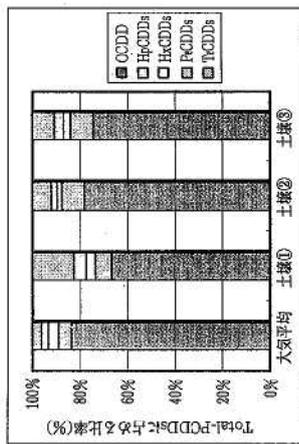
加賀市



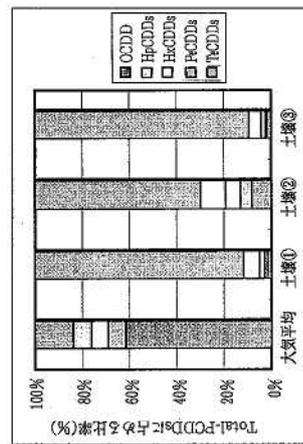
高松町



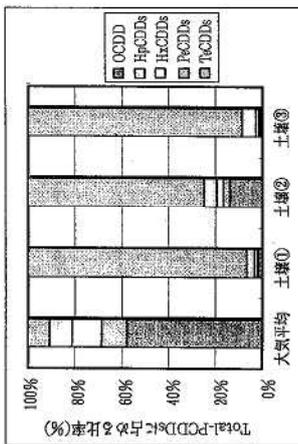
小松市 ②



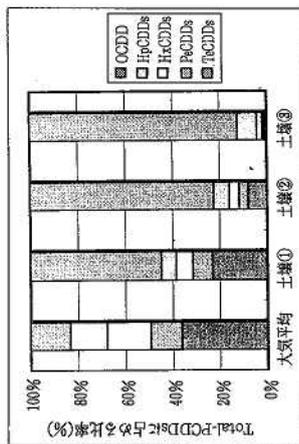
松任市



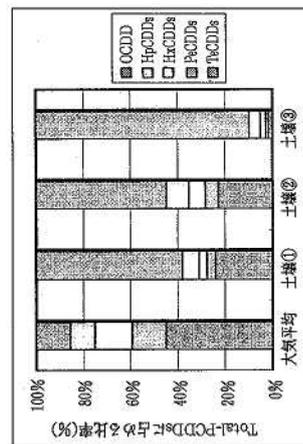
七尾市



小松市 ①



加賀市



高松町

図 1 大気試料及び土壌試料の PCDDs/PCDFs の同族体組成比率

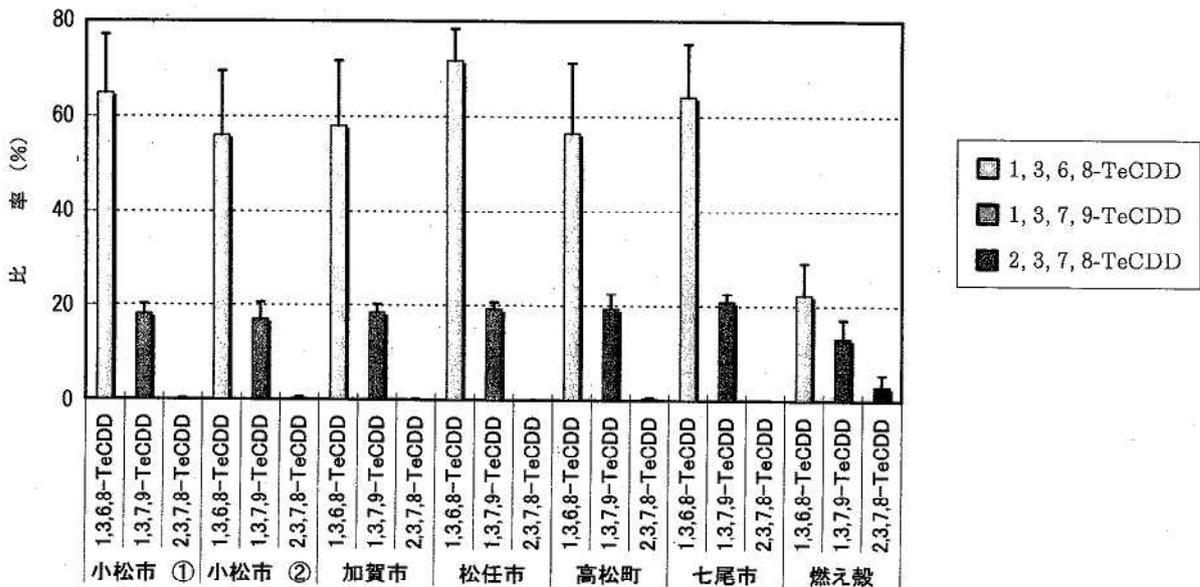


図2(a) 大気試料における Total-TeCDDs に占める主な異性体の比率 (%)
 グラフは平均値と標準差を示す (大気; n=4, 燃え殻; n=6)

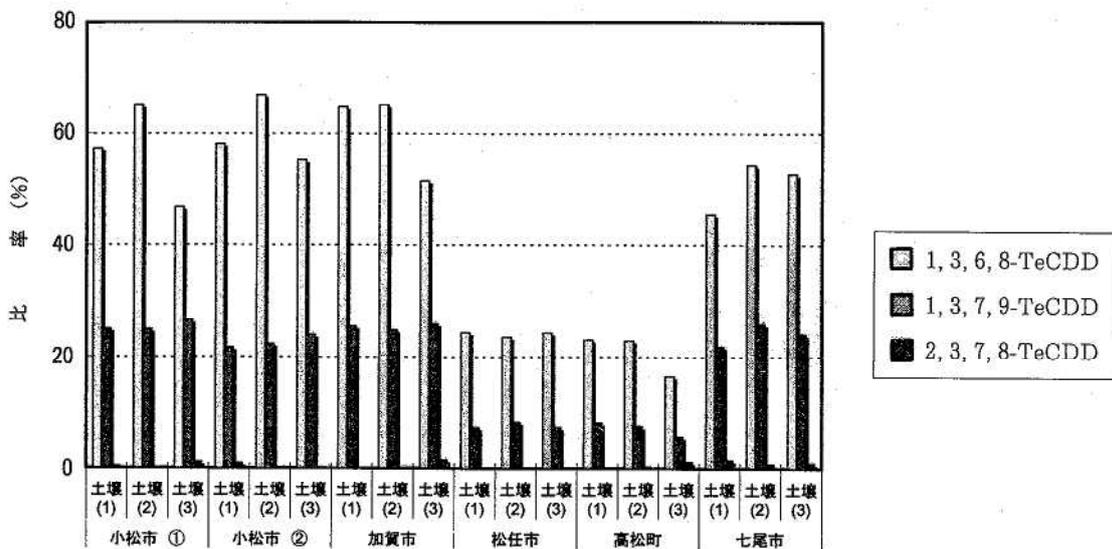


図2(b) 土壌試料における Total-TeCDDs に占める主な異性体の比率 (%)

TeCDD の比率が高く50~60%に達しており, 1,3,7,9-TeCDD も20%以上を占めていたが, 松任市と高松町では1,3,6,8-TeCDD の比率が20%程度, 1,3,7,9-TeCDD の比率は10%未満であり, 他の地域とは明らかに異なる低比率を示した。

TeCDDs に占める1,3,6,8-TeCDD の比率は, 燃焼系起源の寄与が大きい環境媒体ほど低く, 大阪市内で測定された例として, 大気(約40%)<土壌(約50%)<底質(約60%)<水質(約70%)という報告例がある¹⁰⁾。大阪市の実測濃度レベルは, いずれの環境媒体も今回の測定結果よりはかなり高濃度であったと推測されるので直接

比較はできないが, 少なくとも今回の大気試料は燃焼系起源の寄与が小さいことが示唆された。

いずれの採取地点についても, 燃焼系発生源との関連性を考察する際には, 卓越する風向を考慮に入れる必要がある。松任市の大気及び土壌試料採取地点は, 海岸線からの直線距離が1 km 以内と短く, 海陸風の影響を強く受けていると考えられる。実際, 大気試料採取時24時間の松任市内の環境大気測定局における風向を調べると, いずれの季節も北西からの海風と南よりの陸風が交互に吹いていることが明らかになった。松任市の大気採取地点と海岸線の間には都市ごみ焼却施設があり, その影

響が懸念されたが、大気の測定結果に燃烧系の寄与が大きく現れなかったのは、一日のうち半分はこの焼却施設とは反対の、内陸方向からの風が吹いていたためと考えられた。ただし、長期間にわたる沈着の積分的な効果を反映していると考えられる土壤試料については、ごみ焼却施設という発生源の影響に、既に触れた大気と土壤の両媒体が相互に影響を受けやすい条件が加味されて、燃烧系寄与の大きさとなって現れたのではないかと考えられた。

なお、同様に土壤試料への燃烧系寄与が高いと推定された高松町については、直近の風の測定局が内灘町であり10km以上離れていることと、高松町の採取地点周辺は平地の周囲に丘陵地が迫る複雑な地形であり、内灘町とは明らかに風向が異なると考えられることから、詳細な考察が不可能であった。

1, 3, 6, 8-TeCDD と 1, 3, 7, 9-TeCDD の 2 異性体が TeCDDs 中で高比率を占めることが、かつて広範囲で使用された水田農業 CNP との関連性を示す証拠として指摘する報告例があり¹⁰⁾、それによれば 1, 3, 6, 8-TeCDD / 1, 3, 7, 9-TeCDD の比が 3 に近いことが、この農業由来の指標となる場合があるとされている⁹⁾。今回の測定結果からこの比を計算した結果を表 3 に示す。燃烧起源である燃えがらでは 1.7 ± 0.16 ($n = 6$) であったのに対し、大気試料では最も小さい高松町で 2.9 ± 0.39 、最も大きい松任市で 3.7 ± 0.34 であり、土壤試料では七尾市の 2.1 ± 0.06 から松任市の 3.2 ± 0.25 の間の値をとった (値は全て平均値 \pm 標準偏差を示す)。これらの数字だけからみると、比の値が 3 に近い試料があり農業の影響をうかがわせるが、大気の採取地点には小松市②のように、市街地に近い住宅地も含まれることや、周辺に水田が最も多い松任市の採取地点において、この 2 異性体の優占性が他に比べて明らかに低いことなどを考慮すれば、一概には農業由来との結論を下すべきではないと考えられる。

(2) PeCDDs, HxCDDs の異性体組成

5 塩化体、6 塩化体の PCDDs 同族体即ち PeCDDs と HxCDDs のクロマトグラムもまた、保持時間の短い複数の異性体ピークが特徴である。純粋な燃烧起源の燃えがら試料の 5 塩化体では 1, 2, 4, 6, 8- + 1, 2, 4, 7, 9-PeCDD (以下 1, 2, 4, 6, 8-PeCDD と略記する) 及び 1, 2, 3, 6, 8-PeCDD の 2 ピーク 3 種類の異性体が優占しており、6 塩化体では 1, 2, 3, 4, 6, 8- + 1, 2, 4, 6, 7, 9- + 1, 2, 4, 6, 8, 9-HxCDDs と 1, 2, 3, 6, 7, 9- + 1, 2, 3, 6, 8, 9-HxCDDs の 2 ピーク 5 異性体が優占する。そこで、これらに毒性係数の存在する 2, 3, 7, 8 位に塩素置換を持つ異性体 (1, 2, 3, 7, 8-PeCDD, 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD,

表 3 1,3,6,8-TeCDD/1,3,7,9-TeCDD の比の値

地点名	試料の種類		
小松市①	大気	3.58	± 0.56
	土壤 (1)	2.30	
	土壤 (2)	2.61	
	土壤 (3)	1.76	
小松市②	大気	3.25	± 0.20
	土壤 (1)	2.68	
	土壤 (2)	2.99	
	土壤 (3)	2.31	
加賀市	大気	3.13	± 0.69
	土壤 (1)	2.55	
	土壤 (2)	2.63	
	土壤 (3)	1.99	
松任市	大気	3.72	± 0.34
	土壤 (1)	3.31	
	土壤 (2)	2.87	
	土壤 (3)	3.30	
高松町	大気	2.87	± 0.39
	土壤 (1)	2.83	
	土壤 (2)	3.04	
	土壤 (3)	2.89	
七尾市	大気	3.06	± 0.29
	土壤 (1)	2.08	
	土壤 (2)	2.09	
	土壤 (3)	2.19	
燃え殻		1.73	± 0.16

※大気と燃え殻については平均 \pm 標準偏差で表記した。
(大気; $n = 4$, 燃え殻; $n = 6$)

1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD, 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD) を加えた、5 塩化体の 3 ピークと 6 塩化体の 5 ピークがそれぞれの同族体中に占める比率を計算した結果を図 3 及び図 4 に示す。

いずれの場合も TeCDDs の場合と異なり、組成比率が大気試料と燃えがらで大きく変わらないことが特徴である。特に HxCDDs では、大気試料と燃えがらでこれらの異性体組成が全く同様であるばかりでなく、土壤試料までもがよく類似したパターンとなっており、媒体ごとの特徴を示す指標にはならなかった。5 塩化体の特徴としては、大気試料では 1, 2, 4, 6, 8-PeCDD \geq 1, 2, 3, 6, 8-PeCDD であって燃えがらとの違いは明瞭ではないが、土壤試料ではこの大小関係がかなりの比率で逆転しており、1, 2, 3, 6, 8-PeCDD が PeCDDs 中に占める比率が 50% を超える場合も見られた。なお、1, 2, 4, 6, 8-PeCDD $>$ 1, 2, 3, 6, 8-PeCDD の大小関係が保たれている試料 (七尾市) では、毒性を有する 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD の比率がそうでない場合に比べてやや高い傾向が見られるの

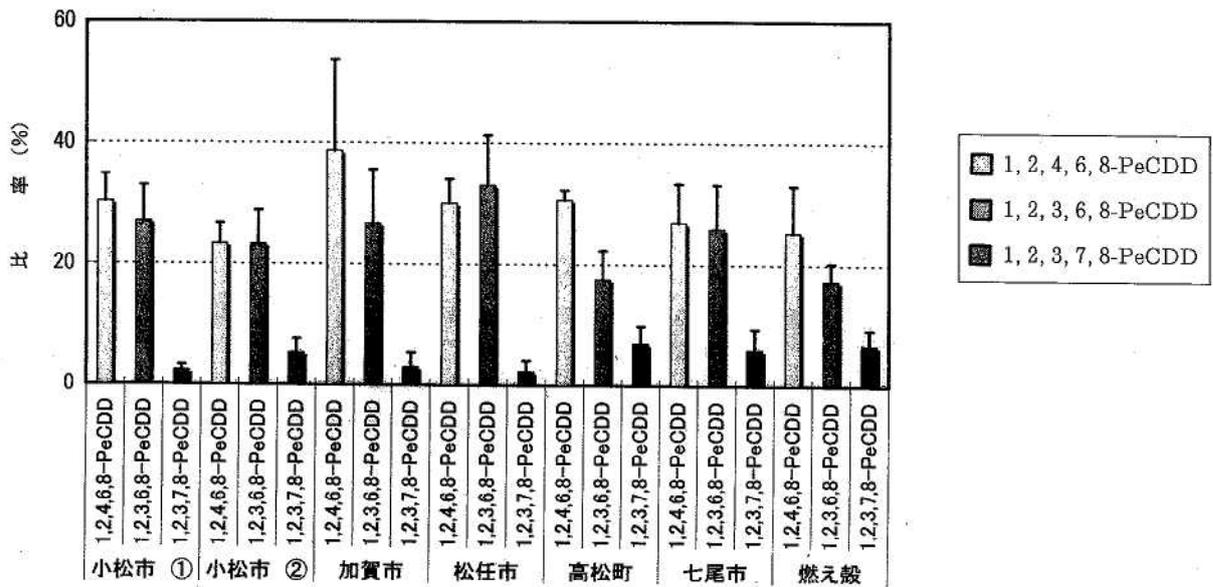


図3(a) 大気試料における Total-PeCDDs に占める主な異性体の比率 (%)
 グラフは平均値と標準差を示す (大気; n=4, 燃え殻; n=6)

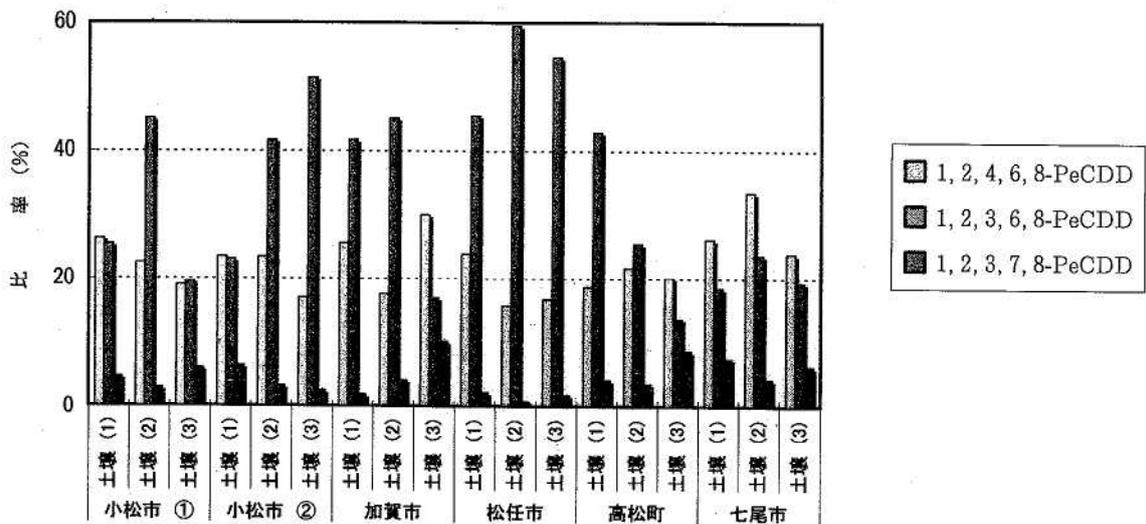


図3(b) 土壌試料における Total-PeCDDs に占める主な異性体の比率 (%)

に対し、この関係が大きく逆転している試料 (小松市②, 加賀市, 松任市) では1,2,3,7,8-PeCDDの比率が低かった。

5 塩化体の1,2,4,6,8-PeCDD及び1,2,3,6,8-PeCDDはいずれも水田農業CNPの指標異性体であり、この農業中に不純物として含まれているこれら異性体には1,2,4,6,8-PeCDD<1,2,3,6,8-PeCDDの関係があることが指摘されている⁸⁾¹⁰⁾。したがって今回測定した土壌試料のうち、前述の加賀市や松任市などの試料には、周囲の水田で以前に使用されたCNPの影響が残っている可能性もあると考えられた。

(3) TeCDFsの異性体組成

TeCDFsのクロマトグラムの特徴は、純粋な燃焼起源の燃えがらでは38種類の異性体が2,3の例外を除きほぼ同レベルでなるのに対し、その他の環境媒体では2,4,6,8-+1,2,3,8-+1,4,6,7-+1,2,3,6-TeCDFs (以下このピークを2,4,6,8-TeCDFと略記する)の分離できない4異性体を含むピークが突出する場合が多い。ここでは、この異性体に加えて、塩素漂白との関係が指摘される1,2,7,8-TeCDF及び毒性を有する2,3,7,8-TeCDFのTeCDFs中に占める比率を計算した。その結果を図5に示す。

2,4,6,8-TeCDFの比率は大気試料ではおおむね10~20%の範囲内であり、平均値では松任市が最高であった。

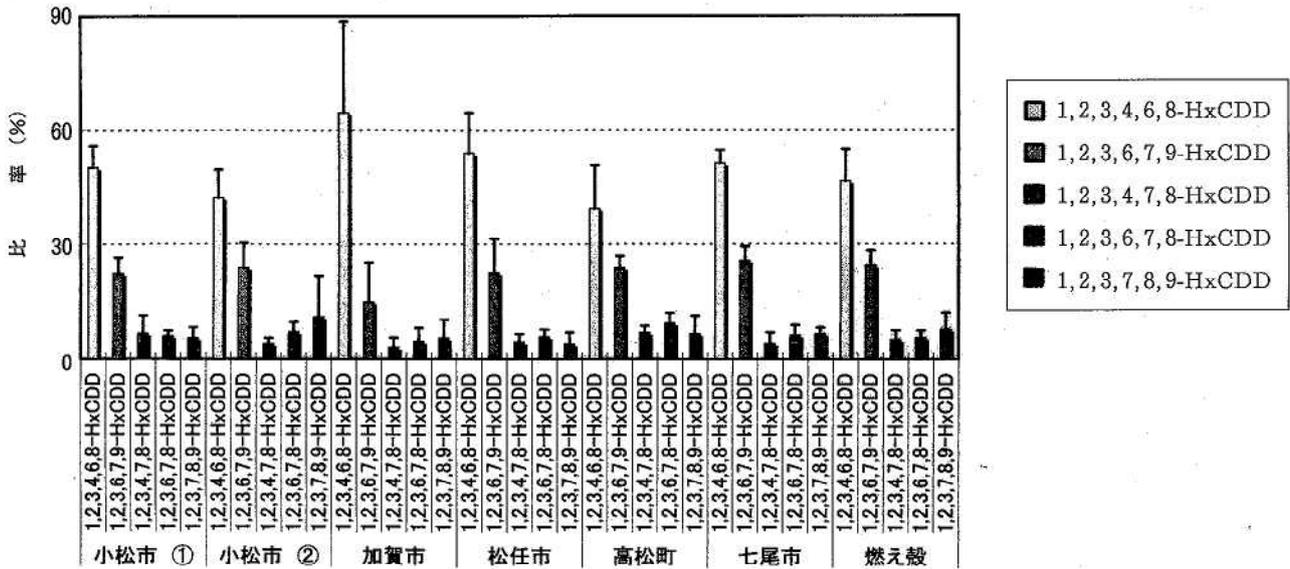


図 4 (a) 大気試料における Total-HxCDDs に占める主な異性体の比率 (%)
 グラフは平均値と標準差を示す (大気; n=4, 燃え殻; n=6)

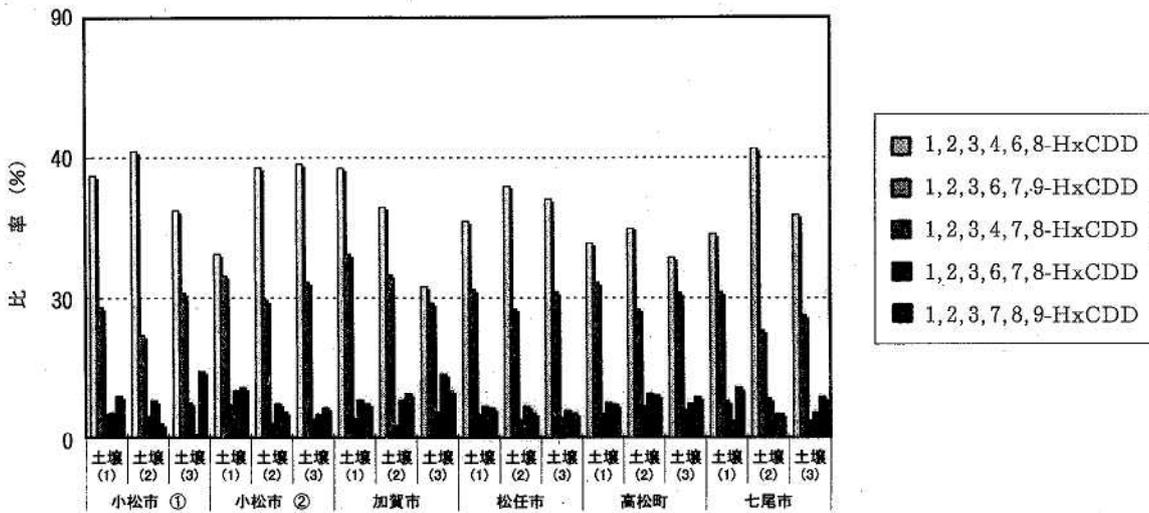


図 4 (b) 土壌試料における Total-HxCDDs に占める主な異性体の比率 (%)

一方、土壌試料では小松市①、加賀市及び七尾市に10%程度のものがあつたが、それ以外は全般に大気における比率よりは高く、特に松任市は3試料いずれも高比率であり60%を超えるものがあつた。土壌試料において2,4,6,8-TeCDFの比率がこれほど広範囲に及ぶ原因は不明である。他の同族体中に占める異性体の比率で、採取地点あるいは試料によりこれほど大きくばらついた例は見られなかつた。2,4,6,8-TeCDFもまた水田農業CNPの指標異性体のひとつであり⁸⁾¹⁰⁾、この水田農業の積算使用量に地域差があつたか否かを検討する必要がある。1,2,7,8-TeCDFと2,3,7,8-TeCDFの比率については、環境媒体別あるいは採取地点別の明瞭な違いは見

だせなかつた。

(4) HpCDFsの異性体組成

7塩化体のHpCDFsには4種類の異性体が存在するが、燃焼起源の試料である燃えがらのクロマトグムのパターンは最も保持時間の短い1,2,3,4,6,7,8-HpCDFだけが特異的に高比率で出現してHpCDFsの60%以上を占め、他の異性体はそれぞれ10%程度の比率となっている。これに対して、大気試料の異性体組成は図6に示すように、1,2,3,4,6,7,8-HpCDFの比率が燃えがらよりもわずかに低く、他の3異性体の比率がやや高いが、パターンとしては、採取地点によらず燃焼起源の燃えがらと極めてよく似た組成がみられた。

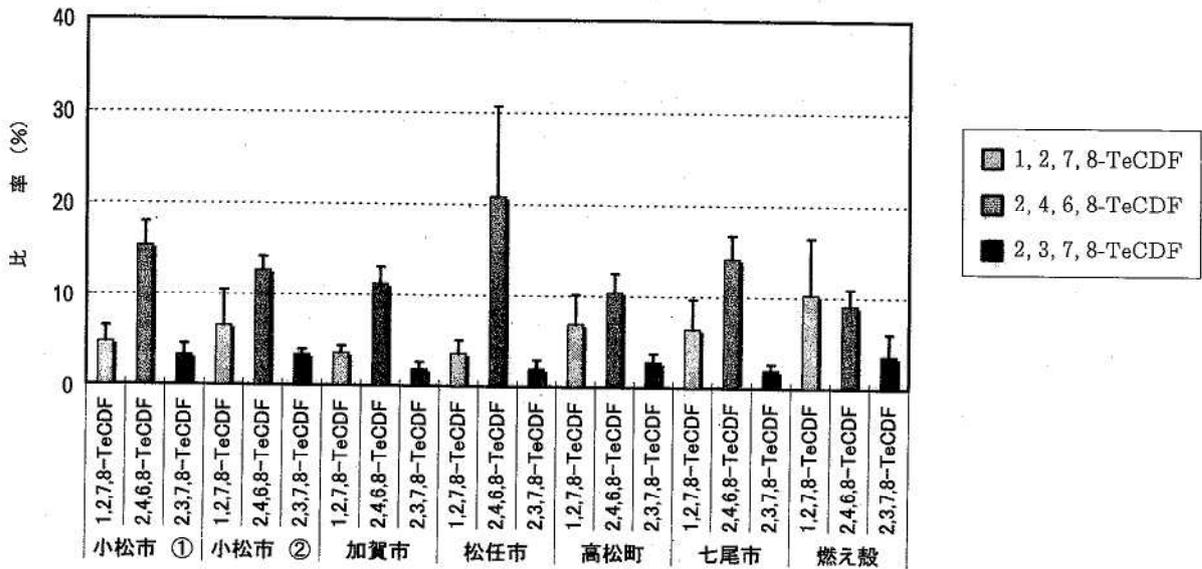


図5(a) 大気試料における Total-TeCDFs に占める主な異性体の比率 (%)
 グラフは平均値と標準差を示す (大気; n=4, 燃え殻; n=6)

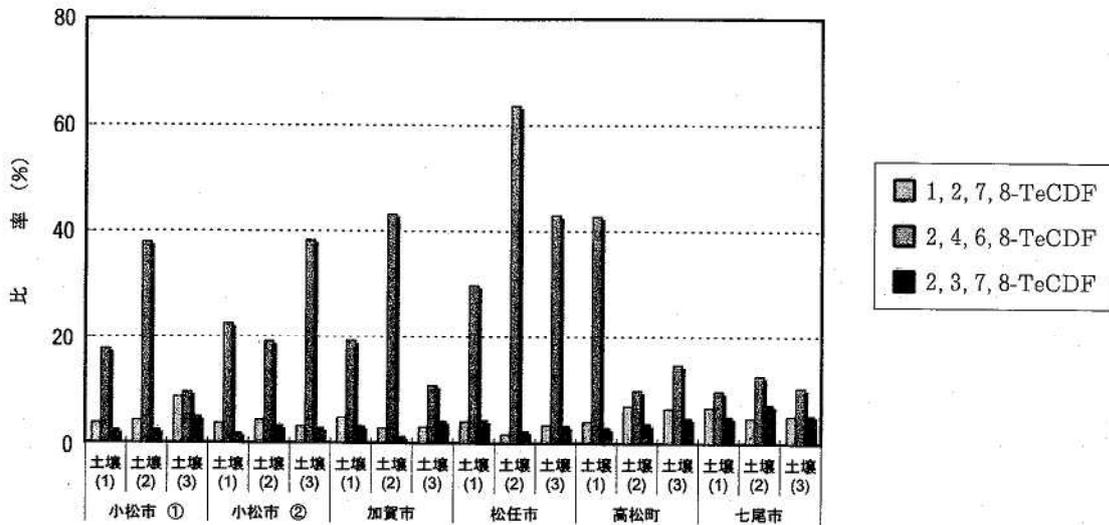


図5(b) 土壌試料における Total-TeCDFs に占める主な異性体の比率 (%)

一方土壌では、大気に類似した組成を持つ試料 (11地点) と、大気とは異なり保持時間で3番目の1,2,3,4,6,8,9-HpCDFの比率が高く、場合によっては1,2,3,4,6,7,8-HpCDFと同程度の比率となっている試料 (7地点) に大別された。前者11地点の内訳は、児童公園6地点、学校等のグラウンド4地点、神社1地点であり、後者7地点の内訳は、児童公園1地点、学校等のグラウンド2地点、神社4地点であった。一般的に神社は集落内にあり、その境内は樹木に覆われている場合が多く、学校等のグラウンドや児童公園のように障害物がほとんどなく、大気降下物の影響を直接受けやすい環境とは異なると考えられる。そのために地表面が大気に対して、よりオー

ブンになっているグラウンドや児童公園などで、どちらかといえば大気試料と類似した異性体組成がみられたものと考えられた。

ここまで述べてきた特徴的な異性体組成について環境媒体ごとにまとめたものを表4に示す。いくつかの異性体組成の解析結果から、農薬の影響は、燃えがら<大気<土壌の順で大きく残存しており、一方、燃烧由来の影響は、燃えがら>大気>土壌の順に減衰する傾向があることが示された。ただし、今回の調査対象試料のうち、松任市の土壌試料には前述のような特殊性が認められたため、異性体組成から推定される上記の不等号には、一部大気と土壌の2媒体が入れ換わる場合もみられた。

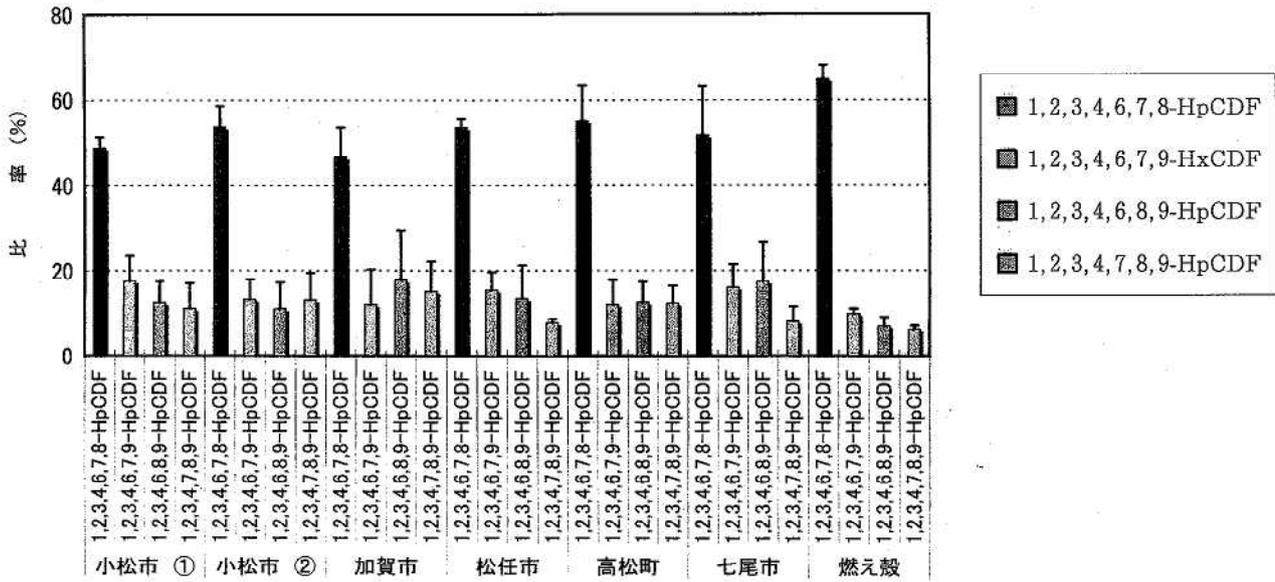


図 6(a) 大気試料における Total-HpCDFs に占める主な異性体の比率 (%)
 グラフは平均値と標準差を示す (大気; n=4, 燃え殻; n=6)

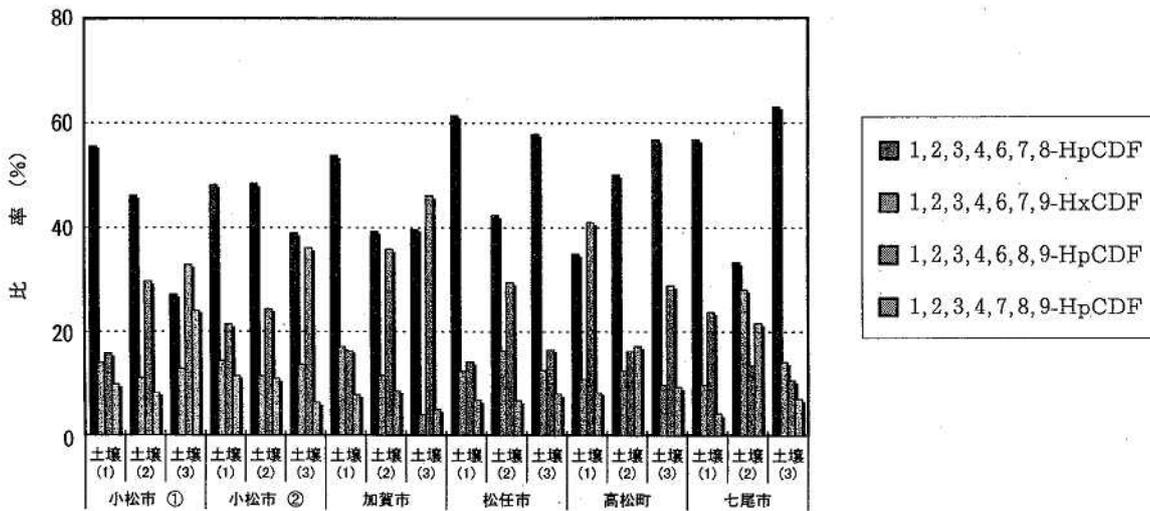


図 6(b) 土壌試料における Total-HpCDFs に占める主な異性体の比率 (%)

4 ま と め

県内 6 地点で環境大気試料を四季にわたって採取し、それぞれの周辺 3 地点ずつ計 18 地点で土壌を採取してダイオキシン類の測定を行った。大気と土壌の 2 媒体間のダイオキシン類の同族体及び異性体の組成を比較し、発生源との関連性について考察して得られた知見は以下のとおりであった。

(1) 大気試料の同族体組成では、全ての測定地点に共通して、PCDDs 中に占める 4 塩化体 (TeCDDs) の比率が高かったが、中でも松任市では年間を通じて特異的に高比率であり 80% を超過していた。PCDFs について

も 4 塩化体 (TeCDFs) の比率が高く、塩素置換数が増えるに従って比率は減少した。

(2) 土壌試料の同族体組成では、ほとんどの試料で PCDDs 中に占める 8 塩化体 (OCDD) の比率が高かったが、松任市の 3 試料だけは例外で 4 塩化体 (TeCDDs) が支配的であり、この地点では大気試料と関連性が強いことが示唆された。

(3) TeCDDs の異性体組成には、大気試料、土壌試料ともに最も保持時間の短い 1,3,6,8-TeCDD と 1,3,7,9-TeCDD の 2 異性体が優占するという共通の特徴がみられた。これら 2 異性体の TeCDDs に占める比率は、大気では地点による差はみられなかったが、土壌では松任

表4 各環境媒体中のダイオキシン類の主な異性体組成比率

	単位 (%)			
	燃えがら ^{a)}	大気 ^{b)}	土壌 ^{c)}	農薬(CNP) ^{d)}
TeCDDs				
1, 3, 6, 8-TeCDD	22.3 ± 6.9	61.8 ± 6.2	45.5 ± 17.8	76.2 ± 4.0
1, 3, 7, 9-TeCDD	13.1 ± 4.1	18.9 ± 1.3	18.7 ± 8.4	23.8 ± 4.0
2, 3, 7, 8-TeCDD	3.0 ± 2.6	0.2 ± 0.1	0.5 ± 0.5	0.0 ± 0.0
TeCDFs				
1, 2, 7, 8-TeCDF	10.3 ± 6.2	5.3 ± 1.6	4.5 ± 1.8	0.0 ± 0.0
2, 4, 6, 8-TeCDF	9.1 ± 1.8	14.1 ± 3.7	25.3 ± 15.9	95.1 ± 2.6
2, 3, 7, 8-TeCDF	3.6 ± 2.4	2.6 ± 0.7	3.6 ± 1.5	0.0 ± 0.0
PeCDDs				
1, 2, 4, 6, 8-PeCDD	25.3 ± 7.7	30.1 ± 5.1	22.5 ± 4.7	36.8 ± 10.6
1, 2, 3, 6, 8-PeCDD	17.4 ± 2.8	25.6 ± 5.1	34.1 ± 14.7	46.4 ± 7.9
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	6.7 ± 2.7	4.4 ± 2.0	4.5 ± 2.5	0.1 ± 0.1
HxCDDs				
1, 2, 3, 4, 6, 8-HxCDD	46.7 ± 8.4	50.3 ± 10.1	49.6 ± 8.5	75.3 ± 18.8
1, 2, 3, 6, 7, 9-HxCDD	24.6 ± 3.8	22.2 ± 3.8	30.3 ± 4.2	20.6 ± 16.0
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	5.0 ± 2.4	4.7 ± 1.7	5.2 ± 1.7	0.0 ± 0.0
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	5.4 ± 1.9	6.4 ± 1.8	6.8 ± 2.7	3.2 ± 2.5
1, 2, 3, 7, 8, 8-HxCDD	7.6 ± 4.5	6.4 ± 2.8	7.8 ± 2.7	1.3 ± 0.8
HpCDFs				
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCD	64.9 ± 3.3	51.6 ± 3.2	47.4 ± 10.4	85.1 ± 13.1
1, 2, 3, 4, 6, 7, 9-HpCD	10.0 ± 1.1	14.4 ± 2.3	13.1 ± 4.7	0.0 ± 0.0
1, 2, 3, 4, 6, 8, 9-HpCD	7.0 ± 2.1	14.1 ± 2.8	25.1 ± 10.4	14.2 ± 12.5
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCD	6.2 ± 0.9	11.2 ± 2.9	10.0 ± 5.5	1.3 ± 1.1

データは全て平均値±標準偏差で表してある。

a) n=6, b) n=24, c) n=18, d) n=3 SAKIYAMA et. al のデータによる。

市と高松市で明らかに低比率となっており、大気の比率に近かった他の地点との明瞭な違いが認められた。

(4) PeCDDs の異性体組成における特徴は、大気試料、土壌試料ともに、やはり最も保持時間の短い異性体である1, 2, 4, 6, 8-PeCDD及び1, 2, 3, 6, 8-PeCDDが優占することである。大気試料では、採取地点によらず燃焼起源の燃えがらと同様に1, 2, 4, 6, 8-PeCDD \geq 1, 2, 3, 6, 8-PeCDDであったものが、土壌試料ではかなりの比率でこの大小関係が逆転していた。かつて使用された水田農薬CNP中のこれら2異性体の大小関係は1, 2, 4, 6, 8-PeCDD<1, 2, 3, 6, 8-PeCDDであることを考慮すれば、いくつかの土壌試料で農薬の影響が残存している可能性が考えられた。

(5) HxCDDs の異性体組成は、燃焼起源の燃えがら、大気及び土壌で大きな差異が認められず、媒体ごとの特徴を表す指標とはならなかった。

(6) TeCDFs の異性体組成は、2, 4, 6, 8-TeCDFの優占度の違いで特徴づけられた。すなわち、大気ではTeCDFs中の比率が10~20%であるのに対し、土壌では大気と同程度のものから60%以上に達するものまで広範

に及んでいた。同族体中に占める異性体の比率がこれほど大きくばらつく例は他にみられなかった。

(7) HpCDFs の異性体組成は、燃えがらと大気がよく類似しており、最も保持時間の短い1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDFが特異的に高比率であり、他の3異性体は横ならび一線の低比率というパターンで特徴づけられるのに対し、土壌では、燃えがらや大気と同様のパターンの試料と、保持時間が3番目の1, 2, 3, 4, 6, 8, 9-HpCDFの比率が高く、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDFのレベルに匹敵するパターンのもので大別できた。学校のグラウンドなど地表面が大気に向かって開いた形状となった地点で、大気に似たパターンが出現するが多かった。

今回解析を行った試料数は、大気6地点×4回=24件、土壌3地点×6=18件と少なく、

県内の一般的な傾向とするには十分とは言えない。今後さらにデータの蓄積を行い、さらに統計的な手法も取り入れて、環境媒体によるダイオキシン類の組成の特徴と発生源との関連性に関する調査を進めていく予定である。

文 献

- MASUNAGA, Shigeki and NAKANISHI, Junko : Organohalogen Compounds, 41, 41-44 (1999)
- MASUNAGA, Shigeki, YAO, Yuan, OGURA, Isamu, NAKAI, Satoshi, YAMAMURO, Masumi and NAKANISHI, Junko : Environ. Sci. Technol., 35, 1967-1973 (2001)
- YAMASHITA, Nobuyoshi, KANNAN, Kurunthachalam, IMAGAWA, Takashi, VILLENEUVE, Daniel L., HASHIMOTO, Shinya, MIYAZAKI, Akira and GIESY, John P. : Environ. Sci. Technol., 34, 3560-3567 (2000)
- 村山 等, 茨木 剛, 種岡 裕, 高井 透, 谷川 義夫 : 第9回環境化学討論会講演要旨集, 268-269 (2000)

- 5) 清家伸康, 松田宗明, 河野公栄, 脇本忠明 : 環境化学, 8, 23—31 (1998)
- 6) LOHMANN, Rainer, GREEN, Nicholas J. L. and JONES, Kevin C. : Environ. Sci. Technol., 33, 2872—2878 (1999)
- 7) LOHMANN, Rainer, NORTHCOTT, Grant L. and JONES, Kevin C. : Environ. Sci. Technol., 34, 2892—2899 (2000)
- 8) 先山孝則, 福島 実, 中野 武 : 第8回環境化学討論会講演要旨集, 210—211 (1999)
- 9) ONODERA, Sukeo, SUGIMOTO, Masakazu, TAKAGI, Tsuyoshi and TANAKA, Kazuo : J. Health Sci., 45, 1—7 (1999)
- 10) SAKIYAMA, Takanori, FUKUSHIMA, Minoru and NAKANO, Takeshi : Organohalogen Compounds, 50, 103—106 (2001)
- 11) MASUNAGA, Shigeki, YAO, Yuan, OGURA, Isamu, NAKAI, Satoshi, KANAI, Yutaka, YAMAMURO, Masumi and NAKANISHI, Junko : Organohalogen Compounds, 43, 383—386 (1999)
- 12) 酒井伸一, 出口晋吾, 浦野真弥, 高月 紘, 恵和子 : 環境化学, 9, 379—390 (1999)
- 13) Wood, Joanne L., GREEN, Nicholas J. L., JOHNSTON, A. E. and JONES, Kevin C. : Organohalogen Compounds, 43, 159—162 (1999)
- 14) 先山孝則, 仲谷 正, 角谷直哉, 神浦俊一 : 第3回日本水環境学会シンポジウム講演集, 179—180 (2000)

〔報 文〕

石川県における酸性雨調査

—— 降水採取方法の違いによる沈着量の差について ——

石川県保健環境センター化学物質・大気科学部 横江 斉

キーワード：降雨時解放型，ろ過式，沈着量

1999年(平成11年)3月

1 はじめに

わが国における酸性雨(湿性沈着)の採取方法としては、いわゆるろ過式採取器が長年の間使用されてきた。同方式は、乾性沈着の一部を取り込んでしまうという点はあるものの簡便かつ安価であることから、寒冷地では凍結防止のためのヒーターを付けるなどの改良を加えながら使用されてきたものである。

石川県における酸性雨調査は1983年度に始まり現在に至っているが、この間、降水の採取方法は、調査開始から1998年度までろ過式を中心に、また、1999年以降は降水時開放型捕集装置(ウェットオンリー方式)を中心としている。

この降水時開放型への移行は、環境庁(現環境省)が2000年にスタートさせた東アジア酸性雨モニタリングネットワークにおいて降水(湿性沈着)の標準的な採取法として降水時開放型を採用したこと、それに呼応して全国公害研協議会(現全国環境研協議会)の第三次共同調査でも同方式を採用したことに伴うものであるが、石川県における湿性沈着に関するデータの連続性を考慮する場合、ろ過式と降水時開放型の捕集特性について評価しておく必要があることから、通年で両方式によるサンプリングを行った1993年度から1998年度のデータについて沈着量の観点から検討を行ったので報告する。

2 方 法

2・1 調査地点及び調査期間

調査地点：石川県保健環境センター屋上(金沢市太陽が丘)

地上高約9m、標高100m

調査期間：1993年(平成5年)4月～

2・2 調査方法

(1) 採取方法

ろ過式採取器はロート径20cmでヒーター付きのものを使用し、1週間分の降水を採取した。試料の回収は、原則として毎週月曜日に行い、その都度ろ紙(Nuclepore, 0.8 μ m)を交換した。また、1月(4週又は5週)ごとに200mlの超純水でロート部を洗浄し、洗浄水として回収し分析に供した。

降水時開放型のサンプルは、大気降下物採取器(小笠原：US-400)の口径20cmのロートから採取した。試料の回収は、原則として降雨終了の3時間以内に行ったが、降雨が夜間または週末におよぶ場合は、翌朝または週明けに回収した。また、非降水時に乾性降下物を捕集する受器(口径20cm)は、1月ごとに500mlの超純水で洗浄し、乾性沈着(DRY)の試料とした。

(2) 分析方法

pH、ECの測定は、それぞれpH計(HORIBA:M-13)、導電率計(HORIBA:DS-14)により、また、SO₄²⁻等のアニオン3種及びNH₄⁺、Ca²⁺等のカチオン5種はイオンクロマトグラフ(YOKOGAWA:IC7000D)により分析を行った。

3 調 査 結 果

3・1 降水捕集量

降水の捕集量から換算した降水量をTable 1に示す。全体として降水時開放型の方がろ過式に比べ捕集量がやや多くなっているが、その差は6年間の平均で1%程度と小さいものとなっている。

3・2 pH

両方式によるpHの年平均値(降水量重み付き)を

Acid Precipitation Survey in Ishikawa Prefecture. Differences on Deposition between 2 Types of Acid Precipitation Sampler. by YOKOE Hitoshi (Chemicals & Air Quality Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Table 1 Annual rainfall amount (calculated from collected rain water)

							(mm)
	1993	1994	1995	1996	1997	1998	Average
Fitered sampler (A)	2,790	1,892	2,678	2,218	2,660	3,069	2,551
Wet only sampler (B)	2,879	1,985	2,836	2,346	2,549	2,921	2,586
	(0)	(0)	(1)	(1)	(3)	(2)	
(B) - (A)	89	94	159	128	-111	-148	35

*The number in () on the upper table means overflow times of wet only sampler

							(%)
	1993	1994	1995	1996	1997	1998	Average
Fitered sampler (A)	96.9	95.3	94.4	94.5	104	105	98.6
Wet only sampler (B)	100	100	100	100	100	100	100
(B) - (A)	3.1	4.7	5.6	5.5	-4.4	-5.1	1.4

Table 2 Annual pH value (volume weighted)

	1993	1994	1995	1996	1997	1998	Average
Fitered sampler (A)	4.68	4.58	4.62	4.61	4.63	4.71	4.64
Wet only sampler (B)	4.63	4.52	4.59	4.56	4.58	4.71	4.60
(B) - (A)	-0.05	-0.06	-0.03	-0.05	-0.05	0.00	-0.04

Table 3 Average deposition of the components from precipitations (Wet deposition : 1993—1998) (meq/m²/year)

	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Anion	Cation
Fitered sampler	58.1	140	52.4	398	54.0	49.8	86.0	12.0	350	590	610
Wet only sampler	64.7	132	49.3	380	54.7	42.9	80.3	9.5	319	562	571

	(%)										
	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Anion	Cation
Fitered sampler	89.8	105	106	105	98.8	116	107	127	110	105	107
Wet only sampler	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Table 2 に示す。ろ過式の方が降水時開放型より平均で 0.04 (0から0.06) 高くなっている。

3・3 降水による沈着 (湿性沈着)

両方式により捕集された降水中のSO₄²⁻, NH₄⁺ 等水溶性成分沈着量の経年変化をFig. 1 に、両方式のイオン組成をFig. 2 に示す。

Fig. 1 から明らかなように、観測期間 (1993年度から1998年度) の間では、1995年度に各イオンの沈着量が多くなっており、ろ過式と降水時開放型を比較するとH⁺以外はおおむねろ過式の方が大きい値を示している。また、Fig. 2 から全体として両方式のイオン組成に違いのないことがわかる。

次に降水時開放型を100とした時の各イオンの沈着量を Table 3 に示す。

SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ のアニオンは、おおむね100をやや上回り、平均値で105程度となっている。一方、カチオンでは、H⁺ は90前後、NH₄⁺ は年度によるばらつきがややあるものの平均値ではおよそ100を示し、Ca²⁺ とK⁺ は、100を10%以上越える傾向がある。また、Mg²⁺ とNa⁺ は、アニオンに近い比率を示している。

全体としてろ過式は降水時開放型に比較して (pH から計算された) H⁺ とNH₄⁺ を除き、5%から20%程度多く捕集しているが、アニオン、カチオンそれぞれの合計をみるとアニオンで+5%、カチオンで+7%であった。

3・4 洗浄水による沈着 (乾性沈着)

ろ過式におけるロートの洗浄水と降水時開放型における乾性降下物受器の洗浄水中の水溶性成分から求めた沈

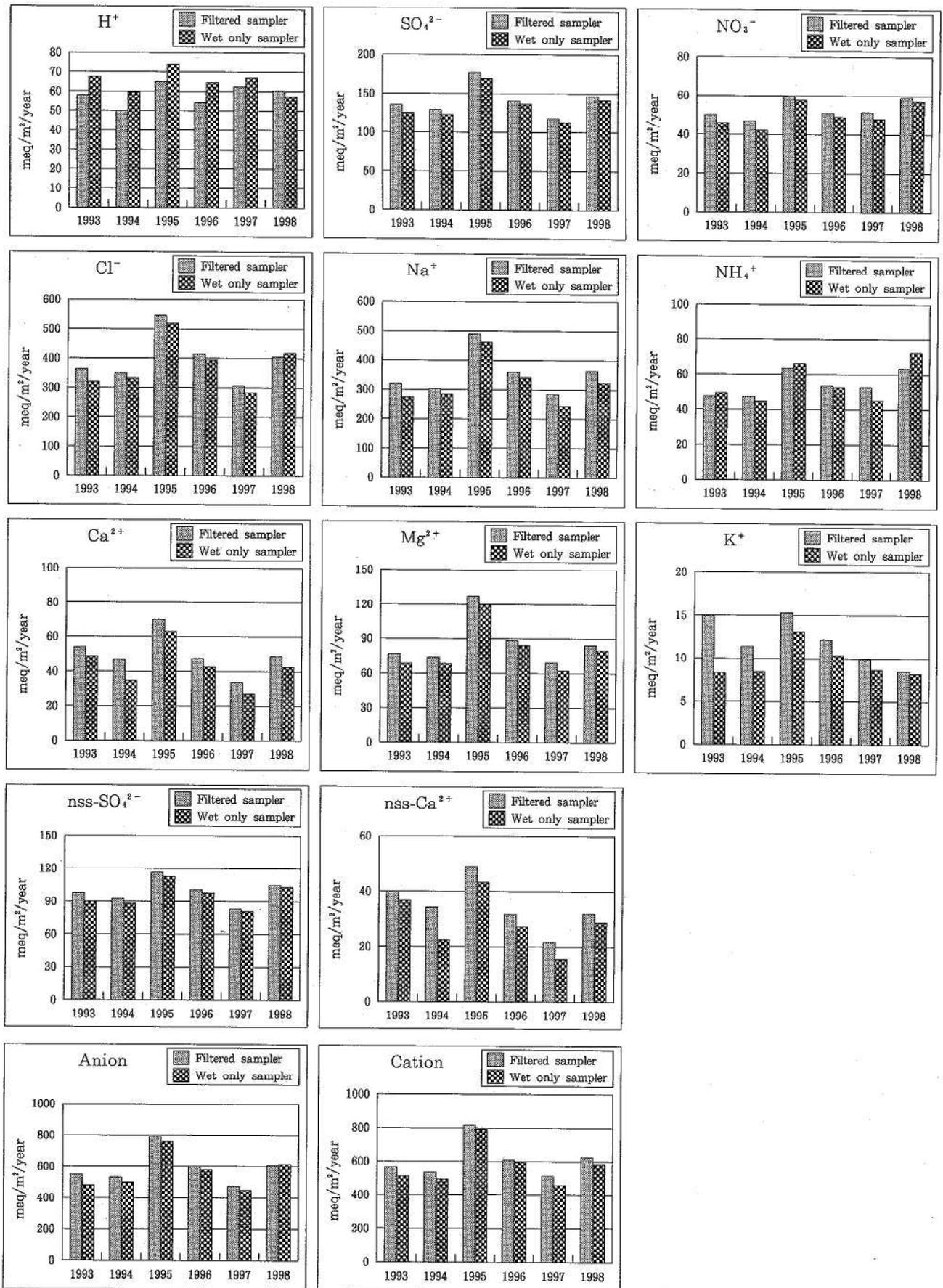


Fig. 1 Annual variations of wet deposition by filtered and wet only sampler

Table 6 Comparison of dry deposition ratio between filtered and wet only sampler (1993-1998) (meq/m²/year)

Type		H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Anion	Cation	
Filtered sampler	Wet deposition	W1	58.1	140	52.4	398	54.0	49.8	86.0	12.0	350	590	610
	Dry deposition (wash)	D1	0.1	1.5	0.6	4.7	1.0	1.7	1.5	0.4	4.8	6.9	9.4
	Total deposition	W1+D1	58.2	141	53.0	403	55.1	51.5	87.5	12.4	355	597	620
	Ratio of dry diposition (%) R1=W1/(W1+D1) *100		0.2	1.1	1.2	1.2	1.8	3.2	1.7	3.2	1.3	1.2	1.5
Wet only sampler	Wet deposition	W2	64.7	132	49.3	380	54.7	42.9	80.3	9.5	319	562	571
	Dry deposition (wash)	D2	0.1	6.6	4.7	25.0	1.3	14.1	7.0	1.4	22.8	36.3	46.7
	Total deposition	W2+D2	64.8	139	54.0	405	55.9	57.0	87.3	10.8	342	598	618
	Ratio of dry diposition (%) R2=W2/(W2+D2) *100		0.2	4.8	8.7	6.2	2.2	24.7	8.1	12.7	6.7	6.1	7.6

* Because of several lacks of data, the average value of dry deposition on wet only sampler dosen't include the data of 1998.

以上の点を踏まえ、今回の結果について検討する。

(1) 降水捕集量

降水捕集量については、前出の玉置ら以外に西川らの報告²⁾でも降水時開放型の方がろ過式よりも8%ほど多く捕集するとしており、両方式による差がほとんど見られなかった今回の調査結果とは異なっている。この相違は今回の調査期間中、降水時開放型で1995~1998年度に年1~3回捕集容器からのオーバーフローがあったことも原因の一つと考えられる。なお、Table 1でオーバーフローの回数が1回以下の1993年度から1996年度をみると差の平均値は5%程度となる。

(2) pH

北村は1984年度~1988年度における石川県内の調査結果から、pHはろ過式の方が降水時開放型よりも平均で0.09高くなると報告³⁾しており、今回の調査結果はそれと矛盾のないものであった。

(3) 湿性沈着

湿性沈着に着目すると、今回の調査結果ではTable 3に示したように全体としてろ過式による沈着量が降水時開放型と比較してやや多く、その差はCa²⁺とK⁺以外はおおむね10%以内と両方式は良好な対応を示している。このことは、ろ過式のバルク捕集(湿性と乾性を区別しないで捕集する)であるという特性を反映したものと考えられ、他の報告^{1), 2)}と同様の傾向であった。

(4) 湿性沈着と乾性沈着の関係

一般環境への酸性物質の沈着全体を考慮する場合、降水による沈着(湿性沈着)のみならずガス状あるいは粒子状物質による沈着(乾性沈着)の重要性が指摘されている。

湿性沈着と乾性沈着の比率については、玉置ら¹⁾、平木ら⁴⁾は、降水時開放型における湿性沈着と乾性沈着の

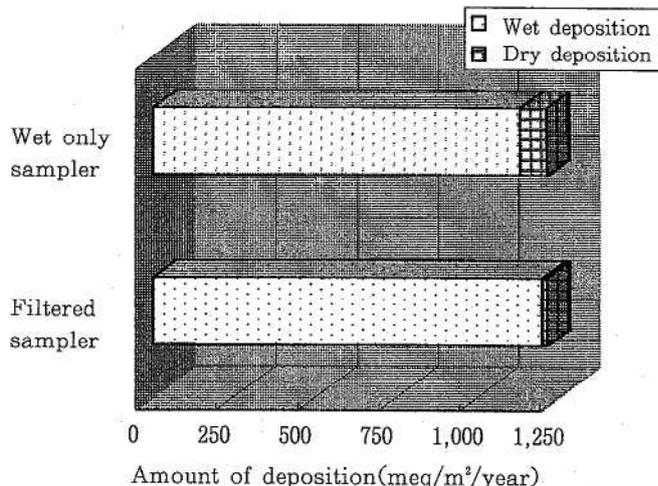


Fig. 3 Comparison of diposition between filtered and wet only sampler (1993-1998)

比率はおおむね60:40とし、また、西川ら²⁾は、全降水量に占める乾性沈着の割合をアニオンで30%前後、NH₄⁺で10%、他のカチオンで43から62%と乾性沈着による寄与が相対的に大きいことを示している。

今回の調査における湿性沈着と乾性沈着の比率をTable 6及びFig. 3に示す。

ろ過式の場合、全沈着量に占める乾性沈着(ロート洗浄水)の比率は、最も大きい値を示すCa²⁺とK⁺でも3%程度であり、7から15%とする西川ら²⁾の報告よりも小さい値を示した。

降水時開放型の場合、全沈着量に占める乾性沈着(乾性降水物受容器の洗浄水)の比率は、Ca²⁺で25%、K⁺で13%を示したほかはSO₄²⁻で5%、NO₃⁻で9%など10%以下であった。また、アニオン、カチオンの合計で見ても乾性沈着の占める割合はそれぞれ6%、8%であり、沈着量全体に占める割合は小さいものであった。

今回の調査結果は、降水時開放型の全沈着量に占める乾性沈着の割合を30%から40%とする太平洋側の地域における調査結果とは異なる結果となったが、その理由は北村が指摘⁹⁾しているように、両地域の気象条件の差、すなわち降水日数と降水量の差（神戸市：1000mm前後、金沢市：2500mm前後）によりもたらされたものと考えられる。

5 ま と め

降水の長期的な変動を記述する場合、降水中の成分濃度を指標とする方法と降水成分の沈着量を指標とする方法がある。北村の研究⁹⁾により年間降水量の少ない年にはpHは低く降水成分濃度は高いが沈着量は少なく、降水量が多い年にはその逆の傾向が見られることが明らかにされているところから、ここでは、ろ過式と降水時開放型の捕集特性について評価するという目的から、相対的に降水量の多寡に左右されにくい沈着量を指標とし両方式の比較を行った。

(1) 換算降水量について見ると降水時開放型の方がろ過式に比べ捕集量がやや多くなっているが、その差は6年間の平均で1%程度と小さいものであった。

(2) pHについて見ると、ろ過式の方が降水時開放型より平均で0.04高くなっており、石川県内における報告例に近いものであったが、太平洋側の地域の報告例から見ると、両者の差は小さめであった。

(3) 湿性沈着については、全体としてろ過式は降水時開放型に比較して(pHから計算された)H⁺とNH₄⁺を除き、5%から20%程度多く捕集していた。

(4) 降水時開放型において、全沈着量に占める乾性沈着の比率は、Ca²⁺で25%、K⁺で13%を示したほかは

SO₄²⁻で5%、NO₃⁻で9%など10%以下となり、乾性沈着の割合を30%から40%とする太平洋側の地域における調査結果とは異なる結果となった。これは、年間を通じた降水量及び降水日数が太平洋側と比較して圧倒的に多い北陸地域の気象条件を反映したものと考えられる。

(5) 金沢においては、太平洋側と比較して全沈着量に占める乾性沈着（乾性降下物受器の洗浄水）の比率が低く、酸性沈着全体に占める乾性沈着の寄与は小さいと推定された。また、ろ過式と降水時開放型による湿性沈着の差もアニオン、カチオンそれぞれの合計につき10%以内と小さいことから、湿性沈着に関するろ過式と降水時開放型のデータの連続性はおおむね確保できると判断される。

(6) 今後、全国環境研協議会で採用している乾性沈着調査手法（4段ろ紙法）を採用し、多雪・多降水地域の乾性沈着の実態を明らかにしていく必要がある。

文 献

- 1) 玉置元則，平木隆年，鳥橋義和：兵庫県公害研報告，19，41—50（1987）
- 2) 西川嘉範，田口圭介，井上香織，吉村健一郎：全公研会誌，24(4)，34—39（1999）
- 3) 北村守次：石川衛公研年報，26，89—108（1989）
- 4) 平木隆年，玉置元則：兵庫県公害研報告，18，23—30（1986）
- 5) 北村守次，小向信明，川村幸大：第36回大気環境学会講演要旨集，223（1995）
- 6) 北村守次：「日本海沿岸地域における降水の酸性化の原因となる物質の挙動に関する研究」，37（1997）

Appendix table A : Wet and dry deposition collected by filtered sampler

Year(FY)	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Anion	Cation	Note
1993	Wet deposition	w1	49.3	360	46.7	53.7	76.2	14.9	316	545	565	
	Dry deposition (wash)	D1	0.1	1.5	3.7	1.7	1.3	0.4	3.9	6.0	8.9	
	Total deposition	w1+D1	58.1	137	364	48.2	55.3	77.5	15.3	320	551	574
	Ratio of dry deposition (%)	R1 = w1/(w1+D1) *100	0.1	1.1	1.0	3.1	3.1	1.7	2.4	1.2	1.1	1.5
1994	Wet deposition	w1	49.3	351.8	47.0	47.0	74.5	11.4	301	526	530	
	Dry deposition (wash)	D1	0.1	1.5	3.0	0.8	1.1	0.5	3.1	5.1	7.1	
	Total deposition	w1+D1	49.4	130	354.8	47.8	48.5	75.6	11.8	304	532	537
	Ratio of dry deposition (%)	R1 = w1/(w1+D1) *100	0.1	1.2	0.8	1.7	3.1	1.5	3.8	1.0	1.0	1.3
1995	Wet deposition	w1	64.5	174	59.0	62.4	69.7	15.3	486	790	823	
	Dry deposition (wash)	D1	0.1	1.9	0.5	0.9	2.6	0.6	8.5	11.5	15.5	
	Total deposition	w1+D1	64.6	176	59.5	63.3	72.3	15.9	494	801	839	
	Ratio of dry deposition (%)	R1 = w1/(w1+D1) *100	0.1	1.1	0.9	1.4	3.6	3.6	1.7	1.4	1.4	1.8
1996	Wet deposition	w1	54.0	140	50.5	53.0	47.3	12.1	357	602	611	
	Dry deposition (wash)	D1	0.1	2.3	1.1	0.7	2.6	0.5	8.0	11.3	14.1	
	Total deposition	w1+D1	54.1	142	51.6	53.7	49.9	12.6	365	614	625	
	Ratio of dry deposition (%)	R1 = w1/(w1+D1) *100	0.1	1.6	2.1	1.3	5.3	2.4	2.2	1.8	2.3	
1997	Wet deposition	w1	62.2	116	51.2	52.5	33.6	9.7	281	472	507	
	Dry deposition (wash)	D1	0.1	1.1	0.6	2.8	1.1	0.9	3.4	4.5	6.9	
	Total deposition	w1+D1	62.3	117	51.8	53.5	34.7	69.3	10.1	284	477	514
	Ratio of dry deposition (%)	R1 = w1/(w1+D1) *100	0.2	0.9	1.2	0.9	3.2	1.3	3.8	1.2	0.9	1.3
1998	Wet deposition	w1	60.4	144	58.4	62.7	47.6	8.4	363	606	626	
	Dry deposition (wash)	D1	0.1	0.8	0.3	2.0	1.1	0.4	1.7	3.0	4.0	
	Total deposition	w1+D1	60.5	145	58.7	63.8	48.1	84.4	8.5	364	609	630
	Ratio of dry deposition (%)	R1 = w1/(w1+D1) *100	0.2	0.5	0.5	1.7	0.9	0.6	1.0	0.5	0.5	0.6
Average	Wet deposition	w1	58.1	140	52.4	54.0	49.8	86.0	12.0	350	590	610
	Dry deposition (wash)	D1	0.1	1.5	0.6	4.7	1.0	1.5	4.8	6.9	9.4	
	Total deposition	w1+D1	58.2	141	53.0	55.1	51.5	87.5	12.4	355	597	620
	Ratio of dry deposition (%)	R1 = w1/(w1+D1) *100	0.2	1.1	1.2	1.8	3.2	1.7	3.2	1.3	1.2	1.5

Appendix table B : Wet and dry deposition collected by wet only sampler

Year(FY)	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Anion	Cation	Note
1993	Wet deposition w2	122	45.4	314	49.2	48.5	69.6	8.2	267	482	510	Jan/1994 data of dry deposition was not obtained
	Dry deposition (wash) D2	0.1	6.4	28.1	0.9	10.1	6.9	1.1	26.1	37.9	45.2	
	Total deposition w2+D2	67.2	129	48.8	343	50.1	58.6	76.5	9.3	293	555	
	Ratio of dry deposition (%) R2=w2/(w2+D2) *100	0.1	5.0	7.0	8.2	1.7	17.3	9.1	11.6	8.9	7.3	
1994	Wet deposition w2	59.5	121	40.9	334	34.7	68.5	8.3	280	496	495	
	Dry deposition (wash) D2	0.1	5.8	5.1	16.8	1.2	17.0	5.3	15.3	27.7	40.7	
	Total deposition w2+D2	59.5	127	46.0	351	45.7	51.6	73.8	10.1	295	536	
	Ratio of dry deposition (%) R2=w2/(w2+D2) *100	0.1	4.6	11.1	4.8	2.7	32.9	7.1	18.1	5.2	5.3	
1995	Wet deposition w2	73.4	167	56.9	531	62.9	120	13.1	458	756	792	
	Dry deposition (wash) D2	0.1	8.6	4.6	39.6	1.1	18.6	11.1	36.0	52.7	68.9	
	Total deposition w2+D2	73.5	176	61.4	571	66.2	81.5	131	494	808	861	
	Ratio of dry deposition (%) R2=w2/(w2+D2) *100	0.1	4.9	7.4	6.9	1.7	22.8	8.5	13.4	7.3	6.5	
1996	Wet deposition w2	64.2	136	48.0	390	41.8	83.7	10.4	340	574	592	
	Dry deposition (wash) D2	0.1	6.1	5.7	18.6	0.8	5.9	1.1	18.2	30.4	41.6	
	Total deposition w2+D2	64.3	142	53.7	409	53.1	57.3	89.5	358	605	634	
	Ratio of dry deposition (%) R2=w2/(w2+D2) *100	0.2	4.3	10.6	4.5	1.5	27.0	6.5	9.3	5.1	5.0	
1997	Wet deposition w2	66.4	110	47.5	288	26.7	61.0	8.6	250	446	458	Sep/1997 data of dry deposition was not obtained
	Dry deposition (wash) D2	0.3	6.3	4.8	21.8	2.2	6.1	0.9	18.4	32.8	37.0	
	Total deposition w2+D2	66.7	116	52.3	310	47.7	35.9	67.1	269	478	496	
	Ratio of dry deposition (%) R2=w2/(w2+D2) *100	0.4	5.4	9.1	7.0	4.7	25.6	9.1	9.2	6.8	6.9	
1998	Wet deposition w2	57.3	138	57.0	421	42.9	79.2	8.1	322	616	581	Aug/1998, Jan/1999 and Mar/1999 data of dry deposition were not obtained
	Dry deposition (wash) D2	0.1	4.6	3.2	15.8	1.1	4.1	0.5	15.0	23.6	26.2	
	Total deposition w2+D2	57.5	143	60.2	437	72.7	48.3	83.3	8.6	337	607	
	Ratio of dry deposition (%) R2=w2/(w2+D2) *100	0.2	3.2	5.3	3.6	1.5	11.2	5.0	5.7	4.4	3.7	
Average	Wet deposition w2	64.7	132	49.3	380	42.9	80.3	9.5	319	562	571	
	Dry deposition (wash) D2	0.1	6.6	4.7	25.0	1.3	7.0	1.4	22.8	36.3	46.7	
	Total deposition w2+D2	64.8	139	54.0	405	55.9	57.0	87.3	10.8	342	618	
	Ratio of dry deposition (%) R2=w2/(w2+D2) *100	0.2	4.8	8.7	6.2	2.2	24.7	8.1	12.7	6.7	6.1	

* Because of several lacks of data, the average value doesn't include the data of 1998.

〔報 文〕

環境試料中のセシウム137とストロンチウム90の濃縮係数について

石川県保健環境センター環境放射線部

中山 哲彦・山岸 喜信
堀 秀朗・泉 善博

キーワード：濃縮係数, 移行, 比放射能

1 はじめに

フォールアウトの中でも長寿命放射性核種であるセシウム137(以下「Cs-137」と表記, 半減期30.17年)とストロンチウム90(以下「Sr-90」と表記, 半減期28.8年)は, 環境中に広く分布し, 植物への吸収は植物体の部位, 構造, 核種の種類と土壌の物理化学性など多くの要因により変動することが知られている。

Cs-137については葉面吸収されて植物体に取り込みやすいといわれている¹⁾。

また, 経根吸収する場合, 土壌中の成分が置換態, 水溶態, キレート態, 不溶性酸化物, 固体(沈殿態)などの形態で存在し, 置換態では土壌粒子が負に荷電しているため, 陽イオンの形で存在する方が吸収されやすい。

Sr-90の陽イオンとしての存在率は, 70~90%とCs-137の10~30%に比べて大きく, 葉面から吸収されにくい, 根からの吸収はCs-137と同程度もしくは1桁大きいという報告がある²⁾。

一方, 水溶態ではSr-90は溶解性成分, Cs-137は不溶性成分として存在する割合が大きく, Sr-90の方が降水に伴い浸透水に連行され, 土壌下層へ移行するといわれている³⁾。

そこで, 環境放射線バックグラウンド調査と原電監視調査で採取した松葉とヨモギ及びその採取地点周辺の土壌を対象にCs-137とSr-90の植物への吸収・濃縮や, 土壌から植物への濃縮係数, 表層土壌の濃度分布から下層への移行などについて検討したので, 以下に報告する。

2 調査方法

2・1 調査試料

(1) 松葉及び土壌

松葉は, 平成11年度バックグラウンド調査の7地点⁴⁾と, 平成11, 12年度原電監視調査の1地点を加えた8地点における樹高約3~4m, 推定樹齢約10~20年のクロマツの2年葉を試料とした。

土壌は, 松葉を採取した8地点の周辺(図1)で, 0~5cmの表層部を採取し, 試料とした。

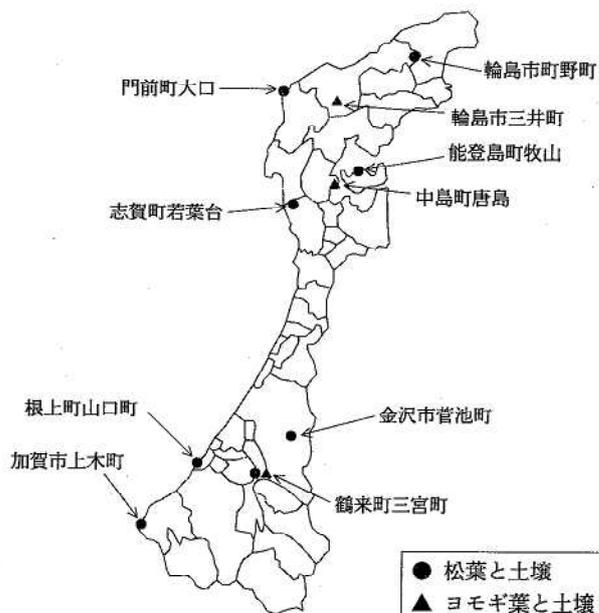


図1 松葉・ヨモギ葉及び土壌の採取地点

Concentration factors ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr in Environmental products. by NAKAYAMA Tetsuhiko, YAMAGISHI Yoshinobu, HORI Syuhroh and IZUMI Yoshihiro (Environmental Radiation Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

(2) ヨモギ及び土壌

ヨモギは、平成12年度バックグラウンド調査でヨモギが採取できた8地点のうち、土壌中のCs-137が比較的高い3地点から採取したものを調査し、1回目は草丈約70cmのもの葉部を、2回目は草丈10cm未満で葉部の分離がむづかしく、地上部全体を試料とした。

土壌は、鶴来町三宮町ではヨモギ採取地点で採取し、輪島市三井町と中島町唐島では、1回目はヨモギ採取地点から約5mと30m離れた神社内で、2回目はヨモギ採取地点でそれぞれ採取した(図1)。また、松葉の場合と同様に0~5cmの表層土壌を試料とした。

2・2 測定方法

(1) Cs-137

松葉とヨモギ葉については灰化処理後、土壌については乾燥し、2mm以下をフルイ分け後、それぞれU8容器に詰め、科学技術庁放射能測定シリーズ「ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」(平成4年改訂)に基づいて、ゲルマニウム半導体検出器(CANBERRA及びPGT製)及び波高分析器(東洋テクニカ製GENIE-2000)により80,000秒間測定した。

(2) Sr-90

一定量の灰化物及び土壌からストロンチウムを分離し、放射平衡後ミルクングによって得られたイットリウム90のベータ線を、低バックグラウンド放射能自動測定装置で1時間測定した。

(3) ストロンチウム安定同位元素

松葉とヨモギ葉は、灰化物をフッ化水素酸及び硝酸の混合液と塩酸で加熱分解・酸抽出した後ろ過し、また、土壌は秤取後3時間電気炉で有機物を分解し、さらに濃塩酸で3時間酸抽出した後ろ過し、測定溶液を得てストロンチウムの安定同位体をICP-AES測定した。

3 調査結果

松葉及びヨモギ葉とその生育地点で採取した土壌の調査結果を、それぞれ表1、表2に示した。

3・1 松葉に関する調査

(1) 松葉のCs-137及びSr-90について

地点毎の松葉のCs-137とSr-90の分布(平均値)を図2に示す。

加賀市上木町と輪島市町野町ではCs-137が1.9, 0.3Bq/kg生であるのに対し、Sr-90は5.0, 6.4Bq/kg生と、Sr-90はCs-137に比べて高かった。

鶴来町三宮町と能登島町牧山ではCs-137の0.01Bq/kg生並びにNDに対して、Sr-90は13, 3.8Bq/kg生と高かった。

また、志賀町若葉台ではCs-137が0.02Bq/kg生、Sr-

90が0.7Bq/kg生と両方とも低かった。

このように松葉中のCs-137とSr-90の濃度には地域によって大きな違いがみられた。

なお、Cs-137は全平均値が0.39Bq/kg生に対し、Sr-90のそれは4.3Bq/kg生とSr-90の方が1桁高かった。

(2) 土壌のCs-137及びSr-90について

地点毎の土壌のCs-137とSr-90の平均値をみると、Cs-137が100Bq/kg乾土前後の値を示した鶴来町三宮町と輪島市町野町では、Sr-90も5.3, 3.3Bq/kg乾土と高かった。しかし、加賀市上木町や根上町山口町、門前町大口(いずれも砂質土)ではCs-137が23~58Bq/kg乾土と比較的高かったが、Sr-90はND~1.2Bq/kg乾土と低かった(図3)。

これは砂質土の場合、腐葉土や粘性土に比べて空隙率が高く、岩石細土のため粒子内部への吸着も少なく、Sr-90が降水に伴い下層へ移行しやすいことを反映した結果と推察される。

なお、金沢市菅池町、志賀町若葉台、能登島町牧山の3地点でCs-137、Sr-90がともに低いのは、植林、工業団地、キャンプ場の造成などが行われており、フォールアウトの影響の少ない土壌の入れ替えが影響した結果と考えられる。

また、土壌のCs-137とSr-90の相関は図4のようになり、Cs-137は土壌への吸着が強く、現在でも地表部近傍に止まっている⁹⁾のに対し、Sr-90は表層での残存濃度が低いことから、Cs-137より降水による土壌下層への移行が大きいという天野光・渡辺美紀等の報告例⁹⁾と符合する結果となった。

(3) 松葉と土壌のCs-137及びSr-90の関係について

上記3地点を除く、松葉と土壌のCs-137の散布図を図5に、Sr-90のそれを図6にそれぞれ示したが、相関はみられなかった。

3・2 ヨモギに関する調査結果

(1) ヨモギ葉のCs-137及びSr-90について

ヨモギ葉のCs-137及びSr-90の濃度を図7に示した。

その結果、Sr-90については、鶴来町三宮町や輪島市三井町では、生育段階や採取地点の違いを反映して、2回の調査結果に差がみられた。

鶴来町三宮町では、茎葉未分化の植物体の濃度(2回目)が分化が進んだ葉部の濃度(1回目)に比べて5倍程度高かった。また、同地点で採取した松葉中のSr-90と比較すると、ヨモギ葉の3.9Bq/kg生に対し約3倍の濃度レベルの13Bq/kg生であった。

なお、全平均値でみるとCs-137が0.25Bq/kg生で、Sr-90は2.1Bq/kg生と松葉と同様、Sr-90の方が1桁高かった。

表 1 松葉及び土壌の調査結果

陸上試料	採取年月日	松葉		濃縮係数	松葉			土壌			濃縮係数	土質
		Cs-137 a	Cs-137 b		Sr-90 c	Sr	Sr-90 /Sr	Sr-90 d	Sr	Sr-90 /Sr		
		(Bq/ kg生)	(Bq/kg 乾土)	a/b	(Bq/ kg生)	(mg/ kg生)	(Bq/ mg)	(Bq/kg 乾土)	(mg/kg 乾土)	(Bq/ mg)	c/d	
加賀市 上木町	1999/08/09	2.7	49	0.055	3.0	2.4	1.3	ND	11	0.00	—	砂質土
	2000/02/14	1.0	67	0.015	7.0	6.7	1.0	ND	5.2	0.00	—	
	平均値	1.9	58	0.032	5.0	4.6	1.1	ND	8.1	0.00	—	
根上町 山口町	1999/08/09	0.36	23	0.016	0.38	2.7	0.14	1.6	7.3	0.24	0.24	砂質土
	1999/11/11	0.33	22	0.015	0.49	5.1	0.10	0.81	7.5	0.11	0.60	
	平均値	0.35	23	0.015	0.44	3.9	0.12	1.2	7.4	0.17	0.36	
鶴来町三宮町 (県林試験場)	1999/08/11	0.02	110	0.000	6.9	6.4	1.1	6.6	16	0.40	1.0	腐葉土
	1999/12/01	ND	95	0.000	19	17	1.1	4.0	23	0.18	4.6	
	平均値	0.01	100	0.000	13	12	1.1	5.3	20	0.29	2.4	
金沢市 菅池町	1999/08/26	ND	1.7	0.000	0.21	3.5	0.06	ND	4.3	0.00	—	赤土混じり 粘性土
	1999/11/07	ND	4.5	0.000	1.0	4.6	0.22	ND	6.1	0.00	—	
	平均値	ND	3.1	0.000	0.61	4.1	0.14	ND	5.2	0.00	—	
志賀町 若葉台*	1999/08/02	ND	—	—	1.3	3.2	0.41	—	—	—	—	赤土
	1999/07/23	—	ND	—	—	—	—	ND	9.0	0.00	—	
	2000/08/02	0.04	—	—	ND	2.5	0.00	ND	—	—	—	
	2000/08/11	—	ND	—	—	—	—	1.8	7.6	0.24	0.00	
	平均値	0.02	ND	—	0.65	2.9	0.20	0.9	8.3	0.12	—	
能登島町 牧山	1999/08/19	ND	ND	—	6.2	15	0.42	5.8	25	0.23	1.1	砂混じり 粘性土
	1999/11/06	ND	ND	—	1.3	15	0.09	0.71	14	0.00	1.8	
	平均値	ND	ND	—	3.8	15	0.25	3.3	20	0.11	1.2	
門前町 大口	1999/08/17	0.20	35	0.006	0.47	8.0	0.06	ND	16	0.00	—	砂質土
	1999/10/26	0.08	37	0.002	0.53	9.9	0.05	0.67	40	0.05	0.8	
	平均値	0.14	36	0.004	0.50	9.0	0.06	0.34	15	0.02	—	
輪島市 町野町	1999/08/17	0.13	120	0.001	4.4	3.3	1.3	2.0	16	0.13	2.2	腐葉土
	1999/10/19	0.47	100	0.005	8.4	6.0	1.4	4.6	19	0.24	1.8	
	平均値	0.30	110	0.003	6.4	4.7	1.4	3.3	17	0.19	1.9	
	全平均値	0.39	47	0.008	4.3	7.6	0.60	1.9	13	0.11	1.5	

・土壌は0~5cmの表層土壌 ・NDとは計数値が誤差の3倍未満をいう ・*は原電監視調査

(2) 土壌のCs-137及びSr-90について

土壌のCs-137とSr-90は図8に示すとおりである。2回とも同一地点で採取した鶴来町三宮町のCs-137とSr-90については、採取時期による違いはみられなかったが、中島町唐島と輪島市三井町では、Cs-137が1回目では高く2回目の値が低くなった。これは、1回目が神社境内で採取したのに対し、2回目が道路周辺の人工改変された地点で採取したためと考えられる。

(3) ヨモギ葉と土壌のCs-137及びSr-90の関係について

て

ヨモギ葉と土壌のCs-137の相関図を図9、Sr-90の相関図を図10にそれぞれ示したが、相関はみられなかった。

3・3 Cs-137とSr-90の濃縮係数について

松葉のCs-137濃縮係数の平均値は0.000~0.032(全平均値0.008)であった(表1)。

一方、ヨモギ葉のそれは0.003~0.081(全平均値0.025)で、当然のことではあるが、含有濃度結果を反映して、2回の結果のうち生育段階の若い葉部の濃縮係数が高く

表 2 ヨモギ葉及び土壌の調査結果

陸上試料	採取年月日	ヨモギ葉		濃縮係数	ヨモギ葉			土 壌			濃縮係数	土 質	
		Cs-137	Cs-137		Sr-90	Sr	Sr-90/Sr	Sr-90	Sr	Sr-90/Sr			
		a	b	c							d		c/d
		(Bq/kg生)	(Bq/kg乾土)	a/b	(Bq/kg生)	(mg/kg生)	(Bq/mg)	(Bq/kg乾土)	(mg/kg乾土)	(Bq/mg)	c/d		
鶴来町三宮町 (県林業試験場)	1回目	2000/06/13	0.08	28	0.003	1.3	5.0	0.26	3.9	29	0.13	0.33	腐葉土
	2回目	2000/10/16	0.08	26	0.003	6.5	5.2	1.3	5.6	31	0.18	1.2	
	平均値		0.08	27	0.003	3.9	5.1	0.78	4.8	30	0.16	0.82	
中島町唐島	1回目	2000/07/11	0.39	120	—	0.48	9.8	0.05	7.0	18	0.39	—	腐葉土
	2回目	2000/10/17	0.05	4.1	0.012	0.35	7.4	0.05	6.9	20	0.35	0.05	
	平均値		0.22	62	—	0.42	8.6	0.05	7.0	19	0.37	—	
輪島市三井町	1回目	2000/07/07	0.46	51	—	2.4	6.4	0.38	9.4	21	0.45	—	腐葉土
	2回目	2000/10/11	0.43	5.3	0.081	1.3	6.9	0.19	25	29	0.86	0.05	
	平均値		0.45	28	—	1.9	6.7	0.28	17	25	0.69	—	
全平均値			0.25	39	0.025	2.1	6.8	0.37	10	25	0.40	0.41	

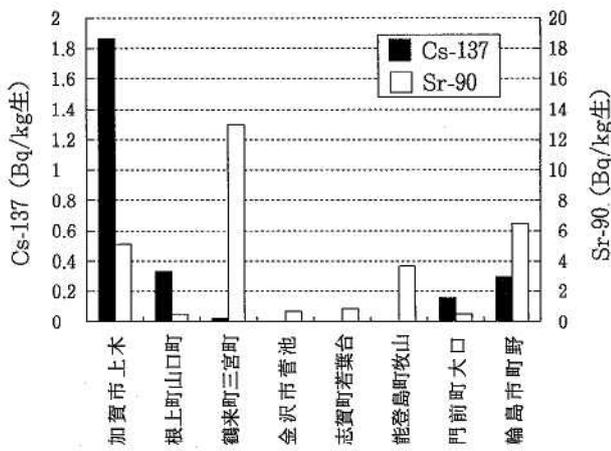


図 2 松葉の Cs-137 と Sr-90 の分布 (平均値)

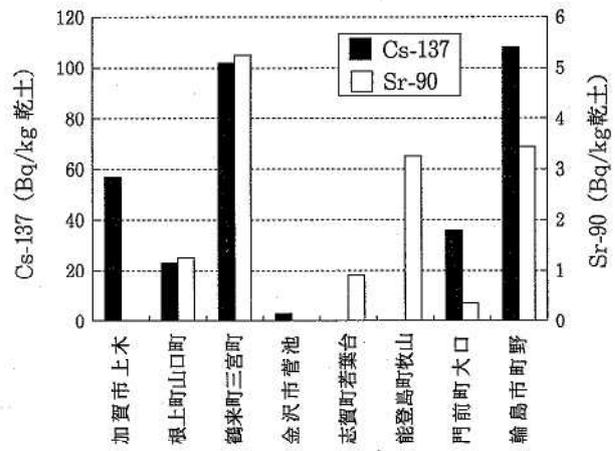


図 3 松葉土壌の Cs-137 と Sr-90 の分布 (平均値)

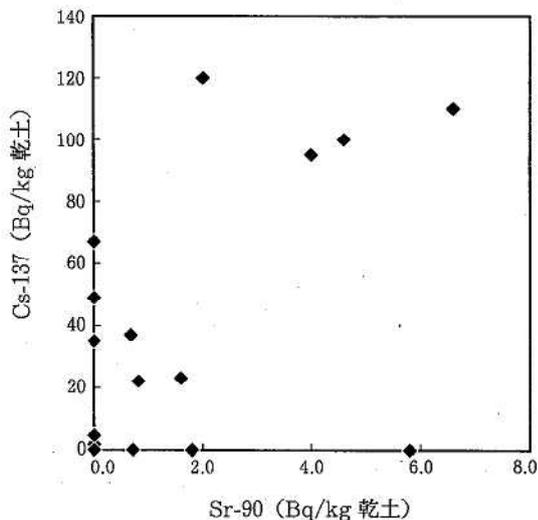


図 4 松葉土壌の Cs-137 と Sr-90 の関係

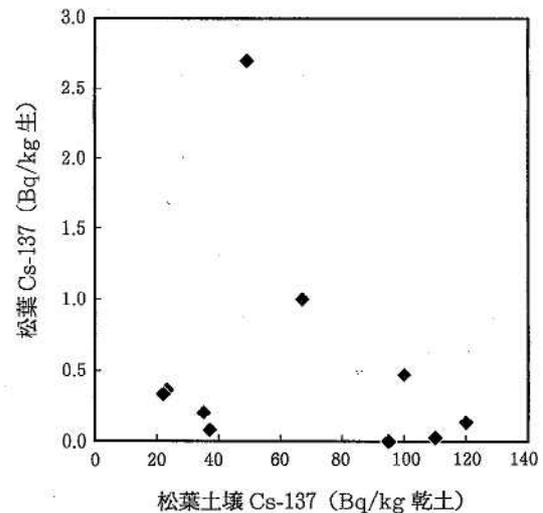


図 5 松葉土壌と松葉の Cs-137 の関係

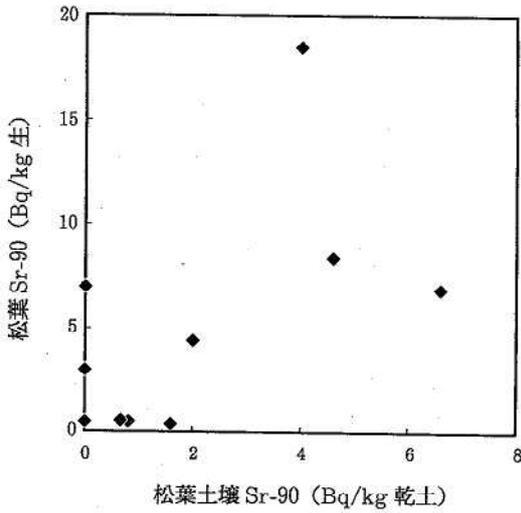


図6 松葉土壌と松葉の Sr-90 の関係

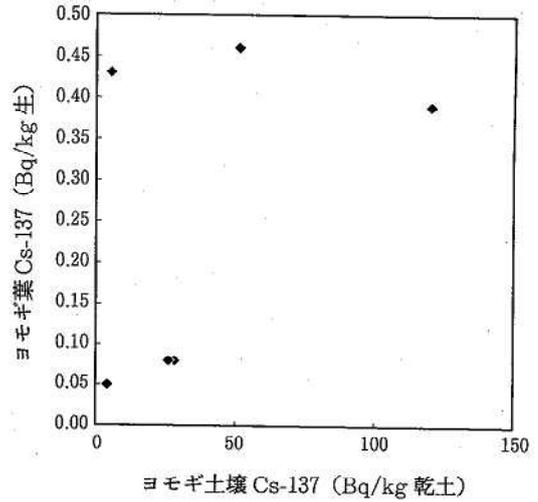


図9 ヨモギ土壌とヨモギ葉の Cs-137 の関係

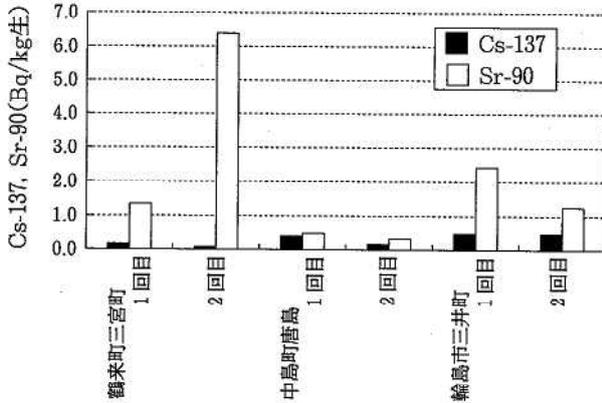


図7 ヨモギ葉の Cs-137 と Sr-90 の分布

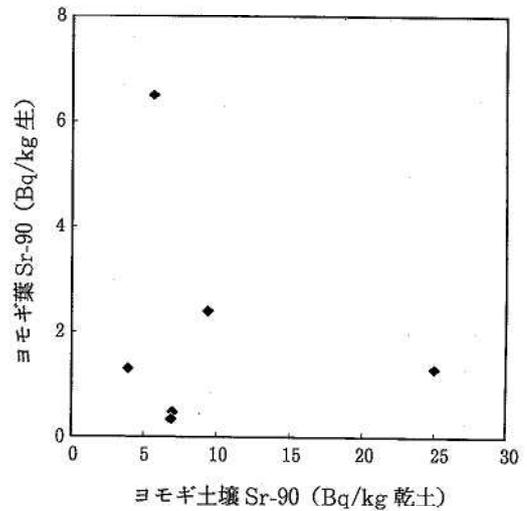


図10 ヨモギ土壌とヨモギ葉の Sr-90 の関係

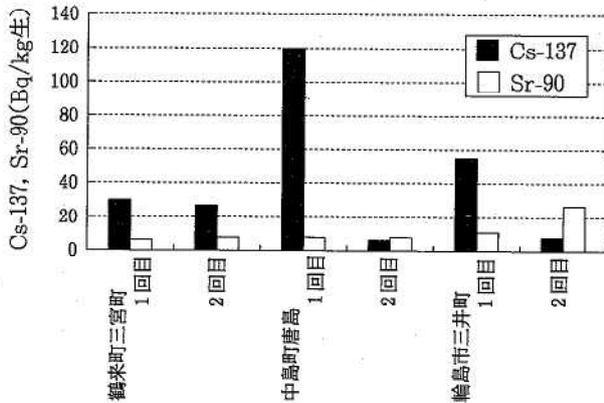


図8 ヨモギ土壌の Cs-137 と Sr-90 の分布

なった。

また、ヨモギ葉の Cs-137濃縮係数の最高値0.081（輪島市三井町）は、松葉の最高値0.055（加賀市上木町）

に比べ大きかった。これはヨモギの根が Cs-137の高い表層に分布するのに対し、松の根がそれより下層に位置しているためと考えられる。

これに対し、松葉の Sr-90濃縮係数は平均値0.36~2.4（全平均値1.5）、ヨモギ葉の Sr-90濃縮係数は0.05~1.2（全平均値0.41）であった。

これらの濃縮係数は、山県の報告値⁶⁾と符合した値といえよう。

3・4 Sr-90比放射能について

Sr-90の全平均値は松葉では4.3Bq/kg 生、ヨモギ葉で2.1Bq/kg 生と松葉の方が高値となった。また、Sr-90比放射能も、松葉で平均値60~1,400Bq/g（全平均値600 Bq/g）に対し、ヨモギ葉では平均値50~780Bq/g（全平均値370Bq/g）と松葉の方が高かった。

これに対して、土壌では松葉採取地点で全平均値1.9 Bq/kg 乾土、ヨモギ採取地点で10Bq/kg 乾土とヨモギ採取地点の方が高く、また、Sr-90比放射能も、松葉採取地点で0.00~290Bq/g (全平均値110Bq/g) に対し、ヨモギ採取地点では160~690Bq/g (全平均値400Bq/g) と高かった。

4 ま と め

(1) 松葉の Cs-137 と Sr-90 は地域により変動がみられた。また、松葉採取地点の土壌について、腐葉土の場合では Cs-137 が高い地域では Sr-90 も高いが、砂質土の場合 Sr-90 がほとんど ND レベルまで減少し、降水による流亡が要因として考えられた。

(2) 松葉とヨモギ葉の Sr-90 は、Cs-137 より 1 桁高かった。

(3) ヨモギ葉の Sr-90 は、茎葉未分化の植物体は分化が進んだ葉部に比べ高かった。

(4) 松葉とヨモギ葉の濃縮係数は、Sr-90 の方が Cs-137 より大きかった。

(5) Cs-137 の濃縮係数の最高値は、松葉よりヨモギ葉の方が高く、ヨモギ葉が Cs-137 の高い表層に生育する

ためと考えられた。

なお、ヨモギ葉の調査については、土壌の舞い上がりを考慮した検討を加えていきたい。

文 献

- 1) 大桃洋一郎, 田中義一郎: 放医研環境セミナーシリーズ “放射性物質の農作物への移行”, 13, NIRS-M-65, p6, p40, (1987)
- 2) 財原子力環境整備センター: “土壌から農作物への放射性物質の移行係数” 環境パラメータ・シリーズ 1, RWMC-88-P-11 (1988)
- 3) 天野 光, 渡辺美紀等: 原研 “チェルノブイリ周辺環境中長半減期放射性核種の動態”, 203—204 (1999)
- 4) 山岸喜信, 中山哲彦, 堀 秀朗, 泉 善博: 石川保環研報, 37, 159 (1999)
- 5) 福嶋浩人: 立教大学原子力研究所講演会論文集 “人工放射性核種 (Sr-90, Cs-137) の環境におけるレベルと分布”, 12, 1—9 (1998)
- 6) 山県登編: 環境科学特論 生物濃縮, p25, 産業図書(株), 東京 (1980)

〔資 料〕

感染性胃腸炎におけるウイルス検索

石川県保健環境センター感染症部 大矢 英紀・米澤由美子・尾 西 一

キーワード：感染性胃腸炎，ノーウォークウイルス

1 はじめに

ウイルスによる胃腸炎は、主に冬期に流行し、原因としてロタウイルス、腸管アデノウイルス、ノーウォークウイルス（以下、NVと略す）、アストロウイルスなどが知られている。これらによる胃腸炎は、乳幼児に多いが、中には乳幼児から成人までの幅広い年齢層に感染するものもある。また、これらのウイルスには、食中毒や施設内での人→人の感染により集団発生するものもあり、全国的に大きな問題となっている。

石川県においても、平成11年度より、ウイルスが原因と疑われる集団胃腸炎が多発している。我々はこれまでに、このような事例について、原因究明のために、患者の糞便などを対象としてウイルス検査を実施してきたが¹⁾、ここでは、平成12年度に発生した感染性胃腸炎の集団発生事例、及び感染症発生動向調査の定点から得られた感染性胃腸炎についてのウイルス検査の概要について報告する。

2 材料と方法

2・1 集団発生事例の検査対象

平成12年4月から平成13年3月の間に、飲食店等で発生した胃腸炎の集団発生事例のうち、ウイルスが原因と

表1 対象ウイルスの検査方法

対象ウイルス	検査方法
ロタウイルス (A群)	EIA (酵素抗体法)
ロタウイルス (C群)	RPHA (逆受身赤血球凝集反応)
アデノウイルス	EIA (酵素抗体法)
アストロウイルス	EIA (酵素抗体法)
ノーウォークウイルス	RT-PCR (逆転写反応遺伝子増幅法)
全ウイルス	電子顕微鏡法

疑われ、検査依頼のあった7事例の42検体を検査対象とした。検体の内訳は、患者糞便34検体、調理従事者糞便7検体、食品1検体であった。なお、検体提供者は、学童が5人であった他はすべて成人であった。

2・2 感染症発生動向調査の検査対象

平成12年9月から平成13年3月の間に、金沢市内の小児科定点で採取された、ウイルスによる感染性胃腸炎が疑われた小児の糞便43検体と、吐物17検体計60検体を検査対象とした。なお、患者は、乳幼児が40人、学童が20人であった。

2・3 検査法

表1に示した検査法により、胃腸炎起因ウイルスの検査を行なった。また、NV遺伝子の検出のための、RT-PCR (Reverse Transcriptase - Polymerase Chain Reaction) 法には、35' 36系とYuri系の2系統のプライマーを使用し、特異性の確認は、国立公衆衛生院西尾博士分与のG1、G2特異プローブ(1999年製)により行なった。

3 検査結果

3・1 集団発生事例について

表2のように、検査した42検体中17検体(すべて患者糞便)が陽性となり、検出ウイルスはいずれもNVであった。また、調理従事者糞便や食品からはウイルスは検出されなかった。事例別にみると、事例番号1と2はすべて陰性であったが、それ以外の事例(事例番号3~7)では、すべての事例でNVが検出された。検出されたNVの遺伝子型は、事例番号3では陽性となった6検体はすべてG1であった。また、事例番号4~7ではG1、G2の両方が各事例内に混在していた。

3・2 感染症発生動向調査について

表3のように、検査した60検体中17検体が陽性となっ

Search for Viruses in Infectious Gastroenteritis by OHYA Hideki, YONEZAWA Yumiko and ONISHI Hajime (Infectious Diseases Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

表 2 集団胃腸炎の検査結果

事例番号	検体採取月	種 類	検体数	陽性数	検出ウイルス(遺伝子型)
1	H.12年 4月	糞便 (調理従事者)	4	0	
2	4月	糞便 (患者)	7	0	
3	6月	糞便 (患者)	7	6	NV (G1)
4	H.13年 1月	糞便 (患者)	5	2	NV (G1, G2)
5	2月	糞便 (患者)	5	4	NV (G1, G2)
6	3月	糞便 (患者)	4	2	NV (G1, G2)
		食品	1	0	
7	3月	糞便 (患者)	6	3	NV (G1, G2)
		糞便 (調理従事者)	3	0	
合 計			42	17	

表 3 感染症発生動向調査における感染性胃腸炎の検査結果

検体採取月	種 類	検体数	陽性数	検出ウイルス (遺伝子型)
H.12年 9月	糞 便	4	0	
	吐 物	1	0	
10月	糞 便	6	0	
	吐 物	2	0	
11月	糞 便	1	0	
	吐 物	7	0	
12月	糞 便	10	3	NV (G1) 1, NV (G2) 1, アストロウイルス 1
	吐 物	6	0	
H.13年 1月	糞 便	7	2	NV (G2) 2
2月	糞 便	9	7	NV (G2) 6, ロタウイルス (C群) 1
	吐 物	1	1	NV (G2) 1
3月	糞 便	6	4	NV (G2) 3, アストロウイルス 1
合 計		60	17	NV14 [(G1) 1, (G2) 13], アストロウイルス 2 ロタウイルス (C群) 1

た。陽性検体の内訳は、糞便16検体、吐物1検体であった。また、ウイルス別では、NVが14検体(糞便13、吐物1)から、アストロウイルスが2検体(糞便2)から、ロタウイルス(C群)が1検体(糞便)から検出された。検出されたNVの遺伝子型は、12月に糞便から検出された1検体はG1であったが、それ以外は全てG2であった。

4 考 察

平成12年度に石川県で、主に冬期に発生した集団胃腸炎の原因として、NVが大きく関与していることが検査結果から推察された。NVが検出された5事例(事例番号3~7)のうち4事例(事例番号4~7)は、保健所による疫学調査等から食品媒介によると考えられた事例であった。これらの患者は全員二枚貝(生カキ)を喫食しており、疫学調査等からもこれが原因食品として疑われた。さらにこれらの患者糞便からG1, G2両方の遺伝子型のNVが検出されており、二枚貝に濃縮された複

数の遺伝子型のNVを同時に摂取し、感染したことによるものと考えられた。NVは、人→環境水→二枚貝→人と循環していると云われているが、二枚貝に存在するウイルス量は少ないと考えられており、今後、水、食品等環境からの効果的なNV検出法を確立する必要がある。

さらに、NVが検出された事例番号3は、疫学調査からは食品媒介とは断定できず、原因は不明であったが、患者糞便から検出したNVの遺伝子型はすべてG1一種類であった。NVは人から人へと食品等を介さずに感染することも知られているが、このような場合にはNVの遺伝子型は一種類であり、しかも遺伝子の塩基配列の相同性が高い

とされている。この事例では、検出されたNVの遺伝子型はG1のみに反応がみられたことから共通の感染源が存在したと考えられた。

このようにNVによる集団胃腸炎は、食中毒と、食品を介さない人→人の感染による集団発生という大きく分けると2つのパターンの発生形態を示す。これはNVが、感染力が強い、少ないウイルス量でも感染する、外界中でも比較的長く感染力を保持する等の特性を持つためと考えられる。従って、患者の発生も短期間に集中する場合と長期間にわたる場合があり、NVによる胃腸炎の拡大防止、再発防止のためには、迅速な診断と感染源の特定、そしてNVの特性を十分理解し個人予防を徹底させることが重要である。今後はこれらの事例におけるウイルス検査結果を基に、各事例ごとの疫学調査と合わせて総合的に解析し、今後の有用な情報としたい。また、NVの検査に関しても検査精度を高めるため、検出NV遺伝子の塩基配列の解析まで実施可能な機器等を整備したいと考えている。

一方、感染症発生動向調査では、12月から3月にかけて高率にNVが検出され、この時期の感染性胃腸炎にNVが深く関与していることが明らかとなった。また、検出されたNVの遺伝子型はG2が多く、この型が平成12年度冬期の流行型であったと考えられた。また、ロタウイルス(C群)やアストロウイルスも検出され、小児における冬期の感染性胃腸炎には多様なウイルスが関与していることが推察された。

5 結 論

平成12年度に、ウイルスが原因と疑われた感染性胃腸炎について、その患者糞便等を対象としてウイルス検査を実施し、下記の結果を得た。

集団発生事例では、7事例中5事例から、検体数では

42検体中17検体からNVが検出された。また、その他のウイルスは検出されなかった。

一方、感染症発生動向調査における小児科定点の患者検体では、60検体中17検体からウイルスが検出された。そのうちNVが14検体と最も多く検出され、他にはアストロウイルスが2検体から、ロタウイルス(C群)が1検体からそれぞれ検出された。

以上から、ウイルスが原因として疑われる胃腸炎の原因ウイルスとしてNVが大きく関与していることが明らかとなった。

文 献

- 1) 大矢英紀, 尾西 一: 石川保環研報, 37, 110—112 (2000)

[資 料]

患者定点情報からの罹患率の推定について

石川県保健環境センター感染症部 大矢 英紀・川島 栄吉

キーワード：罹患率，患者定点

1 はじめに

感染症発生動向調査では、感染症の発生状況について各医療機関から報告を受け、県及び地域ごとに集計し、その拡大防止と予防に役立てている。その中で、インフルエンザなど4類感染症の定点把握の疾患は、患者数が多いことから全ての患者情報を収集することが困難なため、定点の医療機関を定めて患者情報を収集している。

石川県ではインフルエンザ定点19機関、小児科定点29機関等を定め、これらの機関から受けるインフルエンザ及びその他の定点把握対象疾病の報告を患者情報としてとりまとめ、定点当たりの患者数を指標として、その動向を県民や関係機関に還元している。しかしこの場合、定点が地域代表性を持っていることを前提としているが、そのことを検証しておく必要があること、地域全体の患者数や罹患率など流行の全体像が把握しにくいこと等の問題がある。そこで、定点把握対象疾病のうち季節的流行特性等のみられるインフルエンザとA群溶血性レンサ球菌咽頭炎を対象とし、患者情報を解析し地域全体の発生動向を把握するケーススタディを実施した。

2 全数調査の方法

地域全体の患者数や罹患率を算出する場合、定点からの報告患者数が地域の全患者数に対してどの程度の割合かを指数化する必要がある。平成11年度は定点医療機関数が全医療機関数に占める割合から地域の患者数や罹患率を試算した（平成11年度地域保健推進特別事業報告書「患者情報と病原体情報の一元化に関する研究」）。平成12年度は精度を高めるため、医療機関を対象に一定期間の患者発生数をアンケートにより把握し、定点把握の状況と対比照合することにより、罹患率試算の精度を検討した。

2・1 調査対象とした感染症

インフルエンザ

A群溶血性レンサ球菌咽頭炎

2・2 調査対象機関

内科、小児科を有する県内653医療機関を対象とした。その内訳は、医院および診療所が546施設、病院が107施設である。

2・3 調査対象とした期間

平成13年1月8日～2月4日の期間（以下、「全数調査期間」という。）におけるインフルエンザとA群溶血性レンサ球菌咽頭炎の患者数を1週間ごとに表1の調査表により報告を依頼した。

表1 アンケート調査表

A群溶血性レンサ球菌咽頭炎及びインフルエンザ患者数の記入表				
平成13年 (調査期間)	第2週 1/8～1/14	第3週 1/15～1/21	第4週 1/22～1/28	第5週 1/29～2/4
A群溶血性 レンサ球菌 咽頭炎	人	人	人	人
インフルエ ンザ	人	人	人	人

医療施設名
氏 名
住 所
電 話 番 号

Estimation of Morbidity from the Patient Information of per Reporting Hospitals. by OHYA Hideki and KAWASHIMA Eikichi (Infectious Diseases Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

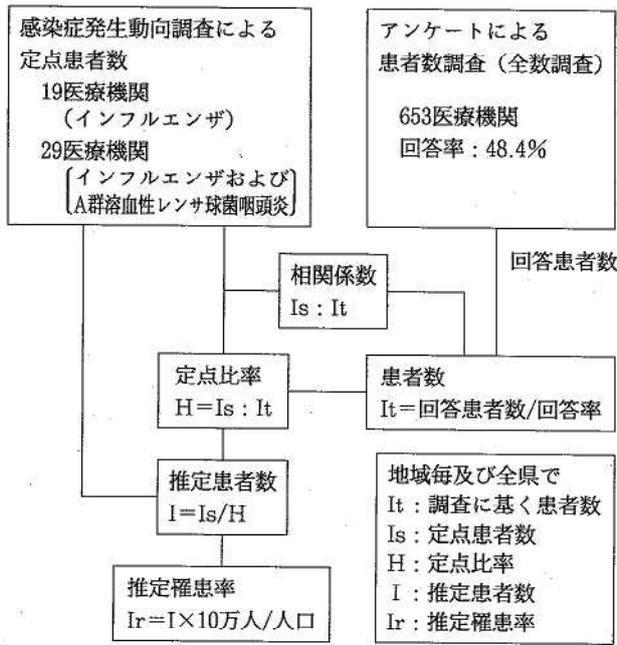


図1 演算のフローチャート

2.4 演算の方法

アンケート調査で得られた患者数をその回答機関率で除した数を患者数 (It) とし、感染症発生動向調査における同一期間中の定点患者数 (Is) との比を定点比率 (H) とした。次に、推定患者数 (I) は、Is を定点比率 H で除して算出した。また、推定罹患率 (Ir) は、推定患者数 (I) を人口 (平成8年の国勢調査による。) で除して算出した。詳細な演算のフローチャートは図1に示した。

3 調査結果および考察

3.1 全数調査における医療機関の回答結果

調査対象653施設のうち回答のあった施設は316施設で、回答率は48.4%であった(表2)。

3.2 インフルエンザの計算結果

(1) 全数調査期間中におけるインフルエンザ推定患者

表2 全数調査における医療機関の回答結果

	対象数	回答数	回答率(%)
南加賀	127	70	55.1
石川中央	118	61	51.7
能登中部	82	36	43.9
能登北部	62	26	41.9
金沢市	264	123	46.6
県全体	653	316	48.4

表3 全数調査の患者数に対する定点患者数の割合(定点比率)

	第2週	第3週	第4週	第5週	平均
インフルエンザ	0.036	0.041	0.052	0.057	0.049
A群溶血性レンサ球菌咽頭炎	0.092	0.1	0.12	0.1	0.1

数と定点からの報告患者数の動向は、図2のとおりであった。

(2) 上記のデータをもとに、全数調査期間における定点からの報告患者数と全数調査からの推定患者数との相関係数を算出したところ、県全体では0.997と極めて高かった。しかし地域別で見ると相関係数は低下し、定点の地域代表性が関係していると思われたが、平成12年度が例年になくインフルエンザの流行が遅れ、調査期間中の患者数が極端に少なかった要因も関係していると考えられた。

(3) 全数調査期間におけるインフルエンザ推定患者数に対する定点報告患者数の割合は、0.03~0.06の範囲にあった(表3)。

(4) 全数調査期間について推定患者数から推定罹患率を算出すると、全週にわたりゆるやかな増加がみられ、

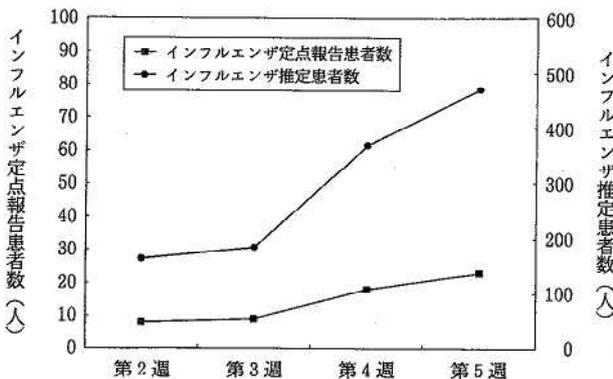


図2 インフルエンザ患者数

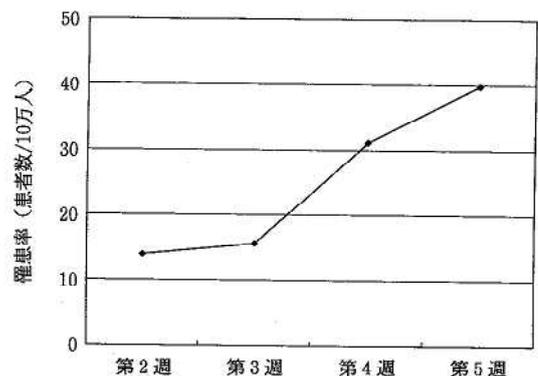


図3 インフルエンザ推定罹患率

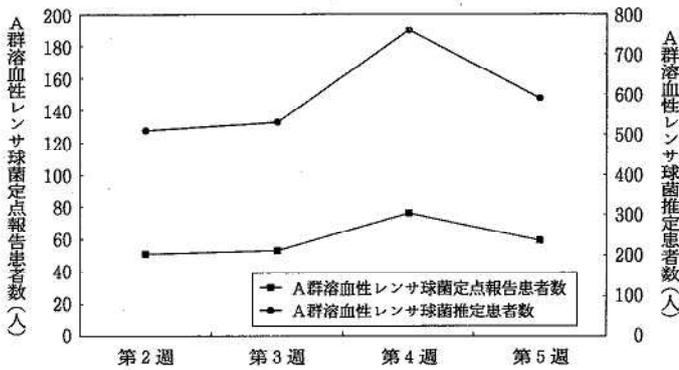


図4 A群溶血性レンサ球菌咽頭炎患者数

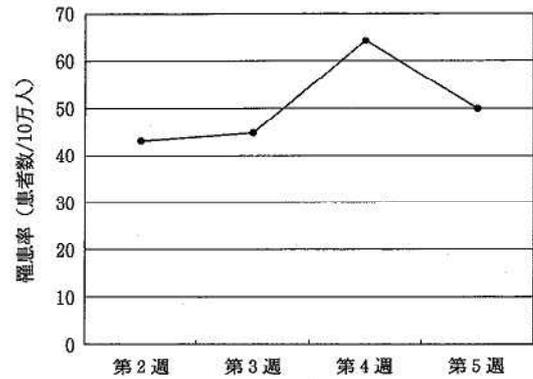


図5 A群溶血性レンサ球菌咽頭炎推定罹患率

調査期間の最終週で人口10万人当たり40人前後となった(図3)。

3・3 A群溶血性レンサ球菌咽頭炎の計算結果

(1) 全数調査期間中におけるA群溶血性レンサ球菌咽頭炎推定患者数と定点からの報告患者数の動向は、全県及び地域別について図4のとおりであった。

(2) 上記のデータをもとに、全数調査期間における定点からの報告患者数と全数調査からの推定患者数との相関係数を算出したところ、県全体では0.938とインフルエンザと同様十分高い値であったが、地域別では相関係数は低下した。これについても定点の地域代表性や本年度の流行特性が関係していると考えられた。

(3) 全数調査期間におけるA群溶血性レンサ球菌咽頭炎推定患者数に対する定点報告患者数の割合は、全期間にわたり0.1前後で推移していた(表3)。

(4) 全数調査期間について推定患者数から推定罹患率を算出すると、調査期間の前半で人口10万人当たり10人から40人前後に、後半で40人から60人前後にそれぞれ増加した(図5)。

4 ま と め

全数調査の患者数と定点患者数との間において、県全体に関してインフルエンザ、A群溶血性レンサ球菌咽頭炎とも高い相関性がみられ、定点患者数から県全体の患者数や罹患率を推定することは十分可能であると思われる。しかし地域別では、定点の地域代表性、調査年度における当該感染症の流行特性等の要因によって、全数調査の患者数と定点患者数との相関性はそれ程高くはなかった。今後機会があれば、調査を重ねて地域別に全患者数や罹患率を推定できるように、問題点の把握とその解決方法を検討したいと考えている。

本研究は、平成12年度地域保健推進特別事業「地域での感染症拡大防止事業」として実施した。

終わりに、患者の全数調査に際し、多大な御協力頂いた県医師会および内科、小児科を有する医療機関の関係各位に深謝いたします。

[資 料]

石川県におけるインフルエンザ

(2000/2001年シーズン)

石川県保健環境センター感染症部 米澤由美子・大矢 英紀・尾西 一

キーワード：集団かぜ，インフルエンザウイルス

1 はじめに

Aソ連型，A香港型インフルエンザの出現から，20年以上経過し，新型インフルエンザの出現が懸念されている。このような状況にあって，我々は，従来より年間を通じ，散発のかぜ患者や学校などにおける集団かぜの患者を対象に，インフルエンザウイルスの検索を実施するとともに，分離されたウイルスの抗原性などの解析・検討を行ってきた。このうち，ここでは，平成12年11月から翌年3月までのインフルエンザの流行状況と分離ウイルスの抗原性について報告する。

度最初の集団かぜが発生した。その後も12月4日に金沢市保健所管内の2小学校と南加賀保健所管内の1小学校で集団かぜが発生したが，その後一旦途絶えた。しかし，翌年2月8日に南加賀保健所管内の1小学校で集団かぜが発生し，以降3月19日までが今冬の本格的な流行期となった。

初発の11月30日から翌年3月19日までの集団かぜ発生状況は図1に示した。この間の患者数は4,054人，発生施設数は45施設で，例年に比較し患者数，施設数ともに少ない状況であった。なお3月19日以降は学校等が春休みに入り集団かぜの発生報告はなくなった。

2 集団かぜ発生状況

平成12年11月30日に金沢市立味噌蔵町小学校で，今年

3 ウイルス検査結果

インフルエンザウイルスの分離は，MDCK細胞を用

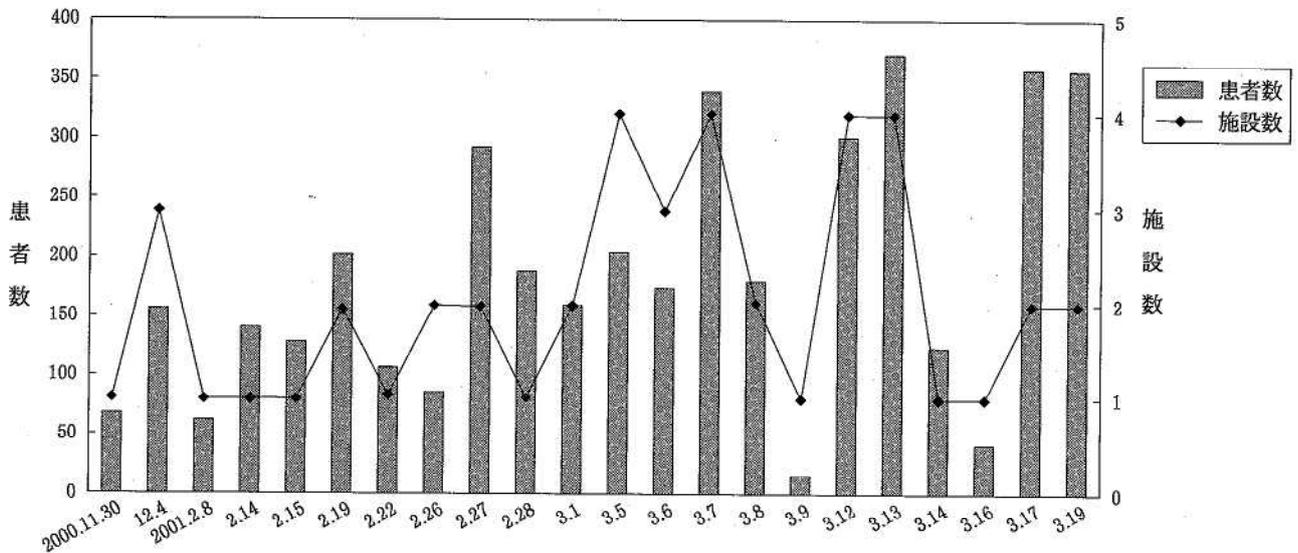


図1 集団かぜ発生状況

A Prevalence of influenza in Ishikawa Prefecture in 2000—2001 Influenza Season. by YONEZAWA Yumiko, OHYA Hideki, ONISHI Hajime (Microbiology Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

いて患者の咽頭ぬぐい液を検体として実施した。また、分離ウイルスのHA抗原性状は、0.5%モルモット赤血球を用いて、平成12年度ワクチン株ウイルス〔A/New Caledonia/20/99(H1), A/Panama/2007/99(H3), B/Yamanasi/166/98〕、及び参照株〔A/Moscow/13/98(H1), B/Shangdong/07/97〕に対する感染フェレット抗血清（国立感染症研究所より分与）とのHI（赤血球凝集抑制）反応により分析した。

3・1 集団かぜ患者

集団かぜの検査状況は表1に示した。検査対象は10施設51人であった。そのうち、5施設、16人からインフルエンザウイルスが分離された。分離ウイルスはA(H1)型が1施設で5人、B型が4施設で11人であった。

集団かぜから今冬初めて分離されたのは、B型ウイルス（2月21日、輪島市立河井小学校）であった。これらのウイルスの抗原性をみると、分離株を抗原とした場合、ワクチン株（B/Yamanasi/166/98）抗血清の抗体価は1:10を示し、ホモの価（1:1280）に比較して1/128と低い反応性を示した。また、その後発生した集団かぜ（金沢市立諸江町小学校と鹿西町立能登部小学校）

から分離されたB型ウイルスには、ワクチン株抗血清に対し、さらに低い価（1:10未満）を示す株が含まれており、分離株とワクチン株（B/Yamanasi/166/98）との間に大きな抗原的相違が認められた。なお、B/Shangdong/07/97抗血清に対しては、すべての分離株が1:10未満を示した（表2）。

一方、A型ウイルスは、1施設（2月27日、羽咋市立邑知中学校）からのみ分離されたが、分離された5株はすべてがA(H1)型であった。これらの分離ウイルスのHA抗原性は表2に示したとおり、すべてワクチン株（A/New Caledonia/20/99）に類似した性状であった。

表 1 集団かぜ検査状況（平成12年度）

検体採取月日	施設名	検体数	陽性数	ウイルス型
平成12年11月30日	金沢市立味噌蔵町小学校	5	0	
“ 12月4日	金沢市立菊川町小学校	5	0	
“ 12月4日	小松市立金野小学校	5	0	
平成13年2月15日	津幡町立条南小学校	5	0	
“ 2月21日	輪島市立河井小学校	4	3	B
“ 2月27日	羽咋市立邑知中学校	7	5	A(H1)
“ 2月27日	金沢市立諸江町小学校	5	3	B
“ 3月5日	内浦町立小木中学校	5	0	
“ 3月8日	鹿西町立能登部小学校	5	3	B
“ 3月12日	加賀市立錦城小学校	5	2	B
計	10 施設	51	16	(分離率31.4%)

表 2 分離ウイルスの抗原性(A型)

ウイルス抗原	抗 血 清			検体採取月日	施設名
	A/Moscow/13/98(H1) (2560)*	A/New Caledonia/20/99(H1) (320)*	A/Panama/2007/99(H3) (80)*		
A/石川/317/2001	10	160		2月27日	邑知中(羽咋市)
A/石川/318/2001	10	160		“	“
A/石川/320/2001	10	160		“	“
A/石川/321/2001	10	160		“	“
A/石川/315/2001	10	160		“	“
A/石川/267/2001			1280	1月25日	定点(小松市)
A/石川/279/2001			1280	2月5日	“
A/石川/285/2001			1280	2月6日	“
A/石川/314/2001			640	2月23日	定点(金沢市)
A/石川/331/2001			640	2月26日	“
A/石川/334/2001	<10	40		2月28日	“
A/石川/335/2001			40	3月1日	“
A/石川/367/2001	10	160		3月9日	“
A/石川/369/2001			320	3月11日	“
A/石川/371/2001	<10	80		“	“
A/石川/380/2001			640	3月12日	“

* () は、ホモの抗体価

3・2 定点のかぜ患者

感染症発生動向調査の定点となっている医療機関の小児科などで採取された、散発のかぜ患者の咽頭ぬぐい液からインフルエンザウイルスの分離を試みた。対象者数は年間を通じ毎月約20人、計224人であった。

このうち、平成13年1月25日採取の検体から県内では今冬初のインフルエンザウイルスが分離された。このウイルスはA(H3)型でHA抗原性状は表2に示したが、ワクチン株(A/Panama/2007/99)抗血清に対し1:1280を示した(ホモ価, 1:80)。その後3月12日までに分離されたA(H3)型は全部で8株であったが、これら8株の上記ワクチン株抗血清に対する反応性を見ると、ホモの価の1/2(1:40)と低い反応性を示す株や、逆にホモの価の16倍(1:1280)と高い反応性を示す株などばらつきが大きく、分離株の抗原的多様性がうかがわれた。

また、2月28日採取の検体からは、A(H1)型が分離されたが、この株はワクチン株(A/New Caledonia/20/99)抗血清に対し1:40を示した(ホモ価, 1:320)。その後、A(H1)型は更に2株分離されたが、ワクチン株抗血清に対する反応性は、ホモの価の1/8から1/2程度の価を示す株であった。また、これらの株は、A/Moscow/13/98(H1)抗血清に対しては、1:10又は1:10未満と、いずれも低い反応性を示した(表2)。

一方、B型は表3に示したとおり11株分離されたが、そのうちの9株は、ワクチン株(B/Yamanasi/166/98)抗血清に対し、1:10を示す株であり、他の2株は1:10未満の低い反応性を示す株であった。なお、B/Shangdong07/97抗血清に対しては、すべての株が1:10未満を示した。

表3 分離ウイルスの抗原性(B型)

ウイルス抗原	抗 血 清		検体採取月日	施設名
	B/Yamanasi/166/98 (1280)*	B/Shangdong/07/97 (80)*		
B/石川/310/2001	10	<10	2月21日	河井小(輪島市)
B/石川/311/2001	10	<10	"	"
B/石川/312/2001	10	<10	"	"
B/石川/322/2001	10	<10	2月27日	諸江町小(金沢市)
B/石川/324/2001	<10	<10	"	"
B/石川/325/2001	<10	<10	"	"
B/石川/347/2001	10	<10	3月8日	能登部小(羽咋郡)
B/石川/348/2001	<10	<10	"	"
B/石川/349/2001	<10	<10	"	"
B/石川/377/2001	10	<10	3月12日	錦城小(加賀市)
B/石川/378/2001	10	<10	"	"
B/石川/302/2001	10	<10	2月19日	定点(金沢市)
B/石川/307/2001	10	<10	"	"
B/石川/330/2001	10	<10	2月26日	"
B/石川/332/2001	10	<10	"	"
B/石川/346/2001	<10	<10	3月5日	"
B/石川/352/2001	<10	<10	3月8日	定点(河北郡)
B/石川/361/2001	10	<10	3月9日	"
B/石川/368/2001	10	<10	"	定点(金沢市)
B/石川/372/2001	10	<10	3月11日	"
B/石川/373/2001	10	<10	"	"
B/石川/382/2001	10	<10	3月12日	"

* () は、ホモの抗体価

4 ま と め

平成12年度の集団かぜ患者数は例年に比べ少なく、それらから分離されたインフルエンザウイルスはB型とA(H1)型であった。一方、定点の患者からはA(H1)型、A(H3)型、B型の3種類が分離された。従って、今シーズンは、A(H1)型、A(H3)型、B型の3種類のインフルエンザウイルスが同時に流行した、めずらしいシーズンであったと言える。

分離株とワクチン株の抗原性の差は、A(H1)型では、2~8倍程度の差であったが、A(H3)型では、2倍程度から、中には16倍と比較的大きな差を認めた株もあり、分離株の間においても抗原性の差は大きかった。

B型では分離株すべてが、ワクチン株のホモ価の1/128以下の反応性を示し、ワクチン株との抗原的相違は大きいと考えられた。

[資 料]

食 品 苦 情 事 例 (その3)

石川県保健環境センター食品薬品科学部 大西 道代・澤田 道和・中村 能則

キーワード：食品苦情，缶詰，異物混入，石油様臭，次亜塩素酸ナトリウム

1 はじめに

県民の食品の安全性に対する関心が高まり，保健所へは食品に関する種々の相談や苦情が寄せられている。このうち検査が必要と判断され，保健所で実施できないものが当所に持ち込まれる。平成10年度よりこれらのうち理化学検査の事例を報告してきた¹⁾²⁾が，今回は平成12年度に食品苦情及び事故に伴い実施した分析事例を報告する。

2 概要，調査方法，結果及び考察

2・1 内部が黒変していた缶詰缶の事例

(1) 概要

平成12年9月，学校給食用の黄桃シロップ漬缶詰（輸入品，内容総量3,000g，賞味期限2002年8月28日）を開封したところ，缶の内部が黒ずみ，シロップが白濁，缶の上部が膨らんでいた。なお，当該品は喫食されていない。

(2) 試料

苦情品 (a)，同一ロットの間屋保管品 (b)。

(3) 原因物質の検索

缶の内部の黒ずみから金属の溶出が疑われたので，内容物のももの実とシロップ中の金属（鉄，スズ）含有量及び金属缶の溶出試験を実施した。金属含有量試験は，試料を酸分解後 ICP 発光分光分析法により行った。溶出試験は，食品衛生法³⁾の金属缶の pH 5 以下の食品試験に用いられる 0.5% クエン酸溶液を浸出溶液とし，浸出液を酸分解後 ICP 発光分光分析法により試験を行った。

(4) 結果及び考察

スズについては，ももの実及びシロップの含有量に a と b で差はなかったが，鉄について明らかな違いがみら

表1 缶詰の試験結果

種 類		鉄	スズ
含有量試験	ももの実 a (苦情品) (mg/kg)	192	110
	b (対照品)	25.6	152
溶出試験	シロップ a (苦情品) (mg/kg)	189	64.9
	b (対照品)	25.7	61.8
溶出試験	金属缶 a (苦情品) (mg/L)	221	2.6
	b (対照品)	23.8	0.2

れた (表1)。缶の溶出試験でも，鉄が a で多く，苦情品は缶の品質に問題があり，保管中に鉄の溶出があったと推定された。

2・2 異臭のしたペットボトル入り茶の事例

(1) 概要

平成12年9月，他県において買い求めたペットボトル入り茶 (500mL 入り) に灯油臭がした。

(2) 試料

苦情品 (a)，製造メーカーから取り寄せた同一ロット品 (b) 及び別ロット品 (c)。

(3) 原因物質の検索

茶中の石油成分をヘッドスペース法及びヘキササン抽出法で FID 検出器 GC で測定した。また，流通時の容器外部への汚染も疑われたので，容器のメタノール浸出液を FID 検出器 GC で測定した。

(4) 結果及び考察

官能検査では，持ち込まれた状態でかすかな石油様臭がしたが，ガラス容器に移しかえた内容物の茶から石油様臭はしなかった。茶からはガソリン，灯油，軽油，重油等の石油類の組成物質であるベンゼン，トルエン，エチルベンゼン，キシレン，C9～C24の n-アルカン類が検出されず (表2-1)，茶中には石油成分がみられなかった。一方，苦情品の容器ふたから，C11～C17の n-

表2-1 ペットボトル入り茶の試験結果

種類	ベンゼン ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	トルエン ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	エチル ベンゼン ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	キシレン ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	C9~C24 n-アルカン類 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
a(苦情品)	0.05 未満	0.05 未満	0.05 未満	0.05 未満	0.05 未満
b(対照品)	0.05 未満	0.05 未満	0.05 未満	0.05 未満	0.05 未満
c(対照品)	0.05 未満	0.05 未満	0.05 未満	0.05 未満	0.05 未満

表2-2 ペットボトルのふたの試験結果

種類	ベンゼン (μg)	トルエン (μg)	エチル ベンゼン (μg)	キシレン (μg)	C9~C24 n-アルカン類 (μg)
a(苦情品)	10 未満	10 未満	10 未満	10 未満	87 (C11~C17)
b(対照品)	10 未満	10 未満	10 未満	10 未満	10 未満

表3 バナナマフィン中の異物試験結果

外観	<ul style="list-style-type: none"> ・弾力性なし ・堅いが瀬戸物より柔らかい(爪で崩れる) ・表面に光沢がみられた。 	
燃焼試験	<ul style="list-style-type: none"> ・色 バーナーの酸化炎中に入れると赤色になった ・煙なし ・煤なし ・溶融なし ・臭いなし ・残さ変化なし 	
酸溶解試験	<ul style="list-style-type: none"> ・塩酸による溶解 ・硝酸による溶解 	<ul style="list-style-type: none"> 変化なし(塊は沈む) 変化なし(塊は沈む)
アルカリ溶融試験	<ul style="list-style-type: none"> ・SiO_2 	<ul style="list-style-type: none"> 86.3% アルカリ溶融物を水で溶かした後に残さが少し残った。

アルカン類を検出した(表2-2)。

保健所の調査で、苦情品と同一ロット製品が3,905×24個あり、本件以外の苦情はなかったこと、苦情品の容器のみからn-アルカン類が検出されたことから、何らかの原因でペットボトル容器に石油類が付着し、茶の飲用時に臭いを感じたのではないかと推察された。

2・3 異物混入マフィンの事例

(1) 概要

平成12年9月、ドーナツフランチャイズチェーン店で売られていたバナナマフィン中に石のようなものが混入していた。

(2) 試料

とりだした異物(10×8×6mm, 約0.5gの塊)

(3) 原因物質の検索

異物の物性試験及び溶融試験を衛生試験法⁴⁾を参考に実施した。

(4) 結果及び考察

異物の主成分は二酸化ケイ素であった(表3)。混入の原因について保健所が、調理工程、原材料製造所等の調査を行ったが、製造工程中の混入が疑われたものの、その原因については不明であった。

2・4 消毒剤混入牛乳事故の事例

(1) 概要

平成13年2月、牛乳製造において消毒剤(次亜塩素酸ナトリウム)の入った製造ラインテスト用パックが製品に紛れて出荷されるという事故があった。このパック入り消毒剤を飲んだ園児2人が食中毒を起こした。

(2) 試料

同一ロットの牛乳1検体及び事故牛乳と同じ牛乳から製造した加工乳4検体と乳飲料5検体。

(3) 残留塩素の検出

「食品中の食品添加物分析法」の次亜塩素酸塩類の試験法⁵⁾に準拠し、有効塩素をシアンと反応させて生成したクロルシアンをヘッドスペース法によりECD検出器GCで測定した。

(4) 結果及び考察

すべての牛乳、加工乳及び乳飲料から残留塩素は検出されなかった(0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 未満)。しかし、残留塩素は牛乳成分と反応して短時間に活性を失

う⁶⁾と考えられるため、残留塩素の分析法は、混入後の早い時期に実施しなければならない。AOAC法による牛乳中の次亜塩素酸類およびクロラミンの定性試験⁷⁾を含め、分析法を検討中である。

3 ま と め

食品苦情の原因究明のための分析事例3件と食品製造事故に伴う事例1件を報告した。分析から苦情の原因として、事例1は容器缶の品質に問題があったもの、事例2は取扱いの不手際によるもの、事例3は原材料などからの混入と推定された。事例4では、分解性物質である次亜塩素酸ナトリウムが混入した食品の分析法に課題を残した。このような苦情食品や食中毒事件においては、保健所の調査や情報をもとに、過去の事例や経験を活用し、分析を実施しているが、迅速性からも、日頃の情報収集や分析技術の訓練が不可欠であると考えられる。

文 献

- 1) 中村能則, 澤田道和, 大西道代, 泉 広栄, 米林潤一郎, 水野和明: 石川保環研報, 36, 39—42 (1999)
- 2) 澤田道和, 大西道代, 中村能則: 石川保環研報, 37, 123—129 (2000)
- 3) 厚生省告示 第370号 (1959)「食品, 添加物等の規格基準」第3 器具及び容器包装 D 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格 4 金

属 銜

- 4) 日本薬学会編: 衛生試験法注解 2000, 金原出版, 東京 (2000)
- 5) 厚生省生活衛生局食品化学課: 第2版食品中の食品添加物分析法, p392—394 (2000)
- 6) 阿部義則, 平良淳誠, 新垣和代, 玉那覇康二, 上原隆: 沖縄県衛生環境研究所報, 34, 115—116 (2000)
- 7) Official Methods of Analysis of the AOAC, 16 th ed., Chapter 33, p.28 (1995)

〔資 料〕

石川特産食品の栄養成分及び安全性に関する調査結果

石川県保健環境センター食品薬品科学部 中村 能則・澤田 道和・大西 道代
泉 広 栄・中村 朋子

キーワード：特産食品，葉菜類，栄養成分，有害金属，残留農薬

1 はじめに

本県では、いわゆる加賀野菜に代表される伝統野菜など地域色の強い農産物について、担い手の育成や経営の安定化を図り、地域の特産野菜として生産拡大が期待できる作物が求められており、ブランドの育成、継承、拡大が大きな課題となっている。

一方、近年、内分泌かく乱化学物質の健康影響を巡る問題等をはじめとして、食品の安全性に対する国民の関心は更に高まりつつある。

平成10年度より、その一助とするため本県の特産農産物の栄養価を明らかにするとともに、有害金属による汚染及び農薬の残留実態を調査している。

これまで、根菜類¹⁾、果菜類²⁾を対象としたが、平成12年度は葉菜類とし、「五訂日本食品標準成分表」(以下、「成分表」とする。)³⁾に記載されていない金時草及び中島菜の栄養成分等について調査したので、その結果を報告する。

2 試料と方法

2・1 対象試料

本県の特産品のうち、金時草1試料、中島菜1試料、並びに対照試料として同種の葉菜類のこまつな1試料及びほうれんそう1試料の計4試料とし、いずれも平成12年11月に収穫されたものを用いた。

金時草は、金沢市の伝統野菜で、「加賀野菜」ブランドの一つとして全国的に知られ、葉の表のグリーン、裏の紫が鮮やかなのが特徴で、独特のぬめりがあり酢の物にして食する。

一方、中島菜は本県の能登中部に位置する中島町の特

産で、葉に独特の辛味があるため、その辛味を生かし、主に浅漬けなどに利用されているが、近年、饅頭やせんべい等に利用するなど加工食品としても多様な試みがなされている。

2・2 調製方法

各試料は、試料を入手した当日に、土砂等を取り除くため水道水で水洗し、風乾した後、可食部をホモジナイザーで均質化し、その後、 -20°C で凍結保存した。

なお、水分、 β -カロテン及びビタミンCについては、入手した当日分析に供した。

2・3 分析項目及び分析方法

分析項目は、エネルギー、水分、たんぱく質、脂質、炭水化物、灰分、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、リン、鉄、亜鉛、銅、 β -カロテン、ビタミンC及び食物繊維とし、更に安全性を確認するための項目として有害金属のカドミウム、鉛、ヒ素及び残留農薬を分析した。

分析は、成分表に記載の分析方法を参考として表1に示す方法で行った。

3 結 果

4試料の栄養成分の分析結果を表2、有害金属及び残留農薬の分析結果を表3に示した。

3・1 エネルギー

エネルギーは、可食部100g当たりのたんぱく質、脂質及び炭水化物の量(g)に各成分ごとの換算係数、それぞれ、2.44, 8.37, 3.57を乗じて算出した。

金時草、中島菜のエネルギーは、それぞれ25, 22kcal/100gで、いずれも、ほうれんそう、こまつな(それぞれ、20, 13kcal/100g)より高い値を示した。

Investigation on Nutritive Value and Safety of Special Agricultural Products in Ishikawa Prefecture. by NAKAMURA Yoshinori, SAWADA Michikazu, OHNISHI Michiyo, IZUMI Hiroe and NAKAMURA Tomoko (Food & Drug Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

表1 分析項目及び分析方法

項目	分析 方 法
エネルギー	たんぱく質、脂質及び炭水化物の量から算出
水分	70°C 常圧加熱乾燥法
たんぱく質	ケルダール分解窒素定量法
脂 質	クロロホルム-メタノール抽出法
炭水化物	水分、たんぱく質、脂質及び灰分の量から算出
灰 分	450°C 直接灰化法
無 機 質	乾式灰化 → 硝酸・過塩素酸分解 → 塩酸溶解 → ICP 法
β-カロテン	けん化 → 石油エーテル抽出 → エタノール転溶 → HPLC 法
ビタミンC	メタリン酸抽出 → HPLC 法
食物繊維	Prosky-AOAC 標準法
カドミウム、鉛	乾式灰化 → 硝酸、過塩素酸分解 → 塩酸溶解 → ICP 法
ヒ 素	乾式灰化 → 硝酸、過塩素酸分解 → 塩酸溶解 → 還元気化原子吸光光度法
農 薬	既報の方法を準用 ^{4)~5)}

3・2 一般成分 (水分、たんぱく質、脂質、炭水化物及び灰分)

水分等の一般成分は、対照試料と概ね同様な傾向を示した。金時草は、たんぱく質、炭水化物が、中島菜は炭水化物がわずかに多かったものの、特徴的な差は見られなかった。

3・3 無機質

無機質の分析結果を表2に、また、主要な5元素(ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、リン)の含有割合を図1に示した。

金時草は、今回用いた試料の中でカルシウム、マグネシウムを最も多く含有しており、含有割合でもカリウムに次いで、カルシウム、マグネシウム、リン、ナトリウムの順であった。

一方、中島菜は、今回用いた試料の中で鉄を最も多く

含有していた。含有割合は、カリウムに次いでカルシウム、ナトリウム、リン、マグネシウムの順でこまつなと同様であった。

図2及び3にほうれんそう及びこまつなに対する比を示した。

金時草は、ほうれんそうの約3.4倍のカルシウム、こまつなの約2.8倍のマグネシウムを含有していた。一方、中島菜は、こまつなの約4.0倍の鉄、ほうれんそうの約2.5倍のカルシウムを含有していた。

3・4 ビタミン及び食物繊維

一般にカロテンを600µg/100g以上含有する野菜を有色野菜としているが、他の葉菜類と同様に、今回用いた試料は、いずれもβ-カロテンが豊富で、中でも、中島菜が5,350µg/100gと最も豊富であった。次いで金時草が4,800µg/100gとほうれんそう、こまつな(それぞれ、3,250, 3,850µg/100g)のそれを上回っていた。

ビタミンCは、中島菜が82mg/100gと際立って多く、ほうれんそうの約2倍、こまつなの約4倍であった。それに対し、金時草は、こまつなと同等であった。

食物繊維は金時草が3.8g/100gと多く、次いで中島菜が2.8g/100gと、いずれもほうれんそう、こまつなを上回っていた。

3・5 有害金属及び残留農薬

今回用いた試料から有害金属は検出されなかった。中島菜から農薬のマラチオンが0.417µg/g検出されたが食品衛生法に定める食品の規格基準(あぶらな科野菜2.0ppm)を大きく下回っていた。

4 ま と め

今回は、本県の特産農産物の中でも成分表に記載されていない金時草、中島菜の栄養価について、類似のほうれんそう、こまつなの比較を主眼として調査を実施し、次のような結果を得た。

表2 栄養成分の分析結果

(100g当たり)

試 料 名	エ ネ ル ギ ー kcal	水 分 g	たん ぱ く 質 g	脂 質 g	炭 水 化 物 g	灰 分 g	無 機 質							β カ ロ テ ン µg	ビ タ ミ ン C mg	食 物 繊 維 g	
							ナ ト リ ウ ム mg	カ リ ウ ム mg	カ ル シ ウ ム mg	マ グ ネ シ ウ ム mg	リ ン mg	鉄 mg	亜 鉛 mg				銅 mg
							mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg				mg
金 時 草	25	91.1	2.3	0.2	4.9	1.5	22	409	147	97	42	0.7	0.2	0.08	4,800	19	3.8
中 島 菜	22	92.2	1.3	0.1	5.0	1.4	45	462	109	27	33	1.6	0.2	0.04	5,350	82	2.8
ほうれんそう	20	92.2	1.8	0.3	3.8	2.0	117	758	43	78	42	1.3	0.5	0.08	3,250	42	2.5
こまつな	13	94.9	1.8	0.1	2.2	1.0	48	301	134	35	39	0.4	0.2	0.03	3,850	20	1.7

表3 有害金属及び残留農薬の分析結果

(1g当たり)

項目名		金時草	中島菜	ほうれんそう	こまつな
有害金属	カドミウム μg	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	鉛 μg	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
	ヒ素 μg	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
農薬	BHC (a, b, g, dの総和) μg	—	—	<0.005	<0.005
	DDT (含DDD, DDE) μg	—	—	<0.005	<0.005
	EPN μg	—	—	<0.005	—
	イソフェンホス μg	—	<0.002	—	—
	イプロジオン μg	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	エチオフェンカルブ μg	—	<0.02	<0.02	—
	エトリムホス μg	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
	エンドリン μg	—	—	<0.005	<0.005
	オキサミル μg	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
	カルバリル μg	—	—	<0.02	—
	クロルピリホス μg	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
	クロルフルアズロン μg	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
	クロルプロファム μg	—	—	<0.05	—
	ジエトフェンカルブ μg	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
	ジクロフルアニド μg	—	—	<0.005	<0.005
	ジクロルボス μg	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
	シハロトリン μg	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
	シフルトリン μg	<0.01	<0.01	—	<0.01
	シベルメトリン μg	<0.02	<0.05	<0.02	<0.05
	ダイアジノン μg	—	—	<0.005	—
	チオベンカルブ μg	<0.02	<0.05	<0.02	<0.05
	ディルドリン (含アルドリン) μg	—	—	<0.005	<0.005
	テフルベンズロン μg	—	<0.05	—	<0.01
	デルタメトリン μg	—	<0.005	<0.005	<0.005
	トラロメトリン μg	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
	トリクラミド μg	<0.1	<0.01	<0.1	<0.01
	トリクロルホン μg	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
	トリフルミゾール μg	<0.1	<0.01	<0.1	<0.01
	トルクロホスメチル μg	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	パラチオン μg	—	—	<0.005	<0.005
	パラチオンメチル μg	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
	ビリダベン μg	<0.1	—	—	—
	ビリミカーブ μg	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	ビリミホスメチル μg	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
	ビレトリン μg	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	フェナリモル μg	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	フェニトロチオン μg	<0.005	—	<0.005	—
	フェノブカルブ μg	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	フェンバレレート μg	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	フェンピロキシメート μg	<0.05	—	<0.05	—
	フルシトリネート μg	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	フルトラニル μg	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
フルバリネート μg	—	<0.005	—	—	
プロチオホス μg	—	<0.005	—	—	
ベルメトリン μg	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	
ペンディメタリン μg	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
マラチオン μg	<0.005	0.417	<0.005	<0.005	
ミクロブタニル μg	<0.01	<0.01	<0.01	—	
メトリブジン μg	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	
メプロニル μg	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
レナシル μg	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	

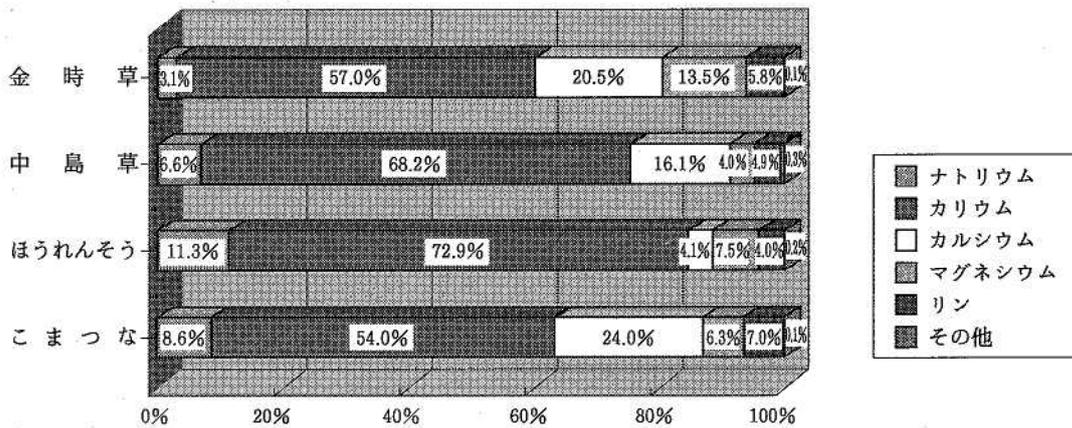


図 1 主要 5 元素の含有割合

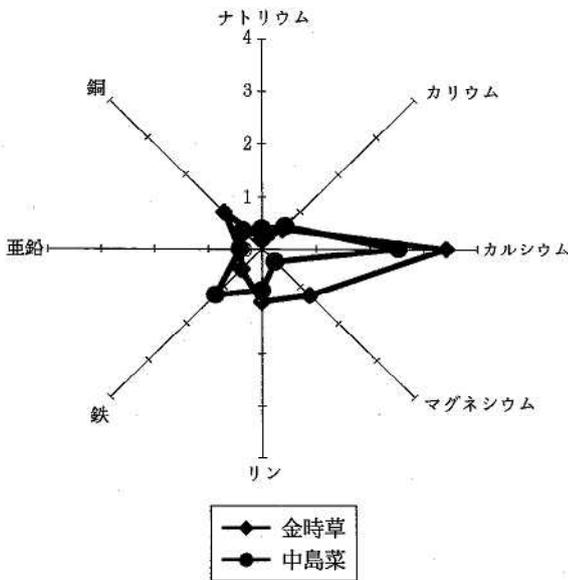


図 2 ほうれんそうに対する比

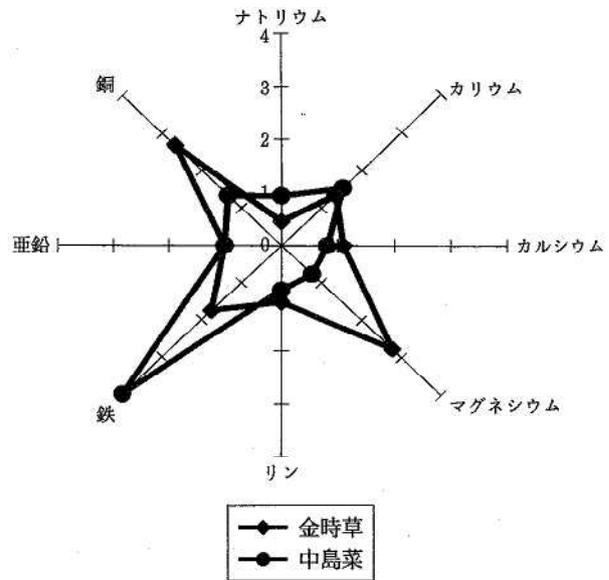


図 3 こまつなに対する比

(1) 栄養成分のうち一般成分は、概ね対照試料と類似の傾向がみられたが、無機質、ビタミン、食物繊維でそれぞれ特徴が見られた。

(2) 今回用いた試料の中で、金時草は、カルシウム、マグネシウム及び食物繊維を、中島菜は、鉄、β-カロテン、ビタミンCを最も多く含有していた。

(3) また、金時草、中島菜いずれも、β-カロテン、食物繊維が豊富であった。

文 献

1) 中村能則, 澤田道和, 大西道代, 泉 広栄, 米林潤

一郎, 水野和明 : 石川保環研報, 36, 112—119 (1999)

2) 中村能則, 澤田道和, 大西道代, 泉 広栄, 中村朋子 : 石川保環研報, 37, 119—122 (2000)

3) 科学技術庁資源調査会編 : 五訂日本食品標準成分表 (2000)

4) 砺波和子, 瀬戸映子, 小川 清 : 石川保環年報, 31, 112—119 (1994)

5) 砺波和子, 小川 清 : 石川保環年報, 32, 135—142 (1995)

[資 料]

湖沼及び流入河川における環境ホルモンの動向

石川県保健環境センター水質科学部 橋田 哲郎・初瀬 裕・柴野 昭
 石川県保健環境センター化学物質・大気科学部 翫 幹夫

キーワード：閉鎖性水域，環境ホルモン，動態，一斉分析

1 はじめに

閉鎖性水域では流入する河川からの汚濁物質が長期間滞留するため，腐水性の悪化や富栄養化の顕在化に加えて，新たに内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）による汚染が懸念されている。

そのため，平成11年度から環境ホルモンの移行・蓄積の関係を明らかにするため，県内の代表的な閉鎖性水域である河北潟を対象に調査を実施している。

2 調査方法

2・1 試料と分析項目

本調査では環境水と底泥を試料とし，環境水については湖内4地点及び流入5河川と流出1河川で，また，底泥については湖内3地点で採取した（図1）。

分析項目としては，性ホルモンのβ-エストラジオールに加えてビスフェノールA，ノニルフェノール等のアルキルフェノール類及びシマジンを選定し，平成11年度に1項目，平成12年度に4項目，平成13年度には11項目について分析した（表1，表2）。

なお，分析項目の選定理由は以下のとおりである。

β-エストラジオールはエストロゲンの一種で，主に人畜の卵胞から分泌され，尿とともに浄化槽等を通して河川等への排出が予想される女性ホルモンそのものである。

ビスフェノールAはエポキシ樹脂，ポリカーボネート樹脂等のプラスチック原料として用いられ，年間約30万tと大量に生産・輸入されている¹⁾。平成10，11年度に環境庁が実施した全国調査²⁾³⁾によれば，河川等の水質で検出率が58.3%（延335件数/575件数）と高く，広汎

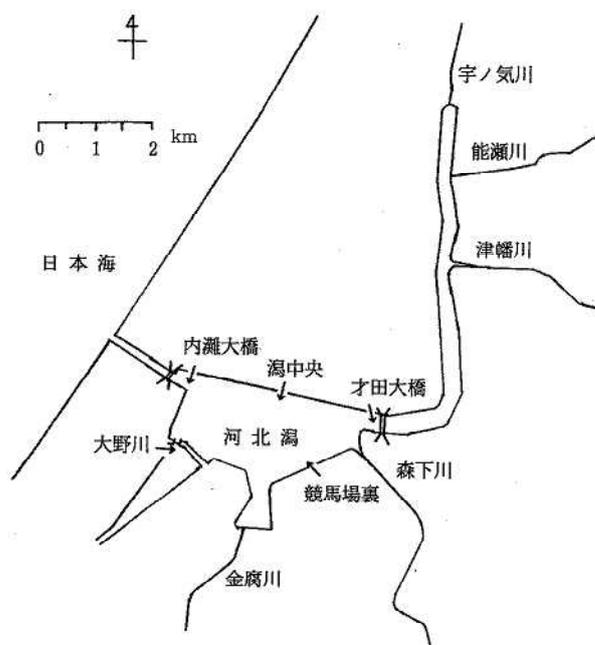


図1 調査地点

にプラスチック製品が使用されていることから社会不安性の高い物質である。

ノニルフェノールは非イオン界面活性剤の原料として用いられ，年間20,000t生産されている⁴⁾。上記の全国調査によれば，河川等の水質で検出率が50.4%（延290/575）と高く，環境庁が行ったリスク評価でも内分泌攪乱作用が確認されている物質である。

シマジンは光合成阻害作用を有するトリアジン系除草剤で，春季～秋季に畑地で発芽後の雑草除去に施用⁵⁾される農薬であるが，一方で水質汚濁防止法，地下水・土壌・水質に係る環境基準並びに水道法の規制対象となっ

Movement of Endocrine Disruptors in Lake and Rivers. by HASHIDA Tetsuroh, HATSUSE Yuh, SHIBANO Akira and ITOH Mikio* (Water Quality Science Department and Chemicals & Air Quality Science Department*, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

表 1 調 査 内 容

調査年度	分析項目	河 北 潟						流 入 河 川					流出河川		
		才田大橋		競馬場裏		潟中央		内灘大橋		宇ノ気川	能瀬川	津幡川	森下川	金腐川	大野川
		湖水	底泥	湖水	底泥	湖水	湖水	底泥	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水	
H 11	β-エストラジオール	2	—	2	—	2	—	—	2	2	2	2	2	—	
H 12,13	ビスフェノールA(BPA)	2	1	2	1	2	1	1	2	2	2	2	2	1	
	ペンタクロロフェノール(PCP)	2	1	2	1	2	1	1	2	2	2	2	2	1	
	2,4-ジクロロフェノール(2,4-DCP)	2	1	2	1	2	1	1	2	2	2	2	2	1	
	シマジン(CAT)	2	—	2	—	2	1	—	2	2	2	2	2	1	
H 13	4-t-ブチルフェノール(4-t-BP)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	ノニルフェノール(NP)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	4-t-オクチルフェノール(4-t-OP)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	4-n-オクチルフェノール(4-n-OP)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	4-n-ヘプチルフェノール(4-n-HPP)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	4-n-ヘキシルフェノール(4-n-HXP)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	4-n-ベンチルフェノール(4-n-PP)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	

備考1 数字は調査回数である。

2 流入河川における調査地点はそれぞれの河川の最下流の橋、また、流出河川については潟流出口とした。

表 2 調 査 対 象 物 質 の 用 途 と 分 析 法

物 質 (分析項目)	用 途 (由来)	分 析 法	環 境 調 査	規 制 等
β-エストラジオール	人畜由来 (性ホルモン)	ELISA 法	—	—
BPA	プラスチックの原料	TMS 誘導体化 ↓ GC/MS 法	検 出	食品衛生法
PCP	木材防腐剤, 農薬		検 出	農薬法で90年失効, 毒劇法
2,4-DCP	染料中間体		検 出	海防法
CAT	農薬 (除草剤)	固相抽出 → GC/MS 法	検 出	水濁法, 農薬法
4-t-BP	界面活性剤の原料/分解生成物	TMS 誘導体化 ↓ GC/MS 法	検 出	海防法
NP				
4-t-OP				
4-n-OP				
4-n-HPP				
4-n-HXP				
4-n-PP				

備考1 「環境調査」は、平成10年度及び平成11年度の全国調査結果 (環境庁) である。

2 「海防法」: 海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律, 「毒劇法」: 毒物及び劇物取締法, 「水濁法」: 水質汚濁防止法。

ている物質である。

2・2 分析方法

フェノール類の分析については、暫定マニュアル⁶⁾によれば、ビスフェノールAとアルキルフェノール類は個別の方法として記載されているが、本調査では感度・精度の向上と、迅速化、効率化及び省力化を図るため、牧岡らの一斉分析法⁷⁾を採用した (図2)。

牧岡らによれば、この一斉分析法ではビスフェノールAとアルキルフェノール類を一括して誘導体化することにより、それぞれ約10倍の感度の向上が期待できるとしている。なお、GC/MSの測定条件を表3、検量線を図3に示した。

シマジンについては固相抽出—GC/MS法、β-エストラジオールについてはELISA法を用いて分析した。

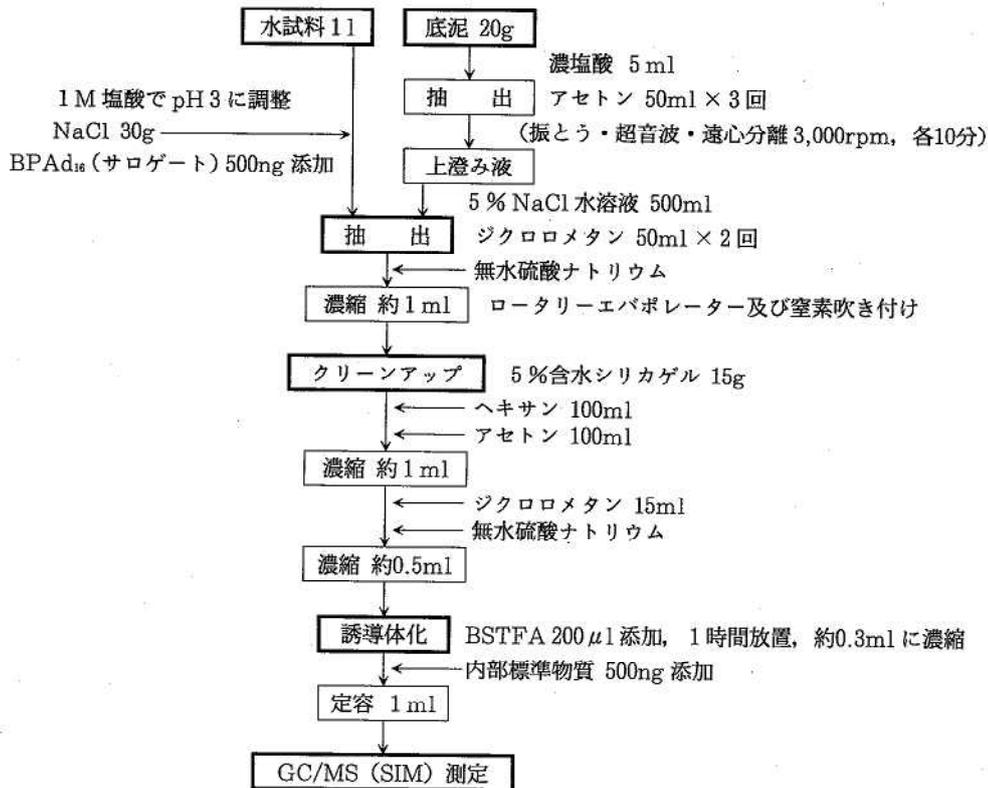


図 2 フェノール類分析の前処理

表 3 GC/MS の測定条件

使用機器	島津製 QP-5000				
カラム	DB-5 : 長さ 30m 内径 0.32mm 膜厚 0.25 μm				
GC 条件	カラム温度 : 60°C (1分) - 10°C/分 - 280°C (5分)				
	注入口温度 : 280°C				
	注入法 : スプリットレス (1分後パーズ) 1 μl 注入				
	キャリアガス : He				
	線速度 : 40cm/秒				
MS 条件	インレット温度 : 280°C				
	イオン化電圧 : 70eV				
	イオン源温度 : 280°C				
	走査質量範囲 : 35-450m/z				
	走査間隔 : 0.5秒				
測定イオン				SIM 質量数 : 0.2秒	
	フェノール類	TMS 体	物 質	定量用 (m/z)	確認用 (m/z)
			BPA	357	372
			PCP	323	321
			2,4-DCP	219	234
			4-t-BP	207	222
			NP	207	221
			4-t-OP	207	209
			4-n-OP	179	278
			4-n-HPP	179	264
4-n-HXP			179	250	
4-n-PP	179	236			
サロゲート物質		BPA _{d16}	368	386	
内部標準物質		ピレン d ₁₀	212		
		フェナントレン d ₁₀	188		
		ナフタレン d ₈	136		

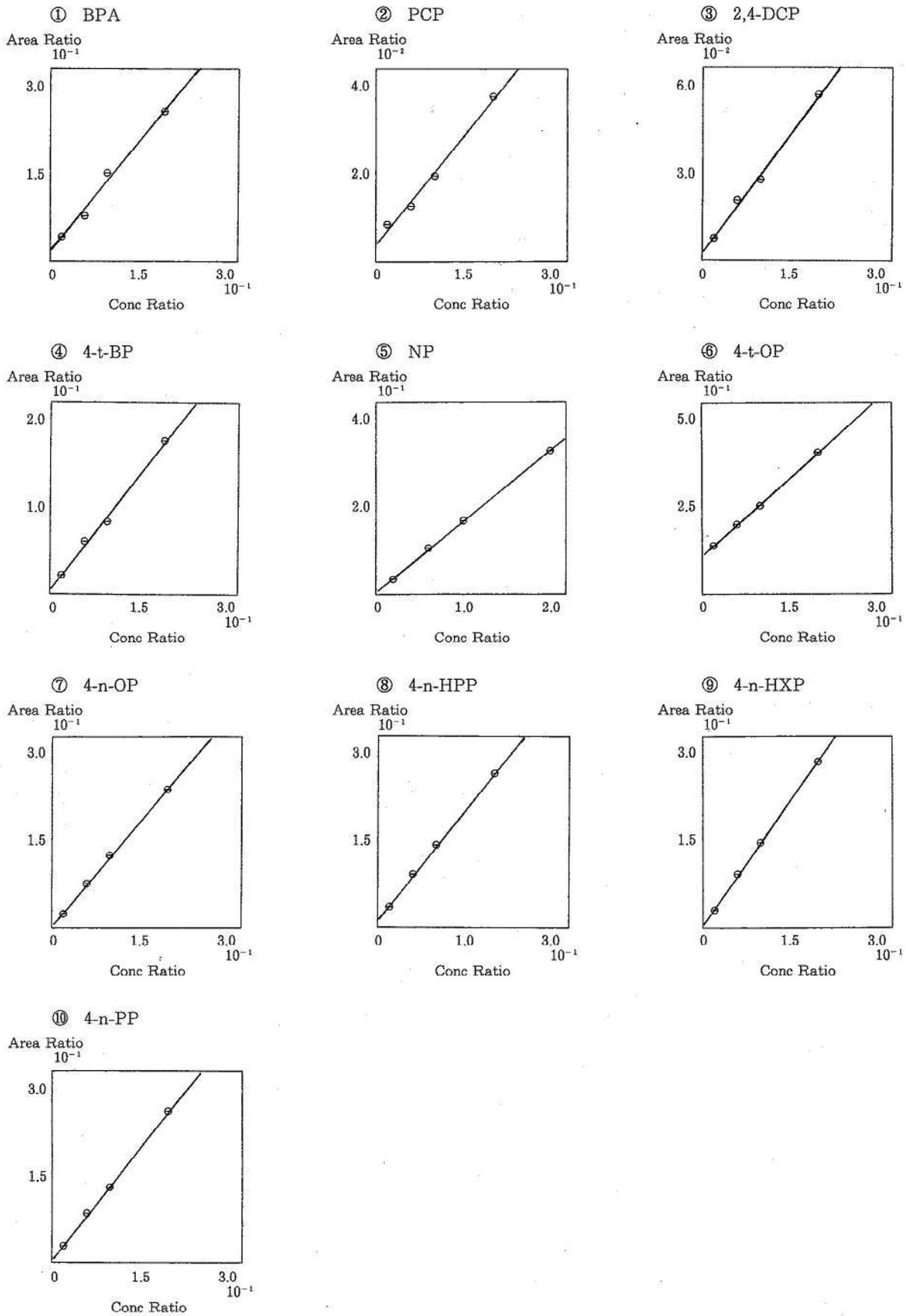


図 3 フェノール類の検量線

3 結果及び考察

平成11年5月から平成13年4月にかけて実施した延べ4回の調査結果を表4に示した。

3・1 環境水(湖水及び河川水)

(1) β-エストラジオール

2回の結果とも検出下限値(0.2μg/l)未満となった。

(2) フェノール類

河北潟への流入・流出地点におけるフェノール類のSIMクロマトグラムの1例を図4に示した。

表4 調査結果

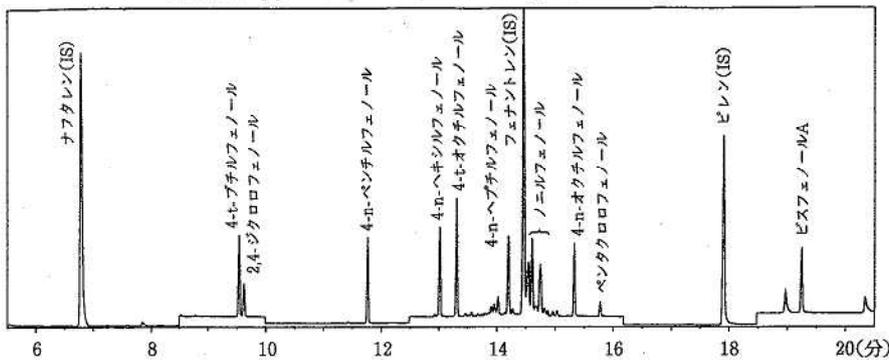
(単位:水質 μg/l, 底質 μg/kg 湿重)

分析項目	河北潟						流入河川						流出河川		検出下限値	
	才田大橋		競馬場裏		潟中央	内灘大橋		宇ノ気川	能瀬川	津幡川	森下川	金腐川	大野川	水質	底質	
	湖水	底泥	湖水	底泥	湖水	湖水	底泥	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水			
水温(°C)	27.6	—	28.0	—	28.5	—	—	26.3	28.0	27.5	26.2	25.3	—	—	—	
	19.2	—	20.0	—	19.6	18.2	—	19.3	19.7	18.0	17.6	20.1	16.6			
透視度(cm)	26	—	15	—	21	—	—	>30	27	>30	>30	>30	—	—	—	
	23	—	>30	—	23	29	—	>30	21	>30	>30	>30	23			
pH	9.4	—	8.9	—	9.4	—	—	7.4	9.4	8.8	7.7	8.3	—	—	—	
	9.8	—	9.4	—	9.7	9.7	—	7.3	9.8	7.6	7.5	8.1	8.9			
EC(μs/cm)	161	—	177	—	162	—	—	204	145	181	166	352	—	—	—	
	208	—	233	—	191	200	—	228	162	202	125	379	5,560			
SS(mg/l)	10	—	20	—	11	—	—	7.0	6.6	5.0	2.8	1.2	—	—	—	
	12	—	10	—	10	13	—	10	11	11	10	6.4	21			
BOD(mg/l)	6.9	—	5.0	—	6.5	—	—	4.3	4.8	5.1	1.9	1.5	—	—	—	
	4.4	—	3.0	—	3.5	3.4	—	3.8	6.1	2.5	1.3	1.1	4.5			
COD(mg/l)	7.2	—	7.6	—	7.8	—	—	6.3	6.1	5.7	3.6	4.1	—	—	—	
	7.0	—	5.3	—	5.7	6.5	—	7.7	9.1	5.9	2.6	4.4	5.4			
β-エストラジオール	ND	—	ND	—	ND	—	—	ND	ND	ND	ND	ND	—	0.2	—	
	ND	—	ND	—	ND	—	—	ND	ND	ND	ND	ND	—			
BPA	0.016	—	0.022	—	0.025	—	—	0.050	0.016	0.022	ND	ND	—	0.01	1	
	ND	5	ND	1	ND	ND	1	ND	ND	ND	ND	0.018	0.013			
PCP	ND	—	ND	—	ND	—	—	ND	ND	ND	ND	ND	—	0.01	1	
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
2,4-DCP	ND	—	ND	—	ND	—	—	ND	ND	ND	ND	ND	—	0.01	1	
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
CAT	ND	—	ND	—	ND	—	—	ND	ND	ND	ND	ND	—	0.3	—	
	ND	—	ND	—	ND	ND	—	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
4-t-BP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	1	
	ND	7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
NP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.05	10	
	ND	20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
4-t-OP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	1	
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
4-n-OP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	1	
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
4-n-HPP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	1	
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
4-n-HXP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	1	
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
4-n-PP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	1	
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			

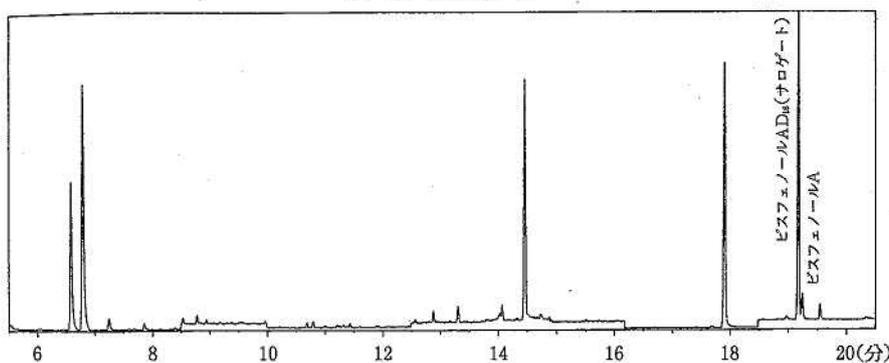
備考 各分析項目の上段は平成12年7月5日, 下段は平成13年4月19日採取分である。

なお, β-エストラジオールについては, 平成11年5月19日及び同年10月20日採取分である。

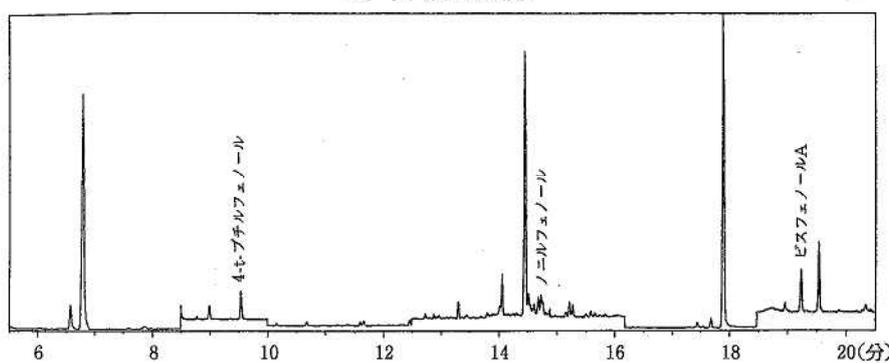
標準液0.1ppm (ノニルフェノール1 ppm, IS 0.5ppm)



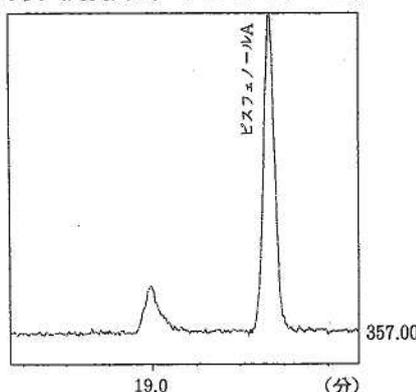
水質 (潟流出口)



底質 (才田大橋)



水質 (潟流出口) のビスフェノールA



底質 (才田大橋) のノニルフェノール

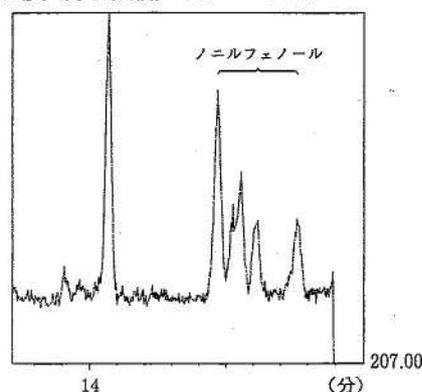


図 4 フェノール類のSIM クロマトグラム

ア ビスフェノールA

平成12年7月5日に採取した湖水からは0.016~0.025 $\mu\text{g}/\text{l}$, 流入・流出河川水からはND~0.050 $\mu\text{g}/\text{l}$ 検出され, 平成13年4月19日に採取した湖水はND, 流入・流出河川水からND~0.018 $\mu\text{g}/\text{l}$ 検出され, 湖水及び河川水とも前者の濃度が高く, 採水時期による違いは若干あるものの, 巨視的にはそれらの差は小さいものとみて, 2回の平均値と流入・流出流量⁷⁾を用いて, 潟への流入負荷量を推定した。

その結果, 流入河川では津幡川が1.97g/日と最大, 能瀬川が0.35g/日と最小で, 流入5河川の平均値は1.09g/日となり, 実測値を用いた河北潟湖水中のビスフェノールAの残存量は174.2gとなった(表5)。

なお, 流出流量については, 湖内での蒸発量等を考慮せず, 全流入流量が流出するとした。

ビスフェノールAについては, 前述したようにプラスチックの原料であるため, 各河川流域における合成樹脂製造業の用に供する施設(水濁法における特定施設)の有無について調査を行ったが, 該当する施設は見当たらなかった。

そこで, 流入負荷量はすべて流域住民の生活及び生産活動に関連した合成樹脂製の家庭用品等に由来しているものと仮定し, 流入河川別の流域人口と各河川からの流入負荷量の関係をプロットすると, 河川が違うにもかかわらず, 両者の間には高い直線関係があり, 対流域人口による流入負荷量の一樣性の高いことが分かった(図5)。

すなわち, ビスフェノールAの河川から河北潟への流入負荷

表 5 ビスフェノール A (BPA) に係る負荷量

水 域	BPA 濃 度 (ppb)			流域面積 (ha)	流域人口 (人)	流 量 (m ³ /s)	BPA 負 荷 量 (g/日)
	H. 12. 7. 5	H. 13. 4. 19	平 均 値				
河 北 潟	0.021(平均)	ND	0.013	27,297	110,570	(13,400,000m ³)	(174.2g)
宇ノ気川	0.05	ND	0.028	2,958	12,578	0.742	1.80
能 瀬 川	0.016	ND	0.011	1,464	944	0.367	0.35
津 幡 川	0.022	ND	0.014	6,508	14,766	1.632	1.97
森 下 川	ND	ND	ND(0.005)	7,251	6,030	1.818	0.79
金 腐 川	ND	0.018	0.012	1,700	7,435	0.540	0.56
大 野 川	—	0.013	0.013	—	—	1,100,000(m ³ /日)	14.30

備考 平均値は BPA 濃度の ND を 0.005 として計算した。
河北潟欄の () 内は、貯水量、残存量である。

量を、流域人口を用いて以下の回帰式により表すことができ、次の関係式を得た。

$$Y = 0.1306X + 0.0364 \quad (\text{相関係数} : 0.9228)$$

[Y : 流入負荷量(g/日) X : 流域人口(千人)]

ちなみに、この式に河北潟の全流域人口 (110,570 人⁹⁾) を代入して潟への総流入負荷量を求めた結果、流入負荷量は 14.48g/日となった。更に、流入負荷量 (Y : g/日) と平均滞留時間から湖内の残存量を求めた。

$$A = YB$$

[A : 湖内の貯留量 (g) B : 平均滞留時間 (河北潟では約 12 日⁹⁾) = 湖内貯水量 (m³) / 流入水量 (m³/日)]

また、この式により湖内の残存量 (推計) を求めたところ 173.8g となり、前述の実測値から算出した湖内の残存量 (実測) 174.2g とほぼ同じ値となった。

一方、ビスフェノール A の分解性については、櫛島らによる研究¹⁰⁾ では、検体保管において 1 か月後までは濃度変化は見られなかったが、2 か月経過後で減少 (約 3 割) が見られたということから、比較的分解性の低い物質であると思われる。

以上により、河北潟においてはビスフェノール A の流入量は 14.48g/日、湖内残存量は 174.2g、流出量は 14.30g/日と見積もられた。しかし、これには流入から流出までのタイムラグによる濃度差等を考慮しなければならないことに加え、河川水質に季節変動等があるため、更に調査を行い、結果の精度を上げる必要がある。

イ その他のフェノール類

いずれの地点も ND であったが、ノニルフェノールについては界面活性剤の分解生成物であり、全国の河川・湖沼からも検出されており、後述の底泥で 20 μg/kg 検出されていることから、今後、更に調査が必要である。

(2) シマジン

いずれの地点も ND であったが、シマジンは前述のよ

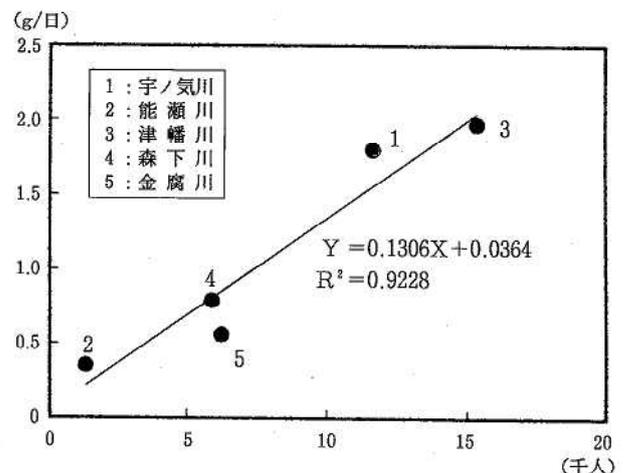


図 5 流入 5 河川の流域人口と BPA 負荷量の関係

うに、畑地で使用され、水田には用いられないことから、河北潟及び流入・流出河川においては検出されなかったものと思われる。

3・2 底 泥

底泥中のフェノール類の調査は平成 13 年 4 月 19 日に行った。

才田大橋では、ビスフェノール A が 5 μg/kg、ノニルフェノールが 20 μg/kg、4-*t*-ブチルフェノールが 7 μg/kg 検出されたが、その他のフェノール類は ND であった。

また、競馬場裏、内灘大橋ではビスフェノール A が 1 μg/kg 検出されたが、その他のフェノール類は ND であった。

これは、才田大橋の底泥の性状が泥状、競馬場裏と内灘大橋が砂状という土質による吸着性の違いを反映した結果であると思われる。

4 ま と め

(1) 河北潟におけるビスフェノールAの流入負荷量は、流入5河川のうち津幡川が1.97g/日と最大、能瀬川が0.35g/日と最小、5河川の平均値は1.09g/日であり、河川の流域人口とはほぼ比例関係を示した。

また、ビスフェノールAの流入量は14.48g/日、湖内残存量は174.2g、流出量は14.30g/日であった。

(2) フェノール類については、湖水中ではビスフェノールAが0.016~0.025 $\mu\text{g}/\text{l}$ 検出され、その他のフェノール類はいずれの地点もNDであったが、底泥中からは、濃度の高いものから順に、ノニルフェノールが20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、4-t-ブチルフェノールが7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、ビスフェノールAが5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 検出された。

また、界面活性剤の分解生成物であるノニルフェノールについては、環境庁において内分泌攪乱作用が確認されていることから、湖水から底泥への移行・蓄積に関する更なる調査が必要である。

文 献

- 1) 環境庁環境保健部環境安全課：平成9年版 化学物質と環境, 33 (1997)
- 2) 環境庁環境保健部環境安全課：平成10年度環境ホルモン緊急全国一斉調査結果 (1999)
- 3) 環境庁水質保全局水質管理課：平成11年度水環境中の内分泌攪乱化学物質実態調査結果 (2000)
- 4) 環境庁環境保健部環境安全課：平成10年版 化学物質と環境, 43 (1998)
- 5) 農薬ハンドブック編集委員会編集：農薬ハンドブック1994年版, 372, 社団法人日本植物防疫協会, 東京 (1994)
- 6) 環境庁水質保全局水質管理課：外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (水質, 底質, 水生生物 平成10年10月) (1998)
- 7) 牧岡慎吾, 斎藤良弘, 福本真治, 橋和丘陽, 日根隆：島津評論, 56, 137—151 (2000)
- 8) 内灘町：内灘町河北潟流域生活排水対策推進計画 (平成8年3月), 1—4 (1996)
- 9) 石川県環境部：閉鎖性水域水質保全調査報告書 (昭和58年12月), 42 (1983)
- 10) 棚島智恵子, 備藤敏次, 植田忠彦：第15回全国環境・公害研究所交流シンポジウム予稿集, 51—54 (2000)

[資 料]

平成12年度水道水等水質検査精度管理調査結果について

石川県保健環境センター水質科学部 初瀬 裕・橋田 哲郎・柴野 昭
 石川県保健環境センター感染症部 芹川 俊彦

キーワード：飲料水，精度管理

1 はじめに

石川県では、日常分析業務の点検、測定上の問題点の発見や試験分析技術及び検査精度の向上を目的として厚生大臣指定機関、水道事業体、保健所等公的機関を対象に、昭和58年度から飲料水の水質分析に関する精度管理調査を行ってきた^{1)~4)}。また、平成12年4月策定の「石川県水道水質管理計画」には保健環境センターの役割として、県内水質検査機関の検査員の技術研修及び水質検査精度管理の実施があげられている。

以下に、平成12年度に行った精度管理調査の結果を述べる。

2 調査方法

2・1 対象機関

厚生大臣指定機関3機関、水道事業体4機関、公的機関5機関及び保健環境センターの計13機関を対象とした。

2・2 測定項目及び測定方法

硬度、陰イオン界面活性剤、鉛、農薬2物質(シマジン、チオベンカルブ)及び糞便性連鎖球菌数の6項目を

測定項目とした。測定方法を表1に示す。測定は5回の併行試験とした。なお、試料配付の際に糞便性連鎖球菌数の検査の実技演習を行った。

2・3 配布試料

糞便性連鎖球菌数は、河川水及び河川水を滅菌し菌を添加したものを配布した。他の項目は、試薬を蒸留水に溶解もしくは、標準品を希釈して配付試料を調製した(表2)。

表1 測定項目及び測定方法

測定項目	測定方法
硬 度	滴定法
陰イオン界面活性剤	吸光光度法
鉛	フレイムレス-原子吸光光度法(AA) ICP-発光分光法(ICP-AES) ICP-MS法
シマジン チオベンカルブ	固相抽出-GC/MS法
糞便性連鎖球菌数	疎水性格子付きメンブランフィルター法

表2 配 付 試 料

配 付 試 料	内 容
硬 度	1,000mg/l 炭酸カルシウム水溶液
陰イオン界面活性剤	2mg/l 直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液
鉛	15mg/l 鉛1%硝酸溶液
シマジン・チオベンカルブ	シマジン2.5mg/l, チオベンカルブ6.0mg/l アセトン溶液
糞便性連鎖球菌数(試料1)	浅野川から採水した河川水
糞便性連鎖球菌数(試料2)	上記河川水を滅菌し、糞便性連鎖球菌を約 1.2×10^4 個/100mlとなるように添加したもの

Quality Control for Tap Water in Ishikawa Prefecture. by HATSUSE Yuh, HASHIDA Tetsurou, SHIBANO Akira and SERIKAWA Toshihiko* (Water Quality Science Department and Infectious Disease Department*, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

測定試料は、硬度については配布試料を20倍に、陰イオン界面活性剤は50倍に、鉛及び農薬2物質については、1,000倍に希釈して調製することと指定した。

3 解析方法

機関ごとに変動係数、設定濃度に対する測定値の割合を算出した。飛び離れた値については、Grubbsの方法により検定を行った。

調査結果の評価に用いた判定基準は以下の通りである。
判定基準

(1) 変動係数

変動係数の適正範囲は、硬度、陰イオン界面活性剤、鉛については10%以下、農薬については20%以下とした。

(2) 設定濃度に対する測定値の割合

設定濃度に対する測定値の割合の適正範囲は、硬度、陰イオン界面活性剤、鉛については90~110%、農薬については80~120%とした。

(3) Grubbsの検定

危険率5%で異常値として棄却した。

4 結果及び考察

4.1 硬度

変動係数は1%以下で、設定濃度(50mg/l)に対する測定値の割合は95.4~103.6%であり、全機関とも適正範囲内にあり、良好な結果であった(表3)。

4.2 陰イオン界面活性剤

クロロホルムとメチレンブルー溶液による器具の洗浄を実施していない1機関が変動係数10%を超えた。また、設定濃度(0.04mg/l)に対する測定値の割合が、90%未満の機関が2機関あった(表4)。

4.3 鉛

変動係数が10%を超える機関はなかったが、設定濃度(0.015mg/l)に対する割合が、90~110%の範囲外の機関が2機関あった(表5)。

4.4 シマジン、チオベンカルブ

昨年度の精度管理調査においては、ばらつきが大きく、設定濃度に対する割合が低く、特にチオベンカルブの設定濃度に対する割合が低い傾向にあったため、今年度も再度測定項目とし、日常行っている前処理方法と指定した前処理方法(以下「日常法」及び「指定法」という。)

表 3 硬 度 の 測 定 結 果

機 関	濃 度 (mg/l)	最 小 値 (mg/l)	最 大 値 (mg/l)	標 準 偏 差 (mg/l)	変 動 係 数 (%)	設 定 濃 度 に 対 する 割 合 (%)
1	49.7	49.7	49.8	0.05	0.1	99.4
2	47.7	47.2	48.1	0.40	0.8	95.4
3	49.1	48.9	49.2	0.13	0.3	98.2
4	50.0	49.9	50.1	0.08	0.2	100.0
5	49.8	49.7	50.2	0.26	0.5	99.6
6	50.5	50.3	50.7	0.16	0.3	101.0
7	50.4	50.3	50.5	0.10	0.2	100.8
8	47.9	47.8	48.0	0.08	0.2	95.8
9	49.4	49.2	49.6	0.15	0.3	98.8
10	51.0	50.9	51.1	0.09	0.2	102.0
11	50.4	49.8	50.8	0.52	1.0	100.8
12	51.8	51.1	52.4	0.49	1.0	103.6
13	50.6	50.6	50.6	0.00	0.0	101.2
平 均	49.9	—	—	—	0.4	99.7
最 小 値	47.7	47.2	—	—	0.0	95.4
最 大 値	51.8	—	52.4	—	1.0	103.6
標 準 偏 差	1.2	—	—	—	—	—
設 定 濃 度	50	—	—	—	—	—

表4 陰イオン界面活性剤の測定結果

機 関	濃 度 (mg/l)	最 小 値 (mg/l)	最 大 値 (mg/l)	標 準 偏 差 (mg/l)	変 動 係 数 (%)	設定濃度に 対する割合 (%)
1	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—
3	0.042	0.037	0.051	0.00541	12.8	105.0
4	0.039	0.036	0.043	0.00311	7.9	97.5
5	0.040	0.039	0.041	0.00107	2.7	100.0
6	0.040	0.039	0.040	0.00055	1.4	100.0
7	0.038	0.037	0.038	0.00055	1.5	95.0
8	0.036	0.035	0.039	0.00152	4.2	90.0
9	0.039	0.037	0.041	0.00187	4.8	97.5
10	0.042	0.039	0.044	0.00207	5.0	105.0
11	0.035	0.035	0.036	0.00055	1.5	87.5
12	0.033	0.032	0.033	0.00055	1.7	82.5
13	0.040	0.039	0.041	0.00071	1.8	100.0
平 均	0.039	—	—	—	4.1	96.4
最 小 値	0.033	0.032	—	—	1.4	82.5
最 大 値	0.042	—	0.051	—	12.8	105.0
標 準 偏 差	0.003	—	—	—	—	—
設 定 濃 度	0.04	—	—	—	—	—

で実施した。

なお、日常法と指定法については、表6-a、6-bに示す。

(1) シマジソ

変動係数が20%を超える機関はなかったが、設定濃度(0.0025mg/l)に対する測定値の割合が、80~120%の範囲外の機関が1機関あった(表7)。

前処理方法別に結果を見ると、日常法では、最大値の0.0031mg/lがGrubbsの検定で棄却され、設定濃度に対する測定値の割合が80~120%の範囲外となった。

指定法の場合には、Grubbsの検定で棄却されたデータも、設定濃度に対する測定値の割合が、80~120%の範囲外の機関もなかった。

昨年度の調査結果との比較を表8に示す。設定濃度に対する測定値の割合が80~120%の範囲外の機関は、昨年の2機関から1機関となり、変動係数が20%を超えた機関も昨年の1機関からゼロと、ともに減少し改善した。機関ごとにみると、昨年度の設定濃度に対する測定値の割合が低かった機関No.11及び12は、今年度は100%と良好な結果となった。機関No.9は、変動係数が28.7%から10%以下となり、測定値のばらつきも改善された。

(2) チオベンカルブ

変動係数が20%を超える機関はなかったが、設定濃度(0.006mg/l)に対する測定値の割合が、80~120%の範囲外の機関が2機関あった(表9)。

前処理方法別にみると、日常法では、Grubbsの検定で棄却されたデータはなかったものの、設定濃度に対する測定値の割合が80~120%の範囲外となった機関が2機関あった。

指定法では、日常法の場合と同様、設定濃度に対する測定値の割合が80~120%の範囲外の機関が2機関あった。

昨年度の調査結果との比較(表10)では、設定濃度に対する測定値の割合が80~120%の範囲外の機関は昨年の5機関から2機関となった。変動係数が20%を超えた機関は昨年度、今年度ともにゼロであった。機関ごとにみると、機関No.11、12及び13については改善された。

4・5 糞便性連鎖球菌数

結果は全機関とも良好であった(表11)。

疎水性格子付きメンブランフィルター法の注意点は、正確な培養条件(36±1℃, 48±3時間培養)と集落の数え方(形成された薄赤ないし暗赤色の集落を計数す

表 5 鉛 の 測 定 結 果

機 関	測定方法	濃 度 (mg/l)	最 小 値 (mg/l)	最 大 値 (mg/l)	標 準 偏 差 (mg/l)	変 動 係 数 (%)	設 定 濃 度 に 対 する 割 合 (%)
1	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	—
3	AA	0.0134	0.0130	0.0140	0.00055	4.1	89.3
4	AA	0.0154	0.0151	0.0158	0.00027	1.8	102.7
5	AA	0.0152	0.0143	0.0159	0.00059	3.9	101.3
6	AA	0.0155	0.0150	0.0158	0.00034	2.2	103.3
7	AA	0.0163	0.0157	0.0166	0.00036	2.2	108.7
8	AA	0.0164	0.0161	0.0167	0.00022	1.4	109.3
9	ICP-MS	0.0145	0.0144	0.0147	0.00014	0.9	96.7
10	AA	0.0167	0.0159	0.0174	0.00055	3.3	111.3
	ICP-AES	0.0142	0.0140	0.0143	0.00011	0.8	94.7
11	ICP-AES	0.0146	0.0140	0.0154	0.00050	3.4	97.3
12	AA	0.0151	0.0148	0.0154	0.00026	1.7	100.7
	ICP-MS	0.0147	0.0146	0.0148	0.00005	0.4	98.0
13	AA	0.0149	0.0137	0.0170	0.00134	9.0	99.3
	ICP-AES	0.0142	0.0136	0.0151	0.00074	5.2	94.7
平 均	—	0.0151	—	—	—	2.9	100.5
最 小 値	—	0.0134	0.0130	—	—	0.4	89.3
最 大 値	—	0.0167	—	0.0174	—	9.0	111.3
標 準 偏 差	—	0.0009	—	—	—	—	—
設 定 濃 度	—	0.015	—	—	—	—	—

表6-a 日 常 行 っ て い る 前 処 理 方 法

機 関	通水量(ml)	固 相 カ ラ ム	通 水 速 度	水 分 除 去
7	200	Sep Pak Plus PS-2	10ml/min	N ₂ ガスバージ (15min)
8	1,000	Sep Pak Plus PS-2	15ml/min	吸引 (20min)
9	500	Sep Pak Plus PS-2	10ml/min	吸引 (2h)
10	500	GL PLS-2	20ml/min	吸引 (15min)
11	500	Sep Pak Plus PS-2	20ml/min	吸引 (15min)
12	500	Sep Pak Plus PS-2	20ml/min	吸引 (15min)
13	500	Sep Pak Plus PS-2	20ml/min	吸引 (30min)

表6-b 指 定 し た 前 処 理 方 法

機 関	通水量(ml)	固 相 カ ラ ム	通 水 速 度	水 分 除 去
7~13	500	Sep Pak Plus PS-2	20ml/min	吸引 (15min)

表 7 シマジンの測定結果

機 関		濃 度 (mg/l)	最 小 値 (mg/l)	最 大 値 (mg/l)	標 準 偏 差 (mg/l)	変 動 係 数 (%)	設 定 濃 度 に 対 す る 割 合 (%)	定 量 方 法	
7	日 常 法	0.0024	0.0022	0.0025	0.00011	4.8	96.0	絶対*	
	指 定 法	0.0026	0.0025	0.0027	0.00008	3.2	104.0		
8	日 常 法	0.0031	0.0026	0.0037	0.00043	13.9	124.0		
	指 定 法	0.0029	0.0026	0.0032	0.00027	9.2	116.0		
9	日 常 法	0.0025	0.0022	0.0027	0.00018	7.4	100.0		
	指 定 法	0.0023	0.0020	0.0025	0.00019	8.4	92.0		
10	日 常 法	0.0022	0.0018	0.0029	0.00042	18.9	88.0		
	指 定 法	0.0020	0.0018	0.0022	0.00014	7.1	80.0		
11	日常法・指定法	0.0025	0.0023	0.0026	0.00013	5.2	100.0		
12	日常法・指定法	0.0025	0.0024	0.0026	0.00007	2.7	100.0		内標*
13	日 常 法	0.0024	0.0023	0.0025	0.00008	3.3	96.0		絶対*
	指 定 法	0.0025	0.0024	0.0027	0.00014	5.5	100.0		
平 均		0.0025	—	—	—	7.5	99.7	—	
最 小 値		0.0020	0.0018	—	—	2.7	80.0	—	
最 大 値		0.0031	—	0.0037	—	18.9	124.0	—	
標 準 偏 差		0.0003	—	—	—	—	—	—	
設 定 濃 度		0.0025	—	—	—	—	—	—	

*絶対：絶対検量線法，内標：内部標準法

表 8 昨 年 と の 比 較 (シマジン)

機 関	濃 度 (mg/l)			変 動 係 数 (%)			設 定 濃 度 に 対 す る 割 合 (%)		
	H 11	日 常 法	指 定 法	H 11	日 常 法	指 定 法	H 11	日 常 法	指 定 法
7	0.0028	0.0024	0.0026	5.1	4.8	3.2	112.0	96.0	104.0
8	0.0024	0.0031*	0.0029	9.8	13.9	9.2	96.0	124.0	116.0
9	0.0026	0.0025	0.0023	28.7	7.4	8.4	104.0	100.0	92.0
10	0.0023	0.0022	0.0020	7.2	18.9	7.1	92.0	88.0	80.0
11	0.0017	0.0025	0.0025	6.6	5.2	5.2	68.0	100.0	100.0
12	0.0017	0.0025	0.0025	5.8	2.7	2.7	68.0	100.0	100.0
13	0.0021	0.0024	0.0025	2.2	3.3	5.5	84.0	96.0	100.0
平 均	0.0022	0.0025	0.0025	9.3	8.0	5.9	89.1	100.6	98.9
最 小 値	0.0017	0.0022	0.0020	2.2	2.7	2.7	68.0	88.0	80.0
最 大 値	0.0028	0.0031	0.0029	28.7	18.9	9.2	112.0	124.0	116.0
標 準 偏 差	0.0004	0.0003	0.0003	—	—	—	—	—	—
設 定 濃 度	0.0025	0.0025	0.0025	—	—	—	—	—	—

* : Grubbs の検定 (危険率 5%) により棄却されたデータ

表 9 チオベンカルブの測定結果の測定結果

機 関		濃 度 (mg/l)	最 小 値 (mg/l)	最 大 値 (mg/l)	標 準 偏 差 (mg/l)	変 動 係 数 (%)	設 定 濃 度 に 対 する 割 合 (%)	定 量 方 法	
7	日 常 法	0.0048	0.0044	0.0051	0.00027	5.6	80.0	絶対*	
	指 定 法	0.0048	0.0044	0.0054	0.00038	7.9	80.0		
8	日 常 法	0.0061	0.0051	0.0071	0.00079	13.1	101.7		
	指 定 法	0.0060	0.0052	0.0065	0.00055	9.3	100.0		
9	日 常 法	0.0041	0.0039	0.0042	0.00012	3.0	68.3		
	指 定 法	0.0040	0.0036	0.0044	0.00034	8.5	66.7		
10	日 常 法	0.0045	0.0040	0.0054	0.00056	12.5	75.0		
	指 定 法	0.0035	0.0028	0.0044	0.00059	16.7	58.3		
11	日常法・指定法	0.0054	0.0051	0.0057	0.00024	4.4	90.0		
12	日常法・指定法	0.0056	0.0054	0.0058	0.00019	3.4	93.3		内標*
13	日 常 法	0.0055	0.0052	0.0057	0.00022	4.0	91.7		絶対*
	指 定 法	0.0060	0.0057	0.0063	0.00024	3.9	100.0		
平 均		0.0050	—	—	—	7.7	83.3		—
最 小 値		0.0035	0.0028	—	—	3.0	58.3	—	
最 大 値		0.0061	—	0.0071	—	16.7	101.7	—	
標 準 偏 差		0.0009	—	—	—	—	—	—	
設 定 濃 度		0.006	—	—	—	—	—	—	

*絶対：絶対検量線法，内標：内部標準法

表 10 昨年との比較 (チオベンカルブ)

機 関	濃 度 (mg/l)			変 動 係 数 (%)			設 定 濃 度 に 対 する 割 合 (%)		
	H 11	日 常 法	指 定 法	H 11	日 常 法	指 定 法	H 11	日 常 法	指 定 法
7	0.0046	0.0048	0.0048	7.0	5.6	7.9	92.0	80.0	80.0
8	0.0042	0.0061	0.0060	10.0	13.1	9.3	84.0	101.7	100.0
9	0.0034	0.0041	0.0040	4.9	3.0	8.5	68.0	68.3	66.7
10	0.0025	0.0045	0.0035	1.8	12.5	16.7	50.0	75.0	58.3
11	0.0028	0.0054	0.0054	5.5	4.4	4.4	56.0	90.0	90.0
12	0.0029	0.0056	0.0056	8.0	3.4	3.4	58.0	93.3	93.3
13	0.0038	0.0055	0.0060	6.2	4.0	3.9	76.0	91.7	100.0
平 均	0.0035	0.0051	0.0050	6.2	6.6	7.7	69.1	85.7	84.0
最 小 値	0.0025	0.0041	0.0035	1.8	3.0	3.4	50.0	68.3	58.3
最 大 値	0.0046	0.0061	0.0060	10.0	13.1	16.7	92.0	101.7	100.0
標 準 偏 差	0.0008	0.0007	0.0010	—	—	—	—	—	—
設 定 濃 度	0.005	0.006	0.006	—	—	—	—	—	—

表11 糞便性連鎖球菌数

機関	糞便性連鎖球菌数(個/100ml)	
	試料 1	試料 2
1	—	—
2	—	—
3	2.6×10^3	1.6×10^4
4	2.6×10^3	1.2×10^4
5	2.7×10^3	1.4×10^4
6	3.2×10^3	1.8×10^4
7	2.5×10^3	1.4×10^4
8	2.4×10^3	1.2×10^4
9	3.4×10^3	1.3×10^4
10	2.7×10^3	1.5×10^4
11	2.4×10^3	1.5×10^4
12	1.7×10^3	1.5×10^4
13	2.9×10^3	1.5×10^4

る)である。今後ともこれらの点に十分注意して検査を行う必要がある。

5 ま と め

(1) 硬度、鉛については良好な結果であった。

(2) 陰イオン界面活性剤の測定では、変動係数の判定基準を外れた機関が1機関、設定濃度に対する割合の判定基準を外れた機関が2機関あった。

注意事項としては、使用する実験器具は陰イオン界面

活性剤に汚染されていないものを使用すること。分液ロートは、精製水、クロロホルムとメチレンブルー溶液を入れ、良くし振り混ぜた後、クロロホルム層が着色しないことを確認する。

(3) シマジンの測定では、変動係数が、判定基準を外れた機関が昨年度の1機関からゼロとなった。設定濃度に対する割合の判定基準を外れた機関数は昨年度の2機関から1機関となった。また、前処理方法の違いによる差は特に見られなかった。

(4) チオベンカルブの測定では、変動係数が、判定基準を外れた機関はなかった。設定濃度に対する割合の判定基準を外れた機関数は、昨年度の5機関から2機関となった。また、前処理方法の違いによる差は特に見られなかった。

(5) 糞便性連鎖球菌数の検査は、事前に実施した実技演習の効果により良好な結果が得られ、検査技術上の問題点はなかった。

文 献

- 1) 柿本 均・加藤充哉・矢田峯子・西川孝蔵・河端芳美：石川衛公研年報, 26, 307—319 (1989)
- 2) 澤田道和・柴野 昭・大西道代：石川保環年報, 31, 226—237 (1994)
- 3) 南由美子・初瀬 裕・柴野 昭・米沢由美子・芹川俊彦：石川保環研報, 36, 43—45 (1999)
- 4) 初瀬 裕・南由美子・柴野 昭・芹川俊彦：石川保環研報, 37, 130—132 (2000)

[資 料]

オゾン・紫外線を用いた河北潟湖水の 物理化学的処理の検討

石川県保健環境センター水質科学部

小西 秀則・北 井 博
安田能生弘・本田 和子

キーワード：水質浄化，オゾン，紫外線，物理化学的処理

1 はじめに

環境水の汚濁物質を構成するものとして、高分子化合物（タンパク質）、中分子化合物（有機酸）、低分子化合物（無機化合物）がある。近年、水生植物を用いた水質浄化^{1)~3)}が行われているが、植物は栄養源として低分子化合物を主に摂取するため、水生植物による水質浄化を促進するには、中・高分子化合物を分解し低分子化する必要がある。

そこで、河北潟湖水に促進酸化法^{4)~6)}としてオゾン・紫外線を併用した物理化学的処理を施し、高分子化合物、中分子化合物の分解を促進するための処理条件を明らか

にするため室内実験により検討した。

2 実験方法

2・1 供試試料

供試試料は河北潟才田大橋（金沢市湖南町地内）付近で、平成12年10月（秋季）、平成13年2月、3月（冬季）にそれぞれ採水した湖水である。

2・2 実験装置

図1に実験装置の概略図を示す。処理槽として容積が25Lの水槽、紫外線ランプは波長254nmの殺菌灯（15W）を用い、オゾン供給量は0.09~2.36g-O₃/h（通気量：4 L/min）で物理化学的処理実験を行った。なお、処理槽の外側には恒温槽を設け処理水温25±1°Cに保持した。オゾン発生器の各調整レンジにおけるオゾン濃度及びオゾン発生量を表1に示す。

2・3 測定項目

測定はガラス繊維ろ紙（孔径1 μm）でろ過した9項目の溶存態濃度について行った。

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

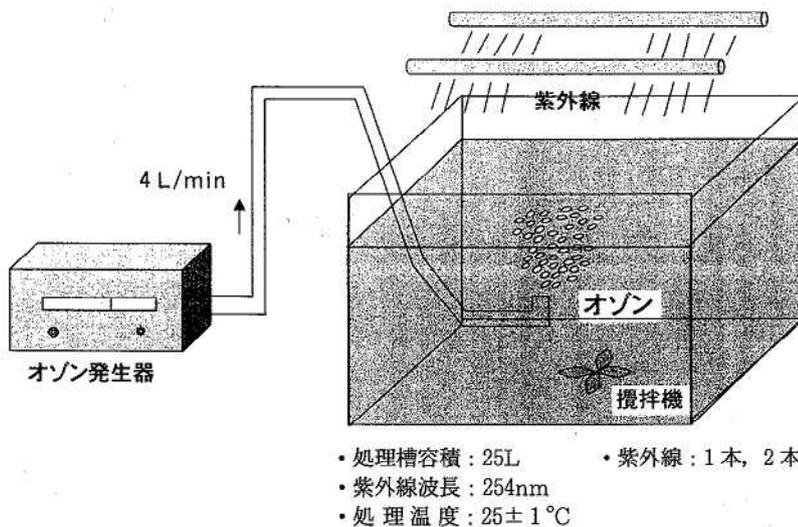


図 1 処理装置概略図

Study on Physico-Chemical Treatment by Ozone and Ultraviolet Radiation of Water in Lake, Kahoku-gata. KONISHI Hidenori, KITAI Hiroshi, YASUDA Nobuhiro, HONDA Kazuko (Water Quality Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

表1 各調整レンジにおけるオゾン濃度及びオゾン発生量

オゾン発生器					
発生器調整レンジ	3	5	6	7	9
オゾン濃度 (mg/L)	0.38	0.84	1.73	3.5	9.83
オゾン発生量 (g-O ₃ /h)	0.09	0.20	0.41	0.84	2.36

表2 採取試料の水質特性

採取時期	E ₂₆₀	E ₂₃₀	TOC (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)
H12年10月	0.315	1.32	2.9	0.917	0.030
H13年2月	0.260	1.18	2.2	0.954	0.022
H13年3月	0.302	1.55	2.5	1.051	0.038

3 実験結果および考察

処理実験に用いた採取試料の主な水質特性を表2に示す。

平成12年10月(秋季)に採取した試料を用いて得た、物理化学的処理実験結果は以下のとおりである。

図2に難分解性物質残存率の経時変化の一例を示す。ここで、難分解性物質とは不飽和結合を有している高分子化合物(タンパク質)、中分子化合物(フミン質などの有機酸)であり、E₂₆₀により測定した。図より、難分解性物質残存率はオゾン濃度に大きく依存しており、処理1時間でレンジ3では10%、レンジ6では42%、レンジ9では78%程度の難分解性物質が低分子化されることが明らかとなった。

また、図3にレンジ9で紫外線強度を変えた場合の難分解性物質残存率の経時変化の一例を示す。図より、紫外線が無い場合より有る(紫外線ランプ1本)場合の方が低分子化されているが、紫外線ランプ1本と2本を比較した場合の有意差は、見られなかった。

図4に物理化学的処理実験より得られた硝酸、亜硝酸などの無機化合物生成率の経時変化の一例を示す。なお、無機化合物はE₂₆₀により測定した。図より、レンジ3、レンジ6では無機化合物の生成率はほとんど増加していないが、レンジ9では処理1時間以降急激に増加の傾向を示した。

さらに、レンジ9で紫外線ランプ1本を用いた処理条件下で、河北潟湖水及び蒸留水を用いて物理化学的処理を行った場合のそれぞれの窒素濃度の経

時変化(図5)より、レンジ9で河北潟湖水及び蒸留水の全窒素及び硝酸態窒素濃度は処理時間と共に急激に増加する傾向が見られた。

これはオゾン発生器が放電式であり、オゾン供給量が

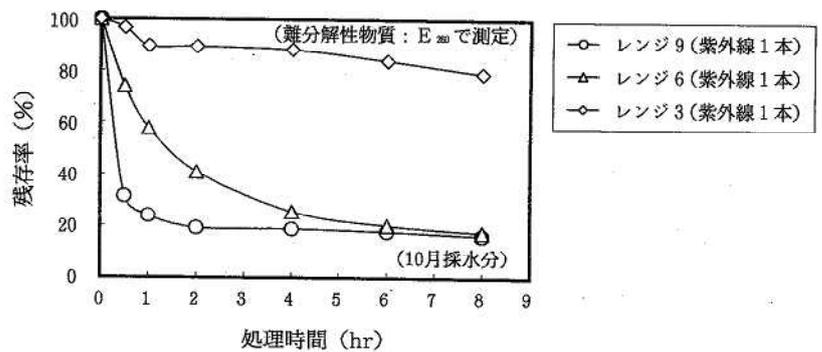


図2 難分解性物質残存率の経時変化

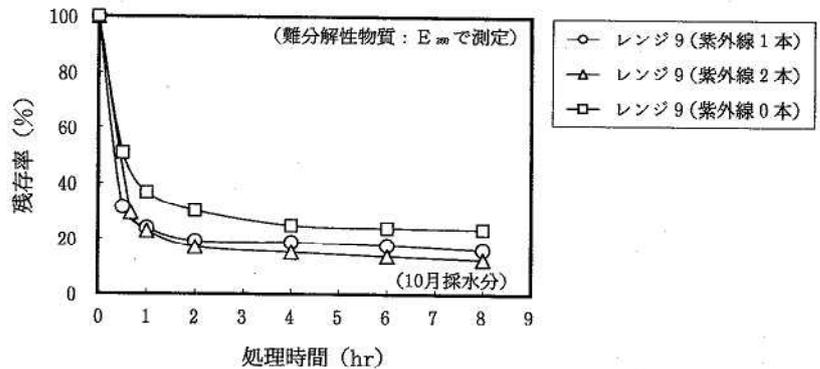


図3 難分解性物質残存率の経時変化

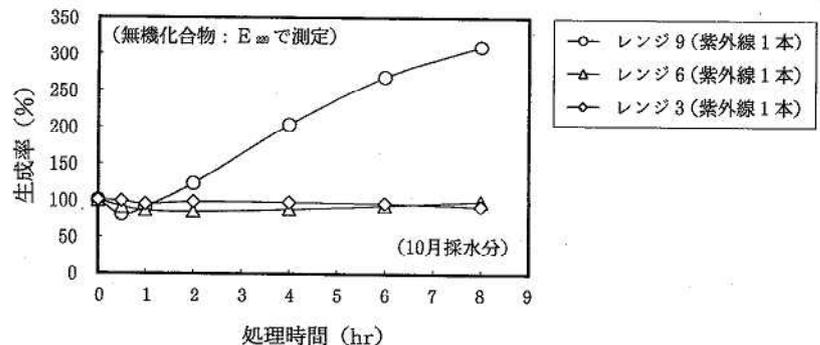


図4 無機化合物生成率の経時変化

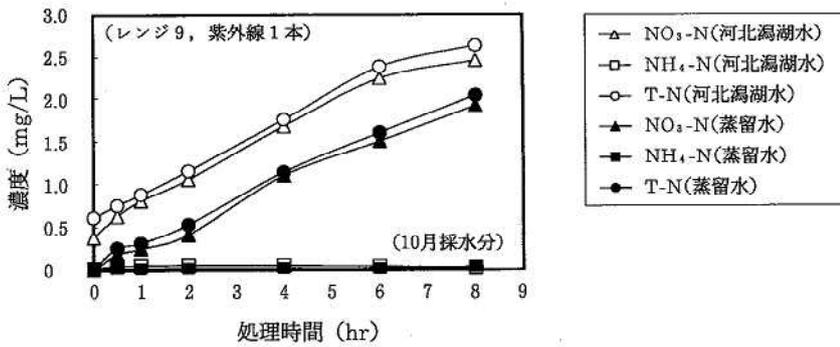


図5 窒素濃度の経時変化

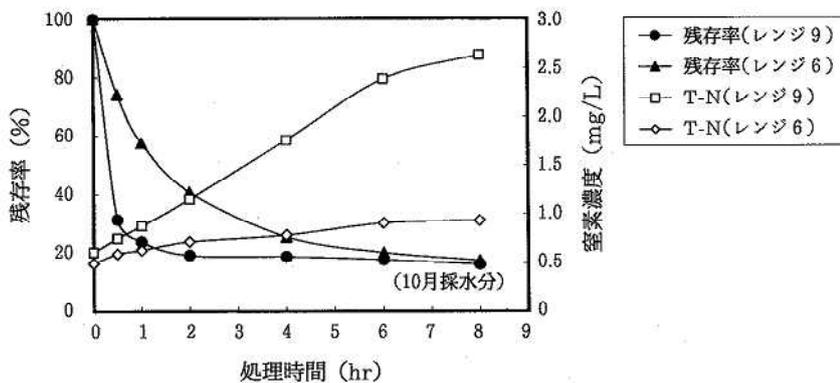


図6 難分解性物質残存率と窒素濃度との関係

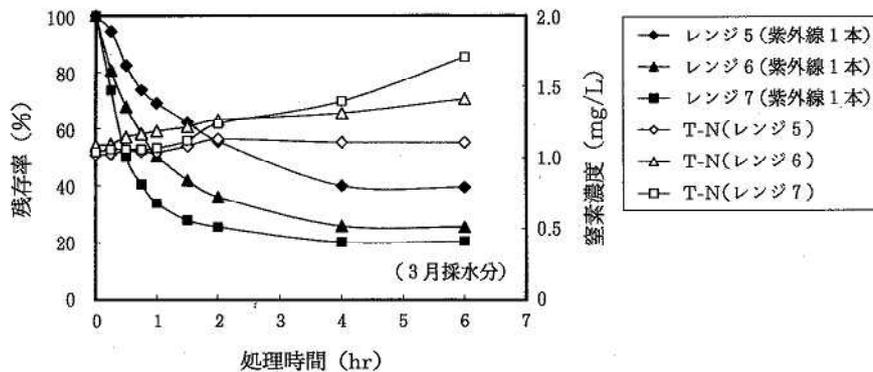


図7 難分解性物質残存率と窒素濃度との関係

大きくなるとディスペーザから高濃度のNO_xガスが供給されるため、これが水中に注入されるとほぼ100%が硝酸態窒素として吸収されるためであると考えられる。

一方、リン濃度については、処理時間と共に増加する傾向は見られなかった。

さらに、平成13年2月、3月(冬季)に採取した試料に秋季採取試料と同様な処理を施したところ、難分解性物質残存率や無機化合物生成率等の経時変化は、秋季

の場合とほぼ同様の結果を示した。

図6に難分解性物質残存率と窒素濃度との関係を示す。1時間処理時点ではレンジ6での低分子化の割合が42%で、窒素濃度の増加は少ないのに対し、レンジ9では低分子化の割合が78%と大きい、窒素濃度の増加も43%と大きく、さらに1時間処理以降は急激に増加している。

水質浄化効率を考慮した最適な物理化学的処理としては、窒素濃度が増加しないオゾン供給量の小さい範囲において、難分解性物質の低分子化を図ることが好ましい。そこで、これらの点を踏まえ、レンジ6前後での処理実験(レンジ5, 7)を実施した(図7)。

図より、1時間処理時点でレンジ5では31%、レンジ6では50%の難分解性物質が低分子化されているが、レンジ7では67%程度と比較的良く低分子化されており、また窒素濃度も増加していないため、物理化学的処理条件としてはレンジ7での1時間処理が好ましいと考えられる。

また、全有機体炭素(TOC)は処理時間と共に減少し、レンジ9では35%程度減少した。

今後は、水質処理効率のさらなる向上を図るため、過酸化水素を用いた促進酸化法⁷⁾⁻⁸⁾についての検討も行う予定である。

4 ま と め

- ① 物理化学的処理を行った結果、オゾン供給量2.36 g-O₃/hで2時間処理を行うことにより、78%程度の難分解性物質が低分子化されることが明らかとなった。
- ② 処理水の窒素濃度は処理時間と共に急激に増加する傾向が見られ、オゾン供給量2.36g-O₃/hで2時間処理を行うことにより、窒素濃度は90%程度増加した。

- ③ 水質浄化効率等を考慮した最適な物理化学的処理条件として、オゾン供給量 $0.84\text{g-O}_3/\text{h}$ で1時間処理が好ましいと考えられる。

文 献

- 1) 本間新哉：水環境学会誌，20，5—9（1997）
- 2) 青山 勲：用水と廃水，24，87—94（1982）
- 3) 細井由彦，城戸由能，橋本一郎，今嶋美幸：環境技術，24，27—31（1995）
- 4) 田中哲也，都築浩一，高木武夫：水環境学会誌，22（11），926—931（1999）
- 5) 草壁克己，林潤一郎，磯村計明，諸岡政治：水処理技術，32，No1，32，3—13（1991）
- 6) 茂庭竹生，岡田光正，中島秀和，北木靖：水道協会雑誌，68，No10，21—30（1999）
- 7) 小坂浩司，松井三郎，穴田健一：第33回水環境学会講演要旨集，150（1999）
- 8) 小坂浩司，山田春美，松井三郎：第31回水環境学会講演要旨集，273（1997）

[資 料]

環境放射線バックグラウンド調査結果

(平成12年度)

石川県保健環境センター環境放射線部

山岸 喜信・中山 哲彦
堀 秀 朗・泉 善 博

キーワード：環境放射線，天然放射性核種，人工放射性核種，核種分析

1 はじめに

平成10年11月から県下全域を対象として環境放射線のバックグラウンドレベルを把握するため、海洋ではホンダワラ、海水を、陸域では松葉、ヨモギ、土壌、白菜を対象として放射能調査を実施している。

平成12年度の測定結果を中心に今後の調査を進める上で参考となる幾つかの知見を得たので以下に報告する。

2 調査方法

2・1 調査試料

(1) 海洋試料

海洋試料については、図1に示す10海域18地点（内灘町と輪島市曾々木は各1地点で他は各2地点）で、ホンダワラは約2kg、海水は20Lを、それぞれ採取して分析試料とした。

(2) 陸上試料

土壌試料は、昭和54～56年に石川県衛生公害研究所の小森の調査結果¹⁾を参考に、比較的放射能レベルの高かった10地域（図2）を対象に、少なくとも20年間人手が加わっていないことを確認の上、地点を選び、数m四方の田の字の格子点で、直径7.5cm、深さ5cmの表層土壌を採取し、9格子点分を混合調製して分析試料とした。1回目は6～7月にかけて、原則として1地域2地点（A、B）で、また、鶴来町三宮町だけは4地点（A、B、C、D）で採取した。2回目は10月に、地域ごとに1回目のセシウム濃度の高かった地点から採取した。

ヨモギは、各1試料を2回の土壌採取時に採取した。

しかし、1回目は土壌採取地点では採取できず、周辺での採取となった。また、2回目は1回目の土壌採取地点とは別に、ヨモギとともに、その生育地点からも土壌を採取した。

白菜は図3に示す11地点から、各約15kgを採取し分析試料とした。

2・2 測定方法

測定核種は、過去の調査結果を参考にヨウ素131、セ



図1 ホンダワラ及び海水の採取地点

Survey on Radionuclides in Enviromental Samples in Ishikawa Prefecture from April 2000 to April 2001. by YAMAGISHI Yoshinobu, NAKAYAMA Tetsuhiko, HORI Syuhroh and IZUMI Yoshihiro (Environmental Radiation Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)



図2 ヨモギ及び土壌の採取地点



図3 白菜の採取地点

シウム137, カリウム40及びストロンチウム90とした。

ヨウ素131, セシウム137, カリウム40は, 科学技術庁放射能測定法シリーズ「ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」(平成4年改訂)に基づき, ゲルマニウム半導体検出器付核種分析装置で80,000秒測定した。

また, ストロンチウム90は, 同じく科学技術庁の「放射性ストロンチウム分析法」により測定した。

(1) ホンダワラ

ヨウ素131は, 生鮮試料約1kgをマリネリ容器に詰め, また, セシウム137とカリウム40は450°Cで灰化後U8容器に詰めて測定に供した。

(2) 海水

セシウム137は, 海水20Lのリンモリブデン酸アンモニウム(AMP)共沈物をU8容器に移し, 55°Cで乾燥して測定した。

(3) 土壌

セシウム137とカリウム40は, 粒径2mm以下の細土を105°Cで乾燥し, 約50gをU8容器に詰めて測定した。

(4) ヨモギ

セシウム137とカリウム40は, ヨモギ葉約2kgを, 450°Cで灰化後, 灰をU8容器に詰めて測定した。

(5) 白菜

セシウム137とカリウム40は, 白菜約15kgをヨモギの場合と同様に処理して測定用試料とした。また, ストロンチウム90は, 灰試料からストロンチウムを化学分離し,

放射平衡の後, 娘核種のイットリウム90のβ線を測定した。

3 調査結果及び考察

3.1 調査結果

(1) 海洋試料

平成12年度の海洋試料の調査結果を表1に示した。

ア ホンダワラ

セシウム137は検出されなかった。前年度も検出されたヨウ素131については7月17日採取の内灘町河北潟放水路防波堤付近の試料から0.19±0.07Bq/kg生検出された。カリウム40は240~470Bq/kg生の濃度範囲で検出され, 22試料の平均値は373Bq/kg生であった。

イ 海水

セシウム137が1.4~3.5mBq/Lの濃度範囲で検出された。また, 10海域22試料の平均値は2.4mBq/Lであった。なお, 科学技術庁の平成11年度の調査結果²⁾によれば石川海域のセシウム137の濃度範囲(3地点の調査による)は, 2.5~2.9mBq/Lである。

(2) 陸上試料

平成12年度の陸上試料の調査結果は表2(1~2), 表3に示した。

ア 土壌

セシウム137が14~210Bq/kg乾土の範囲で検出された。33試料の平均値は77Bq/kg乾土であった。カリウム40は160~750Bq/kg乾土の範囲で検出された。平均

表 1 ゲルマニウム半導体検出器による核種分析結果 (ホンダワラ・海水)

単位: Bq/kg-生(ホンダワラ), Cs-137は mBq/l(海水)

海 洋 試 料	採 取 年 月 日	ホ ン ダ ワ ラ			海 水
		K-40	Cs-137	I-131	Cs-137
加 賀 市 橋 立 ①	2000/10/25	380	ND	ND	2.5
加 賀 市 橋 立 ②	2000/10/25	370	ND	ND	2.2
内 灘 町 河 北 潟 放 水 路 防 波 堤 付 近	2000/06/06	440	ND	ND	2.8
	2000/07/17	470	ND	0.19	2.1
	2000/08/03	450	ND	ND	1.9
羽 咋 市 (柴 垣)	2000/06/15	240	ND	ND	3.3
	2000/11/14	280	ND	ND	1.4
羽 咋 市 (滝 港)	2000/06/15	260	ND	ND	2.5
	2000/11/14	370	ND	ND	2.3
門 前 町 鹿 磯 (長 門)	2001/01/09	410	ND	ND	2.8
門 前 町 鹿 磯 (平 島)	2001/01/09	390	ND	ND	1.6
輪 島 市 鶴 入 (ヒ ト ウ チ)	2001/04/05	430	ND	ND	2.1
輪 島 市 鶴 入 (ソ ウ ソ ウ)	2001/04/05	360	ND	ND	2.4
輪 島 市 曾 々 木	2001/03/22	350	ND	ND	3.4
内 浦 町 (赤 崎)	2000/10/02	310	ND	ND	2.7
内 浦 町 (立 壁)	2000/10/02	350	ND	ND	2.7
能 都 町 (鶴 川)	2000/10/26	430	ND	ND	3.5
能 都 町 (七 見)	2000/10/26	420	ND	ND	1.7
穴 水 町 (イ ナ ヘ ズ ミ)	2000/11/07	380	ND	ND	2.6
穴 水 町 (岩 車)	2000/11/07	300	ND	ND	2.3
七 尾 市 (佐 々 波)	2000/10/03	400	ND	ND	2.3
七 尾 市 (大 泊)	2000/10/03	420	ND	ND	2.4
最 大 値		470	ND	0.19	3.5
最 小 値		240	ND	ND	1.4
平 均 値		373			2.4

値は447Bq/kg 乾土であった。

これに対して、ヨモギ生育地点で採取した土壌については、セシウム137が濃度範囲3.7~96Bq/kg 乾土で、14試料の平均値は23Bq/kg 乾土で検出された。このように、偶々ではあろうがヨモギ生育地点で採取した土壌のセシウム137は、明らかに生育地点以外での土壌のそれよりも低くなっていた。

イ ヨモギ

セシウム137が0.03~0.46Bq/kg 生の範囲で検出され、23試料の平均値は0.19Bq/kg 生であった。採取地点別の濃度差は最高15倍ほどで、地域差が大きかった。

カリウム40は150~330Bq/kg 生の範囲で検出され、23試料の平均値は230Bq/kg 生であった。地点ごとの濃

度差は最高2倍強で地域差は小さかった。

ウ 白菜

セシウム137は ND~0.14Bq/kg 生の範囲であった。カリウム40は52~75Bq/kg 生の範囲で検出され、平均値は67Bq/kg 生であった。ストロンチウム90は0.016~0.15Bq/kg 生の濃度範囲で検出され、平均値は0.071Bq/kg 生であった。

3・2 考 察

(1) ヨモギと土壌及び松葉と土壌のセシウム137濃度の関係

平成10~11年度に調査した松葉の場合と比較して、ヨモギについては、土壌中のセシウム137濃度が数 Bq/kg 乾土と低濃度であるにもかかわらず、全てのヨモギ試料

表2-1 核種分析結果(土壌)

単位: Bq/kg-乾土

調査地点	採取年月日	K-40			Cs-137			
		現在の値	過去の値	現在値/過去値	現在の値	過去の値	現在値/過去値(%)	
輪島市三井町(A) (八幡神社) (B)	2000/07/07	320	105	305	51	240	21	
		300		286	200		83	
	2000/10/11	250		238	200		83	
能都町宇出津(A)	2000/07/07	280	260	108	32	104	31	
		330		127	33		32	
	2000/10/11	320		123	35		34	
中島町唐島(A)	2000/07/11	330	438	75	180	184	98	
		230		53	120		65	
	2000/10/17	310		71	210		114	
七尾市石崎(A)	2000/07/11	200	316	63	57	270	21	
		250		79	28		10	
	2000/10/17	320		101	73		27	
		350		111	23		9	
鹿西町金丸(A) (能登比め神社) (B)	2000/07/12	610	768	79	86	171	50	
		730		95	52		30	
	2000/10/17	650		85	45		26	
金沢市奥卯辰山(A)	2000/07/12	580	368	158	23	185	12	
		380		103	65		35	
	2000/10/20	500		136	14		8	
辰口町和気	2000/06/13	160	152	105	81	226	36	
	2000/10/16	200		132	17		7	
鶴来町県林業試験場(A)	2000/06/13	650	609	107	120	304	39	
		(B)		650	107		28	9
		(C)		570	94		79	26
		(D)		500	82		96	32
	2000/10/16	(A)		710	117		110	36
		(B)		600	99		26	9
		(C)		570	94		120	39
		(D)		530	87		67	22
鳥越村河原山(A)	2000/06/19	660	437	151	39	193	20	
		(B)		470	108		52	27
白峰村風嵐(A)	2000/06/19	750	820	91	80	240	33	
		(B)		500	61		110	46
最大値		750	820	305	210	304	114	39
最小値		160	105	53	14	104	7	9
平均値		447	427	116	77	212	36	28

過去の値(昭和54年7月~56年9月)

表 2-2 ゲルマニウム半導体検出器による核種分析結果 (ヨモギ生育土壌・ヨモギ)
 単位: Bq/kg-生(ヨモギ), Bq/kg-乾土(土壌)

海 洋 試 料	採 取 年 月 日	K-40		Cs-137	
		ヨモギ	土 壌	ヨモギ	土 壌
輪 島 市 三 井 町	2000/07/07	230	—	0.46	—
	2000/10/11	190	85	0.43	5.3
能 都 町 宇 出 津	2000/07/07	270	—	0.10	—
	2000/10/11	230	470	0.07	13
中 島 町 唐 島	2000/07/11	200	—	0.39	—
	2000/10/17	150	78	0.05	4.1
七 尾 市 石 崎	2000/07/11	250	—	0.24	—
鹿 西 町 金 丸	2000/07/12	230	—	0.11	—
	2000/10/17	200	740	0.03	6.3
金 沢 市 奥 卯 辰 山 (A)	2000/07/12	260	—	0.28	—
	(A) 2000/10/20	210	620	0.13	3.7
鶴 来 町 県 林 業 試 験 場 (B)	2000/06/13	(D) 240	650	0.08	28
		(D) 330	500	0.27	96
	2000/10/16	(B) 190	600	0.08	26
		(D) 200	530	0.14	67
鳥 越 村 河 原 山 (A)	2000/06/19	(B) 270	—	0.30	—
		(B) 230	470	0.14	52
	2000/10/10	(A) 220	270	0.08	7.3
		(B) 240	260	0.32	8.8
白 峰 村 風 嵐 (A)	2000/06/19	(B) 220	—	0.09	—
		(B) 260	—	0.15	—
	2000/10/10	(A) 260	760	0.19	4.4
		(B) 210	600	0.21	6.7
最 大 値		330	760	0.46	96
最 小 値		150	78	0.03	3.7
平 均 値		230	474	0.19	23

からセシウム137が検出された。一方、松葉とその生育土壌の調査³⁾では、生育土壌濃度が数 Bq/kg 乾土と低い場合には、松葉のセシウム137濃度は ND であった。この結果は、環境土壌中のセシウム137のモニターとしては、松葉よりヨモギの方の感度が高いことを裏書きした結果と捉えている。

(2) ヨモギとヨモギ生育土壌のカリウム40濃度の関係
 図4に示すようにヨモギのカリウム40濃度は、土壌のカリウム40濃度の影響をあまり受けていない。これはカリウムが植物の必須元素であることを反映した結果である。

(3) セシウム137の環境土壌中での半減期

今回の調査地点は正確には過去の調査地点とは一致しないが、カリウム40の濃度が過去の調査結果(20年前)に比べて、1割以内の差に止まった12ポイント(表2-1に示す網掛け)を対象に、土壌のセシウム137濃度を過去の調査値と比較すると、その低下割合の平均値は28%(9~39%)になった。セシウム137の半減期は30年であり、20年間での残存量は理論的には63%となるが、実際の環境中での表層土壌へのフォールアウトは、流亡や浸透、飛散などにより減衰が早まり、見かけの半減期は約11年と、より短いものとなることが分かった。

表 3 核種分析結果 (白菜)

		単位: Bq/kg生		
調査地点	採取年月日	Cs-137	Sr-90	K-40
加賀市(柴山町)	2000/11/06	0.022	0.020	70
小松市(串町)	2000/11/06	0.000	0.028	66
吉野谷村(吉野)	2000/11/13	0.026	0.027	70
鳥越村(釜清水)	2000/11/01	0.136	0.049	52
松任市(徳光)	2000/11/01	0.020	0.068	61
金沢市(つつじが丘)	2000/11/22	0.000	0.036	75
宇ノ気町(湖水)	2000/10/27	0.000	0.038	69
志雄町(二口)	2000/11/20	0.015	0.131	55
鳥屋町(ひづめ)	2000/11/20	0.000	0.106	73
穴水町(字大町)	2000/11/14	0.000	0.146	69
内浦町(白町)	2000/11/14	0.000	0.135	74
最大値		0.136	0.146	75
最小値		0.000	0.020	52
平均値		0.020	0.071	67

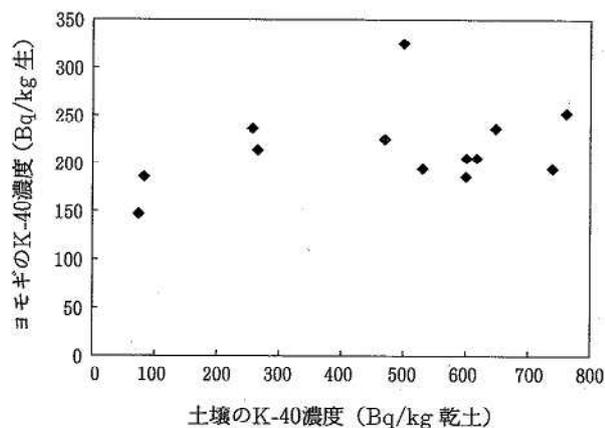


図 4 ヨモギとヨモギ土壌のK-40の相関

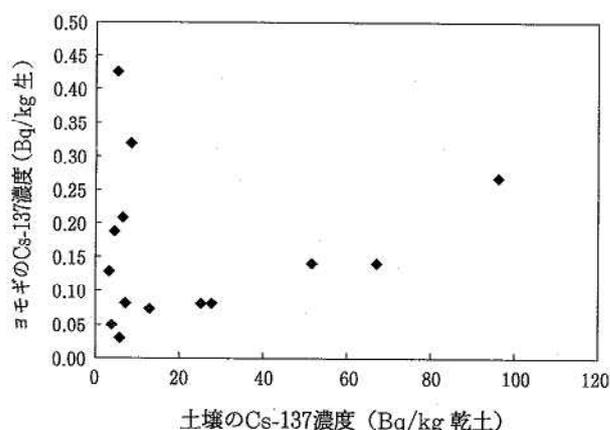


図 6 ヨモギとヨモギ土壌のCs-137の相関

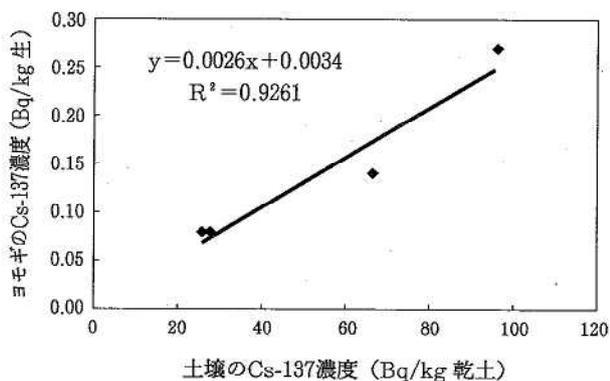


図 5 鶴来町県林業試験場における土壌とヨモギのCs-137の相関

4 ま と め

(1) 海洋試料のホンダワラからセシウム137は検出されなかった。海水のセシウム137は平均2.4mBq/L検出されたが科学技術庁の調査結果と同程度であった。

(2) セシウム137についてはこの20年間で約1/3弱に減少したものと考えられる。

(3) ヨモギのセシウム137放射能濃度は、23試料の平均で0.19Bq/kg生であった。ヨモギのセシウム137濃度は、生育地土壌のそれとの間に、全地点で見ると相関性が見られなかった(図6)が、鶴来町三宮町については相関傾向が見られた(図5)。

(4) 白菜のストロンチウム90は全ての試料から検出されたが、加賀地区よりも能登地区のほうが濃度が高い傾向だった。セシウム137については、11試料中6試料がNDであり、その傾向はストロンチウム90の高い能登地区に強かった。カリウム40については両地区とも大きな違いはなかった。

文 献

- 1) 小森正樹：石川衛公研年報，19，212—219（1981）
- 2) 科学技術庁：海洋環境放射能総合評価事業（1999）
- 3) 山岸喜信，玉井 徹，堀 秀朗，内田賢吾，吉田弘，榊田武史，泉 善博：石川保環研報，36，65—69（1999）

〔資 料〕

石川県におけるフォールアウト調査結果

(平成12年度)

石川県保健環境センター環境放射線部 堀 秀 朗・橋本 桂 輔
 中山 哲彦・泉 善 博

キーワード：フォールアウト，環境放射能

1 はじめに

全国放射能監視ネットワーク(科学技術庁(現・文部科学省))の一員として、石川県におけるフォールアウト等による環境放射能の水準を把握するため、ゲルマニウム半導体検出器を用いての核種分析を中心に放射能レベルを調査した。ここでは平成12年度の科学技術庁委託放射能調査結果の概要を述べる。

2 調査方法

2.1 調査試料

調査試料は定時(午前9時)採取の降水、大型水盤による降下物(1か月毎)、陸水、土壌、農畜産物、海産生物、日常食及び空間線量率である。

2.2 測定方法

全ベータ測定は科学技術庁放射能測定法シリーズ「全ベータ放射能測定法」(昭和51年改訂)に基づき、測定器は低バックグラウンド自動測定装置 JDC-3201 (アロカ製)を使用した。校正線源として、科研製 U_3O_8 (500 dps)を使用した。核種分析は、科学技術庁放射能測定法シリーズ「ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」(平成4年改訂)に基づいて、ゲルマニウム半導体検出器(CANBERRA 及び PGT 製)及び波高分析器(東陽テクニカ製 GENIE-2000)により測定した。また、サーベイメータによる空間線量率の測定には TCS-166型シンチレーションサーベイメータ(アロカ製)を用い、DBM方式により測定した。モニタリングポストによる空間線量率の測定は、MAR-21型(ア

ロカ製)を使用し、科学技術庁放射能測定法シリーズ「連続モニタによる空間γ線測定法」に基づいて行った。

3 調査結果とまとめ

3.1 降水の全ベータ

調査期間(平成12年3月31日～平成13年4月2日)における降水の定時採取試料数は表1に示すように95検体であり、そのうち全ベータ放射能が検出されたのは8検体であった。月間降下量の最大は3月の95.9MBq/km²であった。なお、表1の中で、計数誤差の3倍を下回る値については「N.D」(検出されず)と記した。

3.2 降下物

1か月毎の降下物中の放射能濃度は、カリウム-40が N.D～8.5MBq/km²、人工放射性核種のセシウム-137は N.D～0.35MBq/km²であったが、その他の人工放射性核種は検出されなかった(表2)。年間降水量は2,160 mmであり、年間降下量はカリウム-40が35.0MBq/km²、セシウム-137が0.86MBq/km²で、過去3年間の測定値範囲(セシウム-137: N.D～0.49MBq/km²)を上回った。上回った要因は4月と翌年3月の降下量の検出頻度が例年に比し多かったことであった。なお、表2の中で計数誤差の3倍を下回る値については「N.D」(検出されず)と記した。

3.3 核種分析試料

降下物以外に表2に示す陸水(上水)、土壌、精米、野菜、牛乳、日常食、海産生物について核種分析を実施した。セシウム-137が土壌で29.0Bq/kg 乾土(0～5cm)、23.5Bq/kg 乾土(5～20cm)、日常食で0.049Bq/人・日、

Survey Data of Fall-out in Ishikawa Prefecture, from April 2000 to March 2001. by HORI Syuhroh, HASHIMOTO Keisuke, NAKAYAMA Tetsuhiko and IZUMI Yoshihiro (Environmental Radiation Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

フクラギで0.17Bq/kg生と検出されたが、いずれも過去の測定値（表2中の過去3年間の値参照）と同程度であった。その他の試料は検出限界未満であり、全ての試料から異常値は認められなかった。

3・4 牛乳中のヨウ素131

表3に示すように、牛乳中のヨウ素-131はいずれも検出されなかった。なお、表3の中で計数誤差の3倍を下回る値については「N.D」（検出されず）と記した。

3・5 空間線量率

表4に示すように、サーベイメータによる空間線量率は80~100nGy/h（宇宙線寄与分の30nGy/hを含む）の範囲にあった。また、モニタリングポストによる空間線量率は29~88nGy/hの範囲にあり、年平均値は48nGy/hであった。

これらのデータは、科学技術庁の委託を受けて行った環境放射能水準調査の成果の一部である。

表1 定時降水中の全ベータ放射能測定結果

採取年月	降水量 (mm)	降水の定時採取（定時降水）			
		放射能濃度 (Bq/l)			月間降下量 (MBq/km ²)
		測定数	最低値	最高値	
平成12年4月	156	9	N.D	5.85	14.6
5月	26.5	8		N.D	N.D
6月	200	8		N.D	N.D
7月	74	3	N.D	4.33	58.5
8月	6.5	0			
9月	305.5	6		N.D	N.D
10月	158.5	9		N.D	N.D
11月	316	6		N.D	N.D
12月	297	10		N.D	N.D
平成13年1月	298	13	N.D	3.07	43
2月	127	8		N.D	N.D
3月	194.5	15	N.D	10.66	95.9
年間値	2,160	95	N.D	10.66	N.D~95.9
前年度までの過去3年間の値		286	N.D	4.78	N.D~205.8

表2 環境試料中の放射能濃度測定結果

試料名	採取場所	採取年月	検体数	¹³⁷ Cs		前年度まで過去3年間の値		その他の検出された人工放射性核種	単位
				最低値	最高値	最低値	最高値		
降下物	金沢市太陽が丘	毎月	12	N.D	0.35	N.D	0.49	なし	MBq/km ²
陸水	上水 (蛇口水)	金沢市太陽が丘	H12.6	2	N.D		N.D	なし	Bq/l
			H12.12						
土壌	0~5cm	金沢市末町	H12.8	1	29.0	19.3	37.1	なし	Bq/kg乾土
									1,025
土壌	5~20cm	金沢市末町	H12.8	1	23.5	19.0	20.0	なし	Bq/kg乾土
									4,017
精米	内灘町宮坂	H12.9	1	N.D		N.D	N.D	なし	Bq/kg精米
野菜	大根	金沢市西念町	H12.11	1	N.D	N.D	0.057	なし	Bq/kg生
			ホウレン草	H12.11					
牛乳	羽咋郡押水町坪山	H12.8	2	N.D		N.D	N.D	なし	Bq/l
		H13.2							
日常食	金沢市・鳥越村	H12.6	4	N.D	0.049	N.D	0.047	なし	Bq/人・日
		H12.12							
海産生物	鳳至郡門前町鹿磯	H12.4	1	N.D		N.D	N.D	なし	Bq/kg生
		サザエ	H12.5	1	N.D		N.D	なし	
		フクラギ	H12.10	1	0.17	0.17	0.22	なし	

表3 牛乳中の¹³¹I濃度測定結果

採取場所	羽咋郡押水町字坪山ナ部93-2 石川県畜産総合センター						前年度まで過去3年間の値	
	採取年月日	H12. 5.11	H12. 7.18	H12. 9.12	H12.11.21	H13. 1.18	H13. 3.13	最低値
放射能濃度 (Bq/l)	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D		N.D

表4 空間線量率モニタリング結果

測定年月	モニタリングポスト (nGy/h)			*1) サーベイメータ (nGy/h)
	最低値	最高値	平均値	
平成12年4月	47	65	49	98
5月	47	64	49	96
6月	47	69	50	96
7月	47	63	49	96
8月	47	53	49	96
9月	46	64	49	100
10月	46	65	48	98
11月	45	75	48	94
12月	40	87	49	100
平成13年1月	29	76	43	80
2月	43	66	46	86
3月	46	88	51	88
年間値	29	88	48	80~100

*1) 宇宙線寄与分30nGy/hを含む。

[資 料]

各種食品のガンマ線核種分析調査結果

石川県保健環境センター環境放射線部 堀 秀 朗・橋本 桂輔・翫 幹 夫*
玉 井 徹**・内田 賢吾***

キーワード：食品，セシウム-137，カリウム-40，放射能摂取量

* 現在石川県保健環境センター化学物質・大気科学部
** 現在石川県手取川水道事務所水質課
*** 現在石川県環境安全部消防防災課

1 はじめに

特定の個人ではなく、ある地域を対象として、放射能摂取量をマクロに算定する方法に、食品中の放射性核種濃度とその集団の食品消費量を用いた算定法（マーケットバスケット方式）がある。この方法における各種食品の放射能レベル把握並びにフォールアウト核種の環境から動植物（食品）への移行と食品への蓄積状況に関する特異性を探るため、多種類の食品についてガンマ線核種分析を実施した。

以下は平成5～12年度に実施した調査結果についての概要である。

2 方 法

2・1 食 品

調査対象とした食品は、金沢中央市場に出荷されたものを市内の食料品小売店を経由して購入した。

調査食品数は総計306品で、その内訳を食物摂取量のデータが揃っている厚生省（現・厚生労働省）の食品分類表¹⁾に拠って分けると、穀類21品、種実類7品、いも類11品、菓子類15品、油脂類11品、豆類15品、果実類24品、野菜類50品（緑黄色17品、その他33品）、きのこ類29品、藻類13品、調味・嗜好飲料31品、砂糖類4品、魚介類44品、獣鳥鯨肉類19品、卵類1品、乳類7品、その他4品であった。

2・2 試料調製

大半の食品について2～5 kg（またはL）を購入したが、一部の高価な食品については1 kg（またはL）程度の購入量となった。

購入食品は可食部を細かく切断して磁製皿に取り、105°Cで乾燥、更に450°Cで48時間強熱処理して灰試料にした。得られた灰試料や粉状の食品はU 8容器又はハイバック容器に圧積して詰め、液体の食品はそのまま2L容マリネリ容器に封入して、ガンマ線核種分析に供した。

2・3 ガンマ線核種分析

測定にはゲルマニウム半導体検出器（相対効率40%、分解能2 keV未満）付核種分析装置を用い、測定時間は原則80,000秒とした。

3 結 果

3・1 放射性核種濃度

ガンマ線核種分析の結果、ほとんどの食品で有意に検出された核種はカリウム-40とセシウム-137であった。（他の放射性核種は、きのこ3品からセシウム-134が検出されたのみである。）個々の食品中のカリウム-40とセシウム-137濃度を図1に、食品群別の濃度平均値を表1に示した。

カリウム-40に関しては、海藻類（乾物を含む）に高いものが多く、次いで豆類に高いものが見られた。平均値では100Bq/kg生前後の食品群が多く、油脂類を始め

Research of Radioactivity with Gamma-Ray Spectrometry over various foods by HORI Syuhroh, HASHIMOTO Keisuke, ITOH Mikio*, TAMAI Tohru** and UCHIDA Kengo***
(Environmental Radiation Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

表1 調査食品の放射性核種濃度平均値

食品群分類		品数	単位: Bq/kg 生	
			K-40	Cs-137
穀類	類	21	44.3	0.011
種実類	類	7	209	0.306
いも類	類	11	104	0.033
菓子類	類	15	76.2	0.052
油脂類	類	11	3.3	n.d.
豆類	類	15	217	0.168
果実類	類	24	65.2	0.009
緑黄色野菜類	類	17	99.4	0.017
その他の野菜類	類	33	108	0.048
きのこ類	類	29	123	4.39
海藻類	類	13	454	0.021
調味嗜好飲料類	類	31	166	0.294
砂糖類	類	4	10.1	n.d.
魚介類	類	44	115	0.129
肉類	類	19	65.2	0.037
卵類	類	1	39	0.008
乳類	類	7	45.9	0.009
その他の食品	類	4	112	n.d.

注) 「n. d.」は検出されないことを示す。

とする液体の食品の大部分では低い濃度を示した。

セシウム-137濃度に関しては、きのこ類が最も高く、次いで種実類、豆類及びコーヒー、ココアのような水分の少ない食品群が比較的高い値を示した。油脂類、砂糖類はn. d.であった。

3・2 他機関の調査結果との比較

(財)日本分析センターが実施した185種類(約863品)の食品中のセシウム-137濃度²⁾検出濃度範囲を本調査結果のそれと対比して表2に示した。両者の結果で共通しているのは、きのこ類や一部の種実類等に高濃度が見られること、これらの高い食品群を除けば、その他はほとんどが0.3Bq/kg生未満であること、更にn. d.(およそ0.01Bq/kg未満)のものがほとんどの食品分類に見られ、全体の50%を超える試料がn. d.となっていることなどが挙げられる。

両者の調査結果の差違は、食品群毎の最高値に表れており、その差が10Bq/kgを超えるものが、種実類、豆類、肉類、乳類及びきのこ類に見られた。

3・3 魚介類(海産生物)中のセシウム-137濃度

本調査結果において、生鮮食品としての魚介類中のセシウム-137濃度は大部分が0.05~0.5Bq/kg生の範囲であり、アジ、ブリ、カツオ等の回遊性の魚種は、エビ、イカ、カレイ等に比べ、高濃度(0.2~0.5Bq/kg生)であった。この結果は(財)海洋環境生物研究所の笠松による日本沿岸域海産生物中のセシウム-137濃度調査結果³⁾と符合している。また、笠松は当該海域の海水中セシウム-137濃度との比率を求め、これらの回遊魚の濃縮係数が有意に高いのは、これらの魚種は、高運動性から餌量

表2 食品中のCs-137分析結果の比較(範囲)

食品群分類		単位: Bq/kg 生	
		日本分析センター	石川県
穀類	類	n. d.-0.25	n. d.-0.61
種実類	類	n. d.-17	n. d.-1.3
いも類	類	n. d.-0.27	n. d.-0.08
菓子類	類	n. d.-0.55	n. d.-0.18
油脂類	類	n. d.	n. d.
豆類	類	n. d.-0.20	n. d.-1.9
果実類	類	n. d.-0.14	n. d.-0.08
緑黄色野菜類	類	n. d.-1.4	n. d.-0.08
その他の野菜類	類	n. d.-0.75	n. d.-0.4
きのこ類	類	n. d.-44	0.07-17
海藻類	類	n. d.-0.71	n. d.-0.27
調味嗜好飲料類	類	n. d.-2.8	n. d.-5.1
砂糖類	類	n. d.	n. d.
魚介類	類	n. d.-0.63	n. d.-0.49
肉類	類	n. d.-1.1	n. d.-0.12
卵類	類	n. d.-0.02	0.01
乳類	類	n. d.-0.21	0.02-0.03
その他の食品	類	n. d.-0.28	0.74-3.5

注) 「n. d.」は検出されないことを示す。

も多く、植物性プランクトンから始まる食物連鎖の高次栄養段階に位置して、蓄積性核種が濃縮された結果³⁾としている。その他イカ、タコの頭足類が硬骨魚類又は軟骨魚類に比べて低いセシウム-137濃度であった。

4 ま と め

食品中の放射能レベルの把握並びにフォールアウト核種の環境から動植物(食品)への移行と食品への蓄積状況に関する特異性を探るため、306品の食品についてガンマ線核種分析を実施し、以下の結果が得られた。

(1) ほとんどの食品で検出、定量された核種はカリウム-40とセシウム-137であった。カリウム-40濃度は、海藻類、豆類に、セシウム-137濃度は、きのこ類、種実類、豆類に高いものがみられた。油脂類等の液体の食品はいずれの濃度も低かった。

(2) 他機関との濃度分析結果の比較では、セシウム-137濃度の分布は巨視的に類似していた。しかし、最高値で大きな差違があるものもあった。

(3) 本調査の魚介類におけるセシウム-137濃度の蓄積傾向に、魚の食性と栄養段階の関係が現れていた。

文 献

- 1) 厚生省監修: 国民栄養の現状(平成9年度国民栄養調査)
- 2) (財)日本分析センター: 食品試料の放射能データ集—平成元年度~平成10年度—, p326(2000)
- 3) 笠松不二男: RADIOISOTOPES, 48(4), pp266—282(1999)

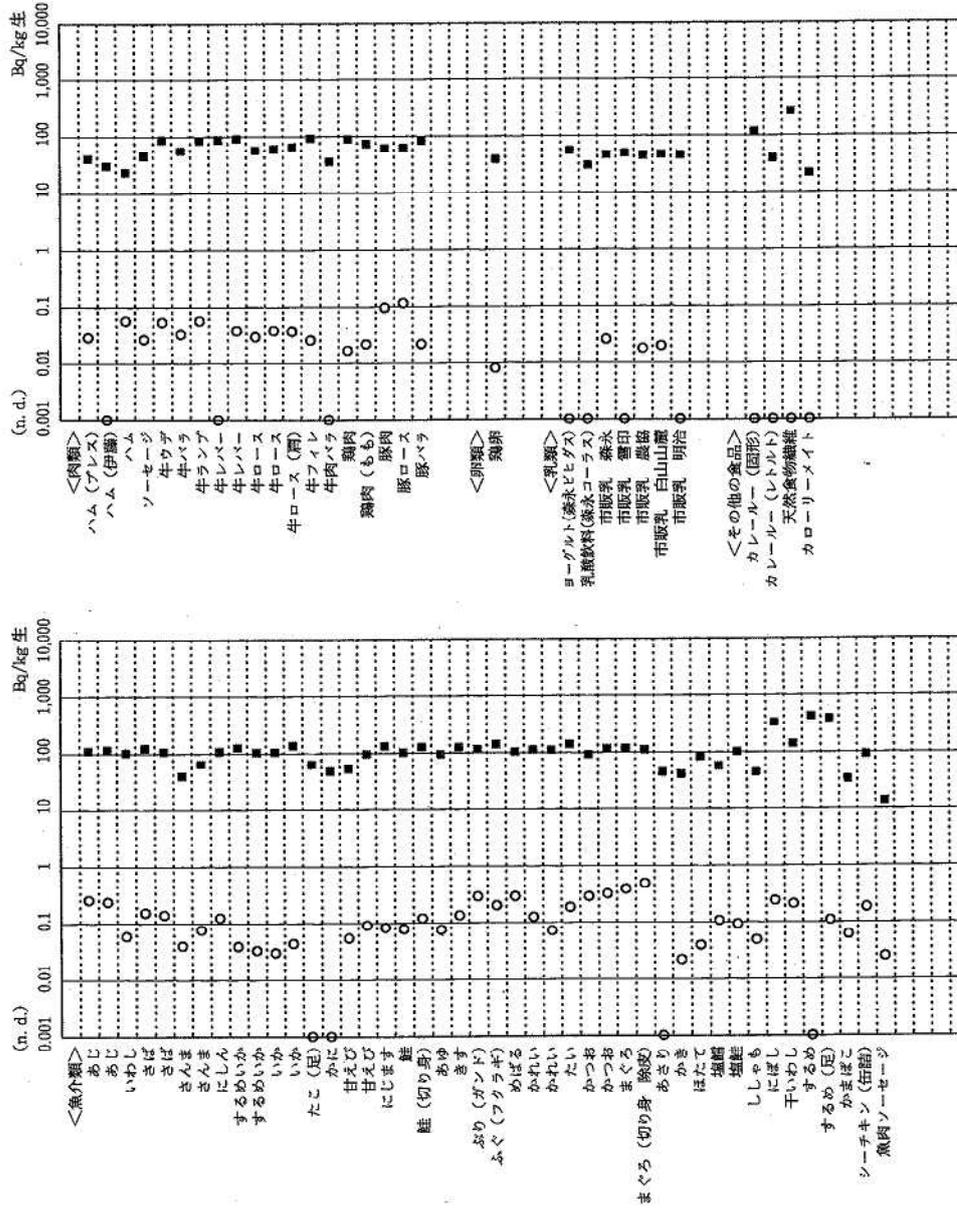


図1-3 各種食品のガンマ線核種調査結果

[資 料]

環境ガンマ線スペクトルの変動に関する検討

石川県保健環境センター環境放射線部 榊田 武史・泉 善博・吉田 弘

キーワード：ガンマ線スペクトル，レスポンスマトリックス法，ウラン系列，トリウム系列，カリウム-40

1 はじめに

本県は、平成2年7月から志賀原子力発電所周辺の環境放射線モニタリングを行っているところである。線量率の変動が自然要因によるものか人工要因によるものかの判断に資するため、より詳細なエネルギー情報を取得できるようガンマ線スペクトロメータを整備し、これまで降雨や積雪による自然変動の基礎的な検討を行ってきた。¹⁾

今回、志賀観測局に隣接する広場において「志賀町ニュースポーツの丘整備工事」が行われ、放射線測定器の周辺環境が一時的に大きく変化したことに伴って線量率が変動したため、その変動要因を把握することを目的として検討を行った。

2 調査方法

線量率の測定には、アロカ製温度補償型3"φ×3" NaI(Tl)シンチレーション式検出器を用いた。検出部は地上1.8mに上向きに設置しており、線量率への変換は波高値に対しG(E)関数を荷重演算し、10分毎にテレメータシステムにより収集している。ガンマ線スペクトロメータはチャンネル数が1,000であり、10分毎のスペ

クトルデータをメモリに保存しており、半月毎にデータをパーソナルコンピュータに書き出して回収し、処理を行った。データ収集システムを図1に示す。

3 解析方法

回収したガンマ線スペクトルから、以下の手順によりエネルギースペクトルを求め、ウラン系列、トリウム系列及びカリウム-40の成分別の線量率に換算した。

① カリウム-40 (1.461MeV) とトリウム-208 (2.614 MeV) の2つのピークを利用してエネルギー校正を行う。

② 湊²⁾の方法に従って作成された22×22レスポンス行列を用いてレスポンスマトリックス法によるアンフォールディングを行い、エネルギースペクトルを求める。

③ エネルギースペクトルのビスマス-214 (1.764 MeV)、トリウム-208 (2.614MeV) 及びカリウム-40 (1.461MeV) に対応するピークの値からそれぞれウラン系列、トリウム系列及びカリウム-40の濃度を求める。

手順①～③の計算はアロカ³⁾が作成したプログラムを用いて行った。ガンマ線スペクトル及びアンフォールディングを行って求めたエネルギースペクトルの例を図2及び図3に示す。

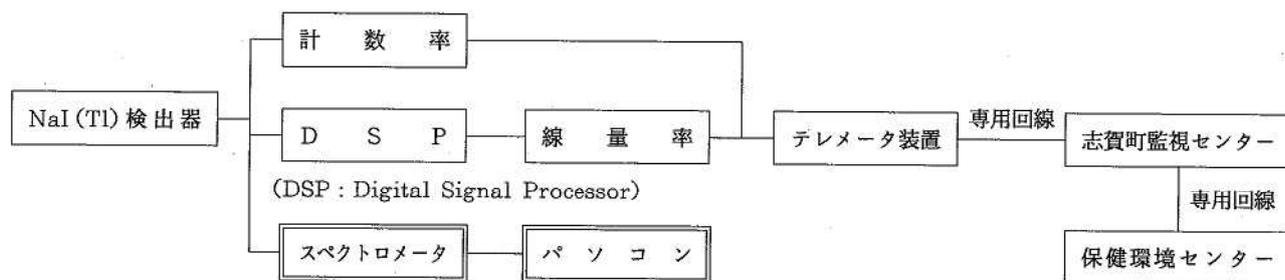


図1 データ収集システム

A Study of Change of Environmental γ -ray Spectrum at Shika Monitoring Station by MASUTA Takeshi, IZUMI Yoshihiro and YOSHIDA Hiroshi (Environmental Radiation Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

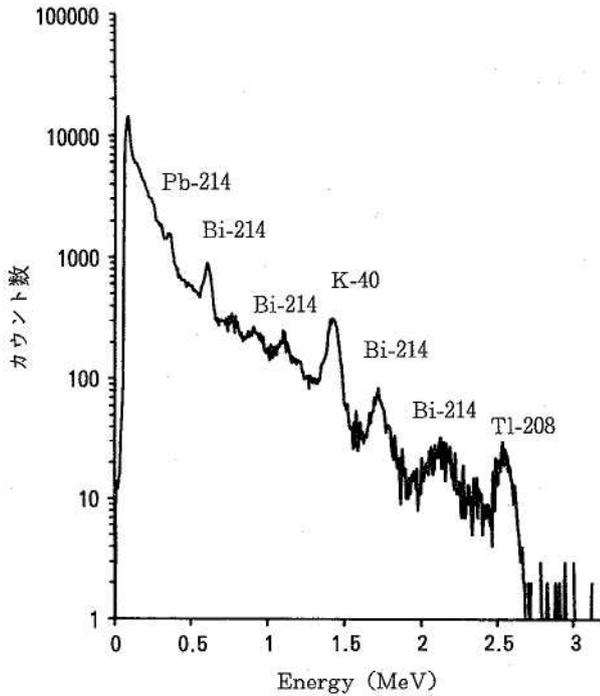


図2 ガンマ線スペクトルの例

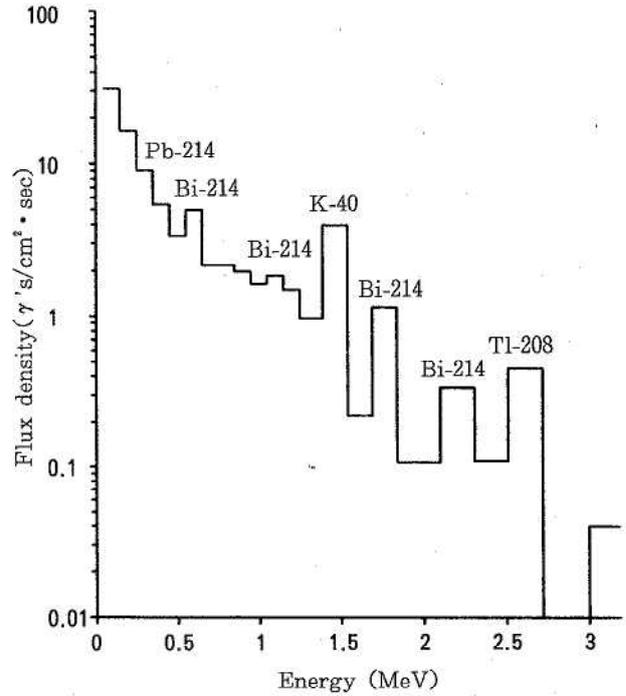


図3 エネルギースペクトルの例

4 結果及び考察

「ニュースポーツの丘整備工事」は、平成12年8月から13年1月にかけて、志賀観測局舎及び露場に隣接した

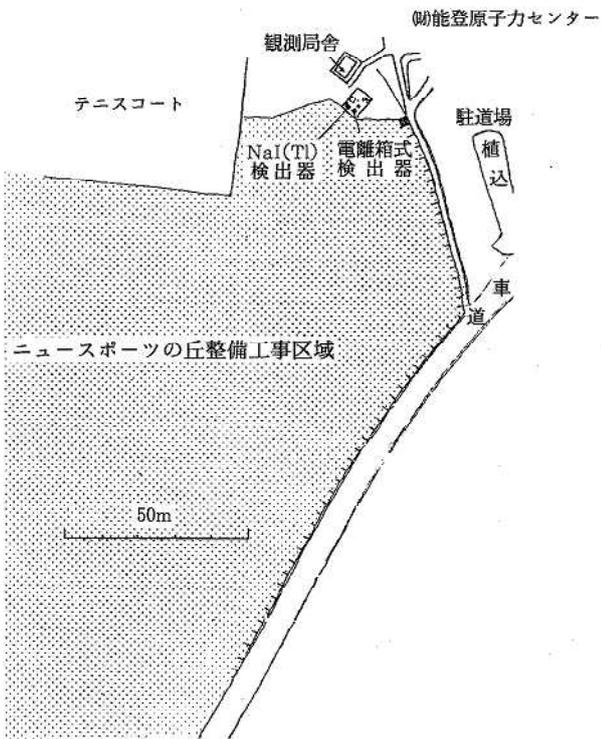


図4 観測局及び露場との位置関係

敷地において広範囲で行われた。観測局及び露場との位置関係を図4に、工事中の状況を図5に示す。

測定器周辺の環境変化に大きく影響を与えたのは、12年9月中旬から10月下旬にかけて行われた①表土掘削、②路盤、③客土であり、その間の線量率と成分別線量率の変動を降水量、感雨の有無とともに図6に示す。全期間を通じて、これまでと同様、降雨時に線量率の上昇がみられるが、これはビスマス-214に代表されるウラン系列の寄与によるものと考えられる¹⁾。また、あわせてカリウム-40成分の低下が認められる。

それぞれの工事期の線量率の変化を以下に示す。

① 表土掘削

表層土を約50cm掘削したことにあわせて、トリウム

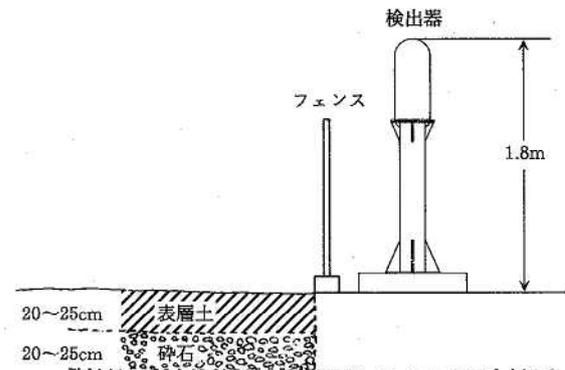


図5 検出器周辺状況

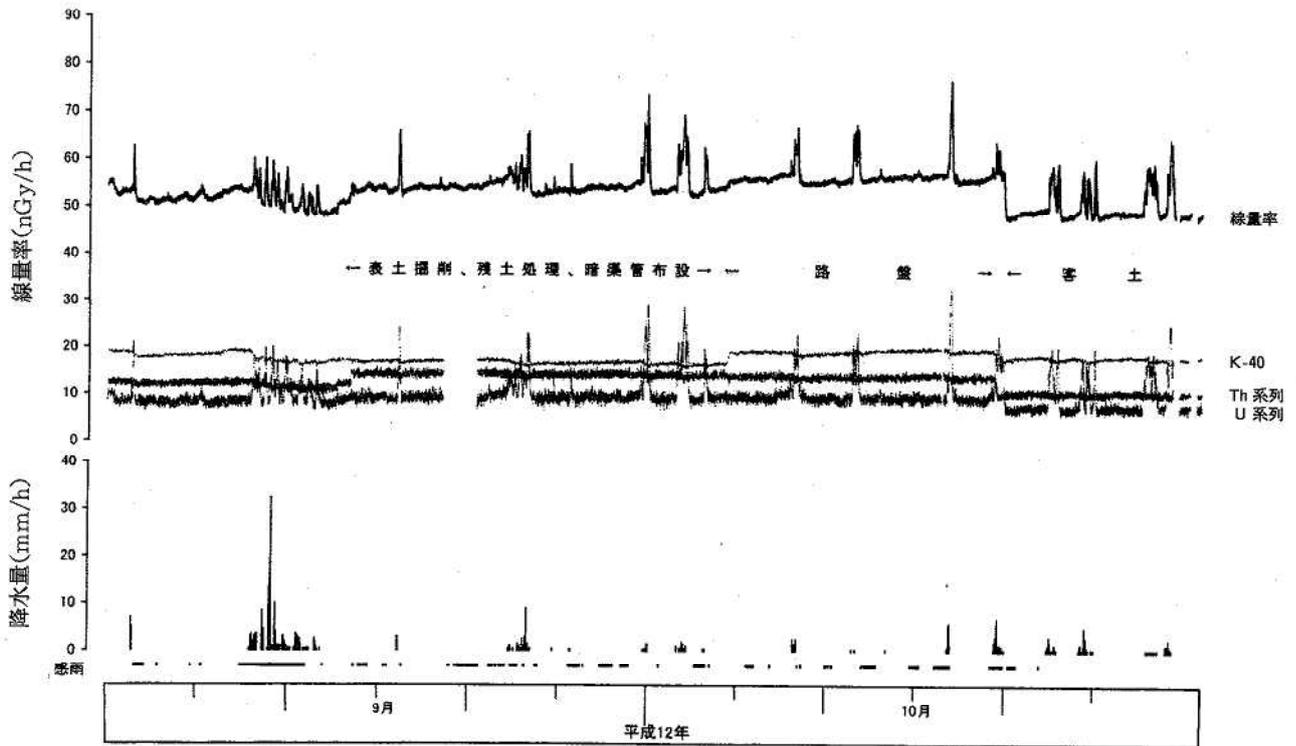


図6 線量率及び各成分の関係(志賀局)

系列成分の上昇がみられる。これは、表層土に覆われ遮蔽されていた下層土のトリウム系列成分の寄与によるものと考えられる。

② 路盤

表層土を掘削した上に、約20~25cmの厚みで碎石がひかれたことにあわせてカリウム-40成分の上昇がみられており、碎石中のカリウム-40成分が寄与したものと考えられる。

なお、トリウム系列成分には大きな変化は見られないが、これは、碎石中のトリウム系列成分の寄与と碎石による下層土のトリウム系列成分の遮蔽とが相殺した結果と考えられる。

③ 客土

碎石の上に、約20~25cmの厚みで山土がひかれたことにあわせて、トリウム系列成分及びカリウム-40成分の減少がみられる。これは、表層土に覆われたことにより、下層土及び碎石中の両成分が遮蔽されたものと考えられる。

5 ま と め

ガンマ線スペクトロメータにより、志賀観測局における環境変化に伴う線量率の成分別の変動に関する検討を行った。

その結果、周辺で行われた工事の状況にあわせて、トリウム系列成分及びカリウム-40成分が変動すること

が確認でき、線量率の変動要因を把握することができた。

この結果の概要は、石川県環境放射線測定技術委員会において報告され、当該線量率の変動が志賀原子力発電所に起因するものではなく、周辺環境の変化に伴う変動である旨の説明に供した。

これらのことから、環境放射線の監視において、変動特性及び要因を把握するうえで、ガンマ線スペクトルの測定、分析が有効であることが確認できたと考えている。

今回は、スペクトルデータをまとめて回収したうえで、個々の10分毎のデータに対して、それぞれマニュアルでエネルギー校正及びアンフォールディングを行う必要があったため、多くの時間と労力を要した。

今後は、本年度行われる放射線観測局の増設及びテレメータシステムの更新にあわせて、各観測局にスペクトロメータを整備し、オンラインによりリアルタイムで10分毎にスペクトルデータを回収すると同時に解析処理までを行い、その変動状況をすみやかにグラフ化するなど、連続監視の体制の強化を図っていくこととしている。

文 献

- 1) 榊田武史・泉 善博・吉田 弘:石川保環研報, 36, 12-19 (1999)
- 2) 湊 進:名古屋工業技術試験所報告, 27, (12), 384 (1978)

〔短 報〕

高齢化社会の指数化に関する研究

—— おたっしゅ指数の研究 ——

石川県保健環境センター情報・教育研修室 小森 正樹・田嶋 隆俊

キーワード：おたっしゅ度，高齢者就業率

わが国の今後を占う社会的変化で、今最も指摘されているのが高齢化社会の到来である。石川県においても65歳以上の高齢者の割合は増大の一途をたどり、真剣に社会的な対応が求められている。高齢化が一般に社会的な問題となるのは、老齢による肉体的・精神的機能の衰えに伴い生産性の低下を招いたり、社会活動の参加減少の他、高齢者に多く見られる医療費の増大であり、強いては人口ピラミッドの形状が示すように将来わたって老年人口が年少人口を上回るため、医療制度を始めとする社会保障制度の運用において、若年者に負担増が強えられる可能性を秘めていることにある。このため、社会的な公平や世代間における公正をこれから如何に担保していくかが社会全体の課題となると思われる。高齢化社会の到来といった場合、そのイメージされるところが後ろ向きのであることが多く、悲観的な心理負荷が課せられる感があるが、健康的で快活に生活を送っている高齢者も多いことから、一人一人の高齢者にとって、どうすれば達者で自立して生活することが可能なのか、また、そのためには社会的にどのような手だてを直接的、間接的に支援すれば効果的なのか、これらを探ることは重要な課題となっている。

本調査は、これまでに行われてきた行政的あるいは社会的な活動結果が様々な社会統計に反映されていることとして、これらに衛生統計を組み合わせ「おたっしゅ」とはどういう指標で表現され、また測定出来るのか、更にそれが社会統計量とどのような関わり合いを持つものであるか検討し、高齢化社会における効果的な施策への提言を検討するための基礎資料を得る目的で実施した。

まず、「おたっしゅ」をどのような角度から検討するかについては、例えば、外観的に見て感性的な表現で言うところの「元気だ」を指標的に考えてみることや介護がいらぬ状態を意

味すると考えること、「あれが出来る、これが出来る」と言う能力的な物差しで評価すること、あるいは医学的な検査値を総合的に見ることで種分けする方法など様々な方法が考えられ、その切り口の違いによって百家争鳴的なものとなってしまう。そこで、本調査は1986年Katz¹⁾が65歳以上の高齢者の自立状態を4つの活動から定義したことを念頭に置きつつ、橋本ら²⁾の求めた自立期間をベースとして、当該年齢の自立期間と同年齢における平均余命との比を「おたっしゅ度」として想定し、まず本県のおたっしゅ度が全国的にみてどの程度のランクづけがされるのかを調べため、手始めに国民生活基礎調査等社会統計³⁾⁻⁵⁾を基に検討を行った。

その結果の1つとして、65歳、75歳、85歳における男女間の「おたっしゅ度」を47都道府県についてプロットした(図1)。いずれも正の相関があり老齢初期である65歳と後期である85歳において高い相関が認められた。これはおそらく身体的な頑健さが残存する65歳や生き抜いていけば選別された結果とも言える85歳においては、おたっしゅという状態に男女間の年代差が認められないのではないかと思われ、「おたっしゅ度」をよりクリアカットな形で考察するには、両者の中間に当たる過渡期の年代を対象にする方がよいと考えられた。

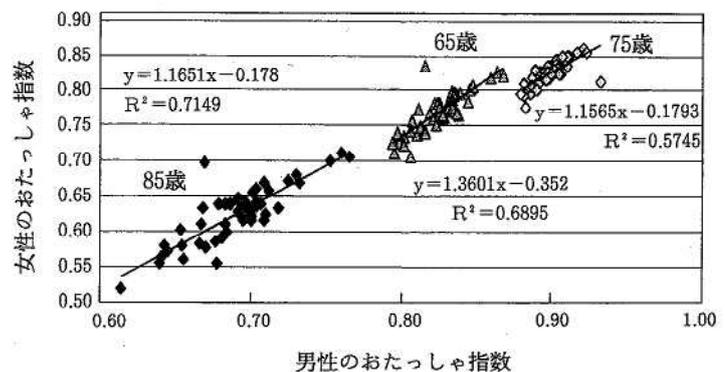


図1 年齢別男女おたっしゅ度の関係

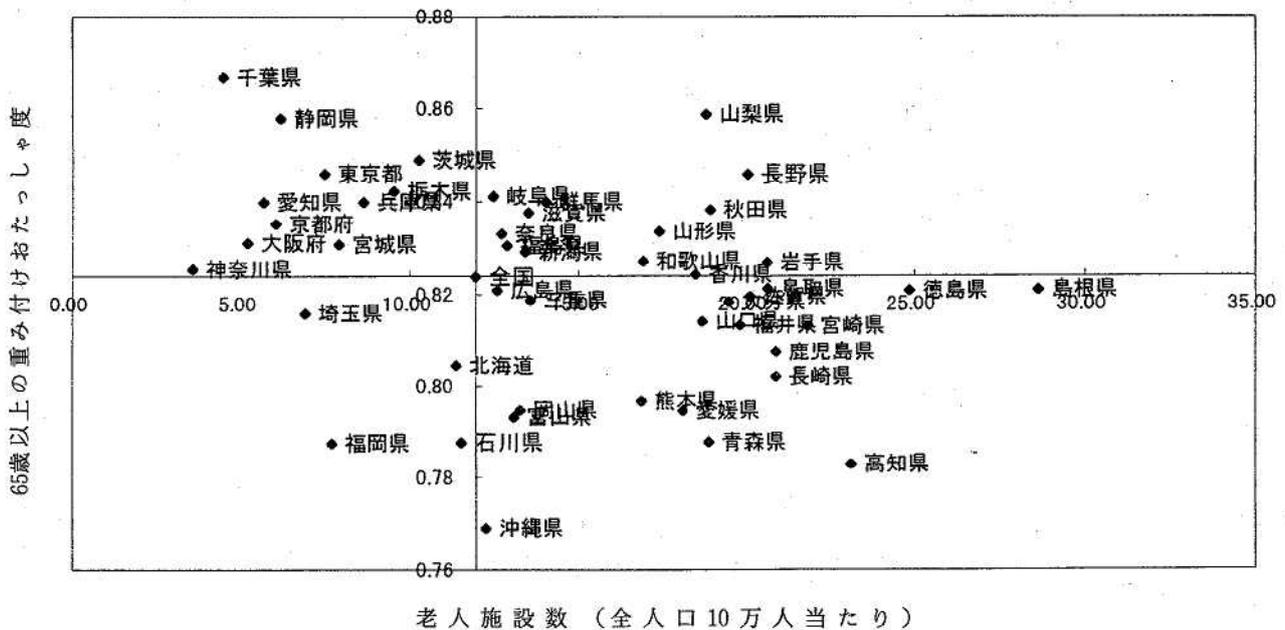


図 4 人口あたり老人施設数と65歳以上の重み付けおたっしゅ度

とどのような関連性があるのかを参考までに一部検討を行った。

(1) 65歳以上のおたっしゅ度と就業率との関係

直感的なイメージから連想される項目すなわち「就業している人は、元気でありお達者であるから働ける」ということは多くの賛同を得る指標として考えられる。

そこで、65歳以上の老齢人口における就業者数を指標としておたっしゅ度を比較した。この際に用いたおたっしゅ度はそれぞれ年齢により異なるほか、人口構成も違うため、対比する65歳以上の老齢人口における就業者割合と整合させるため年齢間の人口構成比で重み付けしたものを代表値として使用した。結果を図2に示した。極めて高い相関関係が得られた。従って、地域の高齢者の包括的活性を表すとも言える「おたっしゅ度」は国勢調査による労働従事者統計から推定可能であることが示唆された。ちなみに石川県は沖縄県と共に低位置にあり長野や東京、千葉等は高位置を付けており、県による地域性の特徴から「おたっしゅ」に関するヒントが得られそうである。

(2) 「おたっしゅ度」と他の統計量との関係

(1)で示した関連を就業種別で検討してみたが、当初予想された、健康によいと思われた農業従事者では余り相関は得られなかった。また、老人施設の設置割合や医師の充足率などの医療関係の充実が「おたっしゅ度」と関連があると予想されるがこの関係は図3、4に見られる

ように医師の充足率とは負の相関があり老人施設では相関は認められなかった。

お達者と言う観点から膨大な社会的な指標との相関関係を洲浜等が⁹⁾報告しているが、本調査でも医療関連で同様な負の結果が得られた。しかしながら地域性と言う観点での検討を組み込んだ解析はまだ不十分なので、今後おたっしゅ度の効果的な施策反映をどうするか検討する必要があろう。

文 献

- 1) Kats S, et al. : N Engl J Med, 17, pp1218—1224 (1983)
- 2) 厚生省大臣房統情報部編：平成7国民生活基礎調査
- 3) 総務庁統計局編：社会生活統計指標 (1988)
- 4) 橋本修二, 尾島俊之, 宮下光令：保健医療福祉に関する地域指標の標準化と妥当性に関する研究, 平成10年度厚生科学研究費補助金報告書
- 5) 厚生省大臣官房統計情報部編：平成7年医療施設(動態)調査・病院報告
- 6) 朝日新聞社：民力 (CD-ROM1999)
- 7) 厚生統計協会：最近の人口動態 (1998)
- 8) 厚生統計協会：国民衛生の動向 (1996)
- 9) 洲浜扶弥, 梯 正之：厚生指標 2000 47(5), 3—11

[短 報]

石川県内におけるPM_{2.5}の現状調査

石川県保健環境センター化学物質・大気科学部 太田 聡・桐元 俊武・横江 斉

キーワード: PM_{2.5}, SPM, PM₁₀, DEP

現在、県内27の測定局で大気中の浮遊粒子状物質(SPM)を常時監視しており、すべての測定局で長期的評価の環境基準を達成する良好な結果を得ている。

しかし、近年、大都市における沿道公害訴訟で自動車排出ガスに含まれる粒子状物質(DEP)がクローズアップされ、また、米国ではSPMの中でも特に粒径の小さな物質に慢性疾患の悪化や肺機能の低下が疑われるとの報告が相次ぎ、SPMに対する関心が高くなっている。

米国EPAでは、1997年、従来の粒径10 μ m以下の粒子状物質(PM₁₀)の基準に加えて、粒径が2.5 μ m以下の粒子状物質(PM_{2.5})に対しても新たな基準を設けることとした。

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

そこで、県内のPM_{2.5}の現状を調べるため、現在SPMの常時監視を行なっている測定局においてPM_{2.5}の質量濃度及びイオン成分分析を行うこととした。

測定は市街地にある三馬測定局(金沢市三馬)で行った。三馬測定局は主要な道路から100m以上の距離があり、常時監視している大気汚染物質の濃度レベルも主要な物質(SO₂, NO₂, O_x, SPM)において県の設置する測定局で中位である。

測定時期は県内のSPM濃度が比較的高濃度になる春及び夏(6月及び9月)とした。

測定局の屋上に米国EPAの規格に準拠するインパクター型分粒器を備えたR&P社製FRM-2000 PM_{2.5}ローボリュームエアサンプラを設置し、1週間(流量16.7l/min)連続吸引し、これを4回行った。同時に多段型分粒器を持つ柴田科学製SL-20 SPMローボリュームエアサンプラ(流量20.0l/min)で同様のサンプリングを行った。サンプルは回収後、開放したシャーレに入れアルミ箔で遮光して40%程度に調湿されたデシケータに24時間以上入れた後、質量を測定し質量濃度を求め、イオンクロマトグラフによってイオン成分(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)の成分分析を行った。

使用したフィルターは、PM_{2.5}用がWhatman製、47 ϕ 、PMPサポート付きテフロンフィルター、SPM用がMILLIPOR製、55 ϕ 、ロシリケートマイクロファイバークラス製アクリル樹脂接着AP20である。

質量濃度算出は、PM_{2.5}では実流量を用い、SPMでは20°C、760mmHgの標準体積に換算した。ただし、イオン成分の質量濃度については両者を比較する必要があることから両者とも実流量で計算している。

イオン成分の算出にあたってはブランクフィルターからの溶出成分との差を求めている。

測定の結果は図1、2に示すとおり、PM_{2.5}の質量濃

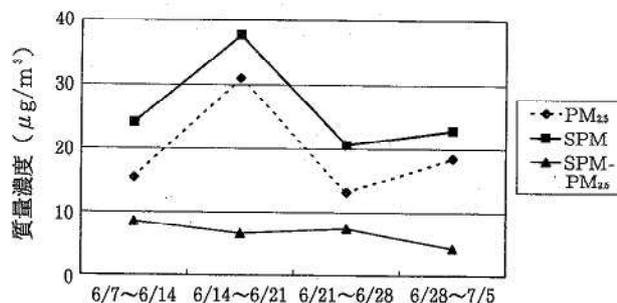


図1 測定結果(6月)

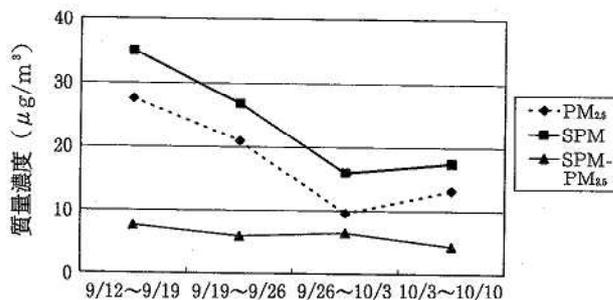


図2 測定結果(9月)

表 日米におけるPM_{2.5}測定方法の相違点

	日 本	米 国
サンプルフィルタの調湿	フィルタは湿度20~30°C, 相対湿度50±5%に保たれた恒湿恒湿の部屋(天秤湿等)に24時間以上放置	フィルタの調整 すべての使用されるサンプルフィルタは, サンプリングの前と後の秤量の前に速やかに状態を整えなければならない ・温度20-23°C ・温度制御24時間以上で±2% ・相対湿度でおおむね30-40% ・湿度制御24時間以上で±5% ・調整時間24時間以下にならないこと
質量濃度計算に用いる吸引大気量	20°C, 101.3kPa に換算	実流量

度は6月が13~31 μg/m³, 9月が10~28 μg/m³で, SPMは6月が21~38 μg/m³, 9月が16~35 μg/m³であった。

全期間を通してのPM_{2.5}/SPMの割合は60~82%であった。この割合は他都府県で行われているPM_{2.5}の調査で得られた割合(北九州市40.8~75.6%¹⁾, 東京都70~90%²⁾, 兵庫県45~80%³⁾, 大阪府60%程度⁴⁾)とほぼ同レベルである。

ただし, 9月に行ったサンプリングのうち9月12日~19日まではちょうど三宅島噴火の影響による全県的なSO₂及びSPM濃度上昇時に当たっている。

求められたPM_{2.5}/SPMの割合を利用して, 三馬測定局のPM_{2.5}年平均値を計算してみると, 平成12年度三馬

測定局SPM年平均値は23 μg/m³であることから, PM_{2.5}年平均値は14~19 μg/m³となり, 三馬測定局では米国EPAがPM_{2.5}に対して設けている年平均値の基準, 15 μg/m³(日平均65 μg/m³)に近い値となった。

PM_{2.5}の測定については米国EPAの方法と先にあげた国が暫定的に定めたマニュアルで大きな差が見られることから(表), このEPAの基準がそのまま国内に適用されるものではない。

SPMとPM_{2.5}の質量濃度の差を見てみると, PM_{2.5}やSPMの質量濃度変化に比べて6月, 9月を問わず大きな変化がなく, ほぼ一定している。

イオン成分を図3, 4, 5, 6に示す。イオン成分では6月, 9月のサンプルともに他の報告に見られる

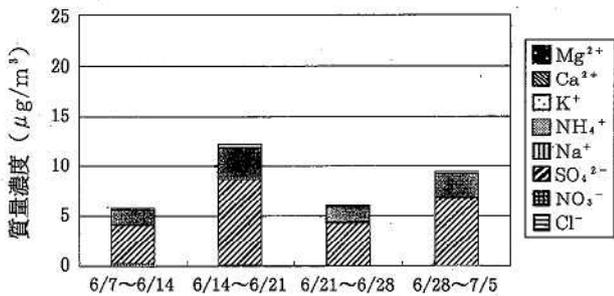


図3 PM_{2.5}イオン成分(6月)

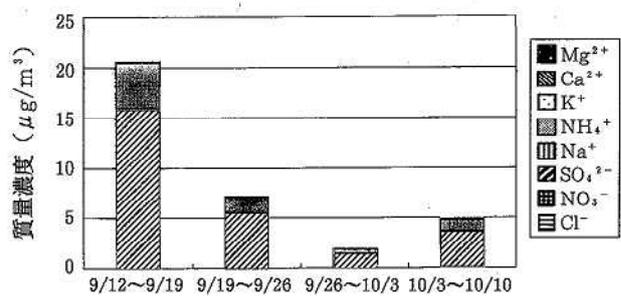


図4 PM_{2.5}イオン成分(9月)

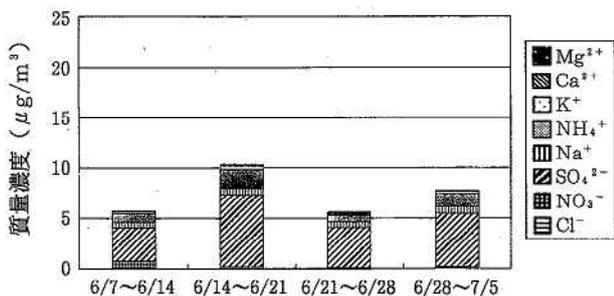


図5 SPMイオン成分(6月)

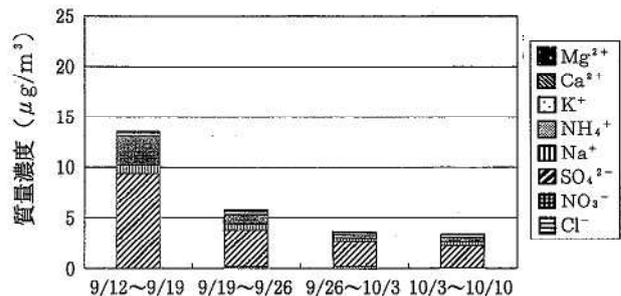


図6 SPMイオン成分(9月)

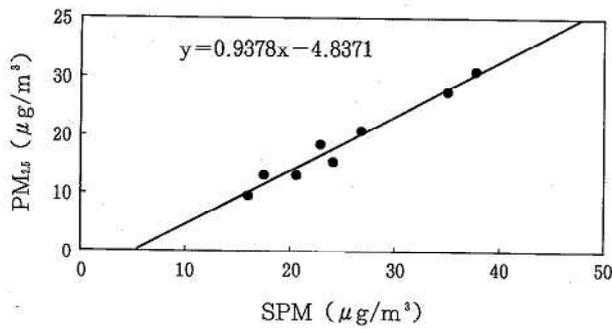


図7 PM_{2.5}・SPM 相関図

NO₃⁻, Cl⁻がほとんど見られない²⁾。

PM_{2.5}とSPMのイオン成分の比較では、PM_{2.5}のイオン成分の質量濃度とSPMのイオン成分の質量濃度がほぼ等しいことからSPMのイオン成分の大半は粒径2.5 μm以下の微小粒子として存在していると考えられる。このことと先のPM_{2.5}とSPMの質量濃度における差がほとんど一定であることから三馬測定局におけるSPM

の質量濃度変化はPM_{2.5}の質量濃度変化に依存していることがわかる。図7にPM_{2.5}とSPMの相関図を示す。

PM_{2.5}は自動車排出ガス(特にDEP)との関連性が指摘されていることから、今後、より車両の影響の大きい測定局や、反対に車両の影響の少ない測定局での調査を行い、今回の結果との比較を行う予定である。

参考文献

- 1) 嵐谷奎一, 杉真由美, 小蘭智子, 溝邊香織, 保利一, 富田昌弘: 第40回大気環境学会講演集, 322 (1999)
- 2) 齊藤勝美, 世良耕一郎, 平野耕一郎, 白井 忠: 第40回大気環境学会講演集, 324 (1999)
- 3) 小坂 浩, 小山大八郎, 吉村 陽, 玉置元則: 第40回大気環境学会講演集, 553 (1999)
- 4) 船坂邦弘, 宮崎竹二, 神浦俊一, 鶴保謙四郎: 第41回大気環境学会講演集, 98—99 (2000)

石川県保健環境センター研究報告書投稿規定

石川県保健環境センター（以下「センター」という。）研究報告書の投稿規定を次のとおり定める。

1 編 集

センター研究報告書の編集は、年報等編集委員会（以下「編集委員会」という。）が行う。

2 編集委員会構成

編集委員会は所長を委員長とし、次長、部長及び室長を委員とする。

3 投稿者の規定

投稿者は原則としてセンター職員とする。

4 報告書の内容

センター職員が行った調査研究で、印刷物として未発表のものとする。ただし、抄録についてはこの限りではない。

5 報告の種類

報告は、総説、報文、資料、短報及び抄録の5種類とする。

(1) 総 説

複数年にわたる連続した研究報告を総合的にまとめたもの、複数の部門で行われた研究報告を総合的にまとめたものまたはひとつの主題に関する内外の研究報告を総括的にまとめたもののいずれかで、形式は自由とし、英文タイトルを付記する。

(2) 報 文

新知見を含むまとまった研究報告で、形式はおおむね、はじめに、材料と方法、成績、考察、まとめ、謝辞、付記及び文献の順とし、英文タイトルを付記する。

(3) 資 料

既知の方法による調査、試験検査の結果又は統計等をまとめたもので、形式は報文に準じ、英文タイトルを付記する。

(4) 短 報

断片的な研究であっても、新しい事実で価値のあるデータを含む報告で、形式は報文に準ずるが見出しはつけない。

(5) 抄 録

当該年度に他誌に掲載された論文の抄録で、表題名、著者名、所属名、掲載誌名、巻（号）、始ページ—終ページ、発行年及び紹介文の順に掲載する。

6 投 稿

本誌に原稿の投稿を希望する者は、その原稿を本投稿規定ならびに「研究報告書原稿執筆要領」に従って作成しなければならない。

投稿原稿の長さは、原則として表1に示すページ数（図、表などを含む刷り上がりページ数）以内とする。ただし、編集委員会が認めた場合は、この限りではない。

表1 原稿の最大ページ数

原稿の種類	総 説	報 文	資 料	短 報	抄 録
ページ数	12	8	6	3	1

7 原稿の提出及び審査

原稿は所属部長又は室長の校閲を経て、編集委員会に提出する。

提出された原稿は、編集委員会において審議のうえ採否、掲載区分及び掲載順序を決定する。

原稿の審査及び表現、用語等の統一化は編集委員会で行い、必要な場合には投稿者に内容の変更、表現の統一化

のための作業あるいは内容の確認などを求めることがある。

8 校 正

初校は著者校とし、誤植の訂正に止め、内容の変更をしてはならない。

9 そ の 他

その他必要な事項は編集委員会で協議する。

この投稿規定は、昭和54年4月1日から適用する。

昭和57年4月1日一部改正
昭和62年7月1日一部改正
平成6年6月1日一部改正
平成10年7月2日一部改正

石川県保健環境センター研究報告書原稿執筆要領

研究報告書投稿規定第6項に基づく原稿執筆要領を、次のとおり定める。

〔原稿の執筆〕

- 原稿はA4判でワープロによる左横書き（25字×46行、左詰め、2ページで仕上がり1ページに相当）とする。
 なお、手書きの場合はA4判で左横書き（25字×23行、4ページで仕上がり1ページに相当）とするが、できるだけワープロによることが望ましい。

〔文 体〕

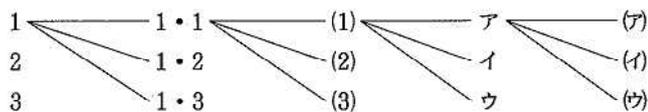
- 1 原稿は原則として新仮名遣い、新送り仮名、平仮名混じり国語文とし、簡潔で理解し易い表現にする。止むを得ぬ学術用語、地名、人名などのほかは常用漢字を用いる。
- 2 欧文はタイプ印字若しくは明瞭なブロック体とする。

〔表 題〕

- 3 表題はなるべく短くまとめ、本文とは別の用紙に書く。続報の場合は必ず副題を付ける。
- 4 表題又は副題の下に1行あけて所属名（部室まで）と著者名を連記する。
- 5 総説、報文、資料には英文の表題、副題、著者名及び所属名を和文の下へ1行あけてタイプ印字する。
- 6 総説、報文、資料、短報及び抄録には、報告の内容を的確に示す3～5語のキーワードを付記する。
- 7 報告の一部若しくは全部を学会等に発表した場合には、最下段に発表学会名、発表年月日及び開催地名を明記する。

〔本 文〕

- 8 本文は表題とは別の用紙に新しく書き出す。
- 9 本文の構成はおおむね 1 はじめに、2 材料と方法、3 成績、4 考察、5 まとめ の順とし、1行あけて謝辞及び付記を記載する。文献は別の用紙に書き出す。ただし、総説の形式はこれらにとらわれず自由とする。
- 10 項目を細別するときの見出し符号は、次の順序で用いる。



ただし、考察とまとめはポイントシステムをとらず、(1), (2), (3) とする。

- 11 ポイントシステムとその見出しはゴシック体とする。短報は見出しを付けない。
- 12 文の書き出しは1字あける。行を改めるときも同じ。
- 13 句読点は「，」及び「。」、かっこは「（ ）」を用いることとし、それぞれ1字に数える。ただし、句読点が行の頭に出る場合は、前の行の右欄外に書く。
- 14 数字は成語となっているもの以外はアラビア数字を用い、1こま2字とする。小数点、コンマ等の記号も数字に準じて記載する。
- 15 数量の単位は原則としてメートル法により、慣用されている記号、略号を用いる。
- 16 物質名、術語等で慣用されているものはそれに従う。物質名には化学式を用いない。
- 17 生物名（和名）はカタカナ書きとし、その学名はイタリック体とする。
- 18 外国語の地名、人名は原則として欧語を用いる。
- 19 本文中の人名は姓のみとする。なお、人名が複数の場合は列記しないで、最初の人名のあとに「ら」を付け、年号は原則として省く。
- 20 用語を略記するときは、最初に必ず正式な名称を共に示す。

〔書体の指定〕

- 21 印刷時の書体を原稿中で指定するときは、ゴシック体は必要ある文字の下に ~~~~~ 線を、イタリック体は _____ 線を、スモールキャピタル体は ——— 線をそれぞれ朱書する。

〔表と図〕

- 22 表と図は重複を避け、本文の論旨展開に必要な最小限なものに留める。これ以外の基礎資料となる表や図は、著者の責任において適当な媒体で保管することとし、研究報告書には掲載又は添付をしない。

- 23 表や図は、本文とは別に1つごとにA4判の用紙に書き、番号と表題を付ける。
- 24 番号と表題は、表では表の上部に、図では図の下部に表示し、説明、注釈は表や図の下部に記載する。
- 25 番号、表題、説明及び注釈は和文、欧文のいずれでもよいが、欧文の場合は本文での引用にも欧文の番号を用いる。
- 26 表や図に用いる文字は書体を指定することができる。
- 27 表や図の本文中への挿入位置は、原稿用紙の右欄外に「←表1」、「←図1」のように朱書する。
- 28 表や図は原則として、その幅を刷り上り8cm(半ページ幅)又は16.6cm(全ページ幅)とするが、特に大きさを指定したいときは、表や図の原稿の右下に刷り上りの大きさを朱書する。
- 29 表の周囲は枠で囲まないのを原則とし、縦、横の罫は差し支えない限り省く。
- 30 チャートや写真はなるべく用いない。

〔引用文献〕

- 31 文献は本文の引用個所の右肩に¹⁾、²⁾³⁾、⁴⁾⁻⁶⁾のように記載し、本文とは別の用紙に一括して引用番号順に1文献ごとに行を改めて記載する。
- 32 文献の略名は、邦文誌は日本自然科学学術雑誌総覧、欧文誌は、Chemical Abstract及びCumulative Indexed Medicusに従って記載する。上記に指示のないものは、原則として略名を用いない。
- 33 雑誌の場合は、著者名：雑誌名、巻(ゴシック体で記載)(号)、始ページ-終ページ(発行年)の順に記載する。
- 34 単行本の場合は、著者名：書名、版(編者名)、p 始ページ-終ページ、発行所名、発行地(発行年)の順に記載する。
- 35 著者名は姓名を記載する。欧文名はファミリーネームを先にすべて大文字で記載し、ファーストネームは頭文字のみを大文字とする。(例：PAULING, Linus C., DING Yunchung)
- 36 共著の場合は、原則として全員の姓名を記載する。
- 37 巻数は、ゴシック体にする。
通巻ページのあるものは、号を省略する。
ページは原則として通巻ページを記載する。
- 38 重版又は改訂版のない単行本は版の記載を省略する。単行本の全内容を総括的に引用した場合は、ページの記載を省略する。

〔謝辞と付記〕

- 39 謝辞は本文の最後に1行の余白をあけて書き出す。見出しは付けない。
- 40 付記は謝辞に引続き行を改めて記載する。見出しは付けない。

石川県保健環境センター研究報告書 (第38号)

平成 13 年 12 月 発行

金沢市太陽が丘 1 丁目 11 番地 (〒 920-1154)

発行所 石川県保健環境センター

☎ (076) 229-2011

金沢市浅野本町 141 (〒 920-0841)

印刷所 徳野印刷株式会社

☎ (076) 251-5511
