

## Six-year Trend and Frequency Distribution of the pH Value of Fog Water Collected on Mt. Rokko (Kobe City, Japan)

Masahide AIKAWA<sup>1\*</sup>, Takatoshi HIRAKI<sup>1</sup>, Mitsuru SHOGA<sup>2</sup>, and Motonori TAMAKI<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Atmospheric Environment Division, Hyogo Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences, 3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, 654-0037, Japan,*

<sup>2</sup> *Atmospheric Environment Division of Hyogo Prefectural Government, and*

<sup>3</sup> *Hyogo Environmental Advancement Association*

Fog water was collected on Mt. Rokko for six years. It is so important to study fog water in the Mt. Rokko area in full year and over long period continuously. The volume-weighted mean pH value (3.77 for six years) was lower than that of precipitation collected at two sites located in Kobe City. The trend, based on the monthly mean pH value, was not statistically significant although it seemed to increase. The monthly mean pH values followed a normal distribution although the monthly volume of fog water collected followed a lognormal distribution. The seasonal variation in the monthly mean pH value had no statistical significance. The potential ability of acidification, defined as a product of concentration of the hydrogen ion and volume of fog water, showed a seasonal variation. It was large in summer and small in winter. This result indicates that the potential to acidify the environment and damage ecosystems by fog water was higher in summer than in winter. The full-year and long span study clarified that an intensive study on fog water in summer would be necessary to assess the impact by fog water for protecting the invaluable environment.

### I INTRODUCTION

Mt. Rokko is located in Kobe City, Japan and the only one for the citizen from the viewpoint of recreation and relaxation, and an affluent and healthy living environment. However, recent researches clarified the significant impact by fog water on the invaluable environment in the Mt. Rokko area.<sup>1-3)</sup> On the other hand, few researches on fog water have been carried out in the Mt. Rokko area continuously. This is because the collection of fog water is so time-consuming.

Fog water as well as precipitation are of

importance from the standpoint of the acidification of the environment. They are currently being studied intensively in Europe and North America as well as in Japan.<sup>4-12)</sup> Fog has an impact on forest ecosystems that equals or exceeds that of precipitation.<sup>1,13,14)</sup> In addition, fog may cause damage to plants by affecting the soil and through direct contact, whereas the effect of precipitation on plants occurs mainly through the soil.

In this study, a continuous monitoring of fog water has been carried out on Mt. Rokko (Kobe City, Japan) for six years. As a result, a chemistry of fog water and trends and characteristics such as seasonal variation of parameters on fog water has been clarified. The results of the continuous monitoring are reported here.

<sup>1</sup> 大気環境部 <sup>2</sup> 兵庫県環境局大気課

<sup>3</sup> ひょうご環境創造協会

\* 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

大気環境部 藍川昌秀

## II MATERIALS AND METHODS

### 2. 1 Research site

Fog water was continuously collected on Mt. Rokko for six years, from April 1997 to March 2003. The research site is described in detail in the manuscript.<sup>4,6</sup> Mt. Rokko is located in Kobe City (population 1,480,000 / area 550km<sup>2</sup>). Kobe City is characterized by its intensive industrial development and high population density. The research site is subject to air pollutants transported from a highly industrialized area. Kobe City faces Osaka Bay, and the sampling site is about 6 km away from the sea. The actual sampling was performed at 800 meters above sea level.

### 2. 2 Sampling method and analysis

Fog sampling was performed by using an active string-fog collector. Details about the collector are described in the manuscript.<sup>5,6</sup> The fog water collected was stored in a refrigerator and transported biweekly to the Hyogo Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences.

After transportation, the samples were immediately analyzed for volume, pH, electric conductivity, and concentration of major chemical components (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and Ca<sup>2+</sup>) at the institute. Of these items, the results of pH analyses are thoroughly reported. The pH was measured with a flow-analysis reference unit.

The methodologies for statistical analyses are the Kolmogorov-Smirnov test (K-S test) and the least-significant difference (LSD) for normality and seasonal variation, respectively. Fog water was collected from April 1997 to March 2003. This sampling period was based on the Japanese fiscal year. However, the calendar year was used for an annual comparison instead of the fiscal year.

## III RESULTS AND DISCUSSION

### 3. 1 Mean pH value

The volume-weighted annual mean pH values are shown in Table 1 with the volume-weighted mean

pH values for six years. The pH value of fog water collected was lower than that of precipitation collected at the same monitoring site.<sup>5</sup> In addition, the annual mean shown in Table 1 was lower than the annual mean of precipitation collected in our institute located in Kobe City.<sup>15, 16)</sup>

Table 1 Volume weighted annual mean pH values and mean pH value over full period (for six years)

| Year         | pH value |
|--------------|----------|
| 1998         | 3.84     |
| 1999         | 3.71     |
| 2000         | 3.74     |
| 2001         | 3.90     |
| 2002         | 4.06     |
| for six year | 3.77     |

### 3. 2 Frequency distribution of the pH value

Figure 1 shows the frequency distribution of the volume-weighted monthly mean pH values for six years. The frequency distribution seems to follow a normal distribution. The K-S test proves statistically that the frequency significantly follows a normal distribution ( $p > 0.20$ ). In other words, a distribution of the volume-weighted monthly mean concentrations of the hydrogen ion expressed by  $10^{-\text{pH}}$  in the fog water does not follow a normal distribution but, rather, a lognormal distribution. These frequency distributions indicate that pH and concentration of the hydrogen ion of fog water should be compared by mean and median, respectively.

On the other hand, the pH value, i.e., the

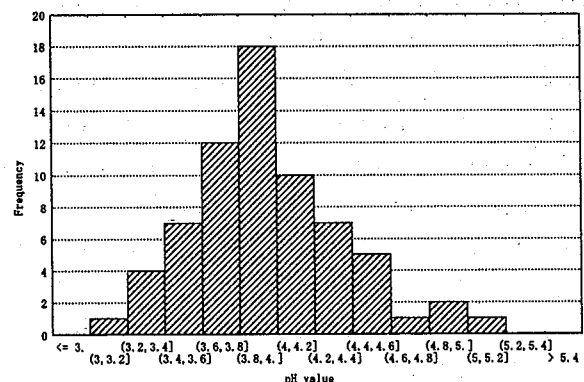


Figure 1 Frequency distribution of volume weighted monthly mean pH values for six years. (a, b] shows more than a and not more than b

concentration of hydrogen ions, is controlled by the volume of fog water collected. However, to be precise, the density of fog water in the atmosphere, i.e., the liquid water content (LWC), expressed by a unit of gram fog water/m<sup>3</sup> should be used as a factor to control the concentration of hydrogen ions.<sup>6)</sup> Figure 2 demonstrates the relationship between a logarithmic value of the LWC and the pH value. Figure 2 shows that the large logarithmic value of the LWC provides the high monthly mean pH value, which indicates that the more fog water contained in the atmosphere, the higher the pH value. The degree of dilution of hydrogen ions in fog water is, namely, dependent on the liquid water content in the atmosphere.

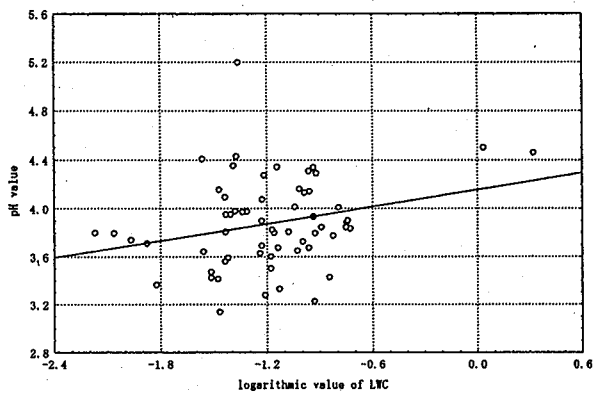


Figure 2 Relationship between logarithmic value of LWC and pH value  
A unit of LWC is given by g/m<sup>3</sup>.

### 3.3 Seasonal variation

There are four seasons in Japan, i.e., spring (March, April, and May), summer (June, July, and August), autumn (September, October, and November), and winter (December, January, and February). Figure 3 shows a seasonal comparison of the monthly mean pH values. No statistically significant ( $p > 0.20$ ) seasonal difference (3.86 in spring, 3.97 in summer, 3.99 in autumn, and 3.94 in winter by arithmetic mean) was observed. A similar seasonal variation was also observed in the case of the concentration of hydrogen ion (0.184  $\mu\text{mol/mL}$  in spring, 0.151  $\mu\text{mol/mL}$  in summer, 0.135  $\mu\text{mol/mL}$  in autumn, 0.198  $\mu\text{mol/mL}$  in winter by arithmetic mean). In contrast, a seasonal comparison of the monthly volume of fog water is shown in Figure 4. Statistically significant differences

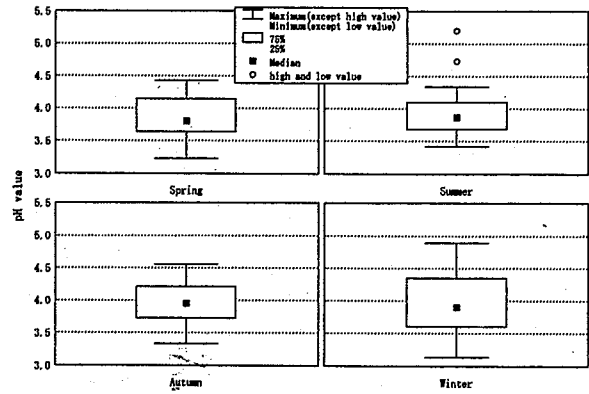


Figure 3 Seasonal comparison of monthly mean pH values with 25th and 75th percentile and maximum and minimum except high and low value.

High and low value is defined as follows:  
High value  $> 75\text{th percentile} + 1.5 \times (75\text{th percentile} - 25\text{th percentile})$ ,  
Low value  $< 25\text{th percentile} - 1.5 \times (75\text{th percentile} - 25\text{th percentile})$

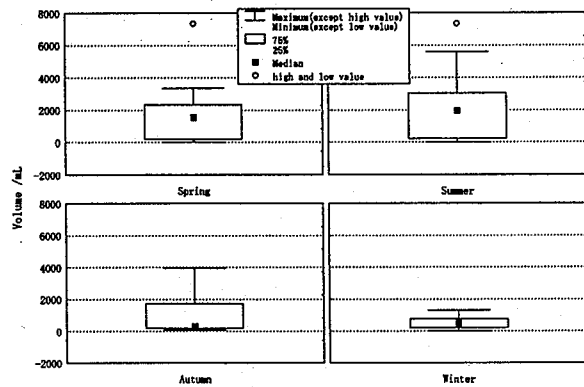


Figure 4 Seasonal comparison of monthly volume of fog water with 25th and 75th percentile and maximum and minimum except high and low value.

High and low value is defined as follows:  
High value  $> 75\text{th percentile} + 1.5 \times (75\text{th percentile} - 25\text{th percentile})$ ,  
Low value  $< 25\text{th percentile} - 1.5 \times (75\text{th percentile} - 25\text{th percentile})$

were observed between seasons. The monthly volume in summer (2206 mL) was the largest, and that in winter (541 mL) was the smallest. These results conclude that the amount of hydrogen ion carried by fog water is the largest in summer and the smallest in winter. When considering the potential for acidification, which is defined as the product of the concentration of the hydrogen ion and the volume of fog water, it was found to be the

largest in summer and the smallest in winter.

### 3. 4 Trend of the monthly mean pH value

A trend of the monthly mean pH values is shown in Figure 5. An approximating curve was drawn by the least-squares method. The approximating curve seems to show an increasing trend. However, the trend was not statistically significant ( $p > 0.05$ ). This is probably due to a large variation observed in the trend of monthly mean pH values.

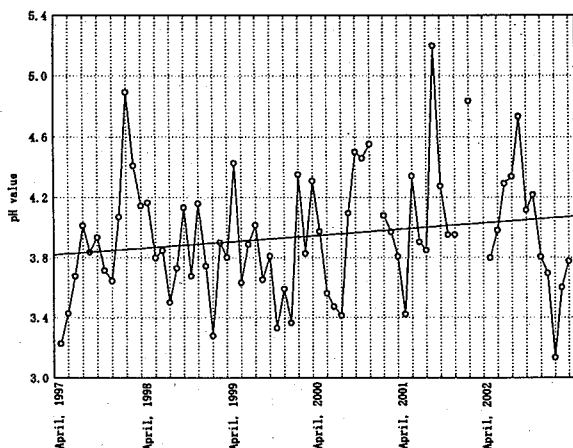


Figure 5 Trend of monthly mean pH values.

## IV CONCLUSION

A six-year study in which fog water was collected on Mt. Rokko near a highly industrialized area has resulted in the clarification of the trend and frequency distribution of the pH value of fog water. Both the six-year and annual mean pH values were lower than the pH values of precipitation collected at the two sites located in Kobe City. The distribution of monthly mean pH values followed a normal distribution, which showed a lognormal distribution of the monthly mean concentrations of hydrogen ion. The high logarithmic value of liquid water content resulted in a high pH value, which showed a dilution in the concentration of hydrogen ion in fog water as a result of water contained in the atmosphere. The trend of the monthly mean pH values for six years was not statistically significant although it seemed to increase. It was clarified that the amount of hydrogen ion carried by fog water was the largest

in summer and the smallest in winter, which indicates that the potential to acidify the environment and damage ecosystems was higher in summer than in winter.

The full-year and long span study clarified that an intensive study on fog water in summer would be necessary to assess the impact by fog water for protecting the invaluable environment.

## REFERENCES

- 1) Kobayashi, T., Nakagawa, Y., Tamaki, M., Hiraki, T., Aikawa, M. and Shoga, M.: Estimation of acid deposition to forest canopies via cloud water by means of throughfall measurements and cloud water collection - Measurements in *Cryptomeria japonica* stands at Mt. Rokko in Kobe, western Japan. *Environmental Science*, 12(4), 399-411 (1999) (in Japanese with English abstract)
- 2) Kobayashi, T. and Nakagawa, Y.: Comparison of cloud water deposition and acid deposition to canopies of the six evergreen coniferous trees and the three summer green broad-leaved trees at Mt. Rokko. *Report of the Hyogo Prefectural Institute of Environmental Science* 32, 41-51 (2000) (in Japanese with English abstract)
- 3) Kobayashi, T., Nakagawa, Y., Tamaki, M., Hiraki, T. and Aikawa, M.: Temporal variation of cloud water deposition to *Cryptomeria* canopies -Fog drip observed in the coniferous forest stands at Mt. Rokko in Kobe. *Environmental Science* 15(3), 151-161 (2002) (in Japanese with English abstract)
- 4) Aikawa, M., Hiraki, T., Shoga, M. and Tamaki, M.: Characteristics of fog water and precipitation collected at Mt. Rokko in Kobe. *Report of the Hyogo Prefectural Institute of Environmental Science*, 33, 43-49 (2001)
- 5) Aikawa, M., Hiraki, T., Shoga, M. and Tamaki, M.: Fog and precipitation chemistry at Mt. Rokko in Kobe, April 1997- March 1998. *Water, Air, and Soil Pollution*, 130, 1517-1522 (2001)
- 6) Aikawa, M., Hiraki, T., Shoga, M. and Tamaki, M.: Chemistry of fog water collected in

- the Mt. Rokko area (Kobe City, Japan) between April 1997 and March 2001. *Water, Air, and Soil Pollution*, in press
- 7) Collett, J.L.Jr, Daube, B.C.Jr, Gunz, D. and Hoffmann, M.R.: Intensive studies of Sierra Nevada cloudwater chemistry and its relationship to precursor aerosol and gas concentrations. *Atmospheric Environment*, **24A**, 1741-1757 (1990)
- 8) Igawa, M., Tsutsumi, Y., Mori, T. and Okochi, H.: Fogwater chemistry at a mountainside forest and the estimation of the air pollutant deposition via fog droplets based on the atmospheric quality at the mountain base. *Environmental Science and Technology*, **32**, 1566-1572 (1998)
- 9) Watanabe, K., Ishizuka, Y. and Takenaka, C.: Chemical composition of fog water near the summit of Mt. Noritake in Japan. *Journal of the Meteorological Society of Japan*, **77** No.5, 997-1006 (1999)
- 10) Winkler, P., Wobrock, W., Colvile, R.N. and Schell, D.: The influence of meteorology on clouds at Kleiner Feldberg. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **19**, 37-58 (1994)
- 11) Fuzzi, S., Facchini, M.C., Orsi, G., Wobrock, W., Kessel, M., Maser, R., Jaeschke, W., Enderle, K.H., Arends, B.G., Berner, A., Solly, I., Kruis, C., Reischl, G., Pahl, S., Kaminski, U., Winkler, P., Ogren, J.A., Noone, K.J., Hallberg, A., Fierlinger-Oberlininger, H., Puxbaum, H., Marzorati, A., Hansson, H.-C., Wiedensohler, A., Svenningsson, I.B., Martinsson, B.G., Schell, D. and Georgii, H.W.: The Po Valley Fog Experiment 1989. An overview. *Tellus*, **44B**, 448-468 (1992)
- 12) Fuzzi, S., Facchini, M.C., Orsi, G., Bonforte, G., Martinotti, W., Ziliani, G., Mazzali, P., Rossi, P., Natale, P., Grosa, M.M., Rampado, E., Vitali, P., Raffaelli, R., Azzini, G. and Grotti, S.: The NEVALPA project: A regional network for fog chemical climatology over the Po Valley basin. *Atmospheric Environment*, **30**, 201-213 (1996)
- 13) Li, Z. and Aneja, V.P.: Regional analysis of cloud chemistry at high elevations in the eastern United States. *Atmospheric Environment*, **26A**, 2001-2017 (1992)
- 14) Vong, R.J., Sigmon, J.T. and Mueller, S.F.: Cloud water deposition to Appalachian forests. *Environmental Science and Technology*, **25**, 1014-1021 (1991)
- 15) Hyogo Prefecture Government: White Paper on the Environment, p.127-128, Hyogo (2003).
- 16) Aikawa, M., Hiraki, T., Shoga, M. and Tamaki, M.: Spatial variations and trends in acid deposition in Japan within a 100 km x 100 km region from 1989 to 1999. *Water, Air and Soil Pollution*, **157**, 225-244 (2004).

[原著]

六甲山で採取された霧水のpHの経年変化と度数分布

— 6年間の調査結果から —

藍川 昌秀<sup>1\*</sup> 平木 隆年<sup>1</sup> 正賀 充<sup>2</sup>  
玉置 元則<sup>3</sup>

要 約

六甲山で6年間にわたって霧水を採取した。六甲山で霧の通年観測を長期間にわたって行う研究は意義深くかつ重要な研究である。霧水の平均pHは神戸市内で採取された降水よりも低い値であった。月平均pHの経年変化ではpHは高くなっているようにも見えたが統計的に有意なものではなかった。月平均pHは正規分布を示したが、霧水の月採取量は対数正規分布を示した。季節の違いによる月平均pHには統計的に有意な差はなかった。霧水中の水素イオン濃度と採取霧水量の積として計算した酸性化潜在能力には夏高く、冬低いという季節による違いが観測された。このことから霧水による環境の酸性化や生態系へ与える影響は潜在的に冬季よりも夏季に大きいことが明らかになった。霧水に関する通年観測を6年間にわたって実施した結果、霧水による森林生態系等の環境への影響をアセスメントしていく上で、夏季の集中観測調査を今後検討していく必要性が示唆された。

## 2003年に兵庫県で分離された*Salmonella* Enteritidisの 疫学マーカーによる菌型解析

西海弘城\* 辻英高  
押部智宏 山岡政興

### Subtyping of *Salmonella* Enteritidis Isolated from Hyogo Prefecture in 2003 by Epidemiological Markers

Hiroki NISHIUMI, Hidetaka TSUJI, Tomohiro OSHIBE and Masaoki YAMAOKA

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

We analyzed *Salmonella* Enteritidis(SE) isolated from the 6 food poisoning cases using antimicrobial susceptibility test, plasmid profile and pulsed field gel electrophoresis (PFGE) as an epidemiological marker, in order to investigate what type of SE has caused food poisoning in Hyogo prefecture. Although it was undistinguishable by the PFGE pattern, combining three kinds of epidemiology markers showed that a different subtypes caused each food poisoning.

#### I はじめに

*Salmonella* Enteritidis (SE) を原因とした食中毒が1980年代半ばから欧米で多発するようになり、日本でも1989年より急増し、公衆衛生上大きな問題となっている。近年、SEに汚染された鶏卵や卵加工品を原因食品とした食中毒が多発し、サルモネラによる食中毒は事件数、患者数ともに常に上位を占めている。

2003年に兵庫県の食中毒事例から分離されたSEがどのような菌型に属するのかを調査するために、薬剤感受性試験、プラスミドプロファイル及びパルスフィールドゲル電気泳動 (PFGE) を疫学マーカーとして解析を行った。

#### 感染症部

\* 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  
感染症部 西海弘城

#### II 材料と方法

##### 1. 菌株

2003年4月から2003年9月にかけて兵庫県内で発生した*Salmonella* Enteritidis集団食中毒6事例の由来株127株を試験に供した。

##### 2. 薬剤感受性試験

米国臨床検査標準委員会 (NCCLS) の抗菌薬ディスク感受性試験実施基準<sup>1)</sup>に基づき、市販の感受性試験用ディスク (センシディスク: BD) を用いて行った。使用薬剤はクロラムフェニコール (CP), テトラサイクリン (TC), ストレプトマイシン (SM), カナマイシン (KM), ゲンタマイシン (GM), アンピシリン (ABPC), スルファメトキサゾール/トリメトプリム合剤 (ST), ナリジクス酸 (NA), セフォタキシム (CTX), ホスホマイシン (FOM), ノルフロキサシン (NFLX), シプロフロキサシン (CPFX) の12剤を用いた。

##### 3. プラスミドプロファイル

Table 1 Results of antimicrobial Susceptibility test of *Salmonella* Enteritidis isolated from Hyogo prefecture in 2003

|        | CP | TC | SM | KM | GM | ABPC | ST | NA | FOM | NFLX | CPFX |
|--------|----|----|----|----|----|------|----|----|-----|------|------|
| Case 1 | S  | S  | S  | S  | S  | R    | S  | S  | S   | S    | S    |
| Case 2 | S  | S  | R  | S  | S  | R    | S  | S  | S   | S    | S    |
| Case 3 | S  | S  | S  | S  | S  | R    | S  | S  | S   | S    | S    |
| Case 4 | S  | S  | S  | S  | S  | R    | S  | S  | S   | S    | S    |
| Case 5 | S  | S  | S  | S  | S  | R    | S  | S  | S   | S    | S    |
| Case 6 | S  | S  | S  | S  | S  | R    | S  | S  | S   | S    | S    |

\* S : Sensitivity, R : Resistance

分離された菌株をLB培地に植え、37°Cで一晩培養した菌液からKadoとLiuの方法<sup>2)</sup>に準じてプラスミドDNAを抽出した。抽出したプラスミドDNAを0.8%アガロースゲルで電気泳動後、エチジウムブロマイドで染色を行い、分析した。

#### 4. PFGE

Tryptosoy brothで一晩静置培養しRibotらの方法<sup>3)</sup>に準じてプラグを作成した。プラグは30Uの*Xba* I, *Bln* Iで37°C, 2時間処理した。電気泳動はCHEF DR II (BIO-RAD)により0.5×TBE buffer, 1%アガロースゲルを用い、泳動条件は、0.5×TBE buffer, 1%アガロースゲル, 電圧6 V/cm, パルスタイム 2.2-54.2秒, 泳動時間19時間で行った。泳動後、エチジウムブロマイドで染色し、切断パターンを比較した。

### III 結 果

#### 1. 事例毎の分離SE株の薬剤感受性試験

薬剤感受性試験の結果はTable 1に示した通りである。事例1から事例6の分離株は共通してABPCに対して耐性を持っていた。また、事例2分離株のみがSMに対しても耐性を示した。ニューキノロン系であるNFLXやCPFXに対しては全ての株が感受性を示した。

#### 2. 分離SE株プラスミドプロファイル

プラスミドプロファイルの結果はTable 2に示した通りである。6事例の分離株は事例毎に同じプラスミドプロファイルを示した。6事例の分離株は全て60kbのプラスミドを共通して保有していた。

Table 2 Plasmid profiles of *Salmonella* Enteritidis isolated from Hyogo prefecture in 2003

|        | Plasmid(kb)            |
|--------|------------------------|
| Case 1 | 60                     |
| Case 2 | 60                     |
| Case 3 | 3.8, 6.1, 60           |
| Case 4 | 60                     |
| Case 5 | 60                     |
| Case 6 | 5.0, 5.8, 7.7, 8.5, 60 |

#### 3. 分離SE株のPFGEパターン

*Xba* Iで切断後、PFGEによる解析を行った結果はFig. 1に示した通りである。6事例の分離株は*Xba* Iではそれぞれ事例毎に同じ切断パターンを示した。*Xba* Iでは事例によって4種類のパターンに分類された。事例1はI, 事例2はII, 事例3, 4及び6がIII, 事例5がIVのパターンを示した。それぞれのパターンは数本のバンドの差によって区別されるものだった。

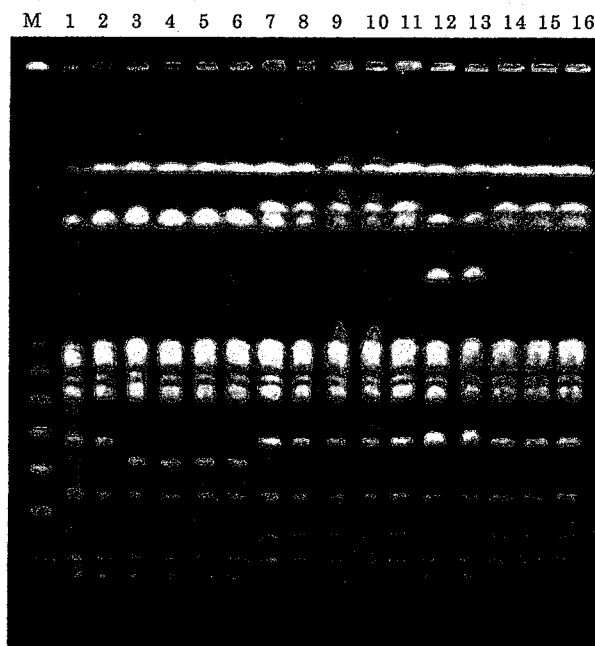


Fig. 1 *Xba* I digestion pattern of *Salmonella* Enteritidis

M : Marker, 1, 2 : case 1 (I);  
3 ~ 6 : case 2 (II); 7, 8 : case 3 (III);  
9 ~ 11 : case 4 (III); 12, 13 : case 5 (IV);  
14 ~ 16 : case 6 (III)

*Bln* Iで切断後、PFGEによる解析を行った結果をFig. 2に示した。*Bln* Iで切断した場合も、*Xba* Iで切断した場合と同様に4種類に分類された。事例1, 3~6の分離株はそれぞれ事例毎に同じ切断パターンを示した。パターンI, III及びIVは数本のバンドの有無によって区

別された。事例2由来株が属するパターンIIは他の*Bln*I切断パターンとはバンドの位置や数が大きく異なっており、さらに50~100kbの領域及び350~400kbの領域のバンドの違いにより4種類のパターンに分類された。事例3, 4及び6は*Xba*Iと同様にそれぞれ同一のパターンを示した。

M 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16



Fig. 2 *Xba*I digestion pattern of *Salmonella* Enteritidis  
M: Marker, 1, 2: case 1 (I);  
3~6: case 2 (II); 7, 8: case 3 (III);  
9~11: case 4 (III); 12, 13: case 5 (IV);  
14~16: case 6 (III)

#### 4. 疫学マーカーの組み合わせによる解析

サルモネラ集団食中毒6事例の薬剤感受性試験、プラスミドプロファイル及びPFGEの結果をまとめたものを表3に示した。3種類の疫学マーカー単独では各々2~4菌型に分類された。これらを組み合わせることによって6つの事例由来のSEは6菌型に分かれた。

Table 3 Characteristics of *S. Enteritidis* isolated from Hyogo prefecture in 2003

|        | Antibiogram | Plasmid profile* | PFGE         |              |
|--------|-------------|------------------|--------------|--------------|
|        |             |                  | <i>Xba</i> I | <i>Bln</i> I |
| Case 1 | ABPC        | A                | I            | I            |
| Case 2 | ABPC, SM    | A                | II           | II           |
| Case 3 | ABPC        | B                | III          | III          |
| Case 4 | ABPC        | A                | III          | III          |
| Case 5 | ABPC        | A                | IV           | IV           |
| Case 6 | ABPC        | C                | III          | III          |

\* Pattern A shows only 60kb plasmid.

Pattern B shows 3.8, 6.1 and 60kb plasmid.

Pattern C shows 5.0, 5.8, 7.7, 8.5 and 60kb plasmid.

## IV 考 察

近年、多剤耐性菌の増加が問題となっている<sup>4)</sup>が、今回供試した菌株はほとんどがABPC単剤耐性であり、事例2由来株のみがABPC及びSMの2剤に対して耐性を示した。

事例毎に分離された菌株のプラスミドプロファイルは、各々の事例で同じパターンを示した。事例1, 2, 4及び5は同じパターンで、事例3及び事例6由来株は各々特有のパターンを示した。今回供試した全ての株が、ピルレンスプラスミドであると考えられる60kbのプラスミド<sup>5)</sup>を保有していた。そのため症状と結びつくと考えられる。

PFGEによる解析の結果、6事例のうち事例3, 4及び6の3事例は、*Xba*I又は*Bln*Iのいずれの酵素を用いても同じ切断パターンだったことから、全て同一の菌型によるSEが原因であると考えられた。一方、事例2由来株は*Xba*Iではすべて同じパターンを示したが、*Bln*Iで処理すると4種類に分類され、同じ集団食中毒由来株内でも多様性が見られることが示唆された。

事例3, 4及び6の分離株は、*Xba*I及び*Bln*IによるPFGEでは同一のパターンを示したが、プラスミドプロファイルを組み合わせることによって初めて異なる菌型であることがわかった。

*Xba*I及び*Bln*IによるPFGE解析のみでは、今回供試したSEを事例毎に判別することは困難だったが、他の疫学マーカーを組み合わせることによって、全て異なる菌型に分類することができた。複数の疫学マーカーを組み合わせる使用することによって、より詳細な疫学解析が可能となり、SE食中毒発生時の原因究明に有効な手段になると考えられる。

## V 要 旨

2003年に兵庫県の食中毒事例から分離された*Salmonella* Enteritidisがどのような菌型に属するのかを調査するために、薬剤感受性試験、プラスミドプロファイル及びパルスフィールドゲル電気泳動(PFGE)を疫学マーカーとして解析を行った。PFGEパターンでは区別できなかったが、3種類の疫学マーカーを組み合わせることにより、事例毎に異なる菌型が食中毒の原因であったことがわかった。

## 謝 辞

菌株の収集に協力いただいた県下健康福祉事務所の関



係諸氏に深謝いたします。

## 文 献

- 1) National Committee for Clinical Laboratory Standards : Approved Standard, In Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility tests 7th edition, M2-A7 (2000)
- 2) Kado, C. I and Liu, S. T. : Rapid procedure for detection and isolation of large and small plasmids. *J Bacteriol.*, **145**, 1365-1373(1981)
- 3) Ribot, E. M., Fitzgerrald, C., Kubota, K., Swaminathan, B. and Barret, T. J. : Rapid pulsed-field gel electrophoresis protocol for subtyping of *Campylobacter jejuni*. *J Clin. Microbiol.*, **39**, 1889-1894(2001)
- 4) 金子通治, 中村明子 : 最近11年間(1985~1995年)に山梨県で分離された散発下痢症患者由来 *Salmonella* serovar Enteritidis の疫学マーカーの推移と特徴. *感染症学雑誌*, **70**, 792-799(1996)
- 5) Nakamura, M., Sato, S., Ohya, T., Suzuki, S. and Ikeda, S. : Possible relationship of 36-megadalton *Salmonella enteritidis* plasmid to virulence in mice. *Infect Immun.*, **47**, 831-833(1985)

## 同時期に発生した国内感染例から分離された赤痢菌 *Shigella sonnei* の菌型解析

西海弘城\* 辻英高  
福永真治 山岡政興

### Subtyping of *Shigella sonnei* Isolated from the Domestic Infections Occurred During the Same Period

Hiroki NISHIUMI, Hidetaka TSUJI, Masaharu HUKUNAGA and Masaoki YAMAOKA

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

We carried out subtyping of 2 isolates of *Shigella sonnei* derived from sporadic cases that occurred during the same period in Hyogo Prefecture. Antibiograms and plasmid profiles of 2 isolates were shown same patterns. Moreover, every PFGE patterns by using 3 restriction enzymes, *Xba* I, *Bln* I and *Spe* I coincided.

#### I はじめに

細菌性赤痢の原因菌である*Shigella*は生化学性状により*S.dysenteiae*, *S.flexneri*, *S.boydii*及び*S.sonnei*の4菌種に分類される。*S.sonnei*以外の3菌種は血清型により細分化される。しかし、*S.sonnei*は単一の血清型で構成されているため、さらに菌型解析を行うためには、疫学マーカーとしてコリシン型別や薬剤感受性に基づく生物学的型別やプラスミドプロファイルやパルスフィールドゲル電気泳動(PFGE)といった分子生物学的手法が用いられている。

2004年6月下旬の同時期に兵庫県龍野健康福祉事務所管内及び姫路市保健所管内で*S.sonnei*による赤痢患者が発生した。これらの患者は海外渡航歴はなく、国内感染が疑われた。両者の因果関係を明らかにするため、分離

された*S.sonnei*の分子生物学的手法による菌型解析を行ったので報告する。

#### II 材料と方法

##### 1. 事例概要

事例1. 患者は揖保川町の80代男性で、6月22日より高熱をだし、翌23日より意識障害をきたし、医療機関を受診し、同日入院後、27日に細菌性赤痢と診断された。接触者検便の結果、家族から赤痢菌は分離されなかった。

事例2. 患者は姫路市の20代女性で、6月22日より高熱をだし、23日朝から腹痛、水様性の激しい下痢をきたし、医療機関を受診し、26日に細菌性赤痢と診断された。接触者検便の結果、家族から赤痢菌は分離されなかった。

両事例の患者はいずれも海外渡航歴はなかった。

##### 2. 菌株

上記の2事例からそれぞれ分離された*S. sonnei* 2株を用いた。また、兵庫県で過去に分離された*S. sonnei* I相菌及びII相菌を標準株として用いた。

感染症部

\*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  
感染症部 西海弘城

3. 同定

分離菌株は常法<sup>1, 2)</sup>に従い, 生化学的性状で同定し, 血清型を決定した。

4. 薬剤感受性試験

米国臨床検査標準委員会 (NCCLS) の抗菌薬ディスク感受性試験実施基準<sup>3)</sup>に基づき, 市販の感受性試験用ディスク (センシディスク: BD) を用いて行った。使用薬剤はクロラムフェニコール (CP), テトラサイクリン (TC), ストレプトマイシン (SM), カナマイシン (KM), アンピシリン (ABPC), スルファメトキサゾール/トリメトプリム合剤 (ST), ナリジクス酸 (NA), ホスホマイシン (FOM), ノルフロキサシン (NFLX) の9剤を用いた。

5. 赤痢菌病原遺伝子の検出

Tryptic soy brothで一晩静置培養した菌液を試料とした。試料を遠心, 集菌後, 滅菌蒸留水に再度懸濁し, 100°C, 5分間加熱したものをテンプレートとした。invE遺伝子, ipaH遺伝子の検出は市販のプライマー (Takara) を使用した。PCR反応は94°Cで10分間反応後, 熱変性94°C 1分, アニール55°C 1分, 伸長72°C 1分を1サイクルとして30サイクルの増幅を行い, さらに72°Cで7分間保持した。反応終了後は4°Cで保存した。目的遺伝子の増幅はエチジウムブロマイドを含む1.5%アガロースゲルによる電気泳動で確認した。

6. プラスミドプロファイル

分離された菌株をL brothに植え, 37°Cで一晩培養した菌液からKadoとLiuの方法<sup>4)</sup>に準じてプラスミドDNAを抽出した。抽出したプラスミドDNAは0.8%アガロースゲルで電気泳動後, エチジウムブロマイドで検出した。

7. PFGE

Tryptic soy brothで一晩静置培養し, Ribotらの方法<sup>5)</sup>に準じてプラグを作成した。プラグは30UのXba I, Bln I及びSpe Iで37°C, 2時間反応後, 電気泳動を行った。泳動条件はBln I, Xba Iの場合は0.5×TBE buffer, 1%アガロースゲル, 電圧6 V/cm, パルスタイム 5-35秒, 泳動時間20時間, Spe Iの場合は0.5×TBE buffer, 1%アガロースゲル, 電圧6 V/cm, パルスタイム 1-4秒, 泳動時間18.5時間で行った。泳動後, エチジウムブロマイドで染色し, 切断パターンを比較した。

III 結 果

1. 分離菌株の生化学的性状

S. sonnei 2株の生化学的性状はTable 1に示した通り

である。硫化水素, インドール, 運動性, VP, クエン酸利用能 (Simmons, Christensen), 酢酸, 粘液酸及び尿素が全て陰性, アミノ酸はリジン陰性, アルギニン陽性で, S. sonneiの生化学的性状に一致した。

Table 1 Biochemical Characteristics of *S. sonnei* isolated from domestic infection cases

|                             | Case 1 | Case 2 |
|-----------------------------|--------|--------|
| TSI:Slant/Upper             | -/A    | -/A    |
| Gas from glucose            | -      | -      |
| H <sub>2</sub> S production | -      | -      |
| SIM:Indole                  | -      | -      |
| Motility                    | -      | -      |
| IPA                         | -      | -      |
| VP reaction                 | -      | -      |
| Utilication of :            | -      | -      |
| Simmons' citrate            | -      | -      |
| Christensen's citrate       | -      | -      |
| Sodium acetate              | -      | -      |
| Mucic acid                  | -      | -      |
| Decarboxylase for:          | -      | -      |
| Lysin                       | -      | -      |
| Arginine                    | -      | -      |
| Ornithine                   | +      | +      |
| ONPG                        | +      | +      |
| Urea                        | -      | -      |
| Fermentation of:            | -      | -      |
| Glucose                     | +      | +      |
| Lactose                     | -      | -      |
| Sucrose                     | -      | -      |
| Mannitol                    | +      | +      |
| Adonitol                    | -      | -      |
| Innositol                   | -      | -      |
| Salicin                     | -      | -      |
| Raffinose                   | -      | -      |
| Xylitol                     | -      | -      |
| Dulcitol                    | -      | -      |

2. 分離菌株の薬剤感受性試験

薬剤感受性試験の結果, 2株は共にTC, SM及びSTの3剤に対して耐性であり, 他の6剤に対して感受性であった。

3. 分離菌株からの赤痢菌病原遺伝子の検出

PCR法により両分離菌株共にinvE遺伝子及びipaH遺伝子が検出された。

4. 分離菌株のプラスミドプロファイル

プラスミドプロファイルはFig. 1に示した通りである。分離株2株はそれぞれ8本のプラスミドを持っており, 各々のサイズは一致した。

5. 分離菌株のPFGE

3種類の制限酵素Xba I, Bln I及びSpe Iでの切断パターンはそれぞれ図2, 3及び4に示した通りである。Xba Iでは, 患者からの分離菌株2株の切断パターン

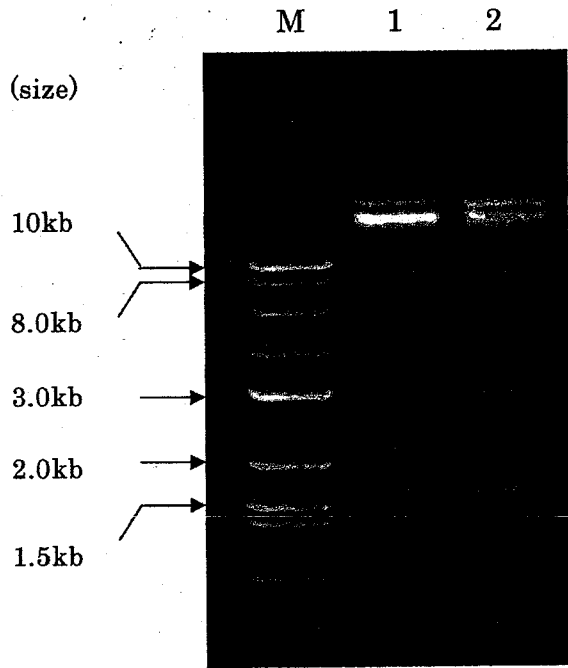


Fig. 1 Plasmid pattern of *S. sonnei* isolated from domestic infection cases in Hyogo prefecture. M : Marker, lane 1 : Case 1, lane 2 : Case 2

は同一だった。また、患者からの分離菌株と標準株として用いた I 相菌及び II 相菌とは 350~400kb 及び 500~550kb の領域において、分離株には共通のバンドが検出されたのに対して、標準株は検出されず両者は明らかに異なっていた。標準株の I 相菌及び II 相菌のバンドの有

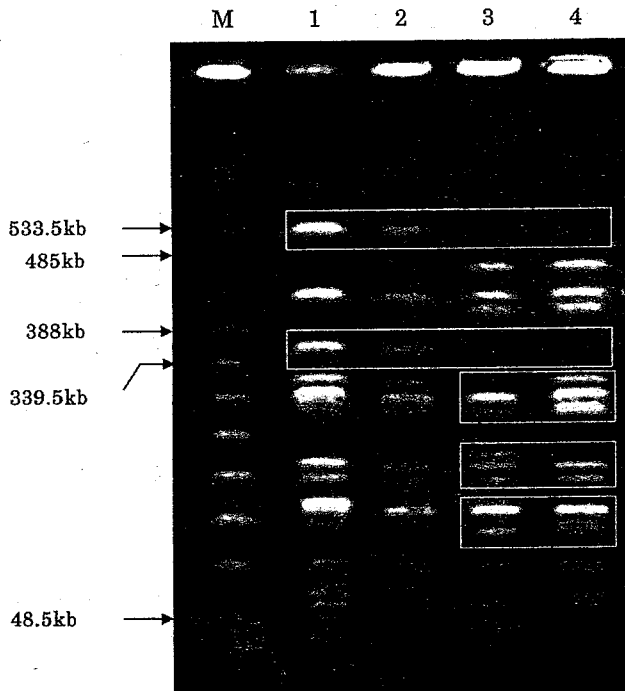


Fig. 2 *Xba* I digestion pattern of *S. sonnei* isolated from domestic infection cases in Hyogo prefecture. M : Marker, lane 1 : Case 1, lane 2 : Case 2, lane 3 : Standard strain phase I, lane 4 : Standard strain phase II

を約 150kb, 200kb 及び 300kb 付近の領域において比較すると、150kb 及び 300kb 付近に II 相菌に見られるバンド I 相菌は欠き、200kb 付近では逆に I 相菌でバンドが検出され、I 相及び II 相菌に明確な差がみられた (Fig. 2).

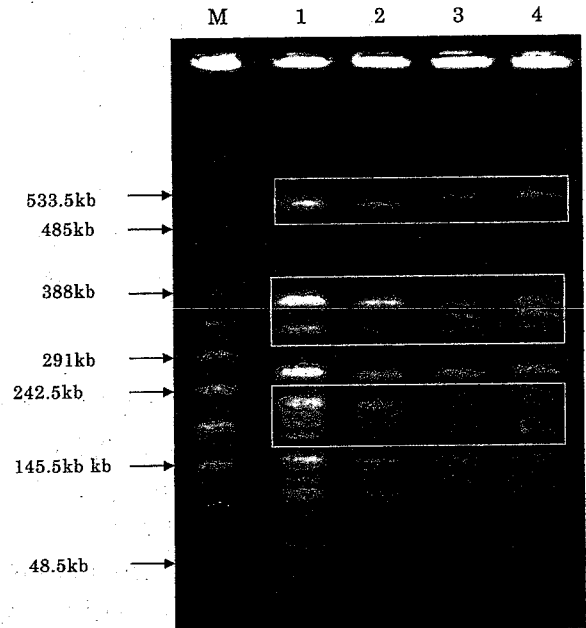


Fig. 3 *Xba* I digestion pattern of *S. sonnei* isolated from domestic infection cases in Hyogo prefecture. M : Marker, lane 1 : Case 1, lane 2 : Case 2, lane 3 : Standard strain phase I, lane 4 : Standard strain phase II

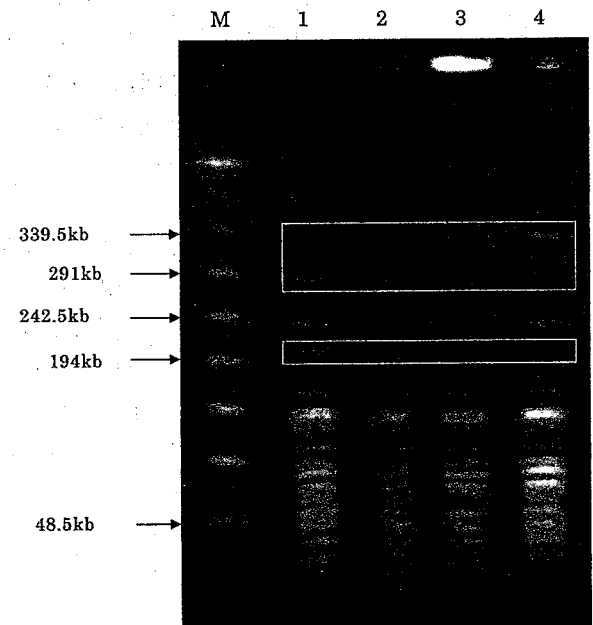


Fig. 4 *Xba* I digestion pattern of *S. sonnei* isolated from domestic infection cases in Hyogo prefecture. M : Marker, lane 1 : Case 1, lane 2 : Case 2, lane 3 : Standard strain phase I, lane 4 : Standard strain phase II

*Bln I*でも、患者から分離された2株の切断パターンは同一だった。しかし、分離菌株と標準株は150~200kb及び300~350kbの領域のバンドの有無及び450~500kbの領域のバンドの位置の違いがみられた。(Fig. 3)。

*Spe I*では、約200kb付近に分離菌株では検出されていたバンドが標準菌株では検出されず、250~350kbの領域のバンドの位置が分離菌株と標準菌株では明らかに異なっていた。しかし、分離菌株と標準菌株の各々の株間にパターン之差は認められなかった。(Fig. 4)。

#### IV 考 察

事例1, 2の患者はどちらも海外渡航歴はなく国内で感染したものと考えられた。どちらの患者も6月22日より高熱をだしていることから、感染時期が同時期であったことが推定された。また、薬剤感受性試験、プラスミドプロファイル及び3種類の制限酵素切断によるPFGEパターンがすべて一致したことから、2株は同一の起源であると考えられた。感染症発生動向調査によると、近年の我が国における赤痢患者数は年間1,000例前後で推移し、国内感染が約40%を占めている。原因菌としては*S. sonnei*が最も多く70%以上を占めている<sup>9)</sup>。日本国内での赤痢患者の発生は主として国外感染あるいは輸入食品を介した感染及びそれらの感染者からの二次感染と考えられている<sup>1)</sup>。今回の2事例の共通の感染源として食品が疑われたが、喫食状況が明確でなかったため、十分な疫学解析が実施できなかった。そのため、感染源及び感染経路の特定には至らなかった。

*S. sonnei*感染による赤痢は他の血清型の赤痢に比べ、症状が軽い<sup>1)</sup>ため、今回届出があった患者は2名にとどまったが、不顕性感染あるいは軽い症状で済んだために届出がなかった可能性がある。

内村ら<sup>7)</sup>は千葉県で分離された*S. sonnei*の薬剤感受性を調査したところ、TC, SM及びST耐性株が最も多かったと報告している。松下ら<sup>8)</sup>は国内事例由来株はTC, SM, STの3剤及びTC, SM, ST, NAの4剤に対して耐性を示したものが主要であったと報告している。今回調べた2株の薬剤耐性パターンはどちらもTC, SM及びSTの3剤耐性であり、内村らや松下らの報告と一致した。TC, SM及びST耐性が国内由来株の特徴の一つではないかと思われた。

PFGEによる分析の結果、今回使用した*Xba I*, *Bln I*及び*Spe I*ではいずれを用いた解析においても分離菌株は互いに区別できない類似株であった。患者由来株の*Xba I*による切断パターンは寺嶋ら<sup>9)</sup>が報告しているパターンBと類似していた。一方、標準株に用いたI相菌

及びII相菌は他の酵素に比べて*Xba I*によって区別し得た。

今回の2例を含め、国内感染事例での感染源や感染経路が明らかにされた例は非常に少なく、ほとんどが原因不明である。現在の日本は衛生環境が整っているため、赤痢菌は常在していないといわれており、国内感染の感染源は輸入食品や感染者からの二次感染と考えられている。しかし、国内感染事例のほとんどが原因不明であることから、赤痢菌が環境中に常在している可能性を否定できないと思われる。

1999年12月、食品衛生法施行規則が一部改正<sup>10)</sup>され、赤痢菌はコレラ菌、チフス菌及びパラチフスA菌とともに食中毒要因物質に追加された。国内感染事例に対しては、喫食調査など疫学調査をより積極的に行い、感染源や感染経路を特定することにより感染拡大防止を図らなければならない。

#### V ま と め

兵庫県で同時期に発生した国内感染散発事例の因果関係を明らかにすることを目的として分離された赤痢菌*S. sonnei*の菌型解析を実施した。2事例由来の*S. sonnei*の薬剤耐性パターン及びプラスミドプロファイルは全て同一だった。また、*Xba I*, *Bln I*及び*Spe I*の3種類の制限酵素を用いたPFGEで解析した結果、パターンは全て一致した。

#### 謝 辞

菌株の分与及び有益な情報をいただいた龍野健康福祉事務所検査室、姫路市保健所、ならびに県民生活部結核感染症係の諸氏に深謝いたします。

#### 文 献

- 1) 坂崎利一: Shigella. 坂崎利一編, 新版食水系感染症と細菌性食中毒, p.139-152, 中央法規, 東京(2000)
- 2) 小川正之, 中村武雄: 赤痢菌. 厚生省監修, 細菌・真菌検査第3版, 日本公衆衛生協会(1987)
- 3) National Committee for Clinical Laboratory Standards: Approved Standard, *In Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility tests*. 7th edition, M2-A7 (2000)
- 4) Kado, C. I. and Liu, S. T.: Rapid procedure for detection and isolation of large and small plasmids. *J Bacteriol*, 145, 1365-1373(1981)

- 5) Ribot, E. M., Fitzgerald, C., Kubota, K., Swaminathan, B. and Barret, T. J.: Rapid pulsed-field gel electrophoresis protocol for subtyping of *Campylobacter jejuni*. *J Clin. Microbiol.*, 39, 1889-1894(2001)
- 6) 国立感染症研究所: 特集細菌性赤痢2001-2002. 病原微生物検出情報, 24, 1-2 (2003)
- 7) 内村眞佐子, 岸田一則, 小岩井健司: ナリジクス酸耐性 *Shigella sonnei* の増加とその耐性機構. 感染症学雑誌, 75, 923-930(2001)
- 8) 松下秀, 有松真保, 高橋正樹, 横山敬子, 小西典子, 柳川義勢, 山田澄夫, 諸角聖: 東京において最近5年間に分離された輸入及び国内事例由来赤痢菌の菌種・血清型と薬剤耐性. 感染症学雑誌, 74, 834-840 (2000)
- 9) Terajima, J., Tamura, K., Hirose, K., Izumiya, H., Miyahara, M., Konuma, H., and Watanabe, H.: A multi-prefectural outbreak of *Shigella sonnei* infections associated with eating oysters in Japan. *Microbiol. Immunol.*, 48, 49-52, (2004)
- 10) 厚生省生活衛生局長通知, 平成11年12月28日付生衛発第1836号: 食品衛生法施行規則の一部を改正する省令の施行等について

[ノート]

## 兵庫県内飼育ブタからの日本脳炎ウイルスの分離および遺伝学的性状

押部 智宏\* 山岡 政興

### Isolation and Genetic Characteristics of Japanese Encephalitis Virus from Swine in Hyogo Prefecture.

Tomohiro OSHIBE and Masaoki YAMAOKA

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

The Japanese encephalitis virus (JEV) were isolated from farm-raised swine in Hyogo pref. in 2003. The 3 isolates were obtained from 91 serum samples. Genetic analyses of C/preM (240 nucleotide) and E region (223 nucleotide) were carried out in these isolates. There was no difference in these nucleotide sequences among these isolates. These isolates belong to genotype I by classification of C/preM region. The nucleotide sequences of E region were closer to the isolates derived from mosquito in China, and from swine in Mie pref, Shizuoka pref, and Kagawa pref.

#### I はじめに

日本脳炎ウイルスは、フラビウイルス科フラビウイルス属に属し、近年北アメリカ大陸で広がりを見せているウエストナイルウイルスと近縁の種である。日本脳炎ウイルスの分布は、日本からアジア諸国にかけて広範にわたっており、世界全体で年間3～4万人の患者の発生報告がある<sup>1)</sup>。一方、国内では1960年代に全国的に大流行していたものの、1992年以降患者発生数は激減し、毎年数名にまで減少した。

兵庫県内で飼育されているブタの日本脳炎ウイルスの赤血球凝集抑制 (HI) 抗体保有状況調査では、1960年代の調査開始以降、毎年抗体保有が確認されており、依然として日本脳炎ウイルスはカとブタの間を循環し続けていることを示している。

今回、県内に存在する日本脳炎ウイルスの性状を解析することを目的として、県内飼育ブタから日本脳炎ウイルスの分離を試みた。その結果得られた日本脳炎ウイルスの遺伝子解析を行い、分離ウイルス株間および他の地域で分離された株間での比較を行った。

#### II 材料と方法

##### 1. 材料

2003年7月から9月までの計6回、県内の同一地域の飼育場で飼育された約6ヶ月齢のブタから採取された血清91検体を供試した。

##### 2. HI試験

常法<sup>2)</sup>に準じて行った。抗原は日本脳炎CF, HA抗原JaGAr#01株 (デンカ生研) を用いた。

##### 3. 日本脳炎ウイルスの分離

ウイルス分離は常法<sup>2)</sup>に準じて行い、分離細胞にはVero細胞を用いた。ウイルスは、被検血清を接種後、37℃, 5%CO<sub>2</sub>存在下で約7日培養し、培養液をReverse Transcription-Polymerase Chain Reaction (以下RT-

感染症部

\* 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  
感染症部 押部 智宏

PCR) 法によって確認した。

#### 4. RT-PCR法

培養液からQIamp Viral RNA mini kit (QIAGEN) を用いてRNAを抽出しReady-To-Go RT-PCR Beads (Amersham Biosciences) を用いてRT-PCR法を行った。C/preM領域の増幅にはChenら<sup>3)</sup>のprimerを用い、E領域はKimuraら<sup>4)</sup>のprimerを用いた。

#### 5. 塩基配列決定および相同性検索

RT-PCR法により分離ウイルスのC/preM領域及びE領域の一部を増幅し、その産物をABI PRISM model 310 (Applied Biosystems) を用いたダイレクトシーケンス法により塩基配列を決定した。また、分離ウイルスの遺伝子型は、Chenらの方法<sup>3)</sup>に従い、C/preM領域の240塩基(456nt-695nt)について、DDBJ/EMBL/GenBankのBLASTn検索により比較した。E領域及び他の塩基配列の相同性検索についても、BLASTn検索を利用し、他の地域で分離された株と比較した。また、系統樹作製にはDDBJによるClustalWを用いた。

### III 結 果

#### 1. 2003年におけるブタ血清中のHI抗体保有状況

8月25日に3頭(20%) HI抗体が認められて、すべて2ME感受性であった。その後、抗体保有率はさらに上昇し、9月18日に100%に達した。2ME感受性抗体保有率は8月25日をピークに低下し、9月18日には2MEに感受性を示す検体はなかった。(Table. 1)

#### 2. 日本脳炎ウイルス分離の状況

HI抗体陽性率が20%で、すべて2ME感受性であった8月25日採取分で1検体、HI陽性率53%、2ME感受性抗体陽性率が88%となった9月1日採取分で2検体の合計3株から日本脳炎ウイルスが分離された(Table. 1)。また、ウイルス分離された血清のHI抗体価はいずれも10倍未満であった。

#### 3. C/preM領域およびE領域の塩基配列解析

C/preM領域の240塩基について相同性を検索した結

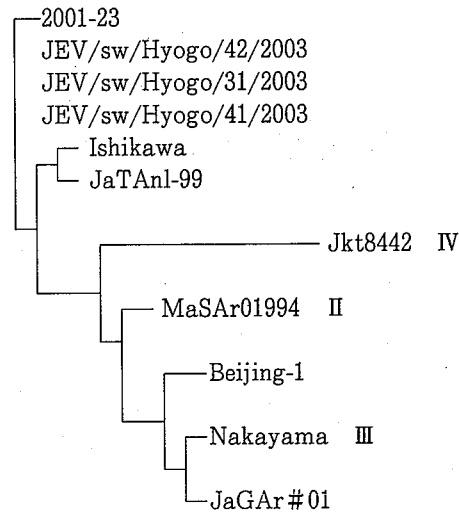


Fig. 1 Phylogenetic relationship of 11 strains of Japanese encephalitis virus (JEV) predicted from capsid/pre-membrane protein gene sequences. Phylogenetic groupings corresponding to the genotyping classification of Chen<sup>3)</sup> are indicated (I to IV). The tree was constructed by use of the neighbor-joining method in ClustalW.

The sequence source of references were GenBank Accession number. D00966 (Nakayama), D00961 (JaGAr #01), D00976 (Beijing-1), M18370 (JaOArS982), AB051292 (Ishikawa), L42159 (JKT8442), D83940 (MaSAr01994), AB099874 (2001-23), AB099873 (JaTAl/99)

果、今回分離された JEV / sw / Hyogo / 31 / 2003, JEV/sw/Hyogo/41/2003, JEV/sw/Hyogo/42/2003の株間では配列の相違は見られなかった (Fig. 1)。

BLASTn検索による他地域の分離株との比較では、2001年の大分県のブタ血清由来株である2001-23株<sup>5)</sup> (GenBank accession No. AB099874) と塩基配列が一致した。また、標準株であるJaGAr#01株との相同性は85.8%であった。

Chenらの分類による遺伝子型は、1989年からワクチン株となった北京株やJaGAr#01株のⅢ型とは異なり、

Table 1 Result of Japanese Encephalitis Virus HI Antibody test and Virus Isolation

| Date of Sample | Number of Samples | HI titer(1: ) |    |    |    |    |     |          | Positive ratio (%) | 2 ME Sensitivity (%) | Number of JEV Isolation |
|----------------|-------------------|---------------|----|----|----|----|-----|----------|--------------------|----------------------|-------------------------|
|                |                   | <10           | 10 | 20 | 40 | 80 | 160 | 320 640≤ |                    |                      |                         |
| 7/22           | 16                | 16            |    |    |    |    |     |          | 0                  | 0                    | 0                       |
| 8/4            | 17                | 17            |    |    |    |    |     |          | 0                  | 0                    | 0                       |
| 8/18           | 15                | 15            |    |    |    |    |     |          | 0                  | 0                    | 0                       |
| 8/25           | 15                | 12            |    | 1  |    | 1  |     | 1        | 20                 | 100                  | 1                       |
| 9/1            | 15                | 7             |    | 1  |    | 1  |     | 6        | 53                 | 88                   | 1                       |
| 9/18           | 13                |               |    |    |    |    |     | 1 12     | 100                | 0                    | 0                       |



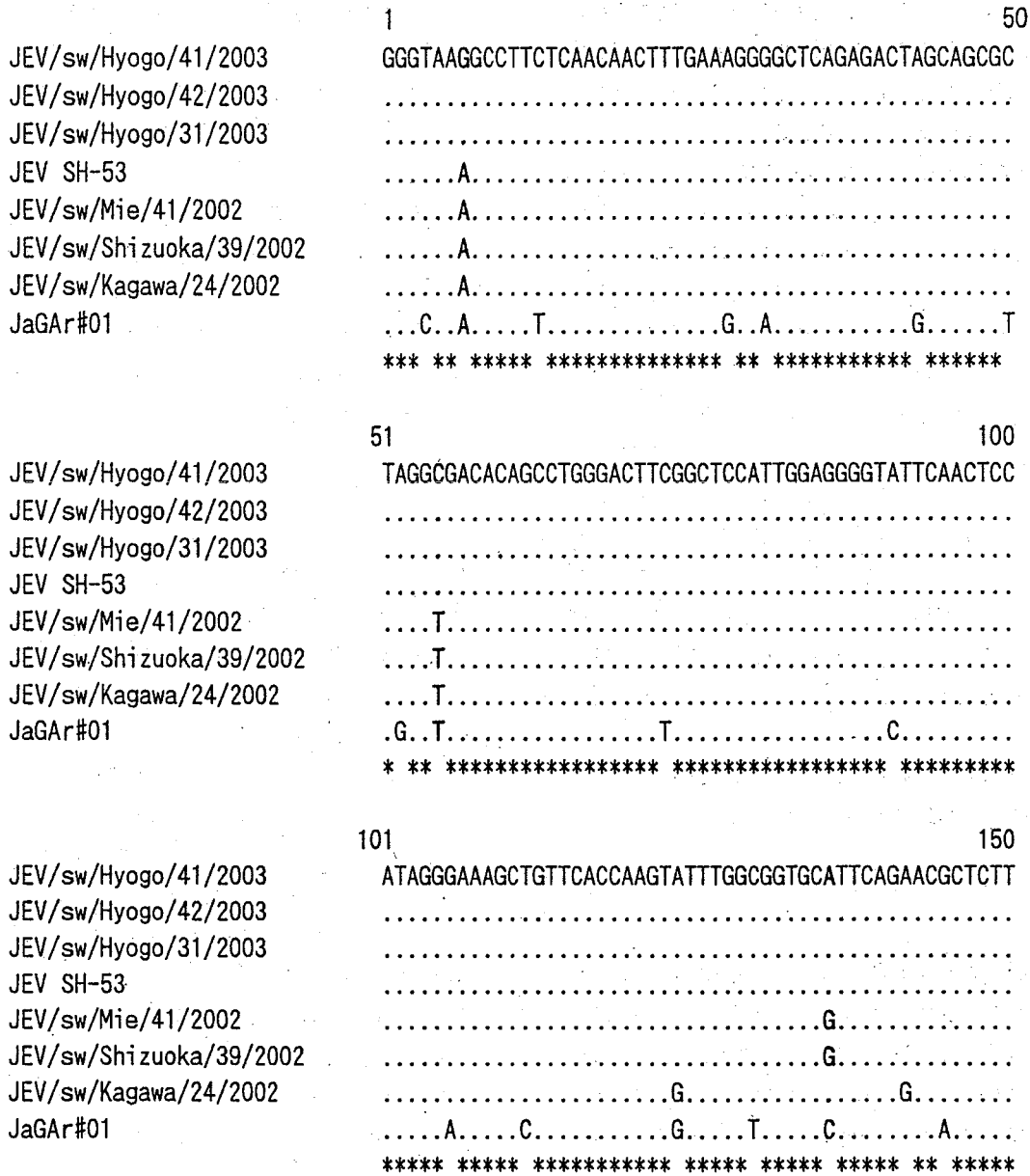


Fig. 2 Comparison of nucleotide sequence of Envelope region among JEV strains. The sequence , source of references were GenBank Accession number. AY555757 (SH-53), AB112709 (JEV/ s w/Mie/41/2002), AB112704 (JEV/ s w/Shizuoka/39/2002), AB112706 (JEV/ s w/ Kagawa/24/2002), D00961 (JaGAR #01).

我々が分離した3株は共にI型であった。

E領域の223塩基について相同性を比較した結果 (Fig. 2), 今回分離された3株間では配列の差異はみられなかった。BLASTn検索の結果, 中華人民共和国で分離された*C. tritaeniorhynchus* (コガタアカイエカ)由来の JEV SH-53株 (GenBank accession No. AY555757, Liang et al.) と図の7番目の1塩基のみが異なり, 99.5%の高い相同性がみられた。

国内の分離株と比べると, 今回の兵庫県での分離株は, いずれも2002年にブタ血清から分離されたJEV/sw/Mie /41/2002株 (GenBank accession No. AB112709,

Nerome et al.), JEV/sw/Shizuoka/39/2002株 (GenBank accession No. AB112704, Nerome et al.) と3塩基が異なり, 98.6%の相同性があった。また, 香川県で分離された, JEV/sw/Kagawa/24/2002株 (GenBank accession No. AB112706, Nerome et al.) は97%以上の相同性がみられた。

#### IV 考 察

ブタ血清91検体中3検体から日本脳炎ウイルスが分離された。ウイルスが分離できた2ME感受性抗体陽性率

は高値を示した。このことは血清中の日本脳炎ウイルスに対するIgM抗体がみられる時期に採取され、かつHI抗体価が10倍未満である検体から、効率よく日本脳炎ウイルスを分離できる可能性を示唆している。

E領域の解析結果では、2002年に分離された三重県、静岡県、香川県のブタ血清由来株3株と97%以上の高い相同性を示した。また、C/preM領域の解析では2001年に分離された大分県のブタ血清由来株と一致したことから、県内分離株はこれらの日本各地のブタ血清由来株と近似していることが示された。

C/preM領域の遺伝子型では、我々が分離した株はI型であった。Maらは、東京都と大分県のブタ血清由来株22株及びカ由来の1株についてC/preM領域の遺伝子型を解析した結果、1991年までに分離された15株は、すべてI型であり、1994年以降に分離された9株は、すべてI型であったと報告した<sup>5)</sup>。今後、国内に存在する株がI型に完全に置換された可能性や従来のIII型とI型が混在している可能性の両者について検討していく必要がある。

今回のような遺伝子解析は、県内の日本脳炎ウイルスの動向を知る上で有用であると考えられた。

## まとめ

兵庫県内の飼育ブタ血清91検体から日本脳炎ウイルスを3株分離した。3株間にはC/preM領域及びE領域の塩基配列に差異はなかった。C/preM領域の塩基配列から、分離株は遺伝子型がI型に属した。また、E領域の塩基配列では、分離株は、中国のカから分離された株、

三重県、静岡県、香川県のブタから分離された株と近似していた。

## 謝 辞

本研究に当たり、塩基配列決定に関してご指導賜りました大分医科大学感染分子病態制御講座（公衆・衛生医学講座（第1））馬 紹平先生、当研究センター近平雅嗣研究主幹に感謝いたします。また、検体採取にあたりご協力いただきました西播磨食肉衛生検査所の関係者の方々に感謝いたします。

## 文 献

- 1) 倉根一郎, 高崎智彦: 日本脳炎1991~1998. 病原微生物検出情報, 20, 234 (1999)
- 2) 厚生省監修: 微生物検査必携, ウイルス・クラミジア・リケッチア検査 各論1, p.81-97, 日本公衆衛生協会, 東京 (1987)
- 3) Chen, WR., Tesh, RB., Rico-Hesse, R.: Genetic variation of Japanese encephalitis virus in nature, *J. general Virology*, 71, 2915-2922 (1990)
- 4) 木村朝昭, 弓指孝博, 山崎謙治, 小田美光, 原嘉宏, 木村明生, 中村央, 吉田政弘, 峯川好一: 大阪府公衛研所報, No.30, 59-64 (1992)
- 5) Ma, SP., Yoshida, Y., Makino, Y., Tadano, M., Ono, T., Ogawa, M.: Short Report: A major genotype of Japanese encephalitis virus currently circulating in Japan, *Am. J. Trop. Med. Hyg.*, 69, 151-154 (2003)

[ノート]

消費者と事業者の食の安全・安心に対する意識評価  
— 「食の安全・安心にかかるアンケート」の調査結果より —

石倉 洋介<sup>1</sup> 山本 真梨子<sup>2</sup>  
久保田 朝幸<sup>3</sup> 源田 健<sup>4</sup>

The Assessment of the Consciousness between a Consumer and an Entrepreneur  
about Safety and Relief of a Meal-Results of  
"The Questionnaire Survey about Safety and Relief of a Meal"

Yosuke ISHIKURA<sup>1</sup>, Mariko YAMAMOTO<sup>2</sup>, Tomoyuki KUBOTA<sup>3</sup> and Takeshi GENTA<sup>4</sup>

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

<sup>2</sup>Citizens' Movement Promotion Division, Lifestyle & Social Service Department,  
Higashi-Harima District Administration Office, Hyogo Prefectural Government and

<sup>3</sup>Nishinomiya City Public Health Center Public Health & Sanitation Division and

<sup>4</sup>Life Sanitation Division Health Bureau Department of Resident Life  
Hyogo Prefectural Government

The questionnaire survey about safe and relief of a meal was conducted by Hyogo Prefecture in June, last year.

A consumer's response percentage to an entrepreneur's one was plotted on graph for making the spraying figure.

As a result, the difference of the consciousness between a consumer and an entrepreneur has been grasped.

The consumer gets meal information mostly from mass communications, and then he is interested in their news. And he tended to vaguely feel security about domestics.

On the other hand, the entrepreneur chose the cheap method of offering information, and pays attention to the matter which damages a consumer directly.

This paper made gap of their consciousness clear.

This paper will be usefully presented to risk communication where an opinion exchange is carried out between a consumer, an entrepreneur and administration.

I はじめに

<sup>1</sup>健康科学部 <sup>2</sup>東播磨県民局県民生活部県民運動課

<sup>3</sup>西宮市保健所生活衛生課 <sup>4</sup>健康生活部健康局生活衛生課

\*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

健康科学部 石倉 洋介

牛海綿状脳症 (BSE) および鳥インフルエンザの発生や、被害者が広範囲に及んだ食中毒、食品表示偽装など、いくつかの食品関連事件を経て、消費者の食品に関する安全・安心への要求が日増しに高まっている。これ

を受けて、国、地方を問わず、行政が食品関連情報の共有化を行う施策を進めている。食の安全・安心会議、食の安全推進会議、食の安全市民会議など、互いの意見を交換する場の提供を行う例が多い。食の安全・安心に係るリスクコミュニケーションもその一つである。消費者、事業者、生産者等の食品リスクの関係者や専門家間で情報や意見を交換しあうことをリスクコミュニケーションという。立場や考え方の違いを基礎に、問題解決のための新しい考え方や、よりよい解決方法を探ること<sup>1)</sup>が目的とされている。しかし、実際には短い時間のコミュニケーションだけでは、必ずしも期待した効果を発揮するとは限らない。そのため、参加者がすでに持っている考え方や立場の違いを理解した上で、リスクコミュニケーションに望むことができれば、相互理解を深める効果はさらに高まると考えられる。

兵庫県では、平成15年6月に政策課題研究グループ支援事業「21世紀の食の安全・安心対策について<sup>2)</sup>」の中で食の安全・安心に係るアンケートを実施した。アンケート結果から求めた消費者と事業者の回答率の散布図をつくってグラフ化を行った結果、消費者と事業者の意識の違いを明白にすることができた。これらは、今後のリスクコミュニケーションに有用な資料となると考えられるので報告する。

## II アンケート調査の実施

### 1. 対象者

消費者：兵庫県在住の男女1,600人

事業者：兵庫県内の食品関連の500事業所

### 2. 調査実施時期と配布方法

#### (1) 時期

平成15年5月から6月まで

#### (2) 配布方法

(消費者に対するアンケート)

- ・政策課題研究グループ参加者の所属を通じた配布
- ・健康増進課関連の各種団体、婦人会等を通じた配布
- ・生活衛生課から関係各課への協力依頼による配布
- ・その他

(事業者に対するアンケート)

- ・食品関連企業が所属する協議会を通じた配布

### 3. 回答数、回収率、回答層

#### (1) 回答数、回収率

対象とした消費者は1,600名(有効回答数1,483名、

回収率92.6%)、事業者は500社(有効回答数281社、回収率56.2%)とした。消費者の回答率が高いのは配布をお願いした団体や担当者が積極的に回収に回ったのが理由だと考えられる。事業者については、協議会を通じての配布であったため、県の意向が伝わりにくく回収への協力が不足してしまったためと考えられる。

#### (2) アンケートの回答層について

##### 1) 回答した消費者の内訳

###### ① 性別

女性が1,162名(78%)、男性が321名(22%)であった。今回女性の回答者が多かった理由として、「家庭の中で実際に食品を購入される方」という条件を付けたためこのような比率になったと考えられる。

###### ② 年齢構成

20歳未満が8名(1%)、20歳代が264名(18%)、30歳代が436名(28%)、40歳代が309名(20%)、50歳代が264名(18%)、60歳以上が212名(15%)であった。

###### ③ 家族構成

一人暮らしが108名(7%)、2人が244名(17%)、3人が270名(18%)、4人が374名(26%)、5人が237名(16%)、6人以上が243名(16%)であった。

###### ④ 職業

会社員が381名(27%)、専業主婦が365名(26%)、自営業が68名(5%)、無職が51名(4%)、フリーターが25名(2%)、その他が499名(36%)であった。

###### ⑤ 地域(県民局所管別)

神戸が263名(18%)、但馬が234名(16%)、中播磨が220名(15%)、丹波が203名(14%)、東播磨が143名(10%)、北播磨が134名(9%)、阪神南が87名(6%)、阪神北が68名(5%)、淡路が57名(4%)、西播磨が45名(3%)であった。

##### 2) 回答した事業者の内訳

###### ① 業種

飲食業が112社(41%)、食品製造業が90社(32%)、その他が56社(20%)、小売業が14社(5%)、卸売業が7社(2%)、簡易加工業が1社(1%未満)、輸入業が1社(1%未満)であった。

###### ② 従業員数

10人未満が145社(55%)、20人未満が44社(17%)、50人未満が33社(13%)、100人未満が16社(6%)、100人以上が23社(9%)であった。

4. 設問内容

(1) 設問数

消費者：25問

事業者：52問

(うち19問は消費者・事業者に対する質問内容が共通性のある設問)

(2) 主な内容

- 1) 消費者の不安と実態
- 2) 食品表示に関する消費者と事業者の関心
- 3) 食品問題の原因と解決策について
- 4) 情報提供と収集の現状
- 5) トレーサビリティ
- 6) リスクコミュニケーション

(3) アンケート設問の作成に当たって参考にした6つのアンケート

- 1) 都政モニターアンケート「食品表示」(東京都, 2002年7月, <http://www.metro.tokyo.jp/INET/CHOUSA/2002/08/60C87900.HTM>)
- 2) 食品に関するアンケート(愛知県, 2003年以降随時, <http://www.pref.aichi.jp/eisei/koetop.html>)
- 3) 食の安心安全に関する消費者意識と行動の変化(セゾン総合研究所, 2002年7月, <http://www.sri-saison.gr.jp/release26.pdf>)
- 4) 食の安心・安全に関する生活意識調査について(セゾン総合研究所, 1997年11月, <http://www.sri-saison.gr.jp/02/shousai04.html>)
- 5) 食品企業安全問題アンケート(株主オンブズマン, 2002年3~4月, <http://www.sri-saison.gr.jp/02/shousai04.html>)
- 6) インターネットによる食品の表示に関するアンケート(農林水産省, 2002年5月, [http://www.maff.go.jp/www/press/cont/20020730press\\_7.html](http://www.maff.go.jp/www/press/cont/20020730press_7.html))

5. アンケート結果のグラフ化

消費者・事業者に対する質問内容が共通の設問について、縦軸に消費者の回答割合、横軸に事業者の回答割合をとり散布図を作成した。消費者と事業者の回答割合が同じ場合は、図1~5に示した直線( $x=y$ の直線)上にある。この直線より上へかい離すれば消費者のほうが、下へかい離すれば事業者のほうが回答割合が高かったことになる。このかい離の程度で、消費者と事業者の意識の差を見ることができた。

III 結果及び考察

アンケートの結果について、消費者と事業者が共有して関心の高かった設問と回答を表1にまとめた。

本論文では、食品に関して消費者と事業者の意識の違いが出たものを取り上げ考察した。

1. 食品に対する不安

消費者は、牛肉のBSE発生や輸入野菜の残留農薬問題、食品表示偽装事件の後、食品に対して以前よりも不安を感じていることが想定された。そのため、今回のアンケートでは、消費者には不安に思っている事項、事業者には関心のある事項を具体的に質問した。

その結果をグラフ化したのが図1であり、4つのグループに分けられた。

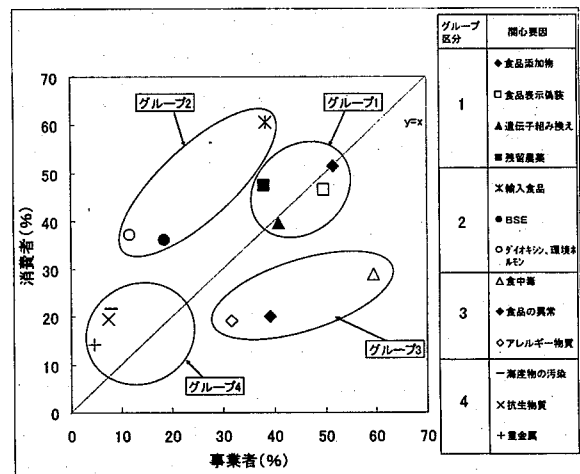


図1 消費者の不安と事業者の関心(複数回答あり)

グループ1は、消費者が不安に思い、事業者も関心を持っている事項で、「食品添加物」「表示の偽装」「遺伝子組み換え」「残留農薬」などであった。これらは新聞やテレビのニュースなどで取り上げられる機会が多く、消費者も事業者も関心を持ちやすい事項であった。また、国の食品安全委員会が国政モニター及び食品安全モニターに対して実施した食の安全に関する意識調査(平成15年9月, 同年12月実施, <http://www.fsc.go.jp/monitor/index.html>)の「発がんの可能性が高いと感じる要因」では、「食品添加物」「遺伝子組み換え」「残留農薬」が上位に入っていた。これは本アンケートの結果と同じ傾向であることから、消費者の多くは不安に思う原因としてこれらの「発がん性」を感じていると考えられる。

グループ2は、消費者は不安を持つが、事業者の関心はそれほど強くないもので、「輸入食品」「ダイオキシン、環境ホルモン」であった。消費者にとって前者は流通経路に未知数なところがあり、後者は言葉が専門的で理解

しにくいものである。なんとなく危険が存在すると感じている場合に、情報の不足は不安を大きくする働きをする<sup>3)</sup>ため、事業者に比べて情報の量が少ない消費者のほうが不安を感じやすいと思われる。

グループ3は、「食中毒」「食品の異常」「アレルギー物質」など、事業者は関心が強いが、消費者はさほど不安に思っていないものであった。これらは事業者にとっては消費者からの苦情が多く、消費者に直接被害の及びやすい事項であった。したがって事業者は、これらの事項が製品の信頼性に影響を及ぼすと考えており、関心が非常に高いと考えられる。

グループ4は、消費者の不安も少なく、事業者も回答率が低かったものである。

## 2. 食品表示に関する不満

食品表示の場合、消費者の望むものと事業者の考えが異なると、消費者の表示に対する不信や不満が増すと考えられる。アンケートでは、消費者については、食品表示の不満について質問し、事業者に対しては、消費者の不満を予想してもらった。

その結果をグラフ化したのが図2で、3つのグループに分けられた。

グループ1は、消費者が不安に思い、事業者は消費者の不安があると予想した割合が多かったものである。「加工品の原産地表示が無い」「曖昧な表示」「言葉がまちまち」「宣伝文句やキャッチフレーズが多い」など、表示の内容についての不信、不満、情報が少ないことに関連するものとなった。

グループ2は、事業者が考えているほど、消費者は不満に思っていないものでは主に表示方法であった。「文字が小さい」「表示が多い」「期限表示の意味が不明」で、消費者の要望が事業者にうまく伝わっていないように思われた。

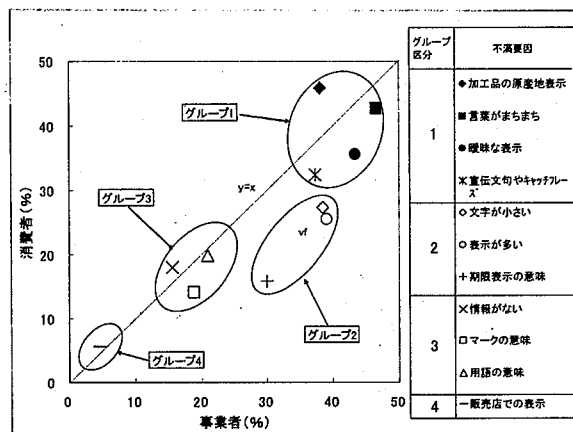


図2 食品表示に対する不満（複数回答あり）

グループ3は、消費者の回答率も事業者の回答率も低かったものである。

## 3. 国産へのこだわり

「国産」という言葉に秘められた安心感は、日本人の多くが持っている感情である。アンケートでは、消費者には、なぜ国産にこだわるのかを問い、事業者には、消費者が国産にこだわる理由を予想してもらった。

その結果をグラフ化したのが図3で、4つのグループに分けられた。

グループ1は消費者も事業者も共に高い回答率であった。「何となく国産」という理由だが、イメージ先行で国産を選ぶ人が多いのが証明された。これは、消費者は科学的に裏付けられた安全よりも、安心が得られるイメージに左右されがち<sup>4)</sup>ということだと考えられる。

グループ2は、消費者の方が事業者よりも選択率が高かったものである。「外国産の残留農薬」「外国産の流通経路が不明」いう理由だが、輸入食品における残留農薬問題はマスコミで大きく取り上げられ、外国産というイメージが消費者に不安を抱かせることになったと考えら

表1 消費者と事業者共に関心が高かったもの

| 設 問                                  | 回 答                              |
|--------------------------------------|----------------------------------|
| 食品を購入するに当たって注意するもの                   | 期限、産地原産国、食品添加物                   |
| 原産国や産地を特に気にするもの、特に販売に影響すると思われる食品     | 肉類（牛肉、豚肉、鶏肉）、果物、鮮魚、野菜（葉類）        |
| 事業者が消費者に信頼されていない理由                   | 事業者の利益追求、行政の指導・検査不十分             |
| 食の安全・安心確保のために消費者が事業者に望むもの（事業者がすべきこと） | 品質管理の強化徹底、事業者トップの責任の自覚、責任の所在を明確化 |
| 食の安全・安心確保のために消費者が行政に望むもの             | 指導や立ち入りの強化、違反の迅速な公開、安全安心に関する情報提供 |

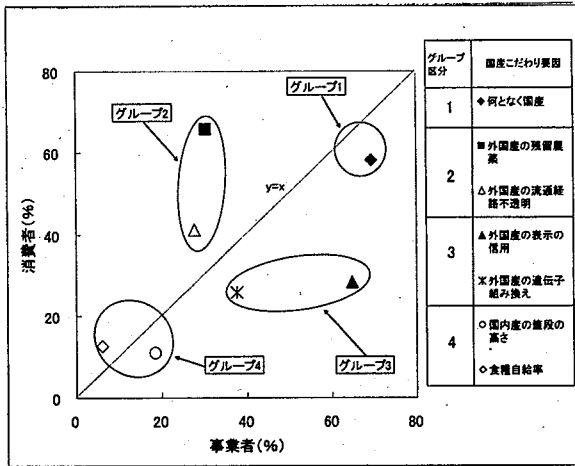


図3 消費者が国産にこだわる理由 (複数回答あり)

れる。

グループ3は、事業者のほうが消費者よりも選択率が高かったものである。「外国産の表示の信用」「外国産の遺伝子組み換え」という理由だが、グループ2に比べて、消費者にとってはそれらの言葉の意味を理解するには情報収集や学習の機会も少ないため、関心が低かったと考えられる。

グループ4は、消費者も事業者も回答率が低かったものであるが、その中に「食品自給率」も含まれた。今後、食品自給率が低下し食品の量の安全が脅かされると、質の安全も多くは期待できなくなる<sup>5)</sup>とも言われるが、消費者や事業者がこれに気づけば、今後は食品自給率への関心も高まってくると考えられる。

#### 4. 食品に関する事件の原因について

被害者が広範囲に及ぶ食中毒事件や産地偽装、無許可添加物混入など、食品に関する事件の原因を消費者や事業者がどのように考えているかを質問した。

その結果をグラフ化したのが図4であり、4つのグループに分けられた。

グループ1は、消費者も事業者も回答率の高かったものである。「会社ぐるみの隠蔽」「いい加減な品質管理や法律軽視」など、会社内の体制の問題点と考えられる事項である。しかし、会社の幹部だけでなく、偽装に手を染めた事に対して、内部告発をする意志もなく、自主申告することもなかった社員一人一人にも責任が無かったとはいえない<sup>6)</sup>。幹部も他の社員も品質への誇りの喪失やコンプライアンス意識の欠如などから偽装事件などを招き、結果として組織全体が消費者の信頼を裏切ることになったと考えられる。

また、回答率は少し低い、「行政の監督指導不備」が事件の原因となったと消費者および事業者が共に考え

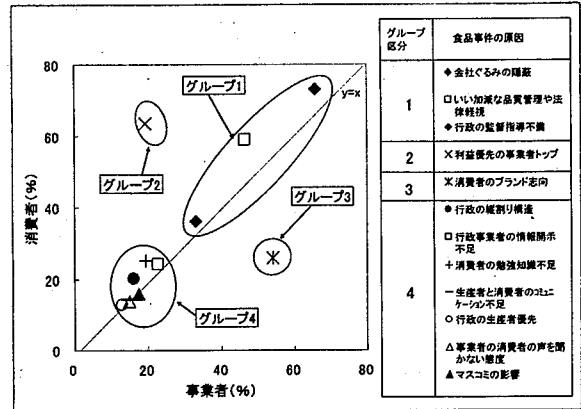


図4 食品事件の原因 (複数回答あり)

ている。それだけ食品に関する事件の防止に行政の指導力が期待されていると思われた。

グループ2は主に消費者が選択したもので、グループ3は主に事業者の選択したもので、それぞれ「利益優先の事業者トップ」と「消費者のブランド志向」と互いに責任を相手に転嫁する結果となった。この意識のギャップを埋めるためには、リスクコミュニケーションの必要性があると考えられる。

グループ4は、消費者、事業者ともに回答率が低かったものである。

#### 5. 情報の収集

消費者が食品に関する情報を得るために、また、事業者が情報提供をするためにそれぞれどんな媒体を利用するのかについて質問した。

その結果をグラフ化したのが図5で、3つのグループに分けられた。

グループ1は、「インターネットのホームページ」であり消費者も事業者も回答率が高かった。インターネットによる情報提供は、消費者が容易に利用することができ、また事業者にとっても比較的安価に情報の提供が可能な手段である。インターネットの普及もあり、今後この傾向はさらに強まる可能性がある。

グループ2は、主に消費者が重要視しているメディアである。「テレビやラジオ」「新聞や広報誌の記事」など、マスコミによる報道であり、消費者がマスコミの報道に情報源を求めていることがわかった。しかしマスコミによる情報提供は、事業者にとってインターネットのホームページの利用に比べるとコストや手間がかかるため、利用するのに消極的である。消費者はマスメディアから得られる情報に受動的になるのではなく、インターネットや書籍などを利用して詳細な情報を入手し、自主的な判断をすることが必要である<sup>7)</sup>。消費者は安易に情報を一方的に受け入れるだけでなく、食品に関する自らの知

#### IV まとめ

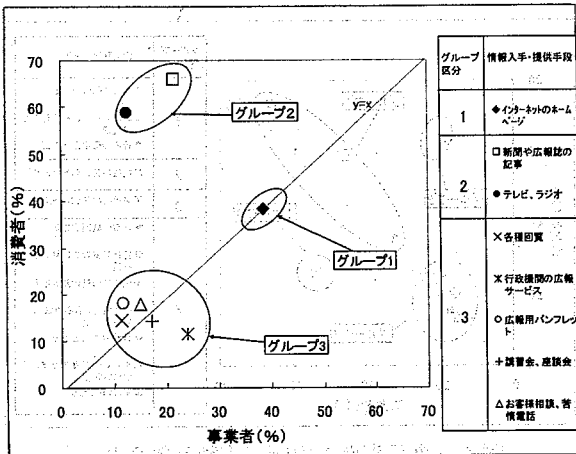


図5 情報入手・提供手段（複数回答あり）

識を増やし、選択力をつけるなどの努力が求められていると考えられる。また、事業者はインターネットの利用や行政の広報サービスだけに頼るのではなく、テレビや雑誌などの消費者が受け入れやすい媒体の利用方法も考える必要があると思われる。

グループ3は、「広報用パンフレット」や「各種回覧」などであり、消費者も事業者共に回答率が低く、あまり利用しないメディアのようである。

食の安全・安心にかかるアンケートにおける、消費者・事業者に対する質問内容が共通性のある設問について、結果をグラフ化することによって、消費者と事業者の意識の特徴を知るだけでなく、その比較を行うことができた。それをまとめたものが表2である。

消費者は重要視するが、事業者は関心が低い、または、その逆の場合が存在する。この違いは、立場や環境、目的の違いに起因するものであると思われるが、そのような場合でも、関連する情報をお互いに提供し、共有することから始まり、消費者に行政や専門家も加わって、安全性や危険性について意見交換できれば、この意識の溝はうまっていくものと考えられる。

消費者は概して情報源をマスコミに求める傾向にあり、自ら実践の議論の場に加わることに消極的である。リスクコミュニケーションの前提となるのは、公開された情報を理解し、分析し、評価できる消費者の存在である<sup>4)</sup>といわれる。まずは消費者が食の安全・安心に関して自己責任の意識を持つことが、効果のあるリスクコミュニケーションを実現する近道といえる。そのために行政

表2 消費者と事業者の意識とその違い

| 質問内容                                   | 意見の一致したもの（消費者と事業者の回答率が高く、値も近かったもの）                           | 意見の相違があったもの（消費者と事業者の回答率が比較的異なった値となったもの）   |
|--|--|---|
| 1 最近の食品に関する事柄の中で特に不安のあるものや関心のあるものは？    | 「食品添加物」<br>「表示の偽装」<br>「遺伝子組み換え」<br>「残留農薬」                    | (消費者>事業者)<br>「輸入食品」<br>「ダイオキシン、環境ホルモン」<br>(消費者<事業者)<br>「食中毒」<br>「食品の異常」<br>「アレルギー物質」  |
| 2 食品表示に関する不満は？                         | 「加工品の原産地表示が無い」<br>「曖昧な表示」<br>「言葉がまちまち」<br>「宣伝文句やキャッチフレーズが多い」 | (消費者<事業者)<br>「文字が小さい」<br>「表示が多い」<br>「期限表示の意味が不明」                                      |
| 3 国産にこだわるとしたらそれはなぜか？                   | 「何となく国産」   | (消費者>事業者)<br>「外国産の残留農薬」<br>「外国産の流通経路が不明」<br>(消費者<事業者)<br>「外国産の表示の信用」<br>「外国産の遺伝子組み換え」 |
| 4 食品に関する一連の問題が起きた原因、背景は主に何か？           | 「会社ぐるみの隠蔽」<br>「いい加減な品質管理や法律軽視」<br>「行政の監督指導不備」                | (消費者>事業者)<br>「利益優先の事業者トップ」<br>(消費者<事業者)<br>「消費者のブランド志向」                               |
| 5 情報を得たいときに利用したい方法、情報を伝えたいときに利用したい方法は？ | 「インターネットのホームページ」   | (消費者>事業者)<br>「テレビやラジオ」<br>「新聞や広報誌の記事」   |



は、消費者が受け入れやすい情報提供を実施することに努めるなど、消費者を手助けしていく必要がある。また、事業者は消費者の望む情報を提供するとともに、消費者に信頼される透明な製造、販売を実現するような改革を責任者自ら押し進めていくとともに、業界一丸となった取り組みも必要であると考えられる。

今回のような意識のギャップに関する調査が行われ、その結果をふまえた上で、リスクコミュニケーションが実施されれば、消費者、事業者そして行政の間の信頼と理解が高まり、食の安全と安心をより確実なものにできるものと考えている。

## 文 献

- 1) 関澤純：リスクコミュニケーションの課題， 農業と経済2002, 12臨時増刊号「食品安全性確保の考え方」, p.79-90(2002)
- 2) 兵庫県自治研修所：食品の安全・安心に係る情報提供のあり方について，21世紀の「食」の安全・安心対策についての研究(2003)
- 3) 日本リスク研究学会：情報不足が生み出す不安，リスク学辞典, p.288-289, TBSブリタニカ, 東京(2000)
- 4) 川口啓明, 菊地昌子：食品における安心・安全の考え方, 生活協同組合研究, 284号, p.5-10(1999)
- 5) 日経BP社：「質の安全」から「量の安全」へ農業問題から見直すべき時に,食品クライシス,p.128-151, 日経BP社, 東京(2004)
- 6) 藤原邦達：日本ハムの牛肉表示偽装事件と企業の倫理,食の安全システムをつくる辞典,p.246-273, 社団法人農山漁村文化協会, 東京(2003)
- 7) 小内亨：あふれる「健康」情報に対処する,国民生活, (独)国民生活センター, 34(4), p.4-5(2004)

## PCB含有廃棄物中PCB測定における酵素抗体法の適用 およびGC/MS法との比較

北本寛明\* 松村千里 鶴川正寛 藤原英隆  
中野武 古武家善成 吉岡昌徳

### Application of Enzyme Immune Assay on Measurements of PCB in Wastes and Comparison of their results with GC/MS Analysis

Hiroaki KITAMOTO, Chisato MATSUMURA, Masahiro TSURUKAWA, Hidetaka FUJIWARA,  
Takeshi NAKANO, Yoshinari KOBUE and Masanori YOSHIOKA

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

PCB concentrations in highly contaminated wastes were analyzed by using enzyme immunoassay (EIA) kit with simple extraction and the results were compared with those by HR-GC/HR-MS analysis.

PCB measured by EIA distributed in the order of magnitude between 0.1  $\mu\text{g/g}$  and 100% in sample wastes. Their values were about 10 times higher than those by HR-GC/HR-MS, however, two datasets displayed good positive correlation.

These results indicated that EIA analysis was generally available as simplified PCB determination technique in wastes.

#### I はじめに

昨今、環境中化学物質のモニタリング方法の1つとして、迅速かつ簡易な測定方法である酵素抗体法[EIA (Enzyme Immune Assay)]が注目されている。EIAはELISA(Enzyme-Linked Immunosorbent AssayまたはEnzyme-Linked Immunospecific Assay)とも呼ばれているが、EIAの呼称が定着してきている<sup>1)</sup>。EIAは生物分野、特に医療系分野において発展してきた<sup>2)</sup>が、環境を汚染している有機化合物に対して高い特異性を持つ抗

体が得られるようになったことから、環境化学分野でEIAが応用されるようになり、USEPAの試験法にも採用された<sup>3)</sup>。国内においても、EIA法による環境汚染化学物質測定用キットが多数開発され、販売されるようになってきた。

一方、PCB(ポリ塩化ビフェニル)は、難燃性、絶縁性、耐酸・アルカリ性、安定性などの性質から、日本国内でも絶縁油、感圧紙、可塑剤など多くの用途に使用されていたが、その毒性から1972年に国内での製造が中止となった。209種類存在するPCB異性体にはダイオキシン類に分類される毒性の強い12種類のコプラナーPCBが含まれ、環境汚染が問題となっている<sup>4)</sup>。これらの点から、PCBの環境モニタリングは非常に重要であるが、その分析には煩雑な前処理や高価な機器が必要とされることから、簡易分析法の適用が求められている。

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 北本寛明

そこで、本研究では、市販のPCB測定用EIAキットがPCBの簡易測定にどの程度適用できるかを明らかにする一環として、PCB含有廃棄物を測定対象とした。PCB含有廃棄物の処理は社会的問題となっており、行政的対応が急務とされる<sup>6)</sup>。このような分野の汚染スクリーニング調査への簡易分析法の導入は重要であるが、簡易法の適用例はあまり報告されていない。今回は、機器分析結果との比較を基礎にその有効性を検討した。

## II 試料および分析方法

### 1. 試料

測定対象としたPCB含有廃棄物試料はTable 1に示されている。絶縁油 (No. 1~2), 汚泥 (No. 3~7), 汚泥上澄み水 (No. 8), 固形廃棄物 (No. 9~13) および表面汚染測定用拭取り試験紙 (No. 14~19) が含まれる。

また、本分析時に使用したドラフト内外の表面汚染測定用拭き取り試験紙 (No. 20~21) についても、試料として分析を行った。

### 2. PCB測定EIAキット

PCB測定EIAキットには、チューブ内で競合反応を行うタイプのRaPID Assay PCB Test Kit (Strategic Diagnostics Inc.) (以下、「EIAキット」と省略する) を用いた。

EIA法は抗原抗体反応を利用し、その反応を酵素による呈色反応で定量的に追跡する方法で、標識法と直接法とがあり、標識法はさらに競合法と非競合法に分けられる<sup>7)</sup>。競合法とは、測定用に調整された一定量の抗体に対して、一定量の標識抗原 (抗原酵素複合体) と試料中の非標識抗原 (対象化合物) を競合的に結合させ、結合した標識抗原の酵素量をその活性を用いた発色反応で測定することにより、間接的に非標識抗原 (対象化合物) の量を求める手法である。したがって、対象化合物の濃度が高いと標識抗原の結合量が減少し、発色反応が抑えられる。逆に、対象化合物の濃度が低いと標識抗原の結合量が増加し、発色の度合いが強くなる。

今回使用したキットでは、標識法による競合法が用いられており、抗体は磁性微粒子に結合されている。この抗体結合磁性微粒子溶液、標識抗原溶液および試料液を混合し、試験管 (チューブ) 内で抗原抗体競合反応を起こさせることによりPCBを測定する。

### 3. 機器および試薬

吸光値を測定するマイクロプレートリーダーには、

Microplate Reader Model 680 (Bio Rad社) を使用した。試料溶液の濃縮にはTurbo Vap LV (Zymark社) を用いた。PCBの機器分析には、電子捕獲検出器付きガスクロマトグラフ (GC/ECD) (Hewlett Packard HP-5890 SERIES II) および高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計 (HRGC/HRMS, 以下, GC/MSと略す) (GC: HP-5890 (Hewlett Packard), 高分解能MS: JMS-700 (JEOL)) を用いた。抽出用のn-ヘキサン, アセトンおよびメタノールは、残留農薬・PCB試験用以上の品質の溶媒を用いた。

### 4. 方法

#### 4.1 簡易抽出処理

高濃度のPCB含有試料を扱うために外部への汚染の可能性を考慮し、前処理の簡素化を目的として簡易抽出処理を行った。抽出フローをFig.1に示す。

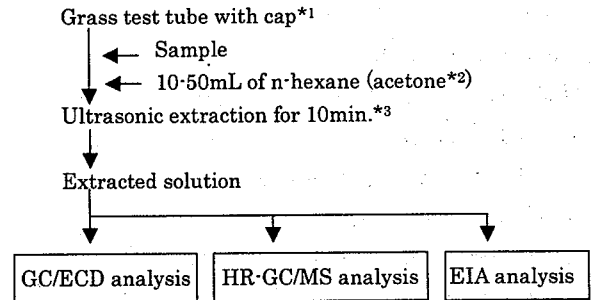


Fig. 1 Simplified procedure for PCB extraction from wastes

- \* 1 Grass centrifugation tubes with teflon cap were used for sludge samples.
- \* 2 Acetone was used for sludge and a kind of solid waste samples because of high moisture content.
- \* 3 Centrifugation (1,600rpm, 10min.) step was introduced for sludge samples.

試料からのPCBの抽出には、基本として、共栓付きガラス試験管に試料を入れ、ヘキサンを加え、超音波処理を10分間行う方法を用いた。ただし、汚泥および固形廃棄物の一部については、水分を比較的多く含んでいたため抽出溶媒をアセトンとした。さらに、汚泥についてはアセトンによる超音波抽出の後、遠心分離 (1,600rpm, 10min) し、その上清を試料とした。拭き取り検体については、ヘキサンを1mLをしみ込ませた紙により、それぞれTable 1に示した面積を拭き取り、同じく超音波抽出を行った。ドラフトの拭き取り検体については、ドラフト前面の遮蔽用ガラス内面および外面約30×30cmについて拭き取ったものを抽出処理した。

なお、PCBに高濃度汚染されたこれらの試料の処理は特

定有害化学物質専用実験室のドラフト内で行い、汚染対策として、吸収缶付マスク、ディスポーザブル式実験衣・手袋などを使用した。

#### 4.2 ヘキサン転溶

汚泥および固形廃棄物の一部のアセトン抽出液については、ヘキサン転溶を行った。転溶方法は、アセトン溶液量の3倍量のヘキサン飽和精製水を添加し、さらにアセトンと同等量のヘキサンを添加後、攪拌混合して静置した後のヘキサン層を試料抽出ヘキサン溶液として用いた。

#### 4.3 分析

##### 4.3.1 GC/ECD

PCBの概算濃度を知るため、試料のヘキサン抽出溶液について最初にGC/ECD測定を行った。

GC/ECDでの測定は次の条件で行った。

キャピラリーカラム：HP Ultra2, 0.2mmID×25m, df=0.33μm film thickness

昇温条件：150°C(2min) - 30°C/min - 180°C - 3°C/min - 250°C(10min)

キャリアーガス：He 1.0mL/min

メークアップガス：N<sub>2</sub>

注入口温度：250°Cスプリットレス注入

注入量：2μL

検出器：ECD(<sup>63</sup>Ni), 300°C

GC/ECD分析で得られた概算濃度は、GC/MSおよびEIAに用いる試料溶液の希釈倍率を推定するために用いた。

##### 4.3.2 GC/MS

GC/ECDでの分析データを参考として、試料のヘキサン溶液を適宜希釈し、GC/MS測定を行った。GC/MSでの測定は、松村らの方法<sup>6)</sup>に従い次の条件で行った。

キャピラリーカラム：HT8-PCB 0.25mmID×60m (SGE)

注入量：1μL

キャリアーガス：He 1.0mL/min コンスタントフローモード

昇温条件：120°C - 20°C/min - 180°C - 2°C/min - 260°C - 5°C/min - 300°C(4min)

インターフェース温度：260°C

注入口温度：280°Cスプリットレス注入

チャンバー温度：260°C

分解能：10,000以上

質量分析計測定モード：SIM

##### 4.3.3 EIA

EIAキットでの測定には、試料のヘキサン溶液をメタノールに転溶して用いた。メタノールへの転溶は、試料抽出処理後のヘキサン溶液を1mL分取し、窒素吹き付けにより溶媒を微量まで濃縮した後にメタノールを添加し、ヘキサンがなくなるまでさらに窒素吹き付けを行った。得られたメタノール溶液については、GC/MSの場合と同様に、GC/ECDデータを元にTable 1に示した倍率で希釈調整後、測定に用いた。

EIAキットでの測定方法をFig. 2に示す。測定は3重測定で行った。試料のメタノール溶液200μLをチューブに添加後、抗原抗体反応を行い、発色反応の後、チューブ内の溶液200μLを96穴マイクロタイタープレートに移して吸光値測定(450nm)を行った。標準液による検量線から各試料の濃度を求めた。

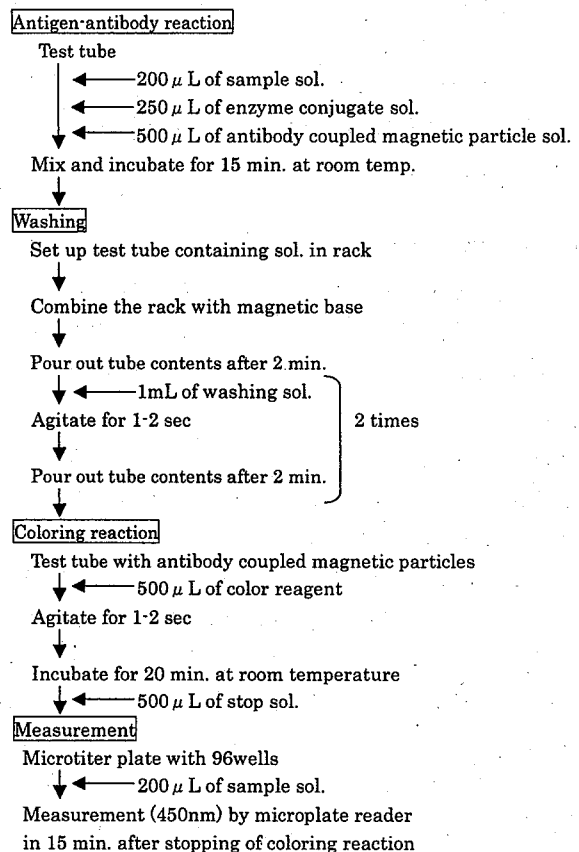


Fig. 2 EIA reaction

PCBの標準品としてAroclor 1254を用いた。Aroclor 1254は、三菱モンサント社で生産された5塩化ビフェニルを主に含むPCBの商品名であり、国内の製品では鐘淵化学で生産されたカネクロールKC-500がこれに相当する。試料中のPCB濃度はAroclor 1254として算出した。測定時には、キット添付の陽性対照(キットコントロール溶液 Aroclor 1254として3.0ng/mL)を合わせて測定した。

III 結果および考察

1. 廃棄物中のPCB濃度

各試料のGC/MS分析値をTable 1に示す。ドラフト表面拭き取り紙 (No.20~21) についてはGC/MSによる測定を行っていない。表においては、それぞれの試料群の中では、ドラフト用拭取り試験紙の場合を除き、含有濃度の高い順に並べてある。

絶縁油 (No.1~2) はいずれも100%のPCBである。汚泥 (No.3~8) については、39%の割合でPCBを含む試料がある一方、0.034  $\mu\text{g/g}$ の試料もあるなど、大きな濃度差がみられる。濃度39%の試料 (No.3) にはPCB製造時の反応残渣が含まれているので、高濃度が検出されたと考えられる。上澄み水 (No.8) については、1例のみではあるが濃度は高くない。固形廃棄物 (No.9~13) にも49%から0.020  $\mu\text{g/g}$ と大きな濃度差がみられる。表面拭取り結果 (No.14~19) でも濃度の違いは大きい。低濃度試料の中には、対象器具がドラム缶などに入れて密封保管されていたために、保管ドラム缶内部全体に揮散したPCBが吸着した可能性が考えられる事例がみられた。絶縁油や固形廃棄物中の濃度は既存の調査結果<sup>7)</sup>と類似した。

2. EIA法の有効性

2.1 EIA法の精度

EIAキットの適用結果のはじめとして精度について検討した。各試料に関する3重測定の吸光値に関する変動係数 (Table 1) をみると、その範囲は0.5~5.8%、平均2.7%であり、バラツキは小さい。厚生労働省が提示するアレルギー物質を含む食品の検査方法<sup>8)</sup>では、EIA法を用いた食品中アレルギー測定キットでの測定において、再検査を実施する目安として変動係数20%が示されている。この値と比較しても今回使用したキットの変動係数は小さいと言える。

また、キット添付の陽性対照 (3.0ng/mL) の測定結果は、1回目の測定では3.2 ng/mL、2回目では3.1ng/mLとなり、規定されている濃度が概ね再現された。これらの結果より、本検討に用いたEIA法およびEIAキットの精度は良好と判断された。

2.2 EIAによる分析結果およびGC/MS分析値との比較

EIAキットによるPCB分析結果およびGC/MS分析値との比率をTable 1に、両分析値の関係をFig. 3に示す。

Table 1 Summary of PCB analysis for wastes

| No      | Sample                       | PCB               |                 |         |                     | Unit | Ratio of (B)/(A) | Dilution rate for EIA |
|---------|------------------------------|-------------------|-----------------|---------|---------------------|------|------------------|-----------------------|
|         |                              | GC/MS analysis(A) | EIA analysis(B) |         |                     |      |                  |                       |
|         |                              | Conc.             | Conc.           | CV(%)** |                     |      |                  |                       |
| 1       | Insulation oil               | 100               | >100            | 5.7     | %                   | 7.4* | 1E+07            |                       |
| 2       |                              | 100               | >100            | 1.8     | %                   | 1.6* | 1E+07            |                       |
| 3       | Sludge                       | 39                | >100            | 0.5     | %                   | 51*  | 1E+10            |                       |
| 4       |                              | 1.6               | 15              | 1.3     | mg/g-dry            | 9.4  | 1E+07            |                       |
| 5       |                              | 0.073             | 2.2             | 5.3     | mg/g-dry            | 30   | 1E+06            |                       |
| 6       |                              | 1.3               | 28              | 1.3     | $\mu\text{g/g-dry}$ | 22   | 1E+04            |                       |
| 7       |                              | 0.034             | 0.1             | 0.8     | $\mu\text{g/g-dry}$ | 4.4  | 1E+02            |                       |
| 8       | Supernatant water of sludge  | 83                | 690             | 1.2     | $\mu\text{g/L}$     | 8.3  | 1E+03            |                       |
| 9       | Solid wast                   | 49                | >100            | 1.2     | %                   | 9.8* | 1E+09            |                       |
| 10      |                              | 16                | >100            | 2.8     | %                   | 19*  | 1E+09            |                       |
| 11      |                              | 1.2               | 31              | 3.4     | mg/g                | 26   | 1E+07            |                       |
| 12      |                              | 0.052             | 0.27            | 2.6     | $\mu\text{g/g}$     | 5.2  | 1E+02            |                       |
| 13      |                              | 0.020             | 0.17            | 3.5     | $\mu\text{g/g}$     | 8.5  | 1E+01            |                       |
| 14      | Wipe test paper              | 9.5               | 80              | 1.6     | $\mu\text{g/cm}^2$  | 8.4  | 1E+05            |                       |
| 15      |                              | 0.2               | 2.6             | 1.2     | $\mu\text{g/cm}^2$  | 13   | 1E+04            |                       |
| 16      |                              | 0.016             | 0.62            | 3.4     | $\mu\text{g/cm}^2$  | 39   | 1E+04            |                       |
| 17      |                              | 0.32              | 6.3             | 5.4     | ng/cm <sup>2</sup>  | 20   | 1E+02            |                       |
| 18      |                              | 0.18              | 2.0             | 2.3     | ng/cm <sup>2</sup>  | 11   | 1E+02            |                       |
| 19      |                              | <0.019            | 0.10            | 2.0     | ng/cm <sup>2</sup>  | -    | 5E-01            |                       |
| 20      | Draft chamber glass(inside)  | not measured      | 3.0             | 5.8     | $\mu\text{g/cm}^2$  | -    | 1E+05            |                       |
| 21      | Draft chamber glass(outside) | not measured      | 0.12            | 4.1     | $\mu\text{g/cm}^2$  | -    | 1E+04            |                       |
| Average |                              |                   |                 | 2.7     |                     | 16.3 |                  |                       |

Fig. 3では、両項目の濃度単位はmg/gまたは $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ に統一してある。また、Table 1でEIA分析による濃度が $>100\%$ となっている試料については、表下部の注と同様に、測定された値をそのまま用いてプロットした。

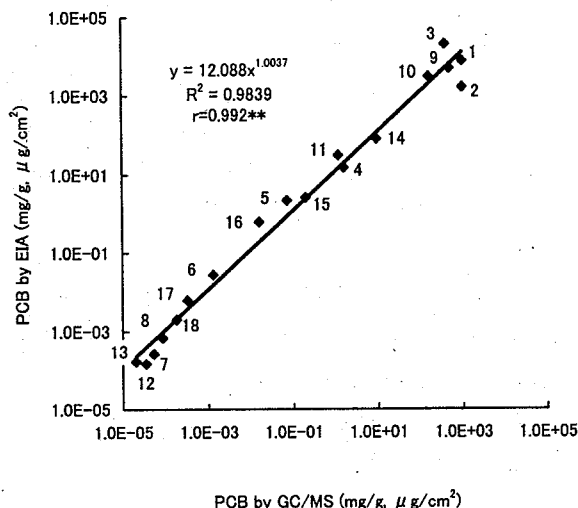


Fig. 3 Relation of concentration between GC/MS and EIA analyses  
Numbers indicate the sample number in Table 1.

Fig. 3より、対数変換後の両項目は高度に有意な正の相関を示すが、EIA分析値はいずれもGC/MSによる分析値に比べて高く、GC/MS分析値との比率は1.6~51となる。その平均は16.3である。以上の結果から、EIAキットによる分析では廃棄物中のPCB濃度の相対比較は十分可能であるが、PCBの濃度自体としてはGC/MS分析の場合に比べ10倍程度高く測定されることがわかった。また、これらの試料を取り扱ったドラフトに関しては、ドラフト内部はもとより外部にも多少の汚染があり、その濃度は、表面拭き取り試験試料の中では比較的高いことが認められた。

### 2.3 GC/MS分析値との相違の要因

EIA分析値がGC/MS分析値と異なる原因の一端を明らかにするために、測定されたPCBの異性体分布との関係を検討した。Table 2は、異性体分布が5塩素化ビフェニルを主成分とするKC-500と判断された試料とそれ以外とに分けて、 $[\text{EIA分析値}] / [\text{GC/MS分析値}]$ 比を整理したものである。KC-500と判断された試料についての比の平均が6.7であるのに対し、それ以外と判断された試料についての比の平均は21.1となり、後者の平均の方が大きい。両平均について平均値の差の検定を行ったが、有意に差があることが認められた。これは、試料中のPCBがKC-500の場合以外では、EIA分析値とGC/

Table 2 Ratio of(EIA)/(GCMS) by PCB congener distribution

| KC-500     |                   | Others     |                   |
|------------|-------------------|------------|-------------------|
| Sample no. | Ratio of EIA/GCMS | Sample no. | Ratio of EIA/GCMS |
| 1          | 7.4               | 3          | 8.3               |
| 2          | 1.6               | 4          | 51                |
| 8          | 4.4               | 5          | 9.4               |
| 12         | 5.2               | 6          | 30                |
| 14         | 8.4               | 7          | 22                |
| 15         | 13                | 9          | 9.8               |
|            |                   | 10         | 19                |
|            |                   | 11         | 26                |
|            |                   | 13         | 8.5               |
|            |                   | 16         | 39                |
|            |                   | 17         | 20                |
|            |                   | 18         | 11                |
| Average    | 6.7               | Average    | 21.1              |

MS分析値との差がさらに大きくなることを示している。EIA分析値は、KC-500に相当するAroclor 1254を用いた検量線から算出しているため、試料がKC-500以外のPCB製品に汚染されている場合には、測定差がより大きくなったと考えられる。

EIA分析値がGC/MS分析値と異なる原因として、妨害物質の問題も考えられる。今回使用したEIAキットメーカーが提供している土壤中の妨害物質のデータでは、トリクロロエチレン10%、ガソリン2.5%、変圧器オイル0.5%、1-クロロナフタレン0.2%、1,2,4-トリクロロベンゼン0.1%、ディーゼル燃料0.1%が土壤中に混入している場合でも、抽出後に行ったEIA反応に影響が出ないことが示されている(本キットの土壤適用に関するメーカー添付資料より)。しかし、これ以外の物質については検討されていない。また、紙試料の場合には、河川堆積物の妨害物質と推察された<sup>9)</sup>フミン質に類似するリグニンの混入も考えられる。

これらの点を考慮して妨害について検討した。本試料では含有PCB濃度が高く高希釈する必要があったため、試料由来のEIA反応妨害物質があった場合でも、妨害物質の濃度が非常に希釈されていると推定できる。例えば、 $[\text{EIA}] / [\text{GC/MS}]$ 比が大きかった汚泥試料(No. 3)では $10^3$ 倍希釈、安定器表面汚染測定用拭き取り試験紙(No.16)では $10^4$ 倍希釈されている(Table 1)。妨害物質が抽出液50mLに1g混入していたとしても、 $10^4$ 倍希釈では、 $1\text{g}/50\text{mL}/10^4 = 0.000002\text{g}/\text{mL} = 2\mu\text{g}/\text{mL}(\text{ppm})$ となる。メーカーの示している上記の妨害物質濃度は、抽出前の土壤中の濃度であるため単純には比較できないが、この推定濃度が妨害濃度に達しているとは考え難い。今回の大半の試料では、元の試料由来の妨害物質の影響は小さいと考えられる。

その他の影響では、抽出溶媒であるヘキサンやアセトンがメタノール転溶時に残存する場合や、EIA反応が至適pHから外れる場合<sup>10)</sup>などが考えられる。一方、抽出方法に関しては、EIA法に適した抽出法の検討がいくつかなされている<sup>11-13)</sup>。今回の分析ではEIA法、GC/MS法ともに同じ抽出液を用いて測定しているために、PCBの回収率自体の差異は問題とならないが、反応に影響する物質の抽出に関しては抽出法による差異が考えられる。また、抽出法と測定に用いるEIAキットとの適合性の問題<sup>14)</sup>も存在している。大半の試料に関しては、高希釈により試料由来の妨害物質の影響は小さいと推察されたが、その影響評価については今後の検討課題である。

本結果では、①EIAキットによる分析値はGC/MSによる分析値に比べ高かったが、ばらつき自体は小さかった。②いずれの測定例でもGC/MSによる値よりも高いことから、PCB濃度が過小評価されることはなかった。③本キットが対象とするKC-500相当品に汚染されている廃棄物については、GC/MSの分析値より数倍から10倍程度高い濃度範囲までに収まった。これらの点を考慮した上であれば、KC-500相当のPCBに汚染された廃棄物中PCB濃度の概要把握に、EIA法を適用することは可能であると考えられる。

しかし、汚染PCBの種類が不明な廃棄物をこのEIAキットで測定する場合、種類の違いを考慮した分析値の評価が必要である。EIA反応の妨害に関しても、試料の前処理法を含め、さらなる検討の余地があると思われる。

#### IV 要 旨

高濃度PCBの含有が疑われる廃棄物試料について、ヘキサンまたはアセトンによる簡易な超音波抽出法と競合型酵素抗体法によるEIAキットを用いてPCBを測定し、GC/MS測定値と比較した。

廃棄物中のGC/MSによるPCB測定値は、絶縁油では100%であり、汚泥や固形物試料では0.020  $\mu\text{g/g}$ ~49%まで分布した。また、表面拭き取り結果ではPCBの付着が見られた場合があった。EIA分析結果については、キットの精度は良好であり、分析値もGC/MS分析値との間で良好な正の相関関係を示した。しかし、濃度自体は、GC/MS分析値と比較して、平均10数倍程度高い値として検出され、絶縁油、汚泥、固形物試料中の濃度は0.1  $\mu\text{g/g}$ から100%のオーダーの範囲で検出された。その要因として、EIAキットの標準、妨害物質や抽出法の問題などが考察された。

#### V 文 献

- 1) 網野信行, 日高 洋: 臨床検査に用いられる免疫測定法の種類とエンザイムイムノアッセイの位置づけ. 日本臨床, 53, (9), 2107-2111 (1995)
- 2) 河合忠: エンザイムイムノアッセイ概論 - その歴史と現状と将来 -. 日本臨床, 53, (9), 2101-2106 (1995)
- 3) US Environmental Protection Agency: Test Methods for Evaluating Solid Wastes Physical / Chemical Methods, Method #4020, Screening for Polychlorinated Biphenyls by Immunoassay. SW-846 On-Line, Washington, DC, (1996)
- 4) 環境庁ダイオキシンリスク評価研究会監修: ダイオキシンのリスク評価. pp196, 中央法規(1986, 東京)
- 5) PCB廃棄物処理事業評価検討会: PCB廃棄物処理事業評価検討会-中間とりまとめ-. pp52, 2003
- 6) 松村千里, 鶴川正寛, 中野 武, 江崎達哉, 大橋 眞: キャピラリーカラム (HT8-PCB) によるPCB全209異性体の溶出順位. 環境化学, 12, 855-865 (2002)
- 7) 野馬幸生, 石川紫, 能勢和聡, 峰戸松勝秀, 滝上英孝, 酒井伸一, 泉澤秀一, 鏑木儀朗: 保管PCB廃棄物のPCBsおよびダイオキシン類. 環境化学, 14, (3), 501-518(2004)
- 8) 厚生労働省医薬品局食品保健部: アレルギー物質を含む食品の検査方法について. 厚生労働省医薬品局食品保健部長通知, 食発第1106001号 (2002)
- 9) 北本寛明, 松村千里, 古武家義成: 河川底質PCB測定におけるELISA法の適用-市販ELISAキットの比較と検討-. 第12回環境化学討論会講演要旨集, p.216-217 (2003), 新潟
- 10) 伊藤喜久, 山口哲司: エンザイムイムノアッセイに影響を及ぼす諸因子. 日本臨床, 53, (9), 49-54 (1995)
- 11) Johnson C. J., Van Emon M. J., Clarke N. A., Wamsley N. B.: Quantitative ELISA of polychlorinated biphenyls in an oily soil matrix using supercritical fluid extraction. *Analytica Chimica Acta*, 428, 191-199 (2001)
- 12) Kim S. I., Setford J. S., Saini S.: Determination of polychlorinated biphenyl compounds in electrical insulating oils by enzyme immunoassay. *Analytica Chimica Acta*, 422, 167-177, (2000)
- 13) Chuang C. J., Miller S. L., Davis B. D., Peven

- S. C., Johnson C. J., Van Emon M. J. : Analysis of soil and dust samples for polychlorinated biphenyls by enzyme-linked immunosorbent assay(ELISA). *Analytica Chmica Acta*, 376, 67-75, (1998)
- 14) Lopez-Avila V., Benedicto J., Charan C., and Young R. : Determination of PCBs in soils/sediments by microwave-assisted extraction and GC/ECD or ELISA. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2709-2712 (1995)
- 15) Baek H. N. : Evaluation of immunoassay testes in screening soil contaminated with polychlorinated Biphenyls. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 51, 844-851 (1993)
- 16) 北本寛明, 松村千里, 古武家善成 : 環境中PCBモニタリングにおけるELISA法の適用. 第37回日本水環境学会年会講演集, p.532 (2003), 熊本



[ノート]

## 水道水中アルデヒド類, ハロアセトアルデヒド類及び ハロアセトン類のGC/MSを用いた分析法に関する研究

川元達彦 巻幡希子 谷本高敏

### Studies on Sensitive Analytical Methods of Aldehydes, Haloacetaldehydes and Haloacetones in Tap 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*

During the water purification process, disinfection by-products, such as aldehydes, haloacetaldehydes and haloacetones are formed by chlorination. The sensitive analytical method for 8 aldehydes, 4 haloacetaldehydes, and 6 haloacetones in tap water was developed by GC/MS. Aqueous aldehydes were treated with *o*-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroxylamine (PFBOA) in a sealed tube at 30°C for 60min. PFBOA aldoximes were extracted with *n*-hexane. On the other hand, aqueous haloacetaldehydes and haloacetones were extracted with MTBE after acidifying with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. These extracts were analyzed by GC/MS. The quantitation limits of aldehydes, haloacetaldehydes, and haloacetones by using these methods were 0.4-0.5 µg/L, 0.1-0.2 µg/L and 0.1 µg/L, respectively. Aldehydes, haloacetaldehydes and haloacetones were detected at the level of ND-3.9 µg/L, 0.1-10.3 µg/L, and ND-1.5 µg/L, respectively.

#### I はじめに

水道の浄水処理過程におけるオゾンや塩素処理によって生成する消毒副生成物のうち、トリハロメタン、ハロ酢酸などが注目されてきた<sup>1,2)</sup>が、近年アルデヒド類についても毒性研究が進み規制が強化されるようになった。

我が国の水道法水質基準改正(2004年4月1日付施行)でホルムアルデヒドは新たに基準項目として位置付けられ、吸入暴露経路からの発がん性を考慮して基準値80 µg/Lが設定された。また、抱水クロラール(トリクロロアセトアルデヒド)は水質管理目標設定項目(目標値

30 µg/L)に設定され、アセトアルデヒドは要検討項目(目標値未設定)として設定された<sup>3-6)</sup>。

水中のフミン質や類似物質のオゾンや塩素処理によりアルデヒド類、ハロアセトアルデヒド類、ハロアセトン類が生成することは知られている<sup>7)</sup>。

水道水の安全性を確保するためには、これらの関連化合物を含めた消毒副生成物の実態調査は重要である。

アルデヒド類の分析法については、従来、GC/ECD法<sup>8)</sup>が主流であったが、著者らはより選択性の高いGC/MSによる分析法を開発し、実態調査に適用してきた<sup>9)</sup>。今回、この方法を他の7種類のアルデヒド類にも適用し、高感度化をめざして分析法を検討した。一方、ハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類の分析法として、現在GC/ECD法<sup>10,11)</sup>が報告されており、GC/MSによる分析法の報告は見あたらない。従って、より選択性の高いGC/MSによる分析法の開発が必要である。

水質環境部

\* 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  
水質環境部 川元達彦

今回、GC/MSを用いたアルデヒド類、ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類の分析法について検討を行ったので、その結果を報告する。

また、この分析法を用いて兵庫県水道水質管理計画<sup>10)</sup>に基づいた監視地点における水道水中アルデヒド類、ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類を測定した結果についても併せて報告する。

## II 方 法

### 1. 試薬および試料等

1) 分析対象アルデヒド類：①ホルムアルデヒド、②アセトアルデヒド、③プロピオンアルデヒド、④n-ブチルアルデヒド、⑤n-パレルアルデヒド、⑥カプロンアルデヒド、⑦n-ヘプチルアルデヒド、⑧ベンズアルデヒドの8種類のアルデヒド類を分析対象とした。

これらの混合標準原液は、各種標準品（林純薬工業社製）をいずれもメタノールで1,000mg/L溶液を調製した後、すべてを混和しメタノールで100mg/Lの標準原液を調製した。この標準原液をメタノールで適宜希釈し、各種実験に必要な標準溶液を調製した。

2) PFBOA誘導体化溶液：アルデヒド類の誘導体化試薬 O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroxylamine (PFBOA) (アルドリッチ社製) 100mgをメスフラスコ100mLに採り、再精製水で溶かして全量を100mLとしたものを用いた。この反応試薬によりアルドキシム誘導体化<sup>9)</sup>を行った。

3) PFBOAアルドキシム体の標準溶液：アルデヒド類とPFBOA試薬により生成するPFBOAアルドキシム体の、GC/MSクロマトグラム上の保持時間を確認するための標準溶液を調製した。①PFBOAホルムアルドキシム ②PFBOAアセトアルドキシム(シン, アンチ) ③PFBOAプロピオンアルドキシム(シン, アンチ) ④PFBOAn-ブチルアルドキシム(シン, アンチ) ⑤PFBOAn-パレルアルドキシム(シン, アンチ) ⑥PFBOAカプロンアルドキシム(シン, アンチ) ⑦PFBOAn-ヘプチルアルドキシム(シン, アンチ) ⑧PFBOAベンズアルドキシム(シン, アンチ)である、各PFBOAアルドキシム体(林純薬工業社製、各100mg/Lのn-ヘキサン溶液)から一定量採取し、n-ヘキサンの希釈して10mg/Lの混合標準原液を調製した。この標準原液をn-ヘキサンの適宜、希釈して分析に用いた。

4) 分析対象ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類：①クロロアセトアルデヒド ②ジクロロアセトアルデヒド ③トリクロロアセトアルデヒド ④トリプロモアセトアルデヒド ⑤クロロアセトン ⑥1,1-ジクロロア

セトン ⑦プロモアセトン ⑧1,1,1-トリクロロアセトン ⑨1,3-ジクロロアセトン ⑩1,1,3-トリクロロアセトンとした。

これらの混合標準溶液は、各種標準品（東京化成工業社製）をいずれもt-ブチルメチルエーテル(MTBE)で1,000mg/L濃度のものを調製し、混和して100mg/Lの標準原液を調製した。この混合標準原液をMTBEで適宜希釈し、各種実験に必要な標準溶液を調製した。

5) 再精製水：Milli Q SP.TOC(ミリポア社製)で調製した蒸留水を30分間煮沸し、更にアルカリ性過マンガン酸カリウム溶液を加えて蒸留したものを再精製とした。

6) ミネラルウォーター：添加回収実験用に用いたミネラルウォーターはエヴィアン(エヴィアン社製、フランス)を用いた。pH, SS(浮遊物質)の測定については上水試験方法<sup>10)</sup>に準拠して行った。

7) 塩化ナトリウム：塩化ナトリウム(和光純薬工業社製)は電気炉で500°C、5時間乾燥した後、使用時までデシケーター中にて保存した。

その他の試薬はすべて市販の特級品を用いた。

8) 有機溶媒：MTBEは関東化学社製の水質試験用を、メタノール、n-ヘキサンは残留農薬試験用2000(和光純薬工業社製)を用いた。

### 2. GC/MS分析条件

#### 1) 測定条件の検討

アルデヒド類、ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類のGC/MS分析条件をTable 1に示す。アルデヒド類の昇温、カラム条件を①及び②に、ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類の条件を③に示す。

Table 1 GC/MS operation conditions

|  |
|--|
| <b>[GC]</b> Inject. Temp.: 200°C                               |
| Oven temp.: ①50°C-3min-50°C→10°C/min→220°C                     |
| Oven temp.: ②40°C-4min-40°C→20°C/min→180°C→2°C/min→200°C       |
| Oven temp.: ③40°C-5min-40°C→5°C/min→220°C                      |
| Carrier gas: Helium, 40cm/sec(EPC)                             |
| Column: ①DB17HT(Film thickness: 0.15 μm, L: 30m, I.D.: 0.25mm) |
| Column: ②DB5ms(Film thickness: 0.15 μm, L: 30m, I.D.: 0.25mm)  |
| Column: ③Vocol(Film thickness: 1.50 μm, L: 30m, I.D.: 0.25mm)  |
| <b>[MS]</b> Ion source temp.: 185°C                            |
| Transferline temp.: 280°C                                      |
| Ionization volt.: 70eV   |
| Mass range: 50-500   |

①, ②: Methods for aldehydes

③: Methods for haloacetaldehydes and haloacetones

2) PFBOAアルドキシム化反応とモニターイオン  
アルデヒド類のPFBOA誘導体化反応は上水試験方法<sup>13)</sup>及び既報<sup>9)</sup>に従った。即ち、アルデヒド類とPFBOA試薬によるアルドキシム化の反応はFig. 1に示すとおりであるが、反応条件として、反応温度30℃、反応時間60分とした。PFBOA試薬の添加量については、50mLの試料水に対して3 mg(3 mL)の一定量とした。

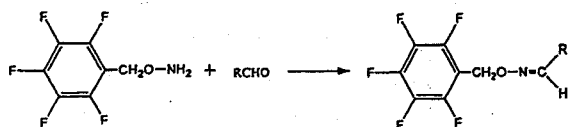


Fig. 1 Reaction of aldehydes with PFBOA

アルデヒド類のPFBOAアルドキシム体のモニターイオンをTable 2に示したが、これらのイオンを定量に用いた。

Table 2 Monitor ion of PFBOA aldoximes

| No. | Compounds                     | Monitor ion (m/z) |
|-----|-------------------------------|-------------------|
| 1   | PFBOA formaldoxime            | 181, 195, 225     |
| 2   | PFBOA acetaldoxime (syn)      | 181, 209, 239     |
| 3   | PFBOA acetaldoxime (anti)     | 181, 209, 239     |
| 4   | PFBOA propionaldoxime (syn)   | 181, 235, 236     |
| 5   | PFBOA propionaldoxime (anti)  | 181, 235, 236     |
| 6   | PFBOA n-butyraldoxime (syn)   | 181, 195, 239     |
| 7   | PFBOA n-butyraldoxime (anti)  | 181, 195, 239     |
| 8   | PFBOA n-valeraldoxime (syn)   | 181, 239, 281     |
| 9   | PFBOA n-valeraldoxime (anti)  | 181, 239, 281     |
| 10  | PFBOA capronaldoxime (syn)    | 181, 239, 295     |
| 11  | PFBOA capronaldoxime (anti)   | 181, 239, 295     |
| 12  | PFBOA n-heptylaldoxime (syn)  | 181, 239, 309     |
| 13  | PFBOA n-heptylaldoxime (anti) | 181, 239, 309     |
| 14  | PFBOA benzaldoxime (syn)      | 181, 301          |
| 15  | PFBOA benzaldoxime (anti)     | 181, 301          |

3) ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類のモニターイオン

ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類のモニターイオンをTable 3に示したが、これらのイオンを用いて定量した。

Table 3 Monitor ion of haloaldehydes and haloketones

| No. | Compounds              | Monitor ion (m/z) |
|-----|------------------------|-------------------|
| 1   | chloroacetaldehyde     | 50, 78, 80        |
| 2   | dichloroacetaldehyde   | 83, 84, 112       |
| 3   | chloroacetone          | 77, 78, 92        |
| 4   | trichloroacetaldehyde  | 82, 111, 119      |
| 5   | 1,1-dichloroacetone    | 63, 83, 91        |
| 6   | bromoacetone           | 93, 136, 138      |
| 7   | 1,1,1-trichloroacetone | 97, 119, 125      |
| 8   | 1,3-dichloroacetone    | 77, 126, 128      |
| 9   | 1,1,3-trichloroacetone | 77, 79, 83        |
| 10  | tribromoacetaldehyde   | 173, 175, 254     |

3. 水中アルデヒド類のアルドキシム誘導体化後の溶媒抽出-GC/MS分析

水中アルデヒド類の誘導体化後の溶媒抽出-GC/MS法は上水試験法<sup>13)</sup>及び既報<sup>9)</sup>に従って行った。その概略と試験操作中に室内空気からの汚染を防ぐために注意した点を以下に示した。

試料水50mL(またはアルデヒド類として0, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 8, 10, 20, 50, 100 µg/Lを含むように再精製水を加えて50mLとしたもの)を共栓付試験管50mLに採り、PFBOA溶液3 mLを加えて混合した。恒温水槽を30±1℃に設定し、60分間反応を行った後、PFBOA試薬の分解のために硫酸(1+1)0.8mLと塩析剤としての塩化ナトリウムを20g加えて5分間振とうした。直ちに、この試験管にn-ヘキサン5 mLを加えて激しく振り混ぜ、3分間静置後に有機層を分取して、これを検液とし、GC/MS分析に供した。これらの一連の操作は共栓付試験管で操作する以外は密閉系で、しかもテフロンコーティングされたドラフトの中にて清浄な空気を送りながら行った。

アルデヒド類の分析のための検量線作成(濃度範囲: 0, 0.2~20 µg/L)および定量にあたっては、選択的イオン検出(SIM)法により測定を行った。

本法におけるアルデヒド類の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。

4. 水中ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類の溶媒抽出-GC/MS分析

水中ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類は、直接、溶媒抽出-GC/MS分析を行った。即ち、試料水中50mL(またはハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類として0, 0.1, 0.3, 0.5, 1, 2, 5, 8, 10, 20, 50, 100 µg/Lを含むように再精製水を加えて50mLとしたもの)を、共栓付試験管50mLに採り、硫酸(1+1)を3.2mL加えて強酸性(pH<0.5)とし、塩化ナトリウム20gとMTBEを加えて激しく振とうする抽出操作を3回(2mL, 2mL, 1mL)繰り返して行い、ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類を抽出した。無水硫酸ナトリウムで脱水したものを検液とし、GC/MS分析に供した。ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類の分析のための検量線作成(濃度範囲: 0, 0.1~20 µg/L)及び定量にあたっては、選択的イオン検出(SIM)法により測定を行った。

本法におけるハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類の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。

5. 水道水中のアルデヒド類、ハロアセトアルデヒド類  
及びハロアセトン類の実態調査

兵庫県水道水質管理計画<sup>19)</sup>に基づいた水質監視地点のうち、監視14地点（水源種別：湖沼水1地点、河川水5地点、伏流水2地点、浅井戸4地点、深井戸2地点）の水道水を、2003年10月21日に採水したものをを用いた。

各地点から採取した水道水を0.3% (W/V) のチオ硫酸ナトリウムによって脱塩素した後の試料水50mLを、それぞれアルデヒド類についてはIIの3.の方法に従って誘導体化後にn-ヘキサソル媒抽出を行い、ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類についてはIIの4.の方法に従って、MTBEで溶媒抽出を行った溶液を分析用検液とした。

### III 結果および考察

#### 1. GC/MSによるアルデヒド類の分析法について

##### 1) PFBOAアルドキシム体の分析条件とマススペクトル解析

ホルムアルデヒドとPFBOA試薬によるアルドキシム化反応については、既に反応温度、反応時間、pHなど詳細な検討結果について報告<sup>9)</sup>しているが、今回の8種類のアルデヒド類についても同様の反応条件、即ち8種類のアルデヒド類とPFBOA試薬との反応は、恒温水槽の中で30℃、60分間で誘導体化（アルドキシム）を行った。

8種類のアルデヒド類の10mg/L標準混合溶液について、PFBOA誘導体化後のGC/MSトータルイオンクロマトグラムをFig. 2（カラム条件①）に、すべてのアルドキシム体の保持時間をTable 4に示す。中極性カラム条件を①に、微極性カラム条件を②に示したが、それぞれの

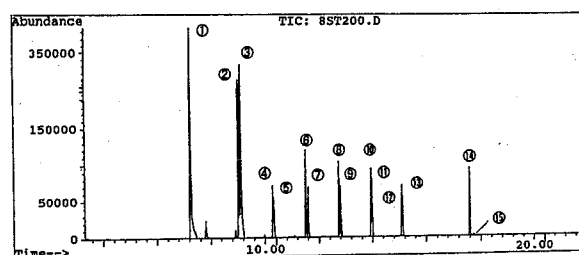


Fig. 2 Total ion chromatogram of PFBOA aldoximes  
PFBOA aldoximes:10mg/L  
①formaldoxime  
②acetaldoxime(syn)  
③acetaldoxime(anti)  
④propionaldoxime(syn)  
⑤propionaldoxime(anti)  
⑥n-butyraldoxime(syn)  
⑦n-butyraldoxime(anti)  
⑧n-valeraldoxime(syn)  
⑨n-valeraldoxime(anti)  
⑩capronaldoxime(syn)  
⑪capronaldoxime(anti)  
⑫n-heptylaldoxime(syn)  
⑬n-heptylaldoxime(anti)  
⑭benzaldoxime(syn)  
⑮benzaldoxime(anti)

昇温条件はそれぞれのカラムにおける最適条件である。微極性カラムよりも中極性カラムの方が分離は概ね良好であった。今回、高極性カラムにおける検討結果は示していないが、化合物の分離状況はさらに向上するもの、ベンズアルデヒドなどの高沸点化合物の感度は低下することが認められたため、条件①のカラムを本研究における至適条件とした。

また、Fig. 3に代表的な例としてPFBOAアセトアルドキシムのマススペクトルを示す。アセトアルドキシム体は立体的異性体としてシンとアンチ体の2種類が存在

Table 4 Retention time, regression equation, correlation coefficient(r), and limit of quantitation of PFBOA aldoximes

| No | Compounds(aldoximes)          | R.t.<br>(Column①) | R.t.<br>(Column②) | Regression<br>equation | r      | LOQ( $\mu$ g/L) |
|----|-------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------|--------|-----------------|
| 1  | PFBOA formaldoxime            | 6.742             | 6.790             | y=87119x               | 0.9998 | 0.4             |
| 2  | PFBOA acetaldoxime (syn)      | 8.538             | 7.790             | y=143108x              | 0.9995 | 0.4             |
| 3  | PFBOA acetaldoxime (anti)     | 8.624             | 7.850             |                        |        |                 |
| 4  | PFBOA propionaldoxime (syn)   | 9.786             | 8.520             | y=28725x               | 0.9985 | 0.4             |
| 5  | PFBOA propionaldoxime (anti)  | 9.818             | 8.570             |                        |        |                 |
| 6  | PFBOA n-butyraldoxime (syn)   | 11.002            | 9.190             | y=34141x               | 0.9977 | 0.4             |
| 7  | PFBOA n-butyraldoxime (anti)  | 11.097            | 9.250             |                        |        |                 |
| 8  | PFBOA n-valeraldoxime (syn)   | 12.240            | 9.860             | y=23330x               | 0.9954 | 0.5             |
| 9  | PFBOA n-valeraldoxime (anti)  | 12.302            | 9.900             |                        |        |                 |
| 10 | PFBOA capronaldoxime (syn)    | 13.433            | 10.490            | y=17321x               | 0.9944 | 0.5             |
| 11 | PFBOA capronaldoxime (anti)   | 13.475            | 10.530            |                        |        |                 |
| 12 | PFBOA n-heptylaldoxime (syn)  | 14.564            | 11.100            | y=11754x               | 0.9919 | 0.5             |
| 13 | PFBOA n-heptylaldoxime (anti) | 14.595            | 11.120            |                        |        |                 |
| 14 | PFBOA benzaldoxime (syn)      | 17.047            | 12.010            | y=10324x               | 0.9941 | 0.5             |
| 15 | PFBOA benzaldoxime (anti)     | 17.174            | 11.940            |                        |        |                 |

するため、Fig. 2 に示したとおり8.538分と8.624分に2本の鋭いピークが検出されたが、いずれも同じマスパターンを示した。PFBOAアセトアルドキシムの分子量は239であり、いずれも同じ分子イオンピーク  $[M]^+$  が検出された。また、ベースピークに  $m/z181$  が検出され、このフラグメントイオンはホルムアルドキシムと同様に  $[C_6H_5CH_2]^+$  と推定された。このフラグメントイオン  $m/z181$  を主な定量イオンとしたが、 $[C_6F_5CH_2O]^+$  の  $m/z195$ 、 $[C_6F_5CH_2ON]^+$  の  $m/z209$  と推定される特徴的なイオンも検出された。

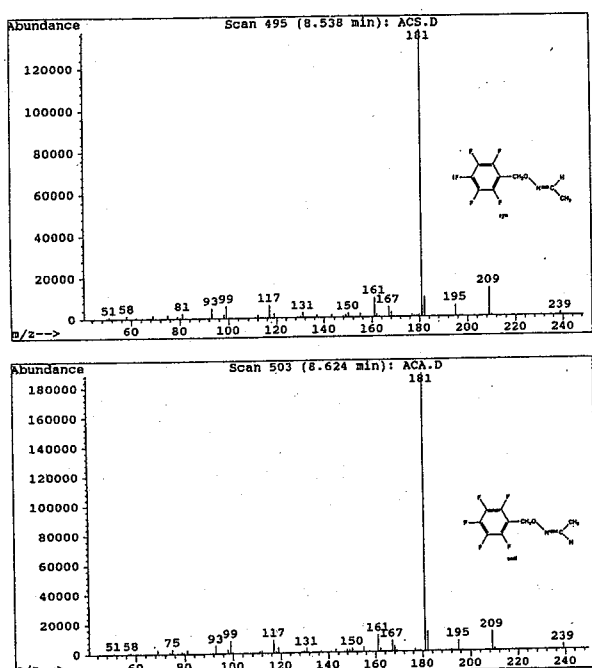


Fig. 3 Mass spectra of PFBOA acetaldoximes  
Upper panel : acetaldoxime(syn), 10mg/L  
Lower panel : acetaldoxime(anti), 10mg/L

ホルムアルドキシムのマススペクトルについては、既報<sup>9)</sup> に示したが、他のアルドキシムについても同様の解析を行った結果、Table 2 に示す特徴的なフラグメントイオンが検出され、これらを定量イオンとした。

### 3) 検量線と定量下限値

検量線式、相関係数及び定量下限値をTable 4 に示した。各アルデヒドの水中濃度とピーク面積値（ホルムアルドキシム以外は異性体の合計値）との相関係数は  $r = 0.9919$  以上と濃度応答性の直線性が極めて良好であった。

定量下限値をSignal/Noise (S/N)比=10として求めると、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒドで  $0.4 \mu\text{g/L}$ 、n-バレールアルデヒド、カプロンアルデヒド、n-ヘプチルアルデヒド、ベンズアルデヒドで  $0.5 \mu\text{g/L}$  であった。上水試験方法<sup>13)</sup> に示されている無極性から微極性のカラムを用いた方法では定量下限値は  $1 \mu\text{g/L}$  となっており、中極性

カラムを用いた我々の方法でピーク形状・分離が改善され感度が向上したものと考えられた。また、ヘッドスペースGC/MS法を用いたSugayaらの方法<sup>10)</sup> ではネガティブCI（化学イオン化）法における検出下限値は  $0.3 \sim 0.5 \mu\text{g/L}$  で、EI（電子イオン化）法では更にこれの5~20倍となっている。我々の検出下限値 (S/N=3) では  $0.1 \sim 0.2 \mu\text{g/L}$  となり、中極性カラムを用いた溶媒抽出-GC/MS法である本法は、これらの方法に比べて十分に低濃度レベルまで検出する分析法であることが分かった。

### 4) 添加回収実験

アルデヒド類について、水中濃度  $2 \mu\text{g/L}$  で添加回収実験を行った。精製水による検量線から回収率と変動係数を求めた結果をTable 5 に示す。いずれのアルデヒド類においても97.2~102.1%と良好な回収率が得られた。また、変動係数も3.6%以下と再現性の高い結果であることを認めた。

なお、添加回収実験に用いたミネラルウォーターには分析対象としたアルデヒド類は検出されたことを確認している。

Table 5 Recoveries of aldehydes

| No | Compounds        | Spiked ( $\mu\text{g}$ ) | R(%)  | CV(%) |
|----|------------------|--------------------------|-------|-------|
| 1  | formaldehyde     | 2                        | 97.5  | 3.6   |
| 2  | acetaldehyde     | 2                        | 97.2  | 3.2   |
| 3  | propionaldehyde  | 2                        | 97.9  | 2.9   |
| 4  | n-butyraldehyde  | 2                        | 99.3  | 2.7   |
| 5  | n-valeraldehyde  | 2                        | 98.8  | 2.9   |
| 6  | capronaldehyde   | 2                        | 97.5  | 3.1   |
| 7  | n-heptylaldehyde | 2                        | 102.1 | 3.0   |
| 8  | benzaldehyde     | 2                        | 99.3  | 3.2   |

pH=6.9, SS<1mg/L, n=3

## 2. GC/MSによるハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類の分析法について

### 1) 分析条件について

4種類のハロアセトアルデヒド類と6種類のハロアセトン類の計10種類のトータルイオンクロマトグラムをFig. 4に、またTable 6に保持時間を示す。いずれの測定物質も高極性のVocolカラム（スペルコ社製）での分離は良好であった。微極性~中極性カラムでは、クロロアセトアルデヒドは保持されず、またMTBEである抽出溶媒ピークとの分離が困難であった。高橋ら<sup>10)</sup> は我々と同じVocolカラムを用いたGC/MS分析においてクロロアセトアルデヒドの同定確認はMTBEと重なるため困難であり、GC-ECDで定量を行ったとの報告がなされているが、我々のカラム昇温条件では保持時間7.002分にクロロアセトアルデヒドのピークを認め、ライブラリー検索でも一致した。この原因を調査した結果、我々の昇温

条件では初期温度40℃であるのに対して、高橋ら<sup>10)</sup>は初期温度45℃であり、昇温条件の違いが原因のひとつとなっている可能性が考えられた。

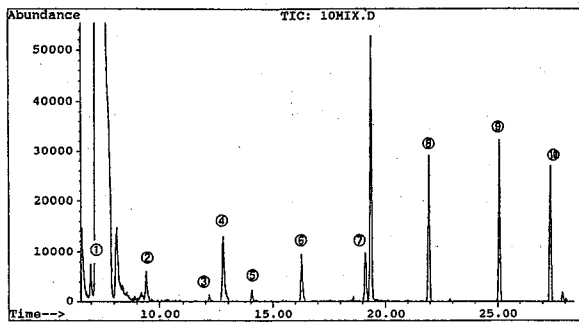


Fig. 4 Total ion chromatogram of haloacetaldehydes and haloacetones  
 Haloacetaldehydes and haloacetones : 10mg/L  
 ①chloroacetaldehyde ②dichloroacetaldehyde  
 ③chloroacetone ④trichloroacetone  
 ⑤1,1-dichloroacetone ⑥bromoacetone  
 ⑦1,1,1-trichloroacetone  
 ⑧1,3-dichloroacetone  
 ⑨1,1,3-trichloroacetone  
 ⑩tribromoacetaldehyde

## 2) マススペクトル解析

4種類のアセトアルデヒド類と6種類のアセトン類の計10種類のうち、クロロアセトアルデヒド及びジクロロアセトアルデヒドを例としてFig. 5にマスパターンを示す。

クロロアセトアルデヒドは塩素の同位体から分子プロトン化イオン  $[M]^+$  の  $m/z78$  と  $m/z80$  が検出され、強度としては強いピークとして検出された。また、 $[ClCH_2-CHO]^+$  が開裂した  $[ClCH_2 \cdot]^+$  の  $m/z50$  ( $m/z49$ ) が特徴的なイオンとして検出され、 $m/z78$ 、 $m/z80$ 、 $m/z50$  のイオンを定量イオンとした (Table 3)。

ジクロロアセトアルデヒドも塩素の同位体から分子プロトン化イオン  $[M]^+$  の  $m/z112$  と  $m/z114$  が検出された。また、 $m/z84$  と  $m/z86$  が強いピークとして検出されたが、

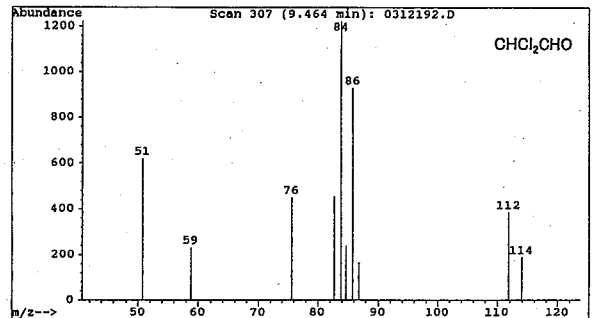
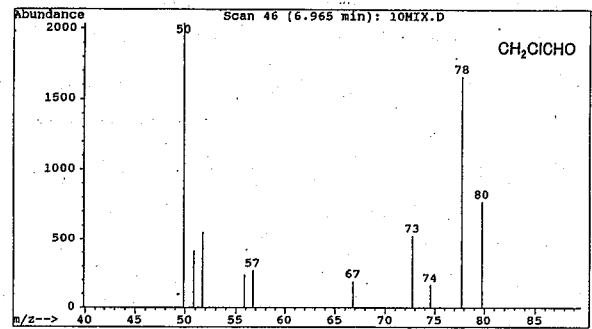


Fig. 5 Mass spectra of haloacetaldehydes  
 Upper panel : chloroacetaldehyde, 10mg/L  
 Lower panel : dichloroacetaldehyde, 10mg/L

これは  $[Cl_2CH-CHO]^+$  が開裂した  $[Cl_2CH_2]^+$  と推定された。これらのイオンのうち、 $m/z112$ 、 $m/z86$  及び  $m/z84$  を定量イオンとした。

他のアセトアルデヒド類及びアセトン類についても同様に解析を行い、Table 3 に示す特徴的なフラグメントイオンを定量イオンとした。

## 3) 検量線と定量下限値

検量線式、相関係数及び定量下限値をTable 6 に示す。各アセトアルデヒド及びアセトン濃度とピーク面積値との相関係数は  $r = 0.9825$  以上と高い値を示し、濃度応答性の直線性が良好であった。

定量下限値をSignal/Noise (S/N) 比=10として求めると、クロロアセトアルデヒドは  $0.2 \mu\text{g/L}$  であり、それ

Table 6 Retention time, regression equation, correlation coefficient(r), and limit of quantitation (LOQ) of haloacetaldehydes and haloacetones

| No | Compounds              | R.t. (min)<br>(Column③) | Regression<br>equation | r      | LOQ ( $\mu\text{g/L}$ ) |
|----|------------------------|-------------------------|------------------------|--------|-------------------------|
| 1  | chloroacetaldehyde     | 7.002                   | $y = 359876 x$         | 0.9836 | 0.2                     |
| 2  | dichloroacetaldehyde   | 9.343                   | $y = 130291 x$         | 0.9922 | 0.1                     |
| 3  | chloroacetone          | 12.119                  | $y = 10722 x$          | 0.9825 | 0.1                     |
| 4  | trichloroacetaldehyde  | 12.760                  | $y = 258092 x$         | 0.9926 | 0.1                     |
| 5  | 1,1-dichloroacetone    | 14.033                  | $y = 67893 x$          | 0.9994 | 0.1                     |
| 6  | bromoacetone           | 16.283                  | $y = 193455 x$         | 0.9994 | 0.1                     |
| 7  | 1,1,1-trichloroacetone | 19.077                  | $y = 122367 x$         | 0.9997 | 0.1                     |
| 8  | 1,3-dichloroacetone    | 21.891                  | $y = 594107 x$         | 0.9995 | 0.1                     |
| 9  | 1,1,3-trichloroacetone | 25.069                  | $y = 544054 x$         | 0.9998 | 0.1                     |
| 10 | tribromoacetaldehyde   | 27.376                  | $y = 95023 x$          | 0.9994 | 0.1                     |

以外はすべて0.1 μg/Lであった。これらの結果は、Gonzalezら<sup>10)</sup>と比較して概ね高感度であり、高橋ら<sup>10)</sup>と同程度であった。両者の結果はいずれもGC/ECD法によるものであったが、我々のGC/MSによる本法は、選択性も高く高感度に分析できることが分った。

4) 添加回収実験

ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類について、水中濃度0.2 μg/Lでミネラルウォーターを用いて添加回収実験を行った。抽出操作(前処理)を行っていない無処置群における各化合物の検量線式から求めた回収率と変動係数をTable 7に示す。クロロアセトアルデヒドの44.5%を除いて、いずれの化合物においても73.2%~105.2%と概ね満足できる回収率が得られた。クロロアセトアルデヒドの回収率について、高橋ら<sup>10)</sup>は0.4 μg/Lの添加濃度で中性水溶液においては41.5%、酸性水溶液においては23.7%であったと報告している。また、その原因はクロロアセトアルデヒドの水への溶解性が高いためであるとしている。我々の結果も同様に低い回収率であったが、その変動係数は5.3%と再現性が良かったため、定量可能と判断した。クロロアセトアルデヒド以外の変動係数も3.2~4.8%と再現性の高い結果であった。

なお、添加回収実験に用いたミネラルウォーターにはハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類は全く含まれていないことも確認している。

3. 水道水中アルデヒド類, ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類の濃度調査

兵庫県水道水質監視14地点にける水道水中のアルデヒド類, ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類の濃度調査をGC/MSを用いて行った。

アルデヒド類の調査の結果をTable 8に示す。アルデヒド類のうち、ホルムアルデヒドが最も高濃度で検出され最高濃度は3.9 μg/Lであったが、基準値80 μg/Lと比

Table 8 Concentration of aldehydes in tap water

| compounds        | Concentration(μg/L) |   |      |
|------------------|---------------------|---|------|
|                  | Min.                |   | Max. |
| formaldehyde     | 0.7                 | ~ | 3.9  |
| acetaldehyde     | ND                  | ~ | 3.1  |
| propionaldoxime  | ND                  | ~ | ND   |
| n-butyraldoxime  | ND                  | ~ | 0.8  |
| n-valelaldehyde  | ND                  | ~ | ND   |
| capronaldehyde   | ND                  | ~ | ND   |
| n-heptylaldehyde | ND                  | ~ | ND   |
| benzaldehyde     | ND                  | ~ | ND   |

べて非常に低濃度レベル(約1/20)にあった。また、Sugayaら<sup>10)</sup>の横浜市の水道水中ホルムアルデヒドの最高濃度は3.3 μg/Lであり、概ね同レベルであった。一方、アセトアルデヒド, n-ブチルアルデヒドがそれぞれND~3.1 μg/L, ND~0.8 μg/Lの範囲で検出されたが、Sugayaら<sup>10)</sup>の報告値, 即ち、アセトアルデヒドND~1.1 μg/L, n-ブチルアルデヒドNDと比べて、僅かに高い傾向を示した。

ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類の調査結果をTable 9に示す。トリクロロアセトアルデヒドが比較的高い濃度で検出されたが、最高濃度は10.3 μg/Lであり、目標値30 μg/Lに比べると低濃度レベル(約1/3)にあった。この他に、1,3-ジクロロアセトン, 1,1,3-トリクロロアセトンを除いて、多くのハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類が検出されたが、低い濃度レベルにあった。これらの結果は、高橋ら<sup>10)</sup>の東京都内の水道水中の調査結果と概ね一致していた。

以上、これらの結果から、ホルムアルデヒドおよびトリクロロアセトアルデヒドの水質基準で規制された項目にあつては、規制値と比べて低濃度レベルにあり、この他の消毒副生成物についても規制項目と比べて低濃度レベルであることが分かった。

Table 7 Recoveies of haloacetaldehydes and haloacetones

| No | Compounds              | Spiked(μg) | R(%)  | CV(%) |
|----|------------------------|------------|-------|-------|
| 1  | chloroacetoaldehyde    | 0.2        | 44.5  | 5.3   |
| 2  | dichloroacetoaldehyde  | 0.2        | 73.2  | 4.1   |
| 3  | chloroacetone          | 0.2        | 95.2  | 3.8   |
| 4  | trichloroacetoaldehyde | 0.2        | 105.2 | 3.5   |
| 5  | 1,1-dichloroacetone    | 0.2        | 98.1  | 4.8   |
| 6  | bromoacetone           | 0.2        | 80.0  | 4.6   |
| 7  | 1,1,1-trichloroacetone | 0.2        | 98.3  | 3.2   |
| 8  | 1,3-dichloroacetone    | 0.2        | 99.2  | 3.9   |
| 9  | 1,1,3-trichloroacetone | 0.2        | 100.2 | 4.1   |
| 10 | tribromoacetoaldehyde  | 0.2        | 98.7  | 3.3   |

pH=6.9, SS<1mg/L, n=3

Table 9 Concentration of haloacetaldehydes and haloacetones in tap water

| Compounds              | Concentration( $\mu\text{g/L}$ ) |        |
|------------------------|----------------------------------|--------|
|                        | Min.                             | Max.   |
| chloroacetaldehyde     | ND                               | ~ 1.5  |
| dichloroacetaldehyde   | ND                               | ~ 0.9  |
| trichloroacetaldehyde  | ND                               | ~ 10.3 |
| tribromoacetaldehyde   | ND                               | ~ 0.1  |
| chloroacetone          | ND                               | ~ 1.5  |
| 1,1-dichloroacetone    | ND                               | ~ 0.3  |
| bromoacetone           | ND                               | ~ 0.1  |
| 1,1,1-trichloroacetone | ND                               | ~ 0.3  |
| 1,3-dichloroacetone    | ND                               | ~ ND   |
| 1,1,3-trichloroacetone | ND                               | ~ ND   |

#### IV まとめ

水道水中アルデヒド類, ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類について, GC/MS法による分析法の検討と実態調査を行った結果, 以下の知見が得られた。

1. 我々が開発したホルムアルデヒドのPFBOA誘導体化後-溶媒抽出-GC/MS法を他の7種類のアルデヒド類にも適用した結果, 中極性カラムを用いて高感度の一斉分析が可能であった。これらの定量下限値は, 0.4~0.5 $\mu\text{g/L}$ であった。
2. ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類は, 従来, GC/ECD法で分析されていたが, MTBEを用いた溶媒抽出-GC/MS法により, 選択性が高く高感度な一斉分析が可能となった。これらの定量下限値は, 0.1~0.2 $\mu\text{g/L}$ であった。
3. アルデヒド類, ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類について, ミネラルウォーターを用いて添加回収実験を行ったところ, アルデヒド類の回収率は97.2~102.1%と良好な回収率が得られた。また, 変動係数も3.6%以下と再現性の高い結果であることを認めた。一方, ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類の回収率は, クロロアセトアルデヒドの44.5%を除いて, 73.2%~105.2%と概ね満足できる回収率が得られた。変動係数は5.3%以下と再現性の高い結果であることを認めた。これらの結果から, 本分析法の有用性が分かった。
4. 本法を兵庫県水道水質管理計画に基づいた監視14地点の水道水中アルデヒド類, ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類濃度調査に適用した結果, それぞれ, ND~3.9 $\mu\text{g/L}$ , ND~10.3 $\mu\text{g/L}$ 及びND~1.5 $\mu\text{g/L}$

の濃度範囲で検出されることが分かった。

#### 謝 辞

本稿を終えるにあたり, 試料水の採取にご協力をいただきました兵庫県健康生活部生活衛生課ならびに各市町水道事業所の皆様に深く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) Krasner, S.W., McGuire, M.J., Jacangelo, J.G., Patania, N.L., Reagan, K.M. and Aieta, E.M.: The Occurrence of Disinfection By-products in US Drinking Water. *J. Am. Water Works Assoc.*, 81, 41-53 (1989).
- 2) US. EPA: Drinking Water Regulations and Health Advisories (1990)
- 3) 厚生労働省: 「水質基準に関する省令」, 平成15年5月30日, 厚生労働省令第101号
- 4) 厚生労働省健康局水道課長通知: 「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について」平成15年10月10日, 健水発第1010001号
- 5) 厚生労働省健康局長通知: 「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正について」平成15年10月10日, 健水発第1010004号
- 6) 厚生労働省健康局水道課長通知: 「水道水質管理計画の策定にあたっての留意事項について」の一部改正について, 平成16年1月22日, 健水発第0122002号
- 7) 高橋保雄, 森田昌敏: 水道水及び水道原水中の微量有機化合物の一覧表, 環境化学, 6(3), 375-400(1996)
- 8) 厚生省生活衛生局水道環境部監修: 上水試験方法, 日本水道協会出版, p.384-386, 東京 (1993)
- 9) 川元達彦, 巻幡希子, 寺西 清: 水道水中ホルムアルデヒドのGC/MSを用いた迅速, 正確かつ高感度な分析法の検討. 兵庫衛研報, 36, 114-118 (2001)
- 10) 高橋保雄, 森田昌敏: 水道水中のハロゲン化消毒副生成物の多成分系統分析法. 環境化学, 7(3), 495-506 (1997)
- 11) Gonzalez, A. C., Krasner, S. W. Weinberg, H. S., Richardson, S. D.: Determination of newly identified disinfection by-products in drinking water. *Proc AWWA Water Qual Technol Conf.*, 2000(3-2), 1146-1164 (2000)
- 12) 兵庫県保健環境部生活衛生課: 「兵庫県水道水質管理計画」, 平成6年3月策定



- 13) 日本水道協会編: 上水試験方法2001年版, 日本水道協会出版, p.107-114, p.119-120, p.457-463, 東京 (2001)
- 14) Sugaya, N., Nakagawa, T., Sakurai, K., Morita, M., and Onodera, S.: Analysis of

aldehydes in water by head space-GC/MS. *J. Health Sci.*, 47(1), 21-27 (2001)

- 15) 高橋保雄, 森田昌敏: 水道水中のハロゲン化消毒副生成物. *環境化学*, 8(3), 455-464 (1998)

## 兵庫県北部の温泉の源泉水質

矢野美穂\* 川元達彦 巻幡希子 谷本高敏

### Properties of Components of Hot Springs in North Area of Hyogo Prefecture

Miho YANO<sup>1\*</sup>, 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*

Three elements,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ , of main chemical components in waters from 20 hot springs (including Kinosaki No.28 and Hamasaka No.3, each of springs of fixed observation) in north area of Hyogo prefecture were analyzed. Seven hot springs including Kinosaki No.28 are classified Coastal waters, 4 hot springs comparatively distributed over inland are classified Green Tuff-type waters, and 7 hot springs including Hamasaka No.3 are classified mix type of Coastal and Green Tuff-type waters.

It can therefore be presumed that the variations of hot springs which has the same origin are similar. So it is considered that seasonal observation results of hot springs reflects those of another springs located on the outskirts.

#### I はじめに

兵庫県は、全国的にも数多くの温泉地を有している県であり、温泉の保護と適正な利用は重要な課題である。県下には湯湯にともない湧出量の低下、泉質の変化が認められる源泉も見受けられたことから、著者らは1997年から温泉保護を目的として、兵庫県下4地点の自噴泉を観測井として定期観測を行い、温泉の適正利用と定期観測の重要性を指摘してきた<sup>1)</sup>。

近年、国民の温泉志向にともない、利用者からの温泉に関する情報の開示が求められるようになってきた。その中で、温泉水への加水、薬品等の添加の実態が明らかとなり、社会的な問題となっている。環境省は、「温泉

の保護と利用に関する懇談会」を開催し、2004年6月に、温泉源の保護、温泉利用の適正管理と情報提供の重要性を挙げた中間報告<sup>2)</sup>を発表した。その中で、温泉成分の揭示については、利用者にとって関心が高いことから、10年を区切りとした再分析の必要性が強調されている。

本報告では、兵庫県北部の温泉地内の観測井および観測井周辺に湧出する20源泉について、主溶存成分に着目して温泉水の起源（成因）および成分変化について考察したので、それらの結果を報告する。

#### II 方法

##### 1. 調査源泉

定期観測の観測井である城崎28号泉、浜坂3号泉の2源泉を含む20源泉であり、内訳は浜坂町3源泉、温泉町2源泉、村岡町2源泉、香住町5源泉、竹野町3源泉、豊岡市2源泉、城崎町3源泉である。Fig. 1に調査源泉位置を示した。

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センター

水質環境部 矢野美穂

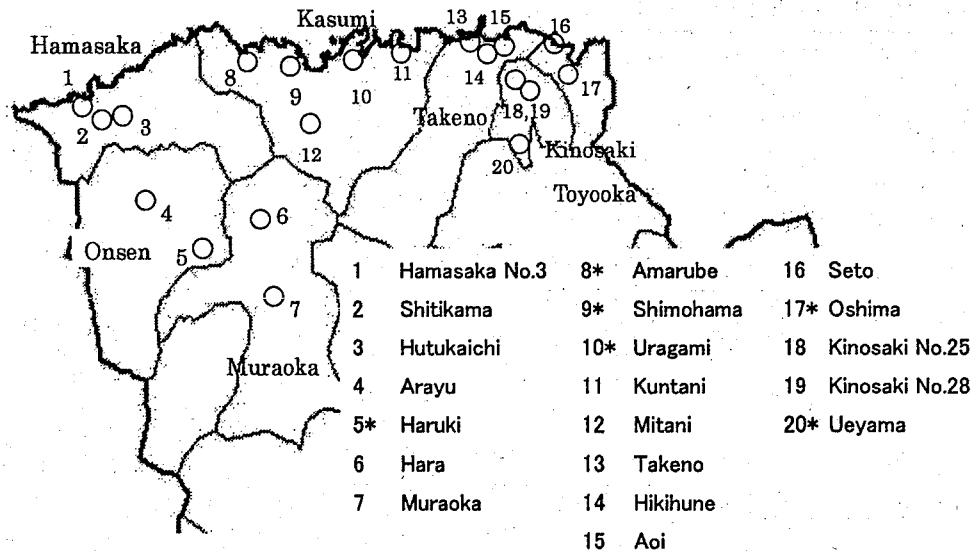


Fig.1 The position of the hot springs for investigation

\* The analysis result analyzed in this center before 2000 was quoted, and it used for studies.

2. 調査方法および試料の採取

源泉の湧出口もしくは、湧出口にできるだけ近い位置で、泉温およびpHの測定ならびに試料採取を行った。陽イオン分析用試料は、ポリエチレン容器に温泉水を採取した後、硝酸（関東化学社製Ultra Pure）を添加し、硝酸濃度1%溶液として分析時まで保存した。

試料採取期間は、定期観測井については1998年から2004年の間に年1~6回、その他の18源泉については2000年から2003年である。

3. 分析方法

陽イオン類の分析にはICP法を<sup>1)</sup>、陰イオン類の分析にはイオンクロマトグラフ法を<sup>2)</sup>用いた。

II 結果および考察

1. 観測井および周辺の源泉の泉質

各源泉の泉温、pH、主溶存成分（塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>), 硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), カルシウムイオン(Ca<sup>2+</sup>), マグネシウムイオン(Mg<sup>2+</sup>), ナトリウムイオン(Na<sup>+</sup>), カリウムイオン(K<sup>+</sup>)) 分析の結果ならびに泉質名をTable 1 に示した(村岡町原源泉(No.6)は2回の分析結果を用いた)。温泉の泉質は源泉固有のものであり、同じ泉質名であっても種々様々である。しかし、温泉水の本来の起源は天水(地表の降水)あるいは海水であり、この起源水が、それぞれ異なる岩石と相互作用することにより、主溶存成分に特徴が反映される様々な泉質の温泉水が形成される<sup>4)</sup>。

今回、調査源泉とした兵庫県北部の温泉については、地理的に海岸に近いこと、京都府から島根県の日本海側

にグリーンタフ(緑色凝灰岩: 第三紀の中新世以降の海底火山活動により海底火山噴出物が泥や砂と共に厚く堆積し、埋没変質によって緑色粘土鉱物が形成され、これが更に岩石に変化したものであり、硫酸カルシウム(CaSO<sub>4</sub>)を多量に含む)の存在が知られていることから<sup>5)</sup>、海岸型温泉(泉温が高く、ほぼ中性で比較的塩濃度が高く、海水や海水と天水との混合水と比べて、現在の海水と火山岩との相互作用により、著しくSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とMg<sup>2+</sup>が減少し、K<sup>+</sup>とCa<sup>2+</sup>が増加した泉質。比較的海岸に近い源泉に多い型であり、代表的な泉質名はナトリウム・カルシウム-塩化物泉。)<sup>5-7)</sup>あるいは、グリーンタフ型温泉(グリーンタフが陸地化し、浸透した天水中にCaSO<sub>4</sub>が溶解して形成された温泉水。塩濃度は海水の1/10程度で、Cl<sup>-</sup>に比べてSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が比較的高濃度であることが特徴であり、代表的な泉質名はカルシウム・ナトリウム-塩化物・硫酸塩泉。)<sup>5-7)</sup>に類似した泉質を有する温泉水の分布が推測される。

温泉水の化学成分の起源を推定する方法としては、温泉水中に溶存しているイオンと海水中のそれとを比較する手法が一般的に使われており<sup>8)</sup>、イオンの中でもCl<sup>-</sup>は岩石との相互作用が起こりにくく、起源水から温泉水に至る過程で水中からほとんど移動しないこと、また、海水の主成分であり海水との比較に相当であることから、Cl<sup>-</sup>を基準イオンとし、温泉水の成因を特徴付けるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>およびCa<sup>2+</sup>との濃度の関係を求めた。

各源泉のCl<sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とのイオン当量の関係をFig.2-1, 2-2に(Fig.2-2は、Cl<sup>-</sup>の低濃度部分の拡大図)、Cl<sup>-</sup>とCa<sup>2+</sup>とのイオン当量の関係をFig.3-1, 3-2(Fig.3-2は、Cl<sup>-</sup>の低濃度部分の拡大図)に示した。また、図中に、

Table 1 Analysis Results of hot springs for investigation

| Position No | Name of hot spring | Investigation day | Temp. (°C) | pH   | Cl <sup>-</sup> (mg/kg) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/kg) | Ca <sup>2+</sup> (mg/kg) | Mg <sup>2+</sup> (mg/kg) | Na <sup>+</sup> (mg/kg) | K <sup>+</sup> (mg/kg) | Nature of the water of a hot spring                                |
|-------------|--------------------|-------------------|------------|------|-------------------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|--|
| Hamasaka    | 1 HamasakaNo.3     | 2000/7/13         | 74.5       | 7.24 | 2190                    | 435                                   | 466                      | 19.7                     | 1130                    | 33.0                   | Na·Ca-Cl   |
|             | 2 Shitikama        | 2000/7/13         | 51.5       | 7.16 | 83.0                    | 898                                   | 150                      | 26.8                     | 327                     | 8.2                    | Na·Ca-SO <sub>4</sub>  |
|             | 3 Hutukaichi       | 2000/7/13         | 46.8       | 7.03 | 129                     | 1530                                  | 360                      | 26.4                     | 434                     | 7.8                    | Na·Ca-SO <sub>4</sub>  |
| Yumura      | 4 Arayu            | 2000/7/13         | 98.2       | 7.54 | 150                     | 193                                   | 17.7                     | 0.31                     | 300                     | 19.0                   | Na·HCO <sub>3</sub> ·Cl·SO <sub>4</sub>                            |
|             | 5 Haruki           | 1983/2/15         | 23.4       | 7.89 | 46.1                    | 65.1                                  | 15.1                     | 0.60                     | 67.8                    | 1.1                    | Mineral spring (Na·Ca-SO <sub>4</sub> ·Cl·HCO <sub>3</sub> )       |
| Muraoka     | 6 Hara             | 1999/9/21         | 35.2       | 7.24 | 33.2                    | 2130                                  | 638                      | 38.5                     | 326                     | 1.7                    | Ca·Na-SO <sub>4</sub>  |
|             |                    | 2001/11/7         | 35.3       | 7.27 | 9.3                     | 1800                                  | 497                      | 39.9                     | 248                     | 5.1                    |  |
| Muraoka     | 7 Muraoka          | 2002/11/12        | 51.7       | 8.50 | 208                     | 185                                   | 45.7                     | 5.47                     | 186                     | 2.4                    | Simple waters spring (Na·Ca-Cl·SO <sub>4</sub> )                   |
|             |                    |                   |            |      |                         |                                       |                          |                          |                         |                        |  |
| Kasumi      | 8 Amarube          | 1968/1/25         | 26.5       | 8.80 | 13.3                    | 21.0                                  | 3.61                     | 0.37                     | 24.8                    | 0.1                    | Simple waters spring (Na-SO <sub>4</sub> ·HCO <sub>3</sub> ·Cl)    |
|             | 9 Shimohama        | 1996/2/27         | 29.3       | 7.89 | 545                     | 224                                   | 336                      | 2.85                     | 151                     | 1.5                    | Ca·Na-Cl·SO <sub>4</sub>   |
|             | 10 Uragami         | 1980/4/9          | 26.2       | 8.60 | 67.5                    | 66.9                                  | 22.1                     | 1.07                     | 85.6                    | 1.2                    | Simple waters spring (Na·Ca-Cl·SO <sub>4</sub> ·HCO <sub>3</sub> ) |
|             | 11 Kuntani         | 2000/7/19         | 30.5       | 7.33 | 2990                    | 843                                   | 334                      | 106                      | 1910                    | 40.0                   | Na-Cl  |
|             | 12 Mitani          | 2001/10/9         | 65.1       | 7.45 | 620                     | 338                                   | 191                      | 2.12                     | 330                     | 13.1                   | Na·Ca-Cl·SO <sub>4</sub>   |
| Takeno      | 13 Takeno          | 2003/9/5          | 37.3       | 7.82 | 178                     | 871                                   | 266                      | 0.37                     | 257                     | 2.84                   | Ca·Na-SO <sub>4</sub> ·Cl  |
|             | 14 Hikihune        | 2000/7/19         | 32.8       | 7.04 | 7290                    | 786                                   | 2980                     | 17.0                     | 1880                    | 14.0                   | Ca·Na-Cl   |
|             | 15 Aoi             | 2000/7/19         | 41.0       | 7.18 | 13000                   | 1550                                  | 2620                     | 512                      | 5410                    | 42.7                   | Na·Ca-Cl   |
| Toyooka     | 16 Seto            | 2000/7/19         | 22.9       | 6.90 | 7320                    | 900                                   | 1490                     | 298                      | 2970                    | 18.6                   | Na·Ca-Cl   |
|             | 17 Oshima          | 1997/6/12         | 41.1       | 7.52 | 9460                    | 832                                   | 3120                     | 82.3                     | 2470                    | 9.84                   | Ca·Na-Cl   |
| Kinosaki    | 18 KinosakiNo.25   | 2002/10/28        | 31.5       | 6.64 | 757                     | 85.2                                  | 150                      | 2.14                     | 358                     | 13.4                   | Na·Ca-Cl   |
|             | 19 KinosakiNo.28   | 2002/10/28        | 76.0       | 7.10 | 3220                    | 324                                   | 730                      | 4.41                     | 1370                    | 56.3                   | Na·Ca-Cl   |
|             | 20 Ueyama          | 1980/12/18        | 19.0       | 7.10 | 3150                    | 268                                   | 458                      | 379                      | 962                     | 57.6                   | Na·Ca-Cl   |
| -           | Sea water          | 2001/5/20         | -          | -    | 18400                   | 2510                                  | 417                      | 1250                     | 9960                    | 430                    | Na-Cl  |

海水と天水が混合された泉質を示す海水と天水の混合ライン（以降、海水ラインと略す）を示した。

Fig.2-1,2-2の結果を基に、調査源泉の温泉水の特徴から以下の3つのグループに区分して考察した。

① 海水ラインの下側にプロットされる温泉群：源泉14, 15, 16, 17, 18, 19, 20

② SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度がCl<sup>-</sup>濃度に比べて比較的高い温泉群：

源泉2, 3, 4, 6, 7, 13

③ ①と②の中間に位置する温泉群：源泉1, 9, 11, 12

1) グループ①の温泉群

城崎28号泉（源泉19）を含むグループ①の温泉群は、比較的塩濃度が高いこと、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup>比が海水のそれよりも小さいこと、かつCa<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>比は海水のそれよりも大きい（Fig.3-1,3-2）ことから先に示した海岸型温泉の

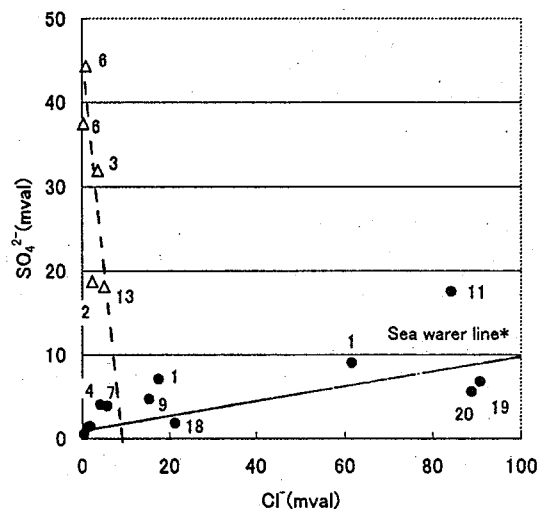
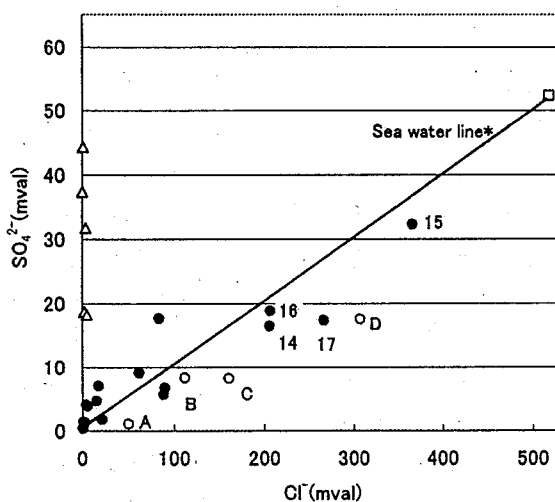


Fig.2-1,2-2. Relation between concentration of Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in hot springs in north area of Hyogo prefecture examples of Coastal waters A: Shirahama, B: Kaike, C: Atami, D: Ibusuki

\* The straight line which shows the ratio of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup> in sea water

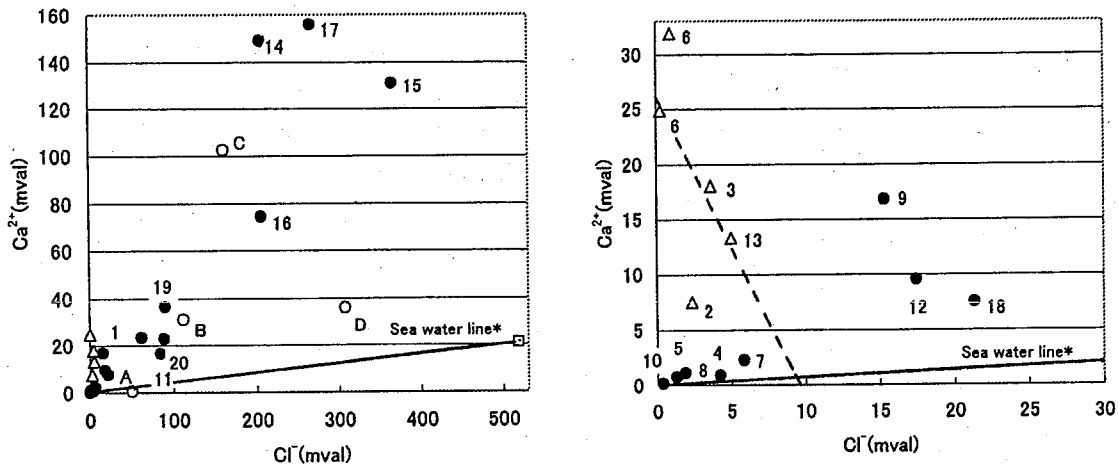


Fig. 3-1,3-2 Relation between concentration of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Ca}^{2+}$  in hot springs in north area of Hyogo prefecture examples of Coastal waters A : Shirahama, B : Kaike, C : Atami, D : Ibusuki  
\* The straight line which shows the ratio of  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$  in sea water

定義に近いと考えられ、城崎温泉が海岸型温泉に近いことについては西村の報告<sup>9)</sup>と一致している。また、海岸型温泉に分類されている白浜 (A)、皆生 (B)、熱海 (C)、指宿 (D) の値<sup>5,6)</sup>をFig.2-1, 3-1中に白丸で示したが、グループ①の傾向とよく一致しており、グループ①の温泉群の成因は海岸型に近いと推測した。

2)グループ②の温泉群

$\text{Cl}^-$ に比べて $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が高い特徴を有していることから、地層中にグリーンタフの存在が推測できれば、グループ②の温泉群の成因はグリーンタフ型温泉に近いことが言えるため、各源泉の柱状図を用いて検証を行った。

源泉2,3の柱状図をFig. 4に示した。源泉2,3は、共に掘削深度約500mまで凝灰岩 (tuff) であり、淡青色の変質部分の一部に、泥質岩である頁岩 (shale)<sup>10)</sup>が随所に観察された。源泉2,3について、大石らは化学組成および硫黄同位体測定の結果から、中新世北但層群中に存在するグリーンタフ由来の泉質であると考えており<sup>10)</sup>、この頁岩部分が大石らの推測している硫酸塩を溶出する岩石 (グリーンタフ) である可能性が考えられた。

源泉6,13については新しい源泉であり、成因については未だ議論されていないが、源泉2,3と同程度もしくはそれ以上の高濃度の $\text{SO}_4^{2-}$ を有しており (Fig.2-2)、泉質からはグリーンタフ由来の温泉水であることが推測できた。源泉6,13の柱状図をFig. 5に示した。源泉6は掘削深度が1230mで、600m付近までは変質を受けて緑色を帯びた安山岩 (andesite) と流紋岩 (rhyolite) が観察されており、600m以深は花崗岩 (granite) である。安山岩や流紋岩の緑色変質、500m付近の石英斑岩 (quartz porphyry) 層<sup>12)</sup>や石英斑岩・安山岩の互層、1000m付近の石英斑岩層や花崗岩・石英斑岩の互層からグリーンタフの存在が推測できた。源泉13は、掘削深度

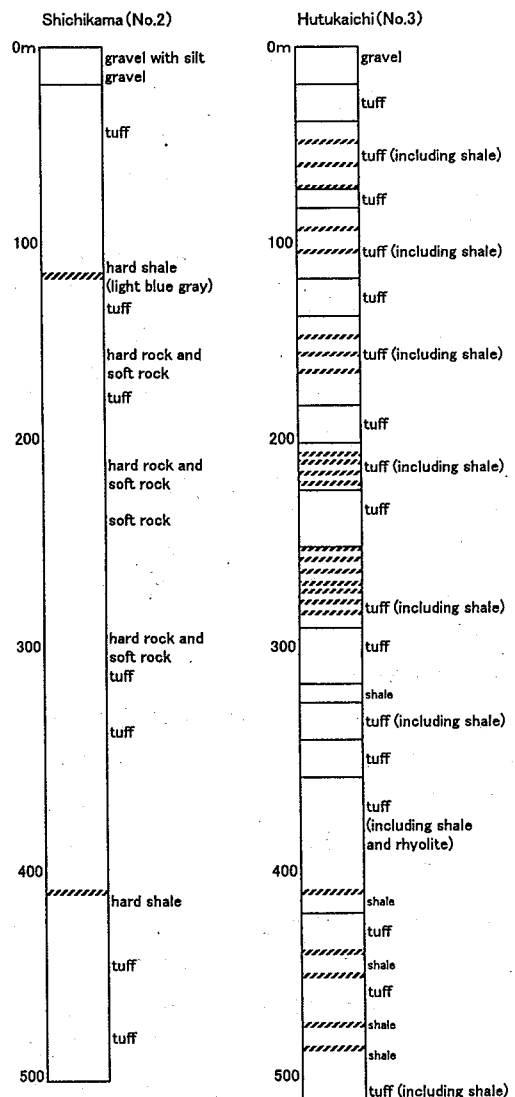


Fig. 4 The figure showing the geology of the excavated portion of Shitikama (No.2) and Hutukaiti (No. 3)  
▨ : shale

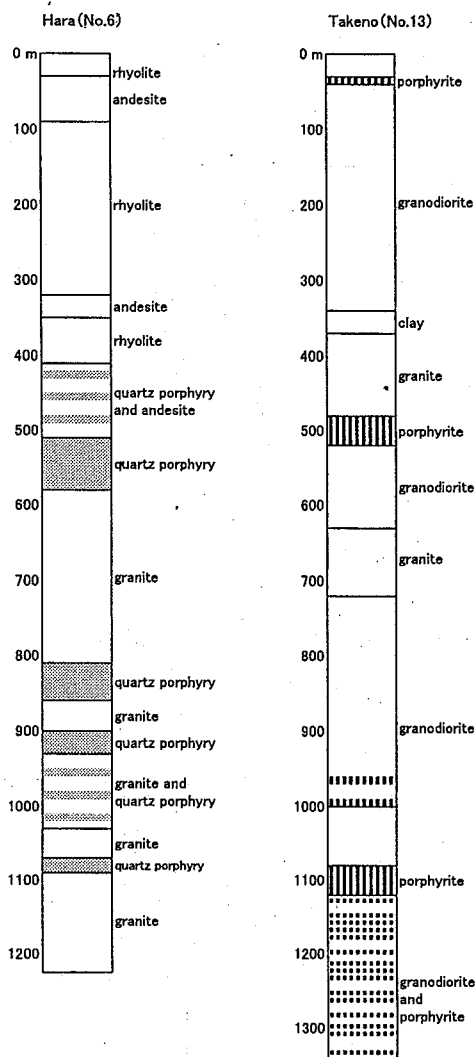


Fig. 5 The figure showing the geology of the excavated portion of Hara(No.6) and Takeno(No.13)  
 ■ : quartz porphyry    ▨ : porphyrite

1400mまで花崗閃緑岩 (granodiorite) と花崗岩であり、500m および1100m 付近に 40 m 程の暗緑色のヒン岩 (porphyrite) 層があり、1100m 以深は花崗閃緑岩とヒン岩の互層である。ヒン岩はグリーンタフ地域に多く見られることから<sup>10)</sup>、この層にグリーンタフの存在が推測できた。

以上の泉質および柱状図から、これら 4 源泉の成因はグリーンタフであることが推定できた。また、Fig.2-2 中でこれら 4 源泉が破線上に、Fig.3-2 でもこれら 4 源泉が破線上にプロットされたことから、4 源泉の起源水が、同一の高濃度の硫酸カルシウム塩泉であることの可能性が推測できた。

源泉 4, 7 については、今回は柱状図を用いた検証ができなかったが、低濃度ながら Cl<sup>-</sup> 濃度に比べて SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度が高い点でグリーンタフ型に近いことが考えられた。

### 3) グループ③の温泉群

海岸型とグリーンタフ型の間中型と考えられ、源泉 1 (浜坂 3 号泉) については、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup> 比が海水に近いことから起源水として海水の寄与があるものと考えられ、大石らの報告<sup>10)</sup>と一致しているが、柱状図<sup>1)</sup>からは石英粗面岩中に淡青灰色から濃青灰色の変質部分が随所に観察されること、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup> 比が海水のそれより大きく SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の供給が考えられることから、海岸型とグリーンタフ型の両方の成因を有することが考えられた。

なお、源泉 5, 8, 10 の源泉については、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> および Cl<sup>-</sup> が低濃度であったために、源泉の成因を上記①~③に分類することは困難であった。

### 2. 観測井の泉質の経年変化

温泉の保護を目的とした定期観測において、城崎 28 号泉は海岸型温泉の、浜坂 3 号泉は海岸型温泉とグリーンタフ型温泉の間中型の一例として、Cl<sup>-</sup> と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> および Ca<sup>2+</sup> のイオン当量の関係について経年的な変化の解析を行った。なお、解析に用いた結果は、1 年間に行った数回の泉質調査結果の平均値である。

#### 1) 城崎 28 号泉

城崎 28 号泉の Cl<sup>-</sup> と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> および Ca<sup>2+</sup> のイオン当量関係を Fig. 6 に示した。1999 年から 2000 年にかけて SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> および Ca<sup>2+</sup> 濃度の約 20% の低下傾向が観察された。前報<sup>1)</sup> では、本泉において自噴量を横軸に泉温を縦軸にプロットしたグラフから、経年的に泉温の変化を伴わない自噴量の増加現象が確認されたが、今回の主溶存成分の濃度比を用いた解析結果と併せると、この自噴量の増加は水温が低く、かつ塩類濃度の低い地下水の混入によるものと考えられる。しかし、2000 年以降は SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> および Ca<sup>2+</sup> 濃度の低下は観察されず、ほぼ安定した状態である。

#### 2) 浜坂 3 号泉

浜坂 3 号泉の Cl<sup>-</sup> と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> および Ca<sup>2+</sup> のイオン当量関係を Fig. 7 に示した。6 年間の観測期間では、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> および Ca<sup>2+</sup> 濃度はほとんど変化しなかったが、Cl<sup>-</sup> 濃度が約 10% 増加した。Fig.2-1 の関係図から、浜坂 3 号泉は海水を起源水とするため、Cl<sup>-</sup> 濃度が増加した原因のひとつとして海水の影響が考えられる。

## IV ま と め

1. 兵庫県北部の 20ヶ所の源泉について、主溶存成分を用いた解析 (塩化物イオンと硫酸イオンおよびカルシウムイオンのイオン当量値の関係) から、温泉水の成因に

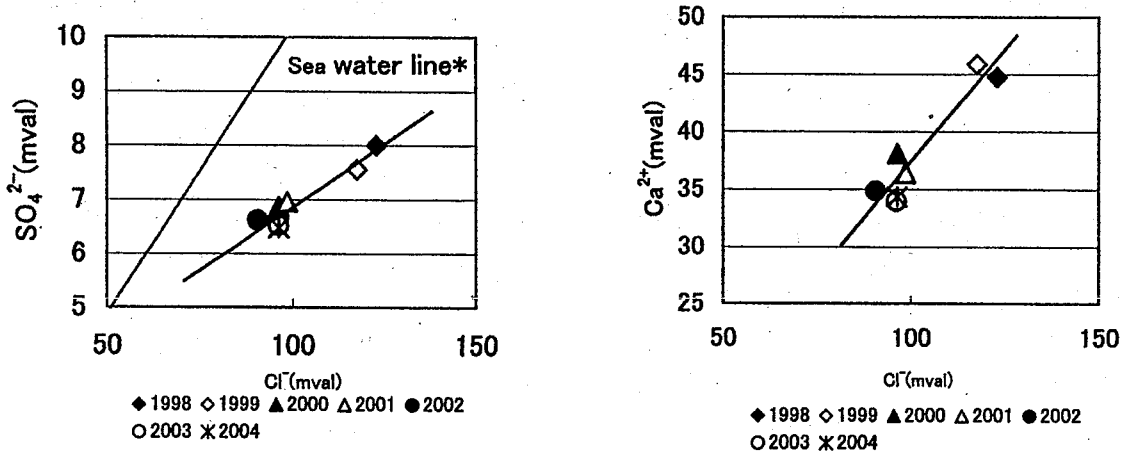


Fig. 6 Variation of the properties of components of a hot spring of the Kinosaki No.28 spring ( $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  to  $\text{Cl}^-$ )  
 \* The straight line which shows the ratio of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  in sea water

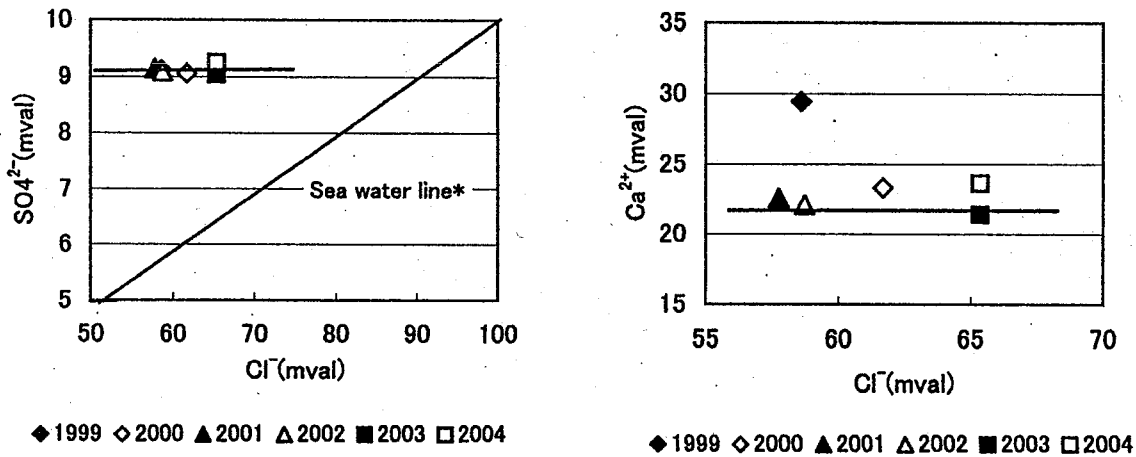


Fig. 7 Variation of the properties of components of a hot spring of the Hamasaka No.3 spring ( $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  to  $\text{Cl}^-$ )  
 \* The straight line which shows the ratio of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  in sea water

より以下のような分類が考えられた。

1) 海岸型温泉

城崎28号泉 (No.19) を含む竹野町2源泉 (引舟 (No.14), 青井 (No.15)), 城崎町2源泉 (城崎25号泉 (No.18), 上山 (No.20)), 豊岡市2源泉 (瀬戸 (No.16), 小島 (No.17)) の7源泉は兵庫県北東部に分布する海岸型温泉である。

2) グリーンタフ型温泉

浜坂町2源泉 (七釜 (No.2), 二日市 (No.3)), 村岡町2源泉 (原 (No.6), 村岡 (No.7)), 竹野町1源泉 (竹野 (No.13)), 温泉町1源泉 (荒湯 (No.4)) の6源泉は兵庫県北西~中部の比較的内陸部に分布するグリーンタフ型温泉である。

3) 海岸型とグリーンタフ型の中間型温泉

浜坂3号泉 (No.1) および香住町3源泉 (下浜 (No.9),

訓谷 (No.11), 三谷 (No.12)) の4源泉は兵庫県北西~中部に分布する海岸型とグリーンタフ型の中間型温泉である。

2. 観測井の経年変化

城崎28号泉は、7年間の観測期間において塩化物イオンと硫酸イオンのイオン当量比は変化しなかったが、それぞれの濃度レベルについては約20%の減少傾向が観察された。一方、浜坂3号泉は、6年間の観測期間において塩化物イオンのみ約10%の増加傾向が観察された。

3. 各観測井における泉質のこのような変化は、上記1.で分類した成因を同じくする周辺の源泉においても起こり得る可能性を有しており、今後も継続した定期観測を実施することで温泉の適正管理および温泉の保護につながるものと考えている。また、本研究において、温泉の成因を知る上で重要な塩素イオンや硫酸イオンが泉質の

変化を的確に捉える因子となりうることも明らかとなった。

### 謝 辞

各源泉の観測ならびに分析にご協力いただきました県薬務課、豊岡健康福祉事務所薬務生活衛生課、城崎町温泉課、浜坂町上下水道課の皆様、当部畑中久勝主幹、山本淳主任研究員、大気環境部磯村公郎主任研究員、本論をまとめるにあたりご助言いただきました寺西清氏に深く感謝いたします。また、資料を提供して頂きました浜坂町役場、村岡町役場、竹野町国民休暇村の皆様にお礼申し上げます。

### 文 献

- 1) 矢野美穂 磯村公郎 寺西 清：城崎、浜坂、洲本温泉における自噴泉の湧出状況の推移，兵庫県立衛生研究所年報，No.36，119-126(2001)。
- 2) 温泉の保護と利用に関する課題について（温泉の保護と利用に関する懇談会 中間報告の骨子），環境省自然環境局（2004.6）
- 3) 鉱泉分析法指針，p.161-163，環境省自然環境局（2002）
- 4) 畠中武文：温泉の発見，p.62-77，地人書館，東京（1993）
- 5) Matsubaya, O., Sakai, H., Kusachi, I. and Satake, H. : Hydrogen and oxygen isotopic ratios and major element chemistry of Japanese thermal water systems, *Geochem.J.*, 7, 123-151(1973)
- 6) Sakai, H. and Matsubaya, O. : Isotopic Geochemistry of the Thermal Waters of Japan and its Bearing on the Kuroko Ore Solutions. *Econ.Geol.*, 69, 974-991 (1974)
- 7) 酒井 均 大木靖衛：日本の温泉，科学，48，41-52(1978)
- 8) 湯原浩三 瀬野錦蔵：温泉学，第9版，p.161-163，地人書館，東京（1991）
- 9) 西村 進：城崎温泉と城崎近辺の温泉，温泉科学，43，128-135(1993)
- 10) 大石 朗 吉田 裕：兵庫県北西部浜坂周辺温泉の成因，温泉科学，46，1-12(1996)
- 11) 地学団体研究会：地学事典，第3版，p.326，(株)平凡社，東京（1961）
- 12) 地学団体研究会：地学事典，第3版，p.574,876，(株)平凡社，東京（1961）
- 13) 地学団体研究会：地学事典，第3版，925-926，(株)平凡社，東京（1961）



## [資料]

## 兵庫県における結核対策関連指標の地域特性

沖 典 男\* 辻 正 彦

## Regional Characteristic of Tuberculosis Management Indices in Hyogo Prefecture

Norio OKI and Masahiko TSUJI

*Project Planning and Information Division, Hyogo Prefectural Institute of  
Public Health and Environmental Sciences, 2-1-29,  
Arata-cho, Hyogo-ku, Kobe 652-0032, Japan*

## I はじめに

我が国の結核罹患率は戦後急速に低下した。しかし、1970年代後半には低下の鈍化が始まり、1997年には43年ぶりに罹患率が上昇した。罹患率の上昇は1999年まで続き、同年7月に厚生労働省（当時は厚生省）から「結核緊急事態宣言」が出された。その後罹患率は再び低下に転じ、2002年まで3年連続して低下傾向が続いている。2002年の日本の結核罹患率（人口10万対）は25.8で、結核先進国であるスウェーデンの4.5や米国の5.6に比して未だに高い<sup>1)</sup>。

兵庫県の結核罹患率は、全国と同様1997年に前年より上昇した。そして、1998年の僅かな低下と1999年の上昇を経た後、罹患率は2000年以降低下が続いている。2002年の罹患率は33.5と全国に比して高く、罹患率の都道府県別順位は1997年以降全国ワースト2位と相対的に高い状況にある<sup>1, 2)</sup>。

結核対策の基本は結核患者を早期に発見し徹底して治療させることである<sup>3, 4)</sup>。兵庫県における結核対策を強化するために、「結核患者の治療成績に関連する要因<sup>5)</sup>」および「結核患者の発見の遅れに関連する要因<sup>6)</sup>」について、我々はこれまでに報告した。これらの研究は「結核患者治療成績改善施策」や「結核患者早期発見施策」

の根拠づくりを目的としたものである。

しかし、地域の結核対策は保健所毎に行われており、結核対策に関する地域の課題を明らかにすることが対策上必要である。このため、ここでは結核の罹患状況、患者の発見・治療・情報管理などに関する指標を保健所別に求め、結核対策に関する地域の課題を解析した。

## II 材料と方法

兵庫県における1998年～2002年の結核発生動向調査情報（新登録患者数11463, 年末現在登録者数28785）および2000年の国勢調査人口データから、表1に示す結核対策関連指標（33指標）を保健所（全29保健所）別に求め、解析用データとした。表1のNo.1～5は結核のまん延状況、No.6, 7は患者の年齢、No.8は肺外結核、No.9～11は発見の遅れ、No.12は発見方法、No.13～15は診断、No.16～24は治療、No.25～27は入院、No.28～32は患者情報管理、No.33は生活保護に関する指標である。以下各指標を略語で示すが、指標の単位はNo.1～5が人口10万対率、No.19, 25が期間（月）、その他の指標は全て割合（%）である。

結核対策の最優先事項は「質の高い治療で患者を確実に治療させる」ことで、治療法および治療成績に関する評価が重要となる。日本の初回治療患者への標準的治療法では、リファンピシン（RFP）、イソニコチン酸ヒドラジド（INH）、ピラジナミド（PZA）の3剤にストレプトマイシン（SM）またはエタンブトール（EB）を加えた4剤で2カ月間治療後、RFP+INH（+EB）で4

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所

企画情報部 沖 典 男

### III 結果および考察

カ月間治療する。PZA投与不可の場合は、RFP+INH+SM (or EB) で6カ月間治療後、RFP+INH (+EB) で3カ月間治療することが定められている。1996年の基準改定では塗沫陰性患者へのRFP+INH 2剤による6～9カ月間療法も採用されていたが、2002年に見直しがあり削除された<sup>7, 8)</sup>。表1のNo. 16は標準的治療法の普及の程度、No.18は不適切な治療の程度を示す指標である。

発生動向調査の治療成績は、登録時の治療内容が標準治療であった患者を対象として、治療開始後6カ月または9カ月のコホート情報(菌検査情報と治療継続情報)から判定する。コホート情報システムは他の情報の入力システムから独立しており、1998年に初めて導入された。

データ解析では、最初に相関係数を用いるクラスタ分析で各指標の関連性を解析した。次に指標値の類似度から各保健所をクラスタ分析したが、階層的な方法(凝集法)で解析した後、クラスタ数を変化させながら非階層的な方法(K-means法)で解析した。K-means法では、クラスタ平均の分散分析で有意差のある変数が最多となった結果を選択し、分類されたクラスタの特徴を解析した。なお、保健所のクラスタ分析では指標値を平均0, 分散1に標準化して使用した。解析用ソフトとしてSPSS11.5JおよびSTATISITICA5.5を使用した。

表1 結核対策関連指標

| No. | 指標                              | 略語           |
|-----|---------------------------------|--------------|
| 1   | 全結核年齢調整罹患率(間接法)(人口10万対率)        | 年齢調整罹患率      |
| 2   | 全結核罹患率(新登録率)(人口10万対率)           | 罹患率          |
| 3   | 菌陽性肺結核罹患率(人口10万対率)              | 菌陽性罹患率       |
| 4   | 喀痰塗沫陽性肺結核罹患率(人口10万対率)           | 塗沫陽性罹患率      |
| 5   | 全結核有病率(人口10万対率)                 | 有病率          |
| 6   | 新登録中、30～59歳割合(%)                | 30～59歳       |
| 7   | 新登録中、60歳以上割合(%)                 | 60歳以上        |
| 8   | 新登録中、肺外結核割合(%)                  | 肺外結核         |
| 9   | 新登録有症状肺結核中、発病～初診期間2月以上割合(%)     | 受診の遅れ        |
| 10  | 新登録有症状肺結核中、初診～登録期間1ヵ月以上割合(%)    | 診断の遅れ        |
| 11  | 新登録有症状肺結核中、発病～登録期間3ヵ月以上割合(%)    | 発見の遅れ        |
| 12  | 新登録肺結核中、医療機関受診発見割合(%)           | 医療機関受診発見     |
| 13  | 新登録肺結核中、菌陽性割合(%)                | 菌陽性          |
| 14  | 新登録肺結核中、喀痰塗沫菌陽性割合(%)            | 塗沫陽性         |
| 15  | 新登録肺結核中、再治療割合(%)                | 再治療          |
| 16  | 新登録肺結核初回治療中、PZA含む4剤処方割合(%)      | PZA4剤処方      |
| 17  | 年末現在活動性肺結核中、INH・RFPを含まない処方割合(%) | HRなし処方       |
| 18  | 年末現在活動性肺結核中、INH単独処方割合(%)        | H単独処方        |
| 19  | 平均全結核治療期間(月)                    | 治療期間         |
| 20  | 年末現在活動性全結核中、2年以上治療割合(%)         | 2年以上治療       |
| 21  | 喀痰塗沫陽性初回治療ホト対象者中、情報不明割合(%)      | コホート情報不明     |
| 22  | 喀痰塗沫陽性初回治療ホト対象者中、治療成功割合(%)      | コホート治療成功     |
| 23  | 喀痰塗沫陽性初回治療ホト対象者中、死亡割合(%)        | コホート死亡       |
| 24  | 喀痰塗沫陽性初回治療ホト対象者中、治療失敗脱落中断割合(%)  | コホート治療失敗脱落中断 |
| 25  | 平均肺結核入院期間(月)                    | 入院期間         |
| 26  | 新登録肺結核菌陽性中、登録時入院割合(%)           | 菌陽性入院        |
| 27  | 新登録肺結核菌陰性-その他中、登録時入院割合(%)       | 菌陰性入院        |
| 28  | 新登録有症状肺結核中、発見の遅れ情報不明割合(%)       | 発見遅れ情報不明     |
| 29  | 新登録肺結核中、培養等検査結果未把握割合(%)         | 培養検査結果不明     |
| 30  | 年末総登録中、病状不明割合(%)                | 病状不明         |
| 31  | 年末活動性肺結核中、医療なし割合(%)             | 医療なし         |
| 32  | 年末総登録中、3年以上登録割合(%)              | 3年以上登録       |
| 33  | 年末活動性全結核中、生活保護割合(%)             | 生活保護         |

#### 1. 指標間の関連性

図1に、類似度に相関係数を用いたWard法によるクラスタ分析の樹形図を示す。図から明らかのように、表1の指標No. 1～5の結核まん延指標は互いに関連が強く、これらの指標に生活保護が関連している。また、HRなし処方と2年以上治療、H単独処方と治療期間・入院期間、病状不明と3年以上登録、コホート情報不明と培養検査結果不明、診断の遅れ・発見の遅れとコホート治療成功、菌陽性・塗沫陽性とコホート治療失敗脱落中断などが関連している。

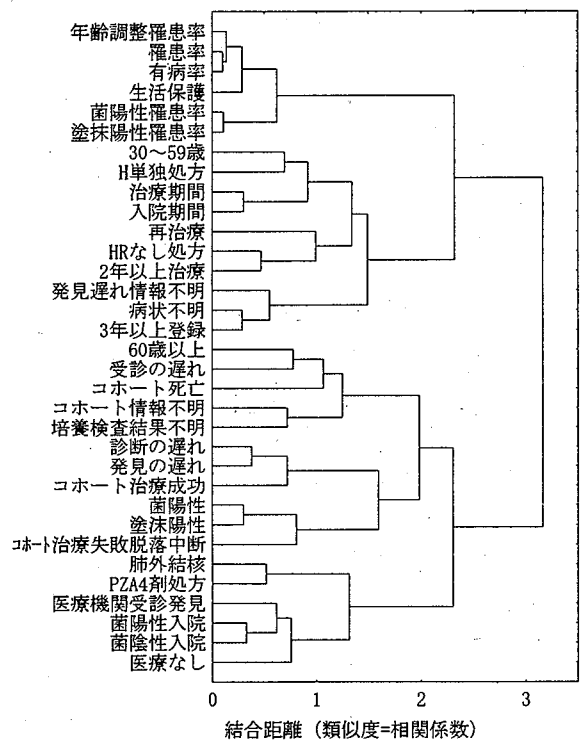


図1 各指標のWard法による樹形図

結核対策では罹患率等、結核まん延指標を低減させることが大きな目標となる。このため、年齢調整罹患率を従属変数とし、まん延指標以外の指標を説明変数とする重回帰分析を行った。表2に、ステップワイズ法による重回帰分析の結果を示す。偏相関係数の大きさから生活保護、コホート治療失敗脱落中断、30～59歳、60歳以上の順に関連が強く、決定係数は0.803、自由度調整済み決定係数は0.767であった。生活保護適用者から結核発病が多いのか、結核を発病したため生活保護適用者となったのか、原因と結果の関係は必ずしも明らかでないが、社会的困窮者への対策強化が必要である。コホート治療失敗脱落中断は結核対策の失敗を意味しており、要因の詳細な検討が必要である。

表2 年齢調整罹患率を従属変数とする重回帰分析の結果

| 説明変数         | B       | 回帰係数<br>標準誤差 | t      | 有意確率  | 偏相関係数 |
|--------------|---------|--------------|--------|-------|-------|
| (定数)         | -87.304 | 46.440       | -1.880 | 0.073 |       |
| 生活保護         | 1.279   | 0.236        | 5.426  | 0.000 | 0.757 |
| コホート治療失敗脱落中断 | 0.615   | 0.167        | 3.685  | 0.001 | 0.618 |
| 30~59歳       | 1.601   | 0.567        | 2.823  | 0.010 | 0.516 |
| 60歳以上        | 1.094   | 0.472        | 2.320  | 0.030 | 0.443 |

決定係数 R<sup>2</sup>乗=0.803; 自由度調整済み決定係数 R<sup>2</sup>乗=0.767

2. 凝集法による保健所のクラスタ分析

図2に、類似度で市街化距離を用いたWard法によるクラスタ分析の樹形図を示す。結合距離50以下の保健所をまとめると4クラスタに分類される。すなわち、芦屋、宝塚、西宮市など阪神を主とするクラスタ、姫路市、神戸市および尼崎市からなるクラスタ、加古川、高砂、加西、洲本など東播磨、北播磨、淡路などからなるクラスタ、そして社、西脇、和田山、福崎、龍野など、多くの2次医療圏域の保健所が混在するクラスタである。

保健所のクラスタ分析では全指標からコホート治療成功、コホート死亡、コホート治療失敗脱落中断の3指標を除いた30指標を使用した。この理由は、2保健所で上記3指標が欠測となっていたためである。発生動向調査では6カ月または9カ月のコホート情報（菌情報と治療継続情報）から治療成績を判定するが、期間中のコホート情報が全て未入力の場合は判定不能（欠測）となる。欠測の発生は、コホート情報入力システムが他の情報の入力システムから独立していることが背景にあり、担当

者には両システムへの入力を実際に行ってもらわなければならない。なお、全33指標を用いた解析では欠測指標のある保健所が分類対象外となるが、その他の保健所の分類結果は、30指標による結果とほぼ同様であった。

3. K-means法による保健所のクラスタ分析

凝集法は分類を探索的に進めるためには極めて有用であるが、分類結果と指標値の関係が明確でないため、結核対策に関する課題の把握が困難である。このため、凝集法による分類結果を参考にしながら、K-means法によるクラスタ分析を行った。クラスタ数を3から6まで変化させて分析した結果、クラスタ数4および5のとき分散分析で有意となる指標数が最多となった。クラスタ数4と5の分析結果を比較したところ、クラスタ数4の方が分散分析のF値が大きいこと、クラスタ数4と5の分類結果にほとんど差がなかったことから、ここではクラスタ数4の結果を採択した。

表3 クラスタ平均の分散分析表(クラスタ数 = 4)

|          | クラスタ  |     | 誤差    |     | F値     | 有意確率(注)  |
|----------|-------|-----|-------|-----|--------|----------|
|          | 平均平方和 | 自由度 | 平均平方和 | 自由度 |        |          |
| 年齢調整罹患率  | 3.828 | 3   | 0.661 | 25  | 5.794  | 0.004 ** |
| 罹患率      | 4.266 | 3   | 0.608 | 25  | 7.017  | 0.001 ** |
| 菌陽性罹患率   | 3.872 | 3   | 0.655 | 25  | 5.909  | 0.003 ** |
| 塗抹陽性罹患率  | 4.516 | 3   | 0.578 | 25  | 7.813  | 0.001 ** |
| 有病率      | 4.968 | 3   | 0.524 | 25  | 9.485  | 0.000 ** |
| 30~59歳   | 1.414 | 3   | 0.950 | 25  | 1.488  | 0.242    |
| 60歳以上    | 1.758 | 3   | 0.909 | 25  | 1.933  | 0.150    |
| 肺外結核     | 1.497 | 3   | 0.940 | 25  | 1.592  | 0.216    |
| 受診の遅れ    | 1.262 | 3   | 0.969 | 25  | 1.303  | 0.295    |
| 診断の遅れ    | 2.850 | 3   | 0.778 | 25  | 3.664  | 0.026 *  |
| 発見の遅れ    | 3.642 | 3   | 0.683 | 25  | 5.332  | 0.006 ** |
| 医療機関受診発見 | 3.304 | 3   | 0.724 | 25  | 4.566  | 0.011 *  |
| 菌陽性      | 3.197 | 3   | 0.736 | 25  | 4.342  | 0.014 *  |
| 塗抹陽性     | 3.743 | 3   | 0.671 | 25  | 5.579  | 0.005 ** |
| 再治療      | 1.035 | 3   | 0.996 | 25  | 1.039  | 0.393    |
| PZA4剤処方  | 0.942 | 3   | 1.007 | 25  | 0.935  | 0.438    |
| HRなし処方   | 2.406 | 3   | 0.831 | 25  | 2.894  | 0.055    |
| H単独処方    | 0.999 | 3   | 1.000 | 25  | 0.999  | 0.410    |
| 治療期間     | 2.936 | 3   | 0.768 | 25  | 3.824  | 0.022 *  |
| 2年以上治療   | 2.629 | 3   | 0.805 | 25  | 3.267  | 0.038 *  |
| コホート情報不明 | 2.234 | 3   | 0.852 | 25  | 2.622  | 0.073    |
| 入院期間     | 0.784 | 3   | 1.026 | 25  | 0.764  | 0.525    |
| 菌陰性入院    | 3.130 | 3   | 0.744 | 25  | 4.206  | 0.015 *  |
| 菌陰性入院    | 3.022 | 3   | 0.757 | 25  | 3.989  | 0.019 *  |
| 発見遅れ情報不明 | 5.102 | 3   | 0.508 | 25  | 10.049 | 0.000 ** |
| 培養検査結果不明 | 3.657 | 3   | 0.681 | 25  | 5.369  | 0.005 ** |
| 病状不明     | 5.125 | 3   | 0.505 | 25  | 10.146 | 0.000 ** |
| 医療なし     | 1.042 | 3   | 0.995 | 25  | 1.047  | 0.389    |
| 3年以上登録   | 4.235 | 3   | 0.612 | 25  | 6.923  | 0.002 ** |
| 生活保護     | 5.354 | 3   | 0.478 | 25  | 11.212 | 0.000 ** |

(注)\*\*:有意水準1%, \*:有意水準5%

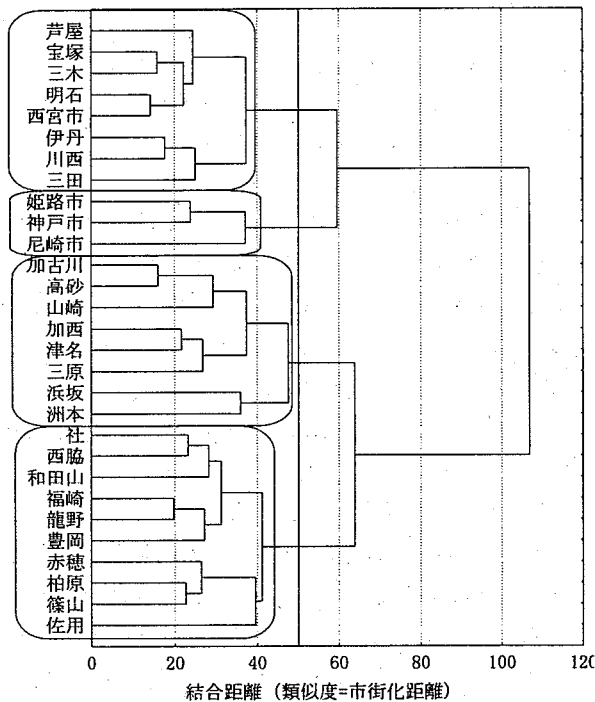


図2 各保健所のWard法による樹形図

表3に、クラスタ平均の分散分析表を示す。年齢調整罹患率、罹患率など30指標中19指標が1%水準もしくは5%水準で有意な結果であった。

表4 分類されたクラスタに所属する保健所

| クラスタ | 保健所   |
|------|---|
| 1    | 浜坂  |
| 2    | 姫路市, 尼崎市, 神戸市   |
| 3    | 芦屋, 宝塚, 伊丹, 川西, 三田, 明石, 社, 西脇, 三木, 福崎, 龍野, 赤穂, 佐用, 山崎, 豊岡, 和田山, 柏原, 篠山, 西宮市 |
| 4    | 加古川, 高砂, 加西, 洲本, 津名, 三原   |

表4に、分類されたクラスタに所属する保健所を示す。クラスタ1には浜坂、クラスタ2には神戸市、尼崎市および姫路市、クラスタ3には県下全域から芦屋、明石、豊岡などの19保健所、クラスタ4には加古川、洲本など東播磨および淡路を主とする保健所が所属していた。

各クラスタの特徴を解析するために、クラスタ平均を偏差値に変換してグラフ表示した。図3に、クラスタ平均の偏差値表示グラフを示す。

クラスタ1は結核まん延指標の低い地区である。PZA4剤処方率は県平均より高くHRなし処方は低いが、治療期間はやや長い。この地区は発見遅れ情報不明が特に高く、コホート情報不明や培養検査結果不明が高いなど、患者情報の管理に課題がある。この地区に所属する保健所は浜坂のみで、他県医療機関からの患者情報が比較的多い。地理的要因の情報収集への影響も考えられるが、患者情報の管理を強化する必要がある。

クラスタ2は結核まん延指標の高い地区である。菌検査結果に関しては、菌陽性罹患率および喀痰塗沫陽性罹患率は高いが菌陽性および喀痰塗沫陽性は低くなっている。菌検査重視の診断が行われているのか否か、診断方法の検討が必要である。この他の指標ではPZA4剤処方率が低く、病状不明、3年以上登録、生活保護が高い。

クラスタ3は、年齢調整罹患率は県平均程度、罹患率は県平均よりやや低い地区である。しかし、菌陽性罹患率と喀痰塗沫陽性罹患率は県平均よりかなり低く、菌陽性と喀痰塗沫陽性も低い。クラスタ2と同様診断方法を検討する必要がある。治療に関しても、PZA4剤処方率が低く、HRなし処方とH単独処方が高い、治療期間が長く、2年以上治療が高いなど課題が多い。この他の指標では発見の遅れ、コホート情報不明、培養検査結果不明が高く、改善が必要である。

クラスタ4は、罹患率は県平均程度だが菌陽性罹患率および喀痰塗沫陽性罹患率が高い地区である。菌陽性と喀痰塗沫陽性も高く、菌検査重視の診断が行われている結果と推測される。治療に関しては、PZA4剤処方が高

く、H単独処方が低い、治療期間が短いなど、課題が比較的少ない。その他の指標では、菌陽性入院、菌陰性入院など、登録時の入院が高いのが特徴である。

#### 4. 結核管理図と本研究解析結果の相違

地域の結核対策を評価するためのツールとして結核管理図<sup>1,2)</sup>がある。結核管理図とは、結核対策関連指標を都道府県別あるいは保健所別に偏差値グラフ表示したもので、結核予防会結核研究所により毎年作成されている。

結核管理図は指標値の特徴把握に関して基本的に優れているが、地域別結核対策の検討に関して次のような問題がある。すなわち、結核管理図で用いられる指標値は単年値であり、罹患患者数の少ない保健所で値の精度が問題となること；全国平均に基づく偏差値であるため、県内での値の相対的位置が明確でないこと；複数の保健所が共同で対策を検討したいとき、共通する課題の発見が難しいこと；などである。

本研究では、5年間の結核発生動向調査情報から保健所別指標値を算出し、指標値の類似性から保健所をクラスタ分析した。その結果、政令市のみが所属するクラスタや近隣の保健所が所属するクラスタなどに分類され、各保健所に共通する課題の存在を示唆する結果が得られた。そして、各クラスタの特徴を偏差値グラフで解析した結果、同一クラスタの保健所に共通する課題を明らかにできた。このような方法による解析結果は、複数の保健所が共同で対策を検討する場合に、対策の有力な根拠となり得るものと考えられる。

#### 5. 結核発生動向調査情報の精度

本研究では結核発生動向調査情報を解析して、結核対策に関する地域の課題を検討した。しかし、コホート情報未入力保健所があり、保健所のクラスタ分析では全指標を用いた解析ができなかった。クラスタ分析の結果では、発見遅れ情報不明、培養検査結果不明、病状不明など、患者情報の管理に課題のある保健所が発見された。適正な評価を行うためには適正な情報が必要であり、発生動向調査情報の精度が問題となる。

保健所における結核患者情報の管理は患者発生届けの受理から始まる。患者情報はビジュアルカードとよばれる記録用紙で管理されており、発生届け、公費負担申請、訪問面接、定期病状調査などの情報が記録される。発生動向調査情報は、ビジュアル情報から必要な情報が発生動向調査事業用端末に入力され、管理されている<sup>3)</sup>。患者情報の未把握や端末への未入力は発生動向調査情報の精度を左右する問題である。結核対策の適正な評価には発生動向調査情報の精度管理が不可欠であるが、これは今

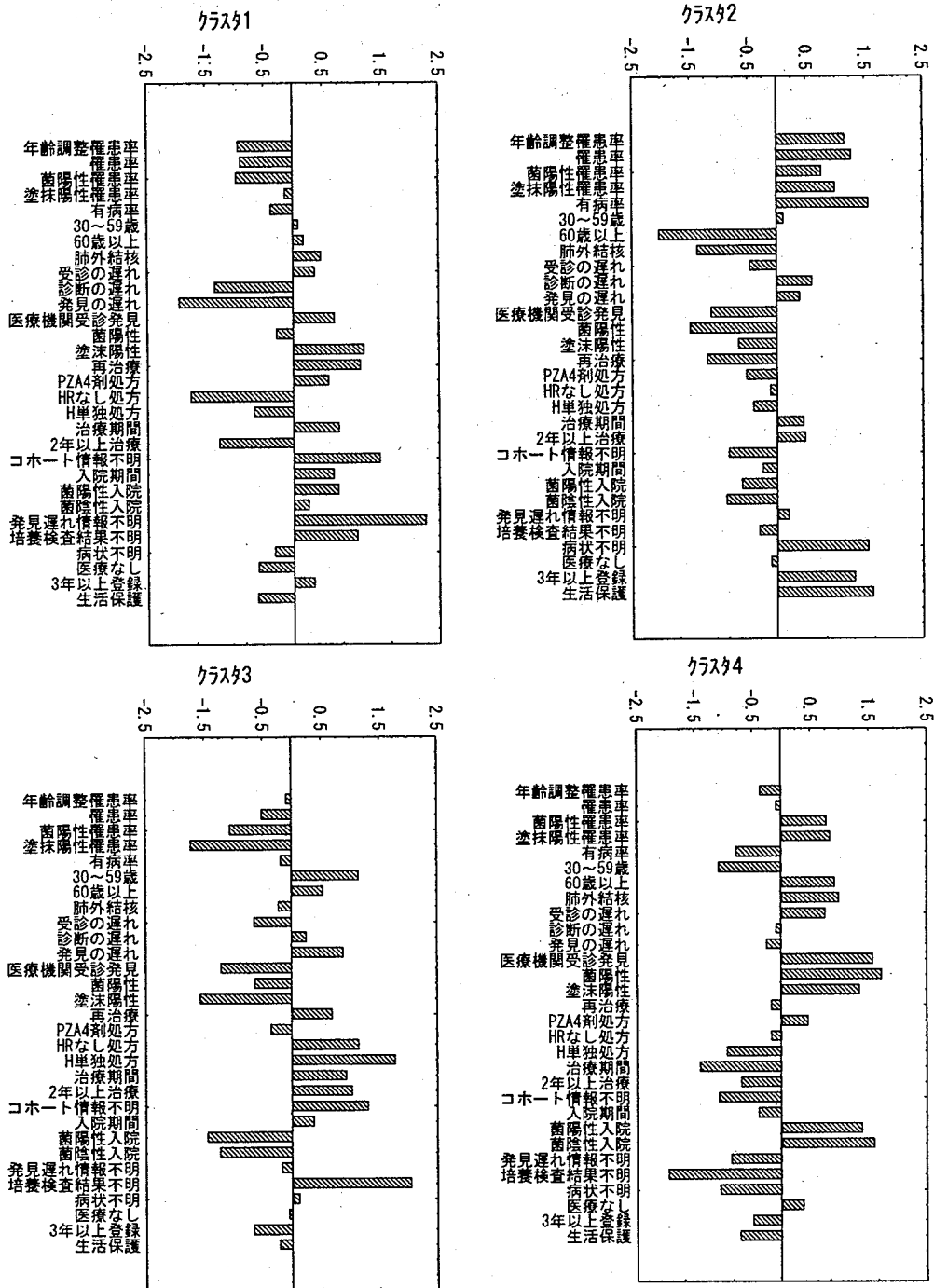


図3 クラスタ平均の偏差値表示

後の検討課題としたい。

#### IV 要 旨

兵庫県における結核発生動向調査情報および国勢調査人口データから結核対策関連指標を保健所別に求め、結核対策に関する地域の課題を解析した。

指標のクラスタ分析では、結核まん延指標と生活保護、H単独処方と治療期間・入院期間、コホート情報不明と培養検査結果不明など、指標間の関連が明らかとなった。

年齢調整罹患率を従属変数とした重回帰分析では、生活保護、コホート治療失敗脱落中断などが説明変数として採択された。

保健所のクラスタ分析では凝集法およびK-means法による解析を行い、分散分析の結果などからクラスタ数4の分類結果を採択した。分類されたクラスタの解析結果から、結核のまん延、患者の発見、診断、治療、情報管理などに関する地域の課題が明らかとなった。

## 文 献

- 1) 厚生労働省健康局結核感染症課監修：結核の統計 2003, p. 1-124, 結核予防会, 東京 (2003)
- 2) 兵庫県健康生活部：兵庫の結核統計 (平成14年版), p. 1-77 (2004)
- 3) 厚生科学審議会感染症分科会結核部会：結核対策の包括的見直しに関する提言, p. 1-25 (2002)
- 4) 桜山豊夫, 山下武子：結核治療の成功のために, 結核, 78, 57-59 (2003)
- 5) 沖典男, 中村尚司：結核患者の治療成績に関連する要因. 兵庫健康研年報, No.2, 156-161 (2003)
- 6) 沖典男, 東山勝彦, 田中英樹：肺結核患者の受診と診断の遅れに関連する要因. 兵庫衛研年報, No.35, 82-88 (2000)
- 7) 厚生省保健医療局エイズ結核感染症課監修：結核医療の基準とその解説, p. 1-75, 結核予防会, 東京 (1996)
- 8) 日本結核病学会治療委員会：「結核医療基準」の見直し. 結核, 77, 537-538 (2002)
- 9) 大森正子：平成15年度厚生労働科学研究・新興再興感染症研究事業石川班「都市部における一般対策の及ぶにくい特定集団に対する効果的な感染症対策に関する研究」, 大森正子分担研究「都市結核対策評価に関する研究」報告書, p. 10-56 (2004)

[資料]

2003-2004年シーズンのインフルエンザ流行にみられた  
患者年齢構成の特徴

大 嶋 香 保 理 \* 山 本 昭 夫 押 部 智 宏 山 岡 政 興

Characteristics of Age Distribution on the Influenza  
Epidemic in 2003/2004 Season

Kahori OOSHIMA<sup>1\*</sup>, Akio YAMAMOTO, Tomohiro OSHIBE and Masaoki YAMAOKA

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

I はじめに

当研究センター感染症部内に設置されている兵庫県感染症情報センターでは、政令市を含む兵庫県全域における感染症法に基づく感染症患者情報の集約・解析・情報提供を行っている。解析手法としては、毎週の定点あたり上位10疾病のランキング、過去5年間の週別定点あたり患者数の推移グラフが中心であった。一方、2000年より国の感染症警報システムに準拠した警報システムの検討を行っており、その基礎的な検討結果は既報<sup>1-2)</sup>に報告した。その後は各定点把握疾病患者の年齢構成の異常を毎週監視するシステムを検討している。今回はその過程において2003-2004年シーズン(2003/04)のインフルエンザの流行で患者の年齢構成に例年と異なる動向が見出されたので報告する。

II 方 法

1. 兵庫県感染症発生動向調査

兵庫県感染症発生動向調査は国の「感染症発生動向調

感染症部

\* 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  
感染症部 大 嶋 香 保 理

査事業実施要綱」に従い実施している。1999年4月1日(第13週)感染症法が施行され、感染症発生動向調査の改正がされた。インフルエンザについては、改正以前は他の小児科疾患と同じ定点が用いられ、小児科を標榜する医療機関から70ヶ所が選定されていた。改正後は128カ所の小児科定点及び70カ所の内科定点、合計198カ所がインフルエンザ定点となっている。各定点は国で定められた届出基準<sup>3)</sup>によって、毎週月曜から日曜までにインフルエンザと診断した性別・年齢階級別患者数を所管の保健所に報告することになっている。年齢階級は0-6ヶ月, 7-12ヶ月, 1歳, 2歳, 3歳, 4歳, 5歳, 6歳, 7歳, 8歳, 9歳, 10-14歳, 15-19歳, 20-29歳, 30-39歳, 40-49歳, 50-59歳, 60-69歳, 70-79歳, 80歳以上の20区分である。

2. 年齢構成の異常を監視するシステム

年齢構成の基準値として、兵庫県内におけるインフルエンザの年齢階級別患者報告数のうち、改正後の1999年第14週から2003年第13週までの4年間のデータを用い、全年齢の患者数に占める各年齢階級の患者数の割合を算出し、年齢構成基準値とした。異常の検出は、当該週における全年齢患者数、年齢構成基準値から算出される年齢階級別期待患者数、及び実際の年齢階級別報告患者数から次式に基づいて $\chi^2$ 値を算出し、有意水準5%未満の場合に異常とした。また、年齢構成基準値との当該週

における年齢階級別報告患者数とのズレを「年齢別割合の過去4シーズンとの比較」グラフとして表示して、どの年齢階級で患者数が増大しているのか明示した。

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(O_i - E_i)^2}{E_i}$$

ここで、 $O_i$  : 年齢階級の報告患者数  
 $E_i$  : 年齢階級の期待患者数  
 $k$  : 年齢階級の区分数

### Ⅲ 結 果

#### 1. インフルエンザ定点当たり週別患者数の推移

兵庫県内の1992年第1週から2004年第24週までのインフルエンザ定点当たり患者数の推移を図1に示した。

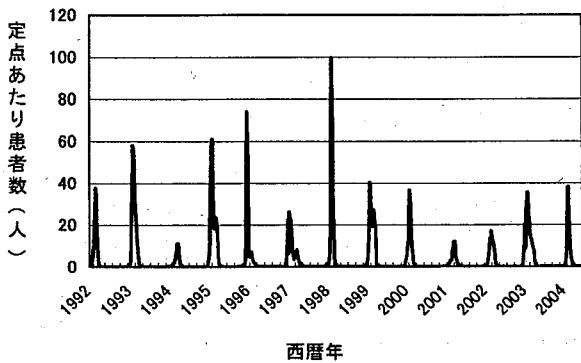


図1 インフルエンザ定点あたり患者数の推移

定点の変更が影響しているのか、1999年までは定点当たり患者数40人を大きく超える流行が8年の間に4回みられたが、2000年以降は40人を超える流行は1度も見られていない。40人近い中流行3回と20人を下回る小流行2回が観測されていて、2003/04は中流行であった。

#### 2. 年齢構成の異常を監視するシステムによる異常の検出

2003/04は、定点あたり1.00人以上の患者数が報告された第3-13週のうち、第12週を除くすべての週で年齢構成の異常が検出された。2003/04第4週のグラフを図2に例示した。10-14歳及び15-19歳が顕著に高くなっている。この時の $\chi^2$ 値は1379で、この年齢区分での5%有意水準である30.14をはるかに上回っていた。

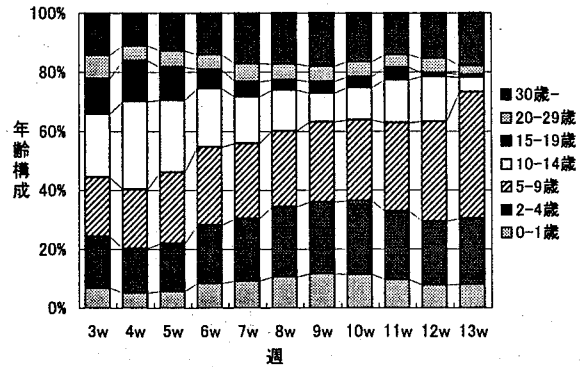


図3 2003/04インフルエンザ患者の年齢構成の週別推移

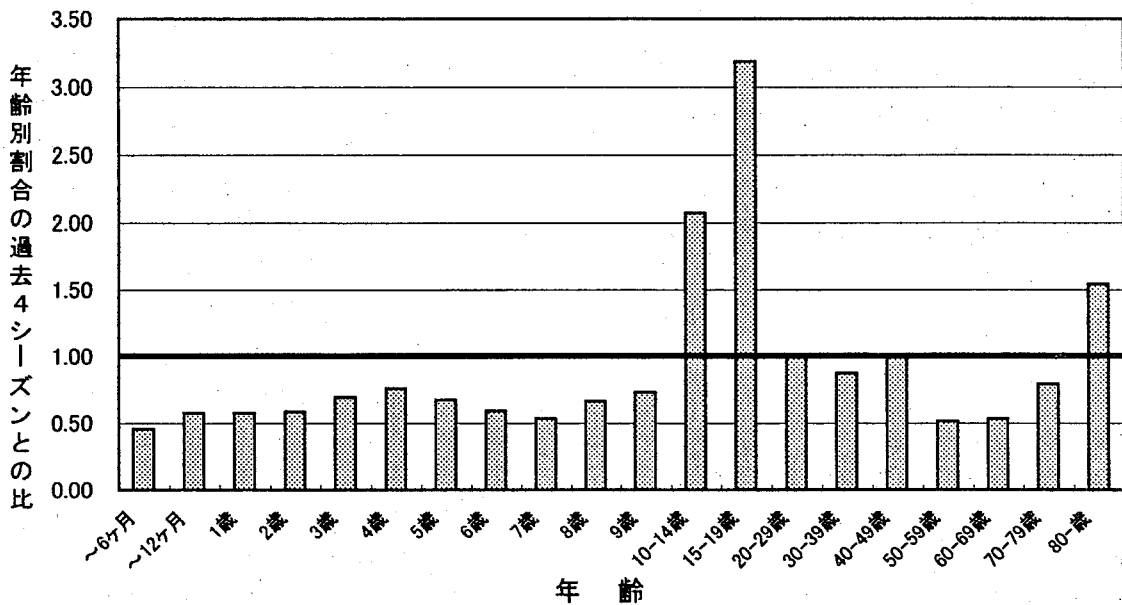


図2 2003/04インフルエンザ患者数の年齢別割合の過去4シーズンとの比較(県内第4週)



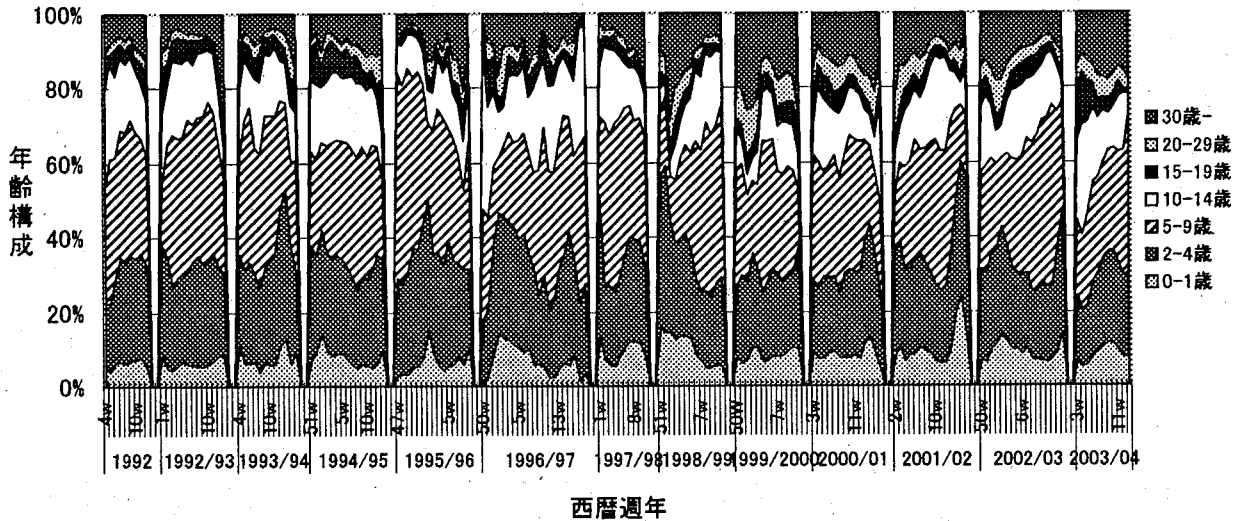


図4 インフルエンザ患者の週別年齢構成の推移

3. 2003/04インフルエンザ患者の年齢構成の週別推移

2003/04インフルエンザ患者の年齢構成の週別推移を図3に示した。インフルエンザ定点当たり患者数が1.00以上の週のみを表示している。流行初期である第3-5週において10-14歳及び15-19歳の占める割合が高いことが特徴的である。流行終期に向かって次第にその割合が低下し、5-9歳及び2-4歳の割合が増加した。

4. インフルエンザ患者の週別年齢構成の例年との比較

兵庫県内の1992年からのインフルエンザ患者の週別年齢構成の推移を図4に示した。感染症発生動向調査の改正があった1999/2000以降は、インフルエンザの定点が小児科以外に内科も加えられたため20歳以上の占める割合が相対的に高くなっているが、0-9歳の患者数で60%を超えていることが多い。しかし、2003/04の始めはこの年齢が40%程度にまで低下し、10-14歳及び15-19歳の割合が相対的に大きくなっていった。1998/99以前も同様に0-9歳の患者数で60%を超えているシーズンが多いが、1996/97の始めが0-9歳の割合が小さく10-14歳の割合が大きいう点で2003/04とやや類似していた。

5. インフルエンザ患者の年別年齢構成の比較

1992年からのインフルエンザ患者の年齢構成の年別推

移を図5に示した。感染症法施行後の1999/2000以降では、2003/04は他のシーズンと比較して15-19歳の割合が高く5-9歳の割合が低かった。2003/04の流行初期に明らかに高かった10-14歳は、シーズン全体と比較すると他のシーズンと同程度であった。1998/99以前については、1994/95と1996/97が15-19歳の割合が大きく5-9歳の割合が小さいという点で2003/04と共通点がみられた。

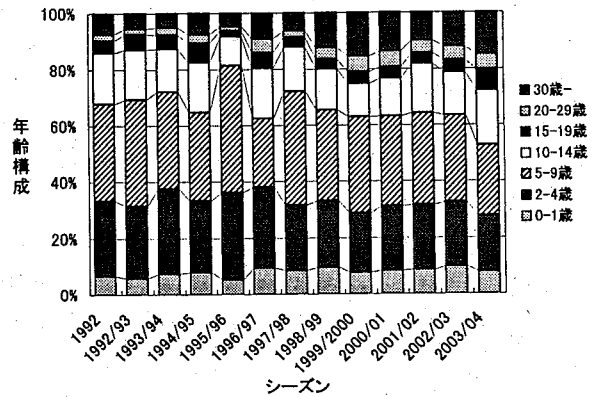


図5 インフルエンザ患者の年齢構成の年別推移

6. インフルエンザによる学級閉鎖

1998/99以降の兵庫県内における学級閉鎖の状況を表1に示した。2003/04は例年と比較して小学校の学級閉

表1 兵庫県内における学級閉鎖の状況

| 施設      | 1998/99<br>患者数(%) | 1999/2000<br>患者数(%) | 2000/01<br>患者数(%) | 2001/02<br>患者数(%) | 2002/03<br>患者数(%) | 2003/04<br>患者数(%) |
|---------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 保育所・幼稚園 | 1,631 (5.5)       | 2,328 (13.2)        | 364 (5.4)         | 738 (9.2)         | 733 (4.7)         | 1,019 (6.1)       |
| 小学校     | 21,186 (71.6)     | 12,338 (69.9)       | 5,323 (79.1)      | 6,044 (75.2)      | 11,896 (76.2)     | 7,898 (47.5)      |
| 中学校     | 6,743 (22.8)      | 2,786 (15.8)        | 939 (14.0)        | 1,211 (15.1)      | 2,895 (18.5)      | 7,464 (44.9)      |
| その他     | 27 (0.1)          | 200 (1.1)           | 101 (1.5)         | 45 (0.6)          | 85 (0.5)          | 240 (1.4)         |
| 計       | 29,587(100.0)     | 17,652(100.0)       | 6,727(100.0)      | 8,038(100.0)      | 15,609(100.0)     | 16,621(100.0)     |

鎖より中学校の学級閉鎖の方が多かった。感染症発生動向調査において5-9歳の割合が低く、10-14歳及び15-19歳の割合の高かった点で同じ傾向であった。

#### 7. 全国のインフルエンザ患者の年齢構成の週別推移

2003/04の全国インフルエンザ患者の年齢構成週別推移を図6に示した。兵庫県で見られた流行初期に10-14歳及び15-19歳の占める割合が高く、次第に5-9歳及び2-4歳の割合が増加したという現象は全国的に起こっていた。

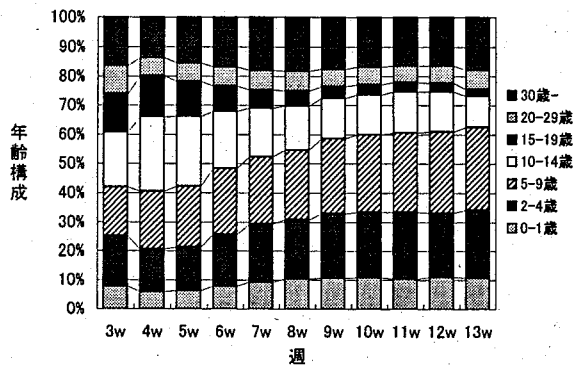


図6 2003/04インフルエンザ患者の年齢構成の週別推移 (全国)

### IV 考 察

2003/04のインフルエンザ流行初期において、0-9歳の患者数の割合が減少して10-14歳及び15-19歳の割合が相対的に大きくなっている現象が観察された。この現象は、兵庫県だけでなく全国的に起きていた。また、インフルエンザによる学級閉鎖の状況においても相対的に中学校での学級閉鎖が多く、感染症発生動向調査の結果と同様の傾向が認められた。

過去に同様の年齢構成を示したシーズンの有無を調べると、1994/95及び1996/97と15-19歳の割合が大きく5-9歳の割合が小さいという点で類似していた。また、週別年齢構成では1996/97の始めがやや類似していた。

1994/95は山岡ら<sup>4)</sup>によると、明確な二峰性の流行で各ピークはA香港型及びB型に特定でき、A香港型はワクチン株及び前年の分離株とかなり共通抗原性が認められた。1994/95で中学生の占める比率が高かったのは、1993/94年の低流行による感受性増加分は、中学生ではなかったかと考察している<sup>4)</sup>。

1996/97は年内に流行が始まり年末・年始にかけて患者数が減少した後再度より大きな流行があり、鎮静しなかった後3月に小さなピークを形成した。年内及び年明けからのピークはA/Wuhan/359/95類似の抗原性を持

つA香港型による流行と考えられた<sup>5)</sup>。

今回の2003/04は、年明けから流行が始まりほとんど単一のピークであった。分離されたウイルスはA香港型とB型で、A香港型はワクチン株のA/Panama/2007/99から変異したA/Fujian/411/2002が主体と考えられた<sup>6, 7)</sup>。このA/Fujian/411/2002は2003/04において米国で大流行をもたらした<sup>8)</sup>。2002/03からこの変異株の流行は始まっていたが、ワクチン株として適当な株がなかったため採用されなかった<sup>9)</sup>。2003/04の特徴である10-14歳及び15-19歳の割合の増加、中学生の患者割合の増加とこの変異になんらかの関係があったものと思われる。

2003/04の患者年齢構成の特徴は、当感染症情報センターで検討中の年齢構成の異常を監視するシステムによって見いだされた。しかし、この異常を検出する方法ではあまりに異常値が出過ぎるように思われる。これは、過去4シーズンの年齢構成のばらつきが大きさがどの程度であったか考慮されていない検定法を用いたことが原因と考えられ、監視システムとしては更に方法を検討中である。

### V ま と め

兵庫県感染症発生動向調査により、2003/04のインフルエンザ流行時の患者年齢構成において、0-9歳の患者数の割合が減少して10-14歳及び15-19歳の割合が相対的に大きくなっている現象が観察された。この現象と、2003/04流行の主体がA/Panama/2007/99から変異したA/Fujian/411/2002に変わったことに何らかの関係があるものと思われた。

### 謝 辞

兵庫県感染症発生動向調査に携わっている関係各位並びに定点医療機関の各位、インフルエンザ疾患の学校等における集団発生状況調査に携わっている関係各位に感謝します。

### 文 献

- 1) 川村隆, 山本昭夫, 沖 典男, 田中英樹, 細川裕平, 稲松 登: 保健所行政への科学的支援システム構築による地方衛生研究所の機能強化 - 感染症対策の情報面における地研の科学的支援 - 平成12年度厚生科学研究事業分担研究報告書「地方衛生研究所の地域保健所行政への科学的支援システムの構築に関する研究」, p. 54-63 (2001)
- 2) 山本昭夫, 松村益代, 沖 典男, 田中英樹: 厚生労

- 働省感染症警報発生システムの兵庫県内における活用に関する研究. 兵庫県立衛生研究所年報, No.36, 133-138 (2001)
- 3) 感染症法研究会監修: 改訂版感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律—法令・通知・関係資料—, p. 376-377, 中央法規, 東京 (2004)
- 4) 山岡政興, 楠田 均, 岡藤輝夫, 垣内敏孝: A香港型, Aソ連型およびB型ウイルスが分離された1994/95年流行期の兵庫県におけるインフルエンザについて. 兵庫県立衛生研究所年報, No.30, 6-12 (1995)
- 5) 山岡政興, 岡藤輝夫, 垣内敏孝, 増田邦義: A香港型およびB型ウイルスが流行した1996/97年流行期の兵庫県におけるインフルエンザについて. 兵庫県立衛生研究所年報, No.32, 111-119 (1997)
- 6) 川上千春: 2003/2004シーズンのインフルエンザの流行について. 横浜市衛生研究所検査月報, 7月号, 10-11 (2004)
- 7) 新開敬行: 2003/2004年冬季に東京都内で検出されたインフルエンザウイルスの性状. 東京都微生物検査情報, 25(1) (2004)
- 8) CDC: Weekly Report: Influenza Summary Update. Week ending December 20, 2003-Week 51, (2003).
- 9) 小田切孝人, 田代真人: 平成15年度 (2003/04シーズン) インフルエンザワクチン株の選定経過. 病原微生物検出情報, 24(9), 215-217 (2003)

## 兵庫県内河川における内分泌攪乱化学物質の分布特性 およびPRTRデータから得られた環境排出量との関係

古武家 善成\* 松村 千里 鶴川 正寛  
藤原 英隆 北本 寛明

### Distribution Characteristics of Endocrine Disrupting Chemicals in Rivers of Hyogo Prefecture and Relation between Their Concentrations and the Environmental Load Estimated from PRTR Data

Yoshinari KOBUKE, Chisato MATSUMURA, Masahiro TSURUKAWA,  
Hidetaka FUJIWARA and Hiroaki KITAMOTO

*Environmental Safety Division, Hyogo Prefectural Institute of  
Public Health and Environmental Sciences*

#### I はじめに

環境中の化学物質による野生生物およびヒトへの内分泌攪乱作用に関しては、Colbornによるウイングスプレッド会議開催(1991)、さらには啓蒙書「Our Stolen Future」の出版(1996)によって、海外で急速に関心が高まったが、国内でも、1997年以降、いわゆる環境ホルモン問題として社会的に大きな関心が寄せられた<sup>1)</sup>。このような社会の流れを受けて、内分泌攪乱作用が疑われる環境汚染化学物質に対する実態調査が、国および地方自治体レベルで実施されている。

兵庫県においても、1998年度よりこれらの物質に対する河川での環境モニタリング(外因性内分泌攪乱化学物質環境調査)が開始され、当研究センターが調査を担った。県では、1998~2000年度の3年間に、県内主要河川の下流部で、環境省SPEED'98の内分泌攪乱作用が疑われる化学物質リスト<sup>2)</sup>にあるダイオキシン類を除く66物

質群を順次調査し、2001年度からは検出された物質に関する継続的なモニタリングを行っている。

本論文では、これまでの調査結果を用いて各河川における検出状況をまとめ、その特徴を明らかにするとともに、環境汚染物質の排出・移動情報であるPRTRデータから得られた環境排出量との関係を検討した。

#### II 調査および解析方法

1998年度以降の各年度の11~12月に、各河川の下流部地点で、以下のように河川水および河床堆積物(以下、底質と表示)について調査を実施した。1998~2000年度の前期3年間では13河川を対象としたが、2001年度からは、環境省が行う内分泌攪乱化学物質全国調査の対象河川を除く県内主要10河川(瀬戸内海側8河川、日本海側2河川)において、検出例があったPCB、ビスフェノールA(BPA)、アルキルフェノール類(ノニルフェノール(NP)、4-t-オクチルフェノール)、フタル酸エステル類(フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジ-n-ブチル)、およびアジピン酸ジ-2-エチルヘキシルの8項目について調査を行った。また、2002年度からは河川水のエストロゲン様活性

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センター

安全科学部 古武家 善成

についても測定した。

本論文では、これらの項目の中で、定量限界以上の濃度が比較的多く検出されたPCB, BPA, NP, DEHPの4項目について、調査13河川の中で継続調査が行われている10河川における5年間(1998~2002年度)の結果を用い、解析を行った。解析対象の10河川および調査地点をFig. 1に、各地点流域の特徴をTable 1に示す(諸元については、兵庫県および大阪府の統計部門のWebデータより算出した)。

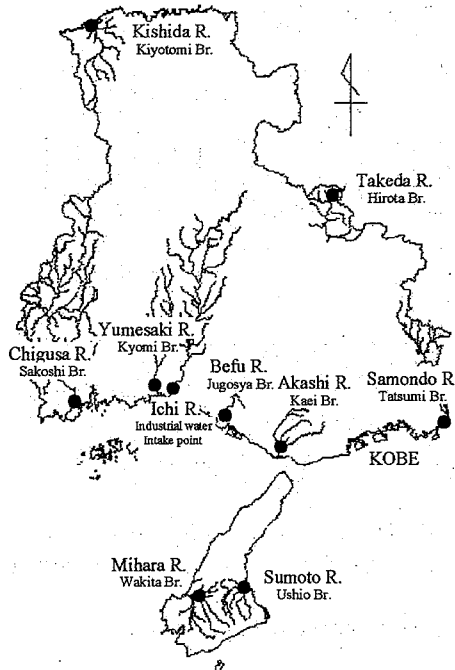


Fig. 1 Sampling sites in Hyogo Pref.

Table 1 Watershed characteristics of sampling sites in 10 rivers of Hyogo Pref.

| River       | Sampling site                 | Indices  |  |   |
|-------------|-------------------------------|--|--|---|
|             |                               | Urbanization<br>Population density<br>person/km <sup>2</sup> | Industrialization<br>Shipments of product<br>10 <sup>6</sup> yen/km <sup>2</sup> | Agricultural activity<br>Ratio of farmland<br>% |
| Samondo R.  | Tatsumi Br.                   | 9,465  | 119.0  | 5.0   |
| Akashi R.   | Kaei Br.                      | 2,852  | 7.3  | 16.6  |
| Befu R.     | Jugosha Br.                   | 1,924  | 4.5  | 14.7  |
| Ichi R.     | Industrial water intake point | 1,742  | 6.5  | 12.0  |
| Yumesaki R. | Kyomi Br.                     | 1,742  | 6.5  | 12.0  |
| Chigusa R.  | Sakoshi Br.                   | 409  | 1.3  | 6.0   |
| Takeda R.   | Hirota Br.                    | 130  | 1.1  | 12.8  |
| Kishida R.  | Kiyotomi Br.                  | 105  | 0.4  | 4.2   |
| Sumoto R.   | Ushio Br.                     | 322  | 1.0  | 9.0   |
| Mihara R.   | Wakita Br.                    | 249  | 1.3  | 19.9  |

各項目の分析は、環境省の外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル<sup>3)</sup>に準じた。定量限界は以下の通りである。河川水: PCB; 0.002ng/L, BPA; 0.01 μg/L, NP; 0.1 μg/L, DEHP; 0.5 μg/L, 底質: PCB; 0.005 μg/kg, BPA; 0.005mg/kg, NP; 0.05mg/kg, DEHP; 0.025mg/kg. PCBについては、大容量濃縮-高分解能GC/MS測定<sup>4)</sup>を導入しているために定量限界が低濃度となっている。解析に際しては、定量限界未満 (ND) の測定結果については定量限界濃度の1/10値を当てはめて用いた。

### III 結果および考察

#### 1. 濃度分布

これまでに得られているデータは、各年度1回、最大5回の調査結果であり、経年変化を解析するには不十分であった。したがって、全期間の平均値(幾何平均)を用いて各河川における検出濃度の傾向を検討した。

対象4項目について、10河川における河川水および底質中の平均濃度分布を対数表示でFig. 2に示す。平均濃度が定量限界以下の場合があるのは、NDに定量限界濃度の1/10値を当てはめて計算しているためである。ただし、測定値が全て定量限界未満の場合にはNDとし、棒グラフとしては示さなかった。環境省がこれまでに実施した全国調査<sup>5-8)</sup>における検出濃度の上限は、河川水: PCB; 220ng/L, BPA; 1.8 μg/L, NP; 21 μg/L, DEHP; 9.9 μg/L, 底質: PCB; 2,200 μg/kg, BPA; 0.27mg/kg, NP; 12mg/kg, DEHP; 210mg/kgであった。本対象河川における各項目の検出濃度は、左門殿川の底質PCBおよびBPAの場合を除き、平均濃度、各年度濃度ともにこの濃度範囲に含まれ、濃度自体は全体として高くない。特に、河川水濃度はいずれもμg/Lオーダー以下であり、低濃度と言える。しかし、10河川を比較すると、水中濃度、底質濃度ともに河川間に濃度差が認められる。

これを明確にするために、図には、各河川における平均濃度の幾何平均値から1標準偏差以上高い値を強調して示した。左門殿川では、河川水の場合、PCB 11ng/L, NP 0.083 μg/L, 底質の場合、PCB 2300 μg/kg, BPA 0.060mg/kg, NP 0.16 mg/kg, DEHP 6.3 mg/kgと、10河川の中で最高濃度を示す項目が多い。左門殿川は、2001年度から測定している河川水のエストロゲン様活性でも、他の河川と比較して相対的に高かった。他の河川に関しては、別府川の河川水中PCB, NP, DEHP, 底質中DEHP, 明石川の河川水中BPA, 洲本川の河川水中DEHPが、相対的に高い濃度を示している。

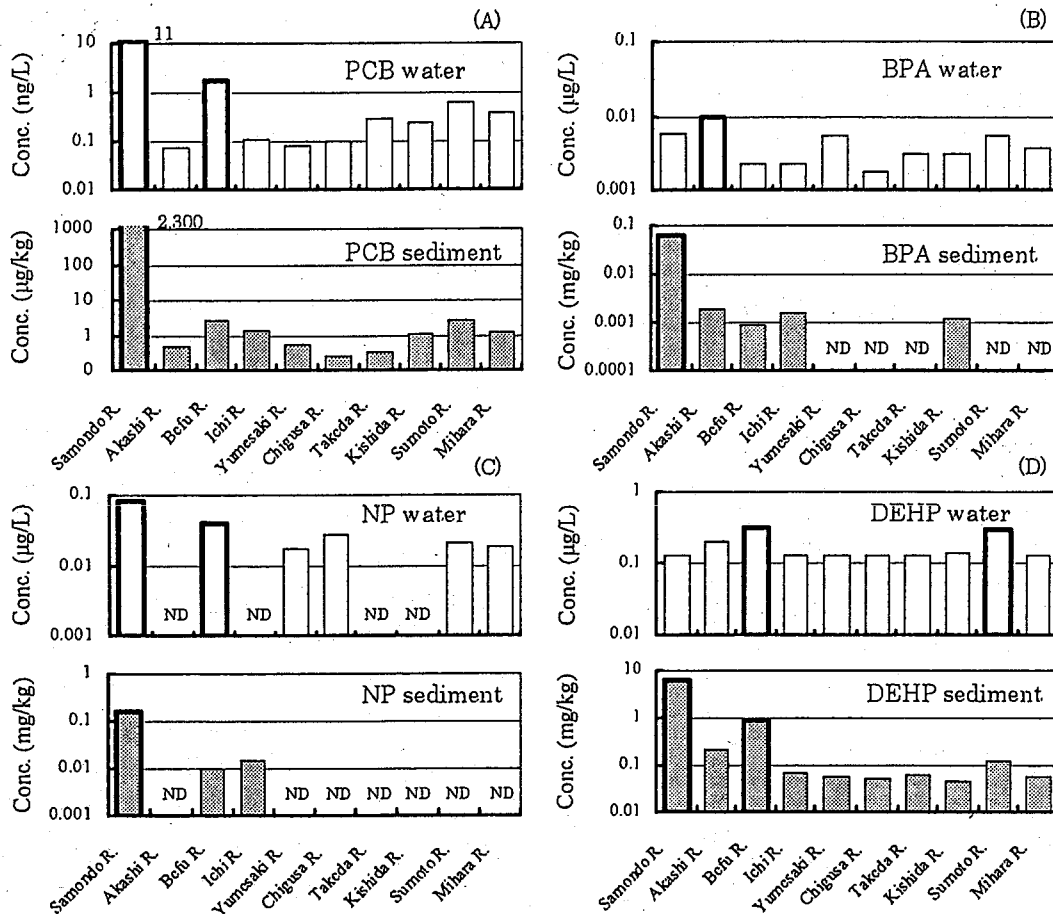


Fig. 2 Distributions of PCB (A), BPA (B), NP (C) and DEHP (D) in 10 rivers of Hyogo Pref. Emphasized bar indicates the river in which the concentration of each compound is higher than geometric mean of 10 rivers + 1 standard dev.. No bar was displayed when all concentrations measured were under detection limit.

## 2. 汚染要因

相対的に濃度が高い地点の汚染要因を考察するために、各地点流域の特徴を検討した。流域の都市化、工業化および農業活動の指標として、それぞれ人口密度、流域面積当りの製造品出荷額および農地面積比を用いると、Table 1 に示されるように、左門殿川辰巳橋、明石川嘉永橋、別府川十五社橋では人口密度が高く、辰巳橋では面積当りの製造品出荷額も非常に多い。別府川は、その人口密度が市川や夢前川に類似するが、流量など河川規模が小さいので汚染の影響は表われやすいと考えられる。以上の点から、これらの地点で対象物質が高く検出された要因として、流域の都市化や工業化が関係することが推察される。一方、洲本川潮橋のDEHPに関してはTable 1の指標に関係づけることが難しい。DEHPの調査回数は3回と少ないことから、その要因についてはこれからの調査結果を合わせて考える必要がある。

汚染の主要な背景として流域の都市化や工業化が推察されたので、これを反映する河川の有機汚濁との直接的な関係を検討した。はじめに、水質の有機汚濁指標であ

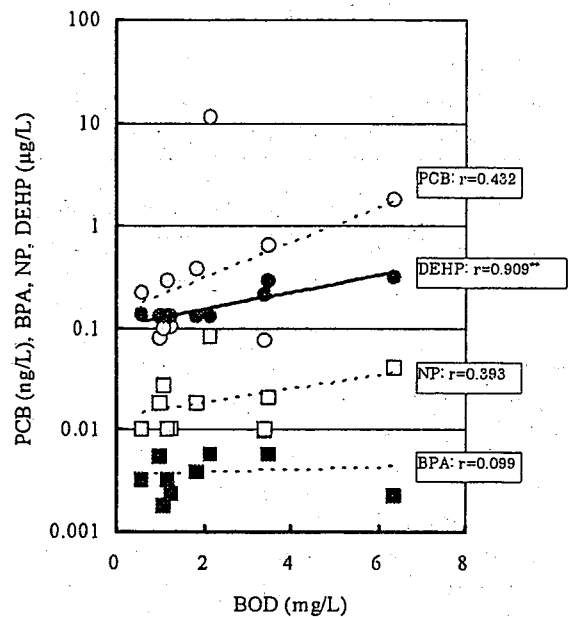


Fig. 3 Relationships between average BOD and average concentration of each compound in 10 river waters (N=10).

るBODと、対象4物質の河川水濃度との関係をFig. 3に示す。BODは本調査の中で同時に測定していないので、対象4物質の測定値に対応するデータがない。また、対象4物質の濃度としてはFig. 2の平均濃度を用いている。これらの点から、BODには、1998~2002年度の月1回の河川環境モニタリングデータ<sup>9)</sup>から算出した平均値を用いた。BODと対象4物質との相関係数の符号はいずれも正であり、両項目の関係をうかがわせる。しかし、DEHPの場合を除いて相関は有意でない。その原因の一つとして、対象4物質の平均濃度自体が全体として低レベルにあり、BODも1河川(別府川)を除き比較的低いために、濃度差が小さく相関性が強く表れなかったことが考えられる。

次に、底質の有機汚濁指標の1種である強熱減量(IL)と、対象4物質の底質濃度との関係を検討した。ILについては本調査で同時に測定しているため、対象4物質に関しても、平均値ではなく全解析期間中の個々の測定値を用いた。結果をFig. 4に示す。両項目対数変換後の相関係数は、PCB、BPA、NPに関して、それぞれ $r=0.803^{**}$ 、 $r=0.729^{**}$ 、 $r=0.721^{**}$ (いずれも $n=42$ )であり、河川水の場合と異なり、危険率1%で高度に有意

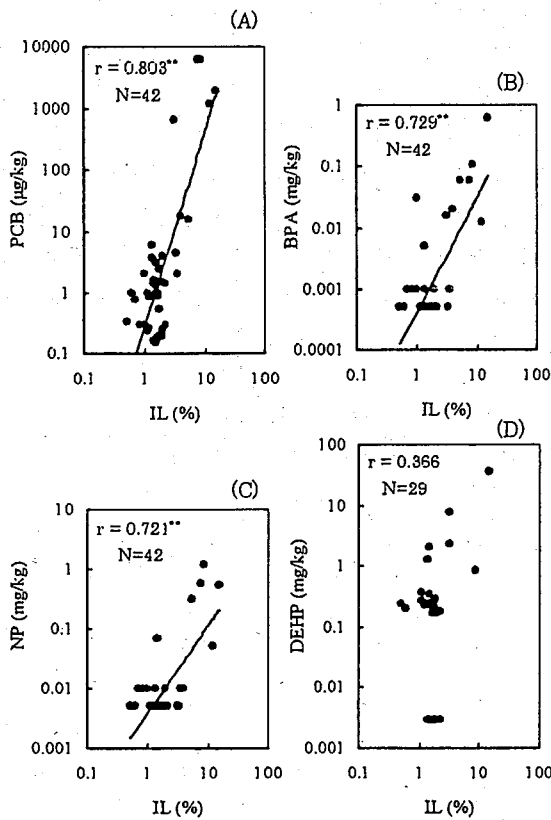


Fig. 4 Relationships between ignition loss (IL) and different concentrations of PCB (A), BPA (B), NP (C) and DEHP (D) in 10 river sediments.

(\*\*で示す。以下同じ)な正の相関関係が認められる。DEHPに関しては相関が有意でないが、Fig. 4 (D)図下方の定量限界未満のデータ群を除けば相関係数は $r=0.702^{**}$ ( $n=22$ )となり、同じく高度に有意な正の相関関係が認められた。

本調査では、ILだけではなく、ILと同様に底質の有機汚濁指標となる酸化還元電位(ORP)を測定している。そこで、ORPとの関係についても検討した。ILとORPとは高度に有意な負の相関性( $r=-0.710^{**}$ ,  $N=50$ )を示したことから、対象4物質の濃度との負の相関性が推定された。相関性を検討したところ、DEHPを含め対象4物質全てについて、ORPとの間で高度に有意な負の相関関係(各物質濃度対数変換後)が認められた。一例として、PCBとの関係をFig. 5に示す。

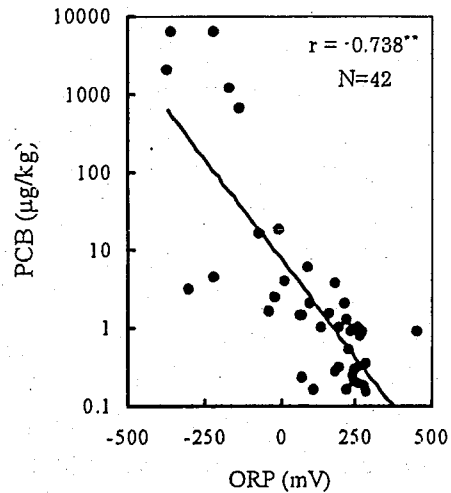


Fig. 5 Relationship between oxidation-reduction potential (ORP) and PCB concentration in 10 river sediments.

以上の結果は、対象4物質の環境負荷源と有機汚濁源との間の関係性を示唆する。しかし、その関係性を示す濃度相関が水質ではなく底質で強く表れていることは、前述の低濃度問題とは別に、水質が現在の汚染状況を示すのに対し、底質は過去の汚染も合わせた汚染の蓄積を反映することに関係すると考えられる。例えば、左門殿川辰巳橋の場合(Fig. 2)、河川水中の平均濃度は、PCBおよびNPで10河川中最も高かったが、夢前川、千種川など低濃度レベルの河川地点との濃度差は、PCBで2桁、NPで1桁程度である。しかし、底質中の濃度は対象4物質全てで最も高く、濃度差もPCBでは3桁、BPAおよびDEHPでは2桁、NPで1桁と大きい。

辰巳橋と低濃度河川地点との濃度差が、底質で大きく水質では小さいことは、対象4物質による同地点の汚染が過去においては著しかったが、現在では改善されつつ

あることを推察させる。事実、有機汚濁指標の例ではあるが、辰巳橋のBOD75%値は、公共下水道の整備状況を反映して、1970年代前半の10mg/L以上から80年代には5 mg/L前後に減少し、90年代以降2～4 mg/Lの範囲で推移している<sup>10)</sup>。有機化合物の底質への吸着性の指標となるオクタノール-水分配係数(logPow)は、PCB: 6.30, BPA: 3.32, NP: 3.28, DEHP: 5.03である<sup>11)</sup>。いずれも底質への吸着性が高いと判断されることから、このような物性を反映して、対象4物質が辰巳橋の底質に蓄積・残留していると考えられる。

### 3. PRTRデータから得られた環境排出量と濃度分布との関係

対象4物質の濃度分布については有機汚濁との関係を考察したが、排出源からの環境負荷との直接的な関係を明らかにするために、PRTR (Pollutant Release and Transfer Register) データを用いた検討を行った。

PRTRデータは、1999年に制定されたPRTR法(化学物質排出把握管理促進法)に基づき、全国の届出事業所から収集される環境汚染物質の排出・移動情報である<sup>12)</sup>。環境汚染物質は、人や生態系に有害で環境中に広く存在する、または存在の可能性がある物質とされている。第1種354物質、第2種81物質の計435物質が指定化学物質として登録されており、対象4物質はいずれも第1種に指定されている。PCBはさらに、発がん性が認められる12種類の第1種指定化学物質の1つとして、特定第1種指定化学物質とされている。現在、2001年度および2002年度の集計結果が公表されているが、本解析では、過去からのデータを用いていることから、2001年度の集計結果を利用した。

対象4物質について、河川別に届出排出・移動量を算

出した結果をTable 2に示す。表には、届出事業所が存在する河川流域のみを示してある。10河川の中で、左門殿川(辰巳橋)については、その流域が兵庫県内にとどまらないため、集計には大阪府地域の大阪市西淀川区、淀川区、豊中市および池田市の事業所のデータを加えた。

表に示されるように、届出事業所からの対象4物質の環境媒体別届出排出量はその多くが0となっている。これは、事業所において、対象物質が製造または使用により一定量以上(第1種指定化学物質の場合は5 t/y(2003年度より1 t/y)、特定第1種指定化学物質の場合は0.5t/y)取り扱われていても、製造品に含有または塗着して搬出されるか、下水道や廃棄物の中へ移動したために、環境への排出量は表記下限未満(表記下限は0.05 kg<sup>12)</sup>)であることを意味している。

それぞれの物質について詳しくみると、PCBでは、届出事業所は3ヶ所のごみ処理場を除き全て下水処理場であった。その中で、0でない排出量が算出されているのは左門殿川流域の下水処理場1ヶ所であった。他の物質と比べ届出事業所数が多いのは、下水処理場やごみ・産廃処分場(特定要件施設)は取扱量に関係なく届出事業所となること義務づけられているためである。BPAの届出業種は、プラスチック製品製造業1ヶ所を除き化学工業であった。下水道や廃棄物への移動量が多いが、下水道への移動は左門殿川流域の1社、廃棄物への移動は左門殿川流域の1社および明石川流域の1社と、限定されている。NPの届出業種は全て化学工業であったが、排出量は0であり移動量も非常に少ない。一方、DEHPは、化学工業、プラスチック製品製造業以外にゴム製品製造業なども取り扱っていた。表に示されるように、大気への排出は左門殿川流域で報告されているが、河川への排出はいずれも0となっている。

Table 2 Notified release and transfer of 4 compounds by river obtained from PRTR data

| Compound | River          | Notified num. of business place | Notified release and transfer (kg/y) |                |               |               |         |
|----------|----------------|---------------------------------|--------------------------------------|----------------|---------------|---------------|---------|
|          |                |                                 | Release                              |                | Transfer      |               |         |
|          |                |                                 | Air environ.                         | Water environ. | Soil environ. | Sewage system | Waste   |
| PCB      | Samondo R.     | 8                               | 0                                    | 54             | 0             | 0             | 0       |
|          | Other 6 rivers | 23                              | 0                                    | 0              | 0             | 0             | 0       |
| BPA      | Samondo R.     | 4                               | 0                                    | 0              | 0             | 31,000        | 920     |
|          | Akashi R.      | 1                               | 0                                    | 0              | 0             | 0             | 2,600   |
|          | Befu R.        | 2                               | 0                                    | 0              | 0             | 0             | 0       |
| NP       | Samondo R.     | 2                               | 0                                    | 0              | 0             | 0             | 8       |
|          | Befu R.        | 2                               | 0                                    | 0              | 0             | 0             | 0       |
| DEHP     | Samondo R.     | 12                              | 532                                  | 0              | 0             | 0             | 197,000 |
|          | Akashi R.      | 3                               | 0                                    | 0              | 0             | 0             | 230     |
|          | Befu R.        | 3                               | 5                                    | 0              | 0             | 0             | 520     |
|          | Ichi R.        | 2                               | 0                                    | 0              | 0             | 0             | 33      |
|          | Yumesaki R.    | 1                               | 0                                    | 0              | 0             | 0             | 17,000  |



以上のように、PRTRデータでは、対象4物質の各河川地点への排出量は、左門殿川のPCBを除き表記下限未満であり、10河川間の濃度分布との関係は得られなかった。一方、試みに、2001年度の河川環境モニタリング結果<sup>9)</sup>より各地点の年平均流量（左門殿川辰巳橋の場合は流量が測定されていないので、約13km上流の軍行橋の流量を使用）を求め、本解析で得た各物質の平均濃度を用いて年流下量を計算すると、PCBでは左門殿川(0.78kg/y)他1河川を除きいずれも0.05kg/y未満だが、BPAでは8河川が0.05kg/y以上で最大は1.7kg/y、NPではいずれも0.05kg/y以上で最大は9.9kg/y、DEHPではいずれも1kg/y以上で最大は51kg/yとなった。種々の仮定をおいた単純な比較であるが、この結果から、PRTRデータによる届出排出量は、環境負荷としては概ね過小評価されていると言える。

その誤差要因としては、①届出規模以下や対象業種外の事業所からの負荷、②家庭、移動体を含む面源負荷、③排出量の算出精度、④多種類の物質の排出源となっている下水処理場など特定要件施設での対象物質の限定、などが挙げられる。また、PRTRデータ推計上の問題点も指摘されている<sup>10)</sup>。①と、②の一部に関しては、環境媒体を区別しない形で県内全体の排出量が推定されている<sup>10)</sup>。その合計量はNP：約200kg/y、DEHP：約37,000kg/yであり、これらの排出源の重要性が推察される。一方、左門殿川に関しては、PRTRデータから得られたPCBの届出排出量(54kg/y)が流下量(0.78kg/y)を上回った。不確実性の点から数値の詳しい検討は置くとしても、これまでの知見<sup>10)</sup>を合わせて考えると、排出源からの流下過程において、PCBの底質への急速な移行が示唆される。

対象4物質の濃度分布に関しては、河川水中濃度は有機汚濁との関係が必ずしも明確でなかったが、底質中濃度は有機汚濁指標と強い相関性を示した。これは、下水道の整備をはじめとする河川の汚濁対策により汚濁物質の河川水中濃度は減少したが、底質に関しては、有機物や環境汚染物質が残存していることを反映すると考えられる。下水道整備の効果については、県内51河川水中のNP濃度分布に関しても指摘されている<sup>10)</sup>。

一方、低濃度レベルではあるが水中濃度に河川間の差異が認められた点を説明する根拠データとして、対象4物質に関するPRTR排出量データはあまり有効でなかった。県内における大気への排出量に関しては、大気モニタリングデータと比較的一致することが報告されている<sup>10)</sup>ことから、水域への排出量に関するPRTRデータの更なる充実が望まれる。

## IV まとめ

兵庫県が1998年度から実施している外因性内分泌攪乱化学物質環境調査結果より、検出例が多いPCB、BPA、NPおよびDEHPの4物質について、県内主要10河川における濃度分布の特徴を明らかにするとともに、PRTRデータから得られた環境排出量との関係を検討した。

対象4物質の河川水濃度および底質濃度は全体として高くなかったが、河川による違いが認められた。差異の要因として流域の都市化や工業化が推察されたが、その影響は底質でより強く表れており、左門殿川や別府川には対象4物質による底質汚染が残存していることが示された。濃度分布を説明するためにPRTR排出量データを検討したが、大半の流域の排出量が表記下限未満のために、明確な関係は得られなかった。

## 文 献

- 1) 古武家善成：環境ホルモン問題の歴史的経緯，日本水環境学会関西支部編，アプローチ 環境ホルモン — その基礎と水環境における最前線 —，p.1-19，技報堂出版，東京（2003）
- 2) 環境庁：外因性内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について — 環境ホルモン戦略計画SPEE D'98 —，p.22-23（1998）
- 3) 環境庁水質保全局水質管理課：外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質，底質，水生生物）（1998）
- 4) Matsumura, C., Fujimori, K. and Nakano, T：The monitoring of dioxins and related compounds in river water. *Organohalogen Compounds*, 49S, 9-12（2000）
- 5) 環境庁水質保全局水質管理課：水環境中の内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）実態調査，pp.35（1999）
- 6) 環境庁水質保全局水質管理課：平成11年度水環境中の内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）実態調査結果，pp.19（2000）
- 7) 環境省環境管理局水環境部水環境管理課：平成12年度水環境中の内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）実態調査結果，pp.16（2001）
- 8) 環境省環境管理局水環境部企画課：平成13年度水環境中の内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）実態調査結果の概要，pp.11（2002）
- 9) 兵庫県県民生活部環境局：平成10～14年度 公共用水域の水質等測定結果報告書（2000～2004）

- 10) 兵庫県：昭和53～平成15年度環境白書 (1979～2004)
- 11) International Labor Organization : International Chemical Safety Cards (ICSC) 939 for PCB, 634 for BPA, 309 for NP and 271 for DEHP (1994-2001)
- 12) 経済産業省・環境省：PRTR排出量等算出マニュアル第3版 (2004)
- 13) 中西準子, 蒲生昌志, 岸本充生, 宮本健一編集：環境リスクマネジメントハンドブック, p.52-88, 朝倉書店, 東京 (2003)
- 14) 兵庫県：平成13年度PRTRデータ集計結果報告書 (2003)
- 15) Steuer, S. J. Hall, W. D. and Fitzgerald, A. S. : Distribution and transport of polychlorinated biphenyls and associated particulates in the Hayton Millpond, South Branch Manitowoc River. U.S. Geological Survey water-resources investigation report 99-4101, 1-20 (1999)
- 16) Kobuke, Y. : River contamination and environmental risks by endocrine disrupters from industrial chemicals. Proceedings of IWA 3rd World Water Congress (Oral Presentation), CD-ROM e21750a (2002)
- 17) 岡田泰史, 吉岡昌徳：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－. 兵庫県立健康環境科学研究センター年報, No.1, 169-173 (2003)

## [資料]

## PRTRデータと環境濃度の比較による大気中揮発性有機化合物の評価

岡田 泰史\* 吉岡 昌徳

## Evaluation of Volatile Organic Compounds (VOC) based on Comparison between Pollutant Release and Transfer Register (PRTR) Data and Atmospheric Concentration

Yasushi OKADA<sup>1\*</sup> and Masanori YOSHIOKA*Environmental Safety Division, 3-1-27,**Yukihira-cho, Suma-ku, Kobe 654-0037, Japan*

## I はじめに

大気中揮発性有機化合物については、有害大気汚染物質モニタリング調査が開始された1997年より測定を行ってきた。当初は有害大気汚染物質モニタリング調査測定項目のみを分析対象としていたが、多種多様な揮発性有機化合物の検出状況を把握することを目的として、2000年度より有害大気汚染物質モニタリング調査測定項目以外の物質についても同時測定を行い、兵庫県における大気中揮発性有機化合物の検出状況を明らかにした<sup>1)</sup>。

一方、大気中揮発性有機化合物の排出状況については、1999年に公布された「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」(化学物質排出把握管理促進法、いわゆるPRTR法)による排出量等集計データ(以後PRTRデータという)により把握できるようになった。

2003年3月に公表された第1回PRTRデータ<sup>2)</sup>で、兵庫県内の事業者から届出のあった総排出量は13,000tであったが、そのうち、大気への排出は10,000tと総排出量の約80%を占めていた。また、大気への排出量上位10物質の内、トルエン等8物質は現在当所で測定を実施し

ている揮発性有機化合物であった。

このことから、今後大気中揮発性有機化合物の汚染傾向の把握と評価を進めていくに当たって、これらPRTRデータを活用していくことが重要である。

そこで本報では、県下8地点における揮発性有機化合物42物質の測定結果と、PRTRデータから算出した各調査地点周辺における届出排出量を比較検討し、これら揮発性有機化合物の検出状況及び排出状況の特徴について考察したので報告する。

## II 方法

## 2.1 調査物質

調査は、PRTR法施行令(政令)で指定された第一種指定化学物質354物質のうち、一斉分析が可能な39物質を含む揮発性有機化合物42物質を対象とした。調査対象物質を表1に示す。

42物質の内訳は、特定フロン等オゾン層破壊物質が12物質、有機塩素化合物(オゾン層破壊物質を除く)が18物質、炭化水素類が8物質、アルデヒド類が2物質、その他が2物質である。

なお、各物質名の横には、政令で定められた物質番号を示した。

## 2.2 調査地点及び調査期間

調査地点を図1に示す。調査地点は、一般環境5地点

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

| 種類                    | No. <sup>a)</sup> | 物質名 <sup>b)</sup> | 種類                    | No. <sup>a)</sup> | 物質名 <sup>b)</sup> |
|-----------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
|                       | 84                | フロン142b           |                       | 135               | 1,2-ジクロロプロパン      |
|                       | 85                | フロン22             |                       | 137               | 1,3-ジクロロプロパン      |
|                       | 112               | 四塩化炭素             |                       | 139               | o-ジクロロベンゼン        |
|                       | 121               | フロン12             | 有機塩素化合物 <sup>b)</sup> | 140               | p-ジクロロベンゼン        |
|                       | 123               | フロン114            |                       | 145               | *ジクロロメタン          |
| オゾン層破壊物質              | 124               | フロン123            |                       | 200               | *テトラクロロエチレン       |
|                       | 132               | フロン141b           |                       | 210               | 1,1,2-トリクロロエタン    |
|                       | 144               | フロン225            |                       | 211               | *トリクロロエチレン        |
|                       | 209               | 1,1,1-トリクロロエタン    |                       | 297               | ベンジルクロリド          |
|                       | 213               | フロン113            |                       | 28                | イソブレン             |
|                       | 217               | フロン11             |                       | 40                | エチルベンゼン           |
|                       | 288               | プロモメタン            |                       | 63                | キシレン              |
|                       | 74                | クロロエタン            | 炭化水素類                 | 177               | スチレン              |
|                       | 77                | *塩化ビニルモノマー        |                       | 224               | 1,3,5-トリメチルベンゼン   |
|                       | 91                | 3-クロロプロペン         |                       | 227               | トルエン              |
| 有機塩素化合物 <sup>b)</sup> | 93                | クロロベンゼン           |                       | 268               | *1,3-ブタジエン        |
|                       | 95                | *クロロホルム           |                       | 299               | *ベンゼン             |
|                       | 96                | クロロメタン            | アルデヒド類                | 11                | *アセトアルデヒド         |
|                       | 116               | *1,2-ジクロロエタン      |                       | 310               | *ホルムアルデヒド         |
|                       | 117               | 1,1-ジクロロエチレン      | その他                   | 7                 | *アクリロニトリル         |
|                       | 118               | cis-1,2-ジクロロエチレン  |                       | 42                | *エチレンオキシド         |

a) 政令で定められた物質番号  
 b) オゾン層破壊物質を除く  
 c) \*は有害大気汚染物質モニタリング調査測定項目を示す

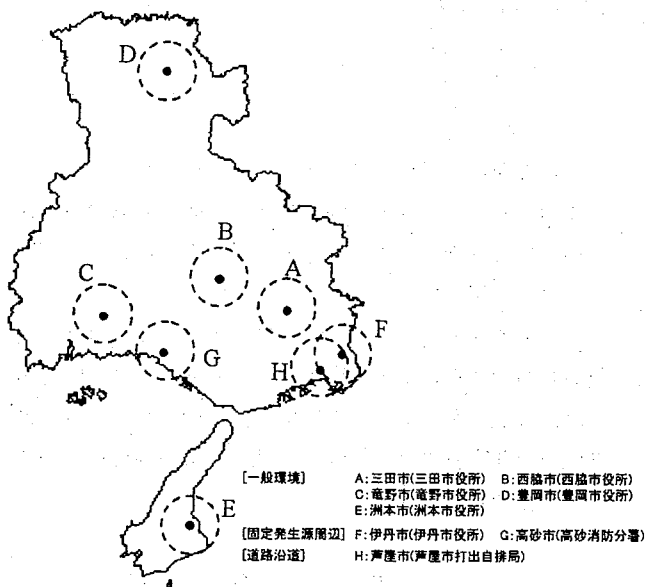


図1 調査地点及びPRTRデータ集計対象地域

● 調査地点  
 ( ) PRTRデータ集計対象地域(各調査地点を中心として半径10km以内の地域)

(三田, 西脇, 竜野, 豊岡, 洲本), 固定発生源周辺2地点(伊丹, 高砂), 道路沿道1地点(芦屋)の計8地点である。

なお, ホルムアルデヒド, アセトアルデヒドについては, 一般環境5地点, 道路沿道1地点の計6地点で, エチレンオキシドについては一般環境5地点で調査を行った。

調査期間は2002年4月から2003年3月までであり, この期間中, 毎月1回の頻度で採取を行った。

### 2.3 試料採取方法及び分析方法

試料の採取及び分析は, 有害大気測定物質測定方法マニュアル等<sup>3-5)</sup>に示された方法に準じて行った。以下に各物質の試料採取方法及び分析方法の概要を示す。

[ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド]

2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (2,4-DNPH) 含浸シリカゲルを充てんした捕集管に大気試料を毎分100 mLの流量で24時間通気し, 試料中のホルムアルデヒド, アセトアルデヒドをヒドラゾン誘導体として濃縮・捕集した。このヒドラゾン誘導体をアセトニトリルで抽出した後, 高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いて測定した。

[エチレンオキシド]

グラファイトカーボン系吸着剤を臭化水素酸に含ませ乾燥させたものを充てんした捕集管に大気試料を毎分700 mLの流量で24時間通気し, エチレンオキシドを誘導体化して2-ブロモエタノールとして採取した。採取した試料はトルエン/アセトニトリル(1:1)で抽出し, ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で分析した。[その他39物質]

カーボンモレキュラーシーブおよびグラファイト化カーボンを二層に充てんした捕集管に大気試料を毎分10 mLの流量で24時間通気し, 試料中の測定対象物質を吸着採取した。

採取した捕集管を加熱脱着装置に接続し, ヘリウムガスを流しながら加熱することにより, 測定対象物質を脱着して, コールドトラップに再濃縮した。

このコールドトラップを加熱して, 脱着する測定対象物質をキャピラリーカラムに導入し, GC/MSで分析した。

### 2.4 PRTRデータを用いた調査地点周辺における届出排出量の算出方法

PRTR制度が導入されてからこれまでに2001年度分及び2002年度分の排出量等集計結果がそれぞれ2003年3月, 2004年3月に公表された。

本調査では2002年度の測定結果との比較を行うことから, これら2つの集計結果のうち2002年度分の排出量等集計結果を用いた。

なお, 排出量等集計結果は, 経済産業省及び環境省により電子ファイル化されたもの<sup>6)</sup>を使用した。

ここで, PRTRデータによる届出排出量の集計について, 経済産業省及び環境省の集計結果<sup>6, 7)</sup>では都道府県別に集計されており, この集計結果により兵庫県全域における各物質の届出排出量が把握できる。

しかし、県内各調査地点における濃度とPRTRデータの比較を行うには、各調査地点を中心とした周辺地域の集計結果が必要である。

そこで、調査地点を中心として、一定範囲内に存在する事業所を抽出し、これら事業所からの届出排出量を集計する方法により、調査地点周辺における届出排出量を算出した。詳細方法を以下に述べる。

まず、周辺大気環境への影響が比較的大きいと考えられる大気排出量を年1t以上とし、兵庫県内のPRTR届出対象事業所のうち、各物質毎に届出大気排出量が年1t以上の事業所を抽出した。

次に、抽出した事業所と県下8調査地点の緯度経度から、事業所と調査地点の直線距離を計算した。

この結果、各調査地点を中心として半径10km以内にある事業所を抽出し、各調査地点周辺地域(図1に示す地域)における届出排出量を算出した。

なお、事業所から10km以内にモニタリング地点が2地点存在する場合(図1で2つの円[F, H]が交差している地域に事業所がある場合)は、当該事業所からの届出排出量を2地域にそのまま当てはめて排出量の算出を行った。

また、いずれの調査地点からも10kmを超える事業所については、その他の地域として調査地点周辺地域とは別に集計を行った。

### Ⅲ 結果および考察

#### 3.1 物質別にみた検出状況の特徴

各地点の測定結果から、物質別に検出状況をまとめた。

表2に検出下限値、地点毎の平均濃度及び検出頻度(検出された検体数/全検体数)、及び全地点平均濃度を示す。

なお、平均濃度は各地点における12回の測定結果の算術平均値を記載した。ただし、検出下限値未満(ND)の検体が存在する場合には、当該検出下限値に1/2を乗じて得られた値を用いて平均値を算出した。

オゾン層破壊物質12物質では、フロン142b、フロン22など10物質が高頻度で検出され、フロン123、フロン225は全ての検体で検出されなかった。

検出された10物質について、全地点平均濃度を比較すると、フロン12、フロン11、フロン142bが $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過しており、他物質よりも高い濃度で検出されていた。これら3物質について、各地点の平均濃度を見ると、フロン12、フロン11は各地点の平均濃度が同程度であったのに対し、フロン142bは特定地点の平均濃度が他地点よりもかなり高かった。

有機塩素化合物では18物質のうち、クロロエタン、塩化ビニルモノマーなど12物質が高頻度で検出され、3-クロロプロペン、cis-1,2-ジクロロエチレンなど6物質は全ての検体で検出されなかった。

検出された12物質について、全地点平均濃度を比較すると、p-ジクロロベンゼン、ジクロロメタンが $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過しており、他物質よりも高い濃度で検出されていた。これら2物質について、各地点の平均濃度を見ると、いずれも各地点の平均濃度は同程度であった。

炭化水素類8物質は、いずれも高頻度で検出されていた。全地点平均濃度を比較すると、エチルベンゼン、キシレンなど6物質が $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過しており、炭化水素類の大部分が高濃度で検出されていることがわかる。

これら6物質について、各地点の平均濃度を見ると、キシレン、1,3,5-トリメチルベンゼンなど4物質は各地点の平均濃度が同程度であったのに対し、エチルベンゼン、スチレンは特定地点の平均濃度が他地点よりも高かった。

残りの4物質(アルデヒド類2物質、アクリロニトリル、エチレンオキシド)は、いずれも高頻度で検出されていた。全地点平均濃度を比較すると、アルデヒド類2物質はいずれも $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過しており、高濃度で検出されていた。また、これら2物質は各地点の平均濃度が同程度であった。

ここで上述の内容をふまえて、各物質の検出状況による分類を試みた。分類項目は、(Ⅰ)検出頻度が高く、各地点の平均濃度が同程度である物質[変動係数50%未満]、(Ⅱ)検出頻度が高く、特定地点の平均濃度が高い物質[変動係数50%以上]、(Ⅲ)検出頻度が低い、もしくは全地点で検出されていない物質の3項目とした。変動係数、及び分類結果を表2の右側に示す。なお、変動係数は各地点の平均濃度から算出した値である。

全42物質のうち、23物質(オゾン層破壊物質9物質、有機塩素化合物6物質、炭化水素類5物質、アルデヒド類2物質、その他1物質)がグループⅠに、11物質(オゾン層破壊物質1物質、有機塩素化合物6物質、炭化水素類3物質、その他1物質)がグループⅡに、また8物質(オゾン層破壊物質2物質、有機塩素化合物6物質)がグループⅢに分類された。

グループⅠの23物質のうち、フロン113、フロン12など5物質は、変動係数が10%未満であり、各地点の平均濃度がほぼ一定であることがわかる。これら5物質の内訳は、オゾン層破壊物質が4物質、アルデヒド類が1物質であり、オゾン層破壊物質が大部分を占めている。

次に、グループⅡの11物質のうち、クロロエタン、フロン142bなど6物質は、変動係数が100%を超過しており、特定地点の平均濃度が他地点よりもかなり高いこと

表2 各地点における検出状況(2002年度)

| 種類       | 物質名              | 三田          |       | 西脇          |       | 龍野          |       | 豊岡          |       | 洲本          |       | 伊丹          |       | 高砂          |       | 芦屋          |       | 全地点平均濃度(μg/m³) | 変動係数(%) | 検出状況による分類 <sup>a)</sup> |     |
|----------|------------------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|----------------|---------|-------------------------|-----|
|          |                  | 平均濃度(μg/m³) | 検出頻度  | 平均濃度(μg/m³) | 検出頻度  | 平均濃度(μg/m³) | 検出頻度  | 平均濃度(μg/m³) | 検出頻度  | 平均濃度(μg/m³) | 検出頻度  | 平均濃度(μg/m³) | 検出頻度  | 平均濃度(μg/m³) | 検出頻度  | 平均濃度(μg/m³) | 検出頻度  |                |         |                         |     |
| オゾン層破壊物質 | フロン142b          | 0.027       | 0.13  | 12/12       | 0.098 | 11/12       | 7.7   | 10/12       | 0.076 | 12/12       | 0.075 | 12/12       | 0.20  | 12/12       | 0.11  | 12/12       | 0.085 | 12/12          | 1.1     | 263                     | II  |
|          | フロン22            | 0.013       | 1.2   | 12/12       | 0.61  | 12/12       | 0.94  | 12/12       | 0.67  | 12/12       | 0.79  | 12/12       | 0.95  | 12/12       | 1.0   | 12/12       | 0.91  | 12/12          | 0.88    | 21                      | I   |
|          | 四塩化炭素            | 0.021       | 0.091 | 11/12       | 0.068 | 8/12        | 0.091 | 12/12       | 0.083 | 11/12       | 0.071 | 8/12        | 0.10  | 10/12       | 0.20  | 8/12        | 0.11  | 11/12          | 0.10    | 41                      | I   |
|          | フロン12            | 0.024       | 3.0   | 12/12       | 2.7   | 12/12       | 2.8   | 12/12       | 2.7   | 12/12       | 2.7   | 12/12       | 2.7   | 12/12       | 2.7   | 12/12       | 2.9   | 12/12          | 2.8     | 4                       | I   |
|          | フロン114           | 0.012       | 0.14  | 12/12       | 0.11  | 12/12       | 0.098 | 12/12       | 0.098 | 12/12       | 0.094 | 12/12       | 0.10  | 12/12       | 0.10  | 12/12       | 0.095 | 12/12          | 0.10    | 15                      | I   |
|          | フロン123           | 0.037       | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12           | ND      | -                       | III |
|          | フロン141b          | 0.032       | 0.14  | 12/12       | 0.14  | 12/12       | 0.15  | 12/12       | 0.094 | 12/12       | 0.11  | 12/12       | 0.17  | 12/12       | 0.14  | 12/12       | 0.12  | 12/12          | 0.13    | 18                      | I   |
|          | フロン225           | 0.099       | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12           | ND      | -                       | III |
|          | 1,1,1-トリクロロエタン   | 0.033       | 0.16  | 12/12       | 0.13  | 12/12       | 0.14  | 12/12       | 0.14  | 12/12       | 0.14  | 12/12       | 0.15  | 12/12       | 0.16  | 12/12       | 0.15  | 12/12          | 0.15    | 7                       | I   |
|          | フロン113           | 0.058       | 0.67  | 12/12       | 0.62  | 12/12       | 0.63  | 12/12       | 0.64  | 12/12       | 0.65  | 12/12       | 0.65  | 12/12       | 0.65  | 12/12       | 0.63  | 12/12          | 0.64    | 2                       | I   |
|          | フロン11            | 0.041       | 1.6   | 12/12       | 1.8   | 12/12       | 1.5   | 12/12       | 1.6   | 12/12       | 1.5   | 12/12       | 1.6   | 12/12       | 1.6   | 12/12       | 1.5   | 12/12          | 1.6     | 6                       | I   |
| クロロメタン   | 0.027            | 0.11        | 9/12  | 0.064       | 7/12  | 0.087       | 10/12 | 0.041       | 5/12  | 0.049       | 8/12  | 0.034       | 7/12  | 0.085       | 7/12  | 0.059       | 9/12  | 0.064          | 39      | I                       |     |
| 有機塩素化合物  | クロロエタン           | 0.023       | 0.035 | 8/12        | 0.026 | 4/12        | 7.3   | 11/12       | 0.043 | 7/12        | 0.033 | 4/12        | 0.031 | 6/12        | 0.23  | 5/12        | 0.042 | 7/12           | 0.97    | 266                     | II  |
|          | 塩化ビニルモノマー        | 0.003       | 0.054 | 11/12       | 0.024 | 7/12        | 0.025 | 10/12       | 0.024 | 11/12       | 0.057 | 11/12       | 0.023 | 10/12       | 1.4   | 10/12       | 0.041 | 12/12          | 0.21    | 234                     | II  |
|          | 3-クロロプロペン        | 0.10        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12           | ND      | -                       | III |
|          | クロロベンゼン          | 0.020       | 0.36  | 12/12       | 0.35  | 12/12       | 0.29  | 12/12       | 0.19  | 12/12       | 0.30  | 12/12       | 0.68  | 12/12       | 0.34  | 12/12       | 0.17  | 12/12          | 0.34    | 47                      | I   |
|          | クロロホルム           | 0.013       | 0.30  | 12/12       | 0.40  | 12/12       | 0.26  | 12/12       | 0.35  | 12/12       | 0.26  | 12/12       | 0.25  | 12/12       | 0.48  | 12/12       | 0.32  | 12/12          | 0.33    | 24                      | I   |
|          | クロロメタン           | 0.012       | 0.81  | 12/12       | 0.49  | 12/12       | 1.4   | 12/12       | 0.42  | 12/12       | 0.39  | 12/12       | 0.30  | 12/12       | 1.5   | 12/12       | 1.0   | 12/12          | 0.79    | 60                      | II  |
|          | 1,2-ジクロロエタン      | 0.013       | 0.067 | 12/12       | 0.057 | 12/12       | 0.080 | 12/12       | 0.057 | 12/12       | 0.067 | 12/12       | 0.10  | 10/12       | 0.70  | 11/12       | 0.081 | 12/12          | 0.15    | 147                     | II  |
|          | 1,1-ジクロロエチレン     | 0.020       | 0.071 | 11/12       | 0.082 | 12/12       | 0.44  | 11/12       | 0.050 | 11/12       | 0.048 | 12/12       | 0.038 | 12/12       | 0.058 | 11/12       | 0.047 | 12/12          | 0.10    | 131                     | II  |
|          | cis-1,2-ジクロロエチレン | 0.020       | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12           | ND      | -                       | III |
|          | 1,2-ジクロロプロペン     | 0.027       | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12           | ND      | -                       | III |
|          | 1,3-ジクロロプロペン     | 0.024       | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12           | ND      | -                       | III |
| 炭化水素類    | 0-ジクロロベンゼン       | 0.027       | 0.15  | 12/12       | 0.057 | 11/12       | 0.049 | 10/12       | 0.032 | 7/12        | 0.037 | 10/12       | 0.040 | 10/12       | 0.16  | 10/12       | ND    | 4/12           | 0.067   | 74                      | II  |
|          | p-ジクロロベンゼン       | 0.026       | 4.1   | 12/12       | 3.3   | 12/12       | 2.7   | 12/12       | 1.8   | 12/12       | 2.8   | 12/12       | 5.1   | 12/12       | 4.6   | 12/12       | 3.0   | 12/12          | 3.4     | 32                      | I   |
|          | ジクロロメタン          | 0.030       | 2.6   | 12/12       | 3.5   | 12/12       | 2.2   | 12/12       | 1.4   | 12/12       | 2.5   | 12/12       | 2.9   | 12/12       | 1.6   | 12/12       | 1.8   | 12/12          | 2.3     | 31                      | I   |
|          | メトクロロエチレン        | 0.030       | 0.40  | 12/12       | 0.25  | 12/12       | 0.33  | 12/12       | 0.25  | 12/12       | 0.41  | 12/12       | 0.49  | 10/12       | 0.30  | 12/12       | 0.48  | 12/12          | 0.36    | 26                      | I   |
|          | 1,1,2-トリクロロエタン   | 0.045       | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12           | ND      | -                       | III |
|          | トリクロロエチレン        | 0.030       | 0.20  | 12/12       | 0.47  | 12/12       | 0.23  | 12/12       | 0.11  | 12/12       | 0.29  | 11/12       | 0.21  | 11/12       | 0.58  | 12/12       | 0.36  | 12/12          | 0.31    | 49                      | I   |
|          | ペンジクロロリド         | 0.018       | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12        | ND    | 0/12           | ND      | -                       | III |
|          | インダレン            | 0.021       | 0.50  | 12/12       | 0.70  | 12/12       | 1.6   | 12/12       | 0.48  | 12/12       | 0.42  | 12/12       | 0.40  | 12/12       | 0.26  | 12/12       | 0.31  | 12/12          | 0.58    | 74                      | II  |
|          | エチルベンゼン          | 0.010       | 4.1   | 12/12       | 5.1   | 12/12       | 4.7   | 12/12       | 3.4   | 12/12       | 4.1   | 12/12       | 14    | 12/12       | 5.3   | 12/12       | 5.7   | 12/12          | 5.8     | 59                      | II  |
|          | キシレン             | 0.012       | 6.2   | 12/12       | 8.4   | 12/12       | 8.6   | 12/12       | 8.2   | 12/12       | 8.2   | 12/12       | 18    | 12/12       | 9.1   | 12/12       | 9.8   | 12/12          | 9.6     | 37                      | I   |
|          | スチレン             | 0.017       | 1.8   | 12/12       | 1.3   | 12/12       | 1.6   | 12/12       | 1.2   | 12/12       | 0.90  | 12/12       | 1.6   | 12/12       | 4.3   | 12/12       | 0.97  | 12/12          | 1.7     | 64                      | II  |
| その他      | 1,3,5-トリメチルベンゼン  | 0.017       | 0.79  | 12/12       | 1.6   | 12/12       | 1.4   | 12/12       | 1.3   | 12/12       | 1.6   | 12/12       | 2.0   | 12/12       | 1.6   | 12/12       | 1.3   | 12/12          | 1.4     | 24                      | I   |
|          | トルエン             | 0.011       | 16    | 12/12       | 15    | 12/12       | 21    | 12/12       | 15    | 12/12       | 14    | 12/12       | 18    | 12/12       | 20    | 12/12       | 16    | 12/12          | 17      | 15                      | I   |
|          | 1,3-ブタジエン        | 0.013       | 0.15  | 11/12       | 0.17  | 10/12       | 0.18  | 9/12        | 0.12  | 11/12       | 0.18  | 11/12       | 0.16  | 11/12       | 0.12  | 10/12       | 0.23  | 12/12          | 0.16    | 22                      | I   |
|          | ペンゼン             | 0.030       | 2.2   | 12/12       | 2.0   | 12/12       | 2.7   | 12/12       | 1.5   | 12/12       | 1.7   | 12/12       | 1.7   | 12/12       | 2.0   | 12/12       | 2.6   | 12/12          | 2.1     | 21                      | I   |
| アルデヒド類   | 0.15             | 3.1         | 12/12 | 2.5         | 12/12 | 3.6         | 12/12 | 2.6         | 12/12 | 2.4         | 12/12 | -           | -     | -           | -     | 2.6         | 12/12 | 2.8            | 16      | I                       |     |
| ホルムアルデヒド | 0.20             | 3.0         | 12/12 | 2.7         | 12/12 | 2.8         | 12/12 | 2.8         | 12/12 | 2.6         | 12/12 | -           | -     | -           | -     | 3.0         | 12/12 | 2.8            | 6       | I                       |     |
| その他      | 0.003            | 0.077       | 10/12 | 0.082       | 10/12 | 0.17        | 9/12  | 0.080       | 10/12 | 0.068       | 11/12 | 0.070       | 9/12  | 0.68        | 9/12  | 0.071       | 11/12 | 0.16           | 131     | II                      |     |
|          | 0.003            | 0.076       | 12/12 | 0.085       | 12/12 | 0.065       | 12/12 | 0.048       | 11/12 | 0.063       | 12/12 | -           | -     | -           | -     | 0.067       | -     | 0.067          | 21      | I                       |     |

a) オゾン層破壊物質を除く  
b) 各地点における12回の測定結果の算術平均値を記載した。ただし、検出下限値未満(ND)の検体が存在する場合には、当該検出下限値に1/2を乗じて得られた値を用いて平均値を算出した。なお、平均値が検出下限値より小さい値になった場合はNDとした。  
c) 各地点の平均濃度から算出した値を記載した  
d) I: 検出頻度が高く、各地点の平均濃度が同程度である物質(変動係数50%未満) II: 検出頻度が低い、もしくは全地点で検出されていない物質  
e) III: 検出頻度が低い、もしくは全地点で検出されていない物質

がわかる。これら6物質の内訳は、オゾン層破壊物質が1物質、有機塩素化合物が4物質、その他が1物質であり、有機塩素化合物が大部分を占めている。

以上のことをまとめると、各物質の検出状況について概ね次に示すような傾向があると考えられる。

- (1) オゾン層破壊物質は、各地点で比較的低濃度で検出されている。
- (2) 有機塩素化合物は、各地点で比較的低濃度で検出されているか、もしくは検出されていないが、物質によっては特定地点で高濃度で検出されている。
- (3) 炭化水素類及びアルデヒド類は、各地点で比較的高濃度で検出されている。

### 3.2 物質別にみた排出状況の特徴

2.4で述べたPRTRデータの集計方法により、調査地点周辺地域（調査地点を中心として半径10km以内の地域）における各物質の排出量の算出を行った。表3に各物質の排出量、及び排出地域数を示す。

オゾン層破壊物質12物質では、フロン142b, フロン22など5物質で排出の届出があった。このうち、フロン141b, フロン225は複数地域での排出であった。なお、5地域以上の多地域で排出の届出がある物質はなかった。有機塩素化合物18物質では、クロロエタン、塩化ビニ

表3 調査地点周辺地域における排出状況 (2002年度)

| 種類                    | 物質名              | 届出排出量(t) |    |     |     |     |     |      |     | 排出地域数 | 届出状況による分類 <sup>a)</sup> |
|-----------------------|------------------|----------|----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-------|-------------------------|
|                       |                  | 三田       | 西脇 | 竜野  | 豊岡  | 洲本  | 伊丹  | 高砂   | 芦屋  |       |                         |
| オゾン層破壊物質              | フロン142b          | 0        | 0  | 29  | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   | 1     | B                       |
|                       | フロン22            | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 3.8  | 0   | 1     | B                       |
|                       | 四塩化炭素            | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   | 0     | C                       |
|                       | フロン12            | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   | 0     | C                       |
|                       | フロン114           | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   | 0     | C                       |
|                       | フロン123           | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   | 0     | C                       |
|                       | フロン141b          | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 6.9 | 50   | 6.9 | 3     | B                       |
|                       | フロン225           | 24       | 0  | 0   | 0   | 0   | 8.4 | 0    | 0   | 2     | B                       |
|                       | 1,1,1-トリクロロエタン   | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   | 0     | C                       |
|                       | フロン113           | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   | 0     | C                       |
|                       | フロン11            | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   | 0     | C                       |
|                       | ブロモメタン           | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 14  | 1     | B                       |
| 有機塩素化合物 <sup>b)</sup> | クロロエタン           | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 9.9 | 0    | 1   | B     |                         |
|                       | 塩化ビニルモノマー        | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 74  | 0    | 1   | B     |                         |
|                       | 3-クロロプロペン        | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   | C     |                         |
|                       | クロロベンゼン          | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 6.0 | 0    | 1   | B     |                         |
|                       | クロロホルム           | 0        | 0  | 2.4 | 0   | 0   | 56  | 6.2  | 56  | 4     | B                       |
|                       | クロロメタン           | 0        | 0  | 320 | 0   | 0   | 13  | 4.7  | 13  | 4     | B                       |
|                       | 1,2-ジクロロエタン      | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 18  | 0    | 1   | B     |                         |
|                       | 1,1-ジクロロエチレン     | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 6.1 | 0    | 1   | B     |                         |
|                       | cis-1,2-ジクロロエチレン | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   | C     |                         |
|                       | 1,2-ジクロロプロパン     | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   | C     |                         |
|                       | 1,3-ジクロロプロパン     | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   | C     |                         |
|                       | o-ジクロロベンゼン       | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   | C     |                         |
|                       | p-ジクロロベンゼン       | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   | C     |                         |
|                       | ジクロロメタン          | 120      | 26 | 5.5 | 34  | 0   | 260 | 230  | 200 | 7     | A                       |
|                       | テトラクロロエチレン       | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 31  | 0    | 47  | 2     | B                       |
|                       | 1,1,2-トリクロロエタン   | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   | 0     | C                       |
|                       | トリクロロエチレン        | 12       | 0  | 16  | 0   | 0   | 45  | 0    | 42  | 4     | B                       |
|                       | ベンジルクロリド         | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   | 0     | C                       |
| 炭化水素類                 | イソブレン            | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   | C     |                         |
|                       | エチルベンゼン          | 0        | 0  | 32  | 0   | 8.0 | 70  | 43   | 65  | 5     | A                       |
|                       | キシレン             | 0        | 20 | 73  | 7.8 | 37  | 220 | 240  | 230 | 7     | A                       |
|                       | スチレン             | 9.6      | 0  | 17  | 0   | 0   | 2.8 | 47   | 4.3 | 5     | A                       |
|                       | 1,3,5-トリメチルベンゼン  | 0        | 0  | 7.1 | 5.4 | 0   | 0   | 8.7  | 1.3 | 4     | B                       |
|                       | トルエン             | 29       | 47 | 260 | 82  | 2.4 | 960 | 1300 | 610 | 8     | A                       |
|                       | 1,3-ブタジエン        | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 6.6  | 0   | 1     | B                       |
|                       | ベンゼン             | 0        | 0  | 15  | 0   | 0   | 10  | 9.8  | 10  | 4     | B                       |
| アルデヒド類                | アセトアルデヒド         | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   | C     |                         |
|                       | ホルムアルデヒド         | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 0   | C     |                         |
| その他                   | アクリロニトリル         | 0        | 0  | 0   | 0   | 0   | 16  | 0    | 1   | B     |                         |
|                       | エチレンオキシド         | 0        | 0  | 2.6 | 0   | 0   | 0   | 0    | 1   | B     |                         |
| 排出物質数                 |                  | 5        | 3  | 12  | 4   | 3   | 12  | 18   | 13  |       |                         |

a) オゾン層破壊物質を除く  
b) A: 排出地域数が多い物質[5~8地域] B: 排出地域数が少ない物質[1~4地域] C: 全地域で排出の届出がない物質

ルモノマーなど10物質で排出の届出があった。このうち、ジクロロメタン、クロロホルムなど5物質は複数地域での排出であった。特に、ジクロロメタンは7地域と多地域で排出の届出があった。

炭化水素類8物質では、エチルベンゼン、キシレンなど7物質で排出の届出があった。このうち、エチルベンゼン、キシレンなど6物質は複数地域での排出であった。特に、トルエン、キシレンなど4物質は5地域以上の多地域で排出の届出があった。

アルデヒド類2物質は全地域で排出の届出がなく、その他2物質（アクリロニトリル、エチレンオキシド）は1地域で排出の届出があった。

ここで上述の内容をふまえて、各物質の排出状況による分類を試みた。分類項目は、(A) 排出地域数が多い物質 [5~8地域], (B) 排出地域数が少ない物質 [1~4地域], (C) 全地域で排出の届出がない物質の3項目とした。分類結果を表3の右側に示す。

全42物質のうち、5物質（有機塩素化合物1物質、炭化水素類4物質）がグループAに、19物質（オゾン層破壊物質5物質、有機塩素化合物9物質、炭化水素類3物質、その他2物質）がグループBに、また18物質（オゾン層破壊物質7物質、有機塩素化合物8物質、炭化水素類1物質、アルデヒド類2物質）がグループCに分類された。

グループAの5物質はいずれも各地域の届出排出量が多いが、その中でもジクロロメタン、キシレン、トルエンの3物質は、届出排出量が100tを超過する地域があった。また、グループAの5物質のうち、炭化水素類は4物質と大部分を占めていた。

グループBの19物質では、有機塩素化合物である塩化ビニルモノマー、クロロホルム、クロロメタンの届出排出量が他物質よりも多かった。

以上のことをまとめると、各物質の排出状況について概ね次に示すような傾向があると考えられる。

- (1) オゾン層破壊物質は、排出物質、排出地域が限られており排出量も比較的少ない。
- (2) 有機塩素化合物は、排出物質、排出地域が限られているものの排出量は比較的多い。
- (3) 炭化水素類は、多くの物質が広範囲に排出されており排出量も比較的多い。

### 3.3 地域別にみた排出状況の特徴

各地域における排出物質数を表3の下側に示した。

8地域のうち、竜野、伊丹、高砂、芦屋の4地域は、排出物質数がそれぞれ12, 12, 18, 13と比較的多くの物質が排出されていた。

特に高砂地域は、排出されている18物質のうち、この地域でのみ排出されている物質が8物質であり、他地域で排出の届出のない物質が多種排出されていることが特徴的である。

一方、三田、西脇、豊岡、洲本の4地域については、排出物質数がそれぞれ5、3、4、3と先に述べた4地域よりも少なかった。

### 3.4 排出状況と検出状況の比較検討結果

3.1及び3.2で物質別の検出状況及び排出状況の特徴を述べた。しかし、各物質の汚染実態を把握し評価を行うには、実測値からみた検出状況と、届出値からみた排出状況を個々にみるより、これらを比較検討し、実測値と届出値の整合性を含めて考察したほうが効率的であると推測される。

そこで、3.2で述べた排出状況による分類(A~C)と、3.1で述べた検出状況による分類(I~III)を組み合わせて9項目(A-I~C-III)とし、調査物質42物質をそれぞれのグループに割り振った。結果を表4に示す。

表4 各物質の排出状況及び検出状況による分類

| 排出状況                    | 検出状況   |  |                                  |
|-------------------------|--|--|----------------------------------|
|                         | I (検出頻度が高く、各地点の平均濃度が同程度である物質 <sup>a)</sup> ) | II (検出頻度が高く、特定地点の平均濃度が高い物質 <sup>b)</sup> ) | III (検出頻度が低い、もしくは全地点で検出されていない物質) |
| A (排出地域数が多い物質 [5~8地域])  | ジクロロメタン                                      | エチルベンゼン                                    |                                  |
|                         | キシレン   | スチレン                                       |                                  |
|                         | トルエン   |  |                                  |
|                         | エチレンオキシド                                     | アクリロニトリル                                   | ブロン225                           |
| B (排出地域数が少ない物質 [1~4地域]) | フロン22  | クロロエタン                                     |                                  |
|                         | クロロベンゼン                                      | 塩化ビニルモノマー                                  |                                  |
|                         | クロロホルム                                       | フロン142b                                    |                                  |
|                         | フロン141b                                      | クロロメタン                                     |                                  |
|                         | テトラクロロエチレン                                   | 1,2-ジクロロエタン                                |                                  |
|                         | トリクロロエチレン                                    | 1,1-ジクロロエチレン                               |                                  |
|                         | 1,3,5-トリメチルベンゼン                              |  |                                  |
|                         | 1,3-ブタジエン                                    |  |                                  |
|                         | プロモメタン                                       |  |                                  |
|                         | ベンゼン   |  |                                  |
| C (全地域で排出の届出がない物質)      | アセトアルデヒド                                     | イソブレン                                      | 3-クロロプロペン                        |
|                         | 四塩化炭素  | o-ジクロロベンゼン                                 | cis-1,2-ジクロロエチレン                 |
|                         | フロン12  |  | ブロン123                           |
|                         | フロン114                                       |  | 1,2-ジクロロプロパン                     |
|                         | p-ジクロロベンゼン                                   |  | 1,3-ジクロロプロペン                     |
|                         | 1,1,1-トリクロロエタン                               |  | 1,1,2-トリクロロエタン                   |
|                         | フロン113                                       |  | ベンジルクロリド                         |
|                         | フロン11  |  |                                  |
|                         | ホルムアルデヒド                                     |  |                                  |

a) 各地点の平均濃度から算出した変動係数が50%未満の物質  
b) 各地点の平均濃度から算出した変動係数が50%以上の物質

ここでは、9項目のうち、5項目(A-I, B-I, B-II, C-I, C-III)に属する物質について排出状況と検出状況の比較を行った。

ところで、これら5項目を実測値と届出値の整合性でみると、A-Iは排出地域数が多く、各地点が同程度の濃度で検出されているグループ、B-IIは排出地域数が少なく、特定地点の濃度が高く検出されているグループ、またC-IIIは全地域で排出の届出がなく、検出頻度が低い、もしくは全地点で検出されていないグループである。

ことから、これら3グループについては実測値と届出値の整合性が高いグループと推測される。

一方、B-Iは排出地域数が少ないにもかかわらず、各地点が同程度の濃度で検出されているグループ、またC-Iは全地域で排出の届出がないにもかかわらず、各地点が同程度の濃度で検出されているグループであることから、これら2グループについては実測値と届出値の整合性が低いグループと推測される。

そこで5項目に属する物質の排出状況と検出状況の比較検討結果を、実測値と届出値の整合性が高いと想定されるグループ(A-I, B-II, C-III)、及び低いと想定されるグループ(B-I, C-I)に分けて以下に述べ、上述の推測の検証を行った。

なお、各グループに属する物質の届出排出量及び濃度を図2~5に示す。

#### 3.4.1 整合性が高いと想定されるグループ(A-I, B-II, C-III)に属する物質の排出状況と検出状況の比較検討結果

A-Iに属する物質はトルエン、キシレン、ジクロロメタンの3物質であった(図2)。

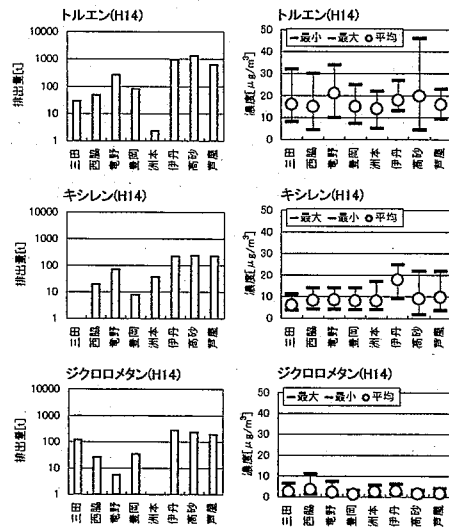


図2 A-Iに属する3物質の排出量及び濃度

これら3物質の排出状況と検出状況を比較したところ、トルエンが排出されている8地域、及びキシレン、ジクロロメタンが排出されている7地域の調査地点では、いずれの物質も検出下限値と比較して、かなり高い濃度で検出されていた。

次に、B-IIに属する物質はアクリロニトリル、クロロエタンなど7物質であった(図3)。このうち、アクリロニトリル、クロロエタン、塩化ビニルモノマー、1,2-ジクロロエタン、フロン142b、1,1-ジクロロエチレン



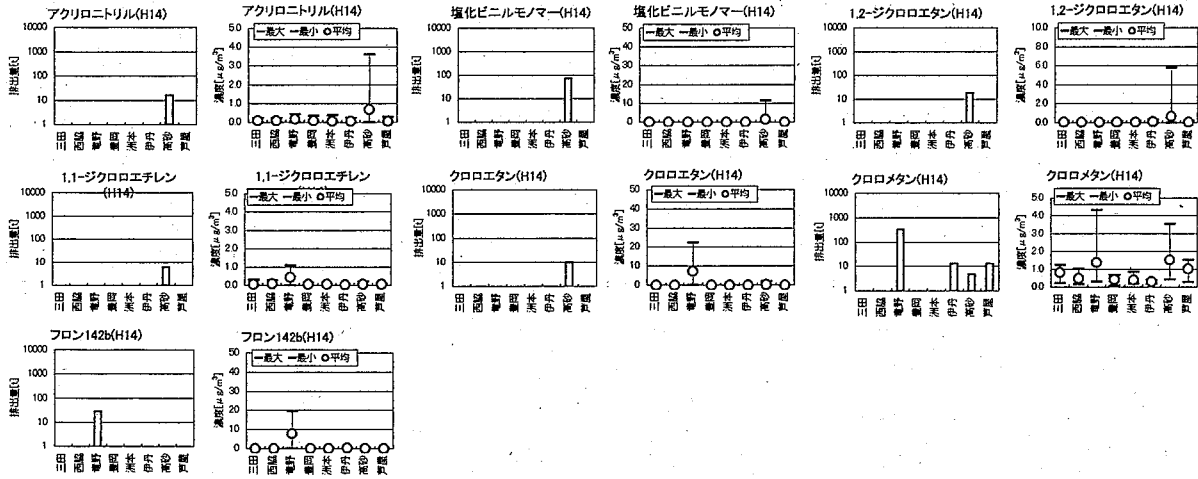


図3 B-IIに属する7物質の排出量及び濃度

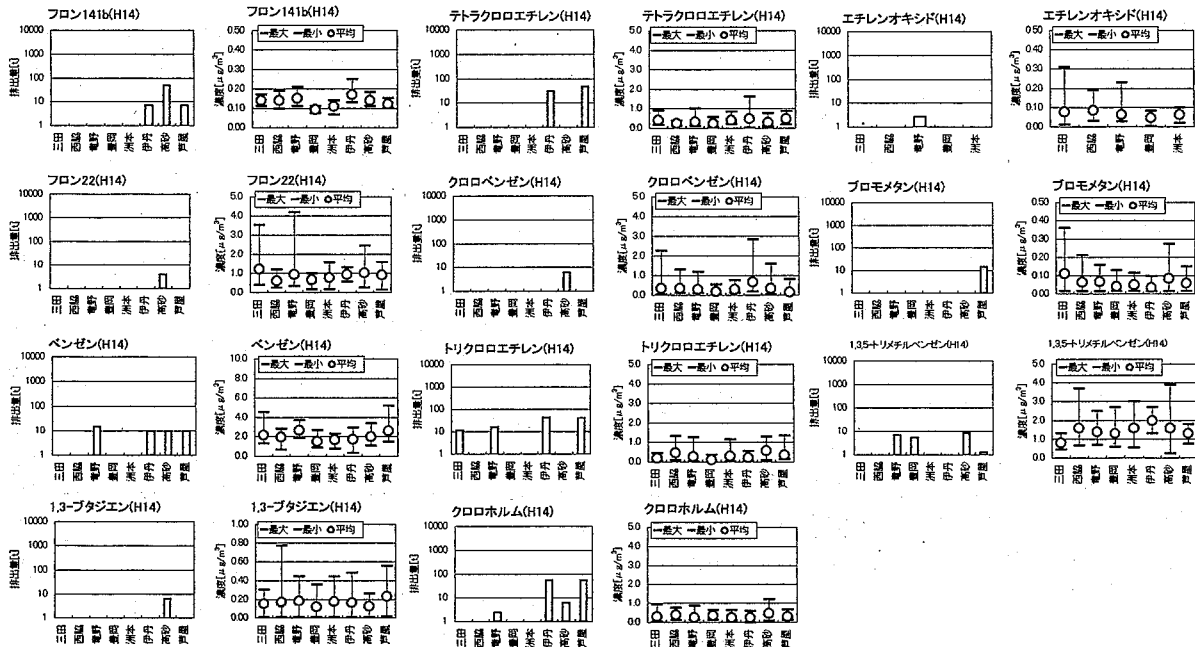


図4 B-Iに属する11物質の排出量及び濃度

ンの6物質はいずれも1地域のみの排出であった。

これら6物質の排出状況と検出状況と比較したところ、アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、1,2-ジクロロエタン、フロン142bは、排出のある地域の調査地点でのみ高い濃度で検出され、排出の届出がない地域の調査地点は検出下限値付近の濃度であった。一方、クロロエタン、1,1-ジクロロエチレンは排出地域と高濃度検出地点が一致しなかった。

また、4地域で排出されているクロロメタンの排出状況と検出状況と比較したところ、排出地域と高濃度検出地点はほぼ一致していた。

以上より、A-I及びB-IIに属する物質は、排出状況が検出状況に概ね反映されていることから、これらのグループが届出排出量と測定結果の整合性が高いという推測は正しいと判断できる。

また、C-IIIに属する物質は全地域で排出がなく、全地点で検出されていないことから、当然のことながら届出排出量と測定結果の整合性が高いグループと判断できる。

### 3.4.2 整合性が低いと想定されるグループ (B-I, C-I) に属する物質の排出状況と検出状況の比較

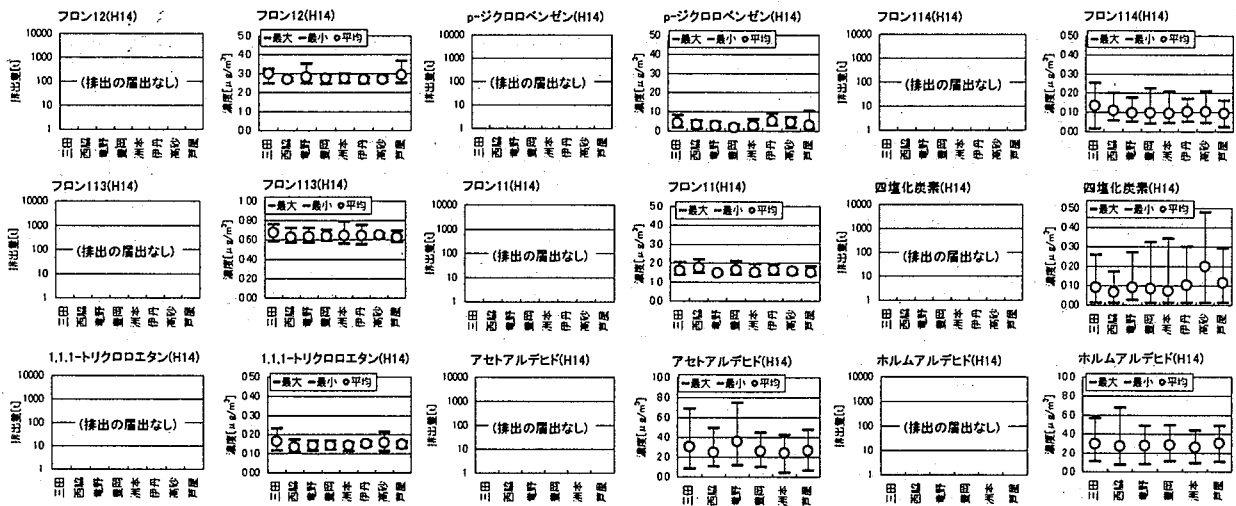


図5 C-Iに属する9物質の排出量及び濃度

### 検討結果

B-Iに属する物質はフロン141b, テトラクロロエチレンなど11物質であった(図4)。これら11物質の排出状況と検出状況を比較したところ、いずれも排出地域が限定されているにもかかわらず、全地点で検出頻度が高かった。特に、ベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼンは、全地点で検出下限値と比較してかなり高い濃度で検出されていた。

次に、C-Iに属する物質はフロン12, p-ジクロロベンゼンなど9物質であった(図5)。これら9物質の排出状況と検出状況を比較したところ、いずれも全地域で排出の届出がないにもかかわらず、全地点で検出頻度が高かった。特に、フロン12, p-ジクロロベンゼン、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドの4物質は、いずれの地点も検出下限値と比較して、かなり高い濃度で検出されていた。

以上より、B-I及びC-Iに属する物質は、排出状況が検出状況にほとんど反映されていないことから、これらのグループが届出排出量と測定結果の整合性が低いという推測は正しいと判断できる。

### 3.5 届出外排出量を考慮した排出状況及び検出状況の考察

3.4で、排出状況と検出状況を比較した結果、届出排出量と測定結果の整合性が低いと判断したB-I及びC-Iの2グループについては、届出事業所以外にも排出実態のあることが想定される。

そこで、B-I及びC-Iの2グループについて、届出事業所からの排出だけでなく、届出事業所以外からの排出についても考慮し、排出状況及び検出状況の考察を行った。

表5に兵庫県における2002年度届出外排出量(届出対

象外事業所の排出量, 移動発生源からの排出量, 及び家庭からの排出量)の推計値<sup>6)</sup>, 及び届出排出量(PRTR法届出対象事業所からの排出量)の集計値<sup>6,7)</sup>を示す。表の右側には届出外排出量と届出排出量の構成比を示した。

ここで、B-Iに属する物質について、届出外排出量と届出排出量の構成比を見ると、11物質のうち、エチレ

表5 兵庫県における届出外排出量推計値及び届出排出量集計値(2002年度)

| 分類        | 物質名              | 届出外排出量(t) |        |       |        | 届出排出量(t) |        | 構成比 <sup>1)</sup> |       |
|-----------|------------------|-----------|--------|-------|--------|----------|--------|-------------------|-------|
|           |                  | 届出対象外事業所  | 移動発生源  | 家庭    | 計      | 届出対象事業所  | 届出外排出量 | 届出排出量             | 届出排出量 |
| A-I       | ジクロロメタン          | 765       | 0      | 0     | 765    | 1207.7   | 39%    | 61%               |       |
|           | キシレン             | 3215.3    | 1167.4 | 56    | 4438.7 | 1532.4   | 74%    | 26%               |       |
|           | トルエン             | 5800.9    | 1378   | 28.3  | 7207.2 | 4495.2   | 62%    | 38%               |       |
| A-II      | エチルベンゼン          | 825.8     | 255.9  | 28.9  | 1110.6 | 404.1    | 73%    | 27%               |       |
|           | スチレン             | 60.1      | 245.6  | 0     | 305.7  | 143.6    | 68%    | 32%               |       |
| B-I       | エチレンオキシド         | 8.6       | 0      | 0     | 8.6    | 7.4      | 54%    | 46%               |       |
|           | フロン22            | 284.9     | 0      | 31.9  | 316.8  | 12.6     | 96%    | 4%                |       |
|           | クロロベンゼン          | 0.9       | 0      | 0     | 0.9    | 7        | 11%    | 89%               |       |
|           | クロロホルム           | 9.9       | 0      | 3     | 12.9   | 66.4     | 16%    | 84%               |       |
|           | フロン141b          | 213.2     | 0      | 37.7  | 250.9  | 58.3     | 81%    | 19%               |       |
|           | テトラクロロエチレン       | 275.2     | 0      | 0     | 275.2  | 101.5    | 73%    | 27%               |       |
|           | トリクロロエチレン        | 572.4     | 0      | 0     | 572.4  | 197      | 75%    | 25%               |       |
|           | 1,3,5-トリメチルベンゼン  | 311.9     | 139.4  | 1.8   | 453.1  | 33.6     | 93%    | 7%                |       |
|           | 1,3-ブタジエン        | 2.4       | 162.7  | 4.9   | 170    | 7.6      | 96%    | 4%                |       |
|           | プロモメタン           | 137.3     | 0      | 0     | 137.3  | 14.4     | 91%    | 9%                |       |
|           | ベンゼン             | 27.1      | 596.8  | 4     | 627.9  | 90.5     | 89%    | 11%               |       |
|           | アクリロニトリル         | 0.7       | 0      | 1.3   | 2      | 27       | 7%     | 93%               |       |
|           | クロロエタン           | 0         | 0      | 0     | 0      | 9.9      | 0%     | 100%              |       |
| 塩化ビニルモノマー | 0                | 0         | 0      | 0     | 74     | 0%       | 100%   |                   |       |
| B-II      | フロン142b          | 12.7      | 0      | 23.1  | 35.8   | 29       | 55%    | 45%               |       |
|           | クロロメタン           | 0         | 0      | 0     | 0      | 337.7    | 0%     | 100%              |       |
|           | 1,2-ジクロロエタン      | 0.8       | 0      | 0     | 0.8    | 60       | 1%     | 99%               |       |
| B-III     | 1,1-ジクロロエチレン     | 0         | 0      | 0     | 0      | 6.1      | 0%     | 100%              |       |
|           | フロン225           | 46.1      | 0      | 0     | 46.1   | 32.4     | 59%    | 41%               |       |
|           | アセトアルデヒド         | 4.6       | 389.4  | 23.1  | 417.1  | 0        | 100%   | 0%                |       |
| C-I       | 四塩化炭素            | 0         | 0      | 0     | 0      | 0        | 0%     | 0%                |       |
|           | フロン12            | 44.1      | 26.8   | 12.8  | 83.7   | 0        | 100%   | 0%                |       |
|           | フロン114           | 0         | 0      | 0.5   | 0.5    | 0        | 100%   | 0%                |       |
|           | p-ジクロロベンゼン       | 0         | 0      | 830.5 | 830.5  | 0        | 100%   | 0%                |       |
|           | 1,1,1-トリクロロエタン   | 0         | 0      | 0     | 0      | 0        | 0%     | 0%                |       |
|           | フロン113           | 0         | 0      | 0     | 0      | 0        | 0%     | 0%                |       |
|           | フロン11            | 52        | 0      | 23.1  | 75.1   | 0        | 100%   | 0%                |       |
|           | ホルムアルデヒド         | 74.8      | 1022.8 | 6     | 1103.6 | 3        | 100%   | 0%                |       |
| C-II      | インブレン            | 0         | 0      | 36.2  | 36.2   | 0        | 100%   | 0%                |       |
|           | o-ジクロロベンゼン       | 6.4       | 0      | 1.3   | 7.7    | 0.5      | 94%    | 6%                |       |
| C-III     | 3-クロロプロペン        | 0         | 0      | 0     | 0      | 0.7      | 0%     | 100%              |       |
|           | cis-1,2-ジクロロエチレン | 0         | 0      | 0     | 0      | 0        | 0%     | 0%                |       |
|           | フロン123           | 0.5       | 0      | 0     | 0.5    | 0        | 100%   | 0%                |       |
|           | 1,2-ジクロロプロパン     | 9.7       | 0      | 0     | 9.7    | 0        | 100%   | 0%                |       |
|           | 1,3-ジクロロプロパン     | 4.9       | 0      | 0     | 4.9    | 0.1      | 98%    | 2%                |       |
|           | 1,1,2-トリクロロエタン   | 0         | 0      | 0     | 0      | 0        | 0%     | 0%                |       |
|           | ベンジクロリド          | 0         | 0      | 0     | 0      | 0        | 0%     | 0%                |       |

1) 届出外排出量推計値は、大気への排出の他に公共用水域への排出等が含まれている。一方、届出排出量集計値は大気への排出のみを対象としている。従って、これら2つの排出量を単純に比較することはできないが、届出外排出量の大部分は大気への排出であると考えられることから、構成比の誤差は小さいと推定される。

ンオキシド、フロン22など9物質は、届出排出量より届出外排出量の割合が高い。特に、フロン22、フロン141b、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,3-ブタジエン、プロモメタン、ベンゼンの6物質は、届出外排出量の構成比が80%を超過しており、届出外排出量が総排出量の大部分を占めている。

一方、B-IIに属する物質について同構成比を見ると、7物質のうち、アクリロニトリル、クロロエタンなど6物質は、届出外排出量の構成比が10%未満であり、B-Iの場合とは全く逆に、届出外排出量が総排出量に占める割合はかなり小さい。

以上のことからB-Iに属する物質は、特定の地域で届出事業所からの排出があったものの、B-IIに属する物質とは対称的に、届出事業所からの排出よりも届出外の排出が濃度に与える影響が大きかったため、届出排出量と測定結果の整合性が低くなったと推定される。

次に、C-Iに属する物質について届出外排出量を見ると、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドは移動発生源からの排出が多く、p-ジクロロベンゼンは家庭からの排出が多いことから、これら3物質については、届出外の排出が濃度に影響を与えたため、届出排出量と測定結果の整合性が低くなったと推定される。

一方、フロン12、フロン114、フロン113、フロン11、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタンの6物質は、特定フロンを含むオゾン層破壊物質である。6物質とも1995年末に生産が全廃された<sup>8)</sup>が、非常に安定であり、対流圏で分解されにくいことから、全地球規模にわたって分布する傾向にある。そのため、届出排出量と測定結果の整合性が低くなったと推定される。

### 3.6 PRTRデータを用いた調査地点の妥当性の検証

本報におけるPRTRデータの集計は、当所で実施している有害大気汚染物質モニタリングの調査地点を中心とした周辺地域を対象としている。

ところで、有害大気汚染物質モニタリングの調査地点のうち、一般環境地点については、特定の排出源の影響を受けない地点を選定することとなっている。

そこで、県内で選定された一般環境地点が有害大気汚染物質モニタリングの調査地点として妥当かどうか検証を行った。

ここでは、今回のPRTRデータによる排出状況の集計結果から、届出事業所と調査地点の距離の関係について、固定発生源周辺地点と一般環境地点を比較することにより、上述の妥当性の検証を行った。

まず、固定発生源周辺地点(2地点)、及び一般環境地点(5地点)について、調査地点からの距離が2km

以内、2km越5km以内、及び5km超10km以内に存在する届出事業所の集計を行い、各項目毎に度数を算出した。

なお、集計は2.4で述べたように、各物質毎に年間大気排出量が1t以上の事業所を対象としたことから、1事業場で複数の物質について1t以上排出している場合は、1t以上排出している物質数を度数の算出に用いた。

図6に調査地点から届出事業所までの距離別度数分布を示す。

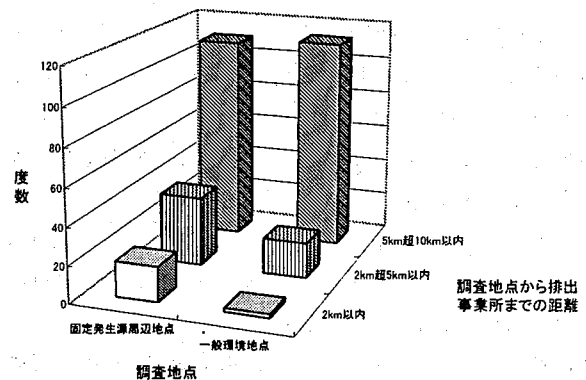


図6 調査地点から届出事業所までの距離別度数分布

調査地点から5km超10km以内の度数は、固定発生源周辺地点が110に対し、一般環境地点が113とほぼ同数であるが、2km越5km以内では、固定発生源周辺地点が37に対し、一般環境地点が19と約半分となっている。特に、調査地点から2km以内の度数は、固定発生源周辺地点が19に対し、一般環境地点が2であり、固定発生源周辺地点に対する一般環境地点の度数の割合がかなり小さくなっている。

以上より、一般環境地点周辺における特定の排出源の影響は小さいと考えられ、県内で選定された一般環境地点は、有害大気汚染物質モニタリングの調査地点として妥当であると判断される。

### 3.7 本報での集計結果の県下全体に占める割合

最後に、今回の解析部分が県下全体のどの程度の割合を占めているかについて考察した。今回の解析対象である調査地点周辺地域と、解析対象でないその他の地域に分けて、それぞれに該当する届出事業所の排出物質数の集計を行った。結果を図7の円グラフに示す。

調査地点周辺地域の度数は243と、全地域の約60%を占めていた。このことは、本報での集計方法により、県下全体の約60%の排出データが検出データとの比較対象になったことを示している。つまり、県全体にわたって排出状況と検出状況との比較検証をするためには、今回

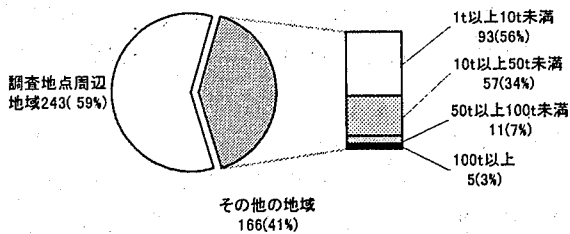


図7 地域別構成比及び大気排出量別構成比

集計対象としなかった約40%に相当するその他の地域を考慮する必要がある。

図7に示した棒グラフは、その他の地域における大気排出量別の度数と構成比である。排出量が10t以上50t未満の度数は57、50t以上100t未満の度数は11、100t以上の度数は5であり、これらを合計すると、全度数の44%を占めていた。つまり、その他の地域において排出量の多い事業所が比較的高い割合で含まれていることがわかる。

以上のことから今後、今回の集計対象地域での調査はもちろんのこと、集計対象外地域で排出量の多い地域において、新たな調査地点を設定したり、排出データとの比較検証を行うことなどにより、汚染傾向の把握と評価がさらに進んでいくものと考えられる。

#### IV 結 論

(1) 兵庫県下8地点の測定結果から、調査物質を検出状況により3項目に分類したところ、各物質は概ね以下に示すような検出傾向であった。

- [1] オゾン層破壊物質は、各地点で比較的低濃度で検出されていた。
- [2] 有機塩素化合物は、各地点で比較的低濃度で検出されているか、もしくは検出されていないが、物質によっては特定地点で高濃度で検出されていた。
- [3] 炭化水素類及びアルデヒド類は、各地点で比較的高濃度で検出されていた。

(2) PRTRデータから算出した各調査地点周辺地域における届出排出量から、調査物質を排出状況により3項目に分類したところ、各物質は概ね以下に示すような排出傾向であった。

- [1] オゾン層破壊物質は、排出物質、排出地域が限られており排出量も比較的低かった。
- [2] 有機塩素化合物は、排出物質、排出地域が限られているものの排出量は比較的多かった。
- [3] 炭化水素類は、多くの物質が広範囲に排出されており排出量も比較的多かった。

(3) 排出状況による分類(A~C)と、検出状況による分類(I~III)を組み合わせた9項目のうち、実測値と届出値の整合性が高いと想定されるグループ(A-I, B-II, C-III)に属する物質、及び整合性が低いと想定されるグループ(B-I, C-I)に属する物質について排出状況と検出状況と比較し、整合性の検証を行った。

その結果、A-I, B-II, C-IIIに属する物質は、排出状況が検出状況に概ね反映されているのに対し、B-I及びC-Iに属する物質は、排出状況が検出状況にほとんど反映されていないことがわかった。

(4) 整合性が低いと判断した2グループ(B-I, C-I)について、届出事業所からの排出だけでなく、届出事業所以外からの排出についても考慮し、排出状況及び検出状況の考察を行った。

その結果、届出外からの排出の影響、オゾン層破壊物質による全地球規模にわたる分布の影響により、届出排出量と測定結果の整合性が低くなったと推定された。

(5) PRTRデータによる排出状況の集計結果から、排出事業所と調査地点の距離の関係について、固定発生源周辺地点と一般環境地点を比較することにより、調査地点の妥当性の検証を行った。

その結果、一般環境地点周辺における特定の排出源の影響は小さいと考えられ、県内で選定された一般環境地点は、有害大気汚染物質モニタリングの調査地点として妥当であると判断した。

(6) 本報での集計方法により、県下全体の約60%の排出データが検出データとの比較対象になった。今後、今回の集計対象地域での調査はもちろんのこと、集計対象としなかった約40%に相当するその他の地域のうち、排出量の多い地域に調査地点を設定したり、排出データとの比較検証を行うことなどにより、汚染傾向の把握と評価がさらに進んでいくものと考えられる。

大気中揮発性有機化合物の汚染状況等の評価を行う場合、これまでは測定結果のデータ解析が中心であったが今回、PRTRデータとの比較検討を行うことで、より詳細な評価が可能となった。

PRTRデータについては、2003年度の排出量等集計結果が今年度中に公表され、以降毎年公表される予定である。

今後、これらPRTRデータの活用方法についてさらに検討し、効率的な調査を行っていくことにより、兵庫県

における大気中揮発性有機化合物の汚染状況等の評価がさらに進んでいくものと期待される。

## 謝 辞

本稿を終えるにあたり、試料採取にご協力いただきました兵庫県健康生活部環境局大気課及び兵庫県下各県民局環境課の皆様、またPRTRデータの提供にご協力いただきました兵庫県健康生活部環境局環境情報センターの皆様へ深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) 岡田泰史, 吉岡昌徳: 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－, 兵庫県立健康環境科学研究センター年報, No. 1, 169-173 (2002)
- 2) 兵庫県県民生活部環境局環境情報センター: 平成13年度PRTRデータ集計結果報告書 (2003)
- 3) 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 (1997)
- 4) 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 (酸化エチレン) (1999)
- 5) 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, (財)日本環境衛生センター, 神奈川 (2000)
- 6) 経済産業省製造産業局化学物質管理課, 環境省環境保健部環境安全課: 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 (化学物質排出把握管理促進法) に基づく届出排出量・移動量並びに届出外排出量の集計結果について<排出年度: 平成14年度> (2004)
- 7) 経済産業省製造産業局化学物質管理課, 環境省環境保健部環境安全課: 平成14年度PRTRデータの概要－化学物質の排出量・移動量の集計結果－ (2004)
- 8) 環境省: 平成15年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書 (2004)

## 兵庫県下の河川水中の砒素の検出状況

宮崎 一\*

### Contents of Arsenic in River Water in Hyogo Prefecture

Hajime MIYAZAKI<sup>1</sup>\*

*Water Environment Division, Hyogo Prefectural Institute of  
Public Health and Environmental Sciences, 3-1-27 Yukihira-cho,  
Suma-ku, Kobe, 654-0037, Japan*

#### I はじめに

砒素は紀元前から医薬品、農薬として使用されるなど、人類と長い関わりがある。砒素の生体影響は、この関わりの中で、生産工程における安全への配慮の不足、誤使用から認められてきた。とりわけ、3価の無機砒素は生体の細胞や酵素活性部分に存在するチオール基(SH基)に結合し、強い生体毒性を示す(経口的LD<sub>50</sub>が1.43mg/kg)。砒素中毒の恐ろしさは、1955年に発生した「森永ヒ素ミルク事件」において示された<sup>1,2,3)</sup>。砒素による環境汚染の事例は、日本、タイ、インド、中国、台湾から報告されており<sup>4,5)</sup>、その原因として深井戸の掘削、砒素を含んだ廃棄物による地下水汚染、高濃度の砒素を含有した石炭の燃焼など様々である。

砒素による環境汚染事例の多さを裏付けるように、世界中の地殻に存在する砒素ならびに砒素化合物の存在量は地表面では20番目、海水中では14番目に多いといわれ、世界中で得た非生物試料、生物試料中から砒素が検出されている<sup>6)</sup>。我が国においては、表1に示すとおり砒素は河川、海域、湖沼を含む公共用水域において高頻度に検出され、2002年度公共用水域水質測定結果においては、環境基準値(0.01mg/L)を超過する地点数が最も多い項目である。兵庫県下においても全国と同様に高頻度で検出

され、また、利水状況から健康影響が生じる恐れはないが、2003年度には公共用水域1地点が環境基準値を超過している<sup>7)</sup>ことから、健康項目の中でその検出動向に最も注意を払う必要がある項目である。

さらに、1995年1月17日に発生した兵庫県南部地震後に兵庫県南東部の猪名川水系で砒素が環境基準値を超過して検出されたことがあり<sup>8)</sup>、地震のような突発的な自然災害などによる地質の変化または深度地下水の上昇<sup>9)</sup>が起り、環境基準値を超過する地点が現れることは想定しておく必要がある。地震や自然災害などの危機管理の観点から通常時のデータの蓄積とその整理、現状把握の意義は大きいと考えられる。本報ではこれらの必要性和意義から兵庫県が定期的に分析を行っている59地点の常時監視結果から県下の河川水中における砒素の検出状況を検討した結果を報告する。

#### II 調査方法

##### 1. 試料採取地点および採取方法

試料については、兵庫県の常時監視地点のうち各地域における兵庫県の環境行政を担当する県民局の環境部局が59地点<sup>10)</sup>(図1)から年間6回(2ヶ月に1回)採水し、県立健康環境科学研究センターが砒素の分析を担当した。採水日は採水日前に比較的晴天が続き、水質が安定している日を選んだ。また、低水量時および水利用が行われている時期を含めた。河川の流心の表層水を採取後直ちに河川水1Lに対して有害金属測定用硝酸(和光純薬社製)5mLを添加、混和し実験室へ搬送した。

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センター  
水質環境部 宮崎 一

表1\*1 全国および兵庫県の公共用水域における砒素の検出状況 (2002年度)

| 調査地点  | 検出地点数<br>(検出範囲, 検出率)            | 環境基準超過地点数<br>(超過範囲, 超過率)         |
|-------|---------------------------------|----------------------------------|
| 全国①*2 | 4669<br>(0.005~0.001mg/L, 2.9%) | 136<br>(0.011~0.053mg/L, 0.39%)  |
| 全国②   | 1592<br>(0.001~0.001mg/L, 65%)  | 1040<br>(0.011~0.053mg/L, 0.39%) |
| 兵庫県①  | 287<br>(0.005~0.007mg/L, 1.4%)  | 4<br>0*3                         |
| 兵庫県②  | 287<br>(0.001~0.007mg/L, 74%)   | 211<br>0                         |

- \*1: 本表の作成については、水質汚濁防止法に基づき、全国の公共用水域において都道府県等が測定した結果を環境省がとりまとめ、国立環境研究所が提供する「国立環境研究所環境データベース」公共用水域水質年間値データファイルを利用した。
- \*2: 全国の測定結果には検出下限値が0.001mg/L, 0.002mg/Lまたは0.005mg/Lである測定結果が混在するため、①において検出下限値を0.005mg/L, ②において検出下限値を0.001mg/Lとして評価した。
- \*3: 2003年度は河川204地点中1地点で環境基準超過 (超過値0.011mg/L, 超過率0.50%)

なお、本報告では砒素の分析精度の整合性の観点から、検出下限を従前の0.005mg/Lから0.001mg/Lに変更した1997年度以降の分析結果を採用し、また、砒素の環境基準値は年間平均値に対して適用される<sup>13)</sup>ことから、年間平均値を評価の対象とした。さらに、評価期間を通じての傾向を検討するため、1997年から2003年までの7年間の平均値を求めた。平均値等の計算にあたっては検出の有無によ

る変動を抑えるため、検出下限未満 (<0.001mg/L) の値を検出下限値 (0.001mg/L) として取り扱った。

## 2. 分析方法

砒素の定量は、工場排水試験法JIS K0102に準拠<sup>12)</sup>し、水素化物発生原子吸光度法により行った。分析機器として、サーモエレクトロン(株)製原子吸光分光分析装置AA-890および原子吸光分光分析用水素化物発生装置HYD-10、原子吸光分光分析用原子化装置HYD-20を使用した。

## III 結果と考察

### 1. 砒素が検出された地点

今回の調査の対象地点では、砒素は環境基準を超過して検出されることはなかったが、全59地点中56地点(2003年度)と全地点の94%の高率で検出(0.001mg/L以上)が認められた。この中から、通常砒素を含有することが知られている海水(平均値0.002mg/L)の影響を受ける感潮域の地点を除き、突発的な環境変動に対する備えのため、検出の頻度および継続性を考慮して、1997年度以降、年間6回の調査中3回以上砒素が検出され続けている(検出率50%以上)6地点を主要な検出地点(◆で示す。)として選定し図1に示した。

県下の主要な河川である武庫川、市川、円山川水系に主要な検出地点が認められた。以下に各地点について記す。

### 2. 武庫川水系

武庫川は篠山市、三田市、神戸市(北区)、猪名川町、宝塚市、西宮市、伊丹市、尼崎市、大阪府能勢町を流域市町とし、本川の流路延長は65,709mの2級河川であ

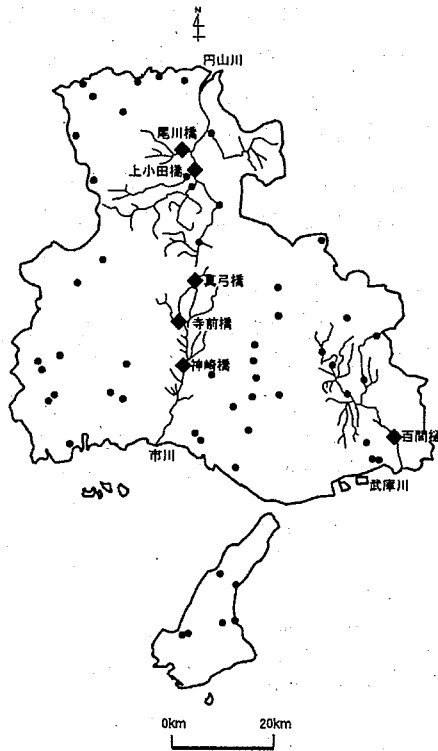


図1 兵庫県下における河川水中砒素の調査地点 (◆は主要な検出地点(6地点), ●はその他の53調査地点。なお、武庫川水系は5地点、市川水系は3地点、円山川水系は7地点で調査した。)

る<sup>14)</sup>。

百間樋は武庫川幹川中流域の非感潮域に位置する。百間樋での河川水中の砒素の検出状況を図2に示す。

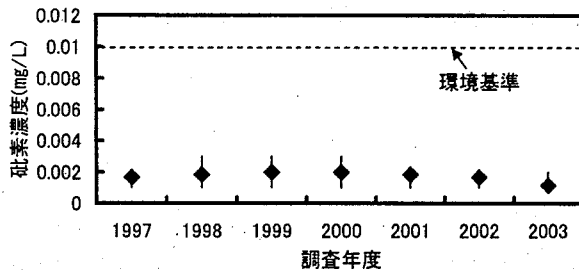


図2 武庫川百間樋における河川水中砒素濃度の経年変化 (1997～2003年度までの7年間の平均値 0.002mg/L)

百間樋では0.001～0.003mg/Lの範囲で毎年検出されている。また、砒素の検出状況について、季節的な変動は認められなかったが、経年的には2000年度以降減少傾向にあることが認められる。このことについては、今回の結果のみで評価することは困難であり、今後の動向を把握していくことが必要である。

武庫川は、泥質岩、砂岩、緑色岩、チャート、石灰岩およびこれらを混在した地層が分布する丹波帯<sup>15)</sup>と称される地域に最上流域を発し、百間樋では三田市域の神戸層群(凝灰岩、砂岩、礫岩、泥岩が相互に重なって堆積した地層)<sup>16)</sup>、宝塚市域の酸性火山岩類、神戸市北東部の花崗岩類の地層<sup>17)</sup>由来の水が混入している。また、流域には宝塚温泉(宝塚市)、武田尾温泉(西宮市、宝塚市)が立地し、温泉水が混入することが考えられる。これらの地質および温泉水の砒素濃度は表2<sup>13)</sup><sup>16)</sup><sup>17)</sup>に示すとおりである。これらは、今回主要な砒素の検出地点と

して着目した武庫川、市川、円山川水系の各地点の河川水中の砒素濃度(0.001～0.007mg/L)と比較してはるかに高く、河川水中の砒素濃度上昇の原因となることが考えられ、百間樋における砒素は地質等の自然由来であることが推察された。

## 2. 市川水系

市川は生野町、神崎町、大河内町、市川町、福崎町、香寺町、姫路市を流域市町とし、本川の流路延長は77,554mの2級河川である<sup>14)</sup>。

今回検討の対象となった、真弓橋、寺前橋、神崎橋は市川幹川上流域の非感潮域に位置する。これら3地点での河川水中の砒素の検出状況を図3に示す。

真弓橋で0.001～0.007mg/L、寺前橋で0.001～0.005mg/L、神崎橋で0.001～0.005mg/Lの範囲で毎年検出されている。7年間の平均値の差から最上流地点の真弓橋で砒素濃度は高めとなり、下流域に流下するにつれて砒素濃度は減少していることがわかった。また、砒素の検出状況について、経年的または季節的な傾向は認められなかった。

市川の上流域の地質は酸性火山岩類、丹波帯が大部分を占めている<sup>18)</sup>。また、最上流域には生野銀山(生野町1973年閉鉱)がある。既述のとおり、これらの地質は砒素を含み、また、砒素は一般的に鉱物や天然水中の溶解塩中にⅢ価、Ⅴ価の形で取り込まれ、金属鉱床に高濃度に含まれることが知られている。これらのことから、最上流域で金属鉱床由来の砒素が混入した影響が最も反映される真弓橋で河川水中の砒素濃度は最高となり、流下に伴う流量の増大(2002年度平均流量(m<sup>3</sup>/秒) 真弓

表2 武庫川、市川、円山川水系流域における地殻表層の岩石、温泉、鉱床中の砒素含有量

| 試料名                                  | 関連水系流域名                             | 砒素濃度 (mg/kg)           | 平均値 (mg/kg)         |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|---------------------|
| チャート                                 | 武庫川 <sup>*1</sup> 、市川 <sup>*2</sup> | 7.2 (新鮮岩), 12 (土壌)     |                     |
| 石灰岩                                  | 武庫川、市川                              | 0.1～2.0                | 1.7                 |
| 酸性火山岩                                | 武庫川、市川、円山川 <sup>*3</sup>            | 0.2～12.2               | 3.0                 |
| 堆積岩(砕屑岩 砂岩・礫岩)                       | 武庫川、市川、円山川                          | 0.6～120                | 4.1                 |
| 堆積岩(砂岩・泥岩 地熱地帯)                      | 武庫川、市川、円山川                          | 8～20                   | 15                  |
| 火成岩類(地熱地帯)                           | 円山川                                 | <1～102                 | 17.5                |
| 花崗岩                                  | 武庫川、円山川                             | 0.2～13.8               | 1.5                 |
| 温泉 <sup>*4</sup>                     | 武庫川                                 | 0.00～137 <sup>*4</sup> | 0.847 <sup>*4</sup> |
| 黄鉄鉱(FeS <sub>2</sub> )               | 市川、円山川                              | 110～20000              |                     |
| 方鉛鉱(PbS)                             | 市川、円山川                              | 50～1000                |                     |
| 黄銅鉱(CuFeS <sub>2</sub> )             | 市川、円山川                              | <80～5000               |                     |
| 閃亜鉛鉱(ZnS)                            | 市川、円山川                              | 0～10000                |                     |
| 磁鉄鉱(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) | 市川、円山川                              | 2.7～41                 |                     |

\*1: 武庫川百間樋

\*2: 市川(真弓橋、寺前橋、神崎橋)

\*3: 円山川(上小田橋、尾川橋)

\*4: 温泉の単位はmg/L



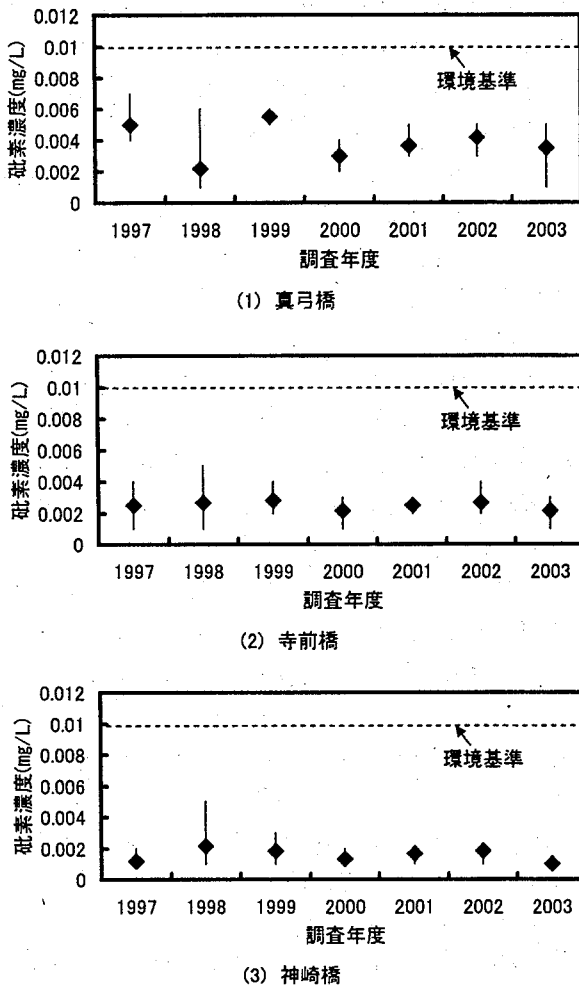


図3 市川水系における河川水中砒素濃度の経年変化 (1997~2003年度までの7年間の平均値)  
 (1)真弓橋0.004mg/L (2)寺前橋0.003mg/L  
 (3)神崎橋0.002mg/L)

橋, 1.3; 寺前橋 1.5; 神崎橋6.9<sup>10)</sup>) とともに砒素濃度は減少することが推察された。

### 3. 円山川水系

円山川は朝来町, 山東町, 養父市, 和田山町, 八鹿町, 日高町, 出石町, 但東町, 豊岡市, 城崎町を流域市町とし, 本川の流路延長は67,309mの1級河川である<sup>10)</sup>。

今回検討の対象となった上小田橋は本川上流, 尾川橋は支川である稲葉川が本川に合流する直前に位置する非感潮域の採水地点である。これら2地点での河川水中の砒素の検出状況を図4に示す。

上小田橋で0.001~0.003mg/L, 尾川橋で0.001~0.004mg/Lの範囲で毎年検出されている。また, 砒素の検出状況について, 経年的または季節的な傾向は認められなかった。

上小田橋の上流域の地質は酸性火山岩類, 堆積岩類・火成岩類を主体とする舞鶴帯, 花崗岩類および多量の火

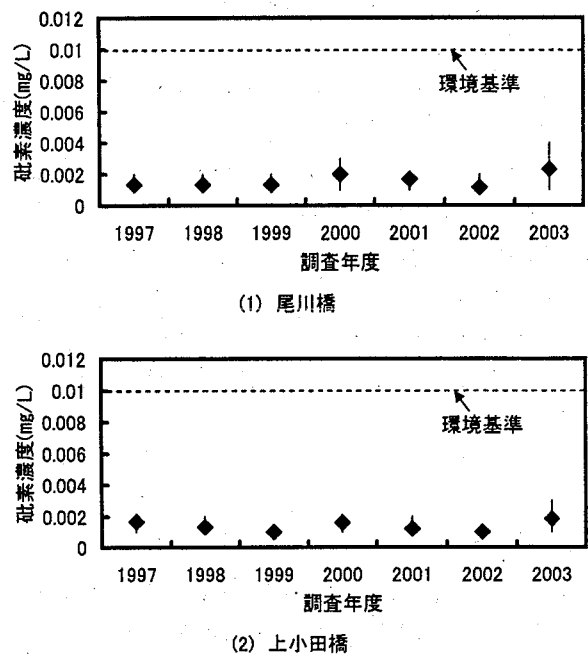


図4 円山川水系における河川水中砒素濃度の経年変化 (1997~2003年度までの7年間の平均値)  
 (1)小川橋0.002mg/L (2)上小田橋0.001mg/L)

山噴出物が堆積した北但層群により構成され<sup>10)</sup>, 最上流域には明延鉾山 (朝来町, 養父市; すず, 銅等を産出; 1987年閉鉱) がある。尾川橋の上流域の地層は第4期火山岩類, 多量の火山噴出物が堆積した北但層群により構成され<sup>10)</sup>, 上流域にある稲葉川支流の阿瀬川流域には但馬三方の金の旧鉾山 (日高町) がある。これらの地質は武庫川, 市川の場合と同様に砒素を含む地層である。また, 市川の場合と同様に鉾山は砒素の供給源となることから, 上小田橋と尾川橋において検出される砒素は地質および金属鉾床由来であると考えられた。また, 上小田橋と尾川橋における砒素濃度の差は流量の差 (2002年度平均流量(m<sup>3</sup>/秒) 上小田橋 22.6; 尾川橋 3.7<sup>10)</sup>) に影響されていることが推察された。

今回, 検討の対象となった河川水で検出された砒素は地質, 温泉, 金属鉾床等の自然由来であることが考えられた。武庫川, 市川, 円山川流域の地質と同様の地質は広く分布し, 温泉および金属鉾床も兵庫県下に多数散在することから, 今後ともこれら河川水から砒素が検出されるものと考えられる。通常時には現在のように問題にならない検出レベルで推移するであろうが, 大規模な地震, 地すべり等の突発的な環境変動は水循環に何らかのインパクトを与え, 自然由来の砒素の供給に変動を与える可能性があることを否定することはできない。通常時から危機管理に対する備えとして, 継続的な砒素のモニタリング, 周辺環境情報の把握は重要である。

#### IV まとめ

兵庫県下の河川水中の砒素の検出状況に関する研究から以下に示す結論が得られた。

- 1 武庫川, 市川, 円山川水系における河川水中の砒素がいずれも環境基準未満で検出された。
- 2 兵庫県下の河川水中の砒素の由来は地質, 温泉, 金属鉱床等の自然由来であった。
- 3 自然由来の河川水中の砒素が広く検出される兵庫県では, 継続的な砒素のモニタリング, 周辺環境情報の把握が重要である。

#### V 謝 辞

本報を終えるにあたり, 河川水中の砒素の分析および評価をいただいた当センター水質環境部の梅本 諭主幹, 山本 淳主任研究員, 企画情報部の山本研三主任研究員に深謝いたします。また, データの整理および収集にご理解とご協力をいただいた兵庫県健康生活部水質課および当センター水質環境部の皆様に深謝いたします。

#### 文 献

- 1) 三浦豊彦: 労働と健康の歴史7-砒素中毒の歴史, 労働科学研究所, 80-127 (1978)
- 2) 濱本英次: 粉乳による乳児ヒ素中毒症, 日本医事新報, No.1649, 3-12 (1955)
- 3) 山下節雄: 森永ヒ素ミルク中毒事件と被害のその後, 公衆衛生, 15, 538-543 (1987)
- 4) 堀田宣之: 東アジアの砒素汚染, 環境と公害, 25, 58-62 (1995)
- 5) 安藤正則, 真柄泰基: インド・西ベンガル州に起きた世界最悪のヒ素汚染, 資源環境対策, 33, 113-122 (1997)
- 6) Eisler, R., Nriagu, J.O. (ed.): Arsenic in the

Environment, Part II, Human Health and Ecosystem Effects, p.185-259, Wiley (1944)

- 7) 兵庫県: 環境白書 (平成16年度版), 71 (2004)
- 8) 芦田賢一, 山本 淳, 古武家 善成: 猪名川水系におけるヒ素およびその他の重金属の空間的・時間的分布とその要因, 水環境学会誌, 24 (7), 466-472 (2001)
- 9) 日本地震学会・土木学会: 阪神・淡路大震災調査報告編集委員会編, 阪神・淡路大震災調査報告共通編-2, 107-112 (1998)
- 10) 兵庫県健康生活部環境局: 平成14年度公共用水域の水質等測定結果報告書 (公共用水域の水質測定結果総括編及び地下水質測定結果), 17-28, 138-167 (2003)
- 11) 環境庁: 水質汚濁に係る環境基準について, 別表1, 環境庁告示第59号 (1971年12月28日)
- 12) 工場排水試験方法JIS K0102, 248-251, 日本工業標準調査会審議, 日本規格協会, 東京 (1998)
- 13) Tanaka, T.: Distribution of arsenic in the natural environment with emphasis on rocks and soils., *Applied Organometallic Chemistry*, 2, 283-295 (1988)
- 14) 兵庫県県土整備部: 平成16年度県土整備部概要 (資料編), 58, 69, 73, 兵庫県 (2004)
- 15) 兵庫県: 兵庫の地質, 兵庫県 (1996)
- 16) 久保田 善裕: 砒素の地質的分布, 地学教育と科学運動特別号「アジア地下水とヒ素汚染問題を「考える」, 53-59 (1997)
- 17) 殿界和夫, 三田村宗樹: 湧水・地下水中の砒素と地質影響-大阪府北部の湧水・地下水中の砒素とその起源-, 湊秀雄監修・日本地質学会環境地質研究委員会編, 地質環境と地球環境シリーズ④ 砒素をめぐる環境問題 自然地質・人工地質の有害性と無害性, 63-94, 東海大学出版会, 東京 (1998)
- 18) 兵庫県健康生活部環境局: 平成14年度公共用水域の水質等測定結果報告書 (公共用水域の水質測定結果個表), 354-359, 480-481, 494-495 (2003)