



平成17年度

奈良県保健環境研究センター一年報

No.40

2005

ANNUAL REPORT OF
NARA PREFECTURAL INSTITUTE
FOR HYGIENE AND ENVIRONMENT

はじめに

この盛夏でも沖縄ではインフルエンザが流行しておりますが、新型インフルエンザ出現の可能性を受けて奈良県でも「奈良県新型インフルエンザ対策行動計画」を策定致しました。又、国は指定感染症扱いに決定しました。この背景には昨今、東南アジア等においてA/H5N1型等の高病原性鳥インフルエンザの流行によりヒトが感染、死亡し、欧州等でもその感染の一層の拡大傾向が見られることによります。過去には、1918年にスペインインフルエンザ、1957年にアジアインフルエンザ、1968年に香港インフルエンザ、1977年にソ連インフルエンザと、10～40年位の間隔で大流行が起こっていることで、新型インフルエンザの発生の可能性が考えられているのです。スペインインフルエンザの時は6億人の患者と3000万人の犠牲者が出たとされております。一方、当時と比較して、現在では、医療の質・量ともに大幅に向上し、タミフルという予防・治療薬の備蓄化も進行しております。また、情報社会の一層の構築により、世界において感染症等に対する一般の人々の認識も格段に向上しています。しかし、特に新興国地域での人口の増加と高齢化、都市への人口集中そして何よりも地球規模での交通網の飛躍的発達などにより、一旦出現した新型インフルエンザは、以前より早く、地球全体に波及する可能性が高く、必ずしも現在の状況は安全とは言い難い状況にあると言えます。

一方、食品中に残留する農薬等へのポジティブリスト制度の導入が今年の5月29日をもって、施行されました。測定すべき農薬や動物用医薬品等の数が極めて大幅な増加を示し、地研の仕事量が格段に増えそうです。しかし、現在の地研は、高齢化現象、予算削減による人員削減及び測定に必要なGC/MS等の機器類等の整備が進まない状態です。とは言っても、地研は地域保健法の基本指針の中で、地域における技術的中核機関であり行政的検査の精度管理を行うこととされております。事実、厚生労働科学研究の「健康危機発生時等における地研における検査等の精度管理等に関する研究」を実施している中で、一層の精度管理の必要性、重要性が明確になってきました。

当研究センターでは今年の4月より副所長のもと、2名からなる精度管理チーム制を新たに県当局に認めていただき、検査等の精度管理の一層の充実をめざして進むことになった次第です。

ところで、種々の健康危機に際して、当然のことながら地研単独では困難な事例が起こることが、予測されます。地研間での連携が何より必要であるのは言うまでもありません。そのような中、今、健康危機発生時における近畿2府7県の地研の協力に関する協定書が締結されることになったことは大きな進歩と思われれます。このような状況の中、地研にいるものは十分にその役割を認識しつつ、何と云っても地域住民の健康を守るという意識を持って、一步一步進んでいくことが必要でしょう。

ここに平成17年度の年報をとりまとめました。ご意見、ご指導いただければ幸いです。

2006年7月

奈良県保健環境研究センター所長

今井俊介

目 次

第1章 総 説

1. 沿 革	1
2. 組 織	1
(1) 機構と事務分掌	1
(2) 職員構成	2
(3) 人事記録	2
(4) 職員名簿	3
3. 施 設	4
(1) 土 地	4
(2) 建 物	4
(3) 奈良県保健環境研究センター庁舎配置図	5
4. 備 品	6
5. 予算及び決算	7
6. 企画情報関連	9
(1) 職員の出席した講習会・研修会等	9
(2) 施設見学	10
(3) 当センター職員を講師とする講演会、技術・研修指導	10
(4) 奈良県保健環境研究センター特別研修会	11
(5) 奈良県保健環境研究センター研究発表会	11
(6) 保健・環境情報の収集提供	12
(7) 通信システムの運営	12
(8) 厚生労働科学研究事業	13
(9) 厚生労働科学研究事業への研究協力	13
(10) 地域保健総合推進事業への研究協力	13
(11) 奈良県感染症情報センター	13
(12) 食品関係試験検査業務にかかる信頼性確保業務	14
(13) 共同研究	14

第2章 試験・検査概況

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

第3章 調査研究・報告

第1節 報 告

1. 奈良県における有害大気汚染物質について 松浦洋文・陰地義樹・武田耕三・吉岡浩二・北村栄治・米田勝彦	41
2. イオンクロマトグラフによる高濃度Na ⁺ を含む事業所からの排水，放流水および温泉水等のアンモニア性窒素の迅速・高感度測定法の検討 松本光弘・兎本文昭・仲澤喜代重	51
3. 高速液体クロマトグラフィーによる水中のフェノールとホルムアルデヒドの同時測定 山本圭吾・米田正博・中山義博・山中秀則・兎本文昭・仲澤喜代重	56

4. 平成17年度奈良県水道水質外部精度管理調査結果について	中山義博・山本圭吾・松本光弘・兎本文昭・仲澤喜代重	60
5. 香料成分の微生物分解によるココア飲料の薬品臭生成に関する検討	大前壽子・橋田みさを・山本安純・大橋正孝・素輪善典	64
6. ミニカートリッジカラムを用いた柑橘類, バナナ中の防かび剤の簡易系統的分析	山本圭吾・水谷勇一・勝井早苗・池田憲廣・素輪善典	69
7. イオンクロマトグラフによる亜塩素酸製剤及び食品中の亜塩素酸の分析	浅野勝佳・米田正樹・大橋正孝・大前壽子・池田憲廣・素輪善典	73
8. 奈良県内に流通する農作物中の残留農薬調査	伊吹幸代・植田直隆・宇野正清	77

第2節 短報

1. マイクロ波反応加速システムを用いた水中のPb, Cd測定の前処理の検討	松本光弘・兎本文昭・仲澤喜代重	83
2. 河川水中のウランの測定法の検討	松本光弘・兎本文昭・仲澤喜代重	85
3. 1,4-ジオキサンの分析について	中山義博・山本圭吾・兎本文昭・仲澤喜代重	87
4. 食品中のニコチン酸, ニコチンアミドの分析	大橋正孝・池田憲廣・素輪善典	89
5. LC/MS/MSによる食品中のサイクラミン酸の分析	米田正樹・池田憲廣・大前壽子・浅野勝佳・大橋正孝・素輪善典	91
6. 光触媒を用いた農薬の分解について(その2)	植田直隆・伊吹幸代・宇野正清・素輪善典	93
7. 各種食品の大腸菌検出状況について	橋田みさを・吉田孝子・榮井 毅	95
8. 平成17年 <i>Salmonella</i> Enteritidis 菌株のパルスフィールドゲル電気泳動による解析	榮井 毅・吉田孝子・橋田みさを	97

第3節 他誌掲載論文の要旨	99
---------------	----

第4節 報告書の要旨	101
------------	-----

第5節 研究発表の抄録	105
-------------	-----

奈良県保健環境研究センター年報投稿規定

CONTENTS

Reports

1. Hazardous Air Pollution in Nara Prefecture
..... Hirofumi MATSUURA • Yoshiki ONJI • Kouzou TAKEDA • Kouji YOSHIOKA •
Eiji KITAMURA and Katsuhiko KOMEDA 41
2. Studies on Rapid and High Sensitivity Measurement Methods of Ammonium Nitrogen in the
Waste Water, Discharge Water from Business Establishment and Hot Spring Water
Containing High Concentration of Sodium Ion by Ion Chromatography
..... Mitsuhiro MATSUMOTO • Fumiaki UMOTO and Kiyoshige NAKAZAWA 51
3. Simultaneous Determination of Phenol and Formaldehyde in Water by HPLC
..... Keigo YAMAMOTO • Masahiro YONEDA • Yoshihiro NAKAYAMA •
Hidenori YAMANAKA • Fumiaki UMOTO and Kiyoshige NAKAZAWA 56
4. Result of External Quality Control on the Analytical Measures for Tap Water in Nara
Prefecture (2005)
..... Yoshihiro NAKAYAMA • Keigo YAMAMOTO • Mitsuhiro MATSUMOTO •
Fumiaki UMOTO and Kiyoshige NAKAZAWA 60
5. Chemical Smell Generation in Cocoa by the Microbial Dissolution of the Spice Component
..... Hisako OHMAE • Misawo HASHIDA • Yasuzumi YAMAMOTO •
Masataka OHASHI and Yoshinori SOWA 64
6. Simple and Systematic Determination of Fungicides in Citrus Fruits and Banana by Mini
Cartridge Column
..... Keigo YAMAMOTO • Yuichi MIZUTANI • Sanae KATSUI • Norihiro IKEDA
and Yoshinori SOWA 69
7. Analysis of Sodium Chlorite Preparation and Chlorite Ion in Foods Using Ion
Chromatography
..... Katsuyoshi ASANO • Masaki YONEDA • Masataka OHASHI • Hisako OHMAE •
Norihiro IKEDA and Yoshinori SOWA 73
8. Investigation of Pesticide Residues in Agricultural Products in Nara Prefecture
..... Sachiyo IBUKI • Naotaka UEDA and Masakiyo UNO 77

Notes

1. Studies on Pre-Treatments of Lead and Cadmium Measurements in Waters Using
Microwave Accelerated Reaction System
..... Mitsuhiro MATSUMOTO • Fumiaki UMOTO and Kiyoshige NAKAZAWA 83
2. Studies on a Measurement Method of Uranium in the River Waters
..... Mitsuhiro MATSUMOTO • Fumiaki UMOTO and Kiyoshige NAKAZAWA 85
3. Determination Method for 1,4-Dioxane in Water Samples
..... Yoshihiro NAKAYAMA • Keigo YAMAMOTO • Fumiaki UMOTO
and Kiyoshige NAKAZAWA 87
4. Analysis of Nicotine Acid and Nicotinamide in Foods
..... Masataka OHASHI • Norihiro IKEDA and Yoshinori SOWA 89
5. Analysis of Cyclamic Acid in Foods Using LC/MS/MS
..... Masaki YONEDA • Norihiro IKEDA • Hisako OHMAE • Katsuyoshi ASANO •
Masataka OHASHI and Yoshinori SOWA 91
6. Decomposition of Pesticides by Photocatalyst (II)
..... Naotaka UEDA • Sachiyo IBUKI • Masakiyo UNO and Yoshinori SOWA 93
7. Isolation of *Escherichia coli* Various Foods
..... Misawo HASHIDA • Takako YOSHIDA and Takeshi SAKAI 95
8. Pulsed-Field Gel Electrophoretic Analysis of *Salmonella* Enteritidis Strains in 2005
..... Takeshi SAKAI • Takako YOSHIDA and Misawo HASHIDA 97

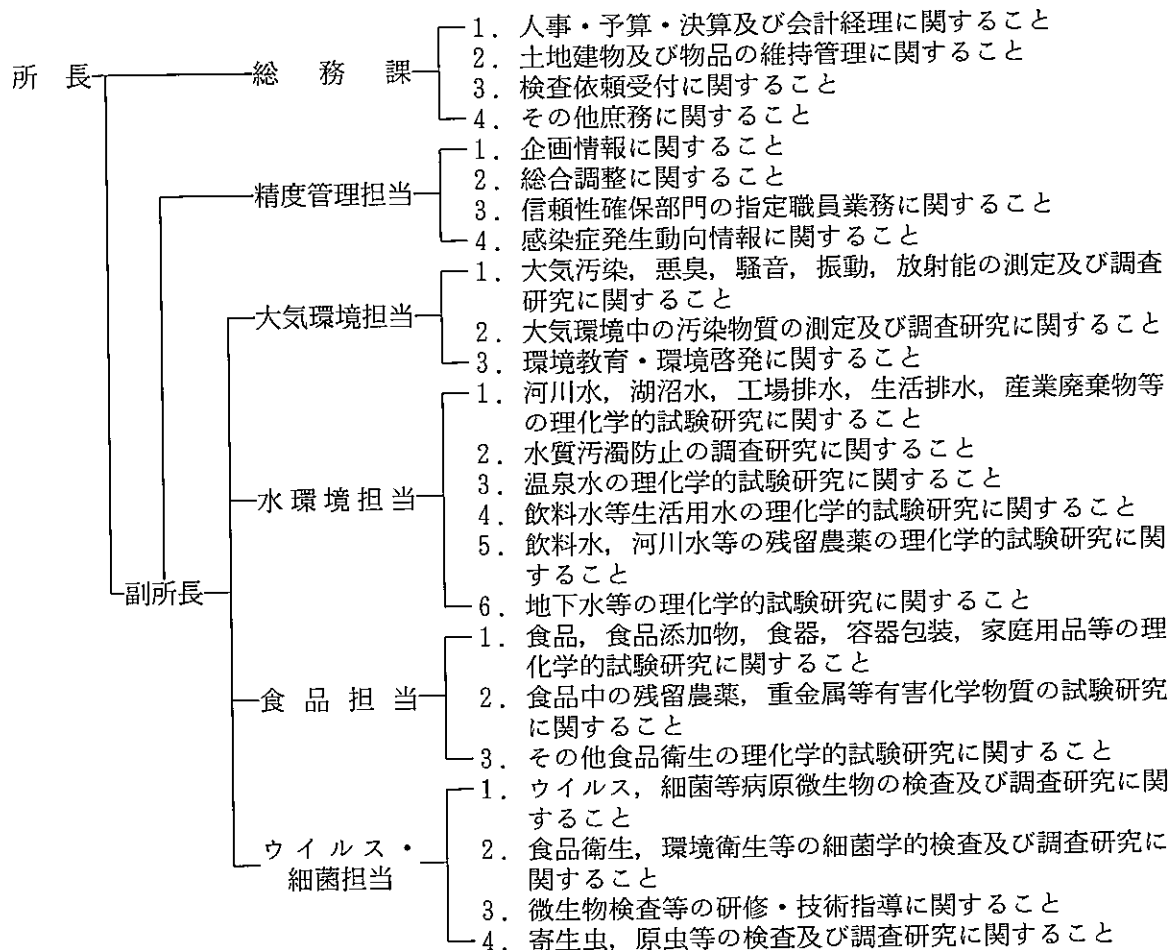
第1章 総説

1. 沿革

- (1) 昭和23年 6月25日 奈良県告示 167号を以て、奈良市登大路町奈良県庁内に奈良県衛生研究所を設置
- (2) 昭和28年 3月31日 奈良県条例11号を以て、奈良市油阪町に庁舎を新築移転
- (3) 昭和41年 3月30日 奈良市西木辻八軒町に奈良保健所との合同庁舎を新築移転
- (4) 昭和46年 3月24日 奈良市大森町に独立庁舎を新築移転
- (5) 昭和46年 5月 1日 奈良県行政組織規則の改正により、総務課、環境公害課、予防衛生課の3課を設置
- (6) 昭和48年 4月 1日 奈良県行政規則の改正により、食品化学課を新設
- (7) 昭和50年 2月28日 前庁舎に接して約1,276㎡の庁舎を新築
- (8) 昭和62年 4月 1日 奈良県行政組織規則の改正により、総務課、公害課、環境課、食品化学課、予防衛生課の5課制に編成替え
- (9) 平成 2年 4月 1日 奈良県行政組織規則の改正により、総務課、大気課、水質課、食品生活課、予防衛生課に編成替え
- (10) 平成14年 4月 1日 奈良県行政組織規則の改正により、奈良県保健環境研究センターと名称変更し総務課と試験研究グループ（大気環境担当、水環境担当、食品担当、ウイルス・細菌担当）に編成替え
- (11) 平成18年 4月 1日 奈良県行政組織規則の改正により、総務課、精度管理担当、大気環境担当、水環境担当、食品担当、ウイルス・細菌担当に編成替え

2. 組織

(1) 機構と事務分掌（平成18年 4月 1日現在）



(2) 職員構成

(平成18年4月1日現在)

区 分	事務職員	技 術 職 員					技能員	計
		医 学	薬 学	獣医学	理工農学	臨床検査学		
所 長		1						1
副 所 長			1					1
総 務 課	4 ^{※1}							4
精 度 管 理					2 ^{※2}			2
大 気 環 境					6	1		7
水 環 境			3	1	8			12
食 品			2		7			9
ウイルス・細菌			2		3	3	1	9
計	4	1	8	1	26	4	1	45

(※1 嘱託職員を含む ※2 水環境、ウイルス・細菌担当兼務)

(3) 人事記録

退職及び転出

18. 3.31	総務課主幹	大前利市	退職
	統括主任研究員	米田勝彦	退職
18. 4. 1	総括研究員	河野貢	桜井保健所へ
	主任研究員	米田正博	桜井保健所へ
	主任研究員	中野守	三室病院へ
	主 査	三森芳	ろう学校へ

転入及び昇格

18. 4. 1	総括研究員	奥野頼夫	桜井保健所から
	総括研究員	清水敏男	廃棄物対策課から
	主任研究員	高橋のぶ子	三室病院から
	主任技師	浦西克維	環境政策課から
	嘱託職員	山口春子	採用

(4) 職員名簿

(平成18年4月1日現在)

課・係名	職名	氏名	課・係名	職名	氏名
総務課 庶務係	所長	今井俊介	食品担当 食品化学チーム	統括主任研究員	素輪善典
	副所長	足立修		総括研究員	池田憲廣
	課長	鈴木節子	生活化学チーム	主任研究員	山本圭吾
	副主幹	山中周一		主任研究員	浅野勝佳
	主査	幡恵子		主任研究員	大野正孝
	嘱託	山口春子		副主幹	大安藤尚子
	主任研究員	中山義博		主任研究員	宇野正清
	主任研究員	井上ゆみ子		主任技師	伊吹幸代
	統括主任研究員	芳賀敏実		主任技師	浦西克維
	副主幹	松浦洋文		主任技師	仲澤喜代重
	総括研究員	陰地義樹		主任技師	北堀吉映
	主任研究員	武田耕三		主任研究員	吉田孝子
	主任研究員	奥野頼夫	主任研究員	米田正樹	
	主任研究員	清水敏男	主任研究員	井上ゆみ子	
	主任研究員	北村栄治	主任技能員	井奥博子	
	統括主任研究員	兔本文昭	主任研究員	大前壽子	
	副主幹	栗山本史	主任研究員	高橋のぶ子	
	主任研究員	樋上寛典	主任研究員	高橋田みさを	
	主任研究員	樋上耕靖	主任研究員	高橋田井毅	
主任技能員	奥田博子				
副主幹	松本光弘				
総括研究員	岡田直隆				
主任研究員	吉岡浩二				
主任研究員	木本聖子				
主任研究員	平井佐紀子				
主任研究員	山中秀則				
主任研究員	中山義博				

3. 施 設

(1) 土 地

(平成18年3月末現在)

地 名	地 目	面 積	現在の状況	所 有 者
奈良市大森町57番地 6	宅 地	2,314.12 m ²	宅 地	奈 良 県

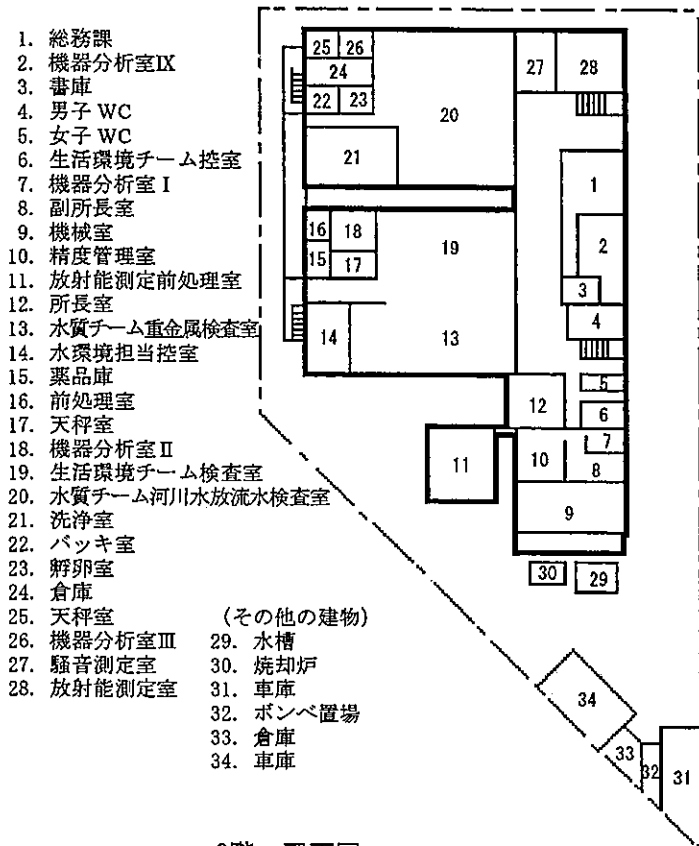
(2) 建 物

(平成18年3月末現在)

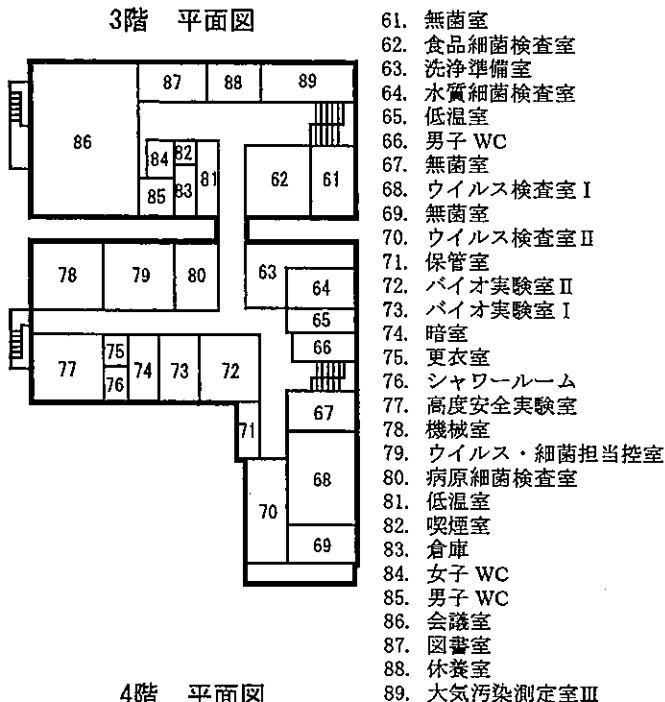
施 設	面 積	使用開始年月日	建物経過年数	所 有 者
本館鉄筋コンクリート3階 一部4階建て	3,003.46 m ²	昭和46年 3月24日 一部 (昭和50年 4月1日)	35年 (31年)	奈 良 県
(本 館 1 階)	(986.62)			
(本 館 2 階)	(961.50)			
(本 館 3 階)	(956.70)			
(本 館 4 階)	(98.64)			
付属建物 (車庫、物入れ等)	89.73			
軽量鉄骨造り平屋建て	45.74	平成元年 12月27日	16年3ヶ月	

(3) 奈良県保健環境研究センター庁舎配置図

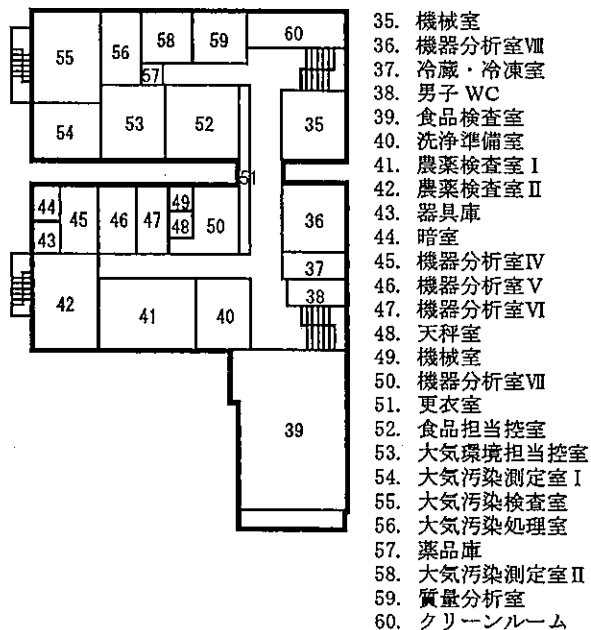
1階 平面図



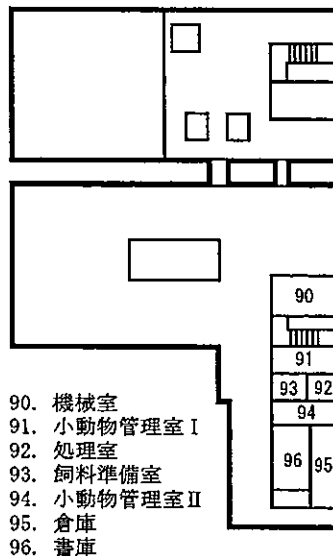
3階 平面図



2階 平面図



4階 平面図



4. 備 品 (単価20万円以上)

品 名	規 格	購入年月日
送風低温乾燥機	DRX420DA	H17. 8.10
万能シェーカー	V-DX	H17.10. 7
薬用保冷庫	MPR-214F	H17.10.28

5. 予算及び決算（平成17年度）

歳 入

(単位 円)

款	項	目	節	説 明	予 算 額	収 入
使用料及び 手 数 料	手数料	保健環境研 究センター 手 数 料	保健環境研 究センター 手 数 料	1. 食品検査	9,972,800	8,464,700
				(1) 一般食品検査	8,436,800	6,069,900
				(2) 食品細菌検査	1,536,000	2,394,800
				2. 水質検査	7,946,000	5,335,400
				(1) 飲料水検査	1,482,500	84,600
				(2) 放流水等検査	5,890,500	5,055,800
				(3) プール水検査	223,800	80,000
				(4) 鉱泉水及び 温泉水検査	349,200	115,000
				3. 細菌検査	398,000	189,000
				4. ウイルス検査	2,599,000	1,502,900
				(1) HIV抗体	0	0
				(2) 培養・同定	2,599,000	1,502,900
				5. 寄生虫検査	0	0
				6. 衛生害虫検査	0	0
				7. 臨床病理検査	0	0
				8. 大気検査	300,000	235,000
				9. その他の試験	0	0
				10. 証明書発行	0	2,400
計					21,215,800	15,729,400

歳 出 (平成17年度)

(単位 円)

款 ・ 項 ・ 目	予 算 額	支 出 額	残 額
(款) 総務費	47,840	47,840	0
(項) 総務管理費	47,840	47,840	0
(目) 財産管理費	47,840	47,840	0
(款) 健康安全費	49,134,620	47,566,683	1,567,937
(項) 公衆衛生費	40,536,620	39,035,489	1,501,131
(目) 予防費	2,393,620	2,329,069	64,551
(目) 保健環境研究センター費	38,143,000	36,706,420	1,436,580
(項) 生活安全衛生費	8,598,000	8,531,194	66,806
(目) 食品生活安全費	8,357,000	8,336,641	20,359
(目) 生活衛生指導費	119,000	105,715	13,285
(目) 水道施設等整備推進費	122,000	88,838	33,162
(款) 生活環境費	13,855,000	13,490,682	364,318
(項) 環境管理費	13,855,000	13,490,682	364,318
(目) 環境保全対策費	11,990,000	11,718,148	271,852
(目) 生活環境対策費	1,865,000	1,772,534	92,466
(款) 農林水産業費	551,000	538,618	12,382
(項) 林業費	275,000	262,618	12,382
(目) 森林病虫害防除費	275,000	262,618	12,382
(項) 水産業費	276,000	276,000	0
(目) 内水面漁業振興費	276,000	276,000	0
(款) 商工費	150,000	147,184	2,816
(項) 商工費	150,000	147,184	2,816
(目) 産業科学振興費	150,000	147,184	2,816
合 計	63,738,460	61,791,007	1,947,453

* 保健環境研究センター執行分のみ計上 (人件費・大型備品・営繕費を含まず)

6. 企画情報関連

(1) 職員の出席した講習会・研修会等

年・月・日	内 容	開 催 地	受 講 担 当
17. 4. 27	LC/MS/MS セミナー	大 阪 市	食 品
5. 13	食品安全講習会	東 京 都	食 品
5. 26～27	C型共同研究第1回研究会	京 都 府	大 気 環 境
5. 31	近畿バイオフォーラム	奈 良 市	水 環 境
6. 8	地方衛生研究所全国協議会近畿ウイルス部会	大 阪 市	ウイルス・細菌
6. 9	健康食品に係る研修会	大 阪 市	食 品
6. 2～ 4	第46回日本臨床ウイルス学会	福 岡 市	ウイルス・細菌
6. 3	動物由来感染症講演会	大 阪 市	ウイルス・細菌
6. 10	環境放射能調査担当機関連絡会	東 京 都	大 気 環 境
6. 15～16	環境化学討論会	大 阪 市	大 気 環 境
6. 17	機器分析セミナー	豊 中 市	水 環 境
6. 24	騒音・振動レベル測定の基礎技術セミナー	大 阪 市	大 気 環 境
7. 6～ 7	衛生微生物技術協議会第26回研究会	福 井 市	ウイルス・細菌
7. 12	全環研支部共同調査打ち合わせ会	大 津 市	大 気 環 境
8. 24	島津機器分析セミナー	大 阪 市	食 品
8. 26	瀬戸内海水質汚濁研究公害研会議企画検討会	奈 良 市	水 環 境
9. 1	近畿食品衛生監視員研修会	和 歌 山 市	食 品
9. 2	平成17年度全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部総会	奈 良 市	水 環 境
9. 8～ 9	瀬戸内海研究フォーラム in 奈良	奈 良 市	水 環 境
9. 9	地方衛生研究所全国協議会近畿ウイルス部会	大 阪 市	ウイルス・細菌
9. 13～14	水系モデルワーキング会議	東 京 都	水 環 境
9. 26～27	第24回環境科学セミナー	東 京 都	水 環 境
9. 29	環境科学セミナー	東 京 都	大 気 環 境
10. 20～21	第90回日本食品衛生学会学術講演会	さいたま市	食品、ウイルス・細菌
10. 27	平成17年度瀬戸内海水質汚濁研究公害研会議幹事会	神 戸 市	水 環 境
11. 4	地方衛生研究所全国協議会近畿支部細菌部会研究会	神 戸 市	ウイルス・細菌
11. 8	天秤セミナー	京 都 市	水 環 境
11. 10～11	第26回日本食品微生物学会学術総会	金 沢 市	ウイルス・細菌
11. 10～11	第32回環境保全・公害防止研究発表会	千 葉 市	水 環 境
11. 14	クロマトセミナー	奈 良 市	水 環 境
11. 15	分散染色法によるアスベストの定性分析講習会	神 戸 市	大 気 環 境
11. 17	第42回全国衛生化学技術協議会	東 京 都	食 品
11. 18	平成17年度全環研支部廃棄物専門部会	神 戸 市	水 環 境
11. 30	低周波音測定評価方法講習会	京 都 市	大 気 環 境
12. 2	GC/MS/MS 講習会	大 阪 市	食 品
12. 8	環境放射能調査研究成果発表会	東 京 都	大 気 環 境
18. 1. 5	共同利用研究会	千 葉 市	大 気 環 境
1. 13	第4回近畿地区自然毒中毒協議会研究会	大 阪 府	食品、ウイルス・細菌

年・月・日	内 容	開 催 地	受 講 担 当
18. 1. 16	食品に係るリスクコミュニケーション会議	京 都 市	食 品
1. 27	VOC 排出抑制推進セミナー	大 阪 市	大 気 環 境
1. 27	放射線利用総合シンポジウム	大 阪 市	大 気 環 境
2. 7	第29回瀬戸内海水質汚濁研究公害研会議総会	奈 良 市	水 環 境
2. 16～17	平成17年度希少感染症診断技術研修会	東 京 都	ウイルス・細菌
2. 16～17	第20回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部「支部研究会」	神 戸 市	大気環境、水環境
2. 17	ICP セミナー	大 阪 市	水 環 境
2. 21～23	C型共同研究第2回研究会・全環研交流シンポジウム	つ く ば 市	大 気 環 境
2. 22	第8回全国環境研協議会近畿ブロック「有害化学物質部会」	和 歌 山 市	大気環境、水環境
2. 23	LCメンテナンス研修会	京 都 市	食 品
2. 25	シンポジウム「アスベスト問題」	京 都 市	大 気 環 境
3. 1	第24回全国環境研協議会近畿ブロック「水質部会」	大 津 市	水 環 境
3. 10	感染症発生動向調査における集計等システム導入研修会	東 京 都	ウイルス・細菌
3. 10	大気環境学会・環境大気モニタリング分科会	東 京 都	大 気 環 境
3. 15～16	放射能分析確認調査技術検討会	東 京 都	大 気 環 境
3. 15～17	第40回日本水環境学会年会	仙 台 市	水 環 境
3. 16	バリアン機器セミナー	大 阪 市	食 品
3. 16	LC/MS/MS セミナー	大 阪 市	食 品

(2) 施設見学

年・月・日	見 学 者	人 数
17.12. 1	天理看護学院（看護学生52名+引率教官2名）	54名

(3) 当センター職員を講師とする講演会、技術・研修指導

(i) 講演会

年・月・日	会 等 の 名 称	内 容	発 表 者
18. 1. 12	地方衛生研究所地域 ブロック研修会	「健康危機管理における地研の連携モデル事業」 ～農薬等ポジティブリスト制に向けた 近畿地研の取り組み～	食品担当・伊吹

(ii) 技術指導

年・月・日	内 容	派 遣 先	担 当 者
18. 3. 12 ～ 3. 18	JICA（国際協力機構）による中日友好環境保全 センターフェーズⅢの短期専門家派遣	中華人民共和国 北京市	水環境担当・松本

(iii) 研修指導

年・月・日	内 容	対 象 者	人 数	担 当
17. 5. 24 ～ 5. 27	公衆衛生学実習（企画情報・感染症情報、大気環境、水環境、食品、ウイルス・細菌、健康危機管理等）	奈良県立医科大学 医学部学生	19名	企画情報、大気環境担当、水環境担当、食品担当、ウイルス・細菌担当
17. 4. 18、 5. 16 6. 20、 7. 25 8. 15、 9. 26 10. 17、 11. 21 12. 19 18. 1. 16、 2. 20 3. 20	新医師臨床研修・地域保健(保健環境研究センターの業務・役割、健康危機管理等)	医師 (奈良市保健所より12名、郡山保健所11名、葛城保健所12名、桜井保健所13名、吉野保健所5名、内吉野保健所4名)	57名	企画情報、大気環境担当、水環境担当、食品担当、ウイルス・細菌担当

(4) 奈良県保健環境研究センター特別研修会

年・月・日	講 演 内 容	講 師	人 数
18. 3. 23	「研究者の知的財産戦略」	山本秀策特許事務所 代表 山本 秀策	33名

(5) 奈良県保健環境研究センター研究発表会

i) 平成17年6月24日（金）

- 北村 栄治 大気中のオゾン層破壊物質について
 中山 義博 奈良県水道水質外部精度管理について
 伊吹 幸代 健康危機管理における地研の連携モデル事業
 ～農薬等ポジティブリスト制に向けた近畿地研の取り組み～
 北堀 吉映 奈良県で流行したA型インフルエンザウイルスのアマンタジン耐性株出現頻度の実態調査

ii) 平成18年2月24日（金）

- 松浦 洋文 大気中のアスベスト濃度の測定について
 山本 圭吾 高速液体クロマトグラフィーによる水中のフェノールとホルムアルデヒドの同時測定
 大橋 正孝 キャピラリー電気泳動によるココア中の臭気物質の分析法の検討
 井上ゆみ子 ロタウイルスの遺伝子解析による流行疫学（1999-2005）
 米田 勝彦 退職記念講演「技術職員としての三十余年 –研究の継続と人事異動–」

(6) 保健・環境情報の収集提供

i) 企画情報関連調査への対応

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

ii) 奈良県 FAX メールシステムによる県民への情報提供

平成8年より奈良県 FAX メールシステムに保健環境研究センターの情報を登録し県民の利用を図ってきたが、平成18年1月31日をもって終了した。

iii) 地方衛生研究所業績集等の作成

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

iv) 検索サービス

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

v) 保健環境研究センターホームページの公開

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

vi) 地方紙への保健環境に関連する記事の連載

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

掲 載 日	タ イ ト ル	執 筆 者
平成17年(2005) 4月18日(月)	河川等の魚の死因について	水環境担当 平井佐紀子
平成17年(2005) 5月23日(月)	E型肝炎ウィルス	ウイルス・細菌担当 北堀 吉映
平成17年(2005) 6月20日(月)	フロンについて	大気環境担当 北村 栄治
平成17年(2005) 7月18日(月)	水質目標	副所長 足立 修
平成17年(2005) 8月15日(月)	健康食品	食品担当 素輪 善典
平成17年(2005) 9月19日(月)	3 R って何	水環境担当 山本 圭吾
平成17年(2005) 10月17日(月)	カビとマイコトキシン	大気環境担当 陰地 義樹
平成17年(2005) 11月21日(月)	輸入食品について	食品担当 米田 正樹
平成17年(2005) 12月19日(月)	水需要とその対策	水環境担当 樋上 耕
平成18年(2006) 1月16日(月)	農薬等ポジティブリスト制度	食品担当 伊吹 幸代
平成18年(2006) 2月20日(月)	応援しようバイオマス・ニッポン	水環境担当 栗山 皖史
平成18年(2006) 3月20日(月)	細菌性食中毒	ウイルス・細菌担当 米沢 靖

(7) 通信システムの運営

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

(8) 厚生労働科学研究事業

・健康科学総合研究事業

研究課題名「健康危機発生時の地方衛生研究所における調査及び検査体制の現状把握と検査等の精度管理の体制に関する調査研究」

地方衛生研究所が健康危機管理事例の原因解明のための地域での中心的検査拠点として機能するためには、精度管理に裏付けられた迅速且つ正確な検査を行うことが必要である。地方衛生研究所全国協議会で推薦された4つのブロックからの分担研究者を中心として、全国76地方衛生研究所の協力を得て以下の検討を行った。

理化学分野の内部精度評価として農薬多検体一斉迅速検査、外部精度評価としてタリウム中毒を想定したシュミレーションを、また、微生物分野では感染性のない組み替えノロウイルス VLP を用いた電子顕微鏡診断の精度管理をコッホ研究所の精度管理システムを導入して地方衛生研究所間で実施した。さらに、健康危機管理に資する検査のあり方の検討として、食中毒発生時における地方衛生研究所と保健所間の連携体制に関するアンケート調査、さらに、危機管理先進国である欧米諸国の現状調査を GNYHA、CDC（米国）や HPA（英国）の情報収集及びインターネットを利用した文献収集を実施した。

(9) 厚生労働科学研究事業への研究協力

i) 新興・再興感染症研究分野

① 研究課題名「食品由来感染症の細菌学的疫学指標のデータベース化に関する研究」

・分担研究「近畿ブロックにおけるパルスフィールドゲル電気泳動（PFGE）型別法の施設間変動について」の研究協力。

② 研究課題名「効果的な感染症発生動向調査のための国及び県の発生動向調査の方法論の開発に関する研究」

・分担研究「感染症情報センター情報連携システムの構築（第三報）～感染症対策における情報戦略システムとしての機能向上を目指して～」の研究。

ii) 健康科学総合研究分野

研究課題名「地方衛生研究所のあり方および機能強化に関する研究」

・分担研究「地方衛生研究所と関係他機関との連携強化に関する研究」の研究協力。

・分担研究「健康危機管理のための地方衛生研究所のあり方に関する提言（案）」の研究協力。

(10) 地域保健総合推進事業への研究協力

「健康危機管理における地方衛生研究所の広域連携システムの構築」

衛生行政の科学的かつ技術的中核機関である地方衛生研究所の連携強化のため、全国の地方衛生研究所を地域ブロックに分け、地方衛生研究所間の広域連携システムの確立を目的に、連携のための組織、メーリングリスト、相互技術研修、試験検査の分担、レファレンスセンター（感染症・食中毒分野、理化学分野）、情報連携のあり方、および連携のための協定等について検討した。さらに、各地域ブロックで高度検査講習を含む専門実務研修を実施した。

(11) 奈良県感染症情報センター

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

(12) 食品関係試験検査業務にかかる信頼性確保業務

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

i) 内部点検

8検査項目について実施し、結果は全て「適切」でした。

ii) 精度管理

31検査項目について実施し、結果は全て「良好」でした。

iii) 外部精度管理

8調査項目について実施し、結果は7調査項目については「検査結果は良好でした」又は「正同定(判定)されました」でしたが、1調査項目については「Rが管理線を超えました」でした。

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

(13) 共同研究

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

第2章 試験・検査概況

大 気 環 境 担 当

平成17年度の大気環境の行政上の主な事件のひとつは、アスベストの汚染問題であった。平成17年6月30日に公表されたクボタのアスベスト汚染による被害状況で、被害者が工場の敷地外の周辺住民にも及んでいることから大きな社会問題となり、早急な対策が迫られた。当県でも環境政策課が対策を担当し、同課の依頼により当センターは、比較的大規模なアスベスト除去工事に伴う周辺環境への影響を調べるため、工事建物敷地境界の大気中のアスベスト濃度を工事前・中・後の3回にわたり測定した。また、公共施設のアスベストを含む資材の吹き付けのされた部屋の空気中のアスベスト濃度の測定も行った。

大気環境担当の通常の業務内容については、大気汚染防止法に基づくもの①特定粉じんの調査（一般環境）：17年度後半から測定地点を3箇所から5箇所に増加 ②二酸化窒素の調査 ③降下煤塵の調査 ④有害大気汚

染物質のモニタリング調査（VOC、アルデヒド類、水銀、ベンゾ(a)ピレン、ニッケル、ヒ素、ベリリウム、マンガン、クロム）、次に県独自の調査及び全国環境研協議会の部会のテーマのひとつでもある酸性雨（酸性沈着）の測定調査は例年どおり実施した。文部科学省委託による放射能の環境・食品の測定そして騒音・振動の環境問題の調査も同様実施した。

これら実施した業務内容の詳細は、以下のとおりである。

1 大気汚染

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

平成17年度に大気環境担当で実施した大気汚染関係の測定検体数及び項目数を表1、表2に示した。

表1 平成17年度 大気環境担当 大気汚染測定一覧表（検体数）

業務区分	測定内容	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計	
行政測定	簡易法監視 NO ₂	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	156	
	降下煤じん pH, 煤じん量	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	36	
	酸性雨 降水量, pH, EC	13	7	17	14	16	3	14	5	4	2	3	2	100	
	特定粉じん アスベスト, 気象	9	0	0	9	23	13	23	5	37	30	19	5	173	
	有害大気汚染物質	VOC (9)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		酸化エチレン	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		アルデヒド(2)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		ベンゾ(a)ピレン	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72
		金属5物質	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72
		水銀	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
	要監視項目 VOC (8)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12	
	小計	79	64	74	80	96	73	94	67	98	89	79	64	957	
	依頼測定	簡易法監視 SO ₂ , NO ₂	0	0	3	0	0	3	0	0	3	0	0	3	12
浮遊粒子成分 SPM等(10)		0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	4	
小計		0	0	4	0	0	4	0	0	4	0	0	4	16	
自主検査	51	52	47	51	49	49	46	48	44	42	44	44	567		
合計	130	116	125	131	145	126	140	115	146	131	123	112	1,540		

VOC (9)：アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,3-ブタジエン、ベンゼン
VOC (8)：トルエン、キシレンと CFC11,CFC12,CFC113,CFC114,1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素（オゾン層破壊物質）

アルデヒド (2)：ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド

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

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

表2 平成17年度 大気環境担当 大気汚染測定一覧表(項目数)

業務区分	測定内容	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計	
行政測定	簡易法監視 NO ₂	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	156	
	降下煤じん pH, 煤じん量	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72	
	酸性雨 降水量, pH, EC	39	21	51	42	48	9	42	15	12	6	9	6	300	
	特定粉じん アスベスト, 気象	9	0	0	9	26	13	23	5	40	32	21	6	184	
	有害大気汚染物質	VOC (9)	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	756
		酸化エチレン	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		アルデヒド(2)	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	168
		ベンゾ(α)ピレン	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72
		金属5物質	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	360
		水銀	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
	要監視項目 VOC (8)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	96	
小計	202	175	205	205	228	176	219	174	206	192	184	166	2,332		
依頼測定	簡易法監視 SO ₂ , NO ₂	0	0	6	0	0	6	0	0	6	0	0	6	24	
	浮遊粒子成分 SPM等(10)	0	0	10	0	0	10	0	0	10	0	0	10	40	
	小計	0	0	16	0	0	16	0	0	16	0	0	16	64	
自主検査	352	373	368	364	367	380	334	361	337	310	337	350	4,233		
合計	554	548	589	569	595	572	553	535	559	502	521	532	6,629		

1) 特定粉じん(アスベスト)の測定調査

(1) 環境調査

大気中の特定粉じんの環境測定を、住宅地域(天理市)、商業地域(大和高田市)、工業地域(大和郡山市)の3地点について、後半は更に旧アスベスト製品取扱工場周辺地点(王寺町)、(斑鳩町)を加え計5箇所の調査を季節毎に行った(48検体)。

(2) 発生源調査

①旧アスベスト取扱工場:過去にアスベストを扱っていたY事業所(三宅町)の敷地境界2地点及びT事業所(広陵町)の敷地境界4地点を測定調査した(18検体)。

②除去工事に伴う調査:6カ所で計54検体の調査を行った。

(3) 室内空気調査

天井、壁等にアスベストを含む資材で吹き付け等に行われた公共施設の室内空気のアスベスト濃度を調査した。12施設で42検体の調査を行った。

結果は、すべて規制基準10f/L以下であった。

測定法は、環境省の方法のPCM法で行った。

2) 大気汚染状況の調査(簡易法による二酸化窒素(NO₂)等の測定)

大気汚染の常時監視を補完するための調査で、トリエタノールアミン円筒ろ紙法(TEA法)により、一般環境3地点と沿道10地点、計13地点について、大気中のNO₂の測定を毎月に行った(156検体)。

また同時に、陰イオン(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)も測定した。

3) 大気汚染状況の調査(降下煤塵)の測定

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

4) 有害大気汚染物質調査

(1) 優先取組物質【VOC】の測定

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

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

(2) 優先取組物質【アルデヒド類】の測定

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの2物質を一

般環境（天理市），沿道（橿原市）の2地点について，捕集管採取，HPLC法分析で毎月測定した（84検体）。

(3) 優先取組物質【水銀】の測定

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

(4) 優先取組物質【金属5物質】の測定

一般環境（天理市），発生源周辺（大和郡山市）の2地点について，ハイボリウムエアサンプラーで採取，マイクロウェーブ加圧容器法で分解後，ニッケル，ベリリウム，クロムは電気加熱原子吸光法で，マンガンはフレイム原子吸光法で，ヒ素は水素化物発生原子吸光法で，それぞれ毎月測定した（72検体）。

(5) 優先取組物質【ベンゾ(a)ピレン】の測定

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

5) 要監視項目の測定

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

6) 酸性雨調査

(1) 一般環境調査：奈良市（当センター屋上）1地点について，週単位で，降雨時自動開放型採取装置で雨水を採取し，降水量，pH，導電率，イオン成分濃

度の測定を実施した（35検体）。

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

(3) 全国環境研協議会の支部共同研究等：乾性沈着の実体を調べるため，4段ろ紙法によるアクティブサンプラー採取により週毎に採取し，そのイオン成分の測定調査を実施した（204検体）。また，パッシブサンプラーによる採取法で月毎に，Cl⁻，NO₃⁻，SO₄²⁻等イオン成分測定を実施した（36検体）。

7) 委託調査

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

8) 依頼検査

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

2 放射能

文部科学省委託事業として，平成元年度から測定を実施している。降水，降下物，空間放射線量率等については年間を通じて測定し，土壌，食品等については年2回程度，放射性核種の測定を実施した。平成17年度の実施状況を，表3，表4に示した。

表3 平成17年度 大気環境担当 放射能測定一覧表（検体数）

業務区分	測定区分	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
行政測定	環境放射能	40	39	39	43	42	40	42	35	40	37	41	46	484
	食品放射能	0	1	3	0	1	0	0	2	2	0	0	0	9
	精度管理（その他）	0	1	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7
合	計	40	41	48	43	43	40	42	37	42	37	41	46	500

表4 平成17年度 大気環境担当 放射能測定一覧表（項目数）

業務区分	測定区分	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
行政測定	環境放射能	42	41	44	48	44	45	44	37	45	39	43	44	516
	食品放射能	0	3	7	0	3	0	0	5	4	0	0	0	22
	精度管理（その他）	0	3	47	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50
合	計	42	47	98	48	47	45	44	42	49	39	43	44	588

3 騒音・振動

環境省委託事業として「平成17年度低周波音測定調査」を受託し、自動車騒音の低周波音を3箇所（自排生駒局，自排奈良西部局，自排橿原局）で5検体測定した。

水 環 境 担 当

当担当では、水質汚濁防止法に基づく公共用水域の水質常時監視、排水基準監視、地下水の水質常時監視に関する水質検査、廃棄物処理法に基づく一般廃棄物・産業廃棄物関係の水質検査、県行政機関依頼の緊急的な水質検査、及び保健環境研究センター手数料条例に基づく各種の水質検査を実施した。平成17年度に実施した業務の概要は次の通りであり、実施した検査の検体数及び項目数を表1及び表2に示した。

1. 行政検査

1) 公共用水域の水質監視

公共用水域の水質汚濁状況を常時監視するために、「平成17年度公共用水域及び地下水の水質測定計画」に基づいて大和川、紀の川、淀川、新宮川水系の89地点の検査を実施した。検査項目は、生活環境項目としてBOD等10項目、健康項目としてカドミウム等26項目、特殊項目としてクロム等5項目、その他項目とし

表1 平成17年度水環境担当検査一覧表（検体数）

区分		月													合計
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3		
河川水等	行政検査	公共用水域	50	45	57	51	44	58	51	44	58	51	44	58	611
		行政河川	7	33	4	39	13	15	16	7	10	8	51	7	210
		小計	57	78	61	90	57	73	67	51	68	59	95	65	821
	依頼検査	依頼河川	5	17	14	17	12	3	26	17	7	9	39	5	171
	小計	62	95	75	107	69	76	93	68	75	68	134	70	992	
排水水等	行政検査	立入	16	18	24	17	16	17	18	12	16	16	18	14	202
		行政放流水	3	2	3	2	3	3	4	9	6	6	8	4	53
		小計	19	20	27	19	19	20	22	21	22	22	26	18	255
	依頼検査	放流水	1	12	2	10	0	14	5	13	1	11	1	13	83
	自主検査	センター排水	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	24
小計	22	34	31	31	21	36	29	36	25	35	29	33	362		
地下水	行政検査	定期調査	0	11	13	12	15	11	10	7	0	0	1	0	80
		行政地下水	0	9	0	21	8	0	8	15	0	16	1	0	78
		再調査	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	3
	小計	0	20	13	33	23	11	18	25	0	16	2	0	161	
底質等	行政検査	0	14	0	6	0	0	4	0	0	13	0	0	37	
	小計	0	14	0	6	0	0	4	0	0	13	0	0	37	
飲料水等	行政検査	0	0	5	0	6	0	1	0	5	0	6	0	23	
	依頼検査	2	0	1	1	2	4	3	0	0	1	0	0	14	
	小計	2	0	6	1	8	4	4	0	5	1	6	0	37	
ゴルフ場排水	行政検査	0	0	0	0	0	12	10	0	0	0	0	0	22	
	依頼検査	0	0	0	5	0	0	0	5	0	0	0	0	10	
	小計	0	0	0	5	0	12	10	5	0	0	0	0	32	
温泉水	依頼検査	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	
合計		86	163	125	183	121	139	158	135	105	133	171	103	1,622	

表2 平成17年度水環境担当検査一覧表(項目数)

区分		月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合計
河川水等	行政検査	公共用水域	700	1,333	826	702	1,015	1,016	742	743	926	1,406	743	794	10,946
		行政河川	127	128	32	227	193	165	121	62	95	92	222	67	1,531
		小計	827	1,461	858	929	1,208	1,181	863	805	1,021	1,498	965	861	12,477
	依頼検査	依頼河川	5	139	88	91	78	29	134	139	77	43	217	25	1,065
	小計		832	1,600	946	1,020	1,286	1,210	997	944	1,098	1,541	1,182	886	13,542
排水水等	行政検査	立入	97	113	155	123	93	117	119	67	90	105	113	87	1,279
		行政放流水	35	24	32	24	52	18	40	74	64	61	58	42	524
		小計	132	137	187	147	145	135	159	141	154	166	171	129	1,803
	依頼検査	放流水	6	74	11	60	0	98	28	87	4	66	6	78	518
	自主検査	センター排水	42	20	42	20	42	20	42	20	42	20	42	20	372
小計		180	231	240	227	187	253	229	248	200	252	219	227	2,693	
地下水	行政検査	定期調査	0	198	487	363	480	528	363	203	0	0	9	0	2,631
		行政地下水	0	81	0	301	72	0	72	135	0	272	9	0	942
		再調査	0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	9
	小計		0	279	487	664	552	528	435	347	0	272	18	0	3,582
底質等	行政検査	0	234	0	127	0	0	31	0	0	217	0	0	609	
	小計		0	234	0	127	0	0	31	0	0	217	0	0	609
飲料水等	行政検査	0	0	30	0	36	0	5	0	64	0	36	0	171	
	依頼検査	4	0	1	1	10	8	3	0	0	1	0	0	28	
	小計		4	0	31	1	46	8	8	0	64	1	36	0	199
ゴルフ場排水	行政検査	0	0	0	0	0	420	350	0	0	0	0	0	770	
	依頼検査	0	0	0	35	0	0	0	40	0	0	0	0	75	
	小計		0	0	0	35	0	420	350	40	0	0	0	845	
温泉水	依頼検査	0	0	0	0	0	0	0	41	0	0	0	0	41	
合計			1,016	2,344	1,704	2,074	2,071	2,419	2,050	1,620	1,362	2,283	1,455	1,113	21,511

て塩素イオン等15項目、要監視項目としてクロロホルム等23項目の計79項目であった(611検体、10,946項目)。水系別の検体数及び項目数を表3に示した。

2) 遊泳用河川の水質調査

水浴に供される公共用水域の水質を調査するために、県内6ヶ所で採水した河川水についてpH、CODの検査を実施した(48検体、96項目)。

3) 産業廃棄物関係水質調査

産業廃棄物埋立処分施設からの排水及びその周辺河川水について検査を実施した(49検体、478項目)。

4) 工場・事業場等立入調査

水質汚濁防止法、県生活環境保全条例等により排水

基準が適用される工場・事業場、有害物質を排出するおそれのある工場・事業場及び排出量50m³/日未満の小規模事業場の排水等について検査を実施した。また、瀬戸内海環境保全に係る「栄養塩類削減指導指針」に基づいて、栄養塩類の排出実態を把握するため、工場・事業場の排水についてりん及び窒素の検査を実施した(202検体、1,279項目)。

5) 地下水の水質監視

地下水の水質状況を常時監視するために、「平成17年度公共用水域及び地下水の水質測定計画」に基づく80地点の定期検査を実施した。検査項目は、健康項目としてカドミウム等25項目、要監視項目及びその他項

表3 平成17年度水系別水質検査検体数および項目数

区分		月												合計
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	
大和川	検体数	34	17	15	35	16	16	35	16	16	35	16	16	267
	項目数	524	186	215	526	176	186	526	176	186	1,230	176	186	4,293
紀の川	検体数	3	4	14	3	4	14	3	4	14	3	4	14	84
	項目数	33	59	211	33	82	223	33	59	340	33	59	208	1,373
淀川	検体数	13	13	28	13	13	28	13	13	28	13	13	28	216
	項目数	143	853	400	143	273	607	183	273	400	143	273	400	4,091
新宮川	検体数	0	11	0	0	11	0	0	11	0	0	11	0	44
	項目数	0	235	0	0	484	0	0	235	0	0	235	0	1,189
合計	検体数	50	45	57	51	44	58	51	44	58	51	44	58	611
	項目数	700	1,333	826	702	1,015	1,016	742	743	926	1,406	743	794	10,946

目として24項目であった(80検体, 2,631項目)。

また、全国的に地下水汚染が問題になっている中で、本県における基準超過の地下水について、発生源とその周辺の地下水の追跡調査や、行政上必要な検査等を実施した(81検体, 951項目)。

6) 河川底質の調査

大和川水系、淀川水系の底質について検査を実施した(17検体, 273項目)。

7) 飲料水等検査

廃棄物埋立地周辺の井戸水についてのモニタリング検査等を実施した(22検体, 166項目)。

8) 飲料水検査の精度管理

当センターが外部精度管理の実施検査機関となり、県内11の水道水質検査機関に対して、フッ素、塩化物イオン、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、硬度について精度管理を実施した。

9) ゴルフ場排水検査

ゴルフ場排水中の農薬検査を実施した(22検体, 770項目)。

10) その他の行政検査

魚のへい死、廃棄物不法投棄等による緊急時の検査及び苦情処理等に関わる検査を実施した。また、生ゴミ活用による石油代替燃料開発事業に関わる検査も実施した。

11) 化学物質環境汚染実態調査

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

2. 依頼検査

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

1) 河川水

市町村等からの依頼により検査を実施した(171検体, 1,065項目)。

2) 工場・事業場等排水

一般廃棄物処理関連施設等からの排水の検査を実施した(83検体, 518項目)。

3) 飲料水等検査

事業場、県民等の依頼により水道法に基づく飲料水等の水質検査、プール水等の検査を実施した(14検体, 28項目)。

4) ゴルフ場排水検査

市町村からの依頼によりゴルフ場排水中の農薬検査を実施した(10検体, 75項目)。

5) 温泉分析

温泉法第2条別表に適合するか否かの検査依頼を実施した(1検体, 41項目)。

3. 調査等

1) 事業に係る技術等検討

18題の技術等検討課題について実施し、そのうち以下のテーマについては本年報に記載した。

- (1) イオンクロマトグラフによる高濃度Na⁺を含む事業所からの排水、放流水および温泉水等のアンモニア性窒素の迅速・高感度測定法の検討
- (2) 河川水中のウランの測定法の検討
- (3) マイクロ波反応加速システムを用いた水中のPb, Cd測定の前処理の検討
- (4) 高速液体クロマトグラフィーによる水中のフェノールとホルムアルデヒドの同時測定
- (5) 平成17年度奈良県水道水質外部精度管理調査結果について

(6) 1,4-ジオキサンの分析について

2) 当センター排水検査

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

食 品 担 当

食品担当では、県民の食の安全性を確保するため、保健所等の行政機関及び県民等からの依頼を受け市場に流通する食品について食品の規格試験、食品添加物、残留農薬等の理化学検査を実施している。

また、試験検査の信頼性が適正に確保されるよう、内部精度管理及び外部精度管理を実施するとともに、より精度をレベルアップするため関係機関等との連携を密にしたGLPの推進に努めている。

1. 食品化学チーム概況

試験検査の概要は表1（検体数）及び表2（項目数）のとおりであった。

1) 行政検査

(1) 食品収去検査

検査した食品の種類、検査項目を表3に示した。その中で食品中の添加物の検査数は延べ284項目、成分の定量7項目、規格基準延べ73項目、暫定基準延べ12項目、国及び県の指導基準に関するもの等延べ8項目であった。昨年度より行っている遺伝子組換え食品の検査については、豆腐18検体（食品担当：12検体）について大豆組換え遺伝子の定量を行った結果、全て定量下限値（0.5%）以下であった。その他に基準超過等の食品を表4に示したが、食品衛生法関連において、

アイスクリームの乳脂肪分及び油揚げの酸価について基準を超えていたもの、漬物ではタール色素含量が国指導基準（衛生規範）を越えているものがあった。

(2) 行政依頼検査

行政指導、食中毒、苦情処理のために保健所等から依頼された検査は苦情品に対照品を含めて8検体、31項目であった。その内、身体被害に関するものは3検体で、さばのみりん干しを喫食後、発熱、頭痛、顔の赤らみがあり、ヒスタミンアレルギーが疑われたのでヒスタミンの検査を行った。その結果、何らかの症状を発現する量（100mg/100g・衛生試験法・注解2005、p.181参照）を上回る量（557mg/100g）が検出された。その他、うどん中の異物2件、はるさめ中の異物3件について、顕微鏡観察の結果、さび状物質が認められたので、金属元素の測定を行った。

(3) 家庭用品

靴下のホルムアルデヒド9検体の試買検査を行った。これらについては違反品がなく、全て適合していた。

(4) 漁業公害調査

調査水域として宇陀川水域2地点、芳野川水域1地点における「ぎんぶな」各5検体、計15検体の総水銀及びこれらのうち10検体のメチル水銀を測定した。

表1 平成17年度食品担当食品化学チーム検査一覧表（検体数）

事業区分	検査の種類	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計	
行政検査	食品衛生	一般食品	8	17	20	21	2	0	19	9	13	10	17	0	136
		牛乳	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
		添加物・製剤	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	2
	家庭用品	容器包装等	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
		規格	0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	9
	漁業公害	水銀	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15	0	0	15
小計		8	27	25	21	2	0	19	20	13	25	17	0	177	
依頼検査	食品衛生	一般食品	0	0	3	1	0	1	13	25	0	0	7	3	53
		牛乳	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12
		添加物・製剤	0	0	0	0	4	9	6	7	0	0	0	0	26
		容器包装等	1	0	1	4	2	4	0	1	1	7	0	0	21
	小計		2	1	5	6	7	15	20	34	2	8	8	4	112
自主検査		0	17	10	28	151	129	37	146	85	15	16	59	693	
合計		10	45	40	55	160	144	76	200	100	48	41	63	982	

表2 平成17年度食品担当食品化学チーム検査一覧表（項目数）

事業区分	検査の種類	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計	
行政検査	食品衛生	一般食品	11	37	33	83	15	0	32	15	33	13	60	0	332
		牛乳	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20
		添加物・製剤	0	0	0	0	0	0	0	14	0	0	0	0	14
	家庭用品	容器包装等	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50
		規格	0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	9
	漁業公害	水銀	0	0	0	0	0	0	0	0	0	55	0	0	55
	小計	11	87	53	83	15	0	32	38	33	68	60	0	480	
依頼検査	食品衛生	一般食品	0	0	5	2	0	2	13	25	0	0	12	6	65
		牛乳	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	48
		添加物・製剤	0	0	0	0	16	36	24	28	0	0	0	0	104
		容器包装等	7	0	7	4	4	8	0	5	8	27	0	0	70
		小計	11	4	16	10	24	50	41	62	12	31	16	10	287
自主検査		0	68	23	51	369	277	182	697	409	45	41	133	2,295	
合計		22	159	92	144	408	327	255	797	454	144	117	143	3,062	

表3 平成17年度食品担当食品化学チーム収去・買い上げ検査一覧表

食品分類	検体数	項目数	不適		食品中の添加物										遺伝子組換え食品	成分の定量	規格基準	暫定基準	指導基準	その他
			検体数	項目数	甘味料	殺菌料	酸化防止剤	着色料	発色剤	漂白剤	品質保持剤	保存料	防かび剤	その他						
魚介類	12	28													16			12		
魚介類加工品	11	25												9	16					
肉卵類及びその加工品	14	18							1					3	14					
牛乳	5	20															20			
乳製品	2	4			2												2			
乳類加工品	0	0			0												0			
アイスクリーム類・氷菓	4	8	1	1													8			
穀類及びその加工品	5	6				4					2									
野菜類・果物類及びその加工品	59	141	6	6	28			18		5		51	12	3	12	4				8
菓子類	9	36			4			5				27								
清涼飲料水	6	23										2				1	20			
その他の食品	6	14										12				2				
添加物及びその製剤	2	14															14			
器具及び容器・包装	10	50								10			40							
家庭用品	9	9															9			
合計	154	396	7	7	34	4	0	23	1	15	2	104	52	49	12	7	73	12	8	0

表4 収去・買い上げ検査基準違反等一覧表

検体名		検体数	不適項目	検査成績
アイスクリーム類 野菜類加工品	アイスクリーム	1	表示	乳脂肪分：9.2%（表示10%）
	油揚げ	2	県指導基準	酸価：3.6（指導基準3.0） 酸価：3.6（指導基準3.0）
	生姜酢漬け	4	国指導基準	タール色素：200ppm以上（100ppm以下）

2) 依頼検査

依頼検査総件数112件であった。依頼者別では学校給食関係が37検体、医療機関12検体、自治体6検体、事業所が55検体、その他2検体であった。

(1) 一般食品

依頼検査総件数112件のうち一般食品は53検体とほぼ半数を占めていた。

(2) 牛乳

医療機関からの定期的な検査依頼が12検体であった。

(3) 食品添加物

事業所依頼のタール色素製剤が26検体であった。

(4) 容器包装等

給食食器が8検体、箸が4検体、竹串が1検体、プラスチック製包装材が6検体及びガラス製容器2検体の計21検体であった。

3) 苦情・相談

電話や来所による相談が30件あり、顕微鏡写真の提供6件、相談・情報提供の対応が17件、他機関紹介が7件であった。内容別にみると分析に関するもの15件、異物混入に関するもの9件、化学物質の安全性に関するもの4件及び食品の変色に関するもの2件であった。

4) 食品検査業務管理 (GLP)

外部精度管理、内部精度管理及び機器の点検を実施した。

(1) 外部精度管理は、原子吸光法による清涼飲料水の鉛及びカドミウムの定量を行った。また、液体クロマトグラフ法によるジャム中のサッカリンナトリウムの定量を行った。

(2) 内部精度管理は、以下のとおりであった。

測定物質の標準品を一定量、試料に加えて、添加回収試験を行ったもの。

検体名	測定物質(用途名)
はるさめ	二酸化硫黄(漂白剤)
養殖鮮魚及び鮮魚介類	水銀
割り箸	オルトフェニルフェノール(防カビ剤)
	二酸化硫黄(漂白剤)

食肉 総アスコルビン酸(酸化防止剤)
 乳酸菌飲料 サッカリンナトリウム(甘味料)
 清涼飲料水 カドミウム
 輸入柑橘類 ジフェニル(防カビ剤)
 栄養機能食品 ビタミンC
 魚介加工品 ブチルヒドロキシアニソール(酸化防止剤)
 魚肉ねり製品 ソルビン酸(保存剤)
 測定結果のバラツキ(精度)を見るために、添加した試料の5回の繰り返し試験を行ったもの。
 みそ ソルビン酸(保存剤)
 サッカリンナトリウム(甘味料)
 生麺類 プロピレングリコール(品質保持剤)
 油菓子 二酸化硫黄(漂白剤)

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

5) 調査研究等

(1) ココアの異臭苦情事例について

ココアの異臭については、微生物検査、理化学的性状検査及びヘッドスペースガスの固相マイクロ抽出(SPME)-GC/MSによる臭気物質の分析により、ココアに添加された香料がBacillus属細菌の増殖により分解され、薬品臭を有する物質が生成されたことが推定された。[大前壽子：「ココアの異臭苦情事例について」、平成17年度全国食品衛生監視員研修会、第46回近畿食品衛生監視員研修会、平成17年度奈良県衛生関係職員協議会研修会、奈良県保健環境研究センター年報、40、(2005)]

(2) 食品添加物の分析法に関する研究

食品中のニコチン酸及びニコチン酸アミドの分析法を検討した。[大橋正孝：「食品中のニコチン酸及びニコチン酸アミドの分析」、奈良県保健環境研究センター年報、40、(2005)]

(3) 異臭物質の分析法に関する研究

キャピラリー電気泳動装置を用いて、ココア中の臭気物質（バニリン及び関連する臭気物質）の分析法を検討した。[大橋正孝：「キャピラリー電気泳動によるココア中の臭気物質の分析法の検討」Journal of Chromatography 投稿中]

(4) LC/MS/MSによる食品中のサイクラミン酸の分析法に関する研究

食品中のサイクラミン酸の分析をLC/MS/MSを用いて検討した。[米田正樹：「LC/MS/MSによる食品中のサイクラミン酸の分析」, 奈良県保健環境研究センター年報, 40, (2005)]

(5) イオンクロマトグラフィーによる食品中の次亜塩素酸と亜塩素酸の分別定量に関する研究 [浅野勝佳：「イオンクロマトグラフを用いた亜塩素酸製剤及び食品中の亜塩素酸の分析」, 奈良県保健環境研究センター年報, 40, (2005)]

2. 生活化学チーム概況

1) 行政検査

検査検体数を表5に、検査項目数を表6に示した。

(1) 農作物中の農薬検査

県内で使用量が多く、過去の検出事例が多い項目を中心に、77検体について延べ7,007項目を検査した結

果を表7に示した。多種の農薬が検出されたが、残留基準値を超えていたものは無かった。

(2) 食肉等の動物医薬品検査

鶏肉10検体延べ110項目を検査した結果、全て検出されなかった。また牛乳5検体延べ50項目、卵4検体延べ16項目を検査した結果、全て検出されなかった。生食用カキ6検体延べ18項目を検査した結果、全て検出されなかった。

(3) 魚介類中のPCB検査

魚類は8検体、貝類は4検体を検査した。魚類では5検体に、0.01~0.02ppm検出された。また貝類は全ての検体で検出されなかった。

(4) 魚介類中のTBTO検査

養殖魚4検体全て検出されなかった。

(5) 環境中のPCB検査

河川水は16検体全て検出されなかった。河川底質は5検体全て検出されなかった。

(6) 農薬空中散布による環境調査

森林病虫害防除のために散布されたフェニトロチオンの残留調査を実施した。周辺の水質15検体を検査した結果、全て検出されなかった。また周辺の3地点の大気をエアサンプラーで捕集して15検体を測定した結果、全て検出されなかった。

表5 平成17年度食品担当生活化学チーム検査一覧表（検体数）

区分	業務	検査の種類	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
行政検査	食品衛生	農作物の農薬	0	0	12	10	6	6	18	6	6	1	12	0	77
		食肉等の動物医薬品	4	0	5	0	2	10	0	4	0	0	0	0	25
		魚介類のPCB	4	4	0	4	0	0	0	0	6	0	0	0	18
		魚介類のTBTO	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4
		その他	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		小計	12	4	17	14	8	16	18	10	12	1	12	0	124
	環境衛生	河川水のPCB	0	0	0	8	4	4	0	0	0	0	0	0	16
		底質のPCB	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
		小計	0	5	0	8	4	4	0	0	0	0	0	0	21
	害虫防除	水質農薬	0	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15
		大気農薬	0	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15
		小計	0	0	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30
	中計		12	9	47	22	12	20	18	10	12	1	12	0	175
	依頼検査	食品衛生	1	1	9	3	10	4	11	12	4	3	2	1	61
	自主検査		38	42	35	40	43	40	42	75	52	50	30	25	512
合計		51	52	91	65	65	64	71	97	68	54	44	26	748	

表6 平成17年度食品担当生活化学チーム検査一覧表(項目数)

区分	業務	検査の種類	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
行政検査	食品衛生	農作物の農薬	0	0	1,092	910	546	546	1,638	546	546	91	1,092	0	7,007
		食肉等の動物医薬品	12	0	50	0	2	110	0	16	0	0	0	0	190
		魚介類のPCB	4	4	0	4	0	0	0	0	18	0	0	0	30
		魚介類のTBTO	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4
		その他	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		小計	20	4	1,142	914	548	656	1,638	562	564	91	1,092	0	7,231
	環境衛生	河川水のPCB	0	0	0	8	4	4	0	0	0	0	0	0	16
		底質のPCB	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
		小計	0	5	0	8	4	0	0	0	0	0	0	0	21
	害虫防除	水質農薬	0	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15
		大気農薬	0	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15
		小計	0	0	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30
中計		20	9	1,172	922	552	656	1,638	562	564	91	1,092	0	7,282	
依頼検査	食品衛生	3	3	229	185	30	36	13	20	9	9	4	3	544	
自主検査		190	168	175	200	172	225	210	375	312	275	460	725	3,487	
合計		213	180	1,576	1,307	754	917	1,861	957	885	375	1,556	728	11,313	

2) 一般依頼検査

一般依頼検査は奈良県産の農作物を中心に、61検体延べ544項目実施した。

表7 平成17年度農薬検出事例

3) 食品検査業務管理 (GLP)

GLPの一環として内部精度管理、外部精度管理及び機器点検を実施した。内部精度管理は野菜の農薬、鶏肉の動物用医薬品について実施した。外部精度管理はほうれん草ペースト中のクロルピリホスとダイアジノンについて行った。機器点検として、高速液体クロマトグラフ (PDA, 蛍光検出器) の使用時点検を4回、定期点検を各検出器につき1回、ガスクロマトグラフの使用時点検を12回、定期点検を各検出器につき1回、ガスクロマトグラフ質量分析計の使用時点検を12回、定期点検を1回、超臨界流体抽出装置の使用時点検を20回、定期点検を1回実施した。さらに保冷庫及び上皿天秤について定期点検をそれぞれ1回ずつ実施した。

作物	農薬	濃度(ppm)
梅	クレソキシムメチル	0.05
梅	ピテルタノール	0.06
小松菜	ダイアジノン	0.03
小松菜	シベルメトリン	0.41
マナ	トリクロルホン	0.06
ピーマン	シベルメトリン	0.09
シロナ	シベルメトリン	0.04
シロナ	ベルメトリン	0.18
チンゲンサイ	ベルメトリン	0.67
ニガウリ	ベルメトリン	0.04
柿	プロチオホス	0.15
オレンジ	クロルピリホス	0.10
レモン	クロルピリホス	0.11
柿	シベルメトリン	0.12
イチゴ	フェナリモル	0.61
イチゴ	ピテルタノール	0.53
イチゴ	マイクロブタニル	0.46
イチゴ	プロシミドン	0.03
イチゴ	クレソキシムメチル	0.03
イチゴ	プロシミドン	0.15
イチゴ	マイクロブタニル	0.07
イチゴ	プロシミドン	0.70

4) 調査研究等

(1) FAO/WHO 合同食品モニタリング

厚生労働省汚染物研究班に134件、8,762総項目のデータを送付した。

(2) 検査機関の信頼性確保に関する研究 (厚生労働省科学研究費補助事業)

食の安心・安全確保推進研究事業（主任研究；遠藤明）として「農薬等のポジティブリスト化に伴う検査の精度管理に関する研究」の分担研究を実施し，結果を以下に報告した．[遠藤明，田中之雄，宇野正清他：検査機関の信頼性確保に関する研究（報告書），2006年3月]

(3) 健康危機発生時の地方衛生研究所における調査及び検査体制の現状把握と検査等の精度管理体制に関する調査研究（厚生労働省科学研究費補助事業）

化学物質モデルにおける多検体（多成分）一斉迅速検査の精度管理の検討を実施し，結果を以下に報告した．[今井俊介，伊藤正寛，植田直隆他：健康危機発生時の地方衛生研究所における調査及び検査体制の現状把握と検査等の精度管理体制に関する調査研究（報告書），2006年3月]

(4) 健康危機管理における地研連携モデル事業

農薬等ポジティブリスト制に向けた近畿地研の取り

組みを検討し，結果を以下に報告した．[伊吹幸代他：農薬等ポジティブリスト制に向けた近畿地研の取り組み 第42回全国衛生化学技術協議会年会，2005年11月（東京都），農薬等ポジティブリスト制に向けた近畿地研の取り組み 第19回公衆衛生情報研究協議会研究会，2006年2月（秋田市）]

(5) 奈良県内に流通する農作物中の残留農薬調査

平成10～17年度の収去検査結果を集計し，以下に報告した．[伊吹幸代他：奈良県内に流通する農作物中の残留農薬調査，奈良県保健環境研究センター年報，40，（2005）]

(6) 光触媒を用いた農薬の分解について（その2）

光触媒の環境保全への利用を検討した結果を以下に報告した．[植田直隆他：光触媒を用いた農薬の分解について，奈良県保健環境研究センター年報，40，（2005）]

ウイルス・細菌担当

ウイルス・細菌担当では、ウイルス、細菌、原虫等に係わる行政検査を中心に依頼検査、調査研究、研修指導等を実施している。行政検査には感染症発生動向調査事業、感染症流行予測調査事業、食品衛生法施行事業、水質汚濁防止対策事業等である。

平成17年度に実施した業務概要は次のとおりである。

1. ウイルスチーム業務概要

平成17年度の業務内容一覧を表1-6に示した。

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

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

1) 感染症発生動向調査(表1, 2, 3)

奈良県感染症発生動向調査事業実施要綱に従い各病原体定点(依頼検査分:奈良市126件)から送付された検体からウイルス分離を行った。検体の種類および数は、咽頭ぬぐい液357件(依頼検査:50件)、便288件(依頼検査:45件)、髄液74件(依頼検査:31件)、血清1件の計720件について、RD-18S, HEp-2, MA-104, Vero463, MDCK 細胞および乳のみマウスを使用してウイルス分離を試み、分離された検体については血清学的検査および分子生物学的検査によってウイルス同定をおこなった。

(1) 小児疾患関連ウイルス分離状況

各ウイルスの分離状況は表3に示した。アデノウイルスは例年のとおり年間を通じて分離され、主に1型17株、2型16株、3型4株、5型1株、6型4株、7型1株および40/41型3株が分離された。それらの主な臨床症状は上気道炎、感染性胃腸炎などであった。

表1 平成17年度 ウイルスチーム検査一覧表(検体数)

検査	月	月												計		
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3			
行政検査	感染症発生動向調査	ウイルス分離	咽頭ぬぐい液	20	27	23	43	33	28	26	19	12	20	21	35	307
			便	28	11	16	14	14	4	23	33	25	19	15	41	243
			髄液	0	3	3	7	12	2	4	1	0	4	4	3	43
			血清	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	集団感染症調査(ノロウイルス)	13	0	20	0	0	0	0	3	8	22	10	2	78		
流行予測調査	ポリオウイルス分離	0	0	0	0	8	9	14	0	0	0	0	0	31		
検査	インフルエンザ施設別発生状況把握(集団発生)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	41	0	41		
	エイズ対策	HIV確認検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	食品の検査による安全確認	カキ収去	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	0	0	8	
		食中毒検査	59	1	48	5	11	0	49	9	17	9	8	3	219	
	その他(1から4類感染症疑い)		0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	2	
小計		121	42	111	69	79	43	116	65	70	115	58	84	973		
依頼検査	感染症発生動向調査(奈良市)	ウイルス分離	咽頭ぬぐい液	6	9	6	6	7	0	1	2	7	2	2	50	
			便	6	3	9	2	8	1	3	0	4	2	0	45	
			髄液	2	1	3	6	8	4	2	1	0	2	0	31	
	小計		14	13	18	14	23	5	6	3	11	6	2	11	126	
総計		135	55	129	83	102	48	122	68	81	121	60	95	1,099		

表2 平成17年度 ウイルスチーム検査一覧表(項目数)

検査	月	月													計	
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3			
感染症発生 動向調査	ウイルス分離	咽頭ぬぐい液	80	108	92	172	132	112	104	76	48	80	84	140	1,228	
		便	112	44	64	56	56	16	92	132	100	76	60	164	972	
		髄液	0	12	12	28	48	8	16	4	0	16	16	12	172	
		血清	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	
	集団感染症調査(ノロウイルス)	13	0	20	0	0	0	0	0	3	8	22	10	2	78	
流行予測調査	ポリオウイルス分離	0	0	0	0	24	27	42	0	0	0	0	0	93		
インフルエンザ施設別発生状況把握 (集団発生)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	41	0	0	41		
エイズ対策	HIV確認検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
食品の検査による 安全確認	カキ収去	0	0	0	0	0	0	0	0	0	32	0	0	32		
	食中毒検査	59	1	48	5	11	0	49	9	17	9	8	3	219		
その他(1から4類感染症疑い)		0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	2		
小計		268	165	237	261	272	163	303	224	205	244	178	321	2,841		
依頼検査	感染症発生 動向調査(奈良市)	ウイルス分離	咽頭ぬぐい液	24	36	24	24	28	0	4	8	28	8	8	200	
			便	24	12	36	8	32	4	12	0	16	8	0	28	180
			髄液	8	4	12	24	32	16	8	4	0	8	0	8	124
	小計		56	52	72	56	92	20	24	12	44	24	8	44	504	
総計		324	217	309	317	364	183	327	236	249	268	186	365	3,345		

表3 平成17年度 感染症発生動向調査事業によるウイルス検出状況

病原体	月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合計
アデノ 1		3	3	3			6		1		1			17
アデノ 2		3	5				3		1	1	1	2		16
アデノ 3							1		1	1			1	4
アデノ 5			1											1
アデノ 6					4									4
アデノ 7										1				1
アデノ 40/41			1				1					1		3
コクサッキー A6			2	7	4	5	2							20
コクサッキー A9							1	1	1					3
コクサッキー A10							2							2
コクサッキー A16					3	1	3							7
コクサッキー B3				1	2	6	6	1						16
エコー 3							1							1
エコー 6				1		1								2
ポリオ 2								1						1
ポリオ 3								1						1
インフルエンザ AH1											2	5	8	15
インフルエンザ AH3		7	2	1						3	4	4	3	24
パラインフルエンザ									1					1
ムンプス						1					1		2	4
ヘルペス 1										1		1		2
ノロ		1	4	2	3				3	5	3	16	8	45
ロターA		4	1	2					1			5	7	20
RS								1						1
合計		18	19	17	16	14	26	5	9	12	12	34	29	211

表4 平成17年度 集団かぜ検査状況（インフルエンザウイルス分離状況）

保健所名	施設名	検体採取日	ウイルス分離		備考 (流行型)
			検体数	陽性数	
奈良市	幼稚園	H18. 1.13	6	2	A型香港（2例）
郡山	生駒市内小学校	H18. 1.16	9	1	A型ソ連
桜井	橿原市内小学校	H18. 1.16	7	1	A型香港
葛城	大和高田市内小学校	H18. 1.16	10	0	
吉野	大淀町内小学校	H18. 1.31	4	2	A型香港（2例）
内吉野	保育園	H18. 1.16	5	2	A型香港（2例）
合計			41	8	

表5 平成17年度 食中毒ノロウイルス検査依頼数推移

月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
食中毒疑い	59	1	48	5	11	0	49	9	17	9	8	3	219
陽性検体数	9	0	0	2	0	0	21	2	6	1	2	1	44

表6 平成17年度 集団感染症ノロウイルス検査依頼数推移

月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
集団感染症調査	13	0	20	0	0	0	0	3	8	22	10	2	78
陽性検体数	7	0	8	0	0	0	0	3	0	13	10	2	43

コクサッキーウイルスA群は6, 9, 10および16型が5月から11月にかけて32株分離され、多くを占めたものがA群6型であった。エコーウイルスは3型および6型が各々1および2株分離した。

(2) インフルエンザウイルス分離状況

2005/2006シーズン・インフルエンザウイルス分離については、A香港型が12月に3株分離され、その後1月に4株、2月4株、3月3株の計24株をシーズン中に分離した。また、Aソ連型は1月に2株、2月5株、3月8株の計15株を分離した。分離数からは主流はA香港型であり今シーズンはA型内での2種混合流行であった。インフルエンザの初発患者は、12月14日に検体採取されたものからであった。

(3) 集団感染症発生状況

学校および集団生活場所で発生した“集団胃腸炎感染症事例”についてノロウイルス検査を行った。月別検査依頼数などの詳細は表6に示した。依頼検査総数は78例で内43例について陽性結果であった。

2) 感染症流行予測調査（ポリオ感染源）（表1）

野生株ポリオウイルスの感染が存在しうるのかを確認する目的で行った。ポリオワクチン投与後2ヶ月以

上経過した7月～9月に採取された31件の糞便についてウイルスの分離を試みた。検査結果は、2例のポリオワクチン株由来を含むポリオウイルス2型・3型が分離された。

3) インフルエンザ予防対策（表4）

学校等の“集団かぜ”としてインフルエンザウイルス検査依頼数は41検体で8例が陽性検体であった。初発に分離されたインフルエンザは平成18年1月13日奈良市保健所管内の小学校でA型H3:香港型2株であった。その後、郡山、葛城、桜井、内吉野、吉野保健所管内の小学校および保育園から6株、総数8株が分離された。今シーズンはA型：香港株が主流であったが郡山保健所管内の小学校のみA型ソ連株が1株分離された。インフルエンザ様疾患集団発生状況は、1月中旬より患者発生の増加がみられ、2月上旬ピークとし、3月上旬には減少した。

4) HIV抗体確認検査

平成17年度から各保健所内での迅速診断が開始され、センターでのHIV抗体検査は確認検査のみとなった。本年度は幸いにして依頼検体はなかった。

5) 生カキのノロウイルス収去検査(表1)

本年度から生カキにおけるノロウイルスの収去検査が開始された。搬入は4施設から各々生産地の異なる2種で総計8種であった。検査は同一ロットから4検体を採取し総計32検体について行い結果はすべてが陰性であった。

6) ノロウイルスが原因と疑われた食中毒検査(表5)

平成17年度は4月、6月、10月および冬季に依頼が多くあった。総数は219件でその内、陽性検体は44例であった。

7) その他(1から5類感染症疑い)(表1)

鳥インフルエンザ疑い：平成17年6月3日奈良市保健所から、管内医療機関でベトナム(滞在：5/30から6/2)から帰国後インフルエンザ様症状(発熱、関節痛、悪寒)が現れ迅速診断でA型と診断された女性(31歳)について、鳥インフルエンザの検査依頼があった。当センターで患者咽頭ぬぐい液からRT-PCR法による遺伝子解析を行ったが、結果は陰性でインフルエンザAH3型であった。HAホモ価測定ではWyoming/03/2003と高い相関性を確認した。

ライム病疑い：平成17年8月13日郡山保健所から、桜井市在住の56歳女性にダニ刺傷部位、両足の腫脹、発疹、発熱などからライム病疑いの患者の報告があった。医師からはライム病のWestern blotによる確認検査の依頼が当センターにあった。センターでは患者血清を国立感染症研究所・細菌第一部に送付した。結果は抗ボレニア抗体検出でライム病抗体は陰性であった。

インフルエンザ集団発生：平成17年8月8日郡山保健所から、障害者施設内でインフルエンザ様疾患の集団発生が報告された。患者数は職員10名、入所者28名の計38名で、8月3日から10日にかけて多数の患者が発生した。当センターでは、患者の咽頭ぬぐい液から2004/05シーズンのワクチン株であるA/Wyoming/03/2003(H3N2)株と高い相同性を有するインフルエンザウイルスを検出した。

8) 事業課題概要

(1) 奈良県で流行したA型インフルエンザウイルスのアマンタジン耐性株出現頻度の実態調査

本県で過去3シーズンに流行したインフルエンザウイルスを用い、アマンタジン耐性株の出現頻度および耐性株作製による変異様式の比較検討を行った。2001年から2004年までに当センターで分離した120株のA

型インフルエンザウイルスについて耐性株を調査し5株(4.1%)を見出した。変異部位および変異様式はM2領域のコドン26番(1株)のCTTからTTT(Leu→Phe)、27番(1株)のGTTからATT(Val→Ile)および31番(3株)のAGTからAAT(Ser→Asn)の変異で変異様式はすべてトランジション・タイプであった。アマンタジン耐性株の作製は、3種の変異株を用いアマンタジン処理を4、8および12世代培養細胞を用いて試みた。結果、4世代処理目で1株に30番のGCGからACG(Ala→Thr)へのヘテロ変異を確認した。その後、クローニングによる変異頻度の確認で、64%に変異株が成立していることが判明した。また、8世代目処理では全てが同一部位でのGCGからACGへの変異であった。さらに、12世代目までの処理をおこなったが30番以外の変異部位は確認できなかった。以上の結果から、本県で流行したインフルエンザには耐性株が含まれる頻度は極めて低頻度であり、またアマンタジン誘導による変異実験からアマンタジンの標的塩基は、30番のグアニン塩基でGからAであることが明らかとなり、本県で流行した耐性株はアマンタジンによる誘導耐性株ではない可能性を示唆させる結果であった。

(2) A群ロタウイルス感染症の疫学的調査と再感染メカニズムの検討

当センターでは、1999年から2005年に至る7年間に本県で検出された233例についてG血清型(5種：G1, 2, 3, 4および9型)およびP遺伝子型(5種：P[4], [8]および[9]型)解析をRT-PCR法およびシーケンスで行った。その結果、G血清型では多種混合流行が形成され、その型別発生頻度は数年を要して緩やかに変化したことを明らかにした。また、P遺伝子型では常にP[8]型が優位であったが高年齢層にはP[4]型が比較的多く観察されたことから、再感染にはP遺伝子型の違いが関与する可能性が示唆された。しかしながら、今年度は再感染が疑われる高年齢層での発症事例が少数であったこと、標的としたP遺伝子型にバリエーションが見られなかったことから十分な検討は実施していない。

2. 細菌チーム業務概況

平成17年度の業務一覧を表7、8に示す。総検体数は1,590件、総検査項目数は7,962件であった。区分別では前年度同様に食品細菌検査が最も多く958件(60.3%)、腸管系病原細菌検査157件(9.9%)、水質細菌検査475件(29.9%)であった。平成17年度の奈良県保健所管内の主な食中毒発生件数(県食品・生活安全課

表7 平成17年度 細菌チーム検査一覧表(検体数)

項目		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
腸管系病原細菌	行政	0	0	9	5	1	0	1	2	0	0	0	0	18
	菌株サーベイ	0	0	0	0	0	0	0	37	30	6	15	51	139
	小計	0	0	9	5	1	0	1	39	30	6	15	51	157
食品細菌	行政	80	18	78	21	15	7	69	14	10	8	7	3	330
	行政依頼	2	1	22	2	0	0	0	0	0	0	0	0	27
	収去	20	28	50	32	19	48	28	8	25	8	0	0	266
	依頼	10	22	40	19	24	17	54	51	16	19	46	17	335
	小計	112	69	190	74	58	72	151	73	51	35	53	20	958
水質細菌	行政	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2
	河川水	5	24	18	6	23	18	6	23	18	19	10	18	188
	遊泳河川	0	24	0	24	0	0	0	0	0	0	0	0	48
	政	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
	その他	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	依	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	河川水	0	17	3	12	12	3	21	17	7	3	28	5	128
	放流水	0	11	2	10	0	13	4	13	1	10	1	13	78
	プール水	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	2
	浴槽水(他)	1	0	6	9	4	0	4	1	0	0	1	1	27
	その他	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	小計	6	78	29	61	41	34	35	54	28	32	40	37	475
	合計	118	147	228	140	100	106	187	166	109	73	108	108	1,590

表8 平成17年度 細菌チーム検査一覧表(項目数)

項目		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
腸管系病原細菌	行政	0	0	20	20	4	0	4	8	0	0	0	0	56
	菌株サーベイ	0	0	0	0	0	0	0	1,036	840	168	420	1,428	3,892
	小計	0	0	20	20	4	0	4	1,044	840	168	420	1,428	3,948
食品細菌	行政	307	135	361	96	92	12	509	68	63	64	57	22	1,786
	行政依頼	5	4	30	4	0	0	0	0	0	0	0	0	43
	収去	66	70	157	83	61	127	67	24	68	19	0	0	742
	依頼	45	70	100	56	70	64	117	104	57	64	139	58	944
	小計	423	279	648	239	223	203	693	196	188	147	196	80	3,515
水質細菌	行政	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	4
	河川水	5	24	18	6	23	18	6	23	18	19	10	18	188
	遊泳河川	0	30	0	30	0	0	0	0	0	0	0	0	60
	政	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
	その他	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	依	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	河川水	0	19	3	12	12	5	21	19	7	3	30	5	136
	放流水	0	11	2	10	0	13	4	13	1	10	1	13	78
	プール水	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	4
	浴槽水(他)	1	0	6	9	4	0	4	1	0	0	1	1	27
	その他	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	小計	6	86	29	67	43	36	35	56	30	32	42	37	499
	合計	429	365	697	326	270	239	732	1,296	1,058	347	658	1,545	7,962

資料)は4件で、その内訳は、カンピロバクターが2件、サルモネラが1件、とノロウイルスが1件で16年度の半数であった(表9)。また腸管出血性大腸菌の感染者は50名で、うちO26が1名で他の49名はO157であった。

1) 食品細菌検査

(1) 行政検査(食中毒及び行政上必要とする事例の細菌検査)(表10)

食中毒4事例、疑食中毒及び県外原因施設における関連検査39事例、行政上必要とする検査6事例の計49事例について患者糞便・吐物・検食・残食・食品取扱者糞便・食品製造施設のふきとり材料等の検査を実施した。検査件数は357検体であった。平成17年度の食中毒関連細菌検査において食中毒菌が検出されたのは19事例で、検出菌は、サルモネラ9件、カンピロバクター3件、黄色ブドウ球菌4件及びウエルシュ菌3件であった。

(2) 行政検査(各種食品の行政検査)(表11)

県健康安全局が定めた平成17年度収去検査実施要領に基づき、県内5保健所が収去した各種食品等266件延べ742項目について検査した。食品衛生法(規格基準)の違反は57検体中、アイスクリームの大腸菌群違反の1検体だけであった。衛生規範の指導基準においては、12検体中3検体(細菌数1、大腸菌群3、重複違反有)の不適が、県の指導基準については、123検体中10検体(細菌数5、大腸菌群1、黄色ブドウ球菌5、重複違反有)の不適があった。

(3) 食品細菌依頼検査

県内の食品製造業、食品流通業界、病院等から依頼のあった検査等335検体944項目について検査を行った。

(4) 食品検査業務管理(GLP)

GLPの一環として内部精度管理、外部精度管理及び機器点検を実施した。内部精度管理は一般細菌数測定を年6回実施、外部精度管理は、一般細菌数測定と黄色ブドウ球菌同定の2項目4検体について実施し、全て良好な結果であった。

(5) 技術相談など

電話や来所による相談が9件あり、相談・情報提供が8件、他機関紹介が1件であった。内容は、食品の細菌検査依頼に関すること(鶏肉・給食食材)が3件、細菌そのものに対する相談(セラチア菌・ウエルシュ菌・炭疽菌)が2件、細菌培養に関すること(大腸菌群)が1件、食品以外の細菌検査について(割り箸の細菌検査)1件であった。

2) 水質細菌検査

平成17年度は、一般依頼、行政依頼の双方で、上水2件、河川水316件、放流水78件、その他(浴槽水、プール水、遊泳用河川水等)79件の計475件について、一般細菌、大腸菌群、ふん便性大腸菌群、O157、レジオネラ属菌等の検査を行った。レジオネラ属菌は、浴槽水、源泉、冷却塔水、給湯から*L. pneumophila*の1群、3群、5群、6群が検出された。

3) 腸管系病原細菌検査

(1) 菌株サーベイランス(表12)

市中感染型MRSAとPanton-Valentine型ロイコジン(PVL)保有株の実態を把握するため、2医療機関の協力を得て、外来患者由来株を中心に黄色ブドウ球菌の菌株を収集し、各種病原遺伝子の保有状況を調査した。また、薬剤耐性遺伝子(*mecA*)保有株については、その遺伝的タイプ型別を調べた。

その結果、MRSA135株を含む139株の菌株を収集し、市中感染型MRSAに相当するIV型の菌株が7株検出された。PVL保有株は検出されなかった。

(2) 県内で分離された腸管出血性大腸菌の調査(表13)

平成17年度における奈良県内の腸管出血性大腸菌の感染者は50名で、集団発生はなかったが、6月から9月にかけて多く検出され、検出数は昨年と同程度であった。当所に搬入された菌株50株について、血清型別及びVero毒素産生性の検査を実施した後、菌株を国立感染症研究所に送付し、パルスフィールド電気泳動の検査は国立感染症研究所において実施された。血清型別では、O157が49株、O26が1株であった。O157の毒素型は(VT1+VT2)型が30株、VT2型が18株、VT1型が1株であった。また、O26はVT1型のみであった。

(3) 県内で分離された*Salmonella* Enteritidis フェージ型別の調査(表14)

平成17年度に奈良県内の食中毒検査で検出された*Salmonella*. Enteritidis 19株をフェージ型別の調査のために国立感染症研究所に送付した。

4) 事業課題概要

(1) 各種食品の大腸菌検出状況について

平成15年から17年の間に検査した食品、拭き取り検査から検出した大腸菌159株について、血清群別試験、薬剤耐性試験及び付着性関連病原遺伝子*eaeA*, *aggR*, *bfpA*, *astA*の調査を行った。さらに、下痢原性大腸菌の主要血清型別に該当の34株について毒素遺伝子LT, ST, VTの保有状況等を調査し、これらの結果

を報告した。[橋田みさを他：各種食品の大腸菌検出状況について、奈良県保健環境研究センター年報，40，(2005)]

(2) 食中毒事件調査の各方面への報告

①平成16年度に発生した保育園における *Yersinia enterocolitica* 血清型O8群による集団食中毒事例について報告した [Takeshi SAKAI et al. : *jpn. J. Infect. Dis.* , 257-258(2005)], [榮井毅他：厚生労働科学研究費補助金 新興・再興感染症研究事業 平成17年度分担研究報告書]

②平成16年度の食中毒事件「保育園における *Yersinia enterocolitica* 血清型O8群による食中毒」及び「学校給食パンが原因であった *Salmonella Cerro* の食中毒」について、事件の概要を報告した。[橋田みさを：地方衛生研究所全国協議会ホームページ，健康危機事例集No1184, No1186]

(3) *Salmonella Enteritidis* 菌株のパルスフィールド

ゲル電気泳動 (PFGE) による解析

平成17年に県内の6保健所が取り扱った食中毒等6事例に係る15株の *Salmonella Enteritidis* について、PFGEによりDNAパターンの解析を行った結果、各事例における菌株は同一パターンを示した。[榮井毅他：平成17年 *Salmonella Enteritidis* 菌株のパルスフィールドゲル電気泳動による解析，奈良県保健環境研究センター年報，40，(2005)]

(4) 苦情検査から分離された *Bacillus* 属菌の同定

平成16年度のココアの異臭苦情から分離された *Bacillus* 属菌について各種生化学性状試験により *B. firmus* と同定した。また、食品への検出菌添加試験を行い、結果を報告した。[大前壽子，橋田みさを他：香料成分の微生物分解によるココア飲料の薬品臭生成に関する検討，奈良県保健環境研究センター年報，40，(2005)]

表9 平成17年度 食中毒発生状況 (奈良県保健所取扱い分，食品・生活安全課資料)

発生日	保健所名	原因施設	喫食者数	患者数	発生場所	原因物質
6月26日	内吉野	飲食店	9	4	五條市	<i>C.jejuni/coli</i>
7月24日	葛城	家庭	5	5	香芝市	<i>S.Enteritidis</i>
10月16日	桜井	飲食店	不明	82	菟田野町	ノロウイルス
11月10日	桜井	中学校 (調理実習室)	62	25	田原本町	<i>C.jejuni</i>

表10 平成17年度 行政上必要とする事例の細菌検査

No	月 日	区 分	保健所他	検 体 数			延検査項目数			検 出 菌
				患者由来	食品等	合 計	患者由来	食品等	合 計	
1	4月13日	食中毒	郡山	2		2	16		16	
2	4月13日	食中毒	桜井	1		1	8		8	
3	4月14日	行政	葛城		2	2		5	5	
4	4月16日	食中毒	桜井	1		1	9		9	<i>C.jejuni</i>
5	4月27日	食中毒	内吉野	31	32	63	173	32	205	<i>C.perfringens</i>
6	4月27日	食中毒	吉野	13		13	69		69	
7	5月2日	食中毒	内吉野		1	1		1	1	
8	5月23日	行政	葛城	1		1	4		4	
9	5月24日	食中毒	内吉野	16		16	128		128	<i>C.jejuni</i>
10	5月25日	食中毒	郡山	1		1	6		6	
11	6月6日	行政	郡山		20	20		20	20	
12	6月8日	食中毒	桜井	3		3	6		6	<i>S.aureus</i>
13	6月15日	行政	葛城	1		1	4		4	
14	6月21日	行政	葛城	1		1	6		6	
15	6月24日	食中毒	郡山	48	4	52	267	11	278	<i>S.aureus</i>
16	6月30日	食中毒	内吉野	11	12	23	44	33	77	<i>S.Infantis, C.jejuni</i>
17	7月5日	行政	内吉野		2	2		4	4	<i>S.Infantis</i>
18	7月11日	食中毒	桜井	2	2	4	8	8	16	
19	7月21日	食中毒	郡山	1		1	9		9	
20	7月21日	食中毒	葛城	2		2	18		18	<i>C.perfringens</i>
21	7月27日	食中毒	郡山	3	5	8	15	20	35	
22	7月27日	食中毒	葛城	4	2	6	16	2	18	<i>S.Enteritidis</i>
23	8月3日	食中毒	郡山	5		5	40		40	<i>S.Enteritidis</i>
24	8月3日	食中毒	葛城	2		2	16		16	<i>S.Enteritidis</i>
25	8月3日	食中毒	桜井	4		4	32		32	<i>S.Enteritidis</i>
26	8月5日	食中毒	桜井	3		3	3		3	<i>S.Enteritidis</i>
27	8月29日	食中毒	郡山	1		1	1		1	<i>S.Enteritidis</i>
28	9月20日	食中毒	内吉野	5	2	7	5	7	12	<i>S.aureus</i>
29	10月3日	食中毒	桜井	3		3	15		15	<i>S.Enteritidis</i>
30	10月7日	食中毒	郡山	1		1	1		1	
31	10月7日	食中毒	桜井	5	2	7	5	2	7	
32	10月8日	食中毒	郡山	2		2	18		18	
33	10月21日	食中毒	桜井	46		46	414		414	
34	10月28日	食中毒	郡山	4	6	10	36	18	54	
35	11月18日	食中毒	桜井	11		11	41		41	
36	11月28日	食中毒	郡山	3		3	27		27	
37	12月29日	食中毒	郡山	1		1	9		9	
38	12月30日	食中毒	桜井	9		9	54		54	
39	1月6日	食中毒	郡山	2		2	18		18	
40	1月11日	食中毒	桜井	3		3	21		21	
41	1月11日	食中毒	郡山	1		1	7		7	
42	1月12日	食中毒	葛城	1		1	9		9	
43	1月31日	食中毒	桜井	1		1	9		9	
44	2月6日	食中毒	葛城	1		1	9		9	
45	2月16日	食中毒	葛城	2		2	18		18	<i>C.perfringens</i>
46	2月16日	食中毒	桜井	3		3	27		27	<i>S.aureus</i>
47	2月22日	食中毒	郡山		1	1		3	3	
48	3月17日	食中毒	郡山	1		1	4		4	
49	3月22日	食中毒	郡山	2		2	18		18	
合 計				264	93	357	1663	166	1829	

表11 平成17年度 食品細菌（収去検査）

食 品 名	検体数	検査項目数	不適検体数
[規格基準]			
牛乳	5	10	0
発酵乳・乳酸菌飲料	2	4	0
アイスクリーム	4	8	1
清涼飲料水	6	6	0
氷菓	3	6	0
液卵	6	11	0
食肉製品	1	3	0
魚肉練り製品	2	2	0
生食用かき	6	12	0
生食用魚介類	20	60	0
冷凍食品	2	4	0
[衛生規範]			
洋生菓子	8	24	3
漬物（一夜漬）	4	7	0
[県指導基準]			
弁当・旅館	22	77	2
仕出し屋・そうざい	38	138	4
学校給食	18	55	0
和生菓子	14	42	3
豆腐	18	36	1
めん類（ゆでめん）	11	33	0
めん類（生めん）	2	6	0
[その他]			
食肉	13	39	
食鳥肉	10	20	
卵	4	12	
ソフトクリーム	2	4	
はちみつ	10	30	
抗菌性試験	29	87	
遺伝子組換え食品	6	6	
合 計	266	742	14

表12 平成17年度 菌株サーベイランス結果一覧

エンテロトキシン	菌 株	ヘモリジン	菌 株	ロイコシジン	菌 株	薬剤耐性	菌 株
<i>sea</i>	1	alpha	139	<i>luk-PV</i>	0	<i>mecA</i> 陽性株	135
<i>seb</i>	53	beta	109	<i>lukE - lukD</i>	133	<i>mecA</i> 陰性株	4
<i>sec</i>	82	delta	139	<i>lukM</i>	0		
<i>sed</i>	1	gamma	138			SCC <i>mec</i> 型	菌 株
<i>see</i>	0	gamma-variant	134	その他の病原因子	菌株	I	1
<i>seg</i>	123			<i>tst</i>	71	IA	3
<i>seh</i>	0	構造遺伝子	菌 株	<i>eta</i>	1	II*	109
<i>sei</i>	125	<i>femA</i> 陽性株	138	<i>etb</i>	1	III	0
		<i>femA</i> 陰性株	1			IIIA	0
						IV	7
						NT**	15

* 典型的でない菌株を含む ** Not typed

表13 平成17年度 腸管出血性大腸菌検査結果

No.	月	性別	年齢	患・保菌別	血便	血清型	VT型	PFGE型
1	6	男	7	患者		O157: H7	VT-1, VT-2	a128
2	6	男	5	患者	○	O157: H7	VT-2	1007
3	6	男	8	患者	○	O157: H7	VT-2	a123
4	6	女	7	患者		O157: H7	VT-1, VT-2	a126
5	6	女	5	患者		O157: H7	VT-1, VT-2	a128
6	6	女	35	患者		O157: H7	VT-1, VT-2	a128
7	6	男	1	患者	○	O157: H7	VT-1, VT-2	a128
8	6	男	29	保菌者		O157: H7	VT-1, VT-2	a128
9	6	女	26	保菌者		O157: H7	VT-1, VT-2	a128
10	6	女	53	保菌者		O157: H7	VT-1, VT-2	a128
11	6	女	81	患者	○	O157: H7	VT-1, VT-2	a128
12	6	女	59	患者		O157: H7	VT-2	750
13	6	女	21	保菌者		O157: H-	VT-2	851
14	7	男	14	患者		O26: H11	VT-1	a85
15	7	女	2	患者		O157: H7	VT-1, VT-2	339
16	8	男	12	患者		O157: H7	VT-2	413
17	8	女	2	患者	○	O157: H7	VT-1	a647
18	8	男	61	患者		O157: H7	VT-1, VT-2	a640
19	8	男	39	保菌者		O157: H7	VT-1, VT-2	a652
20	8	男	14	患者		O157: H7	VT-2	a502
21	9	男	21	患者		O157: H7	VT-1, VT-2	a647
22	9	女	23	患者	○	O157: H7	VT-1, VT-2	a641
23	9	女	95	患者	○	O157: H7	VT-2	756
24	9	女	20	保菌者		O157: H7	VT-2	756
25	9	男	68	患者	○	O157: H7	VT-2	a633
26	9	女	3	患者	○	O157: H7	VT-2	a662
27	9	女	79	患者	○	O157: H7	VT-2	a662
28	9	女	11	患者	○	O157: H7	VT-1, VT-2	a648
29	9	男	11	患者		O157: H7	VT-2	a638
30	9	女	25	患者	○	O157: H7	VT-1, VT-2	a258
31	9	男	5	患者	○	O157: H7	VT-1, VT-2	a653
32	9	男	3	患者	○	O157: H7	VT-1, VT-2	a653
33	9	女	35	患者	○	O157: H7	VT-1, VT-2	a653
34	9	女	3	患者	○	O157: H7	VT-1, VT-2	a653
35	9	男	11	患者	○	O157: H7	VT-1, VT-2	a642
36	9	女	64	患者		O157: H7	VT-1, VT-2	112
37	9	男	4	患者	○	O157: H7	VT-2	413
38	9	男	39	保菌者		O157: H7	VT-2	413
39	9	女	31	保菌者		O157: H7	VT-2	413
40	9	女	82	患者		O157: H7	VT-1, VT-2	a653
41	9	男	87	患者		O157: H7	VT-1, VT-2	a653
42	9	男	56	保菌者		O157: H7	VT-1, VT-2	a653
43	10	男	67	患者		O157: H7	VT-1, VT-2	a655
44	10	女	64	保菌者		O157: H7	VT-1, VT-2	a655
45	10	女	33	保菌者		O157: H7	VT-2	a634
46	10	女	4	患者		O157: H7	VT-1, VT-2	202
47	11	男	25	患者	○	O157: H7	VT-2	a760
48	11	女	34	保菌者		O157: H-	VT-1, VT-2	a757
49	11	男	3	患者		O157: H-	VT-1, VT-2	a756
50	1	女	58	患者		O157: H7	VT-2	a758

* PFGE型は国立感染症研究所で実施

表14 *Salmonella. Enteritidis* フェージ型別結果

No.	月*	検出した機関	フェージ型
1	6	奈良市保健所 (食中毒検査)	4
2	7	奈良市保健所 (食中毒検査)	4
3	7	奈良市保健所 (食中毒検査)	4
4	7	奈良市保健所 (食中毒検査)	4
5	7	奈良市保健所 (食中毒検査)	4
6	7	奈良市保健所 (食中毒検査)	4
7	7	当センター (食中毒検査)	14b
8	7	当センター (食中毒検査)	14b
9	7	当センター (食中毒検査)	14b
10	8	当センター (食中毒検査)	1
11	8	当センター (食中毒検査)	1
12	8	当センター (食中毒検査)	1
13	8	当センター (食中毒検査)	1
14	8	当センター (食中毒検査)	1
15	8	当センター (食中毒検査)	1
16	8	当センター (食中毒検査)	1
17	9	当センター (食中毒検査)	21
18	10	当センター (食中毒検査)	21
19	10	当センター (食中毒検査)	21

* 検体受付月

第3章 調査研究・報告

第1節 報 告

奈良県における有害大気汚染物質について

松浦洋文・陰地義樹・武田耕三・吉岡浩二・北村栄治・米田勝彦

Hazardous Air Pollution in Nara Prefecture

Hirofumi MATSUURA・Yoshiki ONJI・Kouzou TAKEDA・Kouji YOSHIOKA・Eiji KITAMURA
and Katsuhiko KOMEDA

緒 言

1996年（平成8年）5月大気汚染防止法の改正が公布され、有害大気汚染物質対策に関する規定が導入された。この有害大気汚染物質は、法第2条9項で「継続的に摂取される場合には人の健康を損なうおそれのある物質で大気汚染の原因となるもの」と定義されているが、大気中存在濃度は極めて低いものであっても、長年の摂取により人に発ガン等の健康影響が懸念される物質である。中央環境審議会大気部会専門委員会では、有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質として234物質をリストアップしており、その内リスク評価から22物質を優先取組物質として、測定可能なものから各都道府県及び政令都市でモニタリングを実施することになった。当県では、法の施行年、平成9年より調査を開始しているが、平成17年度までの概要を報告する。

方 法

1. 調査方法

奈良県発行の「環境調査報告書」（大気編）¹⁾のデータ・当センター独自の測定データ及び環境省より公表されている「平成16年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果について」²⁾のデータを基に調査した。

2. 測定方法

測定方法は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成9年2月、8月、平成11年3月 環境庁大気保全局大気規制課）、及び有害大気汚染物質測定の実際（有害汚染物質測定の実際編集委員会編）に基づく。

VOCs（揮発性有機化合物）：容器採取—GC/MS法
酸化エチレン：固相捕集—溶媒抽出—GC/MS法
アルデヒド類：固相捕集—溶媒抽出—HPLC法
ベンゾ(a)ピレン：ハイボリュームエアサンプラー捕集—

ソックスレー抽出又は超音波抽出—HPLC法

水銀：固相捕集—ダブルアマルガム法

金属類：ハイボリュームエアサンプラー捕集—圧力容器法前処理—電気加熱原子吸光法（ニッケル、ベリリウム、クロム）、フレイム原子吸光法（マンガン）、水素化物発生原子吸光法（ヒ素）

3. 調査地点及び調査期間

1) 調査地点

調査地点は、年度により異なるが、図1に示す①天理市丹波市町（一般環境、天理局）、②大和郡山市額田部北町（大和郡山市昭和浄水場、発生源周辺）、③橿原市八木町（自排橿原局、沿道）を基本とした。



図1 測定地点

2) 調査期間

物質により異なるが、平成9年度より平成17年度の期間について調査した。

3) 対象物質：優先取組物質22項目の内、クロロメチルメチルエーテル、タルク、ダイオキシン類を除いた19物質

結果と考察

各物質の構造式、特性⁶⁾、用途⁶⁾、毒性³⁾、⁴⁾、⁶⁾、年間排出量³⁾、⁶⁾、大気中の濃度：全国平均値（継続測定地点）及び奈良県の値（H13～H17年の各年間平均値の5年間平均、水銀以外の金属5項目はH16、H17の2年間平均）を表1-1～1-4にまとめた。

1. VOCs

VOCsは、減圧容器捕集（キャニスター法）で試料を採取し、凝集、加熱、凝集の導入装置を経てGC/MS法で43項目程度の一斉分析が可能である。

1) アクリロニトリル

アクリロニトリルは、合成繊維・合成ゴム・合成樹

脂・グルタミン酸ソーダの原料として広く使用されているモノマーである。

大気中の濃度の経年変化を図2-1に示した。全国的には年々低下傾向にあり現在は環境指針値 $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の約1/20の $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度になっており、健康への影響はないものとみられる。奈良県は一般環境（天理）、沿道（樫原）はともに全国よりさらに低く、発生源周辺（郡山）も平成12年度から前年の約半分に減少し全国平均と同レベルかそれ以下の傾向を示している。

2) 塩化ビニルモノマー

塩化ビニルモノマーは、塩化ビニル、塩化ビニリデン樹脂製品の原料として多く使用されているが、近年、焼却によりダイオキシンが生成することから廃棄処分

表1-1 有害大気汚染物質 VOC-1

物質名	ジクロロメタン	クロロホルム	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン	塩化ビニルモノマー	アクリロニトリル		
別名	塩化メチレン	トリクロロメタン	トリクレン	パークレン	クロロエチレン	シアノエチレン		
構造式	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \ \text{Cl} \\ \ \ \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \ \text{Cl} \\ \ \ \\ \text{Cl}-\text{C}=\text{C}-\text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \ \text{H} \\ \ \ \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \ \text{H} \\ \ \ \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{CN} \end{array}$		
物性	外観	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体		
	分子量	84.94	119.4	131.4	165.8	62.5		
	比重	1.3	1.5	1.4	1.6	1.0		
	融点(°C)	-94.8	-64	-73	-22.4	-159.7		
	沸点(°C)	39.8	62	89	121	-13.9		
	引火点(°C)	-	-	-	-	-78		
用途&その他	発火点(°C)	556	-	-	-	472.2		
	用途&その他	○金属・機械等の脱脂洗浄剤○塗料剥離剤	○農薬・医薬品の抽出剤○代替フロン・フッ素樹脂の原料○浄水場の塩素処理の副生成物	○金属・機械等の脱脂洗浄剤○溶剤(生ゴム・染料・塗料等)○羊毛の脱脂洗浄剤	○ドライクリーニング溶剤○原毛洗浄剤○種々の溶剤	○塩化ビニル樹脂原料○塩化ビニリデンの原料	○ABS樹脂・アクリル繊維・合成ゴム原料○接着剤○塗料原料	
毒性	急性毒性	○中枢神経への麻酔作用○吐き気・めまい	○中枢神経への麻酔作用○吐き気・めまい	○目・鼻・のどを刺激○皮膚炎を起こす○吐き気・めまい	○目・鼻・のどを刺激○皮膚炎を起こす○吐き気・めまい・頭痛・悪心	○麻酔作用○肝機能変化○皮膚障害○レイノー様症状・骨端溶解	○粘膜刺激○神経系・呼吸器系・消化器系の障害○意識消失(代謝物のCNイオンの有害作用)	
	慢性毒性	○肝臓障害○中枢神経障害(幻覚・てんかん発作)	○肝臓障害○中枢神経障害	○肝臓障害○貧血	○肝臓障害○腎臓障害	発ガン性(肝臓血管肉腫)	鼻粘膜の慢性的炎症(ラット)	
	発ガン性評価	2B	2B	2A	2A	1	2B	
排出量	合計*(t/y)	49,635	2,800	35,404	40,258	821	1,018	
	合計**(t/y)	27,000	2,100	19,000	3,000	540	820	
	大気(%)	100	91	100	100	96	92	
	水域(%)	0	9	0	0	4	8	
	埋立・土壌(%)	0	0	0	0	0	0	
大気中半減期(d)	53～160	80～160	6～8	48～96	1～4	2～4		
大気中濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	全国平均(5年間)	2.7	0.29	0.94	0.51	0.14	0.14	
	全国平均(H16)	2.6	0.27	0.83	0.44	0.092	0.12	
	奈良県	天理	1.9	0.17	0.53	0.33	0.064	0.048
		樫原	1.8	0.15	0.59	0.30	0.051	0.051
		郡山	3.7	0.69	0.91	0.47	0.073	0.10
		平均	2.5	0.34	0.68	0.37	0.063	0.066
基準値(指針値)	150		200	200	(10)	(2)		

全国平均(5年間): 継続測定地点の平均値のH12～H16の算術平均

全国平均(H16): 継続測定地点の平成16年度平均値

排出量合計*⁵⁾ (2001)

排出量・合計**⁶⁾ (2002,2003)

の際に注意されている。

大気中の濃度の経年変化を図2-2に示した。塩化ビニルモノマーは、全国平均に年々低下傾向にあり、奈良県は全国より低く、いずれの地点も同レベルにある。全国的に濃度は環境指針値 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の $1/100$ の $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ かそれ以下で人の健康への影響はほとんどないとみられる。

3) クロロホルム

クロロホルムは、抽出溶剤として、有機合成の原料として広く使用されている。

大気中のクロロホルム濃度の経年変化を図2-3に示した。大気中の濃度は、全国平均では $0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (H16)、奈良県では天理（一般環境）、橿原（沿道）ではそれぞれ 0.22 , $0.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (H16) と全国より低い。しかし、郡山（発生源周辺）では $0.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国


より2倍以上の高い値を示している。この傾向は調査期間常にみられている。この原因は周辺事業所からの排出も考えられるが、郡山の測定場所が浄水場内であることから、塩素処理によるトリハロメタンの影響も考えられる。これについて現在確認調査中である。いずれにしてもこれらの濃度レベルは、リスク評価の無毒性の値からすると十分に低く人への健康影響はほとんどないものと考えられる。

4) 1, 2-ジクロロエタン

1, 2-ジクロロエタンは、塩化ビニルモノマー等の合成原料として、また、農薬の薰蒸剤として広く使用されている。

大気中の1, 2-ジクロロエタン濃度の経年変化を図2-4に示した。大気中の濃度は、奈良県では平成12年度から3地点ともほぼ横ばい状態で $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の

表1-2 有害大気汚染物質 VOC-2

物質名 別名	1,2-ジクロロエタン 二塩化エチレン	1,3-ブタジエン ブタジエン	ベンゼン ベンゾール	酸化エチレン エチレンオキシド	
構造式	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	
物性	外観	無色透明液体	無色透明液体	無色透明気体	
	分子量	98.96	54.09	78.11	
	比重	1.3	0.6	0.9	
	融点(°C)	-35.4	-108.9	5.5	
	沸点(°C)	83.5	-4.4	80.1	
	引火点(°C)	-	-60	-11	
	発火点(°C)	-	420	498	
用途&その他	○塩化ビニルモノマー・塩素化溶剤の合成○燻蒸剤○接着剤の溶剤	○合成ゴムや合成樹脂の原料	○合成ゴム・合成樹脂・有機顔料・医薬品の原料○可塑剤・防虫剤の原料○種々の溶剤○自動車の排ガスに含まれる	○塩化ビニルモノマーや塩素化溶剤の合成○医療器具等の滅菌処理○アルキル化剤	
	急性毒性	○中枢神経・肝臓・腎臓・肺・心臓血管障害	○皮膚・目・鼻の粘膜を刺激・炎症を起こす○車の排気ガスに含まれる	○麻酔症状	○中枢神経障害○肝臓・腎臓・肺・心臓血管障害
毒性	慢性毒性	○肝臓障害○中枢神経障害	○肝臓障害○中枢神経障害	○再生不良貧血○白血病○血液・肝臓障害	○肝臓障害○中枢神経障害
	発ガン性評価	2B	2A	1	2A
	排出量	合計* (t/y) 925	合計** (t/y) 4,800	合計 12,136	合計 511
大気中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	大気 (%)	99	99	98	94
	水域 (%)	1	1	2	6
	陸地・土壌 (%)	0	0	0	0
	大気中半減期 (d)	53~160	80~160	7~13	
大気中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	全国平均(5年間)	0.17	0.36	2.1	0.11
	全国平均(H16)	0.16	0.30	1.9	0.10
	奈良県	0.083	0.29	1.4	0.083
	天理	0.065	0.53	2.4	0.065
	橿原	0.078	0.35	1.7	0.078
	郡山	0.075	0.39	1.8	0.075
基準値 (指針値)			3		

レベルで全国平均の約1/2程度である。平成16年度は少し上昇している。あるリスク計算によると大気中濃度の指針値は3.6~20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とされており、このレベルからすると健康への影響はほとんど無いものとみられる。

5) ジクロロメタン

ジクロロメタンは、樹脂や生ゴム等の溶剤・冷媒・脱脂剤・抽出剤などに多く使用されている。

大気中のジクロロメタンの濃度の経年変化を図2-5に示した。大気中の濃度は、奈良県も全国平均程度で2~3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後の値を示しているが、クロロホルムと同じく郡山で若干高い値がみられる。

しかし、環境基準150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ からすると十分低く人の健康への影響は無いものと思われる。

6) テトラクロロエチレン

テトラクロロエチレンは、ドライクリーニング溶剤として広く使用されていたが、1980年代の地下水汚染問題から、使用は削減されている。

大気中のテトラクロロエチレン濃度の経年変化を図2-6に示した。大気中の濃度は、全国平均では平成14年には平成10年の1/2に低下しそれ以後は横ばいになっており0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度になっている。奈良県でもほぼ全国平均と同程度の値をしめしている。環境基準200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ よりは十分低く大気からの健康影響はほとんどないものとみられる。

7) トリクロロエチレン

トリクロロエチレンは、金属・機械及び羊毛の脱脂洗浄剤として使用されてきたが、1980年代の地下水汚染の社会問題から使用が削減されている。現在はフロンの代替え品の原料に使用されている。

表1-3 有害大気汚染物質 アルデヒド&多環芳香族

区分		アルデヒド類		区分	多環芳香族炭化水素		
物質名	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド		物質名	ベンゾ[a]ピレン		
別名	メタナール	エチルアルデヒド		別名	3,4-ベンツピレン		
構造式	<chem>O=C</chem>	<chem>CC=O</chem>		構造式	<chem>C1=CC=C2C=CC(=C1)C=C3C=CC(=C2)C=C3</chem>		
物性	外観	無色透明気体	無色透明気体	性質	外観	淡黄色固体	
	分子量	30.03	44.05		分子量	252.3	
	比重		0.788		比重	1.351	
	融点(°C)	-92	-121		融点(°C)	179	
	沸点(°C)	-19.3	20.8		沸点(°C)	495	
	引火点(°C)	-	-38.89		引火点(°C)	-	
発火点(°C)	-	175	発火点(°C)	-			
用途&その他	○通常ホルマリン(37%の水溶液)として使用される。○フェノール樹脂・尿素樹脂原料○接着剤・塗料・防腐剤の成分(家具・建築材へ)		○塗料・印刷インキの溶剤○合成樹脂・酢酸エチル・酢酸の原料○防腐剤・防かび剤・写真現像試薬○接着剤	用途&その他	○非意図的生成物○発生源:石油精製・石炭処理・灯油処理・火力発電○たばこ・燃料の燃焼で発生		
毒性	急性毒性	○中枢神経・肝臓・腎臓・肺・心血管障害	○のど・目・鼻の粘膜を刺激・灼熱感・炎症を起こす○車の排気ガスに含まれる○果実にも含まれる○アルコールの中間代謝物(二日酔い)	急性毒性	-		
	慢性毒性	○肝臓障害○中枢神経障害	○肝臓障害○中枢神経障害	慢性毒性	○肺ガン・皮膚ガン○皮膚炎○アレルギー○呼吸器障害		
	発ガン性評価	2B	2B	発ガン性評価	2A		
排出量	合計*(t/y)	26,950	9,741	排出量	合計*(t/y)		
	合計**(t/y)	29,000	11,000		合計**(t/y)		
	大気(%)	96	99		大気(%)		
	水域(%)	4	1		水域(%)		
	埋立・土壌(%)	0	0		埋立(%)		
大気中半減期(d)	0.4(10hr)	1	大気中半減期(d)	1(21hr)			
大気中濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	全国平均(5年間)	3.6	2.6	大気中濃度(ng/m^3)	全国平均(5年間)	0.43	
	全国平均(H16)	3.3	2.8		全国平均(H16)	0.39	
	奈良県	天理	2.7		2.3	天理	0.45
		橿原	3.5		2.8	橿原	0.44
		郡山				郡山	(0.35)
		平均	3.1		2.6	平均	0.45
基準値(指針値)	(100)室内濃度	(48)室内濃度	基準値(指針値)				

大気中のトリクロロエチレン濃度の経年変化を図2-7に示した。大気中の濃度は、全国平均の値 $0.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (H16) で、徐々に低下傾向にある。奈良県では平成11年以後はほぼ横ばいの状態で、最近5年間の平均は全国より低く、天理、橿原でそれぞれ $0.53, 0.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。郡山は少し高く $0.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となっており発生源があることを示唆している。いずれも環境基準 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ よりは十分低く大気からの健康影響はほとんどないものとみられる。

8) 1, 3-ブタジエン

1, 3-ブタジエンは、合成ゴムやABS樹脂等の原料に使用され、また、ディーゼル車の排気ガスにも含まれている。

大気中の1, 3-ブタジエン濃度の経年変化を図2-8に示した。大気中の濃度は、全国平均では、わずかに低下

傾向にある。奈良県では、平成12年頃までやや低下していたが、それ以後わずかに増加している。最近5年間の平均値は天理、郡山でそれぞれ $0.29, 0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均 $0.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (H16) と同レベルであるが、自排局の橿原では排気ガスの影響を受けていると推定され、 $0.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と高くなっており、若干上昇傾向を示している。

9) ベンゼン

ベンゼンは、有機化学合成の基礎原料で多方面の分野で使用されている。白血病等の発ガン物質とされている。ガソリン中に数%含まれていたが、2000年より1%以下に規制されそれ以後かなりの減少が見られ、近年では10年度の2/3から1/2の濃度になっている。

大気中のベンゼン濃度の経年変化を図2-9に示した。全国平均では平成14年からほぼ横ばいで $1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$

表1-4 有害大気汚染物質 金属類

物質名	水銀&その化合物	ニッケル化合物	ヒ素&その化合物	ベリリウム&その化合物	マンガン&その化合物	クロム&その化合物	
記号	Hg	Ni	As	Be	Mn	Cr	
物性 (金属)	原子番号	80	28	33	4	25	24
	比重	13.579	8.908	5.727	1.848	7.47	7.14
	原子量	200.59	58.6934	74.9216	9.01218	59.938	51.9961
	融点	-38.83°C	1455°C	817°C	1258±5°C	1244°C	1857°C
	沸点	356.73°C	2913°C	616°C	2970°C	1962°C	2672°C
用途その他	○計器(体温計・血圧計・圧力計・傾斜センサー)○電池○蛍光灯・水銀灯○歯科充填材量○硫化水銀:朱肉・顔料○消毒薬○農薬(以前)	○合金(ステンレス)○電池、ガラス・陶器の着色剤○うわぐすり○水素付加触媒、表面処理剤○硬質	○半導体(GaAs/発光ダイオード・通信高速トランジスタ) ○古くは梅毒の特効薬(サルバルサン、)殺鼠剤、毒薬	○合金(Cu)電気伝導性が高く強い・合金(Al)軽く強い航空機部品○線透過率が高く:線原・ビームライン・検出器の窓○音の伝わりが速いのでスピーカーのコーン	○合金・乾電池(正極)	○酸化皮膜に覆われ不動態を形成し錆びないのでクロムメッキ、合金(ステンレス)○ルビーの赤色、エメラルドの緑色の薬	
毒性その他	有機水銀○急性:下痢・肺炎・重い腎臓障害○慢性毒性:貧血・白血球の減少・肝障害・知覚喪失・精神異常・水俣病	○ニッケル精錬所で作業者に肺と鼻腔の発ガンリスクが高い	無機ヒ素は有機ヒ素より毒性が高い。5~50mgで中毒症状、致死量:5~7mg/kg、体内でタンパク質と結合し酵素阻害を起こす。○急性:下痢・腹痛・嘔吐・心臓衰弱 ○慢性:黒足病	毒性が高く、深刻な慢性肺疾患を起こす	マンガン中毒:頭痛、関節痛、易刺激性、情動不安定・錯乱、パーキンソンズム 必須元素(骨の形成、代謝、消化を助ける)	Cr自身は無害、自然界に多くある三価のクロムは毒性が低い、六価クロムは毒性が高く皮膚炎、潰瘍を起こす、鼻中隔穿孔、肝臓障害、貧血、肺ガン 必須元素(インスリンの働きを助ける)	
発ガン性評価	3	1	1	1	-	1	
排出量	合計* (t/y)	6.1	260	6.017	0.524	4,867	676
	合計** (t/y)		250			8,800	420
	大気 (%)	18	5	0	94	0	3
	水域 (%)	7	42	0	6	12	10
埋立・土壌 (%)	75	54	100	0	88	87	
大気中半減期 (d)							
大気中濃度 (ng/m^3)	全国平均(5年間)	2.3	6.4	1.8	0.053	38	8.8
	全国平均(H16)	2.4	6.2	1.9	0.039	36	8.2
	奈良県	2.1	3.5	2.0	0.019	18	4.7
	天理	2.3	-	-	-	-	-
	橿原	2.2	5.1	1.7	0.022	23	5.9
	郡山	2.2	4.3	1.9	0.021	20.5	5.3
基準値 (指針値)	(40)	(25)					

(H16), 奈良県では, 天理, 郡山では全国よりわずかに低くそれぞれ, $1.4, 1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり, 沿道の橿原では少し高く $2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となっているが, 環境基準の $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ は全てクリアしており, 一応安全圏内に入ったものと見られる。

2. 酸化エチレン

酸化エチレンは, 界面活性剤などの有機合成の原料として主に使用される他, 医療器具の滅菌などにも使われる。

大気中の濃度の経年変化を図3に示した。

大気中の酸化エチレンの濃度は, 全国平均では, $0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ のレベルで, 奈良県もほぼ同様の値を示している。環境省の環境リスク初期評価では, 呼吸で取り込んだ無毒性量等を $0.43 \text{mg}/\text{m}^3$ ($430 \mu\text{g}/\text{m}^3$) としており, この値からすると十分低いレベルであり, 人への健康影響はほとんどないと思われる。

3. アルデヒド類

1) ホルムアルデヒド

ホルムアルデヒドは, 無色の刺激臭のある気体であるが通常使用されるのは, 40%程度を水に溶かしたホルマリンと呼ばれる水溶液で, フェノール樹脂, メラミン樹脂, ユリア樹脂等の合成樹脂の原料としてまた接着剤, 塗料その他ホルマリン漬け標本等に代表される防腐・殺菌剤等に使用される。家具や, 建築材料の接着剤・塗料・防腐剤などからホルムアルデヒドが放散し室内汚染物質としてシックハウスの原因物質のひとつとしても知られる。車の排気ガスやたばこの煙にも含まれている。

大気中のホルムアルデヒド濃度の経年変化を図4-1に示した。奈良県の大気中濃度は, 過去5年間の平均値は天理, 橿原でそれぞれ $2.7, 3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。これは, 全国平均の $3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (H16) の値とほぼ同レベルである。季節的な変化をみると, 図4-2に示すように夏場に高く冬場に低い傾向をしめしている。気温とホルムアルデヒドの濃度の関係を見ると, 図4-3に示したようにやはり高い正の相関性がみられた。これは空気中の分解などによる減少量より, 種々の発生源からの排出量・放散量が気温により, より多く影響を受けていることが推定される。

2) アセトアルデヒド

アセトアルデヒドは, 刺激臭(低濃度の場合は果実芳香臭)のある無色の液体で, 主に酢酸・酢酸エチル・ラクトニトリルの原料として使用される他魚の防腐剤, 防かび剤, 写真現像用薬品, 還元剤等に用いられる。自動車の排気ガスやたばこの煙その他燃焼ガスにも含まれる。アルコールを飲んだ際, 人の体内では, アル

コール→アセトアルデヒド→酢酸→炭酸ガス+水 の順に代謝されるが, アセトアルデヒドのままに残ると二日酔いの原因となると考えられている。

大気中の濃度の経年変化を図4-4に示した。

奈良県における大気中のアセトアルセヒド濃度は, 過去5年間の平均値で天理, 橿原でそれぞれ $2.3, 2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。これは, 全国平均の $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (H16) の値とほぼ同レベルであり, ほぼ横ばいの状態であった。一般環境の天理より沿道の橿原が少し高いのは, 発生源が自動車排ガスであることを示唆している。厚生労働省の室内空気濃度指針値は, $0.048 \text{mg}/\text{m}^3$ ($48 \mu\text{g}/\text{m}^3$) と定めている。大気中濃度は, この指針値の1/10以下である。

4. ベンゾ(a)ピレン

ベンゾ(a)ピレン(BaP)は, 多環芳香族炭化水素(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)のひとつで5つのベンゼン環の繋がった構造式を持つ淡黄色固体化合物である。BaPは非意図的生成物でその発生源は, コールタール処理, 石油精製, 頁岩油精製, 石炭及びコークス処理, 灯油処理, ボイラー, 火力発電等の石炭, 石油の燃焼, たばこの燃焼, アスファルト浸出液などである。

大気中のOHラジカルによる半減期は, 21時間, 290nm以上の波長の光分解の半減期は, 0.54時間とされている。

毒性の評価では, 2Aとされ, たばこによる肺ガンの原因物質とされている。また皮膚ガンの報告もある。

大気中のBaP濃度の経年変化を図5-1に示した。

大気中濃度は年々低下の傾向を示している。

奈良県の最近4年間の大気中濃度の平均は, 天理, 橿原でそれぞれ $0.45, 0.44 \text{ng}/\text{m}^3$ となっている。これは全国平均 $0.39 \text{ng}/\text{m}^3$ (H16) よりわずかに高い。季節的な変化を見ると, 図5-2に示したように濃度は夏場よりも冬場のほうが高くなる傾向がある。これは夏場は紫外線や気温の上昇により冬場よりも分解が進むためと考えられる。

5. 金属類

1) 水銀

水銀は, 金属の中で唯一の液体である。古くから利用され, 752年に完成された奈良の大仏の表面を金メッキする際, 約9トンの金を約50トンの水銀に溶かしアマルガムとして大仏の表面に塗布し, 加熱し水銀を蒸気として飛ばしたと言われる。

無機水銀は, 体温計, 血圧計, 気圧計, 傾斜センサー, 理化学実験機器, 歯科充填材料, 水銀電池, 蛍光灯, 水銀灯, 写真の現像液, 漂白クリーム, 消毒薬等に使

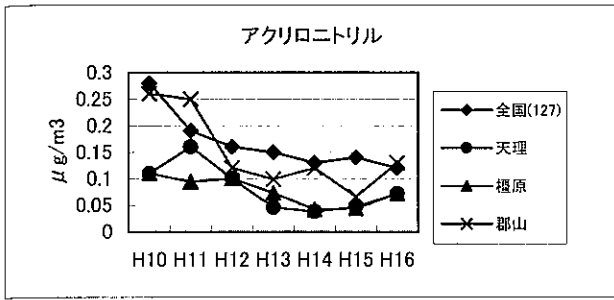


図2-1 アクリロニトリル濃度の推移

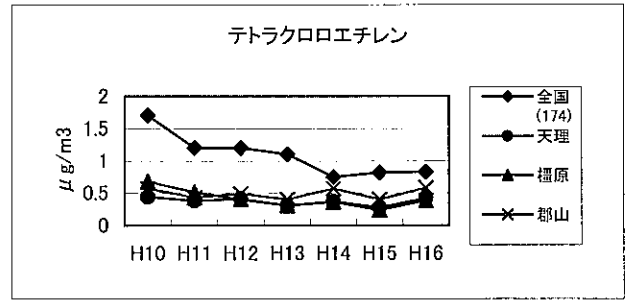


図2-6 テトラクロロエチレン濃度の推移

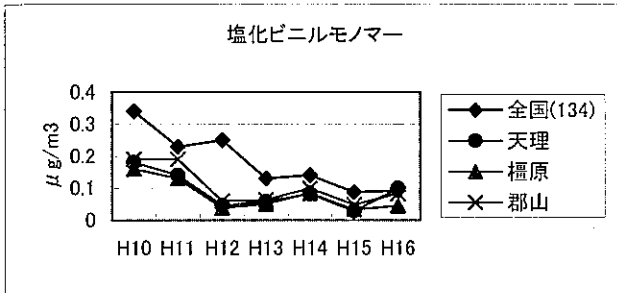


図2-2 塩化ビニルモノマー濃度の推移

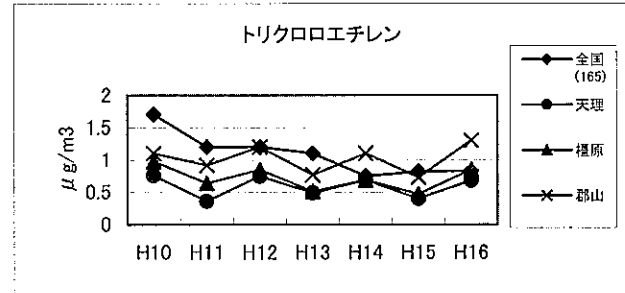


図2-7 トリクロロエチレン濃度の推移

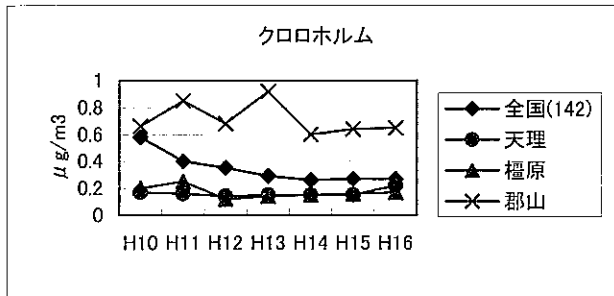


図2-3 クロロホルム濃度の推移

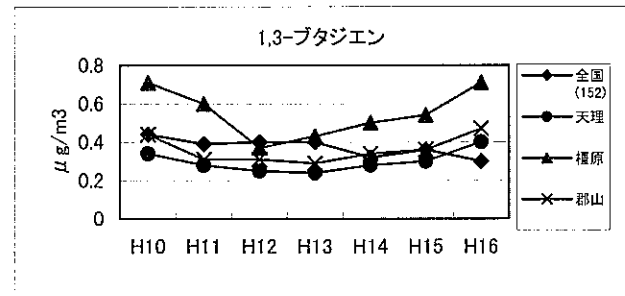


図2-8 1,3-ブタジエン濃度の推移

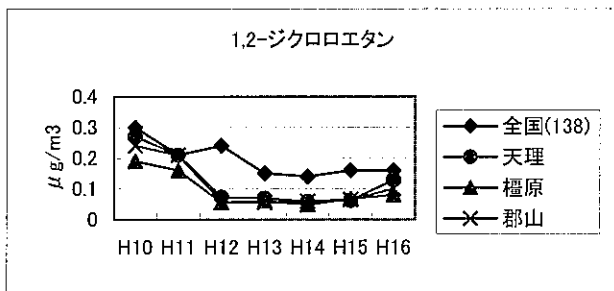


図2-4 1,2-ジクロロエタン濃度の推移

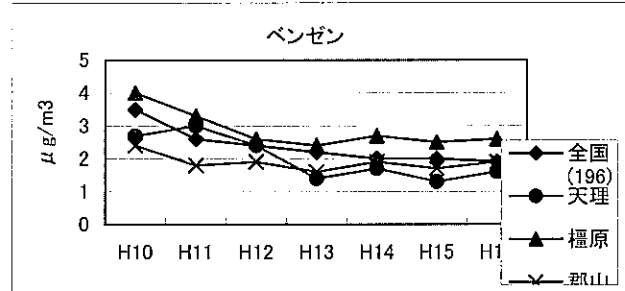


図2-9 ベンゼン濃度の推移

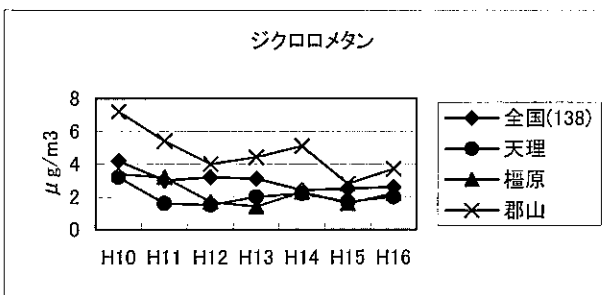


図2-5 ジクロロメタン濃度の推移

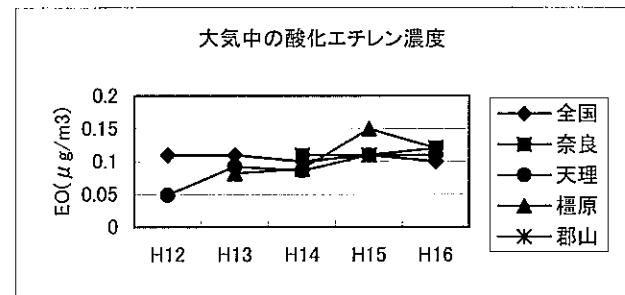


図3 酸化エチレン濃度の推移

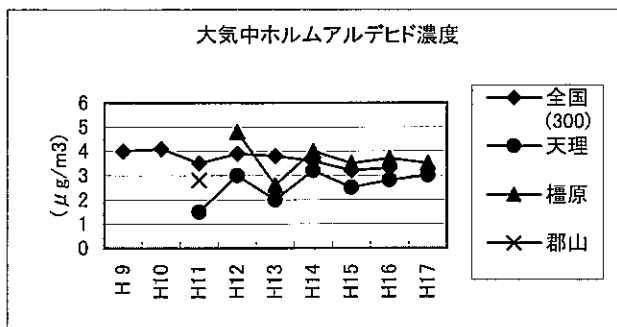


図4-1ホルムアルデヒドの年平均値の推移

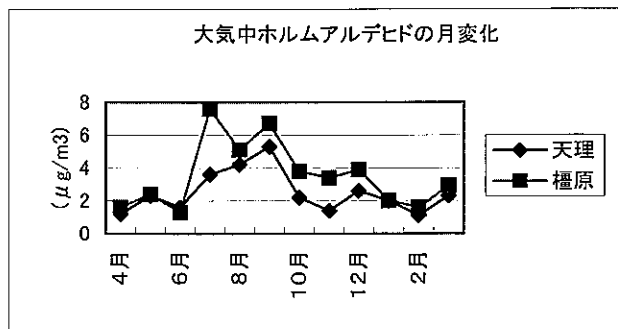


図4-2:ホルムアルデヒドの月変化

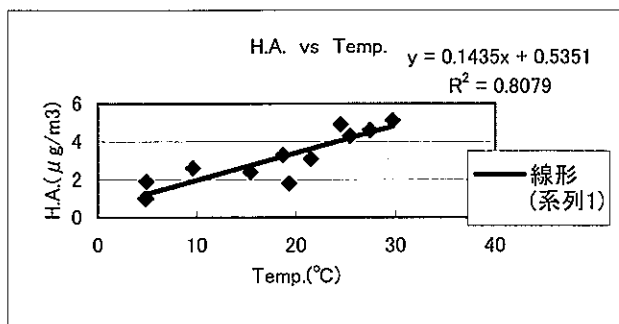


図4-3 ホルムアルデヒド濃度と気温の関係

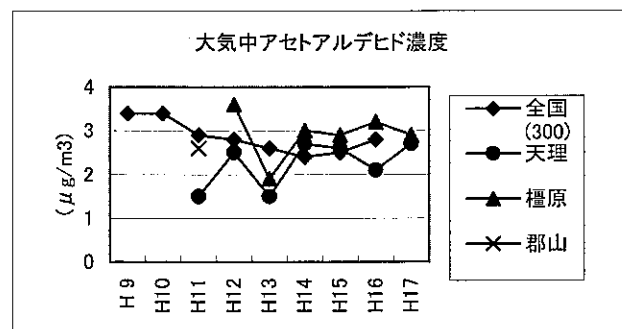


図4-4 アセトアルデヒドの年平均値の推移

用されてきた。しかし、その毒性からその使用は減少している。

アルキル水銀やフェニル水銀等の有機水銀は、殺菌、防かび、防腐作用があるため、1970年代初めまで工業薬品や農薬に使用されていたが、作業者の中毒発生、化学工場の排水中に含まれるメチル水銀から発生した公害問題 水俣病による毒性と環境汚染の重大性から

その後は使用されていない。

大気中の水銀濃度の経年変化を図6-1に示した。

奈良県における大気中の水銀濃度は、ほぼ横ばい状態でH13～H17（郡山はH15～H17）の平均で奈良、天理、橿原、郡山でそれぞれ2.5, 2.1, 2.3, 2.2 ng/m³であった。これは全国平均値2.4 ng/m³（H16）とほぼ同じレベルである。これらの値は、環境省の指針値0.04 μg/m³（40 ng/m³）の1/10以下であるので、健康への影響はほとんどないとみられる。

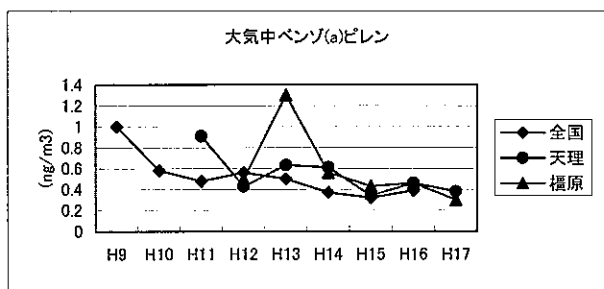


図5-1ベンゾ(a)ピレン濃度の平均値の推移

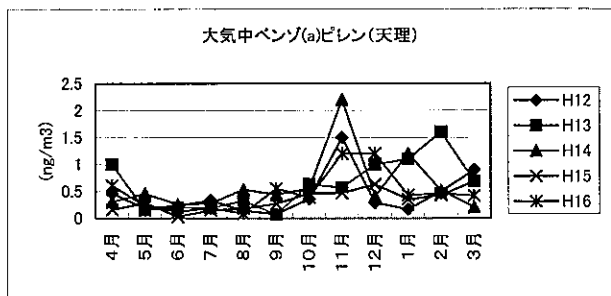


図5-2ベンゾ(a)ピレンの季節変化

2) ヒ素

ヒ素は、古代エジプト時代から、顔料として（鶏冠石（As₂S₃）は赤色、雄黄（As₂S₃）は黄色）として利用されてきた。また古くは梅毒の治療薬（サルバルサン）や殺鼠剤・農薬に使用されてきた。現在は、半導体（GaAs）の材料として、発光ダイオードやレーザー等ハイテク分野で利用されている。

大気中のヒ素濃度の経年変化を図6-2に示した。奈良県は、全国平均値1.9 ng/m³（H16）と同レベルで天理、郡山でそれぞれ2.0, 1.9 ng/m³（H16）であった。

3) ニッケル

ニッケルは、耐食性が高いためメッキに用いられ、ステンレス鋼や硬貨等の原料、また、各種合金に用いられる。

大気中のニッケル濃度は、全国平均値では、6.2 ng/m³（H16）、奈良県では、若干低く天理、郡山で

それぞれ3.1, 4.4 ng/m³ (H16) であった。(図6-3)

4) ベリリウム

ベリリウムは、銅やアルミの合金に使用される他、X線透過率が高いためX線源や検出器の窓に使われる。毒性が高く、肺疾患を起こし、発ガン性があるといわれている。

大気中の濃度は、ヒ素、ニッケル、クロムより二桁低く全国平均で0.039 ng/m³ (H16)、奈良県では更に低く天理、郡山でそれぞれ0.019, 0.022 ng/m³ (H16-17) であった。(図6-4)

5) マンガン

マンガンは、乾電池や合金に使われ我々の周りにありふれた金属で、必須元素でもある。しかし過剰の摂取はマンガン中毒など種々の障害を生じる。

大気中の濃度は、全国平均で36 ng/m³ (H16)、奈良県では若干低く、天理、郡山でそれぞれ18, 23 ng/m³ (H16-17) であった。(図6-5)

6) クロム

クロムは、酸化皮膜に覆われ不動態を形成し耐食性に優れるため鉄のメッキに使用される。またステンレスなど鉄との合金に広く使用されている。

大気中の濃度は、全国平均で8.2 ng/m³ (H16)、奈良県では若干低く、天理、郡山でそれぞれ4.7, 5.9 ng/m³ (H16-17) であった。(図6-6)

まとめ

奈良県における有害大気汚染物質のこれまでの測定データを調査した結果以下のことが分かった。

1. VOCs

1) アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、1, 2-ジクロロエタンなどの有機合成原料はPRTRの導入の効果か低下の傾向が見られた。

2) テトラクロロエチレン、トリクロロエチレンなどの溶媒は、わずかに低下しているが、奈良県ではH14

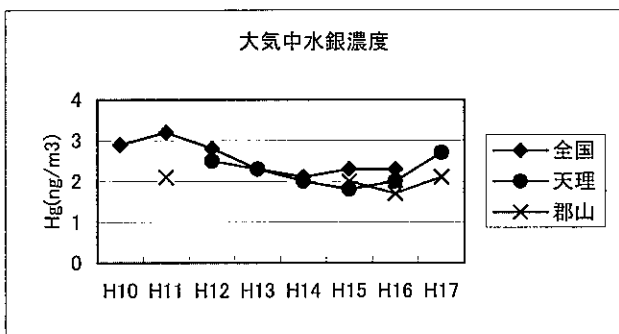


図6-1 水銀濃度の平均値の推移

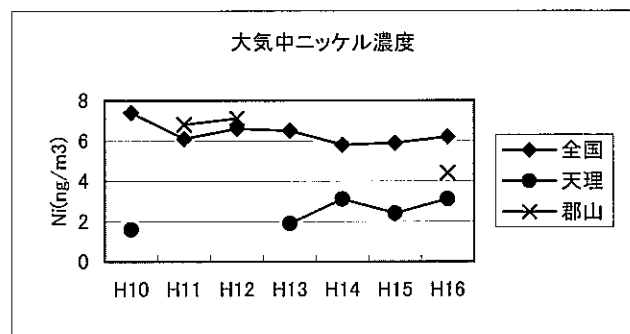


図6-2 ニッケル濃度の平均値の推移

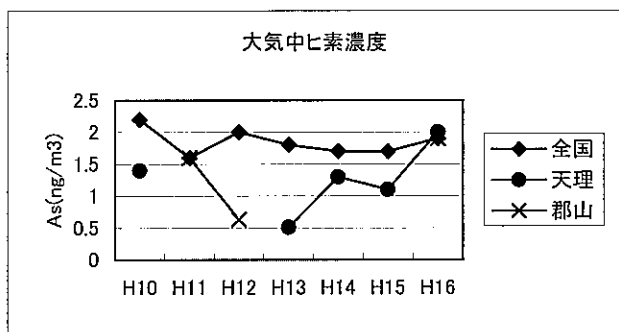


図6-3 ヒ素濃度の平均値の推移

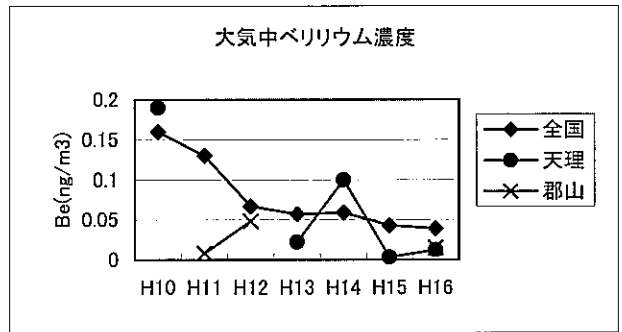


図6-4 ベリリウム濃度の平均値の推移

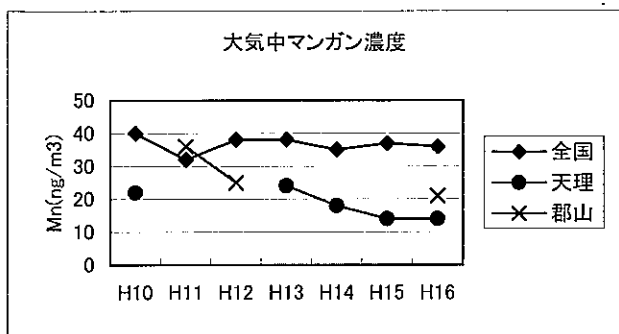


図6-5 マンガン濃度の平均値の推移

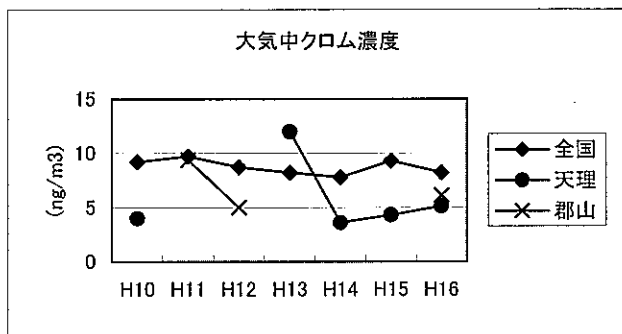


図6-6 クロム濃度の平均値の推移

以降ほぼ横ばいの状態である。

3) ベンゼンは、H12年のガソリンの規制によりかなり減少し、環境基準 $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ をクリアしている。

4) 車の排気ガスからの発生によると思われる1, 3-ブタジエンは、全国的にはわずかに低下傾向にあるが、奈良県では、H12年以降上昇傾向が見られる。

5) クロロホルムは奈良県では、郡山が少し高い傾向が見られた。浄水場のトリハロメタンの影響かどうかは調査中である。

2. 酸化エチレンは全国的にほとんど横ばいの状態である。奈良県ではわずかに上昇傾向が見られた。

3. アルデヒド類

アルデヒド類の大気中濃度は、ほぼ横ばい状態である。季節的濃度変化が見られ、夏期は冬期に比べ高い傾向がみられ、気温との相関関係があった。

4. ベンゾ(a)ピレン

ベンゾ(a)ピレンの濃度は、わずかに低下傾向にあり、奈良県は、全国平均とほぼ同レベルであった。

季節変化があり、冬期の濃度は夏期に比べて高かった。ラジカル分解反応が冬期は減少するためと考えられる。

5. 金属類

1) 水銀は低下傾向にあるが、H15以降は横ばいか奈良県ではわずかに上昇傾向が見られた。

2) その他金属類について、奈良県のヒ素濃度は全国平均と同レベルであるが、ニッケル、ベリリウム、マ

ンガン、クロムは全国濃度より低かった。

6. 現在、大気中の濃度は、全て環境基準を満たしており健康への影響はほとんど無いものと見られる。

文 献

- 1) 環境調査報告書（大気編）（平成9年度～平成16年度）（1997～2004）奈良県
- 2) 16年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果について（2005. 9. 30）環境省
- 3) “化学物質の危険・有害便覧 中央労働災害防止協会編” 労働省安全衛生部監修（2002）第4版 中災防協
- 4) Wikipedia <http://ja.wikipedia/wiki/...>
- 5) 身近な地域で出されている有害化学物質についての情報 *使いやすいPRTR情報 H13年度データ 横浜国立大学大学院 浦野・亀屋研究室・エコケミストリー研究会
<http://env.safetyeng.bsk.ynu.ac.jp/ecochemi/PRTR2001/PRTR-search.html>
- 6) 化学物質ファクトシート 2004年版
環境省 環境保健部環境安全課
リスクコミュニケーションのための化学物質ファクトシート 環境省
<http://www.env.go.jp/chemi/communication/factsheet/data/1-310.html>

イオンクロマトグラフによる高濃度Na⁺を含む事業所からの排水、放流水および温泉水等のアンモニア性窒素の迅速・高感度測定法の検討

松本光弘・兔本文昭・仲澤喜代重

Studies on Rapid and High Sensitivity Measurement Methods of Ammonium Nitrogen in the Waste Water, Discharge Water from Business Establishment and Hot Spring Water Containing High Concentration of Sodium Ion by Ion Chromatography

Mitsuhiro MATSUMOTO・Fumiaki UMOTO and Kiyoshige NAKAZAWA

緒 言

窒素化合物の水圏での監視は、水圏¹⁾・土壌¹⁾・大気圏²⁾での循環系においてその挙動を調べる上で興味深いものであると共に、生活排水系³⁾、農耕地系⁴⁾、産業系⁵⁾より排出されるこれらの対策も重要である。当研究センターでは公共用水域や事業所からの排水、放流水および温泉水等の窒素化合物(全窒素:T-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N, NH₄⁺-N)の測定を行っているが、T-Nは熱分解法⁶⁾(JIS K0102 45.5), NO₂⁻-N, NO₃⁻-Nは既報⁷⁾で述べたようにUV検出器を用いたイオンクロマトグラフ法(IC法)が吸光光度法⁸⁾(JIS K0102 43.1.1, 43.2.4)に比べ感度・操作性で優れているためIC法⁹⁾(JIS K0102 43.1.2, 43.2.5)により行っている。NH₄⁺-Nについては既報⁷⁾に述べたように公共用水域についてはIC法で行っているが、事業所からの排水、放流水および温泉水等についてはJIS法に記載されている蒸留前処理-吸光光度法¹⁰⁾(JIS K0102 42.1, 42.2)が共存物質の影響を受けにくい等の優れている点があるためこの方法により測定を行っている。しかしながら、この方法は蒸留処理等の手順が煩雑であり、またフェノール等の有害試薬を用いる欠点がある。IC法は従来の吸光光度法に比べ、前処理が簡単に迅速に分析でき、また1993年に工場排水のイオン成分(Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, NH₄⁺)の測定法¹¹⁾(JIS K0102)としてIC法が採用されており、かつ有害物質を用いないクリーンな分析法であるため、今回、高イオン交換容量の陽イオン分析カラム(IonPac CS16)を用いて、事業所からの排水、放流水および温泉水等のNH₄⁺-Nの測定について適用を検討した。なお、事業所からの排水、放流水および温泉水等のNH₄⁺-Nの測定について従来から報告している定量下限値は、NH₄⁺-Nが0.05 mg/Lである。

方 法

1. IC法による測定方法の検討

IC法によるNH₄⁺-Nの測定法の検討として、NH₄⁺を精度良く測定するために、Na⁺とNH₄⁺の分離を良くするために、イオンクロマトグラフ(Dionex社製, Model Dx320)を使用し、陽イオン分析に高交換容量の分析カラム: IonPac CS16, ガードカラム: IonPac CG16, サプレッサー: CSRS ULTRA-IIを用い、溶離液濃度(MSA(Methanesulfonic acid)濃度)変化(20 mM~40 mM), カラム温度変化(30℃~45℃), 流速変化(0.8 mL/min~1.5 mL/min), 注入量変化(5 μL~50 μL)による高濃度Na⁺(500 mg/L, 1000 mg/L)の場合のNa⁺とNH₄⁺の分離度による分離条件の検討を行った。なお、今回用いた高イオン交換容量の陽イオン分析カラム(IonPac CS16: 5×250 mm)は陽イオン交換容量が8400 μeq/columnと従来の高感度陽イオン分析カラム(IonPac CS12A: 4×250 mm)の2800 μeq/columnに比べ陽イオン成分の分離・保持能力が優れている。分離度¹²⁾(Rs)についてはUSP(United States Pharmacopeia)で定義されている $Rs=2 \times (t_{R2} - t_{R1}) / (W_2 + W_1)$ を用いた。ただし、 t_{R1} : 前のピークの保持時間, t_{R2} : 後ろのピークの保持時間, W_1 : 前のピークのピーク幅(ピーク左右の変曲点位置の接線とベースラインの2つの交点間の時間幅), W_2 : 後ろのピークのピーク幅である。通常、 $Rs \geq 1.5$ の時、ほぼ分離していると考えられる。

2. IC法と従来法との比較測定

1) 調査期間および調査地点

調査期間は、平成17年4月から平成18年3月までの1年間とし、奈良県内の事業所からの放流水5検体、排水2検体および温泉水1検体について測定を行った。

2) 試料の採水

各採水地点で試料を2Lの市販PET(ポリエチレン・テレフタレート樹脂)ボトルに取り、実験室に持ち込み後、直ちに測定した。

3) IC法による測定

IC法について試料の前処理は試料約5mLを親水性PTFEろ紙(直径25mmφ, 孔径0.45μm)(ADVANTEC社製, DISMIC-25HP PTFE0.45μm)でろ過した後, IC(Dionex Co.Ltd., Model DX-320)で測定を行った。測定条件は, 分析カラム: IonPac CS16, ガードカラム: IonPac CG16, サプレッサー: CSRS ULTRA-II, 溶離液: 30mMメタンスルホン酸(MSA), 流量: 1.0mL/min, 検出器: 電気伝導度検出器(Cond検出器), オープン温度: 40°C, 注入量: 10μLで行った。

4) 従来法による測定

従来法について, NH₄⁺-N成分濃度の測定はJIS K0102 42.1および42.2による方法¹⁰⁾(蒸留前処理-吸光光度法)で行った。

5) IC法と従来法との比較検討

IC法と従来法との比較検討は奈良県内の試料8検体を用いて, IC法と従来法との比較検討を行った。

結果および考察

1. IC法によるNH₄⁺-Nの測定

IC法によるNH₄⁺-Nの測定について, 陽イオン分析に広く用いられているカラム(IonPac CS12A)を用いて通常条件(MSA濃度: 20mM, 流量: 1.0mL/min, カラム温度: 35°C, 注入量: 50μL)で測定した場合, 図1(A)に示したように事業所からの放

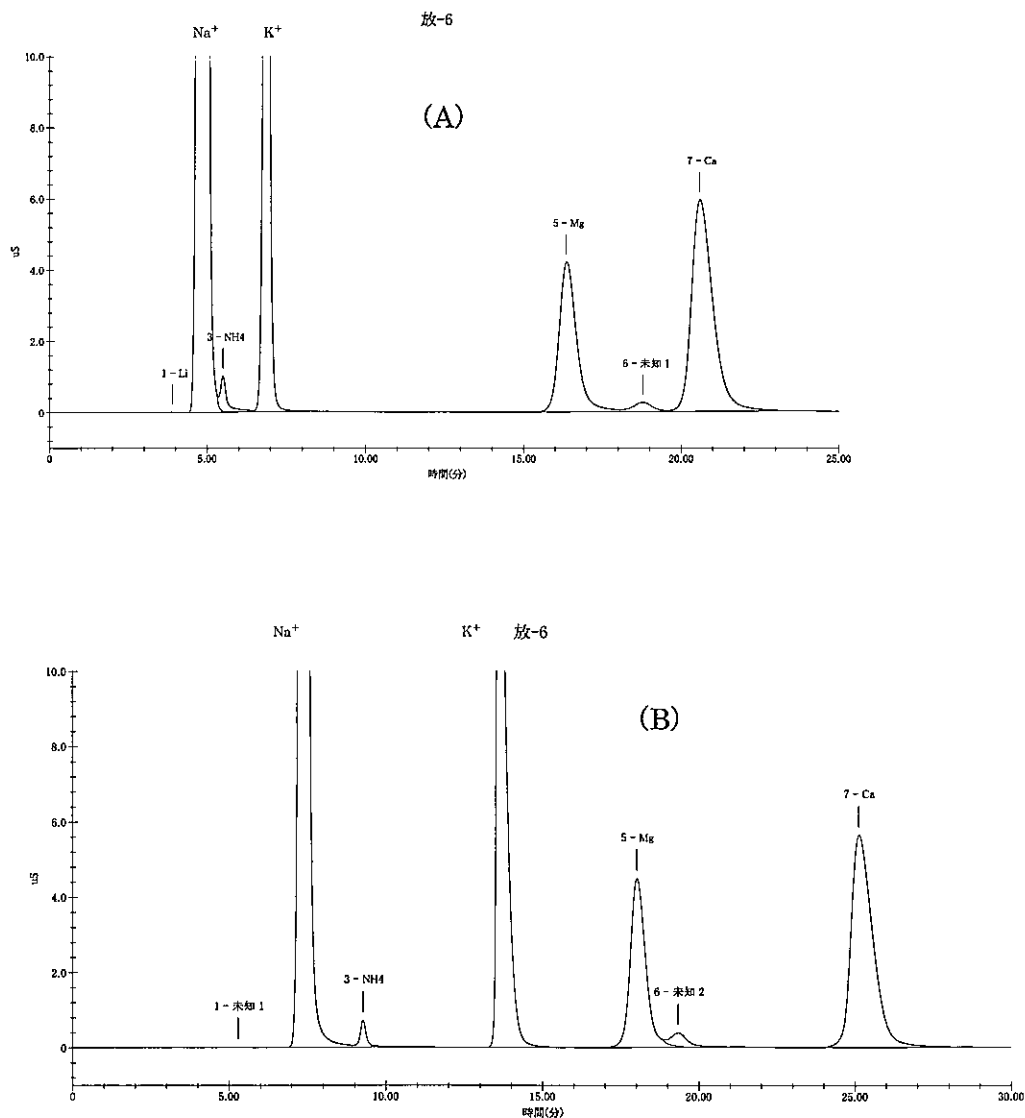


図1 IC法による事業所からの放流水の陽イオン成分の分析

(A) 汎用の陽イオン分析用カラム使用

(B) 高イオン交換容量の陽イオン分析用カラム使用

流水を測定した場合、Na⁺濃度が高濃度の時にはNa⁺のピークとNH₄⁺のピークの分離が悪く、Na⁺ピークに隣接しているNH₄⁺のピーク面積に影響を及ぼす。このためIC法でNH₄⁺を精度良く測定するためには、Na⁺とNH₄⁺の分離を良くしなければならない。Na⁺とNH₄⁺の分離において、Na⁺とNH₄⁺の各成分濃度の関係が大きく関係してくる。今回、IC法でNH₄⁺を精度良く測定するために、Na⁺とNH₄⁺の分離を良くすることが必要なので、陽イオン分析の高イオン交換容量のカラム (IonPac CS16) を用いて下記の1) から5) に示したように、1) 溶離液 (MSA: Methanesulfonic acid) 濃度の変化によるNa⁺とNH₄⁺のRs, 2) カラム温度の変化によるNa⁺とNH₄⁺のRs, 3) 流速の変化によるNa⁺とNH₄⁺のRs, 4) 高濃度Na⁺の場合のNa⁺とNH₄⁺のRsおよび5) 高濃度Na⁺が存在している時の注入量の変化によるNa⁺とNH₄⁺のRsを検討した。表1, 表2および表3に検討した結果を示した。

1) 溶離液濃度の変化

今回、表1の1) に示したように、MSA 溶離液濃度を20 mM, 25 mM, 30 mM, 35 mM, 40 mM と変化させてNa⁺とNH₄⁺の分離度を検討した。標準溶液 (Na⁺:50 mg/L, NH₄⁺:2 mg/L) を用い流量1.0 mL/min, カラム温度40°C, 注入量10 μL でMSA 溶離液濃度を変化させた場合、分離度は20 mM : 5.40, 25 mM : 4.75, 30 mM : 3.89, 35 mM : 3.49, 40 mM : 3.26となった (通常、分離度が1.5以上であれば分離している)。しかしながら、MSA 溶離液濃度が20 mMの場合、他成分 (Ca²⁺) が検出されるまでの保持時間 (RT) が57分、25 mMの場合では35分、30 mMでは25分、35 mMでは20分、40 mMでは15分であった。この結果、MSA 溶離液濃度として溶離時間とNa⁺とNH₄⁺の分離度から30 mMが適当であると考えられた。この場合、表2の1) に示したように、Na⁺濃度が500 mg/L および1000 mg/L 存在していた場合、NH₄⁺濃度が1 mg/Lの時、Rsは各々3.35と2.86であった。

2) カラム温度の変化

次に、表1の2) に示したように、MSA溶離液濃度30 mMを用い、カラム温度を30°Cから45°Cまで変化させた場合、カラム温度が高くなるに従い溶離時間は若干早くなるが、溶離時間が早いNa⁺とNH₄⁺については大きな差異は認められず、温度の制御がし易い40°Cが適温であると考えられた。この場合、表2の2) に示したようにNa⁺濃度が500 mg/L および1000 mg/L 存在していた場合、NH₄⁺濃度が1 mg/L

の時、Rsは各々3.36と2.92であった。

3) 流速の変化

表1の3) に示したように、MSA 溶離液濃度30 mM, カラム温度40°Cで、溶離液の流速を0.8 mL/min から1.5 mL/min まで変化させた場合、流速が早くなるに従い溶離時間が早くなるが、30分以内で測定ということとカラムの耐久性を考慮すれば1.0 mL/min が適当であると考えられた。この場合、表2の3) に示したようにNa⁺濃度が500 mg/L および1000 mg/L 存在していた場合、NH₄⁺濃度が1 mg/Lの時、Rsは各々3.44と2.89であった。

表1 IC法の測定条件によるNH₄⁺の分離条件と分離度

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

		Flow:1.0mL/min Temp:40°C				
		MSA濃度				
イオン種		20mM	25mM	30mM	35mM	40mM
RT	Na ⁺	9.88	8.30	7.28	6.75	6.18
	NH ₄ ⁺	12.82	10.62	9.20	8.45	7.65
	K ⁺	19.95	16.32	13.85	12.63	11.32
	Mg ²⁺	39.90	25.05	17.87	14.43	11.32
	Ca ²⁺	57.08	35.43	24.92	19.92	15.38
Rs	Na ⁺ -NH ₄ ⁺	5.40	4.75	3.89	3.49	3.26

Na⁺:50mg/L NH₄⁺:2mg/L K⁺:10mg/L Mg²⁺:10mg/L Ca²⁺:50mg/L
注入量:10 μL

2) 温度変化による溶離時間 (RT:min)変化と分離度 (Rs)変化

		Flow:1.0mL/min MSA濃度:30mM			
		温度			
イオン種		30°C	35°C	40°C	45°C
RT	Na ⁺	7.60	7.43	7.30	7.18
	NH ₄ ⁺	9.68	9.43	9.22	9.03
	K ⁺	15.40	14.67	13.95	13.33
	Mg ²⁺	17.93	17.78	17.80	17.83
	Ca ²⁺	25.58	25.15	24.87	24.62
Rs	Na ⁺ -NH ₄ ⁺	4.59	4.26	4.38	4.12

Na⁺:50mg/L NH₄⁺:2mg/L K⁺:10mg/L Mg²⁺:10mg/L Ca²⁺:50mg/L
注入量:10 μL

3) 流速変化による溶離時間 (RT:min)変化と分離度 (Rs)変化

		温度:40°C MSA濃度:30mM			
		流量			
イオン種		0.8mL/min	1.0mL/min	1.2mL/min	1.5mL/min
RT	Na ⁺	9.15	7.32	6.10	4.88
	NH ₄ ⁺	11.55	9.25	7.72	6.18
	K ⁺	17.47	13.97	11.68	9.40
	Mg ²⁺	22.30	17.88	14.92	11.95
	Ca ²⁺	31.13	24.95	20.83	16.73
Rs	Na ⁺ -NH ₄ ⁺	4.33	4.24	3.79	3.37

Na⁺:50mg/L NH₄⁺:2mg/L K⁺:10mg/L Mg²⁺:10mg/L Ca²⁺:50mg/L
注入量:10 μL

RT:Retention time

4) 高濃度Na⁺の場合のNa⁺とNH₄⁺の分離度

表2に示したように、上記の条件についてはNa⁺500 mg/L および1000 mg/L, NH₄⁺1 mg/Lを用いて分離条件および分離度を調べた。この結果、Na⁺濃度が500 mg/L, NH₄⁺濃度が1 mg/Lの場合、MSA濃度30 mM, 温度40°C, 流量1.0 mL/minの時、Rsは3.4であり、また、Na⁺濃度が1000 mg/L, NH₄⁺濃度が

1 mg/L の場合、MSA 濃度30 mM、温度40°C、流量1.0 mL/min の時、Rs は2.9であり、この条件ではNa⁺濃度が1000 mM の高濃度の場合でも、十分分離可能であると考えられる。

表2 IC法の測定条件によるNH₄⁺の分離条件と分離度(高濃度Na⁺の場合)

1) 溶離液(MSA)濃度変化による溶離時間(RT:min)変化と分離度(Rs)変化
Flow:1.0mL/min Temp:40°C

Rs	Na ⁺ 濃度	MSA濃度				
		20mM	25mM	30mM	35mM	40mM
Na ⁺ -NH ₄ ⁺	500mg/L	4.00	3.51	3.35	3.11	2.79
	1000mg/L	3.52	3.38	2.86	2.65	2.42

NH₄⁺:1mg/L 注入量:10 μL

2) 温度変化による溶離時間(RT:min)変化と分離度(Rs)変化
Flow:1.0mL/min MSA濃度:30mM

Rs	Na ⁺ 濃度	温度			
		30°C	35°C	40°C	45°C
Na ⁺ -NH ₄ ⁺	500mg/L	3.42	3.38	3.36	3.35
	1000mg/L	2.96	3.09	2.92	2.94

NH₄⁺:1mg/L 注入量:10 μL

3) 流速変化による溶離時間(RT:min)変化と分離度(Rs)変化
温度:40°C MSA濃度:30mM

Rs	Na ⁺ 濃度	流量			
		0.8mL/min	1.0mL/min	1.2mL/min	1.5mL/min
Na ⁺ -NH ₄ ⁺	500mg/L	3.48	3.44	3.16	2.86
	1000mg/L	3.19	2.89	2.93	2.60

NH₄⁺:1mg/L 注入量:10 μL

5) 注入量の変化

表3に示したように、MSA 溶離液濃度30 mM、カラム温度40°C、流量1.0 mL/min で注入量を5 μL から50 μL に変化させた場合、Na⁺500 mg/L、NH₄⁺1 mg/L の時、分離度は2.56から3.67、Na⁺1000 mg/L、NH₄⁺1 mg/L の時、分離度は2.19から3.54となった。したがって、事業所の排水、放流水あるいは温泉水等のNa⁺が高濃度の場合、高交換容量の陽イオン分析カラム (IonPack CS16) を用いた場合、MSA 溶離液濃度30 mM、カラム温度40°C、流速1.0 mL/min、注入量:10 μL の分析条件によりNH₄⁺-Nを精度良く分析できた。また、表3にNa⁺が高濃度(500 mg/L および1000 mg/L) 存在した時のNH₄⁺の定量下限値と変動係数(CV)を示した。なお、定量下限値の算出方法は各濃度の5回測定値の標準偏差の10倍(10σ)を定量下限値とした。表3に示したようにNa⁺濃度が500 mg/L 共存している場合、注入量が5 μL の場合、注入量が少ないため、CV も大きくかつ定量下限値も大きいため、注入量が10 μL が良く、この場合、NH₄⁺の定量下限値は0.06 mg/L (NH₄⁺-Nの定量下限値は0.05 mg/L)、変動係数0.6%、Na⁺濃度が1000 mg/L 共存している場合、NH₄⁺の定量下限値は0.06

mg/L (NH₄⁺-Nの定量下限値は0.05 mg/L)、変動係数0.6%であった。以上の検討結果により、高イオン交換容量の陽イオン分析カラム (IonPack CS16) を用いた場合、溶離液濃度としてMSA 濃度30 mM、カラム温度40°C、溶離液の流速1.0 mL/min、注入量10 μL で、Na⁺濃度が1000 mg/L 共存していた場合でも、NH₄⁺-Nの定量下限値として0.05 mg/L まで精度良く測定することが可能であり、当初の目標定量下限値である0.05 mg/L をクリアすることができた。図1(B)にクロマトグラムを示した。

表3 IC法の注入量によるNH₄⁺の分離度と定量下限

1) Na⁺:500mg/L NH₄⁺:1mg/L

Rs	注入量					
	5 μL	10 μL	20 μL	30 μL	40 μL	50 μL
Rs	3.67	3.47	3.07	2.75	2.68	2.56
PA	30608	51134	124030	178139	222625	254269
	31894	51630	125229	176828	223696	253921
	32092	51631	125371	178138	222314	253111
	32808	51117	124363	178278	223255	253131
	32621	51864	124464	178057	222557	252335
avg	32005	51475	124691	177888	222889	253353
std	865	333	580	598	569	759
CV	0.027	0.006	0.005	0.003	0.003	0.003
検出下限	0.08	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
定量下限	0.27	0.06	0.05	0.03	0.03	0.03

2) Na⁺:1000mg/L NH₄⁺:1mg/L

Rs	注入量					
	5 μL	10 μL	20 μL	30 μL	40 μL	50 μL
Rs	3.54	3.14	2.76	2.45	2.25	2.19
PA	25712	60771	116260	161474	201531	224834
	24488	61717	116634	161567	202834	223170
	24203	61388	116924	162104	202160	225183
	23786	61622	116332	160041	202059	223364
	25610	61444	117924	160215	204153	225465
avg	24760	61388	116815	161080	202547	224403
std	860	370	674	904	1010	1063
CV	0.035	0.006	0.006	0.006	0.005	0.005
検出下限	0.10	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
定量下限	0.35	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05

MSA濃度:30mg/L Flow:1.0mL/min Temp:40°C
PA:Peak avg:average std:standard deviation CV:Coefficient of variation

2. IC法と従来法との比較

奈良県内の事業所の排水および放流水、温泉水等の試料8検体についてIC法と従来法により測定したNH₄⁺-N濃度の比較を図2と表4に示した。NH₄⁺-N濃度についてIC法と従来法との回帰式がy=0.976x + 0.016 (r²:1.00, n:8) であることから、良い一致を示した。以上のことから、IC法の適切な分析条件を決めることにより、高濃度のNa⁺を含む事業所の排水、放流水および温泉水等のNH₄⁺-Nを迅速かつ高感度に測定が可能である。

今回、事業所の排水、放流水および温泉水等のNH₄⁺-Nについて高イオン交換容量の陽イオン分析カラムを用いてIC法の測定について検討を行った。こ

謝 辞

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

文 献

- 1) 例えば、田淵俊雄：水・土壌圏における窒素の挙動と循環，用水と排水，41，886-890（1999）
- 2) 例えば、玉置元則：化学物質がもたらした大気環境の混乱と秩序の回復，環境技術，30，725-733（2001）
- 3) 稲森悠平，藤本政志，須藤隆一：生活系排水の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素対策，用水と排水，41，891-898（1999）
- 4) 川島博之：農耕地より生じる硝酸態窒素負荷とその抑制：用水と排水，41，899-903（1999）
- 5) 中島 淳：産業系由来硝酸性・亜硝酸性窒素対策，用水と排水，41，904-908（1999）
- 6) 工場排水試験法：JIS K0102（1998），45.5，p173-174，日本規格協会，平成10年4月
- 7) 松本光弘，武田耕三，木本聖子，平井佐紀子，兎本文昭，仲澤喜代重：イオンクロマトグラフによる公共用水域の亜硝酸性窒素とアンモニア性窒素の迅速・高感度測定法の検討と窒素化合物の挙動，環境技術，印刷中
- 8) 工場排水試験法：JIS K0102（1998），43.1.1，p153-154，43.2.4，p160-161，日本規格協会，平成10年4月
- 9) 工場排水試験法：JIS K0102（1998），43.1.2，p154-155，43.2.5，p161-162，日本規格協会，平成10年4月
- 10) 工場排水試験法：JIS K0102（1998），42.1，42.2，p143-146，日本規格協会，平成10年4月
- 11) 工場排水試験法：JIS K0102（1998），日本規格協会，平成10年4月
- 12) 岡田哲男，山本 敦，井上嘉則：クロマトグラフィーによるイオン性化学種の分離分析，p.55，エヌ・ティー・エス，2002年3月

の結果、IC法の適切な分析条件を決めることにより、事業所の排水、放流水および温泉水等の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ を迅速かつ高感度に測定が可能である。

IC法による分析は、迅速・多成分同時測定、有害試薬を使用しないクリーンな分析法である。本方法を公共用水域の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の測定に適用することにより、蒸留等の煩雑な手順が要らず、またフェノール等の有害試薬も用いることなく、これまで半日程度要していた分析が1時間程度に短縮可能であり、危機管理にも迅速に対応できると考えられる。

今後の課題として更に多くの試料についてデータを蓄積していきたいと考えている。

以上のことから、これまでの研究の結果、公共用水域および事業所からの排水、放流水および温泉水の窒素化合物の測定についてIC法でできることが可能になったと考えられる。

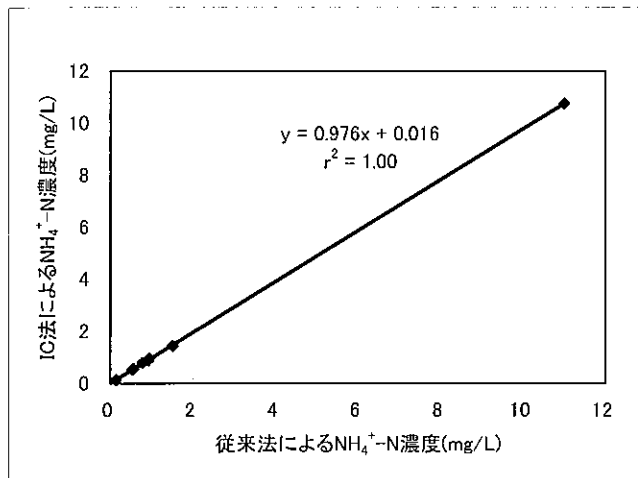


図2 IC法と従来法による $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度の比較

表4 従来法とIC法による $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度の比較およびIC法による2種のカラム（CS12A、CS16）の比較

試料水	Na ⁺ 濃度	IC法		比	
		従来法	NH ₄ ⁺ -N濃度		
			CS12A		CS16
放流水	599.9	1.51	X	1.45	1.04
排水	30.4	0.14	○	0.14	1.00
放流水	23.9	11.00	○	10.75	1.02
放流水	559.5	0.92	X	0.89	1.03
放流水	597.8	0.53	X	0.54	0.98
排水	302.5	0.56	△	0.57	0.98
放流水	502.7	0.94	X	0.97	0.97
温泉水	324.3	0.78	△	0.79	0.98

比：(従来法による $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度)/(IC法による $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度)

○：測定可能

△：測定困難

X：測定不可

高速液体クロマトグラフィーによる水中のフェノールとホルムアルデヒドの同時測定

山本圭吾・米田正博・中山義博・山中秀則・兎本文昭・仲澤喜代重

Simultaneous Determination of Phenol and Formaldehyde in Water by HPLC

Keigo YAMAMOTO・Masahiro YONEDA・Yoshihiro NAKAYAMA・Hidenori YAMANAKA
Fumiaki UMOTO and Kiyoshige NAKAZAWA

緒言

平成15年に生活環境の保全に関する環境基準として、公用水域における水生生物及びその生育又は生育環境を保全する観点から新たに全亜鉛が追加された。同様に、クロロホルム、フェノール及びホルムアルデヒドが要監視項目として設定された。要監視項目3項目の測定法として、クロロホルムはGC/MSを用いるVOC測定法が、フェノールはジクロロメタンを使用する溶媒抽出GC/MS法が、ホルムアルデヒドはヘキサンを使用する誘導体化溶媒抽出GC/MS法が示された。このうち、溶媒抽出を行うフェノールとホルムアルデヒドについて高速液体クロマトグラフと電気化学検出器を用いた測定法を検討した。

方法

1. 試薬

フェノール標準液、ホルムアルデヒド標準液は和光純薬工業製水質試験用を、アセトニトリル、メタノールは和光純薬工業製HPLC用を用いた。2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)は試薬特級をアセトニトリルで再結晶後アセトニトリル溶液として用いた。その他は、試薬特級を用いた。

2. 装置

装置の構成を図1に示した。

ポンプ：SHIMADZU LC-10ADvp
オートサンプラー：SHIMADZU SIL-10ADvp
コントローラー：SHIMADZU SCL-10Avp
オープン：SHIMADZU CTO -10Avp
UV計：SHIMADZU SPD-10Avp
電気化学検出器：ESA Coulochem II, 5020型ガードセル, 5010型標準アナリティカルセル(多孔性グラファイトクロメトリック型)
ガードセルはポンプとオートサンプラーの間に、アナリティカルセルはカラムの後に接続している。

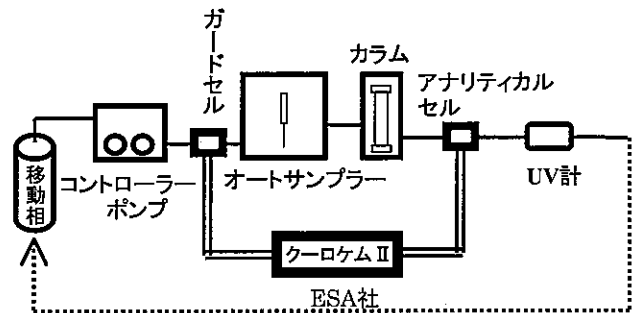


図1 装置の構成

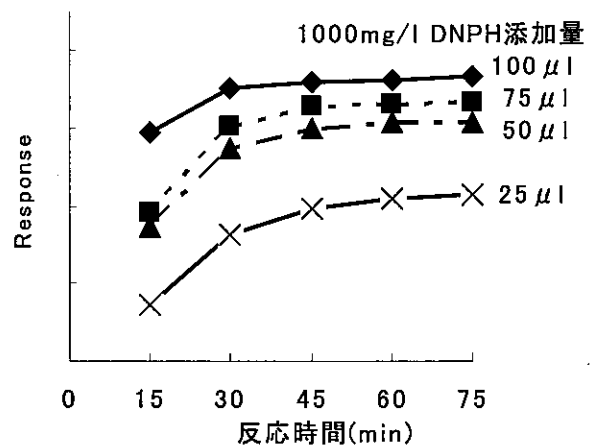
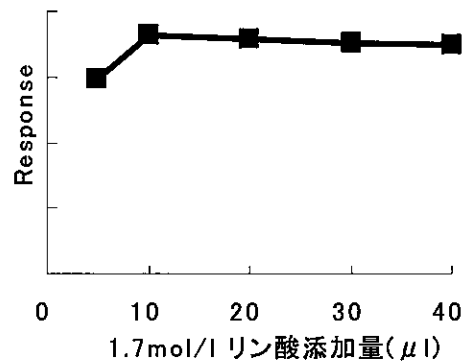


図2 リン酸添加量, DNPH 溶液添加量, 反応時間と F-DNPH 生成量

3. 試験溶液の調製

試料はメンブレンフィルター (PTFE, 0.2 μm) でろ過して検液とし, ホルムアルデヒドはDNPHで誘導体化 (F-DNPH) を行い測定した.

結果及び考察

1. ホルムアルデヒドの分析検討

1) ホルムアルデヒド-DNPH 誘導体化条件

ホルムアルデヒドは5010型標準アナリティカルセルでは直接測定することができず DNPH で誘導体化^{1,3)}して測定した. 誘導体化の条件として, 酸添加量, DNPH 添加量, 反応時間を検討した. ホルムアルデヒド 1 mg/l 溶液 1 ml に 1.7 mol/l リン酸を 5 μl ~ 40 μl に変化させて加え, 1000 mg/l DNPH 溶液 100 μl を添加混合し 60 分後に測定したところ, 10 μl 以上の添加で一定の応答値が得られた. 同様に, ホルムアルデヒド 1 mg/l 溶液 1 ml に 1.7 mol/l リン酸を 20 μl 加え, 1000 mg/l DNPH 溶液を 25 ~ 100 μl に変化させて加え混合し 15 ~ 75 分後に測定したところ, 1000 mg/l DNPH 溶液を 100 μl 添加し反応時間 30 分以上で一定の応答値が得られた (図 2).

そのため誘導体化条件は, 検液 1 ml に対し, 1.7 mol/l リン酸 20 μl , 1000 mg/l DNPH 溶液 100 μl を添加混合し, 反応時間 30 分以上とした.

2) 測定条件の検討

6 種アルデヒド-DNPH 混合標準液を用い, ODS 系カラムで分離条件を検討したところ, アセトニトリル:水=50:50~60:40 で良好な結果が得られた. 電気化学検出器を使用する場合移動相に電気伝導度が必要なため, 移動相にアセトニトリルとリン酸緩衝液の混合溶液を用い, リン酸緩衝液の濃度(移動相の電気伝導度)と応答値について検討した. 移動相の電気伝導度が約 0.6 mS/cm 以上あれば 6 種アルデヒド-DNPH は一定の応答値が得られた (図 3).

リン酸緩衝液の代わりにリン酸溶液を用いて同様の検討を行ったところ, 約 0.4 mS/cm 以上あればリン酸緩衝液を用いた場合と同様の結果が得られた (図 4). 取り扱いの容易さを考慮して, アセトニトリル:0.4%リン酸=50:50~60:40 の移動相を用いることとした.

電気化学検出器を DC モードで用い, 印加電圧を変化させてヒドロダイナミックボルタメトリーを行った. 450 mV 以上で 6 種アルデヒド-DNPH にシグナル値が観測され, 750~900 mV で最大となった. 印加電圧が高いほどノイズも増えるため, スクリーンモードで分析を行うときの印加電圧は, スクリーン電極 E1=500 mV, 分析電極 E2=700 mV, ガードセル電

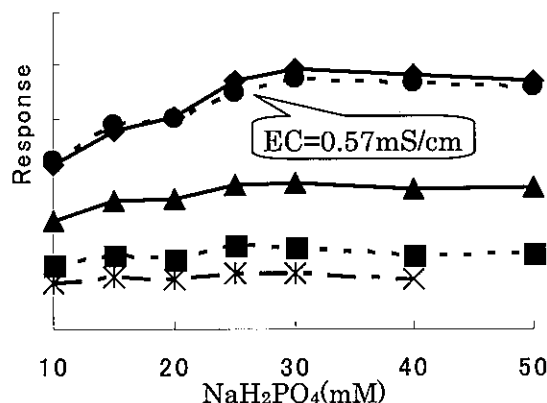


図 3 リン酸緩衝液の濃度と応答値
移動相: CH₃CN:10~50mM NaH₂PO₄=6:4

◆ホルムアルデヒド-DNPH ●アセトアルデヒド-DNPH
▲プロピオンアルデヒド-DNPH
■イソブチルアルデヒド-DNPH
×n, イソ吉草酸アルデヒド-DNPH
凡例は図 4 図 5 と同じ

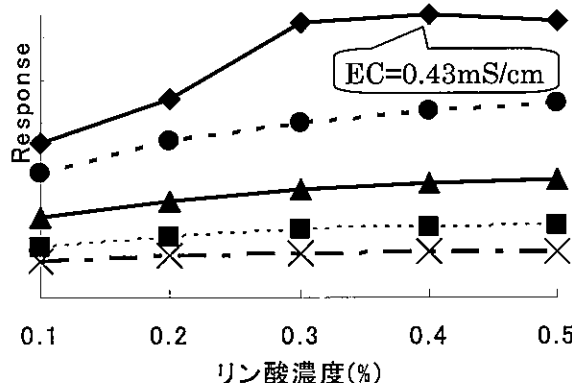


図 4 リン酸溶液の濃度と応答値
移動相: CH₃CN:0.1~0.5%リン酸=6:4

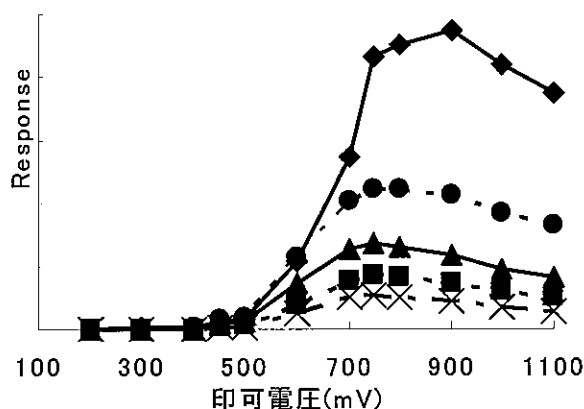


図 5 印可電圧と応答値

極 $E_g=900$ mV が適当であると考えられた (図5)。

以上の結果より測定条件は次の通りに設定した。

カラム：Inertsil ODS3 4×150mm(3 μ m)
 移動相：CH₃CN:0.4% H₃PO₄=55:45
 流量：0.5 ml/min 注入量：10 μ l カラム温度：40℃
 検出器： $E_g=900$ mV, $E_1=500$ mV, $E_2=700$ mV, $R_2=2\mu$ A
 3) 定量下限値, 検量線, 添加回収

ブランク水に 5 μ g/l になるように標準液を添加し、繰り返し測定して標準偏差を求めた (n=8)。t分布の危険率5% (片側) の3倍を定量下限値とすると、1.3 μ g/l が得られた。検量線は、0~300 μ g/l の範囲で $R^2=0.9997$ と良好な直線性を示した。300 μ g/l は上記条件での検出器出力範囲のほぼ上限である。大和川河川水に10 μ g/l になるように標準液を添加し、繰り返し測定したところ (n=8)、回収率106%、相対標準偏差 (RSD)=5.2%であった。同様に100 μ g/l になるように標準液を添加したときは (n=8)、回収率106%、RSD=0.2%であった。

この測定条件で、定量下限値10 μ g/l、検量線の範囲0~300 μ g/l で実試料の測定に適用できることが確認できた。

2. フェノールとホルムアルデヒドの同時分析の検討

1) 測定条件の検討

フェノールはアセトニトリルと0.4%リン酸の混合移動相では保持時間が短く分離が良くないため、アセトニトリル、メタノール、リン酸緩衝液の混合移動相を用いた。この移動相を用いて、フェノールについてハイドロダイナミックボルタメトリーを行った^{2, 4-6)}ところ、500 mV 以上でシグナル値が観測され、650 mV 以上で一定となった。ホルムアルデヒド-DNPH は500 mV 以上でシグナル値が観測され、750 mV でほぼ一定となった (図6)。そのため、移動相と検出器は以下の条件とした。

カラム：Inertsil ODS3 4×150mm(3 μ m)
 移動相：CH₃CN:CH₃OH:25mMKH₂PO₄=3:1:6
 流量：0.4 ml/min 注入量：50 μ l
 カラム温度：40℃ サンプルトレイ：4℃
 検出器： $E_g=900$ mV, $E_1=500$ mV, $E_2=750$ mV, $R_2=5\mu$ A

この条件による標準溶液のクロマトグラムを図7に示した。

2) 定量下限値, 検量線, 添加回収

ブランク水への添加回収試験より (n=8)、定量下限値はフェノール：0.4 μ g/l、ホルムアルデヒド：2.9 μ g/l を得た。検量線は、フェノール：0~500 μ g/l で $R^2=0.9999$ 、ホルムアルデヒド：0~400 μ g/l で $R^2=0.9996$ と検出器の出力上限まで良好な直線性で

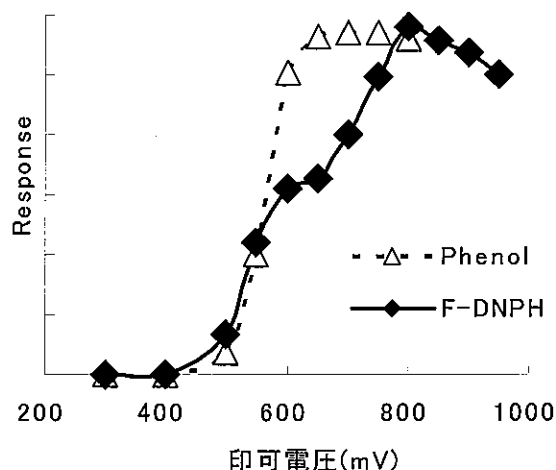


図6 印可電圧と応答値

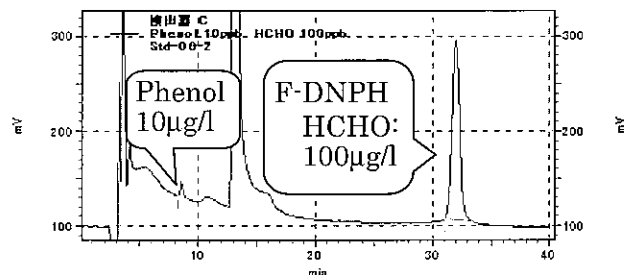


図7 標準溶液のクロマトグラム

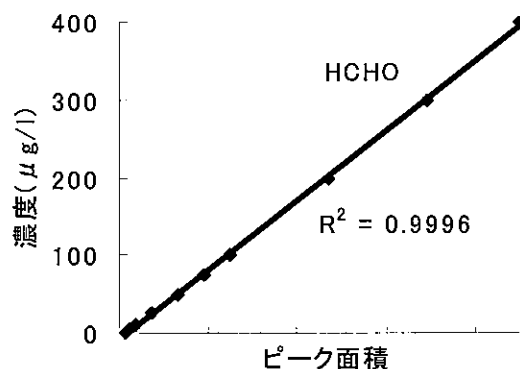
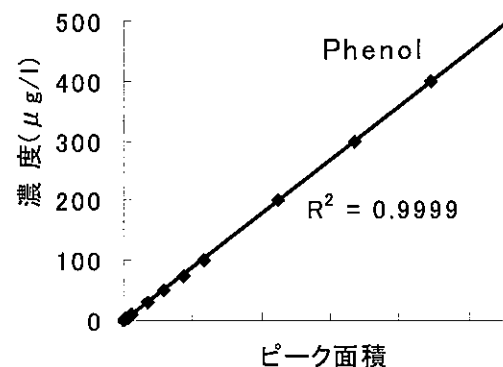


図8 検量線

あった。(図8)

河川水への添加回収試験の結果は、平均回収率82~96%, RSD 1.1~6.3%と良好な結果であった。(表1)

この測定条件で、定量下限値はフェノール1 $\mu\text{g/l}$ 、ホルムアルデヒド10 $\mu\text{g/l}$ 、検量線の範囲はフェノール0~500 $\mu\text{g/l}$ 、ホルムアルデヒド0~400 $\mu\text{g/l}$ で実試料の測定に適用できることが確認できた。フェノールとホルムアルデヒドが検出された河川水を測定したところ、GC/MSによる測定値の93~95%とよく一致した値が得られた。

以上より、高速液体クロマトグラフとクーロメトリック型電気化学検出器を用いた測定法を検討したところ、フェノール1 $\mu\text{g/l}$ 、ホルムアルデヒド10 $\mu\text{g/l}$ を定量下限として、河川水等の測定に適用できると考えられた。この方法は、

- 1) 測定に使用する検液は1 ml なので数十 ml 程度の試料があればよい。
- 2) 抽出操作を行わず、ジクロロメタンやヘキサン等の溶媒を使用しない。
- 3) 濃縮操作なしに必要な定量下限が得られる。
- 4) 使用する器具等が小さく、抽出溶媒を使用しないため、作業性や作業環境が良い。
- 5) ガードセルを使用するため、移動相の循環使用が可能で、補充なしに連続運転ができ、廃溶媒が少ない。
- 6) 使用する溶媒や器具が少ないため、環境負荷が小さい。

等の利点があり、河川水等へのスクリーニング法として活用できると考えられる。

表1 大和川水系河川水への添加回収試験

(n=8)

	添加量($\mu\text{g/l}$)	回収率(%)	RSD(%)
Phenol	1	90	6.3
	10	92	1.1
HCHO	10	82	3.9
	100	96	0.7

文 献

- 1) 小出圭子, 野田茂, 飛野敏明: 熊本県保健環境科学研究所報, 26, 38-40 (1996)
- 2) 細末次郎, 他: 広島市衛生研究所年報, 19, 35-37 (2000)
- 3) 房家正博, 他: 静岡県環境衛生科学研究所報告, 46, 75-78 (2003)
- 4) W. A. MacCrehan, J. M. Brown-Thomas: *Anal. Chem.*, 59, 477-479 (1987)
- 5) S. Mahler, P. A. Edwards, M. G. Chisholm: *J. Agric. Food. Chem.*, 36, 946-951 (1988)
- 6) M. Brenes, A. Garcia, P. Garcia, et al: *J. Agric. Food. Chem.*, 48, 5178-5183 (2000)

平成17年度奈良県水道水質外部精度管理調査結果について

中山義博・山本圭吾・松本光弘・兎本文昭・仲澤喜代重

Result of External Quality Control on the Analytical Measures for Tap Water
in Nara Prefecture (2005)

Yoshihiro NAKAYAMA・Keigo YAMAMOTO・Mitsuhiro MATSUMOTO・
Fumiaki UMOTO and Kiyoshige NAKAZAWA

緒 言

奈良県では、安全で信頼できるおいしい水を供給するために平成5年に「奈良県水道水質管理計画」を策定した。この中で、水質検査の信頼性向上や測定精度の確保を目的として、外部精度管理の実施について規定している。これに基づいて、平成12年度から外部精度管理を実施しており、平成17年度はフッ素、塩化物イオン、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素並びに硬度を対象として外部精度管理を実施¹⁾したので、その概要を報告する。

方 法

1. 参加機関

奈良県内の水道局、検査センター及び浄水場等の計11機関

2. 調査日程

調査試料を、平成17年10月6日に配付し、報告書の提出期限を2週間後とした。

3. 分析対象項目

フッ素、塩化物イオン、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素及び硬度とした。

4. 試料の調製

1) フッ素、塩化物イオン、硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素

試料配付前日に、各標準液（和光純薬工業1000 mg/L）を精製水でそれぞれ表1の設定濃度になるよ

分析項目	設定濃度
フッ素	0.1mg/L
塩化物イオン	10mg/L
硝酸態窒素	0.4mg/L
亜硝酸態窒素	0.1mg/L
硬度	45.6mg/L

うに希釈・混合し、これを0.5Lずつ遮光性ポリエチレン容器に分取して冷蔵保存し、配付試料とした。

2) 硬度

試料配付前日にカルシウム標準液及びマグネシウムイオン標準液（和光純薬工業製、各1000 mg/L）を用い、カルシウム硬度として25.0 mg/L、マグネシウム硬度として20.6 mg/L（合わせて表1の設定濃度とした。）になるように希釈・混合し、これを1Lずつ遮光性のポリエチレン容器に分取して冷蔵保存し、配付試料とした。

3) 配付試料間のばらつき

各分析項目について、試料間のばらつきの有無を検討した結果、配付試料容器間の濃度差は無いと判断した。

4) 配付試料の経時によるばらつき

配付試料の経時変化について、ばらつきの有無を検討した結果、2週間では経時変化による配付試料の濃度差は無いと判断した。

5. 指示事項

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

各項目とも、5回の併行分析とした。

結果及び考察

1. フッ素

1) データ

フッ素の分析については、10機関が参加した。測定方法は、すべてイオンクロマトグラフ法（以下「IC法」という。）であった。図1に5回併行試験結果を示した。

全機関の平均値±標準偏差は0.0963±0.0079 mg/Lで、機関平均値の変動係数は8.27%であった。

各機関内での5回併行試験における室内変動係数は0.680～5.60%（平均2.91%）となり、いずれもすべて

の機関で10%未満であった。

各機関の平均値の回収率は96.3%で、2機関が90%を下回ったが、他の機関は90%~110%の範囲にあった。

最大値（機関平均値）及び最小値を Grubbs の棄却検定により検定した結果、危険率5%で棄却される値はなかった。

2) Zスコア

平成16年度厚生労働省の水道精度管理を参考にして、Zスコアを算出した。不満足とされる±3を超える機関はなかった。

3) R管理図

どの機関も UCL（上方管理限界）の値を超えなかった。

4) 平均値が回収率90%を下回った2機関について

この2機関については、まず原因を探り、原因を特定してから測定方法を改善した。測定値が適切となった時点で、本センターとの間でクロスチェックを実施した。

1機関は対策として、ガードカラムの交換、検量線の引き方の変更などを行った。他の1機関は、ICカラムの交換、複数濃度と最小自乗法を使った検量線への変更を行った。クロスチェックで、両機関とも十分な測定値を出したので、測定方法の改善が済んだと判断した。

2. 塩化物イオン

1) データ

塩化物イオンの分析については、11機関が参加した。測定方法はIC法であった。図2に5回併行試験結果を示した。

全機関の平均値±標準偏差は9.84±0.490 mg/Lで、機関平均値の変動係数は4.98%であった。

各機関内での5回併行試験における室内変動係数は0.0877~0.544%（平均0.301%）となり、いずれもすべての機関で10%未満であった。

各機関の平均値の回収率は98.4%で、全ての機関が90%~110%の範囲にあった。

最大値（機関平均値）及び最小値を Grubbs の棄却検定により検定した結果、最大値が危険率5%で棄却された。

2) Zスコア

1機関が+3を超えた。

3) R管理図

どの機関も UCL の値を超えなかった。

4) 異常値となった機関について

この機関は、対策としてICカラムの交換、複数濃度と最小自乗法を使った検量線への変更を行った。クロスチェックで十分な測定値となったので、測定方法

の改善が済んだものと判断した。

3. 硝酸態窒素

1) データ

硝酸態窒素の分析については、11機関が参加した。測定方法はIC法であった。図3に5回併行試験結果を示した。

全機関の平均値±標準偏差は0.405±0.0178 mg/Lで、機関平均値の変動係数は4.40%であった。

各機関内での5回併行試験における室内変動係数は0.137~2.35%（平均0.831%）となり、いずれもすべての機関で10%未満であった。

各機関の平均値の回収率は101%で、1機関が110%を上回ったが、他の機関は90%~110%の範囲にあった。

最大値（機関平均値）及び最小値を Grubbs の棄却検定により検定した結果、最大値が危険率5%で棄却された。

2) Zスコア

2機関が+3を超えた。

3) R管理図

2機関が UCL の値を超えた。

4) 異常値となった機関について

この機関は、対策として、ICカラムの交換、複数濃度と最小自乗法を使った検量線への変更を行った。クロスチェックで十分な測定値となったので、測定方法の改善が済んだと判断した。

Zスコアが+3を超えた1機関及びR管理図でUCLの値を超えた2機関については、内部精度管理を一層充実させる必要がある。

4. 亜硝酸態窒素

1) データ

亜硝酸態窒素の分析については、11機関が参加した。測定方法は10機関がIC法、1機関がスルファニルアミド・ナフチルエチレンジアミン吸光光度法であった。図4に5回併行試験結果を示した。

全機関の平均値±標準偏差は0.102±0.00580 mg/Lで、機関平均値の変動係数は5.68%であった。

各機関内での5回併行試験における室内変動係数は0.129~3.47%（平均1.36%）となり、いずれもすべての機関で10%未満であった。

各機関の平均値の回収率は102%で、10機関が90%~110%の範囲にあったが、1機関が110%を上回った。

最大値（機関平均値）及び最小値を Grubbs の棄却検定により検定した結果、最大値が危険率5%で棄却された。

2) Zスコア

1機関が+3を超えた。

3) R管理図

2 機関がUCLの値を超えた。

4) 異常値となった機関について

この機関は、検量線用に同一の標準液を長期間使用していたため成分の減衰が起こり、測定値が設定値よりも大きく出てしまった。このため、標準液を新規に作り直した。クロスチェックで、十分な測定値となったので、測定方法の改善が済んだと判断した。

R管理図でUCLの値を超えた2機関については、内部精度管理を一層充実させる必要がある。

5. 硬度

1) データ

硬度の分析については、9機関が参加した。測定方法は4機関がIC法、4機関がEDTA法、1機関がICP法であった。図5に5回併行試験結果を示した。

全機関の平均値±標準偏差は45.5±1.10 mg/Lであり、機関平均値の変動係数は2.43%であった。

各機関内での5回併行試験における室内変動係数は0.0886~0.756% (平均0.397%)で、すべての機関で10%未満となった。

各機関の平均値の回収率は99.8%で、参加9機関が90%~110%の範囲にあった。

最大値(機関平均値)及び最小値をGrubbsの棄却検定により検定した結果、危険率1%で棄却することはなかった。

2) Zスコア

±3を超える機関はなかった。

3) R管理図

1機関がUCLの値を超えた。この機関についても、内部精度管理を一層充実させる必要がある。

各項目について異常値等を出した機関は、測定機器の部品交換とメンテナンス及び標準液の新規調製を定期的に行う必要がある。

文 献

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

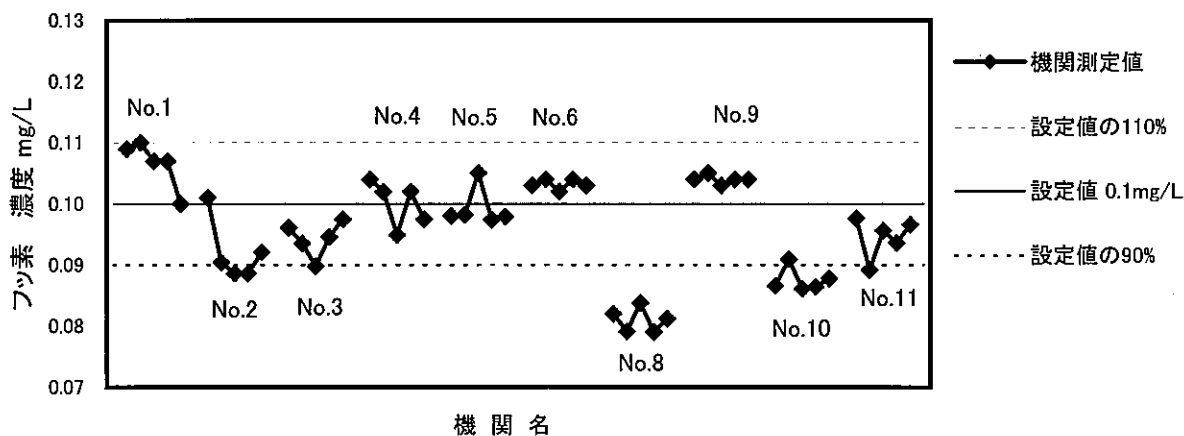


図1 各機関のフッ素 5回併行試験結果

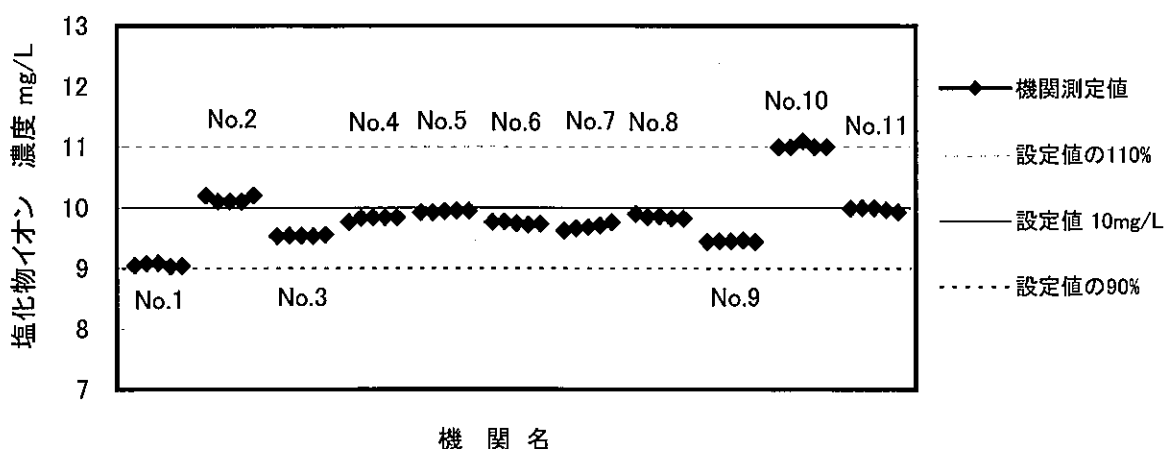


図2 各機関の塩化物イオン 5回併行試験結果

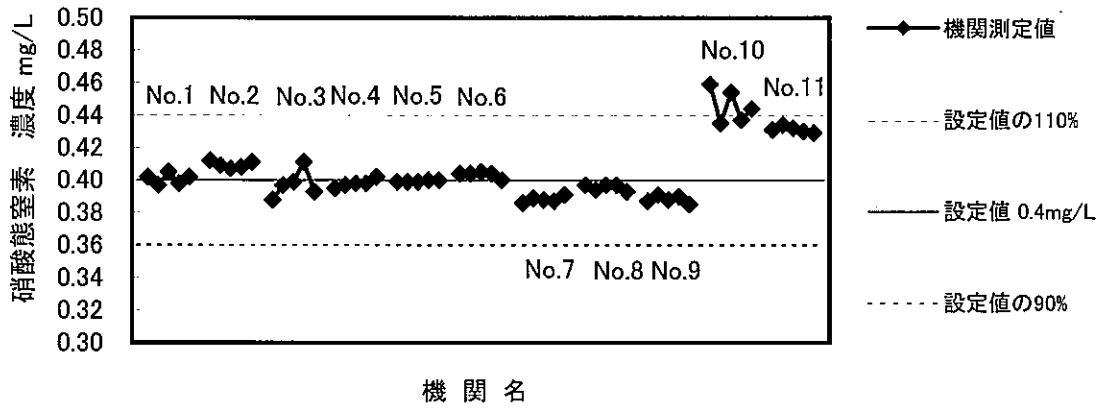


図3 各機関の硝酸態窒素 5回併行試験結果

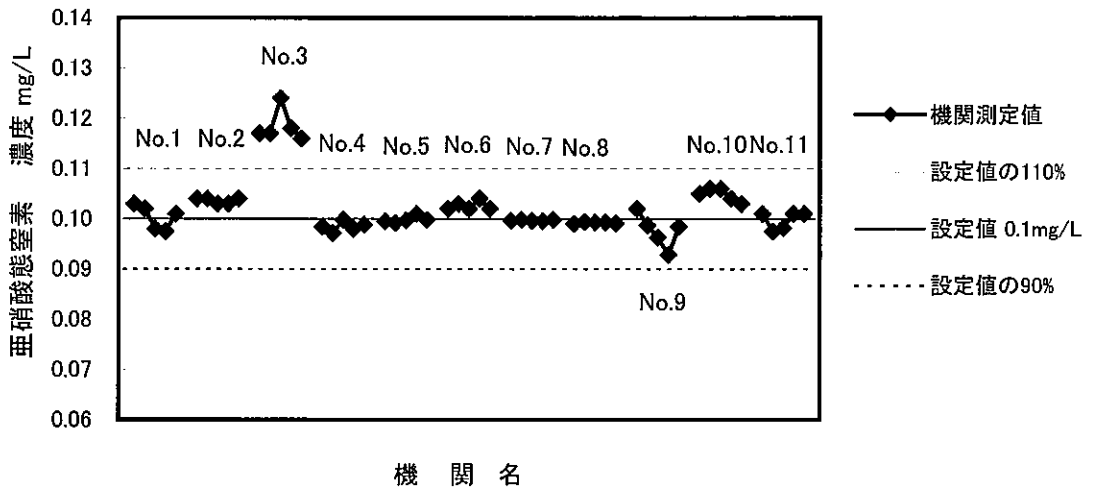


図4 各機関の亜硝酸態窒素 5回併行試験結果

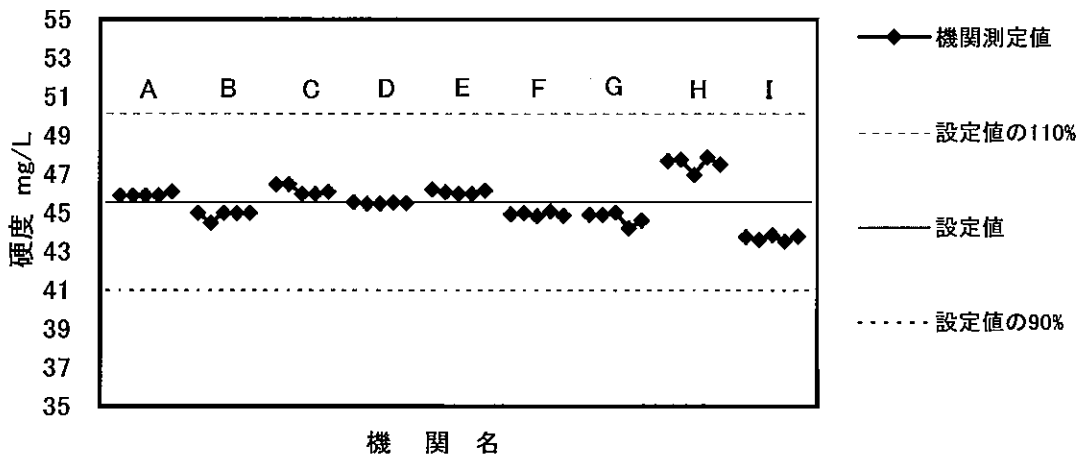


図5 各機関の硬度 5回併行試験結果

香料成分の微生物分解によるココア飲料の薬品臭生成に関する検討

大前壽子・橋田みさを・山本安純・大橋正孝・素輪善典

Chemical Smell Generation in Cocoa by Microbial Dissolution of Flavor Component

Hisako OHMAE・Misawo HASHIDA・Yasuzumi YAMAMOTO・Masataka OHASHI
and Yoshinori SOWA

緒 言

平成16年7月に、ココア飲料で薬品臭を呈する異物の混入が疑われた苦情事例があり、微生物検査、理化学的性状検査及びヘッドスペースガスの固相マイクロ抽出 (SPME)-GC/MS による原因物質の分析から、バニラ香料として添加された Vanillin 及び Ethyl Vanillin が Bacillus 属細菌の増殖により分解され、薬品臭を有する物質である 2-Methoxyphenol (Guaiacol) 及び 2-Ethoxyphenol (Guaethol) が生成されたことが推定された。その後、検出菌の同定及び検出菌の添加による菌の増殖と薬品臭の発生における温度と時間の関係について検討し、若干の知見を得たので、一連の分析及び検討結果について報告する。

方 法

1. 試料

平成16年7月に発生したココア飲料の異臭苦情品と対照の正常品及び市販の同種飲料。

2. 試薬

Vanillin (MW152.15), Ethyl Vanillin (MW166.18), 2-Methoxyphenol (MW124.14), 2-Ethoxyphenol (MW138.16) は和光純薬工業(株)製試薬特級を用いた。

メタノール、アセトニトリルは和光純薬工業(株)製 HPLC 用を用いた。他の試薬類は、和光純薬工業(株)製試薬特級を用いた。

3. 装置

GC/MS : Finnigan Mat製 MAGNUM™。

SPMEファイバー : SUPELCO製 65 μ m PDMS/DVB。

HPLC : (株)島津製作所製 LC-10AVP システム, フォトダイオードアレイ紫外可視検出器 : SPD-M10AVP, 蛍光検出器 : RF-10AXL。

4. 標準溶液の調製

標準溶液は、各100.0 mg をメタノール10 mL に溶解して10000 μ g/mL とし、適宜精製水で希釈して用いた。

5. SPME-GC/MS による原因物質の分析

試料10 mL を40 mL のバイアルに封入し、60°C の恒温層に入れ約30分間平衡化し、SPME ファイバーをヘッドスペースガスに30分間暴露させた後、マニュアルインジェクションで GC/MS 分析に供した。GC/MS の測定条件を表1に示す。

表1 GC/MS 分析条件

カラム	HP-5MS (0.25mm×30m 0.25 μ m)
注入口温度	260°C
カラム温度	40(3min)→10/min→260→30/min→280(3min)
キャリアガス流量	15psi 定圧モード He
注入モード	スプリットレス
パージオフ時間	2.5min
トランスファー温度	260°C
マニホールド温度	220°C
イオン化モード	EI
MSレンジ	50-300

6. HPLC によるココア飲料中臭気物質の定量

試料10 mL にアセトニトリル10 mL を加えて5分間振とうし、アセトニトリルを加えて25 mL に定容する。3000 rpm で10分間遠心分離して上清5 mL を分取し、水で10 mL に希釈した後、0.45 μ m の PTFE フィルターでろ過して HPLC の試験溶液とした。HPLC の分析条件を表2に示す。

Vanillin 及び Ethyl Vanillin は UV280nm で、2-Methoxyphenol 及び 2-Ethoxyphenol は蛍光 (Ex: 270nm, Em:300nm) で定量した。

表2 HPLC 分析条件

カラム	ODS-3V (0.46mm×250mm 5 μ m)
移動相	アセトニトリル:2% 酢酸 (28:72)
カラム温度	40°C
流量	0.8mL/min
注入量	20 μ L
測定波長	UV 280nm Ex:270nm Em:300nm

7. 細菌数の測定及び検出菌の同定

試料10 mL に希釈液90 mL を加え均質化後、段階希釈して標準寒天培地の混釈法にて35°Cで48時間培養した。また、平板上に発育した代表的なコロニーを釣菌し同定した。同定は、越川富比古ら¹⁾の方法に準じ、クエン酸試験、硝酸塩還元試験、デンプン水解試験、VP試験、ゼラチン水解試験、マンニット試験、キシロース試験、芽胞の形、嫌気条件下の発育試験、インドール試験、NaCl 6%及び8%での発育試験を行い、判定した。

8. ココア飲料への検出菌添加再現試験

1) 予備再現試験

正常品のココア飲料10 mL に、検出菌 (*B. firmus*) を35°Cで1夜培養した TSB を1白金耳接種したものと未接種のものをそれぞれ、35°C及び5°Cに、対照品として他社製ココア飲料に同様に菌を接種したものを35°Cに保存し、4時間後及び7日後までの毎日1回3名の試験員の官能検査で臭気を確認した。また、TSB に Vanillin または Ethyl Vanillin を添加したものと無添加のものに、同様に検出菌を接種して35°Cに保存し、24時間後に同様に官能検査で臭気を確認した。

2) 菌添加後35°C, 25°C, 5°C保存における菌数及び臭気物質濃度の測定

菌添加ココアは、検出菌 (*B. firmus*) を TSB 5 mL に接種し、35°Cで1夜培養した菌液を PBS で段階的に5000倍希釈し、正常品のココア飲料200 mL に1 mL 添加して作成した。菌添加ココアと、無添加ココアをストマッカー袋に入れ、それぞれ35°C, 25°C及び5°Cに保存して4時間, 24時間, 48時間, 72時間, 128時間, 240時間後にストマッカーで均質化して1 mL 及び10 mL ずつサンプリングし、細菌数の測定と HPLC による臭気物質の濃度測定及び臭気の確認を行った。

結果

1. SPME-GC/MS による原因物質の分析

苦情品及び正常品の GC/MS の scan 分析により検出されたピークについて MS パターン及びライブラリー検索を行ったところ、正常品では Vanillin 及び Ethyl Vanillin が、苦情品からは 2-Methoxyphenol 及び 2-Ethoxyphenol が顕著に検出された。各々のクロマトグラムと MS パターンを図1に示す。

また Methoxyphenol 及び Ethoxyphenol については、o-, m-, p- の異性体があるが、それぞれの標準品を分析し、保持時間の違いから o- 体であることを確認した。

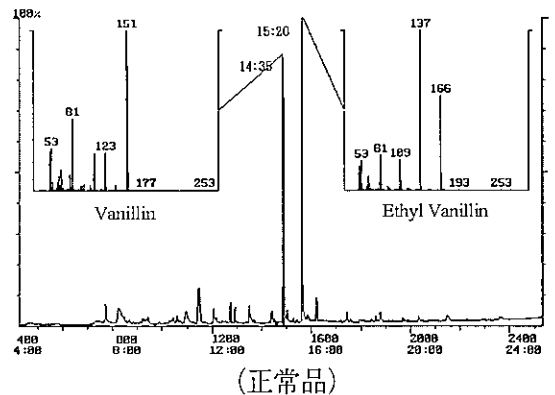
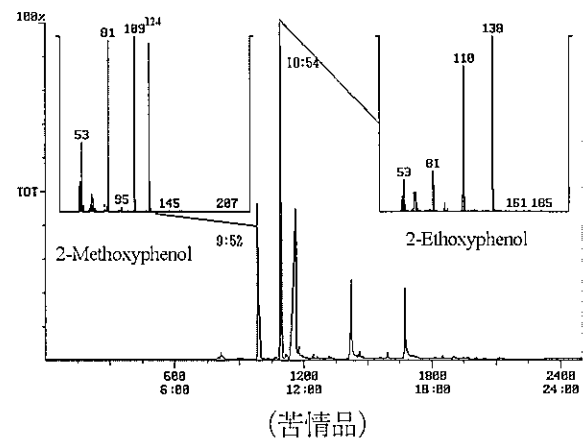


図1 苦情品及び正常品のヘッドスペースガス-SPME-GC/MS クロマトグラム及びマススペクトル

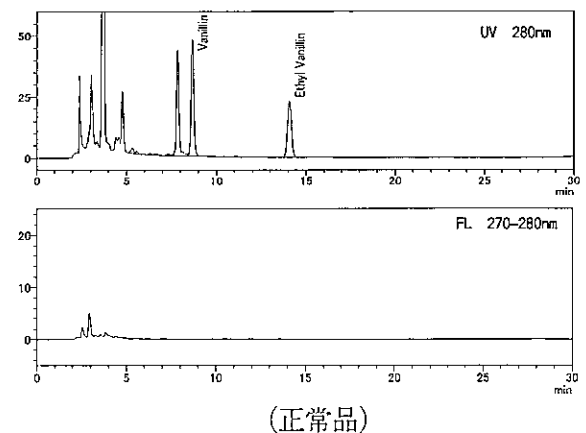
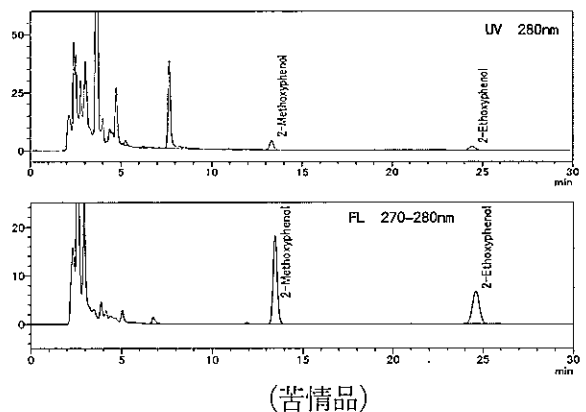


図2 苦情品及び正常品の HPLC クロマトグラム

2. HPLCによるココア飲料中臭気物質の定量

苦情品及び正常品のHPLCのクロマトグラムを図2に示す。検量線は、4物質とも0.1 µg/mLから50 µg/mLで良好な直線性を示し ($r^2=0.999$ 以上)、標準溶液における定量限界は、Vanillinが0.005 µg/mL, Ethyl Vanillinが0.007 µg/mL, 2-Methoxyphenolが0.017 µg/mL, 2-Ethoxyphenolが0.029 µg/mLであった。また、ココア飲料における4物質の添加回収率は、2 µg/mLで80~105%, 50 µg/mLで97~99%であった。

苦情品及び正常品の測定値を表3に示す。

表3 ココア飲料の臭気物質測定値

(単位: µg/mL)				
	Vanillin	Ethyl Vanillin	2-Methoxyphenol	2-Ethoxyphenol
苦情品	nd	nd	16.1	11.4
正常品	27.7	21.0	nd	nd
参考他社製品	0.61	0.41	nd	nd

3. 細菌数の測定及び検出菌の同定

苦情品においては、細菌数が 6.4×10^6 cfu/mLで平板上のコロニー形状及びグラム陽性有芽胞桿菌であることより、Bacillus属と推定された。さらに代表的なコロニーの表4に示す性状鑑別試験結果は全て同一で、越川富比古らの報告¹⁾及びBERGEY'S MANUAL²⁾より*B. firmus*と同定された。

表4 性状鑑別試験結果

鑑別試験	判定
クエン酸	-
硝酸塩還元	+
デンプン水解	+
VP試験	-
ゼラチン水解	+
マンニト	-
キシロース	-
芽胞の形	長円形
嫌気条件下の発育	-
インドール試験	-
NaCl 6%での発育	+
NaCl 8%での発育	+

4. ココア飲料への検出菌添加再現試験結果

1) 予備再現試験結果

同一製品の正常品及び他社製ココアに*B. firmus*菌を添加した試験品では、同種製品の正常品を35°Cで保存したもののみが1日後より7日後まで薬品臭を確認した。5°C保存品及び他社製ココアでは、試験終了まで薬品臭は感知されなかった。また、TSBに

VanillinまたはEthyl Vanillinと*B. firmus*菌を添加して35°Cに保存したものは、24時間後に同様に薬品臭の発生を感知したが、臭気の違いからVanillinから2-Methoxyphenol, Ethyl Vanillinから2-Ethoxyphenolが生成されたことが推定された。

2) *B. firmus*菌添加後35°C, 25°C, 5°C保存における菌数及び臭気物質濃度の測定

各保存温度における菌添加後のココア中の細菌数とVanillin, Ethyl Vanillin, 2-Methoxyphenol及び2-Ethoxyphenol濃度 (µmol/mL)の経時変化を、図3に示す。

添加時の細菌数は80 cfu/mLであった。35°C保存では24時間後、25°C保存では48時間後に、菌量が10⁸オーダーになった時に異臭を感知し、2-Methoxyphenol及び2-Ethoxyphenolが検出され、Vanillin, Ethyl Vanillinは不検出となった。

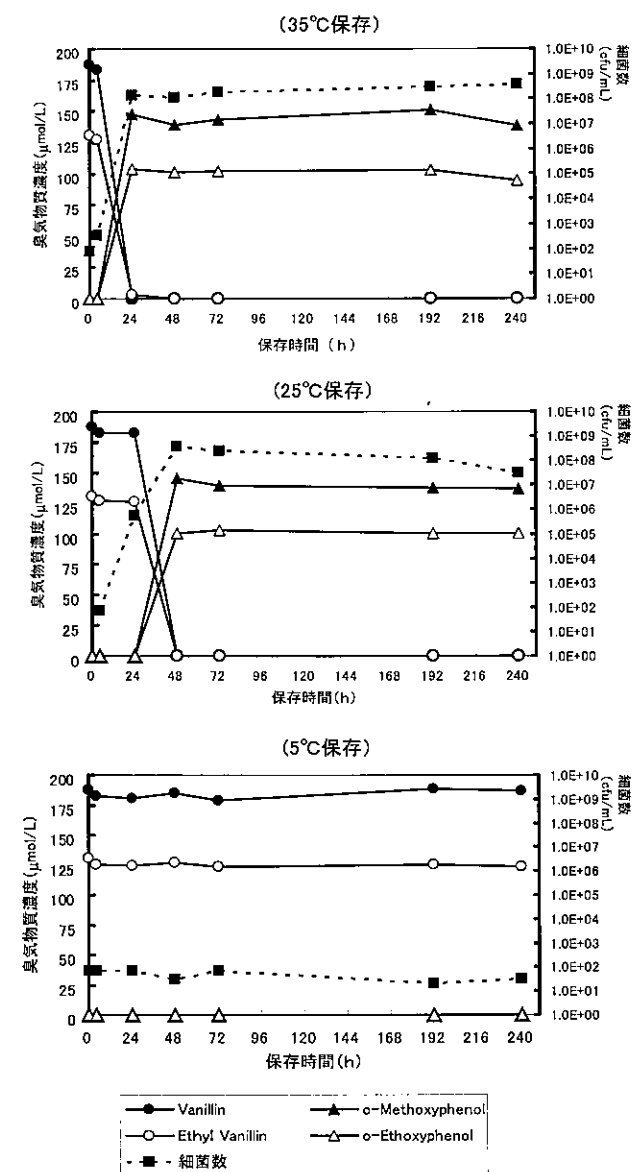


図3 *B. firmus*菌添加後のココア飲料中細菌数及び臭気物質の濃度変化

2-Methoxyphenol 及び 2-Ethoxyphenol の生成は、 10^{-6} mol 濃度比で Vanillin 及び Ethyl Vanillin の約 80% であった。また、一旦生成した 2-Methoxyphenol 及び 2-Ethoxyphenol は 10 日後もほとんど減少しなかった。しかし、5℃ 保存では菌は増殖せず、10 日後でも Vanillin 及び Ethyl Vanillin は分解されず、異臭も感知されなかった。また、対照として、菌を添加せずに各温度に保存したココアでは、いずれも薬品臭は感知されず、菌の増殖は認められなかった。

考 察

1. 臭気成分の分析法について

異臭成分の分析法としては、GC/MS が定性には威力を発揮し、特に SPME 法では有機溶媒等の使用もなく、前処理が簡単で少量の試料で分析が可能であることから、苦情食品の分析に用いられている。今回、臭気成分の特定には SPME-GC/MS を用いたが、マニュアルインジェクションでは、定量において精度と手数の面で問題があり、今回はさらに多数の検体を定量するために、松浦ら³⁾の方法を参考に、HPLC 分析法を検討した。松浦らは移動相にアセトニトリル：水 = 4：6 を用いているが、今回は Ethyl Vanillin と 2-Methoxyphenol のピーク分離が不十分であったため、アセトニトリル：2%酢酸 = 28：72 とした。この条件で、4 物質はベースライン分離した。また、Vanillin 及び Ethyl Vanillin は蛍光がみられず、4 物質共 UV 測定が可能で UV 吸収のパターンは図 4 に示すとおりであった。そこで感度及び選択性を考慮して、Vanillin 及び Ethyl Vanillin は UV280nm、2-Methoxyphenol 及び 2-Ethoxyphenol は蛍光 (Ex:270nm, Em:300nm) により定量し、検出ピークについては UV 波形パターンを確認した。

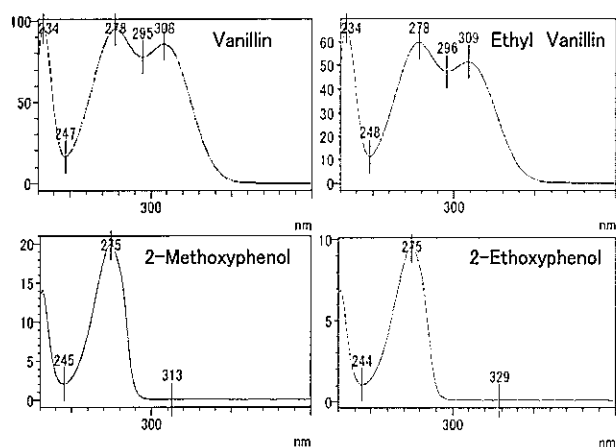


図 4 臭気成分 4 物質の UV 吸収パターン

2. 検出菌及び再現試験について

桐ヶ谷らの報告¹⁾や松浦らの報告³⁾によると、プリン菓子や脱脂粉乳等の食品で薬品臭を呈した試料から 2-Methoxyphenol や 2-Ethoxyphenol が特異的に検出され、耐熱性菌の *B. licheniformis* や *B. subtilis*, *B. brevis* が関与し、菌添加 35℃ 保存において 48 時間後から薬品臭が確認されている。また、N. Jansen らによりココア飲料において *Rahnella aquatilis* により 2-Methoxyphenol が 4～5℃ の保管においても生成することが報告されている⁵⁾。

今回のココア飲料における検討では検出菌は *B. firmus* であり、5℃ 保管においては 10 日間の保管においても菌の増殖及び 2-Methoxyphenol 及び 2-Ethoxyphenol の生成はなく、35℃ においては 24 時間後には菌が 10^8 オーダーになると共に薬品臭の発生、Vanillin 及び Ethyl Vanillin の消失、2-Methoxyphenol 及び 2-Ethoxyphenol の生成が認められた。25℃ においてはやや遅れて 48 時間後に同様の状態になり、*B. firmus* により Vanillin 及び Ethyl Vanillin が分解して 2-Methoxyphenol 及び 2-Ethoxyphenol が生成することが示唆された。

Shehata AE ら⁶⁾によれば、生の牛乳中の好気性中温菌かつ芽胞生成菌の *Bacillus* 属は夏に高く検出されるとの報告が、Pettersson B ら⁷⁾によれば *Bacillus* 属の *B. firmus* で乳の超高温処理に生残して最終製品で発芽する可能性があることを報告している。原材料由来の可能性もあるが、今回の苦情においては菌の混入原因は不明であった。しかし、汚染があったとしても、低温管理されていれば菌の増殖はなく、薬品臭の発生には少なくとも半日以上以上の夏期気温での常温放置があったと考えられた。

また、参考品とした他社製同種ココア飲料では、菌添加 35℃ 保存において腐敗の様相を呈していても薬品臭の発生は感知されず、Vanillin 及び Ethyl Vanillin の濃度が低いことが確認された。N. Jansen らによるとココア飲料における 2-Methoxyphenol の閾値は 43 ng/mL 報告されているが、苦情となるのももう少し高い濃度と考えられた。

謝 辞

SPME-GC/MS の分析にあたって、水環境担当山本圭吾氏に協力いただきました。深謝いたします。

文 献

- 1) 越川富比古, 曾根宏治, 小林敏和: *RADIOISOTOPES*, 42, 614-623 (1993)

- 2) BERGEY'S MANUAL OF Systematic Bacteriology Vol.2 (1986)
- 3) 松浦弘明, 佐藤孝義, 松浦法夫, 他: 日本食品衛生学会学術講演会講演要旨集, Vol.72nd, 33 (1996)
- 4) 桐ヶ谷忠司, 北爪晴恵, 櫻井有里子, 他: 日本食品衛生学会学術講演会講演要旨集, Vol.81nd, 46 (2001)
- 5) N. Jansen, P. Varelis, F.B. Whitfield: *Letters in Applied Microbiology*, **33**, 339-343 (2001)
- 6) Shehata AE, MagdoubMN, Sultan NE, et al.: *J Daily Sci.*, **66**(6), 1228-31(1983)
- 7) Pettersson B, Lembke F, Hammer P, et al.: *Int J Syst Bacteriol*, **46**(3), 759-64 (1996)

ミニカートリッジカラムを用いた柑橘類、バナナ中の 防かび剤の簡易系統的分析

山本圭吾・水谷勇一*・勝井早苗*・池田憲廣・素輪善典

Simple and Systematic Determination of Fungicides in Citrus Fruits and Banana
by Mini Cartridge Column

Keigo YAMAMOTO・Yuichi MIZUTANI・Sanae KATSUI・Norihiko IKEDA and Yoshinori SOWA

緒 言

現在、わが国では食品衛生法に基づき、オルトフェニルフェノール (OPP)、ジフェニール (DP)、チアベンダゾール (TBZ) およびイマザリル (IMZ) の4種類が防かび剤として認められている。これら4種農薬の系統的分析法として、秋山ら¹⁾、川原ら²⁾、茶谷ら³⁾、中里ら⁴⁾が液-液分配を用いた方法を報告している。また、小川ら⁵⁾、小沢ら⁶⁾はC18ミニカートリッジカラムまたは、シリカゲルと陽イオン交換ミニカートリッジカラムを併用した方法を報告している。

今回、酢酸エチル抽出後陽イオン交換ミニカートリッジカラムを用いた4種農薬の分析法を検討したところ、良好な結果が得られたのでその概要を報告する。

方 法

1. 試料

オレンジ、みかん、バナナは市販品を用いた。レモン果汁は関東化学株式会社製の精度管理試料I (レモン果汁中のイマザリル) を用いた。

2. 試薬

1) 標準品：IMZ は和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用、OPP、TBZ は同社製食品添加物試験用を、DP は同社製試薬特級を用いた。

2) 標準原液：各標準品をメタノールに溶解して0.1 mg/mL とした。

3) 混合標準液：各標準原液の適量を混合し、メタノールで希釈した。

4) アセトニトリル：和光純薬工業(株)製の高速液体クロマトグラフ用を用いた。

5) 酢酸エチル：和光純薬工業(株)製の残留農薬・PCB試験用を用いた。

6) ラウリル硫酸ナトリウム：ナカライテスク(株)製のイオンペアークロマト用を用いた。

7) 1-ブタノール、無水リン酸水素二ナトリウムはナ

カライテスク(株)製の試薬特級を用いた。その他の試薬は和光純薬工業(株)製の試薬特級を用いた。

8) 陽イオン交換ミニカートリッジカラム：バリアン社製 Bond Elut Jr-SCX (500mg) ミニカートリッジカラムを、メタノール 5 mL でコンディショニングして用いた。

3. 装置

高速液体クロマトグラフ：Waters 社製2695セパレーションモジュール、2996フォトダイオードアレイ検出器、2475蛍光検出器、Empower ソフトウェア

ホモジナイザー：日本精機製エースホモジナイザー

4. 測定条件

1) カラム：Inertsil ODS-2 (粒径 5 μm, 4.6 mm id × 150 mm)

2) 移動相：アセトニトリル-水 (52:48) 混液にラウリル硫酸ナトリウムを10 mM になるように溶解し、リン酸で pH2.5 に調整

3) カラム温度：50°C

4) 流速：0.6 mL/min

5) 検出波長：

TBZ, OPP；蛍光 (Ex.285 nm, Em.350 nm)

DP；蛍光 (Ex.205 nm, Em.310 nm)

IMZ；紫外吸収 (205 nm)

6) 注入量：10 μL

5. 試験溶液の調整

柑橘類は、細切り後ホモジナイズしその10 g をブレンダーカップに秤取する。無水リン酸水素二ナトリウム 3～4 g 及び無水硫酸ナトリウム 20 g を加えガラス棒で混和し、酢酸エチル 50 mL を加え、ホモジナイザーで攪はん (8,000 rpm 8 min) 抽出する。抽出液は吸引ろ過する。ブレンダーカップの残留物にさらに酢酸エチル 50 mL を加え、同様に操作し、ろ液を合わせる。

果汁は、10 g をブレンダーカップに秤取する。無

水リン酸水素二ナトリウム 3～4 g 及び無水硫酸ナトリウム 50 g を加えガラス棒で混和し、酢酸エチル 50 mL を加え、ホモジナイザーで攪はん (8,000 rpm 8 min) 抽出する。抽出液は吸引ろ過する。ブレンダーカップの残留物にさらに酢酸エチル 50 mL を加え、同様に操作し、ろ液を合わせる。

バナナは細切り後ホモジナイズしその 20 g をブレンダーカップに秤取する。無水酢酸ナトリウム 4～5 g 及び無水硫酸ナトリウム 60 g を加えガラス棒で混和し、酢酸エチル 60 mL を加え、ホモジナイザーで攪はん (8,000 rpm 8 min) 抽出する。抽出液は吸引ろ過する。ブレンダーカップの残留物にさらに酢酸エチル 60 mL を加え、同様に操作し、ろ液を合わせる。

ろ液は 200 mL ナスフラスコに入れ、1-ブタノール 1 mL を加えて 40℃ 以下で減圧濃縮する。これにメタノールを加えて溶解し、SCX ミニカートリッジカラムに負荷して流出液を採り全量を 10 mL とする。これを OPP, DP 用試験溶液とする。

SCX ミニカートリッジカラムをメタノール 10 mL, 水 10 mL, 移動相 5 mL で洗浄後、塩化ナトリウム含有移動相 (1.5%) 5 mL で溶出する。これを TBZ, IMZ 用試験溶液とする。

結果及び考察

1. 試験溶液の調整法

防かび剤を酢酸エチルを用いて試料から抽出する場合、酸性下では TBZ, IMZ の抽出率が低下するためアルカリ性下で行われる。これまで無水リン酸水素二ナトリウム¹⁾、無水酢酸ナトリウム⁴⁾、水酸化ナトリウム溶液²⁾、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール水溶液⁶⁾等を加えて pH 調整を行う方法が報告されている。川原ら²⁾の方法に準じて液-液分配する方法で pH 調整を行う試薬を検討した。柑橘類に無水リン酸水素二ナトリウムを試料 10 g に対し 3 g 以上添加し、回収率を求めたところ良好な結果が得られた。バナナでは、無水リン酸水素二ナトリウムを同量添加したところ、TBZ, IMZ の回収率が低く、無水酢酸ナトリウムをバナナ 10 g に対し 2 g 以上添加では 4 種類とも良好な結果が得られた。そのため、柑橘類では無水リン酸水素二ナトリウムを、バナナでは無水酢酸ナトリウムを添加することにした。

TBZ と IMZ は塩基性物質であるため SCX ミニカートリッジカラムに負荷した場合、カラムに吸着するが、一方 OPP と DP は吸着せずそのまま流出する。SCX ミニカートリッジカラムに、1 µg/mL 混合標準液 10 mL を負荷し、流出液を測定したところ、OPP,

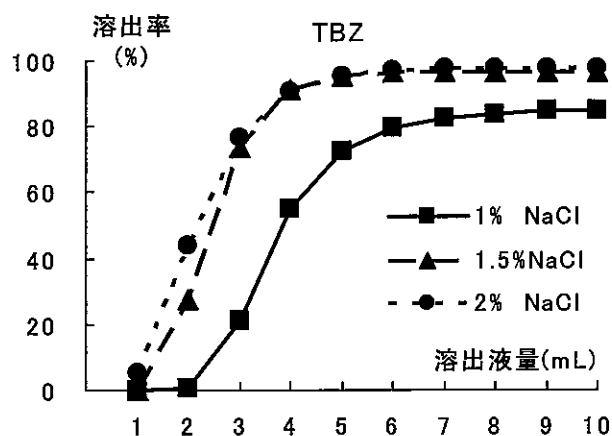


図1 TBZでの溶出液量と溶出率

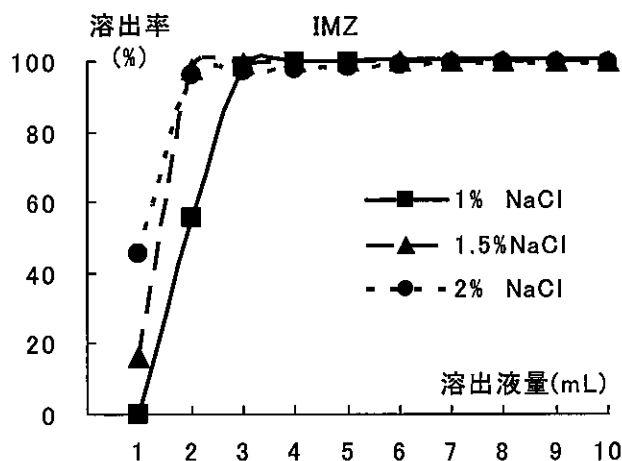


図2 IMZでの溶出液量と溶出率

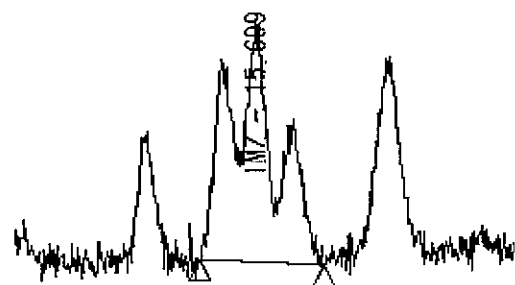


図3 移動相による洗浄なしのIMZのクロマトグラム

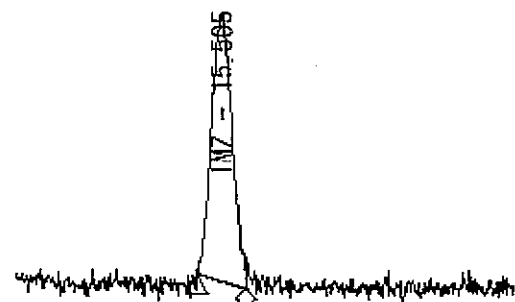


図4 移動相による洗浄ありのIMZのクロマトグラム

表1 オレンジ, みかんに OPP, DP, TBZを1 μ g/g, IMZを0.1 μ g/g 添加
バナナは OPP, DP, TBZ, IMZ を0.1 μ g/g 添加したときの回収率 (%)

	OPP	DP	TBZ	IMZ
オレンジ	76.3(1.4)	76.0(4.0)	83.9(2.1)	80.8(7.8)
オレンジ (果肉)	80.8(6.8)	-	72.4(1.9)	81.9(9.9)
みかん	96.1(5.7)	91.1(4.6)	79.7(8.4)	95.6(9.6)
バナナ	97.6(4.4)	82.3(6.1)	96.1(2.8)	91.2(5.4)

n = 5~6 の平均値 ()はCV% - : not tested

表2 オレンジ, みかんに OPP, DP, TBZ, IMZ を5 μ g/g 添加
バナナは OPP, DP, IMZ を2 μ g/g, TBZ を3 μ g/g 添加したときの回収率 (%)

	OPP	DP	TBZ	IMZ
オレンジ	80.7(3.7)	79.2(3.5)	84.9(3.0)	83.5(6.8)
オレンジ (果肉)	82.1(7.3)	-	92.0(4.8)	87.3(8.3)
みかん	90.1(1.4)	74.2(0.8)	90.1(6.6)	107.9(10.8)
バナナ	91.3(6.3)	76.0(8.3)	97.2(2.2)	79.1(9.1)

n = 5~6 の平均値 ()はCV% - : not tested

DPは負荷量の96%以上流出することが確認できた。また、TBZ, IMZは流出液に検出されずカラムに吸着されていることが確認された。カラムをメタノール5 mL, 水10 mLで洗浄後塩化ナトリウム含有移動相で溶出した。塩化ナトリウム濃度と溶出率は、塩化ナトリウム濃度が1%では、5 mLでTBZは73%, IMZは99%溶出した。塩化ナトリウム濃度が1.5%では、5 mLでTBZは95%, IMZは99%溶出した。塩化ナトリウム濃度が2%では、5 mLでTBZは96%, IMZは99%溶出した。そのため塩化ナトリウム1.5%含有移動相5 mLで溶出することにした。(図1, 図2)

みかんに、IMZを0.1 μ g/g, OPP, DP, TBZを1 μ g/gになるように混合標準液を添加し、本操作により酢酸エチル抽出し濃縮液をSCXミニカートリッジカラムに負荷した。メタノール5 mL, 水10 mLで洗浄し塩化ナトリウム含有移動相で溶出したところ、OPP, DP, TBZには妨害ピークはみられなかったが、IMZはIMZのピーク付近に妨害ピークがみられた(図3)。そのため、カラムをメタノール5 mL, 水10 mLで洗浄後、移動相5 mLで洗浄する操作を加え塩化ナトリウム含有移動相で溶出したところ、妨害ピークはみられなくなった(図4)。洗浄に用いた移動相には妨害物質が観測され、IMZ, TBZは検出されなかった。洗浄に用いる移動相は、5 mLと10 mLとではクリーンアップ効果に差はみられなかったため、移動相5 mLによる洗浄操作を加えることとした。

2. 添加回収試験

オレンジ, みかんに OPP, DP, TBZ を1 μ g/g, IMZ を0.1 μ g/g および OPP, DP, TBZ, IMZ を5 μ g/g になるように混合標準液を添加し回収率を求めた。バナナは OPP, DP, TBZ, IMZ を0.1 μ g/g および OPP, DP, IMZ を2 μ g/g, TBZ を3 μ g/g になるように混合標準液を添加し回収率を求めた(表1, 表2)。クロマトグラムを図5及び図6に示す。

オレンジ, みかんに OPP, DP, TBZ を1 μ g/g, IMZ を0.1 μ g/g 添加したときの回収率は72~96% (CV: 1~10%), OPP, DP, TBZ, IMZ を5 μ g/g 添加したときの回収率は74~108% (CV: 1~11%)であった。バナナに OPP, DP, TBZ, IMZ を0.1 μ g/g 添加したときの回収率は82~98% (CV: 3~6%), OPP, DP, IMZ を2 μ g/g, TBZ を3 μ g/g を添加したときの回収率は76~97% (CV: 2~9%)であった。

関東化学株式会社製の精度管理試料I (レモン果汁中のイマザリル5 ppm) を10 g 秤取し本法で測定したところ、IMZの平均値(n=5)は4.4 μ g/g (CV: 1.0%)であった。

文 献

- 1) 秋山由美, 武田信幸: 高速液体クロマトグラフィーによる柑橘類中のポストハーベスト農薬の系統的分析法, 兵庫県立衛生研究所報告, No26, 28-37 (1991)

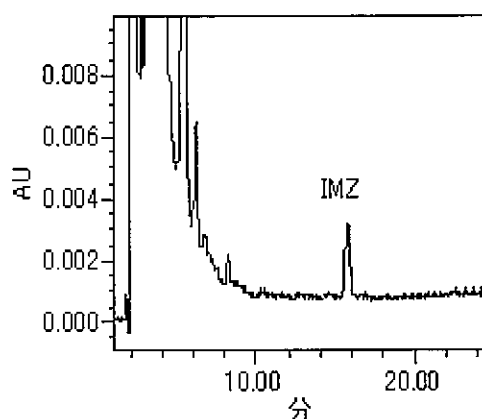
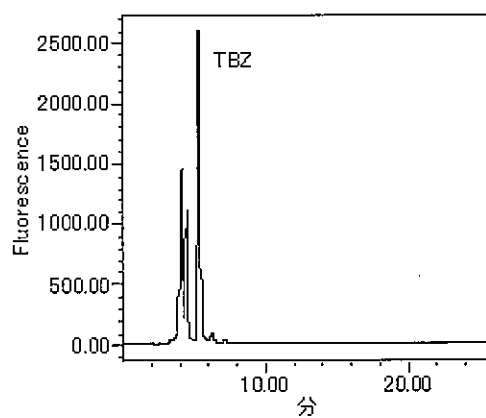
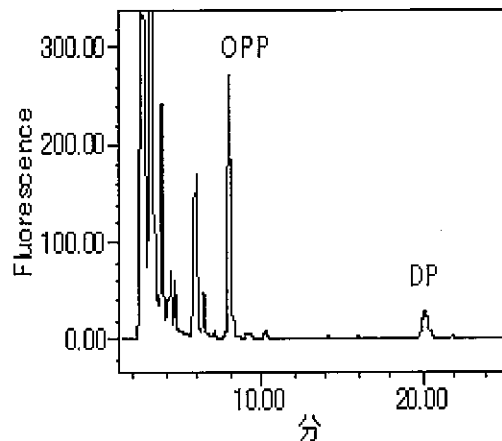
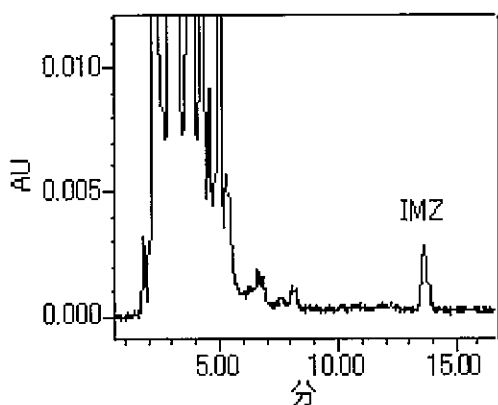
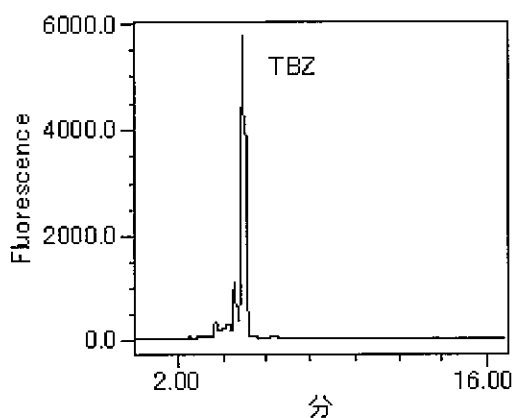
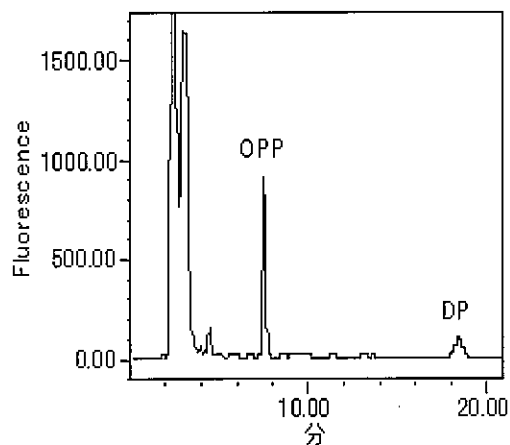


図5 オレンジに OPP, DP, TBZ を $1 \mu\text{g/g}$ 、IMZ を $0.1 \mu\text{g/g}$ 添加のクロマトグラム

図6 バナナに OPP, DP、TBZ, IMZ を $0.1 \mu\text{g/g}$ 添加のクロマトグラム

- 2) 川原章弘, 山田真紀子, 加藤喜昭, 他: 柑橘類中のジフェニル, オルトフェニルフェノール, チアベンダゾールおよびイマザリルの系統的分析, *Foods and Food Ingredients Journal of Japan*, No163, 104-110 (1995)
- 3) 茶谷裕行, 近本武次, 棟久美佐子, 他: 輸入かんきつ類に収穫後使用される6種農薬の系統的分析法, *食衛誌*, 37, 187-194 (1996)
- 4) 中里光男, 只野敬子, 小川仁志, 他: 高速液体クロマトグラフィーによる柑橘類中のイマザリル, ジフェニル, チアベンダゾール, オルトフェニルフェノール及びバナナ中のイマザリル, チアベンダゾールの分析, *衛生化学*, 41, 392-397 (1995)

- 5) 小川正彦, 坂井亨, 大熊和行, 他: HPLC法による柑橘類及びバナナ中のポストハーベスト農薬の簡易系統分析法, *三重衛研年報*, 42, 111-117 (1996)
- 6) 小沢秀樹, 広門雅子, 嶋村保洋, 他: 固相抽出法による柑橘類, バナナ及び濃縮果汁中防かび剤の簡易系統分析法, *東京衛研年報*, 52, 78-83 (2001)
- 7) 北田善三, 玉瀬喜久雄, 井上雅成, 他: かんきつ類及びバナナ中のジフェニル, オルトフェニルフェノール及びチアベンダゾールの分析, *食衛誌*, 23, 21-24 (1982)

イオンクロマトグラフによる亜塩素酸製剤及び食品中の亜塩素酸の分析

浅野勝佳・米田正樹・大橋正孝・大前壽子・池田憲廣・素輪善典

Analysis of Sodium Chlorite Preparation and Chlorite Ion in Foods using Ion Chromatography

Katsuyoshi ASANO・Masaki YONEDA・Masataka OHASHI・Hisako OHMAE
Norihiro IKEDA and Yoshinori SOWA

緒 言

亜塩素酸ナトリウムはハロゲン系酸化剤であり、強い酸化・殺菌作用を有し殺菌料（漂白剤）として食品添加物に指定されている。しかし、その使用は柑橘類果皮、さくらんぼ、生食用野菜類及び卵殻、ふき、ぶどう、もも及びカズノコ（調味加工品）に限定されている。現行の使用基準では、「添加物として使用した亜塩素酸ナトリウムは最終食品の完成前に分解し、又は除去しなければならない」とされている。近年、比較的分解の速い次亜塩素酸ナトリウムから、臭いや刺激が少なく効果持続性のある亜塩素酸ナトリウムが使用される傾向にある。また、亜塩素酸ナトリウムの目的外使用の実例もあるため、亜塩素酸ナトリウムの分析法を確立する必要がある。そこで今回、比較的選択性に優れたイオンクロマトグラフ（IC）法を用い分析法を検討し、若干の知見を得たので報告する。

方 法

1. 試料

食品添加物亜塩素酸製剤は、保土谷化学工業株式会社製液状ネオンロックを食品試料には市販の果物（ぶどう）パックとカット済み野菜（キャベツ）パックを用いた。

2. 試薬・試液等

亜塩素酸標準原液は、和光純薬工業株式会社製イオンクロマトグラフ用亜塩素酸イオン標準液1000ppmを用いた。標準液は標準原液を60mMNaHCO₃/540mMNa₂CO₃溶液で順次調整し作製した。クリーンアップ用カートリッジカラムはWaters社製Sep-PakPlus C18を用いた。

3. 装置及び分析条件

イオンクロマトグラフ（IC）装置はDionex社製Model DX-320+AD25を用いた。分析カラムとガードカラムは、Dionex社製のIonPac AS12AとIonPac AG12Aを用いた。分析条件は、溶離液に60

mMNaHCO₃/540mMNa₂CO₃を使用し、流量を1.5 mL/min、オープン温度を35℃、注入量を50 μLとした。

4. 試料溶液の調整

食品添加物亜塩素酸製剤は、順次MQ水で希釈した。食品試料は25.0 gを正確に量り、60mMNaHCO₃/540mMNa₂CO₃溶液75 mLを加え、軽く振り混ぜながら10分間放置した。次に浸出液をろ紙でろ過し、そのろ液5 mLを分取してSep-PakPlus C18に通し試料溶液とした。

結 果

1. 亜塩素酸標準品の測定について

1) 亜塩素酸標準品の検量線と変動係数

亜塩素酸標準品（0.1~10 μg/mL）をIC法を用い、電気伝導度検出器（EC）とUV（260nm）検出器（UV）で測定した。図1に示したように相関係数 $r^2 = 0.9989$ （EC）、 $r^2 = 1.0000$ （UV）であり良好な直線を示した。また、0.5 μg/mL標準品の繰り返し測定（n=6）の結果は、変動係数（CV%）=0.77%（EC）、CV%=2.96%（UV）であった。

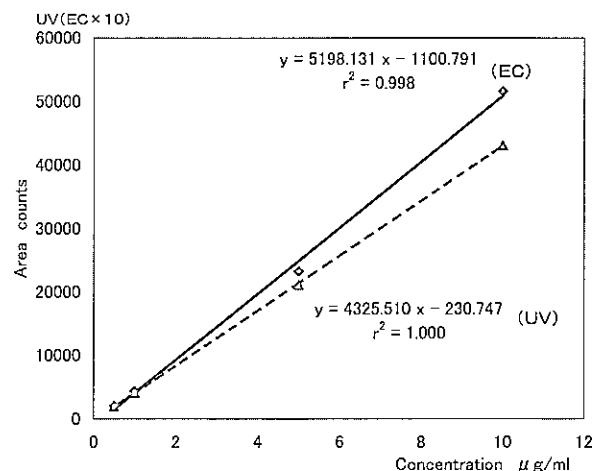


図1 検量線と相関係数

2) 時間経過による標準品の減衰

亜塩素酸は自己分解性の酸化剤であるため、MQ水で希釈しても亜塩素酸の分解が予測された。そこで24時間経過後の標準品の変動を調べたところ、標準品(0.5 µg/mL ~ 10 µg/mL)の濃度に関係なく平均で約6.2%~9.1%ほど減少していた。また、同様にアルカリ性である溶離液(60mMNaHCO₃/540mMNa₂CO₃)で希釈した場合は約-0.6%~1.6%で、ほとんど減少は見られなかった。

3) 亜塩素酸測定における塩素イオンの影響

電気伝導度検出器(EC)の場合、高濃度の塩素イオンが存在すると条件によっては亜塩素酸のクロマトと重なり測定が困難になると報告されている。そこで塩素イオン濃度がどの程度までならクロマト上、亜塩素酸に影響を与えないか調査した。今回の実験条件では、亜塩素酸イオンの保持時間は2.667 min、塩素イオンは3.367 minであり、塩素イオン100 µg/mL添加の場合でも、クロマト上の重なりはなかった。また、亜塩素酸標準品5 µg/mLの強度(面積値259, 319)は、塩素イオン100 µg/mLを添加した場合の強度(面積値257, 936)と比べほとんど変化はなかった。これらのことから塩素イオン濃度が100 µg/mL程度では、亜塩素酸イオンのピークに影響を与えないことがわかった。

2. 亜塩素酸製剤の測定について

1) 亜塩素酸製剤の測定及び添加回収試験

実試料である食品添加物亜塩素酸製剤を用い、その含有亜塩素酸量及び分析における変動係数と標準品を添加した場合の回収試験を行った。今回、測定に供した亜塩素酸製剤の亜塩素酸含有量はEC検出器にて測定の結果、21.1%(w/w)であり、CV%(n=3)は0.10%であった。また回収試験の結果、回収率は104.2%、CV%(n=4)が0.46%であった。

2) 亜塩素酸測定における次亜塩素酸の影響

亜塩素酸は条件によって次亜塩素酸に変化することが知られている。そこで亜塩素酸標準品に次亜塩素酸標準品を添加して亜塩素酸への影響をEC検出器で調

べた(表1及び図2)。亜塩素酸標準品(5 µg/mL)に次亜塩素酸標準品を1~100 µg/mLまで添加したが、亜塩素酸の回収率は96.7%~103.1%の範囲であった。次亜塩素酸が共存しても、亜塩素酸の測定には影響を与えないことがわかった。しかし、EC検出器の場合、次亜塩素酸が分解してできた塩素イオンが、次亜塩素酸の添加量に相応して認められた。IC法のカラムは次亜塩素酸の攻撃を受けること、さらにEC測定の場合、分解した塩素イオンがクロマト上、亜塩素酸のピークに影響を与えることから、次亜塩素酸が亜塩素酸に比べ高濃度に存在すると亜塩素酸の定量下限に制限を加えることがわかった。

3. 食品における亜塩素酸の測定について

食品における亜塩素酸の測定は公定法によると、試料を水で10分間浸漬させ亜塩素酸を溶出させ測定することになっている。しかし亜塩素酸のような自己分解性酸化剤の測定法を検討する場合、どの時点で亜塩素酸を添加するかにより回収率が大きくかわることが予測された。そこで今回は浸漬の前に亜塩素酸を添加する場合と、浸漬後(溶出溶液)に添加する場合にわけて検討した。また浸漬前に添加する時は、溶出溶液に公定法の水を用いた場合とIC測定時の炭酸ナトリウム系溶離液(60mMNaHCO₃/540mMNa₂CO₃, pH10.5)を用いた場合を検討した。

1) 果物における亜塩素酸の測定(EC検出)

(1) 果物の浸漬前に亜塩素酸を添加した場合

食品試料である果物(ぶどう)25.0 gに亜塩素酸濃度が20 µg/mLとなる溶出溶液75 mLを加え浸漬操作を行い、溶出溶液の亜塩素酸濃度の変化(回収率)を調べた。その結果、溶出溶液が水と炭酸ナトリウム系溶離液とでは回収率に違いが見られた。溶出溶液が水の場合の回収率は91.1%であり炭酸ナトリウム系溶離液の場合は101.2%であった。また、溶出溶液の違いによる溶出物質の相違は、EC検出、UV検出においては見られなかった。以上の結果から亜塩素酸の溶出にはアルカリ性である溶出溶液をもちいるほうが妥当であると考えられた。

表1 亜塩素酸測定における次亜塩素酸影響

サンプル名	ClO ₂ 成分濃度	ClO ₂ ピーク面積	回収率(%)	Cl ⁻ ピーク面積
亜塩素酸 5 µg/mL	5.00	259,319		18,030
亜塩素酸 5 µg/mL + 次亜塩素酸 1 µg/mL	4.97	257,936	99.5	163,281
亜塩素酸 5 µg/mL + 次亜塩素酸 5 µg/mL	4.89	253,379	97.7	677,185
亜塩素酸 5 µg/mL + 次亜塩素酸 10 µg/mL	4.94	255,959	98.7	1,477,422
亜塩素酸 5 µg/mL + 次亜塩素酸 50 µg/mL	5.15	267,306	103.1	8,605,588
亜塩素酸 5 µg/mL + 次亜塩素酸 100 µg/mL	4.84	250,871	96.7	19,638,529
平均値	4.96	257,462	99.1	

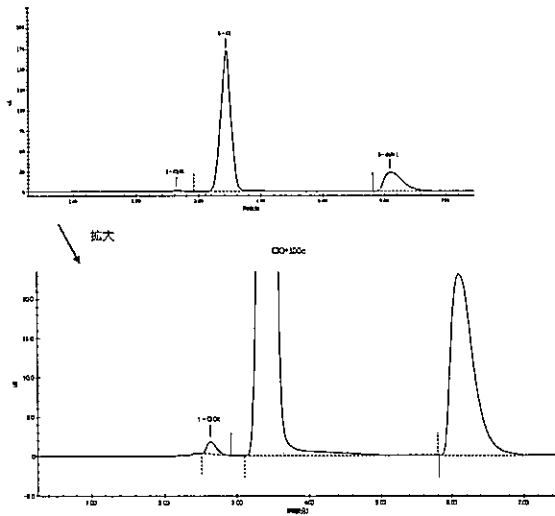


図2 亜塩素酸標準品 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 次亜塩素酸 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 添加 (EC 検出器)

(2) 果物浸漬後に亜塩素酸を添加した場合

(1)の結果から溶出溶液にはアルカリ性である炭酸ナトリウム系の溶離液を用い浸漬操作を施し、溶出溶液を作製した。その溶出溶液を亜塩素酸濃度で 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 相当となるよう標準品を添加し調整した。その後、クリーンナップ操作を行い測定した。

その結果、回収率は 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 添加時で 81.0%、CV% は 4.05% であった。3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 添加時は回収率が 87.5%、CV% が 0.40% であった。

2) 野菜における亜塩素酸の測定 (EC 検出)

(1) 野菜の浸漬前に亜塩素酸を添加した場合

果物の場合と同様に、野菜 (カットキャベツ) の浸漬操作を行い、溶出溶液の亜塩素酸濃度の変化 (回収率) を調べた。その結果、果物の時と同様に溶出溶液が水と炭酸ナトリウム系溶離液とでは回収率に違いが

見られた。溶出溶液が水の場合、回収率は 83.5% であり、炭酸ナトリウム系溶離液の場合は 95.8% であった。これは果物の時よりも低い回収率であった。図 3 で示したように、野菜 (カットキャベツ) のクロマトグラフは有機酸のピークが果物 (ぶどう) の時よりも多く見られた。今回の測定に供した果物 (ぶどう) は手を加えず浸漬させたが、野菜はカットキャベツであり、浸漬することによりカットされた細胞から細胞内液が多く溶出されたためと考えられた。また、この溶出された物質が亜塩素酸を消費させ回収率低下の要因となったと考えられた。

(2) 野菜浸漬後に亜塩素酸を添加した場合

果物の場合と同様に浸漬操作を施し、溶出溶液を作製した。その溶出溶液を亜塩素酸濃度で 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 相当となるよう標準品を添加し調整した。その後、クリーンナップ操作を行い測定を行った。回収率は 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 添加時で 89.8%、CV% で 7.68% であった。

この結果を果物の時と比べると回収率は上がっているが、変動係数が大きくなっていた。これは、野菜のほうがマトリックスが多いため測定精度が下がり変動が大きくなったと考えられた。また回収率が上がったように見えるのは、低濃度域の測定においてはマトリックスの影響が正の誤差を与えていると考えられた。また、3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 添加時は回収率が 94.3%、CV% が 0.53% であった。

4. 亜塩素酸の確認方法 (K I 還元法)

1) 亜塩素酸標準品における亜塩素酸の確認

亜塩素酸の測定で用いた IC 法は、クロマトによる分離と電気伝導率を用いた検出、もしくは固有の UV 吸収を用いた検出を原理とするものである。食品中の亜塩素酸測定においては、マトリックスの影響を受け

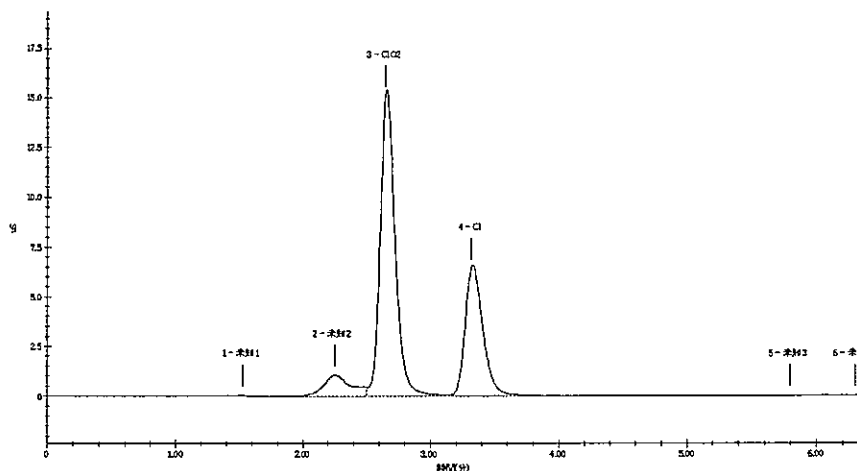


図3 野菜の浸漬前に亜塩素酸 (20 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 添加のクロマトグラフ

る可能性も考え、さらに亜塩素酸は「食品中から検出してはならない」という使用基準であることから、もし測定試料から亜塩素酸のピークと想定されるものを検出した場合、なんらかの確認の方法が必要であると考えた。

そこで、検出された亜塩素酸をヨウ化カリウム (KI) で還元して亜塩素酸ピークの変化を調べた。亜塩素酸標準品10 µg/mLにKIを20 µg/mLになるように添加し、還元を促進させるためリン酸でpHを調整した。

この結果を表2に示した。試料のpH値と亜塩素酸の回収率の関係を見るとpH10程度では亜塩素酸は還元されず変化はなかったが、酸性側(pH7以下)では速やかに還元されてピークが消滅することがわかった。以上のことから、試料において亜塩素酸のピークと思われるものが確認された場合、試料溶液にKIを添加して、その溶液をアルカリ性及び酸性にし、それぞれのピークの状態を調べることにより、亜塩素酸であるかどうかの一定の判断ができることがわかった。

2) 野菜における亜塩素酸の確認

野菜の浸漬後の溶出溶液に亜塩素酸標準品とKIをそれぞれ10 µg/mL, 20 µg/mL溶液になるように添加し、リン酸でpH調整した。この結果も同様に表2に示した。野菜からでるマトリックスの影響から亜塩素酸標準品のみで行った場合よりも、より酸性側にしなければ亜塩素酸ピークの減少は見られなかった。さらに野菜の持つマトリックスが亜塩素酸のピークに影響を及ぼし、減少の割合を小さく見せていた。しかしこれは、亜塩素酸の保持時間に出現するマトリックスに対しては、KIの還元作用が影響を与えていないと推測されることになった。以上のことから、実際の試料に亜塩素酸が残留している場合は、KI添加によるピークの減衰から亜塩素酸自体の存在とその濃度を判

断できる方法を得たと考えられた。また、逆に実試料の測定において亜塩素酸の保持時間にピークが認められても、KI添加とpH調整でピークが減衰しなければ、亜塩素酸ではないと判断できる方法を得た。

考 察

イオンクロマトグラフ(IC)法にて食品添加物の亜塩素酸製剤の定量法を確認した。また亜塩素酸ナトリウムと次亜塩素酸ナトリウムの同時混入も想定した試験により、分別定量の方法にも一定の知見を得た。つぎに食品に使用された亜塩素酸においては、野菜類と果実類にてアルカリ性である溶出液を使用する定量法を確認した。この添加回収試験も良好な結果であった。しかし、食品に使用された亜塩素酸の測定はマトリックスの影響を受ける場合が多いことが判明した。したがってIC法で測定する場合、亜塩素酸測定に影響を及ぼすマトリックスが存在する可能性にそなえ、亜塩素酸の確認方法のひとつとして、KI還元法が有効であることが判明した。

文 献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長通知, 平成17年9月16日食安基発第0916001号
- 2) 齊田清隆, 他: 横浜市衛生研究所年報, 41, 67-72, (2002)
- 3) 鈴木仁, 他: 食衛誌, 38, 22-26, (1997)
- 4) 武田由比子, 他: 食衛誌, 32, 93-97, (1991)

表2 KI還元法による亜塩素酸の確認

	溶出溶液+ 亜塩素酸標準品 回収率 (%)	やさい浸漬溶液+ 亜塩素酸標準品 回収率 (%)
pH 10	99.6	115
pH 7	8.1	113
pH 6	5.3	65
pH 5	7.6	36
pH 4	9.8	37

1. 溶出溶液は、60mM NaHCO₃/540mM Na₂CO₃
2. 亜塩素酸は溶出溶液濃度として5 µg/mLになるように添加
3. pHはリン酸にて調整
4. 還元用KIは、溶出溶液濃度として20 µg/mLとなるように添加

奈良県内に流通する農作物中の残留農薬調査

伊吹幸代・植田直隆・宇野正清

Investigation of Pesticide Residues in Agricultural Products in Nara Prefecture

Sachiyo IBUKI・Naotaka UEDA and Masakiyo UNO

緒 言

平成18年5月29日に施行された農薬等ポジティブリスト制度に伴い、従来は基準値がなく、食品衛生法による規制がなされなかった農薬と食品の組み合わせにおいても、食品衛生法第11条第3項の規定により人の健康を損なうおそれのない量として厚生労働大臣が定める量(以後、一律基準値という)¹⁾あるいは暫定基準値²⁾が設定され、食品衛生法違反食品の増加が懸念される。そこで今回、平成10年度から17年度の収去検査結果を集計し、検出頻度の高い農薬、農薬検出率の高い農産物、および複数の農薬が同時に検出される残留事例についてまとめ、ポジティブリスト制度の導入後の基準による評価を試みた。

方 法

1. 試料

平成10年4月から平成18年3月の間に奈良県内で収去された農作物524検体(国産品423, 輸入品101)。なお、輸入品のうち31検体は冷凍野菜であった。

2. 試薬

残留農薬試験用または試薬特級を用いた。

3. 検査対象農薬

平成10, 11年度は52項目、平成12年度は68項目、平成13年度は70項目、平成14, 15年度は72項目、平成16, 17年度は91項目について測定を行った。これらの総項目を表1に示した。

4. 分析方法

一斉分析法は既報³⁾に準じた当所の標準作業手順書に従って行った。すなわち、試料をSFE抽出、ミニカートリッジによる精製を行った後、GC, GC/MS測定およびHPLC測定を行った。個別分析法は厚生

表1 検査対象農薬

用途	農薬名	項目数
殺虫剤	BHC, DDT, EPN, アクリナトリン, イソフェンホス, エトプロホス, エトリムホス, エンドリン, カズサホス, カルバリル, キナルホス, クロルピリホス, クロルピリホスメチル, クロルフェナピル, クロルフェンビンホス, クロルフルアズロン, クロルベンジレート, ジクロロホス, ジコホール, シハロトリン, シフリトリン, ジフルベンズロン, シヘキサチン, シペルメトリン, ジメチルビンホス, ジメトエート, ダイアジノン, チオメトン, テブフェノジド, テブフェンピラド, テフルトリン, デルタメトリン, テルブホス, ディルドリン(アルドリン), トラロメトリン, トリクロロホス, ハルフェンプロックス, パミドチオン, パラチオンメチル, ビフェントリン, ピラクロホス, ピリダベン, ピリプロキシフェン, ピリミカーブ, ピリミホスメチル, フェントロチオン, フェノプカルブ, フェンスルホチオン, フェンチオン, フェトエート, フェンバレレート, フェンプロパトリン, プタミホス, フルシトリネート, フルバリネート, プロチオホス, ペルメトリン, ペンディメタリン, ホサロン, ホスチアゼート, マラチオン, メトブレン	62
殺菌剤	イミベンコナゾール, カプタホール, クレンキシムメチル, ジエトフェンカルブ, ジフェノコナゾール, シプロコナゾール, テブコナゾール, トリアジメノール, トリシクラゾール, トルクロホスメチル, ビテルタノール, ピリフェノックス, フェナリモル, フルシラゾール, フルトラニル, プロシミドン, プロピコナゾール, ヘキサコナゾール, ペンコナゾール, ペンシクロン, ミクロブタニル, メブロンル	22
除草剤	2,4,5-T, EPTC, アミトロール, アラクロール, エスプロカルブ, クロルプロファム, ターバシル, チオベンカルブ, トリフルラリン, ビフェノックス, ピラゾキシフェン, プレチラクロール, メトラクロール, メフェナセット, レナシル	15
生長調整剤	ダミノジッド, パクロプロトラゾール	2
計		101

表2 残留農薬検査検体数と検出検体数

	検査数	検出数	検出率(%)	複数検出数	複数検出率(%)
総数	524	87	17	19	3.6
国産	423	70	17	15	3.5
野菜類	284	26	9.2	3	1.1
果実類	111	40	36	12	11
茶	28	4	14	0	0
輸入品	101	17	17	4	4.0
野菜類	57	8	14	1	1.8
果実類	32	5	16	0	0
小麦粉	12	4	33	3	25

労働省告示分析法に準じて行った。

結果と考察

1. 残留農薬検出率

平成10年度から17年度に収去した農作物524検体について、対象とした農薬が検出された検体（検出検体）

および2種類以上の農薬が同時に検出された検体（複数検出検体）の検出件数および割合を表2に示した。全体の17%から何らかの農薬が検出された。農産物の分類別では、国産果実類での検出検体の割合が36%と高く、国産野菜類の9%の約4倍であった。輸入品の果実類の検出率は16%で輸入野菜類14%より若干高いだけであった。

また、検査対象農薬項目数と検出項目数および割合を表3に示した。これを厚生労働省が行っている全国調査の平成14年度の結果⁴⁾と比較してみると総数では全国、奈良県の順に0.36%、0.33%であった。同様に国産作物ではそれぞれ0.44%、0.30%、輸入品では

表3 残留農薬検査項目数と検出項目数

	検査項目数	検出数	検出率(%)
総数	34432	114	0.33
国産	30135	91	0.30
野菜類	19930	29	0.15
果実類	8193	58	0.71
茶	2012	4	0.20
輸入品	4297	23	0.54
野菜類	1769	10	0.57
果実類	2180	6	0.28
小麦粉	348	7	2.01

表4 検出農薬

用途	検出項目	検出総数	野菜類		果実類		小麦粉	作物
			国産	輸入	国産	輸入		
殺虫剤	クロルピリホス	12		3	3	6		えだまめ、梨、りんご、オレンジ、レモン
	シベルメトリン	6	6					小松菜、しろ菜、ほうれんそう、ピーマン、柿
	カルバリル	5		3	2			オクラ、未成熟いんげん、りんご、オレンジ
	EPN	4	4					キャベツ、なす、ほうれんそう、未成熟いんげん
	クロルフェナビル	4	4					茶、レタス
	ペルメトリン	4	4					しろ菜、チンゲンサイ、にがうり、ほうれんそう
	マラチオン	4				4		小麦粉
	ダイアジノン	3	3					きくな、小松菜、ネギ
	ジコホール	3	1		2			かぼちゃ、甘夏、はっさく
	フェンバレレート	3	1		2			白菜、柿
	プロチオホス	3	1		2			小松菜、柿、梨
	テブフェンピラド	3		1	2			いちご、パプリカ
	フェントエート	2	1	1				しろ菜、梨
	アクリナトリン	2			2			いちご
	クロルピリホスメチル	2				2		小麦粉
	ジクロルボス	1	1					きゅうり
	テブフェノジド	1	1					茶
	トリクロルホン	1	1					まな
	キナルホス	1			1			はっさく
	フェンプロバトリン	1			1			柿
パラチオンメチル	1				1		小麦粉	
小計		66	28	8	17	6	7	
殺菌剤	ミクロブタニル	10		1	9			パプリカ、いちご
	ピテルタノール	10			10			いちご、梅
	プロシミドン	8	2	1	5			トマト、パプリカ、いちご
	クレソキシムメチル	8			8			いちご、梅、柿、梨
	フェナリモル	5	1		4			いちご、柿の葉
	ジエトフェンカルブ	2	2					トマト
	トリアジメノール	2	1	1				ネギ、未成熟えんどう
	ジフェノコナゾール	2			2			梅、柿
	メプロニル	1	1					トマト
	小計		48	7	3	38	0	0
総計		114	35	11	55	6	7	

0.34%, 0.54%となっており、全国調査の結果とほぼ同様の割合であった。

2. 検出農薬の検出頻度

検出された農薬の検出頻度と作物分類毎の検出頻度を表4に示した。4回以上検出されている農薬は、殺虫剤ではクロルピリホス、シペルメトリン、カルバリル、EPN、クロルフェナピル、ペルメトリンおよびマラチオンであった。殺菌剤ではミクロブタニル、ピテルタノール、プロシミドン、クレソキシムメチルおよびフェナリモルであった。殺虫剤は検出されたうちの半数以上が野菜類からであったが、殺菌剤は8割が果実類、特に国産果実類からの検出であった。

3. 作物別の農薬検出頻度

作物ごとの農薬の検出頻度を表5に示した。野菜類では葉菜類での殺虫剤の検出頻度が高かった。トマトから検出された農薬はすべて殺菌剤であった。果実類ではいちご、梅のような小果実、軟弱果実で殺菌剤の検出頻度が高く、りんご、梨、オレンジ等のような大

果実で殺虫剤の検出頻度が高かった。

4. ポジティブリスト制度が施行された場合に違反となる残留事例

ポジティブリスト制度施行後に適用される一律基準及び暫定基準（以後、暫定基準等という）をもとに、これらを超過し流通が禁止される残留事例を表6に示した。（ただし、ポジティブリスト制度施行以前でも違反の事例を1件含む。）全検体数に対する違反となる検体の割合は1.0%であった。日本生活協同組合連合会が暫定基準等の第2次案（2004年8月20日）と比較し、違反率を試算した結果の2.5%⁵⁾、兵庫県が暫定基準等の最終案（2005年5月31日）をもとに試算した結果の1.9%⁶⁾より若干低い。生協等が試算を行った後に一律基準より高い暫定基準が新しく追加されたことを加味すると、ほぼ同じレベルであると思われる。厚生労働省が平成17年度上半期の輸入食品における残留農薬検出事例を暫定基準等をもとに推計すると違反は現行の6倍になると見積もっている値⁷⁾と比較する

表5 残留農薬検出作物

分類	作物名	検出総数	殺虫剤		殺菌剤		農薬名
			国産	輸入	国産	輸入	
野菜	トマト	5			5		ジェットフェンカルブ、プロシミドン、メプロニル
	小松菜	3	3				シペルメトリン、ダイアジノン、プロチオホス
	しろ菜	3	3				シペルメトリン、フェントエート、ペルメトリン
	ほうれんそう	3	3				EPN、シペルメトリン、ペルメトリン
	未成熟いんげん	3	1	2			EPN、カルバリル
	えだまめ	3		3			クロルピリホス
	パプリカ	3		1		2	テブフェンピラド、プロシミドン、ミクロブタニル
	ねぎ	2	1		1		ダイアジノン、トリアジメノール
	かぼちゃ	1	1				ジコホール
	きくな	1	1				ダイアジノン
	キャベツ	1	1				EPN、カルバリル
	きゅうり	1	1				ジクロルボス
	チンゲンサイ	1	1				ペルメトリン
	なす	1	1				EPN
	にがうり	1	1				ペルメトリン
	白菜	1	1				フェンバレレート
	ピーマン	1	1				シペルメトリン
	まな	1	1				トリクロルホン
	レタス	1	1				クロルフェナピル
	オクラ	1		1			カルバリル
柿の葉	1			1		フェナリモル	
未成熟えんどう	1				1	トリアジメノール	
小計		39	22	7	7	3	
果実	いちご	34	4		30		アクリナトリン、テブフェンピラド、クレソキシムメチル、ピテルタノール、プロシミドン、ミクロブタニル
	柿	8	6		2		シペルメトリン、フェンバレレート、フェンプロパトリン、プロチオホス、クレソキシムメチル、ジフェノコナゾール
	梅	5			5		クレソキシムメチル、ジフェノコナゾール、ピテルタノール
	梨	4	3		1		クロルピリホス、フェントエート、プロチオホス、クレソキシムメチル
	オレンジ	4	1	3			カルバリル、クロルピリホス
	りんご	3	3				カルバリル、クロルピリホス
	レモン	3		3			クロルピリホス
	はっさく	2	2				キナルホス、ジコホール
	甘夏	1	1				ジコホール
	小計		64	20	6	38	0
小麦粉		7		7			クロルピリホスメチル、パラチオンメチル、マラチオン
茶		4	4				クロルフェナピル、テブフェノジド
総計		114	46	20	45	3	

と奈良県の場合は5倍でありこちらも同程度といえる。

新たに違反となる事例をみるとすべて一律基準値違反である。これは国内だけでなく、海外においても基準値の参考とした国において当該作物への登録がなされていない場合であり、これらは登録外使用と考えられる。実際国内産での事例は、検出時には食品衛生法では規制対象ではなかったが、登録外作物への使用による農薬取締法違反事例であった。農薬の適正使用が違反を防ぐ最良の方法と考えられる。

5. 複数農薬の検出事例

複数検出検体の事例について、同時検出された農薬、残留値、食品衛生法の残留基準値あるいは暫定基準等(まとめて基準値とする)を表7に示した。また、リスク評価の1つの指標として、秋山らが用いている基準値に対する残留値の比率の合計値(以後、指標値という)を算出し⁸⁾、各農薬の毒性が相加的であるとして複数農薬の同時残留のリスク評価を行った。この「総農薬方式」による評価は水道水中の農薬類についての水質管理目標設定項目としても位置づけられている。^{8), 9)}

国産、輸入農作物のいずれについても複数残留検体の半数以上のものは、指標値が20%以下の低い値であったが、2検体については指標値100%を超過した。

このうち1件は輸入小麦粉の事例で、パラチオンメチルの残留があり、ポジティブリスト制度施行後にはパラチオンメチルには一律基準値が適用され、基準違反

となり流通が禁止される事例であった。

もう1件は国産いちごの事例で、フェナリモル、ピテルタノール、ミクロブタニルがそれぞれ基準値の約半量ずつ残留していたため、指標値は160%となるが食品衛生法上は規格基準に適合した食品である。これら3種の農薬はいずれも殺菌剤で、フェナリモルはピリミジン系殺菌剤、他の2種はトリアゾール系の殺菌剤であり、いずれも同様の作用機構で殺菌作用を生じる。現在の農薬の残留基準値の設定には、個々の農薬の単独の毒性について評価し定められているが、今回のように同一の作用機構を持つ農薬の残留については、総量規制を検討していく必要があると考えられる。

農薬等ポジティブリスト制の施行により、今後の違反は一律基準値違反が増加すると予想されるため、農業サイドでは農薬の適正使用やドリフト対策等がすすめられているところである。当センターにおいても、過去の検出事例等を考慮して、検査項目の追加・変更を定期的実施して、食の安心・安全を確保するために、今後も残留農薬の監視に努めてまいりたい。

表6 ポジティブリスト制施行後は流通が禁止される事例

検査年度	作物	産地	検出項目	検出値(ppm)
H10	ほうれんそう	国産	EPN	0.16
H10	小麦粉	輸入品	パラチオンメチル	0.04
H12	いんげん	国産	EPN	0.42
H13	小松菜	国産	プロチオホス	0.07
H16	なす	国産	EPN	0.45 ※1

※1 ポジティブリスト制度施行以前でも違反の事例

表7 複数農薬残留事例

小麦粉(輸入)		H10	
農薬名	残留値	基準値	残留値/基準値(%)
パラチオンメチル	0.04	0.01 ※1	400.0
マラチオン	0.02	1.2	1.7
合計(残留値/基準値) %			401.7
小麦粉(輸入)		H10	
農薬名	残留値	基準値	残留値/基準値(%)
クロルピリホスメチル	0.12	2 ※2	6.0
マラチオン	0.03	1.2	2.5
合計(残留値/基準値) %			8.5
梨(国産)		H12	
農薬名	残留値	基準値	残留値/基準値(%)
クロルピリホス	0.06	0.5	12.0
フェントエート	0.03	0.1	30.0
合計(残留値/基準値) %			42.0

小麦粉(輸入)		H10	
農薬名	残留値	基準値	残留値/基準値(%)
クロルピリホスメチル	0.03	2 ※2	1.5
マラチオン	0.08	1.2	6.7
合計(残留値/基準値) %			8.2
いちご(国産)		H12	
農薬名	残留値	基準値	残留値/基準値(%)
ピテルタノール	0.06	1.0	6.0
フェナリモル	0.18	1.0	18.0
ミクロブタニル	0.14	1.0	14.0
合計(残留値/基準値) %			38.0
りんご(国産)		H12	
農薬名	残留値	基準値	残留値/基準値(%)
カルバリル	0.15	1.0	15.0
クロルピリホス	0.02	1.0	2.0
合計(残留値/基準値) %			17.0

いちご(国産) H13			
農薬名	残留値	基準値	残留値/基準値(%)
アクリナトリン	0.15	2	7.5
テブフェンピラド	0.38	1	38.0
ピテルタノール	0.03	1.0	3.0
ミクロブタニル	0.14	1.0	14.0
合計(残留値/基準値) %			62.5

いちご(国産) H16			
農薬名	残留値	基準値	残留値/基準値(%)
フェナリモル	0.27	1.0	27.0
ミクロブタニル	0.26	1.0	26.0
合計(残留値/基準値) %			53.0

いちご(国産) H16			
農薬名	残留値	基準値	残留値/基準値(%)
クレスキシムメチル	0.14	5	2.8
ピテルタノール	0.03	1.0	3.0
ミクロブタニル	0.02	1.0	2.0
合計(残留値/基準値) %			7.8

柿(国産) H16			
農薬名	残留値	基準値	残留値/基準値(%)
シペルメトリン	0.04	2.0	2.0
フェンバレレート	0.06	1.0	6.0
フェンプロバトリン	0.14	2	7.0
合計(残留値/基準値) %			15.0

パプリカ(輸入) H16			
農薬名	残留値	基準値	残留値/基準値(%)
テブフェンピラド	0.15	0.5 ※2	30.0
プロシミドン	0.04	5	0.8
ミクロブタニル	0.30	1.0	30.0
合計(残留値/基準値) %			60.8

いちご(国産) H17			
農薬名	残留値	基準値	残留値/基準値(%)
ミクロブタニル	0.07	1.0	7.0
プロシミドン	0.7	10	7.0
合計(残留値/基準値) %			14.0

いちご(国産) H17			
農薬名	残留値	基準値	残留値/基準値(%)
フェナリモル	0.61	1.0	61.0
ピテルタノール	0.53	1.0	53.0
ミクロブタニル	0.46	1.0	46.0
合計(残留値/基準値) %			160.0

トマト(国産) H16			
農薬名	残留値	基準値	残留値/基準値(%)
ジエトフェンカルブ	0.01	5.0	0.2
プロシミドン	0.02	5	0.4
合計(残留値/基準値) %			0.6

いちご(国産) H16			
農薬名	残留値	基準値	残留値/基準値(%)
クレスキシムメチル	0.09	5	1.8
フェナリモル	0.03	1.0	3.0
プロシミドン	0.29	10	2.9
合計(残留値/基準値) %			7.7

梅(国産) H16			
農薬名	残留値	基準値	残留値/基準値(%)
ジフェノコナゾール	0.14	1	14.0
ピテルタノール	0.05	2.0	2.5
合計(残留値/基準値) %			16.5

ほうれんそう(国産) H16			
農薬名	残留値	基準値	残留値/基準値(%)
シペルメトリン	0.62	2.0	31.0
ペルメトリン	0.03	2.0	1.5
合計(残留値/基準値) %			32.5

いちご(国産) H17 ³⁾			
農薬名	残留値	基準値	残留値/基準値(%)
クレスキシムメチル	0.03	5	0.6
プロシミドン	0.15	10	1.5
合計(残留値/基準値) %			2.1

しろ菜(国産) H17			
農薬名	残留値	基準値	残留値/基準値(%)
シペルメトリン	0.04	5.0	0.8
ペルメトリン	0.18	3.0	6.0
合計(残留値/基準値) %			6.8

※1 一律基準値

※2 暫定基準値

文 献

- 1) 厚生労働省告示第497号, 平成17年11月29日
- 2) 厚生労働省告示第499号, 平成17年11月29日
- 3) 北村栄治, 宇野正清, 佐々木美智子: 奈良県衛生研究所年報, 30, 149-152 (1996)
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課: 平成14年度農産物中の残留農薬検査結果, 平成18年4月18日, <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu2/dl/060418-1b.pdf>
- 5) “日本生協連残留農薬データ集Ⅱ” 日本生活協同

組合連合会商品検査センター編, 73-81 (2005), コープ出版

- 6) 秋山由美, 吉岡直樹, 市橋啓子: 食衛誌, 46, 305-318 (2005)
- 7) 宇野真麻: 食品衛生研究, 56, No.3, 13-19 (2006)
- 8) 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等について, 平成15年10月10日 健発第1010004号
- 9) 安藤正典: 食衛誌, 45, J-151-J-155 (2004)

第3章 調査研究・報告

第2節 短 報

マイクロ波反応加速システムを用いた水中の Pb, Cd 測定の前処理の検討

松本光弘・兎本文昭・仲澤喜代重

Studies on Pre-Treatments of Lead and Cadmium Measurements
in Waters Using Microwave Accelerated Reaction System

Mitsuhiro MATSUMOTO・Fumiaki UMOTO and Kiyoshige NAKAZAWA

緒 言

昨年度に新規導入されたマイクロ波反応加速システムを使用して、水中（河川水、地下水、排水、温泉水等）の Pb, Cd 測定の前処理の検討を行った。水中の Cd, Pb の分析の前処理として公定法（JIS K0102 5）では塩酸又は硝酸による煮沸あるいは加熱分解が示されている。今回のマイクロ波反応加速システムは JIS 法では記載されていないため、業務に組み入れるためには JIS 法との整合性の基礎的なデータが必要となるため、今回検討を行った。

方 法

JIS 法で記載されている前処理方法と今回のマイクロ波反応加速システムによる方法を標準試料と実際試料を用いて検討を行った。方法として JIS 法による加熱分解方法は試料 50 mL に硝酸 2.5 mL を加えて行った。マイクロ波加速システムによる方法はマイクロ波反応加速装置（CEM 社製、MARS-5）を用いて MARS Xpress 容器で試料 25 mL に硝酸を 250 μ L 加え、150°C で 30 分間加熱分解の検討を行った。併せて河川水の測定で行っている酸・煮沸分解（試料 25 mL に硝酸 250 μ L 添加して 2 時間煮沸分解）との比較も行った。分析についてはフレイムレス原子吸光装置（サーモエレクトロン社製、Solaar M6）を用いて行った。

結果と考察

昨年度に新規購入されたマイクロ波反応加速システムを使用して、水中の Pb, Cd 測定の前処理の検討を行った。水中の Cd, Pb の分析の前処理として公定法（JIS K0102 5）では塩酸又は硝酸による分解が示されている。今回のマイクロ波反応加速システムでは JIS 法による記載がないため、業務に組み入れるためには JIS 法との整合性の基礎的なデータが必要となるため今回検討を行った。

まず、分解条件を決めるために、比較的 Pb を多く含む実際試料（80 ng/mL 前後）を用いて、試料 25 mL に硝酸を 250 μ L を添加し、加熱温度 150°C で 10 分から 60 分まで変化させて溶液中の Pb 濃度を測定した。次に加熱時間 30 分で加熱温度を 100°C から 200°C まで変化させて溶液中の Pb 濃度を測定した。図 1 に結果を示した。この結果、加熱温度 150°C、加熱時間 30 分でほぼ分解していることが明らかになった。なお、Cd については実際試料については試料濃度が低い（定量下限値：0.001 mg/L 以下）ため分解条件の検討を行えなかった。

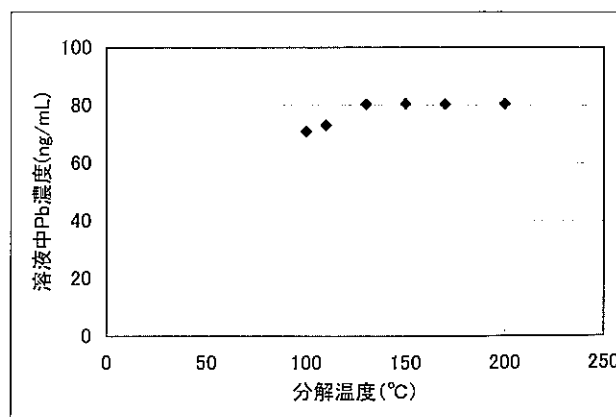
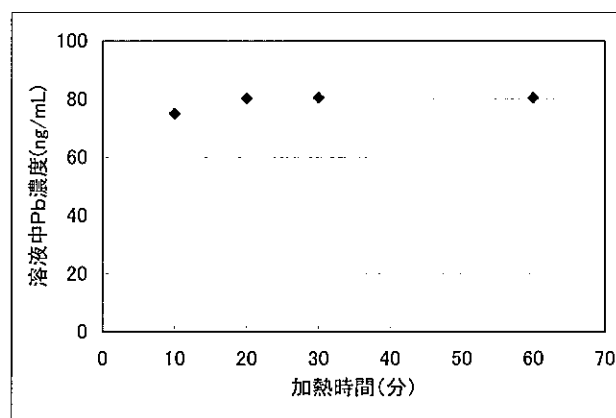


図 1 Pb についての分解条件の検討

次にマイクロ波反応加速システムによる方法と JIS 法に記載されている加熱分解および煮沸分解との比較を行った。方法として、JIS 法による方法は試料 50 mL に硝酸 2.5 mL を加えて、ホットプレート上で 30 分間加熱分解を行った。マイクロ波反応加速システム

による方法は試料 25 mL に硝酸 250 μ L (1%酸添加) を加え、マイクロ波を照射して 150°C で 30 分間加熱・加圧分解を行った。併せて、河川水の測定で行っている酸・煮沸分解 (1%酸添加) との比較も行った。試料として分解しにくい工場・処理場・センター排水等 116 試料について行った。

この結果、Pb についての分解方法による比較を図 2 に示した。JIS 法と今回の方法による濃度を比較すれば、 $y = 0.960x + 0.33$ (x:JIS 法, y:マイクロ波分解法), $r^2 = 0.983$ となり、ほぼ JIS 法と同等の結果が得られた。なお、JIS 法と煮沸分解による濃度を比較すれば、 $y = 0.784x + 0.47$ (x:JIS 法, y:煮沸分解法), $r^2 = 0.947$ となり、煮沸分解法は排水の前処理としては若干悪かった。Cd については試料濃度が低いため比較は出来なかった。

約 1 年間にわたりマイクロ波反応加速システムを用いて検討を行ったが、使用に従い容器にメモリー効果が現れ、分解前に容器の酸洗浄が必要となることが明らかになった。

以上のことより、マイクロ波反応加速システムは JIS 法と同程度に分解することが明らかになったが、分解前に 5%硝酸溶液で分解と同条件 (150°C, 30 分間) 加熱洗浄することにより容器のメモリー効果が無視できるくらいに軽減した。水中の Pb, Cd の測定で、マイクロ波反応加速システムを用いることは、少量の硝酸で短時間に分解できるので、作業環境が良く、全体的に分析時間の短縮となり、緊急時に素早く対応できると考えられる。

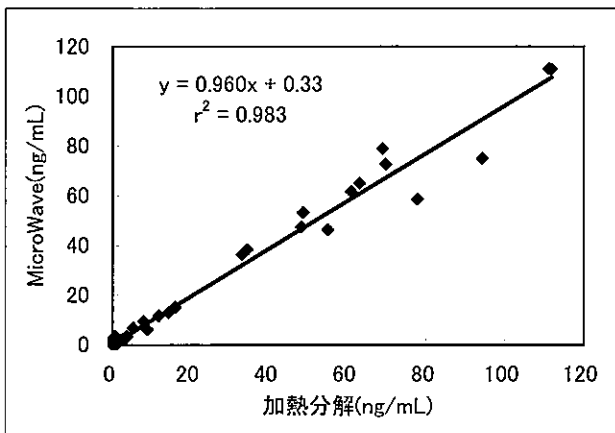
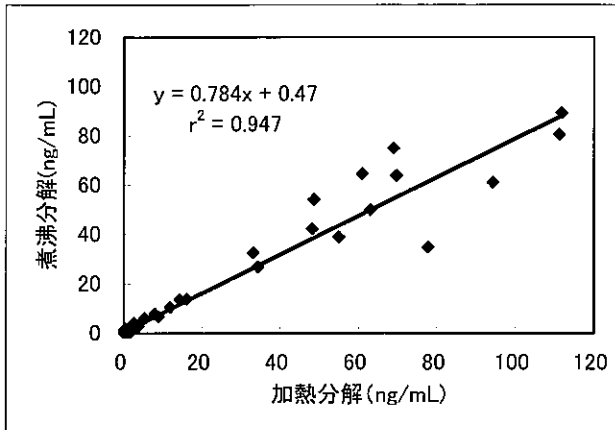


図 2 Pb についての分解方法の比較

河川水中のウランの測定法の検討

松本光弘・兎本文昭・仲澤喜代重

Studies on a Measurement Method of Uranium in the River Waters

Mitsuhiro MATSUMOTO・Fumiaki UMOTO and Kiyoshige NAKAZAWA

緒言

平成16年2月26日付けで中央環境審議会会長から環境大臣に対して「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の見直しについて」答申され、新たに5物質（塩化ビニルモノマー、エピクロロヒドリン、1,4-ジオキサン、全マンガン、ウラン）が要監視項目に追加された。今回、ウラン測定について予備検討を行った。なお、ウランの指針値として0.002 mg/L以下となっているため、キレートディスク濃縮-ICP-AESによる定量下限値等について検討を行った。

方法

ウランの測定方法については、平成16年3月31日付けの「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について（通知）」（以下、通知と略）の付表4の第1または第2に掲げる方法が示されている。付表4の第1はキレート樹脂イオン交換-ICP発光分光分析法、第2はICP質量分析法であり、当センターではICP質量分析装置がないため、キレート樹脂-ICP発光分光分析法を採用した。

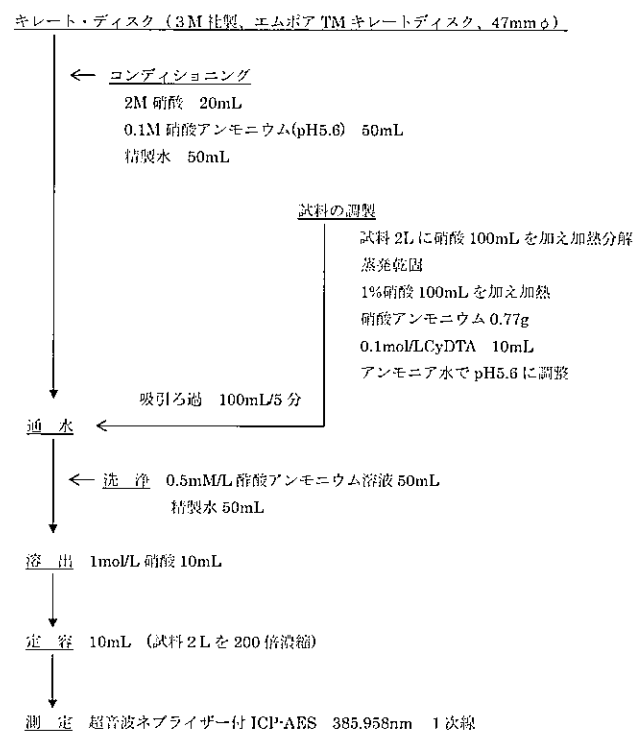
方法の概要は、①水試料2Lを100mLに濃縮した後、固相ディスク（キレート樹脂）により捕集し、その後酸抽出により10mLに200倍濃縮しこれを試料溶液として、②超音波ネブライザーを用いて、ICP発光分光装置（日本ジャーレルアッシュ社製、MODEL ICAP-577）で分析を行った。

表1にフローを示す。

用いた高周波プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）は超音波ネブライザー導入方式の日本ジャーレル・アッシュ株式会社製のMODEL ICAP-575 IIを用い、測定波長385.958 nmの1次線を用いた。なお、超音波ネブライザーのガス流速は1.0 mL/minで行った。また、ウランの標準試薬はAccuStandard社製のICP-MS標準試薬 Quality Control Sample 1 : U:10 μ g/mL含有）を用いた。

実際試料の測定については、公共用水域4水系の基準点Iを対象に平成17年12月から平成18年2月までに、大和川水系16地点、紀の川水系3地点、淀川水系13地点、新宮川水系2地点の合計34地点で行った。

表1 キレート樹脂濃縮によるICP発光分光分析法



結果と考察

図1にICP発光のスペクトルを示した（U:10000ppb）。ICPの定量下限値の算出には100ppb, 500ppb, 1000ppb標準液を用いて各5回測定を行った。表2に各濃度における平均値、標準偏差、変動係数（CV）、定量下限値、検出下限値を示した。なお、定量下限値として標準偏差の10倍（10 σ ）、検出下限値として標準偏差の3倍（3 σ ）を用いた。表2より当センターのICP-AESによるウラン測定の定量下限値は300ppb（0.3 mg/L）程度であると考えられる。したがって、検水

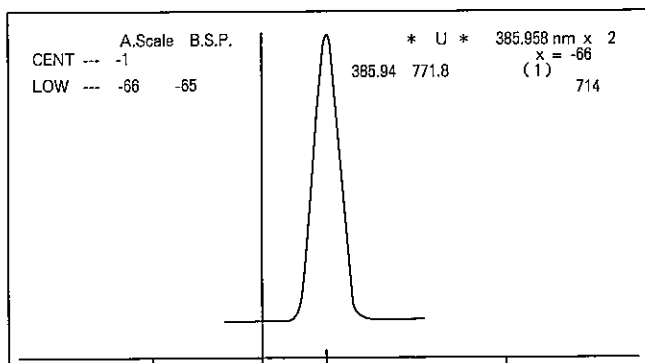


図1 ICP-AES法によるウランの発光スペクトル

2 Lを10 mLに200倍濃縮した場合においても定量下限値は0.0015 mg/L程度となり、指針値である0.002 mg/Lの測定は可能と考えられる。図2に検量線を示した。

表2 各濃度における測定値(ppb)

	1000ppb	500ppb	100ppb
No.1	1073	487	88
No.2	1023	474	39
No.3	1045	509	50
No.4	982	469	35
No.5	1053	482	47
平均値	1035	484	52
標準偏差	35	15	21
CV(%)	3.3	3.2	40.8
スペクトル強度*	23663	10079	-587
定量下限値	334	160	408
検出下限値	100	96	1225

*:5回平均値
CV:変動係数

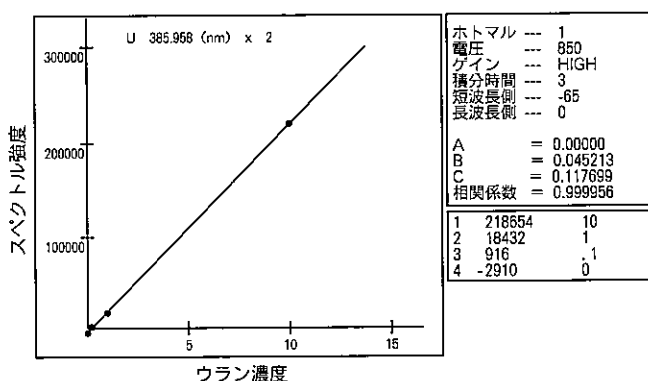


図2 ICP-AES法によるウラン測定の検量線

表3 キレートディスクによる捕集量

	run1	run2	run3
No.1(10ml抽出)	0.48	0.49	0.49
No.2(10ml抽出)	0.00	0.00	0.00
No.3(10ml抽出)	0.00	0.00	0.00
捕集率(%)	96.00	98.00	98.00

0.005mg/Lの試料1L(0.005mg含有)を10mLに濃縮

キレートディスクによるウランの捕集については、試料のウラン濃度が0.005 mg/Lになるように検水(水道水)にウランを添加(5 μg/mLの標準液を1 Lに添加)し、方法で示した濃縮処理を3回行い、捕集率を検討し、その結果を表3に示した。なお、No.1はキレートディスクを初めに10 mLの酸で抽出し、No.2は更に10 mLの酸で抽出し、No.3は更に10 mLの酸にキレートディスクを入れて抽出したものである。この結果、キレートディスクによるウランの捕集率は95%以上であり、抽出については1回の10 mLで十分であった。

実際試料の測定については、公共用水域4水系の基準点Iを対象に平成17年12月から平成18年2月までに、大和川水系16地点、紀の川水系3地点、淀川水系13地点、新宮川水系2地点の合計34地点で行った。4水系とも指針値の0.002 mg/L以下であった。

以上のように、公共用水等の要監視項目として新たに追加されたウランの測定について、(通知)で示された方法で測定を検討した。当センターの超音波ネブライザー付のICP-AESを用い、検水2 Lをキレートディスクを用いて10 mLに濃縮して試料溶液とした場合、定量下限値として0.0015 mg/Lまで測定可能と考えられ、指針値として示されている0.002 mg/L以下をクリアできるが、前処理にかなりの時間がかかり、検体数が制限されると考えられる。また、ICP-AESが相当老朽化しているため、故障も懸念される。今後、実際試料等を用いて更なる検討を継続してゆく予定である。

1,4-ジオキサンの分析について

中山義博・山本圭吾・兎本文昭・仲澤喜代重

Determination method for 1,4-Dioxane in Water Samples

Yoshihiro NAKAYAMA・Keigo YAMAMOTO・Fumiaki UMOTO and Kiyoshige NAKAZAWA

緒言

1,4-ジオキサンはPRTR法の第一種指定化学物質に指定されており、各種溶剤として、多用途に広範囲に使用されている。特に、シャンプー及び液体洗剤に含まれていることが多い。

1,4-ジオキサンは、平成15年度には厚生労働省水道水質基準項目として追加された。また、平成15年度から環境省の水質要監視項目に指定¹⁾され、指針値が定められた。奈良県でも、環境水についてモニタリング調査の開始を検討することとなり、分析方法として主に固相抽出-GC/MS法を、スクリーニング的な方法としてヘッドスペース-GC/MS法も検討した。

方法

1. 固相抽出-GCMS法

1) 試薬

1,4-ジオキサン

1,4-ジオキサン-d8 (サロゲート用)

4-ブロモフルオロベンゼン (内標準物質用)

アセトン (残留農薬試験用を使用)

2) 操作

固相抽出カートリッジPS2と活性炭カートリッジAC2をこの順に接続し、アセトン5mL、精製水5mLを順次加圧注入してコンディショニングを行った。

検量線用として、精製水100mLに対してそれぞれの濃度の1,4-ジオキサン及びその濃度に対応したサロゲートを添加した。実際検体については、検体100mLに一定量のサロゲートを添加した。

固相抽出は10mL/minの通水速度でPS2側から行った。固相抽出後、AC-2を窒素吹き付けにより20分間乾燥させた。その後、アセトン1.5mLで溶出した。溶出液を窒素吹き付けにより1.0mLとし、内部標準液を添加し試験溶液とした。

3) 測定装置

GC HP5890

MS JEOL AM150型

カラム HP624 60m × 0.25mm, 1.4μm

カラム昇温条件 40°C(0min)-7°C/min-220°C(0min)

インターフェース温度 200°C

イオン源温度 200°C

モニターイオン

	定量イオン	確認イオン
1,4-ジオキサン	88	58
1,4-ジオキサン-d8	96	64
4-ブロモフルオロベンゼン	174	95

測定モード SIM法

4) 定量

得られた1,4-ジオキサン及びサロゲート物質と内標準物質とのピーク面積から検量線により、それぞれの検出量を求めた。

2. ヘッドスペース-GC/MS法

1) 試薬

1,4-ジオキサン、塩化ナトリウム、再精製水

2) 操作

塩化ナトリウム3gをヘッドスペース用のバイアル瓶に入れ、検体10mLを加えてキャップをし、攪拌により塩化ナトリウムをできるだけ溶かし試験溶液とした。

検量線用として、再精製水10mLに(目標定量下限値)0.005mg/L～(指針値)0.2mg/Lの濃度となるように1,4-ジオキサンをそれぞれ添加し、検体と同様に操作した。

3) GC/MS測定条件

GC varian

MS Finigan Magnum

カラム DB624 60m × 0.25mm 1.4μm

カラム昇温条件 40°C(0min)-7°C/min-220°C(0min)

インターフェース温度 220°C

イオン源温度 200°C

ヘッドスペースサンプラー

試料加熱ブロック温度 70°C

試料平衡時間	25min
試料攪拌時間	7min
バイアル瓶	20mL
1,4-ジオキサン	定量イオン 88

4) 定量

絶対検量線法による。

結果と考察

1. 固相抽出-GC/MS 法

環境水中の1,4-ジオキサンの分析方法¹⁾としては、付表に固相抽出ガスクロマトグラフ法が示されている。固相抽出カートリッジには、抽出用に活性炭を充填した AC-2、その前処理（夾雑物の除去）用としてステレンジビニルベンゼン共重合体を充填した PS2 を直列に接続して用いた。1,4-ジオキサンは高極性化合物なので、PS-2 を素通りし、1,4-ジオキサン測定妨害となる疎水性成分が PS2 で保持される。

コンディショニングでは乾燥を防ぎ、再現性を良くするために加圧送液した。

抽出操作の終わった固相抽出カラムを水で洗浄する操作は、回収率が悪化したので操作に入れなかった。

抽出操作の終わった固相抽出カラムの乾燥には高純度窒素ガスによる方法を用いた。無水硫酸ナトリウムを用いる方法、吸引や遠心分離による方法は極端に回収率を低下させた。乾燥が不十分な場合、ピークがブロードになり定量に影響を与えた。

アセトンでの溶出時にバックフラッシュ法を用いた。活性炭からの脱離が難しいためと、試料を導入した側と逆から溶媒を流すことによって濃度の濃い部分を脱離しやすくするためである。

以上の点に十分注意して精製水に0.0001 mg/L～0.1 mg/L の濃度となるように1,4-ジオキサンをそれぞれ添加し、検量線を作成した。この濃度範囲での直線性は良好であった。

精製水に0.0001 mg/L、大和川河川水に0.0001 mg/L、大和川河川水に0.05 mg/L の濃度となるようにそれぞれ1,4-ジオキサンを添加して定量値を算出し、変動係数と回収率を求めた。結果を表1に示した。変動係数は10%以内、個々の回収率も70%～120%であった。

以上の測定結果から、固相抽出 GC/MS 法で、環境

表1 固相抽出-GCMS 法による添加回収測定結果

試料	回収率	CV	n
再精製水+ST0.0001mg/L	82.1 %	0.740 %	6
大和川河川水+ST0.0001mg/L	73.3 %	7.50 %	5
大和川河川水+ST0.050mg/L	74.3 %	2.62 %	6

庁指針値の1/500、環境庁の示した測定方法の定量下限の1/50まで測定できることがわかった。

実際の環境水を固相抽出 GC/MS 法で測定したところ、河川水35地点で0.005 mg/L 以上となった検体は無かった。また、地下水42地点で0.005 mg/L 以上となった検体は無かった。

2. ヘッドスペース-GC/MS 法

固相抽出カートリッジを用いた分析法の場合、ある程度のコスト、処理操作及び操作時間が必要になるので、他の方法についても検討した。

ヘッドスペースによる分析方法は、濃縮、抽出、溶出、コンディショニング等の前処理が不要で、操作がかなり簡略化でき、前処理時間も短いことから簡易法やスクリーニングに適切な方法と考えられた。分析条件はできるだけ VOC 分析に近い条件を用いた。

1,4-ジオキサンと4-ブロモフルオロベンゼンの揮発性がかなり違うので、4-ブロモフルオロベンゼンを添加しなかった。また、ベースラインに良い影響をもたらさなかった。このため、絶対検量線法で測定した。

精製水に0.005 mg/L～0.05 mg/L の濃度となるように1,4-ジオキサンをそれぞれ添加し、検量線を作成した。この濃度範囲での直線性は良好であった。

精製水に0.005 mg/L、大和川河川水に0.005 mg/L、大和川河川水に指針値0.05 mg/L の濃度となるようにそれぞれ1,4-ジオキサンを添加して定量値を算出し、変動係数と回収率を求めた。結果を表2に示した。変動係数は10%以内、個々の回収率も80%～110%の範囲に収まった。

ヘッドスペース GC/MS 法では、やや S/N 比が良くなかったが、環境庁指針値の1/10まで測定することができた。

以上のことから、河川水について0.005 mg/L（目標定量下限値）～0.05 mg/L（指針値）の濃度範囲で、上記の測定方法により精度の良い定量値が得られ、簡易法及びスクリーニング法として十分な精度を持つことがわかった。

文 献

- 1) 平成16年3月31日付環水企発第040331003号、環水企発第040331005号、環境省

表2 ヘッドスペース-GCMS 法による添加回収測定結果

試料	回収率	CV	n
再精製水+ST0.005mg/L	97.7 %	6.00 %	6
大和川河川水+ST0.005mg/L	102 %	2.79 %	6
大和川河川水+ST0.050mg/L	83.9 %	9.37 %	6

食品中のニコチン酸，ニコチンアミドの分析

大橋正孝・池田憲廣・素輪善典

Analysis of Nicotine Acid and Nicotinamide in Foods

Masataka OHASHI・Norihiko IKEDA and Yoshinori SOWA

緒 言

栄養機能食品は、身体の健全な成長，発達，健康の維持に必要な栄養成分（ミネラル，ビタミン等）の補給，補完の目的で摂取する食品のことを指す。その食品で栄養機能を表示する場合，「栄養表示基準（厚生労働省告示第176号）で定められているように，栄養成分及び含有量，機能，1日あたりの摂取目安量等を記載しなければならない。その栄養機能の表示対象となる栄養成分は，現在，亜鉛，カルシウムを始め17種類の成分であり，それぞれについて含有量，機能，1日あたりの摂取目安量が定められている。

その中で，ナイアシンは，皮膚や粘膜の健康維持を助ける栄養素であり，食品に一日あたりの摂取量が5～15 mg となるように含有しなければならず，また，含有量の表示が実際の含有量の80～180%でなければならない。この表示が適正かどうかを判断するために，当センターで測定可能な分析方法を作成することが必要となる。そこで，通知法を参考にしてナイアシン活性を示すニコチン酸及びニコチンアミドについて，添加回収試験及び市販の栄養機能食品中の含有量を測定した。

実験方法

1. 試料

添加回収試験用試料として，ニコチン酸及びニコチンアミドの入っていないゼリー状食品を用いた。添加量は，100 µg/g とした。また，ニコチン酸あるいはニコチンアミドを含んだ試料として清涼飲料水，ゼリー状食品及び粒状固体食品を用いた。

2. 試薬・試液等

1) 標準品

標準品には，和光純薬工業(株)製の試薬特級を用いた。

2) 標準溶液

ニコチン酸及びニコチンアミド標準品を精製水に溶解し，適宜精製水で希釈して調製した。

3) その他

メタノールは，和光純薬工業(株)製の高速液体クロマトグラフ用を用いた。テトラブチルアンモニウムブロミド及びオクタンスルホン酸ナトリウムは，イオンペアクロマトグラフ用，酢酸ナトリウムは，試薬特級を用いた。いずれの試薬も和光純薬工業(株)製を用いた。メンブランフィルターは，アドバンテック東洋(株)製を用いた。

3. 装置

高速液体クロマトグラフ装置：Waters 社製 Module1

4. 試料溶液の調整

・液状食品（清涼飲料水）

試料5.0 g あるいは5 mL を50 mL メスフラスコに秤取りし，水を加えて正確に50 mL に定容し試料液とした。

・液状食品（ゼリー状食品）

試料20 g を100 mL ビーカーに秤取りし，水20 g を加えてかくはんし，そのうちの10 g を20 mL メスフラスコに秤取りし，水を加えて20 mL に定容し試料液とした。

・粒状固体食品

試料1粒の重量を正確に量った後，試料を50～60℃の水50 mL が入ったビーカーに入れ，30分間50～60℃で加熱しながらかくはんした。ほとんど溶解させた後，室温まで冷却後，100 mL メスフラスコに精製水で洗いながら移し，水で100 mL に定容した。その溶液を精製水で10倍希釈し，試料液とした。

いずれの食品でも不溶物がある場合は，0.45 µm メンブランフィルターでろ過したものを試料液とした。

5. 測定条件

・ニコチン酸

移動相：3 mM テトラブチルアンモニウムブロミド含有 5 mM 酢酸ナトリウム(pH5.0)：メタノール(9：1)
流量：1.5 mL/分

・ニコチンアミド

移動相：10 mM オクタンスルホン酸ナトリウム含有 20 mM 酢酸ナトリウム(pH3.5)：メタノール(98：2)

流量 : 1.2 mL/分

カラム及び測定波長については、両物質ともに、それぞれ Inertsil ODS-2, 260nm を用いて測定した。

結果と考察

1. 検量線

2 ~ 20 $\mu\text{g/ml}$ の範囲で r^2 値 0.998 と比較的良好な直線性が得られた。また、各種標準溶液の保持時間及びピーク面積の繰返し精度 ($n=3$) は、ニコチン酸、ニコチンアミド両物質において、いずれの濃度においてもそれぞれ 0.1% 未満、4% 未満と良好な結果であった。

2. 添加回収試験

ニコチン酸及びニコチンアミドの入っていないゼリー状食品へニコチン酸及びニコチンアミドを添加し、回収試験を行った。回収率 ($n=3$) は、ニコチン酸、ニコチンアミドそれぞれ 103.4, 101.9% であり、満足いく結果であった。

3. ナイアシン含有表示のある食品中の含有量測定

表 1 に示すように、ゼリー状食品、清涼飲料水及び粒状固体食品中のニコチン酸、ニコチンアミドの含有量を測定したところ、表示に対する比率は、それぞれ、139.8, 99.9, 99.4% であった。

表1 ナイアシン含有表示のある食品中の含有量

Sample	ニコチン酸とニコチンアミドの合計 (mg)	表示		表示に対する比 (%)
		(g当たり)	(mg)	
ゼリー状食品	7.0	180	5	139.8
清涼飲料水	20.0	100	20	99.9
粒状固体食品	14.9	1 ^a	15	99.4

LC/MS/MSによる食品中のサイクラミン酸の分析

米田正樹・池田憲廣・大前壽子・浅野勝佳・大橋正孝・素輪善典

Analysis of Cyclamic Acid in Foods Using LC/MS/MS

Masaki YONEDA・Norihiko IKEDA・Hisako OHMAE・Katuyoshi ASANO
Masataka OHASHI and Yoshinori SOWA

緒言

サイクラミン酸は、我が国では昭和31年に食品添加物として指定されたが、昭和43年にラットに膀胱癌を発生する疑いがあることが報告されたために、昭和44年に指定削除された。現在、サイクラミン酸はアメリカ、カナダで使用が禁止されているが、ヨーロッパ諸国、中国等では使用されていることから、輸入食品の違反事例として多く報告されている。

食品中のサイクラミン酸の分析法は、食品中の食品添加物分析法（第2版）に次亜塩素酸ナトリウムとの反応で生成するN, N-ジクロロヘキシルアミンをHPLCで測定する方法¹⁾が記載されているが、新たに厚生労働省より固相カートリッジを用いて妨害物質の除去等を試みた改良法が通知²⁾された。しかし、この改良法では固相カートリッジによるクリーンアップ、誘導体化など前処理操作が煩雑である。

LC/MS/MSは感度及び選択性が非常に高いため、前処理を簡便な方法にしても、サイクラミン酸の確認法として用いるのに有効であると考えられる。これまでに、LC/MSによる食品中のサイクラミン酸の分析法については小山らの報告³⁾があるが、今回、この方法の分析条件を参考にし、厚生労働省通知による前処理法に準じたLC/MS/MSによる食品中のサイクラミン酸の分析法を検討したので報告する。

実験方法

1. 試料

サイクラミン酸が検出しないことを確認した市販の干し梅、煮干、金柑ジャムを使用した。

2. 試薬

1) 標準品

サイクラミン酸ナトリウムは、和光純薬工業（株）を用いた。

2) 標準溶液

サイクラミン酸ナトリウムを逐次水で希釈し調製した。

3) その他

メンブランフィルター DISMIC PTFE (0.45 μm) はADVANTEC東洋（株）製を用いた。

3. 装置

高速液体クロマトグラフ：Waters社製Alliance

質量分析装置：Applied Biosystems社製API3000

4. 試験溶液の調製

試験溶液の調製は厚生労働省通知²⁾に準じて行った。すなわち、試料を細切もしくは粉碎後、約10gを精密に量り、水40mLを加えて沸騰水浴中で15分間加熱する。冷却後、水を加えて正確に100mLとした後、メンブランフィルターにてろ過後、LC/MS/MSにより測定した。

5. 測定条件

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

表1 LC/MS/MSの測定条件

Column: Inertsil ODS-3(2.1 mm × 150 mm, 5 μm)

Column Temp: 40°C

Flow Rate: 0.2 mL/min

Mobile Phase: A液= 5 mmol 酢酸ジブチルアンモニウム

B液= アセトニトリル:水=80:20

A液:B液=80:20

Injection Volume: 5 μL

Ionization: ESI

Mass Spectral Acquisition: Negative ion mode

Neblizer Gas (Air): 13

Curtain Gas (N₂): 10

Turbo Gas (Air): 7 L/min

Ionspray Voltage: -3500V

Turbo Gas Temperature: 550°C

Declustering Potential: -41V

Focusing Potential:-160V
 Entrace Potential:-10V
 Collision Energy:-36V
 Precursor Ion:m/z 178.0 [M-Na]⁺
 Product Ion:m/z 79.8 [M-Na-C₆H₁₂N]⁺

結果及び考察

1. 検量線

図1に示すように0.001 µg/mL ~ 1.0 µg/mL の範囲でR² ≥ 0.999と良い直線性が得られた。厚生労働省通知の方法での検出下限である5 µg/g (これは試験溶液として0.5 µg/mL に相当) より感度よく測定が可能であった。

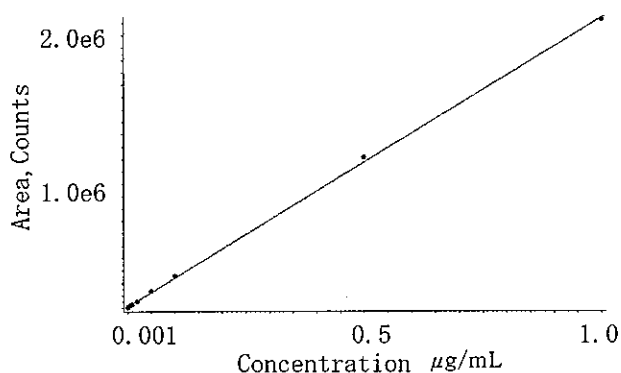


図1 検量線

2. 添加回収試験

干し梅, 煮干, 金柑ジャム10 g に対してそれぞれ, サイクラミン酸50 µg を添加し, 前処理を行った。前処理後の最終試験溶液は0.5 µg/mL である。サイクラミン酸無添加の干し梅, 煮干, 金柑ジャムのMRM (Multiple Reaction Monitoring) クロマトグラムには, 夾雑物質のピークは見られなかった。例として, 図2にサイクラミン酸無添加の金柑ジャムの抽出液, サイクラミン酸を添加した金柑ジャムの抽出液および標準液のMRM クロマトグラムを示す。

添加回収率を表2に示す。0.5 µg/mL での添加回収率は96.1%~99.7%となり, 夾雑物質によるイオン化抑制によって生じる回収率の低下は, 今回分析した食品では見られなかった。

3. 確認法としての適用

厚生労働省通知の方法による前処理法にてHPLC分析を行ったところ, 金柑ジャムでは固相カートリッジによるクリーンアップ操作を省略するとN, N-ジクロロヘキシルアミンのピークの近くに夾雑物質によるピークが検出された。

しかし, 今回報告したLC/MS/MSを用いた方法では, 固相カートリッジによるクリーンアップおよび次亜塩素酸ナトリウムによる誘導体化を行わなくても, 夾雑物質による妨害ピークは確認されなかったのでサイクラミン酸の簡便な確認法として有効であると考えられた。

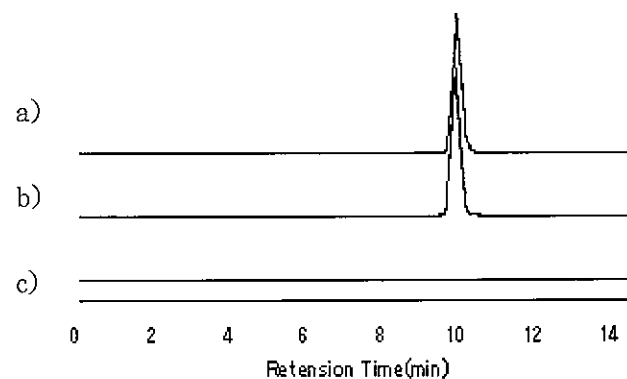


図2 MRM クロマトグラム

- a) 0.5 µg/mL 標準添加金柑ジャム
- b) 0.5 µg/mL 標準液
- c) Blank 金柑ジャム

表2 サイクラミン酸の回収率

Sample	回収率 (%) ^a
干し梅	98.0 ± 1.9
煮干	99.7 ± 2.7
金柑ジャム	96.1 ± 2.7

^aAverage ± Coefficient of Variation, n=3

文 献

- 1) 厚生省生活衛生局食品化学課:食品中の食品添加物分析法2000 第2版, 362-365
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課長通知, 平成15年8月29日 食安監発第0829009号
- 3) 小山政道他:食衛誌, 46, 72-78 (2005)

光触媒を用いた農薬の分解について（その2）

植田直隆・伊吹幸代・宇野正清・素輪善典

Decomposition of Pesticides by Photocatalyst (II)

Naotaka UEDA・Sachiyo IBUKI・Masakiyo UNO and Yoshinori SOWA

緒言

本県のような都市近郊型の農業では住宅地域と田畑地域が隣接しており、農薬の使用と住民生活の共存が課題になる。そのため田畑からの農薬の流出や使用を極力抑えたり、使用後の農薬を無毒化する技術が求められている。これに対応するため、近年環境浄化への応用として光触媒^{1), 2)}が注目されている。そこで二酸化チタンによる水中の農薬の分解性の基礎データを得るため、前報³⁾では6農薬について検討を行った。今回も引き続き10農薬について検討を行った。

実験方法

1. 装置

紫外線ランプ：東芝FL20S-BLB

攪拌機：iuchi MAGNETIC STIRRER HS-360

GC/MS：HEWLETT PACKARD 社製 HP6890

2. 試験溶液

アラクロール (Alachlor；除草剤)、クロルプロファミ (Chlorpropham；除草剤)、プレチラクロール (Pretilachlor；除草剤)、トリフルラリン (Trifluralin；除草剤)、ジメチルビンホス (E-Dimethylvinphos；殺虫剤)、パラチオンメチル (Parathion-methyl；殺虫剤)、トリアジメノール (Triadimenol-1, Triadimenol-2；殺菌剤)、ミクロブタニル (Myclobutanil；殺菌剤)、プロピコナゾール (Propiconazole-1, Propiconazole-2；殺菌剤) およびピリフェノックス (E-Pyrifenox, Z-Pyrifenox；殺菌剤) の1000 mg/L アセトン溶液を蒸留水で薄め、pH 4, pH 7 および pH10 に調整して 10 mg/L 水溶液を作成した。

3. 実験

内径95 mm のシャーレに試験溶液200 mL を入れ、二酸化チタン (石原産業 ST-01) を 0 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 250 mg/L あるいは500 mg/L を添加し、攪拌しながら上方から紫外線 (液面で0.87 mW/cm²) を照射した。あらかじめ定めた時間 (実験開始から48時間後までの8回) に溶液 2 mL

を試験管に採取し、n-ヘキサン 2 mL および20%食塩水 2 mL を加え振とう、上澄みをGC/MS (SCAN法) で分析した。

結果および考察

前報³⁾に従って、紫外線強度 1 mW/cm² での半減期 T_m (T_m=T×I÷I_m；但し、I および I_m はそれぞれ溶液中の平均紫外線強度と 1 mW/cm² を示す。) で農薬の分解性を比較し、その結果を図1に示した。

今回検討した農薬の中でトリフルラリンは紫外線による分解性が最も高かった。しかし光触媒によってもその分解性に変化はみられなかった。その他の農薬は紫外線による分解性が低かったが、光触媒によってその分解性は高まった。

ジアステレオマーであるトリアジメノール1と2では分解性にあまり差はなかった。また紫外線のみでは酸性下での分解性が中性およびアルカリ性に比べて悪かった。同様にジアステレオマーであるプロピコナゾール1と2でも分解性にほとんど差はなかった。

ピリフェノックスでは pH および二酸化チタンの濃度に関わらず E 体よりも Z 体の方が分解性は高かった。

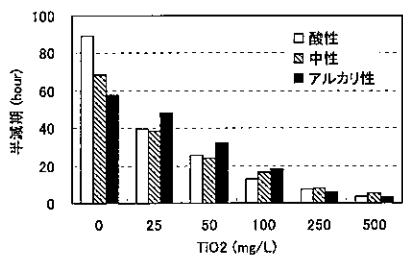
トリフルラリンおよび E-ジメチルビンホスを除けば、概ね紫外線のみでは分解性は酸性<中性≒アルカリ性の順になり、酸性での分解性はよくなかった。しかし二酸化チタンを加えるに従って酸性での分解性がよくなり、中性<酸性≒アルカリ性となった。

トリフルラリンおよび E-ジメチルビンホスは中性での分解性が酸性およびアルカリ性に比べて少し悪かった。

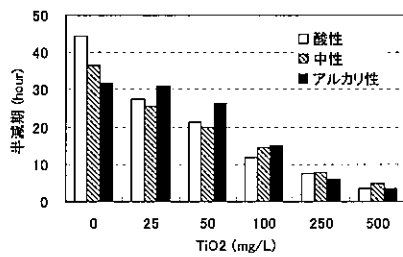
文献

- 1) “光触媒” 窪川裕, 本多健一, 斉藤泰和編著, (2001), 朝倉書店
- 2) 男成妥夫: 三重県科学技術振興センター保健環境研究部年報, 3, 37-40 (2001)
- 3) 植田直隆, 伊吹幸代, 宇野正清, 素輪善典: 奈良県保健環境研究センター年報, 39, 83-84 (2004)

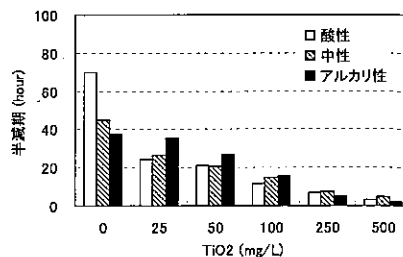
A. Alachlor



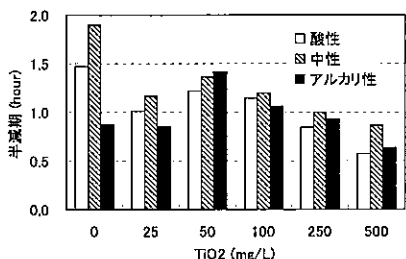
B. Chlorpropham



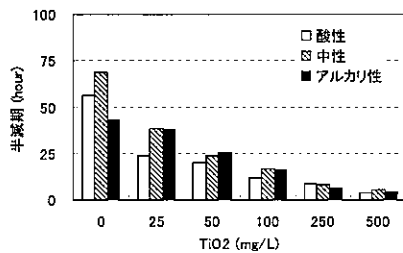
C. Pretilachlor



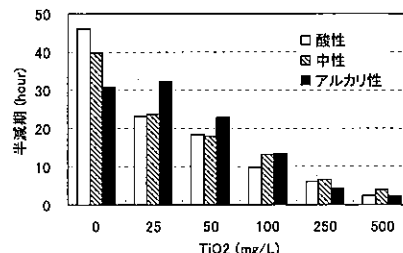
D. Trifluralin



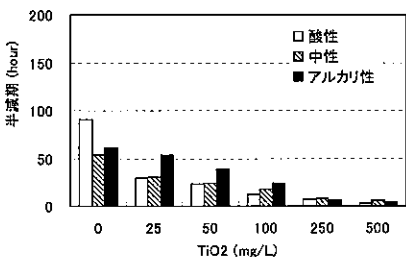
E. E-Dimethylvinphos



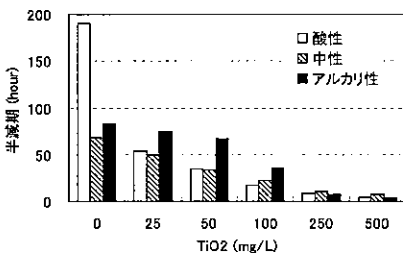
F. Parathion-methyl



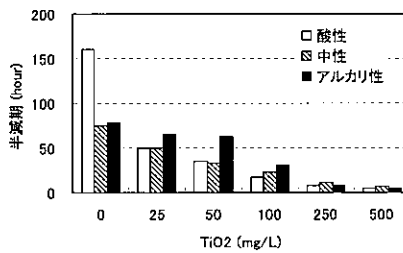
G. Triadimenol-1



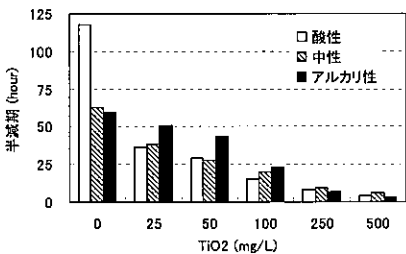
H. Triadimenol-2



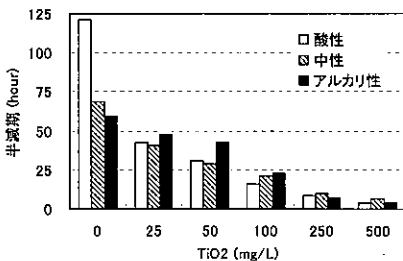
I. Myclobutanil



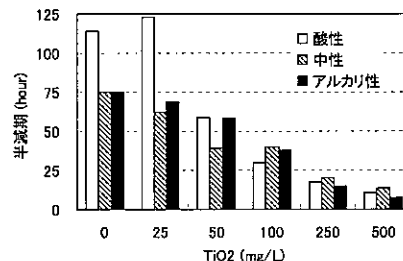
J. Propiconazole-1



K. Propiconazole-2



L. E-Pyriphenox



M. Z-Pyriphenox

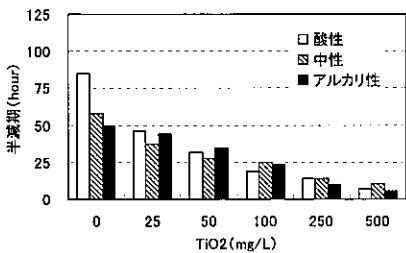


図1 光触媒による各農薬の半減期

各種食品の大腸菌検出状況について

橋田みさを・吉田孝子・榮井 毅

Isolation of *Escherichia coli* in Various Foods

Misawo HASHIDA・Takako YOSHIDA and Takeshi SAKAI

緒 言

大腸菌は、食品検査の衛生指標菌として細菌数や大腸菌群と共に大変重要である。しかしながら、食品から検出された大腸菌についての血清型や病原性、薬剤感受性報告は少ない。特に薬剤耐性については、昨今サルモネラや、カンピロバクターなどの食中毒起因菌に対する治療薬の薬剤耐性菌の出現や、増加が大きな問題となっている。今回、各種食品から検出された大腸菌の検出状況、及び分離された菌株の血清分布、各種病原因子の保有状況、又薬剤耐性菌の出現状況について調査したのでその報告をする。

検体および方法

平成15年から17年の3年間に当センターで行われた肉類（牛肉・豚肉・ミンチ肉など）194件、鶏肉47件、野菜（カット野菜・フルーツなど）201件、鮮魚貝類（刺身・生食用かき）89件、そうざい319件、その他（豆腐・菓子類・麺類）83件、拭き取り82件の合計1,015件について大腸菌検出状況を調べた。

大腸菌を検出した159株についてデンカ生研の病原大腸菌診断用血清を用いてO血清群別試験を行った。又、O群が型別された菌株については、H血清型別も行った。

薬剤耐性試験は、NCCLSの抗菌薬ディスク感受性試験実施基準に基づいて行った。供試薬剤は、アンピシリン（ABPC）、セフトキシム（CTX）、ゲンタマイシン（GM）、カナマイシン（KM）、テトラサイクリン（TC）、シプロフロキサシ（CPFX）、ナリジクス酸（NA）、スルファメトキサゾール・トリメトプリム合成（ST）、クロラムフェニコール（CP）、トリメトプリム（TMP）、ホスホマイシン（FOM）の11剤を使用した。

病原性に関する因子のうち、腸管上皮細胞付着に与する遺伝子 *eaeA*, *aggR*, *bfpA*, 腸管凝集付着性大腸菌の毒素関与遺伝子 *astA* の検出を小林等の「細胞付着性大腸菌の実態把握とその検査法の確率に関する

共同研究¹⁾に従ってプライマーを作成しPCR反応を実施した。

更に、下痢原性大腸菌の主な血清型²⁾から判断して該当する34株について、易熱性毒素遺伝子 LT, 耐熱性毒素遺伝子 ST, ペロ毒素遺伝子 VT を TaKaRa の特殊細菌検出用 Primer Set を用いて PCR を実施した。

結果と考察

大腸菌の食品別検出状況は、頻度の高い順に鶏肉31件（66.0%）、肉類84件（43.3%）、鮮魚貝類14件（15.7%）、野菜27件（13.4%）、そうざいは3件（0.9%）で、拭き取り及びその他の食品からは検出されなかった。（表1）

分離した大腸菌株159株についてO群血清型別を実施した結果、51株（32.1%）が型別された。その内訳は、O1, O8, O25が各7株（13.7%）、O6が4株（7.8%）、O18, O128が各3株（5.9%）、O15, O26, O28, O78が2株（3.9%）、O20, O29, O103, O111, O119, O124, O125, O148, O152, O159, O166, O168が各1株である。この型別された菌株について、さらにH血清型別を実施したところ32種類の血清分布が確認された。

付着性関連病原因子のPCRを検出株全てに実施した結果、*astA*のみが6株（3.7%）検出した。内訳は、鶏肉4株、肉類1株、野菜が1株であった。血清型は、鶏肉がO8:H-, O15:HNM, O20:HNM, 肉類がO29:H28, 野菜と鶏肉1株は型別不能であった。毒素因子のPCRをVTについて15株、LT, STについて19株実施した結果、検出は認められなかった。

表1 食品別検出率

	検査数	検出数	検出率(%)
肉類	194	84	43.3
鶏肉	47	31	66.0
野菜	201	27	13.4
鮮魚貝類	89	14	15.7
そうざい	319	3	0.9
拭き取り	82	0	0.0
その他	83	0	0.0
合計	1,015	159	15.7

表2 薬剤耐性菌検出パターン

薬剤数	薬剤耐性パターン	株数
9	ABPC, CTX, KM, SM, TC, CPMX, NA, ST, C	1
7	ABPC, GM, SM, TC, CPMX, NA, ST	1
7	ABPC, KM, TC, CPMX, NA, ST, CP	1
6	ABPC, KM, SM, TC, ST, CP	2
6	ABPC, CTX, SM, TC, NA, CP	1
6	ABPC, SM, TC, CPMX, NA, ST	1
6	ABPC, SM, TC, NA, ST, CP	1
5	ABPC, KM, SM, TC, ST	2
5	ABPC, SM, TC, NA, ST	2
5	ABPC, KM, TC, CPMX, NA	1
5	ABPC, KM, TC, NA, ST	1
5	ABPC, SM, TC, CP, FOM	1
5	ABPC, SM, TC, NA, CP	1
4	ABPC, KM, SM, TC	2
4	SM, TC, NA, ST	2
4	ABPC, CTX, SM, TC	1
4	ABPC, KM, NA, ST	1
4	ABPC, SM, TC, CP	1
4	ABPC, SM, TC, NA	1
4	ABPC, SM, TC, ST	1
4	ABPC, TC, NA, ST	1
4	TC, NA, CP, FOM	1
3	ABPC, TC, ST	2
3	KM, SM, TC	2
3	ABPC, KM, NA	1
3	CPMX, NA, ST	1
2	ABPC, TC	4
2	SM, TC	3
2	ABPC, CP	1
2	ABPC, NA	1
2	ABPC, ST	1
2	SM, CP	1
2	TC, CP	1
2	TC, FOM	2
2	TC, ST	1
1	ABPC	10
1	TC	5
1	FOM	1
1	SM	1
1	ST	1
	合計	66

薬剤耐性を検出菌株全てに実施した結果、66株(41.5%)が何らかの薬剤に対して耐性を認めた。薬剤別耐性頻度は、高い順にTC46件(69.7%)、ABPC44件(66.7%)、SM28件(42.4%)、ST23件(34.8%)、NA20件(30.3%)、KM14件(21.2%)、CP13件(19.7%)、CPMX 6件(9.1%)、FOM 5件(7.6%)、CTX 3件(4.5%)、GM 1件(1.5%)

表3 各種試験検出率

年度	H15	H16	H17	合計
検査数	365	364	286	1,015
大腸菌検出(%)	75(20.5)	62(17.0)	22(7.7)	159(15.7)
血清型判明(%)	19(25.3)	23(37.1)	9(40.9)	51(32.1)
薬剤耐性菌検出(%)	29(38.7)	22(35.5)	15(68.2)	66(41.5)
病原因子検出(%)	2(2.7)	4(6.5)	0(0)	6(3.8)

と認められ、11薬剤全てに耐性を認めた。耐性菌の耐性パターンは、単剤だけでなく、2剤から9剤の7種類の多剤耐性であった。このうち、単剤のみに耐性を認めたのは18件(27.3%)、2剤15件(22.7%)、3剤8件(9.1%)、4剤11件(16.7%)、5剤8件(12.1%)、6剤5件(7.6%)、7剤2件(3.0%)、8剤は認められず、9剤1件(1.5%)であった。組み合わせパターンは40種類と多岐に渡り、頻度の高いパターンは、ABPC単剤10株(15.2%)、TC単剤5株(7.5%)、ABPC/TC 2剤4株(6.1%)、SM/TC 2剤3株(4.5%)で、他は2株あるいは1株ずつであった。(表2)

大腸菌検出率、血清型別判明率、薬剤耐性菌の検出率、病原因子検出率をそれぞれ年次で検討してみた結果、大腸菌の検出率は降下の傾向でH17年はH15年の3分の1程度であった。しかしながら、血清型別判明率、薬剤耐性菌検出率については増加傾向にあった。特に薬剤耐性菌の検出率についてH17年はH15年の1.8倍を示しており、近年、サルモネラやカンピロバクターでも耐性菌の増加が問題となっている中、大腸菌も同様の傾向を示していることが判明した。(表3)各種病原因子保有大腸菌も、薬剤耐性菌も主として食品を介して拡大していくと考えられる。今後も、大腸菌の検出状況や、分離株の実態調査を行いその動向を把握しておくことが重要であると考えられた。

参考文献

- 1) 地方衛生研究所の機能強化に関する総合的研究「細胞付着性大腸菌の実態把握とその検査法の確立に関する研究」報告書(2001)
- 2) 小林 一寛, 臨床と微生物, 27, 517-521 (2001)

平成17年 *Salmonella* Enteritidis 菌株のパルスフィールドゲル電気泳動による解析

榮井 毅・吉田孝子・橋田みさを

Pulsed-Field Gel Electrophoretic Analysis of *Salmonella* Enteritidis Strains in 2005

Takeshi SAKAI・Takako YOSHIDA and Misawo HASHIDA

緒 言

食中毒や感染症の集団発生時における原因究明には、喫食調査などの情報を統計的に解析する手法が用いられているが、種々の分子疫学的手法が開発され、よりの確な科学的裏付けが可能となってきた。特に食品等の流通の広域化に伴い、食中毒の散在的集団発生が見られるため、各事例の原因病原体間の関連性を明らかにする必要が高まっている。その際、病原体 DNA 配列の多様性を利用した分子生物学的手法が有用である。その中でも、パルスフィールドゲル電気泳動 (pulsed-field gel electrophoresis : PFGE) 法は、簡便に DNA 間の差異を検出する技術として、感度および再現性に優れ、現時点における最も優れた菌株比較方法として汎用されている。¹⁾²⁾

一方、サルモネラは代表的な食中毒原因細菌のひとつであり、その中でも、鶏卵を主要媒介食品とする血清型 *S. Enteritidis* の占める割合が多い。³⁾

平成17年には、当センターに関わる6事例(表1)において、合計19株の *S. Enteritidis* が収集された。そこで、主として各事例間の関連性を調べるため、PFGE 解析を行った。

方 法

対象菌株：表1に示した平成17年度中に奈良県及び奈良市の保健所が関与した食中毒(事例1～5)及び食中毒疑い(事例6)の6事例に係る合計15株(表2)。
PFGEの方法：食品由来感染症の細菌学的疫学指標のデータベース化に関する研究(厚生労働科学研究費補助金新興・再興感染症研究事業)において近畿ブロックで採用した「PFGE New Protocol-Kinki」(アメリカのCDCの方法に準拠した「感染研新プロトコル」に準じる)にもとづいてPFGE解析を行った。⁴⁾ 制限酵素は *BlnI* を用い、泳動条件は電圧6.0V/cm、パルスタイム2.2～63.8秒、泳動時間19時間、バッファー温度14℃とした。また、DNA サイズマーカーとして *Salmonella* Braenderup H9812 (制限酵素は *XbaI*

を使用)を用いた。⁵⁾

表1 *S. Enteritidis*による食中毒(疑い)事例一覧

発生月	発生場所	保健所	原因施設	摂食者数	患者数
5	京都市	奈良市	飲食店(一般食堂)	3*	3*
6	奈良市	奈良市	飲食店(一般食堂)	9	6
7	香芝市	葛城	家庭	5	5
7	三重県志摩市	郡山, 葛城, 桜井	飲食店(旅館)	441	228
8	三重県志摩市	桜井	飲食店(旅館)	303	124
9	磯城郡川西町	桜井	家庭	4	3

*奈良県(奈良市)在住者の数のみ

表2 PFGE 使用菌株一覧(Lane は図1に対応)

Lane	事例	保健所	検体
1	Marker		
2	事例1	奈良市	菌株
3	事例2	奈良市	菌株
4	事例3	葛城	卵殻
5	事例3	葛城	患者便
6	事例3	葛城	患者便
7	Marker		
8	事例4	郡山	患者便
9	事例4	郡山	患者便
10	事例4	葛城	患者便
11	事例4	桜井	患者便
12	事例4	桜井	患者便
13	Marker		
14	事例4	桜井	患者便
15	事例5	郡山	菌株
16	事例6	桜井	患者便
17	事例6	桜井	患者便
18	事例6	桜井	患者便
19	Marker		

結 果

図1に示したとおり、各事例における菌株は同一パターンを示した。

一方、事例間で比較すると、事例4と事例5が同一パターンを示している。ここには示していないが、フェージ型及びNCCLSに準拠した薬剤感受性試験結果（11薬剤）も一致した。そのため、両事例の発生地である三重県に問い合わせたところ、三重県においても菌株の同一性等を確認しているものの、感染源の特定には至っていない旨の情報提供があった。

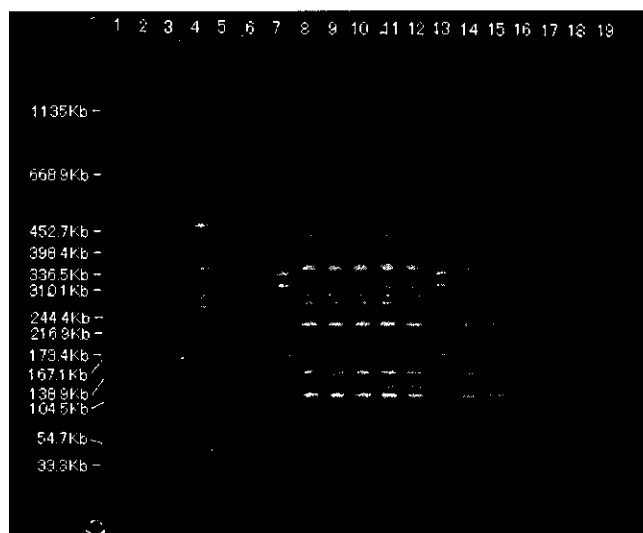


図1 15菌株とマーカーのPFGEパターン

考 察

今回のPFGEにより、各事例において、同一の菌株から食中毒（疑いを含む）が発生したことが推定された。特に事例3においては、調理に使用した卵の殻から検出された菌株と、患者便から検出された菌株が同一パターンを示したことから、その卵が食中毒の原因になった可能性が高いことが示唆される。

一方、事例間の比較に関し、事例4と事例5が同一の菌株が原因で食中毒が発生した可能性が高いことが推定された。残念ながら、検査用保存食品から同菌が検出されず、感染経路の特定には至っていない（三重県の資料による）。

このように、食中毒原因の究明に際して、PFGEの結果のみですべてを決定することはできないものの、疫学調査結果を補足する重要な情報を、PFGEから得ることが可能である。

今回採用した「PFGE New Protocol-Kinki」は、PFGE装置製造会社の試薬キットを使用する方法に比べて、実施に要する日数が1日短く、コストも安い。そのため、実用性の高い方法である。食品由来感染症の細菌学的疫学指標のデータベース化に関する研究において供与された *Salmonella* Braenderup H9812は、DNAサイズマーカーとして再現性に優れている。「PFGE New Protocol-Kinki」に示されている対象菌種は、*S. Enteritidis*と *Escherichia coli* O157であるが、基本的には他の菌種にも応用可能であると考えられる。

今後、食中毒の散在的集団発生が増加が危惧される中で、有益な情報を提供するとともに、「PFGE New Protocol-Kinki」を参考に、より効率的な方法を検討する必要がある。

文 献

- 1) 渡辺治雄, 寺島淳, 泉谷秀昌, 他: 分子疫学的手法に基づいた食中毒の監視体制; パルスネットの構築, 感染症学雑誌, 76, 842-848 (2002)
- 2) F. C. Tenover, R. D. Arbeit, R. V. Goering, et al.: *J. Clin. Microbiol.*, 33, 2233-2239 (1995)
- 3) “食中毒予防必携” 厚生省生活衛生局食品保健課/乳肉衛生課/食品化学課監修, 73-85 (1998), (社) 日本食品衛生協会
- 4) “食品由来感染症の細菌学的疫学指標のデータベース化に関する研究 平成15年度総括・分担研究報告書 (主任研究者 渡辺治雄 国立感染症研究所細菌第一部)” 95-104 (2004)
- 5) S. B. Hunter, P. Vauterin, M. A. Lambert-Fair, et al.: *J. Clin. Microbiol.*, 43, 1045-1050 (2005)

第3章 調査研究・報告

第3節 他誌掲載論文の要旨

An Influenza AH3 Outbreak in a Hospital, Nara Prefecture, Japan, in Summer 2005

Yasushi Yonezawa, Yumiko Inoue, Yoshiteru Kitahori and Mamoru Nakano

Jpn. J. Infect. Dis., 59, 62-63, (2006)

An influenza outbreak occurred in summer, a non-epidemic season, in a hospital in the northern area of Nara Prefecture, Japan. The outbreak occurred in a ward for mentally and physically disabled patients. In the hospital, the patients were examined with a rapid influenza detection kit and diagnosed with influenza A virus infection. To obtain detailed information, we analyzed the virus by the RT-PCR method, DNA sequencing and hemagglutination inhibition (HI) assay. Influenza AH3 virus' hemagglutinin genes were detected by the RT-PCR. Each assay showed that the detected virus, A/Nara/29/2005 strain, shared a high homology with influenza A/Wyoming/03/2003. The results suggest the isolated A/Nara/29/2005 strain was nearly identical to A/Wyoming/03/2003, the vaccine strain in the 2004/05 season.

夏季に発生した AH3型インフルエンザウイルスの施設内流行－奈良県

井上ゆみ子・北堀吉映・中野 守・米澤 靖・石塚理香*・北神 淳*

病原微生物検出情報, 26, 244-245, (2005)

インフルエンザ非流行期の7月から8月にかけて、インフルエンザの施設内流行が発生した。発生は奈良県北部の病院内で、最終的に罹患者は入院患者28名、職員10名の総計38名に達した。病院側は迅速診断からA型インフルエンザの流行と判断し、保健所へ届出を行った。保健所からの依頼をうけて当センターでは遺伝子学的 (RT-PCR およびダイレクトシーケンス) および血清学的 (細胞培養および HI 試験) 検査を実施し、全ての検体から AH3 型インフルエンザウイルスを検出した。さらに詳細な検索からは、本事例の原因ウイルスは 2004/2005 シーズンに本県で流行した A/Wyoming/03/2003 株の類似株であったことが確認された。尚、高病原性鳥インフルエンザウイルス (H5N1) の検査結果は全例陰性であった。

(*県郡山保健所)

Outbreak of Food Poisoning by *Yersinia enterocolitica* Serotype O8 in Nara Prefecture : a First Case Report in Japan

Takeshi SAKAI, Akifumi NAKAYAMA, Misao HASHIDA, Yasuzumi YAMAMOTO,
Hisakatsu TAKEBE and Shunsuke IMAI

Jpn. J. Infect. Dis., 58, 257-258 (2005)

On 3 August 2004, a local public health bureau in Nara Prefecture received a report of a food poisoning case at a nursery school. Of 182-nursery school children, 42 were infected. The patients were diagnosed as having been infected with by *Y. enterocolitica*. At the Nara Prefectural Institute for Hygiene and Environment, *Y. enterocolitica* serotype O8, biotype 1B was detected from 16 of 32 patients from whom stool samples were taken and was also isolated from salads which were served during lunch at the nursery school on 23 July. The strains were examined for genes encoding *yst*, *ail* and *virF* using polymerase chain reaction. All isolates had all three genes. PFGE patterns of the isolates were analyzed using a gene path typing system with *NotI* or *XbaI*. Isolates from 16 patients and the salad, and five strains from medical facilities yielded identical patterns. From these results, we concluded that this food poisoning was due to *Y. enterocolitica* serotype O8.

第3章 調査研究・報告

第4節 報告書の要旨

健康危機発生時の地方衛生研究所における調査及び検査体制の 現状把握と検査等の精度管理体制に関する調査研究

今井俊介（奈良県保健環境研究センター）・伊藤正寛（神戸市環境保健研究所）
小倉 肇（岡山県環境保健センター）・吉村健清（福岡県保健環境研究所）
土井幹雄（茨城県衛生研究所）

厚生労働科学研究費補助金（健康科学総合研究事業）平成17年度総括分担研究報告書

地方衛生研究所が健康危機事例の原因解明のための地域での中心的検査機関として機能するためには、精度管理に裏付けられた迅速かつ正確な検査を行うことが必要である。この研究班は地研全国協議会理事会で推薦された4つのブロックからの分担研究者を中心として、全国76の地研の協力を得て以下の検討を行った。

1. 理化学分野の迅速かつ正確な検査のあり方として、農薬の一斉分析法の内部精度管理における検討と、タリウム中毒を想定したシュミレーションを実施した。2. 感染性のない組み替えノロウイルスVLPの電子顕微鏡を利用した精度管理を実施した。3. 欧米の健康危機管理の研究機関のシステム等を検討した。4. 健康危機事例の際における調査票等の整備や活用について検討した。

検査機関の信頼性確保に関する研究

遠藤 明（財団法人食品薬品安全センター）・田中之雄（大阪府立公衆衛生研究所）
宇野正清（奈良県保健環境研究センター）・酒井 洋（新潟県保健環境科学研究所）
上野英二（愛知県衛生研究所）・田中敏嗣（神戸市環境保健研究所）
宇治田正則（和歌山市衛生研究所）・佐々木珠生（広島市衛生研究所）
堤 泰造（徳島県保健環境センター）・衛藤修一（北九州市環境科学研究所）

厚生労働科学研究費補助金（食の安心・安全確保推進研究事業）平成17年度総括分担研究報告書

農薬等のポジティブリスト化に伴う検査機関の検査精度の現状を確認するために、9機関の地方衛生研究所の参加協力を得て、農薬検査の外部精度管理調査を2回実施した。

この結果、全機関が添加された農薬の種類を全て正しく判定できた。また棄却値もなかったが、 \bar{X} -R管理図およびZスコアで適正域に入っていない機関も認められた。

保育園におけるエルシニア・エンテロコリチカ血清型 O8 による集団食中毒事例

榮井 毅・中山章文・橋田みさを・山本安純

厚生労働科学研究費補助金 新興・再興感染症研究事業 平成17年度分担研究報告書

2004年8月に奈良県内の保育園において集団食中毒が発生し、エルシニア・エンテロコリチカ感染が判明した。血清型 O8 の同菌による集団食中毒は、国内では例がないため、慎重に調査を行った結果、患者便16検体、検食1検体と食材を混合した1検体から同菌を分離した。血清型のほか生物型、PCR (*ail*, *virF*, *yst*), PFGE により、集団食中毒の原因病原体はエルシニア・エンテロコリチカ血清型 O8 である可能性が非常に高いことが確認された。

奈良県における下痢症患者便中の細菌性病原因子の保有状況に関する研究

榮井 毅・中山章文・竹部久勝

財団法人大同生命厚生事業団 第11回地域保健福祉研究助成報告集

食中毒及び食中毒疑い事例において、患者便から原因菌が検出されないケースが予想外に多いように思われる。この原因の一つとして、現行の検査法が菌の増殖を前提とした分離培養法を主としていることと、臨床の現場で検体採取より抗生剤投与が先行することが多いという事情が考えられる。そこで、菌の増殖や抗生剤の投与に関係なく検査できる方法として、細菌性病原因子の直接検出法（下痢症患者便に分子遺伝学的手法を用いる）を試み、その保有状況を調べた。平成16年4月から平成17年3月までの間に、奈良県下の定点4病院において提出された95検体の便試料から、市販の精製キットを用いて DNA 溶液を抽出・精製し、ポリメラーゼ連鎖反応 (Polymerase Chain Reaction : PCR) 法によって検査を行った。対象遺伝子は、ベロ毒素 (VT-1, VT-2), 易熱性エンテロトキシン (LT), 耐熱性エンテロトキシン (ST), 組織侵入性に関与する遺伝子 (*invE*, *ipaH*), 腸管上皮細胞への粘着に関与する遺伝子 (*eaeA*, *aggR*, *bfpA*) および細胞壊死毒遺伝子 (*astA*) の10種類の病原因子である。その結果、17検体から延べ22の病原遺伝子を検出した。既知病原体に由来するものも一部含まれていたものの、大部分は臨床検査で検出されていない病原因子であった。病原因子保有細菌の検索の結果、臨床検査上は起因菌が検出されなかった患者便から、*astA* や *eaeA* を保有する大腸菌を複数検出した。今後、便試料からの DNA 調整方法や、病原因子保有細菌の検索方法について、更に検討を重ねることにより、病原体の検出率をより高めることが可能になると期待される。

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

橋田みさを

地方衛生研究所全国協議会，健康危機事例集，No.1184

Yersinia enterocolitica (以下 *Y. enterocolitica* と略す) による集団食中毒事例は少なく，1982年に食中毒菌として指定されてから，現在までに14例報告されているが，100名を超えるような大規模の集団感染は，ほとんどが学校などの集団給食が原因で発生している。しかし，原因食品が判明した事例は少なく，ほとんどが不明である。血清型は，O3 群が多く，O5，O27群がわずかにあったのみである。今回，我々は国内では珍しい *Y. enterocolitica* O8 群という集団食中毒を経験した。発生場所は保育園で，検体として，有症保育園児32名，保育士7名，調理従事者3名の検便，及び，潜伏時間から推定して共通食である4日分の昼食とおやつの19検体，その食材30検体，拭き取り15検体を検査した。その結果，有症保育園児16名から，*Yersinia enterocolitica* O8 群が検出され，更に昼食のリンゴサラダからも同型の菌が検出された。検出した菌の生物型は全て 1B であった。

学校給食パンが原因であった *Salmonella Cerro* の食中毒

橋田みさを

地方衛生研究所全国協議会，健康危機事例集，No.1186

ここ数年，食中毒の原因となる病因物質にはノロウイルスが高率に占めているが，サルモネラ属菌も事件数，患者数共にいぜん高率に検出されている。原因食品には，卵，食肉，牛乳，ケーキ類など多種多様であるが，今回，我々は，十分に加熱されているのであり得ないと思われた食材より，*Salmonella Cerro* (以下 *S. Cerro* と略す) を検出した。健康被害は，町内にある3校の小学校の給食施設から提供された給食を食べた町内5校の小中学校の生徒157名に及んだ。有症児童89名，調理従事者19名，給食食材を納入する業者等32名について検便を，又吐物1件，共通食である学校給食の検食17検体，食材7検体，拭き取り20検体の検査を実施した。その結果，便から *S. Cerro* が検出され，更に，共通食であるバーガー用パンからも同一菌が検出された。汚染経路究明のため，パン工場の立ち入り検査，パン工場施設の拭き取り，パン材料の検査，全ての従業員の検便を行ったところ，シンク排水口からも *S. Cerro* が検出された。

奈良県で流行したA型インフルエンザウイルスのアマンタジン耐性株出現頻度の実態調査

北堀吉映・中野 守

財団法人大同生命厚生事業団 第11回地域保健福祉研究助成報告集

奈良県で過去3シーズンに流行したインフルエンザウイルスを用い、アマンタジン耐性株の出現頻度および耐性株作製による変異様式の比較検討を行った。2001年から2004年までに分離した120株のA型インフルエンザウイルスについて耐性株を調査し5株(4.1%)の変異株を見出した。変異部位および変異様式はM2遺伝子領域のコドン26番(1株)のCTTからTTT(Leu→Phe)、27番(1株)のGTTからATT(Val→Ile)および31番(3株)のAGTからAAT(Ser→Asn)の変異でその変異様式はすべてがトランジション・タイプであった。アマンタジン耐性株の作製は、3種の非変異株を用いアマンタジン処理を4、8および12世代培養細胞を用いて試みた。結果、4世代処理目で1株に30番のGCGからACG(Ala→Thr)へのヘテロ変異を確認した。その後、クローニングによる変異頻度の確認で、64%に変異株が成立していることが判明した。また、8世代目処理では全てが同一部位でのGCGからACGへの変異であった。さらに、12世代目までの処理をおこなったが30番以外の変異部位は確認できなかった。以上の結果から、奈良県で流行したインフルエンザには耐性株が含まれる頻度は極めて低頻度であり、アマンタジン誘導による変異実験からアマンタジンの標的塩基は、30番のグアニン塩基でGからAであることが明らかとなったことから、本県で流行した耐性株はアマンタジンによる誘導耐性株ではない可能性を示唆させる結果であった。

奈良県で発生するロタウイルスのGおよびP血清型解析による疫学的調査

井上ゆみ子

財団法人大同生命厚生事業団 第11回地域保健福祉報告集

ロタウイルス感染症は重篤な小児嘔吐下痢症の原因をなすもので、本症制御は社会的に重要な課題と認識されている。本研究では、今後の予防戦略に資する疫学的知見を得るため、奈良県で過去7年間に流行したロタウイルスを材料として二種類の中和抗原基(VP7:G抗原およびVP4:P抗原)の遺伝子解析をRT-PCR法およびシーケンスで行った。本研究の結果を要約すると、①G血清型は多種混合の流行を形成し、その流行様式は数年を要してダイナミックに変化することが判明した。②G2,P[4]型ウイルスはロタウイルスの特徴の一つである0~2歳の好発年齢が明瞭ではなく、学童以上の高年齢層での発症が観察されることが明らかとなった。この年齢分布の相違は、VP4タンパクの抗原性および感染性の差異を反映した可能性があると考える。

第3章 調査研究・報告

第5節 研究発表の抄録

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

松本光弘・武田耕三・木本聖子・平井佐紀子・兎本文昭・仲澤喜代重

平成17年6月15日～17日（大阪市）第14回環境化学討論会

公共用水域の亜硝酸性窒素とアンモニア性窒素の測定について、イオンクロマトグラフによる方法（IC法）を検討した。この結果、亜硝酸性窒素の測定についてはUV検出器を用いれば、EC検出器に比べて3倍感度が増し、亜硝酸性窒素と硝酸性窒素を選択的に高感度に測定できた。更に、大量注入（200 μ L）することにより、EC検出器を用いて通常の注入量（50 μ L）による方法に比べて10倍以上感度を増すことができた。また、アンモニア性窒素の測定についてはNa⁺とNH₄⁺の分離条件を検討することによりMSA溶離液濃度を低くし、また注入量を10 μ Lにすることにより河川水中のアンモニア性窒素を精度良く測定することができた。奈良県内の4水系の公共用水域試料216検体についてIC法と従来法とを比較すれば、亜硝酸性窒素とアンモニア性窒素について、回帰式が $y=0.97x+0.00$ 、相関係数が $r=0.99$ と良い一致が見られた。

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

松本光弘・武田耕三・木本聖子・平井佐紀子・兎本文昭・仲澤喜代重

平成17年11月10日～11日（千葉市）第32回環境保全・公害防止研究発表会

公共用水域の亜硝酸性窒素とアンモニア性窒素の測定について、イオンクロマトグラフによる方法（IC法）を検討した。この結果、亜硝酸性窒素の測定についてはUV検出器を用いれば、亜硝酸性窒素と硝酸性窒素を選択的に高感度に測定できた。また、アンモニア性窒素については測定条件を変えることにより、また注入量を10 μ Lにすることにより河川水中のアンモニア性窒素を精度良く測定することができた。奈良県内の4水系の公共用水域試料216検体についてIC法と従来法とを比較すれば、亜硝酸性窒素とアンモニア性窒素について良い一致が見られた。また、奈良県内の4水系の窒素化合物（T-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N, NH₄⁺-N, Org-N）の挙動を見れば、大和川水系では産業系由来、農耕地系由来、生活排水系由来の人為的由来が主であると考えられるが、新宮川水系では地質系、山林系、大気系由来等の自然由来が主であると考えられた。

高速液体クロマトグラフィーによる水中のフェノールとホルムアルデヒドの同時測定

山本圭吾

平成18年2月16日～17日(神戸市) 第20回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究発表会

水生生物の保全に係る要監視項目のうち、溶媒抽出を行うフェノールとホルムアルデヒドについて同時測定法を検討した。高速液体クロマトグラフとクーロメトリック型電気化学検出器を用い、試料はメンブレンフィルターでろ過し、ホルムアルデヒドは2,4-ジニトロフェニルヒドラジンで誘導体化を行い測定した。ブランク水及び河川水への添加回収試験より、フェノール1 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、ホルムアルデヒド10 $\mu\text{g}/\text{l}$ を定量下限として河川水等の測定に適用できると考えられた。この方法は使用する溶媒や器具が少ないためより環境負荷が小さく、スクリーニング法として活用できると考えられる。

ココアの異臭苦情事例について

大前壽子・橋田みさを・志野喜光(桜井保健所)・山本安純(郡山保健所)

平成17年6月15日(大和郡山市)

平成17年度奈良県衛生関係職員協議会研修会

平成17年9月1～2日(和歌山市)

第46回近畿食品衛生監視員研修会

平成17年10月27～28日(東京都)

平成17年度全国食品衛生監視員研修会

平成16年7月に、高校内の自動販売機購入のココアに消毒液様の異味・異臭がしたと苦情があり、原因物質及び発生要因についての検討を行った。

微生物検査、理化学的性状検査の結果及びヘッドスペースガスの固相マイクロ抽出(SPME)-GC/MSによる臭気物質の分析、さらに検出菌の添加による再現テスト等の結果、異臭の発生は細菌の増殖によるもので、苦情商品からの検出菌は、*B.firmus*と同定され、ココアに添加された香料のVanillin及びEthyl Vanillinが*B.firmus*の増殖により分解され、薬品臭を有する物質である2-Methoxyphenol及び2-Ethoxyphenolが生成されたことが推定された。また、検討の結果から、薬品臭の発生には少なくとも半日以上の上り気温での常温放置が考えられた。

健康危機管理における地研の連携モデル事業 ～農薬等ポジティブリスト制に向けた近畿地研の取り組み～

伊吹幸代・原田浩之¹・柳瀬杉夫²・伴埜行則³・村田 弘⁴・山口之彦⁵・
宮本伊織⁵・大仲輝男⁶・秋山由美⁷・吉岡直樹⁷・小島信彰⁸・佐想善勇⁹・
藤本敏子¹⁰・久野恵子¹¹・木野善夫¹²・宇治田正則¹²・今井俊介

(奈良県保健環境研究センター・¹滋賀県立衛生科学センター・²京都府保健環境研究所・³京都市衛生公害研究所・⁴大阪府立公衆衛生研究所・⁵大阪市立環境科学研究所・⁶堺市衛生研究所・⁷兵庫県立健康環境科学研究所・⁸神戸市環境保健研究所・⁹姫路市環境衛生研究所・¹⁰尼崎市立衛生研究所・¹¹和歌山県環境衛生研究センター・¹²和歌山市衛生研究所)

平成17年11月18日（東京都） 第42回全国衛生化学技術協議会年会

地域で連携し技術力向上のため、分析上の問題点や情報の共有化を目的とし、近畿地研で連携事業を行った。平成16年8月6日に公表された「農作物中の残留農薬 GC/MS 一斉分析法（案）」（以後、一斉分析法案という）にもとづいた添加回収試験を行い、結果を集約・解析した。今回の事業を通じて一斉分析法案がスクリーニング法として十分に使用できると考えられ、さらに一機関だけでは気づかない分析上の問題点を多く見出した。分析技術より機器の状態に大きく依存するマトリックス効果によるデータのばらつきも把握できた。また、地域の連携と作業の迅速化のためのホームページを立ち上げ、相互情報の共有化を進めた。今回使用した農薬標準品のMSスペクトルは、PDFファイルにし参加機関に配布した。平成18年5月に施行されるポジティブリスト制に向けて、一地研の対応には限界があり、今回のような協力体制は今後とも必要と考えられた。

健康危機管理における地研の連携モデル事業 ～農薬等ポジティブリスト制に向けた近畿地研の取り組み～

伊吹幸代・原田浩之¹・柳瀬杉夫²・伴埜行則³・村田 弘⁴・山口之彦⁵・
宮本伊織⁵・大仲輝男⁶・秋山由美⁷・吉岡直樹⁷・小島信彰⁸・佐想善勇⁹・
藤本敏子¹⁰・久野恵子¹¹・木野善夫¹²・宇治田正則¹²・今井俊介

(奈良県保健環境研究センター・¹滋賀県立衛生科学センター・²京都府保健環境研究所・³京都市衛生公害研究所・⁴大阪府立公衆衛生研究所・⁵大阪市立環境科学研究所・⁶堺市衛生研究所・⁷兵庫県立健康環境科学研究所・⁸神戸市環境保健研究所・⁹姫路市環境衛生研究所・¹⁰尼崎市立衛生研究所・¹¹和歌山県環境衛生研究センター・¹²和歌山市衛生研究所)

平成18年2月10日（秋田県秋田市） 第19回公衆衛生情報研究協議会研究会

残留農薬は、健康危機に関与する大きな要因として危惧される。そこで、地域で連携しての技術力の向上のため、分析上の問題点や情報の共有化を目的とし、平成16年8月6日付けで公表された「農作物中の残留農薬 GC/MS 一斉分析法（案）」（以後、一斉分析法案という）にもとづいた添加回収試験を行い、結果を集約・解析した。さらに、一斉分析法案の適用について検討し、問題点の協議を行い、これらの情報や問題点を共有化した検査連携網の構築を行った。また連携用ホームページ（HP）を立ち上げ、相互情報の共有化を進め、詳細な連絡調整はこの中で行った。ページ内には掲示板を設け、作業内容についての質問や分析上の注意点等の書き込みを各機関から行えるようにした。今回のHP作成は、地域連携システムの構築および情報共有の迅速化に非常に有用であり、緊急時迅速にサイト開設、運用できるようなシステムの構築が急がれる。

G, P 遺伝子解析からみたロタウイルスの流行疫学－奈良県1999～2004－

井上ゆみ子・北堀吉映・中野 守

平成17年6月3日（福岡市） 第46回日本臨床ウイルス学会

1999年から2004年に奈良県で発生したロタウイルス（G 血清型：140例，P 遺伝子型：135例）の詳細な解析を RT-PCR 法およびシーケンスで行った。その結果，ロタウイルスは多種類の G 血清型が混合して流行を形成しており，その型別発生頻度には年次毎に多様な変化が観察されたことが判明した。P 遺伝子型解析では全期間に確認された遺伝子型は P[4]，P[8] および P[9] 型の 3 種類で，その発生頻度は P[8] 型が常に優位を占め，年次別での特徴的な変化は観察されなかった。また，P[4]G2 型ウイルスではロタウイルスの特徴とされる 0 から 2 歳の好発年齢が明瞭でなく，0 から 13 歳の幅広い年齢層に患者が発生したことが特徴的であった。

奈良県保健環境研究センター年報投稿規定

1. 奈良県保健環境研究センター年報は、研究センターにおいて行った研究・調査の業績を掲載する。
2. 投稿者は、本研究センター職員とする。ただし、共同研究者はこの制限を受けない。
3. 原稿の種類と内容
 - (1) 原著
試験検査・調査研究などで、独創性に富み、新知見を含むまとまったものは、原著として投稿できる。記述の順は、表題（和文、欧文）、著者名（和文、欧文）、要旨（200字程度）、緒言、方法、結果、考察、文献とする。
 - (2) 報告
業務調査・試験検査でまとめておく必要のあるものは、報告として投稿できる。記述の順は、表題（和文、欧文）、著者名（和文、欧文）、緒言、方法、結果、考察、文献とする。
 - (3) 短報
試験検査・調査研究でまとめておく必要のあるものは、短報として投稿できる。記述の順は、表題（和文、欧文）、著者名（和文、欧文）、本文とする。本文には緒言、方法、結果、考察に相当する内容を含め、体裁にとらわれず自由に記述することができる。短報の長さは刷り上り2ページを超えない。
 - (4) 他誌掲載論文の要旨
他誌に掲載した論文の内容を紹介する。記述の順は、表題、著者名、掲載誌名、要旨（欧文も可）とする。
 - (5) 研究発表の抄録
学会（研究会を含む）に発表した内容を紹介する。記述の順は、表題、発表者名、学会名（研究会名）、抄録（欧文も可）とする。抄録の内容は400字以内（欧文は10行以内）にまとめる。
4. 原稿作成要領
 - (1) 執筆要領
 - i) 本文は日本語を用いる。
 - ii) すべての原稿はワープロソフトで作成し、句読点は「、」「。」とする。
 - iii) 原稿はA4版用紙を使用する。表題（和文、欧文）、著者名（和文、欧文）、要旨は、1行46文字、緒言以下は、1行24文字、1頁46行の2段組とする。
 - iv) 見出しおよび小見出しはゴシック体を用いる。見出しには「1., 2., ……」を、細文見出しには「1), 2), ……」を、さらなる細文見出しには「(1), (2) ……」 「①, ② ……」 「i), ii) ……」等の番号をつける。
 - v) 単位は国際的に慣用されているものを使用し、末尾にはピリオドをつけない。
 - (2) 表題、著者名、所属機関名
 - i) 表題の和文はゴシック体とし、欧文は冠詞、前置詞・副詞、接続詞以外の単語は第1字目を大文字にする。
 - ii) 著者名の欧文は、名は最初の1文字のみを大文字とし、姓はすべて大文字とする。
 - iii) 本研究センター職員以外の著者名については、その右肩に「*、**」の記号をつけ、それぞれの所属機関名をその頁の最下段に脚注として記載する。
 - (3) 図・表および写真
 - i) 図・表および写真は原則として白黒とする。
 - ii) 図・写真では下にタイトルと説明を、表では上にタイトル、下に説明を記載する。
 - iii) 図はそのまま写真印刷されるので、線の太さ、文字の大きさなど縮尺を考慮し作成する。
 - iv) 本文中に図・表及び写真の挿入箇所を示す。
 - (4) 脚注および引用文献
 - i) 脚注は「*」を用い、欄外に入れる。
 - ii) 引用文献は¹⁾, ²⁾, ……のように一画をあたえて右肩に示し、最後に一括して番号順に列記する。
 - iii) 文献は下記のように著者名（3名まで）、雑誌名、巻、ページ、年号（西暦）の順に記載し、巻数はゴ

シック体，欧文雑誌名はイタリック体とする。以下に例を示す。

1) 佐藤恭子，山田隆，義平邦利，他：食衛誌，27，619-623 (1986)

2) J. Hine, A. Dowell, J. E. Singley, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 479-483 (1956)

3) “食品衛生検査指針 理化学編” 厚生省生活衛生局監修，212-216 (1991)，(社) 日本食品衛生協会

5. 原稿の提出について

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

6. 審査

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

7. 校正

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

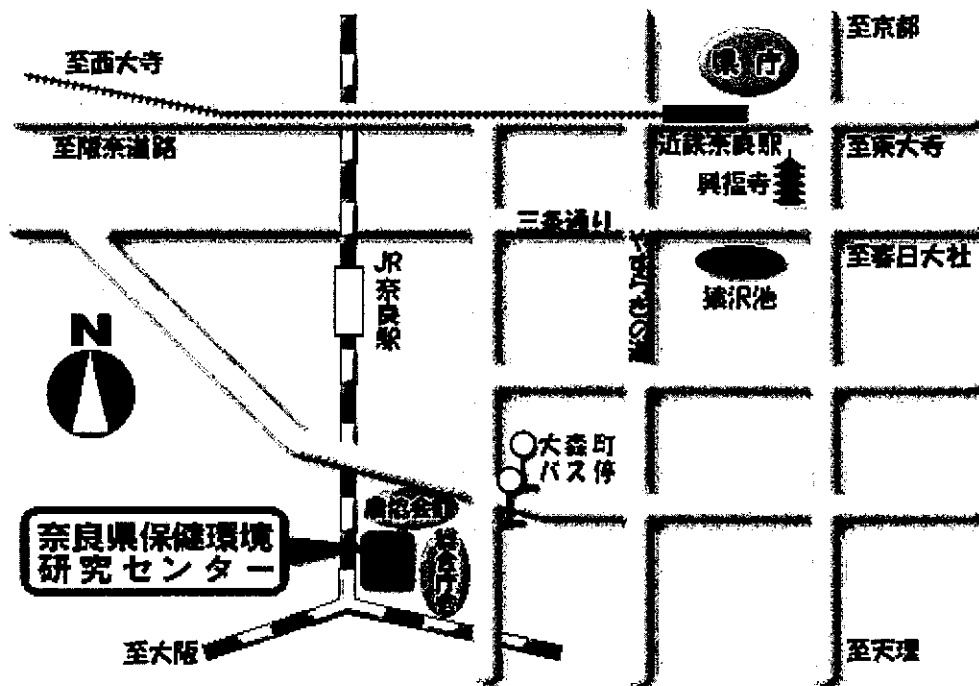
8. その他

- (1) 年報編集に関し必要な事項は，すべて編集委員会において決定する。なお編集委員会はセンター所長(編集委員長)，副所長及び各担当1名の編集委員で構成する。
- (2) 編集委員の任期は2年とし，業務は年報の発送をもって終了する。なお，再任を認める。
- (3) 編集委員は上記の業務終了後，速やかに次期編集委員に業務の引継ぎを行う。

9. 附則

- (1) この奈良県保健環境研究センター年報投稿規定は，平成18年4月21日から施行(改正)する。

【案内図】



〒630-8131 奈良市大森町57-6
TEL 0742-23-6175
FAX 0742-27-0634
E-mail kikaku@ihe.pref.nara.jp
Http://www.ihe.pref.nara.jp/

交通
近鉄奈良駅より
市内循環バス内回り
大森町バス停下車
JR 奈良駅より
徒歩7分

編 集 委 員

今 井 俊 介 (委員長)

足 立 修

陰 地 義 樹

平 井 佐 紀 子

池 田 憲 廣

北 堀 吉 映

奈良県保健環境研究センター年報

第 40 号 平成17年度 (2005年)

発行年 2006年11月1日

編集発行人 奈良県保健環境研究センター

〒630-8131 奈良市大森町57-6

電 話 0742-23-6175(代)

FAX 0742-27-0634

印刷所 実業印刷株式会社

〒630-8144 奈良市東九条町6-4

電 話 0742-62-3377(代)

FAX 0742-62-1808