

---

平成16年度

# 奈良県保健環境研究センター年報

No.39

---

2004

ANNUAL REPORT OF  
NARA PREFECTURAL INSTITUTE  
FOR HYGIENE AND ENVIRONMENT

奈良県保健環境研究センター

# は　じ　め　に

今年も社会面を賑わせるニュースが数多くありました。茨城県の採卵鶏飼養農場において、弱毒タイプのH5N2亜型の高病原性鳥インフルエンザウイルスが分離されましたが、素早く国内防疫の強化が計られたことと、弱毒タイプであったことが幸いして、ヒトへの感染や昨年度のような広域な流行には至りませんでした。しかし、弱毒タイプであってもいつ強毒タイプに突然変異を起こす可能性は否定出来ず、これからも厳格な監視は必要です。

一方、環境面ではアスベスト（石綿）による健康被害が全国的にも数多く報告され、大きな社会問題を引き起こしつつあります。アスベストは耐熱、耐火効果がすぐれているため、建物の天井、床、屋根、煙突材などの材料として、又、昭和50年代半ばから鉄骨に吹き付けるなどして使用されていたようです。しかし、石綿肺や肺の中皮種を引き起こすということで、労働安全衛生法によって昭和55年に使用が禁止されました。しかし、アスベストを含有する製品の製造等に係わる規制については平成7年にアスベストのうち有害性の強い青石綿等含有製品が、平成16年にクリソタイル（白色綿）含有製品の禁止がなされたばかりです。全体的な対応の遅れがアスベストによる健康被害患者を増加し続ける可能性は高く、従業員のみならず周辺住民への被害者も発生していることより、いわゆる公害の様相を呈する可能性も考えられます。

いずれもこれらの行政検査を担当している当研究センターとしても種々の各情報に対するアンテナの感度を絶えず磨いておくことが必要であろうと思われます。

ところで、平成15年5月に食品衛生法が抜本的に改正され、残留基準値が設定されていない、動物性医薬品や残留農薬などを含む食品の流通を禁止する「ポジティブリスト制」の施行が近づいてきました。従来と比較して検査項目数が急増するばかりでなく、高度な分析技術と装置を要し、現在の予算と人員削減の動きとのことで、どのような対応を考えしていくかは頭の痛いところであります。

このような課題を抱えて、平成16年度地域保健総合推進事業「健康危機管理における地方衛生研究所の広域連携システムの構築」が行われました。そのモデル事業の中で、近畿ブロックでは残留農薬の「ポジティブリスト制」に係わる一斉分析法について検討を行い、問題点等の情報を共有化した検査連絡網の構築を行った次第です。その結果、一機関だけでは気づかなかつた種々の問題点が浮き彫りになると同時に、連携により情報を共有化することで健康危機事例には十分対応可能なシステムであることが明らかになりました。

平成16年度から検討されはじめた厚生労働省の今後の地域保健施策に反映させる予定で行われている地域保健対策検討会のなかで、地方衛生研究所は地域健康危機管理の主たる関係機関として保健所と連携して、地域住民の健康を守る観点より、地域における安全・安心の拠点としてその機能を強化していく必要がある、とされております。

以上の点を踏まえ、このような連携システムを色々な分野に全国展開することで、地方衛生研究所の役割は十分に達成できることが期待されます。

当研究センターとしても一人ひとりが十分な意識を持って、一歩一步進んでいく所存であります。

ここに平成16年度の年報をとりまとめました。ご意見、ご指導いただければ幸いであります。

2005年8月

奈良県保健環境研究センター所長

今　井　俊　介

# 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) 奈良県保健環境研究センター庁舎配置図	5
4. 備品	6
5. 予算及び決算	7
6. 企画情報関連	9
(1) 職員の出席した講習会・研修会等	9
(2) 施設見学	11
(3) 当センター職員を講師とする研修指導	11
(4) 奈良県保健環境研究センター研究発表会	11
(5) 保健・環境情報の収集提供	12
(6) 通信システムの運営	12
(7) 地域保健総合推進事業への研究協力	13
(8) 厚生労働科学研究事業への研究協力	13
(9) 奈良県感染症情報センター	13
(10) 食品関係試験検査業務にかかる信頼性確保業務	14
(11) 共同研究	14

## 第2章 試験・検査概況

大気環境担当	15
水環境担当	19
食品担当	23
ウイルス・細菌担当	29

## 第3章 調査研究報告

### 第1節 論 文

1. イオンクロマトグラフによる公共用水域の亜硝酸性窒素とアンモニア性窒素の迅速・高感度測定法の検討と窒素化合物の挙動 松本光弘・武田耕三・木本聖子・平井佐紀子・兎本文昭・仲澤喜代重	39
2. アルカリイオン化検出器付きガスクロマトグラフによる尿中ニコチンの簡易迅速定量 田中 健・米田正樹・大橋正孝・森居京美・大前壽子・芳賀敏実・素輪善典	48
3. 喫煙習慣と尿中カドミウム濃度 田中 健・米田正樹・大橋正孝・森居京美・大前壽子・素輪善典・芳賀敏実	52

## 第2節 業務調査報告

1. 大和平野地域における大気中のオゾン層破壊物質について  
北村栄治・安村浩平・岡田 作・米田勝彦 ..... 57
2. 平成16年度奈良県水道水質外部精度管理調査結果について  
中山義博・浅野勝佳・山本圭吾・松本光弘・兎本文昭・仲澤喜代重 ..... 60
3. SFE および GC/MS による農作物中の残留農薬の一斉分析法について  
植田直隆・伊吹幸代・宇野正清・素輪善典 ..... 66

## 第3節 短 報

1. 奈良県における環境放射能調査(第13報) (2004年4月～2005年3月)  
岡田 作・北村栄治・安村浩平・米田勝彦 ..... 75
  2. 農薬類68成分一斉分析の検討(GC/MS 項目)  
浅野勝佳・松本光弘・兎本文昭・仲澤喜代重 ..... 77
  3. 食品中のプロピレングリコールの分析  
大橋正孝・米田正樹・素輪善典 ..... 79
  4. LC/MS/MS による食品中の過酸化ベンゾイルの分析  
米田正樹・田中 健・大前壽子・森居京美・大橋正孝・素輪善典 ..... 81
  5. 光触媒を用いた農薬の分解について  
植田直隆・伊吹幸代・宇野正清・素輪善典 ..... 83
  6. 鶏肉中に含まれるニューキノロン系抗菌剤の分析法の検討  
伊吹幸代・植田直隆・宇野正清 ..... 85
  7. 奈良県の2004/2005シーズンにおけるインフルエンザ流行疫学  
北堀吉映・井上ゆみ子・中野 守 ..... 87
  8. 保育園における *Yersinia enterocolitica* 血清型 O8群による食中毒事例  
橋田みさを・榮井 肇・中山章文・山本安純・竹部久勝 ..... 89
  9. 食中毒関連事例における黄色ブドウ球菌の毒素遺伝子保有状況  
榮井 肇・中山章文・竹部久勝 ..... 91
- 第4節 他誌掲載論文の要旨 ..... 93
- 第5節 研究発表の抄録 ..... 97
- 奈良県保健環境研究センター年報投稿規定 ..... 102

# CONTENTS

## Articles

1. Studies on Rapid and High Sensitivity measurement Methods of Nitrite and Ammonium Nitrogen in the Public Waters by Ion Chromatography and Behavior of Nitrogen Compounds ..... Mitsuhiro MATSUMOTO · Kouzou TAKEDA · Seiko KIMOTO · Sakiko HIRAI · Fumiaki UMOTO and Kiyoshige NAKAZAWA 39
2. Simple and Rapid Determination of Nicotine Levels in Urine by Gas Chromatography with Alkali Ionization Detector ..... Takeshi TANAKA · Masaki YONEDA · Masataka OHASHI · Kyomi MORII · Hisako OHMAE · Toshimi HAGA and Yoshinori SOWA 48
3. Relationship between Habitual Cigarette Smoking and Urinary Cadmium Levels ..... Takeshi TANAKA · Masaki YONEDA · Masataka OHASHI · Kyomi MORII · Hisako OHMAE · Yoshinori SOWA and Toshimi HAGA 52

## Reports

1. Atmospheric Concentrations of Ozone Depleting Substances in Yamato Flat Land District ... Eiji KITAMURA · Kouhei YASUMURA · Tukuru OKADA and Katsuhiko KOMEDA 57
2. Summary of External Quality Control on the Analytical Measures for Tap Water in Nara Prefecture (2004) ..... Yoshihiro NAKAYAMA · Katsuyoshi ASANO · Keigo YAMAMOTO · Mitsuhiro MATSUMOTO · Fumiaki UMOTO and Kiyoshige NAKAZAWA 60
3. Simultaneous Determination of Residual Pesticides in Agricultural Products by SFE and GC/MS ..... Naotaka UEDA · Sachio IBUKI · Masakiyo UNO and Yoshinori SOWA 66

## Notes

1. Environmental Radioactivity Survey Data in Nara Prefecture (13) (Apr.2004-Mar.2005) ..... Tukuru OKADA · Eiji KITAMURA · Kouhei YASUMURA and Katsuhiko KOMEDA 75
2. Studies on Simultaneous Determination of 68 Pesticides by GC/MS ..... Katsuyoshi ASANO · Mitsuhiro MATSUMOTO · Fumiaki UMOTO and Kiyoshige NAKAZAWA 77
3. Analysis of Propylene Glycol in Foods ..... Masataka OHASHI · Masaki YONEDA and Yoshinori SOWA 79
4. Analysis of Benzoyl Peroxide in Foods using LC/MS/MS ..... Masaki YONEDA · Takeshi TANAKA · Hisako OHMAE · Kyomi MORII · Masataka OHASHI and Yoshinori SOWA 81
5. Decomposition of Pesticides by Photocatalyst ..... Naotaka UEDA · Sachio IBUKI · Masakiyo UNO and Yoshinori SOWA 83
6. Simultaneous Determination of Five Quinolone Antibacterials in Chicken by HPLC and LC/MS/MS ..... Sachio IBUKI · Naotaka UEDA and Masakiyo UNO 85
7. Epidemiology of Influenza in 2004/2005 Season of Nara Prefecture ..... Yoshiteru KITAORI · Yumiko INOUE and Mamoru NAKANO 87
8. Outbreak of Food Poisoning by *Yersinia enterocolitica* Serotype O8 in Preschool ..... Misawa HASHIDA · Takeshi SAKAI · Akifumi NAKAYAMA · Yasuzumi YAMAMOTO and Hisakatsu TAKEBE 89
9. Analysis of *Staphylococcus aureus* Enterotoxin Genes in Cases related Food Poisoning ..... Takeshi SAKAI · Akifumi NAKAYAMA and Hisakatsu TAKEBE 91

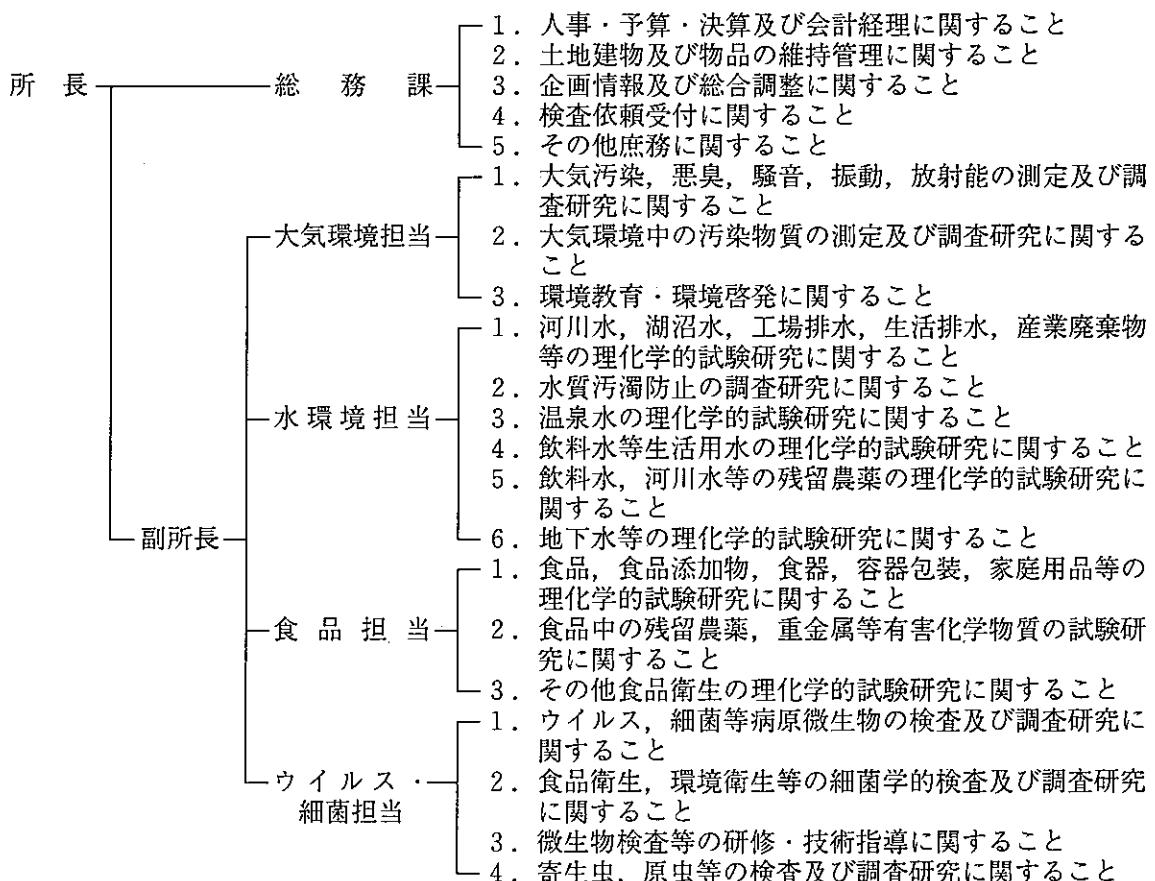
# 第1章 総 説

# 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、奈良市油阪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1,276m<sup>2</sup>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
- (10) 平成14年4月1日 奈良県行政組織規則の改正により、奈良県保健環境研究センターと名称変更し総務課と試験研究グループ（大気環境担当、水環境担当、食品担当、ウイルス・細菌担当）に編成替え

# 2. 組織

## (1) 機構と事務分掌（平成17年4月1日現在）



## (2) 職員構成

(平成17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
副所長			1					1
総務課	4	1			1			6
大気環境					6			6
水環境			2	1	10			13
食品			3		6			9
ウイルス・細菌			2		3	4	1	10
計	4	2	8	1	26	4	1	46

## (3) 人事記録

## 退職及び転出

17. 3.31	統括主任研究員	竹部久勝	退職
	副主幹	松川康夫	退職
17. 4. 1	総務課長	足立千衣子	旅券事務所へ
	総括研究員	田中健	工業技術センターへ
	総括研究員	山本安純	郡山保健所へ
	主任研究員	安村浩平	薬事研究センターへ
	主任研究員	森居京美	桜井浄水場へ
	主任研究員	中山章文	奈良病院へ
	主査	尾登順子	開発公社へ

## 転入及び昇格

17. 4. 1	総務課長	鈴木節子	工業技術センターから
	副主幹	植本寛典	流域下水道センターから
	総括研究員	吉岡浩二	昇格（主任研究員から）
	総括研究員	池田憲廣	薬事研究センターから
	主任研究員	米澤靖	奈良病院から
	主査	幡恵子	家畜保健衛生所から

## (4) 職員名簿

(平成17年4月1日現在)

課・係名	職名	氏名	課・係名	職名	氏名
総務課	所長	今井俊介	食品担当	統括主任研究員	素輪善典
	副所長	足立修	食品化学チーム	統括研究員	池廣憲
	課長	木下節子		主任研究員	大壽前田
	幹事長	大前利市		タマシ	浅野橋
庶務係	副主任幹事長	中周一子	生活化学チーム	技師	大田正樹
	副主任研究員	藤尚子		副幹事長	米宇正孝
(兼)	主任研究員	幡恵子		統括研究員	宇植正直
大気環境担当	統括主任研究員	三森芳	ウイルス・細菌担当	主任研究員	伊芳吹
環境影響チーム	副主任幹事長	井上ゆみ子	ウイルスチーム	統括主任研究員	賀堀正幸
	統括研究員	田勝彦		副主任研究員	北野敏吉
	タマシ	浦洋文		主任研究員	中上代映
有害化学チーム	統括研究員	地義樹	細菌チーム	タマシ	井守代吉
	主任研究員	陰耕三		主任技能員	奥田博
水環境担当	統括主任研究員	武治浩		統括研究員	河野子貢
	タマシ	吉岡治		主任研究員	橋井みさを
水質チーム	副主任幹事長	澤栄喜		タマシ	榮井毅
	副主任幹事長	村重代		タマシ	澤靖子
	主任研究員	澤喜文		技師	栗史典
(兼)	主任技能員	本植史			植皖
生活環境チーム	副主任幹事長	木巻寛			木耕子
	統括研究員	木上聖			木博子
	主任研究員	木本田聖			木博弘
	タマシ	木本田光			木作吾
	主任研究員	岡圭			木正吾
	タマシ	山正			木博吾
	主任研究員	山中圭			木正義
	タマシ	山中正			木佐紀子
	タマシ	山中秀			木秀則

### 3. 施 設

(1) 土 地

(平成17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17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	m <sup>2</sup> 3,003.46	昭和46年 3月24日	34年	
( 本 館 1 階 )	(986.62)			
( 本 館 2 階 )	(961.50)			
( 本 館 3 階 )	(956.70)			奈 良 県
( 本 館 4 階 )	( 98.64)	一部 (昭和50年 4月1日)	(30年)	
付属建物 (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	15年3ヶ月	

(3) 奈良県保健環境研究センター庁舎配置図

1階 平面図

1. 総務課
2. 機器分析室IX
3. 書庫
4. 男子 WC
5. 女子 WC
6. 生活環境チーム控室
7. 機器分析室 I
8. 副所長室
9. 機械室
10. 企画情報室
11. 放射能測定前処理室
12. 所長室
13. 水質チーム重金属検査室
14. 水環境担当控室
15. 薬品庫
16. 前処理室
17. 天秤室
18. 機器分析室 II
19. 生活環境チーム検査室
20. 水質チーム河川水放流水検査室
21. 洗浄室
22. パッキ室
23. 育卵室
24. 倉庫
25. 天秤室
26. 機器分析室 III
27. 駆音測定室
28. 放射能測定室
- (その他の建物)
29. 水槽
30. 焼却炉
31. 車庫
32. ボンベ置場
33. 倉庫
34. 車庫

2階 平面図

35. 機械室
36. 機器分析室IV
37. 冷蔵・冷凍室
38. 男子 WC
39. 食品検査室
40. 洗浄準備室
41. 農薬検査室 I
42. 農薬検査室 II
43. 器具庫
44. 暗室
45. 機器分析室IV
46. 機器分析室 V
47. 機器分析室 VI
48. 天秤室
49. 機械室
50. 機器分析室 VII
51. 更衣室
52. 食品担当控室
53. 大気環境担当控室
54. 大気汚染測定室 I
55. 大気汚染検査室
56. 大気汚染処理室
57. 薬品庫
58. 大気汚染測定室 II
59. 質量分析室
60. クリーンルーム
- 55
- 56
- 57
- 58
- 59
- 60
- 54
- 53
- 52
- 51
- 44
- 45
- 46
- 47
- 49
- 48
- 50
- 42
- 41
- 40
- 39
- 35
- 36
- 37
- 38
- 35
- 36
- 37
- 38
- 39

3階 平面図

61. 無菌室
62. 食品細菌検査室
63. 洗浄準備室
64. 水質細菌検査室
65. 低温室
66. 男子 WC
67. 無菌室
68. ウイルス検査室 I
69. 無菌室
70. ウイルス検査室 II
71. 保管室
72. バイオ実験室 II
73. バイオ実験室 I
74. 暗室
75. 更衣室
76. 倉庫
77. 高度安全実験室
78. 機械室
79. ウイルス・細菌担当控室
80. 病原細菌検査室
81. 低温室
82. 喫煙室
83. 倉庫
84. 女子 WC
85. 男子 WC
- 86
- 87
- 88
- 89
- 84
- 82
- 81
- 85
- 83
- 62
- 61
- 63
- 64
- 65
- 66
- 67
- 68
- 69
- 71
- 70

4階 平面図

90. 機械室
91. 小動物管理室 I
92. 処理室
93. 飼料準備室
94. 小動物管理室 II
95. 倉庫
96. 書庫

#### 4. 備品 (単価20万円以上)

品名	規格	購入年月日
薬用保冷庫	サンヨー M P R - 3 1 1 D R	H16. 6. 7
バイオメディカルフリーザー	サンヨー M D F - U - 3 3 3	H16. 6.30
P C R增幅装置	バイオラット I C Y C L E R	H16. 7.14
D N A定量用比色計	バイオラット SMARTSPEC PLUS	H16. 7.14
微量高速冷却遠心機	トミー精工 MX-100	H16. 7.21
高圧蒸気滅菌器	トミーオートクレーブ B S - 2 3 5	H16. 7.21
フリーズ超低温槽	日本フリーザー C L N - 3 5 C	H16. 7.29
マイクロウェーブ反応加速システム	C E M M A R S - 5	H16. 9.17
固相抽出システム	E Y E L A M G - 2 2 0 0	H16. 9.21
ドラフトチャンバー	ダルトン D F - 1 1 A K	H17. 3.31

## 5. 予算及び決算（平成16年度）

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	保健環境研究センター手数料	保健環境研究センター手数料	1. 食品検査 (1) 一般食品検査 (2) 食品細菌検査  2. 水質検査 (1) 飲料水検査 (2) 放流水等検査 (3) プール水検査 (4) 鉱泉水及び温泉水検査  3. 細菌検査  4. ウィルス検査 (1) H I V抗体 (2) 培養・同定  5. 寄生虫検査  6. 衛生害虫検査  7. 臨床病理検査  8. 大気検査  9. その他の試験  10. 証明書発行	12,224,600 10,349,600 1,875,000  12,542,000 4,612,800 7,337,200 247,000 345,000  926,000  4,294,000 0 4,294,000  0  0  0  300,000  0  0	7,901,500 6,312,700 1,588,800  7,416,500 617,400 5,810,300 183,800 805,000  177,080  1,615,900 0 1,615,900  0  0  0  0  300,000  0  0
計					30,286,600	17,410,980

歳 出 (平成16年度)

(単位 円)

款・項・目	予 算 額	支 出 額	残 額
(款) 総務費	22,000	14,740	7,260
(項) 総務管理費	22,000	14,740	7,260
(目) 人事管理費	22,000	14,740	7,260
(款) 健康安全費	65,647,000	64,831,429	815,571
(項) 公衆衛生費	50,256,000	49,509,210	746,790
(目) 予防費	3,309,000	3,284,719	24,281
(目) 保健環境研究センター費	46,947,000	46,224,491	722,509
(項) 生活安全衛生費	15,391,000	15,322,219	68,781
(目) 食品生活安全費	15,006,000	14,945,327	60,673
(目) 生活衛生指導費	239,000	235,620	3,380
(目) 水道施設等整備推進費	146,000	141,272	4,728
(款) 生活環境費	19,714,000	19,487,925	226,075
(項) 環境管理費	19,714,000	19,487,925	226,075
(目) 環境政策費	837,000	810,570	26,430
(目) 環境保全対策費	16,212,000	16,132,956	79,044
(目) 生活環境対策費	2,665,000	2,544,399	120,601
(款) 農林水産業費	632,000	620,404	11,596
(項) 林業費	347,000	335,404	11,596
(目) 森林病害虫防除費	347,000	335,404	11,596
(項) 水産業費	285,000	285,000	0
(目) 内水面漁業振興費	285,000	285,000	0
(款) 商工費	726,000	717,049	8,951
(項) 商工費	726,000	717,049	8,951
(目) 産業科学振興費	726,000	717,049	8,951
合 計	86,741,000	85,671,547	1,069,453

\*保健環境研究センター執行分のみ計上（人件費・大型備品・營繕費を含まず）

## 6. 企画情報関連

### (1) 職員の出席した講習会・研修会等

年・月・日	内 容	開 催 地	受講担当
16. 5.19	「JAS 法」研修会	奈良市	ウイルス・細菌
5.21~22	C型共同研究第1回研究会	つくば市	大気環境
6. 4	無機分析セミナー	豊中市	水環境
6. 7	LC/MS/MS の基礎と応用2004セミナー	吹田市	水環境、食品
6.10~11	食品安全行政講習会	東京都	食 品
6.10~11	共同利用研究会	千葉市	大気環境
6.13	第45回日本臨床ウイルス学会	豊中市	ウイルス・細菌
6.16	奈良県衛生職員協議会研修会	大和郡山市	食 品
6.17~18	第10回日本食品化学学会	豊中市	食 品
6.30	国立環境研究所シンポジウム 2004	京都 市	大気環境・水環境
7. 7~ 9	第13回環境化学討論会	静岡市	大気環境
7. 7~ 9	衛生微生物技術協議会第25回研究会	さいたま市	ウイルス・細菌、義務課
7.15	Food Safety Analysisi セミナー	豊中市	食 品
7.22	LC セミナー	大阪市	食 品
7.26	環境測定分析統一精度管理調査結果説明会	大阪市	水 環 境
7.27	環境測定分析統一精度管理ブロック会議	京都 市	水 環 境
7.25~30	課題分析研修Ⅱ（プランクトン）	所沢市	水 環 境
7.28	第65回技術交流会	大阪市	ウイルス・細菌
7.30	「これからの中食の安全と安心を確保するために」セミナー	大阪市	食品、ウイルス・細菌
8.10	大阪市立環境科学研究所創立記念講演会	大阪市	ウイルス・細菌
8.26	ウエストナイルウイルス遺伝子検出研修会	大阪市	ウイルス・細菌
9. 2	瀬戸内海水質汚濁研究公害研会議に係る企画検討会	松山市	水 環 境
9. 2~ 3	平成16年度全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部総会	四日市市	水 環 境
9. 4	第1回奈良県感染症診療フォーラム	奈良市	ウイルス・細菌
9. 7	イオンクロマトグラフ ワークステーションスクール	大阪市	水 環 境
9.10	地研近畿支部ウイルス部会研究会	和歌山市	ウイルス・細菌
9.27~29	第25回日本食品微生物学会学術総会	東京都	ウイルス・細菌
9.30~10. 1	遺伝子組換え食品の分析に係わる見学研修	大阪市	食品、ウイルス・細菌
10. 7	輸入食品講習会	大阪市	食 品
10. 8	大阪大学薬学部創立50周年事業第6回地域研究交流フォーラム	大阪市	食 品
10.13	かきの安心フォーラム	三重県	ウイルス・細菌
10.15	環境問題特別講演会	大阪市	水 環 境
11. 2	日本食品化学学会第16回科学シンポジウム	大阪市	食 品
11. 4~ 5	第31回環境保全・公害防止研究発表会	東京都	大気環境、水環境
11. 5	第31回地研近畿支部細菌部会研究会	神戸市	ウイルス・細菌
11. 9	リオン講習会	大阪市	大気環境
11.10~13	バイオセーフティ技術講習会	東京都	ウイルス・細菌
11.11	疫学情報部会意見交換、研究会	神戸市	ウイルス・細菌

年・月・日	内 容	開 催 地	受 講 課
16.11.11~12	第88回日本食品衛生学会学術講演会	広 島 市	食品、ウイルス・細菌
11.18	奈良県公衆衛生学会	橿 原 市	総務、大気、水、食品
11.18~19	第41回全国衛生科学技術協議会年会	甲 府 市	食 品
11.19	超低周波音測定評価方法講習会	大 阪 市	大 気 環 境
11.24	日本水環境学会関西支部講演会	大 阪 市	水 環 境
11.26	全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部廃棄物専門部会	岐 阜 市	水 環 境
11.29	イオンクロマトグラフ技術説明会	大 阪 市	水 環 境
12. 7	日本電子ミーティング	京 都 市	大 気 環 境
12. 9	第46回環境放射能調査研究成果発表会	東 京 都	大 気 環 境
12.10	嗅覚測定技術研修	京 都 市	大 気 環 境
12.14~15	環境ホルモン学会第7回研究発表会	名 古 屋 市	食 品
17. 1. 6~ 8	共同利用研究会	千 葉 市	大 気 環 境
1.13~14	東京都環境科学研究所研究発表会	東 京 都	大 気 環 境
1.18~22	組換えDNA技術応用食品の検査に係わる実務研修会	東 京 都	食 品
1.20~21	C型共同研究第2回研究会	京 都 市	大 気 環 境
1.21	第3回近畿地区自然毒中毒協議会研究会	神 戸 市	食品、ウイルス・細菌
1.22	放医研第6回講演会「宇宙と放射能医学」	東 京 都	大 気 環 境
1.24	平成16年度全国環境研協議会総会	東 京 都	水 環 境
1.28	第28回瀬戸内海水質汚濁研究公害研会議	松 山 市	水 環 境
2.17	第7回全国環境研協議会近畿ブロック有害化学物質部会	京 都 市	大気環境、水環境
2.17~18	公衆衛生情報研修協議会	和 光 市	ウイルス・細菌
2.20~22	希少感染症診断技術研修会	東 京 都	ウイルス・細菌
2.24~25	第19回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会	福 井 市	水 環 境
2.24	第23回全国環境研協議会近畿ブロック水質部会	神 戸 市	水 環 境
2.28~3.2	第22回環境科学セミナー	東 京 都	大気環境、水環境、食品
3. 4	残留農薬・残留動物用医薬品研修会	東 京 都	食 品
3. 5	陸水学会近畿支部第16回研究発表会	奈 良 市	水 環 境
3.17~19	第39回日本水環境学会年会	千 葉 市	水 環 境
3.18	放射能分析確認調査技術検討会	東 京 都	大 気 環 境
3.29~31	日本薬学会第125年会	東 京 都	食 品

(2) 施設見学

年・月・日	見学者	人數
16.12.17	天理看護学院（看護学生74名+引率教官2名）	76名

(3) 当センター職員を講師とする研修指導

(Ⅰ) 技術指導

年・月・日	内 容	対象者	人員	担当	担当者
17.3.1 ～3	細菌検査の手法(一般細菌、大腸菌、大腸菌群、黄色ブドウ球菌)	大徳食品(株)	1名	ウイルス・細菌	山本 橋田

(Ⅱ) その他

年・月・日	内 容	対象者	人員	担当
16.6.1 ～4	公衆衛生学実習(企画情報・感染症情報、大気環境、水環境、食品、ウイルス・細菌、健康危機管理等)	奈良県立医大生	20名	企画情報、大気環境担当、水環境担当、食品担当、ウイルス・細菌担当

(4) 奈良県保健環境研究センター研究発表会

(Ⅰ) 平成16年6月25日(金)

- 陰地 義樹 化学系および生物系粒子の大気中粒子状物質への寄与率の解明  
－第1報 サイズ分級した有機エアロゾル中の炭化水素等のGC/MS分析－  
米田 正博 大和川水系藤井地点の水質測定結果解析(1992-2001年度)  
田中 健 自然発症高血圧ラットにおける長期喫煙の薬理学的影響  
森居 京美 栄養機能食品中の水溶性ビタミン分析法の開発と使用実態調査  
北堀 吉暎 コクサッキーB群ウイルスの型特異的PCR法の開発経緯  
山本 安純 生薬による腸管出血性大腸菌O157ベロ毒素の抗毒素活性について

(Ⅱ) 平成17年2月25日(金)

- 吉岡 浩二 奈良県における光化学オキシダント濃度  
松本 光弘 イオンクロマトグラフによる公共水域の亜硝酸性窒素とアンモニア性窒素の迅速・高感度測定法の検討  
田中 健 喫煙者及び非喫煙者の尿中コチニン、ニコチン及びカドミウム濃度  
橋田 みさを 保育園における *Yersinia enterocolitica* 血清型O8群による食中毒事例  
芳賀 敏実 話題提供「ノロウイルスについて」

## (5) 保健・環境情報の収集提供

### i) 企画情報関連調査への対応

地研・地公研・関係機関からの調査照会に対応し、所内の連絡調整を行うとともに、県内外へ保健環境関連情報を提供した。

### ii) 奈良県FAXメールシステムによる県民への情報提供

平成8年より奈良県FAXメールシステムに保健環境研究センターの情報を登録し県民の利用を図っている。

### iii) 地方衛生研究所業績集等の作成

地方衛生研究所全国協議会で作成する地方衛生研究所業績集の当所分の作成を行っている。また、科学技術振興事業団の研究開発支援総合ディレクトリ(ReaD)に情報を提供している。

### iv) 検索サービス

独立行政法人 科学技術振興機構が提供するJDreamによるJST固定料金制情報サービスを利用して、所員の要望に対応した。

### v) 保健環境研究センターホームページの公開

平成13年2月1日より保健環境研究センターのホームページ(<http://www.ihe.pref.nara.jp/>)を公開し、住民への情報提供を行っている。

### vi) 地方紙への保健環境に関する記事の連載

住民に保健環境に関する情報を提供するために、前年度より引き続き地方紙(奈良新聞)に連載をおこなつた。読者が興味を持つ内容を約1000字、図表1点で一般の人にわかりやすいように執筆した。

掲 載 日	タ イ ド ル	執 筆 者
平成16年(2004) 4月19日(月)	インフルエンザウイルスの話	総務課 大前 利市
平成16年(2004) 5月17日(月)	大気中のフタル酸エステル	大気環境担当 松浦 洋文
平成16年(2004) 6月21日(月)	H A C C Pについて	ウイルス・細菌担当 山本 安純
平成16年(2004) 7月19日(月)	ノンポイント汚染について	水環境担当 松本 光弘
平成16年(2004) 8月16日(月)	化学物質の二面性	大気環境担当 米田 勝彦
平成16年(2004) 9月20日(月)	水道と鉛管	水環境担当 中山 義博
平成16年(2004) 10月18日(月)	わが国の感染症対策	ウイルス・細菌担当 井上 ゆみ子
平成16年(2004) 11月15日(月)	残留農薬について	食品担当 植田 直隆
平成16年(2004) 12月20日(月)	放射線のはなし	大気環境担当 岡田 作
平成17年(2005) 1月17日(月)	黄色ブドウ球菌とM R S Aのはなし	ウイルス・細菌担当 染井 毅
平成17年(2005) 2月21日(月)	ノロウイルスの話	ウイルス・細菌担当 芳賀 敏実
平成17年(2005) 3月21日(月)	遺伝子組み換え食品の検査って?	食品担当 大橋 正孝

## (6) 通信システムの運営

レンタルサーバのフレッツADSL接続サービスを利用したインターネットシステム(インターネット、電子メール、ホームページ)と所内LANの総合的な運用管理を行っている。

## (7) 地域保健総合推進事業への事業協力

### 「健康危機管理における地方衛生研究所の広域連携システムの構築」

衛生行政の科学的かつ技術的中核機関である地方衛生研究所の連携強化のため、全国の地方衛生研究所を地域別に分け、各地域で健康危機管理についての協議を行い、感染症、食の安全確保、テロ対策情報分析のいずれかの専門委員会を設け、専門分野での情報交換、研修等を行い、連携ネットワークの形成を試みた。さらに、広域連携システムの構築の一環として、2地域で高度検査分析実務講習を含む専門実務モデル事業を実施した。

## (8) 厚生労働科学研究事業への研究協力

### i) 新興・再興感染症研究分野

- ① 研究課題名「食品由来感染症の細菌学的疫学指標のデータベース化に関する研究」
  - ・分担研究「近畿ブロックにおけるパルスフィールドゲル電気泳動(PFGE)型別法の施設間変動について」の研究協力。
- ② 研究課題名「効果的な感染症発生動向調査のための国及び県の発生動向調査の方法論の開発に関する研究」
  - ・分担研究「感染症情報センター情報連携システムの構築(第二報)～突発する感染症事例に有効な情報連携システムの構築～」の研究。

### ii) 化学物質リスク研究分野

- ① 研究課題名「内分泌かく乱物質と大豆等既存食品の発育・癌化及び内分泌かく乱作用の比較」
  - ・分担研究「内分泌かく乱物質の分析(食品関連化学物質の体内移行)」の研究。

### iii) 健康科学総合研究分野

- ① 研究課題名「地方衛生研究所のあり方および機能強化に関する研究」
  - ・分担研究「地方衛生研究所における業務体制実態調査」の研究協力。
  - ・分担研究「保健所からみた地方衛生研究所との連携と今後の地方衛生研究所のあり方に関する調査」の研究協力。

## (9) 奈良県感染症情報センター

感染症情報センターは、県内における患者情報および病原体情報を収集・分析し、これらを速やかに関係諸機関に提供するために奈良県保健環境研究センター内に平成12年4月1日付けで設置された。準備期間を経て8月1日より保健所・県医師会・感染症情報センターの三者が協力して毎週の患者情報(週報)の解析を行っている。最終総括を感染症情報センターが行い、保健所・教育委員会・県医師会に向けて発信している(市町村へは健康増進課感染症係経由で発信)。また、保健環境研究センターウイルスチームとの連携下に病原体速報の発信を適時行っている。

(10) 食品関係試験検査業務にかかる信頼性確保業務

「奈良県食品関係試験検査業務管理要綱」に基づき食品関係試験検査業務の信頼性確保のために、当研究センターでは「内部点検」「精度管理」「外部精度管理」を実施している。

i) 内部点検

8検査項目について実施し、結果は全て「適切」でした。

ii) 精度管理

20検査項目について実施し、結果は全て「良好」でした。

iii) 外部精度管理

8調査項目について実施し、結果は6調査項目については「検査結果は良好でした」又は「正しく同定(判定)されました」でしたが、2調査項目については「Rが管理線を超えるました」でした。

Rが管理線を超えた2調査項目については、試験検査の検討を行い改善措置及び信頼性確保部門責任者へ報告を行った。

(11) 共同研究

近年、国において科学技術の水準の全国的な向上と地域産業の活性化のもとに科学・産業の積極的な振興政策を推進している。奈良県においても、平成15年3月「奈良県科学技術新興指針」が策定され、科学技術の振興及び産業の活性化を目的として各公設試験研究機関（保健環境研究センター・薬事研究センター・工業技術センター・農業技術センター・畜産技術センター・森林技術センター）と県内の諸大学や企業との連携・協力が推進施策のひとつになっている。現在、農業技術センターが中心となって実施されている環境省の温暖化対策技術開発事業に当センターと工業技術センター等が協力している。

## 第2章 試験・検査概況

# 大気環境担当

平成16年度の大気環境行政の動きをみると、浮遊粒子状物質(SPM)及び光化学オキシダント(Ox)による大気汚染防止を図るため、これらの原因物質の一つである揮発性有機化合物(VOC)を、その発生源である工場・事業所からの排出を抑制するための「大気汚染防止法の一部改正の法律案」が決定され、2年以内に施行されることとなった。Oxは横ばい状態であったが、平成10年頃より、その原因物質の一つである窒素酸化物は横ばいまたは減少しているにもかかわらず上昇傾向を示してきた。この原因物質のもう一つにVOCが関与していることが調査から明らかとなり、排出規制が行われるものとみられる。

大気環境担当の業務内容については、大気汚染防止法に基づく有害大気汚染物質のモニタリング調査でVOC、アルデヒド類、水銀及びベンゾ(a)ピレンの測定を実施しているが、平成16年度よりさらに金属類5

物質(ニッケル、ヒ素、ベリリウム、マンガン、クロム)の測定も加えた。

常時監視を補完するためのTEA法による二酸化窒素の測定、アスペストの調査、酸性雨(酸性沈着)の測定調査は例年どおり実施した。

放射能の環境・食品の測定及び騒音・振動の環境問題の調査も同様実施した。これら実施した業務内容の詳細は、以下のとおりである。

## 1 大気汚染

大気汚染物質による大気汚染の状況を把握するための測定や調査研究を実施し、汚染物質の抑制対策のために必要な情報の提供を行っている。

平成16に大気環境担当で実施した大気汚染関係の測定検体数及び項目数を表1、表2に示した。

表1 平成16年度 大気環境担当 大気汚染測定一覧表（検体数）

業務区分	測定内容		担当チーム	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
行政測定	簡易法監視	NO <sub>2</sub>	環境	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	156
	降下煤じん	pH、煤じん量	環境	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	36
	酸性雨	降水量、pH、EC	環境	5	8	15	12	8	22	4	3	5	7	6	10	105
	特定粉じん	アスペスト、気象	環境	9	0	0	9	0	0	9	15	0	9	0	0	51
	有害大気汚染物質	VOC(9)	有害	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		酸化エチレン	環境	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		アルデヒド(2)	環境	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		ベンゾ(a)ピレン	環境	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72
		金属5物質	環境	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72
		水銀	環境	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
	要監視項目	VOC(8)	有害	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12
	小計			71	65	72	78	65	79	70	75	62	73	63	67	840
依頼測定	簡易法監視	SO <sub>2</sub> 、NO <sub>2</sub>	環境	0	0	4	0	0	4	0	0	4	0	0	4	16
	浮遊粒子成分	SPM等(10)	環境	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	4
	小計			0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0	5	20
自主検査				53	49	50	71	65	48	51	65	57	54	58	49	670
合計				124	114	127	149	130	132	121	140	124	127	121	121	1,530

VOC(9)：アクリロニトリル、塩ビモノマー、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、1,3-ブタジエン、ベンゼン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン（有害大気汚染物質優先取組）

VOC(8)：トルエン、キシレンとCFC11,CFC12,CFC113,CFC114,1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素（オゾン層破壊物質）

アルデヒド(2)：ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド

金属5物質：ニッケル化合物、ヒ素及びその化合物、ベリリウム及びその化合物、マンガン及びその化合物、クロム及びその化合物

SPM等(10)：浮遊粒子状物質、鉄、マンガン、銅、亜鉛、錫、カドミウム、硝酸イオン、硫酸イオン、ベンゾ(a)ピレン

表2 平成16年度 大気環境担当 大気汚染測定一覧表（項目数）

業務区分	測定内容			担当チーム	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		
行政測定	簡易法監視	NO <sub>2</sub>	環境	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	156		
	降下煤じん(雨水)	pH, 煤じん量	環境	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72		
	酸性雨	降水量、pH、EC	環境	15	24	45	36	24	66	12	9	15	21	18	30	315			
	特定粉じん	アスベスト、気象	環境	9	0	0	9	0	0	9	45	0	9	0	0	0	81		
	VOC (9)	有害	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	756			
	酸化エチレン	環境	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84			
	アルデヒド(2)	環境	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	168			
	ベンゾ( <i>a</i> )ピレン	環境	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72			
	金属5物質	環境	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	360			
	水銀	環境	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84			
依頼測定	要監視項目	VOC (8)	有害	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	96			
	小計			178	178	199	199	178	220	175	208	169	184	172	184	2,244			
依頼測定	簡易法監視	SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>	環境	0	0	8	0	0	8	0	0	8	0	0	8	32			
	浮遊粒子成分	SPM 等(10)	環境	0	0	10	0	0	10	0	0	10	0	0	10	40			
	小計			0	0	18	0	0	18	0	0	18	0	0	18	72			
自 主 檜 査				305	293	302	484	418	284	287	418	374	295	374	293	4,127			
合 計				483	471	519	683	596	522	462	626	561	479	546	495	6,443			

### 1) 特定粉じん(アスベスト)の測定調査

大気中の特定粉じんの環境測定を、住宅地域(天理市), 商業地域(大和高田市), 工業地域(大和郡山市)の3地点について、季節毎に行った(36検体).

また、発生源について、1事業所(三宅町)の敷地境界の5地点を測定調査した(15検体).

結果は、すべて規制基準10 f/L 以下であった.

測定法は、環境省の方法のPCM法で行った.

### 2) 大気汚染状況の調査(簡易法による二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)等の測定)

大気汚染の常時監視を補完するための調査で、トリエタノールアミン円筒ろ紙法(TEA法)により、一般環境3地点と沿道10地点、計13地点について、大気中のNO<sub>2</sub>の測定を月毎に行った(156検体).

また同時に、陰イオン(Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)も測定した.

### 3) 大気汚染状況の調査(降下煤塵)の測定

奈良市、香芝市、山添村の計3地点について、簡易デポジットゲージ法により降下煤じん総量と降水のpH, ECの測定を月毎に行った(36検体).

### 4) 有害大気汚染物質調査

#### (1) 優先取組物質【VOC】の測定

テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ベンゼン等、計9物質を、一般環境(天理市), 沿道(橿原市), 発生源周辺(大和郡山市)の3地点について、キャニスター採取、GC/MS法分析で毎月測定を行った(84検体).

また、酸化エチレンを一般環境(天理市), 沿道(橿原市)の2地点について、捕集管採取、GC/MS法分析で毎月測定した(84検体).

#### (2) 優先取組物質【アルデヒド類】の測定

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの2物質を一般環境(天理市), 沿道(橿原市)の2地点について、捕集管採取、HPLC法分析で毎月測定した(84検体).

#### (3) 優先取組物質【水銀】の測定

一般環境(天理市), 発生源周辺(大和郡山市)の2地点について、捕集管捕集法(アマルガム捕集管使用)採取、ダブルアマルガム方式水銀測定装置で大気中の水銀を毎月測定した(84検体).

#### (4) 優先取組物質【金属5物質】の測定

一般環境(天理市), 発生源周辺(大和郡山市)の2地点について、ハイボリウムエアサンプラーで採取、マイクロウェイブ加圧容器法で分解後、ニッケル、ベリリウム、クロムは電気加熱原子吸光法で、マンガンは

フレーム原子吸光法で、ヒ素は水素化物発生原子吸光法で、それぞれ毎月測定した(72検体)。

#### (5) 優先取組物質【ベンゾ(a)ピレン】の測定

ベンゾ(a)ピレンを一般環境(天理市), 沿道(樋原市)の2地点について、ハイポリウムエアサンプラーで採取、ソックスレー抽出、HPLC法分析で毎月測定した(72検体)。

#### 5) 要監視項目の測定

一般環境(天理市)1地点について、トルエン、キレン類及びオゾン層破壊物質(四塩化炭素, 1,1,1-トリクロロエタン, フロン11, フロン12, フロン113, フロン114)の計8項目をキャニスター採取、GC/MS法分析で毎月測定した(12検体)。

#### 6) 酸性雨調査

(1) 一般環境調査：奈良市(当所屋上)1地点について、週単位で、降雨時自動開放型採取装置で雨水を採取し、降水量、pH、導電率、イオン成分濃度の測定を実施した(35検体)。

(2) バックグラウンド局調査：大台ヶ原(上北山村小桜)において、雨水自動測定装置を用いて降雨毎の雨水について、降雨量、pH及び導電率の通年調査を行った。また、月単位の雨水について、pH、導電率、イオン成分濃度の測定を行った(9検体)。

(3) 全国環境研協議会の支部共同研究等：乾性沈着の実体を調べるために、4段ろ紙法によるアクティブサンプラー採取により週毎に採取し、そのイオン成分の

測定調査を実施した(204件体)。また、パッシブサンプラーによる採取法で毎月に、Cl<sup>-</sup>, NO<sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等イオン成分測定を実施した(36検体)。

#### 7) 委託調査

環境省よりの委託事業として、一般環境(天理局)で、POPs(残留性有機汚染物質)測定試料としてハイポリウムサンプラー及びローポリウムサンプラーにより各々サンプリングを行った。

#### 8) 依頼測定

大気中の二酸化硫黄、二酸化窒素及び浮遊粒子状物質とその成分(鉄、マンガン、銅、亜鉛、鉛、カドミウム、硝酸イオン、硫酸イオン、ベンゾ(a)ピレン)を市町村からの依頼で検査した。

## 2 放射能

文部科学省委託事業として、平成元年度から測定を実施している。降水、降下物、空間放射線量率等については年間を通じて測定し、土壤、食品等については年2回程度、放射性核種の測定を実施した。平成16年度の実施状況を、表3、表4に示した。

## 3 騒音・振動

環境省委託事業として「平成16年度低周波音測定調査」を受託し、エアコン室内機 試料用冷蔵庫、ドライフルーファンのそれぞれについて運転時、停止時の測定を行った(3検体、7項目)。

表3 平成16年度 大気環境担当 放射能測定一覧表 (検体数)

業務区分	測定内容	担当チーム	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
行政測定	環境放射能	有害	42	42	43	40	42	44	44	36	38	38	36	43	488
	食品放射能	有害	0	2	1	0	1	0	0	2	2	0	0	0	8
	精度管理(その他)	有害	0	1	1	5	0	0	0	0	0	0	0	0	7
合 計			42	45	45	45	43	44	44	38	40	38	36	43	503

表4 平成16年度 大気環境担当 放射能測定一覧表 (項目数)

業務区分	測定内容	担当チーム	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
行政測定	環境放射能	有害	44	44	46	44	44	46	46	38	40	40	38	45	515
	食品放射能	有害	0	6	2	0	3	0	0	5	6	0	0	0	22
	精度管理(その他)	有害	0	3	52	0	0	0	0	0	0	0	0	0	55
合 計			44	53	100	44	47	46	46	43	46	40	38	45	592

## 4 環境教育・啓発

### わたしの環境観察事業

自動車排出ガスによる大気汚染等を自分たち自身の問題として、身の回りの環境をみつめることにより、子供たちの意識の高揚を図ることを目的として環境政策課を中心に平成8年度から実施している。主に小・中学生を対象とする10団体(参加者合計448人)で、市販のフィルターパッチ(パッシブサンプラー)を用いて沿道の NO<sub>2</sub>の測定を合計500件実施した。

# 水 環 境 担 当

当担当では、水質汚濁防止法に基づく公共用水域の水質常時監視、排水基準監視、地下水の水質常時監視に関する水質検査、廃棄物処理法に基づく一般廃棄物・産業廃棄物関係の水質検査、県行政機関依頼の緊急的な水質検査、及び保健環境研究センター手数料条例に基づく各種の水質検査を実施した。平成16年度に実施した業務の概要は次の通りであり、実施した検査の検体数及び項目数を表1及び表2に示した。

## 1. 行政検査

### 1) 公用用水域の水質監視

公用用水域の水質汚濁状況を常時監視するために、「平成16年度公用用水域及び地下水の水質測定計画」に基づいて大和川、紀の川、淀川、新宮川水系の92地点の検査を実施した。検査項目は、生活環境項目としてBOD等10項目、健康項目としてカドミウム等26項目、特殊項目としてクロム等5項目、その他項目として塩

表1 平成16年度水環境担当検査一覧表（検体数）

区分		月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合計
河川水等	行政検査	公用用水域	51	48	57	51	47	57	51	48	56	51	48	57	622
		行政河川	7	28	15	39	3	7	15	4	12	12	2	5	149
		小計	58	76	72	90	50	64	66	52	68	63	50	62	771
	依頼検査	依頼河川	14	15	20	22	16	6	21	25	7	6	40	5	197
	自主検査	調査	16	26	16	20	29	16	16	25	12	16	26	12	230
	小計		88	117	108	132	95	86	103	102	87	85	116	79	1,198
排出水等	行政検査	立入	18	18	22	23	18	22	24	18	16	16	15	11	221
		行政放流水	2	1	6	5	1	1	2	0	6	4	2	2	32
		小計	20	19	28	28	19	23	26	18	22	20	17	13	253
	依頼検査	放流水	2	11	1	13	0	13	6	12	1	11	5	10	85
	自主検査	センター排水	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	24
	自主検査	調査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	小計		24	32	31	43	21	38	34	32	25	33	24	25	362
地下水	行政検査	定期調査	2	0	12	17	12	14	20	2	4	4	1	0	88
		行政地下水	4	1	7	15	0	0	5	18	11	17	1	0	79
		再調査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	2
	小計		6	1	19	32	12	14	25	20	15	23	2	0	169
底質等	行政検査		0	15	0	1	0	0	7	0	15	2	0	0	40
	自主検査		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	小計		0	15	0	1	0	0	7	0	15	2	0	0	40
飲料水等	行政検査		0	0	5	0	6	0	1	0	5	0	6	0	23
	依頼検査		2	1	6	3	7	6	1	0	0	1	0	6	33
	小計		2	1	11	3	13	6	2	0	5	1	6	6	56
ゴルフ場排水	行政検査		0	25	0	0	10	15	0	0	0	0	0	0	50
	依頼検査		0	0	0	5	0	0	0	5	0	0	0	0	10
	小計		0	25	0	5	10	15	0	5	0	0	0	0	60
温泉水	依頼検査		0	0	0	0	0	3	1	0	1	0	1	1	7
合 計			120	191	169	216	151	162	172	159	148	144	149	111	1,892

表2 平成16年度水環境担当検査一覧表（項目数）

区分		月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合計
河川水等	行政検査	公共用水域	729	1,376	865	740	1,193	1,205	761	835	924	1,425	832	794	11,679
		行政河川	27	62	91	117	21	95	224	22	155	118	10	58	1,000
		小計	756	1,438	956	857	1,214	1,300	985	857	1,079	1,543	842	852	12,679
	依頼検査	依頼河川	50	121	147	122	119	59	115	173	77	26	222	25	1,256
	自主検査	調査	32	52	60	68	86	60	32	50	24	32	52	24	572
	小計		838	1,611	1,163	1,047	1,419	1,419	1,132	1,080	1,180	1,601	1,116	901	14,507
排出水等	行政検査	立入	133	113	140	148	109	127	138	116	96	98	108	66	1,392
		行政放流水	16	4	66	37	4	12	24	0	64	49	8	8	292
		小計	149	117	206	185	113	139	162	116	160	147	116	74	1,684
	依頼検査	放流水	18	67	4	84	0	92	40	79	4	66	36	60	550
	自主検査	センター排水	42	20	42	20	42	20	42	20	42	20	42	20	372
	自主検査	調査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	小計		209	204	252	289	155	251	244	215	206	233	194	154	2,606
地下水	行政検査	定期調査	18	0	459	661	531	582	867	18	36	12	9	0	3,193
		行政地下水	36	20	63	42	0	0	130	162	97	29	9	0	588
		再調査	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2
	小計		54	20	522	703	531	582	997	180	133	43	18	0	3,783
底質等	行政検査		0	251	0	13	0	0	66	0	240	15	0	0	585
	自主検査		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	小計		0	251	0	13	0	0	66	0	240	15	0	0	585
飲料水等	行政検査		0	0	30	0	36	0	2	0	64	0	36	0	168
	依頼検査		11	13	15	11	25	31	1	0	0	1	0	6	114
	小計		11	13	45	11	61	31	3	0	64	1	36	6	282
ゴルフ場排水	行政検査		0	875	0	0	350	525	0	0	0	0	0	0	1,750
	依頼検査		0	0	0	45	0	0	0	44	0	0	0	0	89
	小計		0	875	0	45	350	525	0	44	0	0	0	0	1,839
温泉水	依頼検査		0	0	0	0	0	123	41	0	41	0	41	41	287
合計			1,112	2,974	1,982	2,108	2,516	2,931	2,483	1,519	1,864	1,893	1,405	1,102	23,889

素イオン等15項目、要監視項目としてクロロホルム等23項目の計79項目であった(622検体、11,679項目)。水系別の検体数及び項目数を表3に示した。

### 2) 遊泳用河川の水質調査

水浴に供される公共用水域の水質を調査するために、県内8ヶ所で採水した河川水についてpH、CODの検査を実施した(58検体、116項目)。

### 3) 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排水及びその周辺河川水について検査を実施した(41検体、458項目)。

### 4) 工場・事業場等立入調査

水質汚濁防止法、県生活環境保全条例等により排水基準が適用される工場・事業場、有害物質を排出するおそれのある工場・事業場及び排出量50m<sup>3</sup>/日未満の小規模事業場の排水等について検査を実施した。また、瀬戸内海環境保全に係る「栄養塩類削減指導指針」に基づいて、栄養塩類の排出実態を把握するため、工場・事業場の排水についてりん及び窒素の検査を実施した(221検体、1,392項目)。

### 5) 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16

表3 平成16年度水系別水質検査検体数および項目数

月		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合計
区分	検体数	35	16	16	35	16	16	35	16	15	35	16	16	267
	項目数	553	176	226	561	176	186	545	176	175	1,249	176	186	4,385
紀の川	検体数	3	4	14	3	4	14	3	4	14	3	4	14	84
	項目数	33	60	212	36	104	224	33	60	341	33	61	209	1,406
淀川	検体数	13	15	27	13	15	27	13	15	27	13	15	27	220
	項目数	143	864	427	143	310	795	183	323	408	143	310	399	4,448
新宮川	検体数	0	13	0	0	12	0	0	13	0	0	13	0	51
	項目数	0	276	0	0	603	0	0	276	0	0	285	0	1,440
合計	検体数	51	48	57	51	47	57	51	48	56	51	48	57	622
	項目数	729	1,376	865	740	1,193	1,205	761	835	924	1,425	832	794	11,679

年度公共用水域及び地下水の水質測定計画」に基づく88地点の定期検査を実施した。検査項目は、健康項目としてカドミウム等25項目、要監視項目及びその他項目として24項目であった(88検体、3,193項目)。

また、全国的に地下水汚染が問題になっている中で、本県における基準超過の地下水について、発生源とその周辺の地下水の追跡調査等を実施した(81検体、590項目)。

#### 6) 底質の調査

大和川水系、淀川水系の底質について検査を実施した(18検体、290項目)。

#### 7) 飲料水等検査

廃棄物埋立地周辺の井戸水についてのモニタリング検査等を実施した(23検体、168項目)。

#### 8) 飲料水検査の精度管理

当センターが外部精度管理の実施検査機関となり、県内12の水道水質検査機関に対して、色度とヒ素について精度管理を実施した。

#### 9) ゴルフ場排水検査

ゴルフ場排水中の農薬検査を実施した(50検体、1,750項目)。

#### 10) 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検査及び苦情処理等に関わる検査を実施した。

#### 11) 化学物質環境汚染実態調査

環境省委託により大和川本川の1地点について、底質3検体の試料採取等を実施した。

## 2. 依頼検査

保健環境研究センター手数料条例に基づき、手数料を徴収して以下の検査を実施した。

### 1) 河川水

市町村、事業場の依頼により検査を実施した(197検体、1,256項目)。

### 2) 工場・事業場等排水

一般廃棄物処理関連施設、産業廃棄物処理関連施設及び501人以上の浄化槽について排水の検査を実施した(85検体、550項目)。

### 3) 飲料水等検査

事業場、県民等の依頼により水道法に基づく飲料水等の水質検査、プール水等の検査を実施した(33検体、114項目)。

### 4) ゴルフ場排水検査

市町村からの依頼によりゴルフ場排水中の農薬検査を実施した(10検体、89項目)。

### 5) 温泉分析

温泉法第2条別表に適合するか否かの検査依頼を実施した(7検体、287項目)。

## 3. 調査等

### 1) イオンクロマトグラフ(IC)による公共用水域の亜硝酸性窒素とアンモニア性窒素の迅速・高感度測定法の検討

県内の4水系の公共用水域試料を用い、亜硝酸性窒素とアンモニア性窒素について、従来法(比色法)とIC法の比較を行い、IC法への適用を検討した。その結果、亜硝酸性窒素とアンモニア性窒素のいずれにおいても良い一致が見られ、IC法への適用は可能であ

ることがわかった。

## 2) 平成16年度水道水質外部精度管理

県内12の水道水質検査機関に対して実施した色度とヒ素のデータ解析を行い、問題点を検討した。

## 3) 水環境中のウランの測定法の検討

平成16年度より新たに追加された「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する要監視項目」のウランについて、当センターでの現有機器でどの程度まで測定が可能か否かを検討した。この結果、目標とする定量限界値までの精度を得ることが難しく、引き続き来年度も検討する予定である。

## 4) 水道水等における GC/MS 対象農薬の一斉分析検

討

水道法による水質管理目標設定項目の農薬類の内、GC/MS 対象農薬68成分について、一斉分析が可能か

否かを検討した。この結果、当センターの現有機器では、直ちに水道法に準じた精度を確保することは難しいが、環境水や緊急時の異常水対策におけるスクリーニングには、有効であるということがわかった。

## 5) 高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による水中ホルムアルデヒドの測定

平成16年度から新たに追加されたホルムアルデヒドについて、HPLC による測定方法を検討した。今年度は、HPLC と電気化学検出器の測定条件について検討し、一応の結果を得た。引き続き来年度も他の条件を検討する予定である。

## 6) 当センター排水検査

奈良県保健環境研究センター試験排水等管理要綱に従い、毎月1回有害物質項目について当センター排水の検査を行った(24検体、372項目)。

# 食 品 担 当

食品担当は、食品化学チーム、生活化学チームの計8名で、県内の食品に対する安全性を担保するため、県健康安全局と連携し市場に流通する食品について食品添加物、残留農薬等の理化学検査(収去検査・依頼検査)を実施している。食品関係の本年度の主な食品衛生法改正等は、過酸化ベンゾイルの試験法の改正をはじめ、マラカイトグリーン、クロラムフェニコール、TBHQの分析法が通知された。また、食品、添加物等の規格基準の一部改正によりノバルロン等の残留農薬基準が設定されるなど、平成18年度の農薬等ポジティブリスト制への施行に向けて基準が制定された。食の安全を取り巻く環境は依然としてめまぐるしいものがあった。

## 1. 食品化学チーム概況

試験検査の概要是表1(検体数)及び表2(項目数)のとおりであった。

### 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。今年度より新たに遺伝子組換え食品の検査を行った。豆腐18検体(食品担当:12検体)について大豆組換え遺伝子の定量を行った結果、全て定量下限値(0.5%)以下であった。その他に食品中の添加物延べ173項目、成

分の定量3項目、規格基準延べ108項目、暫定基準延べ12項目、国及び県の指導基準に関するもの等延べ36項目について検査を行った。

基準超過等の食品を表4に示したが、食品衛生法関連においてアイスクリームの乳脂肪分及び油揚げの酸価について基準を超えていたものがあった。

#### (2) 行政依頼検査

行政指導、食中毒、苦情処理のために保健所等から依頼された検査は苦情品に対照品を含めて17検体、34項目であった。その内、身体被害に関するものは3検体で、清涼飲料水の異味異臭と吐き気の苦情について各々pHと陰イオン界面活性剤の測定を行った。その他の異味・異臭苦情に関する検体は9検体で生姜砂糖漬けの二酸化イオウ、ココアのpH、酸度、次亜塩素酸及び薬品臭物質の分析、豆乳のpH、いくらのたんぱく質及びコレステロールの分析を行った。異物に関しては3検体で、はるさめ中異物のヨウ素デンプン反応及び燃焼反応、メロンパン混入異物のヨウ素デンプン反応及びキサントプロテイン反応、酢豚に混入した虫のカタラーゼ反応試験を行った。また、中国産綠豆はるさめ2検体について過酸化ベンゾイルの測定を行った。

#### (3) 家庭用品

23検体の試買検査を行った。内訳は家庭用洗浄剤の

表1 平成16年度食品担当食品化学チーム検査一覧表(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	一般食品	1	9	18	15	11	0	16	13	11	5	30	2	131	
	牛 乳	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	
	添加物・製剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	2	5	
依 頼 検 査	家庭用品	規 格	0	0	0	0	0	0	19	0	0	2	2	0	23
	漁業公害	水 銀	0	0	0	0	0	0	0	15	0	0	0	15	
小 計		1	9	24	15	11	0	35	13	26	10	32	4	180	
依 頼 検 査	食品衛生	一般食品	0	0	0	0	0	1	18	19	0	0	2	40	
		牛 乳	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12	
		添加物・製剤	0	1	0	0	4	7	0	6	7	0	0	25	
	容器包装等	0	0	1	5	0	5	0	7	0	0	4	8	30	
小 計		1	2	2	6	5	14	19	33	8	1	5	11	107	
自 主 検 查		0	9	49	130	159	91	179	90	173	58	29	0	967	
合 計		2	20	75	151	175	105	233	136	207	69	66	15	1,254	

水酸化カリウム及び塩化水素試験が1検体、エアゾル製品のメタノール試験が2検体、靴下のホルムアルデヒド、トリプチルスズの試験は大人用5検体と乳幼児

用3検体であり、その他に乳幼児衣料及び寝具10検体のホルムアルデヒドの検査を行った。これらについては違反品はなく、全て適合していた。

表2 平成16年度食品担当食品化学チーム検査一覧表（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	2	30	24	50	12	0	36	27	26	5	90	2	304
		牛乳	0	0	24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	24
		添加物・製剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	0	10	19
	家庭用品	規格	0	0	0	0	0	0	27	0	0	2	2	0	31
依頼検査	食品衛生	漁業公害	水銀	0	0	0	0	0	0	0	55	0	0	0	55
		小計	2	30	48	50	12	0	63	27	81	16	92	12	433
		一般食品	0	0	0	0	0	1	19	21	0	0	0	2	43
		牛乳	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	48
		添加物・製剤	0	8	0	0	16	28	0	24	28	0	0	0	104
		容器包装等	0	0	1	20	0	28	0	23	0	0	11	38	121
	小計		4	12	5	24	20	61	23	72	32	4	15	44	316
自主検査			0	21	77	169	468	389	391	171	182	104	34	0	2,006
合計			6	63	130	243	500	450	477	270	295	124	141	56	2,755

表3 平成16年度食品担当食品化学チーム収去・買い上げ検査一覧表

	検体数	項目数	不適		食品中の添加物								遺伝子組換え食品	成分の定量	規格基準	暫定基準	指導基準	その他の
			検体数	項目数	甘味料	殺菌料	酸化防止剤	着色料	発色剤	漂白剤	品質保持剤	保存料						
魚介類	12	28														12	16	
魚介類加工品	14	32					17						15					
肉卵類及びその加工品	1	4							1				3					
牛乳	6	24														24		
乳製品	2	4			2											2		
乳類加工品	1	2			1											1		
アイスクリーム類・氷菓	5	10	1	1												10		
穀類及びその加工品	12	20				8					12							
野菜類・果物類及びその加工品	45	111	1	1	16		2	8		1		44	16	12	1	3	8	
菓子類	16	36						6		3		16			1		10	
清涼飲料水	6	23										2			1	20		
その他の食品	0	0																
添加物及びその製剤	5	19														17		
家庭用品	23	31														31		
合計	148	344	2	2	19	8	19	14	1	4	12	80	16	12	3	108	12	
18																		

(内訳) 成分の定量：漬物の塩分濃度、栄養分析。

規格基準：乳及び乳製品の比重、酸度、乳脂肪分及び無脂乳固形分。アイスクリームの乳脂肪分及び乳固形分、生あんのシアン、清涼飲料水のビ素、鉛、カドミウム及びスズ、タル色素製剤及び食品添加物の規格試験。

暫定基準：鮮魚の総水銀。

指導基準：油菓子の酸価、過酸化物価、油揚げの酸価。  
その他：生食用魚介類及び食品添加物の重金属類。

表4 収去・買い上げ検査基準違反等一覧表

検体名	検体数	不適項目	検査成績
アイスクリーム類 野菜類加工品	1 1	表示 県指導基準	乳脂肪分：9.2%（表示10%） 酸価：3.6（指導基準3.0）

## (4) 漁業公害調査

調査水域として宇陀川水域2地点、芳野川水域1地点におけるぎんぶな各5検体、計15検体の総水銀及びこれらのうち10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40検体であった。依頼者別では学校給食関係が23検体、自治体が7検体、事業所が8検体、その他2検体であった。

## (2) 牛乳

医療機関からの定期的な検査依頼が12検体であった。

## (3) 食品添加物

事業所依頼のタール色素製剤が24検体及び食品添加物が1検体であった。

## (4) 容器包装等

給食食器が15検体、箸が5検体、楊枝が2検体、プラスチック製包装材が8検体の計30検体であった。

## 3) 苦情、相談

電話や来所による相談が17件あり、顕微鏡写真の提供2件、相談・情報提供の対応が10件、他機関紹介が5件であった。内容別にみると分析に関するもの11件、異物混入に関するもの3件、化学物質の安全性に関するもの2件及び食品の変色に関するもの1件であった。

## 4) 食品検査業務管理(GLP)

外部精度管理、内部精度管理及び機器の点検を実施した。

外部精度管理は、清涼飲料水の鉛、カドミウム及び米のカドミウムについて行った。清涼飲料水の鉛、カドミウム試験成績において、ばらつきが管理基準を超えると指摘があり、内部で原因を検討し試験操作及び機器安定性の点検(使用時点検)について徹底をはかった。

内部精度管理は、鮮魚の水銀、乳酸菌飲料のサッカリンナトリウム、輸入柑橘類のオルトフェニルフェノール、麺類のプロピレンジコール、魚介加工品のブチルヒドロキシアニソール、ジブチルヒドロキシトルエン及び漬物のステビオサイドについて一点の添加

試験を、また生食用貝類の亜鉛、食肉製品の亜硝酸、清涼飲料水のカドミウム及び醤油の安息香酸について添加した試料の5回の繰り返し試験を行った。

機器の点検は高速液体クロマトグラフ(2台)ガスクロマトグラフ(3台)、原子吸光光度計(2台)、において、定期点検を各1回と使用時毎における使用時点検を、リアルタイムPCR装置については毎使用時に使用時点検を行った。天秤3台、ゲルベル乳脂肪分離機については定期点検を行った。異常時点検は、高速液体クロマトグラフ2回、原子吸光光度計3回の計5回であった。

## 5) 調査研究

## (1) 食品添加物の分析法に関する研究

従来パックドカラムで行っていたプロピレンジリコール分析のキャピラリーカラムによる分析法を検討し報告した。[大橋正孝他：食品中のプロピレンジリコールの分析、奈良県保健環境研究センター年報、39、(2004)]

また、はるさめ中の過酸化ベンゾイルについて、LC/MS/MSによる分析法を開発し、報告した。[米田正樹他：LC/MS/MSによる食品中の過酸化ベンゾイルの分析、奈良県保健環境研究センター年報、39、(2004)]

## (2) 内分泌搅乱物質の高感度分析法の検討に関する研究

乳汁及び血清中の植物エストロゲンの高感度分析法を開発し、体内移行について調査した。[大前壽子他：内分泌かく乱物質分析（食品関連化学物質の体内移行）平成16年度厚生労働科学研究費補助金(化学物質リスク研究事業)分担研究報告書]、[大前壽子他：BisphenolA 及び植物エストロゲンの高感度分析法の開発と食品関連化学物質の体内移行調査) 平成14年度～16年度厚生労働科学研究費補助金(化学物質リスク研究事業) 総合研究報告書]、[大前壽子他：LC/MS/MSによるマウス血清、乳汁のビスフェノールA 及び植物エストロゲンの一斉分析法の開発、環境ホルモン学会第7回研究発表会(2004.12)]

## (3) 喫煙の影響に関する調査研究

尿中のニコチン及びその代謝物であるコチニンの簡

易な前処理による分析法を開発し、喫煙によるニコチン、コチニン及びカドミウムの濃度変化について調査し発表した。[田中 健他：喫煙者の尿中ニコチン、コチニン及びカドミウム濃度、平成16年度地研全国協議会近畿支部理化学部会(講演会) (2005.2)]、[田中健：喫煙者及び非喫煙者の尿中ニコチン、コチニン及びカドミウム濃度、第4回奈良県保健環境研究センター研究発表会(2005.2)]

## 2. 生活化学チーム概況

### 1) 行政検査

検査検体数を表5に、検査項目数を表6に示した。

#### (1) 農作物中の農薬検査

県内で使用量が多く、過去の検出事例が多い項目を中心に、95検体について延べ8,645項目を検査した結果、梅にビテルタノールが0.05, 0.09 ppm、ジフェノコナゾールが0.14 ppm、トマトにジエトフェンカルブが0.01, 0.01 ppm、プロシミドンが0.02, 0.05 ppm、茶にクロルフェナピルが0.58, 1.6 ppm、ナスにEPNが0.45 ppm、レタスにクロルフェナピルが0.18 ppm、しろ菜にフェントエートが0.02 ppm、ホウレンソウ

にペルメトリンが0.03 ppm、シペルメトリンが0.62 ppm、梨にクレスキシムメチルが0.03 ppm、プロオホスが0.03 ppm、柿にジフェノコナゾールが0.01 ppm、クレスキシムメチルが0.007 ppm、フェンプロパトリルが0.14 ppm、シペルメトリンが0.04 ppm、フェンバレレートが0.02, 0.06 ppm、オレンジにクロルピリホスが0.22 ppm、白菜にフェンバレレートが0.26 ppm、イチゴにクレスキシムメチルが0.08, 0.09, 0.14, 0.48 ppm、フェナリモルが0.03, 0.27 ppm、プロシミドンが0.07, 0.29 ppm、ミクロブタニルが0.02, 0.26 ppm、ビテルタノールが0.03, 0.14 ppm、パプリカにミクロブタニルが0.30 ppm、テブフェンピラドが0.15 ppm、プロシミドンが0.04 ppm 検出された。

農薬の残留基準値を超えていたのは、ナスにEPNが0.45 ppm 検出された1件体だけであった。

#### (2) 食肉等の動物医薬品検査

鶏肉10検体延べ110項目を検査した結果、全て検出されなかった。また牛乳6検体延べ60項目、卵4検体延べ16項目を検査した結果、全て検出されなかった。生食用カキ6検体延べ18項目を検査した結果、全て検出

表5 平成16年度食品担当生活化学チーム検査一覧表（検体数）

区分	業務	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	農作物の農薬	0	0	17	19	0	10	12	9	11	6	7	4	95
		食肉等の動物医薬品	0	0	6	0	0	10	4	0	6	0	0	0	26
		魚介類のPCB	0	4	4	0	4	0	0	0	0	0	0	0	12
		魚介類のTBT	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4
		アフラトキシン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2
		その他	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		小計	0	4	31	19	4	20	16	9	17	6	9	4	139
	環境衛生	河川水のPCB	0	0	0	8	4	4	12	0	0	0	0	0	28
		底質のPCB	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
		その他のPCB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		小計	0	5	0	8	4	4	12	0	0	0	0	0	33
	害虫防除	水質農薬	0	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15
		大気農薬	0	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
		小計	0	0	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25
中 計			0	9	56	27	8	24	28	9	17	6	9	4	197
依頼検査	食品衛生		1	1	9	4	10	4	19	10	4	5	1	1	69
自 主 檢 查			42	40	32	30	30	39	35	40	58	52	48	38	484
合 計			43	50	97	61	48	67	82	59	79	63	58	43	750

表6 平成16年度食品担当生活化学チーム（項目数）

区分	業務	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	農作物の農薬	0	0	1,547	1,729	0	910	1,092	819	1,001	546	637	364	8,645
		食肉等の動物医薬品	0	0	60	0	0	110	16	0	18	0	0	0	204
		魚介類のPCB	0	4	4	0	4	0	0	0	0	0	0	0	12
		魚介類のTBTO	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4
		アフラトキシン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2
		その他	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		小計	0	4	1,615	1,729	4	1,020	1,108	0	1,019	546	0	364	7,409
依頼検査	環境衛生	河川水のPCB	0	0	0	8	4	4	12	0	0	0	0	0	28
		底質のPCB	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
		その他のPCB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		小計	0	5	0	8	4	0	12	0	0	0	0	0	33
	害虫防除	水質農薬	0	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15
		大気農薬	0	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
		小計	0	0	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25
	中計	0	9	1,640	1,737	8	1,020	1,120	0	1,019	546	0	364	7,467	
自主検査	食品衛生	3	3	139	276	30	36	30	12	12	11	3	4	559	
	合計	168	200	96	180	150	195	140	200	232	260	288	190	2,299	
		171	212	1,875	2,193	188	1,251	1,290	212	1,263	817	291	558	10,325	

されなかった。

### (3) 魚介類中のPCB検査

魚類は12検体、貝類は4検体を検査した。魚類では2検体に、0.01, 0.06 ppm 検出された。また貝類は全ての検体で検出されなかった。

### (4) 魚介類中のTBTO検査

養殖魚4検体全て検出されなかった。

### (5) ナツツ類のアフラトキシン検査

輸入品2検体について検査した結果、全て検出されなかった。

### (6) 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5検体を検査した結果、ND ~ 0.02 ppm の範囲であった。

### (7) 農薬空中散布による環境調査

森林病害虫防除のために散布されたフェニトロチオンの残留調査を実施した。周辺の水質15検体を検査した結果、全て検出されなかった。また周辺の2地点の大気をエアサンプラーで捕集して10検体を測定した結果、全て検出されなかった。

## 2) 一般依頼検査

一般依頼検査は奈良県産の農作物を中心に、69検体延べ559項目実施した。

### 3) 食品検査業務管理 (GLP)

GLPの一環として内部精度管理、外部精度管理及び機器点検を実施した。内部精度管理は野菜の農薬、鶏肉の動物用医薬品について行った。外部精度管理はどうもろこし中のクロルピリホスとマラチオントについて行った。機器点検として、高速液体クロマトグラフ(PDA, 蛍光検出器)の使用時点検を5回、定期点検を各検出器につき1回、ガスクロマトグラフの使用時点検を12回、定期点検を各検出器につき1回、ガスクロマトグラフ質量分析計の使用時点検を12回、定期点検を1回、超臨界流体抽出装置の使用時点検を40回、定期点検を1回行った。さらに保冷庫及び上皿天秤について定期点検をそれぞれ1回ずつ行った。

### 4) 調査研究等

#### (1) FAO/WHO 合同食品モニタリング

厚生労働省汚染物研究班に81件のデータを送付した。

#### (2) 健康危機管理における地方衛生研究所の広域連携

## システムの構築

地方衛生研究所全国協議会近畿支部理化学部会において「農薬等ポジティブリストに係る分析の連携等」についてモデル事業を行い、以下に報告した。

[今井俊介他：平成16年度地域保健総合推進事業「健康危機管理における地方衛生研究所の広域連携システムの構築」 報告書, (2005.3)], [伊吹幸代他：ポジティブリスト制対策委員会における共同研究, 地研全国協議会近畿支部理化学部会講演会, 奈良市(2005.2)]

### (3) 農薬ポジティブリスト制への対応について

業務調査計画に基づいて、ポジティブリスト制に対応するため情報収集や分析法を検討した結果を以下に報告した。

[伊吹幸代他：鶏肉中に含まれるニューキノロン系抗菌剤の分析法の検討, 奈良県保健環境研究センター年報, 39, (2004)], [植田直隆他：SFE および GC/MS による農作物中の残留農薬の一斉分析法について, 奈良県保健環境研究センター年報, 39, (2004)], [宇野正清他：農薬等ポジティブリスト制暫定基準案について, 地研全国協議会近畿支部理化学部会講演会, 奈良市 (2005.2)]

### (4) 光触媒を用いた農薬の分解について

業務調査計画に基づいて、光触媒の環境保全への利用を検討した結果を以下に報告した。

[植田直隆他：光触媒を用いた農薬の分解について, 奈良県保健環境研究センター年報, 39, (2004)]

# ウイルス・細菌担当

ウイルス・細菌担当は、ウイルス、細菌、原虫等に係わる行政検査を中心に一般依頼検査、調査研究、研修指導等を実施している。また、感染症発生動向調査事業、感染症流行予測調査事業、食品衛生法施行事業、水質汚濁防止対策事業等に取り組んでいる。

平成16年度に実施した業務の概要は次のとおりである。

## 1. ウィルスチーム業務概要

平成16年度の業務内容一覧を表1-6に示した。

感染症流行予測調査事業は、集団免疫の現況および病原体検索の調査を行って、予防接種の効果を高め、疾病の流行を予測することを目的に実施されている。その内、感染源調査としてポリオについて実施した。感染症発生動向調査事業は、平成11年4月施行の「感染症の予防および感染症の患者に対する医療に関する法律」において大きな柱と位置づけられている。感染症の病原体に関する情報は、患者への適切な医療の提供と感染症の発生の予防および蔓延の防止のために極めて重要と見なされている。当センターでは奈良県感染症発生動向調査事業実施要綱に従って病原体医療定点から搬入された検体についてウイルス検査を実施

した。また、食品衛生法施行規則により、ノロウイルスが食中毒の原因病原体のひとつに加えられ食中毒事例について検査を行った。

### 1) 感染症流行予測調査(表3)

#### ポリオ：感染源調査

感染源調査(ヒト)：野生株ポリオウイルスの感染が存在しうるのかを確認する目的で行った。ポリオワクチン投与後2ヶ月以上経過した7月～9月に採取された54件の糞便についてウイルスの分離を試みた。検査結果は、1例のポリオワクチン株を含むポリオウイルス1型が分離された。

### 2) 感染症発生動向調査(表3)

奈良県感染症発生動向調査事業実施要綱に従い各病原体定点(依頼検査：奈良市139件)から送付された検体からウイルス分離を行った。検体は、咽頭ぬぐい液336件(依頼検査：78件)、便252件(依頼検査：26件)、髄液71件(依頼検査：35件)、血清3件の計801件で、RD-18S, HEp-2, MA-104, Vero463, MDCK細胞および乳のみマウスを使用して分離を行い、血清学的検査および分子生物学的検査によって同定した。各ウ

表1 平成16年度 ウィルス担当検査一覧表(検体数)

ウイルス分離・血清抗体検査	行 政 検 査	検査		月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
		流行予測調査	ポリオウイルス分離	0	0	0	16	28	6	4	0	0	0	0	0	0	54
ウイルス分離・血清抗体検査	行 政 検 査	発生動向調査	咽頭ぬぐい液	19	25	47	38	49	32	21	26	13	6	27	33	336	
			便	22	19	15	22	14	8	14	14	39	30	38	17	252	
		依頼検査	髄液	3	2	14	19	18	7	1	1	2	4	0	0	71	
			血清	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	3	
		H I V	抗体検査	19	16	17	20	19	84	28	19	25	26	45	25	343	
		インフルエンザの 防疫対策(集団発生)		ウイルス分離	0	0	0	0	0	0	0	0	26	32	10	68	
		ノロウイルス検査		55	56	7	2	22	63	5	9	41	153	81	4	498	
		その他(1から4類感染症疑い)		0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	2	
		小 計		119	118	101	117	151	201	73	69	120	245	224	89	1,627	
	ウイルス分離・血清抗体検査	依頼検査	ウイルス分離	咽頭ぬぐい液	2	13	18	7	8	5	1	3	4	2	9	6	78
				便	0	0	4	1	4	3	0	2	1	2	1	8	26
				髄液	0	0	0	15	3	5	2	3	2	0	1	4	35
		小 計		2	13	22	23	15	13	3	8	7	4	11	18	139	
	総 計			121	131	123	140	166	214	76	77	127	249	235	107	1,766	

表2 平成16年度 ウィルス担当検査一覧表（項目数）

ウ イ ル ス 分 離 ・ 血 清 抗 体 検 査	行 政 檢 査	検査		月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計	
		流行予測調査	ポリオウイルス分離		0	0	0	32	56	12	8	0	0	0	0	0	108	
		発生動向調査	咽頭ぬぐい液		76	100	188	152	196	128	84	104	52	24	108	132	1,344	
			便		88	76	60	88	56	32	56	56	156	120	152	68	1,008	
			髓液		12	8	56	76	72	28	4	4	8	16	0	0	284	
			血清		4	0	4	0	0	4	0	0	0	0	0	0	12	
		H I V	抗体検査		19	16	17	20	19	84	28	19	25	26	45	25	343	
		インフルエンザの 防疫対策(集団発生)	ウイルス分離		0	0	0	0	0	0	0	0	0	26	32	10	68	
		ノロウイルス	検査		55	56	7	2	22	63	5	9	41	153	81	4	498	
		その他(1から4類感染症疑い)			0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	2	
		小計			254	256	332	370	422	351	185	192	282	365	419	239	3,667	
		依頼検査	ウイルス分離	咽頭ぬぐい液		8	52	72	28	32	20	4	12	16	8	36	24	312
				便		0	0	16	4	16	12	0	8	4	8	4	32	104
				髓液		0	0	0	60	12	20	8	12	8	0	4	16	140
		小計			8	52	88	92	60	52	12	32	28	16	44	72	556	
		総計			262	308	420	462	482	403	197	224	310	381	463	311	4,223	

表3 平成16年度 感染症発生動向調査事業によるウイルス検出状況

病原体	月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計	
アデノ 1				1				2			1			4	
アデノ 2		2		2		1	3	2			2	2	1	16	
アデノ 3		3	4	5						1	2		1	17	
アデノ 5			2	1							1			4	
アデノ 40/41				1	1			1			3	3	2	1	12
コクサッキー A4				5	12	1	2								20
コクサッキー A9						1				2					3
コクサッキー B1					4	3	2	4							13
コクサッキー B3											5	3			8
コクサッキー B5		1	2	9	12	18	5	3	1						51
エコー 3											1	1		1	3
エコー 30				1											1
ポリオ 1										1					1
インフルエンザ AH3		1				1				1		1	5	5	14
インフルエンザ B		2										2	10	7	21
ムンプス		1						1							2
ヘルペス 1						1							1		2
ノロ		2								3	16	10	5	12	48
ロタ-A		6	1			1					2	2	4	5	21
合計		18	10	24	29	27	16	9	9	33	24	29	33		261

表4 平成16年度 集団かぜ検査状況（インフルエンザウイルス分離状況）

保健所名	施設名	検体採取日	ウイルス分離		備考 (流行型)
			検体数	陽性数	
奈良市	青和幼稚園	H16.12.7	4	0	
	二名小学校	H17.1.16	7	3	B型
郡山	矢田南小学校	H17.1.25	10	8	B型
	生駒市立俵口幼稚園	H17.1.26	9	5	B型
桜井	田原本町立北小学校	H17.2.10	6	4	B型
	樺原市立真菅北幼稚園	H17.2.17	7	2	B型
葛城	上牧町立上牧代2小学校	H17.2.1	9	4	B型
	大和高田市立岩園小学校	H17.2.2	10	2	B型
内吉野	野原小学校	H17.3.2	10	7	A型香港(3例)、B型(4例)
合計			72	35	

表5 平成16年度 HIV月別検査数

月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	総計
スクリーニング検査	19	16	17	20	19	84	28	19	25	26	45	25	343
確認検査	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	2
陽性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1
総計	19	16	17	20	19	85	28	19	25	27	45	25	345

表6 平成16年度 ノロウイルス検査月別依頼数

月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	総計
ノロウイルス検査依頼数	55	56	7	2	22	63	5	9	41	153	81	4	498
陽性総数	31	0	1	0	0	0	0	0	26	52	24	1	135

イルスの分離状況は表3に示した。アデノウイルスは例年のとおり年間を通じて分離され、1型4株、2型16株、3型17株、4型4株および40/41型12株が分離され、主な臨床症状は上気道炎、感染性胃腸炎などであった。無菌性髓膜炎患者らからはコクサッキーウィルスB群5型が6月から9、10月にかけて51株と多数分離された。ヘルパンギーナ、手足口病患者らからは、コクサッキーA群4型が20株分離された。インフルエンザエンザウイルスについては、A香港型が11月に1株分離され、その後1月1株、2月5株、3月5株の計14株を分離した。また、B型は1月2株、2月10株、3月7株計21株分離され、分離数からはB型やや主流のA香港型との2種混合流行であった。

### 3) インフルエンザ予防対策(表4)

集団かぜとして初めてインフルエンザウイルスが分離されたのは、平成17年1月16日に発生した奈良市保

健所管内の小学校でB型3株であった。その後、郡山、葛城、桜井、内吉野保健所管内の幼稚園および小学校から32株、総数35株が分離された。今シーズンはB型が主流で内吉野保健所管区内の小学校のみA型香港株が3株分離された。インフルエンザ様疾患集団発生状況は、1月中旬より患者発生の増加がみられ、2月上旬ピークとし、3月上旬には減少した。

### 4) HIV検査(表5)

HIV抗体検査はスクリーニング検査(PA法)として343件および確認検査として2件行った。その内、1月に行った1件にHIV陽性を認めた。

### 5) ノロウイルス検査(表6)

平成16年度は1月に他県で特別老人養護施設内での集団発生から死亡例が報道され、本県においてもそれらの施設からの依頼が急増したため、例年に比較して

急激な増加をみとめ総数498件に達した。結果は食中毒事例および集団発生事例を含め135例の陽性数であった。

#### 6) その他(1から4類感染症疑い)(表6)

デング熱疑い：平成16年8月11日郡山保健所長から、管内医療機関でフィリピン・マニラに長期滞在し帰国した女性(35歳)にデング熱疑いがある旨の連絡および検査依頼があった。センターでは、国立感染症研究所ウイルス第二部・高崎智彦先生に連絡をとり検査依頼を行った。結果は IgM capture ELISA：陽性, IgG ELISA: 陽性であったが、PCRによるウイルス確認では陰性であったと報告を受けた。

鳥インフルエンザ疑い：平成17年2月2日郡山保健所から、管内医療機関で中国から帰国後インフルエンザ様症状が現れ迅速診断でA型と診断された男性(74歳)について、鳥インフルエンザの検査依頼があった。当センターで患者咽頭ぬぐい液からRT-PCR法による遺伝子解析を行ったが、結果は陰性であった。

#### 7) 事業課題概要

##### i) 平成16年度に分離されたロタウイルスのGおよびP遺伝子解析結果

本年度にロタウイルスと同定された26株について遺伝子学的解析を実施した。G血清型ではG1型およびG3型の2種のみ検出され、それぞれ9例(35%)および12例(46%)で、5例(19%)は不明であった。P遺伝子型では判定できた23例すべてがP[8]型であった。15年度にはG血清型が4種(G1, 3, 4, 9型)、P遺伝子型が2種(P[8], [9]型)検出されており、昨年とは異なる流行様式を示したことが明らかとなった。

患者年齢分布ではロタウイルスの特徴とされる0~2歳の発症が19例(73%)と圧倒的で、これまでと同様の傾向を示した。稀な症例として、感染小児と濃厚かつ長期間の接触で発症したと強く疑われる成人(23歳)例があった。

##### ii) 平成16年度の無菌性髄膜炎と診断された患者検体からのウイルス分離状況

無菌性髄膜炎と診断された患者検体からウイルス分離を行い、59株のウイルスを分離した。最も多数を占めたウイルス種はコクサッキーB群5型で39株：66%で今シーズンの主たる原因ウイルスであったと考えられた。その他の分離ウイルス種はコクサッキーA群9型、B群1および3群、エコーウィルス30、アデノウイルス1および3型、ムンプスウイルスなどであった。

## 2. 細菌チーム業務概況

平成16年度の業務一覧を表7, 8に示す。総検体数は2,418件、総検査項目数は7,042件であった。区別別では食品細菌検査が最も多く1,719件(71.0%)、病原細菌179件(7.4%)、水質細菌検査520件(21.5%)であった。平成16年度の食中毒発生件数は(県食品・生活安全課資料)8件でその内判明した原因細菌は腸炎ビブリオが3件、病原大腸菌O126、エルシニア、サルモネラがそれぞれ1件ずつであった。

### 1) 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の細菌検査)(表9, 10)

食中毒8事例、疑食中毒及び県外原因施設における関連検査47事例、行政上必要とする検査20事例等計75事例の患者糞便・検食・残食・食品取扱者糞便・食品製造施設のふき取り材料等の検査を実施した。検査件数は1,037検体であった。平成16年度の主な食中毒原因菌は、腸炎ビブリオ、黄色ブドウ球菌及びカンピロバクターであった。

#### (2) 行政検査(各種食品の行政検査)(表11)

県健康局が定めた平成16年度収去検査実施要項に基づき、県内5保健所が収去した各種食品等372件、1076項目について検査を実施した。食品衛生法(規格基準)の違反はなかった。衛生規範の指導基準値不適はなかった。

#### (3) 食品細菌依頼検査

県内食品製造業、食品流通業界、その他各業界から依頼のあった検査等265件603項目について検査を行った。

### 2) 水質細菌検査

平成16年度は、一般依頼、行政依頼の双方で上水7件、河川水337件、放流水77件、その他(浴槽水、プール水、遊泳用河川水用)99件、計520件について一般細菌、大腸菌群(含O157)、糞便性大腸菌群、レジオネラ属菌等の検査を行った。特にレジオネラ菌陽性の9検体の血清型は、1群7例、6群1例、と1群+3群が1例であった。

### 3) 腸管感染症サーベイランス(便)(表12)

医療機関の協力を得て、下痢症を有する外来患者由来の便試料から直接病原遺伝子の検索を行い、陽性であった便試料から病原遺伝子保有細菌の分離を試みた。対象遺伝子は、毒素遺伝子(VT-1, VT-2, LT, ST, astA)、組織侵入性因子(invE, ipaH)及び細胞粘着因

表7 平成16年度 細菌担当検査一覧表（検体数）

項目		月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
病原細菌	行政		1	3	0	0	0	0	79	1	0	0	0	0	84
	菌株サーベイ		0	14	7	6	11	20	5	6	5	9	8	4	95
	小計		1	17	7	6	11	20	84	7	5	9	8	4	179
食品細菌	行政	食中毒	76	72	17	3	280	259	50	47	40	147	41	5	1,037
	行政依頼		0	0	6	17	2	1	7	6	4	0	2	0	45
	収去		10	18	61	43	35	60	43	33	41	22	6	0	372
	依頼		21	15	13	20	10	14	59	57	9	19	18	10	265
	小計		107	105	97	83	327	334	159	143	94	188	67	15	1,719
水質細菌	行政	上水	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2
	河川水		15	38	27	20	38	24	19	48	25	8	52	23	337
	遊泳河川		0	28	0	30	0	0	0	0	0	0	0	0	58
	浴槽水		9	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14
	その他		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
依頼	上水		1	1	0	1	0	2	0	0	0	0	0	0	5
	河川水		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	放流水		0	11	1	11	0	13	4	12	1	10	4	10	77
	プール水		0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	2
	浴槽水(他)		3	0	7	6	1	6	1	0	0	0	1	0	25
	その他		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	小計		28	78	40	68	41	45	24	60	28	18	57	33	520
合計			136	200	144	157	379	399	267	210	127	215	132	52	2,418

表8 平成16年度 細菌担当検査一覧表（項目数）

項目		月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
病原細菌	行政		5	13	0	0	0	0	79	0	3	0	0	0	100
	菌株サーベイ		0	103	52	43	81	141	38	45	37	63	56	28	687
	小計		5	116	52	43	81	141	117	45	40	63	56	28	787
食品細菌	行政	食中毒	342	274	89	27	951	827	191	100	191	635	279	28	3,934
	行政依頼		0	0	6	46	2	3	7	6	14	0	6	0	90
	収去		52	54	162	108	107	168	129	99	121	70	6	0	1,076
	依頼		58	42	34	57	35	38	106	99	19	50	42	23	603
	小計		452	370	291	238	1,095	1,036	433	304	345	755	333	51	5,703
水質細菌	行政	上水	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	4
	河川水		15	38	29	20	38	26	19	50	25	8	54	23	345
	遊泳河川		0	35	0	38	0	0	0	0	0	0	0	0	73
	浴槽水		9	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14
	その他		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
依頼	上水		2	2	0	2	0	4	0	0	0	0	0	0	10
	河川水		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	放流水		0	11	1	11	0	13	4	12	1	10	4	10	77
	プール水		0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	4
	浴槽水(他)		3	0	7	6	1	6	1	0	0	0	1	0	25
	その他		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	小計		29	86	42	77	43	49	24	62	30	18	59	33	552
合計			486	572	385	358	1,219	1,226	574	411	415	836	448	112	7,042

子(*eaeA*, *bfpA*, *aggR*)の合計10種類である。その結果、収集した95検体のうち、17検体から延べ22の病原遺伝子が検出された。そのうち、当該病原遺伝子を保有する細菌を分離できたのは14であった。

#### 4) 事業課題概要

##### i) 平成16年度奈良県内で分離された腸管出血性大腸菌の調査結果（表13）

平成16年度における奈良県内の腸管出血性大腸菌の感染者及び保菌者は合計56名であった。保健環境研究センターに搬入された菌株56株について、血清型別とVero毒素産生性を検査した。血清型別では、43株がO157:H7であった。毒素型は(VT-1 + VT-2)型が23株、VT-1型が11株、VT-2型が22株であった。

##### ii) 平成16年度食品の食中毒汚染実態調査

厚生労働省が中央市場を管轄する全国18自治体に委託して行った「平成16年度食品の食中毒菌汚染実態調査」の一環として野菜類55検体、ミンチ肉30検体、カットステーキ用肉及び牛たたき等の生食用肉25検体、生かき(生食用)10検体について、大腸菌、サルモネラ及びO157の汚染実態調査を実施した。検査は厚生労働省より指定された方法に従って行った。その結果O157は検出されなかつたが、サルモネラ2検体(野菜1検体・ミンチ肉1検体)、大腸菌49検体(野菜類13検体・ミンチ肉21検体・カットステーキ用肉及び牛たたき等の生食用肉9検体・生かき6検体)が検出された。なお、生かきについては赤痢菌についても調査を実施したが、全て検出されなかつた。

表9 平成16年度 食中毒発生状況（食品・生活安全課資料）

発生月日	保健所名	原因施設	喫食者数	患者数	発生場所	原因物質
4月13日	郡山	飲食店	102	37	大和郡山市	
7月26日	葛城	給食施設	175	40	新庄町	<i>Yersinia enterocolitica</i> O8
8月9日	郡山	飲食店	14	5	三郷町	<i>V.parahaemolyticus</i>
8月10日	桜井	給食施設	121	37	室生村	<i>V.parahaemolyticus</i>
8月13日	葛城	飲食店	50	36	新庄町	<i>V.parahaemolyticus</i>
9月6日	葛城	菓子製造業	1,577	157	河合町	<i>S.Cerro</i>
9月7日	郡山	飲食店	15	8	平群町	
9月26日	吉野	飲食店	93	54	大淀町	EPEC O126

表10 平成16年度 行政上必要とする事例の細菌検査

月 日	区 分	保健所	検体数	検査項目数	検 出 菌
4月15日	食中毒	郡 山	64	196	
4月19日	食中毒	郡 山	12	36	
5月 6日	食中毒	葛 城	1	6	<i>C.jejuni</i>
5月17日	食中毒	葛 城	1	8	
5月18日	食中毒	桜 井	2	18	<i>S.Hvittingfoss</i>
5月28日	食中毒	桜 井	46	170	
5月28日	食中毒	郡 山	11	39	EPEC O8
5月29日	食中毒	吉 野	11	33	
6月 8日	食中毒	郡 山	10	26	<i>C.jejuni</i>
6月17日	食中毒	桜 井	2	18	
6月21日	行政	郡 山	6	6	
6月27日	食中毒	郡 山	2	18	
6月29日	食中毒	郡 山	1	9	
6月29日	食中毒	葛 城	2	18	
7月 1日	行政	郡 山	7	21	
7月 5日	食中毒	郡 山	1	9	
7月14日	食中毒	桜 井	2	18	
7月20日	行政	吉 野	1	4	
7月27日	行政	桜 井	1	1	
7月30日	行政	葛 城	3	6	
7月30日	行政	桜 井	3	6	
8月 2日	行政	吉 野	2	8	
8月 3日	食中毒	桜 井	2	18	EPEC O25
8月 4日	食中毒	葛 城	114	114	<i>Yersinia enterocolitica</i> O8
8月10日	食中毒	郡 山	22	63	<i>V.parahaemolyticus</i> O3:K6
8月11日	食中毒	郡 山	3	14	
8月12日	食中毒	葛 城	41	267	
8月12日	食中毒	郡 山	1	6	
8月13日	食中毒	桜 井	71	293	<i>V.parahaemolyticus</i> O3:K6
8月16日	食中毒	葛 城	25	170	<i>V.parahaemolyticus</i> O3:K6
8月19日	食中毒	郡 山	1	8	
9月 6日	食中毒	桜 井	1	9	
9月 8日	食中毒	葛 城	185	543	<i>S.Cerro</i>
9月 8日	食中毒	郡 山	22	93	
9月13日	食中毒	郡 山	1	2	<i>Bacillus cereus</i> (CRS +)
9月13日	行政	葛 城	1	2	
9月17日	食中毒	郡 山	1	5	
9月18日	食中毒	郡 山	15	39	
9月21日	食中毒	桜 井	6	18	<i>V.parahaemolyticus</i> O3:K6
9月29日	食中毒	葛 城	26	118	EPEC O1
9月30日	行政	郡 山	1	3	
10月 1日	食中毒	吉 野	24	118	
10月 4日	食中毒	吉 野	26	73	EPEC O126
10月 4日	行政	吉 野	1	1	
10月 4日	行政	吉 野	4	4	
10月 8日	行政	郡 山	2	2	
10月20日	行政	桜 井	1	1	
11月 2日	行政	吉 野	1	1	

月 日	区 分	保健所	検体数	検査項目数	検 出 菌
11月8日	食中毒	郡 山	46	92	
11月9日	食中毒	桜 井	1	8	
11月22日	行 政	葛 城	3	6	<i>S.aureus</i> (Ent B, コアグラーゼVII型)
11月29日	行 政	郡 山	1	2	
11月30日	行 政	桜 井	1	1	
12月6日	行 政	桜 井	1	1	
12月17日	食中毒	葛 城	11	51	
12月20日	食中毒	吉 野	3	3	
12月20日	食中毒	内 吉	11	11	
12月22日	食中毒	葛 城	4	12	
12月25日	食中毒	郡 山	8	42	
12月27日	食中毒	葛 城	3	27	
12月28日	行 政	桜 井	2	4	
12月29日	行 政	葛 城	1	9	
1月8日	食中毒	桜 井	41	168	
1月12日	食中毒	桜 井	33	174	
1月13日	食中毒	桜 井	11	60	
1月13日	食中毒	吉 野	8	29	
1月14日	食中毒	郡 山	1	6	
1月14日	食中毒	桜 井	20	69	
1月22日	食中毒	桜 井	17	69	
1月29日	食中毒	葛 城	16	66	
2月1日	食中毒	桜 井	2	18	
2月4日	食中毒	郡 山	9	27	
2月15日	食中毒	葛 城	6	18	
2月17日	行 政	郡 山	2	6	
2月21日	食中毒	葛 城	24	216	
3月20日	食中毒	郡 山	5	20	

表11 平成16年度 食品細菌（収去検査）

食 品	名	検体数	検査項目数	不適検体数
[規格基準]	牛乳	6	12	0
	発酵乳・乳酸菌飲料	3	6	0
	アイスクリーム	5	10	0
	清涼飲料水	5	5	0
	氷菓	1	2	0
	液卵	6	11	0
	食肉製品	1	3	0
	魚肉練り製品	2	2	0
	生食用かき	6	12	0
	生食用魚介類	17	51	0
	冷凍食品	2	4	0
[衛生規範]	洋生菓子	11	13	0
	漬物（一夜漬）	4	8	0
[県指導基準]	弁当・旅館	22	94	3
	仕出し屋・そうざい	31	118	3
	学校給食	16	53	0
	和生菓子	17	51	1
	豆腐	16	32	4
	めん類（ゆでめん）	12	36	1
	めん類（生めん）	2	6	0
[その他]	食肉	5	15	
	食鳥肉	10	20	
	卵	4	12	
	ソフトクリーム	2	4	
	はちみつ	10	10	
	抗菌性試験	30	90	
	遺伝子組換え食品	6	6	
	汚染実態調査	120	370	
合	計	372	1,076	

表12 腸管感染症サーベランス（便）結果

検出遺伝子	陽性	菌判明	菌不明	判明した細菌
VT-1	1	1	0	<i>E.coli</i> (EHEC)
VT-2	1	1	0	<i>E.coli</i> (EHEC)
LT	1	0	1	
ST	0	—	—	
<i>invE</i>	2	2	0	<i>Shigella sonnei</i> (既知)
<i>ipaH</i>	4	2	2	<i>Shigella sonnei</i> (既知)
<i>eaeA</i>	1	1	0	<i>E.coli</i>
<i>bfpA</i>	0	—	—	
<i>aggR</i>	2	0	2	
<i>astA</i>	10	7	3	<i>E.coli</i> , <i>Klebsiella pneumoniae</i> , <i>Citrobacter freundii</i>

表13 平成16年度 腸管出血性大腸菌検査結果

No	月	性別	年齢	患・保菌別	発症有無	血便	血清型	VT型	※1 PFGE型別
1	4	女	14	患者	○		O157: H7	VT2	VII, ND, ND
2	4	男	5	患者	○	○	O157: H7	VT2	ND, ND, III
3	4	女	1	患者	○	○	O26: H11	VT1	ND, ND, ND
4	5	女	3	保菌者			O26: H11	VT1	ND, ND, ND
5	5	女	22	保菌者			O26: H11	VT1	ND, ND, ND
6	5	女	27	保菌者			O26: H11	VT1	ND, ND, ND
7	5	女	41	保菌者			O157: H7	VT2	IIIb, ND, III
8	5	男	8	患者	○		O157: H7	VT1, VT2	ND, IIa, I
9	5	女	31	保菌者			O157: H7	VT1, VT2	ND, IIa, I
10	6	女	52	保菌者			O157: H7	VT2	ND, ND, ND
11	6	男	22	患者	○	○	O157: H7	VT1, VT2	ND, ND, ND
12	6	男	7	患者	○	○	O157: H7	VT1, VT2	IIa, ND, II
13	6	男	5	保菌者			O157: H7	VT1, VT2	IIa, ND, I
14	6	女	33	患者	○		O157: H7	VT1, VT2	IIa, ND, I
15	6	女	2	患者	○	○	O26: H11	VT1	ND, ND, ND
16	6	男	41	保菌者			O157: H7	VT1, VT2	IIa, ND, I
17	6	男	33	保菌者			O157: H7	VT1, VT2	ND, ND, I
18	6	男	11	保菌者			O157: H7	VT1, VT2	IIa, ND, ND
19	6	女	3	患者	○	○	O26: H11	VT1	ND, ND, ND
20	6	男	18	保菌者			O157: H7	VT1, VT2	IIa, ND, I
21	6	女	60	保菌者			O157: H7	VT1, VT2	ND, ND, I
22	6	女	22	患者	○	○	O157: H7	VT1, VT2	IIa, ND, ND
23	6	女	3	保菌者			O26: H11	VT1	ND, ND, ND
24	6	女	63	患者	○		O157: H7	VT1, VT2	IIa, ND, I
25	6	男	20	保菌者			O157: H7	VT1, VT2	ND, ND, I
26	6	男	36	患者	○	○	O157: H7	VT1, VT2	IIb, IIb, I
27	6	男	21	保菌者			O157: H7	VT1, VT2	ND, ND, I
28	7	男	3	患者	○		O157: H7	VT2	ND, ND, ND
29	7	男	22	患者	○	○	O111: H-	VT2	ND, ND, ND
30	7	男	2	患者	○		O111: H-	VT1	ND, ND, ND
31	7	男	74	保菌者			O157: H7	VT2	IIIk, ND, ND
32	7	女	12	保菌者			O157: H7	VT2	IIIk, ND, ND
33	7	女	4	患者	○	○	O157: H7	VT1, VT2	ND, ND, V
34	7	女	8	保菌者			O157: H7	VT1, VT2	ND, ND, ND
35	8	男	10	患者	○		O157: H7	VT1, VT2	ND, ND, ND
36	8	女	13	患者	○		O157: H7	VT2	ND, ND, II
37	8	女	6	患者	○		O157: H7	VT1, VT2	ND, IIb, I
38	9	女	19	患者	○	○	O157: H7	VT2	ND, V, ND
39	9	男	2	患者	○	○	O26: H-	VT1	ND, ND, ND
40	9	男	87	患者	○	○	O157: H7	VT2	ND, V, ND
41	9	男	6	保菌者			O157: H7	VT2	ND, V, ND
42	9	女	30	患者	○		O157: H7	VT2	ND, V, ND
43	9	女	1	患者	○		O157: H7	VT2	ND, V, ND
44	9	女	1	患者	○		O157: H7	VT2	ND, V, ND
45	9	男	5	患者	○		O26: H-	VT1	ND, ND, ND
46	9	男	2	患者	○	○	O26: H-	VT1	ND, ND, ND
47	9	女	74	保菌者			O157: H7	VT2	ND, V, ND
48	10	女	3	患者	○	○	O157: H7	VT1, VT2	ND, IIb, ND
49	10	男	60	患者	○	○	O157: H7	VT1, VT2	ND, ND, I
50	10	女	52	保菌者			O157: H7	VT2	ND, ND, ND
51	10	女	33	保菌者			O157: H7	VT2	IIIb, ND, ND
52	10	女	1	患者	○	○	O157: H-	VT2	ND, IV, ND
53	10	男	29	患者	○		O157: H7	VT2	IIIb, ND, ND
54	11	女	0	患者	○	○	O157: H7	VT2	ND, ND, I
55	11	女	5	患者	○	○	O157: H7	VT1, VT2	ND, V, ND
56	2	女	84	患者	○	○	O157: H7	VT2	※2 a24

\*1 国立感染症研究所で実施

\*2 2005年度以降のPFGE型はサブタイプ名表記から番号表記に変更

# **第3章 調查研究報告**

## **第1節 論 文**

# イオンクロマトグラフによる公共用水域の亜硝酸性窒素と アンモニア性窒素の迅速・高感度測定法の検討と窒素化合物の挙動

松本光弘・武田耕三・木本聖子・平井佐紀子・兎本文昭・仲澤喜代重

Studies on Rapid and High Sensitivity Measurement Methods of Nitrite and Ammonium Nitrogen  
in the Public Waters by Ion Chromatography and Behavior of Nitrogen Compounds

Mitsuhiko MATSUMOTO・Kouzou TAKEDA・Seiko KIMOTO・Sakiko HIRAI  
Fumiaki UMOTO and Kiyoshige NAKAZAWA

公共用水域の亜硝酸性窒素 ( $\text{NO}_2^-$ -N) とアンモニア性窒素 ( $\text{NH}_4^+$ -N) の測定に IC 法の適用を検討した。この結果、 $\text{NO}_2^-$ -N の測定では EC 検出器と UV 検出器を併用し、注入量 50  $\mu\text{L}$  で  $\text{NO}_2^-$ -N の目標定量下限値である 0.01mg/L をクリアすることができた。また、 $\text{NH}_4^+$ -N の測定では EC 検出器を用い、分離条件を最適にすることにより、 $\text{Na}^+$  濃度が 100mg/L 共存している場合でも、 $\text{NH}_4^+$ -N の定量下限値として 0.02mg/L まで精度良く測定することが可能であり、目標定量下限値である 0.05mg/L をクリアすることができた。奈良県内の 4 水系の公共用水域試料 216 検体について、 $\text{NO}_2^-$ -N と  $\text{NH}_4^+$ -N を IC 法と従来法により測定した結果良い一致が認められた。また、奈良県内の 4 水系における窒素化合物濃度（全窒素：T-N,  $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N,  $\text{NH}_4^+$ -N, 有機態窒素：Org-N）の挙動について検討を行った。大和川水系では無機態窒素濃度 > 有機態窒素濃度、淀川水系と紀の川水系では有機態窒素濃度 = 無機態窒素濃度、新宮川水系では有機態窒素濃度 > 無機態窒素濃度であった。

## 緒 言

平成 11 年 3 月に「硝酸性窒素 ( $\text{NO}_3^-$ -N) 及び亜硝酸性窒素 ( $\text{NO}_2^-$ -N)」が水質汚濁に係る人の健康保護に関する環境基準<sup>1)</sup> および地下水の水質の汚濁に係る環境基準<sup>2)</sup> の項目として、要監視項目から新たに追加された<sup>3)</sup>（環境基準： $\text{NO}_3^-$ -N +  $\text{NO}_2^-$ -N : 10mg/L 以下）。また、平成 13 年に水質汚濁防止法が改正され、アンモニア性窒素 ( $\text{NH}_4^+$ -N) が排水基準<sup>4)</sup> の有害物質として追加された（排水基準： $\text{NH}_4^+$ -N × 0.4 +  $\text{NO}_3^-$ -N +  $\text{NO}_2^-$ -N : 100mg/L 以下）。このような、窒素化合物の水圈での監視と共に水<sup>5)</sup>・土壌<sup>5)</sup>・大気圈<sup>6)</sup>での挙動は図 1 に示したように環境中の循環において興味深いものであると共に、生活排水系<sup>7)</sup>、農耕地系<sup>8)</sup>、産業系<sup>9)</sup>より排出されるこれらの対策も議論されている。当研究センターでは公共用水域の窒素化合物（全窒素：T-N,  $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N,  $\text{NH}_4^+$ -N）の測定については、T-N は熱分解法<sup>10)</sup>（JIS K0102 45.5）、 $\text{NO}_3^-$ -N はイオンクロマトグラフ法（IC 法）が吸光光度法に比べ感度・操作性で優れているため IC 法<sup>11)</sup>（JIS K0102 43.2.5）により行っているが、 $\text{NO}_2^-$ -N は JIS 法に記載されている吸光光度法<sup>12)</sup>（JIS K0102 43.1.1）が感度等に優れている点があり、また  $\text{NH}_4^+$ -N は JIS 法に記載されている蒸留処理-吸光光

度法<sup>13)</sup>（JIS K0102 42.1, 42.2）が共存物質の影響を受けにくい等の優れている点があるため吸光光度法により上記の 2 物質の測定を行っている。しかしながら、これらの方法は蒸留処理等の手順が煩雑であり、またフェノール等の有害試薬を用いる欠点がある。IC 法は従来の吸光光度法に比べ、前処理が簡単で迅速に分析でき、また 1993 年に工場排水のイオン成分（ $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ）の測定の公定法<sup>14)</sup>（JIS K0102）および水質汚

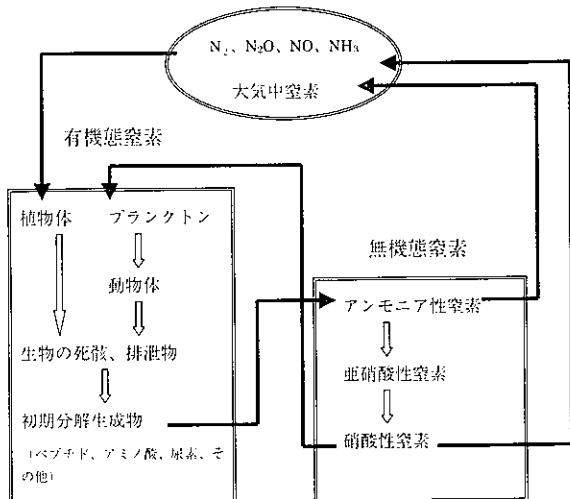


図 1 自然界における窒素循環

濁にかかる環境基準（環境庁告示）の環境水<sup>15)</sup>と排水基準を定める排水基準の排水<sup>16)</sup>のイオン成分 ( $F^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ) の測定法として IC 法<sup>17)</sup>が採用されているため、かつ有害物質を用いないクリーンな分析法であるため、公共用水域の  $NO_2^-$ -N と  $NH_4^+$ -N の測定について適用を検討した。なお、公共用水域で従来から報告している定量下限値は、 $NO_2^-$ -N が 0.01mg/L,  $NO_3^-$ -N と  $NH_4^+$ -N が 0.05mg/L である。

## 方 法

### 1. IC 法による測定方法の検討

$NO_2^-$ -N 濃度測定について感度を上げるために、検出器として EC 検出器と UV 検出器を併用し、注入量を大量注入 (200 μL) と通常注入 (50 μL) の2種類で測定し定量下限値と変動係数等から注入量の検討を行った。図2に EC 検出器と UV 検出器を備えたイオンクロマトグラフの構成図を示した。 $NH_4^+$ -N については溶離液濃度 (MSA (Methanesulfonic acid) 濃度) 変化 (10mM ~ 20mM), カラム温度変化 (室温 ~ 45°C), 流速変化 (0.8mL/min ~ 1.5mL/min), 注入量変化 (10 μL ~ 50 μL) による低濃度  $Na^+$  (10mg/L) と高濃度  $Na^+$  (100mg/L) の場合の  $Na^+$  と  $NH_4^+$  の分離度による分離条件の検討を行った。

### 2. IC 法と従来法との比較測定

#### 1) 調査期間および調査地点

調査期間は、平成16年4月から平成17年3月までの1年間とし、奈良県内の4水系（大和川水系、淀川水系、紀の川水系、新宮川水系）の河川のモニタリング調査（奈良県公共用水域水質測定計画）を行っている奈良県の試料216検体（大和川水系16地点、淀川水系23地点、紀の川水系4地点、新宮川水系11地点について、春季、夏季、秋季、冬季の年4回）を用いて、 $NO_2^-$ -N と  $NH_4^+$ -N について IC 法と従来法（吸光光度法）との比較を行った。

#### 2) 試料の採水

各採水地点で表流水（河川）または表層水（ダム湖）を2Lの市販 PET（ポリエチレン・テレフタレート樹

脂）ボトルに取り、実験室に持ち込み後、直ちに測定した。

### 3) IC 法による試料の分析

IC 法について試料の前処理は試料約5mlを PTFE 紙(0.45 μm)でろ過した後、IC (Dionex Co.Ltd., Model DX-320J + AD25) で測定を行った。測定条件は陽イオン成分濃度の測定について、分析カラム： IonPac CS12A, ガードカラム： IonPac CG12A, サプレッサー： CSRS ULTRA-II, 溶離液： 15mM メタンスルホン酸(MSA), 流量： 1.0mL/min, 検出器： E.C. 検出器, オープン温度： 35°C, 注入量： 10 μL, また、陰イオン成分濃度の測定について、分析カラム： IonPac AS12A, ガードカラム： IonPac AG12A, サプレッサー： ASRS ULTRA-II, 溶離液： 60mM NaHCO<sub>3</sub>/540mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 流量： 1.5mL/L, 検出器： UV 検出器(215nm), オープン温度： 35°C, 注入量： 50 μL で行った。

### 4) 従来法による測定

従来法について、 $NO_2^-$ -N 成分濃度の測定は JIS K0102 43.1.1による方法<sup>12)</sup>,  $NH_4^+$ -N 成分濃度の測定は JIS K0102 42.1および42.2による方法<sup>13)</sup>で行った。

### 3. 公共用水域の窒素化合物の測定

公共用水域の窒素化合物（全窒素： T-N,  $NO_2^-$ -N,  $NO_3^-$ -N,  $NH_4^+$ -N, 有機態窒素： Org-N, 無機態窒素： Inorg-N）濃度の測定は、T-N は熱分解法 (JIS K0102 45.5),  $NO_2^-$ -N,  $NO_3^-$ -N は上記の<sup>3)</sup>で示した方法, Org-N は T-N から Inorg-N を引いた差, Inorg-N は  $NO_2^-$ -N と  $NO_3^-$ -N と  $NH_4^+$ -N の和より求めた。

## 結果および考察

### 1. IC 法による $NO_2^-$ -N の測定

IC 法による  $NO_2^-$ -N 濃度測定について検出器として EC 検出器と UV 検出器を併用して検討を行った。この結果、UV 検出器により他成分(例えば  $Cl^-$  等)のクロマトの影響なく  $NO_2^-$ -N と  $NO_3^-$ -N を選択的に高感度に測定でき、また EC 検出器により多成分(例えば  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  等)を同時に測定することができた。図3に UV 検出器および EC 検出器による陰イオン測定のクロマトグラムを示した。また、表1に  $NO_2^-$ -N と  $NO_3^-$ -N の定量下限値と変動係数 (CV) を示したように、UV 検出器で測定することにより EC 検出器に比べて3倍感度(定量下限値)が向上し、更に、大量注入(200 μL)することにより、EC 検出器を用いて通常の注入量(50 μL)による方法

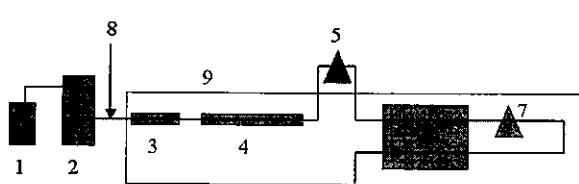


図2 今回の測定に供したイオンクロマトグラフの構成図  
1:溶離液 2:ポンプ 3:ガードカラム 4:分離カラム 5:UV検出器  
6:サプレッサー 7:EC検出器 8:試料注入 9:オープン

図2 今回の測定に供したイオンクロマトグラフの構成図

に比べ10倍以上感度を増すことができた。また、注入量50 μLでUV検出器を用いることによりNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-NおよびNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Nの定量下限値は0.004mg/Lおよび0.005mg/Lであり、当初の目標定量下限値である

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-NとNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Nを0.01mg/Lをクリアすることができた。また、注入量200 μLでUV検出器を用いることによりNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-NとNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Nの定量下限値は0.001mg/Lであった。

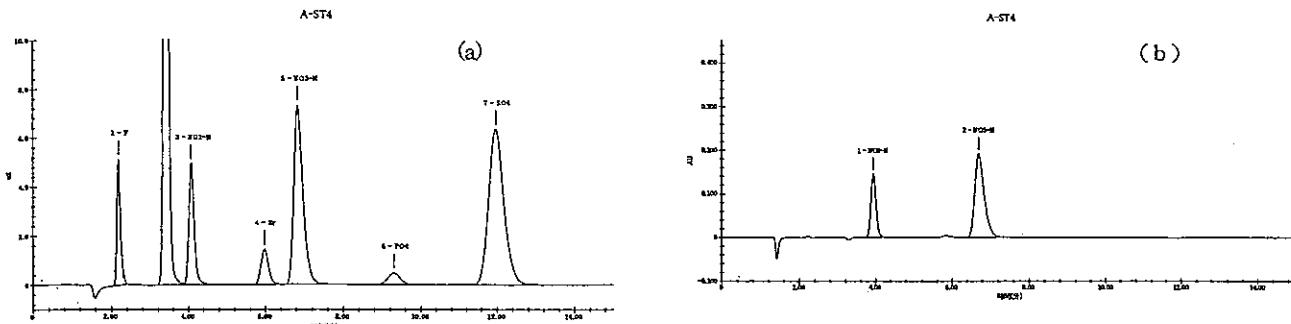


図3 陰イオンのクロマトグラム  
(a) : EC 検出器 (b) : UV 検出器

F<sup>-</sup>:2mg/L、Cl<sup>-</sup>:20mg/L、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N:3mg/L  
Br<sup>-</sup>:4mg/L、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N:2mg/L、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>:4mg/L  
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>:20mg/L

表1 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-NおよびNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nの定量下限値と変動係数(CV)

### 1)NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N

注入量 検出器	50 μL				200 μL				
	EC		UV		EC		UV		
	定量下限値	CV(%)	定量下限値	CV(%)	定量下限値	CV(%)	定量下限値	CV(%)	
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N濃度	0.01mg/L	0.012	12.1	0.003	3.2	0.004	4.4	0.001	1.4
	0.03mg/L	0.010	3.5	0.003	2.0	0.003	1.9	0.001	1.4
	0.05mg/L	0.010	2.1	0.004	1.8	0.003	2.5	0.001	2.8

### 2)NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N

注入量 検出器	50 μL				200 μL				
	EC		UV		EC		UV		
	定量下限値	CV(%)	定量下限値	CV(%)	定量下限値	CV(%)	定量下限値	CV(%)	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N濃度	0.01mg/L	0.019	19.2	0.006	7.1	0.005	4.9	0.001	2.0
	0.03mg/L	0.012	4.1	0.005	2.3	0.003	1.9	0.001	2.8
	0.05mg/L	0.014	2.7	0.005	2.4	0.004	3.0	0.001	2.5

### 3)NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N

注入量 Na <sup>+</sup> 濃度	10 μL						
	無Na <sup>+</sup> 濃度(0mg/L)		低Na <sup>+</sup> 濃度(10mg/L)		高Na <sup>+</sup> 濃度(100mg/L)		
	定量下限値	CV(%)	定量下限値	CV(%)	定量下限値	CV(%)	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N濃度	0.01mg/L	0.004	5.3	0.005	7.1	0.007	8.9
	0.03mg/L	0.006	2.4	0.007	4.8	0.009	6.5
	0.05mg/L	0.009	2.3	0.013	3.2	0.021	5.3

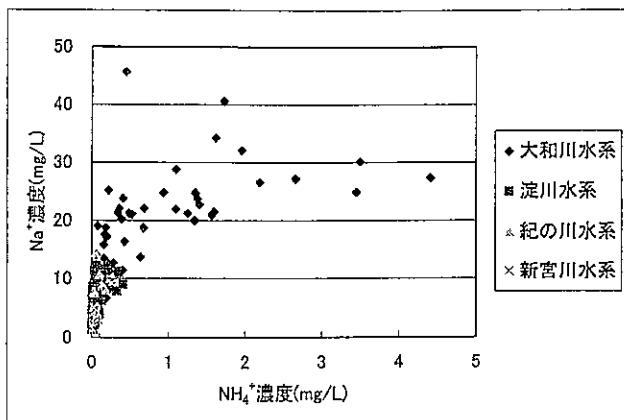


図4 各水系における  $\text{Na}^+$ 濃度と  $\text{NH}_4^+$ 濃度の関係

表2 公共用水域における  $\text{Na}^+$ 濃度と  $\text{NH}_4^+$ 濃度の関係

	(units:mg/L)					
	$\text{Na}^+$			$\text{NH}_4^+$		
	Avg.	Max	Min	Avg.	Max	Min
大和川水系	17.45	45.69	5.16	0.70	4.41	<0.03
淀川水系	6.83	12.49	1.31	0.07	0.41	<0.03
紀の川水系	6.33	14.45	2.80	0.07	0.28	<0.03
新宮川水系	2.74	5.16	1.41	<0.03	0.08	<0.03

表3(1)  $\text{NH}_4^+$ の分離条件と分離度

1)溶離液(MSA)濃度変化による溶離時間(RT:min)変化と分離度(Rs)変化

Flow:1.0ml/min Temp:35°C

	イオン種	MSA濃度		
		10mM	15mM	20mM
RT	$\text{Na}^+$	6.40	4.73	3.93
	$\text{NH}_4^+$	7.48	5.57	4.47
	$\text{K}^+$	9.63	6.87	5.48
	$\text{Mg}^{2+}$	35.57	16.52	9.40
	$\text{Ca}^{2+}$	45.22	20.93	11.53
Rs	$\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+$	2.63	2.44	1.75

MSA: Methanesulfonic acid

Rs:  $\text{Na}^+$ :10mg/L,  $\text{NH}_4^+$ :0.4mg/L、注入量:50 μL

2-1) 温度変化による溶離時間(RT:min)変化と分離度(Rs)変化

MSA濃度:10mM Flow:1.0ml/min

	イオン種	温度			
		35°C	40°C	45°C	50°C
RT	$\text{Na}^+$	6.40	6.05	6.03	-
	$\text{NH}_4^+$	7.48	7.05	6.98	-
	$\text{K}^+$	9.63	8.93	8.65	-
	$\text{Mg}^{2+}$	35.57	32.53	32.73	-
	$\text{Ca}^{2+}$	45.22	41.03	40.82	-
Rs	$\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+$	2.63	2.52	2.57	-

MSA: Methanesulfonic acid

Rs:  $\text{Na}^+$ :10mg/L,  $\text{NH}_4^+$ :0.4mg/L、注入量:50 μL

2-2) 温度変化による溶離時間(RT:min)変化と分離度(Rs)変化

MSA濃度:15mM Flow:1.0ml/min

	イオン種	温度					
		室温	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
RT	$\text{Na}^+$	4.92	4.90	4.73	4.77	4.72	-
	$\text{NH}_4^+$	5.68	5.67	5.57	5.48	5.40	-
	$\text{K}^+$	7.40	7.25	6.87	6.76	6.60	-
	$\text{Mg}^{2+}$	16.37	16.63	16.52	16.57	16.52	-
	$\text{Ca}^{2+}$	21.05	21.18	20.93	20.73	20.53	-
Rs	$\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+$	2.52	2.42	2.40	2.38	2.39	-

MSA: Methanesulfonic acid

Rs:  $\text{Na}^+$ :10mg/L,  $\text{NH}_4^+$ :0.4mg/L、注入量:50 μL

3) 流速変化による溶離時間(RT:min)変化と分離度(Rs)変化

MSA濃度:15mM Temp:35°C

	イオン種	流速			
		0.8ml/min	1.0ml/min	1.2ml/min	1.5ml/min
RT	$\text{Na}^+$	5.97	4.73	3.97	3.17
	$\text{NH}_4^+$	6.85	5.57	4.55	3.63
	$\text{K}^+$	8.55	6.87	5.70	4.55
	$\text{Mg}^{2+}$	20.55	16.52	13.72	11.00
	$\text{Ca}^{2+}$	25.73	20.93	17.23	13.80
Rs	$\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+$	2.47	2.40	2.36	2.19

MSA: Methanesulfonic acid

Rs:  $\text{Na}^+$ :10mg/L,  $\text{NH}_4^+$ :0.4mg/L、注入量:50 μL

## 2.IC法による $\text{NH}_4^+-\text{N}$ の測定

IC法による  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  の測定について、通常、陽イオン分析に広く用いられているカラム(IonPac CS12A)を用いた場合、 $\text{NH}_4^+$ のピークに接近して  $\text{Na}^+$ のピークが出現する。このためIC法で  $\text{NH}_4^+$ を精度良く測定するためには、 $\text{Na}^+$ と  $\text{NH}_4^+$ の分離を良くしなければならない。 $\text{Na}^+$ と  $\text{NH}_4^+$ の分離において、各成分濃度の関係が大きく関係してくる。奈良県内における4水系の  $\text{Na}^+$ 濃度と  $\text{NH}_4^+$ 濃度の関係を図4と表2に示した。この結果、奈良県内における4水系の  $\text{Na}^+$ 濃度の範囲は1.3mg/Lから45.7mg/Lの範囲であり、一方、 $\text{NH}_4^+$ 濃度は<0.03mg/Lから4.4mg/Lの範囲であった。今回、IC法で  $\text{NH}_4^+$ を精度良く測定するために、 $\text{Na}^+$ と  $\text{NH}_4^+$ の分離を良くすることが必要なので、(1)溶離液(MSA: Methanesulfonic acid)濃度の変化、(2)カラム温度の変化、(3)流速の変化による  $\text{Na}^+$ と  $\text{NH}_4^+$ の分離度(Rs)、(4)低濃度  $\text{Na}^+$ と高濃度  $\text{Na}^+$ の場合の  $\text{Na}^+$ と  $\text{NH}_4^+$ の分離度および(5)高濃度  $\text{Na}^+$ が存在している時の注入量の変化による  $\text{Na}^+$ と  $\text{NH}_4^+$ の分離度(Rs)を検討した。分離度<sup>18)</sup>(Rs)についてはUSP(United States Pharmacopeia)で定義されている  $Rs=2\times(t_{R2}-t_{R1})/(W_2+W_1)$ を用いた。ただし、 $t_{R1}$ :前のピークの保持時間、 $t_{R2}$ :後ろのピークの保持時間、 $W_1$ :前のピークのピーク幅(ピーク左右の変曲点位置の接線とベースラインの2つの交点間の時間幅)、 $W_2$ :後ろのピークのピーク幅である。通常、 $Rs \geq 1.5$ の時、ほぼ分離していると考えられる。表3に検討した結果を示した。

表3(2)  $\text{NH}_4^+$ の分離度(Rs)

1) 低濃度  $\text{Na}^+$ (10mg/L)の場合

Flow:1.0ml/min Temp:35°C

	Rs	MSA濃度			
		10mM	15mM	20mM	
	Rs	$\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+$	2.63	2.44	1.75

MSA: Methanesulfonic acid

Rs:  $\text{Na}^+$ :10mg/L,  $\text{NH}_4^+$ :0.4mg/L、注入量:50 μL

2) 高濃度  $\text{Na}^+$ (100mg/L)の場合

Flow:1.0ml/min Temp:35°C

	Rs	MSA濃度			
		10mM	15mM	20mM	
	Rs	$\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+$	1.52	1.39	1.00

MSA: Methanesulfonic acid

Rs:  $\text{Na}^+$ :100mg/L,  $\text{NH}_4^+$ :1.0mg/L、注入量:50 μL

MSA濃度:15mM Flow:1.0ml/min Temp:35°C

	注入量	注入量				
		10 μL	20 μL	25 μL	30 μL	40 μL
	Rs	$\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+$	1.84	1.72	1.58	1.51

MSA: Methanesulfonic acid

Rs:  $\text{Na}^+$ :100mg/L,  $\text{NH}_4^+$ :1.0mg/L

## 1) 分離条件および分離度

### (1) 溶離液の変化

今回、表3(1)の1)に示したように、MSA溶離液濃度を10mM, 15mM, 20mMと変化させて $\text{Na}^+$ と $\text{NH}_4^+$ の分離度を検討した。標準溶液( $\text{Na}^+$ :10mg/L,  $\text{NH}_4^+$ :0.4mg/L)を用い流量1.0mL/min, カラム温度35°C, 注入量50μLでMSA溶離液濃度を変化させた場合, 分離度は10mM:2.6, 15mM:2.4, 20mM:1.8となった(通常, 分離度が1.5以上であれば分離している)。しかしながら, MSA溶離液濃度が10mMの場合, 他成分( $\text{Ca}^{2+}$ )が検出されるまで45分, 15mMの場合では21分, 20mMでは12分であった。この結果, MSA溶離液濃度として溶離時間と $\text{Na}^+$ と $\text{NH}_4^+$ の分離度から15mMが適当であると考えられた。

### (2) カラム温度の変化

次に、表3(1)の2)に示したように、MSA溶離液濃度を10mMと15mMを用い、カラム温度を室温から45°Cまで変化させた場合、カラム温度が高くなるに従い溶離時間は早くなるが、溶離時間が早い $\text{Na}^+$ と $\text{NH}_4^+$ については大きな差異は認められず、温度の制御がし易い35°Cが適温であると考えられた。

### (3) 流速の変化

表3(1)の3)に示したように、MSA溶離濃度15mM、カラム温度35°Cで、溶離液の流速を0.8ml/minから1.5ml/minまで変化させた場合、流速が高くなるに従い溶離時間が早くなるが、1.0ml/minが適当であると考えられた。

### (4) 低濃度 $\text{Na}^+$ と高濃度 $\text{Na}^+$ の場合の $\text{Na}^+$ と $\text{NH}_4^+$ の分離度

表3(2)の1)に示したように、上記の条件については $\text{Na}^+$ 10mg/L,  $\text{NH}_4^+$ 0.4mg/Lを用いて分離条件および

分離度を調べた。しかしながら、河川水には、 $\text{Na}^+$ が最大100mg/L程度あることより、標準溶液( $\text{Na}^+$ :100mg/L,  $\text{NH}_4^+$ :1mg/L)を用い、注入量50μLでMSA溶離液濃度を変化させた場合の結果を表3(2)の2)に示した。これより分離度は10mM:1.5, 15mM:1.4, 20mM:1.0であった。

### (5) 注入量の変化

表3(2)の2)に示したように、MSA溶離液濃度15mMで注入量を10μLから50μLに変化させた場合、分離度は1.39から1.84となった。したがって、河川水の場合、広く用いられている陽イオン分析カラム(IonPack CS12A)を用いた場合、MSA溶離液濃度15mM、カラム温度35°C、流速1.0ml/min、注入量:10μLの分析条件により河川中の $\text{NH}_4^+$ -Nを精度良く分析できた。図5に陽イオン測定のクロマトグラムを示した。また、表1の3)に示したように $\text{Na}^+$ 濃度が100mg/L共存している場合でも、 $\text{NH}_4^+$ -Nの定量下限値は0.02mg/L、変動係数5%であった。以上の検討結果により、陽イオン分析カラム(IonPack CS12A)を用いた場合、溶離液濃度としてMSA15mM、カラム温度35°C、溶離液の流速1.0ml/min、注入量10μLで、 $\text{Na}^+$ 濃度が100mg/L共存していた場合でも、 $\text{NH}_4^+$ -Nの定量下限値として0.02mg/Lまで精度良く測定することが可能であり、当初の目標定量下限値である0.05mg/Lをクリアすることができた。

### 3.IC法と従来法との比較

奈良県内の4水系の公共用水域試料216検体についてIC法と従来法により測定した $\text{NO}_2^-$ -Nと $\text{NH}_4^+$ -N濃度の比較を図6に示した。 $\text{NO}_2^-$ -N濃度についてはIC法(x)と従来法(y)との回帰式が $y=0.97x-0.00$  (相関係数r:0.99, n:216)であることより、良い一致を示し

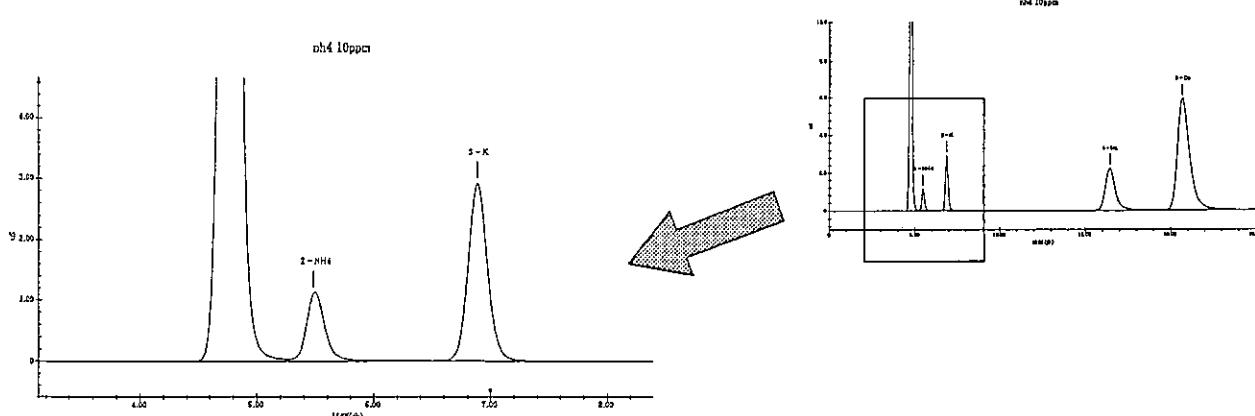


図5 陽イオンのクロマトグラム

$\text{Na}^+$ :50mg/L,  $\text{NH}_4^+$ :2mg/L,  $\text{K}^+$ :10mg/L,  $\text{Mg}^{2+}$ :10mg/L,  $\text{Ca}^{2+}$ :50mg/L

た。また、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  濃度についても IC 法と従来法との回帰式が  $y = 1.02x - 0.01$  ( $r:1.00$ ,  $n:216$ ) であることから、良い一致を示した。また、図7に  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  濃度について IC 法と蒸留処理した後 IC 法で測定（蒸留処理-IC 法）した濃度の比較および SS（懸濁物質）と  $\Delta C$ （従来法-IC 法：従来法による  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  濃度と IC 法による  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  濃度の差）を示した。 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  濃度について IC 法と蒸留処理-IC 法との回帰式が  $y = 0.94 + 0.01$  (相関係数  $r:1.00$ ,  $n:216$ ) であることからも、良い一致を示した。IC 法による  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  の測定は、試料をフィルター ( $0.45 \mu\text{m}$ ) ろ過した溶解

性  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  濃度を測定しているのに対し、従来法の蒸留処理は、固体物に含まれている  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  まで分解して測定するため、IC 法と従来法との測定値に懸念が予想されたが、河川中の  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  に関しては IC 法と従来法と良い一致を示した。SS と  $\Delta C$  の関係より、河川中の  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  は SS と関係がなく、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  は粒子として存在していない、ほとんど溶解性で存在していることが明らかになった。以上のことから、IC 法の適切な分析条件を決めることにより、公共用水域の  $\text{NO}_2^- \text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  および  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  を迅速かつ高感度に測定が可能である。

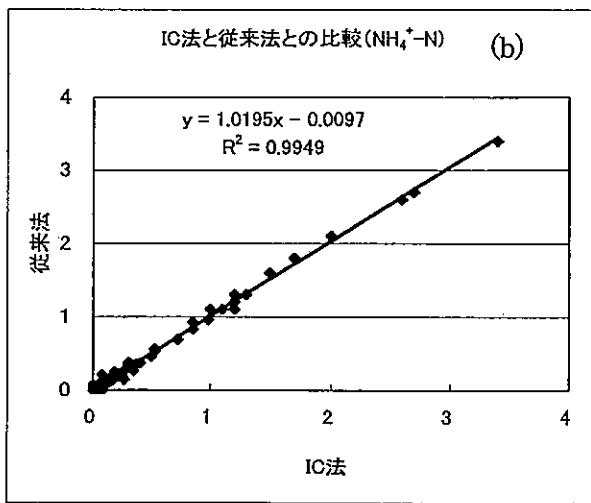
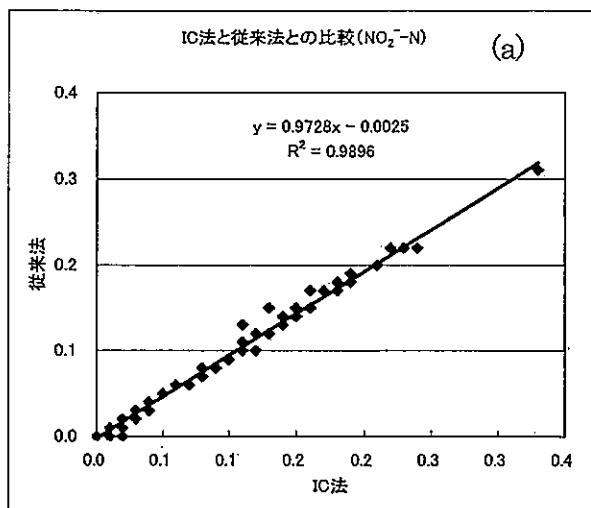


図6  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  濃度(a)と  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  濃度(b)の IC 法と従来法による比較

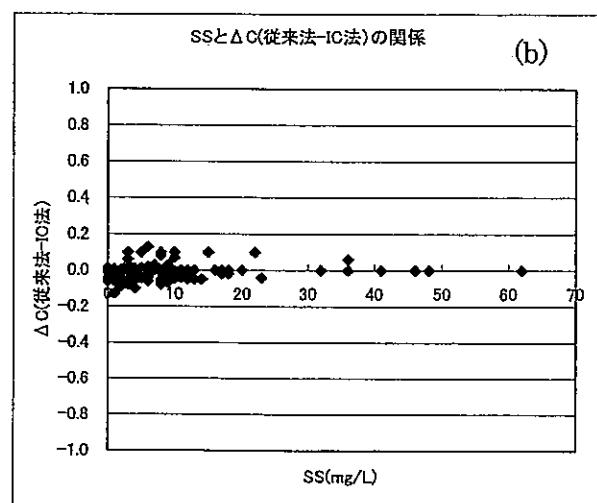
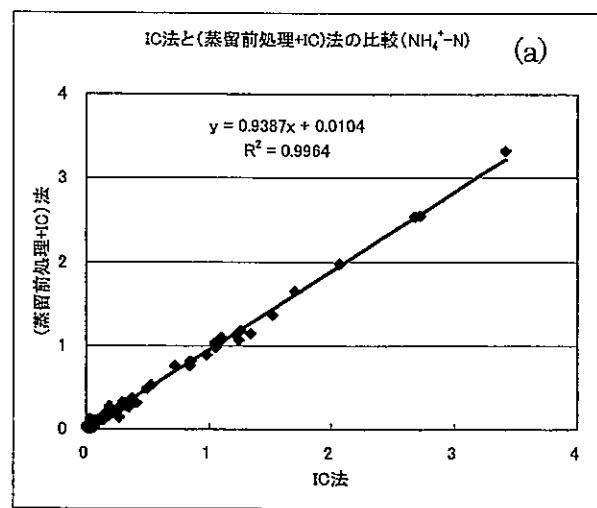


図7  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  濃度についての IC 法と (蒸留前処理 + IC) 法による比較(a)と SS と  $\Delta C$  (従来法-IC 法) との関係 (b)

(蒸留前処理 + IC) 法：蒸留前処理した後 IC 法による測定

SS : 懸濁物質

#### 4. 各水系における窒素化合物の挙動

奈良県内の4水系における窒素化合物濃度 (T-N,  $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N,  $\text{NH}_4^+$ -N, 有機態窒素:Org-N) と COD, BOD の関係を表4, 表5と図8に示した。ただし、Org-N は次式で示される。ここで  $\text{Org-N} = (\text{T-N}) - (\text{Inorg-N})$ , 無機態窒素:Inorg-N =  $\sum (\text{NO}_2^- \text{-N} + \text{NO}_3^- \text{-N} + \text{NH}_4^+ \text{-N})$  である。各水系別に窒素化合物の割合を平均値で比較すれば、大和川水系では Org-N が 39%, Inorg-N が 61% ( $\text{NO}_3^-$ -N:37%,  $\text{NH}_4^+$ -N:21%,  $\text{NO}_2^-$ -N:3%) であり、Inorg-N が Org-N よりも多かった。淀川水系では Org-N が 48%, Inorg-N が 52% ( $\text{NO}_3^-$ -N:52%,  $\text{NH}_4^+$ -N:0%,  $\text{NO}_2^-$ -N:0%) であり、Inorg-N が Org-N よりも多かった。紀の川水系では Org-N が 50%, Inorg-N が 50% ( $\text{NO}_3^-$ -N:49%,  $\text{NH}_4^+$ -N:0%,  $\text{NO}_2^-$ -N:1%) であり、Org-N と Inorg-N と同じであった。新宮川水系では Org-N が 58%, Inorg-N が 42% ( $\text{NO}_3^-$ -N:42%,  $\text{NH}_4^+$ -N:0%,  $\text{NO}_2^-$ -N:0%) であり、Org-N が Inorg-N よりも多かった。また、窒素化合物と BOD, COD との関係を主成分分析<sup>19)</sup>による結果を図9に示した。この結果、大和川水系では  $\text{NO}_3^-$ -N が BOD, COD と別の挙動、淀川水系と紀の川水系では Org-N が BOD, COD と別の挙動、新宮川水系では Inorg-N と T-N が BOD, COD と別の挙動を示した。なお、これらの窒素化合物の由来として、大和川水系では産業系由来<sup>9)</sup>、農耕地系（林地、畑地、水田地）由来<sup>8)</sup>、生活系排水由来<sup>7)</sup>等の人为的由来が主であると考えられるが、新宮川水系ではほとんど人为的汚染がないため、これらの  $\text{NO}_3^-$ -N および Org-N は地質系由来や山林系由来あるいは大気系由来<sup>6)</sup>等自然由来が主であると考えられ、これらの濃度が奈良県内のベース値と考えられる。

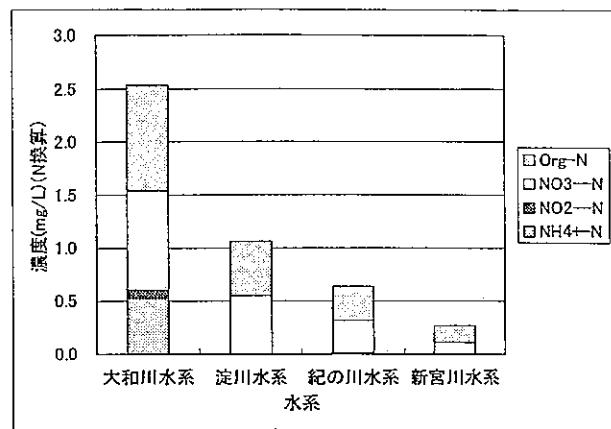


図8(1) 各水系における窒素化合物の平均濃度

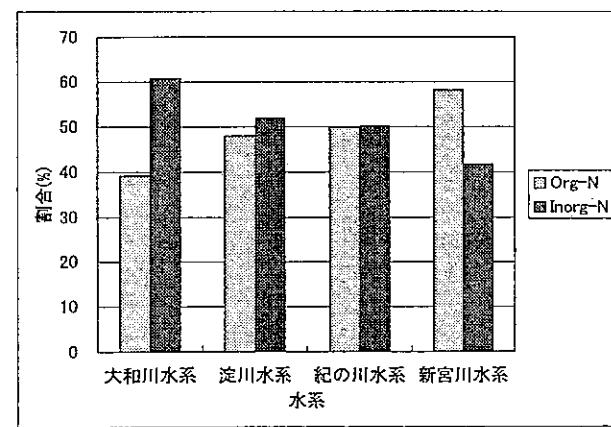


図8(2) 各水系における窒素化合物 (Org-N と Inorg-N) の割合

表4 各水系における窒素化合物濃度と BOD、COD 濃度(平均値)

		$\text{NH}_4^+$ -N	$\text{NO}_2^-$ -N	$\text{NO}_3^-$ -N	Inorg-N	Org-N	T-N	COD	BOD	(units: mg/L)
大和川水系	平均値	0.53	0.08	0.93	1.54	0.99	2.5	5.9	4.4	
	最大値	3.4	0.31	2.7	6.41	2.7	6.9	20	17	
	最小値	<0.02	<0.01	<0.01	<0.04	<0.02	0.85	1.0	0.7	
淀川水系	平均値	0.03	<0.01	0.55	0.58	0.51	1.1	2.1	1.0	
	最大値	0.32	0.06	1.7	2.08	2.4	2.6	5.1	3.2	
	最小値	<0.02	<0.01	<0.01	<0.04	0.03	0.36	0.7	<0.5	
紀の川水系	平均値	0.03	0.01	0.31	0.35	0.32	0.65	1.3	1.2	
	最大値	0.18	0.10	1.0	1.28	0.68	1.6	2.7	3.4	
	最小値	<0.02	<0.01	<0.01	<0.04	0.08	0.18	0.3	0.5	
新宮川水系	平均値	<0.02	<0.01	0.11	0.11	0.16	0.27	0.8	0.5	
	最大値	<0.02	<0.01	0.50	0.50	0.42	0.56	4.0	3.6	
	最小値	<0.02	<0.01	<0.01	<0.04	0.02	0.11	<0.5	<0.5	

表5 水系別の COD と BOD および窒素化合物との相関

		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	Inorg-N	Org-N	T-N	COD
大和川水系 (n=64)	BOD	0.64**	0.58**	0.17	0.57**	0.50**	0.62**	0.76**
	COD	0.29*	0.35**	-0.09	0.19	0.34**	0.28*	-
淀川水系 (n=92)	BOD	0.54**	0.48**	0.14	0.20	0.37**	0.50**	0.55**
	COD	0.28**	0.31**	0.52**	0.63**	-0.04	0.47**	-
紀の川水系 (n=16)	BOD	0.94**	0.87**	0.62*	0.36	0.37	0.86**	0.70**
	COD	0.74**	0.63**	0.65**	0.60*	0.18	0.73**	-
新宮川水系 (n=43)	BOD	-	-	(-0.37*)	-0.37*	0.75**	0.25	0.69**
	COD	-	-	(-0.39**)	-0.39**	0.42**	-0.02	-

\*\* 1%危険率有意 \* 5%危険率有意

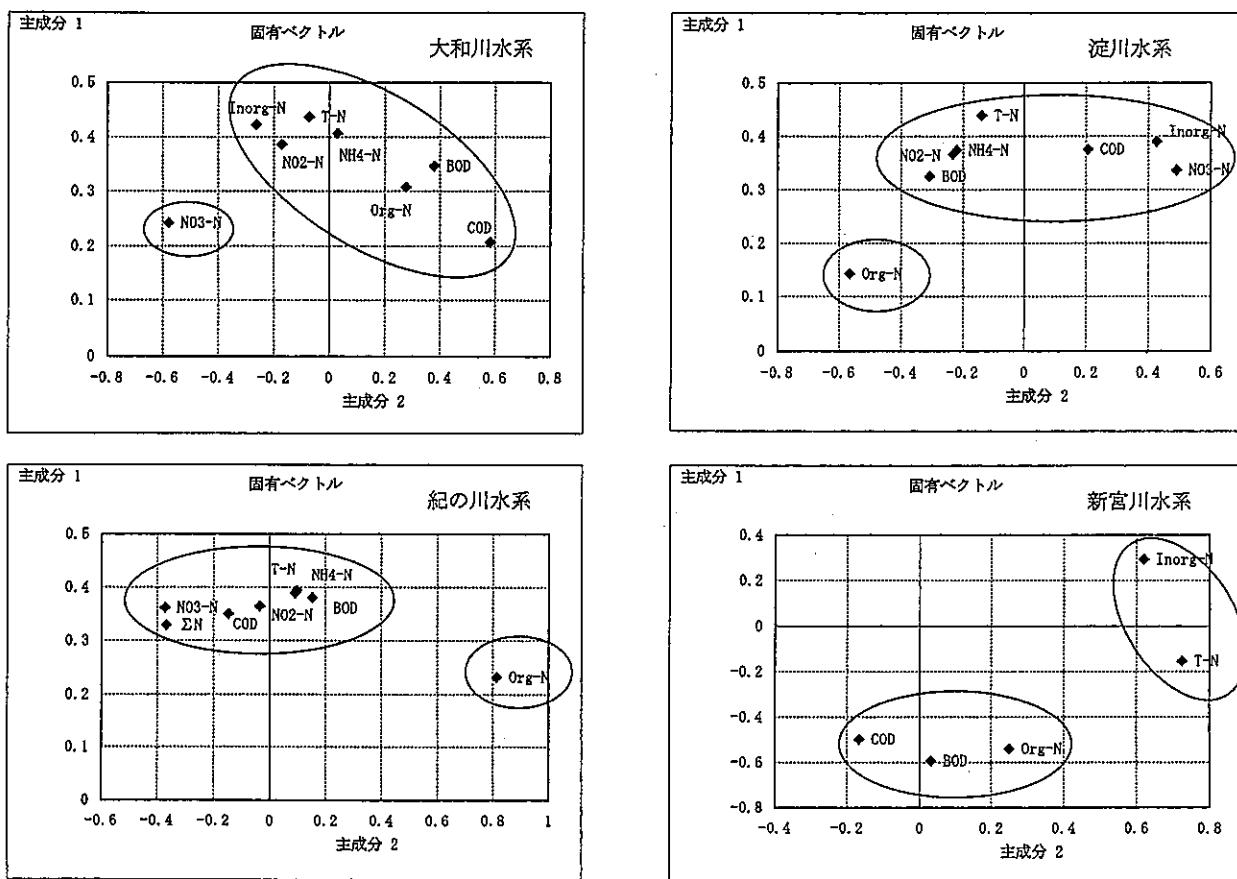
新宮川水系では全ての地点でNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-NおよびNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Nが定量下限値以下ため、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N=Inorg-Nである。

図9 水系別の主成分分析（窒素化合物とBOD、CODの固有ベクトルの分布）

### 結論

今回、公共用水域のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-NとNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-NについてIC法の測定について検討を行った。この結果、IC法の適切な分析条件を決めることにより、公共用水域のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-NおよびNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nを迅速かつ高感度に測定が可能である。

IC法による分析は、迅速・多成分同時測定、有害試薬を使用しないクリーンな分析法である。本方法を公共用水域のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-NとNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nの測定に適用する

ことにより、蒸留等の煩雑な手順が要らず、またフェノール等の有害試薬も用いることなく、これまで半日程度要していた分析が1時間程度に短縮可能であり、危機管理にも迅速に対応できると考えられる。

今後の課題として、将来的には全ての水試料（河川水、地下水、飲料水、放流水、排水、温泉水等）のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-NをIC法で測定する予定であるが放流水等のように濃度の高い妨害物質が存在している場合があり、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-NについてはUV検出

器を用いることにより選択的に測定が可能であるが、 $\text{NH}_4^+$ -Nについては測定を困難にしている。そのためには、分離条件、注入量、カラム等の検討が必要である。

窒素化合物の形態として、大和川水系では、Org-NがInorg-Nよりも少なく、淀川水系と紀の川水系ではOrg-NとInorg-Nが同程度、新宮川水系ではOrg-NがInorg-Nよりも多かった。また、主成分分析の結果、各水系別にBOD、CODと窒素化合物の関係が明らかになった。

本研究は平成16年度当研究センターの調査研究により行った。

### 謝 辞

本研究は当研究センターの調査研究として行った。研究を遂行するに当たり、水環境担当の関係諸氏に深謝の意を表します。

### 文 献

- 1) 環境六法：第5章 水質汚濁・地盤沈下、水質汚濁防止法、水質汚濁に係る環境基準について、別表1, p1221-1223, 中央法規出版, 平成16年度版, 平成16年3月
- 2) 環境六法：第5章 水質汚濁・地盤沈下、水質汚濁防止法、地下水の水質汚濁に係る環境基準について、別表, p1284-1285, 中央法規出版, 平成16年度版, 平成16年3月
- 3) 一方井誠治：環境基準健康項目「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」等の追加について、用水と排水, 41, 881-885 (1999)
- 4) 環境六法：第5章 水質汚濁・地盤沈下、水質汚濁防止法、排水基準を定める省令、附則別表, p1143-1148, 中央法規出版, 平成16年度版, 平成16年3月
- 5) 例えば、田渕俊雄：水・土壤圈における窒素の挙動と循環、用水と排水, 41, 886-890 (1999)
- 6) 例えば、玉置元則：化学物質がもたらした大気環境の混乱と秩序の回復、環境技術, 30, 725-733 (2001)
- 7) 稲森悠平、藤本政志、須藤隆一：生活系排水の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素対策、用水と排水, 41, 891-898 (1999)
- 8) 川島博之：農耕地より生じる硝酸態窒素負荷とその抑制：用水と排水, 41, 899-903 (1999)
- 9) 中島 淳：産業系由来硝酸性・亜硝酸性窒素対策用水と排水, 41, 904-908 (1999)
- 10) 工場排水試験法：JIS K0102 (1998), 45.5, p173-174, 日本規格協会, 平成10年4月
- 11) 工場排水試験法：JIS K0102 (1998), 43.2.5, p161-162, 日本規格協会, 平成10年4月
- 12) 工場排水試験法：JIS K0102 (1998), 43.1.1, p153-154, 日本規格協会, 平成10年4月
- 13) 工場排水試験法：JIS K0102 (1998), 42.1, 42.2 p143-146, 日本規格協会, 平成10年4月
- 14) 工場排水試験法：JIS K0102 (1998), 日本規格協会, 平成10年4月
- 15) 環境六法：第5章 水質汚濁・地盤沈下、水質汚濁防止法、水質汚濁防止法施行規則第九条の四の規定に基づく環境大臣が定める測定方法, p1192 中央法規出版, 平成16年度版, 平成16年3月
- 16) 環境六法：第5章 水質汚濁・地盤沈下、水質汚濁防止法、排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法, p1193-1194, 中央法規出版, 平成16年度版, 平成16年3月
- 17) ダイオネクス マーケット インフォメーション：イオンクロマトグラフ法採用公定法, MI006YS-0053 (2001)
- 18) 岡田哲男、山本 敦、井上嘉則：クロマトグラフィーによるイオン性化学種の分離分析, p.55, エヌ・ティー・エス, 2002年3月
- 19) 例えば、奥野忠一、久米均、芳賀敏郎、吉澤正：多変量解析法－改定版－, 日科技連出版社 (1981)

## アルカリイオン化検出器付きガスクロマトグラフによる 尿中ニコチンの簡易迅速定量

田中 健・米田正樹・大橋正孝・森居京美・大前壽子・芳賀敏実・素輪善典

Simple and Rapid Determination of Nicotine Levels in Urine by Gas Chromatography  
with Alkali Ionization Detector

Takeshi TANAKA・Masaki YONEDA・Masataka OHASHI・Kyomi MORII・Hisako OHMAE・  
Toshimi HAGA and Yoshinori SOWA

アルカリイオン化検出器(NPD)付きガスクロマトグラフによる尿中ニコチンの迅速な測定法を開発した。分析法はアルカリ性下、トルエン-キシレン(1:1)混液による液-液抽出後、有機溶媒層の2μlをガスクロマトグラフに注入した。内部標準物質にはキノリンを用いた。ニコチンの平均回収率は99-104%で、定量限界は5ng/mlであった。

### 緒 言

喫煙によって吸引されるニコチンは交感神経を刺激して血圧や心拍数に影響することが知られている。この影響はニコチンの吸収量に比例する<sup>1)</sup>ので、血液、尿や唾液などの生体試料中のニコチン濃度の把握は喫煙の血圧や心拍数等への影響を明らかにする上で有用である。このニコチンの測定には、ガスクロマトグラフ(GC)法<sup>2)</sup>、高速液体クロマトグラフ(HPLC)法<sup>3~6)</sup>及びガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)法<sup>7,8)</sup>等、多くの報告がある。しかし、その前処理には煩雑な操作が必要なものが多く、やや迅速性に欠ける。そこで、アルカリイオン検出器を用いたガスクロマトグラフ法で、簡易な前処理で迅速に測定する方法を開発したので以下に報告する。

### 方 法

#### 1. 試薬

(-) -ニコチン二酒石酸は ICN Biomedical Inc., キノリン、水酸化ナトリウム、トルエン、キシレンは和光純薬製を用いた。

#### 2. 標準溶液

ニコチン標準溶液：(-) -ニコチン二酒石酸113.972mgを秤取し、0.1N 塩酸で10mlとして、ニコチン標準原液(1,000μg/ml)とした。逐次、標準原液を0.1N 塩酸で希釈して標準溶液(ニコチン2μg/ml, 20μg/ml)を作製した。

キノリンは100mgを取り、トルエン・キシレン混液で10mlとし、標準原液(10,000μg/ml)とした。逐次、

トルエン・キシレン混液で希釈し1μg/ml 溶液を作製し、内部標準溶液とした。

#### 3. 疑似尿

血液や生体試料を分析する場合、検量線は目的物質を含まない試料に添加して、試料と同様に操作して作製されることも多い。しかし、この方法では目的物質を含まない試料の入手ができない場合もある。そこで、絶対検量線法で測定するために、尿の成分に近いイオンを含む疑似尿を作製した。イオンとして塩化ナトリウム8.9g、塩化カルシウム0.42g、塩化カリウム0.71g、硫酸カリウム5.0g、硫酸マグネシウム0.3gを水に溶かして全量を200mlとし、使用時に水で5倍に希釈して検量線用の疑似尿とした。

#### 4. 尿試料

当研究センターの職員31名、看護学校の生徒35名、計66名から尿の提供を受けた。

#### 5. 試料溶液の調製

尿4ml(喫煙者では0.4mlに疑似尿3.6mlを加えたもの)に1μg/mlのキノリン含有トルエン-キシレン(1:1)混液0.4ml、10N 水酸化ナトリウム溶液2mlを加え、15秒間攪拌する。次いで、3,000rpmで10分間遠心分離後、上層2μlをガスクロマトグラフに注入する。

#### 6. 検量線

擬似尿4mlに2μg/mlのニコチンを20, 60, 100μl(それぞれ、試料として0.01, 0.03, 0.05μg/ml)、及び20μg/mlのニコチンを20, 60, 100μl(それぞれ、試料として0.1, 0.3, 0.5μg/ml)を加えて試料と同様に操作して、内部標準のキノリンに対するピーク高さ比

から検量線を作成した。

## 7. GC 条件

### 1) 装置

GC 装置[(株)島津製作所製]：GC-2010型；オートインジェクター：AOC-20i；オートサンプラー：AOC-20S型

### 2) GC 分析条件

検出器電流：8nA, カラム：DV WAX, 0.32 $\mu$ m ×30m, 膜厚0.50 $\mu$ m, ジーエルサイエンス(株)製。カラム温度：160°C. カラム流量：4.62ml/min. スプリット比：10. 注入量2 $\mu$ l.

## 結果及び考察

### 1. ニコチン及びキノリンの抽出条件の検討

ニコチン及び内部標準物質であるキノリンをアルカリ性下から有機溶媒抽出するためにアルカリに水酸化ナトリウム、有機溶媒にトルエン・キシレン(1:1, V/V)混液を用いて、最適条件を検討した。なお、抽出溶媒量は、間接喫煙の影響を見るのに必要な濃度である1ng/ml程度まで抽出する必要があることから、試料4mlに対し10倍濃縮して測定できる400 $\mu$ lとした。

#### 1) 10N NaOH 溶液量

検量線用の疑似尿及び尿4mlに1 $\mu$ g/mlのキノリン含有トルエン・キシレン混液400 $\mu$ lを加えたものに、10N NaOH 溶液を0~3mlの範囲で添加し、抽出率を調べた(図1-a, b, c)。

検量線用の疑似尿の場合、10N NaOH 溶液2mlでニコチンの抽出率は最も高かった(図1-a)。内部標準物質であるキノリンは1ml以上で抽出率はほぼ一定となった。しかし、3mlではニコチン及びキノリンの抽出率が減少した。これは、アルカリ濃度が高すぎるために塩基性物質であるニコチン及びキノリンが壊れた可能性も考えられるが、むしろ実験誤差によるものと考えた。

一方、尿試料の場合(図1-b)にはニコチンは10N NaOH 溶液を2ml以上ではほぼ一定値を、キノリンは0mlでも高い抽出率を示した。また、キノリンに対するニコチンのピーク高さ比も同様な傾向を示した(図1-c)ことから、10N NaOH 溶液は2mlを用いることにした。

### 2. 検量線

先の結果から、10N NaOH 溶液2mlで、ニコチンを0~0.5 $\mu$ g/mlとなるように疑似尿に添加して検量線を作成した(図2-a, b, c)。図2-aに示すように0~0.5 $\mu$ g/mlの範囲では良好な直線性を示した。しかし、0~0.05 $\mu$ g/mlの低濃度部分(図1-b)での検量線の傾

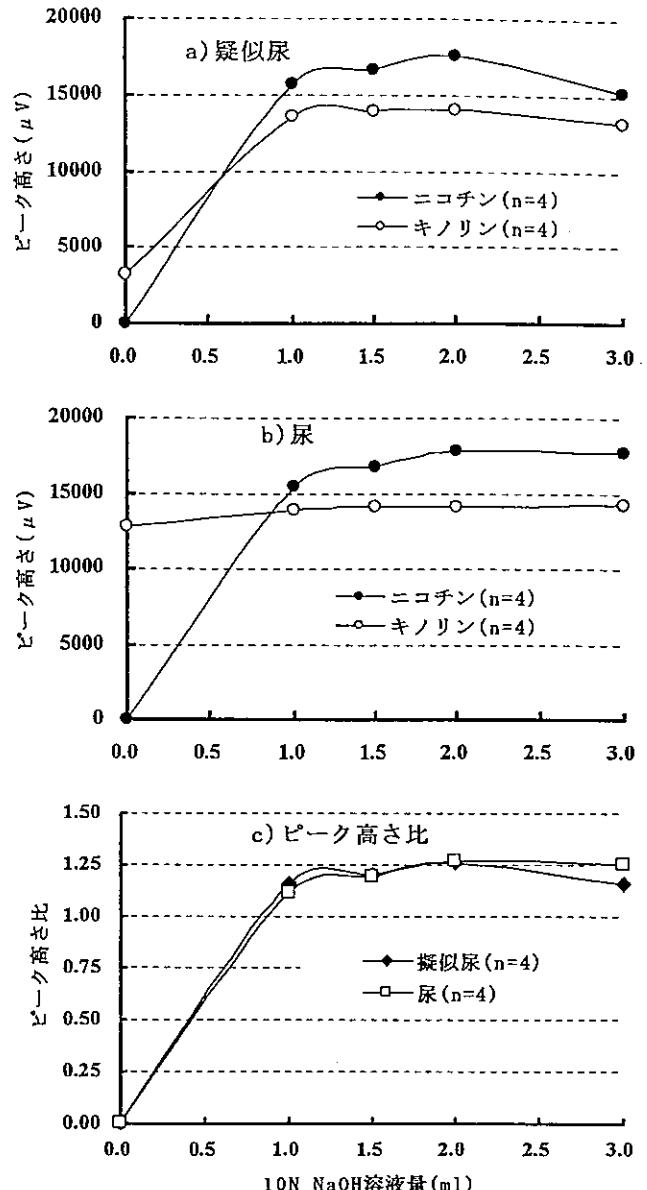


図1 ニコチン及びキノリンの抽出に及ぼす  
10N NaOH 溶液量の影響

きは0.05~0.5 $\mu$ g/mlの高濃度部分の傾きより低値となつた。検量線は測定時の試料溶液濃度がその範囲内であることが望ましい。

しかし、この低濃度域の検量線を使用すると0.05 $\mu$ g/ml未満で実試料の測定値が実際よりも高い値となることがわかつた。従つて、非喫煙者のように試料溶液のニコチン濃度が低い場合は検量線の範囲外となるが、ニコチン濃度が0.05~0.5 $\mu$ g/mlの検量線を用いることにした。

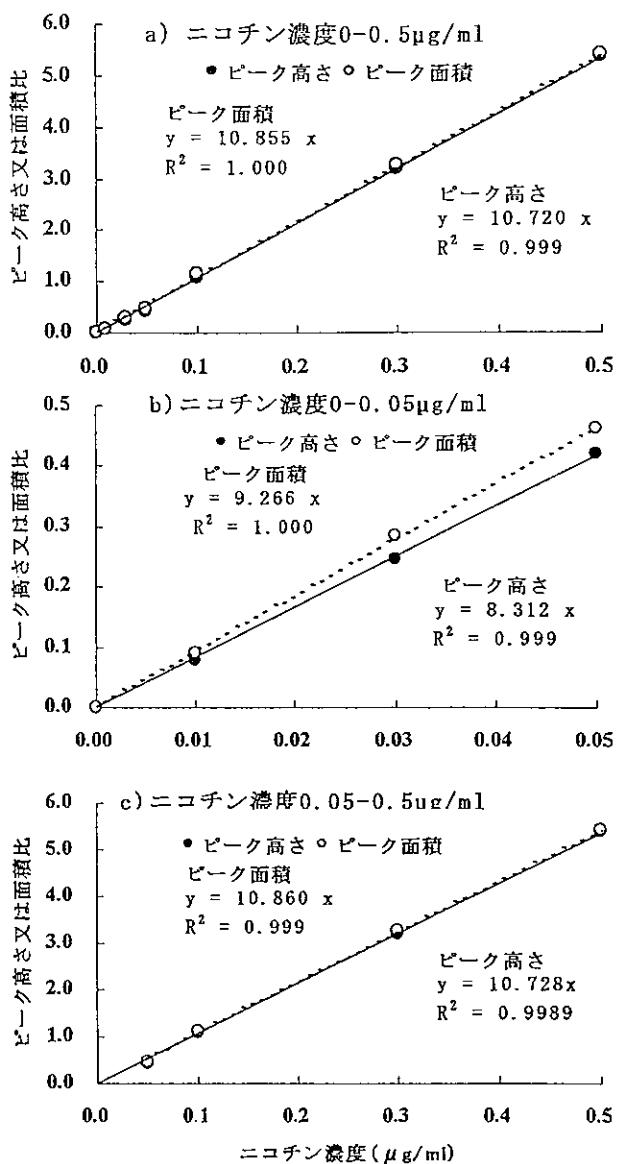


図2 ニコチンの検量線

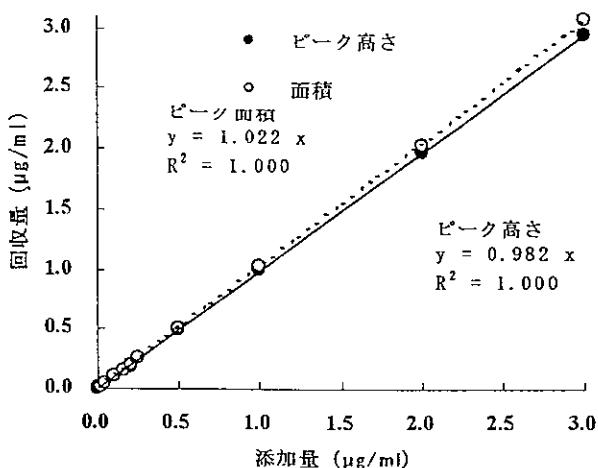


図3 ニコチンの尿からの回収量

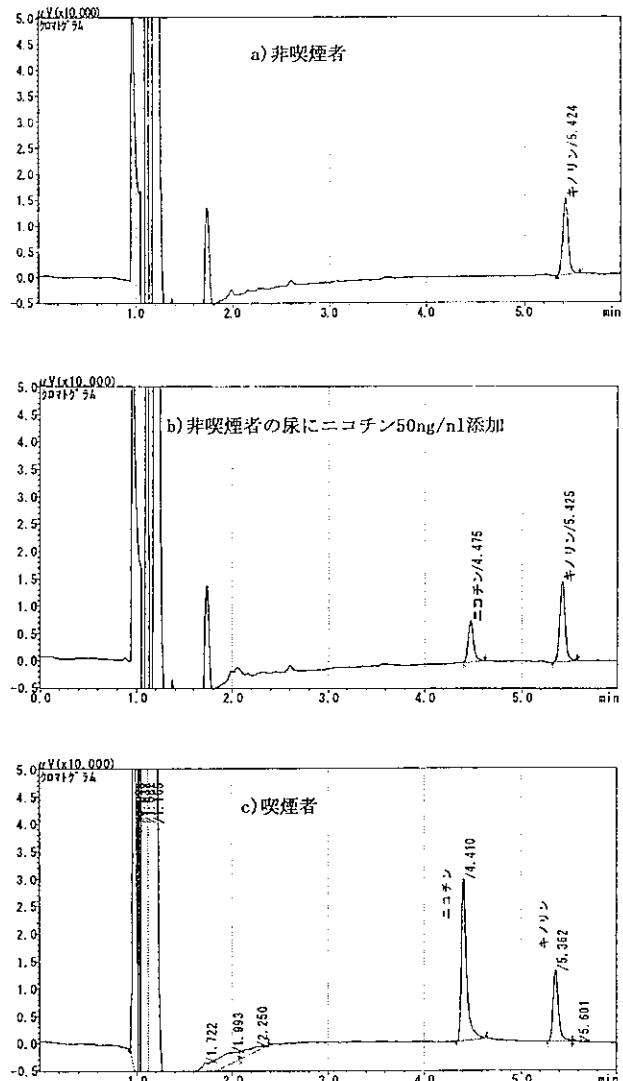


図4 ニコチンのHPLCチャート

### 3. 添加回収実験と定量限界

先に検討した結果から、尿4mlにトルエン・キシレン(1:1, V/V)混液400µl及び10N NaOH溶液2mlを加え、回収率を調べた(図3)。ニコチンの回収率は0.005~3µg/mlの範囲で95%以上の回収率であった。定量下限値はニコチン5ng/mlであった。また、喫煙者の尿のクロマトグラムの一例を図4に示した。

### 4. 尿中ニコチン濃度

本法を用いて、ボランティア66名の尿を分析したところ、喫煙者27名のニコチン濃度は、0~28.3µg/ml、平均2.0µg/mlであった。喫煙者の内1名でニコチンが検出されなかったが、喫煙本数は一日に4~5本で、採尿時の前4、5日は喫煙していないとのことであった。ニコチンは半減期が2~3時間と短いことと、喫煙本数が少なく、体内へのニコチンの吸収量が少ないことから、検出されなかったものと考えられる。

非喫煙者39名のニコチン濃度は0~0.0535µg/ml、

平均 $0.0017\text{ }\mu\text{g/ml}$ であった。その内5名でニコチンが検出され、その濃度は $0.002\sim0.0535\text{ }\mu\text{g/ml}$ 、平均 $0.013\text{ }\mu\text{g/ml}$ であった。

### まとめ

- 1.簡易迅速な尿中ニコチンの分析法を作製した。本法でのニコチンの回収率は $0.005\sim3\text{ }\mu\text{g/ml}$ の範囲で95%以上の回収率であった。定量下限値はニコチン $5\text{ng/ml}$ であった。
- 2.喫煙者27名の尿中ニコチン濃度は、 $0\sim28.3\text{ }\mu\text{g/ml}$ 、平均 $2.0\text{ }\mu\text{g/ml}$ であった。非喫煙者で $0\sim0.0535\text{ }\mu\text{g/ml}$ 、平均 $0.0017\text{ }\mu\text{g/ml}$ であった。非喫煙者39名中、5名でニコチンが検出され、検出された5名のニコチン濃度は $0.002\sim0.0535\text{ }\mu\text{g/ml}$ 、平均 $0.013\text{ }\mu\text{g/ml}$ であった。

### 文 献

- 1) T.Tanaka, N.Ohno, T.Kita, et al.: *Method Find. Exp. Clin. Pharmacol.*, 26(1), 9-18 (2004)
- 2) P. H. Degen, W. Schneider.: *J. Chromatogr.*, 563, 193-198 (1991)
- 3) C. Oddoze, A.M. Pauli, J.Pastor.: *Chromatogr. B*, 708, 95-101(1988)
- 4) S. Pichini, I. Altieri, M. Pellegrini, et al.: *Foresic Science International*, 84, 253-258(1997)
- 5) M.Nakajima, T.Yamamoto, Y.Kuroiwa, et al.: *J. Chromatogr. B*, 742 , 211-215(2000)
- 6) W.A.Abu-Qare, B.M.Abou-Donia.: *J. Chromatogr. B*, 757, 295-300(2001)
- 7) J. Deutsch, L. Hegedus, S.I. Rapoport.: *J. Chromatogr. B*, 579, 93-98(1992)
- 8) H. James, Y. Tizabi, R. Taylor.: *J. Chromatogr. B*, 708, 87-93(1998)

## 喫煙習慣と尿中カドミウム濃度

田中 健・米田正樹・大橋正孝・森居京美・大前壽子・素輪善典・芳賀敏実

Relationship between Habitual Cigarette Smoking and Urinary Cadmium levels

Takeshi TANAKA・Masaki YONEDA・Masataka OHASHI・Kyomi MORII・Hisako OHMAE・Yoshinori SOWA and Toshimi HAGA

喫煙者26名、非喫煙者38名の尿中カドミウムを測定した。尿中カドミウム濃度は喫煙者及び非喫煙者とも加齢と共に高くなつたが、いずれの年代においても喫煙者の方が高値であった。しかし、喫煙者の中で最も高濃度でも $2\mu\text{g/g}$  クレアチニン未満であり、健康暴露基準である $5\mu\text{g/g}$  クレアチニンを超えるものはなかった。

### 緒 言

カドミウムは主に食物から摂取され、体内に吸収された後、標的臓器である腎臓に高濃度に蓄積され、尿中濃度は加齢と共に高くなることが報告されている<sup>1~4)</sup>。また、喫煙者は尿中カドミウム濃度が高いことも報告されている<sup>3~7)</sup>。従って、喫煙による影響を評価するには年齢による影響をも考慮する必要がある。今回、黒鉛原子化炉による簡易迅速なカドミウムの測定法を作製し、喫煙と加齢の尿中カドミウム濃度への影響を調べたので以下に報告する。

### 方 法

#### 1. 試薬

カドミウム標準溶液( $100\mu\text{g/ml}$ )、硝酸、硝酸パラジウム溶液、クレアチニン、塩酸、1-オクタンスルホン酸ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸は和光純薬製を用いた。

#### 2. 標準溶液

カドミウム標準溶液：カドミウム標準液を0.2N硝酸溶液で逐次希釈して、 $1\text{ng/ml}$  溶液を作製した。

#### 3. カドミウムの測定

##### 1) 尿試料

ボランティアの当研究センター職員31名、看護学校学生35名の計66名から尿の提供を受けた。

##### 2) 試料溶液の調製

尿 $2\text{ml}$ に硝酸 $0.2\text{ml}$ を加え攪拌し、電気加熱原子吸光用の試料溶液とした。

##### 3) 検量線

検量線は $1\text{ng/ml}$  のカドミウム溶液 $5, 10, 15, 20\mu\text{l}$ を $1\%$  パラジウム溶液 $2\mu\text{l}$ に加えて作製した。

#### 4) 装置

電気加熱原子吸光装置[日本ジャーレル・ッシュ(株)製]：AA-890型、フレームレスアトマイザー：FLA-1000、オートサンプラー：AS-311A型

#### 5) 電気加熱原子吸光分析条件

測定波長： $228.8\text{nm}$ 、スリット幅： $2\text{nm}$ 、ランプ電流： $10\text{mA}$ 、バックグラウンド補正：D2、注入量： $10\mu\text{l}$ 、添加剤(1% Pa)： $2\mu\text{l}$ 、昇温条件は乾燥 $120^\circ\text{C}$ (15s, 5s)- $170^\circ\text{C}$ (5, 5)-灰化 $450^\circ\text{C}$ (10, 20)-原子化 $2200^\circ\text{C}$ (0, 5)-クリーンアウト $2200^\circ\text{C}$ (0, 10)-クールダウン $0^\circ\text{C}$ (0, 20)とした。

#### 4. クレアチニンの測定

##### (1) 試料溶液の調製

尿 $1\text{ml}$ を $0.01\text{N}$  塩酸で逐次、 $1,000$ 倍に希釈したものの試験溶液とした。

##### (2) 検量線

クレアチニン $100\text{mg}$ を $0.01\text{N}$  塩酸で溶解後 $100\text{ml}$ とし、 $0.01\text{N}$  塩酸で逐次希釈し $0\sim 12\mu\text{g/ml}$  塩酸溶液とし、以下の条件で測定した。

##### (3) 装置

HPLC 装置[(株)島津製作所製]：LC-10A システム、ポンプ：LC-10ADVP 型、システムコントローラー：SCCL-10ADVP6B 型、カラムオープン：CTO-10ADVP6A 型、オートインジェクター：SIL-10ADVP6B 型、UV モニター：SPD-10ADVP6AV 型、デガサー：DGU-14A 型、LC ワークステーション：LCsolution

##### (4) HPLC 分析条件

液体クロマトグラフ用カラム：Cadenza CD-C18  $150 \times 4.6\text{mm}$  粒径 $3\mu\text{m}$ 、ガードカラム：Cadenza CD-C18  $5 \times 2\text{mm}$  粒径 $3\mu\text{m}$  インタクト(株)製、カラ

ム温度：40°C, UV モニター：測定波長 234nm, HPLC 移動相：pH2.5-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (13.6g) /900ml + 5.5mM sodium 1-octanesulfonate + aceto-nitrile (100ml), 流速：0.6ml/min ; 注入量10μl.

## 結果及び考察

### 1. カドミウム測定条件の検討

尿中のカドミウムの分析は酸分解の後、原子吸光法や黒鉛加熱原子吸光法によるものが多い、しかし、酸分解は時間がかかるので、前処理なしの黒鉛原子化炉法<sup>6,7)</sup>による簡易な測定法を検討した。

また、測定時には試料のマトリックス効果を相殺するために、標準添加法がよく行われる<sup>6)</sup>。しかし、標準添加法では一試料あたり最低でも三点は測定しなければならず、時間がかかるばかりでなく、原子化部分のキュベットの劣化による測定誤差も大きくなる。

従って、測定時間も短く、キュベットの劣化による測定誤差を少なくするためにも、絶対検量線法が良いが、マトリックス効果で測定値が変動することもある。そこで、マトリックス効果抑制剤としてパラジウム溶液を用いて、最適な測定条件を検討した。

#### 1) 試験溶液の調製

尿試料を冷蔵保存すると沈殿物が生じる検体もあるので、少量の硝酸を加えたが、長期保存の場合には希硝酸で沈殿物が生じない程度の希釈が必要であった。

#### 2) 1% パラジウム溶液量

キュベットの劣化を抑えるために試料注入量は10μlとし、1% パラジウム溶液の量を変化させて、測定を繰り返したところ、1% パラジウム溶液量が2μlの場合に、検量線と標準添加法ではほぼ同じ傾きを得られた(図1)。従って、試料注入量は10μl、1% パラジウム溶液の量は2μlとして、絶対検量線法で測定した。

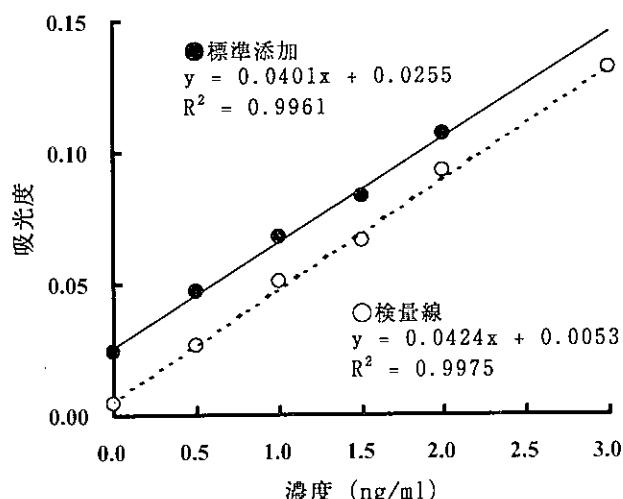


図1 カドミウムの検量線と標準添加の比較

### 3) 添加回収実験と定量限界

図1に示すとおり、0.5, 1.0, 1.5, 2.0ng/ml 添加でそれぞれ、107%, 102%, 92%, 97% で平均100% の回収率が得られた。また定量下限値は0.1ng/ml であった。

### 2. 尿中カドミウム濃度

#### 1) 喫煙者及び非喫煙者の尿中カドミウム濃度

ボランティの当研究センター職員31名(A グループ)、看護学校学生(B グループ)35名の計66名の尿を分析した。A, B 両グループで各1名がクレアチニン濃度300 μg/ml 以下<sup>8)</sup> であったので、クレアチニン補正を行うと高めの値となることから、統計処理するに当たって、2名のデータは除いた。A グループと B グループでは平均年齢に差があるので、別々に喫煙者と非喫煙者を比較した(図2)。A グループの喫煙者(5名)のカドミウム濃度は平均1.13 μg/g クレアチニン、非喫煙者(25名)の平均値は0.61 μg/g クレアチニンであり、1% の危険率で有意な差が認められた。

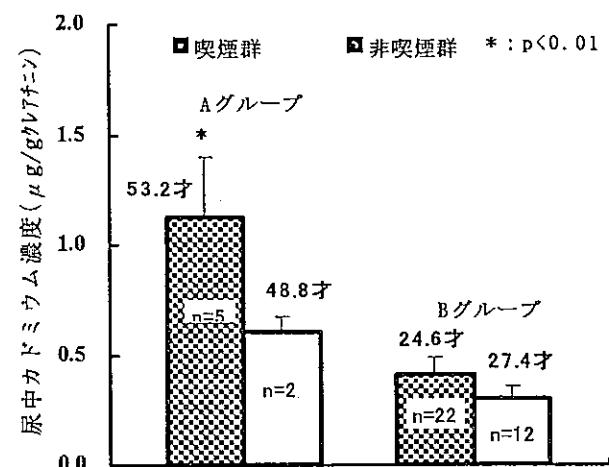


図2 喫煙及び非喫煙者の尿中カドミウム濃度

一方、B グループでは喫煙者(22名)のカドミウム濃度は平均0.41 μg/g クレアチニン、非喫煙者(12名)の平均値は0.30 μg/g クレアチニンであり、喫煙者の方が非喫煙者よりも高いものの有意な差は認められなかった。また、A グループの非喫煙者と B グループの喫煙者を比較すると、A グループの非喫煙者の方がその濃度は高く、年齢差による影響が大きいことがわかった。

#### 2) 喫煙本数と尿中カドミウム濃度

尿中カドミウムは長期間に腎臓に蓄積し尿に排泄される。また、タバコ1本で10 μg のカドミウムが吸収されると言われている。従って、喫煙本数が多いほどカドミウムの蓄積も多いと予想される。そこ

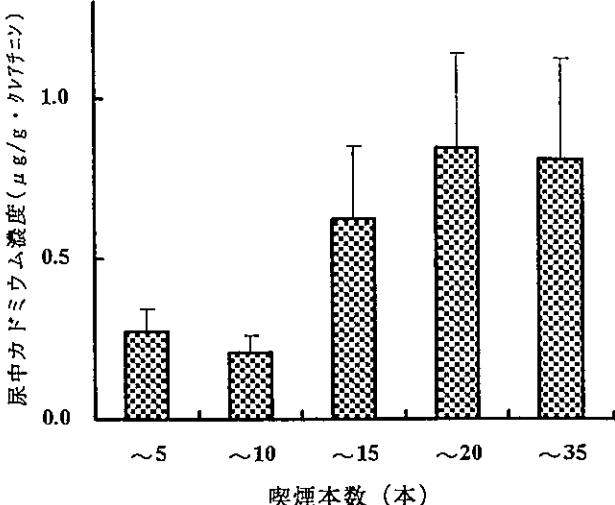


図3 喫煙本数と尿中カドミウム濃度

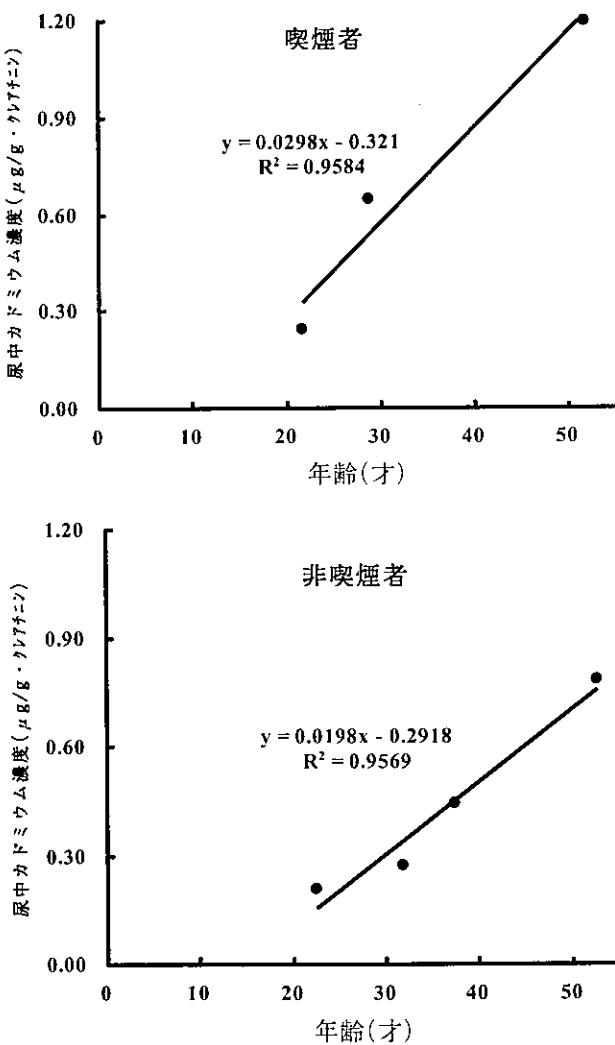


図4 尿中カドミウム濃度と年齢

で、喫煙者について、毎日の喫煙本数と尿中カドミウム濃度の関係を調べた(図3)。喫煙本数が多くなると尿中カドミウム濃度も高くなる傾向は見られるもののきれいな関係は認められなかった。

この喫煙本数は過去の総喫煙本数を現しているとはいえないし、年齢による補正も必要なのかもしれない。

### 3) 尿中カドミウム濃度と年齢との関係

結果を図4に示した。喫煙者、非喫煙者共に年齢と共に増加することがわかるが、その割合は喫煙者の方が高かった。

### 4) 喫煙者、非喫煙者の年齢別尿中カドミウム濃度

結果を図5に示した。いずれの年齢でも喫煙者及び非喫煙者共に加齢によって増加する傾向が認められた。しかし、56~60才では逆に低下を示した。喫煙者のデータは1検体なので参考値としても、非喫煙者も低下していた。腎機能の低下によるものか、食事の変化によ

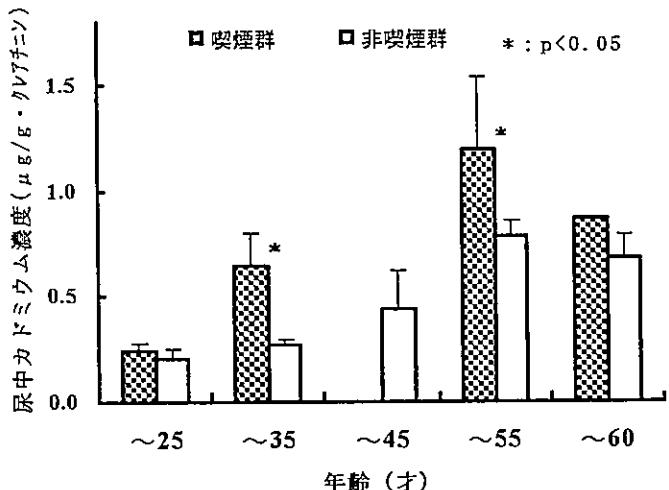


図5 喫煙者及び非喫煙者の年齢別カドミウム濃度

るものかその原因は不明である。Noonanらはカドミウム濃度が $2\text{ μg/g}$ クリアチニンの低濃度でも腎機能に障害が認められる<sup>8)</sup>としている。しかし、年齢とともにカドミウム濃度は増加するし、高齢者<sup>2,3)</sup>でカドミウム濃度の低下が認められた。腎機能が年齢とともに向上するとは考えられず、基準値を超えるような異常値は別として、低濃度域での腎機能とカドミウム濃度の関係の評価は、一律にカドミウム濃度による評価だけでなく年齢も考慮する必要性があるかもしれない。

また、今回の調査では喫煙者でも $2\text{ μg/g}$ クリアチニン未満であり、健康暴露基準である $5\text{ μg/g}$ <sup>3)</sup>クリアチニンを超えるものではなく、カドミウム濃度からは腎障害に問題はないと考えられた。

## 結　語

1. 尿中カドミウムの迅速な測定法を作製した。平均回収率100%，定量下限値は0.1ng/mlであった。
2. 喫煙者26名，非喫煙者38名の尿を分析した結果，尿中カドミウム濃度は平均年齢の高いAグループの喫煙者(平均年齢53.2才)で $1.13\text{ }\mu\text{g/g}$  クレアチニン，非喫煙者(同48.8才)で $0.61\text{ }\mu\text{g/g}$  クレアチニン，年齢の低いBグループで喫煙者(同24.6才) $0.41\text{ }\mu\text{g/g}$  クレアチニン，非喫煙者(27.4才) $0.30\text{ }\mu\text{g/g}$  クレアチニンと両グループとも喫煙者が高値を示した。しかし，Aグループの非喫煙者はBグループの喫煙者よりも高値を示し，年齢の影響も大きいことがわかった。
3. 年齢別に喫煙者と非喫煙者のカドミウムを比較した場合，いずれの年代においても喫煙者の方が高値であったが，56才以後では逆に減少した。
4. 今回の調査では喫煙者の中で最も高濃度でも $2\text{ }\mu\text{g/g}$  クレアチニン未満であり，健康暴露基準である $5\text{ }\mu\text{g/g}$  クレアチニンを超えるものはなかった。

## 文　献

- 1) 田中 健，中谷真理子，大前壽子他：奈良県衛生研究所年報，19，76-80（1984）
- 2) H. Abe, T. Watanabe, M. Ikeda.: *J. Toxicol. Environ. Health.*, 18(3), 357-367 (1986)
- 3) D. C. Paschal, S. P. Caudill, E. W. Gunter, et al.: *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 38, 377-383(2000)
- 4) A. S. Yassin, J. F. Martonik.: *J. Occup. Environ. Hyg.*, 1(5), 324-333(2004)
- 5) L. Alessio, P. Apostoli, A. Ferioli.: *Toxicol. Environ. Chem.*, 563, 39-48(1990)
- 6) G. D. Groot, B. Sangster.: *Fresenius Z anal. Chem.*, 3/4, 433-437(1984)
- 7) S. T. Sauerhoff, Z. A. Grosser, G. R. Carnrick.: *At. Spectrosc.*, 17(6), 225-228(1996)
- 8) C. W. Noonan, S. M. Sarasua, D. Campagna, et al.: *Environ. Health Perspectives*, 110 (2) , 151-155(2002)

## **第3章 調查研究報告**

### **第2節 業務調查報告**

# 大和平野地域における大気中のオゾン層破壊物質について

北村栄治・安村浩平・岡田作・米田勝彦

Atmospheric Concentrations of Ozone Depleting Substances in Yamato Flat Land District

Eiji KITAMURA・Kouhei YASUMURA・Tukuru OKADA and Katsuhiko KOMEDA

## 緒 言

1988年の「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律(オゾン層保護法)」により、現在では特定フロン類等オゾン層破壊物質の製造販売が規制されている。また、2001年の「特定製品に係るフロン類の回収及び破壊の実施の確保等に関する法律(フロン回収破壊法)」により、フロン類の大気中への排出が規制され、回収と破壊が義務づけられた。

そこで、県内において人口の集中する大和平野地域の6地点で、特定フロン類の4物質を含むオゾン層破壊7物質について、大気中の濃度を調査したので報告する。

## 方 法

### 1. 調査対象物質

CFC-11( $\text{CCl}_3\text{F}$ )、CFC-12( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )、CFC-113( $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$ )、CFC-114( $\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$ )、1,1,1-トリクロロエタン( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ )、四塩化炭素( $\text{CCl}_4$ )、臭化メチル( $\text{CH}_3\text{Br}$ )

### 2. 調査地点

調査は図1に示す奈良市(大森町、矢田原町)、天理市丹波市町、大和郡山市額田部北町、田原本町宮古、橿原市八木町で行った。

### 3. 調査期間

平成15年4月～平成16年3月(月1回)

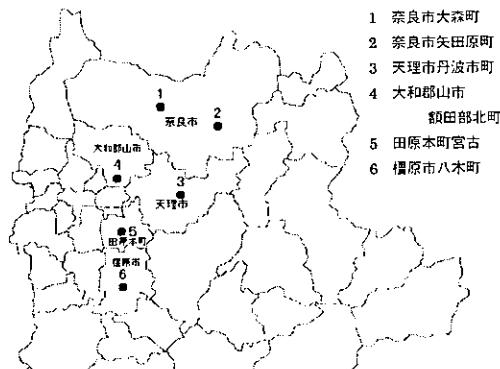


図1 調査地点

## 4. 分析方法

平成9年2月に環境省が示した「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」の容器採取－GC/MS分析法を用いた。

試料は、50mmHg 以下に減圧したキャニスター(SilcoCan 6 L)にマスフローコントローラを付け、約3.3ml/min の吸引速度で24時間採取したものを、高純度窒素ガスを用いて圧希釈法により調製した。標準ガスは市販の0.1ppm 標準ガス(住友精化(株)HAPs-44J)を高純度窒素ガスを用いて圧希釈法で希釈して調製した。測定は大気濃縮導入装置－GC/MS分析装置により以下の条件で行った。

大気濃縮導入装置：Entech7000

濃縮量：400ml

モジュール1(ガラスビーズトラップ)

-150°C(濃縮)→20°C(脱着)

モジュール2(Tenax トラップ)

-10°C(濃縮)→180°C(脱着)

モジュール3(クライオフォーカス)

-160°C(濃縮)→100°C(脱着)

GC/MS分析装置：HP5890/HP5972

カラム：HP-1 (60m×0.32mm×1.0 μm)

カラム温度：40°C(4 min)→5°C/min→140°C→15°C/min→240°C(1 min)

カラム圧：10psi(0.3min)→11psi/min→4 psi

モニターイオン：CFC-11(101,103), CFC-12(85,87), CFC-113(101,150), CFC-114(85,87), 1,1,1-トリクロロエタン(97,99), 四塩化炭素(117,119), 臭化メチル(94,96)

## 結果と考察

調査地点ごとの各物質の平均値は表1に示した。各物質の濃度推移は図2-1～図2-7に示した。CFC-11, 1,1,1-トリクロロエタン, 臭化メチルを除いて各地点の平均値の差は小さかった。濃度推移は6月に低く、8月に高くなる傾向があり、この傾向は臭化メチルを

表1 各物質の平均値

単位 ppb

	CFC-11	CFC-12	CFC-113	CFC-114	四塩化炭素	1,1,1-トリクロロエタン	臭化メチル
奈良市大森町	0.36	0.67	0.088	0.019	0.11	0.033	0.027
奈良市矢田原町	0.28	0.66	0.087	0.019	0.11	0.030	0.014
天理市丹波市町	0.29	0.66	0.089	0.018	0.11	0.031	0.058
大和郡山市 額田郡北町	0.30	0.69	0.091	0.021	0.11	0.035	0.040
田原本町宮古	0.30	0.68	0.089	0.020	0.11	0.033	0.036
橿原市八木町	0.29	0.66	0.090	0.019	0.11	0.059	0.021
北海道	0.25	0.55	0.080	0.015	0.10	0.031	—
川崎市	0.28	0.58	0.08	—	0.10	0.03	—

北海道の値は、2003年1月、3月、8月の測定値の平均値。

川崎市の値は、2003年3月初日から2004年2月末日まで1日12回の測定結果の中央値。

除いて各物質でも見られた。

CFC-11は、奈良市大森町で高い値を検出したが、それ以外は地点間の差が小さかった。図2-1に示す濃度推移によると、5月に一過性と思われる高い値を検出しているため平均値が高くなつたと考えられた。

1,1,1-トリクロロエタンは、橿原市で高い値を検出しているが、それ以外は地点間の差が小さかった。図2-6に示す濃度推移によると、橿原市では8月に最も高い値を検出して以後は、徐々に低下し12月には他の地点と同レベルになった。高い値を検出した7、8、9月の測定時の風向は主に東南東と西で、いずれかの方角に発生源が存在したと考えられた。

同時期に環境省が中緯度の平均的な大気中濃度として北海道で、また、都市域における大気中濃度として川崎市でそれぞれ測定した値<sup>1)</sup>を表1に示した。北海道の値と比べるといずれの物質も少し高い値を示し、川崎市の値と比べるとCFC-11、CFC-113、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素は同等で、CFC-12は少し高い値を示した。

オゾン層保護法により1996年以降特定フロン類や1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素は全廃され、また、フロン回収破壊法により過去に製造された特定製品中のフロン類の回収が義務づけられたことで、オゾン層破壊物質の規制が進められている。今回の測定結果では、発生源の影響がない北海道の値と比べると少し高く、川崎市の値と比べても同等か少し高い値であることから、わずかながら発生源の存在が示された。フロン類は特定製品中の冷媒以外にも過去に洗浄剤や発泡剤として使用され製品中に残留している場合があり、これらの製品から漏洩して濃度が高くなつたと考えられる。

えられた。

臭化メチルの濃度推移を図2-7に示した。天理市、田原本町、大和郡山市で8月と3月に高くなる傾向があり、特に8月は他の地点でも高い値を検出していた。

環境省が平成10年度化学物質環境汚染実態調査において14地点の大気を調査した値(検出範囲0.012～0.086ppb)<sup>2)</sup>や平成15年度化学物質環境実態調査において4地点の大気を調査した値(検出範囲0.008～0.12ppb)<sup>3)</sup>と比べると、天理市で2倍以上の値を検出した月もあるが、ほぼ同範囲内に収まっていた。

環境中の臭化メチルは自然起源と人的起源のどちらもあり、その比率は明確ではないが、人的起源の主なものは倉庫や土壤のくん蒸剤として使用したものが大気中に拡散したものである。天理市や田原本町の測定地点は周辺に畑地があり、土壤くん蒸剤として使用されていた可能性がある。両地点とも近接しており、栽培している農作物も共通するものが多いため、くん蒸作業が同時期に行われ、その影響で高い値が検出され

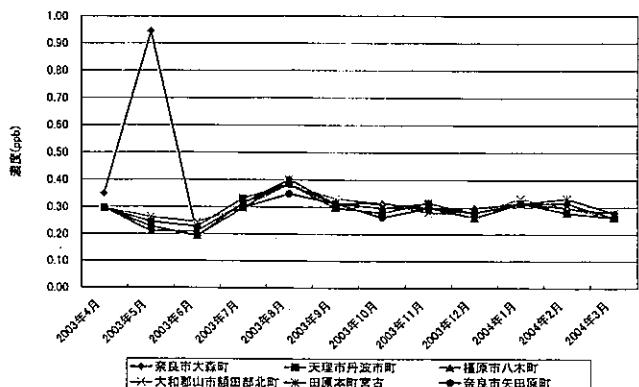


図2-1 CFC-11の濃度推移

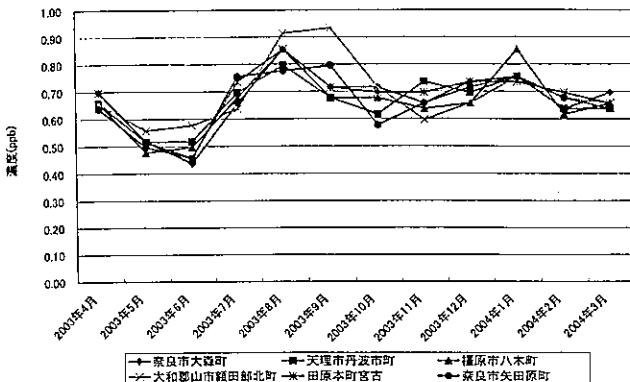


図2-2 CFC-12の濃度推移

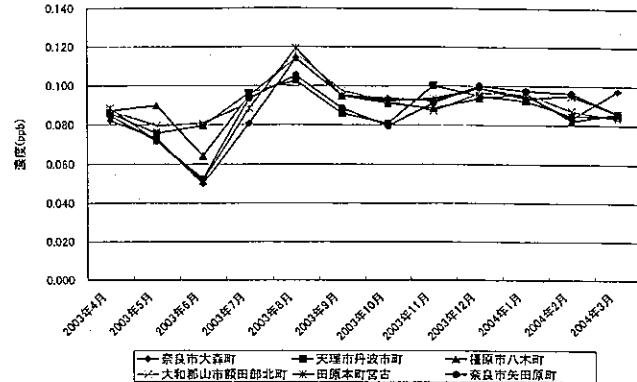


図2-3 CFC-113の濃度推移

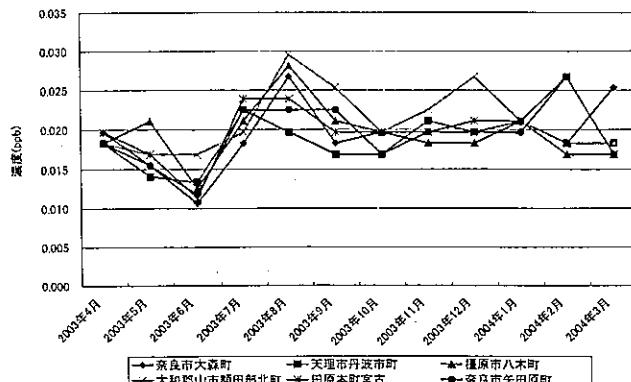


図2-4 CFC-114の濃度推移

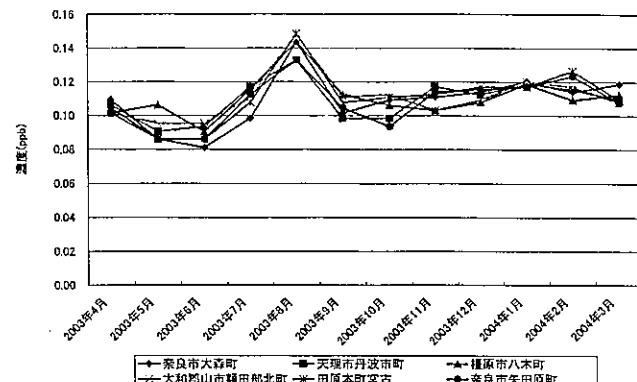


図2-5 四塩化炭素の濃度推移

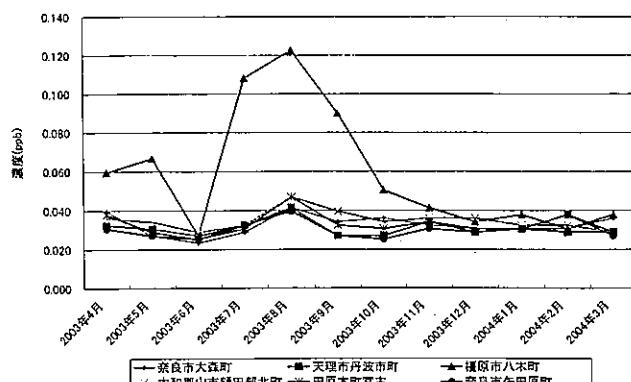


図2-6 1,1,1-トリクロロエタンの濃度推移

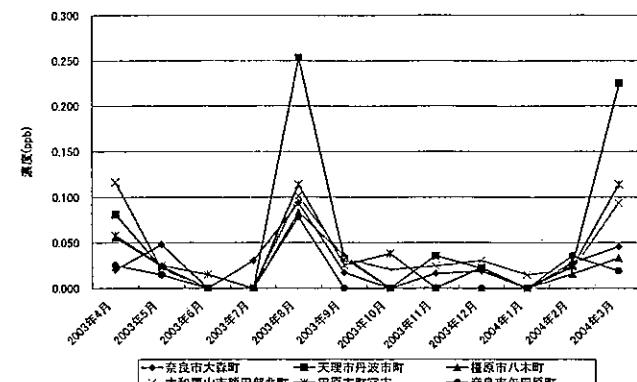


図2-7 臭化メチルの濃度推移

たと考えられた。また、大和郡山市の測定地点は工場地域内にあるが、他の2地点とも近接しており、測定値が同時期に高くなっていることから、周辺市町村での臭化メチルの使用に影響されて高くなつたと考えられた。

臭化メチルは2004年末に全廃されるため、以後は濃度の減少が予測されるが、しばらくは在庫品が使用される恐れがあり、継続した監視が必要である。

### まとめ

大和平野地域の大気中のオゾン層破壊物質について調査を行った結果、規制の効果により平均的な値に近

づきつつあるが、わずかながら発生源の存在が示された。また、CFC-11や1,1,1-トリクロロエタンにおいて一過性の高い値の検出があり、引き続き監視の必要性がある。

### 文 献

- 1) 平成15年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書,(2004),環境省地球環境局
- 2) 平成11年版化学物質と環境,(1999),環境庁環境保健部環境安全課
- 3) 平成16年度版化学物質と環境,(2005),環境省環境保健部環境安全課

## 平成16年度奈良県水道水質外部精度管理調査結果について

中山義博・浅野勝佳・山本圭吾・松本光弘・兎本文昭・仲澤喜代重

Summary of External Quality Control on the Analytical Measures for Tap Water  
in Nara Prefecture (2004)

Yoshihiro NAKAYAMA・Katsuyoshi ASANO・Keigo YAMAMOTO・Mitsuhiko MATSUMOTO・  
Fumiaki UMOTO and Kiyoshige NAKAZAWA

### 緒 言

奈良県では、安全で信頼できるおいしい水を供給するため平成5年に「奈良県水道水質管理計画」を策定した。この中で、水質検査の信頼性向上や測定精度の確保を目的として、外部精度管理の実施について規定している。これに基づいて、平成12年度から外部精度管理を実施しており、平成16年度は色度並びにヒ素を対象として外部精度管理を実施<sup>1)</sup>したので、その概要を報告する。

### 方 法

#### 1. 参加機関

奈良市水道局、奈良市環境検査センター、奈良広域水質検査センター組合（大和郡山市水道局、天理市水道局、橿原市水道局、桜井市水道局を含む。）、西和衛生試験センター組合、奈良県桜井保健所、奈良県水道局（桜井浄水場、御所浄水場）、奈良県保健環境研究センターの計12機関

#### 2. 調査日程

- |                       |              |
|-----------------------|--------------|
| 1) 調査計画立案             | 平成16年7月      |
| 2) 奈良県水道水質精度管理連絡会議の開催 | 平成16年8月5日    |
| 3) 実施要領の作成・通知         | 平成16年9月      |
| 4) 試料調製               | 平成16年10月6日   |
| 5) 試料配付               | 平成16年10月7日   |
| 6) 参加機関による分析          | 平成16年10月     |
| 7) 結果の集計・解析           | 平成16年10月～11月 |
| 8) 調査報告書の作成           | 平成16年12月     |
| 9) 奈良県水道水質精度管理連絡会議の開催 | 平成17年2月3日    |
| 10) 最終報告書の作成          | 平成17年3月      |

#### 3. 分析対象項目

色度及びヒ素とした。

#### 4. 試料の調製

#### 1) 色度

試料配付前日に、色度標準液（和光純薬工業製、1000度）を精製水で表1の設定濃度になるように希釀・混合し、これを1Lずつ遮光性ポリエチレン容器に分取して冷蔵保存し、配付試料とした。

#### 2) ヒ素

試料配付前日に、ヒ素標準液（和光純薬工業製、1000mg/L）を精製水（0.2% v/v 塩酸酸性）で表1の設定濃度になるように希釀・混合し、これをあらかじめ酸洗浄した遮光性の1Lポリエチレン容器に1Lずつ分取して冷蔵保存し、配付試料とした。

#### 3) 配付試料間のばらつきに関する検討

各分析項目について、配付試料間のばらつきの有無を検討するため、配付試料分取時の最初・中間・最後の各1本を抽出し、各5回ずつの併行測定を行った。

表1 配付試料の設定濃度

分析項目	設定濃度
色 度	5 度
ヒ 素	0. 005 mg/L

いずれの項目についても分散分析の結果、有意水準5%で各試料間の濃度差に関する有意差は認められなかったので、配付試料容器間の濃度差は無いと判断した。

#### 4) 試料の経時変化に関する検討

各分析項目について、試料の経時変化を検討するため、配付試料分注時の最初・1週間後・2週間後の試料について、各5回ずつの併行試験を行った。

いずれの項目についても分散分析の結果、有意水準5%で各試料間の濃度差に関する有意差は認められなかったので、経時変化は無いと判断した。

#### 5. 指示事項

##### 1) 分析方法

「上水試験方法」に基づく方法とし、測定は日常の測定と同じ方法で行うこととした。

## 2) 分析回数

各項目とも、5回の併行分析（分析者、分析日時、試薬、機器等全て同一の条件で行う分析）とした。

## 結果及び考察

### 1. 色度

#### 1) データ

全12機関が参加し、測定方法は透過光測定法(11機関)及び比色法(1機関)の2種類であった。

図1に5回併行試験結果、表2に全機関の測定結果を、さらに図2にヒストグラムを示した。

各機関内での5回併行試験における室内変動係数は

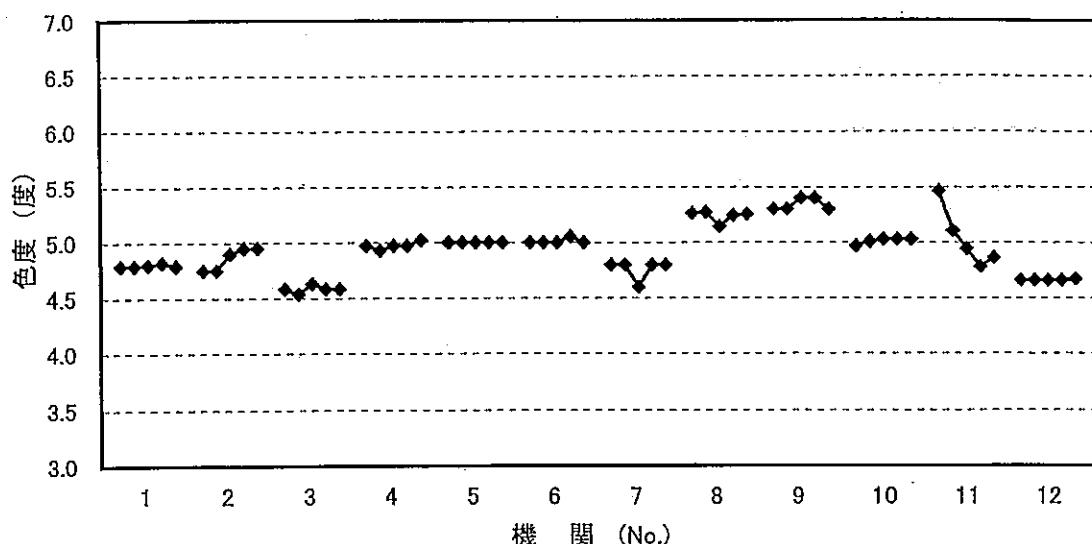


図1 各機関の色度 5回併行試験結果

表2 全機関の色度測定結果

項目	色 度
平均 値	4.94 度
標準偏差	0.220 度
範 囲	0.757 度
最 小	4.58 度
最 大	5.34 度
標 本 数	12
変 動 係 数	4.46 %

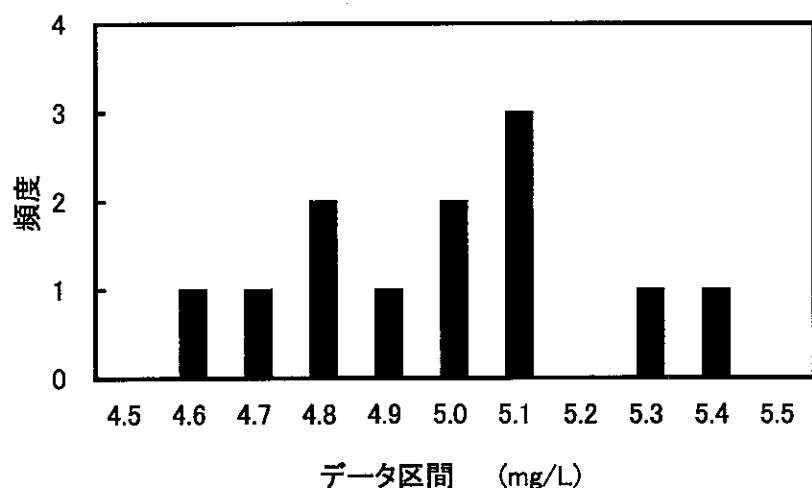


図2 色度 各測定値のヒストグラム

0.00~5.37%（平均1.17%）で、すべての機関で10%未満となった。

各機関の平均値の回収率は、すべての機関で90~110%の範囲にあった。

色度の測定値から最大値及び最小値（機関平均値）をGrubbsの棄却検定により検定した結果、危険率1%で棄却する値はなかった。

## 2) 解析

分析結果の統計解析<sup>2)</sup>については、各要因別に分散分析、F検定、t検定を行った。

### (1) 分析機関間に関する解析

各機関の測定値の差を一元配置の分散分析により解析した結果、機関間に有意水準1%で有意差が認められた。

### (2) 検量線等への色度標準液の使用の有無に関する解析（機関平均値について）

色度標準液を使用した場合とその他の場合（標準板等）の差を解析した結果、平均値に関して有意水準1%で有意差があり、色度標準液を使用した場合の平均値は4.85度で、標準板内蔵等の場合は5.20度であった。

しかし、分散に関しては、有意差は認められなかった。

### (3) 標準原液の種類に関する解析（機関平均値について）

標準原液の濃度が100度以下の場合と1000度の場合の差を解析した結果、平均値に関して有意水準1%で有意差があり、100度以下の場合の平均値は4.68度であり、1000度の場合は4.94度であった。

しかし、分散に関しては、有意差は認められなかった。

これら以外の項目（経験年数、昨年の検体数、分析終了までの日数、検量線濃度点数、検量線作成時期、ランプ交換時期、攪拌方法、検体量等）についても解析を行ったが、分散及び平均値に有意差は認められなかった。

## 3) 管理図

$\bar{X}$ 管理図（図3）で、No.3、No.8、No.9及びNo.12の4機関が $\pm \sigma$ （標準偏差）の範囲外となった。しかし、 $\pm 2\sigma$ を超えることはなかった。

R管理図（図4）では、No.11の機関がUCL（上方管理限界）の値を超えた。No.11の機関では、測定値のばらつきと回収率に十分注意し、内部精度管理を一層充実させる必要がある。

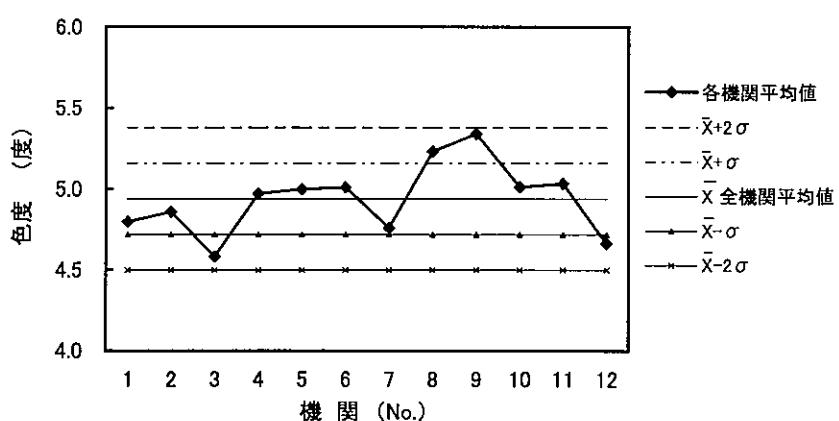


図3 色度 機関平均値  $\bar{X}$ 管理図

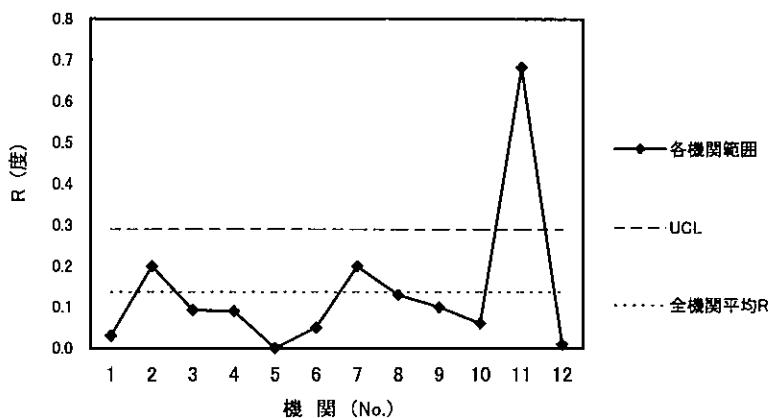


図4 色度 R管理図

## 2. ヒ素

### 1) データ

8 機関が参加し、測定方法は水素化物発生-原子吸光光度法（加熱吸収方式）、水素化物-ICP 発光分光分析法、フレームレス-原子吸光光度法及び ICP 質量分析法の 4 種類であった。図 5 に 5 回併行試験結果を、表 3 に全機関の測定結果を、さらに図 6 にヒストグラムを示した。

各機関内での 5 回併行試験における室内変動係数は 0.00~8.18%（平均1.97%）で、すべての機関で10%

未満となった。

各機関の平均値の回収率は、すべての機関が90%~110%の範囲にあった。

ヒ素の測定値から最大値及び最小値（機関平均値）を Grubbs の棄却検定により検定した結果、危険率 1 % で棄却する値はなかった。

### 2) 解析

分析結果の統計解析<sup>2)</sup>については、各要因別に分散分析、F 検定、t 検定を行った。

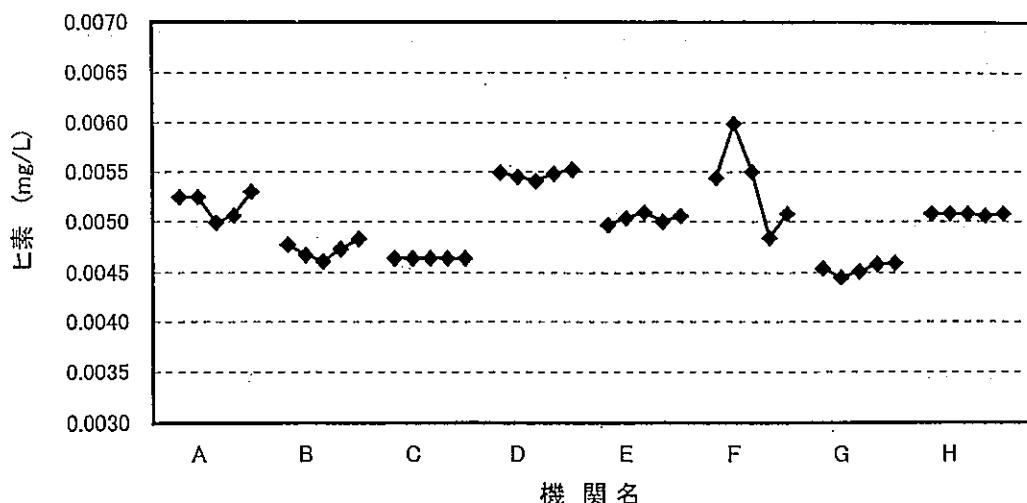


図 5 各機関のヒ素 5 回併行試験結果

表 3 全機関のヒ素測定結果

項目	ヒ素
平均 値	0.00500 mg/L
標準 偏 差	0.000342 mg/L
範 囲	0.000936 mg/L
最 小	0.00453 mg/L
最 大	0.00547 mg/L
標 本 数	8
変 動 係 数	6.83 %

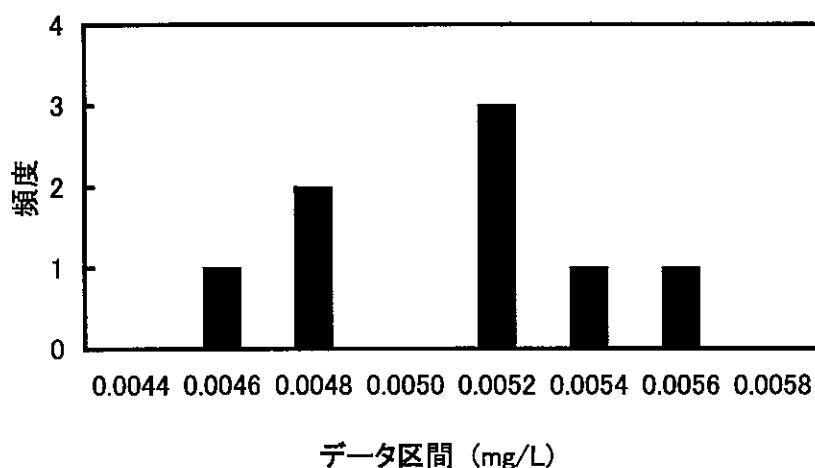


図 6 ヒ素 各測定値のヒストグラム

### (1) 分析機関間に関する解析

各機関の測定値の差を一元配置の分散分析により解析した結果、機関間に有意水準 1 %で有意差が認められた。

### (2) 前処理時の加熱温度に関する解析（機関平均値について）

加熱温度が200°C以下の場合と200°Cを超える場合の差を解析した結果、平均値に関して有意水準 5 %で有意差があり、200°C以下の場合の平均値は0.00524mg/Lであり200°Cを超える場合は0.00485mg/Lであった。しかし、分散に関しては、有意差は認められなかった。

これら以外の項目（経験年数、昨年の検体数、測定までの日数、標準液、検量線濃度点数、検体量、標準原液メーカ等）についても解析を行ったが、分散及び平均値に有意な差は認められなかった。

### 3) 管理図

$\bar{X}$ 管理図（図7）で、機関C, D, F及びGの4機関が $\pm \sigma$ （標準偏差）の範囲外であった。しかし、 $\pm 2\sigma$ を超えることはなかった。

R管理図（図8）では、機関FがUCL（上方管理限界）の値を超えた。機関Fについては、内部精度管理を一層充実させる必要がある。

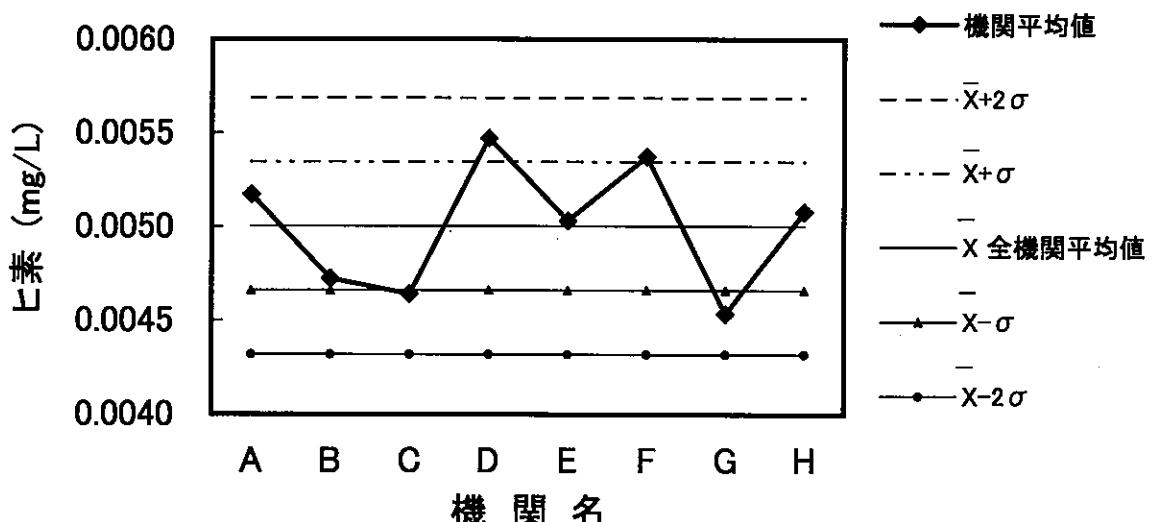


図7 ヒ素 機関平均値 $\bar{X}$ 管理図

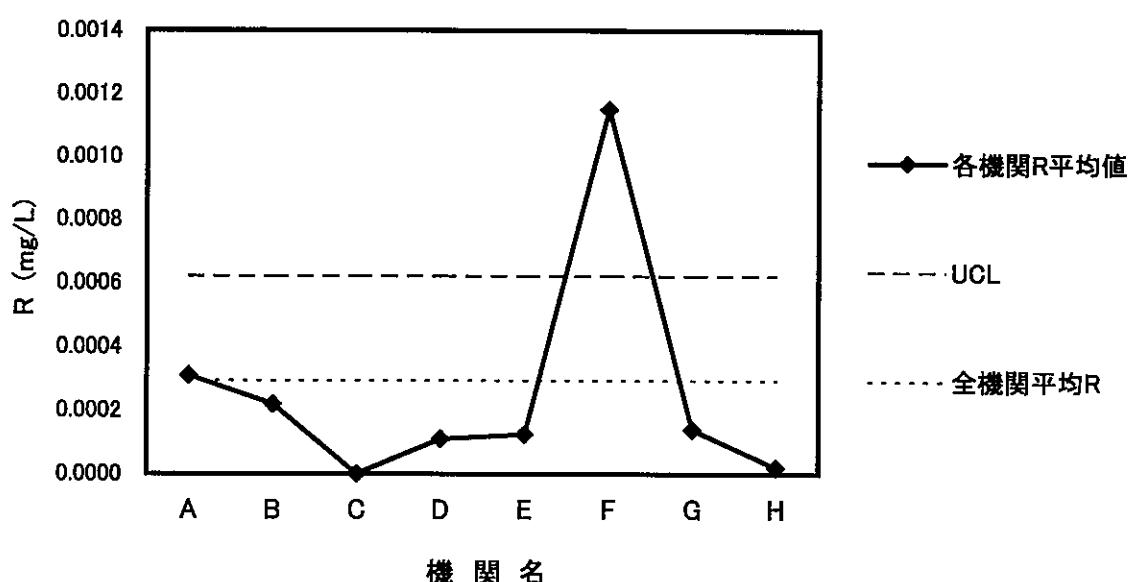


図8 ヒ素 R管理図

## まとめ

- 1) 設定値を5度とした色度の外部精度管理の結果、全機関の平均値は、4.94度、標準偏差は0.220度であった。各機関平均値について異常値検定を実施したところ、棄却される値はなかった。各機関平均値の変動係数は4.46%となった。
- 2) 色度については、 $\bar{X}$ 管理図で $\pm 2\sigma$ （標準偏差）の範囲を超える機関はなかった。R管理図では、1機関が上方管理限界を超えたので、内部精度管理の充実が必要である。また、統計解析の結果、標準液の使用及び標準原液の色度の違いによって、測定値の平均値に違いがあった。
- 3) 設定値を0.005mg/Lとしたヒ素の外部精度管理の結果、全機関の平均値は0.00500mg/L、標準偏差は

0.000342mg/Lであった。各機関平均値について異常値検定を実施したところ、棄却される値はなかった。

- 4) ヒ素について、 $\bar{X}$ 管理図で $\pm 2\sigma$ （標準偏差）の範囲を超える機関はなかった。R管理図では、1機関が上方管理限界を超えたので、内部精度管理の充実が必要である。また、統計解析の結果、前処理時の加熱温度の違いによって、測定値の平均値に違いがあった。

## 参考文献

- 1) 平成16年度奈良県水道水質精度管理結果報告書(2005)、奈良県水道水質精度管理連絡会
- 2) 藤森利美、分析技術者のための統計的方法 第2版、(2000)、(社)日本環境測定分析協会

## SFE および GC/MS による農作物中の残留農薬の一斉分析法について

植田直隆・伊吹幸代・宇野正清・素輪善典

Simultaneous Determination of Residual Pesticides in Agricultural Products by SFE and GC/MS

Naotaka UEDA・Sachiyo IBUKI・Masakiyo UNO and Yoshinori SOWA

### 緒 言

農作物中の残留農薬の分析には有機溶媒を使用した方法が一般に用いられているが、分析に時間がかかるうえ、ガラス器具や有機溶剤を多量に使用しなければならないなどの問題点がある。そのため、もっと効率的な残留農薬の一斉分析法が求められている。そこで本県でも農作物の残留農薬の一斉分析法として超臨界流体抽出(SFE)およびGC/MSによる分析法を採用してきた。<sup>1)</sup>

一方、ポジティブリスト制は平成18年5月に施行される予定で、GC/MSまたはLC/MS、LC/MS/MSによる一斉分析法について平成15年度検討分が16年8月に厚生労働省から公表され<sup>2)</sup>、90農薬の一斉分析法が提示された。そのため本県でもポジティブリスト制に対応できるように、公表された分析法に示された農薬のうち、入手できた77種類の農薬についてSFEおよびGC/MSによる一斉分析法を検討したので報告する。

### 実験方法

#### 1. 試料

市販のハクサイ、ニンジン、ミカン、タマネギ、バレイショ、ホウレンソウ、リンゴおよび玄米の8作物を用いた。

#### 2. 試薬

農薬標準品：林純薬工業(株)製、関東化学(株)製、Dr.Ehrenstorfer GmbH 製または和光純薬工業(株)製

有機溶剤：アセトン、アセトニトリルおよびトルエンは和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用

吸水ポリマー：三菱化学社製アクアパール A3

セライト545

NH<sub>2</sub>カラム：ボンドエルート NH<sub>2</sub>(10ml, 500mg)

標準液の調整：イマザメタベンズメチルはアセトニトリルに、その他の標準品はアセトンに溶解し、400～1000mg/lの溶液を調整した。実験に際してはアセトンで混合希釈した10mg/lおよび1mg/lの標準液を用いた。

### 3. 装置

SFE：ヒューレット・パッカード社製 HP7680T

GC/MS：ヒューレット・パッカード社製 HP6890

#### 4. SFE 抽出条件

抽出流体流量：1.0ml/min

CO<sub>2</sub>密度：0.84g/ml

抽出管温度：45°C

平衡化時間：5min

抽出時間：30min

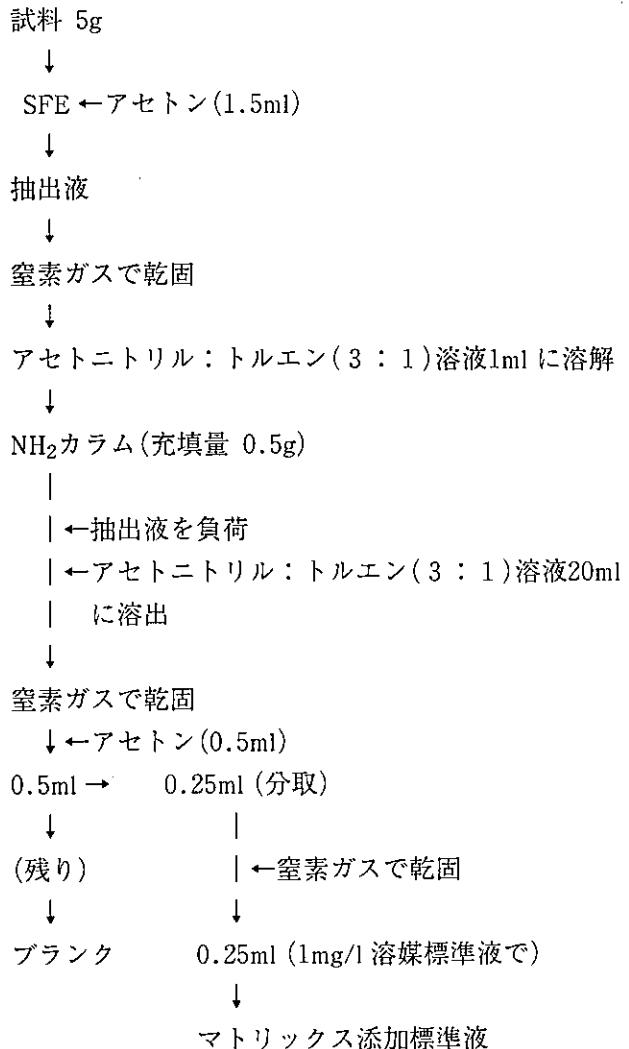
ノズル温度：50°C

捕集部(ODS)温度：40 °C

#### 5. 試験溶液の調製

玄米以外の作物についてはフードプロセッサーで粉碎した試料5gを吸水性ポリマー約1g、セライト約0.5gと共に乳鉢を用いて十分に混和した。混和した試料はSFE抽出管に充填し、試料に対し0.1μg/gになるよう10mg/l混合標準液50μlを添加し、SFEで抽出を行った。抽出液を窒素ガス気流下で蒸発乾固し、アセトンで正確に0.5mlにした。また、標準液を添加していない試料についても同様に抽出し、0.5mlに定容後、0.25mlを分取し、窒素ガス気流下で蒸発乾固し、1mg/lの標準液0.25mlで溶解し、マトリックス添加の標準液とした。残りの0.25mlについてはブランクとして分析した。

玄米については粉碎した試料5gをSFE抽出管に充填し、間隙をセライトで埋めて同様に抽出した。GC/MSで分析する場合、脂肪酸に由来する妨害ピークが存在するため、Nishikawa SFE Application News<sup>3)</sup>に従って、あらかじめアセトニトリル：トルエン(3：1)溶液5mlでコンディショニング済みのNH<sub>2</sub>カラムに負荷し、アセトニトリル：トルエン(3：1)溶液20mlで溶出した。溶出液を蒸発乾固し、同様の操作を行い、0.5mlに定容した。そのフローシートをスキーム1に示した。



スキーム 1 SFE による抽出手順

## 6. GC/MS 測定条件

カラム : HP-5MS (30m × 250 μm × 0.25 μm)  
 カラム温度 : 50°C (1min) → 25°C / min → 125°C  
                   (0min) → 10°C / min → 300°C (6.5min)  
 注入口温度 : 250°C (パルスドスプリットレス)  
 キャリヤーガス流量 : 1.2ml/min (コンスタントフロー モード)

注入量 : 2 μl

測定モード : SCAN

## 7. GC/MS 測定

各農作物のマトリックスを添加した1mg/l 標準液(以下マトリックス添加標準液法)を用いて、SCANモードで取り込んだデータをもとに各農薬ごとにターゲットイオン(表1)を設定して定量を行った。併せてマトリックスを添加していない1mg/l 標準液(以下溶媒標準液法)についても測定を行った。

## 結果と考察

### 1. 添加回収率

各試料に対し0.1 μg/g になるように農薬を添加し回収率を求めた。玄米はSFEによる抽出だけでは、脂肪酸による妨害が大きく、NH<sub>2</sub>カラムでクリーンアップした。その結果妨害ピークは消え、定量が可能となった。一方、他の作物についてはクリーンアップしなくても定量が可能であった。溶媒標準液法の結果を表1に、マトリックス添加標準液法の結果を表2に示した。溶媒標準液法では回収率が70~120%に入る作物が55~68作物であるのに対して、マトリックス添加標準液法では回収率が70~120%に入る作物が61~76作物で、定量性はマトリックス添加標準液法の方が溶媒標準液法よりもよかつた。そのため添加回収の評価にはマトリックス添加標準液法を用いた。

今回の添加回収実験で回収率が悪かった作物はバレイショ、ホウレンソウおよび玄米であった。

バレイショは Monochotophos 以外に Diclofop methyl および Flumiclorac pentyl の平均回収率が30%前後で悪かった。その他では50~70%に入る農薬が3種類、70~120%に入る農薬が71種類であった。

ホウレンソウでは平均回収率(n=3)が Benoxacor で33%，Methoxychlor で20%および Monochotophos で4%と低かった。また平均回収率が50~69%の農薬が13あったが、他の61農薬は70~120%にあった。

玄米では Monochotophos が回収率0%で、Flumiozin, Hexazinone および XMC が40%台であった。データのバラツキも大きかった。また平均回収率が50~69%の農薬が7農薬、120~150%の農薬が2農薬あった。他の64農薬は70~120%にあった。

その他の5農作物については良好な結果がえられ、77農薬中、平均回収率が70~120%に入る農薬は73~76農薬で、それ以外の農薬も Monochotophos を除けば50~160%にあり、データのバラツキも少なかった。従って本方法で十分分析可能と思われる。

しかし、Monochotophos は高極性農薬で、すべての作物で平均回収率10%以下と低く、本方法での分析は不適であった。

### 2. マトリックスの影響

図1には各農作物の「マトリックス添加標準液のレスポンス値÷溶媒標準液のレスポンス値」すなわち溶媒標準液の値を1とした時のマトリックス添加標準液の値の頻度分布を示した。また表3には各農作物間の「マトリックス添加標準液の値÷溶媒標準液の値」の相関を示した。なお Monochotophos および「マトリックス添加標準液の値÷溶媒標準液の値」が2以上の

データ(タマネギの Flumioazin, ホウレンソウの Methoxychlor および玄米の Carbofuran と Propoxur)は異常値として除外して計算した。

図1からわかるようにタマネギと玄米はそれら以外の作物とは異なる挙動を示し、タマネギと玄米は「マトリックス添加標準液の値÷溶媒標準液の値」が1.0～1.1を示す農薬が多かった。これに対して、それら以外の農作物では0.9～1.0を示す農薬が多く、タマネギと玄米は他の作物より正のマトリックス効果が大きかった。また表3ではタマネギと玄米以外の農作物間には正の相関があり、類似したマトリックス効果があることを示した。タマネギおよび玄米とそれ以外の農作物とでは相関が小さく、逆にタマネギと玄米とは負の相関があり、タマネギと玄米は互いに異なる挙動を示した。

## まとめ

- 定量性はマトリックス添加標準液法の方が溶媒標準液法よりもよかつた。
- 玄米は NH<sub>2</sub>カラムでクリーンアップの必要があつたが、他の作物についてはクリーンアップしなくても SFE の抽出だけでも定量が可能であった。
- Monochotophos はすべての作物で平均回収率10%以下と低く、本分析法の適用は不適であった。
- バレイショ、ホウレンソウおよび玄米では Monochotophos 以外に回収率が20～49%の農薬があった。
- Monochotophos を除けばSFE およびGC/MS によって野菜中の残留農薬の分析は概ね可能であった。
- タマネギと玄米は他の作物よりも正のマトリックス効果が大きかった。

## 文 献

- 1) 北村栄治、宇野正清、佐々木美智子：奈良県衛生研究所年報、30, 149-152(1996)
- 2) “食品中に残留する農薬等のポジティブリスト制に係る分析法(案)の検討について”，厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課、平成16年8月6日
- 3) 西川計測(株)， Nishikawa SFE Application News No.001

表1-1 SFE および GC/MS 分析による農薬の回収率(溶媒標準液法)

農薬名	Target ion m/z	回収率(%)															
		ハクサイ		ニンジン		ミカン		タマネギ		バレイショ		ホウレンソウ		リゾガ		玄米	
		Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV
Acetochlor	146	90	7	100	12	93	6	95	13	90	13	133	4	88	7	95	8
Allethrin	123	84	1	84	5	96	4	74	7	84	8	61	4	97	3	75	3
Ametryn	227	94	3	130	9	103	3	103	3	89	17	124	9	102	4	122	2
Atrazine	200	101	3	106	8	102	5	102	5	107	10	97	8	96	7	94	9
Azaconazole	217	105	2	107	3	101	4	112	4	109	7	104	3	106	3	78	16
Benalaxyd	148	97	2	101	2	102	4	99	3	98	6	87	2	91	4	91	6
Benfluralin	292	68	6	75	2	85	5	72	11	110	8	51	6	86	3	87	2
Benoxacor	120	116	4	135	2	103	6	102	7	131	11	33	31	112	1	133	7
Bromobutide	119	87	2	97	1	92	2	96	2	105	10	87	3	92	4	86	4
Bromophos methyl	331	97	1	102	5	105	5	70	8	112	7	92	3	126	4	106	2
Bromopropionate	341	90	3	97	5	107	4	93	7	98	8	70	3	101	1	85	9
Bupirimate	273	84	1	98	1	104	6	88	1	68	15	84	5	88	1	94	4
Buprofezin	105	86	16	104	4	94	7	85	5	104	9	90	8	105	4	95	2
Carbofuran	164	155	6	161	5	98	7	151	6	216	14	138	3	114	7	18	8
Carfentrazole ethyl	312	58	4	87	1	93	6	88	2	81	14	66	4	99	9	94	7
Chlorpyrifos methyl	286	96	1	104	2	101	7	84	11	111	10	97	6	112	5	88	10
Clomazone	125	97	1	100	3	98	4	102	6	105	6	75	6	87	5	90	4
Cyanophos (CYAP)	109	85	3	127	5	110	10	121	7	128	9	144	11	138	8	112	6
Diclofop methyl	253	83	3	81	12	101	4	85	3	32	20	74	7	93	3	93	8
Dicloran	206	111	5	108	8	105	4	96	8	112	10	111	11	90	6	77	6
Dimepiperate	119	87	1	106	3	93	4	98	5	96	3	100	3	96	7	115	2
Dimethametryn	212	95	3	100	2	101	2	101	3	99	5	86	3	92	4	93	2
Diphenamid	167	100	1	112	2	106	4	102	3	97	6	96	4	98	6	94	2
Endosulfan I	241	87	7	78	10	117	5	82	14	67	11	64	1	79	15	89	21
Endosulfan II	237	87	4	104	7	115	3	89	16	107	34	76	40	102	4	99	10
Ethion	231	89	5	87	1	100	2	83	3	87	3	59	2	101	7	87	1
Ethofumesate	161	93	3	109	4	100	1	95	4	101	6	99	6	99	4	87	20
Fenamiphos	303	105	2	79	3	111	4	100	4	73	4	84	5	90	7	92	8
Fenbuconazole	129	102	3	123	3	127	2	107	5	109	7	91	7	96	4	38	15
Fenothiocarb	72	93	2	102	2	101	5	103	6	113	10	100	4	98	1	91	2
Penpropimorph	128	88	2	94	6	89	4	92	3	94	8	83	3	92	4	89	2
Flamprop methyl	105	117	2	115	11	107	13	112	8	94	13	89	2	109	6	98	13
Fluacrypyrim	145	84	5	91	2	105	2	91	2	89	13	66	2	91	5	91	5
Flumiclorac pentyl	423	83	5	90	8	112	3	102	7	32	25	76	5	196	12	37	19
Flumioxazin	354	135	7	134	6	124	3	25	16	121	8	117	6	109	1	29	22
Flutriafol	123	113	2	120	17	119	2	97	4	121	17	74	7	97	2	115	8
Fthalide	243	97	2	112	5	112	1	72	6	108	6	112	2	143	5	79	16
Hexazinone	171	102	2	107	4	110	6	110	4	113	4	85	3	99	3	39	62
Imazamethabenz methyl ester	144	115	12	95	6	105	6	103	3	79	9	85	11	124	8	72	14
Iprobenfos	204	90	3	92	3	95	4	94	5	106	12	93	5	86	4	90	3
Isazophos	161	78	1	91	6	77	7	92	4	105	10	92	7	85	12	104	4
Ioxathion	177	82	8	99	2	104	5	93	8	93	12	93	4	82	4	82	4
Metalaxyd	206	99	7	108	5	113	6	101	3	108	6	97	2	115	3	86	4

表1-2 SFEおよびGC/MS分析による農薬の回収率(溶媒標準液法)

農薬名	Target ion m/z	回収率 (%)															
		ヘクサイ			ニンジン			ミカン			タマネギ			ホウレンソウ			リコゴ
		Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV
Methidathion	145	119	1	124	4	125	3	71	15	147	11	140	3	163	9	116	3
Methoxychlor	227	139	3	158	3	141	5	96	3	138	14	106	7	160	9	160	7
Metominostrobin (E)	191	102	2	109	6	113	2	106	5	106	11	89	2	100	4	93	3
Metominostrobin (Z)	191	105	1	102	5	115	4	108	5	103	6	77	13	106	4	86	7
Monocrotophos	127	3	25	2	8	3	95	6	14	3	66	5	10	0	-	0	-
Napropamide	72	108	8	105	3	104	3	103	3	111	8	98	4	107	6	84	6
Nitrothal isopropyl	236	89	1	93	2	92	1	100	4	92	6	81	5	74	2	101	4
Norfurazon	145	107	4	114	4	110	1	110	3	119	5	93	5	102	7	82	7
Oxadiazon	175	91	3	100	3	98	5	81	6	100	7	73	7	92	2	93	2
Oxadixyl	163	106	1	113	6	124	5	90	10	132	7	138	8	122	15	41	55
Oxyfluorfen	252	89	2	103	1	113	2	95	8	93	3	77	5	96	5	90	7
Phosmet	160	157	7	174	4	174	1	58	21	214	11	111	4	88	7	125	1
Phosphamidon	127	117	4	117	1	121	4	98	10	140	10	129	8	148	4	74	6
Piperophos	140	89	0	97	3	102	2	78	7	102	4	66	16	96	13	86	9
Profenofos	339	107	5	111	3	105	6	101	10	133	8	95	13	124	8	81	34
Prometryn	241	94	1	96	3	103	2	103	2	106	7	100	3	96	3	89	1
Propachlor	120	92	3	107	6	97	1	53	8	113	9	89	0	132	0	86	2
Propanil	161	112	1	114	4	109	2	110	5	119	8	111	2	109	4	85	5
Propoxur	110	129	1	143	1	122	2	156	5	171	10	173	18	116	7	20	11
Propyzamide	173	100	2	104	3	105	2	96	3	118	7	103	2	100	4	125	2
Pyridafenthion	97	100	4	122	8	135	4	115	7	130	9	129	1	133	4	108	10
Quinooclamine	172	102	5	73	8	112	5	101	5	86	2	75	6	101	2	93	4
Quintozone	237	85	4	95	4	95	7	75	11	99	6	79	13	91	6	87	15
Simazine	201	103	2	76	18	113	7	99	8	73	10	82	9	101	2	100	4
Tecnazene	203	77	7	98	4	94	1	89	7	95	12	102	8	88	6	86	0
Tetrachlorvinphos	329	116	7	111	7	131	3	64	20	81	18	101	3	154	5	93	16
Tetradifon	159	94	4	99	6	108	4	80	8	99	6	96	1	121	6	94	17
Tolfenpyrad	383	99	2	87	4	83	10	71	8	88	8	76	8	98	2	34	33
Triadimefon	208	101	1	90	13	96	4	101	4	85	16	87	5	93	6	93	4
Triallate	86	88	1	88	3	92	3	79	9	96	9	70	5	90	3	89	13
Tribuphos	202	76	5	76	13	92	6	70	1	102	8	53	9	120	3	93	1
Trifloxystrobin	116	85	3	91	1	89	9	85	5	87	3	66	5	86	2	88	6
Vinclozolin	198	89	8	101	7	88	7	101	13	103	13	104	5	96	10	89	10
XMC	122	143	1	156	4	132	3	170	4	194	9	197	3	134	7	24	36
		~ 49%	1	1	1	1	1	2	2	3	3	1	1	10	10		
回収率の頻度分布	Total	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77
n=3		50%~69%	2	0	0	3	2	3	2	9	0	0	0	0	0	0	0
		70%~120%	68	64	65	68	58	55	62	62	62	62	62	62	62	62	62
		121%~200%	6	12	11	4	12	10	14	14	0	0	0	0	0	0	0
		201%~	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

注:n=3 斜体は回収率が70%未満あるいは120%より大きいことを示す。

表2-1 SFEおよびGC/MS分析による農薬の回収率(マトリックス添加標準液法)

農薬名	Target ion m/z	回収率(%)									
		ハクサイ		ニンジン		ミカン		タマネギ		パリエショウ	
		Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV
Acetochlor	146	89	7	81	12	77	6	85	13	93	13
Allethrin	123	79	1	78	5	87	4	78	7	79	8
Ametryn	227	95	3	95	9	99	3	112	3	82	17
Atrazine	200	89	3	103	8	96	5	101	5	104	10
Azaconazole	217	95	2	98	3	101	4	110	4	101	7
Benzalaxy	148	88	2	86	2	97	4	100	3	98	6
Benfluralin	292	60	6	71	2	81	5	67	11	74	8
Benoxacor	120	86	4	101	2	86	6	98	7	88	11
Bromobutide	119	82	2	91	1	94	2	102	2	101	10
Bromophos methyl	331	89	1	88	5	95	5	77	8	89	7
Bromopropylate	341	88	3	87	5	98	4	87	7	91	8
Bupirimate	273	80	1	90	1	95	6	123	7	89	5
Buprofezin	105	75	16	95	4	104	7	107	6	104	14
Carbofuran	164	92	6	94	5	96	7	91	9	113	3
Carfentrazone ethyl	312	52	4	81	1	84	6	90	2	66	14
Chloryrifos methyl	286	80	1	91	2	90	7	87	11	91	10
Clomazone	125	88	1	95	3	91	4	99	6	95	6
Cyanophos (CYAP)	109	88	3	94	5	74	10	122	7	92	9
Diclofop methyl	253	75	3	77	12	99	4	89	3	26	20
Dicloran	206	101	5	103	8	100	4	94	8	100	10
Dinepiperate	119	81	1	90	3	90	4	98	5	95	3
Dimethametryn	212	88	3	94	2	94	2	101	3	97	5
Diphenamid	167	93	1	89	2	101	4	104	3	107	6
Endosulfan I	241	75	7	70	10	116	5	89	14	78	11
Endosulfan II	237	95	4	86	7	103	3	90	16	87	14
Ethion	231	80	5	80	1	91	2	83	3	81	3
Ethofumesate	161	87	3	93	4	102	1	97	4	98	6
Fenamiphos	303	93	2	72	3	97	4	101	4	69	4
Fenbuconazole	129	93	3	105	3	101	2	98	5	111	7
Fenothiocarb	72	86	2	90	2	93	5	98	6	99	10
Fenpropimorph	128	82	2	85	6	84	4	92	3	91	8
Flamprop methyl	105	87	2	83	11	98	13	94	8	94	13
Fluacrypyrim	145	80	5	81	2	91	2	85	2	74	13
Flumiclorac pentyl	423	73	5	76	8	91	3	91	7	31	25
Flumioxazin	354	94	7	102	6	97	3	156	16	99	8
Flutriafol	123	99	2	93	17	100	2	95	4	85	17
Fthalide	243	86	2	98	5	100	1	92	6	101	6
Hexazinone	171	95	2	98	4	104	6	104	4	112	4
Inazamethabenzo methyl ester	144	114	12	89	6	95	6	76	3	97	9
Iprobenfos	204	81	3	88	3	89	4	98	5	96	12
Isazophos	161	68	1	88	6	78	7	78	4	86	10
Isoxathion	177	78	8	83	2	93	5	84	8	79	8
Metalaxy	206	94	7	103	5	95	6	104	3	110	6

表2-2 SFE および GC/MS 分析による農薬の回収率（マトリックス添加標準液法）

農薬名	Target ion m/z	回収率 (%)															
		ハクサイ			ニンジン			ミカン			ホウレンソウ			リンゴ			
		Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV		
Methidathion	145	93	1	97	4	98	3	88	15	106	11	104	3	88	9	116	3
Methoxychlor	227	84	3	92	3	83	5	82	3	79	14	20	21	79	9	80	7
Metominostrobin (E)	191	98	2	98	6	98	2	100	5	100	11	103	2	94	4	103	3
Metominostrobin (Z)	191	100	1	93	5	104	4	106	5	105	6	88	13	94	4	113	7
Monocrotophos	127	2	25	2	8	95	3	99	3	104	8	95	4	111	6	52	6
Napropamide	72	86	8	110	3	95	3	86	4	83	6	80	5	77	2	102	4
Nitrothal isopropyl	236	80	1	86	2	83	1	86	4	83	6	87	5	96	7	88	7
Norfurazon	145	94	4	95	4	101	1	98	3	106	5	87	5	96	7	109	2
Oxadiazon	175	83	3	87	3	95	5	83	6	91	7	71	7	81	2	109	2
Oxadixyl	163	92	1	98	6	107	5	94	10	103	7	79	8	92	15	52	55
Oxyfluorfen	252	83	2	88	1	97	2	89	8	90	3	69	5	96	5	98	7
Phosmet	160	94	7	94	4	96	1	70	21	99	11	103	4	93	7	101	1
Phosphamidon	127	92	4	97	1	105	4	103	10	102	10	103	8	72	4	70	6
Piperophos	140	88	0	87	3	85	2	93	7	104	4	72	16	100	13	100	9
Profenofos	339	89	5	88	3	94	6	82	10	79	8	84	13	93	8	81	34
Prometryn	241	95	1	94	3	99	2	100	2	106	7	100	3	91	3	102	1
Propachlor	120	84	3	96	6	87	1	88	8	92	9	78	0	91	0	86	2
Propanil	161	97	1	103	4	102	2	100	5	105	8	95	2	93	4	98	5
Propoxur	110	89	1	99	1	99	2	109	5	96	10	90	18	75	7	61	11
Propyzamide	173	90	2	95	3	96	2	104	3	104	7	97	2	85	4	143	2
Pyridafenthion	97	97	4	94	8	101	4	104	7	96	9	98	1	94	4	109	10
Quinoclamine	172	84	5	67	8	94	5	92	5	136	2	79	6	92	2	87	4
Quintozone	237	73	4	82	4	90	7	75	11	89	6	74	13	84	6	99	15
Simazine	201	100	2	85	18	104	7	96	8	78	10	107	9	90	2	107	4
Tecnazene	203	79	7	89	4	88	1	92	7	87	12	91	8	86	6	93	0
Tetrachlorvinphos	329	79	7	84	7	98	3	87	20	71	18	96	3	79	5	88	16
Tetradifon	159	89	4	97	6	101	4	88	8	97	6	88	1	81	6	80	17
Tolfenpyrad	383	85	2	90	4	96	10	74	8	89	8	64	8	86	2	55	33
Triadimefon	208	89	1	84	13	87	4	99	4	88	16	101	5	91	6	93	4
Triallate	86	78	1	80	3	88	3	81	9	85	9	68	5	84	3	97	13
Tribuphos	202	81	5	76	13	82	6	76	1	86	8	92	9	108	3	115	1
Trifloxystrobin	116	81	3	83	1	90	9	79	5	82	3	65	5	84	2	97	6
Vinclozolin	198	80	8	86	7	92	7	93	13	97	13	98	5	85	10	97	10
XMC	122	89	1	98	4	95	3	106	4	102	9	96	3	86	7	44	36
回収率の頻度分布	Total	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	

注: n=3

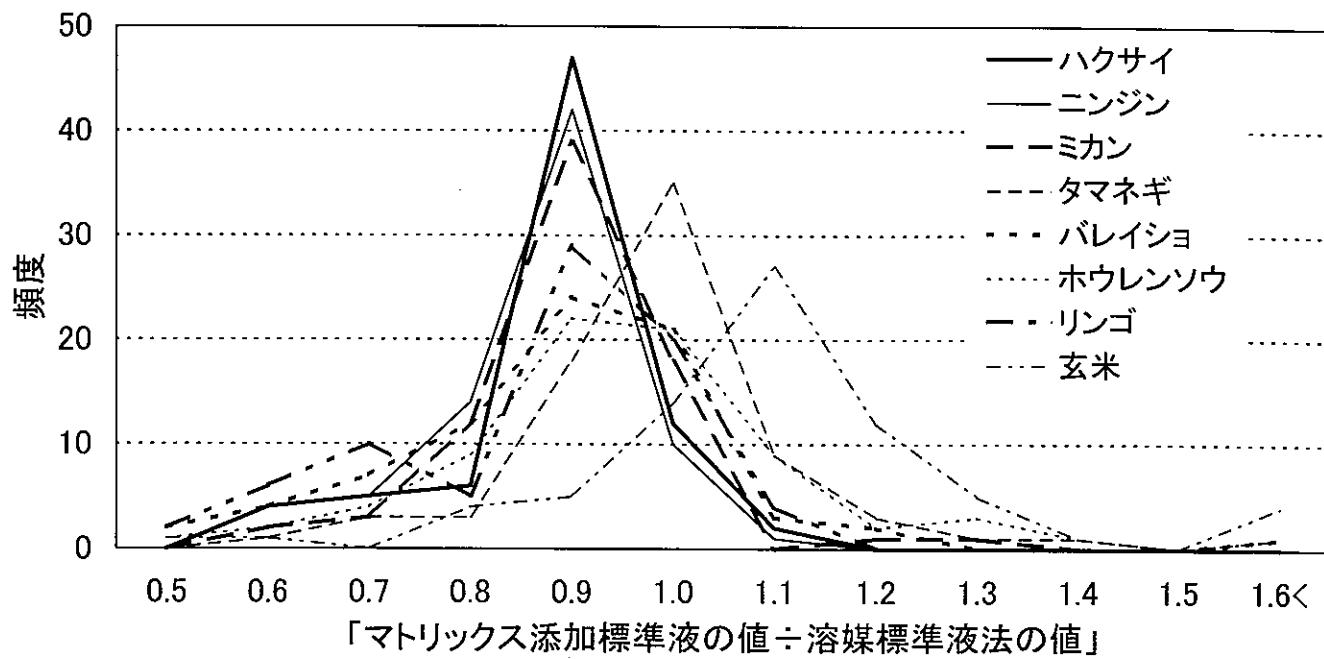


図1 溶媒標準液のレスポンス値を1とした時のマトリックス添加標準液の  
レスポンス値の頻度分布図

表3 農作物間の相関係数

	ハクサイ	ニンジン	ミカン	タマネギ	バレイショ	ホウレンソウ	リンゴ	玄米
ハクサイ	1							
ニンジン	0.483 **	1						
ミカン	0.302 **	0.567 **	1					
タマネギ	-0.003	0.018	-0.037	1				
バレイショ	0.347 **	0.489 **	0.319 **	-0.065	1			
ホウレンソウ	0.401 **	0.402 **	0.138	-0.006	0.382 **	1		
リンゴ	0.291 *	0.301 *	0.383 **	-0.163	0.278 *	0.392 **	1	
玄米	0.005	0.032	0.063	-0.304 **	-0.003	-0.139	-0.129	1

\*\*:1%有意 \*:5%有意

# **第3章 調查研究報告**

## **第3節 短 報**

## 奈良県における環境放射能調査（第13報） (2004年4月～2005年3月)

岡田 作・北村栄治・安村浩平・米田勝彦

Environmental Radioactivity Survey Data in Nara Prefecture (13)  
(Apr.2004-Mar.2005)

Tukuru OKADA・Eiji KITAMURA・Kouhei YASUMURA and Katsuhiko KOMEDA

### 緒 言

平成16年は第五福竜丸乗組員がビキニ環礁でアメリカの水爆実験により被ばくしてから50年目の年にあたる。この事件を契機として、核実験に伴う放射性降下物の危険性が問題となり、日本においても放射性降下物調査として環境放射能調査が始まられた。しかし、アメリカ、イギリス、旧ソ連の大気圏内核実験はその後も続き、昭和35年にフランスが、昭和39年に中国が加わり、地球の放射能汚染はさらに続くこととなった。最終的に中止されたのは昭和55年のことである。この間にも調査体制の拡充は進められてきたが、昭和61年のチェルノブイリ事故の後、環境放射能調査は全都道府県体制となった。

本県も平成元年度から科学技術庁(平成13年1月から文部科学省)の環境放射能観測体制に参加し、放射能測定調査事業を継続実施している。このたび平成16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

定期降水の全β放射能、大気浮遊じん、降下物、土壤、陸水、牛乳、精米、野菜類、茶及び日常食のγ線核種分析ならびに環境中の空間放射線量率を調査対象とした。なお、この調査の試料採取にあたり農業技術センター、茶葉振興センター、高原農業振興センターの協力を得た。

#### 2. 測定方法

試料の採取、前処理及び全β放射能測定、核種分析及び線量率測定は、文部科学省の「放射能測定調査委託実施計画書」(平成16年度)<sup>1)</sup>、「全β放射能測定法」、「Ge半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」<sup>2)</sup>等に従って実施した。

### 3. 測定装置

全β放射能は、全β GM自動測定装置(アロカLBC-4202型)、γ線核種分析はGe半導体核種分析装置(東芝NAIG IGC 16180SD型)、空間放射線量率は、NaI(Tl)シンチレーションサーベイメータ(アロカTCS-171型)、モニタリングポスト(アロカMAR-21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に定期降水試料中の全β放射能測定結果を示した。92検体の測定を行い、16検体で検出された。検出濃度は0.3～1.7Bq/l、月間降下量は0.7～29.1MBq/km<sup>2</sup>の範囲にあった。昨年に比べ高い検出濃度、月間降下量の値を示したが、積算の年間降下量でみると78.6MBq/km<sup>2</sup>と昨年と同様な結果であった。

#### 2. γ線核種分析調査

表2に測定結果を示した。土壤の表層、下層からそれぞれ4.4、3.9Bq/kg乾土の、茶から0.25、0.26Bq/kg乾物のそして日常食から0.029Bq/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>と比較して大きな差はみられなかった。

また今回、降下物から<sup>137</sup>Csが検出されているが、鳥の足跡等が見られたことから、鳥により混入された土壤からのものと思われる。

<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放射線量率は、45～71nGy/hの範囲にあり平均値は51nGy/hであった。降雨時に若干高い傾向はみられるが、全体として月間に大きな差はみられなかった。

表1 定時降水試料中の全 $\beta$ 放射能測定結果

採取年月	降水量 (mm)	降水の定時採取(定時降水)			
		放射濃度(Bq/l)			月間降下量 (MBq/km <sup>2</sup> )
		測定数	最低値	最高値	
平成16年4月	111.7	9	ND	1.7	29.1
5月	381.1	9	ND	0.5	0.7
6月	200.7	10	ND	ND	ND
7月	38.5	4	ND	ND	ND
8月	367.9	10	ND	ND	ND
9月	236.6	11	ND	0.4	12.4
10月	318.0	11	ND	0.3	11.2
11月	173.6	4	ND	ND	ND
12月	89.3	4	ND	ND	ND
平成17年1月	38.0	5	ND	0.9	3.1
2月	77.0	6	ND	1.4	18.8
3月	74.8	9	ND	0.8	3.3
年間値	2107.2	92	ND	1.7	ND~29.1
前年度までの過去3年間の値	273	ND	5.8	ND~27.0	

表2  $\gamma$ 線核種分析調査結果

試料名	採取場所	採取年月	検体数	セシウム137		前年度までの過去3年間の値		単位
				最低値	最高値	最低値	最高値	
大気浮遊じん	奈良市	16.3~17.3	4	ND	ND	ND	ND	mBq/m <sup>3</sup>
降下物	奈良市	16.3~17.3	12	ND	0.16	ND	ND	MBq/km <sup>2</sup>
陸水(蛇口水)	奈良市	16.6	1	ND	ND	ND	ND	mBq/l
土	表層 (0~5cm) 櫛原市	16.7	1	4.4		1.8	4.1	Bq/kg乾土
				222		64.6	286	MBq/km <sup>2</sup>
壤	下層 (5~20cm) 櫛原市	16.7	1	3.9		2.4	4.2	Bq/kg乾土
				351		276	379	MBq/km <sup>2</sup>
精米	櫛原市	16.11	1	ND	ND	ND	ND	Bq/kg精米
野菜	大根 櫛原町	16.12	1	ND	ND	ND	ND	Bq/kg生
ほうれん草	櫛原町	16.12	1	ND	ND	ND	ND	
茶	奈良市	16.5	2	0.25	0.26	ND	0.74	Bq/kg乾物
牛乳	大宇陀町	16.8	1	ND	ND	ND	ND	Bq/l
日常食	櫛原市	16.0, 16.11	2	ND	0.029	ND	0.040	Bq/人・日

表3 空間放射線量率調査結果

調査年月	モニタリングポスト(nGy/h)			サーベイメータ (nGy/h)
	最低値	最高値	平均値	
平成16年4月	48	71	52	64
5月	48	64	50	65
6月	49	58	50	69
7月	49	60	51	63
8月	49	63	51	65
9月	49	64	52	64
10月	49	66	51	64
11月	49	68	51	64
12月	49	58	51	64
平成17年1月	48	62	50	64
2月	48	61	50	63
3月	45	66	51	67
年間値	45	71	51	63~69
前年度までの過去3年間の値	45 <sup>*1</sup>	80 <sup>*1</sup>	51 <sup>*1</sup>	63~70 <sup>*2</sup>

(注)

<sup>\*1</sup>: モニタリングポスト機器更新(H14年3月)後の値を使う。<sup>\*2</sup>: サーベイメータ機器更新(H14年4月)後の値を使う。

サーベイメータによる測定結果は 63~69 nGy/h, 年平均65 nGy/h であり、前年度までのデータと大差はなかった。

## 結論

平成16年度の調査結果において、環境放射能レベルは低いながら一定の濃度で推移し、また核実験等による人工放射性核種も、いくつかの食品試料、土壤試料に<sup>137</sup>Cs が断続的に検出されている。今後も環境での動態、摂取量などについて継続した調査が必要と考える。

## 文献

- 文部科学省防災環境対策室：放射能測定調査委託実施計画書（平成16年度）
- 文部科学省編「放射能測定法シリーズ」昭和51年～平成4年
- 岡田 作, 玉瀬喜久雄, 北村栄治, 岡田 弘：奈良県保環境センター年報, 38, 93-94 (2003)
- 文部科学省：第46回環境放射能調査研究成果論文抄録集（平成15年度）

## 農薬類68成分一斉分析の検討（GC/MS項目）

浅野勝佳・松本光弘・兎本文昭・仲澤喜代重

Studies on Simultaneous Determination of 68 Pesticides by GC/MS

Katsuyoshi ASANO・Mitsuhiko MATSUMOTO・Fumiaki UMOTO・Kiyoshige NAKAZAWA

### 緒 言

水道法の改正により水道水の水質管理目標設定項目として101種類の農薬類が設定された。この農薬類測定にあたっては、それぞれの農薬類について目標値の1/100を定量して、そのCV値が20%以内であることが求められている。今回、101種類の農薬類の中でGC/MS（質量分析装置）で測定することが要求されている68種について、当センターが保有するGC/MS（HEWLETT PACKARD 5971A）で測定がどの程度可能であるかを検討したので報告する。

### 方 法

#### 1. 試薬等

農薬類の標準品として関東化学株式会社製の農薬混合標準液26（水質分析GC/MS対象）製品番号34025-96を用いた。内部標準品として関東化学株式会社製の内部標準物質混合標準原液1、製品番号20313-96（組成9-ブロモアントラセン、フェナントレン-d10、アントラセン-d10）を用いた。濃縮カートリッジにはGL Sciences株式会社製 GL-Pak PLS-2(270mg/6mg)を用いた。試薬の調製等は、平成15年度厚生労働省告示第261号並びに水質管理目標設定項目に係る留意事項<sup>1)</sup>に基づき行った。

#### 2. 装置

ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)はHEWLETT PACKARD 5971A及び、HEWLETT PACKARD 5890SERIES IIを用いた。

#### 3. GC/MSの測定条件

Column条件	: Agilent Technologies HP5-MS(30m)
Oven昇温条件	: 50°C(2min) 10 °C/min～220°C(0min) 2.5°C/min～270°C(0min) 10°C/min～300°C(5min)
Inj. Temp.	: 250°C
Det. Temp.	: 280°C
MS条件	: EMVolts 1824mV及び2906mV
測定mode	: SIM

### 結果及び考察

調整した各濃度の標準試料を用い EMvolts を1824mV（通常測定）と2906mV（通常の約1.5倍）にて繰り返し測定を行い、CV 値で20% 以内を適合とし定量下限を求めた。次に固相抽出にて添加回収試験を行った。それらの結果を表1に示した。標準試料の場合、EMvolts を高く保つと感度が上がり定量下限を下げる事が可能であるとわかった。しかし68成分中18成分が目標値の1/100という基準を満たすことができなかつた。また、通常測定の1824mV 程度では30成分が基準を満たすことができなかつた。しかしながら高EMにて測定を行うとフィラメントに大きな負担をかけるだけでなく、実試料等ではSN比が悪くなることが予測され、結果としてCV 値が上昇し安定して定量下限を下げることは難しいと考えられるので、実試料（飲料水、環境水、排出水）等での早急な確認試験が必要だと考えられた。

添加回収試験は濃縮カートリッジを用い2ppm, 1ppm, 0.5ppmSTD を超純水に添加して行った。添加試料がアルカリ側(pH10)では回収率が悪く(69.5%), 酸性側(pH3.0)で良好(91.5%)であった。またエバボレーターと窒素吹き付けによる濃縮を比べると窒素吹き付けの場合、クロマト前後にブロードな不純物ピークが混入する事があった。エバボレーターではピーク上に問題はなかったが濃縮の際、試料を50°C以上にするとクロマト前後に出現する農薬類の回収率が極端に低下した。そこで添加回収試験ではpH4.0に調整、濃縮カートリッジで濃縮、脱水後アセトニトリル抽出、エバボレーター(35°C)で濃縮させアセトンで定容しEMvolts1824mV にて測定した。その1ppmSTD 添加時の結果を表1に示した。その結果 DEP, Ethylthiometon を始めとする数種の農薬については回収率に問題を残したが、それ以外の農薬類の回収率の平均は104.4% であった。また、個別に回収率を見ると悪いものもあり、その要因の1つとして今回は装置付属の分析ソフトとルーチン測定を考慮して、各農薬成分の

ピーク面積の積分範囲を固定の Threshold 等にて定量したことによると考えられる。

以上の検討から当センターが保有する GC/MS (HEWLETT PACKARD 5971A) では水道法が要求する精度での測定は68農薬すべてに適用することは難しいとわかった。しかし、当センターの役割を考えると危機管理体制における農薬類のスクリーニング測定

には適応可能であることが確認できた。

## 文 献

- 平成15年度厚生労働省告示第261号「検査方法告示」及び平成15年10月10日付健発第1010001号による水質管理目標設定項目に係る留意事項について、水質の測定等別添4（平成15年10月）

表1 EM値と定量下限値

NO.	NO.*	農薬名	目標値の 1/100 (ppb)	EM2906mV		EM1824mV	
			定量下限 (ppb)	CV値** CV%	定量下限 (ppb)	CV値*** CV%	回収率**** (%)
1	11	DDVP(Dichlorvos)	0.08	0.08	19.8	0.1	8.3
2	65	Dichlobenil(DBN)	0.1	0.04	15.4	0.5	7.3
3	27	Etridiazole	0.04	0.08	8.7	0.5	4.8
4	24	Trichlorfon(DEP)	0.3	0.5	16.0	1	38.9
5	30	Chloroneb	0.5	0.08	3.1	0.5	2.7
6	60	Molinate	0.05	0.02	14.8	0.1	14.2
7	54	Isopropcarb(MIPC)	0.1	0.04	12.8	0.2	16.4
8	12	Fenobucarb(BPMC)	0.3	0.02	6.9	0.2	11.6
9	100	Trifluralin	0.6	0.1	3.9	0.5	2.9
10	43	Benfluralin	0.8	0.08	5.5	0.5	16.1
11	33	Pencycuron	0.4	0.1	15.3	1	8.3
12	66	Dimethoate	0.5	0.2	20.0	1	3.2
13	2	Simeazine(CAT)	0.03	0.2	6.4	0.5	17.3
14	63	Atrazine	0.1	0.1	7.4	0.1	8.3
15	10	Propyzamide	0.5	0.08	5.9	0.5	14.4
16	50	Pyrequilon	0.4	0.2	7.5	0.2	18.2
17	6	Diazinon	0.05	0.1	5.0	0.1	18.6
18	81	Ethyliothiometon	0.04	0.1	7.8	0.5	3.8
19	9	Chlorothalonil(TPN)	0.5	0.2	10.3	0.5	13.3
20	15	Iprobenfos(IPB)	0.08	0.04	16.2	0.1	6.8
21	59	Bromobutide	0.4	0.02	16.4	0.1	15.3
22	38	Terbucarb(MBPMC)	0.2	0.02	13.0	0.2	18.9
23	77	Simetryn	0.3	0.08	12.2	0.2	15.1
24	31	Tolclofosmethyl	2	0.02	9.1	1	2.4
25	47	Alachlor	0.1	0.08	2.2	0.1	12.2
26	34	Metalexyl	0.5	0.08	12.9	0.5	2.1
27	37	Dithiocypy	0.08	0.04	8.9	0.08	7.5
28	7	Fenitrothion(MEP)	0.03	0.1	6.2	0.5	2.7
29	83	Esprocarb	0.1	0.08	7.5	0.1	4.4
30	73	Malathion	0.5	0.08	1.9	0.5	6.2
31	3	Thiobencarb	0.2	0.04	9.4	0.2	12.0
32	71	Fenthion(MPP)	0.01	0.2	9.2	0.08	17.6
33	23	Chlorpyrifos	0.3	0.04	5.4	0.2	9.3
34	51	Fthalide	1	0.08	9.1	1	3.9
35	89	Dimethametryn	0.2	0.02	13.0	0.2	16.0
36	44	Pendimethalin	1	0.1	7.1	1	4.4
37	46	Methyldymron	0.3	0.04	5.0	0.2	17.3
38	22	Isofanphos	0.01	0.08	10.0	0.2	17.4
39	29	Captan	3	0.2	6.8	1	5.9
40	78	Dimepiperate	0.03	0.02	18.5	0.08	7.3
41	79	Phenthioate(PAP)	0.04	0.08	6.1	0.2	15.6
42	61	Procymidone	0.9	0.08	7.8	0.5	3.2
43	57	Methidathion	0.04	0.08	9.7	1	3.5
44	69	Endosulfan(alpha)	0.1	0.1	7.1	1	18.6
45	41	Butamifos	0.1	0.08	10.2	0.2	5.5
46	39	Napropamide	0.3	0.08	2.0	0.2	10.8
47	32	Flutolanil	2	0.08	13.1	1	4.2
48	8	Isoprothiolane	0.4	0.08	7.5	0.2	11.7
49	53	Pretilachlor	0.4	0.1	10.0	0.5	3.8
50	80	Buprofezin	0.2	0.08	8.5	0.2	6.3
51	5	Isoxathion	0.08	0.08	16.7	0.2	17.0
52	69	Endosulfan(beta)	0.1	0.1	2.4	0.2	8.6
53	35	Mepronil	1	0.08	7.2	1	7.8
54	13	Chlornitrofen(CNP)	0.001	0.2	8.0	0.5	9.6
55	49	Edifenphos(EDDP)	0.06	0.1	3.0	0.1	9.4
56	97	Propiconazole	0.5	0.2	9.0	0.5	5.9
57	56	Thenylchlor	2	0.02	16.9	0.1	8.6
58	40	Pyributicarb	0.2	0.04	4.7	0.2	14.1
59	28	Iprodione	3	0.2	5.9	1	3.5
60	25	Pyridaphenthion	0.02	0.2	4.5	0.5	9.9
61	16	EPN	0.06	0.08	6.0	0.5	3.8
62	88	Piperophos	0.009	0.2	6.2	0.2	19.3
63	85	Bifenox	2	0.5	3.1	1	9.6
64	62	Anilofos	0.03	0.2	4.2	0.5	7.9
65	99	Pyriproxyfen	2	0.1	12.2	1	9.6
66	52	Mefenacet	0.09	0.5	3.4	0.5	6.2
67	101	Cafenstrole	0.08	0.2	9.3	0.5	10.8
68	70	Etofenprox	0.8	0.08	11.6	0.5	12.7

\* 1: 水道法施行規則農薬類における通し番号、□はEM2906mVで、目標値の1/100まで定量下限を下げられない農薬

\* 2: EM2906mVにおける左記定量下限のCV値(%)

\* 3: EM1824mVにおける左記定量下限のCV値(%)

\* 4: EM1824mVにおける1ppmSTD添加回収試験の回収率(%)

# 食品中のプロピレン glycol の分析

大橋正孝・米田正樹・素輪善典

Analysis of Propylene Glycol in Foods

Masataka OHASHI・Masaki YONEDA and Yoshinori SOWA

## 緒 言

食品衛生法で、プロピレン glycol (以下 PG と表示)は、品質保持剤として、生めん及びいかくん製品には、2.0% 以下、ギョウザ、シュウマイ、ワンタン及び春巻きの皮には、1.2% 以下、その他の食品には、0.60% 以下添加することが認められている。現在、奈良県では生めん及びゆでめんに含まれる PG の定量分析を収去検査として行っている。

これまで、PG の分析は、TENAX あるいは PORA-PAK 等の充填されたパックドカラムを装着したガスクロマトグラフィ(以下 GC と表示)により定量を行ってきたが、これらのパックドカラムを装着する GC は、昭和61年度と平成4年度に納入された古い機種であるため、故障する可能性が新しい機種より高く、故障した場合、プロピレン glycol を測定できない。そこで、新しい GC で測定できる条件を決める必要がある。その際、使用するカラムに、キャビラリーカラムを用いることによって、物質の同定精度が上がり、さらに、汎用性のあるキャビラリーカラムを使って条件を決めておけば、GC/MS による確認が必要な場合もすみやかに行える。

以上の理由から、今回、平成13年度に納入された GC2010 に、より汎用性のあるキャビラリーカラムを装着して、PG を測定するための条件を検討した。

## 実験方法

### 1. 試料

PG 無添加の中華めんを使用した。

### 2. 試薬・試液等

#### 1) 標準品

PG 標準品には、和光純薬工業(株)製の試薬特級を用いた。

#### 2) 標準溶液

PG 標準品を精製水に溶解し、適宜精製水で希釈して調製した。

### 3) その他

メタノールは、和光純薬工業(株)製の試薬特級を用いた。ろ紙 No.5C は、アドバンテック東洋(株)製を用いた。

### 3. 装置

ガスクロマトグラフ装置：島津社製 GC2010(FID)

### 4. 試料溶液の調整

細切りした試料5g を50ml 比色管にとり、メタノール約30ml を加えた後、ポリトロンでホモジナイズする。これにメタノールを加えて50ml とし、静置後、上澄み液を No.5C ろ紙でろ過する。最初のろ液10ml は捨て、次のろ液を試験溶液とする。

### 5. 測定条件

カラム： DBWAX ( 30m × 0.25mm 0.25 μ m )

注入口温度 : 240°C

注入モード : スプリットレス

オープン温度 : 50°C (1min)—(30°C / min)—120°C  
(6.5min)—(30°C / min)—240°C (2min)

検出器温度 : 250°C

注入量 : 1 μ l

キャリヤガス流量 : 30.0cm/sec (He) 定線速度モード

## 結果と考察

### 1. 検量線

図1に示すように、60~500 μ g/ml の範囲で0.998と比較的良い直線性が得られた。また、表1に示すように、各種標準溶液の保持時間及びピーク面積の繰返し精度 (n=6) は、いずれの濃度においてもそれぞれ0.1% 未満、4% 未満と良好な結果であった。

### 2. 添加回収実験

PG の添加量は、試料5g に対して10mg とした。試料を50ml 比色管に採取後 PG を添加し、30分放置後前処理を行った。従って、前処理後の最終試験溶液は 200 μ g/ml であった。PG 無添加の試料のクロマトグラムには、夾雑物質は全く見られなかった。中華めんから得られたクロマトグラムを図2に示す。

添加回収率は、104.9%と非常に高く、満足のいく結果となった。

表1 各種試験溶液の保持時間及びピーク面積の繰返し精度

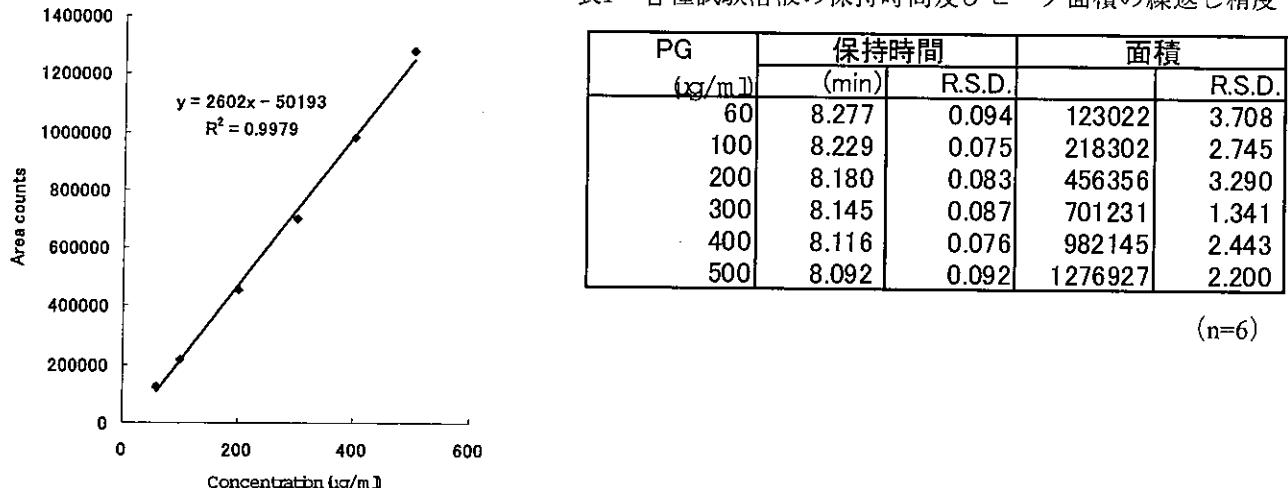


図1 検量線

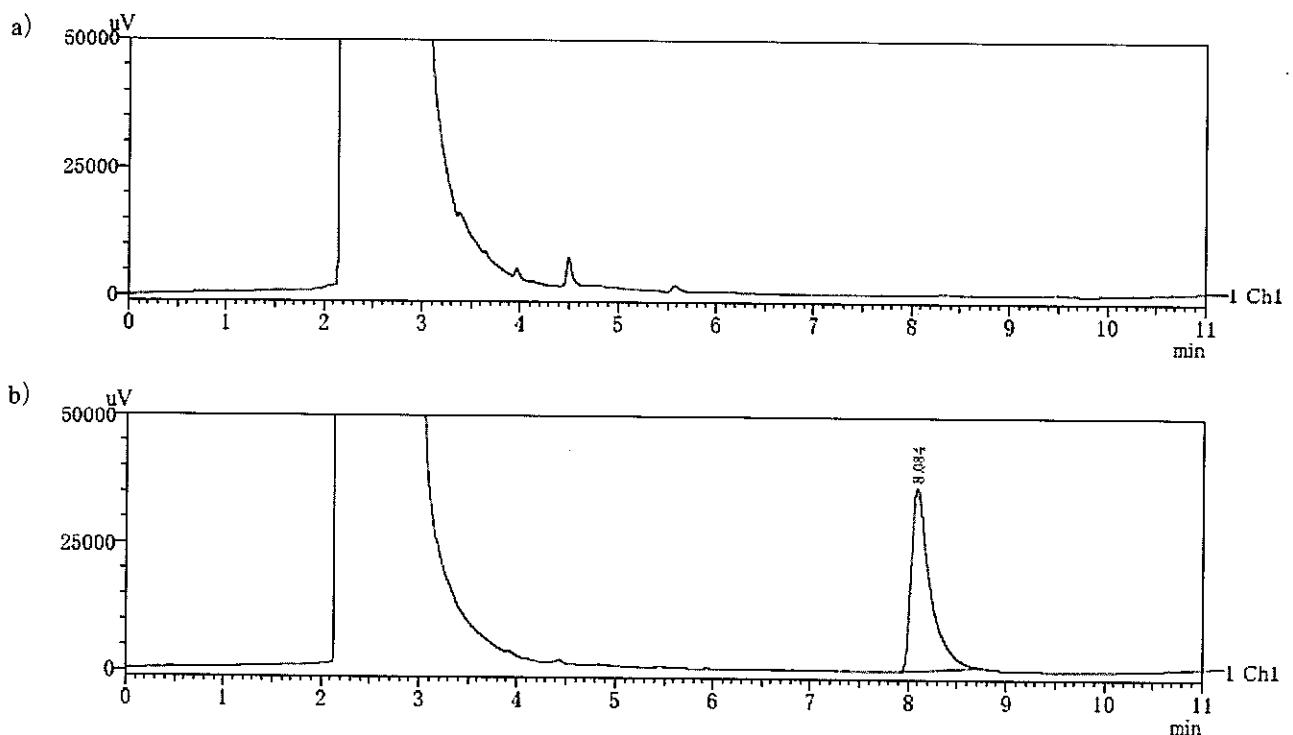


図2 中華めんから得られたクロマトグラム

- a) 中華めん
- b) PG を10mg/5g 添加した中華めん

# LC/MS/MSによる食品中の過酸化ベンゾイルの分析

米田正樹・田中 健・大前壽子・森居京美・大橋正孝・素輪善典

Analysis of Benzoyl Peroxide in Foods using LC/MS/MS

Masaki YONEDA · Takeshi TANAKA · Hisako OHMAE · Kyomi MORII  
Masataka OHASHI and Yoshinori SOWA

## 緒 言

過酸化ベンゾイルは、食品衛生法において、小麦粉処理剤として小麦粉1kgに対して最大0.30g使用できる。厚生労働省は使用の認められていない、はるさめ(中国産)に対して過酸化ベンゾイルの違反使用があつたとの情報を受け、検疫所での輸入時検査を強化したこと、違反が発見された。

食品中の過酸化ベンゾイルの分析法については、ヨウ化カリウムによる還元分解で過酸化ベンゾイルを安息香酸とし、GCで測定していたが<sup>1)</sup>、厚生労働省より新たにHPLCを用いた分析法が通知<sup>2)</sup>された。しかし、これらの方では感度及び選択性が低いことが問題となる場合がある。LC/MS/MSは、感度及び選択性が非常に高いため、過酸化ベンゾイルの確認法として用いるのに有効であると考えられる。

LC/MSによる食品中の過酸化ベンゾイルの分析については阿部らの報告<sup>3)</sup>がある。今回、これを参考にして、厚生労働省通知による分析法の前処理を使用し、LC/MS/MSによる食品中の過酸化ベンゾイルの分析法を検討したので報告する。

## 実験方法

### 1. 試料

過酸化ベンゾイル未検出の市販のはるさめを使用した。

### 2. 試薬

#### 1) 標準品

水添加過酸化ベンゾイルは、Lancaster Synthesis社製を用いた。

#### 2) 標準溶液

標準品は25%程度の水を含むため厚生労働省通知に従い標定によって過酸化ベンゾイルの含量をあらかじめ求めた後、適宜アセトニトリルで希釈した。

#### 3) その他

メンブランフィルター DISMIC PTFE (0.45 μm) は

ADVANTEC 東洋(株)製を用いた。

### 3. 装置

高速液体クロマトグラフ：Waters 社製 Alliance 質量分析装置：Applied Biosystems 社製 API3000

### 4. 試験溶液の調製

試験溶液の調製は厚生労働省通知<sup>2)</sup>に基づき行った。すなわち、試料を粉碎後、10gを100ml共栓付き三角フラスコに秤取し、アセトニトリルを正確に50ml加え、マグネットスターラーで15分間攪拌する。この上澄液をメンブランフィルター0.45 μmにてろ過後、LC/MS/MSにより測定した。

### 5. 測定条件

LCの条件は、阿部らの条件<sup>3)</sup>を参考にした。MS/MSの条件については、FIA (Flow Injection Analysis)により最適化した条件を使用した。詳細について、表1に示す。

表1 LC/MS/MSの測定条件

Column:Imtakt Cadenza CD-C18(4.6mm × 150mm, 3 μm)

Column Temp:40°C

Flow Rate:0.6ml/min

Mobile Phase:75%Methanol

Injection Volume:10 μl

Ionization:ESI

Mass Spectral Acquisition:Positive ion mode

Nebulizer Gas (Air):14

Curtain Gas (N<sub>2</sub>):10

Turbo Gas (Air):7 L/min

Ionspray Voltage:5000V

Turbo Gas Temperature:500°C

Declustering Potential:31V

Focusing Potential:130V

Entrance Potential:10V

Collision Energy:13V

Precursor Ion:m/z 265.0 [M + Na]<sup>+</sup>

Product Ion:m/z 143.9 [M + Na-C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

## 結果及び考察

知、平成16年9月2日 食安基発第0902002号

### 1. 検量線

図1に示すように $0.01 \mu\text{g} \sim 0.1 \mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲で $R^2 \geq 0.999$ と良い直線性が得られた。厚生労働省通知の方法での検出下限である $0.2\text{mg}/\text{kg}$ (これは最終試験溶液として $0.04 \mu\text{g}/\text{ml}$ に相当)より感度よく測定が可能であった。

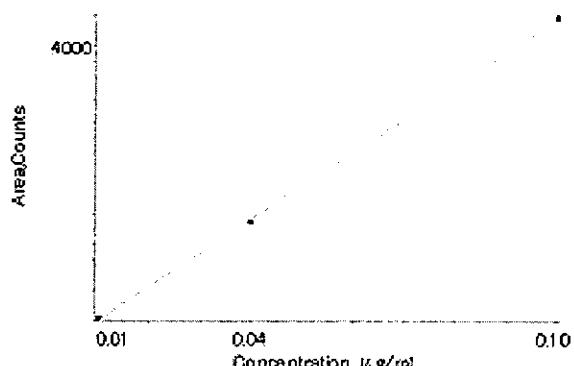


図1 検量線

### 2. 添加回収試験

はるさめ $10\text{g}$ に対して過酸化ベンゾイル $2 \mu\text{g}$ を添加し、前処理を行った。前処理後の最終試験溶液は $0.04 \mu\text{g}/\text{ml}$ である。過酸化ベンゾイル未検出のはるさめのMRM(Multiple Reaction Monitoring)クロマトグラムには、夾雑物質のピークは見られなかった。例として、図2に標準液、過酸化ベンゾイル未検出のはるさめ、過酸化ベンゾイルを添加したはるさめのMRMクロマトグラムを示す。 $0.04 \mu\text{g}/\text{ml}$ での添加回収率は $86.4 \pm 4.46\%$ (n=6)であった。

### 3. 確認法としての適用

中国産綠豆はるさめを試料として、水による膨順操作を加えた前処理<sup>4)</sup>で、厚生労働省通知の方法によるHPLC分析を行ったところ、過酸化ベンゾイルのピークの近くに夾雑物質によるピークが検出された。そこで、今回開発したLC/MS/MSの方法を用いたところ、夾雑物質によるピークは確認されなかった。過酸化ベンゾイルの確認法として有効であると考えられた。

## 文 献

- 1) 厚生省生活衛生局食品化学課：食品中の食品添加物分析法2000 第2版, 230-233
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長通知, 平成16年5月13日 食安基発第0513003号
- 3) Y.Abe et al.: *J.Chromatogr.A*, 1040, 209-214 (2004)
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長通

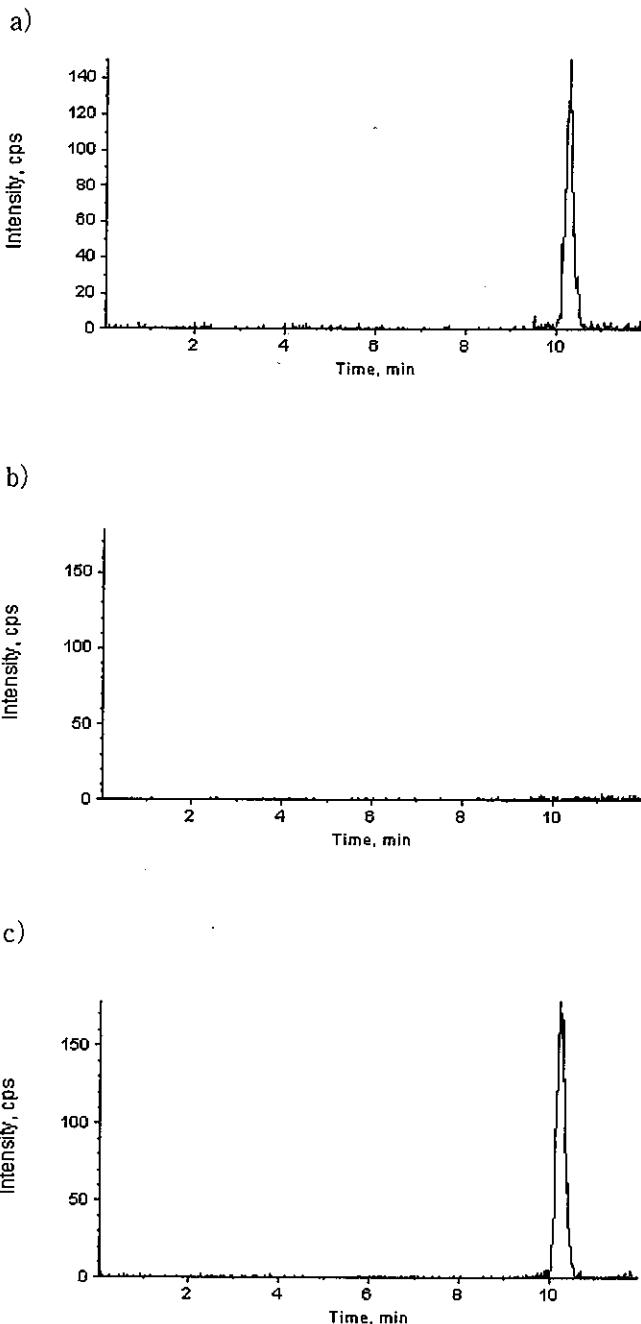


図2 MRMクロマトグラム

- a)  $0.04 \mu\text{g}/\text{ml}$  標準液
- b) Blank はるさめ
- c)  $0.04 \mu\text{g}/\text{ml}$  標準添加はるさめ

## 光触媒を用いた農薬の分解について

植田直隆・伊吹幸代・宇野正清・素輪善典

Decomposition of Pesticides by Photocatalyst

Naotaka UEDA・Sachiyo IBUKI・Masakiyo UNO and Yoshinori SOWA

### 緒 言

本県のような都市近郊型の農業では住宅地域と田畠地域が隣接しており、農薬の使用と住民生活の共存が課題になる。そのため田畠からの農薬の流出や使用を極力抑えたり、農薬を無毒化する技術が求められている。これらに対応するため近年環境浄化への応用として二酸化チタン等の光触媒<sup>1)</sup>が注目されている。光触媒の残留農薬の低減化については、オゾン等と併用する方法<sup>2)</sup>や太陽光のみをエネルギー源とした光触媒処理<sup>3)</sup>が報告されている。

今回は光触媒による水中の農薬の分解性の基礎データを得るため、ダイアジノン、フェニトロチオン、フェンチオン、マラチオン、カルバリル(以上殺虫剤)およびクロロタロニル(殺菌剤)について検討を行った。

### 実験方法

#### 1. 装置

紫外線ランプ：東芝 FL20S-BLB (ピーク波長352nm)

攪拌機：iuchi MAGNETIC STIRRER HS-360

GC/MS：HEWLETT PACKARD 社製 HP6890

紫外線強度計：(株)カスタム製 MODEL UVA-365

#### 2. 試験溶液

ダイアジノン、フェニトロチオン(MEP)、フェンチオン(MPP)、マラチオン、カルバリル(NAC)およびクロロタロニル(TPN)の1000mg/lアセトン溶液を蒸留水で薄め、pH 4, pH 7 および pH10に調整して10mg/l水溶液を作成した。

#### 3. 実験

内径95mmのシャーレに試験溶液200mlを入れ、二酸化チタン(石原産業 ST-01)を0 mg/l, 25mg/l, 50mg/l, 100mg/l, 250mg/lあるいは500mg/lを添加し、攪拌しながら上方から紫外線(UV-A, 液面で0.87mW/cm<sup>2</sup>)を照射した。あらかじめ定めた時間(実験開始から24時間後までに7回)に溶液2 mlを試験管に採取し、n-ヘキサン2 mlを加え振とう、上澄みをGC/MS(SCAN法)で分析した。

### 結果および考察

光触媒による分解が一次反応に従うとして、各農薬の半減期を求めた。しかし試験液は二酸化チタンの添加で懸濁し紫外線が散乱吸収され、試験液の底付近ではその強度はかなり落ちた。液表面と液底の測定値から溶液内の紫外線強度を推定した結果を図1に示した。例えば添加量100mg/lの場合、底では表面の39%の強度になる。

反応定数は紫外線強度に依存するので、光触媒の効果を正しく評価するには紫外線強度を一定にする必要がある。そこで一次反応定数が紫外線強度に比例すると仮定して、半減期Tを補正し、紫外線強度1 mW/cm<sup>2</sup>での半減期T<sub>m</sub>( $T_m = T \times \bar{I} / I_m$ ; 但し、 $\bar{I}$ および $I_m$ は溶液中の平均紫外線強度と1 mW/cm<sup>2</sup>を示す)で農薬の分解性を比較した。その結果を図2に示した。なお量子収率は紫外線強度に依存しないものとした。

ダイアジノンはpHに関係なく紫外線だけでは比較的分解しにくかった。中性およびアルカリ性では二酸化チタン添加量が増すと、やや分解しやすくなった。しかし酸性では二酸化チタンを増やしても効果は少なかった。

MEPは半減期1.0~1.5時間程度で紫外線単独でも分解しやすかった。二酸化チタンが増えても半減期に変化は認められなかった。pHの影響もほとんど認められなかった。

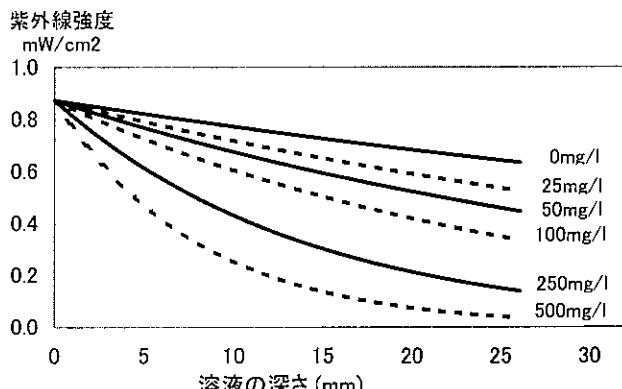


図1 二酸化チタンの添加量と紫外線強度の関係

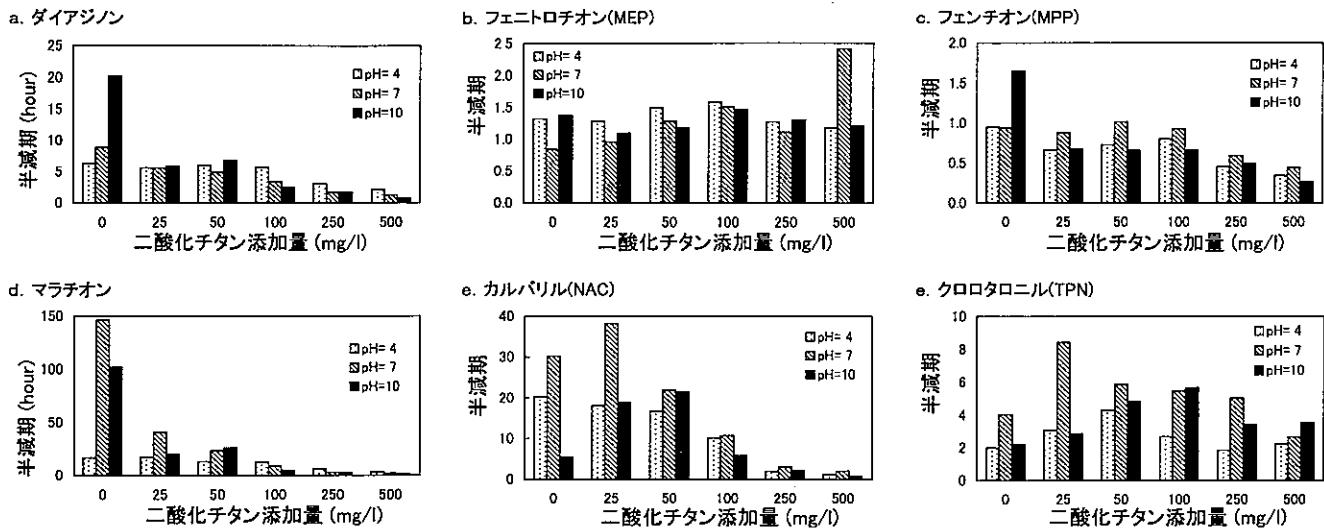


図2 光触媒による各農薬の半減期

MPPは酸性および中性で半減期1.0時間程度、アルカリ性で1.7時間と紫外線単独でも分解しやすかった。また二酸化チタンの添加量を増やすとやや分解性がよくなった。酸性とアルカリ性では添加量500mg/lで半減期は0.5時間以下になり、今回の実験では最も速く分解した。

マラチオンは紫外線単独では分解しにくく、特に中性とアルカリ性では分解しにくかった。しかし二酸化チタンの添加で分解しやすくなり、添加量100mg/l以上では逆に酸性の時よりも分解しやすくなり、今回検討した農薬では光触媒の効果が最も顕著であった。酸性では他のpHよりも二酸化チタンの光触媒効果は小さかった。

有機リン系殺虫剤で構造式に類似性のある MEP、MPPおよびマラチオンを比較すると、MEPとMPPは紫外線単独でも分解しやすかったが、マラチオンは分解しにくかった。これは MEP と MPP のエステル結合とマラチオンの枝分れ構造が分解性に影響を与えていると思われる。

NACは酸性や中性の場合、紫外線単独では分解しにくかったが、二酸化チタンの添加量が100mg/l以上で分解しやすくなった。アルカリ性の場合、二酸化チタン添加量が25mg/lから50mg/lで半減期が長くなつた。しかし二酸化チタン添加量がそれより増加すると半減期は短くなった。NACはナフタレン構造を持つため、紫外線に対して安定なように思われる。

TPNは紫外線に対して酸性とアルカリ性で比較的分解しやすく、中性で分解しにくい傾向があった。しかし二酸化チタン添加量を増やしても半減期にほとんど変化はなかった。TPNは実験開始当初は濃度が急

速に減少するが、その後分解速度が落ちるといった他の農薬にはない現象が見られた。TPNが実際分解していたか、シャーレの壁面等に吸着したためかは今後検討が必要である。

なお今回の分析では分解過程の中間生成物を確認することが出来なかった。

### まとめ

試験液に二酸化チタンを添加すると懸濁し、紫外線強度が落ちるため、紫外線強度を補正して農薬の半減期を求め、光触媒による分解性を比較した。

今回検討した6種類の農薬では、マラチオンとNACは紫外線(UV-A)に対して安定、DiazinonとTPNは比較的安定、MEPとMPPは分解しやすいことがわかった。

MEPとTPNでは光触媒の効果はほとんど認められなかった。DiazinonとMPPも顕著な効果は認められなかった。NACでは二酸化チタンの添加量が100mg/l以上で効果が認められた。マラチオンは今回検討した農薬では光触媒の効果が最も顕著であった。

### 文献

- 1) “光触媒” 窪川裕、本多健一、齊藤泰和編著、(2001), 朝倉書店
- 2) 男成妥夫：三重県科学技術振興センター保健環境研究部年報、3, 37-40 (2001)
- 3) 神奈川県農業総合研究所、2002年8月1日記者発表資料

# 鶏肉中に含まれるニューキノロン系抗菌剤の分析法の検討

伊吹幸代・植田直隆・宇野正清

Simultaneous Determination of Five Quinolone Antibacterials in Chicken by HPLC and LC/MS/MS

Sachiyo IBUKI · Naotaka UEDA and Masakiyo UNO

平成15年11月に食品、添加物等の規格基準の一部改正が行われ、新たに食肉に残留する動物用医薬品としてサラフロキサシン(SRFX)、ダノフロキサシン(DNFX)について残留基準値及び試験法が設定された<sup>1)</sup>。これら2種は平成15年6月に厚生労働省医薬局食品保険部監視安全課長によりうなぎにおける分析法が通知された<sup>2)</sup>エンロフロキサシン(ERFX)と同じニューキノロン(NQ)系抗菌剤である。

今回、これら以外にオフロキサシン(OFLX)とERFXの代謝物であるシプロフロキサシン(CPFX)を含めた5種類のNQ系抗菌剤について鶏肉中の残留分析について検討したので報告する。

## 方 法

### 1. 試料

市販の鶏肉を用いた。

### 2. 試薬等

DNFX、SRFX及びOFLXは、林純薬工業製の残留動物薬試験用メシル酸ダノフロキサシン標準品、SRFX標準品及びOFLX標準品を、CPFX及びERFXは、ICN Biomedicals製の塩酸シプロフロキサシン及びERFXを用いた。アセトニトリルは和光純薬工業製HPLC用を、その他の試薬は市販特級品を用いた。

HLBカートリッジは、Waters製OASIS HLBカートリッジ60 mgを予めメタノール10 ml及び精製水10 mlでコンディショニングして用いた。

### 3. 動物薬標準溶液

それぞれの標準品をメタノールに溶解し、100 ppmの標準原液を調製し、標準原液を適宜希釀して用いた。

### 4. 装置

#### (1) HPLC/FL

HPLC：Agilent社製HP 1090、蛍光検出器：Agilent社製 HP 1046A

#### (2) HPLC/MS/MS

HPLC：Waters社製Alliance 2695、質量分析装置：Applied Biosystems社製 API3000

### 5. 分析条件

#### (1) HPLC/FL

カラム：Inertsil ODS-3V (5 μm) 4.6×150 mm, 移動相：A液 0.05% トリフルオロ酢酸(TFA), B液 アセトニトリル, グラジエント条件：A液 80% (0分) → 50% (12分) → 50% (15分), 流速：0.6 ml/min, 注入量：20 μl, オーブン温度：38°C, Ex : 280 nm, Em : 460 nm, Cut off filter : 295 nm, UV : 282 nm (ref 450 nm)

#### (2) HPLC/MS/MS

カラム：Inertsil ODS-3V (5 μm) 4.6×150 mm, 移動相：A液 0.5% TFA, B液 アセトニトリル, C液 H2O, グラジエント条件：A液 8.5%, B液 15% (0分) → 50% (12分) → 80% (17分), 流速：0.6 ml/min, 注入量：10 μl, オーブン温度：40°C, MS/MS条件：表1に示す。

表1 MS/MS 分析条件

Compound	Retention Time (min)	MW	Precursor Ion	Q1	Q3	DP *1(V)	CE **2(V)
OFLX	7.2	361	[M + H] <sup>+</sup>	362	318	41	29
CPFX	7.4	331	[M + H] <sup>+</sup>	332	314	41	27
DNFX	7.6	357	[M + H] <sup>+</sup>	358	340	41	31
ERFX	8.0	359	[M + H] <sup>+</sup>	360	342	36	31
SRFX	9.0	385	[M + H] <sup>+</sup>	386	368	46	29
Nebulizer Gas (Air)						15	
Collision Gas (N <sub>2</sub> )						12	
Curtain Gas (N <sub>2</sub> )						12	
Turbo Gas (Air)			(Lin)			7	
Turbo Gas Temperature (°C)						550	
Ionspray Voltage (V)						3000	

\*1 Declustering Potential

\*2 Collision Energy

### 6. 試料液の調製

試料は細切均一化した後、5.0 g量り、標準液を添加し、攪拌放置後、約10°Cに冷却した0.25%メタリン酸溶液とメタノール混液(6:4)を約100 ml加え除タンパク抽出した。10°C、5000 rpmで10分間遠心分離し、上清液をろ過後抽出溶媒5 mlで2回洗浄しろ液とあわせ、45°Cで25mlまで減圧濃縮し、HLBカートリッジに負荷した。カートリッジは精製水10 mlで

表2 添加回収率(%)

検出器	OFLX <sup>※1</sup>	CPFX <sup>※1</sup>	DNFX <sup>※2</sup>	ERFX <sup>※1</sup>	SRFX <sup>※3</sup>	(n=5)
	回収率(変動係数)	回収率(変動係数)	回収率(変動係数)	回収率(変動係数)	回収率(変動係数)	
蛍光分析	71.8 (9.5)	71.2 (5.2)	74.9 (6.7)	71.3 (9.2)	80.9 (18.2)	
質量分析	89.3 (7.0)	81.2 (8.1)	107.6 (8.0)	115 (8.8)	64.2 (6.9)	
添加濃度	※1 0.05ppm	※2 0.2ppm	※3 0.01ppm			

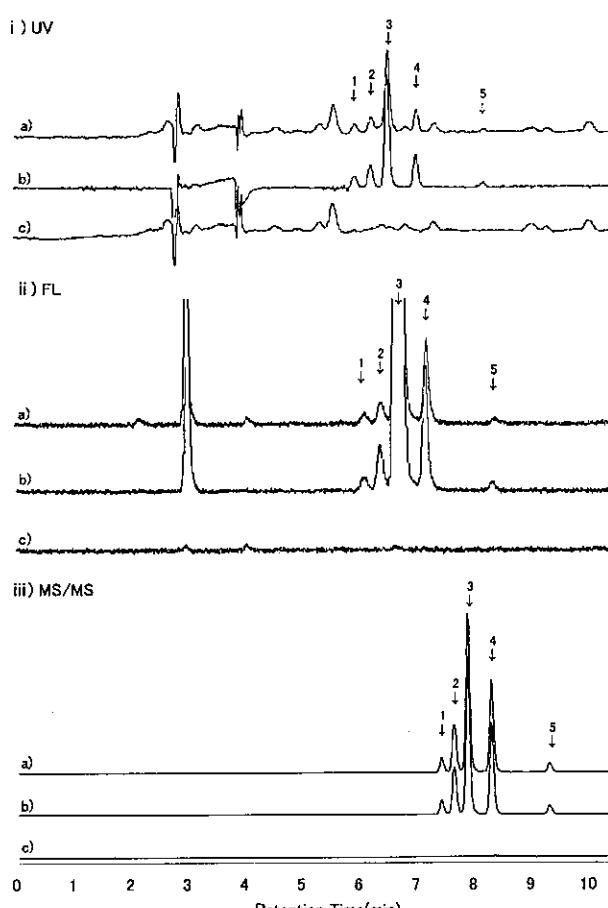


図1 各検出器から得られたクロマトグラム

- i) UV 検出器 282 nm (ref. 450 nm)
  - ii) 蛍光検出器 Ex : 280 nm, Em : 460 nm
  - iii) 質量分析装置 5成分のMRMのTIC
  - a) 鶏肉添加回収サンプル
  - b) 標準液
  - c) 鶏肉Blank抽出液
- 1 OFLX 2 CPFX 3 DNFX 4 ERFX 5 SRFX

洗浄し、メタノール25mlで溶出し、溶出液は45°Cで減圧乾固し、メタノールを1 ml加え、超音波照射下溶解し、さらに精製水を1 ml加え、0.2 μm メンブランフィルタでろ過後、試験溶液とした。

今回は鶏肉での基準値相当の検出の可否を確認するために基準値相当量での添加回収試験を行った。基準値のない物質については、うなぎにおけるERFX分析法において検出下限値が0.05 ppmと通知されていることから、この値を適用した。すなわち、SRFXは

0.01 ppm, DNFXは0.2 ppm, OFLX, ERFX及びCPFXは0.05 ppmとなるように鶏肉に添加して回収試験を行った。

## 結果と考察

### 1. 蛍光条件の検討

NQ系抗生物質は蛍光を有することが知られており<sup>3)</sup>、今回の告示試験法では感度の小さかったOFLXとSRFXの感度増大をめざして、Ex/E<sub>m</sub>を295/495, 280/390 nmに変化させて測定を行った。295/495 nmでは、OFLXは感度が増大したが他物質では感度の低下がみられ、280/390 nmではSRFXの蛍光が検出できなかった。全体のバランスを考慮して、告示試験法に示されている280/460 nmを用いた。

### 2. 添加回収試験

n=5による添加回収率と変動係数の結果を表2に、クロマトグラムを図1に示した。

蛍光検出器を用いた結果ではSRFXの変動係数が18%と大きかったが、MS/MS分析においては変動係数は6.9%と低く、原因は添加濃度が低い上に蛍光強度が小さいため、回収操作の影響より機器の影響を受けたと考えられる。また、蛍光検出に比較するとMS/MS分析においては変動は小さいが、成分ごとの回収率の差が大きく、同一サンプルでの検出器の違いによるこの結果は、イオン化促進あるいはイオン化抑制の結果と考えられる。

今回の結果から、蛍光分析もMS/MS分析も適用可能と考えられる。

## 文 献

- 1)厚生労働省告示第369号、平成15年11月26日
- 2)厚生労働省医薬局食品保険部監視安全課長通知：うなぎにおけるエンロフロキサシン分析法について、平成15年6月5日 食監発第0605002号
- 3)中澤裕之監修：動物用医薬品データブック(1998)，林純薬工業

## 奈良県の2004/2005シーズンにおけるインフルエンザ流行疫学

北堀吉映・井上ゆみ子・中野 守

Epidemiology of Influenza in 2004/2005 Season of Nara Prefecture

Yoshiteru KITAHORI・Yumiko INOUE and Mamoru NAKANO

トリインフルエンザの流行は、アジア地域を主とした複数国で確認されており、また、ヒトへの直接感染を強く疑う死亡例も報告されていることなどから、新型インフルエンザ誕生の懸念、また予防対策に関わる経済的負担などからも社会的重要課題として注目されている。わが国においても、平成16年1月には79年ぶりに国内（山口、大分、京都）でもその発生が報告されたことは記憶に新しい。この様な不安材料が山積する状況下で、一般的に流行するヒトインフルエンザを詳細に観察し監視体制を強めることが危機管理の一環としての情報提供を可能とし、早期の異常状態把握、正確な予測および防疫対策を可能とするものと考えられる。

本報では、当センターが2004/2005シーズンに行つたウイルス分離状況に基づき本県での流行疫学を記載する。

ウイルス分離と同定は、2004年10月から2005年5月迄に県内定点医療機関からインフルエンザおよびインフルエンザ様疾患と診断され当センターにウイルス分離依頼があった69検体について、MDCK細胞によるウイルス分離・同定とPCR・シーケンスによる確認作業をおこなった。詳細な型識別は国立感染症研究所から分与されたフェレット抗血清を用いたHI法による判定を試行した。

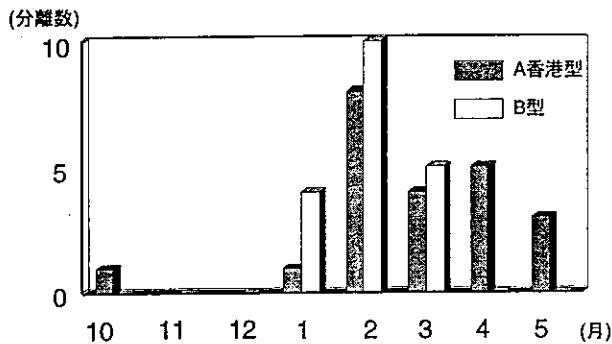


図1. 2004/2005シーズン奈良県全域のインフルエンザウイルス分離状況

最終的に分離されたウイルス数は41株/69検体で、その内訳はA/香港型が22株、B型が19株であった。図1は県全域の月別ウイルス分離状況を示す。初発は2004年10月30日（発病10月28日）、五條市に在住する45歳、女性で発熱、気管支炎、関節痛を主症状とする患者咽頭ぬぐい液からA/香港型インフルエンザを分離・同定し、フェレット抗血清を用いたHI試験からはA/Wyoming/3/2003株と高い交差性(HI価: ×640)が確認された。その後、A/香港型インフルエンザは2004年2月をピークとして全県に広がり、4・5月まで北・中・南各地域で小流行をみせた。

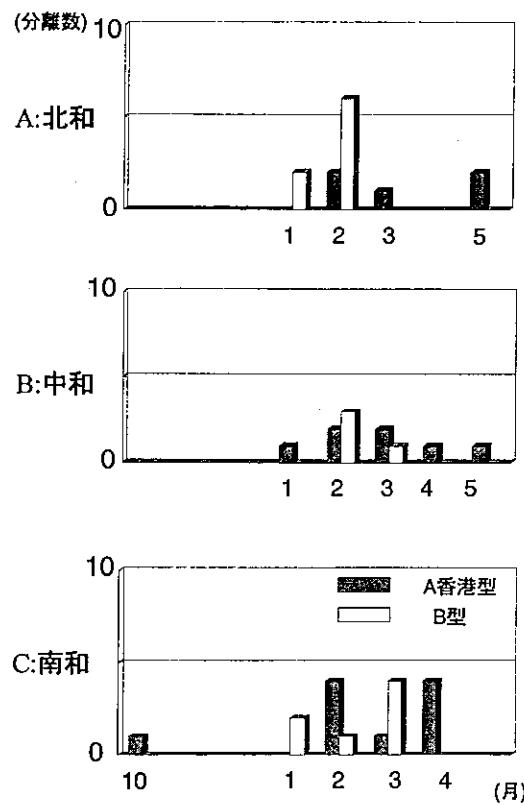


図2. 2004/2005シーズン奈良県医療圏別のインフルエンザウイルス分離状況

一方、B型の初発は1月18日（発病：1月16日），奈良市在住の4歳女児からの分離で，フェレット抗血清を用いたHI試験からはB/Johannesburg/5/99株と高い交差性を有するものであった。その後2月には全県で発生が見られた。今シーズンの特徴を県全体で観察すると，晩秋から晩春の長期にわたりA/香港型の発生する中で，冬季にB型が混在するという2種混合の発生様式で，全県的にウイルスが分離された。医療圈別にみたウイルス分離状況は図2，A-Cに示す。2Cに示す南和地区では，他の地域と比べ最も多数のウイルス（A型：10株，B型：7株）を分離したが，他地域もA型，B型が混合して分離されほぼ同様な推移を示した。今シーズンの患者発生数は，厚生労働省健康局結核感染症課発表の“インフルエンザ様疾患発生報告”によると，本県の幼稚園，小・中学校を対象とした集団発生数は，学年閉鎖：13件，学級閉鎖：180件，患者累計が4,685名（昨シーズン，学年閉鎖：41件，学級閉鎖：235件，患者累計：6,969名）と昨シーズンと比較し，およそ3/4と小規模流行であった。我々が分離したウイルス総数から同様の傾向が見られ，昨年比で約70%であった<sup>1)</sup>。

今シーズンのワクチン株はA/New Caledonia/20/99，A/Wyoming/3/2003およびB/Shanghai/361/2002の三種で，実際，本県で分離したA/香港型は

A/Wyoming/3/2003株と高いホモ価を有していた。これは，昨シーズン流行したA/Fujian/411/2002類似株であり，それらに対する抗体保有状況は，学童から青年層での保有率は70%弱で最も高く，この要因が流行の減少に寄与したものと推測される。一方，分離されたB型はすべてB/Johannesburg/5/99と高い相同意を有し，これはワクチン株と同様に山形系統に属するが，遺伝子系統図上やや離れた位置にある。これに加えて全年齢層で保有抗体価が低いことが相乘的に今シーズンの軽度な流行をもたらしたものと推察される。

本報を終えるにあたり，我々の取り巻く社会状況は益々複雑となりつつあり，詳細な地域毎の広がり状況の把握，人口の流動による近府県を含めた監視体制の強化などが，より正確な流行予測と対策を可能にするものであり，この事業の有益性が増すものと考えている。

#### 謝　　辞

この調査を行うにあたり，検体採取にご尽力いただいた先生方に深謝いたします。

#### 文　　献

- 1) 北堀吉映，井上ゆみ子，中野　守，他1名；奈良県保健環境研究センター年報，38，101-102（2003）

## 保育園における *Yersinia enterocolitica* 血清型O 8群による食中毒事例

橋田みさを・榮井 育・中山章文・山本安純・竹部久勝

Outbreak of Food Poisoning by *Yersinia enterocolitica* Serotype O8 in Preschool

Misawo HASHIDA・Takeshi SAKAI・Akihumi NAKAYAMA・Yasuzumi YAMAMOTO  
and Hisakatu TAKEBE

### 緒 言

*Yersinia enterocolitica* (以下 *Y. enterocolitica* と略す) は、食肉、乳・乳製品、魚介類、野菜などの食品に広く分布し、動物の腸内容物や水からも検出するが、病原性のある *Y. enterocolitica* の検出は食品では主に豚肉及びその加工品に限られている。ブタの保菌率は高くその血清型はO 3群が高率に検出され、次いでO 5, 27が検出される。*Y. enterocolitica* による集団食中毒事例は少なく、1982年に食中毒菌として指定されてから現在までに14例報告されているのみである。大規模な集団感染のほとんどが学校などの集団給食を原因として発生しているが、原因食品が判明した事例はわずかであり、その血清型はほとんどがO 3群である。今回我々は、我が国ではありません例のない血清型O 8群による *Y. enterocolitica* の集団食中毒を経験したのでその結果を報告する。

### 概 略

平成16年8月3日、T病院から食中毒症状を呈したA保育園の園児5名を診察したとの届出があった。調査の結果、患者に共通する症状は39℃～40℃の発熱、腹痛が強い、特に終末回腸付近で強い痛みがある、下痢を呈するものは少ない、CRP値が高いということであった(図1)。以上の臨床症状からエルシニアの可能性が強く疑われた。その後、検便から *Y. enterocolitica* が検出され当センターにおいて血清型別を行ったところ、血清型O 8群に型別された。

保健所による疫学調査の結果、保育園児182名中喫食者は154名で、発症者は42名、その内13名の入院が確認された。職員20名の内喫食者は16名であったが、発症者はなかった。原因として患者の共通食である保育園の食事(昼食及びおやつ)の可能性が強く疑われた。潜伏時間は92～280時間であった(図2)。

### 検体および方法

#### 1. 検体

有症保育園児32名、保育士17名、調理従事者3名について検便を実施した。また、検食19検体、食材20検体、ふき取り15検体についても検査を行った。検食は、潜伏時間から推定した7月20日～23日までの4日間の昼食及びおやつであり、食材も検食と同じ7月20日～23日までの4日間の昼食及びおやつの材料である。ふき取りは、調理場のまな板、スポンジだけでなく、*Y. enterocolitica* が5℃でも発育できる低温に強い菌であることから、冷蔵庫を詳細な部分毎に検査を行った。その他として園児の遊び場である砂場の砂の検査も行った。

#### 2. 検査方法

食品、ふき取り、便とも10倍量の1/15Mリン酸緩衝食塩液(pH7.6)で増菌培養を行った。便は分離培地である Cefsulodin-Irgasan-Novobiocin (CIN) 寒天培地に塗布する直接培養も行った。増菌培養は5℃3週間培養し、1週間間隔でCIN寒天培地に分離培養した。その際増菌培養液から分離培地に直接塗布する方法と、培養液をアルカリ処理<sup>1)</sup>した後に塗布する方法とを併用して行った。アルカリ処理の方法は、0.5%食塩加0.75%水酸化カリウム液を0.3mlのマイクロチューブに分注し、等量の増菌培養液を添加して15秒間混和後、1白金耳をCIN寒天培地に塗布した。分離培養は、*Y. enterocolitica* の至適温度である28℃で18～24時間行った。同定試験には、TSI、LIM寒天培地を使用し、更に簡易同定キット(バイテック)で確認した。同定の確認された株については、デンカ生研の*Y. enterocolitica* O群別用免疫血清「生研」を使用して血清型別を行った。更に、生物型の分類も行った。参考のため、NCCLSに準拠した方法で感受性試験も行った。

### 結果と考察

有症保育園児32名の内、直接培養により10名から

*Y. enterocolitica* が検出された。増菌培養では 6 名から検出され、その内 5 名は 1 週目に検出され、1 名は 2 週目に検出された。保育園児と同じように喫食していた保育士 17 名及び調理従事者 3 名からは *Y. enterocolitica* は検出されなかった。

食品は 7 月 23 日の昼食に提供されたリンゴサラダから増菌培養の 1 週目に *Y. enterocolitica* が検出され、更に、食材のキュウリ、ジャガイモ、ニンジン、リンゴ、ハムのミックスから増菌 2 週目に *Y. enterocolitica* が検出された。しかしながら、リンゴサラダの食材を個別に分けて行った検査では、*Y. enterocolitica* は検出されなかった。尚、ふき取り検体と砂場の砂からは検出されなかった。患者便及び食材から検出した *Y. enterocolitica* の血清型別を行ったところ、全て O 8 群に型別され、生物型も全て 1B であった。感受性試験の結果は、全てアンピシリンのみに耐性がみられた。

*Y. enterocolitica* は生化学性状の違いによって大きく 5 つの生物型に分類され、又血清型も 50 以上あることが知られているが、この生物型と血清型の組み合わせによって限られた菌だけが病原性を有していると考え

えられている。今回検出した *Y. enterocolitica* 血清型 O 8 群で生物型 1B は北アメリカ地方でしか分離されなかった american stains とも言っていたものである。しかし、1990 年以降、青森県津軽地方を中心にこの型の感染患者が確認され、その後も、秋田、山形等東北地方だけでなく、神奈川、岐阜でも検出された<sup>2)</sup>が、いずれも散発事例のみであった。1997 年以降 *Y. enterocolitica* による集団食中毒事例は無く、今回の事例は 7 年ぶりの発生となる上、集団食中毒では国内で初めてという血清型 O 8 群という貴重な経験であった。リンゴサラダのミックスからは、菌を検出したものの汚染源、及び汚染経路の究明にまでは至らなかつたが、*Y. enterocolitica* O 8 群感染者の発生した地域とノネズミから O 8 群が分離された地域がよく一致する<sup>2)</sup>ことから保育園周辺の環境調査が更に必要と思われる事例であった。

#### 参考文献

- 1) 福島 博, 防菌防黴, 29, 797-806 (2001)
- 2) 林田秀樹, モダンメディア, 47, 227-233 (2001)

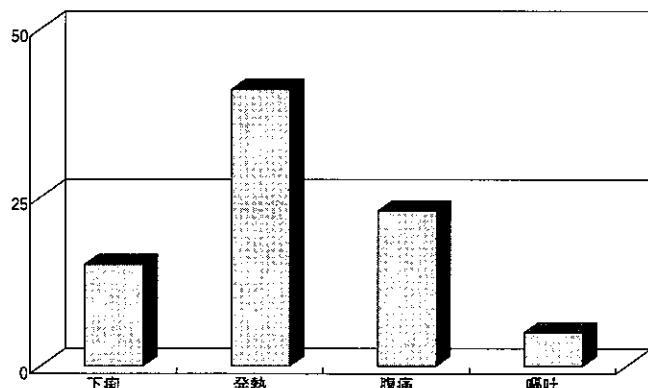


図 1 症状別発症者数

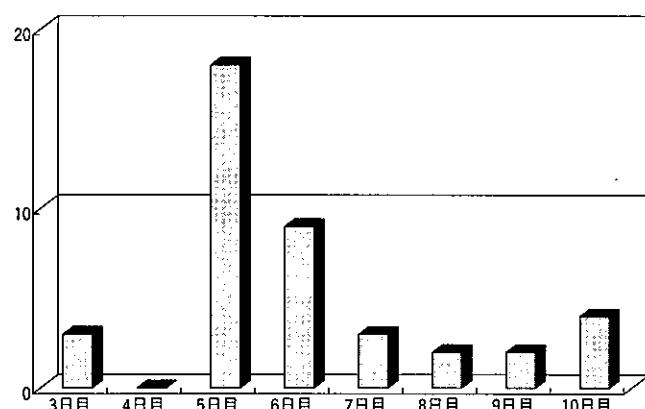


図 2 潜伏期間別発症者数

# 食中毒関連事例における黄色ブドウ球菌の毒素遺伝子保有状況

榮井 肇・中山章文・竹部久勝

Analysis of *Staphylococcus aureus* Enterotoxin Genes in Cases related Food Poisoning

Takeshi SAKAI・Akifumi NAKAYAMA and Hisakatsu TAKEBE

## 緒 言

黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*) は、代表的な食物内毒素型食中毒の起因菌として食品衛生上重要な細菌である。2000年、大阪市を中心にして、同菌に汚染された「低脂肪乳などの乳加工品」により、我が国で過去最大規模の食中毒事件が発生した。

本食中毒は、ブドウ球菌が食物内で増殖する過程に產生する菌体外毒素（エンテロトキシン）を、ヒトが食物と一緒に摂取することによって起こる。一方で、同菌は健康な人の鼻腔、咽喉、腸管内などに分布し、また食品の製造・調理環境などからも比較的高率に分離される。<sup>1)</sup>

食中毒事件発生時の当センターにおける患者及び従事者便の培養検査時にも、比較的高頻度に分離される。事件との因果関係を調べるために、分離された菌の毒素遺伝子の保有と型別を検査した結果、各種の毒素遺伝子保有株が検出されたので報告する。

## 方 法

対象菌株は、平成16年4月から平成17年3月までの奈良市を除く奈良県内で起きた食中毒（疑いを含む）事例の検便及び検食の検査において、当センターで分離した33株（検便由来31株、検食由来2株）である。

毒素遺伝子の検出は、比較的簡便かつ効率的に実施できるマルチプレックスPCR (polymerase chain reaction) 法を用い、食中毒事例で通常検査対象とする *sea*, *seb*, *sec*, *sed*, *see* の5種類の遺伝子の保有状況を調べた。PCRの条件は、M. Mehrotra らの方法<sup>2)</sup>を応用した河原らの方法<sup>3)</sup>に従った。陽性コントロールとして、当センターにて保管していた SEA (FRI-100), SEB (ATCC 14458), SEC (FRI-137), SED (ATCC 23235) 及び SEE (FRI-326) 各毒素産生株を用いた。

また、毒素遺伝子を検出した菌株について、市販のコアグラーーゼ型別用抗コアグラーーゼ血清（デンカ生研株式会社）を用いて型別を行った。

## 結 果

全体の半数近く15株から毒素遺伝子が検出された（表1参照）。毒素型別は、*sea* が6株、*seb*のみが5株、*sec*のみが2株、*seb*と*sec*の両方を持つ株が1株、*sed*が1株という結果であった。

なお、黄色ブドウ球菌が原因と推定された事例 (*seb*のみ2株と*seb*と*sec*の両方を持つ1株) は病院内での食中毒疑い例であり、検出された菌はメチシリソ耐性黄色ブドウ球菌であった。この事例以外で、黄色ブドウ球菌が原因と推定された食中毒事例はなかった。

表1 毒素遺伝子型別とコアグラーーゼ型別一覧

		毒素遺伝子型別					計
		<i>sea</i>	<i>seb</i>	<i>sec</i>	<i>seb + sec</i>	<i>sed</i>	
コアグラーーゼ型別	II	1	1	2	1	1	6
	IV	1					1
	V	1					1
	VII	1	2				3
	不明	2	2				4
計		6	5	2	1	1	15

## 考 察

限られた対象範囲の調査ではあるが、黄色ブドウ球菌の半数近くが毒素遺伝子 *sea*, *seb*, *sec*, *sed* のいずれかを持っていることが、今回の結果から推定される。

食品衛生検査指針では、『今日、SEA～SER型が明らかにされており、黄色ブドウ球菌の約50～60%はこれらの型のいずれかの *se* 遺伝子を有しており、とくに *sei* および *seg* 遺伝子保有菌株が多いとともに明らかにされている』と解説されている<sup>1)</sup>。今回検討した菌株も、検出対象遺伝子の範囲を広げることによって、毒素遺伝子保有率がさらに増える可能性がある。

調理従事者が保菌し、または調理環境に棲息する黄

色ブドウ球菌が毒素産生能を持っている場合、将来の食中毒の原因となる危険性がある。今後より多くの菌株を収集し、対象毒素遺伝子の範囲を広げた調査をする必要があると考える。

## 文 献

- 1) “食品衛生検査指針 微生物編” 厚生労働省監修、236-248(2004)
- 2) M. Mehrotra, G. Wang and W. M. Johnson: *J. Clin. Microbiol.*, 38, 1032-1035(2000)
- 3) 河原隆二、勝川千尋、田丸亜貴、他：第31回地方衛生研究所全国協議会 近畿支部細菌部会研究会資料、平成16年11月5日

## **第3章 調査研究報告**

### **第4節 他誌掲載論文の要旨**

## 奈良県内の河川水のイオン成分の特性と多変量解析法による評価

松本光弘・浅野勝佳・氏家英司（現、郡山保健所）

環境技術, 34, 115-126 (2005)

平成13年度から平成14年度の2年間にわたり、奈良県内の4水系（大和川水系、淀川水系、紀の川水系、新宮川水系）91地点で河川水のpH、導電率（E.C.）、イオン成分濃度（質量濃度）の調査を年4回行った。その結果、pHについては、4水系においては大きな差異は見られなかつたが、各イオン成分濃度について平均値で比較すれば  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  を除く殆ど全てのイオン成分について、E.C.の平均値の順序と同じく大和川水系>紀の川水系>淀川水系>新宮川水系の順であった。また、イオン成分濃度で比較すると、各水系共に、アルカリ度が約半分を占め、その組成はアルカリ度、 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$  でイオン成分の80%以上を占めていた。田園都市部を流れる大和川水系と山間部の清浄地域を流れる森林からのノンポイント汚染の新宮川水系とをpH、E.C.、イオン成分濃度およびBOD、COD濃度の平均値で比較（大和川水系／新宮川水系）すれば、 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$  およびBOD、CODが10倍以上濃度が高かった。水系別にpH、E.C.、各イオン成分濃度と有機汚濁指標であるBOD、COD濃度を用いた多変量解析法（クラスター分析、主成分分析）の結果、クラスター分析から各水系別にBOD、CODと各イオン成分とをグループ分けをすることができこれらは各水系の地理的特性を反映し、また主成分分析から2個の主成分 ( $Z_1$ ,  $Z_2$ ) で要約することができ、イオン成分とBOD、CODとの関係と調査地点の特性を把握することができた。

## 奈良県内における河川の酸性化調査

松本光弘・浅野勝佳・氏家英司（現、郡山保健所）・岡田 弘（現、流域下水道センター）・兎本文昭

環境化学, 15, 103-116 (2005)

平成13年4月から2年間にわたり、奈良県内の4水系91地点（大和川水系：35地点、淀川水系：29地点、紀ノ川水系：14地点、新宮川水系：13地点）で年4回計8回、河川の酸性化調査を行った。この結果、pHについてはいずれの水系においても酸性化は見られなかつた。しかし、E.C.（5mS/m以下）とアルカリ度（0.2meq/L以下）の両方の値より判断して、酸性雨の影響を受けやすい地点が5地点（淀川水系1地点、新宮川水系4地点）あった。これらの地点についてpHの経年変化を調べた結果、5地点の内、1970年代中頃から2002年まで長期に測定している4地点についてpHの変化を見れば、深谷川と坂本ダム湖については、測定開始以来減少傾向が見られた。

## 内分泌かく乱物質の分析（食品関連化学物質の体内移行）

今井俊介，大前壽子（奈良県保健環境研究センター），北田善三（畿央大学健康科学部），  
茶山和敏（静岡大学農学部），螺良愛郎（関西医科大学病理学第二講座）

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）内分泌かく乱物質と大豆等既存  
食品の発育・癌化及び内分泌かく乱作用の比較 平成16年度総括・分担研究報告書

Bisphenol A (BPA) 及び植物エストロゲンの Genistein, Resveratrol を授乳マウスに 10 mg/kg を単独あるいは3種混合して皮下及び経口で単回投与し、投与物質の血液と乳汁移行について、遊離体に加え、抱合体を含めた総量を LC/MS/MS による分析法により測定した。

投与後2時間目搾乳群で、単独皮下投与群では、BPA, Genistein 及び Resveratrol の乳汁中総量及び遊離体濃度の平均値は各々 590 ng/mL (遊離体 520), 96 ng/mL (遊離体 65), 1,400 ng/mL (遊離体 1,100), 3種混合経口投与では、各々 110 ng/mL (遊離体 21), 170 ng/mL (遊離体 10), 120 ng/mL (遊離体 45) であった。血清中濃度と比較すると、乳汁中にはいずれの投与物質も抱合体よりも遊離体の方が移行しやすいことが示唆された。また、混合投与では、若干の値変化が見られ、相互作用が考えられたが単独投与と同程度の検出値であった。経口投与では、各物質ともに血中遊離体濃度が皮下投与に比べて 1/8 以下と低く、遊離体の存在比率も小さくなり、腸管からの吸収率が低く、且つ肝臓における初回通過効果が大きいことが示唆された。一方、マウスでは Genistein の経口摂取における吸収・代謝機能が発達していることが示唆された。

BPA, Genistein 及び Resveratrol においては、グルクロロン酸抱合等による代謝は早いが、体内を循環している代謝物の濃度は遊離体に比べて非常に高いことが明らかになった。腸内細菌等による抱合体の分解と遊離体の再吸収が言わわれていることから、新生児や乳児における体内作用には、抱合体の影響も考えられ、今後さらに検討する必要があると思われる。

## Determination of azide as a 3,5-dinitrobenzoyl derivative by capillary electrophoresis

Masataka OHASHI, Yoshimi KITADA, Shunsuke IMAI

J. Chromatogr. A, 1045, 247-252 (2004)

A simple, rapid and reliable capillary electrophoresis method with a photodiode array detector was developed for determination of azide as the 3,5-dinitrobenzoyl derivative in drink samples fortified with sodium azide. Sample preparation was simple and rapid because no more than a simple dilution of samples is needed after quick derivatization. Separation was carried out using a buffer system comprising 25 mM phosphate buffer and 4 mM cetyltrimethylammonium hydroxide at pH 3.0. Methyl benzoate was selected as the internal standard (IS). This study investigated the influence of the concentration of phosphate buffer and electroosmotic flow (EOF) modifier, and the buffer pH on migration time and signal response. The optimized method made it possible to determine azide within 5min. The limit of detection was determined to be 1.9 µg/ml with S/N >3. The quantitation range was 6.5-323 µg/ml. By the method recoveries of azide in drink samples fortified with sodium azide were investigated. Mean recovery values ranged from 93.6 to 105.8% and results were satisfactory. In addition, no interference was observed in electropherograms of drink samples fortified with sodium azide. Thus, by this method, azide in drink samples can be determined rapidly with high recoveries and good selectivity despite extremely simple sample preparation.

## Bisphenol A 及び植物エストロゲンの高感度分析法の開発と 食品関連化学物質の体内移行調査

今井俊介，大前壽子(奈良県保健環境研究センター)，北田善三(畿央大学健康科学部)，  
茶山和敏(静岡大学農学部)，螺良愛郎(関西医科大学病理学第二講座)

厚生労働科学研究費補助金(化学物質リスク研究事業) 内分泌かく乱物質と大豆等既存  
食品の発育・癌化及び内分泌かく乱作用の比較 平成14年度～16年度総合研究報告書

高速液体クロマトグラフ-電気化学検出器 (HPLC-ECD) 及び LC/MS/MS を用いた生体試料 (血清，乳汁) 中の Bisphenol A (BPA) 及び植物エストロゲンの高感度な一斉分析法を開発した。また、BPA, Genistein 及び Resveratrol を100 mg/kg または10mg/kg で授乳マウスに単独あるいは3種混合して皮下あるいは経口投与し、これら物質の血液と乳汁への移行を遊離体及び、抱合体を含めた総量について調べ、その挙動を比較した。

10mg/kg の投与後2時間目搾乳群で、単独皮下投与では、BPA, Genistein 及び Resveratrol の乳汁中総量及び遊離体濃度の平均値は各々590 ng/mL (遊離体520), 96 ng/mL (遊離体65), 1,400 ng/mL (遊離体1,100) であり、3種混合経口投与では、各々110 ng/mL (遊離体21), 170 ng/mL (遊離体10), 120 ng/mL (遊離体45) であった。血清中濃度と比較すると、乳汁中にはいずれの投与物質も抱合体よりも遊離体の方が移行しやすいことが示唆された。また、混合投与では、若干の値変動が見られ、相互作用が考えられたが単独投与と同程度の検出値であった。経口投与では、各物質ともに血中遊離体濃度が皮下投与に比べて1/8以下と低く、遊離体の存在比率も小さくなり、腸管からの吸収率が低く且つ肝臓における初回通過効果が大きいことが示唆された。一方、マウスでは Genistein の経口摂取における吸収・代謝機能が発達していることが示唆された。

BPA, Genistein 及び Resveratrol においては、グルクロン酸抱合等による代謝は早いが、体内を循環している代謝物の濃度は遊離体に比べて非常に高いことが明らかになった。腸内細菌等による抱合体の分解と遊離体の再吸収が言わわれていることから、新生児や乳児における体内作用には、抱合体の影響も考えられ、今後さらに検討する必要があると思われる。

## 奈良県で流行したA群ロタウイルスのG血清型解析（1999-2003）

井上ゆみ子・北堀吉映・中野 守・足立 修

臨床とウイルス, 32, 202-207 (2004)

奈良県で1999年から2003年に流行した、A群ロタウイルス感染症の患者糞便146例を対象として ELISA および RT-PCR 法で G 血清型解析を行いその流行様式を検討した。解析の結果、124例の G 血清型識別が可能で、1 から 4 型および 9 型の 5 種が検出された。好発年齢は1歳をピークとする0歳から5歳であったが、3歳児の発症例に軽度ながら低下が見られたため二峰性として観察された。発症年齢と G 血清型との関連からは、0歳から5歳の乳幼児では圧倒的に1型優位(62%)であったものが、6歳以上の学童ではむしろ2型が高頻度(46%)となる傾向が観察された。以上の結果から、G 血清型の流行様式はシーズン毎に変化に富み多様であることが明らかとなり、また乳幼児と学童では血清型が異なるウイルスによる発症であった可能性を示唆する結果が得られた。

## G 血清型、P 遺伝子型解析からみた口タウイルスの流行疫学： 奈良県 1999～2004

井上ゆみ子・北堀吉映

病原微生物検出情報、26, 6-7 (2005)

奈良県で過去6年間に分離されたA群口タウイルスについてG血清型およびP遺伝子型解析を行い、流行様式の多様性およびP遺伝子型解析からみた患者の年齢分布に興味ある知見を得た。検索対象は、1999年から2004年の間に感染性胃腸炎と判定された患者便174例で、G血清型およびP遺伝子型解析は、RT-PCR法で行った。解析の結果、G血清型は多種混合の流行を形成し主たる血清型は数年を要して変化したこと、P遺伝子型はP[4]、P[8]およびP[9]型の3種が確認され、P[8]型が圧倒的に優位であったことが明らかとなった。G血清型との組み合わせではP[8]型のウイルスはG1, G3, G4およびG9型に分類され、P[4]型ウイルスはすべてG2型であった。このP[4]G2型ウイルスは、ロタウイルスの特徴の一つである0～2歳の好発年齢が明瞭ではなく、学童にも感染が認められた。また、希少例として1例のAU-1類似株（P[9]G3型）が検出された。

## 奈良県西部地区における下痢症患者由来大腸菌の既知病原因子 保有状況に関する研究

中山章文・岡山明子・竹部久勝

財団法人大同生命厚生事業団 第10回地域保健福祉研究助成報告集

細菌性下痢症を起こす大腸菌は、大きく分けて腸管出血性大腸菌（EHEC）、腸管毒素原性大腸菌（ETEC）、腸管組織侵入性大腸菌（EIEC）、腸管病原性大腸菌（EPEC）および腸管凝集付着性大腸菌（EAggEC）の五つの下痢原性カテゴリーに分類される。このうちEHECについては、感染症法において3類感染症病原体として全国的なサーベイランスが行われている。しかし、EHEC以外のカテゴリーに属する大腸菌に関する地域単位のサーベイランスの報告は見られない。この事から、EHEC以外のカテゴリーに属する下痢症由来大腸菌の疫学的解析を目的として、過去7年間に奈良県西部地区において下痢症患者より分離されたEHEC以外の大腸菌株（1018株）の毒素および付着因子等の病原因子の保有状況を調べた。その結果、大腸菌の病原性関連因子の保有状況はEAST1毒素遺伝子 $astA$ 保有株が最も多く90株（8.8%）で、腸管上皮細胞付着性関連遺伝子は $aggR$  20株（2.0%）、 $eaeA$  19株（1.9%）、 $bfpA$  5株（0.5%）であった。毒素産生株は、ST、LTがそれぞれ10株（1.0%）、9株（0.9%）と同程度の検出率であった。また、 $astA$ 保有株についてO:H血清型との関係を調べたところ、 $astA$ の保有とO:H血清型との間には有意な関連性を認めなかった。

今回の研究において、過去7年間の病原因子保有率の推移はどの年度においても $astA$ 単独保有株が最も高い検出率を示し、細胞付着性関連遺伝子 $aggR$ および $eaeA$ の単独保有株は7年間を通じてほぼ普遍的に検出された。これらの結果から、今後奈良県下において分離される下痢症由来大腸菌のEAST1毒素遺伝子 $astA$ および細胞付着性関連遺伝子 $aggR$ 、 $eaeA$ の継続的な保有状況のモニターが必要であると考える。

## **第3章 調査研究報告**

### **第5節 研究発表の抄録**

## 大量注入方法による浮遊粒子中炭化水素等のG C / M S 分析

陰地 義樹・吉岡 浩二・松浦 洋文・岡田 弘  
高木 敬彦・中島 大介\*\*・後藤 純雄\*\*  
\*麻布大学, \*\*国立環境研究所

平成16年7月7~9日（静岡市）第13回環境化学討論会

大気中浮遊粒子中のPAHs, n-アルカン, カビ胞子のエルゴステロールの大量注入方法による高感度な分析を行った。試料は当研究センター屋上でアンダーセンエーサンプラーを用いて直径8cmの8段の石英円形ろ紙に分級捕集した。その結果、PAHs総量は5ng/m<sup>3</sup>であったが、粒径1.1-0.65μmのステージ7と粒径3.3-2.1μmのステージ5に極大値をもつパターンを示した。PAH成分では全体としてはクリセン(Chr), フルオランテン(Flu), フェナントレン(Phe)が多いが、粒径が大きい側では軽いものが、粒径が小さい側では重いものが相対的に多くなる傾向を示した。また、n-アルカン(C<sub>22-35</sub>)の濃度は65ng/m<sup>3</sup>で第7ステージに最大値(10μg/m<sup>3</sup>)を持つが、ステージ8はステージ5より小さく、PAHsとは若干異なるパターンを示した。n-アルカンのCNM(carbon number maxima)はC<sub>25</sub>であったがC<sub>21</sub>も大きい値を示した。CPI(carbon preference index)は1.24であり、高等植物のワックス由来成分の寄与が小さいことが示唆された。エルゴステロールはいずれのステージからも検出されなかった。

## 奈良県における放射能調査

岡田 作・玉瀬喜久雄・北村栄治

平成16年12月9日（東京都）第46回環境放射能調査研究成果発表会

平成15年度に定時降水の全β放射能、大気浮遊じん、降下物、土壌、陸水、原乳、精米、日常食及び茶のγ線核種分析ならびに空間放射線量率の環境放射能調査を行った。定時降水の全β放射能調査は93検体の測定を行い、16検体で検出された。検出数の増加は、装置の低バックグラウンドタイプ変更により検出下限値が下がったためと思われ、検出濃度は0.3~1.0Bq/lと昨年度より低い値となっていた。γ線核種分析では土壌の表層、下層からそれぞれ4.1, 4.2Bq/kg乾土の、茶から0.302Bq/kg乾物の、日常食から0.034Bq/人/日の濃度の<sup>137</sup>Csが検出された。モニタリングポストによる空間放射線量率の値は48~80nGy/hの範囲にあり、平均値は52nGy/hであった。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。

## 清浄地域に位置する明神池の水質特性調査

浅野勝佳・氏家英司・樋上 耕・松本光弘・兎本文昭

平成16年11月4日～5日(東京都) 第31回環境保全・公害防止研究発表会

日本有数の降雨量を誇る大台山系の麓に位置し流入入河川のない湖沼「明神池」の水質に着目して調査を実施した。調査期間を通してアルカリ度(0.034meq/L), 電気伝導率E.C.(8.81 $\mu$ S/cm), pH(6.1)とも非常に低い数値で安定していた。また年間を通してほとんどのイオン成分濃度の変動も小さく、低い値であったが、硫酸イオンについては比較的変動が大きかった。明神池の硫酸イオンとpHの関係は、明神池周辺地域の雨水の硫酸イオンとpHの関係に類似している可能性を確認した。

## 奈良県内における河川の酸性化調査

松本光弘・浅野勝佳・氏家英司(現.郡山保健所)・岡田 弘(現.流域下水道センター)・兎本文昭

平成16年11月4日～5日(東京都) 第31回環境保全・公害防止研究発表会

平成17年3月5日(奈良市) 陸水学会近畿支部会第16回研究発表会

平成13年4月から2年間にわたり、奈良県内の4水系91地点で年4回計8回、河川の酸性化調査を行った。この結果、pHについてはいずれの水系においても酸性化は見られなかった。しかし、E.C.(5mS/m以下)とアルカリ度(0.2meq/L以下)の両方の値より判断して、酸性雨の影響を受けやすい地点が5地点あった。これらの地点についてpHの経年変化を調べた結果、5地点の内、1970年代中頃から2002年まで長期に測定している4地点についてpHの変化を見れば、深谷川と坂本ダム湖については、測定開始以来減少傾向が見られた。

## LC/MS/MSによる清涼飲料水中のパラコートおよびジクワットの分析

伊吹幸代・植田直隆・宇野正清

平成16年11月19日(山梨県甲府市) 第41回全国衛生化学技術協議会年会

清涼飲料水中に混入したパラコート(PQ)及びジクワット(DQ)の確認法として、物質の同定能力に優れたLC/MS/MSを用い検討した。PQ,DQは第4級アンモニウムを有することから、逆相分配系カラムへの保持のためにイオンペア試薬としてヘプタフルオロ酪酸を用いた。Multiple Reaction Monitoring(MRM)モードの測定イオンとして、PQでは $[M]^{2+} \rightarrow [M-CH_3]^+$ を、DQでは $[M-H]^+ \rightarrow [M-H-C_2H_2]^+$ を選択した。すなわちQ1/Q3が、PQに対しては93/171を、DQに対しては183/157をMRMチャンネルとした。キャピラリー電気泳動によるPQ,DQの検出限界は、試料液として0.5 $\mu$ g/mlであるが、今回開発した選択性の高い検出器MS/MSを用いたMRMモード法では、その1/10の0.05 $\mu$ g/mlでも十分に確認できた。

## LC/MS/MSによるマウス血清,乳汁のビスフェノールA及び植物エストロゲンの一斉分析法の開発

大前壽子<sup>1</sup>, 北田善三<sup>2</sup>, 茶山和敏<sup>3</sup>, 螺良愛郎<sup>4</sup>, 今井俊介<sup>1</sup>

1 奈良県保健環境研究センター, 2 畿央大学, 3 静岡大学, 4 関西医科大学

平成16年12月14日～15日 (名古屋市) 環境ホルモン学会第7回研究発表会

ビスフェノールA (BPA) や大豆及び赤ワインに含まれるゲニステイン, ダイゼイン, グリシテイン及びレスベラトロール等の植物エストロゲンの曝露量と生体内活性を考える上では遊離体とともに, 抱合体を含めた総量の濃度を把握する必要がある。我々は血清と乳汁について酵素による加水分解と選択性に優れたLC/MS/MSを用いてBPA及び植物エストロゲンの高感度一斉分析法を開発し, 授乳マウスに投与したこれら物質の血液と乳汁移行について遊離体, 総量両者の比較を行った。

本法では簡略な分析操作でも妨害ピークはほとんどなく, 検量線は広い直線域を有していた。検出限界は, 5物質とも血清で0.6 ng/mL以下, 乳汁で1 ng/mL以下であり, 動態解析に有用であると考えられる。

投与した3成分とも総量及び抱合体濃度が乳汁より血清で高く, 逆に遊離体濃度は血清より乳汁で高い傾向が見られた。

## 喫煙者及び非喫煙者の尿中ニコチン, コチニン及びカドミウム濃度

田中 健・素輪善典・芳賀敏実

平成17年2月4日(奈良市) 平成16年度地研全国協議会近畿支部理化学部会

喫煙によって尿中ニコチン, コチニン及びカドミウム濃度がどのように変化するかを調べた。喫煙者27名のニコチン濃度は平均1.3mg/g クレアチニン, 非喫煙者39名では平均0.001mg/g クレアチニン未満であった。コチニンは喫煙者で平均0.83mg/g クレアチニン, 非喫煙者で平均0.001mg/g クレアチニンであった。また, 非喫煙者39名中14名にニコチン又はコチニンが検出された。カドミウムは喫煙者, 非喫煙者とも加齢と共に高くなるが, いずれの年齢層でも喫煙者の方が高値であった。しかし, 最も高値の者でも2 μg/g クレアチニン未満であり, 健康暴露基準である5 μg/g クレアチニンを越える者はいなかった。

## ポジティブリスト制対策委員会における共同研究

伊吹幸代・植田直隆・宇野正清・素輪善典・今井俊介

平成17年2月4日(奈良市) 平成16年度地研全国協議会近畿支部理化学部会

平成16年8月6日付け厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長名で公表された「食品中に残留する農薬等のポジティブリスト制に係る分析法(案)の検討について」において報告された「農作物中の残留農薬 GC/MS一斉分析法(案)」(以後、一斉分析法案という)にもとづいた添加回収試験を、近畿の地方衛生研究所13機関で76農薬78標準品を対象を行い、結果を集約・解析した。さらに、一斉分析法案の適用について検討し、問題点の協議を行い、これらの情報や問題点を共有化した検査連携網の構築を行った。地域の連携を深め、作業の迅速化のため、ホームページを連携用に立ち上げ、相互情報の共有化を進めた。また、今回使用した農薬標準品のMSスペクトルをPDFファイルにし、参加機関に配布した。内容は今回使用した農薬の和名、英名、分子式、分子量の一覧表とそれぞれのMSスペクトルと構造式からなる。このデータ集の作成にあたっては、各機関が何らかの形で参画した。平成18年5月に施行されるポジティブリスト制に向けて、一地研の対応には限界があり、今回ののような協力体制は今後とも必要と考えられた。

## 奈良県で発生したA群ロタウイルスのP遺伝子型解析

井上ゆみ子・北堀吉映・中野 守・足立 修

平成16年6月13日(吹田市) 第45回日本臨床ウイルス学会

A群ロタウイルスは、PおよびGの2種類の血清型が知られている。1999年から2003年に奈良県で発生した本ウイルスのG血清型解析では、乳幼児(0~5歳)ではG1型が圧倒的に優勢であるのに対し、学童(6~13歳)ではG2が優位に見られた結果をふまえ、さらにP遺伝子型の解析を行い発症状況と抗原性との関連について詳細に比較・検討した。1999年から2003年に採取した124例のうち115例のP遺伝子型が判定可能で、P[8]が94例(76%)、P[4]が20例(16%)およびP[9]が1例(1%)であった。G血清型との組み合わせでは、G1、3、4及びG9の検体は1例を除き全てP[8]に、G2は全てP[4]に分類された。また、年齢分布では、P[8]は1歳児に発生のピークが見られたが、P[4]は0~13歳の幅広い年齢層で発生し6~13歳のグループで高頻度に観察された。P抗原は感染性と深く関与することが知られており、P遺伝子型による年齢分布の違いはウイルス感染力の差異を反映した可能性があると考えている。

## Real-time PCR 法を用いた Staphylococcal enterotoxin 遺伝子検出法の開発

中山章文

平成16年7月3日（豊中市） 第17回臨床微生物迅速診断研究会総会

*Staphylococcus aureus* による食中毒は一年を通じて発生する食中毒であり、この食中毒の原因となる Staphylococcal enterotoxin (SE) を迅速かつ高感度に検出することは診断および原因食品の推定において重要である。また近年、新しいタイプの SE (SEG ~ SES) の存在が報告され、病原性発現への関与についての知見が蓄積されつつある。しかしながら、現在行われている免疫学的方法は新しいタイプの SE の検出が不可能であり、迅速性においても問題を有している。そこで、今回の研究では毒素をコードする遺伝子を検出対象とした Real-time PCR 法によって、新しいタイプの SE を含む 8 種類の毒素遺伝子 (*sea*, *seb*, *sec*, *sed*, *see*, *seg*, *seh*, *sei*) について、約 3 時間で毒素遺伝子の検出と遺伝子型の識別が可能な検査法を確立したので報告する。

## 奈良県で発生したロタウイルスの遺伝子解析と疫学的検討

井上ゆみ子・中野 守・北堀吉映

平成16年9月10日（和歌山市） 平成16年度地研近畿支部ウイルス部会研究会

1999年から2003年に奈良県で発生したロタウイルスの G 血清型および P 遺伝子型の解析を行い、乳幼児と学童における発症状況と抗原性との関連についてより詳細に比較・検討した。また、一部の分離株について Sequencing を試み興味ある結果を得た。材料は、1999年から2003年に奈良県内医療機関で採取され G 血清型が判定可能であった124例で、うち115例の P 遺伝子型が判定可能で、P [8] が94例(76%)、P [4] が20例 (16%) および P [9] が1例 (1%) であった。G1, 3, 4 及び 9 は 1 例を除き全て P [8] に、G2 は全て P [4] に分類された。また、年齢分布からは、P [8] は 1 歳児に顕著な発生のピークが見られたが、P [4] は 0 から 13 歳の幅広い年齢層で発生した。稀少例であった P [9], G3 型株の VP7 領域 Sequencing 結果からは、AU-1 株と高い相同意を有することが判明した。

## 保育園における *Yersinia enterocolitica* 血清型 O8群による食中毒事例

山本安純・築井毅・中山章文・橋田みさを・竹部久勝

平成16年11月5日（神戸市） 第31回地研全国協議会 近畿支部細菌部会研究会

平成16年8月3日、T 病院から食中毒症状を呈した保育園児を数人診察したとの届出があり、調査の結果、患者に共通する症状からエルシニアが強く疑われた。その後、病院の検便から、*Yersinia enterocolitica* が検出され、当センターにおいて血清型別を行ったところ、血清型別 O8群に型別された。原因食品として、患者の共通食である保育園の食事が疑われた。検体として、有症保育園児32名、保育士7名、調理従事者3名の検便、及び、潜伏時間から推定して4日分の昼食とおやつの19検体、その食材30検体、拭き取り15検体を検査した。その結果、有症保育園児16名から、*Yersinia enterocolitica* O8群が検出され、更に昼食のリンゴサラダからも同型の菌が検出された。何れの菌も、生物型は1B であった。

# 奈良県保健環境研究センター年報投稿規定

1. 奈良県保健環境研究センター年報は、研究センターにおいて行った研究・調査の業績を掲載する。

2. 投稿者は、本研究センター職員とする。ただし、共同研究者はこの制限を受けない。

3. 原稿の種類と内容

(1) 論文

試験検査・調査研究などで、独創性に富み、新知見を含むまとまったものは、論文として投稿できる。記述の順は、表題（和文、欧文）、著者名（和文、欧文）、要旨（200字程度）、緒言、方法、結果、考察、文献とする。

(2) 業務調査報告

業務調査・試験検査でまとめておく必要のあるものは、業務調査報告として投稿できる。記述の順は、表題（和文、欧文）、著者名（和文、欧文）、緒言、方法、結果、考察、まとめ、文献とする。

(3) 短報

試験検査・調査研究でまとめておく必要のあるものは、短報として投稿できる。記述の順は、表題（和文、欧文）、著者名（和文、欧文）、本文とする。本文には緒言、方法、結果、考察に相当する内容を含め、体裁にとらわれず自由に記述することができる。短報の長さは刷り上り2ページを超えない。

(4) 他誌掲載論文の要旨

他誌に掲載した論文の内容を紹介する。記述の順は、表題、著者名、掲載誌名、要旨（欧文も可）とする

(5) 研究発表の抄録

学会（研究会を含む）に発表した内容を紹介する。記述の順は、表題、発表者名、学会名（研究会名）、抄録（欧文も可）とする。抄録の内容は400字以内（欧文は10行以内）にまとめる。

4. 原稿作成要領

(1) 執筆要領

i ) 本文は日本語を用いる。

ii ) すべての原稿はワープロソフトで作成し、句読点は「，」「.」とする。

iii ) 原稿はA4版用紙を使用する。表題（和文、欧文）、著者名（和文、欧文）、要旨は、1行46文字、緒言以下は、1行24文字、1頁46行の2段組とする。

iv ) 見出しおよび小見出しがゴシック体を用いる。見出しには「1., 2., ……」を、細文見出しひには「1) 2), ……」を、さらなる細文見出しひには「(1), (2)……」「①, ②……」「i), ii) ……」等の番号をつける。

v ) 単位は国際的に慣用されているものを使用し、末尾にはピリオドをつけない。

(2) 表題、著者名、所属機関名

i ) 表題の和文はゴシック体とし、欧文は冠詞、前置詞・副詞、接続詞以外の単語は第1字目を大文字にする。

ii ) 著者名の欧文は、名は最初の1文字のみを大文字とし、姓はすべて大文字とする。

iii ) 本研究センター職員以外の著者名については、その右肩に「\*, \*\*」の記号をつけ、それぞれの所属機関名をその頁の最下段に脚注として記載する。

(3) 図・表および写真

i ) 図・表および写真は原則として白黒とする。

ii ) 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。

iii ) 図はそのまま写真印刷されるので、線の太さ、文字の大きさなど縮尺を考慮し作成する。

iv ) 本文中に図・表及び写真の挿入箇所を示す。

(4) 脚注および引用文献

i ) 脚注は「\*」を用い、欄外に入る。

ii ) 引用文献は<sup>1)</sup>, <sup>2)</sup>, …のように一画をあたえて右肩に示し、最後に一括して番号順に列記する。

iii ) 文献は下記のように著者名（3名まで）、雑誌名、巻、ページ、年号（西暦）の順に記載し、巻数はゴシッ

ク体、欧文雑誌名はイタリック体とする。以下に例を示す。

- 1) 佐藤恭子、山田隆、義平邦利、他：食衛誌、27、619-623（1986）
- 2) J.Hine, A.Dowell, J.E.Singley, et al.: J. Am. Chem. Soc., 78, 479-483 (1956)
- 3) “食品衛生検査指針 理化学編”，厚生省生活衛生局監修、212-216（1991），（社）本食品衛生協会

#### 5. 原稿の提出について

- (1) A4版用紙に印字した原稿と図・表を各1部とする。なお、紙情報にあわせて原稿・図・表の電子情報の形で提出のこと（添付メール形式）。が、無理な場合は原稿だけでも電子情報で提出のこと。
- (2) 原稿は所属担当統括主任研究員を経て編集委員に提出する。
- (3) 提出期限は編集委員会で定める。

#### 6. 審査

原稿は編集委員会において審査し、採否を決定する。また編集委員会は必要に応じて、種類・内容の変更を求めることができる。

#### 7. 校正

校正はすべて著者の責任とするが、編集委員会は編集の都合上変更を求めることができる。

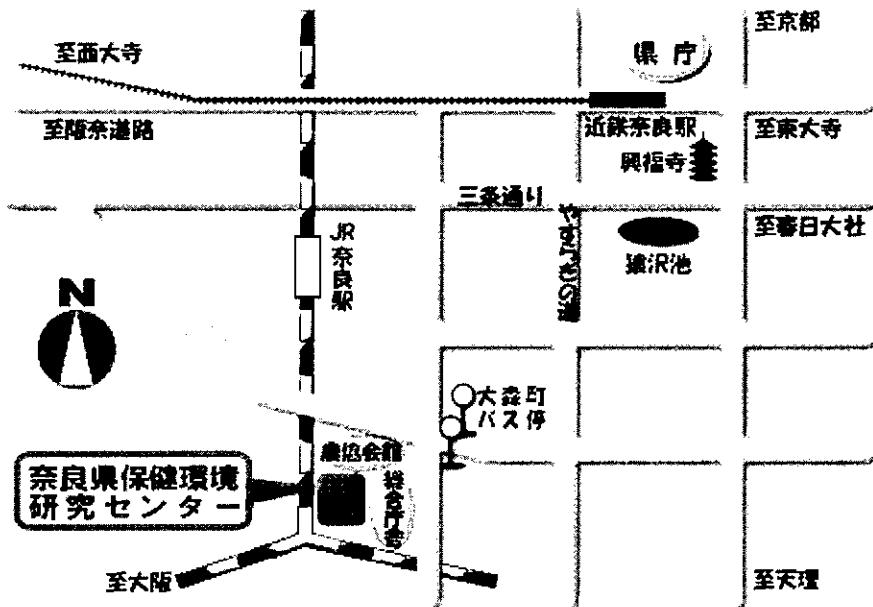
#### 8. その他

- (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。なお編集委員会はセンター所長（編集委員長）、副所長、総務課主幹及び各担当1名の編集委員で構成する。
- (2) 編集委員の任期は2年とし、業務は年報の発送をもって終了する。なお、再任を認める。
- (3) 編集委員は上記の業務終了後、速やかに次期編集委員に業務の引継ぎを行う。

#### 9. 附則

- (1) この奈良県保健環境研究センター年報投稿規定は、平成16年4月1日から施行する。

### 【案内図】



〒630-8131 奈良市大森町57-6

TEL 0742-23-6175

FAX 0742-27-0634

E-mail kikaku@ihe.pref.nara.jp

Http://www.ihe.pref.nara.jp/

#### 交通

近鉄奈良駅より

市内循環バス内回り

大森町バス停下車

JR 奈良駅より

徒歩7分

編 集 委 員

今 井 俊 介 (委員長)

足 立 修

大 前 利 市

陰 地 義 樹

平 井 佐 紀 子

池 田 憲 廣

北 堀 吉 映

奈良県保健環境研究センター年報

第 39 号 平成16年度 (2004年)

発行年 2005年12月 1 日

編集発行人 奈良県保健環境研究センター

〒630-8131 奈良市大森町57-6

電話 0742-23-6175㈹

FAX 0742-27-0634

印 刷 所 株 式 会 社 春 日

〒630-8126 奈良市三条栄町9-18

電話 0742-35-7222㈹