

Shizuoka-Ken Kankyō Eisei Kagaku
Kenkyūsho Hōkoku 46(2003)
ISSN 1343-246X

静岡県環境衛生科学研究所報告

平成15年度

Bulletin
of
Shizuoka Institute of
Environment and Hygiene

No.46 2003

静岡県環境衛生科学研究所

は し が き

最近、地球温暖化に伴う異常気象等、様々な環境に対する問題、また鳥インフルエンザや重症急性呼吸器症候群（SARS）などウイルスに起因する疾病や牛海綿状脳症（BSE）問題など環境やヒトの健康への影響が危惧されています。特に SARS や BSE は、発症した国々だけの問題に留まらず、世界の経済へも影響を与えるなど大きな社会問題となっています。当研究所においても、これら有害化学物質やウイルス等の検査体制を整え、緊急時への対応に努めているところです。

当研究所は、使命である“県民の安全と安心の確保”を目指して、内分泌攪乱化学物質、VOC(揮発性有害化学物質)、地下水の有害化学物質、環境や食品中の残留農薬、医薬品、HIV（エイズ）など環境、公衆衛生及び消費生活に関する広域的な調査・研究を行っています。これらの研究の実施に当たっては、外部の学識経験者等で構成する評価委員が事前評価や事後評価を行うなどその研究の効率的な推進とレベルアップに努めているところです。

今後は、有害化学物質やウイルスなどによる危機管理体制の一層の整備、プロジェクト研究として取り組んでいる温泉施設におけるレジオネラ属菌の除菌方法の研究など県民生活に密着した問題や将来問題化しそうな課題について一歩ずつ着実に成果を上げ、県民の期待に応えるよう一層の進展を図ることとしています。

ここに、平成15年度の職員の調査研究成果を「研究所報告」第46号として取りまとめました。本誌を御高覧のうえ、御批判、御指導をいただければ幸いです。

平成16年5月

静岡県環境衛生科学研究所長 矢崎彬雄

目 次

論 文

微生物部

- 1 カンピロバクターの菌数測定法の検討および食品におけるカンピロバクター汚染実態調査
ーリアルタイムPCR法による *Campylobacter jejuni* の菌数測定ー
..... 川森文彦, 柏木美智子, 佐野世乃, 三輪憲永
増田高志, 倉重英明 1
- 2 静岡県で分離されたA型インフルエンザウイルスのノイラミニダーゼ (NA) 亜型
の型別
..... 佐原啓二, 稲吉恵, 三輪好伸, 杉枝正明
倉重英明 7
- 3 HIV感染症の検査法についての検討 ーHIV DUOのスクリーニング検査における有用性と
抗体陽性検体の遺伝子検査結果の解析ー
..... 稲吉恵, 佐原啓二, 三輪好伸, 杉枝正明
倉重英明 11

医薬品生活部

- 4 スキップ試験等の導入に関する研究 (第二報) ースキップ試験導入のための根拠事例ー
..... 小和田和宏, 栗田浩幸, 植田敦子, 上村慎子
藤原厚子, 渡邊正幸, 浮島美之 15
- 5 医薬品等の規格試験法に関する問題点 (第五報)
..... 小和田和宏, 栗田浩幸, 植田敦子, 上村慎子
藤原厚子, 渡邊正幸, 浮島美之 19
- 6 後発医薬品に関するアンケート調査
..... 栗田浩幸, 上村慎子, 植田敦子, 小和田和宏
渡邊正幸, 浮島美之 23
- 7 LC/MS/MSによるヒト血漿中のロキソプロフェン及びケトプロフェンの定量法
..... 栗田浩幸, 上村慎子, 小和田和宏, 渡邊正幸
浮島美之 29

8	固相抽出によるヒト血漿中のラニチジンの定量法	栗田浩幸, 上村慎子, 小和田和宏, 渡邊正幸 浮島美之	33
9	食品の残留農薬及び未規制化学物質の分析法の開発 —農産食品中の含窒素系農薬類の多成分分析法に関する検討—	高橋真, 寺沢真木子, 山下敬子, 増田教子 渡邊正幸, 浮島美之	37
10	有機塩素系農薬及びピレスロイド系農薬の残留農薬一斉分析法への適応性の検討	山下敬子, 寺沢真木子, 高橋真, 増田教子 渡邊正幸, 浮島美之	43
11	栄養補助食品等に含まれるカロテノイドの実態調査 — β -カロテン, α -カロテン, リコペン—	越智壽美子, 望月大介, 菅野尚子, 杉本勝臣 浮島美之	49
12	静岡県の水道水に関する調査研究	杉本勝臣, 望月大介, 菅野尚子, 越智壽美子 浮島美之	53
13	食糧の備蓄に関する調査研究	菅野尚子, 柏木美智子, 渡邊正幸, 浮島美之	59
14	ヘッドホン及びイヤホンに関する調査研究	望月大介, 杉本勝臣, 菅野尚子, 越智壽美子 浮島美之	63
15	化学物質過敏症に関連した化学物質に関する調査研究 —安価な家庭用品の中に含まれるアルデヒド類—	望月大介, 越智壽美子, 菅野尚子, 杉本勝臣 浮島美之	69

環境科学部

16	アルデヒド類-DNPH誘導体のHPLC高感度分析法について	房家正博, 鈴木守正, 浅岡龍郎, 大浦健 雨谷敬史, 松下秀鶴	75
----	-------------------------------	-------------------------------------	----

17 アルデヒド類のパッシブサンプリング法の適用性について 鈴木守正, 房家正博, 浅岡龍郎, 大浦健 雨谷敬史, 松下秀鶴	79
大気・水質部	
18 環境基準超過水域原因究明調査 —勝間田川— 瀧本俊晴, 田口弘道, 岡崎幸司, 河合渉	83
19 静岡県内の微小粒子PM _{2.1} に関する調査 —PM _{2.1} の化学成分特性と発生源寄与率の推定— 篠原英二郎, 太田良和弘, 増田一	89
20 エアロゾルの生成・移流に関する研究(第一報) —エアロゾル濃度及び含有成分に ついて— 太田良和弘, 篠原英二郎, 増田一, 鈴木 款	97
21 田子の浦港における堆積物中のダイオキシン類濃度の推定 三好廣志, 小原九一, 矢嶋雅	103
22 県内環境中のダイオキシン類監視結果について 本間信行, 三好廣志	111
東部支所	
23 まちづくりに役立つにおい・音環境評価手法の開発(1) —におい環境— 永田嘉七, 竹下昭二	119
24 まちづくりに役立つにおい・音環境評価手法の開発(2) —音環境— 竹下昭二, 永田嘉七	123
西部支所	
25 閉鎖性水域における汚濁物質の蓄積解明 —硝酸性窒素で汚染された水の処理に 伴うプランクトン相の回復に関する研究(第二報)— 中島二夫, 志村真紀, 小原九一	129
他誌に発表した論文	136
学会・研究会の報告	140
表彰等	144

CONTENTS

PAPERS

Department of Microbiology

- 1 Development of the Real-Time PCR Assay for Quantitative Detection of *Campylobacter jejuni*
----- F. Kawamori, M. Kashiwagi, Y. Sano, N. Miwa, T. Masuda
and H. Kurashige ----- 1
- 2 Neuraminidase Subtyping of Human Influenza A Viruses Isolated from Clinical Samples in Shizuoka Prefecture
----- K. Sahara, M. Inayoshi, Y. Miwa, M. Sugieda
and H. Kurashige ----- 7
- 3 Evaluation of Immunological and Genetical Diagnosis Methods for Human immunodeficiency virus(HIV) Infection
----- M. Inayoshi, K. Sahara, Y. Miwa, M. Sugieda
and H. Kurashige ----- 11

Department of Pharmaceutics and Consumer Science

- 4 Study on the Introduction of Periodic/Skip testing (II) — Reasonable Grounds for the Introduction of Periodic/Skip testing —
----- K. Owada, H. Kurita, A. Ueta, M. Kamimura, A. Fujiwara,
M. Watanabe and Y. Ukishima ----- 15
- 5 Study on the Specifications and Test Methods of Drugs (V)
----- K. Owada, H. Kurita, A. Ueta, M. Kamimura, A. Fujiwara,
M. Watanabe and Y. Ukishima ----- 19
- 6 Questionnaire on Generic Drugs
----- H. Kurita, M. Kamimura, A. Ueta, K. Owada, M. Watanabe
and Y. Ukishima ----- 23
- 7 Determination of Loxoprofen and Ketoprofen in Human Plasma by High Performance Liquid Chromatography and Mass Detection
----- H. Kurita, M. Kamimura, K. Owada, M. Watanabe

	and Y. Ukishima -----	29
8	Determination of Ranitidine in Human Plasma with Solid Phase Extraction ----- H. Kurita, M. Kamimura, K. Owada, M. Watanabe and Y. Ukishima -----	33
9	Development of Simultaneous Analytical Method for Organonitrogen Pesticides Residues in Agricultural Products ----- M. Takahashi, M. Terasawa, T. Yamashita, K. Masuda, M. Watanabe and Y. Ukishima -----	37
10	Application of the Simultaneous Analytical Method for Pesticide Residues on the Analysis of Organochlorine Pesticides and Pyrethroid Pesticides ----- T. Yamashita, M. Terasawa, M. Takahashi, K. Masuda, M. Watanabe and Y. Ukishima -----	43
11	Survey of Carotenoids in Supplements— β -Carotene, α -Carotene, Lycopene— ----- S. Ochi, D. Mochizuki, N. Kanno, K. Sugimoto and Y. Ukishima -----	49
12	Study on Taste of Tap water in Shizuoka Prefecture ----- K. Sugimoto, D. Mochizuki, N. Kanno, S. Ochi and Y. Ukishima -----	53
13	Study on Stockpile of Provision ----- N. Kanno, M. Kashiwagi, M. Watanabe and Y. Ukishima -----	59
14	Study on Headphones and Earphones ----- D. Mochizuki, K. Sugimoto, N. Kanno, S. Ochi and Y. Ukishima -----	63
15	Study on Chemistry Substances Relevant to Multiple Chemical Sensitivity — Aldehydes Contained in Low-price Household Articles — ----- D. Mochizuki, S. Ochi, N. Kanno, K. Sugimoto and Y. Ukishima -----	69

Department of Environment Science

- 16 Study on Highly Sensitive Analytical method of HPLC for
Aldehyde-DNPH Derivatives
----- M. Fusaya, M. Suzuki, T. Asaoka, T. Ohura
T. Amagai and H. Matsushita ----- 75

- 17 Study on Applicability of the Passive Sampling Method for
Aldehyde Compounds
----- M. Suzuki, M. Fusaya, T. Asaoka, T. Ohura
T. Amagai and H. Matsushita ----- 79

Department of Pollution Control

- 18 Research for the Cause of Water Pollution in the Area of Exceeding
Environmental Quality Standard -Katsumata River-
----- T. Takimoto, H. Taguchi, K. Okazaki and W. Kawai ----- 83

- 19 Research of Particulate Matters Smaller than $2.1\mu\text{m}$ in Diameter
on Pollutants in Shizuoka Prefecture -The Chemical Properties
and Estimation of Contribution Rates of Sources of PM_{2.1}-
----- E. Shinohara, K. Ohtara and H. Masuda ----- 89

- 20 Study on the Mechanism of Formation and travelling of Atmospheric
Aerosols(I) - Mass Concentrations and Elements Contained in
Aerosols -
----- K. Ohtara, E. Shinohara, H. Masuda and Y. Suzuki ----- 97

- 21 Estimation of the Dioxins Density in the Accumulation thing in the
Tagonoura Port
----- H. Miyoshi, K. Kohara and M. Yajima ----- 103

- 22 Result of Environmental Monitoring for Dioxins in Shizuoka Prefecture
----- N. Honma and H. Miyoshi ----- 111

Eastern Branch

- 23 Study on Management Method of Environmental Odor/Sound for Community
Design I - Odor Environment-

	----- K. Nagata and S. Takeshita -----	119
24	Study on Management Method of Environmental Odor/Sound for Community Design II - Sound Environment-	
	----- S. Takeshita and K. Nagata -----	123

Western Branch

25	Survey on Contaminant Accumulation in Closed Water Area -Study on Plankton Restoration by Water Treatment Plant for Nitrate-Nitrogen Contaminated Pond II -	
	----- T. Nakajima, M. Shimura and K. Kohara -----	129

	SUMMARIES OF PAPERS IN OTHER PUBLICATIONS -----	136
--	---	-----

	PRESENTATIONS AT CONFERENCES AND/OR SOCIETY MEETINGS ---	140
--	--	-----

	COMMENDATION -----	144
--	--------------------	-----

カンピロバクターの菌数測定法の検討および食品における カンピロバクター汚染実態調査 —リアルタイム PCR 法による *Campylobacter jejuni* の菌数測定—

微生物部 微生物スタッフ 川森文彦, 柏木美智子, 佐野世乃,
三輪憲永, 増田高志, 倉重英明

Development of the Real-Time PCR Assay for Quantitative Detection of *Campylobacter jejuni*

Fumihiko KAWAMORI, Michiko KASHIWAGI, Yono SANŌ,
Norinaga MIWA, Takashi MASUDA and Hideaki KURASHIGE

リアルタイムPCR法による *Campylobacter jejuni* の菌数測定法を検討した。 *C. jejuni* の *MapA* 遺伝子の塩基配列から設計したプライマーとプローブを用い、リアルタイムPCR法を実施した。カンピロバクター属菌5種類を含む10菌種30株についてこの方法を試みたところ、40サイクル以内にDNAの増幅が確認されたのは *C. jejuni* のみであり、特異性が高いことが示唆された。また、既知の菌数の *C. jejuni* 株を用いて検量線を作成しておくことで、短時間で検体中の *C. jejuni* の菌数測定ができることが確認された。なお、この方法では、培養可能菌だけでなく死滅菌やVBNC菌の菌数も含めた菌数が計測された。

鶏肉 10 検体のボルトン増菌培地 5 倍乳剤について培養前、培養 5 時間後、培養 20 時間後にリアルタイム PCR 法と CCDA 培地を用いた直接塗抹法で菌数を計測したところ、リアルタイム PCR 法は直接塗抹法に比べ菌数が多く計測されることが多かったが、経時的な菌数の増減はよく一致していた。直接塗抹法では 5 検体がカンピロバクター陽性であったが、リアルタイム PCR 法では直接塗抹法で陰性（雑菌増殖）となった 1 検体を含む 6 検体において菌数の増加が確認された。

Key words: カンピロバクター, VBNC(viable-but-nonculturable), リアルタイム PCR 法, 鶏肉
campylobacter, VBNC(viable-but-nonculturable), real-time PCR assay, chicken

はじめに

最近、静岡県におけるカンピロバクター起因食中毒の報告は、年間 0~1 件と少ないが¹⁾¹⁾、平成 13~14 年に当所で実施した散发腸炎患者からの病原細菌の検索では、カンピロバクターが最も高率に分離された⁴⁾。カンピロバクター起因食中毒は、小規模なものが多いことや、潜伏期間が長いことから事件として確定するものは少ないが、潜在的には数多くの事例が存在しているものと思われる。

Campylobacter jejuni が原因菌となった食中毒事例の多くで、カンピロバクターが付着した鶏肉が原因食品と推定されている⁵⁾。しかし、市販鶏肉について *C. jejuni* の汚染菌数を測定したところ、多いものでも 10^3 MPN/100g 台であり⁴⁾、食品中では増殖が極めて起こりにくいことを考慮すると、鶏肉を介した食中毒は発生しにくい状況にあるものと思われる。

近年、カンピロバクターも VBNC (viable-but-nonculturable) 状態になることが確認され⁶⁾、通常の培養法では発育しない VBNC 状態の菌が、発育鶏卵や動物の生体を通させることにより、再び人工培地での培養が可能になることが明らかとなった^{1, 9, 12)}。すなわち、我々が通常行っている人工培地を用いた菌数測定法では、人体に入り実際に病原体となる菌の数を把握できない恐

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市北安東 4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-Ando, Shizuoka, 420-8637, Japan)

表1 *C. jejuni* 検出用プライマーおよび蛍光標識プローブ

プライマー, プローブ	塩基配列 (5'→3')	標識色素 (部位)	位置	方向
CJMA-L	GTCGATGTGAATTTTAATGCG	-	486-506	Forward
CJMA-R	GCATCTTGAGTTGCTCCATAA	-	617-637	Reverse
CJMA-Flu	CTCACATAAGGTGAATTTTGATCGTTATTGTCAA	FITC (3')	559-592	Reverse
CJMA-LR6	CACAACCTATTCTCTAGCTTCAAGTTCTTGTTTT	LcRed640 (5')	524-557	Reverse

れもある。そこで、今回は、迅速に VBNC 状態の菌も測定できる方法として、リアルタイム PCR 法の開発を試みた。また、市販鶏肉について、リアルタイム PCR 法と培養による菌数測定法を用いて測定菌数を比較し、リアルタイム PCR 法の有用性を検討した。

材料および方法

1 供試菌株、培地および培養法

リアルタイム PCR 法のプライマーとプローブの特異性試験には 2001~2003 年に静岡県で分離された *C. jejuni* 11 株を用いた。陰性コントロールとしては、1999~2003 年に静岡県で分離された *C. coli* 5 株, *C. upsaliensis* 2 株, *C. lari* 2 株, *C. helveticus* 2 株, *Helicobacter canis* 2 株, *Escherichia coli* 2 株, *Salmonella Enteritidis* 2 株, *Vibrio parahaemolyticus* 2 株および *Aeromonas hydrophila* 1 株を用いた。各試験菌は、適切な選択培地で培養後、ブレインハートインフュージョン寒天培地 (Difco) で 37°C, 18~24 時間培養し、DNA 抽出用試料とした。なお、*Campylobacter* 属菌と *Helicobacter* 属菌は微好気 (O₂ 5%, CO₂ 10%, N₂ 85%) で、他の菌は好気状態で培養した。

2 DNA 抽出

平板上の供試菌を 1 μl Inoculating Loop (Nunc) でかきとり、1.5ml マイクロチューブ中で蒸留水 200 μl に浮遊させた。このチューブをドライサーモユニット (ダイテック) で 100°C, 10 分加熱後、15,000 rpm で 5 分遠心し、上清をテンプレート DNA として用いた。なお、これらの試料の DNA 濃度を吸光度計 (SmartSpec 3000; Bio-Rad) を用いて測定した。また、4°C 長期保存実験の *C. jejuni* PBS(-) 浮遊液についても、各検体 100 μl を同様の方法で加熱、遠心し、テンプレート DNA を作製した。

市販鶏肉培養実験では、鶏肉検体のボルトン増菌培地乳剤 1ml あるいは検量線作成用 *C. jejuni* の同培地浮遊液の 1.1ml を 1.5ml マイクロチューブに入れ、15,000 rpm で 5 分遠心し、上清を除去した後、PBS(-) 200 μl で再浮遊させた。この浮遊液について QIAamp DNA Mini Kit (キアゲン) を用いて、マニュアルに従い DNA の抽出を行った。

3 リアルタイム PCR 用プライマーおよびプローブ

C. jejuni 81116 株の *mapA* 遺伝子の塩基配列 (GenBank Accession No. X80135)¹³⁾ を参考に、本遺伝子の 152 bp を増幅するプライマー対とその内側の塩基配列に対応する 2 種類のプローブを設計した (表 1)。両プローブは、1 塩基離れた状態で標的遺伝子に接合するよう設計し、CJMA-Flu の 3'末端と CJMA-LR6 の 5'末端に、それぞれ、FITC および LcRed640 の蛍光色素を標識した。なお、CJMA-LR6 の 3'末端側はリン酸化を行った。

4 リアルタイム PCR 法

リアルタイム PCR は、LightCycler (Roche) を用いて、ハイブリダイゼーションプローブ法により行った。LightCycler FastStart DNA Master Hybridization Probes 10 倍濃縮液 (Roche) 2 μl, MgCl₂ 4mM, プライマー各 0.5 μM, プローブ各 0.2 μM およびテンプレート DNA 2 μl を蒸留水に添加し、総量 20 μl としたものを専用キャピラリーに入れ、遠心後、LightCycler 本体にセットした。サーマルサイクリングは、95°C, 10 分加熱後、95°C・5 秒→60°C・10 秒→72°C, 15 秒を 45 サイクル行った。実験の結果は、LightCycler Software Ver. 3.5 により解析した。

5 4°C に長期保存した *C. jejuni* 菌液の菌数測定

静岡県の腸炎患者由来の *C. jejuni* S02236 株をブルセラブロスで微好気培養 (42°C, 18 時間) し、培養液を 3,000 rpm で 15 分遠心後、沈渣を PBS(-) で再浮遊させ、実験用菌液とした。この菌液を 10ml ずつ 6 本の 15ml 遠心管に分注し、4°C に保存した。分注直後および 1 週毎に 5 週目まで、1 本ずつ *C. jejuni* 菌数を測定した。

全菌数の測定は次のとおり行った。蒸留水で 4 倍希釈した菌液 5 μl をスライドガラスの 1cm×2cm の枠内に広げ、自然乾燥後、火炎固定を行った。フクシン染色液 (日水製薬) で 5 分染色後、光学顕微鏡を用いて 1,000 倍の視野内 (20,000 μm²) の菌数を 10~20 視野について計測し、1ml 当たりの菌数を算出した。

生菌数は、菌液 100 μl を LIVE/DEAD BacLight Bacterial Viability Kits (Molecular Probes) を用いて染色後、蛍光顕微鏡 (UV フィルター) を用いて 1,000 倍で 200~300 の菌について生菌数 (緑色) と死菌数 (赤

表2 リアルタイムPCR法の特異性 (各菌株のDNAの増幅が確認されたサイクル数)

菌種	菌株数	由来						DNA増幅が確認されたサイクル数			
		患者	イヌ	ネコ	鶏肉	カキ	河川水	≤30	31~40	41~45	増幅なし
<i>Campylobacter jejuni</i>	11	10			1			11			
<i>Campylobacter coli</i>	5	4			1				1	4	
<i>Campylobacter upsaliensis</i>	2		2							2	
<i>Campylobacter lari</i>	2					1	1			2	
<i>Campylobacter helveticus</i>	2		2							2	
<i>Helicobacter canis</i>	2		1	1						2	
<i>Escherichia coli</i>	2	2							1	1	
<i>Salmonella Enteritidis</i>	2	2								2	
<i>Vibrio parahaemolyticus</i>	2	2								2	
<i>Aeromonas hydrophila</i>	1	1								1	

色)を計測し、生菌の比率と全菌数から1ml当たりの生菌数を算出した。

培養可能菌の計測は、菌液をPBS(-)で10倍段階希釈し、各希釈の100 μ lをそれぞれ血液寒天培地にコンラージ棒を用いて塗抹し、37 $^{\circ}$ Cで48時間、微好気培養後、平板上の集落数から菌数を算出した(直接塗抹法)。

リアルタイムPCR法による菌数測定は以下のとおり行った。培養直後の*C. jejuni* S02236株のPBS(-)浮遊液(3.1 \times 10⁸ CFU/ml)をPBS(-)で10倍段階希釈し、各希釈液から抽出されたテンプレートDNAについてリアルタイムPCR法を実施し、LightCycler Software Ver. 3.5により検量線を作成した。各菌液の結果をこの検量線と比較することで菌数を算出した。

6 鶏肉増菌培養液における*C. jejuni*菌数測定および通常のPCR法による*C. jejuni*の確認

市販鶏肉(もも肉)10検体の各25gと馬脱繊維血5%加ボルトン増菌培地(Oxoid)100mlをストマッカー用の袋に入れ、ストマッキングを1分間行った。検体乳剤原液をボルトン増菌培地で希釈した10倍液、100倍液を中試験管に10mlずつ各3本に入れ、42 $^{\circ}$ Cで24時間、微好気培養を行った。この培養液の1白金耳量をCCDA培地に塗抹し、42 $^{\circ}$ Cで48時間微好気培養を行い、MPN(most probable number)3本法の菌数表から菌数を計算した(MPN法)。また、乳剤原液をPBS(-)で10倍段階希釈し、その0.2mlをコンラージ棒でCCDA培地へ塗抹後、42 $^{\circ}$ Cで48時間微好気培養を行い、平板上の集落数からカンピロバクター菌数を算出した(直接塗抹法)。

リアルタイムPCR法による菌数測定は以下のとおり行った。培養直後の*C. jejuni* S02236株のブルセラブross培養液(1.4 \times 10⁸ CFU/ml)を蒸留水で10倍段階希釈し、各希釈液100 μ lとボルトン増菌培地1mlを1.5mlマイクロチューブ内で混合後、調製したテンプレート

DNAについてリアルタイムPCRを実施し、LightCycler Software Ver. 3.5により検量線を作成した。各検体のリアルタイムPCRの結果をこの検量線と比較し、菌数を算出した。

残りの検体乳剤は、42 $^{\circ}$ Cで微好気培養し、5時間後と20時間後に培養前の検体と同様の方法で直接塗抹法とリアルタイムPCR法により菌数を測定した。

鶏肉の20時間培養液について*C. jejuni*の増殖を確認するために、リアルタイムPCR用に作製したテンプレートDNAを用いてGonzalesら³⁾の*C. jejuni*の*ceuE*遺伝子を標的としたPCR法を実施した。

結果

1 リアルタイムPCRの特異性と感度

10菌種30株(DNA量:8.6~136.9ng/ml)について実施したリアルタイムPCR法の結果を表2に示す。検体として用いた*C. jejuni*11株は、すべてこのリアルタイムPCR法で30サイクル以内にDNAが増幅されたが、他種の19株については40サイクル以内での反応がみられなかった。しかし、40~45サイクルの間で、*C. coli*1株と*E. coli*1株でDNAの増幅がみられた。

C. jejuni PBS(-)浮遊液の10倍段階系列を試料としてリアルタイムPCR法の感度を調べたところ、10² genome equivalents(GE)/mlの濃度の検体までは、40サイクル以内でDNA増幅が明確に確認された(図1)。

2 4 $^{\circ}$ C保存した*C. jejuni*菌液の経時的菌数変動

4 $^{\circ}$ C保存の*C. jejuni* PBS(-)浮遊液の1週間毎の全菌数、生菌数、培養可能菌数およびリアルタイムPCR測定菌数を図3に示す。全菌数は、実験開始時から5週目まで1.1~1.9 \times 10⁸/mlでほとんど変動はみられなかった。生菌数は、4週目までは1 \times 10⁸/ml前後で推移したが、5週

目に 7.6×10^6 /ml まで減少した。血液寒天で培養可能な菌数は、2週目で降急激に減少し、4週目に培養不能となった。リアルタイムPCR測定菌数は、 $7.8 \times 10^7 \sim 1.1 \times 10^8$ GE/ml, でほとんど変動はなく(図2), 全菌数と類似した値であった。

3 鶏肉増菌培養における経時的な *C. jejuni* 菌数の変動

10検体中5検体からMPN法で*C. jejuni*が分離され($10^2 \sim 10^3$ MPN/100g台), これら5検体においては, 20時間後に本菌が 10^7 CFU/g 台に増殖していることが, 直接塗抹法で確認された(表3)。なお, 増菌培養前に直接塗抹法により *C. jejuni* が検出されたのは, MPN法で 10^3 MPN/100g 台の3検体のみであった。

リアルタイムPCR法では, 培養前に7検体から $10^2 \sim 10^3$ GE/g 台の菌数が確認されたが, このうち増菌培養に伴い明確な菌数増加がみられたのは, 培養法で本菌が確認された5検体のみであった。培養法では陰性であったNo.5の検体は, リアルタイムPCR法においても培養前は 1.0×10^2 GE/g であったが, 20時間培養後の菌数は 2.6×10^5 GE/g と増加した。リアルタイムPCR法において菌数の経時的な増加がみられた検体は, 5時間培養後が $10^3 \sim 10^5$ GE/g, 20時間培養後が $10^5 \sim 10^9$ GE/g であり, 直接塗抹法に比べ菌数が多く計測される場合が多かった。

20時間培養後の培養液についてGonzalesらのPCR法を実施したところ, リアルタイムPCR法で増菌が確認された6検体で*C. jejuni*のDNAの増幅が確認された。

考 察

リアルタイムPCR法は, 1サイクル毎にアニーリング

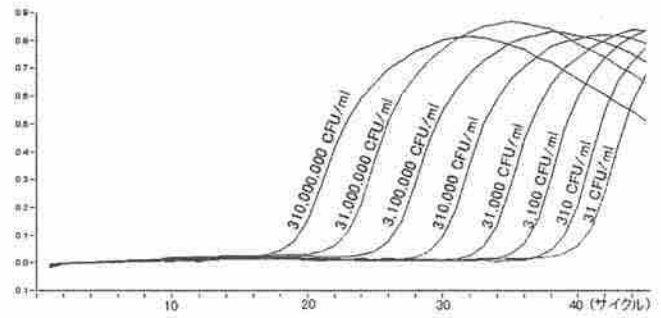


図1 *C. jejuni* PBS(-)浮遊液(10倍段階希釈)のリアルタイムPCR法によるDNAの増幅

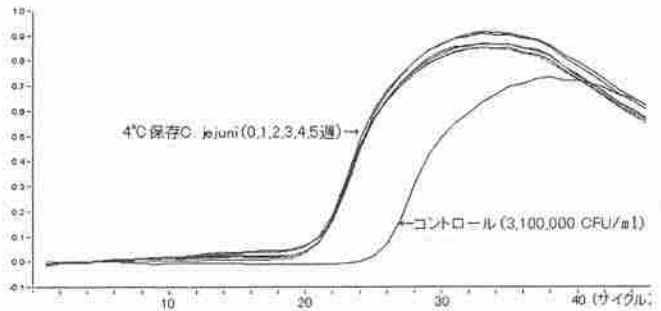


図2 4°C保存した*C. jejuni*菌液のリアルタイムPCR法によるDNA増幅

またはエクステンション終了時の蛍光強度を測定することでリアルタイムに増幅DNAの量を測定できるシステムで, CYBR Green法, TaqManプロンプ法, ハイブリダイゼーションプロンプ法などの種類がある²⁾。今回, 試みたハイブリダイゼーションプロンプ法は, 1組のプライマーと2本の蛍光色素標識プロンプを使用する方法であることから, 特異性は非常に高い。*C. jejuni*を対象と

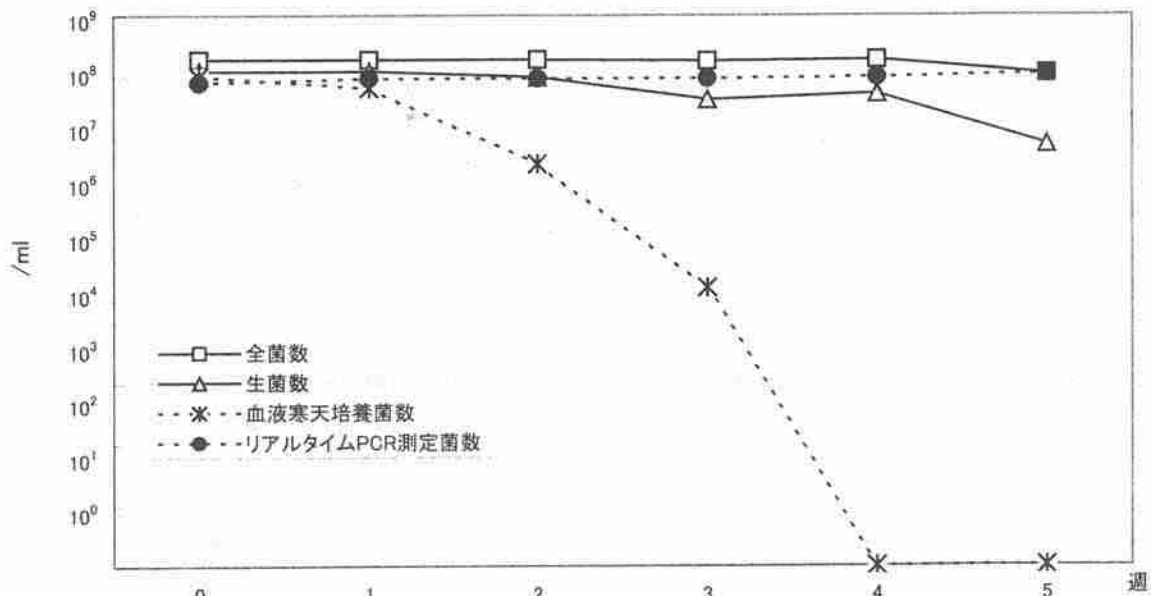


図3 4°C保存した*C. jejuni*の経時的菌数変化

表3 市販鶏肉の増菌培養におけるカンピロバクター菌数の経時的変化

No.	MPN法 (MPN/100g)	直接塗抹法 (CFU/g)			リアルタイムPCR法 (GE/g)			PCR法
	培養前	培養前	5 h 培養	20 h 培養	培養前	5 h 培養	20 h 培養	20 h 培養
1	4.7×10^2	-	1.0×10^2	4.3×10^7	2.1×10^3	2.9×10^5	2.6×10^9	P
2	1.2×10^3	2.5×10^1	2.0×10^2	3.8×10^7	1.5×10^3	5.5×10^4	2.7×10^6	P
3	-	-	-	-	-	-	-	N
4	2.2×10^2	-	2.5×10^1	1.3×10^7	2.4×10^3	1.9×10^4	9.0×10^5	P
5	-	-	-	-	-	4.1×10^3	2.6×10^5	P
6	-	-	-	-	8.5×10^2	9.5×10^2	6.0×10^2	N
7	-	-	-	-	1.1×10^3	6.0×10^2	4.3×10^2	N
8	-	-	-	-	-	-	-	N
9	1.2×10^3	2.5×10^1	2.0×10^2	2.2×10^7	7.0×10^3	3.9×10^4	5.0×10^8	P
10	5.5×10^3	2.5×10^2	2.2×10^3	6.0×10^7	2.0×10^3	1.5×10^4	1.4×10^9	P

- : MPN法 (<15MPN/100g), プレート法 (<25CFU/g), リアルタイムPCR (<100GE/g)

P: 陽性, N: 陰性

したリアルタイム PCR 法に関しては Nogva ら⁶⁾ および Sails ら¹⁰⁾ の報告があるが, これらはいずれも TaqMan プローブ法であり, ハイブリダイゼーションプローブ法を応用したものとしては本報告が初めてのものである。

今回は, *C. jejuni* の *MapA* 遺伝子を標的としたが, 本遺伝子は本菌の膜タンパクをコードしており¹³⁾, この領域を標的とした PCR 法は種特異性が高いことが報告されている^{7, 13)}. 今回のリアルタイム PCR 法も, 特異性は高かったが, 40 サイクル以上になるとまれに非特異的な反応が起こることが示唆された。

4°C 保存下で *C. jejuni* は, 4 週間目に培養不能となったが, この時点でもほとんどの菌が VBNC 状態で生存していることが明らかとなった. Cappelier ら¹⁾ が行った類似の実験でも, *C. jejuni* が人工培地で培養不能となった 3 週目で, 3/4 前後の菌が生存していることが染色法で確認され, 30 日後の菌液を発育鶏卵で培養することで人工培地での発育能が回復した. これらのことから, *C. jejuni* は低温化に置かれた状態では, 長期間 VBNC 状態を保ち, 生体内に侵入した際の病原性は維持されているものと思われる. 今回は, VBNC 状態の *C. jejuni* も含め定量的に検出できる方法としてリアルタイム PCR 法を検討したが, 生菌 (VBNC 状態を含む) だけでなく死滅菌も含めた菌数が計測されることが確認された. したがって, 食中毒の調査にあたり, 採取した保存食の喫食当時の汚染菌数を推測することに関しては, 有効な手段であると思われる。

市販鶏肉 10 検体の増菌培養液を試料とした実験では, 培養法で *C. jejuni* が検出されたのは 5 検体であったが, リアルタイム PCR 法では 6 検体で菌の経時的な増殖が確認された. リアルタイム PCR 法において培養法の結果が食い違った 1 検体は, 確認のために行った通常の PCR 法

においても DNA の増幅が確認されたことから培養液中での本菌の増殖は起こっていたものと思われるが, 雑菌の増殖速度が速く, 培養液を接種した CCDA 培地上では本菌が確認できなかったことが考えられる。

C. jejuni が分離された鶏肉検体の菌数は, リアルタイム PCR 法の計測値が MPN 法のそれより 36~583 倍, 優っていた. また, リアルタイム PCR 法のみで 10^2 GE/g 以上の菌が計測された 2 検体は, 増菌培養後も菌数の増加はみられなかった. これらのことから, 食鳥処理場等で鶏肉に付着した *C. jejuni* は, 市販鶏肉として店頭に並ぶ時点までに, 大半の菌が VBNC 状態になり, 人工培地を用いた菌数計測では, 実際の公衆衛生上のリスク評価が困難であると思われる。

今回は短時間でサーマルサイクリングが可能な LightCycler を用いたので, DNA 抽出も含めた処理時間は, 菌液の場合が約 1 時間, 鶏肉検体の場合が約 2 時間と非常に迅速に結果を出すことができた. 鶏肉の培養前の検体のみでは, リアルタイム PCR 法の特性上 (死滅菌にも反応), 検体中の培養可能菌の有無を把握できないが, 本菌が分離された検体では, 5 時間増菌培養液のリアルタイム PCR 法での菌数は, 培養前に比べ 5 倍以上増加していた. したがって, 培養前と 5 時間増菌培養後の培養液についてリアルタイム PCR 法で菌数を計測することで, 食品中の *C. jejuni* 培養可能菌の有無を約 7 時間で確認することが可能となり, 食中毒発生時に原因食品を究明する際には, 大変有効な手段となり得るものと思われる. 今後は, 食中毒患者の糞便材料についても本法を用い, 迅速な直接定量検出法として応用できるか検討していきたい。

文 献

- 1) Cappelier, J. M. et al.: Recovery in embryonated eggs of viable but nonculturable *Campylobacter jejuni* cells and maintenance of ability to adhere to HeLa cells after resuscitation, *Appl. Environ. Microbiol.*, **65**, 5154-5157(1999)
- 2) Franklin, R. et al.: Rapid cycle real-time PCR methods and applications, 3-27, Springer, Berlin(2002)
- 3) Gonzales, I. et al.: Specific identification of the enteropathogens *Campylobacter jejuni* and *Campylobacter coli* by using a PCR test based on the *ceuE* gene encoding a putative virulence determinant, *J. Clin. Microbiol.*, **35**, 759-763 (1997).
- 4) 川森文彦他：カンピロバクターの生態および検出方法に関する研究，静岡県環境衛生科学研究所報告，**45**，5-11(2002)
- 5) 国立感染症研究所：＜特集＞カンピロバクター腸炎 1995～1998，病原微生物検出情報，**20**，107-108 (1999)
- 6) Nogva, H. K. et al.: Application of 5'-nuclease PCR assay in evaluation and development of methods for quantitative detection of *Campylobacter jejuni*, *Appl. Environ. Microbiol.*, **66**, 4029-4036(2000)
- 7) On, S. L. W. et al.: Evaluation of 11 PCR assays for species-level identification of *Campylobacter jejuni* and *Campylobacter coli*, *J. Clin. Microbiol.*, **41**, 330-336(2003)
- 8) Rollins, D. M. et al.: Viable but nonculturable stage of *Campylobacter jejuni* and its role in survival in the natural aquatic environment, *Appl. Environ. Microbiol.*, **52**, 531-538(1986)
- 9) Saha, S. K. et al.: Recovery of injured *Campylobacter jejuni* cells after animal passage, *Appl. Environ. Microbiol.*, **57**, 3388-3389(1991)
- 10) Sails, A. D. et al.: A real-time PCR assay for the detection of *Campylobacter jejuni* in foods after enrichment culture, *Appl. Environ. Microbiol.*, **69**, 1383-1390(2003)
- 11) 静岡県健康福祉部：平成 14 年 静岡県の食中毒，37-45，静岡県健康福祉部食品衛生室，静岡 (2003)
- 12) Stern, N. J. et al.: Colonization of chicks by non-culturable *Campylobacter* spp., *Lett. Appl. Microbiol.*, **18**, 333-336(1994)
- 13) Stucki, U. et al.: Identification of *Campylobacter jejuni* on the basis of a species-specific gene that encodes a membrane protein, *J. Clin. Microbiol.*, **33**, 855-859(1995)

静岡県で分離されたA型インフルエンザウイルスの ノイラミニダーゼ (NA) 亜型の型別

微生物部 ウイルススタッフ 佐原啓二, 稲吉 恵, 三輪好伸
杉枝正明, 倉重英明

Neuraminidase Subtyping of Human Influenza A Viruses
Isolated from Clinical Samples in Shizuoka Prefecture

Keiji SAHARA, Megumi INAYOSHI, Yoshinobu MIWA,
Masaaki SUGIEDA and Hideaki KURASHIGE

A型インフルエンザウイルスのNA亜型の型別法として、一般のウイルス検査室で実施困難なNI試験に代わる実用的な方法を導入するため、RT-PCR法について検討した。その結果、既報のプライマー (N1型用3種, N2型用3種, N3型1種) および今回著者らが考案したプライマーはいずれも型別に有用であることが分った。この方法を応用して、2001/2002, 2002/2003および2003/2004シーズンに静岡県内で分離されたA型インフルエンザウイルス205株のNA亜型を調べた結果、A/H1型の31株は全てN1型, A/H3型の174株は全てN2型であり、リアソータントウイルス (A/H1N2型, A/H3N1型) は検出されなかった。

Key words: 地域疫学調査, インフルエンザウイルス, ノイラミニダーゼ亜型別, プライマー, RT-PCR
community surveillance, influenza virus, neuraminidase subtyping, primer, RT-PCR

はじめに

わが国では地方衛生研究所が中心となり、毎年数千株のインフルエンザウイルス分離が報告されている。分離ウイルスは、赤血球凝集阻止 (HI) 試験によりヘマグルチニン (HA) 亜型が決定されるが、ノイラミニダーゼ (NA) 亜型はノイラミニダーゼ阻止 (NI) 試験の手技が煩雑であり、特異性の高い抗血清の入手が困難である等の理由で、一般のウイルス検査室では実施されていない。現在ヒトの間で流行しているA型インフルエンザウイルスは、Aソ連型 (A/H1N1型) とA香港型 (A/H3N2型) の2種類とされているが、実際にはHA型別を実施しているのみでNA型別は推定しているに過ぎない。

国内では1999/2000シーズン以降、A/H1N1型と

A/H3N2型ウイルスが同時に流行する状況が続いたことから、異なる亜型間で遺伝子分節の交雑を起こしたリアソータントウイルス (A/H1N2型あるいはA/H3N1型) の出現が懸念されていた。最近になって、横浜市で分離されたウイルス2株がA/H1N2型と報告され¹⁾、国内でのリアソータントウイルスの存在が明らかとなり、分離ウイルスのNA型別の重要性が増してきた。

本研究では、手技が煩雑で、一般のウイルス検査室で実施困難なNI試験に代わる実用的な方法として、RT-PCR法による型別法を検討した。また、この方法を応用して、静岡県で分離されたA型インフルエンザウイルスのNA亜型を決定し、県内におけるリアソータントウイルスの動向を調べた。

材料および方法

1 RT-PCR法によるNA亜型の型別法の検討

1) 供試ウイルス

既にNA亜型が判明しているウイルス株, A/Beijing/262/95 (H1N1), A/Sydney/5/97 (H3N2), A/duck/Shizuoka/39/2002 (H5N3), B/Mie/1/93およびB/Shangdong/

表1 A型インフルエンザウイルスの各種NA型別用プライマー

標的 遺伝子	プライマーの出典	位置	増幅産物 (bp)	塩基配列
N1	著者ら	1-20	529	5'-AGCAAAAGCAGGAGTTTAAA-3'
		510-529		5'-TATGGAGACGGAGCTTCACC-3'
	Kawakami C ¹⁾	1-24	1124	5'-AGCAAAAGCAGGAGTTAAAATGA-3'
		1101-1124		5'-TCTAAGTCTGTTACTTTTAGTCCT-3'
	Zhang WD ²³⁾	550-570	708	5'-TTGCTTGGTCAGCAAGTGCA-3'
		1239-1257		5'-TTAGCTCAGGATGTTGAACG-3'
Li J ⁴⁾	261-282	535	5'-ACTTCAGTGACATTAGCCGGCA-3'	
	772-795		5'-CGATCTTAAAAATTCTGTATG-3'	
N2	著者ら	1-20	569	5'-AGCAAAAGCAGGAGTGAA-3'
		550-569		5'-TACCAGGTCGAGTTCAACAG-3'
	Kawakami C ¹⁾	1-24	777	5'-AGCAAAAGCAGGAGTGAAAATGAA-3'
		754-777		5'-TTAGTATCAGCTTTTCTGAAGCA-3'
	Zhang WD ²³⁾	364-383	615	5'-GGTGACGAGAGAACCYYATG-3'
		959-978		5'-CCTGAGCACATAACTGGA-3'
Li J ⁴⁾	475-492	463	5'-AACCCCTTATCGAACCCCT-3'	
	904-937		5'-ATTTATATCTACGACCCGGCTATT-3'	
N3	Hoffmann E ⁵⁾	1-29	1420	5'-TATTCTCTCAGGGAGCAAAAGCAGGTGC-3'
		1400-1420		5'-AGTAGAAACAAGGTGCTTTTT-3'

7/97の5株を供試した。A/duck/Shizuoka/39/2002 (H5N3) は発育鶏卵の漿尿液、その他はMDCK細胞の上清を用いた。

2) RT-PCR法

ウイルスからのRNAの抽出は、QIAamp Viral RNA Mini kit (Qiagen) により実施した。RT-PCRはAccess Quick RT-PCR System (Promega) を用い、プライマーは既報のN1型とN2型検出用の特異的プライマーペア各3種類^{1)~4)}とN3型検出用のペア1種類⁵⁾を用いた(表1)。サーマルサイクラーはAstec PC708 N-TYP1を用い、温度条件は、各原著論文を参考にして各々設定した。

3) 新たなプライマーの設定

ジーンバンクに登録されているNA塩基配列から、N1型はA/H1N1型4株のNA遺伝子cDNAの塩基配列について、N2型についてはA/H2N2型の2株およびA/H3N2型12株のNA遺伝子cDNAの塩基配列アライメントを作成して、新たなプライマーをデザインした(表1)。

2 静岡県で分離されたA型インフルエンザウイルスのNA型別の型別

1) 供試ウイルス

静岡県環境衛生科学研究所において2001/2002シーズンに分離され、HI試験により同定されたA/H1型31株およびA/H3型25株、2002/2003シーズンに分離されたA/H3型49株、2003/2004シーズンに分

離されたA/H3型100株、計205株を供試した。

2) RT-PCR法

ウイルスからのRNAsの抽出は、1件あたりの試葉単価を考慮してIsogen-LS(日本ジーン)を用いた。RT-PCRはAccess Quick RT-PCR System (Promega) を用い、プライマーは表1に示したN1型とN2型検出のための特異的プライマーペア4種を適宜用いた。サーマルサイクラーはAstec PC708 N-TYP1を用い、温度条件は、48°C・45分間で逆転写反応後、94°C・2分間、35サイクル(94°C・10秒間、55°C・10秒間、65°C・1分間)、65°C・4分間で終了した。

結果

1 RT-PCR法によるNA型別の型別法の検討

N1型用プライマー各4種についてRT-PCRを行った結果、A/Beijing/262/95 (H1N1) に対して、各々期待される位置に増幅バンドが検出され、他の4株に対して非特異的バンドは検出されなかった(図1A-D, 表2)。

N2型用プライマー各4種については、A/Sydney/05/97 (H3N2) に対して各々期待される位置に増幅バンドが検出され、他の4株に対して非特異的バンドは検出されなかった(図1A-D, 表2)。

N3型用プライマーは、A/duck/Shizuoka/39/2002 (H5N3) に対して1420bp付近に増幅バンドが検出され、他の4株に対して非特異的バンドは検

出されなかった (図1E, 表2)。

2001/2002シーズンに分離されたA/H1型31株は

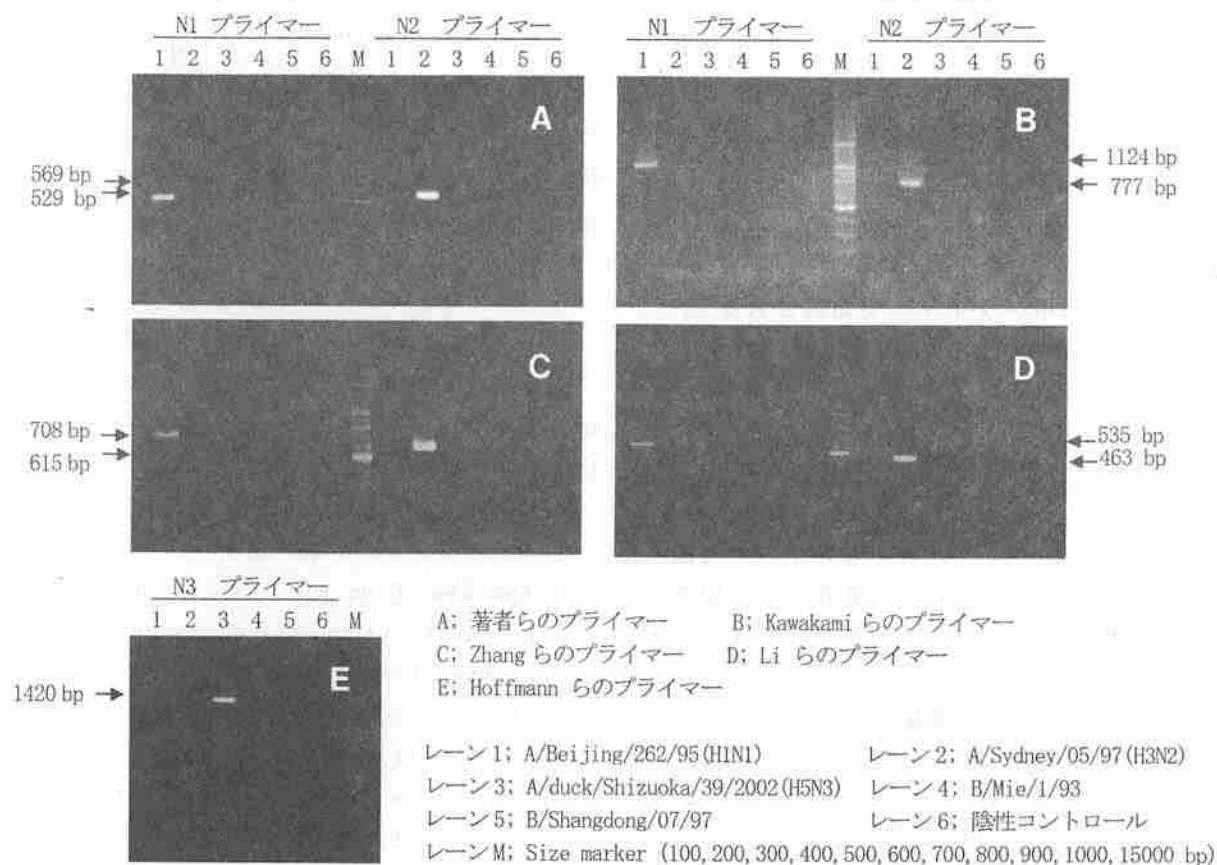


図1 NA亜型の型別プライマーを用いたRT-PCR法による泳動像

表2 NA亜型の型別プライマーを用いたRT-PCR法による検出結果

標的遺伝子	プライマーの出典	A/Beijing/262/95 (H1N1)	A/Sydney/05/97 (H3N2)	A/duck/Shizuoka/39/2002 (H5N3)	B/Mie/1/93 (ビクトリア系統)	B/Shangdong/07/97 (山形系統)
N1	著者ら	+	-	-	-	-
	Kawakami C ¹⁾	+	-	-	-	-
	Zhang WD ²⁾³⁾	+	-	-	-	-
	Li J ⁴⁾	+	-	-	-	-
N2	著者ら	-	+	-	-	-
	Kawakami C ¹⁾	-	+	-	-	-
	Zhang WD ²⁾³⁾	-	+	-	-	-
N3	Li J ⁴⁾	-	+	-	-	-
N3	Hoffmann E ⁵⁾	-	-	+	-	-

2 静岡県で分離されたA型インフルエンザウイルスのNA亜型の決定

全てN1用プライマーで期待される位置に増幅バンドが検出され、N1型と判定された。また2001/2002~2003/2004シーズンに分離されたA/H3

表3 静岡県で分離されたA型インフルエンザウイルスのRT-PCR法によるNA型別結果

NA型別	2001/2002シーズン		2002/2003シーズン		2003/2004シーズン		計
	A/H1	A/H3	A/H1	A/H3	A/H1	A/H3	
N1	31	0	0	0	0	0	31
N2	0	25	0	49	0	100	174
計	31	25	0	49	0	100	205

型の143株は全てN2用プライマーで期待される位置に増幅バンドが検出され、N2型と判定された(表3)。

考 察

今回供試したNA検出用プライマー(N1型用3種、N2型用3種、N3型1種)は、いずれもNA型別が可能であることが確認された。また、著者らが今回考案したプライマーもN1型とN2型の型別に有用であることが分った。

今回採用した方法は、原著論文の一部を改変してPCR反応設定時間を短くしたり、RT-PCRにおいてワンステップPCRキットを用いたりした。これらの最新の試薬類を採用することで、より短時間で精度の高い検査が可能であることも分った。

2002年2月5日に横浜市の中学校で起きた集団かぜ患者2名から分離されたウイルスがA/H1N2型であったことが報告され、国内においてA/H1N1型とA/H3N2型のリアソータントウイルスの存在が明らかとなった¹⁾。静岡県では、1999/2000シーズン、2000/2001シーズンおよび2001/2002シーズンにおいて、A/H1N1型とA/H3N2型ウイルスが同時に流行する状況が続いたことから、リアソータントウイルスの出現が懸念されていた。今回の検査において、2001/2002～2003/2004シーズンの静岡県で分離されたA型インフルエンザウイルスは、A/H1N1型が31株、A/H3N2型が174株であり、リアソータントウイルス(A/H1N2型、A/H3N1型)は検出されなかったが、今後も監視を継続する必要があるものと考えられる。

近い将来、高病原性鳥インフルエンザウイルス(A/H5N1型、A/H7N7型、A/H9N2型など)の侵入が予測されている。今回検討したRT-PCR法によるNA亜型の型別法を日常検査に導入することは、ヒトインフルエンザに紛れてこれらのウイルスが侵入した場合、迅速なウイルス解析が可能となり、蔓延防止に役立つものと思われる。

謝 辞

プライマー設定についてご教示頂いた名古屋市立大学医学部ウイルス学教室中島節子先生に深謝します。

文 献

- 1) Kawakami C et al.: Isolation of influenza A/H1N2 viruses from an outbreak in Yokohama city during the 2001-2002 influenza season in Japan, *Jpn J Infect Dis*, **56**, 110-113 (2003)
- 2) Zhang WD et al.: Detection of identification of human influenza viruses by the polymerase chain reaction, *J. Virol. Methods*, **33**, 165-189 (1991)
- 3) Takao, S. et al.: Neuraminidase subtyping of human Influenza A viruses by RT-PCR and its application to clinical isolates, *Jpn. J. Infect. Dis.*, **55**, 204-205 (2002)
- 4) Li J et al.: Typing and subtyping influenza virus using DNA microarrays and multiplex reverse transcriptase PCR, *J. Clin. Microbiol.*, **39**, 696-704 (2001)
- 5) Hoffmann E et al.: Universal primer set for the full-length amplification of all influenza A viruses, *Arch. Virol.*, **146**, 2275-2289 (2001)

HIV 感染症の検査法についての検討

—HIV DUO のスクリーニング検査における有用性と

抗体陽性検体の遺伝子検査結果の解析—

微生物部 ウイルススタッフ 稲吉 恵, 佐原 啓二, 三輪 好伸,

杉枝 正明, 倉重 英明

Evaluation of Immunological and Genetical Diagnosis Methods for Human immunodeficiency virus(HIV) Infection

Megumi INAYOSHI, Keiji SAHARA, Yoshinobu MIWA,
Masaaki SUGIEDA and Hideaki KURASHIGE

HIV スクリーニング検査法としてバイダス HIV DUO を使用し, その有用性について検討した. その結果, 2141 件中 44 件が DUO で弱陽性から陽性を示したため, さらに抗原検査および遺伝子検査を行い, 10 件が陽性, 34 件が DUO による偽陽性であると判定した. DUO は精度管理上優れた実用的な検査法であるが, 偽陽性の頻度が 1.6% と比較的高かった. DUO に抗原検査法のバイダス HIVp24 II と遺伝子検査法のアンプリコアを併用することで特異性の問題も解決でき, より正確な結果を迅速に通知できる検査体制ができたと考える. また, 感染者のステージを明らかにするため, 陽性 10 件について遺伝子検査を行った. その結果, RNA 量は $5.5 \times 10^2 \sim 5.2 \times 10^5$ コピー/ml であった. すべての検体が, 感染から抗体産生までの十分な時間が経っている無症候期の状態であるが, 内 4 件は RNA 量が標準的な治療開始基準を超えており, 早期に治療を開始する必要があると考えられた.

Key words: HIV, スクリーニング検査, 遺伝子検査

Human immunodeficiency virus(HIV), screening test, genetic diagnosis

はじめに

国内の HIV・AIDS 報告者数は依然として増加傾向が続き^{1,2)}, 当所における検査でも陽性数が増加しており, 県や保健所のエイズ予防対策における役割は一層重要なものとなっている. 静岡県では, 検査受診者拡大のため, 平成 15 年度より HIV 保健所無料検査の夜間受付を定期的を開始したことから, 今後感染から間もない時期 (感染初期) の受診者や陽性者が増加することも考えられる. また HIV 検査法は感染性ウィンドウ期の短縮, 偽陰性をなくすため, より高感度なものへと日々改良が進んでいる^{3,4)} ことから, 当所で実施している検査について時代の変

化に即した検査体制の検討が必要である.

本研究では, 第一に効率的な方法で, より正確な結果を迅速に通知できるようにすることを目的に, HIV DUO のスクリーニング検査における有用性について検討した. 第二に HIV 検査・相談の充実をはかるため, 陽性検体について遺伝子検査を行い, 感染者のステージ (病期) を明らかにし, 保健所へ情報還元することを目的とした.

材料および方法

1 材料

2000 年 9 月より 2003 年 11 月までに, HIV 保健所無料検査を目的に, 県内 10 保健所 (2003 年 4 月からは 9 保健所) を訪れた受診者の血清 2141 件を対象とした.

2 方法

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市北安東 4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-ando, Shizuoka 420-8637, Japan)

1) 抗原抗体同時検査法

バイダス HIV DUO (ビオメリュー) を使用してスクリーニング検査を行った。DUOは反応に必要な各種試薬を封入した試薬ストリップと内壁に HIV-1 エンベロープ gp41 合成ペプチド, HIV-1 サブタイプ 0 エンベロープ gp41 合成ペプチド, HIV-2 エンベロープ gp36 合成ペプチドおよび抗 p24 マウスモノクローナル抗体を固相化したスパーよりなっており, 自動免疫蛍光測定装置で血清中の HIV-1 抗体, HIV-2 抗体, p24 抗原を検出する蛍光酵素免疫測定法 (ELFA 法) である。検体量は 200 μ l で, 測定時間は 100 分である。判定結果および測定値が相対蛍光強度 (RFV) とともにプリントアウトされる。測定値は HIV スタンダードの RFV に対する検体の RFV の比で表され, 0.35 以上が陽性, 0.25~0.35 が弱陽性, 0.25 未満が陰性と判定される。

2) 抗体検査法

ゼラチン粒子凝集 (PA) 法のジェネディア HIV-1/2 ミックス PA (富士レビオ) で抗体価の測定を行った。抗体価 2⁵ 倍以上を陽性, 2⁵ 倍未満を陰性と判定した。陽性検体についてはウエスタンブロット (WB) 法のラブロット 1, 2 (富士レビオ) により確認検査を行った。測定法は各試薬の添付説明書に従った。

3) 抗原検査法

p24 抗原の定量が可能であるバイダス HIVp24 II (ビオメリュー) を使用した。測定方法, 原理は DUO と同様であるが, スパー内壁には抗 24 モノクローナル抗体が固相化されており, p24 抗原のみを検出する。測定終了後, p24 抗原量が pg/ml 単位でプリントアウトされる。

表 2 HIV 陽性検体検査結果

No.	性別	年齢	DUO		PA	WB	p24 II	アンプリコア	RT-PCR	
			判定	測定値	抗体価	判定			(pg/ml)	(コピー/ml)
1	男	51	(+)	14.62	>2 ¹²	HIV-I	81.9	5.2×10 ⁵	(+)	(+)
2	男	47	(+)	12.5	>2 ¹²	HIV-I	<3.0	1.8×10 ⁵	(+)	(+)
3	男	46	(+)	13.11	>2 ¹²	HIV-I	<3.0	1.1×10 ⁵	(+)	(+)
4	男	29	(+)	12.00	>2 ¹²	HIV-I	<3.0	6.1×10 ⁴	(+)	(+)
5	男	59	(+)	12.29	>2 ¹²	HIV-I	<3.0	3.1×10 ⁴	(+)	(+)
6	男	47	(+)	17.75	>2 ¹²	HIV-I	<3.0	2.6×10 ⁴	(-)	(+)
7	男	28	(+)	12.83	>2 ¹²	HIV-I	4.2	7.0×10 ³	(-)	(+)
8	女	35	(+)	13.54	>2 ¹²	HIV-I	<3.0	2.4×10 ³	(-)	(+)
9	男	25	(+)	17.44	>2 ¹²	HIV-I	<3.0	1.3×10 ³	(-)	(+)
10	男	36	(+)	16.72	>2 ¹²	HIV-I	<3.0	5.5×10 ²	(-)	(-)

4) 遺伝子検査

PCR とハイブリダイゼーションを組み合わせたアンプリコア HIV-1 モニター-v1.5 (ロシュダイアグノスティックス) により RNA の定量を行った。また, QIAamp Viral RNA Mini Kit (キアゲン) により血清中の RNA 抽出後, プロテアーゼ領域とエンベロープ領域にそれぞれ特異的なプライマーを用いた RT-PCR 法により RNA の検出を行った。

結 果

1 HIV 検査数と陽性数

2000 年 9 月から 2003 年 11 月までの HIV 検査数と陽性数を (表 1) に示した。検査は 2141 件行い陽性 10 件, 陽性率は 0.47% であった。

表 1 HIV 検査数と陽性数

年度	検査数	陽性 (%)
2000*	356	1 (0.28)
2001	761	4 (0.53)
2002	575	2 (0.35)
2003*	449	3 (0.67)
計	2141	10 (0.47)

*2000 年度は 9 月から, 2003 年度は 11 月末まで

2 陽性検体検査結果

陽性検体について抗原・抗体検査と遺伝子検査を行っ

表 3 偽陽性検体検査結果

判定	DUO	PA	件数	p24 II	アンプリコア	RT-PCR (エンベロープ)	RT-PCR (プロテアーゼ)
	測定値	抗体価		陽性数/検査数	陽性数/検査数	陽性数/検査数	陽性数/検査数
(±) ~ (+)	0.25~1.22	2 ⁵	34	1/34	0/10	0/24	0/24

た結果を(表2)に示した。陽性者は10件中9件が男性であり、平均年齢は40.3歳であった。すべての検体においてDUOの測定値は12~17.75と高い値を示し、PA法による抗体価は2¹²倍以上、WB法によりHIV-1抗体が確認された。p24抗原測定では1件が81.9pg/mlと高値を示し、1件は4.2pg/mlであったが、その他8件は3.0pg/ml以下の検出限界以下を示した。アンプリコアではすべての検体からRNAが検出され、RNA量は10²~10⁵コピー/mlの範囲であった。RNA量が2.6×10⁴コピー/ml以下の5件は、エンベロープ領域のRT-PCR法で陰性を示し、プロテアーゼ領域のRT-PCR法ではRNA量5.5×10²コピー/mlの1件が陰性を示した。

3 DUOによる偽陽性検体の検査結果

DUOで0.25~1.22の弱陽性または陽性であり、PA法で2⁵倍以下の陰性を示した検体は34件あった(表3)。p24抗原検査では16.5pg/mlの陽性を示したものが1件あったが、アンプリコアで陰性であったためHIV陰性と判定した。遺伝子検査として10件についてアンプリコアを、残りの24件についてエンベロープ領域とプロテアーゼ領域それぞれのRT-PCR法を行ったところいずれもRNA陰性であった。以上の結果から、34件はすべてHIV陰性であり、DUOによる偽陽性であると判定した。なお、表には示していないがPA法で2⁷倍、DUO陰性でPA法による偽陽性反応を示した検体も1件あった。

考 察

地方衛生研究所等の検査機関におけるHIVスクリーニング検査に求められることは、精度管理上優れていること、労力を減らし効率よく検査成績を出すこと、経済的であること等であると考え、DUOは抗原と抗体を同時に検出するため、他の抗体検査法より感染性ウィンドウ期をわずかながら短縮でき高感度である⁸⁾とされている。操作は極めて簡便で、検体・試薬間の汚染の心配が少ないこと、測定結果が数値としてプリントされることから、客

観性があり、精度管理上優れている。検査ごとのコントロールも必要なく、1検体のみの単独検査も可能であり、少数の検体をあつかう場合や、随時検体が搬入される場合は、試薬の無駄がなく経済的である。しかし今回の結果では、偽陽性の頻度が1.6%と比較的高かった。

一方、遺伝子検査はアンプリコア、プロテアーゼ領域RT-PCR法、エンベロープ領域RT-PCR法の順に感度が高く、血中にRNAが存在するか確認する場合には、アンプリコアを使用するのがよいと考えられた。しかし、遺伝子検査によるウィンドウ期の短縮は、抗体検査と比べ11日程度であること^{6,7)}や、RNA量が極わずかな場合偽陰性となる恐れもある⁹⁾ことから、受付時のヒアリングやスクリーニング検査結果から感染初期が疑われた検体について、抗原検査と併せ補助的に遺伝子検査を行うことが望ましいと考える。

今まではスクリーニング検査で陽性、確認検査法のWB法で陰性を示した場合、判定保留とし一定期間後に再検査を行う必要があった。今回、抗原検査と遺伝子検査を併用したことでその問題は解決でき⁹⁾、DUOはスクリーニング検査として有用であると共に、保健所への結果通知時の混乱は避けられ、迅速でより正確な結果を通知する検査体制ができたと考える。

15都道府県(北海道・宮城・茨城・埼玉・千葉・東京・神奈川・山梨・愛知・福井・大阪・兵庫・広島・愛媛・福岡)の集計によると、HIV保健所無料検査での陽性率は0.3%程度であるのに対し、今回の結果では0.47%と高い陽性率を示し、静岡県における保健所無料検査は、HIV感染診断に大きな役割を果たしていると考えられた。

HIVに感染するとまず血中にRNAとp24抗原が出現し、抗体が検出されるのは4~8週間後と言われ、抗体陽転後血中の抗体量は急激に増加する¹⁰⁾。RNAは感染後約2週間より血中に検出され10⁶~10⁹コピー/mlまで増加し、約1ヶ月頃より減少に転じる。無症候期には10³~10⁵コピー/ml程度の幅で推移し、p24抗原は検出されにくく、AIDS期に入ると再びRNAとp24抗原が増加していくと言われ

ている^{10,11)}。

陽性検体 10 件はすべて、感染から抗体産生までの十分な時間が経っている無症候期の状態であると考えられた。現在標準的な治療開始の基準は「血漿中 HIV RNA 量が 5.5×10^4 コピー/ml 以上あるいは CD4 陽性リンパ球数が $350/\mu\text{l}$ 以下であること」¹²⁻¹⁵⁾である。4 件は RNA 量が 5.5×10^4 コピー/ml 以上であり、早期に治療を開始する必要があると考えられた。特に No. 1 の検体は p24 抗原量も RNA 量も高値であり AIDS 発症の恐れもあると考えられる。陽性者 10 件のうち 4 件は夜間検査受診者であり、受診者拡大の効果は見られたと考える。さらにより多くの人が検査を受けられる環境作りを進め、感染者には早期治療と感染拡大防止のため、自らの HIV 感染状況をより早い時期に認識する機会を提供できるようにすることがエイズ予防対策上重要であると考えられる。

今後は陽性検体について、シーケンスによるサブタイプニングと薬剤耐性遺伝子検査を行い、分子疫学的アプローチにより静岡県内感染者の実態をさらに詳しく解析し、保健所へ情報を還元したい。

文 献

- 1) 厚生労働省エイズ動向委員会：平成 12 年エイズ発生動向年報(2001)
- 2) 市川誠三他：HIV 感染症疫学の現状，化学療法の領域，18，495-501 (2002)
- 3) 吉原なみ子：エイズに関する検査法の進歩，日本輸血学会雑誌，34，470-472 (1988)
- 4) 吉原なみ子：HIV 感染症の検査，総合臨床，46，465-469 (1997)
- 5) 林孝子他：HIV 抗体・抗原の同時測定試薬の検討，感染症学雑誌，73，681-688(1999)
- 6) 今井光信：HIV 感染症のウイルス診断，総合臨床，50，2698-2703(2001)
- 7) 今井光信：献血者における HIV 抗体陽性血液の解析結果とウインドウ期のリスクに関する考察，日本輸血学会雑誌，45，536-539(1999)
- 8) 千葉仁志：遺伝子検査，臨床検査，26，1414-1415(1998)
- 9) 林孝子他：蛍光免疫測定法による HIVp24 抗原検出キットの評価，感染症学雑誌，74，709-715(2000)
- 10) 内田泰斗：HIV 感染症の臨床経過と治療介入の基本，Modern Physician，22，281-285(2002)
- 11) Niu M et al.：Primary human immunodeficiency virus type 1 infection, Review of pathogenesis and early treatment intervention in humans and animal retrovirus infection, J of Infectious Disease, 168, 1490-1501(1993)
- 12) Department of Health and Human Services: Guidelines for the Use of Antiretroviral Agents in HIV-Infected Adults and Adolescents, February 4(2002)
- 13) 高橋孝：今日における HIV 治療，モダンメディア，47，200-210 (2001)
- 14) 白阪琢磨：初回治療の開始時期とそのレジメ，化学療法の領域，18，525-530 (2002)
- 15) 木村哲：最新の治療ガイドライン，Modern Physician，22，301-304(2002)

スキップ試験等の導入に関する研究 (第二報)

—スキップ試験導入のための根拠事例—

医薬品生活部 医薬食品スタッフ 小和田和宏, 栗田浩幸, 植田敦子,
上村慎子, 藤原厚子, 渡邊正幸,
浮島美之

Study on the Introduction of Periodic/Skip testing (II)

— Reasonable Grounds for the Introduction of Periodic/Skip testing —

Kazuhiro OWADA, Hiroyuki KURITA, Atsuko UETA
Mitsuko KAMIMURA, Atsuko FUJIWARA, Masayuki WATANABE
and Yoshiyuki UKISHIMA

ICHの合意を受け、平成13年厚生労働省から「新医薬品の規格及び試験方法の設定について」が通知されたが、これには定期的試験／スキップ試験等の導入、工程内試験の利用など医薬品の品質保証に関する新しい考え方が含まれている。これは「医薬品の製造工程を厳しくコントロールすることが品質保証の上で重要であり、これを活用することにより最終製品の試験検査を軽減し得る」とするものである。

本年度はスキップ試験等の導入を可能とする条件等を検討し、県内医薬品等製造所10社の協力を得て、スキップ試験等の導入のための合理的根拠作成のための事例を収集した。各社から確認試験の単純スキップ、質量偏差試験の平均値を定量値として利用する代替スキップ等の事例が収集できた。

Key words: 医薬品, 試験検査, スキップ試験, 定期的試験, 工程内試験

Drugs, Analysis and testing, Skip testing, Periodic testing, In-process testing

はじめに

平成13年5月、厚生労働省から「新医薬品の規格及び試験方法の設定について」が通知された¹⁾。このガイドラインには定期的試験／スキップ試験等(以下、スキップ試験等と略す)の導入、工程内試験の利用など医薬品の品質

保証に関する新しい概念が含まれている。この考え方は「医薬品の製造工程を厳しくコントロールすることが品質保証の上で重要であり、これを活用することにより最終製品の試験検査を軽減し得る」とする欧米における最近の品質保証の考え方によるものである。

我が国は従来から規格にある項目はすべて出荷時に試験が必要としてきたが、これらの新しい考え方を取り込むため、日本薬局方の通則第4項、製剤総則第6項等を改正するなど法的な根拠も整備された²⁾。しかし、この新しい品質管理手法を医薬品製造所が適用して良いか否かを行政判断するための運用指針は未だ通知されていない。

著者らは前報で県内医薬品製造所の約75%がスキップ試験等を導入したいという希望を持っていることを明ら

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市北安東4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-Ando, Shizuoka, 420-8637, Japan)

かにするとともに、ある医薬品を例に、導入した場合の効果などの試算結果を示した³⁾。本年度は県内医薬品等製造所 10 社の協力を得て、スキップ試験等の導入を可能とするための合理的根拠作成に関する事例を収集した。本報では、その中から 2 事例を主に紹介する。

根拠事例の収集

1 事例作成協力会社 (7社順)

小野薬品工業株式会社、科研製薬株式会社、協和醗酵工業株式会社、興和株式会社、静岡フジサワ株式会社、株式会社資生堂、第一製薬株式会社、テルモ株式会社、持田製薬株式会社、山之内製薬株式会社

2 収集できた事例 (試験項目)

- 1) 確認試験の完全スキップ
- 2) 含量均一性試験の平均値を定量値として用いる代替スキップ
- 3) 工程内試験の利用 (カプセル充填前の定量値を最終試験結果として利用)

結果及び考察

1 確認試験の完全スキップ

確認試験のスキップには①当該成分の定量法に特異性のある手法が用いられていること、②原料の受入試験で確認試験が行われていること、③その原料の使用が製造記録等で確認できることなどの条件が必要とされている⁴⁾。

このうち①の特異性のある手法には HPLC や GC などのクロマト手法が考えられる。特異性を示すデータは通例、表 1 のような各種溶液を分析し、HPLC クロマトグラム上において主成分の保持時間内に標準物質や他成分が溶出ししないこと (主成分の検出を妨害しないこと) 等を示す必要がある。これらは試験法を設定した際の分析法バリデーションの特異性検証データ等が引用できればよいと思われる。

表 1 特異性を示すデータ

各種溶液	検出されるピーク		
	主成分	内標準物質	他成分
溶解溶媒のみ	×	×	×
主成分抜き	×	×	○
標準物質のみ	○	×	×
内標準のみ	×	○	×
試料のみ	○	×	○
標準溶液	○	○	×
試料溶液	○	○	○

②の原料受入試験において確認試験が行われていることは、原料の受入に関する手順書および原料の試験検査手順書が整備され、原料在庫管理台帳や原料試験検査記録票等により試験の実施が確認できることが必要である。

③の主薬原料の使用が製造記録等により確認できることは、製造指図書や製造記録に当該原料のロット名が記載されるシステムを用いていることである。原料ロットがどの製品ロットの使用に用いられたのか対比できるシステムが構築されていれば良いと考えられる。

上記②③は GMP が適切に行えていることの確認であり、品質保証体制が十分確保できるシステムがあってはじめて、本試験省略が可能であることを示している。

また、過去の原料受入および製品の確認試験において不適となったものがないことも示す必要がある。

確認試験の単純スキップの運用に当たっては定められたロット毎 (期間毎) に確認試験を実施した際、規格に適合することは言うまでもない。UV スペクトルの極大波長のように実測値が出る試験項目については管理図等による手法等で社内基準を設け、今後もスキップを継続できる指標を作成しておくが良い。

さらに、スキップ (試験省略) している間は定量法において当該成分の確認を行うのであるから、標準溶液および試料溶液から得られるクロマトグラムを毎回精査し、保持時間の一致や不明ピークの検出などのチェックを十分に行う必要がある。定量の検出器にピーク頂点のスペクトルを測定できるフォトダイオードアレイ検出器を用いることも良い方法と思われる。

2 含量均一性試験の平均値を定量値とする代替スキップ

製剤の定量結果を含量均一性試験の 10 個の平均値で代替する事例の可能性について説明する。まず、定量法と含量均一性試験の操作方法について比較した。通常、定量法は 20 錠 (個) 以上をとり、粉碎して均一とし、その一定量を精密に秤量して含量を測定するのに対し、含量均一性試験は 1 錠 (個) 中の含量を測定する。すなわち、一般に含量均一性において個々の含量にばらつきがある場合においても、均一にした後にサンプリングする定量値はばらつきが抑えられる。

上記のことから、含量均一性試験から得られる標準偏差は定量法のそれに比べ大きい、平均値は定量値 (平均値) とほぼ同じ値が得られることが推測される (図 1)。製造工程のバリデーションにより混合工程の均一性や打錠工程の重量確保および均一性が検証され、製造工程の GMP が十分管理されていれば、含量均一性の平均値は定量値として適用可能だと予測された。

<含量均一>		<定量>
98.0%, 98.5%		
99.0%, 99.5%		99.7%
100.0%, 100.0%		100.0%
100.5%, 101.0%		100.3%
101.5%, 102.0%		
平均値 100.0%		平均値 100.0%
標準偏差 1.3%		標準偏差 0.3%

図1 含量均一性と定量による含量の比較例

含量均一性試験結果から得られた含量の平均値を定量値として代替することが可能な条件としては、前述のように製造工程のバリデーションが確立されていること、過去の両データから統計的な手法により妥当性を評価することなどが挙げられる。

20 ロットの含量均一性試験結果から得られた平均値と定量値のデータ(表2)を用い、二元配置分散分析の手法で両者に有意な差があるか否かを検討した例を紹介する。

表2 20 ロットの定量値及び含量均一性試験の平均値

Lot. No.	定量値 (%)	含量均一性試験 平均値 (%)
0 1	100.8	101.0
0 2	100.8	101.2
0 3	101.0	100.4
0 4	101.2	101.5
0 5	100.6	100.8
0 6	100.8	101.4
0 7	100.6	100.8
0 8	100.1	100.7
0 9	100.0	101.3
1 0	100.5	101.2
1 1	100.4	100.9
1 2	100.6	99.8
1 3	100.2	99.8
1 4	100.2	99.2
1 5	100.0	99.8
1 6	100.6	99.2
1 7	98.6	99.7
1 8	99.2	99.8
1 9	100.6	101.1
2 0	100.6	101.5
試験規格	90.0~110.0	—

定量値と含量均一性試験の平均値について二元配置分散分析した結果、両者は危険率5%(分散比=1.35<4.38)で有意な差がないと判断された(表3)。このようなケースの場合、含量均一性試験の平均値を定量値に適用できることが窺えた。なお、今回は二元配置分散分析を用いて評価した事例を紹介したが、このほかにも評価手法はあると考えられるので、次年度以降に本代替スキップの妥当性評価に係る適切な評価手法について検討する予定である。

表3 定量値及び含量均一性試験平均値の二元配置分散分析表

要因	変動	自由度	分散比	F境界値	
ロット間	13.419	19	0.70625	2.78817	2.168
試験法間	0.3423	1	0.34225	1.35115	4.381
誤差	4.8127	19	0.25330		
合計	18.574	39			

当試験項目のスキップ試験等の運用に当たっては、定められたロット毎(期間毎)に定量を行い、規格範囲に適合することはもちろん、管理図等による手法等で社内基準(3/4ルール等)を設け、スキップを継続できる指標を作成しておく必要がある。

さらに、スキップ(試験省略)している間は、含量均一性試験の平均値およびばらつき、判定値等について傾向分析を行い、異常傾向にないかチェックする体制が必要である。

おわりに

スキップ試験等の導入を可能とする条件等を検討し、県内医薬品等製造所10社の協力を得て、スキップ試験等の導入のための合理的根拠作成のための事例を収集した。各社から確認試験の単純スキップ、質量偏差試験の平均値を定量値として利用する代替スキップ等の事例が収集できた。これらについては現在、その内容の妥当性等について検討している。

平成16年度は定期的試験/スキップ試験の導入に関して具体的な運用方法を検討する予定である。また、具体的な運用方法等が適切なものとなるよう、国立医薬品食品衛生研究所薬品部長等に指導および助言を依頼の予定である。さらに、スキップ試験等の運用指針は未だ通知されていないが、医薬品製造所や県、薬事監視機動班等と連携し、調査方法や評価方法等も含めてこれらの導入を検討していきたい。また、それらは厚生労働省からの運用指針の補助資料として活用できるものと考えている。

文 献

- 1) 厚生労働省医薬局審査管理課長通知:新医薬品の規格及び試験方法の設定について,平成13年5月1日付医薬審発第568号
- 2) 厚生労働省:第十四改正日本薬局方,平成13年3月30日付厚生労働省告示第111号
- 3) 小和田和宏他:静岡県環境衛生科学研究所報告,45,25-29(2002)
- 4) 青柳伸男他:医薬品の品質保証基準及び品質判定システムに関する研究,平成10年度~平成12年度厚生科学研究(医薬安全総合研究事業)報告書(2001)

医薬品等の規格試験法に関する問題点 (第五報)

医薬品生活部 医薬食品スタッフ 小和田和宏, 栗田浩幸, 植田敦子,
上村慎子, 藤原厚子, 渡邊正幸,
浮島美之

Study on the Specifications and Test Methods of Drugs (V)

Kazuhiro OWADA, Hiroyuki KURITA, Atsuko UETA,
Mitsuko KAMIMURA, Atsuko FUJIWARA, Masayuki WATANABE
and Yoshiyuki UKISHIMA

当研究所では県内で製造(輸入)される医薬品等の収去検査や県知事承認医薬品, 医薬部外品の承認申請内容の審査を行い, 医薬品等の品質や承認(申請)書の「規格及び試験方法」等の妥当性などを評価している。収去検査においては規格及び試験方法の設定や記載内容の不備などが認められるほか, 規定された方法どおり試験を実施しても期待された結果が得られないことがある。また, 知事承認品目の承認申請書にも記載方法や内容に関する疑問点や規格の設定方法に関する疑問点が多い。

収去検査や知事承認審査において生じたこれらの承認(申請)書の「規格及び試験方法」の設定や記載内容の不備, 規格の設定方法に関する疑問点などは, なるべく多くの機会に公表することにより, 適切な試験方法の設定や審査基準の各県統一に役立てたいと考える。

Key words : 医薬品, 試験検査, 規格試験法, 製造承認書, 知事承認

Drugs, Analysis and testing, Specifications and test methods, Manufacturing approval,
Governor recognition

はじめに

医薬品は人の生命に大きく関わることから, その有効性や安全性, 品質の確保が重要である。当研究所では県内で製造(輸入)される医薬品等の収去検査を実施し, 医薬品等の品質評価を行っている。試験検査を実施する過程で, 当該品目の製造承認書の「規格及び試験方法」どおり試験検査を行っても, 期待された結果が得られないことがある。著者らは収去検査等で生じた問題事例について, これまでも4回にわたり報告してきた^{1~4)}。

また, 知事承認品目の承認申請書にも記載方法や内容及び規格の設定方法に関する疑問点が多い。

今回は, 平成14及び15年度の収去検査や承認申請書審査の中から問題事例をいくつか紹介し, 適切な試験方法の設定や試験検査の実施に役立てたい。

試験検査方法

1 検体

県内製造(輸入)医薬品, 県内流通医薬品, 県内製造医薬部外品, 国一斉監視指導に伴う医薬品等

2 医薬品等の試験

各検体の収去時に同時搬入された当該品目の製造承認書の「規格及び試験方法」, 日本薬局方(以下, 日局)⁵⁾, 日本薬局方外医薬品成分規格⁶⁾及び医薬品等製造所の製品標準書等に従って実施した。

3 知事承認品目の審査

県知事に承認権限が委譲されている品目について, 県薬

事室の依頼により製造承認申請書の「規格及び試験方法」の部分及び添付資料の「規格及び試験方法の設定に関する根拠資料」、「安定性に関する資料」を審査した。

結果及び考察

1 溶出試験の計算式の記載ミス

厚生労働大臣承認の医薬品承認書において、溶出試験の計算式が間違っていた事例があった。計算式の係数が「18/7」となるべきところ、当該承認書では「20/7」となっていた。これは試料溶液及び標準溶液の最終液量（試料溶液；900mL、標準溶液；1000mL）の換算が考慮されていなかったことが原因と推測される。

この事例の場合、計算式が異なることが最大の問題点ではあるが、既承認であることから、既出荷品が正しい計算式で再計算したとき承認規格を満たしているかが問題となった。製造所において当該ロット、過去出荷済みのロットについて至急再計算したところ、幸いにも規格外となるものはなかったとの報告を受けた。次ロットからは正しい計算式で出荷判定できるよう製品標準書を改定し、一部変更承認申請して対応を図るとのことであった。

この計算式のミスは製造業者の開発部門における試験法設定時に起きたものであり、申請時のチェック体制が機能していなかったことが考えられるが、製造所における品質管理の現場においても、1年半の間、気がつかなかったことも事実である。毎ロット品質管理をしているなか、常に試験方法やデータの信頼性について考えることが大切と思われた。

2 質量から容量への変換計算式の記載ミス

液剤（ローション剤）における計算式の記載ミスの事例を記述する。本品は液剤のため成分分量本質は100mL中の含量（g）で規定されている。定量法においては試料採取を質量で行うため、最終的に容量あたりの含量で算出する必要がある。そこで別に「比重（g/mL）」を求めておき、「採取量（g）/比重（g/mL）」で容量（mL）とする計算式を設定しようとしたが、承認書には「採取量（g）×比重（g/mL）」と誤って記載されていた。

製造所では計算式の誤りは承認取得後に気づき、製品標準書を改定して対応していた。日常の試験検査においては正しい計算が行われているが、これも一部変更承認申請しておくべき内容と思われた。

3 主成分の光による経時的分解

本事例はマレイン酸レボメプロマジン顆粒の定量において、メーカーの定量値と比べ大きく、検査者によっては

規格外となった事例である（表1）。

表1 マレイン酸レボメプロマジン顆粒の定量

	メーカー値	試験者A	試験者B
定量値	99.3%	107.0%	119.1%
変動係数		0.4%	0.4%

同一の標準溶液のピーク面積比を比較した結果（表2）、分析時間の遅かった試験者Bの標準溶液のピーク面積比が小さいこと、1日後には両者ともピーク面積比が小さくなっていること、同時採取したときは差が見られなかったことから、標準品レボメプロマジンの経時的分解により定量値が大きくなったと考えられた。

表2 HPLCによるピーク面積比の違い

	試験者A	試験者B
作成日別時採取	0.8275	0.7382
1日後同時採取	0.6987	0.6782

そこで、標準溶液及び試料溶液についてピーク面積比の経時的変化を検討した。標準溶液及び試料溶液ともに散光下では経時的にレボメプロマジンの低下が認められた（図1）。一方、遮光下ではその低下が5時間後も見られなかった。

これらの結果から、承認書には記載されていないが、本品の定量は遮光下で行うのが望ましいことが分かった。少なくとも製品標準書においては注意事項として記載すべきであろう。

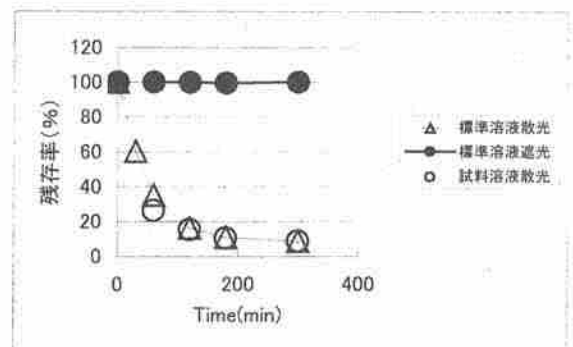


図1 レボメプロマジン含量の経時的変化

4 質量偏差試験における“M”値

日局一般試験法・質量偏差試験法において、判定値は「 $|M-X| + ks$ 」で算出し、その値が15.0%以内で適合となる。このときXは定量値、kは係数、sは主薬含量の推定値の標準偏差であり、M（基準値）は通常、表示量(100.0%)を用いる。

安定性などの点から、例えば、規格 90.0~120.0%の上
限まで製造時に増量仕込する予定の成分がある場合、 $M=$
100.0 とすると標準偏差が“0”であったとしても製造直
後の判定値が 15.0%を超えてしまう可能性がある。

また、 $M=105.0\%$ （規格 90.0~120.0%の中央値）と
すると、経時的分解で 90%付近になったとき標準偏差が
“0”に限りなく近くないと規格に収まらない。

このように経時的に分解することが明らかで、増量仕込
を必要とする場合は、 M 値の設定が困難となる場合がある。
このような例として塩化リゾチームがあり、この知事承認
品目の承認では $M=X$ 、すなわち、質量偏差の判定値は含
量推定値の標準偏差のばらつき（ $k s$ ）のみで評価する方
法⁷⁾を採用する申請を受け付けた。

5 確認試験方法の選択

従来から厚生労働省は定量法と確認試験法の原理を別
に設定させてきている。しかし、知事承認品目の「規格及
び試験方法」の審査は各県が行うため、各県の考え方によ
りそれらの設定がさまざまであることが推測される。

ここでは医薬品の承認申請における「規格及び試験方
法」の定量法が HPLC の場合、HPLC の保持時間による
確認試験は適当か考察する。

地方衛生研究所及び薬事指導所の 14 機関で構成する全
国薬事指導協議会において、各県の対応が議論されたこと
がある⁸⁾。多くの県では確認試験は HPLC の保持時間の
みでの設定は望ましくなく、他の原理を用いた手法と組み
合わせるか、フォトダイオードアレイ検出器等を用いたビー
ク UV スペクトルの同一性を確認する手法での設定
が望ましいとの意見であった。当県でもこの方針をとって
いる。しかし、協議会のなかでも HPLC の保持時間のみ
で確認試験の設定が可能としている県も見られ、各県の対
応が大きく異なることが判明した。確認試験方法は全国で
同じ基準で判断するのが望ましいと考える。

6 クロマト手法におけるシステム性能の設定

これも 5 と同様に知事承認申請における試験法設定根
拠資料に関する事例である。クロマトグラフ法におけるシ
ステムの性能（特に「分離度」）の設定について議論した
結果、分離度を規定する際、「完全分離」という表現を認
めるか、実測値に基づき分離度を「数値化」させるかなど
について各県の対応が違うことが明らかとなった⁹⁾。

5、6 については、各県の審査の統一性を図るため審査
事例集や審査の手引きとなるものが必要との意見が出さ
れたが、その作業量は大きなものとなるため、具体的な話
にはいたらなかった。

7 医薬部外品の pH

医薬部外品の収去試験において、pH の試験結果が規格
範囲内ではあったが、限度付近の値であった事例があった。
承認書の規格範囲 5.4~7.0 に対し測定値は 5.4 であった。
本品の収去の際、製造所の試験成績書には 5.8 と記載され
ていた。この結果について、製造所において再試験を実施
し、当所の結果が再現されるなら、pH がこのように低値
になった原因について調査することが必要と思われた。

8 医薬部外品の純度試験（重金属、ヒ素）

本事例は医薬部外品の純度試験（重金属、ヒ素）の試験
方法及び規格についての事例である。

本事例の重金属試験は製造承認書において試料採取量
は 2.0 g、規格は 20ppm 以下と記載されていたが、標準溶液
の採取量の記載がなかった。化粧品原料基準（以下、粧原
基）¹⁰⁾ の一般試験法には重金属の標準溶液の採取量は各
条ごとに規定することになっている。

試料採取量及び規格から考慮して標準溶液採取量は
4mL としたが、製造承認申請時には粧原基一般試験法に従
い試験法に標準溶液採取量を記載する必要がある。

また、ヒ素試験法は粧原基一般試験法に標準溶液採取量
が 2mL と規定されている。本品の製造承認書には試料採取
量 2.0 g、規格は 2ppm 以下と記載されているため、試料採
取量を 2.0 g とすると規格は 1ppm 以下、2ppm 以下を生かす
と試料採取量は 1.0 g としなければならない。試料採取量
及び規格を共に生かすなら、標準溶液採取量を 4mL とする
必要がある。これも重金属試験法の設定と同様、承認申請
時に設定試験法との整合性を十分図っておくことが必要
と考えられる。

9 医薬部外品の定量（HPLC 条件の記載）

医薬部外品の定量方法には HPLC 法が多く採用され
ている。HPLC による定量法の設定にはその操作条件の
記載が必須であるが、医薬部外品の製造承認書におけるそ
れらの記載には多くの不備が見られることがある。例えば、
検出器に用いる紫外吸光度計の検出波長の記載がない、
カラム（充填剤）の記載がない、カラム温度の記載がない
などである。HPLC 操作に必要な条件は必ず記載するよ
う注意を払って製造承認申請書を作成することを望む。

まとめ

医薬品、医薬部外品の品質確保はきわめて重要であり、
製造承認書の「規格及び試験方法」はそれを規定するため
のものである。著者らは医薬品等が適正に製造管理、品質
管理されているか、製造承認書に従って最終製品を試験検
査する立場にある。収去検査等を実施している中で、試験

操作が良好に実施できない、あるいは、結果判定が明確に行えないなどいくつかの問題事例があった。それらは製品そのものが悪いというより、それを評価するための試験検査方法や承認規格設定が適当でない場合が多かった。

医薬品等の「規格及び試験方法」における問題事例の報告はこれで五報目となる。収去検査や知事承認審査において生じたこれらの承認(申請)書の「規格及び試験方法」の設定や記載内容の不備、規格の設定方法に関する疑問点などはなるべく多くの機会に公表することにより、日常の品質管理において有効に活用され、また、適切な試験方法の設定や審査基準の各県統一にも役立てたいと考える。

文 献

- 1) 山本政利他：医薬品等の規格試験法に関する問題点，静岡県衛生環境センター報告，31，97-101(1988)
- 2) 小和田和宏他：医薬品等の規格試験法に関する問題点（第二報），静岡県衛生環境センター報告，38，71～77(1995)
- 3) 小和田和宏他：医薬品等の規格試験法に関する問題点（第三報），静岡県環境衛生科学研究所報告，43，21～24(2000)
- 4) 小和田和宏他：医薬品等の規格試験法に関する問題点（第四報），静岡県環境衛生科学研究所報告，45，19～24(2002)
- 5) 厚生労働省：第十四改正日本薬局方，平成13年3月30日付厚生労働省告示第111号
- 6) 日本公定書協会監修：日本薬局方外医薬品成分規格2002，じほう，東京(2002)
- 7) 日本公定書協会：薬局方Q&A，日局13含量均一性試験及び重量偏差試験法の適用について—規格をそのまま適用するのが難しいケース—，日本薬局方フォーラム，6(1)，49-50(1997)
- 8) 全国薬事指導協議会：製造承認書の確認試験をHPLCで行う場合の定性方法について，第39回全国薬事指導協議会総会資料，滋賀(2002)
- 9) 全国薬事指導協議会：地方委任製造承認申請書中の規格及び試験方法での液体クロマトグラフ法(ガスクロマトグラフ法)のシステム適合性について，第40回全国薬事指導協議会総会資料，奈良(2003)
- 10) 厚生労働省：化粧品原料基準，平成9年9月30日付厚生省告示第205号

後発医薬品に関するアンケート調査

医薬品生活部 医薬食品スタッフ 栗田浩幸, 上村慎子, 植田敦子
 小和田和宏, 渡邊正幸, 浮島美之

Questionnaire on Generic Drugs

Hiroyuki KURITA, Mitsuko KAMIMURA, Atsuko UETA, Kazuhiro OWADA,
 Masayuki WATANABE and Yoshiyuki UKISHIMA

高騰する医療費の抑制対策として、後発医薬品の使用促進環境の整備が図られている。しかし“安かろう悪かろう”に代表される品質への不安あるいは安定供給、情報提供能力への不安により、その普及が妨げられていると言われている。

そこで、後発医薬品製造業者の現状について客観的に把握することを目的として、製造業者の概要についてアンケート調査を行った。また、医療機関に対して、後発医薬品に対する意識を調査し、問題点等を調査した。

この調査結果、後発医薬品に期待される事項は品質、供給、情報であり、医療費抑制政策の中で後発医薬品の使用を増加する意向が示された。

Key words : 後発医薬品, アンケート調査
 Generic Drugs, Questionnaire

はじめに

近年医療費の高騰が問題となり、様々な医療費抑制対策が講じられてきているが、この中で、薬価の低廉な後発医薬品の使用促進環境が整備されてきている。平成10年度から実施されている溶出試験による医薬品の再評価事業、平成14年の診療報酬改訂、国立病院に対する指導により後発医薬品の採用が増加する傾向があるが、欧米と比較すると未だ採用が低い状況である。

この原因として、後発医薬品の品質、供給、情報に不安があると言われているが¹⁾、製造業者に関する客観的なデータ不足によるイメージ先行が考えられた。そこで今回社団法人静岡県薬剤師会の協力の下、後発品医薬品製造業者の概要について調査、分析を行った。併せて、医薬品を処方する立場の医療機関における意識調査も行ったのでここに報告する。

調査方法

1 医薬品製造業者へのアンケート調査

平成15年4月から6月にかけて、医薬品販売額上位50品目

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市北安東4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-Ando, Shizuoka, 420-8637, Japan)

の製造業者のうち後発医薬品を扱っているもの及び医薬工業協会加盟製造業者計85社へアンケート用紙を郵送し、回答を集計した。回答数は54社(回答率64%)であった。

対照として、医薬品売上金額上位の製造業者(以下「大手製造業者」という。)について、インターネットによる各事業者のホームページ等で、該当情報を入力し集計した(項目により6~8社)。

2 医療機関へのアンケート調査

平成15年4月から6月に、静岡県内の病院16施設に対し、アンケート用紙を配布し、回答を集計した。

結果及び考察

1 医薬品製造業者へのアンケート調査

回答のあった54社のうち、承認品目のうち後発医薬品の比率が50%以上の46事業者を「後発医薬品製造業者」として分析を行った。

1) 事業所概要

資本金、従業員数、年間生産金額、承認品目数、承認品目当り生産金額、MR数について、算術平均したものを、表1に、各項目の度数分布を図1から図6に示す。

平均値では、後発医薬品製造業者と大手製造業者に資本金、

従業員数、年間生産金額で1桁、承認品目当り生産金額、MR数で2桁の大手製造業者が多いことが判った。

ただし、度数分布図に見られるとおり、後発医薬品製造業者の分布は幅広く、平均で論じることは困難であると考えられた。

表1 医薬品製造業者概要 (平均値)

調査項目	後発医薬品製造業者	大手製造業者
資本金 (百万円)	2, 481	49, 290
従業員 (人)	831	4, 965
年間生産金額 (百万円)	5, 154	314, 246
承認品目数	121	188
承認品目当り生産金額 (百万円)	96	2, 068
MR数 (人)	29	1, 155

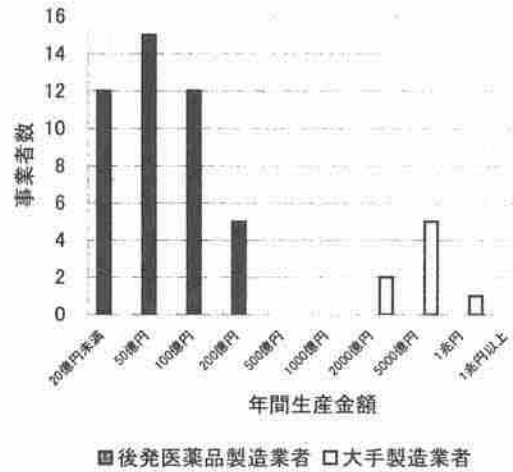


図3 年間生産金額別度数分布図

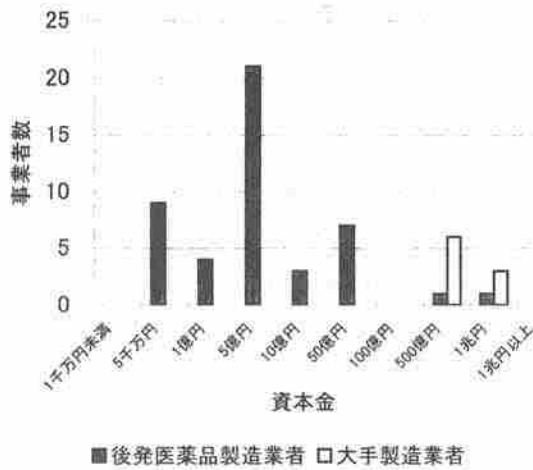


図1 資本金別度数分布図

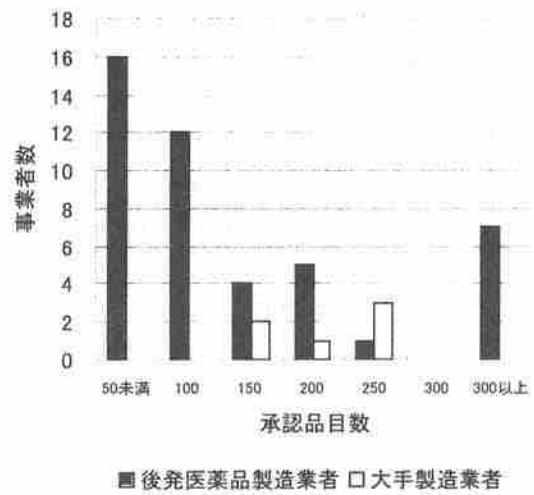


図4 承認品目別度数分布図

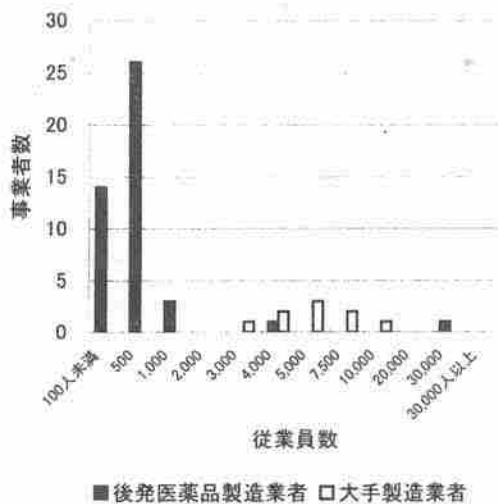


図2 従業員別度数分布図

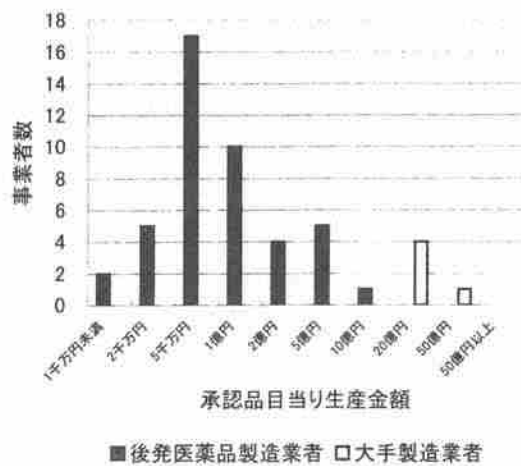


図5 承認品目当り生産金額別度数分布図

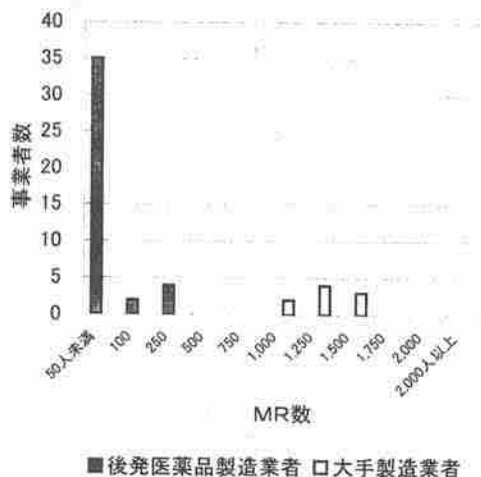


図6 MR数別度数分布図

また、多数の承認を取得し医療機関の要望に幅広く答えられるようにする例、製造に特化して販売を委託する（MRを配置しない）例、特定の品目の製造販売に傾注する例等多様な経営戦略が見られた。

2) 後発医薬品の品質（有効性）

後発医薬品は、その承認時に有効性の資料として先発医薬品との同等性試験が必須であるが、おそらく過去の承認品目と推察されるもので一部実施されていないものがあることが判った。また、そのデータはほとんどの事業者で開示可能と回答された（表2）。

表2 生物学的同等性試験実施状況

調査項目	調査結果
延べ対象品目数	3, 301
生物学的同等性試験実施品目数	2, 516
実施率 (%)	76
データ開示可能事業者 (%)	90

溶出試験による医薬品再評価の実施状況では、10%強の品目が承認整理され、約半数の品目で処方変更が行われている回答が得られた（表3）。これら処方変更は、生物学的同等性試験を要しない軽微な変更と推察されるが、承認当時の生

表3 再評価事業実施状況

調査項目	調査結果	(%)
延べ対象品目数	2, 953	100
再評価実施済み品目数	1, 220	41 (100)
承認整理品目数	412	14
処方変更品目数	555	19 (45)

物学的同等性が担保されているかは検証を要する。

以上のことから、後発医薬品の選定の際、生物学的同等性試験の有無及びその内容、溶出試験による同等性評価の有無、承認取得以降の処方変更の有無について情報を入手することにより、ある程度有効性に関する確認はできるものと考えられた。

2 医療機関へのアンケート調査

1) 全般的事項

院内及び院外処方の医薬品の選定方法、オレンジブック（医療用医薬品品質情報集）の認知度を調査した。

医薬品の選定は、各施設の薬剤選定委員会で選定されていた（表4）。

また、オレンジブックは全施設で認知されていたが（図7）、医薬品の同等性評価のためには、溶出試験だけではなく、血中濃度推移データや臨床データが必要と回答された。

表4 処方医薬品の選定方法

選定方法	施設数	
	院内処方	院外処方
医局の意見	2	2
薬剤選定委員会の協議	16	13
薬剤部の意見	2	2

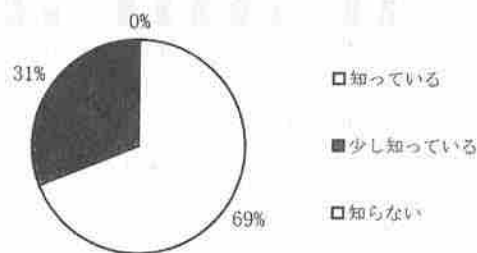


図7 オレンジブックの認知度

2) 後発医薬品の採用状況

後発医薬品の採用状況、採用理由、採用基準、採用による問題事例の有無、採用しない理由について調査した。

後発医薬品の採用は、ほぼ全施設で使用されていたが、品目ベースの採用率ではほとんどの施設が10%未満であった（表5、図8）。

表5 後発医薬品の採用状況

採用状況	施設数	(%)
採用している	15	94
採用していない	1	6

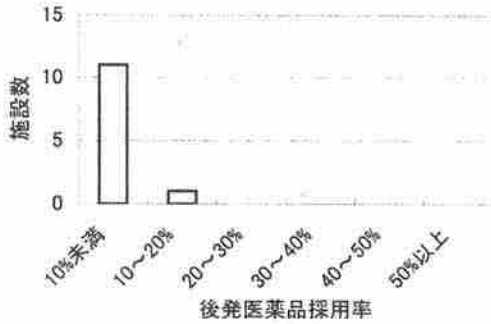


図8 後発医薬品の採用率

後発医薬品の採用理由は、患者さんの負担軽減、製剤工夫された製品の使用、経営の改善の回答が上位であった(図9)。

また、採用した後発医薬品の選択は、供給体制、品質の同等性、薬効の同等性、情報提供体制を判断基準とした回答が多かった(図10)。

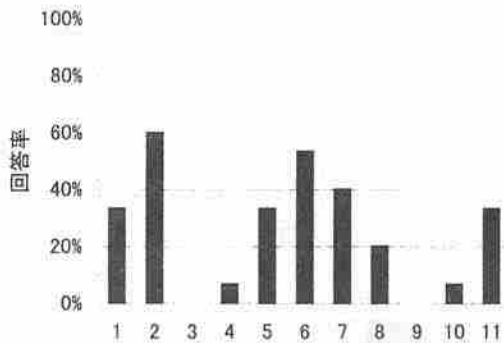


図9 後発医薬品の採用理由

1 保険財政の軽減のため、2 患者さんの負担の軽減のため、3 疾患や重症度により使い分けをしている、4 品質が先発品と同じだから、5 薬効が先発品と同じだから、6 製剤工夫された製剤があるから、7 経営改善のため、8 薬価差益があるから、9 処置・検査が充実させられるから、10 他の病院で採用されているから、11 その他(処方せん料が高い、特に意識せず等)

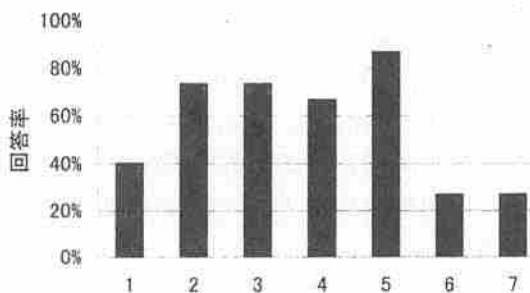


図10 後発医薬品の採用基準

1 薬価、2 品質の同等性、3 薬効(血中濃度)の同等性、4 情報提供体制、5 供給体制、6 包装単位・規格(濃度)が適当であるか、7 その他(薬価差益、トップメーカーであること等)

また、後発医薬品の使用による問題事例は約半数の施設から回答され、品質、供給、情報に係るものが多かった(表6、7)

一方、後発医薬品に切替えない理由は、供給への不安、情報提供への不安、品質・有効性への不安が多かった(図11)

医薬品の品質は、薬事法に基づく承認制度、GMPに代表される許可制度により品質が確保されていると考えられるが、後発医薬品に対しては、過去何らかのトラブルがあり、そのイメージが払拭されていないことが考えられた。

表6 後発医薬品による問題事例の有無

問題事例の有無	施設数	(%)
ある	8	5.3
ない	7	4.7

表7 後発医薬品の問題事例

事項	件数	具体例
品質	2	検査薬で不具合発生 効きが悪かった
薬効(血中濃度)	1	
安定供給	3	製造中止になった
情報提供体制	2	
包装単位・規格(濃度)の網羅性	1	
患者さんが元にもどすよう要望する	1	
その他	1	外用薬では使用感が違う

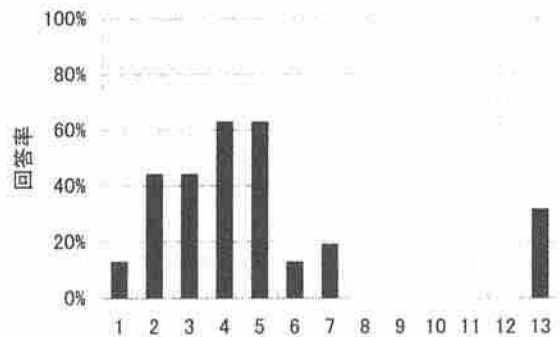


図11 後発医薬品を採用しない理由

1 院外処方しているから、2 品質に問題があると思うから、3 薬効(血中濃度)に問題があると思うから、4 安定供給に問題があると思うから、5 情報提供体制に問題があると思うから、6 包装単位・規格(濃度)の網羅性がないから、7 名前を覚えられないから、8 大病院で採用になっていないから、9 病診連携で薬剤を統一したいから、10 先発品でないと患者さんがいやがるから、11 特に理由はない、12 過去に問題となる事例があったから、13 その他(適応症の相違、医師が同種の先発品を選択する等)

3) 今後の動向

後発医薬品の採用が今後増加する可能性及び増加するための条件を調査した。

後発医薬品の採用はほぼ全ての施設で増加すると考えていた(表8)。その採用拡大の条件は、薬効の同等性の確認、品質の保証、安定供給の保証、情報提供能力の向上等であった(図12)。

表8 後発医薬品の今後の採用

後発医薬品の採用	施設数	(%)
増える(増やす)と思う	15	94
増える(増やす)と思わない	0	0
わからない	1	6

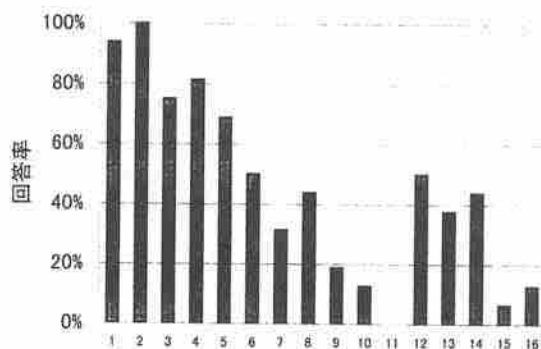


図12 後発医薬品普及の条件

1 品質の保証, 2 薬効(血中濃度)の同等性の確認, 3 情報提供が先発品と同等であること, 4 安定供給の保証, 5 医療費抑制政策の推進, 6 一般名処方への推進, 7 代替調剤(拒否権付)が認められること, 8 医療機関のトップの考え方, 9 薬局の意向, 10 薬剤部の意向, 11 調剤薬局の意向, 12 患者さんの要望, 13 患者さんの自己負担の増加, 14 後発メーカーの努力, 15 日本人のブランド志向の変化, 16 その他(包括医療制度の推進, 世論の高まり)

まとめ

今回製造業者及び医療機関の調査を行い、後発医薬品をとりまく現状の一部が明らかとなった。

後発医薬品には、薬価が低いという大きなメリットがある反面、品質、供給、情報の不安がある。このうち品質の問題は、現在行われている溶出規格の設定やGMPの厳格適用により解決されていくことが期待される、ただし有効性の同等性の担保は困難であり、この保証をいかに行うかが大きな問題と考えられる。

また、製造業者は多種多様有り、1品目の先発医薬品に対して多数の後発医薬品が存在するため、医療機関ではどのような基準で採用すべきか難しい選択となっていると考えられた。

謝辞

医薬品製造業者へのアンケートに御尽力を頂きました社団法人静岡県薬剤師会へ深謝いたします。

文献

- 1) 楠本正明:ジェネリック医薬品への提言-G Eプロジェクトー, 薬局, 53(11), 129-142(2002)

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This ensures transparency and allows for easy verification of the data.

Furthermore, it is noted that the records should be kept in a secure and accessible format. Regular backups are recommended to prevent data loss in the event of a system failure or disaster.

The second part of the document outlines the procedures for handling discrepancies. It states that any differences between the recorded amounts and the actual transactions should be investigated immediately. The cause of the error should be identified, and the records should be corrected accordingly.

Finally, the document stresses the need for ongoing training and education for all staff involved in the accounting process. This helps to ensure that everyone is up-to-date on the latest practices and regulations.

The following table provides a summary of the key findings from the audit. It details the areas where errors were identified, the nature of those errors, and the recommended corrective actions.

Area	Issue	Recommendation
Accounts Payable	Missing supporting documents for several entries	Implement a strict policy requiring receipts for all payments
Accounts Receivable	Outdated information on customer contact details	Regularly update the customer database
Inventory	Discrepancies between physical counts and system records	Conduct more frequent inventory audits
Fixed Assets	Incorrect depreciation calculations	Review and adjust the depreciation schedule

In conclusion, the audit has identified several areas for improvement. By addressing these issues, the organization can enhance the accuracy and reliability of its financial reporting.

LC/MS/MS によるヒト血漿中のロキソプロフェン及びケトプロフェンの定量法

医薬品生活部 医薬食品スタッフ 栗田 浩幸, 上村 慎子, 小和田 和宏
渡邊 正幸, 浮島 美之

Determination of Loxoprofen and Ketoprofen in Human Plasma by High Performance
Liquid Chromatography and Mass Detection

Hiroyuki KURITA, Mitsuko KAMIMURA, Kazuhiro OWADA,
Masayuki WATANABE and Yoshiyuki UKISHIMA

プロピオン酸系解熱鎮痛剤であるロキソプロフェン及びケトプロフェンについてヒト血漿中の定量法を検討した。血漿を塩酸酸性酢酸エチルで抽出し、フェニルカラムを使用した LC/MS/MS により分析した。

標準溶液はロキソプロフェンで 0.002~2 µg/mL, ケトプロフェンでは 0.01~10 µg/mL の範囲で直線性が認められた。また、血漿に各成分 0.1, 1, 5 µg/mL となるように添加した試料について分析した結果、ロキソプロフェンは回収率 91% 以上、相対標準偏差 1.8% 以下、ケトプロフェンは回収率 89% 以上、相対標準偏差 2.9% 以下であった。

以上のことから、本法はヒトでの血中薬物動態調査に利用できることが明らかとなった。

Key words : ロキソプロフェン, ケトプロフェン, LC/MS/MS, ヒト血漿

Loxoprofen, Ketoprofen, LC/MS/MS, Human plasma

はじめに

プロピオン酸系解熱鎮痛剤は、非ステロイド抗炎症薬で、解熱・鎮痛・抗炎症の効果が均等にあり副作用もやや少ないといわれている。

今回、プロピオン酸系解熱鎮痛剤ロキソプロフェンの体内動態調査のため血中濃度の分析法を検討した。血中濃度測定には、蛍光ラベル化法¹⁾、アセトニトリルによる除蛋白後、紫外吸光光度計付 HPLC で定量する方法²⁾等があるが、操作の煩雑さや検出感度で問題があった。そこで、特異性に優れた LC-MS/MS による定量法を検討したところ良好な結果が得られた。併せてプロピオン酸系解熱鎮痛剤ケトプロフェンについても同一操作で定量できることが確認された。

実験方法

1 試薬

ロキソプロフェン：日本薬局方標準品（公定書協会）

ケトプロフェン：生化学用（和光純薬㈱）

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市北安東 4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-Ando, Shizuoka, 420-8637, Japan)

ヒト血漿：静岡県赤十字血液センターから供与されたパフイコートを 3,000rpm×15 分間遠心し、上清を用いた。

2 分析条件

LC-MS/MS 装置：日本ウォーターズ㈱ Quattro micro
カラム：Inertsil Ph-3 (2.1mm i.d.×100mm, 3 µm) (ジールサイエンス㈱)

移動相：水/アセトニトリル/酢酸 (650:350:1)

流量：0.2mL/min (40℃)

注入量：20 µL

イオン化法：ESI (+)

条件	ロキソプロフェン	ケトプロフェン
コーン電圧	17	25
コリジョン電圧	13	20
モニターイオン	247.1→201.1	255.1→209.1

3 ヒト血漿試料調製方法

ヒト血漿 0.5mL に 1mol/L 塩酸 0.5mL 加えた後、酢酸エチル 3mL 加え、よく攪拌した後、遠心分離した。

酢酸エチル層を取り、残渣を酢酸エチル 2mL で 2 回抽出し、酢酸エチル層を合わせた。

これを減圧乾固し、水/アセトニトリル混液 (4:1) を加え、

超音波処理した後、0.45 μm の PTFE でろ過し、分析に供した。

結果及び考察

1 LC-MS/MS の条件設定

1) 測定質量

ロキソプロフェン及びケトプロフェンそれぞれを移動相に溶解し (10 $\mu\text{g/mL}$)、質量分析器にシリンジ注入して、分析条件を求めた。

イオン化法としてエレクトロスプレー (ESI) で検討した結果、両者ともに主な質量イオンは、 $[M+H]^+$ であり、この擬分子イオンをプレカーサーとし、最も強度の得られたプロダクトイオンを定量用モニターイオンとした (ロキソプロフェン; m/z 247.1 \rightarrow 201.1, ケトプロフェン; m/z 255.1 \rightarrow 209.1) (図1)。なお、ネガティブモードでは感度の点でポジティブモードに劣ったため、以下ポジティブモードで検討した。

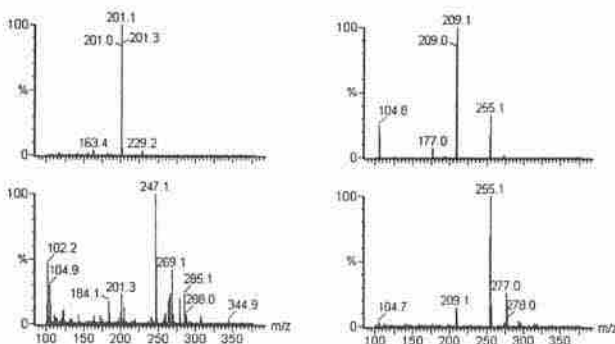


図1 標準物質のマススペクトル

左: ロキソプロフェン, 右: ケトプロフェン
 上段: プロダクトスキャン, 下段: マススキャン

2) カラム

実験方法に従い調製した血漿を、ODS 及びフェニルカラムを使用し、紫外吸光光度計で分析した。波長 210~350nm の max プロットで評価した結果、ODS カラムではロキソプロ

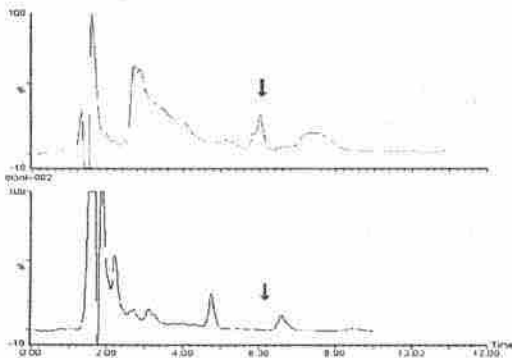


図2 血漿ブランク試料の紫外吸光クロマトグラム

上段: ODSカラム, 下段: フェニルカラム

フェンの溶出位置にピークがみられ、フェニルカラムでは分離していたことから、フェニルカラムを選択した (図2)。

2 分析方法のバリデーション

1) 範囲 (直線性)

標準溶液 0.002~10 $\mu\text{g/mL}$ を調製し分析した結果、ロキソプロフェンでは 0.002~2 $\mu\text{g/mL}$ 、ケトプロフェンでは 0.01~10 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で良好な直線性が認められた。(図3, 表1)。

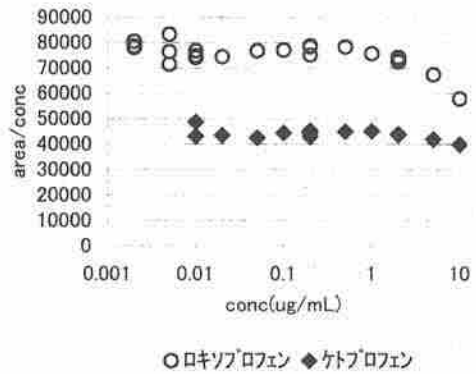


図3 標準溶液の直線性

表1 標準溶液の相関係数

範囲 ($\mu\text{g/mL}$)	ロキソプロフェン	ケトプロフェン
0.002 (0.01) ~10	0.9957	0.9994
0.002 (0.01) ~5	0.9989	0.9996
0.002 (0.01) ~2	0.9998	0.9999
0.002 (0.01) ~1	0.9998	0.9999

※範囲の最小値は、ロキソプロフェンで 0.002 $\mu\text{g/mL}$ 、ケトプロフェンで 0.01 $\mu\text{g/mL}$ である

2) 特異性

4名のヒト血漿を分析したところ、定量の妨害となるピークは認められなかった (図4)。

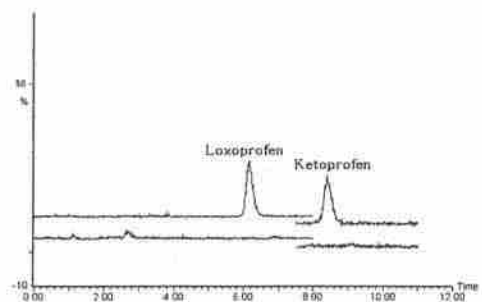


図4 ヒト血漿及び標準溶液のクロマトグラム

上: 標準溶液 (0.01 $\mu\text{g/mL}$), 下: ヒト血漿ブランク試料

また、同一操作により空試験を行った結果、抽出過程においてポリプロピレンチューブから、ろ過過程において親水化 PTFE 膜からロキソプロフェン付近にピークが見られた。前者はフェニルカラムで分離可能であったが(図5)、後者の一部は分離できなかつたため(図6)、ろ過は PTFE 膜で行うこととした。

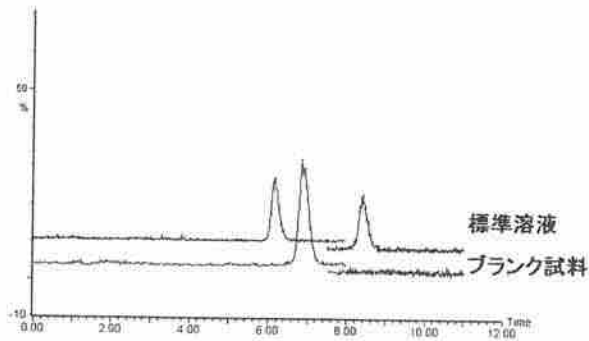


図5 ポリプロピレンチューブからの溶出物

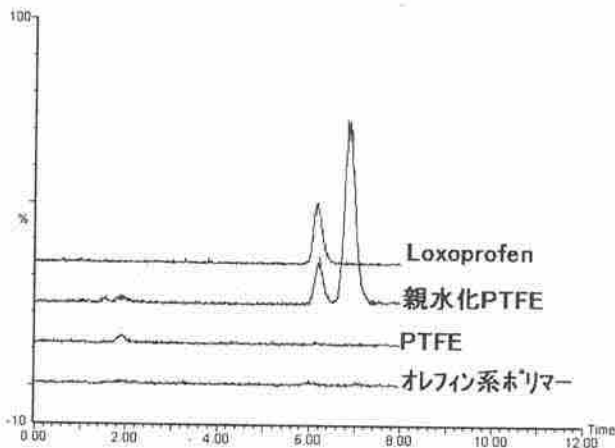


図6 ろ過膜からの溶出物

3) 真度及び併行精度

ヒト血漿にロキソプロフェン及びケトプロフェンそれぞれ 0.1, 1, 5 $\mu\text{g/mL}$ となるように添加した試料について 6 回分析した。

ロキソプロフェンは回収率 91% 以上, 相対標準偏差 1.8% 以下, ケトプロフェンは回収率 89% 以上, 相対標準偏差 2.9% 以下であった (表2, 表3)。

表2 ロキソプロフェンの真度及び精度

Concentration spiked ($\mu\text{g/mL}$)	RSD	Recovery (%)
0.1	1.8	91.7
1	0.8	99.4
5	1.6	101.1

表3 ケトプロフェンの真度及び精度

Concentration spiked ($\mu\text{g/mL}$)	RSD	Recovery (%)
0.1	2.9	89.3
1	2.3	96.3
5	1.3	102.6

まとめ

ヒト血漿中のロキソプロフェン及びケトプロフェンの分析に LC/MS/MS を使用することにより, 特異性及び感度が高く, 簡便な前処理で高精度に血中濃度を測定することができた。以上の結果から本法は, ロキソプロフェン及びケトプロフェンの生物学的同等性試験に応用可能と考えられた。なお, 他のプロピオン酸系解熱鎮痛剤についても同様に LC/MS/MS を用い定量できると推察される。

文献

- 1) H. NAGANUMA et al; Sensitive Fluorescence Labelling for Analysis of Carboxylic Acids with 4-Bromomethyl-6, 7-Methylenedioxcoumarin, J. Chromatogr., 478, 149-158 (1989)
- 2) K. Choo et al; Simultaneous determination of loxoprofen and its diastereomeric alcohol metabolites in human plasma and urine by a simple HPLC-UV detection method, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 25, 639-650 (2001)

固相抽出によるヒト血漿中のラニチジンの定量法

医薬品生活部 医薬食品スタッフ 栗田 浩幸, 上村 慎子, 小和田 和宏
渡邊 正幸, 浮島 美之

Determination of Ranitidine in Human Plasma with Solid Phase Extraction

Hiroyuki KURITA, Mitsuko KAMIMURA, Kazuhiro OWADA,
Masayuki WATANABE and Yoshiyuki UKISHIMA

H2 ブロッカーであるラニチジンのヒト血漿中の定量法を検討した。内部標準物質としてニザチジンを用い、血漿にアセトニトリルを加えて除蛋白した溶液を固相抽出カラムで精製し、ODSカラムを使用した高速液体クロマトグラフで分析した。

標準溶液は10~500ng/mLの範囲で直線性が認められた。また、血漿にラニチジンを50, 100, 400ng/mLとなるように添加した試料について分析した結果、回収率は99%以上、相対標準偏差2.5%以内であった。

以上のことから、本法はヒトでの血中薬物動態に利用できることが明らかとなった。

Key words : ラニチジン, 固相抽出, ヒト血漿

Ranitidine, Solid phase extraction, Human plasma

はじめに

ラニチジンは、英国 Glaxo 社で開発されたヒスタミン H2 受容体拮抗薬であり、胃酸分泌抑制作用等を有する。

今回、後発医薬品の生物学的同等性評価のために血漿中のラニチジン濃度を測定する必要性が生じた。血中ラニチジンの定量には溶媒抽出法が報告されているが¹⁻⁴⁾、標準物質で検討したところ、定量的に回収できる溶媒、適当な内部標準物質が見出せなかった。そこで、固相抽出法を検討したところ良好な結果が得られたので報告する。

実験方法

1 試薬

塩酸ラニチジン：生化学用（和光純薬㈱）

ニザチジン：アシノン®カプセル150（ゼリア新薬工業㈱）
2カプセルをメタノール100mLで抽出したものを3mg/mLのニザチジン溶液とし、これを適宜希釈して用いた。

ヒト血漿：静岡県赤十字血液センターから供与されたバフィコートを3,000rpm×15分間遠心し、上清を用いた。

固相抽出担体：Oasis® MCX(1cc)（日本ウォーターズ㈱）
その他は、特級以上のものを使用した

2 分析条件

高速液体クロマトグラフ装置：日本分光㈱ 800 シリーズ
カラム：CapcellPak C18 MG (3mm i.d.×150mm 5μm)（株資生堂）

検出器：紫外吸光光度計（測定波長 322nm）

移動相：100mM 酢酸アンモニウム/アセトニトリル (870 : 130)

流量：0.4mL/min (40°C)

注入量：150μL

ニザチジンの面積に対するラニチジン面積を算出して定量した。

3 ヒト血漿試料の調製方法

ヒト血漿1mLに10%硫酸亜鉛100μL加え攪拌した。これに1μg/mL内部標準溶液100μL及びアセトニトリル3mLを加え、よく攪拌した後3,000rpmで遠心分離した。

上澄液を取り、1mol/L塩酸0.5mLを加えた後、予めメタノール・1mol/L塩酸混液(95:5)0.75mLで洗浄したOasis® MCX(1cc)に供した。0.1mol/L塩酸0.5mL、メタノール0.5mLで2回洗浄し、メタノール・アンモニア水混液(95:5)1mL

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市北安東4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-Ando, Shizuoka, 420-8637, Japan)

で溶出した。

これを減圧乾固し、0.1mol/L 酢酸アンモニウム・アセトニトリル混液 (900:100) に溶解し、分析に供した。

結果及び考察

1 範囲(直線性)

標準溶液 5~500ng/mL を調製し分析した結果、10~500ng/mL の範囲で直線であり、相関係数は 0.999 以上であった。(図1, 2)。

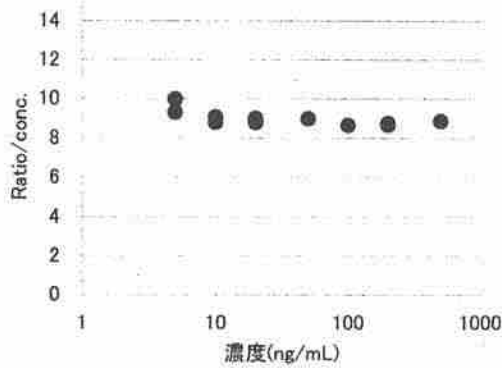


図1 ラニチジンの直線性

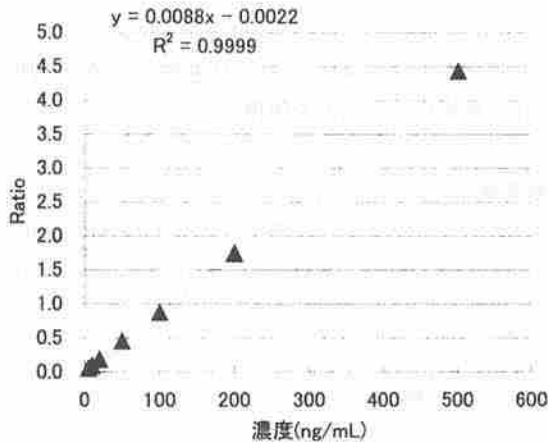


図2 ラニチジンの検量線

2 特異性

4名のヒト血漿について分析したところ、定量に影響を与える夾雑ピークは認められなかった(図3)。

3 真度及び精度

ヒト血漿に、ラニチジンを 50, 100, 400ng/mL となるように添加した試料について、6回分析した結果、回収率は99%以上、相対標準偏差2.5%以内であった(表1)。

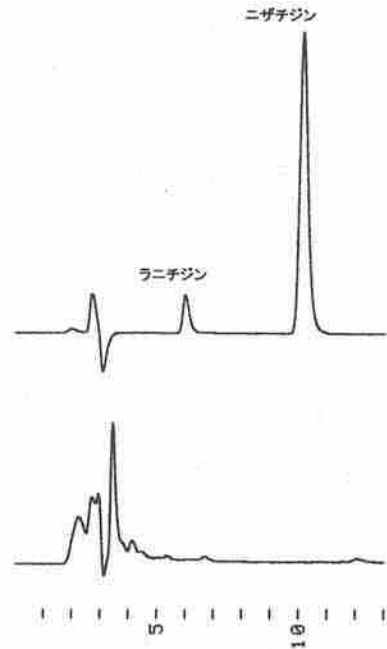


図3 ヒト血漿及び標準溶液のクロマトグラム

上; ラニチジン 10ng/mL IS 100ng/mL

下; ヒト血漿ブランク試料

また、100ng/mL 添加した試料についての室内再現精度は2%であった。

なお、ラニチジンの回収率は77.9±5.2%であった。測定する血中濃度の最低値は約10ng/mLであることから¹⁾、試料の最終液量を0.7mLとすれば、血漿中のラニチジンの検出下限値は10ng/mLが確保されると算出された。

表1 定量法の相対標準偏差及び回収率

Concentration spiked (ng/mL)	RSD	Recovery (%)
50	2.5	99.0
100	1.8	99.7
400	1.5	100.0

まとめ

固相抽出による血漿中のラニチジン分析法を開発した。ラニチジンの血中濃度の最低値は10ng/mL位であり¹⁾、本法での測定は可能と考えられた。また、回収率、精度とも良好であることから、生物学的同等性試験に利用可能であると考えられた。

文献

- 野口純一 他: Ranitidine 1回 300mg 経口投与における薬物動態および安全性の検討-Ranitidine 1回 150mg 経

口投与と比較して-, 医学と薬学, 17(5), 1301-1310(1987)

- 2) G. GUISSO et al : Determination of Ranitidine in Rat Plasma and brain by high-performance liquid chromatography, J. Chromatogr., **413**, 363-369(1987)
- 3) K. I. AL-KHAMIS et al : High Performance Liquid Chromatographic Determination of Ranitidine in Human Plasma, J. Liq. Chromatogr. **18**(2)277-286(1995)
- 4) C. F. PEREZ et al : Reliable method for the determination of ranitidine by liquid chromatography using a microvolume of plasma, J. Chromatogr. B, **795**, 141-144(2003)

食品の残留農薬及び未規制化学物質の分析法の開発 —農産食品中の含窒素系農薬類の多成分分析法に関する検討—

医薬品生活部 医薬食品スタッフ 高橋 真, 寺沢真木子, 山下敬子

増田教子*, 渡邊正幸, 浮島美之

Development of Simultaneous Analytical Method for
Organonitrogen Pesticides Residues in Agricultural Products

Makoto TAKAHASHI, Makiko TERASAWA, Takako YAMASHITA,
Kyoko MASUDA, Masayuki WATANABE and Yoshiyuki UKISHIMA

年々増加する農産食品中の残留農薬基準に対応するためには、一斉分析法の開発が必須な状況となっている。当所では、従前から一斉分析法の検討を行い業務に取り入れてきている¹⁾。今回は殺虫、殺菌、除草などに多用されている21種類の含窒素系農薬について、当研究所で実施している一斉分析法への適用性の検討を行ったところ、20農薬について従来法の適用が可能となった。また、一部の作物で見られた妨害についてもミニカラム処理を行うことで定量が可能となり、現在実施している一斉分析法について分析項目の充実を図ることが出来た。

Key words: 残留農薬, 一斉分析法, 農産食品, 含窒素系農薬

Pesticide residues, Simultaneous analysis, Agricultural products, Organonitrogen pesticides

はじめに

近年、中国産農産物の残留農薬や国内における無登録農薬の使用など、残留農薬を巡る諸問題が顕在化してきている。これらの問題を受け、現在229農薬に設定されている残留基準について厚生労働省は平成18年を目標にポジティブリスト制の導入を進めている。これらのことから残留農薬に関する一斉分析法開発の必要性がますます高まっている。当研究所では平成5年度から残留農薬一斉分析法の開発を進めてきており^{1)~5)}、現在までに92農薬についての一斉分析法を開発し日常業務に反映させてきている。今回は殺虫、殺菌、除草などに多用されている21種類の含窒素系農薬について、当研究所で実施している一斉分析法への適用性の検討を行った。

材料および方法

1 試薬

標準品は市販の農薬標準品を用い、その他の試薬については残留農薬分析用または特級を使用した。NH₂及びSilicagel ミニカラムはWaters社製のSep-Pak、強陰イオン交換系のSAXミニカラムはVarian社製のBond Elut、活性炭NH₂積層カラムはSupelco社製のENVI-Carb/LC-NH₂を用いた。

2 検討方法

1) 項目の選定

現在までに残留基準の設定されている現在当研究所で既に分析を行っている14項目を除いた含窒素系農薬のうち、抽出、精製方法などに類似性があり、当研究所で行っている一斉分析法を応用できる可能性のある項目を選定し、今回の検討対象項目とした。

2) NPD-GCでの一斉分析条件の検討

選定した農薬をNPD-GCで一斉に分析するため、各農薬の

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市北安東4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-ando, Shizuoka 420-8637, Japan)

*静岡県環境森林部生活環境室

標準溶液を用いてカラムオープンの昇温条件等の分析条件の検討を行った。

3) 従来法における回収率の検討

今回検討を行う農薬について、従来から当研究所で行っている一斉分析法の前処理を行った場合の回収率を、標準溶液で検討した。まず、抽出、精製の各ステップでの各農薬の回収率について検討を行い、更に、全体を通した前処理での回収率を測定した。

4) 精製法の追加

検討を進める過程で、アブラナ科野菜や茶等、作物の種類により非常に多くの妨害成分が見られる場合があり、これらの作物については従来法に精製工程を追加する必要が生じた。そこでミニカラムによる精製法について検討を行った。

5) 従来法への追加

今回検討した含窒素系農薬を従来法に追加するためには、精製段階で各分析機器へ供するサンプルの採取法など、細部の調整が必要となる。そこで、実際の業務として実施しやすい形にアレンジし、実試料を用い分析法全体の問題点の有無

について検討を行った。

結果

1 項目の選定

告示分析法等における前処理方法等が類似している含窒素系農薬を選定し、ウニコナゾールP、エスプロカルブ、カフェンストロール、キノメチオネート、クロルプロファミン、シアナジン、シハロホップチル、ジフェノコナゾール、ジフルフェニカン、シプロコナゾール、ジメテナミド、チフルザミド、テトラコナゾール、テニルクロール、バクロボトラゾール、ピリダベン、ピリブチカルブ、ピリミカーブ、フルジオキソニル、ヘキサコナゾール、ペンコナゾールの21農薬について検討を行った。

2 NPD-GC 条件の検討

各農薬の1ppm標準溶液を調製し、従来行ってきたNPD-GC条件を用いて分析を行ったところ、一部の農薬について、カラムに留まるものが見られたため、最終昇温到達温度を

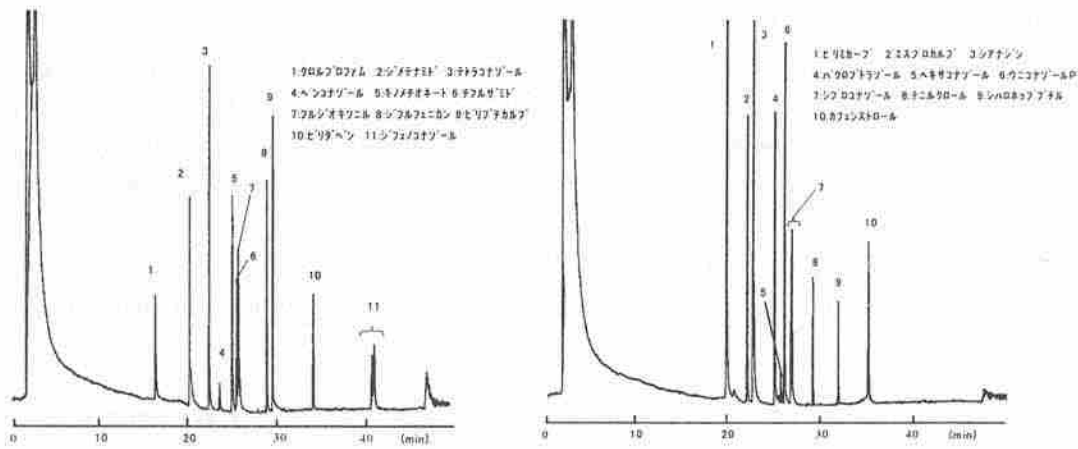


図1 標準品のクロマトグラム

表1 従来法の精製過程における各農薬の回収率

農薬名	転溶	回収率 (%)		
		Fr.1	Fr.2	合計
ウニコナゾールP	117.2	0.0	112.3	112.3
エスプロカルブ*	109.7	108.1	0.0	108.1
カフェンストロール	126.7	0.0	113.0	113.0
キノメチオネート	127.4	16.2	100.3	116.5
クロルプロファミン	114.1	113.5	0.0	113.5
シアナジン	116.3	0.0	108.2	108.2
シハロホップチル	115.8	0.0	110.3	110.3
ジフェノコナゾール*	124.0	0.0	114.6	114.6
ジフルフェニカン	117.8	0.0	112.0	112.0
シプロコナゾール*	115.1	0.0	106.4	106.4
ジメテナミド	108.7	0.0	111.8	111.8
チフルザミド	124.1	0.0	121.2	121.2
テトラコナゾール	117.7	0.0	114.5	114.5
テニルクロール	112.8	0.0	105.4	105.4
バクロボトラゾール	115.7	0.0	111.1	111.1
ピリダベン	114.1	15.1	95.9	110.9
ピリブチカルブ	113.4	105.0	0.0	105.0
ピリミカーブ	110.3	0.0	103.9	103.9
フルジオキソニル	121.3	0.0	110.9	110.9
ヘキサコナゾール	118.1	0.0	108.8	108.8
ペンコナゾール	119.7	0.0	117.1	117.1

*: 異性体の合計値から算出

従来の 275°C から 290°C に変更し、それに応じて検出器温度も 290°C としたところ、検討した全ての農薬を分析することが可能となった。ただし、リテンションタイムが非常に近接するものがあり、検討対象農薬をリテンションタイムに応じて 2 種類に分けることで、各項目の分析を可能とした。図 1 に標準品のクロマトグラムを示した。

NPD-GC の分析条件については次に示したとおりで行った。

装置：Micromat HRGC-412

カラム：BPX-5 (φ 0.22mm × 25m, 0.25 μm, SGE)

キャリアガス：ヘリウム

流速：0.8 mL/min

注入口温度：240°C

検出器温度：290°C

注入量：1.0 μL

カラム温度：

50°C (2min) - <20°C/min> - 150°C - <6°C/min> -
- 290°C (15min)

するタマネギや抽出時に酸性を示すグレープフルーツにおいては、ピリミカーブの回収率が悪くなっていた。このため、ピリミカーブについて分析を行う場合は、抽出液の液性に注意が必要であり、カプタホール、キャプタンなど酸性条件下で抽出が必要な項目との同時分析は困難であることがわかった。したがって、ピリミカーブは一斉分析法から今回は除外することとした。

ゴボウにおけるキノメチオネートも回収率が低くなっているが、原因等については今後検討する必要がある。

ブロッコリ、グレープフルーツ、茶等については妨害ピークが多数見られ、シアナジン、ジメテナミド、ベンコナゾール等で、回収率に影響が見られた。

3 従来法における回収率の検討

当研究所における従来法の各精製段階での回収率について検討を行った。表 1 に各精製段階における回収率を示した。何れのステップにおいても今回の検討対象農薬はほぼ 100% の回収率が得られることがわかった。これらのことから、当研究所でスクリーニング分析法として、従来から実施してきた前処理方法を、今回の検討対象農薬にそのまま適用出来る可能性があることが明らかになった。従来法のスキームを図 2 に示した。

次に、各種農産物に標準溶液を添加し、各農薬の回収率を検討し、その結果を表 2 に示した。前処理でリン酸を添加

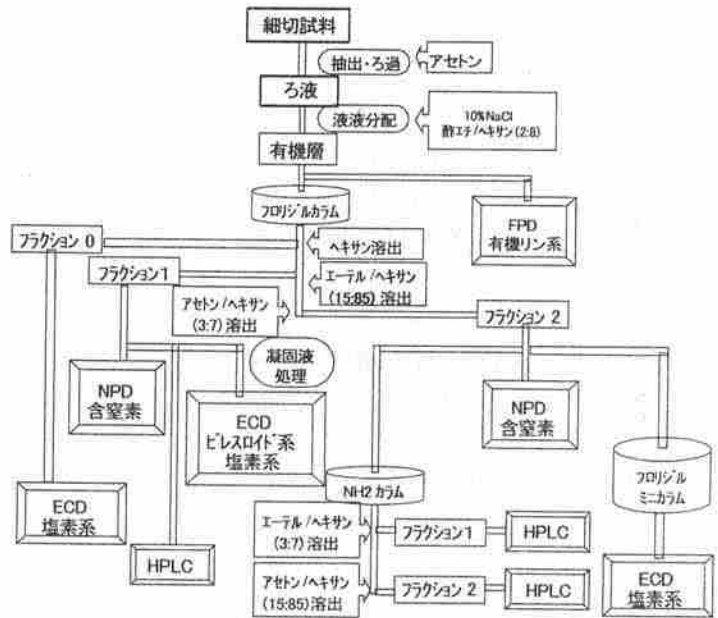


図 2 従来法のスキーム図

表 2 各種農産物における回収率

農薬名	回収率 (%)						
	イチゴ	ブロッコリ	アスパラガス	グレープフルーツ	茶	ゴボウ	タマネギ
ウニコナゾールP	96.8	69.5	60.5	57.6	100.7	79.7	60.3
エスプロカルブ	89.1	91.5	96.5	88.9	101.0	76.7	110.7
カフェンストロール	106.9	80.6	78.8	60.3	109.7	93.8	87.9
キノメチオネート	106.9	90.8	70.2	103.1	105.6	45.4	97.4
クロルプロファム	100.9	109.6	108.4	98.3	108.8	113.3	121.1
シアナジン	102.9	104.0	57.7	48.4	121.0	87.2	61.5
シハロホップチル	113.8	119.1	71.4	60.9	103.2	80.6	83.7
ジフェノコナゾール*	105.7	69.2	57.3	105.8	90.3	75.6	60.6
ジフルフェニカン	94.6	72.8	69.2	71.1	92.2	77.3	85.6
シプロコナゾール	90.4	62.4	56.0	84.2	103.2	77.1	55.8
ジメテナミド	96.5	-72.5	84.4	92.5	0.0	56.8	85.5
チルピリミド	85.0	82.9	79.4	71.8	96.6	78.8	85.7
テトラコナゾール*	91.3	72.8	66.2	60.0	113.6	80.6	61.6
テニルクロール	85.9	105.4	65.9	77.0	98.8	78.1	71.5
バクプロトラゾール	95.7	72.2	58.7	62.1	115.1	79.9	59.6
ピリタベン	51.4	107.2	76.8	95.7	92.0	75.4	67.9
ピリプロチカルブ	94.6	87.2	86.3	77.6	106.8	80.1	52.1
ピリミカーブ	78.9	79.7	70.8	52.6	93.6	82.4	8.8
フルジオキシニル	96.9	87.4	61.8	56.3	79.3	74.4	76.8
ヘキサコナゾール	79.1	76.8	61.9	97.2	107.2	75.4	66.4
ベンコナゾール	87.8	-58.2	62.1	64.6	150.4	88.8	61.8

* 異性体の合計値から算出

4 精製法の追加

ブロッコリ等で観察された定量に影響を与える妨害ピークの除去のためには、更なる精製手段が必要と考えられた。そのため、ミニカラムによる精製について検討を行った。

検討に用いたミニカラムは現在、各種農薬の一斉分析法に関する報文等^{4), 6)-8)}で良好な結果が示されている Sep-Pak Silica 及び NH₂, Bond Elut SAX, ENVI-Carb/LC-NH₂ 積層カラムを用い、各農薬の標準溶液を用いて比較を行った。

各ミニカラムの精製条件は各報文を参考とし、次に示す方法で実施した。

1) Sep-Pak Plus Silica

アセトン/ヘキサン(15:85)混液 10mL でコンディショニングを行い、同混液少量で試料を負荷し、同混液 50mL で溶出した。

2) Sep-Pak Vac NH₂

エーテル/ヘキサン(3:7)混液 10mL でコンディショニングし、2mL の同混液で試料を負荷し、10mL の同混液で溶出したものをフラクション 1 (Fr. 1) とし、続いてアセトン/ヘキサン(15:85) 12mL で溶出したものをフラクション 2 (Fr. 2) とした。

3) Bond Elut SAX

アセトン/ヘキサン(1:1)混液 10mL でコンディショニングし、少量の同混液で試料を負荷し、同混液 10mL で溶出した。

4) ENVI-Carb/LC-NH₂

トルエン/アセトニトリル(1:3)混液 10mL でコンディショニングし、少量の同混液で試料を負荷し、同混液 20mL で溶出した。

各農薬標準液について、上記の条件でミニカラム処理を行った場合の回収率を表3に示した。

NH₂ 及び ENVI-Carb/LC-NH₂ ではキノメチオネートの回収率が得られず、ENVI-Carb/LC-NH₂ についてはピリプチカルブの回収率がやや悪くなっていた。しかし、これらの農薬については、フロリジルカラム処理のみで妨害の影響なく定量出来るため、これらのミニカラムについても次の実サンプルにおける検討を行った。

次に、ブロッコリ、グレープフルーツ及び茶に農薬の標準溶液を添加したものについて、上記のミニカラム処理を実施し、その精製効果と各農薬の回収率について検討を行った。

Sep-Pak Silica では精製効果あまり見られず、妨害ピークの除去効果が充分には得られなかった。また、Bond Elut SAX, ENVI-Carb/LC-NH₂ については、ブロッコリ、グレープフルーツでは改善が見られたものの、茶についてカフェインによる巨大なピークが残り、ジメテナミドの測定が不可能であった。

一方、Sep-Pak NH₂ においてはジメテナミドが、カフェインの溶出ししないフラクション 1 に溶出するため、カフェインの影響なく定量が可能となった。NH₂ 処理による茶のクロマトグラム改善状況を図3に示した。NH₂ 処理前では、非常に多くの妨害ピークが見られ、定量が困難であるが(A)、NH₂ 処理により Fr. 1 では殆ど妨害が見られず(B)、Fr. 2 でもカフェインによるピークが小さくなってきている(C)。未処理では、回収率の測定が困難であったジメテナミドも、妨害の影響を受けることなく分析が可能であった(D)。ジメテナミドやペンコナゾールの NH₂ 処理での回収率は、ブロッコリ、グ

表3 ミニカラム処理による各農薬標準品の回収率

農 薬 名	回 収 率 (%)			
	Sep-Pak Silica	Sep-Pak NH ₂	Bond Elut SAX	ENVI-Carb/LC-NH ₂
ウニコナゾールP	116.0	108.5	94.6	105.1
エスフロカルブ	109.0	105.3	91.1	111.6
カフェンストロール	115.2	117.8	95.6	107.1
キノメチオネート	115.8	0.0	109.9	0.0
クロルプロファム	129.3	111.5	97.5	89.0
シアジソン	116.6	117.8	97.7	101.7
シハロホップブチル	123.0	123.8	100.5	123.5
ジフェノコナゾール*	118.9	124.4	104.0	95.0
ジフルフェニカン	114.3	130.5	104.9	103.9
シプロコナゾール*	118.0	101.1	96.4	104.8
ジメテナミド	113.9	122.5	97.7	95.4
チフルサミド	112.1	119.5	105.2	101.0
テトラコナゾール	122.1	119.3	105.5	103.5
テニルクロール	118.9	106.0	94.2	111.0
バクプロトラゾール	119.1	113.1	94.6	112.0
ピリタベン	109.0	152.3	108.9	105.4
ピリプチカルブ	111.6	125.1	99.1	68.1
ピリミカブ	102.4	108.1	96.2	106.2
フルジオキシニル	129.9	114.3	106.6	90.1
ヘキサコナゾール	117.8	98.9	111.4	98.7
ペンコナゾール	132.6	127.4	104.9	102.0

*: 異性体の合計値から算出

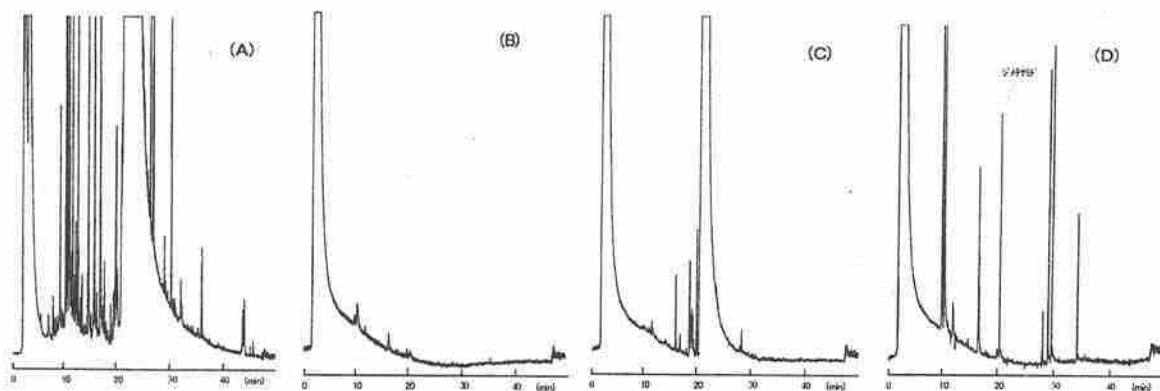


図3 NH₂ミニカラム処理による効果

A: 茶のフロリジルカラム Fr. 2 未精製 B: A の NH₂ ミニカラム処理 Fr. 1
C: A の NH₂ ミニカラム処理 Fr. 2 D: 標準品添加 NH₂ ミニカラム処理 Fr. 1

レーブフルーツ、茶で 97.9%~124.2%といずれも良好な結果が得られた。従って、これらの農薬に妨害ピーク等による影響の見られた場合には NH₂ ミニカラムによる精製を行うこととした。

また、NH₂ については、従来法で HPLC 農薬の分析時に精製手段として実施しているため、HPLC 農薬の試験液の一部を NPD-GC 分析にも供することで、前処理法の変更を殆ど行うことなく、妨害による影響のある項目についても分析が可能となることがわかった。そこで、妨害の可能性のあるアブラナ科野菜、柑橘類、茶などについては、NH₂ 処理後の試験液について GC-NPD で分析を実施することとした。

5 含窒素系農薬の従来法への追加

今回検討した含窒素系農薬は従来行ってきた前処理法を原則的には適用可能であるが、妨害の見られる一部の農産物については、HPLC 農薬分析用の試験液の一部を GC-NPD で分析することで、定量が可能であることがわかった。

しかし、ピリミカーブについては、酸性の農作物やタマネギのように凍結リン酸法で抽出を行う場合、一部の塩素系農薬分析のために、リン酸等を添加した場合などには、回収率が著しく下がり、従来法を適用できないため、今後の検討が必要である。

考察

当研究所において従来実施してきた残留農薬の一斉分析法では、含窒素系農薬として、現在 14 農薬の分析を実施している。その後、新たに一斉分析法の適用が可能と思われる項目が見られたため、今回総合的に検討を行った。

公定法及び報文から得られた分析条件から共通性のある項目を集め、21 農薬について検討を行った。

当研究所で従来行ってきたスクリーニング法における前

処理での各農薬の標準品の回収率は良好であり、実サンプルにおいても大部分の農薬で良好な回収率が得られた。

しかし、酸性条件下でピリミカーブの回収率の低下が見られたため今回の検討から外し、今後、検討を行うこととした。

また、ブロッコリ、グレーブフルーツ、茶などではフロリジルカラム処理の Fr. 2 に妨害が多数見られ、更なる精製を行う必要があった。そこで、近年残留農薬の一斉分析法などで多用される Silica, NH₂, SAX, ENVI-Carb/LC-NH₂ のミニカラムについて検討を行った。その結果フラクション分けを行う NH₂ を用いた場合が、最も精製効果が見られた。また、従来法の HPLC 項目の分析で NH₂ 精製を実施しているため、ここで得られた各フラクションを HPLC 項目だけでなく GC-NPD でも分析することで、含窒素系農薬分析での妨害を排除若しくは低減できることがわかった。

今回確立した分析法については、今後 SOP を作成し、日常の残留農薬分析業務に取り入れる予定である。今後も更に多くの項目に対応できるように一斉分析法の改良などを行っていきたい。

まとめ

残留基準が設定されている含窒素系農薬について一斉分析法の検討を行ったところ以下の結果を得た。

- 1 検討した 21 農薬を 2 組に分けそれぞれ一斉に分析可能な GC-NPD 条件を確立した。
- 2 前処理法について、当所で行っている一斉分析法を標準溶液について応用したところ、良好な回収率が得られた。
- 3 ブロッコリ、茶など多くの妨害が見られた検体については従来法で行っている NH₂ ミニカラム処理が効果的であった。
- 4 各種の作物に応用したところ多くの作物で良好な回収

率が得られ、効率的で迅速性に優れた一斉分析法を確立できた。

- 5) ゴボウなどの一部の作物およびピリミカープについては、今後更に検討行う必要がある。
- 6) 確立した一斉分析法について SOP を作成し、日常の業務に反映させていく予定である。

文 献

- 1) 高橋真他：農産食品中の残留農薬スクリーニング法の検討，第 36 回全国衛生化学技術協議会年会講演集，42-43 (1999)
- 2) 坂根弓子他：農産食品中の残留農薬スクリーニング法の検討 (第 2 報)，第 37 回全国衛生化学技術協議会年会講演集，70-71 (2000)
- 3) 増田教子他：農産食品中の残留農薬スクリーニング法の検討 (第 3 報)，第 38 回全国衛生化学技術協議会年会講演集，20-21 (2001)
- 4) 高橋真他：農産食品の残留農薬一斉分析法に関する検討 静岡県環境衛生科学研究所報告，44，45-49 (2001)
- 5) 山下敬子他：有機リン系農薬の残留農薬一斉分析法への適応性の検討，静岡県環境衛生科学研究所報告，45，41-46 (2002)
- 6) 大藤升美他：茶浸出液中の残留農薬の GC/MS による一斉分析法の検討，第 35 回全国衛生化学技術協議会年会講演集，66-67 (1998)
- 7) 進士一男他：GCMS 及び LCMS による残留農薬一斉分析法，第 39 回静岡県公衆衛生研究会抄録集，3A-37-39 (2003)
- 8) 近藤治美：アセトニトリル抽出およびミニカラム精製を用いた GC/MS，GC-ECD，GC-FTD による農産物中残留農薬の多成分分析法，食品衛生学雑誌，44，161-167 (2003)

有機塩素系農薬及びピレスロイド系農薬の 残留農薬一斉分析法への適応性の検討

医薬品生活部 医薬食品スタッフ 山下敬子, 寺沢真木子, 高橋 真
増田教子*, 渡邊正幸, 浮島美之

Application of the Simultaneous Analytical Method for Pesticide Residues
on the Analysis of Organochlorine Pesticides and Pyrethroid Pesticides

Takako YAMASHITA, Makiko TERASAWA, Makoto TAKAHASHI,
Kyoko MASUDA*, Masayuki WATANABE and Yoshiyuki UKISHIMA

農産食品中の残留基準設定農薬数の増加に伴い、当研究所では多成分一斉分析法の開発を以前から行ってきている。これまでに有機リン系、ピレスロイド系、含窒素系農薬に加え、HPLCを用いる項目についても一斉分析法を確立^{1)~4)}するとともに、昨年は更に有機リン系農薬のうち当所の一斉分析法への適用が未検討である項目について適応性の検討を行い⁵⁾、成果を上げてきた。今回、これまで当所の一斉分析法への取り込みを行っていなかった有機塩素系農薬と一部のピレスロイド系農薬について適応性を検討したところ、新たに17農薬24成分について一斉分析法への適用が可能となり、より一層の分析項目の充実を図ることができた。

Key words: 有機塩素系農薬, ピレスロイド系農薬, 残留農薬, 一斉分析法, 農産食品

Organochlorine pesticides, Pyrethroid pesticides, Pesticide residues, Simultaneous analysis,
Agricultural products

はじめに

近年、中国産冷凍ほうれんそうをはじめとする輸入農作物での農薬の残留問題や国内における無登録農薬使用等の発覚により、食の安全に対する国民の不安が高まっている。これらを背景に平成15年5月、厚生労働省は食品衛生法を改正し、食品中に残留する農薬についてはポジティブリスト制が導入されることとなった。これに伴い、規制の対象となる残留基準項目の大幅な増加が予定されており、今後残留農薬分析業務の更なる増加が予想される。

当研究所では以前から増大する規制対象農薬に対応するため一斉分析法の検討^{1)~5)}を行い、その適用範囲を順次拡大してきた。今回、これまで当所の一斉分析法への取り込みを行っていなかった有機塩素系農薬と一部のピレスロイド

系農薬について一斉分析法への適用性の検討を行った。

材料および方法

1 検討対象農薬

食品衛生法で規格基準が定められており、GC-ECDを用いて測定することが出来る有機塩素系農薬及びピレスロイド系農薬のうち以下の20農薬28成分について検討を行った。

BHC, DDT (DDD及びDDEを含む), エンドリン, カブタホール, キャプタン, クロルフェナビル, クロルベンジレート, クロロタロニル, ジクロフルアニド, ジコホール, ディルドリン (アルドリンを含む), トリフルラリン, ハルフェンプロックス, ビフェノックス, ビフェントリン, ピラゾキシフェン, ピリフェノックス, フェンプロバトリン, プロシミドン, ホルベット

BHCについては α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHCの総和で、またピリフェノックスについてはE体とZ体の総和で基準が定められているため、これら各異性体についての検討も行った。

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市北安東4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-Ando, Shizuoka, 420-8637, Japan)

*静岡県環境森林部生活環境室

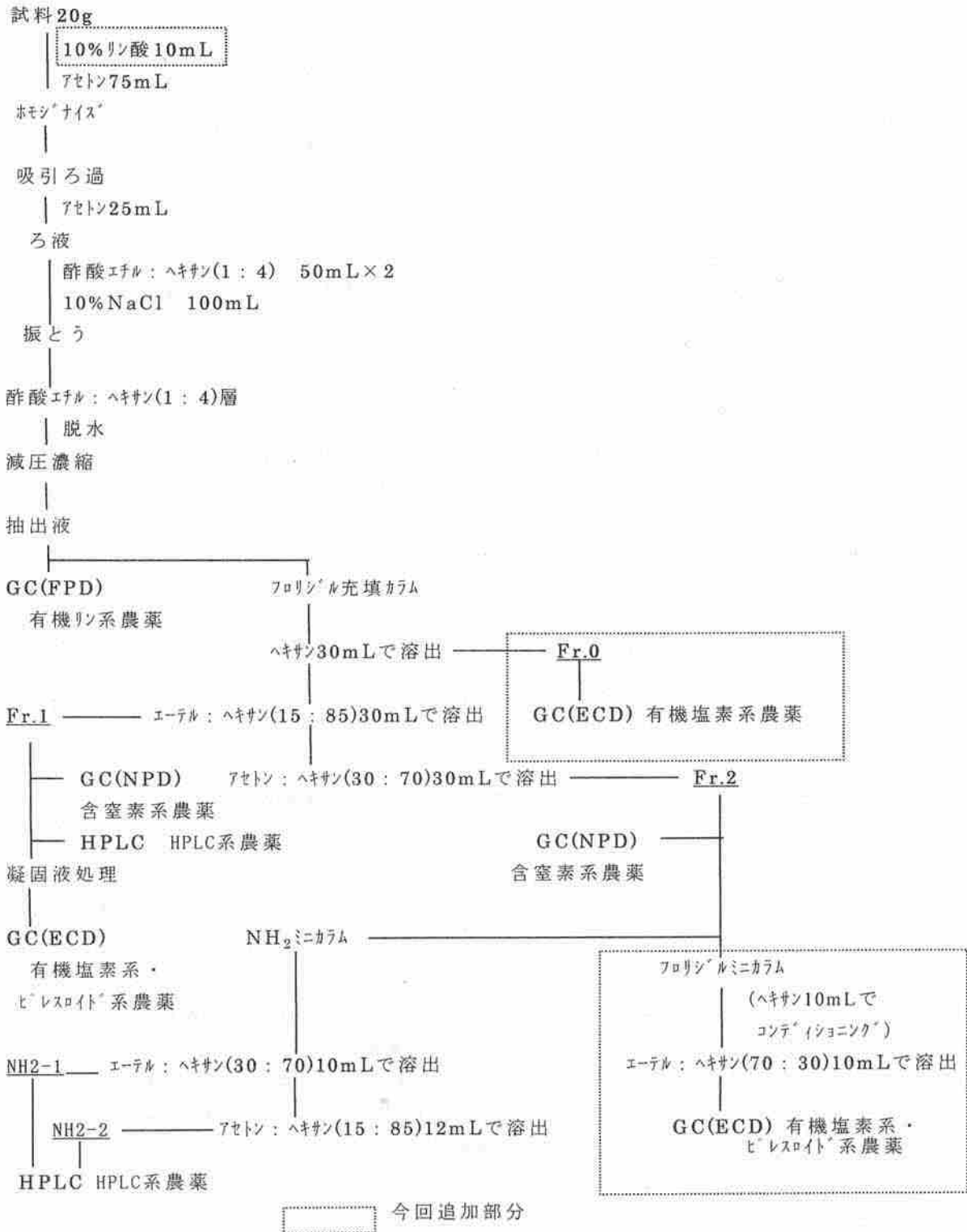


図1 野菜・果実中の残留農薬一斉分析法

2 試薬

標準品は市販の農薬標準品を用い、その他の試薬については残留農薬分析用または特級を使用した。フロリジルミニカラムは Waters 社製の Sep-Pak Plus Florisil (910mg) を用いた。

3 装置および測定条件

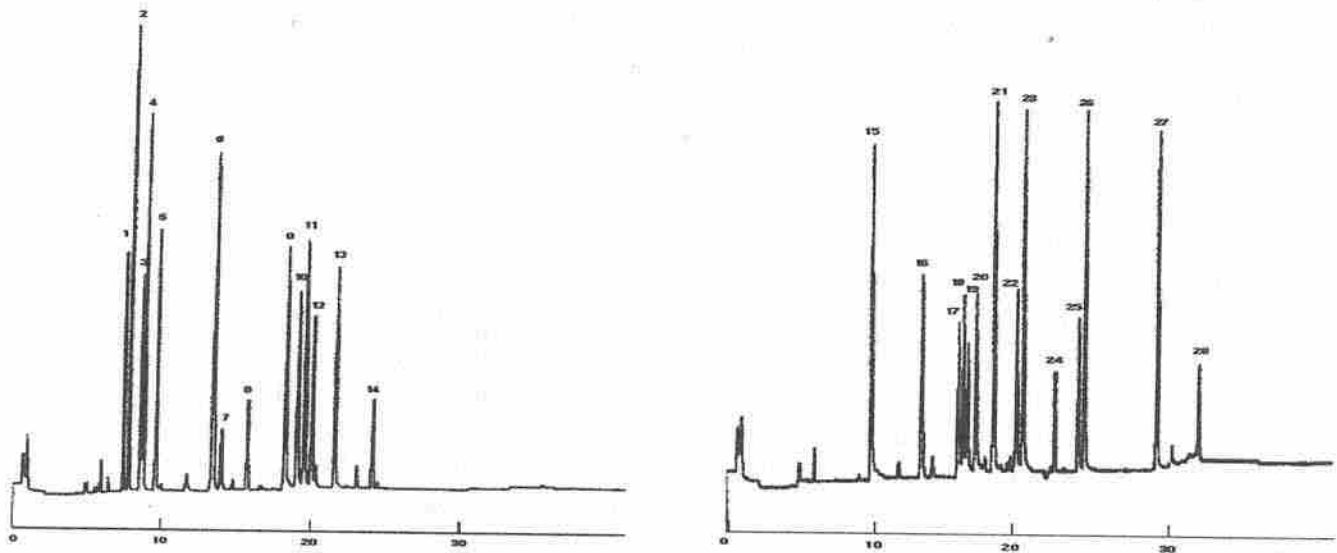
装置：HP5890 II (ヒューレットパッカード社製)

検出器：電子捕獲型検出器 (ECD)

カラム：Ultra2 (0.32mm i.d.×25m, 膜厚 0.52μm, ヒューレットパッカード社製)

カラム温度：130℃ (2min) -10℃/min-180℃ (5min) -5℃/min-280℃ (10min)

注入量：2μL



1:トリフルアリン 2: α -BHC 3: β -BHC 4: γ -BHC 5: δ -BHC 6:アルドリン 7:ジコホル 8:キャプタン 9:pp'-DDE 10:エンドリン
11:クロルフェニル 12:pp'-DDD 13:pp'-DDT 14:フェンプロパトリン 15:クロロクロニル 16:ジクロルアニト 17:ピリフェノックス Z 体
18:ホルベット 19:プロジミドン 20:ピリフェノックス E 体 21:ディルトリン 22:クロルベンジレート 23:op'-DDT 24:カブタホル
25:ピフェントリン 26:ピフェノックス 27:ホルフェンロックス 28:ピラキシフェン

図2 標準品のクロマトグラム

注入口温度: 240°C

検出器温度: 300°C

キャリアーガス: 窒素

4 試験溶液の調製

図1に示した当研究所における一斉分析法(野菜・果実の場合)に従って調製した。

結果および考察

1 GC分析の適用性

当所一斉分析法でピレスロイド系農薬に対し、従来行っているGC-ECDでの昇温条件で、今回の検討対象項目の測定を試みた。その結果、リテンションタイムが近接する項目が幾つか認められたが、標準溶液を2種類に分けることにより良好な分離を得ることができ、GC-ECDでの測定条件は従来法をそのまま適用することが出来ることがわかった。

当研究所一斉分析法では従来GC-ECDで測定するピレスロイド系農薬についてはアセトンで希釈した溶液を用いていたが、ジコホルについてアセトン溶液中での分解が報告されており⁹⁾、またクロロクロニルについても当所においてアセトン溶液中での分解が疑われる事例が認められたため、有機塩素系農薬とピレスロイド系農薬についてはヘキサン溶液とすることとした。図2に検討対象項目である20農薬28成分のGC-ECDにおけるクロマトグラムを示した。

2 試料分析法の検討

1) 標準溶液による検討

① 抽出法

各農薬の標準溶液を用いて、当研究所の一斉分析法における抽出法の検討を行った。カブタホル、キャプタン、クロルベンジレート、クロロクロニル、ホルベットについては告示分析法においては作物成分による分解を防ぐためにリン酸抽出が示されているため、告示分析法に従って、アセトン抽出の際に10%リン酸10mLを添加して検討を行った。

表1にみられるようにピリフェノックスE体及びZ体を除き、おおむね良好な結果が得られた。ピリフェノックスについては告示分析法において脱メチル化反応による分解を抑制するために、塩酸ヒドロキシルアミンを添加して、分析を行っている。このことから、従来法の抽出法においては分解が生じていると思われ、当研究所の一斉分析法には適用困難と考えられたため、今回の検討対象から外すこととした。アルドリンについて若干回収率が低い結果となったが、これは蒸気圧が高いため⁷⁾、揮発性が高く、ロータリーエバポレーターによる濃縮時の揮散が考えられた。

② フロリジル充填カラムによる精製法の検討

当研究所の一斉分析法では①での抽出液をフロリジル充填カラムにより精製し、各フラクションに分けて、分析を行っている。表1にフラクション別の回収率を示した。

従来法において抽出液を負荷した後、ヘキサン30mLにより洗浄している画分に α -BHC、 γ -BHC、op'-DDT、

表1 各種農薬の従来法における回収率

農薬名	抽出法 回収率(%)	精製法回収率(%)			合計	検出 Fr.
		Fr. 0	Fr. 1	Fr. 2		
α-BHC	75.8	60.4	4.8	0.0	65.2	0~1
β-BHC	106.5	0.0	98.4	0.0	98.4	1
γ-BHC	90.3	25.2	51.6	0.0	76.8	0~1
δ-BHC	107.3	0.0	98.8	0.0	98.8	1
op'-DDT	104.7	91.0	0.0	0.0	91.0	0
pp'-DDD	111.0	68.5	39.3	0.0	107.8	0~1
pp'-DDE	110.5	101.2	0.0	0.0	101.2	0
pp'-DDT	114.4	100.8	7.3	0.0	108.1	0~1
アルドリ	77.5	42.9	0.0	0.0	42.9	0
エンドリ	110.4	0.0	100.3	0.0	100.3	1
カプタホ	116.6	0.0	0.0	96.9	96.9	2
キャプ	102.0	0.0	0.0	89.0	89.0	2
クロルフェ	110.1	0.0	93.0	3.7	96.7	1~2
クロルベン	106.5	0.0	83.5	41.2	124.7	1~2
クロロタ	100.7	0.0	0.0	97.3	97.3	2
ジクロフル	108.1	0.0	0.0	106.0	106.0	2
ジコホ	105.4	0.0	100.4	0.0	100.4	1
ディルト	99.5	0.0	99.3	0.0	99.3	1
トリフル	85.2	0.0	80.8	0.0	80.8	1
ハルフェ	108.3	0.0	106.0	0.0	106.0	1
ピフェノ	103.8	0.0	75.4	40.6	116.0	1~2
ピフェント	104.3	0.0	99.8	0.0	99.8	1
ピラゾキ	108.8	0.0	0.0	105.2	105.2	2
ピリフェ	13.4	0.0	0.0	0.0	0.0	-
ピリフェ	9.9	0.0	0.0	0.9	0.9	-
フェン	109.4	0.0	109.7	0.0	109.7	1
プロシミ	101.1	0.0	90.1	20.0	110.1	1~2
ホルベ	102.7	0.0	19.7	83.2	102.9	1~2

Fr. 0 はヘキサン, Fr. 1 はエーテル:ヘキサン(15:85), Fr. 2 はアセトン:ヘキサン(30:70)で溶出を行った。

pp'-DDD, pp'-DDE, pp'-DDT, アルドリが溶出した。この結果から、この画分を Fr. 0 として一斉分析法に追加することとした。

従来法で行っているピレスロイド系農薬の溶出画分である Fr. 1 は更に凝固液処理により、色素等の妨害物質を除いた上で GC-ECD で測定を行っている。Fr. 1 の画分に溶出される項目については凝固液処理の前後による回収率の変化を検討したが、回収率に差は認められなかった。このため Fr. 1 の画分に溶出される項目については従来法通り、凝固液処理を行った上で、測定に供することとした。

Fr. 2 の画分は妨害が多く、GC-ECD での測定に適さないため、従来法では測定対象とはしていない。しかし表1に示すようにこの画分に溶出される項目が多く存在するため、更なる精製法の追加を試みることにした。

③ フロリジルミニカラムによる精製法の検討

②において Fr. 2 に溶出する項目、カプタホ、キャプ、クロルフェ、クロルベン、ジクロフル、ピフェノ、ピラゾキ、プロシミ、ホルベについての精製法を検討した。これら項目は告示法においてはフロリジルカラムによる精製法を採用しているため、フロリジル充填カラムによる精製段階で、Fr. 1 と Fr. 2 の間の溶出画分を追加するということが考えられた。しかし、従来法において既に含窒素系及び HPLC 項目に対しそれぞれ Fr. 1 及び 2 についての分析法が確立していることから、更なる溶出画分の検討は一斉分析法全体に大きな影響を与えることとなるため現実的ではないと思われた。従って、Fr. 2 の画分についてのみ、GC-ECD での測定に供するため、フロリジルミニカラムによる精製を試みることにした。

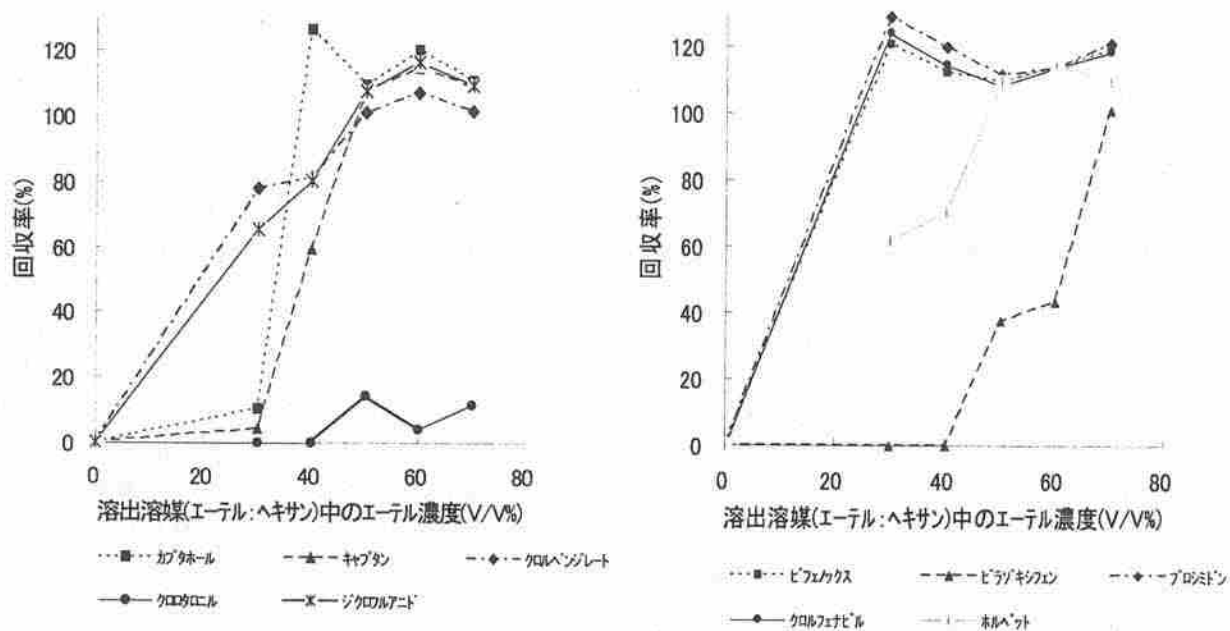


図3 フロリジルミニカラムにおける各農薬の溶出状況

表2 各種農産物における回収率(n=2)

農薬名	回収率(%)				
	イチゴ	ゴボウ	ブロッコリー	クレープフルーツ	茶
α-BHC	56.4	191.5	79.8	84.6	67.2
β-BHC	81.0	76.1	86.3	96.4	84.8
γ-BHC	72.2	81.8	94.1	94.2	72.1
δ-BHC	81.6	90.1	90.6	90.1	87.5
op ¹ -DDT	93.9	79.4	73.9	95.3	95.9
pp ¹ -DDD	96.4	97.1	100.8	104.0	101.4
pp ¹ -DDE	91.5	84.8	95.1	96.6	97.2
pp ¹ -DDT	93.3	86.2	80.3	87.5	85.6
アルトリン	80.7	69.2	83.4	93.5	83.2
エンドリン	86.0	97.7	111.7	110.0	100.7
カブタホル	139.7	160.6	75.1	190.2	106.4
キャブタン	108.4	123.0	132.6	146.9	99.0
クロルフェナピル	88.8	86.5	94.8	106.8	95.3
クロルベンジレート	100.6	90.7	96.2	125.5	116.1
ジクロルアニド	131.1	98.2	103.9	93.4	106.9
ジコホル	80.8	87.9	59.1	75.5	93.5
ディルトリン	80.6	82.0	98.4	102.6	99.0
トリフルリン	76.1	68.8	95.2	91.6	96.5
ハルフェンプロックス	69.9	106.8	110.6	106.0	97.4
ピフェノックス	108.0	93.9	96.7	104.3	106.8
ピフェントリン	66.2	81.1	93.2	98.3	94.4
ピラジキソフェン	50.9	62.5	27.7	173.2	68.0
フェンプロトリン	79.1	80.6	73.9	93.6	94.6
プロシメトリン	104.5	63.8	97.6	117.1	106.4
ホルヘット	107.3	124.2	65.6	133.9	100.2

添加量：クロルベンジレート、ハルフェンプロックス、ピラジキソフェンについては 0.1ppm, その他の項目については 0.02ppm

これら 10 項目の標準品のヘキサン溶液をあらかじめヘキサンでコンディショニングしたフロリジルミニカラムに負荷し、エーテル：ヘキサン混液 10mL を溶出液量とする条件で、検討した結果を図 3 に示した。エーテルの濃度を 30~70% まで変化させて各項目の溶出状況をみたと、クロロタロニルを除き、エーテル濃度がほぼ 70% までに全て溶出されることがわかった。クロロタロニルを溶出させるためには、更にエーテルの濃度を上げる必要があるが、同時に、妨害成分も溶出されてくるため、マトリクス成分の溶出状況も鑑み、エーテル：ヘキサン(70:30)での溶出画分を分取することとし、クロロタロニルについては一斉分析法の対象から除外した。

2) 添加回収試験

1) 標準溶液を用いて行った検討の結果、確立した分析法を用い、18 農薬 25 成分について実サンプルを用いて添加回収試験を行った。その結果を表 2 に示した。

ピラゾキシフェンについては回収率が低い傾向があるが、1)③における検討結果からエーテル：ヘキサン(70:30)による溶出条件では、作物によっては十分に溶出されないのではないかと思われる。従って、ピラゾキシフェンについても今回の一斉分析法の適応対象からは外すべきと考えられた。

作物によってはゴボウにおける α -BHC のように妨害成分とのピークの重なりが認められた。また、グレープフルーツなどの柑橘類では Fr. 2 のエーテル：ヘキサン(70:30)の画分の分析において、リテンションタイムの遅い部分に、大きな妨害ピークが認められ、項目によっては分析不能となることが考えられる。このため、作物によっては今回の一斉分析法は適用できないこともあると考えられ、今後の検討課題である。

その他の項目についてはほぼ良好な回収率を示した。1) の標準溶液を用いた検討の結果、回収率があまり良好ではなかったアルドリンについては実サンプルを用いた結果では、比較的良好的な回収率を示した。これは試料マトリクスがキパーの役割をしたためと考えられる。また、カプタホール及びキャプタンについては作物によっては 100% を大きく超えるものも認められたが、これはこれら項目がマトリクスの影響を受けやすく、感度の変動が大きいためと思われる。しかし、スクリーニング法の性格を考慮し、これらの項目については一斉分析法の適用は可能と考えられる。

茶については当所では茶の浸出液からの抽出法を行っているため、図 1 に示した分析法とは若干違いがある。しかし、野菜・果実の一斉分析法と同様、従来法の抽出時にリン酸 20mL を添加し、フロリジル充填カラムの溶出画分 Fr. 2 についてフロリジルミニカラムによる精製を追加することによって表 2 に示したように、良好な回収率を得ることができた。従って、本方法は茶についても適用が可能であることが分か

った。

まとめ

有機塩素系農薬及びピレスロイド系農薬 20 農薬 28 成分について当研究所の一斉分析法への適用性を検討したところ、若干の抽出法の変更と、精製法の追加を行うことで、17 農薬 24 成分 (BHC (α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC), DDT (op' -DDT, pp' -DDD, pp' -DDE, pp' -DDT), エンドリン, カプタホール, キャプタン, クロロフェナビル, クロルベンジレート, ジクロフルアニド, ジコホール, ディルドリン(アルドリンを含む), トリフルラリン, ハルフェンプロックス, ビフェノックス, ビフェントリン, フェンプロパトリン, プロシミドン, ホルペット) について適用可能であることが分かった。これらの農薬については、既に SOP への追加を行い、日常業務へ取り入れている。当研究所では今後も、更に多くの農薬について検討を行い、一斉分析法の開発をはかっていきたいと考える。

文献

- 1) 高橋真他: 農産食品中の残留農薬スクリーニング法の検討, 第 36 回全国衛生化学技術協議会年会抄録, 42-43 (1999)
- 2) 坂根弓子他: 農産食品中の残留農薬スクリーニング法の検討 (第 2 報), 第 37 回全国衛生化学技術協議会年会抄録, 70-71 (2000)
- 3) 増田教子他: 農産食品中の残留農薬スクリーニング法の検討 (第 3 報), 第 38 回全国衛生化学技術協議会年会抄録, 20-21 (2001)
- 4) 高橋真他: 農産食品中の残留農薬一斉分析法に関する検討, 静岡県環境衛生科学研究所報告, 44, 45-49 (2001)
- 5) 山下敬子他: 有機リン系農薬の残留農薬一斉分析法への適応性の検討, 静岡県環境衛生科学研究所報告, 45, 41-46 (2002)
- 6) 根本了他: 89 農薬の有機溶媒中での安定性について, 国立医薬品食品衛生研究所報告, 115, 86-92 (1997)
- 7) 後藤真康他: 残留農薬分析法, 109-110, ソフトサイエンス社 (1985)

栄養補助食品等に含まれるカロテノイドの実態調査

— β -カロテン, α -カロテン, リコペン—

医薬品生活部 生活科学スタッフ 越智壽美子, 望月大介, 菅野尚子,
杉本勝臣, 浮島美之

Survey of Carotenoids in Supplements — β -Carotene, α -Carotene, Lycopene—

Sumiko OCHI, Daisuke MOCHIZUKI, Naoko KANNO,
Katsuomi SUGIMOTO and Yoshiyuki UKISHIMA

最近, 緑黄色野菜中のリコペンや α -カロテンなどのカロテノイド類に抗酸化作用, がんの抑制効果など様々な作用があるとの報告¹⁾が多くなされている。そこで栄養補助食品等の β -カロテン, α -カロテンとリコペンの含有量を測定し, これらがカロテノイドの補給源として期待できるかどうか検討した。その結果, 一日に食べる量で比較した場合, 野菜の粉末を主原料としたものからはあまり補給できないことがわかった。軟カプセルタイプの食品には比較的多くのカロテノイドが含まれていたが, その量は人参やトマトを主原料とした野菜ジュースを1日200ml飲む場合とほぼ同レベルであった。

Key words: β -カロテン, α -カロテン, リコペン
 β -Carotene, α -Carotene, Lycopene

はじめに

緑黄色野菜中に多く含まれるカロテノイドについて従来は、プロビタミンAとしての β -カロテンのみ注目されていたが、最近では抗酸化作用、がんの抑制効果など様々な作用があるとの報告が多くされ、 α -カロテンやリコペン、ルテイン、 β -クリプトキサンチンなども注目されるようになった。これらの栄養素は日常の食品から摂取することが理想ではあるが、食事制限や一人暮らしなどで栄養が偏り勝ち、あるいはなんとなく不安といった理由で栄養補助食品等を利用する人も多くなっている。そこで栄養補助食品のうち野菜を主原料とした粒状のもの、カロテノイド含有の表示のある軟カプセルタイプのもの等の β -カロテン、 α -カロテンとリコペンの含有

量を測定し、これらがカロテノイドの補給源として期待できるかどうか検討した。また、参考として菓子、野菜ジュースについてもこれらのカロテノイド含有量を調べ、栄養補助食品と比較した。

調査方法

1 実施時期

平成15年7月～平成16年2月

2 試買品

- 1) 野菜粉末等の加工品: 8検体
- 2) カロテノイドを含有する粉末: 1検体
- 3) カロテノイドを含有する軟カプセル: 5検体
- 4) 菓子: 1検体
- 5) 清涼飲料水: 2検体
- 6) 野菜ジュース類: 5検体

3 調査項目及び方法

- 1) β -カロテン, α -カロテン, リコペンの測定

軟カプセルのものはカプセルの内容物をテトラヒドロフランに溶かし、それをエタノールで希釈して測定した。

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市北安東4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-ando, Shizuoka 420-8637, Japan)

その他は衛生新第 47 号の方法²⁾に準拠して測定した。

HPLC 条件

検出器：フォトダイオードアレイ検出器

カラム：Mightysil RP-18(L)GP 4.6mm×15cm, 5μm

カラム温度：25℃

移動相：アセトニトリル/メタノール/テトラヒドロフラン混液(55:40:5) (α-トフェロールを 50 μg/ml 含む)

流量：1.2ml/min

2) 保存による変化

野菜加工食品 4 検体, 軟カプセル 3 検体を開封後, 室温に 4 ヶ月放置したものについて β-カロテン, α-カロテン, リコペンの測定を行い, 開封直後の測定値と比較した。

3) 表示

検体の中にはカロテノイド類の含有量が表示されてい

たものがあつた。これらの値を測定値と比較した。

結果及び考察

1 β-カロテン, α-カロテン, リコペン含有量

1) β-カロテン含有量 (表1)

野菜を主原料とした加工食品 8 検体中の 5 検体 (No. 1, 3, 6, 7, 8) は 0-3mg/100g と殆んど入っていないが, 3 検体 (No. 2, 4, 5) は 24-61mg/100g と入っていた。入っていたものの原材料表示欄にはカロチン等の記載があり, 添加されていることがわかつた。1 日に食べる量で計算すると, 含有量の最も多いもので 1.8mg となつた。

軟カプセルタイプのもので, β-カロテン含有、カロテノイド含有食品等の名称の No. 10-13 は 860-2500mg/100g と高濃度に含まれていた。1 日量では 2.0-16mg となる。

表1 β-カロテン, α-カロテン, リコペンの含有量(測定値)と 1 日に摂取できる量

No.	名称	食べる量 g/日	β-カロテン		α-カロテン		リコペン	
			mg/100g	1日量 mg	mg/100g	1日量 mg	mg/100g	1日量 mg
1	野菜加工食品	1.3	2.7	0.035	0.2	0.003	1.8	0.02
2	赤野菜加工食品	3	24	0.72	0.4	0.01	0.3	0.009
3	青野菜加工食品	3	0	0	0	0	0	0
4	乾燥野菜末加工食品	1.25-2.5	57	0.71-1.4	0.2	0.003-0.005	2.1	0.03-0.05
5	ビタミン含有糖類加工食品	3	61	1.8	6.5	0.2	0.5	0.02
6	野菜加工食品	2	3.0	0.060	1.1	0.02	0	0
7	クロレラ加工食品	2	1.4	0.028	0.8	0.02	0.7	0.01
8	大麦若葉エキス加工	5-10	2.0	0.1-0.2	0.3	0.02-0.03	0	0
9	ベーターカロチン粉末	1	15	0.15	0.8	0.008	0.1	0
10	ベーターカロチン CP 1	0.32	1600	5.1	410	1.3	510	1.6
11	ベーターカロチン CP2	1.2-1.8	860	10-16	140	1.7-2.5	48	0.6-0.9
12	ベーターカロチン CP3	0.24	850	2.0	31	0.1	8.0	0.02
13	カロテノイド CP	0.3	2500	7.5	600	1.8	2200	6.6
14	リコピン cp	0.2	45	0.090	0	0	2700	5.4
15	焼き菓子	45	2.5	1.1	0.1	0.1	0	0
16	清涼飲料水 1	100	2.7	2.7	0	0	0	0
17	清涼飲料水 2	200	1.2	2.4	0.1	0.2	0.5	1.0
18	野菜・果実 MJ1	200	1.9	3.8	0.9	1.8	0	0
19	野菜・果実 MJ2	200	2.3	4.6	0.1	0.2	0	0
20	果実・野菜 MJ	200	0.9	1.8	0.1	0.2	0	0
21	にんじん MJ	200	3.5	7.0	2.0	4.0	1.4	2.8
22	トマト MJ	200	0.8	1.6	0.3	0.6	5.6	11

食べる量：No. 1-14 は検体に表示されている 1 日に食べる目安の量, No. 15 は 1 箱, No. 16-22 は 1 瓶または 1 パックとした。

CP: 軟カプセルの略 MJ: ミックスジュースの略

検体No.

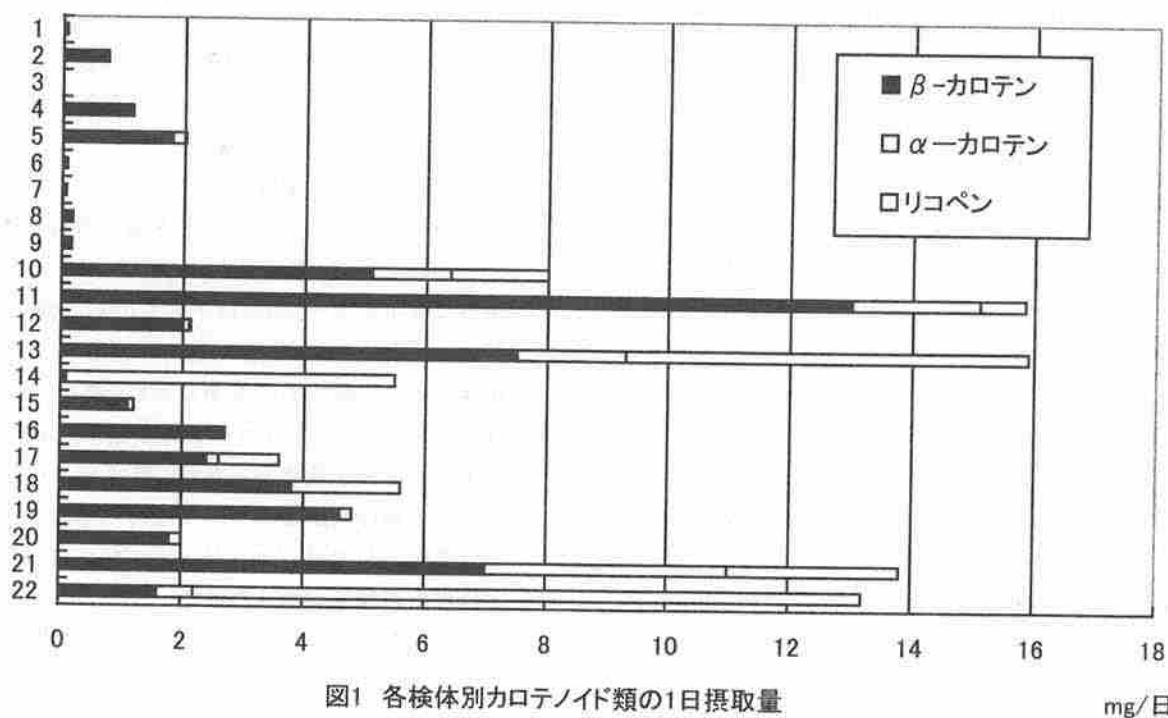


図1 各検体別カロテノイド類の1日摂取量

mg/日

注：1日に食べる量に幅があるものは、中間値で計算した

野菜ジュース等の飲み物類は 0.8-3.5mg/100g と濃度は低いですが、1日に 200ml 程度飲むとすれば、1.6-7.0mg になり β-カロテンの補給源として有効と考えられた。

かぼちゃを主原料とした菓子も 1日に 1箱 45g 食べると β-カロテン 1.1mg が摂れる事になるが、原材料表示欄にカロテンとあり、かぼちゃに含まれているものだけでなく添加されたものによることがわかった。清涼飲料水 1 は添加したものであるが、清涼飲料水 2 は野菜や果実のジュースを主原料としたもので、カロテンの添加は表示されていない。

2) α-カロテン、リコペン含有量

α-カロテン、リコペンを高濃度含有していたのは軟カプセルタイプでマルチカロチン等の表示のある検体であ

った。しかし 1日に食べる量で考えると、α-カロテンならにんじんミックスジュース 200ml で 4mg、リコペンはトマトミックスジュース 200ml で 11mg が最も多かった。

野菜加工食品類や菓子には α-カロテンやリコペンは殆んど含まれていなかった。

2 保存中の含量の変化

カロテノイド類は分解しやすく安定性が悪いことが知られている。当研究所で行った「院内製剤 β-カロチン散の安定性評価」³⁾の研究でも、β-カロチン散は室温で遮光しないで保存した場合は 14 日後に 85.7% と減少し、50 日後には 40% 以下、100 日で殆んど分解することが明らかになった。そこで、開封し室温で放置した検体を約 3ヶ月後に再検査してみた。β-カロテンは 1 検体 (No. 12)

表 2 保存による含有量変化

mg/100g

No.	名称	β-カロテン		α-カロテン		リコペン	
		開封直後	3ヵ月後	開封直後	3ヵ月後	開封直後	3ヵ月後
1	野菜加工食品 1	2.7	2.5	0.2	0.2	1.8	1.5
2	赤野菜加工食品	24	26	0.4	0.5	0.3	0.2
4	乾燥野菜末加工食品	57	42	0.2	0	2.1	1.4
5	ビタミン含有糖類加工食品	61	59	6.5	6.8	0.5	0.3
10	カテノイト CP1	1600	1600	410	410	510	120
11	カテノイト CP2	860	870	140	130	48	37
12	カテノイト CP3	850	440	31	0	8.0	0

表3 β-カロテン

No.	表示値 mg/100g	測定値 mg/100g	測定値/ 表示 値%
2	90	24	26.7
4	72	57	79.2
5	54	61	113.0
8	4.1	2.0	48.8
9	20.2	15	74.3
10	1881	1600	85.1
11	973	0860	88.4
12	833	850	102.0
13	2633	2500	94.9
15	2.4	2.5	104.2
16	3.0	2.7	90.0
17	1.4	1.2	85.7
18	2.5	1.9	76.0
19	2.5	2.3	92.0
20	1.2	0.9	75.0
21	4.6	3.5	76.1
22	1.8	0.8	44.4

表4 α-カロテン

No.	表示値 mg/100g	測定値 mg/100g	測定値/ 表示値 %
5	6.7	6.5	97.0
10	376	410	109.0
11	26.7	140	524.3
13	500	600	120.0

表5 リコペン

No.	表示値 mg/100g	測定値 mg/100g	測定値/ 表示値%
5	2.7	0.5	18.5
10	634	510	80.4
11	46.7	48	102.8
13	1733	2200	126.9
14	4050	2700	66.7
17	0.5	0.5	100.0
21	1.45	1.4	96.6
22	7	5.6	80.0

は約半分になったが他は殆んど減少してなかった。α-カロテンも2検体 (No. 4, 12) は検出されなくなったが他

はあまり変化していなかった。リコペンは全検体が減少もしくは検出されなくなった。今回調査した3物質の中ではリコペンが最も不安定であった。しかし、当初懸念したほどではなく、これは錠剤のような形に成型したり、軟カプセルに詰めることにより、空気や光を遮断し安定性が増したものと考えられる。

3 表示と含有量(測定値)

検体の中で、カロテノイド類の含有量の表示のあったものについて、測定値と比較した。β-カロテンは17検体に表示があり、50%以下のものが3検体あった。他は70%以上あった。α-カロテンは4検体に表示があり、1検体表示の5倍のものがあつたが、他は97から120%とほぼ正確であつた。リコペンは8検体に表示があり50%以下のものが1検体あつたが、他は67から127%であつた。測定値は表示よりやや少な目のものが多かつたが、この原因としては、カロテノイド類が不安定で製造、流通過程での減少が考えられる。また、分析中の分解等のロスもあると思われる。

まとめ

栄養補助食品には軟カプセルタイプのようにカロテノイドを高濃度含むものもあつたが、1日に食べる量で比較すると、野菜ジュース類を200ml飲むのとほぼ同レベルであつた。カロテノイドの摂取には、野菜を食べること以外では、朝食や昼食時ににんじんやトマトを主原料とした野菜ジュース類を利用することが有効と思われる。カロリー制限が必要な人や野菜も野菜ジュース類も苦手な人には、軟カプセル入りのマルチカロチンタイプの食品の利用が勧められる。野菜の粉末を錠剤型にしたものにはβ-カロテンを添加したものもあるが、1日に食べる量で考えると、β-カロテンの量が少ないだけでなく、α-カロテンやリコペンがほとんど含まれていないため、カロテノイド補給源としてはあまり期待できないと思われる。含有量が表示と測定値で差があるものもあつたが、大半の検体では、消費者の購入の目安となると考えられた。

文献

- 1) 富田 勲: 野菜の成分と健康機能, 食品工業 6. 15. 42-47 (2002)
- 2) 厚生省生活衛生局食品保健課通知: 栄養表示基準の導入に伴う栄養成分等の分析法等について, 平成8年5月23日 衛新第7号
- 3) 植田 敦子他: 院内製剤の品質確保に関する研究(第3報) - 院内製剤β-カロチン散の安定性評価, 静岡県環境衛生科学研究所報告, 45, 31-34 (2002)

静岡県の水道水に関する調査研究

医薬品生活部生活科学スタッフ 杉本勝臣, 望月大介, 菅野尚子

越智壽美子, 浮島美之

Study on Taste of Tap water in Shizuoka Prefecture

Katsuomi SUGIMOTO, Daisuke MOCHIZUKI, Naoko KANNO,
 Sumiko OCHI and Yoshiyuki UKISHIMA

近年, おいしい水, 健康によい水に対する要求も高まり, 水道水よりはるかに高価なミネラルウォーターを購入する人が増加してきている。そこで, 県下の水道水と市販のミネラルウォーターを官能試験法, イオンクロマトグラフ分析法を用いて味と成分についての比較調査を実施した。水道水は, 官能試験法において, まろやかな味, 淡泊・くせがないと評価のなか, 地域により, 清涼感・さわやかな味がするとかカルキー臭が強いとの回答も多かった。また, イオンクロマトグラフ分析法等では, Ca^{2+} と SO_4^{2-} に相関が認められる地域, SiO_2 が特に高い地域と, 東・中・西部3地域の水道水源の水質特性が見られた。

Key words : 水道水, 鉱泉水, 味, 成分

Tap water, Mineral water, Taste, Ingredient

はじめに

大都市の水道原水の水質は悪化してきており, 生活排水などで汚れた水を浄化して使用している状態が多々あるが, 静岡県は品質の良い水道原水に恵まれたところで, おいしいと言われてきた。しかし近年, おいしい水, 健康に良い水に対する要求も高まり, スーパーマーケットなどに並ぶペットボトル入りの水の種類も増えて, 若者を中心に, 値段も水道水の1,000倍程度高価なミネラルウォーターを購入し, 飲料水とするようになった。そこで, 静岡県の水道水とミネラルウォーターの味と成分について比較調査を実施した。

調査方法

1 実施時期

2003年5月から2003年11月

2 調査対象

静岡県の東・中・西部地方の比較的大きな都市部の水道水2検体ずつ計6検体(G~L)と, 市販ナチュラルミネラルウォーター(硬度:低~高)6検体(A~F)を調査に用い

た。以下, 市販のナチュラルミネラルウォーターを「ミネラルウォーター」とする。また, 水道水にミネラルウォーターと区別しやすくするため「*」をつけた。ミネラルウォーターの原産国と水道水の採取地を表1に示した。

表1 ミネラルウォーターと水道水の原産国名等

記号	種類	原産国名と採取地	硬度
A	ミネラルウォーター	日本	3.2
B	〃	フランス	6.8
C	〃	日本	7.1
D	〃	ベルギー	16.5
E	〃	フランス	21.9
F	〃	フランス	32.1
G*	水道水	浜松市	3.8
H*	〃	掛川市	3.4
I*	〃	静岡市	7.9
J*	〃	静岡市	7.5
K*	〃	富士市	5.7
L*	〃	沼津市	4.2

3 調査項目及び方法

「水温」は特に水のおいしさを左右する要因となるため, 15℃程度に冷やした検体で官能試験を実施した。^{1) 2)}

1) 官能試験 1

パネラー44人に、ミネラルウォーター6検体(A~F)と水道水6検体(G*~L*)の計12検体で官能試験を実施した。パネラーに、次の設問を答えてもらいました。

- 問1 おいしい水を6検体選択して下さい。
 問2 水道水と思うものを6検体選択して下さい。
 問3 それぞれどんな味覚・臭いがしたか? 下記から選択して下さい。(複数選択可)
 ①まろやかな味 ②清涼感・さわやかな味・新鮮さ ③カルキ臭 ④異臭味 ⑤コクがある ⑥淡泊・くせがない ⑦苦味・渋い ⑧刺激が強い ⑨硬い ⑩しつこい ⑪その他

2)官能試験2

パネラー44人に、水道水2検体とミネラルウォーター1検体の3検体のうちから、ミネラルウォーターを選択させる3点比較式官能試験を実施した。この試験には、ミネラルウォーター6検体(A~F)と水道水1検体(J*)を用いた。パネラーに、次の設問を答えてもらいました。

- 問1 ミネラルウォーターはどれか?
 問2 3検体の水は(おいしい, ふつう, まずい)のうちどれか?
 問3 それぞれどんな味覚・臭いがしたか? 下記から選択して下さい。(複数選択可)
 ①まろやかな味 ②清涼感・さわやかな味・新鮮さ ③カルキ臭 ④異臭味 ⑤コクがある ⑥淡泊・くせがない ⑦苦味・渋い ⑧刺激が強い ⑨硬い ⑩しつこい ⑪その他

3)イオンクロマトグラフによる分析等

ミネラルウォーター6検体(A~F)と水道水6検体(G*~L*)の計12検体について、Ca²⁺, K⁺, Na⁺, Mg²⁺, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻は上水試験法に定めるイオンクロマトグラフによる一斉分析法, SiO₂は上水試験法に定めるモリブデン黄による吸光度法で分析した。³⁾以下、この分析法を「イオン分析」とする。

結果及び考察

1 官能試験1

官能試験1の結果を表2に示した。

1)問1の「おいしい水」は、L*, B, F, K*, E, A, I*, J*, H*, G*, Dの順であった。特に水道水K*, L*の評価は高く、ミネラルウォーターDは評価が低かった。

(図1)

2)問2の「水道水はどれか?」では、A, B, C, E, Fを30~40%のパネラーは水道水と選択し、Dにおいては55%が選択した。また、水道水のG*~L*は52~75%正解であった。

表2 官能試験1の結果

	問1 選択した人数	問2 選択した人数	問3 味覚・臭いについての 選択項目
A	23	13	①⑥
B	28	15	①⑥
C	21	15	①⑥
D	12	24	⑥⑧
E	25	15	①⑥⑨
F	28	18	①⑥
G*	15	33	①③
H*	18	26	①③
I*	20	28	⑥
J*	19	28	③⑥
K*	25	23	②⑥
L*	29	24	②⑥

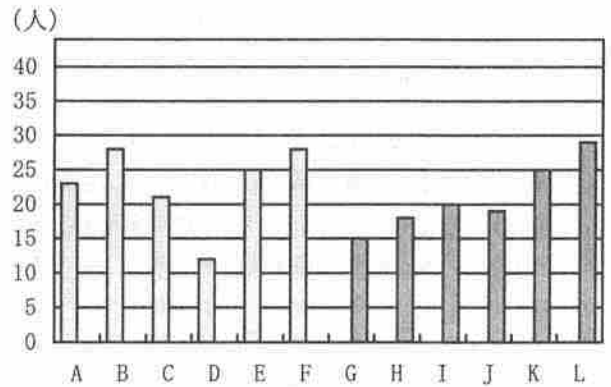


図1 おいしい水の選択結果

□ ミネラルウォーター
 ■ 水道水

1)ミネラルウォーターは、ほとんどまろやかな味、淡泊・くせがないとの評価が高かったが、Dは刺激が強い、Eは硬いとの回答も多かった。また、水道水は、G*, H*はまろやかな味、I*, J*, K*, L*は淡泊・くせがないとの評価のなか、K*, L*は清涼感・さわやかな味、G*, H*はカルキ臭がするとの回答も多かった。このカルキ臭は、水源に含まれているアンモニアと殺菌に使われている塩素が結合して、三塩化窒素が主な成分と言われている。^{4) 5)}きれいな地下水を使えば、塩素添加量も少なく、カルキ臭のないおいしい水ができる。K*, L*はその例といえる。

2 官能試験2

官能試験2の結果を表3に示した。

1) 問1は、水道水J*とミネラルウォーターA~Fとの三点比較式官能試験では、A, B, Cは57%, Dは39%, E, Fは52%の正解率であった。対照とした水道水J*はカルキ臭もして、官能試験1でもおいしい水の評価は中程度であり、それと比較して約半分程度の正解率というのは、水道水とミネラルウォーターとを正確には区別はできない人が多いと考える。

2) 問2のおいしさ水の選択肢は、B~Fは「ふつう」との回答が多く、Aも「ふつう」より、わずかに「おいしい」との評価がまさっていた。

3) 味覚・臭いについての選択肢は、A~Dはまろやかな味、淡泊・くせがないとの評価が多かったが、Eはまろやかな味に対して苦味・渋い、刺激が強い、Fは淡泊・くせがないに対して硬いとの相反する評価が多かったが、これは硬度が高いことによると考えられる。また、対照としたJ*は、まろやかな味、淡泊・くせがないとの評価のなか、カルキ臭がするとの回答もあった。

表3 官能試験2の結果

	問1 選択した 人数	問2 多かった選択	問3 味覚・臭いについての 選択項目
A	25	おいしい	①⑥
B	24	ふつう	①⑥
C	25	ふつう	①②⑥
D	16	ふつう	①⑥
E	23	ふつう	①⑦⑧
F	23	ふつう	⑥⑨
J*	-		①③⑥

4) 今回は、ミネラルウォーター1つと水道水2つでの3点比較式官能試験を実施したが、いろいろな組み合わせ方法が考えられ、組み合わせ方によっては、違った結果がでると考えられる。

3 イオン分析の結果

橋本らにより、おいしい水の条件として水温の重要性とともに、ミネラルバランスを重視したおいしい水の指標OI及び健康に良い水の指標KIが、たくさんのデータの検討をもとに提案されている。⁴⁾

すなわちOIは、 $OI = Ca^{2+} + K^+ + SiO_2 / Mg^{2+} + SO_4^{2-}$ の式で計算され、 $OI > 2$ でおいしい水となる。KIは、 $KI = Ca^{2+} - 0.87Na^+$ の式で計算され、 $KI > 5.2$ で健康に良い水とされる。(単位はいずれも

mg/l) 結果を表4に示した。

1) おいしい水としての順位は、A, K*, L*, D, B, E, CまでがOI=2以上で以下G*, H*, I*, J*, Fであった。また、健康に良い水の順位としては、F, D, E, I*, J*, H*, C, G*, K*までがKI=5.2以上で以下L*, A, Bであった。

4 官能試験とイオン分析結果の比較

1) 官能試験1とイオン分析の「おいしい水」比較を図2に示した。A, B, E, K*, L*は、両方ともおいしい水の上位であった。水道水は、官能試験では、L*, K*, I*, J*, H*, G*で、イオン分析(OI)においては、K*, L*, G*, H*, I*, J*の順でありH*, G*とI*, J*で評価が逆転しているが、これは、H*, G*のカルキ臭が影響していると思われる。また、ミネラルウォーターのDはイオン分析(OI)での評価は高いが、官能試験では評価は低かった。これは、 Ca^{2+} が高く、 Mg^{2+} が低いためイオン分析計算(OI)では評価が高くなったと考える。逆にFはイオン分析(OI)での評価は低かったが、官能試験では評価は高かった。これは、 Mg^{2+} , SO_4^{2-} が高いため、イオン分析計算(OI)の評価が低かったと思われるが、このように水に限らず、おいしさの判断は、きわめて難しい問題であり、飲む人の体調、体質、好みなどの条件が微妙に関係すると思われる。

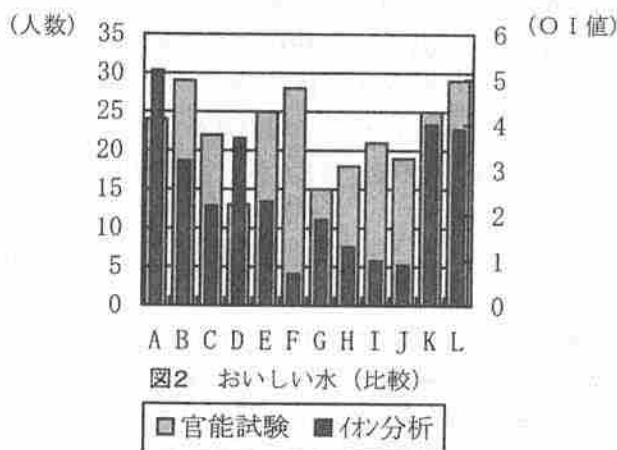


図2 おいしい水 (比較)

2) 一般に水をおいしくする成分は、OI値の算出根拠となっているカルシウムイオン、カリウムイオン、溶性けい酸の3成分が中心となっている。また、カルシウムとマグネシウムの炭酸塩としての合計が硬度であり、 $硬度 = 2.5 * Ca^{2+} + 4.0 * Mg^{2+}$ の式で計算され、硬度10~100くらいが適当で、50前後が多くの人に好まれる。今回調査した県下6カ所の水はおおむねその要件にあてはまり、おいしい水といえる。比較したミネラルウォーターは国産2検体、外国産

表4 おいしく健康に良い水の指標

	A	B	C	D	E	F	G*	H*	I*	J*	K*	L*
SO ₄ ²⁻	5.3	8.4	19.9	17.4	12.3	121.3	9.2	14.8	34.7	35.7	9.7	9.7
Na ⁺	8.5	13.1	18.2	2.4	6.7	8.0	5.7	3.5	4.8	4.9	9.3	8.2
K ⁺	3.71	8.45	0.41	0.45	1.29	5.1	1.4	0.6	0.8	0.7	2.4	2.9
Mg ²⁺	2.0	8.5	3.4	1.7	18.5	23.3	2.3	1.0	3.8	3.6	5.8	4.1
Ca ²⁺	9.5	13.5	22.9	63.3	54.7	91.1	11.3	12.1	25.3	24.1	13.4	10.4
SiO ₂	24.7	32.5	27.9	6.3	14.5	9.1	9.5	8.1	11.4	11.8	46.1	41.6
O I	5.2	3.2	2.2	3.7	2.3	0.7	1.9	1.3	1.0	0.9	4.0	3.9
K I	2.1	2.1	7.1	61.2	48.9	84.1	6.3	9.1	21.1	19.8	5.3	3.3

各イオンとSiO₂の単位はmg/l

表5 各種飲料水の成分組成

	A	B	C	D	E	F	G*	H*	I*	J*	K*	L*
F ⁻	0.10	0.33	0.31	—	0.13	0.17	0.10	0.09	0.10	0.10	0.23	0.22
Cl ⁻	3.5	15.8	17.0	3.5	7.7	3.7	6.6	3.7	1.6	1.5	6.4	6.9
NO ₃ ⁻	2.3	6.5	8.9	3.7	3.9	—	3.1	1.2	3.0	2.8	13.3	4.6
SO ₄ ²⁻	5.3	8.4	19.9	17.4	12.3	121.3	9.2	14.8	34.7	35.7	9.7	9.7
Na ⁺	8.5	13.1	18.2	2.4	6.7	8.0	5.7	3.5	4.8	4.9	9.3	8.2
K ⁺	3.71	8.45	0.41	0.45	1.29	5.1	1.4	0.6	0.8	0.7	2.4	2.9
Mg ²⁺	2.0	8.5	3.4	1.7	18.5	23.3	2.3	1.0	3.8	3.6	5.8	4.1
Ca ²⁺	9.5	13.5	22.9	63.3	54.7	91.1	11.3	12.1	25.3	24.1	13.4	10.4
SiO ₂	24.7	32.5	27.9	6.3	14.5	9.1	9.5	8.1	11.4	11.8	46.1	41.6

各イオンとSiO₂の単位はmg/l

4検体で、良く売られている銘柄であるが、K*, L*は官能試験、イオン分析ともミネラルウォーターと同等、それ以上の評価であった。G*, H*, I*, J*は「健康によい水」であるが、「おいしい水」の評価は低かった。特にG*, H*はカルキ臭がするとの回答が多く、低い評価になったと考える。これらの水のカルキ臭をとる対策をして、冷蔵庫に入れて冷やしたらミネラルウォーターとほとんど区別ができないくらいおいしい水になると思われる。

簡単な残留塩素等の除去方法を数例示すと、①やかんで沸騰させ、お湯が沸いても火を止めず、蓋をしたままさらに5分間沸騰を続ける。②吹き出し口のついた電気ポットなどで沸騰を数回繰り返す。③日光にあてる等の方法がある。しかし、一度、沸騰させた後に冷やしても、水に溶けている炭酸ガスや酸素が揮散してうまみを逃がす欠点がある。^{4) 8)}

5 水質成分の解析

1) クラスタ分析結果を図3に示した。大別すると(A・K*・L*・B・C), (D・G*・H*・I*・J*・E), (F)の3つのクラスターに構成される。特に、G*とH*及びI*とJ*は近い関係にあることがわかった。

2) 静岡県の水道水のイオン分析結果では、I*, J*でCa²⁺

+、SO₄²⁻に特に相関性が見られた。⁸⁾ このため、I*, J*地点上流の流域河川調査における文献⁹⁾と比較検討した。Ca²⁺+31.3, Mg²⁺+4.0, Na⁺+4.4, K⁺+0.8, SO₄²⁻+41.0, Cl⁻+1.4, NO₃⁻+6.8各単位mg/lとNO₃⁻を除き、水道水とほぼ同様な値となり、この河川水質特性がみられた。おそらくカルシウムイオンは主として硫酸塩として存在していると考えられる。また、K*とL*は、F⁻, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, SiO₂等の成分は、ほぼ同濃度であり、他の4水道水より高濃度で、同一流域の特徴が見られた。(表5、図4)

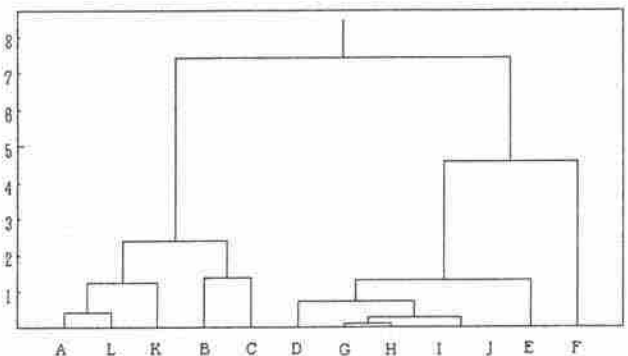


図3 クラスタ分析

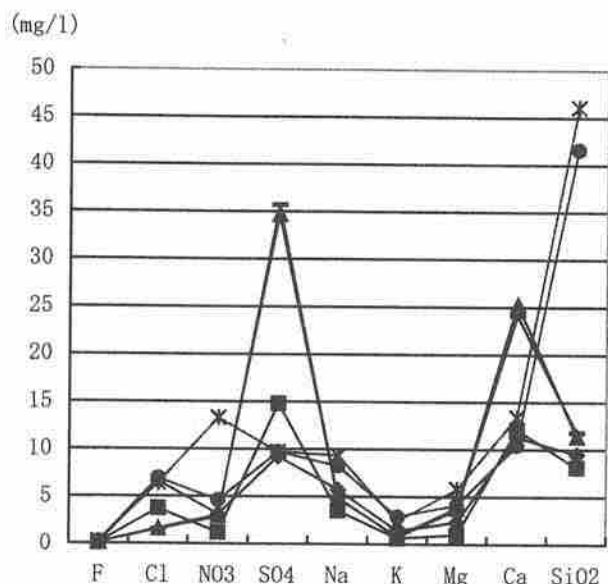
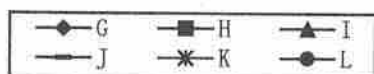


図4 静岡県の水道水（イオン分析結果）



まとめ

高いミネラルウォーターを使うばかりではなく、安価で安全な、おいしい水道水の活用も見直しても良いのではないかと。水源の水質を良好に保つことは、安全でおいしい水を飲むためには避けることのできない課題であり、水道水の源となる河川水や地下水が清らかで適量のミネラルを含んでいれば、浄化薬剤や殺菌塩素の量がわずかで済み、おいしい水道水が得られる。おいしい水を守るためには、浄化技術の向上も必要だが、水質を悪くする最大の原因である水源の汚濁を防止することが、最も重要と思われる。

本県は富士山麓周辺、伊豆半島、南アルプス、及び諏訪湖を源とした天竜川水域と複雑な地形で構成されている。また、大小河川も数多くあり、水道水源も無数に存在している。今回の調査では、県内6カ所の水道水を調査対象としたが、県の水道水全体を把握するには、多くの水系水源の調査をしないと考える。最後に、イオンクロマトグラフ分析測定等に、ご協力いただきました当所環境水質スタッフの皆様に深謝いたします。

文献

- 1) 女子栄養大学栄養科学研究所編：水と健康 安心とおいしさを考える，84，女子栄養大学出版部，東京（1997）
- 2) 小島貞夫：おいしい水の探求，52-53，日本放送出版協会，東京（1985）
- 3) 日本上水協会編：上水試験方法，193-198，242，（社）日本水道協会，東京（2001）
- 4) 和田洋六：飲料水を考える 水道水とつきあうために，96，地人書館，東京（2000）
- 5) 左巻健男：おいしい水安全な水，64，日本実業出版，東京（2000）
- 6) 橋本奨：おいしく健康な水のミネラルバランス，化学と生物，26，1，65-68（1988）
- 7) 河野友美：水・飲料 新・食品事典，51-52，真珠書院，東京（1994）
- 8) 橋本奨：ミネラルバランスからみた飲料水の水質評価，用水と廃水，29，9，3-16（1987）
- 9) 五十嵐保正他：静岡県内主要河川上流流域の水質特性，静岡県環境衛生科学研究所報告，39，129-135（1997）

食糧の備蓄に関する調査研究

医薬品生活部 生活科学スタッフ 菅野尚子, 柏木美智子*¹, 渡邊正幸*²

浮島美之

Study on Stockpile of Provision

Naoko KANNO, Michiko KASHIWAGI, Masayuki WATANABE
and Yoshiyuki UKISHIMA

食品を中心とした災害時用食糧の備蓄に関して、実態の把握と注意点を探った。アンケート調査において、多くの人が食糧の保管期間の目安を賞味期限としていた。そこで、実際に備蓄中の食品の品質を調査したところ、製造者が保証する賞味期限内のものは可食上問題なく、反対に賞味期限を大幅に過ぎた食品は食用には適さないという結果であり、賞味期限は保存上の重要な目安となることがわかった。災害時における避難生活では、特に体調を崩しやすいため、食品が賞味期限内であることを確認することが大切である。

Key words: 食品, 品質劣化, 賞味期限

Food, Quality degradation, Pull-date

はじめに

1995年の阪神淡路大震災以来、県や市町村では地震等の災害時の対策として、地域防災に力を入れている¹⁾。当所にも、「災害に備え、家庭で飲料水や食品を備蓄したいが、どのようにすればよいか。」といった問合せが毎年何件か寄せられており、消費者に対し、備蓄に関する情報を定期的に提供する必要があると考えられる。そこで、食品を中心とした食糧の備蓄に関する実態の把握と注意点を探ることにした。

調査方法

1 実施時期

2002年6月から2002年11月

2 調査対象

1) 賞味期限内の備蓄用食品 (4 銘柄)

表1にその概要を示した。賞味期限は、常温で製造後10年、20℃以下で保存した場合25年であり、開缶後7日以内は食べられるとの記載があった。備蓄中の下記①

及び②を調査対象とした。

①中部健康福祉センター総務課(倉庫)で備蓄していた、製造後7年経過のもの

②当所で保管した製造後6ヶ月経過のもの

表1 賞味期限内の備蓄用食品

No.	形態	内容量(g)
1	窒素封入缶入り 凍結乾燥 チリソース煮	567
2	窒素封入缶入り 凍結乾燥 ビーフシチュー	454
3	窒素封入缶入り クラッカー	907
4	窒素封入缶入り 凍結乾燥 チキンシチュー	538

2) 賞味期限の過ぎた備蓄用食品 (5 銘柄)

過去に、静岡県防災局災害対策室(倉庫)において備蓄していた食品(表2)を調査対象とした。

3 調査項目及び方法

1) 静岡県消費生活モニター・アンケート調査

静岡県消費生活モニター106名に対し、食糧(食品及び飲料水)に関するアンケート調査を実施した。

2) 備蓄用食品の品質調査

2の1)(賞味期限内の食品)については、30℃におけ

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市北安東4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-ando, Shizuoka 420-8637, Japan)

*¹微生物部, *²医薬食品スタッフ

表2 賞味期限を過ぎた備蓄用食品

No.	形態	内容量 (g)	賞味期限
5	缶詰炊き込みご飯	330	2001.10.13
6	缶詰炊き込みご飯	330	2001.09.17
7	缶詰魚肉野菜煮	170	2001.07.31
8	缶詰魚肉野菜煮	170	1998.02.07
9	缶詰魚肉煮	85	1998.02.02

る開缶後の酸価 (AV)、過酸化価 (POV)、揮発性塩基窒素 (VBN) 及び pH の変化を、2の2) (賞味期限切れ食品) については、開缶直後における同様の項目を調査した。各方法については、以下のとおりである。

①酸価 (AV)

JAS 規格に示す方法²⁾

②過酸化価 (POV)

かりんとうの JAS 規格に示す方法³⁾

③揮発性塩基窒素 (VBN)

食品衛生検査指針 理化学編に示す方法⁴⁾

④pH

2の1) (賞味期限内の食品) については試料 5g に蒸留水 25ml を加え、2の2) (賞味期限切れ食品) については試料 25g に蒸留水 25ml を加え、混合し、ガラス電極法により測定した。

結果

1 静岡県消費生活モニター・アンケート調査(抜粋)

平成 14 年 7 月に実施し、98 人から回答を得た (回収率 92.9%)。

1) 家庭における備蓄の有無

家庭で食糧 (食品及び飲料水) を備蓄しているかについては、44 人 (44.9%) が備蓄しており、全体の半数未満であった。また、44 人中、食品及び飲料水の両方を備蓄しているのは 33 人、飲料水のみが 6 人、食品のみが 5 人であった。

2) 備蓄している食品の種類

食品を備蓄している 38 人に対し、その種類を尋ねたところ (複数回答可)、「カンバン類」29 人、「缶詰類」28 人、「レトルト食品」18 人等となっていた (表3)。

3) 食品の備蓄期間

食品の備蓄期間は、「賞味期限」を目安にしている人が 19 人と最も多く (表4)、保管場所は「押入や納戸」(15 人) が最も多いという結果であった。

4) 市販の備蓄食糧に望むこと

回答者 98 人に尋ねたところ、「賞味期限を長く」55 人、

表3 備蓄している食品の種類

選 択 肢	人数(人)
カンバン類	29
缶詰類	28
レトルト食品	18
高カロリー食	7
フリーズドライ食品	5
アルファ化米	2
その他	2

※ 調査人数 38 人

表4 食品の備蓄期間

選 択 肢	人数(人)
賞味期限	19
半年を越え1年以内	7
1年を越え2年以内	6
半年以内	4
その他	2

※ 調査人数 38 人

表5 市販の備蓄用食糧に望むこと

選 択 肢	人数(人)
賞味期限を長く	55
価格を安く	55
おいしいものを	27
取扱い店を増やして	21
種類を増やして	18
その他	9

※ 調査人数 98 人

「価格を安く」55 人、「おいしいものを」27 人等であった (表5)。

2 賞味期限内の備蓄用食品の品質変化

製造後 7 年経過のもの (①) は開缶後 14 日間、製造後 6 ヶ月経過のもの (②) は 28 日間の品質変化を調査した。結果の概略を表6に示した。

1) 酸価 (AV)

①はどの銘柄も 0.5~1.6 の間で、②は Na1 を除いて低い値で推移した。チリソースである Na1 については、他より高い値で推移したが、最大で Na1 (②) の 0 日後 (3.5) であり、他は 3 以下であった。

2) 過酸化価 (POV)

最大で Na2 (②) の 28 日後 (11.5) であり、他は 8 以下の低い値で推移した。

表6 賞味期限内の備蓄用食品の品質変化
(数値は、No.1~No.4の最小値-最大値)

経過日数 (日後)	AV※	POV	VBN (mg%)	PH	
① 製造後7年経過	0	0.5-1.4(1.0)	0.0-3.2	5.0-20	5.3-6.3
	1	0.5-1.5(1.1)	1.9-5.5	3.8-39	5.0-6.6
	3	0.5-1.3(1.2)	0.8-4.6	4.3-37	5.2-6.5
	7	0.8-1.6(1.1)	0.4-5.3	2.9-34	5.2-6.5
	14	0.8-1.3(1.0)	0.8-5.7	2.9-34	5.4-6.6
② 製造後6ヶ月経過	0	0.5-3.5(0.8)	0.4-6.1	1.6-33	5.4-7.1
	7	0.5-2.7(0.7)	0.1-7.2	1.2-24	5.5-7.3
	14	0.5-2.8(0.7)	1.0-7.7	2.2-32	5.5-7.3
	21	0.4-2.8(0.6)	1.7-7.1	1.7-32	5.4-7.3
	28	0.5-2.8(0.8)	0.8-11.5	1.3-33	5.3-7.3

※ () 内はNo.1を除いた最大値

3)揮発性塩基窒素 (VBN)

クラッカーのNo.3は、動物性タンパク質がほとんど含まれていないため、低い値を維持したままであったが、他は20~40mg%の値で推移した。

4) pH

チリソースのNo.1は、やや酸性側に偏っていたものの、どの銘柄も調査期間中の大きな変化はみられなかった。原料由来と思われるクラッカーのNo.3(②)は7を超えていた。

3 賞味期限の過ぎた備蓄用食品の品質

結果を表7に示した。

1)酸価 (AV)

5銘柄すべてが3を超え、特に賞味期限から5年以上が経過しているNo.8及びNo.9は非常に高い値を示した。

2)過酸化価 (POV)

No.5及びNo.8が高い値を示したが、賞味期限後の経過時間とはあまり関係がみられなかった。

表7 賞味期限の過ぎた備蓄用食品の品質

No.	AV	POV	VBN (mg%)	PH
5	6.4	34.6	12	5.8
6	8.3	18.0	11	5.7
7	6.4	3.7	29	5.5
8	21.3	21.2	33	5.5
9	31.0	7.2	48	5.4

3)揮発性塩基窒素 (VBN)

No.9の48mg%をはじめ、魚肉食品No.7~No.9が高い傾向にあった。

4) pH

すべての銘柄が6以下であった。

考 察

アンケート調査結果から、家庭で食糧を備蓄しているのは全体の45%であり、備蓄期間は賞味期限を目安にしている人が多いことがわかった。また、長く保存がきき、手頃な価格の備蓄食糧を求む回答が多いことから、備蓄にあまり手間とお金をかけたくないという人が多いと推察された。従って、家庭における災害時用食糧の備蓄を浸透させるためには、備蓄の必要性を知ってもらうだけでなく、手間のかからない、安価な備蓄のシステムづくりが必要であると考えられた。

賞味期限を目安とした品質試験において、脂質の劣化については次のような規格基準がある。まず、食品衛生法では、油で処理した即席めん類の成分規格(昭和52年3月23日、環食第52号)として、「含有油脂の酸価が3以下または過酸化価が30以下」となっており、油揚げ菓子(油脂分が10%以上のもの)の指導要領(昭和52年11月16日、環食第248号)では、「酸価が3を超え、過酸化価が30を超えるもの、または酸価が5を超えるか、過酸化価が50をこえるものは販売できない」ことになっている。一方、即席めん類の日本農林規格では、酸価が1.2以下(味付なしの油揚げめん)、及び1.5以下(味付油揚げめん)となっており、かりんとうの日本農林規格では、酸価が3.0以下及び過酸化価が20.0以下と定められている。これらの規格基準を考慮すると、今回取り上げた賞味期限内の備蓄用食品については、開缶直後及び調査期間中ともに脂質の劣化という点で特に問題となる値ではなかったものの、賞味期限の過ぎた備蓄用食品については、すべて酸価が非常に高く、食用には適さないことがわかった。

さらに、魚介類や畜肉等のタンパク質含有食品における変敗の程度を示す揮発性塩基窒素に関しては、魚肉の鮮度判定の目安として、初期腐敗の魚肉は30~40mg%とされており、東京都の指導基準⁵⁾においては食肉のVBNが30mg%以下と定められている。調査の結果、賞味期限にかかわらず、30mg%台の銘柄はいくつかみられたが、40mg%を超えるものが賞味期限を過ぎた備蓄用食品において1銘柄あり、魚肉の腐敗が考えられた。

以上の結果から、賞味期限内の備蓄用食品は品質に問題はなく、30℃の過酷条件下でも開缶後少なくとも表示にうたわれている期間中は食用が可能であると考えられ

た。一方、賞味期限を過ぎた備蓄用食品は、食用不可能であり、食べられるかどうかを見分ける上で賞味期限は重要な目安となりうるということが分かった。従って、備蓄用食品の交換時期としては、賞味期限を目安にするのが適切であり、災害時において備蓄用食品が食べられるか判断に迷う場合には、賞味期限をはじめとする表示を確認するのが好ましいと考えられる。

なお、本調査結果は、商品テスト情報№108（2003年6月発行）にまとめ、家庭で食糧を備蓄する上での参考となる情報を消費者に提供した。

文 献

- 1) 静岡県防災会議：静岡県地域防災計画，平成13年度修正
- 2) 農林省：即席めん類の日本農林規格，昭和47年8月25日付農林省告示第1571号
- 3) 農林水産省：かりんとうの日本農林規格，平成元年4月14日付農林水産省告示第543号
- 4) 厚生省生活衛生局監修：食品衛生検査指針 理化学編，(社)日本食品衛生協会，東京（1991）
- 5) 東京都衛生局長通知：乳肉水産食品指導基準，昭和45年1月8日付44衛公乳発第316号

ヘッドホン及びイヤホンに関する調査研究

医薬品生活部 生活科学スタッフ 望月大介, 杉本勝臣, 菅野尚子

越智壽美子, 浮島美之

Study on Headphones and Earphones

Daisuke MOCHIZUKI, Katsuomi SUGIMOTO, Naoko KANNO,
 Sumiko OCHI and Yoshiyuki UKISHIMA

ヘッドホン及びイヤホンからの音漏れの問題と対策を考察するため、最近販売されているヘッドホン及びイヤホンの性能や音漏れの原因を調査した。最大音量下では、一様に高い周波数帯域で音漏れが見られた。しかしある程度音量を下げることで音漏れを抑えることができた。型式別では耳掛式のものと同梱品と装着式のもので音漏れが大きい傾向にあり、挿入式のものでは音量が小さく音質が良くないことがわかった。また片耳タイプのもので除き、銘柄に関係なく平均的な使用状況では外部の音が聞こえにくいことがわかった。

Key words: ヘッドホン, イヤホン, 音漏れ, 周波数分析
 Headphones, Earphones, Sound leak, Frequency analysis

はじめに

列車内などの公共の場で、音楽プレーヤーやラジオ等の音を聴くためのヘッドホン及びイヤホンから漏れるいわゆる「シャカシャカ」音が以前から問題となっている¹⁾。最近では音漏れ対策が施された音楽プレーヤーやヘッドホン及びイヤホンが出てきている²⁾が、その効果についてはあまり調査されていない現状である。そこで、最近販売されているヘッドホン及びイヤホンの性能や音漏れの原因を周波数分析等を用いて調査し、ヘッドホンの適正な使用環境や注意点について考察を行った。

調査方法

1 実施時期

2003年6月から2004年2月まで

2 調査対象

静岡市内で販売されているヘッドホン及びイヤホン5タイプ15銘柄を調査に用い、その詳細は表1に示した。

1) 完全密閉式ヘッドホン1銘柄 (H-11)

2) 不完全密閉式ヘッドホン3銘柄 (H-21~23)

3) 耳掛式ヘッドホン4銘柄 (H-31~34)

4) 装着式イヤホン5銘柄 (H-41~45, なおH-45は後述する音楽CD用プレーヤーの同梱品)

5) 挿入式イヤホン2銘柄 (H-51, 52)

3 調査項目及び方法

表示について詳細に確認するとともに、官能試験と音漏れ測定等についての検査を行った。

1) モニターによる音の官能試験

モニターに実際に検体を装着してもらい、7) 音量一定及び4) 音量固定の2つに分けて官能試験を行った(モニター数は各試験3名)。なお、測定場所、測定システム及び再生媒体については以下のとおりである。

測定場所: 研究所内の半無響室

システム: 1/3オクターブ周波数解析ユニット

1/3オクターブ周波数分析器 SA-27 (株式会社RION製)

精密騒音計 NL-10A (株式会社RION製)

MS-DOS パソコン (解析用) 及びプリンター

再生媒体: AVLS機能(音量が一定以上大きくできないようにする機能)のついた音楽CD用ポータブルプレーヤー D-EJ885 (株式会社SONY製)

※AVLS: Automatic Volume Limiter System

7) 音量一定

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市北安東4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-ando, Shizuoka 420-8637, Japan)

銘柄間での音の大きさ（音の聞こえ方）が一定となるように音量を調節してもらい、装着感、音質、音量及び外部音の聞こえ方などについて、銘柄間での違いをみた。

1) 音量固定

音量設定を固定した状態で、同様に銘柄間の違いをみた。

2) 周波数分析による音漏れ測定

ア) 音量及び音源からの距離の違いによる音漏れ

各種実験における測定場所、測定システム及び再生媒体については、官能試験と同条件で行った。

検体のプラグをCDプレーヤー本体と接続したあと、検体を精密騒音計のマイクロホンの中心から30cm離れた場所に、耳に当てる部分の中心が精密騒音計のマイクロホンの中心の延長上に来るように設置した。次に、CDプレーヤーを最大音量にした状態でサンプル音源を再生し、開始から24秒間の音のデータを収録した。この得られたデータを基に1/3オクターブ周波数分析を行い、各周波数における音の強さと経時変化を三次元解析した。また、その音圧レベルをパワー平均し、銘柄間での違いを見た。なお、元のサンプル音源そのものの音を周波数解析したデータ（音圧レベルは相対値）を対照とした。以下の周波数解析においても、対照については同様とする。

次に音量を、AVLS機能を用いた場合の最大音量に設定し、同様に分析、解析及び比較を行った。

そして、精密騒音計のマイクロホンからの距離を50cmにし、そのプレーヤーの音量を最大にした状態で、同様に分析、解析及び比較を行った。

イ) 一般の使用状況に合わせた環境下での音漏れ

1) の官能試験にて得られた結果を基に、平均的な使用条件下での音漏れの程度を、モニターの実装により行った。なお、測定場所、システム及び再生媒体については官能試験と同条件で行った。

モニターに検体を実際に装着してもらい、その耳に当てる部分から30cm離れたところに精密騒音計のマイクロホンの中心が来るように精密騒音計を設置した。次に、平均的な使用状況下の音量（今回は、官能試験の結果を踏まえ、最大音量とAVLS機能を用いた時のリミッター音量との中間の音量に設定した）でサンプル音源を再生し、開始から24秒間の音のデータを収録した。この得られたデータを基に1/3オクターブ周波数分析を行い、各周波数における音の強さと経時変化を三次元解析した。また、その音圧レベルをパワー平均し、銘柄間での違いを見た。

ウ) クラスタ分析による類似性解析

上記ア)及びイ)にて得られた結果を基に、そのパワー平均したA特性音圧レベルから銘柄間の類似性を、クラスタ分析にて解析した。

結果及び考察

1 表示 (表1)

仕様として、インピーダンス（交流回路において、直流の場合の回路抵抗に相当するもの）、音圧感度（1mVの入力で得られる音圧レベル）、最大入力電力、再生周波数帯域、コード長さ及び質量について調べた。基本的に、密閉式のものでは、高いインピーダンス、大きい最大入力電力、長いコード、そして質的に重い傾向だった。逆に装着式のものでは、低いインピーダンス、小さい最大入力電力、短いコード、そして質的に軽い傾向を示した。

次に、主に使用上の注意に関する5つの表示（自転車・歩行時の注意、音漏れについての注意、聴覚障害についての注意、取り扱いによる断線などについての注意、高音多湿下に置かない旨の注意）について、その記載があるかないかを調べた。聴覚障害については1つを除く全ての銘柄で記載があったが、音漏れについての注意は、半数以上の銘柄で記載されていないかった。

2 モニターによる音の官能試験

音量一定の場合と音量固定の場合の両方に共通した部分では、耳に当たった時の感触として、「強い、痛い」と答えたものはほとんどなく、逆に「弱い、緩い」と答えたものが多かった。感触が弱ければ、耳で感じ取れる音の質が落ちるだけでなく、その隙間から音が過剰に漏れることが考えられることから、もう少し感触を強めても良いものと思われた。次に、その他の結果をケースごとに記述する。

1) 音量一定

設定音量については、元の標準品（同梱品）が音量の出やすいものであったためか、モニター3人中2人が全ての銘柄で、また残る1人もほとんどの銘柄で標準品よりも大きな設定音量となった。特にH-52については、全員が「最大音量にしてもまだ十分にきこえない」と回答した。外部音の聞こえ方については、3銘柄（H-34、H-51及びH-52）で「よく聞こえる」と回答しているが、これらは片耳式で、もう片方の耳で外部音が聞けるためであった。その他の銘柄では、「まあまあ聞こえる」「あまり聞こえない」という回答が目立った。標準品との比較による低音の響き、高音の伸び、そして音色（音質）については、良いものと良くないものがはっきりと分かれた。特に良くないものについては、H-34、H-44及びH-52の100円商品など安価なものが多く、銘柄の型式別による

表1 表示の有無 (H-45 (CDプレーヤー同梱品) を除く、一部抜粋)

型式	番号	購入金額	仕様						注意表示の有無					製造国
			インピーダンス	音圧感度	最大入力	再生周波数帯域	コード長さ	質量 上段:コード含む、 下段:コード含まず	自転車歩行時の注意 (交通事故など)	音漏れについての注意	聴覚障害についての注意	取扱いによる断線などについての注意	高温多湿下に置かない旨の注意	
	H-	円	Ω	dB/mW	mW	Hz	m	g						
完全密閉	11	2,800	40	103	1,000	8~28,000	約3	約300 約250	○	×	○	×	高音のみ	中国
不完全密閉	21	1,980	24	100	1,000	16~20,000	2	- 約60	○	○	○	×	○	フィリピン
	22	1,880	32	101	500	12~24,000	3	- 58	○ (内面)	×	○ (内面)	○	○	中国
	23	100	22~32	106	100	20~20,000	1.5	-	○	×	○	○	高音のみ	中国
耳掛	31	2,380	24	102	100	14~24,000	約0.5	約33 約25	○ (内面)	×	○ (内面)	×	高音のみ (内面)	中国
	32	1,780	32	98	500	8~24,000	0.5	- 41	○ (内面)	×	○ (内面)	○	○	中国
	33	680	32	105	50	20~20,000	1.2	50	○	○	○	○	○	中国
耳掛 モノラル	34	100	22~32	-	100	20~20,000	1.5	-	×	○	○	○	高音のみ	中国
装着	41	2,480	16	100	100	10~23,000	1.2	- 6	○ (内面)	○ (内面)	○ (内面)	×	○ (内面)	フィリピン
	42	1,580	16	104	50	10~25,000	約0.4	約11 約5	○	○	○	×	高音のみ	日本
	43	880	-	105	20	18~20,000	1.2	- 6	○ (内面)	×	○ (内面)	○	○	中国
	44	100	22~32	-	100	20~20,000	1.5	-	×	○	○	×	×	中国
挿入 モノラル	51	360	-	-	-	-	-	-	×	×	○	○	×	マレーシア
	52	100	-	-	-	-	1	-	×	×	×	○	×	中国

違いはほとんどなかった。

2) 音量固定

1) の音量一定の項でも述べたように、標準品の音量が大きいので、1 銘柄 (H-43) を除いて、同じ音量設定の時標準品よりも音量が小さく、外部の音がよく聞こえるとの回答だった。低音の響き、高音の伸び、そして音色 (音質) については、1) とほぼ同様の傾向が見られ、そして挿入式イヤホンについては 2 銘柄とも全員が「あまり響かない」、「あまり伸びない」、「よくない」と回答した。

3 周波数分析による音漏れ測定

1) 音量及び音源からの距離の違いによる音漏れ

サンプル音源については、100~10,000Hz の周波数帯域でほぼ同程度のレベルの音が記録された。一方、ヘッドホンからの音について、最大音量下では、その距離が 30cm (図1)、50cm (図2) とともに、一部の検体を除いては 630Hz 付近を境に、それよりも大きい周波数帯域で大きな音圧レベ

ルを記録した。つまり、高い音ほど外に漏れやすく、低い音ほど外にはあまり漏れないことがわかった。これが一般的にいう「シャカシャカ」音である。全周波数帯域における A 特性音圧レベルを平均したオールパスでの A 特性音圧レベルについては、距離 30cm で 26.5~58.7dB、距離 50cm で 37.3~53.8dB (H-52 については、その A 特性音圧レベルが暗騒音程度であったため測定不可能) であった。

これら 2 つのケースとは違い、AVLS 機能により最大音量を抑えた場合 (図3) は、人が装着していないにもかかわらず、ほとんどの周波数帯域であまり大きな音圧レベルを示さなかった。この機能については、CD プレーヤー本体の取扱説明書に「音もれを抑える/音量の上げすぎによる音もれ、耳への圧迫感、周囲の音が聞こえないことによる危険を少なくするために、音量をある一定以上に上げないようにします。」と書いてあることから、この機能を用いて適正に使用されていれば、音漏れはかなり防げるものと考え

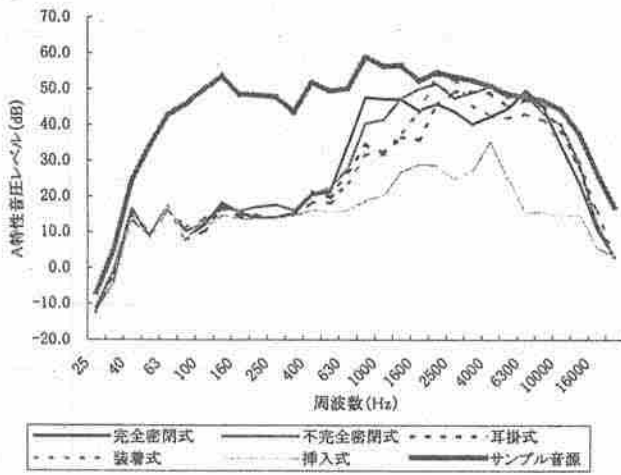


図1 最大音量、距離 30cm における音圧レベル
※ サンプル音源については相対音圧レベル

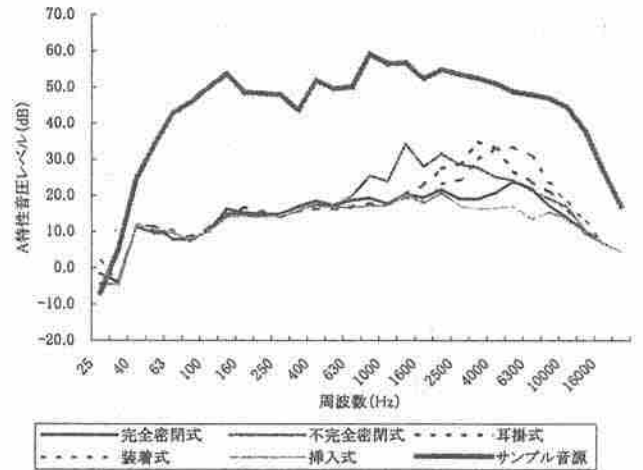


図4 視聴テストによる音圧レベル
※ サンプル音源については相対音圧レベル

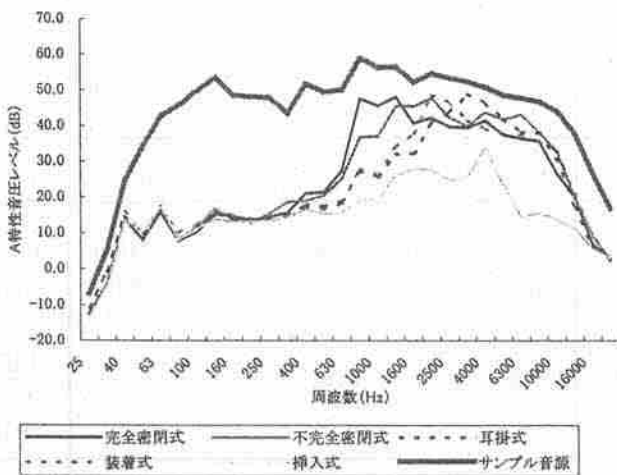


図2 最大音量、距離 50cm における音圧レベル
※ サンプル音源については相対音圧レベル

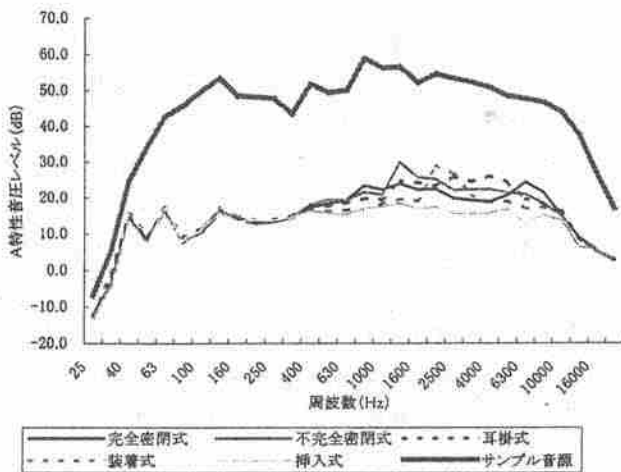


図3 AVLS 機能のリミッター音量、距離 30cm における音圧レベル
※ サンプル音源については相対音圧レベル

られた。

2) 一般の使用状況に合わせた環境下での音漏れ (図4)

結果は銘柄により異なり、特定の周波数帯域で大きく音が漏れている銘柄 (H-23, H-33 及び H-43 など) もある一方、ほとんどの周波数帯域で音が漏れていない銘柄 (H-44, H-51 及び H-52 など) もあった。オールパスでの A 特性音圧レベルは、25.2~39.6dB であった。

3) クラスタ分析による類似性解析

7) 最大音量下、距離 30cm

特に高い類似性が見られたのは、H-41 と H-42, H-21 と H-32, H-11 と H-22 及び H-51 と H-52 であった。特に H-11 と H-22 の類似性を見ると、1,000~10,000Hz と、かなり広範囲にわたり音圧レベルの大きい音漏れがある傾向がわかった。型式別にみると、密閉式と耳掛式との間で類似度が比較的高く、また装着式と挿入式との間でその類似度が比較的高い結果となった。なお、製造業者別の類似性にその傾向は見られなかった。

1) 最大音量下、距離 50cm

H-32 と H-34, H-42 と H-43 及び H-31 と H-45 で高い類似性が見られたが、距離 30cm の時ほどの類似性はなかった。型式別の類似度については、距離 30cm とほぼ同様の傾向が見られた。なお、製造業者別の類似性にその傾向は見られなかった。

7) AVLS 機能により最大音量を抑えた場合、距離 30cm

特に高い類似性が見られたのは、H-42 と H-44, H-22 と H-31, H-45 と H-51 及び H-21 と H-23 であった。また型式別では、耳掛式を除いては各型式内で概ね類似度が高くなっていることがわかった。ただ、ここでも製造業者別の類似度については大きな所見はなかった。

エ) 視聴テスト

型式別、製造業者別とも、最も類似度の傾向に所見の

見つからない結果となった。個々の銘柄間の類似度もそれほど高くないが、H-42とH-43、H-41とH-52、H-32とH-34及びH-31とH-51である程度高い類似性が見られた。

4 銘柄別に見た考察

今回視聴試験により得られた「音漏れ」の結果と、官能試験による「音質」との相関関係により、標準品（H-45）を基準としてヘッドホンと大きく4つに分類すると、以下のようになる。

- 1) 音漏れが少なく、音質が比較的よいタイプ
H-11, H-21, H-22
- 2) 音漏れは多いが、音質が比較的よいタイプ
H-31, H-32, H-33, H-41, H-43 (, H-45)
- 3) 音漏れは少ないが、音質がよくないタイプ
H-44, H-51, H-52
- 4) 音漏れが多く、音質が（比較的）よくないタイプ
H-23, H-34, H-42

このうち音質と販売価格との相関はあると考えられたが、音漏れと販売価格との相関は見られなかった。

型式別の傾向を見ると、密閉式ヘッドホン（完全、不完全とも）では、分類1)が多く、音質が良く、装着していない状態では音漏れも多かったが、密閉性があるため、装着により音がある程度遮蔽されるためだと考えられた。耳掛式ヘッドホン及び装着式イヤホンについては分類2)が多く、密着式とは違い、装着状態においても音があまり遮蔽されないため、音漏れがしやすいものと考えられた。挿入式イヤホンについては分類3)に入った。挿入式イヤホンは元々音楽用に作られている訳ではないため音質についてはよいとは言えないが、耳に完全に差し込んで音を遮蔽することと、官能試験で「最大音量にしてもまだ小さい」との回答があったように、元々製品そのものの音圧レベルが低く設定されているため、音漏れが少ないものと考えられた。

まとめ

音の高さについては、低い音よりも高い音で音漏れがしていた。中には40dB近くに達するケースもあり、また、

最大音量ではどの検体でも音漏れがかなり大きい。CDプレーヤーのAVLS機能を用いると、あまり音漏れがないことがわかった。公共交通機関での使用においては、音漏れ等により周囲に迷惑を掛けないよう、また自転車利用時や歩行時には交通事故に遭わないよう、このような機能を用いて適正な使用を心掛ける、というように使用者一人一人が節度を守ることが最も大切であると考えられた。さらに、難聴についてだけでなく、危険性や音漏れに関する注意を全商品に記載するなど、製造業者側にも努力をお願いしたい。

型式別では、軽量でコンパクトなことから携帯用でよく使用されている、耳掛式ヘッドホンと装着式イヤホンで比較的音が漏れやすい傾向にあった。また、安価なものについては、うまく装着できずに大きな音漏れを生んでしまっている銘柄もあれば、あまり音漏れがない代わりに音量や音質についてあまり満足できない銘柄もあった。商品を購入する際には、このような点にも注意して選ぶようにして欲しい。

最後に、ヘッドホンを購入及び使用する場合、以下の4点に留意して購入すると良いと考えられた。

- 1) 音量を過剰に上げない（CDプレーヤーのAVLS機能などを利用し、周囲の音が十分聞こえる程度の音量で）。
- 2) なるべく耳にしっかりと装着しやすいものを選ぶ（音質の向上、音漏れの低減）。
- 3) 自転車使用時、歩行時は極力使用しない（交通事故などの恐れ）。
- 4) 安価なものを購入する際は、音漏れが大きかったり、音漏れはしないが音質が悪くなかったりするものがあることを留意する。

文献

- 1) 三上 俊治：社会的規範としての携帯電話利用マナー、郵政研究所月報、139、64-67（2000）
- 2) 日経産業新聞：アームレスヘッドホン—装着簡単で臨場感増す、2002年12月13日号、24面 他

化学物質過敏症に関連した化学物質に関する調査研究 — 安価な家庭用品の中に含まれるアルデヒド類 —

医薬品生活部 生活科学スタッフ 望月大介, 越智壽美子, 菅野尚子
杉本勝臣, 浮島美之

Study on Chemistry Substances Relevant to Multiple Chemical Sensitivity
— Aldehydes Contained in Low-price Household Articles —

Daisuke MOCHIZUKI, Sumiko OCHI, Naoko KANNO,
Katsuomi SUGIMOTO and Yoshiyuki UKISHIMA

シックハウス症候群にして消費者からの苦情・危害情報件数も増加傾向にあり, 建材, 家具, 家庭用品等に含まれる化学物質について関心が持たれている。そこで, 最近人気のある安価な家庭用品中のアルデヒド類について調査及び分析を行った。その結果, 乳幼児用衣料品 1 銘柄から法律により定められた基準前後の含有量を検出した。また, 規制のない木製食器類にも高濃度のホルムアルデヒドを検出した銘柄があった。また衣料品は 1 回の洗浄でホルムアルデヒドのほとんどが除去できたが, 木製品では数回洗浄しても除去しきれなかった。

Key words: 化学物質過敏症, シックハウス (シックビル) 症候群, ホルムアルデヒド, 家庭用品

Multiple chemical sensitivity, Sick building syndrome, Formaldehyde, Household articles

はじめに

シックハウス症候群がクローズアップされるとともに, 建築業界では, アルデヒド類を含まない接着剤や建材の利用, 塗料などにおけるベンゼン含有量の削減及び室内換気の促進などの対策が進んできた。また, 平成 15 年 7 月には建築基準法も改正され, シックハウス症候群の対策が法的にも整備され始めている^{1)~3)}。

一方, たんすなどの家具や, 形状記憶シャツなどの日用品中に含まれる化学物質に関しても, 報道でも数多く取り上げられてきており, また消費者からの苦情・危害情報件数も増加傾向にある^{4), 5)}。

また, 安価で手ごろなことから, 一般にいう「100 円ショップ」で販売されている商品が急激な人気を呼んでいるが, 商品の種類によっては含有する化学物質に関する規制がないものもあり, これら 100 円ショップ商品に含まれるアルデヒド類の実態が明らかでない。そこで, 100 円ショップで販売されている商品などを用いてホルムアルデヒド

などのアルデヒド類が含まれているか調査及び分析を行った。

調査方法

1 実施時期

平成 15 年 6 月から平成 16 年 3 月まで

2 調査対象

静岡市内で販売されている, 以下の商品計 34 銘柄を調査に用いた。

- 1) 乳幼児用衣料品 16 銘柄 (A-01~16, 全て 100 円ショップの商品)
- 2) 木製食器類 16 銘柄 (B-01~16, 全て 100 円ショップの商品)
- 3) 木製品のうち, なべふた 2 銘柄 (B-17, 18, 300 円前後の商品)

3 調査項目及び方法

1) アルデヒド類含有量検査

ア) アセチルアセトン法 (乳幼児用衣料品)

「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」(昭和 48 年 10 月 12 日法律第 112 号) で定めた試験法に従い, 検査を行った。

a) 試薬, 標準液等

ホルムアルデヒド標準液：ホルムアルデヒド標準原液（37.2%）約10.75gを正確に量りとり、精製水を加えて100mlとした。この溶液を用いて、10mlを正確にとり、精製水で10倍量に希釈する操作を4回繰り返して、4 μ g/mlホルムアルデヒド標準液を調製した。

アセチルアセトン試液：酢酸アンモニウム150gに適量の精製水を加えて溶解し、酢酸3ml及びアセチルアセトン2mlを加え、更に精製水を加えて1,000mlとしたものを用いた。

1%ジメドン・エタノール溶液：ジメドン1gをメスフラスコにとり、エタノールを加えて溶解し、全量を100mlとしたものを用いた。

b) 検査方法

身体と接触する繊維の部分を細かく切ったものを試料とし、24ヵ月以内のものについてはその約2.5gを、24ヵ月を超えるものについてはその約1gを、それぞれ200mlの共栓フラスコに精密に量りとり、精製水100mlを正確に加えた後、密栓し、40℃の水浴中で時々振り混ぜながら1時間抽出した。次に、この液をガラスろ過器（日本工業規格のガラスろ過器（細孔記号G2）に適合するもの）を用いて温時ろ過し、これを試験溶液とした。

試験溶液及びホルムアルデヒド標準液を正確にそれぞれ5.0mlとり、それぞれにアセチルアセトン試液5.0mlを加えて振り混ぜ、40℃の水浴中で30分間加温し、30分間放置した後、それぞれについて精製水5.0mlにアセチルアセトン試液5.0mlを加えて同様に操作したものを対照として、412～415nmにおける吸収の極大波長で吸光度A及びA_sを測定した。別に試験溶液5.0mlをとり、アセチルアセトン試液の代わりに精製水5.0mlを加えて同様に操作した後、精製水を対照として、先に吸光度を測定した時と同じ波長で吸光度A₀を測定した。

24ヵ月以内のものについては、A-A₀が0.05以下となることを確認した。ただし、A-A₀が0.05を超えた検体については、試験溶液5.0mlを共栓試験管にとり、ジメドン・エタノール溶液1.0mlを加えて振り混ぜ、40℃の水浴中で10分間加温し、更にアセチルアセトン試液5.0mlを加えて振り混ぜ、40℃の水浴中で30分間加温し、30分間放置した後、試験溶液の代わりに精製水5.0mlを用いて同様に操作したものを対照として吸光度を測定した。この時、吸光度A及びA₀を測定した場合と同様の吸収スペクトルを示さないことを確認した。

24ヵ月を超えるものについては、得られたA、A_s及

びA₀より、以下の式から試料1gについてのホルムアルデヒド溶出量を計算した。

$$\text{溶出量}(\mu\text{g}) = 4 \times \frac{A - A_0}{A_s} \times 100 \times \frac{1}{\text{試料採取量}(g)}$$

なお、「24ヵ月」の判断については、「乳幼児用製品の取扱いについて」（昭和50年2月17日、環企第48号）に基づいた。

1) アセチルアセトン法（木製食器類）

食品衛生法の「容器・包装用合成樹脂」の検査法及び衛生試験法記載の「アセチルアセトン法によるホルムアルデヒドの定量」に準じて検査を行った。

a) 試薬、標準液等

ホルムアルデヒド標準液：ホルムアルデヒド標準原液（37.2%）約10.75gを正確に量りとり、精製水を加えて100mlとした。この溶液を用いて、段階希釈により0.5、1.0、2.0、4.0、6.0及び8.0 μ g/mlの各標準液を調製した。

アセチルアセトン溶液：ア) a)を参照

1%ジメドン・エタノール溶液：ア) a)を参照

20%リン酸溶液：リン酸5.0gをメスフラスコにとり、精製水を加えて25mlとしたものを用いた。

b) 検査方法

検体の表面積Sを求めたのち、ビーカーに精製水2Smlを入れ検体を浸し、60℃の水浴中に30分間浸した。この液25mlを蒸留フラスコにとり、20%リン酸溶液1mlを加えた後、200mlのメスシリンダーに精製水5～10mlを入れて受器とし、冷却器のアダプターがメスシリンダー内の精製水に浸るようにして水蒸気蒸留を行った。留液が約190mlになったとき蒸留をやめ、精製水を加えて200mlとし、この溶液を試験溶液とした。

この液5.0mlを共栓試験管にとり、アセチルアセトン溶液5.0mlを加えて攪拌後、沸騰水浴中で10分間加温後冷却し、測定波長415nmで吸光度を測定した。同時にa)で作製した各濃度のホルムアルデヒド標準液それぞれ5.0mlについて同様の操作を行い、検量線を作成し、比色定量した。

2) 数種類のなべふたにおける比較検討

イ)で用いた100円のなべふた（3銘柄、B-06、07、15）に加え、大手ホームセンターで購入した300円前後のなべふた（2銘柄、B-17、18）でもイ)と同様の検査をし、結果を検討した。

2) HPLC法

房家らの方法（「アルデヒド類のパッシブサンプリングとその測定方法の検討」、平成15年9月24日、第44回大気環境学会年会（京都）にて発表）⁹⁾を基に、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドを同時分離定量した。

7) 試薬, 標準液等

2種アルデヒド-DNPH 混合標準液の調製: 2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン (2, 4-DNPH) 処理したホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド (各 0.1mg/ml アセトニトリル) の混合標準液を希釈し, 4.0, 1.0 及び 0.4 μ g/ml 溶液を調製した.

DNPH・6N HCl の調製: 2, 4-DNPH 0.25g を 6N HCl 100ml によく攪拌して溶解し, n-Hexane 20ml で洗浄して使用した.

1) 検査方法

7) b) 及び 4) b) の各試験法の抽出作業により得た試料溶液を共栓試験管に正確に 1.0ml とり, DNPH・6N HCl 0.1ml を加えて振とう後, アセトニトリル 2.5ml を加え, フィルターろ過した. これらを, 精製水 1.0ml で同様に調製したものを対照としてホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの検出を行った. また, 7) で調製した各濃度の混合標準液を 10 μ l 注入し, 検量線を作成し, 先に検出したピーク

の定量を行った.

(HPLC 条件)

機種: 株式会社島津製作所製 LC-10A

カラム: Wakosil-DNPH (粒径 5 μ m, ϕ 4.6mm \times 250mm (W), 和光純薬工業製)

移動相: アセトニトリル: 水 = 70:30

カラム温度: 45 $^{\circ}$ C

流量: 1.0ml/min

検出器: フォトダイオードアレイ (PDA)

(測定波長範囲 190~800nm, 検出・定量に用いる測定波長 370nm)

試料注入量: 36 μ l (測定の結果, ピークが検量線の最大ピークを越えた場合は, 改めて 10 μ l 注入)

3) 繰り返し洗浄によるホルムアルデヒド含有量変化

1) 及び 2) の結果から, ホルムアルデヒドが検出された銘柄について, 試験した試料を精製水で 2 回振とう洗浄した後, 乳幼児用衣料品では公定法である 1) a) アセチル

表1 今回使用した検体とアルデヒド類含有量の検査結果 (乳幼児用衣料品)

検体番号	銘柄名	24 ヶ月以内, 超過の別 (※4)	アセチルアセトン法		HPLC 法			
			反応結果	試料 1g あたりホルムアルデヒド含有量 μ g	基準に対する適否	ホルムアルデヒド μ g	基準との比較 (参考)	アセトアルデヒド μ g
A-01	こどもショーツ	イ	-		適	< 40 (※2)	適	N. D. (※3)
A-02	こどもブリーフ	イ	-		適	< 40	適	< 40
A-03	こどもトランク	イ	+	60.8~77.4	※1	76.3~77.1	否	N. D.
A-04	女児用ショーツ	イ	+	17.0~29.9	適	< 40	適	< 40
A-05	おむつカバー	ア	-		適	< 40	否	< 40
A-06	タンクトップ	イ	-		適	< 40	適	< 40
A-07	綿シャツ	ア	-		適	< 40	否	< 40
A-08	Tシャツ	イ	-		適	N. D.	適	N. D.
A-09	スモック	イ	+	23.1~55.1	適	50.9~62.4	適	< 40
A-10	よだれかけ	ア	-		適	< 40	否	75.1
A-11	よだれかけ	ア	-		適	44.4~191.7	否	N. D.
A-12	ベビー帽子	ア	-		適	< 40	否	N. D.
A-13	くつした	イ	-		適	< 40	適	< 40
A-14	あんよカバー	イ	+	35.4~39.4	適	< 40 ~48.3	適	< 40
A-15	男児ブリーフ	イ	-		適	< 40	適	< 40
A-16	ハンカチ	イ	-		適	< 40	適	N. D.

※1 基準を超える (適合しない) ものと超えない (適合する) ものがあった.

※2 検出はしたが, 定量下限値よりは濃度が低かった.

※3 検出せず.

※4 「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」及び「乳幼児用製品の取扱いについて」に基づき, 今回検査した銘柄を以下のように分類した.

ア 繊維製品のうち, おしめ, おしめカバー, よだれ掛け, 下着, 寝衣, 手袋, くつした, 中衣, 外衣, 帽子, 寝具であって, 出生後 24 月以内の乳幼児用のもの.

…ホルムアルデヒドについては検出されないこと.

イ 繊維製品のうち, 下着, 寝衣, 手袋及びくつした (出生後 24 月以内の乳幼児用のものを除く) 並びにたび, かつら, つけまつげ, つけひげまたはくつしたのために使用される接着剤.

…その 1g 中に含まれるホルムアルデヒド量が 75 μ g 以下であること.

※ なお, その他これら分類にない繊維製品は「イ」に分類した.

表2 今回使用した検体とアルデヒド類含有量の検査結果 (木製食器類)

検体番号	銘柄名	アセチルアセトン法		HPLC法	
		反応結果	検出濃度 μg/ml	ホルムアルデヒド μg/ml	アセトアルデヒド μg/ml
B-01	おつまみ皿	+	4.5~23.9	4.5~12.5	N.D. (※2)
B-02	おつまみ皿	+	1.1~17.6	4.7~12.5	N.D.
B-03	竹つまみ皿	-		N.D.	0.6
B-04	葉味入れ	+	1.2~3.7	<0.4 ~0.4	0.5
B-05	葉味入れ	-		0.9	<0.4 (※1)
B-06	おとしぶた	-		<0.4	<0.4
B-07	鍋ふた+鍋敷セット	+	5.9~19.3	2.2~5.0	<0.4
B-08	せいろ	-		<0.4	0.6
B-09	柳パンかご	-		<0.4	N.D.
B-10	角そば器	-		<0.4	<0.4
B-11	麺すくい	-		<0.4	<0.4
B-12	おしぼり受け	+	1.8~2.9	0.7	<0.4
B-13	つま楊枝立て	+	5.7~14.5	1.4~3.7	0.8
B-14	メラミンクリーナー	+	8.6~10.5	2.4~7.8	N.D.
B-15	おとしぶた	-		<0.4	<0.4
B-16	桐ます	-		<0.4	N.D.
B-17	おとしぶた	-		<0.4	N.D.
B-18	おとしぶた	-		<0.4	N.D.

※1 検出はしたが、定量下限値よりは濃度が低かった。

※2 検出せず。

アセトン法により、木製食器類では、2つの検査法を検討して、操作が簡便であり比較的精度よく結果が得られたHPLC法により同様に検査及び定量を行い、含有するホルムアルデヒド量がどのように変化するかをみた。なお、この操作については、乳幼児用衣料品(A-03及びA-11、各試料約1g)でそれぞれ1回、木製食器類のうちなべふた(B-07、部位別に3カ所)ではそれぞれ3回繰り返し行った。

結果及び考察

1 アルデヒド類含有量検査

1) 乳幼児用衣料品 (表1)

公定法であるアセチルアセトン法で検査した結果、4銘柄からホルムアルデヒドを検出し、うち1銘柄(A-03)について、「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」における基準(試料1g中にホルムアルデヒド量75μg以下)前後の濃度で検出された。この銘柄は製品全面にプリントが施されており、プリントする際に使用されたホルムアルデヒドが溶出したためであると考えられた。他の銘柄では全て基準の範囲内であった。なお、濃度については範囲で示しているが、これは測定時期(6月、9月、一部の銘柄については12月)により溶出量に変化があったためである。

HPLC法で検査した結果、ホルムアルデヒドについては15

検体でホルムアルデヒドを検出(濃度として0.1μg/ml以上)した。参考までに「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」における基準と比較した場合、6検体で基準を超えた。今後HPLC法が公定法となる方向で検討されており⁸⁾、アセチルアセトン法では検出できなかった低濃度のホルムアルデヒドでも検出されることから、今後製造業者側は不検出とするため一層の努力が必要と考えられる。アセトアルデヒドに関しては、1銘柄で75.1μgと高かったほかは、定量下限値(濃度として0.4μg/ml)以下であった。

2) 木製食器類 (表2)

ホルムアルデヒドについては、アセチルアセトン法では7銘柄で、HPLC法では15銘柄でそれぞれ検出され、中には20μg/mlを超えるもの(B-01)もあった。今回アセチルアセトン法は食品衛生法の「容器、包装用合成樹脂」の検査法に準じて行ったが、この基準が「検出されないこと(衛生試験法では4μg/ml以下)」であることから、かなり高濃度のホルムアルデヒドを含む銘柄があることがわかった。これら銘柄に共通している特徴としては、表面に加工が施されているもの、接着剤が使用されているもの、そして2枚以上の板を貼り合わせているものであり、これら表面加工剤や接着剤で使用されているホルムアルデヒドが溶出したものと考えられた。アセトアルデヒドについては11銘柄で検出され、最高濃度は0.8μg/mlであった。

また、B-14のようなメラミン製樹脂のものにもホルムアルデヒドが含まれていた。これはメラミン合成の際に反応せずに残ったホルムアルデヒドを、製品化する際に除去し切れなかったためと考えられた。

3) 数種類のなべふたにおける比較検討 (表2)

5 銘柄で行った検査の結果、先に検出されたB-07以外の銘柄ではアセチルアセトン法によりホルムアルデヒドが検出されなかった。この4銘柄については、取っ手の部分と板の部分をはめ込み (蟻ほぞ) により固定しており、接着剤を使用していなかった。また、板の部分が1枚板のものと2枚以上の板を接ぎ貼りしたものがあつたが、この部分にもホルムアルデヒドを含んだ接着剤は使用されていないと考えられた。更に、表面をコーティングしている銘柄もあつたが、B-07を除いてはこの表面加工剤にもホルムアルデヒドは使われていないと考えられた。

2 繰り返し洗浄によるホルムアルデヒド含有量変化

1) 乳幼児用衣料品 (図1)

A-03 (全面プリント入り) と A-11 (表地はプリント入り、裏地がプラスチック状のもの (素材は不明)) の2銘柄で行つたが、いずれも1回の洗浄でほぼホルムアルデヒドが除去された。購入時に一度洗濯などをしてから使用すれば、ホルムアルデヒドによる被害を防止できると考えられる。

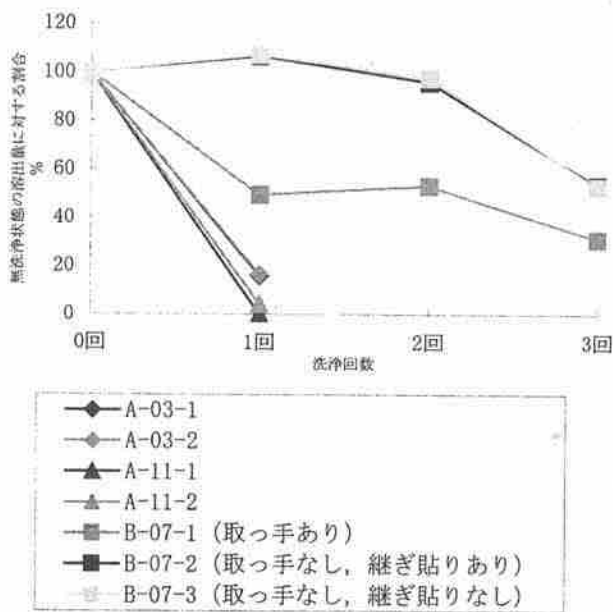


図1 繰り返し洗浄によるホルムアルデヒド溶出量の変化 (衣料品: アセチルアセトン法, なべふた: HPLC法)

2) 木製食器類のうち、なべふた (図1)

こちらは部位別に行つたが、結果は大きく2つに分かれた。取っ手部分については、1回の洗浄で溶出量が半分に

なつたが、取っ手以外の部分については1回の洗浄ではほとんど溶出量が変わらなかつた。また、3回洗浄後の溶出量が、無洗浄状態に比べ31.0~53.4% (濃度としては1.3~7.0 μg/ml) と、依然高い値を維持していた。これは、製品の木材そのものにホルムアルデヒドが染み込んでいることが考えられ、購入後に何度か洗浄してもホルムアルデヒドが除去できないことがわかつた。

まとめ

規制のある乳幼児用衣料品についてはもとより、規制のない木製食器類にもホルムアルデヒドを含む商品があることがわかつた。また、一度洗濯すればホルムアルデヒドを除去できた衣料品に対して、木製品の場合は、数回の洗浄では完全に除去できなかった。商品を作る際は可能な限りホルムアルデヒドのような有害物質を使用しないよう工夫するのはもちろんであるが、商品そのものやその表示を良く見て、選んで商品を買うことも大切であると思われた。

今回は100円商品を取り上げたが、シックハウス症候群の原因物質を含む商品は身の回りのいたるところにある。今回の結果を踏まえて、今後も様々な商品について検討が必要であると考えられた。

文献

- 1) 谷 孝之: ホルムアルデヒドの健康影響, 神奈川県衛生研究所報告 29, 1-16 (1999)
- 2) 市川 勇, 松村 年郎: 室内空気環境基準の現状, 衛生化学 43 (3), 162-173 (1997)
- 3) シックハウス対策の規制導入 改正建築基準法について, 月刊消費者 531, 40-41, 日本消費者協会 (2003)
- 4) シックハウス, 暮らしの危険 259, 1, 国民生活センター (2002)
- 5) シックハウス症候群, 暮らしの危険 228, 1, 国民生活センター (1999)
- 6) 房家 正博: 悪臭の簡易測定・評価手法の開発ならびに室内臭気の除去方法に関する研究 (博士論文) (1999)
- 7) 望月 大介, 越智壽美子, 杉本 勝臣, 浮島 美之: 家庭用品の中に含まれるアルデヒド類に関する検査法の検討, 第40回静岡県公衆衛生研究会抄録集, 3B-10-3B-12 (2004)
- 8) 厚生労働省医薬局審査管理課化学物質安全対策室: シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会中間報告—第6回~第7回のまとめ (2001)

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Second block of faint, illegible text in the middle of the page.

Third block of faint, illegible text in the lower middle section of the page.

Final block of faint, illegible text at the bottom of the page.

アルデヒド類-DNPH 誘導体の HPLC 高感度分析法について

環境科学スタッフ 房家正博, 鈴木守正, 浅岡龍郎

静岡県立大学 大浦 健, 雨谷敬史, 松下秀鶴*

Study on Highly Sensitive Analytical method of HPLC for Aldehyde-DNPH Derivatives

Masahiro FUSAYA, Morimasa SUZUKI, Tatsuro ASAOKA,
Takeshi OHURA, Takashi AMAGAI and Hidetsuru MATSUSHITA

パッシブサンプリング法はアクティブサンプリング法より捕集速度が遅いため微量成分の検出ができないことや、直接気中濃度を求められないなどの問題点があった。

そこで、パッシブサンプリング法で捕集した試料を HPLC に大量導入することによって高感度な HPLC 分離分析を行う手法を検討した。

その結果、移動相溶媒の比率を調節して HPLC に導入された試料をカラム前段にトラップすることにより、パッシブサンプラーで捕集したアルデヒド類でも従来のアクティブサンプリングと同等にアルデヒド類を検出できる手法を確立した。

Key words: アルデヒド, 大量導入法, DNPH 誘導体, HPLC
aldehyde, large amount injection method, DNPH derivative, HPLC

はじめに

アルデヒド類のサンプリングは、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)と反応させ、安定なヒドラゾン誘導体としてトラップする方法¹⁻³⁾が主流である。一般的には低流量のポンプに捕集用カートリッジを接続したアクティブサンプリング法が用いられているが、室内環境中のホルムアルデヒドのように濃度の高い物質にはパッシブサンプリングを適用した例⁴⁻¹⁰⁾も報告されている。

一度に多地点でアクティブサンプリングする場合、少なくともその地点数と同じ数のポンプが必要であり、電源のない所では電池等が必要となる。また、寝室など静かな環境での測定はポンプの騒音により測定を拒否される場合もある。これに対して、パッシブサンプリング法は分子拡散を利用して捕集するため、ポンプや電源が不要であり、騒音の心配もない。そのため、

室内外のサンプリングだけでなく、サンプラーを携帯する個人暴露評価のためのサンプリングに最も有効な手法となる。しかし、パッシブサンプリング法はアクティブサンプリング法に比較して捕集量が少ないため、アクティブサンプリング法のように 10 数種のアルデヒドを同時に測定²⁾することはできない。

そこで、この問題点を解決し、パッシブサンプリング法でもアクティブサンプリングと同様、多種のアルデヒド類を測定しうる方法の検討を行った。すなわち、試料の濃縮液を HPLC に大量導入することで高感度な HPLC 分離分析を行い、パッシブサンプラーで捕集した少量のアルデヒド類でも多成分同時分析を可能とする方法の開発を試みた。その結果、従来のアクティブサンプリングと同等にアルデヒド類を検出できる手法を確立したので報告する。

調査方法

1 試薬・器具

アセトニトリル: HPLC 高速液体クロマトグラフ用 (和光純薬工業製), ジクロロメタン 2000: 残留農薬・PCB 試験用 (和光純薬工業製), 16 種アルデヒド DNPH 混合標準液: 高速液体クロマトグラフ用 (和光純薬工

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市北安東 4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-ando, Shizuoka 420-8637, Japan)

* 静岡県試験研究高度化推進顧問

業製), 2種アルデヒドDNPH混合標準液: 高速液体クロマトグラフ用(和光純薬工業製),

高速液体クロマトグラフ: LC-10Avpシリーズ(島津製作所製), 検出器: フォトダイオードアレイ検出器SPD-M10Avp(島津製作所製), カラム: Wakosil-DNPH 4.6mm ϕ \times 250mm(和光純薬工業製) Discovery RP-amide C16 4.6mm ϕ \times 50mm(スペルコ製), パッシブサンプリング用カートリッジ: DNPHパッシブサンプラー(柴田科学製)

2 高感度計測法(大量導入法)の検討

2.1 リテンションタイムの遅延手法

試料液をHPLCに大量導入するためには, 注入したアルデヒド類をカラムの前段に保持する必要がある。そこで, 2種混合標準溶液のホルムアルデヒドとアセトアルデヒドについて, カラム槽温度または移動相溶媒比を変化させて, そのリテンションタイムを遅延させる試験を行った。

2.2 ピークの分離性, 定量性についての検討

試料液の注入量を10 μ lから400 μ lまで段階的に変えた場合の, 16種混合標準溶液に含まれる各種アルデヒドの半値幅, リテンションタイムの変動及び注入量と各種アルデヒドのピーク面積値の関係について検討した。また, 試料液を400 μ l注入したとき, 各種アルデヒドの分離性が最もよくなる分離・分析条件を検討した。

結果と考察

高感度計測は検出器の高感度化, あるいは分離分析装置への試料液の大量注入システムの開発によって達成される。ここでは後者の手段による高感度化を試みた。すなわち, カラム温度, 移動相比率などを変えて, 適切な試料大量導入システムの検討を行った。

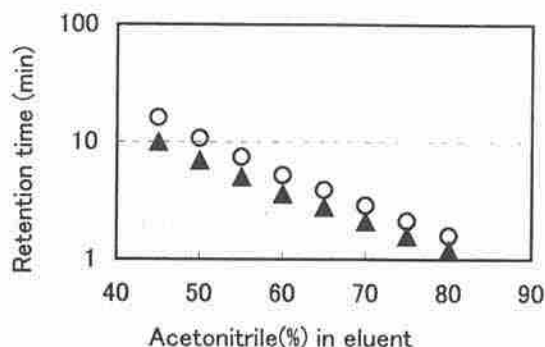
1 カラム槽温度, 移動相溶媒比とリテンションタイム

試料液を大量導入法して通常分離・分析方法で測定するとピーク幅が大きく広がるため, ピーク幅を狭くするための手法が必要である。もし, 注入したアルデヒド類をカラム前段でトラップできればピーク幅を狭く出来ることから, リテンションタイムの遅延がその目安となる。

まず, カラム槽温度を25 $^{\circ}$ Cから50 $^{\circ}$ Cまで段階的に変えて, ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドのリテンションタイムの変化(injection shockからの時間)を調べた。その結果, 25 $^{\circ}$ Cと50 $^{\circ}$ Cのリテンションタイムの差は, ホルムアルデヒドで1.57分, アセトアルデ

ヒドで2.33分とあまり大きな差にはならなかった。しかも, カラム温度は急激に変更できないこともあり, 大量導入に利用できないものと判断された。

次に, 移動相の溶媒比を変えた場合のホルムアルデヒドとアセトアルデヒドのリテンションタイムの変化を調べ, その結果を図1に示した。



▲ Formaldehyde-2,4-DNPH ○ Acetaldehyde-2,4-DNPH

図1 移動相溶媒比とリテンションタイム

水:アセトニトリルの比率を55:45とした場合と20:80とした場合のリテンションタイムの差は, ホルムアルデヒドで8.74分, アセトアルデヒドで14.5分となった。アセトニトリルの比率を低くすることにより, アルデヒド類のリテンションタイムが遅延することから, これらのアルデヒド類はカラムの前段で急激に減速されていることが認められた。この場合, 後半に溶離してくるアルデヒド類の検出時間は移動相のグラジエントで調整できるため, 測定時間が長くなる心配もなく, 移動相の溶媒比の変化によるリテンションタイムの遅延は大量導入に利用できるものと認めた。

2 ピークの分離性, 定量性について

測定に用いたHPLCに1~500 μ l注入できるループを装着した。それを用いて, 注入量を10 μ lから400 μ lまで段階的に変えた場合のアルデヒド類の半値幅(ピーク高の1/2の位置における幅として求めた)の変化, リテンションタイムの変化, ピーク面積値と注入量との関係及びピークの分離について検討した。

大量導入法では, 試料液の溶媒比率が試料注入時の移動相の溶媒比率と異なると, ピークの形状やリテンションタイムが狂ってしまうため, 必ず同じ比率にしておく必要がある。しかも, 試料注入時の溶媒比率はカラム前段でアルデヒド類の移動を遅延できる比率にしておき, 試料液がカラムに到達した時点から溶媒比率を分離に最適な条件にする必要がある。使用するカラムの種類によっても異なるが, Wakosil-DNPHを使

表 1 測定開始時点の溶媒比(アセトニトリル%)とアルデヒド類の半値幅の関係

Eluent condition	Injection volume (μ l)	Width (min)			
		Formaldehyde	Acetaldehyde	Crotonaldehyde	Benzaldehyde
30%	10	0.14	0.17	0.19	0.20
	50	0.14	0.17	0.19	0.20
	100	0.14	0.17	0.19	0.20
	400	0.15	0.18	0.19	0.20
40%	10	0.15	0.17	0.20	0.21
	50	0.15	0.17	0.20	0.20
	100	0.15	0.17	0.20	0.20
	400	0.20	0.20	0.20	0.20
50%	10	0.19	0.22	0.21	0.22
	50	0.19	0.22	0.22	0.21
	100	0.21	0.23	0.22	0.21
	400	0.41	0.37	0.25	0.22

表 2 分離・分析条件の一例

カラム	Wakosil-DNPH	4.6 ϕ *250mm
移動相	Acetonitrile(A) : Water(B)	
グラジエント	0.1min	50% A
	2.0min	80% A (1%/min)
	32-38min	80% A
	38.01-45min	30% A
カラム温度	40 $^{\circ}$ C	
流速	1.0 ml/min	
測定波長	360 nm	

用した場合、移動相のアセトニトリル比率 50% から分析を開始したときの分離性が最もよかったので、この条件を基本に分離・分析を行った。

16 種アルデヒド-DNPH 混合標準液を 0.1ng/ μ l に希釈し、これを 10~400 μ l 注入して測定したときの注入量と半値幅の関係をもとに、最適な注入時の移動相の条件を検討した。注入時の移動相アセトニトリル比率を 30%、40%、50% と変えて、大量導入した場合の半値幅の変化を求めて表 1 に示した。また、このときの分離分析条件を表 2 に示した。

注入時のアセトニトリル比率 50% の場合、400 μ l 注入すると、ホルムアルデヒドの半値幅は 10 μ l 注入時の 2 倍以上になり、他のアルデヒド類の半値幅も増加傾向にあった。アセトニトリル比率 40% の場合、400 μ l 注入した時のホルムアルデヒドの半値幅は 20% 程度、アセトアルデヒドの半値幅は 10% 程度増大している。しかし、アセトニトリル比率 30% の場合は 10 μ l 注入と 400 μ l 注入を比較しても半値幅はほぼ同じと

なっており、ここでは注入時の移動相のアセトニトリル比率 30% を最適とした。アセトニトリル比率 30% として、10~400 μ l 注入して測定したときのリテンションタイムの変化率は最大でも 0.3% であった。

次に、ピーク面積値と注入量の関係を求めて図 2 に示した。いずれのアルデヒドもその注入量とピーク面積値とは非常によく直線性を示した(ピーク高と注入量との関係は早くから直線性が失われた)。

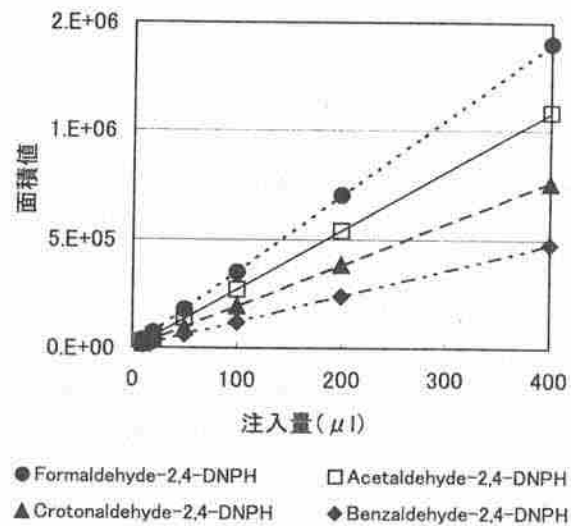


図 2 注入量とピーク面積値の関係

さらに、400 μ l 注入して測定したときのクロマトグラム(Wakosil-DNPH の前段に Discovery RP-amide C16 を接続し、16 物質の分離が可能になるようにして測定)を図 3 に示した。16 種アルデヒド-DNPH の分離性はよく、ピークの形状も良好であった。

パッシブサンプリングによるアルデヒド類の捕集速度は、100ml/minの吸引速度で採取したときのアクティブサンプリングによる捕集速度の1/10と仮定しても、測定時の注入量を通常の20~40倍にできることから、アクティブサンプリング法と同等以上の感度で計測が可能と認められた。

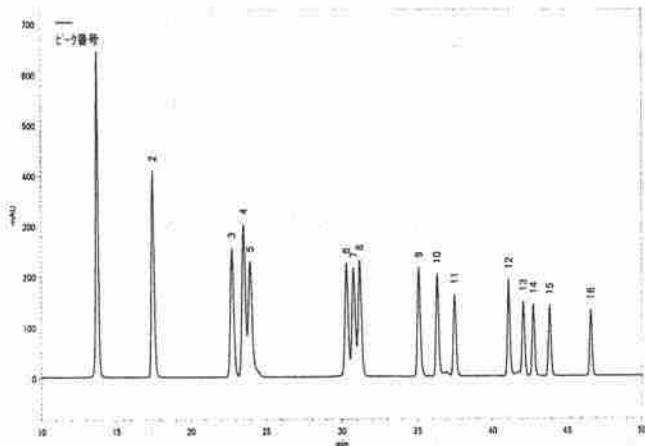


図3 16種アルデヒド類のクロマトグラム

1:ホルムアルデヒド 2:アセトアルデヒド 3:アセトン
4:アクロレイン 5:プロピオンアルデヒド 6:イソブチル
アルデヒド 7:n-ブチルアルデヒド 8:クロトンアルデヒド
9:イソバレールアルデヒド 10:n-バレールアルデヒド
11:ベンズアルデヒド 12:ヘキサナール 13:o-トルアルデ
ヒド 14:m-トルアルデヒド 15:p-トルアルデヒド
16:2,4-ジメチルベンズアルデヒド

まとめ

アルデヒド類のパッシブサンプリングー高感度分析法を検討した。その結果、移動相のアセトニトリル比率を低くしてアルデヒド類をHPLCカラム前段に濃縮した後、アセトニトリルの比率を増やして分離分析することで、試料を大量導入しても良好な分離が得られることが判った。

すなわち、アセトニトリル濃度30%で分析を開始した場合、400 μ l注入時の各ピークの半値幅は10 μ l注入時とほとんど変化がなく、リテンションタイムの変化率は最大でも0.3%であった。また、アルデヒド類の注入量とピーク面積値との関係は非常によい直線性を示した。さらに、各種ピークの分離性もよく、ピークの形状も良好であった。

このことにより、パッシブサンプラーで気中の多種類のアルデヒドを採取し、高感度で測定することが可能となった。この手法は屋外の多地点での調査に有効であるとともに、室内環境の測定や、個人暴露量の測定などに活用できるものと考えられる。

文献

- 1) US EPA: Method T05, In: Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, EPA/600/4-89/017, 1988.
- 2) Yamamoto, K., Amagai, T. and Matsushita, H.: Development of a simple analytical method for aldehydes and ketones in indoor air. Proceedings of the International Conference on Indoor & Built Environment Problems in Asia, International Society of the Built Environment, pp205 - 210, September 4-5 (Kuala-Lumpur), (1997).
- 3) 雨谷敬史, 大浦健, 杉山智彦, 房家正博, 松下秀鶴: 富士市・夏季におけるアルデヒド類による室内外の汚染実態調査, 室内環境学会誌, 3(1), 35-43 (2000)
- 4) 平野純子, 鈴木義浩: DNPHパッシブサンプラーの開発, 平成12年度室内環境学会誌, 3(2), 48-49 (2000)
- 5) 駒井奥太郎, 箭内慎吾他: 分子拡散型サンプラーを用いたHCHO測定法の検討, 平成12年度室内環境学会誌, 3(2), 110-111 (2000)
- 6) 皆川直人, 溝口次夫: パッシブサンプラーによる室内汚染物質(アルデヒド類等)の測定, 平成12年度室内環境学会誌, 3(2), 142-143 (2000)
- 7) 本橋弘之, 松本阿佳音, 津村理恵, 大道正義, 中明賢二: 居住環境におけるホルムアルデヒド濃度, 平成15年度室内環境学会誌, 6(2), 56-57 (2003)
- 8) Uchiyama, S., Asai, M. and Hasegawa, S.: A reactive and sensitive diffusion sampler for the determination of aldehydes and ketones in ambient air, Atmos. Environ., 30, 1999-2005 (1999)
- 9) 関根嘉香, 佛願道男, 臼杵英俊, 北原滝男: パッシブサンプラーを用いた室内空气中ホルムアルデヒド濃度測定方法, 環境化学, 11, 511-516 (2001)
- 10) 佛願道男, 関根嘉香: パッシブサンプラーを用いたホルムアルデヒド, VOC濃度測定検討, 平成13年度室内環境学会誌, 4(1), 68-69 (2001)

アルデヒド類のパッシブサンプリング法の適用性について

環境科学スタッフ 鈴木守正, 房家正博, 浅岡龍郎

静岡県立大学 大浦 健, 雨谷敬史, 松下秀鶴*

Study on Applicability of the Passive Sampling Method for Aldehyde Compounds

Morimasa SUZUKI, Masahiro FUSAYA, Tatsuro ASAOKA,
Takeshi OHURA, Takashi AMAGAI and Hidetsuru MATSUSHITA

分子拡散を利用したパッシブサンプリング法の実環境への適用性を検討するために、アクティブサンプリングとの比較試験や個人曝露量評価試験などを行った。

その結果、パッシブサンプリングによる気中濃度と、アクティブサンプリングによる気中濃度はほぼ1:1に対応しており、パッシブサンプラーの捕集量から気中濃度を求めることが可能と考えられた。また、個人がパッシブサンプラーを24時間携帯し、そのときに曝露されたアルデヒド類の量と、その人が所在した場所と所在時間から推定した曝露量との間にも整合性がみられた。さらに、各所在場所の測定結果と比較することで、曝露要因の推定も可能となった。

Key words: アルデヒド, パッシブサンプラー, DNPH 誘導体, 個人曝露量
Aldehyde, passive sampler, DNPH derivative, personal exposure

はじめに

室内濃度の調査や個人が携帯して行う調査などさまざまな調査において、条件が許せばパッシブサンプリング法は非常に有用な手法である。しかし、パッシブサンプリング法はアクティブサンプリング法に比較して捕集量が少なく¹⁾、低濃度の化合物を検出していくことが難しいことや、直接気中濃度が求められないことから利用されにくいと考えられる。

そのため、アルデヒド類の採取でも、一般的には低流量のポンプに捕集用カートリッジを接続したアクティブサンプリング法が用いられてきた²⁻⁴⁾(室内環境中のホルムアルデヒドのように濃度の高い物質の採取にはパッシブサンプリング法も適用⁵⁻⁸⁾されている)。

我々はこれまでに、パッシブサンプラーの性能試験やパッシブサンプリング法で採取した試料の高感度分析法の開発などを通して、パッシブサンプリングでも

アクティブサンプリングと同様に多種のアルデヒド類を測定しうる方法を検討してきた。前報⁹⁾では、試料液をHPLCに大量導入することで高感度なHPLC分離分析を行う方法について報告した。

本研究ではこの手法の実環境への適用性を検討するために、アクティブサンプリングとの比較試験や個人曝露量評価試験などを行い、良好な結果が得られたので報告する。

調査方法

1 試薬・器具

アセトニトリル:HPLC高速液体クロマトグラフ用(和光純薬工業製)、ジクロロメタン2000:残留農薬・PCB試験用(和光純薬工業製)、ジメチルスルホキシド:インフィニティピュア(和光純薬工業製)

高速液体クロマトグラフ:LC-10Avpシリーズ(島津製作所製)、検出器:フォトダイオードアレイ検出器SPD-M10Avp(島津製作所製)、カラム:Wakosil-DNPH 4.6mmφ×250mm(和光純薬工業製)及びDiscovery RP-amide C16 4.6mmφ×50mm(スペルコ製) ミニポンプ:MP-15CFH(柴田科学製)、アクティブサンプリングカートリッジ:Sep-Pak XpoSure(ウォーターズ社製)。

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市北安東4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-ando, Shizuoka 420-8637, Japan)

* 静岡県試験研究高度化推進顧問

パッシブサンプリング用カートリッジ:DNPH パッシブサンプラー (柴田科学製)

2 試験方法

2.1 サンプリング

アクティブサンプリングでは、ミニポンプに Sep-Pak カートリッジを取り付け、約 200ml/min の吸引速度で採取した。採取流量は測定開始時と測定終了直前に計測し、流量の平均と採取時間から計算した。パッシブサンプリングの場合は開封して取り出した DNPH サンプラーを専用の架台に取り付けて捕集し、採取終了時にアルミ袋に入れて密封保存した。

2.2 アルデヒド類の前処理

アルデヒド類の分離分析は山本らの方法³⁾に準じて行った。すなわち、捕集試料中のアルデヒド類をジクロロメタン 6ml で抽出し、これにジメチルスルホキシド 30 μ l を加えて、窒素気流中でジクロロメタンを揮散させた。この濃縮液にアセトニトリル 300 μ l 加えて溶解し、さらに水 670 μ l を加えて全量 1.0ml にした。

2.3 アルデヒド類の測定

アルデヒド類の測定には、前報の大量導入法を用いた。その分離・分析条件を表 1 に示した。

表 1 分離・分析条件

移動相	Acetonitrile(ACN) : Water	
グラジエント	0.1min	50% ACN
	0.1-20min	55% ACN (0.4%/min)
	20-40min	80% ACN (1.25%/min)
	40-45min	100% ACN(4%/min)
	45-50min	100% ACN
	50.01-60min	30% ACN
カラム温度	40°C	
流速	1.0 ml/min	
測定波長	360 nm	

2.4 捕集量から気中濃度への換算

パッシブサンプリングによる捕集量と気中濃度の関係を求めるため、アルデヒド類が比較的高濃度の恒温実験室内で採取時間を変えて、アクティブサンプラーとパッシブサンプラーの同時測定を行い、各アルデヒド類について、パッシブサンプリングによる捕集量とアクティブサンプリングによる捕集量に相当する気中濃度との関係式を求めた。

2.5 パッシブサンプリングによる気中濃度の測定

(アクティブサンプリングとの比較)

本研究所内の休養室 (3 回)、図書室及び事務室で、24 時間パッシブサンプリングした試料を大量導入法

で測定し、従来のアクティブサンプリング法で測定した結果と比較検討した。このとき、パッシブサンプリングによる捕集量を気中濃度に換算するために、2.4 で求めた関係式を用いた。

2.6 個人曝露量測定と曝露要因の推定

個人がパッシブサンプラーを 24 時間携帯し、そのときに曝露されたアルデヒド類の量と、その人が所在した場所と所在時間から推定した曝露量との比較を行い、両者の整合性をみるとともに、曝露要因の推定も実施した。

結果と考察

1 パッシブサンプリング捕集量から気中濃度への換算式

恒温実験室 (アルデヒド類が比較的高濃度の部屋) 内で採取時間 2hr, 4hr, 6hr, 8hr として、アクティブサンプラーとパッシブサンプラーの同時測定を行い、アルデヒド類のパッシブサンプリングによる捕集量とアクティブサンプリングによる捕集量に相当する気中濃度との関係を求めた。アルデヒド類のパッシブサンプリングによる捕集量 (y) とアクティブサンプリングによる捕集量に相当する気中濃度 (x) は両対数グラフ上で直線関係にあった。その直線式から換算式を求めて表 2 に示した。

表 2 パッシブサンプリング捕集量と気中濃度の関係式

	a	b	n	r ²
ホルムアルデヒド	0.958	-0.915	3×4	0.997
アセトアルデヒド	1.026	-1.201	3×5	0.980
アセトン	0.745	-0.797	3×5	0.960
プロピオンアルデヒド	0.943	-1.261	3×5	0.991
i-ブチルアルデヒド	0.842	-1.421	3×5	0.991
n-ブチルアルデヒド	0.754	-1.290	3×5	0.967
i-バレルアルデヒド	1.295	-1.381	3×5	0.972
n-バレルアルデヒド	1.021	-1.502	3×5	0.963
ベンズアルデヒド	0.799	-1.230	3×5	0.928
ヘキサナール	0.844	-1.256	3×5	0.984

関係式は $\log y(\text{捕集量}) = a \log x(\text{気中濃度}) + b$

n は 1 系列に用いた個数と系列数

2 アクティブサンプリングとの気中濃度の比較

本研究所内の休養室 (3 回実施)、図書室及び事務室で、24 時間パッシブサンプリング法で求めた気中濃度とアクティブサンプリング法で求めた気中濃度を比較検討した。その結果を表 3 に示した。また、パッシブサンプリングによる気中濃度を y、アクティブサンプリングによる気中濃度を x として、グラフにプロット

表3 アクティブサンプリング法とパッシブサンプリング法から求めた気中濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)の比較

	休養室1		休養室2		休養室3		図書室		事務室	
	active	passive	active	passive	active	passive	active	passive	active	passive
ホルムアルデヒド	24.9	19.8	11.9	14.0	16.1	16.6	10.1	10.8	8.80	10.2
アセトアルデヒド	10.4	9.80	6.17	5.35	6.98	4.59	4.96	6.04	5.78	7.16
アセトン	50.5	56.8	31.4	26.8	—	—	5.85	2.59	32.5	31.7
プロピオンアルデヒド	1.05	1.22	0.66	1.02	0.40	0.22	1.23	1.53	0.71	1.17
i-ブチルアルデヒド	0.60	0.47	0.30	0.45	0.53	0.42	0.10	0.21	0.10	0.22
n-ブチルアルデヒド	—	—	—	—	—	—	2.61	1.93	2.25	2.53
i-バレルアルデヒド	0.35	0.56	0.14	0.32	0.28	0.48	0.07	n.d.	0.10	0.22
n-バレルアルデヒド	0.79	1.72	0.80	1.48	0.93	1.31	0.57	1.46	0.42	1.72
ベンズアルデヒド	1.77	0.72	1.06	0.81	0.46	0.67	0.60	0.45	0.80	0.66
ヘキサナール	1.21	1.12	0.56	0.66	0.63	0.74	2.05	1.42	1.30	0.94

—は定量しなかったことを示し、n. d. は検出下限値以下を示す。

表4 アルデヒド類の捕集量(ng/day)及び個人の所在時間(hr)

	図書室	事務室	実験室	台所	寝室	屋外	個人
ホルムアルデヒド	1184	1120	1100	607	851	276	777
アセトアルデヒド	398	474	718	350	401	349	370
アセトン	324	2097	2013	369	577	208	961
プロピオンアルデヒド	82	64	36	106	120	41	99
i-ブチルアルデヒド	13	11	0	10	13	0	12
n-ブチルアルデヒド	102	132	117	86	97	124	98
i-バレルアルデヒド	3	13	11	20	21	13	22
n-バレルアルデヒド	46	55	40	115	116	41	88
ベンズアルデヒド	31	42	45	10	13	27	24
ヘキサナール	74	53	28	372	390	13	257
所在時間(hr)	0.5	4.8	4.5	1.8	11.9	0.5	(24.0)

n-ブチルアルデヒドとメチルエチルケトンの分離が出来ないため合算されている

捕集量はそれぞれの検量線から求めた値をそのまま表示した

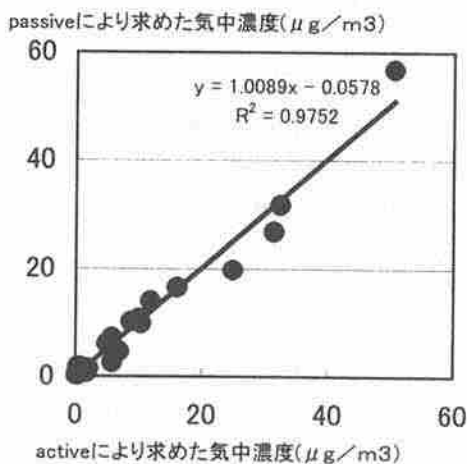


図1 アクティブ法とパッシブ法の相関

した結果を図1に示した。この相関式は $y = 1.009x - 0.058$ で、相関係数は $r^2 = 0.975$ であった。両測定法による測定結果はほぼ1:1に対応しており、この手法によってパッシブサンプラーの捕集量から気中濃度を求めることが可能と考えられた。

3 個人曝露量測定と曝露要因の推定

個人曝露量と、その人が所在した場所と所在時間から推定した曝露量との比較をパッシブサンプラーによって行った。アルデヒド類は被験者(女性)が携帯して採取するほか、住居(アパート)の台所、寝室、研究所の図書室、事務室、実験室及び屋外で採取した。各種アルデヒド類の測定結果と被験者が所在した時間を表4に示した。なお、図書室、事務所の結果は上記

2の試験(n=3)の平均値を使用した。その他についてはn=1で行った。実験室や事務室はアセトンの濃度が高く、アルデヒド類もアパートより高めであった。また、アパートで特徴的なのはヘキサナールであった。被験者の結果と比較して、アセトンやアルデヒド類は主に研究所で、ヘキサナールはアパートで曝露していることがわかった。

次に、被験者がサンプラーを24時間携帯したときの曝露量(捕集量; ng/day)と、その人が所在した場所での捕集量(Pi)と所在時間(Ti)から推定した曝露量(Es; ng/day)との比較を行った。その結果を図2に示した。なお、推定曝露量は次のように算出した。

$$E_s = \sum (P_i \times T_i) / \sum T_i$$

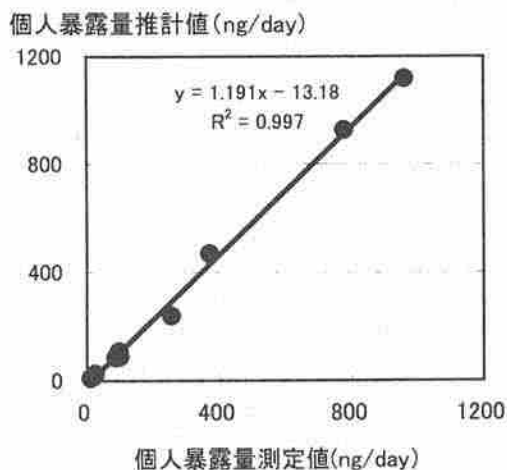


Fig.2 個人曝露量とその推計値との比較

この相関式は $y = 1.19x - 13.18$ で、相関係数は $r^2 = 0.997$ であった。やや被験者が携帯した場合のほうが高めであったが、パッシブサンプラーを携帯することで個人曝露量を求めることが可能と考えられた。

まとめ

パッシブサンプリング-HPLC 大量導入法の実環境への適用性を検討するために、アクティブサンプリングとの比較試験や個人曝露量評価試験などを行い、次の結論を得た。

- 1) パッシブサンプリングによる気中濃度と、アクティブサンプリングによる気中濃度はほぼ1:1に対応しており、パッシブサンプラーの捕集量から気中濃度を求めることが可能と考えられた。
- 2) 個人がパッシブサンプラーを24時間携帯し、そのときに曝露されたアルデヒド類の量と、その人が所在した場所と所在時間から推定した曝露量との比較を行った結果、両者に整合性がみられた。また、各所在場

所の測定結果と比較することで、曝露要因の推定も可能となった。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、ご便宜を頂いた柴田科学(株)の鈴木義浩氏、榎本保典氏、日本ウォーターズ(株)の佐々木俊哉氏に感謝します。

文 献

- 1) 房家正博, 古屋佳宏, 松下秀鶴, 野田高広, 大浦健, 雨谷敏史: アルデヒドのパッシブサンプリング法の検討, 静岡県環境衛生科学研究所年報, 45, 57-60 (2002)
- 2) US EPA: Method T05, In: Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, EPA/600/4-89/017, 1988.
- 3) Yamamoto, K., Amagai, T. and Matsushita, H.: Development of a simple analytical method for aldehydes and ketones in indoor air. Proceedings of the International Conference on Indoor & Built Environment Problems in Asia, International Society of the Built Environment, pp205-210, September 4-5 (Kuala-Lumpur), (1997).
- 4) 雨谷敏史, 大浦健, 杉山智彦, 房家正博, 松下秀鶴: 富士市・夏季におけるアルデヒド類による室内外の汚染実態調査, 室内環境学会誌, 3(1), 35-43 (2000)
- 5) 駒井奥太郎, 箭内慎吾他: 分子拡散型サンプラーを用いたHCHO測定法の検討, 平成12年度室内環境学会誌, 3(2), 110-111 (2000)
- 6) 皆川直人, 溝口次夫: パッシブサンプラーによる室内汚染物質(アルデヒド類等)の測定, 平成12年度室内環境学会誌, 3(2), 142-143 (2000)
- 7) 本橋弘之, 松本阿佳音, 津村理恵, 大道正義, 中明賢二: 居住環境におけるホルムアルデヒド濃度, 平成15年度室内環境学会誌, 6(2), 56-57 (2003)
- 8) 関根嘉香, 佛願道男, 臼杵英俊, 北原滝男: パッシブサンプラーを用いた室内空気中ホルムアルデヒド濃度測定方法, 環境化学, 11, 511-516 (2001)
- 9) 房家正博, 鈴木守正, 浅岡龍郎, 松下秀鶴, 大浦健, 雨谷敏史: アルデヒド類-DNPH誘導体のHPLC高感度分析法について, 静岡県環境衛生科学研究所年報, 46, 75-78 (2003)

環境基準超過水域原因究明調査

— 勝間田川 —

大気・水質部 水質環境スタッフ 瀧本俊晴, 田口弘道, 岡崎幸司,
河合 渉

Research for the Cause of Water Pollution in the Area of
Exceeding Environmental Quality Standard
- Katsumata River -

Toshiharu TAKIMOTO, Hiromichi TAGUCHI, Kouji OKAZAKI
and Wataru KAWAI

勝間田川港橋において「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」が環境基準値を超過したため、その原因究明調査を行った。「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」では硝酸性窒素が大部分を占め、勝間田川の本川、支川の大部分で環境基準を超過した値が確認され、その原因は工場、畜舎などの点源でなく面源であった。勝間田川流域の年間窒素負荷量を試算した結果、茶畑からの負荷量が約8割を占め、環境基準超過原因は茶畑への施肥に伴う硝酸性窒素の流出がその大きな原因であると推定された。

Key words : 茶畑, 施肥, 窒素
tea field, fertilization, nitrogen

はじめに

平成11年2月、新たに人の健康の保護に関する環境基準項目として「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」が追加された。本県では平成12年度から公共用水域においてその水質の状況を常時監視してきたが、平成13年度榛原町の勝間田川港橋において環境基準値(10mg/l)を超過した。このため、その原因究明調査を行ったので結果を報告する。

調査方法

1 調査時期及び調査地点

調査時期等 : 2003年4月~2004年3月, 1回/月
調査地点 : 本川8地点, 支川9地点, 茶畑直下の湧水2地点
(図1)

2 調査項目及び分析方法

調査項目及び分析方法を表1に示した。

表1 調査項目及び分析方法

調査項目	分析方法
気温・水温	棒状水銀温度計
pH	pH計
EC	EC計
NO ₃ -N	イオンクロマトグラフ法
NO ₂ -N	"
NH ₄ -N	"
リン酸イオン	モリブデン青吸光度法
硫酸イオン	イオンクロマトグラフ法
塩素イオン	"
ナトリウムイオン	"
カルシウムイオン	"
カリウムイオン	"
マグネシウムイオン	"
アルカリ度	上水試験法に準じた方法

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市北安東4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-ando, Shizuoka, 420-8637, Japan)

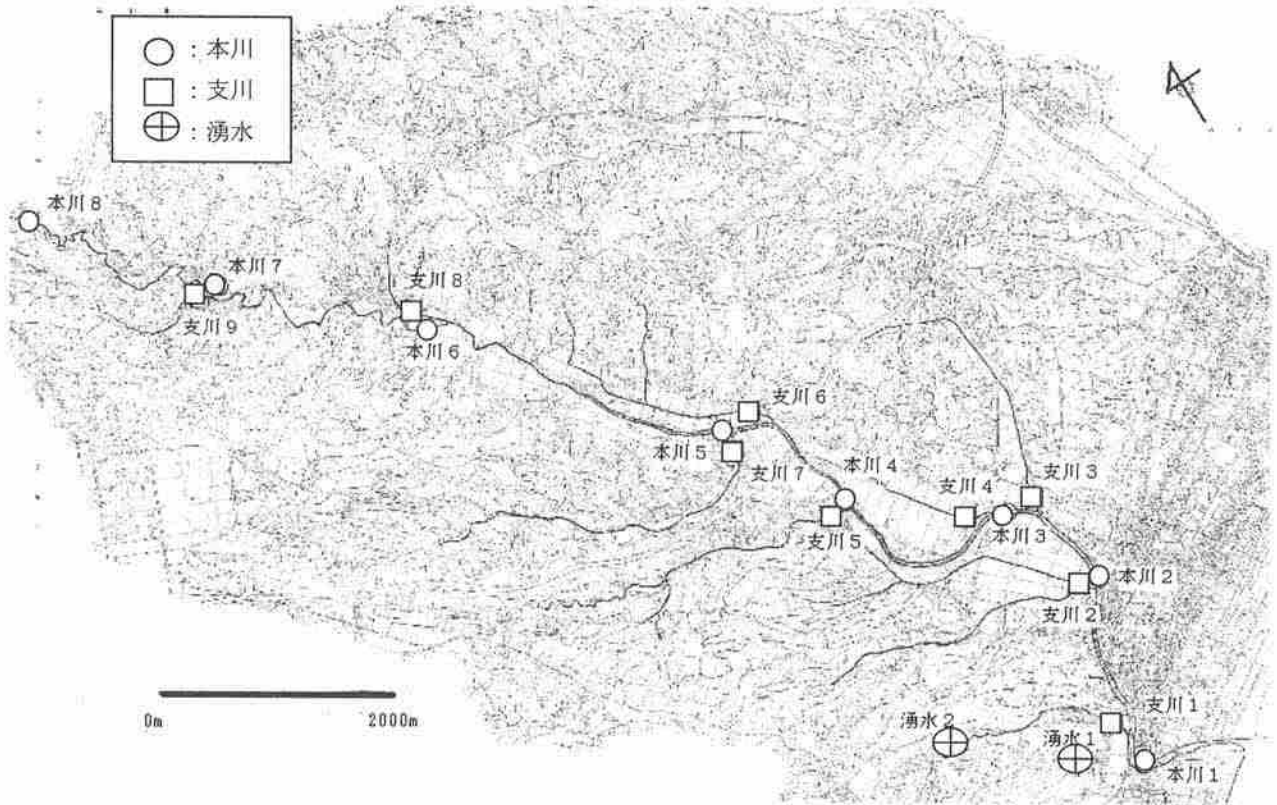


図1 勝間田川調査地点図

結果及び考察

1 水質測定結果

調査地点の年間水質平均値を水質測定結果総括表として表2に示した。

1) 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素

硝酸性窒素と亜硝酸性窒素の合計が環境基準として定められている。各調査地点におけるその割合は、全ての地点で硝酸性窒素が約97%以上の高い割合を示しており、環境基準超過に起因している物質は硝酸性窒素であることが判明した。

各調査地点の環境基準値(10mg/l)との適否の状況は、本川では全ての地点で、支川では9地点中6地点で環境基準値を超過していた。環境基準値を超過していなかった3支川中の2支川も、それに近い値であった。このことから、環境基準超過原因は工場、畜舎などの点源でなく、勝間田川流域全体の面源であることがわかった。また、本川では上流になるほど硝酸性窒素濃度が高くなる傾向がみられた。

茶畑直下の湧水の硝酸性窒素濃度は、本川及び支川より高く、環境基準値の2~5倍程度であった。

2) 水質特性について

本川1の地点は、平成13年度環境基準値を超過した港橋である。塩素イオン、ナトリウムイオン等が他の地

点より高い値を示したが、これは最下流で海に近いため海水の影響によるものと思われる。

一般に硝酸性窒素、硫酸イオンが高くなるとpHは低くなる。しかし、今回の調査では、硝酸性窒素、硫酸イオンが高くともpHがアルカリ性を示した地点が数多くあった。これは川床あるいは川側面のコンクリート張りにより、アルカリ成分が溶出したためと思われる。これによりHCO₃⁻イオンも高くなり、両者の関係は累乗近似関係式で、

$$pH = 4.88 (HCO_3^-)^{0.1392} \quad (R = 0.931)$$

で表すことができた。(海水の影響のあった本川1を除く本川及び支川)

3) 主要イオンのダイアグラム

川床等のコンクリートによる影響があったHCO₃⁻イオンを除く主要イオンのダイアグラムを図2に示した。本川1は海水による影響のため形状が他の地点と異なっているが、他の本川、支川の調査地点はおおよそ同じ形状であった。このことは水質測定結果と同様に環境基準超過原因は工場、畜舎などの点源でなく、勝間田川流域全体の面源であることがわかる。さらに、これらの形状は茶畑直下の湧水とも類似しており、環境基準超過原因は茶畑からの影響があることが伺われる。

表2 水質測定結果総括表 (年間平均値)

単位: ECは $\mu s/cm$ 、 NO_3-N 以下は mg/l

	pH	EC	NO_3-N	NO_2-N	NH_4-N	PO_4-N	SO_4^{2-}	Cl^-	Na^+	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	HCO_3^-	
本川	1	7.4	5540	10.6	<0.1	0.034	0.21	300	2960	866	75	36.7	132	73.0
	2	8.1	381	11.2	0.18	0.22	0.14	68	13.5	20	29	4.4	9.6	59.2
	3	8.4	377	11.7	0.18	0.14	0.08	68	12.8	19	29	4.4	9.6	48.8
	4	8.6	368	11.5	0.13	0.12	0.09	66	12.3	19	29	4.1	9.4	44.4
	5	8.6	403	10.0	0.14	0.11	0.07	80	12.5	21	35	3.9	9.7	61.3
	6	8.9	443	12.1	<0.1	<0.1	0.05	95	10.3	23	41	3.9	11.2	56.0
	7	8.3	550	12.9	0.11	0.12	0.05	130	10.1	28	53	4.4	13.4	99.6
	8	6.0	462	24.9	<0.1	0.13	<0.05	88	10.6	15	34	5.6	15.9	5.4
支川	1	7.1	401	19.9	0.12	0.22	0.11	66	13.8	20	24	4.0	12.8	21.3
	2	8.1	385	14.9	0.28	0.49	0.32	69	13.7	18	25	5.8	11.7	34.5
	3	8.9	394	9.4	0.24	0.34	0.24	86	11.7	18	18	5.6	9.4	49.6
	4	8.7	406	11.2	0.22	0.23	0.25	85	14.4	20	20	6.7	10.1	35.9
	5	7.2	326	14.3	<0.1	0.12	<0.05	55	12.4	17	20	4.9	9.7	14.8
	6	9.0	418	8.4	0.28	0.38	0.37	87	13.4	21	38	5.2	9.9	62.2
	7	6.7	304	17.5	0.11	0.13	0.06	42	10.8	15	19	3.5	9.0	9.0
	8	9.0	342	3.9	0.11	<0.1	<0.05	83	7.1	17	17	2.5	6.1	64.4
	9	7.7	377	16.4	<0.1	<0.1	0.05	66	9.9	18	18	3.2	11.6	36.3
湧水	1	5.1	698	49.4	<0.1	<0.1	<0.05	112	18.2	25	44	5.5	31.5	1.9
	2	4.6	561	36.7	<0.1	<0.1	<0.05	91	14.1	19	32	7.3	22.8	1.0

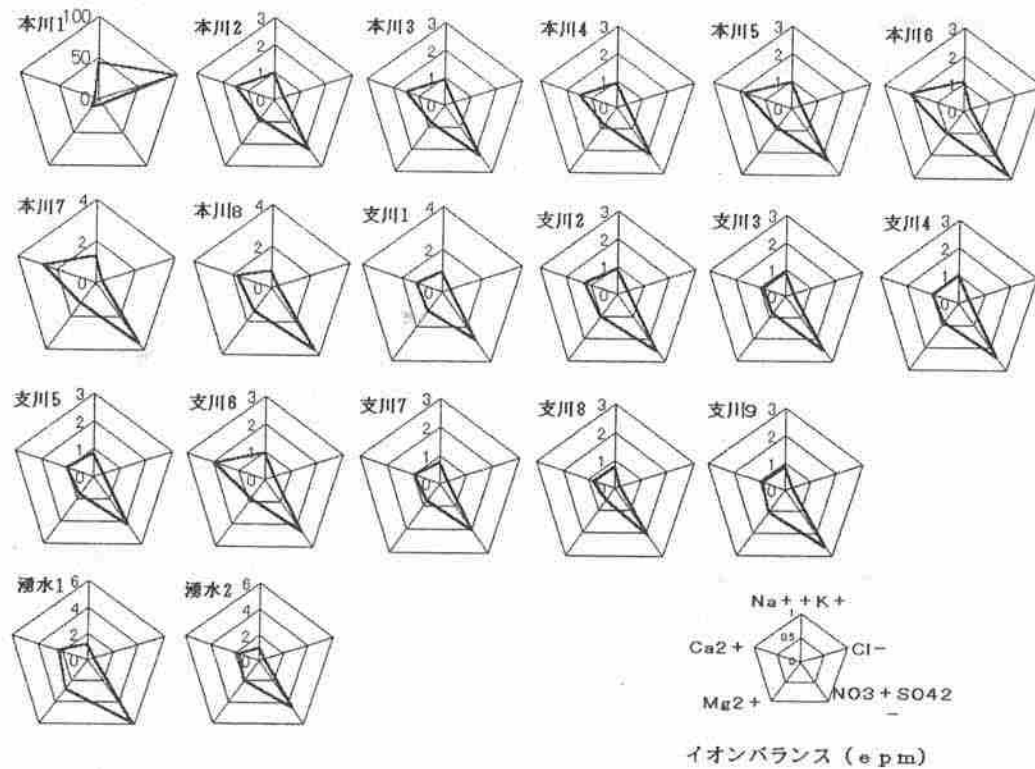


図2 各調査地点における主要イオンのダイアグラム

2 年間窒素負荷量の試算

1) 窒素供給源

環境中への窒素供給源として、生活系、畜産系、工場系、農業系、自然系、大気汚染（降水）系の6つが考えられる。しかし、大気汚染（降水）系については、本県における平成12～14年度の酸性雨の観測結果をみると無機態窒素平均濃度は $0.76\text{mg}/\text{l}^{1)}$ であり、濃度的観点から硝酸性窒素に対して希釈効果はあるものの汚染による可能性は小さいと考えられた。このため、この試算からは大気汚染（降水）系は除外することとした。そこで、残りの5系について年間窒素負荷量を試算し、環境基準超過原因を探った。

2) 試算方法

大気汚染（降水）系を除く5つの供給源について、各種データ及び仮定を基に年間窒素負荷量を試算した。

①生活排水系

勝間田川が流下する榛原町の全人口は、平成13年度25,269人²⁾であり、勝間田川を流域とする区から8,166人を算出し、表3の原単位値を用いて試算した。

表3 生活系原単位³⁾

原単位 (kg/人・年)		窒素流出率 (%)
人し尿	雑排水	
2.61	0.53	50

②畜産系

榛原町の畜産頭数を表4示した。12年の肉牛の頭数が不明であるため、7年の農家数から比例配分し133頭とした。また、豚については1軒が勝間田川の流域外のため比例配分により1221頭とした。原単位は表5に示す値を用いた。

表4 榛原町の畜産頭数²⁾

	肉牛		豚		採卵鶏	
	農家数	頭数	農家数	頭数	農家数	頭数
7年	6	265	11	1993	3	6000
12年	3	×	4	1628	3	9500

表5 畜産系原単位³⁾

	原単位 (kg/頭羽・年)		窒素流出率 (%)	
	糞	尿		
豚	7.6	8.3	25	
牛	乳用牛	47.7		13.9
	肉用牛	23.9		7.3
鶏	採卵鶏	1.15		
	ブロイラー	1.13		

③工場系

勝間田川流域に立地する水質汚濁防止法規制対象事業場5社に対して、年間稼働日数等のヒアリングを実施するとともに、排水の水質調査を実施し、次式により年間窒素負荷量を試算した。

$$\text{窒素負荷量 (t/年)} = \text{窒素濃度 (mg/l)} \times \text{排水量 (m}^3/\text{日)} \times \text{年間稼働日数 (日)} \times 10^{-6}$$

④農業系

榛原町における農業系からの窒素供給源は、茶畑、水田、畑、果樹園（みかん）がある。なお、榛原町には2級河川坂口谷川も流下しているため、榛原町の各地目別面積を勝間田川と坂口谷川の流域面積で案分し勝間田川の地目別面積とし（表6）、原単位（表7）から試算した。

表6 勝間田川地目別面積³⁾

	単位：流域面積はkm ² 、他はha				
	流域面積	茶畑	水田	畑	果樹園
榛原町		1270	392	80.0	70.0
勝間田川	36.16	790	244	49.8	43.5
坂口谷川	21.93	480	148	30.2	26.5

表7 農業系原単位

原単位	単位：kg/ha・年			
	茶畑 ⁴⁾	水田 ⁵⁾	畑 ⁵⁾	果樹園 ⁵⁾
	209	10.6	33.2	27.0

⑤自然系

山林からは、その表土中に含まれる窒素成分が洗い流され河川へ流出する。榛原町の山林面積は1120ha³⁾であり、農業系と同様に勝間田川と坂口谷川の流域面積で案分し697haとし、原単位は $5.1\text{kg}/\text{ha}\cdot\text{年}^{5)}$ として試算した。

3) 試算結果

勝間田川流域の年間窒素負荷量の試算結果は表8のとおりであった。

総窒素負荷量は $214.3\text{t}/\text{年}$ であり、この内訳は農業系が $170.6\text{t}/\text{年}$ （約80%）と最も高く、窒素負荷量の大部分を占めていた。ついで畜産系の $25.9\text{t}/\text{年}$ （約12%）、生活系 $12.8\text{t}/\text{年}$ （約6%）であった。負荷量の高い農業系の内訳をみると、茶畑が $165.1\text{t}/\text{年}$ （農業系の96.8%）と農業系の大部分を占めており、総負荷量の77%を占めていた。このことから、勝間田川の環境基準超過原因は、約790ha（勝間田川流域面積の約22%）の茶畑への施肥に伴う硝酸性窒素の流出がその大きな原因であると結論づけることができた。

表8 窒素負荷量の試算結果

窒素発生源	t N/年	割合 (%)	t N/年	割合 (%)
生活系	12.8	6.0	12.8	6.0
畜産系	肉牛	3.1	25.9	12.1
	豚	14.6		
	鶏	8.2		
工場系	1.4	0.7	1.4	0.7
農業系	茶畑	165.1	170.6	79.6
	水田	2.6		
	畑	1.7		
	果樹園	1.2		
自然系	3.6	1.7	3.6	1.7
合計	214.3	100.0	214.3	100.0

まとめ

平成13年度、勝間田川港橋においてその環境基準値(10mg/l)を超過した。このため、超過原因究明調査を行った結果、次のことが明らかとなった。

- 1)環境基準として定められている硝酸性窒素と亜硝酸性窒素の割合は、全ての地点で硝酸性窒素が97%以上の高い割合を示しており、環境基準超過に起因している物質は硝酸性窒素であることが判明した。
- 2)水質調査結果及び主要イオンのダイヤグラムにより、硝酸性窒素の発生源は工場、畜舎などの点源でなく勝間田川流域全体の面源であることが判明した。
- 3)勝間田川流域の総年間窒素負荷量は214.3t/年であり、この内農業系が170.6t/年(約80%)と最も高かった。農業系の内訳をみると、茶畑が165.1t/年と最も高く、総負荷量の77%を占めていた。このことから、勝間田川の環境基準超過原因は、茶畑への施肥に伴う硝酸性窒素の流出がその大きな原因であると推定された。

謝辞

本調査研究にご協力いただいた榛原町環境課加藤伸久氏に感謝します。

文献

- 1)関東地方環境対策本部大気環境部会：平成12～14年度酸性雨調査報告書
- 2)榛原町：平成14年はいばら(静岡県榛原町統計要覧)，榛原(2002)
- 3)熊本県保健環境科学研究所：硝酸性窒素による地下水汚染機構解明調査報告書(平成7～9年度調査結果)，熊本(2000)
- 4)新良力也他：水田を活用した集団茶園から流出する硝酸性窒素の除去可能性
- 5)環境庁水質保全局水質管理課：湖沼等の水質汚濁に関する非特定汚染源負荷対策ガイドライン，2000

静岡県内の微小粒子 PM_{2.1} に関する調査 —PM_{2.1} の化学成分特性と発生源寄与率の推定—

大気・水質部 大気騒音・環境スタッフ 篠原英二郎, 太田良和弘, 増田一

Research of Particulate Matters Smaller than 2.1 μ m in Diameter
on Pollutants in Shizuoka Prefecture
—The Chemical Properties and Estimation of Contribution Rates of Sources of PM_{2.1}—

Eijiro SHINOHARA, Kazuhiro OHTARA and Hajime MASUDA

平成 13 に島田市役所, 14 年度に島田市役所と自排藤枝の大気常時監視局において, アンダーセンサンプラーにより得られた微小粒子 (粒子径 2.1 μ m 未満) 及び粗大粒子 (粒子径 11~2.1 μ m) 試料の質量濃度と化学成分を使用して, CMB 法による発生源寄与率を推定した結果, 両調査地点において, 粗大粒子では発生源寄与率に特徴的なパターンがみられなかったが, 微小粒子では, 夏期・冬期ともにその 60~80%を自動車, 二次粒子, 重油燃焼の寄与で占められていたことがわかった. なお, 成分分析は関東地方環境対策推進本部大気環境部会による浮遊粒子状物質合同調査会議 (以下「合同調査」という) が実施したものである.

Key words: PM_{2.1}, 化学成分, CMB 法, 寄与率

PM_{2.1}, Chemical Properties, Chemical Mass Balance, Contribution rate

はじめに

平成 13 年度 (冬期) に島田市役所, 14 年度 (夏期) に島田市役所と自排藤枝の大気常時監視局における PM_{2.5} の質量濃度から, PM_{2.5} と SPM には正の相関が認められ, $PM_{2.5} = A \times SPM + B$; ($A = 0.59 \sim 0.64$, $B = 0.8 \sim 6.1$) の回帰式が得られている.

今回, 平成 13 年度 (夏期・冬期) に島田市役所, 14 年度 (夏期・冬期) に島田市役所と自排藤枝の大気常時監視局において得られたアンダーセンサンプラー試料 (微小粒子と粗大粒子) のうち島田市役所では, 微小粒子濃度 (粒子径 2.5 μ m 未満) $= 0.709 \times$ (粗大 (粒子径 11~2.5 μ m) + 微小粒子) $- 0.2$ の回帰式が得られた.

また, 島田市役所と自排藤枝の質量濃度, 水溶性成分, 炭素成分及び金属成分を使用して, CMB 法¹⁾により粗大粒子及び微小粒子の発生源寄与率の推定を試みたのでその結果を報告する.

調査方法

1 合同調査の調査期間

平成 13 年度夏期・冬期・正月前後は島田局のみ, 平成 14 年度夏期・冬期は島田局及び自排藤枝局)

平成 13 年度夏期 H 13 年 7 月 30 日~H 13 年 8 月 3 日

平成 13 年度冬期	H 13 年 12 月 4 日~H 13 年 12 月 8 日
平成 13 年度正月前後	(12 月 25~28 日, 28~31 日, 31-1 月 4 日, 4-7 日, 7-11 日)
平成 14 年度夏期	H 14 年 7 月 29 日~H 13 年 8 月 2 日
平成 14 年度冬期	H 14 年 12 月 2 日~H 13 年 12 月 6 日

2 調査地点

調査地点を図 1 に示す.

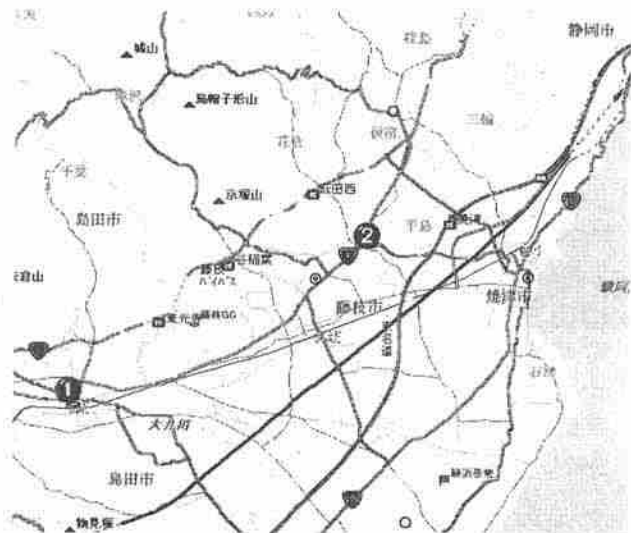


図 1 調査地点 (①島田市役所②自排藤枝)

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市北安東 4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-Ando, Shizuoka, 420-8637, Japan)

1) 島田市役所 (一般環境局)

平成13年度及び14年度の夏期と冬期にアンダーセンローポリウムエアサンプラー (以下、「LV」という) 2台により、石英ろ紙 (炭素成分, 多環芳香属炭化水素分析用) とポリフロンろ紙 (金属成分, 水溶性成分分析用) に微小粒子と粗大粒子を捕集し、それぞれ質量濃度と化学組成成分を分析した。

2) 自排藤枝 (自排局)

平成14年度夏期と冬期にLV2台により、石英ろ紙とポリフロンろ紙に微小粒子と粗大粒子を捕集し、それぞれ質量濃度と化学組成成分を分析した。

3 調査項目 (合同調査)

- 質量濃度: LV 粗大粒子およびLV 微小粒子
- 金属成分: V, Al, Mn, Cu, Br, Cl, Na, Ca, Ti, Mg
- 水溶性成分: Na, NH₄⁺, K, Mg, Ca, Cl, NO₃⁻, SO₄²⁻
- 多環芳香属炭化水素: B [k] F, B [a] P, B [ghi] P
- 炭素成分: 元素状炭素, 有機炭素

4 分析方法 (合同調査)

1) 質量濃度

段構成を3段としたLVにより、11μm以上をカットし、LV粗大粒子として2.1から11μmの物質を、LV微小粒子として2.1μm未満の物質をそれぞれ石英繊維ろ紙 (PALFLEX2500QAT-UP) とポリフロン繊維ろ紙 (ADVANTEC ポリフロン) に捕集し、室温20°C、相対湿度50%の天秤室で24~48時間放置し恒量としたのち、0.01mgの感度を有する化学天秤で精秤した。

2) 金属成分

ポリフロン繊維ろ紙を立教大学原子力研究所 TRIGA-2 型原子炉 (出力100KW) により放射化 (熱中性子線) 分析を行った。

3) 水溶性成分

エタノールで湿らしたポリフロン繊維ろ紙に水を加え15分間超音波抽出しPTFEメンブレンろ紙 (孔径0.2μm, 直線13mm) でろ過し、ろ液をイオンクロマトグラフ方により陽イオン及び陰イオン成分を分析した。

4) 多環芳香属炭化水素

エタノールで湿らした石英繊維ろ紙にベンゼンを加え20分間超音波抽出した後、5%NaOH水溶液3mlを加え振とうし、3000rpmで5分間遠心分離したベンゼン層2mlをN₂気流下で乾固させ、さらにアセトニトリル1mlに再溶解したものを試料としHPLCにて分析した。

5) 炭素成分

CHNコーダーにより、有機炭素 (以下、「OC」という) と全炭素 (以下、「TC」という) を測定し、元素状炭素 (以下、「EC」という) はTCからECを差引いて求めた。OCはHe雰囲気下、分離温度600°C、TCはO₂-He雰囲気下、950°Cの完全燃焼により分析した。

分析結果

1 微小及び粗大粒子の質量濃度

平成13年度の調査結果を表1、平成14年度の調査結果を表2に示す。

平成13年度、島田市役所におけるアンダーセンサンプラーによる粗大粒子濃度は、3.0~13.5μg/m³、微小粒子濃度は7.0~31.5μg/m³、粗大+微小粒子濃度は10.0~45.0μg/m³であった。粗大及び微小粒子とも夏期に最大を示し、微小粒子と粗大+微小粒子には正の相関が認められ、微小粒子=0.709×(粗大+微小)-0.2の回帰式が得られた。このときの相関係数は、島田市役所で0.993であった。

また、平成14年度の島田市役所と自排藤枝におけるアンダーセンサンプラーによる粗大粒子濃度は、島田で6.0~16.1μg/m³、自排藤枝で6.9~11.9μg/m³、微小粒子濃度は、島田で16.5~43.4μg/m³、自排藤枝で22.4~40.6μg/m³、粗大+微小粒子濃度は島田で22.5~59.5μg/m³、自排藤枝は29.3~52.5μg/m³であり、いずれの地点でも夏期及び冬期調査において平成13年度を上回っていた。

2 微小及び粗大粒子の水溶性成分濃度²⁾

微小粒子及び粗大粒子の水溶性成分分析結果を表3に示す。島田市役所と自排藤枝の水溶性成分のうち常に粗大粒子側に多く含まれていたのはNa⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻であり、常に微小粒子側に多く含まれていたのはNH₄⁺、K⁺、SO₄²⁻であった。また、NO₃⁻は夏期において粗大粒子側に多く含まれていたが冬期には微小粒子側に多く含まれる傾向がみられた。季節別にみると、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻は夏期に冬期よりも高濃度であり、Ca²⁺、Cl⁻は季節的な濃度差はみられなかった。イオン種別にみると、陽イオンは粗大粒子中でNa⁺>Ca²⁺>NH₄⁺>Mg²⁺>K⁺で濃度差がみられた。主成分はNa⁺とCa²⁺であり、微小粒子中でNH₄⁺>Na⁺>K⁺>Ca²⁺>Mg²⁺の順で主成分はNH₄⁺であった。陰イオンは粗大粒子中でNO₃⁻>SO₄²⁻>Cl⁻、主成分はNO₃⁻とSO₄²⁻であり、微小粒子中でSO₄²⁻>NO₃⁻>Cl⁻の順で濃度差がみられ主成分はSO₄²⁻であった。両調査地点間の違いはあまり認められなかったが、自然起源とされるCa²⁺が島田において粗大、微小とも自排藤枝をわずかに上回っていた。

3 微小及び粗大粒子の炭素成分(EC,OC)及びPAHs成分濃度

微小粒子及び粗大粒子のEC,OC及びPAHsの分析結果を表4に示す。

粗大粒子中の炭素成分濃度は、夏期調査においてOCが島田で2.2~2.46μg/m³、自排藤枝で2.24μg/m³、ECが島田で0.68~1.2μg/m³、自排藤枝で1.29μg/m³であり、冬期調査においてOCが島田で0.9~1.69μg/m³、自排藤枝で1.58μg/m³、ECが島田で0.58~0.9μg/m³、自排藤枝で0.76μg/m³であった。

微小粒子中の炭素成分濃度は、夏期調査においてOCが島田で3.1~3.44μg/m³、自排藤枝で3.46μg/m³、ECが島田で7.0~7.85μg/m³、自排藤枝で8.66μg/m³であり、冬期調査においてOCが島田で2.4~2.97μg/m³、自排藤枝で3.05μg/m³、ECが島田で4.43~6.3

μg/m³, 自排藤枝で7.33 μg/m³であった。

表1 島田市役所における微小粒子と粗大粒子の質量濃度 (μg/m³)

*調査期間	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	平成13年度調査期間
粗大粒子	13.5	8.1	7.4	6.1	3	7.3	10.4	①7月30日～8月3日 夏期調査
微小粒子	31.5	24.2	17.9	15	7	17.9	15.3	②12月4日～8日 冬期調査
粗大+微小	45	32.3	25.3	21.1	10	25.2	25.7	③12月25日～12月28日
微小/粗大 (%)	70	74	70	71	70	71	59	④12月28日～12月31日
SPM平均値	51	33	25	25	16	16	36	⑤12月31日～1月4日
PM2.5平均値	—	17	13	18	10	9	—	⑥1月4日～1月7日
PM2.5/SPM (%)	—	51	52	72	62	56	—	⑦1月7日～1月11日

平成13年度浮遊粒子状物質合同調査会議分析

表2 H14島田市役所及び自排藤枝における微小粒子と粗大粒子の質量濃度 (μg/m³)

*調査期間	島田市役所		自排藤枝		平成14年度調査期間	
	①	②	③	④		
粗大粒子	16.1	6	11.9	6.9	①夏期調査 7月29日～8月2日	
微小粒子	43.4	16.5	40.6	22.4	②冬期調査 12月2日～12月6日	
粗大+微小	59.5	22.5	52.5	29.3	③夏期調査 7月29日～8月2日	
微小/粗大 (%)	73	73	77	76	④冬期調査 12月2日～12月6日	
SPM平均値	56	25	59	24		

平成14年度浮遊粒子状物質合同調査会議分析

表3 水溶性成分調査結果

	μg/m ³											
	粗大粒子						微小粒子					
	島田H13年		島田H14年		藤枝H14年		島田H13年		島田H14年		藤枝H14年	
	夏期	冬期	夏期	冬期	夏期	冬期	夏期	冬期	夏期	冬期	夏期	冬期
粉じん量	13.5	8.1	16.1	6.0	11.9	6.9	31.5	24.2	43.4	16.5	40.6	22.4
Na ⁺	0.50	0.18	0.66	0.19	0.65	0.15	0.22	0.14	0.21	0.11	0.17	0.08
NH ₄ ⁺	0.06	0.02	0.14	0.02	0.11	0.03	2.99	1.82	5.44	1.02	5.29	1.22
K ⁺	0.04	0.02	0.05	0.02	0.03	0.01	0.10	0.17	0.16	0.10	0.23	0.07
Mg ²⁺	0.05	0.02	0.09	0.01	0.07	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01
Ca ²⁺	0.09	0.16	0.50	0.18	0.14	0.08	0.06	0.11	0.14	0.10	0.05	0.06
Cl ⁻	0.08	0.13	0.25	0.10	0.05	0.07	0.01	0.04	<0.00	0.03	<0.00	0.05
NO ₃ ⁻	1.44	0.49	1.97	0.58	1.65	0.56	0.19	0.71	0.32	0.39	0.10	0.80
SO ₄ ²⁻	0.44	0.29	1.27	0.26	0.95	0.21	8.31	4.84	14.62	2.89	13.93	3.11

平成13・14年度浮遊粒子状物質合同調査会議分析

表4 粗大・微小粒子中のPHAs、OC、EC濃度

	PHAs (ng/m ³)															EC, OC (μg/m ³)		
	H13島田					H14島田					H14自排藤枝					OC	EC	
	B(k)F	B(a)P	B(ghi)P	OC	EC	B(k)F	B(a)P	B(ghi)P	OC	EC	B(k)F	B(a)P	B(ghi)P					
夏期粗大	0.023	0.040	0.057	2.2	1.2	0.022	0.025	0.030	2.46	0.68	0.020	0.021	0.025	2.24	1.29			
夏期微小	0.127	0.134	0.252	3.1	7.0	0.095	0.111	0.223	3.44	7.85	0.101	0.116	0.188	3.46	8.66			
冬期粗大	0.017	0.025	0.052	0.9	0.9	<0.01	<0.01	0.017	1.69	0.58	0.014	0.011	0.026	1.58	0.76			
冬期微小	0.367	0.464	0.951	2.4	6.3	0.231	0.192	0.472	2.97	4.43	0.289	0.263	0.534	3.05	7.33			

平成13・14年度浮遊粒子状物質合同調査会議分析

粒子状物質に含まれるPAHsのうち、発ガン性が疑われている³⁾ベンゾ(k)フルオランテン(以下「B(k)F」という)、ベンゾ(a)ピレン(以下「B(a)P」という)、ベンゾ(ghi)ペリレン(以下「B(ghi)P」という)はそのほとんどが微小粒子側に偏在していた。粗大粒子側と微小粒子側を合計した各PAHs成分濃度は、夏期ではB(k)Fが島田で0.117～0.150ng/m³、自排藤枝で0.121 ng/m³、B(a)Pが島田で0.136～0.174ng/m³、自排藤枝で0.137 ng/m³、B(ghi)Pが

島田で0.253～0.309ng/m³、自排藤枝で0.213 ng/m³であり、冬期では、B(k)Fが島田で0.231～0.384ng/m³、自排藤枝で0.303 ng/m³、B(a)Pが島田で0.192～0.489ng/m³、自排藤枝で0.263 ng/m³、B(ghi)Pが島田で0.489～1.003ng/m³、自排藤枝で0.560 ng/m³であった。表5に測定地点の夏期、冬期の微小粒子側におけるPAHs 3成分の濃度の合計を100%とした時の各成分の構成比率と微小粒子濃度中のOC及びECの割合を示す。

表5 微粒子側のPAHs成分の構成比と粒子中のOC、ECの割合

	H13島田					H14島田					H14自排藤枝				
	B(k)F	B(a)P	B(ghi)F	OC	EC	B(k)F	B(a)P	B(ghi)F	OC	EC	B(k)F	B(a)P	B(ghi)F	OC	EC
夏期	24.8	26.1	49.1	9.8	####	22.1	25.9	52.0	7.9	18.1	25.0	28.7	46.3	8.5	21.3
冬期	20.6	26.0	53.4	9.9	####	25.8	21.5	52.8	18.0	26.8	26.6	24.2	49.2	13.6	32.7

平成13・14年度浮遊粒子状物質合同調査会議分析

微小粒子側におけるPAHs 3成分の構成比率はB(ghi)P>B(a)>B(k)Fであり、季節間及び地域間での相違はみられなかった。

微小粒子中のOCの割合は両地点で冬期の方が高く、島田で夏期に7.9~9.8%、冬期は9.9~18.0%であり、自排藤枝では夏期に8.5%、冬期に13.6%であった。一方、微小粒子中のECの存在比率も両地点で冬期の方が高く、島田で夏期に18.1~22.2%、冬期は26.0~26.8%であり、自排藤枝では夏期に21.3%、冬期に32.7%であった。また、OC、ECともに自排藤枝が島田を上回っていた。

4 微小粒子及び粗大粒子の金属成分濃度⁴⁾

表6に微小粒子及び粗大粒子の金属成分分析結果を示す。

1) バナジウム

夏期粗大粒子において島田で0.0029 μg/m³、自排藤枝で0.0012 μg/m³、夏期微小粒子では島田が0.0144~0.0184 μg/m³、自排藤枝が0.0104 μg/m³、冬期粗大粒子において島田で0.0011~0.0012 μg/m³、自排藤枝で0.0008 μg/m³、冬期微小粒子では島田が0.0083~0.0089 μg/m³、自排藤枝が0.0058 μg/m³であり、夏期の微小粒子側に多く含まれていた。また、島田の濃度は粗大粒子中、微小粒子中とも自排藤枝を上回っていた。なお、バナジウムは重油燃焼施設の指標金属と考えられている。

2) アルミニウム

夏期粗大粒子において島田で0.770 μg/m³、自排藤枝で0.276 μg/m³、夏期微小粒子では島田が0.048~0.220 μg/m³、自排藤枝が0.096 μg/m³、冬期粗大粒子において島田で0.153~0.308 μg/m³、自排藤枝で0.171 μg/m³、冬期微小粒子では島田が0.057~0.416 μg/m³、自排藤枝が0.077 μg/m³であり粗大粒子中に多く含まれていた。また、島田の濃度は粗大粒子中、微小粒子中とも自排藤枝を上回っていた。なお、アルミニウムは道路ふんじん、土壌に由来すると考えられている。

3) マンガン

夏期粗大粒子において島田で0.011 μg/m³、自排藤枝で0.003 μg/m³、夏期微小粒子では島田が0.002~0.0078 μg/m³、自排藤枝が0.0056 μg/m³、冬期粗大粒子において島田で0.002~0.003 μg/m³、自排藤枝で0.002 μg/m³、冬期微小粒子では島田が0.006~0.008 μg/m³、自排藤枝が0.005 μg/m³であり微小粒子中に多く含まれていた。また、地点間における濃度差はみられなかった。なお、マンガンは鉄鋼工場に由来すると考えられている。

4) 塩素

夏期粗大粒子において島田で0.264 μg/m³、自排藤枝で0.056 μg/m³、夏期微小粒子では島田が0.044 μg/m³、自排藤枝が0.112~0.150 μg/m³、冬期粗大粒子において島田で0.112~0.150 μg/m³、自排藤枝で0.112 μg/m³、冬期微小粒子では島田が0.045~0.074 μg/m³、自排藤枝が0.047 μg/m³であり粗大粒子中に多く含まれていた。また、地点間における濃度差はみられなかった。

なお、塩素は海塩由来と考えられている。

5) ナトリウム

夏期粗大粒子において島田で0.766 μg/m³、自排藤枝で0.687 μg/m³、夏期微小粒子では島田が0.206~0.308 μg/m³、自排藤枝が0.156 μg/m³、冬期粗大粒子において島田で0.218~0.269 μg/m³、自排藤枝で0.219 μg/m³、冬期微小粒子では島田が0.119~0.190 μg/m³、自排藤枝が0.156 μg/m³であり夏期粗大粒子中に多く含まれていた。また、地点間における濃度差はみられなかった。なお、ナトリウムも海塩由来と考えられている。

6) カルシウム

夏期粗大粒子において島田で0.571 μg/m³、自排藤枝で0.196 μg/m³、夏期微小粒子では島田が0.071~0.251 μg/m³、自排藤枝が0.120 μg/m³、冬期粗大粒子において島田で0.422~0.481 μg/m³、自排藤枝で0.178 μg/m³、冬期微小粒子では島田が0.090~0.139 μg/m³、自排藤枝が0.070 μg/m³であり夏期粗大粒子中に多く含まれていた。また、島田の濃度は粗大粒子中、微小粒子中とも自排藤枝を上回っていた。なお、カルシウムは道路ふんじんに由来すると考えられている。

7) 臭素

夏期粗大粒子において島田で0.012 μg/m³、自排藤枝で0.002 μg/m³、夏期微小粒子では島田が0.001~0.002 μg/m³、自排藤枝が0.006 μg/m³、冬期粗大粒子において島田で0.002~0.0031 μg/m³、自排藤枝で0.0029 μg/m³、冬期微小粒子では島田が0.001~0.011 μg/m³、自排藤枝が0.006 μg/m³であり夏期粗大粒子中に多く含まれていた。また、粒径、季節、地点間による特徴はみられなかった。なお、臭素は、農薬等に使用されることが多く人為的汚染物質と考えられている。

8) チタン

夏期粗大粒子において島田で0.084 μg/m³、自排藤枝で検出下限以下、夏期微小粒子では島田が0.019~0.043 μg/m³、自排藤枝が0.006 μg/m³、冬期粗大粒子において島田で0.014~0.027 μg/m³、自排藤枝で0.022 μg/m³、冬期微小粒子では島田が検出下限以下~0.050 μg/m³、自排藤枝が0.012 μg/m³であり夏期粗大粒子中に多く含まれていた。また、粒径、季節、による特徴はみられなかったが、

島田の濃度は粗大粒子中、微小粒子中とも自排藤枝を上回っていた。なお、チタンは土壌に由来すると考えられている。

枝が検出下限以下、冬期粗大粒子において島田で検出下限以下～0.235 μg/m³、自排藤枝で検出下限以下、冬期微小粒子では島田が検出下限以下～0.194 μg/m³、自排藤枝が検出下限以下であり、粒径、季節による特徴はみられなかった。また、島田において検出される例が多かった。

9) マグネシウム

夏期粗大粒子において島田で0.469 μg/m³、自排藤枝で0.095 μg/m³、夏期微小粒子では島田が検出下限以下～0.241 μg/m³、自排藤

表6 粗大粒子、微小粒子中の金属成分濃度

金属名	(μg/m ³)											
	H13島田				H14島田				H14藤枝			
	夏期粗大	夏期微小	冬期粗大	冬期微小	夏期粗大	夏期微小	冬期粗大	冬期微小	夏期粗大	夏期微小	冬期粗大	冬期微小
V	—	0.0144	0.0011	0.0089	0.0029	0.0184	0.0012	0.0083	0.0012	0.0104	0.0008	0.0058
Al	—	0.048	0.308	0.416	0.770	0.220	0.153	0.057	0.276	0.096	0.171	0.077
Mn	—	0.002	0.003	0.008	0.011	0.0078	0.002	0.006	0.003	0.0056	0.002	0.005
Cl	—	0.044	0.150	0.074	0.264	<0.027	0.112	0.045	0.056	<0.027	0.112	0.047
Na	—	0.308	0.269	0.190	0.766	0.206	0.218	0.119	0.687	0.156	0.219	0.156
Ca	—	0.071	0.422	0.139	0.571	0.251	0.481	0.090	0.196	0.120	0.178	0.070
Br	—	0.001	0.002	0.011	0.012	0.002	0.0031	0.001	0.002	0.006	0.0029	0.006
Ti	—	0.019	0.014	0.050	0.084	0.043	0.027	<0.001	<0.005	0.006	0.022	0.012
Mg	—	<0.005	0.235	0.194	0.469	0.241	<0.0028	<0.045	0.095	<0.045	<0.0028	<0.045

*平成13, 14年度浮遊粒子状物質会議分析

発生源寄与率の推定

平成13年度及び平成14年度に両調査地点で得られた、金属成分濃度と水溶性成分濃度を使用してCMB法 (Chemical Mass Balance

法) により発生源寄与量と寄与率を推定した。表7に計算に使用した発生源データを表8に実測の金属成分及び水溶性成分を示す。

表7 寄与の推定計算で使用した発生源データ (単位: %)

成分	自動車	重油燃焼	廃棄物焼却炉	海塩粒子	道路粉塵	鉄鋼
Ca	0.045	0.212	2.6	1.2	6	4.5
Na	0.008	0.664	5.26	30.42	1.1	1.4
AL	0.02	0.529	0.646	0.00003	6.5	1.0
K	0.234	0.434	4.77	1.1	0.97	1.3
Mn	0.012	0.019	0.0247	0.000005	0.15	2.2
V	0.005	0.212	0.0028	0.000005	0.021	0.013
EC	55.7	30.28	0.291	0	4	0

*平成14年度合同調査会議

表8 寄与の推定計算に使用した分析値 (単位: μg/m³)

	H13島田冬		H14島田夏		H14島田冬		H14藤枝夏		H14藤枝冬	
	粗大	微小	粗大	微小	粗大	微小	粗大	微小	粗大	微小
水溶性成分計	0.02	1.82	0.14	5.44	0.02	1.02	0.11	5.29	0.03	1.22
NH4	0.13	0.04	0.25	0	0.1	0.03	0.05	0	0.07	0.05
Cl	0.49	0.71	1.97	0.32	0.58	0.39	1.65	0.1	0.56	0.8
NO3	0.29	4.84	1.27	14.62	0.26	2.89	0.95	13.93	0.21	3.11
SO4	0.93	7.41	3.63	20.38	0.96	4.33	2.76	19.32	0.87	5.18
Ca	0.422	0.139	0.571	0.251	0.481	0.09	0.196	0.12	0.178	0.07
Na	0.269	0.19	0.766	0.206	0.218	0.119	0.687	0.156	0.219	0.156
Al	0.308	0.416	0.77	0.22	0.153	0.057	0.276	0.096	0.171	0.077
K	0.02	0.17	0.05	0.16	0.02	0.1	0.03	0.23	0.01	0.07
Mn	0.003	0.008	0.011	0.0078	0.002	0.006	0.003	0.0056	0.002	0.005
V	0.0011	0.0089	0.0029	0.0184	0.0012	0.0083	0.0012	0.0104	0.0008	0.0058
EC	0.9	6.3	0.68	7.85	0.58	4.43	1.29	8.66	0.76	7.33
ふんじん量	8	24.2	16.1	43.4	6	16.5	11.9	40.6	6.9	22.4

*藤枝: 自排藤枝

平成13, 14年度合同調査会議

また、推定された両調査地点の発生源寄与量を表9、発生源寄与率を表10に示す。なお、粒子状物質濃度から自動車、重油燃焼、

廃棄物焼却炉、海塩粒子、道路ふんじん及び鉄鋼の寄与量を差し引いたものを不明分として扱った。また、二次粒子としてNH₄⁺、

CL⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻の和を使用した。

表9 発生源寄与量推定結果 (単位: μg/m³)

	粒子状物質濃度	道路粉塵	海塩粒子	重油燃焼	鉄鋼	廃棄物焼却炉	自動車	二次粒子	不明分
H13島田冬粗大	8.1	1.0	0.6	0.0	0.0	0.0	1.5	0.8	4.1
H13島田冬微小	24.2	2.0	0.4	2.2	0.2	0.0	7.9	7.4	4.0
H14島田夏粗大	16.1	4.7	0.0	0.9	0.0	0.0	0.4	3.3	6.8
H14島田夏微小	43.4	2.2	0.1	8.2	0.1	1.6	9.5	20.4	1.3
H14島田冬粗大	6.0	1.2	0.4	0.4	0.0	0.0	0.7	0.8	2.4
H14島田冬微小	16.5	0.0	0.1	3.7	0.7	1.3	5.9	4.3	0.5
H14藤枝夏粗大	11.9	0.0	2.1	0.5	0.0	0.0	2.0	2.6	4.7
H14藤枝夏微小	40.6	0.1	0.0	4.5	0.1	2.6	13.1	19.3	0.9
H14藤枝冬粗大	6.9	0.0	0.5	0.3	0.0	0.0	1.2	0.7	4.2
H14藤枝冬微小	22.4	0.0	0.3	2.4	0.5	0.7	11.8	5.2	1.4

*藤枝: 自排藤枝

平成13, 14年度合同調査会議

表10 発生源寄与率推定結果 (単位: %)

粒子状物質濃度	道路粉塵	海塩粒子	重油燃焼	鉄鋼	廃棄物焼却	自動車	二次粒子	不明分
H13島田冬粗大	12.3	7.4	0.0	0.0	0.0	18.5	9.9	50.6
H13島田冬微小	8.3	1.7	9.1	0.8	0.0	32.6	30.6	16.5
H14島田夏粗大	29.2	0.0	5.6	0.0	0.0	2.5	20.5	42.2
H14島田夏微小	5.1	0.2	18.9	0.2	3.7	21.9	47.0	3.0
H14島田冬粗大	20.0	6.7	6.7	0.0	0.0	11.7	13.3	40.0
H14島田冬微小	0.0	0.6	22.4	4.2	7.9	35.8	26.1	3.0
H14藤枝夏粗大	0.0	17.6	4.2	0.0	0.0	16.8	21.8	39.5
H14藤枝夏微小	0.2	0.0	11.1	0.2	6.4	32.3	47.5	2.2
H14藤枝冬粗大	0.0	7.2	4.3	0.0	0.0	17.4	10.1	60.9
H14藤枝冬微小	0.0	1.3	10.7	2.2	3.1	52.7	23.2	6.3

1 道路粉じんの寄与率

道路粉じんは、島田の粗大側で12.3%~29.2%、微小側で0%~8.3%と粗大側で高い寄与率を示したが、自排藤枝では粗大、微小ともほとんど寄与が認められなかった。平成14年度の調査期間を通して島田市役所では庁舎の耐震工事がおこなわれていたため、通常より高めの寄与率を示した可能性考えられた。

2 海塩粒子の寄与率

海塩粒子は、島田の粗大側で0%~7.4%、微小側では0.6~1.7%、自排藤枝の粗大側で7.2%~17.6%、微小側では0~1.3%を示し、微小側では地域差や季節差はみられなかったが、粗大側は自排藤枝の方が高めの寄与率を示していた。

3 鉄鋼の寄与率

鉄鋼は、島田、自排藤枝の粗大側では夏期、冬期の寄与率は0%、微小側では島田が0.2~4.2%、自排藤枝では0.2~2.2%であり、冬期微小側に寄与する発生源の存在が示唆された。

4 廃棄物焼却炉の寄与率

廃棄物焼却炉は、島田、自排藤枝の粗大側では夏期、冬期の寄与率は0%、島田の微小側で0~7.9%、自排藤枝の微小側で3.1~6.4%であり、微小側で冬期に高い寄与を示す傾向がみられた。

5 重油燃焼の寄与率

重油燃焼は、島田の粗大側で0%~6.7%、微小側では9.1~22.4%、自排藤枝の粗大側で4.2%~4.3%、微小側では10.7~11.1%であり夏期冬期とも微小側で高い寄与率を示した。また、島田の寄与率は自排藤枝を上回っており、重油燃焼施設の影響が示唆された。

6 自動車の寄与率

自動車は、島田の粗大側で2.5%~18.5%、微小側では21.9~35.8%、自排藤枝の粗大側で16.8%~17.4%、微小側では23.2~52.7%の寄与率を示し、島田を上回っていた。また、いずれの地点も冬期微小側で高い寄与率であった。

7 二次粒子の寄与率

二次粒子は、島田の粗大側で9.9%~20.5%、微小側では26.1~47.0%、自排藤枝の粗大側で10.1%~21.8%、微小側では23.2~47.5%であり両調査地点の微小側で高い寄与率を示し、また、夏期が冬期を上回っていた。

8 不明分の寄与率

不明分は微小粒子よりも粗大粒子が、夏期よりも冬期が多い

傾向を示し、島田では粗大粒子で40.0~50.6%、微小粒子では3.0~16.5%、自排藤枝では粗大粒子で39.5~60.9%、微小粒子では2.2~6.3%であった。粗大粒子側で不明分が多く、今後、粗大粒子側に寄与する未把握発生源か発生源組成が異なっている可能性が考えられ、発生源データの検討が必要である。これらの各発生源を自動車、重油燃焼、二次粒子、その他（道路ふんじん+海塩粒

子+鉄鋼+廃棄物焼却炉）及び不明分に大別し、5発生源による寄与率を推定した。図2に微小粒子の発生源寄与率を、図3に粗大粒子の発生源寄与率を示す。粗大粒子では発生源寄与率の構成に特徴的なパターンがみられなかったが、微小粒子では、夏期・冬期ともに自動車、二次粒子、重油燃焼の寄与率の和が全体の寄与率の60~80%を占めていた。

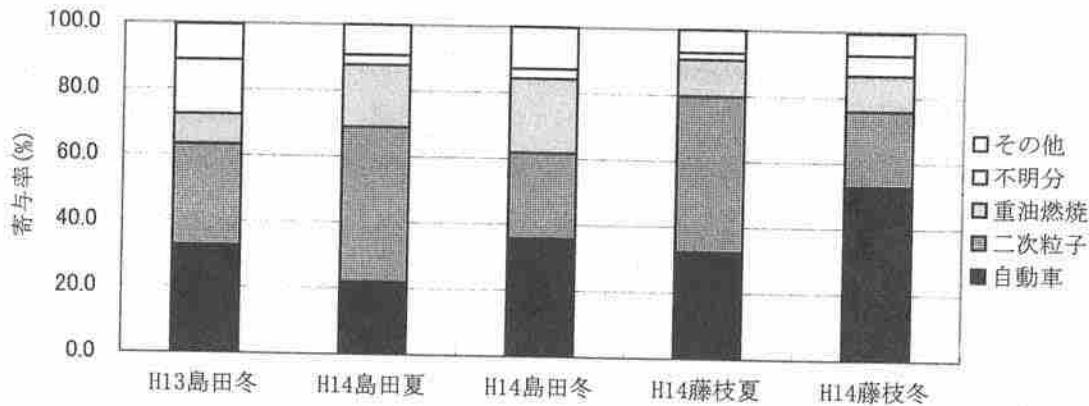


図2 微小粒子の発生源寄与率

*その他は道路粉塵、海塩粒子、鉄鋼、廃棄物焼却炉の和である。
*藤枝：自排藤枝

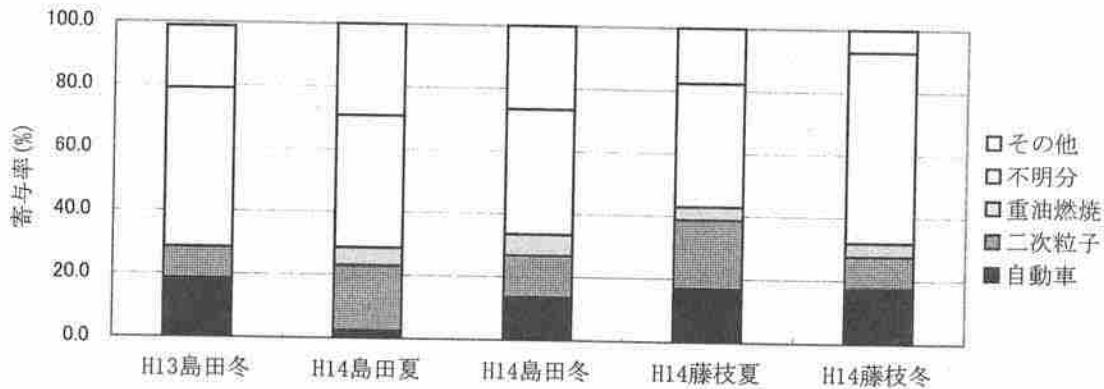


図3 粗大粒子の発生源寄与率

*その他は道路粉塵、海塩粒子、鉄鋼、廃棄物焼却炉の和である。
*藤枝：自排藤枝

まとめ

- ・平成13,14年度に実施したアンダーセンサンプラーの質量濃度うち島田市役所では、微小子濃度（粒子径 $<2.1\mu\text{m}$ 未満） $=0.709 \times$ （粗大+微小） -0.2 の回帰式が得られた。
- ・同時に得られた調査期間中の島田市役所と自排藤枝の微小粒子と粗大粒子までの成分濃度範囲は、水溶性成分で、 Na^+ が $0.11 \sim 0.65\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 NH_4^+ は $0.02 \sim 5.44\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 K^+ は $0.01 \sim 0.23\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 Mg^{2+} は $0.01 \sim 0.09\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 Ca^{2+} は $0.05 \sim 0.50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 Cl^- は $0 \sim 0.25\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 NO_3^- は

- $0.10 \sim 1.97\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 SO_4^{2-} は $0.21 \sim 14.62\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。
- ・炭素成分では、有機炭素OCは $0.9 \sim 3.46\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、元素状炭素ECは $0.58 \sim 8.66\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、特に微小粒子中のECの存在比は18.1~32.7%を占め粗大粒子中の存在比を上回っていた。
- ・多環芳香族炭化水素(PAHs)のうち、発ガン性が疑われているB(k)F, B(a)P, B(ghi)Pはそのほとんどが微小粒子側に偏在していた。
- ・金属成分では、Vが $0.11 \sim 0.0184\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、Alは $0.048 \sim 0.770\mu\text{g}/\text{m}^3$

g/m³, Mn は 0.002~0.011 μg/m³, Cl は 0.027 以下~0.264 μg/m³, Na は 0.119~0.766 μg/m³, Ca は 0.071~0.571 μg/m³, Br は 0.001~0.012 μg/m³, Ti は 0.001 以下~0.084 μg/m³, Mg は 0.0028 以下~0.469 μg/m³であった。

・CMB 法による発生源寄与率の推定結果は、粗大粒子では未把握発生源の影響または発生源組成が異なっていると考えられる不明分の発生源寄与率が高く、特徴的なパターンが得られなかった。

一方、微小粒子では、夏期・冬期ともに自動車、二次粒子、重油燃焼の寄与率の和が全体の 60~80%を占め、島田では重油燃焼が藤枝を上回る傾向、自排藤枝では自動車が島田を上回る傾向を示していた。

文献

- 1) 横浜市郊外研究所：CMB 法による発生源寄与率の推計に関する研究，浮遊粉じんの発生源推定に関する調査研究報告書，89，25-48(1989)
- 2) 京谷智裕他：大気中微小粒子と粗大粒子の質量および各種元素濃度の特徴と季節変化，大気環境学会誌，35，5，287-300(2000)
- 3) 福山力：PM2.5・DEP の物理と化学，国立環境研究所報告（大気中微小粒子状物質・ディーゼル排気粒子に関する研究の動向と今後の課題），172，4-15(2002)
- 4) 内藤季和他：千葉県の浮遊粒子状物質の起源の推定，千葉県公害研究所報告，15，2，1-15(1983)

エアロゾルの生成・移流に関する研究 (第一報)

—エアロゾル濃度及び含有成分について—

大気・水質部 大気・騒音環境スタッフ 太田良和弘, 篠原英二郎, 増田一

静岡大学 理学部 生物地球環境科学科 鈴木 款

Study on the Mechanism of Formation and travelling of Atmospheric Aerosols (I)
— Mass Concentration and Containing elements of Aerosols —

Kazuhiro OHTARA, Eijiro SHINOHARA, Hajime MASUDA
and Yoshimi SUZUKI

静岡県内の一般環境, 道路沿道及び山間部(清浄地域)の代表地点でエアロゾル濃度並びに含有成分を梅雨期, 夏期及び冬期に調査した結果, 総粒子状物質, 微小粒子状物質濃度範囲がそれぞれ $17\sim 53$, $12\sim 32\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ で, 全地点・全季節で日本の浮遊粒子状物質の環境基準より清浄な濃度レベルであるが, 米国の PM2.5 環境基準と同等あるいは超過する汚染レベルであることがわかった. さらに, エアロゾル中の含有成分について検討した結果, 炭素成分が微小粒子中の $3\sim 5$ 割を占めており, エアロゾルの生成・移流機構を検討する上で重要なファクターであることがわかった. また, 山間部における微小粒子中の水溶性イオン成分は, ほとんど硫酸イオンで占められており, 炭素成分と同じくエアロゾルの生成・移流機構を検討する上で重要なファクターであることがわかった.

Key words: 粒子状物質, PM2.5, 微小粒子, 元素状炭素, 水溶性イオン

Particulate Matter, PM2.5, Fine Particles, Elemental Carbon, Water soluble ions

はじめに

大気中には人為活動や自然起源に由来する様々な粒
程を持つ粒子状の汚染物質が含まれている. 日本では,
大気中の粒子状物質に係る環境基準として, 1972年に粒
径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の粒子を対象とした浮遊粒子状物質 (SPM)
について, 1時間値の1日平均値が $100\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であ
り, かつ1時間値が $200\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であることが定めら
れている. しかし, 最近の疫学調査によれば呼吸時の下
部気道内への吸入や吸着といった影響はより微小側の影
響が大きいことが認められ¹⁾, 米国においては1997年に
 $10\ \mu\text{m}$ 以下の粒子状物質 (PM10) の環境基準に加え粒
径 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下の粒子状物質 (PM2.5) の環境基準 (年平均
値 $15\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下) が制定された²⁾, 日本においても米国

における PM2.5 の環境基準設定に係る動向に対応し, 環
境基準の設定を視野に入れた検討が実施されている³⁾.

一方, 静岡県においても, 新たな環境基準制定の対応
としてまず濃度状況の把握が重要との観点から, 平成13
年度より大気常時監視測定局の代表点で調査を開始し,
米国の環境基準を上回る汚染状況が確認された⁴⁾. 大
気中粒子状物質 (エアロゾル) は, 人工起源や自然起源に
よるものなど発生源が多様であり, 移流や二次生成など
大気中における動態も複雑である. さらにエアロゾル汚
染が都市域のみならず山岳地域まで広域にわたる場合も
ある⁵⁾. 本研究では, 静岡県内の代表点で確認されたエ
アロゾルの汚染状況についてその生成・移流機構を検討
する.

今回, 従来の代表点に加え山間部 (清浄地域) におい
ても調査を行い広域的な濃度分布状況を把握するととも
に, エアロゾル含有成分についての検討を行ったので報
告する.

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市北安東4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-Ando, Shizuoka, 420-8637, Japan)

調査方法

1 調査期間

梅雨期：2003年6月27日～7月8日
 夏期：2003年9月8日～9月19日
 冬期：2003年11月7日～11月13日

2 調査地点

調査地点を図1に示した。なお、図中の記号は以下の調査地点の位置を表す。

- L (山間部)：井川県の森 (標高 1400m)
- C (市街地)：島田市役所大気測定局
- R (道路沿道)：自排藤枝大気測定局 (国道1号沿線)

3 試料採取方法

屋外調査の概要を表1に示した。

1) 粒子状物質

9 段分級用のローボリュームアンダーセンサンプラー (東京ダイレック製 AN-200：以下「LV」という) の各ステージに、あらかじめ空気中 600℃で4時間加熱処理⁶⁾した石英繊維ろ紙 (アドバンテック東洋製：QR-100) を装着した。本体をアルミニウム製シェルター内に設置し、流量 28.3L/min で約 5～6 日間吸引採取した。LV による採取は全ての調査点で並行して行った。なお、積算流量はマスフローメーター (エステック製：SEF-51) により温度・気圧補正して求めた。

山間部については、LV による採取に加えて5段分級用のハイボリュームアンダーセンサンプラー (柴田科学製 AH-600：以下「HV」という) の各ステージに、あらかじめ空気中 500℃で1時間加熱処理した石英繊維ろ紙 (東京ダイレック製：2500QAT-UP) を装着し、流量 585L/min

で約2日間吸引採取した。なお、積算流量は圧力式フローメーターにより流量を読み取り、温度・気圧補正して求めた⁷⁾。

2) 気象観測

市街地及び道路沿道の気象状況は、常時監視測定器及び気象官署の気象情報を参考にした。山間部については、ポータブル型気象観測ステーション (Phoenix Grant 製：Mini-Met03) により、気温、相対湿度、気圧、日射量、風向・風速、降水量をモニタリングした。



図1 調査地点

表1 エアロゾル調査概要

分類	地点	器具	採取時期	採取期間
L1	山間部	LV	梅雨	6/27 9:15 ~ 7/3 10:30
L2				7/3 11:10 ~ 7/8 16:00
L3			夏	9/8 15:00 ~ 9/14 7:30
L4			9/14 8:05 ~ 9/19 13:50	
L5			冬	11/7 9:25 ~ 11/13 9:40
H 1-1 ~ H 1-3	山間部	HV	梅雨	6/27 9:11 ~ 7/3 9:00
H 2-1 ~ H 2-3				7/3 10:6 ~ 7/8 16:00
H 5-1 ~ H 5-3			冬	11/7 9:20 ~ 11/13 9:17
C1	市街地	LV	梅雨	6/27 11:35 ~ 7/3 14:45
C2				7/3 15:00 ~ 7/8 17:00
C3			夏	9/8 10:15 ~ 9/14 10:55
C4			9/14 11:10 ~ 9/19 8:35	
C5			冬	11/7 12:25 ~ 11/13 8:25
R1	道路沿道	LV	梅雨	6/27 12:20 ~ 7/3 15:45
R2				7/3 16:00 ~ 7/8 17:45
R3			夏	9/8 11:20 ~ 9/14 11:45
R4			9/14 12:00 ~ 9/19 9:20	
R5			冬	11/7 13:10 ~ 11/13 9:15

分類の意味：L(山間部LV)；H(山間部HV)；C(市街地LV)；R(道路沿道LV)

4 調査項目及び分析方法

1) 粒子状物質濃度

調査に用いたろ紙は、温度 20℃、相対湿度 50% 条件下で 24~48 時間かけ恒量としたのち、0.01mg の感度で精秤した。試料採取前後のろ紙重量変化と吸引空気量(25℃、100kPa 換算) から粒子状物質濃度(以下、「PM」という：濃度単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) を算出した⁶⁾。

2) 炭素成分濃度

PM 算出後のサンプルの内、LV については、バックアップフィルターのみ 1/4 カット、その他は 1/2 カットずつを分析に供した。HV については、バックアップフィルターのみ 23.8×21.8mm に切り取ったものを 1/12 カット、その他は 1/4 カットずつを分析に供した。分析は高感度窒素炭素分析装置(住化分析センター製：SUMIGRAPH NC-90A)により、総炭素濃度(以下、「TC」という：濃度単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)の分析にはサンプルをそのまま用い、元素炭素濃度(以下、「EC」という)の分析には空气中 300℃ で 1 時間加熱処理を施したサンプルを用いた。得られた TC から EC を差し引いたものを有機炭素濃度(以下、「OC」という)とした⁷⁾。なお、この装置の原理は、酸化触媒下、酸素循環気流中で完全燃焼させ、炭素成分を二酸化炭素に変換し TCD ガスクロマトグラフで検出・定量するものである。

3) 水溶性イオン成分濃度

HV で得られたサンプルの内、バックアップフィルターのみ 23.8×21.8mm に切り取ったものを 1/8 カット、その他は 1/4 カットずつを分析に供した。サンプルは短冊状にカットし、約 40ml の超純水で 30 分間超音波抽出した。抽出液を孔径 0.2 μm の親水性 PTFE メンブレンろ紙(アドバンテック東洋製：DISMIC-25HP)でろ過し、ろ液を 50ml に定容した⁸⁾。分析は高速イオンクロマトグラフ(日本ダイオネクス製：DX-500)により、陽イオン 5 成分(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})、陰イオン 5 成分(F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})を定量した⁹⁾。

結果及び考察

1 気象概況

1) 梅雨期^{10~11)} (6月27日 ~ 7月8日)

梅雨前線が本州付近や南海上に停滞し、曇りや雨の日が多かった。特に 7 月 3~4 日にかけては局地的に豪雨となった。山間部、市街地の平均気温・湿度はそれぞれ 16℃・93%、23℃・84% で、山間部、市街地、道路沿道の主風向及び平均風速(m/s)はそれぞれ、E~NE (0.6), W~SW (2.7), W~SW (2.3) であった。

2) 夏期¹²⁾ (9月8日 ~ 9月19日)

高気圧に覆われ晴れて気温の高い日が多く、期間中の

降雨は少なく 10 日と 14 日に小雨が降った。市街地の平均気温・湿度は 26℃・78% で、市街地、道路沿道の主風向及び平均風速はそれぞれ、W~SW (2.5), NW~W (2.4) であった。

3) 冬期¹³⁾ (11月7日 ~ 11月13日)

高気圧と低気圧が交互に通過し、期間の始めと終わりは晴れて中間は降雨があった。山間部、市街地の平均気温・湿度はそれぞれ 9℃・90%、15℃・88% で、山間部、市街地、道路沿道の主風向及び平均風速(m/s)はそれぞれ、E~NE (0.6), W~SW (2.1), NE (1.8) であった。

2 粒子状物質濃度

各地点・期間毎の代表的な粒度分布曲線を図 2 に示した¹⁴⁾。粒度分布曲線から、一般的に知られているとおり粒子状物質の構成は、大きく微小粒子(2.5 μm 以下)と粗大粒子(2.5~10 μm 以下)の二つのピークを持つこと³⁾、微小粒子側の相対割合が高いこと⁶⁾が確認された。

各粒径毎の重量濃度を 2.1 μm 以下と 2.1~11 μm 以下に区分し、便宜上 PM2.5, PM2.5~10 とし、さらにそれらの合算値を PM10 とした粒子状物質濃度の結果を表 2 に示した。定義が若干異なるが、従来の SPM の環境基準(100)と PM10 を比較すると、どの地点も環境基準より明らかに低い濃度レベルであった。しかし、PM2.5 の濃度をみると、冬期の山間部を除き、仮の環境基準(米国 EPA の年平均値 15)より高い濃度レベルであった。これは表中に示した PM10 中の PM2.5 の割合からわかるように、エアロゾルの大半が微小粒子で構成されているためである。

このことからエアロゾル濃度を低減化するためには微小粒子あるいは PM2.5 濃度を低減化することが重要であるということがわかる。

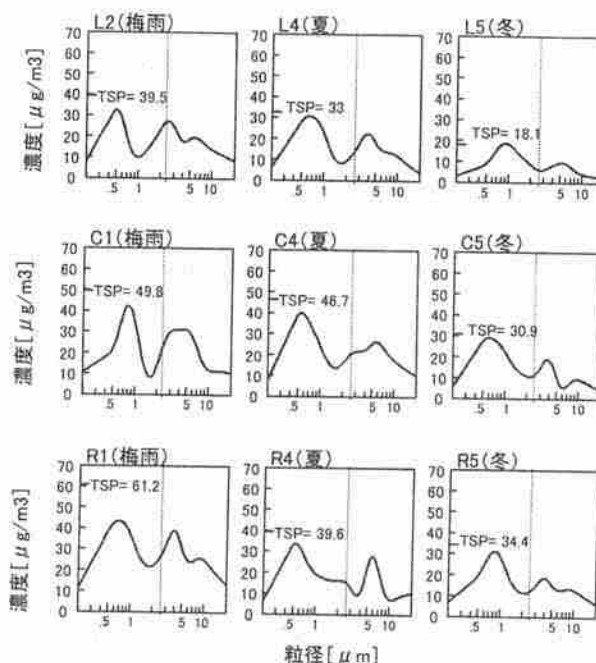


図2 粒度分布曲線

3 エアロゾル含有成分

エアロゾルの含有成分について詳細に検討した。

1) 炭素成分

各地点・期間毎の微小粒子中の元素状炭素 (EC) と有機炭素 (OC) の割合を図 3 に示した。微小粒子中の炭素成分の割合は、山間部が 16~28% と最も低く、道路沿道が 38~46% で最も高い結果となった (市街地 30~33%)。この中で EC は一般的に移動発生源、特にディーゼル排出ガスの指標とされており¹⁵⁾、今回の結果は人為汚染の程度の高さを反映するような結果となった。また、OC については、市街地及び道路沿道は期間による違いが大きくみられないが、山間部は期間により異なり、特に夏期の割合が大きかった。OC が有機性のエアロゾルの総量と考えれば、大気中の有機性ガスが光化学反応により有機酸等の有機エアロゾルに変換する機構の影響が想定される¹⁶⁾。山間部においては、周囲に大きな発生源が存在していないため地域による特異性が反映されず、季節変動が明確に反映されたと考えられる。

2) 水溶性イオン成分

山間部におけるエアロゾル中の水溶性イオン成分 (濃度単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$) の濃度変化を図 4 に示した。ここで、硫酸イオンは人為起源の影響を判断するため、自然起源 (海塩起源) の影響を補正する非海塩性硫酸イオン濃度 $[\text{nssSO}_4^{2-}]$ をあらかじめ算出した⁹⁾。

$$[\text{nssSO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.251 [\text{Na}^+]$$

さらに、比較のためサンプリング期間中の降水量データ及び炭素濃度も図中に示した。今回分析した水溶性イオン成分中は、ほとんどが非海塩性硫酸イオンであり、ついでアンモニウムイオン及び硝酸イオンでその他は痕跡程度であった。全ての項目について降水量に相反する変化を示しており、降雨によるウォッシュアウトあるいはレインアウト効果と考えられる。また、非海塩性硫酸イオン及びアンモニウムイオンの変化パターンは非常に類似していることとその濃度割合から、微小粒子中の水溶性イオン成分のほとんどが硫酸アンモニウムで占められていると考えられる。さらに、両者は一般的に人為起源由来のイオン成分と考えられており¹⁵⁾、山間部においてもエアロゾルは人為的な汚染の影響を受けていることが推定される。

まとめ

静岡県内の一般環境、道路沿道及び山間部 (清浄地域) の代表地点で粒子状物質濃度並びに含有成分を梅雨期、夏期及び冬期に調査した結果、以下のことがわかった。

表 2 粒子状物質濃度結果

分類	濃度単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$			割合*
	PM2.5 <2.1 μm	PM2.5~10 2.1~11 μm	PM10 total	
梅雨(L2)	20	14	34	0.58
L3	15	8.9	24	0.62
L4	20	12	31	0.63
夏平均	17	10	27	0.63
冬(L5)	12	5.1	17	0.69
梅雨(C1)	25	18	43	0.59
C3	15	11.2	26	0.57
C4	25	16	40	0.61
夏平均	20	14	33	0.59
冬(C5)	20	8.3	28	0.70
R1	32	21	53	0.61
R2	24	20	44	0.55
梅雨平均	28	20	48	0.58
R3	17	11	28	0.60
R4	21	11	32	0.65
夏平均	19	11	30	0.63
冬(R5)	20	10.3	31	0.66

* : PM2.5/PM10

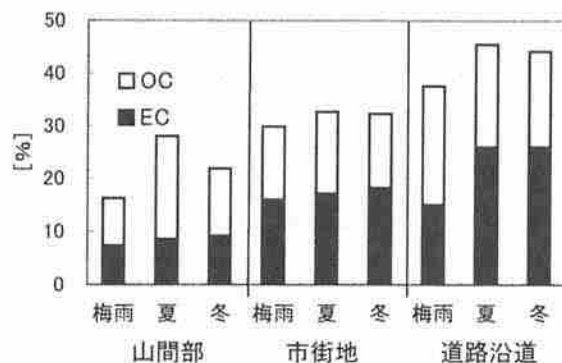


図 3 炭素濃度割合

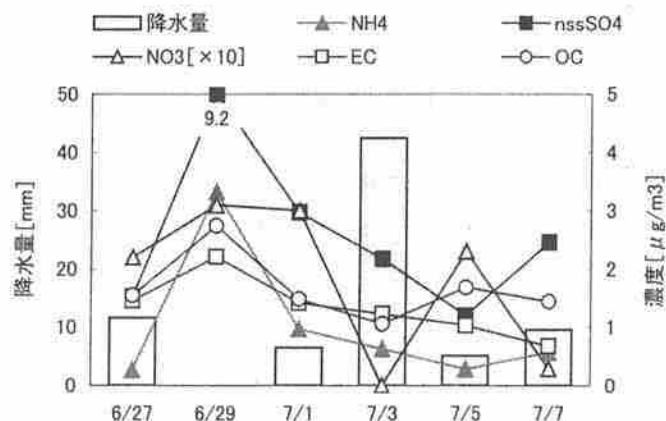


図 4 水溶性イオン成分の濃度変化

1) 総粒子状物質, 微小粒子状物質濃度範囲がそれぞれ 17~53, 12~32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で, 全地点・全季節で日本の浮遊粒子状物質の環境基準より清浄な濃度レベルであるが, 米国の PM2.5 環境基準と同等あるいは超過する汚染レベルであることがわかった。

2) エアロゾル中の含有成分を検討した結果, 炭素成分が微小粒子中の 3~5 割を占めており, エアロゾルの生成・移流機構を検討する上で重要なファクターであることがわかった。

3) 山間部における微小粒子中の水溶性成分は, ほとんどが硫酸イオンであり, 炭素成分と同じくエアロゾルの生成・移流機構を検討する上で重要なファクターであることがわかった。

今回, 冬期を除き, 清浄と想定された山間部について微小粒子の高い濃度レベルが確認されたことから, 微小粒子に関する汚染レベルは広範囲にわたること, エアロゾルの生成・移流機構を検討する上で, 人の生活圏のみならず, 清浄地域においてエアロゾルのバックグラウンドの生成・移流機構を把握する必要があると考えられる。今後は, 調査器具, 分析精度等の条件を再検討し, 1 次粒子として元素状炭素の動態, 2 次粒子として水溶性イオン成分, 有機炭素及びその前駆体の有機性ガス並びに反応体のオゾン等の動態を検討していく。

謝 辞

この研究を実施するにあたり, 静岡大学理学部鈴木研究室の中島賢邦氏, 森田理絵氏, 伊藤絢子氏, 田中英貴氏には, 現地調査, 分析等, 様々な場面で御助力をいただいた。また, 解析を行うにあたり, 青森県環境保健センターの早狩 進氏作成のソフトウェアを活用させていただいた。ここに, 深謝の意を表します。

文 献

- 1) 横山栄二 他: 大気中微小粒子の環境・健康影響, (財)日本環境衛生センター, 平成 12 年 12 月
- 2) Environmental Protection Agency : National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter; Final Rule, Federal Register, 62, 138, July (1997)
- 3) 根津豊彦 他: 大気中微小粒子 (PM2.5) 質量濃度の測定, 大気環境学会誌, 37, A1-A12 (2002)
- 4) 篠原英二郎 他: 静岡県内の PM2.5 に関する調査 - PM2.5 濃度と化学成分特性 -, 静岡県環境衛生科学研究所報告, 45, 69-76 (2002)
- 5) 下原孝章 他: 森林地域に沈着する二次生成粒子の化学形態評価, 大気環境学会誌, 30, 169-179 (1995)
- 6) 関東地方環境対策推進本部大気環境部会: 平成 13 年度浮遊粒子状物質合同調査報告書, 平成 15 年 3 月
- 7) 横堀尚之: 大気・降水中の炭素質エアロゾルの動態, 静岡大学理学部修士論文, 1-145 (1998)
- 8) 桃谷辰也: 山岳域における大気中エアロゾルの化学成分の挙動, 静岡大学理学部修士論文, 1-110 (2001)
- 9) 環境庁: 酸性雨調査法, 酸性雨調査法研究会, 東京 (1993)
- 10) 静岡地方気象台: 静岡県の気象概況, 平成 15 年 6 月
- 11) 静岡地方気象台: 静岡県の気象概況, 平成 15 年 7 月
- 12) 静岡地方気象台: 静岡県の気象概況, 平成 15 年 9 月
- 13) 静岡地方気象台: 静岡県の気象概況, 平成 15 年 11 月
- 14) 早狩 進 他: 環境データ解析用表計算マクロの紹介と解析例 (I) - アンダーセン・サンプラー解析アドイン-, 大気環境学会誌, 35, 377-385 (2000)
- 15) 溝畑 朗: 粒子状大気汚染物質の化学組成, 大気汚染学会誌, 21, 83-103 (1986)
- 16) 秋元: 対流圏大気の化学と地球環境, 学会出版センター, 東京 (2002)

田子の浦港における堆積物中のダイオキシン類濃度の推定

大気・水質部 技術指導スタッフ 三好廣志, 小原九一, 矢嶋 雅

Estimation of the Dioxins Density in the Accumulation thing in the Tagonoura Port

Hiroshi MIYOSHI, Kuichi KOHARA and Masashi YAJIMA

田子の浦港内の堆積物中のダイオキシン類濃度を推定するため、田子の浦港に流入する河川水及び岳南排水路排水水中のダイオキシン類等の現況調査と港内潮流調査及び沈降調査を実施した。その結果、流入河川等の降雨時と晴天時の単位時間当りダイオキシン類の濃度は岳南排水路では大きな差は見られなかったが、河川では約3~120倍の濃度差が見られた。流入河川等からの全流入負荷量は年間で400mg-TEQ/gであり、この内、降雨時は120mg-TEQ/gであった。潮流調査からは、潮時に関わらず表層水は常に港外への流出が見られ、約1時間で港外に達すると推測された。これらのデータと室内実験で得られたダイオキシン類とSSの沈降率のデータを用いて田子の浦港の堆積物中のダイオキシン類濃度を算定した結果、年間の推定濃度は11~17pg-TEQ/gであり、降雨時の最大濃度が堆積した場合でも66pg-TEQ/gと底質の環境基準150pg-TEQ/gを超えることは無いと推察された。

Key words: ダイオキシン類, 田子の浦港, 底質, 沈降試験, 堆積物, 降雨, 潮流

Dioxins, Tagonoura port, Sediment, Subsidence test, Accumulation thing, Rainfall, Tide

はじめに

静岡県は平成12年度からダイオキシン類に係る環境監視を行っているが、田子の浦港の環境基準点C-1は平成14年7月に告示された底質の環境基準150pg-TEQ/gを大幅に超過し、全国レベル^{1),2)}で見てもトップクラスであった。そこで県土木部は平成15年度に田子の浦港底質の詳細調査を実施し、浚渫除去方法等³⁾を検討するため浄化対策計画を策定し、平成16年度から環境基準を超えた汚染底質の浚渫除去工事を予定している。

一方、環境森林部では汚染底質の浚渫除去後も河川や岳南排水路からダイオキシン類が流入し、港内で沈降・堆積することから、新たな堆積物中のダイオキシン類濃度レベルの推定を行い、浚渫除去後の底質環境基準の達成状況について推察することとした。

そこで、平成14年度、港内に流入するダイオキシン類の現況調査と港内潮流調査及び室内実験による沈降調査を行い、港内の堆積物中のダイオキシン類濃度を推定したので報告する。

調査方法

1 調査の概要

本調査は、(1)港内に流入する河川等(5河川、岳南排水路3カ所)の現況調査と既存データの調査・解析(2)田子の浦港内の流況を把握するための潮流調査(3)ダイオキシン類の沈降特性を把握するための沈降分析調査を行った。本調査の流れを図1に示した。

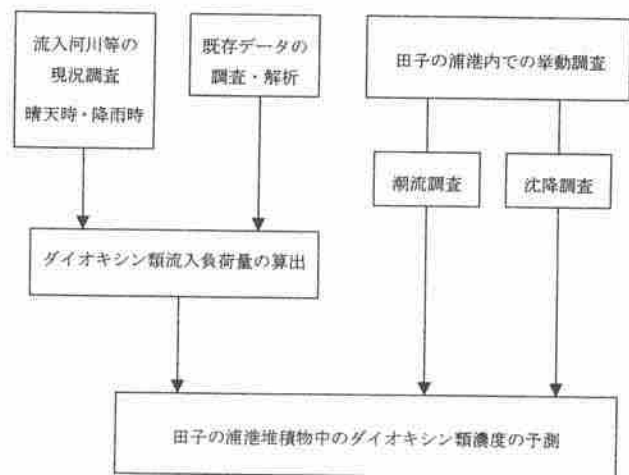


図1 調査フロー

2 調査項目別の調査地点

表1に流入河川等の水質調査地点、田子の浦港潮流調査水域及び沈降分析調査試料採取地点を示した。

表1 調査項目別の地点名と水域の一覧

流入河川等の水質調査	A: 潤井川 (田子の浦橋)
	B: 沼川 (沼川新橋)
	C: 江川 (江川末端)
	D: 和田川 (左富士橋)
	E: 小潤井川 (小潤井川末端)
	F: 岳南排水路 (沼川吐口)
	G: 岳南排水路 (4号末端)
	H: 岳南排水路 (5号末端)
田子の浦港内潮流調査	・沼川水門から港口まで港東側の水域
	・潤井川流入個所から江川を合流し 港口まで港西側の水域
	・C-1を中心とする港中央の水域
	・鈴川泊地
沈降分析調査	1: 岳南排水路 (沼川吐口)
	2: 岳南排水路 (沼川橋口)
	3: 沼川水門
	4: 潤井川 (田子の浦橋)

結果及び考察

1 流入河川等の現況調査

田子の浦港に流入する河川水 (A~E) と岳南排水路 (F~H) 排水水について晴天時と降雨時 (降雨当日と降雨翌日) に行った。測定項目はダイオキシン類、pH, SS, TOC 及び流量 (河川のみ) とした。

表2 河川水及び岳南排水路排水水の水質調査結果

河川名	A 潤井川		B 沼川		C 江川		D 和田川		E 小潤井川	
	田子の浦橋		沼川新橋		江川末端		左富士橋		小潤井川末端	
調査地点	晴天時	降雨時	晴天時	降雨時	晴天時	降雨時	晴天時	降雨時	晴天時	降雨時
調査日	2/5	1/27 1/28	2/5	1/27 1/28	2/5	1/27 1/28	2/5	1/27 1/28	2/5	1/27 1/28
調査時間	10:00 14:30 12:50 11:45	11:30 15:50 14:30 15:15	10:20 14:50 13:20 10:44	10:50 15:15 13:43 16:09	11:09 15:00 14:05 15:47					
流量 (m ³ /s)	7.9 8.1 25.0 10.0	21.9 — 28.6 20.6	2.6 2.4 2.3 2.9	1.5 0.7 3.0 1.7	0.5 0.8 14.5 1.0					
pH	7.8 7.7 7.5 7.7	6.8 6.8 7.2 7.3	7.3 7.2 7.2 7.3	7.1 7.4 7.1 7.2	7.4 7.4 7.1 7.2					
SS (mg/L)	1 2 44 6	5 17 7 19	3 3 4 14	3 2 11 5	3 4 26 16					
TOC (mg/L)	1.0 1.1 1.6 1.3	4.7 20.0 1.6 2.2	1.0 1.4 1.8 2.0	1.7 1.6 1.8 2.4	1.7 1.9 2.7 3.5					
ダイオキシン類 (pg-TEQ/L)	0.15 0.17 2.9 1.3	0.17 0.30 0.68 0.87	0.28 0.26 0.72 0.48	0.22 0.15 0.69 1.8	0.27 0.28 1.6 1.2					

岳南排水路

調査地点	F 沼川吐口		G 4号末端		H 5号末端	
	晴天時	降雨時	晴天時	降雨時	晴天時	降雨時
調査日	2/5	2/6 1/27 1/28	2/5	2/6 1/27 1/28	2/5	2/6 1/27 1/28
調査時間	12:15 16:32 0:35 6:25	14:55 13:30 11:58 16:15	9:00 6:00 15:12 11:10	12:35 16:45 0:55 6:40	15:32 10:40	
流量 (m ³ /s)	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	
pH	6.7 6.8 6.8 6.6	6.8 6.8 6.8 6.8	6.7 6.7 6.8 6.8	6.9 6.9 6.7 6.8	6.9 6.9	
SS (mg/L)	25 22 34 31	24 20 12 11	14 11 19 21	19 15 21 22	23 21	
TOC (mg/L)	27.8 23.2 25.1 24.6	25.5 26.7 29.5 30.4	27.0 25.6 29.5 30.5	22.4 20.5 19.8 19.7	30.9 20.9	
ダイオキシン類 (pg-TEQ/L)	0.41 0.24 0.29 0.32	0.50 3.5 0.51 0.21	0.30 0.22 0.54 1.1	0.28 0.23 0.30 0.21	0.93 0.60	

1) 調査日及び採水回数

①河川

晴天時:平成15年2月5日に午前中1回と午後1回の計2回採水した。

降雨時:平成15年1月27日に1回採水した。
降雨翌日:平成15年1月28日に1回採水した。

②岳南排水路

晴天時:平成15年2月5日から平成15年2月6日までの期間に時間帯別に計4回採水した。

降雨時:平成15年1月27日に1回採水した。
降雨翌日:平成15年1月28日に1回採水した。

2) 調査結果

河川及び岳南排水路の水質調査結果を表2に示した。

①ダイオキシン類濃度

河川と岳南排水路の計8地点における水質中のダイオキシン類濃度は以下のとおりであった。

ア 晴天時

0.15~0.51 pg-TEQ/L の範囲にあり、全ての地点において水質環境基準の 1 pg-TEQ/L 以下であった。

河川における日平均濃度 (2回測定の平均値) は0.16~0.28 pg-TEQ/L の範囲にあり、全ての河川とも日変動は小さかった。

濃度レベルで見ると、5 河川のうち小潤井川が最も高く、次いで江川>沼川>和田川>潤井川の順であった。

岳南排水路は河川水の濃度より若干高い値を示し、日平均濃度(4 回測定の前平均値)は 0.27~0.32pg-TEQ/L の範囲にあり、日変動は小さかった。濃度レベルは沼川吐口≧4 号末端>5 号末端の順であった。

イ 降雨時

0.27~3.5 pg-TEQ/L の範囲にあり、水質環境基準を超えた地点は 8 地点中 5 地点であった。

河川で水質環境基準を超えた地点は潤井川(田子の浦橋)、和田川(左富士橋)及び小潤井川(小潤井川末端)の 3 地点であった。2 回の測定(降雨当日と降雨翌日)のうち、2 回とも水質環境基準を超えた地点は潤井川と小潤井川で、潤井川の降雨当日は全測定地点中最も高い濃度(3.5 pg-TEQ/L)を示した。また、和田川を除く 4 河川の降雨翌日の濃度は降雨当日より低かったが、和田川は降雨翌日の濃度が高く、降雨当日の約 2 倍の濃度を示した。

岳南排水路では沼川吐口と 4 号末端が水質環境基準を超え、いずれも降雨翌日に高い濃度を示した。

ウ 晴天時と降雨時の比較

河川、岳南排水路とも降雨時の濃度が高く、河川において最も顕著な傾向を示したのは潤井川で晴天時に比べ約 10~20 倍高い濃度を示した。岳南排水路は河川より変動は少ないものの、沼川吐口では降雨翌日が晴天時に比べ約 10 倍高い濃度を示した。

②SS 濃度

河川と岳南排水路の計 8 地点における SS 濃度は以下のとおりであった。

ア 晴天時

河川は 1~17 mg/L の範囲にあり、日変動は小さかった。5 河川のうち、沼川は他の 4 河川に比べ濃度も高く変動も大きかったが、これは採水地点の沼川新橋は干潮の影響を強く受けていることから、直近の下流に放流される岳南排水路沼川吐口の排出水の影響によるものと推察される。岳南排水路は 11~34 mg/L の範囲にあり、3 地点とも日変動は小さかった。

イ 降雨時

降雨当日の河川の SS 濃度は 4~44 mg/L の範囲にあり、降雨翌日は 5~19 mg/L であった。降雨当日に SS 濃度が高く、降雨翌日には下がる傾向を示した河川は、潤井川、和田川及び小潤井川の 3 河川で、沼川と江川は降雨翌日に SS 濃度が高くなる傾向を示した。

岳南排水路は降雨当日と降雨翌日の SS 濃度に差は見られなかった。

ウ 晴天時と降雨時の比較

河川についてはいずれも降雨時の方が高く、最も顕著な傾向を示したのは潤井川で、晴天時に比べ約 20~40 倍高い濃度を示した。岳南排水路は晴天時と降雨時に差はなく、晴天時における日変動の範囲内であった。

③TOC 濃度

ア 晴天時

河川は 1~20 mg/L の範囲にあり、沼川が他の 4 河川より高い傾向を示した。岳南排水路は 20~30 mg/L の範囲にあり、3 地点とも日変動は小さかった。

イ 降雨時

河川は 1.3~3.5 mg/L の範囲にあり、小潤井川が他の 4 河川より高い傾向を示した。岳南排水路は 20~30 mg/L の範囲にあり、3 地点とも日変動は小さかった。

ウ 晴天時と降雨時の比較

河川、岳南排水路とも晴天時と同レベルであり、顕著な差は見られなかった。

2 田子の浦港内の潮流調査

1)調査方法

測定器はドップラー流速計を用い、発振器を海底に向け海面に設置した測定器を船舶で曳航する曳航式ドップラー流速計を用いて潮流調査を実施した。調査側線は図 3 に示すように始点 A から終点 P の地点とした。水深別の測定は、測定場所の水深や他の測定条件にもよるが、0.5m ごとに最大 20 層(10m)とした。なお、表層(最上層)の測定は、本流速計の機能上、海面下 1.25m とした。

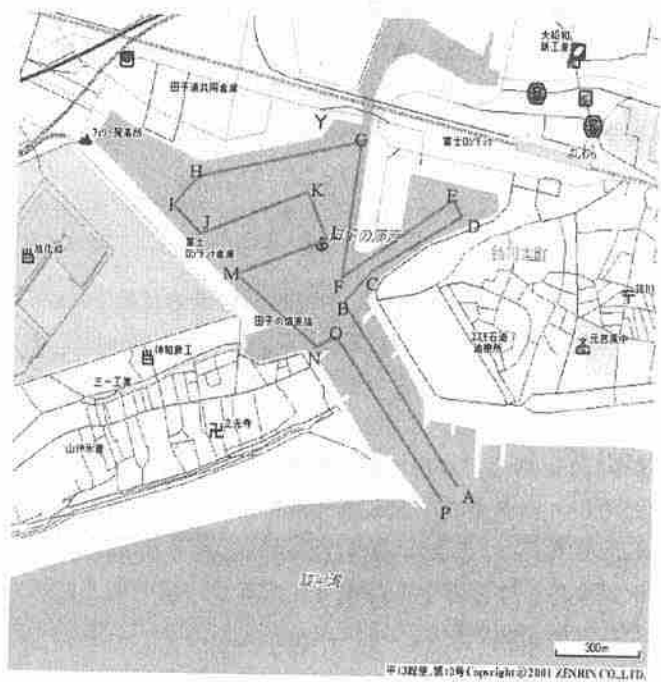


図3 潮流調査における調査側線

- HG : 中央泊地
- GF : 沼川水門から吉原埠頭に沿う側線
- EF : 鈴木埠頭
- BA及びOP : 中央航路の側線

2) 調査日時

調査日時は大潮期、中潮期、小潮期の潮回りにそれぞれ、干潮から満潮への移行時（以下、上げ潮時と略す。）、干潮時、満潮から干潮への移行時（以下、下げ潮時と略す。）及び満潮時の計4潮時に実施した。

3) 調査結果

① 大潮期の流向・流速の特徴

ア 下げ潮

0~3.25m 層は港外へと流れ、中央航路の流速は約 20cm/s であった。港中央近傍では港中央を中心に回転する流れが見られ、鈴川泊地では奥へ向かって流れていた。

5.25m 以下は港外へと流れる傾向を示し、流速も小さかった。

イ 干潮

0~3.25m 層は下げ潮と同じ傾向を示し、港外へと流れているが、流速は下げ潮の約半分以下であった。港中央の流れは殆ど無く、鈴川泊地は港内へと流れていた。

5.25m 以下は港外から港内に向かって流れ、港中央と港奥の流れは殆ど無かった。

ウ 上げ潮

1.25m 層は吉原ふ頭が約 10~20cm/s の流速で港外へと流れるが、港中央は殆ど流れていない。また、3.25m 層は全域で殆ど流れていなかった。

5.25m 以下は港外から港内に向かって流れ、港中央と港奥の流れは殆ど無かった。

エ 満潮

1.25m 層は港中央と港奥を除き、流速は遅いが港外へと流れている。また、港中央を中心とした回転する流れが見られた。3.25m 層は 1.25m 層と逆方向に流れていた。

5.25m 以下は港外から港内に向かって流れ、港中央と港奥の流れは殆ど無かった。

② 中潮期の流向・流速の特徴

ア 下げ潮

1.25m 層は港外へと流れ、中央航路の流速は約 20cm/s であった。3.25m 層の流れは殆ど無かった。5.25m 以下は殆ど流れてなく、流向も一定していなかった。

イ 干潮

0~3.25m 層は下げ潮と同じ傾向を示し、港外へと流れているが、港中央の 1.25m 層は港中央を中心に回転する流れが見られた。3.25m 層の流れは殆ど無かった。

5.25m 以下は港外から港内へと流入し、港中央と奥部の流れは殆ど無かった。

ウ 上げ潮

1.25m 層は吉原ふ頭で約 40cm/s の流速で港外へと流れるが、港中央の流れは殆ど無かった。また、3.25m 層は全域で殆ど流れていなかった。5.25m 以下は港外から港

内へと流入し、港中央と奥部の流れは殆ど無かった。

エ 満潮

1.25m と 3.25m 層の流速は同程度であり、約 5~10cm/s の流速で港外へと流れ、港中央近傍は奥部に向かって流れていた。鈴川泊地は奥に向かって速い流れが見られた。

5.25m 以下港内への流入も無く、全域で流速は小さく、流向も一定していなかった。

③ 小潮期の流向・流速の特徴

ア 下げ潮

1.25m 層は港外へと流れ、吉原ふ頭から中央航路の流速は約 40cm/s であった。3.25m 層の流れは殆ど無く、

1.25m 層の逆方向に流れていた。5.25m 以下の流れは殆ど無かった。

イ 干潮

1.25m 層は下げ潮と同じ傾向を示し港外へと流れていた。吉原ふ頭の流速は下げ潮と同じ約 40cm/s であった。

3.25m 層は港口で奥に向かって流れ、他は殆ど流れていなかった。5.25m 以下の流れは殆ど無かった。

ウ 上げ潮

1.25m 層は吉原ふ頭で約 60cm/s の流速で港外へと流れ、他は港外へと流れているものの流速は遅かった。3.25m 層は全域で殆ど流れていなかった。5.25m 以下は港外から流入し、港中央と奥部の流れは殆ど無かった。

エ 満潮

上げ潮と同様に港外へと流れ、1.25m 層では吉原ふ頭の流れが際立っていた。また、港中央近傍は奥部に向かって流れていた。5.25m 以下は港口付近では港外から流入し、奥部に向かって流れていた。

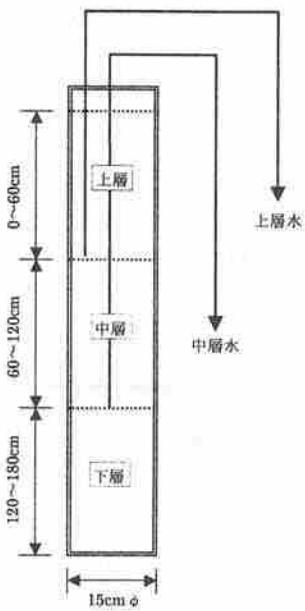
3 沈降分析調査

岳南排水路排水、港内水及び河川水について実験室における1時間静置後（港内潮流調査結果において沼川水門の海面下 1.25m を通過する水は約1時間で港口付近まで達することなどを考慮し1時間と設定した。）の3分画（上層、中層、下層）中のダイオキシン類濃度とSS濃度を測定し、各層におけるダイオキシン類とSSの存在率を求めた。

1) 実験方法

図4に示す円筒アクリルパイプ（直径15cm、長さ200cm）内に試料30Lをよくかき混ぜて注入し、1時間後に上層水（0~60cmの全量）、中層水（60~120cmの全量）及び下層水（120~180cmの全量）の試料を採取し、これらの3分画した試料についてダイオキシン類とSSの濃度測定を行った。実験に用いた試料は、岳南排水路の沼川吐口と沼川橋口の排水、沼川水門（沼川、和田川、小潤井川の河川水と沼川吐口排水が合流する地点で採水した水）及び潤井川の河川水とした。

【試料の調整及び各層における試料採取方法】



サンプリング管を予め表面から60cmと120cmの位置までセットしたアクリルパイプに試料約30Lを注入し、5分間バブリングした後、1時間放置する。

- (1) 上層水及び中層水のサンプリング
サイフォン方式により上層水及び中層水の試料をサンプリング管よりそれぞれ10Lを採取する。
- (2) 下層水のサンプリング
上層、中層水を採取した残りを下層水として採取する。

図4 沈降試験装置

2) 沈降分析結果

①3分画中のダイオキシン類とSSの存在率

3分画した各層のダイオキシン類とSSの濃度測定結果により、各層の存在量を求め、全層に対する各層の割合を存在率とした。

ダイオキシン類は岳南排水路沼川吐口と沼川水門は上層、中層、下層ともダイオキシン類は存在率が同程度であり、岳南排水路沼川橋口と潤井川については、下層>中層>上層の順であった。

SSは岳南排水路沼川吐口と岳南排水路沼川橋口は下層が高いが、沼川水門と潤井川では各層の違いは見られなかった。(表3)

表3 3分画中のダイオキシン類濃度とSSの存在率

地点名	項目	存在率(%)		
		上層	中層	下層
		0~60cm	60~120cm	120~180cm
岳南排水路 (沼川吐口)	ダイオキシン類	36	27	37
	SS	22	24	54
岳南排水路 (沼川橋口)	ダイオキシン類	25	31	43
	SS	21	21	57
沼川水門	ダイオキシン類	32	32	35
	SS	32	32	36
潤井川	ダイオキシン類	26	33	40
田子の浦橋	SS	33	33	33

②懸濁態のダイオキシン類の存在割合

岳南排水路沼川吐口排水と河川水(沼川, 和田川及び小潤井川)が合流する沼川水門は79%, 岳南排水路沼川吐口は49%, 岳南排水路沼川橋口は21%であった。

4 堆積物中のダイオキシン類濃度の推定

1)算出の根拠と仮定

堆積物中のダイオキシン類濃度を推定するにあたり、流況調査及び沈降分析調査結果により、以下の仮定に基づき算出することとした。

- ①潮流調査結果から海面下1.25mの流況は干潮、満潮時とも港外へと流れており、特に小潤井川, 和田川, 沼川及び岳南排水路排水が合わさる沼川水門から港口にかけての移流時間は、水門から港口までの距離と流速から約1時間である。よって、沈降分析調査で求めた1時間後の3分画中のダイオキシン類存在量のうち、上層と中層のダイオキシン類は港内で沈降せず港外へと流出し、下層のダイオキシン類とSSが沈降する。
- ②下層のダイオキシン類は、SSに吸着している懸濁態のダイオキシン類と水に溶解している溶存態のダイオキシン類とに分類されるが、本算出では下層に存在する懸濁態と溶存態のダイオキシン類が全て沈降するとした場合、下層に存在する懸濁態のダイオキシン類だけが沈降するとした場合について算出した。

③SS及びダイオキシン類の沈降量は、下層中のSS存在率及びダイオキシン類存在率をそれぞれ沈降率として算出した。

④堆積物中のダイオキシン類濃度の算出は、ダイオキシン類沈降量をSS沈降量で除して求めることとした。

算出式は②に基づき、以下の2通りとした。

【下層中に存在する溶存態及び懸濁態のダイオキシン類が全て沈降した場合】

$$P_s = \sum \frac{Q_d \times \alpha_1}{Q_{ss} \times \beta} \quad \text{算出式 (A)}$$

【下層中に存在する懸濁態のダイオキシン類のみが沈降した場合】

$$P_s = \sum \frac{Q_d \times \alpha_1 \times \alpha_2}{Q_{ss} \times \beta} \quad \text{算出式 (B)}$$

- P_s : 堆積物中ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/g)
- Q_d : 流入するダイオキシン類の総負荷量 (pg-TEQ/s)
- Q_{ss} : 港内に流入するSSの総負荷量 (g/s)
- α_1 : 全ダイオキシン類の沈降率
- α_2 : 懸濁態ダイオキシン類の沈降率
- β : SSの沈降率

2)ダイオキシソ類流入負荷量(Qd)とSS流入負荷量(Qss)

流入負荷量の算定には以下のデータを用いた。

- ①河川及び岳南排水路のダイオキシソ類濃度は本調査のデータ(2~4回の平均濃度)を用いた。
- ②河川のSS濃度は、晴天時は過去6年間の公共用水域調査から求めた平均値を用い、降雨時は実測値を用いた。岳南排水路は本調査のデータ(2~4回の平均濃度)を用いた。
- ③河川の流量は、晴天時は過去6年間の公共用水域調査から求めた低水流量を用い、降雨時は実測値を用いた。

岳南排水路は、岳南排水路管理組合が算定した平成15年1月(晴天時)、2月(降雨時)の日平均値を用いた。

④降雨時の負荷量算出に当っては、静岡県気象概況(静岡気象台)より富士市吉原における日降雨量が30mm以上の日数が15日(平成13年と平成14年の2年間の平均)であったことから、15日分に相当するダイオキシソ類とSSの負荷量を求めた。また、年間の負荷量は晴天時350日分と降雨時15日分の合計として求めた。

表4に1秒当りの流入負荷量を、表5に1年間の流入負荷量を示した。

表4 ダイオキシソ類とSSの濃度及び1秒当りの流入負荷量

調査地点	調査期	流量 (m ³ /s)	濃 度		流入負荷量	
			ダイオキシソ類 (pg-TEQ/L)	SS (mg/L)	ダイオキシソ類 (pg-TEQ/s)	SS (g/s)
潤井川(田子の浦橋)	晴天時	5.14	0.16	4	820	21
	降雨当日	25.00	2.90	44	73,000	1,100
	降雨翌日	10.00	1.30	6	13,000	60
沼川(沼川新橋)	晴天時	14.33	0.24	15	3,400	220
	降雨当日	28.60	0.68	7	19,000	200
	降雨翌日	20.60	0.87	19	18,000	390
江川(江川末端)	晴天時	2.16	0.27	6	580	13
	降雨当日	2.34	0.72	4	1,700	9
	降雨翌日	2.87	0.48	14	1,400	40
和田川(左富士橋)	晴天時	0.70	0.19	12	130	8
	降雨当日	2.95	0.69	11	2,000	32
	降雨翌日	1.73	1.80	5	3,100	9
小潤井川(小潤井川末端)	晴天時	0.67	0.28	20	190	13
	降雨当日	14.50	1.60	26	23,000	380
	降雨翌日	1.00	1.20	16	1,200	16
岳南排水路(沼川吐口)	晴天時	6.58	0.32	28	2,100	180
	降雨当日	5.52	0.50	24	2,800	130
	降雨翌日	5.52	3.50	20	19,000	110
岳南排水路(4号末端)	晴天時	1.84	0.31	12	570	22
	降雨当日	1.74	0.54	19	940	33
	降雨翌日	1.74	1.10	21	1,900	37
岳南排水路(5号末端)	晴天時	5.16	0.26	19	1,300	98
	降雨当日	5.89	0.93	23	5,500	140
	降雨翌日	5.89	0.60	21	3,500	120

表5 晴天時、降雨時及び1年間の流入負荷量

調査地点	流入負荷量					
	ダイオキシソ類(mg-TEQ/年)			SS(t/年)		
	晴天時 (350日)	降雨時 (15日)	年間 (365日)	晴天時 (350日)	降雨時 (15日)	年間 (365日)
潤井川(田子の浦橋)	25	55	80	650	750	1,400
沼川(沼川新橋)	100	24	128	6,500	380	6,900
江川(江川末端)	18	2	20	370	32	410
和田川(左富士橋)	4	3	7	250	27	280
小潤井川(小潤井川末端)	6	16	21	400	260	660
岳南排水路(沼川吐口)	64	14	78	5,600	160	5,700
岳南排水路(4号末端)	17	2	19	670	44	710
岳南排水路(5号末端)	42	6	46	3,060	170	3,100
合計	280	120	400	17,000	1,800	19,000

3) ダイオキシソ類と SS の沈降率

全ダイオキシソ類 (溶存態 + 懸濁態) の沈降率 ($\alpha 1$)、懸濁態ダイオキシソ類の沈降率 ($\alpha 2$) 及び SS の沈降率 (β) は、沈降分析で求めた下層中のダイオキシソ類と SS の存在率を沈降率とした。また、実測値のないものについては、以下のとおりとした。(表6)

①沼川、和田川及び小潤井川は沼川水門地点で合流することから沼川水門の沈降率を用いた。

②江川は潤井川の水質 (BOD, SS) と同程度であることから潤井川の沈降率を用いた。

③岳南排水路 4 号末端と 5 号末端は岳南排水路沼川橋口のマンホール内で合流することから岳南排水路沼川橋口の沈降率を用いた。

4) ダイオキシソ類と SS の年間堆積量

ダイオキシソ類と SS の年間堆積量の算定は、表5と表6で示した河川等ごとにダイオキシソ類又は SS の年間流入負荷量に沈降率を乗じてそれぞれの堆積量を求め、その合計量を年間堆積量とした。(表7)

5) ダイオキシソ類堆積濃度の推定値

式(A)又は式(B)により、ダイオキシソ類堆積濃度は、晴天時が 7.7~13pg-TEQ/g、降雨時が 47~66pg-TEQ/g、年間では 11~17pg-TEQ/g と算出された。(表7) よって、年間の平均的なダイオキシソ類堆積濃度は、11~17pg-TEQ/g と推定されるものの、降雨時には 47~66pg-TEQ/g と推定されることから、田子の浦港に堆積する堆積物中のダイオキシソ類濃度は 11~66pg-TEQ/g と推定される。

表6 ダイオキシソ類と SS の沈降率

河川等	ダイオキシソ類		SS
	$\alpha 1$	$\alpha 2$	β
潤井川 (田子の浦橋)	0.40	0.79	0.33
沼川 (沼川新橋)	0.35	0.79	0.36
江川 (江川末端)	0.40	0.79	0.33
和田川 (左富士橋)	0.35	0.79	0.36
小潤井川 (小潤井川末端)	0.35	0.79	0.36
岳南排水路 (沼川吐口)	0.37	0.49	0.54
岳南排水路 (4号末端)	0.43	0.21	0.57
岳南排水路 (5号末端)	0.43	0.21	0.57

表7 年間堆積量とダイオキシソ類堆積濃度

地点名	晴天時 (350日)			降雨時 (15日)			年間 (365日)		
	SS(t/年)	ダイオキシソ類 (mg-TEQ/年)		SS(t/年)	ダイオキシソ類 (mg-TEQ/年)		SS(t/年)	ダイオキシソ類 (mg-TEQ/年)	
		$Q_{ss} * \beta$	$Q_d * \alpha 1$		$Q_d * \alpha 1 * \alpha 2$	$Q_{ss} * \beta$		$Q_d * \alpha 1$	$Q_d * \alpha 1 * \alpha 2$
潤井川 (田子の浦橋)	220	10	7.9	250	22	18	460	32	25
沼川 (沼川新橋)	2,300	36	29	140	8.5	6.7	2,500	45	35
江川 (江川末端)	120	7.1	5.6	11	0.79	0.62	130	7.8	6.2
和田川 (左富士橋)	90	1.4	1.1	10	1.1	0.92	100	2.6	2.0
小潤井川 (小潤井川末端)	150	2.0	1.6	92	5.5	4.4	240	7.5	5.9
岳南排水路 (沼川吐口)	3,000	24	11	85	5.3	2.5	3,100	29	14
岳南排水路 (4号末端)	380	7.4	1.6	25	0.78	0.16	410	8.2	1.7
岳南排水路 (5号末端)	1,700	17	3.6	96	2.5	0.53	1,800	20	4.2
年間堆積量	8,000	110	61	700	47	33	8,700	150	95
堆積物濃度	式(A)	13		66			17		
(pg-TEQ/g)	式(B)	7.7		47			11		

まとめ

流入河川等の現況調査、潮流調査及びダイオキシソ類と SS の沈降試験を行い、田子の浦港内の堆積物中のダイオキシソ類濃度を推定した。その結果、年間(晴天時 350日と降雨時 15日分)における堆積物中のダイオキシソ類濃度は、11~17pg-TEQ/g と算出され、降雨時のみで算出した最大値の 66pg-TEQ/g を考慮しても底質の環境基準を超えることは無いと推定された。

文献

- 1) 環境省 環境管理局:平成 13 年度ダイオキシソ類に係る環境調査結果 (平成 14 年 12 月)
- 2) 環境省 環境管理局:平成 14 年度ダイオキシソ類に係る環境調査結果 (平成 14 年 12 月)
- 3) 国土交通省港湾局:港湾における底質ダイオキシソ類対策技術指針(平成 15 年 10 月)

県内環境中のダイオキシン類監視結果について

大気・水質部 技術指導スタッフ 本間信行, 三好廣志

Result of Environmental Monitoring for Dioxins in Shizuoka Prefecture

Nobuyuki HONMA and Hiroshi MIYOSHI

静岡県内におけるダイオキシン類の汚染状況を環境大気、公共用水域（水質・底質）、地下水、土壌の媒体についてモニタリング調査を実施した。その結果環境大気、地下水、土壌については全地点において環境基準を達成したが、公共用水域の底質において1地点が環境基準を大きく上回る結果となった。また公共用水域の調査では環境基準を達成したものの基準値に迫る地点が複数あった。土壌の調査では、公園における検出値が予想以上に高いことが判明し、今後の調査計画に考慮すべき結果であった。

Key words: ダイオキシン類, 田子の浦港, 環境監視

Dioxins, Tagonoura port, Environmental monitoring

はじめに

ダイオキシン類は産業活動等の燃焼過程で非意図的に生成される有機塩素系化合物であり、発ガン性、催奇形性、生殖毒性などの多様な有害性が認められている。またダイオキシン類は難分解性であることから一度生成されると長期にわたって環境中に残留するため現在では大気、水、土壌の全てで検出されるに至っている。人の健康に対する重大な影響が懸念され、環境の汚染防止をはかる必要から平成11年「ダイオキシン類対策特別措置法」が制定され、発生源の規制とともに環境監視の体制が整備された。県ではこの法律に基づきダイオキシン類の環境モニタリングを行っており、環境大気、公共用水域の水質及び底質、地下水、土壌の各媒体について測定を実施している。本報では平成15年度に実施した監視結果について報告する。

調査方法

分析は全て民間の分析機関に委託し、「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、環境庁）に基づき調査を実施した。

1 環境大気

1) 測定地点

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市北安東4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-ando, Shizuoka 420-8637, Japan)

測定地点は図1に示す静岡県内の14地点で、地域分類は、一般環境10地点、沿道3地点、発生源周辺1地点を対象とした。

2) 試料採取及び分析方法

採取及び分析は「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、環境省、大気環境課）の方法で行い、7日間連続採取して週平均値を求め、年4回季節ごとに採取して年平均値として算出した。採取日は以下の日程で実施した。

- ・春季：平成15年5月23日から6月13日
- ・夏季：平成15年8月20日から9月9日
- ・秋季：平成15年10月23日から11月13日
- ・冬季：平成16年1月8日から1月27日

3) 分析項目

大気中のポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン (PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs)、コプラナーポリ塩化ビフェニル (Co-PCBs)、粉じん量の測定を行った。

2 公共用水域の水質及び底質

1) 測定地点

図1に示す静岡県内の28地点。河川の水質及び底質各21地点、海域の水質及び底質各7地点を対象とした。調査対象の河川は潮汐影響を受ける地点が13地点、潮汐影響がない地点が8地点であった。

2) 試料採取及び分析方法

採取及び分析は「日本工業規格 K0312」及び「ダイオキ

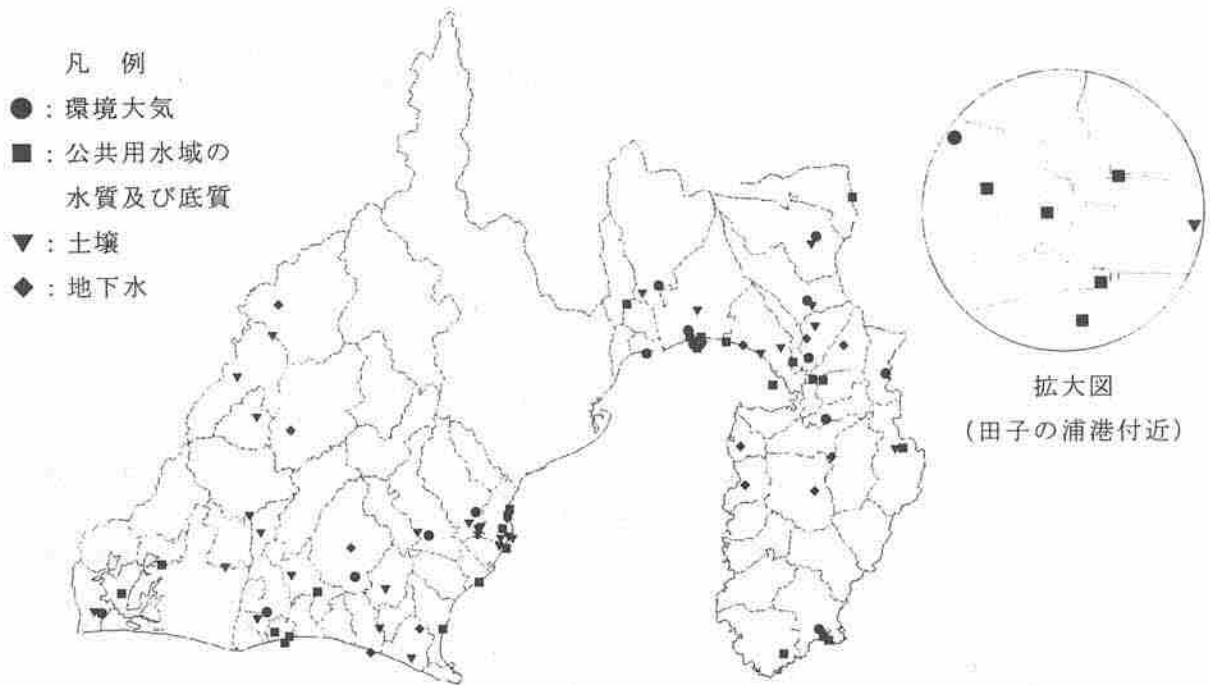


図1 試料採取地点

シン類に係る底質調査測定マニュアル(平成12年3月)」に拠った。採取は平成15年9月2日から12月11日の期間に行った。

3 地下水

1) 測定地点

図1に示す静岡県内の12地点で調査を実施した。調査対象の地下水は個人井戸4地点、事業所井戸3地点、水道水源4地点、その他1地点(公共所有雑用水)であった。

2) 試料採取及び分析方法

採取及び分析は「日本工業規格K0312」に拠った。採取は平成15年8月21日から10月28日の期間に行った。

4 土壌

1) 測定地点

図1に示す静岡県内の30地点で実施した。調査対象の土壌は一般環境把握調査24地点、発生源周辺状況把握調査6地点で、地点内訳は公園が15地点、学校または保育園14地点、その他1地点(保養施設)であった。

2) 試料採取及び分析方法

採取及び分析は「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル」(平成12年1月、環境庁水質保全局土壌農薬課)に拠った。採取は平成15年7月25日から8月29日の期間に行った。

調査結果及び考察

1 環境大気

測定結果を表1に示した。ダイオキシン類の年平均値(毒性等量)は0.026~0.087pg-TEQ/m³の範囲となり、全

表1 環境大気測定結果

調査地点	毒性等量 年平均値 (pg-TEQ/m ³)
下田市役所	0.026
熱海市役所	0.030
大仁北小学校	0.041
自排三島	0.066
裾野市民文化センター	0.065
御殿場市役所	0.055
富士市救急医療センター	0.087
富士宮市役所	0.058
蒲原町役場	0.049
自排藤枝	0.037
島田市役所	0.040
掛川市生涯学習センター	0.040
磐田市役所	0.045
湖西市役所	0.061
平均	0.050

表2 地域分類別調査結果

	実測濃度 (pg/m ³)		毒性等量 (pg-TEQ/m ³)		粉じん量 (mg/m ³)	
	範囲	平均値	範囲	平均値	範囲	平均値
一般環境	4.2~ 10	7.4	0.026~ 0.065	0.047	0.038~ 0.082	0.051
沿道	7.5~ 11	9.5	0.037~ 0.066	0.047	0.052~ 0.061	0.057
発生源 周辺	11	11	0.087	0.087	0.054	0.054
全地点	4.2~ 11	8.1	0.026~ 0.087	0.050	0.038~ 0.082	0.052

表3 公共用水域の測定結果

番号	測定地点	水質		底質	
		実測濃度 (pg/L)	毒性等量 (pg-TEQ/L)	実測濃度 (pg/g)	毒性等量 (pg-TEQ/g)
1	伊東大川 渚橋	51	0.16	1100	1.2
2	稲生沢川 新下田橋	60	0.079	6300	29
3	青野川 加畑橋	270	0.23	1100	0.96
4	鮎沢川 竹の下えん堤	20	0.049	98	0.17
5	来光川 蛇ヶ橋	460	0.5	1400	1.1
6	大場川 塚本橋	200	0.25	1500	1.2
7	黄瀬川 黄瀬川橋	84	0.12	270	0.54
8	瀬井川 田子の浦橋	34	0.080	1600	7.5
9	沼川 沼川新橋	110	0.27	110	0.49
10	沼川 植田橋	310	0.92	13000	67
11	芝川 芝宮橋	18	0.036	47	0.15
12	瀬戸川 当目大橋	110	0.14	620	0.43
13	黒石川 黒石橋	250	0.28	790	1.2
14	栃山川 一色大橋	38	0.058	960	1.3
15	湯日川 岩留橋	110	0.098	350	0.69
16	萩間川 港橋	150	0.21	1100	1.4
17	太田川 豊浜橋	92	0.12	1100	1.8
18	ぼう僧川 東橋	230	0.28	34000	33
19	今之浦川 於福橋	700	0.73	9600	10
20	逆川 曙橋	110	0.13	260	0.69
21	都田川 落合橋	140	0.15	310	0.50
22	下田港港中央	11	0.026	3900	7.6
23	沼津新港 前面海域	16	0.032	9100	14
24	田子の浦港 (C-1)	63	0.13	430000	420
25	田子の浦港 (C-2)	67	0.11	380	0.79
26	田子の浦港 (C-3)	22	0.051	4600	6.6
27	焼津漁港焼津地区港中央	67	0.096	5500	7.3
28	浜名湖 湖心	21	0.032	8700	21
	最大	700	0.92	430000	420
	最小	11	0.026	47	0.15
	平均	140	0.19	4000	23

地点の平均値は 0.050pg-TEQ/m^3 であった。大気中のダイオキシン類の環境基準値は 0.6pg-TEQ/m^3 であり、全地点で環境基準を下回る結果であった。また沿道（自排三島，自排藤枝，掛川市生涯学習センター），発生源周辺（富士市救急医療センター），一般環境（その他）の分類別にまとめた結果を表2に示した。実測濃度では発生源周辺が全地点で最大となっており，次いで沿道の平均値が高かった。毒性等量ではやはり発生源周辺が最大であるが沿道と一般環境は同程度であった。また，粉じん量は発生源周辺，沿道，一般環境による大きな差は無く，一般環境の地点で最大であった。

ダイオキシン類はその生成由来により PCDDs, PCDFs の同族体比率が異なる^{1), 2)}ことが知られている。調査結果から得られたダイオキシン類の同族体・異性体割合のパターンは，大部分が類似した傾向であったが数地点で独特のパターンを示した。典型的な実測濃度の組成比率パターン（富士宮市役所）を図2に，独特のパターンを示した大仁北小学校，裾野市民文化センター，掛川生涯学習センター，湖西市役所をそれぞれ図3，図4，図5，図6に示した。大仁北小学校，裾野市民文化センターは基本的には富士宮市役所と同様の傾向を示しているが，大仁北小学校は年間を通じて TeCDDs の値が高く，裾野市民文化センターは春季に OCDD が突出して高かった。また掛川市生涯学習センターは冬季に OCDD が突出して高かった。TeCDDs, OCDD は

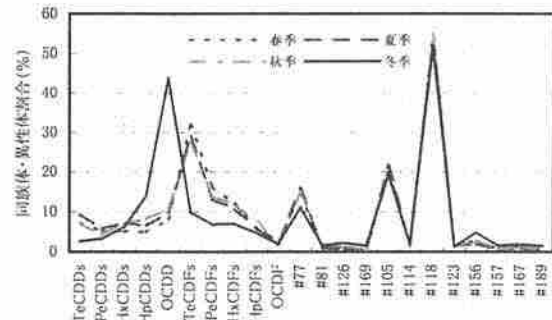


図2 環境大気の典型例（富士宮市役所）

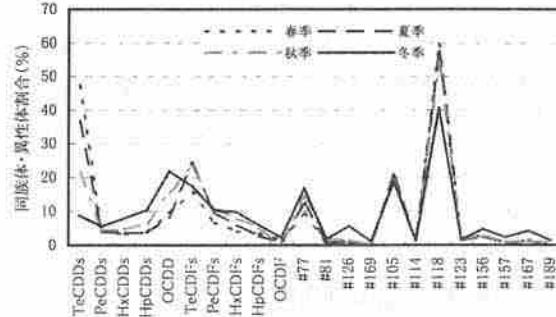


図3 環境大気（大仁北小学校）

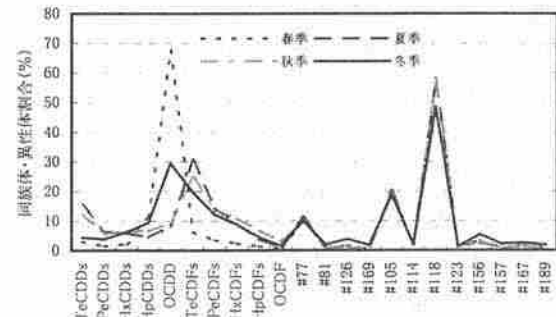


図4 環境大気（裾野市民文化センター）

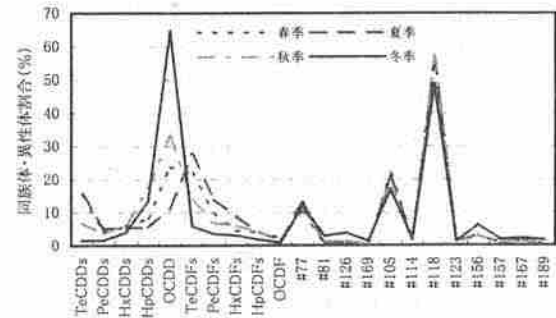


図5 環境大気（掛川市生涯学習センター）

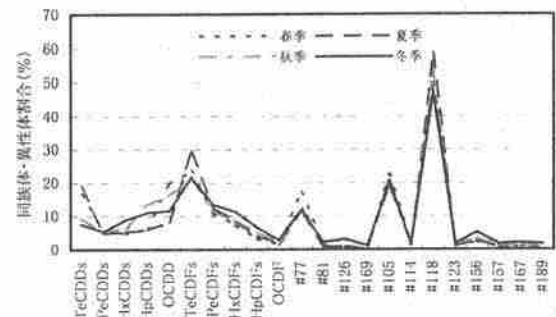


図6 環境大気（湖西市役所）

それぞれクロロニトロフェン (CNP), ペンタクロロフェノール (PCP) といった農薬に由来するダイオキシン類に多く含まれる同族体であり農薬由来の影響が考えられる結果だった。湖西市役所は年間を通して TeCDFs が高く、相対的に OCDD の割合が低い結果となりフラン系の同族体割合がやや高い傾向であるがこれも環境大気によく見られるパターンだった。

Co-PCB は難分解性で生体蓄積性の高い PCB 化合物の異性体で、過去に使用された際の汚染が現在でも検出される。PCB はトランスの絶縁材、船底塗料など様々な用途に使用されたが、市販された数種の製品ごとに塩素含有量が異なり³⁾、由来推定の手がかりとされている。環境大気では、ほぼ全地点で同様の傾向を示し、#77, #105, #118 が高く、夏>春>秋>冬の順で実測濃度が高かった。検出された異性体は5塩化物と4塩化物の割合が高く、絶縁油や熱冷媒に使用されていた PCB に含まれていたと推測された。

2 公共用水域の水質及び底質

公共用水域のダイオキシン類測定結果及びその他の項目を表3に示した。水質試料ではダイオキシン類の実測濃度は11~700pg/Lの範囲となり、平均は136 pg/Lであった。また、毒性等量では0.026~0.92pg-TEQ/Lの範囲にあり、平均は0.19 pg-TEQ/Lと水質の環境基準値1.0 pg-TEQ/Lを超える地点はなかった。実測濃度の最大地点は今之浦川於福橋、毒性等量の最大地点は沼川植田橋であった。底質試料ではダイオキシン類の実測濃度は47~34000pg/gの範囲となり、平均は4000 pg/gであった。また、毒性等量では0.15~420pg-TEQ/gの範囲にあり、平均は23 pg-TEQ/gとなり、1地点が底質の環境基準値150 pg-TEQ/gを超過した。

1) 水質の同族体・異性体割合

水質の同族体・異性体割合については、OCDDが最も高い割合として検出された地点が24地点、Co-PCB#118が最も高い割合として検出された地点が4地点であった。水質の典型的な同族体・異性体割合を図7(伊東大川渚橋)に示した。OCDDが最も高い割合として検出された地点の中はTeCDDsが比較的高く含まれる地点(栃山川一色大橋, 湯日川岩留橋)とCo-PCBsの#77, #105, #118がやや多く含まれる地点(黄瀬川黄瀬川, 沼津新港前面海域), さらに独特の傾向を示す地点(潤井川田子の浦橋, 沼川植田橋)があった。またCo-PCB#118が最も高い割合として検出された地点は沼川沼川新橋, 田子の浦港(C-1, C-2, C-3)の4地点であった。この4地点は潤井川田子の浦橋, 沼川植田橋とともに田子の浦港に流入する地点であり、何れも特徴的なパターンを示した。潤井川田子の浦橋を図8, 沼川沼川新橋を図9, 沼川植田橋を図10, 田子の浦港(C-1)を図11に示した。田子の浦港に流入する河川では沼川沼

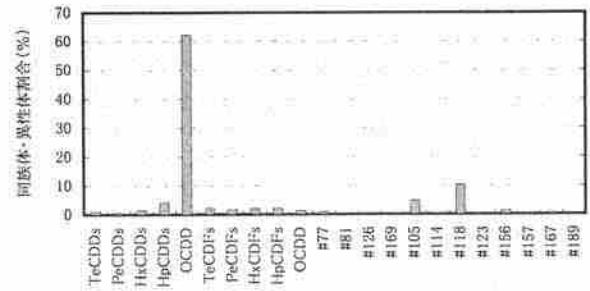


図7 公共用水域・水質の典型例(伊東大川渚橋)

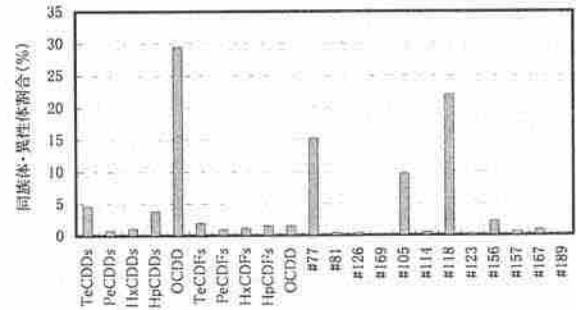


図8 公共用水域・水質(潤井川田子の浦橋)

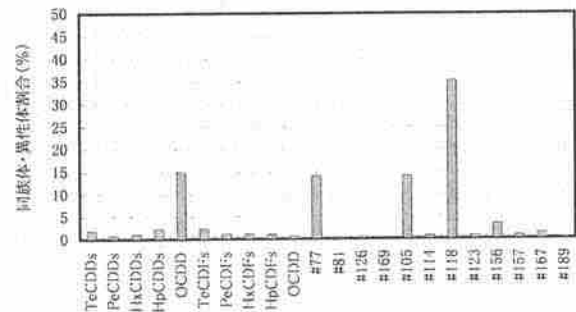


図9 公共用水域・水質(沼川沼川新橋)

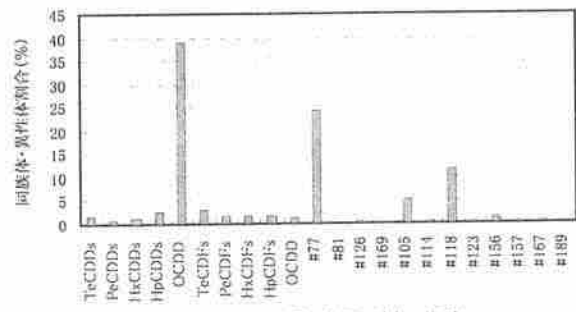


図10 公共用水域・水質(沼川植田橋)

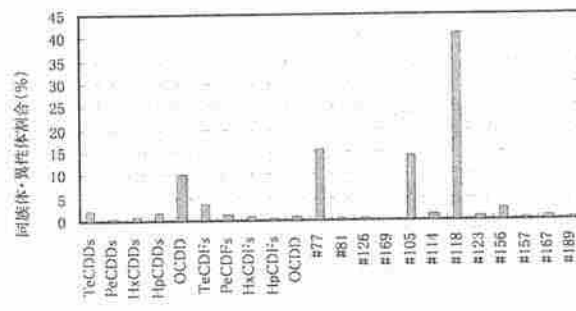


図11 公共用水域・水質(田子の浦港C-1)

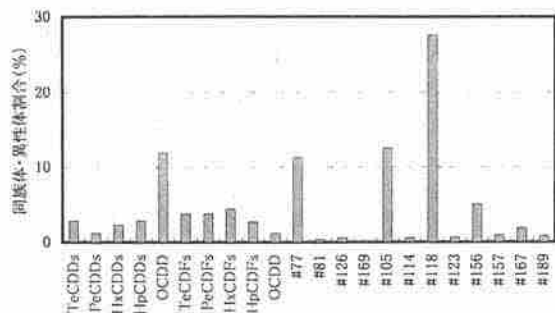


図 12 公共用水域・底質（潤井川田子の浦橋）

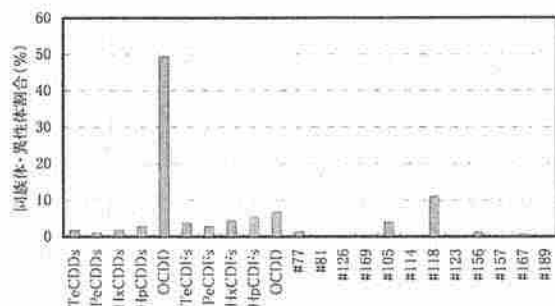


図 13 公共用水域・底質（沼川植田橋）

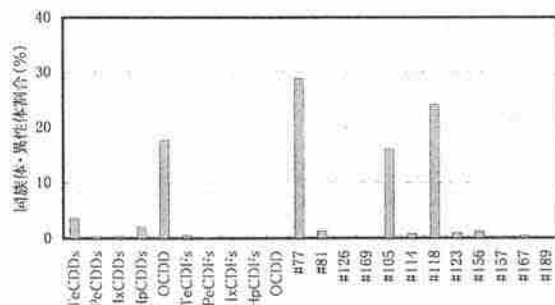


図 14 公共用水域・底質（瀬戸川当目大橋）

川新橋が田子の浦港の3地点に最も傾向が類似していた。沼川の植田橋と沼川新橋は同一河川で近接した地点であるがダイオキシン類の組成が異なる結果であった。

2) 底質の同族体・異性体割合

底質の同族体・異性体割合は、ほとんどの地点で水質と同様の傾向となったが水質よりも地域の特異性が顕著であった。OCDDが最も高い割合として検出された地点が21地点、Co-PCB#118が最も高い割合として検出された地点が5地点であった。その他にはCo-PCB#77が最も高い割合として検出された地点が1地点（瀬戸川当目大橋）とTeCDDsが最も高い割合として検出された地点が1地点（黒石川黒石橋）あった。特異性が顕著なパターンを図12（潤井川田子の浦橋）、図13（沼川植田橋）、図14（瀬戸川当目大橋）、図15（黒石川黒石橋）に示した。

環境基準を超過した田子の浦港（C-1）は水質試料と同様のパターンを示し、同港の他の2地点（C-2、C-3）とも類似したパターンだった。また同港に流入する河川のパターンは潤井川田子の浦橋と沼川沼川新橋と同様のパター

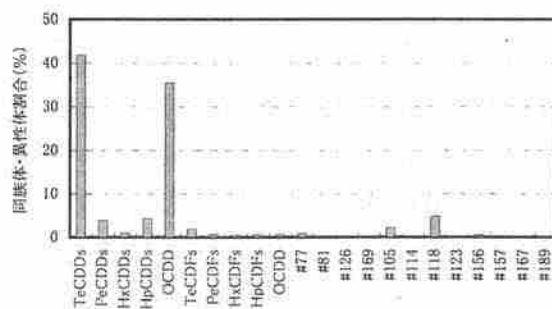


図 15 公共用水域・底質（黒石川黒石橋）

表 4 地下水の測定結果

番号	測定地点	井戸深度	ダイオキシン類		電気伝導率 (μS/cm)	SS (mg/L)
			実測濃度 (pg/L)	毒性等量 (pg-TEQ/L)		
1	春野町 個人井戸	5m	0.71	0.022	164	<1.0
2	水窪町 個人井戸	湧水	0.78	0.022	89	<1.0
3	大東町 事業用井戸	7m	0.60	0.022	400	<1.0
4	掛川市 個人井戸	3m	27	0.029	218	2.2
5	浜岡町 事業用井戸	25m	170	0.069	300	<1.0
6	土肥町総合庁舎	6.3m	2.8	0.024	518	<1.0
7	戸田村 第4水源	57m	1.2	0.026	110	<1.0
8	沼津市 事業用井戸	180m	0.50	0.021	82	<1.0
9	天城湯ヶ島町 個人井戸	5m	0.91	0.022	112	<1.0
10	修善寺町 持田水源	湧水	0.79	0.020	78	<1.0
11	三島市 幸原簡易水道	40m	2.5	0.022	170	<1.0
12	函南町 田代水源	湧水	0.90	0.027	94	<1.0
最大			170	0.069	518	2.2
最小			0.50	0.020	78	<1.0
平均			17	0.027	195	-

ンであるのに対し沼川植田橋では全く異なっていた。さらに潤井川田子の浦橋はPCDDsとPCDFsの各同族体が全般的に含まれており燃焼による影響が推測されたが沼川新橋ではこの傾向は見られなかった。田子の浦港は製紙産業の盛んな地域に面しておりダイオキシン類は紙パルプの塩素漂白工程においても生成する⁴⁾ことがわかっているが、塩素漂白工程によるダイオキシン類はTeCDFs、HxCDFs、OCDFの同族体割合が高いとされている。今回の調査結果では塩素漂白工程に特有なパターンは認められなかった。

志太椋原地域の3地点（黒石川黒石橋、栃山川一色大橋、湯日川岩留橋）はTeCDDsの割合が高く、特に黒石川黒石橋は全地点中唯一OCDDよりもTeCDDsの割合が大きくなり農薬の影響が顕著にうかがえる結果だった。

瀬戸川当目大橋はCo-PCB#77が最も割合が高く、田子の浦港のパターンと類似した傾向で全体的にCo-PCBの割合が高かった。

3 地下水

ダイオキシン類の実測濃度は0.50~170pg/Lの範囲となり、平均は17 pg/Lであった。また、毒性等量では0.020

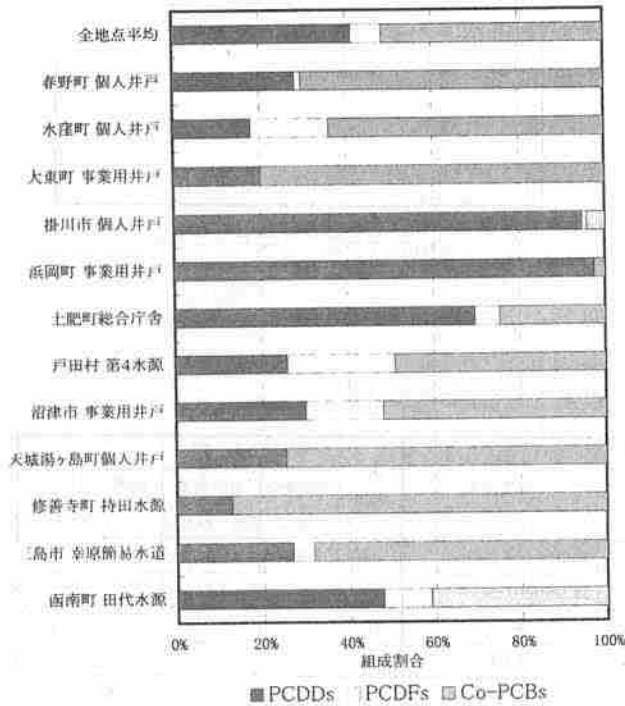


図 16 地下水の実測濃度組成割合

～0.069pg-TEQ/Lの範囲にあり、平均は0.027 pg-TEQ/Lと水質の環境基準値1.0 pg-TEQ/Lを超える地点はなかった。ダイオキシン類測定結果及びその他の項目を表4に示した。浜岡町事業用井戸は実測濃度が他の地点に比べて極端に高く、毒性等量と共に全地点中で最大値であった。

実測濃度の同族体・異性体割合は大別してOCDDが突出して含まれているパターンとCo-PCB#118が最も高く含まれるパターンがあった。図16に各地点と全地点平均の組成割合を示した。前者は環境水によく見られるもので掛川市個人井戸、浜岡町事業用井戸、土肥町総合庁舎の地点で見られた。後者は他の9地点で見られた傾向で全体的にCo-PCBsの割合が高い結果であった。

4 土壌

ダイオキシン類の実測濃度は30～4200pg/gの範囲となり、平均は1069 pg/gであった。また、毒性等量では範囲0.0091～6.7pg-TEQ/g、平均は1.4 pg-TEQ/gとなり土壌の環境基準値1000 pg-TEQ/gを超える地点は無かった。ダイオキシン類測定結果を表5、調査区分別の結果を表6に示した。

発生源周辺と一般環境との比較では実測濃度で発生源周辺が全地点平均値を上回っており、その平均値は一般環境に比べて3.7倍高かった。毒性等量では一般環境と発生源周辺の大きな差は無かった。

発生源周辺と学校、公園との比較では実測濃度で公園が全地点平均を上回り発生源周辺に次いで高い値であった。毒性等量では公園が最も大きな値となり発生源周辺より

表5 土壌の測定結果

番号	測定地点名	実測濃度 (pg/g)	毒性等量 (pg-TEQ/g)
1	駿河台公園	87	0.70
2	東田公園	280	0.90
3	三島市立伊豆佐野保育園	340	0.74
4	白尾山公園	100	0.24
5	伊東市立西小学校	62	0.036
6	島田市立島田第一小学校	320	0.12
7	今井町公園	1700	4.0
8	高山団地第二公園	2800	6.7
9	松原公園	3300	2.8
10	※ 原浜チビッコ広場	4200	5.5
11	※ 惣右エ門ちびっこ広場	3800	1.6
12	※ 明星保育園グランド	1400	1.2
13	藤枝市立青島東小学校	340	0.16
14	※ 築地ふれあい広場	2300	0.94
15	※ 藤枝市立高洲小学校	1500	0.31
16	※ 茶屋河原公園	2300	1.7
17	御殿場市立玉穂第一保育園	380	0.99
18	袋井市立周南中学校	300	0.10
19	天竜市立光明小学校グランド	640	0.15
20	浜北市立浜名小学校	44	0.0091
21	深良グランド	410	0.81
22	湖西運動公園	110	0.44
23	東町公園(遊園地)	3300	5.0
24	小菊荘	940	3.3
25	菊川公園	490	2.4
26	海老塚農業公園	400	0.17
27	豊岡北小学校	58	0.013
28	龍山村立北小学校	55	0.030
29	佐久間町立佐久間小学校	30	0.013
30	水窪中学校グランド	98	0.030

※: 発生源周辺状況把握調査の対象地点

表6 調査区分別の測定結果

	実測濃度(pg/g)		毒性等量(pg-TEQ/g)	
	濃度範囲	平均値	濃度範囲	平均値
一般環境	30 ~ 3300	691	0.0091 ~ 6.7	1.2
発生源周辺	1400 ~ 4200	2583	0.31 ~ 5.5	1.9
学校	30 ~ 640	222	0.0091 ~ 0.99	0.2
公園	87 ~ 3300	1180	0.17 ~ 6.7	2.2
全地点	30 ~ 4200	1069	0.0091 ~ 6.7	1.4

※ 一般環境は発生源周辺以外の全地点が対象で、学校、公園のデータは発生源周辺の地点は除外した。

も高い値となった。学校は実測濃度、毒性等量共に最も低い結果であった。

調査結果から得られたダイオキシン類の同族体・異性体のパターンは、環境調査で最もよく見られるOCDD、Co-PCBs#77, #118, #105が多く含まれるパターンがほとんどであった。特異なパターンを示した小菊荘と駿河台公園の同族体・異性体割合をそれぞれ図17、図18に示した。小菊荘は、TeCDDsが約40%近く含まれるという農薬の影響が示唆されるパターンであった。また駿河台公園は燃焼の痕跡を示すパターンであった。

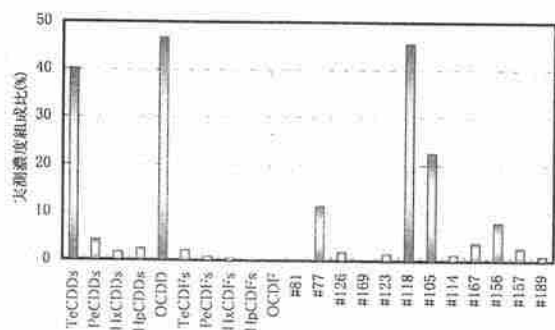


図 17 土壌 (小菊荘)

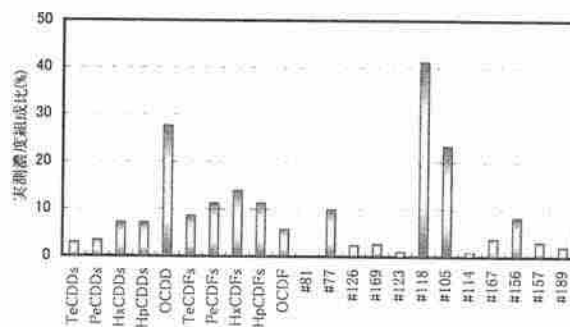


図 18 土壌 (駿河台公園)

まとめ

静岡県内の大気，公共用水域，地下水，土壌についてダイオキシン類の調査を実施したところ，公共用水域の調査において田子の浦港 (C-1) の底質が環境基準値 (150pg-TEQ/g) の 2.8 倍にあたる 420pg-TEQ/g であった。過去に実施した調査 (H12:470pg-TEQ/g, H13:540pg-TEQ/g, H14:380pg-TEQ/g) と比較するとやや減少傾向がうかがえるものの，依然として高いレベルで汚染されている。同港は毎年浚渫が実施されており，汚染範囲を特定する調査も実施済みである。しかしながら汚染が広範囲であり汚染底質を確実に除去する方法が技術的・経済的にも困難を伴うため短期間のうちに環境基準を満たすのは難しいと予想される。今後も引き続き監視を継続するとともに港湾関係者と連携した効果的な対策が必要である。

その他の公共用水域における調査では，環境基準未満の結果についても今之浦川於福橋の水質，沼川植田橋の水質及び底質はともに基準に迫っており降雨時などの濁りが多い条件では基準を超過する可能性がある。

環境大気，地下水，土壌の結果は環境基準に照らしてみると低い検出濃度であり概ね良好であった。

また，土壌の調査で判明した公園の汚染は環境基準に照らして十二分に低い検出値であったが，他の地点と比較すると意外に高いレベルであった。これは本来産業活動とは関連が薄いと考えられていた環境にもダイオキシン類の汚染が広がっていると考えられ，今後もきめの細かい環境モニタリングが必要であることを再認識する結果であった。

文献

- 1) 安原昭夫：ダイオキシン類の生成メカニズム，ぶんせき，512-518 (1998)
- 2) 飯村文成：環境中のダイオキシン類の由来，東京都環境科学研究所第9回公開研究発表会要旨 (平成16年1月)
- 3) 横浜市環境科学研究所「環境ホルモンに関する環境調査報告書」(2003年3月)
- 4) 環境庁ダイオキシン排出抑制対策検討会：ダイオキシン排出抑制対策検討会報告書 (平成9年5月)

まちづくりに役立つにおい・音環境評価手法の開発 (1)

—におい環境—

東部支所 永田嘉七, 竹下昭二

Study on Management Method of Environmental Odor/Sound for Community Design I
- Odor Environment -

Kashichi NAGATA and Shoji TAKESHITA

環境臭気と快適さの関係について行った実態調査の解析により, 生活環境における空気の快適率と住宅周辺で感じられるかおり(良香率)との関係を調べた。結果は, 快適率と良香率の関係が直線的ではなく, 良香率が80%を過ぎるあたりから快適率は急に立ち上がり, 良香率が90%程度で快適率が50%を上回るものとなることがわかった。このことから生活環境においてよい香りがあることが, 空気が快適であると感じるための必要条件であると考えられた。したがって空気が快適であるような生活空間の設計においては, 潤いのある自然豊かな環境が身近にあり, そのなかに調和・融合した形でかおりあふれる臭気環境のあり方を考えていく視点が必要であろうと思われた。

Key words : におい環境, かおり, 癒し
Odor environment, Odor, Healing

はじめに

最近, 「癒し」という言葉が聞かれる。環境政策においても, 従来の公害防止だけでなく, より快適な生活環境を創造するための付加価値的要素が必要であると言われている。

そのような状況の中で, 生活環境内の「臭気」, 「かおり」の問題が快適性因子としてクローズアップされ, さまざまな観点から議論されている。例えば, 最近の調査研究対象として主要な課題を上げるとすれば次のような点に集約される。

- ・都市型臭気の現状と対策
- ・住環境内の臭気発生源の評価と対策
- ・かおりの活用とその効能

以上のどれをとっても, 「快適な臭気環境」を作り出す

ために必要不可欠の課題である。

今ここで「快適な臭気環境」というものを考える時, 果たしてそれはどのようなものであろうか。

環境省は2000年6月におい環境指針¹⁾を作成した。これはより良い生活環境を確保するため, 「臭気環境目標」や「かおり環境目標」を設定し, 香りに気づくことを通して身の回りの不快なにおいの改善をし, 香り環境を創造していこうとする新しい試みである。

また2001年10月, 同省は, 伝えたいこの香り, 残したいこの風景と題して「かおり風景100選」²⁾を選定した。

静岡県では, 2000年度に環境臭気と快適さの実態調査を行い³⁾, その結果を取りまとめたが, それらを解析することにより, においの快適環境を考察する。

調査方法

1 調査期間

2000年6月～2001年3月

2 調査地域

調査対象地域は, 県内の主要幹線道路周辺, 臭気発生

静岡県環境衛生科学研究所東部支所

(〒410-0055, 沼津市高島本町1-3)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene Eastern
Branch Office

(1-3, Takashima-honcho, Numazu, 410-0055, Japan)

があると考えられる工場の多い地域、住宅地域、農業地域及び自然が多く快適な環境と考えられる山間の地域で、延べ18ヶ所である。調査地域を図1に示す。

3 臭気濃度等調査

1) 試料の採取方法

低濃度臭気指数測定法に基づき実施した。空気の採取地点は、地域の臭気を代表すると考えられる場所として、周囲の自動車排ガスや工場排ガスの影響を直接受けにくい大気測定局などを選んだ。

2) 測定方法

低濃度臭気指数測定法によりおこなった。空気を採取した試料採取管から窒素ガスを用いて、200℃で0.1L/分の流速で加熱脱着し、2Lフレックサンプラーに回収した後、三点比較式臭袋法の排出口の測定方法により臭気濃度、臭気指数を測定した。

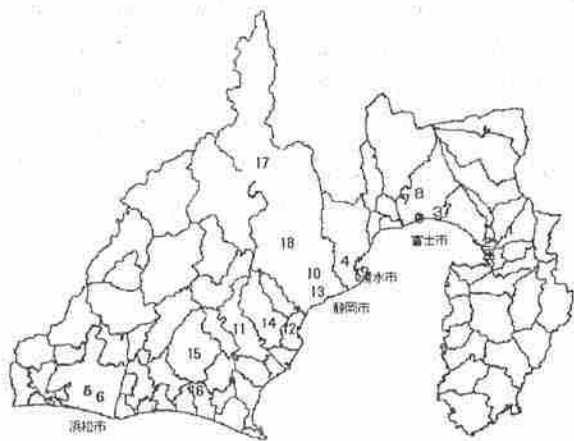


図1 調査地点図

3) アンケート調査の方法

空気の快適さについて住民にアンケート調査を行った。このアンケート調査は、各調査地域で2000年6月から10月までに、1)の採取地点を中心に約100m程度の範囲に居住する住民30名にアンケート調査を直接面接して行った。なお、アンケート調査対象住民の選定は、1)の採取地点との整合性を配慮し、偏りのないようにしたが、山間地においては住居が散在していたため、その範囲を広く取ったところもある。

調査結果及び考察

1 2000年度の調査結果

2000年度の調査により、静岡県の実態は、概ね以下のものであった。

1) 県内の一般環境臭気は、臭気濃度(臭気指数)によると0.3(-4.7)~2.7(4.3)で、国のにおい環境指針に示された地域別の実態調査結果の範囲内であった。なかでも道路

沿道や一部の工業地域で高かった。また、井川などの山間部においても臭気濃度(臭気指数)は観測された。

2) アンケート調査結果によれば、道路沿道や工業地域の大部分が快適率(住宅周辺の空気を快適と感じている人の割合)20~50%、住居地域は60~90%、農業地域、山間地域は90%以上であり、自然の多い地域ほど快適率は高かった。また汚さ率(住宅周辺の空気を汚いと感じている割合)及び被害率(住宅周辺の空気で日常生活に支障のある割合)は概ね快適率の逆であった。

3) アンケート調査から一般環境の臭気に影響を与えているのは、工業地域を除くと自動車排ガスが主と考えられた。

4) アンケート調査と臭気濃度調査より、快適率が50%の臭気濃度(臭気指数)は1.8(2.6)程度の値で、被害率が50%の値とほぼ同様であった。したがって、望ましい臭気レベルは臭気濃度で1.8程度以下と推定された。³⁾

2 快適さと良いにおい(かおり)について

上で得た調査結果の解析を試みる。

アンケート調査の中で快適率と住宅周辺で感じられるよいにおい(香り)との関係を以下の表1に示した。

表1 各調査地点の快適率と住宅周辺で感じられるよい香りとの関係

調査地点	区分	快適率 (%)	感じられるよいにおい(香り)	合計 (良香率)
三島市	道路	30	果実香 1, 花香 3	4 (6%)
国1沿道	沿道			
沼津市	道路	33	なし	0
国1沿道	沿道			
富士市	道路	20	なし	0
県道沿道	沿道			
清水市	道路	27	なし	0
国1沿道	沿道			
浜松市国	道路	43	なし	0
152沿道	沿道			
浜松市	道路	50	なし	0
国1沿道	沿道			
富士市	工業	43	草を刈る 2	2 (4%)
荒田島	地域			
富士市	工業	30	なし	0
依田橋	地域			
富士市	工業	47	なし	0
横割	地域			

清水市 旭町	工業 地域	40	なし	0
島田市 横井	工業 地域	40	なし	0
焼津市 本町	工業 地域	83	なし	0
静岡市 みずほ	住居 地域	63	花香 4	4 (13%)
藤枝市 茶町	住居 地域	93	花香 2, 川のにおい 1	3 (12%)
菊川町 東富田	農業 地域	100	花香 9, 土の匂い 1	10 (45%)
大東町 国浜	農業 地域	87	花香 9, 潮の匂い 1	10 (50%)
静岡市 井川	山間 地域	100	野菜の匂い 2, 果実香 1, 花香 18, 茶の香 3, 樹木の芽の匂い 2, 樹木の匂い 1	27 (87%)
静岡市 玉川	山間 地域	93	果実香 2, 花香 17, 樹木の花の香 1, 畑の匂い 3, 樹木の匂い 2	25 (90%)

注) 合計の (%) は、良香率。これは感じられたすべのにおいのうちでよいにおい(香り)が感じられた割合を示す。

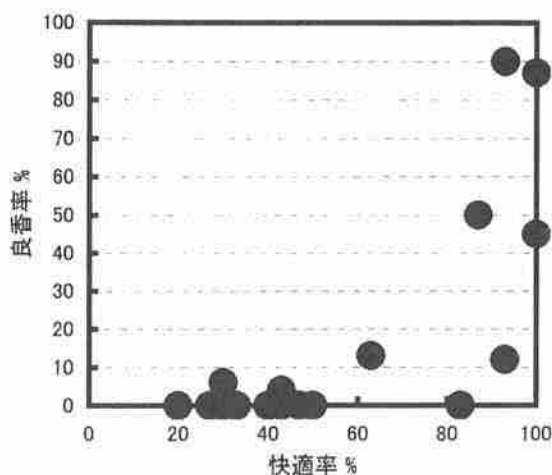


図2 快適率と良香率

この表から快適率が高まると良い香りを感じる人が多く見られることがわかる。そこで快適率と良香率の関係を図2に示す。

この図から快適率と良香率の関係は直線的な関係でな

く、良香率が 80%を過ぎるあたりから急に立ち上がり、良香率が 90%程度で快適率が 50%を上回るものと思われる。このことから良い香りを感じることで、快適さを感じる必要条件であると考えられる。

快適率 50%以上が快適であるとする、住民が快適であると感じているのは、表 1 から山間地域と農業地域及び住居地域である。しかし、住居地域においては、良香率が低い値を示した。今回調査した住居地域では、工場の臭気、自動車の排気ガス、トイレのにおい、どぶのにおい、ペットのにおい、ごみのにおいなどの臭気が感じられていた。これらの臭気を減少させ、各住宅にかおりの良い花木や果樹を植えてよい香りを感じることは、快適さを向上する方策につながると考えられる。

アンケート調査のために訪問した道路沿道や工業地域の住宅の一部において、玄関に入ると外のにおいと異なるにおいを感じた。このにおいは、玄関に特有なにおいであったが、これは主に家庭用芳香剤によるにおいであった。住民は、特に若い世代の住民は、においに鋭敏であって、住居内の環境を快適にしようとする意識が見られた。

まとめ

快適な臭気環境について不快な臭気と心地よい香りの 2 つの観点から整理する。不快な臭気については、従来から保健・衛生的因子として捉えられており、臭気は低減、除去すべきものとしてのマイナス要素である。その意味で当然可能な限り低減除去して不快な臭気が存在しない状態が理想である。しかし無臭がよいわけではない。

心地よい香りの観点からは、最近の室内における芳香剤や香りの積極的な活用に関してそのあり方を考える必要がある。

快適性とは、本来「自然的安らぎと潤いのある状態」をさすと考えられる。そこで香り空調などの香り空間の演出は、「自然的な」居住環境を創造しようとするものと考えられる。1980年代にこれらの香りの積極的な活用が多く試みられたが、21世紀に入った現在では、経済的理由からこのブームはしぼんでしまっている。香り空間の演出は、都市の居住環境における自然の潤いやゆとりの極度の欠乏の裏返しと考えられる。

やはり都市を潤いのある自然のあふれる環境にし、そのなかに調和・融合した形で香りあふれる臭気環境の有り方を考えていく視点が必要であろう。

結論として、においに関する快適な環境を創造するためには、①不快な臭気(悪臭)を減少させる(たとえばその地域の環境臭気を臭気濃度で 1.8 以下にする)、②生活空間により香り例えば植物の香りを増やす、③その香

りの程度は何のにおいか認識できる程度の濃度であることが重要である。

文 献

- 1) 快適なおい環境づくりに向けて-におい環境指針策定の考え方- 環境庁大気保全局 (2000)
- 2) かおり風景 100 選 環境省 (2001)
- 3) 永田嘉七他：環境臭気と快適さの研究-静岡県内のおい環境について-静岡県環境衛生科学研究所報告, 43, 61-66 (2000)

まちづくりに役立つにおい・音環境評価手法の開発(2)

—音環境—

東部支所 竹下昭二, 永田嘉七

Study on Management Method of Environmental Odor/Sound for Community Design II
- Sound Environment -

Shoji TAKESHITA and Kashichi NAGATA

音の印象を評価する理論の導入を行うとともに、幹線道路に面する地域と面しない地域において音の印象に関するアンケート調査を実施し、地域による印象の違いを吟味した。結果は、理論が含む感覚量パラメータの数値が、ある条件の下では実際の調査結果から導かれるものと比較しうる値になることがわかった。また、アンケート調査の結果から、幹線道路に面しない地域では面する地域よりも道路交通音にやや許容的であるが、自然音に対しては幹線道路に面する地域よりもやや非好意的であることがわかった。音から連想する色については、不快な音では黒系統、快い音では黄、緑が多いことがわかった。

Key words : 音環境, うるささ, 癒し

Sound environment, Annoyance, Healing

はじめに

音が何か聴こえてきたとき、人は過去の経験からその音が何に由来するかを判別できる。つまり聴こえてきた音の発生源を判別している。逆に音は発生源が異なり、発生の由来が異なれば音色その他で違いが生じる。人の感覚反応など音の印象を考える上でこの違いは重要と思われる。

騒音では新幹線、道路交通などの発生源により異なった基準が定められている。これは発生源の種類の違いにより事実として住民の反応が異なることが反映されている。このように我々の周囲に存在する音は、その印象からみたとき、音色や時間変化などで特徴付けられるいくつかの音源種類のいずれかに自然に帰属することになる。

したがって、さまざまな音が共存している実際の音環境の印象を調べる場合でも、それぞれの音源に対する印象が重要と考えられる。また、人は自分が全く望んでいない音には拒否的になる傾向があり、自分にとって十分意味のある音には受容的となる傾向がみられることは日常的に経験することである。このようなことから、音環境の印象を研究するうえで、音源に対する認識の違いや馴れの検討が重要であるが、これらの研究は少ない。

本研究では、明らかに騒音と云われている音とそうでない音とを区別し、それらの音に対する人の印象が暗騒音の異なる地域によってどのように異なるかを説明する数理モデルを構築し、これがどのように活用され得るかを、幹線道路に面する地域とそうでない地域におけるアンケート調査結果を用いて定性的に調べた。

また、音から連想する色についても調べ、快適環境への色の寄与を考察した。

静岡県環境衛生科学研究所東部支所

(〒410-0055, 沼津市高島本町 1-3)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene Eastern
Branch Office

(1-3, Takashima-honcho, Numazu, 410-0055, Japan)

理 論

1 音環境空間の構成^{1, 2)}

音に対する人の印象を研究しようとする場合は、この仮想的な空間に写された音の振る舞いを調べることになるが、上で述べたようにこの振る舞いは実際の音世界を反映しているので、音源種類の分類などは実際の音世界の言葉と同じ言葉を使うことが可能と考えられる。

音環境を人が認識する様子を次の様に表現する。いま適当な観測時間 T をとり、 T 内に N 個の音が混在している場合を考える。人は特に音環境を意識していないときは、漠然と平均的様相を感じていると考えられるので、 i 番目の種類の音が聞こえた時間割合を P_i 、その音の時間 T 内でのエネルギー和を Q_i としたとき、人が感覚する音環境（以下、音環境）は $\Sigma (P_i, Q_i)$ で表せる。定義により $\Sigma P_i = 1$ である。

このとき、集合 $\{\sqrt{P_i}\}$ は音源の種類をそれぞれ軸とする実 N 次元空間内の点を表す。ここでは音源種類を人が区別できると考えているので、音源種類を表す軸はそれぞれ直交していると見なしてこの空間をユークリッド型とすれば、集合 $\{\sqrt{P_i}\}$ はその空間内の $N-1$ 次元超球面上の点を表す。また各々の点には音エネルギー ΣQ_i が付随している。こうして音環境 $\Sigma (P_i, Q_i)$ は、音エネルギー ΣQ_i を伴った $N-1$ 次元超球面上の点として表すことができる。

これにしたがえば相異なる音環境の違いは、①超球面上の位置の違い、②音エネルギーの違い、として表すことができ、これによって違いを定量化できる。

2 異なる音環境の比較

簡単のために音源種類が 2（即ち $N=2$ ）とする。上の議論から、このときの音環境は単位円周上の点とそれに付随した音エネルギーで特徴付けられる。二つの音環境 A, B をそれぞれ $\Sigma (P_{A_i}, Q_{A_i}), \Sigma (P_{B_j}, Q_{B_j})$ ($i, j = 1, 2$) とすれば、 $\{P_{A_i}\}$ と $\{P_{B_j}\}$ はそれぞれ円周上の点 A, B に対応し、それぞれに $\Sigma Q_{A_i}, \Sigma Q_{B_j}$ が付随している。このとき音環境 A と B の音源構成の違いを表す指標としては、① AB 間のユークリッド距離、② 円周に沿った AB 間の距離 の 2 種類が考えられ、各々次式で表される。

$$(\text{距離 } AB \text{ ①})^2 = (P_{A1} - P_{B1})^2 + (P_{A2} - P_{B2})^2$$

$$(\text{距離 } AB \text{ ②}) = \theta_{AB}$$

ここで θ_{AB} は A, B を通り円周に沿って測った距離で、 $\angle AOB$ に等しい。

次に、二つの音環境を比較することを考える。まず、音エネルギーと距離の両者を複素平面へ写し $\log Q + i$ 距離 で表す。ここに、 i は虚数単位である。音エネルギーについては音圧レベルの定義と整合性をもたせる

ため常用対数をとった。さらに、 z 変換を行い、

$$\exp(\log Q + i \text{ 距離})$$

とした後、次の Ψ_{AB} により、音環境 A と B の違いを定義する。

$$\Psi_{AB} = \exp(i \text{ 距離 } AB) \cdot \exp(\log Q_A - \log Q_B)$$

ここに、 $Q_A \equiv \Sigma Q_{A_i}, Q_B \equiv \Sigma Q_{B_j}$ である。

3 人が音環境を意識する場合の心理反応

対象音の印象は対象音以外の暗騒音の影響を受けると考えられる。心理反応 Φ について暗騒音の影響を次の様に定義する。

$\Phi = \{(\text{対象音} + \text{暗騒音}) \text{ の印象} \} / \{ \text{暗騒音のみの印象} \}$
いま A, B 2 つの音環境について、 Q_{A1}, Q_{B1} を対象音、 Q_{A2}, Q_{B2} をそれぞれの暗騒音とすると、

$$\Phi_A = \exp(i \text{ ((対象音} + \text{暗騒音) と暗騒音のみとの距離)}) \times \exp(\log Q_A - \log Q_{A2})$$

$$\Phi_B = \exp(i \text{ ((対象音} + \text{暗騒音) と暗騒音のみとの距離)}) \times \exp(\log Q_B - \log Q_{B2})$$

となる。ここで、 $Q_{A1} = Q_{B1} = Q_1, Q_A = Q_1 + Q_{A2}, Q_B = Q_1 + Q_{B2}$ とする。また、暗騒音についてはその種類が A, B で同じ、距離因子も A, B で同じとする。このとき、 A, B の心理反応の違い Ψ_{AB} は次式で表される。

$$\Psi_{AB} \equiv \Phi_A / \Phi_B = \exp(\log Q_A - \log Q_{A2} - (\log Q_B - \log Q_{B2}))$$

ここで Q の値について検討すると、 Q が

$$\log Q_{A2} > \log Q_{B2} > \log Q,$$

$$\log Q > \log Q_{A2} > \log Q_{B2},$$

$$\log Q_{A2} > \log Q > \log Q_{B2}$$

のいずれの場合も $\Psi_{AB} < 1$ となり $\Phi_A < \Phi_B$ という結果を得る。

即ち、このモデルでは対象音の大きさにかかわらず暗騒音の小さいほうが対象音への印象が大きくなる。

この傾向は、道路交通騒音を暗騒音とした航空機騒音への反応の実態調査で、道路交通騒音の異なる地域での結果をまとめて得られたもの (Schultz, 1978) と定性的によく一致することが解っている。この場合は、上のモデルにおける印象 Ψ_{AB} ($\equiv \Phi_A / \Phi_B$) を、騒音に対するうるささ反応と見なすことに相当している。

4 新幹線騒音への住民反応への応用

次に暗騒音の種類と大きさが A, B で同じとし、また、大きさは対象音と比べて充分小さい (音圧レベルで 10 dB 以上の差がある。) とする。対象音の種類は 1 つとする。このとき、2 つの音環境 A, B の比較は、音源種類が両方で同じだから、音エネルギー因子のみの比較とな

り、

$$\Psi_{AB} = e \times p (\log QA - \log QB)$$

を得る。これはまた、次のように変形できる。

$$\begin{aligned}\Psi_{AB} &= e \times p (\log (QA/QB)) \\ &= e \times p (\log (e) \times \ln (QA/QB)) \\ &= (QA/QB)^{\log(e)}\end{aligned}$$

ここで、 e は自然対数の底だから、 $\log(e) \approx 0.43$ を得る。この値は、以前に新幹線騒音への住民反応の解析において我々が得た値に近い。

5 道路交通音と自然音への応用

道路交通音と自然音に対する快、不快など住民反応を調査し、結果を検討した。調査は幹線道路周辺地域で2箇所（沼津市岡一色地先、沼津市東沢田地先）、田畑及び自然が多く快適な環境と思われる住宅地で1箇所（沼津市高砂町地先）において、2002年8月～2003年9月までの間に、アンケート用紙を用いて住人から直接聞き取る方法により実施した。

1箇所あたり20人の住民から聞き取りを行い、合計60人のアンケートを集計した。

集計結果を表1～表4に掲げる。結果の概要を以下にまとめた。

1) 幹線道路に面する地域と面しない地域の音の違い

① 道路交通音の印象の違い

幹線道路に面する地域（以下、地域A）の道路交通音は「大型トラック」が最も多く、次いで「オートバイ」、「乗用車」、「アイドリング」であった。これに対して、道路に面しない地域（以下、地域B）では「オートバイ」が最も多く、次いで「乗用車」、「大型トラック」、「アイドリング」であった。

「大型トラック」、「オートバイ」、「アイドリング」については程度の違いはあるものの、両地域共「不快」と感じていた。「乗用車」は、地域Aでは「不快」、地域Bでは「気にならない」と評価が地域A、Bで異なり、地域差がみられた。回答は地域Aの方が道路交通音の影響を強く受けていることを示していた。

② 道路交通音への許容度合いの違い

地域Aでは、「大型トラック」、「オートバイ」、「アイドリング」は「無いほうが良い」音で、特に「オートバイ」については拒否的傾向が強かった。「乗用車」については「やむを得ない」の評価であった。

地域Bでは「無いほうが良い」は「アイドリング」のみで、それ以外は「やむを得ない」という評価であった。地域Aで拒否的傾向が強かった「オートバイ」も地域Bでは「やむを得ない」評価であった。なかでも乗用車に対しては許容的傾向が強かった。

全体に地域Bの方は道路交通音に対して「やむを得ない」が大きいなど許容的傾向にあり、地域による差がみられた。

③ 自然音等の印象の違い

両地域とも「ある」は「セミ」、「鶯」、「スズメ」が多かった。地域Aでは、以下「カラス」、「古紙回収」、「木葉」、「神輿」、「コオロギ」、「鈴虫」、「蛙」の順であった。地域Bでは、以下「コオロギ」、「古紙」、「カラス」、「神輿」、「木葉」、「鈴虫」、「蛙」であった。両地域とも「蛙」は少なかった。

「鶯」は両地域ともに「快」であった。その他「快」は、地域Aでは「鈴虫」、「コオロギ」、地域Bでは「蛙」であった。それ以外は両地域とも「気にならない」という回答であった。

④ 自然音等への好意度合いの違い

「あったほうが良い」音は、地域Aでは「鶯」、「鈴虫」、「コオロギ」、「蛙」、「神輿」、「木葉」で、地域Bでは「鶯」、「鈴虫」、「コオロギ」、「蛙」、「神輿」であった。「やむを得ない」音は地域Aでは「セミ」、「スズメ」、「古紙」で、地域Bでは「鈴虫」、「セミ」、「カラス」、「古紙」であった。「セミ」、「古紙」は両地域とも「やむを得ない」音であったが、「セミ」については地域Aのほうがやや好意的傾向であった。

地域Aの「カラス」と地域Bの「スズメ」については「無いほうが良い」と「やむを得ない」に評価が分かれた。「スズメ」、「カラス」は程度の違いはあるが、好まれている訳ではないと考えられる。

「鈴虫」は地域Aでは「あったほうが良い」であったのに対して、地域Bでは「あったほうが良い」と「やむを得ない」に評価が分かれ、地域による差がみられた。また、「木葉」が地域Aでは「あったほうが良い」音であったのに対して、地域Bでは「やむを得ない」音でありこれも地域による差がみられた。

2) 現行モデルによる音への反応結果の説明

最初に、道路交通音への拒否的反応道路交通音については、「不快」の割合は各項目とも地域Aの方が地域Bよりも大きかった。更に、「無いほうが良い」という回答も地域Aの方が地域Bよりも大きかった。このように、道路交通音の影響を強く受けている地域Aで、全体として拒否的傾向が強かった。

この場合、現行モデルで考えると、対象音が道路交通音で暗騒音がかなり小さい場合に相当するので、新幹線騒音の場合と同じ説明が可能と考えられる。すなわち、地域Aでは地域Bに比べて対象音としての道路

交通音が当然大きいと思われることから、騒音の大きいところでは人のうるささ反応も大きくなるという現行モデルの結果が適用できる。このように道路交通音に対する拒否的反應については定性的に説明できることがわかった。

次に、自然音に対する拒否的な反應を考察する。この場合、両地域共に「セミ」、「スズメ」、「カラス」、「木

葉」、「古紙」について「不快」の回答があり、その割合は地域Bの方が地域Aをやや上回っていた。また、「無いほうが良い」と「やむを得ない」という否定的な回答を合計すると、その割合は地域Bの方が地域Aを上回っていた。

これは現行モデルで考えると、対象音が同じ大きさの場合には暗騒音の小さい方が対象音の印象が強い、とい

表1 幹線道路に面する地域の音の印象 (%)

音の種類	回答率	「快」	「不快」	気にならない	あった方がよい	ないほうがよい	やむを得ない
「大型トラック」	100	0	83	18	3	50	48
「乗用車」	83	0	64	36	3	45	52
「オートバイ」	98	3	82	15	3	90	8
「アイドリング」	45	0	83	17	0	81	19
「蛙」	10	25	25	50	75	0	25
「鈴虫」	30	75	0	25	82	0	18
「コオロギ」	48	58	0	42	76	6	18
「セミ」	90	19	19	61	41	9	50
「鶯」	80	88	0	13	93	0	7
「スズメ」	75	0	13	87	23	8	69
「カラス」	65	4	50	46	4	48	48
「木葉」	63	40	8	52	55	18	27
「神輿」	58	48	0	52	75	0	25
「古紙」	65	0	8	92	9	5	86

表2 幹線道路に面しない地域の音の印象 (%)

音の種類	有回答	「快」	「不快」	気にならない	あった方がよい	ないほうがよい	やむを得ない
「大型トラック」	70	0	64	36	0	27	73
「乗用車」	80	0	44	56	0	20	80
「オートバイ」	85	0	59	41	0	47	53
「アイドリング」	35	0	57	43	0	57	43
「蛙」	10	50	0	50	100	0	0
「鈴虫」	30	33	0	67	50	0	50
「コオロギ」	60	33	0	67	73	0	27
「セミ」	75	0	20	80	27	7	67
「鶯」	65	85	0	15	92	0	8
「スズメ」	65	15	15	69	20	40	40
「カラス」	55	0	45	55	0	40	60
「木葉」	45	33	11	56	30	20	50
「神輿」	50	30	0	70	70	0	30
「古紙」	60	0	17	83	0	9	91

表3 道路に面する地域の色の回答 (%)

	赤	橙	茶	黄	黄緑	緑	青	藍	紫	黒	灰	白	銀
「大型トラック」	7	3	7	3	0	3	3	0	0	45	28	0	0
「乗用車」	14	0	5	5	0	0	18	0	0	9	50	0	0
「オートバイ」	29	4	0	7	0	0	7	0	0	36	18	0	0
「アイドリング」	0	7	14	0	0	0	7	0	0	29	36	7	0
「蛙」	0	0	0	33	33	0	0	0	0	0	0	33	0
「鈴虫」	14	0	0	0	0	57	14	0	0	0	0	14	0
「コオロギ」	18	0	0	18	18	27	0	0	0	9	0	9	0
「セミ」	11	0	22	15	0	26	15	0	0	4	4	4	0
「鶯」	23	0	0	8	8	38	15	0	0	0	0	8	0
「スズメ」	8	0	29	8	4	25	8	0	0	0	8	4	4
「カラス」	5	5	0	5	5	5	5	0	0	60	5	5	0
「木葉」	0	0	5	0	5	65	15	0	0	5	5	0	0
「神輿」	63	0	0	0	0	16	16	0	0	0	0	5	0
「古紙」	0	0	22	6	0	0	11	0	0	0	39	22	0

表4 道路に面しない地域の色の回答 (%)

	赤	橙	茶	黄	黄緑	緑	青	藍	紫	黒	灰	白	銀	金
「大型トラック」	25	0	8	8	0	0	0	0	8	25	25	0	0	0
「乗用車」	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	50	10	0	0
「オートバイ」	20	10	0	10	0	10	0	0	0	20	20	10	0	0
「アイドリング」	0	0	0	17	0	0	0	0	0	33	33	17	0	0
「蛙」	0	0	0	0	50	50	0	0	0	0	0	0	0	0
「鈴虫」	0	0	0	0	0	0	25	0	25	0	0	0	25	25
「コオロギ」	13	0	13	0	0	25	13	13	0	0	13	13	0	0
「セミ」	22	0	33	22	0	11	11	0	0	0	0	0	0	0
「鶯」	13	0	0	38	0	38	13	0	0	0	0	0	0	0
「スズメ」	0	0	29	29	14	14	0	0	0	0	0	14	0	0
「カラス」	0	14	0	14	0	0	0	0	14	29	14	14	0	0
「木葉」	14	0	0	14	0	57	14	0	0	0	0	0	0	0
「神輿」	33	17	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
「古紙」	0	14	14	14	0	0	0	0	0	0	43	14	0	0

いう場合に相当すると考えられる。この場合は虫の音などが対象音で、道路交通音が暗騒音であると考えられる。このように、虫の音のような自然音に対しても、その否定的な印象については現行モデルで定性的には説明可能と考えられる。

以上のように、不快反応については現行モデルにより少なくとも定性的な説明ができることがわかった。他方、快の反応については不快反応と関連していることから、不快反応の説明ができれば、これも説明できると思われる。

3) 音に対して連想する色の結果

① 道路交通音の色

各音源に対して連想する色は、地域Aでは「大型トラック」と「オートバイ」は黒、「乗用車」と「アイドリング」は灰色が多かった。他方、地域Bでは「大型トラック」は赤、黒、灰色に分かれ、「乗用車」は灰色、「オートバイ」と「アイドリング」は黒と灰色に分かれた。

「乗用車」の灰色は地域A、Bで同じであったが、他は異なっていた。特に、地域Bでは「大型トラック」

と「オートバイ」の黒の割合が地域Aよりも小さく、道路交通音の影響を受ける度合いの違いを反映していると思われた。

回答は排ガスの色から連想したようにも思われるが、好ましくないものを黒系統で表現する傾向が表れているように思われる。

⑥自然音等の色

地域Aでは緑が「鈴虫」、「コオロギ」、「セミ」、「鶯」、「木葉」で多かった。「スズメ」は茶、「カラス」は黒、「古紙」は灰色、「神輿」は赤が多かった。「蛙」は黄、黄緑、白に分かれた。

地域Bでは、「コオロギ」は緑、「セミ」は茶、「カラス」は黒、「木葉」は緑、「神輿」は黄、「古紙」は灰色が多かった。「蛙」は黄緑と緑、「鈴虫」は青と紫、「鶯」は黄と緑、「スズメ」は茶と黄、にそれぞれ分かれた。

物の色に影響されている回答もあるようにも思われるが、道路交通音と同様に好ましくないものを黒系統で表現し、他方、好ましいものを黄、緑、青で表現する傾向があるように思われる。

考 察

今回導いた新幹線騒音のうるささ反応の式における0.43という冪値は、常用対数をZ変換したことによって得られたものであるが、この場合のZ変換は恣意的なものであり、ここで直ちにZ変換それ自体を人の心理反応の構造に結びつけることにはならないと思われる。しかし、冪値が実態調査から導かれた値に近似していたことから、上で導いた理論による表現は、うるささ反応を検討する一つの技術的方法として妥当なものであったと思われる。

道路交通音への住民のうるささ反応が幹線道路に面しない地域では、面する地域よりも許容的だったのは、幹線道路に面しない地域では車両のスピードも抑制されるため音自体がそれ程大きくなりえないと共に、運転者がその地域に居住している場合が多く、住民の側で車両に対して共同体としての仲間意識を持つことも許容的傾向の要因になっていると思われる。繋がり強い地域ではその傾向がより明確に表れるものと思われる。

自然音に対しては、一般によく音という先入観があるが、「カラス」、「スズメ」、「セミ」などで「不快」という拒否的回答があり、自然音が誰にとっても「快」という訳ではないことがわかった。また、「快」の回答が比較的多かった「木葉」でも「不快」の回答があり、幹線道路に面しない地域でやや多かった。「無いほうが良い」と「やむを得ない」を合わせた穏やかな非好意的回答でもこの傾向が見られた。逆に幹線道路に面する地域では小さい地域に比べて、自然音を好ましいとする傾向がやや強かった。暗騒音としての道路交通音の大きさの違いが、自然音への住民の印象に影響しているものと思われる。

好ましくないものについて連想する色は黒が多く、暗闇などが嫌がるものにつながっているものと思われる。また、好ましいものの色については黄、緑が多く、自然界の色によって人は癒されることとつながっているものと思われる。

まとめ

音のうるささ理論の検討を行い、理論が含む感覚量パラメータの数値が、ある条件の下では実際の調査結果から導かれるものと比較しうる値になることがわかった。また幹線道路に面する地域と面しない地域において実施した音の印象に関するアンケート調査の結果から、幹線道路に面しない地域では面する地域よりも道路交通音にやや許容的であるが、自然音に対しては面する地域よりもやや非好意的であることがわかった。音から連想する色については、音の「快」、「不快」によって異なることがわかった。

文 献

- 1) 竹下昭二他：神経細胞空間における音環境の幾何学的構造，静岡県衛生環境センター報告，32，63-67(1989)
- 2) 竹下昭二他：神経回路網による音源空間の構成と異なる音環境の評価，日本音響学会講演論文集，571-572(1990)；脳の神経細胞空間のトポロジーと音環境の主観的評価関数，日本騒音制御工学会技術発表会講演論文集，137-140(1990)

閉鎖性水域における汚濁物質の蓄積解明

— 硝酸性窒素で汚染された水の処理に伴うプランクトン相の回復 に関する研究 (第二報) —

西部支所 中島二夫, 志村真紀, 小原九一

Survey on Contaminant Accumulation in Closed Water Area
— Study on Plankton Restoration by Water Treatment
Plant for Nitrate-Nitrogen Contaminated Pond II —

Tsugio NAKAJIMA, Maki SHIMURA and Kuichi KOHARA

2002年度から、(独)野菜茶業研究所等の3機関が硝酸性窒素で汚染された県内の2つのため池(T池およびK町人工ため池)に、硫黄酸化脱窒細菌を用いた硝酸性窒素処理装置を設置して水質改善を行っている。西部支所は、これらのため池の水質とプランクトンの調査を行なった。T池の処理施設は、高い処理効率を達成して2002年度で試験を完了した。一方、2003年度もK町人工ため池の処理施設を運転した。その結果、この装置は処理槽内のpH、DOの適正化および反応副産物の除去等の改善が必要であることが明らかになった。また、この人工ため池のプランクトンは極めて僅かであった。これは、硝酸および硫酸が高濃度で、さらにニッケル、アルミニウム、銅、亜鉛、カドミウムおよび鉛が含まれているため、これらがプランクトンの生息を阻害していると推定された。なお、この装置は開発途上にあり、高い処理効率の達成と水質の改善を目指して、今後も運転を継続する計画である。

Key words: 硝酸性窒素, ため池, プランクトン, 硫黄酸化脱窒細菌

Nitrate-nitrogen, Pond, Plankton, Thiobacillus denitrificans

はじめに

高濃度の硝酸性窒素に汚染され、魚やプランクトンの生存が困難な県内の2つのため池に、2002年から(独)野菜茶業研究所など3機関が硝酸性窒素処理装置を設置して、水質の改善を実施している。西部支所は、これら2つのため池が魚やプランクトンの生存可能な水質に再生しているかを調査するとともにプランクトンの調査を行い処理機能の確認を行なった。

実験方法

1 硝酸性窒素処理装置の改善

装置入口と出口の硝酸性窒素の濃度を測定し、処理効率を明らかにする。さらに、装置内のpHが硫黄酸化脱窒細菌¹⁾の最適pH7.7~9.2に達しているか及び脱窒反応が進行する低い溶存酸素濃度²⁾のD01.0~2.0mg/l以下であるかを測定する。さらに、処理を阻害する窒素ガス³⁾の蓄積及びアルミニウムやシリカの沈殿物の生成を肉眼により観察して、処理装置改善の資料とする。そのための分析項目および分析方法を表1に示す。

2 プランクトンの生存可能な水質の解明

処理装置を設置したため池の水質が、プランクトン等の生物が生育可能な⁴⁾pH6.5~8.5、硫酸⁵⁾30mg/l以下、

静岡県環境衛生科学研究所 西部支所
(〒430-0915, 静岡県浜松市東田町87)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene
Western Branch Office
(87, Higusitamati, Hamamatsu, 430-0915, Japan)

硝酸性窒素⁶⁾ 10mg/l 以下に達しているかを測定する。また、プランクトンの生存に必要な酸素(DO)、炭素源(HCO₃)等の濃度を測定し、あわせて生存を阻害する以下の金属の濃度について、水生生物への許容限界濃度を設定した水産用水基準⁴⁾のカドミウム 0.5 μg/l 以下、鉛 1 μg/l 以下、ニッケル 40 μg/l 以下、銅 1 μg/l 以下、亜鉛 1 μg/l 以下、アルミニウム 20 μg/l 以下に達しているかを測定する。さらに、処理装置を設置した池のプランクトンの種類と量を測定して処理機能の確認を行なう。また、今年度新たにD町内の森林に囲まれた(非農耕地内の)I池について同様の調査を行って、プランクトンの生存条件について詳細に比較検討する。そのための分析項目および分析方法を表1に示す

表1 分析方法

項目	分析方法
pH	ガラス電極法
EC	電気伝導度計
HCO ₃	硫酸滴定法
DO	ウインクラ-アジ化ナトリウム変法
NO ₃	銅・カドミカラム還元 N-1 ナフチルエチレンジアミン吸光度法
S04	上水試験法 比濁法(塩化バリウム法)
P04	モリブデン青(アスコルビン酸還元)吸光度法
Ca	フレイム原子吸光法
Mg	フレイム原子吸光法
Cd, Pb	電気加熱原子吸光法
Ni, Cu	〃
Zn, Al	〃
水温	水温計
プランクトン	顕微鏡による目視

3 ため池の金属類について

魚やプランクトンの生存に影響を与える¹⁾カドミウム、鉛、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム等の水への溶出について、1998~2000年にK町内12地点の井戸水^{7), 8), 9)}の調査結果及び前年度から行なっているため池の調査結果から、硫酸濃度を説明変数として推定する。さらに、この解析結果をもとにため池の重金属濃度低減化の条件を提案する。

結果および考察

1 硝酸性窒素処理装置の改善

前年度、T池の施設は、処理水量 9 t/日で 60~90%の高い処理効率¹⁰⁾を得たので、2002年度で現地実証試験を完

了した。前年度、pH 4.2~4.9の水を処理して処理効率が 30~50%であったK町人口ため池の処理施設¹⁰⁾について、今年度も引き続き現地実証試験を行なった。

1) 処理による硝酸性窒素濃度の低下及び処理効率

K町人口ため池の装置を用いて 1.5 t/日の処理を行なった。装置の入口(処理前)と出口(処理後)の硝酸性窒素濃度の推移を図1、処理効率の推移を図2にそれぞれ示す。

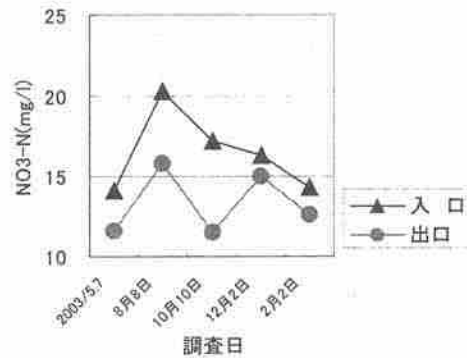


図1 硝酸性窒素処理

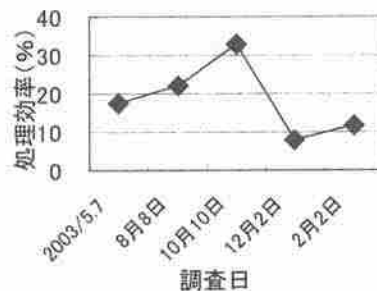


図2 硝酸性窒素の処理効率

今年度、硝酸性窒素は、処理前の濃度 14.1~20.3 mg/l に対し処理後の濃度が 11.5~15.8 mg/l であり、環境基準の 10 mg/l に達しなかった。また、硝酸性窒素の処理効率は 8.0~33.1% であり特に 12月~2月は 8.0~11.8 と低い値であった。

2) pH及び酸素濃度(DO)

前年 10月から、装置入口の pH を改善する目的で、それまで未充填であった装置の第1槽にカキ殻を充填した。装置流入水(入口)、カキ殻処理後及び装置出口の pH 及び酸素濃度の推移をそれぞれ図3、図4に示す。

装置入口(k町人工ため池)では pH 4.24~4.71、カキ殻処理後では pH 4.6~5.05 であり、硫酸酸化脱窒菌の最適 pH 7.7~9.2¹¹⁾に至らなかった。また、装置出口では pH 4.97~6.30 であり、目標¹⁾の pH 6.5~7.5 には至らなかった。また、溶存酸素濃度(DO)は、装置入口で 6.7~

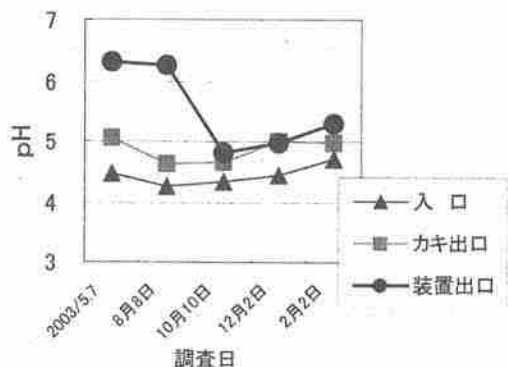


図3 処理によるpHの改善

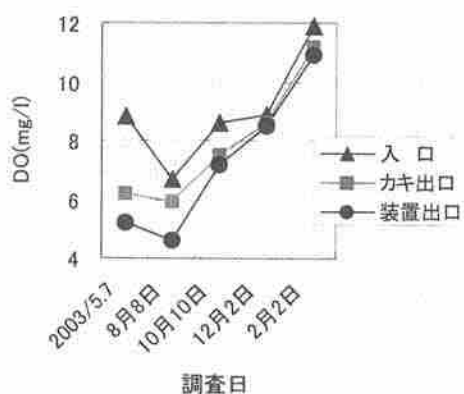


図4 処理に伴うDOの変化

11.9mg/l, カキ殻処理後で 5.9~11.2mg/l, 装置出口で 4.6~10.9mg/l であった。すなわち, 脱窒反応が進行する低い溶存酸素濃度²⁾の DO1.0~2.0mg/l 以下の値に比べて極めて高い値であった。

3) その他

カキ殻を充填した装置の第1槽, S/C材及び硫黄酸化脱窒菌を充填した第2槽と第3槽を目視により点検した。その結果, 反応副産物の窒素ガスの蓄積は認められなかったが, アルミニウムとシリカを主成分とする沈殿物の蓄積が第1槽~3槽全てに認められた。

4) 処理装置改善対策のまとめ

k 町人工貯め池の処理施設が, 高い処理効率を達成するための改善対策について, この処理施設と同様の硫黄酸化脱窒細菌を用いて高い処理効率を達成できたT池の処理装置¹⁰⁾及びオランダの処理プラント^{11), 12)}等と比較検討した。

ア pHの矯正

T池の施設はpH6.6~7.2の流入水を処理して, 60~90%の処理効率を得ており, オランダのプラント^{11), 12)}は, pH6.9~7.4の流入水を処理して常時90%以上の処理効率を得ている。また, 室内試験¹⁾の結果pH7.7~9.2

で処理効率 65.3~76.0%の処理効率の最大値を得ている。これらのことから, 硝酸を窒素に変換する脱窒槽内をpH6.9~9.2に維持することが望まれる。このため, pH矯正の前処理装置の改善が必要であると思われる。

イ 溶存酸素濃度の低減

オランダのプラント^{11), 12)}は, DO 6.0~7.0mg/lの流入水を前処理装置にて DO 1.0~2.0mg/l に下げた後から脱窒槽に導入し, 脱窒槽内では DO <0.3mg/l に維持され, 常時90%以上の処理効率を得ている。このことから, 脱窒槽内のDOを低減するための装置の改善が望まれる。

ウ 反応副産物の窒素ガス及びアルミニウムやシリカを主成分とする沈殿物の除去

反応副産物の窒素ガス除去のため, T池では装置の改善(槽の下部より複数の管により水を導入する)した。また, オランダのプラント^{11), 12)}は窒素ガスを抜くための脱気装置を備えて対応している。また, これまでの現地実証試験¹⁰⁾から, アルミニウムとシリカの沈殿が脱窒反応を阻害することが確認されている。これらのことから, 反応副産物を除去するための装置の改善が望まれる。

以上のことから, 脱窒槽内をpH6.9~9.2に, DO1.0~2.0mg/l以下に保ち, 反応副産物の窒素ガス, アルミニウムやシリカを主成分とする沈殿物を除去できるよう装置の改善が望まれる。

2 プランクトンの生存可能な水質の解明

K町人工ため池, T池, およびD町のI池のプランクトン調査結果を表2および表3に, プランクトンの優先種の合計数を図5に示す。また, プランクトン調査と同時にを行った各池の水質調査結果を表4および表5に示す。

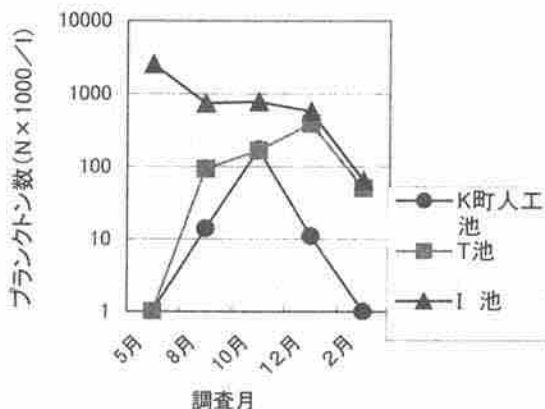


図5 プランクトン数の推移

表2 プランクトンの調査結果

貯め池	調査月	プランクトン名	群体数等 N*1000/l
K町人工貯め池			
2003年	5月	生存確認されず	0
	8月	<i>Mycrocystis aeruginosa</i>	14
	10月	<i>Mycrocystis incerta</i>	11
		<i>Gchroococcus limneticus</i>	116
		<i>Peridinium cinctum</i>	44
	12月	<i>Mycrocystis aeruginosa</i>	11
2004年	2月	生存確認されず	0
T池			
2003年	5月	生存確認されず	0
	8月	<i>Mycrocystis aeruginosa</i>	93
	10月	<i>Mycrocystis aeruginosa</i>	158
		<i>Peridinium cinctum</i>	7
	12月	<i>Mycrocystis aeruginosa</i>	387
2004年	2月	<i>Mycrocystis aeruginosa</i>	50

なお、N/l は 1 l 中に含まれるプランクトンの
群体数や固体数である。

表4 貯め池の水質調査結果

測定項目	pH	DO	HC03	NO3-N	S04	P04-P
		(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
水産用水	6.5	>10		<10		
基準	-8.5					
K町人工池						
最大	4.96	12.2	0.0	20.3	154.0	<0.04
最小	4.18	6.7	0.0	5.7	84.8	<0.04
平均	4.47	9.2	0.0	14.4	124.6	<0.04
T池						
最大	6.90	12.4	15.1	25.7	86.0	<0.04
最小	5.88	4.5	0.4	13.5	40.0	<0.04
平均	6.35	9.4	8.0	19.8	56.0	<0.04
I池						
最大	7.49	12.9	21.4	1.1	8.9	<0.04
最小	6.25	7.2	17.3	0.3	2.2	<0.04
平均	6.85	9.7	19.3	0.7	4.7	<0.04

表3 プランクトンの調査結果

貯め池	調査月	プランクトン名	群体数等 N*1000/l
I池			
2003年	5月	<i>Chroococcus turgidus</i>	1870
		<i>Asterionella Formosa</i>	36
		<i>Staurastrum dorsidentiferum</i>	14
		<i>Chlorella vulgaris</i>	180
		<i>Pinnularia viridis</i>	21
		<i>Microcystis aeruginosa</i>	28
		<i>Stigeoclonium s.p</i>	36
		<i>Dinobryon divergens</i>	266
		<i>Peridinium cinctum</i>	36
		<i>Daphnia longispina</i>	7
		<i>Ceratium hirundinella</i>	14
		<i>Lecane luna</i>	14
8月		<i>Mycrocystis aeruginosa</i>	25
		<i>Stigeoclonium lubricum</i>	504
		<i>Cybella louceolata</i>	7
		<i>Novicula cari</i>	7
		<i>Ceratium hirundinella</i>	7
		<i>Arcella vulgaris</i>	64
		<i>Peridinium</i>	10
		<i>Chydorus sphaericus</i>	7
10月		<i>Mycrocystis aeruginosa</i>	711
		<i>Peridinium cinctum</i>	32
		<i>Arcella vulgaris</i>	23
12月		<i>Mycrocystis aeruginosa</i>	438
		<i>Melosira italica</i>	11
		<i>Asterionella gracillima</i>	4
		<i>Stentor polymorphus</i>	3
		<i>Euglena gracillis</i>	108
2004年	2月	<i>Mycrocystis aeruginosa</i>	30
		<i>Tabellaria fenestrata</i>	4
		<i>Dinobryon sertularia</i>	9
		<i>Diffugia globulosa</i>	4
		<i>Halteria granidinella</i>	14
		<i>Brachionus rubens</i>	3

なお、N/l は 1 l 中に含まれるプランクトンの
群体数や固体数である。

表5 ため池の水質調査結果

測定項目	Cd ($\mu\text{g/l}$)	Pb ($\mu\text{g/l}$)	Ni ($\mu\text{g/l}$)	Cu ($\mu\text{g/l}$)	Zn ($\mu\text{g/l}$)	Al ($\mu\text{g/l}$)
水産用水 基準	<0.5	<1	<40	<1	<1	<20
K町人工池						
最大	0.7	11.0	45.0	5.0	112	12000
最小	0.2	0.5	4.0	1.0	104	7850
平均	0.5	3.9	24.1	3.6	107	10119
T池						
最大	0.2	0.3	4.0	2.0	24	54
最小	0.0	0.0	0.0	0.9	16	2
平均	0.1	0.0	2.1	1.2	21	10
I池						
最大	0.1	2.0	2.0	1.0	40	20
最小	0.0	0.0	0.0	0.5	4	1
平均	0.0	0.5	0.9	0.9	15	9

1) K町人工ため池

5月および2月、プランクトンの生存は確認できなかった。また、8月～12月のプランクトン数は、11～171 ($N \times 1000/l$) であり、D町のI池（森林に囲まれた池）のプランクトン数（ただし：2月を除く）564～2522 ($N \times 1000/l$) に比べ極めて少ない値であった。さらに、出現したプランクトンの種類も1～3種で、植物性および動物性プランクトンを合わせ3～12種出現したD町のI池に比べて少なかった。また、水質についてみると、 HCO_3 は年間を通じて検出されず (0.0mg/l)、同様に $\text{P}_04\text{-P}$ は常に $<0.04\text{mg/l}$ であった。すなわちプランクトンの生存に必要な炭素源 (HCO_3) およびリン ($\text{P}_04\text{-P}$) が著しく不足していた。また、 pH 4.1～4.9で水産用水基準（以下：基準と表示する）の pH 6.5～7.5 に達していなかった。 S_04 は、84.4～154 mg/l であり、プランクトンが生育可能な S_04 30 mg/l 以下を大幅に超えていた。 $\text{NO}_3\text{-N}$ は平均 14.4 mg/l で基準 10 mg/l を超えていた。 Cd は 0.2～0.7 $\mu\text{g/l}$ であり、基準の 0.5 $\mu\text{g/l}$ を超える値も検出された。 Pb は 0.5～11.0 $\mu\text{g/l}$ で基準の 1 $\mu\text{g/l}$ を超える値が検出された。 Cu は 1.0～5.0 $\mu\text{g/l}$ であり、基準の 1 $\mu\text{g/l}$ を常に超えていた。特に Zn は 104～112 $\mu\text{g/l}$ （基準 1 $\mu\text{g/l}$ ）、 Al は 7850～12000 $\mu\text{g/l}$ （基準 20 $\mu\text{g/l}$ ）であり、それぞれ基準を大幅に超えていた。つまり、K町人工貯め池の水は、プランクトンに必要な炭素源およびリンが著しく不足し、 pH が低く、 Cd 、 Pb 、 Cu があり、さらに Al および Zn が極めて高濃度で存在するため、プランクトンの生存を困難に

していると推定された。

2) T池

5月、プランクトンの生存は確認できなかった。8月～2月のプランクトン数は、93～387 ($N \times 1000/l$) であり、D町のI池（森林に囲まれた池）のプランクトン数（ただし：2月を除く）564～2522 ($N \times 1000/l$) に比べ少ない値であった。さらに、出現したプランクトンの種類も1～2種で、優先種の植物性および動物性プランクトンを合わせ3～12種出現したD町のI池に比べて少なかった。

水質についてみると、プランクトンに必要な炭素源 (HCO_3) は 0.4～15.1 mg/l 含まれていたが、リン ($\text{P}_04\text{-P}$) は常に $<0.04\text{mg/l}$ で不足していた。 pH は 5.9～6.9 であり基準の pH 6.5～7.5 に近い値であった。 S_04 は 40.0～86.0 mg/l であり、プランクトンが生育可能な S_04 30 mg/l 以下を常に超えていた。 $\text{NO}_3\text{-N}$ は 13.5～25.7 で基準の 10 mg/l を常に超えていた。 Cd 、 Pb 、 Ni は僅かに検出されたが基準を下回る値であった。 Cu は 0.9～2.0 $\mu\text{g/l}$ （基準 1 $\mu\text{g/l}$ ）、 Al は 2～54 $\mu\text{g/l}$ （20 $\mu\text{g/l}$ ）であり、それぞれ基準を超える値も検出された。 Zn は 16～24 $\mu\text{g/l}$ で基準の 1 $\mu\text{g/l}$ を超えていた。つまり、T池の水はプランクトンに必要な炭素源はあるが、リンが不足している。 pH は、ほぼ基準に近く、 Cd 、 Pb 、 Ni は少ないが、 Cu 、 Al は基準に近い値であった。しかし、 $\text{NO}_3\text{-N}$ と S_04 は常に基準ないしは生息条件を超えていた。このため、限られた種類のプランクトンしか生息できない水質になっていると推定された。

3) I池

I池は、周囲が全て森林であり、農耕地の影響が見られないため池である。調査期間を通じて、プランクトン数は 64～2522 ($N \times 1000/l$) であり、プランクトンの種類も3～12以上の種類がみられ（優先種のみ、表3に示した）、常に動物及び植物プランクトンが生息していた。水質についてみると、 $\text{P}_04\text{-P}$ は常に $<0.04\text{mg/l}$ 以下であったが、 HCO_3 は 17.3～21.4 mg/l であった。すなわち、プランクトンの生育に必要なリンは不足していたが炭素源は満たされていた。 pH は pH 6.3～7.5 であり、基準 pH 6.5～7.5 の範囲内であった。また、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は 0.3～1.1 mg/l 、 S_04 は 2.2～8.9 mg/l であり、いずれも水産用水基準および生息条件を満たす値であった。 Cd 、 Pb 、 Ni 、 Cu 、 Al はいずれも基準値あるいはそれ以下の低い値（表5）であった。しかし、 Zn は 4～40 $\mu\text{g/l}$ で基準の 1 $\mu\text{g/l}$ を超えていた。つまり、I池の水はプランクトンの生育に必要なリンが不足しているが、炭素源があり、 pH は中性付近であり、プランクトンの生育を阻害する金属の Cd 、 Pd 、 Ni 、 Cu および Al が少ない（ Zn は含まれているが）ため、他の2のため池に比較し、プランクトンの生存に適した水質であると推定された。

3 ため池の金属について

1) K町の井戸水の調査結果

1998年～2000年に、国立環境研究所と共同で、k町内12地点の井戸水の調査を行なった。この調査結果^{7),8),9)}から、硫酸濃度(SO4)を説明変数とし、Ni, Al, CuおよびZnの各金属の濃度との直線回帰式を求め、分散分析表を作成して統計的¹⁰⁾に有意義と判定された。その結果を図6および下記に示す。なお、この調査時にはCdおよびPbの分析は行なわなかった。

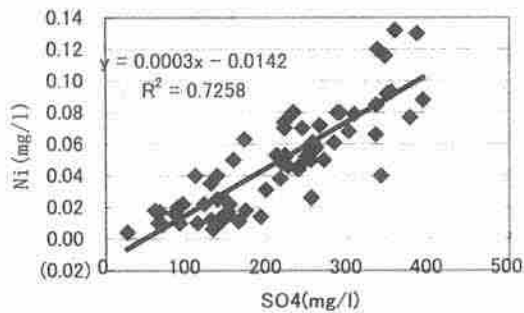


図6 NiとSO4の直線回帰

Al	$Y=0.0722X-3.3901$	$R^2=0.5382$
Cu	$Y=0.00003X+0.006$	$R^2=0.5007$
Zn	$Y=0.0005X-0.0048$	$R^2=0.5616$

2) ため池の調査結果

井戸水の調査結果と同様に、2002年度～2003年度に行なった3つのため池についての解析結果を図7および下記に示す。

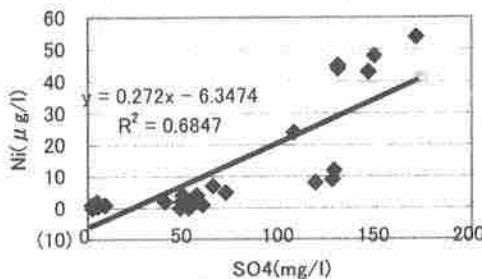


図7 NiとSO4の直線回帰

Al	$Y=80.402X-2037.9$	$R^2=0.6807$
Cu	$Y=0.0261X+0.2709$	$R^2=0.7520$
Zn	$Y=0.7281X-1.2878$	$R^2=0.7855$
Cd	$Y=0.0038X-0.0718$	$R^2=0.6404$
Pb	$Y=0.0244X-0.6653$	$R^2=0.6885$

ただし、R²は寄与率を示す。

3) 金属の水への溶出

これまでに行なった井戸水およびため池の調査は、森林に周囲を囲まれた地点および農耕地に隣接した地点の双方を選定して行なった。いずれの調査結果も森林に囲まれた地点は硝酸性窒素、硫酸、各金属の濃度は低く、これに対し、農耕地に囲まれた地点は、硝酸性窒素、硫酸、各金属の濃度は、高くなる傾向(表4および表5参照)が認められた。また、硫酸濃度を説明変数とし、各金属との単回帰分析が統計的に有意義判定されたことから、Ni, Al, Cu, Zn, CdおよびPb等の金属は、硫酸の濃度が高まるにしたがって、水に溶出する濃度が高まると推定された。すなわち、プランクトンの生存に有害な上記の金属類を低減化するためには、硫酸の濃度を減少させる必要があると思われる。なお、1998年～2000年に、国立環境研究所と共同で行った井戸水の調査^{7),8),9)}から、井戸水に含まれる硝酸および硫酸は、農耕地に施肥された肥料に由来すると推定された。

まとめ

1) 処理装置の改善

T池の硝酸性窒素処理装置は、pHが中性に近いH6.6～7.2の流入水を処理して60～90%の処理効率を達成し、2002年度(前年)で現地実証試験を完了した。一方、前年度pH4.2～4.9の酸性の水を処理したK町人工ため池での処理効率は、30～50%でT池の施設に比べ低い値であったので、現地実証試験を継続した。今年度、新たにpHを中性付近に矯正するためのカキ殻を充填した前処理槽を設置した。しかし、硝酸性窒素の処理効率は、8.0～33.1%であった。このため、処理効率が低い原因を究明して装置の改善点を検討した。まず、前処理装置出口(脱窒槽入口)のpHを現状のpH4.6～5.0からpH6.9～9.2に矯正する事、脱窒槽内の溶存酸素濃度(DO)を現状のDO5.9～11.2mg/lをDO1～2mg/l以下低下させる事および反応副産物の窒素ガスとアルミニウムやシリカの沈殿物を除去する装置を設置する事が必要である。なお、本装置は以上のことを改善して運転を継続する予定である。

2) ため池の水質とプランクトン

ため池のプランクトンおよび水質の調査結果から、高濃度の硝酸および硫酸は、プランクトンの生息を阻害すると推定された。また、Ni, Al, Cu, Zn, Cd, Pb等の金属は、微量であってもプランクトンの生息を阻害すると推定された。

3) ため池の金属

表流水や地下水中の硫酸濃度が高まるにしたがって、土壌および地層に含まれる金属が水の中に溶出される

と推定された。これらのことから、プランクトンの生息を阻害する金属の湖沼への溶出を防ぐには、硫酸を含んだ肥料の農耕地への過剰施肥をなくすことが重要と思われる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、硝酸性窒素処理装置に関する文献を提供していただいた新日鐵化学株式会社宮永俊明氏、独立行政法人野菜茶業研究所松尾喜蔵氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 中島二夫他：閉鎖性水域における汚濁物質の蓄積解明－硝酸性窒素で汚染された水の処理に伴うプランクト相の回復に関する研究－，静岡県環境衛生科学研究所報告，45，92-93 (2002)
- 2) Joel M. Flere and Tian C. Zhang：Nitrate Removal with Sulfur-Limestone Autotrophic Denitrification Processes, J. Environment Engineering, AUGUST, 723 (1999)
- 3) 新日鐵化学株式会社総合研究所他：環境省-平成13年度環境技術開発等推進事業『農業生産に起因する公共水域下での硝酸性窒素汚染地下水，河川及び湖沼の環境回復及び修復技術の開発』H13年度事業進捗報告資料平成14年3月31日 (2002)
- 4) 清水誠他：水産用水基準 (2000年度版)，社) 日本水産資源保護協会，平成12年12月，東京 (2000)
- 5) ウィルバー/長瀬隆子訳：水質汚濁の生物学的研究，221-223，恒星社厚生閣，東京，(1972)
- 6) 水質汚濁に係わる環境基準 (環境庁告示第59号昭和46年12月) (1971)
- 7) 中島二夫他：西部地域 (小笠) の窒素による地下水等汚染調査 (第2報)，静岡県環境衛生科学研究所報告，42，143-146 (1999)
- 8) 中島二夫他：地下水の要監視項目などによる汚染実態の解明，静岡県環境衛生科学研究所報告，43，95-98 (2000)
- 9) 中島二夫他：地下水の要監視項目などによる汚染実態の解明 (第2報)，静岡県環境衛生科学研究所報告，44，101-104 (2001)
- 10) 新日鐵化学株式会社総合研究所他：環境省-平成14年度環境技術開発等推進事業『農業生産に起因する公共水域下での硝酸性窒素汚染地下水，河川及び湖沼の環境回復及び修復技術の開発』H14年度事業進捗報告資料平成15年3月31日 (2003)
- 11) J. P. Van der Hoek et al. : Biological Nitrate Removal from Ground Water by Sulfer /Limestone Denitrification, J. Chem. Technol. Biotechnol. 54(2)197 - 200 (1992)
- 12) J. P. Van der Hoek et al. : Optimization of the Sulfer-limestone filtration process for removal from Groundwater, Aqua, 41, 209-218 (1992)
- 13) 内田治：すぐわかる EXCEL による多変量解析，1~81，東京図書，東京 (1998)

他誌に発表した論文

環境科学部

- 1) Spatial Distributions and Profiles of Atmospheric Aromatic Hydrocarbons in Two Industrial Cities in Japan

Environmental Science & Technology, 38(1)
49-55 (2004)

Takeshi Ohura, Takashi Amagai,
Masahiro Fusaya and Hidetsuru
Matsushita

The spatial distribution and concentration profiles of 39 vapor and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have been investigated in two Japanese industrial cities (Fuji and Shimizu; a summer and winter season in each). The concentrations of particulate PAHs in winter tended to be higher than those in summer, but for vapor PAHs, this was not the case. Significant correlations ($p < 0.01$) were found between most of the PAH concentrations monitored in winter, suggesting the presence of common emission sources. To identify PAH spatial distributions and emission sources in the area, we created contour maps for PAHs monitored; this indicates that the distinctive local distributions correspond to the emission sources. PAH profiles based on benzo[e]pyrene (BeP) concentration, especially for certain relatively heavy molecular weight PAHs, showed differential behaviors among divided areas related to potential regional emission sources such as paper-making plants, power plants, and traffic. We conclude that the origins of atmospheric PAHs in the surveyed areas were dominated by not only traffic but also by stationary emission sources such as paper-making plants and that local distributions were dependent on the local wind direction.

- 2) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Indoor and Outdoor Environments and Factors Affecting Their concentrations

Environmental Science & Technology, 38(1)
77-83 (2004)

Takeshi Ohura, Takashi Amagai, Masahiro

Fusaya and Hidetsuru Matsushita

A highly sensitive analytical method for the simultaneous determination of 39 gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) was used to determine the PAH composition of indoor and outdoor air in Shimizu, Japan. In both indoor and outdoor air, gaseous PAH concentrations were higher in summer than in winter, whereas particulate PAH concentrations were higher in winter than in summer. Correlation analysis indicated that indoor PAH compositions, especially the gaseous PAH composition, differed significantly from outdoor PAH compositions. Gaseous PAH concentrations indoors were significantly affected by insect repellents and heating sources. Particulate PAH concentrations indoors were significantly affected by cigarette smoking, the age and type (wood) of the house, and outdoor PAH concentrations. Inhalation risk associated with carcinogenic PAHs was estimated by using toxic equivalency factors based on the potency of benzo[a]pyrene (BaP). The carcinogenicity of the indoor PAH mixture was dominated by naphthalene followed by BaP and dibenz[a,h]anthracene.

- 3) 離解処理により古紙から発生するビスフェノール A 等の化学物質の分析とエストロゲン活性

渡邊雅之, 深澤 均, 白石不二雄, 白石寛
明, 塩澤竜志, 寺尾良保

環境化学 14(1) 65-71 (2004)

試験用離解機を用いて古紙原料の離解排水を作成し、その BPA 濃度を測定した。8 種類の古紙原料のうち、感熱紙で 440mg/l と高濃度の BPA が検出された。さらに、ワープロ用あるいは FAX 用の 11 種類の感熱紙について検討したところ、1999 年以前に製造された感熱紙の離解排水で 170~460mg/l の BPA が検出された。しかし、それ以降に製造された感熱紙では BPA 濃度が大きく低下することや、顕色剤として BPS あるいは BPS-monoP が検出されることが示された。これらのことから、感熱紙の顕色剤として BPA から他の製品への切り替えが進んでいることが示唆された。また、増感剤として m-テルフェニル、4-ベンジルピフェニル、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン及びベンジル 2-ナフチルエーテルも検出された。

感熱紙に含まれる可能性のある物質について酵母ツーハイブリッド・アッセイ法によるエストロゲン・アゴニ

スト試験を行ったところ、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルとトリフェニルメタンにBPAより強い活性が認められた。

レジオネラ・プロジェクト

- 1) Prevalence of Pandemic Thermostable Direct Hemolysin-Producing *Vibrio parahaemolyticus* O3:K6 in Seafood and the Coastal Environment in Japan
Applied and Environmental Microbiology, 69(7) 3883-3891 (2003)

Yukiko Hara-Kudo, Kanji Sugiyama, Mitsuaki Nishibuchi, Jun Yatsuyanagi, Yoshimitsu Ohtomo, Akinobu Saito, Tokuhiko Nishina, Hirotaka Konuma, Michiko Miyahara and Susumu Kumagai

Although thermostable direct hemolysin (TDH)-producing *Vibrio parahaemolyticus* has caused many infections in Asian countries, the United States, and other countries, it has been difficult to detect the same pathogen in seafoods and other environmental samples. In this study, we detected and enumerated *tdh* gene-positive *V. parahaemolyticus* in Japanese seafoods with a *tdh*-specific PCR method, a chromogenic agar medium, and a most-probable-number method. TDH-producing strains of *V. parahaemolyticus* were isolated from 11 of 33 *tdh*-positive samples (short-necked clam, hen clam, and rock oyster). TDH-producing strains of *V. parahaemolyticus* were also isolated from the sediments of rivers near the coast in Japan. Representative strains of the seafood and sediment isolates were examined for the O:K serovar and by the PCR method specific to the pandemic clone and arbitrarily primed PCR and pulsed-field gel electrophoresis techniques. The results indicated that most O3:K6 *tdh*-positive strains belonged to the pandemic O3:K6 clone and suggested that serovariation took place in the Japanese environment.

微生物部

- 1) ヒト、イヌ、ネコおよび野鳥におけるカンピロバクター保有状況ならびにカンピロバクター分離法の検討
川森文彦, 有田世乃, 増田高志, 秋山真人
静岡県獣医師会会報 27 72-75 (2003)
2001年5~12月の間に採取された腸炎患者、イヌ、ネコ、ドバトおよび野生カモの糞便あるいは直腸スワブ、

合計426検体についてカンピロバクターを中心とした保有状況を調査したところ、*Campylobacter jejuni* (9.6%)、*C. coli* (2.8%)、*C. upsaliensis* (15.7%)、*C. helveticus* (0.7%) および *Helicobacter* 属菌 (2.6%) の5菌種が分離された。CCDA培地、CAT培地およびFilter法による分離状況を比較したところ、Filter法がカンピロバクターおよびヘリコバクターの多くの種類を最も効率良く分離できることが解明された。

- 2) *Campylobacter jejuni* contamination on broiler carcasses of *C. jejuni*-negative flocks during processing in a Japanese slaughterhouse
International Journal of Food Microbiology 84 105-109 (2003)

Norinaga Miwa, Yoichi Takegahara, Katsuya Terai, Hideo Kato and Tsuneo Takeuchi

At a slaughterhouse, we determined the *Campylobacter jejuni* status of each broiler flock coming from different farms by culturing cecal contents of representative birds, and examined the prevalence of *C. jejuni* on carcasses during processing. Then, *C. jejuni* isolates from the carcasses were typed with RAPD PCR and compared with those from the cecal contents of a *C. jejuni*-positive flock. *C. jejuni* was not isolated from the carcasses of *C. jejuni*-negative flocks processed before the *C. jejuni*-positive flock, and *C. jejuni* was isolated from the carcasses of *C. jejuni*-negative flocks processed after the *C. jejuni*-positive flock. RAPD PCR type of the isolates from the carcasses of *C. jejuni*-negative flocks was the same as those from the cecal contents of the previously processed *C. jejuni*-positive flock. Our results suggest that the carcasses of the *C. jejuni*-negative flocks were contaminated with *C. jejuni* strains originating from the intestines of the previously processed *C. jejuni*-positive flock.

- 3) 人および鶏肉由来 *Campylobacter jejuni* HS:2 および HS:19 血清型株の PCR-RFLP 法による遺伝子解析
三澤尚明, 近藤房生, 後藤公吉, 斎藤志保子, 川森文彦, 小野一晃, 重茂克彦, 品川邦汎
日本獣医師会雑誌 56 471-475 (2003)

国内産の市販鶏肉より分離された *C. jejuni* の HS 血清型を調べたところ、ギランバレー症候群 (GBS) 患者から分離報告のある血清型 HS:2 と HS:19 を検出した。両血清型の鶏肉由来株と GBS 患者を含む人由来株の関連性を調

べるため、鞭毛蛋白をコードする *flaA* 遺伝子および糖合成関連遺伝子である *wlaF*, *wlaK*, *wlaL* の PCR-RFLP 解析を行い、バンドパターンの違いを基に樹形図を作成した。樹形図は2つの主クラスターに分けられ、各クラスターはそれぞれの血清型株で構成された。HS:19 株は由来にかかわらず類似した切断パターンを示した。これに対して HS:2 株は4つのサブクラスに分かれ、供試した鶏肉由来11株のうち1株が GBS 患者由来株と一致した切断パターンを示しただけで、その他の鶏肉由来株と人由来株とはそれぞれ異なるクラスターを構成した。

4) Evaluation of MPN Method Combined with PCR Procedure for Detection and Enumeration of *Vibrio parahaemolyticus* in Seafood

Journal of the Food Hygienics Society of Japan
44 289-293 (2003)

Norinaga Miwa, Tomohiro Nishio, Yono Arita, Fumihiko Kawamori, Takashi Masuda and Masato Akiyama

Vibrio parahaemolyticus densities in spiked and naturally contaminated seafood samples were enumerated by the MPN method combined with a PCR procedure (MPN-PCR method) targeting the species-specific thermolabile hemolysin gene (*tlh*), and by the MPN method using subcultivation of alkaline-peptone-water (APW) enrichment culture on thiosulfate-citrate-bile-sucrose (TCBS) agar (MPN-TCBS method). In the samples spiked with both *V. parahaemolyticus* and *V. alginolyticus*, the numbers of *V. parahaemolyticus* enumerated by the MPN-PCR method were similar to, or higher than the numbers of spiked cells, whereas those enumerated by the MPN-TCBS method were below the numbers of spiked cells. In naturally contaminated seafood samples, the numbers of *V. parahaemolyticus* enumerated by the MPN-PCR method were higher than those by the MPN-TCBS method. In the case of the MPN-TCBS method, isolation of *V. parahaemolyticus* from some APW cultures was difficult because of the overgrowth of many colonies other than *V. parahaemolyticus* (e.g., *V. alginolyticus*) on TCBS agar. In contrast, the PCR technique could detect *tlh* from APW culture without isolation of *V. parahaemolyticus*, so the possibility of failing to obtain a positive result in APW culture by the MPN-PCR method was considered to be lower than that by the MPN-TCBS method. Furthermore,

utilization of the PCR technique reduces the time and labor required for the biochemical identification tests used in the MPN-TCBS method. For the detection and enumeration of *V. parahaemolyticus* in seafood, especially for samples that show many colonies other than *V. parahaemolyticus* on TCBS agar, the MPN-PCR method may be more convenient and reliable than the MPN-TCBS method.

5) RAPD PCR type of *Campylobacter* isolates from cecum contents of broiler chickens

Japanese Journal of Food Microbiology 20
211-215 (2003)

Norinaga Miwa, Yoichi Takegahara, Katsuya Terai, Hideo Kato, Tsuneo Takeuchi

We have typed *Campylobacter* isolates by the RAPD PCR from the cecum contents of broiler chickens obtained at a slaughterhouse in Shizuoka prefecture. *Campylobacter* was isolated from 91 (56.9%) out of 160 birds, and the incidence of *Campylobacter* positive flocks was five out of eight flocks. Of the five *Campylobacter* positive flocks, three flocks possessed multiple RAPD types of *Campylobacter*, and two flocks possessed single RAPD type of *Campylobacter*. In the flocks that multiple types of *Campylobacter* were obtained, all the birds were *Campylobacter* positive and multiple RAPD types of *Campylobacter* were isolated from same broiler sample. In these flocks, multiple times of *Campylobacter* contamination may have occurred on farms. On the other hand, three *Campylobacter* negative flocks were considered to have had no *Campylobacter* contaminations on farms. The differences in *Campylobacter* colonization of the flocks in this study may, at least in part, reflect the differences in the hygiene measures of the broiler houses in which these birds are grown.

6) Norovirus 感染により排泄されるウイルス量について

杉枝正明, 新川奈津美, 大瀬戸光明, 徳竹由美,
山口 卓, 秋山美穂, 西尾 治

臨床とウイルス 32(2) 50-58 (2004)

1999年12月~2002年12月の間に静岡, 鹿児島および長野県下で Norovirus (NV) 感染の集団発生が確認された18事例(食中毒, 非食中毒)における患者糞便, 吐

物、調理従事者糞便に含まれる NV ウイルス量をリアルタイム PCR 法で定量した。また、一集団発生事例における感染者と血液型の関係について調査した。発病初期に採取された糞便中の NV 量は殆ど 1.0^8 copies/g 以上であり、遺伝子型による排泄量の違いはみられなかった。吐物中のウイルス量は $1.3 \times 10^3 \sim 1.7 \times 10^7$ copies/g の範囲であった。また、食中毒事例の原因施設と断定された調理従事者のうち、原因食材の喫食が不明な非発症者において、糞便へのウイルス排泄が 2 週間程度認められた。また、NV の Lordsdale/93/UK 類似株による食中毒の発症者 215 名中 121 名の血液型について調査したところ、特定の血液型と NV の感染発症との間に有意な差は認められなかった。

7) HCV 抗体保有者から HCV RNA の検出および型別による疫学的解析

稲吉恵

財団法人 大同生命事業団 第 9 回地域保健福祉研究助成報告集 200-205 (2003)

C 型肝炎の特徴として、感染者は 40 歳以上に多いといわれている。今回の調査でも HCV 感染の約半数は 60 歳以上であり、特に 70 歳以上では検査を行った 3 割以上に感染者がみられ、高年齢層に感染率が高く、若い年齢層で低い値を示した。性別による比較では感染者は比較的男性に多く、感染既往者は女性に多かった。また、HCV 感染者の遺伝子型別では、国内で報告されている 1b 型が約 70%、2a 型が約 15%、2b 型が約 5%、また、抗体保有者の 3 割程度が感染既往であり、それぞれ全国的な傾向と一致していた。

大気水質部

1) GC-MS によるノニルフェノールの分析法における試料精製の検討

岡崎幸司

用水と廃水 45(12) 59-64 (2003)

県内の環境水中のノニルフェノール(NP)を測定するため、その分析法を検討したが、参考とすべき分析法では、シリカゲルカラム溶出溶媒にジクロロメタン(DCM)を使用していた。DCM は、揮発性有機塩素系化合物の一つであり、地下水や土壤汚染の原因物質であることから、その使用は極力避ける必要がある。そこで、DCM に替えてアセトンを用いた分析法を検討したところ、良好な結果を得た。なお、NP の GC-MS クロマトグラム上のプラスとなる妨害ピークを除去するため、市販品の 5% 含水シリカゲルは、あらかじめシリカゲルカラム溶出溶媒で洗浄しておく必要があることがわかった。

学会・研究会の報告

環境科学部

- 1) 静岡市環境大気における粒径別粒子濃度空間分布の年間変動
大浦健, 野田高広, 雨谷敬史, 房家正博,
松下秀鶴
第 12 回環境化学討論会 2003.6.25 (新潟)
- 2) ビスフェノール A のハロゲン置換によるエストロゲン活性強度の変化
深澤均, 渡邊雅之, 白石不二雄, 白石寛明,
寺尾良保
第 12 回環境化学討論会 2003.6.25~27 (新潟)
- 3) 古紙再生工程排水中のビスフェノール A の発生に関する調査
渡邊雅之, 深澤均, 寺尾良保
第 12 回環境化学討論会 2003.6.25~27 (新潟)
- 4) アルデヒド類のパッシブサンプリングとその測定方法の検討
房家正博, 大浦健, 雨谷敬史, 松下秀鶴
第 44 回大気環境学会 2003.9.24 (京都)
- 5) 静岡県静岡市における大気汚染実態調査結果 (その 1) 浮遊粒子状物質とモニタリング地点の検討
大浦健, 雨谷敬史, 房家正博, 松下秀鶴
第 44 回大気環境学会 2003.9.26 (京都)
- 6) 静岡県静岡市における大気汚染実態調査結果 (その 2) 多環芳香族炭化水素類
久米一成, 大浦健, 雨谷敬史, 房家正博,
松下秀鶴
第 44 回大気環境学会 2003.9.26 (京都)
- 7) 静岡県静岡市における大気汚染実態調査結果 (その 3) ベンゼン及びその誘導体と揮発性有機ハロゲン化合物
雨谷敬史, 大浦健, 房家正博, 松下秀鶴
第 44 回大気環境学会 2003.9.26 (京都)
- 8) 静岡県静岡市における大気汚染実態調査結果 (その 4) アルデヒド
青木睦実, 房家正博, 大浦健, 雨谷敬史,
松下秀鶴
- 第 44 回大気環境学会 2003.9.26 (京都)
- 9) アルデヒド類のパッシブサンプリング—高感度分析手法の開発
鈴木守正, 房家正博, 大浦健, 雨谷敬史,
松下秀鶴
平成 15 年度室内環境学会研究発表会
2003.12.18~19 (東京)
- 10) PM2.5 静音個人サンプラーの開発とその室内外汚染や個人曝露調査への適用
松下秀鶴, 房家正博, 雨谷敬史, 大浦健,
小野光広ほか
平成 15 年度室内環境学会研究発表会
2003.12.19 (東京)
- 11) PM2.5 ならびに多環芳香族炭化水素の個人曝露量及び室内外濃度調査結果 (2002 年 静岡 その 1)
大浦健, 雨谷敬史, 杉山智彦, 房家正博,
松下秀鶴
平成 15 年度室内環境学会研究発表会
2003.12.19 (東京)
- 12) ベンゼン及びその誘導体の個人曝露量及び室内外濃度調査結果 (2002 年 静岡 その 2)
雨谷敬史, 大浦健, 杉山智彦, 房家正博,
松下秀鶴
平成 15 年度室内環境学会研究発表会
2003.12.19 (東京)
- 13) アルデヒド・ケトンの個人曝露量及び室内外濃度調査結果 (2002 年 静岡 その 3)
青木睦実, 大浦健, 雨谷敬史, 杉山智彦,
房家正博, 松下秀鶴
平成 15 年度室内環境学会研究発表会
2003.12.19 (東京)
- 14) 揮発性有機ハロゲン化合物の個人曝露量及び室内外濃度調査結果 (2002 年 静岡 その 4)
大浦健, 雨谷敬史, 杉山智彦, 房家正博,
松下秀鶴
平成 15 年度室内環境学会研究発表会
2003.12.19 (東京)

15) 静岡における室内環境測定結果

房家正博

第7回しずおか環境交流集会 2003.12.8 (静岡)

16) HPLC への試料の大量導入法

房家正博

平成 15 年度東海地区公害試験研究機関会議化学物質分科会 2004.01.27 (各務原)

レジオネラ・プロジェクト

1) 魚介類及び環境における *Vibrio vulnificus* の定量的な解析に関する研究

小坂健, 田村和満, 杉山寛治 他

第 77 回日本感染症学会総会 2003. 4. 18 (福岡)

2) 国内産魚介類からの TDH 産生性腸炎ピブリオの検出と分離菌株の解析

工藤由起子, 宮原美知子, 小沼博隆, 杉山寛治 他

第 85 回日本食品衛生学会 2003. 5. 14 (東京)

3) 循環式浴槽浄化システム実証試験装置を用いた自然汚染条件下での菌の分離

大畑 克彦, 鈴木光彰, 杉山寛治, 秋山真人, 下川原理江子, 泉山信司, 八木田健司, 遠藤卓郎, 江塚安伸, 曾布川尚民

日本防菌防黴学会第 30 回年次大会
2003. 5. 14 (大阪)

4) レジオネラ・シンポジウム 環境からの菌の分離

杉山 寛治, 大畑 克彦, 鈴木光彰

衛生微生物技術協議会第 24 回研究会
2003. 7. 11 (福岡)

5) PCR を用いた環境水中におけるレジオネラ属菌の高感度検出

岡知宏, 戸笈修, 杉山寛治

第 86 回日本細菌学会関東支部会
2003. 10. 31 (横浜)

6) 実証試験用循環式浴槽水浄化装置を用いた濾過器内次亜塩素逆洗浄によるレジオネラ除菌効果

大畑 克彦, 鈴木光彰, 杉山寛治, 倉重英明, 下川原理江子, 泉山信司, 八木田健司, 遠藤卓郎, 江塚安伸, 曾布川尚民

第 40 回静岡県公衆衛生研究会

2004. 2. 10 (静岡)

7) モデル浴槽での光触媒殺菌及び銀イオン殺菌等の効果

鈴木光彰, 杉山寛治, 大畑 克彦

第 40 回静岡県公衆衛生研究会
2004. 2. 10 (静岡)

8) 循環式浴槽水浄化装置を用いた濾過器内次亜塩素逆洗浄によるレジオネラ除菌効果

大畑 克彦, 鈴木光彰, 杉山寛治, 倉重英明, 下川原理江子, 泉山信司, 八木田健司, 遠藤卓郎

第 16 回地研全国協議会関東甲信静支部細菌研究部会総会 2004. 2. 20 (山梨)

微生物部

1) 富士山麓のマダニ媒介性 Ehrlichia sp. について

稲吉恵, 川森文彦, 内藤博敬, 大橋典男

第 76 回日本細菌学会総会 2003. 4. 1 (熊本)

2) Norovirus 感染により排泄されるウイルス量について

杉枝正明, 新川奈緒美, 大瀬戸光明, 徳竹由美, 山口卓, 秋山美穂, 西尾治

第 44 回日本臨床ウイルス学会
2003. 6. 25 (鹿児島)

3) 迅速検査キット「シングルパスカンピロバクター」を用いた鶏糞便からのカンピロバクター直接検出の試み

川森文彦, 有田世乃, 三輪憲永, 増田高志

日本獣医公衆衛生学会 (中部) 2003. 8. 9 (金沢)

4) 輸入生鮮魚介類におけるウイルス汚染状況について

杉枝正明, 三輪好伸, 稲吉恵, 佐原啓二, 倉重英明, 秋山美穂, 西尾治

第 18 回関東甲信静支部ウイルス研究会
2003. 9. 25 (千葉)

5) 鶏肉などの食品におけるカンピロバクター汚染状況

川森文彦, 柏木美智子, 佐野世乃, 西尾智裕, 三輪憲永, 増田高志, 倉重英明

第 24 回日本食品微生物学会 2003. 10. 2 (岡山)

- 6) 静岡県で非流行期に分離されたインフルエンザウイルスと次期流行期に分離されたウイルスの解析
佐原啓二, 稲吉恵, 三輪好伸, 杉枝正明,
倉重英明, 中島節子
第5回インフルエンザ制圧国際会議
2003.10.7 (沖縄)
- 7) 輸入生鮮魚介類におけるウイルスの汚染状況
杉枝正明, 古屋由美子, 大瀬戸光明, 藤本嗣人,
新川奈緒美, 田中俊光, 山口卓, 長谷川斐子,
西尾治
第51回日本ウイルス学会 2003.10.27 (京都)
- 8) MPN-PCR法による腸炎ピブリオ菌数測定
三輪憲永, 西尾智裕, 有田世乃, 川森文彦,
柏木美智子, 増田高志, 秋山真人, 倉重英明
日本食品衛生学会第86回学術講演会
2003.10.30 (盛岡)
- 9) 2003年に静岡県内で発生した Salmonella
Enteritidis による食中毒事件の疫学的検討
柏木美智子, 増田高志, 佐野世乃, 川森文彦,
三輪憲永, 倉重英明
第40回静岡県公衆衛生研究会
2004.2.10 (静岡)
- 10) 組換え DNA 技術応用食品を対象とした収去検査成績
の解析
川森文彦, 柏木美智子, 佐野世乃, 三輪憲永,
増田高志, 倉重英明
第40回静岡県公衆衛生研究会
2004.2.10 (静岡)
- 11) 静岡県で分離された A 型インフルエンザウイルスの
ノイラミダーゼ (NA) 亜型の型別
佐原啓二, 稲吉恵, 三輪好伸, 杉枝正明,
倉重英明
第40回静岡県公衆衛生研究会
2004.2.10 (静岡)
- 12) HIV 感染者の抗原・抗体検査および遺伝子検査結
果の解析
稲吉恵, 佐原啓二, 三輪好伸, 杉枝正明,
倉重英明
第40回静岡県公衆衛生研究会
2004.2.10 (静岡)
- 13) 2003年に静岡県内で発生した Salmonella
Enteritidis による食中毒事件の疫学的解析
柏木美智子, 増田高志, 佐野世乃, 川森文彦,
三輪憲永, 倉重英明
第16回地研関東甲信静細菌研究部会
2004.2.19 (山梨)
- 医薬品生活部**
- 1) 漢方エキス製剤におけるエキス含量試験法の問題点
小和田和宏, 栗田浩幸, 植田敦子, 越智壽美子,
藤原厚子, 浮島美之
第36回日本薬剤師会学術大会 2003.10.13 (福岡)
- 2) 静岡県におけるファルマバレー構想と環境衛生科学
研究所の役割
渡邊正幸, 小和田和宏, 栗田浩幸, 上村慎子,
植田敦子, 藤原厚子, 浅水祐子, 浮島美之
第40回全国薬事指導協議会総会
2003.10.31 (櫃原)
- 3) 医薬品等の規格及び試験法に関する問題事例
小和田和宏, 栗田浩幸, 植田敦子, 藤原厚子,
越智壽美子, 上村慎子, 浅水祐子, 渡邊正幸,
浮島美之
第40回全国薬事指導協議会総会
2003.10.31 (櫃原)
- 4) 院内製剤の品質確保に関する研究 (Ⅲ) - β -カロチ
ン散の安定性評価 -
上村慎子, 植田敦子, 栗田浩幸, 小和田和宏,
藤原厚子, 越智壽美子, 浮島美之, 渡邊恵子,
大石結花, 浅倉侯子, 見崎芳枝
第40回全国衛生化学技術協議会年会
2003.11.14 (和歌山)
- 5) 院内製剤の品質確保に関する研究 (Ⅳ) - 混合輸液
製剤の安定性評価 -
栗田浩幸, 植田敦子, 小和田和宏, 越智壽美子,
藤原厚子, 浮島美之, 渡邊恵子, 大石結花,
見崎芳枝
第40回全国衛生化学技術協議会年会
2003.11.14 (和歌山)
- 6) スキップ試験/定期的試験等の導入に関する研究 -
県内医薬品製造所に対するアンケート調査結果 -
小和田和宏, 栗田浩幸, 植田敦子, 上村慎子,

- 藤原厚子, 渡邊正幸, 浮島美之
第40回全国衛生化学技術協議会年会
2003.11.14 (和歌山)
- 7) 固形製剤の品質の問題点について—溶出試験結果からの問題点—
小和田和宏
第40回全国衛生化学技術協議会年会・自由集会
2003.11.14 (和歌山)
- 8) 院内製剤の品質確保に関する研究—散剤及び注射製剤の安定性について—
栗田浩幸, 植田敦子, 小和田和宏, 藤原厚子,
越智壽美子, 浮島美之, 渡邊恵子, 大石結花,
浅倉侯子, 見崎芳枝
第36回東海薬剤師学術大会 2003.12.7 (伊勢)
- 9) 収去試験、知事承認審査における規格および試験方法の問題事例
小和田和宏, 栗田浩幸, 植田敦子, 上村慎子,
渡邊正幸, 浅水祐子, 藤原厚子, 浮島美之
第40回静岡県公衆衛生研究会 2004.2.10 (静岡)
- 10) スキップ試験導入のための根拠作成事例
小和田和宏, 栗田浩幸, 上村慎子, 渡邊正幸,
藤原厚子, 浮島美之
第40回静岡県公衆衛生研究会 2004.2.10 (静岡)
- 11) 院内製剤の品質確保に関する研究—ウリナスタチン坐剤についての検討—
上村慎子, 植田敦子, 栗田浩幸, 小和田和宏,
渡邊正幸, 藤原厚子, 浅水祐子, 浮島美之,
柏木美智子, 三輪憲永, 南智, 渡邊恵子,
大石結花, 鍋田いづみ, 浅倉侯子, 見崎芳枝
第40回静岡県公衆衛生研究会 2004.2.10 (静岡)
- 12) 農産食品中の残留農薬分析への取り組み状況について
高橋真, 寺沢真木子, 山下敬子, 渡邊正幸,
浮島美之
第40回静岡県公衆衛生研究会 2004.2.10 (静岡)
- 13) 県内に流通する農産品の残留農薬調査
山下敬子, 寺沢真木子, 高橋真, 渡邊正幸,
浮島美之
第40回静岡県公衆衛生研究会 2004.2.10 (静岡)
- 14) 制汗剤の使用に関する調査
越智壽美子, 望月大介, 杉本勝臣, 浮島美之
第40回静岡県公衆衛生研究会 2004.2.10 (静岡)
- 15) 家庭用品の中に含まれるアルデヒド類に関する検査法の検討
望月大介, 越智壽美子, 杉本勝臣, 浮島美之
第40回静岡県公衆衛生研究会 2004.2.10 (静岡)
- 16) 栄養補助食品等に含まれるカロテノイド
越智壽美子
平成15年度関東管内商品テスト機関等ブロック連絡会 2004.2.13 (さいたま)
- 17) 静岡県の水道水
杉本勝臣
平成15年度関東管内商品テスト機関等ブロック連絡会 2004.2.13 (さいたま)
- 18) ファルマバレー構想に関連した新たな創薬探索研究
浮島美之, 渡邊正幸, 小和田和宏, 栗田浩幸,
上村慎子
平成15年度地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部理化学研究部会 2004.2.20 (横浜)
- 19) 農産物の安全・安心の取り組みについて
浮島美之
農林水産消費技術センターワークショップ
2004.3.18 (沼津)
- 大気水質部**
- 1) 静岡県内のPM2.5に関する調査
篠原英二郎
全国環境研協議会関東甲信静支部大気専門部会
2003.7.28~29 (土浦)
- 2) P R T Rデータを利用した有害大気汚染物質負荷の検討
太田良和弘
第44回大気環境学会年会 2003.9.24~26 (京都)

表 彰 等

微生物部

- 1) 静岡県公衆衛生研究会 会長表彰（優秀演題）
「静岡県で分離されたA型インフルエンザウイルスのノイ
ラミダーゼ(NA)亜型の型別」
平成 16 年 2 月 10 日
佐原啓二, 稲吉 恵, 三輪好伸, 杉枝正明,
倉重英明

レジオネラプロジェクト

- 1) 静岡県公衆衛生研究会 会長表彰（優秀演題）
「実証試験用循環式浴槽水浄化装置を用いた濾過器
内次亜塩素逆洗浄によるレジオネラ除菌効果」
平成 16 年 2 月 10 日
大畑 克彦, 鈴木光彰, 杉山寛治, 倉重英明

医薬品生活部

- 1) 静岡県公衆衛生研究会 会長表彰（優秀演題）
「スキップ試験導入のための根拠作成事例」
平成 16 年 2 月 10 日
小和田和宏, 栗田浩幸, 上村慎子,
越智壽美子, 藤原厚子, 浮島美之

大気水質部

- 1) 全国環境研究協議会 関東甲信静支部長表彰
平成 15 年 9 月 4 日
篠原英二郎

編集委員

田中 一征 (管理部)
浅岡 龍郎 (環境科学部)
倉重 英明 (微生物部)
浮島 美之 (医薬品生活部)
竹下 昭二 (大気・水質部)
池谷 静雄 (管理部)
房家 正博 (環境科学部)
大畑 克彦 (微生物部)
栗田 浩幸 (医薬品生活部)
遠藤 満 (大気・水質部)
田口 弘道 (東部支所)
小原 九一 (西部支所)

静岡県環境衛生科学研究所報告
(第46号)

平成16年5月20日

編集発行 静岡県環境衛生科学研究所
静岡市北安東4丁目27-2
電話 (054) 245-0201 (代)

E-mail kanki@pref.shizuoka.lg.jp

インターネットホームページ

<http://www6.shizuokanet.ne.jp/eikanctr>

印刷所 有限会社東海美術社
静岡市古庄2丁目3-21
電話 (054) 263-1700 (代)



R100

古紙配合率100%再生紙を使用しています

この報告書に使用した本文用紙は、従来の再生紙と異なり製紙スラッジ(PS)から回収した粘土鉱物を紙にリサイクルした再生紙を使用しています。PSは、紙の製造時に発生し、通常は焼却処分されていますが、静岡県のプロジェクト研究により、紙にリサイクルできるようになりました。