

第3章 調査研究・報告

第3節 資 料

奈良県における大気中の二酸化窒素濃度の推移について ～トリエタノールアミン円筒濾紙法による～

浅野勝佳・大畑清嗣・小川里恵・陰地義樹・仲澤喜代重

Measurements of Nitrogen Dioxide by Using Triethanolamine Filter Paper in the Atmosphere of Nara

Katsuyoshi ASANO・Kiyotsugu OHATA・Rie OGAWA・Yosiki ONJI and Kiyoshige NAKAZAWA

緒 言

奈良県では、大気汚染常時監視測定局10箇所（県管
理分）で大気中の窒素酸化物濃度を監視している。さ
らに補完的な観測として、奈良県では1984年（昭和
59年）からトリエタノールアミン円筒濾紙法（TEA
法）^{1) 2)}も採用して二酸化窒素濃度を測定してきた。
TEA法は、サンプリング及び測定等の面から簡易な
方法であり、H22年度は県内14箇所にて測定を行った。
今回、TEA法で得られた二酸化窒素濃度の結果につ
いて、H8年からH22年までの15年間の結果をまとめ
たので報告する。

方 法

1. 調査方法

H22年度に調査した14地点（環境大気調査4地点、
道路周辺大気調査10地点）を基本に、過去15年にさ
かのぼり、すべての期間で同一の調査地点である12
地点を対象に二酸化窒素濃度の推移等について調査を
行った。サンプリングには、窒素酸化物を捕集するた
めに、トリエタノールアミン（TEA）を含浸させた円
筒濾紙を捕集材として使用し、1ヶ月程度の長期暴露
により、大気中の窒素酸化物を吸着させるTEA法を
用いた。前処理には、窒素酸化物を捕集後のトリエタ
ノールアミン円筒濾紙を200mLの超純水で40℃、30
分間超音波抽出を行い、0.45μmのCellulose Acetate
製フィルターにて濾過後、測定試料とした。測定に
は、電気的サプレッサーを備えたDIONEX社製Model
DX320を用い亜硝酸イオン及び硝酸イオンを定量し
た。定量には、TEA濾紙100cm²、暴露日数1日当たりの
NO₂質量に換算し、μgNO₂/day/100cm²の単位で表し
二酸化窒素濃度（TEA）とした。

2. 調査地点

調査地点は、環境大気調査に保健環境研究センター、
内吉野保健所、宇陀土木事務所、山添村役場の4地点

を、道路周辺大気調査に田原本保健センター、広陵町
福祉センター、五條土木事務所、橿原市役所、横田交
差点、斑鳩公民館、平群東小学校、西名阪法隆寺IC、
西名阪香芝IC、阿部交差点の10地点であった。ただし、
保健環境研究センターはH18年、橿原市役所はH17年
から調査を開始した。

結果及び考察

1. 二酸化窒素濃度（TEA）5年平均値の推移

過去15年の二酸化窒素濃度（TEA）の推移を見るた
めにH8年度から5年おきに区切り、その期間の平均値
と変動幅（相対標準偏差）を調べた。その結果を表1
に示した。

表1 二酸化窒素濃度（TEA）の推移（5年平均と変動幅）

	5年間ごとの平均値 (μgNO ₂ /day/100cm ²)			5年間ごとの変動幅 (CV%)		
	H8-12	H13-17	H18-22	H8-12	H13-17	H18-22
	保健環境研究セ	—	—	61	—	—
内吉野保健所	72	70	40	11	13	29
宇陀土木事務所	40	39	34	9.4	16	26
山添村役場	64	61	56	15	29	19
田原本保健セ	144	119	63	14	12	32
広陵町福祉セ	125	122	77	8.2	14	12
五條土木事務所	138	113	46	8.1	17	45
橿原市役所	—	—	66	—	—	26
横田交差点	212	199	127	5.4	11	25
斑鳩町公民館	126	117	75	6.3	14	30
平群東小学校	106	82	56	10	14	16
西名阪法隆寺IC	180	164	101	5.5	12	25
西名阪香芝IC	143	133	118	5.6	14	27
阿部交差点	141	127	77	5.6	15	32

環境大気調査4地点における5年平均値の最大
はH8-12年度の内吉野保健所で72μgNO₂/day/100
cm²、最小はH18-22年度の宇陀土木事務所
で34μgNO₂/day/100cm²であった。5年間ごとの平均値を各調査地
点毎に見ると、いずれも減少傾向にあった。宇陀土木
事務所と山添村役場では、20%弱の減少（H8-12/H18-

22) 傾向であり、内吉野保健所は、44%の減少 (H8-12/H18-22) であった。年度ごとの変動幅も、5年平均値が低くなるにつれ大きくなる傾向が見られた。最小はH8-12年度の宇陀土木事務所で9.4 (CV%)、最大はH8-12年度の内吉野保健所で29 (CV%) であった。次に、道路周辺大気調査10地点における5年平均値の最大はH8-12年度の横田交差点で212 $\mu\text{gNO}_2/\text{day}/100\text{cm}^2$ 、最小はH18-22年度の五條土木事務所で46 $\mu\text{gNO}_2/\text{day}/100\text{cm}^2$ であった。道路周辺大気調査では、大規模交差点である横田交差点、西名阪法隆寺IC、西名阪香芝ICが高い濃度で推移していることがわかった。しかし、道路周辺大気調査地点においても、減少傾向は見られた。特にH18年から京奈和自動車道の郡山南IC - 橿原北ICの開通により、R24号線沿いの田原本保健センターでは、56%の減少 (H8-12/H18-22)、同H18年から京奈和自動車道の五條道路開通により、R24号線沿いの五條土木事務所では66%の減少 (H8-12/H18-22)、さらにR168号線の上庄バイパスがH11年度から部分開通し、H22年には秋津橋まで開通したことにより、平群東小学校では47%の減少 (H8-12/H18-22) となったと考えられた。さらに、H13年に自動車NO_x・PM法が成立し、年々自動車排ガスの規制が厳しくなったことも全体的な減少傾向に寄与していると考えられた。

2. 二酸化窒素濃度 (TEA) の15年間の推移

過去15年間のそれぞれの調査地点における時間軸と二酸化窒素濃度 (TEA) 軸から、傾き・相関係数・相関係数検定 (*:p<0.05, **:p<0.01, ***:p<0.001) を求めた結果を表2に、年度平均値の推移のグラフを図1に示した。年度平均値は、減少傾向にあるが、近年においては変動も大きくなっていった。しかし、全期間を通した傾きは、いずれの調査地点でもマイナスであった。ただし、環境大気調査地点では、その傾きも

小さく、また、期間によってはプラスの傾きを示すこともあり、相関係数検定もあまり明確ではなかった。道路周辺大気調査地点では、ほとんどの調査地点でマイナスの傾きも大きく、また、全期間では、相関計数は統計上も有意 (p<0.001) であった。しかし、西名阪香芝IC地点では、H22年度の12月と1月に通常とは異なる高い値を示したため、年度平均が押し上げられ、それが相関係数検定の悪化要因となったと考えられた。以上のことから、奈良県における大気中の二酸化窒素濃度 (TEA) は統計的にも減少傾向であると考えられた。また、環境大気調査地点と道路周辺大気調査地点の濃度変化をみると環境大気調査地点は50 $\mu\text{gNO}_2/\text{day}/100\text{cm}^2$ 程度の濃度で、道路周辺大気調査地点は、大規模交差点を除き環境調査大気地点と同程度の濃度に収れんして行くと推測された。

表2 二酸化窒素濃度 (TEA) の期間傾きと相関係数

	環境大気調査地点			道路周辺大気調査地点																			
	内吉野	宇陀土	山添	田原本	広陵町	五條土	横田	斑鳩	平群東	法隆寺	香芝	阿部											
傾き																							
(全期間)	-2.6	-0.4	-0.8	-8.1	-4.6	-8.9	-8.4	-5.0	-4.9	-7.8	-1.7	-6.4											
(1996-2000)	4.0	1.0	-2.8	-10.0	1.0	-4.2	-1.8	1.0	-5.9	-1.5	-0.2	-0.3											
(2001-2005)	-5.2	-1.3	4.2	-3.4	-4.5	-3.9	-3.8	-2.6	-2.9	-4.0	-2.7	-3.7											
(2006-2010)	6.9	4.5	-3.6	-8.8	-4.7	-12.3	-17.7	-13.4	-2.0	-14.1	17.2	-14.0											
相関係数																							
(全期間)	-0.67	-0.27	-0.27	-0.92	-0.81	-0.92	-0.85	-0.81	-0.93	-0.88	-0.33	-0.86											
(1996-2000)	0.79	0.42	-0.45	-0.79	0.15	-0.59	-0.25	0.20	-0.85	-0.24	-0.04	-0.06											
(2001-2005)	-0.88	-0.33	0.37	-0.37	-0.42	-0.32	-0.28	-0.24	-0.39	-0.32	-0.23	-0.31											
相関係数検定																							
(全期間)	*	-	-	***	***	***	***	***	***	***	***	***											
(1996-2000)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-											
(2001-2005)	*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-											

文 献

- 1) 植田直樹, 松本光夫, 西川喜孝: 奈良県保健環境センター年報, 19, 72-75 (1984)
- 2) 松本光夫, 溝口次夫: 大気汚染学会誌, 23, 85-91 (1988)

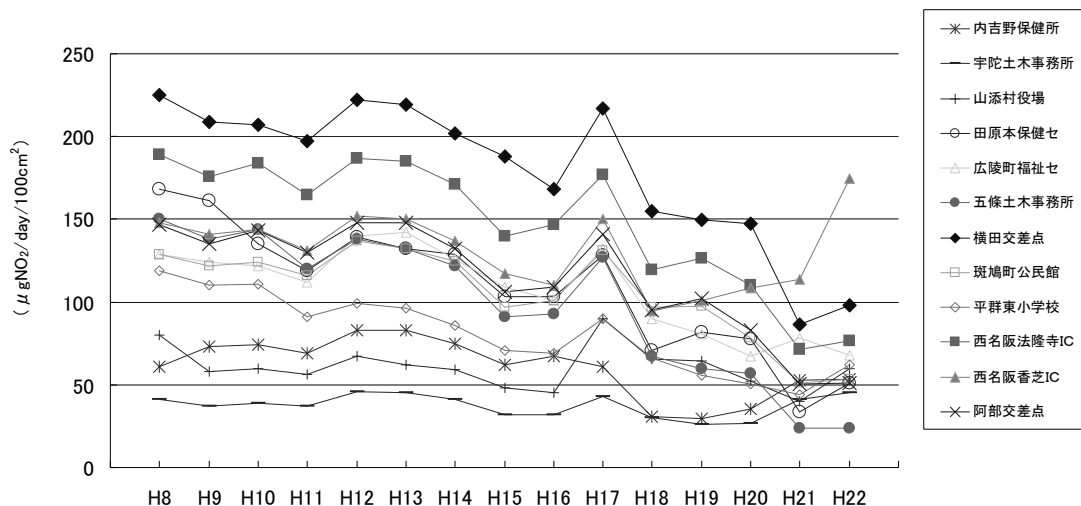


図1 二酸化窒素濃度 (TEA) 年度平均値の推移

塩化メチル及びトルエン（新規優先取組物質）の分析法検討と 奈良県における大気中濃度について

小川里恵・陰地義樹・浅野勝佳・仲澤喜代重

Measurements of Methyl Chloride and Toluene in the Atmosphere of Nara

Rie OGAWA・Yosiki ONJI・Katsuyoshi ASANO and Kiyoshige NAKAZAWA

緒 言

大気汚染防止法は平成8年に改正され、「低濃度ではあるが長期暴露によって人の健康を損なう恐れのある有害大気汚染物質について、将来にわたって人の健康に係る被害の未然防止を図る必要がある」ことを基本的な考え方とした。よって有害大気汚染物質は、今すぐに健康を脅かすものではないが、健康影響を未然に防止するための取り組みを事業者、国、地方公共団体、国民に求めている。平成22年10月に中央環境審議会において、有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質（248物質）が見直され、その中から「優先取組物質」として23物質が挙げられた。今回、この23物質の中で新規優先取組物質の対象となった塩化メチルとトルエンの分析方法を検討するとともに、奈良県における大気中濃度についても調査したので報告する。

方 法

1. 調査方法

環境省有害大気汚染物質測定方法マニュアル¹⁾に準じ、容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析法で行った。試料採取には、6LのSilcoCantmキャニスター（Entech社製）を用い減圧採取法により試料を採取した。標準ガスは住友精化株式会社製100ppbを使用した。ゼロガスは、N₂（99.9995%、G1クラス）で大陽日酸株式会社製を使用した。内標準ガスはToluene-d8（Camberide Isotope Laboratories社製）を気化させて使用した。試料濃縮条件及び装置条件を表1に示した。

2. 調査地点

大和平野3地点（天理・郡山・橿原）で、平成23年4月から平成24年3月まで、月に1回の測定を行った。ただし、天理は一般環境、郡山は発生源周辺、橿原は沿道周辺にそれぞれ指定されている地点であった。

表1 試料濃縮及び装置条件

1) 試料濃縮条件
試料濃縮装置: Entech7100A
Trap1 : GlassBeads Trap -150°C, Desorb 10°C
Trap2 : Tenax Trap -30°C, Desorb 180°C
Focuser: Trap -160°C, Desorb 100°C
2) GC/MS条件
GC装置: Agilent社製7890A
カラム: DB-1 (60m length, 0.32mm i.d., 1.0µm thickness)
カラム温度: 40°C(4min)→(5°C/min)→140°C→ (15°C/min)→220°C(2min)
注入口温度: 230°C
出口温度 : 230°C
キャリアガス: He 1mL/min(定流量)
MS装置: Agilent社製5975C
マス温度: 150°C
GC/MS測定用質量数
塩化メチル: 52m/z(定量)、50m/z(確認)
トルエン: 91m/z(定量)、92m/z(確認)

結果及び考察

1. 塩化メチルとトルエンの分析精度

1) 塩化メチルの分析精度

塩化メチルの分析精度を調べるために、塩化メチル低濃度標準ガス25pptの繰り返し測定（n=5）を行い装置定量下限値（IQL）を求めた。その結果、定量下限値は0.011µg/m³であった。次にキャニスターを用いた減圧採取法の場合、分析方法における定量下限値（MQL）を算出することは非常に困難であるが、今回は、クリーンアップ済みキャニスター（のべ62個）のブランクテスト時に検出された塩化メチルの変動から定量下限値を求めた。その結果、定量下限値は0.092µg/m³であった。次に、各25, 50, 100, 250, 500pptの標準品を用い検量線を作成した結果、相関係数r²=0.9986と良好な直線性が得られた。

2) トルエンの分析精度

トルエンの分析精度を調べるために、トルエン低濃度標準ガス25pptの繰り返し測定（n=5）を行い装置定量下限値（IQL）を求めた。その結果、定量下限値は

0.014 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。塩化メチルと同様に、ブランクテスト時に検出されたトルエンの変動から定量下限値を求めた。その結果、定量下限値は0.31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。これは、塩化メチルに比べブランクキャニスターにおいてトルエンの残留が高く、実験室由来の汚染がクリーンアップを行っても十分に洗浄がなされていないと考えられた。次に、塩化メチルと同様に標準品を用い検量線を作成した結果、相関係数 $r^2=0.9987$ と良好な直線性が得られた。

2. 塩化メチル及びトルエンの調査結果

奈良県における塩化メチルとトルエンの毎月の調査結果を図1と図2に示した。塩化メチルに関しては、年間平均で橿原が1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、郡山が1.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、天理が1.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり指定場所別における差は見られなかった。また、グラフからもわかるように季節的変動も少なかった。一般環境の天理の月変動が一番大きく2.6倍(月最大/月最小)で、相対標準偏差は28%であった。自然発生源由来の塩化メチルが2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度存在するという報告²⁾もあること、また今回調査の年間平均値や季節的変動から、奈良県においては人為的発生源の影響は少ないと考えられた。

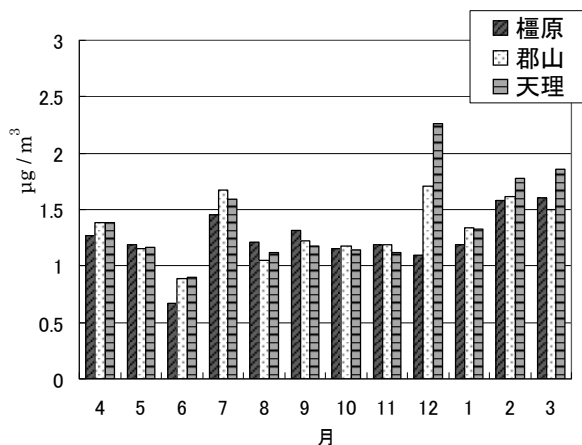


図1 奈良県における塩化メチル濃度の推移

次にトルエンに関しては、年間平均で道路沿道の橿原が5.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、一般環境の天理が6.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と同程度であったが、発生源周辺の郡山は26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、他の指定場所に比べ4倍程度高い値となった。郡山は発生源周辺として指定されている昭和工業団地での調査であったため高濃度となったと考えられた。また、グラフからもわかるように季節的変動も大きく、発生源周辺の郡山で月変動12倍(月最大/月最小)であり、相対標準偏差は73%であった。以上のことから、トルエンに関しては人為的発生源の影響を強く受ける物質であり、ある一定の監視は必要であると考えられた。しかし、現時点でトルエンに関して環境指針値等の設定

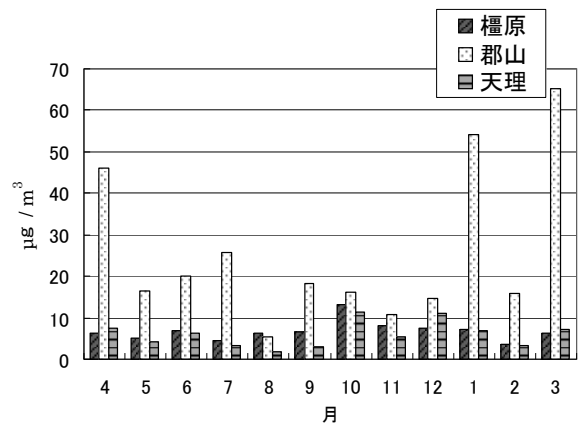


図2 奈良県におけるトルエン濃度の推移

表2 塩化メチル及びトルエンの調査結果

項目	調査地点	大気中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			相対標準偏差 (%)	定量下限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		年平均値	最小値	最大値		
塩化メチル	一般環境 (天理)	1.4	0.90	~ 2.3	28	
	発生源周辺 (郡山)	1.3	0.89	~ 1.7	19	0.092
	道路周辺 (橿原)	1.2	0.68	~ 1.6	20	
トルエン	一般環境 (天理)	5.9	1.8	~ 11	51	
	発生源周辺 (郡山)	26	5.5	~ 65	73	0.31
	道路周辺 (橿原)	6.7	3.6	~ 8.1	35	

はなく、工場労働者を対象とした暴露評価で有意差が認められる濃度が数千 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるという報告³⁾からも、直ちに対策を講じなければならない状況ではないことがわかった。

3. 調査結果と分析精度

今回の調査結果を表2に示した。新規優先取組物質に追加された塩化メチルの場合、今回の調査では、最小値が道路沿道指定の橿原で0.68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、今回検討の定量下限値0.092 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ からも十分に定量が可能であることがわかった。トルエンに関しては、定量下限値が0.31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と若干高い値であったが、今回調査の最小値が一般環境の天理で1.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったために定量は可能であると考えられた。ただし、トルエンを含むその他VOCsの目標定量下限値が、近年の分析装置の進歩によりという理由で「概ね1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 」から「0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ が望ましい」に変更されたため、実験室由来の汚染対策等を講じることにより、目標定量下限値を満足するように努める必要があると考えられた。

文 献

- 1) 環境省水・大気環境局大気環境課：平成23年3月 有害大気汚染物質測定方法マニュアル
- 2) 横内陽子, 相馬裕子, 向井人史：地球環境研究総合推進費平成10年度研究成果報告集, 91-95 (1999)
- 3) Foo,S.C.et al.:Br. J. Ind. Med., 47, 480-484 (1990)

奈良県における環境放射能調査（第19報） （2011年4月～2012年3月）

大畑清嗣・浅野勝佳・仲澤喜代重

Environmental Radioactivity Survey Data in Nara Prefecture (19)
(Apr.2011-Mar.2012)

Kiyotsugu OHATA・Katsuyoshi ASANO and Kiyoshige NAKAZAWA

緒 言

平成元年度から科学技術庁（平成13年1月からは文部科学省）委託環境放射能水準調査事業に参加し、環境放射能測定調査を継続実施している。平成23年度に実施した環境放射能水準調査測定結果について取りまとめたのでその概要を報告する。

なお、平成23年3月11日の東日本大震災による福島第一原発事故以降はモニタリング強化体制となり、これに対応した。

調査方法

1. 調査対象

定時降水中の全 β 放射能、大気浮遊じん・降下物・土壌・陸水・牛乳・精米・野菜類・茶の γ 線核種分析、強化モニタリングの蛇口水・定時降下物の γ 線核種分析、ならびに環境中の空間放射線量率を調査対象とした。なお、この調査の環境試料採取にあたり、農業総合センター、茶業振興センター、高原農業振興センターの協力を得た。

2. 測定方法

環境試料の採取法、前処理法及び全 β 放射能測定、 γ 線核種分析及び空間放射線量率測定は、文部科学省の「環境放射能測定調査委託実施計画書」（平成23年度）¹⁾「全 β 放射能測定法」、²⁾「Ge半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」等に準拠し実施した。モニタリング強化の測定は文部科学省の指示に従った。

3. 測定装置

全 β 放射能測定は全 β GM自動測定装置（アロカ LBC-4202型）、 γ 線核種分析はGe半導体核種分析装置（セイコーEG&G GEM15P4-70型）、空間放射線量率測定はモニタリングポスト（アロカ MAR-21型）とサーベイメータ（アロカ TCS-171）によりそれぞれ測定を

行った。

結果及び考察

1. 全 β 放射能調査（降雨ごと）

定時降水中の全 β 放射能測定結果を表1に示した。

88検体の測定を行い24検体で検出し、放射能濃度はND～1.6Bq/L、月間降下量はND～12.2MBq/km²の範囲にあった。

2. γ 線核種分析調査

表2に γ 線核種分析測定結果を示した。

4～6月の大気浮遊じんと4～7月の降下物及び茶葉からCs-134とCs-137が検出された。また4月の降下物からはI-131も検出された。これらは福島原発事故の影響であると推測される。また、土壌の表層～下層からそれぞれ3.6～4.0Bq/kg乾土のCs-137が検出されたが、いずれも例年と大差のない数値であった。

3. 空間放射線量率調査（連続測定）

表3に各月におけるモニタリングポストによる空間放射線量率測定結果を示した。連続測定結果は、46～7lnGy/hの範囲にあり、平均値は49.0nGy/hであった。全体として例年と大差はなく、空間放射線量率からは福島原発事故の影響は特に認められなかった。

4. モニタリング強化

表4にモニタリング強化の測定結果を示した。奈良県では人工放射性核種は検出しなかった。

結 論

平成23年度の調査結果において、福島原発事故直後には一部の環境試料で影響が見られたが、8月以降は落ち着いた。福島原発事故の詳細が解明されるにつれて事故のすさまじさが浮き彫りにされており、今後封じ込め工程が完了するまで環境放射能の動態について継続した調査が必要であると考えられる。

文 献

- 1) 文部科学省防災環境対策室：環境放射能測定調査委託実施計画書（平成23年度）
- 2) 文部科学省編「放射能測定法シリーズ」昭和51年～平成15年改訂版

3) 文部科学省：第51回環境放射能調査研究成果論文抄録集（平成20年度）

表1 定時降水試料中の全β線放射能調査結果

採取月 H23年度	降水量 (mm)	降水の定時採取 (定時降水)			
		放射能濃度 (Bq/L)			月 間 降下量 (MBq/ Km ²)
		測定 数	最低 値	最高 値	
4月	104.0	7	ND	1.0	10.7
5月	285.5	10	ND	0.2	1.9
6月	232.5	9	ND	0.1	1.4
7月	139.5	9	ND	0.3	12.2
8月	56.5	8	ND	0.2	2.0
9月	281.5	10	ND	0.1	1.0
10月	97.5	5	ND	ND	ND
11月	72.0	4	ND	ND	ND
12月	16.0	3	ND	0.3	0.7
1月	38.5	3	ND	1.0	11.2
2月	109.0	10	ND	1.6	4.4
3月	180.5	10	ND	0.9	4.1
年間値	1613.0	88	ND	1.6	49.6
前年度までの 過去3年間の値		79 ～89	ND	2.1	51.4 ～88.5

ND: Not detected

表3 空間放射線量率調査結果

調査月 H23年度	モニタリング ポスト (nGy/h)		
	最低 値	最高 値	平均 値
4月	46	61	48.2
5月	47	65	48.5
6月	47	61	49.2
7月	47	64	49.6
8月	48	66	49.7
9月	48	59	49.4
10月	47	55	49.1
11月	46	53	48.6
12月	46	54	47.7
1月	46	59	48.7
2月	47	68	49.5
3月	47	71	49.3
年間値	46	71	49.0
過去 3年間の値	45	80	49.1 ～49.8

表2 γ線核種分析調査結果 (Cs-137最高値)

試料名	採取地	本年度	過去3年間	単 位
大気浮遊じん	奈良市	ND～0.27	ND	mBq/m ³
降 下 物	奈良市	ND～4.5	ND	MBq/km ²
陸水(蛇口水)	奈良市	ND	ND	mBq/L
土 壌	表 層	橿原市	3.6 (220)	Bq/kg乾土 (MBq/km ²)
	下 層	橿原市	4.0 (780)	
精 米	橿原市	ND	ND	Bq/kg精米
野 菜	宇陀市	ND	ND	Bq/kg生
茶	奈良市	3.5～3.6	ND	Bq/kg乾物
牛 乳	宇陀市	ND	ND	Bq/L

ND: Not detected

表4 モニタリング強化

試 料	期 間	I-131	Cs-134	Cs-137	その他人工放射性核種
蛇 口 水	3月23日～12月28日	ND	ND	ND	ND
定時降下物	3月20日～12月27日	ND	ND	ND	ND

ND: Not detected.

注: Ge半導体検出器点検のため、測定開始が遅くなった

菩提川の水質特性について

高木康人・山中秀則・高橋のぶ子・兎本文昭

Characteristics of Water Quality of the Bodai River

Yasuhito TAKAGI・Hidenori YAMANAKA・Nobuko TAKAHASHI and Fumiaki UMOTO

緒 言

奈良市内中心部を流れる一級河川菩提川は水源水量が乏しく、また、上流部が合流式下水道として整備されたことにより水質汚濁が著しく、環境省発表平成20年度全国河川ワースト1となった(年間平均BOD値12mg/L)¹⁾。そのため、現在、県では水質改善に向け、取組みを強化している。

今回、1年間にわたり、菩提川周辺における河川水水質調査を実施し、若干の知見が得られたので、その概要を報告する。なお、調査結果は随時、「大和川清流復活ネットワーク」のホームページに掲載された。

方 法

図1に示した菩提川周辺河川10地点(菩提川7地点、支川浄言寺川1地点、合流先河川佐保川2地点)において、平成23年4月から平成24年3月の間、毎月1回、簡易方法により河川水量を測定するとともに、河川水を採取、採取した河川水は直ちに当所に持ち帰り、水質分析(臭気、色相、透視度、pH:水素イオン濃度、DO:溶存酸素量、COD:化学的酸素要求量、BOD:生物化学的酸素要求量、SS:浮遊物質量、T-N:全窒素、T-P:全リン、NH₄-N:アンモニア性窒素、NO₂-N:亜硝酸性窒素、NO₃-N:硝酸性窒素)を行った。

結果及び考察

BOD測定結果を表1に、また、NH₄-N地点別経月変化を図2に示した。

菩提川の水質は年間を通して水量の少ない上流域で高く、特に冬期に高い傾向が見られた。この上流域の中でも概ね浄言寺川合流前においてBODは高く、年間平均22mg/L、最大54mg/L(3月)となった。また、この地点ではNH₄-Nが高く、NO₃-Nが低い傾向が見られ、このことがBOD上昇の一因であると考えられた。今回の調査でのBOD最高値は3月調査時の県道交差点で、120mg/Lであった。この地点は調査最

上流地点であり、水量が極端に少なく生活雑排水の影響を直接受けやすい地点であるため、その影響が現れたものと考えられた。菩提川流末上流堰より下流ではBOD値は3~12mg/Lで安定していた。

菩提川における唯一の支川である浄言寺川は、その水質がBOD4.0mg/L、と合流前の菩提川の水質(BOD22mg/L)よりも良く、また、その水量は菩提川とほぼ同量であることから、菩提川の水質濃度低下に繋がっていた。

菩提川が合流先河川(佐保川)に与える影響は、菩提川の水質が佐保川水量の約1/15であるため、あまり大きくは無いが、それでも佐保川(環境基準C類型)のBODを1.5mg/Lから1.8mg/Lと約2割上昇させていた。

今回の調査における菩提川環境基準点(菩提川流末)でのBOD75%値は6.7mg/Lであり環境基準値(C類型、5mg/L以下)を満足することはできなかった。

菩提川上流域ではしばしばDOの低い状態が見られ、現状では魚類の生息には適していなかった。

その他、SS、T-N、T-Pでは特に、流域全体で大きな変動は見られなかった。

まとめ

今回の調査により、以下のような菩提川周辺河川における水質特性が明らかになった。

1. 菩提川では上流域で水質が悪く、特に浄言寺川合流前においての水質悪化が著しかった。その一因はアンモニア性窒素の増加及び硝酸性窒素の減少であった。
2. 浄言寺川の水質は概ね良好であり、その水量はほぼ菩提川の水質と同量であることから、浄言寺川は菩提川の水質改善に役立っていた。
3. 菩提川が合流先河川(佐保川)に与える影響は、その水量が約1/15であるにもかかわらず、合流先河川のBOD等を約2割上昇させていた。

文 献

1) 平成20年度公共用水域水質測定結果 (2011), 環境省 水・大気環境局



- ① 県道交差
- ② 背無橋
- ③ 浄言寺川合流前
- ④ 浄言寺川合流後
- ⑤ 南大安寺踏切西
- ⑥ 菩提川流末上流堰
- ⑦ 菩提川流末
- ⑧ 浄言寺川流末
- ⑨ 佐保川 (合流前)
- ⑩ 佐保川 (合流後)

図1 菩提川調査採水地点

表1 水質測定結果 (BOD)

単位: mg/L

	①県道交差	②背無橋	③浄言寺川合流前	④浄言寺川合流後	⑤南大安寺踏切西	⑥菩提川流末上流堰	⑦菩提川流末	⑧浄言寺川流末	⑨佐保川 (合流前)	⑩佐保川 (合流後)
4月	13	2.2	4.7	5.3	7.4	3.1	3.3	4.1	1.1	1.5
5月	3.2	3.0	7.5	4.7	6.5	3.5	3.5	3.7	1.2	1.3
6月	4.5	4.7	8.9	6.3	4.7	3.1	3.2	5.6	1.3	1.4
7月	5.9	3.1	9.0	5.7	6.6	2.9	3.9	3.5	1.0	1.7
8月	5.0	3.5	9.1	6.8	5.0	4.6	6.7	4.6	2.3	3.1
9月	5.8	3.4	6.6	4.9	2.8	2.9	2.5	4.1	0.8	1.0
10月	10	3.1	11	3.9	4.6	5.2	2.9	5.4	1.1	1.5
11月	6.8	2.5	31	4.0	3.5	3.7	3.5	2.0	1.7	2.0
12月	14	4.5	49	4.4	4.0	4.4	3.2	3.8	1.3	1.0
1月	13	4.3	26	5.0	12	9.8	10	3.9	1.5	1.6
2月	60	39	44	32	29	11	12	3.6	1.7	2.3
3月	120	46	54	28	16	9.9	9.6	4.0	2.5	2.9
平均値	22	10	22	9.3	8.5	5.3	5.4	4.0	1.5	1.8

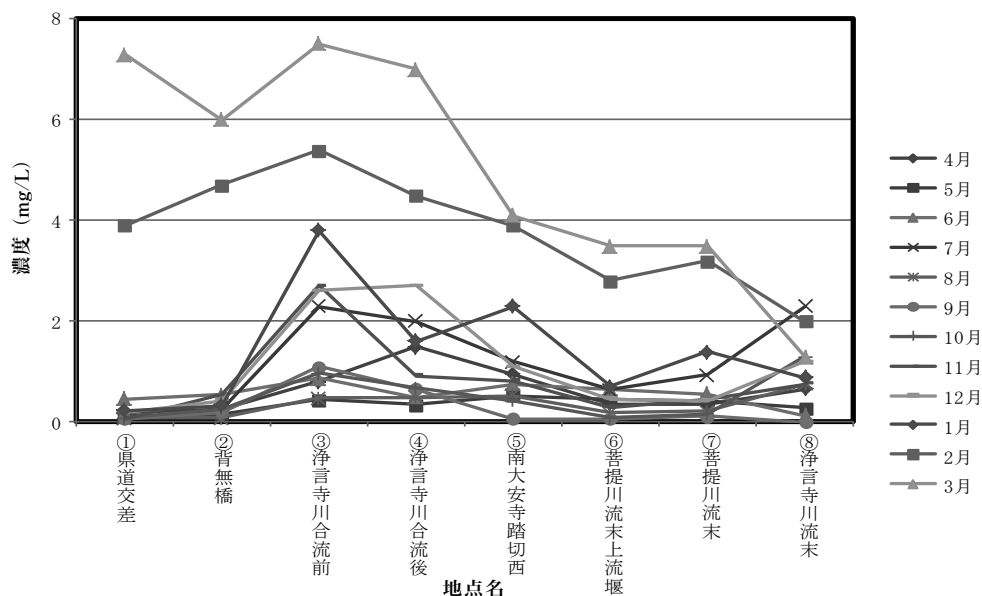


図2 地点別経月変化 (NH₄-N)

環境水中の日焼け止め成分分析の検討について

中山 義博・高木 康人・兎本 文昭

Analysis of Organic UV Filters in Environmental Water

Yoshihiro NAKAYAMA, Yasuhito TAKAGI and Fumiaki UMOTO

緒 言

近年、化粧品に日焼け止めとして紫外線吸収剤が使用されることが多くなってきている。これらの物質は日用品等由来化学物質（PPCPs）にも分類され、その中にはエストロゲン作用を持つもの¹⁾もある。使用後の環境での挙動や水生生物への影響も懸念されている。そこで、これら成分の環境水中での濃度レベルの把握が必要であると考えられ、固相カートリッジを用いたGC/MSによる数種類の成分の測定方法を検討したのでその概要を報告する。

方 法

1. 試薬等

ジクロロメタン、メタノール及びアセトン、和光純薬（株）製残留農薬測定用を用いた。純水はミリポア製超純水製造装置で精製したものを用いた。その他、高純度窒素ガスを用いた。

2. 使用機器・器具

ローラーポンプ
GC/MS 島津製作所製 QP2010 Ultra

3. 分析対象物質

紫外線吸収剤オクトクレリン（OC）、ホモサレート（HMS）、オクチルジメチル-p-安息香酸（OD-PABA）、4-メトキシ-trans-けい皮酸-2-エチルヘキシル（EHMC）、サリチル酸オクチル（OS）の5種類を分析対象物質とした。内標準物質としてフルオランタン-d10を用いた。試料ろ過後に回収率の比較のためベンジルシナメートを用いた。

4. 分析方法

1) 水試料の前処理

水試料1Lを、ガラス繊維ろ紙を使ってろ過し、添加回収用標準溶液等を添加した。ジクロロメタン、メタノール、超純水の順に固相カートリッジに通してコンディショニングした後、水試料を10ml/minの速さで通水した。通水後、窒素により脱水し、ジクロロメタ

ンで溶出した。その後、35℃で窒素パージして200 μ Lまで濃縮し、内標準溶液を添加し測定溶液とした。

添加回収のため5種類の対象成分を0.05mg/Lの最終濃度となるように同じ検体に添加して、上記の操作をし、同様に測定した。

対象とした5成分について、それぞれ0.05mg/L～0.50mg/Lの範囲で5点の濃度の標準液（サロゲート溶液及び内標準溶液含む。）を測定し、検量線を作成した。

2) 内標準法

いずれの測定においても内標準としてフルオランタン-d10の濃度が0.05mg/LとなるようにGC/MS測定直前に加えた。

3) GC/MSの測定条件

ガスクロマトグラフ

島津製作所製	QP2010 Ultra
カラム	Rtx-5MS 30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m
キャリアガス	ヘリウム
オープン温度	35℃ \rightarrow 5℃/分 \rightarrow 200℃ (10分) \rightarrow 20℃/分 \rightarrow 220℃ \rightarrow 2℃/分 \rightarrow 280℃ (2分)
	インターフェース温度 280℃

質量分析計

島津製作所製	QP2010 Ultra
イオン化法	EI
イオン源温度	250℃
測定モード	SIM

4) 実試料の採水・測定

県内における環境水中の紫外線吸収剤の濃度を把握するため、代表的な河川を対象として測定した。具体的には、大和川の本川へ流入する支川流末及び大和川本川とした。さらに、市街部の例として奈良市内の菩提川、佐保川についても測定した。個々の河川水について測定する場合、採水容器は事前にメタノール洗浄後乾燥した1L褐色ガラスビンを使用した。採取した試料は前処理操作まで、冷蔵庫で保存した。

5) 固相カートリッジの比較

6種類の固相カートリッジ (HLB, PS2, DSC18Lt, C18Seppac, tC18Seppac及びDSCPh) での回収率を比較するために、5種類の対象成分を0.05mg/Lの最終濃度となるように上記の操作をした。

結果及び考察

1. 検量線

いずれの成分についても0.05mg/L～0.50mg/Lの範囲で検量線は良好な直線性を示した。

2. 固相カートリッジの検討

数種類の固相カートリッジについて、純水に最終濃度が0.05mg/Lとなるように標準液を添加し、その回収濃度を調べた。結果を図1に示した。

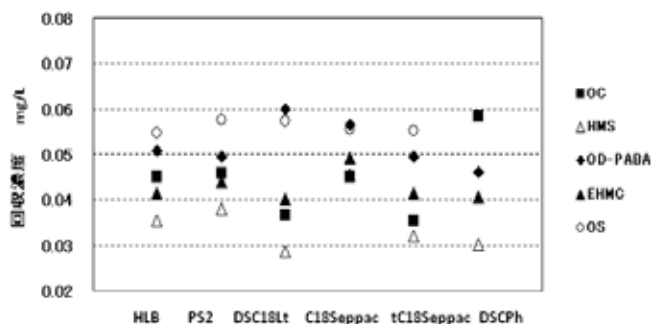


図1 固相抽出カートリッジの回収比較

その結果、ウォーターズ社のSeppack Plus C18 カートリッジが適していた。他のカートリッジは、標準成分等にカートリッジ由来成分の重複したピークが過大に出現したり、回収率の思わしくないもの、通水に問題のあるものがあった。

3. 添加回収試験及び定量下限値

GC/MSによる測定では、精製水に最終濃度が0.05mg/Lとなるように標準液を添加し、n=8でその回収率と変動係数をみた。回収率は90%～110%、変動係数は10%以下と良好であった。さらに、混合した河川水に最終0.05mg/Lとなるように標準液を添加し、n=8でその回収率と変動係数をみた。その結果を表1に示した。回収率もほぼ90%～110%、変動係数もほぼ10%以下となり比較的良好であった。

表1 混合河川水試料の繰り返しによる固相抽出法の評価 (n=8)

化合物名	回収率(%)	CV (%)
オクトクレリン	95.7	10.4
ホモサレート	97.8	5.8
オクチルジメチル-p-安息香酸	107.7	3.3
4-メトキシ-trans-けい皮酸-2-エチルヘキシル	90.7	8.6
サリチル酸オクチル	112.1	5.4

本法の定量下限値をそれぞれの成分とも濃縮率を考慮した上で、測定値の標準偏差を10倍して算出した。その結果を表2に示した。

表2に示すように5種類の化合物とも0.010 μg/L以下となった。

実際の下限值を0.010 μg/Lとした。

表2 測定対象とした成分の本法の標準偏差10倍の値

化合物名	10σ 単位: μg/L
オクトクレリン	0.0100
ホモサレート	0.0056
オクチルジメチル-p-安息香酸	0.0036
4-メトキシ-trans-けい皮酸-2-エチルヘキシル	0.0078
サリチル酸オクチル	0.0061

4. 保存方法及び経時変化

対象成分を含む試料の異なる保存方法及び経時変化をみるため、室内で透明ガラス容器に保存したものと、褐色ガラスビンで遮光・冷蔵保存したものを比較した。混合河川水に最終0.040 μg/Lとなるように添加したものを0時間経過、24時間経過、48時間経過後に測定したが、双方とも特に大きな減少は見られなかった。

5. 河川水調査結果

河川水中の濃度を調べるために、主要河川である大和川本川3ヶ所と支川7ヶ所 (佐保川を含む) の一部を対象に調査を行った。

藤井、太子橋、額田部高橋など、本川及びそれに近い比較的水量の多い地点では、5成分とも検出されなかったが、竜田川流末 (竜田大橋) と菩提川流末の支川で、4-メトキシ-trans-けい皮酸-2-エチルヘキシルが検出された。それぞれ、0.018 μg/L, 0.031 μg/Lであった。他の成分は検出されなかった。検出された成分は化粧品にはよく使われている。

まとめ

化粧品に含まれる紫外線吸収剤成分5種類の環境水中での分析法を検討し、実際の河川水の測定を行ったところ、大和川本川で検出されなかったが、一部の支川で4-メトキシ-trans-けい皮酸-2-エチルヘキシルが検出された。

文献

1) 松本比佐志, 他: 薬学雑誌, **125**, 643-652 (2005)

ICP/MSによる河川水、地下水のヒ素、セレン、アンチモンの分析について

平井佐紀子

Analysis of As, Se, Sb in River Water and Underground Water by ICP/MS

Sakiko HIRAI

緒言

平成20年3月20日改正されたJIS K0102:2008ではヒ素(As)、セレン(Se)、アンチモン(Sb)の分析法にICP/MS法¹⁾が加えられたが、当所では河川水、地下水ともに水素化物発生原子吸光法²⁾により測定している。水素化物発生原子吸光法では、前処理や測定に長時間を要しているため、省力化を図るために、ICP/MS法を用いた方法について検討を行ったので報告する。

方法

1. 試料

平成23年度に水素化物発生原子吸光法でAs, Se, Sbを測定した河川水64件、地下水59件と同一の検体を用いた。

2. 試薬

1) 標準溶液：標準溶液はAccuStandard社製多元素混合標準液ICP-MS-QC2-1 (10 μg/mL)を用いた。内部標準溶液は和光純薬工業(株)製イットリウム標準液原子吸光分析用1000mg/Lを用いた。

原子吸光法では和光純薬工業(株)製As, Se, Sb標準液原子吸光分析用1000mg/Lを用いた。

2) 硝酸：ICP/MS法では関東化学(株)微量分析用硝酸を用いた。原子吸光法では和光純薬工業(株)製有害金属測定用硝酸を用いた。

3) 硫酸及び塩酸：原子吸光法では和光純薬工業(株)製有害金属測定用硫酸及び塩酸を用いた。

4) 水素化物ホウ素Na, NaOH, KI：原子吸光法では和光純薬工業(株)製の試薬特級を用いた。

5) 水：ICP/MS法ではMillipore製 Milli-Q SP で製造した超純水を用い原子吸光法では蒸留水を用いた。

3. 装置

ICP/MS法：Agilent社製ICP-MS Agilent 7500ce

水素化物発生原子吸光法：Thermo Elemental社製原子吸光分析装置Sollar M6,日本ジャーレルアッシュ

(株)製水素化物発生装置HYD-10,水素化物原子化装置 HYD-20

4. 標準溶液の調製

ICP/MS用混合標準溶液に超純水で適宜希釈し、硝酸を1%となるように加え0~0.1mg/Lの範囲で7点の標準溶液を調製した。

原子吸光法ではAs, Se, Sbの混合標準液を蒸留水で希釈し2%硫酸を加え0~0.02mg/Lの範囲で5点の標準溶液を調製した。

5. 試験溶液の調製

ICP/MS法では50mLDigitubeに試料50mL, 硝酸500 μlを加え, 100℃沸騰水浴中で10分間酸分解し, 放冷後0.20 μmのフィルターで濾過して用いた。

水素化物発生原子吸光法²⁾ではJIS K0102:2008に従って調製した。

6. 測定

1) ICP-MSの測定条件

プラズマ高周波出力：1500W

プラズマガス流量：15.0L/min

補助ガス流量：0.90L/min, S/N温度：2℃

キャリアガス流量：0.78L/min

メイクアップガス流量：0.25L/min

ヘリウムコリジョンモード

シールドトーチシステム

2) 水素化物発生原子吸光法の条件

水素化物原子化装置：1000℃

アルゴンガス流量：0.2L/min

冷却水温度：15℃

結果及び考察

1. 添加回収試験結果

As, Se, Sbを河川水に標準として添加し, ICP/MSで測定したときの回収率を表1に示す。

表1のとおりAs, Se, Sbいずれの元素も定量下限値の0.001mg/L, 環境基準の0.01mg/L (Sbについては

表1 河川水に標準を添加したときの回収率

As回収率 (%) n=5			
0.001mg/L添加		0.01mg/L添加	
平均	RSD	平均	RSD
96.8	2.00	99.0	0.70
Se回収率 (%) n=5			
0.001mg/L添加		0.01mg/L添加	
平均	RSD	平均	RSD
100.2	4.99	97.2	1.76
Sb回収率 (%) n=5			
0.001mg/L添加		0.01mg/L添加	
平均	RSD	平均	RSD
79.8	3.82	80.4	1.16

指針値0.02mg/LだがAs,Seと同一基準を用いた。)においても回収率79~100%の良好な結果が得られた。

2.水素化物発生原子吸光法とICP/MS法の比較

原子吸光法で測定した河川水64件、地下水59件と同じ検体をICP/MS法でも測定したところ、いずれかの測定法で定量下限値0.001mg/L以上を検出した元素はAsのみであった。Asについて両法による測定結果を比較したものを表2、3及び図1に示した。

表2、表3から定量限界値以上を検出した河川水11

表2 分析法による河川水のAs測定結果の比較(mg/L)

河川水	原子吸光法	ICP/MS法
1	0.001	0.001
2	<0.001	0.001
3	0.001	0.001
4	0.001	0.002
5	<0.001	0.001
6	0.001	0.002
7	0.001	0.003
8	0.002	0.004
9	0.004	0.003
10	0.007	0.006
11	0.018	0.017

表3 分析法による地下水のAs測定結果の比較(mg/L)

地下水	原子吸光法	ICP/MS法
1	0.003	0.002
2	0.001	0.001
3	0.001	0.001
4	0.001	0.001
5	0.016	0.016
6	0.001	0.001

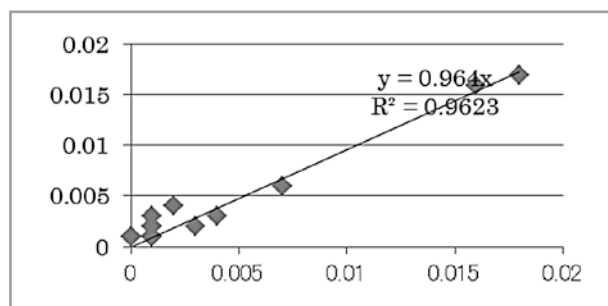


図1 原子吸光法 (y) とICP/MS法 (x) によるAsの散布図

件、地下水6件を比較したところほぼ一致し、一致しないものでもその差は0.002mg/L以内であった。また、両法を比較した図1の散布図からの相関係数は0.985と良好であった。

まとめ

ICP/MS法による河川水の添加回収試験結果及び、水素化物発生原子吸光法とICP/MS法による測定結果の比較により、河川水、地下水のAs、Se、Sbの測定にICP/MS法が適用できることを確認した。これにより、試薬の使用も少量で済み、また測定時間の大幅な短縮に繋がることがわかった。

文 献

- 1) 工場排水試験方法JIS K0102, 246-247, 253-254, 283 (2008), 日本規格協会
- 2) 工場排水試験方法 JIS K0102, 241-245, 249-250, 280-282 (2008), 日本規格協会

最終処分場浸透水に対する水処理の検討について

高木康人・山中秀則・高橋のぶ子・兎本文昭

Treatment of Seepage Water in Industrial Waste Landfill Sites

Yasuhito TAKAGI・Hidenori YAMANAKA・Nobuko TAKAHASHI and Fumiaki UMOTO

緒 言

これまでに最終処分場からの浸透水に含まれる高濃度有機物の処理方法については、多くの報告がなされている¹⁾²⁾。奈良県内においても、一部最終処分場から高濃度のCODが検出されており、現在、水処理が行われている。

今回、化学薬品等を用い、その吸着作用及び凝集作用等により、高濃度CODを含む最終処分場浸透水の効果的な処理対策について検討したので、その結果について報告する。

材料及び方法

1. 浸透水水質及び化学薬品の品質等

最終処分場浸透水の水質結果を表1に、化学薬品の名称、品質、及びpH実測値を表2に示した。

表1 浸透水水質

pH	7.7
色相	茶褐色
臭気	微金気臭
COD (mg/L)	580
SS (mg/L)	39

表2 化学薬品等

	名 称	品 質	pH
①	粉末活性炭	粘度 200mesh 以下, 表面積 1,100m ² /g 以上	-
②	ポリ塩化アルミニウム	pH3.6 ~ 4.6, 比重 1.2 以上, Al ₂ O ₃ 10%	2.8
③	硫酸アルミニウム	pH3 以上, 比重 1.3, Al ₂ O ₃ 8%	2.2
④	ポリ塩化第二鉄	pH1 以下, 比重 1.3 以上	0.5
⑤	塩化アルミニウム	pH2 ~ 4, 比重 1.2 以上, Al ₂ O ₃ 9%	0.1
⑥	有機高分子凝集剤	弱アニオン, 分子量 1,700 万, pH6 ~ 7, 0.1% 水溶液	6.6

2. 実験方法

1) pHに対する化学薬品の効果実験

浸透水に塩酸又は水酸化ナトリウムを加えpHを調整。その後、各薬品を0.5%添加、10分間攪拌、24時間静置後、pH、上澄水の色相、及びフロック形成状態等を調べCODを測定した。

2) pH5での化学薬品の効果実験

1)の結果を踏まえ、浸透水に各薬品を0.01~5%添加、10分間攪拌。その後、塩酸によりpH5に調整、24時間静置後、上澄水の色相、及びフロック形成状態等を調べCODを測定した。

3) 活性汚泥による除去実験

浸透水に活性汚泥(下水処理場返送汚泥MLSS 7,000mg/L)を一定量加え、24時間曝気後、ろ過しCODを測定した。

4) 化学薬品及び生物処理による除去実験

1)~3)の結果を踏まえ、(1) pHを3~4に調整し、活性炭0.5%添加後、攪拌ろ過し、pHを7に調整。(2) さらに、硫酸アルミニウム、又はポリ塩化第二鉄を0.5%添加し、pHを3~4に調整後、攪拌ろ過し、pHを7に調整。(3)最後に、浸透水:活性汚泥=1:9で18時間(20℃)曝気し、1時間静置した。以上(1)~(3)の結果についてCODを測定した。

結果及び考察

1) pHに対する化学薬品の効果実験

COD除去率を図1に、化学薬品添加後のpHを表3に示した。

最も除去率が高かったのは活性炭であり、その効果はpHが低い程良く(pH1で除去率66%)、全てのpH値で上澄水の色相は無色透明となった。無機凝集剤では、添加後のpH値が重要であり、添加後pH4~6で除去率が高くなる傾向が見られた。その効果は、④ポリ塩化第二鉄>③硫酸アルミニウム>②ポリ塩化アルミニウム>⑤塩化アルミニウムの順となり、最も除去率

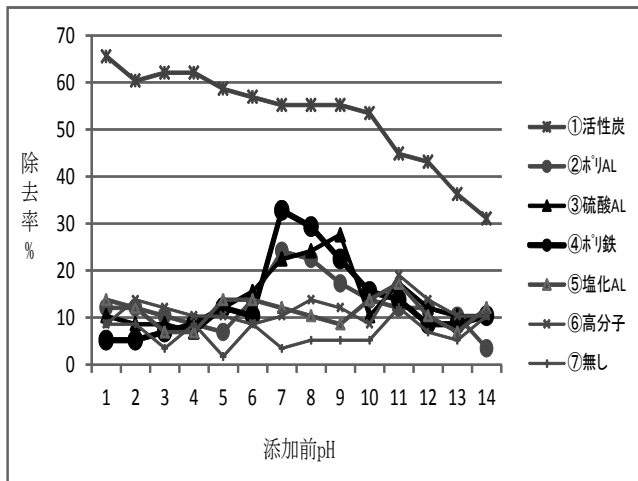


図1 化学薬品のCOD除去率 (pH変動)

表3 化学薬品添加後のpH

pH (添加前)	① 活性炭	② PAC	③ 硫酸Al	④ ポリFe	⑤ 塩化Al	⑥ 高分子
1	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1
2	2.1	3.7	2.1	2.0	2.0	2.1
3	3.4	3.9	3.2	2.5	2.7	3.2
4	5.1	3.9	3.8	2.5	3.2	4.7
5	6.0	4.0	4.0	2.7	3.8	6.0
6	6.8	4.1	4.2	2.9	4.2	6.8
7	7.7	4.2	4.4	4.7	4.3	7.8
8	8.0	4.3	4.5	5.0	4.4	8.1
9	8.3	4.4	5.0	6.0	4.8	8.4
10	9.1	4.5	5.7	6.5	4.7	9.2
11	10.4	6.0	8.6	8.9	6.5	10.5
12	10.9	6.8	9.3	9.6	7.4	10.9
13	12.1	8.6	9.9	10.1	9.7	12.2
14	14.0	13.9	14.1	14.2	14.0	14.1

※太字はCOD除去率20%以上の際の値

表4 化学薬品のCOD除去率 (添加率変動)

添加率 (%)	②PAC	③硫酸Al	④ポリFe	⑤塩化Al
0.01	17	15	17	15
0.05	26	21	32	23
0.1	28	25	36	25
0.5	38	26	42	28
1	42	34	49	32
5	47	36	53	42

が高かったのはポリ塩化第二鉄の33% (添加後pH4.7) であった。無機凝集剤では上澄水の色相が薄くなるとCOD値は低くなる傾向があり、その色相によりCOD除去効果が判断できた。また、全ての化学薬品でpHが高い程、フロックの形成は多いが、必ずしもCODの除去には繋がっていなかった。一方、高分子凝集剤での除去率は低く、条件等を改める必要があった。

2) pH5での化学薬品の効果実験

添加後pH5での化学薬品添加率に対するCOD除去率を表4に示した。

COD除去効果が高い化学薬品は1) とほぼ同様であり、全ての無機凝集剤で添加率が多い程、COD除去

表5 活性汚泥によるCOD除去率 (%)

浸透水 (%)	活性汚泥 (%)	COD除去率 (%)
1	99	0
5	95	20
10	90	30
20	80	27
30	70	23
40	60	19
50	50	16

率は向上した。

3) 活性汚泥による除去実験

下水処理施設活性汚泥によるCOD除去率を表5に示した。

COD除去率が最も高かったのは浸透水量：返送汚泥量=1：9の比率であった (除去率30%)。

4) 化学薬品及び生物処理による除去実験

(1) ~ (3) の条件下でのCOD除去率を表6に示した。

表6 各条件下でのCOD除去率 (%)

条件	③硫酸Al	④ポリFe
(1)	74	74
(2)	75	79
(3)	87	89

薬品処理でCODは75~80%除去された。さらに生物処理により最終的に約90%除去され、CODは60mg/L前後となった。

まとめ

- ・高濃度CODを検出している最終処分場浸透水に対する化学薬品等の効果実験を実施した。
- ・粉末活性炭が最も除去効果が高く、活性炭がもつ吸着作用がCOD除去に有効であった。
- ・無機凝集剤による凝集作用では、化学薬品添加後のpHが重要であり、4~6で除去率が高かった。
- ・無機凝集剤ではポリ塩化第二鉄、硫酸アルミニウムが優位であった。
- ・下水処理場活性汚泥を用いた実験では浸透水割合10%で最も高いCOD除去率30%が得られた。
- ・吸着作用、凝集作用及び生物を併用することによりCODは約90%除去することができた。

文献

- 1) 坂本陵治ら：最終処分場の黒色浸透水対策，長崎県環境保健研究センター所報，55，95-99 (2009)
- 2) 渡辺洋一ら：黒い水の生成過程と処理，埼玉県公害センター研究報告，16，121-129 (1989)

油脂の変敗試験に用いる抽出溶媒の比較

木本聖子・森居京美・城山二郎・山本圭吾

Comparison of Extraction Solvent used for testing deterioration of Oils and Fats

Seiko KIMOTO・Kyomi MORII・Jirou SHIROYAMA and Keigo YAMAMOTO

緒 言

油揚げに含まれる油脂の酸価の基準は、奈良県において指導要領に定められ、測定法は、即席めん類の酸価の測定を準用していた。平成23年3月28日付けで、食品、添加物等の規格基準の一部が改正¹⁾され、即席めん類の酸価・過酸化価の試験法が告示から削除されるとともに、改良試験法が通知²⁾により示された。改正前の試験法(告示法)では、クロロホルムやジエチルエーテル等有機溶媒を多量に使用し、環境への悪影響や、分析者の健康被害の懸念もあった。そのため、ジエチルエーテルを石油エーテルに変更した試験法が示された(通知法)。今回、通知法に従い、油揚げの酸価を測定したところ、告示法(準用)よりもすべて低い値を示した。そこで、両法の相関と抽出溶媒の違いによる油揚げの抽出油脂の組成・性状について検討したので、その結果を報告する。

方 法

1. 試料

スーパーで購入した油揚げ(約9×16 cm 消費期限表示有)、製造販売油揚げ(約10×15 cm)、油菓子(フライビーンズ)

2. 試薬

1) 油脂の抽出

ジエチルエーテル(酸価・過酸化価用:同仁化学研究所製)、石油エーテル(特級:和光純薬工業製)、無水硫酸ナトリウム(特級:和光純薬工業製)

2) 酸価

エタノール・エーテル混液(1:2)、フェノールフタレイン試薬、エタノール性水酸化カリウム溶液(容量分析用・0.1 mol/L)

3) 脂肪酸組成

水酸化ナトリウム-メタノール溶液(0.5 mol/L)、三フッ化ホウ素-メタノール試薬(ガスクロマトグラフ用:和光純薬工業製)、n-ヘキサン(高速液体

クロマトグラフ用:関東化学製)、飽和食塩水

3. 操作

1) 油脂の抽出

2種類の溶媒(ジエチルエーテルと石油エーテル)を用いて油揚げの油脂を抽出した。500 mL トールビーカーを2本用意し、油揚げを2枚ずつ入れ、それぞれにジエチルエーテル、石油エーテルを試料が浸る程度に加えてガラス棒で十分に押し沈め、約30分ごとに10回程度、ガラス棒で押し沈めながら、2時間放置した。この後の操作は告示法及び通知法に従った。

2) 酸価

抽出油脂約3 gを100 mLビーカーに正確に秤取し、エタノール・エーテル混液(1:2) 35 mLを加えて溶解した。フェノールフタレイン試薬2~3滴を指示薬として、30秒間淡紅色を持続するまで0.1 mol/L エタノール性水酸化カリウム溶液で滴定した。酸価は、滴定に要した0.1 mol/L エタノール性水酸化カリウム溶液の液量と力価から算出した³⁾。

酸価 = $a \times f \times 5.611 / \text{油脂採取量 (g)}$

a: 0.1 mol/L エタノール性水酸化カリウム溶液の液量 (mL)

f: 0.1 mol/L エタノール性水酸化カリウム溶液の力価 (= 1.0)

3) 脂肪酸組成

抽出油脂に0.5 mol/L 水酸化ナトリウム-メタノール溶液を加えてけん化し、次いで三フッ化ホウ素-メタノール試薬で脂肪酸をメチルエステル化⁴⁾し、GC分析を行った。

4) 装置及び分析条件

(1)水素炎イオン化検出器(FID)付きガスクロマトグラフ(GC):GC2010(SHIMADZU製)、カラム:DB-WAX(30 m × 0.25 mm内径, 0.25 μm)、オープン温度:150°C(1 min) - 10°C/min - 200°C(15min) - 5°C/min - 220°C(4 min)、気化室温度:220°C、検出器温度:240°C、注入量:1μL、キャ

リアガス：ヘリウム，線速度一定 30 cm/min，
スプリット比 1:50

(2)フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)：FT-IR
4200 (日本分光製)，透過法

結果及び考察

酸価は，どの試料でも，石油エーテルを使用する通知法がジエチルエーテルを使用する告示法の値よりも低く (表1)，その比は，1.1~1.8倍であった。また，通知法と告示法の相関係数は0.99と良好であった (図1)。抽出油脂の性状については，石油エーテルにより抽出した場合，色は，淡黄色で，粘調性が弱くさらさらした感じであった。油脂の抽出量は，約8~10 gで差はなく，共に検査必要量は採取できた (表2)。

GCにより測定した2種の抽出油脂における脂肪酸組成を表3に示した。ジエチルエーテル法に対して，石油エーテル法では，オレイン酸が少し増加し，リノール酸が減少したが，組成比に，明らかな違いは見られなかった。

表1 酸価の比較

抽出溶媒 試料	ジエチルエーテル	石油エーテル
1 (油揚げ)	3.0	2.7
2 (油揚げ)	4.3	3.6
3 (油揚げ)	2.0	1.6
4 (油菓子)	0.9	0.8
5 (油菓子)	1.2	0.9
6 (油菓子)	0.8	0.6
7 (油揚げ)	0.9	0.5

表2 油揚げから抽出した油脂の性状

抽出溶媒 性状	ジエチルエーテル	石油エーテル
色調	黄色	淡黄色
粘調性	粘性有	粘性弱
抽出量	約8~10g/600cm ³	約8~10g/600cm ³

表3 脂肪酸組成 (%) の比較

抽出溶媒 脂肪酸	ジエチルエーテル	石油エーテル
パルミチン酸	7.1	6.0
ステアリン酸	3.0	2.5
オレイン酸	45.2	51.6
リノール酸	37.7	32.1
リノレン酸	7.0	7.8

FT-IRにより測定した2種の抽出油脂の赤外吸収スペクトルを図2に示した。両者のスペクトル波形に差は認められなかった。

まとめ

酸価は，通知法 (石油エーテル溶媒使用) より，告示法 (ジエチルエーテル溶媒使用) が高い値を示したが，両法の相関は良好 (相関係数：0.99) であった。通知法と告示法の抽出油脂の性状には差が見られたが，脂肪酸組成及び赤外吸収スペクトルに大きな違いはなかった。また，通知法でも，滴定に必要な抽出油脂量は確保できた。以上の結果から，通知法が，油揚げに含まれる油脂の酸価試験についても準用可能であると考えられる。

文 献

- 1) 厚生労働省告示第80号：平成23年3月28日
- 2) 厚生労働省通知食安発0328第1号：平成23年3月28日
- 3) 衛生試験法・注解 2010，日本薬学会編
- 4) 5訂 日本食品標準成分表 分析マニュアルの解説，212-218 (2001)

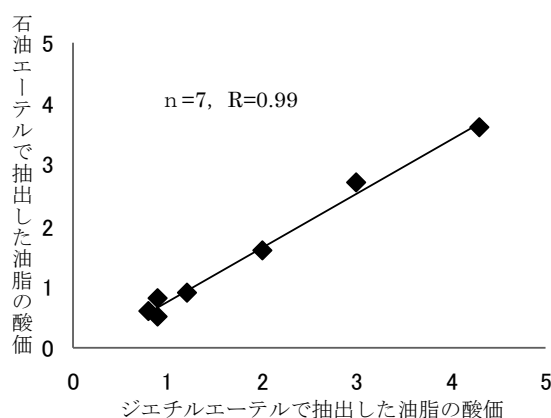


図1 抽出溶媒による酸価の比較

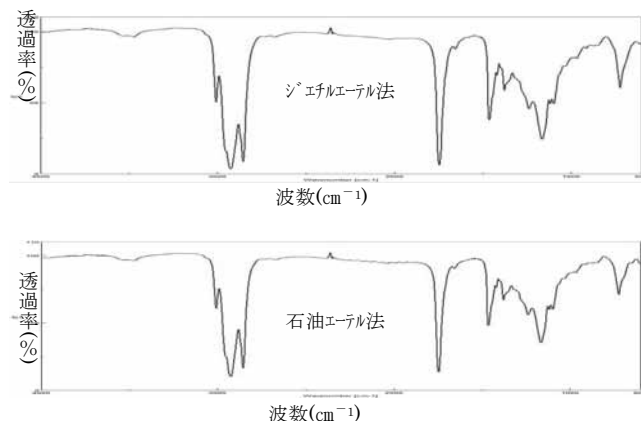


図2 赤外吸収スペクトルの比較

HPLC から UPLC へのメソッドの移管

森居京美・木本聖子・城山二郎

Transfer of the Method for HPLC to UPLC

Kyomi MORII・Seiko KIMOTO and Jirou SHIROYAMA

緒 言

平成23年3月、当センターに超高速液体クロマトグラフィー (Ultra High Performance Liquid Chromatograph, UPLC) が導入された。UPLCは高耐圧で高性能なカラムを使用することで、測定対象物質の分離が良くなり、分析時間を短縮することが可能である。そこで当センターにおいて、検査頻度の高い保存料3種 (安息香酸 (BA), ソルビン酸 (SoA), デヒドロ酢酸 (DHA)), パラオキシ安息香酸エステル類 (PHBA-Es類) 5種 (パラオキシ安息香酸エチル (Et-PHBA), パラオキシ安息香酸プロピル (Pr-PHBA), パラオキシ安息香酸イソプロピル (iP-PHBA), パラオキシ安息香酸ブチル (Bu-PHBA), パラオキシ安息香酸イソブチル (iB-PHBA)), 甘味料2種 (アセスルファムカリウム (AK), サッカリンナトリウム (SaCNa)) についてUPLCでの条件を検討した。そして、従来のHPLC条件をUPLCに適用した場合の問題点等を示し、今後の改良課題をまとめた。

方 法

1. 試料

- 1) BA, SoA, DHA : 菓子類, 調味料等24件
 - 2) PHBA-Es 類 : 清涼飲料水, 調味料等10件
 - 3) AK, SaCNa : 菓子類, 調味料等12件
- 何れも奈良県内で市販されていた食品を用いた。

2. 試薬

- 1) 標準品 : BA, SoA, DHA, Et-PHBA, Pr-PHBA, iP-PHBA, Bu-PHBA, iB-PHBA, AK, SaCNaは和光純薬工業(株)製の試薬特級を用いた。
- 2) アセトニトリル及びメタノール : 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。
- 3) クエン酸一水和物, クエン酸三ナトリウム二水和物, リン酸, その他の試薬 : 和光純薬工業(株)製の試薬特級を用いた。

3. 装置

UPLC : ACQUITY H-Class (WATERS 社製)
 ポンプ : Quaternary Solvent Manager
 オートサンプラー : Sample Manager FTN
 PDA検出器 : PDA e λ Detector

4. 試験溶液の調製

試料は細切りし、その10g (mL) を正確に量り取り40gの水で透析膜に流し入れ、時々攪拌しながら200 mLの水の中で一昼夜透析した。透析液はメンブレンフィルター (ADVANTEC製PTFE 0.20 μ m) で濾過して、試験溶液とした。

5. 測定

- 1) BA, SoA, DHA
 カラム : Acquity C-18 (1.7 μ m, 2.1mm id \times 50 mm)
 移動相 : メタノール, アセトニトリル及び0.05mol/Lクエン酸溶液を10 : 20 : 70の比率で混合した。
 カラム温度 : 40 $^{\circ}$ C, 流速 : 0.6 mL/min
 検出波長 : 紫外外部吸収 (230nm), 注入量 : 5 μ L
- 2) PHBA-Es類
 カラム : Acquity C-18 (1.7 μ m, 2.1mm id \times 100 mm)
 移動相 : メタノール及び0.05 mol/Lクエン酸溶液を50 : 50の比率で混合した。
 カラム温度 : 40 $^{\circ}$ C, 流速 : 0.6 mL/min
 検出波長 : 紫外外部吸収 (270nm), 注入量 : 5 μ L
- 3) AK, SaCNa
 カラム : Acquity NH2 (1.7 μ m, 2.1mm id \times 100 mm)
 移動相 : アセトニトリルと0.5%リン酸溶液の比率を5 : 95 から50 : 50まで直線的に変化させた。
 カラム温度 : 40 $^{\circ}$ C, 流速 : 0.6 mL/min
 検出波長 : 紫外外部吸収 (230 nm), 注入量 : 3 μ L

結果及び考察

1. 検量線

- 1) BA, SoA, DHA
 混合標準溶液0.4 ~ 50 μ g/mLの間で直線性があるこ

とを確認した。なお、0.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ は当センターの検出下限値で、試料として0.1 mg/kg である。

2) PHBA-Es 類

5種のエステル類について混合標準溶液1.0~20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の間で直線性があることを確認した。

3) AK, SaCNa

混合標準溶液0.4~20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の間で直線性があることを確認した。なお、0.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ は当センターの検出下限値で、試料として0.1 mg/kg である。

2. 標準溶液のクロマトグラム及び実試料の測定

1) BA, SoA, DHA

当センターSOP記載のHPLC条件をそのまま適用したところ、3種類とも1分以内に溶出し、心配されたピークの重なりもなくきれいに分離した。このときの標準溶液のクロマトグラムを図1に示した。この条件で実試料を測定したが、夾雑物による影響はなく、通常の試験に使用しても問題はないと考えられる。

2) PHBA-Es 類

当センターSOPに記載のHPLC条件で測定したところ、5種類は2分以内に溶出したが、Pr-PHBAとiP-PHBA, Bu-PHBAとiB-PHBAが分離せず分別定量できなかった。保持時間を長くするためカラムオープン温度を下げたり、移動相の溶媒比率を変えても状況は変わらなかった。そこで、カラムの長さを10 cmにしたところ、ピークにテーリングがみられ少しの重なりはあるものの定量できるまで分離し、3分以内にすべて溶出した。このときの標準溶液のクロマトグラムを図2に示した。この条件で実試料を測定したところ、夾雑物質による影響は見られず通常の試験に用いることが可能と考えられる。しかし、テーリングの解消等今後もUPLC条件の検討が必要である。

3) AK, SaCNa

当センターSOPに記載のHPLC条件（アセトニトリル：0.5%リン酸溶液（40：60））では、SaCNaが溶出した後3分以上遅れてAKが溶出し、それぞれが独立したピークで測定できていた。しかし同じ条件をUPLCに適用したところ、分離不能となり定量は不可能であった。HPLCのカラム（Lichrosorb NH_2 4.6 \times 250 mm, 5 μm ）では保持されていたAKがUPLC用のカラムでは保持が弱くSaCNaより先に溶出されていると考えられた。

そこで、移動相のアセトニトリルと0.5%リン酸溶液の比率を5：95から50：50まで直線的にグラジエントをかけたところAKとSaCNaは分離したが、ピークの立ち上がり時間に時間を要し、シャープなピークとはならなかった。このときの標準溶液のクロマトグラムを図

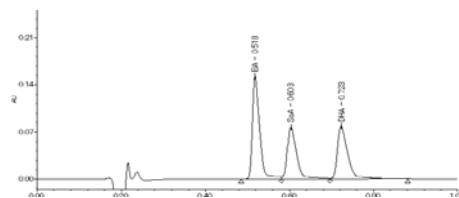


図1 BA,SoA,DHA標準溶液のクロマトグラム 各5 $\mu\text{g}/\text{mL}$

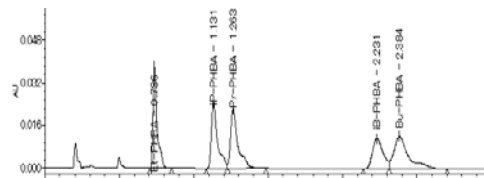


図2 PHBA-Es類標準溶液のクロマトグラム 各2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$

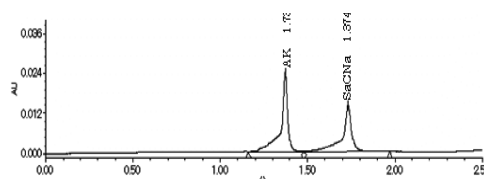


図3 AK,SaCNa標準溶液のクロマトグラム 各5 $\mu\text{g}/\text{mL}$

3に示した。アミドカラムはその性質上、水系溶媒の比率が高いとカラムの劣化を早めることになるが、2つの物質を分離するため水系溶媒の比率が95%とハードな条件となった。しかし、実試料では夾雑物が多く、アセトニトリルの比率が上がるにつれてAK, SaCNaの周辺で一斉に溶出するため目的物質の定量は難しい。1検体にかかる時間は、移動相を初期状態に戻す時間を入れても5分以内と相当短縮され、通常検査に使用することが期待されるが、今後実試料に適用するためには、試料溶液中のアセトニトリルの濃度やカラムの種類、長さ等多くの検討が必要である。

まとめ

HPLCで測定していた保存料8種と甘味料2種をUPLCで測定可能か検討した。

1. 保存料3種（BA, SoA, DHA）はHPLCメソッドの条件のまま定量が可能であった。
2. PHBA-Es類5種についてはカラムの長さを長くすることで定量が可能となった。
3. 甘味料2種についてはHPLCの移動相条件では分離できなかったが、グラジエント分析にすることで分離できた。
4. 実試料を測定したところ、保存料8種については夾雑物による影響は見られず定量は可能であった。今後添加回収等バリデーションにより妥当性を科学的に立証するため、さらに検討が必要である。
5. 甘味料2種についてはピーク形状は悪く、実試料では夾雑物が標準と同じ時間帯に一斉に溶出されるため、通常検査に使用するにはさらに検討が必要である。

夏季に流行したRSウイルス：2011年

浦西洋輔・井上ゆみ子・米田正樹・岡山明子

Prevalence of Respiratory Syncytial Virus in the Summer, 2011

Yousuke URANISHI, Yumiko INOUE, Masaki YONEDA and Akiko OKAYAMA

緒言

RSウイルス (respiratory syncytial virus；以下RSVと記す) は、6ヶ月未満における乳児の下気道感染症において、最も頻度が高い普遍的な病原ウイルスとして知られている。通年冬季に流行し、軽いかぜ様症状から細気管支炎や肺炎に至るまで様々な症状を呈する。他の呼吸器ウイルス感染症でも同様の症状を呈するため、本症の鑑別診断にはウイルス学的検査が不可欠とされている¹⁾。

2011年は、全国的に夏季にRSVの流行が報告された²⁾。この例年とは異なる様相を示したRSVの流行状況を詳細に把握することを目的として、本県における2011年のRSV患者発生状況および検出状況のとりまとめを行ったので報告する。

材料と方法

2011年に県内の患者定点医療機関から報告のあったRSV患者数情報については、感染症発生動向調査システム (NESID) から収集した。

遺伝子検査の材料は、奈良県感染症発生動向調査事業の病原体定点医療機関から、2011年8月、9月に提供された呼吸器系疾患患者の咽頭ぬぐい液を用いた。

検査方法は、病原体検出マニュアル³⁾に従いRT-PCR法により解析を行った。

まとめ

1. RSVの週別流行状況

県内の患者定点医療機関から報告のあった定点当たりのRSV患者報告数と過去5年間 (2006年～2010年) の平均を図1に示した。第32週 (8月上旬) から徐々にRSVの報告数が上昇し始め、第38週 (定点当たり0.77人) と第41週 (定点当たり0.89人) にピークが見られた。その後 (第42週～第50週) もRSV報告数は例年より多いペースで推移し、冬季も例年通りの流行を示した。

2. RSVの管轄保健所別流行状況

管轄保健所別の定点当たりRSV患者累積報告数と過去5年間 (2006年～2010年) の平均を図2に示した。奈良市保健所の定点当たり累積報告数は、同管轄内の平均累積報告数の約2.5倍である30.71と顕著に増加しており、奈良県内では奈良市内でRSVが最も流行したことを確認した。一方、例年高い報告数を示す葛城保健所管内は、2011年は平均より低い累積報告数であった。

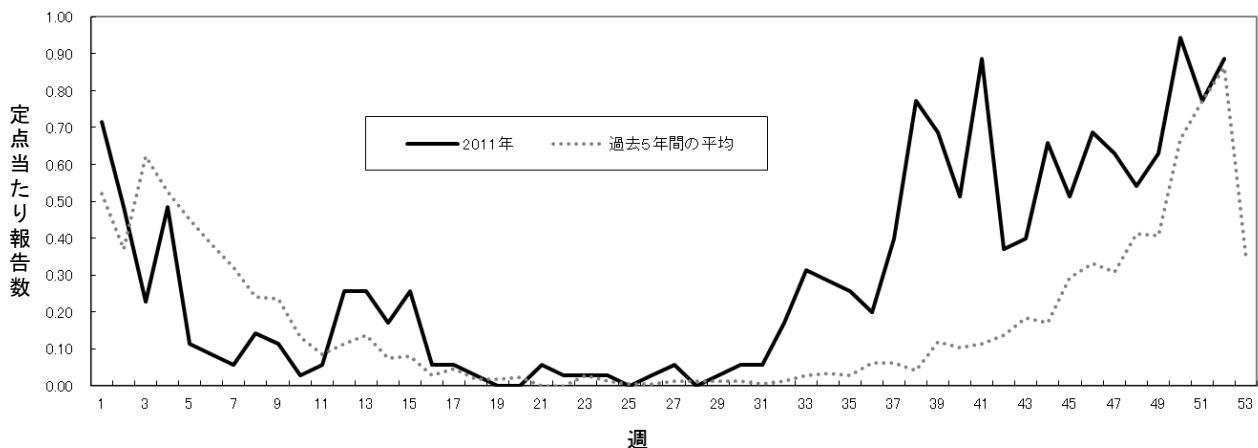


図1 2011年のRSV患者報告数 (定点当たり) - 過去5年間 (2006年～2010年) の平均との比較

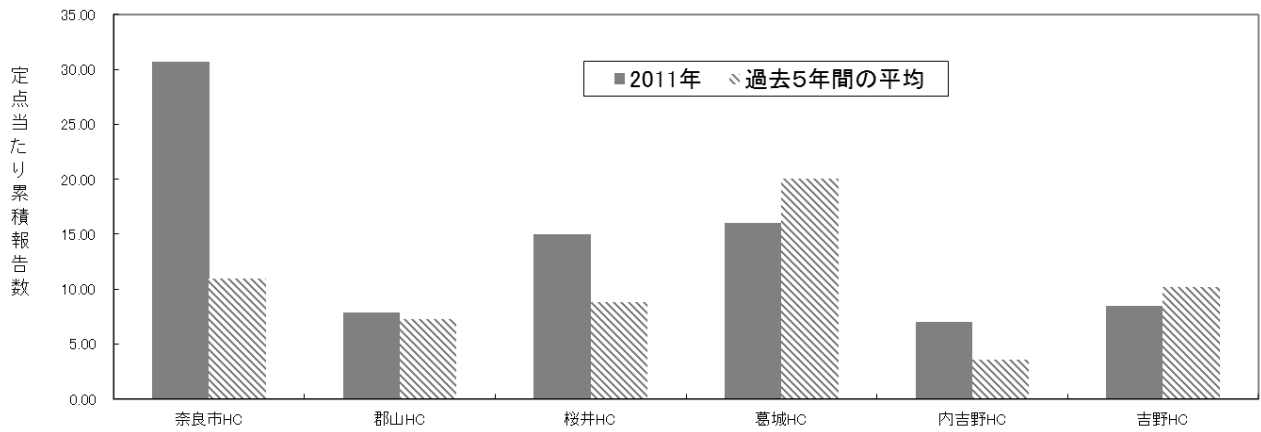


図2 管轄保健所別RSV患者累積報告数（定点当たり） - 過去5年間（2006年～2011年）の平均との比較

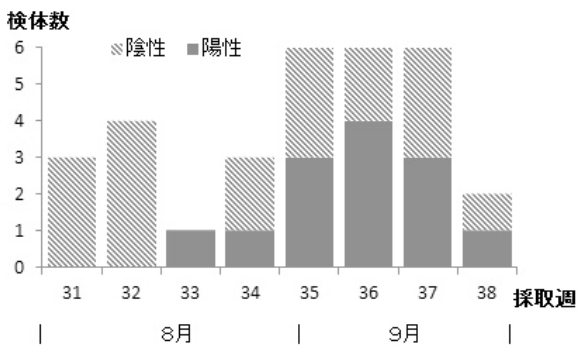


図3 採取週別RSV検出状況

表1 RSV検出患者情報

採取日	年齢	発熱(°C)	流行状況
8月17日	2歳3ヶ月	38.7	保育所
8月25日	1歳0ヶ月	38.9	保育所
8月26日	1歳8ヶ月	39.7	保育所
8月29日	2歳0ヶ月	40.0	保育所
8月31日	3歳0ヶ月	39.6	保育所
9月1日	2歳4ヶ月	39.6	保育所
9月7日	1歳0ヶ月	39.3	保育所
9月7日	2歳9ヶ月	38.3	保育所
9月15日	3歳4ヶ月	38.6	保育所
9月15日	3歳5ヶ月	38.9	幼稚園
9月16日	1歳5ヶ月	38.0	家族内
9月22日	1歳2ヶ月	39.0	散発

3. RSVの遺伝子検査結果

夏季に採取した呼吸器系疾患患者の咽頭ぬぐい液のうち、エンテロウイルスやアデノウイルスなどが分離されなかった検体について、RT-PCR法を用いてRSVの遺伝子検査を行った。その結果31検体中12例からRSVを検出し、夏季における奈良県での流行を裏付けることができた(図3)。患者情報から年齢は、1歳0カ月から3歳5カ月で、性別に偏りは見られず、発熱は38.0℃から40.0℃であり、扁桃炎・気管支炎を伴う症状が多く見られた(表1)。

本報告では、2011年のRSV発生状況を解析した結果、過去5年間の流行状況とは異なる特徴的な夏季の流行を観察できた。今後は夏季の流行も視野に含めた患者情報の解析を実施し、医療機関、教育機関等への予防・啓発の材料として活用することを考えている。

文 献

- 1) IASR 29 : 271-273,2008
- 2) 国立感染症研究所, IDWR, 2011年第39号, 注目すべき感染症:「RSウイルス感染症」
- 3) <http://www0.nih.go.jp/niid/reference/RS-manual.pdf>

奈良県内でヒトから分離された基質特異性拡張型β-ラクタマーゼ産生大腸菌の遺伝子型別

田邊純子・琴原優輝・松井恵梨子・橋田みさを

Classification of Extended-Spectrum β-Lactamase Genes Identified in Clinically Isolated *Escherichia coli* in Nara Prefecture

Sumiko TANABE・Yuki KOTOHARA・Eriko MATSUI and Misao HASHIDA

緒言

薬剤耐性菌の一つである基質特異性拡張型β-ラクタマーゼ(Extended-Spectrum β-Lactamase; ESBL)産生菌は、医療現場で広く使用されている第三代セフェム系抗菌剤を分解する能力を持ち、院内感染原因菌として問題視されている。ESBLには多くの遺伝子型が存在するが、CTX-M型ESBLを産生する大腸菌の検出が増加しており流行が懸念されている¹⁾。

今回、ESBL産生大腸菌について奈良県における主なESBL遺伝子型の検出状況を調査するために、県内医療機関から菌株を収集し、CTX-M型を中心にPCR法によるESBL遺伝子型別を実施したので、その結果を報告する。

方法

1. 材料

2011年2月から2012年2月までに、県内の3医療機関においてESBL産生大腸菌と判定された95株について、提供を受け試験に供した。

2. 検査方法

1) 薬剤感受性試験

セフトキシム(CTX)とセフトジジム(CAZ)について、センチ・ディスク(日本BD)を用いた薬剤感受性試験をCLSIに準拠して実施した。

CTX又はCAZに耐性であることを確認した後、クラブラン酸(CVA)配合ディスクを用いてβ-ラクタマーゼ阻害剤による活性阻害作用(阻止円の拡張)の有無を観察した。

2) PCR法によるESBL遺伝子の検出

ESBL遺伝子の検出は、CTX-M-1 group(CTX-M-1G)、CTX-M-2 group(CTX-M-2G)、CTX-M-9 group(CTX-M-9G)、TEM型及びSHV型の各プライマー^{2,3)}を用いてPCR法により実施した。

結果

1. 菌株由来検体

試験に供したESBL産生大腸菌95株は、性別で見ると男性42株、女性52株、不明(情報なし)1株であった。年齢別では71歳から80歳が30株と最も多く、61歳以上で65%を占めるなど高齢者から検出した菌株が多かった(図1)。低年齢層では10歳以下で6株あり、0歳児からも2株検出していた。

検体採取部位別に見ると、尿(カテーテル尿を含む)が55株と最も多く、次いで血液8株、痰7株、便6株及びその他(腹水、膿など)19株であった。

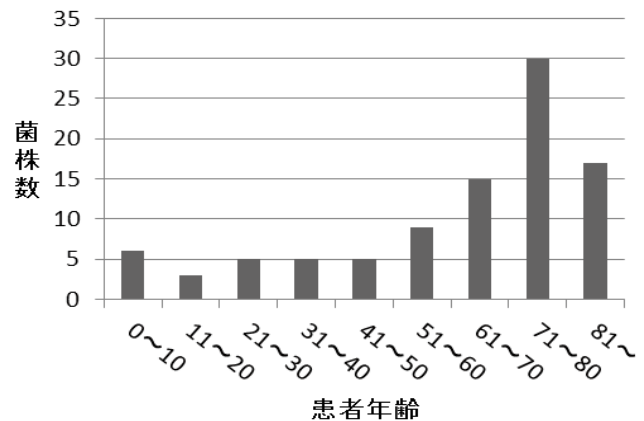


図1 年齢別菌株数

2. 薬剤感受性試験

CTXとCAZに対する感受性を確認したところ、CTXには95株全てが耐性を示したのに対し、CAZには21株が感受性であった。

CVAによる活性阻害作用の観察では、92株においてESBL産生菌の特徴である阻止円の拡張を確認したが、3株では阻止円の拡張を認めなかった。

3. ESBL遺伝子型別

PCR法の結果、95株全てにおいていずれかのESBL遺伝子を検出し(表1)、45株は複数保持していた

(表2). 最も多く検出した型からCTX-M-9G 59株, TEM-型 47株, CTX-M-1G 25株, CTX-M-2G 9株, SHV-株 2株であった.

表1 ESBL遺伝子の検出数

ESBL遺伝子	検出数※
CTX-M-1G	25
CTX-M-2G	9
CTX-M-9G	59
TEM	47
SHV	2

(※複数検出あり)

表2 ESBL遺伝子型パターン

CTX-M-1G	14 (14.7)	25 (26.3)
CTX-M-1G + TEM	11 (11.6)	
CTX-M-2G	1 (1.1)	9 (9.5)
CTX-M-2G + TEM	8 (8.4)	
CTX-M-9G	33 (34.7)	59 (62.1)
CTX-M-9G + TEM	24 (25.3)	
CTX-M-9G + TEM + SHV	2 (2.1)	
TEM	2 (2.1)	2 (2.1)
計(%)	95 (100)	95 (100)

SHV-型を単独で検出した株はなかったが, TEM-型は2株で単独検出した(表2).

検出した遺伝子型について年齢別の傾向を見たが, 年齢による違いや偏りは見受けられなかった.

また, 薬剤感受性試験においてCVAによる阻害作用が見られなかった3株は, いずれもCTX-M-2GとTEM-型の両遺伝子を検出した.

考 察

薬剤耐性菌の一つであるESBL産生大腸菌について, 奈良県におけるESBL遺伝子型の検出状況を調査するため県内医療機関から95株を収集し, PCR法による検査を実施した. その結果, 日本で主に臨床的に多く見られるCTX-M-型, TEM-型及びSHV-型の遺伝子について検出を確認した.

日本で検出されるESBL型はCTX-M-型がほとんどとされているが, 今回3医療機関から収集した95株のうち93株からCTX-M-型遺伝子を検出した. そのうち最も多かったのはCTX-M-9Gであり, 奈良県も国内の検出報告例^{2, 4)}と同様の傾向であった.

近年, CTX-M-1Gの一つであるCTX-M-15型を産

生する大腸菌O25:H4の検出数の増加が注目されている. 今回の調査でCTX-M-1Gを検出した菌株にO25をいくつか確認しているため, 今後, H血清型の確認と詳細な遺伝子型別を実施する予定である. その他のCTX-M-型の各グループ, TEM-型及びSHV-型についても, より詳細な型を明らかにするためにシーケンスによる塩基配列の確認などを行う必要があると考えている.

ESBL遺伝子は菌種を越えて伝達されることが知られており, サルモネラや赤痢菌などの病原性を持つ腸内細菌科の菌種で確認され問題となっている. 当センターでも以前に, CTX耐性の腸管出血性大腸菌O157についてCTX-M-型であると確認し⁵⁾, PCR法の結果CTX-M-1Gの遺伝子を検出した. 今後も薬剤感受性試験を継続実施し監視していく必要がある.

ヒト以外にも, 家畜や食肉からESBL産生菌の分離は報告されており, 食肉を介して感染が広がっている可能性が指摘されている. 当センターでも, 薬剤感受性試験を実施した食品由来大腸菌などの腸内細菌において, CTX耐性株を複数確認しており, これらについてもESBLの検査を進めている.

今後も公衆衛生上, ESBL産生菌についての調査を継続して実施する必要があると考えている.

謝 辞

今回の調査を実施するにあたり, 菌株と情報を提供して頂きました県内各医療機関の検査担当者の皆様に深謝いたします.

文 献

- 1) 国立感染症研究所, 病原微生物検出情報 (IASR), **32** (1), 3-4 (2011)
- 2) Shibata, N., Kurokawa, H., Doi, Y., *et al.* : *Antimicrob. Agents Chemother.*, **50** (2), 791-795 (2006)
- 3) Yagi, T., Kurokawa, H., Shibata, N., *et al.* : *FEMS Microb. Lett.*, **184**, 53-56 (2000)
- 4) Suzuki, S., Shibata, N., Yamane, K., *et al.* : *J Antimicrob Chemother*, **63**, 72-79 (2009)
- 5) 大前壽子, 橋田みさを, 榮井毅, 他: 奈良県保健環境研究センター年報, **44**, 84-85 (2009)

奈良県における腸管出血性大腸菌検出状況：2011年度

琴原優輝・田邊純子・松井恵梨子・橋田みさを

Prevalence of Enterohemorrhagic *Escherichia coli* in Nara Prefecture, 2011

Yuki KOTOHARA・Sumiko TANABE・Eriko MATSUI and Misao HASHIDA

緒 言

腸管出血性大腸菌 (enterohemorrhagic *Escherichia coli*: EHEC) 感染症は、感染症法で三類感染症に指定されており、診断した医師の全数届出が義務付けられている。患者から検出された菌株は、保健所協力のもと地方衛生研究所に搬入され、性状、血清型及び毒素型等を確認した後、厚生労働省通知に基づき国立感染症研究所 (以下、感染研) へ送付される。感染研では全国から集められた菌株についてパルスフィールド・ゲル電気泳動 (PFGE) による遺伝子解析を実施し、全国的な状況を把握するとともにその結果を還元している。

2011年4月から2012年3月の間に当センターへ搬入されたEHEC菌株数は19株であった。本報では、これら菌株の概要及び細菌学的検査の結果についてまとめたので報告する。

材料と方法

1. 材料

病院や民間検査所で検出・分離された後、当センターに搬入された菌株19株を試験に供した。疫学情報は、保健所の調査結果に基づいている。

2. 血清型別及びベロ毒素 (VT) 型別

血清型別には、病原大腸菌免疫血清「生研」(デンカ生研) を使用した。VT型別は、Cebulaら¹⁾ のプライマーを用いたPCRにより実施した。また、合わせてWangら²⁾ のプライマーを用いたPCRにより変異型VT2遺伝子 *stx2c*, *stx2d*, *stx2e* 及び *stx2f* の保有状況も調査した。

3. 薬剤感受性試験

薬剤感受性試験はCLSIの抗菌薬ディスク感受性試験実施基準に基づき、センシ・ディスク (日本BD) を用いて実施した。供試薬剤はアンピシリン (ABPC), セフォタキシム (CTX), セフポドキシム (CPDX), ゲンタマイシン (GM), カナマイシン (KM), ストレ

プトマイシン (SM), テトラサイクリン (TC), シプロフロキサシン (CPFX), ナリジクス酸 (NA), スルファメトキサゾール・トリメトプリム合剤 (ST), クロラムフェニコール (CP) 及びホスホマイシン (FOM) の12種類とした。

4. 分子疫学解析

O157菌株については、IS-printing system (東洋紡績) を用いたIS-printing (IS) 法による解析を実施した。得られたデータは十進法によりISコードに変換した。PFGEは、感染研で実施されパターンごとに付けられた番号が情報提供された。

結 果

1. 腸管出血性大腸菌の検出状況

当センターに搬入されたEHECの疫学情報を図1に示す。患者年齢は0歳から84歳まで幅広く見られた。

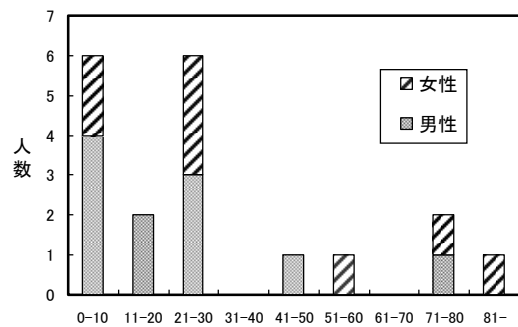


図1. 疫学情報:年齢, 性別

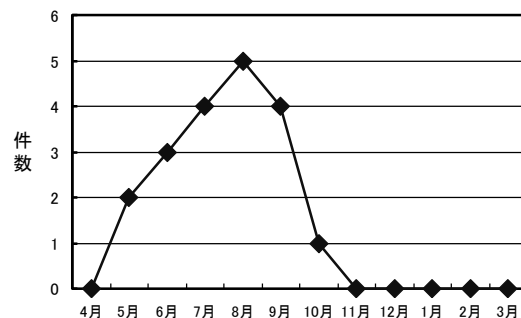


図2. 月別検出状況

男女別で見ると、男性11人、女性8人であり性別による差は見られなかった。年代別では、10歳以下と21歳以上30歳以下でそれぞれ6人と多く、若年層からの検出が多い傾向が見られた。

当センターに搬入されたEHECの月別検出状況を図2に示す。5月から10月にかけて検出あり、8月にピークが見られた。

2. 血清型・毒素型と臨床症状

菌株19株の血清型と毒素型を表1に示す。搬入された株の血清型はO157:H7が18株とほとんどであり、他にはO111:H-が1株あった。毒素型は、O157:H7ではVT1&VT2保有株が最も多く、O111:H-はVT1単独保有株であった。

変異型VT2遺伝子の調査では、O157:H7:VT1&VT2の菌株1株で*stx2c*遺伝子の保有が認められた。

臨床症状では、無症状病原体保有者3件を除く全ての患者で腹痛と血便が見られ、HUSを発症した例も1件あった。しかしながら、症状と血清型や毒素型との関連性は見られなかった。

表1. 菌株の血清型と毒素型

	VT1	VT2 (<i>stx2c</i>)	VT1&VT2 (<i>stx2c</i>)	計
O157:H7	1	2 (0)	15 (1)	18
O111:H-	1	0 (0)	0 (0)	1
計	2	2	15 (1)	19

3. 薬剤感受性試験

薬剤感受性試験の結果を表2に示す。菌株19株のうち7株が1剤以上の薬剤に耐性を示した。耐性薬剤数は最大で4剤耐性のものが見られ、O157及びO111でそれぞれ1株認められた。

表2. 薬剤感受性試験

血清群	耐性	耐性薬剤名	菌株数
O157	4剤	ABPC, SM, TC, ST	1
	3剤	ABPC, SM, TC	3
	3剤	SM, TC, CP	1
	1剤	TC	1
	なし	-	12
O111	4剤	ABPC, KM, SM, TC	1
合計			19

4. 分子疫学解析

O157菌株18株について当センターで実施したIS法の結果と、感染研から還元されたPFGE型別結果との

比較を行った。

IS法の結果、18株のO157は13パターンのISコードに型別された。2株以上を含むISコード型は3パターン（計8株）あったが、疫学的関連性を確認できたのは1パターンの2株（兄弟由来株）のみであった。この2株は感染研によるPFGE型も同じであったが、他のパターンではPFGE型が一致した株はなく、疫学情報からも関連性は見られなかった。

まとめ

2011年4月から2012年3月までの奈良県におけるEHEC感染症の届出数は21件であり、その内の19件から分離された菌株19株が当センターに搬入された。血清型の内訳は、O157:H7が18株、O111:H-が1株であった。

18株のO157についてIS法による分子疫学解析を実施した結果、3パターンのISコード型に菌株が複数含まれていた。その内の1パターン2株は同一事例（兄弟由来株）であり、感染研によるPFGE型も一致し、また薬剤感受性試験の結果も同じ（ABPC, SM, TCの3薬剤に耐性）であった。しかし、他のパターンではPFGE型と薬剤感受性試験において一致する結果はなく、保健所からの疫学情報からも関連性はなかった。今回の結果からは、ISコード型が一致した同一事例の2株以外に関連性のあるものは確認できなかったが、IS法は迅速に実施できる有益な分子疫学解析の手法であり、広域的事例に速やかに対応できるよう今後もこの手法によるデータ蓄積を行っていきたいと考えている。

EHEC感染症の届出数は全国で例年4,000件ほどあり、2011年は3,938件のEHEC感染症が報告された³⁾。奈良県では、同期間において24件の報告があり、過去5年間の中で最も少ない件数であった。2011年は、4月下旬より富山県を中心にしてEHEC感染症が広域に発生しており、牛肉の生食が原因であったことから生食用食肉の規格基準が設定されるなど、社会問題としても大きく取り上げられた³⁾。こういった大規模なEHEC感染症はいつ発生するか予期できないが、発生時には迅速に対応できるよう検査体制を整えておく必要がある。今後も、EHEC菌株について各種試験を行い、収集・蓄積したデータの解析結果を還元することで、感染症の予防と拡大防止に寄与していきたい。

謝 辞

菌株の収集にご協力いただいている関係機関の方々及びPFGE解析結果を還元して頂いている国立感染症

研究所の皆様に深く御礼申し上げます。

文 献

- 1) Cebula T, *et al.* : *J. Clin. Microbiol.*, **33**, 248-250 (1995)
- 2) Wang G, *et al.* : *J. Clin. Microbiol.*, **40**, 3613-3619 (2002)
- 3) 国立感染症研究所 厚生労働省健康局結核感染症課：病原微生物検出情報, **33** (5), 115-120 (2012)