

## ( 総説 )

### 森林樹冠にもたらされる酸性沈着の影響評価 - 樹冠通過雨測定による乾性沈着・霧水沈着の定量と 土壌溶液の測定 -

小林禧樹<sup>1\*</sup>, 中川吉弘<sup>1</sup>, 玉置元則<sup>1</sup>,  
平木隆年<sup>1</sup>, 藍川昌秀<sup>1</sup>, 駒井幸雄<sup>2</sup>

#### はじめに

森林に対する酸性沈着の実態を解明することは、国土面積の2/3が森林であるわが国にとって、まさに重要な課題である。低地の森林への酸性沈着はガス状及び粒子状物質(乾性沈着)及び酸性雨(湿性沈着)によってもたらされる。森林地域への酸性沈着の影響を検討するために、著者らは10年ほど前から神戸市の六甲山中腹にある森林植物園で林内雨及び樹幹流(あわせて樹冠通過雨と呼ぶ)の測定を行ってきた。樹冠通過雨の測定は既に広く行われていたが、当時はまだ森林樹冠における乾性沈着と溶脱を分別定量できる方法はみられなかった。樹冠通過雨の測定データからそれらを定量する方法を検討する中で、著者ら<sup>1,2)</sup>は乾性沈着と溶脱(あるいは吸着)を簡便に分別定量するモデル式を考案した。森林樹冠に対する乾性沈着の測定法は今日も確立されていないが、著者らが提示した方法は乾性沈着や溶脱を定量できる有用な方法として専門書<sup>3,4)</sup>にも引用され、また各地の測定に利用されている<sup>5-10)</sup>。

山地～山岳地の森林には、乾性沈着のほかに霧水沈着によっても酸性沈着がもたらされている。森の中で霧に由来する樹雨現象がみられることは古くから知られていたが、樹冠通過雨の測定から霧水沈着を定量することは国内ではほとんど行われていなかった。六甲山の山麓～山頂にかけての樹冠通過雨の測定から、著者ら<sup>11)</sup>は標高の高い地点では林内雨量が林外雨よりも多くなり、林内雨のpHが林外雨より低くなることを見いだした。そのことを契機に、著者ら<sup>12,13)</sup>は樹冠通過雨量からスギ樹冠に対する霧水沈着を算出する方法を確立し、その後六甲山などの森林樹冠に対する霧水沈着の実態<sup>14-16)</sup>を解

明してきた。本報では、著者らが行ってきた研究の紹介を中心にして、樹冠通過雨や土壌溶液の測定を通して森林地域に対する酸性沈着の実態とその影響がどの程度、解明されつつあるかについて総説する。

#### 調査地点

11年間(1991～2002年)に六甲山で行なった樹冠通過雨、林外雨、霧水及び土壌溶液の測定について、15地点の位置関係をFig.1に、また地点ごとの測定項目をTable 1に示す。

#### 樹冠通過雨の測定

##### 1) 林内雨の採取法

林内雨の採取法としては、乾性・湿性沈着を併せてバルクで採取する方法と降水の時だけ採取する方法(ウェットオンリー式)<sup>5)</sup>がある。前者には、採取時に試料をろ過する方法<sup>17)</sup>とそうしない方法とがある。降水を受ける部分は通常、円筒型か逆円錐型で、口径は5～30cmのものが多いが、受水面積を大きくするために角樋<sup>18)</sup>を用いるケースもある。森林地域でこれら方法の比較検討はなされていないが、採取期間に蒸発などによる試料の減量や降水の変質がないことが試料採取のポイントである。よく用いられているポリエチレン(あるいはガラス)製ロータは採取期間が長い場合には試料水の蒸発により、降水量を正確に測れない恐れがある。著者らは、野外に置いても採取試料が減量したり変質しないよう、遮光や外気からの遮蔽などの点で工夫した簡易採取装置<sup>19)</sup>(Fig.2)を六甲山における多点測定に用いてきた。その装置によって正確に降水量が測定できることは、転倒升型雨量計との併置試験<sup>20)</sup>によっても確認されている。

##### 2) 樹幹流の採取法

樹幹流採取法として、塩ビチューブ型、ガーゼ型<sup>21)</sup>などが広く行われている。著者ら<sup>22)</sup>は4つの採取方法の比較試験を行ない、捕集効率の点でポリプロピレン製シ

1 大気環境部 2 水質環境部

\*別刷請求先：〒654-0037 神戸市須磨区行平町3-1-27  
兵庫県立健康環境科学研究所センター  
大気環境部 小林禧樹





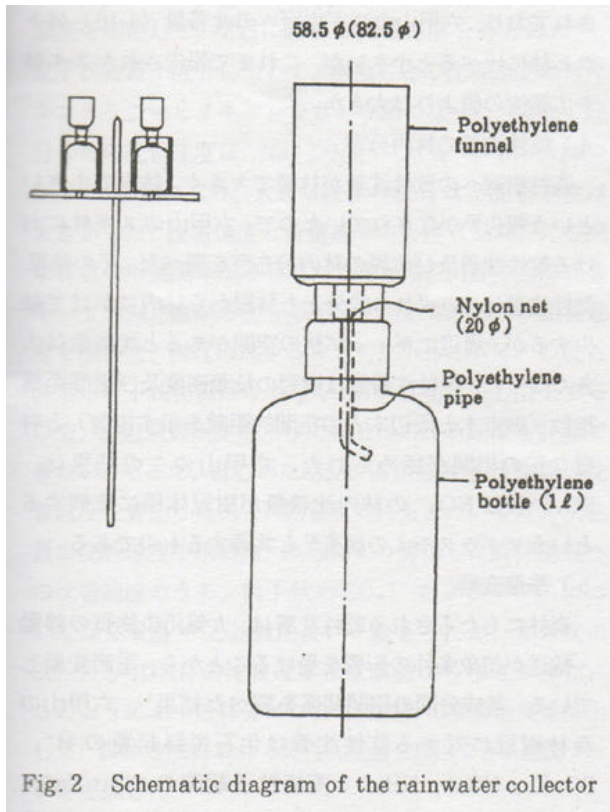


Fig. 2 Schematic diagram of the rainwater collector

雨を測定した。林内雨量は樹幹から離れたところで多く、一方、成分濃度は樹幹近傍で高かったが、樹幹から40~50cm以上離れば、そのバラツキは比較的小さいことが明らかになった。このことから、六甲山においては樹幹からおよそ40~50cm以上離れた位置で林内雨測定を行ってきた。

### 森林樹冠における乾性沈着・溶脱の分別定量

森林樹冠に捕捉された乾性沈着は樹葉へ直接影響を及ぼすだけでなく、降水による捕捉物質の洗浄流出を通して土壌にも大きな影響を与えている。一方、枝葉や樹幹などの樹体からは降水により塩基成分などが溶脱し、成分によっては樹体に吸着・吸収される場合がある。これらを把握することは森林樹冠に対する酸性沈着の影響を検討する上で不可欠のことであるが、簡便に利用できる定量方法がなかったために、国内では森林樹冠における乾性沈着と溶脱（あるいは吸着）の測定はほとんど行われていなかった。

#### 1 モデル式

モデル式を用いて森林樹冠への乾性沈着を見積る試み<sup>27-35)</sup>は種々なされているが、それらはモデル式の扱いが煩雑であったり、物質収支に樹幹流を取り入れていな

いなど、精度よく、かつ簡便に物質量を定量できる方法ではなかった。著者ら<sup>1)</sup>は、樹幹流を含めた物質収支にもとづいて、次のようなモデル式を考案した。樹冠における物質収支を考えると、林外沈着量 ( $Li$ )、乾性沈着量 ( $Di$ )及び溶脱量 ( $Li$ )から林内沈着量 ( $Ti$ )及び樹幹流下量 ( $Si$ )を差し引いた量は、樹冠への蓄積量であり、これは定常状態では0とみなせる(第1仮定)ので、 $Ti + Si - Li = li + Di$  が成り立つ。2成分  $i, j$  について両辺の比をとると、

$$(Ti + Si - Li) / (Tj + Sj - Lj) = (li + Di) / (lj + Dj)$$

となる。乾性沈着の成分組成が林外沈着の成分組成に等しい(第2仮定)とすると、 $li/lj = Di/Dj$  であるから、上式の右辺は  $li/lj$  となる。ここで  $j$  成分が樹冠から溶脱しないと仮定(第3仮定)すれば、 $Lj = 0$  であるから、式を展開すれば、乾性沈着量及び溶脱量を  $i, j$  成分の林外及び林内沈着量と樹幹流下量の実測値から算出できる式が導き出せる。樹冠から溶脱しないモデル物質  $j$  として著者らが  $SO_4^{2-}$  を選んだのは、 $SO_4^{2-}$  が植物体からはほとんど溶脱しないことが数多くのトレーサー実験によって確かめられているからである。モデル物質として、 $Na^{+29,34)}$  や  $Al^{32)}$  を用いる方法もあるが、 $Na^+$  や  $Al$  が植物体から溶脱しないという根拠は乏しい。

著者らがモデル式を提示したあと、これを用いて森林樹冠における乾性沈着や溶脱を測定した事例がいくつか報告された。その中で、本モデル式に乾性沈着の成分組成と林外沈着の成分組成の比率(係数  $f$ )を導入してモデル式を改良する試み<sup>5)</sup>がなされた。著者らは数式を解くために、モデル式において乾性沈着の成分組成と林外雨の成分組成の比率  $R_{D/L}$  を1と仮定した。すなわち、 $(Di/Dj) / (li/lj) = R_{D/L} = 1$  とした。しかし、森林地域において  $R_{D/L}$  が1であるかどうかは確認されていない。従って、モデル式に  $R_{D/L}$  を導入し、実測値との整合性を図りながらパラメーターとして変化させれば、モデル式の精度を上げることも可能であると考えられる。

#### 2 乾性沈着

森林樹冠においてモデル式から乾性沈着を算出する試みは種々なされているが、一つのモデル式から、乾性沈着と溶脱を同時に算出する方法はほとんど行なわれていなかった。著者らは、六甲山の森林植物園(標高360m)において様々な測定を行ない、森林樹冠における乾性沈着量の実態について検討した。

##### 1) 代理表面法との比較

森林樹冠内にフィルターやペトリ皿などを置き、代理表面によって樹冠への乾性沈着量が測定されている。この方法により、 $SO_4^{2-}$  の沈着量 ( $keq/ha \cdot year$ ) として

0.09<sup>35)</sup>や 0.13-0.24<sup>36)</sup>などが報告されているが、本研究の値に比べてかなり低い。それは、代理表面法による沈着表面が樹冠の沈着表面とは大きく異なり、沈着量を低めに見積っているためと考えられる。

## 2) 森林樹冠と裸地への沈着量の比較

森林樹冠と裸地への乾性沈着量を比較した<sup>1)</sup>。裸地への乾性沈着量は dry と wet を自動的に分割採取する装置を用いて測定した。その結果、樹冠への乾性沈着量は裸地に比べ、Cl<sup>-</sup> 2.2~6.4 倍、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1.8~5.4 倍、Na<sup>+</sup> 1.4~4.1 倍、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 1.1~3.5 倍の値を示し、森林樹冠には裸地に比べかなり多くの乾性沈着(ガス状及び粒子状物質)がもたらされていることが明らかになった。

## 3) 樹種間の比較

樹冠にもたらされる乾性沈着が樹種によってどの程度異なるかを六甲山の4樹種(スギ、ヒノキ、シラカシ、コナラ)について検討した<sup>1)</sup>(Table 2)。

Table 2 Dry deposition rate to the four forest canopies for fourteen components

	Dry deposition rate (keq/ha·year*)			
	Cj**	Co**	Qm**	Qs**
Cl <sup>-</sup>	1.15	0.55	0.47	0.40
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.10	0.52	0.44	0.37
Na <sup>+</sup>	0.90	0.43	0.37	0.31
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.60	0.28	0.23	0.20
Ca <sup>2+</sup>	0.59	0.28	0.25	0.18
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.50	0.24	0.20	0.16
H <sup>+</sup>	0.42	0.19	0.16	0.15
Mg <sup>2+</sup>	0.25	0.12	0.10	0.08
K <sup>+</sup>	0.15	0.07	0.06	0.05
Fe	1.90	0.91	0.74	0.54
Zn	0.63	0.30	0.26	0.22
Mn	0.38	0.18	0.16	0.12
Cu	0.10	0.05	0.04	0.03
Pb	0.10	0.05	0.04	0.03

その結果、全ての成分について乾性沈着量はスギ>ヒノキ>シラカシ>コナラの順になり、スギ樹冠に対する沈着量が最大であった。スギ樹冠への沈着量はコナラの2.6~3.5倍、シラカシの2.2~2.7倍、ヒノキのおよそ2倍であった。これは、スギの枝葉が粒子状物質やガス状物質を捕捉しやすい形態と構造をもっているためと推定された。文献をみると、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の沈着量(keq/ha·year)として、トウヒ林(3.85)<sup>29)</sup>、トウヒ林(1.27~4.46)<sup>31)</sup>、マツ林(1.19)<sup>31)</sup>、ブナ林(0.89)<sup>27)</sup>、カシ林(0.73)<sup>31)</sup>、スギ林(0.80)<sup>32)</sup>、クヌギ・コナラ林(0.41)<sup>32)</sup>などが報告されて

おり、六甲山のスギ樹冠への沈着量(1.10)はトウヒ林に比べると小さいが、これまで報告されたスギ林や広葉樹の値よりは大きかった。

## 4) 乾性沈着の林内分布

森林樹冠への乾性沈着が林縁で大きく、林内で小さいという報告<sup>34)</sup>がなされていたので、六甲山のスギ林における乾性沈着及び溶脱の林内分布<sup>37)</sup>を調べた。その結果、乾性沈着は、いずれの成分とも林縁から林内にかけて減少するが、周辺にギャップ状の空間があると沈着量は大きくなった。乾性沈着量は樹冠の枝葉密度及び樹間距離指数(調査木と周辺木との空間的距離を示す指数)と有意な正の相関が認められた。六甲山のこの結果は、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の林内沈着量が樹冠体積に比例するというダグラスモミの調査<sup>38)</sup>と共通するものである。

## 5) 季節変動

森林にもたらされる乾性沈着は、大気汚染物質の移動・輸送が気象条件の影響を受けることから、季節変動している。各成分間の相関関係を調べた結果<sup>1)</sup>、六甲山の森林樹冠に対する乾性沈着は化石燃料起源のH<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と海塩粒子起源のCl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>の2つのグループに大別された。前者は夏期と冬期に濃度ピークをもつ二山型の季節変動を、また後者は台風シーズンと冬期の北西風時に濃度が高くなる季節変動を示した<sup>39)</sup>。乾性沈着の季節変動については、北海道のストロブマツ林<sup>40)</sup>と北米の針葉樹林と落葉樹林の調査<sup>41)</sup>で林内雨のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が夏期と冬期に高くなることが報告されており、森林の樹種や立地条件は異なっても、樹冠への乾性沈着の季節変動には共通性があることが示唆された。

## 6) 水銀の乾性沈着

国内では森林樹冠に対する水銀の乾性沈着の報告がなかったので、六甲山の4つの林分で1年間、樹冠通過雨の水銀を測定し、乾性沈着を算出した<sup>42)</sup>。水銀の樹冠への乾性沈着は森林裸地に比べ、3.2~11倍の値を示した。また、樹種ごとにはスギ>シラカシ>ヒノキ、コナラの順になり、スギ林への沈着量が他の林分の2.3~3.5倍であった。六甲山のスギ林における水銀の林内沈着量(0.179g/ha·year)はノルウェーのトウヒ林<sup>43)</sup>やドイツのブナ林<sup>44)</sup>から報告された値に近かった。水銀の林内への沈着は夏期に多く、冬期に少なくなるという顕著な変動パターンを示した。

## 7) 乾性沈着速度

森林地域における沈着量マップの作成など広域的に沈着量を評価する場合には、種々の森林樹種について物質ごとの沈着速度をもとめておく必要がある。そこ

で、六甲山において樹冠通過雨測定と並行して各成分の大気中濃度を測定して、樹冠における沈着速度をもとめた<sup>45)</sup>。粒子状物質7成分について、樹種ごとの沈着速度はスギ>コナラ>ヒノキ>シラカシの順になった。また、成分ごとの沈着速度は、 $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$ の順になり、大きな粒径の成分ほど沈着速度は大きかった。沈着速度と重量基準中央径(MMD)の間に有意な相関関係がみられたことから、両者の回帰式を用いてMMD値から粒子状 $\text{SO}_4^{2-}$ 及び $\text{NO}_3^-$ の沈着速度を求めた。樹冠に対する $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ の乾性沈着は粒子状物質だけでなく、ガス状物質にも由来するので、樹冠通過雨測定だけでは2つの沈着速度を計算できない。そこで、はじめにMMD値から粒子状物質の沈着速度を算出したあと、物質収支にもとづいてガス状物質の沈着速度を求めた。本報により算出した森林樹冠への沈着速度のうち、粒子状の $\text{SO}_4^{2-}$ および $\text{NO}_3^-$ については文献値<sup>46-48)</sup>と比較的よい一致をみたが、ガス状の $\text{SO}_2$ 及び $\text{HNO}_3$ の沈着速度は文献値より小さかった。このように4つの林分について13成分の沈着速度を算出して、森林地域における乾性沈着量を算出できる基礎データを提供した。

### 3 溶脱・吸着

森林樹冠からの $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ などの塩基溶脱については多くの報告<sup>49)</sup>がなされており、国内でも森林における養分の物質循環<sup>50)</sup>の面からも検討されてきた。また、樹冠における吸着についても、 $\text{H}^+$ は樹冠におけるイオン交換反応<sup>49)</sup>、 $\text{NH}_4^+$ は樹冠における $\text{NO}_3^-$ への酸化反応<sup>51)</sup>との関係で検討されてきたが、樹冠通過雨測定によって溶脱あるいは吸着を定量した報告はほとんどなかった。六甲山の森林植物園(標高360m)において森林樹冠における溶脱・吸着の実態について検討した。

#### 1) 樹種間比較

樹冠通過雨測定とモデル式を用いた定量<sup>1)</sup>から、塩基成分( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ )はいずれの樹種において樹冠から溶脱していること、一方、 $\text{H}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 及び重金属類は樹冠に吸着されていることが明らかになった(Table 3)。溶脱量は樹種により大きく異なり、スギ樹冠からの $\text{Ca}^{2+}$ 溶脱量はヒノキ、シラカシ、コナラの5~6倍であった。 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ についても、スギとほぼ同じ傾向であった。また、 $\text{H}^+$ 及び $\text{NH}_4^+$ の吸着量についてもスギが最大であった。 $\text{NH}_4^+$ の吸着量は $\text{H}^+$ の吸着量に匹敵しており、樹冠における硝化反応に伴う $\text{H}^+$ の放出<sup>51)</sup>との関係で注目される。スギの樹幹流のpHが低い点について、樹幹から $\text{H}^+$ が溶脱するためであるという推定<sup>5)</sup>がなされている。これについては、上に述べた樹冠における $\text{NH}_4^+$ の吸着と $\text{NO}_3^-$ への硝化及び $\text{H}^+$ の放出との関連でさらに検討が必要と考える。

Table 3 Rate of leaching and adsorption in the four forest canopies for fourteen components

	Rate of leaching and adsorption (keq/ha year*)			
	Cj**	Co**	Qm**	Qs**
$\text{Ca}^{2+}$	2.11	0.41	0.41	0.36
$\text{K}^+$	0.70	0.25	0.74	0.53
$\text{Mg}^{2+}$	0.31	0.08	0.26	0.27
$\text{NO}_3^-$	0.26	0.23	-0.01	-0.06
$\text{Cl}^-$	0.22	-0.02	-0.15	0.17
Mn	0.00	0.05	0.05	0.05
$\text{SO}_4^{2-}$	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{Na}^+$	-0.13	-0.14	-0.22	0.09
$\text{NH}_4^+$	-0.40	-0.16	-0.13	-0.17
$\text{H}^+$	-0.69	-0.08	-0.42	-0.36
Pb	-0.09	-0.04	-0.04	-0.03
Cu	-0.06	-0.03	-0.01	-0.01
Fe	-0.04	-0.01	0.54	0.19
Zn	-0.63	-0.26	-0.30	-0.18

\* Unit for five trace elements is kg/ha·year

\*\* Cj: Cryptomeria japonica(sugi),  
Co: Chamaecyparis obtusa(hinoki),  
Qm: Quercus myrsinaefolia(shirakashi),  
Qs: Quercus serrata(konara),  
Minus value in this figure shows the rate of adsorption

#### 2) 季節変動

六甲山において樹冠からの塩基溶脱の季節変動について検討した<sup>39)</sup>。その結果、季節変動は成分により、また樹種によって大きく異なった。 $\text{K}^+$ についてはコナラでは5月に、針葉樹は10~11月に溶脱のピークが出現した。コナラ林からの $\text{K}^+$ の溶脱が5月に顕著なのは、コナラ葉の $\text{K}^+$ 濃度が新葉時に高い<sup>32)</sup>ことと関係すると推定された。一方、 $\text{Ca}^{2+}$ については、スギの溶脱量は広葉樹に比べ大きい。溶脱の季節変動には樹種間の違いはみられなかった。このように、 $\text{K}^+$ と $\text{Ca}^{2+}$ の場合で溶脱の変動パターンに違いがあるのは、葉の組織の中での $\text{K}^+$ と $\text{Ca}^{2+}$ の存在状態が異なる<sup>52)</sup>ためと推定された。

#### 3) 塩基の溶脱に及ぼす酸性沈着の影響

森林への酸性物質の負荷が樹冠からの陽イオンの溶脱を促進していると考えられたので、溶脱量と $\text{H}^+$ 沈着量との関係を調べた<sup>1)</sup>。その結果、 $\text{Ca}^{2+}$ は4樹種とも、Mnはヒノキを除く3樹種、 $\text{Mg}^{2+}$ はスギとシラカシで各々、有意な相関が認められた。一方、 $\text{K}^+$ については相関がみられなかった。このことから、降水の酸性化が樹冠からの $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ などの塩基の溶脱を促進していることが示唆された。また、有意な相関のみられた $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Mg}^{2+}$ について $\text{H}^+$ 吸着量と $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{Mg}^{2+}$ の溶脱量との当量関係を調べ、



樹冠におけるイオン交換反応を検討した<sup>39)</sup>。その結果、Ca<sup>2+</sup>溶脱量はH<sup>+</sup>とCa<sup>2+</sup>の1:1の線より上にあるのに対して、Mg<sup>2+</sup>溶脱量はその線より下にあることが分かった。このことから、Ca<sup>2+</sup>はH<sup>+</sup>との交換反応以外の反応によっても溶脱されていること、一方、Mg<sup>2+</sup>の交換反応速度はCa<sup>2+</sup>に比べ小さいことが示唆された。

### 樹冠への霧水沈着

最近、関東地方の山岳地帯におけるダケカンバ、オオシラビソなどの森林枯損が顕在化し、それらの原因を究明する調査研究が種々行われてきた。森林枯損の原因としては、未熟土壌や地形条件と結びついた風害説や雨氷害説などが出されている。一方山岳地域には霧が頻繁に発生していることから、酸性霧が森林枯損の一因ではないかとも考えられている<sup>53)</sup>。関東地方を中心に山岳地での酸性霧の観測<sup>54-56)</sup>が行われ、酸性霧の化学特性は次第に明らかになってきた。しかし、山地の森林樹冠に対する霧水沈着量を測定し、森林枯損との因果関係を検討する調査研究はほとんどみられなかった。六甲山において次のようなことを検討した。

#### 1) 林内雨量及び沈着量の標高分布

霧水沈着の測定に先立ち、六甲山の標高70~800mにある5ヶ所のスギ林で林内雨を測定し、スギ樹冠への酸性沈着の標高分布について調べた<sup>11)</sup>(Table 4)。林内雨量は標高とともに増大し、430m以上で林外雨量を上回り、800m地点では林外雨量の2倍以上に達した。林内雨のpHは標高とともに低下し、標高670mの地点で林外雨のpHを下回った。林内沈着量はほとんどの成分で標高とともに増えたが、800m以上の地点におけるH<sup>+</sup>沈着量の増加は顕著であった。これらのことから、標高800m以上の地点ではスギ樹冠に多量の霧水沈着がもたらされていることが示唆された。丹沢大山の標高500~1252mにおける調査におい

ても、スギ林内への林内雨量及びイオン総沈着量が標高とともに増加するという、六甲山と同様な結果<sup>57)</sup>が報告されている。

#### 2) 六甲山の霧の特性

樹冠通過雨の高度分布測定によって六甲山の高い地点では高頻度で霧が発生していることが示唆されたので、標高800m地点で霧水採取と樹冠通過雨の並行測定を行なった<sup>12)</sup>。その結果、六甲山の年間の霧発生頻度は15.5%で、赤城山、榛名山<sup>55)</sup>やMt.Moosilauke<sup>58)</sup>の値に近かった。発生頻度は春~夏期に高く、6~7月には24%に及んだ。相対湿度が80%を超えると霧発生頻度は増加し、86%以上では発生頻度は70%に達した。六甲山の霧水量(LWC)の年平均値は0.059g/m<sup>3</sup>であり、赤城山や榛名山<sup>55)</sup>の0.069~0.071g/m<sup>3</sup>に近い値であった。国外では0.06~0.40g/m<sup>3</sup>の値が報告されている。六甲山の霧水の成分濃度はpH 3.81、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.23 μeq/ml、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 0.17 μeq/ml、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0.12 μeq/ml、Cl<sup>-</sup> 0.11 μeq/mlで、そのpHは榛名山や赤城山<sup>55)</sup>よりは高いが、丹沢大山<sup>57)</sup>、藻岩山<sup>59)</sup>、大台ヶ原<sup>60)</sup>よりは低かった。

#### 3) 霧水沈着量の算出式

樹冠通過雨測定の降水量データから樹冠への霧水沈着量を計算する算出式を検討した。樹冠における水バランスを考えると、樹冠に捕捉される霧水沈着量(Wc)は林内降水量(Wt)、樹幹流下量(Ws)、林外降水量(Wp)と樹冠での蒸発などによる遮断量(Wi)とから、 $Wc = Wt + Ws + Wi - Wp$ によってもとめられる。霧が長時間継続し、樹冠が湿った状態に保たれると、降水遮断量は0に近づき、降水がすべて林内に達する状態になると考え、本研究では濃霧発生時にはWiは0に近似できると仮定した。Ws = k\*Wtの関係<sup>1)</sup>が求められているので、上式は、 $Wc = (1+k)*Wt - Wp$ となり、この式から、樹冠への霧水沈着量を求めることができる。なお六甲山ではk値<sup>1)</sup>として、スギ 0.042、

Table 4 Concentration of ten components in incident precipitations and throughfalls at seven altitudes between 70m and 800m a.s.l. on the southern slopes of Mt.Rokko.

	Altitude (m)	Rainfall (mm)	EC (μS/cm)	pH	Concentration of ten components (μeq/ml)									
					H <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	
I-1	150	1494	18.5	4.91	0.012	0.046	0.025	0.048	0.028	0.036	0.005	0.014	0.045	
I-2	300	1746	18.3	4.86	0.014	0.045	0.023	0.049	0.024	0.037	0.006	0.014	0.046	
I-3	800	1760	18.2	4.81	0.016	0.043	0.020	0.048	0.016	0.030	0.006	0.014	0.046	
I-3/I-1		1.2	0.99		1.3	0.9	0.8	1.0	0.6	0.9	1.1	1.0	1.0	
T-1	70	1064	106	6.07	0.001	0.20	0.15	0.29	0.14	0.26	0.19	0.08	0.14	
T-2	240	1184	130	6.03	0.001	0.21	0.22	0.40	0.18	0.28	0.14	0.10	0.26	
T-3	430	1863	71	5.15	0.007	0.12	0.12	0.30	0.07	0.15	0.05	0.08	0.24	
T-4	670	2528	80	4.77	0.017	0.15	0.13	0.30	0.04	0.20	0.06	0.08	0.23	
T-5	800	3934	64	4.41	0.039	0.13	0.12	0.17	0.05	0.12	0.03	0.05	0.15	
T-5/T-1		3.7	0.6		46	0.7	0.8	0.6	0.3	0.5	0.2	0.7	1.1	
T-5/I-3		2.2	3.5		2.5	3.1	6.2	3.5	2.9	4.1	6.1	3.9	3.2	

I 1~3 : Incident precipitation T 1~5 : Throughfall

Sampling period : Apr.1997-Mar.1998

ヒノキ 0.138, コナラ 0.121 がもとめられている。

#### 4) 霧水沈着量と霧水採取量の関係

上式から霧水沈着量が定量的に見積られるかを検討するために、4~30日間における霧水沈着量(y)と霧水採取量(x)との関係を六甲山の4本のスギ調査木について調べた<sup>12)</sup>(Fig.3)。年間を通した測定の結果、両者の相関係数は0.561~0.791となり、いずれも危険率0.1~1%で有意な相関関係が認められた。このことから、樹冠通過雨測定による降水量データから、樹冠への霧水沈着量を定量できることが示された。霧水沈着量と霧水採集量を比較した報告はほとんどみられないが、Joslinら<sup>61)</sup>は赤トウヒ林における測定で霧水沈着量と人工ツリーを用いてもとめた霧水採集量との間に高い相関を認めている。

#### 5) 4年間の測定

4年間に六甲山の多くの地点でスギ樹冠に対する霧水沈着量を測定した。その結果、800m地点の4本のスギ調査木で1418~2859mm(1997年10月~1998年10月)<sup>12)</sup>、800~845mの5地点で945~1577mm(1999年7月~2000年6月)<sup>16)</sup>、同じ地点の調査で954~1134mm(2000年7月~2001年6月)<sup>16)</sup>の霧水沈着量が各々、観測された(Table 5)。このことから、六甲山の標高800m以上の尾根部では広い範囲のスギ林の樹冠に年間940~1580mm以上の霧水が沈着していること、また霧水沈着量はその年の気象条件で大きく変動していることが明らかになった。一方、標高680~760mの地点では800m以上の地点に比べ少ないものの、340~870mmの霧水沈着量が観測され

た。樹冠通過雨測定によって森林地域への霧水沈着量を算出した測定例は少ないが、ハワイ島のpine tree<sup>62)</sup>で2044mm、Clingmans Peakのトウヒ林<sup>63)</sup>で135mm/month、Great Smoky Mt.のトウヒとモミの混生林<sup>64)</sup>で890mm、同じ山地のトウヒ林<sup>65)</sup>で200~500mm/6monthなどが報告されている。六甲山の霧水沈着量は、ハワイ島のpine treeに対する霧水沈着量に匹敵するかそれを上回っている。六甲山では標高とともに霧水沈着量が増大したが、同様なことが霧水採集器による米ベルモント州<sup>66)</sup>、東メキシコの雲霧林<sup>67)</sup>などにおける測定から報告されている。

#### 6) 霧水による酸性物質の沈着量

六甲山の800m地点のスギ樹冠における霧水による酸性沈着を1年間にわたり測定した<sup>12)</sup>。主な成分の沈着量(keq/ha·year)は、 $SO_4^{2-}$  4.3、 $NH_4^+$  3.2、 $H^+$  2.6、 $NO_3^-$  2.5、Cl<sup>-</sup> 2.5の順であった。比較的測定が行われている $NO_3^-$ の他地域における沈着量として、Gross Arborの針葉樹(0.6~2.5)<sup>68)</sup>、Mt.Moosilaukeのモミ(1.6)<sup>69)</sup>、Mt.Whitetopのトウヒ林(1.2)<sup>70)</sup>、Great Smokyのトウヒ林(0.4)<sup>65)</sup>などの報告がみられるが、六甲山の値はこれらの報告値やVongら<sup>70)</sup>のレビューの最高値(2.1)に匹敵するか、それより大きいことが分かった。 $SO_4^{2-}$ についてもほぼ同様、六甲山の方が大きな値を示した。六甲山における霧水の $NO_3^-$ 濃度は国内の他地域に比べても高くはなく、 $NO_3^-$ の霧水沈着量がこのように大きいのは、他地域よりも霧水沈着量が多いためと考えられる。

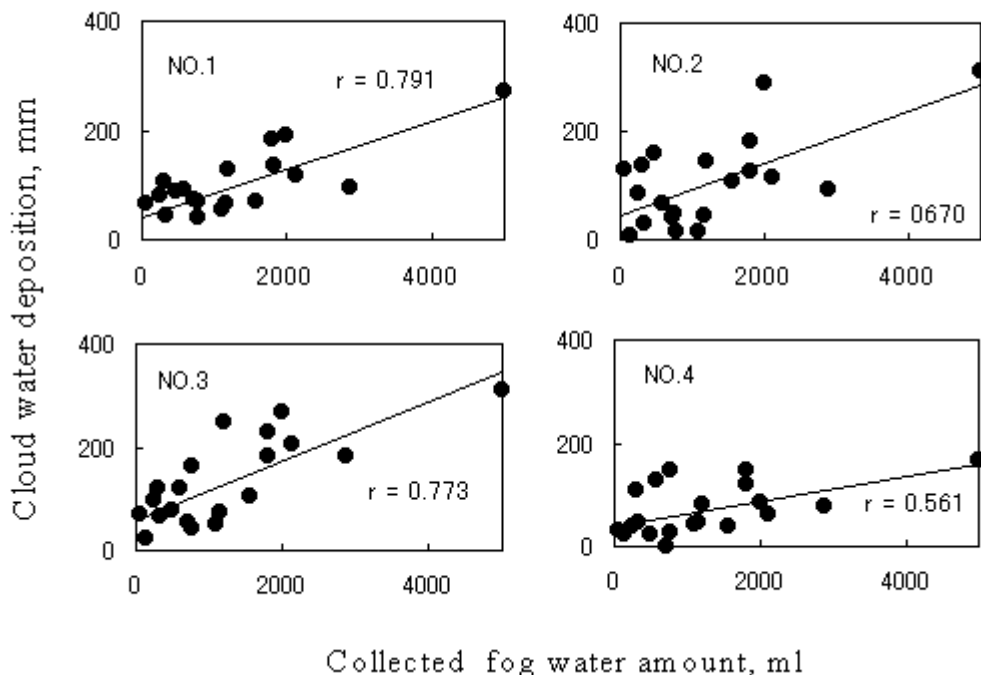


Fig.3 Relation between the cloud water deposition to four Cryptomeria canopies and the amount of fog water collected by fog droplet collector for 4-30 days at Mt.Rokko



Table 5 Cloud water deposition to the canopies of *Cryptomeria japonica* for eight sites at Mt. Rokko

		Site	1	2	3	4	5	6	7	8
		Altitude(m)	680	750	760	800	835	810	875	845
		DBH(cm)	44.0	41.0	57.0	27.0	49.5	29.5	23.5	47.5
Cloud water deposition (mm)	99.7-00.6		571	505	867	1024	1577	945	1118	
	00.7-01.6		343	444		1115	954			1134
	mean		457	475	867	1069	1266	945	1118	1134
pH of throughfall	99.7-00.6		4.32	4.45	4.53	4.33	4.65	4.85	4.71	4.44
	00.7-01.6		4.21	4.21		4.20	4.46			4.38
	mean		4.27	4.33	4.53	4.27	4.56	4.85	4.71	4.41
H <sup>+</sup> deposition (kg/ha·year)	99.7-00.6		0.74	0.59	0.52	1.00	0.68	0.28	0.44	0.74
	00.7-01.6		0.60	1.10		1.25	1.00			1.51
	mean		0.67	0.84	0.52	1.13	0.84	0.28	0.44	1.13

Table 6 Chemical throughfall deposition rate to canopies of six coniferous trees and three broad-leaved trees at the two sites of Mt. Rokko

		The Rokko Visitor Center								
		H <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Tree species		(kg/ha·year)								
Coniferous	Cj	1.26(4.2)	337(10.5)	337(15.7)	55.5(12.1)	201	114	144	65.9	31.1
	Co	0.58(1.9)	113( 3.5)	99( 4.1)	9.4( 2.0)	67	38	43	31.0	10.4
	Pd	0.30(1.0)	100( 3.1)	48( 2.0)	5.4( 1.2)	68	33	33	55.2	9.7
	Cd	0.13(0.4)	-	-	-	-	-	-	-	-
Broadleaved	Qs	0.08(0.3)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Sj	0.07(0.2)	-	-	-	-	-	-	-	-
Precipitation		0.30	32	24	4.6	16	11	9	3.2	2.0

		The Rokko Alpine Botanical Garden								
		H <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Tree species		(kg/ha·year)								
Coniferous	Cj	0.48(2.2)	228( 8.1)	250(15.6)	38.4(11.0)	277	150	144	70.8	27.4
	Af	0.35(1.6)	128( 4.6)	136( 8.5)	28.5( 8.1)	124	70	44	49.2	13.0
	Pd	0.58(2.6)	96( 3.4)	98( 6.1)	14.6( 4.2)	95	54	38	32.7	11.9
	Av	0.38(1.7)	115( 4.1)	93( 5.8)	16.7( 4.8)	95	44	39	76.1	11.1
	As	0.82(3.7)	-	-	-	-	-	-	-	-
Precipitation		0.22	28	16	3.5	20	13	10	4.4	2.4

Sampling period : Apr. 1998~Mar. 2000 (The Rokko Visitor Center)

Apr. 1999~Mar. 2000 (The Rokko Alpine Botanical Garden)

Cj : *Cryptomeria japonica* (Sugi), Co : *Chamaecyparis obtusa* (Hinoki), Pd : *Pinus densiflora* (Akamatsu),Cb : *Clethra barbinervis* (Ryoubu), Qs : *Quercus serrata* (konara), Sj : *Sorbus japonica* (Urajironoki),Af : *Abies firma* (Mori), Av : *A. veitchii* (Shirabiso), As : *A. sachalinensis* (Todomatsu)

Figures in parentheses show the ratio of throughfall deposition to precipitation deposition

## 7) 沈着量を規定する因子

調査木の地形条件や立地条件の比較<sup>12)</sup>から、谷斜面の林分よりも尾根部にある周囲が開けた林分の方が霧水沈着が多く、林内木よりも林縁木の方が霧水沈着が多いこと、また同じ林内木でも周囲にギャップなどがある場合には霧水沈着が多くなることが明らかになった。樹冠への霧水沈着が林縁から林内に入るほど小さくなることはトウヒ林<sup>7)</sup>でも報告されている。霧の特性が霧水沈着量に影響すると考えられたので、霧発生頻度及び霧水量と霧水沈着量との相関をとったところ、霧発生頻度はいずれの地点

とも、霧水量は1地点を除き、各々有意な相関が認められた。霧水量と霧水沈着量との関係については、トウヒ林など<sup>72,73)</sup>でも同様な関係が報告されている。六甲山における霧水沈着量と気象因子との関係を見ると、暖候期には風速が大きくなるほど沈着量が増大することが示された。

## 8) 樹種間の比較

六甲山の高山植物園において常緑針葉樹6種、夏緑広葉樹3種に対する霧水沈着量を測定し、樹種間の比較を行なった<sup>14)</sup>。その結果、樹冠への霧水沈着量はスギ(尾根部 2055mm) > スギ(谷部 1209mm) > アカマツ(尾根部 949mm) > シラビソ(谷部 718mm)モミ(尾根部 589mm) >



トドマツ(谷部 456mm)であった (Table 6) . スギへの沈着が最大, アカマツ(尾根部)がそれに次いで大きかったが, 霧水沈着量は調査木の立地条件にも大きく左右された. これらのことから, スギの枝葉は霧を捕捉しやすい形態と構造をもっていることが示された. アカマツはスギに比べると沈着量は少ないものの, 尾根部にある場合は霧水沈着が比較的大きくなった. 一方, 広葉樹への霧水沈着は少なかった. このような六甲山における調査によって, スギ以外の針葉樹についても立地条件によっては多量の霧水が沈着していることが明らかになった. 霧水沈着は林内に酸性沈着をもたらしている. 霧水沈着がもたらす酸性沈着により, 針葉樹の林内雨の pH は林外雨よりも低く, 樹冠への H<sup>+</sup>沈着量はとりわけスギとトドマツで大きかった.

#### 9) 内陸部の山地 (粟鹿山) での測定

兵庫県の中北部に位置する粟鹿山 (標高 962m, 氷上郡青垣町) においてスギ, ヒノキ, コナラの樹冠通過雨をおよそ 1 年間測定した<sup>15)</sup>. その結果, 尾根部 (標高 900m) のヒノキ樹冠に対する霧水沈着量が 780mm(年降雨量の 44%)に達することがわかった. この値は, 六甲山の標高 760m 地点のスギ樹冠への霧水沈着量<sup>16)</sup>に匹敵する. 林内雨の pH は 4.40 であり, 六甲山のスギ林(1999~2000 年)の最低値<sup>16)</sup>に近かった. 尾根部のヒノキ林においてこのように多量の霧水沈着が観測されたことは, 森林樹冠への多量の霧水沈着が沿海部だけの現象ではなく, 海岸から遠く離れた内陸部 (海岸からの距離 40~60km) でもみられることを示した点で注目された.

#### 10) 霧水沈着と乾性沈着と割合

.1 のモデル式には霧水沈着を含めていなかったため, この点を改良して, 雨水沈着, 乾性沈着, 溶脱及び霧水沈着の分別定量ができるようにした<sup>74)</sup>. それにもとづいて六甲山 800m 地点のスギ樹冠における各物質量を算定した (Table 7). 霧発生頻度の高い 6~8 月に SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の乾性沈着

が負の値を示すことがあったので, 乾性沈着量と霧水沈着量の関係について一定の補正を行ない, 再計算を行なった. その結果, スギ樹冠における霧水沈着, 乾性沈着, 雨水沈着の割合は, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>では霧水 58%, 乾性 28%, 雨水 13%, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>では霧水 48%, 乾性 14%, 雨水 6%となり, 霧水沈着量が乾性沈着量に比べて 2~3 倍大きいことが示された. 一方, H<sup>+</sup>及び NH<sub>4</sub><sup>+</sup>については乾性沈着の 5 倍以上が霧水沈着によりもたらされるが, その多くが樹冠に吸着されるために, 樹冠下に届くのはその 1/3~1/2 であった. 霧水沈着と乾性沈着の割合についての報告は少ないが, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>について, 北米の Clingman's Dome<sup>75)</sup>で霧水 48%, 乾性 25%, 雨水 27%, Whiteface Mt.<sup>76)</sup>で霧水 45%, 乾性 9%, 雨水 46%, Whiteface Mt.で霧水 79%, 乾性 5%, 雨水 16%, Whitetop Mt.<sup>75)</sup>で霧水 80%, 乾性 2%, 雨水 18%などが報告されている.

#### 11) 樹雨現象の解明

山地では濃霧が森林に流れ込み樹木の枝葉に沈着すると, やがて大粒の水滴となって樹冠下に滴下する. これは樹雨といわれる現象で, 海岸に近い森林ではこれが無視できない量に及ぶといわれている<sup>76)</sup>. しかし, 森林の樹雨現象について年間を通じたデータにより定量的に扱った報告はこれまでなかった. 著者ら<sup>20)</sup>は転倒升雨量計(データロガー付)のデータをもとに, 六甲山の 2 ヶ所におけるスギ樹冠への霧水沈着の時間変動を年間を通して解析した. 0.5mm 以上の霧水沈着が 470~550 時間観測され, 沈着量は年間で 703~1269mm であった. 沈着量は 6~7 月と 10~11 月に極大値をもつ季節変動をし, 暖候期では早朝 5~6 時に極大値をもつ日変動を示した. 霧水沈着の日変動を測定した事例は少ないが, 北米の Whitetop Mt.の赤トウヒ林において, 霧水沈着が深夜から早朝に多くなることが報告<sup>72,77)</sup>されている. 六甲山の霧水沈着の多くは降雨を伴ったが, 年間に 12~22%, 暖候期には 14~32%が降雨を伴わない樹雨型で, 樹雨量は年間 193mm であった. 最長の樹雨イベントは 1999 年 7 月 20~25 日に発生し, 58 時間継続し, 総樹雨量は 70mm に達した (Fig.4). 文献をみると, 米カリフォルニア州の丘陵地の Monterey マツ林<sup>78)</sup>において樹雨が 8 月の 16 日間で 150mm, 一夜で 31.5mm が観測された. また北米の赤トウヒ林<sup>77)</sup>で日中 7-14 時に 23mm の樹雨が観測された. 六甲山における霧水量と沈着量との間の関係をみると, 樹雨型のときにより高い相関 (r=0.883)がみられ, Whitetop Mt.の赤トウヒ林における測定値<sup>72)</sup>に近かった. 眞山<sup>79)</sup>が 80 年前に大台ヶ原山で測定したデータを著者らが解析し直したところ, 濃霧発生頻度と霧水沈着量の間有意な相関関係が認められた<sup>20)</sup>. このように, 国内のスギ, モミなどの針葉樹林の樹冠には, 濃霧のときに相当量の霧水が沈着しており, 森林に多量的水分と酸性物質を供給していることが, 六甲山だけでなく, 大台ヶ原山のデータによっても示された.

Table 7 Ratio of cloud water deposition (C), dry deposition (D), leaching (L), and incident deposition (I) to total flux (TF) in *Cryptomeria* canopy at Mt.Rokko (800m)

Total Flux (kg/ha*year)	Ratio (%)				
	C/TF	D/TF	L/TF	I/TF	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	258	58	28	—	13
Ca <sup>2+</sup>	99	14	23	53	10
K <sup>+</sup>	54	11	15	66	7
Mg <sup>2+</sup>	27	23	23	43	10
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	322	48	14	31	6
H <sup>+</sup>	1.5	176	32	-122*	15
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	34	166	30	-111*	16

\* Minus values show adsorption or absorption onto canopy

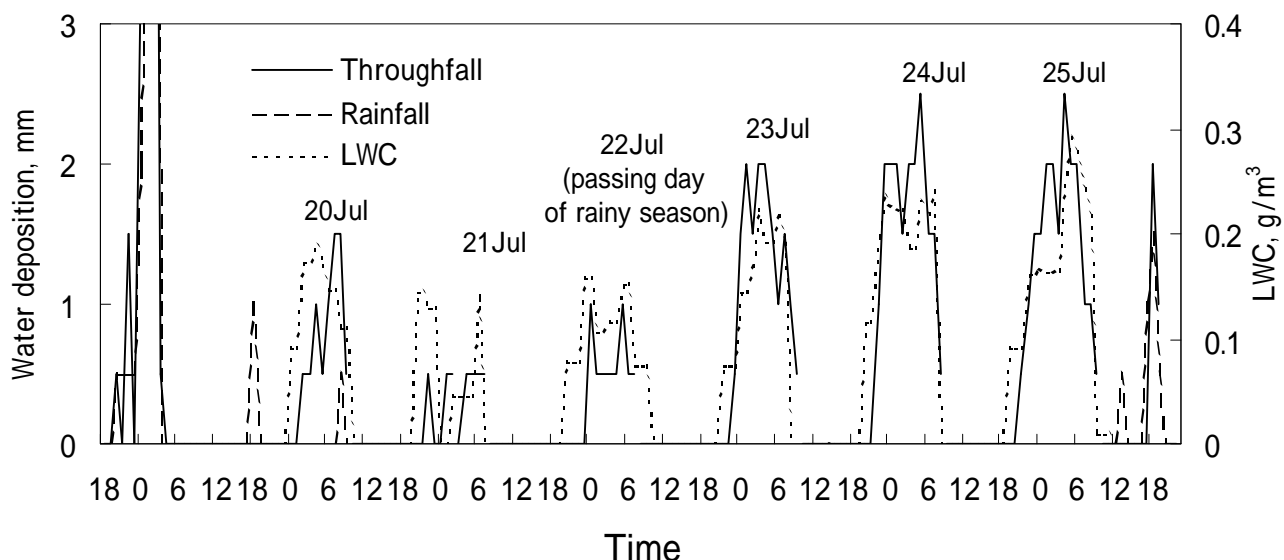


Fig.4 Time variation of LWC and fog drip type of cloud water deposition to *Cryptomeria* canopy in 19-25 July 1999 at Mt.Rokko (St.A)

#### 酸性沈着の森林生態系への影響

これまで述べてきたように、六甲山尾根部のスギ樹冠には降水量を上回る霧水沈着があり、北米東部の山岳地を上回る酸性沈着をもたらされている。スギ林では腐植層の分解を通して表層土壌には塩基が蓄積する<sup>80)</sup>といわれ、ヒノキ林に比べ酸中和能は大きいと考えられている。しかし、この酸中和能を上回る酸性沈着があれば、土壌は酸性化する。そこで、著者ら<sup>81)</sup>は六甲山の山麓～山頂にある7ヶ所のスギ林で樹冠通過雨と土壌溶液を採取し、六甲山のスギ林への酸性沈着が土壌の酸性化にどの程度の影響を与えているかを検討した。

##### 1) 土壌溶液の化学性

土壌溶液の $H^+$ 、Al濃度は霧水沈着が多い地点ほど高くなり、845m地点では $H^+$ 濃度は0.079meq/l (pH4.11)、Al濃度は0.175mMであった<sup>81)</sup> (Table 8)。この値は、過去にスギ林について報告された文献値<sup>82-87)</sup>を上回るものである。土壌溶液の $H^+$ 及びAl濃度は幹に近いところで高くなり、ヒノキ林<sup>83)</sup>で報告されているとほぼ同じ傾向が認められた。林内雨と土壌溶液の成分組成の比較から、酸性沈着の多い地点の土壌では樹冠通過雨はほとんど中和されていないことが示唆されたが、それは土壌の交換性塩基が少ないことから支持された。土壌溶液の $Ca^{2+}$ と $NO_3^-$ 濃度の間には、いずれも有意な相関関係がみられ、両者の回帰式の勾配は標高の高いところや樹冠に近いところでは小さかった。土壌溶液の $Ca^{2+}$ と $NO_3^-$ 濃度の方に相関があることは以前から報告<sup>87)</sup>されており、それらがほぼ1:1に

近い当量比で変動すること<sup>88)</sup>や土壌の深いところでその当量比が大きくなること<sup>89)</sup>も報告されている。スギ林だけでなく、トウヒ林<sup>90)</sup>においても両者の間に有意な相関が認められている。土壌溶液の $H^+$ 濃度と回帰式の勾配の間には有意な負の相関が認められ、土壌の酸性化の進んだところでは、交換性塩基の溶出により $Ca^{2+}/NO_3^-$ 当量比は小さくなることが示された。

##### 2) 土壌からのAl溶出に対する霧水沈着の影響

土壌の酸性化が進み、交換性 $H^+$ が増えると、粘土の破壊と溶解によりAlが溶け出し、交換性Alが増えるといわれている<sup>91)</sup>。六甲山においては土壌溶液のAl濃度は $H^+$ 、Cl<sup>-</sup>、 $NO_3^-$ 及び $SO_4^{2-}$ 濃度と有意な相関を示した<sup>81)</sup>。土壌溶液のAl濃度が $NO_3^-$ 濃度<sup>90)</sup>、 $SO_4^{2-}$ と $NO_3^-$ の合計濃度<sup>25)</sup>やアニオン総量<sup>26)</sup>との間に相関があることはこれまでも報告されている。また、六甲山においては土壌溶液の $H^+$ 及びAl濃度と霧水沈着量との間に相関関係がみられたことから、土壌の酸性化や土壌からのAl溶出に霧水沈着が関与していることが示唆された。

##### 3) 土壌溶液のBC/Alモル比

ヨーロッパを中心に土壌の酸性化を評価する指標として土壌溶液の $(Ca^{2+}+Mg^{2+}+K^+)/Al$ モル比(以下、BC/Alモル比と略す)が用いられており、RAINSモデルではBC/Alモル比=1が臨界値として採用されている<sup>92)</sup>。しかし、室内実験でもとめた値をそのまま森林に適用することや、環境の異なる地域や異なる樹種に同一の値を用いることの妥当性が問われている<sup>92,93)</sup>。

Table 8 Chemical composition of soil solution for seven Cryptomeria sites at Mt.Rokko

Site	Altitude (m)	D*(cm)	pH	Concentration (meq/l)										BC/Al
				H <sup>+</sup>	T.Al <sup>3+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	
1	240	60	5.20	0.006	0.023	0.71	0.57	0.02	1.05	0.55	1.33	0.32	0.25	56
2	360	30	5.55	0.003	0.004	0.39	0.28	0.00	0.26	0.21	0.64	0.14	0.08	187
3	430	30	5.71	0.002	0.002	0.56	0.32	0.00	0.76	0.78	0.72	0.25	0.02	272
4	670	30	4.51	0.031	0.067	0.24	0.21	0.00	0.46	0.26	0.36	0.16	0.04	5.9
5	750	30	4.23	0.059	0.164	0.66	0.29	0.01	0.57	0.50	0.67	0.21	0.03	3.2
		10	4.21	0.062	0.081	0.33	0.32	0.00	0.57	0.43	0.38	0.18	0.06	5.0
7	835	30	4.44	0.037	0.088	0.39	0.42	0.00	0.79	0.80	0.57	0.27	0.05	5.9
		50	4.57	0.027	0.048	0.18	0.32	0.00	0.54	0.48	0.33	0.16	0.05	7.0
		100	5.71	0.002	0.001	0.21	0.33	0.00	0.50	0.62	0.38	0.16	0.05	378
8	845	30	4.11	0.079	0.175	0.28	0.45	0.00	0.33	0.19	0.48	0.11	0.02	2.0
		50	4.57	0.027	0.054	0.21	0.33	0.00	0.17	0.16	0.36	0.07	0.02	4.5
		100	4.58	0.026	0.061	0.28	0.33	0.00	0.19	0.18	0.40	0.09	0.01	4.2

\* D: Distance from the Cryptomeria stem, Sampling duration: Feb.-Dec.2001 \*\*T.Al: mM BC = Ca<sup>2+</sup>+ Mg<sup>2+</sup>+ K<sup>+</sup>

六甲山の年間を通じた測定<sup>81)</sup>の結果, 土壌溶液のBC/Al モル比は, H<sup>+</sup>濃度が低い地点や高くても幹から離れた場所では大きかったが, H<sup>+</sup>濃度が高い地点では2.0~7.0と小さな値を示した. わが国において土壌溶液のBC/Al モル比を報告した事例をみると, スギ林では3.4~816<sup>84,86)</sup>, ヒノキ林では0.77~1091<sup>83,86,94)</sup>, コナラ林では3.8~1032<sup>86,94)</sup>の報告があるほか, わが国の花崗岩地域のスギ林13ヶ所における調査<sup>82)</sup>で, 土壌溶液のBC/Al モル比として樹幹近傍(幹から10cm)で1.5~150, 樹幹遠方(幹から100cm)で4.5~200の値が報告されている. このことから, 六甲山の標高の高い地点(幹から30cm)のBC/Al モル比は, 酸性化が顕著なスギ林の樹幹近傍(幹から10cm)と同じレベルであることが示された.

### おわりに

六甲山における10年余の樹冠通過雨測定から, 六甲山の低標高のスギ樹冠には乾性沈着により, また高標高のスギ樹冠には霧水沈着により, 多量の酸性物質がもたらされていることが明らかになった. 特に, 高標高地点における沈着量は北米東部の山岳地を上回るものであった. 多量の霧水沈着がもたらされている六甲山のスギ樹冠下における土壌溶液を調べたところ, スギ林について国内でこれまで報告されている値を上回るH<sup>+</sup>及びAl濃度が観測された. これらのことから, 六甲山の高標高のスギ林では土壌の酸性化が進行しつつあると結論づけられた. 現在のところ, 六甲山ではスギ林木に目立った被害症状はみられないが, 霧水による酸性沈着の負荷が今のままの状態でも長期間続けば, 土壌や土壌溶液の酸性化がさらに進行して, 将来, 森林樹木に被害が顕

在化することも考えられる. そうならないためにも, 六甲山をはじめ, 多量の霧水沈着が観測される森林地域においては, 霧水沈着や土壌溶液の長期的なモニタリング調査が必要であると考えられる.

### 文 献

- 1) 小林禎樹, 中川吉弘, 玉置元則, 平木隆年, 正賀充: 森林樹冠への酸性沈着の影響評価 - 乾性沈着と溶脱の分別評価法の検討 - . 環境科学会誌, **8**, 25-34 (1995)
- 2) Kobayashi, T., Y. Nakagawa, M. Tamaki, T. Hiraki and M. Shoga: Evaluation of acidic deposition onto forest canopies - Model calculation of dry deposition and leaching (or adsorption) rate-. Proceedings of the International Symposium on Acidic Deposition and its Impacts, 106-112 (1996)
- 3) 岩坪五郎: 森林生態系における物質循環の機構. p.115-138. 岩坪五郎編, 森林生態学, 現代の林学 12. 文永堂出版. 東京. 1996
- 4) 戸塚 績: 森林生態系に与える酸性降下物の影響の機作. p.163-181. 「酸性雨」編集委員会編, 酸性雨 - 複合作用と生態系に与える影響 -. 博友社. 東京. 1996
- 5) 佐藤一男, 高橋章: スギ樹冠からの水素イオンの溶脱と樹冠近傍土壌の酸性化. 環境科学会誌 **9**: 221-230 (1996)
- 6) Nakagawa, Y., L. Changhua and G. Iwatsubo: Water chemistry in the Jiulianshan forest water shed ecosystem. p.14-164. edited by G. Iwatsubo and L. Changhua. Ecological and Hydrological Study on a Forested Water shed in Southern China. 1996
- 7) 高世東, 坂本和彦, 徐淪, 趙大為, 張冬保, 周諧: 中国重慶における森林の林内雨に対する酸性沈着の影響. 大気環境学会誌, **34**, 53-64 (1999)



- 8) Kaga,A., :A simple model to estimate atmospheric input of acid deposition as a forested site from throughfall observation. *J.Jpn. Soc. Atmos. Environ.* **34**, 65-73 (1999)
- 9) 金子信博：島根大学附属三瓶演習林での酸性降水物モニタリング. p.106-115. 科研費補助金基礎研究成果報告書. 森林における酸性降水物流出の広域比較. 1999
- 10) Baba,M.:Nitrogen retention in Japanese cedar stands in northern Honshu, with high nitrogen deposition., *Water, Air and Soil Pollut.* **130**, 1103-1108 (2001)
- 11) 小林禎樹,中川吉弘,玉置元則,平木隆年,藍川昌秀：六甲山におけるスギ樹冠への酸性沈着の標高分布. 兵庫県立公害研究所研究報告, 30号, 41-50 (1998)
- 12) 小林禎樹,中川吉弘,玉置元則,平木隆年,藍川昌秀,正賀充：霧水沈着により森林樹冠にもたらされる酸性沈着の評価 - 六甲山のスギ樹冠における測定 -. *環境科学会誌*, **12**, 399-411 (1999)
- 13) Kobayashi,T., Y.Nakagawa, M.Tamaki, T.Hiraki and M.Aikawa:Cloud water deposition to forest canopies of *Cryptomeria japonica* at Mt.Rokko, Kobe, Japan. *Water, Air, and Soil Pollution*, **130**, 601-606 (2001)
- 14) 小林禎樹,中川吉弘：六甲山における樹冠への霧水沈着量及び酸性沈着量の樹種(常緑針葉樹6種,夏緑広葉樹3種)間比較. 兵庫県立公害研究所研究報告, 32号, 41-51 (2001)
- 15) 小林禎樹,中川吉弘,玉置元則,平木隆年,藍川昌秀：粟鹿山における針葉樹3種及び広葉樹1種の樹冠への霧水沈着量及び酸性沈着量の算定. 兵庫県立公害研究所研究報告, 32号, 93-98 (2001)
- 16) 小林禎樹,中川吉弘：六甲山尾根部におけるスギ樹冠への霧水沈着及び酸性沈着量の分布. 兵庫県立公害研究所研究報告, 32号, 73-78 (2001)
- 17) 玉置元則,平木隆年,正賀充,中川吉弘,小林禎樹：森林地域での林外雨と林内雨採取法の検討. 兵庫県立公害研究所研究報告, 24号, 42-47 (1992)
- 18) 岩坪五郎：森林生態系での植物葉分物質の循環. p.313-360. 加藤泰安,中尾佐助,梅棹忠夫編,山岳森林生態学. 中央公論社 1976
- 19) 小林禎樹,中川吉弘：1ヶ月間採取法による雨水中水銀のモニタリング. 兵庫県立公害研究所研究報告, 23号, 21-26 (1991)
- 20) 小林禎樹,中川吉弘,玉置元則,平木隆年,藍川昌秀：スギ樹冠にもたらされる霧水沈着の時間変動 - 六甲山で観測された樹雨現象の解析 -. *環境科学会誌*, **15**, 151-161 (2002)
- 21) 佐々朋幸,後藤和秋,長谷川浩一,池田重人：盛岡市周辺の代表的な森林における林外雨,林内雨,樹幹流の酸性土並びにその溶存成分 - 樹種による樹幹流のpH固有値 -. *森林立地*, **32**, 43-58 (1991)
- 22) 玉置元則,平木隆年,正賀充,中川吉弘,小林禎樹：酸性雨調査における樹幹流採取法の比較. 兵庫県立公害研究所研究報告, 24号, 1-9 (1992)
- 23) 正賀充,玉置元則,平木隆年,中川吉弘,小林禎樹：林外雨,林内雨および樹幹流の性状と相互の関係. 兵庫県立公害研究所研究報告, 25号, 45-50 (1993)
- 24) 久米一成,浅川貞夫,縣富美夫,鈴木久雄：スギ,ヒノキの樹幹を流れる雨水成分の性質について. *静岡県衛生環境センター報告* 31号: 33-39 (1988)
- 25) 村井 弘,竹内信治,金宏明：第99回日林論, 613-614 (1988)
- 26) 小林禎樹,中川吉弘,玉置元則,平木隆年,正賀充：スギ,ヒノキ,コナラの樹冠下における林内雨量及び林内沈着量の分布. 兵庫県立公害研究所研究報告, 29号, 89-92 (1997)
- 27) Mayer,R. and B.Ulrich: Conclusions on the filtering action of forests from ecosystem analysis. *Ecol.PLant.*, **9**, 157-168 (1974)
- 28) Mayer,R.and B.Ulrich: Input of atmospheric sulfur by dry and wet deposition to two central European forest ecosystems. *Atmos.Environ.*, **12**, 375-377 (1977)
- 29) Ulrich,B.: Interaction of forest canopies with atmospheric constituents: SO<sub>2</sub>, Alkali and earth alkali cations chloride. p.33-45. *In Ulrich,B.(ed.) Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems.* 1983
- 30) Lovett,G.M. and S.E.Lindberg: Dry deposition and canopy exchange in a mixed oak forest as determined by analysis of throughfall. *J.Appl.Ecol.*, **21**, 1013-1027 (1984)
- 31) Bredemeier,M.: Forst canopy transformation of atmospheric deposition. *Water,Air and Soil Poll.*, **40**, 121-138 (1988)
- 32) 吉田聡,一國雅己：森林を通じての元素の移動 - とくに樹冠の役割について -. *環境科学会誌*, **1**, 31-38 (1988)
- 33) Draaijers,G.P.J. and J.W.Erisman The impact of canopy exchange on differences observed between atmospheric deposition and throughfall fluxes. *Atmos.Environ.*, **31**, 387-397 (1997)

- 34) Beier, C., P. Gundersen and L. Basnussen: A new method for estimation of dry deposition of particles based on throughfall measurements in a forest edge. *Atmos. Environ.*, **26**, 1553-1559 (1992)
- 35) Lindberg, S.E. and G.M. Lovett: Field measurements of particle dry deposition rates to foliage and inert surface in a forest canopy. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 238-244 (1985)
- 36) Vandenberg, J.J. and K.R. Knoerr: Comparison of surrogate surface techniques for estimation of sulfate dry deposition. *Atmos. Environ.*, **19**, 627-635 (1985)
- 37) 小林禎樹, 中川吉弘, 玉置元則, 平木隆年, 藍川昌秀: スギ林における乾性沈着量及び溶脱・吸着量の林内分布 - 樹冠の枝葉密度, 樹間距離との関係 - . 兵庫県立公害研究所研究報告, 30号, 77-82 (1998)
- 38) Draaijer, G.P.J., W.P.M.F. Ivens and W. Bleuton: Atmospheric deposition in forest edges measured by monitoring canopy throughfall. *Water, Air and Soil Poll.*, **42**, 129-136 (1988)
- 39) 小林禎樹, 中川吉弘, 玉置元則, 平木隆年, 正賀充: 森林樹冠への酸性沈着の影響評価(2) - 乾性沈着及び溶脱(吸着)の季節変動 - . 兵庫県立公害研究所研究報告, 29号, 44-52 (1997)
- 40) Shibata, H. and T. Sakuma: Canopy modification of precipitation chemistry in deciduous and coniferous forests affected by acidic deposition. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **42**, 1-10 (1995)
- 41) Mollitor, A.V. and D.J. Raynal: Atmospheric deposition and ionic input in Adirondack forests. *J. Air. Poll. Control. Assoc.*, **33**, 1032-1036 (1983)
- 42) 小林禎樹, 中川吉弘, 玉置元則, 平木隆年, 正賀充: 森林樹冠における水銀の乾性沈着及び吸着の分別定量. 兵庫県立公害研究所研究報告, 27号, 8-15 (1995)
- 43) Iverfeldt, A.: Mercury in forest canopy throughfall water and its relation to atmospheric deposition. *Water, Air, and Soil Pollution*, **56**, 553-564 (1991)
- 44) Heinrichs, H. and R. Mayer: Distribution and cycling of major and trace elements in two central European forest ecosystems. *J. Environ. Qual.*, **6**, 402-407 (1977)
- 45) 小林禎樹, 中川吉弘, 玉置元則, 平木隆年, 正賀充: 森林樹冠への乾性沈着の評価 - 樹冠通過雨とモデル式による乾性沈着速度の算出 - . 兵庫県立公害研究所研究報告, 28号, 37-44 (1997)
- 46) Okita, T., K. Murano, M. Matsumoto and T. Totsuka: Determination of dry deposition velocities to forest canopy from measurements of throughfall, stemflow and the vertical distribution of aerosol and gaseous species. *Environ. Sci.*, **2**, 103-111 (1993)
- 47) 青木正敏, 戸塚績, 鈴木義則, 森岡進, 小西昭: 植物群落の大気汚染浄化能に関する研究(3) 都市公園内樹林の大気中 SO<sub>2</sub>・NO<sub>2</sub>・O<sub>3</sub> 浄化速度. 第 27 回大気汚染学会講演要旨集, 568 (1986)
- 48) 大喜多敏一, 村野健太郎: 大気汚染物質降下量の評価, p.14-25. 文部省「人間環境系」重点領域研究 G028, 酸性雨が陸上生態系に及ぼす影響の事前評価とそれに基づく対策の検討. 1990
- 49) Parker, G.G.: Evaluation of dry deposition, pollutant damage, and forest health with throughfall studies. p.10-61. In A.A. Lucier and S.G. Haines (ed.), *Mechanisms of forest response to acidic deposition*, 10-61 1990
- 50) 岩坪五郎, 堤利夫: 森林内外の降水量の養分について(第 2 報). *JIBP-PT*, 5号, 110-124 (1965)
- 51) Chen, C.W., R.J.M. Hudson, S.A. Gherini, D.J.D. Dean and R.A. Goldstein: Acid rain model-canopy model. *J. Environ. Engin.*, **109**, 585-603 (1983)
- 52) 佐藤大七郎, 堤利夫: 樹木 - 形態と機能 - . p.167-191. 文永堂出版. 東京 1980
- 53) 村野健太郎: 日本における酸性雨, 酸性霧の現状と課題. *防錆管理*, **41**, 1-7 (1997)
- 54) 村野健太郎: 酸性霧研究の現状. *大気汚染学会誌*, **28**, 185-199 (1993)
- 55) 田子博, 嶋田好孝, 安村説夫, 新井孝幸, 樋口洋一郎: 平成 7 年度群馬県における霧の実態調査. 群馬県衛生環境研究所年報, 28号, 92-98 (1996)
- 56) 森孝司, 大河内博, 井川学: 丹沢山系において観測された塩酸を主成分とする pH1.95 の霧の発生. *大気環境学会誌*, **32**, 157-161 (1997)
- 57) Igawa, M., K. Matsumura and H. Okochi: High frequency and large deposition of acid fog on high elevation forest. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1-6 (2001)
- 58) Olson, R.K., W.A. Reiners, C.S. Cronan and G.E. Lange: The chemistry and flux of throughfall and stemflow in subalpine balsam fir forests. *Holarctic Ecology*, **4**, 291-300 (1981)
- 59) 野口泉, 恵花孝昭, 佐藤紳: 北海道における酸性霧. 第 13 回全国環境・公害研究所交流シンポジウム予稿集, 1-4 (1998)
- 60) 松本光弘, 阿井敏通, 植田直隆, 小野安泰美: 5 力年調査における奈良県の酸性雨・酸性霧の実態. 奈良県衛生研究所年報, 31号, 41-49 (1997)
- 61) Joslin, J.D. and M.H. Wolfe: Tests of the use of net throughfall sulfate to estimate dry and occult sulfur deposition. *Atmos. Environ.*, **26A**, 63-72 (1992)

- 62) Ekern, P.C.: Direct interception of cloud water on Lanaihale, Hawaii. Proc. Soil Sci. Soc. Am., **28**, 419-421 (1964)
- 63) Dasch, J.M.: Hydrological and chemical inputs to fir trees from rain and clouds during a 1-month study at Clingmans Peak, NC. Atmos. Environ., **22**, 2255-2262 (1988)
- 64) Schubzda, J., S.E. Lindberg, C.T. Garten and S.C. Nodvin: Elevational trends in the fluxes of sulphur and nitrogen in throughfall in the southern Appalachian mountains: some surprising results. Water, Air, and Soil Pollut., **85**, 2265-2270 (1995)
- 65) Lindberg, S.E. and J.G. Owen: Throughfall studies of deposition to forest edges and gaps in montane ecosystems. Biogeochemistry, **19**, 173-194 (1993)
- 66) Vogelmann, H. T. Siccama, D. Leedy and D.C. Ovitt: Precipitation from fog moisture in the green mountains of Vermont. Ecology, **49**, 1205-1207 (1968)
- 67) Vogelmann, H.W.: Fog precipitation in the cloud forests of eastern Mexico. BioScience, **23**, 96-100 (1973)
- 68) Kroll, G.: Trace substance input to coniferous forests via cloud interception. p.205-211. In H.G. Georgii (ed.), Mechanisms and effects of pollutant-transfer into forests 1989
- 69) Lovett, G.M., W.A. Reiner and R.K. Olson: Cloud droplet deposition in subalpine balsam fir forests: Hydrological and chemical inputs. Science, **218**, 1303-1304 (1982)
- 70) Vong, R.J., J.T. Sigmon and S.F. Mueller: Cloud water deposition to Appalachian forests. Environ. Sci. Technol., **25**, 1014-1021 (1991)
- 71) Weathers, K.C., G.M. Lovett and G.E. Likens: Cloud deposition to a spruce forest edge. Atmos. Environ., **29**, 665-672 (1995)
- 72) Mueller, S.F. and R.E. Imhoff: Inferring cloud deposition to a forest canopy using a passive cloudwater collector. Geoph. Res. Lett., **16**, 683-686 (1989)
- 73) Saxena, V.K., R.E. Stogner, A.H. Hender, T.P. Defelice, R.J.Y. Yeh and N.H. Lin: Monitoring the chemical climate of the Mt. Mitchell state park for evaluation of its impact on forest decline. Tellus, **41B**, 92-109 (1989)
- 74) 小林禎樹, 中川吉弘, 玉置元則, 平木隆年, 藍川昌秀: 森林樹冠への酸性沈着の影響評価(3) - 霧発生頻度が高い山地帯の森林樹冠における霧水沈着・雨水沈着・乾性沈着・溶脱(吸着)の分別評価 - . 兵庫県立公害研究所研究報告, 31号, 87-92 (2000)
- 75) Lovett, G.M. and J.D. Kinsman: Atmospheric pollutant deposition to high-elevation ecosystems. Atmos. Environ., **24A**, 2767-2786 (1990)
- 76) 中野秀章, 有光一登, 森川靖: 森林に降る雨の行方. p.31-34. 森と水のサイエンス. 日本林業技術協会. 東京書籍 1998
- 77) Joslin, J.D., S.F. Mueller and M.H. Wolfe: Tests of models of cloudwater deposition to forest canopies using artificial and living collectors. Atmos. Environ., **24A**, 3007-3019 (1990)
- 78) Parsons, J.J.: Fpg drip from coastal stratus, with special reference to California. Weather, **15**, 58-62 (1960)
- 79) 眞山利雄: 大台ヶ原山上の樹雨について. 森林治水気象彙報, 1号, 9-18 (1923)
- 80) 澤田智志・加藤秀正: スギおよびヒノキ林の林齢と土壌中の塩基の蓄積との関係. 日本土壌肥科学雑誌, **62**, 49~58 (1991)
- 81) 小林禎樹, 中川吉弘, 駒井幸雄: 霧水沈着が森林土壌の酸性化に及ぼす影響 - 六甲山のスギ樹冠下における土壌溶液の測定 - . 環境科学会誌, (投稿中)
- 82) Sato, K and T. Wakamatsu: Soil solution chemistry in forests with granite bedrock in Japan. Water, Air, and Soil Pollution, **130**, 1001-1006 (2001)
- 83) Baba, M. and M. Okazaki: Spatial variability of soil solution chemistry under Hinoki Cypress (Chamaecyparis obtusa) in Tama Hills. Soil Sci. Plant Nutr., **45**, 321~336 (1999)
- 84) 佐藤一男・若松孝志・高橋章: スギ樹幹の近傍と遠方における土壌溶液の化学組成とアルミニウムの形態. 日本土壌肥科学雑誌, **71**, 615~624 (2000)
- 85) 加藤秀正・石倉隆範・赤間吉広・宗像芳子・澤田智志: スギ, ヒノキ林の土壌浸透水の養分組成. 日本土壌肥科学雑誌, **64**, 161~165 (1993)
- 86) 宗芳光・小平哲夫・岡崎正規: 上総丘陵におけるスギ, ヒノキ, コナラ林に及ぼす酸性沈着の影響に関する事例研究. 第13回環境情報科学論文集, 263~267 (1999)
- 87) 有光一登: 森林土壌の水分動態に関する研究(第2報) 森林土壌の水分および溶存成分の動態. 林試研報, 318号, 11~78 (1982)
- 88) 大類清和・相場芳憲・生原喜久雄: 森林小集水域での水質変化の過程. 水文・水資源学会誌, **8**, 367~381 (1995)



- 89) 加藤正樹・小野寺真一・小林政広：源頭部森林小流域における土壌と湧水の硝酸窒素の動態. 日林誌, **77**, 516 ~ 526 (1995)
- 90) Joslin, J.D. and M.H. Wolfe: Red spruce soil chemistry and root distribution across a cloud water deposition gradient. Can.J.For.Res., **22**, 893-904 (1992)
- 91) 吉田稔：酸性雨とわが国の土壌. 現代化学, 1990年9月号, 48-52 (1990)
- 92) 河野吉久：植物からみたクリティカルロード(臨界負荷量)とクリティカルポイント(臨界値). 大気環境学会誌, **32**, A65-71 (1997)
- 93) 新藤純子：酸性降水物と生態系影響 臨界負荷量の評価に関する問題点. 環境科学会誌, **12**, 251-258 (1999)
- 94) 高橋大輔・岡崎正規：多摩丘陵における酸性沈着の土壌への影響 - 土壌溶液中のイオンバランス -, 第14回環境情報科学論文集, 279-284 (2000)

(受理 2002年12月5日)

[ ノート ]

兵庫県立衛生研究所(現兵庫県立健康環境科学研究所センター)  
における過去 16 年間の HIV 抗体検査の推移  
(1986 - 2001 年)

近平雅嗣\* 藤本嗣人 増田邦義 楠田 均  
木村英二 小林 稔 川村 隆

Annual Transition of HIV Antibody Survey for the Past 16 Years  
(1986 - 2001) at Hyogo Prefectural Institute of Public Health and  
Environmental Sciences

Masatsugu Chikahira\*, Tsuguto Fujimoto,  
Kuniyoshi Masuda, Hitoshi Kusuda, Eiji Kimura,  
Minoru Kobayashi, Takashi Kawamura

**SUMMARY**

HIV-antibody in the serum samples was surveyed for the past 16 years between 1986 and 2001 at the Hyogo Prefectural Institute of Public Health(present name: the Hyogo Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences). For the screening test, the enzyme-linked immunosorbent assay was used in the early period, and particle agglutination assays were adopted since 1988. The serum samples showing the positive HIV-antibody reaction in the screening test were subjected to the confirmatory test using western blotting or indirect immunofluorescent methods. The yearly number of the serum samples examined varied year by year and was around 2,000 cases in 12 years of the 16-year survey period. However, the significant increase in number was seen in 1987 and 1992, and amounted to 8,324 and 5,069 cases, respectively. In addition, the serum samples of 3,916 cases were examined in 1993. The abrupt increase in number observed in 1987 might be due to the fact that the a woman patient with AIDS in Kobe was detected for the first time in Japan. The total number of examination in these 16 years was 38,534, among which 244 sera gave the positive HIV-antibody reaction shown by the screening test. Upon confirmatory tests, 28 out of 244 sera were positive for HIV-antibody. According to the information from the Japanese Ministry of Health, Labour and Welfare, the proportion of HIV-antibody positive cases among the blood donors is increasing recently in Japan. The governmental institution such as public health institutes or health centers are expected to carry out a convenient examination for HIV-antibody detection in early stages of HIV infection.

---

感染症部

\* 別冊請求先 : 〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町 2-1-29

兵庫県立健康環境科学研究所センター

感染症部 近平雅嗣

はじめに

兵庫県立衛生研究所(現兵庫県立健康環境科学研究所センター)ではHIV抗体検査を1986年6月から2001年末までに38,497件について行い、28件の抗体陽性例を確認した。

依頼検体数は検査を開始した 1986 年は 75 検体であったが、1987 年には 8,324 件に達し、その後は減少傾向をたどっている。現在までの本県における HIV 抗体陽性者は血液製剤による感染を除いて 63 名、AIDS 患者は 40 名<sup>1)</sup>と比較的少ない。ところが、最近新たに見いだされる HIV 抗体陽性者には、すでに AIDS を発症している例があり、当事者が感染を知らないまま発症に至るケースが増えていることがうかがえる。このため、保健所を含めた検査機関での HIV 抗体検査を推進することが急務と思われる。県下の HIV 抗体検査の受診者や抗体陽性者の動向を把握することは、保健所などでのカウンセリングや抗体検査推進による HIV 感染防止策の立案に必須である。

## 材料と方法

### 1. 検査検体

本県での HIV 抗体検査は 1986 年 6 月 10 日に定められた「兵庫県エイズ対策実施要領」に基づいて兵庫県立衛生研究所(衛研)において開始した。当初は県医師会の協力により医療機関からの検査検体を受け入れた。1987 年 1 月 19 日からは県下の全ての保健所において県民から採血された検体についての検査を受け入れた。1987 年 1 月下旬から神戸市、1993 年 6 月から尼崎市、1994 年 10 月からは姫路

市が独自に検査を始めたため、衛研での検査数にはそれ以後これらの保健所からの依頼検体は含まれていない。

### 2. 検査法

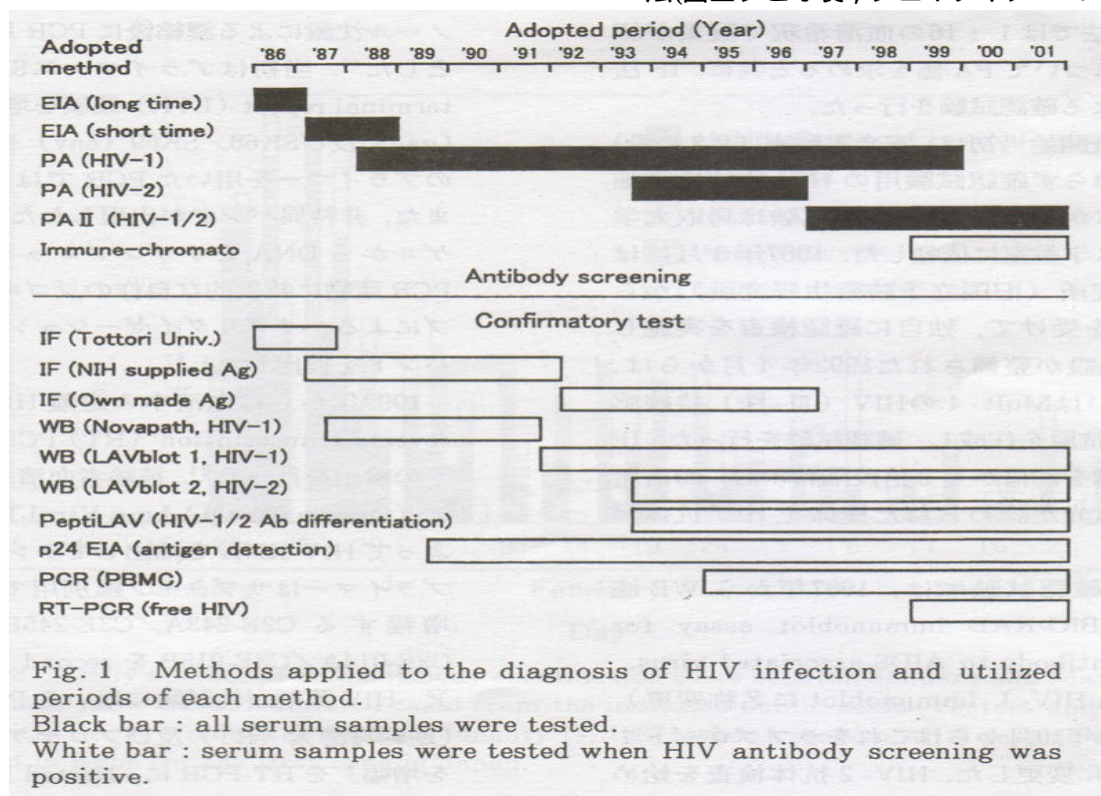
HIV 抗体のスクリーニングとその確認試験に用いた検査法と使用期間を Fig.1 に示した。

#### 1) 抗体スクリーニング

スクリーニング検査は 1986 年の検査開始当初は ELISA(EIA)法(ダイナボット製, HTLV- $\cdot$ EIA「アボット」)で行った。本キットは、1987 年 4 月からは血清の希釈倍率を下げ、反応時間を短縮したプロトコルが用いられるようになった(EIA short 法)。

ELISA 法では偽陽性が多く、本法により陽性となった検体は再測定を行って陽性を確認する必要がある。スクリーニングに最短でも 2 日間を要する。このため、1988 年からは検査の迅速化と偽陽性率を少なくするために、粒子凝集(PA)法(セロディア HIV, 富士レビオ製)に変更した。1993 年 8 月からは HIV-1 に加えて PA 法による HIV-2 抗体のスクリーニングキット(富士レビオ製, セロディア HIV-2)を併用して、HIV-1 及び HIV-2 両抗体を検出した。

1996 年からは、セロディア HIV-2 に代えて第 2 世代 PA 法(富士レビオ製, ジェネディア HIV-1/2)を用い、セ





ロディア HIV-1 と併用した。従来のキットでは抗体捕捉に精製ウイルスの可溶性抗原を用いていたが、第2世代 PA 法ではこれをリコンビナン法で作成した gp41, p24, 及び gp36 抗原に変更し、HIV-1 及び HIV-2 抗体を同時に検出できるように改良された。また、リコンビナント抗原のため偽陽性率が低くなる利点を有している。さらに、ゼラチン粒子に多量の抗原を結合させて検出感度を鋭敏化させたことによりウィンドウ期を短縮できるなどの利点もある<sup>2)</sup>。

1999 年からはジェネディア HIV-1/2 で凝集が認められた検体は、イムノクロマト法 (ダイナボット製, ダイナスクリーン・HIV-1/2) で抗体を確認し、両方の測定で陽性となった検体について確認試験を行った。イムノクロマト法は ELISA 法の変法で、その検出原理が PA 法と異なるため PA 法と組み合わせることで、偽陽性反応をより少なくすることができると考えられる。

## 2) 確認試験

ELISA 法によるスクリーニングでは陽性となった同一検体を再測定し、2 回連続して陽性となった検体について、蛍光抗体 (IF) 法あるいはウエスタンブロット (WB) 法による確認試験を行った (Fig.1)。PA 法では 1:16 の血清希釈で凝集が認められた検体について PA 価を求めると共に、IF 法及び WB 法による確認試験を行った。

HIV 抗体検査開始当初は、安全実験室 (P3 施設) が整備されておらず確認試験用の HIV 持続感染細胞を培養できなかったため<sup>3)</sup>、確認試験は鳥取大学医学部ウイルス学教室に依頼した。1987 年 3 月には国立感染症研究所 (旧国立予防衛生研究所) から IF 抗原の供給を受けて、独自に確認検査を実施した。又、P3 施設が整備された 1992 年 4 月からは、TALL-1 あるいは Molt-4 の HIV (B 株) 持続感染細胞から IF 抗原を作成し、確認試験を行った。IF 法では被検血清を 20 倍から 2 倍段階希釈し、20 倍希釈以上で特異蛍光が認められた検体を HIV 抗体陽性とした。

HIV-1 抗体確認試験には、1987 年から WB 法 (BioRad 製, BIO-RAD Immunoblot assay for detection of antibody to AIDS-associated virus, 後に Novapath HIV-1 Immunoblot に名称変更) を用いた。1991 年 10 月からはこれをラプブロット 1 (富士レビオ) に変更した。HIV-2 抗体検査を始めた 1993 年 8 月からは、HIV-2 抗体確認にラプブロット 2 (富士レビオ)、HIV-1 と HIV-2 の抗体鑑別にペプチラブ (富士レビオ) を追加し

た。WB 法の判定は WHO の判定基準を準用したキットの基準に従った。すなわち、HIV-1 の env 蛋白である gp160, gp120, gp41 の 3 本のバンドのうちいずれか 2 本が出現した場合を抗体陽性、それら 3 本のうち 1 本あるいは他の HIV-1 関連のバンドが出現した場合を判定保留、HIV-1 に関連するバンドが全く出現しないときを抗体陰性と判定した。HIV-2 抗体は env 蛋白の gp140, gp105, gp36 について HIV-1 と同様の基準で判定した。

WB 法での結果が「判定保留」となり、再採血が必要な場合には全血採血 (抗凝固剤添加) を行い、血漿から抗体と p24 抗原測定を、細胞培養用に分離した末梢血単核球 (PBMC) から polymerase chain reaction (PCR) による HIV 遺伝子検出を行った。感染が確認された検体からはウイルス分離を行った。

## 3) PCR

被験者の PBMC に組み込まれている HIV プロウイルスから HIV 遺伝子を検出するために PCR 法を用いた。HIV 分離用に調整した PBMC に proteinase K (5mg/ml) 及び 1% SDS を含む Tris-HCl 溶解液を加え、55 で 60 分間保温後、95 で 5 分間加熱、フェノール・クロロホルム法で DNA を抽出、エタノール沈澱による濃縮後に PCR 用のテンプレートとした<sup>4)</sup>。当初はプライマーに SK29 / SK30 [long terminal repeat (LTR) 領域を増幅]、SK38 / SK39 (gag) 及び SK68 / SK69 (env) を用いた<sup>4)</sup>。これらのプライマーを用いた PCR では増幅効率が低く、また、非特異バンドが出現したため、電気泳動後のゲルから DNA をサザンブロットし、転写膜に各 PCR 産物に特異的な自作のジゴキシゲニン・プローブによるハイブリダイゼーションを行い、HIV 特異バンドを検出した<sup>5,6)</sup>。

1999 年からは血清中の遊離 HIV を対象として、reverse transcription (RT) -PCR により HIV 遺伝子の検出を行った<sup>7)</sup>。被験者血清から RNA 抽出キット (Qiagen 製, QIAamp Viral RNA mini kit) によって HIV-RNA を抽出してテンプレートとした。プライマーはサブタイプ鑑別用で C2 / V3 領域を増幅する C2E-243A / C3E-245B を RT-PCR に、C2E-014A / C3E-015B を second PCR に用いた<sup>8)</sup>。又、HIV 薬剤耐性試験に用いる PROT-1 / RT-P2 [逆転写酵素 (RT) 及びプロテアーゼ (pro) 領域を増幅] を RT-PCR に、Nested PCR には RT 領域を増幅する RTs10/RTs20 とプロテアーゼ領域を増幅する Prots10/ Prots20<sup>8)</sup> を併用した。

#### 4) HIV 抗原検出

PA 価が低い陽性血清は HIV 抗原・EIA 「アボット」を用いて、p24 抗原を検出した。

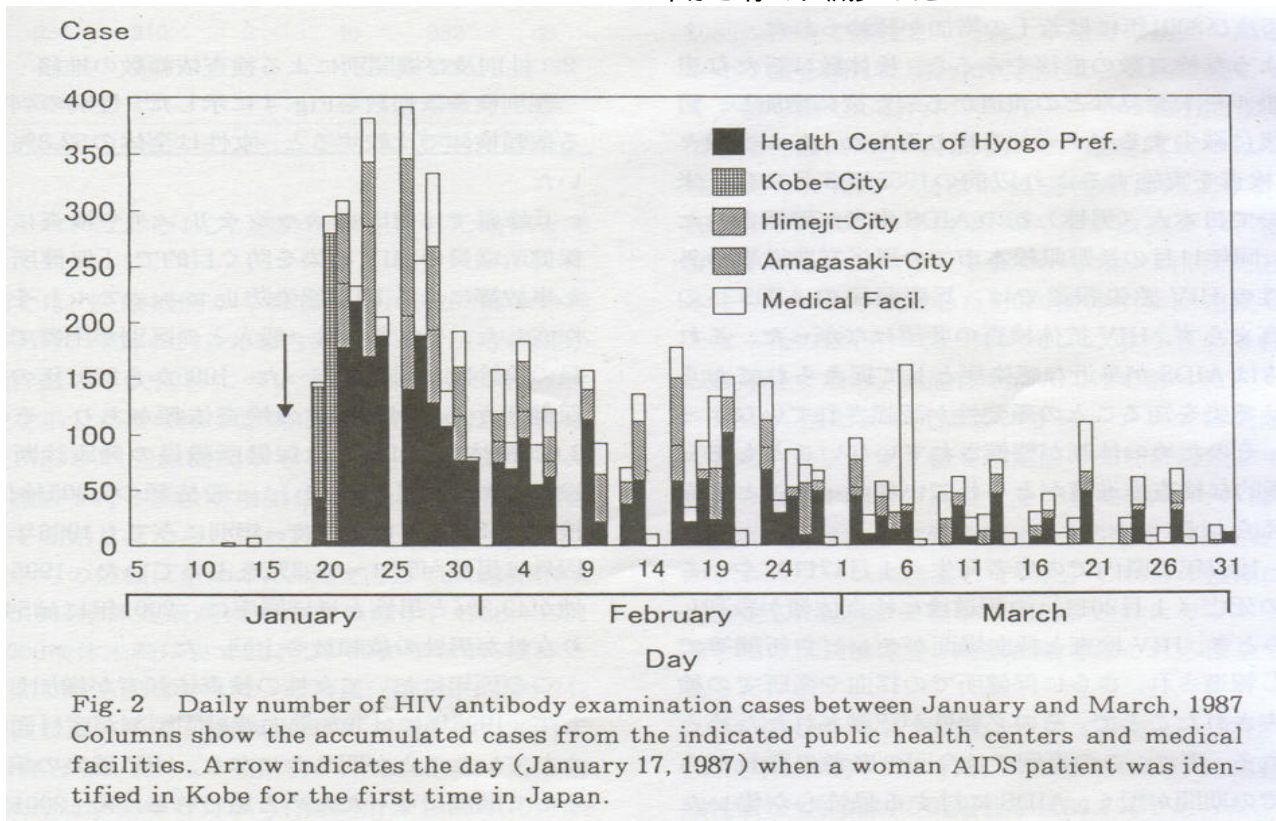
#### 5) HIV 分離<sup>9)</sup>

被験者から採取した凝固防止血液を等量の PBS(-)で希釈し、これを Ficoll-Paque (ファルマシア)に重層、2,000rpm で 20 分間遠心し、PBMC 層を採取した。PBMC を PBS(-)で 2 回、RPMI-1640 (Flow)で 1 回洗浄し HIV 分離用検体とした。被験者 PBMC に、フィトヘマグルチニン(PHA, Difco)で幼若化した健常人の PBMC, IL-2 (100U/ml, Genzyme), PHA (5<sup>μ</sup>g/ml)を添加し、10%牛胎児血清を加えた。RPMI-1640 (Flow)培地中で培養し、3~4 日ごとに培養上清を半量交換、1 週間ごとに培養液を半量交換すると共に健常人の幼若化 PBMC を添加した。このとき、取り出した培養液中の HIV-p24 抗原を調べ、ウイルス増殖をモニターした。培養は p24 抗原が陽性になるまで、あるいは 5~7 週間継続し、この時点で p24 抗原が陰性の場合には分離陰性とした。

### 結果及び考察

#### 1. HIV 抗体検査件数の推移

1986 年から 2001 年末までに保健所から 26,956 検体、医療機関から 11,503 検体の合計 38,493 検体について抗体を測定した。1986 年には 75 件あり、その全ては医療機関からの依頼で、この中の 1 検体が陽性であった。この陽性例は、1987 年 1 月 17 日に厚生省エイズサーベイランス委員会が確認した性行為感染により発症した日本人女性で初めての AIDS 患者で、兵庫県が公表するとマスコミに大きく取り上げられた。このため、AIDS に関する問い合わせや検査依頼が保健所に殺到した。兵庫県はこの事態をあらかじめ予測し、県民の不安に応え AIDS の感染拡大を防止するため保健所での有料 HIV 抗体検査の受け入れを決定し、衛研がその検査に当たった。この時点で HIV 抗体検査可能な機関は県下では衛研に限られていたことから、医療機関からの依頼数も急増し、これに保健所採血分も含めて 3 月までの 3 か月間に 6,186 検体(保健所 4,823 検体、医療機関 1,363 検体)の検査依頼があった。Fig.2 に 1987 年 1 月から 3 月までの県保健所、県下の各政令市保健所及び医療機関からの検体数の推移を日別に示した。検体数は日によって大きく変動したが、1 月 19 日から急増した後、1 月末から徐々に減少した。





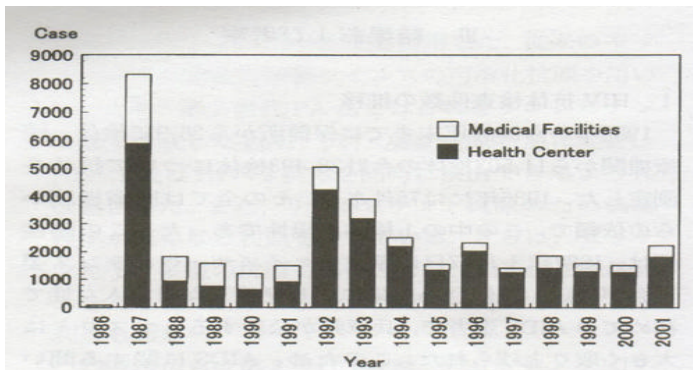


Fig. 3 Yearly number of HIV antibody examination cases  
The largest number of samples in the past 16 years was seen in 1987 when the first woman AIDS patient of Japan was identified in Hyogo Prefecture.

その動きを週別に見ると1月19~24日の週に1,571と最高値に達したが、3月最終週には179検体にまで減少した。この頃にはいわゆるAIDSパニックは沈静化した。

年別の検査件数をFig.3に示した。依頼総数は1987年に8,324検体(保健所5,904検体,医療機関2,420検体)と最高値を示した後、翌年の1988年には1,822検体に急減し、1991年までこのレベルで持続した。1992年には再び5,069検体に増加したが、翌年からは再び漸減し、1995~2001年には1,553~2,326検体の範囲で変動した。この間、1996及び2001年には若干の増加が認められた。

このような検査数の推移をみると、検体数は新たな患者や感染ルート発見などの報道があった後に増加し、暫時経過後に減少するパターンを繰り返した。なお、我々がHIV検査を実施するより以前の1985年3月には、米国において日本人(男性)初のAIDS患者が確認されたことや、同年11月の長野県松本市での風俗営業従事の外国人女性のHIV感染報道では、兵庫県民のAIDSへの関心は高まらず、HIV抗体検査の要望はなかった。これは、当時はAIDSが身近な感染症として捉えられておらず、HIV感染を知ることの重要性が認識されていなかったこと、そのための体制が整備されていないこともあって、積極的な検査推進策がとられていなかったことも原因と考えられる。

一方、1987年の県内での患者発生(1月17日)や、この患者の死亡(1月20日)の報道後に検査依頼が殺到した。このとき、HIV検査と採血場面がテレビや新聞等で繰り返し報道され、さらに保健所での採血や衛研での検査が公表されたことで、その必要性が認識されたためと考えられる。更に、この事例では今回の患者の発見から死亡までの期間が短く、AIDSに対する恐怖心が働いたことも検査数の激増

につながったものと思われる。また、この事例のすぐ後も、高知県での妊婦のHIV感染(2月17日)や政府がエイズ予防に関する法整備を目指していることなど、この時期にはAIDSに関する報道が相次いでおり、これらが県民の関心をAIDSへ向かわせたと思われる。

1992年の検体数の増加は、12月1日の世界エイズデーに呼応して行政がマスコミによるAIDSキャンペーンを実施すると共に、従来有料であった検査料を同年12月第1週に限り無料としたことなどによる効果があったと思われる。1993年5月からはHIV抗体検査手数料の常時無料化や、検査結果の告知を1週間以内にするなど、保健所あるいは衛研(公的検査機関)における検査推進策を実施した。しかし、これらの効果は一時的で検査件数の減少は1995年まで続き、それ以降は検査件数の大幅な増加は認められなかった。その後、非加熱血液凝固因子製剤が血友病患者以外にも使用されていたこと(HIV感染の第4ルート)が明らかになり、1996年には厚生省が同製剤を使用していた医療機関を公表して抗体検査を勧めた。更に、同ルートによるC型肝炎ウイルス(HCV)の感染が明らかになり、2001年には全国の公的検査機関でのHCV抗体検査を開始し、期間を限定してHIV抗体検査とセットで受検するHCV抗体検査を無料としたことで、各々2,326及び2,228検体と若干の増加が認められた。

## 2. 性別及び機関別による検査依頼数の推移

性別検査依頼数をFig.4に示した。性別の判明している依頼検体と比較すると、女性は全体の52.8%を占めていた。

兵庫県ではHIVのカウンセリングや検査に従事する保健所職員のHIV感染を防ぐ目的で、「保健所での針刺し事故等によるHIV感染防止マニュアル」を1995年に作成した。それまでは一般人との区別が困難であった職員の検診数が明確になった。1995年から2001年の7年間に保健所から10,425検体の検査依頼があり、そのうちの2,620検体(25.1%)は保健所職員の健康診断に関わる検査であった(Table 1)。一般依頼の7,805検体中4,321検体(55.7%)は男性で、年別にみても1996年と2001年以外は男性が57.1~63.3%を占めていた。1995年には女性が49.3%と男性とほぼ同率に、2001年には54.1%となり女性が男性の依頼数を上回った。

この両年において女性の検査依頼者が増加した理由として、1996年には非加熱血液凝固製剤が産科領域で多用されていたことが明らかになり、HIV感染の第4ルートとして問題になったためと思われる。又、2001年についても、同ルートによるHCV感染が顕在化した結果と考えられる。



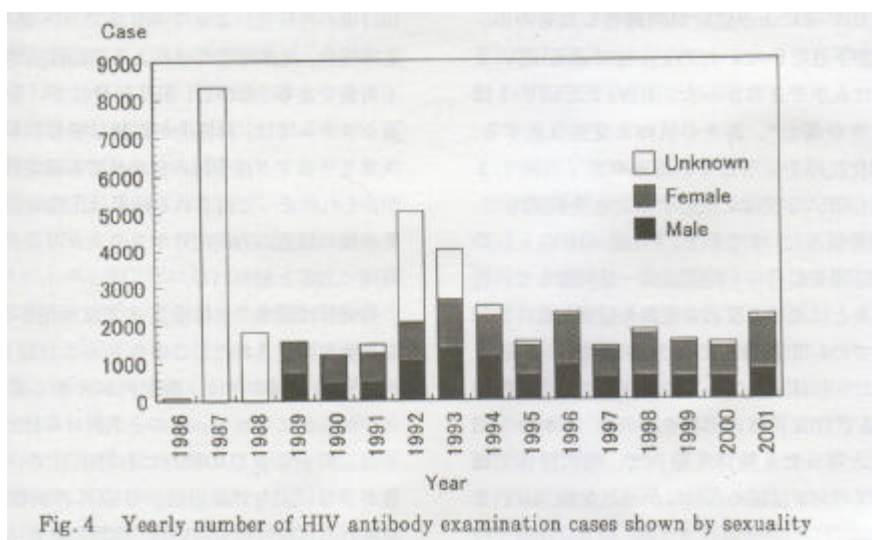


Fig. 4 Yearly number of HIV antibody examination cases shown by sexuality

Table 1 Yearly number of HIV antibody examination cases of the public and the health center staff during the period between 1995 and 2001

Year	Public			Health center staff		
	Male	Female	Unknown	Male	Female	Unknown
1995	635	478	11	20	112	94
1996	874	851	14	30	229	41
1997	559	361	14	24	248	57
1998	565	367	2	37	352	86
1999	526	310	2	40	332	88
2000	496	287	1	44	322	115
2001	666	785	1	22	221	106
Total	4,321	3,439	45	217	1,816	587

機関別では、医療機関からは16年間に9,263検体の検査依頼があり、全体の24.1%を占めていた。医療機関からの依頼件数の年次推移については、1987年に2,420件で最高値を示した後は減少し続け、1997年には156件となった(Fig.3)。医療機関からの依頼件数が減少したのは自ら検査を行う施設が増加したことや、民間検査機関が検査を開始したためと思われる。

保健所からの依頼は全体の75.9%を占め(29,234検体)、1987年の5,904検体を最高にその後は減少、1988~1991年には1,000検体未満にまで低下し、1990年は645検体となり16年間で最も少なかった。

その後、1992年には4,242件まで回復したものの、翌年からは再び減少し、2001年には1,801件となった。この間、神戸市は1987年1月下旬から、尼崎市は1993年6月から、姫路市は1994年10月から独自に抗体検査を始めており、これが1988年あるいは1992年からの検査数減少の一因と思われる。1995年以降の検体数は低値で推移したが、その値は同様に少なかった1988~1991年に比べると増加し、保健所における抗体検査が定着しつつあると思われた。

### 3. スクリーニングによる HIV 抗体陽性数

1986年の抗体スクリーニングの開始当初に用いたアボット社製のELISAキットでは、5,704件のうち105検体が初回の検査で陽性となった。本法では初回の測定でカットオフ値を越えた場合に再測定し、2回連続してカットオフ値を越えた場合にスクリーニング陽性とする。同法での陽性数は70件(1.2%)で、確認試験では3件が陽性であったため、同法の偽陽性率は95.7%であった。1987年3月30日からはELISA法が改良され、血清希釈度を下げると共にインキュベーション時間が短縮された。本キットにより測定した2,020検体中2回連続して陽性となったのは12件(0.6%)で、このうちの3件が確認試験陽性となり、偽陽性率は75.0%であった。

ELISA法による抗体スクリーニングでは偽陰性を防ぐため、カットオフ値を所定値の80%に設定して再検査を行った。1回目の検査でその値を越えたのは225検体で、真のカットオフ値を越えた105検体を除くと120検体がグレーゾーンに含まれていた。これらの検体について再測定した結果、2及び3回目測定共にカットオフ値に達したのは14検体で、確認試験ではこれらは全て陰性であった。

PA法では30,773検体について測定し、陽性は145件(陽性率0.5%)であった。そのうちの22件は確認試験で陽性となり、同法の偽陽性率は89.7%であった。

1992年にはHIV-2による感染が問題化したものの、厚生省の認可が下りていないためPA法によるHIV-2抗体検査試薬は入手できなかった。HIV-2とHIV-1は抗原性の類似性が高く<sup>16)</sup>、各々の抗体と交差反応する。HIV-1の可溶性抗原を使用しているセロディア HIV-1が弱いながらもHIV-2抗体に反応することを利用して、HIV-2の検出を試みた。すなわち、PA法(HIV-1)の2時間の判定時間を45分~1時間後に一旦判定して、陰性コントロールとは異なる反応の有無を観察した。1992年4~12月までの4,173検体をこの方法で調べ、HIV-2陽性が疑われた90検体(このうち22検体は通常の陽性像)についてWB法でHIV抗体の出現を調べた。しかし、HIV-1抗体陽性となった1検体を除いて、他の検体ではWB法で明瞭なバンドは認められなかったため、HIV-2陰性と判定した。

PA法によるHIV-2抗体スクリーニングは6,117件について行い、20件が陽性(陽性率0.3%)であったものの、WB法ではすべて陰性でHIV-2抗体は確認できなかった。

1997~1999年は第1世代のPA法(HIV-1)と第2世代PA法を併用し、4,855検体について測定し、双方で2件のHIV-1抗体陽性例を確認した。また、両キットで同一検体が偽陽性になることはなかったため、PA法による偽陽性反応は担体のゼラチン粒子に対するものではなく、抗体検出用の抗原に起因すると考えられた。1997~1999年の3年間に第1世代と第2世代のPA法を併用してその性能を調べた結果、第2世代PA法は抗体の検出感度や非特異反応の出現頻度において第1世代と同等以上の性能が認められたため、2000年からのHIV抗体スクリーニングには第2世代のみを用いた。第2世代PA法はHIV-1及びHIV-2両抗体に反応するため、本キット単独のスクリーニングで陽性となった場合は、HIV-1/HIV-2両抗体についてWB法による確認試験を行うと共に、WB陽性となった場合にはその鑑別を行った。本スクリーニング法では8,595検体を測定し、42件が陽性となったが、確認試験後の最終判定では5件がHIV-1抗体陽性となり、偽陽性率は88.1%であった。

1999年からは第2世代PA法で陽性となった25検体について、イムノクロマト法で再度測定した。第2世代PA法を含めた抗体スクリーニング法は改良によりその感度が一層高くなっている。このため、この方法で陽性を示しても、感染初期などの抗体価の上昇が弱い血清では、WB法による確認試験で陰性あるいは判定保留となることがあった。PA価が1:2<sup>8</sup>で、イムノクロマト法陽性であったにも関わらず、WB法で極めて弱いgp160と、弱いp24とp18バンドが出現した1999年の事例では、10日後の再採血に

よってWB法でHIV感染を確認した。この場合、抗体測定だけによる初回採血時の確定診断は不可能である。しかし、現在行われている匿名による検査システムでは、再採血が困難な場合が多い。2種類のスクリーニング法を組み合わせても確定診断はできないが、それによって得られる結果は比較的信頼性が高く、その後の検査の方向付けやカウンセリングを行うことは有用であると思われる。

1995年に従来の抗体検査法では検出が困難なHIV感染患者が発見された。このウイルスは従来のgroup A~FとV3領域のアミノ酸配列が大きく異なっていることが明らかになりgroup Oと名付けられた<sup>17)</sup>。現在のキットはこのgroup Oの検査にも対応している。HIV感染者が少ない国内ではgroup O以外の新種ウイルスが発見される可能性は少ないが、複数の検査法を組み合わせることは、最近のキットに抗原として使用されている合成ペプチドやリコンビナント蛋白が狭い感受性スペクトルであるという欠点を補うと考えられる。

Table 2に年別のHIV抗体の検査結果を総括した。1986年からの16年間に38,497検体についてHIV抗体のスクリーニングを行い、244検体がスクリーニング試験陽性となった。スクリーニングで陽性となった件数は検査開始当初の1987年にもっとも多く、全体の31.6%を占めていた

Table 2 Yearly number of HIV antibody examination, confirmatory examination and HIV antibody positive cases

Year	Screening examination	Confirmatory examination	HIV antibody positive
1986	75	5	1
1987	8,324	77	8
1988	1,822	15	7
1989	1,577	12	0
1990	1,229	4	1
1991	1,499	5	2
1992	5,069	22	1
1993	3,916	15	1
1994	2,512	14	1
1995	1,553	9	0
1996	2,326	24	1
1997	1,418	5	1
1998	1,852	12	0
1999	1,585	7	1
2000	1,512	12	2
2001	2,228	6	1
Total	38,497	244	28

が、この時期に使用した試薬 (ELISA 法) では偽陽性反応が出やすいためと考えられた。1988 年からは偽陽性検体数は減少したが、これは検体数が減少したことに加えて、スクリーニングに偽陽性反応が少ない PA 法を導入したことによると思われる。

HIV 抗体検査に関しては、献血者の問題がある。欧米の献血者の 10 万人あたりの HIV 抗体陽性率をみると、フランスでは 1993 年の 4.7 人から 1998 年には 1.7 人へ、イタリアでも同様に 6.1 から 1.9 人へと減少しており、他の欧米諸国でも同様の傾向を示した<sup>10)</sup>。ところが、日本では 1987 年に献血者 10 万人あたり抗体陽性者は 0.134 人であったが、徐々に上昇し 2001 年には 1.368 人に達し<sup>11)</sup>、これは欧米諸国の動きと逆行している。この抗体陽性率を首都圏に限定すると 1999 年のそれは 2.64 人で、フランスやイタリアを越えている。これは、日本の HIV 感染者の増加を反映した結果と考えられる。

フランスやイタリアでは新たな AIDS 患者の発生は減少傾向にあるものの 2001 年の患者総数は両国とも 5 万人を超えており<sup>10)</sup>、日本の 2002 年 6 月時点における 2,388 人と比較しても 20 倍以上と多い。献血者が HIV の感染やそのリスクファクターを認識せずに献血したと仮定すると、国内での献血者の陽性率は単純計算しても、現状よりも 1 桁少なくなると推定される。このように、欧米各国に比べて現実には国内の献血において抗体陽性率が高いのは、検査目的の献血が多いことと推測される。これは、血液の安全性確保に重大な障害である。特に、2010 年には国内の AIDS 患者累積数が 8,000 人、年間 HIV 感染数が 8,500 人に達すると推計されており<sup>12)</sup>、患者及び感染者の増加によってさらに陽性率が上昇すると考えられる。

日本赤十字血液センターでは、感染初期で血液中にウイルスが存在するにもかかわらず、抗体が出現しないウィンドウ期に献血された血液からの感染を防ぐ目的で、1999 年から核酸増幅検査 (NAT) を導入した<sup>13)</sup>。NAT を導入することでウィンドウ期は抗体検査に比べて 11~16 日程度短縮されるものの<sup>14)</sup>、依然としてウィンドウ期は存在することから、検査目的の献血を阻止することが重要である。そのためには、供血者の自覚を促す教育と共に、受け皿として公的検査機関における検査を活用する必要がある。しかし、公的検査機関の検査窓口は献血のように移動することができず、又検査日も限定されるなど、必ずしも容易に検査を受けることができる体制にはなっていない。このため、公的検査機関が HIV 検査希望者の真の受け皿となるには、休日及び時間外や公的検査機関以外の窓口での受け付けなどの方法についても検討する必要があるかもしれない。

一部の自治体では試験的に保健所採血について、NAT を

行うことを公表した上で、抗体検査を実施したところ、被験者の関心が高く、導入前に比べて 30% の検体数増加が認められたと報告している<sup>15)</sup>。NAT 検査を導入することで検査数が増加するマグネット効果があるとすれば、公的検査機関での検査でもこれを積極的に導入し、検査数の増加を図る必要があると考えられる。

#### 4. 確認試験による HIV 抗体陽性数

1986 年からの依頼検査では 28 件の HIV 抗体陽性例を確認した (Table 2)。HIV 抗体の確認試験で陽性となった検体の依頼は、検査開始当初の 1987 年と 1988 年に集中しており、その後は散発的であった。

1986 年の 5 検体と 1987 年の 58 検体については確認試験を鳥取大学に依頼した。その結果は 5 例が HIV 抗体陽性であった。1987 年 3 月からは衛研でも IF 法による確認試験を開始したが、同年 7 月までは同大学への依頼を併行して実施した。この間に鳥取大学で 3 名の抗体陽性例を検出したが、我々もこれを独自に確認したため、同年 8 月からは衛研単独で IF 法による確認試験を始めた。1988 年からは WB 法を併用した。

衛研が行った IF 法による確認試験は、外部委託した初期の 63 検体を除いて、1994 年までに 106 検体であった。この内、18 検体が陽性となり、IF 価は概ね 1:40~1:640 の範囲に分布していた。二次抗体を用いる間接 IF 法では非特異蛍光が出やすいことが知られているが、HIV の持続感染 TALL-1 細胞を IF 抗原とした場合でも、細胞の辺縁部と核の陥凹部で発する特異蛍光以外に、細胞質内で瀰漫性に粒子状の蛍光が観察されるなど、特異的とは思えない所見を呈する検体が認められた。これらは後にあるいは同時に行った WB 法によって非特異反応であることが確認され、その判別は比較的容易であることが判明した。

これまで我々が検出した 28 検体全ての HIV 陽性血清について、WB 法による確認を行った結果、HIV 感染の判定の基準となる env 蛋白 (gp160, gp120, gp41) と、その他の構成蛋白である p52, p34, p24 のバンドがすべての検体で検出された。一方、それ以外の HIV 特異バンドである p68, p55, p40, p18 の出現は検体によってまちまちであった。

ELISA 法によるスクリーニング試験で陽性あるいは判定保留とされた 82 検体で確認試験によって陽性となった 6 検体を除いて、3 検体で p24 あるいは p18 のバンドが検出された。

PA 法で陽性となった 145 検体については、確認試験で 22 検体が HIV-1 陽性となり、24 検体で様々なバンドが出現し判定保留となった。この 24 検体について、最も出現頻度が高いバンドは p24、次いで p18 であった。gp160 に



対しては4検体が弱く反応し、この中には判定保留として10日後の再採血でHIV-1感染を確認した1事例が含まれている。

確認試験で陽性あるいは判定保留となった55検体は、可能な限り全血採血による再採血を依頼した。しかし、再採血できたのは31件で、この内の6件は血清であった。このうち1検体が初回検査でWB法でgp160とp24が検出され判定保留であったが、再採血した検体ではWB法でgp160、gp120及びgp41が検出されHIV感染が確認された。再採血検体でHIV陽性が確認された4検体を除く、残りの27検体の大半の検体では初回検査の際に検出されたバンドと同一のバンドが出現していたが、一部の検体ではそのバンドは消失していた。また、初回検査で生じたバンドと同一バンドが検出された再採血検体については、同時に検査した初回検体と比較して、反応が強くなることはなく、新たな特異バンドも出現しなかった。再採血検体については通常の抗体検査に加えてp24抗原検出とPCRあるいはRT-PCR試験を実施した。その結果、これらの検体ではp24抗原も検出されず、PCR検査でも陰性となったことから、最終的に27検体はHIV感染陰性と判定した。HIV抗体陽性の4検体ではWB法およびPCR法が陽性となったものの、p24抗原は陰性であった。

1987年以降の陽性検体についてペプチラブによるHIV-1/HIV-2の鑑別を行った結果、28検体全てがHIV-1に対する抗体であり、HIV-2感染は認められなかった。

## 5. PCR 検査結果

再採血血液からPBMCを得ることが出来た25検体の内の18検体についてPCRでHIV遺伝子の検出を試みた。SK29/SK30、SK38/SK39、SK68/SK69による1st PCRでは明瞭なバンドは確認されず、各々に特異的なプローブによるハイブリダイゼーションでは、3件が陽性となった。PCR陽性の3検体では、LTRを増幅するSK29/SK30とそれに対応したプローブによるハイブリダイゼーションでは陰性となった。これは、プローブ作成時にテンプレートに用いたプラスミドに組み込んだHIV遺伝子の塩基配列が検体のそれと一致していなかったのか、あるいはプライマーが一致しなかったことが原因であると考えられるが、詳細は不明である。

RT-PCRでは血清中の遊離HIVの遺伝子を検出できるため、1999年以降にPA法で陽性となった25検体の血清について本法による遺伝子検出を行い、確定診断の一助とした。その結果、WB法でHIV感染が確認された4検体から逆転写酵素、プロテアーゼあるいはV3領域が増幅され、RT-PCR法の確認試験法としての有用性が確かめられた。

また、1991年以後のHIV陽性の保存血清7検体についてもウイルスRNAを抽出しRT-PCRを行った結果、4検体が陽性となり、3検体が陰性であった。RT-PCR陽性となった検体の保存期間は比較的短かったことから、RT-PCRに対しては検体(血清)の保存による影響があるのかもしれない<sup>18)</sup>。

## 6. HIV 分離

HIV感染が確認された4検体から得られたPBMCについてHIVの分離を行った。この内の2検体の培養上清でp24抗原が検出され、さらにそれらの培養細胞がIF法でもHIV抗原が陽性となり、ウイルスの分離が確認された。この2検体は共に医療機関からの依頼で、1名は既にAIDSを発症、他の1名は無症候性キャリアーと診断され、採血時点では両名共に抗HIV薬の投与は受けていなかった。

## 結 論

兵庫県立健康環境科学研究所では1986年6月より2001年末までに38,493検体のHIV抗体スクリーニングを行い、28件の陽性例を検出した。検体数は国内初の女性AIDS患者の発生した1987年に8,324件の最大数を示した後は漸減し、近年は毎年1,500~2,000件を推移している。国内では新たなHIV感染者が徐々に増加しており、AIDS拡大へのターニングポイントへと着実に向かっているように思われる。AIDS制圧のためにも、今後公的検査機関におけるHIV検査体制を見直し感染者の早期発見による新たな感染抑止と既感染者の早期治療によるAIDS発症抑制に務めることが急務である。

## 謝 辞

本調査に当たり、検体の採取にご協力を頂いた兵庫県県民生活部医療課疾病対策室結核感染症係及び健康福祉事務所の関係者の皆様に深謝いたします。

## 文 献

- 1) 厚生労働省健康局疾病対策課：日本のAIDS患者・HIV感染者の状況. 病原微生物検出情報, 23, 207-209 (2002)
- 2) 速水正憲, 奥村恭司, 水野顕子, 伊吹謙太郎, 岡田峰幸, 金明鎬, 井戸栄治: HIV-1/2PAコンビネーションタイプによるHIV-1抗体及びHIV-2抗体の検出. 医学と薬学, 31, 943-951 (1994)

- 3) Butler, P.J.G. : Biological safety when working with HIV. *in* Karn, J. (ed.), *HIV Virology and Immunology*, vol.1, p.3 20, IRL Press, New York (1995)
- 4) Ou, C.-Y., Kwok, S., Mitchell, S.W., Mack, D.H., Sninsky, J.J., Krebs, J.W., Feorino, P., Warfield, D. and Schochetman, G. : DNA amplification for direct detection of HIV-1 in DNA of peripheral blood mononuclear cells, *Science*, **239**, 295 297 (1988)
- 5) 久保田俊一郎, 武部 豊 : ジゴキシゲニン標識プローブによる遺伝子発現の検出. *蛋白質核酸酵素*, **41**, 486 493 (1996)
- 6) He, Y., Coutlee, F., Saint-Antoine, P., Olivier, C., Voyer, H. and Kessous-Elbaz, A. : Detection of polymerase chain reaction amplified human immunodeficiency virus type 1 proviral DNA with a digoxigenin labeled RNA probe and an enzyme linked immunoassay, *J.Clin.Microbiol.*, **31**, 1040 1047 (1993)
- 7) Krogstad, P. and Zack, J.A. : Detection of viral DNA by the polymerase chain reaction (PCR). *In* Karn, J. (ed.), *HIV Virology and Immunology* vol.1, p.143 150, IRL Press, New York (1995)
- 8) 大阪府立公衆衛生研究所 感染症解析プロジェクト委員会 : 感染症検査マニュアル, p.129 156, (2000)
- 9) Tersmette, M., Koot, M., Goede, R.Y., Kootstra, N. and Schuitemaker, H. : Isolation and biological characterization of primary HIV-1 isolate. *In* Karn, J. (ed.), *HIV Virology and Immunology*, vol.1, p.48 61, IRL Press, New York (1995)
- 10) European Center for the Epidemiological Monitoring of AIDS : HIV / AIDS Surveillance in Europe, End-year report 2001, **66**, p.13 -24, EuroHIV, Saint-Maurice (2002)
- 11) 清水 勝 : 一般集団における HIV 感染のモニタリング成績. 木原正博編, 平成 11 年度厚生科学研究費補助金エイズ対策事業 HIV 感染症の疫学研究 研究報告書, p. 393 409, (2000)
- 12) 橋本修二 : HIV 感染者数と AIDS 患者数の将来予測に関する研究. 木原正博編, 平成 11 年度厚生科学研究費補助金 エイズ対策事業 HIV 感染症の疫学研究 研究報告書, p. 17 18, (2000)
- 13) 横山繁樹 : わが国の血液事業における核酸増幅検査 (NAT) の現状と血液事業への影響. *日本輸血学会雑誌*, **48**, 279 285 (2000)
- 14) Morandi, P.-A., Schockmel, G.A., Yerly, S., Burgisser, P., Erb, P., Matter, L., Sitavanc, R. and Perrin, L. : Detection of human immunodeficiency virus type 1 (HIV-1) RNA in pools of sera negative for antibodies to HIV-1 and HIV-2. *J.Clin.Microbiol.*, **36**, 1534 1538 (1998)
- 15) 関根大正 : HIV スクリーニング検査体制と検査結果に関する研究. 今井光信編, 厚生科学研究費補助金エイズ対策研究事業 HIV の検査法と検査体制を確立するための研究 平成 13 年度研究報告書, p.73 84, (2002)
- 16) Essex, M. and Kanki, P.J. : Human immunodeficiency virus type 2 (HIV-2). *In* Broder, S., Merigan Jr, T.C. and Bolognesi, D. (ed.), *Text book of AIDS Medicine*, p.873 886, Williams & Wilkins, Baltimore (1994)
- 17) Loussert-Ajaka, F., Chaix, M. L., Korber, B., Letourneur, F., Gomas, E., Allen, E., Ly, T. D., Brun-Vezinet, F., Simon, F. and Saragosti, S. : Variability of human immunodeficiency virus type 1 group O strains isolated from Cameroonian patients living in France. *J.Virol.*, **69**, 5640 5649 (1995)
- 18) Ginocchio, C.C., Wang, X.-P., Kaplan, M.H., Mulligan, G., Witt, D., Romano, J.W., Cronin, M. and Carroll, R. : Effects of specimen collection, processing, and storage conditions on stability of human immunodeficiency virus type 1 RNA levels in plasma. *J.Clin.Microbiol.*, **35**, 2886 2893 (1997)

( 受理 2002 年 12 月 5 日 )

[ノート]

風疹ワクチンおよび風疹抗体価検査に関する  
中学生の知識調査

藤本嗣人<sup>1\*</sup> 近平雅嗣<sup>1</sup> 山本昭夫<sup>1</sup> 増田邦義<sup>1</sup> 西尾 治<sup>2</sup>

Questionnaire Survey on the Knowledge of Junior High School Students  
about Rubella Vaccine and Test for Rubella-Specific Antibody

Tsuguto Fujimoto,<sup>1\*</sup> Masatsugu Chikahira,<sup>1</sup> Akio Yamamoto<sup>1</sup>,  
Kuniyoshi Masuda<sup>1</sup> and Osamu Nishio<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Infectious Disease Research Division, Hyogo Prefectural Institute Public Health  
and Environmental Sciences, 2-1-29, Arata-cho, Hyogo-ku, Kobe 652-0032 Japan

<sup>2</sup>National Institute of Infectious Diseases, Musashimurayama 208-0011, Japan

**SUMMARY**

A questionnaire survey on the rubella vaccination was carried out with junior high school students (N=87) in Hyogo Prefecture. Seventeen % of the students (15/87) had a past history of infection with rubella. The past infection was believed because of doctor's diagnosis (53%:8/15), rash (20%:3/15) and family or relatives' view (27%:4/15). Only one student had a test for rubella-antibody and 7% of the students (6/87) took the previous rubella vaccination. Their knowledge of the rubella vaccination was quite insufficient because only 18% of the students (16/87) knew the existence of hospitals where the rubella vaccination is available. To avoid congenital rubella syndrome (CRS) in Japan, it is necessary to inform the students how to prevent CRS.

**はじめに**

風疹は、臨床診断が難しい感染症である。発熱、発疹およびリンパ節腫脹(耳後、後頭下、後頸部)を伴うとされるが、発疹および発熱がはっきりしないケースも多く、リンパ節腫脹がないケースもあり、小児の約1/3、成人

の約15%が無症状とされる。そのため風疹の既往および他の発疹性疾患との鑑別は血清学的検査等による必要がある<sup>1,2)</sup>。

風疹は一般的に臨床症状が軽微であるが、母子感染の場合には重篤な経過をたどる。母子感染後の出生者の主な障害は眼疾患(白内障、緑内障、網膜症、小眼球)、耳疾患(高度難聴)、心臓疾患(動脈管開存症、心房中隔欠損、心室中隔欠損など)であり、これらは3大障害と呼ばれている。母子感染は先天性風疹症候群(Congenital rubella syndrome :以下CRSと略す)と呼称されている。

<sup>1</sup>感染症部 <sup>2</sup>国立感染症研究所

\*別冊請求先：〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町 2-1-29  
兵庫県立健康環境科学研究所  
感染症部 藤本嗣人

加藤<sup>2,3)</sup>によると免疫がない妊娠中の女性が風疹に感染すると、発症した患者の約1/3の胎児が感染する。妊娠2ヶ月までに感染し発疹が発現した場合には3大障害の出現率は極めて高く、妊娠3ヶ月以降では障害は殆ど難聴のみとされる。妊娠月別の胎児の障害発生頻度は、妊娠1カ月50%以上、2カ月35%、3カ月18%、4カ月8%程度で、妊娠初期に感染すると胎児が障害を受ける確率が高く、症状も一般的に重い。母子感染防止のためにはワクチン接種等によって妊娠前に免疫を獲得しておくことが重要であり、抗体を獲得していればたとえ風疹ウイルスに感染しても胎児が影響されることはほとんどない。

日本においては1977年から中学生女子を対象としたワクチンの定期接種が開始された。しかし、1995年の予防接種法の改正に伴って接種義務が廃止され、接種対象は「13～15歳女子」から「生後12～90ヶ月の男女」に変更された。2003年までの経過措置として中学生男女も接種対象となった。しかし、磯村<sup>4)</sup>が法改正後の1997年に実施した調査によると、中学生を対象とした個別・無料接種が実施されている市町村(全国3,074中861:28%)において、接種率は全体で28%と低く、CRSの発生が危惧されている。

一方、我々<sup>5)</sup>が5年間にわたり中学2年生310名を対象に行った調査において、風疹既往歴があると答えた生徒の半数以上が抗体を保有していなかった。しかし、この研究では、抗体を持っていないにもかかわらず、風疹に罹患したことがあると認識していた理由の調査ができなかった。そこで本報告では、全国調査(感染症流行予測事業)で風疹抗体保有率が低いことが判明している年代の中学生について、風疹既往歴があると誤認した原因を探ること、個別無料接種の自治体でワクチン接種率が低い理由を知ることが目的として、兵庫県内のA市の中学生を対象に風疹に関する知識調査を行った。その結果、風疹に関する知識が極めて不十分であることが明らかになった。

## 材 料 と 方 法

風疹ワクチン個別接種がおこなわれている兵庫県内A市のH中学に在籍する1年生118名(男62,女56名)を対象にアンケート調査(無記名)を2000年に実施した。調査項目は、風疹既往歴の有無(有の場合はその根拠)、ワクチン接種歴の有無、風疹抗体検査の有無、無料風疹ワクチン接種を知っていたかの4項目とした。2000年1月末に第1回目の調査を実施した。その際に風疹とは何か全く知らない生徒が多数存在した

ため、あらためて全生徒を対象に2000年2月中旬に風疹に関する簡単な解説(文部科学省の「学校において予防すべき伝染病の解説:1999年3月」より抜粋した:下記参照)を配布すると同時に、担当の教諭による音読によって対象となる生徒に聞かせた後、3月上旬に再度、1回目と同じアンケートを実施した。2回目は87名(男47名,女40名)を対象とした。アンケート回収率は2回とも100%であった。なお、2回目の生徒数が減少しているのは、1クラスでアンケートが実施できなかったためである。男女間における各設問の選択肢の回答比率の差の検定は、2×3分割表を<sup>2</sup>検定<sup>6)</sup>により行った。

### 配布資料

**風疹(しん):** ピンク色の発疹(しん)、発熱、リンパ節の腫(しゅ)脹と圧痛を訴える疾患である。まれに、髄膜炎、脳炎、血小板減少性紫斑病などの合併症が見られることがあり、特に妊娠早期の妊婦が罹(り)患すると新生児に先天性風疹(しん)症候群と呼ばれる先天異常をみることがある。

**病原体:** 風疹(しん)ウイルス

**潜伏期間:** 14-21日

**感染経路:** 飛沫(まつ)感染、春の流行が多いが、秋から冬にかけてみられることもある。

**症 状:** 発熱と同時に発疹(しん)に気づく疾患である。発疹(しん)は麻疹(しん)ほどには顕著でないが、バラ色の発疹が全身に出現する。3-5日で消えて治るため三日はしかともよばれる。発疹(しん)が消えた後には麻疹(しん)のような褐色の色素沈着は残らない。リンパ節の腫(は)れは頸部、耳の後ろの部分に著名で圧痛を伴う。発熱は、一般に軽度で、気づかないこともある。

**罹(り)患年齢:** 5-15歳に多いが、成人でも罹(り)患する。

**治療方法:** 対症療法

**予防方法:** 予防接種(生ワクチン)がある。

**登校基準:** 発疹が消失するまで出席停止とする。ただし、病状により伝染のおそれがないと認められたときはこの限りではない。なお、まれに色素沈着することがあるが出席停止とする必要はない。

## 結 果 お よ び 考 察

### 1. 風疹既往歴とその根拠

第1回目の調査で既往歴ありとしたのは、12% (14/118名)で、風疹について説明した後の第2回目調査で



は17%(15/87名)であった。1回目の調査では風疹とは何かについて全く知らない生徒が多かったので、風疹について説明した後に実施した2回目の回答が1回目調査より正確であると考えられた。2回目の調査では、既往歴ありと回答した根拠は、医師の診断53%(8/15名)、発疹20%(3/15名)、家族等の意見27%(4/15名)であった。我々の前回の報告<sup>5)</sup>では、調査した中学生310名のうち、風疹既往歴があると回答した生徒は14%(42名)で、このうち57%(24名)は抗体を保有していなかった。今回の調査でも17%が既往歴ありと回答したが、血清学的検査は実施できなかったためその回答の妥当性は評価できなかった。小児期の風疹感染は一般的に軽症のため、たとえ医師の診断であったとしても、血清抗体価を調べずに既往歴を判断するのは困難である<sup>2)</sup>。例えば英国において行われた血清調査では、風疹と診断された患者の半数がパルボウイルス感染であったことが報告されている<sup>7)</sup>。また、臨床的に風疹が麻疹と診断されている症例が予想以上に多いことが報告されている<sup>2)</sup>。

既往歴に関する回答の全数をTable1に示した。また、既往歴ありと回答した根拠はTable2にまとめた。2回目のアンケート調査では、1回目のそれと比較すると、既往歴不明群は78%(92/118名)から55%(48/87名)に減少し、既往歴No群の割合が10%(12/118名)から28%(24/87名)に増加した。Yes群の割合も前述の通り12%から17%に増加した。この調査をより厳密なものとするためには、今後、血清学的な調査が必要である。以下、風疹とは何かの説明を受けて回答の正確性が増していると推定される第2回目の調査結果について記載する。

Table 1 Number of students claiming the past infection with rubella

Answer	First questionnaire	Second questionnaire
	N=118	N=87
Yes	14(12%)	15(17%)
No	12(10%)	24(28%)
Uncertain	92(78%)	48(55%)

Table2 Reasons for the students' belief in the past infection with rubella

Reason	First questionnaire	Second questionnaire
	N=14	N=15
The diagnosis by doctors	3(21%)	8(53%)
Rash	6(43%)	3(20%)
Family or relatives' view	4(29%)	4(27%)
Uncertain	1(7%)	0(0%)

## 2. ワクチン接種歴

接種歴があるのは7%(6/87名)にとどまった。79%(69/87名)は不明と回答した。今回調査した中学1年生が生まれたのは1986年4月2日～1987年4月1日である。厚生省(当時)が都道府県の協力を得て実施している予防接種対策(CRS)流行予測事業の1999年度調査<sup>8)</sup>において、12歳(今回の中学1年生が該当する)～13歳が特に抗体保有率が低いことが報告されている。2000年度の同じ調査<sup>9)</sup>においても、この1986年～1987年生まれが、前後の年齢と比較して相対的に低い抗体陽性率であり、この年齢の中学生に対する緊急啓発活動が必要と提言している。また本報告書は、それより低い年齢の1989～1990年生まれの年齢層で保有率が高い理由は、1992年の風疹流行とMMRワクチンの接種(1989年4月～1993年3月)によるものと考察している。今回の調査は、厚生省調査で抗体保有率が低い年齢層を対象としているが、接種歴7%を引き上げるためにはより積極的なワクチン接種の必要性に関する啓発が必要と考えられた。加藤<sup>3)</sup>は1993年を最後に全国規模の風疹流行はなくなったので、それに対応してCRSの発生数も年間数例に減少しとことを根拠に、CRS発生がゼロになる日も近いと推定している。しかし、全国的な流行がなくなったことは、ワクチン接種以外に免疫獲得の機会がなくなったことを意味しているため、CRS防止にはワクチン接種による免疫の付与が特に重要であると考えられる。

## 3. 過去の風疹抗体価検査の有無

調査した87名のうち、風疹抗体価検査を受けたことがあると回答したのは1名のみで、なし群(41名)と不明群(45名)がほぼ同数であった。最初に述べたように、本人の自覚する既往歴は不確実であり、また、ワクチン接種を受けた場合でも100%に風疹抗体が獲得されるわけではない(95%以上とされる<sup>1)</sup>)ので、風疹抗体検査の重要性は風疹ワクチンの重要性に関する啓発活動の中でより強調されるべきであるし、積極的に受けるように指導を行わなければならない。

## 4. ワクチン接種医療機関に関する知識

中学生に無料で風疹ワクチン接種を行う医療機関があることを知っているかどうかについて調べた結果、知っていたと回答したのは18%(16/87名)にとどまり、80%(70/87名)は知らないと回答した(1名は不明であった)。このようにワクチン接種機関に関する知識が不足していることも低いワクチン接種率の大きな要因と考えられたので、今後一層の啓蒙が必要である。

Table3 Answers to the four questions.

Question	Answer	Female(N=40)	Male(N=47)
Previous rubella infection	Yes	9(23%)	6(13%)
	No	15(38%)	9(19%)
	Uncertain	16(40%)	32(68%)
Previous rubella vaccination	Yes	2(5%)	4(9%)
	No	5(13%)	7(15%)
	Uncertain	33(83%)	36(77%)
Test for rubella antibody	Yes	0(-)	1(2%)
	No	18(45%)	23(49%)
	Uncertain	22(55%)	23(49%)
Knowledge about hospitals where vaccination is available	Yes	9(23%)	7(15%)
	No	30(75%)	40(85%)
	Uncertain	1(3%)	0(-)

### 5.男女比較

男女別のアンケート結果を Table 3 に示した。この Table に示したとおり性別による有意な差は、風疹既往歴の有無以外には見られなかった。不明と答えたのが女子で 40%、男子で 68%であったことが特徴的であった。風疹は女性の感染が重篤な結果を招くため、女子の方がその感染に関心を持っていた結果と推察された。しかし、全体的に性差はほとんどなかった。妊娠後の女性に風疹抗体がない場合、風疹患者との接触を完全に断つ必要がある。そのため性別に関係なく風疹ワクチンを接種して感染を予防する必要がある。

### 要 旨

兵庫県内の中学生 (N=87) に風疹ワクチンに関するアンケート調査を実施した。17% (15/87 名) は風疹にかかったことがあると答えた。過去の既往歴は医師の診断 53% (8/15 名)、発疹 20% (3/15 名) および家族等の意見 27% (4/15 名) によるものであった。風疹抗体検査を受けたことがあるとするのは 1 人のみで、7% (6/87 名) が風疹ワクチンを受けていた。風疹ワクチンを接種する医療機関があることを知っている生徒は 18% (16/87 名) と少なく、彼らの風疹ワクチンに関する知識は極めて不十分であった。日本での先天性風疹症候群 (CRS) を防ぐためには、中学生にどうすれば CRS を防げるか啓蒙することが必須である。

### 謝 辞

本研究にご協力いただいた行政関係者、関係中学校教諭と、アンケート調査にご協力いただいた生徒の皆様

に深謝いたします。本研究の一部は文部科学省研究補助金 (13670408) の助成及び兵庫県自主研究グループ育成事業 (2000 年度) を受けて行われた。

### 文 献

- White, D. O. and Fenner, F. J.: Medical virology, 4th edition, p.427- 432, Academic Press, San Diego (1994)
- 加藤茂孝: 風疹-先天性風疹症候群の病態とその根絶。臨床とウイルス, 30-1, 16-27 (2002)
- 加藤茂孝: 先天性風疹症候群。感染症発生動向調査週報, 21, 8-10 (2002)
- 磯村思无: 全国市町村における風疹ワクチン接種方式と接種実施率。感染症発生動向調査月報, 21,3 (2000)
- 藤本嗣人, 近平雅嗣, 増田邦義, 山本昭夫, 松永泰子: 風疹既往歴と風疹抗体価: 一中学校における 5 年間の血清疫学。兵庫衛研年報, 34, 133-136 (1999)
- 丹後俊郎: 新版医学への統計学, p124-126, 朝倉書店, 東京 (1993)
- 国立感染症研究所, 厚生省保健医療局結核感染症課: 伝染性紅斑。感染症発生動向調査月報, 19, 50-51 (1998)
- 厚生労働省健康局結核感染症課, 国立感染症研究所感染症情報センター: 風疹。感染症流行予測調査報告書, 112-133 (2001)
- 厚生労働省健康局結核感染症課, 国立感染症研究所感染症情報センター: 風疹。感染症流行予測調査報告書, 107-137 (2002)

(受理 2002 年 12 月 5 日)

[ノート]

甲状腺ホルモン等の医薬品混入の認められた健康食品中の，  
その他の合成化学成分の検索

Analysis of Synthesized Chemical Products in Health Food Supplements  
in which Thyroid Hormones were Detected

吉岡 直樹\* 市橋 啓子 寺西 清

Naoki Yoshioka\*, Keiko Ichihashi and Kiyoshi Teranishi

Division of Life Science, Hyogo Prefectural Institute of Public Health  
and Environmental Sciences, 2-1-29, Arata-cho, Hyogo-ku, Kobe 652-0032, Japan

SUMMARY

Since July 2002, many health injured cases by intake of Chinese health food supplements, which were advertised as weight reduction, have been reported throughout Japan. These cases were also reported in Hyogo prefecture. We found thyroid hormones, fenfluramine and sennosides in these supplements which should be used as a medicine with the doctor's permission.

In order to investigate the other chemicals added, we analyzed these health food supplements by HPLC. Three water-soluble vitamins and caffeine were detected as major chemical compounds and the ratios of these vitamins in individual supplements were similar to the others.

はじめに

最近の健康食品ブームのなかで、ダイエット効果を標榜した健康食品の服用による健康被害が全国的な拡がりを見せ<sup>1)</sup>、平成14年8月30日現在、全国で796件の被害事例が報告されている<sup>2)</sup>。当所でも、平成13年までに、医療機関から提供された中国輸入の健康食品と、県内の業者の販売するダイエット用健康食品中から甲状腺ホルモンを確認した<sup>3)</sup>。今年、県内で健康被害届が出された健康食品27検体について

調べたところ、医薬品成分である、甲状腺ホルモン<sup>4)</sup>の他に、フェンフルラミン(食欲抑制剤)、センノシド(緩下剤)等の混入が認められた。さらにフェンフルラミンの誘導体であるN-ニトロソ-フェンフルラミンも検出された。生薬で安心というイメージで流通している、これらダイエット健康食品の中に、医師の許可なしでは使用できない医薬品が添加されている事実から、今回その他の合成化学成分の検索を行うことにした。

方法

1. 試薬および試液

ビタミン類標準品：ニコチン酸，硝酸チアミン，塩酸ピリドキシン，ニコチン酸アミド，シアノコバラミン，カフェイン，リン酸リボフラビンナトリウム，リボフラリポ

健康科学部

\*別刷請求先：〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町2-1-29  
兵庫県立健康環境科学研究センター  
健康科学部 吉岡 直樹

ラビンは和光純薬工業株製を用いた。

リン酸二水素カリウムは和光純薬工業株試薬特級，メタノールおよびアセトニトリルは和光純薬工業株製高速液体クロマトグラフ用を用いた。

各標準原液：各ビタミン類標準品 25 mg を 50mM リン酸二水素カリウム溶液に溶解し，25 mL とした。リボフラビンのみ 5 mg をアセトニトリル 10 mL に溶解し，50mM リン酸二水素カリウム溶液を加え 50 mL とした。本液 1 mL は各ビタミン類 1000 µg (リボフラビンは 100 µg) を含有する。

標準混合溶液：各標準原液を 1 mL ずつ (リボフラビンのみ 10 mL) 加え，50mM リン酸二水素カリウム溶液で 50 mL とした。本液 1 mL は各ビタミン類 20 µg ずつを含有する。

## 2. 試料

平成 14 年に，兵庫県下各健康福祉事務所および兵庫県薬務課に，健康被害届の出された健康食品を試料として用いた。1 品目の中に 2 種類のカプセルを同時に服用する用法の健康食品が 6 品目あり，結果として 18 品目，延べ 24 検体を分析対象とした。

## 3. 生薬

健康食品の包装に原料として記載されていた 10 種類の生薬，葛根 (カクコン)，苡仁 (ヨクイニン)，山 (サンザシ)，杞子 (クコ)，菊花 (キクカ)，荷叶 (= 蓮葉)，根昆布，萊子 (ラブシ)，決明子 (ケツメイシ) および絞股藍 (アマチャヅル) は，(株) 本天海堂より購入し，粉碎して試料とした。

## 4. 分析測定項目

ニコチン酸，硝酸チアミン (ビタミン B<sub>1</sub>)，塩酸ピリドキシン (ビタミン B<sub>6</sub>)，ニコチン酸アミド，シアノコバラミン (ビタミン B<sub>12</sub>)，カフェイン，リン酸リボフラビンナトリウム，リボフラビン (ビタミン B<sub>2</sub>) の 8 種類。

各成分の検出限界について，ニコチン酸は 0.5 µg/mg とし，その他の成分は 0.2 µg/mg とした。

## 5. 装置

HPLC 装置：島津製作所株製 高速液体クロマトグラフ LC-10A システム (ポンプ LC-10AT，オートインジェクター-SIL-10A，カラムオープン CTO-10A，ダイオードアレイ検出器 SPD-M10AVP，データ処理 CBM-10A)

カラム：関東化学株製 Mightysil RP-18

GP (4.6 mm i.d. × 150 mm, 5µm)

## 6. 分析条件

### 1) LC 測定条件<sup>5)</sup>

移動相 A：50mM リン酸二水素カリウム水溶液

移動相 B：メタノール

グラジエント条件：B 4%(0 min)

20%(4 min) 35%(8 min)

流速：1.0 mL/min

カラム温度：40

注入量：10 µL

### 2) 定量

定量には，265nm のピーク面積を用い，検出されたピークはダイオードアレイ検出器の UV スペクトルによって確認した。

## 7. 試験溶液の調製

厚生労働省通知の医薬品の迅速分析法<sup>6)</sup>を参考にして，試験溶液を調製した。

試料の大多数は，カプセルあるいは錠剤の形態であった。数個の重さを測定し，1 個あたりのカプセルおよび錠剤の重さを計算した。その後，カプセルの場合は内容物を取り出し，錠剤の場合は乳鉢ですりつぶして混合し，均一にした。それぞれ精秤した 50 mg を共栓付き 10 mL 試験管に入れ，抽出剤を 5mL 加え，5 分間超音波抽出し，試験管ミキサーでよく混合した。遠心分離 (3000 rpm, 5 min) 後，上澄液を試験溶液とした。

## 8. 抽出剤

ビタミン類を含有することを確認した健康食品サンプル 50mg をとり，共栓付き 10 mL 試験管に入れ，水 50mM リン酸二水素カリウム水溶液 水 メタノール (1:1) 50mM リン酸二水素カリウム水溶液 メタノール (1:1) をそれぞれ 5mL 加えた。以後 7. 試験溶液の調製と同様に操作し，HPLC 分析を行った。

## 結果および考察

### 1. 抽出法の検討

Fig. 1 に，ビタミン類 7 種にカフェインを加えた 8 種類の標準混合溶液と，ビタミン類を検出した健康食品の HPLC クロマトグラムを示す。カフェインのみを検出した 1 検体と 8 種類すべて検出されなかった健康食品を除いて，ビタミン類を検出した健康食品はすべて塩酸ピリドキシン，ニコチン酸アミド，リボフラビンおよびカフェインを検出した。

ビタミン主薬製剤中のビタミンの抽出は，一般的には



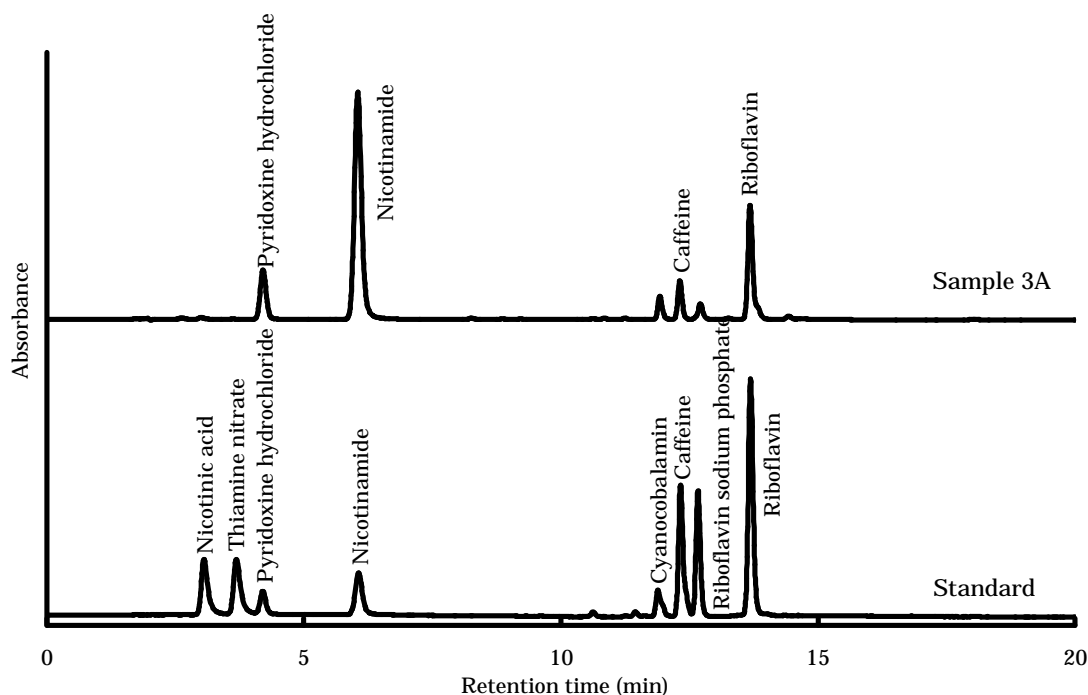


Fig. 1. HPLC chromatograms of standard mixtures and sample extract detected at 265 nm

Table 1. Comparison of Extraction Rate of Vitamins and Caffeine

Solvent	Pyridoxine hydrochloride	Nicotinamide	Caffeine	Riboflavin
Water	100	100	100	100
50mM KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	100.0	102.6	99.0	85.9
Water-Methanol (1:1)	106.3	104.6	111.3	131.3
50mM KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -Methanol (1:1)	120.6	107.0	109.5	136.6

(n=1)

厚生労働省通知の医薬品の迅速分析法によって行われているが、チアミン、リボフラビン、ピリドキシン、ニコチン酸アミドのみであり、その他のビタミン類およびカフェインを含む一斉抽出法は明記されていない。そこで今回、水溶性ビタミン類およびカフェインが検出された健康食品を使用して、4種類の抽出剤による抽出率を比較検討した。その結果を Table 1 に示す。水抽出の場合の各成分を 100 とすると、50mM リン酸二水素カリウム水溶液 メタノール(1:1)の場合、塩酸ピリドキシン（ビタミン B<sub>6</sub>）が 120.6、ニコチン酸アミドが 107.0、カフェインが 109.5、リボフラビン 136.6 と他の溶媒より良い結果であった。そのため、抽出剤として 50mM リン酸二水素カリウム水溶液 メタノール(1:1)を用いること

とした。

## 2. 健康食品の分析結果

Table 2 には各健康食品中のビタミン類およびカフェインの濃度を示した。分析対象としたビタミン 7 種類およびカフェインが、すべて検出されなかったのは 7 検体、カフェインのみ検出されたのが 1 検体であり、16 検体からは塩酸ピリドキシン、ニコチン酸アミド、カフェインおよびリボフラビンが同時に検出された。ニコチン酸、硝酸チアミン、シアノコバラミン、リン酸リボフラビンナトリウムは、いずれの検体からも検出されなかった。そのうち、ピリドキシンの濃度が他の 15 検体に比べて極端に低い検体を除外した 15 検体の 3 種類のビタミンと

Table 2. Concentration of Vitamins and Caffeine in Health Food Supplements

No.	Name	Shape	Pyridoxine hydrochloride	Nicotinamide	Caffeine	Riboflavin
1A	紆之素 囊	blue capsule	22.8	60.3	2.9	3.8
1B	紆之素 囊	yellow capsule	17.2	55.2	2.2	3.6
2A	紆之素 囊	blue capsule	19.4	61.0	2.9	4.6
2B	紆之素 囊	yellow capsule	19.2	53.5	2.3	4.5
3A	紆之素 囊 (I)	blue capsule	22.1	57.4	3.1	5.2
3B	紆之素 囊 (I)	yellow capsule	23.5	55.0	2.5	5.3
4	御芝堂清脂素	capsule	0	0	0	0
5	御芝堂清脂素	capsule	17.2	67.9	2.3	7.2
6A	軽身楽牌減肥 囊	blue capsule	18.5	60.0	3.0	4.4
6B	軽身楽牌減肥 囊	yellow capsule	18.9	54.3	2.3	4.2
7A	インジエリック ライタリムI	blue capsule	21.4	60.2	2.5	5.2
7B	インジエリック ライタリムI	yellow capsule	18.7	54.9	3.6	4.8
8	御芝堂減肥 囊	capsule	13.2	51.6	2.3	4.4
9A	SUPER SITING	blue capsule	17.3	62.6	1.7	4.8
9B	SUPER SITING	yellow capsule	20.7	60.0	2.5	5.7
10	CHROMA TONE	capsule	0	0	0	0
11	常駐青免疫膠囊	capsule	0	0	0	0
12	ビューティシイブ	tablet	6.7	20.8	1.1	2.1
13	御朮苗条 囊	capsule	0	0	0	0
14	TINA	capsule	26.7	64.5	3.0	6.2
15	贈減肥 囊	capsule	0	0	0	0
16	スリムボックス	capsule	0	0	0	0
17	風暴減肥 囊	capsule	0	0	0	0
18	ゼナドリン	capsule	0	0	196.6	0

(μg/mg)

Table 3. Ratio of Vitamins and Caffeine in Health Food Supplements

No.	Name	Pyridoxine hydrochloride	Nicotinamide	Caffeine	Riboflavin
1A	紆之素 囊	8.0	21.0	1.0	1.3
1B	紆之素 囊	7.8	25.0	1.0	1.6
2A	紆之素 囊	6.7	21.0	1.0	1.6
2B	紆之素 囊	8.2	23.0	1.0	1.9
3A	紆之素 囊 (I)	7.1	18.5	1.0	1.7
3B	紆之素 囊 (I)	9.2	21.6	1.0	2.1
5	御芝堂清脂素	7.6	29.8	1.0	3.2
6A	軽身楽牌減肥 囊	6.3	20.3	1.0	1.5
6B	軽身楽牌減肥 囊	8.1	23.3	1.0	1.8
7A	インジエリック ライタリムI	8.5	23.9	1.0	2.1
7B	インジエリック ライタリムI	5.2	15.2	1.0	1.3
8	御芝堂減肥 囊	5.8	22.8	1.0	1.9
9A	SUPER SITING	9.9	35.9	1.0	2.8
9B	SUPER SITING	8.3	24.0	1.0	2.3
12	ビューティシイブ	6.3	19.6	1.0	2.0
14	TINA	8.9	21.5	1.0	2.1

カフェインの濃度範囲を調べてみると塩酸ピリドキシンは 13.2 ~ 26.7 μg/mg , ニコチン酸アミドは 51.6 ~ 67.9 μg/mg , カフェインは 1.7 ~ 3.6 μg/mg およびリボフラビンは 3.6 ~ 7.2 μg/mg であり, 含有する濃度が極めて類似していることがわかった. そこでビタミン類が検出された 16 検体を, カフェインを 1 とし, 他の 3 種類のビタミンとの濃度比を計算

し比較した. その結果を Table 3 に示す. カフェインを 1 とした場合の各ビタミンの濃度比は塩酸ピリドキシンは 5.2 ~ 9.9, ニコチン酸アミドは 15.2 ~ 35.9 およびリボフラビンは 1.3 ~ 3.2 の範囲であった.

Table 4. Estimated Daily Intake of Vitamins and Caffeine in Health Food Supplements

No.	Name	Capsules, Tablets or Bottles / Day	Pyridoxine hydrochloride	Nicotinamide	Caffeine	Riboflavin
1A	紆之素 囊	6	36	95	5	6
1B	紆之素 囊	6	24	77	3	5
2A	紆之素 囊	6	31	96	5	7
2B	紆之素 囊	6	28	79	3	7
3A	紆之素 囊 (I)	6	27	71	4	7
3B	紆之素 囊 (I)	6	36	84	4	8
5	御芝堂清脂素	12	41	163	5	17
6A	軽身楽牌減肥 囊	12	54	174	9	13
6B	軽身楽牌減肥 囊	12	55	157	7	12
7A	エンジェルリク ライタスⅠ	12	63	177	7	15
7B	エンジェルリク ライタスⅠ	12	55	163	11	14
8	御芝堂減肥 囊	12	40	156	7	13
14	TINA	8	53	127	6	12
18	ゼナドリン	4	0	0	349	0
	ビタミン製剤(医薬品) A	2	8	50	0	6
	ビタミン製剤(医薬品) B	3	9	75	0	7
	ビタミン製剤(医薬品) C	2	24	40	0	38
	ビタミン配合ドリンク剤(医薬品) D	1	5	20	50	5
	倦怠感除去剤(医薬品) E	3	0	0	300	0

### 3. 健康食品構成生薬の分析

ビタミン類の検出された健康食品の1つである紆之素 囊の包装に記載されている主要原料(生薬)10種類についてビタミン類の分析を行った。抽出は健康食品と同様の方法を用いた。その結果、生薬10種については7種の水溶性ビタミンおよびカフェインは不検出であったことより、これら健康食品中のビタミン類およびカフェインは生薬(天然)由来のものでなく、人為的に添加されている可能性を示唆していると考えられる。

### 4. 1日あたり摂取量

今回ビタミン類の検出された健康食品のうち、包装等に用法容量の記載があるものについて、1日あたりのビタミン類の摂取量を求めた。Table 4に、それらの結果と市販ビタミン製剤の1日あたりのビタミン摂取量を示した。健康食品の中には、市販ビタミン製剤の数倍のビタミン類を含むものも見られた。また、カプセル内容物重量の20%ものカフェインを含む健康食品もあった。

### 5. 含有する水溶性ビタミン類とその他の検出された医薬品3成分との関係

今回分析を行った健康食品18品目24検体について、甲状腺ホルモン、フェンフルラミン、N-ニトロソ-フェンフルラミン、ビタミン類およびカフェインの5項目の分析結果をTable 5にまとめた。

(mg)  
そのうち5検体は、5項目のいずれの物質も検出されなかった。カフェインのみ検出されたNo.18は、水溶性ビタミン類とカフェインが同時に検出された検体とはまったく異なっていることが分かった。水溶性ビタミン類とカフェインが同時に検出された16検体のうち、甲状腺ホルモンが同時に検出されたのは14検体、フェンフルラミンが同時に検出されたのは7検体、ニトロソフェンフルラミンが同時に検出されたのは10検体であった。また同じ商品名でも、含有する成分が異なるものがあることがわかった。

以上の結果から、塩酸ピリドキシン、ニコチン酸アミド、カフェインおよびリボフラビンが同時に検出された健康食品は、甲状腺ホルモン、フェンフルラミン、N-ニトロソ-フェンフルラミンの1つ以上あるいは全部を含有していることが分かった。すなわち、水溶性ビタミン等を分析することにより、甲状腺ホルモン等の使用が予測できるものと考えられる。

### まとめ

兵庫県内で健康被害届が出された健康食品について、水溶性ビタミンおよびカフェインの分析を行なった結果、24検体中16検体から塩酸ピリドキシン、ニコチン酸アミド、カフェインおよびリボフラビンが同時に検出され、以下のことが分かった。



Table 5. Other Chemical Compounds Included in Health Food Supplements

No.	Name	Thyroid hormone (T3 and T4*)	Fenfluramine	N-Nitroso-fenfluramine	Vitamins (B <sub>2</sub> , B <sub>6</sub> and Nicotinamide)	Caffeine
1A	紆之素 囊					
1B	紆之素 囊					
2A	紆之素 囊					
2B	紆之素 囊					
3A	紆之素 囊 (I)		ND	ND		
3B	紆之素 囊 (I)		ND	ND		
4	御芝堂清脂素		ND	ND	ND	ND
5	御芝堂清脂素		ND	ND		
6A	輕身楽牌減肥 囊					
6B	輕身楽牌減肥 囊					
7A	エンジェルック ライトスリム I		ND	ND		
7B	エンジェルック ライトスリム I		ND			
8	御芝堂減肥 囊		ND			
9A	SUPER SITING		ND	ND		
9B	SUPER SITING		ND	ND		
10	CHROMA TONE	ND	ND	ND	ND	ND
11	常駐青免疫膠囊	ND		ND	ND	ND
12	ビューティエイブ	ND	ND			
13	御朮苗条 囊	ND	ND	ND	ND	ND
14	TINA	ND				
15	贈減肥 囊	ND	ND	ND	ND	ND
16	スリムボックス	ND	ND	ND	ND	ND
17	風暴減肥 囊	ND	ND	ND	ND	ND
18	ゼナドリン	ND	ND	ND	ND	

\* T3 : Triiodothyronine, T4 : Thyroxine

: detected

ND : not detected

1. 水溶性ビタミンおよびカフェインが検出された健康食品は、甲状腺ホルモン、フェンフルラミンおよびN-ニトロソ-フェンフルラミン等の医薬品成分を少なくとも1つ以上含有していることが分かった。
2. 検出された3種類の水溶性ビタミンおよびカフェインの濃度が極めて類似しており、主原料とされる生薬からは、ビタミン類等が検出されなかったことより、これら健康食品中の3種類のビタミン類およびカフェインは生薬(天然)由来のものではなく、人為的に添加されたものと判明した。

## 謝 辞

健康食品の検体採取にご協力頂きました、兵庫県県民生活部健康局薬務課監視指導係の皆様へ感謝致します。

## 文 献

- 1) 国民生活センター：ダイエットをうたった健康食品で深刻な健康被害（平成14年7月12日）
- 2) 厚生労働省医薬局監視指導・麻薬対策課（平成14年8月30日）
- 3) 西海弘城，市橋啓子，辻 正彦，中野 武：平成13年度地研全国協議会近畿支部理化学部会要旨集，2001（大阪）
- 4) 市橋啓子，西海弘城，吉岡直樹，寺西 清：投稿予定
- 5) 横河アナリティカルシステムズ(株)：ビタミン B 群の一斉分析．LC Application News No.32（1993）
- 6) 厚生省薬務局監視指導課長通知：医薬品の迅速分析法について．薬監第46号（平成2年8月8日）

（受理2002年12月5日）

[ノート]

## 生物試料中の tert - ブチルフェノール類の分析

吉田光方子\* 藤森一男 中野武

### Analysis of tert - Butylphenols in Biological Samples

Mihoko Yoshida\* ,Kazuo Fujimori, Takeshi Nakano

\*Environmental Safety Division, Hyogo Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences, 3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe 654-0037, Japan

#### SUMMARY

The tert - Butylphenols are used widely as antioxidants for plastics. We tried to examine extraction methods, cleanup methods, operational conditions of GC/MS, etc., in order to establish the analytical methods of these tert - Butylphenols in biological samples. When we analyzed fish using the analytical methods acquired as a result, we could gain a reliable fixed quantity.

#### はじめに

前報<sup>1)</sup>において、プラスチック製品の劣化を防ぐ目的で多用されている酸化防止剤のうち、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール及び2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノールこれら4物質の水質及び底質試料における分析法を報告した。そのなかで確立した分析法を用いて環境中の河川水、海水及び底質について測定を行ったところ、2種の物質が検出された。

また、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノールは「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」の第一種特定化学物質であり、生物濃縮性を持つ。そのため生物試料中に残留するこれらブチルフェノール類の分析法を確立し、環境中での存在状況を広く把握することは極めて重要である。そこで本報では、簡易でかつ低濃度レベルでの

検出が可能な生物試料中の分析法を開発することを目的として検討を行った。本法を生物試料でのブチルフェノール類の測定に適用した結果、ppbレベルでの定量が可能であり、環境中における測定に有用であると認められたので報告する。

#### 方 法

##### 2.1 試料

2001年9月に姫路沖で採取したスズキ体長:59cm、体重1.7kg)を試料とした。この試料を採取後、骨、皮、内臓等を除いた可食部のみをフードプロセッサーを用いてミンチ状にし、蓋付きのガラス容器に密栓して-10℃以下で冷凍保存したものを分析に使用した。

##### 2.2 試薬及び調製

分析法開発の対象とした物質及びその物性は前報<sup>1)</sup>に示したとおりである。2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール及び2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノールは、

安全科学部

\* 別冊請求先：〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27  
兵庫県立健康環境科学研究センター  
安全科学部 吉田光方子

東京化成製，2,4,6-トリ-*t*-ブフェノールはアルドリッチ製を使用した。検量線作成のための標準溶液は，1 µg/mL になるよう各 *tert*-ブチルフェノール液を混合したものをヘキサンにより適宜希釈して調製した。また，内部標準物質として用いたヘキサクロロベンゼン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>（以下，HC B-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>と略する）は，Cambridge Isotope Laboratories 製等，ほかの試薬についても被験物質の測定を妨害しないものを使用した。

### 2.3 器具及び装置

生物試料の高速溶媒抽出（以下，ASEと略する）には，ダイオネクス社 ASE-200 を用い，高温，高圧下で魚試料から対象物質を抽出した。この装置で用いる抽出セルはダイオネクス社 33mL セル，抽出液捕集バイアルはダイオネクス社 60mL バイアル，セルロースフィルターはダイオネクス社 P/N49458 であり，充填材（ヒドロマトリクス）にはバリアン社の CHEM TUBE-HYDROMATRIX を使用した。

超音波発生装置は KAIJO 製の SONO CLEANER 200R を，遠心分離機は HITACHI 製の 05PR-22 を使用した。

抽出液のヘキサン転溶液を窒素ガスを用い濃縮するのに Zymark 製の TurboVap LV または TurboVap を用いた。

分析には日本電子製 JMS-AM150 から成る GC/M S を，分離カラムには Agilent Ultra-2 (25m × 0.2mm; 0.33 µm) を使用した。

また，濃縮液中に含まれる魚の脂肪などを除去するためにクリーンアップカラムの検討を行った。クリーンアップカラムには市販のミニカラムを使用した。このミニカラムは，被験物質の測定を妨害しないためにガラスハウジングを用いたフロリジルカラム（Supelco 社製 SUPELCLEAN LC-Florisil(118J-051)）やアミノプロピルカラム（Supelco 社製 SUPELCLEAN LC-NH<sub>2</sub> (No.57040)），または酸性アルミナカラム（Supelco 社製 SUPELCLEAN LC-Alumina-A (No.57082-U)）を用いた。

これらのカラムにおける対象物質の回収率を求めるために，各カラムに対象物質を 0.1 µg，もしくは 1 µg を添加し，ヘキサンで溶出し 2 mL ごとに分画した。得られた溶出液から対象物質の回収率を求めた。

### 2.4 生物試料の抽出法

生物試料の抽出法として，アセトニトリル溶媒抽出，ASE 抽出<sup>2)</sup>及びアルカリ分解抽出の3法を検討した。

アルカリ分解抽出は，生物試料 5 g を遠沈管に採取後，1N-KOH 溶液 50mL を加え十分混合し 24 時間静置した。その後，2000r.p.m で 5 分間遠心分離し上澄液を分取した。得られた上澄液を以下 2.5 の操作に用いた。

つぎにアセトニトリル溶媒抽出法は，以下のとおり行った。生物試料 5 g を遠沈管に採取後，アセトニトリル 50mL を加え約 10 分間超音波処理，ホモジナイズ，10 分間振とう後，2000r.p.m で 5 分間遠心分離した。

アセトニトリル層を分取後，残渣に再度アセトニトリル 50mL を加え，同様の操作を行った。得られた抽出液を合わせ，以下 2.5 の操作に用いた。

また ASE 抽出は，生物試料 5 g をヒドロマトリクスと混合し，均一になるようよく攪拌した。この生物試料混合ヒドロマトリクスをセルロースフィルター及びヒドロマトリクスを入れたセルに詰め，再びヒドロマトリクスで上端を覆い ASE 供試セルとした。抽出溶媒にアセトニトリルを用いて ASE で抽出を行い，得られた抽出液を以下 2.5 の操作に用いた。抽出条件<sup>3)</sup>は Table 1 に示す。

Table 1 : Extraction conditions of ASE (Accelerated Solvent Extraction)

Solvent	: acetonitrile
Oven Temperature	: 150
System Pressure	: 2000 psi
Oven heat-up Time	: 7 min
Static Time	: 10 min
Flush Volume	: 60 % of extraction cell volume
Static Cycles	: 3 times
Purge Time	: 90 sec
Total Extract Volume	: 30 ~ 50 mL
Total Extract Time	: 40 ~ 45 min

以上3種の抽出法のうち，アルカリ分解抽出法及び ASE 抽出法において，アルカリ中または高温，高圧下での対象物質の安定性をみるために生物試料が存在しない状態での各物質の残存率を確認した。

その方法としてアルカリ分解抽出法では，0.1N-KOH 溶液及び 1N-KOH 溶液それぞれ 50mL に対象物質 1 µg を添加して 1 時間及び 24 時間後の残存率を測定した。

また ASE 抽出法では，ヒドロマトリクスに対象物質 1 µg または 0.1 µg を添加して残存率を測定した。空試験として，ヒドロマトリクス及びガラスビーズのみをセルに充填し同様の操作を行った。



## 2.5 試料液の調製

上記の抽出法で得られた抽出液を、2%の塩化ナトリウム水溶液 500mL が入った 1 L の分液ロートに移した後、ヘキサン 100mL を加え、10 分間振とう後静置した。ヘキサン層を分取後、水層に再度ヘキサン 100mL を加え、同様の操作を行った。ヘキサン層を合わせ無水硫酸ナトリウムを加え脱水した後、TurboVap を用いて約 1 mL に濃縮した。得られた濃縮液に内部標準物質として HCB-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> の 1 μg/mL 標準溶液を 0.1mL (0.1 μg) 添加後、2 μL を GC/MS に注入し、SIM 法により定量した。

## 2.6 測定条件

上記の調製法により濃縮した試料及び検量線作成用試料を Table 2 の測定条件のもと、GC/MS-SIM で定量を行った。

Table 2 : Operational conditions of GC-MS (SIM)

Gas chromatograph	: HP-5890 (Hewlett – Packard)
Mass spectrometer	: JEOL JMS-AM150
Column	: Agilent Ultra-2 (25m × 0.2mm ; 0.33 μm)
Temp. program	: 60 (2 min) - 20 / min - 180 - 3 / min - 240
Injection temp.	: 220
Interface temp.	: 250
Carrier gas	: Helium (Flow Rate ; 1 mL/min)
Injection mode	: Splitless (purge on time ; 1.5 min)
Ion source temp.	: 250
Ionization voltage	: 70 V
Ionization current	: 300 μA
Monitor ion (m/z)	: 2,6-di-tBP (191, 206), 2,6-di-tB-4MP (205, 220), 2,4,6-tri-tBP (247, 262), 2,6-di-tB-4EP (219, 234), Internal standard HCB- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> (290, 292)

## 結果と考察

### 3.1 クリーンアップカラムの検討結果

フロリジルカラムを用いた分画試験の結果を Fig.1 に示す。いずれもヘキサン 4mL までの分画で対象物質は溶出され、それ以降は検出されなかったことから、溶出量はヘキサン 5mL とした。

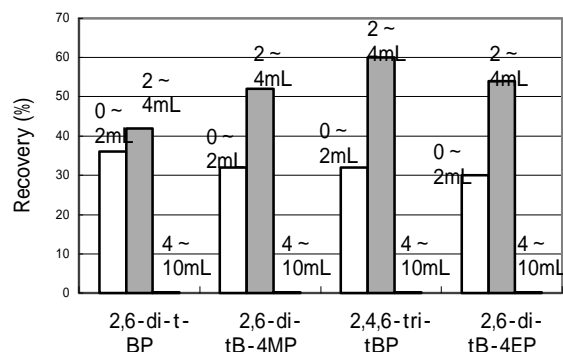


Fig.1 Elution pattern with Florisil Column

市販のミニカラムを用いた各物質の回収率を Table 3 に示す。ガラス製ハウジング材のフロリジルカラムは、対象物質の回収率が 78~92% と良好な値が得られた。ハウジング材がプラスチック製であったアミノプロピルカラムと酸性アルミナカラムでは、2,6-di-tB-4MP、及び 2,6-di-tB-4EP において、添加量以上の値が得られたため、正確な定量には適さないと考えられた。これは、前報<sup>1)</sup>に示したようにハウジング材に酸化防止剤として、これらの物質が使用されていることが原因だと考えられた。これらのミニカラムを用いるに際し、事前にブランクや回収率を確認してから使用するのが望ましい。

Table 3 : Recovery of t-BP with clean-up column

	recovery(%)		
	florisil	amino propyl	alumina
2,6-di-t-BP	78	105	93
2,6-di-tB-4MP	84	-	-
2,4,6-tri-tBP	92	107	102
2,6-di-tB-4EP	84	-	-

### 3.2 アルカリ溶液中での対象物質の残存率

0.1N-KOH 及び 1N-KOH 溶液中での対象物質の残存率を Fig.2 に示す。0.1N-KOH 溶液中に対象物質を入れて 1 時間経過したものでは、対象物質が残っていたが、24 時間後には 2,6-di-tB-4MP 及び 2,6-di-tB-4EP の残存率が 60% 程度にまで減少した。また 1N-KOH 溶液については、1 時間経過後に全ての対象物質の残存率が 80% 程度となり、24 時間後には 2,6-di-tB-4MP 及び 2,6-di-tB-4EP はほとんど分解され、わずかしかなかった。

以上の結果からアルカリ分解では対象物質が不安定であるため、抽出法として不適であると考えられた。

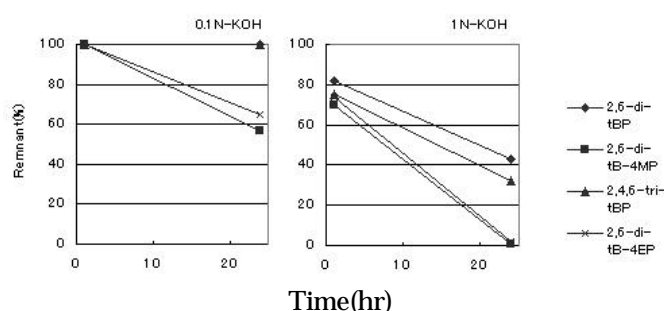


Fig.2 Resistance to 0.1N-KOH, 1N-KOH

### 3.3 ASE抽出での対象物質の残存率

ASE抽出での対象物質の残存量をTable4に示す。対象物質をヒドロマトリックスに1 $\mu$ g添加したものの残存量は2,6-di-tB-4MPが添加量よりも多く回収されているが、他の対象物質は添加量とほぼ同量が回収された。また対象物質無添加のヒドロマトリックス及びガラスビーズの充填材だけのものでも2,6-di-tB-4MPが検出された。これら2,6-di-tB-4MPの混入は、ASE装置内に抽出溶媒が直接接触する可能性の高いチューブ等の付属品としてプラスチックが使用されていることによると推定される。

このような傾向を除けば、高温、高压条件下のASE抽出過程において対象物質は分解することなく安定して存在することが示された。

Table 4 : Stability of extraction with ASE

	Blank with Hydromatrix	Blank with Glassbeads	Addition of 1 $\mu$ g to Hydromatrix ( $\mu$ g/mL)
2,6-di-tBP	0.00	0.00	0.94
2,6-di-tB-4MP	0.07	0.11	1.30
2,4,6-tri-tBP	0.00	0.00	1.04
2,6-di-tB-4EP	0.00	0.00	1.03

### 3.4 添加回収試験

生物試料に対象の標準物質0.1 $\mu$ gを添加したサンプルを本法により調製後、分析を行い回収率及び定量限界、検出限界を求めた<sup>4)</sup>。その結果をTable5に示す。

Table 5 : Recovery and detection limits

	Acetonitrile Extraction			ASE		
	Recovery (%)	C.V (%)	Detection limits( $\mu$ g /kg)	Recovery (%)	C.V (%)	Detection limits( $\mu$ g /kg)
2,6-di-tBP	71	7.4	16	106	13.9	24
2,6-di-tB-4MP	51	15.1	24	-	-	-
2,4,6-tri-tBP	50	13.4	21	112	14	20
2,6-di-tB-4EP	56	10.5	19	-	-	-

アセトニトリル溶媒抽出法では、回収率50~71%、変動係数7.4~15.1%であり、検出下限値は16~24 $\mu$ g/kgであった。アセトニトリルの溶媒抽出での回収率はASE抽出と比較して劣るものの、4種類の対象物質の装置などからの混入がないため同時分析が可能であった。

一方、ASE抽出法では回収率106~112%、変動係数13.9~14%であり、検出下限値は20~24 $\mu$ g/kgであった。このASE抽出法での分析では、2,6-di-tBP及び2,4,6-tri-tBPの添加回収率は良好であった。これは溶媒抽出と比較して、ASE抽出の方が過酷な抽出条件であることからマトリクスも含め、効率的に抽出されているからだと考えられた。しかし2,6-di-tB-4MP、及び2,6-di-tB-4EPについては、回収率のばらつきが大きく、かつ空試験の結果を差し引いても添加した標準物質質量以上の回収量が確認され、正確な値を得ることが困難であった。これはASE抽出用セルの状態により抽出液量の変動したり、また対象物質が実試料中にも存在するために、回収量に影響を与えることによると考えられた。以上のことからASE抽出法においては4物質の一斉分析は困難であると思われた。

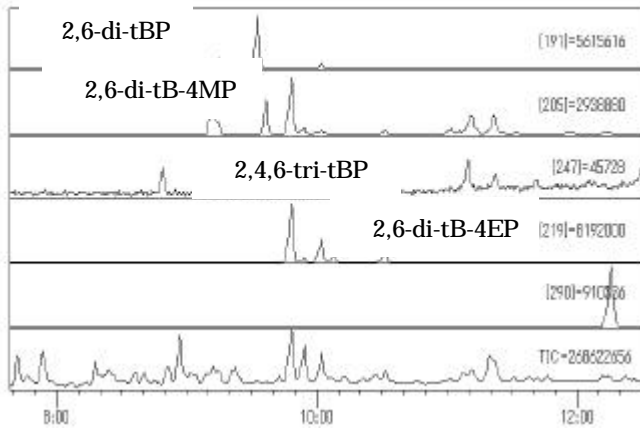
### 3.5 環境中の濃度レベル

本研究で得られた手法により、生物試料中の濃度を測定したところFig.3に示すとおり、2,6-di-tB-4MP、2,4,6-tri-tBP及び2,6-di-tB-4EPが検出された。

水質、底質試料では検出されなかった2,4,6-tri-tBPが生物試料では検出されたことから、実際に生物濃縮が自然界で起こっている可能性が示された。

今後これらtert-ブチルフェノール類のモニタリングが必要だと思われる。

Fish (ASE , Internal standard 0.1 μg)



Fish (Acetonitril extraction , Internal standard 0.1 μg)

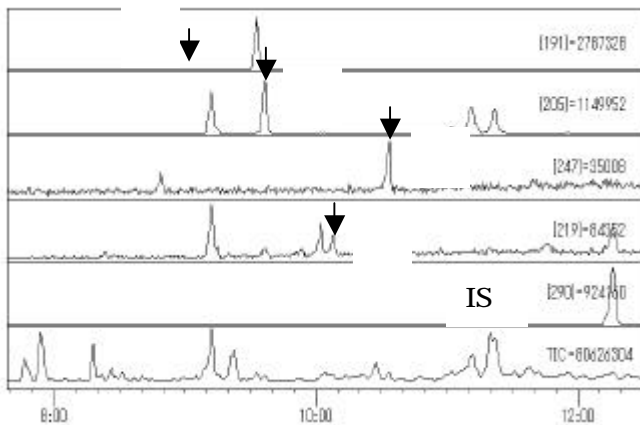


Fig.3 GC – MS (SIM) Chromatogram of sample

## ま と め

本研究では、アセトニトリル溶媒抽出法及びASE抽出法を用いて魚試料中に存在するブチルフェノール類の同時分析を行うための検討を進め、以下の結果を得た。

1) 魚試料のクリーンアップを行う際に使用するカラムについて検討した結果、酸化防止剤による汚染の少ない

ガラスハウジングを用いたカラムが適している。回収率については、アミノプロピル等のミニカラムミニカラムの方が良好な結果が得られた。

2) 生物試料の抽出法について検討した結果、対象物質はアルカリ溶液中で不安定で分解され易いためアルカリ分解での抽出は不適である。したがって対象物質が安定して抽出されるアセトニトリル溶媒抽出及びASE抽出法を用い、分析法を確立した。

3) ASE抽出法では装置からの対象物質の混入が大きく 2,6-di-tB-4MP 及び 2,6-di-tB-4EP の定量が困難であるため、一斉分析には不適である。

4) 魚試料を分析したクロマトグラムには夾雑物の影響は見られず、ppb レベルで存在するブチルフェノール類の同時定量が可能であることが確認できた。

本報告は水中の化学物質分析法開発に関する平成 12, 13 年度の環境省委託研究として行ったものの一部である。

## 文 献

- 1) 吉田光方子, 藤森一男, 中野武: 固相抽出法による水中 tert-ブチルフェノール類の分析法. 兵庫県立公害研究所報告, **33**, 83-88(2001)
- 2) 橋本俊次, 柴田康行ら: イカ肝臓を指標とした海洋におけるダイオキシン類モニタリング(続報). 第8回環境化学討論会講演要旨集, 242-243(1999)
- 3) ダイオネクス社: ダイオネクスASEレポート「高速溶媒抽出法による食品中残留農薬の抽出」「高速溶媒抽出法を用いた大量の魚組織試料からのPCB抽出」「高速溶媒抽出法による魚組織中CBの選択的抽出」など
- 4) 環境庁環境保健部保健調査室: 化学物質分析法開発マニュアル, 186-191(1987)

(受理 2002 年 12 月 5 日)

[ ノート ]

## 母乳中ダイオキシン類と脂肪酸との関連

北本寛明<sup>1\*</sup> 後藤操<sup>2</sup> 中野武<sup>1</sup>  
丹野恵一<sup>3</sup> 松村千里<sup>1</sup> 真嶋由貴恵<sup>4,3</sup>  
島田邦夫<sup>2</sup> 奥野俊博<sup>5,6</sup>

## The Relationship Between Fatty Acids And Dioxin In Human Breast Milk

Hiroaki Kitamoto<sup>1</sup>, Misao Goto<sup>2</sup>, Takeshi Nakano<sup>1</sup>, Keiichi Tanno<sup>3</sup>,  
Chisato Matsumura<sup>1</sup>, Yukie Majima<sup>4</sup>, Kunio Shimada<sup>2</sup>, Toshihiro Okuno<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Environmental Safety Division , <sup>2</sup> Life Science Division , <sup>3</sup> Department of Human Science ,  
Kobe City College of Nursing , <sup>4</sup>University of Occupational and Environmental Health ,  
<sup>5</sup>Kobe Gakuin University <sup>6</sup>In former times Division of Environmental Health , Hyogo  
Prefectural Institute of Public Health

### SUMMARY

For the purpose of reducing dioxins in human breast milk that hazardous chemicals can be transmitted from mother to baby, dietary habits were studied. Concentration of fatty acids and dioxins (Co-PCBs, PCDDs and PCDFs) in breast milk were measured, and the relationship between fatty acid as an indicator of food intake by mother and dioxins indicating liposoluble characteristics were examined.

Fatty acids contained highly in breast milk were oleic acid and palmitic acid. For Co-PCBs, #118 and #180 showed the high concentration. For PCDDs・DFs, OCDD and 1,2,3,7,8-HexCDF showed the high concentration. The intake of fish and shellfishes showed a positive correlation with #118, #180, 2,3,7,8-TeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HexCDF and 1,2,3,6,7,8-HexCDF.

The analysis of fatty acid in breast milk demonstrated the possibility of specifying exposure of chemicals through breast milk.

### はじめに

母乳育児は、栄養学的、免疫学的、さらに精神衛生面でも乳児にとって理想的な育児方法であるが、有害化学物質の母体から乳児への移行経路ともなり得る。授乳婦の母乳成分に対する関心は化学物質汚染の観点から高い。

環境中に放出されたダイオキシン類は、主に食事を介して人体内に摂取されることが知られている<sup>1)</sup>。

<sup>1</sup>安全科学部 <sup>2</sup>健康科学部 <sup>3</sup>神戸市看護大学

<sup>4</sup>産業医科大学 <sup>5</sup>神戸学院大学

<sup>6</sup>兵庫県立衛生研究所環境保健部

\* 別刷請求先：〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27  
兵庫県立健康環境科学研究センター  
安全科学部 北本寛明



Dewailly (1996)ら<sup>2)</sup>は、ケベック在住の女性(n=536)について調べ、魚摂取も母乳中PCB濃度の要因になることを示している。また、Fitzgerald(1998)ら<sup>3)</sup>は、魚を常食する米国原住民について母乳中のPCB濃度を比較し、PCBのいくつかが有意に高い値を示している。Kostyniak(1999)ら<sup>4)</sup>は、魚摂取と母乳中PCB濃度について解析し、魚非摂取群に比べ魚摂取群の母乳中PCBsとDDEが有意に高かったことを示している。

一般に、乳脂肪の構成脂肪酸は、母親の摂取食品を反映することが知られている<sup>5) 6)</sup>。筆者ら<sup>7)</sup>は母乳中ダイオキシン類の濃度をできるだけ減少させ得るライフスタイルについて知見を得るため、母乳中ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(PCDDs)及びポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)と、食習慣に関するアンケートとの関連を検討してきた。本報では、母乳中脂肪酸を母親の食事内容を示す指標と考え、脂肪酸と脂溶性の高い化学物質であるダイオキシン類、つまりコプラナーポリ塩化ビフェニル(Co-PCBs)とPCDDs、PCDFsおよび食習慣との関連を検討した。

## 材料と方法

### 1 材料

1999年、事前に本調査の主旨と母乳を試料として使用することに承諾を得られた授乳婦36名から食習慣に関するアンケートの回答と母乳試料を得た。尚、協力いただいた授乳婦は、母乳の栄養推進の観点から食事指導を受けていた。

### 2 脂肪酸およびダイオキシン類の分析

乳脂肪の脂肪酸測定は、沢部ら<sup>8)</sup>の方法に基づき乳脂肪をアルカリ鹼化し、三フッ化ホウ素メタノール溶液によるメチル化を行い、n-ヘキサン抽出し、水素炎イオン化検出器-ガスクロマトグラフィー(GC-FID法)(柳本G2800-F)により測定した。GC-FID法では、カラムは2m×3mm(ガラス)、Diasolidを使用し、温度条件はカラム温度170から昇温3/分で215まで上げ、注入口温度220、検出器温度は230とした。キャリアーガスは窒素を用い、1.5kg/cm<sup>2</sup>(170)、流量55ml/分(170)とした。

ダイオキシン類の測定は、小西ら<sup>9)</sup>の方法に準じて母乳からn-ヘキサンで脂肪抽出を行い、松村ら<sup>10)</sup>の方法によりアルカリ鹼化、n-ヘキサン抽出後4層式固層抽出管SPEチューブとCARBOXEN-1000R(SUPELCO社)でクリーンアップ後、n-デカンで50μlにメスアップし、高分解能ガスクロマトグラフ-質量分析計(HR GC-MS)(JEOL JMS-700)で測定した。

### 3 食習慣に関するアンケート

食習慣に関するアンケートは、食事内容の各種類(肉類、魚介類、卵、ミルク、芋類、油類、野菜類、果物類、炭酸類、ジュース類、菓子類、スナック類、インスタント食品類)について、1日2回以上 1日1回 2日1回 3日に1回以下 全く食べないの5択の回答様式で行い、食品摂取頻度の低い方から順にスコア値(食品摂取頻度)を0, 1, 2, 3, 4と割り当て、数値化した。

### 4 統計解析

母乳中のCo-PCBs, PCDDs, PCDFs, 脂肪酸のそれぞれの値は、重量/g.fatで算出し、データ解析に用いた。なお、統計解析は、検体数36の内、食品摂取頻度、脂肪酸、Co-PCBs, PCDDs・PCDFsのデータが揃っている17検体について「HALBAU」, 「Statcel」を用いて行った。

## 結果および考察

### 1 各項目別のデータ評価

母乳中脂肪酸、Co-PCBs, PCDDs及びPCDFs(PCDDs及びPCDFsを以下PCDDs・DFsと略す。), 食品摂取頻度についての平均値、標準偏差、変動係数をTable 1-1~Table 1-4に示した。総脂肪酸の最大値は1130(mg/g.fat)最小値は668(mg/g.fat)平均値は883(mg/g.fat)、総Co-PCBsの最大値は46200(pg/g.fat)最小値は772(pg/g.fat)平均値は15700(pg/g.fat)、総PCDDs・DFsの最大値は770(pg/g.fat)最小値は7.9(pg/g.fat)平均値は147(pg/g.fat)であった。

母乳中脂肪酸の平均値で最も高かったものはオレイン酸(C18:1 n-9)(337.4mg/g.fat)、最も低かったものはエイコサテトラエン酸(C20:4 n-3)およびドコサペンタエン酸(C22:5)(2.6 mg/g.fat)であった。

脂肪酸のn-6/n-3は、n-6系多価不飽和脂肪酸(リノール酸 C18:2 n-6, アラキドン酸 C20:4 n-6)とn-3系多価不飽和脂肪酸(リノレン酸 C18:3 n-3, EPA C20:5 n-3, DHA C22:6 n-3)の比である。n-6系多価不飽和脂肪酸とn-3系多価不飽和脂肪酸とは、ヒト体内での代謝過程において互いに競合、拮抗することから適正なバランスで摂取することが必要で、食事による脂肪酸摂取の目安とされるものである<sup>11)</sup>が、ここでは魚介類摂取の程度を表す指標とした。即ち、魚介類摂取量が多いとn-3系脂肪酸の比率が高くなるため、n-6/n-3比は小さくなる。

Table 1-1 Average, standard deviation and coefficient of variation for fatty acid.

Fatty acid (n=17)		Average (mg/g.fat)	±	Standard deviation	Coefficient of variation (%)
Common name	Symbol <sup>a)</sup>				
Myristic acid	C14:0	84.7	± 51.8		61.1
Myristoleic acid	C14:1	3.2	± 1.4		43.3
Palmitic acid	C16:0	196.1	± 32.3		16.5
Palmitoleic acid	C16:1	36.3	± 16.4		45.1
Stearic acid	C18:0	46.4	± 10.7		23.0
Oleic acid	C18:1 n-9	337.4	± 55.8		16.5
Linoleic acid	C18:2 n-6	127.8	± 30.9		24.2
-Linolenic acid	C18:3 n-3	16.7	± 4.8		28.8
Eicosenoic acid	C20:1 n-9	6.1	± 5.7		94.6
Eicosatetraenoic acid	C20:4 n-3	2.6	± 1.4		54.6
Arachidonic acid	C20:4 n-6	4.5	± 1.3		28.2
Eicosapentaenoic acid (EPA)	C20:5 n-3	2.7	± 2.2		79.6
Docosapentaenoic acid	C22:5	2.6	± 1.0		38.5
Docosahexaenoic acid (DHA)	C22:6 n-3	16.2	± 6.0		36.9
-	Total n-3	38.2	± 24.4		24.7
-	Total n-6	132.3	± 31.3		23.6
-	n-6/n-3	3.6	± 1.1		29.9
-	Total Fatty acid	883.2	± 117.6		13.3

<sup>a)</sup> C(Carbon) : (Double bond) n- (Double bond point from methyl terminal)

Table 1-2 Average, standard deviation and coefficient of variation for Co-PCBs.

Co-PCBs n=17		Average (pg/g.fat)	±	Standard deviation	Coefficient of variation (%)
Systematic name	IUPAC No.				
3,3',4,4'-TeCB	#81	5.6	± 2.5		44.9
3,4,4',5'-TeCB	#77	239.6	± 172.9		72.2
2,3,3',4,4'-PeCB	#123	397.1	± 229.3		57.7
2,3,4,4',5'-PeCB	#118	4430.6	± 4257.3		96.1
2,3',4,4',5'-PeCB	#114	487.4	± 417.9		85.7
2',3,4,4',5'-PeCB	#105	965.8	± 660.3		68.4
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	58.4	± 42.4		72.5
2,3,3',4,4',5'-HexCB	#167	630.4	± 521.1		82.7
2,3,3',4,4',5'-HexCB	#156	2008.2	± 1717.3		85.5
2,3',4,4',5,5'-HexCB	#157	453.6	± 396.3		87.4
3,3',4,4',5,5'-HexCB	#169	38.1	± 27.3		71.6
2,2',3,3',4,4',5'-HepCB	#180	3450.7	± 3712.2		107.6
2,2',3,4,4',5,5'-HepCB	#170	2396.6	± 2047.9		85.4
2,3,3',4,4',5,5'-HepCB	#189	172.4	± 149.9		86.9
-	Total Co-PCBs	15700	± 11600		73.8

Table 1-3 Average, standard deviation and coefficient of variation for PCDDs · DFs.

PCDDs · DFs n=17	Average (pg/g.fat)	±	Standard deviation	Coefficient of variation (%)
2,3,7,8-TeCDD	0.60	±	0.87	145.6
1,2,3,7,8-PeCDD	1.92	±	3.84	200.0
1,2,3,4,7,8-HexCDD	2.69	±	5.74	213.3
1,2,3,6,7,8-HexCDD	22.47	±	31.10	138.4
1,2,3,7,8,9-HexCDD	4.43	±	6.82	154.0
1,2,3,4,6,7,8-HepCDD	10.16	±	15.53	152.9
OCDD	67.23	±	114.25	169.9
2,3,7,8-TeCDF	0.90	±	1.07	119.3
1,2,3,7,8-PeCDF	0.81	±	1.11	137.0
2,3,4,7,8-PeCDF	7.04	±	9.29	132.0
1,2,3,4,7,8-HexCDF	4.81	±	7.87	163.8
1,2,3,6,7,8-HexCDF	2.65	±	4.31	162.9
1,2,3,7,8,9-HexCDF	3.99	±	8.11	203.5
2,3,4,6,7,8-HexCDF	1.22	±	1.55	127.0
1,2,3,4,6,7,8-HepCDF	4.37	±	5.36	122.5
1,2,3,4,7,8,9-HepCDF	0.71	±	1.23	173.9
OCDF	11.14	±	20.08	180.2
Total PCDDs · DFs	147.12	±	197.96	134.6

Table 1-4 Average, standard deviation and coefficient of variation for frequency of food intake.

Food intake n=17	Average (Score)	±	Standard deviation	Coefficient of variation (%)
Meat	2.0	±	0.8	39.5
Fish and shellfishes	2.2	±	0.7	33.4
Eggs	1.5	±	0.8	54.4
Milk	2.6	±	1.1	43.3
Potatoes	2.6	±	0.9	33.6
Oil	2.1	±	0.8	40.2
Vegetable	3.9	±	0.3	8.6
Fruit	2.2	±	1.0	43.7
Carbonated drink	1.2	±	0.7	61.8
Juice	1.2	±	0.7	61.8
Cake and candy	2.1	±	0.9	40.5
Snack	1.1	±	0.6	54.0
Instant foods	0.9	±	0.2	25.8

Table 2 Significant correlation between Co-PCBs isomer and PCDDs・DFs isomer and each fatty acid.

Item 1	Item 2	Samples	Correlation coefficient	P value <sup>a)</sup>
C18:3 n-3	#118	17	0.550	0.022
C18:3 n-3	#180	17	0.579	0.015
C14:0	OCDD	17	0.577	0.015
C14:0	1,2,3,6,7,8-HexCDF	17	0.624	0.007
C14:0	1,2,3,7,8,9-HexCDF	17	0.646	0.005
C16:0	1,2,3,7,8,9-HexCDF	17	0.538	0.026
C18:3 n-3	2,3,7,8-TeCDF	17	0.505	0.039
C18:3 n-3	2,3,4,7,8-PeCDF	17	0.501	0.041
C18:3 n-3	1,2,3,4,7,8-HexCDF	17	0.542	0.024
C18:3 n-3	1,2,3,6,7,8-HexCDF	17	0.493	0.044
C20:1	2,3,7,8-TeCDD	17	0.646	0.005
C20:4 n-6	1,2,3,6,7,8-HexCDF	17	0.593	0.012

a) Two-sided probability

Co-PCBs で平均値が最も高かった異性体は、#118(4430.6pg/g.fat) について#180(3450.7pg/g.fat) 最も低かったものは#81(5.6pg/g.fat)であった。

PCDDs・DFs で平均値が最も高かった異性体は、O<sub>8</sub>CDD(67.2pg/g.fat) で最も低かったものは2,3,7,8-T<sub>4</sub>CDD(0.6pg/g.fat)であった。

食品摂取頻度の平均値で最も高かったのは野菜(3.9)、最も低かったものはインスタント食品(0.9)であった。食品摂取頻度の平均値が高いほどその食品の摂取頻度が群全体として高いことを示すが、摂取頻度が最も高い野菜は変動係数が最も小さく、17名の授乳婦はよく野菜を摂る傾向を示した。平均値が最も低いものはインスタント食品で群全体としてインスタント食品を摂らない傾向を示した。

## 2 脂肪酸とダイオキシン類との関連性

脂肪酸とダイオキシン類の各異性体の関係について、有意相関を示したものを Table 2 に示した。

最も多くのダイオキシン類異性体と相関を示したのは、リノレン酸(C18:3 n-3)で、Co-PCBs の#118、#180、PCDFs の2,3,7,8-TeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HexCDF、1,2,3,6,7,8-HexCDF と正の相関が認められた(Fig.1)。リノレン酸は、ヒトの体内では合成されない食事由来の脂肪酸で、日本食品脂溶性成分表<sup>12)</sup>によると植物油脂に多く含まれている。体内ではさらに EPA(エイコサペンタエン酸、C20:5 n-3)、DHA(ドコサヘキサエン酸、C22:6 n-3)等長鎖 n-3 系脂肪酸合成の原料ともなる。

次いで、ミリスチン酸(C14:0)で、O<sub>8</sub>CDD、1,2,3,6,7,8-HexCDF、1,2,3,7,8,9-HexCDF と相関が認められた。ミリスチン酸は多種の食品に含まれるが乳製品に比較的多い脂肪酸である。その他、エイコセン酸(C20:1)が2,3,7,8-TeCDD と、パルミチン酸(C16:0)が1,2,3,7,8,9-HexCDF と、アラキドン酸(C20:4 n-6)が1,2,3,6,7,8-HexCDF とそれぞれ正の相関が認められた。

パルミチン酸は果物・野菜に多く、アラキドン酸は、穀類・野菜類にはあまり含まれず、主に魚介類や肉類に含まれる。

魚介類由来を示すとされている EPA や DHA と有意相関を示すダイオキシン類は認められなかったが、食事由来の脂肪酸であるリノレン酸が、Co-PCBs の#118、#180 と共に、PCDFs の2,3,7,8-TeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HexCDF、1,2,3,6,7,8-HexCDF と有意相関を示したことは、これらの PCDFs 異性体の発生源が、飛灰よりも PCB 製品由来の可能性が高いといわれていることと関連して、母乳への暴露経路を考える上で重要であると考えられる。

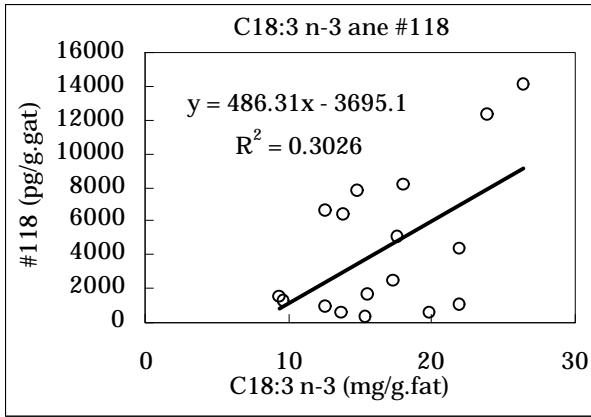
## 3 脂肪酸と食事の関係

脂肪酸と食品摂取頻度の魚介類について、有意相関を示したものを Table 3 に示した。

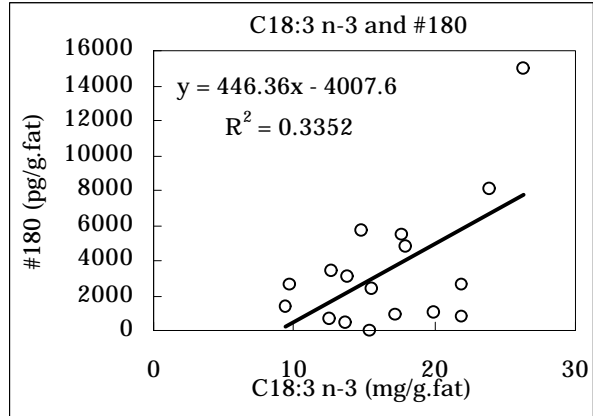
魚介類とは、エイコセン酸(C20:1)、エイコサテトラエン酸(C20:4 n-3)が正の有意相関を示した。

エイコセン酸は、様々な食品に含まれるが、比較的魚介類に多く含まれる。エイコサテトラエン酸は主と

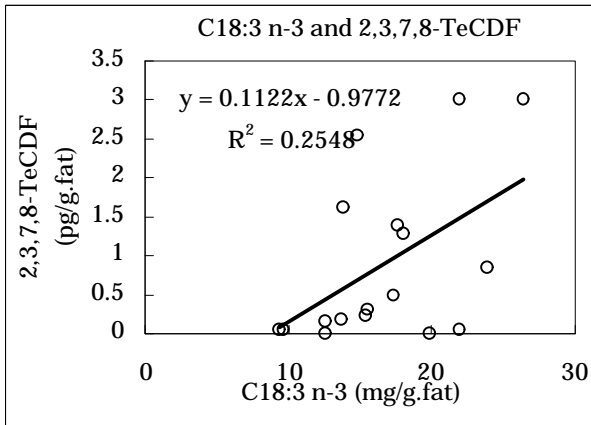




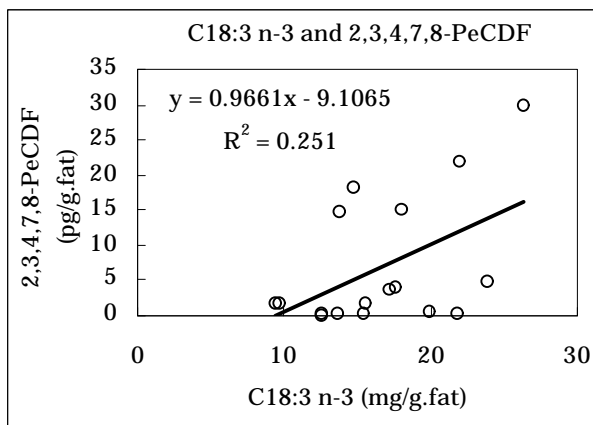
(n=17, r=0.55, p<0.05)



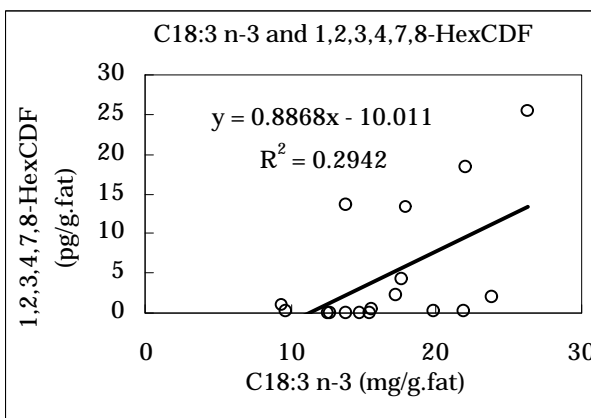
(n=17, r=0.58, p<0.05)



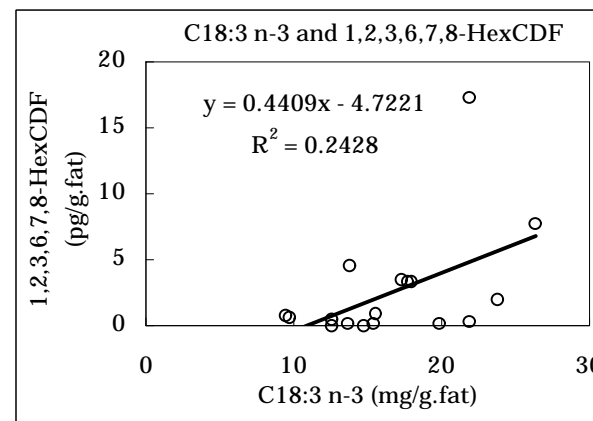
(n=17, r=0.51, p<0.05)



(n=17, r=0.50, p<0.05)



(n=17, r=0.54, p<0.05)



(n=17, r=0.49, p<0.05)

Fig. 1 Relationship between C18:3 n-3 and dioxin.

して魚介類に含まれる脂肪酸である。これらのことから魚介類摂取は、母乳中成分としてエイコセン酸とエイコサテトラエン酸が有意に関係すると考えられた。

EPA 及び DHA はサカナに特異的に多い脂肪酸であるが、今回食品摂取頻度の魚介類と EPA 及び DHA の間には、有意相関が認められなかった。また植物に多く含まれ、ヒト体内では生合成できない、つまりその成分が食事を介した摂取のみに依存している n-3 系多価不飽和脂肪酸であるリノレン酸についても、食品摂取頻度との相関は認められなかった。

しかし、田中ら<sup>6)</sup>によると、授乳婦の採乳 1 日前～3 日前の食事内容調査から魚介類摂取量を算出して EPA、DHA (構成比率) との相関係数を求めたところ、それぞれ高い正の相関を示し、魚介類摂取量を採乳前 2 日間の総魚介類摂取量とした時の相関係数はそれぞれ最大となったとしている。奥野ら<sup>13)</sup> は、魚介類摂取後ほぼ 2～3 日目に母乳中 Co-PCB 濃度が高くなることを示している。

本稿のデータは食事摂取頻度と 17 名の授乳婦それぞれ 1 名につき 1 度のみ採乳し分析したものである

ため、採乳から数日前の食事摂取内容と脂肪酸及び Co-PCBs との関係比較による結果と同一にならなかったものと考えられる。

#### 4 食事とダイオキシン類の関連性

食品摂取頻度の魚介類と有意相関がある Co-PCBs は、#118、#180、また、PCDDs・DFs では 1,2,3,6,7,8-HexCDD、2,3,4,6,7,8-HexCDF、2,3,7,8-TeCDD、が有意相関を示し、それぞれ Table 4 および Table 5 に示した。有意相関を示したダイオキシン類異性体濃度は Co-PCBs では #118(4430pg/g.fat)、#180(3450pg/g.fat)で最も母乳中の濃度が高かった 2 異性体であり、PCDDs・DFs では 1,2,3,6,7,8-H<sub>6</sub>CDD(22.5pg/g.fat)は比較的高く、2,3,4,6,7,8-HexCDF(1.2pg/g.fat)、2,3,7,8-TeCDD(0.6pg/g.fat)は低い値を示した。

### 結 論

母乳中脂肪酸で最も多かったものは、オレイン酸

Table 3 Significant correlation between fatty acid and frequency of food intake.

Food intake	Fatty acid	Samples	Correlation coefficient	P value <sup>a)</sup>
Fish and shellfishes	C20:1	17	0.499	0.042
Fish and shellfishes	C20:4 n-3	17	0.570	0.017

<sup>a)</sup> Two-sided probability

Table 4 Significant correlation between frequency of food intake and Co-PCBs.

Food intake	Co-PCBs	Samples	Correlation coefficient	P value <sup>a)</sup>
Fish and shellfishes	#118	17	0.705	0.002
Fish and shellfishes	#180	17	0.538	0.026
Fish and shellfishse	Total Co-PCBs	17	0.544	0.024

<sup>a)</sup> Two-sided probability

Table 5 Significant correlation between frequency of food intake and PCDDs・DFs.

Food intake	PCDDs・DFs	Samples	Correlation coefficient	P value <sup>a)</sup>
Fish and shellfishes	2,3,7,8-TeCDD	17	0.696	0.002
Fish and shellfishse	1,2,3,6,7,8-HexCDD	17	0.549	0.023
Fish and shellfishse	2,3,4,6,7,8-HexCDF	17	0.710	0.001

<sup>a)</sup> Two-sided probability

(C18:1 n-9)(平均値 337.4mg/g.fat)次いでパルミチン酸 (C16:0)(平均値 196.1mg/g.fat), 母乳中 Co-PCBs については#118(平均値 4430pg/g.fat)次いで#180(平均値 3450pg/g.fat), PCDDs・DFs については, OCDD(平均値 67.2pg/g.fat)次いで 1,2,3,6,7,8-HexCDD(平均値 22.5pg/g.fat)であった。

ちなみに, サカナに特に多く含まれる脂肪酸である DHA と EPA は, 食品摂取頻度と有意相関は示さなかったが, 食品摂取頻度は食事摂取頻度を数値化したものであり, 実際に採乳した時点の何日前に魚介類を摂ったかが反映されなかったためと考えられる。

魚介類の摂取頻度とは, 母乳中#118 及び#180 が正の有意相関を示した。また, 必須脂肪酸であるリノレン酸と#118 及, #180, 2,3,7,8-TeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HexCDF, 1,2,3,6,7,8-HexCDF に正の相関が認められ, 母乳中脂肪酸による解析が脂溶性化学物質の母乳への暴露経路を解明する手法の一つになりうる可能性を示唆していると考えられる。しかし今回は脂肪酸, ダイオキシン類, 魚介類の 3 者が相互に有意相関でつながるものはなく, 脂肪酸を魚介類摂取の指標としてダイオキシン類の摂取経路を評価することはできなかった。

## 謝 辞

稿を終えるにあたり 脂肪酸分析に種々アドバイスをいただきました, 当所企画情報部の荒木万嘉主幹に深謝致します。

なお, 本報告の一部は第 4 回内分泌攪乱化学物質学会研究発表会(2001年12月, つくば市)において発表した。

## 文 献

- 1) 環境庁ダイオキシンリスク評価研究会: ダイオキシンのリスク評価, p.92 - 104, 中央法規, 東京(1997)
- 2) Dewailly, E. Ayotte, P. Laliberte, C. Weber, JP.Gingras, S. and Nantel, AJ. : Polychlorinated biphenyl(PCB) and dichlorodiphenyl dichloroethylene(DDE) Concentrations in the breast milk of women in Quebec. *Am. J. Public Health*, **86**, 1241-1246 (1996)
- 3) Fitzgerald, EF. Hwang, SA. Bush, B. Cook, K. and Worswick, P. : Fish consumption and breast milk PCB concentrations among mohawk women at Akwesasne. *Am. J. Epidemiol.*, **148**, 164-172 (1998)
- 4) Kostyniak, PJ. Stinson, C. Greizerstein, HB. Vena, J. Buck, G. and Mendola, P. : Relation of Lake Ontario fish consumption, lifetime lactation, and parity to breast milk polychlorobiphenyl and pesticide concentrations. *Environ. Res. Section.*, **A80**, S166-S174 (1999)
- 5) Helland, IB. Saarem, K. Saugstad, OD. Drevon, DA. : Fatty acid composition in maternal milk and plasma during supplementation with cod liver oil. *Eu. J. Clin. Nutr.*, **52**, 839-845(1998)
- 6) 田中之雄, 小西良昌, 西宗高弘: 大阪府下授乳婦の母乳中の脂肪酸組成に関する研究, 授乳婦の食事内容と母乳中脂肪酸組成との関係. 大阪府立公衆衛生研究所報食品衛生編, **25**, 21-31(1994)
- 7) 奥野俊博, 後藤操, 中野武, 丹野恵一, 真嶋由貴恵: 母乳中ダイオキシン類と食習慣について. 日本内分泌攪乱物質学会第二回研究発表会要旨集, **2**, 211(1999)
- 8) 沢部光一, 高桑克子, 滝澤行雄: 秋田農村住民の血圧値分類による血清脂肪酸構成の比較検討(第1報). 日本公衆衛生学会誌, **30**, 494 - 502 (1983)
- 9) 小西良昌, 田中之雄, 西宗高弘: 母乳の有機塩素系化合物汚染調査(第16報). 大阪府立公衛研究所報, **25**, 15-20(1994)
- 10) Matsumura, C. Fujimori, K. Nakano, T. : Pretreatment of Dioxin analysis in environmental samples. *Org. Comp.*, **49S**, 1-4(2000)
- 11) 石川俊次: n-3系脂肪酸, とくにDHAとEPAの作用とその比較. 五十嵐脩, 菅野道廣編, 脂肪酸栄養の現代的視点, p.8 - 10, p.51 - 74, 光生館, 東京(1998)
- 12) 香川芳子: 五訂食品成分表 2002, p.308 - 341, 女子栄養大学出版部, 東京(2002)
- 13) 奥野俊博, 後藤操, 中野武, 丹野恵一, 真嶋由貴恵: 母乳中 PCB 類と摂取食品について. 第9回環境化学討論会講演要旨集, **9**, 440(2000)

(受理 2002 年 12 月 5 日)

[ノート]

水中フェノール及び塩素化フェノールのGC/MSを用いた  
多成分同時分析法に関する研究

川元 達彦\*, 巻幡 希子, 谷本 高敏

Studies on Multi-Component Simultaneous Analysis  
of Phenol and Chlorinated Phenols in Water by GC/MS

Tatsuhiko Kawamoto, Nobuko Makihata, and Takatoshi Tanimoto

Water Environment Division, Hyogo Prefectural Institute of Public Health  
and Environmental Sciences, 2-1-29, Arata-cho, Hyogo-ku, Kobe 652-0032, Japan

**SUMMARY**

Phenol is broadly used as materials, such as a synthetic resin and a surface-active agent. For this reason, outflow accident of phenol may pollute the source for drinking water. Moreover, phenol produces chlorinated phenols which possess the offensive taste and odor, or which is possibly carcinogenic to human by the reaction with chlorine used in water treatment.

The multi-component simultaneous analysis of phenol and chlorinated phenols in water by GC/MS was established for safety reservation of tap water and monitoring at leakage of phenol.

**はじめに**

フェノール類は合成樹脂や界面活性剤などの原料として大量に使用されているため、化学工業排水等に含まれる可能性がある。また、水道においては、送水管等の内面塗料としてタールエポキシ樹脂塗料が以前に使用されており、これを塗布した鋼管の乾燥や洗管不足によりフェノール類が溶出した事例がある。

フェノール類の水道水における水質基準は、 $5\mu\text{g/L}$ 以下と定められている<sup>1)</sup>。フェノールは $1,000\mu\text{g/L}$ 以下の濃度では臭気を感じないが、フェノールを含む原水を

浄水処理過程で塩素処理すると塩素化フェノール(消毒副生成物)が生成し、これが水道水に異臭味を与える原因物質となっている。このような塩素化フェノール類は、水中でフェノールと塩素が反応して2-クロロフェノールおよび4-クロロフェノールを経て2,4-ジクロロフェノールや2,6-ジクロロフェノールとなり、さらに塩素化されて発ガン性の疑われている2,4,6-トリクロロフェノールが生成することが知られている<sup>2)</sup>。これらのうち異臭味に関して、2-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、2,6-ジクロロフェノールの閾値はフェノールの約1000分の1以下とされている<sup>2)</sup>。

WHOが1984年に勧告した飲料水水質ガイドラインでは健康影響の立場から、2,4,6-トリクロロフェノールとペンタクロロフェノールのガイドライン値は、いずれも $10\mu\text{g/L}$ と定められていた。また、1993年に改正されたガイドラインでは、健康影響の立場から、2,4,6-トリ

水質環境部

\* 別刷請求先：〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町2-1-29  
兵庫県立健康環境科学研究所センター  
水質環境部 川元 達彦



クロロフェノールのガイドライン値が 200 µg/L となり、さらに利用障害の観点から、2-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノールおよび 2,4,6-トリクロロフェノールのガイドライン値はそれぞれ 0.1~10 µg/L, 0.3~40 µg/L および 2~300 µg/L と非常に低い濃度レベルが設定された<sup>3)</sup>。水道水の安全性確保のためには、水道法に定めるフェノール類（基準値 5 µg/L）を分析するだけでなく、低濃度の塩素化フェノールを個別に分析・定量することが必要であると考えられる。そのため水道水源への流入事故等（飲料水健康危機管理）にそなえた、迅速、正確かつ高感度なフェノールおよび塩素化フェノールの多成分同時分析法を確立することが重要である。

本研究ではフェノールおよび塩素化フェノールについて、低濃度領域においても迅速かつ精度の保証できる分析法の確立を目指して、煩雑な誘導体化を必要としない最適な GC/MS の分析条件に関する検討や添加回収実験による定量性の確認を行ったので報告する。

## 材料および方法

### 1. 試薬および試料等

- 1) フェノール類の標準溶液：フェノールについてはフェノール標準品（関東化学社製、水質試験用 1,000mg/L 標準溶液）を用いた。他のフェノール類（塩素化フェノール類：2-,3-,4-クロロフェノール、2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-ジクロロフェノール、2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6-トリクロロフェノール、2,3,4,6-テトラクロロフェノール、ペンタクロロフェノール、クレゾール：o-,m-,p-クレゾール）については、粉末品または液体（純純度 99%

以上）をアセトンで溶解して、1000mg/L 溶液を調製した。次いで、これらの各標準原液を混和し、n-ヘキサンにて10mg/Lの標準混合原液を調製した。この標準混合原液をn-ヘキサンで適宜希釈し、各種実験に必要な標準溶液を調製した。分析に供した18種類のフェノール類の分子式、分子量、CAS-No は Table 1 に示す。

- 2) 精製水：Milli Q SP.TOC（ミリポア社製）で製造した精製水を用いた。  
 3) 水道水：添加回収実験に用いた水道水は県立健康環境科学研究センターの3階給水栓より採取し、アスコルビン酸ナトリウム（1Lの水道水に10mg添加）で脱塩素したものを実験に供した。  
 4) 水道原水：添加回収実験に用いた水道原水としての河川水はK市A区の河川より採取した。  
 5) アスコルビン酸ナトリウム（和光純薬社製特級）  
 6) 硫酸（1+1）：水銀分析用（関東化学社製）。  
 7) 無水硫酸ナトリウム：残留農薬用の無水硫酸ナトリウム（和光純薬社製）は電気炉で500℃、5時間乾燥した後、使用時までデシケターにて保存した。  
 8) 有機溶媒：ジクロロメタン、アセトンおよびn-ヘキサンは残留農薬試験用2000（和光純薬社製）を用いた。その他の試薬はすべて市販の特級品を用いた。  
 9) 精製水、水道水および水道原水（河川水）のpH、浮遊物質（SS）および残留塩素については上水試験方法<sup>4)</sup>に準拠して分析した。

2. 装置：溶媒の濃縮装置はターボバップ Turbo Vap 500（Zymark 社製）を用いた。ガスクロマトグラフ（GC）は Hewlett Packard（HP）社製 HP5890 シリーズ を、質量分析計（MS）は HP5971A を用いた。

Table 1 Target compounds used in this study

Compounds	Molecular Formula	Molecular Weight	CAS-No
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	94.1	108-95-2
o-cresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108.1	95-48-7
m-cresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108.1	108-39-4
p-cresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108.1	106-44-5
2-chlorophenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClO	128.5	95-57-8
3-chlorophenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClO	128.5	108-43-0
4-chlorophenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClO	128.5	106-48-9
2,3-dichlorophenol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O	163.0	576-24-9
2,4-dichlorophenol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O	163.0	120-83-2
2,5-dichlorophenol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O	163.0	583-78-8
2,6-dichlorophenol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O	163.0	87-65-0
3,4-dichlorophenol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O	163.0	95-77-2
3,5-dichlorophenol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O	163.0	591-35-5
2,3,6-trichlorophenol	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O	197.4	933-75-5
2,4,5-trichlorophenol	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O	197.4	95-95-4
2,4,6-trichlorophenol	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O	197.4	88-06-2
2,3,4,6-tetrachlorophenol	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> O	231.9	58-90-2
Pentachlorophenol	C <sub>6</sub> HCl <sub>5</sub> O	266.3	87-86-5

Table 2 GC/MS Operation Conditions

[ GC ]
Splitless Injection, Injection Volume: 2 µl
Injection Temp.: 200
Oven Temp.: 50 (3min) 10 /min 220
Carrier Gas: Helium, 8psi
Column: DB- 1 (Film thickness; 0.1 µm, L; 30m, I.D.; 0.25mm)
Column: DB- 5 (Film thickness; 0.1 µm, L; 30m, I.D.; 0.25mm)
Column: DB-17 (Film thickness; 0.15 µm, L; 30m, I.D.; 0.25mm)
[ MS ]
Mode: EI
Ion Source Temp.: 180
Transferline Temp.: 280
Ionization Volt: 70eV
Mass Range: 50-450(m/z)

### 3. GC/MS 分析におけるキャピラリーカラムの最適条件の検討

GC/MS の測定条件は Table 2 に示す。なお、18 種類のフェノール類の分離条件は、無極性カラム(液相の組成: 100%ジメチルポリシロキサン, DB-1, J&W 社製), 微極性カラム(液相: 5%フェニル-メチルポリシロキサン, DB-5, 同) および中極性カラム(液相: 50%フェニル-メチルポリシロキサン DB-17, 同) の 3 種類のキャピラリーカラムを用いて検討した。

### 4. 水中フェノール類の溶媒抽出-GC/MS による分析

水中フェノール類の溶媒抽出法は上水試験方法<sup>4)</sup>および既報<sup>5)</sup>に従って行った。溶媒抽出法の概略を Fig. 1 に示し、その概要を以下に示した。

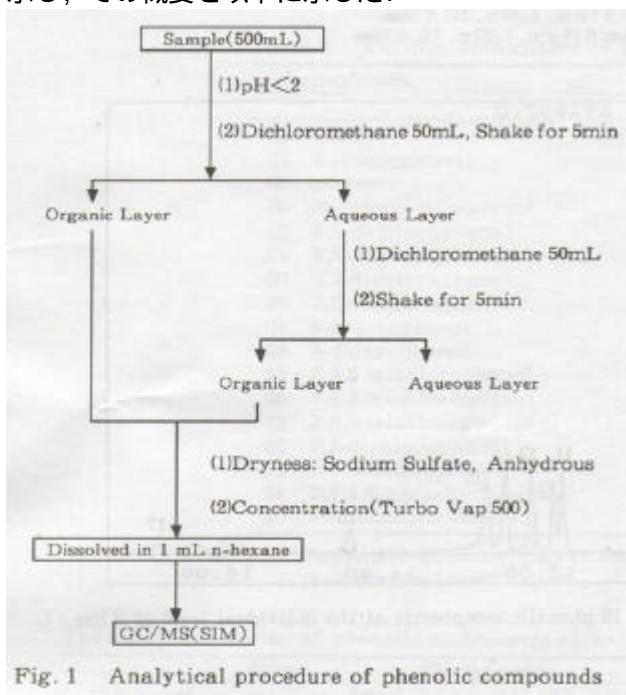


Fig. 1 Analytical procedure of phenolic compounds

試料水 500ml (フェノール類として 0, 0.5, 5  $\mu\text{g/L}$  を含むように精製水, 水道水, 河川水に標準混合溶液を添加) を分液ロート 1L に採り, 硫酸 (1+1) を用いて pH2 以下として, ジクロロメタン 50ml を加えて混和し, 5 分間激しく振とうした。5 分間静置後, ジクロロメタン層を分取し, 残りの水層にジクロロメタン 50ml を混和し, 同様の抽出操作を行った。2 回の抽出液を合わせて, 無水硫酸ナトリウムにより脱水後, ターボバップ (水浴温度 30  $^{\circ}\text{C}$ , ファンスピード A) で 1ml まで濃縮した。その後, n-ヘキサンに転溶後, 窒素気流下で 1ml まで濃縮したものを検液とした。

フェノール類の分析のための検量線作成 (濃度範囲: 1 ~ 100  $\mu\text{g/L}$ ) および定量は SIM (selected ion monitoring) 法により行った。

なお, 添加回収に用いた精製水, 水道水および河川水にはフェノールおよび塩素化フェノールが含まれていないことを確認して実験に供した。これら試料を用いた添加回収実験の平均回収率と変動係数は, 3 回の繰り返し実験により求めた。

### 結果および考察

#### 1. GC/MS によるフェノール類の個別分析について

##### 1-1) 最適なキャピラリーカラムの選択と GC/MS クロマトグラム

フェノール類の分析法のひとつとして, ペンタフルオロベンジル誘導体化後の GC/MS 分析を行う手法が示されている<sup>6)</sup>。水質事故時には緊急性が求められていることから, 煩雑な操作を伴う誘導体化を行わない, キャピラリーカラムの選択による最適な分離条件およびピークの形状 (定量性に影響) に関する検討を行い, 分析の迅速化を図ることとした。

フェノール類の個別分析のために, 検討を行ったキャピラリーカラムは DB-1, DB-5 および DB-17 の液相の異なるカラムであり, 2.5mg/L の標準混合溶液を用いて実施した。これらの 3 種類のカラムを用いた場合の保持時間および測定質量数を Table 3 に示す。

m- および p-クレゾールは, いずれのカラムでも保持時間は同じでピークは重なるものの, 他のフェノール類の分離は, DB-1 で最も良好であった。DB-5 あるいは DB-17 のカラムではカラムの液相成分の極性が増すに従い, m-, p-クレゾール以外に同じ保持時間をもつ化合物が認められ, ガスクロマトグラムの昇温条件の検討でも分離できなかった。

分離の最適な DB-1 カラムでの SIM クロマトグラムを Fig. 2 に示す。これらの結果から, 測定対象物質のピーク形状は全体的に良好であることが分かった。また, フェノールの半値幅を検討した結果, DB-1 では 2.17sec, DB-5 では 3.05sec, DB-17 では 6.91sec であり, 最も DB-1 の半値幅が, 小さく鋭いピークであることが分かった。また, 他のフェノール類についても同様の傾向が認められた。

フェノール類は極性のある水酸基を有するために, 定量に影響を与えるピーク形状の改善や検出感度を高めるために誘導体化を行い, GC/MS で分析する手法が提唱されている。しかしながら無極性カラ

Table 3 Variation of retention time of phenolic compounds on three type columns

No	Compounds	Mass(m/z)	DB- 1	DB- 5	DB-17
1	Phenol	94	5.65	5.72	7.84
2	2-chlorophenol	128, 130, 100	5.68	5.82	7.75
3	o-cresol	108, 107, 79	7.02	7.12	9.18
4	m- or p-cresol	107, 108	7.42	7.55	9.52
5	2,4-dichlorophenol	162, 164, 63	8.90	9.10	11.24
6	2,5-dichlorophenol	162, 164, 63	8.96	9.16	11.18
7	2,3-dichlorophenol	162, 164, 126	9.03	9.27	11.46
8	2,6-dichlorophenol	162, 164, 63	9.42	9.68	11.96
9	4-chlorophenol	128, 65, 130	9.51	9.68	12.03
10	3-chlorophenol	128, 65, 130	9.54	9.68	11.83
11	2,4,6-trichlorophenol	198, 196, 97	11.75	12.02	14.07
12	2,4,5-trichlorophenol	196, 198, 97	11.85	12.08	14.40
13	2,3,6-trichlorophenol	198, 196, 97	12.16	12.44	14.82
14	3,5-dichlorophenol	162, 164, 99	12.46	12.63	14.59
15	3,4-dichlorophenol	162, 164, 99	12.71	12.94	15.42
16	2,3,4,6-tetrachlorophenol	230, 232, 234	14.41	14.69	17.11
17	Pentachlorophenol	264, 266, 268	16.78	17.06	19.72

DB-1: 100%Dimethylpolysiloxane, Film thickness; 0.1 $\mu$ m, L;30m, I.D.; 0.25mm

DB-5: (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane, Film thickness; 0.1 $\mu$ m, L;30m, I.D.; 0.25mm

DB-17: (50%-Phenyl)-methylpolysiloxane, Film thickness; 0.15 $\mu$ m, L;30m, I.D.; 0.25mm

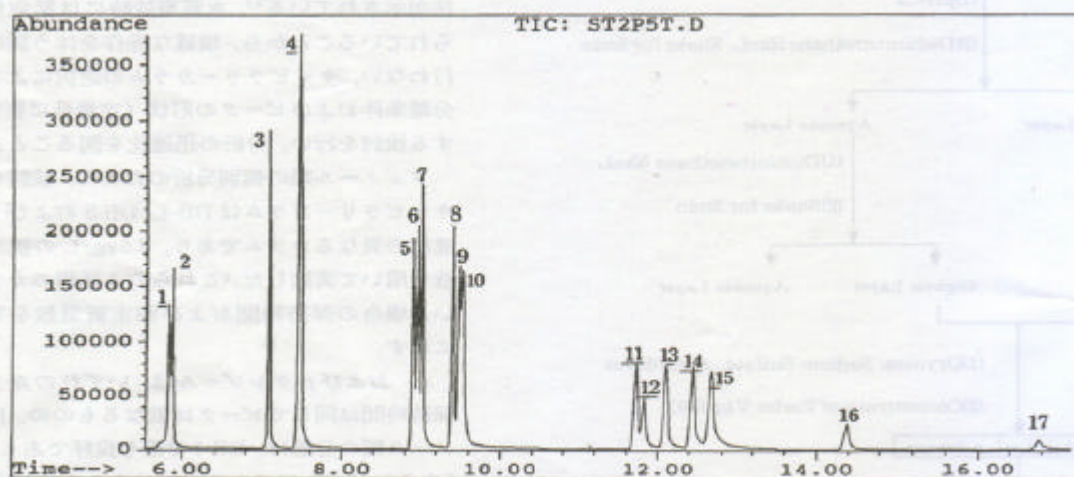


Fig.2 Typical selected ion monitoring (SIM) chromatogram of 18 phenolic compounds at the individual level of 2.5mg/L. The name of each compound of peaks is listed in Table3.

ムを使用すれば、目的とするフェノール類が短時間（20分以内）に、半値幅の小さい鋭いピークとして検出しうることが明らかとなった。

また、塩素化フェノールでは塩素の位置によって、クレゾールではメチル基の位置によって、それぞれ異性体があり、検出される強いイオン（質量数）は共通しているものの、DB-1 カラムによる分離では保持時間で区別されることから個別定量が可能であることが明らかとなった。

#### 1-2) 検量線

フェノール類の検量線の回帰式および相関係数を Table 4 に示す。フェノール類濃度とピーク面積の

相関係数は Table 4 に示す定量範囲において 0.993 ~ 1.000 と高い値を示し、濃度応答性が極めて良好であった。このことから、本分析条件が 18 種類のフェノール類の多成分同時分析に対して有効であることが示された。

#### 1-3) 定量下限値

フェノール類の各物質について、精製水 500ml に各 0.001  $\mu$ g/L ~ 0.1  $\mu$ g/L となるように添加し、材料および方法の 4. に示した方法で分析した。Signal/Noise(S/N)比が 10 のピークを示す濃度を定量下限値とし、それらの結果を Table 4 に示す。いずれの化合物の定量下限値も異臭味の閾値および毒

性レベル<sup>2, 3)</sup>からみて十分に低い濃度レベル(0.01~0.17 µg/L)まで、定量が可能であることが分かった。

今回検討した塩素化フェノールのうち、2,4-ジクロロフェノールおよびペンタクロロフェノールは、内分泌攪乱作用が疑われており<sup>7)</sup>、低濃度分析が必要とされているために、トリメチルシリル(TMS)誘導体化によるGC/MS分析が推奨されているが、ペンタクロロフェノールのTMS誘導体が不安定であることも指摘されている<sup>8)</sup>。本分析法による2,4-ジクロロフェノールの検出下限値は0.003 µg/Lであり、TMS誘導体化GC/MS分析による検出下限値(0.01 µg/L)<sup>8)</sup>と比べて非常に高感度であった。一方、ペンタクロロフェノールの検出下限値は0.05 µg/Lで

あり、濃縮倍率を上げることによって0.01 µg/Lの検出<sup>8)</sup>が可能となる。従って、本分析法はこれらの内分泌攪乱作用が疑われている、この2物質に対しても対応可能であることが考えられた。

## 2. 水中フェノール類の溶媒抽出-GC/MS分析

### 2-1) 抽出および濃縮条件の検討

抽出方法はフェノール類を含む検水を pH2 以下とし、これをジクロロメタンで抽出する方法である。

上水試験方法<sup>4)</sup>では、KD濃縮器を用いる場合、減圧濃縮法では回収率の低下をきたすこと、脱水が不十分な場合突沸が起こりやすく、十分な脱水のためには2時間以上必要なこともあることが指摘されている。そのため、常圧下で低温制御可能な濃縮器

Table 4 Various parameters of phenolic compounds

Compounds	R.E.	C.C.	D.R. (µg/L)	Q.L. (µg/L)
(1) phenol	y=641x-4037	0.999	5-100	0.01
(2) 2-chlorophenol	y=661x-3646	0.999	5-100	0.01
(3) o-cresol	y=1004x-5262	0.999	5-100	0.01
(4) m-cresol + p-cresol	y=2142x-9854	0.997	1-100	0.01
(5) 2,4-dichlorophenol	y=541x-3319	0.998	5-100	0.01
(6) 2,5-dichlorophenol	y=59.6x <sup>1.567</sup>	0.996	5-100	0.01
(7) 2,3-dichlorophenol	y=886x-5307	0.999	5-100	0.01
(8) 2,6-dichlorophenol	y=853x-6486	0.995	5-100	0.08
(9) 4-chlorophenol	y=602x-1205	0.996	1-50	0.02
(10) 3-chlorophenol	y=757x-3417	0.994	1-100	0.02
(11) 2,4,6-trichlorophenol	y=375x-4569	0.994	10-100	0.02
(12) 2,4,5-trichlorophenol	y=39.1x <sup>1.4808</sup>	0.999	10-100	0.03
(13) 2,3,6-trichlorophenol	y=830x-4678	0.999	10-100	0.02
(14) 3,5-dichlorophenol	y=294x-286	1.000	10-100	0.03
(15) 3,4-dichlorophenol	y=243x <sup>1.2093</sup>	0.996	10-100	0.03
(16) 2,3,4,6-tetrachlorophenol	y=69x <sup>1.2404</sup>	0.997	10-100	0.04
(17) pentachlorophenol	y=9.80x <sup>1.4304</sup>	0.993	10-100	0.17

R.E.: Regression Equation, C.C.: Correlation Coefficient, D.R.: Determination Range, Q.L.: Quantitation Limits

Table 5 Recoveries of phenolic compounds spiked to three types of water at two concentration levels

Compounds	Sample	Distilled water		Tap water		Raw water	
		5 µg/L(R,CV)	0.5 µg/L(R,CV)	5 µg/L(R,CV)	0.5 µg/L(R,CV)	5 µg/L(R,CV)	0.5 µg/L(R,CV)
Phenol		97.7, 3.2	88.4, 5.3	87.7, 6.1	86.4, 5.5	88.2, 4.1	83.7, 3.6
2-chlorophenol		100.1, 1.5	93.3, 4.4	94.1, 6.2	87.5, 7.5	93.7, 2.2	86.9, 1.0
o-cresol		78.3, 2.3	71.9, 2.3	76.0, 2.2	74.5, 7.0	70.4, 9.0	65.7, 5.0
m-cresol + p-cresol		72.6, 3.0	69.2, 2.3	75.3, 6.7	76.1, 6.7	67.5, 10.5	61.4, 4.0
2,4-dichlorophenol		95.9, 7.3	78.8, 5.0	97.7, 4.6	87.9, 6.3	95.4, 8.2	105.9, 3.8
2,5-dichlorophenol		106.5, 4.5	87.4, 5.0	100.4, 5.9	103.1, 7.4	72.5, 7.9	103.5, 6.8
2,3-dichlorophenol		97.8, 2.4	88.2, 1.9	94.2, 3.1	101.5, 9.2	86.8, 3.8	96.1, 8.2
2,6-dichlorophenol		94.8, 2.2	84.9, 2.2	97.5, 4.9	104.8, 7.6	91.7, 10.0	89.5, 7.0
4-chlorophenol		100.7, 6.1	72.9, 6.7	85.1, 1.6	79.9, 7.1	81.5, 4.9	74.0, 4.4
3-chlorophenol		72.0, 3.3	76.1, 7.8	80.8, 8.2	73.9, 12.9	75.9, 2.9	74.5, 4.0
2,4,6-trichlorophenol		102.6, 5.0	91.6, 1.1	109.4, 2.9	105.8, 2.3	84.0, 5.5	111.9, 8.7
2,4,5-trichlorophenol		100.4, 3.1	97.2, 3.4	102.1, 1.1	98.4, 6.7	86.1, 5.3	100.2, 4.8
2,3,6-trichlorophenol		99.1, 2.3	98.7, 2.4	99.9, 1.9	103.5, 5.8	84.0, 5.9	103.2, 8.5
3,5-dichlorophenol		102.9, 5.9	98.1, 3.3	103.1, 2.4	104.9, 6.9	84.9, 4.0	104.8, 2.0
3,4-dichlorophenol		103.9, 6.3	66.7, 3.8	90.0, 5.0	79.0, 11.0	84.4, 3.9	97.4, 9.7
2,3,4,6-tetrachlorophenol		105.8, 1.9	112.8, 1.3	115.2, 1.7	104.3, 3.8	90.6, 9.6	105.9, 4.3
Pentachlorophenol		100.1, 4.8	104.4, 7.4	110.9, 4.7	109.6, 1.2	104.0, 3.9	107.5, 3.2

R.: recovery(%), CV.: coefficient of variation(%), n=3

D.W.: pH7.0, SS<1mg/L, T.W.: pH6.9, SS<1mg/L, R.W.: pH7.1, SS1.3mg/L

を用い、水浴温度を 30 に、揮散した溶媒の除去を行うファンのスピードを最も低速に設定し検討した結果、25 分の短時間で濃縮が完了し、概ね良好な回収率が得られることが分かった (Table 5)。

#### 2-2) 添加回収実験

18 種類のフェノール類の添加回収実験において用いた濃度はフェノール類の基準値 5 µg/L とその 1/10 濃度の 0.5 µg/L とした。精製水、水道水、河川水などの試料水の回収率と変動係数を Table 5 に示す。

精製水、水道水、河川水に 18 種類のフェノール類をそれぞれ 5 µg/L 添加した時の回収率の範囲は、それぞれ 72.0 ~ 106.5%, 75.3 ~ 115.2%, 67.5 ~ 104.0% であり、変動係数の範囲はそれぞれ 1.5 ~ 7.3%, 1.1 ~ 8.2%, 2.2 ~ 10.5% であった。

また、精製水、水道水、河川水に 18 種類のフェノール類をそれぞれ 0.5 µg/L 添加した時の回収率の範囲は、それぞれ 66.7 ~ 112.8%, 73.9 ~ 109.6%, 61.4 ~ 111.9% であり、変動係数の範囲はそれぞれ 1.1 ~ 7.8%, 1.2 ~ 12.9%, 1.0 ~ 9.7% であった。

化合物ごとにとみると、o-, m-, p-クレゾールおよび 3,4-ジクロロフェノールの一部の添加試料水は 61.4 ~ 69.2% の回収率であったが、これら以外の化合物では 70% 以上の回収率であった。また、変動係数の範囲は 1.0 ~ 12.9% であり、良好な再現性を示した。

以上の結果から、本法は 18 種類のフェノール類 (特にフェノール、塩素化フェノール) の一斉分析に適用できる分析法であると考えられた。

#### 結 論

水中フェノールおよび塩素化フェノールの分析法として、誘導体化を必要としない最適なカラム条件と溶媒抽出-GC/MS 法の測定条件の検討を行った結果、以下の知見が得られた。

- 1 水中フェノールおよび塩素化フェノールの分離には、今回検討した 3 種のカラムのうち、無極性キャピラリーカラムが最も適していることが分かった。また、本

カラムで検出されるピークの半値幅は極性カラムと比べて小さいことから、検出が鋭敏であることも分かった。

2. 各測定対象物質の定量下限値は、0.01 ~ 0.17 µg/L であり、低濃度レベルまでの測定が可能となった。
3. 低温制御型濃縮器を用いて、常圧で濃縮を行った結果、短時間で濃縮操作は完了し、迅速な濃縮法であることを認めた。
4. 精製水、水道水、水道原水としての河川水を試料水として添加回収実験を行い、回収率が良好でしかも変動係数が小さいことから一斉分析法として適用できる方法であることが分かった。このように、水質事故発生時をも想定した迅速、高感度かつ精度 (再現性) の良い多成分同時分析法が確立されたものと考えられる。

#### 文 献

- 1) 厚生省生活衛生局水道環境部長通知:「水道水質に関する基準制定について」, 1992 年 12 月 21 日, 衛水第 264 号
- 2) 佐谷戸安好, 真柄泰基, 茂庭竹生: WHO 飲料水ガイドライン ( )。水道協会雑誌, 56(6), 132-135 (1987)
- 3) Mintz, B.: Guideline for Drinking-water Quality, 2nd edition, 2, p.828-837, World Health Organization, Geneva (1996)
- 4) 上水試験方法 2001 年版, p.107-477, 日本水道協会出版, 東京 (2001)
- 5) 川元達彦, 巻幡 希子, 寺西 清: 水道原水中における新規規制農薬カルボフランの年間濃度変動。兵庫衛研報, 35, 127-134 (2000)
- 6) 環境庁環境保健部環境安全課: 平成 7 年度化学物質分析法開発調査報告書, 1996 年 6 月
- 7) 環境庁:「外因性内分泌攪乱化学物質問題への環境庁への対応方針について」-環境ホルモン戦略計画 SPEED '98-, 1998 年 5 月
- 8) 森田昌敏監修: 環境ホルモンのモニタリング技術-分析・測定法の実際-, p.100-114, シーエムシー出版, 東京 (1999)

(受理 2002 年 12 月 5 日)



[ ノート ]

## 兵庫県における空間放射線線量率の地域分布

磯村公郎

### Regional Distribution of Space Radiation Dose Rates in Hyogo Prefecture

Kimio Isomura

Atmospheric Environment Division, Hyogo Prefectural Institute of Public Health  
and Environmental Sciences, 2-1-29, Arata-cho, hyogo-ku, Kobe 652-0032, Japan

#### SUMMARY

In order to understand the regional distributions of natural  $\gamma$  ray radiation in Hyogo Prefecture, space radiation dose rate were measured by the spectrum stripping method using scintillation spectrometry. The results of this investigation varied with the geological features in Hyogo Prefecture and were as follows: The mean spatial dose rate was 68.7nGy/hr. The lowest level was 24.5nGy/hr at serpentinite area in Ooya and Sekinomiya town. The highest level was 177.6nGy/hr at granite area in Mt.Rokko.

#### はじめに

人が生活している環境には地球外部からの宇宙線, 地殻, 大気, 建築物その他の身の回りのものに含まれる放射性核種が放出する放射線が存在し, さらに人自身も体内に放射性核種を保持しており常に放射線を浴びて生活している. 環境放射線には過去の核実験などにより環境に放出された人工放射性核種から放出される人工放射線と宇宙線及び地殻中の天然放射性核種から放出される空間放射線からなる自然放射線が含まれるが, 自然放射線線量率が人工放射線線量率よりはるかに大きいことはよく知られている. 環境中にはカリウム-40 ( $^{40}\text{K}$ ), ウラン系列 ( $^{238}\text{U}$ -ser) およびトリウム系列 ( $^{232}\text{Th}$ -ser) など天然放射性核種が広く分布し, 空間放射線の源となっているが, そ

の分布は一様ではなく, 空間放射線線量率が地域により大きく異なる要因となっている. このため, 空間放射線による影響を評価する際には地域による差異とその発生源を把握しておく必要がある. 日本全国の空間放射線線量率はすでに報告されており, 関西以西は関東以北より高く, その原因は関西以西では地殻を構成する岩石として花崗岩が多いことによるとされている<sup>1,2)</sup>. さらに地域を限定して, 高知県<sup>3)</sup>, 新潟県<sup>4)</sup>, 茨城県<sup>5)</sup>, 鹿児島県<sup>6)</sup>などで県域をより詳細に調査した結果, 小さな県域でも地域により大きな差があり, これらはやはり花崗岩の分布と関連していることが報告されている. 兵庫県でも六甲山, 淡路島北部, 豊岡市東部・但東町, 千種町, 和田山町などに花崗岩が分布しており, 空間放射線線量率が地域により大きな差があることが推定される. さらに核関連事故, または放射性物質に関連した事件などの異常時の影響を把握する上で, 県内各地の平常時空間放射線線量率を把握しておくことは重要であるために県内全域について空間放射線線量率を調査した.

---

大気環境部

\*別刷請求先: 〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町 2-1-29

兵庫県立健康環境科学研究所

大気環境部 磯村公郎

## 測定方法及び測定地点

### 1. 空間放射線線量率測定法

直径76.2mm球形NaI(Tl)とマルチチャンネルアナライザー(Nomad Plus SEIKO EG&G)を用い、地上1mの高さで1000秒間線スペクトルを測定した。スペクトル解析は科学技術庁「空間線スペクトル測定法」<sup>7,8)</sup>に基づく市販のソフト(SEIKO EG&G 空間線量率評価プログラム)を用いスペクトルstripping法(stripping法)により解析した。なおエネルギー校正には<sup>40</sup>Kの1460keV、<sup>208</sup>Tlの2610keVの光電ピークを用い、それぞれのスペクトルごとに校正した。さらに同時に直径25.4mm長さ25.4mmのNaI(Tl)シンチレーションサーベイメータ(ALOKA TCS166)を用いて10回空間放射線線量率を測定し平均値を算定した。

### 2. 調査地点

空間放射線線量率は建物などの人工物、地質、地形により影響を受けることが報告されているため<sup>9,10)</sup>、調査地点は人工物が少なく、かつ地形が平坦で地表構成岩石を代表していると考えられる河川の川原をその地域を代表する地点として選定した。また、人の生活する空間の選定においては舗装面など人工物の影響は避けられないものの、平坦で比較的広い測定地点として駐車場、公園、造成地、水田の畦道などを選定した。

## 結果及び考察

### 1 地域を代表する河川川原での調査

#### 1-1 宇宙線を除いた空間放射線線量率調査結果

河川川原での宇宙線を除いた空間放射線線量率を調査

した結果を Fig.1 に示す。最小値は大屋町大屋川で24.5nGy/hr、続いて関宮町八木川で30.0nGy/hrと大きくなる。最大値は神戸市北区有馬川で177.6nGy/hr、続いて宝塚市武庫川145.6nGy/hrと小さくなる。県内全域の平均値は68.7nGy/hrであった。今回の最小値、最大値、平均値およびこれまでの報告値を一括してTable 1 にまとめた。今回の

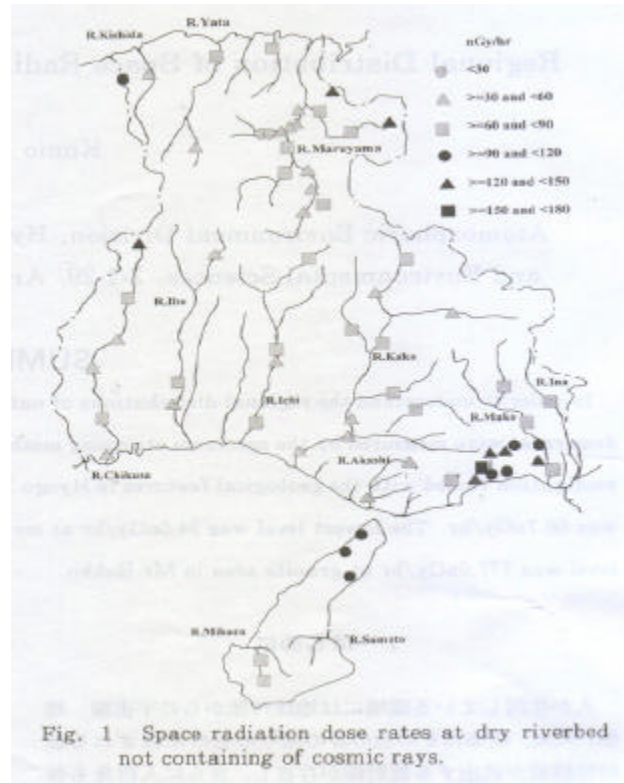


Fig. 1 Space radiation dose rates at dry riverbed not containing of cosmic rays.

Table 1 The Mean, Max., and Min. values of the space radiation dose rates in this report and previous reports in Japan.

Authors	Area	Mean(nGy/hr)	Max.(nGy/hr)	Min.(nGy/hr)
This report*	Hyogo Pref.	68.7	177.6	24.5
Furukawa et.al. <sup>2)</sup>	Japan	79.7	147.0	27.0
	Southwestern Japan	86.4		
	Northeastern Japan	70.2		
Chikazawa et.al. <sup>3)*</sup>	Kouchi Pref.	60.7	187	13.8
Tonouchi et.al. <sup>4)*</sup>	Niigata pref.	59.4	137.0	23.0
Ichimura et.al. <sup>5)*</sup>	Ibaragi Pref.	36.6	70.6	15.6
Shimozono et.al. <sup>6)*</sup>	Kagoshima Pref.	43.2	77.4	16.5
Obe et.al. <sup>10)</sup>	Mie Pref.	69	102	55

\*not containing of cosmic rays



測定値は高知県での測定結果とほぼ一致している。新潟県での調査結果に比べると最低値はほぼ同じであるが、最大値は兵庫県での調査結果が大きく、平均値も大きい。今回の調査結果に宇宙線線量率(約 28nGy/hr 後述)を加えて、三重県での調査結果と比べると最小値は同じで、兵庫県での最大値および平均値は大きい。同様に全国調査平均値 79.7nGy/hr、西南日本の平均値 86.4nGy/hr、東北日本の平均値 70.2 nGy/hr<sup>2)</sup> と比べると平均値は高い値になったが、上記西南日本の平均値は糸魚川静岡構造線以西から琉球諸島までの平均値であり、西南日本でも中央構造線以北では地殻線線量率が高いとされていることおよび兵庫県は淡路島の南部を除いて中央構造線以北に位置することを考慮すると平均値はほぼ同じ結果であると考えられる。このように兵庫県では空間放射線線量率が日本では最も高いレベルからもっとも低いレベルまで広い範囲で分布していることが判明した。このような空間放射線線量率の分布を決める要因の一つとして地質の違いが上げられている。一般に酸性岩である花崗岩類は放射性核種濃度が高く、逆に塩基性岩では低い。さらに超塩基性岩では最も低く、中性岩、変成岩および堆積岩はその間に分布することがすでに報告されている<sup>2)</sup>。今回の調査結果を県下の地表構成岩石と比較するために兵庫の地質<sup>12)</sup>から作成した県

下の地質図の概略を Fig.2 に示す。図から六甲山周辺、淡路島北部、豊岡市東部、但東町、和田山町および千草町に花崗岩が分布することがわかる。今回の調査では最高の 177.6nGy/hr が観測された六甲山北側の有馬川川原は、視覚的に観察した範囲ではほとんど花崗岩の岩石およびそれらの風化した、結晶質の砂におおわれていた。自然放射線線量率の高かった淡路島北部、豊岡市東部および但東町、千草町の川原もほぼ同じ状態であった。このことから兵庫県内でも他の府県と同様に自然放射線線量率の高い地域は花崗岩の分布している地域と一致していることが明らかになった。一方、今回の調査で最低値を観測した、大屋町、関宮町、および八鹿町には Fig.2 から超塩基性岩である蛇紋岩が分布している。超塩基性岩では放射能が低いこと<sup>13)</sup>、また高知県の自然放射線レベルが蛇紋岩地域で低いこと<sup>3)</sup>がすでに報告されており、今回の調査結果と一致した。兵庫県内では最低値と最高値に約 7 倍の差があり、その地域の空間放射線線量率を評価する場合には地域の地表を構成する岩石を考慮する必要があることが明らかになった。

#### 1-2. ストリッピング法による空間放射線に対する <sup>40</sup>K, <sup>238</sup>U-ser および <sup>232</sup>Th-ser の寄与

ストリッピング法での測定値は <sup>40</sup>K, <sup>238</sup>U-ser および <sup>232</sup>Th-ser による空間放射線線量率および宇宙線線量率に分別することができる。調査した地点の空間放射線線量率を最小値から最大値まで並べさらに各地点の <sup>40</sup>K, <sup>238</sup>U-ser および <sup>232</sup>Th-ser による空間放射線線量率を Fig.3 に示す。図から空間放射線線量率は調査地点により大きな差があることがより明確になった。さらにこれらの測定値は最低値から最高値まで <sup>40</sup>K, <sup>238</sup>U-ser および <sup>232</sup>Th-ser と同じように高くなっていると推定された。この傾向をより明確にするために Fig.4 に <sup>40</sup>K による放射線線量率に対する <sup>238</sup>U-ser および <sup>232</sup>Th-ser による放射線線量率の関係を、Fig.5 に <sup>238</sup>U-ser による放射線線量率に対する <sup>232</sup>Th-ser による放射線線量率の関係を示す。Fig.3, 4, 5 から <sup>40</sup>K, <sup>238</sup>U-ser および <sup>232</sup>Th-ser による放射線線量率はそれぞれ間に 95%の危険率で有意に相関があることが示された。この結果から <sup>40</sup>K, <sup>238</sup>U-ser および <sup>232</sup>Th-ser のどれかが特異的に高いもしくは低い地点は認めらず、3 核種ともほぼ同じ割合で地表構成岩石に含まれていると推定され、既報<sup>3)</sup>と一致した。

#### 1-3. ストリッピング法による宇宙線線量率

宇宙線線量率は調査地点すべての平均 28.6nGy/hr、標準偏差 1.5nGy/hr であり、日本で報告されている標高 1000m 以下の地点の測定値<sup>14)</sup>とほぼ一致した。<sup>40</sup>K, <sup>238</sup>U-ser および <sup>232</sup>Th-ser による空間放射線線量率との宇宙線線量率の

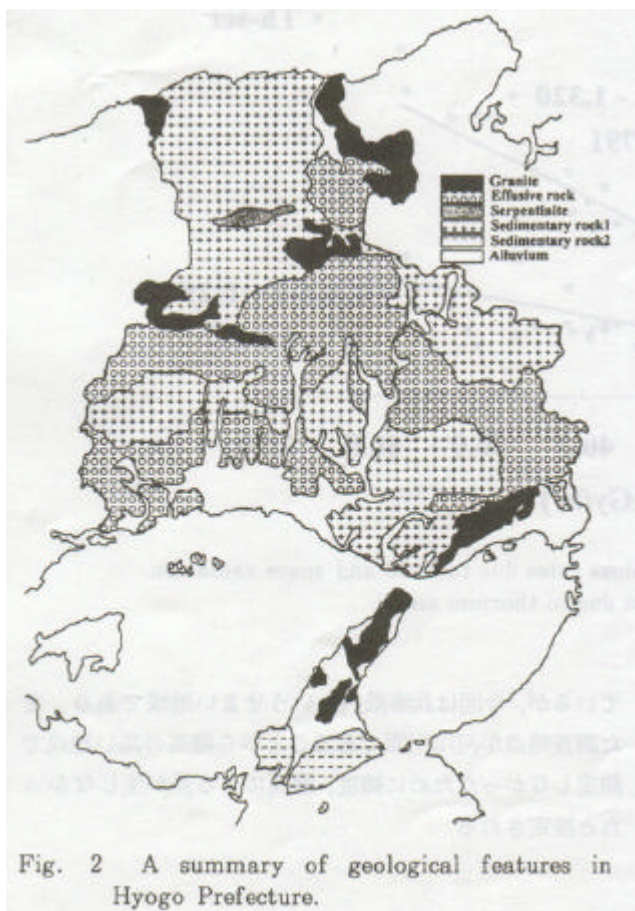
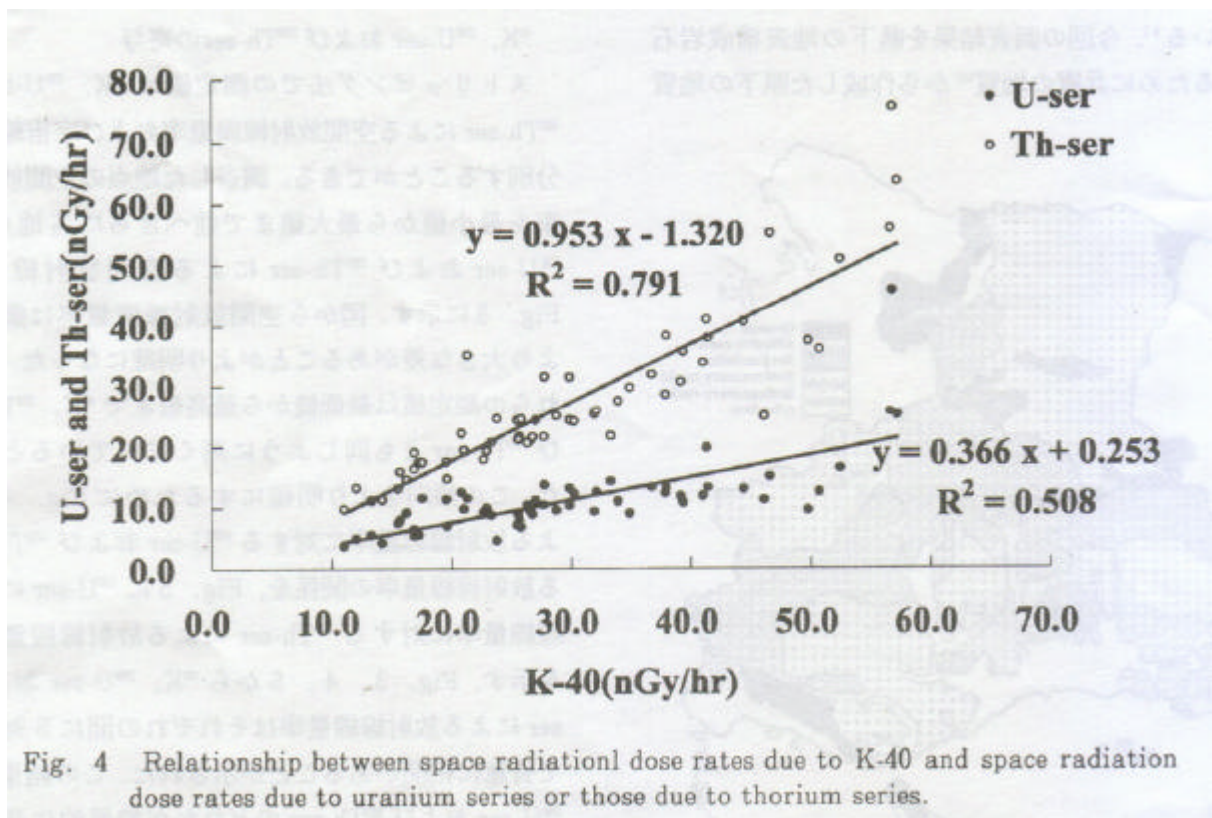
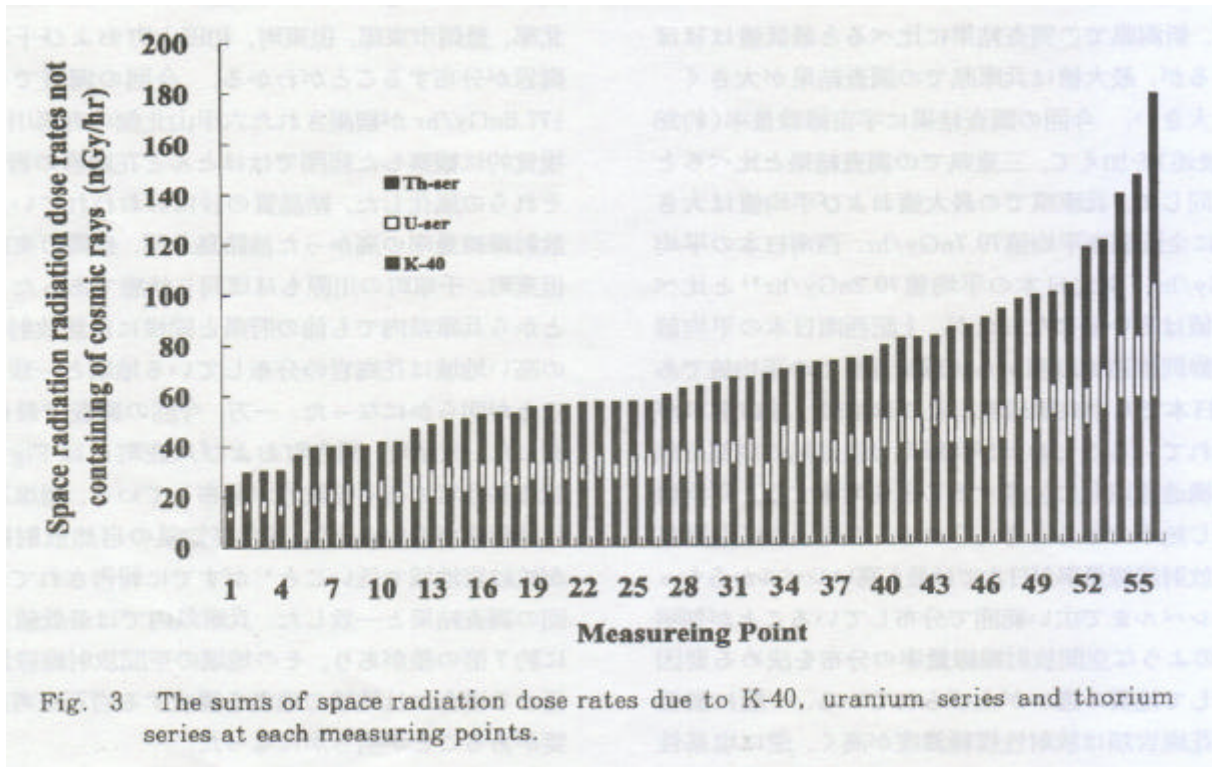


Fig. 2 A summary of geological features in Hyogo Prefecture.



関係を Fig.6 に示す.図から明らかなように調査地点による宇宙線線量率の差は認められなかった.宇宙線線量率は緯度,標高により大きくなるとされているが,今回は兵庫

県内というせまい地域であり,また調査地点が河川川原であることから標高の高い地点で測定しなかったために緯度,標高による差が生じなかったと推定される.



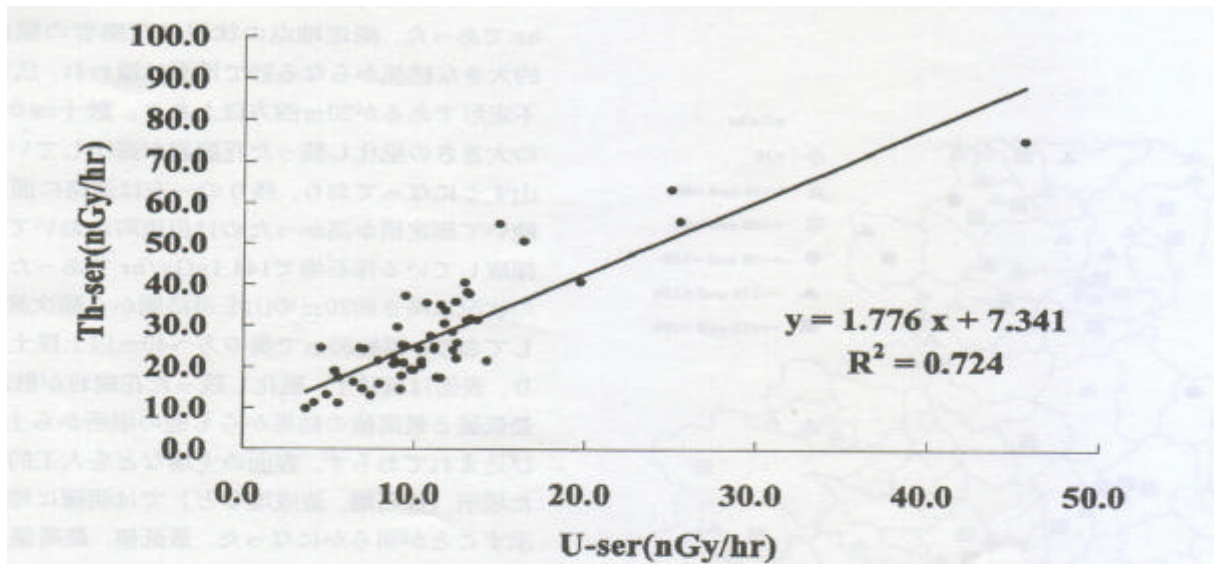


Fig. 5 Relationship between space radiation dose rates due to uranium series and space radiation dose rates due to thorium series.

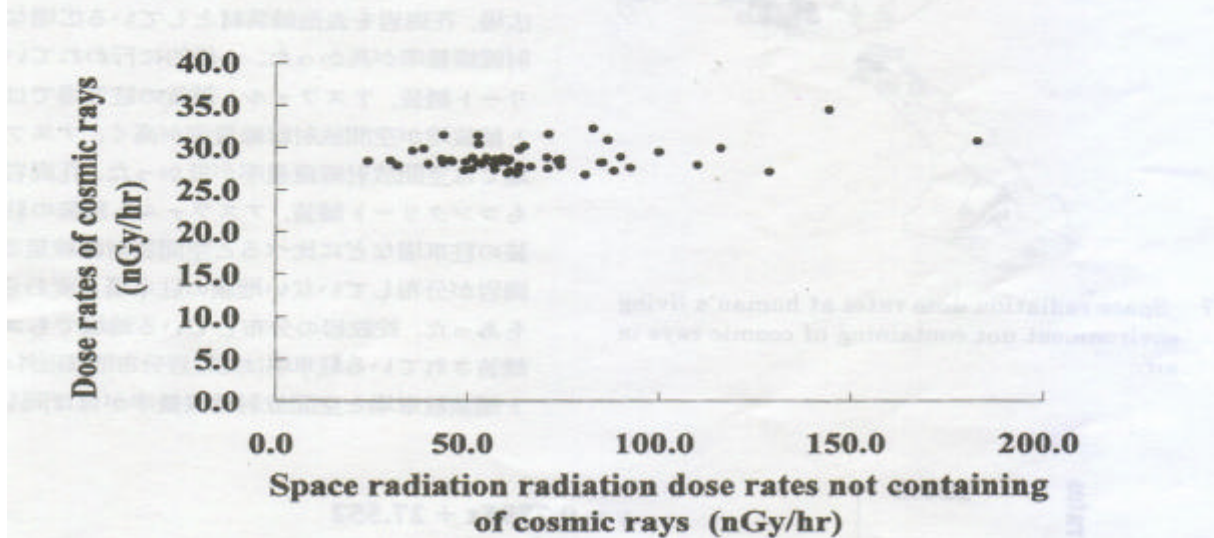


Fig. 6 Relationship between space radiation dose rates not containing of cosmic rays in air and dose rates of cosmic rays in air.

## 2. 人の生活空間での空間放射線線量率

人の生活する空間として駐車場、公園、水田の畦道、造成地などを調査地点として空間放射線線量率を測定し、そこから宇宙線線量率を除いた結果を Fig.7 に示す。各調査地点は、舗装面など人工物の影響は避けられないが平坦で比較的広い場所である。最低値は9.6nGy/hr、最高値は144.4 nGy/hr 平均値は58.4nGy/hr であり、また宇宙線線量率は平均28.8nGy/hr であった。空間放射線線量率に宇宙線線量率を加え、Table1 の結果と比べると測定値に幅があるがほぼ一致している。最低値は関宮町の造成地で9.6nGy/hr と近くの河川川原の測定値より低く、今回の調査では最低値であった。調査地点の状況は一方が削り取られた高さは約8m 蛇紋岩の崖で、他の三方はなだらかに低くなって水田に続く、丘の上の造成地である。広さはほぼ10m 四方で表面は

削り取られた蛇紋岩に覆われていた。その中央で測定したが、崖から約5mの距離にあるので地形の影響があり、地面と崖の2方向から放出される空間放射線線量率を測定したと考えられるにもかかわらず、今回の調査では最低の測定値であった。その近くの水田の畦道における測定値も19.8nGy/hr の低い値を示した。一方最高値は神戸市北区の六甲山北側で、地面におうとつのある広場で144.4nGy/hr であった。測定地点の状況は花崗岩の風化物の比較的大きな結晶からなる砂で地面は覆われ、広場の形状は不定形であるが20m 四方以上あり、数十cm から1m 前後の大きさの風化し残った花崗岩が露出していた。三方は山すそになっており、残りの一方は道路に面していた。続いて測定値が高かったのは但東町において、真砂土を採取している採石場で144.1nGy/hr であった。測定地点の状況は高さ約20m



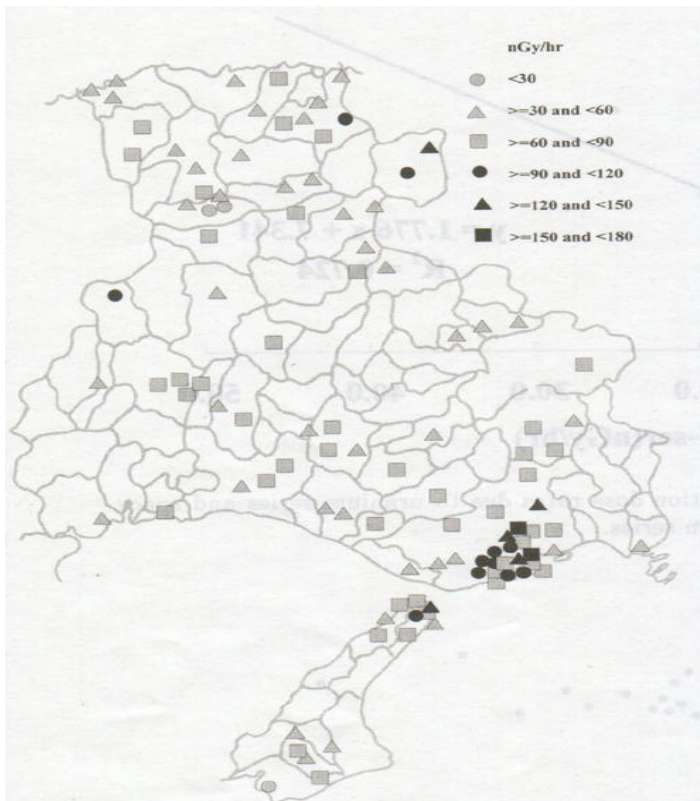


Fig. 7 Space radiation dose rates at human's living environment not containing of cosmic rays in air.

の山を道路側から順次真砂土を採取しており、幅約30mで奥の方へ40m以上採土が進んでおり、表面は真砂土、風化し残った花崗岩が散乱していた。最低値と最高値の結果からも他の場所から土壌などが運び込まれておらず、表面の土壌などを人工的に剥ぎ取った場所(採石場、造成地など)では明確に地質の影響を示すことが明らかになった。最低値、最高値以外の場所では花崗岩の分布する六甲周辺、淡路島北部、豊岡市東部、但東町、千草町などの造成地、舗装されていない駐車場および花崗岩の風化した真砂土で造成された公園の広場、花崗岩を表面舗装材としている広場などが空間放射線線量率が高かった。一般的に行われている、コンクリート舗装、アスファルト舗装の駐車場ではコンクリート舗装地が空間放射線線量率が高く、アスファルト舗装地では空間放射線線量率が低かった。花崗岩分布地域でもコンクリート舗装、アスファルト舗装の駐車場は未舗装の駐車場などに比べると空間放射線線量率が低く、花崗岩が分布していない地域の駐車場と変わらないところもあった。蛇紋岩の分布している地域でもコンクリート舗装されている駐車場は蛇紋岩分布地域以外のコンクリート舗装駐車場と空間放射線線量率がほぼ同じであった。このように人の生活する空間では、

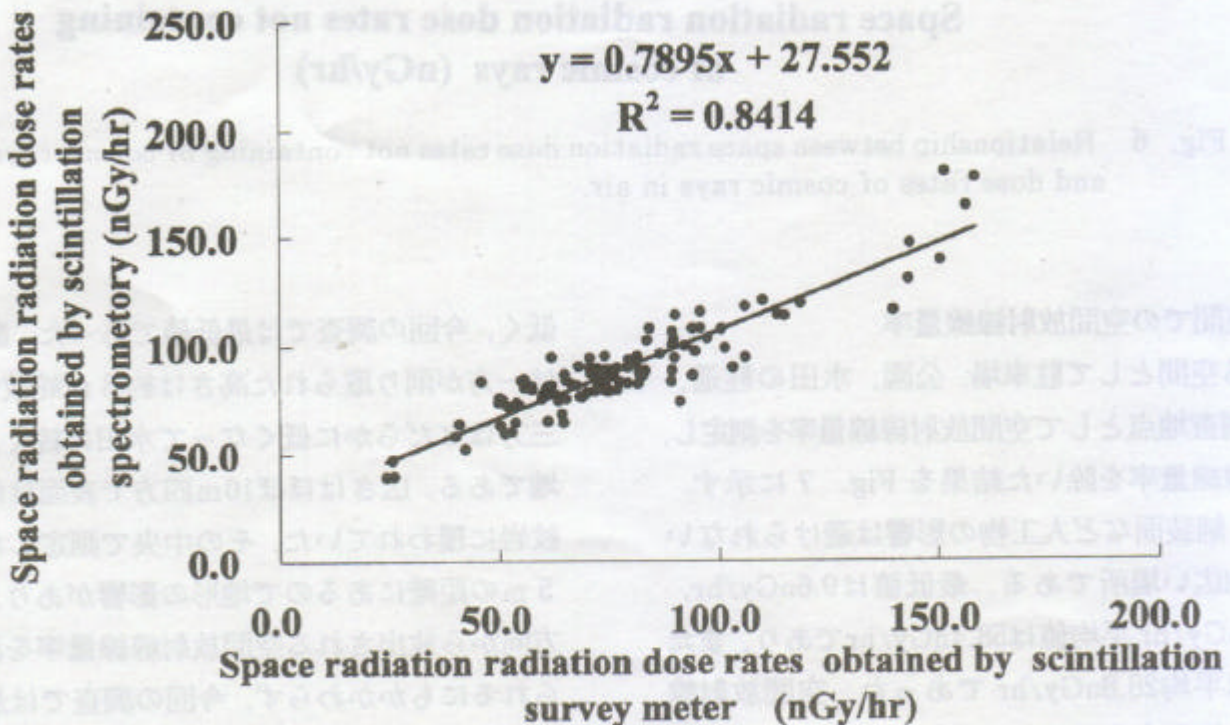


Fig. 8 Relationship between space radiation dose rates obtained by a scintillation survey meter and those obtained by  $\gamma$  ray scintillation spectrometer.

空間放射線線量率が、その地域の地表構成岩石の影響を受けない主な原因は、舗装などに使われたコンクリートおよびアスファルトの骨材がその地域の小石、砂などを利用しておらず、舗装材が他の地域から運び込まれたためと推定された。これらの結果から人の生活する空間で核関連事故、または放射性物質に関連した事件などが起きた場合、その地域の地質に加えて舗装など人の手により加えられた地面の形状変更、さらに形状変更に使われた材料などを考慮して対応する必要があることが明らかになった。

3. ストリッピング法とシンチレーションサーベイメータによる空間放射線線量率の関係  
今回の調査で同一地点で同時に測定したストリッピング法と直径 25.4mm長さ 25.4mmの NaI (TI)シンチレーションサーベイメータ (ALOKA TCS166) による結果の関係を Fig.8 に示す。測定値は NaI (TI)シンチレーションサーベイメータでの測定値がストリッピング法でのそれよりも平均で 17.8nGy/hr 大きい。それぞれの測定値間には危険率 5%で有意の相関が認められた。測定値に差があった原因はシンチレーションサーベイメータのエネルギー特性の補償方法によると考えられる。ストリッピング法と測定値に差が出ることを考慮に入れば核関連事故、または放射性物質に関連した事件などが起きた場合、簡便に使用できるシンチレーションサーベイメータで測定することが有効であることが明らかになった。

### まとめ

兵庫県内において空間放射線線量率を直径 76.2mm 球形 NaI (TI)を用い、スペクトルストリッピング法により調査した。測定値は調査地点の地表構成岩石を代表していると考えられる河川川原では、花崗岩が分布している地域で高く、蛇紋岩の分布している地域で低かった。他の岩石が分布している地域は両者の中間の値であった。宇宙線を除いた空間放射線線量率は最低 24.5nGy/hr、平均 68.7nGy/hr、最高 177.6nGy/hr であり、すでに報告されている全国調査、各県の調査とほぼ一致した。宇宙線線量率は調査地点ごとに大きく変わらず、平均 28.6nGy/hr であり、これも従来の結果とほぼ一致した。人の生活する空間での調査でも同じような分布が得られたが、造成による地面の形状変更の影響が強く、地表構成岩石の分布に一致しない調査地点も認められた。今後空間放射線線量率を測定する場合には調査地点の地表構成岩石を考慮に入れて評価しなければならないことが明らかになった。またさらにサーベイメータでの測

定も有意義であることが判明した。

### 文 献

- 1) 阿部史郎：わが国における自然の空間放射線分布の測定，保健物理，17，169-193 (1982)
- 2) 古川雅秀：日本列島の自然放射線レベル，地学雑誌，102,868-877 (1993)
- 3) Kohshi Chikazawa, Takao Ishii, and Hideo Sugiyama : Terrestrial Gamma Radiation in Kochi Prefecture, Japan, Journal of Health Science,47,362-372(2001)
- 4) Shigemasa Tonouchi, Kazuhiro Yoneda, and Tetsuo Hashimoto:Natural Radiation Levels in Niigata Area - Natural Radiation Level in Kaetsu and Sado Island- RADIOISOTOPES,48,567-576(1999)
- 5) 市村雄一，三好隆，橋本和子，田辺芳次，平井保夫：茨城県における空間ガンマ線量率分布とその構成要因，茨城公技研報，5号，23-31 (1993)
- 6) 下園清香，四反田昭二，今村博香，福田大三郎：鹿児島県における自然の空間放射線分布,Ann.Rep.Kagoshima Pref. Environ. Sci. No 5, 101-110(1989)
- 7) 科学技術庁：空間線スペクトル測定法 (平成2年)。日本分析センター，千葉，1990
- 8) 岡野真治：環境放射線測定法(ストリッピング法による空間線スペクトル測定法)，日本分析センター広報，32，14-27，(1998)
- 9) 磯村公郎：隣接地建物の取り壊し及び建設に伴う環境ガンマ線線量率の変化，兵庫県立衛生研究所年報，36号，109-113，(2001)
- 10) 宮城県保険環境部：私たちが受ける自然放射線の量は地域によって違いがみられるか，原子力だよりみやぎ，46号，3，(1993)
- 11) 尾部俊之，富森聡子，橋爪清：三重県内の空間放射線量率について，三重衛研年報，39号，93-98，(1993)
- 12) 兵庫県土木部地質図編集委員会：兵庫の地質。P14，財団法人兵庫県建設技術センター，神戸，1996
- 13) 松田秀晴，湊進：日本の主な岩石中の放射能 (線量)，RADIOISOTOPES,44,789-793，(1995)
- 14) 長岡和則，本田幸一郎，宮野敬治：環境線線量測定における宇宙線の寄与，RADIOISOTOPES,45,3-12，(1996)

(受理 2002 年 12 月 5 日)

## 兵庫県における死因別死亡の地域特性

沖 典男<sup>1\*</sup> 山本 弘<sup>2</sup>

### はじめに

我が国の平均寿命は現在世界の最高水準に達している。しかし、人口の急速な高齢化とともに、がん、心臓病、脳卒中などの生活習慣病や、痴呆、寝たきりなどの要介護者も増加し、深刻な社会問題となっている。このため国は、壮年期死亡の減少、健康寿命の延伸、生活の質の向上を目的とした「21世紀における国民健康づくり運動（健康日本21）」を定め、強力に推進している。

兵庫県は、「健康日本21」を踏まえて「ひょうご健康づくり県民行動指標」、「健康日本21兵庫県計画」などを策定し、これらの計画全体を、住民、関係団体、企業、市町、県が一体となって進める「健康づくり県民運動（健康ひょうご21大作戦）」として全県的に推進している。

運動のねらいは「県民の健康的な生活習慣の確立」であるが、これを実現するためには、健康に関する地域の課題を正確に把握し、優先すべき施策を根拠に基づいて選択し、その結果を評価して新たな施策に結びつけるという、一連のプロセスが必要となる。

我々は、「健康ひょうご21大作戦」の科学的支援を目的として、研究課題「県民の健康に関する疫学指標と生活習慣等の要因の関連性」を企画した。本研究では、死因別死亡等健康関連指標の経年変化、地域特性、出生コホート特性等の解析や、生活習慣と健康関連指標の関連性などを検討する。ここでは、これまでの解析結果から、兵庫県における死因別死亡の地域特性について報告する。

### 方 法

地域間の死亡水準を比較する指標として死亡率がある。しかし、死亡率は人口の年齢構成に著しく影響されるため、年齢構成の異なる地域間の比較には適切な指標でない。年齢構成を標準化した指標として年齢調整死亡

率と標準化死亡比（SMR）があるが、年齢調整死亡率は人口規模の小さい地域で異常な値を取り易いことが知られている<sup>1)</sup>。このため我々は次式で定義される SMR を地域特性検討用の指標とした。

$$\text{SMR} = (\text{観察死亡数} / \text{期待死亡数}) \times 100$$

ただし、

$$\text{期待死亡数} = (\text{標準集団の年齢階級別死亡率}) \times (\text{対象集団の年齢階級別人口})$$

しかし、人口規模の小さい地域では希な死因の期待死亡数は小さくなり、SMR が異常な値しか示さないことがあるため、我々は SMR の検定<sup>2)</sup>を行った。また、SMR の事前分布に連続分布を仮定する SMR の経験的ベイズ推定値（EBSMR）<sup>3)</sup>も求めた。

SMR の実際の計算では、観察死亡数として 1996 年～2000 年（5 年間）の市町別・性・死因別累積死亡数を用いた。SMR の標準集団は 2000 年の全国の男・女とし、全国の性・死因別・年齢 5 歳階級別死亡率と市町別・性・年齢 5 歳階級別人口から市町別・性・死因別累積期待死亡数を計算した。これらの計算の基礎データとして、1996 年～2000 年の人口動態死亡データ及び 2000 年の国勢調査人口データを用いた。

SMR の地域特性は、市町別・性・死因別 SMR 及びその検定結果と、EBSMR から疾病地図を作製して検討した。この他に、死因別 SMR の地域相関分析を行い、相互に関連する死因について検討した。

### 結果と考察

#### 1. 全県の性・死因別 SMR

最初に、全県における死因別 SMR の特徴を観察した。表 1 に、全県の性・死因別 SMR を示す。表から明らかなように、男女とも全国平均より有意に高い死因は、肝がん、高血圧性疾患、肝疾患、腎不全、不慮の事故である。この他の死因では、男の悪性新生物、胃がん、肺がん、女の食道がん、糖尿病、心疾患が全国平均より高い。

なお、1996 年～2000 年（5 年間）の全県の死因別累

<sup>1</sup>企画情報部、<sup>2</sup>兵庫県健康増進課

\* 別刷請求先：〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町 2-1-29  
兵庫県立健康環境科学研究所  
企画情報部 沖典男

積死亡数は、男女とも悪性新生物，心疾患，脳血管疾患，肺炎，不慮の事故の順であり，全国と同様の傾向である。

表 1 性・死因別 SMR (全県：1996～2000 年)

死 因	男		女	
	SMR	検定結果	SMR	検定結果
全 死 因	99.7		100.6	
悪性新生物	102.5	*	99.9	
食道がん	93.2	-*	119.0	*
胃がん	102.6	*	102.5	
結腸がん	96.8		92.2	-*
直腸がん	95.0	-*	102.0	
肝がん	132.4	*	123.5	*
膵がん	90.6	-*	90.2	-*
肺がん	102.4	*	101.7	
乳がん			92.3	-*
子宮がん			103.4	-*
糖 尿 病	97.0		111.0	*
高血圧性疾患	116.2	*	115.5	*
心 疾 患	98.9		102.5	*
脳血管疾患	93.3	-*	92.2	-*
肺 炎	94.1	-*	96.0	-*
肝 疾 患	120.4	*	115.3	*
腎 不 全	111.5	*	107.5	*
不慮の事故	103.4	*	108.6	*
交通事故	103.5		106.8	
自 殺	85.5	-*	94.5	-*

注) -\*: 全国平均に比して有意 (5%水準) に低い;  
\*: 全国平均に比して有意 (5%水準) に高い。

## 2. 市町別・性・死因別 SMR の分布

全県の SMR は人口の多い都市部の寄与が大きく，必ずしも県下全体の傾向を反映しないと考えられる。このため，市町別・性・死因別 SMR の箱ひげ図を作成し，SMR の分布を調べた。図 1 に，市町別・死因別 SMR の箱ひげ図を示す。

市町別 SMR の平均値は，男女とも交通事故，不慮の事故及び高血圧性疾患で高い。この他の死因では女の糖尿病，男の脳血管疾患及び肺がんで，平均値が 100 を越えている。全県の SMR では肝がんが男女とも高いが，市町別 SMR の平均値は男女とも 100 未満と低い。この理由は，肝がんの SMR が人口の多い都市部で高く，県下全域では高くないためと考えられる。

市町別 SMR の最大値は，男女の交通事故及び高血圧性疾患，女の食道がん，男女の糖尿病，男の自殺で高い。ただし，女の食道がんの場合は，SMR の特に高い市町が人口の小規模市町のみであり，全国平均との有意差は認められなかった。

## 3. 性・死因別 SMR の疾病地図の観察結果

以上の結果を踏まえて，SMR の高い死因と死亡数の

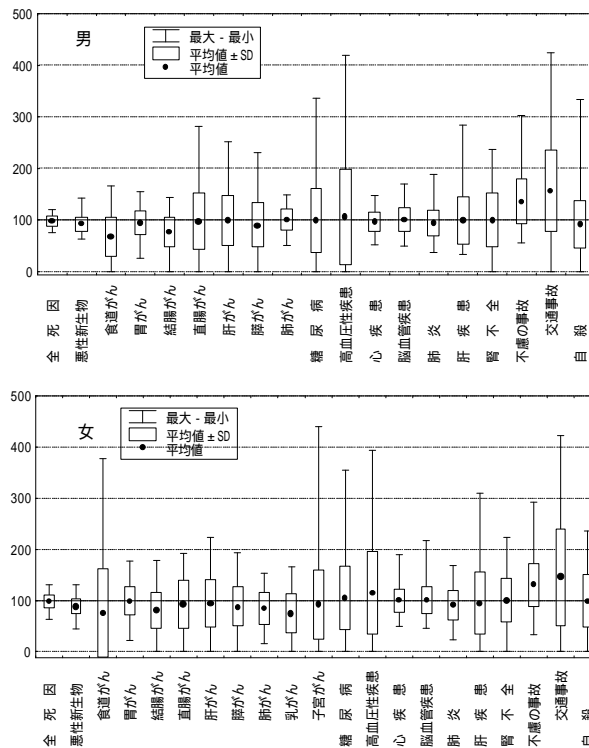


図 1 市町別 SMR の箱ひげ図 (1996～2000 年)

多い死因の疾病地図を作製した。死亡水準の指標として，死因別 SMR 及びその検定結果と，EBSMR を用いた。疾病地図は市町別指標を用いて作成したが，地域特性は基本的に 2 次保健医療圏域 (図 2) 単位で観察した。疾病地図の観察結果は以下のとおりである。ただし，疾病地図は一部の死因についてのみ示した。



図 2 兵庫県の 2 次保健医療圏域

1) 図 3 に，全死因死亡の疾病地図 (男) を示す。SMR



及びEBSMRは、図中の塗り分け基準（SMRの境界値）に従って塗り分けた。SMRの検定結果の図は、SMRの図から全国平均と有意差のない市町を白く抜き、有意差のある市町をそのまま残した。

全死因のSMRとEBSMRの水準は、男女とも西播磨及び中播磨圏域に比較的高い市町が多く、丹波、淡路、阪神南及び但馬にもやや高い市町がある。

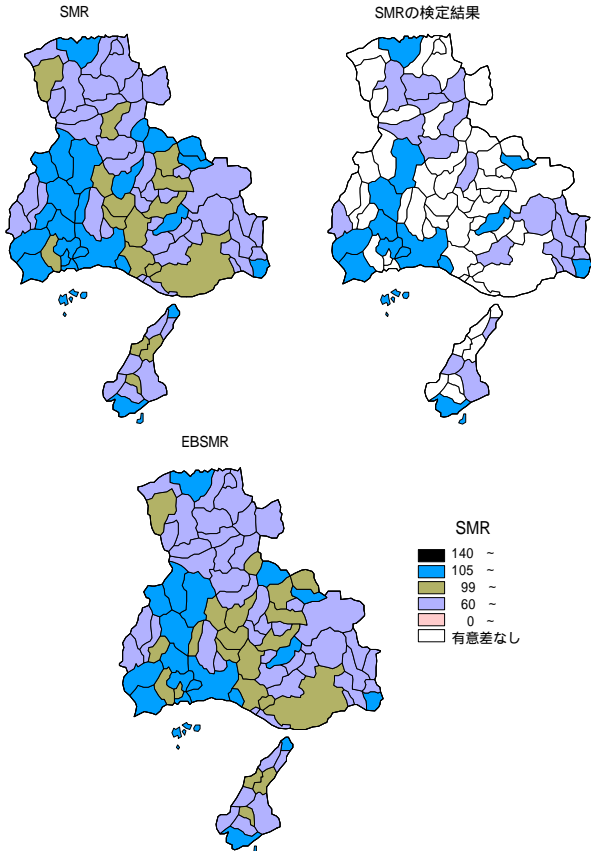


図3 全死因死亡の疾病地図（男：1996～2000年）

2) 悪性新生物は男女とも阪神南、神戸及び淡路に比較的高い市町がある。中播磨及び西播磨の一部市町では男の死亡水準がやや高い。

部位別悪性新生物では、食道がんは、男は神戸が高い。女は神戸及び東播磨が高く、阪神南及び阪神北の一部市町も比較的高い。胃がんは神戸、中播磨及び淡路で男がやや高いが、ほとんどの市町が全国と同程度の水準である。結腸がんは神戸の男、直腸がんは淡路の男と神戸の女がやや高い。

図4に、肝がん死亡の疾病地図（男）を示す。兵庫県では、肝がんの死亡水準が男女ともに高い市町が多く、神戸、阪神南・北、中播磨、西播磨及び淡路と、瀬戸内海に隣接する多くの市町で水準が高い。

肺がんは、男女とも阪神南にやや高い市町がある。神戸及び東播磨の女もやや高いが、ほとんどの市町は全国と同程度の水準である。

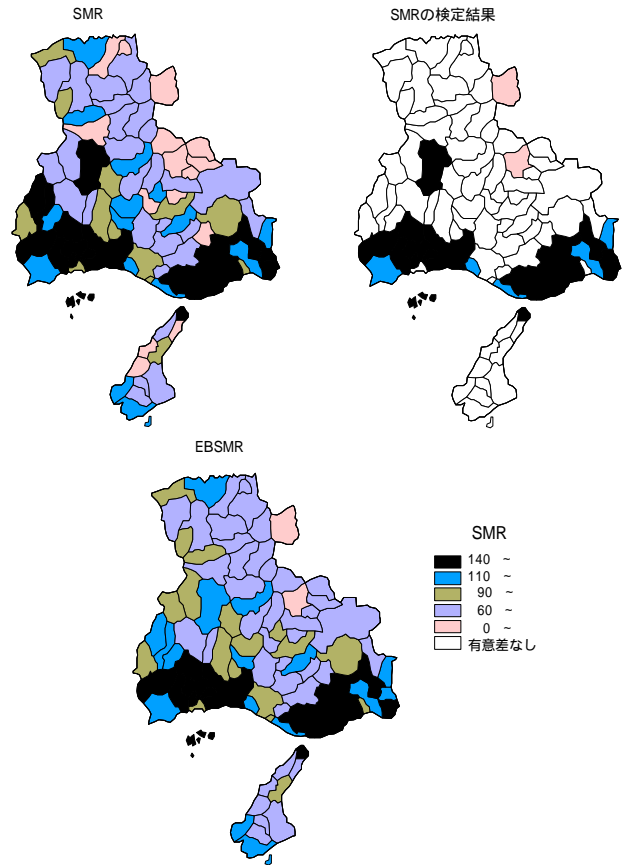


図4 肝がん死亡の疾病地図（男：1996～2000年）

3) 糖尿病は比較的高い市町が県下全域に散在しているが、東播磨、中播磨、西播磨及び淡路にやや高い市町が多い。

4) 高血圧性疾患は高い市町が県下全域に散在しており、一定の傾向がみられない。

5) 心疾患は中播磨、西播磨、東播磨、丹波及び淡路に、男女ともやや高い市町が多い。阪神南にもやや高い市町がある。

6) 脳血管疾患はやや高い市町が県下全域に散在しているが、兵庫県の中中部地域（西播磨及び中播磨の北部と丹波）に高い市町が多い。

7) 肝疾患は中播磨、神戸、阪神南及び淡路と、瀬戸内海に隣接する市町で高い。

8) 腎不全は高い市町が県下全域に散在しているが、西播磨、中播磨、東播磨、神戸、阪神南及び淡路と、高い市町が瀬戸内海隣接地域に多い。

9) 図5に、交通事故死亡の疾病地図（女）を示す。交通事故の死亡水準は、神戸と阪神南・北を除く県下全域で男女とも高い市町が多く、他の死因とは異なる特徴がみられた。

10) 自殺はほとんどの市町が全国と同程度だが、一部の市町でやや高い。SMRの検定結果は有意でないが兵庫



県中部地域が男女とも高く、女では淡路にも高い町がある

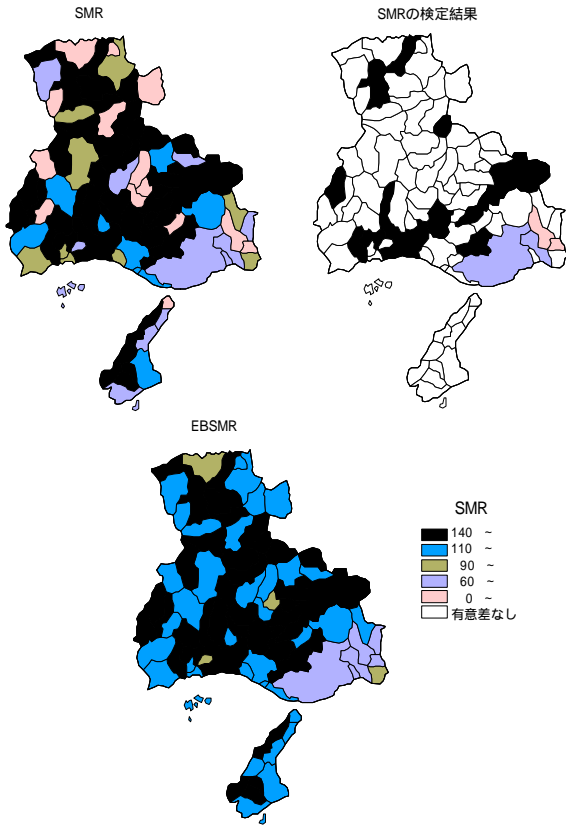


図5 交通事故死亡の疾病地図(女:1996~2000年)

#### 4. 死因別 SMR の相関分析の結果

以上、死因別死亡の地域特性をみてきた。次に、死因

別 SMR の地域相関分析を行い、死因間の関連性を検討した。表2に、死因別 SMR の地域相関分析の結果を示す。表では、相関係数の検定で有意(両側検定,5%水準)となった死因の内、他の変数の影響を除いた偏相関分析でも有意となった死因のみを、相関係数の大小順に示した。

表2から明らかなように、全死因には悪性新生物、脳血管疾患、心疾患など、多くの死因が有意に相関した。これは、相関した死因が全死因の主な構成要素であるためと考えられる。悪性新生物に相関する肝がん、胃がん、肺がんなども同じ理由が考えられる。

これに対して肝がんに関連する肝疾患の場合は、肝炎ウイルス感染から肝がん発症に至る経路上に慢性肝炎や肝硬変などの肝疾患があり<sup>4)</sup>、これが有意に相関した理由と考えられる。肝がんに関連した結腸がん(男)や肺がん(女)ではこのような関係はなく、これら各死因の危険因子の地域特性が類似している可能性が考えられる。

この他の死因では、疾患と危険因子の関係にある心疾患と糖尿病<sup>5)</sup>(男)の間に、有意な相関関係が認められた。

#### まとめ

1996年~2000年の死亡データから市町別・性・死因別 SMR を求め、死因別死亡の地域特性を検討した。その結果、兵庫県では肝がん死亡が全国平均より高く、瀬戸内海に隣接する市町で特に高いことが明らかとなった。また、交通事故による死亡が神戸・阪神を除く県下全域で高いなど、いくつかの死因の地域特性が明らかとなった。

表2 死因別 SMR の地域相関分析の結果

死 因	性	相関する死因
全 死 因	男	悪性新生物, 脳血管疾患, 肺がん, 心疾患, 不慮の事故, 肺炎, 自殺
	女	心疾患, 脳血管疾患, 肺炎, 悪性新生物
悪性新生物	男	肝がん, 胃がん, 結腸がん, 肺がん, 食道がん
	女	胃がん, 肺がん, 肝がん, 結腸がん, 子宮がん, 直腸がん, 乳がん
肝がん	男	肝疾患, 結腸がん
	女	肺がん, 肝疾患
肺がん	男	糖尿病, 自殺
	女	肝臓がん
糖 尿 病	男	心疾患, 肺がん
	女	不慮の事故, 子宮がん
心 疾 患	男	糖尿病, 食道がん, 脳血管疾患
	女	腎不全, 結腸がん, 肺炎, 肝疾患, 脳血管疾患
脳血管疾患	男	心疾患
	女	心疾患
肝 疾 患	男	肝がん
	女	肝がん, 心疾患
腎 不 全	男	脳血管疾患
	女	心疾患

この結果を踏まえて効果的な健康づくり施策を検討するためには、死因別死亡の出生コホート特性や、生活習慣と死因別死亡の関連性の解析などが今後必要と考えられる。

## 文 献

- 1) 福富和夫, 橋本修二: 保健統計・疫学, 第2版, p. 41 - 47, 南山堂, 東京 (2000)
- 2) 福富和夫, 橋本修二: 保健統計・疫学, 第2版, p. 138 - 139, 南山堂, 東京 (2000)
- 3) 丹後俊郎: 疾病地図と疾病集積性 - 疾病指標の正しい解釈をめざして - . 公衆衛生研究, 48, 84 - 93 (1999)
- 4) 津熊秀明: 肝臓がん. 日本疫学会編, 疫学ハンドブック - 重要疾患の疫学と予防 -, p. 25 - 29, 南江堂, 東京 (1998)
- 5) 児玉和紀, 笠置文善: 虚血性心疾患 (心筋梗塞, 突然死). 日本疫学会編, 疫学ハンドブック - 重要疾患の疫学と予防 -, p. 94 - 103, 南江堂, 東京 (1998)  
(受理 2002 年 12 月 5 日)

## サイクラミン酸の違反使用が疑われた

### 輸入乾燥果実（黒梅）の調査結果

三橋隆夫<sup>1\*</sup> 池野まり子<sup>2</sup>

#### はじめに

サイクラミン酸は通称「チクロ」と呼ばれ、砂糖の30～40倍の甘味を有する合成甘味料である。わが国では1956年に食品添加物に指定されたが、ラットに膀胱ガンを発生させる疑いが生じたため、1969年に指定を削除された。一方、中国、台湾及びヨーロッパ諸国では使用が認められており、これらの国からサイクラミン酸を含んだ食品が輸入されるおそれがある。

輸入食品におけるサイクラミン酸の不正使用事例は多数報告<sup>1-3)</sup>されており、2001年には中国産の乾燥果実（黒梅）から検出され問題となった。今回、全国的調査の結果、多数の違反品が判明し、その一部は兵庫県内の業者が輸入したことが確認された。このため当所で、その業者が取り扱った輸入黒梅のサイクラミン酸含有量を調査したので、結果を報告する。

#### 方 法

##### 1. 試料

兵庫県内の輸入業者 A が神戸市内の倉庫に保管していた中国産の黒梅（梅を糖蜜に浸けて乾燥させた果実加工食品）。保管品35箱（1箱は1パック3Kgが10袋入り）の内、7箱から計10袋を採取し、試料とした（採取：2001年12月）。

##### 2. 試薬

- 1) 標準溶液：サイクラミン酸ナトリウム（シクロヘキシルアミドスルホン酸ナトリウム）特級品112.3mgを精秤し、水に溶かして全量を100mLとした。さらに、この液10mLに水を加えて全量100mLとした（1ml中にサイクラミン酸100μgを含む）。

- 2) 透析補助液：水酸化ナトリウム（特級品）0.8gを水に溶かして全量を100mLとした。
- 3) リン酸塩緩衝液（pH6.0）：0.2mol/L Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>溶液62mLと0.2mol/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>溶液438mLを混合し、水を加えて全量を1000mLとした。
- 4) イオン対試薬：臭化テトラブチルアンモニウム（TBA）は和光純薬特級品を用いた。
- 5) 次亜塩素酸ナトリウム溶液：次亜塩素酸ナトリウム溶液（化学用、有効塩素5.0%以上、和光純薬製）を水で2倍に希釈した。
- 6) 透析膜：透析用セルロースチューブ36/32（平面幅45mm、膜厚0.02mm、日本メデカルサイエンス社製）を用いた。
- 7) クリーンアップ用カートリッジ：Mega Bond Elut C18（充填量2g、Varian社製）を用いた。なお、カートリッジは使用前にアセトニトリル10mL、水10mL及び0.1mol/L TBA溶液5mLで順次洗浄した。
- 8) その他の試薬：全て市販特級品を用いた。

##### 3. HPLC 装置

高速液体クロマトグラフ：島津製作所製 LC-10A シリーズ（SPD-M10A型フォトダイオードアレイ検出器付）

##### 4. HPLC 測定条件

カラム：Mightysil RP-18GP（関東化学社製、5μm、4.6mm i.d. × 150mm）、移動相：アセトニトリル・水混液（7:3）、カラム温度：40℃、流速：1.0mL/min、検出波長：314nm、注入量：10μL。

##### 5. 試験溶液の調製

衛生試験法・注解<sup>4)</sup>及び食品添加物分析法<sup>5)</sup>の方法に準じた。

##### 1) 精製用溶液の調製

種子を除きホモジナイズした試料20.0gを透析用チューブに入れ、透析補助液25mLを加えてよく混和し

<sup>1</sup>健康科学部、<sup>2</sup>現 感染症部

\*別刷請求先：〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町2-1-29  
健康環境科学研究センター  
健康科学部 三橋隆夫



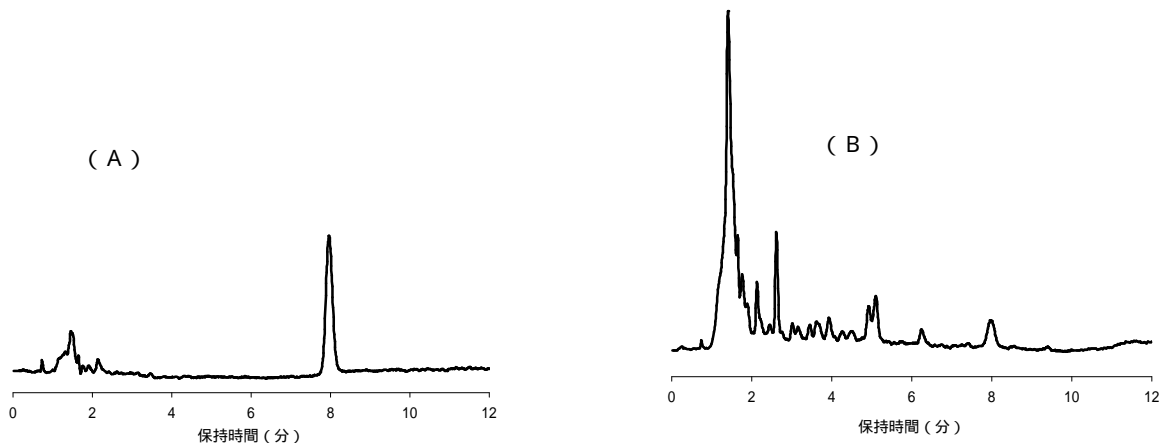


図2 HPLC用標準溶液及び試験溶液のHPLCクロマトグラム  
 (A)：HPLC用標準溶液（サイクラミン酸相当量：20 µg/mL）  
 (B)：試験溶液（黒梅 No.1）  
 HPLC条件は方法の項に示した通り

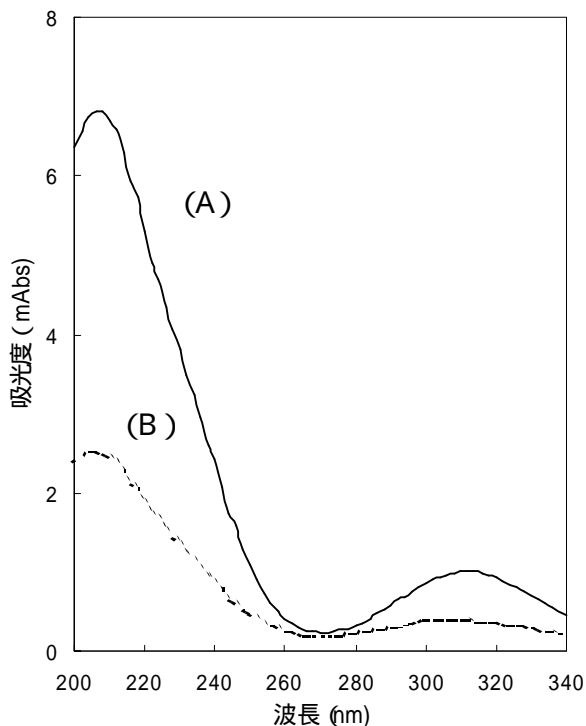


図3 ピーク（保持時間約8分）のUVスペクトル  
 (A)：HPLC用標準溶液  
 （サイクラミン酸相当量：10 µg/mL）  
 (B)：試験溶液（黒梅 No.1）

多い他の食品も対象としており、定量下限値は両者とも10 µg/gが設定されている。本調査は行政試験であるため、この定量下限値を適用した。すなわち、試験成績は10試料全てを定量下限値以下（10 µg/g以下）とし、上記の定量値は参考値とした。

### まとめ

中国産の乾燥果実（黒梅）からサイクラミン酸が検出された違反事例が大きな問題となり、違反が疑

試料 No <sup>a)</sup>	測定値 <sup>b)</sup> (µg/g)
1	8
2	7
3A	9
3B	9
4	6
5	5
6A	6
6B	5
7A	6
7B	6

a) 3,6,7は、1箱から2パックをサンプリングした。  
 b) 定量下限値：5 µg/g

われた試料のサイラミン酸含有量を調査した。結果は、検査した10試料から5~9 µg/gと低レベルのサイクラミン酸が検出された。

過去の輸入食品におけるサイクラミン酸の違反事例<sup>1)</sup>は、乾燥果実が約40 mg/gと高濃度で含有していたこともあり、通常は1 mg/g (1,000 µg/g) を超える違反品が多い。一方、今回の黒梅の含有量はその1/100以下の低レベルであり、サイクラミン酸の不正使用というよりは汚染や混入が原因と推定される。中国産黒梅の場合、国内（中国）や台湾向けにはサイクラミン酸を使用することから、製造管理に十分な注意を払わないと、日本向けの製品に汚染が起こるおそれがある。汚染や混入を防止するためには、製造ラインを分けるなどの徹底した品質管理が必要であり、適切な対応をとらないと今後も同様の事例が起こると考えられる。



## 謝 辞

本調査は県庁生活衛生課が計画し、当所が試験検査を担当した。試料採取に協力していただいた生活衛生課ならびに社健康福祉事務所食品衛生課の関係者に深謝いたします。

## 文 献

- 1) 田村行弘，二島太一郎：食品の化学検査における食品衛生法違反事例（第1報）。東京衛研年報，**40**,141-148(1989)
- 2) 井上典子，山村朋子，各田光淳，大竹 昇，立花光雄，金児克忠，飯島増弘：簡易迅速検査により見つけた違反事例について。食品衛生研究，**47**(5)，61-67 (1997)
- 3) 小林千種，中里光男，山嶋裕季子，川合由華，立石恭也，友松俊夫：第37回全国衛生化学技術協議会年会要旨集，p.84-85,1995年11月（秋田）
- 4) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2000，p.323-326,金原出版，東京（2000）
- 5) 第2版 食品中の食品添加物分析法 2000，p.362-365，日本食品衛生協会，東京（2000）
- 6) 中里光男，斉藤和夫，石川ふさ子，藤沼賢司，守安貴子，二島太一郎：高速液体クロマトグラフィーによる食品中のサイクラミン酸の分析。食衛誌，**34**,248-253（1993）

（受理 2002 年 12 月 5 日）

[ 資料 ]

冷凍フライドポテト、パスタ、ビール、トマト加工品等  
の加工食品中の残留農薬実態調査

吉岡 直樹<sup>1\*</sup> 秋山 由美<sup>1</sup> 辻 正彦<sup>2</sup>

はじめに

近年の食生活の多様化に伴い、加工食品の消費が増加している。食品衛生法の残留農薬基準は原則として生鮮農産物に設定され、加工食品を対象としていない。日本で流通している加工食品は、製品自体が輸入品、あるいは原材料が外国産のものも多く、消費者の安全に対する関心は高いものの、それらの残留農薬実態は、あまり調査されていない。そこで今回、冷凍フライドポテト、パスタ、ビール、トマト加工品および乳製品について、GC-MSによる残留農薬の多成分一斉分析を行い、実態調査を行ったので報告する。

方法

1. 試料

平成 12 年から平成 14 年に入手した、トマト加工品（缶詰、ソース、ジュース、ピューレ、ケチャップ）13 検体、パスタ（スパゲッティ、ペンネ）18 検体、ビール（缶ビール）15 検体、冷凍フライドポテト 15 検体、牛乳 10 検体、ヨーグルト 10 検体を対象とした。

2. 調査対象農薬

Table 1 に示す有機塩素系農薬 35 種、有機リン系農薬 64 種、含窒素系農薬 107 種、カルバメート系農薬 15 種、ピレスロイド系農薬 19 種およびその他の農薬 10 種、合計 250 種類（分解物、代謝物も含む）について調査した。検出限界値は、いずれの農薬も 0.01 ppm とした。

3. 試薬および試液

農薬標準品：和光純薬工業(株)、林純薬工業(株)、関東化学(株)、Dr.Ehrenstorfer 社、Riedel-de Ha n 社製の残

留農薬試験用農薬標準品を用いた。

ODS および PSA ミニカラムは、INTERNATIONAL SORBENT TECHNOLOGY 社製 ISOLUTE を用いた。使用直前に、ODS ミニカラムはアセトニトリル 10 mL に続き水 10 mL で、PSA ミニカラムは、*n*-ヘキサン-アセトン(1:1)混液 6 mL で、それぞれコンディショニングを行った。

アセトニトリル、アセトンおよび *n*-ヘキサンは、和光純薬工業(株)製残留農薬試験用、その他は試薬特級を用いた。

農薬標準原液：Table 1 に示した各農薬標準品 25.0 mg をアセトンまたは *n*-ヘキサンに溶かし、100 mL とした。本液 1 mL は各農薬 250 μg を含有する。

農薬標準混合溶液：各農薬標準原液 4.0 mL を合わせ、アセトンを加えて 100 mL とした。本液 1 mL は各農薬 10 μg を含有する。

農薬標準混合溶液を適宜希釈し、GC/MS 分析の標準溶液とした。

食塩飽和 2 mol/L リン酸緩衝液(pH 7)：リン酸水素二カリウム 211 g およびリン酸二水素カリウム 121 g を水約 800 mL に溶解し、つぎに食塩約 200 g を加えた。水酸化カリウム水溶液で pH を 7.0 に調整し、水を加え、全量を 1 L とした。

4. 装置および分析条件

装置：Hewlett Packard 社製 HP5890 シリーズ ガスクロマトグラフおよび HP5972 質量分析計

カラム：J&W 社製 DB-5ms (30 m × 0.25 mm i.d., 膜厚 0.10 μm)

( ) SCAN モード分析用 (全農薬対象)

カラム温度：80 (3 min) 30 /min 170 (4 min) 10 /min 270 (15 min)

注入口温度：250

インターフェイス温度：280

イオン化電圧：70 eV

キャリアガス圧力プログラム：30 psi (1 min) 80 psi/min 8 psi (0.2 min)

<sup>1</sup>健康科学部 <sup>2</sup>企画情報部

\*別刷請求先：〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町 2-1-29 兵庫  
県立健康環境科学研究センター  
健康科学部 吉岡 直樹

Table 1. List of Investigated Pesticides

---

Organochlorine pesticides (35)

aldrin,  $\alpha$ -BHC,  $\beta$ -BHC,  $\gamma$ -BHC,  $\delta$ -BHC, captafol, captan, captafol(captan) D, *cis*-chlordane, *trans*-chlordane, chlorobenzilate, chlorothalonil, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, dicofol, dicofol D, dieldrin,  $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan, endosulfan sulfate, endrin, folpet, folpet D, fthalide, heptachlor, heptachlorepoxyde, hexachlorobenzene, methoxychlor, mirex, *cis*-nonachlor, *trans*-nonachlor, oxychlordane, quintozene

Organophosphorus pesticides (64)

acephate, azinphos-methyl, butamifos, cadusafos, carbophenothion, chlorfenvinphos, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, cyanofenphos, cyanophos, demeton-S-methyl, demeton-S-methyl sulfone, diazinon, diazinon oxon, dichlorvos, naled, dimethoate, dimethylvinphos, edifenphos, EPN, EPN oxon, ethion, ethoprophos, etrimfos, fenitrothion, fenitrothion oxon, fensulfothion, fenthion, fonofos, fosthiazate, iprobenfos, isofenphos, isofenphos oxon, isoxathion, isoxathion oxon, malathion, malathion oxon, methacrifos, methamidophos, methidathion, monocrotophos, omethoate, parathion, parathion oxon, parathion-methyl, parathion-methyl oxon, phenthoate, phorate, phosalone, phosmet, phosphamidon, phoxim, pirimiphos-methyl, profenofos, prothiofos, prothiofos oxon, pyraclofos, quinalphos, terbufos, tetrachlorvinphos, thiometon, tolclofos-methyl, triazophos, vamidothion

Organonitrogen pesticides (107)

acetamiprid, acibenzolar-S-methyl, alachlor, atrazine, azoxystrobin, bifenox, bitertanol, bromacil, buprofezin, butachlor, butylate, cafenstrole, carpropamid chlomethoxyfen, chlorfenapyr chlornitrofen, chlorpropham, clofentezine, cyanazine, cycloxydim, cyhalofop-butyl, cyproconazole, cyprodinil, desmedipham, dichlofluanid, dichlofluanid D, diethofencarb, difenoconazole, diflufenican, dimethenamid, dimethomorph, diphenamid, diphenylamine, EPTC, esprocarb, ethoxyquin, ethyclozate, etobenzanide, etoxazole, fenarimol, fenoxaprop-ethyl, fludioxonil, flusilazole, flutolanil, furametpyr, hexaconazole, imazalil, imibenconazole, imibenconazole M1, imibenconazole M2, iprodione, iprodione M, kresoxim-methyl, lenacil, mefenacet, mepanipyrim, mepanipyrim M, mepronil, methabenzthiazuron, metolachlor, metribuzin, myclobutanil, nitrofen, paclobutrazol, penconazole, pencycuron, pendimethalin, pentoxazone, pirimicarb, pretilachlor, prochloraz, procymidone, propamocarb, propanil, propiconazole, propyzamide, pymetrozine, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridaben, pyrifenox, pyrimidifen, pyriminobac-methyl, pyriproxyfen, quizalofop-ethyl, simazine, swep, tebuconazole, tebufenozide, tebufenpyrad, terbacil, tetraconazole, thenylchlor, thiabendazol, thifluzamide, thiobencarb, tolylfluanid, tolylfluanid D, triadimefon, triadimenol, trichlamide, tricyclazole, triflumizole, triflumizole M, trifluralin, uniconazol P, vinclozolin

N-methyl carbamate pesticides (15)

aldicarb, bendiocarb, carbaryl, carbofuran, ethiofencarb, fenobucarb, isoprocarb, methiocarb, methomyl, metolcarb, oxamyl, propoxur, terbucarb, XMC, xylylcarb

Pyrethroid pesticides (19)

acrinathrin, allethrin, bifenthrin, bioresmethrin, cyfluthrin, cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin, tralomethrin, ethofenprox, fenpropathrin, fenvalerate, flucythrinate, fluvalinate, halfenprox, permethrin, pyrethrins, silafluofen, tefluthrin

Others (10)

benfuresate, bromopropylate, cinmethylin, dimethipin, diphenyl, isoprothiolane, methoprene, *o*-phenylphenol, phenothiol, propargite

---

D and M indicate degradation products and metabolites of each pesticide, respectively.

(初期流量 4 mL/min で 1 分間保持後、流量を急速に下げ、1.5 分後より 0.9 mL/min の定流量とした。)

注入量：4  $\mu$ L (スプリットレス注入法)

パージオフ時間：1 min

( ) SIM モード分析用 (低感度のオキシムカーバメイト及びピレスロイド系農薬対象)

カラム温度：50 (2 min) 30 /min 170 (4 min) 10 /min 270 (15 min)

他の温度条件、イオン化電圧、キャリアガス圧カプログラムは分析( )と同様に設定した。

## 5. 試験溶液の調製

農産物の残留農薬分析で使用している、多成分一斉分析法<sup>1-3)</sup>をもとに、試料に応じた方法に変更した。

( ) トマト加工品・冷凍フライドポテト

試料 25.0 g を採り、アセトニトリル 60 mL を加えて、3 分間ホモジナイズした後、ろ紙 (5A) でろ過した。ろ液は ODS ミニカラム (1g) を通した後、食塩飽和 2 mol/L リン酸緩衝液 (pH7) 10 mL および食塩 6 g を加えて 3 分間振とうし、塩析によりアセトニトリル層と水層を分離した。アセトニトリル層の 36 mL を分取し、内部標準物質としてトリフェニルリン酸溶液 (5  $\mu$ g/mL) 0.15 mL を添加し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮装置で 0.5 mL まで濃縮した。さらに窒素気流下で乾固直前まで濃縮し、これに *n*-ヘキサン-アセトン (1:1) 混液を加え 3.0 mL とした後、遠心分離 (3000 rpm, 5 min) し、上澄液を試料抽出液とした。このうち 2.0 mL を分取して PSA ミニカラム (200 mg) に負荷し、*n*-ヘキサン-アセトン (1:1) 混液 2 mL で 3 回溶出した。負荷液、溶出液を合わせて、乾固直前まで濃縮し、*n*-ヘキサン-アセトン (4:1) 混液で 2.0 mL とし、試験溶液とした。

( ) ビール

試料 20.0 g とアセトニトリル 60 mL を混合し、ODS ミニカラム (1 g) を通した後、食塩飽和 2 mol/L リン酸緩衝液 (pH 7) 10 mL および食塩 10 g を加えて 3 分間振とうし、塩析によりアセトニトリル層と水層を分離した。アセトニトリル層の 45 mL を分取し、内部標準物質としてトリフェニルリン酸溶液 (5  $\mu$ g/mL) 0.15 mL を添加した。以後、(i) トマト加工品・冷凍フライドポテトと同様に操作した。

( ) パスタ、牛乳、ヨーグルト

試料 20.0 g を採り (パスタのみ水 20 mL を加え) アセトニトリル 60 mL を加えて、3 分間ホモジナイズした後、遠心分離 (2500 rpm, 10 min) した。上清を ODS ミニカラム (1 g) に通した後、食塩飽和 2 mol/L リン酸緩衝液 (pH 7) 10 mL および食塩 10 g (パスタは食塩 6 g) を加えて、3 分間振とうし、塩析によりアセトニトリル層と水層を分離した。アセトニトリル層の 45 mL を分取し、内部標準物質としてトリフェニルリン酸溶液 (5  $\mu$ g/mL) 0.15 mL を添加し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮装置で 0.5 mL まで濃縮した。さらに窒素気流下で乾固直前まで濃縮し、これに *n*-ヘキサン-アセトン (1:1) 混液を加え 3.0 mL とした後、遠心分離 (3000 rpm, 5 min) し、上澄液を試料抽出液とした。このうち 2.0 mL を分取して PSA ミニカラム (500 mg) に負荷し、*n*-ヘキサン-アセトン (1:1) 混液 3 mL で 3 回溶出した。負荷液、溶出液を合わせて、乾固直前まで濃縮し、*n*-ヘキサン-アセトン (4:1) 混液で 2.0 mL とし、試験溶液とした。

## 結果

Table 2. Pesticide Residues Detected in Foods

Sample	Pesticide	Residue (ppm)	Positive samples
Tomato products			
Tomato sauce	Ethoxyquin	0.02	1*
	<i>o</i> -Phenylphenol	0.01	1*
Pasta			
Spaghetti	Pirimiphos-methyl	0.03-0.07	3
	Penne	Pirimiphos-methyl	0.01
Beer			
Beer	<i>o</i> -Phenylphenol	0.02-0.03	3
Fried potato			
Fried potato	Chlorpropham	0.02-1.62	12

\* Two kinds of pesticide were detected in one sample.

Table 2 に示すように、今回調査した 81 検体中、トマト加工品では、トマトソース 1 検体から、エトキシキン 0.02 ppm および *o*-フェニルフェノール 0.01 ppm が検出され、パスタでは、スパゲティ 3 検体からピリミホスメチルが 0.03~0.07 ppm、ペンネ 3 検体からピリミホスメチルが 0.01 ppm 検出された。またビール 3 検体から、*o*-フェニルフェノールが 0.02~0.03 ppm、冷凍フライドポテト 12 検体からは、クロルプロファミンが 0.02~1.62 ppm が検出された。

Table 3 に、今回の分析対象農薬が検出された割合を示した。国産品からは、検出限界を超える農薬は検出されなかった。全体の検出割合は、総検体数の 27.2%であり、総検査項目（20,250 項目）の 0.11%であった。

Table 3. Percentage of Positive Samples

Sample	Origin	Positive samples	No. of samples	Ratio (%)
Tomato products	Imported	1	6	16.7
	Domestic	0	7	0
Pasta	Imported	6	15	40.0
	Domestic	0	3	0
Beer	Imported	3	3	100.0
	Domestic	0	12	0
Fried potato	Imported	12	12	100.0
	Domestic	0	3	0
Milk	Domestic	0	10	0
Yogurt	Domestic	0	10	0
Total		22	81	27.2

### 考察

エトキシキンは、日本では農薬登録はされていないが、なしやりんごなどの仁果果実にのみ 3.0 ppm の食品衛生法の残留基準が設定されている。また海外では食品添加物として認められ、香辛料の酸化防止にも使用されるため<sup>4)</sup>、トマトソース中のエトキシキンは、香辛料由来のものと推定される。パスタから検出されたピリミホスメチルは、有機リン系の殺虫剤であり、日本では小麦に 1.0 ppm の残留基準が設定されている。ピリミホスメチルは、海外ではポストハーベスト農薬として使用される<sup>5)</sup>ことから、原料である小麦由来のものと推定される。冷凍フライドポテトから高頻度で検出されたクロルプロファミンは、日本では主に除草剤として使用され、ばれいしよでの残留基準は 50 ppm である。輸入ばれいしよ製品の場合は、特に発芽防止剤として使用されたものと考えられる。

2000 年の国民栄養調査<sup>6)</sup>の食品群別摂取量をもとに、検出された各農薬（それぞれ最大値を使用）の一日摂取許容量（ADI）に対する割合を求めた。その結果、トマト加工品のエトキシキンで 0.004%、*o*-フェニルフェノールで 0.007%、パスタのピリミホスメチルで 0.03%、ビールの *o*-フェニルフェノールで 0.19%、冷凍フライドポテトのクロルプロファミンでは 0.99%であった。今回、調査を行った加工食品中の農薬残留レベルは低く、これらの食品を毎日摂取しても、健康に影響を与えるおそれがないものと考えられる。

### まとめ

平成 12 年から平成 14 年に入手した、トマト加工品、パスタ、ビール、フライドポテトおよび乳製品、合計 81 検体について、GC-MS による残留農薬の多成分一斉分析を行った。その結果、エトキシキン、*o*-フェニルフェノール、ピリミホスメチル、クロルプロファミン等の農薬が検出されたが、国民栄養調査をもとにした農薬摂取量は、一日摂取許容量（ADI）の 0.004~0.99%と低い割合であり、健康上問題となるものはなかった。

### 文献

- 1) 秋山由美, 矢野美穂, 三橋隆夫, 武田信幸, 辻正彦: 固相抽出法を用いた農産物中残留農薬の GC/MS による多成分一斉分析. 食衛誌, 37, 351-362 (1996)
- 2) Akiyama, Y., Yoshioka, N., Tsuji, M.: Studies on Pesticide Degradation Products in Pesticide Residue Analysis, J. Food Hyg. Soc. Japan, 39, 303-309 (1998)
- 3) Akiyama, Y., Yoshioka, N., Tsuji, M.: Pesticide Residues in Agricultural Products Monitored in Hyogo Prefecture, Japan, FYs 1995-1999, J. AOAC Int., 85, 692-703 (2002)
- 4) 藤沼賢司, 冠政光, 中沢久美子, 中沢光男, 有賀孝成, 直井家壽太: 香辛料中のエトキシキン分析法. 食衛誌, 23, 67-72 (1982)
- 5) 益山光一: 農産物中に残留する農薬に関する食品規格の改正について( ). 食品衛生研究, 44, 7-18 (1994)
- 6) 厚生労働省: 平成 12 年度国民栄養調査 (2002)

(受理 2002 年 12 月 5 日)



## [ 資料 ]

# 大気中揮発性有機化合物の濃度とその評価 5年間の調査結果から

岡田泰史 吉岡昌徳

## はじめに

揮発性有機化合物などの有害大気汚染物質については、大気汚染防止法の改正(1996年5月)により、具体的な対策が進められることとなった。有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質 234 物質がプライオリティリストにあげられ、その中の 22 物質が優先取組物質となった。

当所では 1997 年度より有害大気汚染物質のモニタリングを開始し、優先取組物質のうち揮発性有機化合物についてはベンゼンなど 9 物質を対象として調査を実施している。

一方、この間には自動車排ガス対策としてガソリン中のベンゼンの含有量規制が強化され(1999年7月)、また事業者等の排出抑制対策として「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」(PRTR法)が公布された(1999年7月)。

そこで、PRTR法による排出量データとの比較等を行う目的で 2000 年度より有害大気汚染物質モニタリング調査測定対象物質以外の物質についても同時測定を行った。

ここでは、1997 年度から 2001 年度までの 5 年間の有害大気汚染物質モニタリング調査結果の解析から得られた大気中揮発性有機化合物の地域毎の汚染状況、ベンゼン濃度の推移、また PRTR データとの比較検討結果の一例について報告する。

## 方法

### 2.1 調査地点及び調査期間

調査地点を図 1 に示す。兵庫県下 8 地点において 1997 年 10 月から 2002 年 3 月まで毎月 1 回 24 時間連続採取を行った。

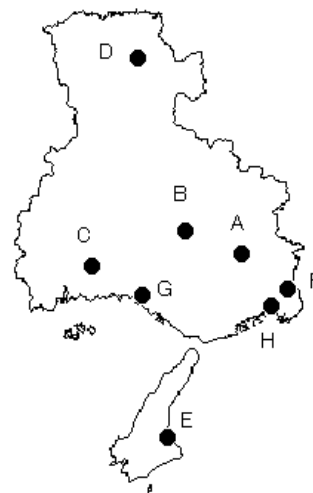


図1 調査地点

〔一般環境〕	A: 三田市(三田市役所)	B: 西脇市(西脇市役所)
	C: 竜野市(竜野市役所)	D: 豊岡市(豊岡市役所)
	E: 洲本市(洲本市役所)	
〔固定発生源周辺〕	F: 伊丹市(伊丹市役所)	G: 高砂市(高砂消防分署)
〔道路沿道〕	H: 芦屋市(芦屋市打出自排局)	

### 2.2 調査項目

本調査では、表 1 に示す揮発性有機化合物を測定対象物質とした。なお、有害大気汚染物質モニタリング調査測定対象物質以外の物質については 2000 年度より測定を開始した。

### 2.3 試料採取方法及び分析方法

試料の採取及び分析は基本的に固体吸着 - 加熱脱着 - ガスクロマトグラフ質量分析法<sup>1,2)</sup>にて行った。詳細については既報<sup>3)</sup>とほぼ同様であるが、一部炭化水素の定量用として光化学反応性物質測定用 58 成分混合標準ガス(住友精化製)を用いた。

### 2.4 分析条件

本調査の分析条件は以下のとおりである。

カラム：VOCOL(スペルコ社製) 長さ 105m, 内径 0.53mm, 膜厚 3 μm

安全科学部

\* 別刷請求先：〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3 - 1 - 27  
兵庫県立健康環境科学研究所センター  
安全科学部 岡田泰史

表 1 測定対象物質

有機ハロゲン化合物	飽和炭化水素
* 1 * 2 * 3	* 1 * 2 * 3
フロン-12	プロパン
フロン-114	イソブタン
クロロメタン	ブタン
塩化ビニルモノマー	イソペンタン
クロロエタン	ペンタン
フロン-11	シクロペンタン
フロン-113	2,2-ジメチルブタン
1,1-ジクロロエチレン	2,3-ジメチルブタン
ジクロロメタン	3-メチルブタン
アクリロニトリル	ヘキサン
1,1-ジクロロエタン	2,4-ジメチルペンタン
cis-1,2-ジクロロエチレン	2-メチルヘキサン
クロロホルム	2,3-ジメチルペンタン
1,1,1-トリクロロエタン	3-メチルヘキサン
四塩化炭素	2,2,4-トリメチルペンタン
1,2-ジクロロエタン	ヘプタン
トリクロロエチレン	メチルシクロヘキサン
1,2-ジクロロプロパン	2,3,4-トリメチルペンタン
1,1,2-トリクロロエタン	2-メチルヘプタン
テトラクロロエチレン	3-メチルヘプタン
1,2-ジブromoエタン	オクタン
クロロベンゼン	ノナン
1,1,2,2-テトラクロロエタン	デカン
m-ジクロロベンゼン	ウンデカン
p-ジクロロベンゼン	
o-ジクロロベンゼン	芳香族炭化水素
1,2,4-トリクロロベンゼン	* 1 * 2 * 3
ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン	ベンゼン
	トルエン
	エチルベンゼン
不飽和炭化水素	mp-キシレン
* 1 * 2 * 3	o-キシレン
1,3-ブタジエン	スチレン
1-ペンテン	mp-ジエチルベンゼン

\* 1 有害大気汚染物質モニタリング測定対象物質

\* 2 有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質(大気汚染防止法)

\* 3 PRTR法第一種指定化学物質

カラム温度：0 (9min) 5 /min 100 (0min)  
 (0min) 15 /min 250 (15min)

測定モード：Scan 法

測定質量範囲：m/z 20 ~ 250

## 結果および考察

### 3.1 揮発性有機化合物の濃度分布

兵庫県下 8 地点における揮発性有機化合物 9 物質の濃度分布(1997 年 10 月~2002 年 3 月の測定値を集計したものを)を図 2 に示す。これらより次のことが明らかになった。

### 3.1.1 環境基準項目 ベンゼン

環境基準値(年平均値で 3.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )を超過した地点は 1998 年度が 4 地点(西脇市, 竜野市, 高砂市, 芦屋市), 1999 年度が 2 地点(竜野市, 高砂市)であった。2000 年度及び 2001 年度の基準超過地点はなかった。

しかし, 月々の測定値を個々に見た場合, 3.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  を超える値が時に観測されることがあった。特に, 竜野市, 高砂市, 芦屋市では全測定数のそれぞれ 52%, 50%, 42% が 3.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  を超過していた。

なお, 3.2 及び 3.3 項においてベンゼン濃度の経年変化等について詳述した。

#### トリクロロエチレン, テトラクロロエチレン

各年度とも環境基準値(共に年平均値で 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )を超過した地点はなかった。両物質とも全体を通して測定値の大部分が 1.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  未満の低濃度域に分布しており, 地域差はあまり見られなかった。

#### ジクロロメタン

ジクロロメタンは 2001 年 4 月に環境基準値(年平均値で 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )が設定され, 2001 年度の基準超過地点はなかった。なお, 環境基準設定以前の 1998 年度から 2000 年度についても年平均値で 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  を超過した地点はなかった。全体を通して測定値の大部分は 4.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  未満に分布しており, 地域差はあまり見られなかった。

### 3.1.2 その他の項目

#### 1,3-ブタジエン

全体を通して測定値の大部分は 0.40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  未満の低濃度域に分布している。1.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  を超える高濃度域では高砂市, 芦屋市の出現頻度が高い。1,3-ブタジエンについては自動車からの排出が報告されており<sup>4)</sup> 幹線道路近傍である芦屋市については自動車排ガス由来である可能性が高いと思われる。

#### 塩化ビニルモノマー, 1,2-ジクロロエタン, アクリロニトリル, クロロホルム

これら 4 物質については工業地域である高砂市において高濃度を示したが定量下限付近の低濃度もいくらか出現するなど測定毎の濃度差が大きかった。これは測定時における発生源の排出状況や風向, 風速といった気象条件が影響を及ぼしたものであると思われる。

### 3.2 個々のベンゼン測定値の評価

月毎の個々の測定値において, ベンゼン濃度が 3.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  を超過した値が観測された検体数を年度毎に図 3 に示す。1998 年度は 5 地点で年間検体数の半数である 6 検体以上のベンゼン濃度が 3.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  を超過していた。

しかし, 各地点の超過検体数はしだいに減少傾向を示

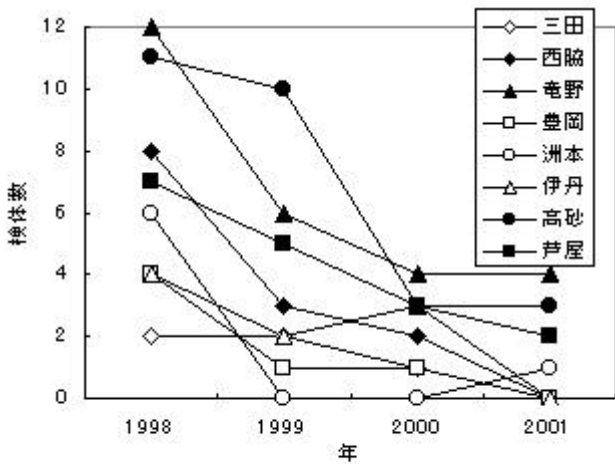


図3 ベンゼン濃度が $3.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過した検体数の推移

し、2001年度には $3.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過した値が観測されなかった地点が4地点見られた。ただ、竜野市、高砂市、芦屋市の3地点では2001年度においても $3.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過した値が2検体以上観測された。

2001年度の環境基準値(年平均値で $3.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ )超過地点はなかったものの、これら3地点については今後の濃度推移を注意深く観察する必要がある。

### 3.3 ベンゼン濃度と排出量の関係

幹線道路近傍である芦屋市におけるベンゼン濃度の経年変化、及び全国におけるガソリン車からのベンゼン排出量推計値<sup>9)</sup>の推移を図4に示す。なお、ベンゼン濃度は有害大気汚染物質モニタリング調査を開始した1997年度以降のデータ、ベンゼン排出量は1995年度以降の隔年データである。ベンゼン排出量の減少とともに年平均濃度も減少していることがわかる。

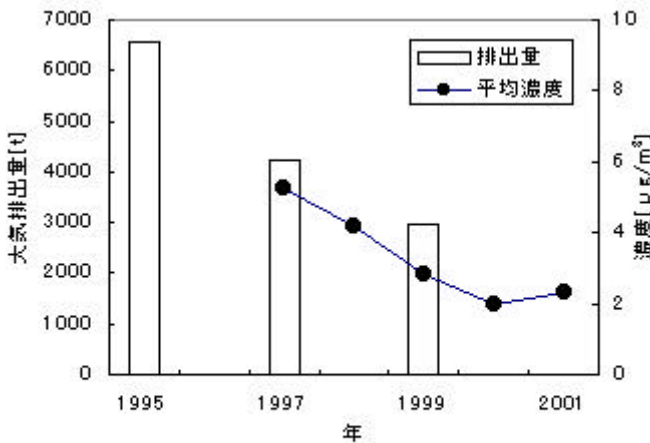


図4 ガソリン車からのベンゼン排出量(全国データ)及び幹線道路近傍(芦屋市)におけるベンゼン濃度

大気汚染防止法の改正(1995年)により、自動車排出ガス対策としてガソリン中のベンゼンの含有量規制(5体積%以下)が実施された。従って、ベンゼン濃度の減少は

また、1999年7月にガソリン中のベンゼン含有率の上限値(規制値)が5体積%から1体積%に改正され、2000年1月より適用されたことから今後さらにベンゼン排出量が減少するものと思われる。

従って、今後もベンゼン排出量と幹線道路近傍におけるベンゼン濃度の推移に注目する必要がある。

### 3.4 PRTR報告データと環境濃度の比較

工業地域である高砂市は1999年度PRTRパイロット事業の対象地域となり、1998年度1年間の排出量等の報告があった。大気排出量報告集計値<sup>6)</sup>が高かった揮発性有機化合物について大気排出量及び平均濃度を図5に示す。なお、平均濃度は有害大気汚染物質モニタリング調査項目については1997年度から2001年度までの平均値、その他の項目については2000年度から2001年度までの平均値である。対象物質のうち、トルエン、塩化ビニルモノマー、ジクロロメタン、キシレン、スチレン、アクリロニトリルについては概ね報告排出量を反映した結果が得られている。特に、報告排出量の大きいトルエンは大気濃度の測定結果も高くなっている。

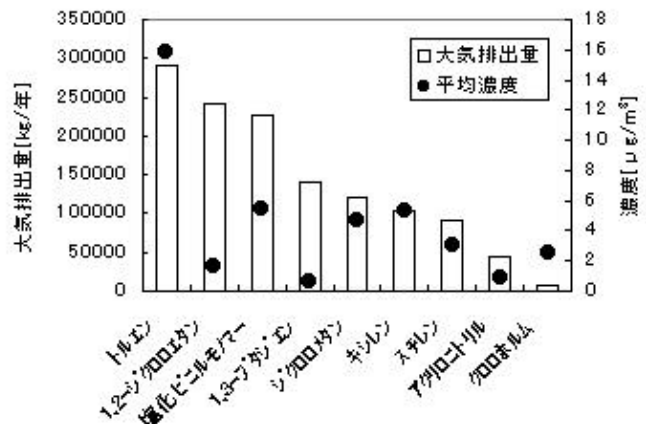


図5 工業地域(高砂市)における主な揮発性有機化合物の大気排出量及び濃度

一方、1,2-ジクロロエタン、1,3-ブタジエン、クロロホルムについては報告排出量と大気濃度との一致度はあまり高くない。このことについては、今回の集計値がパイロット事業による報告データであり、報告件数が少ないことが一因であり、その他にも発生源と測定位置の関係、気象条件、大気中での動態等の影響が考えられる。

PRTR制度については2002年度より本格的な導入が開始され、年度内に第1回の排出量データが公表される。従って、今後環境濃度の測定結果とPRTR報告データを相互に活用し、比較検討することにより地域毎の汚染状況の把握がより確かなものとなり、効率的な削減対策を行ううえで役立つものと思われる。

含有量規制の効果が現れているものと考えられる。

## 結 論

兵庫県下 8 地点における 1997 年度から 2001 年度までの 5 年間の有害大気汚染物質モニタリング調査結果の解析を行い、大気中揮発性有機化合物の地域毎の汚染状況、ベンゼン濃度の推移について考察した。また、ベンゼン排出量データと道路沿道地点のベンゼン濃度の比較を行った。その結果、ベンゼン排出量の減少とともに年平均濃度も減少していることがわかった。さらに、工業地域において PRTR パイロット事業による排出量データと揮発性有機化合物の測定結果の比較を行い、概ね報告データを反映した結果が得られた。

PRTR 制度については 2002 年度より本格的な導入が開始され、年度内に第 1 回の排出量データが公表される。従って、今後有害大気汚染物質モニタリング測定項目を含む多種揮発性有機化合物について分析データを蓄積・解析し、環境モニタリングデータと PRTR 排出量データとの比較検討等を行うことにより、地域毎の汚染物質削減対策を効率的に進めていくことができるものと期待される。

## 文 献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル，39-47(1997)
- 2) 有害大気汚染物質測定の実際編集委員会：有害大気汚染物質測定の実際，第 2 版．p．113-125．(財)日本環境衛生センター，神奈川，(2000)
- 3) 岡田泰史，吉田光方子，谷本高敏，吉岡昌徳：兵庫県立公害研究所報告，**32**，89-92(2001)
- 4) Y.Ye，I.E.Galbally，I.A.Weeks：Atmos.Environ.，**31**(8)，1157-1165(1997)
- 5) ベンゼンの大気中への排出インベントリー：[http://www.env.go.jp/air/osen/mon\\_h12/010914d-2.html#ref3](http://www.env.go.jp/air/osen/mon_h12/010914d-2.html#ref3)
- 6) 環境庁環境保健部環境安全課：平成 11 年度 P R T R パイロット事業報告書，327，354-355(2000)  
(受理 2002 年 12 月 5 日)

## カルシウム添加による水中ふっ素イオンの 除去方法の検討

福井直樹<sup>1\*</sup> 金澤良昭<sup>1</sup> 中井五雄<sup>2</sup>

### はじめに

ふっ素およびその化合物（以下ふっ素と略す）は水質汚濁防止法の有害物質として追加され、2001年7月より新たな排水基準値として8mg/Lが定められている<sup>1)</sup>。

事業場排水に含まれるふっ素の除去方法としては、古くから排水にカルシウムを添加し、難溶性のフッ化カルシウムとして沈降除去する方法が一般的に実施されている<sup>2-5)</sup>。しかし、この薬品沈殿法によりふっ素を8mg/Lの基準値以下に処理することは困難とされている<sup>2-5)</sup>。

その理由は、生成したフッ化カルシウムがコロイド状の形態で存在し沈降性が劣ること<sup>2)</sup>や、フッ化カルシウムの溶解度からフッ素イオン濃度が排水中に8mg/L程度見込まれること<sup>3)</sup>にある。そのため、現在、処理槽を多段設置する方法<sup>4)</sup>やアルミナ充填筒による吸着処理方法等設備面での検討<sup>6)</sup>及び特殊高分子凝集剤の開発<sup>7)</sup>が各廃水処理メカにより進められている。

県内のふっ素を使用する事業場、特に金属研磨業界等には小規模なものが多いため、設備変更を大規模にする余地に乏しく、また、煩雑な処理条件の維持も困難であるため、現状の処理施設に凝集剤添加の工程を付加する等の改善で対応せざるを得ない状況にある。この場合最も重要なことは、フッ化カルシウムの生成および沈降の最適条件を明確にしておくことによって、良好な処理が可能となることから、それが排水中のふっ素濃度を基準値未満に安定して維持することにつながると考えられる。

われわれは、今回、工場排水などに含まれるふっ素を考慮して、実際に含有するふっ素濃度に調製した試験溶液を用いて、処理に関する最適条件を検討し、事業場排水中のふっ素のフッ化カルシウム沈殿処理に適用させるための幾つかの新しい知見が得られたので報告する。

<sup>1</sup> 水質環境部，<sup>2</sup> 社健康福祉事務所検査室

\* 別刷請求先：〒654-0037 神戸市須磨区行平町3-1-27  
県立健康環境科学研究センター  
水質環境部 福井直樹

### 実験方法

#### 1. 装置

##### (1) 攪拌機

溶液の攪拌は柴田製 MGM-66 型マグネチックスターラーを使用した。この装置は回転速度の把握が不可能なため、溶液の表面中央に生じた渦の凹深さを約 8mm と一定に保ち、同一実験条件を維持した。

##### (2) pH計

堀場製作所製 M-13 型を使用した。

##### (3) 分光光度計

日立製作所製 U-1100 型を使用した。

##### (4) イオンメータ

東亜 DKK 社製 IOL-40 型を使用した。

##### (5) 原子吸光光度計

日立製作所製 180-30 型を使用した。

#### 2. ふっ素のフッ化カルシウム沈殿処理実験

沈殿処理実験の対象とした溶液のふっ素濃度は、実際に金属研磨業界の事業場から排出される水洗水の排水濃度を考慮し、10mM(190mg/L)になるよう調製した。

フッ化カルシウムの沈殿処理実験は 100mL または 300mL のトルビーカーを用いて実施した。フッ化カルシウムを生成させる薬品沈殿法では、添加するカルシウムとして水酸化カルシウムを用いる例<sup>8)</sup>が多いが、今回は添加量を正確に把握するために、溶解性に優れた塩化カルシウムを採用した。

～ のとおり溶液を調製して、実験 1~6 を行った。

緩衝液 (A 溶液) の調製

酢酸、酢酸ナトリウム、塩化アンモニウム、アンモニア水を用いて pH が 2.2~12.8 の範囲内で段階的に調整した緩衝液を作製した。

フッ化ナトリウム溶液 (B 溶液) の調製

ふっ素濃度が 50mM(950mg/L)となるようフッ化ナトリウム (和光純薬製特級品) を蒸留水に溶解させ調製した。

### 塩化カルシウム溶液（C 溶液）の調製

カルシウム濃度が 200mM(8020mg/L)となるよう塩化カルシウム二水塩（和光純薬製特級品）を蒸留水に溶解させ調製した。

### 試験溶液の調製

沈殿処理実験に用いた各試験溶液は、A、B、C の混合後の最終濃度でふっ素濃度が 10mM、カルシウム濃度が 6mM(240mg/L)となるよう、A 溶液、B 溶液をトールビーカーで混合後、C 溶液の適量を添加し、攪拌処理を行った。

### フッ化カルシウムの沈降状況の計測

フッ化カルシウムの沈降状況の計測は、試験溶液を一定時間攪拌後に、トールビーカー中で、または 250mL 共栓付メスシリンダーに移しかえ、静置して、清澄層域と白濁層域の境界である界面を目視することで、界面の沈降深度を把握した。

### 上澄水の採取とろ過

試験溶液を一定時間攪拌し、静置後に上澄水をシリンジを用いて採取した。また、上澄水のろ過は、孔径 0.1  $\mu\text{m}$ 、0.22  $\mu\text{m}$ 、0.45  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いて行った。このろ過水と上澄水について、ふっ素濃度及びカルシウム濃度を測定した。

#### (1) 実験 1

pH が 2.2~12.8 の範囲内で段階的に調整した試験溶液を 5 分間攪拌した。

また、一部の試験溶液について、攪拌中の試験溶液から経時的に一定量をシリンジで採取して孔径 0.1  $\mu\text{m}$ 、0.45  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターでろ過し、ろ液中のカルシウム濃度およびふっ素濃度を測定した。

#### (2) 実験 2

pH を 3.4~11.5 の範囲内で段階的に調整した試験溶液（カルシウム濃度は 6.5mM になるよう添加した）を、1 時間攪拌した。攪拌終了後、トールビーカー中で静置して、懸濁物の沈降状況を経時的に観測した。

また、2 時間静置後、各試験溶液の表層から、上澄水を界面が乱れないように採取し、孔径 0.22  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターでろ過を行った。このろ過水と上澄水について、ふっ素濃度およびカルシウム濃度を測定した。

#### (3) 実験 3

pH 4.8 に調整した試験溶液の攪拌処理時間を 5 分間、30 分間、60 分間、90 分間と変え、その後、それぞれの試験溶液を 250mL 共栓付メスシリンダーに移し変え 180 分間静置して懸濁物の沈降状況を目視で観測した。

また、試験溶液の攪拌速度を 3 段階に変え、「速」として溶液表面中央部に生じた渦の凹深さが約 20mm

（凹の液占有率 30%）の攪拌、「中」として溶液表面中央部に生じた渦の凹深さが約 5mm（凹の液占有率 15%）の攪拌、及び「緩」として溶液表面中央部に凹が生じない攪拌の 3 条件で 10 分間攪拌処理し、その後の静置状態における界面沈降状況を観測した。

#### (4) 実験 4

カルシウム濃度がふっ素濃度に対して当量換算で 2 倍（10mM）、3 倍（15mM）、4 倍（20mM）及び 5 倍（25mM）となるよう調製した pH 4.4 の試験溶液を、10 分間攪拌した。1 時間静置した試験溶液を中和後、2% 塩化第二鉄溶液を試験溶液中濃度として 200mg/L となるように添加し、5 分間攪拌し水酸化鉄を生成させ共沈を行った。攪拌終了後、静置して、1 時間後および 2 時間後に上澄水を採取しふっ素濃度を測定した。

#### (5) 実験 5

カルシウム濃度がふっ素濃度に対して当量換算で 2 倍（10mM）となるよう調製した pH 4.4 の試験溶液を用いて、水温を 48（湯浴内）、28（室温）および 5（冷蔵室内）の 3 条件で実験 4 と同様の共沈実験を行った。

#### (6) 実験 6

カルシウム濃度がふっ素濃度に対して当量換算で 2 倍（10mM）に調製した pH 4.4 の試験溶液に、あらかじめ塩化ナトリウムを 2%、5% 及び 10% となるように添加しておき、実験 4 と同様の実験を行った。

### 3. 水質分析方法

ふっ素の分析方法は JIS K0102 のランタン-アリザリンコンプレキソン法<sup>9)</sup>に従い、一部、確認のためイオン電極法<sup>9)</sup>を併用した。

カルシウムおよび鉄の測定は JIS K0102 フレ-ム原子吸光光度法<sup>10)</sup>に従った。

分析に使用したアルフッソン試薬は同仁化学研究所製を使用し、その他の試薬はすべて特級を使用した。

### 結果及び考察

#### 1. フッ化カルシウムの生成に及ぼす pH の影響

フッ化カルシウムの生成に及ぼす pH の影響について把握するため、白濁沈殿物の生成を外観で観察するとともに、ろ液中ふっ素濃度およびカルシウム濃度を測定することによって検討した。

まず、沈殿物の白濁からフッ化カルシウムの生成をみた。

pH が高いアルカリ性の試験溶液では、カルシウム塩



を添加後、直ちに白濁が生じた。また、pHが3.4以上から中性域までの範囲の試験溶液では白濁の形成はアルカリ性域より少し遅く、カルシウム塩添加後、数秒を要した。pH3.1~3.3の範囲の試験溶液では生じた白濁は薄く、pH3以下の溶液では白濁は認められなかった。

つぎに、攪拌中に経時的に採取した試験溶液のろ液中のふっ素濃度を図1に示した。白濁が生じなかったpH2.2の試験溶液から採取したろ液ではふっ素濃度は低下せず、初期濃度のままであった。一方、白濁したpH4.8、pH6.6、pH10.6及びpH12.8の試験溶液のろ液ではふっ素濃度の低下が大きく、特に、カルシウム塩添加後、最初の30秒間での濃度低下が著しく、ふっ素はフッ化カルシウム生成反応に最適なpH領域は一般に中性域とされている<sup>3)</sup>が、今回の結果から、反応のpH領域は、pH3.4~12.8と幅広いことが示され、実際の排水処理に要する時間スケールでいえば、フッ化カルシウム生成速度は大差ないと考えられた。

その後のふっ素濃度の低下速度は遅くなっているが、5分後にはふっ素の除去率が全ての試験溶液で80%以上に達した。フッ化カルシウムの生成反応は非常に時間がかかる<sup>2)</sup>といわれているが、この実験から、その生成反応は5分以内に起こっており、非常に短時間で進行することが判明した。

また、ろ液中のカルシウム濃度を図2に示した。カルシウム濃度の経時変化も図1に示したフッ素濃度の変化と同様の傾向を示し、カルシウム塩添加後、最初の最初の30

秒間での著しい濃度低下が認められた。

さらに、図1,2に示したふっ素及びカルシウムのそれぞれの濃度低下量を当量比で換算することによって沈殿物の化学形について検討した。

図3に示すように、pH4.8及びpH6.6の酸性側試料では概ね1.0となっている。このことから、メンブランフィルターで懸濁物として除去されたものはフッ化カルシウムであると考えられ、この除去されたフッ化カルシウムの懸濁物の大きさは、カルシウム塩添加後5分間で、ほぼ孔径0.45 μm以上であることが推察された。

pH10.6及びpH12.8の試験溶液では、当量比に換算して比較すると、図3に示すように、それぞれ0.9、0.75でありカルシウム濃度の低下量がフッ素濃度の低下量よりも多いことを認めた、その差は溶存炭酸ガスとの結合によって生成する炭酸カルシウムによる消費量と推測された。

これらの検討結果から、カルシウム塩添加後の白濁物は主として粒径0.45 μm以上のフッ化カルシウムの析出によるものであり、フッ化カルシウム生成反応に最適なpH領域はpH3.4~12.8と幅の広いことが明らかとなった。

## 2. フッ化カルシウムの沈降に及ぼすpHの影響

フッ化カルシウムの沈降に及ぼす影響について把握するため、白濁物の沈降を外観で観察するとともに、上澄

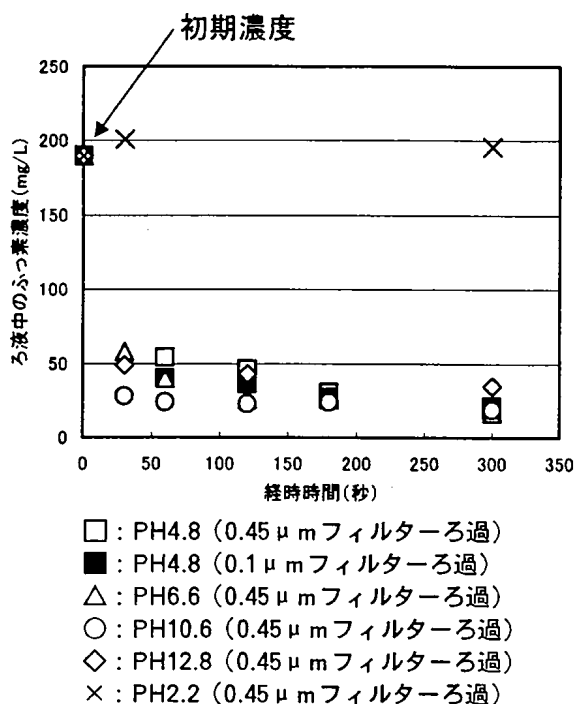


図1 フッ化カルシウムの生成におけるふっ素濃度変化

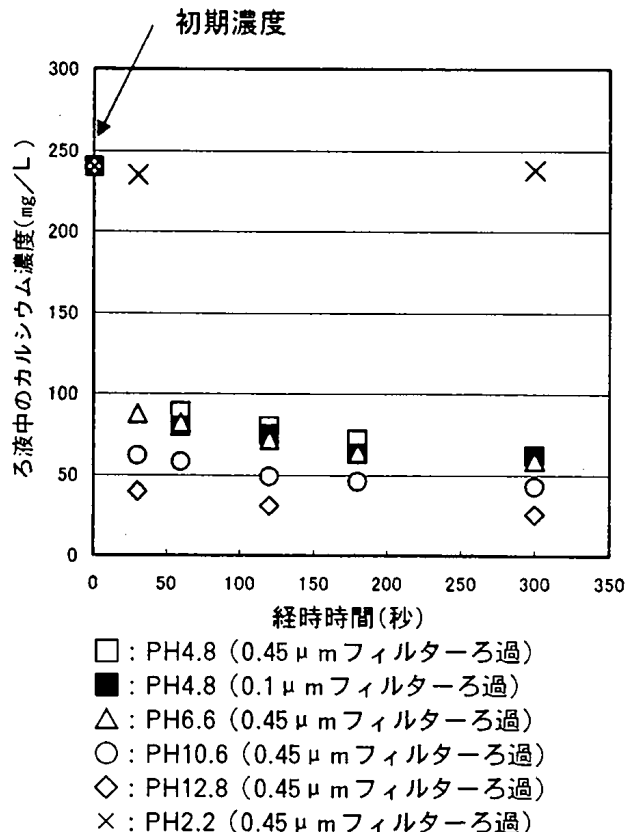
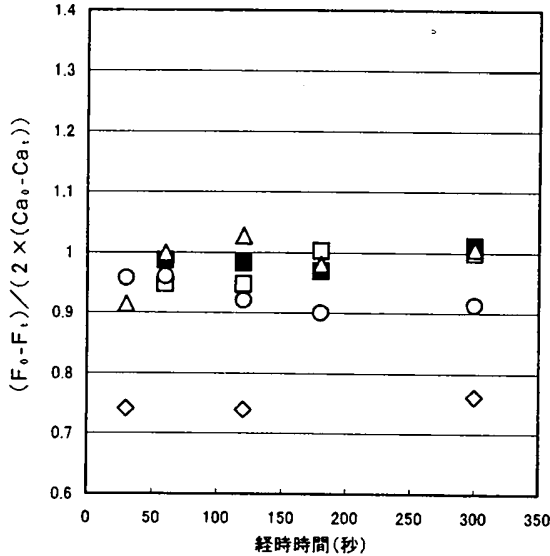


図2 フッ化カルシウムの生成におけるカルシウム濃度変化

水およびろ液中のふっ素濃度を測定することによって検討した。

図4 に pH を段階的に変えた各試験溶液について、静置2時間後の白濁物の界面深度を示した。pH4 付近の試験溶液が最大値を示し、それについて、pH5~9 まで



- : PH4.8 (0.45 μm フィルターろ過)
- : PH4.8 (0.1 μm フィルターろ過)
- △ : PH6.6 (0.45 μm フィルターろ過)
- : PH10.6 (0.45 μm フィルターろ過)
- ◇ : PH12.8 (0.45 μm フィルターろ過)
- PH2.2 は濃度低下がないため除外

図1, 2の結果より  
 $(F_0 - F_t) / (2 \times (Ca_0 - Ca_t))$  を算出  
 $F_0$  : 初期ふっ素濃度 (10mM)  
 $Ca_0$  : 初期カルシウム濃度 (6 mM)  
 $F_t$  : t 秒経過後ふっ素濃度 (mM)  
 $Ca_t$  : t 秒経過後カルシウム濃度 (mM)

図3 フッ化カルシウムの生成におけるふっ素とカルシウムの濃度低下当量比

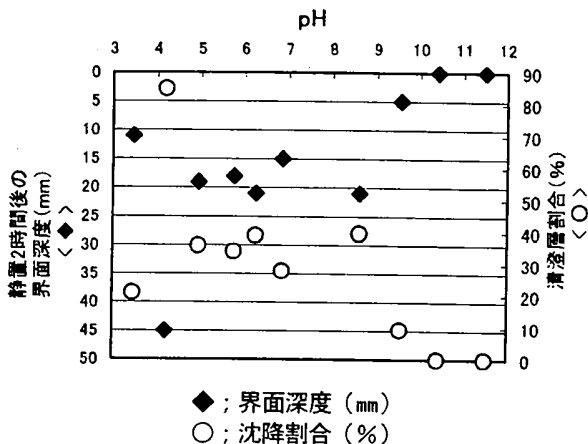


図4 フッ化カルシウムの沈降性に及ぼす PH の影響

の試験溶液が最大値の半分程度の界面深度を示した。

白濁物の沈降状況の観測によれば、最も早く液表面部分に清澄層が確認できた試験溶液は pH4 付近に調整した試験溶液であり、静置後約10 分で水面下1mm 程度の深度に清澄層と白濁層の境界となる明瞭な界面が確認できた。

フッ化カルシウムの結晶は沈降性に乏しいコロイド状粒子として存在することが知られており<sup>2,7)</sup>、清澄層が形成されるには、それら粒子が集合するか又は析出した粒子に晶析することによって、沈降するために十分な大きさの粒子径に成長することが必要<sup>11)</sup>である。

このことから考えて、清澄層の形成が早い pH4 付近がフッ化カルシウムの結晶成長に最も適した条件であることが推測された。

一方、pHが10 を超過する試験溶液では清澄層の形成が2 時間以内に観測されず、界面は出現しなかった。

つぎに、図5に静置2時間後に採取した試験溶液表層水中のふっ素濃度を示した。

pH4~6 の領域の試験溶液から採取したふっ素濃度は上澄水およびそのろ過水間に大差はなく、いずれも約5mg/L の濃度である結果が得られた。

この時のカルシウム濃度も上澄水とろ過水とでほぼ同じ約60mg/L の値を示した。

この値を用いてフッ化カルシウムの溶解度積 ( $[Ca^{2+}][F^-]^2 = 4.9 \times 10^{-11}$ )<sup>2,12)</sup> からフッ素イオン濃度を計算すると約3.5mg/L となり、清澄層内のふっ素濃度のうち約70%が解離したふっ素イオンであることが示唆された。また、清澄層内では、今回のカルシウム添加量で除去が可能な残留ふっ素濃度が1.5mg/L 程度で、界面沈降によるふっ素除去の効率は99% (= {185 / (190 - 3.5)} × 100) に達することが明らかとなった。

一方、界面深度が小さい、または未形成である pH9 を超過する試験溶液では懸濁物を含んでいるため、上澄水

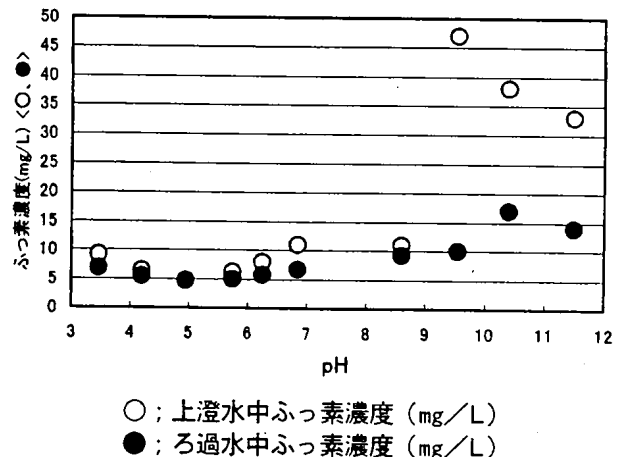


図5 フッ化カルシウムの沈殿処理に及ぼす PH の影響

中のふっ素濃度が高濃度であることは当然であるが、ろ過水についても基準値である 8mg/L を超過する値となった。界面深度が小さく清澄層が十分に発達していない条件では、フッ化カルシウムの結晶成長が遅く、微細粒子が多数存在していることが示唆された。

以上の結果から、生成したコロイド状のフッ化カルシウムは、pH4~5 の領域において最も沈降性がよいことから除去されやすいことが明らかとなった。

### 3. フッ化カルシウムの沈降に及ぼす攪拌の影響

試験溶液の攪拌によってフッ化カルシウムの結晶同士が接触する機会が増加するため、試験溶液を攪拌する方が静置させるよりも結晶成長が促進され、フッ化カルシウムの沈降性が向上することが予想される。この攪拌操作がフッ化カルシウムの結晶成長に与える影響を把握するため、白濁物の沈降を外観で観察することによって検討した。

まず、攪拌時間の影響を見た。図 6 に試験溶液の攪拌時間と静置後の界面深度の経時変化を示した。5 分間の攪拌操作での沈降が最も早く、長時間の攪拌は界面の沈降が遅くなる傾向が認められ、攪拌の長期化がフッ化カルシウムの結晶成長を妨げることが示唆された。

つぎに、試験溶液の攪拌速度を 3 段階に変えた実験を行い、観測した結果では、「緩」攪拌 > 「中」攪拌 > 「速」攪拌の順に界面の沈降深度が増加したが、その差は数 mm 程度で、著しい沈降速度の差は認められなかった。そのため、攪拌速度の違いは、沈降速度に影響を及ぼさないことが示された。

以上の結果から、フッ化カルシウムの結晶成長は長時間の攪拌で阻害される傾向にあることが明らかとなった。

ふっ素除去の効率を高めるには、フッ化カルシウム生

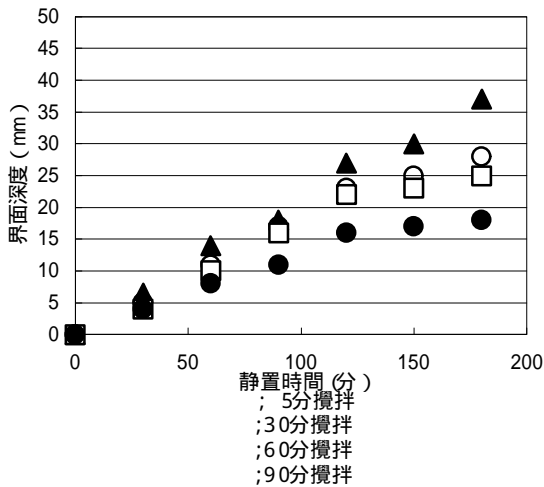


図 6 攪拌時間による海面沈降深度への影響

成反応が約 5 分と比較的短時間で完結することから、長時間の攪拌は不必要で、むしろ、攪拌後の静置時間を長くにとって結晶成長を促進する方が好ましいと考えられた。

### 4. 塩化第二鉄を用いた凝集沈殿処理

フッ化カルシウムの結晶を成長させ沈降性を向上させる各種因子は、最適 pH が pH4~5 付近で、攪拌は約 5 分と短時間とし、静置することであるが、その条件でも界面の沈降速度は不十分であり、図 4 に示したとおり時間当たりの沈降量は約 20mm に過ぎず、実際の事業場排水処理に適用させるためには、適切な時期に凝集剤を添加し界面の沈降を加速させる必要がある。無機凝集剤として金属研磨業界の排水には鉄が多く含まれる<sup>2)</sup>ことから、鉄との共沈反応を利用するのが省資源の面からも好適と考え、塩化第二鉄を採用し、生成するフロクの沈降状況を観察した。

また、カルシウムを大過剰に添加することで、共通イオン効果により、フッ化カルシウムの溶解度が減少することが期待されるため、カルシウム当量比を段階的に変えた条件で塩化第二鉄との共沈を行い、静置 1 時間後および 2 時間後に上澄水を採取し、ふっ素濃度を測定した。

まず、清澄層生成の観察結果によれば、塩化第二鉄とフッ化カルシウムの共沈反応は比較的速やかに行われ、静置後約 30 分後にはフロクが完全に底面に沈降した。このことから、ふっ素の処理においても、凝集剤の添加は沈降速度を上げる有効な手段であることが示された。

つぎに、採取した上澄水のふっ素濃度を表 1 にまとめた。カルシウム濃度がふっ素濃度に対し当量換算で 2 倍の試験溶液では、上澄水中のふっ素濃度は 5mg/L 未満となり、3 倍当量以上の試験溶液では約 4mg/L の値を示した。3 倍、4 倍、5 倍当量の試験溶液について顕著な差は見られなかった。このことから、3 倍当量のカルシウム塩の添加が、経済的には最も有効であることが示された。

以上の結果から、無機凝集剤として、塩化第二鉄を用い、鉄との共沈作用を利用することで、さらにふっ素の除去効率が向上することが示された。

表 1 塩化第二鉄添加による凝集沈殿処理

Ca <sup>2+</sup> 添加当量	2 倍当量	3 倍当量	4 倍当量	5 倍当量
静置 1 時間後の上澄水中 ふっ素濃度(mg/L)	4.9	3.8	4.0	4.5
静置 2 時間後の上澄水中 ふっ素濃度(mg/L)	4.9	4.0	4.0	4.1

a)カルシウム塩添加時は PH4.4 とし、中和後、塩化第二鉄を添加

表2 水温がふっ素の凝集沈殿処理に及ぼす影響

温度 ( )	5	28	48
静置1時間後の上澄水中 ふっ素濃度(mg/L)	9.0	4.9	4.3

a)カルシウム塩添加時はPH4.4とし、中和後、塩化第二鉄を添加

b)5 ではフロックの形成がなかったため加温攪拌しフロックを形成させ、室温で1時間放置後に採取

### 5. 水温が凝集沈殿処理に及ぼす影響

水温がふっ素の凝集沈殿処理に及ぼす影響について把握するため、温度条件を5, 28, 48とし、清澄層生成を外観で観察するとともに、上澄水のふっ素濃度を測定することによって検討した。

5 で実施した実験では、カルシウム塩添加後、白濁は生じたものの、この白濁が静置しても沈降せず清澄層域の形成が認められなかった。また、鉄塩添加後の攪拌においてもフロックの形成がなかったため、実験終了時は一様に茶褐色の溶液であった。

つぎに、清澄層生成の観察によれば、48 で実施した実験の途中経過で、白濁状況、沈降界面の形成、凝集沈殿の状況は28での結果とほぼ同様であり、わずかに界面深度が大きいことおよび水酸化鉄フロックの形成が早い傾向が認められた。

つぎに、各水温域で実験した凝集沈殿処理後の上澄水のふっ素濃度を表2に示した。

48の実験で得られたふっ素濃度が28での濃度と比較して若干低い値となった。これは沈降界面深度の差に起因すると思われる、温度が高いとフッ化カルシウムの結晶成長が促進されることが推測された。

以上の結果から、フッ化カルシウムの結晶成長は温度の影響を受け、室温以上であれば結晶成長が促進され、処理効率が向上することが明らかとなった。

温度制御設備のないところに設けられた排水処理施設では、外気温の影響を受けやすく、夏季及び冬季の温度差として40近い環境下にあると思われる、冬季には排水のふっ素処理に留意する必要があることが示唆された。

### 6. 塩化ナトリウム濃度が凝集沈殿処理に及ぼす影響

実際の事業場排水では、共存成分が多数含有しており、フッ化カルシウムの沈殿による処理は、塩化ナトリウムをはじめ、共存する塩類の影響を受けると考えられる。今回、共存成分の一つとして塩化ナトリウムをとりあげ、試料中の塩化ナトリウム濃度がふっ素の凝集沈殿処理に及ぼす影響について把握するため、塩化ナトリウム濃度を0%, 2%, 5%, 10%に調製し、清澄層生成の観察をするとともに、凝集沈殿処理後の上澄水のふっ素濃度を測定するこ

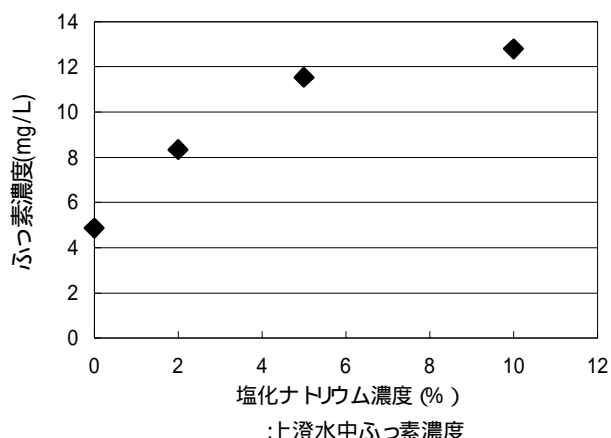


図7 フッ化カルシウムの沈殿処理に及ぼす塩化ナトリウム濃度の影響

とによって検討した。

まず、清澄層生成の経過観察結果では、それぞれ白濁の発生に差異はなかったが、塩化ナトリウム濃度が高くなるに従い、界面の沈降深度が小さくなる傾向が認められた。

つぎに、凝集沈殿処理後の上澄水のふっ素濃度について図7に示した。塩化ナトリウム濃度が高くなると、ふっ素の処理効率が低下する結果となった。

以上の結果から、塩化ナトリウム濃度の上昇は、フッ化カルシウムの沈降性に悪い影響を及ぼすことが明らかとなった。

### まとめ

事業場排水中のふっ素除去を目的として、フッ化カルシウム沈殿法に関する基礎的な知見を得るため、フッ化ナトリウム溶液に塩化カルシウム溶液を添加した系について、フッ化カルシウムの生成および沈降除去の実験を試みた。

得られた結果をまとめると、以下のとおりである。

- (1) フッ化カルシウム生成反応は約5分で完結する。
- (2) フッ化カルシウムは、pH3.4~12.8の幅広いpH領域で生成する。
- (3) 生成したコロイド状のフッ化カルシウムは、ある程度静置すれば沈降し、清澄層が出現し界面が生じるが、pH4~5の領域において、界面沈降速度が大きく、沈降性がよい。
- (4) フッ化カルシウムの結晶成長は、長時間の攪拌で阻害される傾向にある。
- (5) pH, 攪拌時間, 静置時間を最適な条件に操作

することで、上澄水中のフッ素濃度を約 5mg/L に除去が可能であるが、塩化第二鉄との共沈作用を利用することで、さらにその除去効率は向上する。カルシウム濃度をフッ素濃度の 3 倍当量添加した条件が適当である。

- (6) フッ化カルシウムの結晶成長は水温の影響を受け、28 以上であれば結晶成長が促進され、処理効率が向上する。
- (7) 塩化ナトリウム濃度が 2%以上において、濃度の上昇に伴い、フッ化カルシウムの沈降性に悪い影響を及ぼす。

## 文 献

- 1) 環境省令第 21 号 (2001 年 6 月 13 日)
- 2) 川原浩: 有害物含有排水とその処理, p380, 産業用水調査会, 東京(1980)
- 3) 朝田裕之, 恵藤良弘: フッ素とホウ素の処理技術. 環境技術, 29, 283-289(2000)
- 4) 山田悦: 新規健康項目に追加されたフッ素の対策. 用水と廃水, 41, 920-926(1999)
- 5) 真島敏行, 高月紘: CaF<sub>2</sub> 晶析法による洗煙水中のフッ素処理. 水処理技術, 28, 433-443(1987)
- 6) 真島美智雄, 田口洋治, 小柳聡, 小松聡: チタン添加活性アルミナ複合体による排水中のフッ素の吸着処理法. 水質汚濁研究, 10, 503-510(1987)
- 7) 湯川恭啓: 機能性凝集剤 Gellannic™ による排水処理 フッ素イオン含有排水(分析と除去)(2). 用水と廃水, 42, 541-543(2000)
- 8) 江見清次郎: 鉄塩と消石灰を用いるフッ素廃水の凝集沈殿処理. 水処理技術, 28, 11-15(1987)
- 9) 工場排水試験方法 JIS K0102: p 106-111, 日本規格協会, 東京(1998)
- 10) 工場排水試験方法 JIS K0102: p 193, p228, 日本規格協会, 東京(1998)
- 11) 公害防止の技術と法規 水質編(五訂): p 141, 産業環境管理協会, 丸善, 東京(2000)
- 12) 分析化学反応の基礎 演習と実験: p 261, 日本分析化学会北海道支部, 培風館, 東京(1991)

( 受理 2002 年 12 月 5 日 )



## [資料]

# メチレンブルー吸光光度法を用いた 温泉水中硫化水素の定量

矢野美穂\*

## はじめに

鉱泉分析法指針には、硫化水素イオンおよび遊離硫化水素の総量を得る硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) の分析法として水蒸気蒸留法、酢酸カドミウム法、炭酸カドミウム法の3法が収載されている<sup>1)</sup>。当センターでは、従来から酢酸カドミウム法により  $\text{H}_2\text{S}$  の定量分析を行っており、全国的な調査においても、温泉水中の  $\text{H}_2\text{S}$  の分析を行っている指定分析機関のうち36機関中24機関が酢酸カドミウム法を採用していることが報告されている<sup>2)</sup>。しかし、この方法では%オーダーの高濃度のカドミウム溶液が廃液として生じ、昨今に求められている環境への負荷を考慮した分析法とは言えない。これに加えて、県内には硫化水素イオン、チオ硫酸イオン、遊離硫化水素の総硫黄量が1mg/kg以上を超えることで鉱泉と判定される源泉はほとんどないため、簡便で低濃度まで定量可能な総硫黄量の分析法の開発が望まれている。そこで、パックテスト等水質の簡易分析に利用され、分析機関のいくつかで採用されているメチレンブルー吸光光度法<sup>3)</sup>を用いた  $\text{H}_2\text{S}$  の定量分析法について、測定法に影響を与える要因や温泉水に適用するに当たっての問題点、注意点等について検討したので報告する。なお、本報告ではいくつか報告されている  $\text{H}_2\text{S}$  の固定法<sup>4,5)</sup>のうち空気試験法で用いられているグリセリン・EDTA法<sup>3)</sup>を採用した。

## 方 法

### 1. メチレンブルー吸光光度法による $\text{H}_2\text{S}$ の測定方法

#### 1) 試薬

希釈液：水酸化ナトリウム 4g に精製水約 500 mL を加えて溶解し、これにグリセリン 50mL を

を加え、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.4 g を加えて 1000mL とする (pH 12.5)。

固定液(希釈液の10倍濃度溶液)：水酸化ナトリウム 10g に精製水約 200mL を加えて溶解し、これにグリセリン 125mL を加え、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 1.0g を加えて 250mL とする。

p-アミノジメチルアニリン溶液：p-アミノジメチルアニリン塩酸塩 0.2g を 10N 硫酸に溶解して 100mL とする (冷暗所保存)。

$\text{FeCl}_3$  溶液：塩化鉄(Ⅲ)六水和物 0.55g を 1%硫酸に溶解して 100mL とする。

$\text{H}_2\text{S}$  標準液：硫化ナトリウム九水和物を約 375mg 秤り取り、精製水で溶解して 50mL とする ( $\text{S}^{2-}$ として約 1000mg/L)。この 5.0mL を正確にとり、0.1N 亜硫酸溶液 10.0mL および塩酸 1mL を加え、密栓して 10 分間放置した後、指示薬としてでんぷん溶液を用い 0.1N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。同様に空試験を行い、標準液の規定度を決定した。本溶液は用時調製して用いた。

#### 2) 測定機器

HITACHI U-1100 Spectrophotometer

#### 3) 採水現地での試料の処理方法

温泉水 10.0mL を共栓試験管に採取し、これに p-アミノジメチルアニリン溶液 1.0mL を加え、栓をして静かに一回転倒して混合し、直ちに  $\text{FeCl}_3$  溶液 0.5mL を加え、再び栓をして静かに転倒して混合する。また、試験室用試料として、予め固定液 25.0mL を入れた採水容器に温泉水を採水して 250mL とし、静かに転倒して混和する。両方の試料を、保冷容器に入れて持ち帰った。

#### 4) 試験方法

$\text{H}_2\text{S}$  標準液を段階的にとり、希釈液を用いて希釈し 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, および 1.0mg/L の標準溶液を調製した。標準溶液および採水現地地で固定した溶液 10.0mL を共栓試験管に採取し、p-アミノジメチルアニリン溶液 1mL および  $\text{FeCl}_3$  溶液 0.5mL を添加し、常

水質環境部

\* 別刷請求先：〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町 2-1-29  
兵庫県立健康環境科学研究所センター  
水質環境部 矢野美穂

温で 15 分間放置する。採水現地で発色させた試料とともに波長 668nm の吸光度を測定する。 0.003mg/L であった (n=3)。

## 2. 温泉水中 H<sub>2</sub>S 定量のためのメチレンブルー吸光光度法の適用

### 1) 試料

添加回収実験には、2001 年 5 月から 2002 年 7 月の間に採水した試料の中から沈澱等の性状に変化を生じていない岩屋温泉、しあわせの村、相生ペーロン城、南淡路口イダルホテル(南淡路 RH) の 4 温泉水と、海水(浜坂海岸)および精製水の計 6 試料を用いた。なお、これらの温泉水 4 試料は採水後十分な時間が経過していたことから、本検討時には、いずれの試料からも H<sub>2</sub>S が検出されないことを確認した。

また、実試料への適用例としては、岩屋温泉、しあわせの村、神戸プレジデントカントリー倶楽部(神戸 PCC)、村岡温泉、神戸市北区内の個人井戸(北区内井戸)、フルーツフラワーパーク(FFP)、平野アサヒビール泉(平野アサヒ泉)、石道温泉、健康の郷、籠坊の 10 試料を対象とした。なお、北区内井戸、平野アサヒ泉、石道温泉、健康の郷、籠坊の 5 試料については採水現地での発色操作ができなかったため、固定液で固定した溶液から得られた定量結果を示す。

### 2) 温泉水中の主成分の定量分析

主成分である陽イオン(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>), 金属類(Al<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>), B, Si は誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES 法), 陰イオン(Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)はイオンクロマトグラフ法, 炭酸水素イオン(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)は鉱泉分析法指針に基づく総二酸化炭素の重量法を用いて定量分析を行った。

## 結果および考察

### 1. 定量下限値と発色の安定性

1.0mg/L の H<sub>2</sub>S 溶液を用いて本方法により発色させ 660~680nm の吸光度を測定した結果、668nm において極大吸収を示した。したがって、以降の検討には測定波長として 668nm を用いた。

また、本法では H<sub>2</sub>S 濃度 0~1.0mg/L の範囲で良好な直線性が得られ(図 1)、変動係数が CV10%以下を示す H<sub>2</sub>S 濃度を定量下限とすると、図 2 から共存物質が存在しない標準溶液における本法での H<sub>2</sub>S の定量下限値は

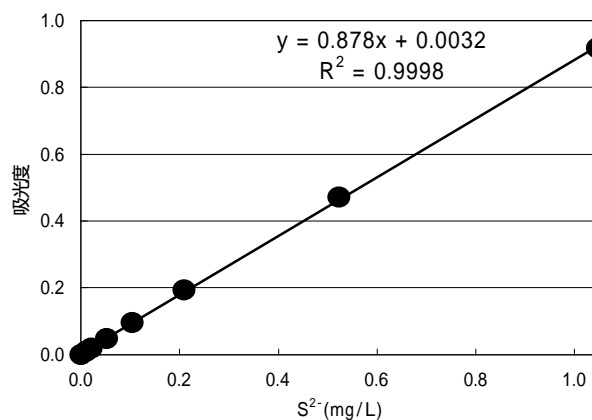


図 1 S<sup>2-</sup> の検量線

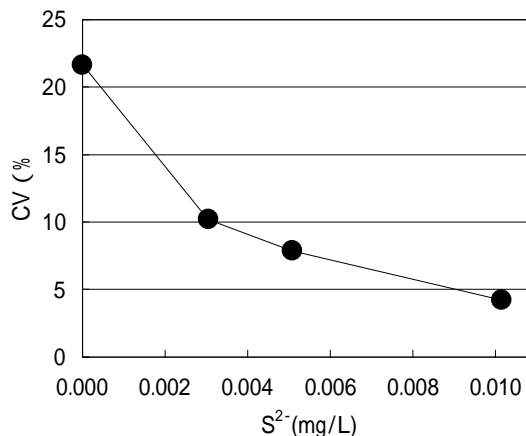


図 2 S<sup>2-</sup>濃度と CV の関係

また、発色の安定性については、発色剤添加後の 15 分後と 24 時間後の試験溶液の吸光度に違いは認められず、メチレンブルーの発色反応は 15 分で完了し、その後 24 時間放置しても吸光度は変化しなかった。

### 2. 定量に及ぼす NaCl および Fe<sup>2+</sup>の影響

#### 1) NaCl の影響

0~1.0mg/L の H<sub>2</sub>S 溶液を用いて、NaCl 無添加 H<sub>2</sub>S 溶液に対する NaCl 添加 H<sub>2</sub>S 溶液の吸光度の比を求めた。表 1 に示すように NaCl 濃度の増加にともない吸光度比は低下し、NaCl 無添加 H<sub>2</sub>S 溶液と 1000mg Na<sup>+</sup>/L 以上の NaCl 添加 H<sub>2</sub>S 溶液との吸光度の平均値の差は、t 検定によって 1%以下の危険率で有意な差

が確認できた。

表1 H<sub>2</sub>S の定量に及ぼす NaCl 濃度の影響  
(NaCl 無添加試料に対する NaCl 添加試料の吸光度の比)

S <sup>2-</sup> (mg/L)	NaCl (Na <sup>+</sup> としての mg/L)				
	0	500	1000	5000	10000
0.0	1.0	0.8	0.8	0.8	0.6
0.1	1.00	0.962	0.942	0.933	0.913
0.3	1.00	0.969	0.969	0.953	0.939
0.5	1.00	0.988	0.998	0.977	0.947
1.0	1.00	0.981	0.968	0.951	0.939

また, NaCl の添加濃度が一定であれば, H<sub>2</sub>S 濃度が低いほど吸光度比は小さく, NaCl の影響が大きいという結果が得られた。この NaCl 共存によるメチレンブルーの吸光度の減少の理由として, NaCl 共存により本反応条件下でのメチレンブルー生成速度の低下, 極大吸収波長のずれ, メチレンブルーの生成反応の抑制等が考えられたため, 以下のような検討を行った。

発色剤を添加した試料を 24 時間放置した後吸光度を測定したが, 発色直後の吸光度との違いは認められず, 理由が原因とは考えられなかった。また, 0.5 および 1.0mg/L の H<sub>2</sub>S 溶液に, NaCl が 0, 5000, 10000mg Na<sup>+</sup>/L になるように添加して発色させ, 650 ~ 675nm の吸光度を測定したが極大吸収波長に変化は認められず (図 3), 理由が原因とも考えられなかった。次に, 酸化剤である FeCl<sub>3</sub> の添加量を 2 倍, 3 倍に増加させ反応を促進させたが, いずれの添加量についても NaCl 共存による吸光度の減少が観察され (表 2), 理由も原因とは考えられなかった。したがって, NaCl 共存時の吸光度の減少は波長のずれや反応系に起因するものではなく, NaCl の存在により生じる他の現象が原因であることが推測された。

表2 NaCl 共存による吸光度の負の影響に対する FeCl<sub>3</sub> の効果 (値: 吸光度)

S <sup>2-</sup> (mg/L)	FeCl <sub>3</sub> 濃度 2 倍			FeCl <sub>3</sub> 濃度 3 倍		
	NaCl (Na <sup>+</sup> としての mg/L)			NaCl (Na <sup>+</sup> としての mg/L)		
	0	5000	10000	0	5000	10000
0.0	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003
0.1	0.108	0.102	0.100	0.105	0.100	0.105
0.5	0.507	0.482	0.478	0.486	0.480	0.475
1.0	0.973	0.927	0.916	0.960	0.924	0.909

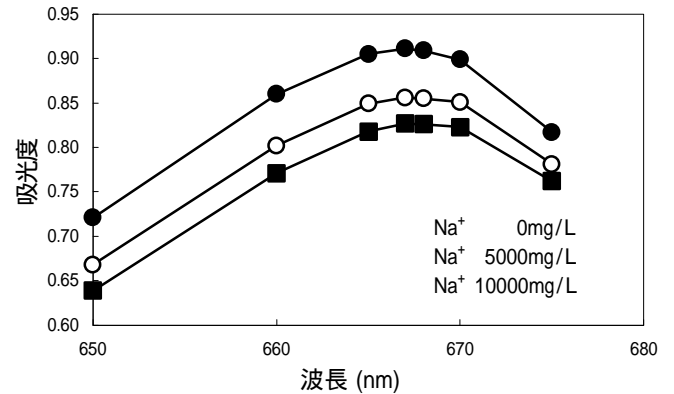


図3 NaCl 濃度と吸光度の関係

しかし 本法を用いた定量においても 表 1 から NaCl の共存濃度が 1000mg Na<sup>+</sup>/L, 1500mg Cl<sup>-</sup>/L 以下では回収率 95%以上, 10000mg Na<sup>+</sup>/L, 15000mg Cl<sup>-</sup>/L 以下では 92%以上の回収率が得られており, 本法に及ぼす NaCl の影響は定量上問題なく, 本法は大多数の温泉水に対して適用可能であることが考えられた。

## 2) Fe<sup>2+</sup>の影響

0 ~ 1.0mg/L の H<sub>2</sub>S 溶液を用いて, Fe<sup>2+</sup>無添加 H<sub>2</sub>S 溶液に対する Fe<sup>2+</sup>添加 H<sub>2</sub>S 溶液の吸光度の比を求めた (表 3)。この結果について t 検定を行ったところ, 有意水準 10%以上の確率で Fe<sup>2+</sup>濃度の影響は確認されなかった。

表3 H<sub>2</sub>S 濃度の定量に及ぼす Fe<sup>2+</sup>の影響  
(Fe<sup>2+</sup>無添加試料に対する Fe<sup>2+</sup>添加試料の吸光度の比)  
(n=3)

S <sup>2-</sup> (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)			
	0	0.1	1.0	10
0.0	1.0	1.0	1.0	1.3
0.1	1.00	0.990	0.990	0.990
0.3	1.00	0.998	0.998	0.991
0.5	1.00	0.999	0.999	0.990
1.0	1.00	0.999	0.994	0.989

溶液の pH が酸性あるいは中性の場合, H<sub>2</sub>S は Fe 等の重金属との相互作用を生じやすく H<sub>2</sub>S の消失が起こるが<sup>3)</sup>, 本法では pH 12.5 の希釈液を用いてアルカリ性条件下で H<sub>2</sub>S 溶液を調製したことにより, H<sub>2</sub>S の溶存形態が比較的安定な Na<sub>2</sub>S となり H<sub>2</sub>S の消失は生じないこと<sup>6,7)</sup>, および H<sub>2</sub>S と Fe<sup>2+</sup>の接触時間が 15 分以内であれば両者の相互作用は起こらず Fe<sup>2+</sup>の共存は定量に影響しないことを確認した。

表4 添加回収実験に供した温泉水の成分分析結果

試料名		海水 <sup>b)</sup>	岩屋温泉	しあわせの村	南淡路 RH	相生ペーロン城
採水年月		2001.5	2002.7	2002.7	2001.8	2001.8
pH		7.99	8.62	8.14	7.26	7.15
溶存物質(g/kg) <sup>a)</sup>		34.3	0.773	0.244	4.79	6.98
陽イオン (mg/kg)	Na <sup>+</sup>	11000	158	21.5	755	1410
	K <sup>+</sup>	430	6.71	0.27	6.44	9.7
	Mg <sup>2+</sup>	1250	6.36	2.48	1.49	72.3
	Ca <sup>2+</sup>	417	11.5	23.5	1060	1120
	Mn <sup>2+</sup>	0.006	0.026	0.15	0.179	0.98
	Fe <sup>2+</sup>	0.05	0.54	0.21	0.55	1.27
陰イオン (mg/kg)	Cl <sup>-</sup>	18400	26.4	6.2	2700	3810
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2510	17.7	2.97	127	411
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	227	465	157	93.4	72.5
ガス成分 (mg/kg)	CO <sub>2</sub>	2.15	10.5	6.76	10.4	0.9
非解離成分 (mg/kg)	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	-	67.3	24.2	25.7	24.2
	HBO <sub>2</sub>	21.3	7.66	0.65	0.57	12.9

- a) ガス成分を除く溶存物質質量  
b) 浜坂海岸で採取

表5 各種温泉水中の H<sub>2</sub>S ならびに温泉成分の定量分析結果

試料名		神戸 PCC	村岡温泉	北区内井戸	FFP	平野北泉	石道温泉	健康の郷	籠坊
採水年月		2002.5	2002.6	2002.7	2002.7	2002.5	2002.5	2002.5	2002.5
色		無色	無色	無色	無色	茶褐色	無色	茶褐色	無色
清濁		白濁	澄明	白濁	澄明	茶褐色濁	澄明	茶褐色濁	澄明
硫化水素臭の有無		有(弱)	有(弱)	有(微弱)	無	無	有(弱)	無	無
pH		8.87	8.16	7.41	5.91	6.22	6.03	5.61	5.98
溶存物質(g/kg) <sup>a)</sup>		0.362	0.694	0.338	19.7	6.26	5.39	1.45	2.35
陽イオン (mg/kg)	Na <sup>+</sup>	84.4	167	59.5	5130	1590	1480	372	442
	K <sup>+</sup>	2.79	1.09	0.68	198	63.8	62.6	22.8	26.3
	Mg <sup>2+</sup>	0.24	0.3	0.32	112	92.8	32.8	7.37	28.2
	Ca <sup>2+</sup>	1.74	45.7	3.93	1790	325	188	71.9	225
	Mn <sup>2+</sup>	0.024	0.006	0.041	1.46	0.71	0.61	0.72	1.2
	Fe <sup>2+</sup>	0.06	0.04	0.86	45.6	3.94	5.35	6.39	23.8
陰イオン (mg/kg)	Cl <sup>-</sup>	34.8	189	6.8	11700	2150	2010	463	479
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5.39	152	5.43	<0.05	1.59	1.85	3.08	0.47
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	146	101	204	464	1660	1340	370	947
	HS <sup>-</sup>	0.421	0.13	0.027	<0.003	<0.003	0.036	<0.003	<0.003
ガス成分 (mg/kg)	CO <sub>2</sub>	0.33	1.17	13.3	957	1680	2090	1520	1660
	H <sub>2</sub> S	0.006	0.008	0.012	<0.003	<0.003	0.381	<0.003	0.029
非解離成分 (mg/kg)	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	63	28.7	54.2	33.8	191	124	96.9	142
	HBO <sub>2</sub>	9.3	4.58	0.65	164	159	141	25.3	21.2

- a) ガス成分を除く溶存物質質量

### 3. 温泉水中 H<sub>2</sub>S 定量のためのメチレンブルー吸光光度法の適用

#### 1) 添加回収実験

添加回収実験に供した温泉水の成分を表4に、その回収率について検討した結果を図4に示した。それぞれの回収率は、精製水、岩屋温泉、しあわせの村が99~102%、南淡路 RH が96~97%、相生ペーロン城が92

~94%、海水が89~90%であった。これらの結果は、先の NaCl の影響に関する検討で得られた結果と同様に、共存する塩濃度の増加にともなって回収率が低下する傾向を示したが、海水以上の塩濃度を有する温泉水は少ないことから、一般的な泉質の温泉水については本法は十分適用可能であることが考えられた。

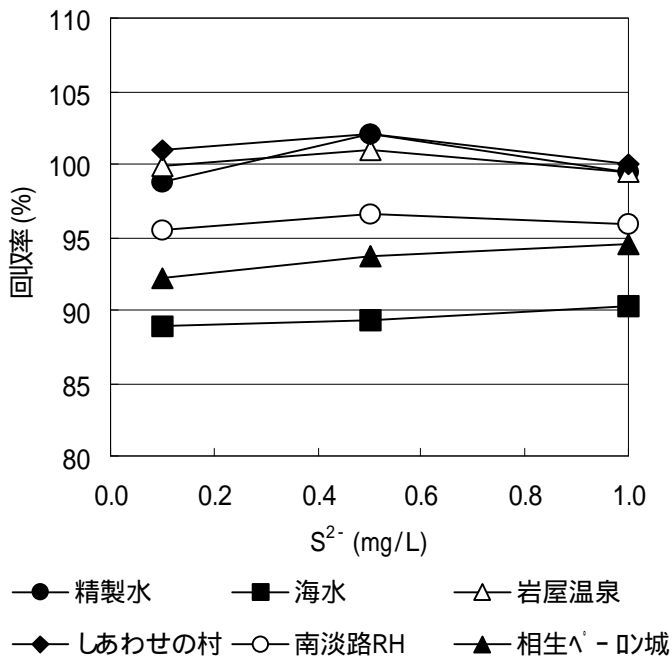


図4 各種温泉水を用いた H<sub>2</sub>S の添加回収率

また、いずれの温泉水についても H<sub>2</sub>S 濃度に関係なく回収率はほぼ一定であることから(図4)、試料毎の回収率の違いは標準添加法により解決できることが考えられた。

#### 2) 本法による実試料中の H<sub>2</sub>S の定量

本法による各種温泉水中の H<sub>2</sub>S ならびに温泉成分の分析結果を表5(岩屋温泉, しあわせの村については表4)に示した。硫化水素臭を有した神戸PCC, 村岡温泉, 北区内井戸, 石道温泉ならびに無臭と判定した籠坊の5試料から H<sub>2</sub>S もしくは HS<sup>-</sup> が検出された。その他の5試料については定量下限値以下であった。

#### 3) 固定液中の H<sub>2</sub>S の安定性

現地で p-アミノジメチルアニリン溶液および FeCl<sub>3</sub> 溶液を添加して発色させ持ち帰った溶液と、採水現地で固定液に H<sub>2</sub>S を固定して持ち帰り実験室で直ちに発色させた溶液の両溶液から H<sub>2</sub>S の定量結果が得られた実試料について定量値を比較した結果、いずれの試料についても定量値に違いは認められなかった。しかし、固定した試料を冷蔵保存した場合の H<sub>2</sub>S の残存率は、村岡温泉では7日後に78%、石道温泉では2日後に64%、籠坊では2日後に13%であった。これらの結果に示されるように、グリセリン・EDTA 法は H<sub>2</sub>S を硫化ナトリウムとして一時的には安定化させているが、空気あるいは Fe, Mn 等の酸化性物質による酸化、試料中の重金属 (Fe, Cu, Zn 等) との硫化金属の形成等により長時間の H<sub>2</sub>S 保持は望めない固定方法である<sup>3)</sup>。したがって、H<sub>2</sub>S の固定可能な時間は試料中の

H<sub>2</sub>S 濃度、共存する元素等によって異なるため、現地で固定した試料についても持ち帰った後直ちに定量しなければならないことが明らかとなった。

#### 4) 濁度成分の影響

神戸PCCの試料は湧出時から粘土物質が原因と考えられる白濁が強く、発色試薬を添加すると、懸濁物にメチレンブルーが吸着した青色の凝集塊ができ徐々に沈降した。しかし、この試料についても10倍希釈により定量可能となり、このように濁りを有する試料については希釈操作が有効であった。同様に、北区内井戸の試料も濁りを有したが、これについては濁りの程度が少なく H<sub>2</sub>S 濃度も低かったために、生成するメチレンブルー量が少なく原液での定量が可能であった。

## 結 論

クリーンアナリシスで、かつ簡便な H<sub>2</sub>S の微量定量分析法の開発を目的として、H<sub>2</sub>S の固定法としてグリセリン・EDTA 法を用いたメチレンブルー吸光度法の温泉水への適用について検討した。

1. 本分析法を用いた H<sub>2</sub>S の定量限界は、CV10%の変動係数を定量下限とすると 0.003mg/L であった。
2. 本法において NaCl の共存はメチレンブルーの吸光度を減少させるが、10000mg Na<sup>+</sup>/L, 15000mg Cl<sup>-</sup>/L の共存下で 92% の回収率が得られたため、ほとんどの温泉水に対して適用可能であると考えられた。
3. 本法における 10mg/L 程度の Fe<sup>2+</sup> の共存は、アルカリ性 (pH 12.5) にすることにより H<sub>2</sub>S との相互作用はなく定量にも影響しないことが明らかとなった。
4. 温泉水を用いた H<sub>2</sub>S の添加回収実験では、回収率が 92% 以上と良好であった。
5. 本法を温泉水に適用した結果、10 試料中 5 試料から H<sub>2</sub>S が検出され、一般的な温泉水中の H<sub>2</sub>S の定量分析に対して本法は適用可能であることが明らかとなった。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、試料採取の協力ならびに貴重なご助言を賜りました当部主幹畑中久勝氏、主任研究員山本淳氏、主任研究員巻幡希子氏、主任研究員川元達彦氏、健康科学部長寺西清氏に感謝いたします。



## 文 献

- 1) 鉱泉分析法指針 (改訂), p. 57-59, 環境省自然環境局 (2002)
- 2) 深澤嘉延: 「鉱泉分析法指針」と温泉分析. 温泉科学, **49**, 65-75 (1999)
- 3) 福井昭三: 空気試験法. 日本薬学会, 衛生試験法・注解 1990 付. 追補 (1995), p. 1392-1393, 金原出版, 東京 (1995)
- 4) 長谷川敏子, 黒崎裕人, 丸山美奈子, 白井文雄: 温泉のサンプリング方法に関する調査研究 - 第 1 報  
メチレンブルー法を用いる硫化水素測定のための現地固定法の検討 - . 新潟県衛生公害研究所年報, **6**, 93-96 (1990)
- 5) 本島公司, 益子 安, 甘露寺泰雄: 地下水・温泉の分析, p. 182-183, 講談社, 東京 (1973)
- 6) 森田弘昭: 下水道における硫化水素の生成と腐食のメカニズム. 下水道協会誌, **39**, 10-13 (2002)
- 7) 粟屋 徹, 平野富雄, 久保寺公正: 箱根の造成温泉等の硫化水素. 神奈川県温泉研究所報告, **6**, 11-30 (1974)

(受理 2002 年 12 月 5 日)

生物による大気汚染の観察実践活動事業  
光化学スモッグによるアサガオの被害観察  
10年間(1992年～'01年)の推移

中川 吉弘\*

まえがき

環境庁大気保全局の委託事業として1986年～'90年の5年間、近畿瀬戸内の2府7県において光化学オキシダントによるアサガオ(品種:スカーレットオハラ)への被害影響モニタリング調査を実施し、アサガオが光化学オキシダントによる指標生物として有用であることを示した<sup>1)</sup>。

兵庫県ではこれらの結果にもとづき、冊子『生物による大気汚染観察マニュアル』を作成<sup>2)</sup>し、1992年から現在にいたるまで“生物による大気汚染の観察実践活動事業”として毎年度70～80校程度の県下の小、中学校等で活用してもらっている。

この事業への学校関係者の反響は大きく、環境教育に対する関心の高さが伺え、事業の所期の目的を十二分に果たし得るものとなっている。

以下は、1992年～'01年の10年間の経年変化についてのまとめである。

気象概況

図1-1、図1-2は、オキシダントの生成ならびにアサガオの生育に大きく関わっていると考えられる気象要素のうち、気温、降水量、日照時間について被害観察を行った各年度の7月の気象データを神戸海洋気象台発行の気象月報から、神戸、姫路、洲本の各地点について抜粋し、図示したものである。

月平均気温:3地点における気温の平年値は25.3(洲本)～25.9(神戸)の範囲であり、平年値を上回った

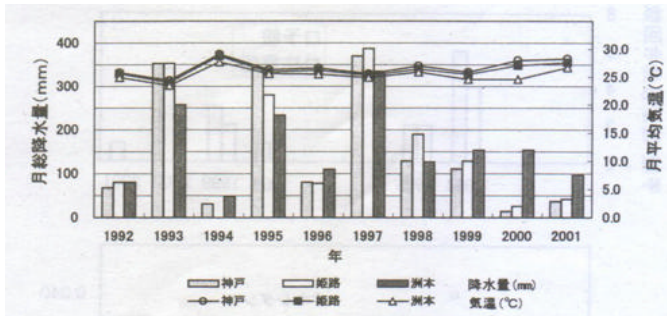


図1-1 7月の平均気温と降水量の経年変化

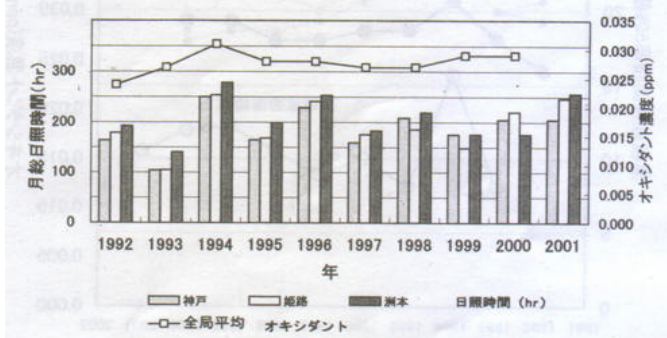


図1-2 7月の日照時間とオキシダント濃度の経年変化

年は'94年,'98年,'00年,'01年であり、とくに'94年度は平年値を2.4(洲本)～3.2(神戸)も上回る非常な猛暑となった。

月総降水量:3地点における降水量の平年値は156.6(洲本)～161.7mm(姫路)の範囲であり、平年値を上回った年は'93年,'95年,'97年であり、ともに平年値の約2倍の降水量を記録した。逆に,'92年,'94年,'96年,'00年,'01年の各年度は神戸、姫路両地点で平年値の約1/10～1/2と少雨であり、とくに'94年度の姫路地点では降水量が記録されないといった異常ともいえるものであった。

月総日照時間:3地点における日照時間の平年値は164.5(姫路)～202.7hr(洲本)の範囲であり、降水量が多い年度は日照時間が少なく、逆に降水量が少ない年度は日照時間は多いといった当然ともいえる傾向を示した。また、大気汚染常時監視測定局全局平均値が示す7月

大気環境部

\*別刷請求先:〒654-0034 神戸市須磨区行平町3-1-27  
健康環境科学研究センター  
大気環境部 中川吉弘

のオキシダント濃度は、降水量が少なく、気温が高く、日照時間が長いときに高くなる経年的傾向を示した。

### 光化学スモッグ緊急時発令状況の推移

図2は各年度7月の光化学スモッグ注意報（オキシダント濃度の1時間値が0.12ppm以上となり、気象条件等から以降の時間にも継続すると認められるときに発令）発令回数とオキシダントの全局平均濃度についての経年変化を示したものである。

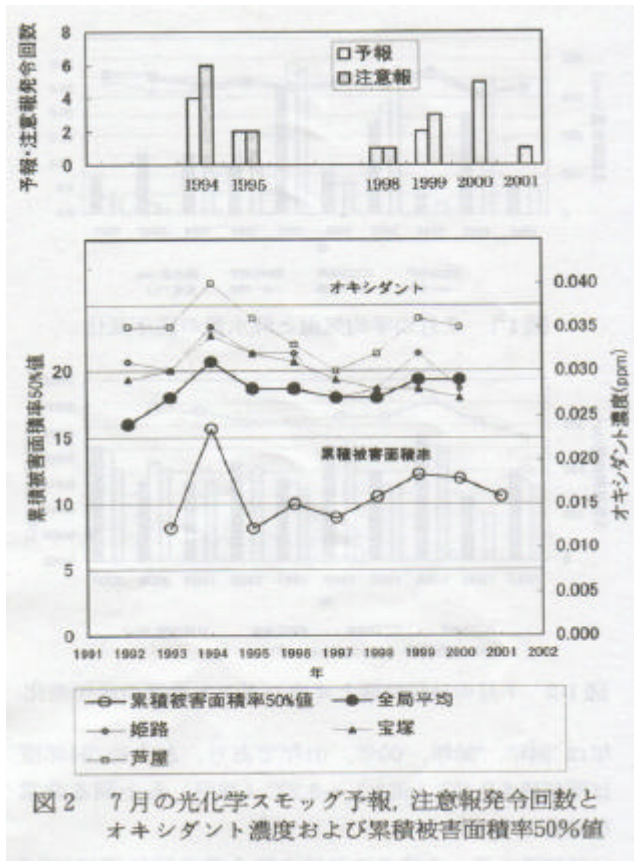


図2 7月の光化学スモッグ予報、注意報発令回数とオキシダント濃度および累積被害面積率50%値

7月時点における注意報の発令回数は、'94年度の6回が最も多く、ついで'00年度の5回、'99年度の3回であった。オキシダントの全局平均濃度の経年変化は注意報の発令回数にほぼ比例するように'94年度で最も高く0.031ppmを示し、ついで'99年～'00年度にかけて0.029ppmと高くなる変化を示した。このことは姫路、宝塚、芦屋それぞれの代表局についても同様の傾向が見られた。なお、両者の相関は $r=0.820$ であり、有意水準1%で有意であった。

また、後述する累積被害面積率50%値の経年的変化は、光化学スモッグの注意報発令回数およびオキシダント濃度の変化傾向と同様の傾向をもつことがわかる。

### 被害葉率および被害面積率の累積割合の経年変化

光化学スモッグによるアサガオへの被害の程度を数値化するには下記の被害葉率(%)で示す方法と被害面積率(%)で示す方法の2法がある。

$$\text{被害葉率}(\%) = \text{被害葉数} \div \text{現存葉数} \times 100$$

$$\text{被害面積率}(\%) = \text{累計被害面積}(\%) \div \text{現存葉数}$$

図3-1、図3-2は、被害葉率、被害面積率それぞれについて年度毎にデータ区間10%ごとの累積割合(%)の分布として示したものである。

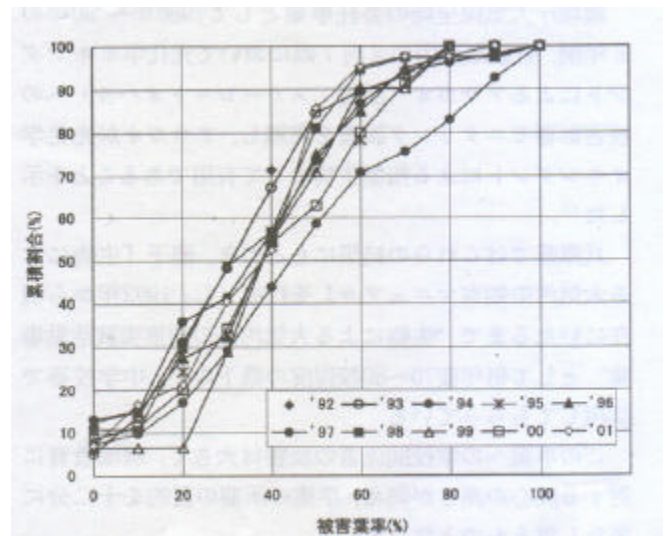


図3-1 年別被害葉率の累積割合

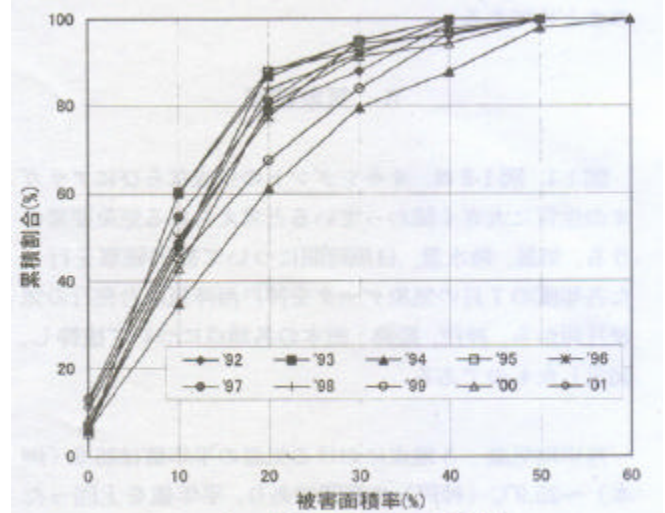


図3-2 年別被害面積率の累積割合

ここで、累積割合50%における被害葉率(%)および被害面積率(%)の値をそれぞれ被害の程度の指標としてその経年的変化を見た。その結果、累積割合50%値



における被害葉率値、被害面積率値の大きさ、すなわち被害の程度は、被害葉率では'94年度の被害葉率値44%がもっとも高く、ついで'96年度、'99年度、'00年度、'01年度の38%であり、'93年度の31%が最も低かった。一方、被害面積率については被害葉率同様、'94年度の被害面積率値15.7%がもっとも高く、ついで'99年度の12.2%、'00年度の11.9%の順となり、'93年度が最も低く8.1%であった。

図4はこの累積被害面積率50%値(上述のように、累積割合が50%の時の被害面積率を累積被害面積率50%という)をアサガオの被害観察期間である7月中の光化学スモッグ注意報発令回数ならびにオキシダントの大気常時監視測定局全局平均値との関係で示したものである。

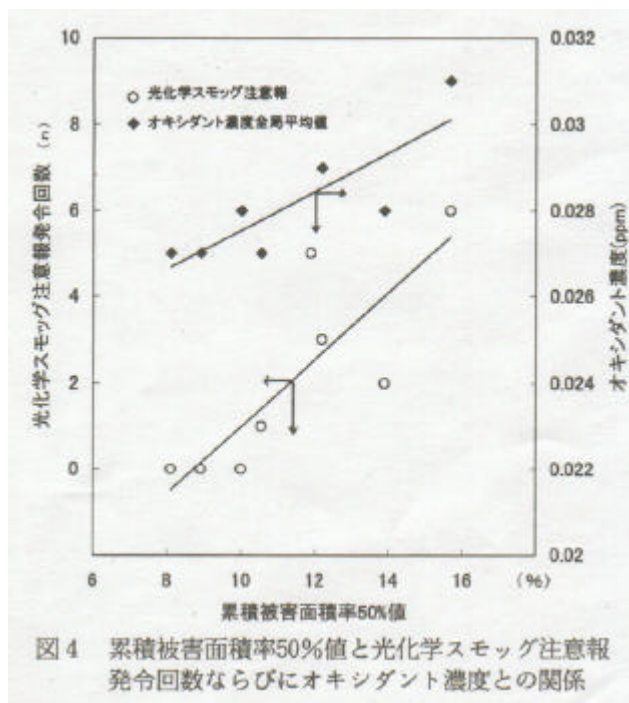


図4 累積被害面積率50%値と光化学スモッグ注意報発令回数ならびにオキシダント濃度との関係

その結果、いずれも両者の間には比例関係が見られ、光化学オキシダントによるアサガオの被害が光化学スモッグ注意報の発令回数ならびにオキシダント濃度をそのまま反映していることが明確になった。また、これらのことから被害の程度の経年変化を見るとき指標として累積被害面積率50%値が有効な指標となり得ることもわかった。なお、累積被害面積率50%値と光化学スモッグ注意報発令回数との相関は $r=0.829$ であり、オキシダント濃度との相関は $r=0.847$ でありともに有意水準1%で有意であった。

## まとめ

オキシダントの大気汚染常時監視測定局全局平均値が示すアサガオの被害観察期間である7月のオキシダント濃度は、降水量が少なく、気温が高く、日照時間が長いときに高くなる経年的傾向を示した。すなわち、オキシダント濃度は注意報の発令回数にほぼ比例するように'94年度で最も高く0.031ppmを示し、ついで'99年~'00年度にかけて0.029ppmと高くなる変化を示した。

光化学オキシダントによるアサガオの被害観察結果から、アサガオ葉が光化学スモッグ注意報の発令回数ならびにオキシダント濃度をそのまま反映して被害症状を呈することが明確になった。また、被害の程度の経年変化を見るとき指標としてアサガオの累積被害面積率50%値が有効な指標となり得ることもわかった。

兵庫県では、冊子『生物による大気汚染観察マニュアル』を作成<sup>2)</sup>し、環境教育の一環として1992年から現在にいたるまで“生物による大気汚染の観察実践活動事業”として県下の小、中学校等で活用してもらっている。冊子は光化学スモッグによるアサガオの被害観察をはじめ、ウメノキゴケを通して見た大気汚染、樹木の衰退度から見た環境診断の章を盛り込んでいる。これら植物を通して得られる結果は科学的に裏付けられた客観性が伴えば多くの人に理解されやすく意義深いものとなる。

本事業はこうした意味から、環境監視にこれら生物指標法についての理解を深めてもらう意味においても注目すべきものとなっている。

## 文 献

- 1) 正賀 充、中川吉弘、光木偉勝他；光化学大気汚染物質等による植物影響調査 - 最近5年間(昭和61年度~平成2年度)の状況 -、兵庫県立公害研究所研究報告、No.23,46~50(1991)。
- 2) 兵庫県；生物による大気汚染観察マニュアル(第3版)pp.40(1994)。

(受理2002年12月5日)