

---

# 石川県保健環境センター研究報告書

第 39 号

(平成13年度)

---

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



2 0 0 2

石川県保健環境センター

# 目 次

## (報 文)

- 健康者から分離された腸管出血性大腸菌の菌学的特性 …………… 倉本 早苗ほか … (1—7)
- 牛乳の異味・異臭要因 (その1)  
— 化学物質の移行 — …………… 澤田 道和ほか … (8—15)
- 室内空气中揮発性有機化合物の一斉分析 …………… 澤田 道和ほか … (16—24)
- メコバラミン錠の溶出試験における問題点について …………… 安田 和弘ほか … (25—29)
- 光触媒を利用した化学物質の分解に関する検討 (第1報) …………… 甕 幹夫ほか … (30—34)
- 大根の部位別及び生育土壌の放射能濃度について …………… 中山 哲彦ほか … (35—38)
- 陽イオン交換樹脂法によるカルシウムとストロンチウムの分離の検討 …………… 中山 哲彦ほか … (39—44)

## (資 料)

- 石川県の2001/2002シーズンにおけるインフルエンザの流行状況について…………… 米澤由美子ほか … (45—49)
- 石川県における腸管出血性大腸菌感染症の発生状況と分離菌株の菌学的特性  
— 平成12年・13年の成績 — …………… 黒崎 直子ほか … (50—54)
- 感染性胃腸炎におけるウイルス検索結果について …………… 大矢 英紀ほか … (55—57)
- 食品苦情事例 (その4) …………… 大西 道代ほか … (58—60)
- 異臭味牛乳事故における原因物質検査について …………… 中村 朋子ほか … (61—64)
- 七尾南湾の水質について …………… 橋田 哲郎ほか … (65—71)
- 平成13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 … (72—76)
- フィルターバック法による乾性沈着調査について …………… 横江 齊ほか … (77—80)
- 固相マイクロ抽出法による農薬分析の迅速化に関する検討 …………… 原田由美子ほか … (81—86)
- 環境放射線バックグラウンド調査結果 (平成13年度) …………… 山岸 喜信ほか … (87—94)
- 石川県におけるフォールアウト調査結果 (平成13年度) …………… 堀 秀朗ほか … (95—97)

## (短 報)

- 石川県内におけるPM<sub>2.5</sub>の現状調査 (その2) …………… 太田 聡ほか … (98—100)
- ダイオキシン類測定におけるクロマトグラム上のピーク分離改善に関する検討 …… 岡 秀雄ほか … (101—106)

## (抄 録)

- 仮想的評価法によるがん検診及び受診勧奨パンフレットの便益分析 …………… 新 広昭 …… (107—111)
- Prevalence and Variation of Influenza A (H1N1) virus. …………… 尾西 一 …… (112)
- 石川県保健環境センター研究報告書投稿規定 …………… (113—116)

〔報 文〕

## 健常者から分離された腸管出血性大腸菌の菌学的特性

石川県保健環境センター感染症部 倉本 早苗・黒崎 直子・芹川 俊彦

キーワード：*eaeA* 遺伝子，腸管出血性大腸菌，定期検便，病原性関連遺伝子，菌学的特性

### 1 はじめに

腸管出血性大腸菌 (Enterohemorrhagic *E. coli*: 以下 EHEC) は、1982年に米国オレゴン州およびミシガン州において発生した EHEC O157:H7 (以下 O157) による集団下痢症<sup>1)</sup>の臨床症状から命名され、その後、欧米諸国で多くの事例が報告されている。わが国では、1984年に初めて O157 による散発例が報告され、1990年の埼玉県浦和市の幼稚園における集団発生例<sup>2)</sup>で本感染症への関心が急速に高まった。

1996年、大阪府を中心に O157 による感染症が多発<sup>3)</sup>し、同年厚生省が腸管出血性大腸菌感染症を指定伝染病としたことから、給食調理従事者や食品製造業者等の定期検便の検査項目に EHEC が追加された。一方、石川県では、芹川ら<sup>4)</sup>が EHEC のスクリーニングに Beutin 培地<sup>5)</sup>を用いた方法が有用であることを報告し、その後保健所および民間等の検査センターなどでは検便検査に本培地を使用してきた。本培地を使用することにより、それ以前は検出が困難であった市販の免疫血清にない型 (OUT) の EHEC の検出が容易になり、その結果、本培地の使用以前に比べ EHEC の検出率が約10倍に向上し、健常者から約0.02%の割合で分離される<sup>6)</sup>ことが明らかになった。しかし、これらの健常者から分離される EHEC には、患者から分離されたことのない血清型が多くみられ、その病原性については明らかになっていない。そこで、健常者由来 EHEC の起病性を明らかにするための第一段階として、患者由来株との菌学的特性を比較検討した。

### 2 材料および方法

#### 2・1 使用菌株

平成8年6月より平成14年3月までに、石川県で分離された、健常者(無症状)由来 EHEC 86株、患者由来 EHEC 83株、患者接触者(無症状)由来 EHEC 15株の計184株を用いた。

なお、健常者由来 EHEC は全て給食調理職員等の定期検便で分離された菌株である。

#### 2・2 調査項目および方法

##### (1) 各種生化学性状試験

糖分解試験、リジン脱炭酸反応、インドール産生能、ソルビット分解能、 $\beta$ -グルクロニダーゼ産生性などについて、TSI 培地、CLIG 培地など各種性状培地を用いて比較した。

##### (2) 薬剤感受性試験

BBL 社のミューラーヒントン II 寒天培地を用い、平成9～11年度厚生科学研究「O157感染症の菌学的特性に基づく動向調査に関する研究」<sup>7)</sup>で使用された薬剤、即ちペニシリン系から ABPC、セフェム系から CTX、アミノグリコシド系から GM, KM, SM, テトラサイクリン系から TC, キノロン系から CFPX, NA, その他 CP, TMP, FOM, SXT の12薬剤について KB 法で実施した。

##### (3) Enterohemolysin 産生試験

自家製 Beutin 培地を用い、37°C, 24hr (48hr) 培養後の溶血の有無により判定した。なお、3hr 培養後に溶血を示したものは  $\alpha$ -hemolysin を産生する株として判定から除いた。

##### (4) 病原性関連遺伝子の検出

平成11・12年度厚生科学研究「地方衛生研究所の調査研究機能の強化に関する研究」で報告されている方法に従い PCR 法で検出した<sup>8)</sup>。標的遺伝子は、腸管付着に関与する遺伝子で作用機序が異なる *eaeA* (外膜タンパクを制御する遺伝子)、*aggR* (繊毛形成に関する遺伝子)、

Some Characteristics of Enterohemorrhagic *Escherichia coli* from healthy persons. by KURAMOTO Sanae, KUROSAKI Naoko and SERIKAWA Toshihiko (Infectious Diseases Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

*bfpA* (繊毛構造遺伝子) および腸管凝集性大腸菌 (以下 EA<sub>gg</sub>EC) が産生する耐熱性毒素様毒素 (以下 EAST 1) 産生遺伝子の *astA* の 4 種類である。

(5) パルスフィールドゲル電気泳動 (PFGE) 法による遺伝子解析

分離菌株のうち O91 : H14 株について、PFGE 法による遺伝子解析を実施した。方法は、平成12・13年度厚生科学研究「パルスフィールドゲル電気泳動法の標準化及び画像診断を基盤とした分散型システムの有効性に関する研究」<sup>9)</sup> で報告されている方法に従った。即ち、菌体を制限酵素 *Xba* I で処理した後、電圧 6 V/cm、アングル 120°C、パルスタイム 4—8 秒 9 時間、8—50 秒 13 時間の条件で、CHEF-DR III System (Bio-Rad) を用いて泳動した。

3 調査結果

3・1 分離菌株の菌学的特性

(1) 血清型

分離菌株の血清型は、患者および患者接触者 (以下接触者) 由来株では、O157 が 77 株、O26 が 16 株、O103 が 2 株、O111、O118 および O121 がそれぞれ 1 株ずつの 6 種類であったのに対し、健康者由来株では O91 が 39 株、O26 が 7 株、O103 が 6 株、O157 が 6 株など 19 種類に及んだ (図 1)。

(2) 各種生化学性状

各種生化学性状について比較した結果、由来による差異は無かった (表 1)。

(3) 薬剤感受性

薬剤感受性試験において 1 剤以上の薬剤について耐性を示した株数は、患者および接触者由来 98 株中 22 株 (22.4%)、健康者由来 86 株

中 38 株 (44.2%) で、両者の間に有意差を認めた ( $P < 0.05$ ) (表 2)。また、その耐性パターンは、患者および接触者由来株では、ABPC のみ並びに ABPC、TC の 2 剤に耐性を示す株が各々 6 株 (各 27.3%)、SM、TC の 2 剤に耐性を示す株が 4 株 (18.2%) などであった。一方、健康者由来株では、TC のみに耐性を示す株が 13 株 (34.2%) で最も多く、次いで SM、TC の 2 剤に耐性を示す株が 9 株 (23.7%)、ABPC のみに耐性を示す株が 5 株 (13.2%) などであった。

(4) Enterohemolysin 産生

Enterohemolysin 産生試験の結果、患者および接触者由来 98 株中 97 株 (99.0%)、健康者由来 86 株中 84 株 (97.7%) が Enterohemolysin 産生であり、由来による差異は無かった。

(5) 病原性関連遺伝子の保有状況

病原性関連遺伝子の保有状況については、腸管付着に關与する遺伝子である *eaeA* を保有していた株数が、患者および接触者由来株は 100% であったのに対し、健康者由来株では 86 株中 25 株 (29.1%) であった (図 2)。なお、由来に關係無く、O26 および O157 は全株が *eaeA* を保有していた。また、健康者由来株において、O26 と

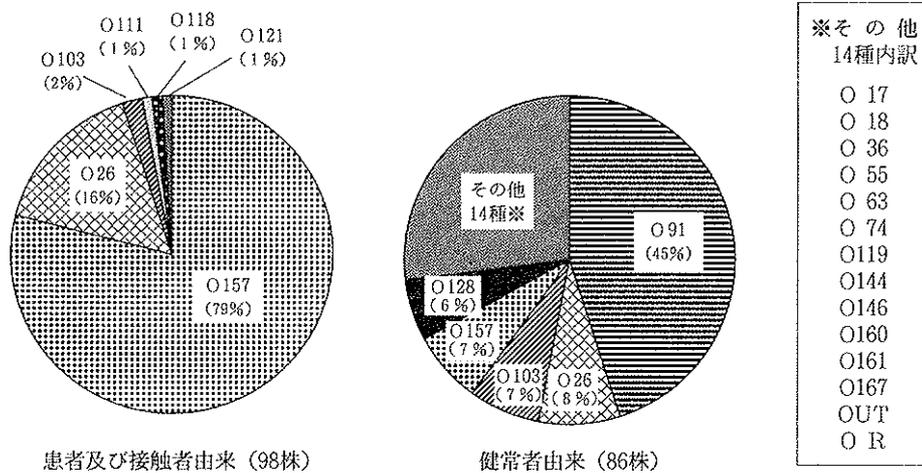


図 1 分離菌株の血清型

表 1 各種生化学性状

由来	O 血清型	被検株数	乳糖・白糖分解		ブドウ糖分解		リジン脱炭酸		インドール産生		ソルビット分解		β-グルクロニダーゼ産生	
			+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
患者及び接触者	O157	77	77*	0	76	1	77	0	77	0	0	77	0	77
	O157以外	21	21	0	21	0	20	1	21	0	21	0	20	1
健康者	O157	6	6	0	6	0	6	0	6	0	0	6	0	6
	O157以外	80	80	0	80	0	80	0	77	3	80	0	80	0

\*菌株数

表 2 分離菌株の薬剤耐性パターン

由来	血清型 / 毒素型	被検株数	感受性株数	耐性株数	耐性パターン
患者 及び 接触者	O 26 : H11/VT1	16	13	3	SM(1), ABPC(2)
	O103 : H2/VT1	2	1	1	ABPC, KM, TC(1)
	O111 : HNM/VT1	1		1	TC, NA(1)
	O118 : H2/VT1	1	1		
	O121 : HAag/VT2	1	1		
	O157 : H7/VT1+2, VT2	70	54	16	ABPC(4), TC(2), ABPC, TC(5), SM, TC(4) ABPC, SM, TC(1)
	O157 : HNM/VT1+2, VT2	7	6	1	ABPC, TC(1)
計 98 株 : 耐性 22 株 (22.4%)					
健 常 者	O 17 : HUT/VT1	1	1		
	O 18 : HNM/VT1	1	1		
	O 26 : H11/VT1	7	7		
	O 36 : H43/VT1+2	1		1	ABPC(1)
	O 55 : HNM/VT1	1		1	SM(1)
	O 63 : HNM/VT1	1	1		
	O 74 : HUT/VT1	1		1	SM(1)
	O 91 : H14/VT1, VT1+2	22	9	13	TC(3), ABPC(2), SM, TC(6), ABPC, SM(1), ABPC, SM, TC(1)
	O 91 : H15/VT1	2		2	SM(1), SM, TC(1)
	O 91 : HNM/VT1, VT1+2	14	8	6	TC(5), ABPC, SM, TC(1)
	O 91 : HUT/VT1	1		1	NA(1)
	O103 : H2/VT1	6	2	4	TC(2), ABPC, TC, KM(2)
	O119 : HNM/VT1	1	1		
	O128 : H2/VT1, VT1+2	3	3		
	O128 : H45/VT2	2		2	TC(2)
	O144 : HNM/VT2	2	2		
	O146 : H21/VT1	1		1	ABPC, SM(1)
	O157 : H7/VT1+2, VT2	6	6		
	O160 : HNM/VT2	1	1		
	O161 : H2/VT1	1	1		
	O167 : H19/VT1+2	1	1		
	O R : HNM/VT1	4		4	ABPC(1), SM(1), TC(1), SM, TC(1)
O R : H14/VT1	1	1			
OUT : HUT/VT1	2	1	1	SM, TC(1)	
OUT : HAag/VT1	1		1	ABPC(1)	
OUT : HNM/VT1	1	1			
OUT : H50/VT1+2	1	1			
計 86 株 : 耐性 38 株 (44.2%)					

O157を除いた73株中で *eaeA* を保有していたのは12株 (16.4%) のみであった (図3)。その他の病原性関連遺伝子の保有状況については、*eaeA* を保有する株の一部が *astA* を保有していたが、由来による差異は無かった (表3)。

(6) O91 : H14株の遺伝子解析

健常者から最も多く分離された O91:H14 21株について PFGE 法による遺伝子解析を行ったところ、No. 3 と No. 4, No.16とNo.20およびNo.21がそれぞれ泳動パターンが一致した。そのうちNo.20とNo.21は家族内感染と

考えられたが、その他についての感染経路等は確認できなかった。その他の菌株は多種多様なパターンを示した (図4)。

4 考 察

患者および接触者由来株から分離された株の血清型は O26, O157など6種類であったのに対し、健常者由来株ではO91, O26, O103など19種類に及んだ。由来により血清型に差異を認めたと、平成8年に当県で発生した O108集団下痢症<sup>10)</sup>の事例や、他県でのO103による集団

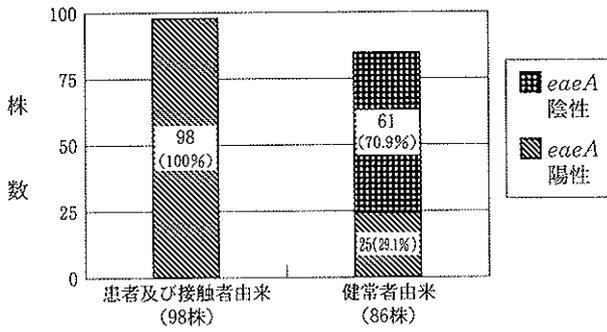


図2 eaeA 遺伝子の保有状況

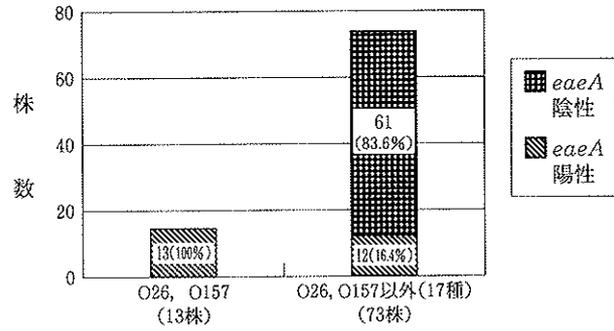


図3 健常者由来 EHEC の血清型と eaeA 遺伝子の保有状況

表 3 分離菌株の病原性関連遺伝子保有状況

由来	血清型		毒素型	被検菌株	保有遺伝子パターン			陰性
	O群	H型			eaeA astA	eaeA	計	
患者及び接触者	O 26	11	VT1	16	6	10	16	
	O103	2	VT1	2		2	2	
	O111	NM	VT1	1		1	1	
	O118	2	VT1	1		1	1	
	O121	Aag	VT1	1		1	1	
	O157	7, NM	VT1+2, VT	77	3	74	77	
	小計			98	9.2%	89	98	100%
健常者	O 17	UT	VT1	1				1
	O 18	NM	VT1	1				1
	O 26	11	VT1	7	4	3	7	
	O 36	43	VT1+2	1				1
	O 55	NM	VT1	1				1
	O 63	NM	VT1	1				1
	O 74	UT	VT1	1		1	1	
	O 91	14, 15, NM, UT	VT1, VT1+2	39		1	1	38
	O103	2	VT1	6		5	5	1
	O119	NM	VT1	1		1	1	
	O128	2, 45	VT1, VT2, VT1+2	5				5
	O144	NM	VT2	2		1	1	1
	O146	21	VT1	1				1
	O157	7	VT2, VT1+2	6		6	6	
	O160	NM	VT2	1				1
	O161	2	VT1	1		1	1	
	O167	19	VT1+2	1				1
O R	14, NM	VT1	5				5	
OUT	50, NM, Aag, UT	VT1, VT1+2	5		2	2	3	
小計			86	4.7%	21	25	61	70.9%

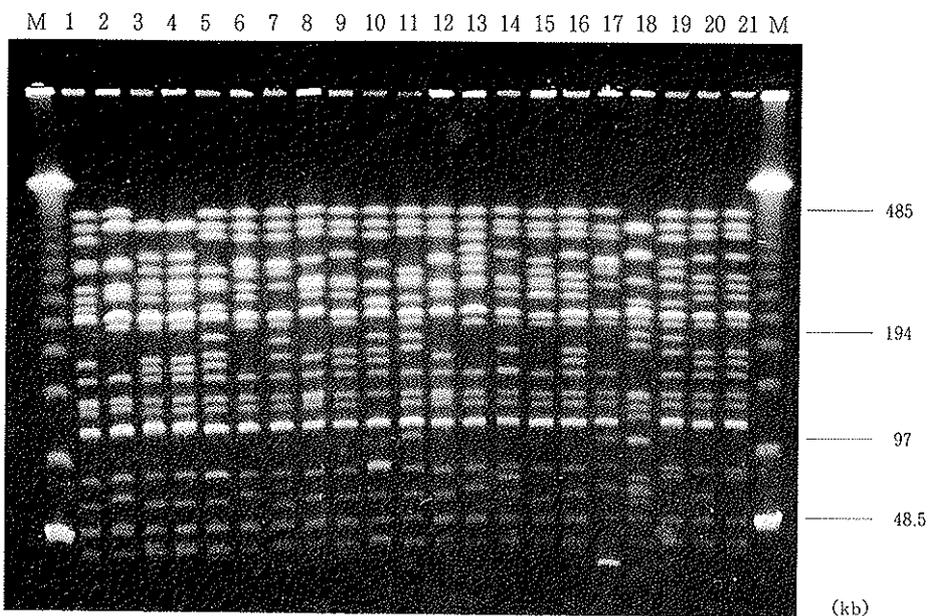
下痢症の発生事例<sup>10)</sup>から考えて、血清型のみで病原性を判断することは誤りを犯す危険がある。

1 剤以上の薬剤に耐性を示した株数は、患者および接触者由来98株中22株 (22.4%)、健常者由来86株中38株

(44.2%) で、両者の間に有意差を認めた。その理由として、両者の血清型に差があることから、血清型と薬剤耐性に関連する遺伝子の保有との間に関連性がある可能性、また健常者は無症状のために菌が検出されにくく腸

制限酵素: *Xba* I

泳動条件: 4 to 8 sec 9 hour, 8 to 50 sec 13 hour



M: Size Marker (Lambda Ladder)

No.	分離年月	氏名 (年, 性)	VT	PFGE
1	1997/ 9	K. K (37♀)	VT1	
2	1997/10	N. 不明 (20♀)	VT1	
3	1998/ 9	S. K (48♀)	VT1	} 同一パターン (関連性不明)
4	1998/10	S. K (60♀)	VT1	
5	1998/11	F. M (31♀)	VT1	
6	1998/12	M. K (49♂)	VT1	
7	1999/ 2	N. M (31♀)	VT1	
8	1999/ 2	S. K (42♀)	VT1	
9	1999/11	K. K (不明♀)	VT1	
10	2000/ 1	K. M (49♀)	VT1	
11	2000/ 2	I. M (45♀)	VT1	
12	2000/ 2	M. T (不明♀)	VT1	
13	2000/ 8	I. T (17♂)	VT1	
14	2000/11	S. Y (47♀)	VT1	
15	2001/ 5	I. T (58♀)	VT1	
16	2001/ 6	U. S (49♂)	VT1	No.21, 21と同一パターン
17	2001/10	A. T (36♀)	VT1	
18	2001/10	N. K (22♀)	VT1+2	
19	2001/10	S. A (46♀)	VT1	
20	2001/10	K. M (29♂)	VT1	} 同一パターン (夫婦)
21	2001/10	K. M (27♀)	VT1	

図 4 O91:H14 の遺伝子解析結果

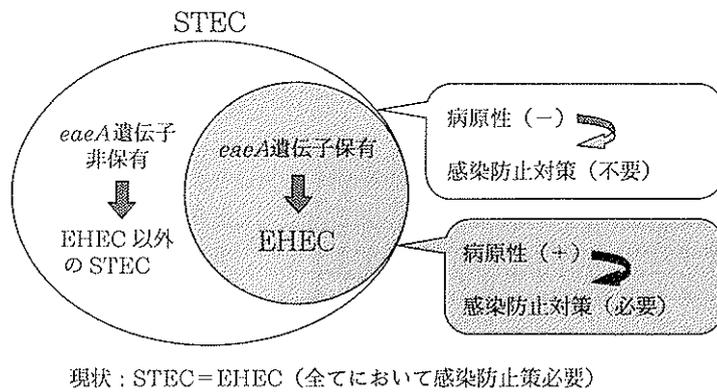


図5 志賀毒素産生性大腸菌 (STEC) と腸管出血性大腸菌 (EHEC) の関係

管内により長時間存在し、より多くが耐性を獲得した可能性などが考えられる。今後は、その有意差の原因を説明すると共に起病性との関連性の有無も検討する必要がある。

病原性関連遺伝子の保有状況については、患者および接触者由来の98株全てが腸管付着遺伝子 *eaeA* を保有していたのに対し、健常者由来の86株のうち *eaeA* を保有していたのは25株 (29.1%) に過ぎなかった。EHECの病原機構については未解明の部分が多いものの、細胞毒性に関わる Vero 毒素産生遺伝子 (*stx*)、腸管付着に関わる *eae* 遺伝子、溶血に関わる *ehx* 遺伝子などが既に同定されて<sup>13)</sup> おり、また EHEC の病原性発現に *eaeA* が関与していることを示す報告<sup>13)14)</sup> も多い。また、今回の調査結果で、由来に関係なく *eaeA* 保有123株のうち、病原性を発現させた (患者由来) ものは83株 (67.5%) であった。それに対し、*eaeA* 非保有株は全株が発症させていないことから、本調査で健常者から分離された *eaeA* 非保有株が病原性を発現させる可能性は低いと考えられた。

平成11年4月に施行された「感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律」において、腸管出血性大腸菌感染症は3類感染症に位置付けられ、Vero 毒素を産生する大腸菌全てをその起病菌とし、保健所ではその届け出に対し感染拡大防止対策を講じている。しかし、本調査結果から、健常者から分離される EHEC の多くは非病原性と考えられ、感染拡大防止策が不要なのではないかと思われる。一方、現在志賀毒素産生性大腸菌 (以下 STEC) と EHEC は同義語として扱われているが、我々はこれまでの調査結果からこの二つを区別し、Vero 毒素を産生する大腸菌を STEC、そのうち病原性を発現する可能性のある大腸菌のみを EHEC とすべきではないかと考えている。即ち、Vero 毒素を産生する

大腸菌のうち *eaeA* 保有株のみを EHEC とし、3類感染症の起病菌とすべきではないかと考えられる (図5)。

一方、1999年9月に、佐賀県で EHEC O86 (VT2) 感染症による死亡例が報告され、その菌株は *eaeA* を保有していなかった。その後の調査で、本菌株は EAggEC が持つ *aggR* や EAST1 を保有し、EHEC と EAggEC の両方の性格を兼ね備えた新しいタイプの菌であったことが判っている。更に、患者の家族から Vero 毒素陰性の O86 (PFGE パターンが一致) が検出されており、また患者血清中で EHEC O111 に対する抗体価が上昇していたことから、患者

の体内で EHEC O111 の Vero 毒素産生遺伝子が EAggEC O86 に伝達された可能性も示唆されている<sup>15)</sup>。今回の調査結果からは、*eaeA* 以外の病原性関連遺伝子と病原性との間の関連性は確認できなかったが、この事例のように、*eaeA* 以外の関連遺伝子が病原性発現に関与する可能性もまだ残されている。

今後は、更に菌株数を増やして病原性関連遺伝子保有と病原性の関係について検討すると共に、*eaeA* と病原性の関係については、動物感染実験等で立証していく予定である。

## 5 ま と め

健常者由来 EHEC の起病性を明らかにすることを目的に、患者由来 EHEC との菌学的特性について比較検討した。

### (1) 分離菌株の血清型

患者および接触者由来株では O157, O26, O103 などの6種類であったのに対し、健常者由来株では O91, O26, O103, O157 など19種類に及んだ。由来により分離される血清型が異なる傾向が認められたが、血清型により病原性の有無を判断することは、誤りを犯す危険性がある。

### (2) 各種生化学性状

各種生化学性状について比較した結果、由来による差異は認められなかった。

### (3) 薬剤感受性

12薬剤について薬剤感受性試験を行った結果、1剤以上の薬剤に耐性を示した株数は、患者および接触者由来98株中22株 (22.4%)、健常者由来86株中38株 (44.2%) で、両者の間に有意差を認めた。しかし、病原性との関連性については今後更に検討する必要がある。

### (4) Enterohemolysin 産生

Enterohemolysin 産生性については、患者および接触者由来98株中97株 (99.0%)、健常者由来86株中84株 (97.7%) が Enterohemolysin 産生で、由来による差異を認めなかった。

#### (5) 病原性関連遺伝子の保有状況

病原性関連遺伝子の保有状況については、患者および接触者由来の98株全てが *eaeA* を保有していたのに対し、健常者由来86株のうち *eaeA* を保有していたのは25株 (29.1%) に過ぎなかった。なお、由来に関係無く O26 と O157 は全株が *eaeA* を保有し、また健常者由来株のうち O26 と O157 を除いた73株中、*eaeA* を保有していたのは12株 (16.4%) のみであった。その他の病原性関連遺伝子については由来による差異は無かった。

(6) 以上のことから、健常者由来 EHEC の多くは、病原性を発現しない可能性が示唆され、現在行政的に同一に扱われている STEC と EHEC を、*eaeA* の保有状況で区別し、*eaeA* 保有の STEC のみを EHEC として扱えば良いのではないかと思われた。

終わりに、市販の免疫血清で型別不能の菌株について型別を実施して頂いた、国立感染症研究所細菌部の各位に深謝いたします。

## 文 献

- 1) Riley, L. W., Lemis, R. S., Helgerson, S. D. *etal.*, : N. Engl. J. Med., 308, 681—685 (1983)
- 2) 奥山雄介, 淵上博司, 倉園貴至, 山田文也 : 病原微生物検出情報月報, 13, 200—201 (1992)
- 3) 竹田多恵, 吉野健一, Thandavarayan Ramamurthy, 内田 寛, 松田枝里子, Amit Pal : 日本細菌学雑誌, 51(4), 1037—1042 (1996)
- 4) 芹川俊彦, 本庄峰夫, 小倉秀磨 : 石川保環研報, 35, 120—123 (1998)
- 5) Beutin, L., Montenegro, M. A., Ørskov, I., Ørskov, F., Prada, J., Zimmermann, S. And Stephan, R., : J. Clin. Microbiol., 27, 2559—2564 (1989)
- 6) 木村晋亮, 小崎明子, 渡辺美佐子 : 日本臨床微生物学雑誌, 10(1), 1—5 (2000)
- 7) 新興・再興感染症研究事業「O157感染症の菌学的特性に基づく動向調査に関する研究」報告書 (1999)
- 8) 倉本早苗, 黒崎直子, 芹川俊彦 : 石川保環研報, 38, 14—18 (2001)
- 9) 新興・再興感染症研究事業「パルスフィールドゲル電気泳動法の標準化及び画像診断を基盤とした分散型システムの有効性に関する研究」報告書 (2001)
- 10) 水腰久美子, 吉田守孝, 琴坂幸広, 芹川俊彦, 本庄峰夫, 西 正美 : 北陸公衛誌, 23(2), 101—104 (1997)
- 11) 八柳 潤, 木内 雄, 斎藤志保子, 鈴木陽子, 佐藤宏康, 宮島嘉道 : 感染症学雑誌, 73(3), 218—224 (2000)
- 12) 渡辺治雄 : 臨床と微生物, 25(2), 51—56 (1998)
- 13) 八柳 潤, 斎藤志保子, 森田盛大 : 感染症学雑誌, 69(11), 1286—1293 (1995)
- 14) 岡崎充宏, 鈴木恭子, 荒木光二, 浅野紀子, 宿谷菜穂子ほか : 感染症学雑誌, 74(4), 372—377 (2000)
- 15) 上野伸広, 良國謙一郎, 新川奈緒美, 有馬忠行, 榎元磨加, 永田告治 : 衛生微生物技術協議会研究会, 22, 55 (2001)

〔報 文〕

## 牛乳の異味・異臭要因（その1）

## —— 化学物質の移行 ——

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

キーワード：異味・異臭牛乳，牛乳紙容器，ポリエチレンフィルム，アルミ蒸着フィルム，移行化学物質

## 1 はじめに

石川県では，平成10～13年度にかけて牛乳，乳飲料の異味・異臭苦情が延べ8件あった。

このうち，学校給食用牛乳に関連した事故・健康被害事例が，平成11年3月塗装用溶剤の混入事例<sup>1)</sup>，平成13年2月次亜塩素酸ナトリウムの混入事例，平成13年4月及び平成13年9月には原因不明事例と4件立て続けに発生した。

このようなことから，消費者の牛乳に対する不安，不信感が増大し，製造会社の安全管理のあり方や行政の指導が厳しく問われた。

牛乳の異味・異臭を生じる要因として①放牧飼育時の飼料<sup>2)~4)</sup>②生乳成分の変動<sup>5)</sup>③製造時の牛乳の変質（攪拌強度，加熱殺菌等）<sup>6)⑧</sup>④製造時の薬品の混入（次亜塩素酸ナトリウム，アルカリ剤等）⑤製造所や販売所，家庭においての，また，流通過程においての保管時に紙容器を通して牛乳へのガス状化学物質の移行等が考えられる。

特に，牛乳は臭いを吸収し易く<sup>4)</sup>，また，紙容器を通して牛乳への有機溶剤の移行も報告されており<sup>1)7)</sup>，牛乳の紙容器にはガス状の化学物質に対して優れたバリアー性<sup>8)</sup>が求められている。

我が国の牛乳容器は，1965年頃を境にしてガラス瓶のものから，軽くて，保管場所を取らず，使い捨て可能な紙容器へと生産・流通・消費の各過程で急速に普及し，2000年にはガラス瓶が10%，紙容器が86%に様変わりした<sup>9)</sup>。このため，学校給食用の牛乳容器にも本県のように紙容器が使用されている都道府県がみられる。

そこで，牛乳紙容器の改良，流通・販売過程や家庭での保管方法の工夫を編み出し，これらを啓蒙普及するこ

とにより，牛乳の異臭苦情の減少を図ると共に，健康被害発生予防対策の一助とすることを目的として，今回はガス状化学物質に対する牛乳紙容器のバリアー性について暴露・移行実験を実施した。その結果，牛乳の紙容器に関して若干の知見が得られたので報告する。

## 2 実験方法

## 2・1 試 薬

## (1) 標準液及び標準品

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

イ ナフタレン標準品：和光純薬<sup>株</sup>

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

(2) 内部標準液：p-ブロモフルオロベンゼン（以下，PBFBと略す。）1,000  $\mu\text{g/ml}$ メタノール液：東京化成<sup>株</sup>

(3) 標準液希釈用溶媒：残留農薬試験用メタノール（和光純薬<sup>株</sup>）

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

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

## 2・2 試料の調製

## (1) 試 料

試料は，表1に示した市販の紙容器入りの牛乳2種類（M-Y-P，M-T-A）及び煎茶1種類（T-T-A）を用いた。

紙容器は，ポリエチレンフィルム（以下，[PE]と略

表1 検体の種類

種類	製造販売会社	使用フィルム	包装のタイプ	容量
牛乳 (M-Y-P)	Y(株)	[PE]	ゲートルトップ型	200ml
牛乳 (M-T-A)	T(株)	[PE/AL]	ブリックス型	200ml
茶 (T-T-A)	T(株)	[PE/AL]	ブリックス型	200ml

(注) [PE]: ポリエチレンフィルム  
 [PE/AL]: ポリエチレンとアルミ蒸着フィルム

す。)及びポリエチレンとアルミ蒸着フィルム(以下、[PE/AL]と略す。)でラミネートされた2種類の容器であった。

なお、ブランクとして、容積6リットルのデシケータ中に未開封のM-Y-P, M-T-A及びT-T-Aを入れ、室温1°Cで2日間保管したものを牛乳と茶のブランク試料とした。

(2) 標準液添加試料

M-Y-Pのブランク試料1mlに10µlのマイクロシリンジで23成分混合標準液100µg/mlを1µl(100ng)添加したものを標準液添加試料とした。

2・3 移行試験

(1) 移染源と物質

製造時、流通販売時、家庭での保管時に牛乳紙容器を通して牛乳へ移行するガス状化学物質としてキシレン等の芳香剤やパラジクロロベンゼン等の防虫剤が考えられる。そこで、移行実験に用いた移染物質は、これらの物質が含まれる市販の環境水測定用22成分混合揮発性物質標準液とこの標準液に含まれていない家庭で防虫剤として使われるナフタレンとした。

デシケータ(容積6リットル)の下部を移染源<sup>®</sup>とし、22成分揮発性有機化合物0.25mg(メタノールで希釈した250µg/ml標準液1ml)及びナフタレン3.0mg(固体)の移染物質を挿入し放置した。

(2) 実験温度及び時間

試験温度条件は、室温25~28°C(実験室)、5~7°C(低温室)及び-1~2°C(氷温室)の3種類とし、移行実験期間は、牛乳の細菌検査が判明するまで1日間製造会社の保冷庫で牛乳が保管された後出荷されることから2日間として、上記デシケータをそれぞれの部屋で放置した。

(3) 化学物質の移行試料

未開封の牛乳M-Y-PとM-T-A及び茶のT-T-Aの紙容器3個を、上記(1)及び(2)の条件下のデシケータ中に同時に入れて実験し、それぞれを化学物質の移行試料とした。

2・4 標準液及び試料の測定

(1) 標準液の測定

5mlのガスタイトシリンジでエビアン水5mlを取り、10µlのマイクロシリンジで23成分混合標準液1µl及びPFBF(25µg/ml)1µlを加え、25mlのフリット付試料管に導入し、分析に供した。

(2) 試料の測定

牛乳のブランク試料と移行試料については、1mlのガスタイトシリンジで牛乳1mlを取り、25mlのフリット付試料管に導入し、更にPFBF(25µg/ml)1µlとメタノール1µlをそれぞれ10µlのマイクロシリンジで加えたエビアン水4mlを5mlのガスタイトシリンジで導入し、分析に供した(以下、牛乳試料と略す)。

茶のブランク試料と移行試料については、5mlのガスタイトシリンジで茶5mlを取り、それに10µlのマイクロシリンジでPFBF(25µg/ml)とメタノールをそれぞれ1µl加え、25mlのフリット付試料管に導入し、分析に供した。

牛乳及び茶の標準液添加試料については、上記操作のうちメタノール1µlを加えず、分析に供した。

2・5 分析方法及び使用機器

(1) 分析方法

揮発性有機化合物の分析方法は、環告第59号(昭和46

表2-1 P&Tオートサンプラー分析条件

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

表2-2 GC分析条件

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

表2-3 MS分析条件

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

年12月28日)に基づくバージ&トラップ GC/MS 法に準じた<sup>10)</sup>。

(2) 分析機器

GC/MS: フィニガン社製 マグナム

バージ&トラップ: テクマ社製オートサン  
プラー ALS2000

(3) 分析条件

バージ&トラップ, GC 及びMS の分析条  
件を表2-1~2-3に示す。

3 測定結果及び考察

3・1 標準液の測定結果

23成分混合標準物質の検量線は、エビアン  
水に標準液を添加した試料を用いて、Y軸に  
PBFBのピーク面積に対するそれぞれの標準  
物質のピーク面積比(以下、ピーク面積比と  
略す。)を、X軸に標準物質質量 (ng) をプロッ  
トして求めた。

それぞれの標準物質濃度のピーク面積比及  
びピーク保持時間を表3に示した。

3・2 ブランク及び添加試料の測定結果と  
考察

ガス状の化学物質が紙容器を通して牛乳等  
の試料に移行した量を測定するには、化学物  
質が試料中から回収されるか添加試験を行い、  
測定方法の有効性を確認し、次に試  
料のブランク値を把握する必要がある。

前回、牛乳をエビアン水で数種類  
の割合で希釈したそれぞれの試料に  
ついてヘッドスペース法で検討した  
結果、PBFBの揮散量が異なること  
を報告<sup>1)</sup>した。

今回はP&T法による測定のため、エビアン水、エビ  
アン水で10倍に希釈された牛乳試料及び茶のこれら異  
なる試料に前回の1/40倍のPBFB25ngを添加し、PBFB  
がバージによりこれらの試料から追い出され揮散する量  
即ちピーク面積の相違について再度検討した(表4)。

エビアン水と茶の試料では、PBFBのピーク面積がほ  
ぼ同じであり、これらの試料中からPBFBがバージに  
より揮散する量はほぼ同じと判断された。牛乳試料では、  
PBFBのピーク面積は、エビアン水と茶の試料の約1/4  
倍で、前回のヘッドスペース法によりエビアン水で10倍  
希釈した牛乳の測定結果と同じであり、バージトラップ  
法でも牛乳からPBFBは揮散し難いことが分かった。

そこで、エビアン水と牛乳試料にPBFBと標準物質

表 3 標準物質の内標比と保持時間

化学物質名	STD-0	STD-1	STD-2	保持時間 (分)
	0ng	50ng	100ng	
1,1-ジクロロエチレン	0.0	3.8	5.0	4.4
ジクロロメタン	0.9	4.8	6.5	5.2
trans-1,2-ジクロロエチレン	0.0	3.8	5.8	5.6
cis-1,2-ジクロロエチレン	0.0	3.5	6.2	8.3
クロロホルム	0.6	5.7	9.2	9.3
1,1,1-トリクロロエタン	0.0	4.4	6.5	9.6
四塩化炭素	0.0	3.0	4.2	10.2
ベンゼン	0.1	5.1	9.0	10.6
1,2-ジクロロエタン	0.0	2.6	4.6	10.6
トリクロロエチレン	0.0	2.8	4.5	12.4
1,2-ジクロロプロパン	0.0	2.0	3.9	13.2
プロモジクロロメタン	0.0	3.8	7.6	14.0
cis-1,3-ジクロロプロパン	0.0	2.1	4.3	15.1
トルエン	0.3	6.6	11.1	16.0
trans-1,3-ジクロロプロパン	0.0	1.5	3.1	16.4
1,1,2-トリクロロエタン	0.0	1.3	2.6	17.0
テトラクロロエチレン	0.0	2.5	3.8	17.2
ジプロモクロロメタン	0.0	2.2	4.6	17.6
m,p-キシレン	0.1	10.7	19.1	20.0
o-キシレン	0.0	5.1	9.6	20.6
プロモホルム	0.0	1.0	2.2	21.2
p-プロモフルオロベンゼン	1.0	1.0	1.0	22.1
1,4-ジクロロベンゼン	0.0	2.8	5.7	25.0
ナフタレン	0.0	1.1	2.0	30.2

(注) p-プロモフルオロベンゼンは内部標準物質で、ピーク面積を示した。

表 4 内部標準物質のピーク面積

試料名	エビアン水(5ml)	茶(5ml)	牛乳(1ml) + エビアン水(4ml)
p-プロモフルオロベンゼン	518,000 (1.00)	589,000 (1.14)	129,000 (0.25)

を添加し、化学物質の成分によってこれら試料からの揮  
散状況が異なるか検討した。

23成分のPBFBに対するピーク面積比は、エビアン  
水が2.0~19.1、牛乳試料が0.5~35.6で、化学物質の成  
分によって、また、試料によってもバージによる揮散量  
が、大きく異なることが分かった(表5)。

エビアン水に添加した23成分混合標準物質のピーク面  
積比(以下、Eと略す。)を基にして、牛乳に添加した  
23成分混合標準物質のピーク面積比(以下、Mと略す。)  
の倍率(以下M/Eと略す。)を求めた。

NO.1 (b.p. 31.5°C)~18 (122°C)の物質は2~4  
倍、NO.19~21 (139~149°C)が1~2倍、NO.22と23  
(174, 218°C)が1/4~1/2倍であった。PBFBより  
低沸点のNO.1~21の化学物質は、PBFBとの相対的な

表 5 添加試料のピーク面積比  
(添加量: 0.1 μg)

NO.	化学物質名	エビアン水 (E)	牛乳 (M)	M/E	沸点 (°C)
1	1,1-ジクロロエチレン	5.0	19.5	3.90	31.5
2	ジクロロメタン	6.5	21.1	3.25	39.8
3	trans-1,2-ジクロロエチレン	5.8	20.0	3.45	47.0
4	cis 1,2-ジクロロエチレン	6.2	20.1	3.24	60.6
5	クロロホルム	9.2	35.6	3.87	61.7
6	1,1,1-トリクロロエタン	6.5	26.0	4.00	74.1
7	四塩化炭素	4.2	18.0	4.29	76.5
8	ベンゼン	9.0	29.1	3.23	80.1
9	1,2-ジクロロエタン	4.6	15.7	3.41	83.7
10	トリクロロエチレン	4.5	15.9	3.53	86.7
11	1,2-ジクロロプロパン	3.9	11.4	2.92	96.8
12	プロモジクロロメタン	7.6	20.6	2.71	89.0
13	cis 1,3-ジクロロプロペン	4.3	11.8	2.74	104
14	トルエン	11.1	34.3	3.09	111
15	trans-1,3-ジクロロプロペン	3.1	8.1	2.61	112
16	1,1,2-トリクロロエタン	2.6	6.5	2.50	114
17	テトラクロロエチレン	3.8	11.5	3.03	121
18	ジプロモクロロメタン	4.6	10.1	2.20	122
19	m,p-キシレン	19.1	33.3	1.74	139
20	o-キシレン	9.6	13.6	1.42	144
21	プロモホルム	2.2	3.7	1.68	149
22	1,4-ジクロロベンゼン	5.7	2.8	0.49	174
23	ナフタレン	2.0	0.5	0.25	218
平均値		6.1	16.9	2.8	102

牛乳試料のように複雑なマトリックスの試料を定量する際には、一般的に標準添加法が用いられる。しかし、標準添加法は、試料中の濃度に適した添加量を決めるための予備試験や、試料毎に数種類の濃度の異なる添加試料を試験し定量する必要がある。また、濃度の異なる測定対象項目数が多くなれば、試料濃度にあった添加試料を追加する必要があり、検体数が多くなり過ぎ、分析の迅速性に劣る。

そのため、試料の違いによる影響を最小限にして複数の対象物質を迅速に定量するには、エビアン水に標準物質とそれらの物性と同じ複数のd体を内部標準物質として添加して得られる内部標準法を用いることにより、定量性に優れ、また、信頼性の高いものになると考えられる。

しかし、試料の定量には、今回は3・1で得られた検量線を用い、また牛乳試料については先に示したピーク面積比の比 (M/E) を使って定量することにした。

このようにして求めた牛乳と茶のブランク試料の測定結果を表6に示した。

割合で比較すると、エビアン水からよりも牛乳試料中から揮散しやすく、高沸点のNO.22, 23の化学物質は、牛乳試料からは揮散し難いことが分かった。

M/E (Y) と沸点 (X) との関係は、 $(Y) = -0.022 \times (X) + 4.96$  (回帰係数0.902) の負の1次回帰直線の関係がみられた (図1)。

この標準液添加試料の結果から、牛乳試料中の化学物質を定量する際に、エビアン水に標準物質を添加して得られた内部標準法による検量線を、そのまま適用することが難しいことが分かった。

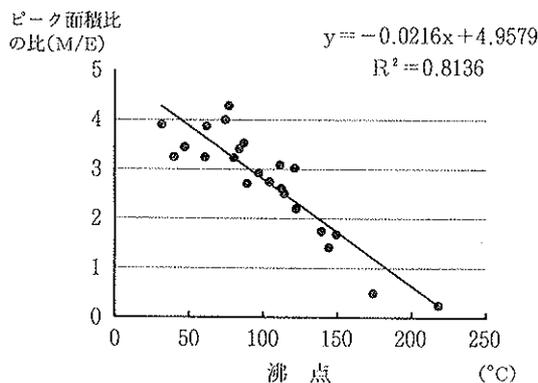


図1 ピーク面積比の比と沸点

表 6 牛乳及び茶のブランク

(単位: μg/l)

NO.	試料番号 容器のフィルム 化学物質名 \ 種類	M-Y-P	M-T-A	T-T-A
		[PE]	[PE/AL]	[PE/AL]
1	1,1-ジクロロエチレン	1未満	1未満	1未満
2	ジクロロメタン	12	10	11
3	trans-1,2-ジクロロエチレン	1未満	1未満	1未満
4	cis 1,2-ジクロロエチレン	1未満	1未満	1未満
5	クロロホルム	10	10	8
6	1,1,1-トリクロロエタン	1未満	1未満	1未満
7	四塩化炭素	1未満	1未満	1未満
8	ベンゼン	1	1	1
9	1,2-ジクロロエタン	1未満	1未満	1未満
10	トリクロロエチレン	1未満	1未満	1未満
11	1,2-ジクロロプロパン	1未満	1未満	1未満
12	プロモジクロロメタン	1未満	1未満	1未満
13	cis 1,3-ジクロロプロペン	1未満	1未満	1未満
14	トルエン	7	4	6
15	trans-1,3-ジクロロプロペン	1未満	1未満	1未満
16	1,1,2-トリクロロエタン	1未満	1未満	1未満
17	テトラクロロエチレン	1	1未満	1未満
18	ジプロモクロロメタン	1未満	1未満	1未満
19	m,p-キシレン	2	1未満	1未満
20	o-キシレン	1	1	1未満
21	プロモホルム	1未満	1未満	1未満
22	1,4-ジクロロベンゼン	3	1	1未満
23	ナフタレン	2	1	1未満

2種の牛乳試料及び茶からは、ジクロロメタン、クロロホルム及びトルエンが4~12 $\mu\text{g/l}$ 検出された。それ以外の物質は全て4 $\mu\text{g/l}$ 未満であった。

検出された物質は、極めて微量で、また、試験室内で使用されている物質でもあり、試験室内での汚染によるものか、飼料等由来でもともと牛乳に含まれていたものか検討する必要を感じた。

### 3・3 移行試料の測定結果と考察

デシケータを用いた暴露移行実験では、化学物質がデシケータの壁等に吸着する可能性もあり、3種類の温度条件下で共に挿入した移染物質の全量が気化し、デシケータ中の気中濃度が同じであったとは考えられない面がある。

今回の暴露移行実験中に、デシケータ中の化学物質の気中濃度は測定していないが、短時間に全て揮散したと仮定すると、デシケータ中の気中濃度はトルエン、キシレン及びp-ジクロロベンゼンの場合0.04mg/l程度と推定された。これらの物質濃度は、室内空気中の指針値<sup>13)</sup>の約50~170倍で、今回の暴露移行実験は、化学物質の気中濃度が非常に高い条件下であった。

ナフタレンの場合は、実験終了時のナフタレンの残存量から、室温25 $^{\circ}\text{C}$ では2.9mg、室温5 $^{\circ}\text{C}$ では1.8mg、

室温1 $^{\circ}\text{C}$ では0.9mgが揮散したとみなされ、その際の気中濃度はそれぞれ0.48、0.30及び0.15mg/l程度で、それぞれのデシケータでは気中濃度が異なっていたと推定された。

牛乳と茶試料に移行した真の移行濃度は、2・4(2)で測定した移行試料中の濃度から、これらのブランク濃度を差し引いて求めた(表7)。

[PE] 製紙容器牛乳における移行濃度は、室温25 $^{\circ}\text{C}$ では22成分の平均595 $\mu\text{g/l}$ (92~1,120)、ナフタレン11,100 $\mu\text{g/l}$ 、室温5 $^{\circ}\text{C}$ では104 $\mu\text{g/l}$ (16~233)、ナフタレン883 $\mu\text{g/l}$ 、室温1 $^{\circ}\text{C}$ では94 $\mu\text{g/l}$ (3~238)、ナフタレン127 $\mu\text{g/l}$ であった。

[PE/AL] 製紙容器牛乳における移行濃度は、室温25 $^{\circ}\text{C}$ では22成分の平均7 $\mu\text{g/l}$ (1~21)、ナフタレン71 $\mu\text{g/l}$ 、室温5 $^{\circ}\text{C}$ では1 $\mu\text{g/l}$ 未満(1未満~1)、ナフタレン5 $\mu\text{g/l}$ 、室温1 $^{\circ}\text{C}$ では1 $\mu\text{g/l}$ (1未満~7)、ナフタレン9 $\mu\text{g/l}$ であった。

[PE/AL] 製紙容器茶における移行濃度は、室温25 $^{\circ}\text{C}$ では22成分の平均1 $\mu\text{g/l}$ 未満(1未満~3)、ナフタレン3 $\mu\text{g/l}$ 、室温5 $^{\circ}\text{C}$ では1 $\mu\text{g/l}$ 未満(1未満~1)、ナフタレン2 $\mu\text{g/l}$ 、室温1 $^{\circ}\text{C}$ では1 $\mu\text{g/l}$ 未満(1未満~1)、ナフタレン1 $\mu\text{g/l}$ 未満であった。

表 7 牛乳等の濃度(保管温度別)

( $\mu\text{g/l}$ )

NO.	保管場所 室温( $^{\circ}\text{C}$ )	氷温室	低温室	実験室	氷温室	低温室	実験室	氷温室	低温室	実験室
		1 $^{\circ}\text{C}$	5 $^{\circ}\text{C}$	25 $^{\circ}\text{C}$	1 $^{\circ}\text{C}$	5 $^{\circ}\text{C}$	25 $^{\circ}\text{C}$	1 $^{\circ}\text{C}$	5 $^{\circ}\text{C}$	25 $^{\circ}\text{C}$
	試料番号	M-Y-P	M-Y-P	M-Y-P	M-T-A	M-T-A	M-T-A	T-T-A	T-T-A	T-T-A
	容器のフィルム	[PE]	[PE]	[PE]	[PE/AL]	[PE/AL]	[PE/AL]	[PE/AL]	[PE/AL]	[PE/AL]
	食品名	牛乳	牛乳	牛乳	牛乳	牛乳	牛乳	茶	茶	茶
1	1,1-ジクロロエチレン	3	16	92	1未満	1未満	1	1未満	1未満	1未満
2	ジクロロメタン	10	41	299	1未満	1未満	8	1未満	1未満	1
3	trans-1,2-ジクロロエチレン	25	49	299	1未満	1	5	1未満	1未満	1未満
4	cis 1,2-ジクロロエチレン	63	69	478	1未満	1未満	5	1未満	1未満	1未満
5	クロロホルム	40	51	357	1未満	1未満	8	1未満	1未満	3
6	1,1,1-トリクロロエタン	11	16	210	1未満	1未満	1	1未満	1未満	1未満
7	四塩化炭素	12	18	225	1未満	1未満	1	1未満	1未満	1未満
8	ベンゼン	55	63	528	1未満	1未満	5	1未満	1未満	1未満
9	1,2-ジクロロエタン	92	91	547	1	1未満	5	1未満	1未満	1未満
10	トリクロロエチレン	100	94	543	1	1	8	1未満	1未満	1未満
11	1,2-ジクロロプロパン	69	75	522	1未満	1未満	3	1未満	1未満	1未満
12	ブromoジクロロメタン	117	129	752	1	1未満	5	1未満	1未満	1未満
13	cis 1,3-ジクロロプロペン	165	157	790	1	1	7	1未満	1未満	1未満
14	トルエン	103	102	595	1	1	8	1	1未満	1未満
15	trans-1,3-ジクロロプロペン	238	233	1,025	2	1	8	1未満	1未満	1未満
16	1,1,2-トリクロロエタン	134	153	877	1	1未満	5	1未満	1未満	1未満
17	テトラクロロエチレン	84	80	568	1	1未満	7	1未満	1未満	1未満
18	ジブromoジクロロメタン	159	187	972	1	1未満	7	1未満	1未満	1未満
19	m,p-キシレン	131	132	688	2	1	11	1未満	1未満	1未満
20	o-キシレン	109	122	701	2	1未満	8	1未満	1未満	1未満
21	ブromoホルム	158	202	1,117	3	1未満	8	1未満	1	1未満
22	1,4-ジクロロベンゼン	196	218	895	7	1	21	1未満	1未満	1未満
23	ナフタレン	127	883	11,149	9	5	71	1未満	2	3
	平均値(NO. 1~22)	94	104	595	1	1未満	7	1未満	1未満	1未満

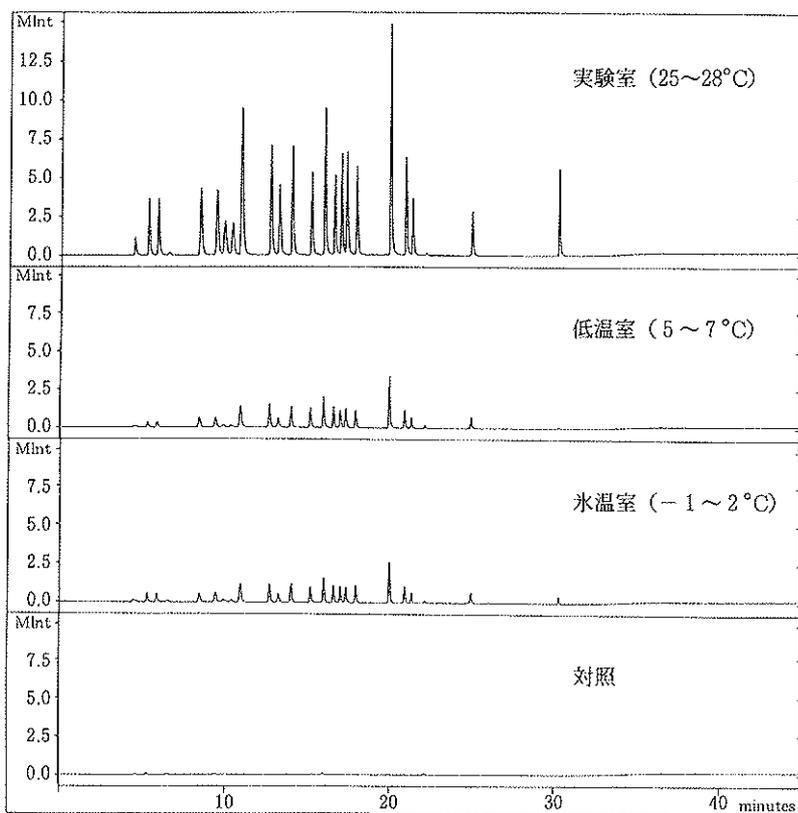


図2 移行実験のガスクロマトグラム  
([PE] 製紙容器牛乳 (M-Y-P))

表8 PEと [PE+AL] 製紙容器の移行濃度比  
(牛乳：保管温度別)

NO.	保管場所 室温 (°C)	([PE/AL]/[PE])		
		氷温室 1°C	低温室 5°C	実験室 25°C
1	1,1-ジクロロエチレン	0.01未満	0.01未満	0.01
2	ジクロロメタン	0.01未満	0.01未満	0.03
3	trans-1,2-ジクロロエチレン	0.01未満	0.01	0.02
4	cis 1,2-ジクロロエチレン	0.01未満	0.01	0.01
5	クロロホルム	0.01未満	0.01未満	0.02
6	1,1,1-トリクロロエタン	0.01未満	0.01未満	0.01未満
7	四塩化炭素	0.01未満	0.01未満	0.01未満
8	ベンゼン	0.01未満	0.01未満	0.01
9	1,2-ジクロロエタン	0.01	0.01未満	0.01
10	トリクロロエチレン	0.01	0.01	0.02
11	1,2-ジクロロプロパン	0.01未満	0.01未満	0.01
12	プロモジクロロメタン	0.01	0.01未満	0.01
13	cis 1,3-ジクロロプロペン	0.01	0.01	0.01
14	トルエン	0.01	0.01	0.01
15	trans-1,3-ジクロロプロペン	0.01	0.01	0.01
16	1,1,2-トリクロロエタン	0.01	0.01未満	0.01
17	テトラクロロエチレン	0.01	0.01未満	0.01
18	ジプロモクロロメタン	0.01	0.01未満	0.01
19	m,p-キシレン	0.01	0.01	0.02
20	o-キシレン	0.02	0.01未満	0.01
21	プロモホルム	0.02	0.01未満	0.01
22	1,4-ジクロロベンゼン	0.04	0.01未満	0.02
23	ナフタレン	0.07	0.01	0.01
23成分の平均値		0.01	0.01未満	0.01

(1) 紙容器のガスバリアー性

紙容器の化学物質に対するバリアー性について、保管温度による影響を調べた。

[PE] 製紙容器牛乳 (M-Y-P) について、ブランク試料及び3種類の温度条件下で放置した化学物質移行試料のガスクロマトグラムを図2に示した。

室温1°C、室温5°C及び室温25°Cにおける22成分混合標準物質の平均移行濃度比は、[PE] 製紙容器牛乳が1:1:6、[PE/AL] 製紙容器牛乳がほぼ1:1:7の割合であった(表7)。

同様にナフタレンの移行濃度比は、[PE] 製紙容器牛乳が1:7:88、[PE/AL] 製紙容器牛乳がほぼ1:0.5:8の割合であった(表7)。

化学物質の成分によっては多少異なるものの、常に室温25°Cでの化学物質の移行量が多く、室温1°Cや室温5°Cのような低温で保管すれば紙容器のバリアー性が優れるという結果であった。

このように、移染源の化学物質が同量の場合は、[PE] 製紙容器牛乳の場合、1~5°Cの低温で保管すれば、化学物質の移行が25°Cでの保管より約1/6倍減ることが分かった。

紙容器の種類によるガス状の化学物質に対するバリアー性について比較するために、[PE] 製紙容器牛乳に移行した物質質量に対する[PE/AL]製紙容器牛乳に移行した物質質量の比、即ちそれぞれの物質の移行濃度比([PE/AL]/[PE])を保管温度別に求めた(表8)。

移行濃度比は、室温25°C 0.01未満~0.03、室温5°C 0.01未満~0.01、室温1°C 0.01未満~0.07であった。

[PE] 製紙容器の化学物質に対するバリアー性は、保管温度にかかわらず[PE/AL]製紙容器より常に約1/100倍劣った。

(2) 牛乳の化学物質吸収性

牛乳の化学物質吸収性について調べるために、紙容器が同じ[PE/AL]製紙容器の牛乳(M-T-A)と茶(T-T-A)の移行濃度を比較した。

牛乳(M-T-A)中の22成分混合標準物質の移行濃度に対する茶(T-T-A)の濃度の比を、室

表 9 牛乳等への移行率(保管温度別)

(単位: %)

NO.	保管場所 室温(°C)	氷温室 1°C	低温室 5°C	実験室 25°C	氷温室 1°C	低温室 5°C	実験室 25°C	氷温室 1°C	低温室 5°C	実験室 25°C
	試料番号	M-Y-P	M-Y-P	M-Y-P	M-T-A	M-T-A	M-T-A	T-T-A	T-T-A	T-T-A
	容器のフィルム	[PE]	[PE]	[PE]	[PE/AL]	[PE/AL]	[PE/AL]	[PE/AL]	[PE/AL]	[PE/AL]
	食品名	牛乳	牛乳	牛乳	牛乳	牛乳	牛乳	茶	茶	茶
1	1,1-ジクロロエチレン	0.3	1.3	7.4	0.01未満	0.01未満	0.06	0.01未満	0.01未満	0.01未満
2	ジクロロメタン	0.8	3.3	23.9	0.01未満	0.01未満	0.61	0.01未満	0.01未満	0.11
3	trans-1,2-ジクロロエチレン	2.0	3.9	24.0	0.01未満	0.05	0.38	0.01未満	0.01未満	0.01未満
4	cis 1,2-ジクロロエチレン	5.0	5.5	38.2	0.01未満	0.01未満	0.40	0.01未満	0.01未満	0.01未満
5	クロロホルム	3.2	4.0	28.5	0.01未満	0.01未満	0.63	0.01未満	0.01未満	0.26
6	1,1,1-トリクロロエタン	0.9	1.3	16.8	0.01未満	0.01未満	0.05	0.01未満	0.01未満	0.01未満
7	四塩化炭素	1.0	1.5	18.0	0.01未満	0.01未満	0.07	0.01未満	0.01未満	0.01未満
8	ベンゼン	4.4	5.0	42.2	0.01未満	0.01未満	0.38	0.01未満	0.01未満	0.01未満
9	1,2-ジクロロエタン	7.4	7.3	43.8	0.06	0.01未満	0.43	0.01未満	0.01未満	0.01未満
10	トリクロロエチレン	8.0	7.5	43.4	0.07	0.06	0.67	0.01未満	0.01未満	0.01未満
11	1,2-ジクロロプロパン	5.5	6.0	41.8	0.01未満	0.01未満	0.24	0.01未満	0.01未満	0.01未満
12	プロモジクロロメタン	9.4	10.3	60.2	0.05	0.01未満	0.40	0.01未満	0.01未満	0.01未満
13	cis 1,3-ジクロロプロペン	13.2	12.6	63.2	0.09	0.06	0.58	0.01未満	0.01未満	0.01未満
14	トルエン	8.3	8.1	47.6	0.05	0.04	0.68	0.05	0.01未満	0.01未満
15	trans-1,3-ジクロロプロペン	19.1	18.6	82.0	0.17	0.11	0.68	0.01未満	0.01未満	0.01未満
16	1,1,2-トリクロロエタン	10.7	12.2	70.2	0.09	0.01未満	0.43	0.01未満	0.01未満	0.01未満
17	テトラクロロエチレン	6.8	6.4	45.4	0.04	0.01未満	0.59	0.01未満	0.01未満	0.01未満
18	ジプロモクロロメタン	12.7	14.9	77.8	0.11	0.01未満	0.56	0.01未満	0.01未満	0.01未満
19	m, p-キシレン	10.5	10.6	55.1	0.14	0.05	0.91	0.01未満	0.01未満	0.01未満
20	o-キシレン	8.7	9.7	56.1	0.15	0.01未満	0.66	0.01未満	0.01未満	0.01未満
21	プロモホルム	12.7	16.2	89.3	0.20	0.01未満	0.61	0.01未満	0.06	0.01未満
22	1,4-ジクロロベンゼン	15.7	17.4	71.6	0.59	0.05	1.70	0.01未満	0.01未満	0.01未満
23	ナフタレン	2.8	9.8	76.9	0.19	0.05	0.49	0.01未満	0.02	0.02
23成分の平均値		7.3	8.4	48.8	0.09	0.02	0.53	0.01未満	0.01未満	0.02

温1°C、室温5°C及び室温25°C別に求めると、ほぼ1:1:1/7以下であった(表7)。同様にナフタレンについて牛乳(M-T-A)の移行濃度に対する茶(T-T-A)の濃度の比を求めると、ほぼ1/9:1/3:1/24であった(表7)。

このような結果から、22成分混合標準物質については、室温1°C及び室温5°Cにおける牛乳試料と茶の化学物質の吸収性に著しい差がみられなかった。一方、室温25°Cでは化学物質の成分によっては異なるものの、茶の方が牛乳より約1/7以下の割合で化学物質を吸収し難いことが分かった。

(3) 牛乳への化学物質移行率

牛乳への化学物質移行率は、化学物質が紙容器を通して牛乳中に移行した濃度に、紙容器の容量200mlを乗じて移行量を算出し、この量をデシケータ中で化学物質が揮散した量で除して求めた(表9)。

23成分混合標準物質の化学物質移行率は、[PE]製紙容器のM-Y-Pが、室温25°Cでは平均48.8%(7.4~89.3)、室温5°Cでは8.4%(1.3~18.6)、室温1°Cでは7.3%(0.3~19.1)であった。

同様に[PE/AL]製紙容器のM-T-Aが、室温25°Cでは平均0.53%(0.05~1.70)、室温5°Cでは0.02

% (0.01未満~0.11)、室温1°Cでは0.09% (0.01未満~0.59)、[PE/AL]製紙容器のT-T-Aが、室温25°Cでは平均0.02% (0.01未満~0.26)、室温5°Cでは0.01%未満 (0.01未満~0.06)、室温1°Cでは0.01%未満 (0.01未満~0.05)であった。

表9に示したように化学物質移行率は、化学物質の沸点が高いほど高率で、沸点が低いほど低率になる傾向がみられ、化学物質の物性等に影響された。

これについては、NO.1~7の沸点の比較的低い化学物質は、牛乳にいったん移行しても、再度牛乳から揮散し易く、NO.21~23の沸点の比較的高い化学物質は牛乳に移行すると再揮散し難く、蓄積され易いのではないかと推察された。

4 ま と め

市販の[PE]製紙容器の牛乳と[PE/AL]製紙容器の牛乳と茶を用いて、ガス状の化学物質に対する紙容器のバリアー性について検討するため暴露移行試験を実施した。その結果以下のことが明らかになった。

(1) エビアン水と牛乳試料に添加した内部標準物質のPBFBや標準物質は、ヘリウムガスパージにより揮散する比率がそれぞれ異なるので、牛乳中の化学物質を内部

標準法で定量するには、測定対象物質と物性の似た複数のd体を内部標準物質として用いる必要があった。

(2) 化学物質に対する紙容器のガスバリアー性は、[PE]製紙容器が[PE/AL]製紙容器より約1/100倍劣っていた。

(3) [PE]製紙容器及び[PE/AL]製紙容器の牛乳等は、室温が1～5℃の低温で保存した方が、25℃の室温より約1/6倍化学物質の移行が少なかった。

(4) 牛乳のガス状化学物質吸着能は、化学物質の成分によって異なるものの、調査対象とした23成分の平均では茶の約7倍であった。

(5) 室温25℃における牛乳の化学物質移行率は、1,1-ジクロロエチレン等の沸点の低い化学物質では10%未満、一方、ナフタレン等の沸点の高い化学物質では約80%であり、沸点の低い化学物質は、牛乳に一度吸着されても牛乳から再び揮散され易く、沸点の高い化学物質は、牛乳に一度吸着されると揮散し難く牛乳中に蓄積されると推定された。

牛乳の異味・異臭の苦情は、牛乳の乳脂肪分、無脂乳固形分等の季節的な成分変動<sup>2)3)</sup>や今回実験したような芳香剤、防虫剤等のガス状化学物質が紙容器を通して牛乳に移行することも一つの要因となっていると推測される。

家庭、販売店等で牛乳を保管する際に、[PE]製紙容器の牛乳をバリアー性の優れた袋に包んで保存する等の工夫を施せば、牛乳の苦情を少しは減らせることが期待できると思われた。

今後は、どのような種類の袋がガスバリアー性に優れているか検討していく予定である。

## 文 献

- 1) 澤田道和, 大西道代, 中村能則: 石川保環研報, 36, 5—11 (1999)
- 2) 日本薬学会編: 乳製品試験法・注解(改訂第2版), p8—12, 224—228, 金原出版(株), 東京(1999)
- 3) 笹野 貢: 生乳の品質管理, p75—116, 酪農総合研究所, 札幌市(1998)
- 4) 野口洋介: 牛乳・乳製品の知識, p60, 178, 189, (株)幸書房, 東京(2000)
- 5) 鷹尾篤亨: 牛乳・乳製品の実際知識第6版, p34, 58, 101, 181, 195, 東洋経済新報社, 東京(2001)
- 6) 上野川修一: 乳の科学, p77—80, 朝倉書店, 東京(2000)
- 7) 世取山守, 守山和彦, 石原島栄二: 栃木保環年報, 2, 70—73 (1997)
- 8) 大須賀弘: 新・食品包装用フィルム—フレキシブル包装と環境—, (株)日報, 東京(2000)
- 9) 土屋文安: 牛乳読本, p144—152, 日本放送出版協会, 東京(2001)
- 10) 西田朋代, 坂本充司, 堤 泰造: 第38回全国衛生化学技術協議会講演集, 26—27 (2001)
- 11) 環境庁環境法令研究会編集: 環境六法, 中央法規出版, p1244, 東京(2001)
- 12) 日本工業標準調査会審議: 用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法(JIS K0125), (財)日本規格協会, p65, 東京(1995)
- 13) 厚生労働省医薬局長通知: “室内空气中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法”(2001)

〔報 文〕

## 室内空气中揮発性有機化合物の一斉分析

石川県保健環境センター食品薬品科学部 澤田 道和  
 国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部 安藤 正典

キーワード：室内環境，揮発性有機化合物，一斉分析

### 1 はじめに

我々は、一日のうち約90%の時間を職場，学校，家庭などのいわゆる室内で過ごしており，室内の空気汚染による健康被害が憂慮されている<sup>1)</sup>。

これまで，国立医薬品食品衛生研究所，地方衛生研究所等では，アクティブ法（空気をポンプで捕集管に採取する方法）やパッシブ法（ポンプを用いなくて捕集管に採取する方法）で空気中の物質を採取し，深刻な室内空気の汚染実態を種々報告している<sup>2)-6)</sup>。

石川県においても，年間降水量が多く，冬には寒くて日照時間が少なく，夏には真夏日が多く湿度の高いという北陸特有の気候に対応するために，快適な住宅を希望する人が近年半数近くにのぼっており<sup>7)</sup>，高断熱高気密な住宅の建築が増えていることから，換気等の維持管理が適切に行われないと，新建材の普及に伴う化学物質による原因不明の頭痛，倦怠感などの症状を呈する，いわゆる「シックハウス症候群」を訴え健康を害する住民の増加が懸念される。

平成13年には県内の高校で塗装工事後に，「目がしばしばする」，「鼻水が止まらない」，「シンナーの臭いがする」等の訴えがあり，県教育委員会の依頼により当センターで原因物質の検査を実施し，トルエン等の溶剤を検出した。

このような健康被害の発生に対する社会的な不安に対処するため，厚生労働省では，平成9年から平成14年までに，ホルムアルデヒド等13の揮発性有機化合物(VOC)について「室内空气中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法」<sup>8)</sup>を通知し，さらに，個別VOCの補完的指標として総揮発性有機化合物(TVOC)の暫定目標

値を決めるとともに，「居住環境中のVOCの全国調査」<sup>4)</sup>等を実施し検討している。

その一環として，厚生労働省医薬局審査管理課，化学物質安全対策室及び国立医薬品食品衛生研究所では，TVOCの定義の決定，測定方法の確立及び実態把握を目的として「平成13年度暴露研究及び厚生科学研究（生活安全総合研究事業）による室内空气中の総揮発性有機化合物(TVOC)実態調査」を実施した。

当センターは，平成9年度より当該調査に参加しているが，平成13年度も引き続き，実態調査に参加し協力した。

本報告では，その調査の中で，室内空气中のTVOCの分析法としてGC/MSによる一斉分析法を検討し，また，石川県内の建築後3～9ヶ月の比較的新しい住宅3ヶ所のTVOCの汚染実態を把握したので，それらの結果を報告する。

### 2 調査方法

#### 2・1 測定対象物質等の試薬

測定対象物質は，芳香族炭化水素類27物質（以下I群と略す。），脂肪族炭化水素類23物質（II群），環状炭化水素類7物質（III群），テルペン類13物質（IV群），アルコール類25物質（V群），ケトン類9物質（VI群），含ハロゲン類10物質（VII群），エステル類14物質（VIII群），フタル酸エステル類2物質（IX群），その他6物質（X群）の計136物質（異性体5物質を含む）とした。

(1) 検量線作成用混合標準液（配布元，国立医薬品食品衛生研究所）：和光純薬(株)製57種TVOC混合液（100ppm，メタノール溶液），70種TVOC混合液（100ppm，メタノール溶液）

Simultaneous Determination of Volatile Organic Compounds in Residences. by SAWADA Michikazu and ANDO Masanori\* (Food & Drug Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science and \*National Institute of Health Sciences)

(2) 混合標準液のピーク確認用標準液 (配布元, 国立医薬品食品衛生研究所): 和光純薬(株)製 57 種 TVOC 混合液確認用 (A~F) 液 (各 1,000ppm, メタノール溶液) 及び 70 種 TVOC 混合液確認用 (A~G) 液 (各 1,000ppm, メタノール溶液)

(3) 二硫化炭素: 和光純薬(株)製の作業環境測定用

(4) 内部標準物質: アルドリッヒ社製トルエン d<sub>8</sub>

(5) 内部標準溶液: トルエン d<sub>8</sub> を二硫化炭素で濃度 100 µg/ml に希釈した溶液。

## 2・2 サンプルング方法

### (1) サンプルング場所

石川県内の築後 3 ヶから 9 ヶ月の比較的新しい, また健康被害等の苦情の申し立てがない 3 住宅 (戸建住宅 2 住宅 (Y 宅と G 宅), 鉄筋集合住宅 1 住宅 (H 宅)) を調査対象とした。これらの住宅は, 全て住宅地域に立地していた。

北陸地方では, 冬季に石油ファンヒーター等の暖房器具を使用する住居が一般的である。しかし, 今回の調査は, エアコン暖房の居間 (Y 宅) や暖房器具が使われていない未使用の勉強部屋 (Y 宅, G 宅) の床上 1.2m で, 室外の調査は, それぞれ地上 1 階の玄関壁から 0.5m (G 宅), 2m (Y 宅), 及び 5 階のベランダ壁から 0.5m (H 宅) 離れた場所で行った。

### (2) サンプルング時期

調査月日は, 平成 14 年 1 月 8 日から 13 日で, 風の強い,

表 1-1 オートサンプラー条件

GC 注入量	1 µl
洗浄回数	10回
洗浄溶媒	メタノール

表 1-2 GC 分析条件

カラム	J&W社製 DB1 60m×0.32mm, 膜厚 1 µm
注入口方法	クールオンカラム方式
注入口昇温条件	30°C(5.0min)-----10.0°C/min---->50°C----- 200°C/min---->250°C
カラム昇温条件	40°C(25min)-----2.5°C/min---->140°C----- 5.0°C/min---->200°C(33min)-----2.5°C/min ---->250°C-----20.0°C/min---->300°C

表 1-3 MS 分析条件

検出器	イオントラップ装置
測定モード	スキャン測定
溶媒カット時間	8分

雪の降る悪天候な日であった。

### (3) 捕集管

空気のサンプルング用捕集管としてスベルコ社製 ORBO-91 (lot: 11458) を用いた。捕集管の両端をヤスリで開封し, 下記サンプルングポンプに装着し, 終了後, 両端を付属のふたで閉じ, ラミジット入りユニパックに収納後, 活性炭入りの容器に入れて室温で保管した。

### (4) 空気採取量

空気のサンプルングは, 東洋理工(株)製 5 ライン採取装置を用いて, 空気の吸引速度 0.1l/min, 24 時間連続採取で 0.144m<sup>3</sup> になるように設定した。

## 2・3 試験液の調整

### (1) 抽出方法と試験液

捕集管中の捕集剤をバイアル瓶に取り出し, 抽出溶媒の二硫化炭素を 2 ml 加え, 更に内部標準溶液 100ng/µl をマイクロシリンジで 2 µl (抽出液中の濃度 100ng/ml) 添加後密栓し, 超音波発生装置で 10 分間抽出した。その後, 50 分間上下手動による攪拌と静置を繰り返し抽出した。

抽出液は, パスツールピペットを用いて 1 ml のバイアル瓶に移し, GC/MS 用の試験液とした。

## 2・4 試験液の分析方法

### (1) 分析方法

平成 13 年 7 月 25 日付医薬発第 828 号厚生労働省医務局長通知「室内空气中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法」第 1 法 固相吸着—溶媒抽出—ガスクロマトグラフ/質量分析法に準じた<sup>1)</sup>。

## 2・5 分析条件及び使用機器

### (1) 分析機器

GC/MS: フィニガン(株)製 マグナム

オートサンプラー: CTC A200S

### (2) 分析条件

オートサンプラー, GC 及び MS の分析条件を表 1-1 ~ 1-3 に示す。なお, GC 条件は, 測定対象物質が低沸点の物質が多いこと, また沸点が 40°C (ジクロロメタン) から 339°C (フタル酸ジブチル) まで広範囲なことを考慮して設定した。

## 2・6 検量線の作成

57 種及び 70 種の検量線作成用標準液を二硫化炭素でそれぞれ希釈し, 0.2~5ng/µl の標準液に調整した。これらの標準液 2 ml をバイアル瓶に取り, 内部標準物質を 2 µl 添加して GC/MS 用標準液を調整した。

検量線は, 測定対象物質毎に内部標準物質のピーク面積とそれぞれの物質のピーク面積との比を Y 軸に, 標準物質濃度を X 軸にした内部標準法により, 一回帰

直線として求めた。

### 3 測定結果及び考察

#### 3・1 検量線と定量下限値

ピーク確認用標準液を分析し、異性体 5 物質を含む 136 の測定対象物質中 120 物質についてピークを検出し、同定した (表 2, 図 1, 2)。

ジクロロメタン, 1-プロパノール等 9 物質は, 抽出溶媒の二硫化炭素のピークと重なり, また, (+/-)-カムフェン, カンファー及びメンソールの 3 物質については

異性体のピークを分離できず確認できなかった。また, シクロペンタノン等ケトン類 4 物質は, TVOC 混合標準液中に混入していなかった。

今回は, 測定対象物質が 136 物質と多いことから, 機器の定量下限値を一律に 0.2ng のピークを確認できることと設定し検討した。つまり, 今回は気温 20°C の空気を 144 l 採気し, その後抽出した 2 ml の液から 1 μl を GC/MS に注入し, 測定したので, 定量下限値を気中濃度に換算すると 2.8 μg/m<sup>3</sup> である。

定量下限値 2.8 μg/m<sup>3</sup> を満足した物質は, I 類のベンゼン等 27 物質, II 類の n-ヘキサン等 23 物質, III 類のメチルシクロペンタン等 7 物質, IV 類の 3-カーレン等 10 物質, VII 類の四塩化炭素等 9 物質, その他 25 物質の計 101 物質であった。

これらの物質の検量線は, 相関係数 0.995 以上の一次回帰直線であった。

一方, 0.2ng のピークを確認できず, 定量下限値が 6.9~69.4 μg/m<sup>3</sup> の範囲であった物質は, V 類の 2-ブトキシエトキシエタノール等 11 物質, VI 類の 3-メチル-2-ブタノン等 2 物質, VIII 類のブチルホルメイト等 3 物質, IX 類フタル酸ジブチルの 1 物質, その他にカプロラクタム等が 2 物質の計 19 物質であった。

また, 2-(2-エトキシエトキシ)エタノール, 2-メトキシエタノール及びカプロラクタムの 3 物質の検量線は, 低濃度の領域で直線性が劣った。

例として, 検量線の直線性が良かったトルエンと α-ピネン, 直線性が悪かった 2-(2-エトキシエトキシ)エタノールと 2-メトキシエタノールの検量線を図 3-1~3-4 に示した。

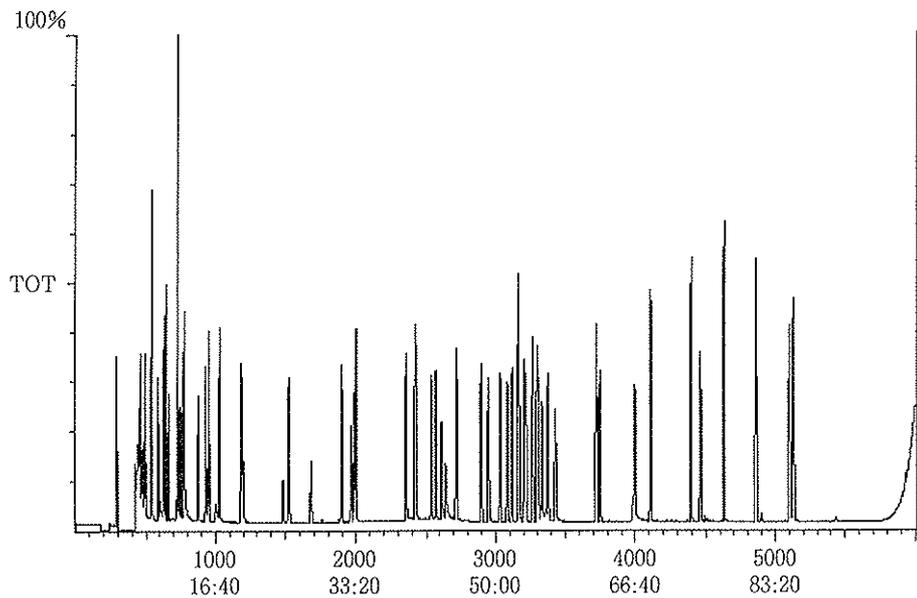


図 1 ガスクロマトグラム (70種 TVOC 混合液)

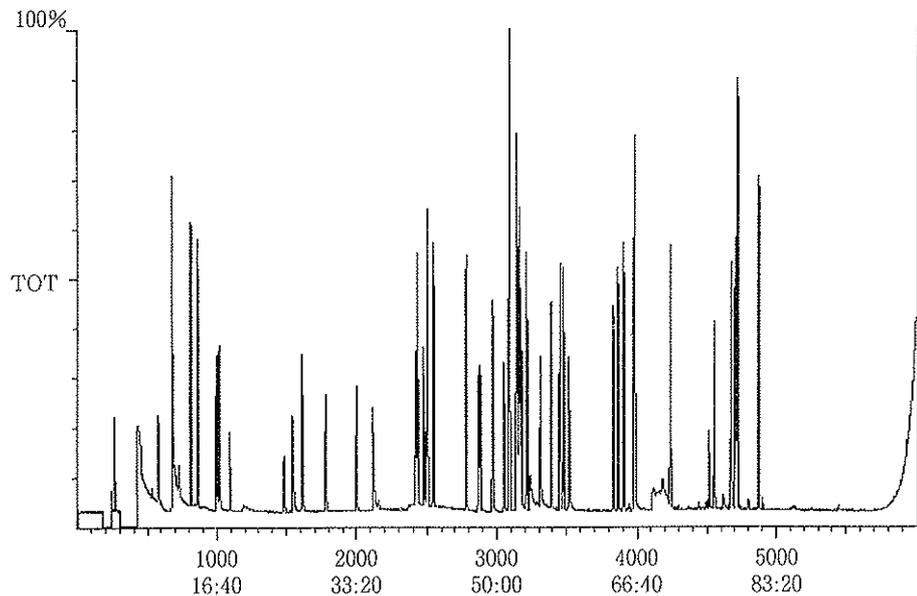


図 2 ガスクロマトグラム (57種 TVOC 混合液)



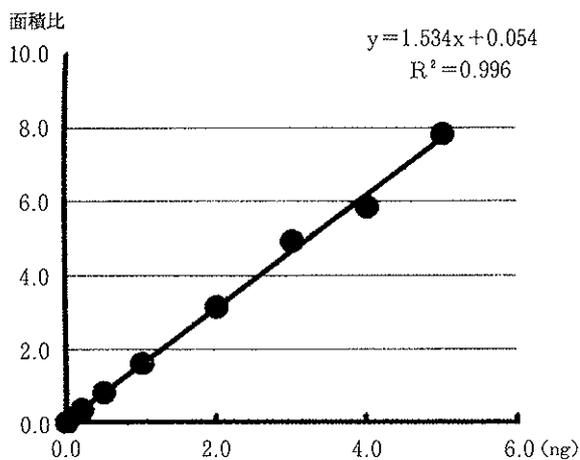


図3-1 トルエン

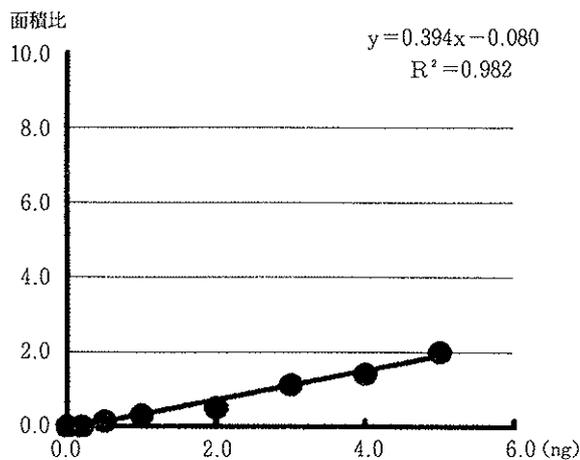


図3-3 2-(2-エトキシエトキシ)エタノール

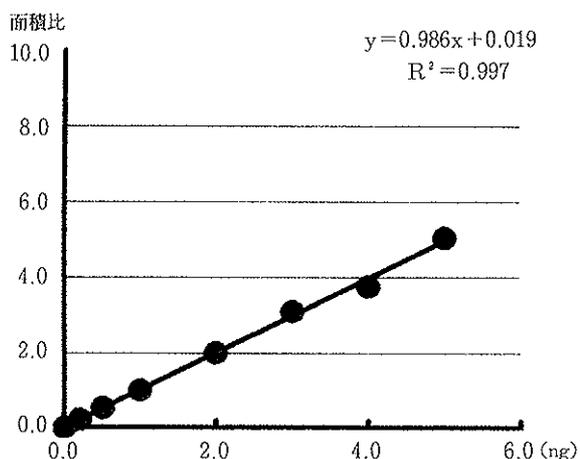


図3-2 α-ピネン

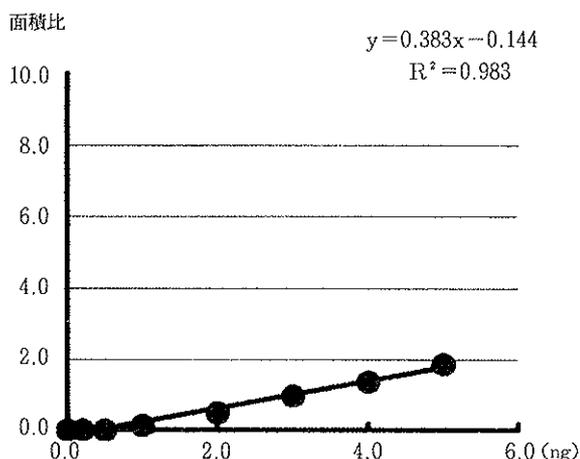


図3-4 2-メトキシエタノール

3・2 ブランク

抽出溶媒の二硫化炭素からは、ベンゼン、ヘキサン及びアセトンの3物質のピークが検出されたが、いずれも定量下限値の0.2ng未満であった。

また未使用のORBO-91捕集管からは、ベンゼン、ヘキサン、n-オクタン及びブチルアセテートの4物質のピークが検出されたが、ブチルアセテート(0.3ng)以外はいずれも0.2ng未満であった(図4)。

このようなことから、ORBO-91捕集管はブラン

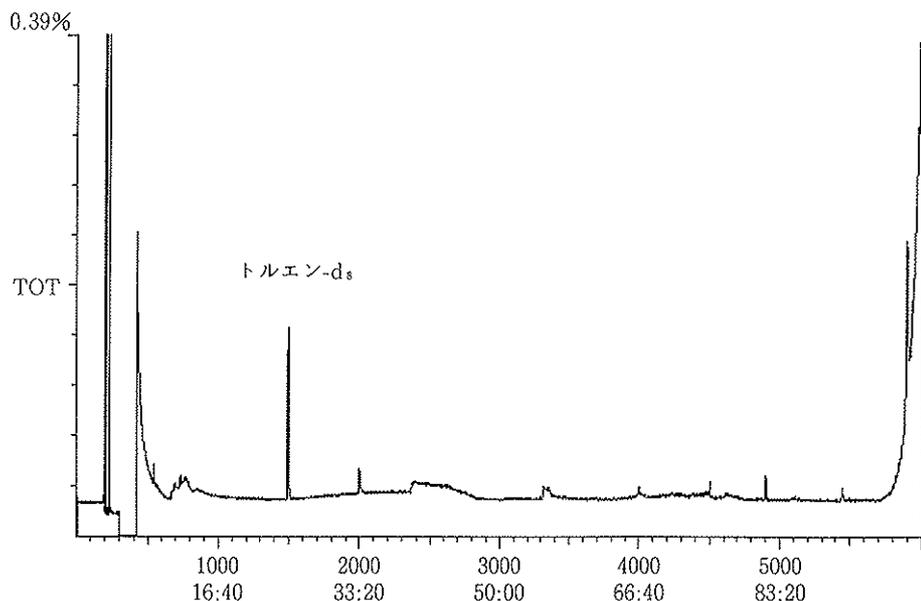


図4 ガスクロマトグラム (ブランク: ORBO91)

ク値が低く、また他の妨害物質の影響を受けることなくVOCの測定に十分適用できることが分かった。

一方、定量下限値が6.9~69.4 μg/m<sup>3</sup>の範囲の物質で、検量線の一次回帰式の切片が負となる2-メトキシエタノール等のアルコール類6物質、フタル酸ジブチル、1,4-ジオキサン及びカプロラクタムの計9物質は、ガスクロマトグラム上でピークが検出されないものの、計算上0.2~0.8ngが捕集剤中に含まれているかのような結果になった。これらの物質については、原点を通る低濃度測定用の検量線と適用濃度範囲を決めた高濃度測定用の検量線を併用する必要があると感じた。

3・3 抽出率

捕集剤に吸着したVOCを溶出させる溶媒として二硫化炭素の有効性について検討するため、捕集管中の捕集剤に0.25 μg/ml又は1.0 μg/mlの70種TVOC混合標準液をマイクロシリンジで1 μl添加後、バイアル瓶に取り出し、2・3(2)と同様に操作し、ORBO捕集管からの抽出率確認用試験液を作成し、試験に供した(表3)。

今回用いた70成分の化学物質の82.8%に当たる58物質の抽出率は、75~113%であったが、V群のアルコール類6物質が20~65%、また、I群のナフタレンが47%の低率であった。

これらのことから、二硫化炭素は、アルコール類や一部の化学物質を除けば、捕集剤から化学物質を抽出する溶媒として十分有効であることが分かった。

3・4 外気及び室内空気濃度

3住宅における外気及び室内空気の測定結果を表4、図5に示した。室内空気の測定事例として、Y宅のガスクロマトグラムを図6に示した。

外気では、3住宅からトルエンが3.7~18.1 μg/m<sup>3</sup>、1住宅からアセトンが3.0 μg/m<sup>3</sup>の2物質が検出された(確認された標準物質の総数120物質に対する割合:1.7%)。

室内空気では、3住宅全てからI群のトルエンとエチルベンゼンが3.3~20.2 μg/m<sup>3</sup>、II群のヘキサンが3.3~109 μg/m<sup>3</sup>、VI群のアセトンが8.1~22.0 μg/m<sup>3</sup>の計4物質、2住宅からIV群のα-ピネンとリモネン(木材由来物質)が4.1~14.2 μg/m<sup>3</sup>及びカンファー(防虫剤)が2.9~6.0 μg/m<sup>3</sup>、VIII群のTXIB(可塑剤)が10.1~67.6 μg/m<sup>3</sup>の計4物質、1住宅からI群のナフタレン(防虫剤)が4.5 μg/m<sup>3</sup>、VII群の1,4-ジクロロベンゼン(防虫剤)が117 μg/m<sup>3</sup>、及びVIII群のブチルアセテートが12.0 μg/m<sup>3</sup>等12物質、計20物質(16.7%)が検出された。

住宅の建築様式によって検出される化学物質が異なり、木材住宅からはα-ピネンとリモネンが、鉄筋住

表3 添加回収試験結果

No.	Compounds	添加量 0.25ng		添加量 1.00ng	
		回収量(ng)	回収率(%)	回収量(ng)	回収率(%)
1	Benzene	0.27	108	1.05	105
2	Toluene	0.25	101	1.04	104
3	Ethylbenzene	0.26	106	1.07	107
4	m-Xylene	0.25	102	0.98	98
5	p-Xylene	0.24	97.7	0.97	97.3
6	o-Xylene	0.25	101	1.00	100
10	n-Propylbenzene	0.26	105	1.13	113
11	1,2,4-Trimethylbenzene	0.25	98.5	1.01	101
12	1,3,5-Trimethylbenzene	0.26	104	1.04	104
13	1,2,3-Trimethylbenzene	0.25	101	1.01	101
14	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	0.23	93	0.98	98
24	2-Ethyltoluene	0.23	92	0.96	96
25	Styrene	0.14	56	0.66	66
26	Naphthalene	0.00	0.0	0.47	46.7
27	4-Phenylcyclohexene	0.24	94.8	0.95	95.0
I群: 芳香族炭化水素類					
28	n-Hexane	0.21	86	0.81	81
31	n-Heptane	0.28	111	1.04	104
32	n-Octane	0.15	60.5	0.99	98.9
33	n-Nonane	0.26	102	1.08	108
38	n-Decane	0.26	103	1.08	108
39	n-Undecane	0.25	101	1.07	107
40	n-Dodecane	0.25	101	1.06	106
41	n-Tridecane	0.25	101	1.02	102
42	n-Tetradecane	0.25	101	0.98	98.0
43	n-Pentadecane	0.25	101	0.99	99
44	n-Hexadecane	0.24	94	0.90	90.2
45	2-Methylpentane	0.22	88	0.55	55
46	3-Methylpentane	0.22	88.3	0.83	83.0
47	1-Octene	0.25	102	1.06	106
48	1-Decene	0.25	101	1.00	100
49	2,4-Dimethylpentane	0.24	97.4	0.96	95.7
50	2,2,4-Trimethylpentane	0.30	122	1.04	104
II群: 脂肪族炭化水素類					
51	Methylcyclopentane	0.22	86.2	0.79	79.1
52	Cyclohexane	0.28	110	1.00	99.9
57	Methylcyclohexane	0.27	108	1.07	107
III群: 環状炭化水素類					
58	3-Carene	0.30	120	1.01	101
59	alpha-Pinene	0.28	112	1.07	107
62	beta-Pinene	0.28	111	1.06	106
66	Limonene	0.25	99.7	0.99	99.1
IV群: テルペン類					
72	2-Propanol	—	—	—	—
75	1-Butanol	0.15	58.6	0.60	60
80	2-Ethyl-1-hexanol	0.15	59.9	0.74	74.5
85	Methyl t-butyl ether	0.28	112	0.98	98.2
90	2-Methoxyethanol	0.00	0	0.00	0
91	2-Ethoxyethanol	0.00	0	0.46	46
92	2-Butoxyethanol	0.30	122	0.53	53
93	1-Methoxy-2-propanol	0.00	0.0	0.64	64.5
94	2-Butoxyethoxyethanol	0.29	114	0.20	20.3
V群: アルコール類					
96	Acetone	0.22	88.6	0.81	81.3
100	Methylthylketone	0.22	87	0.96	96
101	Methyl isobutyl ketone	0.29	115	0.97	97.0
104	Acetophenone	0.19	75	0.84	84
VI群: ケトン類					
105	Dichloromethane	—	—	—	—
106	Carbon tetrachloride	0.23	94	0.93	93
107	1,2-Dichloroethane	0.27	108	1.01	101
108	Trichloroethylene	0.24	97.8	0.95	94.7
109	Tetrachloroethylene	0.22	88	0.87	87.2
110	1,1,1-Trichloroethane	0.26	104	1.00	100
111	1,4-Dichlorobenzene	0.20	82	0.87	86.6
112	1,2-Dichloropropane	0.28	111	1.09	109
113	Chlorodibromomethane	0.21	85.4	0.86	85.6
114	Chloroform	0.23	91.3	0.94	93.8
VII群: 含ハロゲン類					
119	Ethyl acetate	0.23	91	0.81	81.2
121	Butyl acetate	0.08	32.4	0.63	62.6
122	Isopropyl acetate	0.29	117	0.97	97.2
124	2-Ethoxyethyl acetate	0.16	66	0.83	83.1
128	TXIB	0.20	81.7	0.90	90.3
VIII群: エステル類					
131	1,4-Dioxane	0.00	0.0	0.76	75.6
135	2-Pentylfuran	0.25	101	0.95	94.9
136	THF(Tetrahydrofuran)	0.23	92.2	0.99	98.9
IX群: その他の類					

(注) —印は二硫化炭素のピークと重なり検出できなかったことを示す。

表 4 外気及び室内空気の測定結果

気中濃度単位 (μg/m<sup>3</sup>)

No.	Compounds	Y宅 (外気)	Y宅 (居間)	H宅 (外気)	H宅 (勉強 部屋)	G宅 (外気)	G宅 (勉強 部屋)
1	Benzene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	4.7
2	Toluene	6.8	11.2	3.7	16.2	18.1	20.2
3	Ethylbenzene	2.8未満	4.2	2.8未満	4.3	2.8未満	3.3
4	m-Xylene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
5	p-Xylene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
6	o-Xylene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
7	Isopropylbenzene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
8	1-Propenylbenzene(C&T)	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
9	(1-Propenylbenzene(C&T))	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
10	n-Propylbenzene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
11	1,2,4-Trimethylbenzene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
12	1,3,5-Trimethylbenzene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
13	1,2,3-Trimethylbenzene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
14	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
15	1-Methyl-3-propylbenzene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
16	n-Butylbenzene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
17	1,3-Diisopropylbenzene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
18	1,4-Diisopropylbenzene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
19	Ethylstyrene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
20	o-Methylstyrene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
21	m-Methylstyrene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
22	p-Methylstyrene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
23	α-Methylstyrene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
24	2-Ethyltoluene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
25	Styrene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
26	Naphthalene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	4.5
27	1-Phenylcyclohexene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
I群：芳香族炭化水素総計		6.8	15.4	3.7	20.5	18.1	32.7
28	n-Hexane	2.8未満	3.3	2.8未満	4.4	2.8未満	10.9
29	2-Methylhexane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
30	3-Methylhexane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
31	n-Heptane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
32	n-Octane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
33	n-Nonane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
34	2-Methyloctane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
35	3-Methyloctane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
36	2-Methylnonane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
37	3,5-Dimethyloctane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
38	n-Decane	2.8未満	3.9	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
39	n-Undecane	2.8未満	4.2	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
40	n-Dodecane	2.8未満	4.4	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
41	n-Tridecane	2.8未満	5.9	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
42	n-Tetradecane	2.8未満	3.9	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
43	n-Pentadecane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
44	n-Hexadecane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
45	2-Methylpentane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
46	3-Methylpentane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
47	1-Octene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
48	1-Decene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
49	2,4-Dimethylpentane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
50	2,2,4-Trimethylpentane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
II群：脂肪族炭化水素総計		0.0	25.6	0.0	44.4	0.0	109.0
51	Methylcyclopentane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
52	Cyclohexane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
53	1,4-Dimethylcyclohexane(C&T)	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
54	(1,4-Dimethylcyclohexane(C&T))	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
55	cis-1-Methyl-4-methylethylcyclohexane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
56	trans-1-Methyl-4-methylethylcyclohexane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
57	Methylcyclohexane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
III群：環状炭化水素総計		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
58	3-Carene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	6.9
59	alpha-Pinene	2.8未満	4.1	2.8未満	2.8未満	2.8未満	9.9
60	(+/-)-Camphene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
61	((+/-)-Camphene)	---	---	---	---	---	---
62	beta-Pinene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
63	Longifolene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
64	alpha-Cedrene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
65	Caryophyllene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
66	Limonene	2.8未満	14.2	2.8未満	2.8未満	2.8未満	7.3
67	Camphor	2.8未満	2.9	2.8未満	6	2.8未満	2.8未満
68	(Camphor)	---	---	---	---	---	---
69	Menthol	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
70	(Menthol)	---	---	---	---	---	---
IV群：テルペン類総計		0.0	21.2	0.0	6.0	0.0	24.1

No.	Compounds	Y宅 (外気)	Y宅 (居間)	H宅 (外気)	H宅 (勉強 部屋)	G宅 (外気)	G宅 (勉強 部屋)
71	1-Propanol	---	---	---	---	---	---
72	2-Propanol	---	---	---	---	---	---
73	2-Methyl-2-propanol	---	---	---	---	---	---
74	2-Methyl-1-propanol	13.9未満	13.9未満	13.9未満	13.9未満	13.9未満	13.9未満
75	1-Butanol	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
76	1-Pentanol	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満
77	1-Hexanol	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
78	Cyclohexanol	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
79	1-Octanol	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満
80	2-Ethyl-1-hexanol	2.8未満	4.0	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
81	Phenol	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
82	Texanol	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
83	(Texanol)	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満
84	2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol(BHT)	2.5未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
85	Methyl t-butyl ether	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
86	Ethanol	---	---	---	---	---	---
87	Propylene glycol	---	---	---	---	---	---
88	Dimethoxymethane	---	---	---	---	---	---
89	Dimethoxyethane	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満
90	2-Methoxyethanol	55.6未満	55.6未満	55.6未満	55.6未満	55.6未満	55.6未満
91	2-Ethoxyethanol	28未満	28未満	28未満	28未満	28未満	28未満
92	2-Butoxyethanol	27.8未満	27.8未満	27.8未満	27.8未満	27.8未満	27.8未満
93	1-Methoxy-2-propanol	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満
94	2-Butoxyethoxyethanol	69.4未満	69.4未満	69.4未満	69.4未満	69.4未満	69.4未満
95	2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol	13.9未満	13.9未満	13.9未満	13.9未満	13.9未満	13.9未満
V群：アルコール類総計		0.0	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0
96	Acetone	2.8未満	14.4	2.8未満	8.1	3.0	22.0
97	3-Methyl-2-butanone	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満
98	Cyclopentanone	*	*	*	*	*	*
99	2-Methylcyclohexanone	*	*	*	*	*	*
100	Methyl ethyl ketone	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満
101	Methyl isobutyl ketone	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
102	2-Methylcyclopentanone	*	*	*	*	*	*
103	Cyclohexanone	*	*	*	*	*	*
104	Acetophenone	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
VI群：ケトン類総計		0.0	14.4	0.0	8.1	3.0	27.3
105	Dichloromethane	---	---	---	---	---	---
106	Carbon tetrachloride	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
107	1,2-Dichloroethane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
108	Trichloroethylene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
109	Tetrachloroethylene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
110	1,1,1-Trichloroethane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
111	1,4-Dichlorobenzene	2.8未満	11.7	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
112	1,2-Dichloropropane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
113	Chlorodibromomethane	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
114	Chloroform	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	4.2
VII群：含ハロゲン類総計		0.0	117.0	0.0	0.0	0.0	4.2
115	Methyl acetate	---	---	---	---	---	---
116	Vinyl acetate	---	---	---	---	---	---
117	Butyl formate	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満
118	Isobutyl acetate	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
119	Ethyl acetate	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
120	Propyl acetate	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
121	Butyl acetate	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	12.0
122	Isopropyl acetate	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
123	2-Methoxyethyl acetate	13.9未満	13.9未満	13.9未満	13.9未満	13.9未満	13.9未満
124	2-Ethoxyethyl acetate	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
125	2-Ethylhexyl acetate	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満	6.9未満
126	Linalool acetate	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
127	Methacrylic acid methyl ester	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
128	TXIB	2.8未満	10.1	2.8未満	67.8	2.8未満	2.8未満
VIII群：エステル類総計		0.0	10.1	0.0	67.8	0.0	12.0
129	Dimethyl phthalate	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
130	Dibutyl phthalate	13.9未満	13.9未満	13.9未満	13.9未満	13.9未満	13.9未満
IX群：フル酸エステル類総計		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
131	1,4-Dioxane	27.8未満	27.8未満	27.8未満	27.8未満	27.8未満	27.8未満
132	n-Methyl-2-pyrrolidone	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
133	Caprolactam	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
134	Indene	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
135	2-Pentylfuran	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
136	THF(Tetrahydrofuran)	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満	2.8未満
X群：その他の類総計		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
総計		6.8	207.7	3.7	146.8	21.1	204.0

一印は異性体のピークを分離し確認することができなかったことを示す。

二印は二硫化炭素や他のピークと重なり検出できなかったことを示す。

\*印はTVOC混合液に含まれていなかったため検出できなかったことを示す。

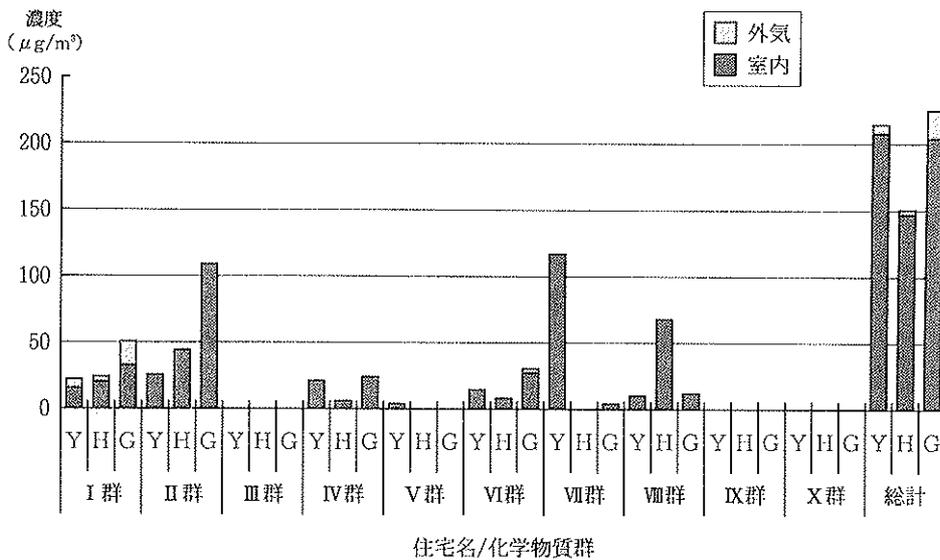


図 5 化学物質群別濃度

がないという結果であった。

3・5 測定方法の問題点

今回の溶媒抽出法による機器測定では、アルコール類については上記3・3に示したように ORBO-91の捕集剤からの抽出率が低かったため、また酸素を含む極性の高い物質は、今回使用した低極性用のカラム DB-1 (膜厚 1.0 μm) ではピーク形状がテーリングを示したことから、定量が困難であった。

そこで、カラムを DB-1より極性に富むスペルコ社製の汎用微極性カラム SPB-5 (0.32mm × 60m × 1 μm) を用い、ピーク確認用標準液 57種 TVOC 混合液確認用 (A~F) 液及び 70種 TVOC 混合液確認用 (A~G) 液を測定することにより、アルコール類のピーク形状を改善できるか調べた。メトキシエタノール、2-(2-エトキシエトキシ) エタノール等の酸素を含む極性の高い物質のピーク形状は、SPB-5でも DB-1と同様にピーク

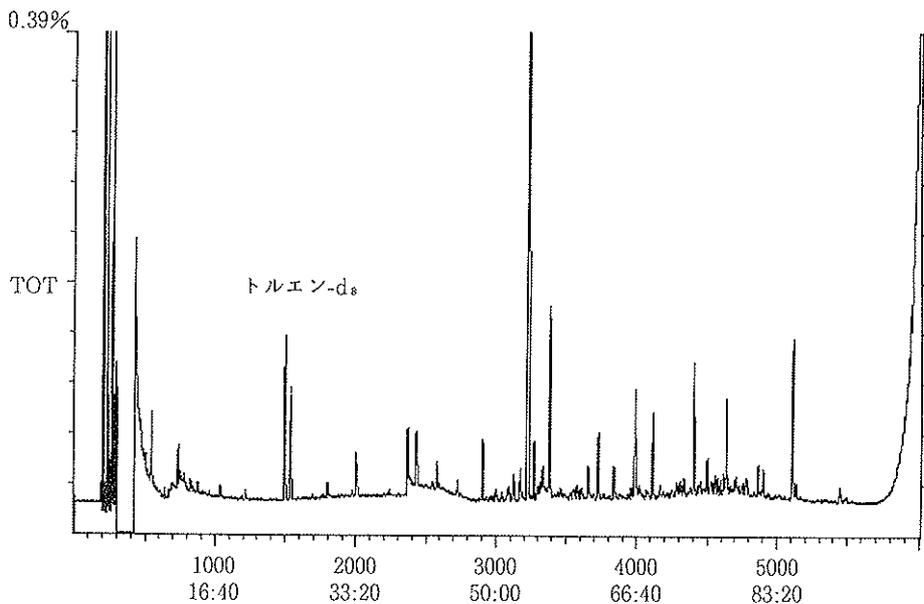


図 6 ガスクロマトグラム (Y宅居間)

宅からは TXI が高濃度で検出された。また、家庭用品特に防虫剤の使用が住宅で異なるため、カンファー、ナフタレン及び 1,4-ジクロロベンゼンが個々の住宅から検出された。

TVOC を今回測定した全ての物質の総和量と定義して算出すると、3住宅の室内では 147~208 μg/m³、室外では 3.7~21.1 μg/m³ で、いずれも暫定指針値の 400 μg/m³ を下回っていた。

しかし、測定した 3住宅中 1住宅 (G宅) では、室内でかなり強い臭気を感じたが、今回の溶媒抽出法による機器測定による TVOC の結果では、他の 2住宅と大差

がテーリング状を示すため定量が困難で、改善できなかった。

また、SPB-5カラムでの保持時間は、II群、III群、IV群に含まれるほとんどの化学物質で DB-1より 0.5~2.3分遅く、V~X族の化学物質で 0.5~3分程度早くなる傾向がみられる程度で、ほとんど DB-1の場合と大差なかった (表 2)。

次に、抽出溶媒の二硫化炭素より低沸点側の物質を検出するために、GCの注入口とカラムの初期温度を液化炭酸ガスで 20°C の低温に設定する条件でも検討したが、カラム温度を 20°C の恒温に安定化するまでに長時間を

要する等支障があり、この分析条件は用いなかった。

以上のように今回は、機器による測定法を改良できなかったが、アルコール類の物質を定量できるカラム（膜厚、極性）の検討や、低沸点側の物質を検出するために、二硫化炭素とそれより更に高沸点の抽出溶媒を併用したり、また、溶媒抽出しないで捕集剤を直接加熱してGC/MSに導入する加熱脱着法を用いる等さらに検討する必要を感じた。

#### 4 ま と め

平成13年度厚生科学研究に参加し、室内空気中VOCの一斉分析法を検討するとともに県内新築住宅における冬季室内空気の汚染実態を調査し、以下の知見を得た。

(1) 捕集管にORBO-91を用い、室内空気をアクティブ法で採気後、二硫化炭素を抽出溶媒とし、抽出液をGC/MSで一斉に揮発性有機化合物を分析することができた。

(2) 測定対象とした標準物質136（異性体5物質を含む）の内120物質（検出率88%）を検出できた。

(3) 未使用のORBO-91捕集管のブランクは、ほとんどの物質が0.2ng未満で、妨害物質が含まれていなかった。

(4) ORBO捕集管に吸着した物質の抽出溶媒として二硫化炭素は、アルコール類やナフタレンに対しては抽出率が低かったが、それ以外の化学物質に対しては高く75%以上であり、抽出溶媒として適していた。

(5) 3住宅の室内空気から、トルエン、エチルベンゼン、ヘキサン及びアセトン等の溶剤が3.3~109 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1,4-ジクロロベンゼン等の防虫剤が2.9~117 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、木造住宅からは、 $\alpha$ -ピネンとリモネンが4.1~14.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、

鉄筋住宅からはTXIBが67.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、等の計20物質（検出できた120物質に対する割合：16.7%）が検出された。

(6) TVOCは、3住宅の室内では147~208 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室外では3.7~21.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、いずれも暫定指針値の400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を下回っていた。

(7) GC/MSによる機器分析について、カラムの種類（膜厚や極性）、抽出溶媒として二硫化炭素と他の高沸点の溶媒との併用、また、加熱脱着法の採用等更に改良を企て、官能の臭覚強度に近づけるために努力する必要性を感じた。

#### 文 献

- 1) 玉川勝美：仙台市衛生研究所報，25，183—189（1995）
- 2) 玉川勝美，佐藤慎二，赤松哲也，情野正道，堀昌善：仙台市衛生研究所報，27，147—151（1997）
- 3) 東京都立衛生研究所：居住環境の安全性に関する研究（2001）
- 4) 厚生科学研究費補助金生活安全総合研究事業：室内空気中の化学物質に関する調査研究—平成10~12年度総合研究報告書—（2001）
- 5) 吉田俊明，安藤剛，松永一朗：大阪府立公衛研究報，39，31—55（2001）
- 6) 近藤文雄，松本浩，山田靖治，松村年郎，安藤正典：愛知衛研報，50，7—12（2000）
- 7) 石川県石川中央保健所：平成10年度“快適で健康的な住宅”普及事業実施報告書—北陸のよりよい暮らしと住宅を求めて—（1999）
- 8) 厚生労働省医薬局長通知：“室内空気中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法”（2001）

〔報 文〕

## メコバラミン錠の溶出試験における問題点について

石川県保健環境センター食品薬品科学部 安田 和弘・砺波 和子

キーワード：メコバラミン，溶出試験，光安定性

## 1 はじめに

メコバラミン（メチルコバラミン）はビタミンB<sub>12</sub>の一種であり，コバルトの部位にメチル基が結合している物質である。末梢神経障害の治療薬として用いられ，内服薬用・注射用医薬品の製剤がある。

日本薬局方外医薬品規格（以下「局外規」）には，メコバラミン及びメコバラミン製剤の品質が規定されており，その中の溶出試験は消化液に模した液にカプセルや錠剤を入れ一定時間攪拌し，カプセルや錠剤から溶け出したメコバラミンから，その溶出率を求め規格値と比べて判定する試験である<sup>1)2)</sup>。なお，その溶出試験はメコバラミンが光により変化するため，遮光で行うこととなっている。

最近，当センターでこの試験を実施したところ，溶出率がメコバラミン錠の溶出率80%以上の規格を満たさない場合があり，その原因を検討した。試験室において全く光が当たらない状態で溶出試験をすることは現実には難しく，できる限り光の当たらないよう配慮し溶出試験を実施したが，やはり，光の影響を受け，溶出率が下がったことが判った。そこで，光の影響を受けても正確な溶出率の結果を得られる試験法を検討したところ，若干の知見を得たので報告する。

## 2 材料と方法

## 2・1 標準品及び標準溶液

メコバラミン（メチルコバラミン）はシグマ社製を，ヒドロキシコバラミンは和光純薬(株)生化学用を用いた。それぞれの標準品約10mgを精秤し水に溶解後，正確に100mLとし標準原液とした。標準原液の保存は褐色のメスフラスコにアルミホイルを被せて完全に遮光し，冷暗所で保存した。なお，各標準原液の調製は全て暗所に

で行った。

標準溶液は標準原液を適宜水で希釈し使用した。

## 2・2 機器及び器具

溶出試験器は富山産業(株)のNTR-VS6を用いた。光照射のための蛍光灯は，TOSHIBA，白色ラビッドスタート形FLR40S・W/M 40ワットを用いた。

## 2・3 試験方法

## (1) メコバラミン錠の溶出試験

溶出試験は日本薬局方第14改正の溶出試験法第2法（パドル法）及び，局外規第三部メコバラミン錠の項目に従った。なお，溶出試験の条件及び，判定は以下のとおりである<sup>3)</sup>。

〔メコバラミン錠の溶出試験の規格〕

規定時間 45分

溶出率 80%以上

〔溶出試験の判定〕

- ・試料6個全てが規定する値（溶出率80%以上）のときは適合とする。
- ・規定する値から外れた試料が1個または2個のとき，新たに試料6個をとって試験を繰り返す。12個中，10個以上の試料が規定する値のとき適合とする。

## (2) メコバラミンの光照射試験

メコバラミンを溶かした水溶液2 mLを30cmの距離から蛍光灯の光で一定時間照射し，メコバラミンの残量及びヒドロキシコバラミンの量を測定した。

## (3) メコバラミン錠の純度試験

12個を乳鉢ですりつぶし，1個に相当する重量を秤取し，水300mL（フィルターでろ過をする際，目詰まりを起こさない量）に溶解させたのちに0.8 μmのフィルターでろ過を行い，HPLCを用いてヒドロキシコバラミンの含有量を調べた。

About the Problem in the Dissolution Tests of Mecobalamin Tablets. by YASUDA Kazuhiro and TONAMI Kazuko (Food & Drug Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

表 1

機種 (島津)	ポンプ: LC-9A UV 検出器: SPD-6AV フォトダイオードアレイ: SPD-M10Avp オートインジェクター: SIL-10ADvp
カラム	TSK-GEL ODS-80TM 4.6mmφ×150mm
移動相	pH3.0の酒石酸・リン酸水素二ナトリウム緩衝液/メタノール=80:20 pH3.0の酒石酸・リン酸水素二ナトリウム緩衝液/メタノール=63:37 (13.0min から移動相Aから移動相Bに切り替え)
測定波長	264nm 及びフォトダイオードアレイによる多波長一斉分析
流速	1.0mL/min
カラム温度	40°C
注入量	1回10μL (光分解試験) 1回100μL (溶出試験)

pH3.0の酒石酸・リン酸水素二ナトリウム緩衝液については局外規の方法に従い調製した。

#### 2・4 HPLC 測定装置及び測定条件

表1のとおりである。

### 3 結果及び考察

#### 3・1 メコバラミン錠の溶出試験結果

メコバラミン錠6錠を用いて、それぞれの溶出試験を日中にブラインドを閉め室内灯を消して実施したところ、溶出率が非常に低く、規格を満たしていなかった(溶出率80%以上の個数0/6, 平均溶出率7%)。この原因は、光により溶出液中のメコバラミンが分解したため、見かけ上溶出率が低くなったと考えられた。そのため、アルミホイルで溶出試験器を覆い再度溶出試験を実施したところ、溶出率は大幅に高くなったが、溶出試験の判定は不適合であった(溶出率80%以上の個数3/6, 平均溶出率78%)。

#### 3・2 メコバラミンへの光照射試験

メコバラミンが光により分解して、ヒドロキシコバラミンに変化すると報告されているので<sup>4)</sup>、光の照射時間と分解率を調べた。その結果、照射開始後1分でメコバラミンの24.0%が分解し、30分後にはHPLCクロマトグラム上のメコバラミンのピークは全く観察されなくなった。(図1)

次に、光によるメコバラミンの分解生成物がヒドロキシコバラミンであることの確認試験を実施した。メコバラミン標準原液を30分間光照射した後、フォトダイオードアレイ検出器付HPLCで測定したところクロマトグラム上にピークが新たに出現し、それがヒドロキシコバラミンと保持時間(図2—a, b, c)及び吸収スペクトル(図3)が一致した。これらのことから、メコバ

ラミンは蛍光灯の光で速やかに分解を始め、ヒドロキシコバラミンへと分解することがわかった。

なお、メコバラミンが光以外の要因でも分解するかを調べるため、標準溶液を暗所に保存し調べたところ、5週間後でも分解が認められず、光以外の要因では分解しないことがわかった。

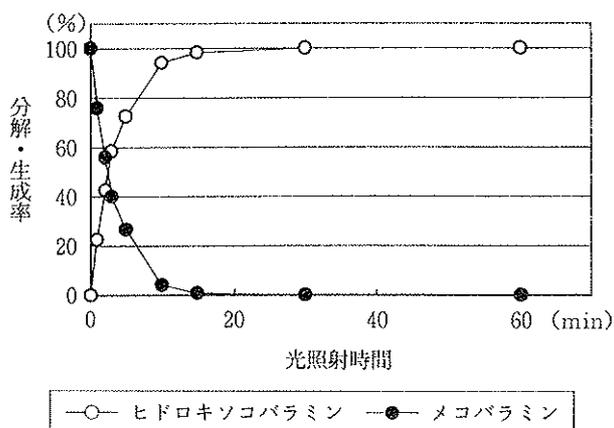
#### 3・3 メコバラミン錠の溶出試験法の検討

現実的にできる限り光の当たらないような条件で、溶出試験を実施してもヒドロキシコバラミンへの分解を防げなかったの

で、メコバラミン錠の溶出率を求める方法として次の2つの方法を検討した。

- ① メコバラミンが分解し、生成したヒドロキシコバラミンも同時に定量しメコバラミン量に換算し加えた値より溶出率を求める方法
  - ② 溶出液に光を照射し、溶出液中のメコバラミンを完全にヒドロキシコバラミンへと分解してから溶出率を求める方法
- (1) メコバラミンとヒドロキシコバラミンを合算する方法の検討

溶出試験器をアルミホイルで覆い、メコバラミン12錠について溶出試験を行った結果、表2に示すように、溶



縦軸 メコバラミン: 0分(未分解)の時の量を100とした。  
ヒドロキシコバラミン: 60分(完全分解)の時の量を100とした。

図1 メコバラミンの分解及びヒドロキシコバラミンの生成

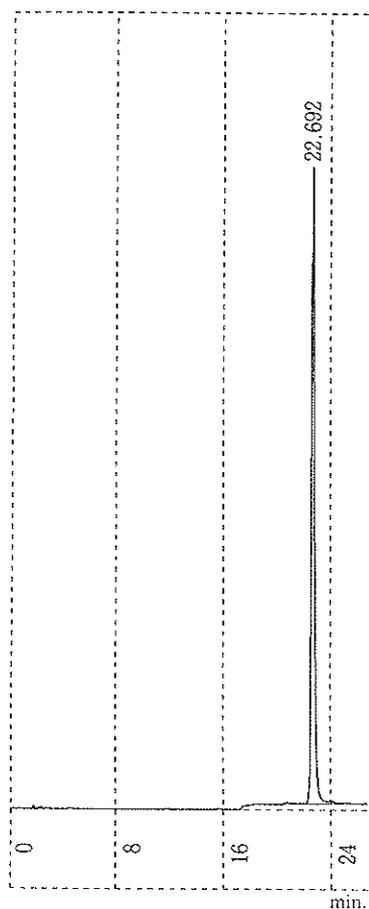


図2-a メコバラミン標準品

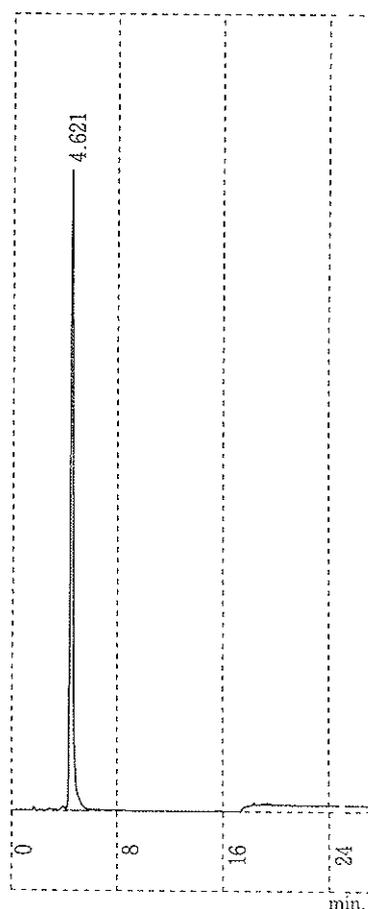


図2-b メコバラミン標準品  
照射後

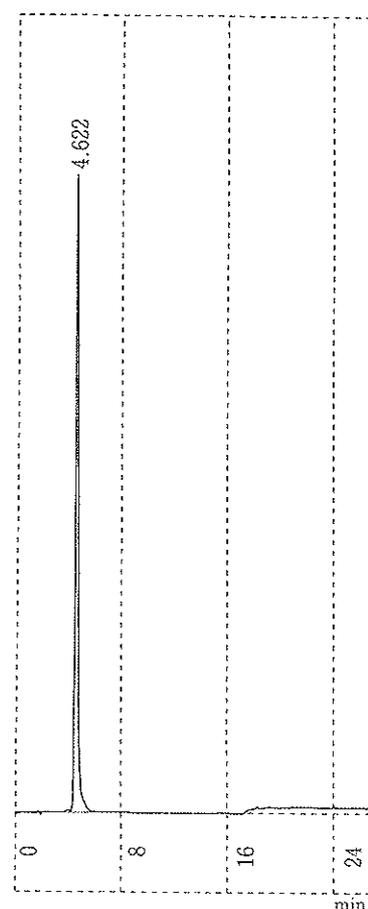


図2-c ヒドロキシコバラミン  
標準品

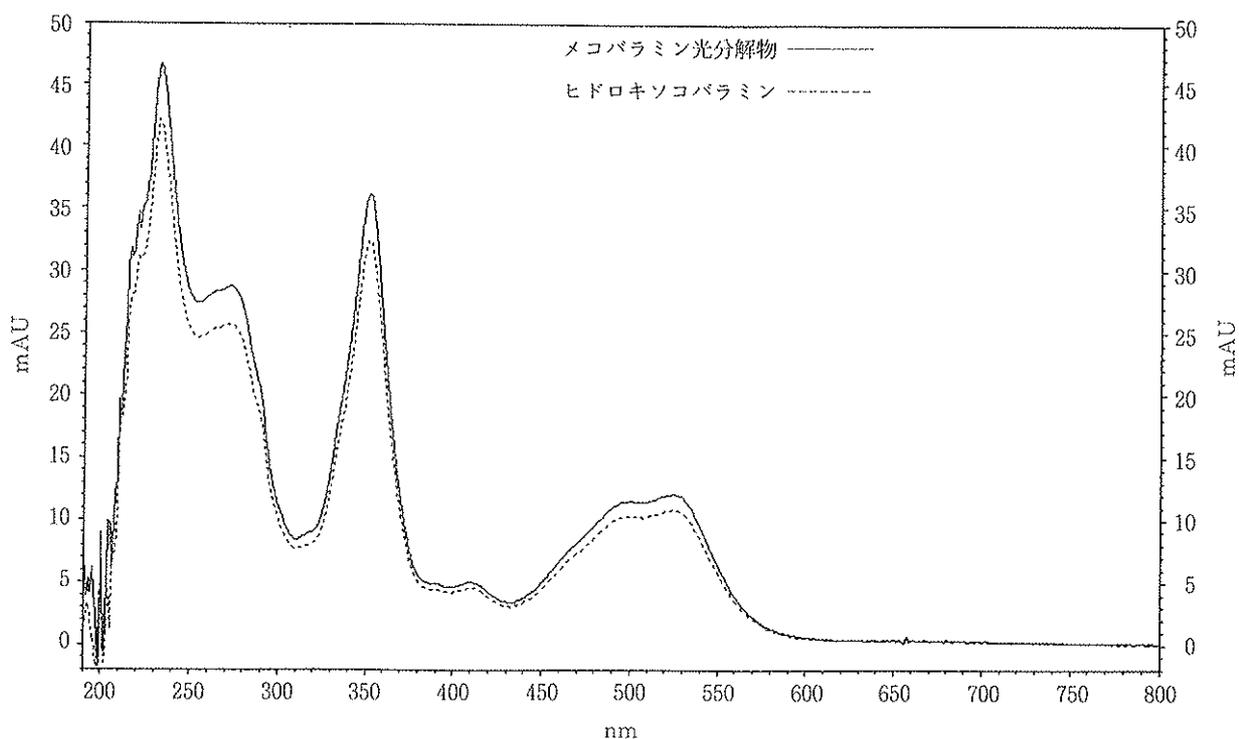


図3 メコバラミン光分解物とヒドロキシコバラミンのスペクトル

表 2 アルミホイルで遮光した溶出試験器での溶出試験

sample No.	①メコバラミン	②ヒドロキシコ コバラミン	①+②	光照射 完全分解後
No. 1	83.4%	11.6%	95.0%	94.5%
No. 2	80.8%	16.6%	97.4%	101.4%
No. 3	78.3%	16.6%	94.9%	90.0%
No. 4	77.6%	15.0%	92.6%	88.7%
No. 5	87.4%	9.9%	97.3%	102.7%
No. 6	75.8%	11.8%	87.6%	89.5%
No. 7	83.2%	12.1%	95.3%	98.0%
No. 8	73.7%	20.6%	94.3%	104.7%
No. 9	92.0%	19.9%	111.9%	106.2%
No.10	79.9%	22.9%	102.8%	100.0%

は溶出規格を満たさなかったもの  
溶出率は次のように求めた。

$$\text{溶出率(\%)} = \left[ \frac{\text{溶出液中のメコバラミン, または}}{\text{ヒドロキシコバラミンの量}(\mu\text{g/mL})} \times 900(\text{mL}) * + 500(\mu\text{g}) \times 100 \right]$$

\*メコバラミン錠の溶出試験は900mLの蒸留水中で行ったため。

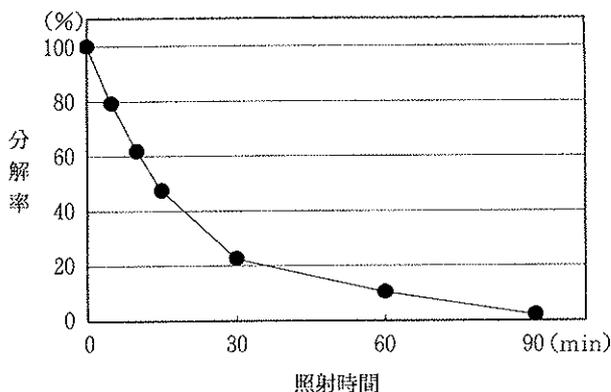


図 4 遮光瓶中でのメコバラミンの分解

出液中のメコバラミン量は368.6~460.2 μgであり、溶出率80%以上を満足するものは10個中5個であった。しかし、メコバラミンが分解し生成したヒドロキシコバラミンが49.7~114.4 μgあり、これをメコバラミン量に換算して加えると、全てが80%以上の溶出率を示した。なお、合算したヒドロキシコバラミンがメコバラミン錠に初めから不純物として含まれていたことも考えられるので、メコバラミン錠の純度試験を実施した。その結果、メコバラミン錠にはヒドロキシコバラミンが検出されず、溶出液中のヒドロキシコバラミン全てが溶出後のメコバラミンから生成したことがわかった。

(2) メコバラミンをヒドロキシコバラミンに分解させ定量する方法の検討

3・2の結果から、蛍光灯の光で30分間照射することに

より、メコバラミンがヒドロキシコバラミンに変化することがわかったので、溶出液を30分間蛍光灯照射した後、ヒドロキシコバラミン量を測定し、その値をメコバラミンに換算した値を表2に示す。この結果は、3・3(1)の結果とほぼ一致しており、溶出率は80%以上となった。

溶出試験器をアルミホイルで覆って遮光した場合でも、わずかにもれた光でメコバラミンは分解した。更に、このアルミホイルで覆う方法は、日本薬局方で示す溶出試験法の「試験中、容器内部の状態が観察できるものを用いる」という装置の規定を満たすことができない。一方、暗室での溶出試験は光による影響を受けないが、やはり、規定の容器内部の状態を観察できない上に、全ての操作を暗室で行うのは容易ではない。

当センターでは所持していないが、市販では褐色遮光ガラス製ベッセルを用いた装置があるので、その有用性を検討した。褐色遮光瓶にメコバラミン標準溶液に蛍光灯の光を照射したところ、透明な容器に比べると分解速度は遅いもののメコバラミンの分解が観察された。このことから、このような装置を用いて溶出試験を行っても、メコバラミンが分解する可能性があることが考えられた。

以上のことにより、メコバラミン錠の溶出試験を行う場合は、メコバラミン量にヒドロキシコバラミン量も加算して溶出率を算定する方法か、もしくは溶出液を光により完全にヒドロキシコバラミンに分解した後、ヒドロキシコバラミンの量により溶出率を算定する方法がよいと考えられた。

#### 4 ま と め

(1) メコバラミン水溶液は光により速やかに分解し、ガラス瓶では30分後に完全にヒドロキシコバラミンになることが明らかとなった。

(2) 遮光瓶に保存しておいても、蛍光灯の光により分解してしまうため、標準溶液等の保存の際にはアルミホイルで覆うなど完全な遮光をする必要がある。

(3) メコバラミン錠の溶出試験は、光による影響が非常に大きく一般的な遮光では規格を満足しないことがあった。そのため、光分解により生成した溶出液中のヒドロキシコバラミンの量を加算するか、溶出液に光を照射し

表 3

移動相 A	pH3.0の酒石酸・リン酸水素二ナトリウム緩衝液/メタノール=80:20
移動相 B	pH3.0の酒石酸・リン酸水素二ナトリウム緩衝液/メタノール=63:37 (13.0min から移動相 A から移動相 B に切り替え※)
光照射 (の場合)	溶出試験後, 0.8 $\mu$ L 以下のフィルターを通した後に, 40Wの蛍光灯を30cmの距離から30分間光を照射する。 メコバラミン標準溶液も同様に光を照射しヒドロキシコバラミンとする。 メコバラミンが完全に分解していることを確認する。
その他の HPLC 条件は局外規に従った。	
・事前に錠剤に不純物 (ヒドロキシコバラミン) が含まれていないことを確認する必要がある。	
※6.0min で移動相を切り替えて同様の結果が得られる。この場合, メコバラミンのピークは約15.7分前後に観察される。	

ヒドロキシコバラミンへ完全分解した後に, 表3の測定条件で溶出率を測定する方法がよいと考えられる。

## 文 献

- 1) 日本薬局方外医薬品規格, p1261—1264, 厚生省薬務局審査課 (1997)
- 2) 医療用医薬品 品質情報集No.2付録日本薬局方外医薬品規格第三部, p 76, 薬事日報社 (1999)
- 3) 日本薬局方解説書編集委員会:第14改正日本薬局方解説書, pB—679—695, 廣川書店, 東京 (2001)
- 4) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭: 化学大辞典, p1896, 東京化学同人 (1989)

〔報 文〕

# 光触媒を利用した化学物質の分解に関する検討 (第1報)

石川県保健環境センター化学物質・大気科学部 翫 幹 夫・坂本 藤夫

キーワード：光触媒，環境ホルモン，環境浄化，酸化チタン

## 1 はじめに

近年，環境中に存在する環境汚染化学物質を分解除去する方法のひとつに酸化チタンを用いた光触媒が注目されている。光触媒は光を吸収してエネルギーの高い状態になり，そのエネルギーを他の物質に与える。与えられた物質は化学反応を起こして自らを分解したり，他の物質を分解したりする。光触媒はこの反応を利用して，有害な化学物質を水（ $H_2O$ ）や二酸化炭素（ $CO_2$ ）などの無害な物質に分解させることができるので，現在注目を集めている。<sup>1)2)3)</sup>

光触媒の特徴を簡単に図1に示す。最大のメリットとしては，きわめて省エネと言う点に尽きる。太陽光が利用できるならランニングコストはゼロであり，室内でも蛍光灯の出す程度の光でも効果が期待できる。反面，問題点としては，光触媒自体を保持担体に固定するのに技術が必要であることや，光触媒と対象物質とが接触しないと分解しないために効率があまり大きくなく，効率を高めるためには触媒を保持しておく大きい面積ないし体積が必要になることである。

実際の光触媒の利用方法としては，汚れ物質（有機系の化学物質）の分解，消臭，抗菌が期待できる。今回，汚れ物質の分解に着目して，県産材である，ケイソウ土から作成したケイソウ土板に光触媒を塗布したものを作成し，汚れ物質の分解を試みた。また特産品である九谷焼陶板に光触媒を塗布した物も作成し汚れ物質の分解を試みた。

## 2 試験方法

### 2・1 光触媒の調製および媒体への塗布

ケイソウ土板は，ケイソウ土から作成した耐熱レンガ（B-2レンガ）を短辺方向に5mm厚にカットしたもの（115mm×65mm×5mm）を，九谷焼陶板は石川県九谷焼試験場（現在工業試験場九谷焼センター）から提供を受けたもの（110mm×55mm×3mm）を用いた。酸化チタンを含んだ触媒溶液は産業技術総合研究所中部センターの埴田統括研究官の開発した手法を用いて作成したチタンイソプロポキシド溶液を用いた<sup>4)5)6)</sup>。操作方法の概要を図2に示す。

### 2・2 試薬と標準物質

#### (1) 触媒溶液

チタンイソプロポキシド 和光純薬 試薬一級

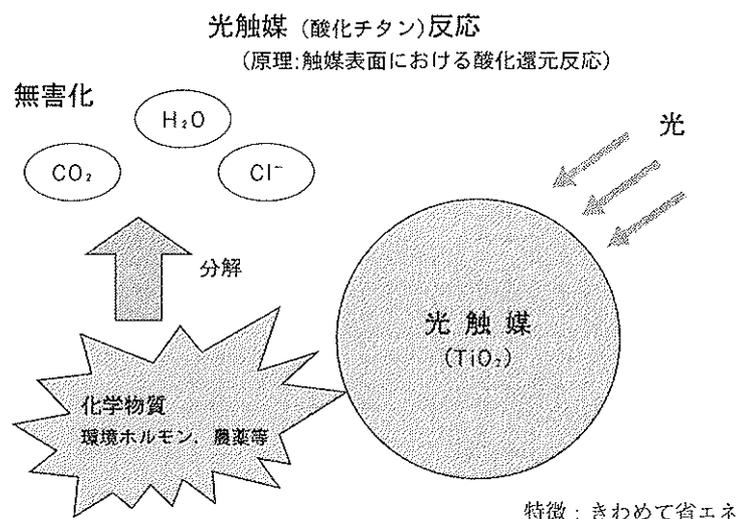


図1 光触媒の概要

Investigation on Decomposition of Chemical Polutant by Photocatalyst. by ITOH Mikio and SAKAMOTO Fujio (Chemicals and Air Quality Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

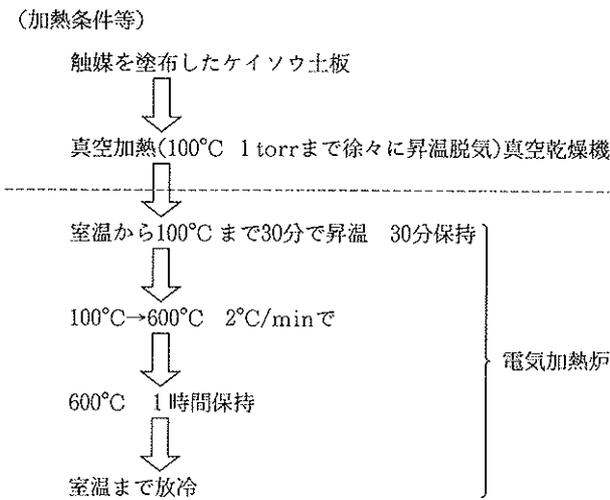


図 2 触媒板の作成方法

表 1 メチレンブルーの分析装置および測定条件

使用機器	島津 UV-1600 石英製 5 cmセル
測定波長	670nm
スリット幅	2 mm

表 2 フェニトロチオンの分析装置および測定条件

使用機器	島津 GC17AAF
検出器	炎光光度検出器 (FPD) Pフィルター
分析カラム	J&W社 DB-5 (0.25mm φ, 30m, 膜厚0.25 μm)
検出器温度	280°C
注入口温度	60°C (0.4min)-15°C/min-85°C (0.7min)-250°C/min-280°C (11min)
カラム温度	60°C (4min)-40°C/min-280°C (5min)

表 3 ノニルフェノール, オクチルフェノール, ビスフェノールA の分析装置および測定条件

使用機器	GC部 島津 GC14A
	MS部 島津 QP2000A
分析カラム	J&W社 DB-5MS (0.25mm φ, 30m, 膜厚0.25 μm)
検出器温度	280°C
インターフェース部温度	280°C
注入口温度	250°C
カラム温度	60°C (1min) -15°C/min-280°C (7min)

測定質量 ( ) は測定用内部標準物質

ノニルフェノール	163
オクチルフェノール	177
(フェナントレン d 10)	188
ビスフェノールA	269
(フルオランテン d 10)	212

- エチルアルコール 和光純薬 試薬特級
- イソブチルアルコール 和光純薬 試薬特級
- (2) 標準物質
  - メチレンブルー 和光純薬 試薬特級
  - フェニトロチオン 和光純薬 環境分析用
  - ノニルフェノール 和光純薬 環境分析用
  - オクチルフェノール 和光純薬 環境分析用
  - ビスフェノールA 和光純薬 環境分析用
- (3) 分析試薬等
  - アセトン 和光純薬 残留農薬分析用
  - ヘキサン 和光純薬 残留農薬分析用
  - ジクロロメタン 和光純薬 残留農薬分析用
  - ジエチル硫酸 和光純薬 試薬一級
  - 固層カートリッジ Waters PS-2  
Waters Sep-Pak Silica

### 2・3 装置および測定条件

ケイソウ土板は塗布条件により11枚, 九谷焼陶板も塗布条件により5枚作成し試験に供した。ケイソウ土板では多孔質と言うこともあり, 多いもので自重30g に対して20gの触媒溶液を塗布した (No. 4 長時間浸漬, 5分間以上)。

紫外線源としてブラックライト (東芝 FL15BLB-A) を用い, 水系においては1本, 大気系では2本用いた。それぞれの紫外線強度は365nmの波長において1本のとき1 mW/cm<sup>2</sup>, 2本のとき2 mW/cm<sup>2</sup>であった。また試験前には表面に付着した不純物による妨害を避けるため, 触媒を塗布した面を24時間以上紫外線にあてた後, 試験に供した。

化学物質の分析装置および測定条件を表1, 表2ならびに表3に示す。

### 2・4 試験方法

(1) ケイソウ土板 (水系)  
ステンレス製容器に一定濃度に調製した化学物質の水溶液500mLを入れ, ケイソウ土板を挿入した時点から溶液を攪拌しつつ一定時間おきに5 mLずつ分取しその中に含まれる物質の濃度変化を調べ

た。それぞれの化学物質の初期濃度は、メチレンブルー（以下MBと記す）は10ppm、フェニトロチオン（以下MEPと記す）、ノニルフェノール（以下NPと記す）、オクチルフェノール（以下OPと記す）、ビスフェノールA（以下BAと記す）はそれぞれ5 ppmである。

(2) 九谷焼陶板（水系）

ケイソウ土板（水系）と同じ手法であるがMBの初期濃度が異なり5 ppmで行った。

(3) 九谷焼陶板（大気系）

テドラバッグ（1L）に一定濃度（8.8ppm）に調製したホルムアルデヒドを入れ一定時間ごとにガス検知管でその濃度の変化を調べた。

2・5 分析操作

分析方法は、MBは吸光光度法により、MEPは林野庁の通達に記載の方法（固層抽出による前濃縮—GC-FPD法）<sup>7)</sup>、NP、OP、BAは平成13年度環境測定分析統一精度管理調査実施要領に記載の方法で行った（固層抽出による前濃縮—エチル誘導体化—GC-MS法）。<sup>8)</sup>

3 結果および考察

分解能力を評価するために、触媒を塗布していない板を同時に試験し、その結果をブランクとした。そしてブランクとの差を触媒による分解量と判断した。

3・1 ケイソウ土板（水系）

図3にMBの分解状況を示す。ケイソウ土板の場合、ブランクの場合でも約8割のMBが吸着されてしまうた

め、残った2割のMBの光触媒による除去割合を示している。

一番分解量が多かったものは長時間触媒溶液に浸漬しておいたもので（No.4）、初期濃度の85%が8時間で分解したのに対し、分解効率が悪かったものはスプレー一回塗りのもの（No.10）であり20%しか分解しなかった。これは、多く触媒を塗布したもののほど分解効果が高いことを示唆している。

しかしブランク（触媒未塗布）のケイソウ土板ではMBを吸着して表面が着色しているが、触媒を塗布したものは表面が着色していないか、または着色量がわずかである。このことはケイソウ土板に吸着したMBも分解されていることを示唆しており、MBの水系からの分解除去は、ケイソウ土板への物理吸着と光触媒による分解の相乗効果によるものであることを示唆している。

図4にMEP、図5にNP、図6にOP、図7にBAの分解状況を示す。これら4種の化学物質については対象の触媒塗布板をMBにおいて分解量の大きかったもの（No.4）、小さかったもの（No.7）、中間のもの（No.2）の3枚を用いて試験した。

一番分解量の大きかったケイソウ土板では8時間でMEPが98%、NPで64%、OPで48%、BAで16%が分解した。酸化チタン光触媒による化学物質の分解は光触媒からエネルギーをもらった水（H<sub>2</sub>O）がH<sub>2</sub>O<sup>+</sup>やOHラジカルとなって対象物質と反応することから、この分解効果の差はそれぞれの化学物質の加水分解のしやすさ

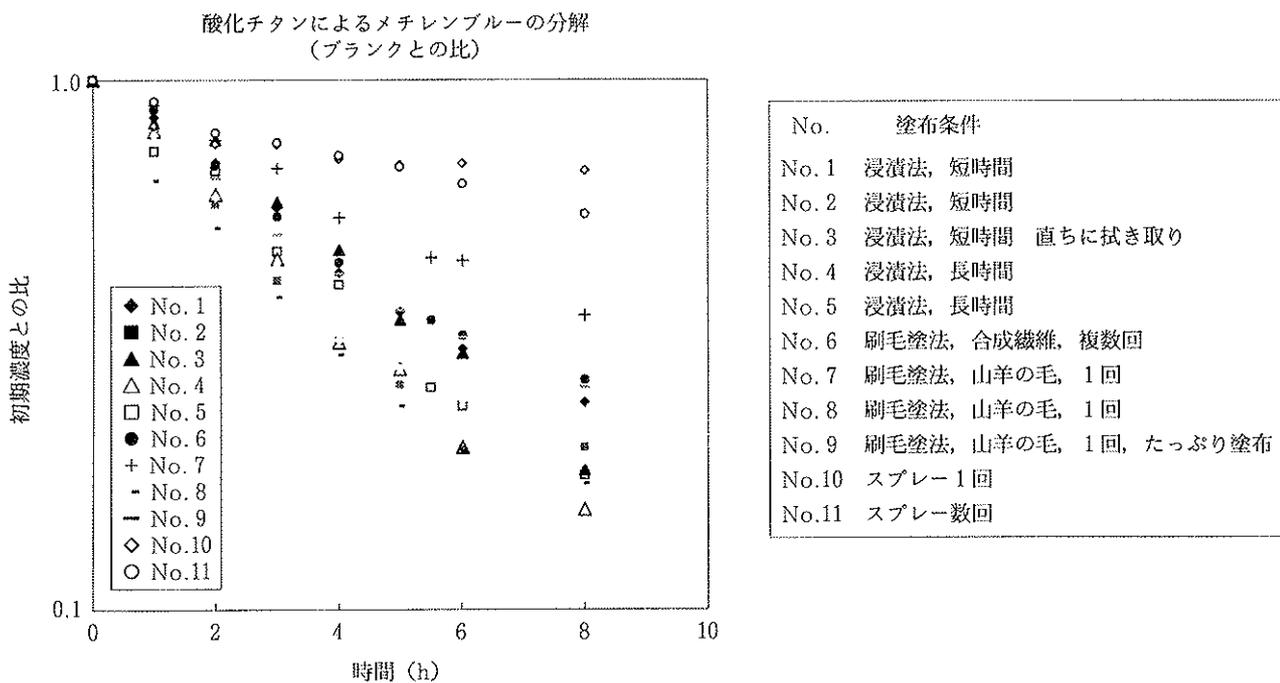


図 3 酸化チタンによるメチレンブルーの分解

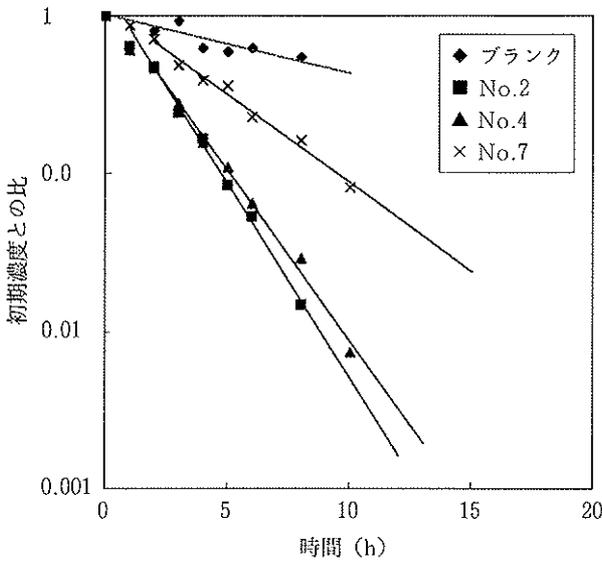


図4 光触媒塗布ケイソウ土板による水中のフェニトロチオンの分解

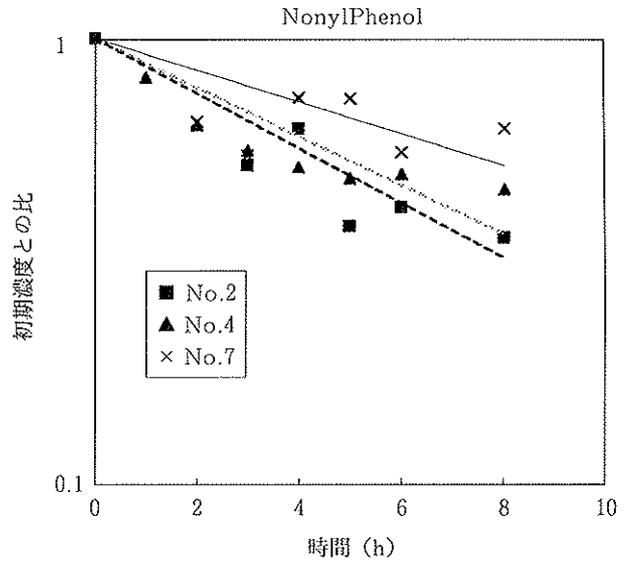


図5 光触媒塗布ケイソウ土板による水中のノニルフェノールの分解

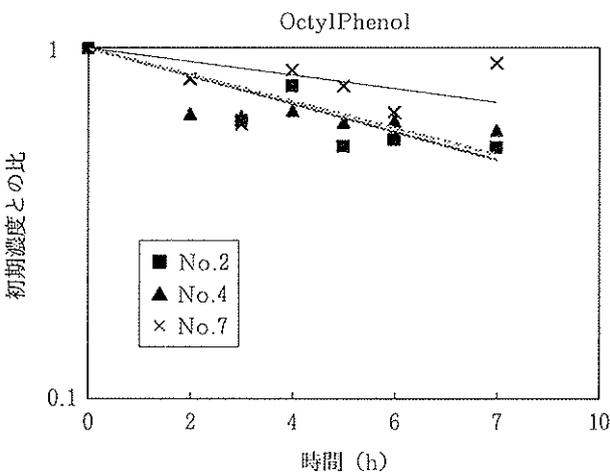


図6 光触媒塗布ケイソウ土板による水中のオクチルフェノールの分解

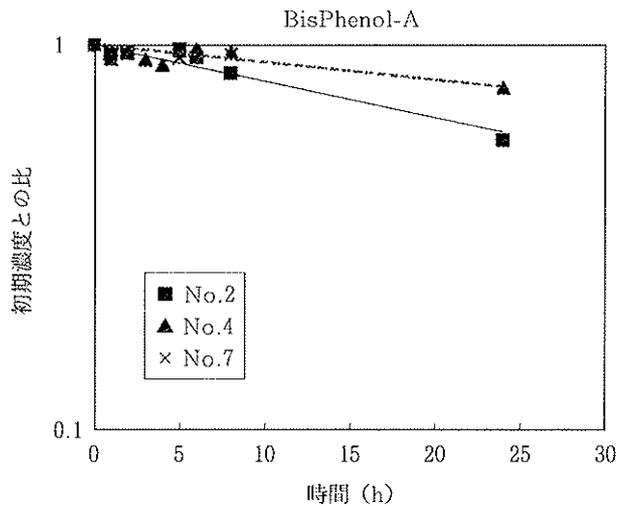


図7 光触媒塗布ケイソウ土板による水中のビスフェノールAの分解

に傾向が似ている<sup>9)</sup>。

化学物質によって分解量は異なるがケイソウ土板の違いによる分解量の違いはMBによる分解量の違いと同様の傾向を示した。このことから化学物質を直接用いなくてもMBを用いることで触媒の能力を評価できることがわかった。

### 3・2 九谷焼陶板 (水系)

図8にMBの分解効果を示す。一番効果の高いもので6時間で40%のMBが分解した。触媒溶液の塗布回数が増えるにつれて分解の効率が上昇していることから、やはり酸化チタンの塗布量に依存してそれが多いほど分解効果が大きいことがわかる。ケイソウ土板と異なり、表

面に凹凸の少ない陶板では酸化チタンの塗布量が少ないために、分解の効果が低いものと考えられる。分解効果の差はケイソウ土板と九谷焼陶板では双方一番効果の大きかったもので比較して約5倍の分解量の差がある。また市販品の触媒溶液も併せて試験したが自ら調整したもののほうが単位体積あたりに含まれる酸化チタンの量が多いせいか効率がよかった。

### 3・3 九谷焼陶板 (大気系)

図9にホルムアルデヒドの分解効果を示す。一番分解の割合の高いもので5時間で99%のホルムアルデヒドが分解している。大気系においても水系と同様の傾向が見られ、水系で分解効果が高いものは大気系でも高かった。

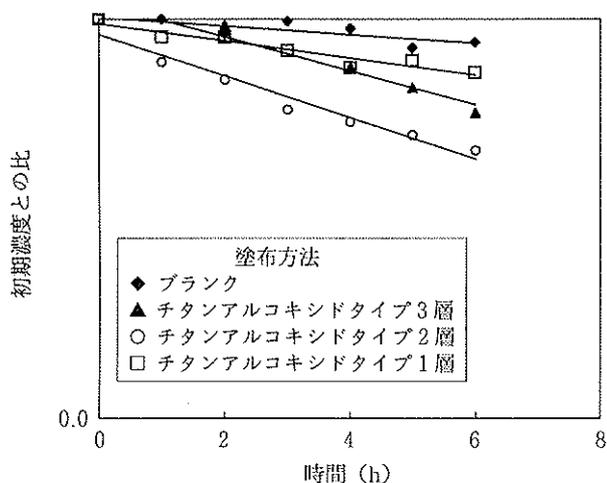


図8 光触媒塗布九谷焼陶板による水中のメチレンブルーの分解

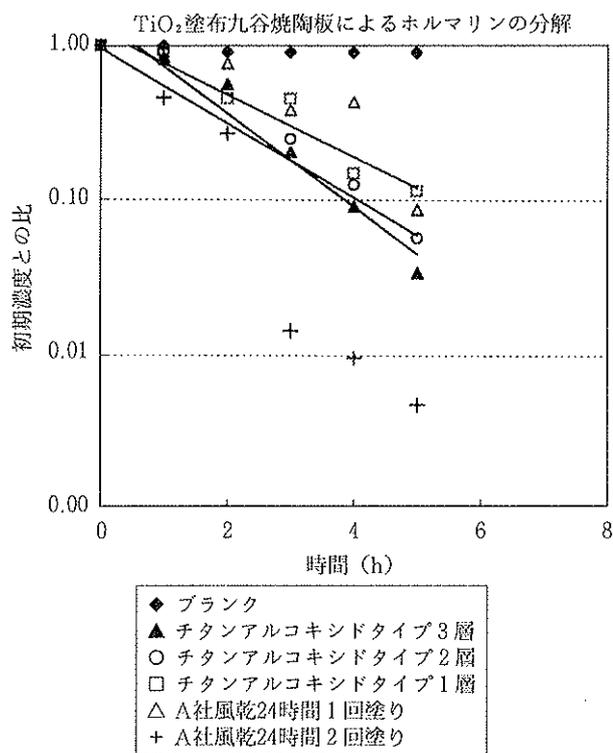


図9 光触媒塗布九谷焼陶板による大気中のホルムアルデヒドの分解

#### 4 ま と め

##### (1) ケイソウ土板の水質浄化への応用

ケイソウ土は加工がしやすいので様々な形状のものを作成できる反面、強度が弱いために破損しやすい。多孔質のため見かけの表面積が大きいけれども光を透過しないため180度分の表面積しか確保できず裏側を利用することができない。そのため効率を上げるためには、凹凸を付ける、裏側に光をあてる等の工夫が必要になる。ま

たこのポーラス形状を物質の吸着に利用することにより、通常のガラス板のような素材に比べケイソウ土の持つ吸着能力と光触媒機能を併用できるので大きな分解効果が期待できる。しかしケイソウ土板の重さの約6割の触媒溶液を吸収してしまうため、ケイソウ土板内部に分解に寄与しない触媒（光の当たらない触媒）が多く存在することになり、触媒溶液が吸収されないような必要最小限の量を塗布する方法を検討する必要がある。

・塗布する物質によらず触媒溶液を多量に塗布した方が化学物質の分解能力が大きく、ケイソウ土板使用時にMBを用いた場合一番効果の低いものと比較して5倍の差があった。

・ケイソウ土板を用いた場合、光触媒の分解にケイソウ土板の多孔質構造による吸着効果が有効に働いている可能性がある。

・ケイソウ土板を用いた場合、フェニトロチオンは8時間で99%分解したが、NPで60%、OPで50%、BAで15%しか分解しなかった。環境中の汚染物質の分解を行う場合、ケイソウ土の吸着効果を利用したほうがより効率よく化学物質を分解することができる。九谷焼陶板の場合は、分解効率がそれほど大きくないので汚染物質の分解効果をあまり期待できない。

チタンイソプロポキシド溶液（触媒溶液）の作成ならびに塗布方法、触媒評価法についていろいろとご助言いただきました産業技術総合研究所中部センターの埴田環境技術研究室長に感謝いたします。

#### 文 献

- 1) 竹内浩士他：光触媒の世界，p7—18，工業調査会（1998）
- 2) 藤島 昭他：光クリーン革命，p69—92，シーエムシー（1997）
- 3) 秋山司郎他：光触媒と関連技術，p49—60，日刊工業新聞社（2000）
- 4) 渡辺英次他：名古屋工業技術研究所報告，46(4)，227—237（1997）
- 5) 加藤一実他：名古屋工業技術研究所報告，42(12)，346—353（1993）
- 6) K.KATO et al., J.Mater.Sci., 30, 837—841（1995）
- 7) 「薬剤防除安全確認調査要領 大気中における薬剤の残留にかかる調査について」9 林野造第133号
- 8) 平成13年度環境測定分析統一精度管理調査実施要領，p14—17（2001）
- 9) 谷崎定二他：全国公害研究所交流シンポジウム要旨集，65—68（2000）

〔報 文〕

## 大根の部位別及び生育土壌の放射能濃度について

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：放射能の挙動，移行係数，安定同位元素

## 1 はじめに

長半減期核種であるストロンチウム90は，食物摂取により体内に吸収されると，同族のアルカリ土類金属であるカルシウムとほぼ同じ挙動をとり，骨に集まる傾向がある<sup>1)</sup>。また，セシウム137は，人体内で同族のアルカリ金属であるカリウムとほぼ同じ挙動をとり，全身に分布する傾向があり，人間に対する被ばく評価にとって重要である<sup>2)</sup>。

食物として摂取される農産物における挙動についても，ストロンチウム90は根から茎，葉，種子など地上部に移行し，必須元素であるカルシウムと同様の挙動を示すといわれている<sup>3)</sup>。一方，セシウム137はカリウムと同様にほぼ根部を含む植物全体に分布するといわれ，カリウムが欠乏した場合はセシウムの移行係数が大きくなることも報告されている<sup>3)</sup>。

また，農作物が土壌から放射性核種をとりこみ蓄積する割合を表す移行係数は，農作物の種類や部位のほか，そこで生育する土壌粒子の大きさ，pH値，共存元素，放射性核種の違いなどの物理化学的存在形態並びに栽培条件（気象条件，施肥）など複合要素によって変化するといわれ，多くのデータを用いて統計学的に検討されている<sup>3)</sup>。

今回，農産物中の環境放射能の挙動を把握するため，平成12年度のバックグラウンド調査<sup>4)</sup>で，白菜中のセシウム137が調査地点中で最も高かった鳥越村釜清水地内において，大根とその生育土壌を採取し，部位別の放射能濃度の分布や挙動を調査したので報告する。

## 2 調査方法

## 2・1 調査試料

大根の種類は総太り大根で，生産者が9月上旬に種まきし，9月上旬と10月中旬に化成肥料（カリウム含有率15%）を施肥した後，11月に畑の一角にあたる2カ所の畝から収穫したものである。

根部は生産者において付着土壌を水洗いし，葉部は水にさらした程度の状態で，13本（約20kg）を購入し試料とした。

部位の分別は，根部は長さ約50cmのうち先端から約3分の2を可食部下部，残り3分の1に当たる青首部分を可食部上部とし，茎部（根部と葉部のつなぎ部）は重量が少ないため調査対象外とした。また，葉部は30～40cmの葉全体を調査対象とした。

生育土壌は，従来から人工改変がされていない黒ぼく土で，大根を採取した真横の土壌を対象とした。なお，土壌の採取部位はNo.1及びNo.2の2カ所の畝において，0～5cmの表層（以下，表層とする。）は8ポイント，5～25cmの下層（以下，下層とする。）はそのうち4ポイントを，「放射能測定法シリーズ16」に定める土壌採取器により採取した。

## 2・2 測定方法

核種分析は科学技術庁放射能測定法シリーズに基づいて前処理し，ゲルマニウム半導体検出器（CANBERRA及びPGT製）により80,000秒間測定した。

また，放射性ストロンチウム分析は前処理によって得られた一定量の灰化物及び土壌からストロンチウムを分離し，放射平衡後ミルクキングによって得られたイットリウム90を低バックグラウンド放射能測定装置で測定した。

Radioactivities by Parts of Radish and in its Cultivated Soil. by NAKAYAMA Tetsuhiko, YAMAGISHI Yoshinobu, HORI Syuhroh and IZUMI Yoshihiro (Environmental Radiation Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

カルシウムなど安定同位元素は、灰化物についてはフッ化水素酸及び硝酸や塩酸で、加熱分解・酸抽出した後ろ過し、一方、土壌は秤量後3時間電気炉で有機物を分解、過塩素酸及び塩酸で分解・酸抽出した後ろ過し、測定溶液を得て、カルシウムやカリウム、ストロンチウムはICP-AESで、セシウムはICP-MS (ICPM8500) でそれぞれ測定した。

### 3 調査結果

大根及び生育土壌の理化学的項目、並びに放射能濃度分析結果を表1に示した。

#### 3・1 理化学的項目

##### (1) 灰分率

大根の灰分率は、可食部で平均0.68%、葉部で1.37%と葉部が高かった。

##### (2) 生育土壌のpH値

生育土壌のpH値は土質工学会基準 (JSF T 211-1990) に基づき測定したが、表層で平均値4.93、下層で平均値5.13と下層が高かった。また、電気伝導率は表層で591  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、下層で536  $\mu\text{S}/\text{cm}$  と表層が高かった。

一般的に植物 (牧草) へのセシウム137やストロンチウム90の移行係数は土壌のpH値が低くなるほど大きくなるといわれ<sup>2)</sup>、調査した土壌は酸性土壌で、移行しやすい土壌と考えられる。

##### (3) 強熱減量

強熱減量は土質工学会基準 (JSF T 211-1990) に基づいて行ったが、約8.5% (通常表土で20~25%) と比較的有機物含有量が少ない土壌であった。

#### 3・2 放射能濃度分析結果

##### (1) カリウム40

大根の可食部は下部で約70Bq/kg生、上部で62Bq/kg生と類似し、葉部は126Bq/kg生と可食部の約2倍高かった。

これに対し、生育土壌は表層及び下層でいずれも平均値635Bq/kg乾土と均一であった。葉部が可食部より約2倍高いのは、生育過程において各部位に必要なとするカリウムの摂取割合の違いによるものと考えられる。また、施肥された化成肥料の放射能を測定してみると、カリウム40が3,800Bq/kg生と高かった (表1)。

##### (2) ベリリウム7

大根の可食部は下部で0.07Bq/kg生、上部で0.37Bq/kg生と両方とも小さかったが、葉部は8.5Bq/kg生と高かった。

また、土壌は表層で15~71Bq/kg乾土であったが、下層ではNDであった。土壌が表層で高く、大根は葉部で高値であることから、大気からのエアロゾルによる表面付着が要因として考えられる。

##### (3) セシウム137

大根の可食部は下部で0.041Bq/kg生、上部で0.029Bq/kg生と下部の方が高かった。また、葉部は0.16Bq/kg生と可食部より高かった。

これに対し、土壌は表層で平均値37Bq/kg乾土、下層で平均値33Bq/kg乾土と表層が高かった。また、セシウム137/カリウムは葉部で0.041Bq/g、可食部で0.016Bq/gとセシウム137は比較的葉部に蓄積しやすいものと推察される (表2)。

表1 ゲルマニウム半導体検出器及び放射化学分析による放射能濃度分析結果

(大根) (単位: Bq/kg 生)

採取地点	部位	採取年月日	灰分率 (%)	K-40	Cs-137	Be-7	Sr-90
鳥越村釜清水	葉部	2001/11/16	1.37	126 ±1	0.16 ±0.01	8.5 ±0.2	0.17 ±0.02
	可食部上部		0.67	61.6 ±0.7	0.029 ±0.005	0.37 ±0.03	0.027 ±0.004
	可食部下部		0.69	70.2 ±0.8	0.041 ±0.006	0.07 ±0.03	0.036 ±0.006

(生育土壌)

(単位: Bq/kg 乾土)

採取地点	深度	採取年月日	pH 値	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	強熱減量 (%)	K-40	Cs-137	Be-7	Sr-90
鳥越村釜清水 (No. 1)	0~5cm	2001/11/16	4.90	617	8.5	640 ±10	37.0 ±0.7	71 ±7	0.7 ±0.2
	5~25cm		5.09	589	8.3	630 ±10	32.5 ±0.6	ND	1.0 ±0.2
鳥越村釜清水 (No. 2)	0~5cm		4.96	565	8.8	630 ±10	37 ±4	15 ±4	0.8 ±0.2
	5~25cm		5.16	483	8.4	640 ±10	34.0 ±0.6	ND	1.3 ±0.2
化成肥料	—	2001/11/16	—	—	—	3,800 ±40	ND	ND	—

・NDとは計数値が誤差の3倍未満をいう

(4) ストロンチウム90

大根の可食部は下部で0.036Bq/kg生、上部で0.027Bq/kg生と下部の方が高かった。また、葉部では0.17Bq/kg生と可食部より高かった。

一方、土壌は表層で平均値0.75Bq/kg乾土、下層で平均値1.15Bq/kg乾土と下層の方が高かった。これは耕作による土壌の混合・均一化の後、ストロンチウム90が降水により深部へ移行し易いことを反映した結果と考えられる。

また、ストロンチウム90/カルシウムは葉部0.17Bq/g、可食部0.18Bq/gとほぼ同じで、ストロンチウム90は植物全体に比較的均一に分布するものと推察される(表2)。

3・3 安定同位元素等調査結果

大根及び土壌の安定同位元素及び比放射能、移行係数などの結果を表2に示した。

(1) 安定同位元素

生試料1kg当りに含まれる大根の安定同位元素含有量は、各部位ともカリウム>カルシウム>ストロンチウム>セシウムの順で、それぞれ可食部より葉部が高かった。これは生育過程における必要な成分元素の選択性によるものと思われる。

また、乾燥土壌1kg当りに含まれる安定同位元素

含有量も上層及び下層においてカリウム>カルシウム>ストロンチウム>セシウムの順で、含有量は深度による相違は見られなかった。

(2) 比放射能

カリウム比放射能は大根で平均値30.5Bq/g、土壌で平均値32.1Bq/gであった。

セシウム比放射能は大根で平均値9,500Bq/g、土壌で平均値4,300Bq/gとカリウムやストロンチウムの比放射能に比べ高かった。

また、ストロンチウム比放射能は大根で平均値38.8Bq/g、土壌で平均値22.5Bq/gであった。

(3) セシウム137/ストロンチウム90比

大根中の同比は葉部で0.96、可食部で1.11と、土壌から吸収される比はほぼ同じであった。また、土壌は平均値39で、核爆発による核種の生成比1.5<sup>91</sup>より大きかった。これはストロンチウムの降水による溶脱や、耕作による土壌の混合などが反映した結果と考えられる。

(4) 土壌から大根への相関移行比

土壌から大根へのストロンチウム90相関移行比は①式により算出され、葉部及び可食部とも0.74及び0.78と1に近かった。

また、同様にセシウム137相関移行比は①式の考え方

表 2 大根及び生育土壌の安定同位元素及び比放射能、移行係数等調査結果

(大根)

部 位	K-40	K	K 比放射能 [K-40/K]	a Cs-137	Cs	Cs 比放射能 [Cs-137 /Cs]	移行係数	b Sr-90	Sr	Sr 比放射能 [Sr-90 /Sr]	移行係数	Ca	c Sr-90 /Ca	d Cs-137 /K	Cs-137 /Sr-90	c/(C)	d/(D)
	(Bq/kg生)	(g/kg生)	(Bq/g)	(Bq/kg生)	(μg/kg生)	(Bq/g)	a/A	(Bq/kg生)	(mg/kg生)	(Bq/g)	b/B	(g/kg生)	(Bq/g)	(Bq/g)		Sr-90 移行比	Cs-137 移行比
葉 部	126	3.9	32.5	0.16	18.6	8,600	0.0046	0.17	4.5	37.4	0.189	0.96	0.17	0.041	0.96	0.74	0.0093
可食部上部	61.6	2.1	29.7	0.029	3.8	7,600	/	0.027	0.87	31.0	/	0.20	/				
可食部下部	70.2	2.2	31.2	0.041	3.6	11,000		0.036	0.75	48.0		0.16					
可食部平均値	65.9	2.2	30.5	0.035	3.7	9,500	0.0010	0.032	0.81	38.8	0.036	0.18	0.18	0.016	1.11	0.78	0.0037

(生育土壌)

深 度	K-40	K	K 比放射能 [K-40/K]	Cs-137	Cs	Cs 比放射能 [Cs-137 /Cs]	Sr-90	Sr	Sr 比放射能 [Sr-90 /Sr]	Ca	Sr-90 /Ca	Cs-137/K	Cs-137/ Sr-90
	(Bq/kg 乾土)	(g/kg 乾土)	(Bq/g)	(Bq/kg 乾土)	(mg/kg 乾土)	(Bq/g)	(Bq/kg 乾土)	(mg/kg 乾土)	(Bq/g)	(g/kg 乾土)	(Bq/g)	(Bq/g)	
No.1	0~5cm	640	19.6	32.7	37.0	6.7	5,500	0.7	42.8	16.7	4.1	0.18	4.9
	5~25cm	630	19.7	32.0	32.5	8.3	3,900	1.0	40.1	24.7	3.9	0.25	3.7
No.2	0~5cm	630	19.4	32.5	37.0	8.8	4,200	0.8	41.3	19.4	4.2	0.19	3.9
	5~25cm	640	20.5	31.2	34.0	9.4	3,600	1.3	43.0	29.1	4.0	0.31	5.0
平均値	633	19.8	32.1	(A)35.1	8.3	4,300	(B)0.9	41.8	22.5	4.0	(C)0.23	(D)4.4	39

に基づいて②式により算出され、セシウム137相関移行比は葉部で0.0093, 可食部では0.0037と葉部に比べ小さく, ストロンチウム90とセシウム137の移行の度合いが異なることが分かった。

Sr-90/Ca (大根中)/Sr-90/Ca (土壤中) …………… ①

Cs-137/K (大根中)/Cs-137/K (土壤中) …………… ②

(5) 移行係数

セシウム137の移行係数は③式により算出され, 可食部で0.0010, 葉部では0.0046といずれも文献で報告されている農作物への移行係数,  $1.5 \times 10^{-5} \sim 5.9 \times 10^{-2}$  の範囲内<sup>3)</sup>であった。

また, ストロンチウム90の移行係数は④式により算出され, 可食部で0.033, 葉部で0.175と同文献で定める $1.6 \times 10^{-3} \sim 1.7$ の範囲<sup>3)</sup>にあり, いずれも可食部より葉部の方が大きかった。

Cs-137 (大根中)/Cs-137 (土壤中) …………… ③

Sr-90 (大根中)/Sr-90 (土壤中) …………… ④

4 ま と め

(1) 大根のカリウム40やセシウム137, ストロンチウム90は可食部より葉部の方が蓄積量が多く, 安定同位元素の含有量も同様の傾向にあった。

(2) 大根の葉部は地上部にあり, 大気からのエアロゾルが表面付着しやすいため, 地中にある可食部よりベリリウム7が高かった。

(3) 大根可食部のセシウム137とストロンチウム90は上部より下部の方がわずかに高く, 根毛の有無による吸

収の度合いが要因のひとつとして考えられる。

(4) 生育土壌中のセシウム137は, 表層の方が下層よりわずかに高く, ストロンチウム90は逆に下層で高かった。これは, ストロンチウム90が降水により深部へ溶出しやすいが, セシウム137は溶出しにくいためと考えられる。

(5) 大根のセシウム137やストロンチウム90の移行係数は, 各部位においてセシウム137よりストロンチウム90の方が大きかった。また, 葉部は可食部より移行係数が大きかった。

文 献

- 1) 放射線医学研究所: “緊急時における線量評価と安全への対応” 放医研環境シリーズNo.21, NIRS-M-98, 194—195 (1994)
- 2) 放射線医学研究所: “環境と公衆の安全のためのアプローチ” 放医研環境シリーズNo.20, NIRS-M-93, 169—175 (1993)
- 3) 財団法人原子力整備センター: “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 (1988)
- 4) 山岸喜信, 中山哲彦, 堀 秀朗, 泉 善博: 石川保環研報, 38, 121 (2000)
- 5) United Nations: UNSCEAR 1993 Report to the General Assembly with Scientific Annexes, 93—94 (1993)

〔報 文〕

## 陽イオン交換樹脂法によるカルシウムとストロンチウムの分離の検討

石川県保健環境センター環境放射線部

中山 哲彦・堀 秀 朗  
山岸 喜信・泉 善 博

キーワード：分離パターン，化学回収率，環境試料への適用

### 1 はじめに

環境試料中に含まれる微量のストロンチウム90を測定するには、灰試料や土壌からストロンチウムを放射化学的に分離する必要があり、その方法の一つに当センターが採用している科学技術庁放射能測定シリーズに記載の陽イオン交換樹脂法がある<sup>1)</sup>。

陽イオン交換樹脂法は樹脂に吸着されたイオンが、所定の溶離液を流すことによる分配係数の違いから各イオンを分離する方法であるが、ストロンチウム90測定では、環境試料中に比較的多く含まれるアルカリ土類金属のカルシウムイオンが、ストロンチウムイオンと似た挙動をとるため、それらのイオンをクリアーに分離するための条件が要求される。

これには、カラムに詰める樹脂の種類と粒径及び樹脂量、並びに溶離液の種類と使用量などの検討の他、目視による分離の確認が不可能なため、予め選定した樹脂で各イオンを分離できる条件を決定する必要がある。

例えば、分離が不十分である場合は、ストロンチウムの溶出部分にカルシウムが混入することから、回収率が高めに見積もられ、実際のストロンチウム90の濃度は低く算定されてしまうことになる。

今回、予備試験としてカルシウムとストロンチウムの混合液を調製し、最適な分離条件を検討するとともに、環境試料の適用についても検討したので報告する。

### 2 調査方法

(脚)日本分析センターでは、陽イオン交換樹脂による分離の検討結果<sup>2)</sup>に基づき、樹脂の種類(粒径)及びカラ

ムに詰める樹脂量をそれぞれ強酸性樹脂のDowex 50W-X 8 (100~200メッシュ)、3 cm φ×26cmとし、カルシウムを分離する洗浄液はメタノールと15%酢酸アンモニウム溶液の1:1混合液を用い洗浄量1,250mlを、またストロンチウムを溶離する溶離液は15%酢酸アンモニウム溶液を用い、溶離液量900mlを定量ポンプで流し、溶出速度は約6 ml/minで行っている。

当センターでは、これにならって平成11年度からDowex 50W-X 8の50~100メッシュを100~200メッシュに変え、樹脂量は3 cm φ×26cmとした。また、自然流下により洗浄液量は1,300ml、溶離液量は1,000mlとし、溶出速度は約6 ml/minで行ってきた。

今回、より正確な回収率を得る条件を検討するため、新しいカラム樹脂(Dowex 50W-X 8, 100~200メッシュ、3 cm φ×26cm)を充填し洗浄・調製した後、予備試験を行った。

カルシウム混合試薬は市販の塩化カルシウム[CaCl<sub>2</sub>(無水)]、ストロンチウム混合試薬は塩化ストロンチウム[SrCl<sub>2</sub>(無水)]を105°Cで1時間乾燥後、電子天秤で正確に秤量し作成した。

試験溶液は、これまでの技術報告<sup>3)</sup>を参考にして、ストロンチウムを100mgと一定にし、これにカルシウム1g、2g、2.5g、5gをそれぞれ添加して、(1+23)HCl溶液に溶かした4種類のもの(それぞれパターン1, 2, 3及び4とする。)を調製した。

この溶液をそれぞれ所定の4本のカラムに通し、洗浄液量1,400ml及び溶離液量1,200mlを流して、50~100mlピッチで100mlポリ容器に分取した。各カラムの溶出速度は5.5~6 ml/minであった(図1)。

Separation of Ca and Sr Cation by Exchange Column Method. by NAKAYAMA Tetsuhiko, HORI Syuhroh, YAMAGISHI Yoshinobu and IZUMI Yoshihiro (Environmental Radiation Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

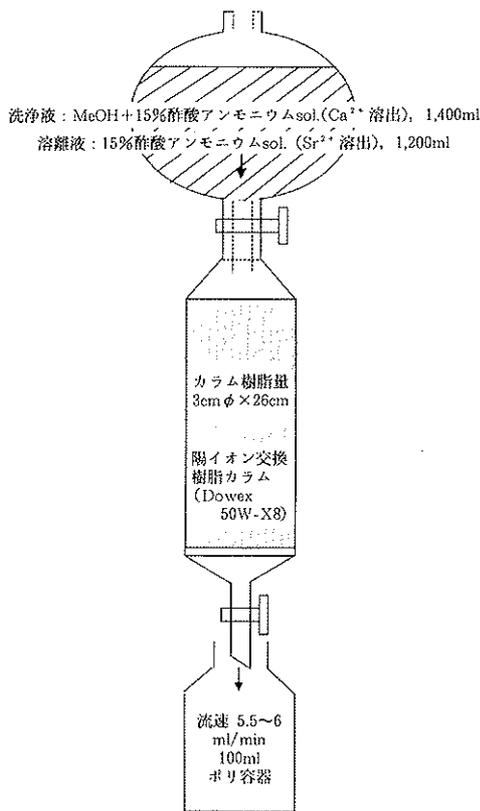


図1 分離カラム詳細図

また、予備試験での方法を環境試料にあてはめ、カルシウムを2~6g相当含有するワカメや牛乳並びにチダイにおいても、図2に示す所定の放射化学分析操作により試験溶液を得た後、同様にカラムに通し、100mlピッチでポリ容器に分取して分離状況の検討を行った。

なお、分取したポリ容器中のカルシウム及びストロンチウムは、それぞれ検量線の範囲に入るよう希釈し、ICP-MS (ICPM8500) により3回測定をし、その平均値で含有量を算定した。

測定条件は積分時間を10秒間とし、濃度1mg/lのスカンジウムとイットリウムの混合液を内標液として用いた。また、カルシウムはアルゴンガスの影響の少ない同位体比0.65%で質量数42の検量線を(図3)、ストロンチウムは同位体比82.6%で質量数88の検量線を(図4)採用した。

### 3 検討結果

#### 3・1 洗浄液及び溶離液中のカルシウム及びストロンチウム

使用した洗浄液及び溶離液中のカルシウム及びストロンチウムのバックグラウンド値を測定したが、その結果を表1に示した。

洗浄液及び溶離液を任意に3回採取し測定したが、調製した洗浄液にはカルシウムが0.2170mg/l、ストロンチウムが0.0004mg/l含まれていた。

また、溶離液には、カルシウムが平均値0.1585mg/l、ストロンチウムが平均値0.0007mg/l含まれ、これらを考慮して検討した。

#### 3・2 標準試薬による予備試験結果

(1) パターン1 (カルシウム1g, ストロンチウム100mg)

図5に示すとおり、洗浄液を1,200ml以上、溶離液を800ml以上流すことにより、カルシウムとストロンチウムを完全に分離することができた。

なお、添加回収率はカルシウム86.2%、ストロンチウム95.5%とカルシウムの再現性がやや悪かった。これはカルシウムの測定の際、アルゴンガスの影響を受けやすく、再現性に問題があったためと考えられる。

(2) パターン2 (カルシウム2.5g, ストロンチウム100mg)

図6に示すとおり、洗浄液を流した際にストロンチウムが0.53mg、溶離液を流した際にはカルシウム0.29mg溶出し、カルシウムとストロンチウムを完全に分離することができなかった。

なお、添加回収率はカルシウム96.9%、ストロンチウムは105.3%であった。

(3) パターン3 (カルシウム3g, ストロンチウム100mg)

図7に示すとおり、ストロンチウムは洗浄液を流す際に3.11mg溶出、溶離液中にもカルシウムが1.05mg混入して、カルシウムとストロンチウムを完全に分離することができなかった。

なお、添加回収率はカルシウム84.9%、ストロンチウム103.1%とカルシウムの再現性がやや悪かった。

(4) パターン4 (カルシウム5g, ストロンチウム100mg)

図8に示すとおり、ストロンチウムは洗浄液を流す際に12.3mg溶出し、溶離液中にもカルシウムが13.2mg混入、カルシウムとストロンチウムを完全に分離することができなかった。

なお、添加回収率はカルシウム95.7%、ストロンチウムは92.1%であった。

この条件ではストロンチウムが洗浄液で流出した上、ストロンチウムの分離でカルシウムが溶出し、見かけのストロンチウムとして回収されるため、ストロンチウムの化学回収率が高めに計上されてしまう傾向がある。

#### 3・3 環境試料への適用試験結果

以上の予備試験から、カルシウムが約2.3g含まれた

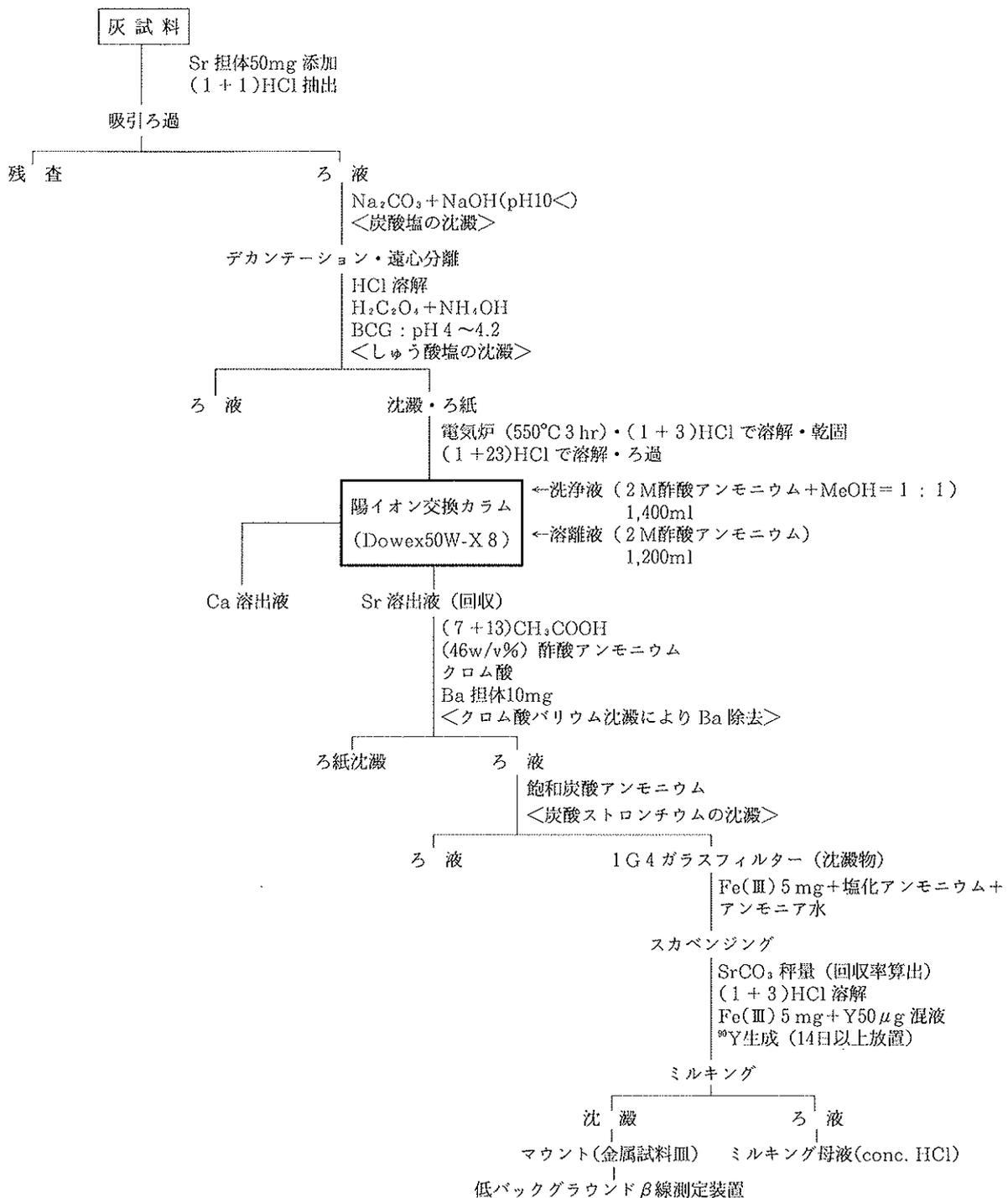


図 2 放射化学分析操作手順 (放射性ストロンチウム)

環境試料のワカメと牛乳において放射化学分析操作により試験溶液を得て、洗浄液量1,400ml及び溶離液量1,200ml流し、カルシウムとストロンチウムの分離試験を行った。その結果、パターン2と類似した結果が得られた。また、カルシウム5g以上含まれるチダイについても同様に検討した。なお、予め、各環境試料には放射化学分析操作に基づき、キャリアーとしてストロンチウム担

体50mgを添加した。

(1) ワカメ

カルシウム2,290mg、ストロンチウム68mg(ストロンチウム担体50mg除く)を含む環境試料についての分離曲線は図9のとおりであり、溶離液では0.1mgのカルシウムの溶出が見られたが、洗浄液量1,400ml、溶離液量800mlで分離可能であった。

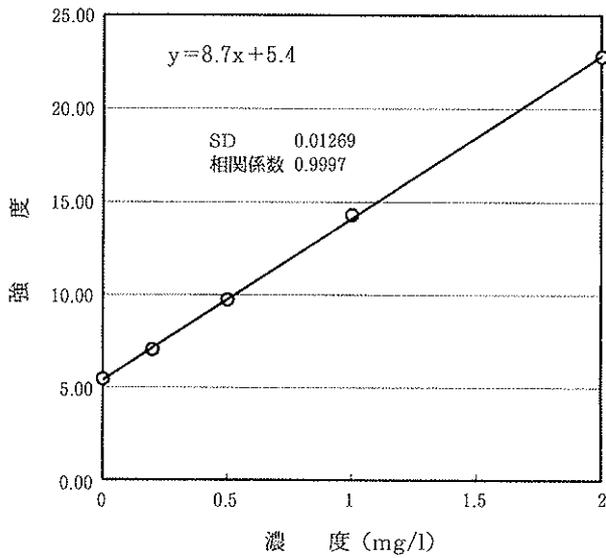


図3 Ca 検量線 (質量数42)

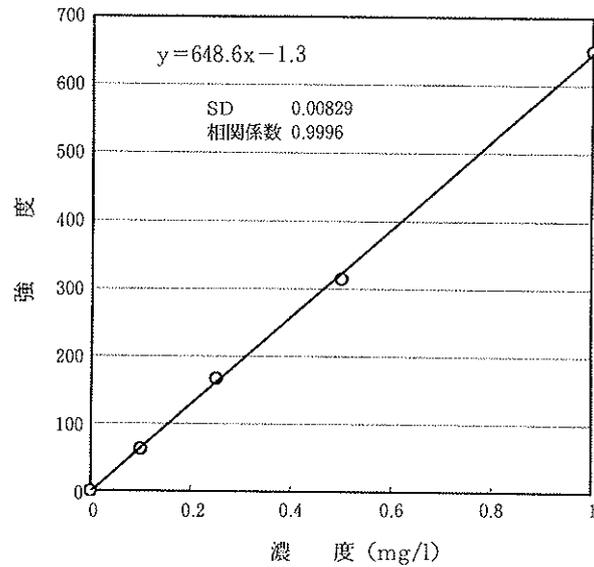


図4 Sr 検量線 (質量数88)

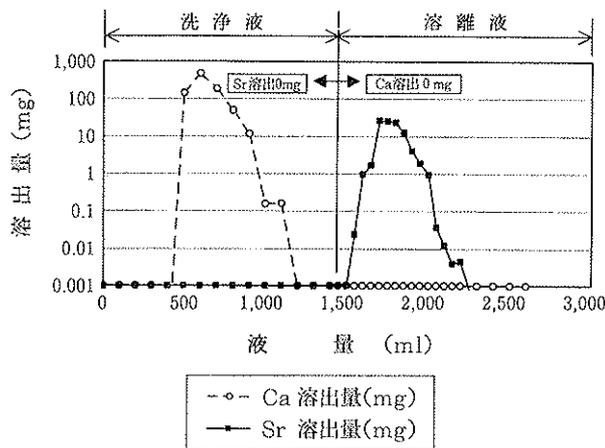


図5 分離曲線 (Ca 1g, Sr100mg)

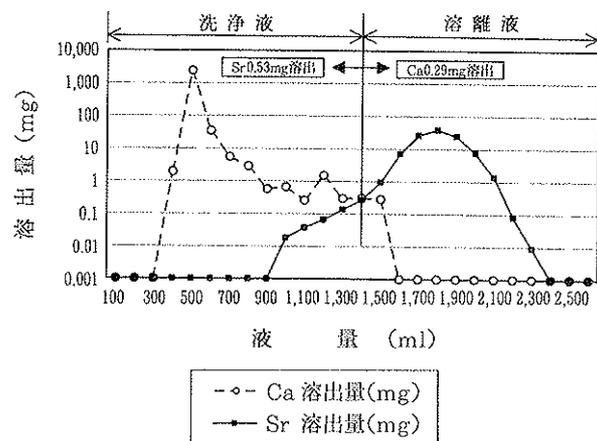


図6 分離曲線 (Ca2.5g, Sr100mg)

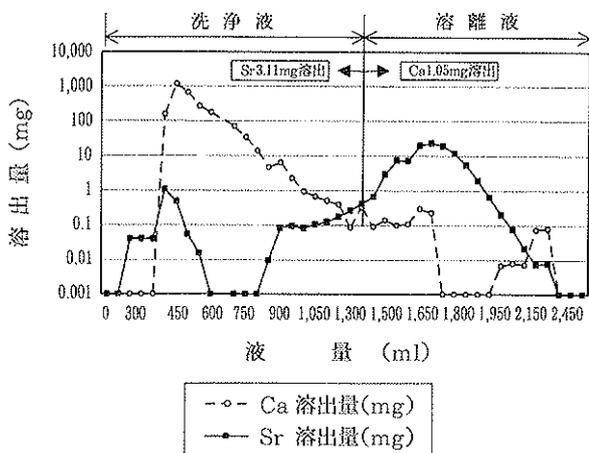


図7 分離曲線 (Ca 3g, Sr100mg)

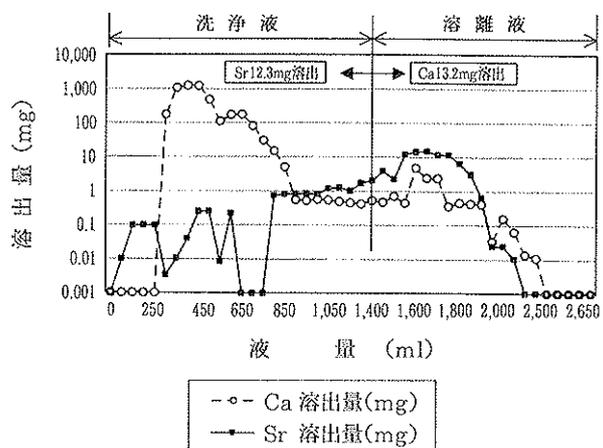


図8 分離曲線 (Ca 5g, Sr100mg)

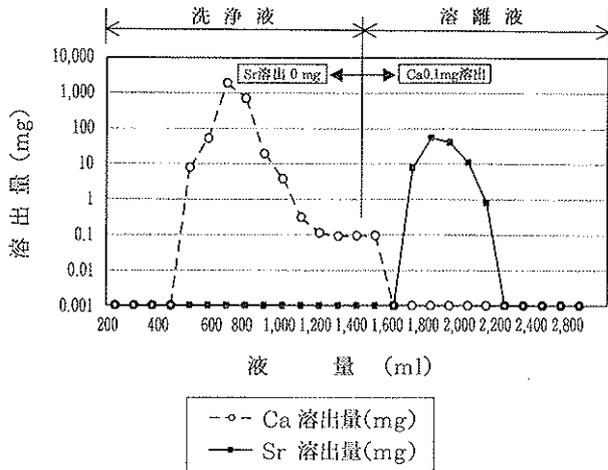


図9 分離曲線(ワカメ)

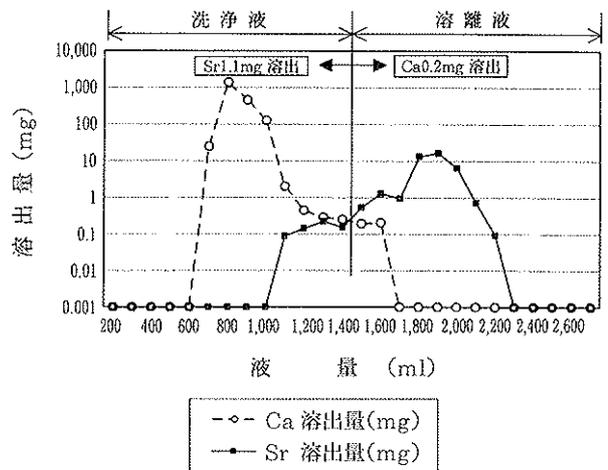


図10 分離曲線(牛乳)

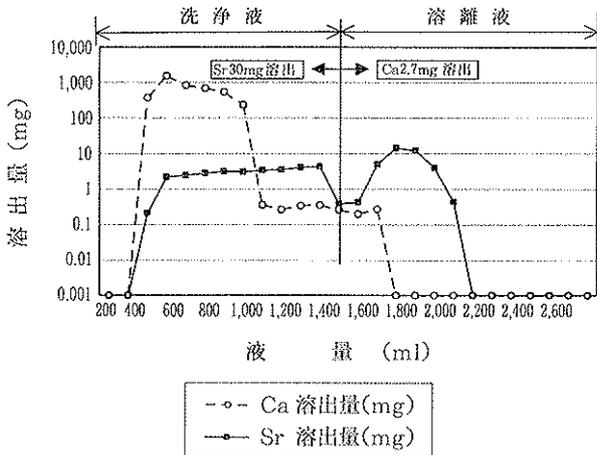


図11 分離曲線(チダイ)

なお、試料中に含まれるカルシウムとストロンチウムの回収率は、116.5%及び93.4%とカルシウムの再現性は十分ではなかった。

(2) 牛乳

カルシウム2,270mg、ストロンチウム0.85mg(ストロンチウム担体50mg除く)含む試料についての分離曲線は図10のとおりであり、洗浄液ではストロンチウム1.1mg(含有量の約2%)、溶離液ではカルシウム0.2mgの溶出がみられ、洗浄液量1,400ml、溶離液量900mlで完全な分離が出来なかったがこの原因は不明である。

なお、試料中に含まれるカルシウムとストロンチウムの回収率は、87.8%及び77.9%と再現性は十分ではなかった。

(3) チダイ

カルシウム6,180mg、ストロンチウム23.5mg(ストロンチウム担体50mg除く)含む試料についての分離曲線は図11のとおりであり、洗浄液ではストロンチウムが

30mg(含有量の約40%)の溶出が見られ、溶離液ではカルシウムの溶出が2.7mgみられ、分離不可能であった。

なお、試料中に含まれるカルシウムとストロンチウムの回収率は、67.8%及び88.6%と再現性は十分ではなかった。

このように、環境試料の回収率が低いのは、共存元素によるマトリクスやメモリ効果等の影響により、測定精度が得られないためと考えられる。

3・4 環境試料への適用のための最適条件

予備試験及び実試料の分離試験から、牛乳を除く環境試料分析にあたっては、分析供試料中のカルシウム含有量を2.5g以下とし、洗浄液量1,400ml、溶離液量1,000mlとすればカルシウムとストロンチウムの良好な分離が可能と考えられる。

現在、ストロンチウム放射化学分析を行っている環境試料において、ストロンチウム含有量の少ない試料については生試料として約3kg、他は約1kg相当になるよう灰供試量を決めている。

そこで、各環境試料の灰供試量中のカルシウム及びストロンチウムの含有量を算出すると表2のとおりになり、これに先の条件に合うようにカルシウムの量をあてはめると、分割目安は表中に示すとおりとなった。

今後、他の試料についても、実測定において分離状況の確認を行ってきたい。

4 ま と め

(1) 混合試薬による予備試験から、カルシウム含有量を3gにすると、概ねストロンチウムとの分離が可能であるが、含有量を2.5gとするとより完全な分離が可能である。

表 1 使用した洗浄液及び溶離液のカルシウム及びストロンチウム濃度

調 製 試 薬	測 定 回 数	Ca (mg/l)	Sr (mg/l)
洗 淨 液 (MeOH : 15%酢酸アンモニウム溶液 = 1 : 1)	1 回 目	0.1987	0.0000
	2 回 目	0.1992	0.0012
	3 回 目	0.2530	0.0000
	平 均 値	0.2170	0.0004
溶 離 液 (15%酢酸アンモニウム溶液)	1 回 目	0.1127	0.0022
	2 回 目	0.1267	0.0000
	3 回 目	0.2360	0.0000
	平 均 値	0.1585	0.0007

表 2 分析供試料中の Ca, Sr 含有量 (平成13年度)

試 料 名	分 析 供 試 料		供試料当たりCa (g)	供試料当たりSr (mg)	分 割 方 法 (目安)
	灰 試 料 (g)	生 試 料 (kg)			
ワ カ メ	約 40	約 1	2.3	70	そのま
メ バ ル	" 24	" 1	4.5	2	2 分 割
牛 乳	" 20	" 2.5	2.3 ~2.8	0.9~ 1.6	2 分 割
サザエ(筋肉)	" 15	" 0.8	0.4 ~0.6	3.3~ 7.6	そのま
サザエ(内臓)	" 39	" 1	2.1 ~4	12 ~31	2 分 割
チ ダ イ	" 30	" 1	6, 6.2	24, 25	3 分 割
精 米	" 15	" 3	0.14, 0.21	0.18, 0.20	そのま
大 根	" 22	" 3	0.2 ~0.3	1.8~ 2.4	そのま
白 菜	" 21	" 3	1.1 ~1.3	1.6~ 7.1	そのま
ヒ ラ メ 稚 魚	" 37	" 1.1	8.4	30	4 分 割
サザエ稚貝	" 32	" 1.1	3.9	78	2 分 割
アワビ稚貝	" 26	" 0.9	3.2	57	3 分 割
分析確認灰試料	" 14	—	4.2	10	2 分 割
松 葉	" 10	" 0.9	0.9	2.5~ 3.5	そのま
ヨ モ ギ	" 22	" 0.9	1.5 ~2	5 ~ 7	そのま
土 壌	50g/乾土		0.05~0.25	0.5~11	そのま

(2) 環境試料のワカメにおいて分離操作をする場合、灰供試量中のカルシウム含有量を2.5g 以下とし、洗浄液量1,400ml、溶離液量1,000ml を流せば分離可能である。

(3) 環境試料のうちカルシウムの多い試料では、メバルやサザエ(内臓)などは2分割、チダイなどは3分割すると良好な分離結果が得られるものと考えられる。

また、今後の留意点として、分離が不十分な場合は樹脂にイオンが残留する可能性があるため、塩酸による洗浄や、年1回程度の樹脂の交換が必要である。

文 献

- 1) 科学技術庁放射能測定シリーズ「放射性ストロンチウム分析法(3訂)」(1984)
- 2) 大木善之, 池内嘉宏他: 日本分析センター広報 JCAC, 13, 28—32 (1988)
- 3) 庄子克巳, 石川陽一, 高橋正弘: 宮城県原子力センター年報, 16, 27—32 (1997)

〔資 料〕

## 石川県の2001/2002シーズンにおける インフルエンザの流行状況について

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，簡易キット，蛍光抗体法

### 1 はじめに

近年，新型インフルエンザの出現が懸念されている状況にあって，我々は，従来年間を通じ，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13年12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。

### 2 集団かぜ発生状況

県健康推進課からの集団かぜ発生状況報告によると，平成13年度の集団かぜは，平成14年1月21日に能登北部保健福祉センター管内の2小学校と能登中部保健福祉センター管内の1中学校での発生が最初であったが，その後も石川県下全域で集団かぜの発生が見られ，以降3月20日までが今冬の流行期となった。

この間の集団かぜ発生状況は図1に示した。患者数は11,668人，発生施設数は143施設で，患者数，施設数と

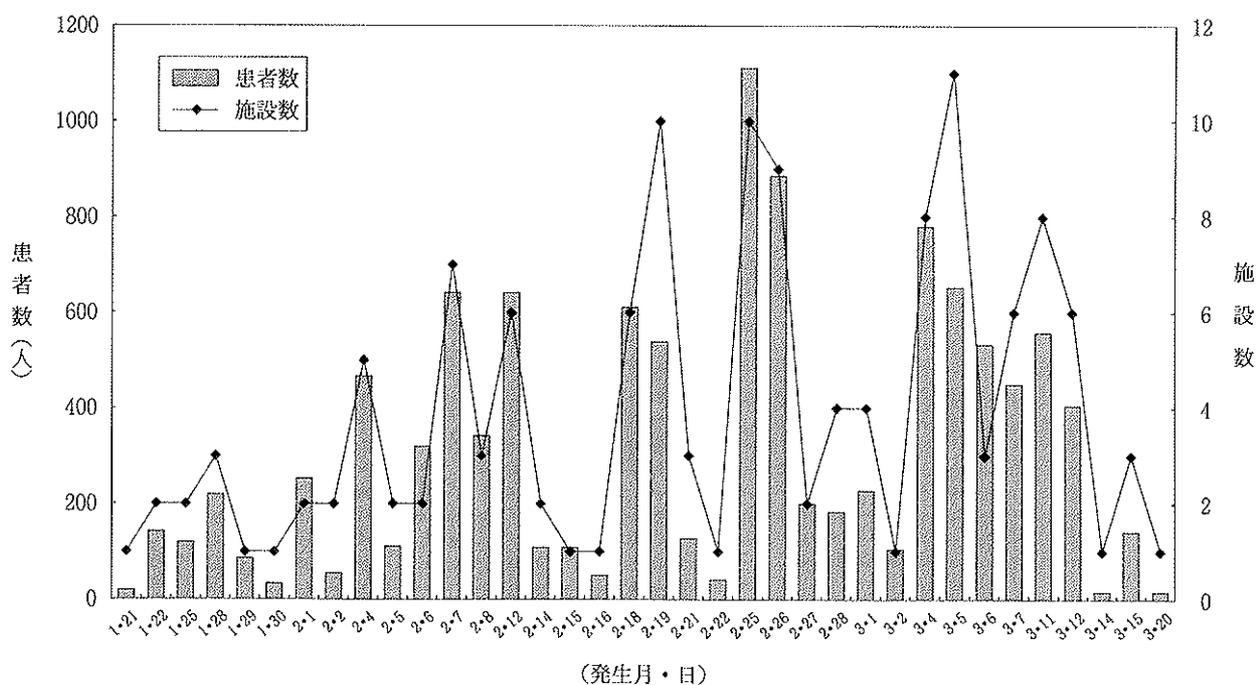


図1 集団かぜ発生状況

On Prevalence of Influenza during 2001—2002 Influenza Season in Ishikawa Prefecture. by YONEZAWA Yumiko, OHYA Hideki, ONISHI Hajime (Infectious Diseases Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

もに平成12年度の3倍程度であったが、例年に比較すると少ない状況であった。なお3月21日以降は学校等の春休みにより集団かぜの発生報告はなくなった。

### 3 検査方法

インフルエンザウイルスの分離は、MDCK細胞を用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13年度ワクチン株ウイルス〔A/New Caledonia/20/99(H1N1), A/Panama/2007/99(H3N2), B/Johannesburg/5/99〕、及び参照株ウイルス〔A/Moscow/13/98(H1N1), B/Akita/27/01〕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。

### 4 ウイルス検査結果

#### 4・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11施設55人であった。インフルエンザウイルスは、11施設すべてで分離され、検体からの分離率は63.6%であった。分離ウイルスの内訳はA(H1)型が8施設の26人から、A(H3)型が2施設の4人から、B型が2施設の5人からであった。またA(H1)型とB型が同時に分離された施設も1施設あった（それぞれ2人）。

初発の集団かぜ（1月21日の3施設）では、3施設の患者16人のうち12人からA(H1)型ウイルスが分離された。分離ウイルスの抗原性は表2に示すように、3施設間でそれぞれ異なるものであった。このうち中斉小学校で分離された株は、分離株を抗原とした場合、ワクチン株（A/New Caledonia/20/99）抗血清の抗体価は160を示し、ワクチン株のホモの値（160）と同値でワクチ

ン株との類似性を示した。一方、中島中学校で分離された株は、ワクチン株抗血清に対し抗体価40、小木小学校で分離された株は、ワクチン株抗血清に対しさらに低い（20）を示し、ワクチン株との差異を示した。

集団かぜからの分離ウイルスは、その後もA(H1)型ウイルスが最多であったが、これらの多くは、前記中島中学校で分離された株と抗原的に類似していた（表2）。

また、1月22日発生の野々市小学校の患者からは、A(H3)型ウイルスが分離された。この分離株を抗原とした場合、ワクチン株（A/Panama/2007/99）抗血清の抗体価は640を示し、ワクチン株のホモの値（640）と同値で、両者の抗原的類似性が認められた。A(H3)型ウイルスは他に、余喜小学校でも1株分離されたが、この株はワクチン株抗血清に160を示し、野々市小学校のA(H3)型とは抗原的に異なっていた（表3）。

一方、1月28日に英田小学校で発生した集団かぜから分離されたウイルスは、本年度のインフルエンザワクチン株及び参照株など既知の抗血清のいずれとも反応せず（HI抗体価10未満）HIによる同定は困難であった（表4）。そこで、感染細胞を検体としてB型インフルエンザのNP抗原を標的とした蛍光抗体法（直接法）及び、分離ウイルス液を検体としてインフルエンザウイルス検出用簡易キット（イムノクロマト法）により検討したところ、この株はB型インフルエンザウイルスであることが明らかとなった<sup>1)</sup>。なお、このような性状を有したB型インフルエンザウイルスはその後、西南部小学校の集団かぜからも分離された（表4）。

#### 4・2 定点のかぜ患者

感染症発生動向調査等の定点で採取された、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～30人、計294人であった。

このうち、平成13年12月18日、金沢市内の定点で採取された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B型でHA抗原性状は表5に示したが、ワクチン株（B/Johannesburg/5/99）抗血清に対し抗体価20を示した（ホモ価80）。また、その後翌年の3月末までの間に分離されたB型ウイルスは全部で12株であったが、そのすべてがワクチン株抗血清とは反応しない前述の英田小学校の

表 1 集団かぜ検査状況（平成13年度）

検体採取年月日	施設名	検体数	陽性数	ウイルス型
平成14年1月21日	中島町立中島中学校	6	6	A(H1)
“ 1月21日	内浦町立小木小学校	5	2	A(H1)
“ 1月21日	柳田村立中斉小学校	5	4	A(H1)
“ 1月22日	野々市町立野々市小学校	5	3	A(H3)
“ 1月28日	津幡町立英田小学校	5	3	B
“ 1月28日	小松市立荒屋小学校	5	3	A(H1)
“ 1月30日	羽咋市立余喜小学校	5	1	A(H3)
“ 1月31日	金沢市立十一屋小学校	5	3	A(H1)
“ 1月31日	金沢市立中央小学校	5	4	A(H1)
“ 2月4日	加賀市立錦城小学校	5	2	A(H1)
“ 2月7日	金沢市立西南部小学校	4	2・2	A(H1)・B
計	11施設	55	35	(分離率63.6%)

表 2 分離ウイルスの抗原性〔集団かぜ, A(H1)型〕

ウイルス抗原	抗 血 清			検体採取月日	保健所・施設名
	A/Moscow/13/98(H1) (640)*	A/New Caledonia/20/99(H1) (160)*	A/Panama/2007/99(H3) (640)*		
A/石川/177/2002	<10	40	<10	2002.01.21	能登中部・中島中学校
A/石川/178/2002	<10	40	<10	2002.01.21	〃
A/石川/179/2002	<10	40	<10	2002.01.21	〃
A/石川/180/2002	<10	40	<10	2002.01.21	〃
A/石川/181/2002	<10	40	<10	2002.01.21	〃
A/石川/182/2002	<10	40	<10	2002.01.21	〃
A/石川/184/2002	<10	20	<10	2002.01.21	能登北部・小木小学校
A/石川/187/2002	<10	20	<10	2002.01.21	〃
A/石川/188/2002	<10	160	<10	2002.01.21	能登北部・中斉小学校
A/石川/189/2002	<10	160	<10	2002.01.21	〃
A/石川/191/2002	<10	160	<10	2002.01.21	〃
A/石川/192/2002	<10	160	<10	2002.01.21	〃
A/石川/208/2002	<10	160	<10	2002.01.28	南加賀・荒屋小学校
A/石川/209/2002	<10	40	<10	2002.01.28	〃
A/石川/210/2002	<10	40	<10	2002.01.28	〃
A/石川/236/2002	<10	40	<10	2002.01.31	金沢市・十一屋小学校
A/石川/238/2002	<10	40	<10	2002.01.31	〃
A/石川/239/2002	<10	40	<10	2002.01.31	〃
A/石川/241/2002	<10	40	<10	2002.01.31	金沢市・中央小学校
A/石川/243/2002	<10	40	<10	2002.01.31	〃
A/石川/244/2002	<10	40	<10	2002.01.31	〃
A/石川/245/2002	<10	40	<10	2002.01.31	〃
A/石川/259/2002	<10	40	<10	2002.02.04	南加賀・錦城小学校
A/石川/261/2002	<10	20	<10	2002.02.04	〃
A/石川/291/2002	<10	40	<10	2002.02.07	金沢市・西南部小学校
A/石川/293/2002	<10	40	<10	2002.02.07	〃

\* ( ) は、ホモの抗体価

表 3 分離ウイルスの抗原性〔集団かぜ, A(H3)型〕

ウイルス抗原	抗 血 清			検体採取月日	保健所・施設名
	A/Moscow/13/98(H1) (640)*	A/New Caledonia/20/99(H1) (160)*	A/Panama/2007/99(H3) (640)*		
A/石川/197/2002	<10	<10	640	2002.01.22	石川中央・野々市小学校
A/石川/198/2002	<10	<10	640	2002.01.22	〃
A/石川/199/2002	<10	<10	640	2002.01.22	〃
A/石川/234/2002	<10	<10	160	2002.01.30	能登中部・余喜小学校

\* ( ) は、ホモの抗体価

B型と同じ抗原性状を示す株であった(表5)。

一方、平成14年1月上旬からは、A型インフルエンザウイルスが分離されはじめ3月末までに70株のウイルスが分離された。このうちA(H1)型は64株、A(H3)型は6株であった(表6)。A(H1)型分離株のHA抗原性状についてはワクチン株(A/New Caledonia/20/99)抗血清に対する抗体価が40(ホモ価160)を示した株が47株と最も多く、ほかは20が12株、80が4株、ホモ価と同じ160は1株のみであった。ちなみに、同じA(H1)型の(A/Moscow/13/98)抗血清との反応はいずれの株も<10であった。A(H3)型分離株のHA抗原性状についてはワクチン株(A/Panama/2007/99)抗血清に対しホモ価(320)と同値を示した株は1株で、ほかは160が2株、40が2株、20が1株であった(表6)。

5 ま と め

平成13年度の集団かぜ患者数は12年度の3倍程度であったが、例年に比べると少なかった。それらから分離されたインフルエンザウイルスはA(H1)型、A(H3)型、B型の3種類であった。一方、定点の患者からも、同様に3種類のインフルエンザウイルスが分離された。平成13年度も12年度に引き続き上記3種類のインフルエンザウイルスが同時流行した、めずらしいシーズンであったと言える。また分離されたインフルエンザウイルス118株(集団かぜ35株、定点83株)の内訳は、A(H1)型が大部分を占め90株(76.3%)、他はA(H3)型が10株(8.5%)、B型が18株(15.3%)であった。

表 4 分離ウイルスの抗原性(集団かぜ, B型)

ウイルス抗原	抗 血 清		検体採取月日	保健所・施設名
	B/Johannesburg/5/99 (80)*	B/Akita/27/01 (40)*		
B/石川/212/2002	<10	<10	2002.01.28	石川中央・英田小学校
B/石川/215/2002	<10	<10	2002.01.28	〃
B/石川/216/2002	<10	<10	2002.01.28	〃
B/石川/290/2002	<10	<10	2002.02.07	金沢市・西南部小学校
B/石川/292/2002	<10	<10	2002.02.07	〃

\* ( ) は、ホモの抗体価

表 5 分離ウイルスの抗原性(定点患者, B型)

ウイルス抗原	抗 血 清		検体採取月日	
	B/Johannesburg/5/99 (80)*	B/Akita/27/01 (40)*		
B/石川/141/2001	20	<10	2001.12.18	定点(金沢市)
B/石川/247/2002	<10	<10	2002.01.30	〃
B/石川/311/2002	<10	<10	2002.02.12	〃
B/石川/270/2002	<10	<10	2002.02.02	〃
B/石川/329/2002	<10	<10	2002.02.21	〃
B/石川/330/2002	<10	<10	2002.02.21	〃
B/石川/331/2002	<10	<10	2002.02.21	〃
B/石川/281/2002	<10	<10	2002.02.04	〃
B/石川/285/2002	<10	<10	2002.02.05	〃
B/石川/339/2002	<10	<10	2002.02.28	〃
B/石川/302/2002	<10	<10	2002.02.09	〃
B/石川/342/2002	<10	<10	2002.03.01	〃
B/石川/376/2002	<10	<10	2002.03.18	〃

\* ( ) は、ホモの抗体価

分離株とワクチン株の抗原性の差は、A(H1)型では、1~8倍程度の差であったが、A(H3)型では、2倍程度から、中には32倍と比較的大きな差を認めた株もあり、分離株間における抗原性の差は大きかった。

B型については、はじめに分離された1株を除き、その後分離された株はすべて既知抗血清とはHI反応を起こさず、HIによる同定が困難な特異な株であったが、これらの株は、変異株である可能性も示唆されるため、今後の動向に注目したい。

文 献

- 1) 尾西 一, 米澤由美子, 大矢英紀, 芹川俊彦, 西野久仁夫, 菊地修一, 川島ひろ子: 病原微生物検出情報, 23(3), 6 (2002)

表 6 分離ウイルスの抗原性〔定点患者、A(H1)型およびA(H3)型〕

ウイルス抗原	抗 血 清			検体採取月日	施設名
	A/Moscow/13/98(H1) (640)*	A/New Caledonia/20/99(H1) (160)*	A/Panama/2007/99(H3) (640)*		
A/石川/160/2002	<10	40	<10	2002.01.06	定点(金沢市)
A/石川/166/2002	<10	40	<10	2002.01.08	"
A/石川/167/2002	<10	20	<10	2002.01.10	"
A/石川/168/2002	<10	40	<10	2002.01.11	"
A/石川/171/2002	<10	40	<10	2002.01.13	"
A/石川/173/2002	<10	40	<10	2002.01.15	"
A/石川/202/2002	<10	<10	40	2002.01.22	"
A/石川/203/2002	<10	<10	20	2002.01.24	"
A/石川/204/2002	<10	<10	40	2002.01.25	"
A/石川/205/2002	<10	40	<10	2002.01.25	"
A/石川/206/2002	<10	40	<10	2002.01.25	"
A/石川/218/2002	<10	40	<10	2002.01.28	"
A/石川/219/2002	<10	40	<10	2002.01.28	"
A/石川/220/2002	<10	160	<10	2002.01.28	"
A/石川/221/2002	<10	40	<10	2002.01.28	"
A/石川/222/2002	<10	40	<10	2002.01.29	"
A/石川/223/2002	<10	40	<10	2002.01.29	"
A/石川/226/2002	<10	40	<10	2002.01.29	"
A/石川/229/2002	<10	40	<10	2002.01.30	"
A/石川/230/2002	<10	20	<10	2002.01.30	"
A/石川/246/2002	<10	<10	160	2002.01.30	"
A/石川/248/2002	<10	20	<10	2002.01.31	"
A/石川/249/2002	<10	20	<10	2002.02.01	"
A/石川/250/2002	<10	20	<10	2002.02.01	"
A/石川/251/2002	<10	40	<10	2002.02.01	"
A/石川/267/2002	<10	20	<10	2002.02.02	"
A/石川/268/2002	<10	40	<10	2002.02.02	"
A/石川/269/2002	<10	40	<10	2002.02.02	"
A/石川/271/2002	<10	40	<10	2002.02.02	"
A/石川/272/2002	<10	<10	320	2002.02.03	"
A/石川/262/2002	<10	40	<10	2002.02.04	"
A/石川/263/2002	<10	20	<10	2002.02.04	"
A/石川/265/2002	<10	40	<10	2002.02.04	"
A/石川/266/2002	<10	20	<10	2002.02.04	"
A/石川/273/2002	<10	40	<10	2002.02.04	"
A/石川/274/2002	<10	40	<10	2002.02.04	"
A/石川/275/2002	<10	40	<10	2002.02.04	"
A/石川/276/2002	<10	40	<10	2002.02.04	"
A/石川/278/2002	<10	40	<10	2002.02.04	"
A/石川/279/2002	<10	40	<10	2002.02.04	"
A/石川/280/2002	<10	40	<10	2002.02.04	"
A/石川/282/2002	<10	40	<10	2002.02.05	"
A/石川/284/2002	<10	40	<10	2002.02.05	"
A/石川/286/2002	<10	40	<10	2002.02.05	"
A/石川/287/2002	<10	40	<10	2002.02.06	"
A/石川/288/2002	<10	40	<10	2002.02.06	"
A/石川/289/2002	<10	40	<10	2002.02.06	"
A/石川/294/2002	<10	40	<10	2002.02.07	"
A/石川/295/2002	<10	40	<10	2002.02.07	"
A/石川/296/2002	<10	40	<10	2002.02.09	"
A/石川/297/2002	<10	40	<10	2002.02.08	"
A/石川/298/2002	<10	40	<10	2002.02.08	"
A/石川/300/2002	<10	40	<10	2002.02.08	"
A/石川/301/2002	<10	40	<10	2002.02.09	"
A/石川/304/2002	<10	40	<10	2002.02.09	"
A/石川/305/2002	<10	40	<10	2002.02.09	"
A/石川/306/2002	<10	80	<10	2002.02.09	"
A/石川/310/2002	<10	80	<10	2002.02.12	"
A/石川/312/2002	<10	20	<10	2002.02.12	"
A/石川/313/2002	<10	20	<10	2002.02.12	"
A/石川/314/2002	<10	<10	160	2002.02.12	"
A/石川/318/2002	<10	20	<10	2002.02.12	"
A/石川/327/2002	<10	20	<10	2002.02.20	"
A/石川/320/2002	<10	40	<10	2002.02.14	"
A/石川/321/2002	<10	80	<10	2002.02.14	"
A/石川/328/2002	<10	40	<10	2002.02.21	"
A/石川/333/2002	<10	40	<10	2002.02.25	"
A/石川/336/2002	<10	40	<10	2002.02.25	"
A/石川/337/2002	<10	40	<10	2002.02.25	"
A/石川/345/2002	<10	80	<10	2002.03.04	"

\* ( ) は、ホモの抗体価

[資 料]

# 石川県における腸管出血性大腸菌感染症の 発生状況と分離菌株の菌学的特性

— 平成12年・13年の成績 —

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：腸管出血性大腸菌

## 1 はじめに

腸管出血性大腸菌 (Enterohaemorrhagic *Escherichia coli*:EHEC) による感染症は、平成8年7月の大阪府堺市におけるO157の集団発生事例をはじめとして全国で感染者が爆発的に増加し、大きな社会問題となった。それ以降集団発生の事例数は減ったが、最近では感染者数が再び増える傾向<sup>1)</sup>にある。また、分離菌のDNA解析で遺伝子型を比較することにより、同一感染源による散発型集団発生 (diffuse outbreak) の迅速発見につながった事例<sup>2)</sup>も報告されている。

そこで、石川県におけるEHEC感染症の発生動向を分析するため、平成12年から13年までのEHEC感染症の発生状況について調査するとともに、患者及び保菌者から分離した菌株について血清型、毒素 (VT) 型、および薬剤感受性の菌学的特性を調べた。また、国立感染症研究所において実施されたパルスフィールドゲル電気泳動 (Pulsed-Field Gel Electrophoresis : PFGE) 法による遺伝子解析の結果を用い、全国各地で分離されたEHECの遺伝子型と比較した。

## 2 材料と方法

平成12年1月から平成13年12月までの2年間に、県内で分離、収集された菌株124株について、菌学的特性を集団発生例及び家族内・施設内発生例と散発例に分けて比較検討した。

薬剤感受性の検査は、ミューラーヒントンII寒天培地 (BBL) を用い、12薬剤 (ABPC ; アンピシリン, SM ;

ストレプトマイシン, TC ; テトラサイクリン, CPM ; シプロフロキサシン, KM ; カナマイシン, CTX ; セフトキシム, CP ; クロラムフェニコール, ST ; トリメトプリム/スルファメトキサゾール, TMP ; トリメトプリム, GM ; ゲンタマイシン, NA ; ナリジクス酸, FOM ; ホスホマイシン) についてディスク法で実施した。

## 3 調査結果

### 3・1 EHEC感染症の発生状況

石川県における平成12年1月から平成13年12月までの2年間のEHEC感染者数 (患者, 保菌者の合計) は124

表1 腸管出血性大腸菌感染症の月別発生状況

発生月	感染者数		合計
	平成12年	平成13年	
1	2	1	3
2	2		2
3	3	1	4
4		2	2
5	1	18 (15)	19 (15)
6	20 (16)	7 (3)	27 (19)
7	8 (2)	11	19 (2)
8	13 (5)	6 (2)	19 (7)
9	2	6	8
10	4 (4)	7 (2)	11 (6)
11	5 (4)	3	8 (4)
12	2		2
合計	62 (31)	62 (22)	124 (53)

( ) 内は集団発生例及び家族内・施設内発生例の感染者数で再掲。

Epidemiological Investigation on Enterohaemorrhagic *Escherichia coli* Infection and Some Characteristics of the Isolated Strains in Ishikawa Prefecture in 2000—2001. by KUROSAKI Naoko, KURAMOTO Sanae and SERIKAWA Toshihiko (Infectious Diseases Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

表 2 腸管出血性大腸菌感染症の集団発生例及び施設内・家族内発生例

No.	発生日	発生施設	患者数	保菌者数	血清型	毒素型	薬剤耐性パターン <sup>※1</sup>	PFGE型 <sup>※2</sup>
1	平成12年6月	保育園	2	14	O 26:H11	VT1	Sens.	ND ND ND
2	平成12年7月	家庭	2	0	O157:H 7	VT1+2	ABPC, PC	IIc ND ND
3	平成12年8月	家庭	2	1	O157:H 7	VT1+2	Sens.	IIa IIb I
4	平成12年8月	家庭	1	1	O157:HNM	VT1+2	ABPC, PC	IIa IIb I
5	平成12年10月	家庭	1	1	O157:H 7	VT1+2	Sens.	IIa ND ND
6	平成12年10月	家庭	2	0	O157:H 7	VT1+2	ABPC, PC	IIc IIc ND
7	平成12年11月	家庭	1	3	O157:H 7	VT1+2	Sens.	IIa IIb I
8	平成13年5月	学生寮	11	4	O157:H 7	VT2	ABPC	III f IV IV <sup>※3</sup>
9	平成13年6月	家庭	1	2	O157:HNM	VT1+2	Sens.	ND ND ND
10	平成13年8月	家庭	1	1	O157:H 7	VT1+2	Sens.	IIa IIa I <sup>※4</sup>
11	平成13年10月	家庭	0	2	O 91:H14	VT1	Sens.	ND ND ND

合 計 : 感染者数 53人 (患者数 24人, 保菌者数 29人)

※1 : 測定薬剤は, ABPC, SM, TC, CPF, KM, CTX, CP, ST, TMP, GM, NA, FOM の12薬剤である。Sens. は感受性を示す。

※2 : 国立感染症研究所で実施した検査成績。

※3 : 当該事例由来株の中に「III b ND ND」と「III k ND III」に分類される菌株が各1株あった。

※4 : 平成13年5月以降, 関東地方を中心に, 全国各地で同一 PFGE 型の O157型菌が分離されている。

人で, 夏季に多く発生している (表1)。

### 3・2 集団発生例及び施設内・家族内発生例の検討

平成12年から13年までに, 集団発生例 (感染者数が10人以上の事例) は2件で感染者数は31人, 施設内・家族内発生例 (感染者数が2~9人の事例) は9件で感染者数は22人, 合計11件53人の感染者が発生した (表2)。発生施設は保育園と学生寮が各1件, 家庭が9件で, いずれも感染源や感染経路は特定されていない。

平成12年6月に金沢市内の保育園で発生した集団発生例では, 患者2人 (いずれも園児) と保菌者14人 (園児9人, 園児の家族5人) からO26:H11 (VT1) 型菌が分離された。また, 平成13年5月に金沢市内の学生寮で発生した集団発生例では, 患者11人と保菌者4人の合計15人からO157:H7 (VT2) 型菌が分離された。

11事例を分離された EHEC 菌株の血清型別で分けると, O157:H7型が7事例, O157:HNM型が2事例, O26:H11型とO91:H14型が各1事例であった。また, 薬剤感受性については, 7事例から分離された32株が感受性株で, 4事例から分離された21株は耐性株であった。なお, 耐性株の耐性パターンは, 4事例中3事例から分離された6株がABPCとPC耐性, 1事例から分離された15株がABPC耐性であった。

O157:H7型菌による7事例中2事例 (平成12年8月及び11月に発生した家族内発生例) は, 毒素型, 薬剤感受性型及びPFGE型が同一であったが, その関連性については不明であった。

### 3・3 散発例の検討

散発例 (患者29人, 保菌者42人) において男女の構成比は, 患者については男性37.9%, 女性62.1%, 保菌者については男性11.9%, 女性88.1%であり, 保菌者で女性の割合が高かった (表3)。また, 年齢分布に関しては, 患者については0~9歳が27.6%, 65歳以上が10.3%, 保菌者については0~9歳が2.4%, 65歳以上が0

表 3 散発例の性・年齢分布

年 齢	患 者			保 菌 者			合 計
	男性	女性	計	男性	女性	計	
0 ~ 4	1	4	5	1		1	6
5 ~ 9	3		3				3
10 ~ 14	1	1	2				2
15 ~ 19	1	2	3	2	1	3	6
20 ~ 24		2	2		8	8	10
25 ~ 29	1	2	3		1	1	4
30 ~ 34					1	1	1
35 ~ 39	1		1		2	2	3
40 ~ 44		1	1		4	4	5
45 ~ 49		1	1	1	7	8	9
50 ~ 54					7	7	7
55 ~ 59	2	1	3		4	4	7
60 ~ 64		2	2		1	1	3
65 ~ 69	1		1				1
70 ~ 74		2	2				2
不 明				1	1	2	2
合 計	11	18	29	5	37	42	71

表4 散発例由来株の血清型、毒素型及び薬剤耐性パターン

分離年	血清型/毒素型	耐性パターン※1	菌株数※2
平成12年 (31株)	O157:H7/VT1+2	Sens.	5 (5)
	O157:H7/VT2	Sens.	2 (2)
	O157:HNМ/VT1+2	Sens.	1 (1)
	O91:H14/VT1	ABPC, SM, TC	1 (0)
		ABPC, SM	1 (0)
		ABPC	1 (0)
		TC	1 (0)
		Sens.	1 (0)
	O91:HNМ/VT1	TC	1 (0)
		Sens.	1 (0)
	O103:H2/VT1	ABPC, TC, KM	2 (0)
		TC	1 (0)
		Sens.	2 (0)
	O17:HUT/VT1	Sens.	1 (0)
	O26:H11/VT1	Sens.	3 (2)
	O36:H43/VT1+2	ABPC	1 (0)
O63:HNМ/VT1	Sens.	1 (0)	
O111:HNМ/VT1	TC, NA	1 (1)	
O119:HNМ/VT1	Sens.	1 (0)	
O128:H45/VT2	TC	2 (0)	
OR:HNМ/VT1	TC	1 (0)	
平成13年 (40株)	O157:H7/VT1+2	TC	2 (1)
		Sens.	12 (11)
	O157:H7/VT2	Sens.	2 (1)
	O157:HNМ/VT2	Sens.	1 (1)
	O91:H14/VT1	ABPC	1 (0)
		Sens.	3 (0)
	O91:H14/VT1+2	Sens.	1 (0)
	O91:HNМ/VT1	TC	2 (0)
		Sens.	3 (0)
	O91:HNМ/VT1+2	Sens.	3 (0)
	O91:HUT/VT1	NA	1 (0)
	O26:H11/VT1	ABPC	2 (2)
		Sens.	1 (1)
	O103:H2/VT1	ABPC, TC, KM	1 (1)
	O159:H28/VT2	Sens.	1 (0)
	O161:H2/VT1	Sens.	1 (0)
OUT:H50/VT1+2	Sens.	1 (0)	
OUT:HNМ/VT1	Sens.	1 (0)	
OUT:HAag/VT1	ABPC	1 (0)	

合計：散発例由来株 71株；感受性 48株 (68%)，耐性 23株  
 患者由来株 29株；感受性 24株 (83%)，耐性 5株  
 保菌者由来株 42株；感受性 24株 (57%)，耐性 18株

※1：測定薬剤はABPC, SM, TC, CFX, KM, CTX, CP, ST, TMP, GM, NA, FOMの12薬剤である。Sens.は感受性を示す。

※2：( )内は患者由来の菌株数で再掲。

%であり、若年層と高齢者で患者の占める割合が高かった。

散発例から分離したEHEC71株のO血清型は、O157；25株(35%)、O91；21株(30%)、O26；6株(8%)、O103；6株(8%)、OUT；3株(4%)、O128；2株(3%)で、他にO17, O36, O63, O111, O119, O159, O161, ORが各1株であった(表4)。そのうち患者由来の29株については、O157；22株(76%)、O26；5株(17%)、O103とO111が各1株(3%)の4種の血清型が分離され、保菌者由来の42株については13種の血清型が分離された。次に、血清型と毒素型の組み合わせで71株を分けると、O157:H7(VT1+2)型；19株(27%)、O91:H14(VT1)型；9株(13%)、O91:HNМ(VT1)型；7株(10%)、O26:H11(VT1)型；6株(8%)、O103:H2(VT1)型；6株(8%)などが多く分離された。

一方、薬剤感受性については71株中感受性株が48株(68%)、耐性株が23株(32%)で、最も多かった耐性パターンは、TC耐性であった。なお、由来別では患者由来29株のうちの24株(83%)、保菌者由来42株のうちの24株(57%)が感受性株で、患者由来株に感受性株が多かった。また、O157型菌25株については、23株(92%)が感受性を示した(表5)。

### 3・4 菌株の遺伝子解析結果の検討

県内で分離したEHECは、すべて国立感染症研究所に送付しPFGE法によるDNA解析を実施している。O157:H7型菌53株のPFGE型は、19以上の型に分類された(表6)。なお、そのうち遺伝子型「IIa IIa I」は、平成13年5月以降、関東地方を中心に全国各地で分離されたパターンであり、散発型集団発生由来と考えられるが、感染源及び感染経路は判明していない。

表5 散発例由来腸管出血性大腸菌 O157の薬剤耐性パターン

血清型	毒素型	耐性パターン	菌株数
O157:H7	VT1+2	TC	2
		Sens.	17
O157:H7	VT2	Sens.	4
O157:HNM	VT1+2	Sens.	1
O157:HNM	VT2	Sens.	1
合計：散発例由来株 25株；感受性 23株（92%），耐性 2株（8%）			

※：測定薬剤はABPC, SM, TC, CPMX, KM, CTX, CP, ST, TMP, GM, NA, FOMの12薬剤である。Sens.は感受性を示す。

表6 腸管出血性大腸菌 O157:H7 のPFGE型

PFGE型※1	菌株数	
	平成12年	平成13年
IIa IIa I ※2		9 (2) ※3
IIa IIb I	7 (7)	
IIa IIb ND		1
IIa IIc ND		1
IIa ND I	2	
IIa ND ND	3 (2)	2
IIb' ND I		1
IIc IIc ND	2 (2)	
IIc ND ND	2 (2)	
IIIb IV IV	1	
IIIb ND ND		1 (1)
IIIc IIIb ND		1
IIIf IV IV		13 (13)
IIIk ND III		1 (1)
ND IIb ND	1	
ND IV IV		1
ND ND III		1
ND ND ND	1	1
Deg. Deg. Deg.	1	
	20 (13)	33 (17)

※1：国立感染症研究所で実施した検査成績。

※2：平成13年5月以降関東地方を中心に全国各地でみられたPFGE型。

※3：( )は集団発生例及び施設内・家庭内発生例由来の菌株で再掲。

#### 4 考 察

本県でのEHEC分離株数は、平成12年と13年は各62株で、平成12年に保育園、13年に学生寮において集団発生例があった。近年、全国的にも施設内（保育園、福祉施設、養護施設、病院など）の発生が多く、二次感染を伴う事例が多い。今後、そのような施設に対して重点的に啓発や衛生指導を行い、二次感染予防を徹底すること

が重要であると考えられる。

散発例の患者数に関しては、男女に大きな差がみられなかったが、保菌者数に関しては女性の方が高率であった。これは調理従事者（女性が多い）の定期検便由来株を合わせて集計しているためと思われる。

散発例における分離株71株のO血清型については、16種の血清型がみられたが、そのうち患者から分離された29株については、O157（22株）、O26（5株）、O111、O103（各1株）の4種のみであった。このことから、保菌者から多く分離されるO91型等、患者からほとんど分離されていない血清型の菌については、今後病原性の有無について詳細に検討を行う必要があると思われる。

散発例の薬剤感受性については、32%が耐性を獲得しており、保菌者由来株に耐性株が多かった。耐性菌の動向を把握することは、本感染症の適切な治療という観点から重要であり、今後も継続して調査する必要がある。

平成13年に、本県において分離された「IIa IIa I」の遺伝子型をもつO157:H7型菌は、同時期に関東地方を中心に全国各地で分離されており、散発型集団発生由来が疑われたが、感染源及び感染経路は特定できなかった。しかし、過去にはPFGEによるDNA解析により感染源や感染経路が判明し、散発型集団発生であることが確認された「イクラ」<sup>3)</sup>、「ビーフ角切りステーキ」<sup>4)</sup>を原因食品とする事例があり、PFGEによるDNA解析が感染源や感染経路の究明並びに散発型集団発生の察知に有用な手段であることは疑う余地がない。今後は分離されたすべての菌株について迅速にPFGE法を実施し、過去に分離された菌株の遺伝子型と比較検討する必要があるだろう。

#### 5 ま と め

石川県におけるEHEC感染症の発生動向を分析するために、平成12年から13年までのEHEC感染症の発生状況について調査するとともに、分離株の菌学的特性について検討を加えた。

(1) EHECの感染者数は、患者と保菌者の合計が124人（集団発生事例2件；31人、施設内・家族内発生例9件；22名、散発例71人）であった。

(2) 散発例から分離した71株のO血清型は16種で、そのうち患者由来株についてはO157、O26、O111、O103の4種のみであった。

(3) 薬剤感受性については、散発例から分離した71株の32%が耐性株で、最も多かった耐性パターンはTC耐性であった。なお、そのうちO157 25株については、92%が感受性を示した。

(4) O157:H 7 型菌53株の PFGE 型は19以上の型に分類され、散発型集団発生を疑うものも含まれていたが、感染源及び感染経路は特定できなかった。

終わりに、本調査に際して菌株を提供していただいた関係機関の各位に深謝致します。

#### 文 献

- 1) 病原微生物検出情報月報, 23(6), 137 (2002)
- 2) 病原微生物検出情報月報, 22(11), 290—291 (2001)
- 3) 病原微生物検出情報月報, 19(8), 176 (1998)
- 4) 病原微生物検出情報月報, 22(6), 136—138 (2001)

〔資 料〕

## 感染性胃腸炎におけるウイルス検索結果について

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，ノロウイルス

### 1 はじめに

石川県では、毎年冬季を中心にウイルス起因を疑う集団胃腸炎が発生し、原因としてノロウイルス（以下、NVと略す）が深く関与していることが明らかとなっている<sup>1)</sup>。NVによる胃腸炎は、二枚貝の生食による事例が依然として多いが、近年、人から人への感染を疑うような事例もみられ、原因究明が複雑で困難なものも見受けられる。また、平成12年度の感染症発生動向調査における感染性胃腸炎の検体では、NVのほかロタウイルスやアストロウイルスなども検出され、冬季の感染性胃腸炎には様々な胃腸炎ウイルスが関与していることが明らかとなっている<sup>2)</sup>。

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のウイルス検索を実施してきたが、ここでは、平成13年度に発生したウイルス起因を疑う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索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13年4月から平成14年3月の間に、石川県内で発生した胃腸炎の集団発生事例のうち、ウイルスが原因と疑われ、保健所から検査依頼のあった8事例の50検体を検査対象とした。検体の内訳は、患者糞便20検体、調理従事者糞便29検体、食品1検体であった。

#### 2・2 感染症発生動向調査の検査対象

平成13年4月から平成14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21検体を検査対象とした。なお、患者は、乳幼児が11人、学童が10人であった。

#### 2・3 検査法

ウイルス検査は平成12年度と同様の方法<sup>3)</sup>により行った。NVのRT-PCR法には、Polymerase領域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（2000年製）により行った。また、表1の事例番号4以降については、平成13年11月のNVの検査法改正に伴い、一次スクリーニングとしてELISA法を行い、RT-PCR法ではCapsid領域とPolymerase領域の両方のプライマーを用いてNV遺伝子の検出を行った。Capsid領域の特異性の確認はRINGのプローブにより行った。

### 3 検査結果

#### 3・1 集団発生事例からのもの

表1のように、検査した50検体中12検体（患者糞便7検体、調理従事者糞便4検体、食品1検体）で陽性となり、検出ウイルスはいずれもNVであった。事例別にみると、事例番号1, 2, 4, 5, 6の5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1ではG1、事例番号2, 4, 6ではG2で、いずれも単独の遺伝子型であった。また、事例番号5ではG1、G2両方の遺伝子型が混在していた。事例番号3, 7, 8ではいずれのウイルスも検出されなかった。事例番号3は保健所での細菌検査により後に病原性大腸菌による食中毒であることが判明した。

#### 3・2 感染症発生動向調査からのもの

表2のように、検査した患者糞便21検体中8検体が陽性となり、ウイルス別ではNVが7検体から、ロタウイルス（A群）が1検体からそれぞれ検出された。検出されたNVの遺伝子型は、G1が2検体、G2が5検体であった。

表 1 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 13. 4	糞便 (患者)	3	2	NV (G 1)
		糞便 (調理従事者)	6	1	NV (G 1)
2	H 13. 4	糞便 (患者)	2	0	
		糞便 (調理従事者)	3	1	NV (G 2)
3	H 13. 5	糞便 (患者)	6	0	
		糞便 (調理従事者)	7	0	
4	H 13.12	食品 (カキ)	1	1	NV (G 2)
5	H 13.12	糞便 (患者)	2	2	NV (G 1, G 2)
		糞便 (調理従事者)	4	2	NV (G 1, G 2)
6	H 13.12	糞便 (患者)	3	3	NV (G 2)
7	H 14. 2	糞便 (調理従事者)	5	0	
8	H 14. 3	糞便 (患者)	4	0	
		糞便 (調理従事者)	4	0	
合 計			50	12	

表 2 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 13. 4	糞 便	5	2	NV (G 2) 2
H 13. 7	糞 便	1	0	
H 13. 8	糞 便	1	1	ロタウイルス (A群)
H 13.10	糞 便	1	0	
H 13.11	糞 便	1	1	NV (G 1)
H 13.12	糞 便	5	1	NV (G 2)
H 14. 1	糞 便	3	2	NV (G 1) 1, NV (G 2) 1
H 14. 2	糞 便	4	1	NV (G 2)
合 計		21	8	NV (G 1) 2, NV (G 2) 5 ロタウイルス (A群) 1

#### 4 考 察

平成13年度に、石川県で発生したウイルス起因を疑う胃腸炎の集団発生は、他県で患者が発生した場合も含め合計8事例あり、そのうち5事例からNVが検出され、このウイルスが依然として冬季の胃腸炎の主役であることが検査結果から推察された。しかし、冬季の集団胃腸炎は、これまで二枚貝が関連した事例が多かったのに対し、平成13年度は事例番号1のように、調理従事者が原因として疑われた事例など発生が多様化し、原因究明が難しい事例が見られるようになっている。従って疫学調査がより重要となるほか、その解明に、検出遺伝子の解析が必要となってくる。

事例番号1は、旅館で発生した食中毒であったが、出された料理にカキ等の二枚貝は含まれておらず、原因は特定できなかった。しかし、調理従事者の1人からNV

が検出され、患者2人からも同時にNVが検出された。RT-PCR法により得られた遺伝子について、プローブにより確認を行ったところ、いずれもG1PCと反応し、調理人が原因として発生したと推察された。

事例番号5は、喫食調査では生カキが原因と推定された食中毒事例であるが、検体としてカキは残されておらず、検査は実施できなかった。しかし、患者と調理従事者の糞便の検査において、患者2人と調理従事者2人からNVが検出された。保健所の疫学調査では、患者14人全員のほか調理従事者2人もこのカキを食べており、うち調理従

事者の1人は体調も不良であった。また上記4人から検出されたNVの遺伝子型をみると、G1、G2の複数の遺伝子型が検出されており、カキの生食が原因として強く疑われた。

事例番号2と6はいずれも有症苦情事例であり、飲食店が関与していたが、患者は家族内に限定しており、疫学調査からも当該飲食店が原因施設とは断定できない事例であった。事例番号2では、調理従事者の1人からNVが検出されたが、患者からはNVをはじめ他の胃腸炎ウイルスも検出されず、それ以上の原因究明は困難な事例であった。事例番号6では3人の患者からNVが検出されたが、保健所の調査では、当該飲食店が原因と考えると潜伏時間が極端に短く、またNV陽性であった2人(幼児)は、その飲食店で食事をとる前から下痢気味であった。さらに、検出した3人のNV遺伝子は、すべてG2PCのプローブと反応したことから、この事例はNVの家族内感染と推察された。

事例番号4については、他県の有症苦情関連で搬入されたカキ検体であり、原因として疑われたロットではなかったが、検査の結果NVが検出された。しかし、苦情はこれ以外に発生しておらず、またNVは海域に広く分布していると考えられるため、単にカキ体内でのNVの存在が証明されただけで、患者発生との関係は不明であった。

事例番号4については、他県の有症苦情関連で搬入されたカキ検体であり、原因として疑われたロットではなかったが、検査の結果NVが検出された。しかし、苦情はこれ以外に発生しておらず、またNVは海域に広く分布していると考えられるため、単にカキ体内でのNVの存在が証明されただけで、患者発生との関係は不明であった。

以上のように、平成13年度は発生状況が多様化している事例が多く、今後、このような事例については、因果

関係の解明のための詳細な遺伝子解析が必要であると考  
えられた。

一方、感染症発生動向調査でも NV が冬季を中心に検  
出され、遺伝子型は前年同様 G2 が多かった。また、8  
月に搬入された11才の胃腸炎患者の糞便検体から、年齢  
的にも時期的にも珍しいロタウイルス (A群) が検出さ  
れ、少数例ながら発生があることをうかがわせた。

## 5 ま と め

平成13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、8事例中5事例から、検体数では  
50検体中12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、21検体中8検体からウイルスが検出された。  
そのうち NV が7検体と最も多く検出され、他にロタウ  
イルス (A群) が1検体からそれぞれ検出された。

以上から、平成13年度の冬季を中心に発生した胃腸炎  
の原因ウイルスは NV が最も多いことが明らかとなっ  
た。

## 文 献

- 1) 大矢英紀, 尾西 一: 日本公衆衛生雑誌, 48, 808  
(2001)
- 2) 大矢英紀, 米澤由美子, 尾西 一: 石川保環研報,  
38, 81—83 (2001)

〔資 料〕

## 食品苦情事例(その4)

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・砺波 和子  
中村 朋子・安田 和弘・岸原 聡

キーワード：食品苦情，乳飲料，牛乳

### 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センターに持ち込まれる。私たちは平成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。今回は平成13年度に食品苦情等に伴い実施した分析事例5件について報告する。

### 2 概要，調査方法，結果及び考察

#### 2・1 異臭味のした清涼飲料水(缶コーヒー)の事例

##### (1) 概要

平成13年4月16日，3～4日前他県の自動販売機で加温缶コーヒーを購入しその場で飲んだが，味や臭いがいつもと違う，アルコール様臭気をしたとの苦情が当県の一住民から住所地の保健所にあった。

##### (2) 試料

苦情品(a，飲み残し)，当該自動販売機で苦情者が購入した同一ロット品(b，2本)，当該自動販売機で苦情者が購入した別ロット品(c，2本)及び当県の自動販売機で販売されていた同一製品(d，2本：製造工場がa～cと異なる)。

##### (3) 原因物質の検索

コーヒー飲料などは，温蔵時間が長い，高温であるとメイラード反応が進行し，風味や外観を損ない，pHの低下，酸度の上昇など品質劣化がおきる。また，酢酸が劣化過程の生成物であるとの報告<sup>1)</sup>がある。今回の缶コーヒーの異常風味の原因として，長期加温が疑われたのでpH及び酢酸の測定を，また，アルコール様臭気

表1 缶コーヒーの試験結果

種類	pH	エタノール ( $\mu\text{g/ml}$ )	酢酸 ( $\mu\text{g/ml}$ )
a(苦情品，飲み残し)	5.9	620	280
b-1(aと同ロット)	5.8	630	270
b-2(aと同ロット)	6.1	710	310
c-1(aと別ロット)	6.1	750	110
c-2(aと別ロット)	6.1	780	140
d-1(対照品)	6.3	730	160
d-2(対照品)	6.7	730	160

との申し出からエタノールの測定を実施した。酢酸及びエタノールの定量は，試料を水蒸気蒸留し，ガスクロマトグラフィーにより行った。

##### (4) 結果及び考察

表1に示すように，酢酸が苦情品及び同一ロット(aとb)においてc及びdより多く検出された。また，pHとエタノールの試験結果からは苦情品と他品との間に明らかな差異は見られなかった。この結果から，苦情品は温蔵保管中に劣化があったとも推定されるが，一方，酢酸及びエタノールはコーヒー本来に含まれている成分であり，しかも保健所の調査によると工場ごとロットごとに原材料の配合が異なるとの報告もあり，酢酸濃度の違いから苦情品が劣化していたとの断定はできなかった。

#### 2・2 塩素臭のした乳飲料の事例

##### (1) 概要

平成13年7月24日，宅配の乳飲料(ビン入り)に塩素消毒臭がするとの苦情が一住民から保健所にあった。

##### (2) 試料

苦情品と同時に配達された未開封品(同一ロット，1

Case Study on Complaints about Food. 4. by OHNISHI Michiyo, SAWADA Michikazu, TONAMI Kazuko, NAKAMURA Tomoko, YASUDA Kazuhiro and KISHIHARA Satoshi (Food & Drug Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

本)。

(3) 原因物質の検索

残留塩素の測定を「食品中の食品添加物分析法」に基づき行った。

(4) 結果及び考察

試料から残留塩素は検出されなかった(1.0µg/ml未満)。しかし、残留塩素は乳中では数時間で活性を失うため<sup>2)</sup>、乳中に消毒剤の混入が疑われる場合でも直ちに分析に供しないと検出は困難であると思われた。

2・3 異味乳飲料の事例

(1) 概要

平成13年9月20日、宅配の乳飲料(ビン入り)の味がおかしいとの苦情が一住民から保健所にあった。

(2) 試料

苦情品(a, 飲み残し), 同時に配達された同一ロット品(b, 2本), 別日に配達された別ロット品(c, 3本)。

(3) 原因物質の検索

苦いとの苦情であったので, pH及び酸度の測定を実施した。酸度の測定は「乳及び乳製品の成分規格等に関する省令」によった。

(4) 結果及び考察

苦情品(a)のみpHが低く酸度が高く, b及びcと異なっていた(表2)。保健所の製造所への調査では同一ロット中この1本のみ異常であったので, 何らかの原因でビンに付着または残存した微生物により乳飲料の酸度が高く異常な味になったのではないかと推測された。

2・4 食中毒事件に伴う牛乳試験の事例

(1) 概要

平成13年4月27日, 金沢市内及びその近郊の小中学校19校で383人の患者が発生する食中毒が発生した。原因はA社製造の学校給食牛乳(紙容器入り)で, においや味の異常を主訴としたが, 嘔吐や腹痛など体の異常の訴えもあった。

表2 乳飲料の試験結果

種類	pH	酸度(%)
a(苦情品, 飲み残し)	6.5	0.15
b-1(aと同ロット)	6.7	0.09
b-2(aと同ロット)	6.7	0.09
c-1(aと別ロット)	6.7	0.09
c-2(aと別ロット)	6.7	0.09
c-3(aと別ロット)	6.7	0.09

表3 牛乳の試験項目(理化学)

試験項目	試験方法
農薬	有機リン系農薬 30項目 けい藻土カラム抽出・ガスクロマトグラフィー(FPD検出器) 有機塩素系農薬 12項目 けい藻土カラム抽出・ガスクロマトグラフィー(ECD検出器) ピレスロイド系農薬 12項目 けい藻土カラム抽出・ガスクロマトグラフィー(ECD検出器) カーバメート系農薬 8項目 けい藻土カラム抽出・ガスクロマトグラフィー(NPD検出器) 窒素系農薬 31項目 けい藻土カラム抽出・ガスクロマトグラフィー(NPD検出器) その他の農薬 13項目 けい藻土カラム抽出・ガスクロマトグラフィー・液体クロマトグラフィー パラコート ※ 除たん白・液体クロマトグラフィー ジクワット ※ 除たん白・液体クロマトグラフィー
消毒剤	残留塩素 ヘッドスペース・ガスクロマトグラフィー(ECD検出器)
重金属	As, Cd, Pb, Cu, Tl, Se, Cr, Sn, Sb ※ 誘導プラズマ発光分析法 水銀 ※ 還元気化原子吸光光度法
揮発性有機化合物	22項目 ヘッドスペース・ガスクロマト質量分析法
シアン	通気蒸留・吸光光度法
アジ化ナトリウム	※ 通気蒸留・イオンクロマトグラフィー
界面活性剤	陽イオン ※ エオシン法 非イオン ※ テトラチオシアノコバルト(II)酸アンモニウム法 陰イオン メチレンブルー法
pH	pH計
酸度	滴定法
陽イオン	Na 誘導プラズマ発光分析法
陰イオン	塩素イオン, リン酸イオン, 硫酸イオン イオンクロマトグラフィー

(2) 試料

原因品と同一ロットの牛乳及び対照牛乳（当センターが別途入手した他メーカーの市販牛乳）。

(3) 原因物質の検索

毒物等の混入も疑われたので表3に示す各物質・項目について検査を実施した。

(4) 結果及び考察

測定した各項目について混入を疑う検査結果が得られず、原因物質を特定するには至らなかった。また、対照品との差異もみられなかった。

2・5 異臭味のした給食牛乳の事例

(1) 概要

平成13年9月13日、金沢市内及びその近郊の小中学校複数校でB社製造の学校給食牛乳（紙容器入り）の風味がおかしいとの苦情が発生した。

(2) 試料

苦情品及び同一ロット品。

(3) 原因物質の検索

2・4に準じ表3の※印に示す各物質・項目について検査を実施した。

(4) 結果及び考察

測定した各項目については混入を疑う検査結果が得られなかった。なお、異常な風味を生じた原因は、製造所

を管轄する保健所の調査から、原料乳の搬入後の温度管理が十分でなかったためと判明した。

3 ま と め

食品苦情の原因究明のための分析事例5例を報告した。事例1は冷蔵保管中の劣化とも推測されたが、特定にはいたらなかった。事例2は消毒剤混入が疑われたが、試料が当センターに搬入された時点で消毒剤が分解していたことも考えられる事例であった。事例3は同一ロット中1本だけが異常であり、ビン洗浄の不良が原因とも推測された。事例4は学校給食牛乳を原因とする食中毒であったが、原因物質は不明であった。事例5も学校給食牛乳の事例で、分析からは原因を特定できなかった。5事例ともに分析からは苦情の原因を特定することはできなかったが、日頃から情報収集や検査技術の向上に努め、食品苦情への迅速な対応にあたりたいと考えている。

文 献

- 1) 津田洋子, 片山聡子, 宝井辰紀, 桐ヶ谷忠司, 上条昌弥, 鈴木幸夫, 渡辺清孝, 吉野友章, 桐ヶ谷成昭, 寺本安夫: 横浜衛研年報, 27, 85—87 (1988)
- 2) 大西道代, 澤田道和, 中村能則: 石川保環研報, 38, 90—92 (2001)

〔資 料〕

## 異臭味牛乳事故における原因物質検査について

石川県保健環境センター食品薬品科学部 中村 朋子・砺波 和子・安田 和弘

キーワード：食品苦情，牛乳，異臭，異味，陰イオン界面活性剤，  
非イオン界面活性剤，イソプロピルアルコール，尿素

## 1 はじめに

平成13年4月27日，金沢市内及びその近郊において，学校給食用の牛乳による異臭味事故が発生し，19校の小中学校で児童，生徒383名が腹痛，吐き気，寒気などの症状や消毒，石けん，洗剤様の異臭味を訴えた。この異臭味の原因の1つとして，製造工場で使用されている薬品の混入が疑われた。当センターでは製造所を管轄している金沢市の依頼を受け，異臭味のあった牛乳（以下，異臭味牛乳という。）について，これらの薬品中に含まれる界面活性剤等の物質の分析を行った。

牛乳は脂肪や蛋白質等を豊富に含む複合食品のため，前処理が困難であると考えられた。さらに，文献や他県の過去における同様の発生事例をみても，牛乳中の混入物質の分析事例は極めて少なかった。そこで，今回，健康危機管理として迅速かつ適切な対応をするために，まず前処理法について検討したところ，若干の知見を得たので報告する。

## 2 試料と方法

## 2・1 試料

異臭味牛乳及び対照として当センターが別途に入手した他メーカーの市販牛乳（以下，対照牛乳という。）

## 2・2 分析項目

製造工場で使用されていた5種類の薬品の主成分を分析対象とした。分析対象成分は表1の通りである。

## 2・3 標準品及び試薬

## (1) 標準品

イソプロピルアルコール：和光純薬工業(株)製 HPLC 用試薬

尿素：和光純薬工業(株)製特級試薬

表1 製造工場で使用されていた薬品と分析対象成分

薬品名	分析対象成分
薬品 A	陰イオン界面活性剤
薬品 B	陰イオン界面活性剤，非イオン界面活性剤
薬品 C	非イオン界面活性剤
薬品 D	イソプロピルアルコール
薬品 E	尿素

## (2) 試薬

メチレンブルー三水和物，硫酸亜鉛七水和物，チオンアン酸アンモニウム，硝酸コバルト（II）六水和物，1,2-ジクロロエタン，塩化ナトリウム，クロロホルム，リン酸二水素ナトリウム：和光純薬工業(株)製特級試薬

硫酸ナトリウム：和光純薬工業(株)製残留農薬分析用試薬  
硫酸：和光純薬工業(株)製有害金属測定用試薬  
メタノール：和光純薬工業(株)製 HPLC 用試薬又は特級試薬

アセトニトリル，蒸留水：和光純薬工業(株)製 HPLC 用試薬

陽イオン交換樹脂カートリッジカラム：Sep-Pak Plus Accell CM (360mg) (Waters 社製)

陰イオン交換樹脂カートリッジカラム：Sep-Pak Plus Accell QMA (360mg) (Waters 社製)

C<sub>18</sub> カートリッジカラム：Sep-Pak Plus C<sub>18</sub> (360mg) (Waters 社製)

メンブレンフィルター：ミニザルト RC15，孔径0.45 μm (ザルトリウス社製)

メチレンブルー試薬：メチレンブルー0.03g，硫酸ナ

Analysis of the Causal Substance in Milk with an Unusual Smell and Taste. by NAKAMURA Tomoko, TONAMI Kazuko and YASUDA Kazuhiro (Food & Drug Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

トリウム50g, 硫酸12gを水に溶かし1Lとした。

12%硫酸亜鉛溶液：硫酸亜鉛七水和物53.3gを水に溶かし250mLとした。

テトラチオシアナトコバルト(Ⅱ)酸試薬：チオシアン酸アンモニウム310gと硝酸コバルト(Ⅱ)六水和物140gとを水に溶かして500mLとした。これを1Lの分液ロートに移し, 1, 2-ジクロロエタン50mLを加え激しく振りまぜて放置した。その後, 1, 2-ジクロロエタン層を捨て, 再び同様に1, 2-ジクロロエタンによる洗浄を行った。水層を乾いたろ紙でろ過し, 1, 2-ジクロロエタンの小泡を除いた後, 使用した。

2・4 装置及び測定条件

(1) 水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ (GC-FID)

カラム：DB-5 (内径0.53mm, 長さ30m, 膜厚1.5 μm J&W Scientific 社製), カラム温度：40°C (5 min) —10°C/min— 150°C (5 min), 注入口温度：150°C, 検出器温度：200°C, 注入量：0.5mL (スプリットレス)

(2) 高速液体クロマトグラフ (HPLC)

カラム：TSK-GEL NH<sub>2</sub>-60 (内径4.6mm, 長さ250 mm 東ソー(株)製), カラム温度：40°C, 移動相：0.02 M リン酸二水素ナトリウム (pH2.5) —アセトニトリル (3 : 7), 流速：0.5mL/min, 注入量：10 μL, 測定波長：200nm

2・5 分析操作

(1) 界面活性剤

ア 陰イオン界面活性剤

分析法は図1に示す。

試料 5 mL に12%硫酸亜鉛溶液 1 mLを加え攪拌した後, 蒸留水で30mLとした。これにメチレンブルー試薬 2 mLとクロロホルム 5 mLを加え振とうした後, クロロホルム層を分取し, 3000rpm で5分間遠心分離し, クロロホルム層の着色の有無を観察した。

イ 非イオン界面活性剤

分析法は図2に示す。

試料 1 mL にメタノール 5 mLを加え, 10分間振とう抽出し, 3000rpm で5分間遠心分離後, メタノール層を分取した。さらに, 残渣について同様の操作を繰り返す。メタノール層を合わせた後, 蒸留水10mLを加え, 振とうし, 生成した沈殿物を吸引ろ過により取り除いた。

上から陽イオン交換樹脂, 陰イオン交換樹脂, C<sub>18</sub>カートリッジカラムを連結し, メタノール20mLで洗浄した後, ろ液を負荷した。次に, 陽イオン交換樹脂, 陰イオン交換樹脂カートリッジカラムを取り外し, C<sub>18</sub>カートリッジカラムのみをメタノール10mLにて溶出し, 溶出液を減圧濃縮し, メタノールを除去した。濃縮後の残留

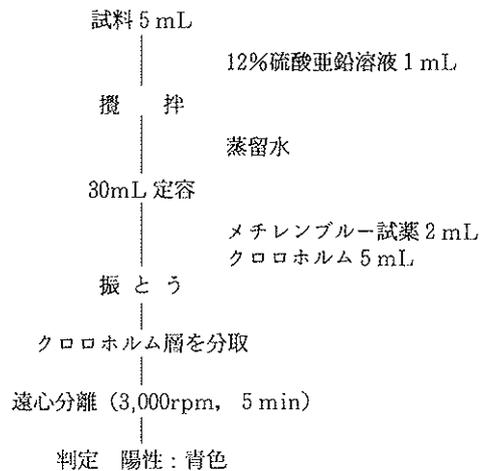


図1 陰イオン界面活性剤分析フロー



図2 非イオン界面活性剤分析フロー

物を飽和食塩水に溶解し、30mLとした。

この試験溶液にテトラチオシアナトコバルト(II)酸試薬1mLと1,2-ジクロロエタン5mLを加え振とうし、放置後、1,2-ジクロロエタン層を分取し、約0.5mLまで濃縮し、1,2-ジクロロエタン層の着色の有無を観察した。

#### (2) イソプロピルアルコール

試料1mLをヘッドスペース用ガラスバイアルに入れ密栓し、約60°Cで20分間加熱後、気相部分を0.5mL採取しGC-FIDを用いて測定を行った。

#### (3) 尿素

試料1mLを0.02Mリン酸二水素ナトリウム(pH2.5)一アセトニトリル(1:3)で10mLとし、振とう後、3000rpmで5分間遠心分離した。その後、上澄液をメンブランフィルターでろ過し、そのろ液を陰イオン交換樹脂カートリッジカラムに負荷し、流出液をHPLC測定用試験溶液とした。

### 3 結果及び考察

異臭味牛乳及び対照牛乳の分析結果を表2に示す。

#### 3・1 界面活性剤

##### (1) 陰イオン界面活性剤

上水試験方法<sup>1)</sup>に記載されているメチレンブルー法を適用することとし検討を行った。メチレンブルー法は陽性の場合、クロロホルム層が青色を呈する。

しかし、牛乳にこの方法をそのまま適用すると、エマルジョン形成によりクロロホルム層の分取が困難であった。そこで、エマルジョンを防止するために除蛋白することとし、硫酸亜鉛による除蛋白処理を検討した。その結果、エマルジョンの形成もかなり抑えられ、分取後、遠心分離したところ透明なクロロホルム層を分離することができた。

本法で分析を行った結果、異臭味牛乳及び対照牛乳ともに陰イオン界面活性剤は検出されなかった。

##### (2) 非イオン界面活性剤

JIS K0102 工場排水試験方法<sup>2)</sup>に記載されているテトラチオシアナトコバルト(II)酸法を応用することとした。本分析のテトラチオシアナトコバルト(II)酸法では陽性の場合、1,2-ジクロロエタン層は青色を呈する。

しかし、上記の方法は前処理が煩雑で比較的長時間を要したため、環境庁化学物質分析法開発調査報告書<sup>3)</sup>で用いられているカートリッジカラムによる方法を前処理法として適用した。その結果、前処理がより簡便となり、処理時間も大幅に短縮し、1検体あたり約1時間で前処理を行うことができた。

なお、異臭、異味という事故の性質上、原因物質は低濃度で牛乳に混入した場合も想定された。そこで、良好な検出下限値を得るために、最後に1,2-ジクロロエタン層の濃縮操作を加えることとした。

本法により分析を行った結果、異臭味牛乳及び対照牛乳ともに非イオン界面活性剤は検出されなかった。

#### (3) 検出下限値

陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤の種類は多く、薬品に使用されている界面活性剤の種類が特定できなかったため、薬品を用いて検出下限値を決定することとした。

本法における検出下限値は陰イオン界面活性剤については、薬品としてA0.01%、B0.1%であった。また、非イオン界面活性剤については、薬品としてB、Cどちらも0.5%であった。

#### 3・2 イソプロピルアルコール

ヘキサン抽出法とヘッドスペース法によるGC-FID測定を検討したところ、ヘキサン抽出法ではイソプロピルアルコールと溶媒のピークが同位置で重なり測定が困難であった。そこで、溶媒ピークの影響がないヘッドスペース法を用いることとし、60°Cで20分間加熱後、測定を行ったところ、良好な結果が得られた。

本法により分析を行った結果、異臭味牛乳及び対照牛乳ともにイソプロピルアルコールは検出されなかった。なお、検出下限値はイソプロピルアルコールとして10µg/mLであった。

#### 3・3 尿素

尿素が紫外吸収をもつ性質を利用しHPLC法による分析法を検討した。まず、牛乳から移動相に近い溶液を用いた尿素的振とう抽出法を適用した。その結果、試料が除蛋白処理され、透明な試験溶液を得ることができたが、HPLCクロマトグラフ上において、尿素的のピークの

表2 異臭味牛乳と対照牛乳の分析結果

検体数	界面活性剤		イソプロピルアルコール (µg/mL)	尿素 (µg/mL)
	陰イオン	非イオン		
異臭味牛乳	9	不検出	不検出	562.3~652.1
対照牛乳	1	不検出	不検出	555.5

(注) イソプロピルアルコールについては異臭味牛乳のうち3検体のみ分析を行った。

直後に大きな妨害ピークが現れ、測定が困難であった。そこで、尿素が塩基性物質であり、陰イオン交換樹脂に保持されにくいことを応用し、陰イオン交換樹脂カートリッジカラムを用いた精製法を適用したところ、妨害ピークを除くことができ、測定が可能となった。

本法により分析を行った結果、異臭味牛乳より、562.3~652.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  検出された。ただし、対照牛乳からも同程度の尿素が検出されたので、これは原乳由来によるものと推測された。なお、検出下限値は尿素として10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  であった。

#### 4 ま と め

今回、異臭味牛乳に製造工程で使用している薬品の混入が疑われたため、これらの薬品に含まれる成分の分析法について前処理法を中心とした検討を行ったところ、次のような結果が得られた。

(1) 健康危機管理の観点から簡易分析法を検討し、今回分析の対象とした陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、イソプロピルアルコール及び尿素の4項目につ

いて短時間で分析を行うことができた。

(2) 牛乳は脂肪、蛋白質等を含む複合食品であり、前処理法によっては、エマルジョンを引き起こすなど分析を困難にする場合が多いが、除蛋白剤やカートリッジカラムを用いることによりエマルジョンの形成や妨害物質を除くことができた。

(3) 異臭味牛乳からは、陰イオン及び非イオン界面活性剤、イソプロピルアルコールは検出されなかったが、尿素は562.3~652.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  検出された。ただし、これは原乳由来によるものと推測された。

#### 文 献

- 1) 上水試験方法, 2001年版, p477—482, 社団法人日本水道協会, 東京 (2001)
- 2) JIS K0102 工場排水試験方法, p79—82, 財団法人日本規格協会, 東京 (1998)
- 3) 環境庁環境保健部環境安全課: 平成9年度化学物質分析法開発調査報告書, p228—240 (1998)

[資 料]

## 七尾南湾の水質について

石川県保健環境センター水質科学部

橋田 哲郎・小西 秀則  
井上 和幸・本田 和子

キーワード：水質汚濁，地点間比較，相関係数

### 1 はじめに

七尾湾の北湾，西湾及び南湾は中央に位置する能登島により外洋と隔たり，閉鎖性海域を形成している。なかでも南湾（面積42.2km<sup>2</sup>，最大水深約35m）は能登地域の中核都市である七尾市に面し，御祓川，神戸川及び大谷川が流入している閉鎖性水域で，水質の悪化，富栄養化が懸念され，昭和50年3月28日に環境基準海域A類型に指定された（表1，2）。

一方，南湾南東海域に面する七尾市大田町には七尾大田火力発電所が建設され，平成6年8月から温排水が放流されている。石川県では平成4年度から13年度まで，南湾における発電所の影響を調べるため，七尾大田火電環境保全対策調査を実施してきた（図1）。

今回は当該調査の10年間のデータをとりまとめ，あわせて南湾海域の水質について考察した。

### 2 方 法

#### 2・1 調査地点及び調査期間

調査地点：七尾南湾内の5地点（図1）

表1 七尾湾と御祓川の水質基準

項目	七尾南湾 (中央部)	七尾西湾	七尾北湾	御祓川 (仙対橋)
	海域A類型			河川C類型
pH	7.8~8.3	7.8~8.3	6.5~8.5	6.5~8.5
COD (mg/L)	2 以下	2 以下	—	—
DO (mg/L)	7.5 以上	7.5以上	5 以上	5 以上
全窒素(mg/L)	0.3 以下	—	—	—
全リン(mg/L)	0.03以下	—	—	—
BOD (mg/L)	—	—	5 以下	5 以下
SS (mg/L)	—	—	50以下	50以下

備考：七尾南湾の全窒素，全リンは海域Ⅲ類型

表2 七尾湾，流入河川及び外海の水質

項目	流 入 河 川			七 尾 湾			外 海	
	御 祓 川 (仙対橋)	大 谷 川 (新大谷川橋)	神戸川(七尾市農 協矢田郷支所横)	南 湾 (中央部)	西 湾 (中央部)	北 湾 (中央部)	穴水町 前波沖	七尾市庵町 17号防波堤
pH	7.4	7.2	7.1	8.3	8.2	8.3	8.3	8.2
DO (mg/L)	6.5	8.7	3.9	9.3	8.7	8.9	8.7	8.7
BOD (mg/L)	7.6	3.2	11	—	—	—	—	—
COD (mg/L)	8.5	4.7	9.6	1.8	2.1	1.6	1.5	1.5
SS (mg/L)	13	11	10	—	—	—	—	—
全窒素 (mg/L)	2.8	—	—	0.40	0.36	0.24	—	—
全リン (mg/L)	0.39	—	—	0.021	0.041	0.014	—	—

備考：平成10~12年度の平均値（公共用水域水質測定結果報告書による）

On Water Quality of Nanao South Bay. by HASHIDA Tetsuroh, KONISHI Hidenori, INOUE Kazuyuki and HONDA Kazuko (Water Quality Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

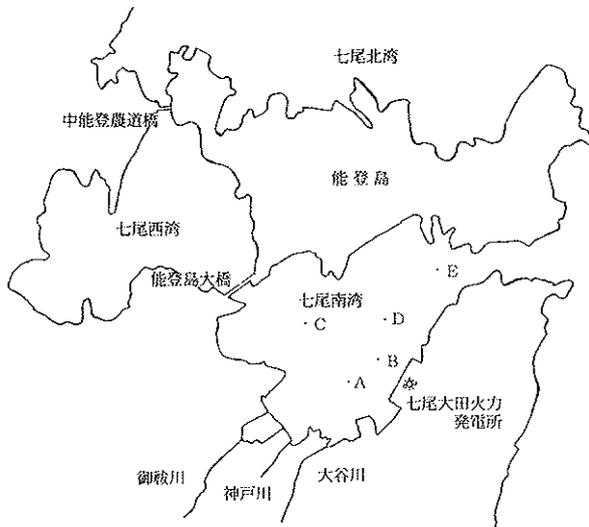


図1 調査地点 (A~E)

調査期間：平成4～13年度

2・2 使用データ

5地点における表層、中層、下層の水質データ(水温、透明度、pH、SS、DO、COD、塩素イオン、T-N、T-P、クロロフィルa) 22回分(表3)についてとりまとめ、地点間、各層間及び経年変化等について検討した。

底質調査については11回実施しているが、今回の検討対象から省いた。

表層は水深0.5m、中層は水深5m、下層は水深20mまたは海底上1mを採水した。また、南湾5地点の相互比較は、表層、中層、下層における測定結果の平均値

表3 年度別調査日

調査年度	調査回数	調 査 日			
		春季(4～6月)	夏季(7～9月)	秋季(10～12月)	冬季(1～3月)
H. 4	3(3)	—	8/4 (8/5)	10/14 (10/15)	2/17 (2/18)
H. 5	1(1)	5/19 (5/20)	—	—	—
H. 6	1(0)	—	—	—	3/20
H. 7	3(0)	—	8/8	10/19, 12/18	—
H. 8	0(4)	(5/24)	(8/8)	(11/7)	(2/13)
H. 9	3(0)	—	8/18	10/13, 12/9	—
H. 10	3(0)	5/18	—	11/4	2/8
H. 11	3(0)	—	7/1, 8/23	—	3/1
H. 12	3(0)	5/30	8/8	10/15	—
H. 13	2(3)	6/1	8/7 (8/7)	(10/9)	(2/4)
合計	22(11)	4(2)	7(3)	7(3)	4(3)

備考：調査日欄の( )内は底質調査の実施日である。

調査回数・合計欄の( )内は底質調査の実施回数である。

を全層として行った。

3 結果及び考察

3・1 5地点間の比較

南湾5地点における22回分のデータの平均をまとめた(表4)。全層を比較すると、pHはいずれの地点も8.2であるが、水質の汚濁指標であるCOD、T-N、T-PはA地点が最も高い値で、次にB地点が高く、C地点とD地点がほぼ同じ(T-PはD>C)で、E地点が最も低く、SS、透明度についてもほぼ同様な傾向があり、5地点間における水質汚濁状況はAが最も悪く、次にB、C、D、Eの順であり、Eが最も清澄な地点であった。これは南湾の水質汚濁源である七尾市3河川の流入点にAが最も近い位置で、次いでBで、CとDがほぼ同じ位置、Eが最も離れた位置であることと一致する結果であった。さらに、塩素イオンについては、上層でE>D>C>B>Aとなり、河川流入点に近い地点ほど塩素イオンが低くなることから、河川水の流入による希釈が考えられる。

七尾南湾の環境基準に5地点の上層の平均値をそれぞれあてはめると、pH、DO、T-N及びT-Pは5地点とも基準範囲内であったが、CODはA地点が2.1mg/L(基準値2mg/L以下)と基準値を超えた。

5地点間における測定項目の相関関係(表5、図2)をみると、クロロフィルaと植物プランクトンの栄養塩類T-N・T-Pの相関係数が高い。また、透明度とクロロフィルaに負の相関が見られ、植物プランクトンの増加が透明度の低下に関与している。他に有機物汚濁の指標であるCODとT-N、T-Pのそれぞれに相関が見られた。

3・2 各層間の比較

南湾各層における22回分の平均データ(表6)をみると、水温、DOは表層>中層>下層であり、SS、塩素イオンは下層>中層>表層という結果であった。COD、T-N、T-Pには一定の関係はみられず、pH、クロロフィルaは各層間に差はなかった。

水温は主に海面での受熱、放熱により変化する<sup>1)</sup>。月別平均データ(表7)の水温をみると、夏季は上層が

表4 地点別平均データ

項目	A				B				C				D				E			
	表層	中層	下層	全層																
水温 (°C)	19.9	19.4	19.0	19.4	19.9	19.4	18.9	19.4	19.4	19.1	18.8	19.1	19.7	19.3	19.0	19.3	19.7	19.2	18.9	19.3
透明度 (m)	4.5				5.0				4.9				5.7				5.8			
pH	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
SS (mg/L)	3.5	3.7	5.1	4.1	3.0	4.2	4.6	3.9	2.4	2.9	3.0	2.8	2.3	2.7	2.9	2.6	1.9	2.7	3.7	2.7
DO (mg/L)	8.0	7.8	7.7	7.8	8.0	7.9	7.7	7.8	8.0	7.9	7.8	7.9	7.9	7.8	7.3	7.7	7.9	7.9	7.8	7.9
COD (mg/L)	2.1	2.1	2.0	2.1	2.0	2.1	2.0	2.0	1.9	1.9	1.7	1.8	1.7	2.1	1.6	1.8	1.8	1.6	1.6	1.7
塩素イオン(mg/L)	18,110	18,460	18,560	18,380	18,140	18,360	18,620	18,370	18,170	18,550	18,770	18,500	18,230	18,480	18,800	18,500	18,390	18,510	18,700	18,530
T-N (mg/L)	0.21	0.20	0.21	0.21	0.19	0.19	0.18	0.19	0.16	0.17	0.18	0.17	0.15	0.18	0.18	0.17	0.16	0.17	0.17	0.17
T-P (mg/L)	0.017	0.014	0.017	0.016	0.015	0.015	0.014	0.015	0.014	0.014	0.015	0.014	0.012	0.013	0.014	0.013	0.012	0.010	0.012	0.011
Chl-a (μg/L)	2.9	2.8	3.1	2.9	2.6	2.3	2.3	2.4	2.2	2.1	2.3	2.2	2.0	2.1	1.6	1.9	1.5	1.6	1.8	1.6

備考：22回の調査データを各地点各層別に平均したものである。

表5 5地点間における相関係数

項目	水温	透明度	SS	DO	COD	T-N	T-P	Chl-a
水温	1.0000							
透明度	-0.1652	1.0000						
SS	0.7395	-0.7485	1.0000					
DO	-0.3262	-0.3763	0.2107	1.0000				
COD	0.6932	-0.8036	0.9545	0.2000	1.0000			
T-N	0.7332	-0.7670	0.9452	0.0548	0.9352	1.0000		
T-P	0.3961	-0.9341	0.8097	0.0529	0.9226	0.8474	1.0000	
Chl-a	0.4555	-0.9378	0.8597	0.1439	0.9133	0.9291	0.9640	1.0000

備考：表4の全層値を用いて計算したものである。

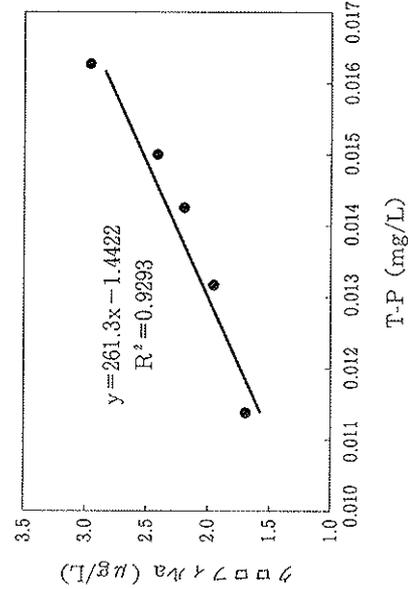


図2 クロロフィルaとT-Pの相関

表6 各層別平均データ

項目 \ 層別	表層	中層	下層	全層
水温 (°C)	19.7	19.3	18.9	19.3
透明度 (m)	5.2			5.2
pH	8.2	8.2	8.2	8.2
SS (mg/L)	2.6	3.2	3.9	3.2
DO (mg/L)	8.0	7.9	7.7	7.8
COD (mg/L)	1.9	2.0	1.8	1.9
塩素イオン (mg/L)	18,210	18,470	18,690	18,460
T-N (mg/L)	0.17	0.18	0.18	0.18
T-P (mg/L)	0.014	0.013	0.015	0.014
Chl-a (μg/L)	2.2	2.2	2.2	2.2

備考：22回の調査データを各層別に平均したものである。

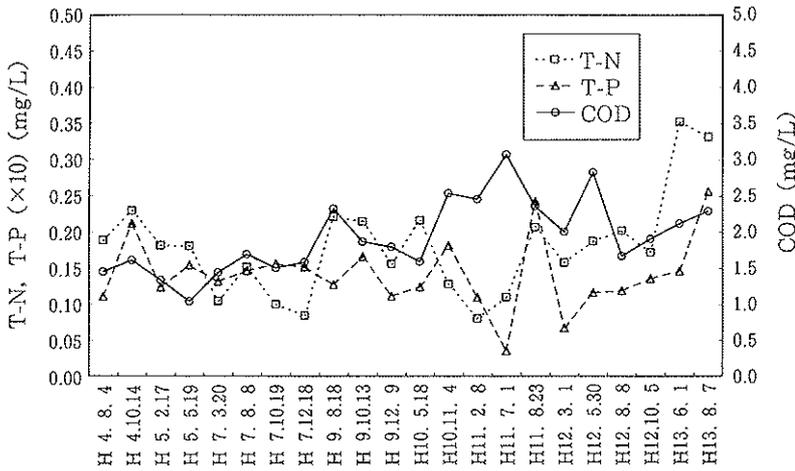


図3 南湾における T-N, T-P, COD の経年変化

高く、下層が低いが、冬季は上層と中層が低く、下層が高い結果であった。DO は空気中酸素の溶解込みによる影響が主であるため<sup>1)</sup>上層が高く、下層が低い結果であった。

3・3 経年変化等

海域における環境基準項目であり、富栄養化の指標でもある COD, T-P 及び T-N について南湾 5 地点の平均値の経年変化をみた (図3)。COD は平成10年11月~12年5月が高く、上昇の傾向がみられた。T-N は平成7年及び10年11月~11年7月が低く、13年が高い。T-P は平成13年8月が高いが上昇傾向はみられなかった。富栄養化は藻類からなる一次生産が増大する現象であり、特に栄養塩である窒素、リンが重視され、それぞれ0.2mg/L, 0.03mg/L 以上が富栄養化の目安とされる<sup>2)</sup>。リンについては0.03mg/Lをほぼ下回る水準で推移しているが、窒素は調査時期により0.2mg/Lを超過する結果であっ

た。一般に植物プランクトン (藻類) の増殖には最も少量に存在する栄養塩類の制約を受けるという最少律の法則<sup>3)</sup>があり、現在、その制限因子はリンであると考えられている。南湾の水質については COD の上昇傾向や近年、赤潮の発生が確認されていることから、今後とも監視する必要がある。

また、22回分データの月別の平均を算出した (表7)。水温は8月が最高値の27.8°Cを示し、最低値は3月の8.9°Cであった。(図4)。

3・4 水温変化

南湾 5 地点について、七尾大田火電温排水放流後の平成7年3月から13年8月まで18回分の平均水温 (表8) をみると、A と B がやや高く、次いで D と E であり、C が最も低い結果であった。層別では上層の地点間の差 (A-C) が0.6°Cと比較的大きく、中層は0.4°C、下層ではほとんど差はみられなかった。温排水は表層放流であり、温排水放流地点と各地点までの距離 (B<A=D<C=E) から表層の水温は B>A=D>C=E の関係が推察されたが、今回の結果は A=B>D=E>C となり、放流地点に近い A, B がやや高い結果を示したものの明らかな一致はみられなかった。

つぎに、5 地点における四季別 (表

3) の上層水温の経年変化をみた (図5, 6, 7, 8)。調査時期は異なるものの春季、夏季は上昇の傾向、冬季は下降傾向を示した。

水温は季節変動が大きいので、調査時期が毎年、同月同日である公共用水域水質測定データから南湾 (中央部)、

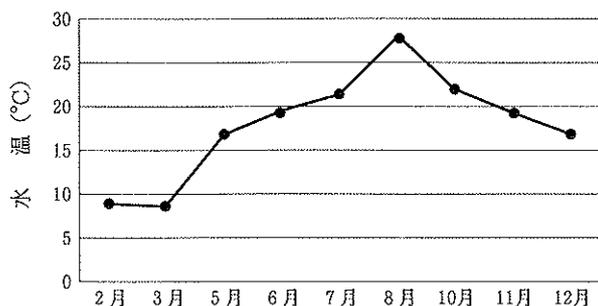


図4 南湾における水温の年間推移

表7 月別平均データ

調査時期 項目	2月(2)			3月(2)			5月(3)			6月(1)			7月(1)								
	表層	中層	下層	表層	中層	下層															
	全層	全層	全層																		
水温 (°C)	9.3	9.3	9.8	9.4	8.8	8.7	9.1	8.9	17.9	16.4	15.1	16.5	20.2	20.0	18.4	19.5	21.6	21.5	20.6	21.2	
透明度 (m)	4.8			5.3			5.6			7.3			3.1			—			—		
pH	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.2	8.2	8.1	8.1	8.2	8.2	8.2	8.2	8.3	8.4	8.3	8.3	
SS (mg/L)	1.8	1.8	3.3	2.3	4.7	5.0	4.8	5.0	2.2	2.4	2.5	2.5	2.2	3.6	6.2	4.0	3.8	4.4	3.6	3.9	
DO (mg/L)	9.8	9.8	9.5	9.7	9.8	9.5	9.4	9.6	8.5	8.4	8.3	8.4	7.8	7.8	7.6	7.7	7.9	8.0	7.8	7.9	
COD (mg/L)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.7	1.7	1.6	1.7	2.0	1.9	1.6	1.8	2.0	2.2	2.1	2.1	3.3	3.3	2.6	3.1	
塩素イオン (mg/L)	18,210	18,690	18,590	18,500	18,550	18,590	18,750	18,630	17,860	18,440	18,890	18,400	18,960	19,040	19,180	19,060	17,340	17,660	18,880	17,960	
T-N (mg/L)	0.12	0.14	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.21	0.19	0.19	0.19	0.31	0.41	0.34	0.35	0.11	0.11	0.11	0.11	
T-P (mg/L)	0.011	0.010	0.013	0.012	0.009	0.011	0.010	0.010	0.013	0.012	0.014	0.013	0.019	0.012	0.013	0.015	0.005	0.004	0.002	0.004	
Chl-a (μg/L)	2.9	3.6	4.3	3.6	2.4	2.5	2.6	2.5	1.3	1.4	1.3	1.4	1.5	1.5	1.5	1.5	6.0	4.5	3.8	4.8	
調査時期	8月(6)			10月(4)			11月(1)			12月(2)			全平均(22)								
表層	中層	下層	全層	表層	中層	下層	全層	表層	中層	下層	全層	表層	中層	下層	全層	表層	中層	下層	全層		
水温 (°C)	28.6	27.9	27.1	27.9	21.9	21.6	21.7	21.8	19.5	19.2	19.3	19.3	11.7	12.2	12.8	12.3	19.7	19.3	18.9	19.3	
透明度 (m)	5.5			5.0			—			4.4			—			5.2			—		
pH	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.3	8.3	8.3	8.3	8.2	8.2	8.2	8.2	
SS (mg/L)	2.8	3.7	4.1	3.6	1.8	2.0	2.5	2.0	2.3	5.0	5.5	4.3	2.7	3.0	5.6	4.3	2.6	3.2	3.9	3.2	
DO (mg/L)	6.9	6.8	6.5	6.7	7.2	7.1	7.0	7.1	7.1	7.3	7.3	7.2	8.7	8.5	8.3	8.5	8.0	7.9	7.7	7.8	
COD (mg/L)	2.0	2.0	1.8	2.0	1.7	1.8	1.6	1.7	1.6	2.1	2.6	2.5	1.6	1.7	1.6	1.7	1.9	2.0	1.8	1.9	
塩素イオン (mg/L)	18,270	18,480	18,670	18,470	18,220	18,510	18,640	18,460	18,650	18,650	18,530	18,610	18,040	18,120	18,310	18,160	18,210	18,470	18,690	18,460	
T-N (mg/L)	0.21	0.21	0.23	0.22	0.16	0.19	0.19	0.18	0.09	0.18	0.12	0.13	0.12	0.12	0.11	0.12	0.17	0.18	0.18	0.18	
T-P (mg/L)	0.017	0.015	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.015	0.023	0.017	0.018	0.010	0.010	0.015	0.013	0.014	0.013	0.015	0.014	
Chl-a (μg/L)	2.2	1.7	2.0	1.9	1.6	1.6	1.3	1.5	2.7	2.9	2.7	2.8	2.8	3.2	2.9	3.1	2.2	2.2	2.2	2.2	

備考：1. 22回の調査データを月別に平均したものである。

2. 調査時期欄の（ ）内は各月の調査回数を表す。

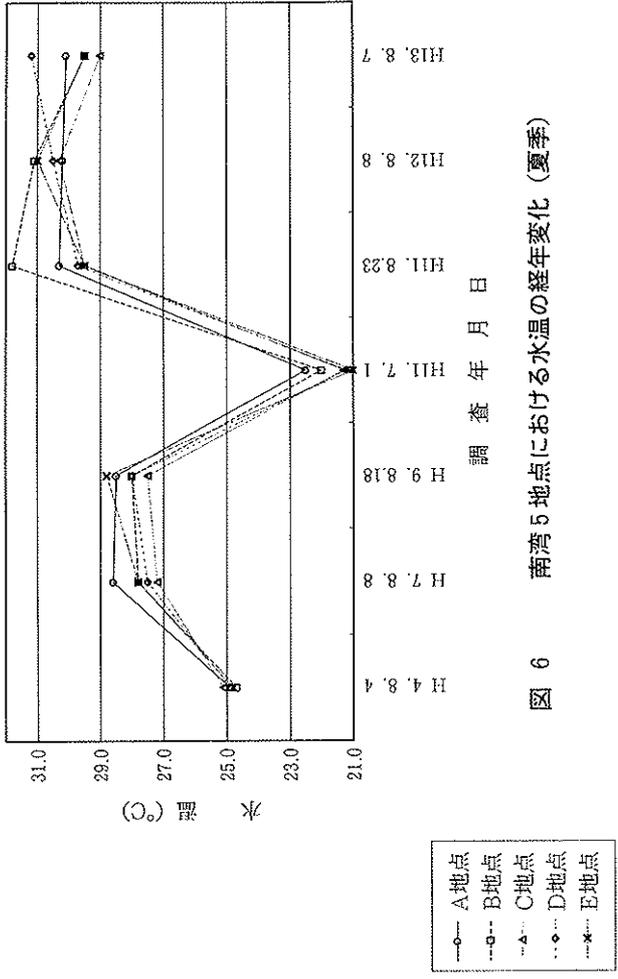


図 6 南湾5地点における水温の経年変化(夏季)

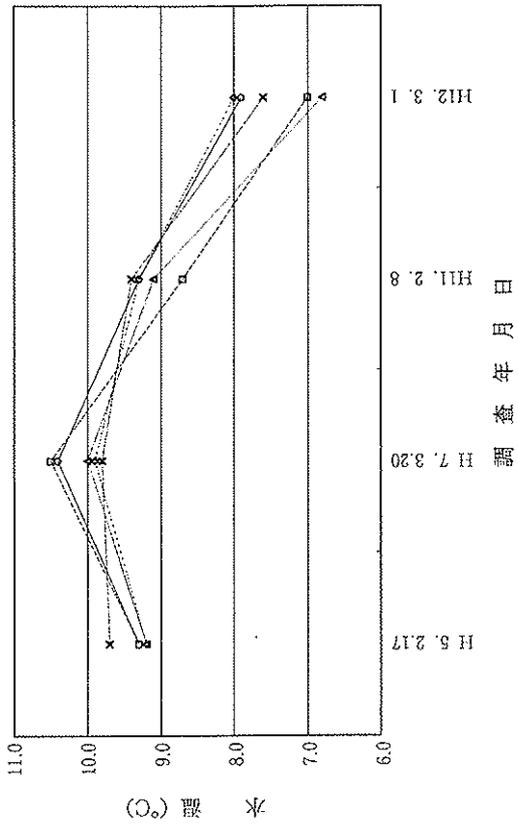


図 8 南湾5地点における水温の経年変化(冬季)

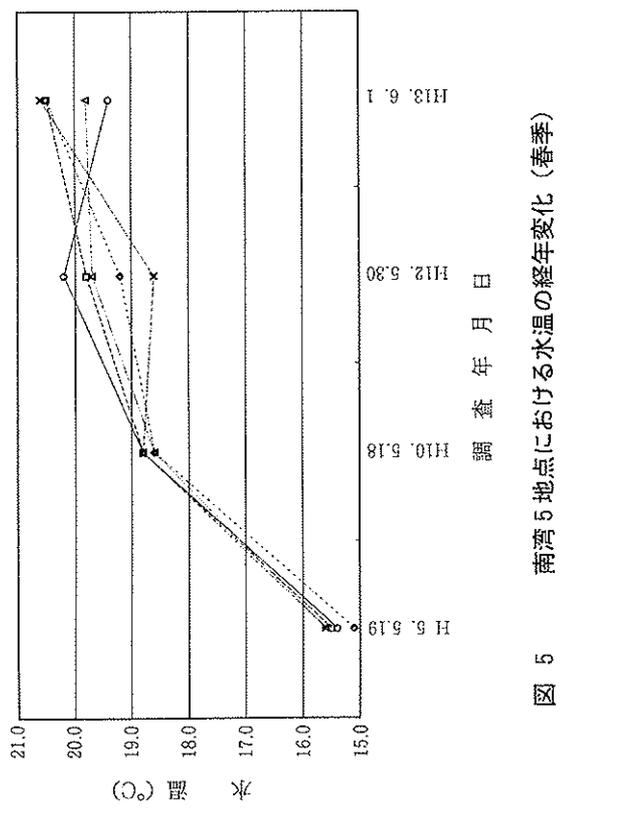


図 5 南湾5地点における水温の経年変化(春季)

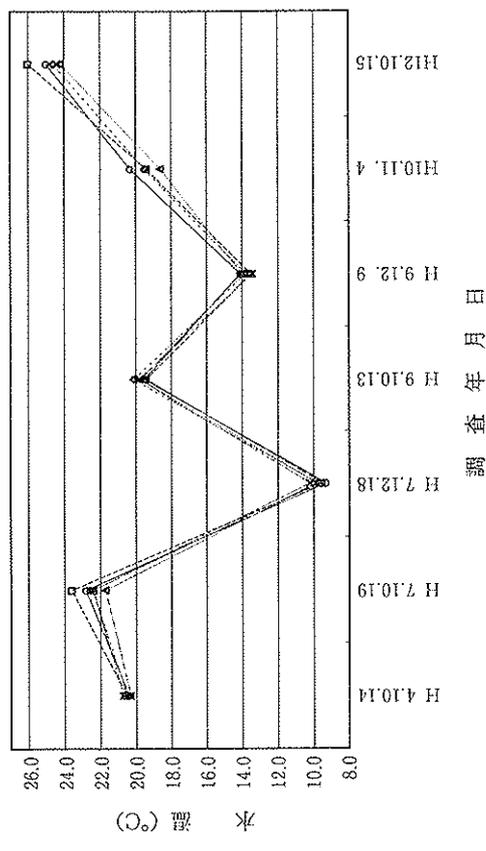


図 7 南湾5地点における水温の経年変化(秋季)

表8 南湾5地点における温排水放流後の平均水温

(単位: °C)

地点 層別	A	B	C	D	E	平均
表層	20.4	20.4	19.8	20.2	20.2	20.2
中層	19.9	19.9	19.5	19.8	19.7	19.8
下層	19.4	19.4	19.3	19.4	19.4	19.4
全層	19.9	19.9	19.6	19.8	19.7	19.8

備考:平成7年3月調査~13年8月調査(18回)の平均値である。

表9 七尾3湾における水温の経年変化

(単位: °C)

年度 湾名	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	平均 (7~13年)
北湾	18.8	17.3	18.7	18.3	18.4	18.5	19.4	19.6	19.4	18.2	18.8
西湾	18.4	17.3	17.7	18.2	17.6	18.0	18.6	19.4	18.6	18.1	18.4
南湾	18.8	17.4	18.6	18.3	18.2	18.7	19.3	20.0	19.7	18.3	18.9

備考:水温は平成4~13年度公共用水域水質測定結果報告書から求めた各年度の平均値である。

平均欄は温排水放流後の平成7年度から13年度までの平均値である。

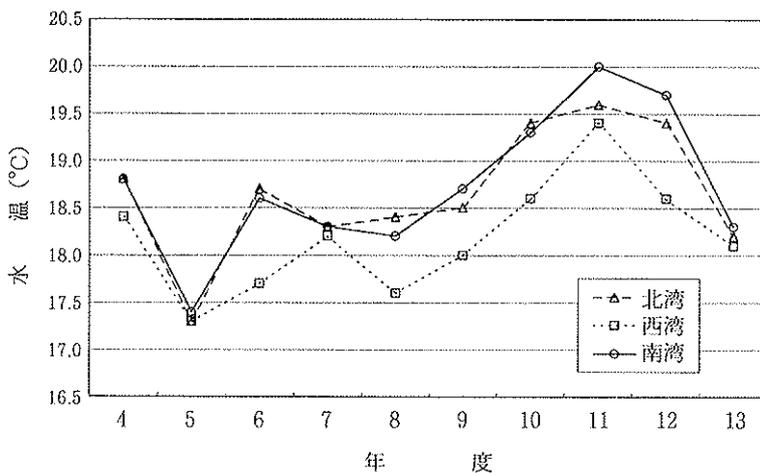


図9 北・西・南湾における水温の経年変化

西湾(中央部)及び北湾(中央部)の水温(表層)について経年変化を比較した(表9, 図9)。全体的に3湾とも,平成10~12年度が高く,同様の推移を示した。温排水放流後の平成7~13年度の平均水温は南湾18.9°C,北湾18.8°Cとほぼ同じであり,西湾が18.4°Cとやや低い結果であった。ただし,平成11~13年度にかけては南湾が比較的高い結果であった。

#### 4 ま と め

(1) 南湾5地点の水質汚濁指標であるCOD, T-N, T-Pを比較すると,水質汚濁状況はAが最も悪く,次にB, C, D, Eの順であり, Eが最も清澄な地点であり,七尾市の3河川の流入地点に近い地点ほど水質は悪く,遠い地点ほど清澄であることが確認された。また,上層の塩素イオン濃度はE>D>C>B>Aの状況であり,河川水の流入による希釈が認められた。

(2) 南湾5地点の上層の水質を環境基準にあてはめてみると, A地点のCODが2.1mg/L(平成4~13年度の上層の平均)と基準値を超えた。

(3) 南湾5地点の水質にはクロロフィルaとT-N・T-P, 透明度とクロロフィルa及びCODとT-N・T-Pにそれぞれ相関がみられた。

(4) 南湾の各層の平均データを比較すると,水温, DOは表層>中層>下層であり, SS, 塩素イオンは下層>中層>表層という関係がみられた。COD, T-N, T-Pには一定の関係はみられず, pH, クロロフィルaは各層間に差はなかった。

(5) 南湾における平成4~13年度の経年変化をみると, T-N, T-Pには顕著な上昇傾向はみられなかったが, CODには上昇傾向がみられた。

(6) 南湾5地点の表層の水温は温排水放流地点に近いAとBがやや高く, C地点が最も低く, 温排水放流地点から各地点までの距離による明確な水温差はみられなかった。

(7) 公共用水域水質測定データから七尾3湾の平成7~13年度における水温の経年変化をみると, 3湾とも同様の昇降推移を示し, 南湾が平成11~13年度に高く, 西湾が最も低い結果であった。

#### 文 献

- 1) 宝月欽二:海の生態p55, 68, 共立出版(株), 東京(1971)
- 2) 合田 健:水環境指標, p228, (株)思考社, 東京(1979)
- 3) 合田 健:水環境指標, p231, (株)思考社, 東京(1979)
- 4) 石川県環境部環境政策課:平成4~13年度公共用水域及び地下水の水質測定結果報告書(資料編), (1993~2002)

〔資 料〕

## 平成13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 倉本 早苗

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労働大臣指定検査機関、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<sup>1)~5)</sup>。「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を掲げており、当センターは当初からその技術的実務を担ってきた。

以下に、平成13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

民間の分析機関（厚生労働大臣指定検査機関）4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14機関を対象とした。

#### 2・2 測定項目及び測定方法

塩素イオン、フッ素、鉛、農薬（チオベンカルブ）及びウエルシュ菌芽胞数の5項目を以下の理由により選定した。塩素イオンは通常の測定ではイオンクロマトグラフで行っている機関がほとんどであるが、滴定の精度管理を行うためにモール法を指定した。フッ素はイオンクロマトグラフの精度管理を行うために、鉛は平成15年4月1日から水道水の基準値が現在の1/5（0.001mg/l）になるので選定した。農薬（チオベンカルブ）は、平成12年度の精度管理で良好な結果が得られなかったので13年度も引き続き行うこととした。クリプトスポリジウム

による感染症被害が発生し、問題となっているので、その指標となるウエルシュ菌芽胞数を選定した。測定方法を表1に示す。測定は5回の繰り返し試験とした。

#### 2・3 配布試料

ウエルシュ菌芽胞数については、河川水及び河川水に同菌を添加して調製した試料の2種類を配布した。フッ素及び鉛については、調製した試料を配布した。塩素イオンについては、同一ロットの1,000mg/l塩素イオン標準液（関東化学株式会社）を配布し、農薬の試料については関東化学株式会社が調整した試料を配布した（表2）。

測定試料は、塩素イオンについては配布試料を20倍に、鉛は200倍に希釈して調製するよう指定した。農薬については、配布試料15mlをアセトンで200mlにメスアップし、この溶液を500倍に希釈して調製するよう指定した。

#### 2・4 精度管理調査実施前の実習

##### (1) チオベンカルブの前処理

実習を行ってほしいという要望があったことと前処理の統一を図るために、検体配布日の午前中にチオベンカルブの前処理（固相抽出）の実習を行った。

表1 分析項目及び分析方法

分析項目	分析方法
塩素イオン	滴定法（モール法）
フッ素	イオンクロマトグラフ法
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（ICP-MS）
チオベンカルブ	固相抽出—GC/MS法
ウエルシュ菌芽胞数	疎水性格子付きメンブランフィルター法

Quality Control of Tap Water in Ishikawa Prefecture. by HATSUSE Yuh, HASHIDA Tetsurou, SHIBANO Akira and KURAMOTO Sanae\* (Water Quality Science Department and Infectious Diseases Department\*, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

表2 配付試料の内容

名称	分析項目	内 容
試料-A	塩素イオン	1,000mg/l (Clとして) 塩化ナトリウム水溶液
試料-B	フッ素	0.4mg/l (Fとして) フッ化ナトリウム水溶液
試料-C	鉛	鉛 1mg/l (in 1%硝酸)
試料-D	チオベンカルブ	チオベンカルブ 30mg/l (in アセトン)
試料-E	ウエルシュ菌芽胞数	浅野川から採水した河川水
試料-F	ウエルシュ菌芽胞数	上記河川水にウエルシュ菌芽胞数を約400~500個/100mlになるように添加したもの

(2) ウエルシュ菌芽胞数計測

検査手法及び芽胞数の計数方法を統一するために、検体配布の際、疎水性格子付きメンブランフィルター法によるウエルシュ菌芽胞数の検査手法について、また、ハンドフォード改良培地上のメンブランフィルターに発育したウエルシュ菌芽胞数の数え方について実習を行った。

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。異常値の取り扱いについては、Grubbsの棄却検定法により検証した。また、ISO/IEC43-1 (JISQ 0043-1) 及び厚生労働省の「平成12年度水道水質検査の精度管理調査結果」を参考にZスコアを計算した。

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、上水試験方法を参考に塩素イオン、フッ素、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、上水試験方法を参考に塩素イオン、フッ素、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) Zスコア

Zスコアの評価は、厚生労働省の「平成12年度水道水質検査の精度管理調査結果」によると

- |Z| ≤ 2 満足
- 2 < |Z| < 3 質疑有り
- |Z| ≥ 3 不満足

とされている。本調査においてもこの評価に従い、Zスコアの絶対値が3以上である場合は、改善の必要ありとした。

4 結果及び考察

4.1 塩素イオン

変動係数は各機関とも10%以下で、設定濃度(50mg/l)に対する測定値の割合は98.9~106.3%であった。Grubbsの検定(危険率5%)で棄却された1機関が、Zスコアの絶対値が3を超えていた(表3)。この要因としては、モール法の終点が見づらいことが

考えられる。

4.2 フッ素

変動係数が10%を超える機関はなかったが、設定濃度(0.4mg/l)に対する測定値の割合が、90%未満の機関が1機関あった。Grubbsの検定(危険率5%)で棄却されたデータはなかったが、最小値と最大値の2機関において、Zスコアの絶対値が3を超えた(表4)。2機関中1機関では、試料の濃度が検量線の濃度範囲に入っていないかった。

表3 塩素イオンの測定結果

機 関	濃 度 (mg/l)	変動係数 (%)	設定濃度に対する割合 (%)	Zスコア
1	50.4	0.14	100.8	0.15
2	50.0	0.20	100.0	-0.50
3	53.1*	1.45	106.3	4.61
4	50.8	0.00	101.6	0.80
5	49.8	0.14	99.7	-0.78
6	50.3	0.11	100.7	0.05
7	50.9	0.16	101.8	0.93
8	50.3	0.00	100.6	-0.02
9	49.7	0.11	99.3	-1.03
10	49.8	0.50	99.6	-0.80
11	50.3	0.65	100.5	-0.08
12	50.3	0.38	100.6	0.02
13	49.5	0.18	98.9	-1.38
14	51.1	0.32	102.2	1.25
平均	50.5	—	100.9	—
中央値	50.3	—	—	—
最小値	49.5	—	98.9	-1.38
最大値	53.1	—	106.3	4.61
設定値	50.0	—	—	—

\* : Grubbsの検定(危険率5%)で棄却されたデータ

表4 フッ素の測定結果

機 関	濃 度 (mg/l)	変動係数 (%)	設定濃度に 対する割合 (%)	Zスコア
1	—	—	—	—
2	—	—	—	—
3	0.39	1.81	97.5	0.00
4	0.44	4.37	109.5	3.44
5	0.40	1.63	100.3	0.80
6	0.40	2.09	100.5	0.86
7	0.39	1.15	97.0	-0.14
8	0.37	3.08	93.5	-1.15
9	0.34	2.15	86.1	-3.29
10	0.39	4.05	97.5	0.00
11	0.39	1.15	98.0	0.14
12	0.38	1.44	96.0	-0.43
13	0.40	0.00	100.0	0.72
14	0.37	1.48	93.5	-1.15
平均	0.39	—	97.4	—
中央値	0.39	—	—	—
最小値	0.34	—	86.1	-3.29
最大値	0.44	—	109.5	3.44
設定値	0.40	—	—	—

4・3 鉛

変動係数が10%を超える機関はなかった。設定濃度(0.005mg/l)に対する割合が、90~110%の範囲外の機関が4機関あった。Grubbsの検定(危険率5%)で棄却されたデータはなかったが、4機関でZスコアの絶対値が3を超えていた(表5)。この要因としては、設定濃度が基準値の1/10と低く、器具の汚染や濃縮時のロス及び汚染が影響したと考えられる。また、4機関中1機関では、試料の濃度が検量線の濃度範囲に入っていなかった。

4・4 チオベンカルブ

測定値の分布は、設定濃度(0.0045mg/l)より低い濃度に偏って分布していた。変動係数が20%を超える機関はなく、設定濃度に対する測定値の割合が、80~120%の範囲外の機関はなかった。また、Grubbsの検定(危険率5%)で棄却されたデータはなく、Zスコアの絶対値が3を超えていた機関はなかった。(表6)。

Zスコアの絶対値が2.9の機関が1機関あったが、これはほかの機関が設定濃度より低い濃度に分布しているのに対し、この機関のみ設定濃度より高い濃度であったことによる。

表5 鉛の測定結果

機 関	測定方法	濃 度 (mg/l)	変動係数 (%)	設定濃度 に対する割合 (%)	Zスコア
1	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—
3	AA	0.0030	0.00	60.0	-8.8
4	AA	0.0048	8.94	96.0	-0.6
5	AA	0.0040	0.55	79.4	-4.4
6	AA	0.0049	3.87	98.2	-0.1
7	AA	0.0064	4.89	128.3	6.8
8	AA	0.0060	0.00	120.0	4.9
9	ICP-MS	0.0046	3.17	92.9	-1.3
10	AA	0.0049	3.65	97.6	-0.2
11	AA	0.0050	0.44	99.6	0.2
12	AA	0.0050	2.04	99.8	0.3
	ICP-MS	0.0051	0.89	101.8	0.7
13	AA	0.0051	5.41	101.2	0.6
	ICP-AES	0.0049	2.81	98.6	0.0
14	ICP-AES	0.0047	4.41	93.2	-1.2
	ICP-MS	0.0050	3.07	99.8	0.3
平均	—	0.0049	—	97.8	—
中央値	—	0.0049	—	—	—
最小値	—	0.0030	—	60.0	-8.8
最大値	—	0.0064	—	128.3	6.8
設定値	—	0.0050	—	—	—

表6 チオベンカルブの結果

機関	定量方法	濃 度 (mg/l)	変動係数 (%)	回収率 (%)	Zスコア
7	絶対検量線	0.0041	3.98	91.3	-0.4
8	絶対検量線	0.0043	1.72	95.9	0.6
9	絶対検量線	0.0040	6.76	88.8	-0.9
10	絶対検量線	0.0039	1.95	85.7	-1.6
11	絶対検量線	0.0043	5.74	95.0	0.4
12	絶対検量線	0.0043	3.37	94.8	0.4
13	内部標準法	0.0040	7.36	88.9	-0.9
14	絶対検量線	0.0048	5.75	106.7	2.9
平均	—	0.0042	—	93.4	—
中央値	—	0.0042	—	—	—
最小値	—	0.0039	—	85.7	-1.6
最大値	—	0.0048	—	106.7	2.9
設定値	—	0.0045	—	—	—

表7 データの比較 (チオベンカルブ)

機 関	濃 度 (mg/l)			変 動 係 数 (%)			回 収 率 (%)		
	H 11	H 12 *	H 13	H 11	H 12 *	H 13	H 11	H 12 *	H 13
7	0.0046	0.0048	0.0041	6.97	5.58	3.98	92.0	80.0	91.1
8	0.0042	0.0061	0.0043	9.97	13.08	1.72	84.0	101.7	95.6
9	0.0034	0.0041	0.0040	4.86	2.99	6.76	68.0	68.3	88.9
10	0.0025	0.0045	0.0039	1.80	12.51	1.95	50.0	75.0	86.7
11	0.0028	0.0054	0.0043	5.49	4.45	5.74	56.0	90.0	95.6
12	0.0029	0.0056	0.0043	8.04	3.37	3.37	58.0	93.3	95.6
13	—	—	0.0040	—	—	7.36	—	—	88.9
14	0.0038	0.0055	0.0048	6.23	3.95	5.75	76.0	91.7	106.7
平 均	0.0035	0.0051	0.0042	6.20	6.56	4.58	69.1	85.7	93.6
最 小 値	0.0025	0.0041	0.0039	1.80	2.99	1.72	50.1	68.3	86.7
最 大 値	0.0046	0.0061	0.0048	9.97	13.08	7.36	92.0	101.7	106.7
標準偏差	0.0008	0.0007	0.0003	—	—	—	—	—	—
設定濃度	0.0050	0.0060	0.0045	—	—	—	—	—	—

\* : 平成12年度は、普段行っている分析と条件を指定した分析を行っている。普段行っている分析の結果と比較している。

表8 ウエルシュ菌芽胞数の結果表

施 設 名	試料E (個/100ml)	試料F (個/100ml)
1	—	—
2	—	—
3	13	1,700
4	12	800
5	16	7,200
6	16	4,800
7	16	1,200
8	16	2,000
9	16	4,400
10*	40	34,000
11	17	41,000
12	11	2,600
13	8	550
14	22	800
平均値	17	8,400
最大値	40	41,000
最小値	8	550

\* : SPS-Agar (メルク社製) を使用し、三重層法により算出した。

ほとんどの機関で設定濃度より低くなった要因は、チオベンカルブが不安定で分解しやすいことや固相抽出におけるロスが考えられる。

平成11年度、12年度の結果との比較では(表7)、設定濃度が異なるために単純には比較できないが、13年度は事前に実習を行ったこともあり、変動係数が10%以下に、設定濃度に対する割合が約85~105%となり改善が見られた。

#### 4・5 ウエルシュ菌芽胞数

検査結果は表8のとおりである。試料Eについては、検体として河川水をそのまま用いたが、事前に計測した値が30個/100mlに対して、全機関において良好な値が得られた。しかし、試料Fについては、試料Eに保健環境センターで調整した芽胞液を400~500個/100ml程度になるように添加したものであるが、全ての施設において芽胞数が多く、また大きなバラツキが見られた。この要因は、添加した芽胞が配布試料中で塊を作っていた可能性、また検査を実施するまでに、河川水に添加した菌が増殖した可能性が考えられる。

## 5 ま と め

鉛以外の項目は、概ね妥当な結果が得られた。

(1) 塩素イオンについては、Grubbsの検定(危険率5%)で棄却され、Zスコアの絶対値が3を超えていた機関が1機関あった。モール法の終点は見づらいので、終点の確認のためにブランクを測定したものを対照とする必要がある。

(2) フッ素については、設定濃度に対する測定値の割合が90~110%の範囲外の機関が1機関あり、Zスコア

の絶対値が3を超えていた機関が2機関あった。試料の濃度が検量線の濃度範囲に入るように、標準物質の濃度、及び試料の濃度を調整する必要がある。

(3) 鉛については、設定濃度が基準値の1/10と低かったために、バラツキのある結果となった。試料の濃度が検量線の濃度範囲に入るように、試料を濃縮すること等により試料の濃度を調整する必要がある。

(4) チオベンカルブの分析では、事前に実習を行ったこともあり、変動係数、設定濃度に対する割合及びZスコアの判定基準を満たさなかった機関はなく、良好な結果が得られた。

(5) ウエルシュ菌芽胞数の計測については、各機関において技術的な問題はなかった。今後の課題としては、芽胞を添加した試料の作成や検査方法及び培地の種類に

ついて検討する必要があると思われる。

## 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）
- 5) 初瀬 裕・橋田 哲郎・柴野 昭・芹川俊彦：石川保環研報，38，105—111（2001）

## 〔資 料〕

## フィルターパック法による乾性沈着調査について

石川県保健環境センター化学物質・大気科学部 横江 斉・藤澤 明子

キーワード：酸性沈着，乾性沈着，フィルターパック法

## 1 はじめに

酸性降下物が森林生態系に及ぼす影響を評価するためには、森林等へ負荷される酸の量を全体として把握する必要がある。酸性沈着の経路としては、降水等に伴う湿性沈着と粒子状物質やガス状物質が直接林冠に到達する乾性沈着がある。

これらのうち、湿性沈着については降水を採取、分析することで評価に必要なデータが得られるが、一方、乾性沈着については、実測が困難ないしは多大な労力を要することから、欧米では間接的な推定法として、気象データなどから酸性物質等の沈着速度を推定し、実測濃度との積の形で沈着量を推定するインフェレンシャル(inferential)法が採用されている。<sup>1),2)</sup>

従来、我が国における酸性雨調査は、文字通り湿性沈着に重点を置いており、エアロゾル、ガス成分については、降水時開放型採取器の降下物ゲージ(非降水時に開放する)の捕集物を乾性沈着として扱ってきた。しかしながら、この方法で把握される乾性沈着は、重力沈降する降下ばいじん、慣性衝突及び拡散で捕集される一部のエアロゾルとガスであり、乾性沈着を全体として把握するには有効かつ適切な方法とはいえないことから、全国環境研協議会では、平成11年度から欧米で簡便な乾性沈着の捕集方法として採用されている多段ろ紙法(フィルターパック法)を採用し、共同調査を行っている。<sup>2),3)</sup>

本県においても乾性沈着について他地域と比較可能なデータを得るべく準備を進めており、平成12年度、13年度に乾性沈着に関する予備的な調査を実施したのでその結果を報告する。

## 2 方 法

## 2・1 調査地点及び調査期間

調査地点：石川県保健環境センター屋上(金沢市太陽が丘) 標高100m, 地上高約9m

調査期間：平成12年9月25日～10月23日(秋季)

平成13年2月5日～3月19日(冬季)

平成13年4月16日～5月14日(春季)

平成13年7月23日～8月20日(夏季)

## 2・2 調査方法

調査は、全国公害研協議会(現全国環境研協議会)の共同調査<sup>3)</sup>で採用された方法に準じ、以下のように行った。

## (1) 採取方法

サンプリングは1週間単位を原則とした。

サンプリングには、NILU社製4段ホルダーを用いた。(サンプリングシステムを図1に示す。)

各段に使用したろ紙の種類は以下のとおりである。

1段目(F<sub>0</sub>) PTFEろ紙(孔径0.8μm, 直径47mm, ADVANTEC TO80A047A)

2段目(F<sub>1</sub>) ポリアミドロ紙(孔径0.45μm, 直径47mm, PALL ULTIPOR N66)

3段目(F<sub>2</sub>) セルロースろ紙(直径47mm, ADVANTEC No.51A) 6%炭酸カリウム含浸

4段目(F<sub>3</sub>) セルロースろ紙(直径47mm, ADVANTEC No.51A) 5%リン酸含浸

F<sub>0</sub>は粒子状物質を、F<sub>1</sub>は主として硝酸ガスを、F<sub>2</sub>は二酸化硫黄、塩化水素などの酸性ガスを、また、F<sub>3</sub>はアンモニアガスをそれぞれ捕集対象とした。

## (2) 試料の前処理及び分析方法

試料採取後のろ紙は、清浄なシャーレに入れ、遮光した状態で冷蔵庫に保管した。分析に当たっては、ろ紙を内容積15mlのキャップ付きポリプロピレン試験管に入れ、F<sub>0</sub>及びF<sub>3</sub>には蒸留水10mlを、F<sub>1</sub>には3mMol炭酸ナトリウム水溶液(イオンクロマトグラフ陰イオン溶

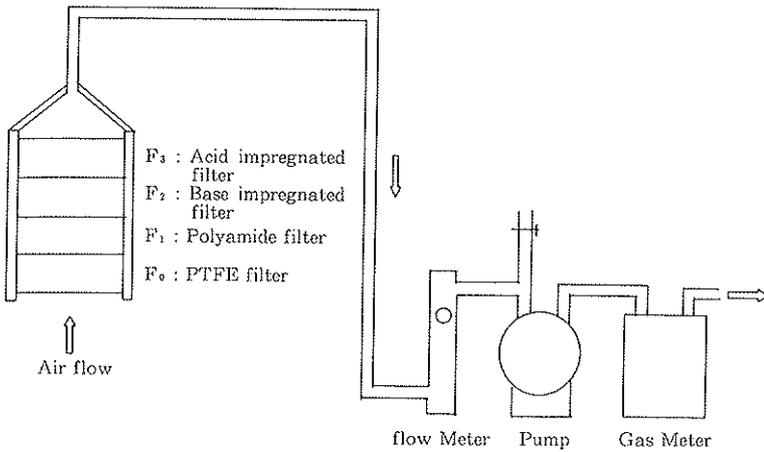


図1 フィルターパック法によるサンプリング方法

離液) 10ml を、また、F<sub>2</sub> には0.3%過酸化水素水溶液 10ml を加え、20分間振とう器で抽出した。

なお、それぞれのろ紙のブランクについて、試料と同様に保管し分析に供した。

抽出液はディスポーザルフィルター (ADVANTEC 25AS020AN) でろ過後、速やかにイオンクロマトグラフによる分析に供した。

### 3 調査結果及び考察

3・1 粒子状物質及びガス状物質濃度  
フィルターパック法により採取された粒子状及びガス状物質濃度を表1及び図2、図3に示す。

図2、図3から、硫酸イオン濃度、硝酸イオン濃度が高くなる時期には二酸化硫黄濃度、硝酸ガス濃度が高くなっており、硫黄酸化物(硫酸イオン及び二酸化硫黄)と硝酸は春季に高く夏季に低いが、アンモニア(ガス)は暖候期(春季及び夏季)に高く寒候期(秋季及び冬季)に低い傾向が見られる。

また、表1下欄に示した期間平均値を全国調査の平均

表1 フィルターパック法で捕集された粒子状物質及びガス状物質濃度

	粒 子 状 物 質				ガ ス 状 物 質			
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	NH <sub>3</sub>
秋 季	25.0	11.7	35.1	4.5	36.8	15.8	23.1	36.0
冬 季	20.8	12.1	28.7	7.9	38.6	12.2	5.0	20.4
春 季	29.4	23.4	47.0	10.8	55.1	28.3	20.5	47.6
夏 季	16.5	7.1	27.3	1.0	16.5	10.9	3.1	64.9
期 間 平 均	22.9	13.6	34.5	6.1	36.7	16.8	12.9	42.2
全 国 平 均	44.1	29.9	72.3	9.1	85.4	25.8	37.4	187.4

単位: nmol/m<sup>3</sup>

※全国平均の値は、平成11年度第3次酸性雨全国調査の結果<sup>2)</sup>から、本調査期間にあわせて秋季、冬季、春季、夏季それぞれについて10月、2月、5月、7月の値を平均したものである。

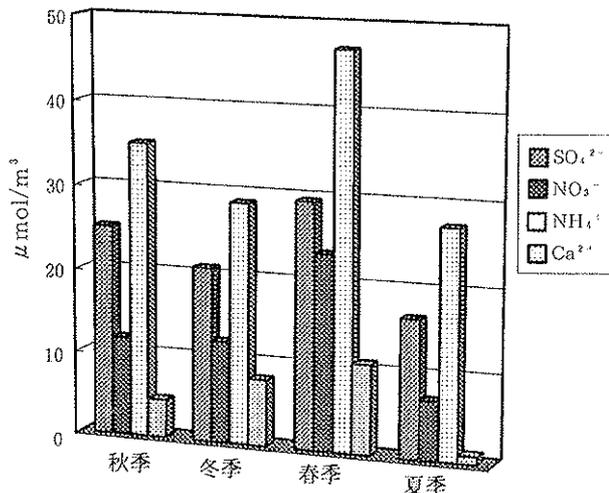


図2 乾性沈着の季節変化(粒子状物質)

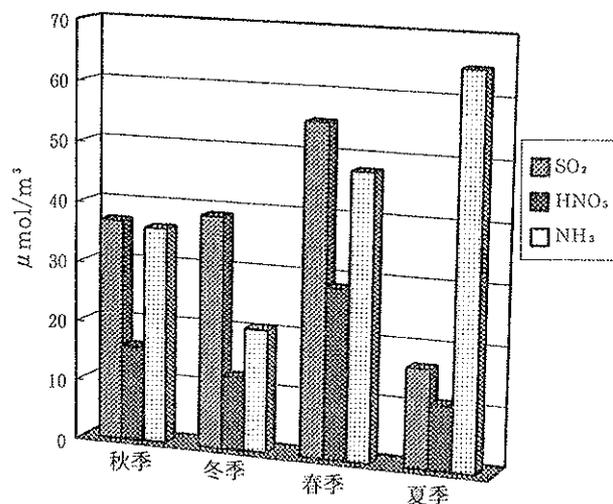


図3 乾性沈着の季節変化(ガス状物質)

表 2 粒子状物質及びガス状物質の沈着量の推定値(針葉樹(スギ)を想定)

単位: mmol/m<sup>3</sup>/30日

		粒子状物質		ガス状物質			
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	NH <sub>3</sub>
秋	季	0.17	0.08	0.58	1.14	1.92	0.79
冬	季	0.14	0.08	0.61	0.88	0.42	0.45
春	季	0.11	0.09	1.57	1.25	1.01	1.36
夏	季	0.06	0.03	0.47	0.48	0.15	1.85

\*計算に使用した Vd (沈着速度) は, 下表のとおりである。<sup>2)</sup>

単位: cm/sec

		粒子状物質		ガス状物質			
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	NH <sub>3</sub>
寒	候	0.26	0.26	0.61	2.8	3.2	0.85
暖	候	0.15	0.15	1.1	1.7	1.9	1.1

値と比較すると, 今回得られた成分濃度は全国平均値の概ね 1/2 から 1/3 程度であった。

### 3・2 乾性沈着量の試算

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

$$F = Vd \times C$$

ここで,

F: 沈着表面への沈着物質のフラックス (沈着量: 例えば, mmol/m<sup>2</sup>/月)

Vd: 沈着速度 (cm/sec)

C: 沈着物質濃度 (nmol/m<sup>3</sup>) を表す。

(サンプリング期間に応じて, ディメンションの補正を必要とする。)

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

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

Ra: 空気力学的抵抗

Rb: 鉛直方向への輸送 (分子拡散) に対する境界層での抵抗

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

それぞれの地域における種々の沈着面の Vd を推定することは現状では困難であることから, ここでは全環研第3次酸性雨全国調査報告書において採用している針葉樹 (スギ) に対するガス及び粒子の平均沈着速度<sup>2)</sup>を用いて, 3・1 に示したガス及び粒子濃度から沈着量 (30日当りに換算) を計算した結果を表 2 に示す。

表 2 から全体としてガス状物質の沈着量のほうが粒子状物質のそれよりも多く, アンモニアガス以外の物質

の沈着量は夏季には他の季節よりも小さくなっている。

### 3・3 湿性沈着量と乾性沈着量

今回の乾性沈着の調査期間と同一期間における湿性沈着量 (30日当りに換算) を表 3 に示す。<sup>4), 5)</sup>

表 3 から, 湿性沈着については, 硫酸イオン, 硝酸イオンともに秋季から冬季, とりわけ冬季に多くの沈着が見られる。

表 4 に硫酸, 硝酸それぞれについて今回の調査における湿性沈着, 乾性沈着, 全沈着量及び乾性沈着の全沈着量に占める比率を示す。

調査期間全体では乾性沈着が全沈着に占める割合は硫酸で 18.3%, 硝酸で 25.5% である。季節別に見ると, 乾性沈着の寄与は冬季に硫酸で 6.1%, 硝酸で 11.8% と最も小さく, 春季にはそれぞれ 65.4%, 52.0% と最も大きくなっている。

## 4 ま と め

国内における湿性沈着調査は 20 年近く前に開始され, データが蓄積されているが, 粒子状物質やガス状物質による乾性沈着については, 統一的な手法による調査が緒についたところである。乾性沈着に関するサンプリング手法並びに前処理から分析にいたる手法を確立するため, 平成 12 年度, 13 年度に保健環境センター屋上においてフィ

表 3 湿性沈着 (成分別沈着量)

単位: nmol/m<sup>2</sup>/30日

		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
秋	季	3.0	2.1
冬	季	11.5	7.2
春	季	0.9	1.2
夏	季	1.3	1.3

表 4 湿性沈着と乾性沈着の比率

単位：mmol/m<sup>2</sup>/30日

	硫 酸				硝 酸			
	Wet	Dry	Wet+Dry	Dry/(Wet+Dry)×100(%)	Wet	Dry	Wet+Dry	Dry/(Wet+Dry)×100(%)
秋 季	3.0	0.8	3.8	19.9	2.1	1.2	3.3	37.3
冬 季	11.5	0.7	12.2	6.1	7.2	1.0	8.2	11.8
春 季	0.9	1.7	2.6	65.4	1.2	1.3	2.6	52.0
夏 季	1.3	0.5	1.8	29.6	1.3	0.5	1.8	28.1
計	16.7	3.7	20.4	18.3	11.8	4.0	15.8	25.5

注) Wet, Dry はそれぞれ湿性沈着量, 乾性沈着量を示す。

なお, 乾性沈着については, 粒子状とガス状物質の当量を合計したものを表示している。

ルターパック法を用いた予備的な調査を行った。

(1) 粒子状及びガス状物質の濃度については, 硫黄酸化物(硫酸イオン及び二酸化硫黄)と硝酸は春季に高く夏季に低いが, アンモニア(ガス)は暖候期に高く寒候期に低い傾向があった。また, 平均値で見ると, 今回得られた値は全国平均値の概ね1/2から1/3程度であった。

(2) インファレンシャル法を用いて針葉樹(スギ)に対する沈着量を試算した結果, 全体としてガス状物質の沈着量のほうが粒子状物質のそれよりも多く, また, ガス状物質について見ると, アンモニアガス以外の物質の沈着量は夏季には他の季節よりも小さくなっていた。

(3) 乾性沈着が全沈着に占める割合を試算すると, 硫酸で18.3%, 硝酸で25.5%であった。季節別に見ると, 乾性沈着の寄与は冬季に硫酸で6.1%, 硝酸で11.8%と最も小さく, 春季にはそれぞれ65.4%, 52.0%と最も大きくなっていた。

(4) 今回の調査は, 全国公害研協議会が1999年に示した方法<sup>3)</sup>に準じて調査を行ったため, 含浸ろ紙作成時に超音波洗浄を施していないこと, F<sub>1</sub>ろ紙(ポリアミドろ紙)の抽出に蒸留水ではなくイオンクロマトグラフ陰

イオン溶離液を用いたためF<sub>1</sub>におけるアンモニアガス捕集量が不明であることなど, 現在全国環境研協議会が共同調査で採用している方法<sup>2)</sup>と若干異なる点があった。

今後, 乾性沈着について, ろ紙の前処理及び分析操作を上記共同調査の方法に揃え, F<sub>0</sub>, F<sub>1</sub>ろ紙抽出液のイオンバランスを検討するなど分析精度の確保を図るとともに, 湿性沈着と併せ通年の調査を実施することにより, 他の自治体における調査結果と比較可能なデータとして蓄積し, 総合的な解析ができるようにしていく必要がある。

## 文 献

- 1) 佐藤一男, 高橋 章, 若松孝志, 柴田英昭: 電力中央研究所報告 T 67, わが国の森林に対する酸性雨影響の総合評価(2002)
- 2) 全国環境研会誌, 26(2), P66—116(2001)
- 3) 全国公害研会誌, 24(4), P190—198(1999)
- 4) 石川県環境安全部: 平成12年度環境大気調査報告書(資料編)(2001)
- 5) 石川県環境安全部: 平成13年度環境大気調査報告書(資料編)(2002)

〔資 料〕

## 固相マイクロ抽出法による農薬分析の 迅速化に関する検討

石川県保健環境センター化学物質・大気科学部

原田由美子・岡 秀 雄  
柿 本 均・牛 島 茂

キーワード：固相マイクロ抽出 (SPME) 法, 農薬

### 1 はじめに

魚類の斃死等に代表される環境汚染事例が発生した場合、その原因物質を特定し、汚染源への対応をとることが必要となる。その場合、農薬等の化学物質を想定し、それぞれの成分ごとの精密な分析を行っているには多くの人手と時間を要し、迅速な対応が不可能となる。そのため、これまでに水中の有害化学物質の一斉分析について種々の検討が行われている<sup>1)~3)</sup>。

河川などの環境汚染事例の場合、採取できる河川水は汚染事例発生時のものと必ずしも同一であるとは限らない。それに対し、河川、湖沼等の水底堆積物（以下「底質」という）や土壌には、その水域に流出した有機化学物質が長期にわたって蓄積しているため、水域の汚染状態を把握するための重要な試料となり、貴重な情報源となり得る。

一方、近年はジクロロメタンやベンゼン等の有機溶媒が水質や大気環境基準項目とされており、分析過程における有機溶媒の使用量は削減してゆくことが望ましい。固相マイクロ抽出 (SPME) 法は有機溶媒を必要としない分析法として開発されたものであり、農薬に代表される水中の微量有機化合物の簡便な分析法として多岐にわたって利用されてきた<sup>4)~7)</sup>。

そこで、本研究では固相マイクロ抽出 (SPME)- ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) 法を用いて農薬を底質・土壌試料から速やかに検出する手法を検討したので報告する。

### 2 実験方法

#### 2・1 試薬及び器具

##### (1) 試 薬

BPMC, MEP は和光純薬工業(株)製, プレチラクロールは林純薬工業(株)製の農薬標準品を用いた。アセトン及び塩化ナトリウムは和光純薬社製残留農薬試験用を用いた。

##### (2) 標準溶液

BPMC, MEP, プレチラクロールをそれぞれアセトンに溶解し, 100 µg/ml, 500 µg/ml, 200 µg/ml の標準原液を調製した。それぞれの農薬濃度が20 µg/ml となるように標準原液を混合して農薬混合標準溶液を調製した。

##### (3) 器 具

SPME 器具はホルダーと針状のファイバーの2つのパーツからなっていて, この2つを組み合わせると金属製シリンジのような形態になる。シリンジ針の部分にはワイヤーが通っていて, ワイヤーの先には抽出相が表面に固定されたファイバーがついている。このファイバーを試験液に浸潤またはヘッドスペース部分に露出させて分配平衡を利用することによって試料から目的物質を抽出する。

SPME ホルダーはマニュアル用 SPME ホルダー (スベルコ社製) を用い, これに各種 SPME ファイバーアセンブリー (以下ファイバーという) を装着して使用した。

Application of Solid Phase Micro Extraction Method to Pesticides Analysis. by HARADA Yumiko, OKA Hideo, KAKIMOTO Hitoshi and USHIJIMA Shigeru (Chemicals & Air Quality Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

検討したファイバーの種類は、100  $\mu$ m ポリジメチルシロキサン (以下 PDMS という)、85  $\mu$ m ポリアクリレート (以下 PA という)、65  $\mu$ m ポリジメチルシロキサン/ジビニルベンゼン (以下 PDMS/DVB という)、85  $\mu$ m カーボキセン/ポリジメチルシロキサン (以下 Carboxen/PDMS という) である。

2・2 試料

添加回収試験や抽出方法の検討などに用いた試料は、金沢市内を流下する都市河川である犀川河口の底質 (以下、試料 (犀川) という) を用いた。含水率は36.0%、強熱減量は3.3%であった。実試料として、プレチラクロールを主成分とする除草剤と BPMC, MEP を主成分とする殺虫剤を散布した経歴がわかっている金沢市内の水田 2 地点の土壌 (以下、試料 (金沢A) および試料 (金沢B) という) 及びプレチラクロール, BPMC, MEP を含有した農薬は散布せず、エトフェンプロックス, MPP, フサライド及び EDDP を主成分とする殺虫殺菌剤を散布した経歴がわかっている小松市内の水田の土壌 (以下、試料 (小松A) という) を用いた。それぞれの試料の含水率は17.8%, 29.6%, 51.8% 強熱減量は3.6%, 5.5%, 5.3% であった。

2・3 測定方法

(1) SPME-直接浸潤法による抽出

ファイバーの検討の際には、30ml のバイアル瓶に蒸留水20ml と攪拌子を入れ、農薬混合標準溶液を1  $\mu$ l 添加してシリコンセプタムで栓をして試験液を調製した。添加回収試験や抽出方法の検討の際には、30ml のバイアル瓶に農薬混合標準溶液を1  $\mu$ l 添加した試料と攪拌子を入れ、蒸留水20ml を加えてシリコンセプタムで栓をして試験液を調製した。これにシリンジ針を差し込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら液層がコーティングされているファイバーを水中に一定時間浸した。抽出終了後、ファイバーをシリンジ針中に収納してバイアル瓶から抜き取り、ファイバーを軽くキムワイプで拭いて水分を除いた。

表 1 GC/MS装置及び測定条件

機 種	MS : JEOL Automass sun
カ ラ ム	GC : Hewlett Packard 6890 series plus
カ ラ ム 温 度	HP-5 MS (0.25mmi.d.×30m, 膜厚0.25 $\mu$ m)
注 入 口 温 度	50°C (5 min)-25°C/min→125°C-5°C/min→270°C (3min)
イ ン ター フ ェ ー ス 温 度	250°C
キ ャ リ ア ー ガ ス	250°C
イ オ ン 化 法	He (constant flow at 1 ml/min)
イ オ ン 化 電 圧	EI
測 定 モ ー ド	70eV
	SCAN

(2) SPME-ヘッドスペース (HS) 法による抽出

30ml のバイアル瓶に農薬混合標準溶液を1  $\mu$ l 添加した試料を入れ、シリコンセプタムで栓をした。これにシリンジ針を差し込み、液層がコーティングされているファイバーを気相部分 (ヘッドスペース) に一定時間露出した。抽出終了後、ファイバーをシリンジ針中に収納してバイアル瓶から抜き取り、ファイバーを軽くキムワイプで拭いて水分を除いた。

(3) GC/MS への導入

シリンジ針を GC 注入口に挿入し、ファイバーを注入口内に 5 分間露出させて対象物質を熱脱離させて GC/MS 分析を行った。

2・4 装置及び測定条件

GC/MS 装置及び測定条件を表 1 に示す。

3 結果と考察

3・1 ファイバーの検討

各種ファイバーで吸着実験を行った結果を図 1 に示す。このときの抽出時間は60分とした。100  $\mu$ m PDMS ファイバー、85  $\mu$ m PA ファイバー及び65  $\mu$ m PDMS/DVB

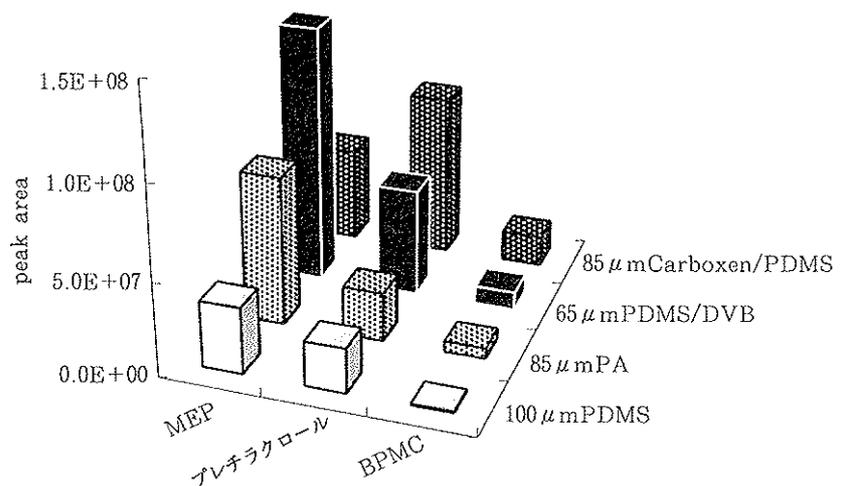


図 1 ファイバーへの農薬吸着特性

表 2 SPME 抽出条件及びピーク相対感度

抽出条件	Vial サイズ(ml)	30	30	30	30	7	7	7
	抽出方法	浸潤	浸潤	HS	HS	HS	HS	浸潤
抽出条件	抽出時間	60min						
	水	20ml	20ml	10ml	—	—	1 ml	5 ml
	NaCl(g)	—	2	飽和	—	—	飽和	0.5
抽出条件	温度	R.T.	R.T.	60°C	60°C	60°C	60°C	R.T.
	相対感度	BPMC	0.37	0.93	0.13	0.38	1.45	1.37
MEP		0.12	0.39	0.11	0.07	0.47	0.12	0.16
プレチラクロール		0.20	0.47	0.01	0.04	0.27	0.06	0.20

ファイバーでは、各農薬の吸着パターンは似た傾向を示し、65 μm Carboxen/PDMS ファイバーの吸着率が最も高かった。85 μm Carboxen/PDMS ファイバーは異なった吸着パターンを示し、プレチラクロールとBPMCの吸着率は65 μm Carboxen/PDMS ファイバーに比べよくなったが MEP の吸着率はほぼ 1/2 となった。河川水中の農薬分析において、65 μm PDMS/DVB ファイバーが最も幅広い農薬に適用可能で42成分の農薬が測定可能であるという報告<sup>7)</sup>があることから、以後の検討を65 μm PDMS/DVB ファイバーを用いて行うこととした。

3・2 抽出方法の検討

SPME による抽出の方法は、試料液への直接浸潤法とヘッドスペース (HS) 法がある。また、直接浸潤法では分配平衡を利用するため塩化ナトリウム等の塩析剤を添加することにより感度が向上する場合があります。水質試料の分析においては10%程度の塩化ナトリウムの添加で感度が向上するという報告がある<sup>8)</sup>。そこで、底質試料1gに各農薬成分を100ng 添加したものについて種々の条件で60分間の SPME 抽出を行い GC/MS で測定した。得られたクロマトグラム上のピーク面積と、標準溶

液をシリンジで直接注入した場合の100ng 相当のピーク面積との相対感度 (%) を求めた。その結果を表2に示す。

この結果、30ml バイアルを使用した場合、対象農薬成分のいずれについても直接浸潤法で塩化ナトリウムを10%添加した場合が最も抽出率が高かった。7ml バイアルを使用した場合は、いずれもBPMCの抽出率が向上した。これに MEP, プレチラクロールの抽出率を考えあわせると、ヘッドスペース法では蒸留水と塩化ナトリウムを加えない場合が最も抽出率が高かったといえる。両者を比較すると、7ml バイアル-ヘッドスペース法では30ml バイアル-直接浸潤法に対してBPMCの感度は約1.5倍に向上するがプレチラクロールの感度は約0.5倍に低下する。そこで、以後は直接浸潤法で塩化ナトリウムを10%添加し攪拌して抽出を行うこととした。

また、GCのインレットライナーについて、通常用いられている Split/Splitless 用のシングルテーパライナーを使用した場合と SPME 用のインレットライナーを使用した場合を比較したところ、SPME 用のインレットライナーを使用した場合にピーク面積で1.4~2.6倍の感度向上が認められたので、以後は SPME 用のインレットライナーを使用した。

3・3 抽出時間の検討

試料(犀川)に農薬成分を添加し、各成分が SPME ファイバーに吸着されるまでに必要な分配平衡時間を求めたところ、図2のようになった。水中の農薬成分の抽出時間はおおよそ60分ないしはそれ以下という報告が一般的であるが<sup>4)-6)</sup>、農薬成分が水中に溶出し拡散するというプロセスが加わることによって、それよりも長めの時間が必要になるという結果であった。MEP, プレチラクロールは平衡に達

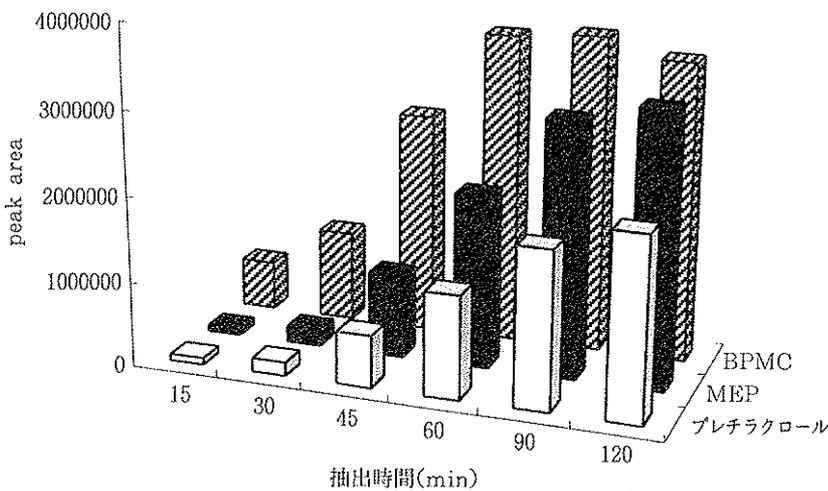


図 2 SPME ファイバーへの吸着平衡時間

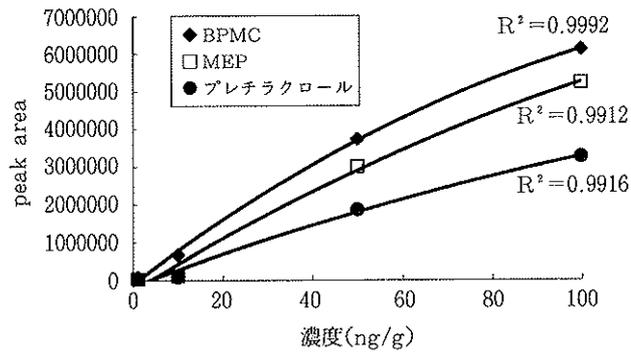


図3 検量線

するまで120分が必要であるが、今回は、おおよそ抽出ができたと思われる90分で抽出を行うこととした。

3・4 検量線

試料(犀川) 1g に各農薬成分が100, 50, 10, 1ng となるように農薬混合標準溶液を添加し、塩化ナトリウムを2g 及び蒸留水を20ml 添加して直接浸潤法で90分抽出を行った場合の検量線を図3に示す。いずれも相関係数0.99以上の検量線が得られた。

3・5 実試料への適用

試料(金沢A), 試料(金沢B) 及び試料(小松A) について本法を適用した。その結果、試料(金沢A) では

BPMCが0.0031  $\mu\text{g/g-wet}$  検出された(図4)。また、試料(金沢B) では定量下限値未満であったがプレチラクロールが検出された(図5)。試料(小松A) については、プレチラクロール, BPMC 及び MEP は検出されなかった。

試料(金沢A) について、北野が既報で報告した農薬の一斉分析法<sup>8)</sup>(溶媒抽出-多層固相抽出管によるクリーンアップ)を適用した分析結果と本法(SPME-直接浸潤法)による分析結果を表3に示した。両方法とも添加回収実験では70~105%の回収率が得られた。しかし、これらの定量値を比較すると、SPME-直接浸潤法による定量結果は溶媒抽出による分析法の2割程度であった。溶媒抽出法では試料中の農薬成分をほとんど抽出して分析しているのに対して、SPME-直接浸潤法は試料から水中に溶出してきた農薬成分を吸着して分析する方

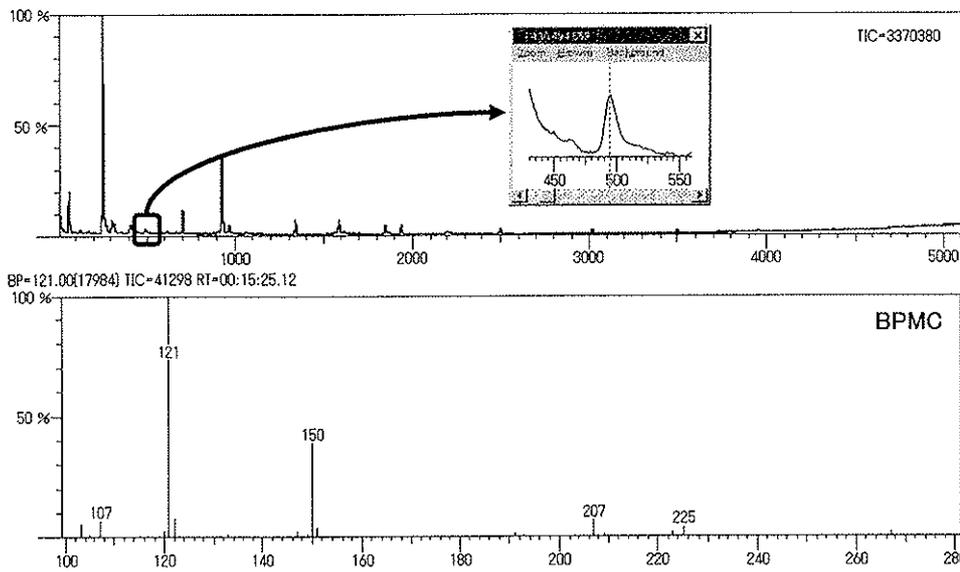


図4 実試料(金沢A地点)のクロマトグラム(TIC)とマススペクトル

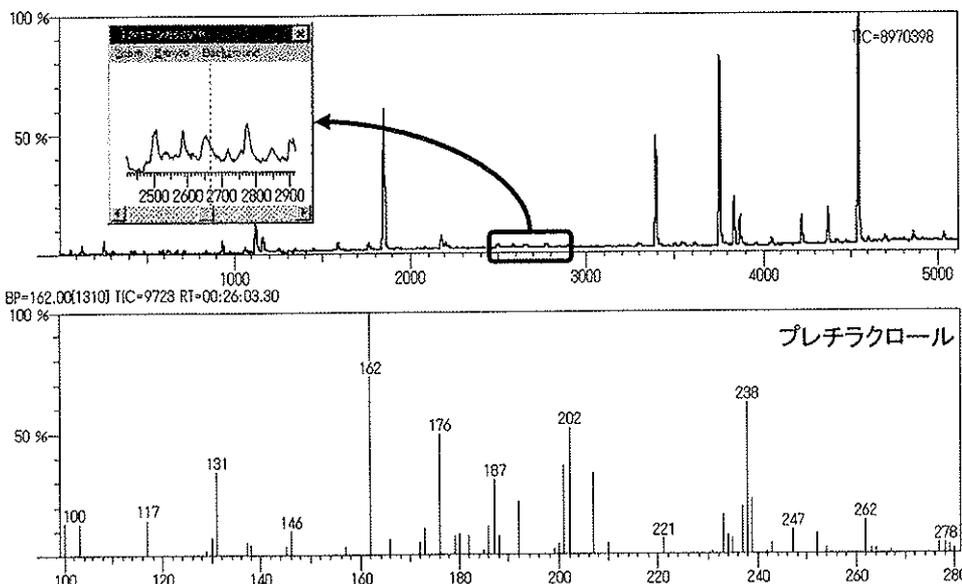


図5 実試料(金沢B地点)のクロマトグラム(TIC)とマススペクトル

表 3 水田土壌分析結果と検出下限値及び回収率

	溶媒抽出-多層固相抽出管 試料量 10g			SPME(直接含浸) 試料量 1g		
	水田土壌分析結果 ( $\mu\text{g/g-wet}$ )	検出下限値 ( $\mu\text{g/g-wet}$ )	回収率 (%)	水田土壌分析結果 ( $\mu\text{g/g-wet}$ )	検出下限値 ( $\mu\text{g/g-wet}$ )	回収率 (%)
BPMC	0.014	0.00016	105	0.0031	0.00023	97
MEP	nd	0.00013	81	nd	0.00067	70
プレチラクロール	nd	0.00033	73	nd	0.00081	80

法であるということから、実試料においては土壌中に残留していた BPMC が水に完全に溶出しきれていない可能性をうかがわせる。

また、試料(小松)の分析で得られたクロマトグラム中のピークについてライブラリー検索を行ったところ、シメトリン、フサライド及び MPP が検出された(図 6)。

SPME-直接浸潤法は実試料での定量値には問題が残るが、GC/MS で測定できる農薬ならば 3~4 時間程度で残留が確認できる手法として緊急時などには有効な分析法であると思われる。

今後本法による定量にあたっては、SPME 抽出を行う前に超音波振とうを行うか、またはごく少量の親水性溶媒で抽出したのち蒸留水に分散させるなど、試料から十分に残留農薬を溶出させるための改良が必要である。

4 ま と め

底質試料や土壌試料中の有害化学物質を有機溶媒を用いず速やかに検出する手法として SPME 法の検討を行っ

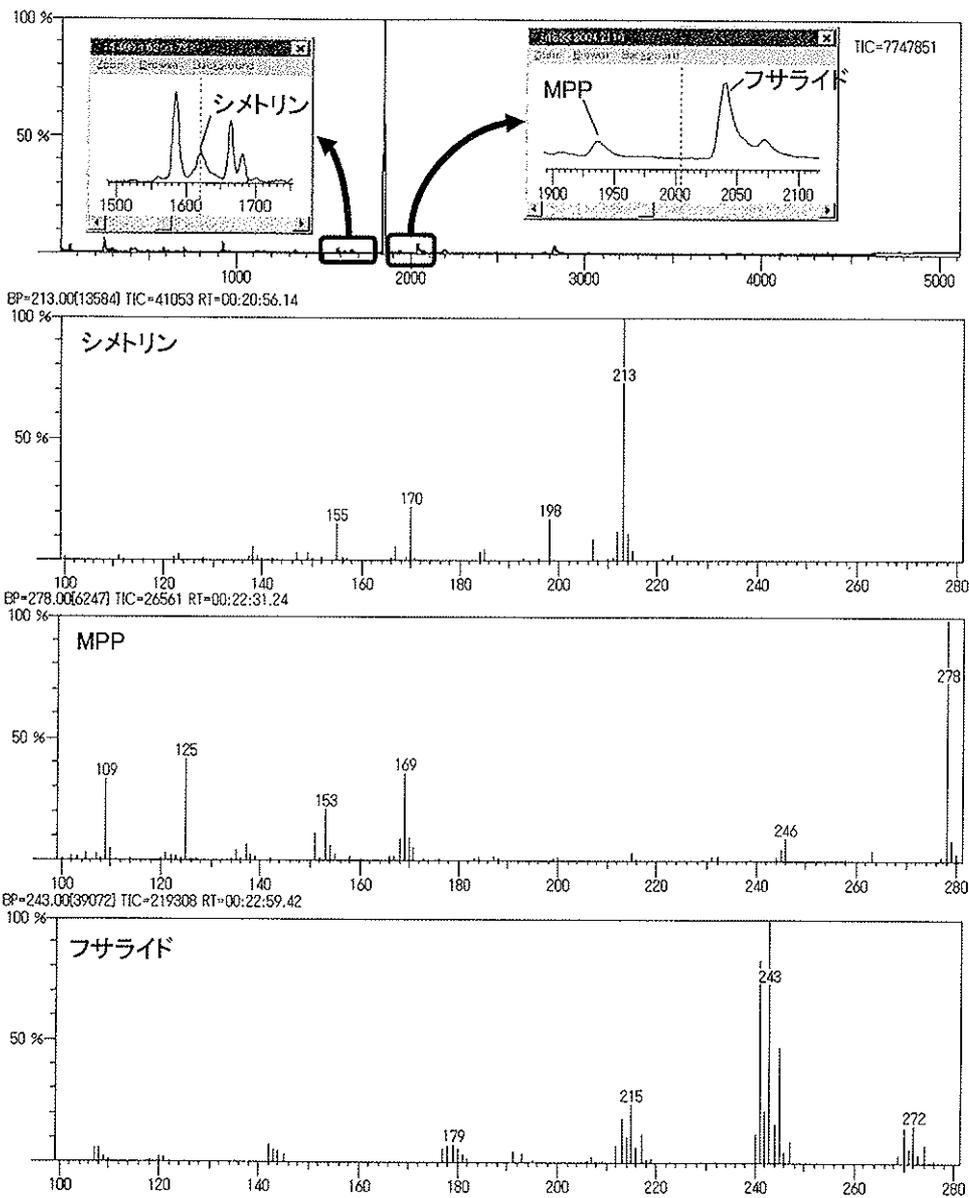


図 6 実試料(小松A地点)のクロマトグラム(TIC)とマススペクトル

た。今回、農薬 3 成分(BPMC, MEP, プレチラクロール)について 65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB ファイバーを用いて各種の検討を行った結果、試料に 10% 塩化ナトリウム水溶液を加えてファイバーを直接浸し、攪拌しながら 90 分間

抽出することで残留農薬を検出することができた。今後本法による残留農薬の定量にあたっては、農薬成分の水中への溶出方法をさらに検討する必要がある。

終わりに、本研究に際して水田土壌の提供をいただいた、谷内隆江さん、中村能則さんに深謝いたします。

#### 文 献

- 1) 藤本千鶴：環境化学，6，66—73（1996）
- 2) 田辺顕子，水戸部英子，川田邦明，坂井正昭：日本分析化学会第45年会講演要旨集，150（1996）
- 3) 近藤秀治，中嶋敏秋：第7回環境化学討論会講演要旨集，30—31（1998）
- 4) Bob Shirey：環境化学，5，484—485（1995）
- 5) 剣持堅志：第5回環境化学討論会講演要旨集，88（1995）
- 6) 渡辺由香里，小林規矩夫：山梨衛公研年報，41，58—62（1997）
- 7) 財団法人 日本食品分析センター編：緊急時における化学物質調査マニュアル（1998）
- 8) 北野肇一：石川保環研報，38，49—54（2001）

[資 料]

## 環境放射線バックグラウンド調査結果

(平成13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3年より志賀原子力発電所の周辺環境放射線監視を行ってきたが，そこでの放射線レベルと県下全域のレベルとを比較検討し，環境モニタリング評価における基礎資料を得るため，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調査<sup>1)</sup>を実施してきた。海洋ではホンダワラ，海水，陸上では松葉，ヨモギ，土壌，白菜を対象として放射能調査を実施した。平成13年度は12年度に引き続き，海洋試料としてはサザエを，陸上試料としては大根，水道水を追加して放射能調査を実施した。平成13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8海域10地先でサザエを約12kg採取して，筋肉部と内臓部に分け，分析試料とした。

##### (2) 陸上試料

土壌試料は，昭和54～56年に行った調査結果<sup>2)</sup>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年間人手の加わりがほとんどないことを地域住民の聞き取り調査で確認し，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

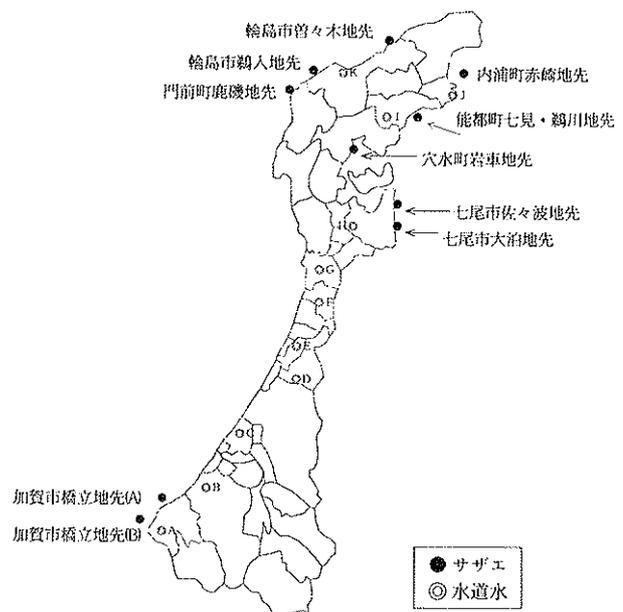


図1 試料採取地点

とした。1回目は6～7月にかけて，2回目は9月に採取した。また，鶴米町三宮町の県林業試験場内は2箇所I，IIで採取した。

ヨモギは，各1試料を2回の土壌採取時に採取した。またヨモギとともに，その生育地点からも土壌を採取して，ヨモギ生育土壌試料とした。大根は図2に示す11地点から，各々約15kgを採取し分析試料とした。水道水は6市5町の水道課の協力を得て図1に示す11地点から蛇口水各々約500mLを採取し分析試料とした。

Survey on Radionuclides in Environmental Samples in Ishikawa Prefecture from April 2001 to March 2002. by YAMAGISHI Yoshinobu, NAKAYAMA Tetsuhiko, HORI Syuhroh and IZUMI Yoshihiro (Environmental Radiation Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)



図2 試料採取地点

2・2 測定方法

測定核種は、原子力発電所監視の調査結果を参考に、セシウム137、ストロンチウム90、トリチウム、カリウム40及びベリリウム7とした。セシウム137、カリウム40、ベリリウム7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」に基づき、低バックグラウンド放射能自動測定装置で測定した。同様にトリチウムは「トリチウム分析法」(平成8年改訂)に基づき、液体シンチレーション計測装置で測定した。

(1) サザエ

セシウム137とカリウム40とベリリウム7は450°Cで灰化後、U8容器に詰めて測定に供した。

(2) 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で乾燥後、約50gをU8容器に詰め、測定まで約1カ月程度放置した後測定した。

(3) 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。

(4) 大根

セシウム137とカリウム40とベリリウム7は大根約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

3・1 調査結果

(1) 海洋試料

調査結果を表1に示した。

ア サザエ

セシウム137は2001年6月19日採取の内浦町赤崎の内臓試料から0.03±0.01Bq/kg・生、また2001年7月10日採取の七尾市佐々波の筋肉と内臓の両試料から0.02±0.01Bq/kg・生検出された。カリウム40は筋肉では60~88Bq/kg・生の濃度範囲で検出され、10試料の平均値は74Bq/kg・生であった。また内臓では52~78Bq/kg・生の濃度範囲で検出され、10試料の平均値は64Bq/kg・生であった。同様にベリリウム7は筋肉では0.35~0.70Bq/kg・生の濃度範囲で検出され、10試料の平均値は0.55Bq/kg・生であった。また内臓では4.6~13Bq/kg・生の濃度範囲で検出され、10試料の平均値は8.3Bq/kg・生であった。ストロンチウム90はいずれの試料からも検出されなかった。

(2) 陸上試料

調査結果は平成12年度の結果と合わせて表2、表3に示した。

ア 土壌

セシウム137が14±1~210±2Bq/kg・乾土の範囲で検出され、41試料の平均値は88Bq/kg・乾土であった。カリウム40は150±6~750±14Bq/kg・乾土の範囲であり、平均値は435Bq/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1.4±0.1~96±1Bq/kg・乾土であり、36試料の平均値は18Bq/kg・乾土であった。このように、ヨモギ生育地点で採取した土壌のセシウム137は、生育地点以外の土壌よりも低かったが、表3に示すように同一地点でのばらつきが大きかった。カリウム40は57±4~890±20Bq/kg・乾土であり、平均値は490Bq/kg・乾土であった。

イ ヨモギ

セシウム137はND~0.46±0.02Bq/kg・生の範囲であり、45試料の平均値は0.17Bq/kg・生であった。カリウム40は150±2~330±4Bq/kg・生で、45試料の平均値は231Bq/kg・生であった。地点別では鶴来町林業試験場が330Bq/kg・生、中島町唐島が150Bq/kg・生で地域差は小さかった。

ウ 大根

調査結果は表4に示した。セシウム137はND~0.041±0.006Bq/kg・生であり、セシウム137が検出された3試

表 1 サザエ筋肉・内臓の核種分析結果

単位: Bq/kg・生(筋肉, 内臓)

採取地点	採取年月日	K-40		Cs-137		Be-7		Sr-90	
		筋肉	内臓	筋肉	内臓	筋肉	内臓	筋肉	内臓
加賀市橋立(A)	2001/07/19	73	72	ND	ND	0.64	11	ND	ND
加賀市橋立(B)	2001/07/19	77	64	ND	ND	0.46	9.4	ND	ND
門前町鹿磯	2001/07/30	60	56	ND	ND	0.54	6.1	ND	ND
輪島市(鶴入)	2001/06/29	63	78	ND	ND	0.58	13	ND	ND
輪島市(曾々木)	2001/06/29	69	75	ND	ND	0.70	10	ND	ND
内浦町赤崎	2001/06/19	78	69	ND	ND (0.03±0.01)	0.35	8.0	ND	ND
能都町	2001/06/19	79	63	ND	ND	0.70	7.0	ND	ND
穴水町	2001/06/08	74	52	ND	ND	0.48	4.6	ND	ND
七尾市(佐々波)	2001/07/10	76	59	ND (0.02±0.01)	ND (0.02±0.01)	0.51	7.7	ND	ND
七尾市(大泊)	2001/07/10	88	53	ND	ND	0.52	6.0	ND	ND
最大値		88	78	ND	ND	0.70	13	ND	ND
最小値		60	52	ND	ND	0.35	4.6	ND	ND
平均値		74	64	ND	ND	0.55	8.3	ND	ND

(注) NDとは計測値が誤差の3倍未満をいう

料での平均値は0.017Bq/kg・生であった。カリウム40は55±1～80±1Bq/kg・生であり、11試料の平均値は68Bq/kg・生であった。ベリリウム7は0.06±0.04～0.45±0.03Bq/kg・生であり、11試料の平均値は0.026Bq/kg・生であった。また大根の部位別の比較を行った鳥越村(釜清水)での大根の上部(地上に露出)と下部のベリリウム7濃度は上部が0.37±0.03Bq/kg・生であり、0.07±0.03Bq/kg・生の下部より5倍も高かった。葉部については8.5Bq/kg・生検出され、根部平均の300倍強であった。ストロンチウム90はND～0.127±0.009Bq/kg・生であり、ストロンチウム90が検出された9試料での平均値は0.044Bq/kg・生であった。

エ 県内飲料水(水道水)のトリチウム濃度の調査結果を表5に示した。

最高値は加賀地区C, 中能登地区Hの0.92Bq/Lであり、最低値は口能登地区Eの0.17Bq/Lであった。11地点の平均値は0.63Bq/Lであった。

#### 4 考 察

(1) ヨモギとヨモギ生育土壌のセシウム137濃度について

平成12年度の調査結果では全てのヨモギからセシウム137が検出されたが、13年度の調査結果では生育土壌のセシウム137濃度が5.4Bq/kg・乾土以下の低濃度の3地点で、ヨモギのセシウム137濃度がNDであった。しか

し、これらの地点のセシウム137濃度は平成12年度で調査したヨモギ中のセシウム137濃度の最小値(0.03Bq/kg・生)を示した生育土壌濃度(6.3Bq/kg・乾土)より小さく、生育土壌中に含まれるセシウム137濃度とヨモギ中のセシウム137濃度の関係は今回、明確とは成らなかったものの、今後データの集積を待って検討を進める必要がある。

(2) 大根と白菜の調査結果について

原子力発電所周辺では環境放射線監視の農産物環境試料として白菜、大根が調査されている。地中に生育する大根と地表生育の白菜はその生育環境が対照的である。平成12年度調査の白菜と13年度調査の大根はこれを県内一円に広げ調査したものである。白菜、大根とも調査地点については概ね同一地点である。大根と白菜の調査結果を比較すると、全試料から検出された大根のカリウム40濃度は白菜のカリウム40濃度の平均値67Bq/kg・生、最大値75Bq/kg・生、最小値52Bq/kg・生と同じレベルであった。この結果はカリウムが植物の必須元素であるためと考えられる。大根のベリリウム7濃度の平均値は0.26Bq/kg・生(最大値は0.45±0.03Bq/kg・生、最小値は0.06±0.04Bq/kg・生)で、白菜の平均値は0.33Bq/kg・生(最大値0.56±0.04Bq/kg・生、最小値0.13±0.03Bq/kg・生)であった。大根からは全試料から検出されたが地表成育の白菜よりはやや低い値であった。人工放射性核種のセシウム137は、大根では11調査地点中3地点の

表 2 石川県内土壌の核種分析結果

単位：Bq/kg-乾土

調査地点	採取年月日	K-40	Cs-137
		土壌(0~5cm)	土壌(0~5cm)
輪島市三井町(神社奥)	2000/07/07	300	200
	2000/10/11	250	200
	2001/06/05	250	170
	2001/09/06	270	130
平均	値	268	175
能都町宇出津	2000/07/07	280	32
	2000/10/11	320	35
	2001/06/08	340	37
	2001/09/06	280	29
平均	値	305	33
中島町唐島	2000/07/11	330	180
	2000/10/17	310	210
	2001/06/08	340	190
	2001/09/26	340	140
平均	値	330	180
七尾市石崎	2000/07/11	200	57
	2000/10/17	320	73
	2001/06/05	260	61
	2001/09/26	310	81
平均	値	273	68
鹿西町金丸(神社奥)	2000/07/12	610	86
	2000/10/17	650	45
	2001/06/12	670	50
	2001/09/26	620	47
平均	値	638	57
金沢市奥卯辰山Ⅰ	2000/07/12	580	23
金沢市奥卯辰山Ⅱ	2000/07/11	380	65
	2000/10/17	500	14
平均	値	440	40
辰口町和気	2000/06/13	160	81
	2000/10/16	200	17
	2001/06/13	180	65
	2001/09/25	150	120
平均	値	173	71
鶴来町県林業試験場Ⅰ	2000/06/13	650	120
	2000/10/16	710	110
	2001/06/13	640	120
	2001/09/05	610	120
平均	値	653	118
鶴来町県林業試験場Ⅱ	2000/06/13	570	79
	2000/10/16	570	120
	2001/06/13	590	100
	2001/09/05	520	68
平均	値	563	92
鳥越村河原山Ⅰ	2000/06/19	660	39
	2001/09/05	620	32
平均	値	640	36
鳥越村河原山Ⅱ	2000/06/19	470	52
	2001/06/21	570	22
平均	値	520	37
白峰村風嵐(御前荘周辺)	2000/06/19	750	80
白峰村風嵐(緑の村周辺)	2000/06/19	500	110
最大	値	750	210
最小	値	150	14
平均	値	435	88

表 3 石川県内ヨモギ葉・ヨモギ生育土壌の核種分析結果

単位: Bq/kg-生(ヨモギ葉), Bq/kg-乾土(土壌)

調査地点	採取年月日	K-40		Cs-137	
		ヨモギ葉	土壌(0~5cm)	ヨモギ葉	土壌(0~5cm)
輪島市三井町(神社周辺)	2000/07/07	230	—	0.46	—
	2000/10/11	190	85	0.43	5.3
	2001/06/05	250	210	0.24	8.6
	2001/09/06	170	200	0.31	26
平均	値	210	165	0.36	13.3
能都町宇出津	2000/07/07	270	—	0.10	—
	2000/10/11	230	470	0.07	13
	2001/06/08	260	450	0.06	17
	2001/09/06	240	470	ND	1.9
平均	値	250	463	0.08	10.6
中島町唐島	2000/07/11	200	—	0.39	—
	2000/10/17	150	78	0.05	4.1
	2001/06/08	200	120	0.24	15
	2001/09/26	200	57	0.26	3.6
平均	値	188	85	0.24	7.6
七尾市石崎	2000/07/11	250	—	0.24	—
	2001/06/05	270	550	0.11	16
	2001/09/26	240	480	ND	3.7
平均	値	253	515	0.18	9.9
鹿西町金丸(神社周辺)	2000/07/12	230	—	0.11	—
	2000/10/17	200	740	0.03	6.3
	2001/09/26	200	680	ND	5.4
平均	値	210	710	0.07	5.9
金沢市奥卯辰山(A)	2000/07/12	260	—	0.28	—
	2000/10/20	210	620	0.13	3.7
	2001/06/12	250	590	0.05	8.3
	2001/09/25	230	510	0.23	26
平均	値	238	573	0.17	12.7
金沢市奥卯辰山(B)	2001/06/12	240	520	0.15	16
	2001/09/25	230	570	0.21	4.7
平均	値	235	545	0.18	10.4
鶴来町県林業試験場(B)	2000/06/13	240	650	0.08	28
	2000/10/16	190	600	0.08	26
	2001/06/13	230	610	0.11	26
	2001/09/05	210	590	0.08	22
平均	値	218	613	0.09	26
鶴来町県林業試験場(D)	2000/06/13	330	500	0.27	96
	2000/10/16	200	530	0.14	67
平均	値	265	515	0.21	82
鳥越村河原山(A)	2000/06/19	270	—	0.30	—
	2000/10/10	220	270	0.08	7.3
	2001/06/04	260	480	0.19	14
平均	値	250	375	0.19	10
鳥越村河原山(B)	2000/06/19	230	470	0.14	52
	2000/10/10	240	260	0.32	8.8
	2001/06/04	270	570	0.04	22
	2001/09/05	200	500	0.10	7.4
平均	値	235	450	0.15	23
白峰村風嵐(御前荘周辺)	2000/06/19	220	—	0.09	—
	2000/10/10	260	760	0.19	4.4
	2001/06/04	250	890	0.12	1.4
	2001/09/05	250	710	0.17	5.5
平均	値	245	787	0.14	3.8
白峰村風嵐(緑の村周辺)	2000/06/19	260	—	0.15	—
	2000/10/10	210	600	0.21	6.7
	2001/06/04	230	670	0.11	36
	2001/09/05	220	590	0.20	20
平均	値	230	620	0.17	21
最大	値	330	890	0.46	96
最小	値	150	57	ND	1.4
平均	値	231	490	0.17	18

表 4 石川県内大根の核種分析結果

単位: Bq/kg・生

調査地点	採取年月日	Cs-137	Sr-90	K-40	Be-7	
加賀市(柴山町)	2001/11/09	ND	0.027±0.006	69±1	0.32±0.04	
小松市(串町)	2001/11/09	ND	ND	76±1	0.06±0.04	
吉野谷村(吉野)	2001/11/16	ND	0.013±0.005	61±1	0.42±0.04	
鳥越村(釜清水)	大根上部	2001/12/04	0.029±0.005	0.028±0.007	62±1	0.37±0.03
	大根下部		0.041±0.006	0.037±0.007	70±1	0.07±0.03
松任市(徳光)	2001/11/07	0.010±0.005	0.07 ±0.01	67±1	0.29±0.04	
金沢市(つつじが丘)	2001/11/06	ND	ND	80±1	0.21±0.04	
宇ノ気町(大崎)	2001/11/07	ND	0.012±0.003	56±1	0.38±0.03	
志雄町(二口)	2001/12/04	0.007±0.004	0.127±0.009	55±1	0.45±0.03	
鳥屋町(ひづめ)	2001/12/04	ND	0.034±0.006	73±1	0.22±0.04	
穴水町(沖波)	2001/11/28	ND	0.015±0.006	69±1	0.10±0.03	
内浦町(白丸)	2001/11/14	ND	0.064±0.007	75±1	0.20±0.03	
最大値		0.041	0.127	80	0.45	
最小値		ND	ND	55	0.06	
平均値		0.008	0.036	68	0.26	
(参考データ)	採取年月日	Cs-137	Sr-90	K-40	Be-7	
鳥越村釜清水 大根葉部	2001/12/04	0.16±0.01	0.17 ±0.12	126±1	8.5 ±0.2	

みから検出され、平均値も0.017Bq/kg・生であり、白菜の6試料平均値0.038Bq/kg・生の1/2であった。ストロンチウム90は大根では11調査地点中9地点から検出され、平均値は0.036Bq/kg・生(最大値は0.127Bq/kg・生)であり、11調査地点中10地点から検出された白菜と比較すると、白菜の平均値0.071Bq/kg・生(最大値0.146Bq/kg・生)の1/2であった。フォールアウト寄与の放射性核種の検出率だけを比較すると、白菜(葉菜)のほうが大根より検出率が良い結果となり、生育場の違いが現れているのではないかと考えられた。また今回は大根を根菜として原電監視同様に通常の可食部を調査したが、比較のため参考として分析した鳥越村(釜清水)の大根葉部からはセシウム137が0.16±0.01Bq/kg・生(根部上部、下部平均0.035Bq/kg・生の4.6倍)ストロンチウム90が0.17±0.02Bq/kg・生(同0.032Bq/kg・生で5.3倍)ベリリウム7が8.5±0.2Bq/kg・生(同0.22Bq/kg・生で38.6倍)検出された。特にベリリウム7が大きな違いを見せたが、いずれにしても、大根上部や葉部は長期間、雨、塵等の降下物に暴露されるので、根からの吸収を上回った結果と考えられる。しかしながら通常地中深部まで分布しているストロンチウム90については根への吸収が大きいとされており、今回の葉部が高い結果については不明であ

り、今後検討する必要がある。

(3) 飲料水(水道水)のトリチウム濃度について

今回の石川県内4地域における11件の水試料の分析結果と、過去(1982.2.5~1985.3.24)の石川県内水試料の調査結果<sup>3)</sup>を表5に示した。地域別では地表水のみ奥能登地域が平均値0.76Bq/Lでやや高く、口能登地域が同0.27Bq/Lでやや低かった。全地域の平均値は0.63Bq/Lであった。この値を(財)日本分析センターの平成12年度原子力発電施設等周辺の環境放射線監視結果総括資料<sup>4)</sup>と比較すると、北海道から鹿児島県までの2000年度10道府県陸水29試料のトリチウム濃度は、最大値が1.1Bq/L、平均値が0.64Bq/Lで、ほとんど同じ値であった。過去の県内陸水試料10件の平均値は1.70Bq/L(地下水5試料の平均値は1.65Bq/L、同表流水5試料は1.75Bq/L)と現在よりもやや高めであったが、これは1951~1962年にかけて行われた大気圏内核爆発実験によって、環境中へ放出されたトリチウム増加分が関連していると考えられる。一方、図3に茨城県における環境水中のトリチウム濃度の経年変化(1980~1998年における年間4~48試料の年平均、計487試料)と千葉県での日本分析センターでの降水中のトリチウム濃度の経年変化(1980~2000年における年間5~12試料の年平均、計229

表 5 石川県内飲料水のトリチウム濃度 (Bq/L)

採水場所	採水年月日	種類(水道水)	測定値
加賀地域 A	2001/09/11	伏流水 (20m)	0.60
	2001/09/11	地下水 (40m)	0.63
	2001/09/11	地下水 (120~140m)	0.92
平均値			0.72
口能登地域 D	2001/10/03	地下水 (120~130m)	0.36
	2001/09/12	地下水 (125~180m)	0.17
	平均値		
中能登地域 F	2001/09/12	地下水 (70~120m)	0.49
	2001/10/03	地下水 (40m)	0.69
	2001/10/03	地下水 (144m)	0.92
平均値			0.7
奥能登地域 I	2001/09/12	地表水	0.69
	2001/09/12	地表水	0.80
	2001/10/02	地表水	0.79
平均値			0.76
最大値			0.92
最小値			0.17
平均値			0.63
過去の石川県内水試料の測定結果 <sup>5)</sup>			
金沢市小立野14号井	1984/09/12	地下水	2.41
辰口町火釜	1982/02/05	地下水 (80m)	2.31
金沢市田上	1984/09/02	地下水 (20m)	1.6
金沢市小立野16号井	1984/09/12	地下水	1.12
羽咋市長手島	1985/03/24	地下水 (2m)	0.83
平均値			1.65
金沢市犀川	1984/10/23	表流水	1.96
白峰村別当出合	1984/07/04	表流水	1.9
辰口町 LLRL	1984/06/10	表流水	1.87
金沢市浅野川	1984/10/23	表流水	1.54
吉野谷村延命水	1984/08/08	表流水	1.47
平均値			1.75
最大値			2.41
最小値			0.83
平均値			1.70

試料)<sup>5)</sup>を示した。図中のトリチウム濃度は減少傾向にあり、その減少割合、環境中の半減期は10年程度でトリチウムの物理的半減期12.33年に近い値を示した。現在の知見<sup>6)</sup>によると、地球規模での河川水は約10日間の滞留時間で、水蒸気は約9日間の滞留時間と考えられてい

る。また土壌水は1年未満の滞留時間と考えられており、河川水、地下水、湖水等を涵養している。これらの知見から推察して、陸水(河川水、降水)は地球全体にかなり均質化されて存在するものと考えられ、今回の水試料の分析結果は、環境中のトリチウム濃度の減少過程を示

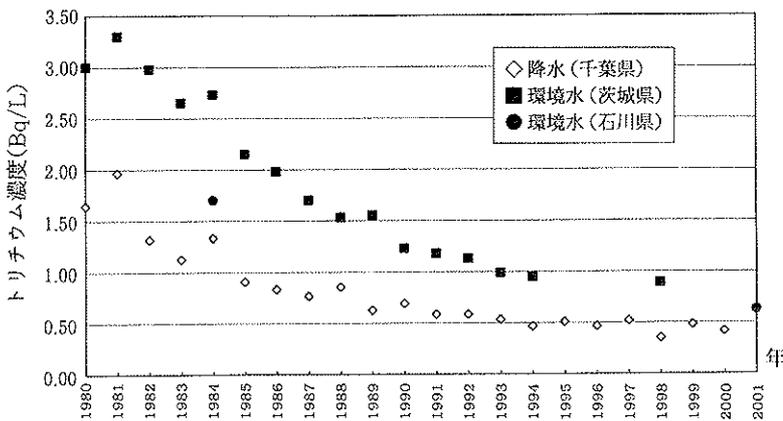


図 3 降水、環境水中のトリチウム濃度経年変化

したものと考えられた。過去の県内水試料をトリチウムの物理的半減期12.33年を用いて、2001年までの17年間を単純に減衰補正した。その結果0.65Bq/L（地下水は0.63Bq/L、表流水は0.67Bq/L）であり、現在の陸水レベル0.63Bq/Lと近似した。現在では降水中のトリチウム濃度は0.5Bq/L以下のレベルまで減少し、減衰は収束傾向である。宇宙線と大気との核反応から生成する自然の放射性核種としての環境中トリチウム濃度付加を考慮すると、このレベルで推移すると思われる。

### 5 ま と め

(1) 海洋試料のサザエから筋肉部1試料、内臓部2試料で0.002~0.003Bq/kg・生のセシウム137が検出された。カリウム40は筋肉のほうが内臓よりも約15%濃度が高い。ストロンチウム90は全ての試料でNDであった。ベリリウム7は筋肉より内臓に約15倍も高濃度に蓄積されていた。

(2) ヨモギのセシウム137濃度については、生育土壌中のセシウム137濃度との間に、濃度についての相関性が見られなかった。

(3) 大根のストロンチウム90は11試料中9試料から検出された。セシウム137は11試料中3試料から検出された。カリウム40濃度については加賀地区、能登地区の大根に大きな違いはなかった。

(4) 現在の石川県内水道水中のトリチウム濃度は原子力発電所による人工付加の影響もなく、地表水、地下水を問わず、1Bq/L弱程度の低レベルで推移しているものと見られる。

### 文 献

- 1) 山岸喜信, 中山哲彦, 堀 秀朗, 泉 善博: 石川保環研報, 36, 65~26 (1999), 37, 156~163 (2000), 38, 116~122 (2001)
- 2) 小森正樹: 石川衛公研年報, 19, 212~219 (1981)
- 3) 甕 幹夫: 金沢大学理学部修士論文「The Measurement of Low Level Tritium and its Applications」, Table 2.5 (1987)
- 4) 財団法人分析センター: 平成12年度原子力発電施設等周辺の環境放射線監視結果総括資料 (2002)
- 5) 放射線医学総合研究所安全研究成果情報データベース NETS DB Nirs Environmental Tritium Survey Data Base
- 6) 相賀徹夫編: 小学館日本百科全書, 第22巻, p304, 東京 (1986)

〔資 料〕

## 石川県におけるフォールアウト調査結果

(平成13年度)

石川県保健環境センター環境放射線部 堀 秀 朗・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（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13年度の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，測定器はベータ線自動測定装置（アロカ製 JDC-3201）を使用した。校正線源として，科研製  $U_3O_8$ （500dps）を使用した。ガンマ線核種分析は，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 又は 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シンチレーションサーベイメータ（アロカ製 TCS-166）を用いた。モニタリングポストによる空間線量率の連続測定は，MAR-21（アロカ製 DBM 方式）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 $\gamma$ 線測定法」に準じて行った。

## 3 調査結果とまとめ

## 3・1 降水の全ベータ

調査期間（平成13年4月2日～平成14年4月1日）における降水の定時採取試料数は114検体（表1）であり，そのうち全ベータ放射能が検出されたのは4月と12～3月の5か月（13試料）であった。各試料放射能濃度とその時の降水量から求めた放射能降下量の月間最大値は1月の482.7MBq/km<sup>2</sup>であった。この値は過去3年間の値と比較しても最大であった。1月は最も全ベータ検出試料数が多く（6試料）、かつその時の積算降水量が多かった（189.5mm）ために最大値を示したものである。1月の全ベータ検出試料の放射能濃度は例年と同程度の範囲（2.0～3.5Bq/l）にあり、特別な放射性核種の降下があったとは考えられない。このことは、全ベータ検出試料のガンマ線核種分析結果において、天然放射性核種であるカリウム-40，ベリリウム-7以外の核種が検出されなかったことで確認している。

## 3・2 降下物

1か月毎の降下物中の放射能濃度は，人工放射性核種のセシウム-137は N.D. ～0.53MBq/km<sup>2</sup> の範囲であったが，その他の人工放射性核種は検出されなかった（表2）。セシウム-137の月間降下量最大値は3月に記録され，過去3年間の最大値（0.49MBq/km<sup>2</sup>）を0.04MBq/km<sup>2</sup> 上回った。

## 3・3 核種分析試料

降下物，陸水（上水），土壌，精米，野菜，牛乳，日常食，海産生物についての測定結果をまとめて表2に示した。セシウム-137は土壌で38.0Bq/kg 乾土（0～5cm），23.0Bq/kg 乾土（5～20cm），日常食で0.040Bq/人・日，

Survey Data of Fall-out in Ishikawa Prefecture from April 2001 to March 2002. by HORI Syuhroh, NAKAYAMA Tetsuhiko and IZUMI Yoshihiro (Environmental Radiation Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

ホウレン草0.046Bq/kg 生, フクラギで0.21 Bq/kg 生であったが, 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。その他の試料のセシウム-137は検出限界未満であり, 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。

3・5 空間線量率

測定結果を表4に示した。サーベイメータによる空間線量率は84~100nGy/h(計測値に宇宙線寄与分の30nGy/hを加算した値)の範囲にあり, 過去3年間の測定値範囲(80~100nGy/h)と同程度であった。また, モニタリングポストによる空間線量率連続測定結果は33~86nGy/hの範囲にあり, 年平均値は49nGy/hであった。これについても過去3年間の最低値, 最高値及び平均値もほぼ同じであった。

これらのデータは, 文部科学省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 <sup>2</sup> )
		測定数	最低値	最高値	
平成13年4月	65.5	5	N.D	6.1	49.1
5月	63	6		N.D	N.D
6月	263	12		N.D	N.D
7月	75.5	8		N.D	N.D
8月	160.5	6		N.D	N.D
9月	215.5	10		N.D	N.D
10月	234.5	8		N.D	N.D
11月	224	11		N.D	N.D
12月	283	13	N.D	2.6	6.6
平成14年1月	479.5	17	N.D	3.5	482.7
2月	145	9	N.D	4.2	99.2
3月	190	9	N.D	3.8	86.6
年間値	2,399	114	N.D	6.1	724.2
前年度までの過去3年間の値		292	N.D	10.7	68.5~212

(注) 「放射能濃度」欄で計数誤差の3倍を下回る値については「N.D」(検出されず)と記した。

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	<sup>137</sup> 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	0.53	N.D	0.49	なし	MBq/km <sup>2</sup>	
陸水 上水 (蛇口水)	金沢市太陽が丘	H13.6	2		N.D		N.D	なし	Bq/l	
		H14.1								
土	0~5cm	金沢市末町	H13.8	1	38.0	20.0	37.1	なし	Bq/kg 乾土	
					1,290	929	1,760	なし	MBq/km <sup>2</sup>	
壤	5~20cm	金沢市末町	H13.8	1	23.0	19.0	23.5	なし	Bq/kg 乾土	
					3,860	2,830	4,020	なし	MBq/km <sup>2</sup>	
精米	内灘町向栗崎	H13.9	1		N.D	N.D	N.D	なし	Bq/kg 精米	
野菜 大根 ホウレン草	金沢市西念町	H13.11	1		N.D	N.D	0.057	なし	Bq/kg 生	
		H13.11	1		0.046		N.D	なし		
牛乳	羽咋郡押水町坪山	H13.8	2		N.D		N.D	なし	Bq/l	
		H14.2								
日常食	金沢市・鳥越村	H13.6	4		N.D	0.040	N.D	0.049	なし	Bq/人・日
		H13.12								
海産生物	鳳至郡門前町鹿磯	H13.4	1		N.D		N.D	なし	Bq/kg 生	
		H13.5	1		N.D		N.D	なし		
		H13.9	1		0.21	0.17	0.20	なし		

(注) 測定結果で計数誤差の3倍を下回る値については「N.D」(検出されず)と記した。

表3 牛乳中の<sup>131</sup>I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	
	H13. 5.17	H13. 7.17	H13. 9.13	H13.11.13	H14. 1.17	H14. 3.19	最低値	最高値
放射能濃度 (Bq/l)	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D		N.D

(注) 測定結果で計数誤差の3倍を下回る値については「N.D」(検出されず)と記した。

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13年4月	47	66	49	98
5月	47	59	50	98
6月	47	66	50	96
7月	47	58	49	94
8月	47	69	50	98
9月	48	76	50	100
10月	47	66	50	96
11月	48	75	50	98
12月	47	79	51	98
平成14年1月	34	86	48	88
2月	33	81	46	84
3月	46	71	50	98
年間値	33	86	49	84~100
前年度までの 過去3年間の値	29	88	49	80~100

\*1) 宇宙線寄与分30nGy/hを含む。

〔短 報〕

# 石川県内における PM<sub>2.5</sub> の現状調査 (その2)

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<sub>2.5</sub>, SPM, PM<sub>10</sub>, DEP

近年、大都市における沿道公害訴訟において自動車排出ガス中に含まれる粒子状物質の有害性が判決の焦点となるなど、国内外において、空気中に浮遊する微小の粒子による健康被害への関心が高まってきている。

これを受けて、わが国では、米国において規制が始められた PM<sub>2.5</sub> の健康に与える影響評価や測定方法の検討を開始するなど微小粒子の法規制を踏まえた動きを見せている。

そこで、現時点では特に知られていない県内における PM<sub>2.5</sub> の現状を把握することを目的として平成12年度から3年計画により PM<sub>2.5</sub> の調査を行っている。

本報は平成13年度に行った調査の報告である。

測定は大聖寺測定局（加賀市大聖寺）で行った。大聖寺測定局は一般環境大気測定局であるが、市役所とこれに面する道路を挟んで向かい側に位置し、この道路が県道および国道へのアクセス道路ともなっているため、車両通行量が多い。このため県が設置する一般環境大気測定局の中でも窒素酸化物（NO、NO<sub>x</sub>）濃度レベルが上位にあたる局である。

測定時期は平成12年に行った三馬測定局での調査とほぼ同時期の春から夏及び夏から秋とした。

測定方法も前回と同様、測定局屋上に米国 EPA の規格に準拠するインパクター型分粒器を備えた R&P 社製 FRM-2000 PM<sub>2.5</sub> 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20l/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湿度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<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>）の成分分析を行った。

その他、使用フィルターや濃度算出方法等は前報報告<sup>1)</sup>と同様である。

測定の結果は図1、2に示すとおり、PM<sub>2.5</sub> の質量濃

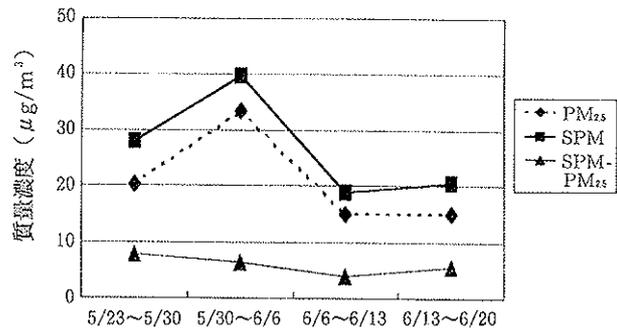


図1 測定結果(春・夏)

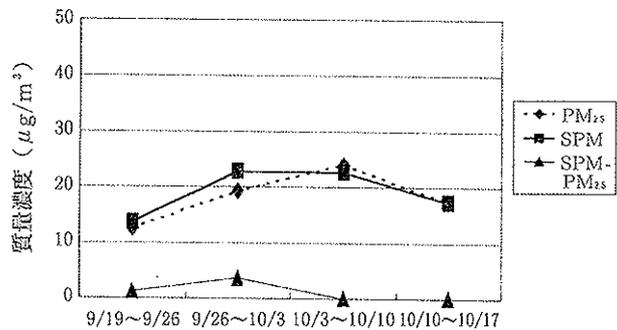


図2 測定結果(夏・秋)

PM<sub>2.5</sub> の分粒器は粒径 2.5 μm の粒子が 50% 通過できるのに対し、SPM では 10 μm の粒子は 100% カットされる。

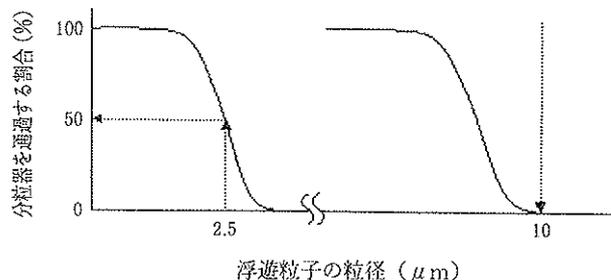


図3 PM<sub>2.5</sub>・SPM のカット特性

表 サンプルング期間における大気汚染監視項目等平均値

	SO <sub>2</sub> [ppb]	NO [ppb]	NO <sub>2</sub> [ppb]	NO <sub>x</sub> [ppb]	O <sub>x</sub> [ppb]	WD [16dir.]*	WS [m/s]	TEMP [°C]	HUM [%]	SUN [cal/h]	RAIN [mm/h]
5/23—5/30	4.3	7.6	16.3	23.9	25.4	12	1.5	18.9	80.0	13.1	0.2
5/30—6/6	5.4	4.5	17.5	22.0	34.0	11	1.5	19.7	72.7	15.1	0.2
6/6—6/13	4.2	6.7	13.8	20.5	24.7	16	1.5	19.7	83.3	12.6	0.1
6/13—6/20	3.1	5.8	12.8	18.6	22.9	16	1.7	19.9	84.8	8.3	0.5
9/19—9/26	3.8	7.0	11.6	18.6	23.1	6	1.9	18.0	75.1	13.0	0.0
9/26—10/3	3.4	9.7	13.8	23.5	19.3	5	1.5	18.5	80.7	10.0	0.5
10/3—10/10	3.3	9.1	13.4	22.5	21.7	6	1.2	18.3	81.0	10.1	0.2
10/10—10/17	3.4	11.8	16.5	28.3	21.1	5	1.1	17.3	81.1	7.5	0.4

\*WD(風向)は最多出現頻度を、北を16とする右回りの16方位で現している。

度は春から夏が15~33 μg/m<sup>3</sup>、夏から秋が13~24 μg/m<sup>3</sup>で、SPMは春から夏が19~40 μg/m<sup>3</sup>、夏から秋が14~23 μg/m<sup>3</sup>であった。

全期間を通してのPM<sub>2.5</sub>/SPMの割合は72~106%であった。PM<sub>2.5</sub>はその分粒器のカット特性(図3)からSPMに完全に内包されるものとは限らないが、実際には、一般にいわれる浮遊粒子の粒径分布からPM<sub>2.5</sub>/SPMの割合が100%を超えることは考えにくい。今回、図2のとおり夏から秋にかけてのサンプルングにおいて後半2回についてこの割合が100%を超えた。一旦フィルター上に捕集された浮遊粒子状物質のうち揮発性のある物質が気温等の状況によって揮発してしまう現象が千葉県環境研究所の調査<sup>2)</sup>により報告されている。今回の結果は季節による温度条件の変化に加え、PM<sub>2.5</sub>、SPMのサンプルング流量やフィルターの性質の違いにより揮発に差を生じたと推察される。

SPMとPM<sub>2.5</sub>の質量濃度の差は、春から夏の測定では平成12年度三馬測定局での測定で得られたものと同様、

質量濃度変化に比べて差には変化が少なく、しかも質量濃度で4~8 μg/m<sup>3</sup>と三馬測定局での4~9 μg/m<sup>3</sup>と同様の結果が得られた。

しかし、夏から秋における測定でSPMとPM<sub>2.5</sub>の差が第2週(9月26日~10月3日)では4 μg/m<sup>3</sup>であるが、その他は1 μg/m<sup>3</sup>以下であった。測定時の大聖寺測定局における大気汚染監視項目(SO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、O<sub>x</sub>)および気象項目(WD、WS、Temp、Hum、Sun、Rain)の週平均を調べてみると(表)、SPMとPM<sub>2.5</sub>の差が1 μg/m<sup>3</sup>以下の週では他の期間に比べ平均気温が低いが、その他の期間との温度差はわずかである。算出したPM<sub>2.5</sub>/SPMの割合を利用して、大聖寺測定局のPM<sub>2.5</sub>年平均値を計算してみると、平成13年度大聖寺測定局SPM年平均値は24 μg/m<sup>3</sup>であることから、PM<sub>2.5</sub>年平均値は最低で17 μg/m<sup>3</sup>となり、大聖寺測定局では米国EPAがPM<sub>2.5</sub>に対して設けている年平均値基準(15 μg/m<sup>3</sup>)を超える値となった。

イオン成分を図4、5、6、7に示す。イオン成分は

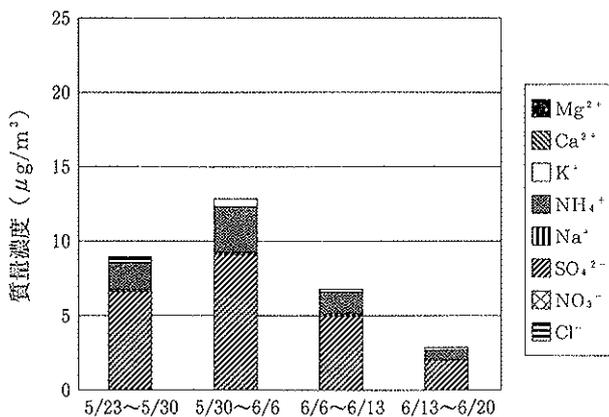


図4 PM<sub>2.5</sub>イオン成分(春・夏)

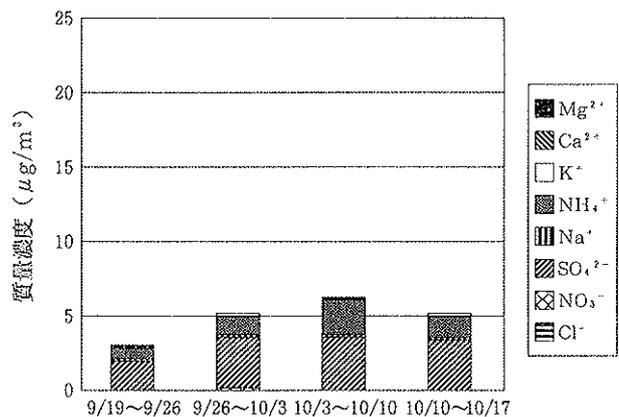


図5 PM<sub>2.5</sub>イオン成分(夏・秋)

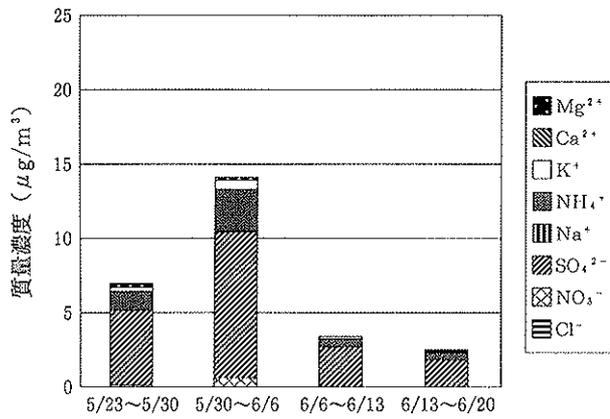


図6 SPM イオン成分 (春・夏)

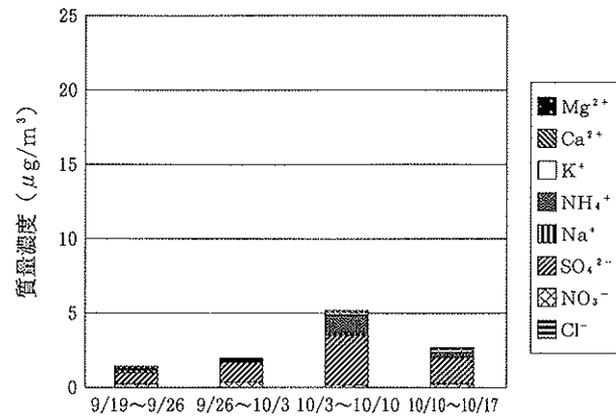


図7 SPM イオン成分 (夏・秋)

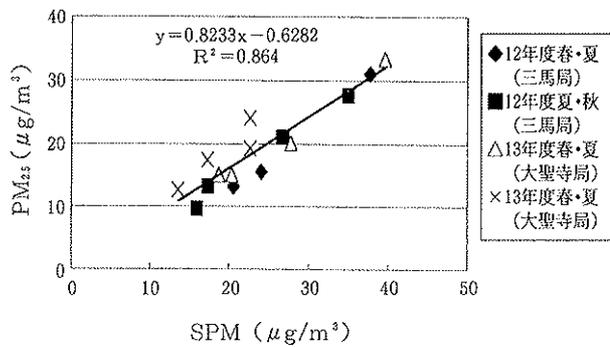


図8 PM<sub>2.5</sub>・SPM 相関図

前回の三馬測定局と同様にいずれのサンプルでもNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>がほとんど見られない。また、PM<sub>2.5</sub>とSPMのイオン成分の比較では、PM<sub>2.5</sub>のイオン成分の質量濃度とSPMのイオン成分の質量濃度に大きな差が出ていないことから、ここでもSPMのイオン成分の大半がPM<sub>2.5</sub>として存在していると考えられる。三馬測定局におけるPM<sub>2.5</sub>に含まれるイオン成分の比と比較して、大聖寺測定局がSPMおよびPM<sub>2.5</sub>におけるイオン成分で自動車

の影響を多く受けていると推測するに足る結果は得られなかった。

図8にPM<sub>2.5</sub>とSPMの相関を示す。図は大聖寺測定局および三馬測定局の結果を合わせて示しているが、まったく異なる地点での測定結果にも関わらず高い相関性を示している。

次回調査ではPM<sub>2.5</sub>におけるイオン成分の自動車の影響が今回見られなかったことから、直接自動車から排出されると考えられる有機、無機炭素の含有量の分析を行う予定である。

また、PM<sub>2.5</sub>/SPMが平均気温の低いときに100%に近くなることから、冬期にも測定を行って検証したいと考えている。

### 文 献

- 1) 太田 聡, 桐元俊武, 横江 斉: 石川保環研報, 38, 137 (2001)
- 2) 押尾敏夫, 井上智博: 第41回大気環境学会講演集, 236 (2000)

〔短 報〕

## ダイオキシン類測定におけるクロマトグラム上のピーク分離改善に関する検討

石川県保健環境センター化学物質・大気科学部  
 岡 秀 雄・柿 本 均  
 原田 由美子

キーワード：ダイオキシン類，クロマトグラム，ピーク分離，フラグメントイオン

ダイオキシン類の測定方法に関して排出ガス，排水については日本工業規格 (JIS)<sup>1)2)</sup>が，環境大気<sup>3)</sup>，降下ばいじん，底質，土壌，地下水，水道原水・浄水，食品，血液・母乳，野生生物，水生生物等の媒体ごとに測定マニュアル (暫定マニュアルを含む) が示されており，機器の管理，内部標準物質の添加，回収率のチェック等精度管理が厳格に記載されている。さらに分析操作の記録等についても「精度管理指針」<sup>4)</sup>が提示されている。

ダイオキシン類とは，ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン (PCDD)，ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF)，コプラナーPCB (co-PCB) の総称であり，含まれる異性体は，毒性等価係数 (TEF) が設定されている物質だけでも表1に示すとおりPCDDが7，PCDFが10，co-PCBが12物質である。これらに加え分離，同定する異性体を合計すると222物質にのぼる。

ダイオキシン類の測定において高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析装置 (HRGC/HRMS) を必要とする理由は存在量が微量である上に定量，同定する異性体が多いためである。図1に高極性カラムを使用したクロマトグラムの一例を示す。質量数は異なるものの溶出時間の重なるピークが多数存在する。

これら多くの異性体を定量するために，前述の測定マニュアル等では次の段階を踏んでいる。

① 前処理において夾雑物を除去し，ダイオキシン類以外のピークを除く。

② 前処理において，PCDDs/PCDFs と co-PCBs を分離する。あるいはPCDDs/PCDFs，mono ortho co-PCB と non ortho co-PCB を分離する。

③ 高分解能ガスクロマトグラフ (HRGC) においてピークの重なりがないようにキャピラリーカラムを複数本使い分ける。表2に使用するキャピラリーカラムと定量対象物質を示す。

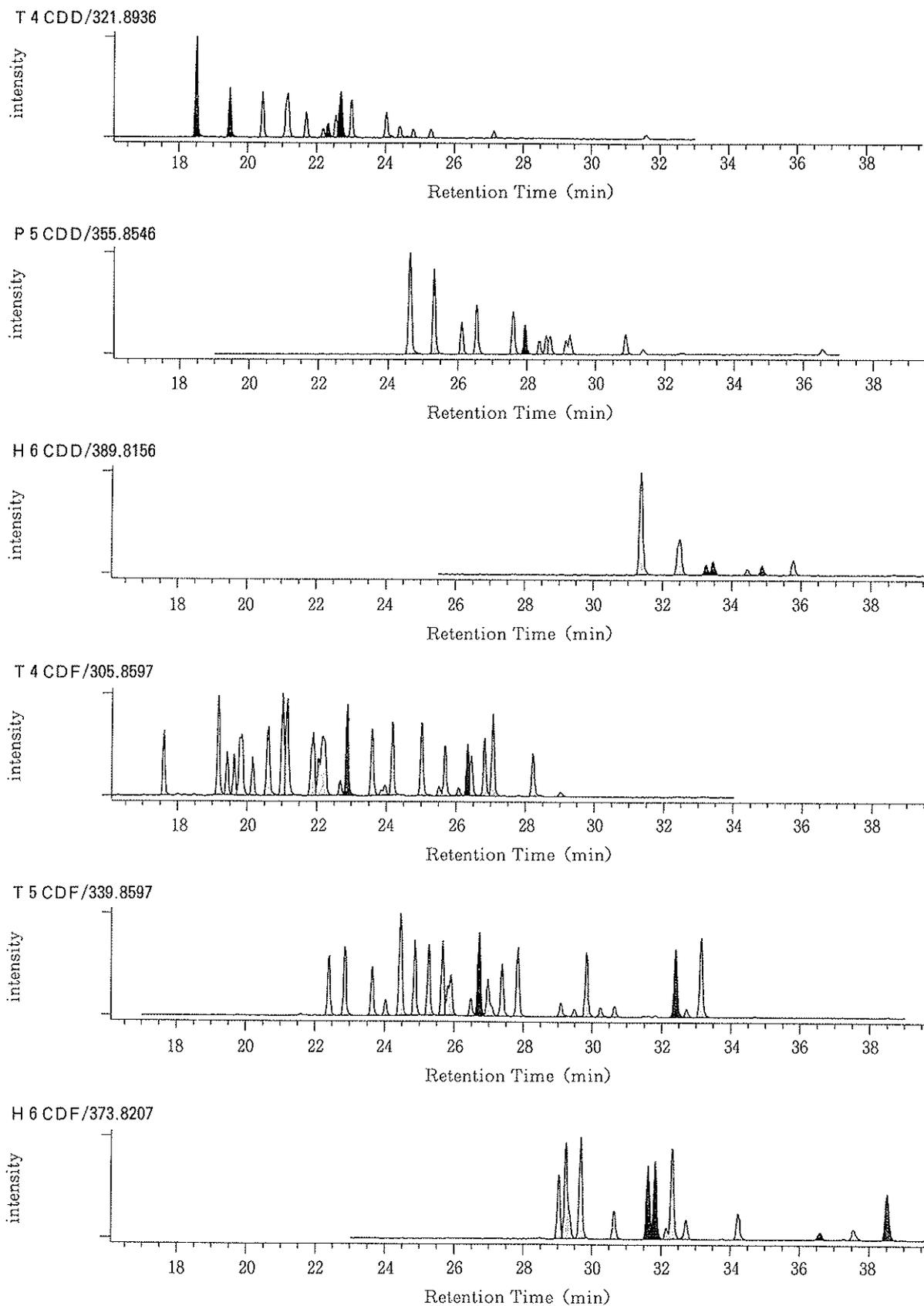
④ 高分解能質量分析装置 (HRMS) において質量

表1 ダイオキシン類の毒性等価係数 (TEF)

Isomer	TEF
2,3,7,8-T4CDD	1
1,2,3,7,8-P5CDD	1
1,2,3,4,7,8-H6CDD	0.1
1,2,3,6,7,8-H6CDD	0.1
1,2,3,7,8,9-H6CDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	0.01
O8CDD	0.0001
<hr/>	
2,3,7,8-T4CDF	0.1
1,2,3,7,8-P5CDF	0.05
2,3,4,7,8-P5CDF	0.5
1,2,3,4,7,8-H6CDF	0.1
1,2,3,6,7,8-H6CDF	0.1
1,2,3,7,8,9-H6CDF	0.1
2,3,4,6,7,8-H6CDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8,-H7CDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	0.01
O8CDF	0.0001
<hr/>	
3,4,4',5'-T4CB (# 81)	0.0001
3,3',4,4'-T4CB (# 77)	0.0001
3,3',4,4',5'-P5CB (#126)	0.1
3,3',4,4',5,5'-H6CB (#169)	0.01
Z,3,4,4',5'-P5CB (#123)	0.0001
2,3',4,4',5'-P5CB (#118)	0.0001
2,3,4',4,4'-P5CB (#105)	0.0001
2,3,4,4',5'-P5CB (#114)	0.0005
2,3',4,4',5,5'-H6CB (#167)	0.00001
2,3,3',4,4',5'-H6CB (#156)	0.0005
2,3,3',4,4',5'-H6CB (#157)	0.0005
2,3,3',4,4',5,5'-H7CB (#189)	0.0001

分解能10,000以上を確保し，HRGCによるピーク分離が不十分な場合でも，フラグメントイオンの質量数で分離する。HRMSで設定するモニターイオンの一覧を表3に示す。

⑤ フラグメントイオンは各異性体2質量数を設定し，



COLUMN SP-2331 60m×内径0.32mm 膜厚0.20 $\mu$ m  
OVEN 100°C (1分保持) - 20°C/分 - 200°C - 2°C/分 - 260°C

図 1 4-6 塩素化 PCDD/PCDF のクロマトグラム

表 2 ダイオキシン類測定に使用するキャピラリーカラムと昇温条件

Target Compounds	Column	Int. Temp. deg	Hold Time (min)	Rate1 -deg/min-	Final Temp1 deg	Hold Time (min)	Rate2 -deg/min-	Final Temp2 deg	Hold Time (min)
4~6 CL PCDD/PCDF	SP-2331	100	(1.5)	- 20 -	200	(0)	- 2 -	260	(23.5)
7~8 CL PCDD/PCDF	DB-17	150	(1.5)	- 20 -	240	(0)	- 3 -	280	( 6.5)
Co-PCB	HT 8	80	(1.5)	- 30 -	170	(0)	- 3 -	300	(12 )

SUPELCO 社製 SP-2331 長さ60m, 内径0.32mm, 膜厚0.20 $\mu$ m  
 J&W DB-17 長さ30m, 内径0.32mm, 膜厚0.25 $\mu$ m  
 SGE HT 8 長さ50m, 内径0.22mm, 膜厚0.25 $\mu$ m

表 3 HRMS における設定質量数

Native	M+	(M+2)+	(M+4)+	Labeled	M+	(M+2)+	(M+4)+
TeCDDs	319.8965	321.8936		13C-TeCDDs	331.9368	333.9339	
PeCDDs	353.8576	355.8546	357.8517	13C-PeCDDs	365.8979	367.8949	369.8919
HxCDDs	387.8186	389.8156	391.8127	13C-HxCDDs	399.8589	401.8559	403.8530
HpCDDs		423.7767	425.7737	13C-HpCDDs		435.8169	437.8140
OCDDs		457.7737	459.7348	13C-OCDDs		469.7780	471.7750
TeCDFs	303.9016	305.8987		13C-TeCDFs	315.9419	317.9389	
PeCDFs		339.8597	341.8568	13C-PeCDFs		351.9000	353.8970
HxCDFs		373.8207	375.8178	13C-HxCDFs		385.8610	387.8580
HpCDFs		407.7818	409.7788	13C-HpCDFs		419.8220	421.8191
OCDFs	439.7457	441.7428	443.7398	13C-OCDFs	451.7860	453.7830	455.7801
TeCBs	289.9224	291.9194	293.9165	13C-TeCBs	301.9626	303.9597	305.9567
PeCBs	323.8834	325.8804	327.8775	13C-PeCBs	335.9237	337.9207	339.9178
HxCBs	357.8444	359.8415	361.8385	13C-HxCBs	369.8847	371.8817	373.8788
HpCBs	391.8054	393.8025	395.7995	13C-HpCBs	403.8457	405.8428	407.8398

強調は設定チャンネル, うち網掛けは定量チャンネルを表す。

その強度比が理論値から15%以上ずれた場合はダイオキシン類と判定しない。

表3に示すように, 5塩素化物(PeCDDs)のフラグメントイオン“M+4”とco-PCBの6塩素化物(HxCBs)の“M+”の精密質量数の差(0.0073)はHRMSでは分離できない。これは④で不可能なことを, ②であらかじめ分離している例である。

このように環境中に極微量存在し, 煩雑な測定操作を経て定量結果が得られるため, 信頼性を確保することが極めて重要である。そのため測定機関毎のバラツキを評価することが必要であり, 環境省では毎年, 統一精度管理調査を実施している。

この平成11, 12年度調査結果<sup>5)6)</sup>から, TEFの設定されている異性体の中で1,2,3,7,8,9-HxCDFの室間変動(CV%)はそれぞれ93.3%(PCDD/PCDF平均:31.1%),

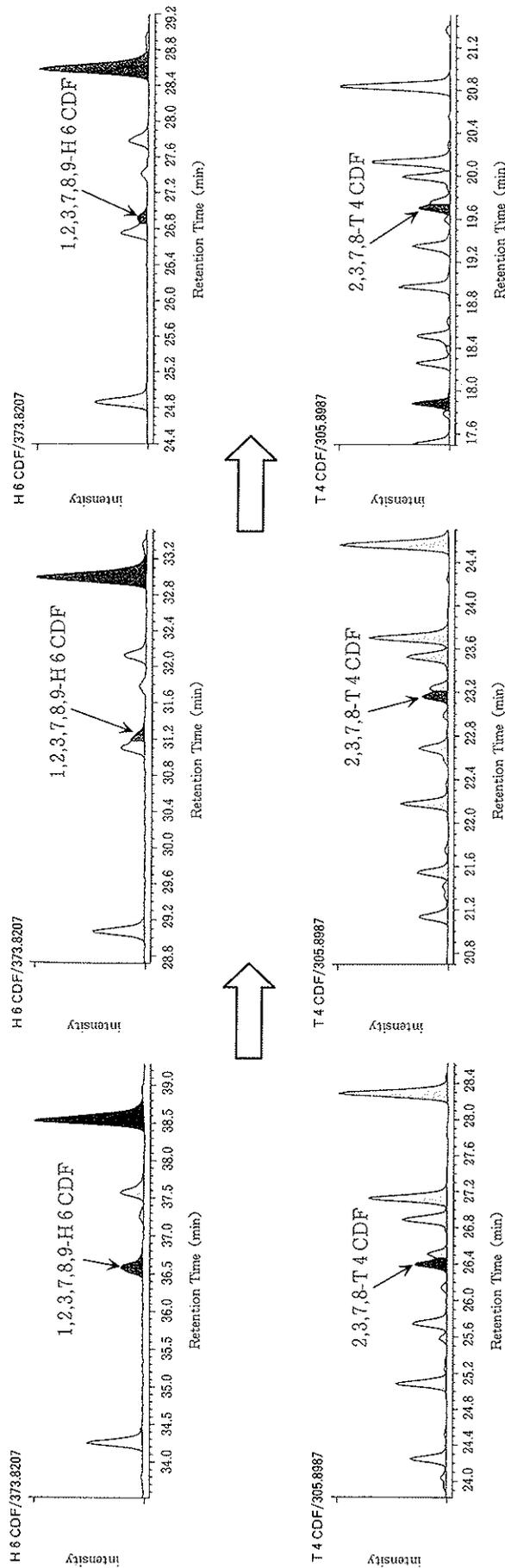
60.3%(PCDD/PCDF平均:23.5%)と特に大きくばらついている。

本報では1,2,3,7,8,9-HxCDFについて, その変動の原因と考えられるクロマトグラム上でのピーク分離について2種類の改善方法を検討したので報告する<sup>6)</sup>。一つは現在使用しているキャピラリーカラムを用いGC設定変更による改善, 一つはキャピラリーカラムの変更による改善である。

#### (1) GCオープン昇温条件の変更

標準溶液では1,2,3,7,8,9-HxCDFはじめ, 全ての異性体について検量線や2つのフラグメントイオンの強度比にピークの分離に由来するような問題点は認められていない。

図2に高極性カラム(SP-2331, SUPELCO社製, 60m内径0.32mm 膜厚0.2 $\mu$ m)を使用した土壌試料の



COLUMN SP-2331 60m × 内径0.32mm 膜厚0.20 μm  
OVEN 100°C (1分保持) - 20°C/分 - 200°C  
- 2°C/分 - 260°C

100°C (1分保持) - 20°C/分 - 200°C - 5°C/分 - 260°C

100°C (1分保持) - 20°C/分 - 200°C - 3°C/分 - 260°C

図 2 昇温速度の違いによるピーク分離の変化

HxCDFs, TeCDF のクロマトグラムを示す。これらは GC オープンの昇温条件を変化させた場合のクロマトグラムである。最終段階の昇温速度を速めることで、これまでは認識されなかったピークの重なりが判明した。溶出時間が HpCDF と一致していることから、この異性体のフラグメントイオンの一つと推測される。

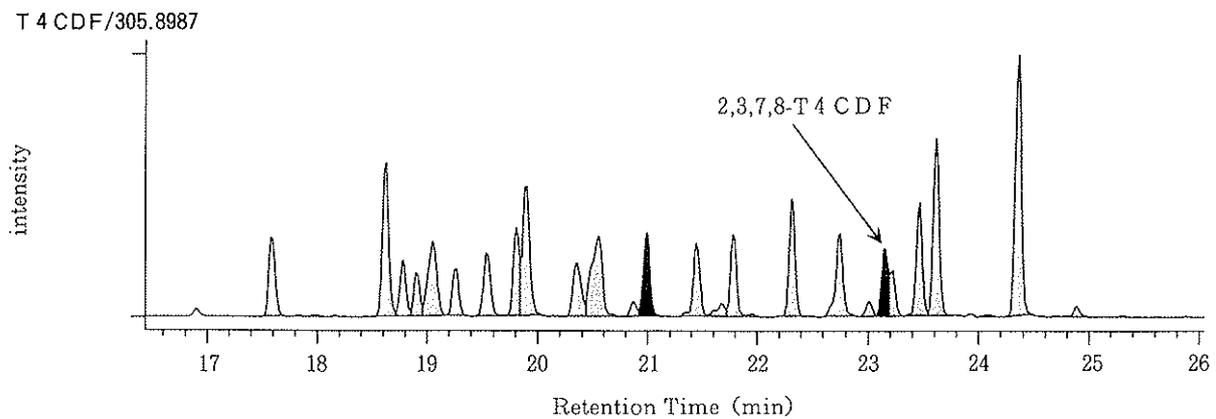
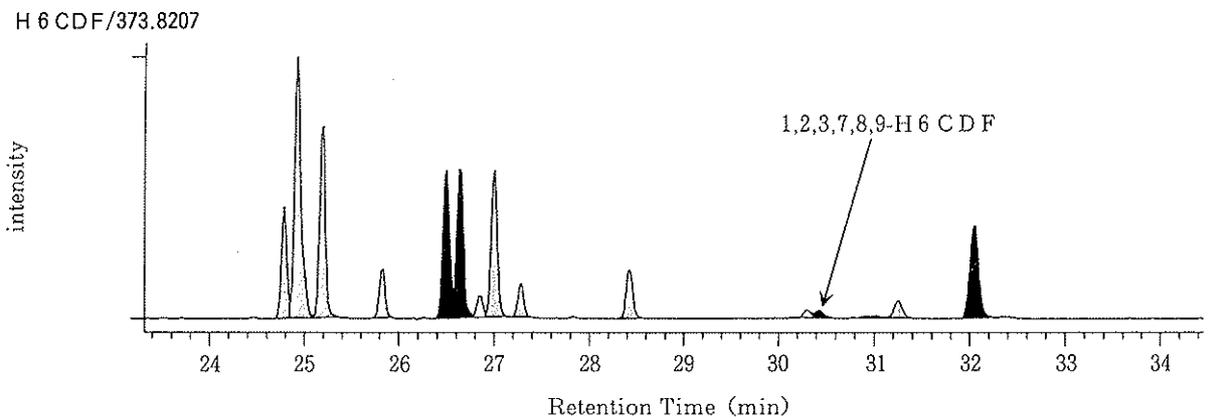
通常、ピーク分離を改善するには昇温速度を遅くするが、この場合は最終段階の昇温速度を 5 °C/min まで速めなければ 1,2,3,7,8,9-HxCDF と重なったピークが分離されてこない。一方、この昇温条件では TeCDF や TeCDD のクロマトグラムにおいて隣接ピークとの分離が悪くなってしまう。表 1 のとおり 2,3,7,8-TeCDD や 2,3,7,8-TeCDF も毒性等量の算出に大きく影響する異性体であるため、双方の分離を良好に保たねばならない。そのため、図 3 に示すように、昇温の段階を多くすることで、TeCDD から HxCDF までクロマトグラムにおいてほぼ良好なピーク分離が得られることが分かった。

(2) キャピラリーカラムの変更

図 4 に、現在使用している SP-2331 と同種で内径が細

いカラム (SP-2331, SUPELCO 社製, 60m 内径 0.25 mm 膜厚 0.2 μm) によるクロマトグラムと DB-17 (J&W 社製, 30m 内径 0.32mm, 膜厚 0.25 μm) による HxCDF のクロマトグラムを示す。内径の細かいカラムを使用すると、これまでと変わらない昇温条件で良好なピーク分離が得られる。また液相が異なる DB-17 を使用すると 1,2,3,7,8,9-HxCDF と HpCDF の溶出順位が変わり、溶出時間が大きく異なってくるためピークが分離することが分かった。

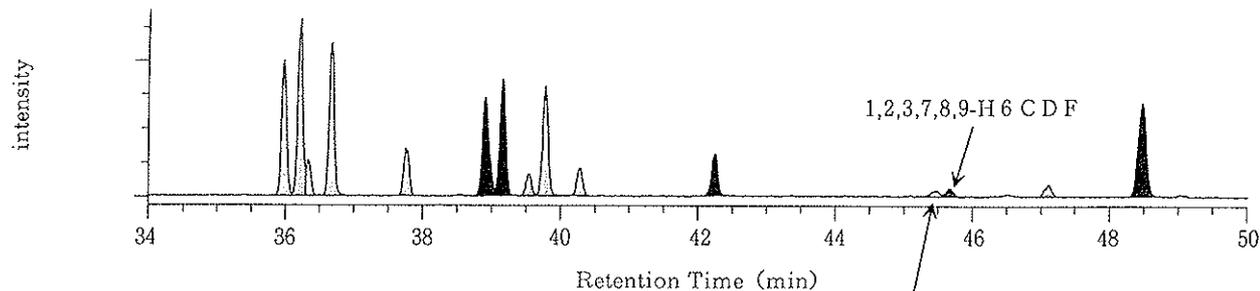
ダイオキシン類の測定に使用している高極性カラム (SP-2331) の液相は化学結合型ではないため、急速な温度衝撃により液相剥離や不均一化が生じる恐れがある。つまり昇温速度を速めることはカラム劣化の要因になる。また細かい内径のカラムはピーク分離に優れる反面、定量上限値が低くなり、多様な濃度の試料に対応しにくくなる。DB-17 による測定は 7~8 塩化物 PCDD/PCDF の測定に使用しており、HxCDF の測定チャンネルを増やすことで、カラムの劣化や新たなカラムの購入の負担を負うことなく対応できるが、1,2,3,7,8,9-HxCDF 以



COLUMN SP-2331 60m×内径0.32mm 膜厚0.20 μm  
OVEN 150°C (6.5分保持) — 20°C/分 — 200°C (1分保持) — 6°C/分 — 230°C — 3°C/分 — 260°C (35分保持)

図 3 多段階の昇温による1,2,3,7,8,9-HxCDF の分離と2,3,7,8-TeCDF の分離

H6 CDF SP-2331 (60m×内径0.25mm 膜厚0.20 $\mu$ m) : 昇温条件, 表1に同じ



H6 CDF DB-17 (30m×内径0.32mm 膜厚0.25 $\mu$ m) : 昇温条件, 表1に同じ

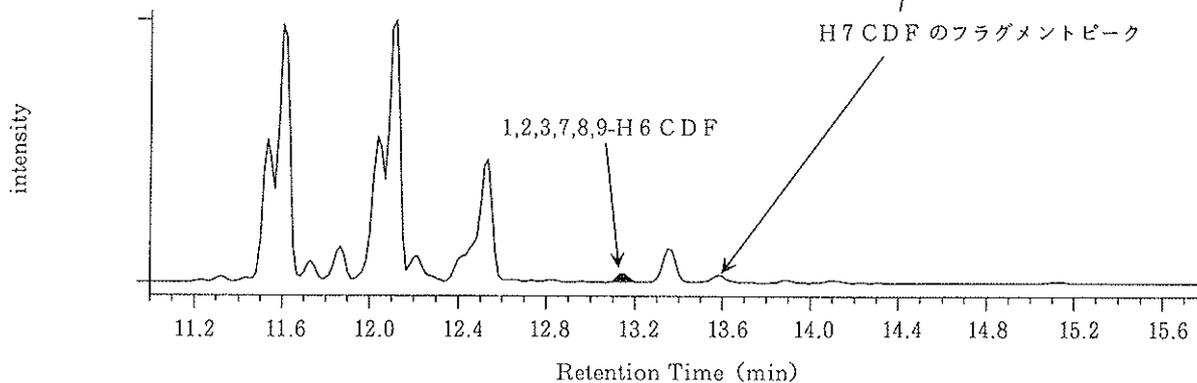


図 4 カラムの違いによる溶出順位の変化

外の HxCDF はピーク分離が悪くなってしまふ。

以上から1,2,3,7,8,9-HxCDF の定量は DB-17 を使用して行い, その他の HxCDF は従来どおり SP-2331 (60m 内径0.32mm 膜厚0.2 $\mu$ m) で測定することで, HRGC/HRMS での測定時間, 使用カラムを変えずに, フラグメントイオンの影響を除くことができる。

### 文 献

- 1) 「排ガス中のダイオキシン類及びコプラナー PCB の測定方法」 (JIS K 0311:1999)
- 2) 「工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナー PCB の測定方法」 (JIS K 0312:1999)
- 3) 環境省環境管理局：ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル, (平成13年8月)
- 4) 環境庁：ダイオキシン類の環境測定に係る精度管理指針, (平成12年11月)
- 5) 環境庁企画調整局環境研究技術課：平成11年度環境測定分析統一精度管理調査結果—ダイオキシン類一, (2001)
- 6) 環境庁企画調整局環境研究技術課：平成12年度環境測定分析統一精度管理調査結果—ダイオキシン類一, (2002)
- 7) 坂井秀之, 宮田秀明ほか：第11回環境化学討論会講演要旨集, 150—151 (2002)

〔抄 録〕

## 仮想的評価法によるがん検診及び 受診勧奨パンフレットの便益分析

石川県保健環境センター情報・教育研修室 新 広 昭

キーワード: cost-benefit analysis, contingent valuation method (CVM),  
willingness to pay (WTP), cancer screening

北陸公衆衛生学会誌, 28(1), 24-30, 2001.

### 1 はじめに

保健プログラムの経済的評価, なかでも費用便益分析において, 受益者側の便益を数量的に測定することはこれまで困難とされてきた。そこで, 主観的な便益を評価する手法として着目されてきている, 仮想的評価法 (Contingent Valuation Method) (以下, 「CVM」) を用い, がん検診とそれを推進する目的で作成される受診勧奨パンフレットをとりあげ, CVM による便益の測定についての実証的研究を行い, その妥当性, 信頼性を検討する一方, 限界や問題点を明らかにすることを目的とする。

### 2 調査対象および調査方法

石川県内の看護専門学校生の1年から3年の3クラス198人を対象として, 調査票による自記式質問紙法で調査を行い (平成13年2月実施), 188人 (94.9%) から回答を得た。回答者の性別割合は女167人 (88.8%), 男21人 (11.2%) であった。

調査は, CVMのうちでも, 支払い意思額 (Willingness to Pay) (以下, 「WTP」) をたずねる方法を用いた。

調査内容は, ①がん検診への WTP (以下, 「がん検診 WTP」), ②異常がないことの安心感への WTP (以下, 「安心感 WTP」), ③不安感の解消への WTP (以下, 「不安感解消 WTP」) の3項目の WTP をたずねた後, ④パンフレットを見てもらい, ⑤再度, 3項目の WTP をたずねることによってパンフレットによる WTP の変化を測定した。

### 3 成 績

#### (1) パンフレット閲覧前の WTP

がん検診 WTP は, 平均値で18,730円, 中央値で6,912円であった。安心感 WTP は, 平均値で43,505円, 中央値で26,633円であった。不安感解消 WTP は, 平均値で6,255円, 中央値で5,787円であった。

#### (2) パンフレット閲覧後の WTP

がん検診 WTP は, 平均値で22,241円, 中央値で7,706円であった。安心感 WTP は, 平均値で41,351円, 中央値で22,673円であった。不安感解消 WTP は, 平均値で5,904円, 中央値で5,240円であった。

#### (3) パンフレット閲覧後に WTP が変化した者の割合

がん検診 WTP では, 増加した者22.0%, 減少した者8.5%であった。安心感 WTP では, 増加した者17.0%, 減少した者14.4%であった。不安感解消 WTP では, 増加した者15.4%, 減少した者18.3%であった。

このうち, 増加した者と減少した者の間に有意な差 ( $p < 0.01$ ; McNemar の検定) が見られたのは, がん検診 WTP であった。

### 4 考 察

#### (1) 調査結果の妥当性の検討

ア 構成概念妥当性の検討 (WTP の値付けの整合性)  
回答者が整合性のある値付けを行ったかどうかを検討するため, 3項目の WTP の間に下記の関係が成立するという仮説を立て, 調査結果と照らし合わせてみたところ, パンフレット閲覧前後の平均値, 中央値ともに仮説の関係が成り立っており, この仮説に立つ限りにおいて回答者は整合性のある値付けを行ったと考えられる。

#### 3項目の WTP の関係;

安心感 WTP > がん検診 WTP + 不安感 WTP

ただし, この仮説は現段階で検証されているわけではなく, 今後行う同様の調査結果と比較検討していくなか

で検証していく必要がある。

#### イ 基準妥当性の検討

保健分野でのCVMによるWTP測定の問題点のひとつは基準妥当性を示すことができないことである。しかし、CVMによって得られる金額は異なる集団に対して実施した場合にも同じような値が得られ、かなり安定しているとされているため、今回の調査で得られたWTPについても、異なる集団に対して同様の調査を繰り返し、調査結果を蓄積し、比較することで、基準に関するコンセンサスを形成していくことが可能であろう。

#### (2) 調査結果の信頼性の検討

CVMでは、回答者が仮想的状況設定のもとで価値評価を行うものであるため、さまざまなバイアスが生じやすく、バイアスのコントロールが信頼性確保の重要な要素になる。今回の調査では、CVMでよく問題となる、設問内容によるバイアス、範囲バイアス、道徳的満足の購入問題について検討した。

#### ア 設問内容によるバイアス

CVMによる便益の測定において、設問が回答者に十分理解されない場合、無記入率が高くなるといったバイアスが生じることが知られている。今回の調査では、無記入率は、3項目とも極めて少なく(0.0%~1.6%)、設問の内容と意味はおおむね理解されたと考えられる。

#### イ 範囲バイアス

金額の選択肢の範囲が回答者のWTPの幅を適切にカバーしていない場合、最高金額あるいは最低金額が多く選択されることになり、WTPの分布に偏りが生じ、信頼性が損なわれる原因となる。

今回の調査では、択一法(Close-ended)を用いたうえで、なるべく広い範囲を提示できるように選択肢を設定した。不安感解消WTPについては、設問の内容が具体的であるため、回答の金額範囲が狭いことが予想されたことから、1,000円から2,000円の階級幅で11,000円まで選択肢を設定した。

調査結果をみると、最高金額選択者の割合が最も少なかったのはがん検診WTP(6.4%)で、次いで不安感解消WTP(13.8%)、最も多かったのは安心感WTP(26.6%)であり、安心感WTPは選択肢の幅が狭かった可能性がある。

#### ウ 道徳的満足の購入問題の検討

安心感WTPの最高金額選択者の割合が3割近かった要因として、道徳的満足の購入問題についても考慮する必要がある。これは、保健プログラムの場合、回答者が「生命、健康は何ものにも替えがたい価値であって、貨幣に換算できない。」と強く考えた場合、設問の内容のいかんにかかわらず、Open-endedの場合は無量大、Close-endedの場合は最高額を選択するということがおきやすいという問題である。

今回の調査においても、安心感WTPにおいて道徳的満足購入者の存在の可能性がある。道徳的満足購入者の問題を軽減するには「scope test(範囲試験)」を実施して、便益の対象を変化させたときにWTPも有意に変化するかどうかを確認する必要がある。

#### (3) パンフレットの便益評価

パンフレットが回答者に与えた便益を、定性的には、パンフレット閲覧前後の各WTPの増減人数によって、定量的には、パンフレット閲覧前後の各WTPの変化量によって評価した。

がん検診WTPでは、増加した者の割合の方が減少した者の割合よりも有意に大きく、パンフレットによって便益が増加した者が多いことが分かった。一方、安心感WTPでは増加した者の方が、不安感解消WTPでは減少した者の方が大きく、パンフレットが安心感の向上及び不安感の解消に効果があったことが示唆されたが、統計的に有意な差はなかった。

## 5 ま と め

保健プログラムの便益測定をCVMで行うためにはまだ多くの課題が残されており、今回の調査結果をはじめ、WTPの取り扱いには注意を要する。しかし、設問の内容が理解され、金額の設定が適切であるならば、整合性のあるWTPが回答されることも示された。いずれにせよ、保健プログラムに対する受益者側の主観的な便益を貨幣単位で評価する有効な手法が他に見当たらないことから、今後とも継続的に研究を蓄積し、妥当性、信頼性の検証を進め、CVMが政策判断の指標として堪えうるものにしていくことが必要である。

# がん検診に関するパンフレットの広報効果に関する調査

平成13年2月 石川県保健医療センター

## アンケート調査にご協力いただき皆様へご協力をお願い

石川県保健医療センターは、県民の皆様健康づくりやすみよい環境づくりのための調査や研究を行う県立の研究機関です。このたび、当センターではみだしのアンケート調査を行うことになり、あなた様をはじめとして200人の方にお答えいただくことになりました。この調査は、住民の皆様ががん検診へのご理解をいただくためのパンフレットを作成するときにどのような内容にすれば住民の皆様にとってわかりやすく、またがん予防の参考にしていただけるのかについておききするものです。

なにとぞ、調査の主旨をご理解いただき、ご協力下さいませようお願いします。皆様のご回答は統計的にのみ扱わせていただきます、その他の目的には一切使用いたしません。

所在地：金沢市太田が丘1-11 電話番号：(076) 229-2011 (代表)

担当：情報・教育研究室「がん検診アンケート」係

● まず、あなたの性別、年齢、お住まいの市町村についてお答えをお願いします。あてはまるもの番号に○印をつけてください。

- 性別 (1) 男 (2) 女  
 年齢 (1) 20～24歳 (2) 25～29歳 (3) 30～34歳 (4) 35～39歳 (5) 40～44歳 (6) 45～49歳 (7) 50～54歳 (8) 55～60歳  
 お住まいの市町村 (1) 金沢市 (2) 小松市 (3) 七尾市 (4) 加賀市 (5) 羽咋市 (6) 松任市 (7) 能登郡内町 (8) 石川郡内町村 (9) 河北郡内町 (10) 羽咋郡内町 (11) 鹿島郡内町

● あなたはご自分の健康状態についてどう思っておられますか？あてはまるもの番号に○印をつけてください。

- (1) 健康である (2) まあまあ健康である (3) あまり健康でない (4) 健康でない

● あなたはがんという病気にに対してどのように感じていらっしゃいますか？あなたのお気持ちにもっとも近いものを選んでください。

- (1) がんは一番恐ろしい病気だと思う。  
 (2) がんよりも、寝たきりやぼけになるほうがいやだ。  
 (3) がんになっても治療によって治るようになってきたのであまり恐ろしいとは思わない。  
 (4) がん検診で早期発見に心がけようと思ってるのであまり恐ろしくはない。

● 問1から問3では、あなたががん検診に対してどれくらい価値を感じていらっしゃるかについておききします。

問1-1 あなたの年齢が40歳以上になったときに、がん検診を受けようと思いませんか？あてはまるもの番号に○印をつけてください。

- (1) 毎年受けようと思う (2) ときどき受けようと思う (3) 受けないと思う



問1-2 どの部位(臓器)のがん検診を受けようと思いませんか？(いくつでも○をつけてください)

- (1) 胃 (2) 肺 (3) 大腸 (4) 乳房 (5) 子宮 (6) 受診できる部位すべて

※ 問2から問5-2の設問は、ふつうはお金で換算できないものの価値を測定するために、多少の無視を承知で回答者に負担をつけてもらって価値を測る方法です。自分の気持ちに正直に価値をつけてください。

問2 あなたががん検診にどれくらい価値があると思うかについてお聞きします。がん検診は、がんの早期発見に役立つといわれていますが、受診者の負担(時間がかかる、面倒、恥ずかしい)もあります。プラスとマイナスを総合して、がん検診の効果はお金に換算していくらの価値があると思いますか。あなたの思いに最も近い金額の範囲に○印をつけてください。

- (1) 1,000円未満 (2) 1,000円～4,999円 (3) 5,000円～9,999円  
 (4) 10,000円～49,999円 (5) 50,000円～99,999円 (6) 100,000円以上

問3-1 仮の話として、次の場面を想像してみてください。

あなたは今日がん検診を受けました。結果は「異常なし」と診断されました。

あなたはホッと安心し、新しい元気を味わってきました。

さて、あなたはこの安心感や新しい元気をお金に換算したらどれくらいの価値があると思いますか。あなたの思いに最も近い金額の範囲に○印をつけてください。

- (1) 1,000円未満 (2) 1,000円～4,999円 (3) 5,000円～9,999円  
 (4) 10,000円～49,999円 (5) 50,000円～99,999円 (6) 100,000円以上

問3-2 仮の話として、次の場面を想像してみてください。

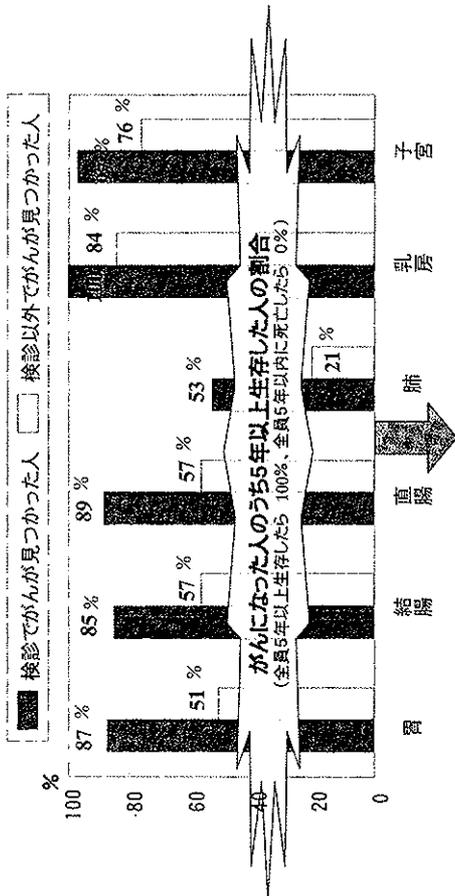
あなたは今日がん検診を受けました。結果は「精密検査が必要」と診断されました。

あなたはとて不安に思い、すぐに精密検査の結果を知りたいと思います。普通の精密検査の方法では結果が出るのに1週間かかるといわれました。しかし、余分に検査手数料を支払って最新の検査方法を使えばその場で結果が出るといわれました。

さて、あなたは1週間の不安感を取り除くためにどれくらいの検査手数料を支払ってもよいと思いますか。あなたの思いに最も近い金額の範囲に○印をつけてください。

- (1) 1,000円未満 (2) 1,000円～2,999円 (3) 3,000円～4,999円  
 (4) 5,000円～6,999円 (5) 7,000円～8,999円 (6) 9,000円～10,999円  
 (7) 11,000円以上

# がん検診で長生き



がん検診で早期に見つかった人は検診を受けなかった人より助かる割合が大きい

資料: 石川県におけるがん登録

**【がん検診ひとくちメモ】**

- がん検診をむやみにこわがる必要はありません。がん検診で「精密検査が必要」と診断されることが不安で検診を受けない人がいます。でも、胃がんでは8人に1人が精密検査が必要と診断されますが、実際にがんが見つかる人は52人に1人です。
- もし、がん検診で胃がんが発見されても約9割の人が5年以上生きています。(5年以上生きていた人とは、一般的には「がんが治った」と考えられています。)

がん検診は、安い費用で受けることができ、正確にがんの有無を調べることができる方法です。



問4 あなたは、この見出しを見てどのような感想を持ちましたか。下記の中からあなたのお考えに近いものをいくつか選んでください。

- (1) 本当にがん検診で長生きできるのかと疑問を持った。
- (2) がん検診で長生きできるのかと興味を持った。
- (3) 大げさな表現だと思った。
- (4) 分かりやすい表現だと思った。
- (5) 特に印象はなかった。

問5-1 あなたは、このグラフを見てどのような感想を持ちましたか。下記の中からあなたのお考えに近いものをいくつか選んでください。

- (1) このグラフは本当なのかと疑問を持った。
- (2) がん検診には大きな効果があると思った。
- (3) いままで知らなかったことがわかって興味深かった。
- (4) いままででいいくらい知っていたことなので内容には特に興味を持てなかった。
- (5) グラフの見かたや意味がよくわからなかった。
- (6) 全体的に特に関心をひかれましたか。

問5-2 あなたは、このグラフを見て部位（臓器）ごとの検診の効果はどの程度だと思いましたか。部位ごとに、あなたが感じたままに丸をつけてください。

- ・胃 (1) 大きな効果がある (2) どちらともいえない (3) 大きな効果があるとはいえない
- ・結腸 (1) 大きな効果がある (2) どちらともいえない (3) 大きな効果があるとはいえない
- ・直腸 (1) 大きな効果がある (2) どちらともいえない (3) 大きな効果があるとはいえない
- ・肺 (1) 大きな効果がある (2) どちらともいえない (3) 大きな効果があるとはいえない
- ・乳房 (1) 大きな効果がある (2) どちらともいえない (3) 大きな効果があるとはいえない
- ・子宮 (1) 大きな効果がある (2) どちらともいえない (3) 大きな効果があるとはいえない

問6 あなたは、この説明を見てどのような感想を持ちましたか。下記の中からあなたのお考えに近いものをいくつか選んでください。

- (1) この説明は本当なのかと疑問を持った。
- (2) がん検診には大きな効果があると思った。
- (3) 大げさな表現だと思った。
- (4) 分かりやすい表現だと思った。
- (5) 説明の内容や意味がよくわからなかった。
- (6) 特に関心をひかなかった。

問7 あなたは、この「ひとくちメモ」を見てどのような感想を持ちましたか。下記の中からあなたのお考えに近いものをいくつか選んでください。

- (1) 精密検査が必要と診断される人は案外多いと思った。
- (2) 精密検査が必要と診断される人は案外少ないと思った。
- (3) 検診で実際にがんが見つかる人は案外多いと思った。
- (4) 検診で実際にがんが見つかる人は案外少ないと思った。
- (5) 内容や意味がよくわからなかった。
- (6) 全体的に特に関心をひかなかった。

問8 あなたは、このコメントを見てどのような感想を持ちましたか。下記の中からいくつか選んでください。

- (1) このコメントは本当なのかと疑問を持った。
- (2) 知らなかったことだったので興味深かった。
- (3) だいたい知っていたことだったので興味を持てなかった。
- (4) コメントの内容がよくわからなかった。
- (5) 全体的に特に関心をひかなかった。

問9 あなたは、この写真を見てどのような感想を持ちましたか。下記の中からいくつか選んでください。

- (1) 気持ち悪い写真なので見たくなかった。
- (2) 見たことがない写真なので興味深かった。
- (3) がんのこわさが伝わってきた。
- (4) こんなふうにはなりたくないと思った。
- (5) 特に関心をひかなかった。

● パンフレットを見ていただいて、あなたのがん検査の価値に対するお考えが変化したかどうかについてお聞きするために、もう一度同じ質問をします (問10～問12)。  
1 回目の答えにわかりなくなり、今のあなたのお気持ちに最も近い番号に○印をつけてください。

問10-1 あなたの年齢が40歳以上になったときに、がん検査を受けようと思いますか?  
(1) 毎年受けようと思う (2) ときどき受けようと思う (3) 受けないと思う  
→ (1) (2) とお答えの方は次の問10-2に  
お答えのうえ問11にお進みください。

問10-2 どの部位 (臓器) のがん検査を受けようと思いますか?  
(いくつでも○をつけてください)  
(1) 胃 (2) 肺 (3) 大腸 (4) 乳房 (5) 子宮

問11 あなたががん検査にどれくらいの価値があると思っていられるかについてお聞きします。がん検査は、がんの早期発見に役立つといわれていますが、受診者の負担 (時間がかかる、面倒、恥ずかしい) もあります。プラスとマイナスを総合して、がん検査の効果はお金に換算していくらの価値があると思いますか。あなたの思いに最も近い金額の範囲に一つだけ○印をつけてください。  
(1) 1,000円未満 (2) 1,000円～4,999円 (3) 5,000円～9,999円  
(4) 10,000円～49,999円 (5) 50,000円～99,999円 (6) 100,000円以上

問12-1 仮の話として、次の場面を想像してみてください。  
あなたは今日がん検査を受けました。結果は「異常なし」と診断されました。あなたはホッと安心し、新しい元気や新しい元氣をお金に換算したらどれくらいの価値があると思いますか。あなたの思いに最も近い金額の範囲に一つだけ○印をつけてください。  
(1) 1,000円未満 (2) 1,000円～4,999円 (3) 5,000円～9,999円  
(4) 10,000円～49,999円 (5) 50,000円～99,999円 (6) 100,000円以上

問12-2 仮の話として、次の場面を想像してみてください。  
あなたは今日がん検査を受けました。結果は「精密検査が必要」と診断されました。あなたはとても不安に思い、すぐに精密検査の結果を知りたいと思います。普通の精密検査の方法では結果が出るのに1週間かかるといわれました。しかし、余分に検査手数料を支払って最新の検査方法を使えばその場で結果が出るといわれました。  
さて、あなたは1週間の不安感を取り除くためにどれくらいの検査手数料を支払ってもよいと思いますか。あなたの思いに最も近い金額の範囲に一つだけ○印をつけてください。  
(1) 1,000円未満 (2) 1,000円～2,999円 (3) 3,000円～4,999円  
(4) 5,000円～6,999円 (5) 7,000円～8,999円 (6) 9,000円～10,999円  
(7) 11,000円以上

問13 最後に、このアンケート調査に関する感想をお聞かせください。下記の項目のなかであなたのお気持ちに近いものがありましたらいくつでも丸をつけてください。  
(1) 質問の意味がよく分からなかった。 (2) 質問の数が多すぎる。  
(3) 変わったアンケートだと思った。 (4) 自分の気持ちに納得をつけるのは難しかった。  
(5) おもしろいアンケートだと思った。 (6) パンフレットを見てがん検査の知識が得られ、  
(7) がん検査のことにについてよく知らなかったため、答えにくかった。

※ アンケートにご協力ありがとうございました。

[抄 録]

## Prevalence and Variation of Influenza A (H1N1) virus.

*ONISHI Hajime (Infectious Diseases Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)*

Key words : influenza A (H1N1) virus, epidemiology

THE JOURNAL OF THE JAPANESE ASSOCIATION FOR INFECTIOUS DISEASES, 75, 656—661, 2001

We isolated two strains (A/Ishikawa/42/98 and 43/98) of influenza A (H1N1) virus, which are antigenically different from A/Beijing/262/95, from school children who had an influenza like illness in November, 1998 in Ishikawa Prefecture. Although the HI antibody prevalence rate against A/Ishikawa/42/98 was quite low in all age groups tested, this virus did not cause an outbreak until the end of 1999.

In our country, A/Ishikawa/42/98 like virus caused an outbreak after January, 2000, and was inter-

estingly shown to possess similar HA antigenicity to that of A(H1N1) that had caused an outbreak in New Caledonia in May, 1999. Based on these observations, We speculate that A/Ishikawa/42/98 might so change in some unknown viral property during seasons from 1998/99 to 2000 as to cause an outbreak. The analysis of the viral property involved in the occurrence of the outbreak, therefore, seems to be important to prevent an occurrence of influenza outbreak.