

平成5年度

# 奈良県衛生研究所年報

No.28

1994

ANNUAL REPORT OF  
NARA PREFECTURAL INSTITUTE  
OF PUBLIC HEALTH

奈良県衛生研究所

## はじめに

昨年の冷夏の反動か、今年は例年のない猛暑と水不足が日本列島を襲い、我々人間が生活する上で快適自然環境がいかに大切なことであるかを改めて考えさせられる昨今であります。

本研究所は保健・衛生部門と環境部門を併せ持ち、県民の健康の保持・増進、生活衛生の向上と生活・自然環境保全の3部門についての調査研究、試験検査を行っておりますが、行政・県民ニーズはその時代の変化に応じ、高度化・多様化して大きなうねりがありましたが、一貫して県民の健康増進や生活衛生の向上、生活環境の保全に寄与すべく努力を重ねて参りました。

流行性疾患の予防、食品中の農薬・添加物の安全性、飲料水や環境についての安全性等のニーズに的確に応える行政を推進するためには、基礎となる科学的なデータの蓄積や、その解析が欠かせません。ここにこそ、保健環境行政の科学・技術的中核としての衛生研究所の存在意義があると思います。また行政施策を科学的データに基づいて、企画提案することも、私共に課せられた大切な役割であると思います。

調査研究、試験検査、研修指導、公衆衛生情報の解析提供の4本柱は、そのバランスや重点の置き方に地域特性や時代の変貌と共に変化するものと思われませんが、当所におきましては、前2者のうち、環境関係の試験検査に業務の大半が占められ、日常的な病原微生物や、有害化学物質の検出のみに忙殺される事態は決して望ましい事ではありません。後2者については残念ながら全く弱体であり、今後の大きな課題であります。いずれにしても、検査業務に追われる日々ですが、研究的思考性だけは忘れぬよう常に意識をしているつもりであります。

最近“地域保健法”の制定に伴い、地研の強化策が検討されておりますが、保健所共々地研も21世紀に向かって大きく脱皮しなければなりません。そのため、施設、設備の充実はもとより、質的向上目指し所員一同更に研鑽に努力いたす所存であります。

ここに平成5年度の業務と研究業績の一部を年報28号として取り纏めました。御高覧いただき、御批判と御指導を賜りますれば幸甚に存じます。

平成6年8月

奈良県衛生研究所長

丸 上 昌 男

# 目 次

## 第1章 総説

1. 沿 革	1
2. 組 織	1
(1) 機構と事務分掌	1
(2) 職員構成	2
(3) 人事記録	2
(4) 職員名簿	3
3. 施 設	4
(1) 土 地	4
(2) 建 物	4
(3) 奈良県衛生研究所庁舎配置図	5
4. 備 品	6
5. 予算及び決算	7
6. 講習会・研修会等	10
7. 施設見学	10
8. 技術指導等	11
(1) 講演会	11
(2) 研修指導	12

## 第2章 試験・検査概況

大気課	13
水質課	16
食品生活課	18
予防衛生課	27

## 第3章 調査研究報告

### 第1節 報 文

1. BOD <sub>5</sub> 自動測定システムの概要と河川水への応用	43
..... 兔本文昭・山中秀則・永美大志・米田正博・足立 修・西畑清一・斎藤和夫	
2. 輸入柑橘類及びバナナ中の防ばい剤分析について	50
..... 岡山明子・青木喜也・芋生眞子・田中 健・寺田宗玄・佐々木美智子	
3. 土壌に流出した有機スズ化合物の挙動	53
..... 北村栄治・宇野正清・佐々木美智子	

### 第2節 調査・資料

1. 奈良県における酸性雨実態調査（平成4年度）	57
..... 松本光弘・田中俊也・植田直隆	
2. 道路周辺における二酸化窒素分布調査について	61
..... 植田直隆・田中俊也・松本光弘	
3. 調理食品事業場における臭気調査	69
..... 本多正俊・西井保喜	
4. アスベストモニタリング調査	75
..... 西井保喜・本多正俊・田中俊也	
5. 奈良県における環境放射能調査（第3報）（1993年4月～1994年3月）	81
..... 岡田 作・中山義博・井上秀俊	
6. 高速液体クロマトグラフィーによる食品中のコリンの定量	83
..... 田中 健・青木喜也・芋生眞子・寺田宗玄・岡山明子・佐々木美智子	
7. 水質基準改正に伴う水中の金属類の分析について	89
..... 松浦洋文・梅林清志・伊藤重美・山本圭吾・城山二郎・佐々木美智子	
8. Programmed Split/Splitless 注入口を用いた水中農薬の分析	96
..... 山本圭吾・松浦洋文・伊藤重美・梅林清志・城山二郎・佐々木美智子	

9. ワイドボアカラムを用いるパージ・トラップーキャピラリーガスクロマトグラフ質量分析計による水試料中の揮発性有機化合物の定量	城山二郎・梅林清志・山本圭吾・伊藤 敏・伊藤重美・松浦洋文・佐々木美智子	99
10. 玄米中の総臭素の改良分析方法	宇野正清・陰地義樹・平井佐紀子・佐々木美智子	104
11. 米の精白による残留農薬等の分布と摂取量	宇野正清・北村栄治・青木喜也・佐々木美智子	107
12. 神経芽細胞腫スクリーニング検査法についてー NB 専用機 (HLC-726) によるクレアチン, VMA および HVA の測定	玉瀬喜久雄・中野 守・谷 直人・市川啓子・福岡裕恭・市村國俊・西井保司	109
13. 奈良保健所管内東部山間住民の H C V 抗体保有状況	市川啓子・福岡裕恭・谷 直人・玉瀬喜久雄・中野 守・市村國俊・西井保司・富田 晋	111
14. 奈良県におけるエンテロウイルスの分離状況 (1993年)	谷 直人・市川啓子・中野 守・玉瀬喜久雄・福岡裕恭・市村國俊・西井保司・富田 晋	113
15. 食肉におけるサルモネラ, カンピロバクター, エルシニア, リステリアの検出状況	山中千恵子・山本恭子・森田陽子・中尾昌史・梅迫誠一・市村國俊	116
16. 各種食品の黄色ブドウ球菌汚染について	森田陽子・山本恭子・中尾昌史・山中千恵子・梅迫誠一・市村國俊	120
<b>第3節 その他</b>		
1. 大和川流域の戦後史 (1955-1992)	米田正博・足立 修・斎藤和夫	125
2. パソコン通信におけるリアルタイム会議の開催について	宇野正清・大前壽子・佐々木美智子	132
<b>第4節 他誌掲載論文の抄録</b>		135
<b>第4章 研究業績等</b>		
研究発表		139
所内集談会		140
奈良県衛生研究所年報投稿規定		141

# CONTENT

## Articles

1. Outline of Automated System for the Measurement of BOD<sub>5</sub> and Application to River Water  
..... Fumiaki UMOTO • Hidenori YAMANAKA • Hiroshi NAGAMI • Masahiro YONEDA •  
Osamu ADACHI • Kiyokazu NISHIBATA and Kazuo SAITOH 43
  2. Analysis Antimolds in Imported Citrous Fruits and Banana  
..... Akiko OKAYAMA • Yoshinari AOKI • Masako IMOU • Takeshi TANAKA •  
Muneharu TERADA and Michiko SASAKI 50
  3. Behavior of Organotin Compounds in Soil • Eiji KITAMURA • Masakiyo UNO  
and Michiko SASAKI 53
- 6 Notes
1. Studies of Actual Condition on Acid Rain in Nara Prefecture (The Business Year of 1992)  
..... Mitsuhiro MATSUMOTO • Toshiya TANAKA and Naotaka UEDA 57
  2. Study on the Concentration Distribution of Nitrogen Dioxide around Road  
..... Naotaka UEDA • Toshiya TANAKA and Mitsuhiro MATSUMOTO 61
  3. Investigation of Odor on Food Cooking Industries  
..... Masatoshi HONDA and Yasuyoshi NISHII 69
  4. Survey of Asbestos Fibers in Nara Prefecture  
..... Yasuyoshi NISHII • Masatoshi HONDA and Toshiya TANAKA 75
  5. Environmental Radioactivity Survey Data in Nara Prefecture(3) (Apr.1993–Mar.1994)  
..... Tsukuru OKADA • Yoshihiro NAKAYAMA and Hidetoshi INOUE 81
  6. Determination of Total Choline in Food by HPLC  
..... Takeshi TANAKA • Yoshinari AOKI • Masako IMOU • Muneharu TERADA •  
Akiko OKAYAMA and Michiko SASAKI 83
  7. Analysis of Metallic Elements in Water with Water Quality Standards Amendement  
..... Hirofumi MATSUURA • Kiyoshi UMEBAYASHI • Shigemi ITOH •  
Keigo YAMAMOTO • Jirou SHIROYAMA and Michiko SASAKI 89
  8. Determination of Pesticides in Water by Programmed Split/Splitless Injector  
..... Keigo YAMAMOTO • Hirofumi MATSUURA • Shigemi ITOH •  
Kiyoshi UMEBAYASHI • Jirou SHIROYAMA and Michiko SASAKI 96
  9. Determination of Volatile Organic Compounds in Water using Wide-Bore Column GC/MS  
connected with Purge and Trap concentrator  
..... Jirou SHIROYAMA • Kiyoshi UMEBAYASHI • Keigo YAMAMOTO • Satoshi ITOH •  
Shigemi ITOH • Hirofumi MATSUURA and Michiko SASAKI 99
  10. Improvement Method of Total Bromine in Unpolished Rice  
..... Masakiyo UNO • Yoshiki ONJI • Sakiko HIRAI and Michiko SASAKI 104
  11. Intake and Distribution of Pesticides in Rice by Polishing  
..... Masakiyo UNO • Eiji KITAMURA • Yoshinari AOKI and Michiko SASAKI 107
  12. Screening Method for Neuroblastoma  
–Determination of Creatinine, VMA and HVA by HLC-726VMA–  
..... Kikuo TAMASE • Mamoru NAKANO • Naoto TANI • Noriko ICHIKAWA •  
Hiroyasu FUKUOKA and Kunitoshi ICHIMURA 109
  13. Prevalence of Anti-HCV Antibody in Inhabitants on the Northeast area of Nara City  
..... Noriko ICHIKAWA • Hiroyasu FUKUOKA • Naoto TANI • Kikuo TAMASE •  
Mamoru NAKANO • Kunitoshi ICHIMURA • Yasuji NISHII and Susumu TOMITA 111

14. Isolation of Enterovirus in Nara Prefecture (1993)  
 ..... Naoto TANI • Noriko ICHIKAWA • Mamoru NAKANO • Kikuo TAMASE •  
 Hiroyasu FUKUOKA • Kunitoshi ICHIMURA • Yasuji NISHII and Susumu TOMITA 113
15. The Isolation of Salmonella sp., Campylobacter jejuni, Yersinia enterocolitica and Listeria  
 monocytogenes from Commercial Meats  
 ..... Chieko YAMANAKA • Kyouko YAMAMOTO • Youko MORITA •  
 Masafumi NAKAO • Seiichi UMESAKO and Kunitoshi ICHIMURA 116
16. Contamination of Staphylococcus aureus on Various Foods  
 ..... Youko MORITA • Kyouko YAMAMOTO • Masafumi NAKAO •  
 Chieko YAMANAKA • Seiichi UMESAKO and Kunitoshi ICHIMURA 120

#### Correspondence

1. History of Yamato River after the Second World War (1955–1992)  
 ..... Masahiro YONEDA • Osamu ADACHI and Kazuo SAITOH 125
2. Hold a Real-time Meeting in Personal Computer Communication  
 ..... Masakiyo UNO • Hisako OHMAE and Michiko SASAKI 132

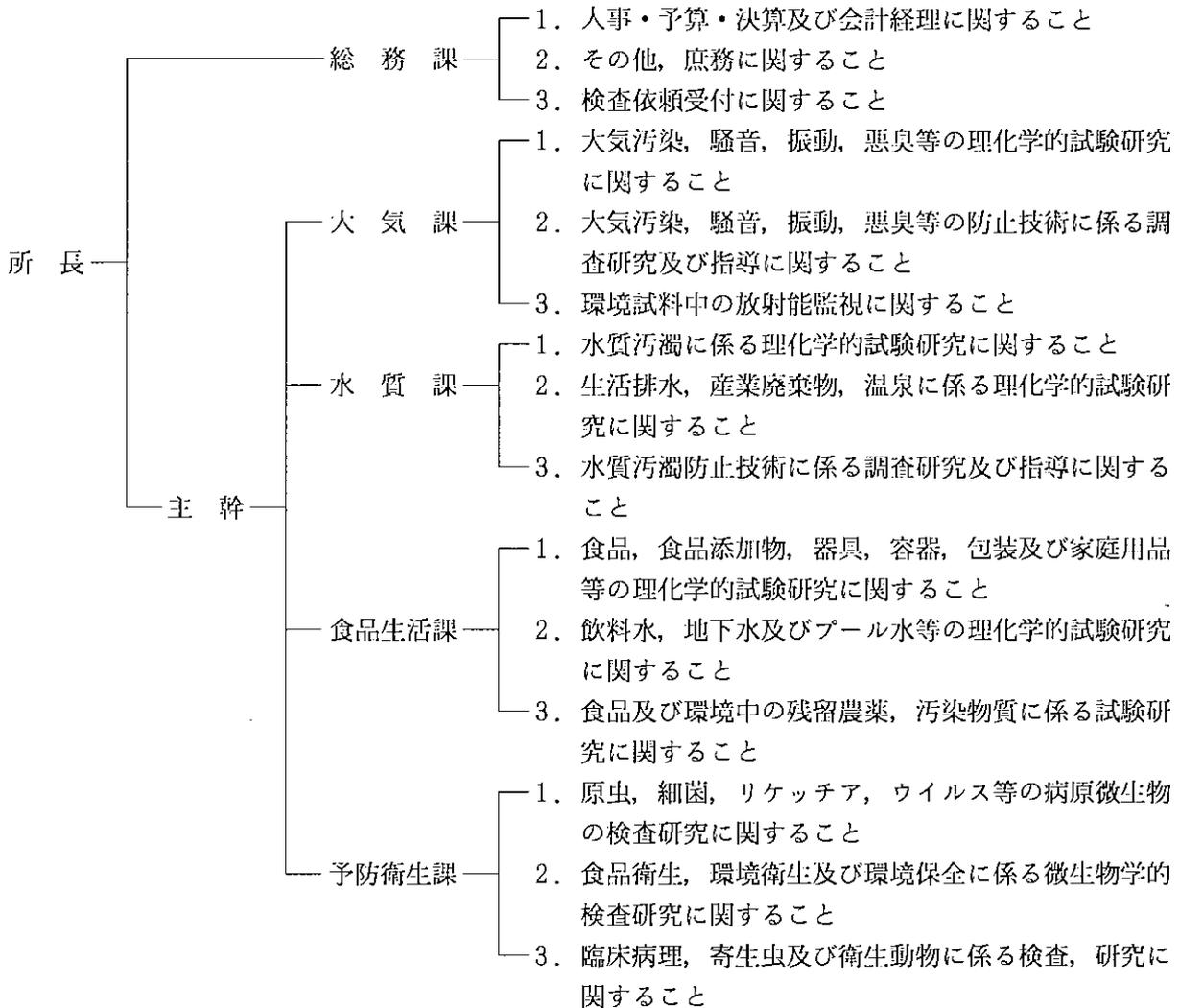
# 第1章 総説

# 1. 沿革

- (1) 昭和23年6月25日 奈良県告示167号を以て、奈良市登大路町奈良県庁内に奈良県衛生研究所を設置
- (2) 昭和28年3月31日 奈良県条例11号を以て、奈良市油坂町に庁舎を新築移転
- (3) 昭和41年3月30日 奈良市西木辻八軒町に奈良保健所との合同庁舎を新築移転
- (4) 昭和46年3月24日 奈良市大森町に独立庁舎を新築移転
- (5) 昭和46年5月1日 奈良県行政組織規則の改正により、総務課、環境公害課、予防衛生課の3課を設置
- (6) 昭和48年4月1日 奈良県行政規則の改正により、食品化学課を新設
- (7) 昭和50年2月28日 前庁舎に接して約1,276㎡の庁舎を新築
- (8) 昭和62年4月1日 奈良県行政組織規則の改正により、総務課、公害課、環境課、食品化学課、予防衛生課の5課制に編成替え
- (9) 平成2年4月1日 奈良県行政組織規則の改正により、総務課、大気課、水質課、食品生活課、予防衛生課に編成替え

# 2. 組織

## (1) 機構と事務分掌



## (2) 職員構成

(平成6年4月1日現在)

区分	事務職員	技術職員					技能員	計
		医学	薬学	獣医学	理工農学	臨床検査学		
所長		1						1
主幹						1		1
総務課	4							4
大気課					8			8
水質課			1		11	1		13
食品生活課			3	1	12		1	17
予防衛生課			4	1	1	5	1	12
計	4	1	8	2	32	7	2	56

## (3) 人事記録

## 退職及び転出

5. 4. 19	主任研究員	奥山 榮	死亡退職
6. 4. 1	所長	富田 晋	保健学院へ
	大気課長	井上 秀敏	環境保全課へ
	主任研究員	芋生 眞子	桜井保健所へ
	主任研究員	寺田 宗玄	内吉野保健所へ
	主事	上西 早苗	競輪場へ

## 転入及び昇格

5. 10. 1	技師	山中 秀則	新規採用
6. 4. 1	所長	丸上 昌男	郡山保健所から
	大気課長	小野 泰美	環境保全課係長から
	主任研究員	氏家 英司	桜井保健所から
	主事	小林 晴美	教育委員会（広陵高校）から
	技師	荒堀 康史	新規採用（増員）
	技師	田原 俊一郎	新規採用

## (4) 職員名簿

(平成6年4月1日現在)

課・係名	職名	氏名	課・係名	職名	氏名
総務課 庶務係	所長	丸上昌男	食品生活課 第一係	課長	佐々木美智子
	主任	西井保子		主任	青木喜也
	係長	藤井村憲		主任	田中家英司
	主事	西村林晴		技師	岡山原俊一郎
	技師	小堀本野		主任	田白坂スミ子
	技師	小松本田		主任	松浦重美
	主任	植田中俊		主任	伊山圭吾
	技師	田多正保		技師	山城清二郎
	主任	西井田義博		主任	宇野正義
	主任	岡中齋足		主任	陰大平
大気第一係	主任	足農兔米永	予防衛生課 第一係	技師	大平井村福
	主任	足農兔米永		主任	北村岡瀬
	主任	足農兔米永		主任	玉市川
	主任	足農兔米永		主任	谷野
	主任	足農兔米永		主任	中奥
	主任	足農兔米永		主任	梅迫
	主任	足農兔米永		主任	山中
	主任	足農兔米永		主任	森山
	主任	足農兔米永		主任	森山
	主任	足農兔米永		主任	森山
水質第一係	主任	足農兔米永	予防衛生課 第二係	技師	佐紀子
	主任	足農兔米永		主任	英治俊
	主任	足農兔米永		主任	國裕喜久
	主任	足農兔米永		主任	啓直
	主任	足農兔米永		主任	博誠
	主任	足農兔米永		主任	千恵子
	主任	足農兔米永		主任	昌陽
	主任	足農兔米永		主任	陽
	主任	足農兔米永		主任	陽
	主任	足農兔米永		主任	陽
水質第二係	主任	足農兔米永	予防衛生課 第二係	技師	英治俊
	主任	足農兔米永		主任	國裕喜久
	主任	足農兔米永		主任	啓直
	主任	足農兔米永		主任	博誠
	主任	足農兔米永		主任	千恵子
	主任	足農兔米永		主任	昌陽
	主任	足農兔米永		主任	陽
	主任	足農兔米永		主任	陽
	主任	足農兔米永		主任	陽
	主任	足農兔米永		主任	陽
水質第三係	主任	足農兔米永	予防衛生課 第二係	技師	英治俊
	主任	足農兔米永		主任	國裕喜久
	主任	足農兔米永		主任	啓直
	主任	足農兔米永		主任	博誠
	主任	足農兔米永		主任	千恵子
	主任	足農兔米永		主任	昌陽
	主任	足農兔米永		主任	陽
	主任	足農兔米永		主任	陽
	主任	足農兔米永		主任	陽
	主任	足農兔米永		主任	陽

### 3. 施 設

#### (1) 土 地

(平成5年3月末現在)

地 名	地 目	面 積	現在の状況	所有者
奈良市大森町57番地6	宅 地	2,314.12 m <sup>2</sup>	宅 地	奈良県

#### (2) 建 物

(平成5年3月末現在)

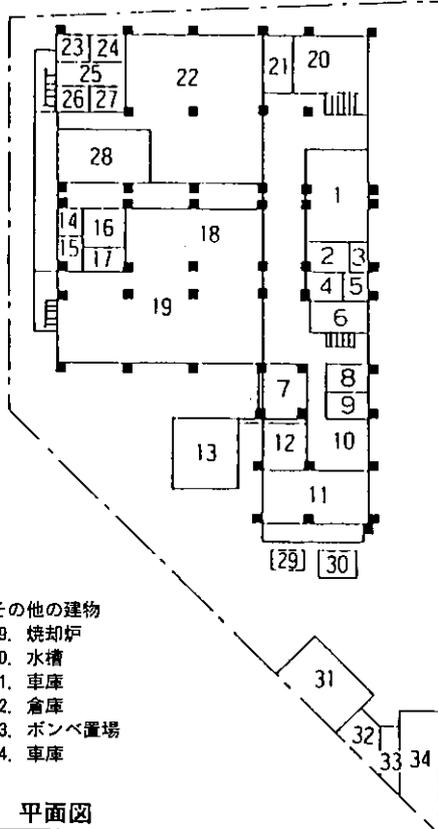
施設	面積	使用開始年月日	建物経過年数	所有者
本館鉄筋コンクリート3階 一部4階建て	3,003.46m <sup>2</sup>	昭和46年 3月24日  一部 (昭和50年 4月1日)	23年   (19年)	奈良県
( 本 館 1 階 )	(986.62)			
( 本 館 2 階 )	(961.50)			
( 本 館 3 階 )	(956.70)			
( 本 館 4 階 )	(98.64)			
附属建物(車庫、物入れ等)	89.73			
軽量鉄骨造り平屋建て	45.74	平成元年 12月27日	4年3ヶ月	

(3) 奈良県衛生研究所庁舎配置図

1階 平面図

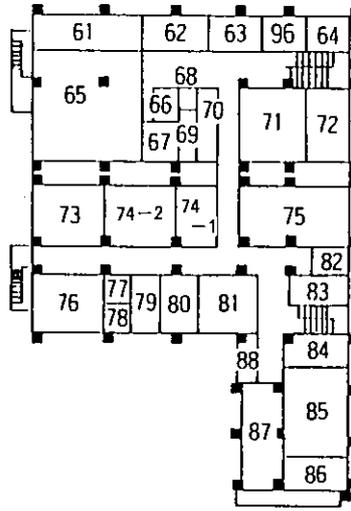
1. 総務課
2. 相談室
3. コピー
4. 書庫
5. 湯沸室
6. WC
7. 所長室
8. 女子WC
9. 用務員室
10. 機器分析室Ⅰ
11. 機械室
12. 騒音測定室
13. 放射能測定前処理室
14. 機械室
15. 薬品庫
16. 機器分析室Ⅱ
17. 天秤室
18. 飲料水検査室
19. 河川水検査室Ⅱ
20. 放射能測定室Ⅰ
21. "Ⅱ
22. 河川水検査室Ⅰ
23. 天秤室
24. 機器分析室Ⅲ
25. 倉庫
26. パッキ室
27. 孵卵室
28. 洗浄室

- その他の建物
29. 焼却炉
  30. 水槽
  31. 車庫
  32. 倉庫
  33. ポンベ置場
  34. 車庫

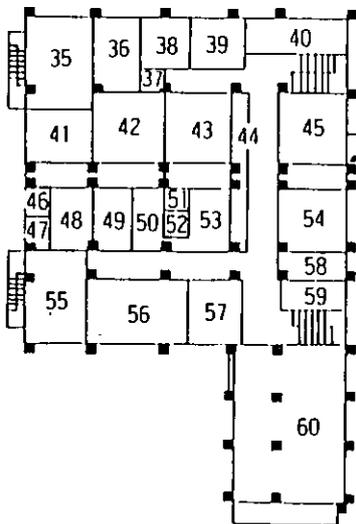


3階 平面図

61. 図書室
62. 閲覧室
63. 休養室
64. 大気汚染測定室Ⅱ
65. 会議室
66. 女子WC
67. 男子WC
68. 湯沸室
69. 倉庫
70. 孵卵室
71. 食品細菌検査室
72. 無菌室
73. 機械室
- 74-1病原細菌検査室
- 74-2一般細菌検査室
75. 洗浄準備室
76. 予防衛生課
77. 更衣室
78. シャワールーム
79. 暗室
80. バイオ実験室
81. 食中毒検査室
82. 低温室
83. WC
84. 無菌室
85. ウイルス検査室
86. 無菌室
87. 病理検査室
88. 保管室
96. 主幹室

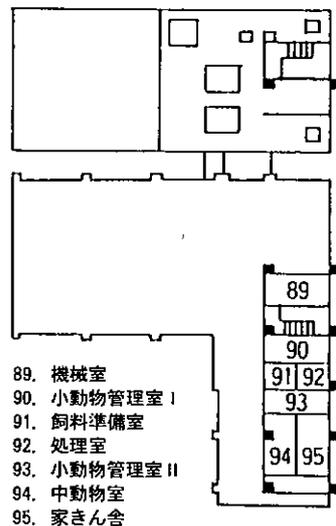


2階 平面図



35. 大気汚染検査室
36. 大気汚染処理室
37. 薬品庫
38. 蛍光X線分析室
39. 質量分析室
40. クリーンルーム
41. 大気汚染測定室Ⅰ
42. 大気課
43. 食品生活課
44. 更衣室
45. 機械室
46. 暗室
47. 器具庫
48. 機器分析室Ⅳ
49. "Ⅴ
50. "Ⅵ
51. 機械室
52. 天秤室
53. 機器分析室Ⅶ
54. 機器分析室Ⅷ
55. 農薬検査室Ⅱ
56. "Ⅰ
57. 洗浄準備室
58. 冷凍室
59. WC
60. 食品検査室

4階 平面図



89. 機械室
90. 小動物管理室Ⅰ
91. 飼料準備室
92. 処理室
93. 小動物管理室Ⅱ
94. 中動物室
95. 家きん舎

#### 4. 備 品 (単価20万円以上)

品 名	規 格	購入年月日
ポータブルCO/O <sub>2</sub> ガス分析計処理装置付	ベスト測器モデルBCO-611 EGC10	5. 7.22
自動培地分注装置	スイス国テクノマラ社 スタンドセット	5. 8.31
自動培地調整滅菌装置	イタリア国PBI社 ミニアガースタ	5. 8.31
超純水製造装置	ヤマト科学オートスチールWG-220	5. 9.30
卓上遠心機	CT-6D	5.10.15
高速液体クロマトグラフ	米国ウォーターズ社 LCモジュール1	5.10.18
自動前処理装置SPEワークステーション	米国ザイマーク社 SPEシステム3	5.10.18
超低温フリーザー	三洋電機MDF-592AT	5.10.20
振動レベル計	VM-51	5.10.28
普通騒音計	NL-01A	5.10.28
レベルレコーダー	LR-04	5.10.28
ECD検出器(2台)	HP5890用	5.10.29
真空低温乾燥機	ヤマト科学DP-63型真空ポンプ付	5.11.11
ペーヅトラップ付ガスクロマトグラフ質量分 析計	横河アナリティカルHP589A	5.11.11
ガスクロマトグラフ(ECD)	横河アナリティカルHP5890	5.11.11
ガスクロマトグラフ(EPD)	横河アナリティカルHP5890	5.11.11
ガスクロマトグラフ(NPD)	横河アナリティカルHP5890	5.11.11
ガスクロマトグラフ質量分析計	米国パーキンエルマー社 Q-MASS910	5.11.15
ガスクロマトグラフ質量分析計 (イオントラップ型)	米国フィニガンマツト社 GS-MSシステム	5.11.15
ローラポンプシステム	RP-MVHO	5.11.26
原子吸光分析装置フレイムレスアトマイザ付	日本ジャーレルアッシュAA-11	5.11.30
落射蛍光顕微鏡	オリンパスBX50-34-FLAD1	5.12.20
精密型ローラポンプシステム	MP-3S	6. 1.24
自動分注器	TSK-10型	6. 3.16

## 5. 予算及び決算

歳 入

(単位 円)

款	項	目	節	説明	予算額	収入
使用料及び 手数料	手数料	衛生研究所 手数料	衛生研究所 手数料	1. 食品検査	14,102,000	9,683,000
				(1) 一般食品検査	12,220,000	7,773,000
				(2) 食品細菌検査	1,882,000	1,910,000
				2. 水質検査	47,270,000	25,811,500
				(1) 飲料水検査	37,970,000	18,580,700
				(2) 放流水等検査	8,630,000	6,824,300
				(3) プール水検査	210,000	38,500
				(4) 鉱泉水及び 温泉水検査	460,000	368,000
				3. 細菌検査	560,000	179,200
				培養同定検査	560,000	179,200
				4. 寄生虫検査	176,000	106,160
				5. 衛生害虫検査	60,000	8,000
				6. 臨床病理検査		51,400
				7. その他	1,031,000	939,900
				大気検査	1,031,000	939,900
				8. 証明書発行		1,100
計					63,199,000	36,780,260

歳 出

(単価 円)

款・項・目	節	予 算 額	支 出 額	残 額
(款) 保健環境費		739,556,000	738,506,201	1,049,799
(項) 公衆衛生費		706,712,000	705,876,051	1,035,949
(目) 衛生研究所費		699,919,000	698,883,781	1,035,219
	給 料	224,534,000	224,533,390	610
	職 員 手 当	167,957,000	167,951,593	5,407
	共 済 費	65,722,000	65,675,102	46,898
	賃 金	567,000	491,064	75,936
	報 償 費	118,000	68,333	49,667
	旅 費	4,032,000	4,030,619	1,381
	需 要 費	44,585,000	44,188,838	396,162
	役 務 費	1,933,000	1,908,120	24,880
	委 託 料	12,380,000	12,346,459	33,541
	使用料及び			
	賃借料	1,927,000	1,705,768	221,232
	工事請負費	5,130,000	5,116,089	139,911
	備品購入費	124,633,000	124,594,406	38,594
	負担金補助			
	及び交付金	231,000	230,000	1,000
(目) 予防費		4,608,000	4,607,270	730
	賃 金	165,000	165,000	0
	旅 費	399,000	399,000	0
	需 要 費	3,677,000	3,677,000	0
	役 務 費	48,000	48,000	0
	備 品 購 入 費	319,000	318,270	730
(目) 母子衛生費		2,185,000	2,185,000	0
	旅 費	25,000	25,000	0
	需 用 費	2,120,000	2,120,000	0
	役 務 費	40,000	40,000	0
(項) 環境管理費		27,054,000	27,041,090	12,910
(目) 生活環境対策費		3,010,000	3,010,000	0
	需 用 費	3,000,000	3,000,000	0
	役 務 費	10,000	10,000	0
(目) 環境保全対策費		24,044,000	24,031,090	12,910
	共 済 費	6,000	5,940	60
	賃 金	984,000	979,000	5,000
	旅 費	2,543,000	2,543,000	0
	需 用 費	16,243,000	16,243,000	0
	役 務 費	47,000	47,000	0
	備 品 購 入 費	4,221,000	4,213,150	7,850
(項) 環境衛生費		5,790,000	5,789,060	940
(目) 食品衛生指導費		5,490,000	5,489,060	940
	旅 費	524,000	524,000	0
	需 要 費	4,850,000	4,850,000	0
	備 品 購 入 費	106,000	105,060	940

(単価 円)

款・項・目	節	予算額	支出額	残額
(目) 環境衛生指導費		100,000	100,000	0
	旅 費	100,000	100,000	0
(目) 水道施設等 整備指導費		200,000	200,000	0
	旅 費	50,000	50,000	0
	需 要 費	150,000	150,000	0
(款) 労働費		497,000	497,000	0
(項) 労政費		497,000	497,000	0
(目) 労使関係安定 促進費		497,000	497,000	0
	旅 費	57,000	57,000	0
	需 用 費	440,000	440,000	0
(款) 農林水産業費		1,406,000	1,406,000	0
(項) 農地費		430,000	430,000	0
(目) 農地等調整費		430,000	430,000	0
	旅 費	180,000	180,000	0
	需 用 費	250,000	250,000	0
(項) 林業費		445,000	445,000	0
(目) 森林病虫害 防除費		445,000	445,000	0
	旅 費	44,000	44,000	0
	需 用 費	401,000	401,000	0
(項) 水産業費		531,000	531,000	0
(目) 内水面漁業 振興費		531,000	531,000	0
	旅 費	30,000	30,000	0
	需 用 費	501,000	501,000	0
(款) 企画費		53,000	53,000	0
(項) 企画調整費		53,000	53,000	0
(目) 総合交通政策費		53,000	53,000	0
	旅 費	6,000	6,000	0
	需 用 費	47,000	47,000	0
(款) 土木費		3,395,628	3,395,628	0
(項) 河川費		3,155,628	3,155,628	0
(目) ダム建設費		3,155,628	3,155,628	0
	需 用 費	3,155,628	3,155,628	0
(項) 流域下水道費		240,000	240,000	0
(目) 流域下水道 事業費		240,000	240,000	0
	需 用 費	240,000	240,000	0
合 計		744,907,628	743,857,829	1,049,799

## 6. 講習会・研修会等

年・月・日	内 容	開催地	受講課
5. 4. 23	水質分析講演会 (PT-GC/MS)	大阪市	食品生活課
4. 26	第1回食品残留農薬分析法講演会	東京都	食品生活課
5. 10 ~ 6. 9	国立公衆衛生院特別課程環境衛生化学特論コース (前期)	東京都	食品生活課
5. 31 ~ 6. 4	食品保健特殊技術講習会	東京都	予防衛生課
6. 2 ~ 6. 3	A型肝炎ウイルス抗原の検査	名古屋	予防衛生課
6. 7 ~ 6. 8	水質汚濁に係る環境基準改正に伴う新規物質の測定法講習会	埼玉県	水質課
6. 29 ~ 7. 2	衛生管理者試験講習会	大阪市	予防衛生課
7. 1	日立最新SEM/EDX技術セミナー	大阪市	大気課
7. 5	騒音セミナー	大阪市	大気課
7. 22	HIV-2検査研修会	東京都	予防衛生課
10. 18 ~ 10. 22	放射線取扱主任者講習	東京都	食品生活課
10. 20	水質分析講習会 (HS-GC/MS)	吹田市	食品生活課
10. 21 ~ 10. 22	HIV-2検査研修会	東京都	予防衛生課
11. 9 ~ 11. 11	温泉経営管理研修会	東京都	水質課
11. 15	液体クロマトグラフメンテナンス講習会	大阪市	食品生活課
11. 26	日本水環境学会・関西支部講演会	大阪市	水質課
12. 1	第2回食品残留農薬分析法講習会	東京都	食品生活課
12. 2 ~ 12. 3	平成5年度食品化学講習会	東京都	食品生活課
12. 21	日本水環境学会・関西支部水質分析法講習会	大阪市	水質課
6. 1. 9 ~ 2. 10	国立公衆衛生院特別課程細菌コース	東京都	予防衛生課
1. 17 ~ 1. 28	国立公衆衛生院特別課程環境衛生化学特論コース (後期)	東京都	食品生活課
1. 24 ~ 2. 3	情報処理研修	埼玉県	水質課
2. 22 ~ 2. 23	ガスクロマトグラフ講習会	大阪市	食品生活課
2. 23 ~ 2. 24	希少感染症診断技術研修会	東京都	予防衛生課
3. 17 ~ 3. 18	ワークステーション講習会	大阪市	食品生活課
3. 28 ~ 3. 29	臭気対策セミナー	東京都	大気課

## 7. 施設見学

年・月・日	見 学 者	人 数
5. 9. 27	消費者ネットワークこむらいふ	20名
5. 10. 25	天理看護学院	77名
6. 2. 8	愛媛県衛生研究所	2名
6. 3. 4	石川県小松保健所	2名

## 8. 技術指導等

### (1) 講演会

年・月・日	種別	学会名称等	内容	発表者
5. 5. 17	講演	地域環境教育研究推進講演会	大気汚染と酸性雨	松本
6. 4	講演	安堵町生涯学習講座	残留農薬について	宇野
6. 11	講演	市町村悪臭担当職員研修会	官能試験法について	本多・西井
6. 24	講演	奈良県愛護協会職員研修会	残留農薬について	宇野
6. 29	説明会	中学校教師	樹木大気浄化能力度実験の説明	植田・田中
6. 30	説明会	中学校教師	樹木大気浄化能力度実験の説明	植田・田中
7. 7	説明会	市町村騒音担当職員研修会	騒音測定方法について	中山
7. 8	講演	大気汚染学会酸性雨研究部会	酸性雨の測定法	松本
7. 9	講演	農薬安全使用研修会（園農）	残留農薬基準の追加について	宇野
8. 3	講演	集団給食施設担当者研修会 （葛城保健所）	残留農薬と食品衛生	宇野
11. 16	講演	北和都市連合協議会公害交通専門部会	水質汚濁の現状と対策	斎藤
11. 16	講演	片桐西小学校家庭教育学級	食品と残留農薬について	宇野
6. 2. 8	講演	第11回環境セミナー	化学物質の情報交換のためのパソコンネットワーク	宇野
2. 15	報告会	中学校教師	樹木大気浄化能力度実験の結果報告	植田
3. 2	講演	大気汚染学会国際セミナー	簡易サンプラー	松本

## (2) 研修指導

年・月・日	内 容	対 象 者	人数	担 当 課	担 当 者
5. 4. 1～ 6. 6. 31	酸性雨と大気汚染の測定法	奈良大学卒研究生	2名	大 気 課	松本
5. 6. 8～7. 7 (6/8.10.15.16 17.22. 7/7)	かんきつ類の防かび剤の分析	摂南大学	4名	食品生活課	青木 岡山
5. 7. 27～30	水の大腸菌検査	生駒市学校薬剤師会	1名	予防衛生課	中尾 他
5. 8. 30～ 9. 3	食品の 〔一般細菌数〕 〔大腸菌群〕等検査	県微生物研究会員	3名	予防衛生課	梅迫 他
5. 9. 1	騒音測定市町村指導	市町村騒音関係担当者 (新庄町・明日香村)	2名	大 気 課	中山
5.11.16～ 18	菓子製造における黄色ブドウ 球菌汚染	桜井保健所	2名	予防衛生課	梅迫 他
6. 1. 24～26	カット野菜の洗浄方法	葛城保健所	1名	予防衛生課	梅迫 他
6. 2. 1～ 4	カット野菜の洗浄方法	葛城保健所	1名	予防衛生課	梅迫 他
6. 2. 7～10	卵のサルモネラ汚染	吉野保健所	2名	予防衛生課	梅迫 他
6. 2. 14～18	容器包装詰加圧加熱殺菌食品 の検査	県微生物研究会員	1名	予防衛生課	梅迫 他
6. 2. 22～23	カット野菜の洗浄方法	葛城保健所	1名	予防衛生課	梅迫 他
6. 2. 28～3. 1	卵のサルモネラ汚染	吉野保健所	2名	予防衛生課	梅迫 他
6. 3. 2～ 3	カット野菜の洗浄方法	葛城保健所	1名	予防衛生課	梅迫 他
6. 3. 7～ 8	カット野菜の洗浄方法	葛城保健所	1名	予防衛生課	梅迫 他
6. 3. 7～11	食品の 〔黄色ブドウ球菌〕 〔サルモネラ〕等検査	県微生物研究会員	3名	予防衛生課	梅迫 他
6. 3. 14～15	菓子製造における黄色ブドウ 球菌汚染	桜井保健所	2名	予防衛生課	梅迫 他
6. 3. 14～18	一般細菌数・大腸菌群検査	県微生物研究会員	3名	予防衛生課	梅迫 他

## 第2章 試験・検査概況

# 大 気 課

平成5年度における大気課関係の主な動向としては、平成5年4月に未規制物質であった有機塩素系化合物の内、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンの2物質が新たに大気環境指針として設定され、さらに、平成5年6月には、悪臭防止法の一部改正があり新たに悪臭物質10物質が追加指定された。

このように環境問題の急速な変化に対応し、技術水準等の一層の向上を図るため、従来から測定手法及び環境影響調査等の調査研究に取り組んでいるところであるが、本年度においてはアスベスト及び悪臭に関する環境庁委託業務を行った。

又、酸性雨の監視体制の強化の一貫として、大台ヶ原においてオゾン等の測定を開始した。

平成5年度に当課が実施した検査の概要は以下のとおりである。

## A. 大気汚染関係

### 1. トリエタノールアミン円筒口紙法による二酸化窒素の測定

トリエタノールアミン円筒口紙法（TEA-CF）により、県下18ヶ所の一般環境大気と18ヶ所の沿道大気との二酸化窒素濃度の測定を毎月行った。

### 2. 降下ばいじんの測定

県下12ヶ所で簡易デポジットゲージ法により降下ばいじんの測定を毎月行った。

3. 自動測定機による大気汚染物質の常時監視測定  
奈良局（衛生研究所）において、大気汚染物質（二酸化硫黄、浮遊粒子状物質、オキシダント、二酸化窒素、一酸化窒素、メタン、非メタン炭化水素、一酸化炭素）および気象（風向、風速、温度、湿度）の常時監視を自動測定機により通年行った。

また、平成5年度から新たに大台ヶ原（上北山村）でオゾンと気象の観測を開始した。

### 4. 大気中アスベスト濃度の測定

県下4ヶ所の一般環境（奈良市、大和郡山市、大和高田市、生駒市）において、大気中のアスベスト濃度の調査を4回（春・夏・秋・冬）、位相差顕微鏡法により行った。

また、アスベストの地域環境に及ぼす影響把握を目的とした環境庁委託業務「未規制大気汚染物質モニタリング調査」を一般環境2ヶ所、発生源周辺2ヶ所について2季（夏、冬）3日間連続測定を行った。（延24地点）

### 5. 発生源におけるアスベスト濃度の測定

アスベスト製品製造工場における発生源濃度（2工場、

表1 平成5年度 大気課検査内容一覧表（検体数）

区分		月												計
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	
大 気 (一般環境)	行政検査	311	340	312	316	347	308	320	320	331	314	314	314	3,847
	依頼検査	13	15	15	15	15	16	15	16	15	15	15	15	180
	自主検査	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	120
	小 計	334	365	337	341	372	334	345	346	356	339	339	339	4,147
大 気 (発生源)	行政検査	0	0	0	0	0	165	0	0	165	165	40	0	535
	自主検査	10	10	10	10	10	10	10	10	25	10	10	10	135
	小 計	10	10	10	10	10	175	10	10	190	175	50	10	670
悪 臭	行政検査	0	0	6	6	12	12	6	18	0	0	0	4	64
	自主検査	5	5	5	5	10	10	100	100	20	10	5	10	285
	小 計	5	5	11	11	22	22	106	118	20	10	5	14	349
放 射 能	行政検査	49	53	56	55	62	54	49	52	53	46	46	49	624
	自主検査	44	45	36	39	32	34	36	38	24	32	32	38	430
	小 計	93	98	92	94	94	88	85	90	77	78	78	87	1,054
騒音・振動	行政検査	0	18	4	0	16	0	0	9	0	0	0	12	59
	自主検査	9	6	6	9	0	6	12	6	6	0	0	6	66
	小 計	9	24	10	9	16	6	12	15	6	0	0	18	125
合 計		451	502	460	465	514	625	558	579	649	602	472	468	6,345

表2 平成5年度 大気課検査内容一覧表(項目数)

区分	月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
大気 (一般環境)	行政検査	719	740	729	703	794	689	743	725	718	700	706	700	8,666
	依頼検査	22	24	24	24	24	25	24	25	24	24	24	24	288
	自主検査	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	1,200
	小計	841	864	853	827	918	814	867	850	842	824	830	824	10,154
大気 (発生源)	行政検査	0	0	0	0	0	165	0	0	165	150	184	0	664
	自主検査	30	30	30	30	30	30	30	30	60	30	30	30	390
	小計	30	30	30	30	30	195	30	30	225	180	214	30	1,054
悪臭	行政検査	0	0	69	69	138	138	70	112	0	0	0	34	630
	自主検査	5	5	5	100	100	100	100	100	100	100	50	100	865
	小計	5	5	74	169	238	238	170	212	100	100	50	134	1,495
放射能	行政検査	61	70	77	72	91	70	60	67	69	52	56	59	804
	自主検査	83	86	56	59	52	54	64	58	24	50	52	56	694
	小計	144	156	133	131	143	124	124	125	93	102	108	115	1,498
騒音・振動	行政検査	0	18	4	0	16	0	0	9	0	0	0	12	59
	自主検査	9	6	6	9	0	6	12	6	6	0	0	6	66
	小計	9	24	10	9	16	6	12	15	6	0	0	18	125
合計		1,029	1,079	1,100	1,166	1,345	1,377	1,203	1,232	1,266	1,206	1,202	1,121	14,326

延べ10地点)の測定を行った。

6. 酸性雨調査(全国公害研、近畿、東海、北陸支部共同調査研究他)

県下4ヶ所(奈良市、東吉野村、十津川村、上北山村)において、環境庁マニュアルに基づき、口過式雨水採取器で1週間毎の雨水を採取し、汚染実態を把握するため通年調査を行った。

また、奈良市において湿乾分取自動測定機による通年調査を、季節調査(6、7、10月)として上北山村で実施した。調査項目は、PH、導電率およびイオン成分(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)の10項目である。

さらに、前述の地点において炭素鋼、銅、銀板による金属腐食調査を実施した。

7. 未規制大気汚染物質調査(有機塩素系化合物)

県下4ヶ所の一般環境(奈良市、大和郡山市、大和高田市、生駒市)において、有機塩素系化合物(1.1.1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン)の調査を4回(春・夏・秋・冬)、真空ビンにより採取し行った。

8. ヘップサンダル製造所における有機溶剤の作業環境濃度の測定

県下のヘップサンダル製造所(8ヶ所、40ポイント)

において、作業環境中の有機溶剤(トルエン、キシレン、ヘキサン、メチルエチルケトン)濃度の測定を行った。

9. 樹木の大气浄化能力度チェック事業

環境庁では、樹木の有する大気浄化能力の市民への理解を促進する為、平成元年度から環境月間中に「樹木の大气浄化能力度チェック事業」を中学生、高校生を対象に実施している。

本県においても平成4年度に11校、平成5年度に17校が参加したが、その説明会等を県環境保全課と共に3回開催した。

B. 悪臭関係

畜産に係る悪臭問題解決の為、平成2年度に県関係機関による悪臭問題検討会を発足させ、平成3年度から畜産の飼育環境における悪臭物質実態調査等を継続しているところであるが、平成5年度は畜産関係6事業所を対象に、悪臭物質10物質について機器分析、官能試験及びニオイセンサーによる測定を行った。(延30地点)

また悪臭が問題となる業種について、その防止対策に関する知見を収集することを目的とした環境庁委託業務「悪臭防止技術改善普及推進事業」を行った。その内容は調理食料品製造工場2事業所について、2回(夏・秋)測定を行った。(延16地点)

なお、悪臭防止の普及推進を目的として、県環境保全

課とともに官能試験法等について市町村職員を対象に講習会を開催した。

### C. 騒音・振動関係

県および市町村依頼（苦情処理）で5件の測定を行った。また、市町村等の職員に対し、現地における測定指導を2件行った。

なお、当課独自に環境騒音、道路交通騒音測定を延べ66件行った。

### D. 放射能関係

（環境放射能調査…科学技術庁委託事業）

本県において平成元年度から当該調査を継続して実施

している。

5年度は雨水（100検体）、大気浮遊じん（4検体）、降下物（12検体）、陸水（2検体）、土壌（2検体）、茶（2検体）、米（1検体）、野菜（2検体）、牛乳（2検体）、日常食（4検体）、サーベイメーターによる空間放射線量率（12検体）、モニタリングポストによる空間放射線量率（通年）測定を行った。

当課が平成5年度に実施した検査内容（検体数、項目数）は表のとおりである。

# 水 質 課

水質汚濁防止法に基づく公共用水域の水質監視調査、排水基準監視調査、地下水の環境基準監視調査や富栄養化調査、一般廃棄物・産業廃棄物関係の水質調査、温泉水等に関する水質検査を実施した。平成5年度に当課で実施した水質検査の検体数及び項目数は、表1及び表2に示した。

なお、大腸菌群数は予防衛生課で、PCBは食品生活課でそれぞれ検査しているため、これらの項目数については各課の概要を参照されたい。

## 1. 行政検査

### (1) 公共用水域の水質監視

公共用水域の水質汚濁状況を常時監視するために、平成5年度の「公共用水域水質測定計画」に基づいて大和川、紀の川、淀川、新宮川水域の99地点の水質検査を実施した。

水域別の検体数及び項目数は、表3に示した。

### (2) 地下水の水質監視

地下水の水質状況を常時監視するために、平成5年度の「地下水質測定計画」に基づいて、68地点の水質検査を実施した。(80検体, 787項目)

### (3) 工場等立入調査

水質汚濁防止法、県公害防止条例等により排水基準の適用される事業場、有害物質を排出するおそれのある事業場及び排出量50m<sup>3</sup>/日未満の小規模事業場で採取した

排水について、水質検査を実施した。(171検体, 771項目)

### (4) 栄養塩類排出実態調査

瀬戸内海環境保全特別措置法等に基づいて、栄養塩類の排出の実態を把握するため、事業場の排水についてりん及び窒素の水質検査を実施した。(238検体, 569項目)

### (5) ダム建設関係水質調査

白河池、天理ダム、初瀬ダム及び河川水の水質検査を実施した。(192検体, 1,912項目)

### (6) 農業用水水質調査

農業用水の水質調査のため用水路5地点、ため池11地点において、活着期、分けつ期、幼穂形成期、出穂開花期、登塾期の計5回水質を測定した。(80検体, 640項目)

### (7) 産業廃棄物関係水質調査

産業廃棄物埋立処分施設からの放流水及びその周辺河川水について、水質検査を実施した。(放流水17検体, 138項目・河川水44検体, 784項目)

### (8) 酸性雨総合モニタリング調査に関する湖沼水の水質調査

酸性雨の陸水への影響調査として、高山溜池について水質検査を実施した。(36検体, 265項目)

### (9) その他の行政検査

魚のへい死、廃棄物不法投棄等による緊急時の水質検査や水質汚濁の苦情申し立て等に対する水質検査を実施

表1 平成5年度 水質課検査内容一覧表 (検体数)

区分	月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
河川水	行政検査	98	88	90	115	121	98	97	86	81	85	82	88	1,129
	依頼検査	6	55	11	31	9	37	20	26	13	27	33	9	277
	自主検査	6	0	0	6	0	0	6	0	0	0	6	0	24
	小計	110	143	101	152	130	135	123	112	94	112	121	97	1,430
放流水	行政検査	33	57	62	46	44	37	48	19	53	39	40	29	507
	依頼検査	10	19	11	19	11	21	20	22	8	20	22	15	198
	自主検査	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	24
	小計	45	78	75	67	57	60	70	43	63	61	64	46	729
地下水	行政検査	0	14	2	28	0	31	2	0	0	0	3	0	80
底質	行政検査	0	18	0	1	0	7	4	0	0	1	0	0	31
温泉	行政検査	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	2
	依頼検査	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0	1	0	4
	小計	0	0	0	1	0	0	3	0	1	0	1	0	6
合計		155	253	178	249	187	233	202	155	158	174	189	143	2,276

した。(162検体, 1,047項目)

(10) 底質の調査

大和川水域, 淀川水域, 赤田川, 佐保川, 深川について実施した。(31検体, 506項目)

2. 依頼検査

衛生研究所手数料条例に基づき, 手数料を徴収して実施したもの。

(1) 河川水

市町村, 事業場および一般住民の依頼により, 河川水の水質検査を実施した。(277検体, 2,053項目)

(2) 放流水

一般廃棄物処理関連施設の放流水, 産業廃棄物処理関連施設の放流水及び501人槽以上の浄化槽の放流水等の水質検査を実施した。(198検体, 1,593項目)

(3) 温泉分析

温泉法第2条別表に適合するか否かの水質検査を実施した。依頼のあった4検体全てが基準に適合した。

3. 自主検査

溜池の水質検査

溜池の富栄養化の基礎資料とするため, 高山溜池と関連河川の水質検査を実施した。(24検体, 384項目)

表2 平成5年度 水質課検査内容一覧表(項目数)

区分		月												計
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	
河川水	行政検査	1,281	1,307	1,175	1,359	1,452	1,185	1,243	1,382	1,089	1,344	1,561	1,242	15,620
	依頼検査	10	510	141	188	72	280	114	167	171	141	231	28	2,053
	自主検査	96	0	0	96	0	0	96	0	0	0	96	0	384
	小計	1,387	1,817	1,316	1,643	1,524	1,465	1,453	1,549	1,260	1,485	1,888	1,270	18,057
放流水	行政検査	106	197	255	149	134	170	153	81	257	184	122	159	1,964
	依頼検査	71	162	82	155	68	195	162	202	47	169	161	119	1,593
	自主検査	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	216
	小計	195	374	355	322	220	383	333	301	322	371	301	296	3,773
地下水	行政検査	0	154	22	308	0	278	22	0	0	0	0	3	787
底質	行政検査	0	321	0	13	0	98	61	0	0	13	0	0	506
温泉	行政検査	0	0	0	0	0	0	82	0	0	0	0	0	82
	依頼検査	0	0	0	41	0	0	41	0	41	0	41	0	164
	小計	0	0	0	41	0	0	123	0	41	0	41	0	246
合計		1,582	2,666	1,693	2,327	1,744	2,244	1,992	1,850	1,623	1,869	2,230	1,596	23,369

表3 平成5年度 水域別水質検査検体数及び項目数

水域名	月 地点数	月												計
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	
大和川	41	41	18	18	41	18	18	41	18	18	41	18	18	308
		564	270	262	546	288	270	564	360	198	780	288	270	4,660
紀の川	7	3	3	7	3	3	7	3	3	7	3	3	7	52
		45	48	90	57	45	93	45	48	90	72	48	129	810
淀川	40	18	25	33	18	25	33	18	25	33	18	25	33	304
		282	410	543	277	404	442	282	410	614	273	584	565	5,086
新宮川	11	0	11	0	0	11	0	0	11	0	0	11	0	44
		0	192	0	0	192	0	0	237	0	0	363	0	984
合計	99	62	57	58	62	57	58	62	57	58	62	57	58	708
		891	920	895	880	929	805	891	1,055	902	1,152	1,283	964	11,540

# 食 品 生 活 課

平成4年度から5年度にかけて、食品・添加物の基準、飲料水、環境関係の基準と、いずれも大きく改正あるいは新設された。これに対して測定室を改造、分析機器を整備し、検査法を検討して準備を整え年度後半から検査を始めた。

食品・添加物関係では、安息香酸ナトリウム等9種の使用基準が改正され、サラン粉及びポリオキシエチレン高級脂肪族アルコールが削除された。また合成樹脂の器具・容器包装について、ポリカーボネート及びポリビニールアルコールに個別規格が定められた（告示H6.1.31、施行H6.5.1）。

平成4年度中に設定された53農薬の基準が施行された（告示H4.10.27、施行H5.5.1、アミトラズ、アルジカルブ等34（重複5）、告示H5.3.4、施行H5.9.1、イナベンフィド、エスプロカルブ等19）、さらにアセフェート、イソプロカルブ等15農薬（告示H5.9.14、施行H6.4.1）の基準が設定された。

平成6年1月～3月には冷害による国産米の不足を補うため、アメリカ、オーストラリア、中国、タイから緊急輸入された米の農薬検査を実施した（22農薬とカドミウム）。

改正になった（告示69号H4.12.21）水道水の水質基準が12月1日から施行になり、それに関連していた水質基準もそれぞれ改正、施行された（建築物の衛生の維持管理、食品衛生）。

平成5年3月7日の告示された水質環境基準健康項目の農薬項目も当分の間食品生活課第三係の担当となった。

## A 第一係（食品化学）概況

年間の試験検査の概要は表1（検体数）、表2（項目数）のとおりである。

### 1. 行政検査

#### (1) 食品収去検査

検査した食品の種類、検査項目を表3に示した。成分の定量の内訳は塩分濃度、水分等、暫定基準は総水銀、指導基準は酸化、過酸化物価である。不良食品については表4に示した。

#### (2) 行政依頼検査

苦情処理等のために保健所等から依頼された検査は4検体、12項目であった。このうち身体被害があったとするものは1検体で嘔吐、下痢があった。原因は不明であった。苦情の内容は成分に関するものであったが、苦情の原因は不明であった。他の行政機関から依頼された検査は3検体、3項目で、カドミウムの分析であった。

#### (3) 家庭用品

家庭用洗剤4検体の水酸化ナトリウム、塩酸、エア

ゾル製品16検体のトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの検査を実施、乳幼児用の外衣8検体、タイツ1検体、靴下7検体、そして大人用の靴下8検体計24検体のホルマリン、ディルドリンの検査を実施した。全検体「適合」であった。

#### (4) 漁業公害調査

本年度は調査水域として宇陀川水域3地点、芳野川水域2地点で、調査検体として鮎5検体、ぎんぶな25検体計30検体の総水銀と、ぎんぶな15検体のメチル水銀を測定した。

## 2. 依頼検査

### (1) 一般食品

依頼検査は156検体であった。依頼者別では学校給食関係者が25検体、食品販売者が20検体、製造業者が72検体、自治体及び公社が39検体であった。

### (2) 食品添加物

タール色素製剤148検体で、その内訳は沢庵漬、大根漬が144検体、その他4検体であった。

### (3) 牛乳

製造業者、医療機関からの定期的な検査依頼で計45検体であった。

### (4) 容器包装等

合成樹脂製の食器、容器、包装用フィルムなど7検体でいずれも規格に適合した。

## 3. 共同研究及び調査研究

### (1) 食品保健国際対策事業

厚生省生活衛生局より委嘱され、愛知県衛生研究所と共同で食品等の規格基準の設定等に係る試験検査の一部として、清涼飲料水の鉛及びヒ素の実態調査を実施した。清涼飲料水の鉛及びヒ素の分析法を検討し、清涼飲料水150検体を分析した結果、いずれの検体からも鉛、ヒ素は定量限界以下であった。

### (2) 食品中の添加物の分析法に関する調査研究

輸入柑橘類及びバナナに対する防カビ剤として、新たにイマザリルが許可されたことに伴い、チオベンダゾール、オルトフェニルフェノール及びジフェニルの同時定量分析法を開発し、果肉への浸透について調査を行い、以下に報告した。〔輸入柑橘類及びバナナ中の防ばい剤分析について—岡山明子他：奈良県衛生研究所年報、28、(1994)〕

### (3) 食品成分の分析法に関する調査研究

牛乳中のミネラルについてフレイムレス原子吸光法による分析法を検討した。

### (4) 食品中の栄養成分、機能性成分に関する調査研究

水溶性ビタミンであるコリンの分析法の検討結果をまとめ、以下に報告した。〔高速液体クロマトグラフィー

による食品中のコリンの定量—田中健他：奈良県衛生研究所年報，28，(1994)〕。数年来継続している食物繊維研究では，電気泳動法による水溶性食物繊維の定性を検討している。

## B 第二係（上水）概況

平成5年度に実施した試験検査の検体数及びその項目数は，表5及び表6に示した通りである。

### 1. 行政検査

#### (1) 飲料水等の検査

i) 環境管理課 廃棄物対策室からの依頼で，生駒市高山町庄田地区11地点の井戸，延べ26検体について，6項目（pH値，Hg，Fe，Mn，Pb，Cd）の検査を行い，うち2箇所については，旧全項目検査26項目の検査を実施した。1ヶ所で鉄は基準を超えていたが，有害な物質については，全て基準以下であった。

ii) 廃棄物対策室の依頼で，産業廃棄物処分場火災に関連して西吉野村夜中地区の3ヶ所の配水池の水質検査15項目を実施した。有害な物質については，全て基準以下であった。

iii) 環境保全課からの依頼で，地下水調査にともなう井戸水の平常検査を10検体実施した。

#### (2) 公衆浴場水の検査

環境衛生課 環境営業係からの依頼で，公衆浴場水の検査を5ヶ所について15検体実施した。全て基準適合していた。

### 2. 依頼検査

#### (1) 飲料水等

##### i) 全項目検査

市町村等の水道事業所からの依頼検査で，水道原水が173検体，水道浄水192検体，事業所等の専用水道13検体，簡易専用水道2検体，一般井戸水4検体，業務用井戸水4検体，その他飲用水5検体，合計393検体を検査した。このうちH5年12月1日以降は新基準による検査であった。

不適状況は，表7に示した。簡易水道では，大腸菌群の陽性による不適がまだ10%程度みられる。

##### ii) 平常検査

郡山保健所管内（生駒市，郡山市，生駒郡）の水道事業体の毎月検査，および一般住民の井戸水の検査を，合計148検体実施した。

不適状況は，表8に示した。一般住民井戸水では，約50%が大腸菌群が不適である。

##### iii) VOX（揮発性有機ハロゲン化合物）検査

市町村の水道事業者からの依頼で，198検体，県の施設から3検体，一般事業所からの依頼で井戸水2検体，合計203検体を検査した。

水道浄水については，全て基準以下であった。以前か

ら汚染されていた2箇所の井戸水からは，依然高い濃度のテトラクロロエチレンが検出された。

#### iv) ゴルフ場使用農薬検査

市町村水道事業者からの依頼で，ゴルフ場に関連する浄水場15箇所の農薬を検査した。全て指針値以下（ND）であった。

#### (2) プール水検査

スイミングスクールからの依頼で11検体を検査した。全て基準に適合していた。

### 3. 調査研究

(1) PT/GC-MSによる水中のVOCの分析について  
新基準に入れられたVOCの分析で，クライオホークスを使用せずに測定する方法について検討を行い，良好な結果が得られた。

#### (2) 水中の金属類の分析について

新基準に入れられた金属類等の分析を，ICP法及びフレイムレス原子吸光分光光度法により検討を行った。

(3) GC/MS及びGC（ECD，FPD，NPD）及びHPLCによる農薬の分析の検討し，一部を以下に報告した。  
〔Programmed Split/Splitless注入口を用いた水中農薬の分析—山本圭吾：奈良県衛生研究所年報，28，(1994)〕

#### (4) HPLCによるフェノール類の分析の検討

固相抽出，電気化学検出器による分析法を検討している。

## C 第三係（微量汚染物質関係）概況

### 1. 行政検査

検査項目数を表9に検査検体数を表10に示し，その業務概況を以下に報告する。

#### (1) 食品中のPCB検査

魚介類は48検体を検査した結果，ND-0.48ppmの範囲で，平均値は0.03ppm，最高値はタチウオの0.48ppmで，昨年度よりやや高い濃度を示した。ここ数年来魚介類は同じレベルで推移しており，減少傾向は認められなかった。

#### (2) 農作物中の農薬

80検体1191項目を検査した結果，梨にフェニトロチオンが0.007ppm，リンゴにクロルベンジレートが0.14ppmとカルバリルが0.062ppm，キャベツにダイアジノンが0.002ppm，モモにEPNが0.001ppmとキャプタンが0.004ppm，オクラにEPNが0.11ppm検出された。

また柿の葉寿司用の柿の葉にピリダフェンチオン0.04ppm，フェニトロチオン0.02ppm，ジコホール0.09ppmが検出された。いずれも基準値を越える濃度は検出されなかった。

#### (3) 茶の農薬検査

茶の抽出液は5検体全て検出されなかった。

#### (4) 米の農薬検査

今年度末より米の緊急輸入に伴い、6検体99項目を検査した結果、農薬は検出されなかった。

#### (5) 魚介類中のTBTO検査

養殖ハマチやタイでは0-0.01ppmの範囲でTBTOが検出された。

#### (6) 肉類中の合成抗菌剤検査

牛肉27検体と豚肉32検体と鶏肉31検体と鶏卵31検体魚類1検体についてスルファメラジン、スルファジミジン、スルファモノメトキシ、スルファジメトキシ、スルファキノキサリン、オキソリン酸、カルバドックス、フラゾリドン、ジフラゾン、モランテル等を分析した結果、全て検出されなかった。

#### (7) 環境中のPCB検査

河川水は28検体全て検出されなかった。

河川底質は27検体を検査した結果、ND-0.02ppmの範囲で、昨年同様のレベルであった。

#### (8) 河川水の農薬調査

今年度から新たに環境基準項目が設定されたのに伴い、河川水110検体のシマジン、チウラム、ベンチオカーブを検査した。

#### (9) ゴルフ場排水中の農薬調査

87検体2610項目を検査した。

#### (10) 低沸点有機塩素系化合物調査

工場排水等33検体をトリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンについて検査した。

#### (11) TBT調査

TBT含有塗料製造事業所からの漏出事故に関して、水質34検体の調査を実施した。

#### (12) 未規制化学物質調査

河川水8検体のTBT、TPTを検査した結果、すべて検出されなかった。

#### (13) 化学物質総点検調査

環境庁委託により、水質3検体と底質3検体のIBP、TBP、TBEPの調査を実施した。

#### (14) 農薬空中散布による環境調査

森林病虫害防除のために散布されたスミチオンの残留調査を実施した。水質は20検体測定した結果、散布1日後で最高0.003ppm検出されたものの4日後にはほとんど検出されなくなった。また同時に大気中のスミチオンもハイボリュームエアサンプラーを使用して8検体測定した結果、散布4-5日後バックグラウンドレベルに減少した。

### 2. 一般依頼検査

一般依頼検査は81検体403項目でその内訳は食品衛生関係が27検体、133項目、環境公害関係が54検体、270項目であり、昨年度よりかなり増加した。

### 3. 共同研究および調査研究

#### (1) 食品中の農薬の分析方法の検討

食品衛生法の改正により多くの農薬基準が設定されたため、使用量、検出事例等から優先順位を設定し、各グループ毎に分け、それぞれの一斉分析方法を検討した。

#### (2) 臭素の簡易分析方法の開発

米の残留臭素の簡易、迅速分析方法を検討して、以下に報告した。〔玄米中の総臭素の改良分析法-宇野正清他：奈良県衛生研究所年報、28、(1994)〕

#### (3) 玄米における残留化学物質の分布と摂取量について

臭素とカドミウムが検出された玄米における分布と精白後の摂取量を検討して、以下に報告した。〔玄米における臭素とカドミウムの分布と摂取量について-宇野正清他：奈良県衛生研究所年報、28、(1994)〕

#### (4) TBTの移行・減衰等の調査研究

昨年に引き続き環境保全課の依頼による、事故で漏出したTBTの土壌中の半減期、移行、消長について検討した結果を、環境保全課に第2回目の報告をするとともに、その要旨を以下に報告した。〔環境中のTBTの消長について-北村栄治他：奈良県衛生研究所年報、28、(1994)〕

#### (5) 環境中農薬の分析方法の開発

大気中に存在する微量の農薬の簡易迅速分析方法を開発し、以下に報告した。GC/MSへの試料の大量注入とカートリッジカラム捕集による大気中農薬の分析-陰地義樹他：全国衛生化学技術協議会、熊本(1993、10月)

#### (6) FAO/WHO 合同食品モニタリング

汚染物研究班(班長 国立衛生試験所 斉藤行生食品部長)に約300件のデータを送付した。

#### (7) 微量汚染物質データベースの作成

全国の汚染物質検出事例を約1000件データベースに追加した。

#### (8) 環境情報ネットワークについて

パソコン通信を利用したリアルタイム会議の構築等について検討した結果を以下に報告した。〔パソコン通信におけるリアルタイム会議の活用-宇野正清他：環境庁環境セミナー、所沢市(1994、2月)〕、〔92パソコン通信におけるリアルタイム会議の開催について-宇野正清他：奈良県衛生研究所年報、28、(1994)〕

表1 第一係業務概況 検体数

事業区分	検査の種類	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計	
行政検査	食品衛生	一般食品	62	65	55	43	23	17	56	25	67	83	34	31	561
		牛乳	0	10	0	0	0	0	0	13	0	9	0	0	32
	家庭用品	規格	0	0	20	0	0	0	24	0	0	0	0	0	44
	漁業公害	水銀	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	45	0	45
	行政検査計		62	75	75	43	23	17	80	38	67	92	79	31	682
依頼検査	食品衛生	一般食品	10	15	12	2	8	51	10	18	2	17	4	7	156
		牛乳	4	4	4	4	4	4	4	4	3	4	4	2	45
		添加物製剤	0	0	0	0	9	43	17	78	0	0	1	0	148
		容器包装等	0	0	1	0	3	0	1	0	0	0	1	1	7
	依頼検査計		14	19	17	6	24	98	32	100	5	21	10	10	356
自主検査		40	31	10	30	120	80	85	85	166	5	5	15	672	
合計		116	125	102	79	167	195	197	223	238	118	94	56	1,710	

表2 第一係業務概況 項目数

事業区分	検査の種類	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計	
行政検査	食品衛生	一般食品	176	258	153	118	37	60	191	54	126	197	121	87	1,578
		牛乳	0	40	0	0	0	0	0	52	0	36	0	0	128
	家庭用品	規格	0	0	36	0	0	0	30	0	0	0	0	0	66
	漁業公害	水銀	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	75	0	75
	行政検査計		176	298	189	118	37	60	221	106	126	233	196	87	1,847
依頼検査	食品衛生	一般食品	11	15	16	7	10	68	18	19	2	23	6	8	203
		牛乳	16	16	16	16	16	16	16	16	12	16	16	8	180
		添加物製剤	0	0	0	0	36	172	68	312	0	0	4	0	592
		容器包装等	0	0	8	0	6	0	8	0	0	0	1	6	29
	依頼検査計		27	31	40	23	68	256	110	347	14	39	27	22	1,004
自主検査		80	91	20	80	150	440	340	415	211	35	35	15	1,912	
合計		283	420	249	221	255	756	671	868	351	307	258	124	4,763	

表3 収去・買い上げ検査一覧表

食品の種類	検査した		不適		食品中の添加物								成分規格暫定指導その他					
	検体数	項目数	検体数	項目数	甘味料	殺菌料	着色料	発色料	漂白料	品質保持料	保存料	防霉剤	その他	定置	基準	基準	基準	その他
魚介類	48	48	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	48	0	0
魚介類加工品	50	141	2	2	5	0	2	0	0	0	101	0	33	0	0	0	0	
肉卵類及びその加工品	9	28	0	0	0	0	0	0	0	0	27	0	0	0	1	0	0	
牛乳	32	128	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	128	0	0	
乳製品	4	6	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	
乳類加工品(乳飲料)	2	2	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
アイスクリーム類・氷菓	6	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	
穀類及びその加工品	76	141	0	0	0	20	0	0	19	66	0	0	27	0	6	3	0	
野菜類・果物及びその加工品	94	340	1	1	41	0	15	0	10	0	219	25	12	18	0	0	0	
菓子類	148	427	0	0	2	0	19	0	17	0	336	0	0	7	0	0	46	
清涼飲料水	25	170	0	0	47	0	0	0	0	0	28	0	0	0	95	0	0	
その他の食品	17	100	0	0	7	0	0	0	0	0	21	0	7	0	65	0	0	
家庭用品	44	66	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30	0	0	
合計	555	1,607	3	3	106	20	36	0	46	66	732	25	79	25	339	51	46	

表4 収去検査不良一覧表

食品名	検体数	不適項目	検査成績
魚介類加工品	ちりめんじゃこ	1	表示
	たらこ巻き	1	表示
野菜類加工品	醤油	1	表示

表5 第二係業務概況 検体数

検査区分		4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
行政検査	飲料	全項目検査	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2
		平常検査	0	4	0	3	0	3	0	0	0	0	0	10
	水	指定項目検査	6	6	0	0	8	0	0	4	0	0	11	35
	等	VOC検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	一般環境	プール水検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		浴場水検査	0	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0	15
		小計	6	10	15	3	10	3	0	4	0	0	11	62
依頼検査	飲料	全項目検査	36	41	37	52	54	54	60	58	0	0	1	393
		平常検査	12	15	16	11	14	8	9	12	14	10	16	23
	水	指定項目検査	1	2	0	3	3	1	1	0	0	6	5	23
	等	VOC検査	25	0	0	74	0	0	76	0	0	17	7	203
	一般環境	ゴルフ水検査	0	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0	15
		プール水検査	1	1	1	2	1	0	0	1	1	1	1	11
		浴場水検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	小計	75	59	89	142	72	63	146	71	15	34	29	733	
自主検査		35	25	30	38	55	45	19	20	142	150	240	260	1,059
合計		116	94	114	183	137	111	165	95	157	184	280	278	1,914

表6 第二係業務概況 項目数

検査区分		4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計	
行政検査	飲料水等	全項目検査	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	50	
		平常検査	0	44	0	33	0	33	0	0	0	0	0	0	110
	指定項目検査	102	102	0	0	48	0	0	24	0	0	66	0	342	
	VOC検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	一般環境	プール水検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		浴場水検査	0	0	80	0	0	0	0	0	0	0	0	0	80
		小計	102	146	85	33	38	33	0	24	0	0	66	0	587
依頼検査	飲料水等	全項目検査	900	1,025	925	1,300	1,350	1,350	1,500	1,450	0	0	0	46	9,846
		平常検査	132	165	176	121	154	88	99	132	154	110	176	121	1,628
		指定項目検査	1	2	0	3	3	1	1	0	0	6	5	1	23
		VOC検査	139	0	0	408	0	0	487	0	0	73	49	28	1,175
	ゴルフ水検査	0	0	450	0	0	0	0	0	0	0	0	0	450	
	一般環境	プール水検査	4	4	4	8	4	0	0	4	4	4	4	4	44
		浴場水検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	小計	1,176	1,196	1,555	1,840	1,511	1,439	2,078	1,586	158	193	234	200	13,166	
自主検査		105	75	90	114	165	135	57	60	426	2,250	3,600	3,900	10,977	
合計		1,383	1,417	1,730	1,987	1,774	1,607	2,135	1,670	584	2,443	3,900	4,100	24,730	

表7 飲料水全項目検査不適状況

項目	区分	水道水					井戸水	
		上水道	簡易水道	飲供施設	専用水道	簡専水道	業務用井戸	一般井戸
不適項目	検査検体数	37	145	10	13	2	4	4
	不適検体数	1	21	0	0	0	0	2
	K M n O <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	1
	一般細菌	0	1	0	0	0	0	1
	太陽菌群	0	0	0	0	0	0	1
	鉄	0	0	0	0	0	0	1
	フェノール類	0	0	0	0	0	0	1
	臭気	0	0	0	0	0	0	1
	色度	1	12	0	0	0	0	2
	濁度	0	0	0	0	0	0	1

表8 平常検査不適状況

項目	区分	水道水					井戸水	
		上水道	簡易水道	飲供施設	専用水道	簡専水道	業務用井戸	一般井戸
不適項目	検査検体数	18	14	0	42	4	15	20
	不適検体数	4	0	0	2	0	3	13
	K M n O <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	1
	一般細菌	0	0	0	0	0	0	0
	太陽菌群	0	0	0	0	0	0	4
	鉄	1	0	0	0	0	0	9
	マンガン	4	0	0	0	0	1	1
	pH値	0	0	0	1	0	1	0
	フェノール類	0	0	0	0	0	0	1
	臭気	0	0	0	0	0	0	0
	色度	4	0	0	0	0	2	2
	濁度	4	0	0	0	0	1	1

表9 第三係業務概況 検体数

区分	業務	種類	4年4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	5年1月	2月	3月	合計	
行政検査	食品衛生	市場野菜農薬	4	4	4	4	4	4	4	5	4	4	4	4	49	
		保健所野菜農薬			14	3					14				31	
		穀類農薬												3	3	6
		合成抗菌剤		25			9	12					53			39
		魚のPCB	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	48
		茶の農薬													5	5
		食品のTBT									4					4
		その他												1		1
		小計		8	33	22	11	17	20	8	27	8	61	12	16	243
	環境公害	河川水の農薬									27	25	3	30	25	110
		排水の農薬				29		29		29						87
		水質PCB										8	4	6	10	28
		底質PCB			17				7	3						27
		水質TBT	6	6		6		6					5		13	42
		環境庁委託物質									6					6
		トリクレン等	3	13	1	3			4		6	2	1			33
		その他														0
		小計		9	36	30	9	29	17	32	39	35	13	36	48	333
	害虫防除	水質農薬				12	6									18
		大気農薬				9	7									16
		小計		0	0	21	13	0	0	0	0	0	0	0	0	34
	中計		17	69	73	33	46	37	40	66	43	74	48	64	610	
	依頼検査	食品衛生		1	1	4	2		1	3	1	4	3	2	5	27
		環境公害			13	11	3		4	13				4	6	54
		中計		1	14	15	5	0	5	16	1	4	3	6	11	81
	自主検査		28	35	22	21	54	41	32	37	40	38	45	32	425	
	総合計		46	118	110	59	100	83	88	104	87	115	99	107	1,116	

表10 第三係業務概況 項目数

区分	業務	種類	4年4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	5年1月	2月	3月	合計	
行政検査	食品衛生	市場野菜農薬	70	76	62	61	78	51	91	55	44	44	44	44	720	
		保健所野菜農薬			266	51					154				471	
		穀類農薬												48	51	99
		合成抗菌剤		189			81	156					512			938
		魚のPCB	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	48
		茶の農薬													55	55
		食品のTBT									4					4
		その他													1	1
		小計		74	269	332	116	163	211	95	217	48	560	97	154	2,336
	環境公害	河川水の農薬									81	75	9	90	75	330
		排水の農薬			870		870		870							2,610
		水質PCB										8	4	6	10	28
		底質PCB			17				7	3						27
		水質TBT	6	6		6		6					5		21	50
		環境庁委託物質									51					51
		トリクレン等	9	39	3	9		12			18	6	3			99
		その他														0
		小計		15	62	873	15	870	25	873	150	89	21	96	106	3,195
	害虫防除	水質農薬			12	6										18
		大気農薬			9	7										16
		小計		0	0	21	13	0	0	0	0	0	0	0	0	34
	中計		89	331	1,226	144	1,033	236	968	367	137	581	193	260	5,565	
	依頼検査	食品衛生		3	5	26	11		4	6	4	22	25	2	25	133
		環境公害			76	59	12		35	62				20	6	270
		中計		3	81	85	23	0	39	68	4	22	25	22	31	403
	自主検査		71	124	331	82	205	106	296	194	165	164	121	158	2,017	
	総合計		163	536	1,642	249	1,238	381	1,332	565	324	770	336	449	7,985	

## 予 防 衛 生 課

予防衛生課の業務はウイルス（第一係）および細菌（第二係）等に関する行政検査、依頼検査、調査研究および検査技術の研修指導等である。行政検査は法定伝染病に係るウイルスおよび細菌検査、感染症サーベイランス事業に係るウイルスおよび細菌検査、神経芽細胞腫検査、食品衛生法に基づ収去食品の細菌検査、食中毒原因菌の検査および公共用水、飲料水の細菌検査等である。依頼検査は寄生虫、衛生害虫等の検査および飲料水、食品その他の細菌検査等である。調査研究はウイルス感染症診断技術の確立、腸炎を主症状とするウイルス性疾患の病原体調査、髄膜炎病原ウイルス調査、上気道感染症病原ウイルス調査、各種食肉のサルモネラ・カンピロバ

クター・ウエルシュ菌等の汚染調査、腸管出血性大腸菌等の食中毒発生防止対策に関するものである。研修指導は公的機関を主に、民間食品製造業の細菌検査担当者等を対象に検査技術の研修指導等を行っている。備品の購入は自動培地作成システム（新規）、落射蛍光顕微鏡（更新）、超低温フリーザ（更新）等である。

平成5年度に実施した業務概要は以下のとおりです。

### 第一係

平成5年度の業務一覧を表1～3に示す。神経芽細胞腫マス・スクリーニング検査は本県の出生者数の約85%以上に相当する1万1千人前後の6カ月乳児が受検して

表1 平成5年度 業務一覧表（検体数及び項目数）

臨 行 政 一 般 依 頼 係	検査		月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
	尿	神 経 芽 細胞腫検査	一次	903	934	971	980	945	921	927	894	859	1,011	905	1,224	11,484
再			3	5	5	6	10	8	4	6	6	10	3	15	81	
原虫検査													6		6	
寄 生 虫	ぎょう虫卵検査			164	295	27					2					488
	集卵法		1	10	3	1	1	11	1	3	9	1	1	9	51	
衛生害虫検査			3		1	2						1			1	8
その他					250	7										257
自主検査			2		1	1	3	1								8
合 計			912	1,113	1,526	1,024	959	941	942	905	875	1,022	915	1,249	12,383	

表2 平成5年度 業務一覧表（検体数）

ウ イ ル ス 分 離 ・ 血 清 抗 体 検 査	事業名		検査	月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計	
	伝 染 病 流 行 予 測	インフルエンザ	ウイルス分離		8	15	15					10	12	10	14	27	15	126
血清抗体検査				14	24	22					14	20	6	22	22	10	154	
ポリオ		ウイルス分離				44	35	29	13									121
日本脳炎		血清抗体検査					80	100	20									200
感 染 症 サ ー ベ イ ラ ン ス	咽頭ぬぐい液			30	55	47	53	19	33	26	59	26	35	79	67		529	
	便等			6	22	74	55	42	17	22	42	12	24	17	21		354	
	髄液			2	11	11	14	17	7	9	12	10	6	6	6		111	
	血清			9	13	13	8	3	3	7	11	3	4	4	4		82	
風 疹 H I V イ ン フ ル エ ン ザ の 防 疫 対 策 ( 集 団 発 生 )	血清抗体検査			7	18	10	14	6	9	5	4	6	8	3	5		95	
	血清抗体検査			85	70	64	70	62	47	45	56	76	79	49	42		745	
	ウイルス分離										0	0	0	8	26	8	42	
	血清抗体検査										0	0	0	8	18	14	40	
そ の 他	ウイルス分離								17		19						36	
	血清抗体検査						300	330	394								1,024	
その他							120	150	30								300	
合 計				161	228	300	749	758	590	138	235	149	208	251	192		3,959	

おり関心の高さがうかがえる状況である。今年は1名の患児が確認された。ぎょう虫卵検査、衛生害虫検査等一般依頼として受け付けている件数は昨年より若干減少した。特に衛生害虫検査は冷夏の影響もあり半数以下となった。今年からウイルス分離・血清抗体価測定検査は事業区分ごとに検査件数及び項目数を集計した。総検査件数3,959件、総検査項目数8,701件であり昨年と大差なかった。

インフルエンザは本年大流行が見られなかったが小児科医院、集団発生患者等から送付された検体よりAH3型が26株、B型が10株分離された。

免疫の検査に関して、風疹及びエイズ（抗HIV）抗体検査を実施している。抗HIV抗体検査は奈良県エイズ対策実施要綱により、保健所から送付された血清について抗体検査を行った。また、本年は初めてHIV-2

感染者が確認されたため、当所でもHIV-2抗体検査を修得し11月より試験的に実施した。

その他として血清疫学調査を実施した。これはC型肝炎ウイルス感染状況を把握し予防対策上の基礎資料とするため、奈良県東北部山間の住民のうち1,024人を対象として血清抗体検査を行った。

本年は、病原体検索用の検体及び血清等を超低温（-80℃）で保存するために容量480Lの冷凍庫の更新を、またHIVに対する蛍光抗体の測定、単純ヘルペスウイルス等の分離同定を行うために、蛍光顕微鏡を購入した。

1. 行政依頼（赤痢アメーバ）

県内で赤痢アメーバと診断された患者及び家族6名について、硫酸亜鉛浮遊法及びヨード・ヨードカリ染色によって赤痢アメーバの検索を行ったが、いずれも検出さ

表3 平成5年度 業務一覧表（項目数）

事業名	検査	月												計	
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3		
ウイルス 流行 予測	伝染病	インフルエンザ	16	30	30				20	24	20	28	54	30	252
		血清抗体検査	14	24	22				14	20	6	22	22	10	154
	ポリオ	ウイルス分離			44	35	29	13							121
		血清抗体検査				80	100	20							200
感染症 サーベ イラン ス	咽頭ぬぐい液	180	330	282	318	114	198	156	354	156	210	474	402	3,174	
	便等	30	110	370	275	210	85	110	210	60	120	85	105	1,770	
	髄液	8	44	44	56	68	28	36	48	40	24	24	24	444	
	血清	9	13	13	8	3	3	7	11	3	4	4	4	82	
風疹 HIV インフルエンザの防疫 対策（集団発生）	血清抗体検査	7	18	10	14	6	9	5	4	6	8	3	5	95	
	血清抗体検査	85	70	64	70	62	47	45	56	76	79	49	42	745	
	ウイルス分離							0	0	0	16	52	16	84	
	血清抗体検査							0	0	0	8	18	14	40	
その他	ウイルス分離	-	-	-	-	-	102	-	114	-	-	-	-	216	
	血清抗体検査	-	-	-	300	330	394	-	-	-	-	-	-	1,024	
その他		-	-	-	120	150	30	-	-	-	-	-	-	300	
合	計	349	639	879	1,276	1,072	929	393	841	367	519	785	652	8,701	

表4 平成5年度 神経芽細胞腫マス・スクリーニング検査実施状況

保健所	一 次 検 査				再 検 査				
	受付数	検査数	要再検	不良数	受付数	検査数	陽性	陰性	不良数
奈良	3,717	3,673	25	44	23	23	1	22	
郡山	2,285	2,253	19	32	20	20	1	19	
桜井	2,391	2,351	21	40	16	16	1	15	
葛城	2,543	2,512	20	31	18	18	1	17	
内吉野	358	354	2	4	3	2		2	1
吉野	344	341	2	3	2	2		2	
計	11,638	11,484	89	154	82	81	4	77	1

れなかった。

## 2. 寄生虫卵検査

寄生虫卵検査は539件の一般依頼があり、そのうち488件については幼稚園、保育園児を対象としてセロファンテープ法（2回採卵法）によるぎょう虫卵検査であった。検査成績はセロファンテープ法において15名（2.8%）にぎょう虫卵が認められた。他は集卵法による検査を行ったが寄生虫卵は検出されなかった。

## 3. 尿蛋白定性検査

ぎょう虫卵検査と平行して257件の尿蛋白定性検査の一般依頼があった。成績は試験紙法において陽性が1件であった。

## 4. 衛生害虫検査

衛生害虫に関する一般依頼は8件あり、このうちダニ類に関する依頼については室内塵中のダニ類をワイルドマンフラスコ・ガソリン法によって検索した。検出したダニの個体数は細塵50mg中2～68の範囲で、ダニの種類及び個体数ともに少ないものであった。一方、苦情相談として持ち込まれたものは8件でほとんどがダニ類に

するものであった。

## 5. 神経芽細胞腫マス・スクリーニング検査（表4）

神経芽細胞腫は小児に発生するがんの一種であるが、本県では生後6カ月経過した幼児の生尿について高速液体クロマトグラフィーによる検査法を用いてスクリーニングを実施している。

平成5年度の検査実施状況は表4のとおりである。一次検査の受付数は11,638件であった。このうち検体不良が154件あり、検査実施数は11,484件であった。一次検査でカットオフ値を超過したのは89件（0.8%）あり、要再検査として尿の再提出を要請した。再検査の実施数は81件あり、陰性は77件、陽性は4件であった。陽性の4名については病院で精密検査を行い、1名が神経芽細胞腫の患児であることが判明した。

## 6. 伝染病流行予測調査

### (1) インフルエンザ流行予測

インフルエンザについて、流行期（10月～平成6年3月）における最初のウイルス分離は平成6年2月7日（検体採取日1月26日）にAH3型が、B型は同年2月15日（同2月7日）に分離された。以後、AH3型は26

表5 平成5年度 集団かぜ検査状況

保健所	施設名	検体採取日	ウイルス分離		血清抗体検査		備考 (流行型)
			検体数	陽性数	検体数	陽性数	
奈良	帯解小学校	2.18	3	0	3	0	
		3.4					
郡山	桜ヶ丘小学校	2.22	3	0	3	2	A香港型
		3.10					
葛城	磐城小学校	2.25	8	1	0	0	
		3.1					
桜井	八木中学校	1.31	8	0	8	0	
		2.15					
計	桜井中学校	2.25	2	0	2	1	A香港型
		3.14					
計			42	4	40	6	

表6 平成5年度 風疹抗体検査実施状況

保健所	奈良	郡山	桜井	葛城	内吉野	吉野	合計
検査数	32	20	19	14	2	8	95

表7 平成5年度 HIV抗体検査実施状況

保健所	奈良	郡山	桜井	葛城	内吉野	吉野	合計
検査数	299	149	122	141	7	27	745

株、B型は9株検出された。

(i) 感染源調査

平成5年4月から平成6年3月の間に定点医療機関に受診したインフルエンザ様患者について検査した。

AH3型は1月に3株、2月に15株、3月に8株検出された。またB型は2月に5株、3月に4株検出された。

(ii) 集団かぜ患者調査(表5)

集団かぜは平成6年1月31日に桜井保健所管内ではじめて報告があった。その後郡山・奈良・葛城と4保健所、7校から報告があった。その内5校10名からAH3型が検出された。内訳はウイルスが分離された者4名、血清検査で有意の抗体上昇を示した者6名であった。尚、集団からB型は検出されなかった。

(2) 日本脳炎流行予測調査

本県の日本脳炎ウイルスの活動状況を把握するため、

7月上旬から9月上旬までの10週間、食肉流通センターにおいて毎週と殺豚20頭ずつ計200頭について日本脳炎ウイルスに対する血中HI抗体保有状況を調査した。8月2日に新鮮感染と考えられる2ME感受性抗体が検出された。後、8月23日には抗体保有率が50%に達したので本県は日本脳炎汚染地区に指定された。しかし、本年度に患者の発生は見られなかった。また、この調査は北和家畜保健所、奈良県食肉公社及び食品衛生検査所の協力を得て行った。

(3) ポリオ流行予測

本県におけるポリオウイルスの侵淫の程度を把握するため、ポリオワクチン投与後2カ月以上が経過した6月以降9月まで、奈良地区と葛城地区の2地区で、対象として0~1才、2~3才、4~6才の3年齢層、計121名についてポリオウイルスの分離を行ったがすべて不検出であった。

7. 風疹抗体検査(表6)

表8 平成5年度 上気道感染症の病原ウイルス調査(咽頭ぬぐい液)

検出病原体	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
アデノ 1		1										1	2
アデノ 2		1								1		1	3
アデノ 3									1		3	1	5
アデノ 5			1					1	2				4
コクサッキー A2						1							1
コクサッキー A6	1		2	21	2								26
コクサッキー A8			1	1									2
コクサッキー A9					1								1
コクサッキー A10		2											2
コクサッキー A16								1					1
コクサッキー B3												1	1
コクサッキー B4									1				1
エコー 3					2		1						3
エコー 9								1			2	1	4
エコー 11					1	1	2	1					5
エコー 22							1						1
エコー 30		7		6	2	1	2	2					20
エンテロ 71		1			1	2		1					5
タンジュンヘルペス 1		1	1			1	1	1		3	2	1	11
インフルエンザ AH3										4	14	8	26
インフルエンザ B	1										5	4	10
インフルエンザ C		1											1
ムンプス	4			2						1			7
パラインフル 1								1					1
陽 性	6	14	5	30	9	6	7	9	4	9	26	18	143
陰 性	24	41	42	23	10	27	19	50	22	26	53	49	386
検 体 数	30	55	47	53	19	33	26	59	26	35	79	67	529

実施件数は95件で前年度（67件）に比べ1.4倍の件数となった。平成5年4月から7月に小さな流行が見られたため検査件数も増加したと考えられる。抗体保有率は78.9%で前年度（76.1%）と同様の値であった。

#### 8. エイズ（抗 HIV）抗体検査（表7）

実施件数は745件であった。その内確認検査（ウエスタンブロット法）まで検査を進めたものは、5件あった。しかし、すべて陰性であった。尚、平成5年4月から証明書が必要な場合を除き、原則として検査が無料となった。保健所別の検体数の割合は、奈良40.1%（299/745）、郡山20.0%（149/745）、葛城18.9%（141/745）、桜井16.4%（122/745）、吉野3.6%（27/745）、内吉野0.9%（7/745）となった。また、平成6年度から HIV-2 の検査もルーチン化されるため平成5年11月から平成6年3月までの検体302件については、HIV-1 と HIV-2 の両検査を実施した。

#### 9. 感染症サーベイランス事業（ウイルス部門）

平成4年1月1日一部改正された奈良県結核・感染症サーベイランス事業実施要綱及び奈良県感染症サーベイランス実施要領をもとに各検査定点から送付された検体から病原体検索を行っている。ウイルスの分離と同定は微生物検査必携「ウイルス、クラミジア、リケッチャー検査」にしたがって行った。今年平成5年度は、奈良県中部地域の検査定点の充実を図り、奈良県全域における病原体検索が行われたと考えられる。

今年も、インフルエンザ様疾患をはじめとして乳児嘔吐下痢症、感染性胃腸炎、無菌性髄膜炎、ヘルパンギーナ、手足口病などが感染症のうち主な疾患の上位を占めていた。

その中で①乳児嘔吐下痢症及び感染性胃腸炎患者からの検体94件から37株のウイルスが分離された。最も多く分離されたウイルスはロタの16株（43.2%）、次いでコクサッキーA2型、エコー3型及びアデノ5型の各々3株であった。2株ずつ分離されたウイルスはアデノ2型及びエコー30型であった。他にアデノ3型、コクサッキーA6型、コクサッキーB5型、エンテロ71、コクサッキーB4型、コクサッキーA4型、アデノ型不明及びエコー22型が1株ずつ分離された。

②手足口病の15件から分離されたウイルスは4株であり、すべてエンテロ71であった。

③ヘルパンギーナの60件からは33株のウイルスが分離された。最も多く分離されたウイルスはコクサッキーA6型の21株（63.6%）、次いで単純ヘルペス1型の5株（15.1%）であった。以下、エンテロ71の2株、コクサッキーA2型、エコー11型、コクサッキーA8型、コクサッキーA16型及びアデノ1型が各々1株ずつ分離された。

④インフルエンザ様疾患の111件から52株のウイルスが分離された。最も多く分離されたのはインフルエンザAH3型（香港型）で23株（44.2%）であった。次いで、インフルエンザB型で7株であった。他にコクサッキーA6型の4株、アデノ3型、5型及びエコー11型の3株、エコー9型の2株が分離された。また、エコー11・30・3型、コクサッキーA9型、単純ヘルペス1型及びアデノ2型が各々1株ずつ分離された。

⑤無菌性髄膜炎の64件から56株のウイルスが分離された。エコー30型が31株（55.4%）と最も多く、以下エンテロ71、エコー11型及びエコー9型の6株が分離された。

⑥脳炎・脳症の7件からウイルスは分離されなかった。

#### 10. 調査研究

表11に調査研究の件数を示す。概要は下記のとおりである。

##### (1) 上気道感染症の病原ウイルス調査（表8）

上気道感染症等に罹患した患者の咽頭ぬぐい液529検体よりウイルス分離を試みた。ウイルス分離はふ化鶏卵及びVero, RD18-S, Hep-2, MA104, MDCK, Vero463細胞を使用した。結果を表5に示す。分離率は27.0%（143/529）で、分離された主なウイルスはコクサッキーA6型26株、エコー30型20株、インフルエンザAH3型26株であった。

##### (2) 腸管感染症の病原ウイルス調査（表9）

腸管系疾患患者からの便354検体よりウイルス分離を試みた。ウイルス分離はVero, RD18-S, Hep-2, MA104, Vero463細胞及び乳のみマウスを使用した。結果を表6に示す。分離率は26.8%（95/354）で、主に分離されたウイルスはエコー30型23株、ロタが18株、エンテロ71型が7株であった。

##### (3) 無菌性髄膜炎の病原ウイルス調査（表10）

無菌性髄膜炎等の患者の髄液111検体よりウイルス分離を試みた。ウイルス分離はRD-18S, Hep-2, MA104及びVero463細胞を使用した。結果を表7に示す。分離率は29.7%（33/111）であり、主に分離されたウイルスはエコー30型が22株、エコー9型が5株であった。

##### (4) と殺豚の抗日本脳炎抗体保有状況調査

日本脳炎流行予測調査の補助をし、正確な流行予測を得る目的で、と殺豚300頭について7月上旬から9月上旬までの10週間日本脳炎ウイルスに対する血中HI抗体保有状況を調査した。結果は業務報告に記述したとおりである。

##### (5) 「インフルエンザワクチンの開発に関する研究班」の共同研究（表12）

インフルエンザ様疾患患者からのインフルエンザウイルス及びその他のウイルスの分離状況の報告を行った。

表9 平成5年度 腸管感染症の病原ウイルス調査（ふん便）

検出病原体	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
アデノ 2	1									1			2
アデノ 3			1										1
アデノ 5	1		3	1									5
アデノ NT	1	1	1						2			1	6
コクサッキー A2					3								3
コクサッキー A4						1							1
コクサッキー A6			1	2									3
コクサッキー A9					1		1						2
コクサッキー ANT						1							1
コクサッキー B2								1					1
コクサッキー B4							1		2				3
コクサッキー B5				1									1
エコー 3			1		1	1		1					4
エコー 9				1				2			1		4
エコー 11				2		2	1	1					6
エコー 22					1					1	1	3	6
エコー 30		7	1	8	2	1	2	2					23
エンテロ 71			3	2	2								7
ロタ	2	1								7	5	3	18
未同定									1				1
陽 性	5	9	11	17	10	6	5	7	5	9	7	4	95
陰 性	1	13	63	38	32	11	17	35	7	15	10	17	259
検 体 数	6	22	74	55	42	17	22	42	12	24	17	21	354

表10 平成5年度 無菌性髄膜炎の病原ウイルス調査（髄液）

検出病原体	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
コクサッキー B4									1				1
エコー 3					1								1
エコー 9								1	3		1		5
エコー 11					1		1		1				3
エコー 30		5		6	3	3	3	2					22
パラインフル 2								1					1
陽 性		5		6	5	3	4	4	5		1		33
陰 性	2	6	11	8	12	4	5	8	5	6	5	6	78
検 体 数	2	11	11	14	17	7	9	12	10	6	6	6	111

表11 平成5年度 調査研究（検体数及び項目数）

調 査 研 究		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計	
インフルエンザ様疾患患者 からのウイルス分離	散発・その他	30	55	46				23	47	25	36	76	60	398	
	集団発生	0	0	0				0	0	0	8	26	8	42	
日本脳炎	血清抗体検査				120	150	30							300	
患者 検体	咽頭ぬぐい液	ウイルス分離	30	55	47	53	19	33	26	59	26	35	79	67	529
	便等	ウイルス分離	6	22	74	55	42	17	22	42	12	24	17	21	354
	髄液	ウイルス分離	2	11	11	14	17	7	9	12	10	6	6	6	111
合 計		68	143	178	242	228	87	80	160	73	109	221	162	1,734	

表12 平成5年度 インフルエンザ様疾患患者からのウイルス分離  
（「インフルエンザワクチンの開発に関する研究班」の共同研究）

		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計	
インフルエン ザ様疾患患者 からのウイル ス分離	散発及び その他	検体数	30	55	46				23	47	25	36	76	60	398
		AH1型													
		AH3型										3	10	7	20
		B型	1										4	3	8
		その他の ウイルス	インフル エンザ C:1										タンジュ ンヘルベ ス1:1 アデノ3: 3	エコー 9:1	
	集団発生	検体数										8	26	8	42
		AH1型													
		AH3型											2	2	4
		B型													
		その他の ウイルス													

第二係

平成5年度の業務一覧を表13及び表14に示す。通常検査における総検査件数は10,315件で前年度比106.6%と増加した。区分別では前年度同様に食品細菌検査が最も多く7,792件(75.5%)で前年度比117.7%と増加したのに比べ、水質細菌検査は2,331件(22.6%)で前年度比87.0%、腸管系病原細菌検査は192件(1.9%)で前年度比50.5%と大幅に減少した。強調すべきところでは食品細菌検査の食中毒部門が前年度比155.4%と顕著に増加した。これは吉野保健所管内で発生した*S. Enteritidis*による学校給食の食中毒事件の原因追求調査等にみられ

るように保健所と衛生研究所の食品衛生上必要と考えられる共同の調査研究が実施されたことによるものであり、今後県の事業の一つに定着されることが望まれる。

1. 腸管系病原菌検査

行政(腸管系伝性病菌)はコレラ菌と郡山H.Cの赤痢菌・チフス菌を従来から実施している。表15に示すように20事例(海外渡航者下痢症患者、国内接触者及び保菌者検索)についてコレラ菌17件、赤痢菌25件及びチフス菌17件を対象として検査した結果、平成5年9月サイパン方面旅行者1名より*Shigella flexneri3a*を検出した。コレラ菌は確定診断を平成5年4月、9月に実施し

表13 平成5年度 検体数

業務一覧(ルチン)			4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計	
細菌検査	腸管系病原菌	行政	2	1	1	1	1	21	1	3	1	1	0	5	38	
		依頼	11	3	9	14	11	12	14	3	3	9	9	5	103	
		小計	13	4	10	15	12	33	15	6	4	10	9	10	141	
細菌検査	食品細菌	行政	食中毒	12	4	28	74	51	16	1	90	151	0	1	67	495
		収去	170	197	186	237	74	83	66	35	99	25	0	0	1,172	
		依頼	19	30	51	31	46	62	96	49	28	34	18	31	495	
	小計	201	231	265	342	171	161	163	174	278	59	19	98	2,162		
細菌検査	水質細菌	上水	50	62	53	66	71	61	68	70	14	13	17	12	557	
		プール水・浴場水	1	1	16	2	1	3	0	1	1	1	1	1	29	
		河川水	68	104	79	78	81	92	68	76	81	77	86	71	961	
		放流水	7	14	8	15	5	19	15	21	5	15	16	14	154	
		小計	126	181	156	161	158	175	151	168	101	106	120	98	1,701	
合計			340	416	431	518	341	369	329	348	383	175	148	206	4,004	

表14 平成5年度 検査項目数

業務一覧(ルチン)			4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計	
細菌検査	腸管系病原菌	行政	2	1	1	1	1	21	1	9	1	1	0	15	54	
		依頼	13	5	9	17	14	23	16	5	5	11	11	9	138	
		小計	15	6	10	18	15	44	17	14	6	12	11	24	192	
細菌検査	食品細菌	行政	食中毒	68	32	168	439	306	96	8	508	907	0	6	536	3,074
		収去	510	538	707	734	231	204	173	66	277	57	0	0	3,497	
		依頼	40	81	144	71	109	153	208	125	74	81	46	89	1,221	
	小計	618	651	1,019	1,244	646	453	389	699	1,258	138	52	625	7,792		
細菌検査	水質細菌	上水	100	124	106	132	142	122	136	140	28	26	34	24	1,114	
		プール水・浴場水	1	1	26	2	1	6	0	1	1	1	1	1	42	
		河川水	73	109	84	83	86	97	73	81	86	82	91	76	1,021	
		放流水	7	14	8	15	5	19	15	21	5	15	16	14	154	
		小計	181	248	224	232	234	244	224	243	120	124	142	115	2,331	
合計			814	905	1,253	1,494	895	741	630	956	1,384	274	205	764	10,315	

エルトール小川 (CT+) を確定診断した。

依頼は赤痢菌106件, サルモネラ37件計143件を検査し、すべて陰性であった。

## 2. 食品細菌検査

1. 行政検査 (食中毒及び行政上必要とする事例) 表16に示すように食中毒 (疑食中毒及び県外施設に関する事例を含む) 24事例, 行政上必要とする検査10事例, 計34事例について患者糞便, 検食, 残食, 関係者糞便, ふきとり材料等3,074項目を検査した。

食中毒事例で特筆すべきは *S. Enteritidis* による食中毒が吉野郡川上村の学校給食で発生したことである。本県においては1982年三郷町の料理旅館での事例 (患者数12名) 以来久しくその発生が途絶えていたが, 実に11年ぶりの発生であった。世界, 全国における最近の発生状況から, また原因と疑われる原卵が県内で生産されかつ県内の GP センターを経由している事実から単発の事例発生とみるよりは, 分離した菌株がすべて近年流行の P T1 であったことから, 県内における SE 食中毒の流行の兆しとしてとらえるべきである。今後, 生産サイドの農林部門と食品サイドの衛生部門の連携による追跡調査が必須であり, その調査結果による予防対策の確立が急がれる。なお, 平成5年度県内食中毒発生状況は表17 (県保健環境部環境衛生課資料抜粋) のとおりであった。

### 2. 行政検査 (各種食品の収去検査)

県保健環境部の平成5年度収去検査実施要領に基づき, 県内6保健所が収去した各種食品1,159件を, 3,287項目について検査した。学校給食が218件654項目と最も多く, 以下旅館検食147件441項目, 弁当材料88件264項目, そうざい82検体246項目, 鮮魚介類 (さしみ) 68件340項目, 豆腐68件136項目が中心であった。食品衛生法 (成分規格) 違反はみられなかった。県指導基準違反は鮮魚介類88.2%, 調理パン50.0%, 豆腐35.3%, 旅館検食41.5%, 弁当材料38.7%, 洋菓子21.1%, そうざい18.3%, 学校給食22.0%, 和菓子52.0%, めん類14.3%に見られた。(表18)

### 3. 依頼検査

県内食品製造業界, 県内食品流通業界, 県内おしぼり業界及び県赤十字血液センター等から依頼のあった各種食品, おしぼり, 血液製剤等496件の1,178項目について試験検査した。内訳は表19に示すとおり弁当・そうざい, 菓子類が過半数を占めた。本県には全国的にめずらしく指定検査機関が存在しないことからすべて衛生研究所に検査依頼が集中しており, 企業の自主検査が益々増えることが予想されることから今後県内に民間の指定検査機関の設置が望まれる。

### 3. 水質細菌検査

上水557件1114項目, プール水・浴場水29件42項目, 河川水961件1,021項目, 放流水154件154項目, 計1,701

表15 赤痢菌・チフス菌・パラチフス菌・コレラ菌の検査 (平成5年度)

発生年月	保健所	区 分	検体数	検査項目数	結 果	
5. 4	郡山	コレラ菌確定診断	1	1	エルトール小川 CT (+)	
	郡山	コレラ菌接触者	1	1	—	
5	郡山	チフス患者後検便	1	1	—	
6	郡山	チフス患者後検便	1	1	—	
7	郡山	チフス患者後検便	1	1	—	
8	郡山	チフス患者後検便	1	1	—	
9	郡山	海外 (サイパン)	1	1	Shigella flexneri 3a	
	葛城	コレラ菌確定診断	1	1	エルトール小川 CT (+)	
	葛城	コレラ菌接触者	1	1	エルトール小川 CT (+)	
	葛城	コレラ菌接触者	12	12	—	
	郡山	コレラ菌同乗者	1	1	—	
	郡山	チフス患者後検便	1	1	—	
	郡山	赤痢菌患者接触者	4	4	—	
10	郡山	チフス患者後検便	1	1	—	
11	桜井	海外	3	9	—	
12	葛城	海外コレラ菌同乗者	1	1	—	
6. 1	郡山	海外赤痢菌患者接触者	1	1	—	
	3	葛葛	海外	1	1	—
	郡山	海外	3	9	—	
	桜井	海外	1	3	—	

表16 食中毒および行政上必要とする事例の細菌検査（平成5年度）

発生年月	区分	保健所	検体数	検査項目数	検出菌
5. 4	食中毒	郡山	11	66	—
		奈良	1	2	—
5	食中毒	奈良	1	8	—
		行政 食品検査所	1	8	—（抗生物質）
6	食中毒	行政 内吉野	2	16	—
		奈良	10	60	—
6	食中毒	奈良	12	72	—
		奈良	6	36	S. aureus コーIV, ET (+)
7	食中毒	郡山	18	108	V. p 05:K15 TDH (+)
		葛城	2	12	V. p 04:K8 TDH (+)
7	食中毒	内吉野	14	84	—
		行政 郡山	7	42	法7条違反原因究明
7	食中毒	行政 桜井	2	12	有症事例
		桜井	1	1	V. p 05:K15 TDH (+)
7	食中毒	桜井	29	174	V. p 04:K36 TDH (+)
		奈良	1	6	V. p 010:KUT TDH (-)
7	食中毒	奈良	1	6	V. p 08:KUT TDH (-)
		奈良	1	6	V. p 07:K19 TDH (-)
8	行政	郡山	10	60	法7条違反原因究明
		桜井	1	6	—
8	食中毒	郡山	1	6	—
		桜井	9	54	V. p 04:K8 TDH (+)
8	食中毒	吉野	2	12	—
		郡山	2	12	—
8	行政	吉野	4	24	Cl. perfringens H6, ET (+)
		奈良	20	120	S. aureus コーIV, ET (+)
8	食中毒	桜井	2	12	—
		奈良	2	12	—
9	食中毒	奈良	2	12	—
		奈良	1	6	—
9	食中毒	葛城	3	18	E. coli 0139 ST (+)
		郡山	2	12	—
9	食中毒	吉野	8	48	—
		行政 桜井	1	8	S. typhimurium
10	食中毒	吉野	48	288	S. enteritidis
		奈良	26	156	—
10	行政	桜井	16	96	S. aureus 汚染追求
		奈良	3	18	—
10	食中毒	郡山	7	42	—
		行政 郡山	123	738	—
10	食中毒	奈良	18	108	—
		桜井	1	6	—
6. 2	行政	桜井	48	288	—
		奈良	19	152	—

表17 平成5年度 食中毒発生状況（県保健環境部環境衛生課資料抜粋）

喫食月日	発生日	所轄HC	原因施設	喫食者数	患者数	発生場所	病 因 物 質
5.30	5.30	奈良	仕出し屋	49	26	天理市	腸炎ビブリオ
6.27	6.28	郡山	仕出し屋	82	12	生駒市	腸炎ビブリオ
7.18	7.18	内吉野	仕出し屋	35	16	五條市	腸炎ビブリオ
7.11	7.12	桜井	仕出し屋	19	13	明日香村	腸炎ビブリオ
7.29	7.30	桜井	仕出し屋	100	56	橿原市	腸炎ビブリオ
7.29	7.30	吉野	仕出し屋	43	19	榛原町	腸炎ビブリオ
8.15	8.15	奈良	家庭	14	7	奈良市	黄色ブドウ球菌
11.11	11.12	吉野	学校給食	66	61	川上村	サルモネラ
3.25	3.25	奈良	不明	66	21	天理市	不明

表18 食品細菌（収去検査）平成5年度

( ) : 県指導基準  
[ ] : 食品衛生法

食 品 名	検 体 数	検 査 項 目 数	不 適 検 体 数 ( % )	
弁当材料	88	264	34	(38.7)
旅館検食	147	441	61	(41.5)
学校給食	218	654	48	(22.0)
そうざい	82	246	15	(18.3)
事業所給食	10	30	3	(30.0)
鮮魚介類	68	340	60	(88.2)
食 肉	36	96	11	(30.6)
豆 腐	68	136	24	(35.3)
めん類	49	147	7	(14.3)
和生菜子	25	75	13	(52.0)
洋生菜子	19	57	4	(21.1)
生食用カキ	27	54	0	[0]
冷凍食品	10	20	0	[0]
魚肉ねり製品	10	10	0	[0]
魚肉ねり製品（未包装）	6	18	—	—
食肉製品	1	3	0	[0]
食肉製品（スライスハム）	9	27	—	—
清涼飲料水	20	20	0	[0]
乳製品	4	8	0	[0]
牛 乳	32	73	0	[0]
氷 菓	3	6	0	[0]
アイスクリーム類	25	50	—	—
氷 雪	2	4	0	[0]
養殖魚	8	8	0	[0]
漬 物	10	20	0	[0]
レトルト	2	2	0	[0]
はちみつ	10	10	0	[0]
調理パン	32	96	16	(50.0)
卵	15	54	—	—
液 卵	15	45	—	—
その他	108	273	—	—
合 計	1,159	3,287	—	—

表19 食品細菌（依頼検査）平成5年度

食 品 名	検 体 数	検査項目数
氷菓、氷雪	14	28
魚肉ねり製品、食肉製品	1	3
食品生活課受付分	45	90
乳・乳製品	20	40
清涼飲料水	1	1
レトルト（缶、瓶）	1	5
菓子類	126	239
穀類（小麦粉等）	6	10
生鮮食品（野菜、肉、魚）	17	72
魚介加工品、食肉加工品	31	93
めん類	9	21
大豆食品	7	21
弁当、そうざい	137	398
佃煮、漬物	17	56
半製品	12	18
その他	52	83
合 計	496	1,178

件2331項目について検査した。内容は食品生活課、水質課の項に記載。

#### 4. 感染症サーベイランス関連事業

##### 1. 上気道感染症患者の咽頭ぬぐい液からのA群レンサ球菌の分離、T型別試験

咽頭ぬぐい液515件を検査し、4件が陽性であった。T型別の内訳は、U-4型2件、T-1型1件、不明1件であった。

##### 2. 病原微生物検出情報

毎月、県内8機関の病院より病原微生物検出情報の報告を受け、当所で集計したものを国立予研へ報告し、全国集計されたものを月報として情報提供機関へ報告した。平成5年度の集計結果は表22のとおりである。

#### 5. 第二係調査研究

表20、表21に示すとおり、4,532検体3,375項目について実施した。研究項目ごとの調査結果は下記のとおりである。

##### 【市販さしみ類の病原ビブリオ汚染】

6、7月に計68検体の市販さしみ類における病原ビブリオ汚染を調べた。*V.paraphaemolyticus*は5検体(7.4%)より分離された。月別では6月が1検体、7月4検体であった。その他の病原ビブリオは*V.fluviarum*11検体(16.2%)、*V.furnissii*7検体(10.3%)、*V.cholerae-non-O1*2検体(2.9%)及び*V.mimicus*3検体(4.4%)よりそれぞれ分離された。

##### 【各種食品のセレウス菌汚染】

各種食品815検体中95検体(11.7%)より*B.cereus*が分離された。食品別では生食用かき27検体中15検体(55.6%)より、豆腐68検体中17検体(25.0%)より、調理パン32検体中2検体(6.3%)より、そうざい・弁当材料・旅館検査399検体中38検体(9.5%)より、学校給食218検体中21検体(9.6%)より検出された。

##### 【各種食肉の食中毒菌汚染】

各種食肉36検体(鶏肉、豚肉、牛肉各12検体)について、サルモネラ、カンピロバクター、*Y.enterocolytica*、リステリア、大腸菌の汚染実態を調べた。サルモネラは鶏肉5検体(41.7%)より分離され、血清型は*S.sofia*2検体、*S.Thompson*、*S.Typhimurium*、*S.Montevideo*が各1検体であった。

*C.jejuni*は鶏肉11検体(91.7%)より分離された。*Y.enterocolytica*は豚肉4検体(33.3%)、鶏肉・牛肉各3検体(25.0%)より分離された。*Listeria sp.*は豚肉7検体(58.3%)、鶏肉3検体(25.0%)から分離された。

##### 【各種食品の黄色ブドウ球菌汚染について】

各種食品680検体について従来法に増菌法を併用し調査したところ、従来法では18検体(2.6%)、増菌法では68検体(10.0%)より黄色ブドウ球菌が分離された。ふきとり材料では70検体中20検体(28.6%)より分離された。分離した100株についてMRSAのスクリーニングを実施したところ、すべてMSSAであった。

##### 【保健所衛生課との共同調査研究】

カット野菜の洗浄試験(葛城HC)：原料の保管は冷

表20 平成5年度 検体数

業務一覧(調査研究)	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
病原細菌	32	59	39	70	19	38	29	56	27	27	67	84	547
水質細菌	3	4	6	0	0	5	0	0	0	0	0	0	18
食品細菌	279	364	242	412	163	142	102	86	171	76	394	379	2,810
合計	314	427	287	482	182	185	131	142	198	103	461	463	3,375

表21 平成5年度 検査項目数

業務一覧(調査研究)	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
病原細菌	32	59	39	70	19	38	29	56	27	27	67	84	547
水質細菌	3	4	6	0	0	5	0	0	0	0	0	0	18
食品細菌	283	404	242	416	256	573	102	86	465	79	638	423	3,967
合計	318	467	287	486	275	616	131	142	492	106	705	507	4,532

蔵庫で行い、2日以内に調理することが望ましく、酢酸等の薬剤に頼らず、細カットする前後に十分洗浄することが最良の方法であることがわかった。(尾家ら、衛生関係職員協議会平成6年度研修会)

和菓子の衛生対策について(桜井HC)：製造工程中の黄色ブドウ球菌汚染を追跡調査した。(戸川ら、衛生関係職員協議会平成6年度研修会)

*Salmonella Enteritidis* による食中毒事例の発生要因の追求とその予防対策の検討(吉野HC)：今回の食中毒発生には菌量の高い汚染卵が考えられ、A級破卵であった可能性が高いことがわかった。防止対策としては十分な加熱が有効であることも確認した。(上ら、衛生関係職員協議会平成6年度研修会)

県指導基準検討のための各種食品における大腸菌群と大腸菌のデータ構築：各種食品261検体について大腸

菌群と大腸菌を検査し指導基準作成のための資料とした。

#### 【特定酵素基質培地法による上水(井水、原水)の大腸菌群試験】

上水18検体についてLB-BGLB法と特定酵素基質培地法で行った。LB-BGLB法では大腸菌群陽性5件、陰性13件、特定酵素基質培地法では陽性13件、陰性5件であった。特定酵素基質培地法の方が大腸菌群の検出率が高かった。

#### 【各種材料からの大腸菌の検出】

健康牛糞便58検体、健康人糞便27検体及び大腸菌群が検出された食品90検体(牛枝肉64検体、その他26検体)について大腸菌検出を試みた。大腸菌が検出されたのは牛糞便から52検体(89.7%)、人糞便からは22検体(81.5%)、牛枝肉から38検体(60.9%)、その他の食品については4検体(15.4%)であった。

表22 病原菌検出状況（平成5年度医療機関集計）

分離材料：糞便

コード	菌種・群・型	ヒト由来 検出数( )*
003	<i>Saimonella</i> Typhi	
004	<i>Saimonella</i> Paratyphi A	
006	<i>Saimonella</i> O4 (B)	28
007	<i>Saimonella</i> O7 (C1, C4)	27
008	<i>Saimonella</i> O8 (C2, C3)	13
009	<i>Saimonella</i> O9 (D1)	62
010	<i>Saimonella</i> O9, 46 (D2)	
201	<i>Saimonella</i> O3, 10 (E1, E2, E3)	
013	<i>Saimonella</i> O1, 3, 19 (E4)	1
014	<i>Saimonella</i> O13 (G1, G2)	
015	<i>Saimonella</i> O18 (K)	
016	<i>Saimonella</i> その他	4
017	<i>Saimonella</i> 群不明	4
018	<i>Yersinia enterocolitica</i>	
019	<i>Yersinia pseudotuberculosis</i>	
405	<i>V. cholerae</i> O1 : E1 Tor, Ogawa, CT (+)	1
406	<i>V. cholerae</i> O1 : E1 Tor, Ogawa, CT (-)	
407	<i>V. cholerae</i> O1 : E1 Tor, Inaba, CT (+)	
408	<i>V. cholerae</i> O1 : E1 Tor, Inaba, CT (-)	
409	<i>V. cholerae</i> O139, CT (+)**	
410	<i>V. cholerae</i> O139, CT (-)**	
411	<i>Vibrio cholerae</i> O1 & O139 以外	1
022	<i>Vibrio parahaemolyticus</i>	12
104	<i>Vibrio fluvialis</i>	
115	<i>Vibrio mimicus</i>	
206	<i>Aeromonas hydrophilia</i>	1
207	<i>Aeromonas sobria</i>	
111	<i>Aeromonas hydrophila/sobria</i> 種別せず	
101	<i>Plesiomonas shigelloides</i>	
208	<i>Campylobacter jejuni</i>	186
209	<i>Campylobacter coli</i>	
023	<i>Campylobacter jejuni/coli</i> 種別せず	67
024	<i>Stapylococcus aureus</i> *	190
025	<i>Clostridium perfringens</i>	1

\*\**V. cholerae* O139が検出された場合は、裏面の「*V. cholerae* O139 情報」記入欄に記入してください。

( ) \* : 海外旅行者分再掲

分離材料：糞便（つづき）

コード	菌種・群・型	ヒト由来 検出数( )*
026	<i>Clostridium botulinum</i> E	
027	<i>Clostridium botulinum</i> E 以外	
028	<i>Bacillus cereus</i>	
263	<i>Bacillus thuringiensis</i>	
041	<i>Entamosba histoltica</i>	
092	<i>Escherichia coli</i> 組織侵入性	
093	" 毒素原性	2
094	" 病原大腸菌血清型	43
305	" EHEC/VTEC*	
095	" その他・不明	17
	<i>Shigella dysenteriae</i> 型( )	
	<i>Shigella dysenteriae</i> 型( )	
	<i>Shigella flexneri</i> 型( )	
	<i>Shigella flexneri</i> 型( )	
	<i>Shigella boydii</i> 型( )	
	<i>Shigella boydii</i> 型( )	
090	<i>Shigella sonnei</i>	1
091	<i>Shigella</i> 群不明	
	合 計	661

→ \*Vero 毒素産生性を確認した例について検出数を記入してください。また、裏面のEHEC/VTEC情報記入欄に現時点でわかる範囲の情報を記入してください。

分離材料：穿刺液（胸水、腹水、関節液など）

コード	菌種・群・型	ヒト由来 検出数( )*
001	<i>Escherichia coli</i>	22
119	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	12
118	<i>Haemophilus influenzae</i>	1
630	<i>Neisseria meningitidis</i>	
102	<i>Pseudmonas aeruginosa</i>	16
163	<i>Mycobacterium</i> spp.	
024	<i>Staphylococcus aureus</i> *	27
421	<i>Saphylococcus</i> , コアグラージェ陰性	37
038	<i>Sreptococcus pneumoniae</i>	1
422	Anaerobes	36
125	<i>Mycoplasma pneumoniae</i>	
	合 計	152

分離材料：随便

コード	菌種・群・型	ヒト由来 検出数(*)
001	<i>Escherichia coli</i>	4
118	<i>Haemophilus influenzae</i>	
030	<i>Neisseria meningitidis</i>	
106	<i>Listeria monocytogenes</i>	
024	<i>Staphylococcus aureus*</i>	1
032	<i>Streptococcus B</i>	
038	<i>Streptococcus pneumoniae</i>	2
	合計	7

分離材料：咽頭および鼻咽喉からの材料

コード	菌種・群・型	ヒト由来 検出数(*)
037	<i>Bordetella pertussis</i>	
118	<i>Haemophilus influenzae</i>	841
030	<i>Neisseria meningitidis</i>	1
031	<i>Streptococcus A</i>	447
038	<i>Streptococcus pneumoniae</i>	356
036	<i>Corynebacterium diphtheriae</i>	
	合計	1,645

分離材料：尿

コード	菌種・群・型	ヒト由来 検出数(*)
001	<i>Escherichia coli</i>	1,118
176	<i>Enterobacter spp.</i>	299
119	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	115
423	<i>Acinetobacter spp.</i>	32
102	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	337
024	<i>Staphylococcus aureus*</i>	229
421	<i>Staphylococcus, コアグラールゼ陰性</i>	400
424	<i>Enterococcus spp.</i>	395
425	<i>Candida albicans</i>	292
	合計	3,217

分離材料：血液

コード	菌種・群・型	ヒト由来 検出数(*)
001	<i>Escherichia coli</i>	16
003	<i>Salmonella Typhi</i>	1
004	<i>Salmonella Paratyphi A</i>	
426	<i>Salmonella spp.</i>	1
118	<i>Haemophilus influenzae</i>	
030	<i>Neisseria meningitidis</i>	1
102	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	6
024	<i>Staphylococcus aureus*</i>	30
421	<i>Staphylococcus, コアグラールゼ陰性</i>	45
032	<i>Streptococcus B</i>	5
038	<i>Streptococcus pneumoniae</i>	6
422	Anaerobes	9
042	<i>Plasmodium spp.</i>	
	合計	120

分離材料：喀痰、気管吸引液および下気道からの材料

コード	菌種・群・型	ヒト由来 検出数(*)
109	<i>Mycobacterium tuberculosis</i>	80
119	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	268
118	<i>Haemophilus influenzae</i>	289
039	<i>Legionella pneumophila</i>	
102	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	738
024	<i>Staphylococcus aureus*</i>	992
031	<i>Streptococcus A</i>	13
032	<i>Streptococcus B</i>	43
038	<i>Streptococcus pneumoniae</i>	346
422	Anaerobes	
125	<i>Mycoplasma pneumoniae</i>	2
	合計	2,771

分離材料：陰部尿道頭管擦過（分泌物）

コード	菌種・群・型	ヒト由来 検出数(*)
029	<i>Neisseria gonorrhoeae</i>	9
032	<i>Streptococcus B</i>	401
179	<i>Chlamydia trachomatis</i>	64
124	<i>Ureaplasma</i>	
425	<i>Candida albicans</i>	450
162	<i>Trichomonas vaginalis</i>	31
	合計	955

## 第3章 調查研究報告

### 第1節 報 文

BOD<sub>5</sub>自動測定システムの概要と河川水への適用

兔本文昭・山中秀則・永美大志・米田正博・足立 修・西畑清一・斎藤和夫

Outline of Automated System for the Measurement of BOD<sub>5</sub> and  
Application to River Water

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

試料受付日と5日目の溶存酸素を自動的に測定し、BOD値を計算・印字するBOD<sub>5</sub>自動測定システムを導入したので、基本条件の検討と河川水等への適用を試みた。1日にふらん瓶81本分が自動測定でき、1本当たりの測定のサイクル時間は約105秒であった。測定値の信頼性を高めるために、恒温室内の温度管理を検討したこと、溶存酸素の温度補償で20°C換算を導入したこと及び希釈水のブランク補正を行うことによってシステムによる誤差を少なくすることができた。河川水等の147試料について、本システム(Y)と従来の手動測定(X)を比較すると、BOD値の生データについて相関係数0.991、回帰式 $Y=0.95X+0.17$ という結果で、本システムが従来の手動測定に代わるものであることが確認できた。

## 緒 言

BODの測定には、福永<sup>1)</sup>が取りまとめたように種々の方法があるが、一般にはJIS K0101, JIS K0102, 下水試験法, 衛生試験法等では、20°C, 遮光状態でふらん瓶中で5日間に消費される溶存酸素(以下、DOという)の量からBODを表す標準希釈法が採用されている。ところが昨今、週休2日制の定着によって5日間という制約で検査日の調整が難しくなってきたのが現状である。

以前からBOD短時日測定法として、LeBlanc<sup>2)</sup>が総説をまとめ、福永<sup>3)</sup>も自動測定法を取りまとめて報告している。また、長塩<sup>4)</sup>は微生物電極を用いたBOD迅速測定装置を製品化しているが、JIS等の隔膜電極とは原理を異にしている。また迅速測定とは別に、山中ら<sup>5)</sup>は3日間あるいは7日間経過後のDOをJISに準じて測定し、回帰分析によって5日間のBOD値を推定する方法を報告しているが、まだ検討段階である。

平成5年3月に当衛生研究所に導入されたBOD<sub>5</sub>自動測定システムはJISに準じたもので、隔膜電極を用い、試料搬入日(以下、初日という)と5日目のDOを自動的に測定し、BOD値を計算・印字するというものである。今回は、このシステムの概要と、さらに基本条件の検討を行い、河川水等に適用したので、その結果も併せて報告する。

## システムの概要

## 1. システムの構成

導入されたBOD<sub>5</sub>自動測定システムは東亜電波工業(株)製の第1号機で、その本体部を写真1、構成図を

図1、構成の内容を表1に示した。なお、本体部は20±1°Cに設定された恒温室内に設置されている。



写真1 BOD<sub>5</sub>自動測定システム本体部

## 2. システムの機能

システムの基本的な動作は方法のところで後述するので、ここではそれ以外の機能を以下に示す。

- (1) 1日2回自動大気校正ができる。開始時刻はパソコンから任意に設定可能。
- (2) 自動大気校正は90秒間エアーを隔膜に吹き付け、その後、90秒間安定待ちしてから校正する。

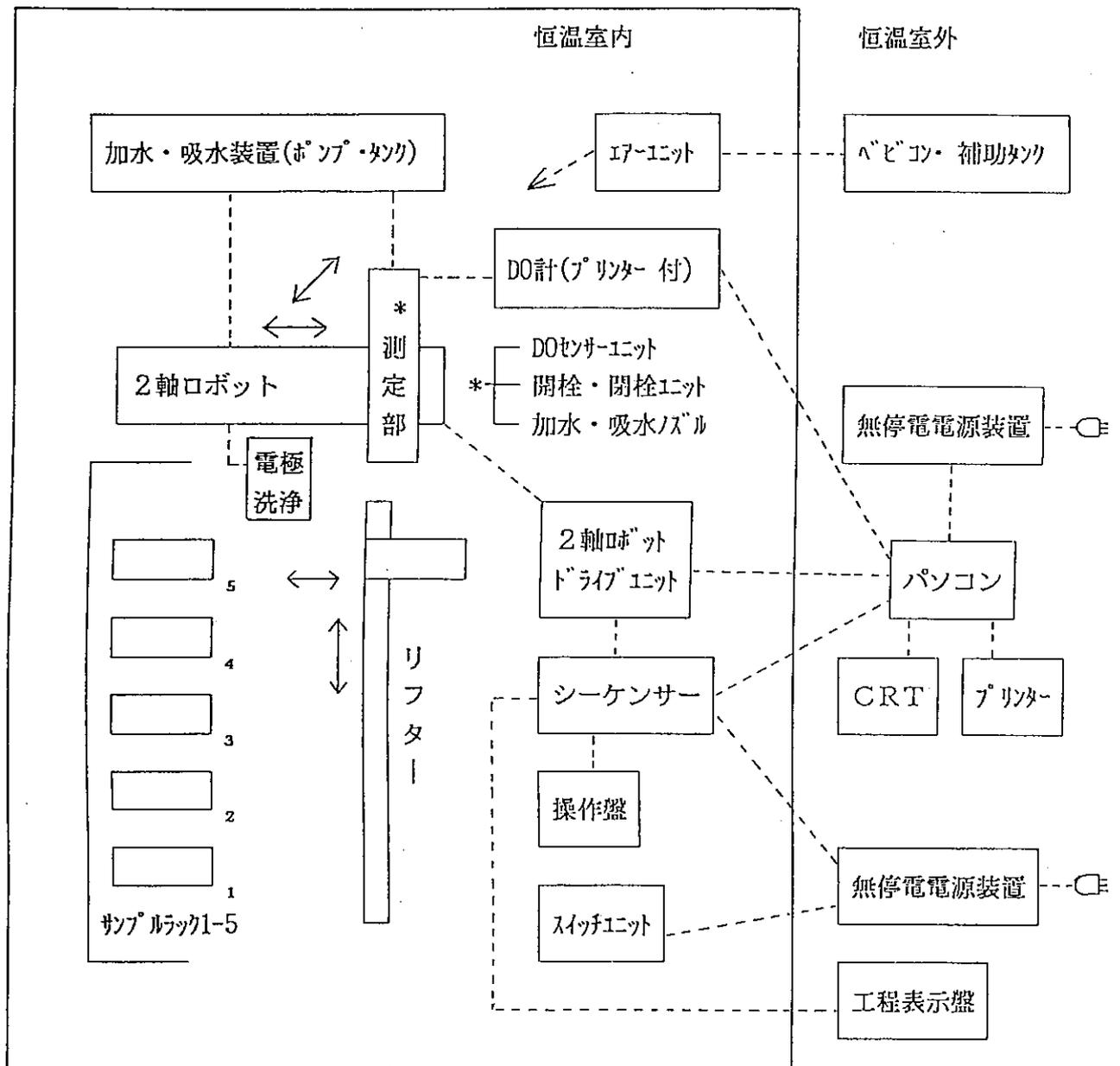


図1 BOD<sub>5</sub>自動測定システム構成図

- (3) DOセンサーの電極状態チェック機能があり、前回との大気校正の差が大きい場合や、指示値のふらつきが大きい時にはエラー表示される。
- (4) 手動によるゼロ校正及び大気校正もできる。
- (5) 停電時のバックアップ機能がある。
- (6) 非常時には、警報音を10分間鳴らし、システムは緊急停止し、パソコンにエラーメッセージを表示して復旧を待つ。
- (7) 作業中断機能があり、工程を一時停止することができる。
- (8) 保守点検のためのメンテナンスモード及び手動機能があり、一連の動作及び各部の動作確認ができる。
- (9) 恒温室内での測定の進行状況は、室外に設置されたCRT及び工程表示盤に表示される。

## 方 法

1. 試料  
河川水、ダム湖水及び希釈水を試料とした。
2. 装置  
BOD<sub>5</sub>自動測定システム：前述のとおり。  
デジタル溶存酸素計 (Kent/EIL7135)：従来の手動測定に使用。  
ばっ気槽：20℃の恒温槽で、一度に10検体ばっ気することが可能。
3. 試薬  
希釈水：JIS K0102<sup>6)</sup>に準じて調製したが、ばっ気は行わずに、20±1℃に設定された恒温室内に一週間以上放置したものを使用した<sup>7)</sup>。
4. 操作  
手動操作及び自動測定の概要は以下のとおりである。

表1 BOD<sub>5</sub>自動測定システムの構成内容

	構成の名称	内 容
測定部	DO計 DOセンサー* DOセンサーユニット* 開栓/閉栓ユニット* 加水/吸水ノズル* 電極洗浄装置	溶存酸素計 DO-600S ガルバニ電池式隔膜電極 (OE-2111) DOセンサーの上下移動を行う ふらん瓶のテフロン栓の開閉栓を行う 水封, 水封水の除去を行う 測定時の電極洗浄と待機時に電極を浸しておく
搬送部	2軸ロボット サンプルラック リフター	測定するふらん瓶へ測定部(*)を移動させる ふらん瓶を収納するラック, 81本収納 サンプルラックを移動させる装置で測定台にも兼用
制御部	シーケンサー 2軸ロボットドライブ ユニット 操作盤	コンピュータの指示により周辺機器のローカル制御をRS232C通信で行う 2軸ロボットをコンピュータの指示により作動させる装置 サンプルラックの受付・取り出し, メンテナンス, 非常停止等の操作
計算機	コンピュータ CRT プリンター	シーケンサー, 2軸ロボット, DO計の制御等及び濃度計算・出力を行う
補助装置	エアーユニット ベビコン 補助タンク 加水装置 吸水装置 無停電電源装置 スイッチユニット 工程表示盤	エアーシリンダー等への機器に信号を送る装置 システムに圧縮空気を供給する装置 停電時のエアー源 加水ノズル・洗浄装置に洗浄水を供給する装置 水封水の吸水を行う装置 停電時のバッテリー電源, 5分以上保証 機器に電源を供給する装置 恒温室内の作動状況を室外でランプ表示する装置

(1) 手動操作

① 試料(希釈水を除く)を300mlの三角フラスコに取り, 20℃の恒温槽に1時間以上漬けた後, 30分間ばっ気を行い, COD値を参考にしながらふらん瓶に希釈倍率に応じて分取し, 希釈水で120mlに定容後, テフロン製の栓をした。

② ふらん瓶をサンプルラック(図2参照)に納め, ラックごと測定台にセットして, 操作盤の受付キーを押した。測定済のサンプルラックがある場合には, 受付前に取り出した。

③ 5日目測定までに, パソコンからデータ登録(検体名, 希釈倍率等)を行った。

(2) 自動測定のサイクル

i) 初日測定: 検体搬入時間の都合のため, 測定は午後からになる。

- ① 13時45分に自動大気校正を実行。
- ② 校正後, 操作盤からの受付を確認。
- ③ 電極洗浄・エアーシャワーで水滴除去・測定す

9	8	7	6	5	4	3	2	1
18	17	16	15	14	13	12	11	10
27	26	25	24	23	22	21	20	19
36	35	34	33	32	31	30	29	28
45	44	43	42	41	40	39	38	37
54	53	52	51	50	49	48	47	46
63	62	61	60	59	58	57	56	55
72	71	70	69	68	67	66	65	64
81	80	79	78	77	76	75	74	73

手 前

図2 サンプルラックにふらん瓶を置く順番(1から順番に自動測定する)

るふらん瓶まで測定部が移動・ふらん瓶の開栓・DO測定(写真2)・閉栓・水封・移動して電極洗浄, これらをふらん瓶の数だけ繰り返す。終了は栓の2回空づかみを認識。1日当たりふらん瓶81本分が自動測定できる。

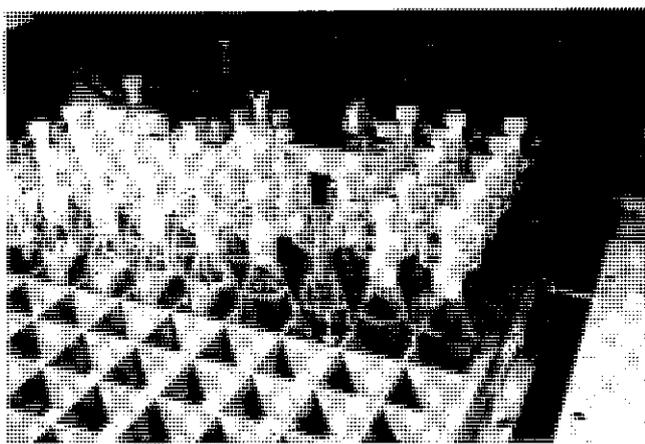


写真2 DO測定

- ④ 終了後, サンプルラックがリフターで所定の位置まで移動し, 収納され, DOセンサーの隔膜部は水中保存される。
- ⑤ 受付ごとに②から④の動作を繰り返す。
- ii) 5日目測定: 午後からの初日受付のため, 測定は午前になる。
  - ① 9時00分に自動大気校正を実行。
  - ② 校正後, リフターでサンプルラックが測定位置に移動。
  - ③ 電極洗浄・エアーシャワーで水滴除去・測定するふらん瓶まで測定部が移動・ふらん瓶の水封水の除去・ふらん瓶の開栓・DO測定・閉栓・移動して電極洗浄, これらをふらん瓶の数だけ繰り返す。測定が終了するとサンプルラックは, 暫定的に元のラック収納位置に戻り, 次の試料を受け付ける時までに取り出される。5日目測定終了後, ただちにBOD値の計算結果が印字される。
  - ④ 5日間経過ごとに②, ③の動作を繰り返す。

### 結果及び考察

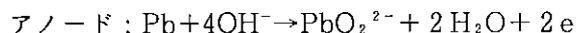
今まで, 著者らが溶存酸素計を用いて目で確認しながら測定し, BOD値を求めていたのを, ほぼすべてBOD自動測定システムに任せるといったことなのでデータの信頼性が強く求められた。そこで今回は, データの信頼性を高めるために基礎的な条件の検討を行い, 河川水等へ適用した。

#### 1. DO測定の実定時間

システムのDO測定には, DOセンサーとしてガルバニ電池式隔膜電極(OE-2111)を採用しており, まず

ここで, その原理を説明すると次のようである。

金属電極(アノード:鉛, カソード:銀)を電解液(主成分:NaOH)の中に浸漬すると, 隔膜(テフロン)を透過してきたDOとの間で以下の電極反応が起こる。



この時, 酸素の濃度に比例して電流が流れるので, その電流値からDOを測定するというものである。

システムのDOセンサーを図3に示したが, 電極とスターラ羽が一体となったものである。

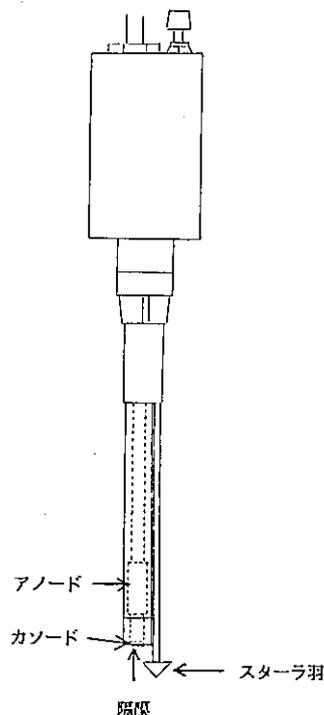


図3 DOセンサー(OE-2111)の概略図

溶存酸素計でDOを測定する場合, スターラの攪拌速度によって指示値に差が出ることはよく知られている。これは, 検液が静止している時, 酸素分子の濃度勾配は液中に広がっているが, 攪拌によってこれが乱され, 隔膜が薄い場合には電極への酸素分子の拡散量が増加するからである。検液を激しく攪拌すると電極感度は増大し, やがて最大値を示して安定状態になる。東亜電波工業(株)の内部実験では30cm/sec以上のスターラの回転でDOの安定が確認されている。

本システムのスターラ羽は, DOセンサーがふらん瓶に挿入されると, ただちに一定速度で高速回転するようになっており, ここでDO値が安定するまでの時間を検討したところ図4に示すような結果であった。8つの試料について, スターラ羽の回転開始から5秒ごとのDO濃度の変化を見ると, いずれも約40秒後にはほぼ一定のDO値が得られたが, 安全を見越して以後の実験には安定時間を60秒に設定した。この条件のもとで1本のふらん瓶を測定するサイクル時間は約105秒であった。

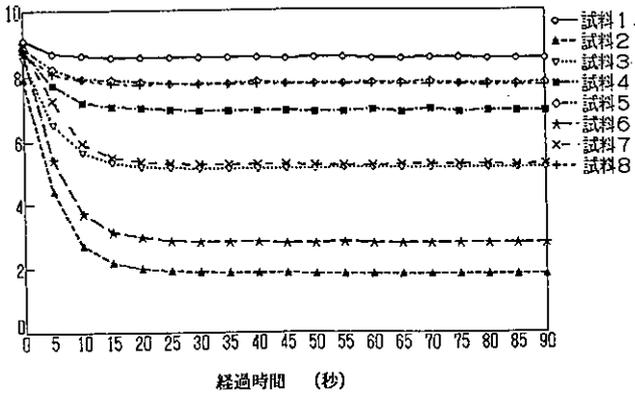


図4 スターラ羽の回転開始からのDO濃度の経時変化

## 2. 水温の分布

システム導入当初は、恒温室内部の配置は図5の左のようになっていた。ところがチェックを重ねるうちに、サンプルラック上のふらん瓶の5日目の水温分布に偏りがあることが判明、希釈水を入れた81本のふらん瓶について水温分布を調べたところ図5左のような結果が得られた。

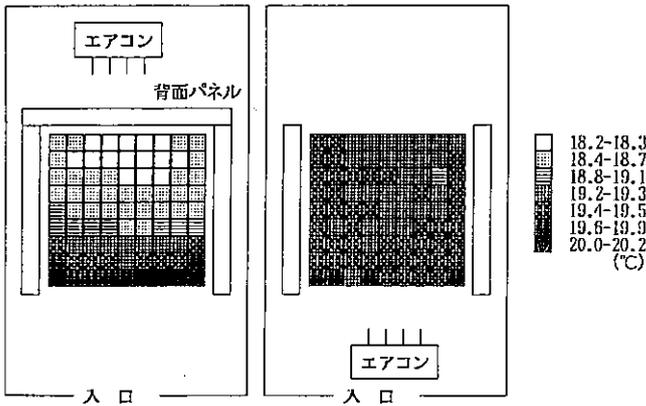


図5 5日目のふらん瓶中の希釈水の水温分布  
左はシステム設置当初 右は改良後  
ラック収納位置は最下段

最小18.2°C、最大20.2°C、平均18.8°C、変動係数3.0%で、1日分に当たるラック内で、これだけの水温差が生じることは好ましくないので、種々検討したところ、 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温室に設置したシステム本体が、空気の流れを妨げたこと、また本体が発する熱でエアコンの冷房が背面パネルに強く働いたこと等が考えられ、背面パネルの撤去、新しいエアコンの導入等を行ってから再度、同様の水温分布調査を行ったところ図5右のようになった。

最小19.1°C、最大19.7°C、平均19.3°C、変動係数0.5%と水温分布にほぼ偏りがなくなった。

## 3. 希釈水のBOD値

前項2の水温分布調査の時、同時に希釈水のBOD値(初日DO-5日目DO)も測定しており、その分布を

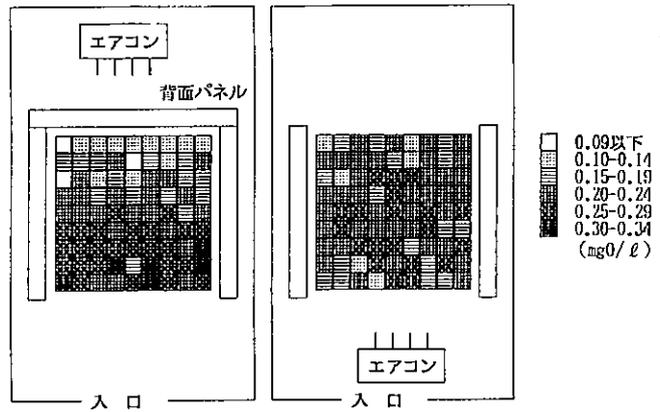


図6 希釈水のBOD濃度分布条件は図5と同じ

図6に示した。

図6左のように背面パネルがある場合には、BOD値として、最小0.04mg O/l、最大0.34mg O/l、平均0.21mg O/l、変動係数29%で、ラックの縦方向に分布の偏りが見られた。また、5日目の水温とBOD値、さらに5日目の水温と5日目のDO値の散布図をそれぞれ図7、図8に表した。参考として算出した生データの相関

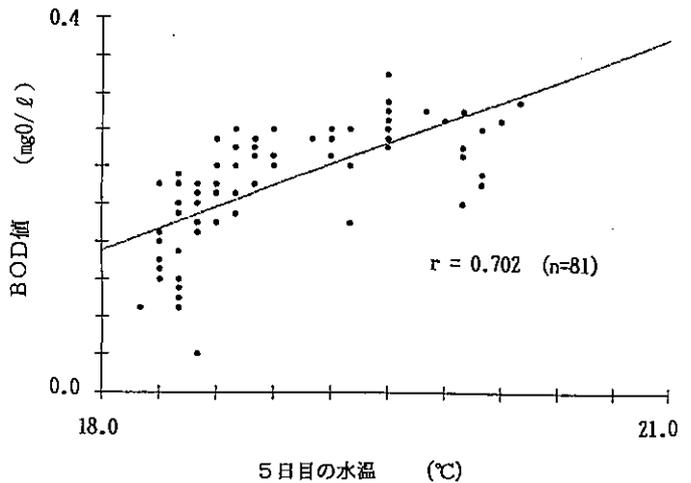


図7 希釈水の5日目の水温とBOD値の散布図

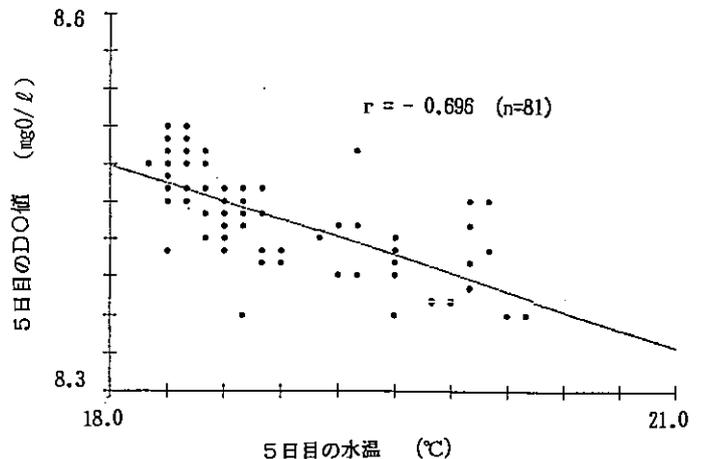


図8 希釈水の5日目の水温と5日目のDO値の散布図

係数では、それぞれ0.702, -0.696と水温との比較的高い相関関係が得られた。

一般にガルバニ電池式隔膜電極の特性として、その温度依存性が大きな特徴となっている<sup>8)</sup>。まず、隔膜の透過係数は温度により指数関数的に変わり、また膜内の拡散係数も温度と指数関数的な関係になっている。このために隔膜の温度補正が必要になり、さらに飽和溶存酸素量も温度によって変化するのでその補正も必要になってくる。上述した5日目の水温と5日目のDO値の関係が比較的高い負の相関を示したことから、飽和溶存酸素量の温度依存性が影響したのではないかと考えられる。通常、市販の隔膜電極は測定温度での温度補償機能はあるが、今回のように20℃から2℃近く離れたものでは数値のばらつきの原因になると考えられ、本システムではt℃でのDO値をすべて20℃のDO値に変換するROMを導入した。これに加え前項で述べた背面パネルの撤去、新しいエアコンの設置という条件で、希釈水について同様のBOD値の測定を行ったところ、図6右のような結果が得られた。

最小0.10mg O/ℓ, 最大0.28mg O/ℓ, 平均0.21mg O/ℓ, 変動係数18%で、また5日目の水温とBOD値、さらに5日目の水温と5日目のDO値の相関係数では、それぞれ0.240, 0.040と水温との相関関係は低く、温度依存性が少なくなり改善の効果が認められた。

#### 4. ブランク補正

JISでは、生物化学反応は含まれる有機物の濃度や微生物の種類によって異なるため、希釈水について空試験を行って補正することは困難であり、このため希釈水は5日間の酸素消費量が0.2mg O/ℓ以下のものを使用すると規定されている。

希釈水のBOD値に関して種々の報告<sup>7, 9, 10)</sup>があり、かならずしも0.2mg O/ℓ以下を満足していない場合も多くある。

今回、著者らが従来の溶存酸素計を用いてBOD値が0.2mg O/ℓ以下であることを確認した希釈水を用いて、前項で希釈水のBOD値を調べたが、平均0.21mg O/ℓ, 最大0.28mg O/ℓとJISの規定を少し超えた。BOD値の有効数字から見るとクリアーしていると思われるが、この数値には希釈水のBOD値以外にシステムの誤差を含んでいる可能性があることを考慮する必要がある。

今までに経験した希釈水のBOD値の数値異常は、5日目の自動校正エラーに起因していることが多い。すなわち、初日は人によって受付されるのでチェックする余地があるが、5日目は原則として無人が前提となっているからである。

校正エラーは、前回の校正値との差が大きくなったり、指示値のふらつきが大きい時に発生し、その主な原因として次のようなことが考えられる。

- ① 隔膜の劣化（汚れ等で酸素の透過が妨げられる）
- ② 電極反応で $PbO_2^{2-}$ が生成され、隔膜に白い生成物が付着したり、電解液の組成が変化して反応に変化が起こる。

このために定期的なメンテナンスが必要になってくる。校正エラーのまま5日目測定を始めた場合は、出力された結果のところにエラー発生が印字されるが、希釈水のBOD値が高いことから確認できた。そこで、得られた希釈水のBOD値が0.2mg O/ℓを超えるものについては、その数値から0.2を引いたものをシステムの誤差と考えて、これをブランク値としてデータから差し引いて補正することを考え、今までに校正エラーが発生したまま測定したデータについて、補正したものと補正しないものに分けて、従来の手動測定法で得られた値との差を表したのが図9である。校正エラーは試料番号1～5, 6～14, 15～23の計3回、5日目測定の際に発生しており、その時の希釈水のBOD値はそれぞれ0.38mg O/ℓ, 0.91mg O/ℓ, 0.47mg O/ℓであった。ブランク補正を行うことによって手動測定法との差が小さくなっていることが確認できた。これによりシステムの誤差を少なくするために希釈水によるブランク補正を導入することが有効であることがわかり、現在、測定する試料の前後に5本ずつ希釈水のBOD値を測定するようにしてブランク値のチェックを行っている。今後は校正エラー以外の変動要因を明らかにして、システムによる誤差を最小限にするのが課題である。

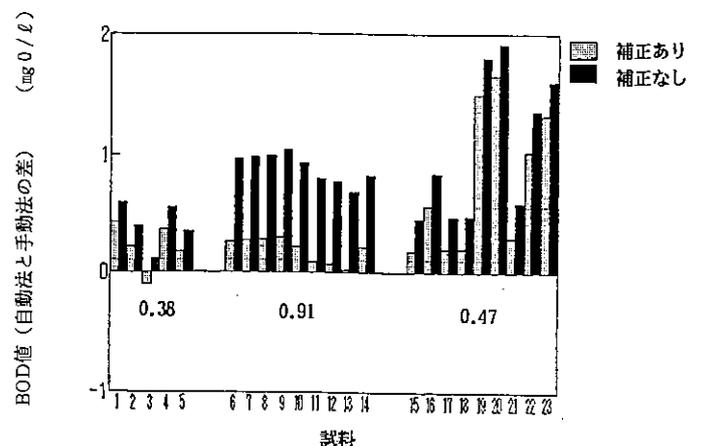


図9 ブランク補正の有無による自動法のBOD値の手動法との差  
図中の数字は希釈水のBOD値

#### 5. 手動測定法との相関

河川水及びダム湖水の試料147検体について、本システムによる自動測定法(Y)と従来の手動測定法(X)によってBOD値を測定したところ、データの分布は対数正規型を示したので、自然対数変換した数値データを用いて両法による相関係数を求めたところ0.979と、1%

の有意水準で高い相関が認められた。また、両法の BOD 値の平均値の差について t 検定を行ったところ 1% の有意水準で有意差が認められなかった。図10に両法による生データの散布図を示したが、これも相関係数は0.991と高い相関で、回帰式は  $Y = 0.95X + 0.17$  が得られた。また、自動測定法と手動測定法の BOD 値の差を自動測定法の BOD 値に対してプロットしたものを図11に表した。両法の BOD 値の差について、全体の87%が  $\pm 1 \text{ mg O/l}$  以内にあり、差の分布は0.0をピークにした正規分布を示し、両法による BOD 値の差に偏りは見られなかった。BOD 値が高くなるほど両法による BOD 値の差が大きくなることがわかったが、これは試料の希釈の誤差に起因していると考えられる。以上のような結果から、本システムによる自動測定法は従来の手動測定法に取って代わるものであることが確認できた。

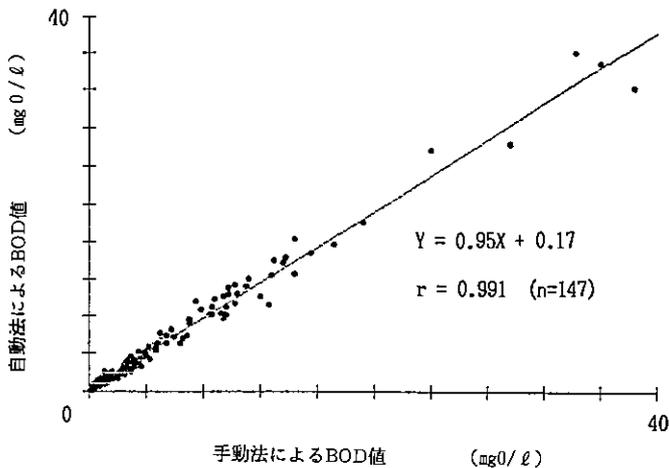


図10 自動法と手動法によるBOD値の散布図

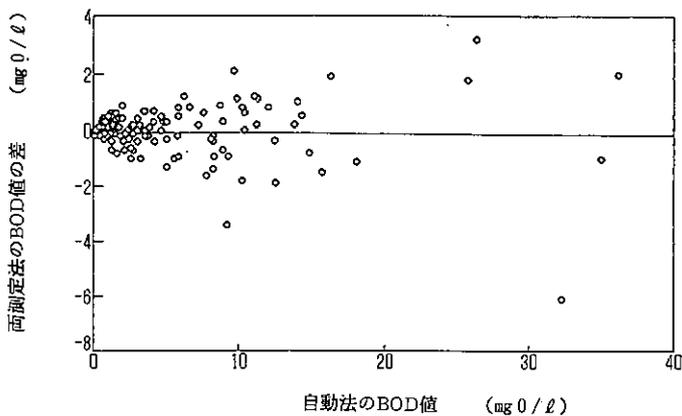


図11 自動法と手動法のBOD値の差のプロット図

## 結 論

平成5年3月に当衛生研究所に導入された BOD<sub>5</sub>自動測定システムは東亜電波工業(株)製の第1号機で、当初はさまざまなトラブルが続き、改良の連続であったが、最終的には温度による影響を少なくするように改善を加えたところルーチンワークとして軌道に乗るようになってきた。以下に本報のまとめを示す。

1. システムの導入により測定省力化がはかられ、5日目の土、日曜日の測定が可能になった。
2. 1日当たりふらん瓶81本分の自動測定ができ、1本当当たりの測定のサイクル時間は約105秒であった。
3. 恒温室の空気の流れを改良し、DO測定の温度補償に20℃換算ROMを導入したところ、BOD値への温度影響が少なくなった。
4. 本システムによって測定される結果には、本来のBOD値にシステムの誤差が加わる可能性があるため、希釈水のBOD値が0.2mg O/lを超える場合には、その値から0.2を差し引いた値をブランク値(システムの測定由来分)として、試料のBOD値を補正するのが有効であった。
5. 河川水及びダム湖水の試料147検体のBOD値について、本システムによる自動測定法(Y)と従来の手動測定法(X)を比較すると、生データについては、相関係数は0.991、回帰式は  $Y = 0.95X + 0.17$  という結果であった。本システムによる自動測定法が従来の手動測定法に取って代わるものであることが確認できた。

## 謝 辞

最後に、本システムの導入にご尽力いただいた県保健環境部環境保全課の関係諸氏に、また、技術開発等にご尽力いただいた東亜電波工業(株)、(株)エスワン、田中理化(株)の関係諸氏に深謝を表します。

## 文 献

- 1) 福永 勲：環境技術，8(2)，177～181(1979)
- 2) P.J.LeBlanc：J.WPCF，46，2202～2207(1974)
- 3) 福永 勲：用水と廃水，22(11)，3～9(1980)
- 4) 長塩尚之：環境技術，19(9)，573～577(1990)
- 5) 山中栄美ら：福岡市衛生試験所報，18，71～74
- 6) 日本工業規格：JIS K0102，48～53(1993)
- 7) 三沢静雄ら：環境技術，10(2)，143～148(1981)
- 8) 松前鼎一ら：環境技術，12(10)，702～706(1983)
- 9) 矢島久美子ら：用水と廃水，26(9)，50～59(1984)
- 10) 橋本敏子ら：用水と廃水，31(7)，15～23(1989)

## 輸入柑橘類及びバナナ中の防ばい剤分析について

岡山明子・青木喜也・芋生眞子・田中健・寺田宗玄・佐々木美智子

Analysis of Antimolds in Imported Citrous Fruits and Banana.

Akiko OKAYAMA・Yoshinari AOKI・Masako IMOU・Takeshi TANAKA  
Muneharu TERADA and Michiko SASAKI

輸入柑橘類及びバナナ中の防ばい剤、すなわち、チアベンダゾール (TBZ)、オルトフェニルフェノール (OPP)、ジフェニル (DP) 及びイマザリル (IMZ) の同時系統分析を高速液体クロマトグラフを用いて行った。試料は果皮と果肉に分け、微塩基性酢酸エチルで抽出し、抽出液を炭酸ナトリウム溶液で洗浄後、希硫酸で液液分配を行った。水相には TBZ 及び IMZ、有機相には OPP 及び DP が分配された。検出は、TBZ、OPP については蛍光検出器 (Ex. 285nm, Em. 350nm)、DP、IMZ については UV 検出器 (254nm, 205nm) で行った。輸入柑橘類7検体のうち、6 検体から TBZ、5 検体から OPP 及び IMZ、3 検体から DP を検出した。果肉については1 検体から IMZ を検出した。バナナ2 検体のうち果皮について1 検体から TBZ を検出した。また、これらの加工品からはいずれの防ばい剤も検出しなかった。

## 緒 言

輸入柑橘類及びバナナにはポストハーベスト農薬が種々使用されている<sup>1, 2)</sup>が、防ばい剤として4種類の食品添加物、すなわち TBZ、OPP、DP 及び IMZ の使用が認められている。IMZ は柑橘類の貯蔵病害耐性菌対策としてベルギーで開発された薬剤である。そして昨年、日本において新たに食品添加物使用が認められた<sup>3)</sup>。これらは、果実の収穫後ワックスに混和して塗布したり、梱包材の中で蒸散させて果実に付着させ、輸送途中及び貯蔵中の防ばい効果を期待するものである。

当所においても、今年度から IMZ が収去検査項目に加えられたことにもない、検査方法の検討を行った。

また IMZ 等 Ergosterol Biosynthesis Inhibitor (EBI) 剤は組織浸透性を有する<sup>4)</sup>ことから、果皮及び果肉を分別して採取し、濃度の比較を行った。さらに、柑橘類及びバナナ加工品についても測定を行ったのでその結果を報告する。

## 実 験

## 1. 液体クロマトグラフ

ポンプ：LC-6A (島津製作所製)

検出器：UV-VIS Spectrophotometric Detector  
SPD-6AV (IMZ 205nm, DP 254nm)  
RF535 Fluorescence HPLC Monitor  
(TBZ, OPP Ex. 285nm Em. 350nm)

分析カラム：Inertsil ODS-2 (4.6 × 150 mm)

温度：50℃

流速：0.6ml/min

## 2. 試薬

- (1) 標準品 IMZ：残留農薬試験用 和光純薬工業製  
TBZ：東京化成工業製  
OPP：和光純薬工業製  
DP：和光純薬工業製

それぞれ20mgを精密に量りメタノールで20mlとし、適宜メタノールで希釈して用いた。

## (2) HPLC 移動相

アセトニトリル-精製水混液 (52 : 48) に10mM になるようにラウリル硫酸ナトリウムを加え、リン酸で pH2.5に調整した。

アセトニトリルは HPLC 用、その他試薬類は市販特級品を使用した。

## 3. 実験

## (1) IMZ の検出

微量検出には特異性が高く高感度な蛍光検出器の使用が望ましいが、IMZ は蛍光がないため、UV スペクトラムを測定し、各波長における強度を DP と比較した。

## (2) 試料液の精製

Norman ら<sup>5)</sup> の行った精製方法が、同時に4種類の防ばい剤を分析し得る精製法として採用できるかどうかを確認した。すなわち柑橘類抽出液に標準品を添加し、液液分配各所における回収率を Scheme 1 に従って測定した。

## (3) 果皮及び果肉中の防ばい剤の測定

EBI 剤には、組織浸透性のあることが知られている。そこで、果皮と果肉に分別して同様の処理を行い、果肉部分への移行を調べた。

## 結果及び考察

### (1) IMZの検出

IMZのUVスペクトラムと各波長におけるUV吸収強度をFig.1に示す。IMZのUV極大吸収は、270nm付近にあるが、DPの254nmにおける強度を100として比較した時、270nmでは測定不能であった。そこでIMZの検出は205nmで行うこととした。

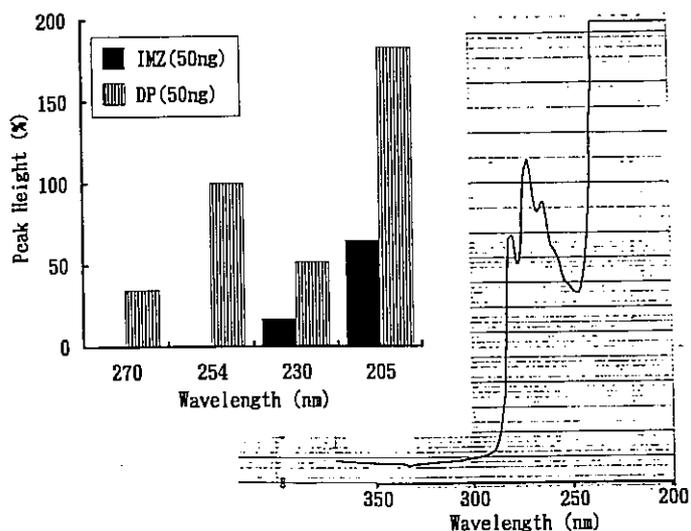
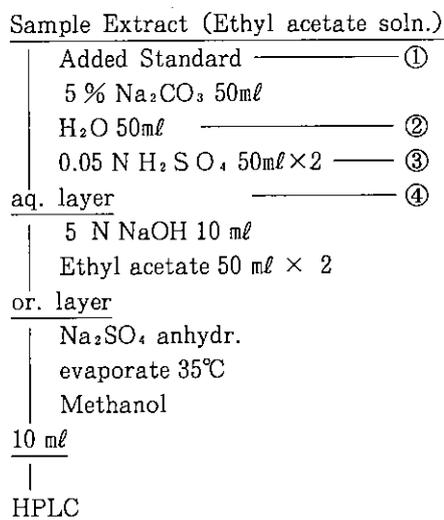


Fig.1 UV Spectrum of IMZ

ところが、従来当所で行っている抽出精製法<sup>6, 7)</sup>により作成した柑橘類抽出液を205nmで測定すると、60分前後にリモネン由来のピークが出現し、またIMZ, DP付近にも妨害ピークがみられた。実試料測定に当たっては、さらに抽出液の精製を行う必要があった。

### (2) 試料抽出液の精製

Table 1に示したようにNa.3の0.05規定硫酸との液液分配でIMZ, TBZグループ及びOPP, DPグループに分別できることが判明した。Table 1中のNa.は、Scheme 1

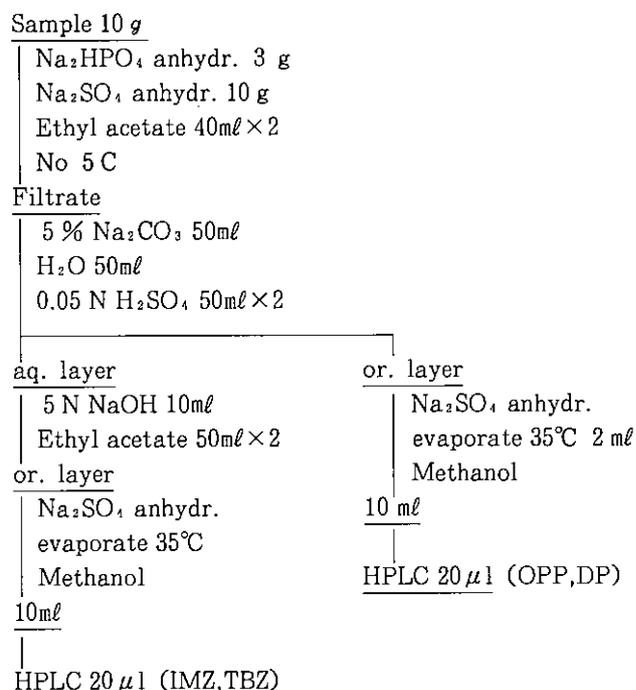


Scheme 1

Table 1 Recoveries of Antimolds (%)

No	IMZ	TBZ	OPP	DP
①	86.4	99.6	95.4	95.3
②	93.6	96.2	85.6	94.6
③	0	0	93.5	92.7
④	84.6	85.9	0	0

中のNo.に対応する。IMZはこの操作によりHPLCクロマトグラム上の妨害ピークが消失した。以後試料の前処理及び精製操作は、Scheme 2で行うこととし、DPは従来通りUV254nmで測定し、TBZ及びOPPは、励起波長285nm、蛍光波長350nmで測定した。



Scheme 2

### (3) 防ばい剤の果肉への移行

Table 2にその結果を示したが、果肉への移行はIMZの1検体を除き検出限界以下の極微量であった。果肉から検出されたIMZについては、ADI<sup>8)</sup>から見る限り、まったく支障のないものと考えられる。

そして、Fig. 2に示すように、移行量は果皮部分における濃度とは相関性がなかった。

### (4) 柑橘類加工品及びバナナ加工品中の防ばい剤

Table 3に柑橘類ジュース、マーマレード及びバナナチップ中の防ばい剤の測定結果を示した。レモンジュース及びバナナチップから定量限界以下のTBZを検出した。最も危惧されたマーマレードからは検出されなかったことについて、製造過程の湯通し工程で除去されたのではないかと考えている。

Table 2 Antimolds Residue in Peel and Pulp of Imported Fruits

Sample	IMZ( $\mu\text{g/g}$ )		TBZ( $\mu\text{g/g}$ )		OPP( $\mu\text{g/g}$ )		DP( $\mu\text{g/g}$ )	
	Peel	Pulp	Peel	Pulp	Peel	Pulp	Peel	Pulp
Sunkist Orange	6.1	—	13.3	tr	tr	—	—	—
Orange	1.4	tr	1.2	tr	1.9	—	0.1	—
Lemon	1.3	0.2	tr	—	3.4	tr	—	—
Lemon	1.4	—	4.5	tr	0.7	—	0.2	—
Grapefruit (White)	3.8	—	3.4	tr	0.7	—	0.1	—
Grapefruit (White)	tr	—	4.8	tr	8	—	—	—
Grapefruit (Ruby)	tr	—	2.8	tr	—	—	—	—
Banana	—	—	1.1	—	tr	—	—	—
Banana	—	—	tr	—	—	—	—	—
Natumikan	—	—	tr	tr	tr	tr	—	—

tr : IMZ  $< 0.2 \mu\text{g/g}$ , TBZ ; OPP ; DP  $< 0.1 \mu\text{g/g}$

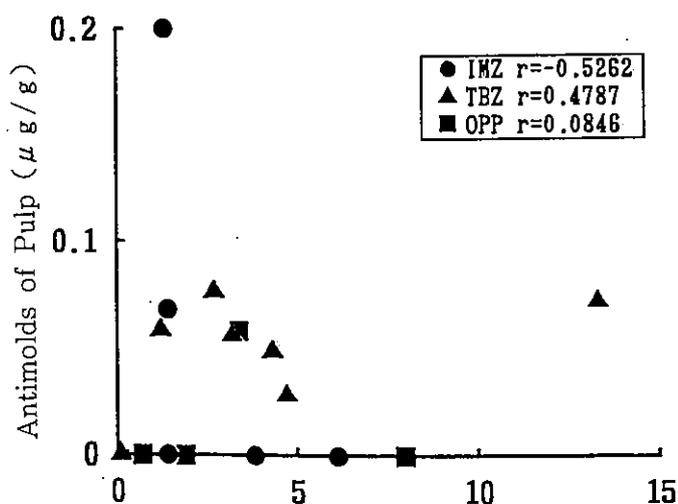


Fig. 2 Relation of Antimold's Concentration in Peel and Pulp

Table 3 Antimolds Residue in Process Fruits

Sample	( $\mu\text{g/g}$ )			
	IMZ	TBZ	OPP	DP
Orange Juice	—	—	—	—
Orange Juice	—	—	—	—
Orange Juice	—	—	—	—
Orange Marmalade	—	—	—	—
Lemon Juice	—	—	—	—
Lemon Juice	—	—	—	—
Lemon Juice	—	tr	—	—
Lemon Marmalade	—	—	—	—
Grapefruit Juice	—	—	—	—
Banana Chip	—	tr	—	—

### 結 論

IMZの食品添加物指定にともない、4種類の防ばい剤の同時系統分析を目標に検査方法の検討を行った。試料からは2系統の試料液を得、IMZはUV205nmで検

出した。

検討した試験方法に基づいて柑橘類、バナナ及びそれらの加工品について防ばい剤の測定を行った。輸入柑橘類7検体のうち、果皮については5検体からIMZ(1.3-6.1 $\mu\text{g/g}$ )、6検体からTBZ(1.2-13.3 $\mu\text{g/g}$ )、5検体からOPP(0.7-8.0 $\mu\text{g/g}$ )、3検体からDP(0.1-0.2 $\mu\text{g/g}$ )を検出し、果肉については1検体からIMZ(0.2 $\mu\text{g/g}$ )を検出した。バナナ2検体のうち果皮について1検体からTBZ(1.1 $\mu\text{g/g}$ )を検出した。また、これらの加工品からはいずれの防ばい剤も検出なかった。

### 謝 辞

これらの実験を行うに当たり、ご協力いただいた摂南大学薬学部の東直美、城崎久美、佐久間奈央、太刀川夏諸嬢に感謝いたします。

### 文 献

- 1) 外海泰秀, 津村ゆかり, 中村優美子, 伊藤誉志男 : 食衛誌, 33, 23-30 (1992)
- 2) 津村(長谷川)ゆかり, 外海泰秀, 中村優美子, 伊藤誉志男 : 食衛誌, 33, 258-266 (1992)
- 3) 厚生省令第64号, 厚生省告示第246号(平成4年1月6日付)
- 4) 高野仁孝, 加藤寿郎 : 植物防疫, 42, 408-412 (1988)
- 5) S. M. Norman & D. C. Fouse : *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 61, 1469-1474 (1978)
- 6) Y. Kitada, M. Sasaki, K. Tanigawa : *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 65, 1302-1304 (1982)
- 7) 長南隆夫 : 道衛研所報, 38, 36-40 (1988)
- 8) 富澤長次郎, 上路雅子, 腰岡政二 : "最新農業データブック", p.204 (1989), ソフトサイエンス社

## 土壤に流出した有機スズ化合物の挙動

北村 栄治・宇野 正清・佐々木 美智子

Behavior of Organotin Compounds in Soil

Eiji KITAMURA・Masakiyo UNO and Michiko SASAKI

有機スズ化合物のビストリブチルスズオキシド (TBTO) を含んだ漁網用防汚塗料による汚染事故に伴う調査研究事業の一環として、有機スズ化合物の土壤中での挙動について検討した。

土壤中の有機スズ化合物の推移を測定した結果、TBTOの土壤中での半減期は約180日と測定された。また、事故現場付近の土壤を用いてTBTOの土壤への吸着実験を行った結果、平衡溶液のTBTO濃度が $0.1\sim 0.01\mu\text{g/ml}$ における分配係数は吸着時、脱着時とも1500~2500となった。この結果、TBTOは分配係数が大きいため、土壤に吸着されやすく、土壤中を移動しにくいと考えられる。

### 緒言

平成4年6月県内の事業場で保管していた漁網用防汚塗料が付近の農耕地に流出する事故が発生した。防汚塗料は有効成分として有機スズ化合物の一種のTBTOを含んでいた。

有機スズ化合物は殺生物作用があるため農薬や木材の防腐剤として使用されていた。また、ポリ塩化ビニルの熱および光に対する安定剤として現在でも使用されている。有機スズ化合物のうち特にTBTOは、藻類や貝類が養殖用の漁網や船底に付着することを防ぐ効果があるため、多量に使用されてきた。しかし、TBTOは難分解性の化合物のため、長期に渡って環境中に残留し、水環境を汚染する事が予想される。また、TBTOを体内に蓄積した魚介類をヒトが摂取した場合の健康障害が懸念されている。

このようなことから通商産業省は、平成2年1月「化学物質の審査及び製造などの規制に関する法律」にもとづき、TBTOを第一種特定化学物質に指定し、原則として製造、輸入、使用を禁止した。

事故の直後、流出現場付近の土壤を分析した結果、土壤中にTBTOが検出された。そのため、TBTOが土壤中を移行して、付近の環境を汚染する危険性が危惧されている。

そこで今回、TBTOの土壤中での挙動について調査するため、分析法の検討、土壤中での半減期の測定、さらに土壤への吸着実験を行った結果を以下に報告する。

### 実験方法

#### 1. 試料及び試薬

試験土壤は、事故現場付近の畑の地表約5cm下の層から採取し、また、対照として県内の河川で採取した底質

土を用いた。試験土壤は風乾後、2mmメッシュを通したものをを用いた。事故現場付近の土壤の水分含量は3.29%、底質土の水分含量は1.17%であった。

有機スズ化合物の標準品は、TBTO (和光純薬製、純度96%)、塩化トリブチルスズ (TBTC, 東京化成製、純度95%)、二塩化ジブチルスズ (DBTC, 和光純薬製、純度97%)、三塩化ブチルスズ (MBTC, アルドリッチ社製、純度95%)、塩化トリプロピルスズ (TPrTC, メルク社製、純度98%)を用いた。その他の試薬は残留農薬試験用または市販特級試薬を用いた。

フロリジルカートリッジカラムは、Waters社製を使用直前にヘキサンで洗浄して用いた。

#### 2. 装置及び条件

ガスクロマトグラフ (GC)

装置: Hewlett Packard社製 HP5890A

カラム: DB-1 ( $0.25\mu\text{m}$ ,  $25\text{m}\times 0.25\text{mm I.D}$ )

カラム温度:  $100^\circ\text{C}$  ( $0.2\text{min}$ )  $-15^\circ\text{C}/\text{min}$   $-300^\circ\text{C}$

注入口温度:  $200^\circ\text{C}$

検出器: スズフィルター付き炎光光度検出器

注入量:  $2\mu\text{l}$

#### 3. 操作

##### 1) 土壤からの有機スズ化合物の抽出

試料10gに1N塩酸メタノール溶液100mlを加え、超音波で約10分間抽出し、吸引ろ過した。ろ液の溶媒を減圧留去して約10mlまで濃縮し、30%塩化ナトリウム溶液100mlを加え、ジクロロメタン25mlで2回抽出した。抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を減圧留去して約1mlまで濃縮し、窒素ガス気流下で加熱して残りの溶媒を留去した。残留物は約1mlのヘキサンで溶解し、フロリジルカートリッジカラムに負荷した。フロリジルカートリッジカラムをヘキサン3mlで洗浄後、アセトン:

ヘキサン：酢酸（20：80：1）混合液 6 ml で溶出した。溶出液は、n-ノナン 0.5 ml を加え、窒素ガス気流下で加熱して約 0.5 ml まで濃縮した。濃縮液に 1% 臭化水素酸エタノール溶液 0.1 ml を加え、内標準として TPrTC 溶液を加え、エタノールで 1 ml にし、GC 用試験液とした。

なお、TBTO の濃度は、TBTC の濃度から補正係数 0.92 により換算した。

### 2) 土壌浸出液からの有機スズ化合物の抽出

試料液 50 ml を分液ロートに取り、濃塩酸 2.5 ml 及び塩化ナトリウム 10 g を加え、ジクロロメタン 5 ml で 2 回抽出した。抽出液を合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水し、n-ノナン 0.5 ml を加え、窒素ガス気流下で加熱して約 0.5 ml まで濃縮した。濃縮液に 1% 臭化水素酸エタノール溶液 0.1 ml を加え、内標準として TPrTC 溶液を加え、エタノールで 1 ml にし、GC 用試験液とした。

### 3) 土壌中での有機スズ化合物の推移

グラスウールを敷いたバット（170×240×80 mm）に TBTO で汚染した土壌を入れ、屋外に設置した。定期的に表層土の TBTC 及びその分解物である DBTC の濃度を測定した。

### 4) 吸脱着実験

200 ml 共栓付三角フラスコに TBTO を 2000, 1000, 500, 200, 100, 50, 10, 5 μg 取り、蒸留水 50 ml、試験土壌 5 g を加え、20°C の恒温槽で 24 時間振とうした。振とう液を吸引ろ過し、ろ液の TBTO 濃度を定量した。さらに、ろ過した土壌を 200 ml 共栓付三角フラスコに入れ、蒸留水 50 ml を加え、20°C の恒温槽で 24 時間振とうした。振とう液を吸引ろ過し、ろ液の TBTO 濃度を定量した。なお、土壌への吸着量は、ろ液の TBTO 濃度の測定値から算出した。

## 結果及び考察

### 1. 有機スズ化合物の分析法

有機スズ化合物は極性が強いいため、誘導体化しないで GC で分析を行うと、カラム内吸着や注入口または検出器の金属部分への吸着により、ピークがテイリングし十分な感度が得られない。そのため、一般にアルキル化もしくは水素化した後、GC で分析する方法が用いられている。しかし、誘導体化の操作は高度な熟練を必要とし、誘導体化後の再抽出等、処理操作が多くなる。そこで、有機スズ化合物の簡易定量法の検討を行った。

竹内ら<sup>1)</sup>が臭化水素酸でカラムをコンディショニングして有機スズ化合物のカラム内吸着を防止する方法を報告している。そこで、この方法を用いて有機スズ化合物の測定を行った。測定には無極性のキャピラリーカラムを用い、最終検液を 0.1% 臭化水素酸溶液として GC で測定した。TBTC、DBTC、MBTC の標準物質のガス

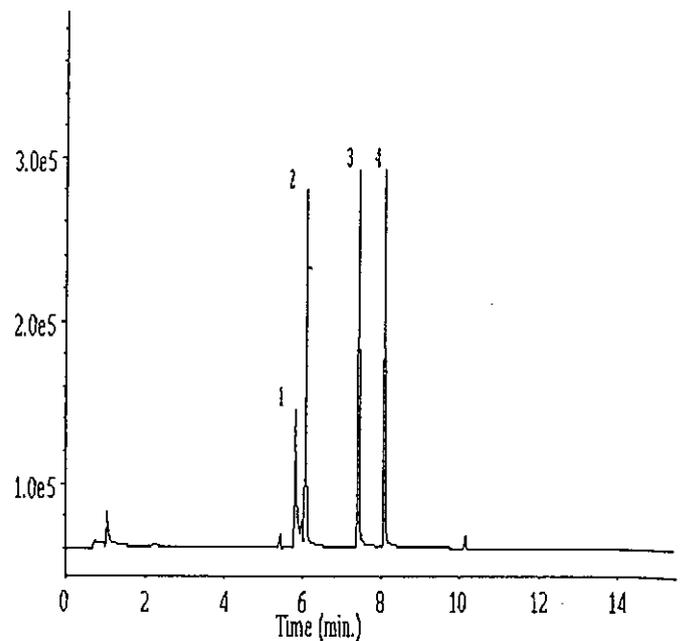


図1 有機スズ化合物のガスクロマトグラム  
1 : MBTC 2 : TPrTC 3 : DBTC 4 : TBTC

クロマトグラムを図1に示す。TBTC、DBTCとも良好なピークが得られたが、MBTCはピークがブロードになり、十分な感度が得られなかった。そのため、以後の分析はTBTC、DBTCのみを対象とした。

TPrTCを内部標準物質として、TBTC、DBTCを0.1~20 ng 注入したときの内部標準物質に対する相対強度を図2に示す。この範囲で良好な直線性が確認された。

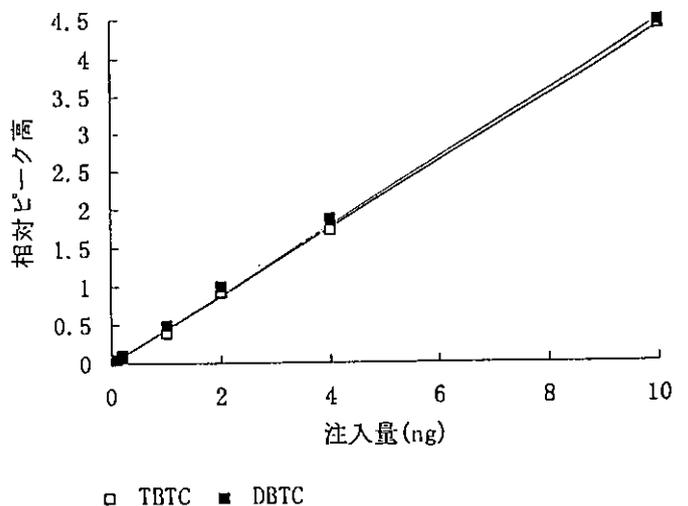


図2 TBTC、DBTC検量線

試料中の有機スズ化合物は塩化物としてジクロロメタンで抽出した。土壌からの抽出液はフロリジルカートリッジカラムを用いて精製した。畑土及び蒸留水にTBTC、DBTCを添加した場合の回収率を表1に示す。

表1 添加回収実験結果

試料	添加量(n g)		回収率 (%)			
			1	2	3	平均
畑土	100	DBTC	96.1	98.0	110.3	101.5
		TBTC	109.6	105.2	111.6	108.8
	1000	DBTC	80.3	87.0	91.5	86.3
		TBTC	105.1	106.0	98.9	103.3
蒸留水	10	DBTC	87.8	72.2	113.9	91.3
		TBTC	85.6	66.1	87.8	79.8
	100	DBTC	102.3	116.0	97.6	105.3
		TBTC	100.2	117.9	99.3	105.8
	1000	DBTC	107.4	87.7	103.3	99.5
		TBTC	101.9	90.8	111.2	101.3

畑土10 g、蒸留水100mlに添加

## 2. 土壌中での有機スズ化合物の推移

自然環境下での土壌中の有機スズ化合物の推移を測定した結果、日数と濃度を片対数グラフにプロットしたものを図3に示す。このグラフよりTBTOの半減期は約180日と計算された。しかし、TBTOの分解物であるジブチルスズは、それ自身が分解する一方でTBTOの分解によって生成されるため、わずかしこ減少していない。文献によれば、TBTOの半減期は、海水中で数日から数十日と報告されているが、底質中では4~5カ月や1.85年と報告されている<sup>2)</sup>。自然環境下でのTBTOの主要な分解要因は紫外線による光分解や微生物による分解とされているため、海水のような溶液中では分解が速い。しかし、静置状態の土壌中ではTBTOの分解は遅く、底質で観測されていると同程度の期間、土壌中に残留することが予想される。

## 3. TBTOの土壌への吸着

汚染物質が水の動きに伴って下方へ移動する際、土壌中での移動速度は、主に土壌への吸着の強弱によって左右される。つまり、土壌に強く吸着する物質は、土壌中での移動速度が遅い。

汚染物質の土壌への吸着の強弱を調査するには、汚染物質の水溶液に一定量の試験土壌を加え、吸着が平衡に達するまで一定温度で振とうした後、平衡溶液の汚染物質の濃度と土壌への吸着量を求め、その相関を調べることが行われている<sup>3)</sup>。この方法に従い数段階の濃度でTBTOの土壌への吸着を調べた。

平衡溶液のTBTO濃度と土壌1g当たり吸着したTBTOの量を両対数グラフにプロットしたものを図4に示す。この結果、TBTOの土壌への吸着は下記に示すFreundlich型吸着等温式で表せた。

$$X = KC^{1/n}$$

X : 土壌濃度 C : 平衡溶液の濃度

K, n : 定数

畑土では、K, 1/nはそれぞれ632, 0.69となった。また、脱着の結果を同じグラフにプロットすると、ほぼ吸着等温線上にのった。平衡溶液のTBTO濃度が0.1~0.01 μg/mlにおける分配係数(土壌濃度(mg/kg)/溶液濃度(mg/l))は、吸着時、脱着時とも1500~2500となった。

一方、底質土ではK, 1/nはそれぞれ80, 0.58となった。同様に、脱着の結果を同じグラフにプロットすると、ほぼ吸着等温線上にのった。平衡溶液のTBTO濃度が0.1~0.01 μg/mlにおける分配係数は、吸着時、脱着時とも200~550となった。

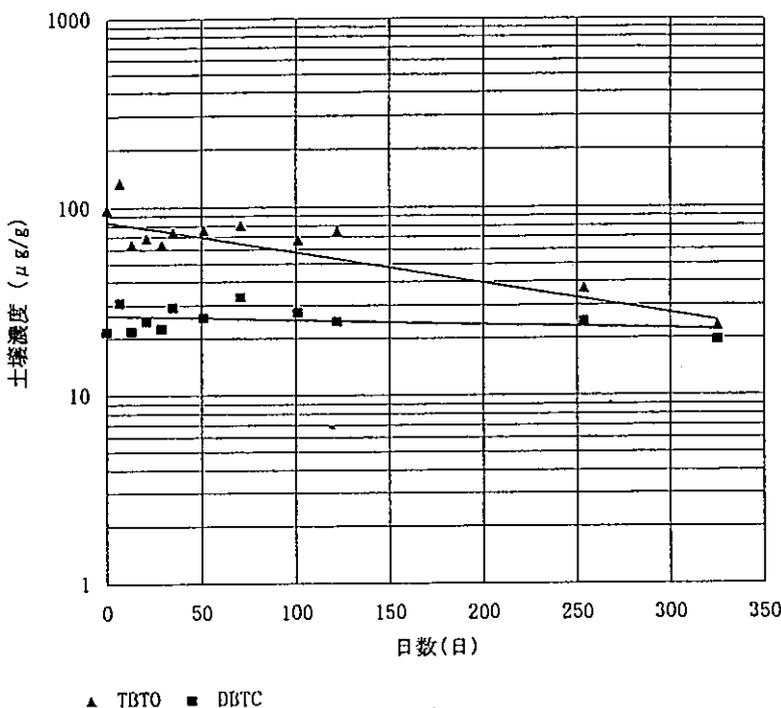


図3 汚染土壌中のTBTO、DBTC濃度の推移

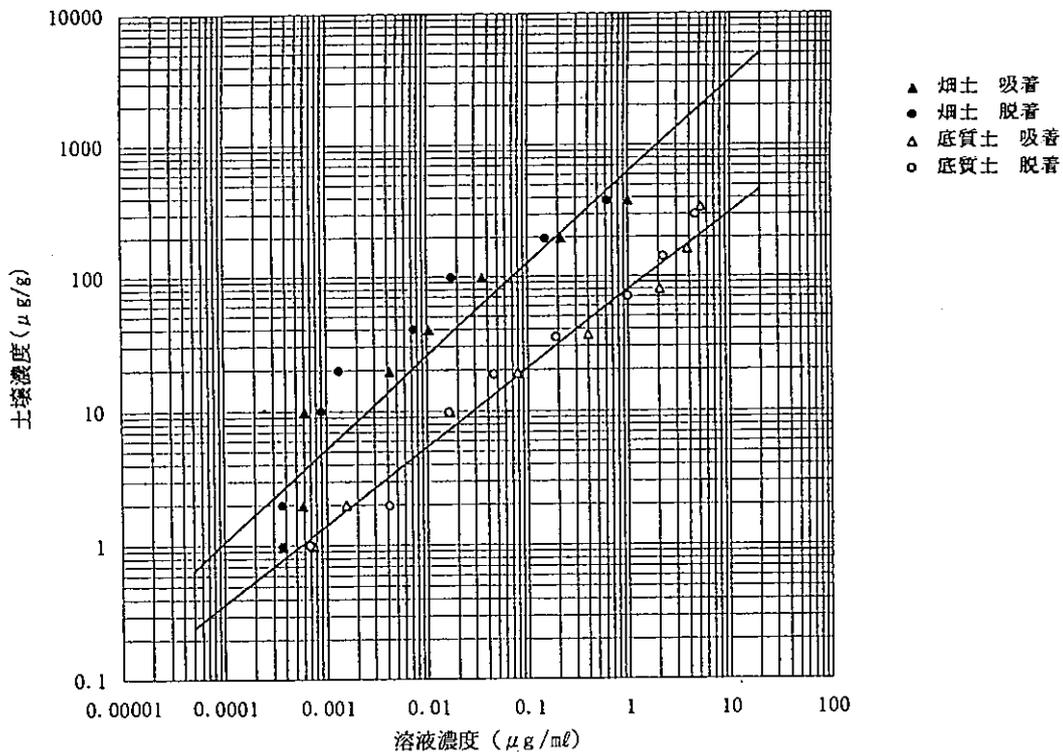


図4 TBTOの土壌への吸着

文献値では、海水-河口底質土で吸着時、脱着時とも1500~3000、海水-港湾底質土で吸着時100~300、脱着時400~700が報告されている<sup>4)</sup>。畑土は底質土に比べ粘土質で微細なため、TBTOの吸着容量が大きいと考えられる。

数種類の低沸点有機塩素系溶剤や農薬について土壌への吸着実験を行った報告<sup>5)</sup>によると、ほとんどの低沸点有機塩素系溶剤や農薬の分配係数は1000以下であった。土壌中を移動しにくい農薬に分類されているベンフルリンの分配係数が最高で680と報告されている。実験条件の違いを考慮しても、TBTOは、これらの農薬と比較して分配係数が大きいため、より土壌に吸着されやすく、土壌中を移動しにくいと考えられる。

### 結 論

吸着実験の結果、TBTOの土壌への吸着はFreundlich型吸着等温式で表せた。また平衡溶液のTBTO濃度が0.1~0.01 μg/mlにおける分配係数は、事故現場付近の土壌を用いた場合、吸着時、脱着時とも1500~2500となった。この結果、TBTOは分配係数が大きいため、事故現場付近の土壌に吸着されやすく、土壌中を移動しにくいと考えられる。よって、TBTOが直ちに土壌中を移行して汚染が拡大する危険性は少ないと予想される。

しかし、TBTOは土壌中で分解が遅いため、底質で観測されているのと同程度の期間、土壌中に残留する事が予想される。

### 謝 辞

本調査研究については、県環境保全課の依頼事業及び当所の調査研究事業の一環として実施した。

調査にあたり、御助言、御指導いただいた県環境保全課に深謝いたします。

### 文 献

- 1) 竹内正博他：臭化水素酸処理カラムを用いるガスクロマトグラフィーによる魚介類試料中のトリブチルスズ及びトリフェニルスズ化合物の定量, 分析化学, 38, 522-528 (1989)
- 2) 森田昌敏：有機スズによる環境汚染, 第20回日本水環境学会セミナー, p. 14-p. 28 (1991)
- 3) 日本土壌肥料学会編：“土壌の吸着現象-基礎と応用-”, p. 129-p. 160 (1981), 博友社
- 4) 渡辺信久他：水-底質系におけるブチルスズの動態と環境運命, 水環境学会誌, 15, 672-682 (1992)
- 5) 新潟県衛生公害研究所：地下水汚染機構の解明に関する実験的研究, p. 6-p. 15 (1992)

## 第 3 章 調查研究報告

### 第 2 節 調查・資料

## 奈良県における酸性雨実態調査（平成4年度）

松本光弘・田中俊也・植田直隆

Studies of Actual Condition on Acid Rain in Nara Prefecture (The Business Year of 1992)

Mitsuhiro MATSUMOTO・Toshiya TANAKA and Naotaka UEDA

## 緒言

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

## 方法

## 1. 調査期間および調査地点

調査期間は1992年4月より1993年3月までの1年間とし、奈良県下5地点（奈良市、生駒市、十津川村、東吉野村、大台が原）の各地点で酸性雨調査を行った。ただし、大台が原については6月、7月、10月の3ヶ月間の調査を行った。

## 2. 採取方法

雨水の採取方法は、調査期間中の降雨を上記の5地点にて、採取口が直径20cmφの酸性雨ろ過式採取装置で1週間毎に雨水を全量採取した。なお、奈良市と大台が原については、採取口が湿乾共に直径20cmφの湿乾分別採取装置（小笠原計器社製、MODEL US-410）を用い、湿性は1週間毎に、乾性は1カ月毎に湿性および乾性降下物の分別採取を行った。

## 3. 雨水試料の成分分析

雨水試料の成分分析は、酸性雨等調査マニュアルに基づいて行い、雨水成分の測定項目はpH、導電率（以下、E. C. と略）、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ の10項目であり、pHはガラス電極法、E. C. はE. C. 計による方法、陰イオン

（ $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ ）および陽イオン（ $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ）はイオンクロマトグラフ法で行った。なお、用いたpH計は東亜電波工業社製、MODEL HM-60S、E. C. 計は東亜電波工業社製、MODEL CM-5B、イオンクロマトグラフはDionex社製、MODEL 4500iであった。

## 4. データの信頼性の確認

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

## 結果と考察

## 1. 酸性雨の実態調査結果

県下5地点で得られた酸性雨の成分濃度および降下量の年平均値を表-1と表-2に示した。以下、項目について述べる。

## (1) 降雨量

調査した県下5地点の降雨量について、生駒市および大台が原を除く3地点（以下、県下3地点と略）の月平均降雨量は十津川村が最も多く168.0mm/月であり、奈良市が最も少なく102.4mm/月であった。また、降雨量は夏期に多く、冬期に少なかった。

## (2) pH

県下3地点のpHの平均値はpH4.65（奈良市）～5.08（十津川村）であった。また、季節変化をみれば冬期に低下する傾向がみられた。

生態系等への影響を考えれば、pHと同様に $\text{H}^+$ の降下量も重要である。降下量（ $\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$ ）は濃度（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）×降雨量（ $\text{mm}/\text{月}$ ）により算出される。この結果、全平均値の降下量は $2.22\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$ であった。地点別に見れば、奈良市が最も多く（ $2.56\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$ ）、東吉野村が最も少なかった（ $1.97\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$ ）。なお、季節別では、明確な季節変化は認められなかった。

### (3) イオン成分

県下3地点の $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の平均値は $2.66 \mu\text{g}/\text{ml}$  (奈良市) ~  $1.38 \mu\text{g}/\text{ml}$  (十津川村) で冬期に濃度が高くなり、全平均値は $2.00 \mu\text{g}/\text{ml}$ であった。また、 $\text{SO}_4^{2-}$ の降下量は $243.1\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$  (奈良市) ~  $200.1\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$  (東吉野村) であった。

県下3地点の $\text{NO}_3^-$ 濃度の平均値は $1.55 \mu\text{g}/\text{ml}$  (奈良市) ~  $0.63 \mu\text{g}/\text{ml}$  (十津川村) で $\text{SO}_4^{2-}$ と同様に冬期に濃度が高くなり、全平均値は $0.96 \mu\text{g}/\text{ml}$ であった。また、 $\text{NO}_3^-$ の降下量の平均値は $144.1\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$  (奈良市) ~  $74.4\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$  (東吉野村) であり、全平均値は $106.4\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$ であった。

県下3地点の $\text{Cl}^-$ 濃度の平均値は $1.24 \mu\text{g}/\text{ml}$  (奈良市) ~  $1.01 \mu\text{g}/\text{ml}$  (東吉野村) であり、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ の挙動と同様に冬期に濃度が増加し、全平均値は $1.10 \mu\text{g}/\text{ml}$ であった。また、 $\text{Cl}^-$ の降下量の平均値は $156.7\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$  (十津川村) ~  $99.3\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$  (東吉野村) であり、夏期に十津川村にて海塩の影響が認められ、全平均値は $119.5\text{mg}/\text{m}^2/\text{月}$ であった。

### (4) 雨水中のイオン組成

奈良県下における雨水中のイオン成分濃度の組成は、陰イオンでは各地点共 $\text{SO}_4^{2-}$ が多く、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ は都市部と農村部で逆転していた。また、陽イオンでは $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ が多く、 $\text{H}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ は少なかった。

### (5) 酸性雨の評価

酸性雨の(影響)評価をする場合、雨水の濃度と共に負荷量である降下量が重要な意味をもつ。したがって、 $\text{pH}$ と $\text{H}^+$ の降下量および酸性物質の降下量で酸性雨を評価すれば、 $\text{pH}$ では奈良市、 $\text{H}^+$ 降下量では奈良市、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ の降下量でも奈良市が最も多かった。

### (6) 湿乾分別採取

表-3に湿乾分別採取した各成分の降下量の測定結果を示した。 $\text{Ca}^{2+}$ を除くすべての成分は湿性降下物のほうが多く、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ では約5倍程多かった。

### (7) 湿乾の割合

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

### (8) 成分の湿乾の割合

表-5に各イオン成分のWet/Totalの割合を示した。 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ は割合が高い傾向が見られた。

### (9) pHの経年変化

表-6に奈良市におけるpHの経年変化を示した。この結果、過去10年以上で顕著な変化は認められなかった。

## 結 論

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

表-1 各調査地点における雨水のイオン成分濃度 (年平均値)

調査地点	降水量 mm	pH	E.C. μ S/cm	μ g / ml							
				SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
奈良市	102.4	4.65	23.9	2.66	1.55	1.24	0.52	0.46	0.12	0.54	0.29
十津川村	168.0	5.08	14.0	1.38	0.63	1.06	0.53	0.36	0.10	0.14	0.26
東吉野村	114.2	4.80	16.2	1.95	0.70	1.01	0.45	0.27	0.14	0.27	0.27
生駒市	142.0	5.10	16.9	1.99	1.30	0.73	0.35	0.47	0.18	0.37	0.30
大台が原	212.8	4.92	10.6	1.00	0.56	0.35	0.17	0.16	0.08	0.05	0.21
平均値	128.20	4.84	18.03	2.00	0.96	1.10	0.50	0.36	0.12	0.32	0.27

平均値は奈良市, 十津川村, 東吉野村の測定値で計算した

表-2 各地点における雨水のイオン成分降水量 (年平均値)

調査地点	mg / m <sup>2</sup> / 月								
	H <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
奈良市	2.6	243.1	144.1	102.6	41.2	42.5	9.9	43.7	30.5
十津川村	2.1	225.7	100.7	156.7	75.9	57.8	16.9	21.2	49.1
東吉野村	2.0	200.1	74.4	99.3	43.6	27.8	16.7	26.6	28.2
生駒市	2.4	255.1	170.6	87.7	39.8	54.9	21.5	42.4	46.6
大台が原	2.9	204.9	124.9	89.5	43.2	34.5	18.9	11.8	50.7
平均値	2.2	223.0	106.4	119.5	53.5	42.7	14.5	30.5	35.9

平均値は奈良市, 十津川村, 東吉野村の測定値で計算した

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

湿乾分別	mg / m <sup>2</sup> / 月							合計	
	H <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>		Ca <sup>2+</sup>
湿性	2.6	277.6	172.1	103.2	33.2	86.4	8.7	25.9	35.9
乾性	0.0	62.0	37.6	33.5	14.7	9.6	9.6	34.2	4.6
湿性+乾性	2.7	339.6	209.7	136.7	47.9	96.0	12.6	60.0	40.5
湿性/(湿性+乾性) (%)	98.5	81.7	82.1	75.5	69.4	90.0	69.5	43.1	88.6

表-4 各地における湿/乾降水量の比較

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

表-5 各地における各イオン成分の湿/乾降水量の比較

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

表-6 酸性雨のpHおよびイオン成分の変遷

地点	降雨量 (mm)	pH	E.C. (μS/cm)	(μg/ml)								
				SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	
奈良	-	4.75	23.7	2.73	1.21	1.14	0.35	0.36	0.09			Apr.,1981 - Mar.,1982
奈良	-	4.67	22.4	1.98	1.86	1.51	0.88	0.43	0.16	0.56	0.11	Nov.,1982 - Oct.,1983
奈良	113.6	4.60	19.0	1.90	0.93	0.71	0.35	0.28	0.09	0.46	0.08	Apr.,1988 - Mar.,1989
奈良	113.0	4.61	25.3	3.03	1.59	1.26	0.37	0.44	0.09	0.76	0.09	Apr.,1991 - Mar.,1992
奈良	102.4	4.65	23.9	2.66	1.55	1.24	0.52	0.46	0.12	0.54	0.29	Apr.,1992 - Mar.,1993

## 道路周辺における二酸化窒素分布調査について

植田直隆・田中俊也・松本光弘

Study on the Concentration Distribution of Nitrogen Dioxide around Road

Naotaka UEDA・Toshiya TANAKA and Mitsuhiro MATSUMOTO

## 緒言

自動車排気ガスによる汚染は、局地的な高濃度汚染をもたらす場合が多い。現在、奈良県では自動車排気ガスの影響を調べるため、奈良市大宮交差点（国道369号線）と橿原市役所（国道24号線）の2ヶ所で常時測定が実施されている。またそれらを補完する意味でトリエタノールアミン円筒ろ紙法<sup>1)</sup>で二酸化窒素の測定を実施している。しかし交差点周辺のような発生源からの距離が短かく、拡散状態が風、地形、周辺の建物構造等によって大きく異なる様な場合には、サンプリング地点によって濃度が大きく異なる。

そのため奈良市大宮交差点と北葛城郡河合町の西名阪法隆寺インター周辺の二酸化窒素濃度の分布状態を把握するため夏季と冬季の年2回、フィルターバッジを用いて調査したので報告する。

## 調査方法

東洋濾紙株式会社製のフィルターバッジNO<sub>2</sub>をそれぞれの交差点で50～60地点に設置した。自動車排気ガスのように地上付近に発生源がある場合は、高度による濃度差が大きいので人の鼻の位置に近い概ね地上1.5m付近に設置した。

調査日時は奈良市大宮交差点と河合町西名阪法隆寺インター周辺ともに夏季と冬季の2回実施し、夏季は大宮交差点周辺では1993年7月14日午後から16日午前中まで、西名阪法隆寺インター周辺では1993年8月9日午後から11日午前中まで、冬季は大宮交差点周辺では1993年11月18日午後から20日午前中まで、西名阪法隆寺インター周辺では1994年1月16日午後から18日午前中までのそれぞれ48時間フィルターバッジを暴露した。

フィルターバッジは回収後、バッジ中の吸収ろ紙を取り出し、発色液20mlを加え波長545nmでその吸光度を測定し日平均濃度を求めた。

## 調査結果および考察

大宮交差点周辺は大宮小学校の北側を東西に国道369号線が延びているほか、国道24号線バイパスや県道奈良生駒線といった幹線道路も近くを走っている。またそれ

以外の道路での交通量も多い。建築物も多いが、公園等の緑地は少ない。そのため汚染物質は拡散しにくい地理条件になっている。一方、西名阪法隆寺インター周辺は西名阪国道と県道大和高田斑鳩線が交差している以外は自動車走行数も少なく、建築物も少ない。また周辺は田畑や空き地が多く夏季には緑が多いが、逆に冬季には少ない。そのため汚染物質は拡散されやすく夏季には植物の吸収・吸着による浄化も期待できる。

交通量は平成2年度全国道路交通情勢調査<sup>2)</sup>によると奈良市大宮交差点で国道369号線が28,717台/12時間（昼間）、また法隆寺インターと香芝インター間で46,183台/12時間（昼間）、県道大和高田斑鳩線の河合町大字穴間<sup>3)</sup>で14,102台/12時間（昼間）であった。

図1-1から図1-4に調査期間中の風配図を示す。測定期間中の天候は夏季は大宮交差点周辺調査時は梅雨前線の影響で7月14日の午後は曇り後雨、15日は雨で昼から曇り、16日は晴れであった。風向は南東の風が多く調査期間中の平均風速は0.7m/sであった。一方、西名阪法隆寺インター周辺調査時の8月9日は曇り、10日は雨、11日の午前は曇りで調査期間中に台風7号が九州西岸に接近したため、風も強く平均風速は2.9m/sで風向きははじめ北東でその後南西の風に変わった。冬季の大宮交差点周辺調査時は11月24日の午後は曇りであったが、25日から26日は高気圧に覆われたため快晴であった。風向は南東の風が多く平均風速は0.6m/sと弱かった。一方、西名阪法隆寺インター周辺調査時の1月18日から20日は気圧配置が冬型で曇りがちだった。風向は西風が多く平均風速も2.7m/sと強かった。

二酸化窒素の濃度分布調査結果は図2-1から図2-4までのとおりで、夏季は大宮交差点周辺で15～29ppb、西名阪法隆寺インター周辺で8～35ppb、冬季の調査結果は大宮交差点周辺で27～42ppb、西名阪法隆寺インター周辺で15～58ppbとともに幹線沿いで濃度が高かった。

しかし今回の調査では大宮交差点、西名阪法隆寺インター周辺ともに環境基準の上限値60ppbを越えた地点はなかった。

大宮交差点周辺では夏季と冬季ともに濃度分布はよく似た傾向を示したが、冬季の方が全域で12ppbほど高

かった。これは夏季、冬季の調査ともに風向風速が似ていたためと思われる。また、冬季の方が濃度が高かったのは大気の安定度が関係しているものと思われる。西名阪法隆寺インター周辺の夏季の調査では平均風速は2.9 m/sと強かったので道路から離れると急激に二酸化窒素濃度は下がった。冬季の調査では西風が平均2.7 m/sと強く、また西名阪国道もこの付近では西南西から東北東に延びているため、ちょうど道路に沿って風が吹いており、インター料金所の近くでは停車や防音壁の影響もあり、防音壁内と外では58ppbから15ppbと濃度差は急であった。また西名阪法隆寺インター周辺では夏季、冬季ともに信号機周辺でも若干濃度が高かった。夏季では西名阪国道の南北ともに8 ppbから15ppbといずれも低かったが、冬季は西風の影響で風上の西名阪国道北東側が15ppbであるのに対して他の側は25ppbから30ppbと高かった。これは西名阪国道上で発生した窒素酸化物が西風に沿って拡散されたためと思われる。

図3-1から図3-4には図2-1から図2-4で示す南北の直線での二酸化窒素濃度の距離減衰を示す。大宮交差点周辺では道端から100m離れると夏季では18ppb、冬季で30ppb程度になりほぼ一定となり距離減衰は緩やかであった。大宮交差点周辺では建築物が混み汚染物質が拡散しにくいというのに、国道369号線以外の道路からの自動車排ガスの影響も強く、この周辺では一般環境濃度は夏季で18ppb、冬季で30ppb程度であった。

一方、西名阪法隆寺インター周辺では道端から50m離れると夏季では35ppbから15ppb程度に、また冬季で50ppbから30ppbに急激に減少した。西名阪国道は平野部では高架で自動車は地上数メートルのところを走行している。このため自動車排ガスも拡散しやすく、道路から離れると地上1.5m付近での測定では二酸化窒素濃度は急激に減衰する。西名阪法隆寺インター周辺は比較的建物が少なく、また樹木も少ないが田畑や草地が多いため拡散もしやすい。西名阪法隆寺インター周辺は西名阪国道および県道大和高田斑鳩線以外では交通量が少なく、これら原因からこの周辺では一般環境濃度も大宮交差点周辺よりも5 ppb程度低く夏季で12ppb、冬季で25 ppb程度であった。

奈良市大宮交差点に設置されている常時監視局採気口

は地上5 mである。大宮交差点の常時測定局採気口付近にもフィルターバッジを設置し、常時測定局（調査期間中の平均値）とフィルターバッジの値を比較したところ夏季調査ではともに19ppbであり、図2-1の濃度分布図から読取った値26ppbに比べて低かった。同様に冬季調査では常時測定局とフィルターバッジの値はともに33ppbで図2-3の濃度分布図から読取った値は38 ppbであった。このため自動車排ガスのように地上付近に発生源がある場合には、道路周辺では高度による濃度差が大きいと思われる。環境庁は試料大気採気口の高さとして窒素酸化物の場合原則として1.5~10mとしているが、特に自排局の場合採気口の高さによって濃度がかなり異なる。

## 結 論

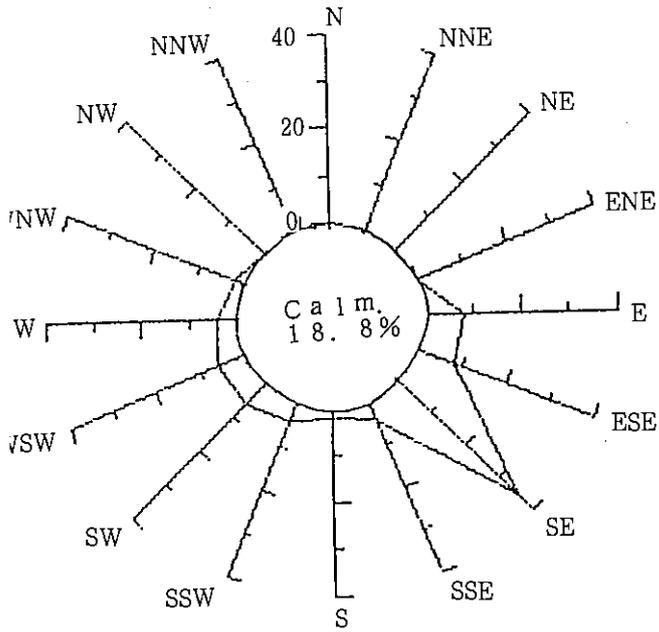
調査期間の天気は夏季調査時は奈良市大宮交差点、西名阪法隆寺インターともに雨がちで、特に西名阪法隆寺インター調査時は風も強く通常よりも二酸化窒素は拡散されていたと思われる。一方、冬季調査時は奈良市大宮交差点では晴天で微風、西名阪法隆寺インターは曇りがちで風が強かった。

西名阪法隆寺インターの場合、道路が高架でしかも付近には建物といった障害物も少なく、また夏季、冬季調査時ともに風が強かったため、二酸化窒素濃度は道端から離れるにしたがって急激に減衰する。しかし大宮交差点では建物といった障害物が存在するため拡散が妨げられ、また幹線以外から自動車排ガスの影響もあり、しかも夏季、冬季調査時ともに風が弱かったために二酸化窒素濃度は幹線から離れてもそれほど下がらなかった。今回の夏季および冬季調査では大宮交差点、西名阪法隆寺インター周辺ともに環境基準の上限値の60ppbを越えた地点はなかった。

## 文 献

- 1) 植田直隆, 他: 奈良県衛生研究所年報, 19, 72-75 (1984)
- 2) 奈良県土木部道路維持課: 一般交通量調査表 (平成2年度全国道路交通情勢調査)

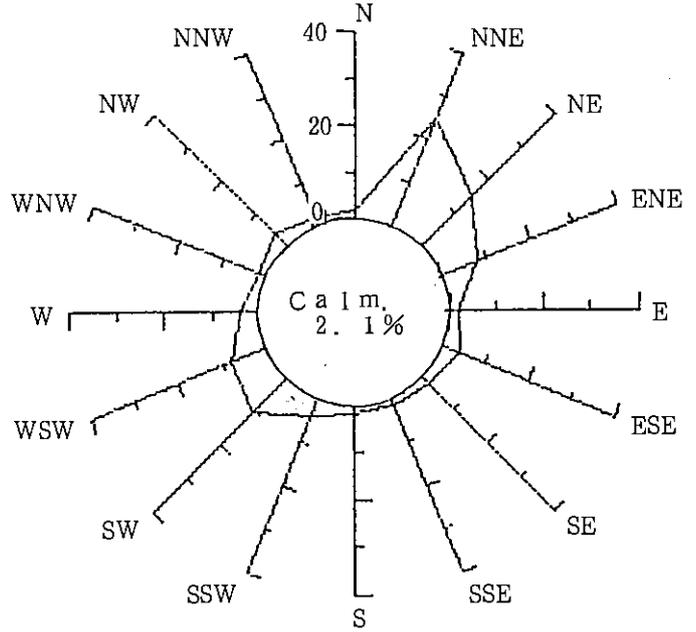
93/7/14~16



W. S.  
0.6 m/s

図1-1 風配図  
大宮交差点周辺 (夏季)

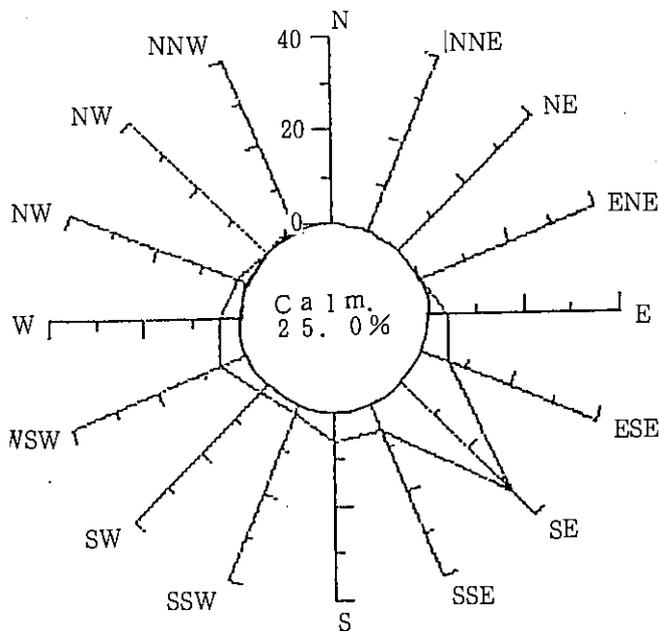
93/8/9~11



W. S.  
2.9 m/s

図1-2 風配図  
西名阪法隆寺インター周辺 (夏季)

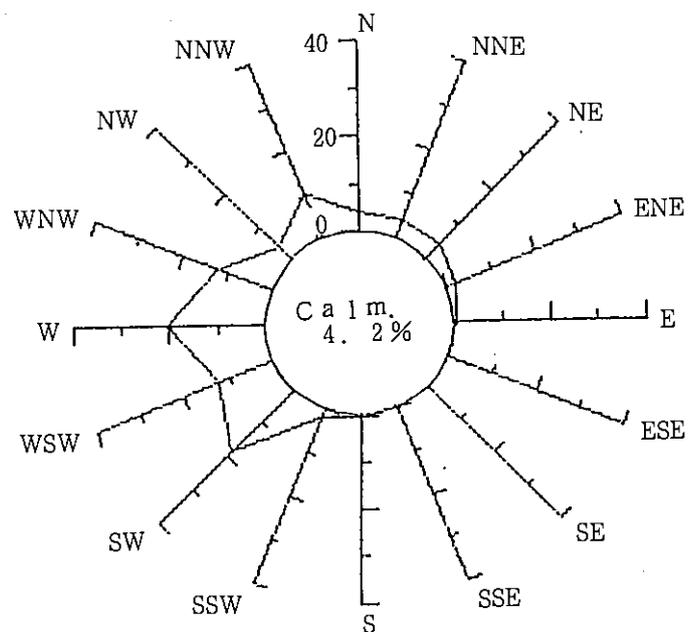
93/11/24~26



W. S.  
0.7 m/s

図1-3 風配図  
大宮交差点周辺 (冬季)

94/1/18~20



W. S.  
2.7 m/s

図1-4 風配図  
西名阪法隆寺インター周辺 (冬季)

大宮交差点周辺

1993年7月14日～7月16日

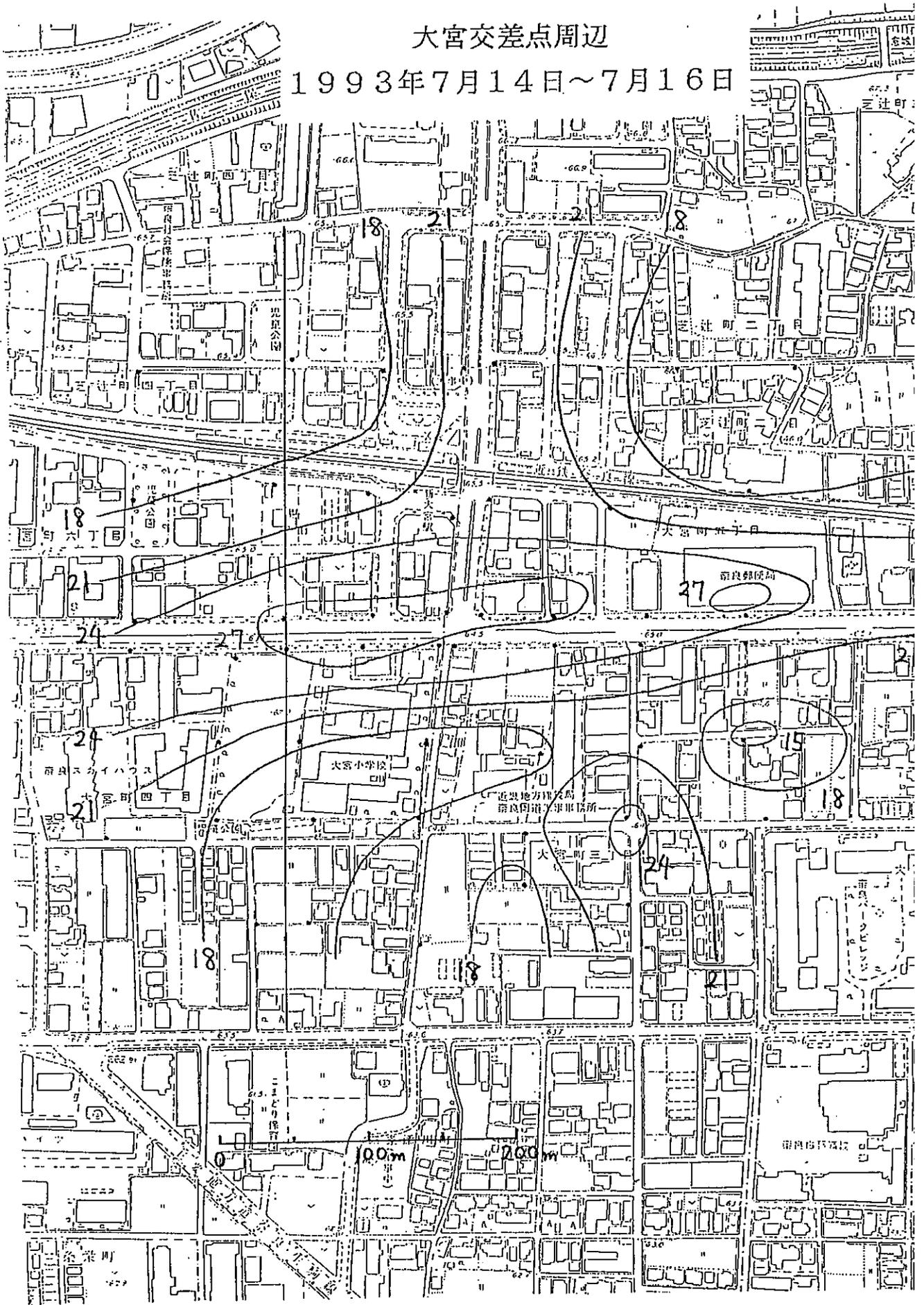


図2-1 二酸化窒素の濃度分布調査結果  
大宮交差点周辺（夏季）

西名阪法隆寺インター周辺  
1993年8月9日～8月11日

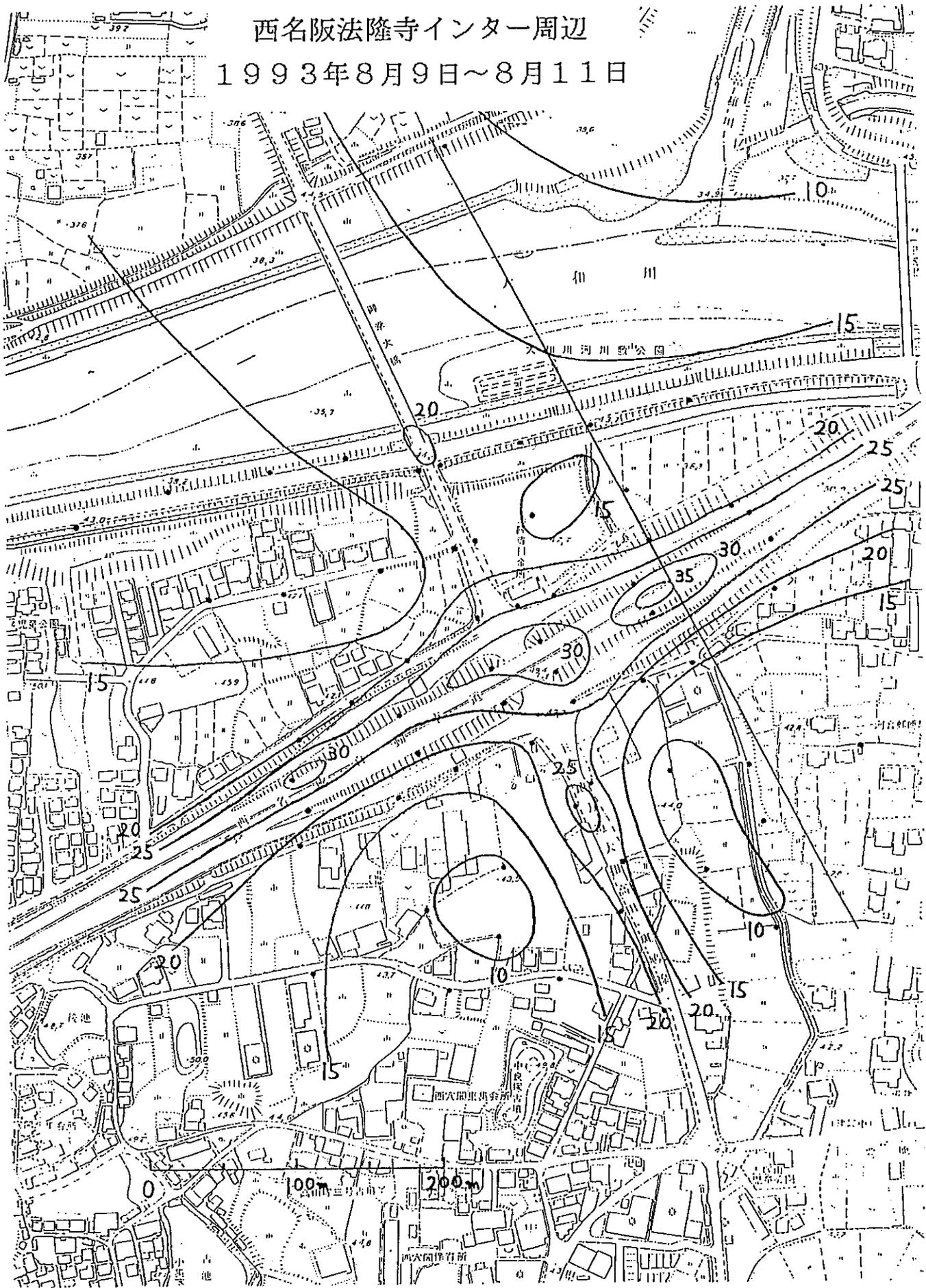


図2-2 二酸化窒素の濃度分布調査結果  
西名阪法隆寺インター周辺 (夏季)

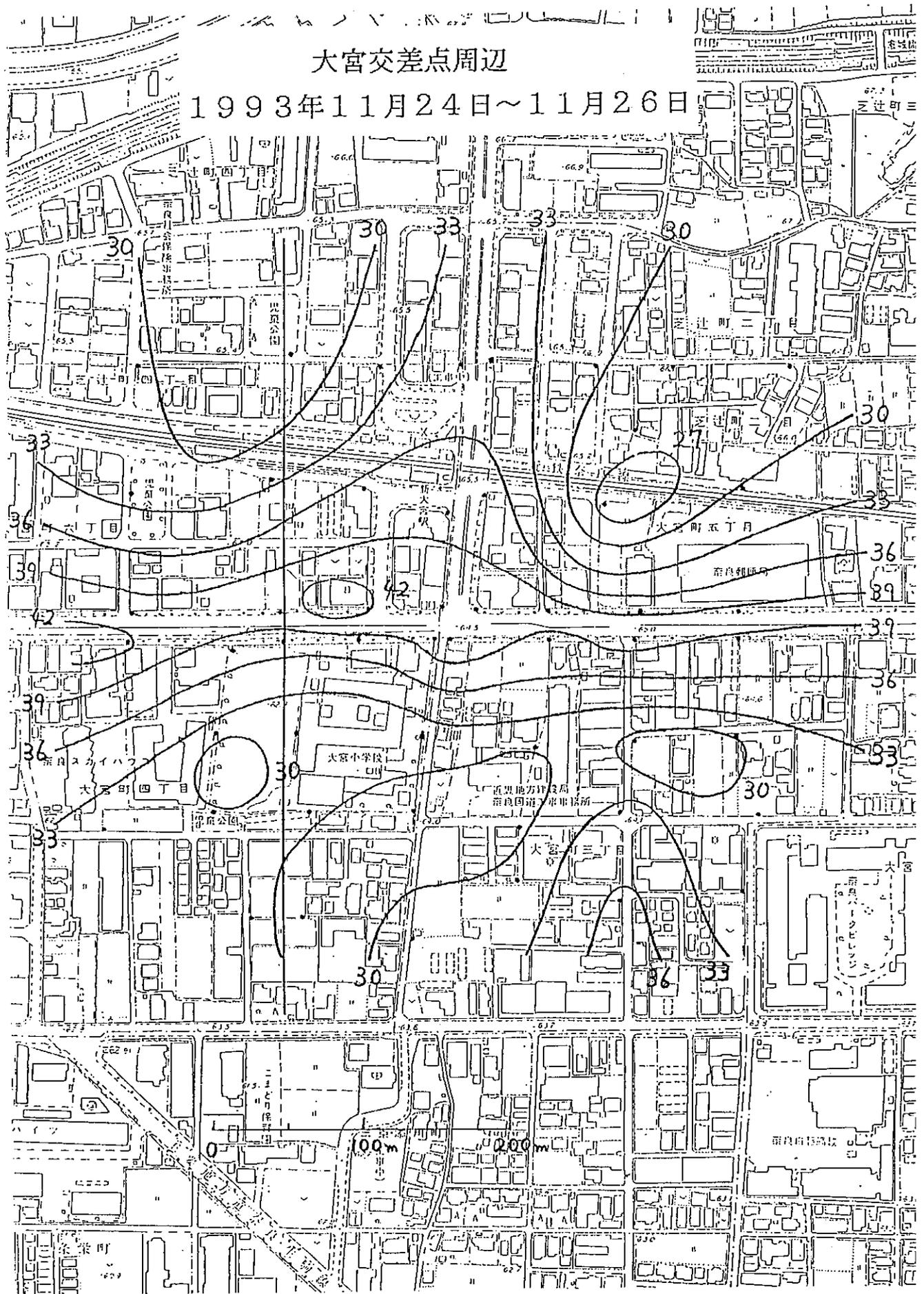


図2-3 二酸化窒素の濃度分布調査結果  
大宮交差点周辺(冬季)

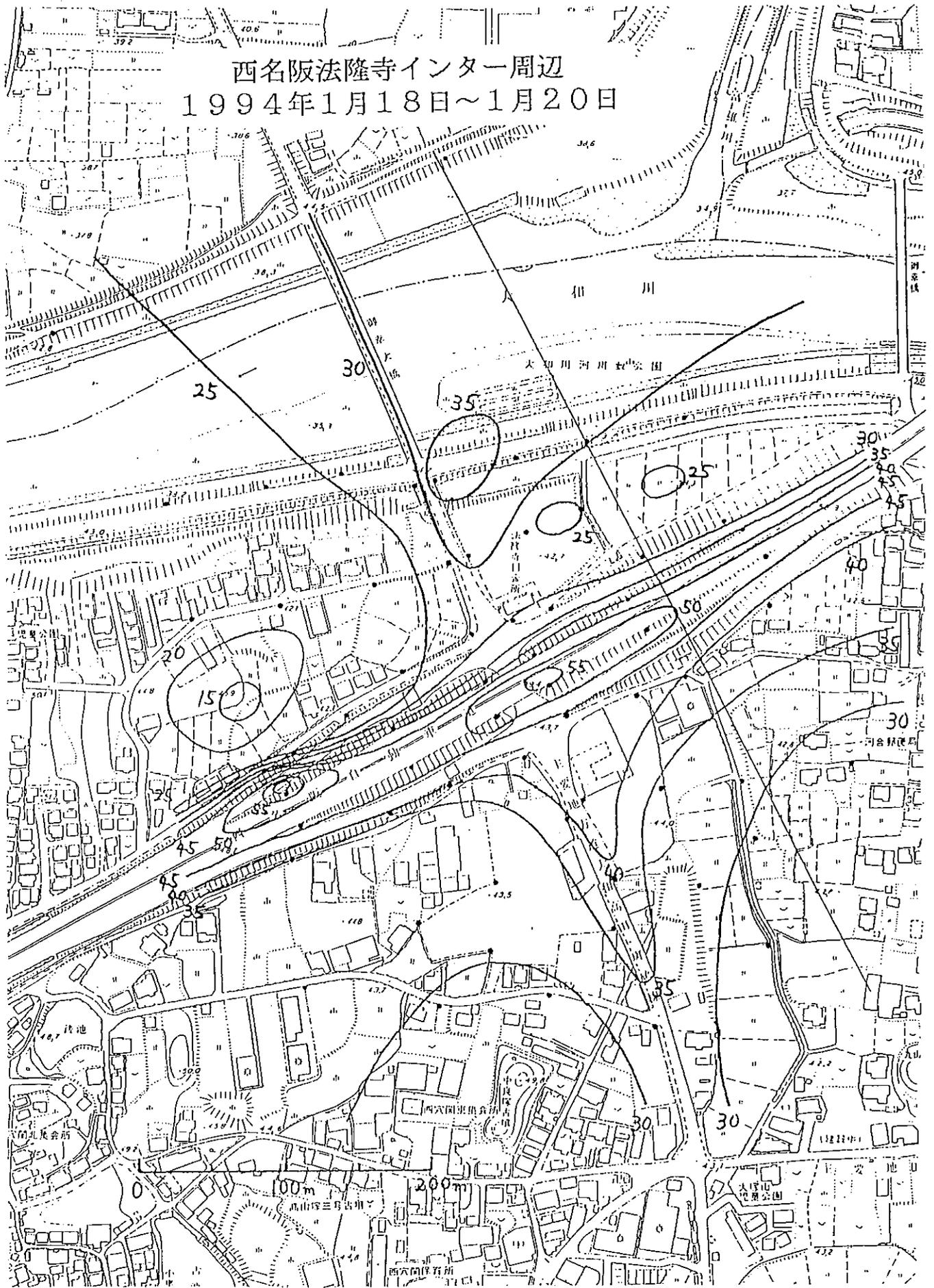
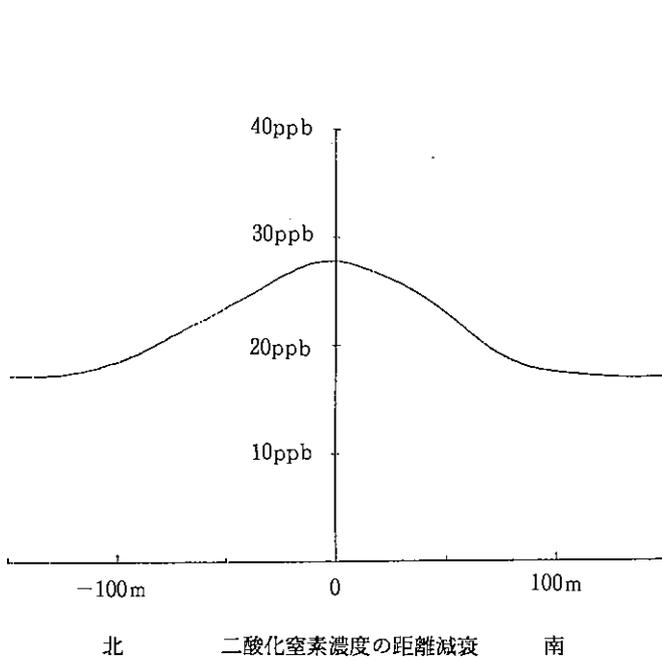
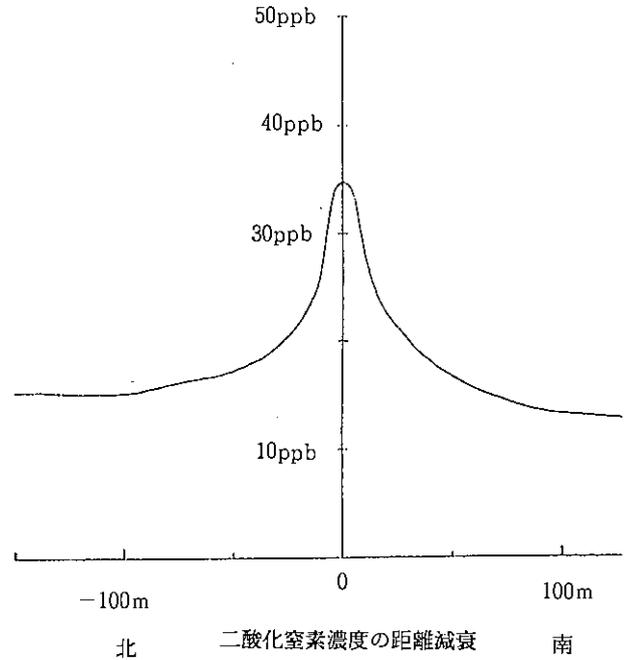


図2-4 二酸化窒素の濃度分布調査結果  
西名阪法隆寺インター周辺（冬季）

1993年7月14日～7月16日

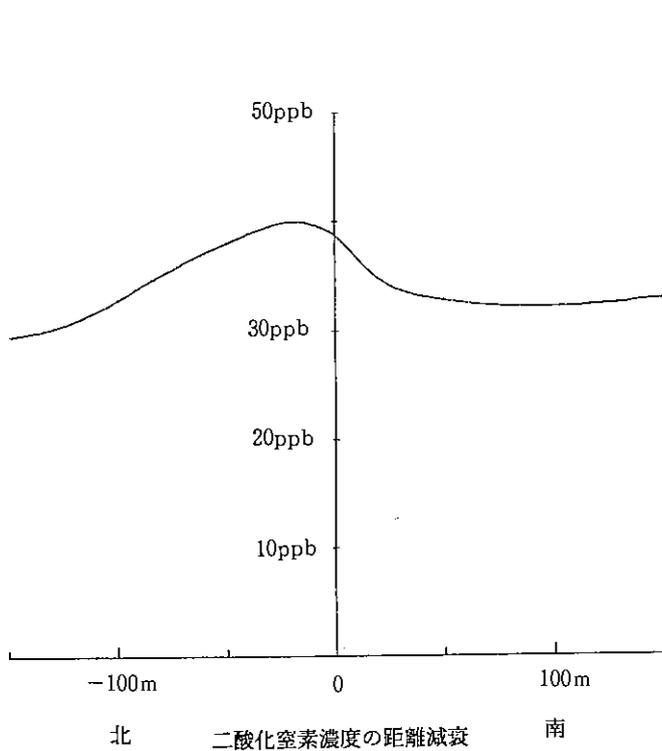


大宮交差点周辺  
 図3-1 二酸化窒素濃度の距離減衰  
 大宮交差点周辺 (夏季)



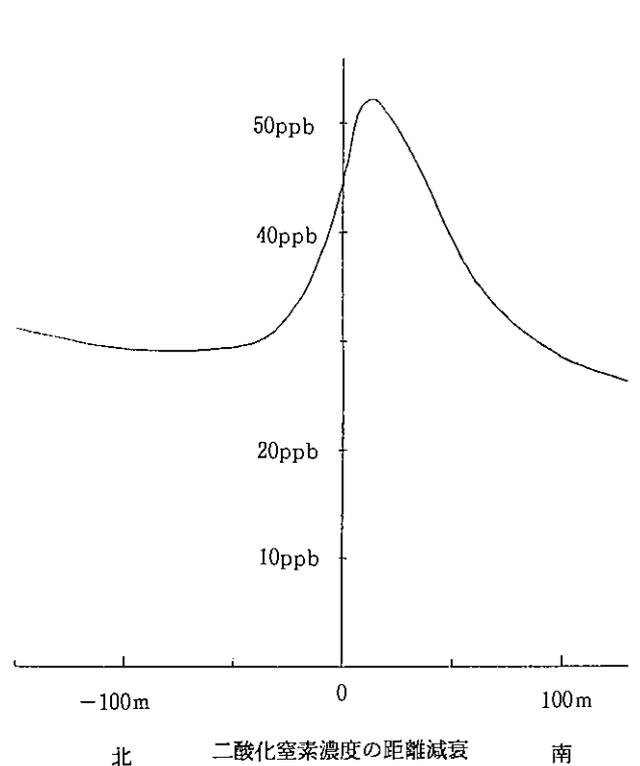
西名阪法隆寺インター周辺  
 図3-2 二酸化窒素濃度の距離減衰  
 西名阪法隆寺インター周辺 (夏季)

1993年11月24日～11月26日



大宮交差点周辺  
 図3-3 二酸化窒素濃度の距離減衰  
 大宮交差点周辺 (冬季)

1994年1月18日～1月20日



西名阪法隆寺インター周辺  
 図3-4 二酸化窒素濃度の距離減衰  
 西名阪法隆寺インター周辺 (冬季)

## 調理食品事業所における臭気調査

本多正俊・西井保喜

Investigation of Odor on Food Cooking Industries

Masatoshi HONDA and Yasuyoshi NISHII

## 緒言

最近の悪臭苦情の特徴として、畜産や製造業の産業型からサービス業、飲食業、クリーニング店等の小規模事業所の都市型の苦情に変わりつつある。調理食品事業所小規模でしかも住居地域に立地する 경우가多く、都市に属しているといえる。調理食品から排出する臭気は熱調理時や材料そのものから発生し、その臭いは他の種の臭いとは異なり、それぞれの嗜好性、臭いに暴露された時間によって大きく左右され、この臭いが芳香に悪臭にもなる特殊性を持っている。

今まで調理食品事業所に対する苦情があるものの、小規模な発生源であるため臭気の影響範囲が小さく、特に細な調査は実施されていなかった。そこで今回調理食品事業所から発生する臭気の実態を把握するため測定調査を実施したので、その結果について報告する。

## 調査方法

## 事業所の概要

調理食品事業所として、弁当製造事業所（A事業所）、菜製造事業所（B事業所）の2事業所について調査測定を行った。A事業所は敷地面積が1760㎡で、従業員は1人で、作業時間は午前3時より午後2時まで行っている。納入先は工場、病院等の給食である。作業棟は362㎡で2階建てで、1階は作業室、2階は倉庫である。1階分では材料保存用の冷蔵庫、冷凍庫があり、製造施設して魚類を焼く自動ロースター（1基）、揚げ物用の動フライヤー（1基）、煮物等に用いる回転釜（4基）、ス自動炊飯器が設置されている。製造工程には焼き物、揚げ物、煮物、炊飯の工程があり、各工程で出来上がった惣菜を最後に盛り付けて弁当として出荷する。臭気は自動ロースター、自動フライヤー、回転釜から発生し、その臭気はそれぞれの上部に設置したフードで集煙し、ダクトを通じ外部に排気している。ロースター、フライヤー系の臭気は作業棟の西側、高さ4mの位置で外部に出、回転釜の臭気は作業棟の東側、高さ8mの位置で外部に排気している。作業室内の臭気は換気扇で外部に排気している。臭気対策については現在のところ特にない。

B事業所はアナゴの焼き物の生産とウナギ、はも、エビ、カニなどの冷凍物のパック詰めを行っている。敷地面積は360㎡で従業員は30人で作業時間は午前8時から午後5時までである。製品は主として卸売り業者に納入している。B事業所は建屋面積が240㎡の2階建てで、1階、2階とも作業室である。1階には材料保存用の冷蔵庫、冷凍庫、アナゴ焼き機があり、アナゴの焼き物の生産を行っている。2階ではウナギ、はも、エビ、カニのパック詰めを行っている。臭気は主としてアナゴの焼く工程から発生する。アナゴ焼き工程は白焼き、付け焼き両工程があり、両工程から発生する臭気は上部のフードで集煙し、ダクトを通じて2階の屋上、高さ10m位置で排気している。なお室内の臭気は1階、2階とも換気扇で外部に放出している。臭気に対する防止施設は特に設置していない。

## 2. 測定方法

## 機器分析

「悪臭物質の測定方法」（昭和47年環境庁告示第9号）

## 官能試験

「嗅覚を用いる臭気の判定試験の方法」（平成4年環境庁告示第92号）

## 簡易測定

「悪臭物質簡易測定マニュアル」（平成2年3月環境庁大気保全局特殊公害課）

## 3. 試料採取場所

A事業所では作業棟の西側で高さ4mに位置している自動ロースター、自動フライヤーの共通の排気口1点、作業棟の東側で高さ8mに位置する煮物系の排気口1点、さらに敷地境界として作業棟の西側、南側、東側各1点ずつ合計5点の試料採取を行った。

B事業所については、アナゴを焼く白焼き工程の排ガスと付け焼き工程の排ガスのダクトの途中（地上4m）で1点ずつ採取した。敷地境界については、西側、東側、南側で各1点ずつ採取した。

なお両事業所共、測定は夏、秋の2回行った。調査項目はアンモニア、メチルメルカプタン、硫化水素、硫化メチル、二硫化メチル、トリメチルアミン、アセトアル

デヒド、スチレン、プロピオン酸、ノルマル酪酸、ノルマル吉草酸、イソ吉草酸の12物質ある。第2回目の測定は第1回目の測定で検出した物質について行った。

### 結果と考察

A事業所の測定結果を表1に示す。惣菜調理工程のロースター・フライヤー系からは強い揚げ物臭を排気しており、その臭気成分はアセトアルデヒドが0.25ppmと最も高く、次いで硫化メチル、トリメチルアミン、脂肪酸類の順であった。各成分の臭気寄与率は図1に示すように推定臭気濃度で表すと、  
推定臭気濃度 =  $\sum C / \text{Thi}$

C : 各成分濃度

Thi : 各成分のいき値

アセトアルデヒドは約60%と高く臭気の主成分であることがわかる。第2回の測定の結果、表2と図2に示すようにアルデヒド類の成分分析を行った。その結果アセトアルデヒド、イソブチルアルデヒドが臭気全体に占める割合が高く、なおプロピオンアルデヒド、ノルマルバレルアルデヒド、イソバレルアルデヒドもわずかであるが検出した。

炒め物系の排気の臭気成分にはアセトアルデヒドが0.065ppmとトリメチルアミンが含んでいた。アルデヒド類の成分はイソバレルアルデヒド、イソブチルアルデヒド

表1 A事業所の第1回測定結果

測定地点	ロースター排気 フライヤー排気	炒め物排気	敷地境界	敷地境界	敷地境界
採取日	平成5年9月16日				
採取時刻	4:55	5:35	6:40	6:25	6:00
天候	曇り				
気温(℃)	20				
湿度(%)	90				
アンモニア	<0.1	<0.1	0.60	0.10	<0.1 (<0.5)
メチルメルカプタン	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
硫化水素	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005 (<0.01)	<0.0005 (<0.01)
硫化メチル	0.0047	<0.0007	<0.0001	<0.0001	<0.0001
二硫化メチル	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003
トリメチルアミン	0.0028	0.0008	0.0003	<0.0001	0.0002
アセトアルデヒド	0.25	0.065	<0.007	<0.007	<0.007
スチレン	<0.02	<0.02	<0.02 (<0.2)	<0.02 (<0.2)	<0.02 (<0.2)
プロピオン酸	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
ノルマル酪酸	0.00035	<0.00007	0.00031	0.00012	<0.00007
ノルマル吉草酸	0.00068	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
イソ吉草酸	<0.00005	<0.00005	<0.00005	<0.00005	<0.00005
臭気濃度	980	980	57	<10	<10
備考	揚げ物臭	炒め物臭	揚げ物臭	無臭	無臭

注 1) 測定値の単位は ppm である。(臭気濃度は単位なし)。  
2) 括弧内の数値は簡易測定法(検知管)による測定値である。

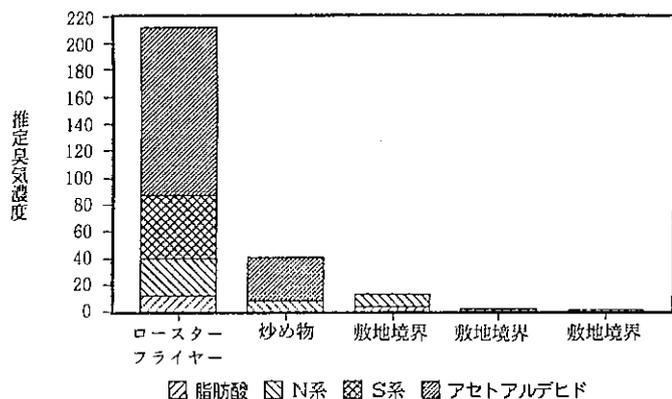


図1 臭気成分の組成割合 (A事業所)

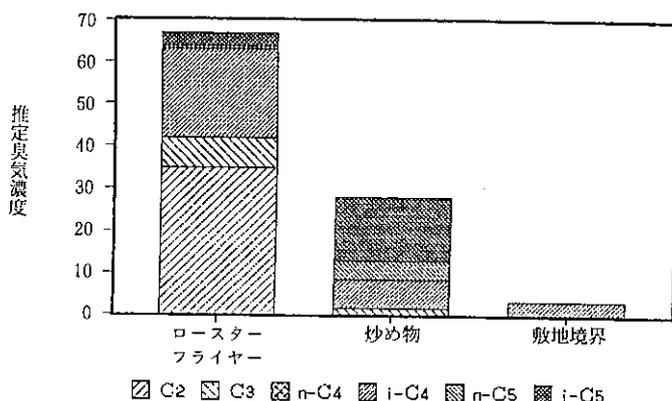


図2 アルデヒド類の組成割合 (A事業所)

表2 A事業所の第2回測定結果

測定地点	ロースター排気 フライヤー排気	炒め物排気	敷地境界
採取日	平成5年11月9日		
採取時刻	5:00	5:30	5:20
天候	曇り		
気温(°C)	11		
湿度(%)	84		
アセトアルデヒド	0.07	<0.002	<0.002
プロピオンアルデヒド	0.014	0.003	<0.02
ノルマルブチルアルデヒド	0.0024	0.0009	<0.0008
イソブチルアルデヒド	<0.0009	<0.0009	<0.0009
ノルマルバレルアルデヒド	0.019	0.0063	0.003
イソバレルアルデヒド	0.0006	0.0003	<0.0002
臭気濃度	4120	39	37
備考	油臭	油臭	油臭

注 1) 測定値の単位は ppm である。(臭気濃度は単位なし)。

ドが臭気全体に占める割合が高く、ロースター・フライヤー系とは臭気の組成はやや異なっていることがわかる。

臭気濃度はロースター・フライヤー系で980~4140、炒め物系で39~980と工程や作業状況により臭気濃度はかなり変動するものと考えられる。A事業所の敷地境界については、特に排気口の近傍では独特の揚げ物臭が感じられたが、敷地境界より4~5m離れると臭気は殆ど感じられなかった。

A事業所の臭気の排出口はロースター・フライヤー系と煮物・炒め物系の2箇所である。それぞれの臭気排出強度(OER)を表5に示す。ロースター・フライヤー

系で $2.33 \times 10^5 \sim 9.6 \times 10^5$ であり、煮物・炒め物系で $4.8 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^5$ である。総OERは最大で $1.08 \times 10^6$ となり総OER経験則<sup>(1)</sup>によると、小規模の悪臭公害が起こっているか可能性が内在しているのに該当する。

B事業所については、臭気はあなごを焼く工程から排出する臭気が主である。1回目の測定結果は白焼き工程ではアセトアルデヒド、硫化メチル、硫化水素が、付け焼き工程からはアセトアルデヒド、硫化メチル、トリメチルアミンが主として検出した。なお敷地境界の測定点では12物質は検出しなかった。測定結果は表3に示した。各成分の臭気に対する寄与率は図3に示すように、白

表3 B事業所の第1回測定結果

測定地点	ロースター 白焼き排気	ロースター 付け焼き排気	敷地境界	敷地境界	敷地境界
採取日	平成5年8月25日				
採取時刻	9:40	9:30	9:10	8:35	8:50
天候	晴れ				
気温(℃)	28				
湿度(%)	77				
アンモニア	0.56	0.50	<0.1 (<0.5)	0.53 (<0.5)	0.34 (<0.5)
メチルメルカプタン	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
硫化水素	0.037	0.0007	<0.0005 (<0.01)	<0.0005 (<0.01)	<0.0005 (<0.01)
硫化メチル	0.041	0.0014	<0.0001	<0.0001	<0.0001
二硫化メチル	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003
トリメチルアミン	<0.001	0.012	<0.0001	<0.0001	<0.0001
アセトアルデヒド	1.74	0.90	<0.006	<0.006	<0.006
スチレン	<0.02	<0.02	<0.02 (<0.2)	<0.02 (<0.2)	<0.02 (<0.2)
プロピオン酸	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
ノルマル酪酸	0.00017	0.00012	<0.00007	<0.00007	<0.00007
ノルマル吉草酸	0.00057	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
イソ吉草酸	0.00022	0.0001	<0.00005	<0.00005	<0.00005
臭気濃度	980	550	89	35	32
備考	魚こげ臭	魚こげ臭	魚こげ臭	魚こげ臭	魚腐敗臭

注 1) 測定値の単位は ppm である。(臭気濃度は単位なし)。  
2) 括弧内の数値は簡易測定法(検知管)による測定値である。

焼き工程、付け焼き工程ともアセトアルデヒドの成分が約50%を占めている。

2回目の測定は1回目の測定結果からアルデヒド類が主な成分と考えられたので、低級脂肪酸アルデヒド類について実施した。測定の結果両工程からはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ノルマルブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ノルマルバレリルアルデヒドが検出した。各アルデヒド成分の臭気に対する寄与率は図4に示すように白焼き工程、付け焼き工程ともアセトアルデヒドの寄与率が高かった。

臭気濃度は白焼き工程で980~9800、付け焼き工程で50~980であった。敷地境界では、<10~89と臭いの強

い場所もあった。事業所周辺への臭気影響については、事業所を中心として半径100m以内では臭気が感じられた。

B事業所の臭気はあなごを焼く工程の排気が主な原因で、白焼きの排気と付け焼きの2箇所である。各々の排気口の臭気排出強度は表5に示すように、白焼き排気で $1.57 \times 10^5 \sim 1.57 \times 10^6$ 、付け焼き排気で $3.3 \times 10^4 \sim 5.8 \times 10^4$ であり、白焼きの排気臭が臭気の原因の殆どを占めている。総OERは最大で $1.63 \times 10^6$ であり、総OER経験則<sup>(1)</sup>を参考にすると、小規模の悪臭公害が起きているか、あるいは可能性が内在しているのに該当する。

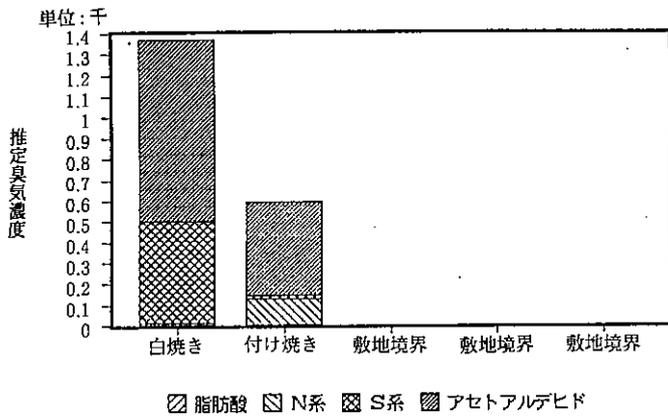


図3 臭気成分の組成割合 (B事業所)

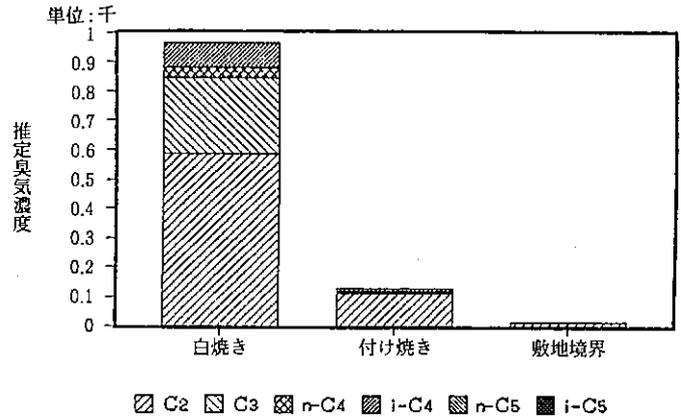


図4 アルデヒド類の組成割合 (B事業所)

表4 B事業所の第2回測定結果

測定地点	白焼き排気	付け焼き排気	敷地境界
採取日	平成5年11月17日		
採取時刻	8:10	9:15	8:20
天候	晴れ		
気温(°C)	13		
湿度(%)	84		
アセトアルデヒド	1.17	0.22	0.03
プロピオンアルデヒド	0.52	0.0074	<0.002
ノルマルブチルアルデヒド	0.0044	0.0027	<0.0003
イソブチルアルデヒド	0.01	0.0006	<0.0009
ノルマルパレルアルデヒド	0.078	0.011	<0.0007
イソパレルアルデヒド	<0.0002	<0.0002	<0.0002
臭気濃度	9800	98	<10
備考	魚こげ臭	魚こげ臭	魚こげ臭

注 1) 測定値の単位は ppm である。(臭気濃度は単位なし)。

表5 Odor Emission Rate (OER)

事業所	臭気排出口	OER
A事業所	ロースター・フライヤー	$2.33 \times 10^5 \sim 6.61 \times 10^5$
	煮物・炒め物	$4.8 \times 10^3 \sim 1.21 \times 10^5$
B事業所	白焼き排気	$1.57 \times 10^5 \sim 1.57 \times 10^6$
	付け焼き排気	$3.3 \times 10^4 \sim 5.8 \times 10^4$

## 結 論

調理食品の2事業所について悪臭物質濃度測定、簡易測定、官能試験を実施した。A事業所では焼き物、揚げ物、煮物・炒め物工程があるが、調査測定時は揚げ物臭が強く感じられ、揚げ物工程の排気口では悪臭物質として、脂肪族アルデヒドが主として検出した。

B事業所では、あなごの焼き物工程からは独特の魚の焼く焦げ臭が感じられた。悪臭物質として高濃度の脂肪族アルデヒド類、硫化水素、硫化メチルが検出した。総OERはA事業所で $1.08 \times 10^6$ 、B事業所の焼き物工程で $1.63 \times 10^6$ であり、数値上では小規模の悪臭公害の可能性を内在している。しかし現在の特に臭気の苦情はない。理由として、両事業所周辺は田畑であり、直接民家に接していない。また臭いの質が一般家庭からでる調理臭

と類似臭であるので、比較的なじみ易いことが挙げられる。しかしこのような不快でない臭気であっても常に同じ臭気に暴露された場合や、あるいは人による個人差などにより、不快臭と感ずる場合もあり、今後悪臭苦情を未然に防止するという観点から悪臭防止対策を考慮しておく必要があると考えられる。

ロースターから発生する焦げ臭、フライヤーから発生する揚げ物臭についての決定的な防止対策がないのが現状である。簡易的な方法として、フィルターによる油ミストの除去や活性炭による脱臭法等があるが、今後はフライヤー、ロースター用の効果的な脱臭装置の開発を脱臭メーカーに望みたい。

## 文 献

- 1) においの用語と解説 臭気対策研究協会 58~59

# アスベストモニタリング調査

西井保喜・本多正俊・田中俊也

Survey of Asbestos Fibers in Nara Prefecture

Yasuyoshi NISHII・Masatoshi HONDA and Toshiya TANAKA

## 緒 言

アスベスト製品製造工場・事業場周辺及び住宅地域の一般環境におけるアスベスト濃度を測定することによりアスベストの地域に及ぼす影響を明らかにし、特にアスベスト製品製造工場・事業場周辺における空間的・時間的な変動の特性をより詳細に把握することを目的として平成5年度に環境庁大気保全局の委託を受け、本調査を実施した。

## 調査対象事業場の概要

### 1. 事業場概要

事業場の概要を表-1に、また工場配置図を図-1に示した。

### 2. 製造内容等

当事業場は、主として暖房器具等の住宅関連機器のパッキンの製造を行っており、年間生産量約150tのうちアスベスト製品（材料内訳：ロックウール55%・ガラス繊維40%・アスベスト5%）の取扱量は、約15tで全体の約1割程度である。

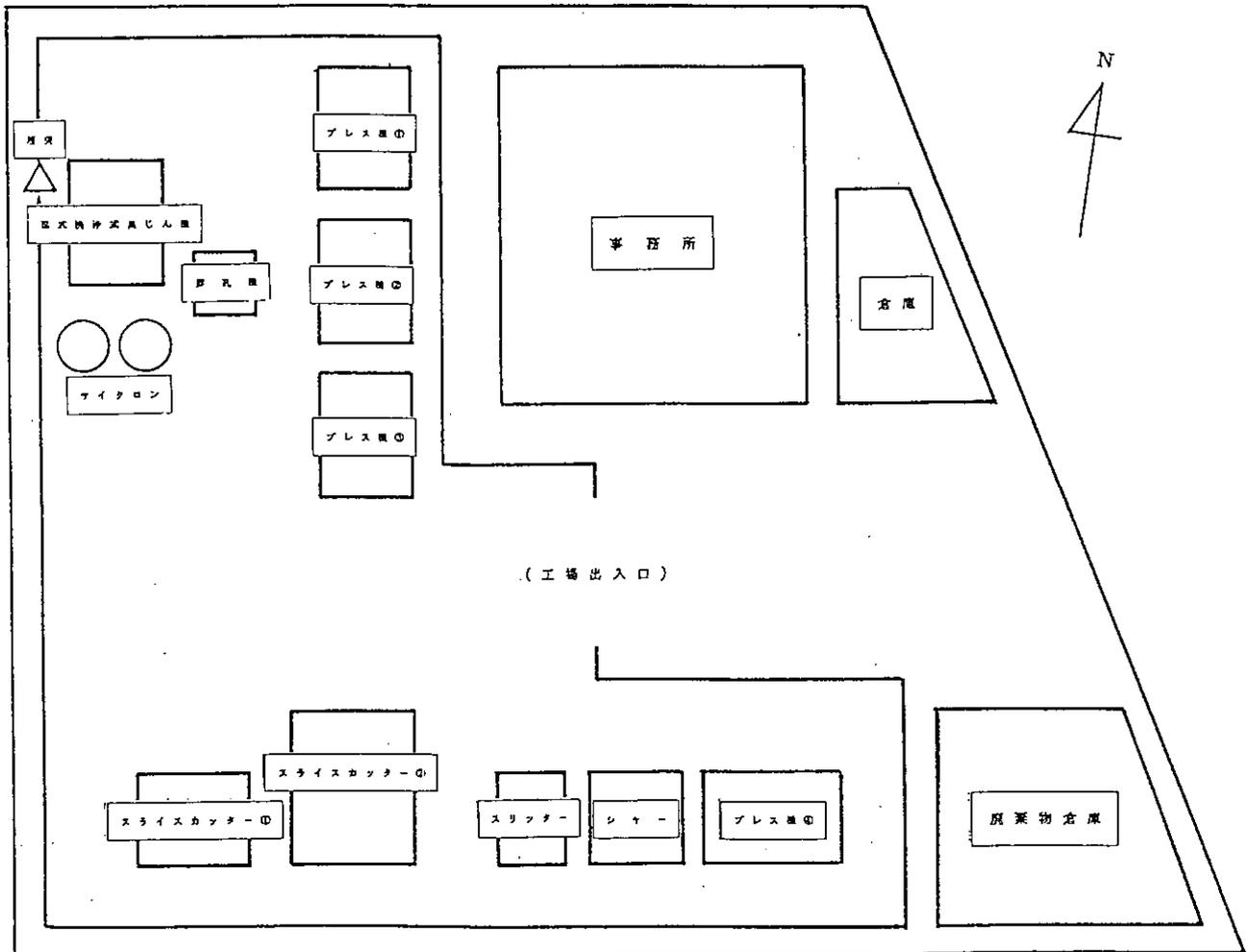


図1 工場配置図

表-2 設備能力一覧表

名称	能力等	台数
プレス機	110 t	1
プレス機	100 t	2
プレス機	35 t	1
穿孔機	****	1
スライスカッター	幅2 m	2
スリッター	幅2 m	1
シャ-	幅2 m	1

表-1 事業場概要

名称	Y工業所
所在地	磯城郡三宅町
業種	アスベスト製品製造業
規模	敷地面積 811 m <sup>2</sup> (工場建屋面積 429 m <sup>2</sup> )
従業員	14人 (パートを含む)
操業時間	8:15 ~ 17:00

なお、製造工程のフローチャートを図-2に、設備能力を表-2に示した。

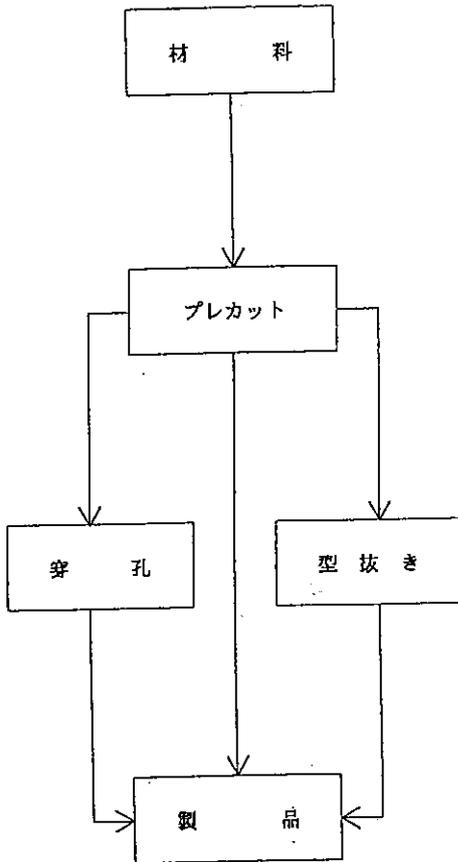
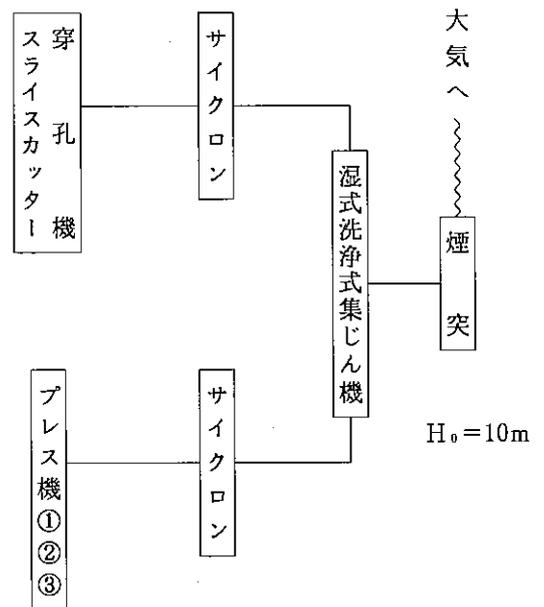


図2 製造工程フロー

### 3. 粉じん対策

粉じん対策については、サイクロン+湿式洗浄式集じん機による二段階の除じんシステムを用いている。

なお、粉じん対策のフローチャートを図-3に示した。



名称	処理能力(m <sup>3</sup> /min)	モーター出力(KW)	台数
サイクロン	54	3.7	2
湿式洗浄式集じん機	108	7.5	1

図-3 粉じん対策フロー

## 調査方法

### 1. 調査期間

調査期間を表-3に示した。

表-3 調査期間

住宅地域	夏期	8月 3日 (11:00~15:00)
		8月 4日 (10:00~14:00)
		8月 5日 (10:00~14:00)
	冬期	12月 2日 (10:00~14:00)
		12月 3日 (8:45~12:45)
		12月 6日 (9:00~13:00)
アスベスト 製品製造工 場・事業場 周辺地域	夏期	9月 20日 (10:30~15:30)
		9月 24日 (10:30~15:30)
		9月 27日 (10:30~15:30)
	冬期	12月 7日 (11:00~16:00)
		12月 9日 (10:30~15:30)
		12月 10日 (10:30~15:30)

注) アスベスト製品製造工場・事業場周辺地域の試料捕集時間に昼の休憩時間(1時間)は含まない。

### 2. 試料捕集地点

試料捕集地点については住宅地域を図-4に、またアスベスト製品製造工場・事業場周辺地域を図-5にそれぞれ示した。

住宅地域については県衛生研究所南西側及び県奈良総合庁舎南側の2地点で、測定地点間距離は約100mであった。いずれの地点も県道の大森町交差点の南西側に位置し、東側100m~200mに県道木津・横田線(平日昼間12時間の自動車類交通量19307台)<sup>1)</sup>、北側500mに県道奈良・生駒線(平日昼間12時間の自動車類交通量12543台)<sup>1)</sup>、西側直近にJR桜井線が走っており、北方約600mにJR奈良駅がある。

なお、周辺にはアスベスト製品製造工場・事業場は存在しない。

アスベスト製品製造工場・事業場周辺地域についてはY工業所敷地境界線上の工場出入口付近の東側と風下側であろうと思われる南側の2地点で測定を行った。

なお、Y工業所周辺は農地が散在する住宅地にあり、東側直近に県道結崎・田原本線(平日昼間12時間の自動車類交通量1573台)<sup>1)</sup>が、北方250m付近を県道大和郡山・

広陵線(平日昼間12時間の自動車類交通量3466台)<sup>1)</sup>が走っている。

### 3. 試料捕集方法<sup>2), 3)</sup>

試料の捕集については、メンブランフィルターをホルダーに装着し、採じん面を床面に対し垂直に高さ1.5mの位置で、10ℓ/minの流速で4時間空気を捕集した。

### 4. 標本の作成<sup>2), 3)</sup>

粉じんを採取したメンブランフィルターを2等分し、あらかじめ洗浄を行ったスライドガラスの上にのせ、アセトン蒸気発生装置によって発生させたアセトン蒸気にあてフィルターを透明化した。透明になったら、フィルターのほぼ中央にトリアセチンを2~3滴滴下し、その上にあらかじめ洗浄を行ったカバーガラスをのせて固定した。

### 5. 計数方法<sup>2), 3)</sup>

計数は5μm以上の長さで、長さとの比が3:1以上の繊維状物質について、繊維数が200本以上あるいは50視野について行った。この場合、位相差顕微鏡(400倍)により計数を行い、繊維が認められた視野について再度生物顕微鏡(400倍)により計数を行った。

### 6. 濃度の算出<sup>2), 3)</sup>

繊維数濃度は次式より求めた。

$$F = \frac{A \times N}{a \times n \times V}$$

ここで F: 繊維数濃度(繊維数 f/ℓ)

A: フィルターの有効ろ過面の面積(mm<sup>2</sup>)

N: 計数総繊維数(繊維数 f)

a: 顕微鏡の視野の面積(mm<sup>2</sup>)

n: 計数した視野の数

V: 採気量(ℓ)

## 測定結果

測定結果を表-4に、また測定時の気象状況を表-5に示した。

## 考察

### 1. 住宅地域

二つの調査地点のアスベストの濃度範囲は、0.04未満~0.08 f/ℓ(県衛生研究所南西側)、0.04未満~0.12 f/ℓ(県奈良総合庁舎南側)であり、その内容をみると大半が検出されない(0.04未満)状況にあった。また平均値で0.03 f/ℓ(県衛生研究所南西側)、0.02 f/ℓ(県奈良総合庁舎南側)と両地点間の差はほとんどなかった。季節的差異についても、夏期において測定点1の県衛生研究所南西側で平均値0.03 f/ℓ、測定点2の県奈良総合庁舎南側で平均値0.01 f/ℓに対し、冬期において測定点1の県衛生研究所南西側で平均値0.03

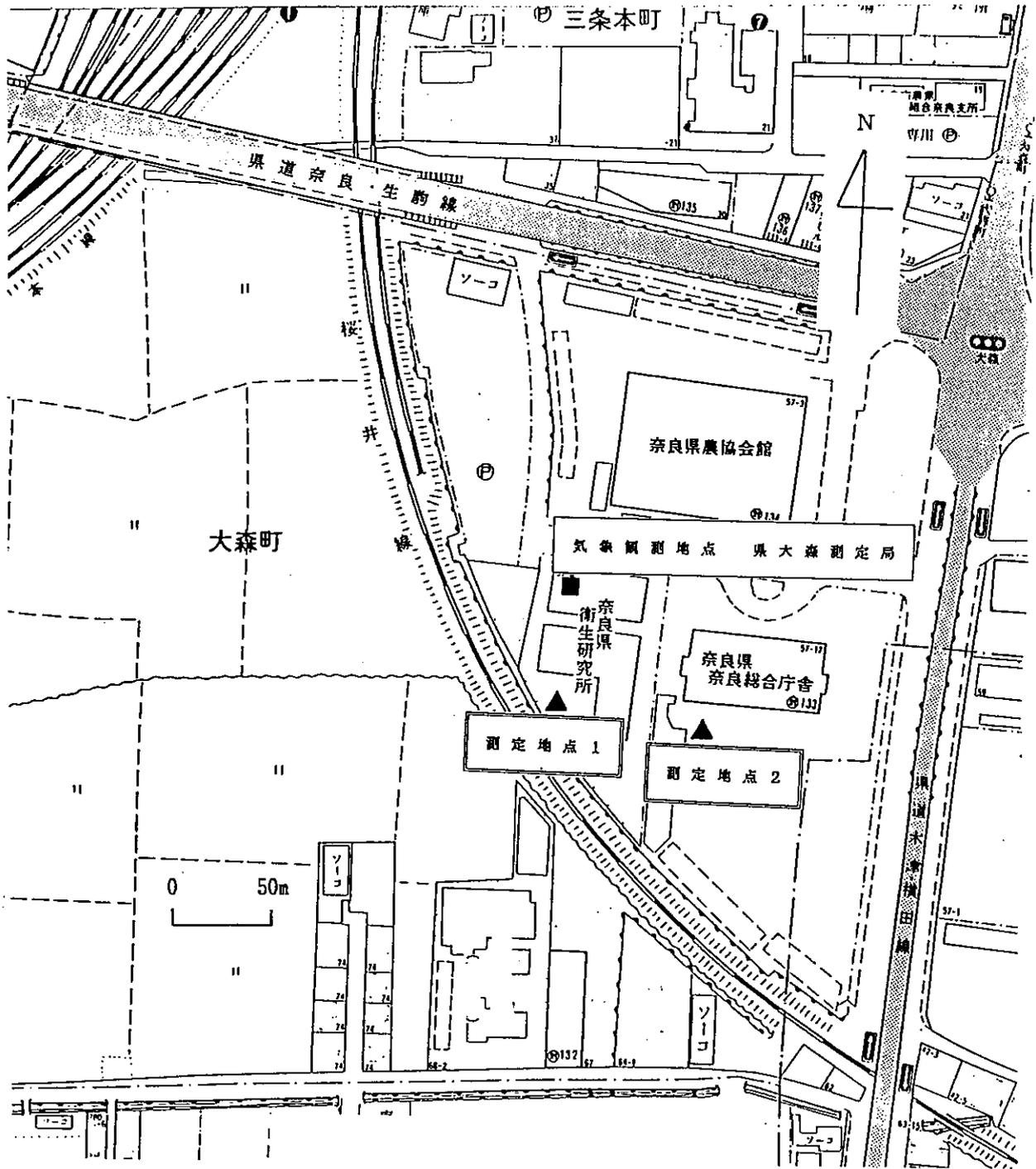


図-4 住宅地域測定点図(奈良市)

f/l, 測定点2の奈良総合庁舎南側で平均値0.02 f/lであり, 変動はほとんどなかった。

なお, 今回の測定結果より付近の道路からの影響はなかったと考えられた。

## 2. アスベスト製品製造工場・事業場周辺地域

二つの調査地点のアスベストの濃度範囲は, 0.54~1.47 f/l (敷地境界東側), 0.26~1.43 f/l (敷地境界南側)で, 平均値1.06 f/l (敷地境界東側), 0.56 f/l (敷地境界南側)であり, 奈良市の住宅地域と比べてかなり濃度が高かった。また測定点3 (敷地境界東側)と測定点4 (敷地境界南側)の差異についてみると, 測定点3 (敷地境界東側)の方が測定点4 (敷地境界南

側)よりも平均値で約2倍濃度が高かった。これは工場の窓がすべて閉鎖され, 直接的な粉じんの飛散の恐れのない測定点4 (敷地境界南側)に比べ, 搬入トラックや運搬用フォークリフトの通行がある工場建屋出入口近傍の測定点3 (敷地境界東側)の方が場内の粉じんを直接的に捕集したためと考えられた。

なお, 季節的変動については測定点3 (敷地境界東側)で夏期1.15 f/lに対し冬期0.98 f/l, 測定点4 (敷地境界南側)で夏期0.85 f/lに対し冬期0.37 f/lといずれの測定点も冬期より夏期の方が濃度は高かった。これについては冬期よりも夏期に生産量が多いという季節的な生産量の変動に由来するものと考えられた。



表-4 測定結果

調査地域名	試料捕集地点	調査時期	検体数	最小値～最大値 (f/l)	平均値 (f/l)	幾何標準偏差
住宅地域	県衛生研究所 南西側 (測定地点1)	夏 期	3	0.04未満～0.08	0.03	2.88
		冬 期	3	0.04未満～0.04	0.03	2.33
		全 体	6	0.04未満～0.08	0.03	2.34
	県奈良総合庁舎 南側 (測定地点2)	夏 期	3	0.04未満～0.04未満	0.01	1.00
		冬 期	3	0.04未満～0.12	0.02	4.20
		全 体	6	0.04未満～0.12	0.02	2.76
	住宅地域全体	夏 期	6	0.04未満～0.08	0.02	2.51
		冬 期	6	0.04未満～0.12	0.02	2.83
		全 体	12	0.04未満～0.12	0.02	2.59
アスベスト 製品製造工 場・事業場 周辺地域	Y工業所敷地境 界東側 (測定地点3)	夏 期	3	0.88～1.47	1.15	1.29
		冬 期	3	0.54～1.35	0.98	1.68
		全 体	6	0.54～1.47	1.06	1.46
	Y工業所敷地境 界南側 (測定地点4)	夏 期	3	0.42～1.43	0.85	1.88
		冬 期	3	0.26～0.51	0.37	1.40
		全 体	6	0.26～1.43	0.56	1.90
	アスベスト製品 製造工場・事業 場周辺地域全体	夏 期	6	0.42～1.47	0.99	1.59
		冬 期	6	0.26～1.35	0.60	1.94
		全 体	12	0.26～1.47	0.77	1.83

注) 平均値算定時の0.04未満については、0.01を代入した。

表-5 気象状況

月 日	測定場所	天候	気温(℃)	湿度(%)	測定時間	主風向	平均風速(m/s)
8月3日	県大森測定局	曇り	27	78	11:00	NNE	2.4
8月4日	〃	曇り	25	74	10:00	NNE	2.1
8月5日	〃	晴れ	28	55	10:00	ENE	2.5
9月20日	Y工業所	曇り	23	44	10:30	NNW	0.5
9月24日	〃	曇り	26	74	10:30	NW	0.5
9月27日	〃	晴れ	24	56	10:30	N	0.8
12月2日	県大森測定局	晴れ	8	80	10:00	S	1.4
12月3日	〃	曇り	14	80	10:00	S	2.6
12月6日	〃	晴れ	4	100	10:00	W	1.5
12月7日	Y工業所	曇り	11	66	11:00	NW	0.7
12月9日	〃	晴れ	14	52	10:30	WNW	1.3
12月10日	〃	曇り	9	68	10:30	E	0.6

## 奈良県における環境放射能調査（第3報）

(1993年4月～1994年3月)

岡田 作・中山 義博・井上 秀敏

Environmental Radioactivity Survey Data in Nara Prefecture (3)

(Apr.1993 - Mar.1994)

Tsukuru OKADA・Yoshihiro NAKAYAMA and Hidetoshi INOUE

### 緒 言

1986年4月ウクライナ共和国チェルノブイリ原子力発電所において事故が発生し、ヨーロッパを中心に大量の放射性核種が放出された。これを契機として原子力発電所の安全性に対する国民の関心が高まり、科学技術庁では環境放射能調査観測体制の見直しがなされ、観測体制の全国的な拡充強化が推進されてきた。当県においても、平成元年度に測定機器が整備され、以降、科学技術庁委託による環境放射能測定調査事業が実施されている。このたび平成5年度に実施した調査結果について取りまとめたのでその概要を報告する。

### 調査方法

#### 1. 調査対象

定時降水の全β放射能、大気浮遊じん、降下物、土壌、陸水、牛乳、精米、野菜類、茶及び日常食の核種分析、空間放射線量率。なお、この調査の試料採取にあたり農業試験場、茶業分場、畜産試験場、医大付属病院、五条病院の協力を得た。

#### 2. 測定方法

試料の前処理、全β放射能測定、核種分析及び線量率測定は、科学技術庁の「放射能測定調査委託実施計画書」(平成5年度)<sup>1)</sup>「全β放射能測定法」「Ge半導体検出器を用いた機器分析方法」<sup>2)</sup>等に従って実施した。

#### 3. 測定装置

全β放射能は、全βGM自動測定装置(アロカ JDC163型)、γ核種分析はGe半導体核種分析装置(東芝 N AIG IGC 1619S型)、空間線量率は、Na I (TI) シンチレーションサーベイメーター(アロカ TCS-151型)、モニタリングポスト(アロカ MGR-15型)によりそれぞれ測定を行った。

### 結果及び考察

#### 1. 全β放射能調査

表1に定時降水試料中の全β放射能測定結果を示した。一年間測定した100検体はすべて検出限界以下であった。

表1 定時降水試料中の全β放射能調査結果

採 取 年 月	降水量 (mm)	降水の定時採取(定時降水)			
		放射濃度(Bq/l)			月間降水量 (MBq/km <sup>2</sup> )
		測定数	最低値	最高値	
平成5年4月	109.1	8	ND	ND	ND
5月	114.1	7	ND	ND	ND
6月	351.1	11	ND	ND	ND
7月	299.3	11	ND	ND	ND
8月	256.1	13	ND	ND	ND
9月	256.0	12	ND	ND	ND
10月	143.1	5	ND	ND	ND
11月	142.3	9	ND	ND	ND
12月	62.4	8	ND	ND	ND
平成6年1月	64.5	4	ND	ND	ND
2月	56.8	6	ND	ND	ND
3月	76.4	6	ND	ND	ND
年 間 値	1931.2	100	ND	ND	ND
前年度までの過去3年間の値		272	ND	4.3	ND~39

#### 2. γ線核種分析調査

表2に測定結果を示した。土壌の表層4.9、下層4.8 Bq/kg乾土が、また日常食から0.024~0.051 Bq/人・日の<sup>137</sup>Csが検出された。しかし、それらの値は前年度までのデータ<sup>3)</sup>及び全国の測定結果<sup>4)</sup>と比較してほとんど差はみられなかった。

<sup>131</sup>Iはいずれの試料からも検出されなかった。

#### 3. 空間放射線量率調査

表3に各月におけるモニタリングポストとサーベイメータによる測定結果を示した。いずれも前年度と同程度であった。モニタリングポストによる空間線量率は17.2~25.0cpsの範囲にあり平均値は18.5cpsであった。降雨

表2 ゲルマニウム半導体検出器による核種分析測定調査結果

試料名	採取場所	採取年月	検体数	<sup>137</sup> Cs		前年度までの過去3年間の値		その他の検出された人工放射性核種	単位
				最低値	最高値	最低値	最高値		
大気浮遊じん	奈良市	5.4~6.3	4	ND	ND	ND	ND		mBq/m <sup>3</sup>
降下物	〃	〃	12	ND	ND	ND			MBq/km <sup>2</sup>
陸水(蛇口水)	奈良市	5.6,12	2	ND	ND	ND	ND		mBq/ℓ
土壌	0-5cm	橿原市	1	4.9		4.4	5.4		Bq/kg乾土
				391		234	363		MBq/km <sup>2</sup>
	5-20cm	〃	1	4.8		4.1	5.6		Bq/kg乾土
				428		502	675		MBq/km <sup>2</sup>
精米	橿原市	5.10	1	ND	ND	ND	ND		Bq/kg精米
野菜	大根	橿原市	1	ND	ND	ND	ND		Bq/kg生
	ホウレン草	〃	1	ND	ND	ND	ND		
茶	奈良市	5.5	2	ND	ND	ND	1.99		Bq/kg乾物
牛乳	大宇陀町	5.8, 6.2	2	ND	ND	ND	ND		Bq/ℓ
日常食	橿原市	5.6,11	2	0.024	0.048	0.020	0.081		Bq/人・日
	五條市	5.6,11	2	0.045	0.051				

表3 空間放射線量率測定結果

測定年月	モニタリングポスト(cps)			サーベイメータ (nGy/h)
	最低値	最高値	平均値	
平成5年 4月	17.9	21.6	18.6	53
5月	17.8	21.6	18.5	56
6月	17.7	25.0	18.5	58
7月	17.7	21.4	18.4	60
8月	17.7	22.6	18.5	58
9月	17.8	20.8	18.6	56
10月	17.9	20.2	18.6	55
11月	17.8	23.6	18.7	55
12月	17.2	22.2	18.7	55
平成6年 1月	17.8	22.6	18.6	62
2月	17.7	23.5	18.5	56
3月	17.8	21.7	18.5	53
年間値	17.2	25.0	18.5	53~62
前年度までの過去3年間の値	17.6	28.4	18.5	49~67

時に若干高い傾向はみられるが全体として月間に大きな差はみられなかった。サーベイメータによる測定結果は53-62nGy/hの範囲にあり年平均は56nGy/hであった。

### 結 論

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

### 文 献

- 1) 科学技術庁防災環境対策室：放射能測定調査委託実施計画書(平成5年度)
- 2) 科学技術庁編「放射能測定法シリーズ」昭和51年~58年
- 3) 岡田 作, 中山 義博, 井上 秀敏：奈良県衛研年報, 27,98-100(1993)
- 4) 科学技術庁：第35回環境放射能調査研究成果論文抄録集(平成4年度)

## 高速液体クロマトグラフィーによる食品中のコリンの定量

田中 健・青木喜也・芋生眞子・寺田宗玄・岡山明子・佐々木美智子

## Determination of Total Choline in Food by HPLC

Takeshi TANAKA・Yoshinari AOKI・Masako IMOUE・Muneharu TERADA

Akiko OKAYAMA and Michiko SASAKI

## 緒 言

ビタミンの一種であるコリンは生体内における神経伝達物質であるアセチルコリンの前駆物質として重要であり、成人の食品からの摂取量は500~900mg<sup>1)</sup>とも言われ、摂取量の最も多いビタミンの一種と考えられる。また、脂質の代謝、脂肪肝防止作用などの重要な生理作用を担っている<sup>1)</sup>。人体では主に肝臓において合成されるが、乳幼児期には摂取することが必要であり、FAO/WHOの乳児用調整粉乳のCODEX規格で7mg/100Kcal以上と定められている<sup>2)</sup>。一方、コリンの分析法としては、酵素カラムを用いる電気化学検出高速液体クロマトグラフ法<sup>3, 4, 5)</sup>、酵素反応から生じる過酸化水素を測定する吸光光度法<sup>6, 7)</sup>、バイオアッセイ法<sup>8)</sup>等が報告されているが、コリンを直接誘導体化し高速液体クロマトグラフ(HPLC)で測定する方法はあまり報告されていない。そこで、コリンを3,5-ジニトロベンゾイル二クロリドを用いてUV誘導体化を行いHPLCで測定する方法を検討したので、その結果を報告する。

## 実験方法

## 1. 試薬及び標準液等

(1) 試薬：メタノール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、酢酸エチル、塩酸、リン酸、3,5-ジニトロベンゾイル二クロリドは特級品、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウムはイオンペアクロマトグラフ用、塩化コリンは生化学用、テトラヒドロフラン、移動相のアセトニトリルはいずれも液体クロマトグラフィー用、以上和光純薬工業製を用いた。

(2) 塩化コリン標準溶液：塩化コリン200mgを精秤し、アセトニトリルで溶解後、100mlとしたものを標準原液(2000 $\mu$ g/ml)とし、冷暗所に保存した。標準原液をアセトニトリルで二段階に希釈して10 $\mu$ g/mlとしたものを標準溶液とした。

(3) 塩酸(1→100)：塩酸10mlに水を加えて全量を1000mlとした。

(4) 陽イオン交換溶離液(3N-塩酸メタノール溶液)：35%塩酸156.26gを秤取しメタノールで全量を500ml

とした。

(5) 反応試薬：3,5-ジニトロベンゾイル二クロリド(DNBC) 11.67gを秤取しアセトニトリルに溶解後25mlとし、700mg/1.5ml溶液を作成した。

(6) HPLC移動相：リン酸3.92gを秤取し、水で1000mlとする。別に1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム18.82gを水に溶解し1000mlとする。それぞれの溶液375mlを分取し、アセトニトリル250mlを加え混合した。

(7) セットアップ：C18：SEP-PAC tC18<sup>TM</sup> CART RIDGES(ウオーターズ社製)を用いた。メタノール5ml、水5mlを通しコンディショニングしたものを使用した。

(8) 陽イオン交換樹脂：Analytichem Bond Elut SC X 3cc(バリアン社製)を用いた。メタノール5ml、3N-塩酸メタノール7.5ml、水5mlを通しコンディショニングしたものを使用した。

## 2. 装置

(1) HPLC装置(島津製作所製)：ポンプ：LC-6A型、システムコントローラー：SCL-6B型、カラムオーブン：CTO-6A型、オートインジェクター：SIL-6B型、UVモニター：SPD-6AV型、クロマトパック：C-R6A型

(2) ホモジナイザー：日本精器製作所製NISSEI AM-7型

(3) 遠心機：久保田製KUBOTA KC-70型

## 3. HPLC分析条件

液体クロマトグラフ用カラム：ジューエルサイエンス製Inertsil ODS-2 4.6mm i.d.×250mm、カラム温度：40°、UVモニター：測定波長 210nm、HPLC移動相：アセトニトリル-50mM 1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム、20mMリン酸(1:3)、流速：1.0ml/min、注入量：30 $\mu$ l。

## 4. 測定方法

(1) 試験溶液の調整：ビーカーに試料1gを秤取し、

塩酸10ml, 水10mlを加えて, 時計皿をかぶせホットプレート上で30分間煮沸後, 水分を揮散させた. 次いで, 塩酸(1→100) 10mlを加え, 5分間超音波抽出後, ろ紙No.5Cでろ過する. この濾液2.5ml, 次いで水2mlをセップパックC18に通す. この溶出液をセップパックSCXに通し, 水5ml, メタノール5mlで洗浄後, 3N塩酸メタノール溶液7.5mlでコリンを溶出させ, エバポレータで乾固した. 残さをメタノールで溶解し全量を5mlとした.

(2) DNBC誘導体の調整: 試験溶液2mlを分取し窒素で乾固後, イソプロピルアルコール100 $\mu$ l, テトラヒドロフラン1mlを加えアセトニトリルで5mlとし, 次いで, 反応液1.5ml (DNBC 700mg)を加え10分間超音波抽出後, 炭酸水素ナトリウム200mgを加え攪はんし, 80 $^{\circ}$ Cで2時間反応させた. 反応液を3000rpmで10分間遠心分離した.

(3) HPLC測定: 誘導体化した溶液2mlに水1ml, 水飽和酢酸エチル5mlを加え激しく振り混ぜた後, 3000rpmで2分間遠心し, 水層30 $\mu$ lをHPLCに注入した.

## 結果及び考察

### 1. HPLC測定条件の検討

(1) 測定波長: 最適感度の得られる波長は誘導体化生成物や移動相の持つ特性によって変化することが考えられる. そこで, 最適感度の得られる波長を検討した結果, Fig. 1に示したとおり210nm付近で最も良い感度を示したので, 210nmを測定波長とした.

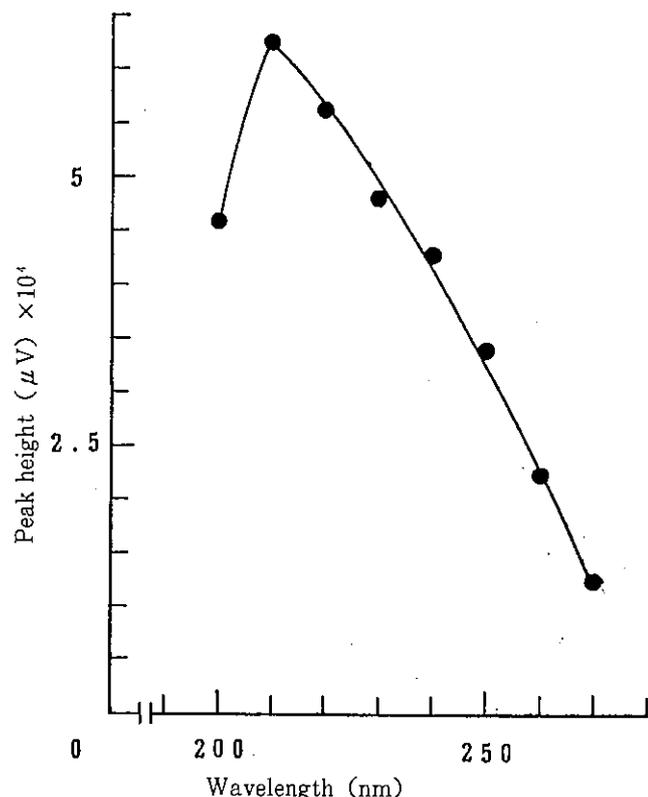


Fig. 1 Relationship between wavelength and optical density of choline-DNBC derivative.

(2) HPLC移動相: 移動相のアセトニトリル容量比を20~40%, 50mM-1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム, 20mM-リン酸容量比を80~60%になるように変化させてコリン-DNBC誘導体及びDNBCのキャパシティーファクター ( $k' = (V - V_0) / V_0$ ,  $V$ : total hold volume,  $V_0$ : hold up volume)を調べ, その結果をFig. 2に示した. アセトニトリル濃度を40%から20%にする

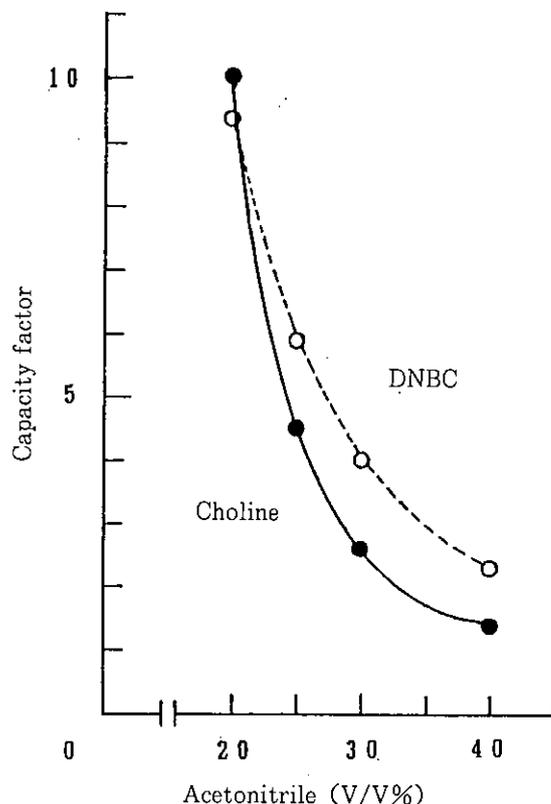


Fig. 2 Effect of acetonitrile volume in phosphate buffer on capacity factor

と $k'$ はコリン-DNBC誘導体で約7.3倍及びDNBCは4.1倍の値を示した. この結果から, コリンを短時間に測定するにはアセトニトリルの比率を高くするとよい. しかし, あまり $k'$ を小さくすると妨害物質の多い場合には, 未知物質とピークが重複する恐れがある. そこで, 比較的保持時間もよかったアセトニトリル-50mM-1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム, 20mM-リン酸(1:3)混液を使用することとした.

### 2. DNBC誘導体化法の検討

(1) 炭酸水素ナトリウム量: コリンとDNBCの反応に必要な至適炭酸水素ナトリウム量を求めるために塩化コリン標準液2.5ml (25 $\mu$ g)にイソプロピルアルコール100 $\mu$ l, テトラヒドロフラン1mlを加えアセトニトリルで5mlとし, 反応液1.5ml (DNBC 300mg)を加えた. 次いで, 炭酸水素ナトリウム0~300mgを加え攪はんし, 80 $^{\circ}$ Cで2時間反応後, 3000rpmで10分間遠心分離した. 誘導体化した溶液2mlに水1ml, 水飽和酢酸エチル5mlを加え激しく振り混ぜた後, 3000rpmで2分間遠心し水層30 $\mu$ lをHPLCに注入して得られたクロマトグラム上のコリンに相当するピークの吸光強度を炭

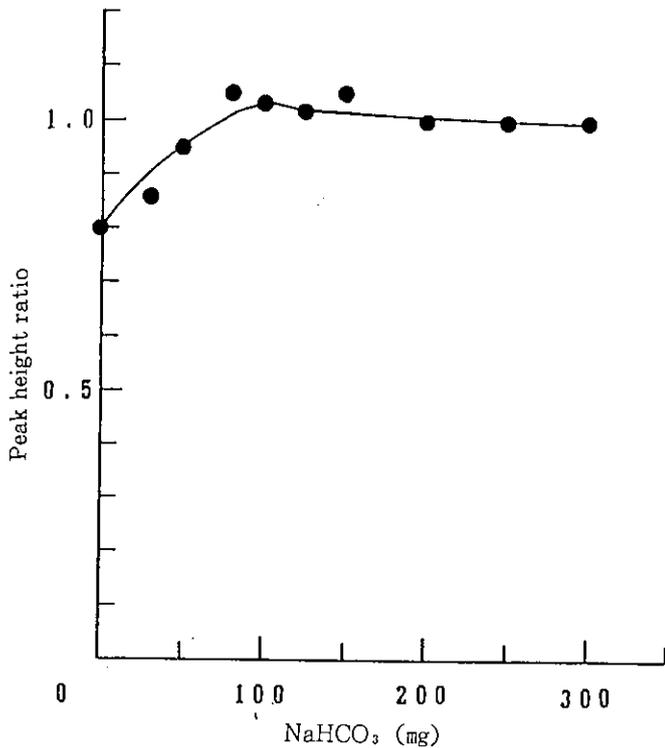


Fig. 3 Effect of NaHCO<sub>3</sub> on production of choline-DNBC derivative.

酸水素ナトリウム200mgを加えた場合を1としてその比をFig. 3に示した。炭酸水素ナトリウム量80mg以上ではほとんど変化はないが200mg以上で比較適的安定であった。そこで炭酸水素ナトリウムは200mgを使用することにした。

(2) DNBC量：塩化コリン標準液2.5mlにイソプロピルアルコール100μl，テトラヒドロフラン1ml，DNBC 30~800mgを加え，アセトニトリルで5mlとし，さらにアセトニトリル1.5mlを加えた。次いで炭酸水素ナトリウム200mgを加え攪はんし，80°Cで2時間反応後，3000rpmで10分間遠心分離した。誘導体化した溶液2mlに水1ml，水飽和酢酸エチル5mlを加え激しく振り混ぜた後，3000rpmで2分間遠心し水層をHPLC測定し，DNBCの必要量を調べた。DNBC 700mg加えた場合に対する比をFig. 4に示した。DNBC 700mg以上では，コリン誘導体生成量はほとんど変化しなかった。そこで，DNBC量は700mgとした。

(3) 反応時間：塩化コリン標準液2.5mlにイソプロピルアルコール100μl，テトラヒドロフラン1mlを加え，アセトニトリルで5mlとし，反応液1.5ml (DNBC 700mg)を加えた。次いで炭酸水素ナトリウム200mgを加え攪はんし，80°Cで30分~2時間反応後，3000rpmで10分間遠心分離した。誘導体化した溶液2mlに水1ml，水飽和酢酸エチル5mlを加え激しく振り混ぜた後，3000rpmで2分間遠心し水層をHPLC測定し，最適反応時間を調べた。反応時間2時間に対する比をFig. 5に示した。反応時間90分以上では，コリン誘導体生成量はほとんど変化しなかった。そこで，反応時間は2時間とし

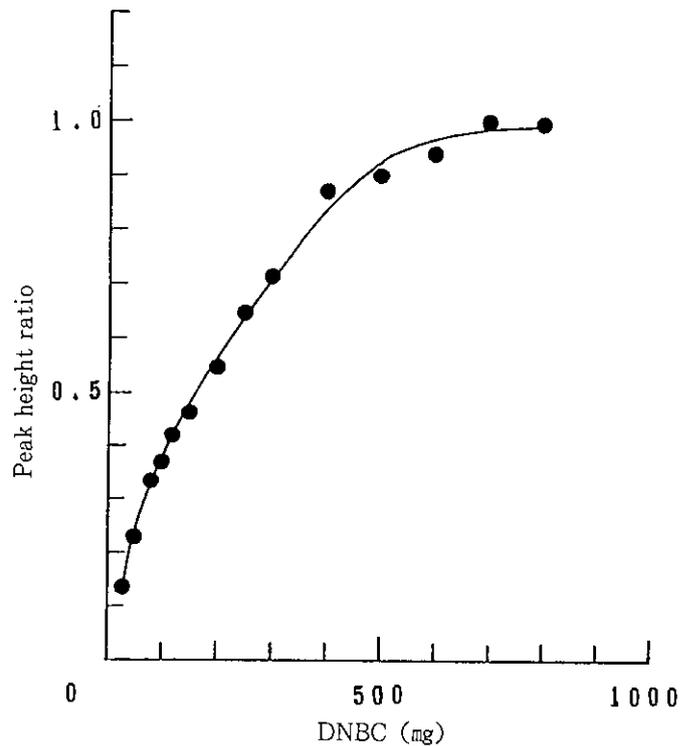


Fig. 4 Effect of DNBC on production of choline-DNBC derivative.

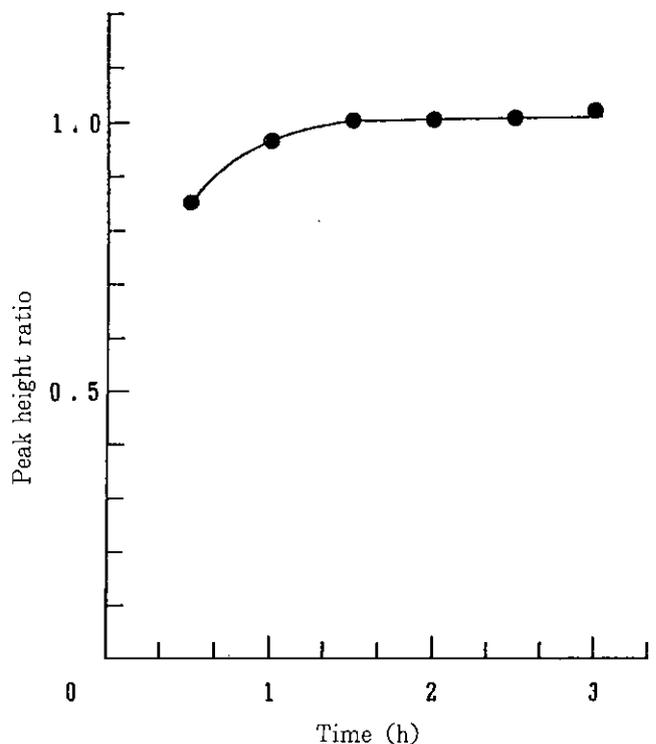


Fig. 5 Effect of reaction time on production of choline-DNBC derivative.

た。

(4) 抽出率：試料としてナチュラルチーズ20gに水20gを加え5分間ホモジナイズ後2gを分取し，塩酸10ml，水9mlを加え時計皿をかぶせホットプレート上で30分間煮沸後，水分を揮散させた。次いで，塩酸(1→100)10mlを加え，5分間超音波抽出後，ろ紙No.5Cでろ過する。このろ液2.5ml，次いで水2mlをセップパックC18に通す。この溶出液をセップパックSCXに通し，水5

Table 1 Effect of Extracting Solvent on the Recovery of Choline Chloride from the Test solution

	Choline Chloride added ( $\mu$ g)	Recovered ( $\mu$ g)	Recovery ratio (%)
Tetrahydrofuran	0	15.1	101
	10	25.2	
Acetonitorile	0	12.3	81.5
	10	20.4	
Isopropylalcho (100 $\mu$ l) + Tetrahydrofuran	0	15.9	118
	10	27.8	
Isopropylalcho (100 $\mu$ l) + Acetonitorile	0	12.8	92
	10	22.0	
Isopropylalcho (100 $\mu$ l) + Tetrahydrofuran (1 ml) + Acetonitorile	0	13.4	104
	10	23.8	

\*Choline Chloride added to the Test solution from Natural Cheese Average of 2 trials

ml, メタノール 5 ml で洗浄後, 3 N 塩酸メタノール溶液 7.5 ml でコリンを溶出させ, エバポレータで乾固した。残さをメタノールで溶解し全量を 5 ml とした。この試験溶液 50 ml を作成し, それぞれの抽出溶媒の抽出率試験溶液とした。試験溶液 2 ml と、試験溶液 2 ml に標準液 1 ml を加えたものを窒素で乾固後, 抽出溶媒としてテトラヒドロフランのみ, アセトニトリルのみ, イソプロピルアルコール 100  $\mu$ l にテトラヒドロフラン, イソプロピルアルコール 100  $\mu$ l にアセトニトリル, イソプロピルアルコール 100  $\mu$ l にテトラヒドロフラン 1 ml, 及びアセトニトリルを加えて 5 ml とし, 反応液 1.5 ml を加え 10 分

間超音波抽出後, 炭酸水素ナトリウム 200 mg を加え攪はんし, 80°C で 2 時間反応後, 3000 rpm で 10 分間遠心分離した。誘導体化した溶液 2 ml に水 1 ml, 水飽和酢酸エチル 5 ml を加え激しく振り混ぜた後, 3000 rpm で 2 分間遠心し水層 30  $\mu$ l を HPLC に注入し, それぞれの溶媒による抽出率を調べた。結果を Table. 1 に示した。抽出率はテトラヒドロフラン, イソプロピルアルコール 100  $\mu$ l にテトラヒドロフラン, イソプロピルアルコール 100  $\mu$ l にテトラヒドロフラン 1 ml, 及びアセトニトリルを加えた場合に抽出率はそれぞれ 101, 118, 104% と良好であった。しかし, テトラヒドロフランのみの場合には変動が大きかった。また, イソプロピルアルコール 100  $\mu$ l にテトラヒドロフランを加えた場合 118% と大きな値を示したのは水飽和酢酸エチルで DNBC を除去する場合の溶媒の違いによる水相へのコリン誘導体の分配比の違い, または, 水の有機溶媒への溶解が大きかったためと推測した。いずれにせよイソプロピルアルコール, テトラヒドロフラン, アセトニトリルの 3 種の溶媒を含む場合抽出率は良好なこと, また, テトラヒドロフランは加熱によって揮散しやすくアセトニトリルよりも扱いにくいことから抽出溶媒としてイソプロピルアルコール 100  $\mu$ l にテトラヒドロフラン 1 ml, アセトニトリルを加えたものを用いることにした。

(5) 反応生成物の安定性: 水溶液に抽出したコリン誘導体は冷暗所では 10 日以上安定であった。

### 3. 陽イオン交換カラムからのコリンの溶出

塩化コリン (100  $\mu$ g/ml) の水溶液 1 ml をあらかじめコンディショニングした陽イオン交換樹脂 (Analytichem Bond Elut SCX 3 cc) に通し, 1~3 N 塩酸メタノールで溶出させ, 溶出パターンを調べた。結果を Fig. 6 に示した。1 N 塩酸メタノールでは 0~20 ml でもコリンの全量は溶出せずブロードな溶出パターンを示した。2 N 塩酸メタノールでは 0~8 ml にコリンの大部分が溶出した。3 N 塩酸メタノールでは 0~6 ml に大部分が溶出した。そこで, 3 N 塩酸メタノール 7.5 ml で溶出することにした。

### 4. 検量線

標準溶液 0.1~4 ml を分取し, イソプロピルアルコール 100  $\mu$ l, テトラヒドロフラン 1 ml を加えアセトニトリルで 5 ml とし, アセトニトリル反応液 1.5 ml を

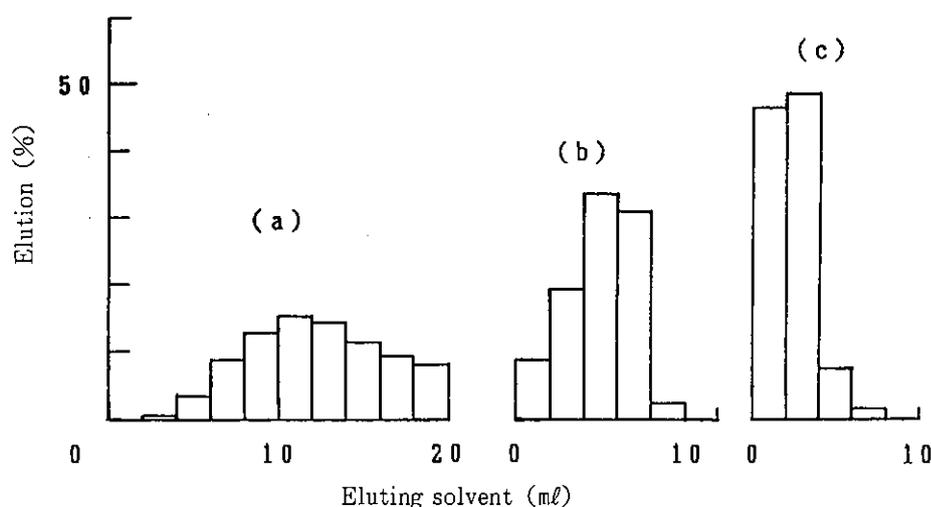


Fig. 6 Elution Profiles of choline from cation exchange column.  
Eluting solvent: (a) 1 N HCl-methanol (b) 2 N HCl-methanol  
(c) 3 N HCl-methanol  
Cation exchange resin: Analyticalchem Bond Elute SCX 3 cc.

加え、炭酸水素ナトリウム200mgを加え攪はんし、80°Cで2時間反応後、3000rpmで10分間遠心分離した。以下測定方法(3)に従って操作し、その水溶液30 $\mu$ lをHPLCで測定しピーク高さ法によって検量線を作成した。1~40 $\mu$ gの範囲では原点を通る直線が得られた。

### 5. 試料の煮沸時間

発酵乳を試料として用い、試料から塩酸酸性でコリンを抽出する場合の煮沸時間の影響を調べた。結果をFig. 7に示した。煮沸時間30分以上で抽出量はほとんど一定であることから煮沸時間は30分とした。

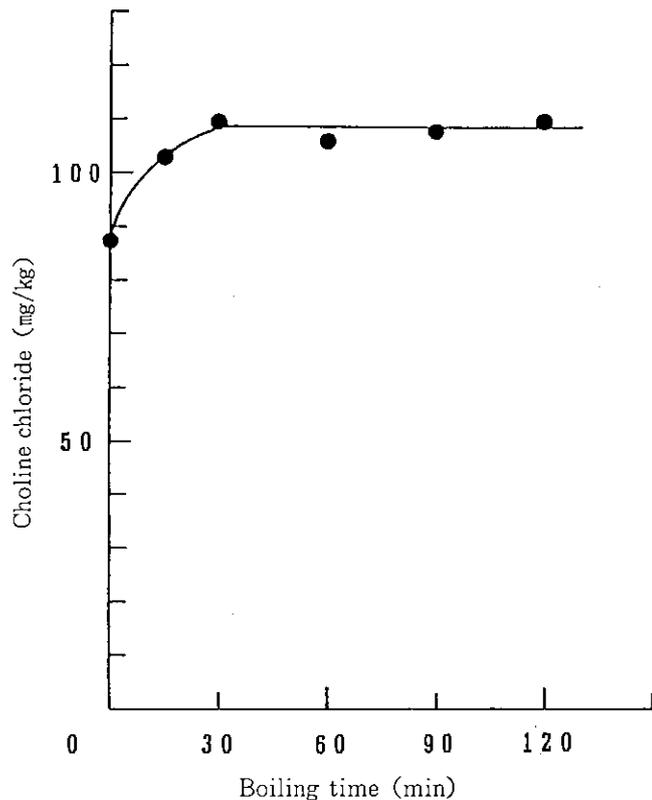


Fig. 7 Effect of boiling time on extraction of choline in fermented milk

### 6. 回収率と定量下限値

食品試料(牛乳、発酵乳、チーズ)に塩化コリンを100及び250ppmとなるように添加した場合の回収率をTable. 2に示した。100ppm添加した場合、塩化コリンの回収率は99~102% (平均101%)、250ppm添加した場合、96~100% (平均99%)であった。定量下限値はコリンとして5ppmであり、回収率及び精度も良好であった。

### 7. 市販品への応用

測定結果をTable. 3に示した。発酵乳ではコリンとして86~113ppm (平均101ppm)、牛乳では106~140ppm (平均120ppm)、清涼飲料水ではND~12ppm (平均6.1ppm)、チーズでは48~140ppm (平均94ppm)で、豆乳は一検体のみであるが180ppmと比較的高い値であった。

## 結 論

食品中の総コリンをコリンとして抽出、精製後、DN

Table 2 Recovery of Choline Chloride from Drinks and foods

	Choline Chloride added (ppm)	Choline Chloride Mean (ppm)	C/V. (%)	Recovered (ppm)	Recovery ratio (%)
Cow's Milk	0	129	2.7		
	100	231	1.6	120	102
	250	379	1.7	250	100
Fermented Milk	0	130	2.9		
	100	231	2.7	101	101
	250	369	1.6	240	96
Natural Cheese	0	130	7.4		
	100	229	3.3	99	99
	250	381	2.2	251	100

\* Average of 3 trials

Table 3 Content of Total Choline in Drinks and foods

	Number of Samples	Content (mg/kg)	
		Range	Average
Fermented Milk	5	86~113	101
Cow's Milk	5	106~140	120
Soft Drink	9	ND~12	6.1
Cheese	6	48~140	94
Soy Milk	1	180	180

BCでUV誘導体化し、HPLCで測定する方法を作成した。

1. 試料中の総コリンを塩酸溶液でコリンに分解、抽出し、セップパックC18、次いで、SCXで精製後、メタノールで5mlとし、その2mlをN<sub>2</sub>乾燥後、DNBCでUV誘導体とし、その2mlを水-酢酸エチルで洗浄後、水層をHPLCで測定した。

2. 本法による添加回収率は塩化コリンを100ppm添加した場合、99~102% (平均101%)、250ppm添加した場合、96~100% (平均99%)であった。定量下限値はコリンとして5ppmであった。

3. 本法は特殊なカラムを必要とすることなく、食品中のコリンを精度よく測定でき、食品中のコリンの測定法として実用に耐え得る方法であった。

4. 今後、誘導体化の過程の簡略化を検討する必要がある。

なお、本要旨は日本食品衛生学会第64回学術講演会（平成4年10月8日、奈良）において発表した。

#### 文 献

- 1) 今堀和友, 山川民夫監修: “生化学辞典 (第2版)”, p.510-511 (1990), 東京化学同人.
- 2) 前田忠夫, 岡野千恵, 三宅毅, 澤潤一: 食衛誌, 34 (1), 32-37 (1993)
- 3) N. Kaneda, M. Asano, T. Nagathu: *Journal of Chromatography.*, 360, 211-218 (1986)
- 4) J. Gorham: *ibid*, 362, 243-253 (1986)
- 5) G. Damsma, F. Flentge, *ibid*, 428, 1-8 (1988)
- 6) D. C. Woollad, H. E. Indyk, *Journal of Micronutrient Analysis*, 7, 1-14 (1990)
- 7) T. Hamano, Y. Mitsuhashi, N. Aoki, S. Yamamoto, M. Shibata, Y. Oji, W. F. Lian, *Analyst*, 117, 1033-1035 (1992)
- 8) J. W. Kosh, M. B. Smith, J. W. Sowell, J. J. Freeman, *Journal of Chromatography*, 163, 206-211 (1979)

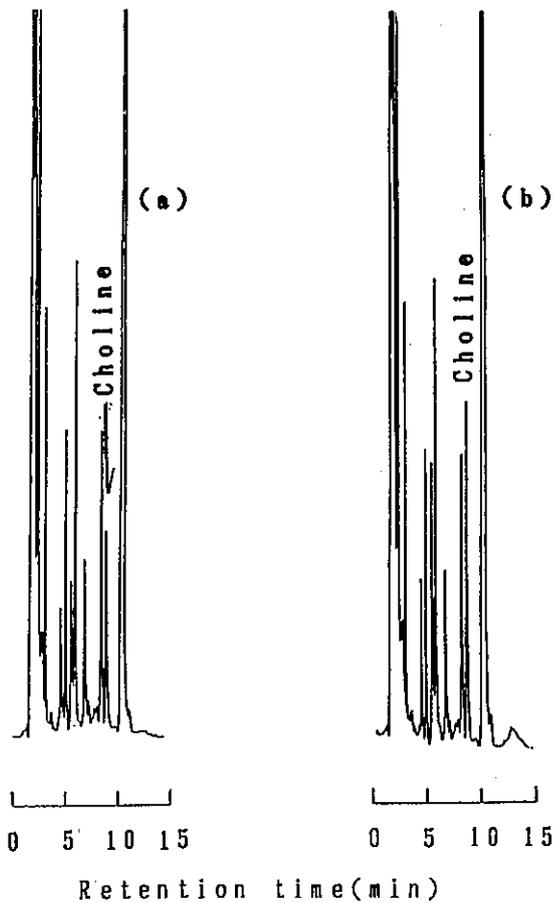


Fig. 8 High performance liquid chromatograms of reaction product of DNBC and choline purified from natural cheese.  
(a) choline chloride was not added, (b) : choline chloride was added to natural cheese at the concentration of 100 ppm.

## 水質基準改正に伴う水中の金属類の分析について

松浦洋文・梅林清志・伊藤重美・山本圭吾・城山二郎・佐々木美智子

Analysis of Metallic elements in water with water quality standards amendment

Hirofumi MATSUURA・Kiyoshi UMEBAYASHI・Shigemi ITOH  
Keigo YAMAMOTO・Jirou SHIROYAMA and Michiko SASAKI

### 緒言

平成4年12月21日、水道水の新基準が厚生省より公布され、平成5年12月1日から施行されることになった。この改正に伴い、金属類の分析法は、従来のフレームー原子吸光光度法(AA-F)が廃止され、新たに誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP)及びフレームレスー原子吸光光度法(AA-G)、またSe、Asには水素化物発生ー原子吸光光度法(AA-H)が採用された。本報では、これら3種の方法について、測定における問題点、精度および効率等若干の検討を行った結果を報告する。

### 調査方法

1. 試薬：HNO<sub>3</sub>、HCl(有害金属測定用)和光純薬製各元素標準液1000ppm(原子吸光分析用)和光純薬製100mg/ℓ 関東化学KK(Cica MERCK)
2. 装置：ICP 支部日本ジャーレル・アッシュ(株) ICAP-577型  
AA-G 日本ジャーレル・アッシュ(株) AA-11型  
AA-H 日本ジャーレル・アッシュ(株) AA-880, HYD-1, 2型
3. 試料調整：標準試料は、各元素標準液をHNO<sub>3</sub>(1+100)水溶液で適時希釈した。  
実試料はHNO<sub>3</sub>(1+100)となるように硝酸を添加した。  
AA-Hの測定にはアスコルビン酸ナトリウムを添加し残留塩素を除去した。
4. 分析条件及び対象元素：表-1、表-2、表-3に示した。

表-1 ICPの測定条件

対象元素 Cr, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, B, Al

CARRIER ガス	圧力 1.5 kg/cm <sup>2</sup>
COOLANT ガス	流量 16 ℓ/min
PLASMA ガス	流量 0.6 ℓ/min

表-2 AA-Gの測定条件

分析条件	P b	C d	C r
WAVELENGTH(nm)	283.3	228.8	357.9
CURRENT (mA)	7	5	5
MODE	NET	NET	NET
M.MODE	PEAK	PEAK	PEAK
CUVETTE	TUBE II	TUBE II	TUBE II
SAMPLE VOL(μℓ)	35	20	35
GAS FLOW (ℓ/min)	2.0	2.0	2.0
DRY TEMP (°C)	140 (40S)	140 (40S)	160 (40S)
ASH TEMP (°C)	600 (20S)	500 (20S)	800 (20S)
ATOMIZE TEMP(°C)	1800 (5S)	1600 (5S)	2200 (5S)

表-3 AA-Hの測定条件

測定元素		Se	As
本 体	WAVELENGTH	196.0nm	193.7nm
	CURRENT	20mA	10mA
	MODE	HCL	HCL
発生装置	NaBH <sub>4</sub>	1% NaBH <sub>4</sub> + 0.5% NaOH	1% NaBH <sub>4</sub> + 0.5% NaOH
	ACID	HCl (1:1)	HCl (1:1)
	AUX	H <sub>2</sub> O	30% KI
	Carrier 1	Ar 0.2 ℓ/min	Ar 0.2 ℓ/min
	Carrier 2	Ar 1.0 ℓ/min	Ar 1.0 ℓ/min
原子化部	加熱温度	1000°C	1000°C

## 結果及び考察

金属類分析におけるこれら3種の方法について、一般的な特徴を述べると以下のものである。

ICPは、殆どの元素に対応でき、ダイナミックレンジも4桁までカバーでき、精度も高い、測定時間が短い、しかし感度の面ではAA-Gに及ばず、超音波ネブライザー等なしでは、Pbは0.001mg/lの濃度まで測定できない。その他欠点としては、試料を比較的多く必要とする(1元素あたり約1ml)、Arガスの消費量が多い、干渉を受ける等である。

AA-Gは、利点として、感度が比較的高い、多くの元素に対応出来る、試料は少量で済む(1元素当たり20~40μl)、自動希釈、自動濃縮、自動分析夜間運転が可能等である。欠点としては、測定値のバラツキが大きい、ダイナミックレンジが狭い、従って検出濃度範囲の広いMn、Fe等の測定にはカバーできない場合がある、測定時間が長くなる1元素あたり約7分間(2回測定)等である。

AA-Hは、Se、As、Sbのような水素化合物を容易に生成し気化出来る物質にたいして特異的な方法であり、高感度で測定できる、共存元素の影響は受けにくい(酸化、還元物質の影響は受けるが)。またこれらの元素は他の方法では揮散しやすいため測定しにくく、AA-Gでは必ず修飾剤を必要とする。

以上様な特徴があり、一つの方法で目的とする全ての金属元素を分析することは困難であり、元素に応じて分析法を使い分ける方がより効率的である。

### 1. ICPによる分析

各元素の標準試料の測定結果を表1-1に示し、その検量線を、図-1に示した。Al以外は相関係数0.999以上の良好な直線性を示し、変動係数は、10%以下(n=5)であった。

一般的な水道水及び公共用水の主な共存元素であるCa、Mg、Kの影響を調べた結果を表-4に示した。

全ての元素で殆ど影響を受けなかった。

表 1-1

元 素	Cr	Cu	Mn	Zn	B	Ni	Al	Fe	Na
測定波長(nm)	206.552	324.754	257.61	213.856	249.773	221.647	396.152	238.204	588.995
検量線定数									
A	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B	129.021	32.5107	4.64428	6.26395	85.5911	14.0357	378.087	16.9876	3.18536
C	-14.8723	-8.45812	-1.30265	-2.38499	-4.09019	-5.72382	-8.33338	-3.58177	0.082169
相 関 係 数	0.999907	0.999857	0.99957	0.999756	0.999986	0.999557	0.998548	0.99988	0.999963
各濃度の強度									
St - 0	116	262	173	182	46	313	28	96	313
St - 1	155	425	1331	1171	107	841	33	842	814
St - 2	190	556	2512	2076	163	1074	41	1472	1074
St - 3	344	1205	6834	5360	399	2568	108	3769	2568
St - 4	510	1765	11041	8343	636	4074	152	6063	4074
St - 5	888	3346	21779	16283	1214	7470	286	11981	7470

標準液濃度

	Cr,Cu,Mn,B,Ni Al,Zn,(ng/ml)	Fe (ng/ml)	Na (mg/l)
St-0	0	0	0
St-1	5	10	2.5
St-2	10	20	5
St-3	30	60	15
St-4	50	100	25
St-5	100	200	50

表-4 ICP分析における共存金属の影響

共存金属	分析元素	Cr	Cu	Mn	Zn	Ni	B	Fe	Na	Al
	添加濃度	0.1mg/l	50mg/l	0.1mg/l						
	添加濃度	測定値 (mg/l)								
Ca	50mg/l	0.095	0.107	0.097	0.106	0.102	0.107	0.106	53.9	0.133
	100mg/l	0.095	0.105	0.095	0.105	0.102	0.105	0.106	51.0	0.141
Mg	25mg/l	0.097	0.104	0.097	0.105	0.102	0.108	0.103	50.1	0.114
	50mg/l	0.096	0.104	0.097	0.104	0.101	0.100	0.103	48.9	0.111
Na	50mg/l	0.099	0.110	0.099	0.106	0.103	0.105	0.103		0.115
	100mg/l	0.099	0.110	0.098	0.107	0.103	0.106	0.103		0.116
K	5mg/l	0.097	0.107	0.097	0.107	0.102	0.105	0.106	50.1	0.101
	10mg/l	0.097	0.110	0.098	0.107	0.103	0.108	0.105	50.1	0.106
Mix	Low	0.095	0.097	0.092	0.102	0.100	0.103	0.102	48.2	0.118
	High	0.095	0.101	0.093	0.104	0.101	0.103	0.105	49.4	0.144

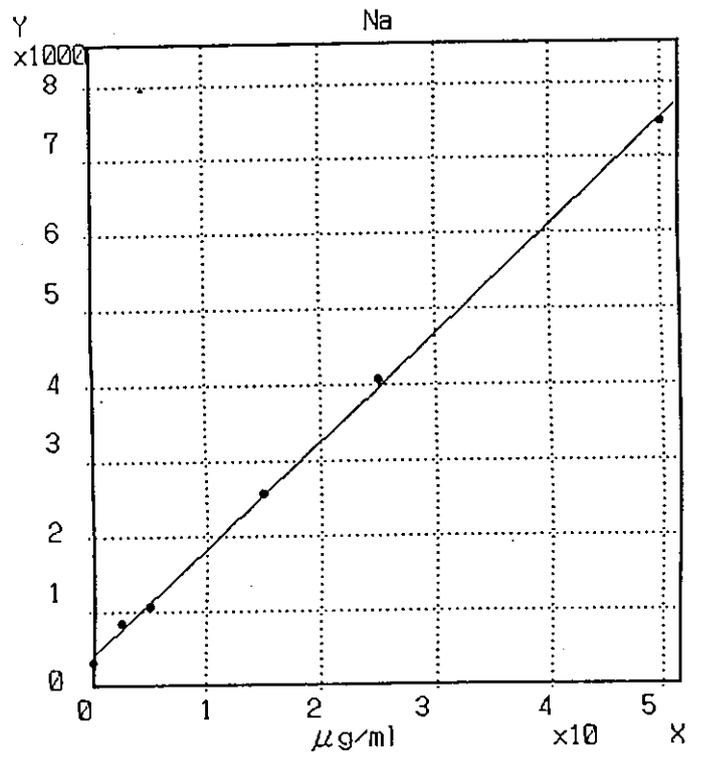
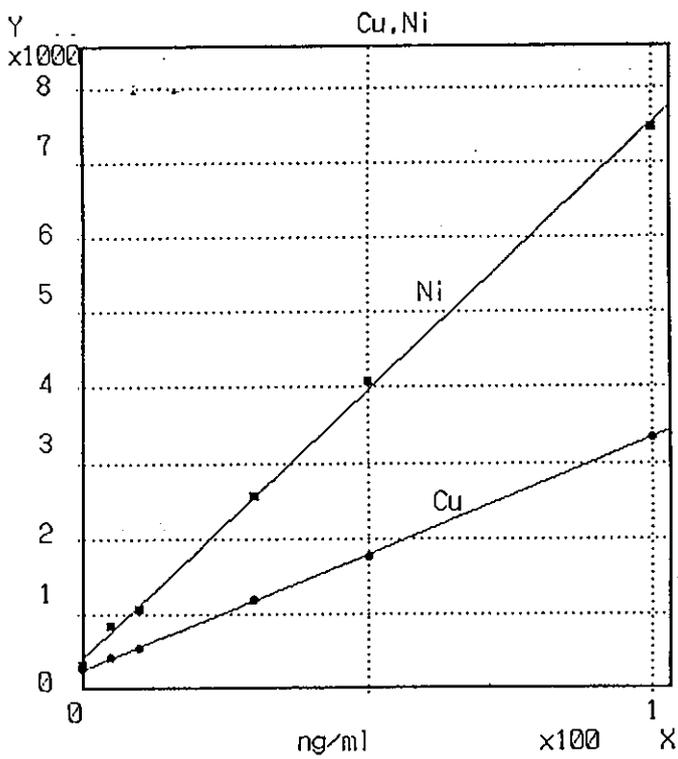
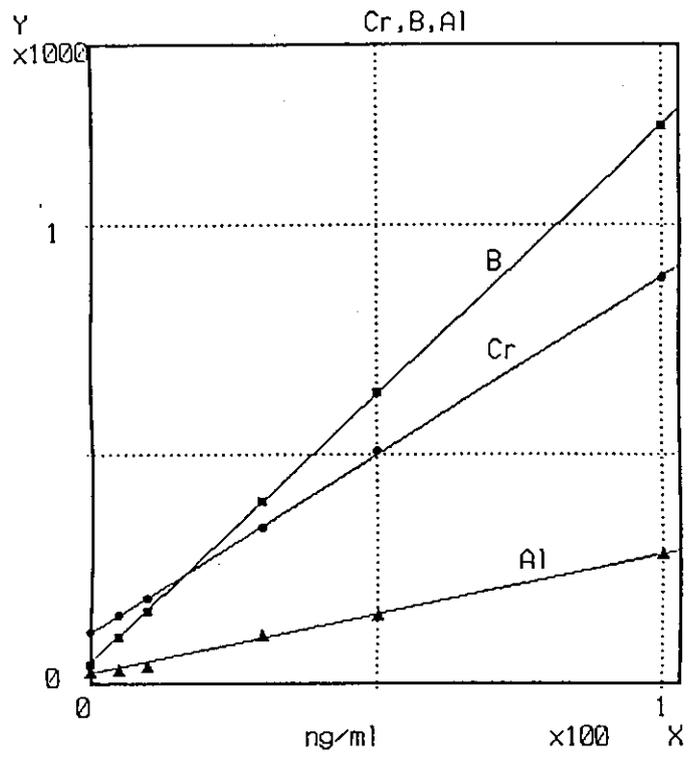
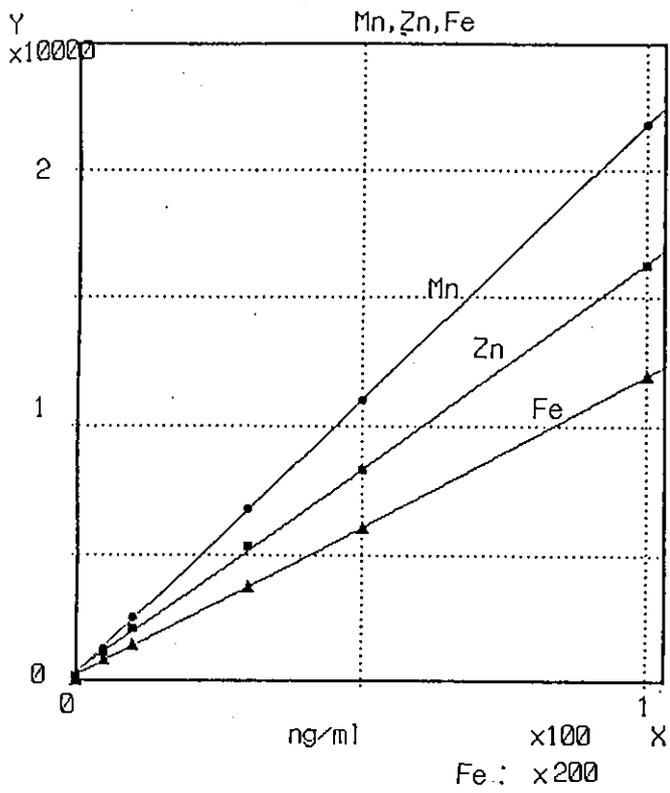


図-1 各元素の検量線

ほう素は、ガラス器具から溶出するため試料容器はプラスチック容器を使用する必要がある、ガラス器具で保存した場合3日間で10~40 $\mu\text{g B}/\ell$ の増加が観察された。

効率の面ではシーケンシャル分析で、1検体8項目測定(3回測定)するのに測定時間は約5分間であり、Arガスの消費量は、ポンベ(7 $\text{m}^3$ )の圧力減少でいうと1時間あたり約10 $\text{kg}/\text{cm}^3$ であった。

## 2. AA-Gによる分析

各元素の検量線を、図-2に示した。Pb, Cd, Cr共に相関係数0.999以上の良好な直線性を示した。

実試料(水道水)での添加回収率及びNa, Ca, Mg等のマトリックスの影響及び添加修飾剤の効果を調べた結果を表-5に示した。

Pb, Cdの分析においては、アルカリ金属類(Na, K, Mg, Ca)が負の影響を与え回収率が低下した。これはアルカリ金属類の共存により灰化時に目的金属が揮散しやすくなるためと考えられる。そこで揮散の影響を抑え

るため修飾剤を使用した。修飾剤としてNi( $\text{NO}_3$ ) $_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液を試料にNi濃度として125 $\text{mg}/\ell$ 添加した結果、100%近くの回収率が得られたが、Caのみ共存したときは高濃度では効果が得られなかった。また、Crの分析ではFeが正の影響を与え、他の元素は若干、負の影響を与えた。Pb, Cdと同様に修飾剤を添加した結果、回収率の向上が得られたが、Fe 5 $\text{mg}/\ell$ , Mix Highでは、正の影響が大きくなる結果となった。

## 3. AA-Hによる分析

Se, Asの検量線を図-3に示した。

共に相関係数0.999以上の良好な直線性が得られた。

0.001 $\text{mg}/\ell$ の濃度まで高感度で測定できた。

Seの測定では、残留塩素が正の影響を与えた(図-4)のでアスコルビン酸ナトリウムの添加により除去し、良好な測定結果を得た。

表-5 共存元素等による影響

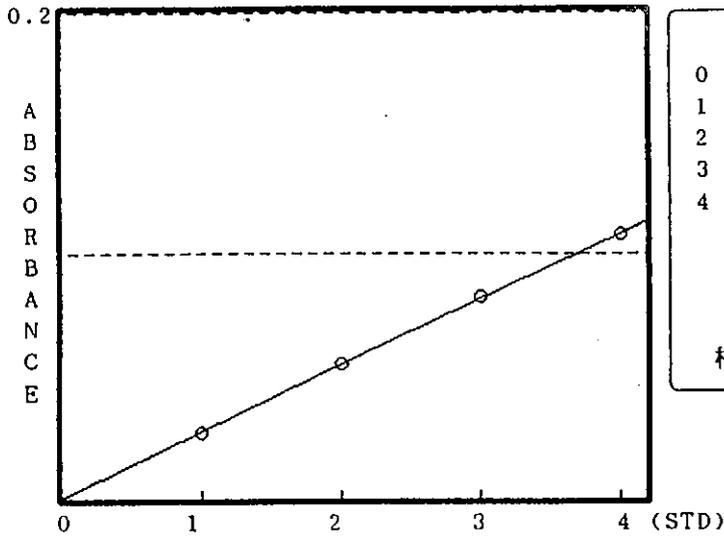
	分析元素	Pb		Cd		Cr	
	測定濃度	5 $\mu\text{g}/\ell$		1.0 $\mu\text{g}/\ell$		20 $\mu\text{g}/\ell$	
	添加剤	なし	あり	なし	あり	なし	あり
共存元素等	添加濃度 ( $\text{mg}/\ell$ )	測定値 ( $\mu\text{g}/\ell$ )					
水道水	—	3.6	5.0	0.44	0.92	15.3	19.3
Cl	100	5.4	5.2	0.94	0.97	19.2	20.0
Na	10	3.6	4.8	0.44	1.02	19.9	20.0
	100	1.1	5.0	0.35	0.92	18.4	18.5
Mg	5	4.5	4.9	0.68	0.97	17.3	20.2
	50	4.9	4.8	0.45	0.99	16.5	19.3
K	5	4.2	5.0	0.66	0.99	17.9	17.4
	50	2.7	5.0	0.32	0.95	15.6	18.5
Ca	10	4.5	4.6	0.68	0.83	16.1	19.9
	100	3.9	2.8	0.69	0.46	13.3	18.6
Fe	1	4.8	5.7	0.86	1.03	19.7	21.3
	5	4.4	5.2	0.84	0.99	25.2	27.5
Al	1	4.8	5.3	0.81	0.99	14.9	17.0
	5	3.9	4.8	0.77	0.95	13.6	16.5
Mix	Low	3.2	4.7	0.40	0.92	17.1	20.1
	High	2.1	4.1	0.42	0.99	21.4	31.3

Mix Low ) Na 10, Mg 5, K 5, Ca 10, Fe 1, Al 1 $\text{mg}/\ell$

Mix High ) Na 100, Mg 50, K 50, Ca 100, Fe 5, Al 5 $\text{mg}/\ell$

元素：P b

1次式

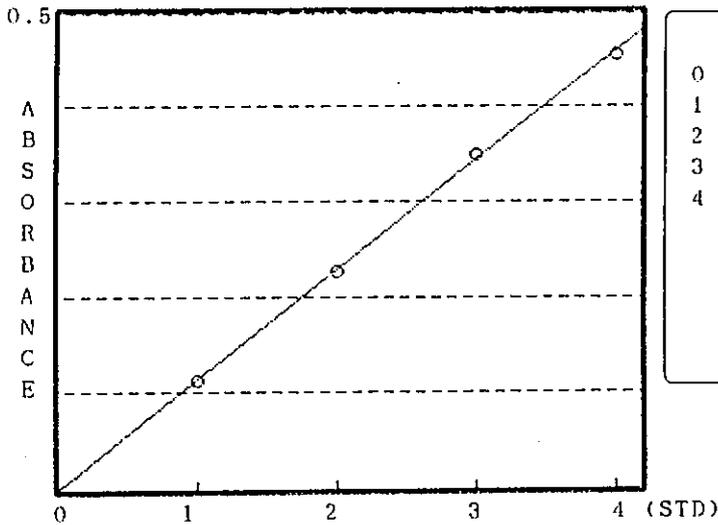


試料	標準溶液		濃度 (ng/ml)
	測定値		
0 BLANK	0.0030	0.0016	0.0
1 STD-1	0.0293	0.0044	2.0
2 STD-2	0.0569	0.0059	4.0
3 STD-3	0.0852	0.0049	6.0
4 STD-4	0.1109	0.0031	8.0

A : 0.000000  
B : 73.890831  
相関係数 : 0.999884

元素：C d

1次式

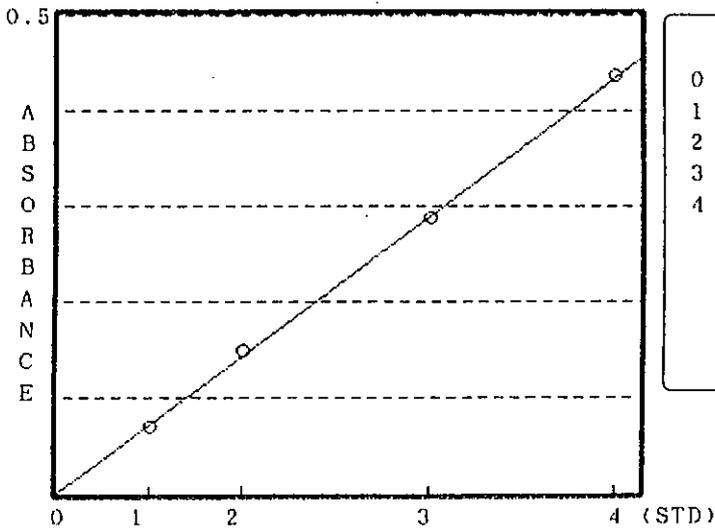


試料	標準溶液		濃度 (ng/ml)
	測定値		
0 BLANK	0.004	0.005	0.00
1 STD-1	0.117	0.007	0.50
2 STD-2	0.232	0.007	1.00
3 STD-3	0.356	0.006	1.50
4 STD-4	0.461	0.004	2.00

A : 0.000000  
B : 4.346973  
相関係数 : 0.999754

元素：C r

1次式

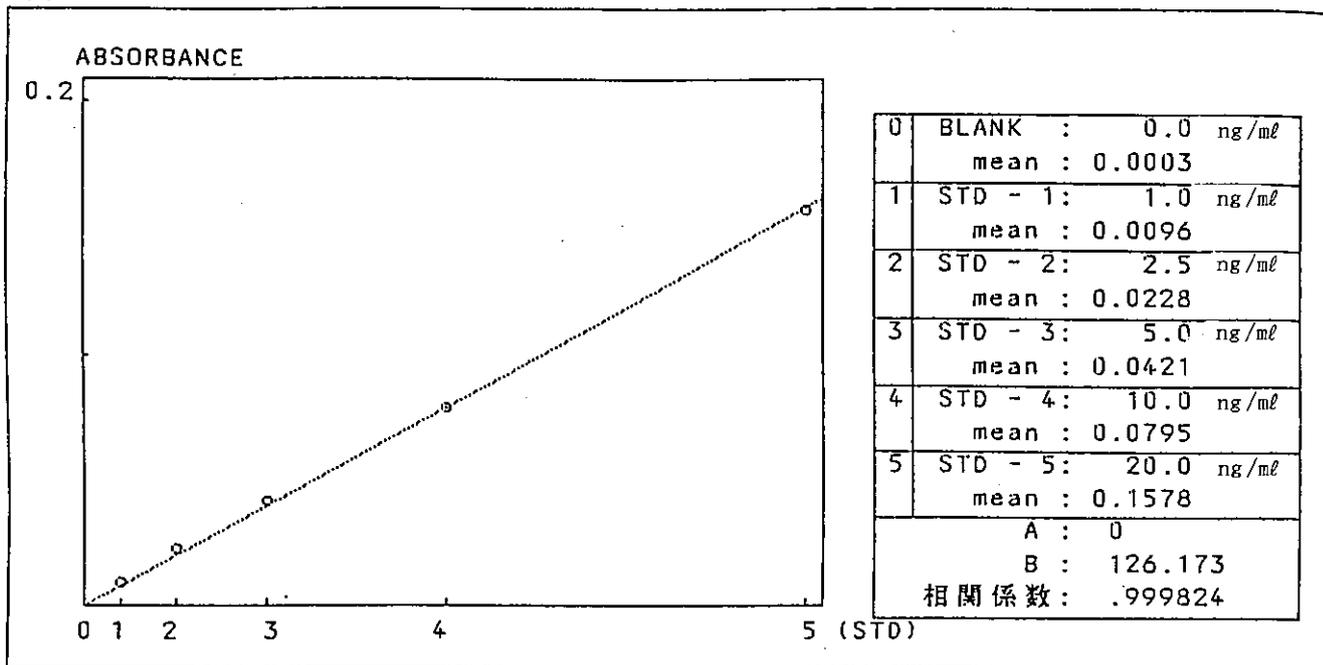


試料	標準溶液		濃度 (ng/ml)
	測定値		
0 BLANK	0.008	0.009	0.0
1 STD-1	0.077	0.011	5.0
2 STD-2	0.157	0.009	10.0
3 STD-3	0.295	0.012	20.0
4 STD-4	0.446	0.011	30.0

A : 0.000000  
B : 68.722620  
相関係数 : 0.999829

図-2

元素 : As



元素 : Se

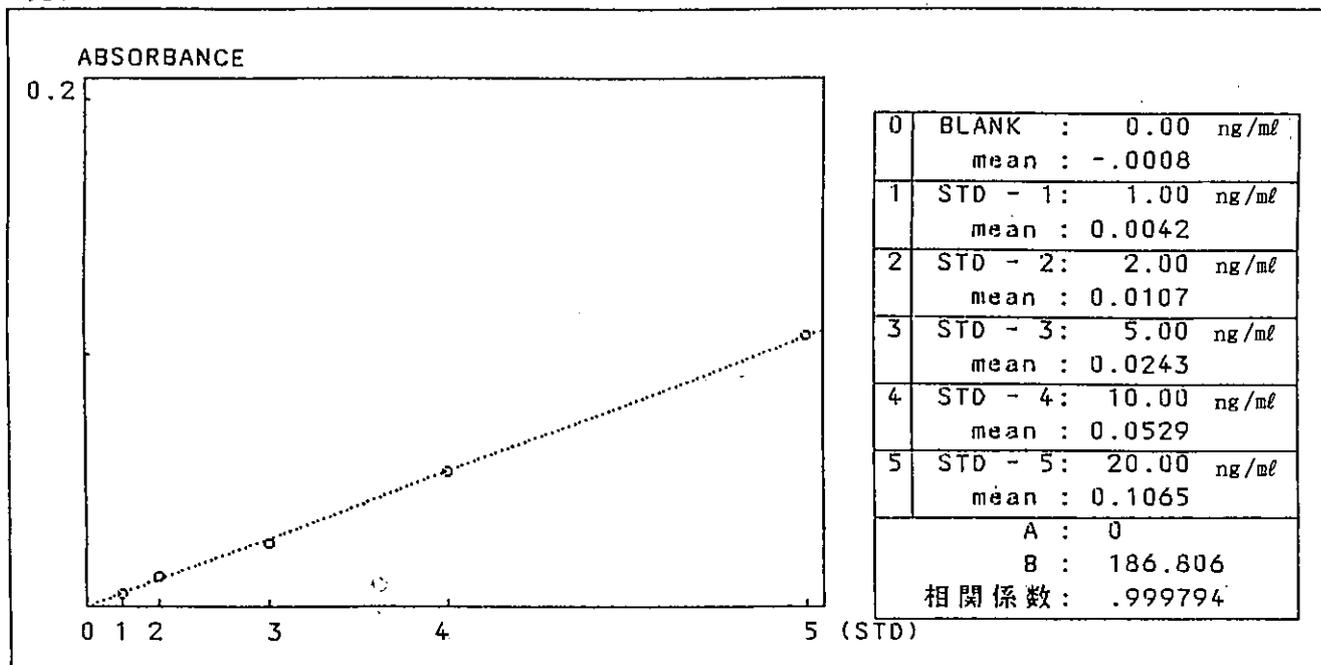


図-3

## 結 論

水質基準改正に伴い金属類の分析法で新たに採用された ICP, AA-G, AA-H の各方法について検討した結果, 各元素に応じて分析法を以下のように対応させそれぞれ, 水質分析に適応できることがわかった。

分析法	元 素	測定下限
ICP	Cr, Cu, Fe, Mn, Zn, Na, Ni, B	5 $\mu\text{g}/\ell$ (Na 1 $\text{mg}/\ell$ )
AA-G	Cr, Pb, Cd	1 $\mu\text{g}/\ell$ (Cr 5 $\mu\text{g}/\ell$ )
AA-H	Se, As	1 $\mu\text{g}/\ell$

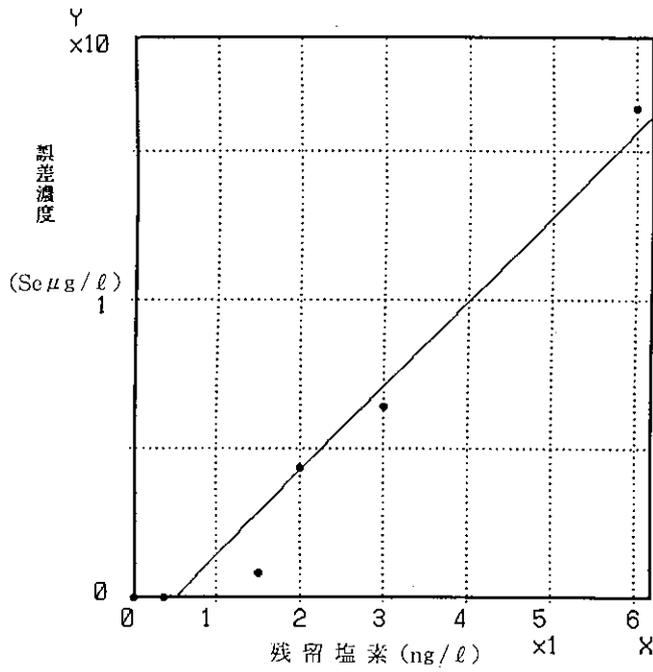


図4 残留塩素の影響

## Programmed Split/Splitless 注入口を用いた水中農薬の分析

山本圭吾・松浦洋文・伊藤重美・梅林清志・城山二郎・佐々木美智子

Determination of Pesticides in Water by Programmed Split/Splitless Injector

Keigo YAMAMOTO・Hirohumi MATSUURA・Shigemi ITOH・Kiyoshi UMEBAYASHI

Jirou SHIROYAMA and Michiko SASAKI

### 緒 言

水試料中の農薬を測定するには、測定対象物質が多種類にわたることから、キャピラリーカラムをもちいたガスクロマトグラフィー質量分析計による多成分同時分析が盛んに行われている。そのためSIM法やSCAN法、モニターイオンなど質量分析装置の測定条件や、キャピラリーカラムでの分離条件については多くの検討がなされている。ガスクロマトグラフへの注入方法としては、オンカラム注入法もしくはスプリットレス注入法が用いられている。オンカラム注入法はディスクリミネーションがない、注入口での測定物の分解が起らないなどの利点をもっているが、注入量が少ない、カラム先端に不揮発成分が残留するためカラム内で吸着や分解がおこる、などの欠点を持っている。そのため、現状ではスプリットレス注入法が多く使用されている。

スプリットレス注入法では、試料の注入量は2 $\mu$ lまでであり、それ以上の注入量では溶媒の気化体積が大きすぎて、ピーク面積の直線性や再現性がなくなり測定物質を定量できない。今回、温度制御可能なスプリットレス注入口とGC/MS (SIM) を用い、水道法の17種類の農薬について、標準溶液を0.5 $\mu$ lから5.0 $\mu$ lまで変化させて注入したところ、注入量と得られた面積値とのあいだに直線関係が得られたので報告する。

### 実験方法

#### 1. 試薬

農薬標準品は和光純薬工業製、ジーエルサイエンス製、林純薬工業製を用いた。1000mg/l (CATは100mg/l)の標準溶液はアセトンを使用した。その標準溶液から10mg/l以下の混合標準溶液を調整し、ヘキサン溶液とした。

アセトン及びヘキサンは和光純薬工業製残留農薬試験用を使用した。

#### 2. 装置および測定条件

表1に装置および測定条件を示す。

注入口ライナーは、内径2mm長さ87mmのWide Bore Linerを使用した。試料の注入はオートサンプラーをも

ちいた。シリンジは5 $\mu$ lのものを使用し、シリンジの注入速度はFast (300msec)で行なった。

表2にモニターイオンを示す。1SCAN中でのモニターイオンのカウント数は、1ピークあたりのSCAN数が15程度になるように設定した。2イオン/グループのときは、定量用イオンを120、確認用イオンを60とし、4イオン/グループのときは、定量用イオンを60、確認用イオンを30とした。

### 結果および考察

#### 1. 試料注入量とピーク面積

1mg/lの混合標準溶液を、0.5 $\mu$ l, 1.0 $\mu$ l, 3.0 $\mu$ l, 5.0 $\mu$ lを各3回注入したときのピーク面積と注入量を図2から図5に示す。面積値は3回繰り返し測定 of 中央値をプロットした。17種類すべての農薬について、注入

表1 装置及び測定条件

測定装置	Perkin Elmer Q-MASS 910 オートシステムGC PSS注入口装着
キャピラリーカラム	SUPELCO PTE - 5 30m $\times$ 0.25mm (0.25 $\mu$ m)
オープン温度	50 $^{\circ}$ C(2.0分) - 20 $^{\circ}$ C/分 - 180 $^{\circ}$ C(0分) - 5 $^{\circ}$ C/分 - 260 $^{\circ}$ C(2分)
注入口温度	60 $^{\circ}$ C(0.1分) - 200 $^{\circ}$ C/分 - 250 $^{\circ}$ C(10分)
注入口圧力	90KPa (高純度ヘリウムガス) 定圧制御
パージオフ	2分間
イオン化法	EI 70eV
イオン源温度	230 $^{\circ}$ C
インターフェイス温度	230 $^{\circ}$ C
Lens 1 voltage	35
Lens 2 voltage	65
Multiplier HV	1100
Amp gain	10 $\times$ 6
Integ time (ms)	0.4
Points / AMU	20
Baseline	37
Threshold	8

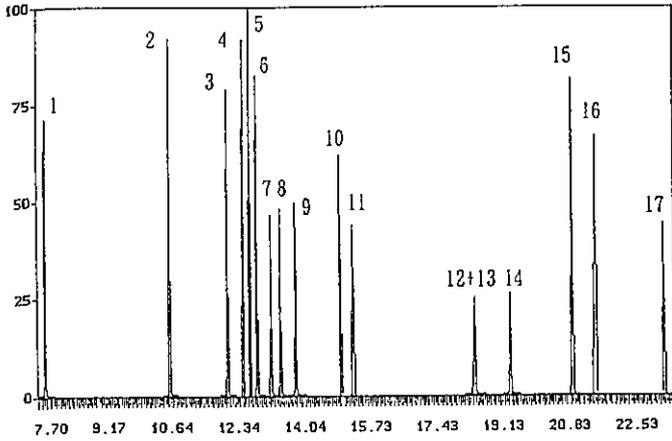


図1 TICクロマトグラム

表2 リテンションタイムとモニターイオン

No.	農薬名	R.T(分)	モニターイオン	グループ	M.W.	
1	ジクロロボス (DDVP)	7.890	109	185	1	221.0
2	フェノブカルブ (BPMC)	11.035	121	150	2	207.3
3	シマジン (CAT)	12.525	201	186	3	201.7
4	ダイアジノンオキシソ	12.921	273	288	4	288.3
5	プロピザミド	13.107	173	175	5	256.1
6	ダイアジノン	13.305	179	304	6	304.4
7	クロロタロニル (TPN)	13.649	266	268	7	265.9
8	イプロベンホス (IBP)	13.888	204	91	7	288.4
9	フェニトロチオンオキシソ	14.264	244	109	8	261.2
10	フェニトロチオン (MEP)	15.414	277	260	9	277.3
11	チオベンカルブ	15.736	100	72	10	257.8
12	イソプロチオラン	18.869	290	189	11	290.4
13	イソキサチオンオキシソ	18.831	161	297	11	297.3
14	イソキサチオン	19.756	177	105	12	313.3
15	クロロニトロフェン (CNP)	21.357	317	319	13	318.5
16	EPNオキシソ	21.964	306	307	14	307.2
17	EPN	23.642	157	323	15	323.3

量とピーク面積の間に直線の相関が得られた。表3に回帰直線の  $R^2$  と相対標準偏差を示す。0.1mg/l, 0.2mg/l, 0.4mg/l, 0.6mg/l, 0.8mg/l, 1.0mg/l の混合標準溶液を 5  $\mu$ l 注入して得られた注入量とピーク面積の間の直線と、ほぼ同じ傾きを示し、1種類の標準溶液を使用して、注入量を変えることにより検量線が得られることを確認した。

## 2. ピーク面積の変動

1mg/l の混合標準溶液での注入量によるピーク面積の相対標準偏差を表3に示す。1.0  $\mu$ l 以上の注入量では、ほぼ10%以下の相対標準偏差が得られた。リテンションタイムが遅いNa12以降で感度の低い農薬では、注入量が少ないと変動が大きく、0.5  $\mu$ l 注入では回帰直線からのズレがみられた。

変動の大きさは、注入される農薬の絶対量に依存し、量が多いほど変動が小さく、溶媒の注入量とは関係が見られない。

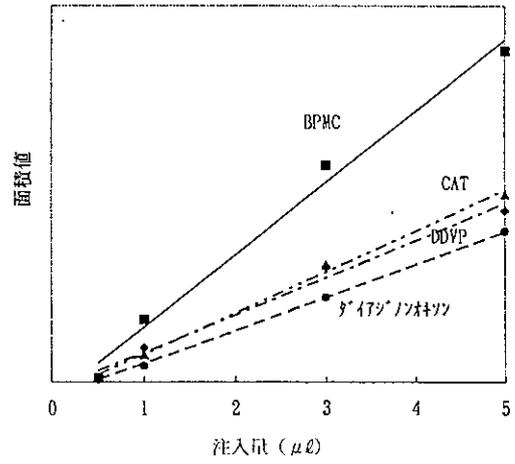


図2

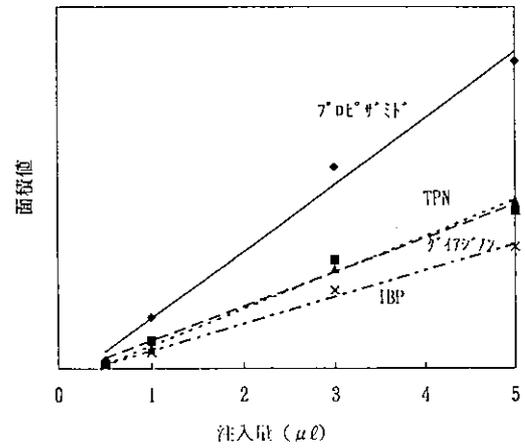


図3

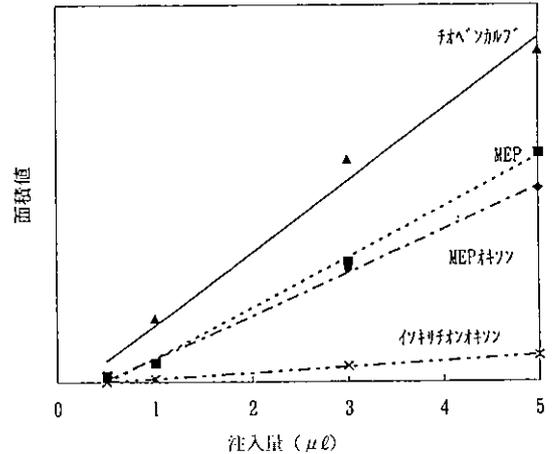


図4

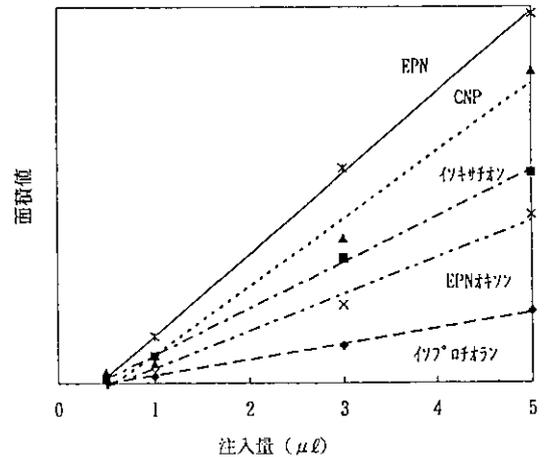


図5

表3 注入量によるピーク面積の変動

	回帰直線の R <sup>2</sup>	1 mg/ℓ 標準液				5mg/ℓ 標準液 2mg/ℓ 標準液			
		0.5 μℓ 注入		1.0 μℓ 注入		3.0 μℓ 注入		5.0 μℓ 注入	
		RSD (%)	RSD (%)	RSD (%)	RSD (%)	RSD (%)	RSD (%)	RSD (%)	RSD (%)
1 ジクロロボス (DDVP)	0.9843	8.15	6.91	1.90	6.91	5.82	3.86	7.12	
2 フェノブルカルブ (BPMC)	0.9836	7.14	8.16	4.34	7.36	4.17	4.65	6.56	
3 シマジソ	0.9960	6.22	11.14	3.20	3.20	7.06	3.19	2.08	
4 ダイアジノンオキソン	0.9991	2.57	7.70	6.32	1.07	8.66	7.61	3.60	
5 プロピザミド	0.9917	3.37	15.93	6.18	4.44	3.49	2.07	3.96	
6 ダイアジノン	0.9853	1.05	14.52	6.34	1.80	5.19	4.51	3.30	
7 クロロタロニル (TPN)	0.9988	2.96	10.56	8.56	1.23	3.50	7.74	1.40	
8 イプロベンホス (IBP)	0.9947	6.32	13.83	6.66	4.46	5.74	5.68	2.64	
9 フェニトロチオンオキソン	0.9984	3.46	10.50	4.83	3.71	8.02	8.03	1.38	
10 フェニトロチオン (MEP)	0.9968	4.92	10.70	4.90	1.50	5.69	6.91	2.90	
11 チオベンカルブ	0.9857	6.98	9.29	3.49	9.00	4.00	1.44	8.09	
12 イソプロチオラン	0.9956	6.23	11.93	11.46	1.72	2.84	6.28	2.11	
13 イソキサチオンオキソン	0.9998	3.50	15.54	11.32	7.89	6.10	8.61	3.07	
14 イソキサチオン	0.9776	3.50	20.11	13.45	6.80	2.85	3.66	3.08	
15 クロロニトロフェン (CNP)	0.9776	12.90	9.20	5.36	2.43	0.82	8.30	5.70	
16 EPNオキソン	0.9865	10.00	8.41	7.33	3.81	5.17	10.29	4.80	
17 EPN	0.9995	1.90	18.58	15.29	6.04	3.63	4.86	2.68	

5 mg/ℓ の混合標準溶液を1.0 μℓ 注入したとき、2 mg/ℓ の混合標準溶液を3.0 μℓ 注入したときの、ピーク面積の相対標準偏差(3回繰り返し測定)を表3に示す。絶対量は5 ng, 6 ng と多いため変動が小さい。また回帰直線での計算値は、5 mg/ℓ 標準溶液1.0 μℓ 注入で4.7~5.8 mg/ℓ, 2 mg/ℓ 標準溶液3.0 μℓ 注入で1.9~2.3 mg/ℓ であった。濃度の高い試料では、注入量を少なくすることにより定量可能なことが示された。

### 結 論

温度制御可能なスプリットレス注入口とキャピラリーGC/MSを用い、コールドスプリットレス注入法で水道法の17種類の農薬について測定を行った。1 mg/ℓ の混合標準溶液を0.5 μℓ から5.0 μℓ まで変化させて注入したところ、注入量と得られたピーク面積とのあいだに直線関係が得られた。その回帰直線を使用して1 mg/ℓ 以上の濃度の試料を、注入量を少なくして定量できることがわかった。

コールドスプリットレス注入法では、試料中の成分が低温でライナーに保持されるため、揮発成分がライナーに付着し測定に影響を与えることがある。低温注入のためシリンジニードル内でのディスクリミネーションや、カラムに揮発成分が導入されることによるカラム性能の低下が発生することはないが、ライナーの不活性度に注意する必要がある。

オートサンプラー用のシリンジが5 μℓ 容量までなので、注入量は5 μℓ までしか検討できなかったが、圧力制御注入口を使用した高圧注入法や、反応活性点となりやすい接続部を使用した特別な導入装置を用いることなく、従来のスプリットレス注入口よりも多量の試料を導入することができた。

### 参考文献

- 1) ガスクロマトグラフの注入口と試料の導入, 77~92, HEWLETT PACKARD
- 2) W.Vogt, K.Jacob and H.W.Obwexer: *J.Chromatogr.*, 174, 437 (1979)
- 3) W.Vogt, K.Jacob, A.B.Orhnesorge and H.W.Obwexer: *J.Chromatogr.*, 186, 197 (1979)
- 4) F.Poy Visani, S. and F.Terrosi, *J.Chromatogr.*, 217, 81 (1981)
- 5) 田嶋晴彦, 嶋村直美: 環境化学, 3(4), 761-766 (1993)
- 6) 土屋悦輝, 土橋則男: 衛生化学, 38(6), 560-566 (1992)
- 7) 陰地義樹ら: 奈良県衛生研究所年報, 25, 79-86 (1991)
- 8) 上水試験方法: 日本水道協会, 1993

# ワイドボアカラムを用いるパージ・トラップーキャピラリーガスクロマトグラフ質量分析計による水試料中の揮発性有機化合物の定量

城山二郎・梅林清志・山本圭吾・伊藤敏\*<sup>1</sup>  
伊藤重美・松浦洋文・佐々木美智子

Determination of Volatile Organic Compounds in Water using Wide-Bore Column GC/MS connected with Purge and Trap concentrator

Jirou SHIROYAMA・Kiyoshi UMEBAYASHI・Keigo YAMAMOTO・Satoshi ITOH  
Shigemi ITOH・Hirofumi MATSUURA・Michiko SASAKI

## 緒 言

各種産業の高度化にともない洗浄剤や溶剤として、揮発性有機化合物であるトリクロロエチレンやテトラクロロエチレン等が多量に使用され、それ自身による環境汚染や、地下浸透後の地下水における生物分解等によりさらに有害なジクロロエチレン類に変化するなどの新たな地下水汚染が問題となっている<sup>1)</sup>。このような現状に対処すべく国民に安全な水の供給を行うため平成5年12月1日に新しい水道法が施行され、揮発性有機化合物が基準項目に新たに追加された。

揮発性有機化合物の分析には、液化炭酸ガスや液体窒素を使用したクライオフォーカシングシステムを用いて加熱脱着時に広がった試料バンドを狭い試料バンドに濃縮してからGC/MSに導入する方法がとられているが、液体窒素では-120℃まで冷却するため、試料中の水分がコールドトラップ管内で凝縮して試料成分の凝縮を阻害し、キャリアーガスの線速度も増大し、クライオフォーカスの効率が低下してブレイクスルーが引き起こされる可能性がある<sup>2)</sup>。また、ランニングコストや一度に分析できる試料数が液体窒素等の量に制限されることから、クライオフォーカシングシステムを用いない方法が望まれている。今回、基準項目に監視項目を加えた23種の揮発性有機化合物についてクライオフォーカシングシステムを使用せずに、ワイドボアカラムに抵抗管を繋ぎ、これを直接イオン源に導入する方法を検討したので報告する。

## 実 験

### 1. 試薬

実験に使用した揮発性有機化合物は東京化成工業製水質試験用23種混合標準原液(4-ブromofluorobenzeneを含む各1 mg/mlのメタノール溶液)を和光純薬工業

製残留農薬試験用メタノールで希釈したものをを用いた。ブランク水には蒸留水を超純水製造装置を通し、1時間以上煮沸した後、室内からの汚染に注意して約5℃で冷却したものをを用いた。

### 2. 装置

ガスクロマトグラフ：ヒューレットパッカー製 HP 5890型 SERIES II

質量分析計：ヒューレットパッカー製 HP5989A 型

パージ・トラップ装置：テクマー製 LSC-2000

トラップ管：テクマー製 G 1 (Tenax)

G 3 (Tenax/Silica Gel/Charcoal)

キャピラリーカラム：J&W製 DB-624 0.53 mmID, 75m, 3 μm film

抵抗管：ヒューレットパッカー製 Retention Gap (Uncoated, Deactivated) 0.25mmID, 5 m

尚、トランスファーラインとキャピラリーカラムにはテクマー製ユニオンを、キャピラリーカラムと抵抗管にはヒューレットパッカー製のプレスフィットコネクターを使用してオープン内でそれぞれ接続した。本装置の概略を Fig. 1 に示した。

### 3. 測定条件

パージ・トラップ装置及びガスクロマトグラフ質量分析装置の主な測定条件をそれぞれ Table. 1, 2 に示す。

### 4. 測定方法

LSC-2000のトラップ管にG 1およびG 3を用いて、それによるクロマトグラムへの影響を検討した。さらにトラップ管からの脱着にさいしてHeの圧力をかえて検討した。そして最適と思われる条件でクロマトグラムの分離、応答値及び保持時間の測定精度、応答値の直線性を調べた。

\* 1 横河アナリティカルシステムズ株式会社

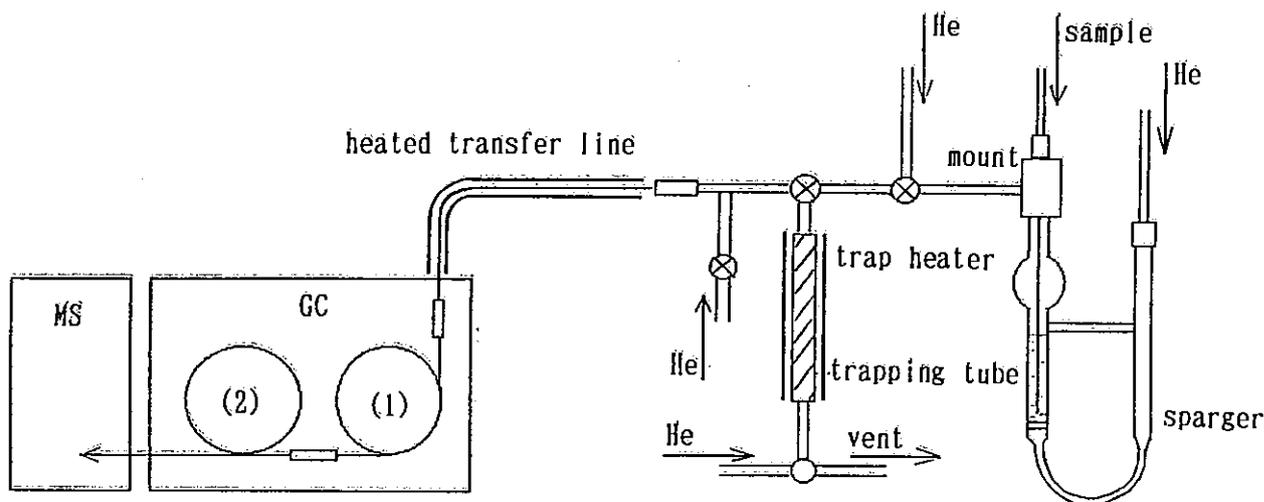


Fig. 1 Schematic diagram of Tekmar LSC-2000 purge and trap system  
 (1) DB-624 (0.53mmID, 75m, 3.0 $\mu$ mfilm)  
 (2) Retention Gap (0.25mmID, 5m)

### 結果及び考察

#### 1. 測定条件の検討

トラップ管にG3を使用したクロマトグラムをFig. 2 a)に示す。加熱脱着時にHeの圧力を高める等しても最初の3成分の1, 1-ジクロロエチレン, ジクロロメタン, トランス-1, 2-ジクロロエチレンのピークの形状は非常にブロードとなった。トラップ管を180°Cに加熱した後にGC/MSへ導入しているがトラップ管の吸着が強く脱着しにくいと思われる。

次にトラップ管にG1を使用したクロマトグラムをFig. 2 b)に示す。最初の3本のピークの形状はシャープとなった。加熱脱着時にHeの圧力を高めた条件で検討したが、ピークの半値幅はあまり変化は認められなかった。これは、ページ・トラップ装置とGC/MSを繋いだ場合には、Heの圧力を落とす際、圧力を逃がすところが存在せず、MS側でキャリアガスが引かれて圧が下がるまで圧力は下がらないため、注入時にサンプルバンドを狭めて注入できたサンプルも降圧時には広がってしまい、高圧注入の効果は認められなかった。加熱脱着時から測定終了まで、Heの圧力を一定にした条件で測定すると前半の保持時間、ピーク面積及び半値幅はほとんど変わらないが、後半のピーク面積は増加するものの保持時間はおくれ、ピーク形状も悪くなった。

よって、ページ・トラップ装置にGC/MSを繋いだ場合のHeの圧力条件は9.0psiを10分間保持し、毎分0.31psiで昇圧し、19.0psiで1.0分間保持する条件とした。

#### 2. 定性能力の検討

揮発性有機化合物23成分(各成分5 $\mu$ g/l)をscan

Table 1 Operating conditions of purge and trap concentrator

Sample size	5.0ml
Sample temperature	25°C
Trap standby temperature	35°C
Purge time	4.0min He 40ml/min
Dry purge temperature	3.0min
Desorb preheat temperature	180°C
Desorb time, temperature	6.0min at 180°C
Valve temperature	150°C
Line temperature	150°C
Mount temperature	40°C

Table 2 Operating conditions of GC/MS

Carrier gas	He
Interface temperature	240°C
Oven temperature program	40°C with 10 min hold 5°C/min to 190°C 0 min hold 20°C/min to 230°C 3 min hold
MS source temperature	250°C
MS quadrupole temperature	100°C
Mass range	35-260 amu
Scan speed	1.7 scan/sec
Electoron accelerating voltage	70 ev

法で測定を行いそのクロマトグラムをFig. 3に示す。ピーク8と9のベンゼンと1, 2-ジクロロエタンのピークが重なっているが、その他のピークでは5 $\mu$ g/lであれば定性可能であった。

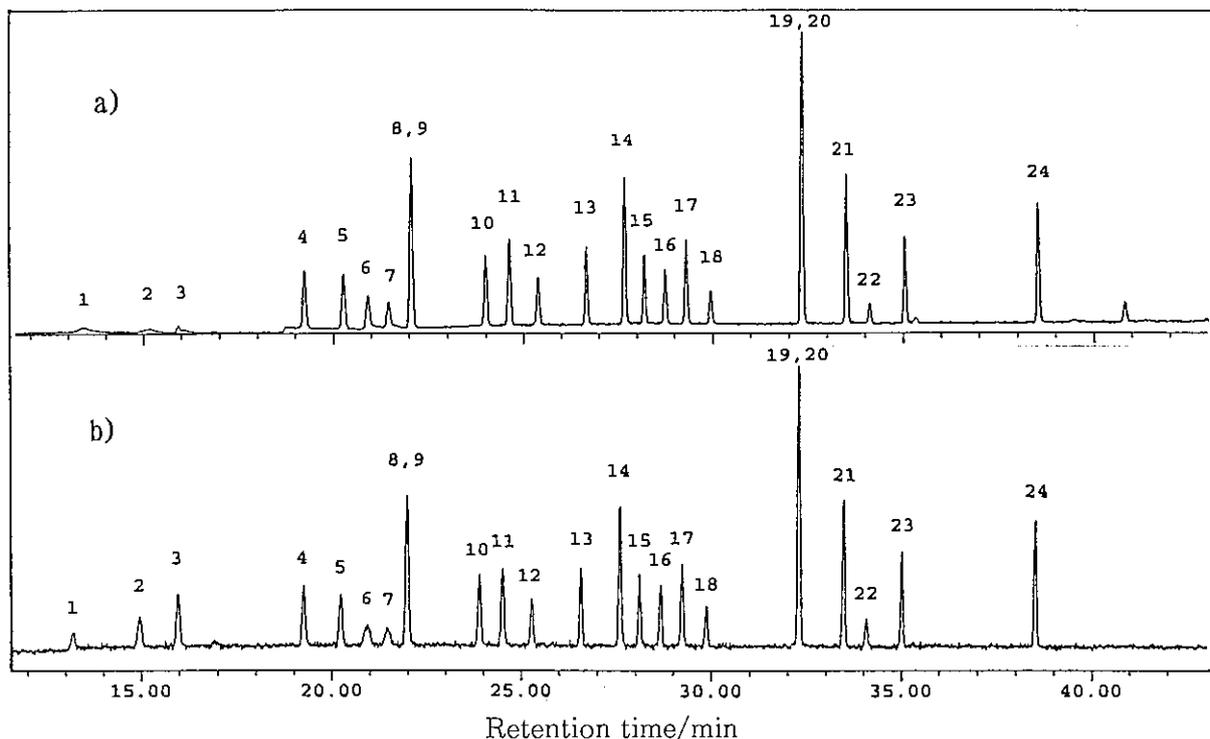


Fig. 2 Chromatogram of standard solution of volatile organic compounds  
 a) Tenax/Silica Gel/Charcoal in trapping tube (G 3)  
 b) Tenax in trapping tube (G 1)  
 The compound names corresponding to the peak (1 ~24) are the same as in Table 3

Table 3 Volatile organic compounds and m/z of the monitored ions for SIM

	Compound	b.p./°C	m/z
Group 1	1 1,1-Dichloroethene	32	96
	2 Dichloromethane	40	84
	3 trans-1,2-Dichloroethene	48	96
Group 2	4 cis-1,2-Dichloroethene	60	96
	5 Chloroform	61	83
	6 1,1,1-Trichloroethane	74	97
	7 Tetrachloromethane	77	117
Group 3	8 Benzene	80	78
	9 1,2-Dichloroethane	83	62
	10 Trichloroethene	87	130
	11 1,2-Dichloropropane	98	63
Group 4	12 Bromodichloromethane	90	83
	13 cis-1,3-Dichloropropene	104	75
Group 5	14 Toluene	111	91
	15 trans-1,3-Dichloropropene	112	75
Group 6	16 1,1,2-Trichloroethane	114	97
	17 Tetrachloroethene	121	166
	18 Dibromochloromethane	122	129
	19 m-Xylene	139	91
	20 p-Xylene	137	91
Group 7	21 o-Xylene	144	91
	22 Bromoform	150	173
	23 4-Bromofluorobenzene		174
	24 p-Dichlorobenzene	174	146

### 3. SIM 法での直線性、再現性の検討

0.2  $\mu\text{g}/\text{l}$  ~ 40  $\mu\text{g}/\text{l}$  の範囲の濃度の揮発性有機化合物 23 成分標準試料について SIM 法で測定を行い、検量線の直線性の検討を行った。1, 1-ジクロロエチレン (低沸点化合物) 及び p-ジクロロベンゼン (高沸点化

合物) の検量線を Fig. 4 に、各成分のターゲットイオンを Table. 3 に示した。0.2  $\mu\text{g}/\text{l}$  の揮発性有機化合物 23 成分のクロマトグラムを Fig. 5 に示した。また、5  $\mu\text{g}/\text{l}$  の 23 成分を SIM 法で 5 回の繰り返し測定を行い再現性の検討を行った。応答値、保持時間の測定精度を

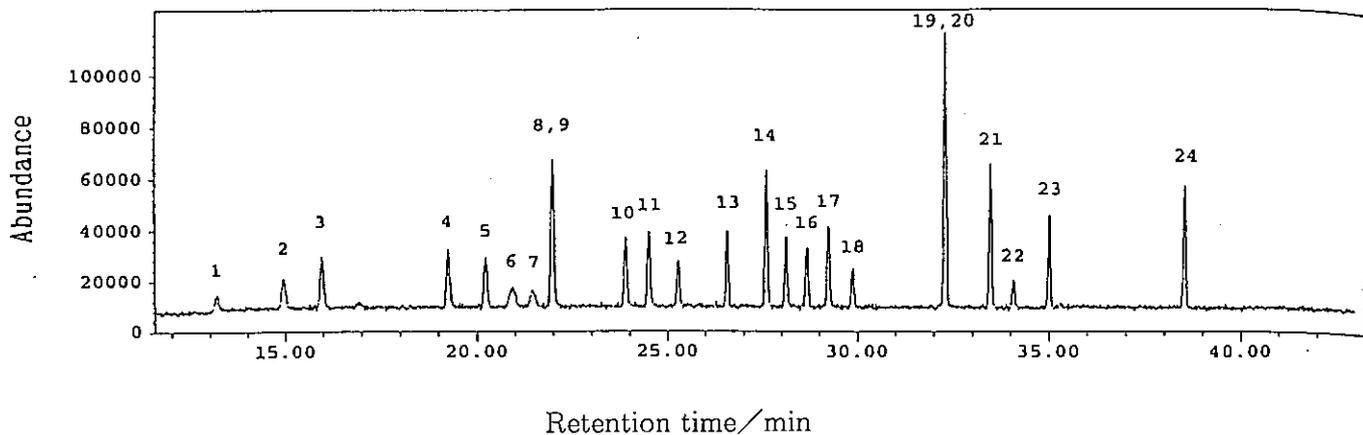


Fig. 3 Chromatogram of standard solution of volatile organic compounds by SCAN  
The compound names corresponding to the peaks (1~24) are the same as in Table 3.

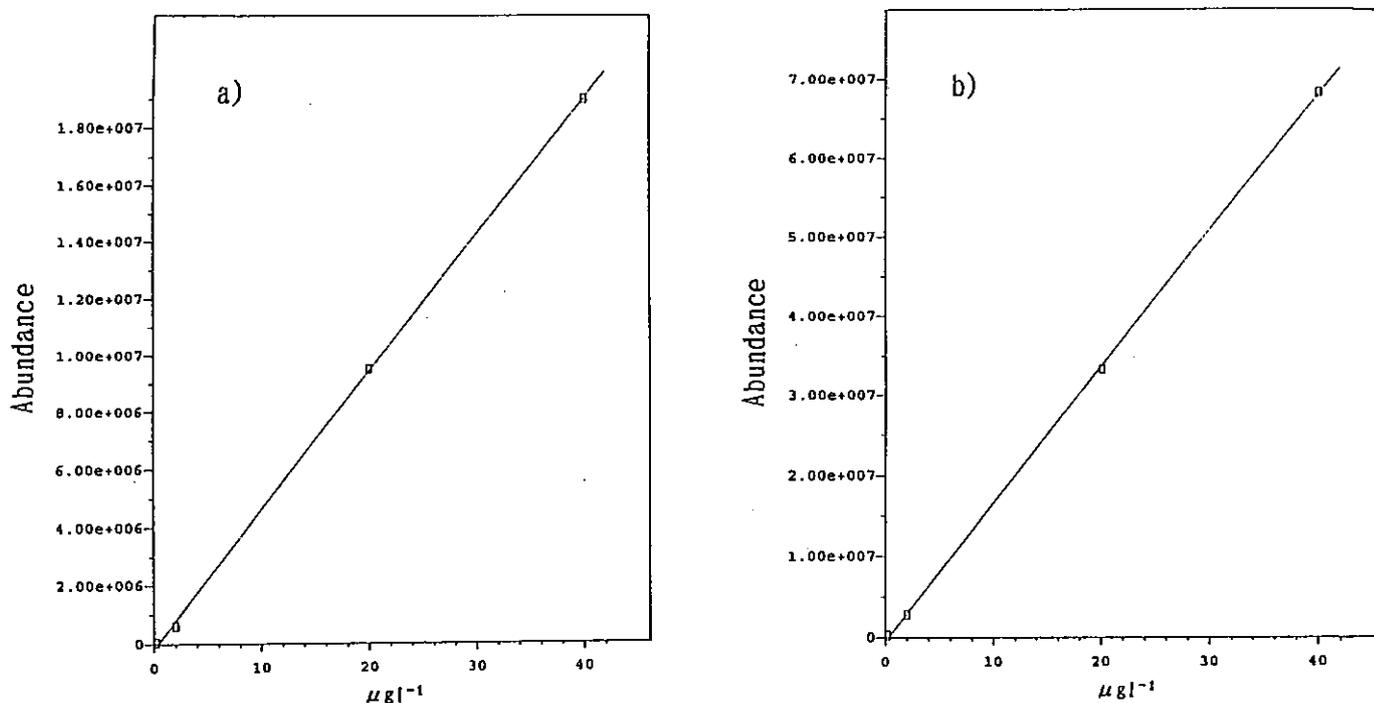


Fig. 4 Calibration curves for a) 1,1-Dichloroethene and b) p-Dichlorobenzene

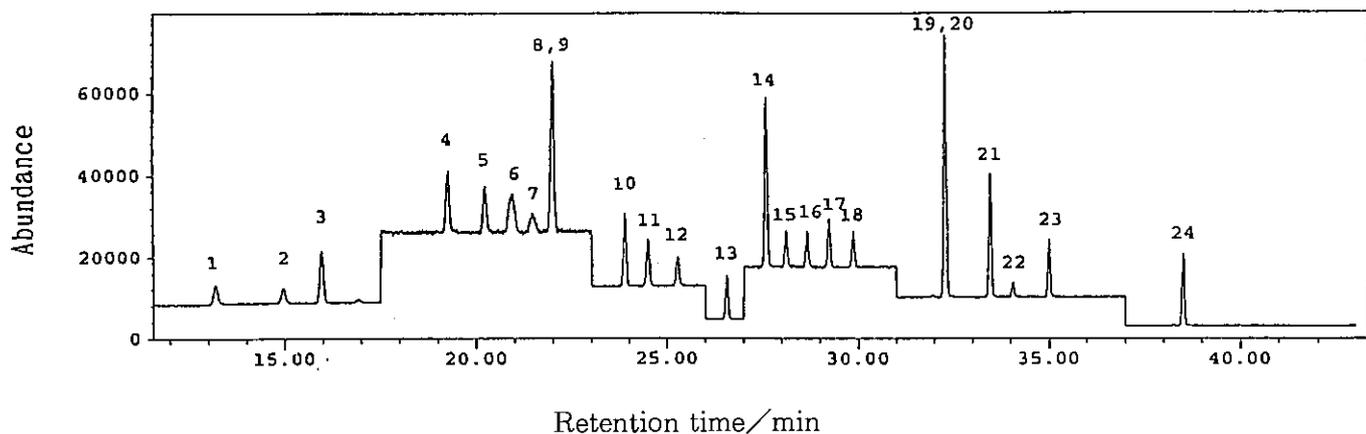


Fig. 5 Chromatogram of standard solution of volatile organic compounds by SIM  
The compound names corresponding to the peaks (1~24) are the same as in Table 3.

Table 4 に示した、応答値及び保持時間の相対標準偏差は、それぞれ1.23~8.54%, 0.01~0.04%と良好な値を得た。

### 結 論

ページ・トラップ装置と排気量の大きいMSを用いたシステムでは、ワイドポアカラムの検出器側に抵抗管を繋ぎこれを直接イオン源に導入する方法により、揮発

Table 4 Relative standard deviation of responses and retention times

Compound	RSD, %	
	Response	Retention time
(1)	8.54	0.04
(2)	4.83	0.01
(3)	3.00	0.02
(4)	2.40	0.02
(5)	2.11	0.02
(6)	2.61	0.04
(7)	2.87	0.03
(8)	1.99	0.01
(9)	2.25	0.01
(10)	2.42	0.01
(11)	2.31	0.01
(12)	1.85	0.01
(13)	2.62	0.01
(14)	3.01	0.01
(15)	2.47	0.01
(16)	1.94	0.01
(17)	2.35	0.01
(18)	1.41	0.01
(19), (20)	2.85	0.01
(21)	2.54	0.01
(22)	1.23	0.01
(23)	1.67	0.01
(24)	1.54	0.01

Compound numbers (1) ~ (24) correspond to those in Table 3

性有機化合物の分析を液化炭酸ガスや液体窒素を使用せずに行うことができることがわかった。SCAN 法では、数  $\mu\text{g}/\ell$  レベルの定性が可能である。また、SIM 法では、 $0.2\mu\text{g}/\ell$  から  $40\mu\text{g}/\ell$  の範囲で定量が可能であった。さらに Fig. 5 より  $0.1\mu\text{g}/\ell$  の濃度でも定量可能と思われる。その検量線の直線性及び再現性については良好な結果が得られた。本法ではダイナミックレンジが400以上あることから、水質検査等の揮発有機化合物の定量には有効な方法である。

#### 文 献

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課長：ジクロロエチレンによる地下水汚染について、環水管第266号(1989)
- 2) ジーエルサイエンス(株)：Sample Introduction for Trace VOCs in Capillary Gas Chromatography, p.4-8-p.4-22 (1992)

## 玄米中の総臭素の改良分析方法

宇野正清・陰地義樹・平井佐紀子・佐々木美智子

## Improvement Method of Total Bromine in Unpolished Rice

Masakiyo UNO・Yoshiki ONJI・Sakiko HIRAI and Michiko SASAKI

## 緒 言

1993年米の不作のため、外国産米を緊急輸入することになった。これに伴い米の安全性確保のため、ポストハーベスト農薬を中心に米の検査依頼が急増した。この中で臭素は検出頻度が高いため必ず分析する必要があるが、公定法<sup>1)</sup>(ヨウ素滴定法)、比色法<sup>2)</sup>は精度が悪く、検出感度も低い。このため三橋等はガスクロマトグラフィーによる方法<sup>3)</sup>を報告している。この方法は臭素を2-ブロモ-3-ペンタノン誘導体として定量しており、非常に精度と感度が高い秀逸な分析方法で、現在多く使用されている。しかしこの誘導体は揮発性が高いため、通常使用されている微～中極性の農薬用カラムでは分析できず、カラムを交換する必要がある。特に最近、カラムはキャピラリー仕様となり、かつ注入口で2本のカラムに分割したり、1本のカラムで2～3の検出器を利用する仕様では、カラム交換に時間を取られる。このため著者らは三橋らの方法<sup>3)</sup>に若干の改良を加え、通常の農薬用カラムでも分析できるアセトフェノン誘導体等を合成して、検討した結果を報告する。

## 方 法

## 1. 試料

玄米は市販品を使用した。

## 2. 試薬

臭素標準液：和光純薬工業(株)製、特級14.9mgを水に溶かして100mlとしたものを、用時希釈して使用した。

アセトフェノン：和光純薬工業(株)製、特級を使用した。

モノエタノールアミン・アルカリ溶液：モノエタノールアミン15ml及び水酸化ナトリウム3gをエタノール及びメタノールの混液(10:1)380mlに溶かした。

その他の試薬は常法に準じて調整した。

## 3. 装置及び測定条件

## 1) ガスクロマトグラフ

機種：HP社製 HP5890型、<sup>63</sup>NiECD検出器付

カラム：直径0.25, 長さ30m, 膜厚0.25ミクロン, DB-1キャピラリーカラム

カラム温度：100°(0.1min) - (10°/min) - 200° - (30°/min) - 300°

注入口：スプリットレス-230°

キャリアガス：窒素

## 2) GC/MS

機種：HP社製 HP5971型

その他はガスクロマトグラフ条件に準じた。

## 3) 試料の灰化

試料の灰化は公定法<sup>1)</sup>及び三橋法<sup>3)</sup>に準じて行った。コーヒー用ミルで粉碎した試料2gをニッケル製のつぼに入れ、無水炭酸ナトリウム0.2gを添加混合し、モノエタノールアミン・アルカリ溶液5mlを加え、30分間放置した。ドライヤーで真上から送風し、蒸発乾固後、550°の電気炉で12時間灰化した。

## 4) 試験溶液の調整

2-ブロモ-3-ペンタノン誘導体化の方法<sup>3)</sup>に準じて、灰化物に0.1N水酸化ナトリウム溶液を加え、50°に加温して溶解後、ろ紙でろ過した。さらにろ紙内容物を数mlの水で洗浄後、ろ液を合わせた。メチルオレンジ液を2～3滴加え混和後、5N硫酸で溶液が淡赤色になるよう調整し、水で全量を20mlとしたものを試験溶液とした。

## 5) 誘導体化

試験溶液10mlを50mlの分液ロートにとり、アセトフェノン0.1ml及び0.1M過マンガン酸カリウム溶液1mlを加え混合後、10N硫酸1mlを加え更によく混和し、室温で5～10分放置した。n-ヘキサン5mlを加え3分間振盪抽出後、1～2%の過酸化水素水を数滴加え水層を還元し、n-ヘキサン層を分取した。n-ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水したものをガスクロマトグラフ用検液とした。

## 結果及び考察

## 1) 誘導体の選択

三橋等の3-ペンタノン誘導体よりも更に分子量が大きく、揮発性の低い誘導体を検討した。誘導体化試薬として3-ペンタノン(分子量86.13)、3-ヘキサノン(同100.16)、3-ヘプタノン(同114.19)、アセトフェノン(同120.15)、3-オクタノン(同128.21)、プロピオフェノン(同134.18)を使用し臭素誘導体を

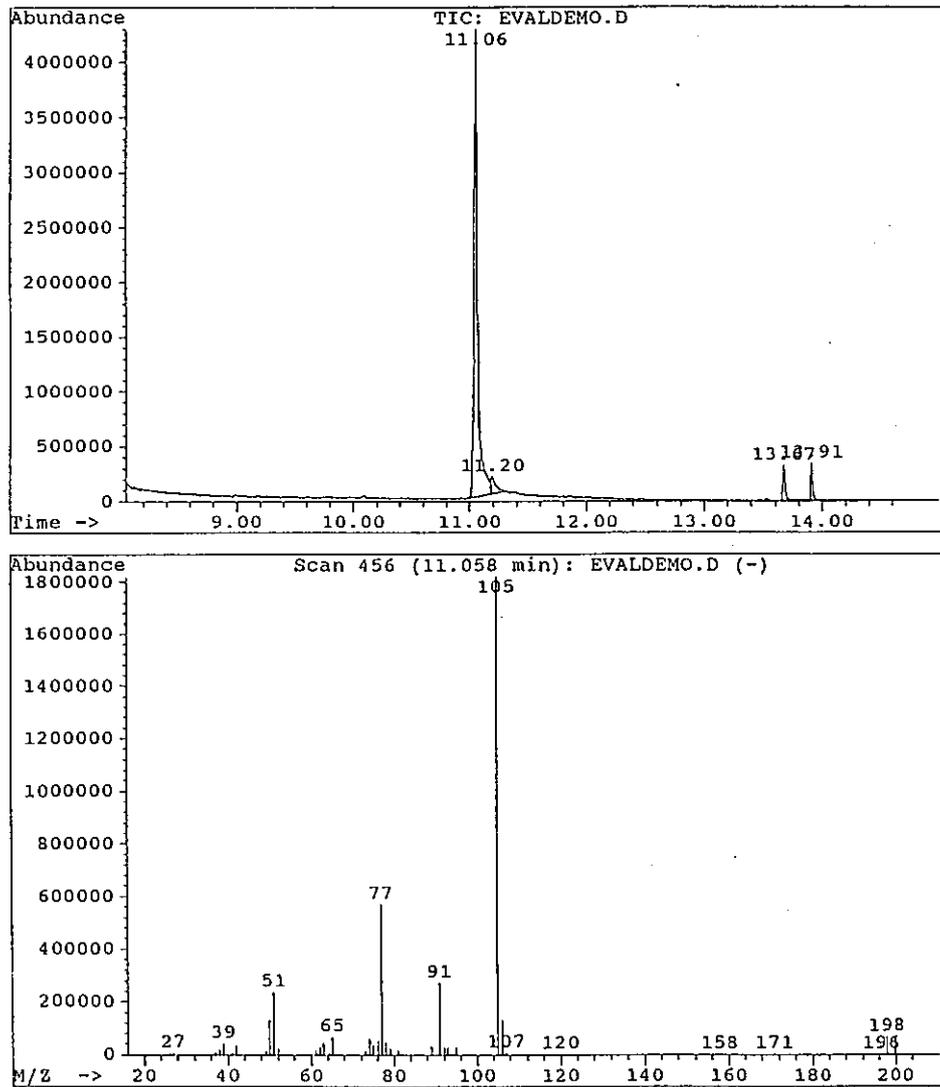


図1. アセトフェノン臭素誘導体のトータルイオンクロマトグラムとマススペクトル

検討した。この結果、アセトフェノン誘導体が副反応生成物がほとんど無かつ通常のカラムで分離能の良好なピークが得られたため、Ethanone, 2-Bromo-1-Phenyl 誘導体（分子量 198, 以下アセトフェノン誘導体と略する。）を採用した。図1. にそのトータルイオンクロマトグラムとマススペクトルを示した。

### 2) 誘導体の濃度別回収率

誘導体化する場合において、濃度により反応率が異なる場合がある。特に微量では、反応率が極端に落ちるこ

とが多い。このため臭素を0.1~20  $\mu\text{g}$  添加し、当方法により分析した結果を表1. に示した。この誘導体化はいずれの濃度においても良好な回収率を示した。

### 3) 検量線

臭素を0.1~20  $\mu\text{g}$  添加（最終検液濃度 0.02~4.0ppm）した場合の検量線を図2. に示した。この範囲では直線性の良好な検量線が得られた。

### 4) 米の残留臭素のクロマトグラム

米で検出された臭素のガスクロマトグラムを図3. に示した。

表1 アセトフェノン臭素誘導体の濃度別回収率

Br 添加物 $\mu\text{g}$	最終検液濃度 ppm	回収率 %		
		91	87	92
1.0	0.02	91	87	92
0.5	0.10	85	88	95
2.0	0.4	91	90	94
5.0	1.0	104	94	92
20	4.0	101	89	94

## 結 論

米の残留臭素のアセトフェノン臭素誘導体による改良分析方法を作成した。通常 of 農薬分析カラムが使用でき、精度も良好であった。

## 文 献

1) 厚生省生活衛生局：食品衛生検査指針 追補 I, p. 178~183 (1993).

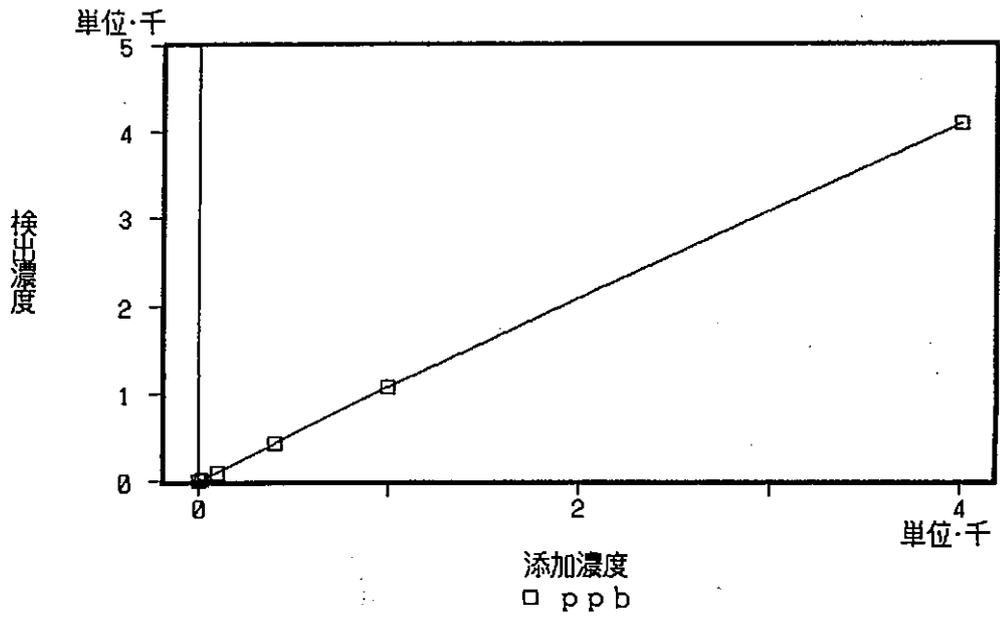


図2. アセトフェノン誘導体の検量線

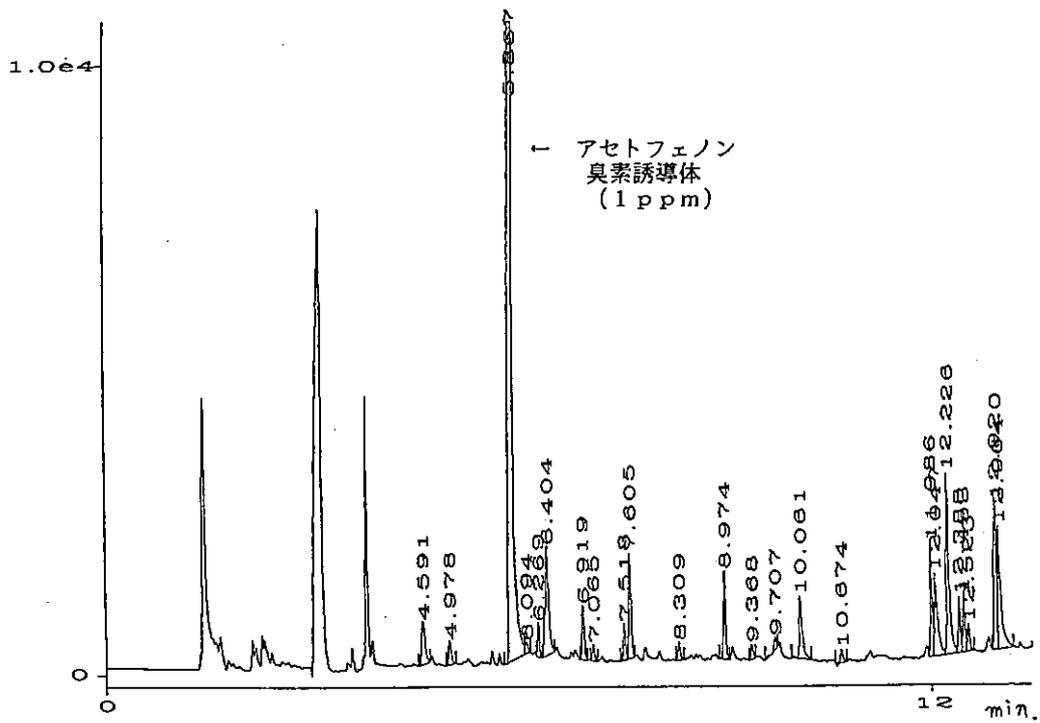


図3. 米の中の残留臭素のガスクロマトグラム

- 2) 百川晃, 山田わか, 佐藤文子, 堺敬一: 食衛誌, 22, 531~535 (1981).
- 3) 三橋隆夫, 足立一彦, 金田吉男: 同上, 28, 130~135 (1987).

## 米の精白による残留農薬等の分布と摂取量

宇野正清・北村栄治・青木喜也・佐々木美智子

Intake and Distribution of Pesticides in Rice by Polishing

Masakiyo UNO・Eiji KITAMURA・Yoshinari AOKI and Michiko SASAKI

### 緒言

玄米の一部には微量の臭素とカドミウムが検出されるものがある。その玄米の精白処理によるこれら化学物質の挙動及び調理加工後の摂取量を調査した結果、若干の知見が得られたので報告する。

### 方法

#### 1. 試料

A米：臭素が1.0ppm、カドミウムが0.04ppm 検出されたもの。(臭素の基準値は50ppm、カドミウムの基準値は1ppmに設定されている。)

B米：散布歴としてバッサ剤(BPMC剤)、ヒノザン剤(EDDP剤)、ベノミル剤、チウラム剤、ブタクロール剤、MPP剤、MEP剤等を収穫1.5～6ヶ月前に10アールあたり3～4kg散布したもの<sup>1)</sup>。

#### 2. 試薬

残留農薬用に精製されたものを使用した。

#### 3. 装置

##### 1) ガスクロマトグラフ

機種：HP社製 HP5890型, NPD・FPD検出器付

##### 2) GC/MS

機種：HP社製 HP5971型

##### 3) 原子吸光装置

機種：Jarrell ASH AA890型

##### 4) 測定方法

臭素はガスクロマトグラフ法<sup>2)</sup>を使用した。その他は公定法<sup>3)</sup>に準じた。

##### 5) 精米法

精米器を使用して、外皮(果皮と種皮を合わせた物)、中皮(種皮と胚乳を合わせた物)白米の3種類に分割した。

### 結果及び考察

#### 1) 部位別の残留

部位別残留値を表1.に示した。A米における臭素は白米で糠部の2～3分の1となり、玄米と比べて約40%減少し、精白による減少効果が確認できた。またカドミウムは胚乳を含む中皮部でやや高い値を示したものの、

表1. 米の部位別分布

検体	部位	臭素 ppm	カドミウム ppm	バッサ ppm	ヒノザン剤 ppm
A米	外皮	1.73	0.029		
	中皮	1.25	0.038		
	白米	0.63	0.030		
	玄米	1.04	0.033		
B米①	外皮			0.003	0.03
	内皮			0.004	0.02
	白米			ND	ND
	玄米			0.001	0.004
B米②	外皮			ND	ND
	中皮			0.002	ND
	白米			ND	ND
	玄米			ND	ND

部位別残留差はあまりなく、糠部と白米は同程度の濃度であった。B米においては、バッサ剤とヒノザン剤のみ検出された。これらは糠部にほとんど残留しており、特にバッサ剤は中皮に多かった。しかしいずれの農薬とも白米からは検出されなかった。これらの結果からカドミウム以外、通常の農薬は精白操作によりほとんど除去できることがわかった。

#### 2) 炊飯による臭素の挙動

米に残留している農薬は研いだり、炊飯することにより約2分の1から6分の1に減少することが報告されている<sup>4)</sup>。このため臭素残留白米を常法に基づいて研いだ後炊飯した結果、約20%の減少が確認された。これは加熱炊飯中における揮散よりも、水洗による白米付着糠部の除去によるものと推察された。

#### 3) 臭素の摂取量について

厚生省の国民栄養調査に基づいた奈良県民の米類消費量(235g/人/日)を全て当検査に使用されたA米を食したと仮定した場合、精米及び炊飯等による減少も考慮して計算した結果、臭素の1日の摂取量は0.12mgとなった。

一方、WHOでは臭素のADI(体重kgあたりの1日

摂取許容量)を1mgとしており、体重50kgの人に換算した場合、臭素摂取量はADIの約400分の1となった。

これは臭素の検出値が残留基準値に対して50分の1であったことと比べると、更に低い割合になっていた。

#### 4) カドミウムの摂取量について

明確なADI値は不明であるが、3mgを越えると有害とされている<sup>5)</sup>。

カドミウムが検出されたA米のみを食した場合でも1日あたりの摂取量は0.009mgで、かなり微量であり食品衛生上問題がないものと思われる。

### 結 論

① 臭素の摂取量は精白効果により、ADIの400分の

1となった。

② カドミウムは糠部と白米の差がほとんどないが、摂取量は微量であった。

③ BPMC剤やEDDP剤は糠部にほとんど残留するため、精白により除去された。

### 文 献

- 1) 宇野 正清等：奈良県衛生研究所年報，20，79 (1985)。
- 2) 宇野 正清等：同上，28，104～106 (1994)。
- 3) 厚生省生活衛生局：食品衛生検査指針 (1993)。
- 4) 月刊消費者，p51 (1994)。
- 5) 山県 登：微量元素，95 (1977)。

神経芽細胞腫スクリーニング検査法について  
 - NB 専用機 (HLC-726) によるクレアチニン, VMA および HVA の測定 -

玉瀬喜久雄・中野 守・谷 直人・市川啓子・福岡裕恭・市村國俊

Screening Method for Neuroblastoma  
 - Determination of Creatinine, VMA and HVA by HLC-726VMA -

Kikuo TAMASE・Mamoru NAKANO・Naoto TANI・Noriko ICHIKAWA  
 Hiroyasu HUKUOKA and Kunitoshi ICHIMURA

緒 言

神経芽細胞腫 (NB) マス・スクリーニングは、1985 年以降、全国的に実施されており、当所においても、県内の6カ月乳児を対象に、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による尿中のバニルマンデル酸 (VMA) およびホモバニリン酸 (HVA) の定量によりスクリーニング検査を行っている。しかし、現行の HPLC 法は、尿中の種々の共存物質の影響を受けやすく、分離能の優れたカラムと選択性の良い検出器が要求される。また、VMA, HVA 量は一般に尿の濃さによっても比例的に変わることから、尿中のクレアチニン (CR) 濃度との比較値をもって、NB 疑陽性、陰性の指標とすることになっている。このため、同時に尿中の CR 量も求めなければならず、現在は比色法にて CR の定量を行っている。

このような、現行 HPLC 法の煩雑さを解消するため、最近、VMA, HVA および CR の同時定量を可能とした NB 専用 HPLC HLC-726VMA (TOSOH) が開発され、すでに各地で使用されている。

そこで、今回、この機器による測定を試み、現行法とデータの比較を行ったので報告する。

方 法

検体 (生尿) をよく振り混ぜた後、遠心分離 (3000rpm) し、上澄液 100 $\mu$ l を採取する。これに溶離液 A (東ソー製、成分不詳) を 400 $\mu$ l 加え、サーモミキサーにてよく混合して試料液とした。

調製した試料液および標準溶液 (CR: 10mg/dl, VMA, HVA: 1 $\mu$ g/ml) を HLC-726 に導入し測定を行った。

結果と考察

1. 検量線および添加回収率

試料液のクロマトグラムの一例を図1に表した。各物質とも良好なピークを示し、他の共存物質との分離も良好であった。また、ピーク面積値から作成した検量線は

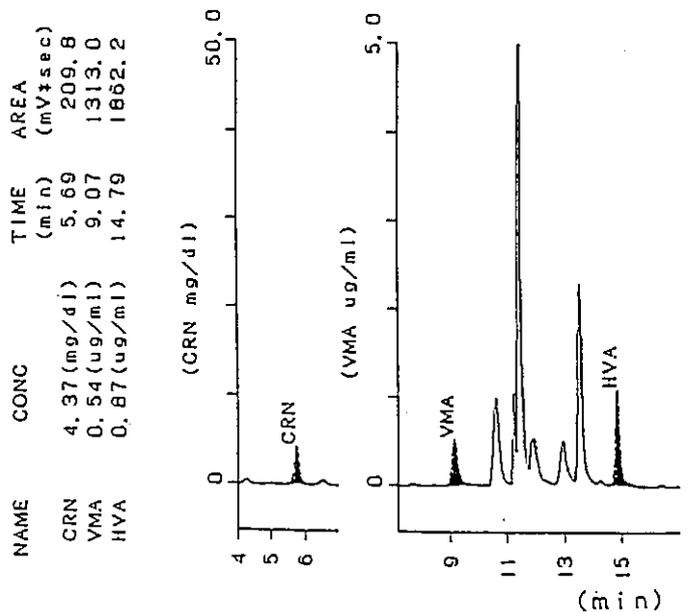


図1. HLC-726のクロマトグラム

図2に表したが、いずれも良好な直線性を示した。

次に、検体に CR を 250mg/dl, VMA および HVA を 50 $\mu$ g/ml 添加し、同様に操作して得られた回収率の平均値 (n=6) は CR が 102.9%, VMA 98.3%, HVA 95.0% でいずれも良好な結果が得られた。また、同一試料を繰り返して (n=10) 測定して得たデータの変動係数 (CV) は CR が 0.6%, VMA 1.6%, HVA 2.1% であり、精度的にも問題はなかった。

2. 現行法との比較

検体 250 件を HLC-726 (T法) と現行の HPLC 法で同時に測定し、得られたデータを比較して図3に表した。CR 値は双方の間であまり違いがみられず、高い相関性を示したが、VMA 比 (VMA/CR), HVA 比 (HVA/CR) は、やや差異がみられ、相関性も多少低くなった。これは、現行法が他の夾雑物質と VMA, HVA の分離を HPLC 分析カラムのみの性能にたよっているのに対し、T法は分析カラムの前に陽、陰イオン交換カラムを接続し、カラムスイッチ法をうまく適用して試料液中の

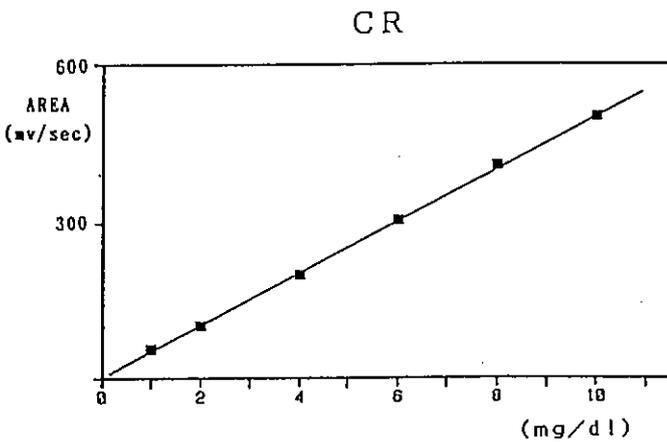
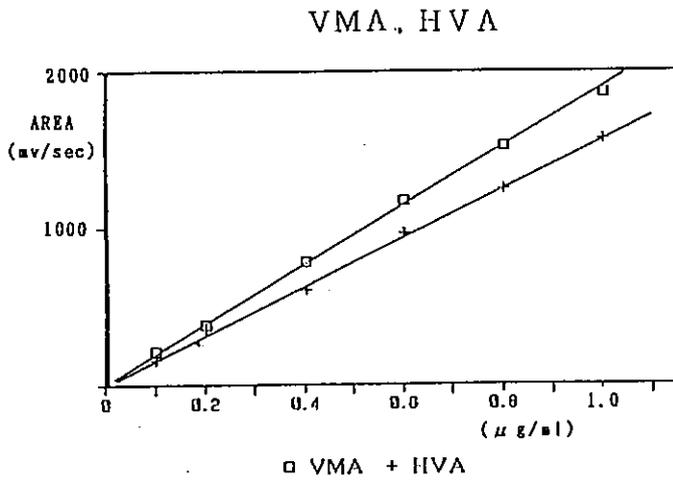


図2. 検量線

共存物質の多くをあらかじめ除去するシステムをとっていることなどの違いから、このような結果が生じたのではないかと考えられる。

さらに、今回の測定結果より VMA 比の平均値 ( $\bar{x}$ ) および標準偏差 (SD) を求めると、T法はそれぞれ11.79 ( $\mu\text{g}/\text{mg Cr}$ ), 2.52, 現行法は10.35, 3.38となった。また、HVA 比の平均値および標準偏差は、T法が20.84 ( $\mu\text{g}/\text{mg Cr}$ ), 6.43, 現行法は21.43, 6.77であった。この値をもとに、現在適用している  $\bar{x} + 2.5\text{SD}$  の CUT OFF 値を算出すると VMA 比は、T法で18.1, HPLC法18.8 ( $\mu\text{g}/\text{mg CR}$ ), HVA 比はそれぞれ36.9, 38.3 ( $\mu\text{g}/\text{mg CR}$ ) となり、両法間で大きな差異は出なかった。

### 結 論

HLC-726により VMA 等の測定を行ったところ、感度、精度面では問題がなく、また、現行法のデータと大

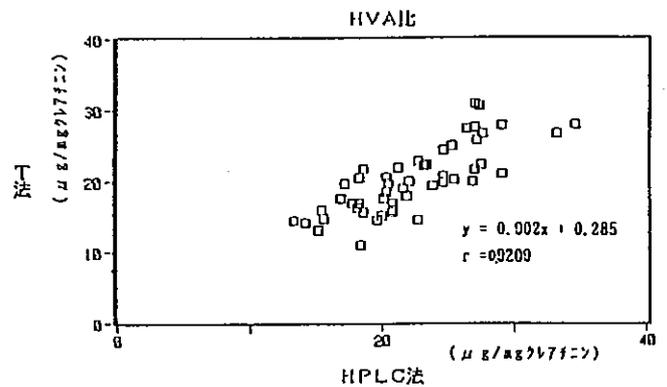
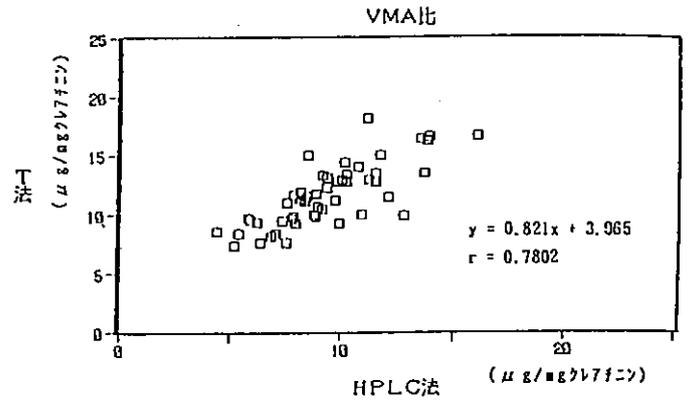
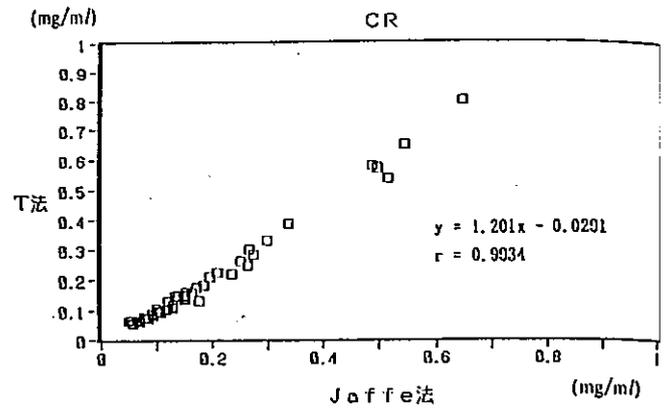


図3. 現行法との相関

きな差異も見られなかった。したがって、本機器を用いると、より簡便で精度の良いNBスクリーニング検査が可能と思われる。

### 謝 辞

今回の比較検討を行うにあたり、HLC-726をお貸しいただいた東ソー(株)の関係者の方々に深謝いたします。

## 奈良保健所管内東部山間住民の HCV 抗体保有状況

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

Prevalence of anti-HCV antibody in inhabitants on the Notheast area of Nara City

Noriko ICHIKAWA・Hiroyasu FUKUOKA・Naoto TANI・Kikuo TAMASE・Mamoru NAKANO・Kunitoshi ICHIMURA・Yasuji NISHII and Susumu TOMITA

## 緒 言

わが国では、C型肝炎ウイルス（以下 HCV と略す）感染者が約160万人以上存在すると推定されている<sup>1) 2)</sup>。そこで、奈良県民のC型肝炎ウイルス抗体保有率を知るため、奈良保健所管内山間部2村（T村・Y村）の住民を対象として血液検査を実施した。

## 対 象

奈良保健所管内東部山間（T村・Y村）住民で平成5年度総合検診（老人健康法による）の受診者1,024名を対象とした。内訳は、男性413名、女性611名で平均年齢は53.7歳であった。

年齢別では、39歳以下39名、40歳代288名、50歳代456名、60歳代199名、70歳代40名、80歳代2名であった。

## 期 間

平成5年7月27日から9月9日の10日間である。

## 材料および方法

## 1. 材料

上記対象者の血清を使用。

## 2. 方法

PA法（ゼラチン粒子凝集反応、オーソ社製 HCV AbPA テストⅡ）で測定。

## 3. 判定方法

対照粒子が陰性（最終希釈倍数1：16）で、感作粒子（最終希釈倍数1：32以上）が凝集を示すものを陽性とし、定量法のときは、陽性を示した最終希釈倍数をもって抗体価とした。

## 結果および考察

HCV 抗体保有率は0.98%（10名/1,024名）で、男性0.24%（1名/413名）、女性1.47%（9名/611名）と女性の方が高い値を示した（表-1）。これは、男性はほとんどがこの地域で生まれ育っているが、女性は結婚を期に、抗体保有率の高い地域からこの地域に転入する人もあり、これも女性の抗体保有率が高い理由の一つである

う。しかし、女性の1.47%は日赤血液センターの献血者の抗体保有率1.2%と比較しても高くはない。次に、T村とY村の抗体保有率を比較するとT村1.52%（6名/392名）、Y村0.63%（4名/618名）とT村の方が高い値を示した（表-2）。年齢別では39歳以下0%、40歳代0.69%、50歳代0.44%、60歳代2.01%、70歳代5.00%となった（表-3）。このことは以前から言われているように加齢と共に抗体保有率は上昇傾向にあった。

つぎに、HCV 抗体保有者10名を見てみると60%（6名/10名）に手術歴が有り、20%（2名/10名）に輸血歴があった（表-4）。このことからこれら医療行為からの感染も否定できないと考える。日赤の献血者のHCV 抗体保有率の全国平均は1.2%（平成1年から3年<sup>3)</sup>）、奈良県平均は1.03%（平成4年<sup>3)</sup>）で、以前大規模な流行を見た猿島（1962～1968：茨城県猿島町<sup>4)</sup>）や興津（1980～1982：静岡県清水市<sup>4)</sup>）では抗体保有率が40%から50%を示す年代もある。以上から、今回我々が調査したこの地域のHCV 抗体保有率は、日赤血液センターの献血者の全国平均と同程度の値か、それ以下で低い地域と考えられる。

## 結 論

奈良県民のC型肝炎ウイルス抗体保有率を知るため、平成5年7月から9月の間に奈良保健所管内山間部2村（T村・Y村）の住民を対象として血液検査を実施した。2村の平均HCV 抗体保有率は0.98%で、T村1.52%、Y村0.63%となり日赤全国平均よりやや低い値となった。性別では男性が0.24%、女性が1.47%と女性の方が抗体保有率が高いことがわかった。抗体保有者のうち、手術歴の有る者は60%、輸血歴の有る者は20%となり、手術歴や輸血歴が感染経路の一つとなる可能性がある。

表-1 性別抗体保有率

	男 性	女 性
HCV 抗体保有率	0. 2 4	1. 4 7

(単位：%)

表-2 村別抗体保有率

	T 村	Y 村	平均
HCV抗体保有率	1.52	0.63	0.98

(単位：%)

表-3 年代別抗体保有率

	<39	40代	50代	60代	70代	平均
HCV抗体	0	0.69	0.44	2.01	5.00	0.98

(単位：%)

## 文 献

- 1) 佐田通夫, 谷川久一: 治療, Vol. 75, No. 4 (1993, 4)
- 2) 飯野四郎: 臨床検査 37 (10) : 1069-1073, 1993
- 3) 健康対策課: 奈良保健所管内2村におけるHCV抗体保有状況調査 (平成5年度)
- 4) 藤沢 洌: MEBIO II : 73, 1990

表-4 HCV陽性者個人情報

性別	年齢	手術歴	家族歴	GOT	GPT	備 考
K. T. 女	50	子宮筋腫 (37)	不明	22	21	輸血歴あり
T. T. 女	63	なし	不明	27	21	
K. M. 女	53	子宮筋腫 (24)	不明	23	17	
Y. M. 女	44	なし	不明	16	14	
F. T. 女	64	右乳房切断	なし	98	83	5~6年前より肝機能障害
T. F. 女	66	子宮後屈 (31)	なし	18	12	輸血歴あり
M. F. 女	43	なし	なし	19	19	
H. T. 女	71	なし	なし	23	15	
M. T. 女	71	腸捻転 (51) そ径ヘルニア (60)	なし	19	15	
K. T. 男	68	虫垂炎 (53) 胃潰瘍 (38)	なし	13	12	56歳よりB型肝炎

## 奈良県におけるエンテロウイルスの分離状況 (1993年)

谷直人・市川啓子・中野 守・玉瀬喜久雄・福岡裕恭・市村國俊・西井保司・富田 晋

### Isolation of Enterovirus in Nara Prefecture (1993)

Naoto TANI・Noriko ICHIKAWA・Mamoru NAKANO・Kikuo TAMASE・Hiroyasu FUKUOKA・Kunitoshi ICHIMURA・Yasuji NISHII and Susumu TOMITA

#### 緒 言

1993年夏期における奈良県のエンテロウイルスの分離状況については速報で報告したが<sup>1)</sup>、今回1年間の分離状況について報告する。

#### 材料および方法

##### 1. 材料

材料は咽頭ぬぐい液513件、髄液101件、便318件、計932件である。

##### 2. 方法

方法は既報のとおりである<sup>2-5)</sup>。使用細胞はRD-18 S, HEp-2, MA104および乳のみマウスである。2代継代培養後もウイルスが分離されなかった場合、ウイルス分離陰性とした。

#### 結果および考察

表1に月別にみたエンテロウイルスの分離状況を示した。16種類の異なるウイルスが分離され、合計112株の

ウイルスが分離された。最も多く分離されたウイルスはエコー30の35株で、次いでコクサッキーA6の27株、エンテロ71の12株、エコー11の10株の順となっていた。分離時期をみるとコクサッキーAでは6-9月、なかでもコクサッキーA6では7月にピークがみられた。このA6では前駆波と思えるような分離が4月にあった。エコーでは5-12月に集中し、中でもエコー30は7月にピークがみられた。エコー30以外のウイルスは7月以降分離された。エンテロ71は6月にピークがみられた。

次に、疾患別にみたエンテロウイルスの分離状況を表2に示した。無菌性髄膜炎からは49株のウイルスが分離された。最も多く分離されたウイルスはエコー30で31株分離された。次いでエンテロ71の6株、エコー11の5株、エコー9の3株の順であった。エコー30が分離された患者の平均年齢は6.0歳に対してエコー30以外のウイルスが分離された患者の平均年齢は4.1歳と約2歳エコー30の方が高齢であった。エンテロ71では6株中5株は手足口病を伴っていた。ヘルパンギーナからは27株ウイルス

表1 月別にみたエンテロウイルスの分離状況 (1993年)

ウイルス	月												計
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
CA 2							3	1					4
CA 4								1					1
CA 6			1		4	20	2						27
CA 8						1							1
CA 9							2		1				3
CA 10					2								2
CA 16										1			1
CB 2		1							1				2
CB 4									1				1
CB 5						1							1
E 3							3	1	1	1			6
E 9							1			1	2		4
E 11						2	1	2	3	1	1		10
E 22							1		1				2
E 30					7	2	11	5	4	4	2		35
EV 71				1	4	1	3	2		1			12
計	—	1	—	1	10	10	37	20	11	11	8	3	112

CA : コクサッキーA群ウイルス      CB : コクサッキーB群ウイルス  
E : エコーウイルス                      EV : エンテロウイルス

表2 疾患別にみたエンテロウイルスの分離状況 (1993年)

ウイルス	無菌性髄膜炎	ヘルパンギーナ	手足口病	感染性胃腸炎	その他	計
CA 2		1		2	1	4
CA 4				1		1
CA 6	1	21		1	4	27
CA 8		1				1
CA 9	1			1	1	3
CA 10					2	2
CA 16		1				1
CB 2	1				1	2
CB 4	1					1
CB 5				1		1
E 3				2	4	6
E 9	3			1		4
E 11	5	1		2	2	10
E 22				1	1	2
E 30	31			3	1	35
EV 71	6*	2	3	1		12
計	49	27	3	16	17	112

CA : コクサッキーA群ウイルス      CB : コクサッキーB群ウイルス  
E : エコーウイルス                      EV : エンテロウイルス  
\* : 5株は手足口病を伴う

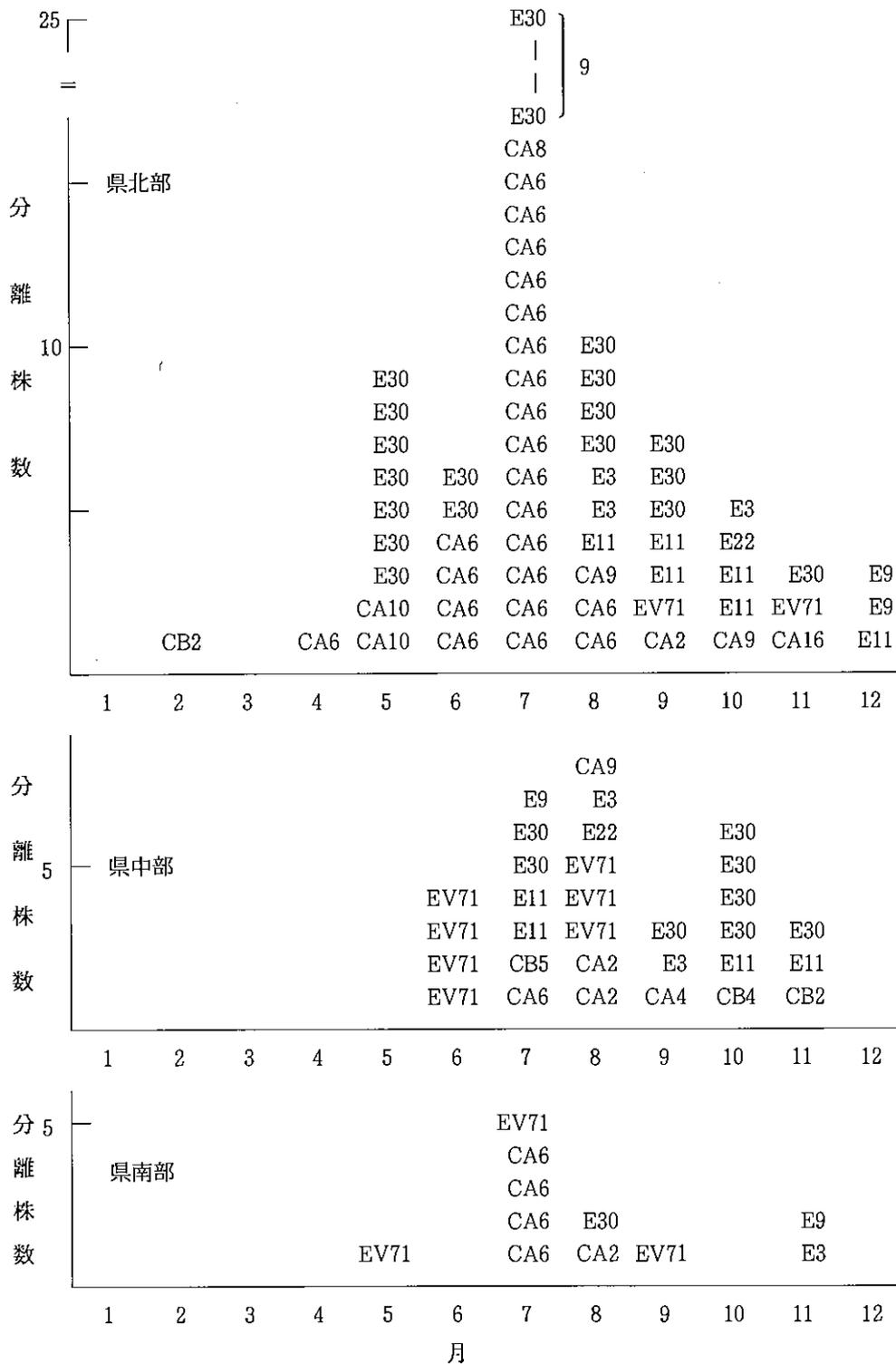


図1 月別・地域別にみたエンテロウイルスの分離状況 (1993年)

が分離されたが、コクサッキーA6が21株とほとんどであった。手足口病からはエンテロ71が3株分離された。感染性胃腸炎からは11種類の異なるウイルスが分離され、合計16株分離された。その他の疾患からは17株のウイルスが分離され、主に腺高性アンギーナと不明熱からの分離であった。腺高性アンギーナからはコクサッキーA6が4株、コクサッキーA2、エコー3およびエコー11がそれぞれ1株ずつ、計7株分離された。不明熱ではコクサッキーA10、A9およびエコー3がそれぞれ1株ずつ分離された。

最後に月別・地域別分離状況を図1に示した。エコー30、コクサッキーA6、エンテロ71についてみると、エコー30は県北部では5月から分離されはじめ、11月まで分離された。県中部では北部より2か月遅い7月から分離されはじめ、11月まで分離された。県南部では中部よりさらに1か月遅い8月に分離された。コクサッキーA6は県北部では4月から分離されはじめ、8月まで分離された。県中部と南部では北部より3か月遅い7月から分離され始めた。エンテロ71は県南部では5月から分離され始めた。県中部では南部より1か月遅い6月から分離

され始めた。県北部では中部よりさらに3か月遅い9月から分離され始めた。このことからエコー30とコクサッキーA6は県北部から県中部、県南部へと流行していったと思われた。エンテロ71は県南部から県中部、県北部へと流行していったものと思われた。

したがってエンテロウイルス感染症の原因ウイルスを調査するときには、前報におけるコクサッキーAにおいても同様であったが<sup>6)</sup>、今回のエコー30、コクサッキーA6、エンテロ71にもみられるように地域によって分離される時期がズレとして生じるので、今後調査する場合はこのことを考慮に入れる必要がある。

以上から、エンテロウイルス感染症のは、都道府県レベルでの(マクロよりもミクロ)調査がより重要と思われた。今後隣接県の分離状況を把握し、県内の時間差流行の解析を進めたいと考えている。

### 結 論

1993年の奈良県における主なエンテロウイルスの分離状況をみると、エコー30は5-11月の間流行し、主に無菌性髄膜炎の原因ウイルスであった。コクサッキーA6は6-8月の間流行し、主にヘルパンギーナの原因ウイルスであった。エンテロ71は5-11月の間流行し、主に無菌性髄膜炎と手足口病の原因ウイルスであった。エコー11は7-12月までの間流行し、主に無菌性髄膜炎の原因

ウイルスであった。

地域別分離状況みるとエコー30、コクサッキーA6、エンテロ71にみられるように地域によって分離される時期がズレとして生じていた。

### 謝 辞

材料は奈良県感染症サーベイランス事業において採取されたものである。採取していただいた定点の先生方に深謝します。なお本研究の要旨は平成6年2月第30回近畿地区ウイルス疾患協議会研究会(大津市)において発表した。

### 文 献

- 1) 奈良県衛生研究所：病原微生物検出情報，14，3-4 (1993)。
- 2) 谷 直人，他：日本公衛誌，40，507-511 (1993)。
- 3) 谷 直人，他：臨床とウイルス，20，268-271 (1992)。
- 4) 谷 直人，他：臨床とウイルス，15，75-79 (1987)。
- 5) 谷 直人，他：日本公衛誌，38，924-927 (1991)。
- 6) 谷 直人，他：奈良県衛生研究所年報，27，143-147 (1993)。

食肉におけるサルモネラ, カンピロバクター, エルシニア, リステリアの検出状況

山中千恵子・山本恭子・森田陽子・中尾昌史・梅迫誠一・市村國俊

The Isolation of *Salmonella sp.*, *Campylobacter jejuni*, *Yersinia enterocolitica* and *Listeria monocytogenes* from Commercial Meats

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

緒 言

食品の安全性を確保し、品質の優れた食品を消費者に供給することは、食品衛生上、最も重要である。食品中の微生物コントロールを考える場合、食品中の微生物の危害性を把握していかなばならない。現在、わが国では、食肉及び食肉加工品による、食中毒事例は毎年20~40事例発生している<sup>1)</sup>。食肉における食中毒事例の原因菌ではサルモネラが最も多く、次いでカピロバクターが多い、食肉におけるこれらの菌の汚染状況を把握することはこれらの菌による食中毒の予防対策を考えるうえで必要である。そこで、我々は1985年から1993年の8年間奈良県内の市販食肉についてサルモネラ、カピロバクター汚染状況について調査したので報告する。また、併せて、食肉の汚染で問題になっている、エルシニア、リステリアについても調査を実施したので報告する。

材料および方法

1. 調査材料 奈良県内の食肉販売店で市販されている食肉を検査材料とした。期間は1985年から1993年の8年で検体数は鶏肉273検体、豚肉94検体、牛肉105検体で合計472検体である。

2. 検査法

1) サルモネラ 分離同定法は Fig. 1 に示した。各食肉25 g を秤量し、225ml の EEM 培地 (日水製薬) に

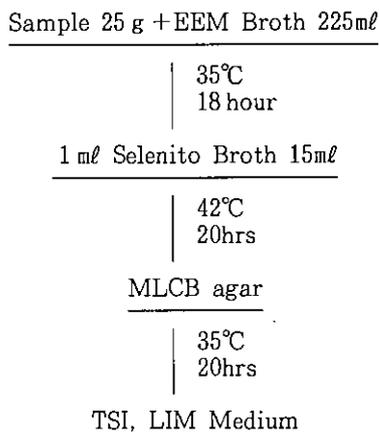


Fig. 1 Isolation of *Salmonella sp.*

接種して、35°C、18時間前培養した、この1 mlを SBG 基礎培地 (日水製薬) に接種し42°C、20時間選択培養をおこなった。つぎに、これを1白金耳 MLCB 寒天培地に塗抹し35°C、24時間選択分離培養し、典型的な黒色集落を TSI 寒天培地、LIM 寒天培地に釣菌し、性状を調べ、常法にもとづいて決定した。

2) カンピロバクター 分離同定法は Fig. 2 に示した。各食肉10 g を秤量し、50ml のプレストン培地 (Oxoid) に接種し、42°C、24時間培養後、1白金耳を CCD 寒天培地 (Oxoid) に塗抹し、42°C、48時間、微好気培養 (BBL, Campypack) で培養後定型的集落を釣菌し、常法にもとづいて決定した。

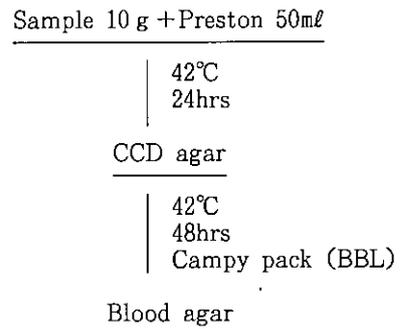


Fig. 2 Isolation of *Campylobacter jejuni*

3) エルシニア 分離同定法は、Fig. 3 にしめした。各食肉1 g を秤量し10ml の PBS (1/15mol, pH 7.6) に接種して、4°C 3週間培養後、アルカリ処理 (0.4% KOH で30秒間激しく混合する) を行い、その1白金耳を CIN 培地 (Oxoid) に塗抹し30°C、24時間培養し培養後

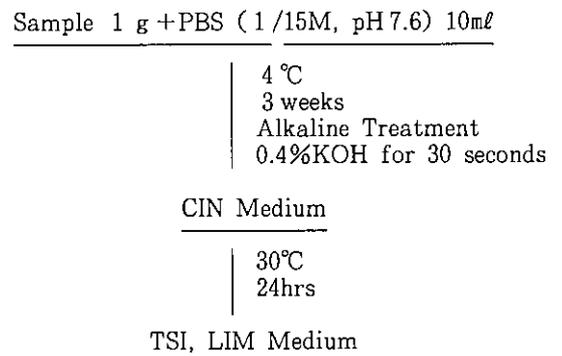


Fig. 3 Isolation of *Yersinia enterocolitica*

定型的集落を TSI 寒天培地, LIM 寒天培地に釣菌し, 常法にもとずいて決定した。

4) リステリア 分離同定法は, Fig. 4 に示した。各食肉を 10 g を秤量し, 90ml の UVM-1 (Oxoid) に接種し, 30°C, 20 時間前培養し, その 0.1ml を Fraser 培地 (Oxoid) で 35°C, 26 時間二次増菌培養し, 培地が黒変しているものをパルカム・リステリア寒天培地に 1 白金耳を塗抹し, 30°C, 48 時間培養しトリソイ寒天に釣菌し各性状を検査した。なお, 血清型は新潟県衛生研究所に依頼した。

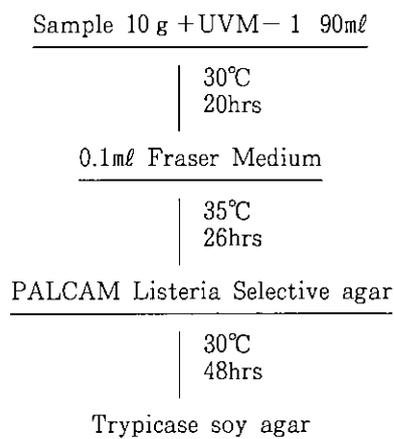


Fig. 4 Isolation of *Listeria monocytogenes*

### 結 果

#### 1) サルモネラの検出状況

1985年から1993年の8年間に472検体中146検体 (30.9%) からサルモネラが検出された。鶏肉273検体から142検体 (52.0%), 豚肉94検体から3検体 (3.0%), 牛肉105検体から1検体 (1%) のサルモネラが検出された。年次別に検出率の推移をみると検体数の差はあるが鶏肉が66.7%~19.0%の範囲であり, 平均56.6%の検出率であった。(Table 1) 分離されたサルモネラ175株について菌種を決定した。Table 2 にしめすように30種類の血清型に分類された。鶏肉から亜種 II の *S.Sofia* が46株

Table 1. Isolation of *Salmonella* from Meats

Year	No. of Positive Samples / No. of Samples (%)		
	chicken	Pork	Beef
1985	8/42 (19.0)	1/12 (8.3)	0/12 (0.0)
1986	25/39 (64.1)	— —	0/10 (0.0)
1987	22/39 (56.4)	1/12 (8.3)	0/12 (0.0)
1988	25/40 (62.5)	0/12 (0.0)	1/12 (8.3)
1989	24/36 (66.7)	1/10 (10.0)	0/12 (0.0)
1990	16/28 (57.1)	0/12 (0.0)	0/11 (0.0)
1991	13/25 (52.0)	0/12 (0.0)	0/12 (0.0)
1992	4/12 (33.3)	0/12 (0.0)	0/12 (0.0)
1993	5/12 (41.7)	0/12 (0.0)	0/12 (0.0)
Total	142/273 (52.0)	3/94 (3.0)	1/105 (1.0)

Table. 2 Serotypes of *Salmonella* Isolated from Meats

serotype	Number of Strains		
	Chicken	Pork	Beef
( <i>Salmonella</i> subsp. I)	(125)	(3)	(1)
<i>S. Hadar</i>	34		
<i>S. Typhimurium</i>	21	1	1
<i>S. Muenchen</i>	9		
<i>S. Paratyphi B</i>	7		
<i>S. Infantis</i>	7		
<i>S. Agona</i>	6		
<i>S. Schwarzengrund</i>	6		
<i>S. Litchfield</i>	3		
<i>S. Newport</i>	3		
<i>S. Mbandaka</i>	2		
<i>S. Blockley</i>	2		
<i>S. Saintpaul</i>	2		
<i>S. Sandow</i>	2		
<i>S. Montevideo</i>	2		
<i>S. Thompson</i>	2		
<i>S. Bareilly</i>	1		
<i>S. Birmingham</i>	1		
<i>S. Tananrive</i>	1		
<i>S. Tenessee</i>	1		
<i>S. Livingstone</i>	1		
<i>S. Berdeney</i>	1		
<i>S. Manhattan</i>	1		
<i>S. Liverpool</i>	1		
<i>S. Zanzibar</i>	1		
<i>S. Derby</i>	1		
<i>S. Stanley</i>	1		
<i>S. Chester</i>	1		
<i>S. Ohio</i>			
<i>S. subsp. (I)</i>	5	1	
( <i>Salmonella</i> subsp. II)	(46)	1	
<i>S. Sofia</i>	46		
Total	171	3	1

(26.9%) 分離された。その他は *S.Hadar* が34株 (20.1%), *S.Typhimurium* が21株 (12.4%), *S.Muenchen* が9株 (5.3%), *S.Paratyphi B*, *S.Infantis* がそれぞれ7株 (4.1%), *S.Agona*, *S.Schwarzengrund* がそれぞれ6株 (3.6%) であった。豚肉は *S.Typhimurium*, *S.Ohio* が各1株ずつ分離された。また, 牛肉は *S.Typhimurium* が1株のみであった。分離菌の菌種の年次別推移は特に *S.Hadar* が34株中, 1987年に4件, 88年に14件, 89年に6件と88年を中心に分離された。

## 2) カンピロバクターの検出状況

1985年から1993年の8年間に472検体中223検体(47.2%)から*Campylobacter jejuni*(以下カピロバクター)が検出された。鶏肉273検体から219検体(80.2%), 豚肉94検体から4検体(4.3%)カンピロバクターが検出された。牛肉105検体からは全て検出されなかった。年次別に検出率の推移をみると鶏肉が100%~59.5%の範囲であり1992年には100%の検出率であった。豚肉は1985年に25.0%の検出率であったが、1990年に1検体検出されたが、あとは全て検出されなかった。(Table 3)

## 3) エルシニアの検出状況

Table 3. Isolation of *Campylobacter jejuni* from Meats

Year	No. of Positive Samples / No. of Samples (%)		
	chicken	Pork	Beef
1985	25/42 (59.5)	3/12 (25.0)	0/12 (0.0)
1986	32/39 (82.1)	— —	0/10 (0.0)
1987	30/39 (76.9)	0/12 (0.0)	0/12 (0.0)
1988	30/40 (75.0)	0/12 (0.0)	1/12 (8.3)
1989	34/36 (94.4)	0/10 (0.0)	0/12 (0.0)
1990	23/28 (82.1)	1/12 (8.3)	0/11 (0.0)
1991	22/25 (88.0)	0/12 (0.0)	0/12 (0.0)
1992	12/12 (100.0)	0/12 (0.0)	0/12 (0.0)
1993	12/12 (91.7)	0/12 (0.0)	0/12 (0.0)
Total	219/273 (80.2)	4/94 (4.3)	0/105 (0.0)

1985年から1993年の8年間に234検体中43検体(18.4%)から*Yersinia enterocolitica*(以下エルシニア)が検出された。鶏肉128検体から25検体(19.5%), 豚肉48検体から8検体(16.7%), 牛肉58検体から10検体(17.2%)のエルシニアが検出された。年次別では1985年に鶏肉が46.2%の検出率であったが平均16.2%の検出率であった。豚肉は41.2%~0.0%の検出率であった。牛肉は41.2%~0.0%の検出率であった。(Table 4)

## 4) リステリアの検出状況

1992年, 1993年の検出状況を Table 5 に示した。72検体から16検体(22.2%)の*Listeria monocytogenes*(以下リステリア)を検出した。豚肉からの検出率が最も高く58.3%であった。次いで鶏肉の12.5%であった。牛肉からは検出されなかった。血清型は、鶏肉の3株が全て1/2 aであった。豚肉は1/2 bが3株(42.9%), 1/2 cが2株(28.6%) 1/2 a, 4 bがそれぞれ1株ずつであった。

## 考 察

近年, 食中毒の発生, 特にサルモネラ食中毒の増加傾向が指摘されている。サルモネラの検出状況も82年から86年まで減少を続けてきたが, 特に1989年を境にわが国

Table 4. Isolation of *Yersinia enterocolitica* from Meats

Year	No. of Positive Samples / No. of Samples (%)		
	chicken	Pork	Beef
1985	18/39 (46.2)	— —	— —
1986	— —	— —	0/10 (0.0)
1987	— —	— —	— —
1988	4/40 (10.0)	0/12 (0.0)	1/12 (8.3)
1989	— —	— —	— —
1990	— —	— —	— —
1991	0/25 (0.0)	0/12 (0.0)	0/12 (0.0)
1992	0/12 (0.0)	5/12 (41.2)	5/11 (41.2)
1993	3/12 (25.0)	3/12 (25.0)	4/12 (33.3)
Total	25/128 (19.5)	8/48 (16.7)	10/58 (17.2)

Table 5. Isolation of *Listeria monocytogenes* from Meats

Year	No. of Positive Samples / No. of Samples (%)		
	chicken	Pork	Beef
1992	0/12 (0.0)	7/12 (58.3)	0/12 (0.0)
1993	3/12 (25.5)	7/12 (58.3)	0/12 (0.0)
Total	3/24 (12.5)	14/24 (58.3)	0/24 (0.0)

Table 6. Serotypes of *Listeria monocytogenes* from Meats

Year	Number of Strains		
	chicken	Pork	Beef
1/2a	3/3 (100.0)	1/7 (14.3)	
1/2b		3/7 (42.9)	
1/2c		2/7 (28.6)	
4b		1/7 (14.3)	
Total	3/3	7/7	

における, サルモネラの食中毒事件数が黄色ブドウ球菌を抜いて2位になり, さらに1992年には, 腸炎ビブリオをぬいて1位になった<sup>2)</sup>。又, 1事件あたりの患者数も多くなり, サルモネラ食中毒が大規模化してきた。このような現象は, わが国だけではなく, 欧米諸国にも認められている。これらサルモネラ食中毒事件で原因食品が特定された事例では, 食肉, 鶏卵を使用した食品, 加工品が最も多い<sup>1)</sup>。サルモネラは, 牛, 豚など家畜や家禽をはじめとして, ミドリガメなどは虫類および鰻などの魚類の腸管内に保菌されていることが知られている。ヒトのサルモネラ症はサルモネラを保菌するこれらの動物による直接感染する場合と, 家畜や家禽などの肉あるいは鶏卵がサルモネラに汚染され, それらの食品, それらの加工食品を喫食することにより感染する場合が考えられる。食中毒統計(厚生省大臣官房統計情報部)の1991

年の食中毒発生状況によると、サルモネラ食中毒事件で原因食品が判明した事例のうち肉類、卵類それらの加工品を原因食品とする事例が半数以上占めている。これらの疫学情報から、肉類、卵類のサルモネラ汚染が現在では重要な問題であると考えられる。

今回、我々の調査では8年間に約50.0%のサルモネラ汚染が鶏肉にはみられる。豚肉、牛肉にはサルモネラの検出率が低いことは、鶏の食鳥処理施設に問題があるといわれている<sup>6)</sup>。1992年に食鳥検査制度が施行されたが、より一層の衛生管理が必要と思われる。

わが国で高頻度に分離されるサルモネラの血清型は1988年までは圧倒的多数で *S.Typhimurium* がしめていた、その他 *S.Hadar*, *S.Montevideo* がしめていたが1989年を境に *S.Enteritidis* が従来<sup>7)</sup>の5倍以上の検出数で急増し分離菌血清型の24.1%を占めた。その傾向は今日迄つづいている<sup>8)</sup>。今回、我々のブロイラーを中心とした鶏肉の調査で *S.Enteritidis* が検出されなかったことは、産卵鶏やその種鶏は *S.Enteritidis* が浸潤しているが、ブロイラーには *S.Enteritidis* の蔓延が起きてないことが示唆される。しかし、今回の調査は *S.Hadar* (20.1%), *S.Typhimurium* (12.4%) が多数検出されたが、ヒトのサルモネラの散発患者からも *S.Enteritidis* について、*S.Hadar*, *S.Typhimurium* が高頻度に検出されており、今回の調査でもこれらの血清型が高頻度に検出されたことから、食肉がサルモネラ食中毒の疫源として重要であると考えられる。特に、*S.Hadar* は食肉から1988年に高率(41.2%)に分離されているが、ヒトからの分離も88年が最も高率(11.1%)で *S.Typhimurium* に次いで2位であった<sup>2)</sup>。

カンピロバクターは散発下痢症の原因菌として重要視されその半数をしめている。今回の調査でもカンピロバクターの汚染は高く鶏肉の80.0%を占めている。豚肉、牛肉はその汚染はほとんどない。鶏肉のカピロバクターの汚染は解体時におこるといわれている。サルモネラと同様、食鳥処理施設に問題があると思われる。

エルシニアは家畜、野生動物、河川などの自然環境にも広く分布しているが今回の調査では、鶏肉、豚肉、牛肉の汚染率はほぼ同じで平均18.4%であった。都衛研の

報告<sup>9)</sup>によれば病原株は1%しか分離されていない。今回の調査では、病原性の確認には至っていないが、病原性の把握は必要であるので調査をしていきたい。

リステリアは1988年にWHOから公表された「食品媒介リステリア症」の報告の中でリステリアは広範囲の食品を介してヒトに伝播する可能性があり、その危険性の特に高い食品は乳、食肉を主原料とした加工品であると指摘している。我々は、1992年、1993年と2年間に72検体中豚肉から14検体(58.3%)、鶏肉から3検体(12.5%)を分離した。ヒトのリステリア症から分離されるリステリアの血清型は4bが60%、次いで1/2bが30%とこの2型にしめられている<sup>5)</sup>が今回の調査は4bが1株、1/2bが3株であった。

### 結 論

- 1) 1985年から1993年の8年間に市販食肉472検体より146検体(30.9%)サルモネラを検出した。鶏肉からは52.0%、豚肉からは3.0%、牛肉は1.0%であった。血清型は *S.Sofia* が最も高く、次いで *S.Hadar*, *S.Typhimurium*, *S.Infantis* などであった。
- 2) 同じくカンピロバクターは223検体(47.2%)から検出された。鶏肉からは80.2%検出された。
- 3) エルシニアは234株中48株(18.4%)検出された。鶏肉は19.5%、豚肉は16.7%、牛肉は17.2%検出された。
- 4) リステリアは72株中16株(22.2%)検出された。豚肉は58.3%、鶏肉は12.5%検出された。

### 文 献

- 1) 厚生省環境衛生局食品衛生課編：全国食中毒事件録(1986~1990)
- 2) 病原微生物検出情報：Vol. 13, Na 1 (Na143)
- 3) 病原微生物検出情報：Vol. 14, Na 1 (Na155)
- 4) 金子誠二，丸山努ら：東京都衛生研究所報：37, 136-140 (1986)
- 5) 厚生省監修：微生物検査必携 細菌・真菌検査(第3版), G21-G33
- 6) 徳丸雅一：食品と微生物, 5 (1), 59-65 (1988)

## 各種食品の黄色ブドウ球菌汚染について

森田陽子・山本恭子・中尾昌史・山中千恵子・梅迫誠一・市村國俊

Contamination of *Staphylococcus aureus* on Various Foods.Youko MORITA・Kyouko YAMAMOTO・Masafumi NAKAO・Chieko YAMANAKA・  
Seiichi UMESAKO and Kunitoshi ICHIMURA

## 緒言

黄色ブドウ球菌食中毒の発生件数は、サルモネラ、腸炎ビブリオに次いで多く<sup>1)</sup>、食品衛生上重要である。本菌は食品内で増殖する過程で毒素(エンテロトキシン)を産生し、その食品を摂取することによっておこる毒素型食中毒の原因菌の一つで、自然界に広く分布し、健常者でも鼻、咽喉、頭髮、手指および腸管内に10~30%は保菌していることから、調理人から食品への二次汚染が問題となる<sup>2)</sup>。今回我々は各種食品およびふきとりにおける黄色ブドウ球菌汚染状況を、従来からの方法<sup>3)</sup>(以下、直接法)と検出感度を100倍とした方法(以下、増菌法)によって調査、分離された黄色ブドウ球菌のコアグラゼ型、エンテロトキシン産生性およびエンテロトキシン型を調べ、食中毒分離株との比較をした。また、本菌はヒトに食中毒を起こさせるだけでなく、化膿性疾患、敗血症、髄膜炎などの原因菌としてMRSA(メチシリン耐性黄色ブドウ球菌)による院内感染が大きな問題となっている。そこで、分離された黄色ブドウ球菌のMRSAスクリーニングを行い若干の知見を得たので報告する。

## 材料および方法

## 1. 材料

1993年4月から1994年3月までの1年間に収去された、弁当材料140検体、旅館検食106検体、学校給食220検体、そうざい82検体、めん類56検体、調理パン32検体、菓子類44検体の計680検体および、まな板、ふきん、しゃもじ、手指のふきとり70検体の計750検体を検査材料とした。

## 2. 黄色ブドウ球菌の検出

## (1) 各種食品

食品をフィルター付ストマッカー袋に10g秤量、滅菌リン酸緩衝生理食塩水(PBS)90mlを加え、ストマッカーで処理して10倍希釈乳剤を作製し、試料原液とした。

## i) 直接法

試料原液0.1mlを5%卵黄加マンニット食塩培地にコンラージし、35℃で48時間培養した。典型的な卵黄反応

とマンニット分解能を示す集落がえられた検体を黄色ブドウ球菌陽性と判定した。

## ii) 増菌法

試料原液10mlを5%食塩加ブレインハートインフュージョン培地(2倍濃度)10mlに接種し、35℃で24時間増菌培養後、1白菌耳量を5%卵黄加マンニット食塩培地に塗抹し、35℃で48時間培養した。典型的な卵黄反応とマンニット分解能を示す集落がえられた検体を黄色ブドウ球菌陽性と判定した。

## (2) ふきとり

ふきとりプース1個に5%食塩加ブレインハートインフュージョン培地50mlを加え、35℃で24時間増菌培養後、1白金耳量を5%卵黄加マンニット食塩培地に塗抹し、35℃で48時間培養した。典型的な卵黄反応とマンニット分解能を示す集落がえられた検体を黄色ブドウ球菌陽性と判定した。

## 3. コアグラゼ型

分離された黄色ブドウ球菌を潮田らの方法<sup>4)</sup>により、1%ウサギ血漿加ブレインハートインフュージョン培地にてコアグラゼ産生性を調べた後、コアグラゼ型別用免疫血清(デンカ生研)を用いて型別した。

## 4. エンテロトキシン産生性およびエンテロトキシン型

分離された黄色ブドウ球菌をブレインハートインフュージョン培地(BBL)にて35℃で48時間振とう培養した培養液を10,000rpmで20分間遠心し、その上清を材料として市販キット(SET-RPLA(デンカ生研))を用いて逆受身ラテックス凝集反応(RPLA法)によりエンテロトキシン産生性およびエンテロトキシン型を調べた。

## 5. MRSAスクリーニング

分離された黄色ブドウ球菌を生理食塩水にてマックファーランドNo.0.5に調整、MRSAスクリーン寒天培地(BBL)に綿棒塗抹し、35℃で24時間培養した。発育した菌株をMRSA(メチシリン耐性黄色ブドウ球菌)、発育しなかった菌株をMSSA(メチシリン感受性黄色ブドウ球菌)と判定した。

## 結 果

### 1. 直接法と増菌法による黄色ブドウ球菌の検出状況

表1に示すように各種食品680検体中、直接法では18検体(2.6%)より、増菌法では68検体(10.0%)より黄色ブドウ球菌が検出された。検出率はすべての食品において増菌法が直接法を上回った。直接法と増菌法による検出率の差を食品別にみると、弁当材料では直接法の0.7%に対して増菌法は16.4%、同様に旅館検食は6.6%が17.0%に、調理パンは12.5%が21.9%に、菓子類は2.3%が11.4%にと、これらにおいては、上回る率が顕著であった。一方、学校給食は1.4%が4.1%に、めん類は3.6%が8.9%にと、これらにおいても明かに差がみられた。また、そうざいは1検体であるが、増菌法のみから検出された。ふきとりは70検体中20検体より検出され、いずれの食品よりも検出率は上回った。

### 2. 検出された黄色ブドウ球菌のコアグラゼ型

表2に示すように検出された黄色ブドウ球菌100株のコアグラゼ型はI型を除くII~VIII型に及んだ。中でも、VII型は最も多く56株(56.0%)と過半数を占めた。次いでIII型が15株(15.0%)、II型、III型がそれぞれ12株(12.0%)、V型が3株(3.0%)、IV型、VI型が1株(1.0%)

であった。食品別のコアグラゼ型は、弁当材料由来株はVII型が最も多く10株、次いでIII型が7株、VIII型が4株、II型が3株、V型が1株であった。旅館検食由来株はVII型が21株と大部分を占めた。調理パン由来株はVII型が7株、III型が4株であった。学校給食由来株はVII型が4株、VIII型が3株、II型が2株、IV型が1株であった。めん類由来株についてもVII型が最も多く3株、他にII、III、VIII型がそれぞれ1株であった。菓子類は傾向が異なりVIII型が4株と多く、V型が1株であった。ふきとり由来株はVII型が半数の10株、次いでII型が6株、III型が2株、V、VI型がそれぞれ1株であった。

### 3. 検出された黄色ブドウ球菌のエンテロトキシン産生性とエンテロトキシン型

表3に示すように黄色ブドウ球菌100株中57株(57.0%)がエンテロトキシンを産生した。食品別のエンテロトキシン産生性をみると、すべての食品より検出された菌株がエンテロトキシンを産生し、弁当材料由来株の産生率が36.0%であった以外はすべて50.0%以上であった。エンテロトキシン型はB型が最も多く32株(56.1%)、次いでA型が20株(35.1%)、C型、D型がそれぞれ2株(3.5%)、A+B型が1株(1.8%)であった。

表1 黄色ブドウ球菌の検出状況(直接法と増菌法による)

検体名	検体数	直接法		増菌法	
		陽性数	(検出率)	陽性数	(検出率)
弁当材料	140	1	(0.7)	23	(16.4)
旅館検食	106	7	(6.6)	18	(17.0)
学校給食	220	3	(1.4)	9	(4.1)
そうざい	82	0	(0.0)	1	(1.2)
めん類	56	2	(3.6)	5	(8.9)
調理パン	32	4	(12.5)	7	(21.9)
菓子類	44	1	(2.3)	5	(11.4)
ふきとり	70			20	(28.6)
計	750	18	(2.6)	88	(11.7)

表2 各種食品より検出された黄色ブドウ球菌のコアグラゼ型

検体名	菌株数	コアグラゼ型							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
弁当材料	25		3	7		1		10	4
旅館検食	22			1				21	
学校給食	10		2		1			4	3
そうざい	1							1	
めん類	6		1	1				3	1
調理パン	11			4				7	
菓子類	5					1			4
ふきとり	20		6	2		1	1	10	
計	100		12	15	1	3	1	56	12

表3 各種食品より検出された黄色ブドウ球菌のエンテロトキシン産生性とエンテロトキシン型

検体名	菌株数	エンテロトキシン産生性		エンテロトキシン型				
		産生株数 (産生率)		A	B	C	D	A+B
弁当材料	25	9 (36.0)		5	3			1
旅館検食	22	17 (77.3)		2	15			
学校給食	10	6 (60.0)		2	2		2	
そうざい	1	1 (100)		1				
めん類	6	3 (50.0)			1	2		
調理パン	11	8 (72.7)		5	3			
菓子類	5	3 (60.0)		3				
ふきとり	20	10 (50.0)		2	8			
計	100	57 (57.0)		20	32	2	2	1
(%)		(100)		(35.1)	(56.1)	(3.5)	(3.5)	(1.8)

表4 各種食品より検出された黄色ブドウ球菌のコアグララーゼ型とエンテロトキシン型

コアグララーゼ型	菌株数	エンテロトキシン産生性		エンテロトキシン型				
		産生株数 (産生率)		A	B	C	D	A+B
I	0	0 (0.0)						
II	12	6 (50.0)		1	2	1	2	
III	15	6 (40.0)		5	1			
IV	1	0 (0.0)						
V	3	2 (66.7)		2				
VI	1	1 (100)			1			
VII	56	35 (62.5)		9	25			1
VIII	12	7 (58.3)		3	3	1		
計	100	57 (57.0)		20	32	2	2	1

#### 4. 検出された黄色ブドウ球菌のコアグララーゼ型とエンテロトキシン型の関係

表4に示すようにコアグララーゼII, III, V, VI, VII, VIII型の菌株がエンテロトキシンを産生した。コアグララーゼ型別にみた各菌株のエンテロトキシン産生率はII型が50.0%, III型が40.0%, V型が66.7%, VI型が100%, VII型が62.5%, VIII型が58.3%であり, 40%から100%に及んだ。コアグララーゼ型とエンテロトキシン型の組み合わせでは, コアグララーゼVII型エンテロトキシンB型が最も多く25株, 次いでコアグララーゼVII型エンテロトキシンA型が9株, コアグララーゼIII型エンテロトキシンA型が5株であり, 他の組み合わせはそれぞれ3株以下であった。

#### 5. エンテロトキシン産生株のエンテロトキシン産生量

表5に示すようにA型産生株はx10が5株(23.8%), x20, x40がそれぞれ2株(9.5%), x320以上が12株(57.1%)であった。B型産生株はx160が2株(6.1%), x320以上が31株(93.9%)であった。C型産生株はx20, x320以上がそれぞれ1株であった。D型産生株はすべてx320以上であった。

表5 エンテロトキシン産生量

エンテロトキシン型	菌株数	x10	x20	x40	x80	x160	x320<
A	21	5	2	2			12
B	33					2	31
C	2		1				1
D	2						2

表6 MRSA スクリーニング

由来	菌株数	MRSA	MSSA
食品	80	0	80
ふきとり	20	0	20
計	100	0	100

#### 6. 検出された黄色ブドウ球菌のMRSAスクリーニング

表6に示すように検出された黄色ブドウ球菌は食品由来株, ふきとり由来株ともにすべてMSSAであった。

## 考 察

現行の黄色ブドウ球菌の検査は直接法によっている。その際の検出感度は100個/gであり、各種食品の黄色ブドウ球菌検出率は数%である。一方、奈良県内の黄色ブドウ球菌食中毒は現在も多発しており、防止対策が必要であると考えられる。そこで今回、直接法と増菌法（検出感度は直接法の100倍）によって、各種食品およびふきとりにおける黄色ブドウ球菌の汚染状況を調べたところ、検出率は直接法で2.6%であるのが増菌法によって11.7%と5倍近く高めることができた。特に、弁当材料からの検出率は、直接法でわずかに0.7%であるが、増菌法では16.4%と大幅に上昇、黄色ブドウ球菌食中毒の発生防止を講ずる上で有効な手段であることがわかった。奈良県における黄色ブドウ球菌食中毒の原因食品としては、おにぎり等の米飯類が多く、製造施設に対する監視指導が重要である。また、調理パン、菓子類も、摂食されるまでに長時間保存されるという食品特性から、増菌法による検査結果に基づく監視指導が有効であると考えられる。

食中毒分離株のコアグラエ型はⅡ型、Ⅶ型が多く、Ⅱ、Ⅲ、Ⅵ、Ⅶ型に偏る傾向がある<sup>1)</sup>。今回検出された黄色ブドウ球菌100株のコアグラエ型は、Ⅶ型が56%と最も多く前回の報告<sup>5)</sup>と同様の傾向を示した。さらにⅡ、Ⅲ、Ⅵ、Ⅶ型をあわせると全菌株の80%以上を占め、食中毒分離株と同様の傾向<sup>1)</sup>を示し、食品中での分布の実態が食中毒に反映されていることが判った。エンテロトキシン型はB型が56.1%と過半数を占め、その産生量は、すべてx160以上と高かった。次いで、A型は20株が産生したが、その産生量はx10~x40が約半数、残りの半数はx320以上と二峰性を示し、前回の報告<sup>5)</sup>とは傾向が異なった。産生量がx320以上であった菌株のコアグラエ型は、7型が9株、3型が2株、5型が1株で

あった。コアグラエ型とエンテロトキシン型の組み合わせでは、食中毒分離株に多くみられる<sup>1)</sup>コアグラエⅦ型エンテロトキシンA型が9株、コアグラエⅢ型エンテロトキシンA型が5株みられ、今回検出された菌株は食中毒事件との関連性が十分認められた。

また、MRSA スクリーニングでは食品由来株、ふきとり由来株ともにすべてMSSAであり、現在のところ食環境におけるMRSA汚染は認められなかったが、MRSAによる院内感染は、まだまだ社会問題となっており、継続して調査していく必要があると思われる。

## 結 論

1. 直接法と増菌法による黄色ブドウ球菌の検出状況は、直接法で2.6%、増菌法で11.7%であった。
2. 検出された黄色ブドウ球菌のコアグラエ型はⅡ~Ⅶ型に及びⅦ型が過半数を占めた。Ⅱ、Ⅲ、Ⅴ、Ⅵ、Ⅶ、Ⅷ型の菌株がエンテロトキシンを産生し、エンテロトキシン型はB型が最も多かった。エンテロトキシン産生量はエンテロトキシン型によって傾向が異なった。
3. 検出された黄色ブドウ球菌はすべてMSSAであった。

## 文 献

- 1) 厚生省生活衛生局食品保健課編：全国食中毒事件録
- 2) 小沼博隆：食品衛生，35（10），22-30（1991）
- 3) 日本食品衛生協会：食品衛生検査指針微生物編
- 4) 潮田弘ら：東京都立衛生研究所年報，26（1），1-6（1975）
- 5) 梅迫誠一ら：奈良県衛生研究所年報，24，64-67（1989）

## 第3章 調査研究報告

### 第3節 その他

# 大和川流域の戦後史 (1955-1992)

米田正博・足立 修・斎藤和夫

History of Yamato River after the Second World War (1955-1992)

Masahiro YONEDA・Osamu ADACHI and Kazuo SAITOH

## 緒 言

大和川のイメージはどうも良くない。建設省発表の河川水質ワースト5で11年連続2位、近畿では21年連続1位である。更に、1986年度環境庁発表の河川水質ワースト5では、大和川水系の寺川下流が1位、菩提川が5位となった。その後は総合的な水質汚濁対策の結果、改善傾向が見られる。

戦後の経済変化に伴う大きなうねりが全国に影響を与えた事は大和川流域においても同様である。いや、大阪近郊という地理的条件がより大きな影響として流域全体に反映してきたように思える。水質汚濁の危機的状況を脱した今日、改めて戦後の変化を見る事は将来を考える上でも意義があると思われる。

## 水系概要

大和川は奈良盆地の東南隅より流出し、流下に伴い佐保川・寺川・曾我川等の各1次支川が合流、王寺町藤井から大阪府下を流下、大阪湾に注ぐ一級河川である。

(図1)

流域面積	1,070km <sup>2</sup>	(奈良県側 715.6)
流路延長	68km	( " 43.0)

## 流域の各変化

### 1. 社会的変化

県人口及び流域24市町村計の人口・下水道処理人口の変化は図2の通りであった。<sup>1)</sup> 県人口・流域人口の各年間における増加率は以下の通りであった。

年度	県人口	増加率	流域人口	増加率
1955-65年度	6.3%		12.7%	
65-70	16.2		18.2	
70-75	15.8		20.4	
75-80	12.2		14.9	
80-85	7.9		9.5	
85-90	5.4		6.5	

1965-70, 1970-75の5年間に最も高い増加率を示したが、その後も増加傾向は継続しているものの率は減少

している。又、他流域人口(県人口-流域人口)は1955年度21.3万、1965年度19.0以降5年毎17.8, 17.2, 16.9, 16.6, 16.2と減少傾向であり、大和川流域の人口増加が結果として県人口の増加となっている。流域人口比率は1955年度72.6%が1970年度80%超過、1978年度85%超過、1992年度は88.4%と県面積約20%の地域に人口が集中する状況であり、水質汚濁の大きな要因となっている。

下水道処理は公共下水道として1965年度奈良市、1969年度橿原市で処理が開始され、又、県として1970年度からは大和川上流流域下水道事業が実施されている。流域の下水道人口比率は第1次公害防止計画策定初年度(1972) 6.2%以降、第2次(1977) 11.3%、第3次(1982) 17.4%、第4次(1987) 27.4%と着実に

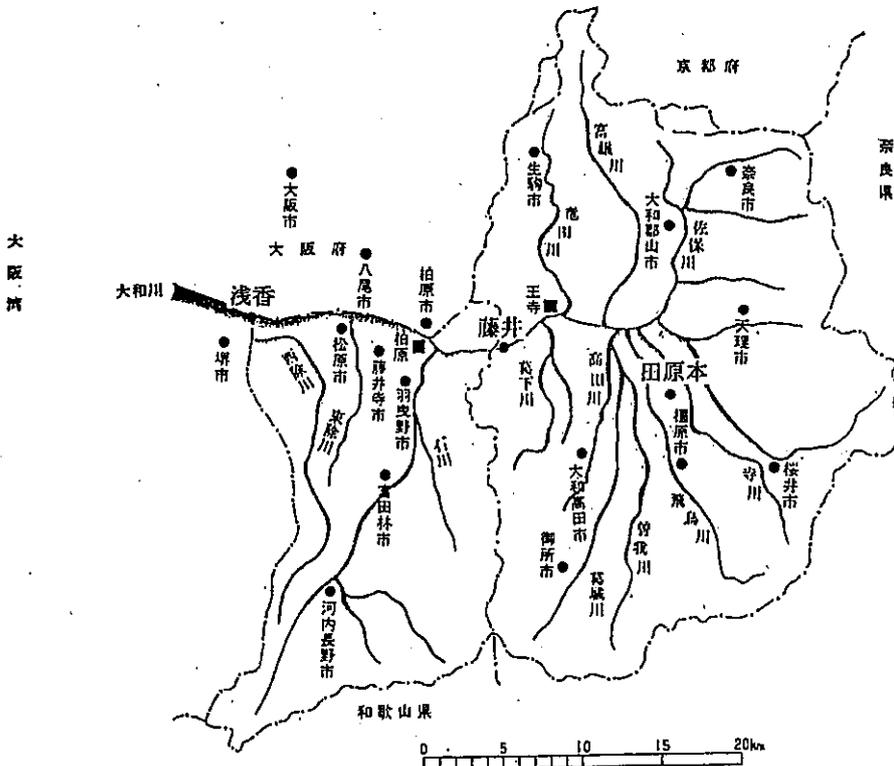


図1 大和川流域図

万人・百億円

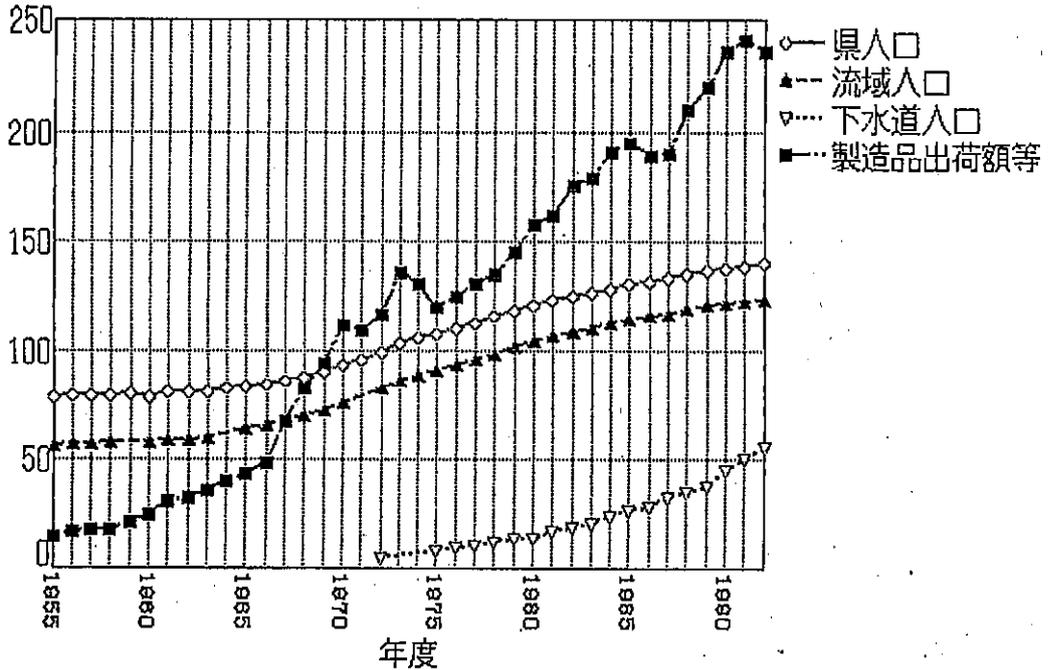


図2 大和川流域変化

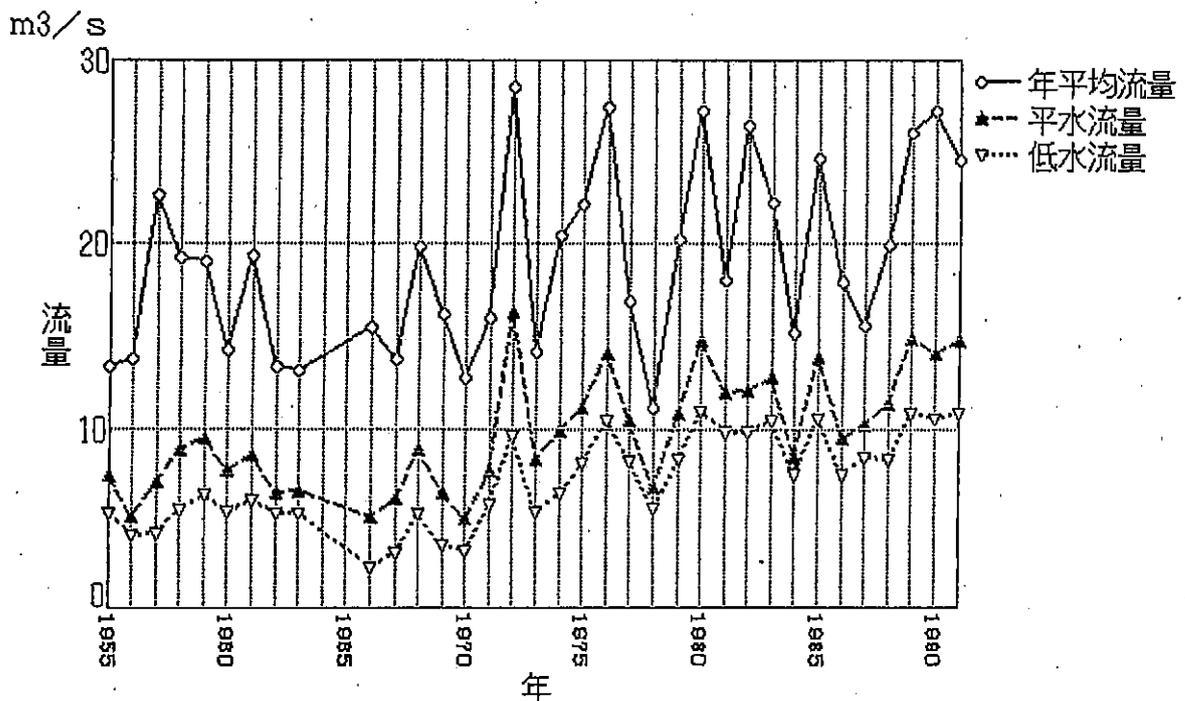


図3 王寺流量変化

増加しており第5次(1992)は44.4%となっている。(県全体 1992年度41%)しかし全国平均47%と比較するとまだ低い水準にある。

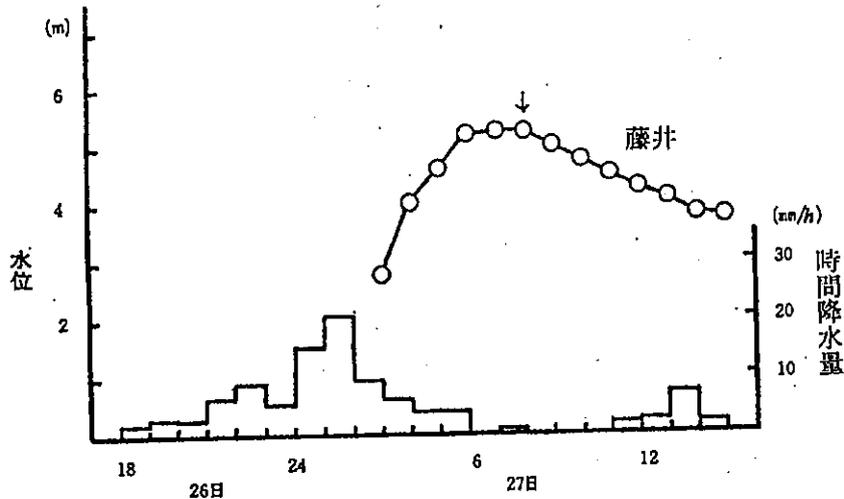
消費者物価指数を考慮しての流域24市町村計の製造品出荷額等(1990年価格)の変化は図2であった。<sup>1)</sup>1955年度から5年毎に1.74, 1.72, 2.59, 1.08, 1.31, 1.24, 1.21倍になっている。なお1992年度は1955年度の15.4倍である。1965-70年度の高度経済成長による高い増加と逆に1973-78年度及び1984-87年度の停滞期は石油ショック, 円高不況に起因する。

## 2. 流量・流出変化

建設省が実施している大和川王寺地点(王寺町久度)の流量変化は図3の通りであった。<sup>2)</sup>王寺地点は竜田川合流後の大和川で対象流域面積655.2km<sup>2</sup>(奈良県最下流部藤井715.6km<sup>2</sup>)で1954年7月から測定が実施されている。

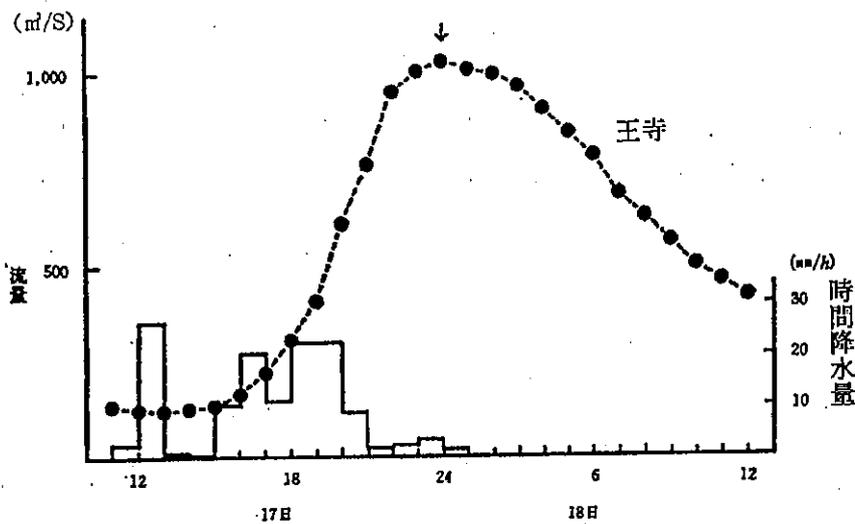
1955-91 平均 (1964,65 欠測) m<sup>3</sup>/s  
 平水流量 8.07 低水流量 7.13 年平均流量 19.03

大和川流域の平均降水量は1,300-1,400mmと全国平均



注) 降水量は奈良・王寺・岡の平均

図4 降水量と水位変化 1957. 6



注) 降水量は奈良

図5 降水量と流量変化 1965. 9

1,800mmと比較すると小雨地域であり、更に山地面積の占める割合が低く、自然的に大和川は自己流量の小さい河川である。古代以来、ため池に代表される農業用水の確保は農業の重要課題であり、そのため他水域（紀の川水域）からの導水が（最大 $9.91 \text{ m}^3/\text{s}$  年間93日）1973年から実施されている。又、人口増加に対応するための他水域からの上水道取水が（1970年 紀の川水域  $1.07 \text{ m}^3/\text{s}$ 、1974年 淀川水域  $1.6 \text{ m}^3/\text{s}$ ）実施されている。降水量による増減はあるものの、1973、4年前後で流量の差が出ている。その後、代表的な渇水年は1978年（877）・1984年（943）、豊水年は1976年（1,624）・1980年（1,550）・1989年（1,543）である。

（数値は田原本地点年降水量 単位 mm 図1参照）

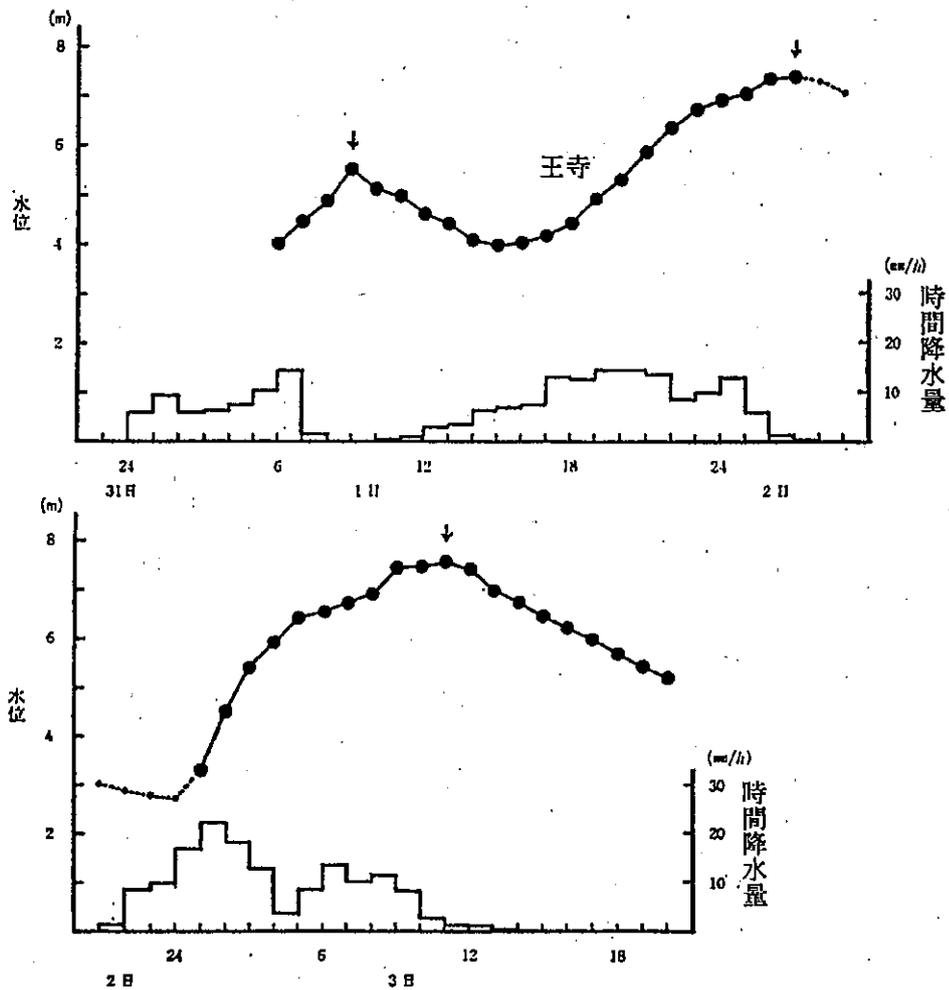
流量変化と共に流域の土地利用状況に起因する洪水時

における流出パターンの変化がある。（図4-6）<sup>3)</sup> 流域の土地利用状況が変化することによる降雨と出水の時間差「流出の遅れ」の例として1957年6月、1965年9月、1982年7、8月が示されている。なお、水位観測の王寺・藤井地点は約3km離れているが、流出の差はないと仮定、時間降水量は算術平均法による流域平均雨量としている。

最強降雨と水位ピークの時間差

1957年	6月	5-6時間
1965年	9月	4 "
1982年	7, 8月	2 "

年代が進むにつれて時間差は短くなり、結果として出水が早くなると共に引くのも早くなっている。農地・山林が減少、市街地が増加した結果、降雨は直接河川に流出するようになる。土地利用状況の変化は以下の通りである。<sup>4)</sup>



注) 降水量は奈良・田原本・当麻etc. 11地点の平均

図6 降水量と水位変化 1982. 7, 8

	市街地	水田・畑等	山林	
1969年	16%	43%	41%	1990. 4 奈良県上乗せ条例改正 施行
1981年	23	38	39	. 9 水質汚濁防止法第10回改正 (生活排水対策) 施行
1986年	24	38	38	1991. 2 生活排水対策重点地域指定 (流域2市町)

### 3. 水質規制・総合計画の歴史

- 1959. 3 旧水質2法 (水質保全法・工場排水規制法) 施行
- 1965. 11 水質保全法 水域指定
- 1966. 4 河川法 一級河川指定
- 1967. 8 公害対策基本法 公布・施行
- 1969. 10 旧奈良県公害防止条例 施行
- 1970. 9 環境基準類型指定 閣議決定
- 1971. 6 水質汚濁防止法 施行
- . 7 奈良県公害防止条例 施行
- 1972. 1 奈良県上乗せ条例 施行
- . 12 奈良県大和川流域公害防止計画 (第1次) 策定
- 1979. 6 瀬戸内海環境保全特別措置法 施行  
総量削減奈良県計画 (第1次) 策定

公共用水域の中で水質汚濁の進行している水域を指定水域として水質保全を図る水質保全法で大和川は全国で12番目の指定水域となった。その後、全公共用水域を対象としての公害対策基本法に基づく環境基準の類型指定がなされ、水質汚濁防止法に基づく県条例において大和川流域に上乗せ排水基準が適用された。

更に、総合的な水質汚濁対策として、公害対策基本法に基づく公害防止計画は1972年度に第1次計画が策定された。その後、5年毎に見直しがなされ、1992年度からは第5次計画が実施されている。又、瀬戸内海環境保全臨時措置法の恒久的な後継法としての瀬戸内海環境保全特別措置法に基づく上流県としての総量削減計画は1979年度に第1次計画が策定された。その後、5年毎に見直しがなされ、1990年度からは第3次計画が実施されている。

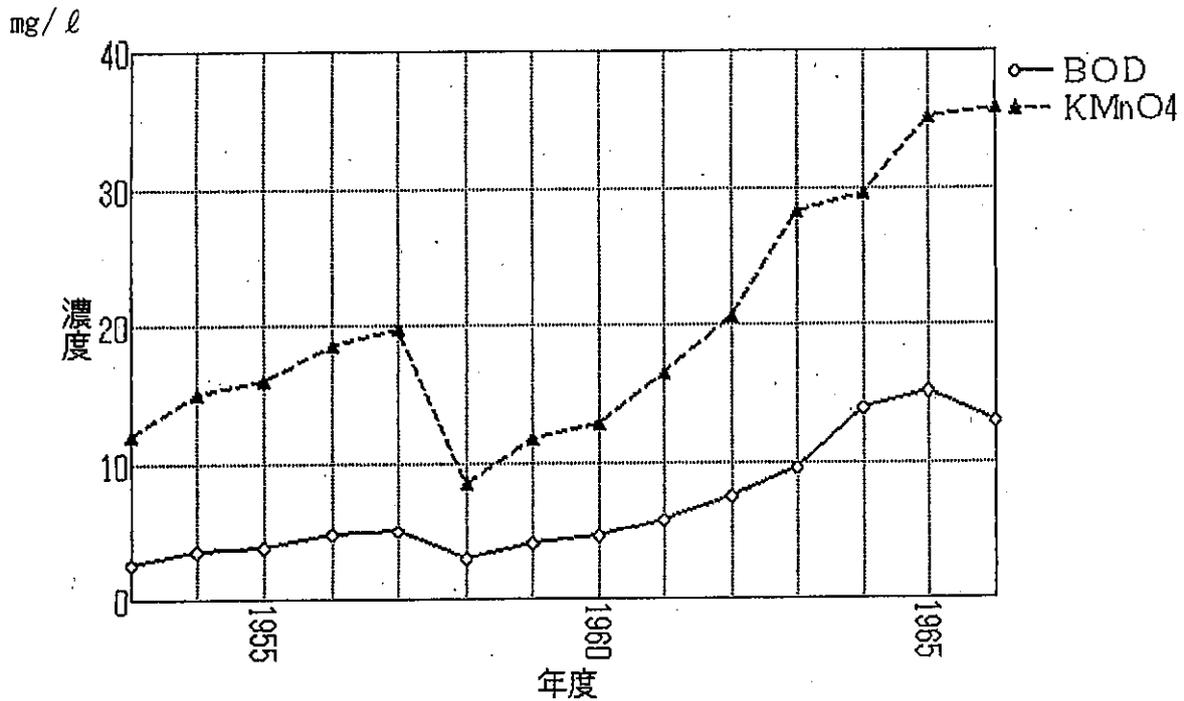


図7 堺市浅香水質変化

#### 4. 水質変化

奈良県が大和川水域の水質測定を初めて実施したのは水質保全法の水質指定がされる直前の1965年7月であった。以前のの水質測定結果としては大阪府堺市水道局で実施された大和川・浅香地点(図1)におけるBOD, KMnO<sub>4</sub>消費量各平均値の変化は図7の通りであった。<sup>5)</sup> 浅香地点は以後D類型に類型指定されるが、BODでは1960年度まではほぼC類型を満足していたが、1961年度C類型、1963年度D類型不適合となり、1964-66年度は類型外となった。KMnO<sub>4</sub>消費量についても同様な傾向が見られたが、1960年度からの高度経済成長による流域人口増加・製造業拡大の影響が明確に水質に反映する結果となっている。なお、水質悪化のため堺市は1974年度に取水を停止した。

大和川本川の環境基準類型指定は1970年9月閣議決定で上流A類型・中流C類型・下流D類型とされた。本川8地点(奈良県側4地点・大阪府側4地点)におけるBOD平均値の変化は図8の通りであった。<sup>6)</sup> 1970年20mg/l弱から1976年13.5mg/lと改善傾向であったが、1977, 78年は再び20mg/l弱と悪化した。その後、1979-88年は10-15mg/lの横ばい傾向であったが、その後は改善傾向で、1989年初めて10mg/lを下回り、1991年度は7.9mg/lである。総合的な水質汚濁対策の結果と考えられる。なお、この値は建設省が全国で実施している中で綾瀬川(埼玉・東京)に次いでワースト2位になっている。

奈良県最下流部・藤井地点(環境基準地点)におけるBOD・COD各75%値の変化は図9の通りであった。<sup>7)</sup> BOD・COD共全体として10-20mg/lの間を推移して

おり、本川8地点と比較して変動が少ない。1992年度BOD13mg/lで環境基準C類型(5mg/l以下)を大幅に超過している。なお1981年度のBOD22mg/lは測定1回欠測(11回測定中9番目の値)による。

#### 5. 治水変化

1977年6月河川審議会は従来の河道を中心とした治水計画から総合的な治水対策の中間答申を行い、奈良県においてその事が現実となったのは1982年8月大和川流域を中心とした水害(流域全体浸水面積約31km<sup>2</sup>)であった。そして、これを契機として1985年7月大和川北部河川を対象としての総合治水計画である大和川流域整備計画が策定された。<sup>8)</sup>

(単位 m<sup>3</sup>/s)

現況	治水対策	河川改修	1,400
		支川ダム等	15
	流域対策	185	
合計		氾濫	390
↓			
概ね 10年後	治水対策	河川改修	1,700
		支川ダム等	90
	流域対策	310	
合計			2,100

治水対策は大和川では1982年8月降雨を対象とし、支川では概ね10年に1回程度の降雨を対象として、河川改修と共にダム等の建設を促進、流域対策は調整池・ため池等の保水機能を保全すると共に貯留型施設・浸透型施

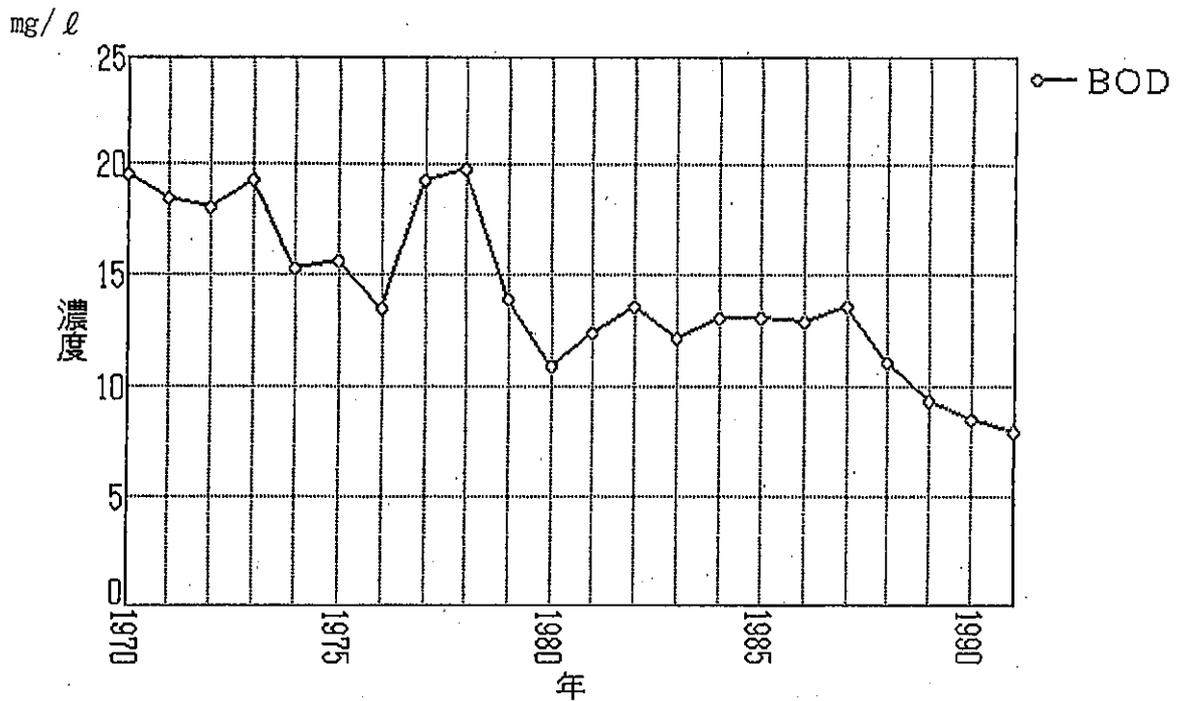


図8 大和川本川水質変化

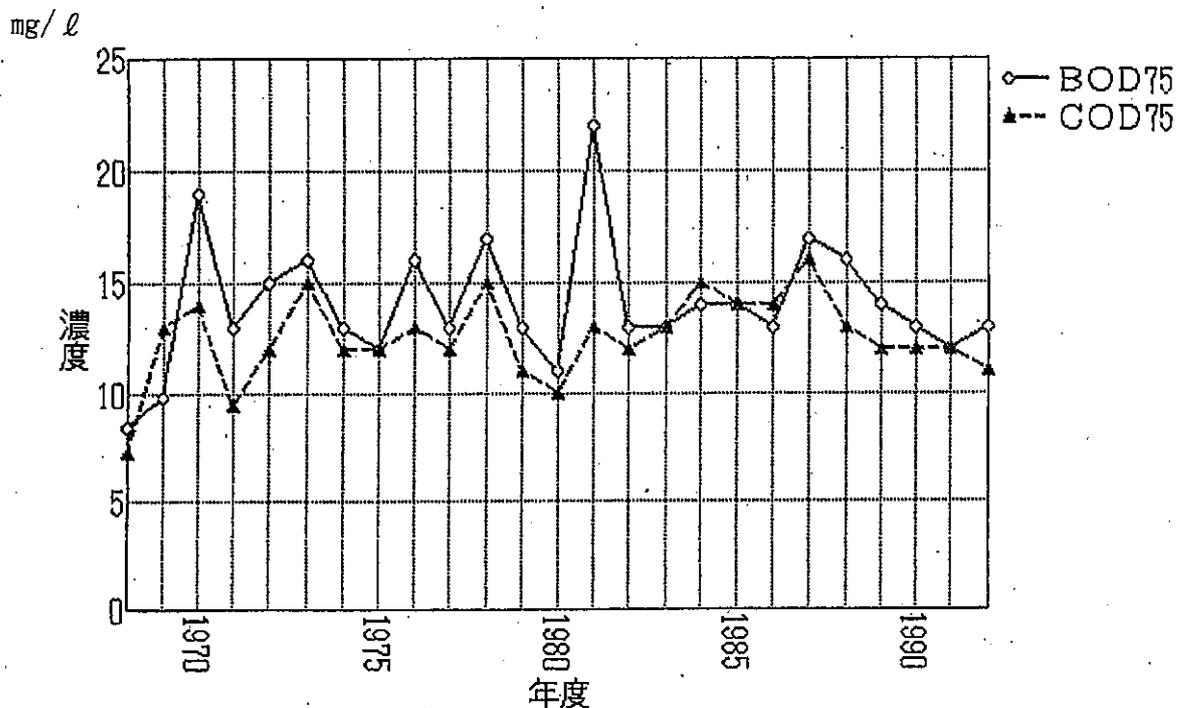


図9 藤井水質変化

設を設置，流出抑制を行う事としている。

### 6. 将来

現在県長期基本構想は1995年度人口152.7万人，製造品出荷額等33,700億円（1988年価格）（参考：1992年度139.9万人・25,761億円）を想定している。又，水質汚濁対策としての下水道処理人口65.43万人を目標としている。<sup>9)</sup>

21世紀を前にして大和川そしてその水質はどのように変化するのだろうか。興味深い動きとして建設省が河川

法の目的に従来の治水・利水に水環境の形成（親水）を追加の検討がある。これは人々を川に近づけようとする動きである。そして，1990年3月河川空間管理計画が策定され，<sup>10)</sup> 自然環境利用ゾーン・整備ゾーン・眺望活用ゾーンが設定されている。今日，生活排水対策の一つとしての普及啓発活動においては如何に人々に水（川）に対する関心を持ってもらうかが重要である。そのためには水（川）に近づく事である。そして一層の水質改善が必要ではあるが。とすると，大和川も明るい将来を想定できるのではないだろうか。

## 結 論

大和川流域は1960, 70年代の高度成長における人口増加・製造業の拡大の中で水質悪化という結果となった。又、土地利用状況の変化は降雨が直接河川に流出しやすくなった。以上の状況下で公害防止計画・総量削減計画等の総合的な水質汚濁対策の結果、水質は全体的に改善傾向にある。更に治水対策においても、河道中心から流域全体の総合的対策が行われている。

## 文 献

- 1) 奈良県：奈良県統計年鑑（1955-1992）
- 2) 建設省河川局：流量年表（1955-1991）
- 3) 地域史研究会：治水の地域史（1985）
- 4) 建設省大和川工事事務所：大和川
- 5) 大和川水質汚濁防止連絡協議会：昭和41年度以前大和川水質汚濁調査報告（1967）
- 6) 奈良県土木部河川課：奈良の河川（1991）
- 7) 奈良県：環境調査報告書（水質編）（1968-1992）
- 8) 大和川流域総合治水対策協議会：大和川・流域総合治水対策
- 9) 奈良県：奈良県長期基本構想（修正）（1992）
- 10) 建設省近畿地方建設局・大阪府・奈良県：大和川水系河川空間管理計画（1990）

## パソコン通信におけるリアルタイム会議の開催について

宇野正清・大前壽子・佐々木美智子

Hold a Real-time Meeting in Personal Computer Communication

Masakiyo UNO・Hisako OHMAE and Michiko SASAKI

### 緒言

環境庁保健調査室が全国の地方自治体環境関連機関を結んだ、パソコン通信によるネットワーク「環境情報フォーラム」が開設され、現在情報交換等の場として活用されている。

パソコン通信の代表的な機能としてリアルタイム会議がある。これは多数の参加者が同時にネットワークに入り、ディスプレイ上で表示される参加者の発言を読みながら自分の発言を入力・表示して会議を進める方法である。

この度、この機能を1地方機関が活用してもらい、特定のテーマでの会議開催の方法及び手順等について検討した結果を報告する。

### 方法

#### 1) 通信機器

パソコン：NEC PC-9801NS/R 120MHD付

モデム：NEC COMSTARZ CLUB24/5

#### 2) 使用ネット NIFTY SERVE

#### 3) 企画

##### (A) テーマ

最も重要な企画案件であり、その選択については以下の要件を満たすことが望ましい。

- ① 多くの会員の関心のある事柄
- ② フォーラムとして重要な事柄
- ③ 緊急性を要する事柄
- ④ 特に会議形式で討議されるべき事柄
- ⑤ その他

今回は以上の要因を検討した結果、平成5年度の法改正に伴う「新環境基準設定に関する諸問題」をテーマに選択した。

##### (B) 出席者の対象

これはテーマに左右される場合が多く以下の範囲が考えられる。

- ① 実務担当者
- ② 実務責任者
- ③ 組織責任者
- ④ ①②③の複数出席

##### ⑤ その他

今回はフォーラム会員の意見を聞いた結果、実務者の生の声が聞きたいという要望が多かったため、実務担当者とした。

##### (C) 時間

時間設定の要因も以下のものが考えられる。

- ① 業務時間内
- ② 業務時間外
- ③ 昼休み
- ④ その他

テーマの内容に依存する要因が大きく、特に今回のテーマは業務に密接に関することなので、業務時間内で実施する必然性は認められる。しかし丁度この時期実務担当者が年度末で多忙なため、時間調整に負担がかかるのを避け、今回は昼休息時間にした。なお会議時間はコンピューターに関する労働衛生上の作業時間や、会議の能率の面を考慮して、木曜日の12時15分から13時までの45分間で計3回とした。

またこの時点までに、フォーラムのSYSOP及びSUBOPに企画の意図を十分に説明し、了解をとる必要がある。

#### 4) 立案

##### (A) 会議の話題

テーマから個々の話題を以下のことを考慮して選択する。

- ① 全体的な話題
- ② 関心の高い話題
- ③ 緊急性の高い話題
- ④ 細部ではあるが技術上非常に重要な話題
- ⑤ その他

今回は大幅な法律改正のため多くの話題が検討された。しかし時間と回数に制限があるためかなり割愛し、特に現場の要望の高かったもの3題に絞りこんだ。そして1週に1題ずつ3回連続して実施することにした。

##### (B) 会議開催の通知及び広報

リアルタイム会議の成功にはある程度の参加者の確保が必要である。そのための各種方法を以下に要約した。

- ① 文書にて会員に通知する。

- ② 文書にて所属長に通知する。
- ③ フォーラムの掲示板に掲載する。
- ④ フォーラムの談話用会議室で紹介する。
- ⑤ 通信で全会員にメールを送る。
- ⑥ 会員専用の機関誌に広告する。
- ⑦ 個人的に勧誘する。

⑧ その他

今回は③④⑤の方法を採用した。より多くの参加者を確保するためには今後、①②の方法を実施する手段等も検討する必要がある。

表1. に今回の広報の内容をそのまま掲載した。

(C) 会議司会者の選任

表1. 会議の広報

☆☆☆新環境基準担当者リアルタイム会議のご案内☆☆☆  
(その1)

【目的】

新環境基準の施行にあたり、実務担当者のオープンな意見交換の場としたいと思っております。

と同時に、これを契機としてリアルタイム会議の要なる活性化にもつながればと思っています。

初回は簡単に、3回シリーズで以下の要項で実施したいと思っております。

【テーマ】

月 日	テ ー マ	司 会 者
1月13日 (木)	来年度の検査依頼数と体制	兵庫県 中野 武氏
1月20日 (木)	前処理システムについて (固相抽出も含む)	奈良県 宇野 正清氏
1月27日 (木)	P&Tとヘッドスペース の選択について	川崎市 鈴木 茂氏

【会議時間】

昼の12時15分から13時00分までの予定です。

【場 所】

NIFTY 環境フォーラム  
リアルタイム会議室 (I)

【お願い】

- ① この案内を見られた方は、各所の担当者の方々に声をかけて参加していただけるようお願いして下さい。
- ② 会議内容については、ばくぜんとしたものでも、細かい事項でも、未確認情報でも何でも結構です。要は担当者の生のこえで情報交換したいと思っています。
- ③ 今回の会議が盛況でしたら、次回のシリーズも検討したいと思っています。専用会議室を使うという意見も出ていますので、今後皆で検討したいと思っています。

以上です。この会議の進行、内容にご意見がございましたら世話人まで、ご一報くだされば有り難いとおもっています。

世話人 奈良県衛生研究所 宇野 正清  
TEL 0742(23)6175  
FAX 0742(27)0634  
ID HBF02621

会議の円滑な運営上、司会者を前もって選任し、簡単な打ち合わせをしておくべきである。司会者の選任には以下の要件を考慮する必要がある。

- ① その話題にたいしてある程度の知識を持っている。
- ② 広い視野を持っている。
- ③ パソコンのキー入力にある程度慣れている。
- ④ その他

今回は時間的制約もあり、立案者サイドが担当した。

#### (D) 資料の配布

会議には予め資料を配布したほうが望ましい。その配布の方法を以下に示した。

- ① 文書で予め郵送しておく。
- ② フォーラムの掲示板にアップしておく。
- ③ その他

今回は②の方法を採用した。会議時には印刷して手元に置くか、画面に分割表示させておくと便利である。

#### (E) 会議議事録

会議議事録は以下の方法でとりまとめ、都合で会議に参加出来なかった会員の便宜をはかることができる。

- ① 議事録全てをフォーラム内のデータベースとして保存する。
- ② 議事録を編集整理して、フォーラム内のデータベースとして保存する。
- ③ 話題、提案、問題点等に整理して、フォーラム内に保存する。
- ④ 要約したものを機関誌等に掲載する。
- ⑤ その他

今回は②③の形でまとめた。

### 結 果

第1回会議は兵庫県の中野武氏の司会により「来年度の検査依頼数と検査体制」について、14機関21名の参加

を得た。新環境基準や要監視項目の測定計画、機器整備の現状、予算額そして検査の外部委託等について密度の濃い討議がなされた。第2回会議は著者の司会により「固相抽出と前処理システム」について、14機関23名の参加を得た。水質試料の前処理装置、固相抽出用カートリッジの選択方法等について多くの意見交換がなされた。

第3回会議は川崎市の鈴木茂氏の司会により「PTIとヘッドスペースの選択」について、10機関16名の参加を得た。PTIとヘッドスペースの使い分けとそれぞれの問題点等が紹介され、それぞれについて多くの意見が出された。

以上多くの方々のご協力を得て「新環境基準リアルタイム会議」は成功の内に無事終了したが、一方で多くの反省点もあり以下に示した。

まず最初に、広報・宣伝が不十分であったことである。この会議終了後に開催された環境セミナーで、化学物質担当者に会議開催の周知の有無を確認したところ、150名のうち35名しか知らなかった。このことから、文書での通知が必要だったかもしれない。ついで会議内容については、議論が多かった割には結果をうまく集約できなかった。これについては話題をもう少し絞り、あらかじめより具体的な話題を明示していたほうがわかりやすかったかもしれない。また会議時間としても45分間は短すぎるといった意見も多かったが、これらを今後の反省点として、パソコン通信のリアルタイム会議のよりよい構築法を検討して、広く普及していきたい。

### 謝 辞

本ネットワークを使用させていただいた環境庁保健調査室及び当フォーラムSYSOPの国立環境研究所 功刀正行氏、SUBOPの兵庫県公害研究所 中野武氏、広島県保健環境センター 岡本拓氏に深謝いたします。

## 第3章 調査研究報告

### 第4節 他紙掲載論文の抄録

## 測定精度を考慮したイオンバランスおよび電気伝導率を用いた雨水分析の精度管理の検討

松本光弘

全国公害研究会誌, 18, 209-216 (1993)

雨水試料の測定について、測定精度を考慮したイオンバランスおよび電気伝導率（以下、E.C.と略）を用いて測定データの精度管理を検討した。つまり、雨水試料の測定した陰および陽イオンの当量濃度の和が各々AおよびCで、実測のE.C.がE<sub>0</sub>、計算値のE.C.がE<sub>c</sub>の時、イオンバランスおよびE.C.の一致性として $\Delta I = A - C$   $\Delta E = E_0 - E_c$ とすれば、測定精度を考慮したイオンバランス法およびE.C.比較法の指標として下記の不等式を提案した。

$$-\delta(\Delta I) \leq \Delta I \leq \delta(\Delta I) \quad -\delta(\Delta E) \leq \Delta E \leq \delta(\Delta E)$$

つまり、

$$-1 \leq \Delta I / (\delta(\Delta I)) \leq 1 \quad -1 \leq \Delta E / (\delta(\Delta E)) \leq 1$$

ただし、

$$\delta^2(\Delta I) = \delta^2(A) + \delta^2(C) \quad \delta^2(\Delta E) = \delta^2(E_0) + \delta^2(E_c)$$

$\delta(A)$ ,  $\delta(C)$ ,  $\delta(E_0)$ ,  $\delta(E_c)$  はA, C, E<sub>0</sub>, E<sub>c</sub>の精度

であれば、イオンバランスとE.C.の一致性が良く、それ以外ではイオンバランスとE.C.の一致性が悪く測定データの不審のため再分析を行う。

これらの指標を用いて、雨水試料100検体について雨水成分濃度の精度管理を行った結果、従来のイオンバランス法およびE.C.比較法に比べてより確かな測定データの精度管理ができた。

## 酸性雨を含めた大気環境汚染による金属板（炭素鋼板）腐食の調査（第2法） — 薄膜測定用X線回折法による金属腐食生成物の同定 —

松本光弘・佐藤幸弘（大阪府立産業技術総合研究所）

全国公害研究会誌, 19, 23-31 (1994)

これまでX線回折法により直接測定することが困難であった金属板上の腐食生成物の同定を、薄膜の化合物の結晶構造が明確に同定できる薄膜測定用X線回折装置を用いて試みた。この結果、金属板を直接試料ホルダーに装着するだけで簡単に測定でき、またモノクロメータの使用によりS/N比の良い回折パターン図を得ることができた。

この装置を用いて各々HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を含んだ3種の模擬酸性雨を用いて金属板に生成させた腐食生成物はHNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いると $\alpha$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOHが認められ、一方、HClを用いると、上記の2種の他に特徴的な $\beta$ -FeOOHとFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が認められ、実際の暴露試料について、商業・住宅地域である奈良市と清浄地域である十津川村において暴露させた金属板の腐食生成物は、夏期と冬期における全暴露と空気暴露の組成は主に $\alpha$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の4種であることが明らかになった。また、奈良市においては、 $\beta$ -FeOOHと $\gamma$ -FeOOHが多く、一方、十津川村においては主として $\gamma$ -FeOOHが多かった。

## 酸性雨調査での pH 測定における問題点

松本光弘

環境技術, 22, 576-581 (1993)

pH 測定は酸性雨研究の基本であるが、これまで pH 測定は簡単にできるものと考えられていた。しかしながら、色々な雨水試料を測定している中で、導電率の低い雨水試料の pH 測定において pH 指示値がふらつき安定しない、あるいは再現性がない状況が数多く生じる場合が多々ある。このことは雨水試料を従来の河川水試料あるいは水道水試料と同レベルの測定法で取り扱うことに起因していると考えられる。河川水あるいは水道水試料と雨水試料との違いはとりもなおさずその導電率の差にある。一般に水道水あるいは河川水の導電率は  $50 \mu\text{s/cm}$  以上であり、一方、雨水試料においてはその導電率は  $20 \mu\text{s/cm}$  以下が多く、導電率が  $10 \mu\text{s/cm}$  以下において特に指示値の安定性や再現性が悪くなる。したがって、この低導電率が pH 測定を困難にしている原因と考えられる。そこでこのような低導電率の雨水試料の pH 測定を行うのにフローセル方式の pH 測定が有効であることが明らかになった。

## 大気汚染物質および酸性雨の現状と測定・評価技術

松本光弘

塗装工学, 28, 331-340 (1993)

大気汚染物質および酸性雨の現状と測定・評価技術について総論的に解説した。大気汚染問題は従来の都市部の限定された地域的問題から、さらに国境を越えた大気汚染による地球規模的問題となってきた。地域的問題としては、硫黄酸化物 ( $\text{SO}_x$ ) や窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) による直接的な大気汚染が挙げられ、また地球規模的問題として大気汚染物質、特に  $\text{SO}_x$  や  $\text{NO}_x$  による酸性雨現象、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) などによる地球の温暖化、ならびにフロンガスによる成層圏オゾン破壊が、地球規模の環境破壊として位置づけられ、世界的に関心が寄せられている。また、酸性雨現象はその影響が欧米諸国において生態系—「特に、湖沼水の酸性化による森林の衰退」—、あるいは建造物を含む文化財に認められつつある。このような現実を踏まえて、大気汚染物質、特に  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , および酸性雨の現状と測定法および評価法について述べた。

## 農耕地土壌中のプロシミドン残留

永美大志

日本農村医学会雑誌, 42 (2), 81-85 (1993)

農薬の土壌残留は、環境中の主たる残留形態であるとともに、そこで育成された作物に汚染をもたらしてきた。今回筆者は、殺菌剤プロシミドン (商品名スミレックス) が使用され、約1年経過した農耕地の土壌残留調査を行ったところ、 $0.05 \sim 0.14 \mu\text{g/g-dry}$  の残留を認めた。3年間の継続調査の結果、調査した農耕地におけるプロシミドンの土壌中の第二半減期は約1.5年であると推定された。さらに、この農耕地において栽培された作物への移行を調査したところ、イチゴからは検出されなかったものの、野菜の可食部で  $0.005 \sim 0.017 \mu\text{g/g-raw}$  程度の移行を認めた。これらの結果から、プロシミドンが残留性の高い有機塩素系農薬の範疇に入りうる事が示唆された。現在もプロシミドンが使用されていること、食品残留も多数報告されていることも鑑み、広汎な残留調査と徹底した毒性の究明が必要と思われる。

## 奈良県下の井戸の使用状況について

溝淵脩彦・斎藤和夫・市川博

環境科学会誌, 6 (3), 267-270 (1993)

地下水の常時監視業務の開始にともない、井戸の使用状況について調査した。奈良盆地内と五條市については、1.85km×2.3km四方、その他の地域については、9.25km×11.5km四方に区分し、各区画から原則として最低1本の井戸を選定し、全体で196箇所とした。

使用目的(重複回答)では、飲料水以外の生活用水48.1%、飲料水36.3%、農業用水2.5%であった。使用状況では、毎日使用している井戸63.3%、時々使用している井戸16.3%、未使用17.9%であった。水量が多く涸れたことがない井戸84%、水質が悪く使用していない井戸1.6%であった。水位については、奈良盆地のほぼ中央に位置する大和高田市、橿原市等で平均水位が約-2.6m以上、山間部を有する桜井市、生駒市等では約-4.0m以下と低かった。一方、県南部の山間地の大部分を占める吉野郡や県南東部の宇陀郡では、水位がそれぞれ-3.1m、-2.8mであった。

## 大和川流域における酸性降下物の水質への寄与に関する研究

溝淵脩彦・松本光弘・斎藤和夫

環境科学会誌, 6 (4), 329-333 (1993)

酸性雨による環境破壊が欧州や米国で社会問題化している。日本においても酸性雨が確認されており、その影響が心配されている。酸性雨の大和川への影響を調査した。雨水測定は奈良盆地内の奈良市、天理市、桜井市、生駒市の4箇所、大和川の河川水は県内最下流の藤井地点とした。

調査期間中の雨水のpHは、4.27~4.62で流域へのH<sup>+</sup>の降下量は2.11 t/monthであった。雨水中の各イオンの寄与率は、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>について、それぞれ1.3%、1.4%、1.9%、2.5%、4.1%であり、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>については、それぞれ19.3%、13.9%、11.4%であった。

## 奈良県下の井戸水の陽イオン、陰イオン濃度

溝淵脩彦・斎藤和夫

環境科学会誌, 6 (4), 343-347 (1993)

地下水汚染が社会問題となる中で、地下水の常時監視業務が開始された。常時監視に供された地下水の主要なアニオン、カチオン濃度について調査した。

各イオンの濃度範囲は広範囲に亘っていた。Na<sup>+</sup>: 8.8~33.2mg/l, K<sup>+</sup>: 2.84~11.5mg/l, Ca<sup>2+</sup>: 13.0~34.1mg/l, Mg<sup>2+</sup>: 3.35~11.29mg/l, Cl<sup>-</sup>: 7.5~39.6mg/l, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 10.8~61.2mg/l, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 14.4~44.2mg/l, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 10.4~124.7mg/lの濃度範囲であった。

## 奈良県におけるヘルパンギーナ患者からのコクサッキーA群ウイルスの分離

谷 直人・島本 剛・井上凡己・市川啓子・中野 守・森居京美・市村國俊・西井保司・富田 晋

日本公衛誌, 40, 507-511 (1993)

奈良県の感染症サーベイランス定点において、1988年1月から1991年12月までの4年間に調査したヘルパンギーナ患者からのウイルス分離率は67.6% (138株/204件) で、そのうちコクサッキーA群ウイルス (CA) の占める割合は81.9% (113株/138件) であった。4年間で分離されたCAは7種類の異なる血清型 (2, 4, 5, 6, 8, 10, 16) に型別され、毎年3-6種類認められた。前駆的に分離された血清型は1989年の2月に分離された4型、1989年11月に分離された5, 10型および1991年2月に分離された2型であった。

CAによるヘルパンギーナの罹患年齢は、1歳にピークが、また最高体温は39°C台にピークがみられた。

地域別にみたヘルパンギーナ患者からのCAの分離状況 (1991年) は、奈良県南部および北部の定点とも2, 4型が多かったが、分離され始める月は1-2月のずれがあった。

## 奈良県感染症サーベイランス事業におけるウイルスの重複分離

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

日本公衛誌, 41, 269-272 (1994)

1988年から1992年の5年間、奈良県感染症サーベイランス事業における重複分離例 (2種類) は、1.0% (34/3,485) みられたが、材料別にみると咽頭ぬぐい液では0.8% (17/2,108)、便では1.5% (17/1,033) にみられたが、髄液では重複分離例はみられなかった。ウイルスが分離された材料における重複分離例の占める割合は、咽頭ぬぐい液では2.4% (17/706)、便では4.5% (17/378) であった。

重複分離されたウイルスの組み合わせをみると、咽頭ぬぐい液では17例中エンテロウイルス同士の組み合わせが8件と最も多かった。便では17例中エンテロウイルスとアデノウイルスの組み合わせが8件と最も多かった。

重複分離されたウイルスの季節的分布を、5-8月と10-2月2時期に分けた場合、5-8月の方が約2倍高かった。また5-8月ではエンテロウイルスとエンテロウイルス、エンテロウイルスとアデノウイルスの組み合わせのみであった。一方、10-2月では5-8月に比べてウイルスの組み合わせが7種類と多彩であった。

重複分離例の臨床診断病名数をみると、複数の診断名のものが、咽頭ぬぐい液では29.4% (5/17)、便では11.8% (2/17) であった。

## 卵殻通過によるサルモネラ汚染とその防止

梅迫誠一・小沼博隆 (国立衛生試験所) ・品川邦汎 (岩手大学)

Jpn.J.Food Microbiol., 10 (4), 195-202, 1994

鶏卵 (殻付き卵) のサルモネラ汚染防止、特に卵殻表面からの侵入による汚染について、GPセンターでの洗卵工程および農場での鶏糞汚染によるS.E.侵入性を検討した。その結果、卵のサルモネラ汚染防止対策としては、殻付き卵として正常卵を使用すること。検卵工程では破卵、汚卵を除去すること。卵の洗浄は汚卵以外実施しないこと。また、洗浄する場合には洗浄水の温度および再使用の管理を十分に行うこと。卵の保管は乾燥状態 (8°C) 以下が望ましく、湿潤状態の保管は避けること。農場では糞便汚染を防止し、汚卵は除去すること。以上のことがらが重要な衛生管理ポイントであることが判った。

## 第 4 章 研究業績等

## 研究発表

1. 西山要一(奈良大学)・成瀬正和(宮内庁正倉院事務所)・山口誠治(財・大阪文化財センター)・松本光弘・山中幸子・嵯 美穂・中村陵子・瀬尾真由美・田林香織・木村健治  
文化財保存と大気汚染(IV)－森林・校舎の大気汚染浄化効果  
平成5年5月22日(奈良市) 日本文化財科学会第10回大会
2. 山中千恵子・梅迫誠一・中尾昌史・森田陽子・山本恭子  
病原微生物検出情報による腸管性下痢症起因菌について  
平成5年6月25日(大和郡山市) 奈良県衛生関係職員協議会
3. 梅迫誠一・山中千恵子・中尾昌史・森田陽子・山本恭子  
牛腸管内容物における EHEC の分布調査  
平成5年6月25日(大和郡山市) 奈良県衛生関係職員協議会
4. 永美大志  
果実中の殺菌剤の多成分分析  
平成5年10月8日(横浜市) 第42回日本農村医学会
5. 田中 健・青木喜也・佐々木美智子  
フレイムレス原子吸光法による飲料水中砒素, 鉛, カドミウム, 錫の簡易迅速定量とそのスクリーニング法としての活用  
平成5年10月19日(熊本市) 第30回全国衛生化学技術協議会年会
6. 陰地義樹・平井佐紀子・宇野正清・佐々木美智子  
GC/MS への試料の大量注入とカートリッジカラム捕集による大気中農薬の分析  
平成5年10月19日(熊本市) 第30回全国衛生化学技術協議会年会
7. 徳田俊夫(昭和電工)・望月富士子・松本光弘・西山要一(奈良大学)  
トリェタノールアミン含浸濾紙法による大気中陰イオン成分の採取と分析  
平成5年10月28日(京都市) 第10回イオンクロマトグラフィーフォーラム
8. 中尾昌史・梅迫誠一・山中千恵子・森田陽子・山本恭子  
上水試験方法改訂による試験方法の検討  
平成5年10月29日(姫路市) 地方衛生研究所協議会近畿支部細菌部会
9. 梅迫誠一  
卵殻通過によるサルモネラ汚染とその防止  
平成5年11月11日(静岡市) 日本食品微生物学会
10. M.Matsumoto  
Precipitation Chemistry and Corrosion of Metal Plates, International Congress on Regional Environmental and Climate Changes in East Asia, pp.317-322, Nov., 30-Dec., 3, 1993, Taipei.
11. 松本光弘  
イオンクロマトグラフィーによる SO<sub>2</sub> 自動測定機(溶液導電率型)の吸収液の測定  
平成5年12月12日(千葉市) 第34回大気汚染学会, 1C1000
12. 松本光弘  
吸収液を用いた簡易測定サンプラーの試作  
平成5年12月12日(千葉市) 第34回大気汚染学会, 1D1130
13. 西山要一(奈良大学)・松本光弘  
大気汚染と文化財－木の大気汚染防除と文化財保存の効果  
平成5年12月12日(千葉市) 第34回大気汚染学会, 1D1015
14. 松本光弘  
奈良県における酸性雨の特性  
平成5年12月14日(千葉市) 第34回大気汚染学会, 3B1100
15. 渡辺竜馬(大阪府大)・東野晴行・池田有光・村野健太郎(国立環境研)・畠山史朗・松本光弘  
赤城山におけるフィールド調査と解析(2)－霧水の成分特性に関する考察－  
平成5年12月14日(千葉市) 第34回大気汚染学会, 3C1030

16. 谷 直人・市川啓子・中野 守・玉瀬喜久雄・福岡裕恭・市村國俊・西井保司・富田 晉  
奈良県におけるエンテロウイルスの分離状況（1993年）  
平成6年2月25日（大津市） 第30回近畿地区ウイルス疾患協議会研究会
17. 谷 直人・陰地義樹・土肥祥子（奈良医大）・市川啓子・中野 守・玉瀬喜久雄・福岡裕恭・市村國俊・西井保司・富田 晉  
トリコテセン系マイコトキシンによる単純ヘルペスウイルス増殖抑制効果  
平成6年2月25日（大津市） 第30回近畿地区ウイルス疾患協議会研究会

#### 所内集談会

1. 平成5年6月18日  
松本 光弘 中国における大気汚染の実態と文化財への影響について  
谷 直人 一定点におけるヘルパンギーナ患者からのコクサッキーA群ウイルス分離  
西井 保喜 家畜糞の堆肥化処理における悪臭の発生特性について  
兎本 文昭 BOD<sub>5</sub>自動システムの概要について  
北村 栄治 トリブチル錫について
2. 平成5年9月16日  
松浦 洋文 新水質基準の分析法（無機及び金属項目）  
中尾 昌史 上水試験方法改訂による試験方法の検討  
岡田 作 奈良県における食品中の放射能濃度  
今西喜久男 ランドサット衛星から見た奈良県の10年—自然環境の変化—
3. 平成5年12月17日  
梅迫 誠一 卵のサルモネラ汚染—卵殻からの侵入とその条件—  
足立 修 河川における栄養塩類（窒素・りん）の推移  
平井佐紀子 ゴルフ場排水中の農薬について  
市川 啓子 奈良保健所管内東部山間住民のHCV抗体保有状況  
植田 直隆 道路周辺における二酸化窒素分布調査について（第1報）
4. 平成6年3月18日  
本多 正俊 畜産における臭気調査について  
奥田 忠男 高周波誘導結合プラズマ発光分析法によるホウ素の測定  
岡山 明子 輸入柑橘類及びバナナ中の防ばい剤分析について  
森田 陽子 各種食品の黄色ブドウ球菌汚染について

# 奈良県衛生研究所年報投稿規定

1. 研究所年報は、奈良県衛生研究所において行った研究・調査の業績を掲載する。
2. 投稿者は、本研究所職員ならびに本所兼務職員とする。但し、共同研究者はこの制限を受けない。
3. 論文の種類と内容
  3. 1 報文  
独創性に富み、新知見を含むまとまった論文とする。
  3. 2 調査・資料  
試験検査および調査研究などで所見を加えて記録しておく必要のあるもの。
  3. 3 その他  
上記以外のもの
  3. 4 他誌掲載論文の抄録  
他誌に掲載した論文を業績して紹介する。
4. 原稿作成要領
  4. 1 原稿はジャストシステム社の“一太郎”で作成する。
  4. 2 報文、調査・資料、その他については、表題（和文、欧文）、著者名（和文、欧文）、緒言、方法（実験方法、調査方法等）、結果、考察、結論、謝辞、文献の順とする。
  4. 3 他誌掲載論文の抄録については、表題、著者名、掲載誌名、抄録の順とする。なお抄録は600字以内で書く。
  4. 4 表題、著者名、所属機関名
    - (1) 表題の欧文は、前置詞・副詞などを除いて単語の第1字目は大文字にする。
    - (2) 本研究所職員以外の著者名については、その右肩に「\*、\*\*」などの記号をつけ、それぞれの所属名をその頁の最下段に記載する。
    - (3) 著者名の欧文は、名は最初の1字のみ大文字とし、名字はすべて大文字とする。
  4. 5 要旨  
報文には、緒言の前に内容を適確に表した200字程度の要旨をつける。
  4. 6 本文
    - (1) スタイルは報文、調査・資料、その他は一行25文字、一頁48行で2段組みとし、上記以外は一行50文字、一頁48行とする。なお、提出時の大きさはA4版とする。
    - (2) 見出しおよび小見出しはゴシックとし、小見出しには「1, 2, …」を、細文見出しには「(1), (2), …」を、さらに細文した見出しには「i), ii) …」などの番号をつける。
    - (3) ゴシック体となる字の下には赤の~~~~を、学名などイタリック体となる字の下には赤の——を、JISコード、記号、外字等は赤の○をつける。
  4. 7 図・表および写真
    - (1) 図・写真では下にタイトルと説明を、表では上にタイトル、下に説明を記載する。
    - (2) 表は打ち直しするが、図はそのまま写真印刷できるようにしておく。
  4. 8 脚注および引用文献
    - (1) 脚注は「\*」を用い、欄外にイれる。
    - (2) 引用文献は1), 2), 3) …のように1画をあたえて右肩に示し、最後一括して番号順に列記する。
    - (3) 文献は、下記のように著者名、雑誌名、巻、号、頁、年号（西暦）の順に記載する。
      - 1) 佐藤恭子, 山田隆, 義平邦利, 谷村顕雄: 食衛誌, 27 (6), 619-623 (1986)
      - 2) 岡村一弘: “食品添加物の使用法”, p.231-p.235 (1967), 食品と科学社
      - 3) J.Hine, A. Dowell, J. E. Singley, Jr.: J. Am. Chem. Soc., 78, 479-483 (1956)
      - (4) 巻数はゴシックの指定を、欧文雑誌名はイタリックの指定をする。
5. 原稿の提出について
  - (1) 提出は5.25" フロッピーディスク、打ち出したもの(A4版)、図、表、各4部とする。
  - (2) 原稿は所属課長を経て、編集委員に提出する。
  - (3) 提出期限は毎年6月末日とする。なお報文、調査・資料、その他については随時受け付ける。

(4) 提出された原稿については編集委員会で検討を加える。

6. 校正

校正については、すべて著者の責任とするが、編集の都合上変更を求めることがある。

7. その他

7. 1 年報編集に関し必要な事項は、すべて編集委員会において決定する。なお編集委員会は所長、主幹及び各課1名の編集委員をもって構成する。
7. 2 編集委員の任期は2年とし、編集委員の業務は年報の発送をもって終了とする。
7. 3 編集委員は上記の業務終了後、すみやかに次期編集委員に業務の引継を行う。

編 集 委 員

丸 上 昌 男 (委員長)

西 井 保 司

青 木 喜 也

梅 迫 誠 一

本 多 正 俊

米 田 正 博

奈良県衛生研究所年報

第 28 号 平成 5 年度 (1993年)

発行年 1994年12月 1 日

編集発行人 奈良 県 衛 生 研 究 所

(〒630) 奈良市大森町57- 6

電話 0742-23-6175(代)

FAX 0742-27-0634

印刷所 明 新 印 刷 株 式 会 社

奈良市南京終町3丁目464番地

電話 0742-63-0661(代)