

大阪府立公衆衛生研究所 研究報告

平成22年



BULLETIN
OF
OSAKA PREFECTURAL INSTITUTE OF PUBLIC HEALTH

No.48(2010)

大阪府立公衆衛生研究所

大阪府立公衆衛生研究所 研究報告

目 次

—研究報告—

大阪府におけるウエストナイルウイルスに対するサーベイランス調査（2009年度）	青加倉中高	山藤持島橋	幾友康和	子子隆勝郎	弓佐西加	指藤村瀬	孝良平哲	博江和男	1
輸入農産物中の残留農薬の検査結果 - 平成19年～平成21年 -	北福柿村尾	川井本田花	陽直幸裕	子樹子弘孝	高柿山住	取本本本	晃建	聡葉衣夫	8
国産農産物中の残留農薬の検査結果 - 平成19年～平成21年 -	福北柿中住	井川本辻本	直陽幸直建	樹子子人夫	高柿山村尾	取本本田花	晃裕	聡葉衣弘孝	14
小型浄化槽の清掃時の処理水質	奥井	村上	早俊	代子行	百合	竜		三	22
大腸菌ファージを指標微生物とした紫外線照射量の測定	中野			仁	足立	伸		一	27
大阪府における環境および食品中放射能調査（平成21年度報告）	肥足	塚立	利伸	江一	味村	真		弓	33
大阪府水道水質検査外部精度管理結果と分析の留意点 - ホルムアルデヒド（平成20年度）	小足	泉立	義伸	彦一	宮野	啓		一	40
大阪府水道水質検査外部精度管理結果 - ナトリウム及びその化合物（平成19年度）	田渡	中邊	榮次功		安達	史		恵	50
水中二酸化塩素の自動分析	田高	中木	榮総	次吉	安枝	達川	史	恵子	58
欧州規格により乳幼児繊維製品（玩具及び衣服）に使用規制されている着色剤のHPLCによる分析調査	中深	島谷	晴	信崇	山鹿	崎庭	勝正	弘昭	65
—抄録—									
海外旅行者下痢症患者から分離したサルモネラのプラスミド性キノロン耐性（英文）	田勢林鎌	口戸倉	真和昭和	澄子宏政	河井山柏	原上形樹	隆晃悦	二清明郎	70

食品からの改良サルモネラ検出法の検討と鶏挽肉および未殺菌 液卵でのその評価	宮原美知子 久米田裕子 郡司明博 太田順司 高須一定 塚本重三	田口真澄 神森高木 吉田山股 真政友正裕 澄史美彦子	70
Salmonella (サルモネラ)	田口真澄	泉谷秀昌	71
2006～2008年に大阪府で発生したSalmonella Enteritidis食中 毒事件	田依川坂勢 口田津健太 真知太郎 淳和子	神河山原久 吉合崎田裕 政高哲裕 史生涉也子	71
2006年1月～2009年8月に大阪府で発生したCampylobacter 食中 毒事件	田山河坂余勢福山 口崎合田野戸永口 真高淳伸和勝貴 澄涉生子哉子秀弘	川津健太郎 依田吉田澤米井 神原井久石 津田澤米井 知政哲恭裕篤 郎子史也子嗣	72
RT-LAMP法によるノロウイルスの検出の市販品との再評価(英文)	依山神高 田崎吉橋 知謙政和 子治史郎	鈴木加井 木近瀬上 定直哲 彦美男清	72
Universal preenrichment broth (UPB) を用いた志賀毒素産生 性大腸菌 (STEC) 0157および026とサルモネラ属菌の同時培養法 に関する研究(英文)	神坂久 吉田米田裕子 政淳裕子 史子子	勢戸和子 戸田哲也	73
STEC (志賀毒素産生性大腸菌)	勢戸和子		73
鳥型結核菌は患者住居浴室の主に浴槽注水口にコロナイズする (英文)	西北松吉松前 内田本村倉 由清壯美成亮 紀清壯美成亮 子吾吉子美司	田丸重貴 田栗石義孝 立石百合子 尾崎百合子 小倉久	74
Bacillus cereus (セレウス菌)	河合高生	浅尾努	74
ウイルス検査の意義	加瀬哲男		75
各種インフルエンザ迅速診断キットの評価-検出感度の比較検討	徳野上足北加熊 中上立北加熊 野上立北加熊 佳昌茂哲俊 治美代生男一	藤山池高木 原之内田橋下 美すみ明敏承 樹か子夫皓	75
2009年大阪における新型インフルエンザの発生と現況	加瀬哲男		76
大阪におけるオセルタミビル耐性新型インフルエンザウイルス の検出	加瀬哲男		76

新型インフルエンザウイルスを特異的に検出するためのイムノ クロマトグラフィーの開発	秋山 徹 森山 健 加瀬 哲 切替 照 雄	榎原 謙 北嶋 博 森川 佐 依子	77
イムノクロマト法によるノロウイルス胃腸炎診断の有用性	山崎 謙 依田 知 治子	中田 恵 子	77
Rotavirus (ロタウイルス)	左近田中直美		78
大阪府内STI関連診療所でみられたHIV-1感染初期例 (英文)	小島 洋 森治 子 代	川畑 拓 也	78
耳下腺炎ウイルス、風疹ウイルス、麻疹ウイルス	加瀬 哲 男		79
SARSウイルス	加瀬 哲 男		79
インドからのチクングニヤ熱輸入症例における、チクングニヤ ウイルス特異的IgM、IgG抗体の持続性に関する調査 (英文)	青山 幾 弓指 孝 林昌 宏 加瀬 哲 男	宇野 健 高倉 智 高 倉 一 高 橋 和 郎	80
新規殺菌消毒剤HM-242の緑膿菌に対する殺菌効果 (英文)	奥西 淳 高田 二 前田 拓 米虫 節 夫	西村 公 前田 四 西原 志 坂上 郎 吉 力 一	80
GC/MSを用いた加工食品中の残留農薬一斉分析法の検討	北川 陽 高取 子 福住 直 建 樹 夫	起岡 橋 村田 雅 尾花 裕 浩 弘 孝	81
GC/MS/MSを用いた加工食品中の残留農薬一斉分析法の検討	北川 陽 高取 子 福住 直 建 樹 夫	起岡 橋 村田 雅 尾花 裕 浩 弘 孝	81
イミダゾリジニルウレアの分解により遊離するホルムアルデヒ ドの挙動に関する研究 (英文)	梶村 計 田上 貴 志 臣	土井 崇 田 口 修 広 三	82
GC/MSの負化学イオン化モードを用いた、漢方製剤中のシペルメ トリン及びフェンバレートの簡便、迅速な分析 (英文)	田上 貴 山野 勝 尾村 千 花 裕 臣 弘 枝 孝	梶村 計 沢田 村 田 辺 口 善 修 志 之 三	82
GC/MSの負化学イオン化モードを用いた、漢方製剤中の有機塩素 系農薬の簡便、迅速な分析 (英文)	田上 貴 山野 勝 尾村 千 花 裕 臣 弘 枝 孝	梶村 計 沢田 村 田 辺 口 善 修 志 之 三	83
固相抽出と高速液体クロマトグラフィー—フォトダイオードア レイ検出器を用いた生薬及び漢方製剤中に混入するアリストロ キア酸の簡便・迅速分析 (英文)	山川 勝 川口 正 高取 弘 関田 節 美 聡 子	田上 貴 起坂 雅 佐 竹 元 吉 一 吉	83

固相抽出とHPLCを用いたセンナ、センナジツ、ダイオウ及び生薬製剤中のセンノシドA及びBの簡便・迅速分析法（英文）	山崎勝弘 田上貴臣 高取聡	川口正美 辺善之	84
ホルムアルデヒド供与型防腐剤が配合された化粧品中に含まれるホルムアルデヒド濃度について（英文）	土井崇広 田口修三	梶村計志	84
浄化槽面整備による生活排水処理の評価 - 高山地区(大阪府)における事例 -	奥村早代 中野祥仁 木曾祥秋	山本康次 井上俊行	85
石綿セメント工場の周辺地域の石綿繊維濃度と住民の中皮腫による過剰死亡（英文）	熊谷信二	車谷典男	85
内視鏡消毒従事者におけるオルトフタルアルデヒドへの曝露状況	宮島啓子 熊谷信二	吉田仁	86
ガスクロマトグラフィー/質量分析による室内空気中の18種のピレスロイド剤の一斉分析（英文）	吉田俊明		86
乗用車室内において内装材から放散される脂肪族炭化水素類の乗員への吸収量の推定 - 吸入曝露ラットにおける体内動態の薬物動力学解析から -（英文）	吉田俊明		87
ガスクロマトグラフィー質量分析法による水性塗料および水性接着剤中の有機スズ化合物の分析	河上強志 中島晴信 土屋利江	伊佐間和郎 大嶋智子 松岡厚子	87
ポリ乳酸プラスチック中の有機スズ化合物の分析	大嶋智子 中島晴信 土屋利江	尾崎麻子 伊佐間和郎	88
多孔性ポリテトラフルオロエチレンチューブを用いたガス状亜硝酸の連続発生法	岡憲司 竹中規訓	大山正幸	88
水道原水からの病原性アカントアメーバおよびネグレリアの分離と遺伝子型別（英文）	枝川亜希子 川渕倉田貴子 P.カラニス	木村明生 村原康弘	89

大阪府におけるウエストナイルウイルスに対するサーベイランス調査 (2009年度)

青山幾子^{*1} 弓指孝博^{*1} 加藤友子^{*2} 佐藤良江^{*3} 倉持 隆^{*4}
西村平和^{*4} 中島康勝^{*4} 加瀬哲男^{*1} 高橋和郎^{*5}

大阪府ではウエストナイルウイルス(WNV)の侵入を監視する目的で、2003年度より媒介蚊のサーベイランス事業を実施している。また、死亡原因の不明な鳥死骸が2羽以上同地点で見られた場合、その鳥についてもWNV検査を実施している。

2009年度は6月末から9月末にかけて府内20カ所で蚊の捕集を行い、得られた雌の蚊についてWNV遺伝子の検出を試みた。捕集された蚊は6種4682匹で、そのうちアカイエカ群(61.5%)とヒトスジシマカ(36.8%)が大部分を占め、他にコガタアカイエカ(1.7%)、シナハマダラカ(0.02%)、トウゴウヤブカ(0.02%)、トラフカクイカ(0.02%)が捕集された。定点及び種類別の蚊348プールについてWNV遺伝子検査を実施したが、すべての検体において検出されなかった。また、2009年度当所に搬入された死亡カラス(2頭)の脳を対象にWNV遺伝子検査を行ったが、WNVの遺伝子は検出されなかった。

キーワード:ウエストナイルウイルス、媒介蚊、サーベイランス、RT-PCR、カラス

key words : West Nile virus, vector mosquitoes, surveillance, RT-PCR, crow

ウエストナイル熱は蚊によって媒介されるウイルス性の熱性疾患である。その病原体であるウエストナイルウイルス(WNV)は1937年にウガンダで発熱患者から分離され、アフリカ、ヨーロッパ、西アジア、中東を中心に散発的に流行がみられていた¹⁾。1999年には西半球(米国)で初めて患者が報告された。米国ではそ

の後毎年ウエストナイル熱の流行が発生し、2009年までの患者数は29,000人以上、死亡例は1,100人以上を数えた²⁾。また、カナダやメキシコでも患者が発生し、WNVの活動地域は北中米のほぼ全域から南米アルゼンチンに至るまで拡大している³⁻⁵⁾。さらに、イタリアなどヨーロッパでも、最近の流行が報告されている⁶⁾。わが国でも2005年に米国渡航者によるウエストナイル熱の輸入症例が初めて確認された⁷⁾。現在のところ、国内における感染報告事例はない。

WNVは自然界において蚊と鳥類の間で感染サイクルが維持されている。このような感染症が、我が国にいつどのように侵入してくるかは予測できないが、ウイルスの持ち込まれるルートとして、航空機や船舶に紛れ込んだウイルス保有蚊や、WNVに感染した渡り鳥によるものなどが考えられている。WNVの侵入・蔓延を防止するためにはWNVに対する継続的な監視を行い、早期発見、防疫対策を行うことが必要と考えられる。

大阪府ではベクターとなりうる蚊の種類や、蚊のウ

^{*1}大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 ウイルス課

^{*2}大阪府健康医療部 保健医療室 地域保健感染症課

^{*3}大阪府健康医療部 保健医療室 地域保健感染症課
(現 寝屋川保健所企画調整課)

^{*4}大阪府健康医療部 環境衛生課

^{*5}大阪府立公衆衛生研究所 感染症部

West Nile Virus Surveillance in Osaka Prefecture

(Fiscal 2009 Report)

by Ikuko AOYAMA, Takahiro YUMISASHI, Tomoko KATO, Yoshie SATO, Takashi KURAMOCHI, Hirakazu NISHIMURA, Yasumasa NAKAJIMA, Tetsuo KASE, and Kazuo TAKAHASHI

ウイルス保有について調べるため、2003年度より蚊のサーベイランス調査を実施している⁸⁻¹⁴⁾。また、カラス属のトリは WNV に対する感受性が高く、血中ウイルス量が多いこと、WNV 感染により死亡しやすいことなどから、米国で WNV の活動地域を調べる指標として用いられている^{2, 15)}。日本でも、厚生労働省より死亡カラス情報の収集に関する通知が出されており¹⁶⁾、大阪府においても、死亡原因の不明なカラスの死骸が同地点で 2 羽以上見られた場合、その鳥について WNV 検査を実施している。ここでは 2009 年度の調査結果について報告する。

調査方法

1. 捕集地点および調査実施期間

図 1 に示したように大阪府管内、東大阪市及び高槻市に計 20 カ所の定点を設定し、2009 年 6 月第 4 週から 9 月第 4 週（東大阪市及び高槻市は 9 月第 2 週）までの期間、隔週の火曜日から水曜日にかけてトラップを設置し、蚊の捕集調査を実施した。

2. 蚊の捕集方法

蚊の捕集には CDC ミニライトトラップ(John W.Hock

Company)を使用し、蚊の誘引のためドライアイス(1～2kg)を併用した。トラップは調査実施日の夕刻 16～17 時から翌朝 9～10 時までの約 17 時間設置した。

3. 蚊の同定

捕集した蚊は、各保健所において種類を同定し、種類ごとに別容器に入れて当日中に公衆衛生研究所に搬入した¹⁷⁾。同定が困難な蚊等については公衆衛生研究所で再度チェックした。アカイエカとチカイエカは外見上の区別が困難であることから、すべてアカイエカ群として分別した。

4. 蚊からのウイルス検出

各定点で捕集された蚊のうち雌を検査の対象とし、定点毎、種類毎に乳剤を作成し、ウイルス検査に用いた。1 定点 1 種類あたりの検体数が 50 匹を超える場合は、複数のプールに分割した。乳剤の作成は 2mL のマイクロチューブに捕集蚊とステンレス製クラッシャーを入れ、0.2%ウシ血清アルブミン(BSA)加ハンクス液を 250 μ L 加えた後、多検体細胞破碎装置(シェイクマスター Ver1.2 システム、バイオメディカルサイエンス)で約 1 分振とうして作成した。破碎後のマイクロチューブを軽く遠心してからクラッシャーを除去し、

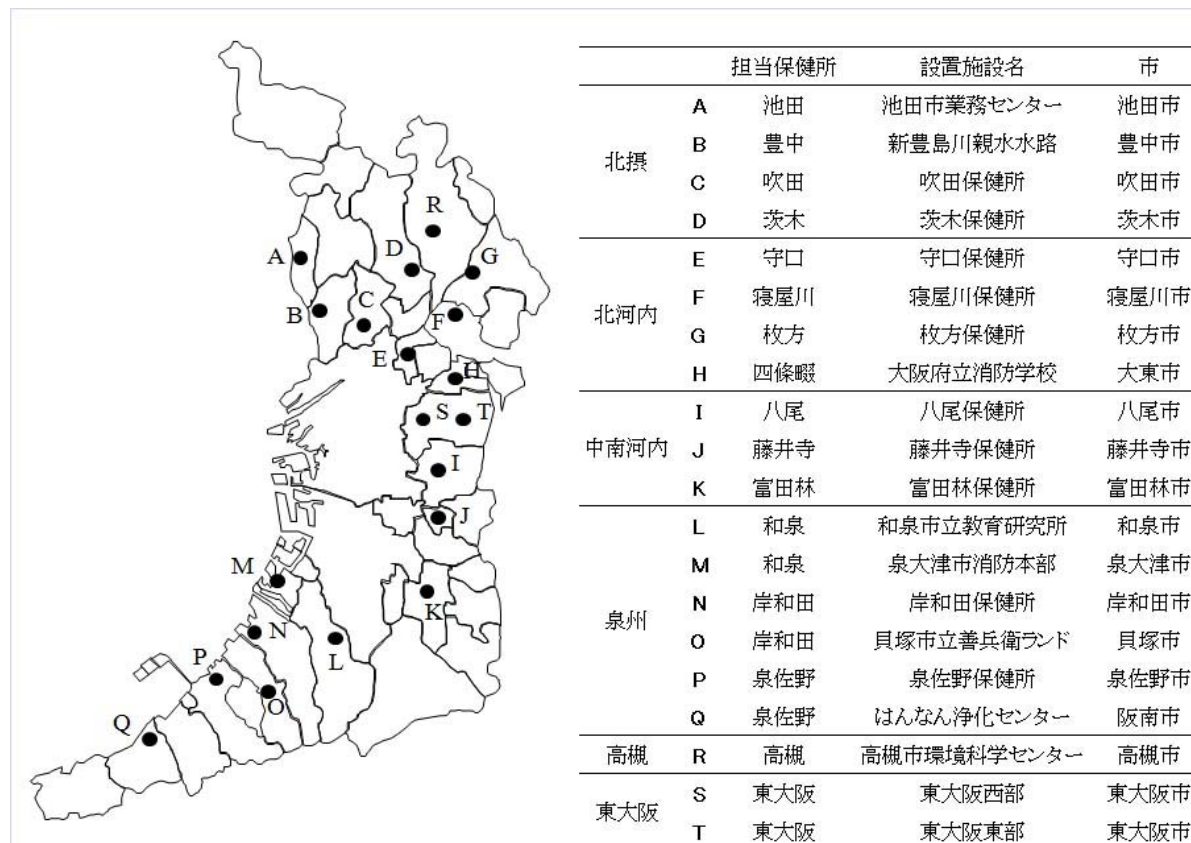


図 1 蚊の捕集地点

0.2%BSA 加ハンクス液を 500 μ L 追加して攪拌した。それを 4 $^{\circ}$ C 10,000rpm で 20 分間遠心し、その上清を 0.45 μ m Millex フィルター(ミリポア)で濾過したものを検査材料とした。なお、1 プール中の蚊の数の多寡により加えるハンクス液を適宜調節した。検査材料のうち 150 μ L は E.Z.N.A. Viral RNA Kit (OMEGA bio-tek) を使用して RNA を抽出し、残りの材料を細胞培養(C6/36 細胞)によるウイルス培養に用いた。RT-PCR は、フラビウイルス共通プライマー(Fla-U5004/5457,YF-1/3)、および WNV 特異的検出プライマー (WNNY 514/904) を用いた^{18, 19)}。WNV 特異的検出プライマーの検出感度は NY 株を用いた場合約 1 PFU/tube である。

また、近年同じ蚊媒介性感染症であるチクングニヤ熱の輸入症例の報告数が増加していることから、その媒介蚊となるヒトスジシマカについてチクングニヤ

イルス(CHIKV)特異的検出プライマー(chik10294s/10573c)を用いて、CHIKV の遺伝子検出を試みた²⁰⁾。

5. カラスからのウイルス検出

回収されたカラスは大阪府南部家畜保健衛生所病性鑑定室(現 大阪府家畜保健衛生所)にて解剖された後、脳のみ当所にて検査を実施した。カラス毎に 10%乳剤を作成し、蚊と同様に RNA 抽出後遺伝子検査を実施した。

結 果

1. 蚊の捕集結果について

捕集された雌の蚊は 6 種 4682 匹であった。その構成はアカイエカ群とヒトスジシマカで 98%を占めた(図 2)。その他の蚊として、コガタアカイエカ、トウゴウヤブカ、シナハマダラカ、トラフカクイカが捕集された。昨年との比較では、アカイエカ群とヒトスジシマカが大半を占めることは同じであるが、昨年度はアカイエカ群とヒトスジシマカの占める割合がほぼ等しかったのに比べ、今年度はアカイエカ群の割合がヒトスジシマカの 1.7 倍となった。

調査期間を通じた捕集数の推移では、アカイエカ群はサーベイランス開始時より捕集数が多く、6 月初めにピークを示したが、その後急減し、そのまま推移した(図 3)。また、ヒトスジシマカは 7 月後半から 8 月にかけて捕集数が増加したものの、大きなピークはみられなかった。これらの傾向は 2006、2007 年の 2 峰性

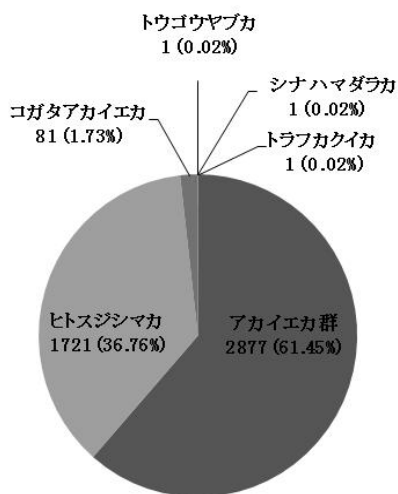


図2 捕集された蚊の種類と数及び構成比

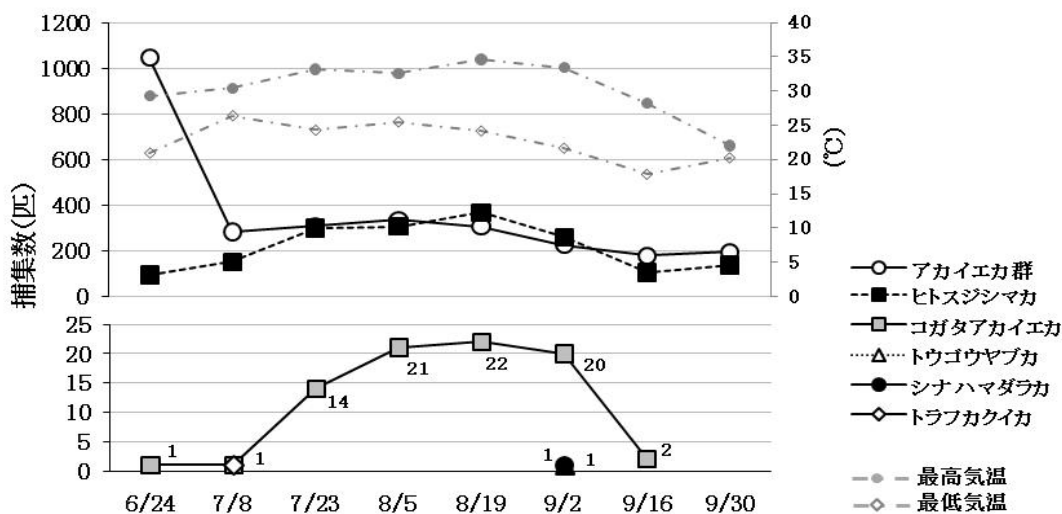


図3 蚊の捕集数の推移

で増減の激しかった捕集結果とは異なり、2003 年の大阪府における住宅地域で行った調査や 2004 年の調査と傾向が同じであった。コガタアカイエカは、過去の調査と同様に 7 月後半から 9 月前半に捕集され、9 月末には捕集がみられなかった。トウゴウヤブカ、シナハマダラカ、トラフカクイカについては、捕集数が少なく、捕集場所も限られていた。そのなかでも、トラフカクイカは 2003 年度からの本調査において、初めて捕集された。

定点別の捕集数では、各地点により捕集数の大きな差はあるが、アカイエカ群とヒトスジシマカはすべての地点で捕集された。コガタアカイエカは 12 カ所で捕集され、昨年度捕集された 11 カ所とほぼ同じであった (図 4)。シナハマダラカは貝塚、トウゴウヤブカは東

大阪西部、トラフカクイカは豊中のそれぞれ 1 カ所のみで捕集された。

2. 捕集蚊からのウイルス遺伝子検査結果

各定点で捕集された蚊を種類別に分け 348 プールの乳剤を作成して RT-PCR 法による遺伝子検査を実施したが、すべての検体において WNV の遺伝子は検出されなかった。またヒトスジシマカの遺伝子検査において CHIKV の遺伝子は検出されなかった。

3. 死亡カラスの回収数とウイルス遺伝子検査結果

今年度回収されたカラス 2 頭から、WNV の遺伝子は検出されなかった。

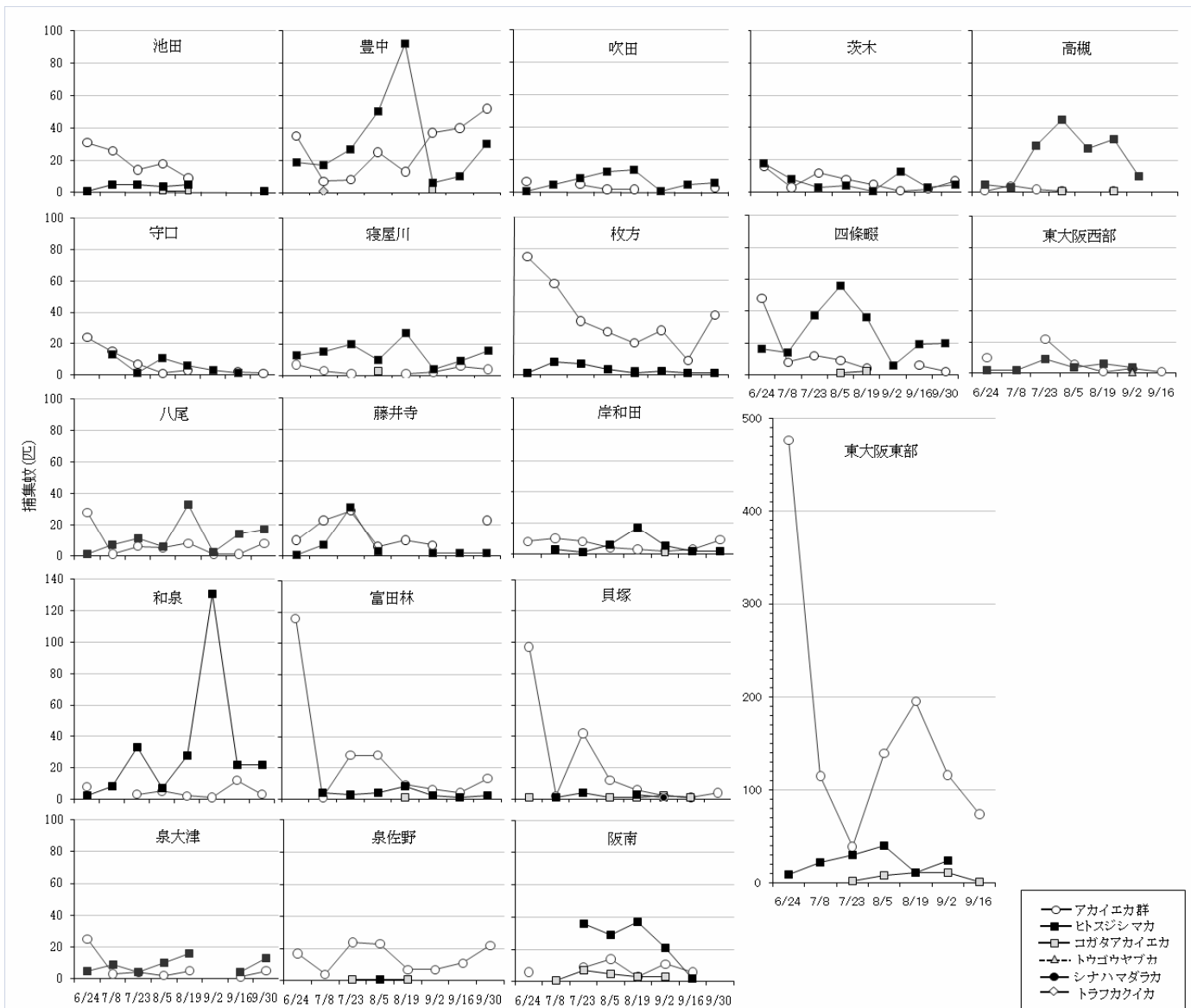


図4 定点別にみた蚊の捕集数の推移

考 察

今回の調査で捕集された蚊の種類は、アカイエカ群とヒトスジシマカが大半を占めた。次いで捕集されたのはコガタアカイエカで、これらは過去の結果とほぼ同じで、大阪府において WNV 媒介蚊対策を行う際にはこれら3種の蚊をターゲットとすればいいことが確認できた。また、昨年度はアカイエカ群とヒトスジシマカの占める割合がほぼ等しかったのに比べ、今回はアカイエカ群の捕集数の増加が見られた。アカイエカ群の捕集数が多かった地点はいずれも住宅街の中にあり、周囲の民家でもアカイエカの発生が多いことが予想された。

各調査地点で捕集される蚊の種類や数の変動には、気温、降水量などの気候変動と、調査実施日の天候、気温、風速などが大きく影響すると考えられる。今夏は台風や大雨が少なく、激しい気候変動はみられなかった。今年度の蚊の捕集数の推移に大きな増減がみられなかったのは、これらの安定した気象条件が一因だと考えられる。また、各調査地点における優占種は、毎年ほぼ同じで、住宅街の中にある調査地点はアカイエカ群、近隣に竹藪や公園がある調査地点はヒトスジシマカが優占種であったことから、この種の生息域に変化が見られていないことが考えられた。

WNV については、多くの自治体で蚊の調査が実施さ

れている。現在のところ国内で蚊や鳥から WNV が検出されたという報告はなく、北米からの帰国者におけるウエストナイル熱輸入症例が報告されているのみである⁷⁾。トリの抗体保有率の上昇や、蚊の駆除活動、ヒトや馬などの抗体保有率の上昇、地域や個人の対策に関する教育効果などから、米国における患者数は減少する可能性が予想されており、現に 2008、2009 年度は患者数が減少傾向にあった²⁾。しかしウイルスの活動地域が拡大している南米やロシアが今後どのような状況になるかを予想することは困難である。

また、近年 WNV と同じく蚊が媒介するデング熱やチクングニヤ熱の大きな流行が相次いで起こっており、わが国でも輸入症例の報告数が増加している。今回、全地点で捕集されたヒトスジシマカはデング熱やチクングニヤ熱のベクターとしても重要な蚊である。特にチクングニヤ熱はヒト血中でのウイルス量が多く、ヒト→蚊→ヒトの感染が起こりやすいと考えられており、警戒すべき感染症である。2009 年には、WNV 対策と同じく、チクングニヤ熱媒介蚊対策に関するガイドラインが国立感染症研究所により策定されている²⁰⁾。本調査で捕集したヒトスジシマカについて、本ガイドラインに従い CHIKV について遺伝子検出を試みたところ、すべての検体において CHIKV の遺伝子は検出されなかった。

他に蚊が媒介する感染症として、日本脳炎がある。

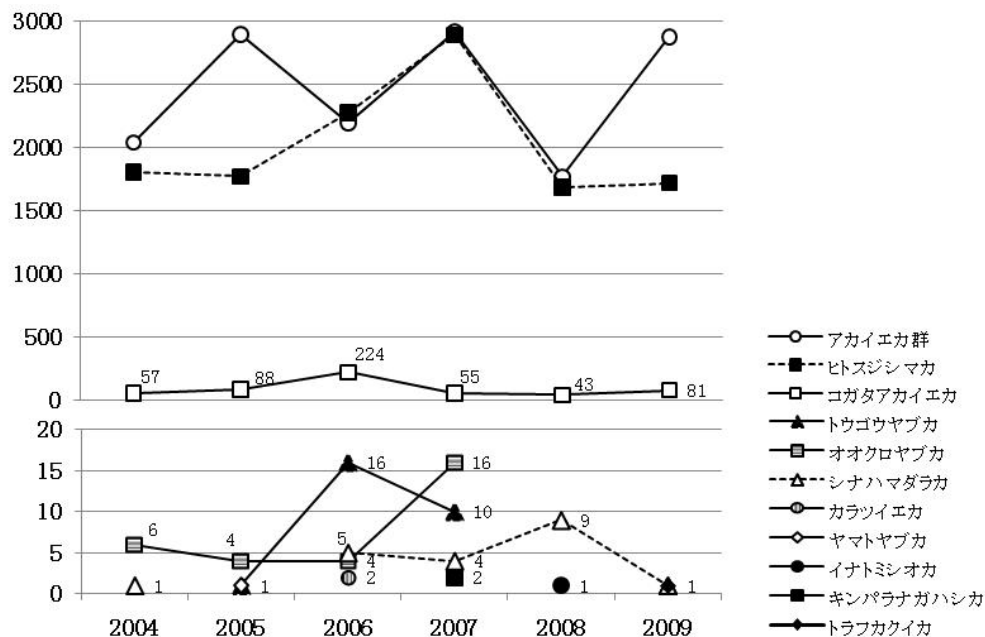


図5 蚊捕集数の6年間の推移

池田、門真・守口、阪南、東大阪西部、高槻は捕集場所の変更あり
2004、2005は門真のアカイエカ群データを除く

2009年度は大阪府内でも患者が発生した。感染したと推定される時期に滋賀県への旅行歴もあるが、いずれにしても近畿地方で感染し、発症したと考えられる。本調査でも、日本脳炎ウイルスを媒介するコガタアカイエカは毎年捕集されている(図5)。

以上のような蚊媒介性感染症は、今後とも注意が必要であり、本調査のようなサーベイランスを継続することは、実際の発生時に防疫に従事すると考えられる環境衛生監視員等における意識と技術の向上や維持、衛生研究所との連携活動につながり、危機管理対策の一つとして重要である。ウエストナイル熱やチングニヤ熱は、未だヒト用のワクチンは実用化されておらず、対策は蚊に刺されないことしかない。このような状況では、現在わが国に患者の発生がないからといって、ウエストナイル熱やチングニヤ熱のわが国への侵入に対する警戒を緩めてはならないと思われる。

本調査は、大阪府立公衆衛生研究所、大阪府健康医療部環境衛生課および各保健所の協力のもとに大阪府健康医療部保健医療室地域保健感染症課の事業として実施されたものであり、調査に関係した多くの方々に深謝致します。また、データをご提供頂いた東大阪市保健所、高槻市保健所の関係者の方々に深くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 高崎智彦：ウエストナイル熱・脳炎，ウイルス，**57**，199-206 (2007)
- 2) CDC: West Nile Virus Statistics, Surveillance, and Control, <http://www.nih.gov/vir1/NVL/WNVhomepage/WN.html>
- 3) Public Health Agency of Canada: West Nile Virus Monitor
<http://www.phac-aspc.gc.ca/wnv-vwn/index-eng.php>
- 4) West Nile virus -Mexico (Sonora) ProMed-mail, 20040905.2486 (2004)
- 5) Morales, M.A., Barrandeguy, M., Fabbri, C., Garcia, G.B., et al.: West Nile virus isolation from equines in Argentina, 2006. *Emerg Infect Dis.*, **12**: 1559-1561. (2007)
- 6) West Nile virus - Italy, ProMed-mail, 20100520.1670 (2010)
- 7) 小泉加奈子, 中島由紀子, 松崎真和ら：本邦で初めて確認されたウエストナイル熱の輸入症例, *感染症誌*, **80**, 56-57 (2006)
- 8) 瀧幾子, 弓指孝博, 吉田永祥ら：大阪府の住宅地域における蚊の分布調査, *大阪府立公衛研所報*, **42**, 65-70 (2004)
- 9) 弓指孝博, 瀧幾子, 齋藤浩一ら：大阪府におけるウエストナイル熱に関する蚊のサーベイランス, *大阪府立公衛研所報*, **42**, 57-63 (2004)
- 10) 青山幾子, 弓指孝博, 齋藤浩一ら：大阪府におけるウエストナイル熱に関する蚊のサーベイランス調査 (平成 16 年度報告), *大阪府立公衛研所報*, **43**, 77-84 (2005)
- 11) 青山幾子, 弓指孝博, 齋藤浩一ら：大阪府におけるウエストナイルウイルスに関する蚊のサーベイランス調査 (2005 年度報告), *大阪府立公衛研所報*, **44**, 1-8 (2006)
- 12) 川淵貴子, 弓指孝博, 青山幾子ら：大阪府におけるウエストナイルウイルスに関する蚊のサーベイランス調査 (2006 年度報告), *大阪府立公衛研所報*, **45**, 1-5 (2007)
- 13) 弓指孝博, 廣井聡, 青山幾子ら：大阪府におけるウエストナイルウイルスに対する蚊のサーベイランス調査 (2007 年度), *大阪府立公衛研所報*, **46**, 9-15 (2008)
- 14) 青山幾子, 弓指孝博, 中田恵子ら：大阪府におけるウエストナイルウイルスに対するサーベイランス調査 (2008 年度), *大阪府立公衛研所報*, **47**, 1-8 (2009)
- 15) Steele, K.E., Linn, M.J., Schoepp, R.J., et al.: Pathology of fatal West Nile virus infections in native and exotic birds during the 1999 outbreak in New York City, New York. *Vet Pathol.*, **37**, 208-224 (2000)
- 16) 厚生労働省健康局結核感染症課長通知：ウエストナイル熱の流行予測のための死亡カラス情報の収集等について(2003.12.13)
- 17) 弓指孝博, 青山幾子：ウエストナイル熱 (脳炎), *大阪府立公衆衛生研究所感染症プロジェクト委員会編 感染症検査マニュアル第Ⅲ集*, 1-13 (2004)
- 18) 国立感染症研究所 ウエストナイルウイルス病原体検査マニュアル Ver.4 (2006)

<http://www.nih.go.jp/vir1/NVL/WNVhomepage/WN.html>

- 19) 森田公一, 田中真理子, 五十嵐章 : PCR 法を用いた
フラビウイルスの迅速診断法の開発に関する基礎
的研究, 臨床とウイルス, 18, 322-325 (1990)
- 20) 水野泰孝, 加藤康幸, 工藤宏一郎ら : 遷延する関

節痛より確定診断に至ったチクングニヤ熱の本邦
初症例, 感染症誌, 81, 600-601 (2007)

- 21) 小林睦生ら : チクングニヤ熱媒介蚊対策に関するガ
イドライン(2009)
- <http://www.nih.go.jp/niid/entomology/chikungunya/guideline.pdf>

輸入農産物中の残留農薬の検査結果

—平成19年～平成21年—

北川陽子* 高取 聡* 福井直樹* 柿本 葉* 柿本幸子*
山本晃衣* 村田 弘* 住本建夫* 尾花裕孝*

平成19年2月から平成21年11月までの3年間について、輸入農産物中の残留農薬の検査結果をまとめた。総数405検体、農薬131項目について分析した結果、殺虫剤110件、殺菌剤41件、除草剤1件、その他(殺ダニ剤、植物成長調整剤等)4件を検出した。このうち、食品衛生法の残留基準を超えたものはなかった。

キーワード：輸入農産物、残留農薬、分析、モニタリング

key words : imported agricultural products, pesticide residues, analysis, monitoring

平成15年の食品衛生法の改正に基づき、平成18年5月に食品中の残留農薬の規制に関してポジティブリスト制度が導入された¹⁾。この制度の導入により、規制の対象となる農薬数が約280から約800へと大幅に増加し、基準が設定されていない農薬についても一定量(一律基準：0.01 ppm)を超える残留が規制されるようになった。

当所では、ポジティブリスト制度への対応として、1) 検査項目の見直し及び拡充、2) 一律基準に対応した定量下限の引き下げ、3) 前処理方法の迅速化に重点をおき、行政検査に適用可能な新規一斉分析法の開発を行った^{2,5)}。今回、この新規一斉分析法を用いて平成19年2月から平成21年11月に実施した輸入農産物(405検体)の残留農薬の検査結果について総括したので報告する。

実験方法

1. 試薬

農薬の標準品は、和光純薬工業株式会社(大阪)、関東化学株式会社(東京)、Riedel-de Haën(Seelze, Germany)及びDr. Ehrenstorfer GmbH(Ausburg, Germany)の残留農薬分析用標準品又は同等品を用いた。各標準品をアセトン、またはメタノールで溶解し、1000 ppm標準溶液を調製した。各標準溶液を分析機器別に混合し、標準混合溶液を調製した。アセトン、*n*-ヘキサン、アセトニトリル、トルエン、メタノール及び塩化ナトリウムは和光純薬工業(株)製残留農薬分析用を用いた。無水硫酸マグネシウムは和光純薬工業(株)製試薬特級を用いた。SUPELCO社製グラファイトカーボンブラック/1級2級アミン積層ミニカラム(GCB/PSAカラム)(500 mg/500 mg)は、25%トルエン/アセトニトリル30 mLでコンディショニングを行ったものを使用した。

2. 前処理方法

高取らの方法²⁾を用い、当所の残留農薬検査実施標準作業書に従った。以下に野菜、果実の前処理方法を記した。試料を包丁、フードプロセッサ等を用いて均一になるまで細切した。50 mLポリプロピレン製遠心管に試料を10 g精秤し、アセトニトリル20 mLを加え、ホモジナイザーで1分間攪拌抽出を行った。これ

* 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 食品化学課
Pesticide Residues in Imported Agricultural Products - from 2007 to 2009-
by Yoko KITAGAWA, Satoshi TAKATORI, Naoki FUKUI, You KAKIMOTO, Sachiko KAKIMOTO, Akie YAMAMOTO, Hiroshi MURATA, Tatsuo SUMIMOTO and Hirota OBANA

に予め秤量しておいた塩化ナトリウム 1 g 及び無水硫酸マグネシウム 4 g を加えて直ちに 1 分間振とう攪拌し、遠心分離 (3000 rpm、10 分間) を行った。得られたアセトニトリル層を 2 本の GCB/PSA カラムに 8 mL ずつ負荷し、25%トルエン/アセトニトリル 30 mL で溶出を行った。負荷した際の通過液及び溶出液を 100 mL ナス型フラスコに捕集し、減圧濃縮後、窒素気流下で乾固した。ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) 用試料は 10%アセトン/*n*-ヘキサン溶液で 4 mL に定容し、試験液とした。高速液体クロマトグラフタンデム型質量分析計 (LC-MS/MS) 用試料は、メタノールで 2 mL に定容した後、水で 4 倍に希釈し、試験液とした。

3. 分析機器条件

各分析機器の分析条件の一例を示す。

1) GC-MS 分析条件例

1-1) GC-MS (EI-SRM)

GC : CP-3800 (Varian)

MS/MS : 1200L (Varian)

カラム : Factor four VF-5ms (30 m×0.25 mm, 膜厚 0.25 μm) (Varian)

注入口温度 : 250°C

トランスファーライン温度 : 250°C

カラム昇温条件 : 50°C (1 min) -25°C/min-125°C (0 min) -10°C/min-300°C (6.5 min)

注入量 : 2 μL

1-2) GC-MS (NCI-SIM)

GC : 6890N (Agilent Technologies)

MS : 5973 inert (Agilent Technologies)

カラム : HP-5MSI (30 m×0.25 mm, 膜厚 0.25 μm) (Hewlett Packard)

注入口温度 : 250°C

トランスファーライン温度 : 250°C

イオン源温度 : 160°C

カラム昇温条件 : 50°C (1 min) -25°C/min-125°C (0 min) -10°C/min-300°C (6.5 min)

注入量 : 1 μL

1-3) GC-MS (EI-SCAN)

GC : TRACE GC (Thermo Fisher Scientific)

MS : PorarisQ (Thermo Fisher Scientific)

カラム : Factor four VF-5ms (30 m×0.25 mm, 膜厚 0.25 μm) (Varian)

注入口温度 : 250°C

トランスファーライン温度 : 280°C

イオン源温度 : 250°C

カラム昇温条件 : 60°C (1 min) -8°C/min-280°C (5 min)

注入量 : 1 μL

2) LC-MS/MS 分析条件例

LC : 1100 series (Agilent Technologies)

MS/MS : API 3000 (Applied Biosystems)

カラム : ASCENTIS C18 (2.1 mm×100 mm, 3 μm) (SUPELCO)

移動相 : (A) 0.1%ギ酸水溶液 (B) 0.1%ギ酸含メタノール溶液

グラジエント : (B) 25% (0 min) →95% (12 min/linear) →95% (8 min)

流速 : 200 μL/min

カラム温度 : 40°C

注入量 : 5 μL

結果及び考察

1. 残留農薬の調査結果

検査対象農薬の項目、定量下限及び用途を表 1 に示した。また、検査結果の詳細を表 2 に示した。平成 19 年 2 月から平成 21 年 11 月までに搬入された検体の総数は 405 検体 47 農産物であった。原産国は、中国が最も多く (約 38%)、次いでフィリピン (約 16%)、アメリカ (約 12%)、南アフリカ (約 11%)、ニュージーランド及びオーストラリア (約 5%) であった。搬入回数が多い上位 5 農作物は、バナナ (55 検体)、グレープフルーツ (53 検体)、オレンジ (38 検体)、ブロッコリー (30 検体)、ねぎ (23 検体) であった。405 検体中農薬が検出された農産物は 118 検体 (のべ 156 項目) であり、検体数に対する農薬検出率は約 29% であった。前報⁶⁾の農薬検出率 (約 15%) と比較した場合、農薬検出率が約 2 倍に増加した。搬入される検体の種類に大きな変化は認められなかったことから、検出率の増加の要因は、検査項目の見直し・拡充及び定量下限の引き下げによるものと推察された。

検査対象農薬 131 項目中、検出された農薬は 34 項目であった。検出頻度が高かった上位 5 農薬は、クロロピリホス (45 件)、アセタミプリド及びメチダチオン (13 件)、アズキシストロピン (11 件) 及びクロルフ

ェナピル(10件)であった。このうちアセタミプリド、アゾキシストロビン及びクロルフェナピルは、平成19年2月から新たに項目に追加した農薬であった。畠山らは平成16年度から平成18年度の農産物中の残留農薬実態調査の結果、クロルピリホス、アゾキシストロビンが輸入農産物から高頻度で検出されることを報告している⁷⁾。また、アセタミプリド及びクロルフェナピルについても国産あるいは輸入農産物から検出頻度が高いと報告しており、我々の結果と同様の傾向が認められた。

農産物別の検出農薬を比較したところ、キウイ(18検体)、さといも(17検体)、たまねぎ(10検体)からは農薬は検出されず、ブロッコリー(30検体)からもクロルフェナピルが1回検出されたのみで、これらは検出率の低い農産物であった。一方、オレンジ、グレープフルーツ、バナナ、ピーマン(パプリカ)は、検出農薬の種類及び頻度が多く、検出率の高い農産物であった。特定の農産物から複数回検出された農薬のうち、検出率が10%以上であった農産物と農薬の組み合わせを表3に示した。茶からアセタミプリド、また、かんきつ類果実(レモン、オレンジ、グレープフルーツ)及びバナナからクロルピリホスが高頻度で検出された。しかしながら、これらの検出値は、ほとんどが食品衛生法で定められている基準の20%未満であった。全ての農薬検出値の基準に対する割合を図1に示した。その結果、基準の10%未満の検出値が全体の約90%を占めた。これらの事例は諸外国の農薬散布状況を示すと考えられ、日本の基準を遵守した食糧生産が諸外国でも行われていると推察された。

2. 今後の対応

大阪府では、府民の健康を守るため、平成19年4月1日に「大阪府食の安全安心推進条例」を制定した。この条例に基づき、食の安全安心の施策を総合的かつ計画的に進めるため、平成20年度から平成24年度までの5カ年計画として「大阪府食の安全安心推進計画」を策定した。この計画の中で、当所の残留農薬の行政検査においては、平成24年度に農薬の分析項目を200にまで拡充することを目標に掲げている。今後は、国内外の農薬の使用状況、他府県及び検疫所等における検出事例を参考に、検査項目数の拡充、及び迅速かつ高精度な一斉分析法の開発に取り組む予定である。

謝 辞

分析検体の搬入に御尽力いただきました大阪府健康医療部食の安全推進課及び各保健所の食品衛生監視員の皆様に深謝致します。

文 献

- 1) 平成17年11月29日、厚生省告示第497号,498号,499号
- 2) 高取 聡, 岡本 葉, 北川陽子, 柿本幸子, 村田弘, 住本建夫, 起橋雅浩, 田中之雄: 農産物中の残留農薬検査に用いる新規一斉分析法, 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, 45, 67-75 (2007)
- 3) Okihashi, M., Kitagawa, Y., Akutsu, K., Obana, H. and Tanaka, Y.: Rapid method for the determination of 180 pesticide residues by gas chromatography mass spectrometry and flame photometric detection, J. Pesticide Sci., 30, 368-377 (2005)
- 4) Okihashi, M., Kitagawa, Y., Obana, H., Tanaka, Y., Yamagishi, Y., Sugitate, K., Saito, K., Kubota, M., Kanai, M., Ueda, T., Harada, S. and Kimura, Y.: Rapid multiresidue method for the determination of more than 300 pesticides residues in food, Food, 1, 101-110 (2007)
- 5) Takatori, S., Okihashi, M., Okamoto, Y., Kitagawa, Y., Kakimoto, S., Murata, H., Sumimoto, T. and Tanaka, Y.: A rapid and easy multiresidue method for the determination of pesticide residues in vegetables, fruits, and cereals using liquid chromatography/tandem mass spectrometry, J. AOAC Int., 91, 871-883 (2008)
- 6) 北川陽子, 起橋雅浩, 尾花裕孝, 阿久津和彦, 柿本幸子, 岡本 葉, 高取 聡, 小西良昌, 村田 弘, 住本建夫, 堀伸二郎, 田中之雄: 輸入農産物中の残留農薬の調査結果 - 平成11年度〜平成18年度 -, 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, 45, 29-36 (2007)
- 7) 畠山えり子, 梶田弘子, 菅原隆志, 佐々木陽, 高橋悟, 小向隆志, 農産物中の残留農薬実態調査, 食品衛生研究, 59, 49-52 (2009)

表1:検査対象農薬の項目、定量下限及び用途一覧

ID	名称	定量下限 (ppm)	分類	ID	名称	定量下限 (ppm)	分類
1	BHC	0.01	殺虫剤	66	テルブホス	0.005	殺虫剤
2	BHC-γ	0.01	殺虫剤	67	トリアジメホン*	0.01	殺菌剤
3	DDT	0.01	殺虫剤	68	トリアゾホス*	0.01	殺虫剤
4	EPN	0.01	殺虫剤	69	トリフルラリン*	0.01	除草剤
5	アセタミプリド*	0.01	殺虫剤	70	トルクロホスメチル	0.01	殺菌剤
6	アセトクロール*	0.01	除草剤	71	ナプロバミド*	0.01	除草剤
7	アセフェート	0.01	殺虫剤	72	バクロトラゾール*	0.01	その他(植物成長調整剤)
8	アゾキシストロビン*	0.01	殺菌剤	73	バラチオン	0.01	殺虫剤
9	アトラジン*	0.01	除草剤	74	バラチオンメチル	0.01	殺虫剤
10	アメリン*	0.01	除草剤	75	ハルフェンプロックス*	0.01	殺虫剤
11	アラクロール*	0.01	除草剤	76	ピテルタノール	0.01	殺菌剤
12	イキサゾホス*	0.01	殺虫剤	77	ピフェントリン*	0.01	殺虫剤
13	イソキサチオン	0.01	殺虫剤	78	ピラゾホス*	0.01	殺菌剤
14	イソフェンホス	0.01	殺虫剤	79	ピリプロキシフェン*	0.01	殺虫剤
15	イソプロカルブ	0.01	殺虫剤	80	ピリミカブ	0.01	殺虫剤
16	イソプロチオラン*	0.01	殺菌剤	81	ピリミホスメチル	0.01	殺虫剤
17	イプロベンホス	0.01	殺菌剤	82	ピリメタニル*	0.01	殺菌剤
18	インダノファン*	0.01	除草剤	83	ピンクロゾリン*	0.01	殺菌剤
19	エスプロカルブ*	0.01	殺虫剤	84	フェナミホス*	0.01	殺虫剤
20	エチオフェンカルブ*	0.01	殺虫剤	85	フェナリモル*	0.01	殺菌剤
21	エチオン	0.01	殺虫剤	86	フェニトロチオン	0.01	殺虫剤
22	エトフェンプロックス*	0.01	殺虫剤	87	フェノキシカルブ*	0.01	殺虫剤
23	エトフメセート*	0.01	除草剤	88	フェノプロカルブ	0.01	殺虫剤
24	エブプロホス	0.005	殺虫剤	89	フェンクロルホス*	0.01	殺虫剤
25	エトリムホス	0.01	殺虫剤	90	フェンチオン	0.01	殺虫剤
26	オキサジアゾン*	0.01	除草剤	91	フェントエート	0.01	殺虫剤
27	オムエート*	0.01	殺虫剤	92	フェンバレート	0.01	殺虫剤
28	カフェンストロール*	0.01	除草剤	93	フェンブコナゾール*	0.01	殺菌剤
29	カルバリル	0.01	殺虫剤	94	フサライド*	0.01	殺菌剤
30	キナルホス	0.01	殺虫剤	95	ブタミホス	0.01	除草剤
31	クミロン*	0.01	除草剤	96	ブピリメート*	0.01	殺菌剤
32	クレソキシムメチル*	0.01	殺菌剤	97	ブプロフェジン*	0.01	殺虫剤
33	クロメブロップ*	0.01	除草剤	98	フラトビル*	0.01	殺菌剤
34	クロルピリホス	0.01	殺虫剤	99	フルアクリピリム*	0.01	殺虫剤
35	クロルピリホスメチル	0.01	殺虫剤	100	フルジオキソニル*	0.01	殺菌剤
36	クロルフェナビル*	0.01	殺虫剤	101	フルシトリネート	0.01	殺虫剤
37	クロルプロファミ	0.01	除草剤	102	フルシラゾール*	0.01	殺菌剤
38	シアナジン*	0.01	除草剤	103	フルトラニル	0.01	殺菌剤
39	シアノホス*	0.01	殺虫剤	104	フルバリネート	0.01	殺虫剤
40	ジエトフェンカルブ	0.01	除草剤	105	ブロクロラズ*	0.01	殺菌剤
41	ジクロルボス	0.01	殺虫剤	106	プロシモン	0.01	殺菌剤
42	ジコホール	0.01	その他(殺ダニ剤)	107	プロチオホス	0.01	殺虫剤
43	ジスルホトン	0.01	殺虫剤	108	プロバホス*	0.01	殺虫剤
44	ジチオビル*	0.01	除草剤	109	プロバモカルブ	0.01	殺菌剤
45	シハロトリン	0.01	殺虫剤	110	プロビザミド*	0.01	除草剤
46	ジフェナミド*	0.01	除草剤	111	プロフェノホス*	0.01	殺虫剤
47	ジフェノコナゾール*	0.01	殺菌剤	112	プロボキスル	0.01	殺虫剤
48	シフルトリン	0.01	殺虫剤	113	プロメトリン*	0.01	除草剤
49	シフルフェナミド*	0.01	殺菌剤	114	プロモブチド*	0.01	除草剤
50	シプロジニル*	0.01	殺菌剤	115	プロモプロビレート*	0.01	その他(殺ダニ剤)
51	シベルメトリン	0.01	殺虫剤	116	プロモホス*	0.01	殺虫剤
52	シメコナゾール*	0.01	殺菌剤	117	ヘキサコナゾール*	0.01	殺菌剤
53	ジメタメトリン*	0.01	除草剤	118	ヘプタクロル	0.01	殺虫剤
54	ジメトエート	0.01	殺虫剤	119	ベルメトリン	0.01	殺虫剤
55	スルプロホス	0.01	殺虫剤	120	ベンコナゾール*	0.01	殺菌剤
56	ダイアジノン	0.01	殺虫剤	121	ベンディメタリン*	0.01	除草剤
57	ダイムロン*	0.01	除草剤	122	ベンフレセート*	0.01	除草剤
58	テトラクロルピホス*	0.01	殺虫剤	123	マラチオン	0.01	殺虫剤
59	テトラジホン*	0.01	その他(殺ダニ剤)	124	メソミル*	0.01	殺虫剤
60	テニルクロル*	0.01	除草剤	125	メタミドホス	0.01	殺虫剤
61	テブコナゾール*	0.01	殺菌剤	126	メタラキシル*	0.01	殺菌剤
62	テブフェンジド*	0.01	殺虫剤	127	メチダチオン	0.01	殺虫剤
63	テブフェンピラド	0.01	殺虫剤	128	メトリブジン*	0.01	除草剤
64	テフルトリン	0.01	殺虫剤	129	メバニピリム*	0.01	殺菌剤
65	デルタメトリン	0.01	殺虫剤	130	メフェナセート*	0.01	除草剤
				131	モノクロトホス*	0.01	殺虫剤

*新規に追加した項目

表2 輸入農産物中の残留農薬の検査結果一覧

大分類	小分類	農産物名	検体		殺菌剤	殺虫剤	除草剤	その他 (殺ダニ剤・植物成長調整剤等)	
			総数	検出数					
穀類		とうもろこし	1	0					
豆類		大豆	1	0					
果実	核果果実	おうとう	3	2	プロクロラズ(1)	オメエート(1) ジメエート(1) ペルメトリン(1)			
	かんきつ類果実	オレンジ	38	20	アゾキシストロビン(1) フルジオキソニル(2)	クロルピリホス(13) バラチオンメチル(1) ピリプロキシフェン(3) マラチオン(1) メチダチオン(4)		プロモプロピレート(2)	
		グレープフルーツ	53	28	アゾキシストロビン(6) フェンプロナゾール(3) プロクロラズ(2)	カルバリル(1) クロルピリホス(8) クロルフェナビル(1) ピリプロキシフェン(3) ブプロフェジン(1) マラチオン(1) メチダチオン(8) プロチオホス(1) クロルピリホス(6) メチダチオン(1)		ジコホール(1)	
	熱帯産果実	レモン	8	6					
		アボガド	4	0					
		キウイ	18	0					
		パイナップル バナナ	9 55	2 24	プロクロラズ(2) アゾキシストロビン(1) プロクロラズ(4)	フェニトロチオン(1) クロルピリホス(18) クロルフェナビル(3) シハロトリン(1)			
	ベリー類果実	マンゴー	2	0					
		いちご	1	1	クレソキシムメチル(1) プロシミドン(1)	オメエート(1)	ジエトフェンカルブ(1)		
	その他の果実	いちじく	1	0					
野菜	あぶらな科野菜	カリフラワー	2	0					
		こまつな	2	0					
		だいこん	1	0					
		チンゲンサイ	4	2		シハロトリン(1) シベルメトリン(1) メソミル(1) クロルフェナビル(1)			
	いも類	ブロッコリー	30	1					
		その他(菜の花)	1	0					
		かんしょ	1	0					
	うり科野菜	さといも	17	0					
		ばれいしょ	1	0					
	きく科野菜	かぼちゃ	9	1	フェナリモル(1)				
		メロン	3	0					
	きこの類	ごぼう	8	1		DDT(1)			
		その他(トレビス)	4	0					
	せり科野菜	その他(きくらげ)	1	0					
		その他(しめじ)	1	0					
	なす科野菜	セロリ	3	2		オメエート(2)			
		にんじん	4	0					
	ゆり科野菜	トマト	1	1	プロシミドン(1)				
		ピーマン	15	9	アゾキシストロビン(3) テブコナゾール(1) プロシミドン(4) プロバモカルブ(3)	アセタミプリド(4) アセフェート(1) クロルフェナビル(4) メタミドホス(1) クロルフェナビル(1)			
		その他(ししとう)	1	1					
		アスパラガス	7	0					
		たまねぎ	10	0					
	その他の野菜	にら	1	1		シベルメトリン(1)			
		ねぎ	23	2	プロシミドン(1)	シベルメトリン(1)			
		えだまめ	6	2		アセタミプリド(1) エトフェンブロックス(1)			
		おくら	5	0					
		しょうが	2	0					
		たけのこ	3	0					
		ほうれんそう	14	2	プロバモカルブ(2)				
		未成熟いんげん	10	2	メタラキシル(1)			ジコホール(1)	
		未成熟えんどう	8	0					
		れんこん	2	0					
	種実類	ナッツ類	ぎんなん	1	0				
茶	茶	10	8		アセタミプリド(8)				

()内は検出回数

表3 特定農産物から高頻度(検出率10%以上)に検出された農薬

農薬名	農産物名	検体件数 (件)	検出回数 (回)	検出率 (%)
アセタミプリド	茶	10	8	80
クロルピリホス	レモン	8	6	75
オメトエート	セロリ	3	2	67
クロルピリホス	オレンジ	38	13	34
クロルピリホス	バナナ	55	18	33
アセタミプリド	ピーマン	15	4	27
クロルフェナビル	ピーマン	15	4	27
プロシミドン	ピーマン	15	4	27
プロクロラズ	パイナップル	9	2	22
アゾキシストロピン	ピーマン	15	3	20
プロパモカルブ	ピーマン	15	3	20
メチダチオン	グレープフルーツ	53	8	15
クロルピリホス	グレープフルーツ	53	8	15
プロパモカルブ	ほうれんそう	14	2	14
アゾキシストロピン	グレープフルーツ	53	6	11
メチダチオン	オレンジ	38	4	11

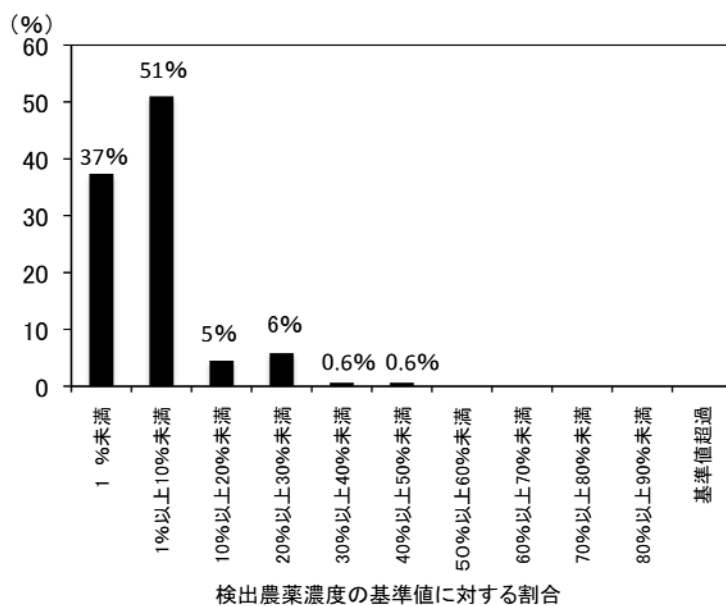


図1 検出農薬濃度の基準値に対する割合

国産農産物中の残留農薬の検査結果

—平成19年～平成21年—

福井直樹* 高取 聡* 北川陽子* 柿本 葉* 柿本幸子*
山本晃衣* 中辻直人* 村田 弘* 住本建夫* 尾花裕孝*

平成19年2月から平成21年11月までの3年間について、国産農産物(野菜、果実及び穀類)中の残留農薬の検査結果をまとめた。総数529検体、農薬131項目(殺虫剤69項目、殺菌剤30項目、除草剤28項目、殺ダニ剤3項目、植物成長調製剤1項目)について分析した結果、殺虫剤108件、殺菌剤112件、除草剤3件を検出した。このうち、しゅんぎくからメパニピリムが、こまつなからダイアジノンが、食品衛生法の残留基準を超えて検出された。

キーワード: 国産農産物、残留農薬、分析、モニタリング

key words: domestic agricultural products, pesticide residues, analysis, monitoring

当所では、食品衛生法第24条に基づいて毎年度定められた大阪府食品衛生監視指導計画に則り、府内保健所が収去(採取)した府内に流通する食品について、残留農薬検査を行っている。平成18年5月に食品中の残留農薬の規制に関して、ポジティブリスト制度が導入された¹⁾。当所では、ポジティブリスト制度への対応として、1) 検査項目の見直し及び拡充、2) 一律基準(0.01 ppm)に対応した定量下限の引き下げ、3) 前処理法の迅速化に重点をおき、行政検査に適用可能な新規一斉分析法の開発を行い、平成19年2月から運用を開始した²⁻⁵⁾。今回、この新規一斉分析法を用いて、平成19年2月から平成21年11月に実施した国産農産物(野菜、果実及び穀類)について、前報⁶⁻¹⁰⁾に引き続き、残留農薬検査結果をまとめたので報告する。

実験方法

試薬、前処理方法、分析機器条件及び検査対象農薬の項目等については、当所の残留農薬検査実施標準作業書に従った。詳細は、輸入農産物中の残留農薬の検査結果¹¹⁾に示した。

結果及び考察

1. 残留農薬の調査結果

検査結果の詳細を表1に示した。平成19年2月から平成21年11月までに搬入された検体の総数は529検体59農産物であった。搬入回数の多い上位5農産物は、キャベツ(39検体)、トマト(35検体)、玄米(31検体)、ばれいしょ(27検体)、メロン(27検体)であった。529検体中農薬が検出された農産物は137検体(のべ223項目)であり、検体数に対する農薬検出率は約26%であった。前報¹⁰⁾の国産農産物の農薬検出率(約18%)に比較して増加しており、これは検査項目の見直し・拡充及び定量下限の引き下げによるものと考えられた。

検査対象農薬131項目中、検出された農薬は42項目(32%)であった。10件以上の検出が認められた検出頻度の高い農薬は、プロシミドン(38件)、アセタミプリド(25件)、クレソキシムメチル(15件)、クロルフェナ

* 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 食品化学課
Pesticide Residues in Domestic Agricultural Products - from 2007 to 2009 -
by Naoki FUKUI, Satoshi TAKATORI, Yoko KITAGAWA, You KAKIMOTO, Sachiko KAKIMOTO, Akie YAMAMOTO, Naoto NAKATHUJI, Hiroshi MURATA, Tatsuo SUMIMOTO and Hirota OBANA

ピル (15 件)、アゾキシストロビン (14 件)、アセフェート (10 件)、シペルメトリン (10 件) の 7 種類であった。このうち上位 2~5 位の 4 種類は、平成 7 年度以降に農薬登録 (アセタミプリド/平成 7 年、クレソキシムメチル/平成 9 年、クロルフェナピル/平成 8 年、アゾキシストロビン/平成 10 年) され¹²⁾、平成 19 年 2 月より検査対象とした新しい農薬であった。検出頻度の高かったこれら 7 種類の農薬は、農産物によっては収穫前日までの散布が認められており^{12,13)}、農薬が高頻度で残留する一因と考えられた。前報^{9,10)}の国産農産物の結果でも、殺菌剤プロシミドンは最も検出頻度の高い農薬であった。アセタミプリドはネオニコチノイド系殺虫剤¹⁴⁾で、アゾキシストロビン及びクレソキシムメチルはストロビルリン系殺菌剤で予防的にも治療的にも効果を示すためよく使用されている報告¹⁵⁾がある。加藤ら¹⁶⁾は、平成 18~19 年度の残留農薬検査結果について、国産農産物から特にアセタミプリド及びプロシミドンの検出数が高かった結果を、畠山ら¹⁷⁾は国産農産物からアセタミプリドやクレソキシムメチルが多く検出された結果を報告しており、我々の結果も同様の傾向が認められた。

農薬検出頻度が高い農産物は、検体数が 10 以上の農産物のうち、なつみかん (外果皮を含む果実全体)、りんご、いちご、ぶどう、きゅうり及びトマトで、同一検体から複数の農薬が検出される事例もあった。前報⁹⁾でも、きゅうり及びトマトは農薬検出頻度が高い農産物であった。一方、みかん、かんしょ、ばれいしょ、キャベツ、だいこん、にんじん、たまねぎ及びほうれんそうは農薬検出頻度が低かった。特に、いも類から農薬の検出頻度が低かった。これら農産物の検出頻度が低い理由は確定できないが、みかんは外果皮を、キャベツは外側変質葉を、たまねぎは外皮を除去のうえ分析に供することが、農薬検出頻度の低い理由の一つと考えられた。

特定の農産物から複数回検出された農薬のうち、検出率が 10%以上であった農産物と農薬の組み合わせを表 2 に示した。なつみかんからメチダチオン、きゅうり及びピーマンからプロシミドン、いちごからアセタミプリド、りんご及びぶどうからクレソキシムメチルが高頻度で検出された。前報¹⁰⁾でも、なつみかんからメチダチオン、きゅうりからプロシミドンが検出される頻度は高かった。

高濃度 (1 ppm 以上) で農薬の残留が確認された農産物は 1 検体のみであった。これは、前報⁹⁾ (平成 8 年度から平成 12 年度にわたる 5 年間総数 879 検体のうち 16

検体が 1 ppm 以上残留) に比較して大幅に減少し、ポジティブリスト制度の導入によって、より適正な農薬使用に改善されたことが推察された。

2. 残留基準値超過検体

食品衛生法の残留基準を超過した検体の一覧を表 3 に示した。これら 2 検体は、本法によるスクリーニング試験結果で基準超過の疑いが判明したため、厚生労働省から通知された試験法¹⁸⁾を適用し分析を行った。しゅんぎくから殺菌剤メバニピリムが基準の 2 倍、こまつなから有機リン系殺虫剤ダイアジノンが基準の 3.8 倍で検出された。これら食品は、健康への影響がない濃度と考えられたが、販売者によって自主回収の措置が取られた。しゅんぎくから検出されたメバニピリムとこまつなから検出されたダイアジノンは、農薬取締法上、それぞれの農産物への農薬使用が認められていない適用外農薬であった¹⁹⁾。これら農産物の産地で原因究明したところ、メバニピリムはビニールハウス内で同時に栽培していたトマトに、ダイアジノンもビニールハウス内で同時に栽培していたホウレンソウにそれぞれ使用したものが、意図せず混入し残留したものと推察された。前報¹⁰⁾において、ふきからクロルピリホス及びチンゲンサイからプロチオホスの基準超過事例が 2 件報告されており、どちらも農薬取締法上、農産物への使用が認められていない農薬が検出された事例であった。鈴木ら²⁰⁾が、とうもろこしに散布した除草剤アトラジンが、使用履歴のないきゅうりから検出され、残留農薬基準を超過した事例を報告している。他府県においても、基準超過の要因として、農薬散布時に散布対象物以外に農薬が飛散する「ドリフト」など非意図的な汚染によるものが少なくないと思われた。これら事例から類推すると、食品衛生法上の基準超過となった事例は農薬取締法でも違反となるケースが多いことが推察された。

3. 農薬検出値と残留基準値との比較

全ての農薬検出値の残留基準に対する割合を図 1 に示した。ごぼうから殺虫剤プロチオホスが 0.1 ppm で検出 (本法によるスクリーニング検査結果で基準超過の疑いが判明したため、厚生労働省から通知された試験法¹⁸⁾による検査を実施) されたが、基準と同値であり違反にはならなかった。基準を超過したしゅんぎくとこまつな並びに基準と同値のごぼうを除き、すべての検出値が基準に

対して30%未満であった。さらに、検出値の約90%は基準に対して10%未満の低い濃度であった。鈴木ら²⁰⁾は、検出された農薬の濃度が残留基準の10%以下が全体の84%を占めている結果を、また、畠山ら¹⁷⁾は、農薬の残留量は、ほとんどが基準の10%から1%との結果を、茶谷ら²¹⁾は、42件の農薬検出値のうち40件が基準に対して10%未満の低い濃度であった結果を、それぞれ報告しており、我々の結果も同様の傾向が認められた。

4. まとめ

概ね農薬の適正な使用状況がうかがえる結果であった。高頻度で検出される農薬や農産物は、今後も継続して重点的に検査を行っていく必要がある。ただし、ドリフトなど非意図的に農産物に農薬が残留し、残留基準を超過する事例も認められたため、検査対象農薬を拡充して検査する意義は大きいと考える。特に新規に開発された効果的な農薬は多用されることが推測されるため、使用実態及び検出状況等の動向を追跡する必要があると思われる。また、生産者は、農薬取締法に留意し、使用する農薬に対する知見を収集し、適正な農薬使用を心がけるとともに、行政は、検出されやすい農薬事例などを、生産者へ広く情報発信していく必要性があると考えられる。

5. 今後の予定

平成22年1月より、他府県や検疫所等の検査状況を踏まえ、検出頻度の高い農薬へ検査項目を見直したうえで、検査対象項目を153農薬に拡充し検査を実施している。さらに、平成24年度には、検査対象項目を200農薬に拡充し運用することを目標としており、今後も、食品の残留農薬検査を継続して実施し、定期的にその状況把握を行い情報発信する予定である。

謝辞

分析検体の搬入に御尽力いただきました大阪府健康医療部食の安全推進課及び各保健所の食品衛生監視員の皆様に深謝致します。

文献

1) 平成17年11月29日、厚生省告示第497号, 498号, 499号

- 2) 高取 聡, 岡本 葉, 北川陽子, 柿本幸子, 村田 弘, 住本建夫, 起橋雅浩, 田中之雄: 農産物中の残留農薬検査に用いる新規一斉分析法, 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, 45, 67-75 (2007)
- 3) Okihashi, M., Kitagawa, Y., Akutsu, K., Obana, H. and Tanaka, Y.: Rapid method for the determination of 180 pesticide residues by gas chromatography mass spectrometry and flame photometric detection, J. Pesticide Sci., 30, 368-377 (2005)
- 4) Okihashi, M., Kitagawa, Y., Obana, H., Tanaka, Y., Yamagishi, Y., Sugitate, K., Saito, K., Kubota, M., Kanai, M., Ueda, T., Harada, S. and Kimura, Y.: Rapid multiresidue method for the determination of more than 300 pesticides residues in food, Food, 1, 101-110 (2007)
- 5) Takatori, S., Okihashi, M., Okamoto, Y., Kitagawa, Y., Kakimoto, S., Murata, H., Sumimoto, T. and Tanaka, Y.: A Rapid and Easy Multiresidue Method for the Determination of Pesticide Residues in Vegetables, Fruits, and Cereals Using Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry, J. AOAC Int., 91, 871-883 (2008)
- 6) 小西良昌, 吉田精作, 今井田雅示: 野菜および果実中の残留農薬の汚染実態 - 昭和51年度~昭和60年度 -, 大阪府立公衆衛生研所報, 食品衛生編, 18, 63-68 (1987)
- 7) 吉田精作, 村田弘, 今井田雅示: 野菜および果実中の残留農薬の汚染実態 - 昭和61年度~平成2年度 -, 大阪府立公衆衛生研所報, 食品衛生編, 22, 59-68 (1991)
- 8) 北川幹也, 村田 弘, 今井田雅示, 堀伸二郎: 野菜及び果実中残留農薬汚染実態 - 平成3年度~平成7年度 -, 大阪府立公衆衛生研所報, 食品衛生編, 27, 49-52 (1996)
- 9) 福島成彦, 北川幹也, 高取 聡, 吉光真人, 桑原克義, 堀伸二郎: 野菜および果実中の残留農薬の汚染実態 - 平成8年度~平成12年度 -, 大阪府立公衆衛生研所報, 食品衛生編, 40, 117-125 (2002)
- 10) 柿本幸子, 高取 聡, 北川幹也, 吉光真人, 北川陽子, 岡本 葉, 起橋雅浩, 小西良昌, 尾花裕孝, 福島成彦, 村田 弘, 住本建夫, 堀伸二郎, 田中之雄: 国産野菜および果実中の残留農薬の汚染実態 - 平成13年度~平成18年度 -, 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, 45, 37-42 (2007)

- 11) 北川陽子, 高取 聡, 福井直樹, 柿本 葉, 柿本幸子, 山本晃衣, 村田 弘, 住本建夫, 尾花裕孝: 輸入農産物中の残留農薬の調査結果 - 平成 19 年～平成 21 年 -, 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, **48**, 8-13 (2010)
- 12) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター HP, <<http://www.acis.famic.go.jp/toroku/index.htm>>, (accessed 2010-6-4)
- 13) 2001 年版農薬の手引き, 化学工業日報社, 東京 (2001)
- 14) 松中昭一: 農薬のおはなし, p.143-149, 財団法人日本規格協会, 東京 (2000)
- 15) 佐藤仁彦, 宮本 徹: 農薬学, p.44, 株式会社朝倉書店, 東京 (2003)
- 16) 加藤哲史, 木暮昭二, 小澤 茂, 武井文子: 平成 18～19 年度残留農薬検査結果, 群馬県食品安全検査センター業務報告, **2**, 24-28 (2008)
- 17) 畠山えり子, 梶田弘子, 菅原隆志, 佐々木陽, 高橋 悟, 小向隆志: 農産物中の残留農薬実態調査, 食品衛生研究, **59**, 49-52 (2009)
- 18) 平成 17 年 11 月 29 日, 食安発第 0124001 号厚生労働省医薬食品局食品安全全部長通知“食品に残留する農薬, 飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法”
- 19) 独立行政法人 農林水産消費安全技術センター 監修, 農薬適用一覧表 2009 年版, 社団法人日本植物防疫協会, 東京 (2009)
- 20) 鈴木昭彦, 河野裕子, 竹村悦子, 斎藤和男: 2008 年残留農薬検査結果について, 福島県衛生研究所年報, **26**, 105-111 (2008)
- 21) 茶谷祐行, 大藤升美, 大脇成義, 西内 一, 松本洋亘, 太田浩子: 農産物中の残留農薬の検査結果 - 平成 20 年度 -, 京都府保健環境研究所年報, **54**, 46-50 (2009)

表1 国産農産物中の残留農薬の検査結果一覧

大分類	小分類	農産物名	検体		殺菌剤	殺虫剤	除草剤	その他 (殺ダニ剤・植物成長調整剤等)	
			総数	検出数					
穀類		玄米	31	9	アゾキシストロピン(1) イソプロチオラン(1) フサライド(5) フラメピル(1) フルトラニル(2)	フェニトロチオン(1) フェノプカルブ(1)			
		とうもろこし	1	0					
豆類		そら豆	2	0					
果実	核果果実	うめ	1	1	ジフェノコナゾール(1)				
		おうとう	1	1	アゾキシストロピン(1) ジフェノコナゾール(1) フェンブコナゾール(1) プロシミドン(1) ヘキサコナゾール(1)	シベルメトリン(1) ベルメトリン(1)			
	かんきつ類果実	すもも	1	1	フェンブコナゾール(1)	アセタミプリド(1)			
		もも	9	1	テブコナゾール(1)	ブプロフェジン(1)			
		オレンジ	1	1	クレソキシムメチル(1)	アセタミプリド(1) メチダチオン(1)			
		なつみかん	11	8		アセフェート(1) クロルフェナピル(1) フェニトロチオン(1) フェンチオン(1) メチダチオン(8)			
		みかん	19	0					
		西洋なし	2	1	アゾキシストロピン(1)	アセタミプリド(1) クロルピリホス(1) シベルメトリン(1)			
	熱帯産果実	りんご	18	10	クレソキシムメチル(7) シプロジニル(1)	アセタミプリド(5) クロルピリホス(4) シフルトリン(2) ピフェントリン(1)			
		キウイ	1	0					
		ベリー類果実	いちご	12	8	アゾキシストロピン(2) シフルフェナミド(1) ピテルタノール(1) フェナリモル(1) プロシミドン(4) メタラキシル(1) メバニピリム(2)	アセタミプリド(5) テブフェンピラド(3)		
	その他の果実	かき	1	1		シベルメトリン(1)			
		ぶどう	14	8	アゾキシストロピン(2) クレソキシムメチル(5)	クロルフェナピル(1) アセタミプリド(1) アセフェート(2) クロルフェナピル(2) デルタメトリン(1) ベルメトリン(1) メタミドホス(2)			
	野菜	いも類	かんしょ	11	0				
			さといも	3	0				
			ずいき	2	0				
			ぼれいしょ	27	1		アセフェート(1)		
やまいも			1	0					
ながいも			2	0					
ゆり科野菜		アスパラガス	1	0					
		たまねぎ	16	1		アセフェート(1)			
		にら	1	1	クレソキシムメチル(1)				
		ねぎ	9	1	アゾキシストロピン(1)				
		わけぎ	1	1		シベルメトリン(1)			

表1 国産農産物中の残留農薬の検査結果一覧

大分類	小分類	農産物名	検体		殺菌剤	殺虫剤	除草剤	その他 (殺ダニ剤・植物成長調整剤等)	
			総数	検出数					
野菜	あぶらな科野菜	かぶの根	2	0					
		カリフラワー	2	0					
		キャベツ	39	2		アセフェート(1) メソミル(1)			
		きょうな	4	2		シベルメトリン(1) メタミドホス(1)			
		こまつな	5	2	アゾキシストロビン(1)	エトフェンブロックス(1) クロルフェナビル(1) ダイアジノン(1)			
		だいこん	24	2		アセフェート(2) メタミドホス(2)			
		チンゲンサイ	4	1		シベルメトリン(1)			
		はくさい	22	3		アセタミプリド(1) フェンバレレート(2)			
		ブロッコリー	17	2		クロルフェナビル(1) ペルメトリン(1)			
		その他(しろな)	1	0					
		その他(菜の花)	1	0					
		うり科野菜	かぼちゃ	6	2	プロシミドン(1)	アセフェート(1) メタミドホス(1)		
			きゅうり	26	20	アゾキシストロビン(2) シフルフェナミド(1) プロシミドン(15) メタラキシル(6)	クロルフェナビル(6) シベルメトリン(1)		
	すいか		9	1	プロシミドン(1)				
	メロン		27	6	プロシミドン(6)	エトフェンブロックス(1)			
	にがうり		4	0					
	その他(とうがん)		1	0					
	きく科野菜		ごぼう	5	1		プロチオホス(1)		
			しゅんぎく	5	1	メバニピリム(1)			
			レタス	24	4	アゾキシストロビン(1) プロシミドン(3)	アセタミプリド(1) アセフェート(1) メソミル(2) メタミドホス(1)		
	きのこ類		しいたけ	1	0				
	せり科野菜	にんじん	10	1	プロシミドン(1)				
		みつば	2	1	プロシミドン(1)				
	なす科野菜	トマト		35	18	アゾキシストロビン(1) フルジオキサニル(4) プロシミドン(2) メバニピリム(5)	EPN(1) アセタミプリド(7) クロルフェナビル(1) ブプロフェジン(3)	ジエトフェンカルブ(1)	
			なす	26	6	プロシミドン(1)	アセタミプリド(1) クロルフェナビル(1) ジクロロボス(1) シベルメトリン(2)	ジエトフェンカルブ(1)	
			ピーマン	4	2	アゾキシストロビン(1) クレンキシムメチル(1) プロシミドン(2)	アセタミプリド(1) クロルフェナビル(1)		
			その他の野菜	えだまめ	1	0			
ほうれんそう			16	1		シベルメトリン(1)			
未成熟いんげん		1	1	フルジオキサニル(1)					
未成熟えんどう		4	3	フルジオキサニル(1)	エトフェンブロックス(1) ペルメトリン(1)	ジエトフェンカルブ(1)			
れんこん		1	0						
香辛料		その他のハーブ	その他(あかしそ)	1	0				

表2 特定農産物から高頻度(10%以上)に検出された農薬

農薬名	農産物名	検体件数(件)	検出回数(回)	検出率(%)
メチダチオン	なつみかん	11	8	73
プロシミドン	きゅうり	26	15	58
プロシミドン	ピーマン	4	2	50
アセタミプリド	いちご	12	5	42
クレソキシムメチル	りんご	18	7	39
クレソキシムメチル	ぶどう	14	5	36
プロシミドン	いちご	12	4	33
アセタミプリド	りんご	18	5	28
テブフェンピラド	いちご	12	3	25
クロルフェナピル	きゅうり	26	6	23
クロルピリホス	りんご	18	4	22
プロシミドン	メロン	27	6	22
クロルフェナピル	ぶどう	14	3	21
アセタミプリド	トマト	35	7	20
アゾキシストロビン	いちご	12	2	17
メパニピリム	いちご	12	2	17
フサライド	玄米	31	5	16
アセフェート	ぶどう	14	2	14
アゾキシストロビン	ぶどう	14	2	14
メタミドホス	ぶどう	14	2	14
メパニピリム	トマト	35	5	14
プロシミドン	レタス	24	3	13
フルジオキシソニル	トマト	35	4	11
シフルトリン	りんご	18	2	11

表3 残留基準値超過検体一覧

食品名	検査年度	産地	農薬名	濃度(ppm)	残留基準(ppm)
こまつな	20	大阪府	ダイアジノン	0.38	0.1
しゅんぎく	20	大阪府	メパニピリム	0.02	0.01

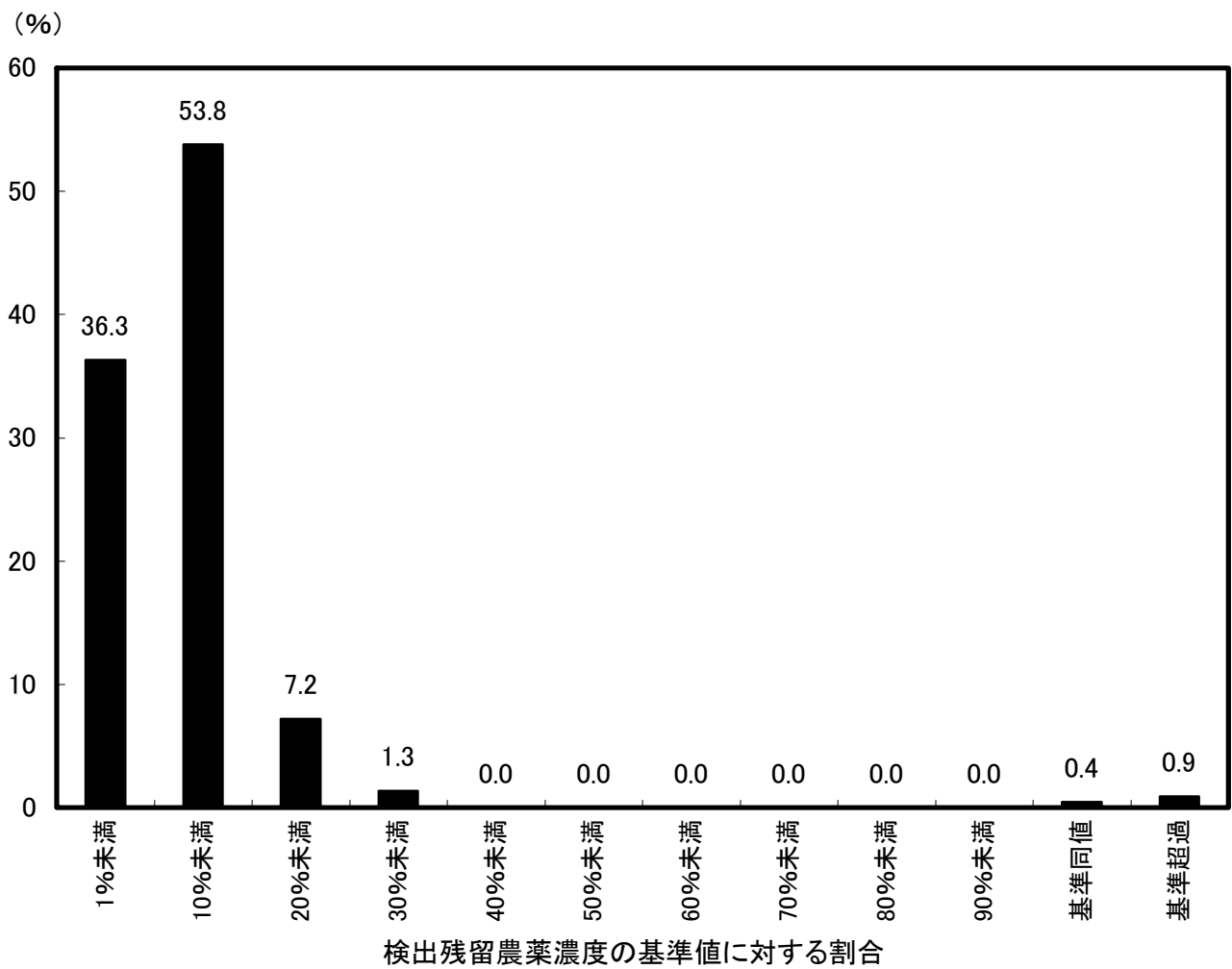


図1 検出残留農薬濃度の基準値に対する割合

小型浄化槽の清掃時の処理水質

奥村 早代子^{*1} 百合竜三^{*2} 井上俊行^{*2}

浄化槽は下水道と同等の生活排水処理施設として、市町村による整備が進められる状況にある。設置後は、安定した処理を継続させるための定期的な保守点検と清掃が必要となる。浄化槽の処理水質は1年に1回法律で義務付けられている水質検査により測定される。しかしながら、法定検査では前回の清掃からの経過月数に関する検討は行なわれていない。

ここでは、小型合併処理浄化槽について、前回清掃から通常の間隔である約12ヵ月が経過した浄化槽10基の水質調査を実施した。その結果、実使用人員比0.14~0.83で、処理水質は、BOD<1~24 mg/L、C-BOD<1~22 mg/L、T-N2.7~42.4 mg/Lの範囲で、処理性能BOD 10 mg/L以下、T-N 20 mg/L以下の適合基数はそれぞれ5基(C-BODは7基)、7基であった。

キーワード：小型浄化槽、処理水質、清掃

key words : small-scale johkasou, treated wastewater quality, cleansing

大阪府は、従前より生活排水100%適正処理に取り組んでいる¹⁾。しかしながら、平成19年度末の污水衛生処理率^{注1)}は91.4%であり、残りの8.6%で生活排水の適正処理が求められる。生活排水処理の現況は、下水道処理人口87.8%、合併処理浄化槽処理人口3.6%²⁾である。一方、施設整備状況を示す污水処理人口普及率^{注2)}(平成19年度末)³⁾は94.2%で、このうち下水道整備人口は91.3%(791万人)、浄化槽整備人口は2.9%(25万人)となっており、100%適正処理達成のためには下水道未接続(3.5%、30万人)の解消と、下水道未整備地域の単独処理浄化槽(単独)とくみとりにおける生活排水処理施設整備が必要となる。

浄化槽は、平成6年に生活排水処理設備として市町村が設置する事業に補助金が創設された。これにより、下水道と同等の生活排水処理施設として位置づけられた。市町村による浄化槽整備事業は、平成21年度、全国では225市町村、大阪府では5市町が実施している。生活排水処理施設は、効率的な整備が求められており、

平成21年7月現在、生活排水処理計画を見直し中の都道府県が34道府県⁴⁾あり、地方債残高による地方財政の悪化により財政再建が求められる中、整備コストが小さい浄化槽による生活排水処理が今後ますます推進されるものと考えられる。

下水道は市や都道府県などの公的機関が管理するのに対して、浄化槽は設置者が管理を行わなければならない。個人設置の場合は、運転管理に必要な保守点検清掃が徹底されない場合があり、水質悪化の原因となる。一方、市町村設置型の浄化槽は市町村が設置、管理するために、点検、清掃の確実な実施が期待される。

浄化槽の処理状況を確認するための水質検査は、浄化槽法により、使用開始後3ヵ月経過時から5ヵ月間に実施される7条検査と、毎年1回の受検が義務付けられている11条検査(法定検査)で実施される。法定検査データは、一部の機関ではインターネット上で、処理水BOD濃度、実使用人員比、検査実施月、処理方

^{*1} 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

^{*2} 豊能町役場 上下水道部 工務課

注1：トイレ排水と生活雑排水を下水道、合併処理浄化槽などに接続して処理を行なっている人口割合。

注2：生活排水処理施設が整備された人口の割合。下水道が供用開始された下水道整備区域人口、合併処理浄化槽や農業集落排水処理施設などが整備されて供用開始された人口の割合。

式や型式毎の BOD 20 mg/L 以下の適合率や BOD 平均値などが公表されている⁵⁻⁸⁾。

浄化槽は処理の継続により、汚水中の汚濁物質が分解除去されるとともに、一部が生物合成に利用され、汚泥となって槽内に蓄積する。小型浄化槽では、槽内に蓄積した汚泥は毎年 1 回実施される清掃時に引き出される。清掃からの経過により汚泥が蓄積し、処理水質が不安定になることが懸念される。しかし、清掃から経過した月数による浄化槽処理水についての報告はない。

ここでは、町が管理している浄化槽を事例に、小型合併処理浄化槽について、長期的な水質を確認する目的で、前回清掃から約 1 年が経過した清掃時期の浄化槽処理水を測定したので報告する。

調査方法

1. 調査対象浄化槽

調査した浄化槽は、全て市町村が管理している性能評価型 10 基である。維持管理は、業者委託されており、保守点検を年 4 回、清掃を年 1 回実施している。設置年度は平成 11～13 年が 9 基（窒素除去型：A 型、A' 型、B 型）と、平成 18 年が 1 基（窒素リン除去型：C 型）である。型式による処理フローを図 1～3 に、各槽の容積と建築センターの一般評定値(処理性能)を表 1 に示す。

窒素除去型浄化槽の総容積(5 人槽)は、構造例示型浄化槽の嫌気ろ床接触ばっ気方式と同程度で、窒素リン除去型はそれよりも 0.3 m³ 大きい。また、いずれの型式でも流量調整容量が 0.4～0.5 m³ 設定されている。

浄化槽の処理性能値は、BOD 10 mg/L 以下、窒素 20 mg/L 以下、（一部 SS 15 mg/L 以下、リン除去型のみリン 1 mg/L 以下）である。

処理方式は接触ばっ気方式が A 型と A' 型の 2 型式で、A' 型は A と型の後継機種で、循環計量装置とブロワ台数に変更されている。生物ろ過方式は B 型、C 型の 2 機種であった。

A 型と A' 型の 1 次処理は第 1 室が夾雑物除去槽、第 2 室が嫌気ろ床槽で、流量調整部を浄化槽の全槽で持たせており、処理水は沈殿槽の水面から数 10 センチメ

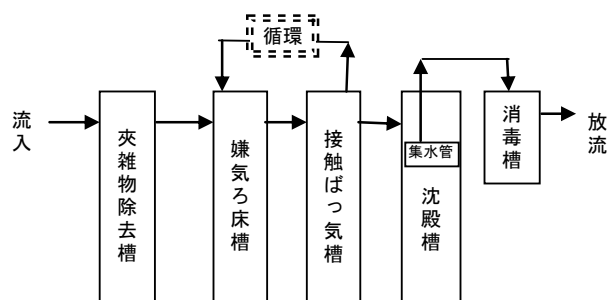


図1 A、A' 型のフローシート

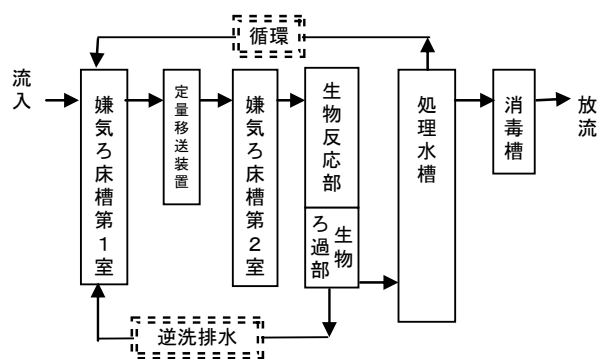


図2 B型のフローシート

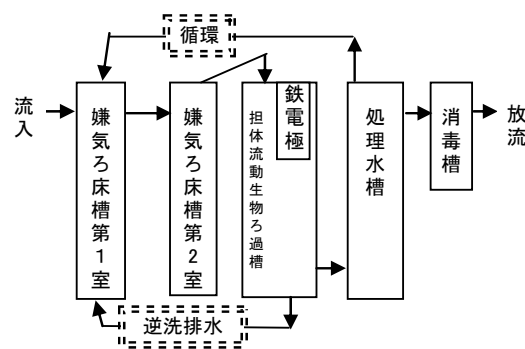


図3 C型のフローシート

ートルに設置された集水管よりエアリフトポンプにより消毒槽へ移送させる工夫が行われている。

B 型と C 型の 2 次処理は、担体流動生物ろ過方式で、槽の上部を常時ばっ気による生物反応部（または担体流動部）、下部にろ過部を配置している。ろ過部はタイマーによる自動逆洗が毎日実施される。1 次処理は第 1 室と第 2 室が嫌気ろ床槽で、流量調整部は B 型が嫌気ろ床槽第 1 室に、C 型は嫌気ろ床槽第 1 室と第 2 室にある。リン除去型の C 型は担体流動槽上部にリン除去のための鉄電極が設置されている。

表1 型式ごとの槽容積と処理性能(5人槽)

2次処理の処理方式		接触ばっ気方式	担体流動生物ろ過方式		嫌気ろ床接触ばっ気方式の例
型式		A、A'型	B型	C型	
1次処理 (m ³)		1.531	1.931	2.116	1.500
2次処理 (m ³)	生物反応槽	1.014	0.308	0.728	1.000
	沈殿槽または処理水槽	0.314	0.449	0.265	0.300
	消毒槽	0.019	0.026	0.021	0.010
(流量調整)再掲 (m ³)		(0.411)	(0.427)	(0.487)	-
合計 (m ³)		2.878	2.714	3.130	2.810
処理性能	BOD(mg/L以下)	10	10	10	20
	SS(mg/L以下)	15	-	10	-
	T-N(mg/L以下)	20	20	10	-
	T-P(mg/L以下)	-	-	1	-

流量調整機能を持つ槽の容積はH.W.Lの容積を示した。

表2 浄化槽の使用状況と処理状況

No	型式	月数 (月)	人員比	処理水					1次処理 第1室流出水		
				BOD	C-BOD	SS	T-N	透視度	BOD	SS	T-N
				mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	度	mg/L	mg/L	mg/L
1	A	12.1	0.63	6	4	13	42.4	30	110	65	57.2
2		12.2	0.67	16	12	14	30.1	19	37	60	31.7
3	A'	13.5	0.20	14	2	18	29.5	50	-	-	-
4		13.2	0.33	11	10	10	17.8	23	24	18	17.1
5		12.9	0.40	17	16	16	16.1	16	34	25	17.1
6		12.7	0.57	2	1	1	11.3	50	54	35	14.1
7		12.3	0.83	24	22	22	14.9	13	-	-	-
8	B	12.2	0.14	<1	<1	1	2.7	>50	<1	2	3.2
9		12.2	0.25	2	<1	2	7.1	>50	13	7	9.0
10	C	12.7	0.40	6	4	7	7.1	50	-	-	-

2. 採水方法

処理水は沈殿槽または処理水槽で、スカムを混入しないように電池式ポンプを用いて採水した。A型、A'型、C型の1次処理水は、1次処理第2室流入部付近の水を杓で採水した。槽上部にスカムが生成している浄化槽については採水を行なわなかった。B型の浄化槽については、嫌気ろ床槽第1室から流出する流量調整流出水を1次処理水とした。

3. 調査項目

調査項目はBOD、SS、総窒素(T-N)とし、下水試験方法に準拠して行なった。処理水については透視度と硝化を抑制したBOD(C-BOD)も測定した。

結果

各浄化槽の人員比(使用人員/人槽)、清掃からの経過月数、型式、処理水と1次処理水の水質を表2に示す。清掃からの経過月数は、12.1~13.5ヵ月で、いずれの浄化槽も12ヵ月以上経過していた。人員比は0.14~0.83の範囲で、0.4以下と人員比が小さいものが6基あり、全体的に人員比が小さい浄化槽の調査となった。

処理水BODは1未満~2.4mg/Lの範囲で、処理性能値であるBOD 10 mg/L以下が5基であった。処理水T-Nが20 mg/L以下は7基であった。BODとT-Nがともに処理性能値以下であったものは4基であった。

放流水の水質の技術上の基準値であるBOD 20 mg/Lを超えていたものは1基で、そのBODは24 mg/Lと

基準値をわずかに超えている程度であった。今回調査を実施した 10 基の浄化槽は、清掃から約 1 年後において、浄化槽の放流水の水質の技術上の基準値をおおむね維持した状態であった。

処理方式別に見てみると、担体流動生物ろ過方式の調査基数は 3 基と少ないが、3 基とも BOD 10 mg/L 以下、T-N 20 mg/L 以下で透視度 50 度以上で、清掃時期においても処理水質が処理性能値以下であった。これらはの人員比は、0.14、0.25、0.40 と特に小さかった。

接触ばっ気方式の調査基数は 7 基であった。BOD 10 mg/L 以下、T-N 20 mg/L 以下、SS 15 mg/L 以下は 1 基であった。A'型の浄化槽では、人員比が 0.33、0.4 と担体流動生物ろ過方式と同程度の小さいものでも、処理性能値を超えるものがあつた。これは、透視度が 23 度、16 度と低いことが影響していると考えられた。一方、透視度が 50 度であるにもかかわらず、BOD は 14 mg/L の浄化槽 (No.3) があつた。これは、5 人槽に 1 名使用と負荷が小さく、T-N が 29.5 mg/L、アンモニア性窒素が 6.5 mg/L、C-BOD が 2 mg/L であつたので、窒素由来の BOD によるものと考えられる。T-N が 20 mg/L を超えたものは、硝酸性窒素濃度が殆ど検出されないもの 1 基、今回の調査 6 ヶ月前と 3 ヶ月後に測定した 1 次処理水の T-N が約 97 mg/L と浄化槽設計に用いる流入水濃度である 50 mg/L よりも大きく、窒素負荷が高いと思われるもの 1 基、原因不明が 1 基であつた。

接触ばっ気方式では、人員比が低い場合でも、清掃から 12 ヶ月経過時には、処理性能値以下のものが少なかった。

1 次処理水の BOD は、1 未満～110 mg/L の範囲で、浄化槽設計時の流入水 BOD 200 mg/L に比べて小さかつた。これは、1 次処理第 1 室での BOD 除去や、沈殿槽または処理水槽から 1 次処理第 1 室 (B 型, C 型) または 1 次処理第 2 室流入部 (A 型, A'型) への循環による影響と考えられる。特に定量移送装置流出水を採水した C 型の浄化槽は BOD が 3 mg/L 以下と 13 mg/L と特に小さかつた。

考察

前回清掃から約 12 ヶ月が経過した小型浄化槽 10 基の処理水質の測定を実施した。調査した浄化槽の人員

比は 0.14～0.83 の範囲で、0.4 以下が 6 基と人員比が低いものが多かつた。

浄化槽法に定められている放流水の水質の技術上の基準値である BOD 20 mg/L 以下は 9 基で、20 mg/L を超えた浄化槽でも 24 mg/L であり、概ね適正な処理が確認された。

しかし、処理性能値と比較すると、担体流動生物ろ過方式の浄化槽は BOD、T-N とともに処理性能値以下であつたが、接触ばっ気方式の浄化槽は、処理性能値以下のものは 1 基であつた。担体流動生物ろ過方式の調査基数が少なく、いずれの浄化槽も人員比が小さかつたので、今後人員比の大きな浄化槽についても調査が必要である。接触ばっ気方式の浄化槽は、人員比が低い場合でも BOD 処理性能値を超えて、透視度が低い傾向にあつたので、人員比以外の要因が処理水質に影響していると考えられた。維持管理内容を充実することにより処理水質が改善するかどうか、検討が必要と考えられた。

浄化槽の処理水質は槽内に蓄積した汚泥量の増加にともない、水質が不安定になると考えられる。したがって、清掃からの経過期間を考慮して処理水質が適切に維持されていることを把握する必要が有り、法定検査データや維持管理データを効率的に管理することが必要である。さらに、近年次々と新しい浄化槽が開発され、槽容積をよりコンパクトにするものも開発されている。槽容積が小さくなれば、処理水質は流入負荷による影響を受けやすくなることが懸念される。また、保守点検や清掃に、従来の浄化槽には無かつた作業内容が型式ごとに求められる状況となっており、今後ますます、維持管理と清掃作業が複雑化し、処理水質に与える影響が大きくなると考えられる。

今後、新しく開発される浄化槽の処理状況把握、水質が安定しない浄化槽についての管理手法の確立など、浄化槽の処理が適切に実施されるよう、水質や管理に関する調査が必要である。

文献

- 1) 大阪府域の生活排水処理計画のとりまとめ、大阪府, 5, 平成 20 年 9 月
- 2) 大阪府環境白書平成 21 年版, 大阪府, 109 (2009)
- 3) 平成 19 年度末の処理施設別汚水処理人口普及状況,

環境省浄化槽推進室

- 4) 平成 20 年度末の汚水処理人口普及状況について都道府県構想一覧 (平成 21 年 7 月末現在), 環境省 HP (<http://www.env.go.jp/recycle/jokaso/data/population/pdf/osui-h20.pdf>)
- 5) 岩手県浄化槽検査センター-HP (<http://www.gikankyou.or.jp>)
- 6) 福島県浄化槽協会 HP (<http://www.f-jkjk.com>)
- 7) PFI 事業の実施状況及び水質データ(市設置)浄化槽放流水質の状況(定期法定検査結果), 富田林市 HP (平成 22 年 6 月 7 日現在) (http://www.city.tondabayashi.osaka.jp/public/section/gesuidou/pdf/pfi_4.pdf)
- 8) PFI 事業の実施状況及び水質データ, 寄付浄化槽放流水質の状況(定期法定検査結果), 富田林市 HP (平成 22 年 6 月 7 日現在) (http://www.city.tondabayashi.osaka.jp/public/section/gesuidou/pdf/pfi_3.pdf)

大腸菌ファージを指標微生物とした紫外線照射量の測定

中野 仁* 足立伸一*

耐塩素性病原微生物であるクリプトスポリジウム対策として、これまで効果が期待できないとされていた紫外線照射処理が、低照射量で感染性を消失できることが明らかになり、省令の改正により「紫外線照射槽を通過する水量の95%以上に対して、紫外線(254 nm)の照射量を常時 10 mJ/cm²以上確保できる」ことを条件に水道施設への適用が可能となった。

そこで大腸菌ファージを指標微生物として、室内実験による感受性試験と紫外線照射装置にファージを添加した液を通水する試験を行ったところ、短い照射時間にもかかわらず、同じ試験条件下での測定値の安定性、再現性に優れ、正確な照射量が測定できることが明らかとなった。

キーワード：紫外線、クリプトスポリジウム、大腸菌ファージ、指標生物

key words : ultraviolet, cryptosporidium, coliphage, bioindicator

耐塩素性病原微生物であるクリプトスポリジウムにより水源等が汚染され、飲料水や水道水に混入してこれまでしばしば集団的な下痢症状を発生する事例があった。水道原水に混入するおそれのある場合には、浄水施設にろ過等の設備を設けることとなっているが、設置コストや維持管理頻度の面から、必要なる過設備が設置されていない施設が簡易水道のような小規模施設に数多く残存している。平成20年3月末時点では全国の約2500の施設においてクリプトスポリジウムを除去できるろ過設備が設置されておらず、早急な対策が求められている。大阪府内においても平成18年5月に能勢町山辺川簡易水道(451世帯)の浄水で検出され、給水停止になったことは記憶に新しい。

254 nmを主波長とする紫外線は、微生物のDNAに直接作用して不活化し、塩素やオゾンを使用した場合に比べ変異原性物質を作り出しにくい利点があり¹⁾、清澄で懸濁物質や紫外外部吸収が少ない水に対する消毒には効果的であるが、クリプトスポリジウムの不活化には大量に照射する必要がある、現実的ではないとされていた。しかし、その後の研究により、少ない照

射量で感染性が消失することが明らかにされた^{2,3)}。

これを受けて、耐塩素性病原微生物対策に紫外線処理を位置づけた「水道施設の技術的基準を定める省令の一部を改正する省令」が平成19年3月30日に公布され、同年4月1日より施行された。このなかで「紫外線照射槽を通過する水量の95%以上に対して、紫外線(254 nm)の照射量を常時 10 mJ/cm²以上確保できるもの」としており、この10 mJ/cm²の照射でクリプトスポリジウムの99.9%が不活化されるとしている。

そこで紫外線照射設備を水道施設に導入するにあたっては、この条件を満足することをあらかじめ実証することが求められており、その実証試験方法⁴⁾が示された。具体的にはあらかじめ指標微生物の紫外線感受性を測定(感受性試験)し、紫外線照射装置に同一指標微生物を供することによって、その生残率から紫外線照射装置の与えた照射量を求める(通水試験)方法である。

今回、実証試験方法に準じて微生物を指標とした場合の測定値の安定性や再現性を確認するとともに、今後の紫外線消毒や光酸化処理の研究に資するために検討を行った。

* 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

Measurement of Ultraviolet Exposure with Coliphages as Indicator

Microorganisms.

by Hitoshi NAKANO and Shinichi ADACHI

実験方法

1. 供試微生物

指標微生物として人間には感染せず、大腸菌に感染するウイルスであるファージを用いた。使用した微生物は独立行政法人製品評価技術基盤機構から分譲された下記を使用した。

大腸菌：*Escherichia coli* (Migula 1895) Castellani and Chalmers 1919 (NBRC No.3301)

大腸菌ファージ：*Escherichia coli* phage Q β (NBRC No.20012)

2. 培地

大腸菌とファージの増殖用液体培地の組成を下記に示した。これを蒸留水 1 L に溶解し、1N 水酸化ナトリウム溶液で pH を 7.0 \pm 0.2 に調整したものをを用いた。

ポリペプトン	10 g
酵母エキス	5 g
ブドウ糖	1.5 g
NaCl	5 g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.2 g
MnSO ₄ ·4H ₂ O	0.05 g

大腸菌ファージを重層法で測定する際の下層寒天培地は、上記液体培地に寒天を 1.1%濃度になるよう添加したものを、上層軟寒天培地は 0.8%濃度になるよう調整したものをを使用した。

3. 大腸菌ファージの増殖法

試験に供するため高濃度にする必要があり、その増殖手順を下記に示した。

試験管に入れた液体培地 8 mL に大腸菌の斜面保存培地からコロニーを釣菌し接種する

↓

恒温水槽で 36℃、3.5 時間振盪培養する

↓

200mL 三角マイヤに入れた新たな液体培地 100mL に上記培養液を全量を入れる

↓

保存高濃度 Q β 液を 1 mL 接種する

↓

恒温振盪培養器で 37℃で 3.5 時間振盪する

↓

培養液を 6,000 rpm、4℃で 10 分間遠心分離する

↓

分離上澄み液を孔径 0.45 μ m の滅菌済みフィルターでろ過滅菌する

4. 大腸菌ファージの測定法

- ①測定前日に下層寒天培地を固化したシャーレを用意し、室温もしくは 36℃の恒温器内に放置し、培地の汚染がないことの確認と表面の乾燥を行う。
- ②試験当日、試験管に入れた液体培地に大腸菌を接種し、36℃、3.5 時間振盪培養したものをを用意する。
- ③リン酸塩希釈水で段階的に希釈した試料 1 mL を 40℃に保温した試験管に入れ、培養直後の大腸菌 0.3 mL、滅菌塩化カルシウム溶液 (CaCl₂ 1.13 g /100 mL) を 0.05 mL 添加する。
- ④これに上層軟寒天培地を 3 mL 添加し、混和したあと下層培地が入ったシャーレに流し込み、再度混釈する。
- ⑤十分硬化したのち 36℃で 15 時間培養し、大腸菌を溶菌してできたプラーク (写真 1) の数(PFU)を測定する。

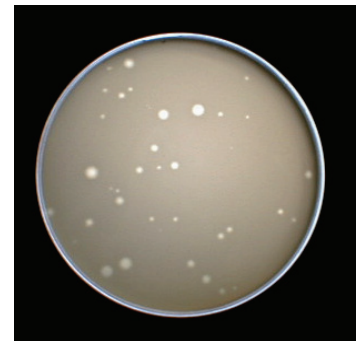


写真 1 平板上のプラーク

5. 感受性試験方法

1) 試験装置の概要

感受性試験にコリメート法を用い、その概要図を図 1 に示した。試験装置は紫外線ランプ、コリメートチューブ、供試微生物液を入れたシャーレで構成し、全てを安全キャビネット内に設置した。この方法は配置した紫外線ランプから、コリメートチューブで囲まれた空間を通った紫外線のみを受け取る方法で、菌液面はランプからのほぼ平行光を受けている。

2) 使用器材

使用した器材は次の通りである。

紫外線ランプ：(株)東芝製 殺菌ランプ GL 20 の中央部、幅 9 cm を除いて他の部分はアルミ泊で被覆
 コリメートチューブ：内径 70 mm、長さ 70 mm のプラスチック円筒の内部に黒色フェルトを貼付
 シャーレ：内径 60 mm、外径 66 mm のガラス製

3) 紫外線強度計

供試液面の紫外線強度の測定には、実証試験方法に記された NIST (米国標準技術局) で校正された米国ウルトラバイオレット社製 UVX METERRADIO を用いた。

4) 試験手順

感受性試験を実施する際の手順を下記に示した。

- 1 紫外線ランプを 5 分以上点灯し、強度を安定化させる。
- 2 一旦消灯し、被検液 5mL を入れたシャーレにコリメートチューブをセットし、紫外線ランプの中央真下に配置する。
- 3 コリメートチューブの上部を遮光し、紫外線ランプを点灯する。
- 4 1 分後に遮光を解除し、その時点をスタートとする。
- 5 所定の照射時間後、ランプを消灯する。
- 6 新しい被検液を入れたシャーレを用意し、照射時間を変え上記を繰り返す

6. 通水試験方法

1) 試験装置の概要

通水試験装置の概要図を図 2 に示した。供試微生物槽、通水ポンプ、流量計、紫外線照射槽から構成されている。また、バルブの切り換えにより系内の配管等を消毒できるよう、循環ラインが設けられている。

試験装置は 65 W 低圧水銀ランプを用いた照射装置

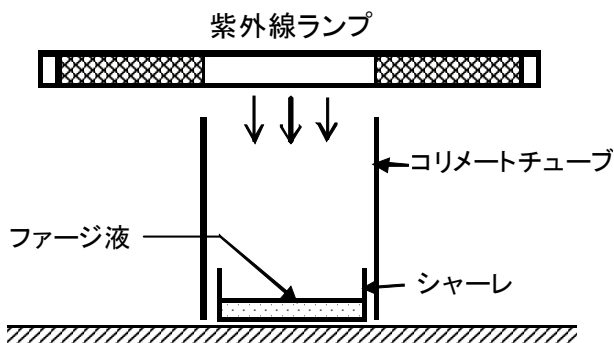


図 1 感受性試験装置概要図

で、照射槽は直径が 16 cm の円筒状で、ランプも含めた内部容積は約 31 L である。

2) 通水手順と試料採取

通水試験の手順を下記に示した。

- ① 供試水は紫外線透過率 95% 以上の水道水を用い、供試微生物槽に貯める。
- ② 供試微生物槽に遊離残留塩素濃度が少なくとも 1 mg/L 以上となるよう次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加し、循環ラインを用いて配管内等を殺菌する。
- ③ サンプリングバルブの口部分を 75% エタノールでよく拭き、その後開いて塩素を含んだ循環水を吐出させ殺菌する。
- ④ ポンプを停止し、供試微生物槽にチオ硫酸ナトリウム剤を添加して塩素を中和する。
- ⑤ 塩素中和後の供試水を再度循環、サンプリングバルブから採水して残留塩素が検出されないことを確認する。
- ⑥ 供試微生物槽にファージ液を添加し、濃度を均一化させるため槽内を循環攪拌する。
- ⑦ 供試液の紫外線透過率が 95% であることを確認する。
- ⑧ 通水ポンプを稼働し、通水量を少なくとも 3 条件変化させて試験を行い、各々 3 検体の採水を行う。

結果および考察

1. 感受性試験

試験の安定性、再現性を評価するため、感受性試験を 4 回実施した。内径 60 mm のシャーレに供試液を 5 mL 添加したときの液層厚は 1.8 mm であり、紫外線の透過率の影響を考慮せず試験を行った。

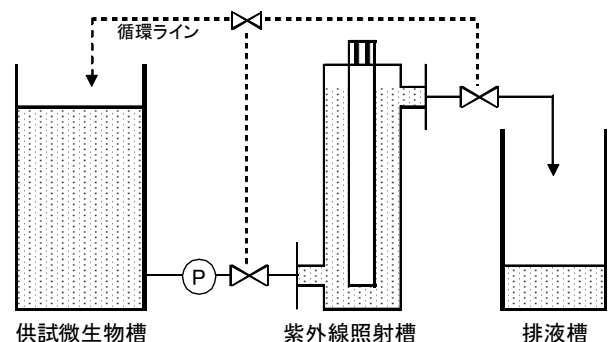


図 2 通水試験装置概要図

一例として初回試験時の照射時間とファージ数の結果を表1に示した。紫外線ランプから液面までの距離は87 mmで、液面での紫外線強度は1.35 mJ/cm²であった。照射時間は10・20・30・40秒とした。供試液は増殖操作後の大腸菌ファージ液をリン酸塩希釈液で1000倍希釈したものであり、初期濃度は1.9×10⁸ PFU/mLであった。なお、増殖後の濃度は毎回10¹¹ PFU/mLのオーダーであり、安定した培養が可能であった。

初期濃度(N₀)に対する各照射時間後の濃度(N)の比(N/N₀)と、紫外線照射量(=液面強度×照射秒数)の関係を図3に示した。不活化曲線の傾きは-0.188であり、寄与率は0.993であった。この回帰式から求めた初期濃度の1/10まで不活化するのに必要な紫外線照射量は12.2 mJ/cm²であった。また、不活化速度定数を下記の式から求めると5.32であった。

不活化曲線

$$y = e^{-0.188x} \quad \text{--- ①}$$

y = 紫外線照射後の生残率

x = 紫外線照射量

不活化速度定数の算出

$$S = \exp(-D/D_0) \quad \text{--- ②}$$

S = 紫外線照射後の生残率

D = 紫外線照射量

D₀ = 不活化速度定数

① 式より

$$y = S, D = x$$

よって

$$(-D/D_0) = -0.188 \times D$$

不活化速度定数 D₀ = 5.32

表1 照射時間別ファージ数

照射時間	0秒	10秒	20秒	30秒	40秒
× 10 ²	—	—	—	—	116
× 10 ³	—	—	—	70	13
× 10 ⁴	—	—	88	8	—
× 10 ⁵	—	105	11	—	—
× 10 ⁶	188	13	—	—	—
× 10 ⁷	22	—	—	—	—
PFU/mL	1.9 × 10 ⁸	1.1 × 10 ⁷	8.8 × 10 ⁵	7.0 × 10 ⁴	1.2 × 10 ⁴
生残率	1	5.8.E-02	4.6.E-03	4.0.E-04	1.0.E-04

その他の3回の試験結果と併せて紫外線ランプから液面までの距離、液面での紫外線強度、傾き、寄与率、不活化速度定数を表2に示した。

寄与率は極めて高く、直線性(安定性)に優れていた。また、不活化定数も5.32~5.71の範囲にあり、再現性に優れていた。文献に示されている不活化速度定数は5.90⁵⁾、5.31⁶⁾であり、今回の実験結果とほぼ同じ値であった。また、大腸菌ファージQβの初期濃度を1/10にするのに必要な照射量は12.2~13.1 mJ/cm²であった。

2. 通水試験

河川水や地下水などの消毒対象水が、紫外線照射装置によって実際にどの程度の紫外線量を受けたか評価する方法として、供試微生物槽にファージを添加し、紫外線照射装置を通過後の生残率から求める実験を行った。

実験は65 W 低圧紫外線ランプを内蔵した装置であり、3 m³の供試微生物槽に感受性試験に供したのと同じ増殖後のファージ液を100 mL添加し、通水量を日量換算で300 m³、400 m³、500 m³と変えて測定した。各通水量での照射装置内の滞留時間(照射時間)は約9秒、7秒、5秒であった。

試料の採取は各通水量試験毎に時間をあけて3回採取し、試料は各希釈段階で2枚のシャーレを用いて測定した。この測定条件で求めた微生物槽内の濃度と各

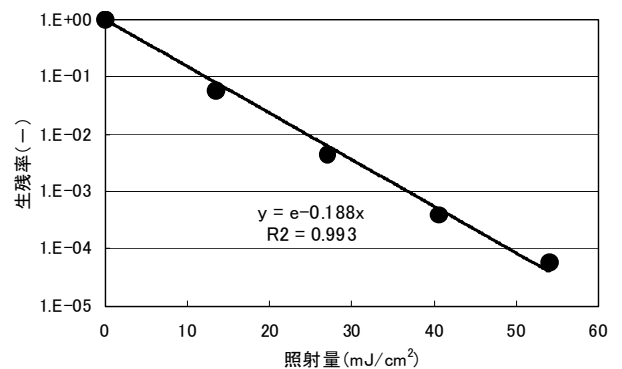


図3 紫外線照射量と不活化率の関係

表2 感受性試験結果

No.	距離 (mm)	液面強度 (mW/cm ²)	傾き	寄与率	不活化速度定数
1	87	1.35	-0.188	0.993	5.32
2	87	1.37	-0.178	0.999	5.62
3	87	1.39	-0.175	0.998	5.71
4	93	1.28	-0.178	0.987	5.62

まとめ

通水量での平均濃度、生残率を表3に、生残率と通水量の関係を図4に示した。通水量を変化させた場合の生残率（対数表示）は直線性があり、寄与率も1.00であった。

この図の回帰式より仮に日量 450 m³ で通水処理した場合、生残率(y)は

$$Y = 2E-06e^{0.0129 \times 450}$$

で計算され、0.00066 になる。そして前記式②より、不活化定数が D₀ の指標微生物を紫外線照射槽に通水し、その時の生残率が S であった時の換算紫外線量(U)は下記式で示されることから、

$$S = \exp(-U/D_0)$$

$$U = -D_0 \ln(S)$$

よって $U = -5.41 \times \ln(0.00066) = 39.6 \text{ mJ/cm}^2$ と計算された。

耐塩索性病原微生物対策として位置づけられた紫外線処理における紫外線照射装置が備える要件として、「紫外線照射槽を通過する水量の95%以上に対して、常時 10 mJ/cm² 以上の照射量を確保できること」とあるが、本装置に日量 450 m³（照射時間 約 6 秒）を通水しても、これを十分満足する照射量を得られることが判断できる。

表3 通水量別ファージ数

	微生物槽	300m ³	400m ³	500m ³
× 10	—	42	154	
× 10 ²	—	4	15	55
× 10 ³	—	—	—	5
× 10 ⁴	—	—	—	—
× 10 ⁵	51	—	—	—
× 10 ⁶	4	—	—	—
PFU/mL	4.9 × 10 ⁶	4.2 × 10 ²	1.5 × 10 ³	5.5 × 10 ³
生残率	1	8.6E-05	3.1E-04	1.1E-03

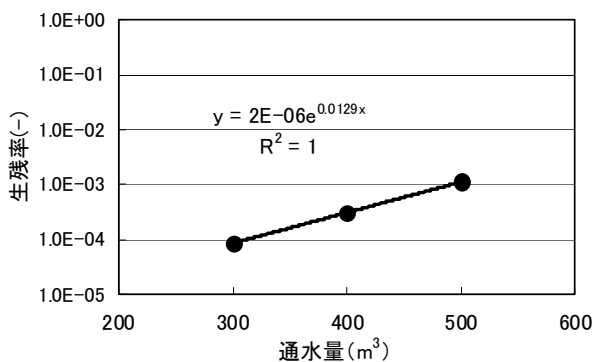


図4 通水量別生残率

筆者は既報⁷⁻⁹⁾において、各種排水処理水に対する紫外線殺菌についてメスシリンダーを用いて検討を行ったが、この際の紫外線照射量はランプ表面から最も離れたメスシリンダー壁面に相当する距離での紫外線強度と試料の紫外線透過率、照射時間で計算しており、完全混合状態の中で実際にどれだけの照射量を受けたかは測定できていない。

今回「水道施設の技術的基準を定める省令の一部を改正する省令」により、紫外線照射処理が耐塩索性病原微生物の不活化に有効であることが示され、正確な照射量を求めるための試験方法⁴⁾が提案された。

それに基づき安全性が高く、高濃度培養が可能な大腸菌ファージ Qβ を指標微生物として用い、その紫外線感受性と紫外線照射装置に通水した時の不活化率から、受けた照射量を求めることを試みた。

4 回実施した感受性試験では、片対数グラフで示した不活化曲線の傾きは-0.18~-0.19 の範囲であり、寄与率も 0.99 以上と安定性、再現性に優れていた。そして、これから求めた不活可速度定数は 5.29~4.71 であった。

次に照射槽でどれだけの紫外線量を受けたかを測定するため、感受性試験に供したのと同じ日に増殖操作を行った大腸菌ファージ Qβ を供試微生物槽に添加し、通水量（速度）を変えながら不活化率の測定を行ったところ、通水量と生残率には高い直線性があった。

これらのことから、紫外線を用いた室内での照射実験から大規模な装置に至るまで、大腸菌ファージを生物線量計として用い、正確な照射量を求めることができることを確認した。

排水処理分野では、放流先でアユや海苔の養殖が行われているなどの特殊な場合のみ紫外線による消毒が使われている。今回、浄水処理への導入が認められたことから、排水処理の分野においてもろ過後のような懸濁物質が少ない水への適用が期待される。

文献

- 1) 竹田 茂, 稲田貴嗣, 伏脇裕一, 森 康明: 塩素、オゾン、紫外線消毒した生活排水の変異原性試験に

- よる安全性の評価, 水環境学会誌, **29**, 45-48 (2006)
- 2) 平田 強 : 塩素消毒の補完技術としての紫外線消毒 - 水道におけるクリプトスピリジウム対策として, 水環境学会誌, **28**, 238-241 (2005)
- 3) 森田重光, 平田 強 : 紫外線の原虫不活化効果, 日本水環境学会シンポジウム講演集, 63-64 (2003)
- 4) (財) 水道技術センター : 紫外線照射装置 JWRC 技術審査基準 (低圧紫外線ランプ編) , 平成 20 年 1 月 10 日
- 5) Kamiko, N. and Ohgaki, S. : RNA coliphage Q β as a bioindicator of the ultraviolet disinfection efficiency, Water Sci. Tech., **21**, 227-231 (1989)
- 6) United States Environmental Protection Agency : Ultraviolet disinfection guidance manual for the final long term 2 enhanced surface water treatment rule, (2006)
- 7) 中野 仁, 伊藤忠男, 丸山敏雄 : 排水処理における紫外線殺菌の実用化研究 (その 1) 水質と照射線量について, 第 30 回日本水環境学会 (1996)
- 8) 中野 仁, 伊藤忠男, 丸山敏雄 : 排水処理における紫外線殺菌の実用化研究 (その 2) 実設備での紫外線殺菌効果実証実験報告, 第 30 回日本水環境学会 (1996)
- 9) 中野 仁 : 紫外線殺菌に及ぼす水質と照射線量の関係, 大阪府立公衛研所報, **36**, 199-206 (1998)

大阪府における環境および食品中放射能調査

(平成 21 年度報告)

肥塚利江* 味村真弓* 足立伸一*

平成 21 年度の文部科学省委託により実施した大阪府における環境および各種食品中放射能調査結果を報告する。調査は、降水中の全ベータ放射能測定、環境試料（降水物、大気浮遊じん、上水、海水、土壌、海底土）および各種食品試料中のガンマ線放出核種分析〔セシウム 137、ヨウ素 131、カリウム 40 等〕および空間放射線量率について実施した。

平成 21 年度の環境および各種食品中の放射能および放射線のレベルは、昨年度と同様すべて平常値であり、人工放射性物質の環境への新たな放出はなかったことが確認された。本年度も上水の原水（淀川河川水）および蛇口水から医学利用によると思われるヨウ素 131 を検出したが、その濃度はいずれも 0.4 mBq/L 前後と非常に低く、府民への健康影響には問題とならないレベルであった。

また、測定値の信頼性確保のため実施された（財）日本分析センターとのクロスチェックの結果、ガンマ線核種分析の精度は確保されていた。

なお、本年度は、平成 21 年 5 月 25 日に北朝鮮が平成 18 年 10 月以来 2 度目となる地下核実験を行ったことを受け、当日から 6 月 5 日までモニタリングの強化を行い、連日、モニタリングポストによる空間放射線量率調査、降水物（定時降水物）および大気浮遊じんのガンマ線核種分析を行った。この結果、いずれも異常値は検出されず、府内への影響は認められなかった。

キーワード：環境放射能、全ベータ放射能、核種分析、空間放射線量率

key words: environmental radioactivity, gross β activity, radionuclide analysis, environmental γ activity

当所では、昭和 35 年（1960 年）度より大阪府における環境および食品中の放射能測定調査を実施している。この調査は、人工放射性降水物および原子力施設等からの放射性物質の漏洩による環境汚染の有無およびそのレベルを明らかにする目的で行っており、主として文部科学省の委託によるものである。降水（雨水）については全ベータ放射能測定、その他の環境試料および食品試料についてはガンマ線核種分析〔セシウム 137 (^{137}Cs)、ヨウ素 131 (^{131}I)、カリウム 40 (^{40}K) 等〕を行った。また、モニタリングポストによる空間放射線量率調査を行った。

ガンマ線核種分析に関しては、測定値の信頼性確保のため、（財）日本分析センターとの間で、標準試料 7 検体および環境試料 2 検体について、クロスチェック（以下、分析確認）を行った。

更に、平成 21 年 5 月 25 日に北朝鮮が地下核実験を行ったことによる府内への影響の有無を調査するため、当日から 6 月 5 日までモニタリングの強化を行い、連日、モニタリングポストによる空間放射線量率調査、降水物（定時降水物）および大気浮遊じんのガンマ線核種分析を行った。

本報告では、平成 21 年度に実施した上記の放射能調査結果を、過去の測定結果との比較も含め報告する。

* 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

表1 放射能調査項目および試料等

調査項目	試料名	種別	採取場所	採取回数等	件数	
全ベータ放射能	定時降水	雨水	大阪市東成区 当所屋上	降雨毎／年間	86	
ガンマ線核種分析	大気浮遊じん		大阪市東成区 当所屋上	毎月	12	
	降下物	雨水・ちり	大阪市東成区 当所屋上	毎月	12	
	上水	原水	守口市大庭町 大阪府庭窪浄水場	年1回(平成21年6月)	1	
		蛇口水	大阪市東成区 当所本館1F	年1回(平成21年6月)	1	
	海水	表面水	大阪港入口	年1回(平成21年8月)	1	
	海底土	表層	大阪港入口	年1回(平成21年8月)	1	
	土壌	0~5cm	大阪市中央区 大阪城公園内	年1回(平成21年8月)	1	
		5~20cm	大阪市中央区 大阪城公園内	年1回(平成21年8月)	1	
	牛乳	原乳(生産地)	大阪府堺・羽曳野市	年1回(平成21年8月)	1	
	野菜	タマネギ(生産地)	大阪府泉南郡熊取町	年1回(平成21年7月)	1	
		キャベツ(生産地)	大阪府泉南郡熊取町	年1回(平成22年1月)	1	
	分析確認試料	標準試料	模擬牛乳	(財)日本分析センターで調製	年1回(平成21年5月)	1
			模擬土壌	(財)日本分析センターで調製	年1回(平成21年6月)	1
分割試料		寒天	(財)日本分析センターで調製	年1回(平成21年6月)	5	
		土壌(0-5cm)	大阪市中央区 大阪城公園内	年1回(平成21年8月)	1	
	牛乳	大阪府堺・羽曳野市	年1回(平成21年8月)	1		
空間線量率	モニタリングポスト		大阪市東成区 当所屋上	毎日／年間	365	

実験方法

試料の採取、処理および測定は、「環境放射能水準調査委託実施計画書（平成21年度）」¹⁾に基づいて行った。また、分析確認用試料に関しては、「平成21年度放射能分析確認調査実施要領」²⁾および「平成21年度放射能分析確認調査実施細目」³⁾に基づいて行った。

表1に調査項目および試料等を示す。

1. 全ベータ放射能測定

1-1 降水（雨水）試料

当所（大阪府立公衆衛生研究所：大阪市東成区）観測室屋上（地上約20m）に設置したデポジットゲージ（表面積1000cm²）で雨水を集めた。毎朝9時30分に採取し、100mL以上の降水について、100mLを測定試料とした。

1-2 測定方法

試料100mLにヨウ素担体（1mgI⁻/mL）1mL、0.05mol/L硝酸銀2mLおよび10%硝酸1mLを加え加熱濃縮し、直径25mmのステンレス製試料皿に移し蒸発乾固させた。測定は低バックグラウンド放射能自動測定装置（キャンベラ製S5X2050E型）で行った。比較試料は、酸化ウラン（U₃O₈：日本アイソトープ協会製、35.3dps）を用いた。測定は試料採取6時間後に行った。測定時間は、比較試料5分、降水試料30分とした。

2. 核種分析

2-1 測定試料

(1)大気浮遊じん：当所観測室屋上（地上約20m）に設置したハイボリウム・エアサンプラー（紀本電子工業製、121型）を用いて、ろ紙（東洋濾紙、HE-40T）上に大気浮遊じんを捕集した。捕集は、毎月3回、午前10時から翌日の午前10時までの24時間行った。1ヶ月分のろ紙試料を円形（直径50mm）に切り取り、ポリプロピレン製容器（U-8容器）に詰め測定用試料（測定に供した吸引量：約3000m³）とした。

(2)降下物（雨水・ちり）：当所観測室屋上（地上約20m）に設置した水盤（表面積5000cm²）に1ヶ月間に降下した雨水およびちりを採取し、採取試料全量を上水自動濃縮装置（柴田理化学器械製）を用いて蒸発濃縮した。濃縮物を蒸発皿に移して蒸発乾固した後、残留物をU-8容器に移し測定用試料とした。

(3)上水：原水（淀川河川水）は大阪府庭窪浄水場（守口市）原水取水口から、蛇口水は当所本館一階実験室内蛇口から採取した。採取試料各100Lを上水自動濃縮装置を用いて蒸発濃縮した。濃縮物を蒸発皿に移して蒸発乾固した後、残留物をそれぞれU-8容器に移し測定用試料とした。

(4)食品：牛乳は、2Lを直接マリネリピーカー（2L容）に入れ測定用試料とした。野菜類は食用部約4kgを80℃の乾燥器で乾燥後、それぞれ石英製容器に移し

て電気炉（450℃）で灰化した。灰試料を 0.35 mm メッシュのふるいを通し、U-8 容器に移して測定用試料とした（試料採取場所、時期および測定数は表 1 を参照）。

(5)海水、土壌、海底土：海水は、2 L を直接マリネリビーカー（2 L 容）に入れ測定用試料とした。土壌および海底土は、採取後に 105℃で乾燥し、2 mm メッシュのふるいで分けて得た乾燥細土約 100 g を U-8 容器に入れ、測定用試料とした（試料採取場所、時期および測定数は表 1 を参照）。

(6)分析確認試料：

①標準試料；(財)日本分析センターが数核種を添加して調製した標準試料（模擬牛乳、寒天、模擬土壌）について、模擬牛乳（1 試料）は全量（2 L）を直接マリネリビーカー（2 L 容）に入れ、また、寒天試料（U-8 容器：5 試料）および模擬土壌（U-8 容器：1 試料）は U-8 容器のまま測定を行った。

②分割試料；環境試料 2 検体〔牛乳、土壌（0-5 cm）〕について、各々上記(4)および(5)の方法で前処理等を行い測定した。

牛乳については、マリネリビーカーで測定後の 2 L に 1 L を足して 3 L としたものを、電磁調理器等を用いて加熱炭化した後、電気炉（450℃）で灰化し、灰試料を 0.35 mm メッシュのふるいを通し、U-8 容器に移して分割試料とした。他の試料は、測定した U-8 容器をそのまま分割試料として(財)日本分析センターに送付した。

①②の測定結果について、①の試料については添加値、②については分析センター（JCAC）の測定結果と比較検証し、更に、当方（分析機関）と分析センターの拡張不確かさ（ U ）から En 数を算出し、 $|En| > 1$ の場合は技術的検討を要すると判断した。なお、 En 数は下記の式により求められる。

$$En \text{ 数} = \frac{(\text{分析値}_{\text{分析機関}} - \text{分析値}_{\text{JCAC}} \text{ または 添加値})}{\sqrt{U^2_{\text{分析機関}} + U^2_{\text{JCAC}}}}$$

2-2 測定方法

あらかじめエネルギーの異なる核種を含んだ標準線源を用いてエネルギー校正および検出効率校正を行ったゲルマニウム半導体検出器（東芝 K.K. 製 IGC-20175SD）を用い、試料中の核種より放出されるガンマ線量を測定した。測定時間は原則 80000 秒とし、分析確認の標準試料の寒天試料のみ 20000 から 80000 秒

とした。得られた計測結果をバックグラウンド補正した後、エネルギー補正および検出効率補正を行ない、測定試料中の核種（ ^{137}Cs 、 ^{131}I および ^{40}K 等）の定性定量分析を行った。

3. 空間放射線量率測定

モニタリングポスト（NaI シンチレーション式、エネルギー補償型、アロカ製 MAR-22 型）で空間放射線量率を測定した。

モニタリングポストによる空間放射線量率は、当所観測室屋上に設置したポスト（地上約 20 m）に検出器を設置し、連続測定した（1 時間毎に平均値を、また、1 日毎に最大値、最小値、平均値を自動印字）。

4. 北朝鮮核実験によるモニタリング強化

平成 21 年 5 月 25 日に北朝鮮が地下核実験を行ったことを受け、文部科学省から「国外における原子力関係事象発生時の対応について」協力依頼があり、当日から 6 月 5 日までモニタリングの強化を行い、連日、モニタリングポストによる空間放射線量率調査、降下物（定時降下物）および大気浮遊じんのガンマ線核種分析を行った。

4-1 モニタリングポストによる空間放射線量率調査

前日午前 9 時から当日午前 9 時までの 24 時間のデータをとりまとめ、10 時までに文部科学省へ報告した。

4-2 ゲルマニウム半導体検出器を用いた核種分析

(1)測定試料

1)降下物（定時降下物）

前日 15 時から当日 15 時までの 24 時間に降水用デポジットゲージ（表面積 1000 cm^2 ）で採取された降水、降水がなければ 200 mL の精製水でデポジットゲージについたちりを洗い流して採取し、内 100 mL を U-8 容器に入れ測定試料とした。

2)大気浮遊じん

上記の大気浮遊じんと同様の方法〔2-1(1)参照〕で前日 9 時から当日 9 時までの 24 時間捕集を行った。1 日分のろ紙試料を円形(50 mmφ)に切り取り、U-8 容器に詰め、測定試料とした。

(2)測定方法

2-2 と同様の方法でガンマ線核種分析を行った。測定時間は 20000 秒とした。降下物データは当日 10 時まで、大気浮遊じんデータは 17 時までに文部科学省へ報

告した。

結果および考察

1. 全ベータ放射能

表2に降水中の全ベータ放射能測定値を示す。

降水中の全ベータ放射能は、86試料中13例から検出されたが、異常値は検出されなかった。なお、年間降水量は28.6 MBq/km²で、過去3年間と同レベルであった。

2. 核種分析

環境試料および食品試料中の¹³⁷Cs、¹³¹Iおよび⁴⁰Kの分析結果を表3に示す。

(1)¹³⁷Cs：今年度も大半の試料中の¹³⁷Cs濃度は検出限界以下の値であり、¹³⁷Csは土壌、海底土の各試料から検出されたが、そのレベルは過去の値と同程度であった。

(2)¹³¹I：¹³¹Iは、原水試料および蛇口水試料から微量(0.38 mBq/Lおよび0.42 mBq/L)検出された。なお、他の環境試料および食品試料からは検出されなかった。上水中の¹³¹Iは、平成元年度から検出されているが、既報⁴⁾に述べたように、降下物や原子力施設などからの人工放射性物質の漏洩はなく、その起源は医学利用によるものであると推定される。原水試料中¹³¹Iレベルは、平成3年度の1例(4.9 mBq/L)を除き、本年度を含めいずれも1 mBq/L程度の低レベルであった。上水中の¹³¹Iレベルに明確な経年変化は認められず、微量の¹³¹Iが常に存在することが確認された。

なお、上水中に存在する¹³¹Iによる府民への健康影響については、既報⁴⁾でも論じたように、そのレベルは「飲食物の摂取制限に関する指標⁵⁾」(飲料水中¹³¹I濃度：300 Bq/L以上)の30万分の1程度の低値であり、問題はないと考えられる。

(3)天然放射性核種：環境試料および食品試料から検出されたガンマ線を放出する天然放射性核種は、⁷Be(宇宙線生成核種)、⁴⁰K(崩壊系列を作らない地球起源核種)、²³⁸U(地球起源核種)より崩壊生成するウラン系列核種(²²⁶Ra, ²¹⁴Pb, ²¹⁴Bi)、²³²Th(地球起源核種)より崩壊生成するトリウム系列核種(²²⁸Ac, ²¹²Pb, ²¹²Bi, ²⁰⁸Tl)であった。環境試料および食品試料中の⁷Beおよび⁴⁰K濃度および²¹⁴Bi(ウラン系列核種の代

表2 降水中全ベータ放射能測定結果

年 月	降水量 mm	件数 (検出数)	濃度 Bq/L	降水量 MBq/km ²
平成21年 4月	96	8 (4)	ND ~ 0.61	4.43
平成21年 5月	78	6 (0)	ND	ND
平成21年 6月	108	5 (0)	ND	ND
平成21年 7月	166	12 (4)	ND ~ 0.42	11.4
平成21年 8月	52	6 (1)	ND ~ 0.51	4.64
平成21年 9月	53	5 (1)	ND ~ 0.30	0.70
平成21年10月	117	9 (1)	ND ~ 0.35	0.47
平成21年11月	133	8 (0)	ND	ND
平成21年12月	47	5 (0)	ND	ND
平成22年 1月	37	4 (2)	ND ~ 0.56	6.92
平成22年 2月	62	6 (0)	ND	ND
平成22年 3月	220	12 (0)	ND	ND
平成21年度	1169	86 (13)	ND ~ 0.61	28.6
過去3年間の値				
平成18年度	1320	78 (14)	ND ~ 1.0	47.5
平成19年度	1063	83 (22)	ND ~ 1.2	66.2
平成20年度	1415	86 (7)	ND ~ 0.7	39.4

ND:計数値がその計数誤差の3倍を下回るもの

表)、²²⁸Acおよび²⁰⁸Tl(トリウム系列核種の代表)の濃度を表4に示す。

1)⁴⁰K：環境試料および食品試料中の⁴⁰Kレベルは昨年度の報告値⁶⁾と同レベルであり、特に異常値は認められなかった。

2)⁷Be：宇宙線生成核種である⁷Beが大気浮遊じん、降下物および上水から昨年と同様に検出された。

3)その他天然放射性核種：大気浮遊じん、降下物、上水、土壌、海底土よりウラン系列核種やトリウム系列核種の天然放射性核種が昨年と同様に検出された。

(4)分析確認：(財)日本分析センターの報告書⁷⁾によると、当所の分析結果は標準試料法・試料分割法共、添加値または分析センターの結果とよく一致しており、かつ、En数も「1」以下であり、ガンマ線核種分析の精度は確保されている事が認められた。

3. 空間放射線量率

モニタリングポストによる空間放射線量率調査の結果を表5に示す。

空間放射線量率値の1時間平均値に基づく一日の変動は、年間を通じて40~63 nGy/hの範囲で、平常値の範囲であり、過去3年間の結果と変わらなかった。

表3 環境および食品試料中の¹³⁷Cs、¹³¹Iおよび⁴⁰K濃度

試料	採取年月日	単位	¹³⁷ Cs	¹³¹ I	⁴⁰ K
大気浮遊じん					
平成21年4月	H21.4.6 ~ H21.4.21	mBq/m ³	ND	ND	ND
平成21年5月	H21.5.1 ~ H21.5.19	〃	ND	ND	ND
平成21年6月	H21.6.8 ~ H21.6.24	〃	ND	ND	ND
平成21年7月	H21.7.3 ~ H21.7.14	〃	ND	ND	ND
平成21年8月	H21.8.3 ~ H21.8.22	〃	ND	ND	ND
平成21年9月	H21.9.2 ~ H21.9.15	〃	ND	ND	ND
平成21年10月	H21.10.5 ~ H21.10.20	〃	ND	ND	ND
平成21年11月	H21.11.4 ~ H21.11.17	〃	ND	ND	ND
平成21年12月	H21.12.2 ~ H21.12.17	〃	ND	ND	ND
平成22年1月	H22.1.6 ~ H22.1.19	〃	ND	ND	ND
平成22年2月	H22.2.2 ~ H22.2.17	〃	ND	ND	ND
平成22年3月	H22.3.11 ~ H22.3.18	〃	ND	ND	ND
平成21年度		mBq/m ³	ND	ND	ND
過去3年間の値		mBq/m ³	ND	ND	ND ~ 0.38
降下物					
平成21年4月	H21.4.30	MBq/km ²	ND	ND	ND
平成21年5月	H21.6.2	〃	ND	ND	ND
平成21年6月	H21.7.1	〃	ND	ND	ND
平成21年7月	H21.7.31	〃	ND	ND	ND
平成21年8月	H21.8.31	〃	ND	ND	ND
平成21年9月	H21.10.1	〃	ND	ND	ND
平成21年10月	H21.11.2	〃	ND	ND	ND
平成21年11月	H21.11.30	〃	ND	ND	ND
平成21年12月	H21.12.28	〃	ND	ND	ND
平成22年1月	H22.2.1	〃	ND	ND	1.3 ± 0.31
平成22年2月	H22.3.1	〃	ND	ND	ND
平成22年3月	H22.3.31	〃	ND	ND	0.9 ± 0.29
平成21年度		MBq/km ²	ND	ND	ND ~ 1.3
過去3年間の値		MBq/km ²	ND ~ 0.05	ND	ND ~ 2.0
上水 原水	H21.6.25	mBq/L	ND	0.38 ± 0.09	92 ± 3.2
過去3年間の値		mBq/L	ND	ND ~ 0.95	64 ~ 89
上水 蛇口水	H21.6.11	mBq/L	ND	0.42 ± 0.08	85 ± 3.2
過去3年間の値		mBq/L	ND	ND	76 ~ 97
海水	H21.8.5	Bq/L	ND	ND	4.4 ± 0.41
過去3年間の値		Bq/L	ND	ND	3.3 ~ 6.7
海底土	H21.8.5	Bq/kg dry	2.4 ± 0.31	ND	650 ± 13
過去3年間の値		Bq/kg dry	ND ~ 2.2	ND	610 ~ 630
土壌 0~5cm層	H21.8.12	Bq/kg dry (MBq/km ²)	1.0 ± 0.24 (48 ± 11)	ND (ND)	770 ± 12 (37000 ± 590)
過去3年間の値		Bq/kg dry (MBq/km ²)	1.1 ~ 1.5 (63 ~ 78)	ND (ND)	720 ~ 740 (37000 ~ 42000)
土壌 5~20cm層	H21.8.12	Bq/kg dry (MBq/km ²)	2.7 ± 0.28 (460 ± 49)	ND (ND)	730 ± 11 (130000 ± 1900)
過去3年間の値		Bq/kg dry (MBq/km ²)	2.9 ~ 3.7 (540 ~ 590)	ND (ND)	680 ~ 710 (100000 ~ 150000)
牛乳 原乳	H21.8.26	Bq/L	ND	ND	47 ± 0.97
過去3年間の値		Bq/L	ND	ND	49 ~ 50
農産物					
タマネギ	H21.7.21	Bq/kg生	ND	ND	45 ± 0.35
キャベツ	H22.1.29	〃	ND	ND	42 ± 0.30
過去3年間の値		Bq/kg生	ND	ND	42 ~ 74

表4 環境および食品試料中の天然放射性核種濃度

調査対象	件数	単位	⁴⁰ K	⁷ Be	²⁰⁶ Pb	²¹⁴ Bi	²²⁸ Ac
大気浮遊じん	12	mBq/m ³	ND	3.9～9.7	ND～0.03	ND	ND
降下物	12	MBq/km ²	ND～1.3	28～150	ND～0.22	ND	ND
上水	1	mBq/L	92	7.4	0.59	0.91	1.9
蛇口水	1	"	85	ND	ND	ND	ND
海水	1	Bq/L	4.4	ND	ND	ND	ND
海底土	1	Bq/kg 乾土	650	ND	19	23	42
土壌	1	(0～5cm) Bq/kg 乾土 (MBq/km ²)	770 (37000)	ND	18 (880)	23 (1100)	56 (2700)
		(5～20cm) Bq/kg 乾土 (MBq/km ²)	730 (130000)	ND	16 (2700)	18 (3100)	42 (7200)
牛乳 原乳	1	Bq/L	47	ND	ND	ND	ND
農産物 タマネギ	1	Bq/kg 生	45	ND	ND	ND	ND
農産物 キャベツ	1	"	42	ND	ND	ND	ND

ND: 検出されず(計数値が計数誤差の3倍を下回るもの)

表5 モニタリングポストによる空間放射線量率

測定年月	モニタリングポスト(nGy/h)			
	測定回数	最高値	最低値	平均値
平成21年 4月	30	54	41	43
同 5月	31	53	41	42
同 6月	30	54	41	42
同 7月	31	53	40	42
同 8月	31	50	40	42
同 9月	30	61	41	42
同 10月	31	55	41	43
同 11月	30	55	41	43
同 12月	31	57	42	43
平成22年 1月	31	56	42	43
同 2月	28	63	41	43
同 3月	31	62	41	44
平成21年度	365	63	40	43
過去3年間の値				
平成18年度	365	66	39	42
平成19年度	366	65	40	42
平成20年度	365	66	40	43

4. 北朝鮮核実験によるモニタリング強化

(1)モニタリングポストによる空間放射線量率調査

5月25日～6月5日の期間における空間放射線量率値の1時間平均値に基づく一日の変動は、40～46 nGy/hの範囲であり、平常値の範囲内であった。

(2)ゲルマニウム半導体検出器を用いた核種分析

モニタリングの強化期間中、降下物(定時降下物)および大気浮遊じんから人工放射性核種は検出されなかった。

まとめ

核種分析によって検出された人工放射性核種は¹³¹Iおよび¹³⁷Csであった。医学治療等に由来すると考えられる¹³¹Iは上水(原水および蛇口水)に極低レベルで検出され、¹³⁷Csは土壌や海底土から検出されたが、そのレベルは前年度と同様に低値であった。また、他の人工放射性核種はいずれの試料からも検出されなかった。更に、空間放射線量率にも異常値が検出されていないことから、今年度もフォールアウトおよび原子力施設からの漏洩等による人工放射性物質の環境への新たな放出はなかったことが確認された。

なお、北朝鮮核実験時のモニタリング強化で実施された、モニタリングポストによる空間放射線量率調査、

ゲルマニウム半導体検出器を用いた核種分析調査の結果、いずれにおいても異常値は認められず、府内への影響は認められなかった。

本調査の遂行にあたり、調査試料の採取にご協力いただきました大阪市ゆとりとみどり振興局東部方面公園事務所、熊取町役場、明治乳業株式会社関西工場、大阪府水道部庭窪浄水場の各機関に感謝致します。また、調査実施にあたり、ご指導をいただきました文部科学省科学技術・学術政策局原子力安全課防災環境対策室、日本分析センターならびに大阪府庁健康医療部環境衛生課の皆様には謝意を表します。

注：本報告は、電源開発促進対策特別会計法に基づく文部科学省からの受託事業として、大阪府立公衆衛生研究所が実施した平成21年度「環境放射能水準調査」の成果です。

文献

- 1) 文部科学省科学技術・学術政策局原子力安全課防災環境対策室：環境放射能水準調査委託実施計画書、平成21年7月

- 2) 文部科学省科学技術・学術政策局原子力安全課防災環境対策室：放射能分析確認調査実施要領（隣接県）平成 21 年
- 3) 文部科学省科学技術・学術政策局原子力安全課防災環境対策室：放射能分析確認調査実施細目（隣接県）平成 21 年
- 4) 田村幸子，渡辺功，布浦雅子：大阪府における環境および食品中放射能調査，一平成元年 4 月～平成 2 年 3 月一，大阪府立公衛研所報，公衆衛生編，28，165-170(1990)
- 5) 原子力施設等の防災対策について（昭和 55 年 6 月，原子力安全委員会，平成 14 年 4 月改訂），五一三一（2）
- 6) 味村真弓，肥塚利江，渡辺功：大阪府における環境および食品中放射能調査（平成 20 年度報告），大阪府立公衛研所報，47，53-59 (2009)
- 7) 財団法人日本分析センター：放射能分析確認調査（隣接県）事業報告書，平成 21 年 3 月

大阪府水道水質検査外部精度管理結果と分析の留意点

—ホルムアルデヒド(平成20年度)—

小泉義彦* 宮野啓一* 足立伸一*

大阪府水道水質検査外部精度管理は、本府環境衛生課が公衆衛生研究所の協力を得て、府内の試験研究機関及び水道事業者を対象に実施している。平成20年度はホルムアルデヒドを有機物質の対象項目とした。参加機関(府内22事業者)に対して、検査対象物質を一定濃度に調製した精度管理試料を配布し、参加機関で検査を実施し、その回答結果を検証する方法で行った。今回の調査では、告示で定められた溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析法が用いられた。

その結果、1機関において誤差率が許容範囲(±20%)を超えたが、Zスコアの許容範囲(±3)を超えた機関は無かった。誤差率及びZスコアの両方が許容範囲を超える「外れ値」は無く、概ね良好な外部精度管理結果であった。

ここではこれらを検証することにより、検査精度を向上するための留意点が明らかになったので報告する。

キーワード : 水道、外部精度管理、ホルムアルデヒド

key words : drinking water, external quality control, formaldehyde

大阪府水道水質検査外部精度管理は、水道水質検査精度の向上を図ることを目的として、平成5年度より本府環境衛生課と共同で、府内水道事業者等の協力を得て実施している。平成20年度はホルムアルデヒドを有機物質の対象項目として実施した。

ホルムアルデヒドは、平成16年4月1日の水質基準に関する省令¹⁾の施行により、それまでの監視項目から、基準項目(基準値: 0.08 mg/L)になった。また「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」²⁾(平成15年7月22日付け厚生労働省告示第261号[一部改正 平成19年11月14日厚生労働省告示第386号])(以下、告示)では、溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析法が指定された。

調査方法

1. 対象物質

ホルムアルデヒドを対象項目とした。

2. 参加機関

表1に示す22機関であった。

表1 外部精度管理参加機関

大阪市水道局	大阪府水道部(村野浄水場)
堺市上下水道部	大阪府水道部(庭窪浄水場)
豊中市水道局	大阪府水道部(水質管理センター)
吹田市水道部	大阪府水道サービス公社
茨木市水道部	堺市衛生研究所
高槻市水道部	高槻市保健所
枚方市水道局	東大阪市環境衛生検査センター
寝屋川市水道局	大阪府茨木保健所
守口市水道局	大阪府泉佐野保健所
河内長野市水道局	社団法人大阪府薬剤師会
岸和田市上下水道局	大阪府立公衆衛生研究所

* 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

Results of External Quality Control on the Analytical Measures for Tap Water in Osaka Prefecture — Formaldehyde (2008) —

by Yoshihiko KOIZUMI, Keiichi MIYANO and Shinichi ADACHI

3. 実施方法

3-1. 精度管理試料の調製方法

配布した精度管理試料は、平成 21 年 1 月 5 日～6 日に、公衆衛生研究所（大阪市東成区中道 1 丁目 3 番 69 号）に給水されている大阪市の水道水に含まれる残留塩素を除去したのち、標準溶液を添加し調製した。

容量が 100 L のステンレスタンクに水道水約 100 L 入れ、残留塩素 1 mg/L 当たり 3%(w/v)チオ硫酸ナトリウム水溶液を 14.9 mL 添加することで定量的に残留塩素を消去した。ここにホルムアルデヒド標準液（1 mg/mL メタノール溶液：和光純薬製）を 1.2 mL 添加し、密栓してマグネチックスターラーで 30 分間攪拌した。これを容量が約 1117 mL の褐色ガラス瓶に分取し、満水にしてポリテトラフルオロエチレン張りのキャップで密栓し、精度管理試料とした。

添加前水道水（残留塩素を消去したもの）を当所で測定したところ、含まれるホルムアルデヒド濃度は 1.58 µg/L であった。そのため、標準の添加量から推定されるホルムアルデヒド濃度は、13.6 µg/L であると考えられた。なお、水道水の採取は平成 20 年 1 月 5 日（月）の午後に行い、精度管理試料の調製は、6 日の午前に行い、配布までの間は汚染のない冷蔵庫内で低温・遮光保存した。

3-2. 結果の検証方法

既報³⁾に従い、Z スコア及び誤差率の両方が許容範囲を超えた検査値を「外れ値」と評価した。Z スコアによる許容範囲は、その絶対値が 3 未満であることとし、誤差率の許容範囲は、真値に対する誤差率が±20%以内であることとした。

3-3. 留意点の検討に用いた分析方法

図 4、図 5 及び図 6 の検討に用いた分析方法は告示に示す方法を用いた。機器の条件は表 2 に示す。

結果および考察

1. 分析方法

参加した全ての機関で、告示に示す溶媒抽出－誘導体化－ガスクロマトグラフ－質量分析法が用いられた。

2. 検査結果の検証

表 3 に 22 機関の検査値及び基礎統計値を示した。また図 1 に度数分布図を示した。なお、機関番号は検査値の昇順に付した。

Z スコアの絶対値が 3 を超過した機関はなかった。グループズの棄却検定で棄却を受けたのが 1 機関（B-22）、「仮の真値」±20%を超過したものが 1 機関（B-22）であった。「真値」は 13.7 µg/L であった。誤差率が±20%を超過したものは、1 機関（B-22）であった。しかし、Z スコア及び誤差率の両方が許容範囲を超えた「外れ値」はなく、検査結果は良好であった。

B-22 は、誤差率が 36.5%になり、許容範囲（±20%）を越えていた。原因として市販標準原液から標準液を調製する際の希釈ミスが考えられた。容量 50～250 µL のマイクロピペットを用いて 1000 mg/L の市販標準原液から 100 µL 採取し、容量 10 mL の共栓付き比色管に移し、メタノールで 10 mL の標線に合わせて、10 mg/L の標準液を調製していた。マイクロピペットにはエアクションが存在するため、一般に有機溶媒には不向きである。また精度を確保するには定期的に検定を受ける必要がある。このように有機溶媒を用いた標準原液から一定量を採取するには、ホールピペットなど、誤差が小さい体積計を用いることが望ましい。なお、定容に用いられた比色管は化学用体積計ではないため、メスフラスコを用いることが望ましい。

表 2 留意点の検討に用いた GC 及び MS 条件

条件		
GC	機種	6890N (アジレント)
	カラム	DB-1 (0.32mm×0.5 µm×60m)
	昇温	60°C (2min)→10°C/min→200°C (10min)
	注入口	200°C
	注入量	2 µL
	注入法	スプリットレス (2min)
MS	機種	JMS-Q1000GC K9 (日本電子)
	イオン源	230°C
	インターフェース	250°C
	測定モード	スキャン
	測定質量数 (m/Z)	ホルムアルデヒド
	1-クロロデカン (内標)	91 (定量) 105 (確認)

表3 検査値及び基礎統計値

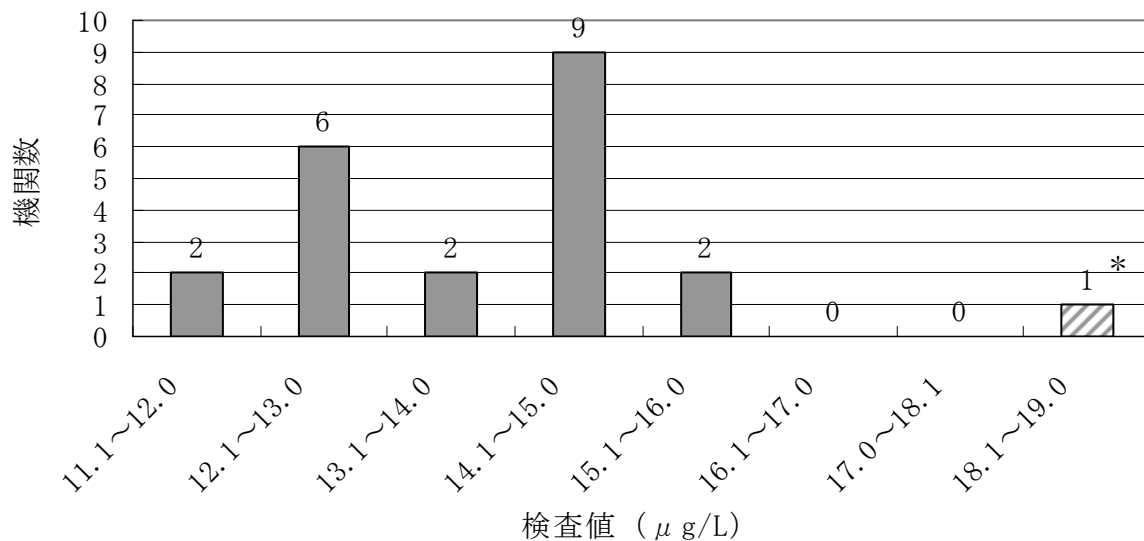
検査機関番号	検査値 (平均値) (μ g/L)	変動係数 (%)	仮の真値に 対する 誤差率 (%)	真値に対する 誤差率 (%)	Zスコア
B-1	11.8	1.5	-14.0	-14.0	-1.34
B-2	12.0	2.2	-12.6	-12.6	-1.22
B-3	12.1	2.2	-11.5	-11.5	-1.15
B-4	12.2	1.1	-11.1	-11.1	-1.11
B-5	12.6	1.3	-8.2	-8.2	-0.89
B-6	12.6	1.6	-8.0	-8.0	-0.87
B-7	12.6	0.9	-7.7	-7.7	-0.85
B-8	13.0	0.0	-5.1	-5.1	-0.65
B-9	13.3	2.8	-2.8	-2.8	-0.47
B-10	13.8	3.1	0.6	0.6	-0.21
B-11	14.1	0.6	2.6	2.6	-0.05
B-12	14.2	0.8	3.9	3.9	0.05
B-13	14.4	0.9	4.8	4.8	0.12
B-14	14.4	10.3	5.3	5.3	0.15
B-15	14.8	0.6	8.3	8.3	0.39
B-16	14.9	2.4	9.1	9.1	0.45
B-17	15.0	2.7	9.6	9.6	0.49
B-18	15.0	2.8	9.6	9.6	0.49
B-19	15.0	2.4	9.8	9.8	0.50
B-20	15.2	3.9	10.7	10.7	0.57
B-21	15.4	3.4	12.6	12.6	0.72
B-22 *1 *2 *3	18.7	4.2	36.2	36.2	2.55
最大値	18.7	-	-	-	-
平均値	14.0	-	-	-	-
最小値	11.8	-	-	-	-
標準偏差	1.59	-	-	-	-
変動係数 (%)	11.4	-	-	-	-
n	22	-	-	-	-

注) 仮の真値 : 13.7 μ g/L 真値 : 13.7 μ g/L

*1 グラップズの棄却検定において有意差 ($p < 0.05$) で棄却される検査値

*2 仮の真値から誤差率が $\pm 20\%$ を超えたため、真値を求める時に除外された検査値

*3 真値からの誤差率が $\pm 20\%$ を超えた検査値



* 真値からの誤差率が±20%を超えた検査値

図1 検査結果の度数分布図

3. ホルムアルデヒドの分析における留意事項

今回の精度管理について検証した結果、検査精度を向上するための留意事項を以下に示す。

3-1. 適切な計量器の使用

上水試験方法では、化学用体積計には、マイクロシリンジ、マイクロピペット、ホールピペット、メスフラスコ、マイクロビュレット、メスピペット、駒込ピペット、メスシリンダー及び分注器が挙げられているが、体積許容量は各体積計の容量ごとに決められているため、必要に応じて適した体積計を用いることとされている。

特に有機溶媒を用いた標準原液から一定量を採取するには、誤差が最も小さいホールピペットなどを用いることが望ましい。

3-2. 保存期間

図2に検査値と配布から前処理までの保存日数の関係を示した。日数が増加しても検査値の濃度変化は認められなかった。また公衆衛生研究所で保存試料の安定性を追跡調査したところ、汚染の無い冷蔵庫(4℃、遮光)では14日目までは分析値に変化はなかった。このことから各機関が測定を終えるまで濃度変化はなかったと考えられる。

告示には「速やかに試験する。速やかに試験できない場合は、冷蔵保存する。」とされ、上水試験方法には試料保

存期間は「採水翌日まで」とされている。測定はできる限り早期に行なうのが望ましい。また、やむを得ず保管しなければならない時は汚染の恐れのない冷暗所に保管し、記録をつけておく必要がある。残留塩素が含まれている場合には、チオ硫酸ナトリウム溶液(0.3w/v%) 0.1~0.2 mLを定量的に加え残留塩素を除去しておく。

3-3. 標準品の信頼性

全機関で市販標準溶液を使用していた。標準溶液を使用する場合はメーカーが推奨する保管方法で保管し、保証する期限を遵守する。また、他社の標準溶液と比較するなどして濃度を確認することも重要である。

なお告示では、標準原液にはメタノールで希釈したホルマリンを用いることになっている。ホルマリンは、ホルムアルデヒドが水和したメチレングリコール〔CH₂(OH)₂〕およびその重合体〔OH(CH₂O)_nH〕の形で存在する。しかし不溶性になって析出しやすいため、メチルアルコールを10~15%添加してCH₂(OH)OCH₂の形で安定化している。ホルマリンを標準原液として使用する時には、必ずホルムアルデヒド含量を算定する。

3-4. 検量線

各機関の検量点数はブランク(濃度ゼロ)を含め4点~6点であった。直線性は概ね良好であった。次数は1

次が 21 件、2 次が 1 件であった。寄与率 (R^2) は概して良好であった。2 次を採用している機関 (B-6) でも検量線が湾曲している程度は小さく、良好な結果が得られていた。検量線は直線を示す範囲において、検量点 5 点以上の 1 次回帰で作成することが望ましい。

なお、検量線の範囲を上回って定量した機関はなかった。

3-5. 試料調製用水

試料調製用水にはミネラルウォーターを使用した機関が多かった (表 4)。ミネラルウォーターを用いた機関では、精製水を用いた機関に比べて、検査値が高くなる傾向が認められた。第一の原因としてミネラルウォーターを用いた機関ではブランク値が低いいため検量線が下がり、検査値が逆に高くなったと考えられた。ブランク値を差し引いた最低濃度の検量点を用いた 1 点検量線法により各機関のブランク値を算出し、表 4 及び図 3 に示した。ミネラルウォーターでは平均 $0.2 \mu\text{g/L}$ (標準偏差 $0.08 \mu\text{g/L}$)、精製水では平均 $0.5 \mu\text{g/L}$ (標準偏差 $0.21 \mu\text{g/L}$) であった。

ブランク値の扱いは、全ての機関で差し引かずそのまま計算していた。告示及び上水試験方法に従えば差し引かずに計算を行なうが、前述のようにブランク値の影響が現れたものと推定される。告示には「測定対象成分を含まないもの」と記載されている。なお、上水試験方法では「 0.001 mg/L 以下」としているが、ブランク値は可能な限り低く抑えることが重要であるものと考えられる。

上水試験方法では精製水とは、「蒸留法又はイオン交換法によって精製した水、又は蒸留法、イオン交換法、逆浸透法などを組み合わせた方法によって精製した水」とされている。超純水を用いる場合、超純水装置には膜が使われており保存剤としてのホルムアルデヒドが溶出してくることが知られている。表 5 に数種のミネラルウォーターと超純水装置で調製した精製水および亜硫酸ナトリウム還元蒸留法で調製した精製水のホルムアルデヒド濃度の実測値を示した。ミネラルウォーターでは低濃度のものから、かなり高い値を示すものがある。超純水装置では、2 L 捨ててから採取したものと、20 L 捨ててから採取したものを比較すると、前者の方が高い値を示した。超純水装置で調製する場合は、装置内で滞留していたものを捨ててから採取する方がよい。

第二の原因として、試料調製用水に精製水を用いる場

合に比べて、ミネラルウォーター (E) を用いた場合の検量線の強度比が約 20% 小さいこと (図 4) が原因であると推測される。このように検量線の傾きが変化する原因は特定できないが、試料調製用水は告示に定めるように、精製水を用いることが望ましい。ミネラルウォーターを試料調製用水として使用する場合には、上記のことを前提に検討しておくことが必要であると考えられた。

3-6. 器具洗浄

誘導体化反応に用いる容器の洗浄用の溶媒には、5 機関 (B-2、B-3、B-4、B-7 及び B-9) でアセトンが用いられていた。アセトンにはカルボニル基があり、ホルムアルデヒド同様にペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン (PFBOA) と誘導体化物を作る。そのため、器具洗浄にアセトンを用いた場合は、加熱乾燥などをしてアセトンを除き、PFBOA に対するホルムアルデヒドとの競合反応を防止する必要がある。

図 5 に誘導体化反応に及ぼすアセトンの影響を示した。超純水 50 mL に対してホルムアルデヒドが $10 \mu\text{g/L}$ になるよう調製した検水に、アセトンを $10 \mu\text{L}$ 添加すると、ホルムアルデヒドの回収率が 11.3% 低下し、 $50 \mu\text{L}$ では 49.0% 低下した。告示及び上水試験方法では、試料は精製水及びアセトンで洗浄したガラス瓶に採取するとされているので、採取容器の洗浄後にアセトンが残存しないように留意しなければならない。今回、アセトン洗浄をした 5 機関では、良好な測定結果が得られ (グラブツズの棄却検定で棄却されず、Z スコアの絶対値も 3 を超過せず、誤差率が $\pm 20\%$ の範囲を越えなかった)、その変動係数も良好であったのでアセトンの残存は無かったと考えられる。

3-7. 塩化ナトリウムの混合操作

告示では、誘導体化反応後、硫酸と塩化ナトリウムを添加、混合し、ヘキサンを用いて振とう抽出する。塩化ナトリウム添加時の混合操作は、混合しない機関が 6 機関 (B-9、B-11、B-15、B-17、B-18 及び B-20)、混合した機関は 16 機関であった。最も長く混合した機関は 5 分間振とうした 2 機関 (B-6 及び B-19) であった。

図 6 に塩化ナトリウムを添加した後の混合操作が、回収率に及ぼす影響を示した。精製水 50 mL に対してホルムアルデヒドが $10 \mu\text{g/L}$ になるよう調製した検水に、塩化ナトリウム 20 g を添加した。塩化ナトリウム添加後に

振とう器で5分間振とう混合したのち、ヘキサン5 mLを添加し振とう抽出すると、塩化ナトリウム添加後に混合しないものに比べて、容器に分液ロートを用いた場合は5.8%回収率が低下した。また、容器にねじロバイアルを用いた場合は8.7%回収率が低下した。いずれも混合操作で誘導体化物が気相に揮発したことで回収率が低下したと考えられる。なお分液ロートとねじロバイアルの差は用いた器具の気密性の差によると考えられる。また、混合操作をしない場合でも、その後のヘキサンによる振とう抽出時間が5分の場合と10分の場合で、差が無かったことから、混合操作は必要ないと考えられる。

添加混合によって気相に揮発することに留意し、標準溶液と検水は同じ条件で操作することが重要である。

3-8. 内部標準

全ての機関で内部標準として1-クロロデカンが用いられた。内標の添加時期は19機関では、ヘキサン抽出液

の一定量に添加していたが、3機関(B-11、B-14、B-15)では抽出前のヘキサンにあらかじめ添加していた。告示ではヘキサン抽出後に添加するが、抽出前のヘキサンに添加した3機関でも良好な測定結果が得られていた(グラブズの棄却検定で棄却されず、Zスコアの絶対値も3を超過せず、誤差率が±20%の範囲を越えなかった)。このことより、1-クロロデカンの添加する時点の差による分析値への影響は認められなかった。

4. 外部精度管理結果のまとめとホルムアルデヒド分析における留意事項

Zスコアの絶対値が3を超過した機関はなく、「真値」に対する誤差率が±20%を越えたのは1機関であった。これらより、Zスコア及び誤差率の両方が許容範囲を超え、「外れ値」になった機関はなく、概ね良好な外部精度管理結果であった。ホルムアルデヒド分析における留意事項を表6に示す。

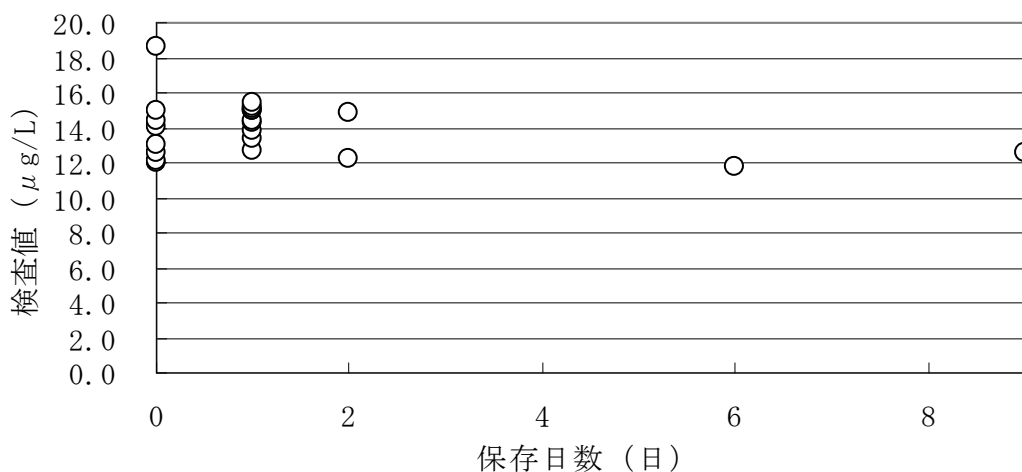


図2 前処理までの経過日数と検査値の関係

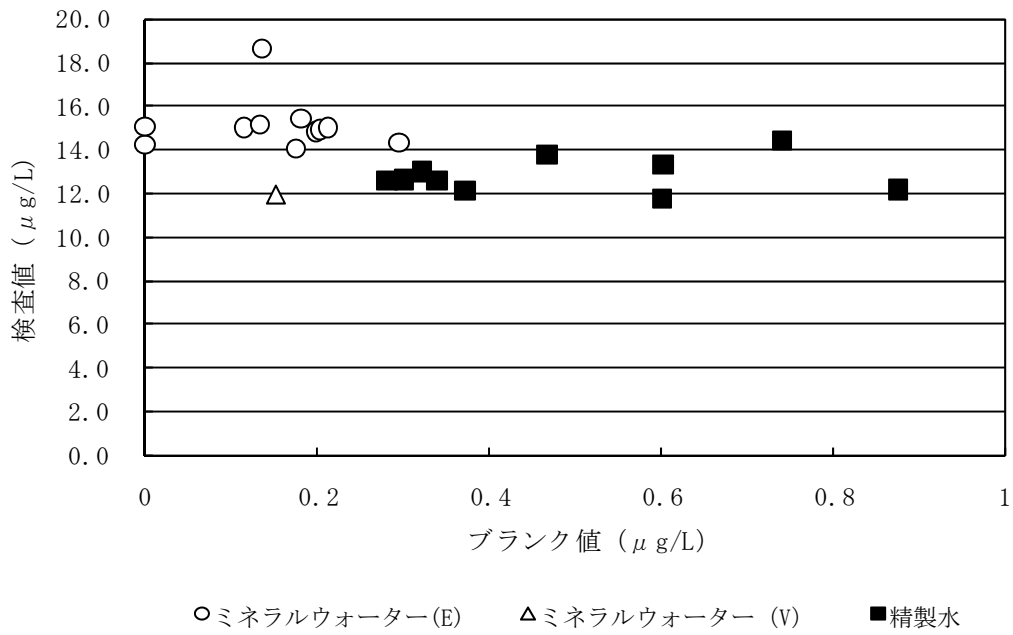


図3 試料調製用水とブランク値及び検査値

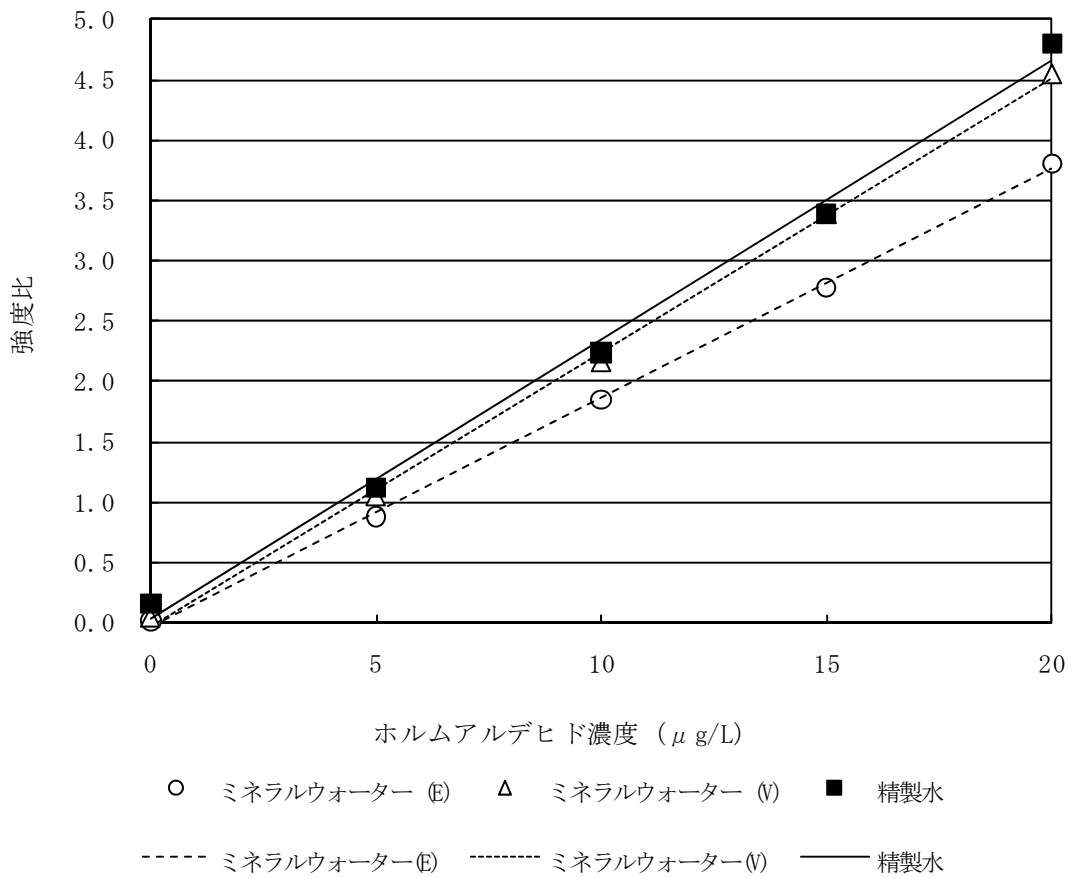


図4 試料調製用水と検量線の傾きの違い

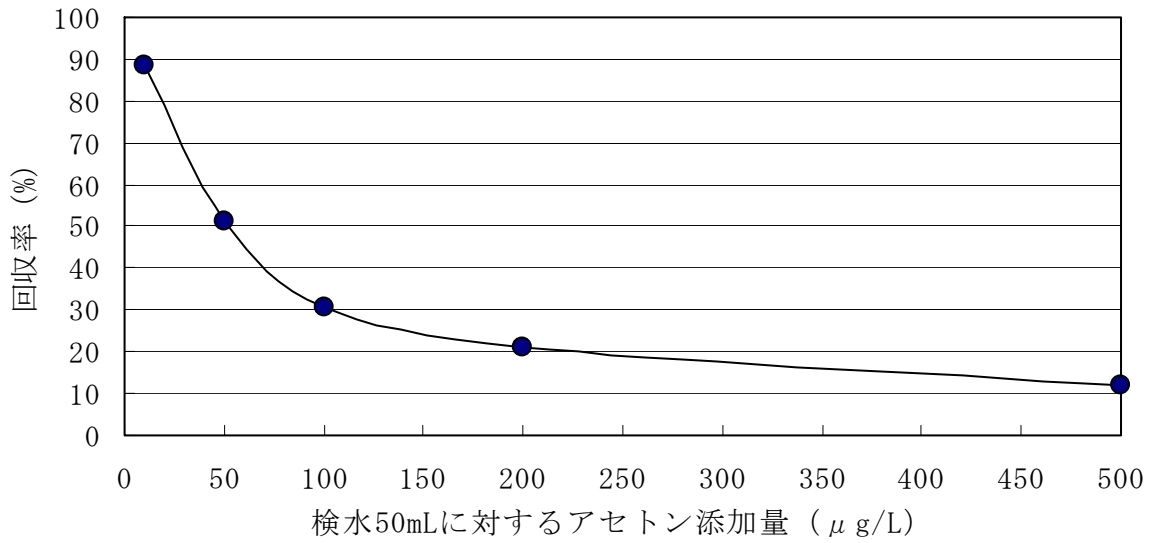
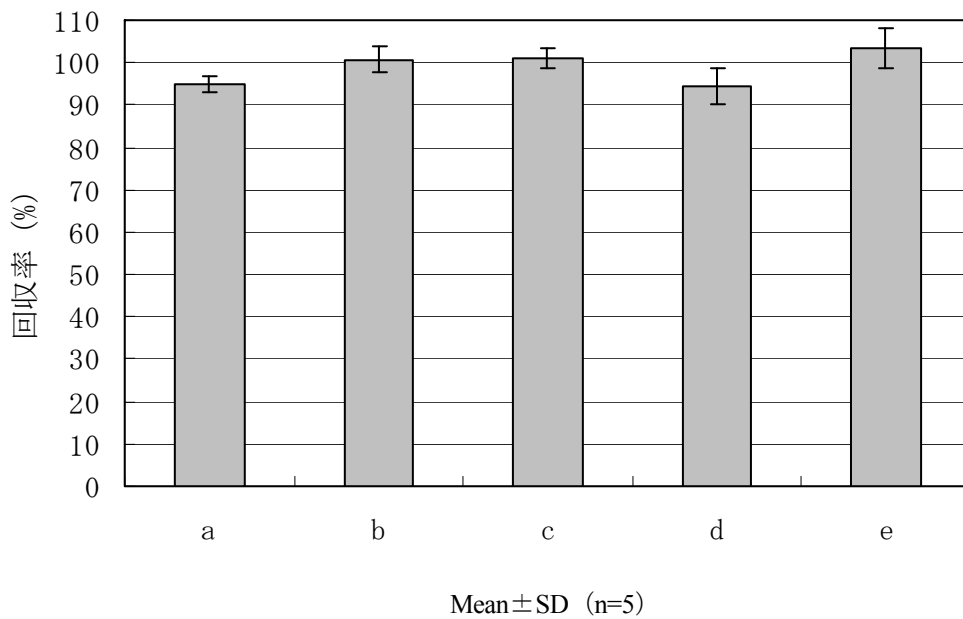


図5 回収率に及ぼすアセトンの影響



- a : 5分振とう混合 ヘキサン添加後5分振とう抽出 (分液ロート)
- b : 混合なし ヘキサン添加後5分振とう抽出 (分液ロート)
- c : 混合なし ヘキサン添加後10分振とう抽出 (分液ロート)
- d : 5分振とう混合 ヘキサン添加後5分振とう抽出 (ねじロバイヤル)
- e : 混合なし ヘキサン添加後5分振とう抽出 (ねじロバイヤル)

図6 回収率に及ぼす塩化ナトリウム混合操作の影響

表4 試料調製用水とブランク値及び検査値

検査機関番号	試料調製用水	ブランク値 ($\mu\text{g/L}$)	検査値 ($\mu\text{g/L}$)
B-1	精製水 (Milli-Q)	0.6	11.8
B-2	ミネラルウォーター (V)	0.2	12.0
B-3	精製水 (MILLIPORE製装置：膜-イオン交換-活性炭)	0.4	12.1
B-4	精製水 (Milli-Q水を活性炭カートリッジに通す)	0.9	12.2
B-5	精製水 (MILLIPORE製 EQシステム)	0.3	12.6
B-6	精製水 (Milli-Q Gragient A10)	0.3	12.6
B-7	精製水 (超純水製造装置にて20Lを捨水後に採取)	0.3	12.6
B-8	精製水	0.3	13.0
B-9	精製水 (Milli-Q Gragient A10)	0.6	13.3
B-10	精製水 (超純水製造装置)	0.5	13.8
B-11	ミネラルウォーター (E)	0.2	14.1
B-12	ミネラルウォーター (E)	<0.1	14.2
B-13	ミネラルウォーター (E)	0.3	14.4
B-14	精製水 (Milli-QElement水を再蒸留)	0.7	14.4
B-15	ミネラルウォーター (E)	0.2	14.8
B-16	ミネラルウォーター (E)	0.2	14.9
B-17	ミネラルウォーター (E)	0.2	15.0
B-18	ミネラルウォーター (E)	0.1	15.0
B-19	ミネラルウォーター (E)	<0.1	15.0
B-20	ミネラルウォーター (E)	0.1	15.2
B-21	ミネラルウォーター (E)	0.2	15.4
B-22	ミネラルウォーター (E)	0.1	18.7

表5 ミネラルウォーター及び精製水ブランク値の一例

試料調製用水	ブランク値 ($\mu\text{g/L}$)
ミネラルウォーター (E)	0.1
ミネラルウォーター (K)	9.5
ミネラルウォーター (V)	0.1
ミネラルウォーター (国産R)	9.5
精製水 (超純水製造装置にて2Lを捨水後に採取)	1.5
精製水 (超純水製造装置にて20Lを捨水後に採取)	0.5
精製水 (超純水製造装置にて20Lを捨水後に採取した超純水を亜硫酸ナトリウム還元蒸留法で蒸留)	0.2

表6 ホルムアルデヒドの分析における留意事項

1	計量器	(1) 定容にはメスフラスコを用いる（比色管を用いてはならない）
		(2) 採取にはホールピペットを用いる（マイクロピペットは有機溶媒には不向きであり、使用には定期的な検定を受ける）
2	保存期間	速やかに試験する（速やかに試験できない場合は、冷蔵保存する） 上水試験方法には『採水翌日まで』とされているので早期に測定する
3	標準品	(1) ホルマリンは析出しやすいため、使用時には、必ずホルムアルデヒド含量を算定する
		(2) 市販標準を使用する場合は使用前に濃度を確認しておく
4	検量線	(1) 直線性のある範囲を使用する
		(2) 5点以上で定量する
		(3) 検量線の範囲内で定量する
5	試料調製用水	(1) 定量下限値以下で、可能な限りブランク値が低いものを使用する
		(2) 精製水を用いることが望ましい。ミネラルウォーターを使用する場合は、ブランク値及び検量線の傾きを十分に検討しておく必要がある
6	器具洗浄	器具洗浄に用いるアセトンは、誘導体化反応で競合し妨害を受けるので、残存しないようにする
7	前処理における混合操作	生成された誘導体化物は揮発するので、ヘキサン抽出前の塩化ナトリウム等の混合操作は、標準と検体の条件を統一する

文献

- 1) 水質基準に関する省令（平成 15 年 5 月 30 日厚生労働省令第 101 号）
- 2) 「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」（平成 15 年 7 月 22 日付け厚生労働省告示第 261 号〔一部改正 平成 19 年 11 月 14 日厚生労働省告示第 386 号〕）
- 3) 小泉義彦, 宮野啓一, 渡辺 功: 大阪府水道水質検査外部精度管理結果と分析の留意点 - トリハロメタン（平成 19 年度） -, 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, 46, 75-90 (2008)

大阪府水道水質検査外部精度管理結果

— ナトリウム及びその化合物 (平成19年度) —

田中榮次*1 安達史恵*1 渡邊 功*2

大阪府環境衛生課と共同で、府内水道事業体の協力を得て、ナトリウムを無機物質の対象項目として外部精度管理を実施した。参加機関(府内39事業体)に対して、検査対象物質を一定濃度に調製した精度管理試料を送付し、各機関で上記試料の検査を実施し、その回答結果を検証する方法で行った。今回の調査では、フレームレス—原子吸光光度計による一斉分析法、フレーム—原子吸光光度計による一斉分析法、誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法、イオンクロマトグラフ(陽イオン)による一斉分析法の内から各機関が分析可能な方法を選択して用いられた。ただし、複数の分析機器が整備されている機関には、複数の方法での検査を依頼した。その結果、フレームレス—原子吸光光度計による一斉分析法は3機関、フレーム—原子吸光光度計による一斉分析法は14機関、誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法は4機関、イオンクロマトグラフ(陽イオン)による一斉分析法は23機関で実施され、報告された44の検査値のうちグラブズ棄却検定で棄却された検査値は1つ存在し、Zスコアでは許容範囲 ± 3 を超える検査値は5つ、「真値」に対する誤差率では許容範囲 $\pm 10\%$ を超える検査値は3つ存在した。Zスコアと誤差率の両方の許容範囲を超えた検査値を「外れ値」と評価したが、この「外れ値」に該当する検査値は3つ存在した。「外れ値」の存在率は全体では7%(3/44)であったことから、概ね良好な外部精度管理結果であった。

キーワード : 外部精度管理、水道水、ナトリウム、大阪府

key words : external quality control, tap water, sodium, Osaka prefecture

大阪府水道水質検査外部精度管理は、水道水質検査精度の向上を図ることを目的として、平成5年度より大阪府環境衛生課と共同で、府内水道事業体等の協力を得て実施^{1,2)}して来た。平成19年度はナトリウム及びその化合物(以下ナトリウム)を無機物質の対象項目として実施した。

ナトリウムはクラーク数2.63で順位としては六番で地球上の至る所に存在している。水道原水には+1価のナトリウムイオンとして溶解し、陽イオンの代表の一つである。また、ナトリウムは味に大きく関連することから、平成15年の水質基準に関する省令改正³⁾に伴い、新た

に水質基準に加えられた項目である。ナトリウムは消毒過程で塩素剤として次亜塩素酸ナトリウムが添加されるとその添加量だけ増加し、また、浄水場以後の配水過程においてクロスコネクション等の汚染があると増加する可能性があり、水道水の維持管理をする上で重要な水質基準項目の一つとなる。これらの理由から、当該年度外部精度管理の無機項目の対象としてナトリウムを選定した。

調査方法

1. 対象物質

ナトリウム

2. 実施機関

府内の39機関

*1 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化生部 生活環境課

*2 旧 大阪府立公衆衛生研究所 生活環境部 環境水質課

Result of External Quality Control on the Analytical Measures for Tap Water in Osaka Prefecture – Sodium (2007) -

by Hidetsugu TANAKA, Fumie ADACHI and Isao WATANABE

3. 実施方法

3-1. 実施期間

平成20年1月9日(試料配布)～1月31日(報告書提出期限)

3-2. 精度管理試料の調製方法

平成20年1月7日(月)に大阪府立公衆衛生研究所(大阪市東成区中道1丁目3番69号)に給水されている水道水70Lをポリタンクに採水し、精度管理試料とした。精度管理試料は500mLポリ瓶に分注し、平成20年1月9日(水)～11日(金)に当所上水試験室において検査実施機関に配布した。上記水道水の水質分析結果は表1に示す。なお、当所でフレームー原子吸光光度法により上記水道水のナトリウムの濃度を測定した。その結果、精度管理試料中のナトリウム濃度は、16.7mg/Lと推定された。

表1 当所水道水水質データ(2008/1/7)

試験項目	試料	公衛研 別館4F
1. 一般細菌(1mL中)		0/mL
2. 大腸菌(100mL中)		0/100mL
10. 硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素		1.52mg/L
33. 鉄 及びその化合物		0.01mg/L未滿
35. ナトリウム 及びその化合物		16.7mg/L *
36. マンガン 及びその化合物		0.005mg/L未滿
37. 塩化物イオン		17.3mg/L
38. カルシウム・マグネシウム等(硬度)		47.2mg/L
45. 有機物(全有機炭素(TOC)の量)		0.9mg/L
46. pH値		7.6
47. 味		異常を認めない
48. 臭気		異常を認めない
49. 色度		0.4
50. 濁度		0.01未滿
アンモニア態窒素		0.02mg/L未滿
遊離残留塩素		0.3mg/L

* : フレームー原子吸光光度法(無補正)で分析(N=5)

3-2. 精度管理試料の検査方法

今回の外部精度管理に参加した39機関において実施された検査方法を表2に示した。検査方法は「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法⁴⁾」で定めている以下の4方法により、それぞれの機関において測定可能な方法で行うこととした。なお、複数の分析機器が整備されている機関にあっては、複数の方法での検査を依頼した。

a) 別表第3に定める方法: フレームレスー原子吸光光度計による一斉分析法(以下FLAA法)。なお、キュベットの処理法として-Nはノーマル処理、-Pはパイロ処理を示す。

表2 検査実施機関の検査方法等

検査機関No.	検査方法	検量線			試料の前処理	硝酸濃度
		計算方法	相関係数	標準列(mg/L)		
1	ICP-AES	一次式	0.9999	BL. 0.02, 0.1, 0.2, 0.4, 1	25倍希釈	10%
2	FLAA-N	二次式	0.9997	BL. 0.05, 0.15, 0.2, 0.25	100倍希釈	1%
3	AAS	二次式	0.9999	BL. 0.1, 0.2, 0.3, 0.5	100倍希釈	1%
4	AAS	二次式	0.9998	BL. 0.1, 0.2, 0.4, 0.6	40倍希釈	10%
5	AAS-Z	一次式	0.9997	BL. 0.1, 0.3, 0.5	100倍希釈	1%
6	IC	二次式	0.9990	BL. 1, 5, 10, 15, 25	-	-
7	IC	一次式	0.9999	BL. 5, 10, 15, 30, 50	-	-
8	IC	一次式	0.9999	BL. 10, 20, 30	-	-
9	IC	一次式	0.9999	BL. 0.1, 0.5, 2, 10, 30	-	-
10	AAS	一次式	0.9997	BL. 0.1, 0.3, 0.6	50倍希釈	10%
11	IC	一次式	0.9999	BL. 10, 20, 30	-	-
12	IC	一次式	0.9999	BL. 4, 10, 20	-	-
13	IC	一次式	0.9999	BL. 2, 5, 10, 20, 30	-	-
14	IC	一次式	1.0000	BL. 8, 16, 32	-	-
15	IC	一次式	0.9985	BL. 10, 20, 30	-	-
16	IC	一次式	0.9999	BL. 5, 15, 25, 35, 50	-	-
17	IC	一次式	0.9999	BL. 5, 10, 20	-	-
18	AAS-Z	一次式	0.9999	BL. 0.5, 1, 2, 5	10倍希釈	1%
19	IC	一次式	1.0000	BL. 10, 20, 30	-	-
20	IC	一次式	1.0000	BL. 5, 10, 15, 20	-	-
21	IC	二次式	0.9999	BL. 5, 25, 50	-	-
22	IC	二次式	0.9990	BL. 10, 20, 30	-	-
23	AAS-Z	一次式	0.9999	BL. 0.06, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6	50倍希釈	10%
24	IC	一次式	0.9997	BL. 7.5, 15, 22.5, 30	-	-
25	IC	一次式	0.9999	BL. 0.1, 0.4, 2, 10, 50	-	-
26	IC	一次式	0.9999	BL. 10, 20, 30	-	-
27	IC	一次式	0.9999	BL. 1, 5, 10, 30	-	-
28	AAS	一次式	0.9998	BL. 10, 30, 50	-	10%
29	AAS	二次式	0.9997	BL. 5, 10, 20	-	-
30	AAS	一次式	0.9990	BL. 10, 15, 20	-	1%
31	IC	一次式	0.9999	BL. 12.5, 25, 37.5, 50	-	-
32	AAS	一次式	1.0000	BL. 0.1, 0.3, 0.6	50倍希釈	10%
33	AAS	二次式	1.0000	BL. 2, 5, 10, 20	10倍希釈	1%
34	IC	一次式	1.0000	BL. 6, 12, 18, 24, 30	-	-
35	IC	一次式	0.9999	BL. 5, 10, 20	-	-
36	ICP-AES	一次式	1.0000	BL. 1, 5, 10	4倍希釈	-
37	AAS	一次式	0.9999	BL. 0.1, 0.2, 0.4, 0.6	50倍希釈	-
38	ICP-AES	一次式	0.9998	BL. 0.5, 1, 2.5, 5, 10	2.5倍希釈	1%
39	AAS-Z	一次式	0.9999	BL. 0.1, 0.2, 0.4, 0.5	40倍希釈	10%
40	ICP-AES	一次式	0.9997	BL. 5, 10, 20	-	1%
41	AAS-Z	一次式	0.9990	BL. 1, 3, 5	10倍希釈	1%
42	IC	一次式	0.9940	BL. 6, 12, 18, 24, 30	-	-
43	FLAA-P	一次式	0.9930	BL. 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5	10倍希釈	1%
44	FLAA-P	一次式	0.9910	BL. 10, 30, 50	-	-

FLAA: フレームレスー原子吸光光度法(-N:ノーマル処理,-P:パイロ処理)

AAS: フレームー原子吸光光度法(-Z:ゼーマン補正,なし:無補正)

ICP-AES: 誘導結合プラズマ発光分光分析装置

IC: イオンクロマトグラフ法

-: 無希釈

=: 0%

b) 別表第4に定める方法: フレームー原子吸光光度計による一斉分析法(以下AAS法)。なお、吸光における補正法として-Zはゼーマン補正、なしは無補正を示す。

c) 別表第5に定める方法: 誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法(以下ICP-AES法)。

d) 別表第20に定める方法: イオンクロマトグラフ(陽イオン)による一斉分析法(以下IC法)。

なお、検量線は3点以上(ブランクを除く)で作成することとし、各濃度において3回以上の測定、配布した標準試料においては5回の測定を行い、その結果を「測定結果報告書」に、その分析法の分析条件は「分析条件等調査票」に記入することとした。

3-3. 結果の検証方法

検査値はZスコア±3と「真値」に対する誤差率±10%を許容範囲とする二つの方法で評価した。今回、報告された検査結果はバラツキの少ない集団であるため、Zスコア±3を超える検査値であっても、「真値」

に対する誤差率で見ると±10%以内に収まる検査値が観察された。今年度は、どちらか一方が許容範囲を超えても、その検査値を「外れ値」と評価しないで、両方法で許容範囲を超えた検査値のみを「外れ値」と評価し、また、許容範囲を越えた実施機関については、検量線等の添付データ等を検証し、その原因等について検討した。

3-3-1. Zスコアによる評価

Zスコアの絶対値が3未満であることを許容範囲として評価を行った。なお、Zスコアの算出は、ISO/IEC43-1(JIS Q0043-1)付属書 A に記載されている四分位数法⁵⁻⁷⁾で行った。以下に計算式を示す。

Zスコアの計算式

$$Z = (x - X) / s$$

ここで x = 各データ

X = データの第2四分位数 (中央値)

s = 0.7413 × (データの第3四分位数 - データの第1四分位数)

データの第i四分位数とは、N個のデータを小さい順に並べた時の [(i(N-1)/4) + 1] 番目のデータを示す。(少数の場合はデータ間をその割合で補完して求める)

3-3-2. 誤差率による評価

「真値」に対する誤差率が±10%以内であることを許容範囲として評価を行った。なお、以下に計算方法を示す。

誤差率の計算方法

- 1) 棄却限界を5%とした Grubbs の棄却検定⁸⁾ で外れた検査値を棄却した後、平均を求め、それを「仮の真値」とする。
- 2) 「仮の真値」から±10%以内に入っているものの平均を「真値」とする。
- 3) 誤差率(%) = {(各機関の値-真値)/真値} × 100

結果および考察

1. 検査結果の検証

39機関が参加し、IC法は23機関、AAS法は14機関、ICP-AES法は4機関、FLAA法は3機関で実施された。報告された44の検査値とその変動係数、Zスコア、「真値」に対する誤差率を表3に、検査値の分布を図1に示した。

表3 全検査値と評価値

検査機関 No.	検査方法	検査結果	変動係数	Zスコア	仮の真値 (16.4mg/L) に対する誤差率 (%)	真値 (16.3mg/L) に対する誤差率 (%)
		(mg/L)	(CV%)			
1	ICP-AES	14.8	1.1	-3.9	-9.8	-9.0
2	FLAA-N	14.8	3.1	-3.9	-9.8	-9.0
3	AAS	15.3	1.3	-2.6	-6.7	-5.9
4	AAS	15.6	0.6	-1.8	-4.9	-4.0
5	AAS-Z	15.8	1.3	-1.3	-3.7	-2.8
6	IC	15.8	1.3	-1.3	-3.7	-2.8
7	IC	16.0	0.0	-0.8	-2.5	-1.6
8	IC	16.0	0.3	-0.8	-2.5	-1.6
9	IC	16.0	0.5	-0.8	-2.5	-1.6
10	AAS	16.0	1.4	-0.8	-2.5	-1.6
11	IC	16.1	1.7	-0.5	-1.8	-1.0
12	IC	16.1	0.0	-0.5	-1.8	-1.0
13	IC	16.2	0.4	-0.3	-1.2	-0.3
14	IC	16.2	0.4	-0.3	-1.2	-0.3
15	IC	16.2	0.3	-0.3	-1.2	-0.3
16	IC	16.2	0.1	-0.3	-1.2	-0.3
17	IC	16.2	0.0	-0.3	-1.2	-0.3
18	AAS-Z	16.3	0.9	0.0	-0.6	0.3
19	IC	16.3	0.3	0.0	-0.6	0.3
20	IC	16.3	0.2	0.0	-0.6	0.3
21	IC	16.3	0.6	0.0	-0.6	0.3
22	IC	16.3	0.0	0.0	-0.6	0.3
23	AAS-Z	16.3	0.7	0.0	-0.6	0.3
24	IC	16.4	1.2	0.3	0.0	0.9
25	IC	16.4	0.5	0.3	0.0	0.9
26	IC	16.4	0.3	0.3	0.0	0.9
27	IC	16.4	0.1	0.3	0.0	0.9
28	AAS	16.4	0.9	0.3	0.0	0.9
29	AAS	16.4	0.3	0.3	0.0	0.9
30	AAS	16.5	0.9	0.5	0.6	1.5
31	IC	16.6	0.0	0.8	1.2	2.1
32	AAS	16.6	0.3	0.8	1.2	2.1
33	AAS	16.6	0.6	0.8	1.2	2.1
34	IC	16.7	0.0	1.0	1.8	2.7
35	IC	16.7	0.4	1.0	1.8	2.7
36	ICP-AES	16.7	0.9	1.0	1.8	2.7
37	AAS	16.7	0.0	1.0	1.8	2.7
38	ICP-AES	16.8	0.8	1.3	2.4	3.3
39	AAS-Z	16.9	1.8	1.5	3.0	4.0
40	ICP-AES	17.0	0.7	1.8	3.6	4.6
41	AAS-Z	17.2	0.4	2.3	4.9	5.8
42	IC	18.7	2.0	6.2	14.0	15.0
43	FLAA-P	20.1	1.7	9.8	22.5	23.6
44	FLAA-P	25.4	5.5	23.4	54.9	56.2

25.4 は、Grubbs棄却検定において有意差 (P<0.05) で棄却される検査値

は、外れ値となった検査値

は、Zスコアが±3を超える検査値

は、仮の真値から誤差率±10%を超えたため、真値を求めるときに除外された検査値

は、真値から誤差率±10%を超えた検査値

検査結果数	44
検査機関数	39
平均値 (mg/L)	16.6
最大値 (mg/L)	25.4
最小値 (mg/L)	14.8
標準偏差 (mg/L)	1.59
変動係数 (%)	9.6

仮の真値 (mg/L) *1	
検査結果数	43
平均値 (mg/L)	16.4

*1: 検査値25.4mg/Lを除いた平均

真値 (mg/L) *2	
検査結果数	41
平均値 (mg/L)	16.3

*2: 検査値18.7、20.1、25.4mg/Lを除いた平均

検査値は、最小値 (14.8 mg/L)、最大値 (25.4 mg/L)、平均濃度 (16.6 mg/L)、標準偏差 (1.59 mg/L)、変動係数 (9.6%) であった。平均濃度は推定濃度 (16.7 mg/L) とほぼ同一の濃度を示したが、変動係数は10%を少し切る高い値を示した。

次に、「仮の真値」を算出するため、検査値を有意水準5%で Grubbs 棄却検定⁸⁾ を行った。その結果、No.44 (25.4 mg/L) が棄却され、残り43の検査値を平均し16.4 mg/Lの「仮の真値」を得た。その「仮の真値」に対し誤差率±10%を超える検査値が3つ存在

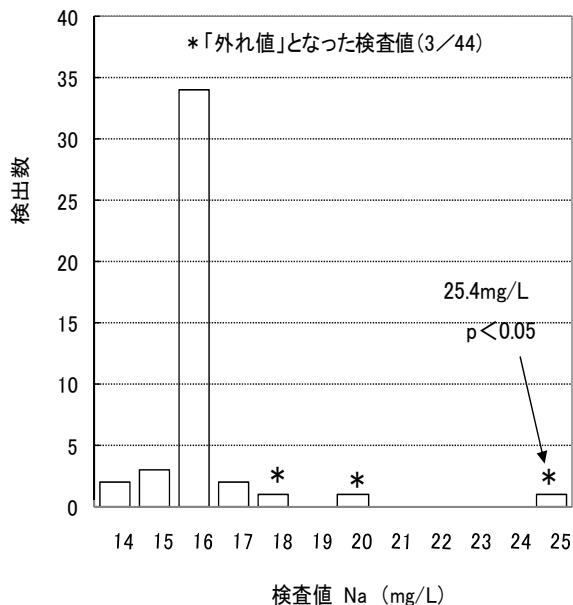


図1 全検査値とその分布

(No.42,43,44) したので、さらに、この3つの検査値を除外して平均を求め、16.3 mg/Lの「真値」を得た。なお、得られた「真値」(16.3 mg/L)は精度管理試料の推定濃度(16.7 mg/L)とほぼ良く一致していた。

Zスコアと「真値」に対する誤差率を見ると、Zスコアは-3.9~23.4、「真値」に対する誤差率は-9.0~56.2に分布した。Zスコア±3を超えた検査値はNo.1、2、42、43、44で5つ存在し、「真値」に対する誤差率±10%を超えた検査値はNo.42、43、44で3つ存在した。検査値の検証方法で示した「外れ値」で検討すると、Zスコア±3を超えた5つの内の3 (No.42、43、44) については明らかに「真値」に対する誤差率も±10%を同様に超えていたので「外れ値」と評価されたが、残りの2 (No.1、2) については「真値」に対する誤差率は±10%を超えていなかったため「外れ値」と評価されなかった。

以上の結果、外部精度管理(ナトリウム)において報告された44の検査値を「外れ値」で検証すると、「外れ値」の存在率は全体で7% (3/44)であったが、残り93%の検査値はZスコア±3および誤差率±10%以内の許容範囲に入っていたことから、概ね良好な外部精度管理結果であったと考えられる。

なお、「外れ値」の存在率を検査方法別にみると、IC法は4% (1/23)、AAS法は0% (0/14)、ICP-AES法は0% (0/4)、FLAA法は66% (2/3)を示した。

2. 検査方法別による検討

2-1. IC法

IC法により検査された23機関で、その検査値を表4に、分布を図2にそれぞれ示した。

平均濃度(16.4 mg/L)は「真値」(16.3 mg/L)とほぼ同じ濃度を示し、標準偏差は0.55 mg/L、変動係数は3.4%で良好な結果であった。しかし、No.42の18.7 mg/Lは、Zスコアは±3を超え、誤差率も±10%を超えた検査値であることから、このNo.42の18.7 mg/Lは「外れ値」と評価された。なお、この18.7 mg/LはIC法(23機関)でGrubbs棄却検定⁸⁾を行うと有意差(P<0.05)が認められ、棄却される検査値でもあった。

表4 IC法による検査値と評価値

検査機関 No.	検査方法	検査結果	変動係数	Zスコア (44検査値における)	真値(16.3mg/L)に 対する誤差率(%)
		(mg/L)	(CV%)		
6	IC	15.8	1.3	-1.3	-2.8
7	IC	16.0	0.0	-0.8	-1.6
8	IC	16.0	0.3	-0.8	-1.6
9	IC	16.0	0.5	-0.8	-1.6
11	IC	16.1	1.7	-0.5	-1.0
12	IC	16.1	0.0	-0.5	-1.0
13	IC	16.2	0.4	-0.3	-0.3
14	IC	16.2	0.4	-0.3	-0.3
15	IC	16.2	0.3	-0.3	-0.3
16	IC	16.2	0.1	-0.3	-0.3
17	IC	16.2	0.0	-0.3	-0.3
19	IC	16.3	0.3	0.0	0.3
20	IC	16.3	0.2	0.0	0.3
21	IC	16.3	0.6	0.0	0.3
22	IC	16.3	0.0	0.0	0.3
24	IC	16.4	1.2	0.3	0.9
25	IC	16.4	0.5	0.3	0.9
26	IC	16.4	0.3	0.3	0.9
27	IC	16.4	0.1	0.3	0.9
31	IC	16.6	0.0	0.8	2.1
34	IC	16.7	0.0	1.0	2.7
35	IC	16.7	0.4	1.0	2.7
42	IC	18.7	2.0	6.2	15.0

■ は、外れ値となった検査値

■ は、Zスコアが±3を超える検査値

■ は、真値から誤差率±10%を超えた検査値

検査機関数	23
平均値 (mg/L)	16.4
最大値 (mg/L)	18.7
最小値 (mg/L)	15.8
標準偏差 (mg/L)	0.55
変動係数 (%)	3.4

検査値18.7mg/Lを除外した場合	
検査機関数	22
平均値 (mg/L)	16.3
最大値 (mg/L)	16.7
最小値 (mg/L)	15.8
標準偏差 (mg/L)	0.23
変動係数 (%)	1.4

No.42の測定結果報告書によると、検量線の相関係数は1.000で良好であったが、Blank値が測定された。その結果、設定濃度Blank、6、12、18、24、30 mg/Lの検量線の傾きが、Blank値が観測されない時より緩やかになり、平均濃度16.4 mg/Lより高い濃度の検査値と算出されたものと推定された。なお、この原因については、クロマトカラムの劣化、若しくは検出部の汚れ等が考えられる。

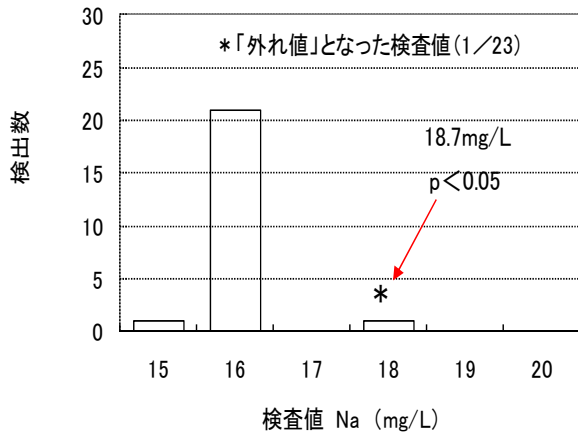


図2 IC法による検査値とその分布

上記の「外れ値」No.42の18.7 mg/Lを検査結果の集計から除外すると、平均濃度は16.3 mg/Lで「真値」(16.3 mg/L)と同じ濃度を示し、特に標準偏差は0.23 mg/L、変動係数は1.4%を示し、除外前よりさらにバラツキの少ない良好な値を示した。

2-2. AAS法

AAS法により検査が行われたのは14機関で、その検査値を表5に、分布を図3にそれぞれ示した。平均濃度は16.3 mg/Lで「真値」(16.3 mg/L)と同じ濃度を示し、標準偏差は0.51 mg/L、変動係数は3.1%で良好な結果であった。また、Zスコア±3を超えたもの、誤差

表5 AAS法による検査値と評価値

検査機関 No.	検査方法	検査結果	変動係数 (CV%)	Zスコア (44検査値における)	真値(16.3mg/L)に対する誤差率 (%)
		(mg/L)			
3	AAS	15.3	1.3	-2.6	-5.9
4	AAS	15.6	0.6	-1.8	-4.0
5	AAS-Z	15.8	1.3	-1.3	-2.8
10	AAS	16.0	1.4	-0.8	-1.6
18	AAS-Z	16.3	0.9	0.0	0.3
23	AAS-Z	16.3	0.7	0.0	0.3
28	AAS	16.4	0.9	0.3	0.9
29	AAS	16.4	0.3	0.3	0.9
30	AAS	16.5	0.9	0.5	1.5
32	AAS	16.6	0.3	0.8	2.1
33	AAS	16.6	0.6	0.8	2.1
37	AAS	16.7	0.0	1.0	2.7
39	AAS-Z	16.9	1.8	1.5	4.0
41	AAS-Z	17.2	0.4	2.3	5.8

検査機関数	14
平均値 (mg/L)	16.3
最大値 (mg/L)	17.2
最小値 (mg/L)	15.3
標準偏差 (mg/L)	0.51
変動係数 (%)	3.1

率±10%を超えたものもなく、「外れ値」と評価されるものはなかった。なお、AAS法(14機関)でGrubbs棄却検定⁸⁾を行っても有意差(P<0.05)が認められる検査値はなかった。

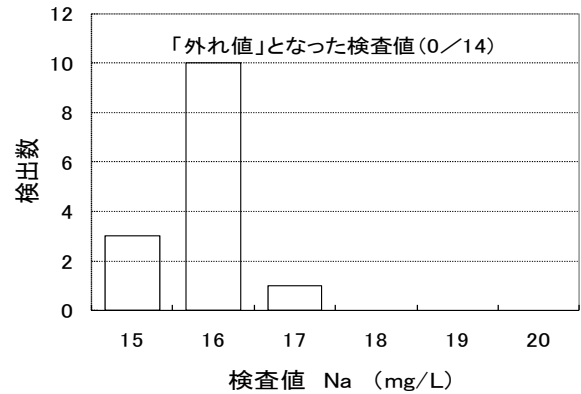


図3 AAS法による検査値とその分布

2-3. ICP法

ICP法により検査が行われたのは4機関で、その検査値を表6に、分布を図4にそれぞれ示した。平均濃度は16.3 mg/Lで「真値」(16.3 mg/L)と同じ濃度を示し、標準偏差は1.02 mg/L、変動係数は6.3%で良好であった。なお、No.1の14.8 mg/LはZスコアが±3を超えたが、誤差率は±10%を超えなかったことから、「外れ値」でないと評価された。No.1の14.8 mg/LがZスコア3.9及び誤差率は9.0%となった原因は、標準列調製時に後述の硝酸ブランクと環境中のコンタミによると推察される。なお、この14.8 mg/LはICP法(4機関)でGrubbs棄却検定⁸⁾を行うと有意差(P<0.05)が認められ、棄却される検査値でもあった。

表6 ICP法による検査値と評価値

検査機関 No.	検査方法	検査結果	変動係数 (CV%)	Zスコア (44検査値における)	真値(16.3mg/L)に対する誤差率 (%)
		(mg/L)			
1	ICP-AES	14.8	1.1	-3.9	-9.0
36	ICP-AES	16.7	0.9	1.0	2.7
38	ICP-AES	16.8	0.8	1.3	3.3
40	ICP-AES	17.0	0.7	1.8	4.6

は、Zスコアが±3を超える検査値

検査機関数	4
平均値 (mg/L)	16.3
最大値 (mg/L)	17.0
最小値 (mg/L)	14.8
標準偏差 (mg/L)	1.02
変動係数 (%)	6.3

検査値14.8mg/Lを除外した場合	
検査機関数	3
平均値 (mg/L)	16.8
最大値 (mg/L)	17.0
最小値 (mg/L)	16.7
標準偏差 (mg/L)	0.15
変動係数 (%)	0.9

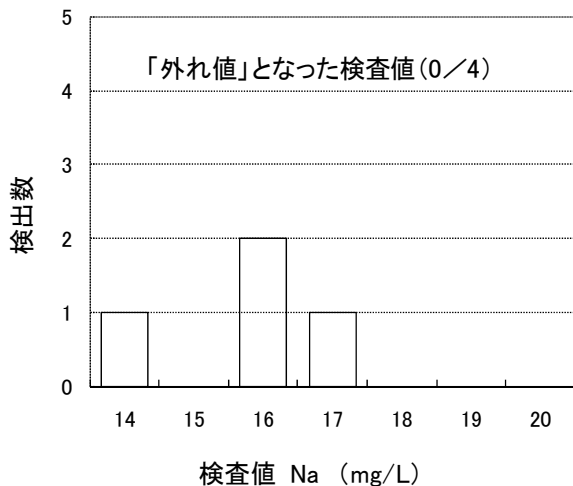


図4 ICP法による検査値とその分布

2-4. FLAA法

FLAA法により検査が行われたのは3機関で、その検査値を表7に、分布を図5にそれぞれ示した。

平均濃度は20.1 mg/Lで「真値」(16.3 mg/L)より高い濃度を示し、標準偏差は5.30 mg/L、変動係数は26.4%でバラツキの大きい結果であった。

No.43の20.1 mg/L、No.44の25.4 mg/Lは誤差率が±10%を超えていたが、残り一つのNo.2の14.8 mg/Lは誤差率9.0%でぎりぎり許容範囲以内であった。一方、Zスコアでは、No.2、No.43、No.44の検査値はすべて±3を超えていた。これらのことから、No.43の20.1 mg/L、No.44の25.4 mg/Lは「外れ値」と評価された。

なお、No.44の25.4 mg/Lは全体の44機関でGrubbs棄却検定を行った時、有意差(P<0.05)が認められた検査値であった。

No.43の20.1 mg/Lが「外れ値」となった原因については、以下の三つが推察される。

(イ) FLAA法におけるナトリウムの感度が非常によいことから、わざわざ感度を低下させて検査を行っており、ベストの測定条件で検査を行っていないこと (No.43、No.44とも感度の良い測定波長589.0 nmを使用せず感度の低い330.2 nmを使用していた)。

(ロ) 硝酸にブランクとして少量のナトリウムが含まれていることから、検水の希釈倍率が高くなると硝酸ブランクが大きく検査値に影響すること。

(ハ) 検査環境中至る所にナトリウムが存在することから、検水の希釈倍率が高くなるとコンタミによる影響が大きいこと。

表7 FLAA法による検査値と評価値

検査機関 No.	検査方法	検査結果	変動係数	Zスコア (44検査値における)	真値(16.3mg/L)に対する 誤差率(%)
		(mg/L)	(CV%)		
2	FLAA-N	14.8	3.1	-3.9	-9.0
43	FLAA-P	20.1	1.7	9.8	23.6
44	FLAA-P	25.4	5.5	23.4	56.2

- は、外れ値となった検査値
- は、Zスコアが±3を超える検査値
- は、真値から誤差率±10%を超えた検査値
- 25.4 は、全ての検査結果44のGrubbs棄却検定において有意差(P<0.05)で棄却される検査値

検査機関数	3
平均値 (mg/L)	20.1
最大値 (mg/L)	25.4
最小値 (mg/L)	14.8
標準偏差 (mg/L)	5.30
変動係数 (%)	26.4

No.44の25.4 mg/Lが「外れ値」となった原因については、上記の三つの原因の他、原子吸光法では吸光度が0.5以上になってくると濃度と吸光度の関係に直線性がなくなってくる。にもかかわらず、無理に直線の検量線を適用して濃度を算出したことが推察される。

No.2の14.8 mg/LがZスコア-3.9及び誤差率9.0%となった原因は、標準列調整時に上記の硝酸ブランクと環境中のコンタミによると推察される。

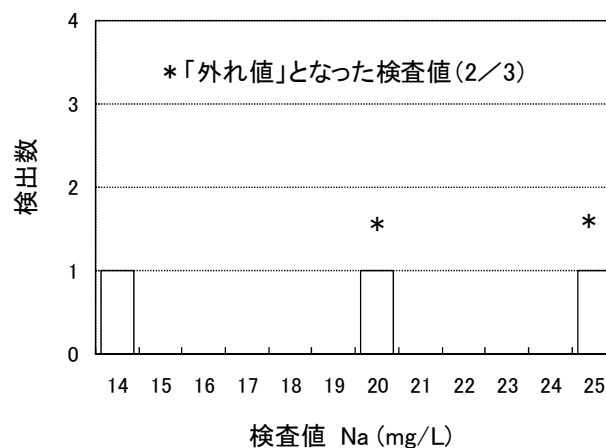


図5 FLAA法による検査値とその分布

これらのことから、FLAA法によるナトリウム検査は非常にバラツキが大きく、Zスコアを±3以内、「真値」に対する誤差率を±10%以内に収めることは非常に難しい検査方法であったと考えられる。

3. 検査法の比較

各検査法の平均濃度、標準偏差、変動係数を表8に示した。ただし、IC法では「外れ値」を除外した後に、ICP法ではZスコアを±3を超えた検査値を除外した後に

表8 検査法の比較

検査法	IC法	ASS法	ICP-AES法	FLAA法
検査機関数	23	14	4	3
平均値 (mg/L)	16.3 [*]	16.3	16.3 ^{**}	20.1
最大値 (mg/L)	16.7 [*]	17.2	17.0 ^{**}	25.4
最小値 (mg/L)	15.8 [*]	15.3	16.7 ^{**}	14.8
標準偏差 (mg/L)	0.23 [*]	0.51	0.15 ^{**}	5.30
変動係数 (%)	1.4 [*]	3.1	0.9 ^{**}	26.4
「外れ値」の存在率 (%)	変動係数 (%)	0 (0/14)	0 (0/4)	66 (2/3)

*: No.42を除いた

**: No.1を除いた

平均濃度、標準偏差、変動係数を求めた。FLAA法については「外れ値」となった検査値を除外せずに平均濃度、標準偏差、変動係数を求めた。

第一に平均濃度について比較すると、IC法、AAS法は共に16.3 mg/Lで、「真値」の16.3 mg/Lと同じ濃度であったが、ICP法は16.8 mg/Lで、「真値」の16.3 mg/Lより若干高い濃度であった。一方、FLAA法は20.1 mg/Lで「真値」より遙かに高い濃度であった。FLAA法の高い平均濃度の原因は、2-4. FLAA法で述べた「外れ値」の原因と同じであったと考えられる。

第二に変動係数について比較すると、ICP法は0.9%、IC法は1.4%、AAS法は3.1%、FLAA法は26.4%でICP法の0.9%が一番小さいが、ICP法はn=4、FLAA法はn=3で検査機関数が少ないことから比較対象から除外するとIC法の1.4%、AAS法の3.1%の順で精度が良好であった。

最後に「外れ値」の存在率を比較すると、ASS法は0% (0/14)、ICP法は0% (0/4)、IC法は4% (1/23)、FLAA法は66% (2/3)を示した。

以上の結果、今回使用された検査方法の中で信頼性が高い検査方法（精度良く、しかも「外れ値」の存在率の少ない）はASS法、IC法であり、FLAA法はバラツキが大きく信頼性が最も低い検査方法あることが示唆された。ICP法については、変動係数が一番小さく、「外れ値」の存在率は0%であったが、n=4で検査機関数が少ないことから、検査方法の信頼性については判断できなかった。

まとめ

1. 外部精度管理の評価

(1) 平成19年度の大阪府水道水質検査外部精度管理において無機の対象項目としたナトリウムの検査結果をZスコア±3と「真値」に対する誤差率±10%を許容範囲とする二つの方法で評価を行った。報告された44の検査値の内、Zスコア±3を超える検査値は5つ、「真値」に対する誤差率では±10%を超える検査値は3つ存在した。さらに両方法で許容範囲を超えた検査値を「外れ値」と評価したが、この「外れ値」に該当する検査値は3つ存在した。「外れ値」で検査結果を検証するとその存在率は7% (3/44)であったが、10%以内に収まっていたことから、外部精度管理は概ね良好な結果であると考えられた。

(2) 今回使用された検査方法の中で信頼性の高い検査方法（精度良く、しかも「外れ値」の存在率の少ない）について検証すると、ASS法、IC法が信頼性の高い検査方法であるという結果が得られた。しかし、FLAA法については、特にバラツキが大きく信頼性が最も低い結果が得られた。

2. 検査精度を向上するために考えられる留意点

- (1) 硝酸には微量のナトリウムが含まれ試薬ブランクが存在する。IC法以外の方法では、試薬ブランクによる影響を少なくするため、検水のナトリウム濃度が定量範囲の高濃度の領域に収まる（検水における試薬ブランクのナトリウム占有率が小さくなる）ように、試料を希釈して検水を調製し、検査を行うことが重要である。
- (2) いずれの検査法においても、検量線の直線性を確認し検査を行う必要がある。
- (3) ナトリウムは通常の検査環境中に種々の形状で存在しており、試料の前処理時に汚染を受け易いと考えられ、特に試料を希釈して低濃度の検水を調製する場合には器具の汚染やコンタミに細心の注意を払う必要がある。
- (4) 検査機器は日頃から何時でも検査が行えるように調整並びに整備を行う必要がある。

文献

- 1) 小泉義彦, 宮野啓一, 足立伸一, 高木総吉, 安達史恵,

渡邊 功：大阪府水道水質検査外部精度管理結果と分析の留意点 - フェノール類（平成 17 年度）-, 大阪府立公衆衛生研究所報, **46**, 61-73 (2008)

- 2) 宮野啓一, 小泉義彦, 高木総吉, 安達史恵, 渡邊 功：大阪府水道水質検査外部精度管理結果 - 陰イオン界面活性剤（平成 18 年度）-, 大阪府立公衆衛生研究所報, **47**, 81-88 (2009)
- 3) 水質基準に関する省令（平成 15 年 5 月 30 日厚生労働省令第 101 号）
- 4) 「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」（平成 15 年 7 月 22 日付け厚生労働省告示第 261 号〔一部改正 平成 18 年 3 月 30 日付〕
- 5) 藤井賢三：試験所認定制度における技能試験 (1), 環境と測定技術, **27**, 51-56 (2000)
- 6) 藤井賢三：試験所認定制度における技能試験 (2), 環境と測定技術, **27**, 42-44 (2000)
- 7) 藤井賢三：試験所認定制度における技能試験 (3), 環境と測定技術, **27**, 56-60 (2000)
- 8) ISO 5725-2 (JIS Z8402-2)

水中二酸化塩素の自動分析

田中榮次* 安達史恵* 高木総吉* 枝川 亜希子*

オートアナライザーを用いた水中二酸化塩素の自動分析法の検討を行った。多孔質膜のガス透過性を利用して検水からガス体である二酸化塩素を分離し、DPD 吸光光度法で検出し、自動的に比色定量するものである。その結果、検量線は 1 mgClO₂/L まで直線性があり、検出限界値 (S/N=3) は 0.01 mgClO₂/L であった。実験室で調製した4種の温泉水の添加回収実験では、変動係数(n=5)は 0.115 mgClO₂/L で 5.8%、0.76 mgClO₂/L で 0.9%を示し、回収率は 94~104%で良好な精度と回収率を示した。本法では二酸化塩素は選択的に分離されることから、懸濁物質、着色成分や Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、SiO₃²⁻を高濃度含む試料であっても本法は妨害されなかった。また、本法は少量の検水 (4 mL) で 1 時間に 20 試料の分析が可能であった。これらのことから、本自動分析は水中の二酸化塩素分析に有効な方法であると考えられる。

キーワード : 二酸化塩素、自動分析、DPD 法、温泉水、濁度

key words : chlorine dioxide, automated determination, DPD method, hot spring water, turbidity

近年、循環式浴槽を使用した温浴施設では、一般的に塩素消毒が行われている。しかしながら、塩素消毒の不適切な管理によるレジオネラ症の集団感染が報告されている^{1,2)}。特に、アルカリ性の温泉水では塩素剤による消毒効果が発揮し難いため、二酸化塩素等の他の消毒方法と塩素消毒の併用による消毒が行われている所がある³⁾。二酸化塩素の試験方法にはヨウ素滴定法、イオンクロマトグラフ法、ジエチル-*p*-フェニレンジアミン法 (DPD 法)、電流滴定法、隔膜電極法がある^{4,5)}。これらの方法の中で現場において多く使用されるのが DPD 法である。しかし、この DPD 法は、濁った・着色した温泉水では二酸化塩素測定時に懸濁物質等による妨害を受け易いなどの問題点があると考えられた。著者らは、既に懸濁物質による妨害を受けずに正確に分析できる連続流れ方式の自動分析法を報告してきた⁶⁻¹²⁾。これらの自動分析法は試料中のアンモニア性窒素^{6,7)}、シアン⁸⁾、クロルシアン^{9,10)}、硫化物¹¹⁾、遊離残留塩素¹²⁾をガス透過性のガス分離管を用いて分離した後、上水試験方法に準拠した検出法を採用

して分析するものである^{4,13)}。自動化することによって、同時に手分析の問題点である煩雑な試験操作や長時間の分析を解決してきた。

二酸化塩素は通常ガス体として存在することから¹⁴⁾、アンモニア、シアン、クロルシアン、硫化水素、塩素と同様にガス分離管で分離可能であり、自動分析化できると考えた。そこで、著者らは検出法に水道法に準拠した DPD 吸光光度法を採用し⁴⁾、ガス分離管を装備したオートアナライザーを用いて水中二酸化塩素の自動分析法を試みた。その結果、本自動分析法は懸濁物質、着色成分等の共存物質、さらに温泉成分である Na⁺、K⁺等を高濃度含む試料であっても妨害をほとんど受けることなく、しかも少量の検水で迅速に精度良く二酸化塩素を分析することが出来たので報告する。

実験方法

1. 試薬

1-1 精製水 (二酸化塩素消費ゼロ水)

精製水は僅かに二酸化塩素を消費することから、精製水 1 L に二酸化塩素標準液 (50 mgClO₂/L) 約 0.1 mL を加え、2~3 日放置して二酸化塩素を除き、二酸化塩素消費ゼロの精製水を調製した。なお、以下の実験では、全てこの精製水を使用した。

* 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

Automated Determination of Chlorine Dioxide in Water

by Hidetsugu TANAKA, Fumie ADACHI, Sokichi TAKAGI and Akiko EDAGAWA

1-2 McIlvainの緩衝液 (pH3) ¹⁵⁾

0.1 mol/L クエン酸溶液に 0.2 mol/L リン酸水素二ナトリウム溶液を添加して pH 3 に調整した。

1-3 DPD 溶液

N、N-ジエチル-*p*-フェニレンジアミン硫酸塩 1 g を精製水 100 mL に溶かし、褐色瓶に貯えた。

1-4 二酸化塩素吸収液 (0.5%ヨウ化カリウム溶液)

ヨウ化カリウム 5 g を精製水に溶かし 1 L とした。

1-5 1mol/L 水酸化ナトリウム

水酸化ナトリウム 40g を精製水に溶かし 1 L とした。

1-6 二酸化塩素標準原液

亜塩素酸ナトリウムに硫酸を添加して二酸化塩素ガスを発生させ、そのガスを捕集して二酸化塩素標準原液を調製した。二酸化塩素の濃度はヨウ素滴定法により求めた^{4,5)}。なお、この原液は約 500 mgClO₂/L の二酸化塩素を含む。

1-7 二酸化塩素標準液 (50mgClO₂/L)

二酸化塩素が 50 mgClO₂/L になるよう適量の二酸化塩素標準原液を採り、精製水を加えて 200 mL として調製した。

1-8 二酸化塩素標準列 (0.1~1mgClO₂/L)

二酸化塩素標準液 (50 mgClO₂/L) を 0.2~2 mL 採り、精製水を加えて 100 mL とした。

2. 分析装置

2-1 オートアナライザー

オートアナライザー (テクニコン社製) を用いて二酸化塩素自動分析用のフローシステムを作製した (図 1)。なお、ポンプはワトソン・マーロー社製 (205S 型) を使用し、配管は全てテフロン管を用いた。

2-2 ガス分離管

多孔質テフロン管 (長さ 80 cm、内径 1 mm、外径 2 mm、気孔率 60%、孔径 1 μm) を螺旋状のガラス管 (長さ 80 cm、内径 3.8 mm) の中に挿入し、管が二重になったガス分離管を作製した⁶⁾。多孔質テフロン管を境にして、外管には検水、内管には二酸化塩素吸収液 (0.5%ヨウ化カリウム溶液) を流した。

3. 分析操作及び方法

図 1 に示したように検水をサンプルカップ 5 mL に採り、オートサンプラーにセットした。1 分間に検水 4.0 mL をフローシステム内に吸入後、洗浄水 (希釈水) を 2 分間吸入できるようにオートサンプラーのタイマーを設定した。フローシステム内に吸入された検水は 1 mol/L 水酸化ナトリウムと混和される。検水中に遊離残留塩素が存在すれば次亜塩素酸イオンとなり、二酸

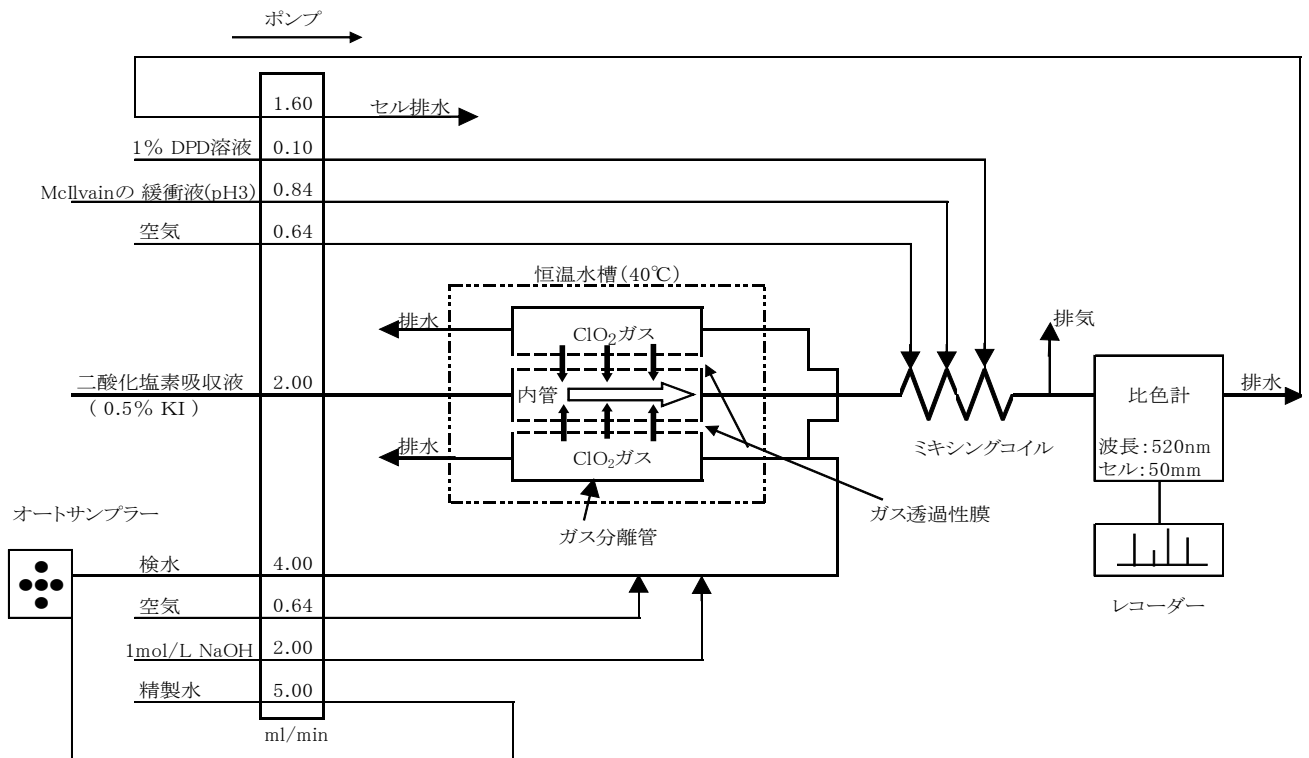


図 1 二酸化塩素分析用フローシステム

化塩素だけが恒温水槽（40℃）に設置したガス分離管の外管に流入後に多孔質テフロン管で分離され、内管を流れる二酸化塩素吸収液（0.5%ヨウ化カリウム溶液）に吸収される。二酸化塩素を吸収したヨウ化カリウム溶液は直ちに二酸化塩素と反応してヨウ素を遊離し、McIlvain の緩衝液（pH3）、1%DPD 溶液の順に添加された後、遊離したヨウ素と 1%DPD が反応してセミキノンを生成し赤色を呈する。この赤色の吸光度を比色計（波長 520 nm、セル長 50 mm）で測定した。

結果および考察

1. 分析法の最適化

1-1 二酸化塩素吸収液の最適ヨウ化カリウム濃度

1 mol/L 水酸化ナトリウムと混和された検水がガス分離管の外管に流入すると、検水中の二酸化塩素は、ガス透過性の多孔質テフロン管を境として、内管を流れるヨウ化カリウム溶液に吸収される。そこで、ヨウ化カリウム溶液の濃度を変化させて、二酸化塩素吸収液の最適ヨウ化カリウム濃度について検討した（図 2）。

0~0.25%では吸光度は急激に増加し、0.25~1%では最大値を示し、1~4%では徐々に減少したことから、二酸化塩素吸収液の最適ヨウ化カリウム濃度は 0.25~1%であることが認められた。実験では、0.5%のヨウ化カリウム溶液を使用した。

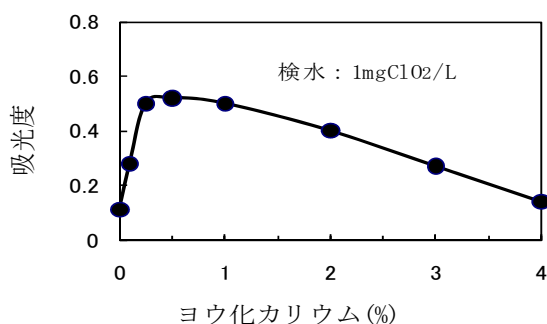


図 2 二酸化塩素吸収液の最適ヨウ化カリウム濃度

1-2 ガス分離時の最適温度

ガス分離管を恒温水槽に設置し、水槽温度を 1~60℃に変化させて、ガス分離時の最適温度について検討した（図 3）。

1~30℃では吸光度は温度と共に漸増し、30~60℃で

は最大値を示したことから、ガス分離時の最適温度は 30~60℃であることが認められた。実験では、ガス分離管を設置した恒温水槽の温度を 40℃に設定した。

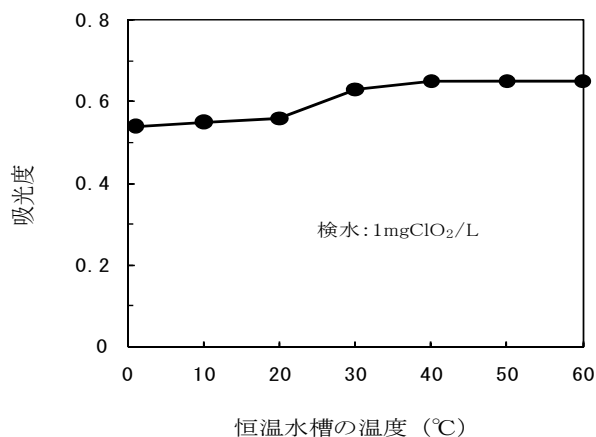


図 3 ガス分離時の最適温度

1-3 発色試薬の最適濃度

DPD 濃度を変化させて、発色時における DPD 溶液の最適濃度について検討した（図 4）。0.02~0.75%では吸光度は濃度と共に増加し、0.75~4%で吸光度は最大値を示し、最適濃度は 0.75~4%であることが認められた。実験では、1%の DPD 溶液を使用した。

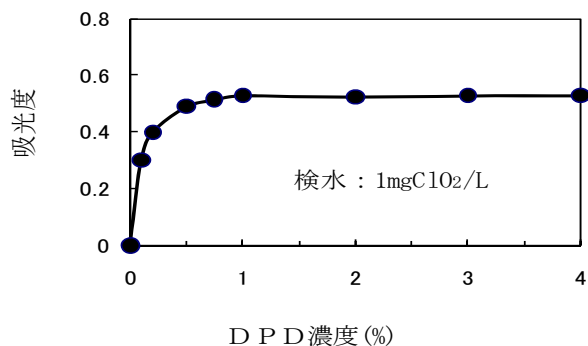


図 4 DPD の最適濃度

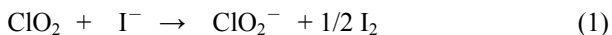
1-4 発色時の最適 pH

ガス分離管を通過し、二酸化塩素を吸収した後の二酸化塩素吸収液（0.5%ヨウ化カリウム溶液）各種濃度の塩酸、水酸化ナトリウム溶液及び各種 pH 緩衝液を添加して、DPD 溶液添加後の pH を変化させ、発色時の最適 pH について検討した（図 5）。

pH 1.2~2 ではほとんど発色しなかったが、pH 2~2.7 では pH が増加すると共に吸光度は急激に増加し、

pH 2.7~3.5 ではほぼ一定で最大値を示した。pH 3.5~4.5 では吸光度が急激に減少したが、pH 4.5~9 では吸光度が一定で安定な値を示し、pH 9 以上では徐々に減少し、pH 10 以上ではほとんど発色しなかった。

二酸化塩素は一般的に中性でヨウ素イオンと反応すると、式(1)で表される。また、pH 1 以下の場合は

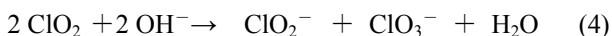


二酸化塩素は式(1)の反応後に、式(2)で示したように式(1)で生成した亜塩素酸イオンがさらにヨウ素イオンと反応し、結果として式(1)と式(2)を足した式(3)で表される^{4,16)}。

pH 4.5~9 では吸光度は約 0.2 を示したが、二酸化塩素吸収液 (0.5%ヨウ化カリウム溶液) に吸収された二酸化塩素は式(1)に示すヨウ素イオンと反応し、亜塩素酸イオンとヨウ素を生成し、遊離したヨウ素は DPD 溶液と反応し赤く呈色したと考えられる^{4,16)}。

一方、pH 2.7~3.5 では吸光度は約 0.5 を示し、pH 4.5~9 の場合の 2.5 倍の吸光度を示したが、吸収液 (0.5%ヨウ化カリウム溶液) に吸収された二酸化塩素は式(1)に示したようにヨウ素イオンと反応後、生成した亜塩素酸イオンが式(2)に示したようにヨウ素イオンと反応し、結果として式(3)の反応をしたとすると、pH 2.7~3.5 では吸光度は pH 4.5~9 の場合の 5 倍の吸光度を示すと考えられる。しかし、実際には pH 2.7~3.5 の吸光度は pH 4.5~9 の場合の 2.5 倍の吸光度を示したことから、二酸化塩素の 1/2 量が式(3)の反応をしたと考えると、2.5 倍の吸光度を示したとよく符合する。なお、このような pH 3 付近での二酸化塩素の反応は、クレゾールレッドを用いた二酸化塩素の定量法でも報告されているが¹⁷⁾、反応機構は不明である。

pH 9 以上では吸光度は徐々に減少し、pH 10 以上ではほとんど発色しなかったことについては、この pH 域では二酸化塩素の不均化反応 [式(4)] が起こり亜塩素酸イオン、塩素酸イオンを生成し¹⁸⁾、ヨウ素を遊離す



ることが出来ず、さらに発色することも出来なかったと考えられる。また、pH 1.2~2 では DPD 試薬そのものが二酸化塩素による分解を受け、発色しなくなったのではないかと考えられる^{12,19)}。

以上のことから、発色時の最適 pH は pH 2.7~3.5 であることが認められた。このことから、実験では二酸化塩素吸収液 (0.5%ヨウ化カリウム溶液) に McIlvain の緩衝液を添加し、pH 3 に一定にした後、DPD 溶液を添加して発色させた。

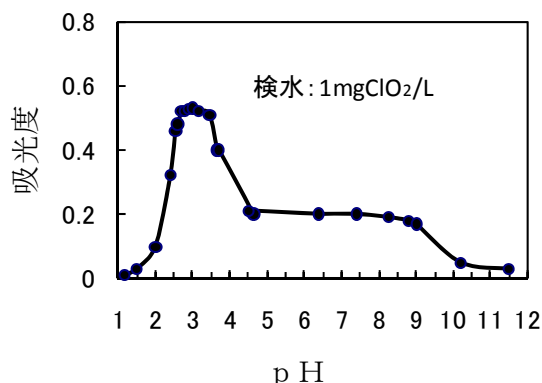


図 5 発色時の最適 pH

1-5 発色時の最適温度

ガス分離管を通過し、二酸化塩素を吸収した二酸化塩素吸収液に McIlvain の緩衝液 (pH 3) と DPD 溶液を添加した後に、ミキシングコイルを恒温水槽に浸し、水温を 1~80°C に変化させ、発色時の最適温度について検討した (図 6)。

1~40°C では吸光度はほぼ一定の吸光度値を示し、40~80°C では吸光度は少しずつ減少したことから、発色時の最適温度は 1~40°C であることがわかった。そのため、実験では発色時の温度を室温で行った。

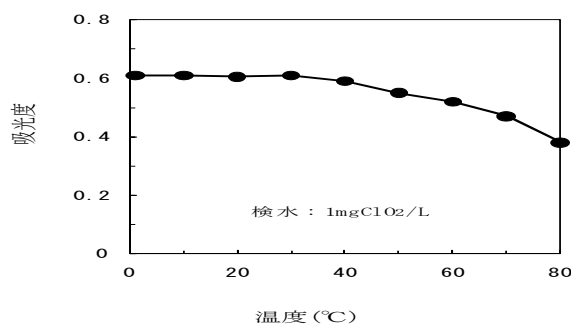


図 6 発色時の最適温度

1-6 検水の最適吸入時間

検水の吸入時間を 10～90 秒に変化させ、最適吸入時間について検討を行った（図 7）。10～60 秒で吸光度は徐々に増加したが、60～90 秒で吸光度はほぼ一定となり最大値を示したことから、最適吸入時間は 60～90 秒であることが認められた。そのため、実験では検水の吸入時間を 60 秒、洗浄水（精製水）の吸入時間は 2 分に設定した。その結果、本法における 1 試料の検水量は 4.0 mL、分析所要時間は 3 分となり、1 時間に 20 試料の分析が可能になった。

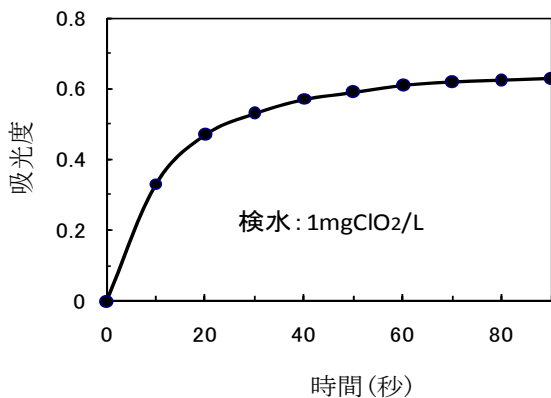


図 7 検水の最適吸入時間

2 検量線とその精度

以上で得られた最適分析条件で、二酸化塩素標準列（0.1～1.0 mgClO₂/L）を用いて検量線とその精度について検討した（図 8）。0.1～1 mg ClO₂/L で検量線に直線性が認められ、各二酸化塩素標準列の変動係数（n=5）は 1.0～3.9%と良好な結果が得られた。なお、検出限界値（S/N=3）は 0.01 mgClO₂/L であった。

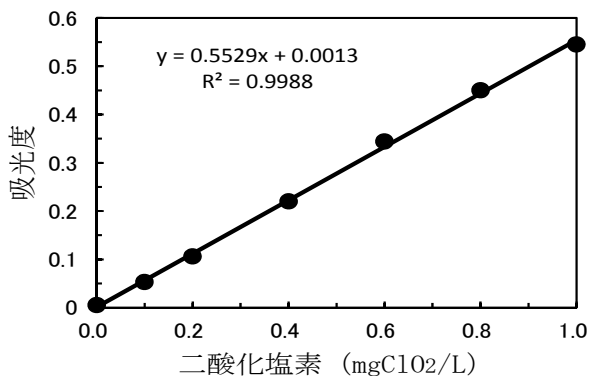


図 8 二酸化塩素の検量線

3 共存物質による妨害

各種の共存物質を添加した二酸化塩素標準溶液（1 mgClO₂/L）を調製し、二酸化塩素の回収率を求め、共存物質による妨害について検討を行った（表 1）。

表 1 共存物質による妨害

共存物質 (n=5)	添加量 (mg/L)	回収率 ^{a)} (%)	共存物質 (n=5)	添加量 (mg/L)	回収率 ^{a)} (%)
カオリン	1000	98	Cr ⁶⁺	1	100
クロロホルム	1	98	Pb ²⁺	1	100
H ⁺	10	97	Cd ²⁺	1	105
Na ⁺	10000	97	NH ₄ ⁺ b)	10	95
K ⁺	10000	97	NO ₃ ⁻ b)	1000	100
Li ⁺	1000	93	Cl ⁻	10000	97
Ca ²⁺	1000	101	ClO ⁻	10	95
Mg ²⁺	1000	103	ClO ₂ ⁻	1000	99
Al ³⁺	1000	98	ClO ₃ ⁻	1000	103
Sr ²⁺	1000	101	IO ₃ ⁻	1000	103
Ba ²⁺	1000	99	BrO ₃ ⁻	1000	101
Fe ³⁺	100	96	SO ₄ ²⁻	10000	106
Mn ⁷⁺	10	86	CO ₃ ²⁻	10000	94
〃	1	97	HCO ₃ ⁻	10000	100
Cu ²⁺	10	0	HPO ₄ ²⁻	1000	98
〃	1	74	SiO ₃ ²⁻	1000	96
〃	0.1	95	BO ₂ ⁻	1000	99
Zn ²⁺	1	100	F ⁻	1000	97

a)：二酸化塩素標準溶液(1mgClO₂/L)に各種の共存物質を添加した時の回収率
b)：窒素としての添加量を示した。

濁度成分であるカオリンでは、1000 mg/L 添加しても回収率は 98%を示し妨害は認められなかった。また、高濃度存在すると着色する重金属 Fe³⁺は 100 mg/L を Mn⁷⁺、Cr⁶⁺は 1 mg/L を添加しても回収率は 96～100%を示し妨害は認められなかった。しかし、Cu²⁺は 10 mg/L の添加で回収率は 0%で顕著な妨害を示した。この妨害は、Cu²⁺が二酸化塩素に対して触媒として作用し、不均化反応である式(3)¹⁸⁾が起こり、二酸化塩素から塩素酸イオンを生成させたことが原因ではないかと推測される。Cu²⁺は 0.1 mg/L の添加で回収率は 95%を示し、また 0.1 mg/L を超えて実試料水中に含まれるこ

とが少ないことから、本法では Cu^{2+} による妨害を受けないと考えられる。以上のことから、本法は懸濁した試料や重金属が原因で着色した試料であっても妨害を受けずに分析できると考えられる。

温泉水の主成分である陽イオンの Na^+ 、 K^+ は 10000 mg/L、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} は 1000 mg/L を添加しても回収率は 97~103% を示し妨害は認められなかった。また、陰イオンの Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} は 10000 mg/L を添加しても回収率は 94~106% を示し妨害は認められなかった。さらに、微量成分である BO_2^- 、 HPO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 F^- でも 1000 mg/L を添加しても回収率は 96~99% を示し妨害は認められなかった。

ClO^- は 10 mg/L を添加しても回収率は 95% を示し妨害は認められなかった。これは、二酸化塩素と遊離塩素が共存していても、検水に 1 mol/L 水酸化ナトリウムが混和されると検水中の遊離塩素は ClO^- となり、ガス分離管の多孔質テフロン管を通過することが出来ず¹²⁾、二酸化塩素ガスだけが多孔質テフロン管を通過し、内管を流れる二酸化塩素吸収液 (0.5% ヨウ化カリウム溶液) に吸収された結果である。

二酸化塩素の分解生成物でもある ClO_2^- 、 ClO_3^- については、1000 mg/L を添加しても回収率は 99~103% を示し妨害は認められなかった。循環式浴槽を使用した温浴施設の水に二酸化塩素を消毒剤として添加すると、二酸化塩素は分解して通常その 50% が ClO_2^- 、25% が ClO_3^- 、25% が Cl^- を生成することから¹⁶⁾、二酸化塩素を添加し続けると ClO_2^- 、 ClO_3^- は増加するが、このような温浴施設の検水を本法で分析しても、ほとんどそれらの妨害を受けないと考えられる。

以上のことから、高濃度の懸濁物や着色の原因となる高濃度の重金属を含む試料であっても妨害を受けることなく二酸化塩素を分析できることが明らかになった。また、高濃度の Cu^{2+} では顕著な妨害が認められたが、通常の温泉水では Cu^{2+} は低濃度であることから、本法ではほとんど妨害を受けないと考えられる。

4 添加実験における分析精度と回収率

実験室において二酸化塩素を含む Na-HCO₃ 泉 (NaHCO₃ : 1 g/L)、Na-Cl 泉 (NaCl : 1 g/L)、Na-SO₄ 泉 (Na₂SO₄ : 1 g/L)、単純鉄泉 (FeCl₃ : 0.1 g/L) の温泉に該当する温泉水試料を調製し、二酸化塩素標準液 (50 mgClO₂/L) を添加し、本法による温泉水試料おけ

る分析精度と回収率について検討を行った (表 2)。

4 種の温泉水では、それぞれ 0.11~0.43 mgClO₂/L の二酸化塩素が検出され、その変動係数は 2.4~5.8% であった。また、0.25 と 0.50 mgClO₂/L の二酸化塩素を添加された各試料は、変動係数 0.9~4.0%、回収率 94~104% を示し、良好な精度と回収率であった。

表 2 添加実験における分析精度と回収率

試料名	添加量 (mgClO ₂ /L)	平均値 a) (mgClO ₂ /L)	変動係数 (%)	回収率 (%)
Na-HCO ₃ 泉	0	0.43	2.4	-
	0.25	0.68	2.2	100
	0.50	0.92	1.5	98
Na-Cl 泉	0	0.11	5.8	-
	0.25	0.35	4.0	96
	0.50	0.60	2.1	98
Na-SO ₄ 泉	0	0.23	3.3	-
	0.25	0.47	2.5	96
	0.50	0.75	1.1	104
単純鉄泉	0	0.29	3.1	-
	0.25	0.54	2.7	100
	0.50	0.76	0.9	94

a): 試料数 (n=5)

まとめ

水中二酸化塩素の自動分析を検討し、次の結果が得られた。

(1) オートアナライザーを用いた自動化により、本法では少ない検水量 (4.0 mL) で、広範囲 (0.01~1 mg ClO₂/L) に、さらに 4 種の温泉水における添加回収実験では精度 (変動係数: 0.9~5.8%)、回収率 (94~104%) 共に良好に分析することが出来た。また、1 時間に 20 試料の分析が可能になった。

(2) 二酸化塩素はガス分離管のガス透過性膜を透過して選択的に分離された後、定量されることから、高濃度に共存する懸濁、着色の原因物質 (カオリン、 Fe^{3+} 、 Mn^{7+} 、 Cr^{6+}) を含む試料であっても、妨害を受けなかった。また、温泉水の主成分である Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} を高濃度 (10000 mg/L) 含む試料であっても、妨害を受けることなく二酸化塩素を分析することができた。

(3) 高濃度の Cu^{2+} (10 mg/L) を含む試料では顕著な妨害が認められたが、 Cu^{2+} は通常の実試料では低濃度であり、本法ではほとんど妨害しないものと考えられる。

以上の結果から、本自動分析は水中の二酸化塩素分析に有効な方法であると考えられる。

文献

- 1) Nakamura, H., Yagyū, H., Kishi, K., Tsuchida, F., Oh-ishi, S., Yamaguchi, K. and Matsuoka T. : A large outbreak of legionnaires' disease due to an inadequate circulating and filtration system for bath water - epidemiologic manifestations -, *Int. Med.*, **42**, 806-811 (2003)
- 2) 岡田美香, 河野 喜美子, 倉 文明, 前川純子, 渡辺治雄, 八木田 健司, 遠藤卓郎, 鈴木 泉 : 循環式入浴施設における本邦最大のレジオネラ症集団感染事例 I. 発症状況と環境調査, *感染症誌*, **79**, 365-374 (2005)
- 3) 財団法人ビル管理教育センター : 第3版 レジオネラ防止指針 (2009)
- 4) 日本水道協会 : 上水試験方法 (2001)
- 5) APHA, AWWA, WEF : *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st Edition (2005)
- 6) 田中栄次, 足立伸一, 布浦雅子 : チューブ状のガス透過性膜を用いた水中のアンモニア性窒素の自動分析, *水道協会雑誌*, **59**, 18-24 (1990)
- 7) 田中栄次, 足立伸一, 布浦雅子 : 迅速化されたアンモニア性窒素の自動分析, *大阪府立公衆衛生研究所報*, 公衆衛生部編, **30**, 107-116 (1992)
- 8) 田中栄次, 大原 佐紀子, 足立伸一, 布浦雅子 : ガス分離チューブを用いた水中シアン自動分析, *水道協会雑誌*, **61**, 21-31 (1992)
- 9) 田中栄次, 足立伸一 : ガス分離チューブを用いた水中クロルシアン自動分析, *水道協会雑誌*, **63**, 51-62 (1994)
- 10) 田中栄次, 足立伸一, 鶴川昌弘 : 水中シアンの自動分析とチオシアン酸イオンの分別, *水道協会雑誌*, **65**, 18-28 (1996)
- 11) 田中栄次, 沖野 亜希子, 足立伸一 : 水中硫化物自動分析, *水道協会雑誌*, **70**, 16-23 (2001)
- 12) 田中栄次, 安達史恵, 高木総吉 : 遊離残留塩素の自動分析, *大阪府立公衆衛生研究所報*, **47**, 67-73 (2009)
- 13) 日本水道協会 : 上水試験方法 (1993)
- 14) 日本水道協会 : 上水試験方法解説 (2001)
- 15) 日本化学会編 : 化学便覧 改訂4版, 丸善 (1993)
- 16) 金子光美 : 水質衛生学, 技報堂 (1997)
- 17) 渡辺卓穂, 林 長青, 陳 叔銘, 吉村吉博, 山内一美, 大沢敬子, 今枝一男, 大谷良樹, 田村宏平 : クレゾールレッドを用いた二酸化塩素の吸光光度定量, *BUNSEKI KAGAKU*, **40**, 373-376 (1991)
- 18) 丹保憲仁 : 水道とトリハロメタン, 技報堂 (1983)
- 19) Bjorklund, J. G. and Rand, M. C. : Determination of free residual chlorine in water by para-aminodiethylaniline, *A.W.W.A.*, **60**, 608-617 (1968)

欧州規格により乳幼児繊維製品(玩具及び衣服)に使用規制されている

着色剤のHPLCによる分析調査

中島晴信^{*1} 山崎勝弘^{*1} 深谷 崇^{*2} 鹿庭正昭^{*3}

In the European Standard EN71 on the "Safety of Toys", 16 kinds of the coloring agents and 9 kinds of the aromatic primary amines for the dyes used in the toys made of textiles are regulated. By adding an artificial saliva, we conducted the dissolution test of the artificial sweat stipulated in "the color fastness test to a sweat of JIS (JIS L 0801:2004)" that was equivalent to the early test of EN71. According to the final test on 16 kinds of the coloring agents, it is stipulated that a qualitative test and a semi-quantitative determination method should first be performed by the photodiode array detection HPLC (HPLC-DAD). Therefore, we examined this analytical method, and then improved its method.

By this improved method, we analyzed the 12 products (20 parts) of the textile products (toys and infant clothes) that were commercially available. As a result, it was found that there were no products matching to the reference products in both the spectrum and retention time, and that any of the regulated coloring agents was not used in the products analyzed.

キーワード：乳幼児繊維製品、染料、着色剤、HPLC-DAD、欧州規格 EN71

key words : textile products for infant and baby, dye, coloring agent, HPLC-DAD, European Norm EN71

化学物質に対する感受性が高い乳幼児が接する製品中の使用物質に関しては、特に安全性を喚起する必要がある。欧州では繊維製品の安全性自主基準として OEKOTEX Standard が用いられ、染料の溶出量も規定されている。特に乳幼児用製品の基準は厳しく定められている¹⁾。しかし、分析方法などは非公開である。ドイツでは、ドイツ規格及びドイツ日用品規制令(LMBG)において、アゾ染料・顔料などが規制され、分析方法など定められている。さらに中国でも、繊維製品に使用されるアゾ染料から生成する24種の芳香族ア

ミンについて国家的に規制されている。欧州では、EN71「玩具の安全性規制」の中で繊維製玩具に使用する染料に対して、16種の着色剤と9種の芳香族第一アミン類が規制されている^{2,3)}。この規格では初期試験方法から最終試験方法までの分析法も公開されている^{2,3)}。我々は、初回試験に該当するJISの汗に対する染色堅牢度試験(JIS L 0801:2004)⁴⁻⁶⁾に加えて人工唾液による溶出試験⁷⁾を既に実施した⁸⁾。EN規格では、初回試験で色落ちした製品(3級以下)には、最終試験分析法を実施する事になっている。そこで、まず我々は、9種の芳香族第一アミン類のGC/MSによる分析調査を行った⁹⁾。16種の着色剤の最終試験法では、まずフォトダイオードアレイ検出HPLC(HPLC-DAD)による定性及び半定量方法を行う事が記載されている。そこで今回、この分析法を検討した。さらに、市販乳幼児繊維製品(玩具、衣服)について分析調査を行った。

*1 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部

*2 ジーエルサイエンス株式会社

*3 国立医薬品食品衛生研究所

Analytical Study using HPLC on the Colorants regulated by the European Standard EN71 for the Infant Textile Products (Toys and Clothes)

by Harunobu NAKASHIMA, Katsuhiko YAMASAKI, Takashi FUKAYA and Masa-aki KANIWA

実験方法

1. 試料

市販の乳幼児用衣服7製品（8部位）、繊維製玩具5製品（12部位）をHPLC測定用の試料とした（Table 1）。

Table 1. Analyzed commercially available products

No.	Usage	Materials	Manufacturer	Country
1	Coverall	Cotton 100%	Familiar	Japan
2	Trousers	Cotton 100%	BOBSON	China
3	Sweater	Cotton 70%, nylon 15%, wool 15%	BOBSON	China
4	Cut and sewn	Cotton 100%	VON AMMY	China
5	Cut and sewn	Cotton 100%	AEON	China
6	Trousers	Cotton 70%, nylon 90%, polyurethane 10%	AIC	China
7	Coverall	Polyester 100%, cotton 95%, polyurethane 5%	Takihyo	China
9	Toy			
10	(the stuffed toy)	Polyester, acryl, polystyrene	Japan ToysRus	China
11				
12	Toy			
13	(the stuffed toy)	Polyester, acryl, polystyrene	Japan ToysRus	China
14				
15	Toy			
16	(the stuffed toy)	Unknown	ORGANIC	China
17	Toy			
18	(the stuffed toy)	Polyester	TAKARA TOMY	China
19	Toy			
20	(clothes of the doll)	Polyester and others	TAKARA TOMY	China

2. 試薬

規制されている16種の着色剤標準品の製造社名及びCAS番号をTable 2に示す。各標準品5 mgを量り取り、エタノール100 mlに溶解した。この溶液を40℃で1時間超音波槽に入れて完全に溶解させ、50 µg/mlの標準原液を作製した。これを希釈して標準液系列を作成した。

アセトニトリル、エタノールは和光純薬製残留農薬試験用を用いた。精製水はミリポア製超純水製造装置（逆浸透膜後、イオン交換処理）Milli RO 5plus, Milli Q plusを通過した超純水を用いた。

Table 2. CAS number and Manufacturer of 16 kinds of colorants

	CAS No.	Manufacturer
C.I. Disperse Blue 1	2475-45-8	Aldrich
C.I. Disperse Blue 3	2475-46-9	Sigma-Aldrich
C.I. Disperse Blue 106	12223-01-7	FLUKA
C.I. Disperse Blue 124	61951-51-7	FLUKA
C.I. Disperse Yellow 3	2832-40-8	Sigma-Aldrich
C.I. Disperse Orange 3	730-40-5	Sigma-Aldrich
C.I. Disperse Orange 37	13301-61-6	FLUKA
C.I. Disperse Red 1	2872-52-8	Aldrich
C.I. Solvent Yellow 1	60-09-3	Aldrich
C.I. Solvent Yellow 2	60-11-7	Sigma-Aldrich
C.I. Solvent Yellow 3	97-56-3	Sigma-Aldrich
C.I. Basic Red 9	569-61-9	Sigma-Aldrich
C.I. Basic Violet 1	8004-87-3	Aldrich
C.I. Basic Violet 3	548-62-9	Sigma-Aldrich
C.I. Acid Red 26	3761-53-3	Sigma-Aldrich
C.I. Acid Violet 49	1694-09-3	TOKYO KASEI

3. HPLC装置及び分析条件

HPLC装置はGL Science社製GL-7400 HPLCシステム

を用いた。送液ポンプは、GL-7410、フォトダイオードアレイ検出器はGL-7452、カラム恒温槽はGL-7430、オートサンプラーはGL-7420、データ処理はEZChrom Elite ver3.3.7Jを用いた。HPLCカラムは、GL Science社製Inertsil ODS-SP（4.6 mm φ×250 mm、5 µm）を用いた。カラム恒温槽温度は40℃に設定した。移動相条件を以下に示す。A液はアセトニトリル、B液は10 mM NaH₂PO₄ と5 mM TPA (HClO₄でpH 2.8に調整) の混合水溶液の2液グラジュエントで行った（注：TPA；テトラプロピルアンモニウムヒドロキシドの10%水溶液）。A液とB液の混合比は、25/75-(45 min)-80/20-(0.1 min)-25/75(15 min. hold)となるグラジュエントプログラムで行った。流量は1.0 ml/min、注入量は10 µlで、ピークの同定は、リテンションタイム及びUVスペクトルで同定した。定量は、各物質に適した波長（Table 3）で定量した。

Table 3. The optical wavelength for measurement of each colorant

Colorants	Wavelength (nm)
Disperse Blue 1	615
Basic Red 9	543
Acid Red 26	518
Acid Violet 49	593
Solvent Yellow 1	382
Disperse Blue 106	614
Basic Violet 1	586
Disperse Yellow 3	357
Disperse Orange 3	436
Disperse Blue 3	641
Basic Violet 3	591
Disperse Red 1	496
Solvent Yellow 3	386
Disperse Blue 124	595
Solvent Yellow 2	415
Disperse Orange 37	430

4. 試験溶液の調製

試料（繊維製品）0.5 gを細切りし、40 mlのガラスびんに量り採った。エタノール10 mlを加え、ガラスびんを超音波槽に入れ、15分間放置した。その抽出液を試験管に移し、アルゴン気流下で1 mlに濃縮し、試験溶液とした。

結果および考察

1. HPLC測定法の検討

EN71に記載されたHPLC条件では、11種の着色剤（mix 1）と5種の着色剤（mix 2）を分けて、ODSカラムで各々分析する事になっている。今回、同じ逆相系

カラムのInertsil ODS-SPを用いて、16種の着色剤を同時分析できる条件を検討した。その結果、実験方法に記載した条件で、一度の測定で16種の着色剤の相互分離が可能となった。また、グラジュエント条件も3液混合から、2液混合の条件へと改良した。Fig.1にこれら16種の着色剤の300 nmでのHPLCクロマトグラム(各50 µg/ml)を示す。また、これらクロマトグラムの再現性は全て良好であった。Acid Red 26、Disperse Blue 3、Basic Violet 1などは標準品でも、複数のピークが出現する。これらピークの吸光スペクトルは、類似のスペクトルを示した。Acid Red 26 (Fig. 2)、Disperse Blue 3 (Fig.3)、Basic Violet 1 (Fig.4) のHPLCクロマトグラムと典型的な吸光スペクトルを示す。そこで、これ

ら物質は、各々のピークごとに検量線を作成した。例えば、Disperse Blue 3は、3つの検量線を作成した。各々の物質に適した波長のピーク面積値での検量線(1~5 µg/ml)を作成したところ、いずれもR²が0.99以上の良好な直線性を示した。定量限界は1 µg/ml以下であった。ただ、Disperse Blue 1は3 µg/ml以下で直線性がなくなり、定量限界値も4 µg/ml程度であった。

欧州 (EN71) における各物質の規制限度値(action limit)は、10 µg/g (mg/kg)である。これは操作法に従って最終試料溶液を1 mlのエタノール溶液にした場合、5 µg/mlの濃度である。各標準物質の感度から考慮すれば、定性的には十分確認可能な感度と考えられる。

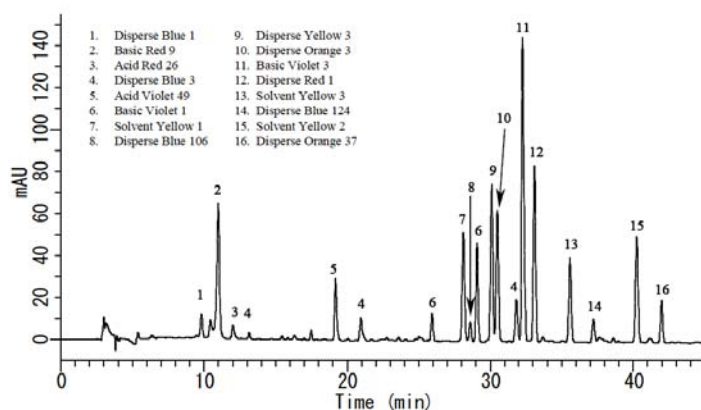


Fig.1. HPLC Chromatograms of 16 kinds of the coloring agents (300 nm)

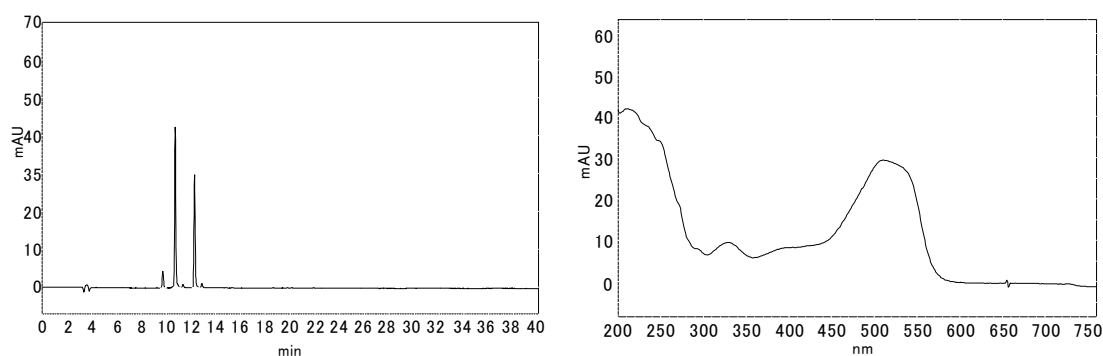


Fig.2. HPLC Chromatograms (510 nm) and absorption spectra (Rt. 12.29 min) of Acid Red 26

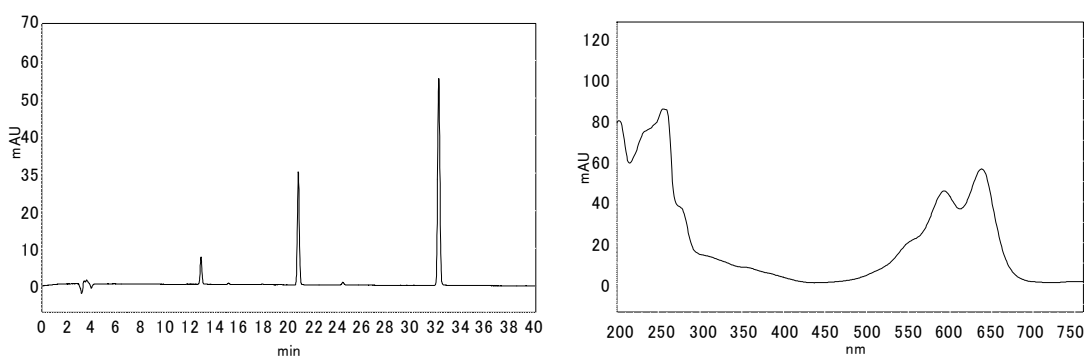


Fig.3. HPLC Chromatograms (640 nm) and absorption spectra (Rt. 32.15 min) of Disperse Blue 3

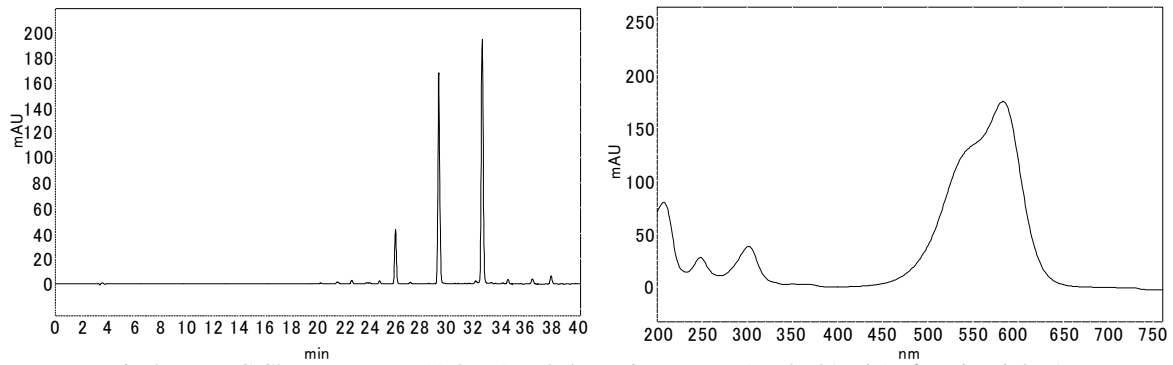


Fig.4. HPLC Chromatograms (590 nm) and absorption spectra (Rt. 29.21 min) of Basic Violet 1

2. 試験溶液調製法の検討

試料溶液の調製方法は、実験方法の項に記載したように、ほぼEN71の方法に準拠した。抽出エタノール溶液は、ガラスフィルターでろ過した。

3. 市販製品の分析

我々は既に市販の乳幼児用繊維製品41製品(62部位)と玩具8製品(15部位)に対し初期試験(染色堅牢度試験)に、人工唾液による溶出試験7も加えて実施し、基準違反(3級以上)製品はなかったものの、乳幼児用衣服7製品(8部位)から色落ちしたことを報告した⁸⁾。そこで、それらの7製品(8部位)と、新たに購入した玩具5製品(12部位)に対して、HPLC-DADによる定性、半定量試験を行った。その結果、分析した製品からは、どの着色剤も検出しなかった。初期試験で3~4級の色落ちがあった試料No.1のHPLCクロマトグラム(300nm)をFig.5に示す。Acid Red 26類似(一致率0.96)

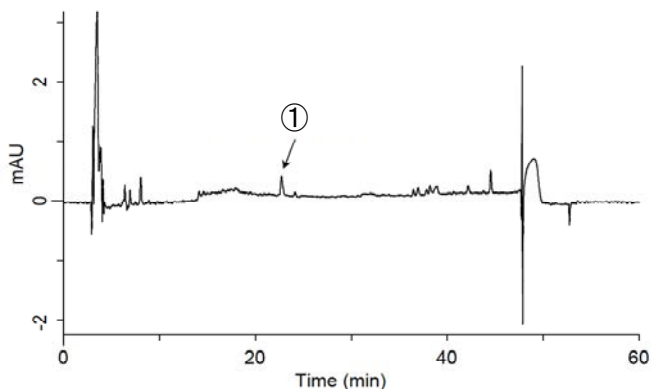


Fig.5. HPLC Chromatograms of Sample No.1

- ①The spectrum was similar to Acid Red 26 (The matching rate was 0.95).
The retention time was not corresponding.

のピークがあったが、リテンションタイムは不一致であった。反対に、リテンションタイムは一致するが、スペクトルが不一致の試料もあった。試料No.18のように両方のケースもあった(Fig.6)。しかし、ピークのリテンションタイムとスペクトル共に一致した試料はなかった。今後は、LC/MS/MSによる構造解析法を検討していく必要があると考えられ、その実験を行う予定である。

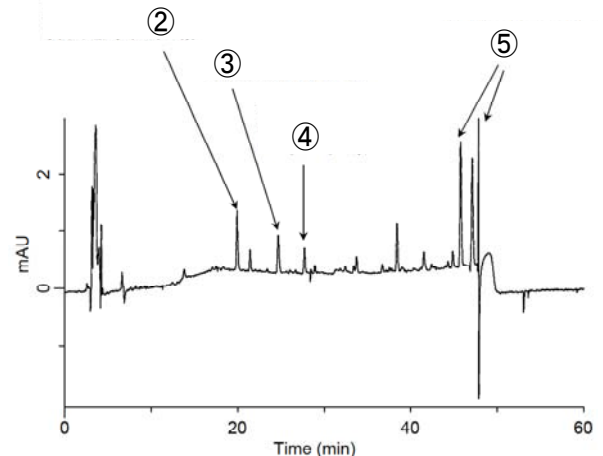


Fig.6. HPLC Chromatograms of Sample No.18

- ②The spectrum was similar to Solvent yellow (The matching rate was 0.76).
The retention time was not corresponding.
③The spectrum was similar to Basic Violet 1 (The matching rate was 0.75).
The retention time was not corresponding.
④The retention time was matched with Disperse Blue 106.
The spectrum was not corresponding.
⑤The spectrum was similar to Disperse Red 1 (The matching rate was 0.95).
The retention time was not corresponding.

まとめ

欧州規格EN71「玩具の安全性規制」の中で繊維製玩

具に使用規制されている16種の着色剤の最終分析法を検討した。この最終分析法では、まずフォトダイオードアレイ検出HPLC（HPLC-DAD）による定性及び半定量方法を行う事が記載されている。そこで今回、この分析法を検討して、方法の改良を行った。改良した方法で、市販の繊維製品（玩具、乳幼児用衣服）12製品（20部位）の分析を行った。その結果、全ての製品からこれら着色剤は検出しなかった。この方法でも定性分析は可能であるが、定量分析法として、LC/MS/MSによる構造解析法を検討していく必要があると考えられた。

本研究に用いた16種の着色剤標準品を提供して頂いた、（独）国立環境研究所 環境リスク研究センター 環境曝露計測研究室 中島大介 主任研究員に深謝いたします。

文献

- 1) エコテックスについて、(財)日本染色検査協会 エコテックス事業所発行・編集, 東京 (2004)
- 2) 河村葉子, 高野忠夫, 津田 博:「乳幼児用玩具の規格基準に関する研究」, 平成 17 年度厚生労働科学研究分担研究報告書（食品の安心・安全確保推進研究事業）
- 3) 小瀬達夫, 岡田弘毅:平成 17 年度厚生労働科学研究「乳幼児用玩具の規格基準に関する研究」附属文書（欧州規格 EN 71-10 及び EN-11 最終原案）, pp160-208
- 4) (財)日本規格協会: 染色堅ろう度試験方法通則 JIS L 0801:2004, 東京 (2004)
- 5) (財)日本規格協会: 汗に対する染色堅ろう度試験法 JIS L 0848:2004, 東京 (2004)
- 6) (財)日本規格協会: 計器による変退色及び汚染の判定方法 JIS L 0809:2001, 東京 (2001)
- 7) (財)日本規格協会: 歯科用金属材料の腐食試験方法 JIS T 6002:2005, 東京 (2005)
- 8) 中島晴信, 高塚 正, 鹿庭正昭: 人工汗・唾液による乳幼児繊維製品（玩具及び衣類）からの染料成分の溶出挙動, 大阪府立公衆衛生研究所報告, 46, 97-102 (2008)
- 9) 中島晴信, 鹿庭正昭: 乳幼児繊維製品（玩具及び衣

服）に使用されている染料成分中の芳香族第一アミン類の分析調査, 大阪府立公衆衛生研究所報告, 47, 75-80 (2009)

Plasmid-Mediated Quinolone Resistance in *Salmonella*
Isolated from Patients with Overseas Traveler's
Diarrhea in Japan

M. TAGUCHI^{*1}, R. KAWAHARA^{*1}, K. SETO^{*1},
K. INOUE^{*1}, A. HAYASHI^{*2}, N. YAMAGATA^{*3},
K. KAMAKURA^{*3} and E. KASHIWAGI^{*3}

Jpn. J. Infect. Dis., 60, 312-314 (2009)

2001年～2007年に関西空港から入国した海外旅行者下痢症患者から分離した302株のサルモネラの中で、28株がNAおよびCPF_Xに対する感受性が同時に低下していた(NAのMIC:16～64μg/mL、CPF_XのMIC:0.064～2μg/mL)。それら28株のプラスミド性キノロン耐性(PMQR)および染色体上のキノロン耐性決定領域(QRDR)の変異を調べた結果、QRDRの変異は認められなかったが25株が*qnr*遺伝子を保有していた。*qnr*保有サルモネラは6血清型で、21株が*qnrS1*であり、4株が*qnrS2*であった。最も多かった血清型は*S. Corvallis*の17株であった。

*qnr*遺伝子1つあればCPF_XのMICを低感受性レベルに上昇させることができるという報告があり、このような菌株の増加はフルオロキノロン治療を行う上で問題である。

食品からの改良サルモネラ検出法の検討と鶏挽肉
および未殺菌液卵でのその評価

宮原美知子^{*1}, 田口真澄^{*2}, 久米田裕子^{*2}, 神吉政史^{*2},
郡司明博^{*3}, 森田友美^{*3}, 太田順司^{*3}, 高山正彦^{*3},
高須一重^{*3}, 木股裕子^{*4}, 塚本定三^{*5}

日本食品微生物学雑誌, 26, 107-113 (2009)

サルモネラは重要な食中毒原因菌の一つである。しかし、わが国では食品からのサルモネラ試験法は食品ごとに異なるため多種類の食品に適応し得る新しい試験法を検討した。

まず、硫化水素産生と非産生の2種類のサルモネラを用い、食肉製品に接種して検出感度を検討した。つぎに、本試験法を用いて鶏挽肉および未殺菌液卵のサルモネラ汚染調査を行った。

その結果、本試験法が鶏挽肉や液卵のサルモネラ検査に有用であること、さらに少数のサルモネラ検出にも適切であることを確認した。検出したサルモネラ血清型は鶏挽肉では*S. Infantis*、未殺菌液卵では*S. Enteritidis*が主であった。PCR等の遺伝子検査法をBPW増菌後に行うと、鶏挽肉では分離寒天培地からサルモネラが検出された検体の68.6-82.2%、また、未殺菌液卵では100%でサルモネラが検出された。液卵検体ではサルモネラの十分な予測がBPW培養液のPCR検査で可能である。改良した検出法は、食品中の少数のサルモネラも検出できる方法であった。

^{*1}大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 細菌課

^{*2}横浜検疫所

^{*3}関西空港検疫所

海外旅行者下痢症患者から分離したサルモネラのプラスミド性キノロン耐性

^{*1}国立医薬品食品衛生研究所

^{*2}大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 細菌課

^{*3}(財)日本食品分析センター大阪支所

^{*4}神戸市環境保健研究所

^{*5}東邦微生物病研究所

Studies on Advanced Methods for Detecting *Salmonella* in Food and Its Evaluation by Testing Ground Chicken Meat and Unpasteurized Liquid Whole Egg

一抄 録一

Salmonella (サルモネラ)

田口真澄*¹, 泉谷秀昌*²

食品由来感染症と食品微生物, 154-191 (2009)

食品由来感染症と食品微生物 (監修: 仲西寿男、丸山努 中央法規出版) は、食水系感染症と細菌性食中毒 (坂崎利一編集) の改訂版である。

Salmonella (サルモネラ) の章では、胃腸炎系サルモネラ、チフス症系サルモネラについて歴史、菌の性状、臨床症状、疫学および生態、検査方法、予防法について解説した。

2006～2008 年に大阪府で発生した *Salmonella* Enteritidis 食中毒事件

田口真澄*, 神吉政史*, 依田知子*, 河合高生*, 川津健太郎*, 山崎 渉*, 坂田淳子*, 原田哲也*, 勢戸和子*, 久米田裕子*

病原微生物検出情報, 30, 209-210 (2009)

2006～2008 年に発生した大阪府 (大阪市、堺市、高槻市、東大阪市を除く) のサルモネラによる食中毒事件数は、2006 年 11 件、2007 年 16 件、2008 年 12 件の合計 39 件であり、そのうち *Salmonella* Enteritidis によるものが、8 件、5 件、4 件の合計 17 件あった。患者数が 100 名を超えた事件が 2006 年に 1 件、2008 年に 2 件あり、また患者数が 80 名の広域食中毒事件も発生した。多くの事件に共通した発生要因として、卵または液卵の取り扱い不備や、調理後の器具の消毒不足による二次汚染が認められた。

*¹ 大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 細菌課

*² 国立感染症研究所

Salmonella

* 大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 細菌課

Salmonella Enteritidis Food Poisoning in Osaka Prefecture, 2006-2008

2006年1月～2009年8月に大阪府で発生した
Campylobacter 食中毒事件

田口真澄^{*1}, 川津健太郎^{*1}, 山崎 渉^{*1}, 依田知子^{*1},
河合高生^{*1}, 神吉政史^{*1}, 坂田淳子^{*1}, 原田哲也^{*1},
余野木伸哉^{*1}, 井澤恭子^{*1}, 勢戸和子^{*1}, 久米田裕子^{*1},
福永勝秀^{*2}, 石井篤嗣^{*2}, 山口貴弘^{*2}

病原微生物検出情報, 31, 10-11 (2010)

2006年～2009年8月に発生した大阪府(大阪市、堺市、高槻市、東大阪市を除く)の *Campylobacter* による食中毒事件数は、2006年17件、2007年14件、2008年18件、2009年1～8月12件の合計61件であり、患者数は合計で527名であった。事件数は5～7月が多かったが、1月以外は毎月発生が見られた。

原因食品はほとんどの事件で不明であったが、生肉の喫食が多く、生食した食肉の内訳は、鶏の刺身やタタキなどが29件(47.5%)、牛生レバーが7件(11.5%)であった。生肉の喫食がない、あるいは不明の事件においても、食肉の加熱不足および調理器具や手指を介しての二次汚染が発生要因として考えられた。

1事件当たりの患者数は、9名以下が42件(68.9%)を占めていたが、2008年に中学校の校外学習でのバーベキューを原因食品とする、110名の患者を認めた大規模事件が発生した。

Application of a Modified Loop-Mediated Isothermal
Amplification Kit for Detecting Norovirus
Genogroups I and II

T. YODA^{*1}, Y. SUZUKI^{*2}, K. YAMAZAKI^{*1}, N. SAKON^{*1},
M. KANKI^{*1}, T. KASE^{*1}, K. TAKAHASHI^{*1}
and K. INOUE^{*1}

J. Med. Virol., 81, 2072-2078 (2009)

NV はあらゆる年齢層に感染し、嘔吐・下痢を引き起こす。感染性が強く、集団食中毒や集団感染症を起こすため、公衆衛生上重要なウイルスである。平成18年に比較調査を行なった市販品の GI キットでは検出にくい genotype が数種類あり問題であったが、今回、改良品が完成したので、市販品の GII キットも含めて RT-PCR とシーケンスによる検出と比較した再評価を行なった。GII キットについては海外での多検体を使用した評価報告もあったため、高頻度に検出される GII.4 を中心に行なった。その結果、市販の GI キットおよび GII キットともにノロウイルス検出に有用であることが明らかになった。

^{*1} 大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 細菌課

^{*2} 大阪府和泉保健所

^{*1} 大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 細菌課

^{*2} 北海道大学人獣共通感染症リサーチセンター

Simultaneous Enrichment of Shiga Toxin-Producing
Escherichia coli O157 and O26 and *Salmonella* in Food
Samples Using Universal Preenrichment Broth

M. KANKI*, K. SETO*, J. SAKATA*, T. HARADA*
and Y. KUMEDA*

J. Food Prot., 72, 2065-2070 (2009)

Universal preenrichment broth (UPB)を志賀毒素産生性大腸菌 O157 および O26 の検出に関してノボピオン加 mEC 培地 (mEC + n) と、サルモネラの検出に関して緩衝ペプトン水 (BPW) と比較した。カイワレに O157 を添加した場合に、42°C で培養した UPB は mEC + n より有意に菌を回収できた。また、牛肉に冷凍損傷した O157 および O26、またカイワレに熱損傷菌を添加した場合に 42°C 培養の UPB は mEC + n より有意に菌を回収できた。サルモネラを牛肉およびカイワレに添加した場合には、42°C 培養の UPB は BPW と同等の回収能力を示した。市販牛肉 53 検体、牛内蔵 6 検体、豚肉 50 検体を調査した結果、内臓 1 検体から O157:H7 が UPB により分離できた。また、市販鶏肉 205 検体を調査した結果、UPB と BPW によるサルモネラの検出率に有意差は見られなかった。以上の結果から、42°C 培養の UPB により O157 および O26 とサルモネラを同時培養することが可能であると考えられた。

STEC (志賀毒素産生性大腸菌)

勢戸和子*

食品由来感染症と食品微生物, 281-296 (2009)

志賀毒素産生性大腸菌 (STEC) は、1982 年にアメリカでハンバーガーが原因と推察される 2 例の食中毒事件の原因菌として発見された。わが国での STEC 感染症は、1984 年に大阪府で確認された O157 による兄弟感染事例が最初である。

STEC の代表的な O 血清群である O157 は、ソルビトール遅発酵、β-グルクロニダーゼ陰性といった特徴的な生化学的性状を示し、これらの性状を利用した培地が開発されている。しかし、世界各国でヒトから分離された STEC の O 血清群はすでに 130 以上報告されており、日本でも O157 以外の血清群の割合が増えてきている。市販血清で型別できない株も多いことから、STEC の同定は志賀毒素 (Stx) 産生性あるいは Stx 遺伝子の検出が優先されるべきである。

STEC の主な保菌動物はウシなどの反芻動物で、保菌動物の糞便で直接あるいは間接的に汚染された食品の摂取によりヒトは感染する。STEC 感染は潜伏期間が 4~8 日と長いため、原因食品の解明が困難な場合が多いが、牛タタキ、ユッケ、牛生レバーなど食肉類が多く、二次汚染したと考えられる漬物や和え物からも分離されている。また、STEC の感染菌量は 100 個以下と少なく、保育所などでの集団事例では職員や家族への二次感染も多い。

感染予防には食品の加熱 (75°C 1 分間以上) が基本であるが、保菌動物であるウシからの環境や食品の汚染を軽減させるような一貫した衛生管理が必要である。

*大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 細菌課

Universal preenrichment broth (UPB)を用いた志賀毒素産生性大腸菌 (STEC) O157 および O26 とサルモネラ属菌の同時培養法に関する研究

*大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 細菌課

Shiga Toxin-Producing *Escherichia coli*

Mycobacterium avium Complex Organism Predominantly
Colonize in the Bathtub Inlets of Patients' Bathroom

Y. NISHIUCHI^{*1}, A. TAMARU^{*2}, S. KITADA^{*3}, T.
TAGURI^{*3}, S. MATSUMOTO^{*1}, Y. TATEISHI^{*3}, M.
YOSHIMURA^{*1}, Y. OZAKI^{*1}, N. MATSUMURA^{*3}, H.
OGURA^{*1} and R. MAEKURA^{*3}

Jpn. J. Infect. Dis., 62, 182-186 (2009)

Mycobacterium avium complex (MAC)による肺感染症は化学療法では十分な効果が得られないことがあり、しばしば再発することがある。このことから、患者周辺環境に MAC の供給源が存在すると考えられる。我々は以前、MAC 患者住居の浴室から MAC が分離されることを報告した。今回は、MAC がコロナイズしている場所と浴室が患者への MAC 供給源となっていることを確認するため、肺感染症患者住居の浴室内のシャワーヘッド内部や浴槽注水口を含む 6 か所から検体を採取し、MAC の分離と遺伝子型別を試みた。MAC は 29 軒中 15 軒 (52%) の浴室の 14 か所の浴室注水口と 3 か所のシャワーヘッドから分離され、そのうち 7 軒で分離された MAC は住民患者由来 MAC と遺伝的に同一または近縁であった。さらに 15 軒のうち 5 軒の浴室ではポリクローナルなコロニーがみられた。これらの結果から、MAC は患者住居浴室内の主に浴槽注水口に存在し、患者への感染または再感染を起こしている可能性が示された。

Bacillus cereus (セレウス菌)

河合高生^{*1}, 浅尾努^{*2}

食品由来感染症と食品微生物, 439-455 (2009)

食品由来感染症と食品微生物 (監修: 仲西寿男、丸山努 中央法規出版) は、食水系感染症と細菌性食中毒 (坂崎利一編集) の改訂版である。

Bacillus cereus の章では、セレウス菌について歴史、菌の性状、臨床症状、発症機序および病原因子、疫学および生態、検査方法、予防法について解説した。

^{*1} 大阪市立大学大学院医学研究科

^{*2} 大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 細菌課

^{*3} 国立病院機構刀根山病院

鳥型結核菌は患者住居浴室の主に浴槽注水口にコロナイズする

^{*1} 大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 細菌課

^{*2} 日本食品分析センター

Bacillus cereus

ウイルス検査の意義

加瀬哲男*

総合臨床, 59, 367-371 (2010)

ウイルス感染症の病因診断は、臨床診断に加えて、公衆衛生学的にも不可欠なものとなってきている。また、その診断方法の発展はめざましいが、それぞれの診断方法の特徴をより理解することが、正確な情報収集・発信に繋がることになる。

ウイルス感染症を診断するにはウイルス学的診断法または血清学的診断法が用いられる。特にウイルス学的診断は、病原微生物を患者検体から直接検出するので、病因診断としての意義は高い。ウイルス学的診断には、生きたウイルスを検出するウイルス分離、ウイルス蛋白を検出する抗原抗体反応、ウイルス遺伝子を検出する核酸検出法などがある。ここではこれら検出法のそれぞれの特徴を述べるとともに、その情報をもたらす公衆衛生学的意義について考察してみたい。

各種インフルエンザ迅速診断キットの評価

－ 検出感度の比較検討 －

徳野治*¹, 藤原美樹*², 中上佳美*², 山之内すみか*², 足立昌代*², 池田明子*², 北山茂生*², 高橋敏夫*², 加瀬哲男*³, 木下承皓*¹, 熊谷俊一*⁴

感染症学雑誌, 83, 525-533 (2009)

インフルエンザ迅速診断キットは、その初期診断と治療に有用であり多種市販されている。しかし検査結果の精度に関しては、各キット間の検出感度差も示唆される。今回8社から販売されているキットの特性を明らかにすることを目的として、ワクチン株及び臨床分離株を用いて検出感度や性能等を比較検討した。供試したウイルス株は分離培養したA型H1N1, A型H3N2, B型のワクチン株5株, 臨床株6株を用いた。各ウイルス株原液を生理食塩水で10倍段階希釈し、キット添付文書記載の用法に基づき測定を行い、陽性検出限界を求めた。これをさらに2倍希釈系に調製して測定し、最小検出感度を比較した。各試料中のウイルスRNAコピー数をリアルタイムreverse transcriptase-polymerase chain reaction (RT-PCR) 法にて測定した。同時に各キット添付の専用綿球と専用容器でのウイルス抽出効率の評価も実施した。各分離株に対する最小検出感度のウイルス抗原量平均値〔log₁₀コピー数/mL〕は、A型H1N1が5.68～7.02, A型H3N2が6.37～7.17, B型が6.5～8.13であり、一部のキット間で感度に有意差が認められ、ウイルス抽出効率についてもキット間に差が認められた。ウイルス検出感度はA型に対して比較的高く、B型には低い傾向が認められた。各キット間の検出感度差については、用いられている検出原理の違いや、あるいはそれぞれのウイルス抽出方法の違いによるものと推察される。

*大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 ウイルス課

Diagnostic Test of Viral Infection

*¹神戸大学医学部附属病院検査部

*²兵庫県微生物検査ネットワーク

*³大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 ウイルス課

*⁴神戸大学大学院医学研究科臨床病態免疫学講座

Comparison of Detection Sensitivity in Rapid-Diagnosis Influenza Virus Kits

2009年大阪における新型インフルエンザの発生と現況

加瀬哲男*

生活衛生, 53, 226-230 (2009)

2009年4月北米で発生したブタ由来インフルエンザウイルスがヒト-ヒト感染していることが明らかになり、WHOはこのウイルスによるインフルエンザを pandemic influenza (日本では新型インフルエンザ) とし、6月11日にフェーズ6を宣言した。北米での感染拡大が続く中、日本でも5月にカナダから帰国した高校生が新型インフルエンザであることが、成田検疫所の検査で明らかになった。5月16日には神戸の高校生が海外渡航歴とは関係なくこの新型インフルエンザウイルスに感染していることが確定し、初めて国内発症例が確認された。大阪府でも16日に府北部にあるA高校でインフルエンザ様患者が多数発生しているとの報告を受け、その日に9検体を調べたところ8検体から新型インフルエンザウイルスに特異的なRNAをリアルタイムRT-PCRで検出した。A高校を中心とした新型インフルエンザは一旦終息したが、6月下旬から大阪府南部で再び流行し始め、7月には大阪府全域に感染拡大した。この稿では5月から8月までの新型インフルエンザについての現況をまとめた。

大阪におけるオセルタミビル耐性新型インフルエンザウイルスの検出

加瀬哲男*

臨床とウイルス, 38, 94-98 (2010)

2009年4月に北米で発生したブタ由来インフルエンザウイルス(日本では新型インフルエンザ)が世界各国で感染拡大するなか、日本においても海外渡航歴とは関係ない国内発症例が5月に関西地方で集団発生として確認された。この一連の感染事例の中で、オセルタミビル耐性新型インフルエンザウイルスを検出した。このウイルスは家族内感染が認められたためにオセルタミビルを予防内服(治療用量の半量)していたヒトから分離されたものであった。このことは、予防内服のタイミングと服用量に注意することが必要であることを示したと思われる。またこのウイルスによる2次感染はなく、感染拡大には至らなかった。なおこのウイルスはオセルタミビル耐性季節性インフルエンザウイルス(AH1N1)との交雑ウイルスではなく、オセルタミビル耐性は新型インフルエンザウイルスが変異したものであった。

* 大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 ウイルス課
Outbreak of Pandemic Influenza H1N1 and Viral Detection in Osaka, 2009

*大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 ウイルス課
Detection of Oseltamivir-Resistant Influenza AH1N1pdm Virus in Osaka, 2009

Development of an Immunochromatographic Assay
Specifically Detecting Pandemic H1N1 (2009) Influenza
Virus

T. MIYOSHI-AKIYAMA^{*1}, K. NARAHARA^{*2}, S. MORI^{*2},
H. KITAJIMA^{*2}, T. KASE^{*3}, S. MORIKAWA^{*3}
and T. KIRIKAE^{*1}

J. Clin. Microbiol. , 48, 703-708 (2010)

我々はインフルエンザウイルス AH1pdm の nucleoprotein に対するモノクローナル抗体の中で、AH1pdm に特異的に反応するモノクローナル抗体を作成した。この抗体と AH1pdm、AH1、AH3 のウイルスに反応する nucleoprotein に対するモノクローナル抗体を組み合わせて、AH1pdm に特異的に反応する免疫クロマトグラフィーによる迅速診断キットを試作した。分離株を用いたこのキットの特異性は 100%であった。5 つの臨床検体を用いてこのキットによるプレリミナリーな試験を行ったところ全て RT-PCR の結果と一致した。

イムノクロマト法によるノロウイルス胃腸炎診断の有用性

山崎謙治*, 中田恵子*, 依田知子*

臨床病理, 57, 961-964 (2009)

ノロウイルス(NoV)の診断は遺伝子の検出が一般的であるが、最近イムノクロマト (IC) 法を用いた試薬が開発されてきたことから、NoV集団発生におけるIC法の性能評価を行った。2008年11月から2009年3月の間に当所で検査した食中毒を疑う急性胃腸炎集団発生33事例中27事例はRT-PCR法で、26事例はイムノクロマト (IC) 法でNoV陽性であった。27事例中genogroup(G) II/4によるものが16事例、G I/4、G II/3が2事例、G I/3、G I/8、G II/2、G II/6、G I/4,8混合型、G I/7、II/4混合型、G I/4、II/3,4混合型によるものがそれぞれ1事例ずつあった。PCR陽性であった103検体中68検体がIC法で陽性となった(陽性一致率66%)。G I/7型と同定された6検体はIC法では検出されなかった。IC法で陽性であった検体の反応液あたり(糞便10 mg相当)のNoV平均コピー数は $1.1E7$ 、またIC陰性の検体は $5.6E5$ であった。

*1 国立国際医療研究センター

*2 ミズホメディール

*3 大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 ウイルス課
新型インフルエンザウイルスを特異的に検出するためのイムノクロマトグラフィーの開発

*大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 ウイルス課
Assessment of Viral Gastroenteritis Diagnosis Using an
Immunochromatography-Based Method

Rotavirus (ロタウイルス)

左近直美*

食品由来感染症と食品微生物, 567-576
(2009)

ロタウイルスは毎年冬季に乳幼児に激しい下痢と嘔吐を引き起こす。先進国、発展途上国の区別に関係なく小児下痢症の主要原因として同じ割合で検出され、世界中に広範囲に蔓延している。

ヒトに病原性を示すのはA群、B群、C群ロタウイルスであるが、A群ロタウイルスが疫学的に重要である。A群ロタウイルスは一般的には小児における感染性胃腸炎の原因として扱われるが、時に成人での食中毒を引き起こすこともある。国内外での報告をまとめると成人での食中毒事例からはG血清型はいずれもG2タイプが検出されていることが特徴である。成人におけるロタウイルス感染の報告数は少ないが、食中毒の原因物質として見落とさないことが重要である。また、海外では水系感染による集団胃腸炎も発生が認められる。

またC群ロタウイルスは発生頻度は少ないが、食中毒の原因となる。春先に、学童での集団発生の原因となることが多い。

ロタウイルスワクチンによって小児のロタウイルス感染による死亡率および重症化を顕著に予防することが可能となった。

Cases of HIV type 1 Acute Infection at STI-Related Clinics
in Osaka

Y. KOJIMA*, T. KAWAHATA* and H. MORI*

AIDS Research and Human Retroviruses,
25, 717-719 (2009)

1992年より大阪府内STI関連診療所を定点として、性病に罹患していたり、性産業に従事している等、HIV感染に対してリスクの高い性行動をしていると思われる方およびHIV抗体検査希望者を対象に、HIVの抗体調査を行ってきた。2000年末からはウインドウ期の検体を見つける目的で、この調査における抗体陰性検体に対してNAT(核酸増幅検査)を導入してきたが、2006年に入って、IC法によるHIVの一次スクリーニング検査は陰性でありながらNAT陽性の感染初期例と思われる例を3例つづけて経験した。この3検体について、HIV-1のenv-C2V3領域について遺伝子解析を行った結果、これら感染初期の3検体は由来のことなるものであると考えられた。

*大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 ウイルス課

Rotavirus

*大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 ウイルス課

大阪府内STI関連診療所でみられたHIV-1感染初期例

一抄 録一

耳下腺炎ウイルス、風疹ウイルス、麻疹ウイルス

加瀬哲男*

眼科プラクティス 眼感染症の謎を解く 大橋裕一編,
368-373 (2009)

眼科領域の感染症を述べた書籍の中で麻疹ウイルス、風疹ウイルス、ムンプスウイルスについて、ウイルス学的性状、感染経路と体内伝播、臨床症状、眼疾患スペクトル、病原診断、治療と予防について基本的なことを概説した。

SARS ウイルス

加瀬哲男*

臨床と微生物, 37, 145-150 (2010)

2003年に中国南部の outbreak をきっかけにして世界中に広がった重症呼吸器症候群 (Severe acute respiratory syndrome, SARS)は、現在のところ全く報告がない。一方原因となった SARS コロナウイルスはヒト以外の野生動物からも分離され、動物市場が発生源とされているが、最近ではコウモリが SARS コロナウイルスの元来の自然宿主であるとする考え方が支持されている。しかし、SARS コロナウイルスはあたかもヒト固有の病原体のように飛沫感染あるいは糞口感染により病院、ホテル、アパートで次々とヒト-ヒト感染が成立した。動物を固有宿主とするウイルスがヒト-ヒトの感染環を成立させるためには、ヒトに適応するための変化(変異)が必要であるが、SARS コロナウイルスでは、どのような変化が起ったのかはよくわかっていない。人社会にいつ SARS が再興してきても不思議でない。我々のウイルスサーベイランスは尽きることがないということであろう。

*大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 ウイルス課
Mumps Virus, Rubella Virus, Measles Virus

*大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 ウイルス課
SARS Coronavirus

A Case of Chikungunya Fever Imported from India to Japan, Follow-Up of Specific IgM and IgG Antibodies over a 6-Month Period.

I. AOYAMA*¹, K. UNO*², T. YUMISASHI*¹, T. TAKASAKI*³, C. K. LIM*³, I. KURANE*³, T. KASE*¹ and K. TAKAHASHI*¹.

Jpn. J. Infect. Dis., 63, 65-66 (2010)

チクングニヤ熱は、蚊によって媒介されるウイルス性急性熱性疾患である。現在わが国におけるチクングニヤウイルスの流行はないが、流行地域からの帰国者における輸入症例が報告されている。今回、インド滞在中に発熱・発疹・関節痛を認め、帰国後も関節痛が持続し、チクングニヤ熱感染が疑われた症例について、当所において実験室診断を実施した。

患者は30代男性、大阪府在住。7月にインドへ渡航し、現地にて発熱、頭痛、関節痛などで発症し入院となった。入院中に発疹も出現した。症状の改善後退院し、8月に帰国したが、全身の関節痛が再燃したため医療機関を受診した。

抗体検査の結果、患者のデングウイルス感染は否定された。チクングニヤウイルスに対する特異的IgM抗体陽性、IgG抗体陽性、中和抗体陽性であり、チクングニヤ熱と確定診断した。

また、本症例について発症後約6ヶ月間チクングニヤウイルス特異的抗体の持続について調査した。チクングニヤウイルス特異的IgM抗体は58病日、108病日に検出されたが、137病日では検出されなかった。チクングニヤウイルス特異的IgG抗体及び中和抗体は192病日まで継続して検出された。

以上の結果より、チクングニヤウイルス特異的IgM抗体は、発症後3~4ヶ月持続することが確認でき、発症後数ヶ月経過した症例でもチクングニヤウイルス特異的IgM抗体の検出は診断的価値が高いと考えられた。

*¹大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 ウイルス課

*²大阪市立総合医療センター(現 奈良県立医科大学付属病院)

*³国立感染症研究所

インドからのチクングニヤ熱輸入症例における、チクングニヤウイルス特異的IgM、IgG抗体の持続性に関する調査

Bactericidal Effect of HM-242, a Novel Disinfectant, against *Pseudomonas aeruginosa*

J. OKUNISHI*¹, H. NISHIMURA*², A. TAKADA*³, S. MAEDA*⁴, T. MAEDA*⁵, T. NISHIHARA*⁵, S. KOMEMUSHI*⁶ and Y. SAKAGAMI*³

Biocontrol Science, 15, 17-13 (2010)

新規消毒剤(HM-242)の殺菌特性を検討するため、*in vitro*での緑膿菌に対する最小発育阻止濃度(MIC)、最小殺菌濃度(MBC)およびTime-kill studyを実施し、グルコン酸クロロヘキシジン(CHG)との間で比較検討した。さらに、HM-242の作用機序に関する知見を得るため、透過型電子顕微鏡を用いて薬剤作用後の緑膿菌の形態学的変化を観察した。HM-242では1×MBC(25 mg/mL)で緑膿菌に1分間作用させた場合、菌体内成分の漏出や膜の損傷、空洞化等の形態学的変化が観察されたが、CHGではMBC(50mg/mL)で観察された。

これらの結果より、HM-242はCHGより短い接触時間でかつ低濃度でより強い殺菌力があることを示唆された。

¹ 丸石製薬株式会社 中央研究所

² 大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 ウイルス課

³ 近畿大学 農学部

⁴ 浜理薬品工業株式会社

⁵ 兵庫医療大学 薬学部

⁶ 大阪市立大学大学院 工学研究科

新規殺菌消毒剤 HM-242 の緑膿菌に対する殺菌効果

一抄 録一

GC/MS を用いた加工食品中の 残留農薬一斉分析法の検討

北川陽子*, 起橋雅浩*, 高取 聡*, 岡本 葉*
福井直樹*, 村田 弘*, 住本建夫*, 尾花裕孝*

食品衛生学雑誌, 50, 198-207 (2009)

GC/MS を用いた加工食品中の残留農薬一斉分析法の検討を行った。試料に添加した農薬を酢酸エチルで抽出し、アセトニトリル/ヘキサン分配により脱脂を行った。さらにグラファイトカーボンブラック/PSA 積層カラムにて精製を行い、GC/MS により測定を行った。222 農薬を測定項目とし、5 種類の加工食品（餃子、レトルトカレー、フライドポテト、鶏唐揚げ、白身魚フライ）を対象に添加回収試験（添加濃度 0.02 及び 0.1 mg/g）を行った。2 濃度の添加回収試験において、良好な結果（平均回収率 70～120%、相対標準偏差 20% 以下）を示した農薬数は 100 農薬であった。さらに、これらの前処理方法を用いて、市販の加工食品 75 検体について残留農薬の実態調査を行ったところ、フライドポテト 1 検体からクロルプロファミン (0.04 ppm) が検出された。

GC/MS/MS を用いた加工食品中の 残留農薬一斉分析法の検討

北川陽子*, 起橋雅浩*, 高取 聡*, 岡本 葉*
福井直樹*, 村田 弘*, 住本建夫*, 尾花裕孝*

食品衛生学雑誌, 50, 243-252 (2009)

GC/MS/MS を用いた加工食品中の残留農薬一斉分析法の検討を行った。試料に添加した農薬を酢酸エチルで抽出し、アセトニトリル/ヘキサン分配により脱脂を行った。さらにグラファイトカーボンブラック/PSA 積層カラムにて精製を行い、GC/MS/MS により測定を行った。258 農薬について、5 種類の加工食品（餃子、レトルトカレー、フライドポテト、鶏唐揚げ、白身魚フライ）を対象に添加回収試験（添加濃度 0.02 及び 0.1 mg/g）を行った。2 濃度の添加回収試験において、両濃度で良好な結果（平均回収率 70～120%、相対標準偏差 20% 以下）を示した農薬数は 258 農薬中 184 農薬であった。GC/MS/MS においては、試料由来の妨害成分の影響を受けにくく、低濃度においても精度の高い定量が可能であった。以上のことから、本分析方法は加工食品中の残留農薬を分析する上で有用な方法であると考えられた。

* 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 食品化学課
Multiresidue Method for Determination of Pesticide Residues in
Processed Foods by GC/MS

* 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 食品化学課
Multiresidue Method for Determination of Pesticide Residues in Processed
Foods by GC/MS/MS

The Release of Formaldehyde upon Decomposition of
Imidazolidinyl urea

K. KAJIMURA*, T. DOI*, T. TAGAMI*,
and S. TAGUCHI*

Journal of Japanese Cosmetic Science Society, 34, 7-13
(2010)

イミダゾリジニルウレア (IU) の分解により遊離するホルムアルデヒド (FA) の挙動について検討を行った。本研究の目的は、FA の遊離を抑制する条件、又は遊離してきた FA を除去するための手段を見出すことである。

IU の分解により遊離する FA は、溶解液の pH 及び温度に大きく影響された。pH がアルカリ側になるほど遊離する FA 含量は著しく増加した。pH10 のリン酸緩衝液で 0.1% 溶液を調製し、25°C で保存したとき、24 h r 後の FA 濃度は約 100ppm に達した。また、pH6 のリン酸緩衝液で調製した 0.3% 溶液を 60°C の水浴中で放置したとき、溶液中の FA 濃度は 10 分後に約 140ppm に達した。

IU を添加(0.1%)したローション (2 種類)、ゲル、コンディショナーのモデル処方を作製し、25°C で 30 日間保存した。多くのモデル処方では、遊離 FA 濃度の経目的な増加が認められた。しかし、尿素が配合されている処方では、2 日目以降、遊離 FA 濃度の減少が確認された。尿素が配合されている市販化粧品に IU を添加した場合も同様の現象が認められた。

Simple and Rapid Determination of Cypermethrin and
Fenvalerate Residues in Kampo Products by Gas
Chromatography / Mass Spectrometry with Negative
Chemical Ionization

T. TAGAMI*, K. KAJIMURA*, K. YAMASAKI*,
Y. SAWABE*, C. NOMURA*, S. TAGUCHI* and
H. OBANA*

Journal of Health Science, 55, 777-782 (2009)

日本では、漢方処方の構成成分である生薬を、主に中国から輸入している。中国では日本向け食材からはピレスロイド系農薬であるシペルメトリン及びフェンバレレートが頻繁に検出されている。シペルメトリン及びフェンバレレートは日本で流通している生薬からも実際に検出されており、生薬に残留するシペルメトリン及びフェンバレレートが漢方製剤に移行することが懸念される。漢方製剤に残留するシペルメトリン及びフェンバレレートは、日本漢方生薬製剤協会により残留農薬に関する自主基準が定められている。漢方製剤に残留するシペルメトリン及びフェンバレレートの分析方法はわずかに報告されているものの、それらは面倒な操作、高価なカラム精製及び大量の有機溶媒が必要である。本研究では、漢方製剤に残留するシペルメトリン及びフェンバレレートを質量分析計付きガスクロマトグラフの負化学イオン化モードを用い、簡便、迅速かつ安価な試料溶液調製方法を開発した。本法を用い、22 試料の漢方製剤を分析したところ、いずれの試料からもシペルメトリン及びフェンバレレートは検出されなかった。

*大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 薬事指導課

イミダゾリジニルウレアの分解により遊離するホルムアルデヒドの挙動に関する研究

*大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部

GC/MS の負化学イオン化モードを用いた、漢方製剤中のシペルメトリン及びフェンバレレートの簡便、迅速な分析

Simple and Rapid Determination of Organochlorine Pesticide Residues in Kampo Products by Gas Chromatography / Mass Spectrometry with Negative Chemical Ionization

T. TAGAMI*, K. KAJIMURA*, K. YAMASAKI*, Y. SAWABE*, C. NOMURA*, S. TAGUCHI* and H. OBANA*

Journal of Health Science, 56, 112-115 (2010)

漢方製剤に残留する 8 種類の有機塩素系農薬について、分析機器として質量分析計付きガスクロマトグラフの負化学イオン化モードを用い、振とう抽出および硫酸処理を用いた簡便、迅速かつ安価な試料溶液調製方法を開発した。回収率は 71%から 117%であり、ほとんどの相対標準偏差は 10%以下であった。

本法を用いて 23 試料の漢方製剤を分析したところ、全ての試料中の BHC 及び DDT は定量限界以下であった。

Simple and rapid analysis of aristolochic acid contained in crude drugs and Kampo formulations with solid phase extraction and HPLC photodiode-array detection

K. YAMASAKI*¹, T. TAGAMI*¹, M. KAWAGUCHI*¹, M. OKIHASHI*², S. TAKATORI*², Y. SAKAGAMI*³, S. SEKITA*⁴ and M. SATAKE*⁵

Journal of Natural Medicines, 63(4), 451-458 (2009)

1990～1992 年、ベルギーにおいて瘦身療法に用いられた健康食品に混入した広防己が原因で重篤な腎障害事件が発生し、我国でも 1996 年からウマノスズクサ科植物が混入された健康食品や漢方製剤が市販されていることが判明、危害が発生した。その毒性成分であるアリストロキア酸の検出は従来の方法では妨害成分の影響が著しく一般的ではなかった。そこで、試料溶液を強陰イオン交換樹脂で固相抽出し HPLC で分析することで、健康食品や漢方製剤中のアリストロキア酸を簡便・迅速に分析できる方法を確立し、通常の HPLC 装置を用いて、製薬メーカーの品質管理部門でも検査が可能となった。

*大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部

GC/MS の負化学イオン化モードを用いた、漢方製剤中の有機塩素系農薬の簡便、迅速な分析

*¹大阪府立公衆衛生研究所 衛生課学部 薬事指導課

*²大阪府立公衆衛生研究所 衛生課学部 食品化学課

*³近畿大学 農学部

*⁴徳島文理大学香川薬学部

*⁵お茶の水女子大学 生活環境研究センター

固相抽出と高速液体クロマトグラフィー—フォトダイオードアレイ検出器を用いた生薬及び漢方製剤中に混入するアリストロキア酸の簡便・迅速分析

一抄 録一

Simple and rapid analysis of the sennoside A and sennoside B contained in crude drugs and crude drug products by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography

K. YAMASAKI*¹, M. KAWAGUCHI*¹, T. TAGAMI*¹,
Y. SAWABE*¹ and S. TAKATORI*²

Journal of Natural Medicines, 64(2), 126-132 (2010)

医薬品製剤（瀉下薬、漢方エキス等）に含有するセンノシド類（センノシド A 及び B）の簡便・迅速な同時分析法を検討した。まず、抽出した試料溶液を固相 Oasis MAX に負荷して 1%酢酸を含むメタノールでクリーンアップし、通常の ODS カラムを用いて HPLC で分析することで、センノシド A 及び B を容易に定量分析することができた。センナやダイオウを除いたブランク試料にセンノシド A 及び B を添加し回収率を検討したが、非常に高い回収率が得られた。このことから、本法において、従来から困難であるといわれていた製剤中の SA と SB の同時定量が容易になった。

Survey of formaldehyde (FA) concentration in cosmetics containing FA-donor preservatives

T. DOI*, K. KAJIMURA* and S. TAGUCHI*

Journal of Health Science, 56(1), 116-122
(2010)

5 種類のホルムアルデヒド (FA) 供与型防腐剤を含む化粧品、計 89 サンプルについて FA 濃度実態調査を行い、FA 遊離に寄与する要因について統計的手法による解析を行った。すべてのサンプルから FA が検出され、その濃度は 83 サンプルで > 30 mg/kg、44 サンプルで > 250mg/kg であった。これらの濃度は、過去に報告された FA 感受性のあるヒトが再感作される閾値であり、多くのサンプルで FA 感受性のヒトに対して皮膚感作を引き起こす可能性があることが示唆された。遊離 FA 濃度は配合された防腐剤の種類によって異なり、DM・DU を配合された化粧品では IU・BP を含むものよりも遊離 FA 濃度が有意に高かった。DM・DU を含むサンプルでは pH と遊離 FA 濃度の間に弱い相関関係がみられた。また、アミノ酸やアミン、タンパク加水分解物を同時に配合した化粧品では、含まないものに比べて有意に遊離 FA 濃度が低かった。本研究の結果をもとに、FA 供与型防腐剤を含む化粧品中での遊離 FA を抑制することで、FA 感受性のヒトに対するリスクを低減することが期待される。

*¹ 大阪府立公衆衛生研究所 衛生課学部 薬事指導課

*² 大阪府立公衆衛生研究所 衛生課学部 食品化学課
固相抽出と HPLC を用いたセンナ、センナジツ、ダイオウ及び生薬製剤中のセンノシド A 及び B の簡便・迅速分析法

* 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 薬事指導課

ホルムアルデヒド供与型防腐剤が配合された化粧品中に含まれるホルムアルデヒド濃度について

一抄 録一

浄化槽面整備による生活排水処理の評価
- 高山地区（大阪府）における事例 -

奥村 早代子^{*1}, 山本康次^{*1}, 中野 仁^{*1}, 井上俊行^{*2},
木曾祥秋^{*3}

環境システム研究論文集, 37, 501-507 (2009)

浄化槽の面整備による生活排水処理実施から約10年経過した高山地区を対象に、本事業の評価を行った。浄化槽処理水は、BODとT-Nが20 mg/L以下の割合は、それぞれ、79.7%、72.7%であり、点検・調整が不適切な浄化槽も見受けられた。汚濁負荷発生量は、整備前と比べてBODは59%の大幅な減少となり、T-Nは3.3%減少し、T-Pは6.8%増加した。これは、河川水のBOD、T-Nがそれぞれ0.60 mg/L、0.02 mg/Lの低下、T-Pが0.002 mg/Lの増加に寄与すると推定された。しかし、実測した河川水の平均BODは低いレベル（整備前：0.5 mg/L；整備後：0.6 mg/L）であり、整備による低減効果は確認できなかった（有意水準0.05）。一方、当該地区は急速に人口が減少しているが、将来は一部の浄化槽を使用停止することで、生活排水処理が適切に維持できると考えられる。

Asbestos Fiber Concentration in the Area Surrounding a
Former Asbestos Cement Plant and Excess Mesothelioma
Deaths in Residents

S. KUMAGAI^{*1} and N. KURUMATANI^{*2}

Am. J. Ind. Med., 52, 790-798 (2009)

尼崎市の旧石綿管工場の周辺に居住していた住民に多数の中皮腫死亡者がでていた。この研究では、この地域における女性の1995年から2006年までの中皮腫死亡数に基づき、この地域の石綿繊維濃度を推定した。その結果、工場の直ぐ南側の石綿濃度は3 f/mlを超えていたと推定された。また、石綿濃度が0.01 f/mlを超える地域は工場から南南西方向では4.1 kmに達すると推定された。さらに、推定された石綿濃度を基に1970年から2049年までの中皮腫による過剰死亡数を予測した結果、男女合わせて346人と予測された。これは過剰死亡数であり、実際に中皮腫で死亡する者はさらに多い。この数値はあくまでも予測値であるが、1工場が引き起こした（引き起こすであろう）被害としては大きなものと言える。今後も注意深く見守る必要がある。

^{*1} 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

^{*2} 大阪府豊能郡豊能町 建設水道部 上下水道課

^{*3} 豊橋技術科学大学 エコロジー工学系

Evaluation of a Regional Domestic Wastewater Treatment System
Installed with Household Johkasous – at Takayama in Toyono-cho,
Osaka -

^{*1} 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

^{*2} 奈良県立医科大学 地域健康医学教室

石綿セメント工場の周辺地域の石綿繊維濃度と住民の中皮腫による過剰死亡

一抄 録一

内視鏡消毒従事者におけるオルトフタルアルデヒドへの曝露状況

宮島啓子*, 吉田 仁*, 熊谷信二*

産業衛生学雑誌, 52, 74-80 (2010)

内視鏡消毒剤オルトフタルアルデヒド (OPA) の曝露状況と健康影響を明らかにするため、府内の医療機関において作業環境調査を行った。内視鏡スコープ消毒時の OPA 曝露濃度は、浸漬槽使用では ND~5.37 ppb で中央値が 1.43 ppb、自動洗浄機使用では ND~0.69 ppb で中央値が 0.35 ppb であった。また、消毒液交換時の OPA 曝露濃度は、浸漬槽では 0.92~10.0 ppb で中央値が 2.58 ppb、自動洗浄機では ND~1.35 ppb で中央値が 0.46 ppb であった。消毒剤使用従事者 80 名における最近 1 ヶ月の自覚症状愁訴率は、皮膚症状 10%、眼症状 9%、呼吸器症状 16%、頭痛 3%、吐き気 0% であり、いずれかの症状を訴えているものは 18% であった。従事者の保護具の着用率は、防毒マスク 15%、ゴム手袋 83%、ゴーグル 18%、エプロン 63% であった。

Simultaneous Determination of 18 Pyrethroids in Indoor Air by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

T. YOSHIDA*

J. Chromatogr. A, 1216, 5069-5076 (2009)

家庭用殺虫剤の市販製品の調査より、製品の使用により室内空気中から検出される可能性の高い 18 種のピレスロイド (アレスリン、ビフェンスリン、シフルスリン、シペルメトリン、シフェノスリン、デルタメトリン、エンペントリン、フェンプロパスリン、フラメトリン、イミプロトリン、メトフルトリン、ペルメトリン、フェノスリン、プラレトリン、プロフルトリン、レスメトリン、テトラメトリン、トランスフルトリン) を選定し、これらのガスクロマトグラフィー/質量分析による一斉分析法を確立した。空気中の各ピレスロイドは、遮光した捕集材 (石英フィルターディスク+エンポア C18 ディスク) に小型ポンプを連結し、流速 3 L/min で 24 時間吸引して採取した。捕集されたピレスロイドはアセトンで抽出し、濃縮後内部標準法にて測定した。各ピレスロイドは、0~3.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の気中濃度において、再現性よく正確に定量することが可能であった。本法による各ピレスロイドの検出下限値は概ね 1 ng/m^3 であり、捕集された試料は、約 1 か月間冷蔵庫内にて保存可能であった。ピレスロイドを含有する市販電気蚊取り剤 7 種および衣料用防虫剤 2 種をそれぞれ住居内にて試験的に使用し、窓、扉を閉鎖して、使用中の空気中ピレスロイド成分を本法により分析した。空気中濃度レベルは、製品や成分の種類により大きく異なることが示唆された。本法は、住居等の室内空気中のピレスロイドの定量に十分適用できるものと考えられた。

* 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課
Ortho-Phthalaldehyde Exposure Level among Endoscope Disinfection Workers

* 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課
ガスクロマトグラフィー/質量分析による室内空気中の 18 種のピレスロイド剤の一斉分析

Approach to Estimation of Absorption of Aliphatic
Hydrocarbons Diffusing from Interior Materials
in an Automobile Cabin by Inhalation
Toxicokinetic Analysis in Rats

T. YOSHIDA*

J. Appl. Toxicol., 30, 42-52 (2010)

我々はこれまでの調査において、乗用車の室内空気は内装材から放散される多種類の化学物質により著しく汚染されていることを明らかにした。本研究では、車室内空気汚染に大きく関与する脂肪族炭化水素7種(*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-ノナン、*n*-デカン、2-メチルペンタン、2,4-ジメチルヘプタン、メチルシクロペンタン)を選定し、動物実験の結果から運転中のドライバーにおける各物質の吸収量の推定を試みた。ラットを閉鎖系曝露装置内に入れ、一定量の化学物質を装置内へ注入・気化させたのち、減少する空気中化学物質濃度の時間的推移を調べた。得られた結果を薬物動力学的に解析し、車室内濃度レベルの各化学物質に一定時間曝露されたヒトにおける経気道吸収量を外挿した。購入後1ヶ月の新車の閉め切った車内で夏季に連続2時間運転するドライバー(60 kg)における各物質の吸収量を推定したところ、*n*-ヘプタン(51 µg)及び*n*-デカン(49 µg)の吸収量が他に比較して高かった。車内汚染濃度が同レベルであっても物質により吸収量が異なることが明らかとなり、化学物質への曝露による乗員の健康影響を評価するためには、環境濃度のみでなく吸収量も考慮することも重要であることが示唆された。

* 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

乗用車室内において内装材から放散される脂肪族炭化水素類の乗員への吸収量の推定 - 吸入曝露ラットにおける体内動態の薬物動力学的解析から -

ガスクロマトグラフィー質量分析法による水性塗料および水性接着剤中の有機スズ化合物の分析

河上強志^{*1}, 伊佐間 和郎^{*1}, 中島晴信^{*2},
大嶋智子^{*3}, 土屋利江^{*1}, 松岡厚子^{*1}

薬学雑誌, 130, 223-235 (2010)

水性塗料ならびに水性接着剤中の有機スズ化合物をエチル誘導体化し、GC/MSで測定する分析法を検討した。試料から、有機スズ化合物を、塩酸□アセトンで抽出し、ヘキサンで再抽出する方法により、TBTおよびTPTのみならず、DBTについても回収率が確保できた。天然ゴム系接着剤は、純水中に試料を分散させてヘキサンで抽出し、ヘキサン相からアセトニトリルに有機スズ化合物を再抽出する方法を検討した。その結果、TBTおよびTPTを再現性よく抽出することが出来た。内部標準物質として、サロゲート物質(各化合物の重水素化体)を用いると、精度良く良好な回収率が得られた(5 µg/g添加の回収率は81~118%で変動係数は0.84~4.3%、0.25 µg/g添加の回収率は95~97%で変動係数は.37~1.0%)。今回検討した分析法は、家庭用規制法の規制化合物であるTBTおよびTPTを低濃度まで精度良く測定できることが確認できた。今回検討した分析法で実試料(水性塗料6種、水性接着剤7種)を分析したところ、すべての試料から検出されなかった。

*1 国立医薬品食品衛生研究所

*2 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

*3 大阪府立環境科学研究所

Determination of Organotin Compounds in Water Soluble Paints and Adhesives by GC-MS

一抄 録一

ポリ乳酸プラスチック中の有機スズ化合物の分析

大嶋智子^{*1}, 尾崎麻子^{*1}, 中島晴信^{*2},
伊佐間 和郎^{*3}, 土屋利江^{*3}

大阪市立環境科学研究所報告, 71, 21-26 (2009)

ポリ乳酸プラスチック中に重合触媒やその不純物として含まれるおそれのある有機スズ化合物について、ポリ乳酸プラスチック 4 試料中の含有量を調べた。添加回収試験において、内部標準補正と比較してサロゲート補正による結果は良好で、DPT および TPT 以外の有機スズ化合物において 102-127%であった。TePT は検出されず、DPT ではやや大きく (143%)、TPT は添加量の約 2 倍 218%検出されたことから、TePT の脱フェニルが示唆された。本法では、TePT まで検討する場合には脱フェニルを考慮する必要がある。また、いずれの試料からもモノ～テトラ体の 4 種のブチル、フェニル、オクチルスズ化合物 (全 12 種類) は検出されなかった。オクチル酸スズは、本法ではテトラエチルスズとして検出され、1 試料から 192 µg/g が検出された。

多孔性ポリテトラフルオロエチレンチューブを用いた
ガス状亜硝酸の連続発生法

岡 憲司^{*1}, 大山正幸^{*2}, 竹中規訓^{*3}

大気環境学会誌, 45, 73-80 (2010)

動物曝露実験等に使用するために、ガス状亜硝酸を大量 (15 L/分) に長期間、安定的に、かつ NO₂ 等の他の窒素酸化物の副生の少ない連続発生法を開発した。すなわち、硫酸と亜硝酸ナトリウム溶液をベリスタルティックポンプで送液し、両液を合流させた後、ガラス管内に装着した多孔性ポリテトラフルオロエチレン (ポア PTFE) チューブに流すと、混合液はポア PTFE チューブ内を流下しガラス管外へ排出される。一方、発生したガス状亜硝酸はポア PTFE チューブ壁面を拡散通過してガラス管内へ移動する。密閉したガラス管内にキャリアガス (クリーンエア) を送風して、発生したガス状亜硝酸を曝露チェンバーに送り込んだ。しかし、発生したガス状亜硝酸には約 2 割の NO と 1 割の NO₂ が含まれた。NO や NO₂ の副生を減少させる方法やその条件を検討した結果、硫酸と亜硝酸ナトリウム溶液を大量のキャリアガス中に飛散、ミスト化して、それをポア PTFE チューブ内に流し、壁面を通過する事により、発生した窒素酸化物中のガス状亜硝酸の存在比を 95%まで上げることができた。発生するガス状亜硝酸の濃度は亜硝酸ナトリウム溶液濃度および送液速度と良い相関関係があった。

*1 大阪市立環境科学研究所

*2 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

*3 国立医薬品食品衛生研究所

Determination of Organotin Compounds in Polylactide Plastics by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

*1 大阪府環境農林水産総合研究所

*2 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

*3 大阪府立大学大学院工学研究科

Development of a Continuous Generation System for Gaseous Nitrous Acid Using Porous Polytetrafluoroethylene Tube

Isolation and Genotyping of Potentially Pathogenic
Acanthamoeba and *Naegleria* Species from Tap-water
Sources in Osaka, Japan

A. EDAGAWA*¹, A. KIMURA*²,
T. KAWABUCHI-KURATA*³, Y. KUSUHARA*⁴,
P. KARANIS*⁵

Parasitol. Res., 105, 1109-1117 (2009)

自由生活性アメーバは、レジオネラ属菌の宿主になることやそれ自身に強い病原性を有するものが存在することから公衆衛生上問題となっている。また、クリプトスポリジウムと同様に耐塩素性微生物であるため水道分野においても今後問題となることが危惧されているが、水道原水中の分布実態は全く明らかにされていない。今回、大阪府内の水道原水として取水している河川水を対象に自由生活性アメーバの検出を行い病原性の解析を行った。その結果314試料のうち225試料(71.6%)から自由生活性アメーバを検出した。*Naegleria*属及び*Acanthamoeba*属については、病原性の解析を行うために遺伝子学的解析を行ったところ、*Naegleria*属は、マウスに対して実験的に病原性が確認されている*N.australiensis*が検出されたが、ヒトに強い病原性を有する*N.foleri*は検出されなかった。また*Acanthamoeba*属では、*A. castellanii*などのアメーバ性角膜炎の原因となる種を含む5種類が検出された。今回の調査において河川水中に自由生活性アメーバが存在することが明らかになった。

水道原水からの病原性アcantアアメーバおよびネグレリアの分離と
遺伝子型別

*1 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

*2 大阪府立公衆衛生研究所 企画総務部 企画調整課

*3 大阪府立公衆衛生研究所 感染症部 ウイルス課

*4 藤田保健衛生大学

*5 ケルン大学

**BULLETIN OF
OSAKA PREFECTURAL INSTITUTE OF PUBLIC HEALTH**

CONTENTS

— **RESEARCH REPORTS** —

A Case of Chikungunya Fever Imported from India to Japan, Follow-Up of Specific IgM and IgG Antibodies over a 6-Month Period I. AOYAMA, K. UNO, T.YUMISASHI, T. TAKASAKI, C.K.LIM, I. KURANE, T.KASE and K.TAKAHASHI	1
Pesticide Residues in Imported Agricultural Products - from 2007 to 2009 - Y. KITAGAWA, S. TAKATORI, N. FUKUI, Y. KAKIMOTO, S. KAKIMOTO, A. YAMAMOTO, H. MURATA, T. SUMIMOTO and H. OBANA	8
Pesticide Residues in Domestic Agricultural Products - from 2007 to 2009 - N. FUKUI, S. TAKATORI, Y. KITAGAWA, Y. KAKIMOTO, S. KAKIMOTO, A. YAMAMOTO, N. NAKATHUJI, H. MURATA, T. SUMIMOTO and H. OBANA	14
Treated Effluent Quality of Small-Scale Johkasou at the Time of Cleansing S. OKUMURA, R. YURI and T. INOUE	22
Measurement of Ultraviolet Exposure with Coliphages as Indicator Microorganisms H. NAKANO and S. ADACHI	27
Survey of Environmental and Food Radioactivity in Osaka Prefecture (Fiscal 2009 Report) T. HIZUKA, M. MIMURA and S. ADACHI	33
Results of External Quality Control on the Analytical Measures for Tap Water in Osaka Prefecture - Formaldehyde (2008) - Y. KOIZUMI, K. MIYANO and S. ADACHI	40
Result of External Quality Control on the Analytical Measures for Tap Water in Osaka Prefecture - Sodium (2007) - H. TANAKA, F. ADACHI and I. WATANABE	50
Automated Determination of Chlorine Dioxide in Water H. TANAKA, F. ADACHI, S. TAKAGI and A. EDAGAWA	58
Analytical Study Using HPLC on the Colorants Regulated by the European Standard EN71 for the Infant Textile Products (Toys and Clothes) H. NAKASHIMA, K. YAMAZAKI, T. FUKAYA and M. KANIWA	65
— ABSTRACTS —	
Plasmid-Mediated Quinolone Resistance in <i>Salmonella</i> Isolated from Patients with Overseas Traveler's Diarrhea in Japan M. TAGUCHI, R. KAWAHARA, K. SETO, K. INOUE, A. HAYASHI, N. YAMAGATA, K. KAMAKURA and E. KASHIWAGI	70
Studies on Advanced Methods for Detecting <i>Salmonella</i> in Food and Its Evaluation by Testing Ground Chicken Meat and Unpasteurized Liquid Whole Egg (in Japanese) M. MIYAHARA, M. TAGUCHI, Y. KUMEDA, M. KANKI, A. GUNJI, Y. MORITA, J. OHTA, M. TAKAYAMA, K. TAKASU, Y. KIMATA and T. TSUKAMOTO	70

<i>Salmonella</i> (in Japanese) M. TAGUCHI and H. IZUMIYA	71
<i>Salmonella</i> Enteritidis Food Poisoning in Osaka Prefecture, 2006-2008 (in Japanese) M. TAGUCHI, M. KANKI, T. YODA, T. KAWAI, K. KAWATSU, W. YAMAZAKI, J. SAKATA, T. HARADA, K. SETO and Y. KUMEDA	71
<i>Campylobacter</i> Food Poisoning in Osaka Prefecture, 2006-2009 (in Japanese) M. TAGUCHI, K. KAWATSU, W. YAMAZAKI, T. YODA, T. KAWAI, M. KANKI, J. SAKATA, T. HARADA, S. YONOGI, K. IZAWA, K. SETO, Y. KUMEDA, K. FUKUNAGA, A. ISHII and T. YAMAGUCHI	72
Application of a Modified Loop-Mediated Isothermal Amplification Kit for Detecting Norovirus Genogroups I and II T. YODA, Y. SUZUKI, K. YAMAZAKI, N. SAKON, M. KANKI, T. KASE, K. TAKAHASHI and K. INOUE	72
Simultaneous Enrichment of Shiga Toxin-Producing <i>Escherichia coli</i> O157 and O26 and <i>Salmonella</i> in Food Samples Using Universal Preenrichment Broth M. KANKI, K. SETO, J. SAKATA, T. HARADA and Y. KUMEDA	73
Shiga Toxin-Producing <i>Escherichia coli</i> (in Japanese) K. SETO	73
<i>Mycobacterium avium</i> Complex Organism Predominantly Colonize in the Bathtub Inlets of Patients' Bathroom Y. NISHIUCHI, A. TAMARU, S. KITADA, T. TAGURI, S. MATSUMOTO, Y. TATEISHI, M. YOSHIMURA, Y. OZAKI, N. MATSUMURA, H. OGURA and R. MAEKURA	74
<i>Bacillus cereus</i> (in Japanese) T. KAWAI and T. ASAO	74
Diagnostic Test of Viral Infection (in Japanese) T. KASE	75
Comparison of Detection Sensitivity in Rapid-Diagnosis InfluenzaVirus Kits (in Japanese) O. TOKUNO, M. FUJIWARA, Y. NAKAJOH, S. YAMANOUCHI, M. ADACHI, A. IKEDA, S. KITAYAMA, T. TAKAHASHI, T. KASE, S. KINOSHITA and S. KUMAGAI	75
Outbreak of Pandemic Influenza H1N1 and Viral Detection in Osaka, 2009 (in Japanese) T. KASE	76
Detection of Oseltamivir-Resistant Influenza AH1N1pdm Virus in Osaka, 2009 (in Japanese) T. KASE	76
Development of an Immunochromatographic Assay Specifically Detecting Pandemic H1N1 (2009) InfluenzaVirus (in Japanese) T. MIYOSHI-AKIYAMA, K. NARAHARA, S. MORI, H. KITAJIMA, T. KASE, S. MORIKAWA and T. KIRIKAE	77
Assessment of Viral Gastroenteritis Diagnosis Using an Immunochromatography-Based Method (in Japanese) K. YAMAZAKI, K. NAKATA and T. YODA	77
Rotavirus (in Japanese) N. SAKON-TANAKA	78

Cases of HIV Type 1 Acute Infection at STI-Related Clinics in Osaka Y. KOJIMA, T. KAWAHATA and H.MORI	78
Mumps Virus, RubellaVirus and Measles Virus (in Japanese) T. KASE	79
SARS Coronavirus (in Japanese) T. KASE	79
A Case of Chikungunya Fever Imported from India to Japan, Follow-Up of Specific IgM and IgG Antibodies over a 6-Month Period I. AOYAMA, K. UNO, T. YUMISASHI, T. TAKASAKI, C. K.LIM, I. KURANE, T. KASE and K. TAKAHASH	80
Bactericidal Effect of HM-242, a Novel Disinfectant, against <i>Pseudomonas aeruginosa</i> J. OKUNISHI, H. NISHIMURA, A. TAKADA, T. INADA, S. MAEDA, T. MAEDA, T. NISHIHARA, S. KOMEMUSHI and Y. SAKAGAMI	80
Multiresidue Method for Determination of Pesticide Residues in Processed Foods by GC/MS (in Japanese) Y. KITAGAWA, M. OKIHASHI, S. TAKATORI, Y. OKAMOTO, N. FUKUI, H. MURATA, T. SUMIMOTO and H. OBANA	81
Multiresidue Method for Determination of Pesticide Residues in Processed Foods by GC/MS/MS (in Japanese) Y. KITAGAWA, M. OKIHASHI, S. TAKATORI, Y. OKAMOTO, N. FUKUI, H. MURATA, T. SUMIMOTO and H. OBANA	81
The Release of Formaldehyde upon Decomposition of Imidazolidinyl Urea K. KAJIMURA, T. DOI, T. TAGAMI and S. TAGUCHI	82
Simple and Rapid Determination of Cypermethrin and Fenvalerate Residues in Kampo Products by Gas Chromatography / Mass Spectrometry with Negative Chemical Ionization T. TAGAMI, K. KAJIMURA, K. YAMASAKI, Y. SAWABE, C. NOMURA, S. TAGUCHI and H. OBAMA	82
Simple and Rapid Determination of Organochlorine Pesticide Residues in Kampo Products by Gas Chromatography / Mass Spectrometry with Negative Chemical Ionization T. TAGAMI, K. KAJIMURA, K. YAMASAKI, Y. SAWABE, C. NOMURA, S. TAGUCHI and H. OBANA	83
Simple and Rapid Analysis of Aristolochic Acid Contained in Crude Drugs and Kampo Formulations with Solid Phase Extraction and HPLC Photodiode-Array Detection K. YAMASAKI, T. TAGAMI, M. KAWAGUCHI, M. OKIHASHI, S. TAKATORI, Y. SAKAGAMI, S. SEKITA and M. SATAKE	83
Simple and Rapid Analysis of the Sennoside A and Sennoside B Contained in Crude Drugs and Crude Drug Products by Solid-Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography K. YAMASAKI, M. KAWAGUCHI, T. TAGAMI, Y. SAWABE and S. TAKATORI	84
Survey of Formaldehyde (FA) Concentration in Cosmetics Containing FA-Donor Preservatives T. DOI, K. KAJIMURA and S. TAGUCHI	84
Evaluation of a Regional Domestic Wastewater Treatment System Installed with Household Johkasous - at Takayama in Toyono-cho, Osaka - (in Japanese) S. OKUMURA, Y. YAMAMOTO, H. NAKANO, T. INOUE and Y. KISO	85

Asbestos Fiber Concentration in the Area Surrounding a Former Asbestos Cement Plant and Excess Mesothelioma Deaths in Residents S. KUMAGAI and N. KURUMATANI	85
Ortho-Phthalaldehyde Exposure Level among Endoscope Disinfection Workers (in Japanese) K. MIYAJIMA, J. YOSHIDA and S. KUMAGAI	86
Simultaneous Determination of 18 Pyrethroids in Indoor Air by Gas Chromatography/Mass Spectrometry T. YOSHIDA	86
Approach to Estimation of Absorption of Aliphatic Hydrocarbons Diffusing from Interior Materials in an Automobile Cabin by Inhalation Toxicokinetic Analysis in Rats T. YOSHIDA	87
Determination of Organotin Compounds in Water Soluble Paints and Adhesives by GC-MS (in Japanese) T. KAWAKAMI, K. ISAMA, H. NAKASHIMA, T. OOSHIMA, T. TSUCHIYA and A. MATSUOKA	87
Determination of Organotin Compounds in Polylactide Plastics by Gas Chromatography - Mass Spectrometry (in Japanese) T. OOSHIMA, A. OZAKI, H. NAKASHIMA, K. ISAMA and T. TSUCHIYA	88
Development of a Continuous Generation System for Gaseous Nitrous Acid using Porous Polytetrafluoroethylene Tube (in Japanese) K. OKA, M. OHYAMA and N. TAKENAKA	88
Isolation and Genotyping of Potentially Pathogenic Acanthamoeba and Naegleria Species from Tap-water Sources in Osaka, Japan A. EDAGAWA, A. KIMURA, T. KAWABUCHI-KURATA, Y. KUSUHARA, P. KARANIS.....	89

大阪府立公衆衛生研究所 研究報告
第48号

発行年月日	平成22年10月
編集兼 発行者	大阪府立公衆衛生研究所 所長 織田 肇
〒537-0025	大阪市東成区中道1丁目3番69号 TEL 06-6972-1321(代) FAX 06-6972-2393