

h211e

ISSN 0385-1575

岐衛研所報

Rep . Gifu
Inst. P. H.

岐阜県衛生研究所報

第 3 7 号

平 成 4 年

Report of Gifu Prefectural
Institute of Public Health

No. 3 7

1 9 9 2

岐阜県衛生研究所

Gifu Prefectural Institute
of Public Health

目 次

<調査研究>

- 岐阜県における成人T細胞白血病抗体調査について 1
猿渡正子, 渡辺 豊, 三輪智恵子

<資 料>

- 市販試薬キサントレン酸中に微量に含まれるキサントレン酸-8-メチルエーテル 7
今井準三, 林 恭子, 伊藤嘉浩, 松浦健二
- 岐阜市及びその周辺の一般住宅における住居内および住居外の多環芳香族炭化水素
化合物, 二酸化窒素の濃度 11
森 仁, 今井準三, 河合 信
- 水道水の異臭味の原因について 17
梶川正勝, 森 仁, 今井準三
- 下呂温泉の新しい泉源の化学成分について 20
寺尾 宏, 梶川正勝, 清水英徳
- 市場に流通する生薬の品質について
第2報: 桂皮中ケイアルデヒド類含量について 24
坂井至通, 孟 正木
- 生薬中の金属含量測定における乾式灰化法の改良 31
清水英徳, 大平恵美子, 坂井至通

<他誌掲載論文> 36

<学 会 報 告> 38

CONTENTS

<ORIGINAL ARTICLE>

- Seroepidemiologic Study of Antibody to Human T-Cell Leukemia Virus Type I
in Gifu Prefecture 1
Seiko SAWATARI, Yutaka WATANABE, and Chieko MIWA

<REPORT>

- Xanthurenic Acid 8-Methylether Included in Commercial Reagent Xanthurenic
Acid 7
Junzo IMAI, Kyoko HAYASHI, Yoshihiro ITO, and Kenji MATSUURA
- The Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocabons (PAHs) and Nitrogen
Dioxide (NO₂) in Indoor and Outdoor Air of Dwelling Houses Around Gifu City11
Hitoshi MORI, Junzo IMAI, and Makoto KAWAI
- Research of Nasty Order and Taste in the Tap Water17
Masakatsu KAJIKAWA, Hitoshi MORI, and Junzo IMAI
- Chemical Composition of the Well Water Drilled Recently in Gero
Hot Spring Area20
Hiroshi TERA0, Masakatsu KAJIKAWA, and Hidenori SHIMIZU
- Quality of Commercial Crude Drugs
- II. Contents of Cinnamaldehydes in Commercial Cinnamonum Bark24
Yoshimichi SAKAI and Zheng-mu MENG
- Improvement in Dry Ashing Method for Determination of Metal Contents in
Crude Drugs31
Hidenori SHIMIZU, Emiko OHIRA, and Yoshimichi SAKAI

岐衛研所報

Rep. Gifu
Inst. P. H.岐阜県における成人T細胞白血病抗体
調査について

猿 渡 正 子*, 渡 辺 豊*, 三 輪 智 恵 子*

Seroepidemiologic Study of Antibody to Human T-Cell Leukemia Virus Type I
in Gifu Prefecture

Seiko SAWATARI*, Yutaka WATANABE*, Chieko MIWA*

Summary

In order to investigate the spread of Human T-cell Leukemia Virus type I (HTLV-I) in the inhabitants of Gifu Prefecture, we surveyed the antibodies to HTLV-I in serum samples from 2,556 individuals. The serum samples were tested for the antibody by a gelatin particle agglutination (PA) technique, then by Western immunoblotting method as a confirmatory test.

1) Overall prevalence of anti-HTLV-I in Gifu prefecture was 0.51%, much lower than that in endemic areas.

2) Prevalence of anti HTLV-I was 0.50% (6/1,209) in male and 0.52% (7/1347) in female, with no significant difference.

3) Prevalence of anti-HTLV-I increased with age. The prevalence was significantly higher in age groups of 50 years and over than in age groups less than 50 years.

4) Prevalence of anti-HTLV-I differed from district to district : Hida district had the highest (0.81%) and Chunou district the lowest (0%). However, there was no significant difference in the prevalence among five districts of Gifu prefecture.

要 約

岐阜県住民における成人T細胞白血病ウイルス (HTLV-I) の浸淫状況を調査するために、2,556人の血清についてHTLV-Iの抗体を調査した。

血清材料は、ゼラチン粒子凝集 (PA) 法で検査をし、陽性者についてはウエスタンブロット法により確認検査を行なった。

1) 岐阜県全体の抗体保有率は0.51%であり、HTLV-I 流行地域の抗体保有率に比べ低かった。

2) 男性の抗体保有率は、0.50% (6/1,209)、女性の抗体保有率は0.52% (7/1,347) であり、男女間に有意の差は見られなかった。

3) HTLV-I 抗体保有率は、年令とともに増加傾向が見られ、50才以上の年令層では、50才未満の年令層に比べ有意に抗体保有率が高かった。

4) 県内の地区別抗体保有率は、最も高かったのは飛騨地区で (0.81%)、最も低かったのは中濃地区 (0%) であったが、抗体保有率に地区間に有意の差は見られなかった。

* 岐阜県衛生研究所 : 500 岐阜市野一色 4 丁目 6 番 3 号

* Gifu Prefectural Institute of Public Health:6-3, Noishiki 4chome, Gifu 500, Japan

緒 言

成人T細胞白血病(ATL)は、1976年高月ら¹⁾によって提唱された疾患であり、原因ウイルスは Human T-cell Leukemia Virus type I (HTLV-I) であり²⁾、現在のところ治療法が確立されておらず多くが死の転帰をとる。ATLは、地域偏在性、家族集積性が見られ、日本においては従来西南地域に発生が多いとされていた³⁾。しかし、近年HTLV-I抗体測定法が確立され、各地でHTLV-I抗体測定が行なわれるに従い、抗体保有率の高低に差は見られるものの、HTLV-I抗体保有者は日本各地に存在していることが判明した⁴⁾抗体陽性者は、HTLV-I感染者で体内にウイルスをもちキャリア⁵⁾となる。感染方法は主として、夫婦間感染、母子間感染および輸血による感染があげられる。予防対策としては、輸血用血液のチェックが既に実施されている。さらに、ATL多発地域においては、母子間感染予防対策が実施されている⁶⁾⁷⁾。

岐阜県におけるHTLV-I抗体保有状況については、未だ公表されたデータは無く、日本血液センターの行なった献血者の抗体検査結果の中部地区のデータ⁸⁾から窺い知るのみである。そこで、我々は、岐阜県内におけるHTLV-Iの浸淫状況を明らかにし、今後の疫学的検討及び予防対策の基礎資料とするために岐阜県住民のHTLV-I抗体保有状況を調査したので報告する。

材料と方法

1 検査対象者と検査材料

検査対象者は、岐阜県在住の人とした。検査材料は、県立病院、成人病予防検査機関受診者から採取した血清及び当所に搬入された血清2,556を用いた。血清の採血時期は1987年-1991年でありその内訳は

1987年11月-1988年10月	366 検体
1989年 2 月	117 検体
1990年 5 月-6 月	1,005 検体
1991年 5 月-6 月	1,068 検体であった。

血清材料は、検査まで-20℃に保存した。検査対象者2,556人については、性、年令、住所地进行を調査した。検査対象者は、0-90才に分布し、その性及び年令分布は表1に示した。男性1,208人、女性1,347人であった。

表1 岐阜県におけるHTLV-I抗体検査対象者(年令、性別)

年令 区分	男性	女性	合計
0-9	8	8	16
10-19	20	35	55
20-29	33	90	123
30-39	135	228	363
40-49	378	363	741
50-59	275	255	530
60-69	212	223	435
70-79	100	110	210
80-89	21	15	36
90-	1	0	1
不明	26	20	46
計	1,209	1,347	2,556

注 採血時の年令に拠る

住所地による区分は、岐阜県を岐阜、中濃、西濃、東濃、飛騨の5地区に分け、地区ごとの年令分布は表2に示した。

2 検査方法

HTLV-I抗体測定のスクリーニング検査にはゼラチン粒子凝集法(PA法)を用い、富士レビオ社のセロディアHTLV-IとセロディアATLAを使用して実施し、16倍以上を陽性とした。確認検査は、スクリーニング検査陽性のものについてウエスタンブロット法にて行ない、p53を認識する抗体とそのほかにp15、p19、p24、p28のいずれかを認識する抗体を認めるものを陽性とした。

3 統計処理

抗体保有率の差の有意性検定にはX²検定を用い行なった。地区間の比較にはMantel-Haenszel法¹⁰⁾を用いた。

結 果

1 性別及び年令別抗体保有状況

スクリーニング検査において、2,556人のうち陽性者は19人(0.7%)であった。スクリーニング検査陽

表 2 検査対象者の地区別年令分布

年令 区分	岐阜地区 (%)	西濃地区 (%)	中濃地区 (%)	東濃地区 (%)	飛騨地区 (%)
0-9	0 (0.0)	0 (0.0)	0 (0.0)	7 (1.2)	9 (1.5)
10-19	9 (1.5)	8 (1.7)	2 (0.7)	15 (2.6)	21 (3.4)
20-29	23 (4.0)	15 (3.1)	5 (1.7)	57 (9.7)	23 (3.7)
30-39	101 (17.6)	115 (23.9)	31 (10.4)	83 (14.2)	33 (5.3)
40-49	217 (37.8)	132 (27.4)	164 (55.0)	139 (23.8)	89 (14.4)
50-59	167 (29.1)	72 (15.0)	69 (23.1)	84 (14.4)	138 (22.3)
60-69	51 (8.9)	100 (20.8)	25 (8.4)	95 (16.2)	164 (26.5)
70-79	5 (0.9)	37 (7.7)	2 (0.7)	58 (9.9)	108 (17.5)
80-89	1 (0.2)	2 (0.4)	0 (0.0)	2 (0.3)	31 (5.0)
90-	0 (0.0)	0 (0.0)	0 (0.0)	0 (0.0)	1 (0.2)
不明	0 (0.0)	0 (0.0)	0 (0.0)	45 (7.7)	1 (0.2)
計	574 (100.0)	481 (100.0)	298 (100.0)	585 (100.0)	618 (100.0)
50才未満	350 (60.9)	270 (56.1)	202 (67.8)	301 (51.5)	145 (28.3)
50才以上	224 (39.1)	211 (43.9)	96 (32.2)	239 (40.8)	442 (71.5)

注 採血時の年令に拠る

性者のうち確認検査で陽性は13人、陰性3人、保留3人であった。岐阜県におけるHTLV-Iに対する抗体保有率は0.51% (13/2,556) であり、非常に低率であった。男性の抗体保有率は0.50% (6/1,209)、女性は0.52% (7/1,347) であり男女間に有意の差は見られなかった。年令別抗体保有状況は、表3に示した。抗体保有率は、30才代0.28%、40才代0.13%、50才代1.32%、70才代1.90%であり、30才未満と60才代及び80才以上では抗体保有者は見られなかった。抗体保有者のみられた年代では年齢とともに抗体保有率にも上昇傾向が認められた。ATL好発年令層の40才以上のグループの抗体保有率は0.61% (12/1,953) であり、40才未満のグループの0.18% (1/557) に比べ高かったが有意の差はなかった。ATL好発年齢を50才以上とし50才以上のグループの抗体保有率0.91% (11/1,212) と、50才未満のグループの抗体保有率0.15% (2/1,298) の比較を行なったところ50才以上で有意に抗体保有者が多かった。(X²検定 n=1, p <0.01)

2 地区別抗体保有状況

検査対象者を住所地により5地区に分け抗体保有状況を表4に示した。地区における抗体保有率は何れの

地区も低く、中濃地区の最も低い0%から飛騨地区の最も高い0.81%の間に分布していた。各地区の検査対象者の年齢分布を考慮して、Mantel-Haenszel法によりX²検定したところ、地区間の保有率に有意差は見られなかった。さらに、各地区においても男女間に抗体保有率に有意の差は見られなかった。

表 3 岐阜県におけるHTLV-1抗体保有状況 (年齢別)

年令 区分	男性		女性		合計	
	検査数	陽性数 (%)	検査数	陽性数 (%)	検査数	陽性数 (%)
0-9	8	0	8	0	16	0
10-19	20	0	35	0	55	0
20-29	33	0	90	0	123	0
30-39	135	0	228	1(0.44)	363	1(0.28)
40-49	378	1(0.26)	363	0	741	1(0.13)
50-59	275	3(1.09)	255	4(1.57)	530	7(1.32)
60-69	212	0	223	0	435	0
70-79	100	2(2.00)	110	2(1.82)	210	4(1.90)
80-89	21	0	15	0	36	0
90-	1	0	0	0	1	0
不明	26	0	20	0	46	0
計	1,209	6(0.50)	1,347	7(0.52)	2,556	13(0.51)

注 採血時の年令に拠る

表 4 岐阜県における地区別抗体保有状況

	合 計			男 性			女 性		
	検査数	陽性 (%)	保有率 (%)	検査数	陽性 (%)	保有率 (%)	検査数	陽性 (%)	保有率 (%)
岐阜地区	574	3	0.52	270	2	0.75	304	1	0.33
西濃地区	481	3	0.62	228	2	0.88	253	1	0.40
中濃地区	298	0	0.00	177	0	0.00	121	0	0.00
東濃地区	585	2	0.34	216	0	0.00	369	2	0.54
飛騨地区	618	5	0.81	318	2	0.63	300	3	1.00
計	2,556	13	0.51	1,209	6	0.50	1,347	7	0.52

考 察

1 抗体保有率

ATLは、日本の風土病といわれていたが、最近の調査によると、日本以外の、中央アフリカ、カリブ海、イタリア南部白人、パプアニューギニア原住民¹¹⁾にもみられる。日本では、九州、南西四国地方を中心に分布⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾しておりほぼ全国に及ぶ。岐阜県における今回の調査では、HTLV-I抗体保有率は0.51% (13/2,556)であり多発地域の6-37%⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁶⁾に比べ低率であり非多発地域 0.5-0.74%⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾の抗体保有率であった。今回の調査では、岐阜県はATL非流行地区にいたことが推測されよう。

2 性、年齢分布

HTLV-Iの抗体保有者の性別、年齢分布は、特徴的であり、年齢とともに著増、特に男性に比べ女性が多く、特に50才以上で男女差が大きくなる⁽¹³⁾⁽¹⁶⁾といわれている。しかし、岐阜県の調査結果からは、男性(0.50%)と女性(0.52%)に差は見られなかった。年齢分布においては、抗体陽性者の数が少なく陽性者のない年齢層も見られたが、抗体保有者の見られた年代では30代(0.28%)、40代(0.13%)、50代(1.32%)、70代(1.90%)と年齢とともに抗体保有率に上昇傾向が見られた。ただし、ATL好発年齢グループである60才代には、抗体保有者がみつからなかった。他の調査ではATL好発年齢層を40才以上の年齢層として非好発年齢層の40才未満との比較がなされているが⁽¹⁵⁾、岐阜県では、40才未満0.18%に対し、40才以上0.61%と高い値を示したが、統計学的には有意でなかった。岐阜県の今回の調査で、抗体保有率が1%を越えた50

才以上と50才未満のグループに分けて抗体保有状況を比較すると、50才以上のグループ(0.91%)が50才未満(0.15%)に比し有意に高く、このことから抗体保有者が40才以上よりも50才以上に偏っているとおもわれた。

3 地域分布

HTLV-Iウイルスは、地域偏在性が顕著であり九州地方の多発地域においても、高率に保有されている集落と低率保有集落⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾があり、非多発地域においても高率に保有されている集落が点在⁽¹⁵⁾している。しかも、1950年以降輸血による感染や都市への多発地区出身者の移入(都市型多発地域)によりHTLV-I保有者の分布が変化している。このように、HTLV-I抗体分布に地域集積性がありしかも、人の移動や輸血等の要因がさらにその分布を修飾していることから、岐阜県における抗体保有の地域差の有無を検討するため住所地により岐阜県を5地区に分け地区間の抗体保有率の比較を行なった。保有率では飛騨地区が0.81%と高く、中濃地区は0%と他地区に比べて低かったが、統計学的には地区間に有意の差は見られなかった。比較的抗体保有率が高い傾向の見られた飛騨地区の検査対象者の年齢分布は、表2に見られるように他地区に比べ抗体保有率の高い年齢層である50才以上が442人(71.5%)と他地区の32.2-43.9%に比し多く、このことが抗体保有率を押しあげたのかもしれない。一方、抗体保有率0%であった中濃地区では、50才以上は96人(32.2%)と他地区に比べ少なく、そのことも抗体陽性者の検出率に影響したのかもしれない。検査対象数を増やすことによって抗体保有者が検出される可能性もあるだろう。抗体保有率が極めて低く、加えて検査数が少ないこともあり今回の調査結果からは、地区間の比較は、難しいと思われた。

今後調査数を増やす事により、岐阜県における抗体保有率の性差の有無、60才代での抗体保有状況、中濃地区の抗体保有状況が明らかにされることであろう。

謝 辞

検査材料の収集に当たって御尽力賜りました関係者の皆様、ならびに御好意により確認検査ウエスタンブロット法を実施していただいた富士テレビオ社に、謹んでここに謝意を表します。

文 献

- 1) Takatuki K., Uchiyama T., Sagawa K. and Yodoi J.: Adult T-cell leukemia in Japan. Topics in Hematology, Excerpta Medica, Amsterdam 73, 1977
- 2) 高月 清, 内山 卓, 佐川公嬌, 淀井淳司: リンパ球腫瘍細胞の表面マーカー, 新しい疾患概念としての成人T細胞白血病. 臨床血液 17: 416-421, 1976
- 3) Hinuma Y., Nagata K., Hanaoka M., Matsumoto T., Kinoshita K., Shirakawa S. and Miyoshi I.: Adult T-cell leukemia; Antigen in an ATL cell line and detection of antibodies to the antigen in human sera. Proc Natl Acad Sci USA 78: 6476 - 6480, 1981
- 4) The T-cell and B-cell Malignancy Group: Statistical analysis of immunologic, clinical and histopathologic data on Lymphoid malignancies in Japan Jpn.J.Clin.Oncol. 11(1): 15-38, 1981
- 5) Gotoh Y., Sugamura K. and Hinuma Y.: Healthy carriers of a human retrovirus, Adult T-cell Leukemia virus (ATLV); Demonstration by clonal culture of ATLV - carrying T - cell from peripheral blood. Proc Natl Acad Sci USA 79: 4780-4782, 1982
- 6) 日野茂男: HTLV - I 母子感染予防対策 (長崎). 昭和 63 年度厚生省成人T細胞白血病 (ATL) の母子感染防止に関する研究: 77-78, 1989
- 7) 前田 真, 寺尾俊彦, 川島吉良: 静岡県における妊婦 ATL 抗体スクリーニングの現状 (分担研究: 保険指導に関する研究). 昭和 63 年度厚生省成人T細胞白血病 (ATL) の母子感染防止に関する研究: 100-103, 1989
- 8) 相良祐輔, 久保隆彦: 高知県における ATL 母子感染予防事業の中間報告. 平成元年度厚生省成人T細胞白血病 (ATL) の母子感染防止に関する研究: 59-63, 1991
- 9) 池田久實, 遠藤信義, 渡部準之助, 村瀬隆治, 吉村敬次, 富田徳子, 深田謙二, 船本剛朗, 西岡久壽彌, 徳永栄一: HTLV - I キャリアーの実態把握に関する研究 (分担研究: 献血者の抗ATLA抗体スクリーニング陽性者の検討). 昭和 63 年度厚生省成人T細胞白血病 (ATL) の母子感染防止に関する研究: 34-53, 1989
- 10) 土屋健三郎: 疫学入門, 2 版, 152-155 医学書院, 1982
- 11) Yanagihara R., Jenkins C.L., Alexander S., Mora C.A. and Garruto R.M.: Human T Lymphotropic virus type I infection in Papua New Guinea: High prevalence among the Hagahai confirmed by western analysis. J. Infect. Dis. 162: 649-654, 1990
- 12) Hinuma Y., Komoda H., Chosa T., Kon-do T., Kohakura T., Takenaka T., Kikuti M., Ichimaru M., Yunoki K., Sato I., Matsuo R., Takiuchi Y., Uchino H. and Hanaoka M.: Antibodies to Adult T-cell Leukemia virus - associated antigen (ATLA) in sera from patients with ATL and controls in Japan: A nation-wide sero-epidemiologic study. Int J.Cancer 29:631, 1982
- 13) Tajima K., Tominaga S., Suchi T., Kawagoe T., Komoda H., Hinuma Y., Oda T. and Fujita K.: Epidemiological analysis of the distribution on antibody to Adult T-cell leukemia virus-associated antigen: Possible horizontal transmission of Adult T-cell leukemia virus. Gann 73:897-901, 1982
- 14) 田島和雄, 伊藤新一郎, 伊藤瑞子, 木下研一郎, 長友正澄: ATL 及び HTLV - I の疫学研究 (分担研究: 予防のための研究とその戦略). 平成元年度厚生省成人T細胞白血病 (ATL) の母子感染防止に関する研究: 26-30, 1990
- 15) 権吉 源, 矢野美佐子, 関口定美, 岩永未知代, 藤原成悦, 大里外誉郎, 樋口晶文 非多発地北海道における成人T細胞白血病ウイルス抗体の検索. 北海道医学雑誌 60(6): 871-875, 1995
- 16) Kajiyama W., Kashiwagi S., Nomura H., Ikematsu H., Hayashi J. and Ikematsu W.: Seroepidemiologic study of antibody to adult T-cell Leukemia virus in Okinawa, Japan.

Amer. J. Epidemiol. 123(1):41-47,1986

- 17) 伊藤忠一, 鈴木是光, 金 裕子, 横田季世士: 岩手県下における Adult T- cell Leukemia virus-associated antigen(ATLA) に対する抗体の検出率. 岩手医誌 38(2): 255-257, 1985

岐衛研所報

Rep. Gifu
Inst. P. H.市販試薬キサントレン酸中に微量に含まれる
キサントレン酸 - 8 - メチルエーテル今井 準三*, 林 恭子*, 伊藤 嘉浩*,
松浦 健二**Xanthurenic Acid 8-Methylether Included in Commercial Reagent Xanthurenic
AcidJunzo IMAI*, Kyoko HAYASHI*, Yoshihiro ITO*
Kenji MATSUURA**

はじめに

著者らは神経芽細胞腫マスキリングで先天性トリプトファン代謝異常症の一つであるキサントレン酸(XA)尿症/3ヒドロキシキヌレニン(HKyn)尿症3例を発見した¹⁻³⁾。尿中XAの高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による測定法を検討するうちに、試薬のXA中にXAとは異なる保持時間(Rt)で強い蛍光を示す物質が混在することを知った。また、この成分と同じ挙動を示す物質がトリプトファン(Tryp)負荷後の尿中に増加することを認めた。そこで、この物質の同定を目的に検討を加えたところ、キサントレン酸-8-メチルエーテル(XA-OMe)であることが判明した。

材料および方法

1) 試薬

XAはSigma (lot.104F-0754) 及び東京化成 (lot. AZ01) 製品を使用した。

XA-OMeはFurst⁴⁾およびPrice⁵⁾の方法により合成した。(mp.240°C)。他は試薬特級を使用した。

2) XAの精製およびXAよりXA-OMeの分取

XAはKotakeら⁶⁾の方法により精製した。

また、試薬XA溶液(400 µg/ml) 3.5mlを薄層板(Kieselgel60, Merck Art.5745)に帯状にスポットし、エタノール:アンモニア水(100+5)で展開した。紫外線(UV₃₆₅)照射下でのRf0.7付近の青白蛍光分画およびRf0.4付近の黄色分画をかきとり、それぞれにメタノールを加え、超音波発生装置に置いた後、ろ過した。ろ液を減圧留去し、残留物についてFRIT-FAB LC/MS(日本電子)の測定を行った。Tryp負荷尿についても同様に分画、測定した。

別に、XA溶液をHPLCに供し、紫外検出器(245nm)での溶出ピーク(Rt7.5分および22分)を分取し、Rt7.5分の分画について塩酸性で酢酸エチルに抽出した。酢酸エチルを減圧留去し、残留物について同様にLC/MSの測定を行った。

3) XAのHPLC

試薬XAの溶液をカラムはNucreosil 5C₈(4×150 mm)、移動相に0.03M KH₂PO₄(pH3, 0.1mM EDTA含有)+アセトニトリル(1000+70)を用い、電気化学検出器(ECD, Ag-AgCl, 0.8V)、蛍光検出器(Ex.340nm, Em.450nm)および紫外検出器(245 nm)で測定した。

* 岐阜県衛生研究所 500 岐阜市野一色4丁目6番3号

** (株)日本電子 応用研究センター 196 東京都昭島市武蔵野3-1-2

* Gifu Prefectural Institute of Public Health:6-3, Noishiki 4 chome, Gifu 500, Japan

** JEOL Co.,Ltd.:1-2, Musashino 3 chome, Akishima Tokyo 196, Japan

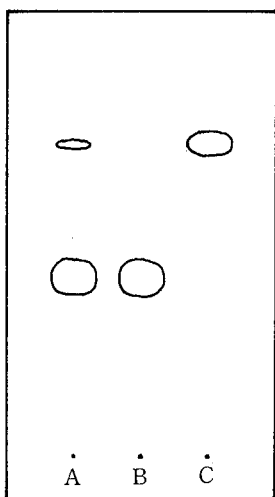


図1 TLCクロマトグラム

A: 試薬XA B: 精製XA C: XA-OMe

結果および考察

XAのTLCクロマトグラムを図1に示した。試薬XAには、Rf0.7付近に微量の青白い蛍光スポットを認め、これはXA-OMeのRf値と一致した。また、精製後のXAにはこのスポットは認められなかった。

HPLCでは、試薬XAには、ECDではRt7.5分、蛍光検出器ではRt22分にピークが検出された。TLCでRf0.4付近の黄色分画はECDによりRt7.5分に、またRf0.7付近の青白蛍光分画は蛍光検出器でRt22分に溶

離が確認された(図2)。また、図示はしなかったが、TLCの黄色分画とHPLCのRt7.5分の分画、青白蛍光分画とRt22分の分画も一致し、精製XAにはRt22分のピークは検出されなかった。

FRIT-FABマスペクトルは、試薬XAのTLC青白蛍光分画と合成XA-OMe (mw.219) と一致した。そして、Tryp負荷尿中にもXA-OMeが存在することが確認された(図3)。図示はしなかったが、TLCの黄色分画とHPLCのRt7.5付近の分画はXA (mw.205) と一致した。

これらの成績から、TLCでRf0.4付近の黄色物質がXAであり、Rf0.7付近に認められる青白色蛍光物質はXA-OMeであることが判明した。

XAのHPLC測定法で、蛍光検出器を用いて尿中排泄量を測定した報告があるが⁷⁾、著者らの検討では、XAは蛍光法では感度が低く実用に耐えない(自然蛍光を有しないと考えられる)。蛍光検出器を用いた報告ではXA-OMeを測定したのかも知れない。

一方、XA-OMeは蛍光法で高い感度を有している。著者らは、尿中XAを電気化学検出器で測定している⁸⁾が、蛍光法で検出されるピークがXAであり、電気化学検出器で検出されるピークはXAではないかもしれないとの疑いを抱いた。しかし、今回の検討により、電気化学検出器で検出されるピークがXAであり、XAより遅れて溶出し、蛍光検出器で検出されるピーク

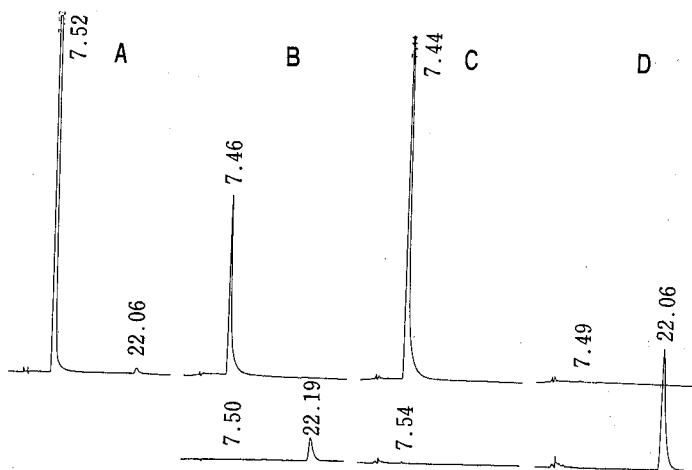


図2 HPLCクロマトグラム

A: XA (200 μ g/ml, UV₂₄₅) B: (XA 5 μ g/ml, 上: ECD, 下: 蛍光)
C: TLC黄色分画 (上: ECD, 下: 蛍光) D: TLC青白蛍光分画 (上: ECD, 下: 蛍光)

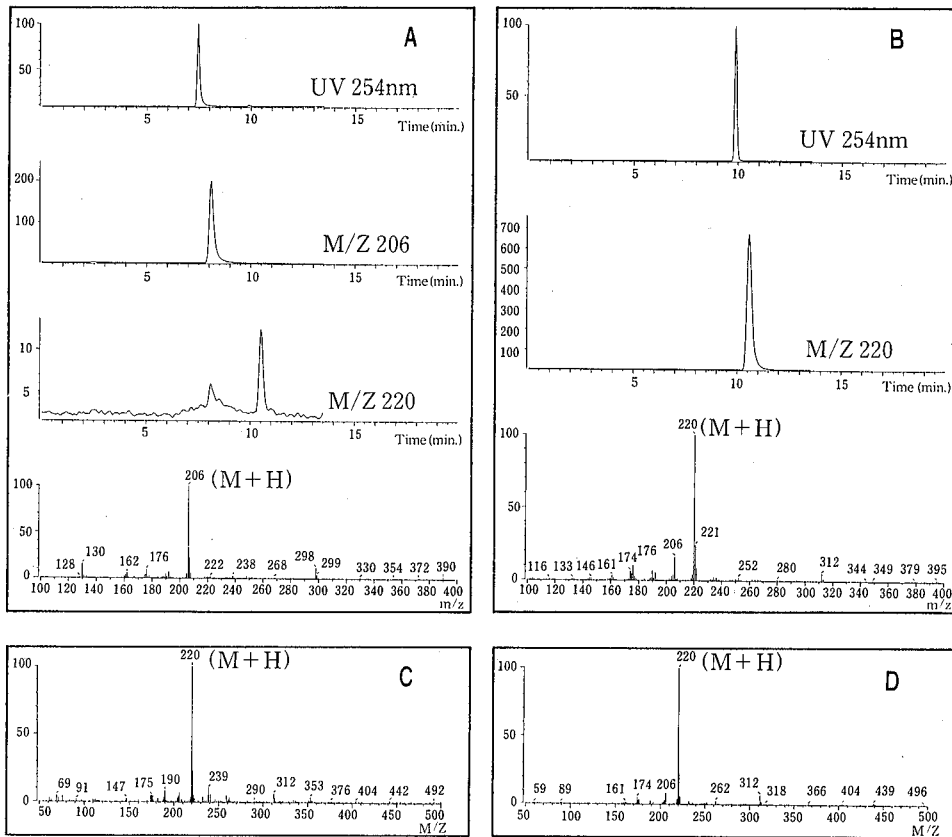


図3 LC/MSプロフィール(上)とFRIT-FABスペクトル(下)

A: 試薬XA B: XA-OMe C: 試薬XAのTLC分画(青白蛍光)

D: Tryp負荷尿のTLC分画(青白蛍光)

がXA-OMeであることが確認された。

試薬XA中のXA-OMe量は、Sigma品には0.94%、東京化成品には0.91%含まれていた。

この例は、分析に使用する標準品の純度、不純物の性状について注意を払う必要性を改めて痛感させるものであった。

XA-OMeは発癌作用を有し膀胱癌患者尿に多いという報告⁹⁾がある。著者らは、今後XA-OMeの簡易測定法を検討し、XA尿症/HKyn尿症児の尿中排泄を明らかにする予定である。

文 献

1) 今井準三, 岩田久子, 後藤喜一, 河合 信, 松川洋子, 山本隆雄, 松浦健二, 竹内千尋, 山口清次: 神経芽細胞腫マスキリングで経験したVMA反応偽陽性の原因物質 キサンツレン酸, 医学のあ

ゆみ, 152, 133-134, 1990. 1.13

2) 今井準三, 田中久子, 長島久美子, 伊藤嘉浩, 後藤喜一, 河合 信, 山口清次, 折居忠夫: 神経芽細胞腫マスキリングでVMA反応偽陽性を示すキサンツレン酸尿症, 第18回日本マスキリング学会抄録集, 87, 1990

3) 山口清次, 清水信雄, 折居忠夫, 今井準三, 河合 信, 佐倉伸夫, 浜川以行, 松浦健二: 質量分析を用いたVMAスクリーニング偽陽性物質(キサンツレン酸, ヒドロキシキヌレン, ホモゲンチジン酸)の同定, 第16回日本医用マスペクトル学会講演集, 16, 129-132, 1991

4) Furst, A. and Olsen, C.J.: A convenient synthesis of xanthurenic acid, J. Org. Chem., 16, 412-414, 1951

5) Price, J.M. and Dodge, L.W.: Occurrence of

- the 8-methyl ether of xanthurenic acid in normal human urine, *J. Biol. Chem.*, 223, 699-704, 1956
- 6) Kotake, Y., Hasegawa, N. and Yamamoto, M.: Research on Xanthurenic Acid. XX The Isolation of Crystallized 8-Methyl ether of Xanthurenic Acid from the Urine of Rhesus Monkey and the Purification of Synthesized Xanthurenic Acid, *Proc. Japan Acad.*, 36, 445-450, 1960
- 7) Snedden, W., Mellor, C.S. and Martin, J.R.: Familial hypertryptophanemia, tryptophanuria and indoleketonuria, *Clinica Chimica Acta*, 131, 247-256, 1983
- 8) 今井準三, 伊藤嘉浩, 後藤喜一, 河合 信, 山口清次: イオンペアHPLCによる尿中トリプトファン代謝物の測定, 第37回東海公衆衛生学会講演集, 112-113, 1991
- 9) 藤永卓治: 膀胱癌患者の尿中キノリン化合物に関する研究—特に8-methyl ether of xanthurenic acidの排泄量について—, *日泌尿会誌*, 70, 1356-1365, 1979

岐衛研所報

Rep. Gifu
Inst. P. H.

岐阜市及びその周辺の一般住宅における 住居内および住居外の多環芳香族炭化 水素化合物，二酸化窒素の濃度

森 仁*, 今井 準三*, 河合 信*

The Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Nitrogen
Dioxide(NO₂) in Indoor and Outdoor Air of Dwelling Houses Around Gifu City

Hitoshi MORI*, Junzo IMAI* and Makoto KAWAI*

はじめに

従来，環境汚染物質としては屋外の大気汚染物質に関心が払われてきたが，大気汚染の改善，建物の気密化，暖房器具の普及など生活様式の変化，室内での生活時間が1日の約80～90%であることから¹⁾，最近では室内空気汚染が健康へ及ぼす影響が注目されてきている。

現在，空気汚染物質の規制に関しては，大気環境については大気汚染防止法，作業環境については労働安全衛生法，大規模建築物においてはビル衛生管理法により規制されているが，一般住居等の室内環境については，規制されていない。

しかし，一般家庭においても多量の化石燃料が使用されるようになり，発ガン性が指摘されている多環芳香族炭化水素化合物及び呼吸器に影響を及ぼす二酸化窒素の室内空気汚染が問題となってきている^{2,3)}。

そこで，岐阜市周辺の一般住居におけるベンゾ (k) フルオランテン，ベンゾ (a) ピレン，ベンゾ (ghi) ペリレンの多環芳香族炭化水素化合物及び二酸化窒素の実態を把握するため，農村地域と都市地域の一般家庭を対象に住居内と住居外について，非暖房期と暖房期に調査を実施した。

調査方法

2. 1 調査対象住居及び試料採取箇所

調査対象住居としては，農村地域（交通量の少ない所）及び都市地域（交通量の多い道路に面した所）のそれぞれ5住居の計10住居とした。

試料の採取箇所は原則として住居内（居間）及び住居外（軒下）の2箇所とした。

調査対象とした住居の概要を表1に示した。

2. 2 試料採取時期

試料の採取は非暖房期（8～9月）と暖房期（12～

表1 調査対象家庭の概要

調査地域	住居種別	住居の条件			暖房器具の種別	喫煙本数 (本/日)	
		材質	築後年数	窓材質			
農村地域	A	木	造	25	アルミ	PF	9
	B	木	造	39	木製	PF	0
	C	木	造	35	アルミ	ES	0
	D	木	造	20	アルミ	PS	18
	E	木	造	12	アルミ	PF	6
都市地域	F	木	造	6	アルミ	PS	0
	G	鉄筋コンクリート		16	アルミ	PF	0
	H	木	造	15	アルミ	PF	0
	I	鉄筋コンクリート		15	アルミ	PF	6
	J	木	造	1	アルミ	PF	5

PF：石油ファンヒーター，ES：電気こたつ

PS：石油ストーブ

* 岐阜県衛生研究所：500 岐阜市野一色4丁目6番3

* Gifu Prefectural Institute of Public Health:6-3,
Noishiki 4 chome, Gifu 500, japan

1月)の2回行った。また、平均濃度を求めるため、同一箇所では3回の繰り返し試料採取を実施した。

2. 3 試料の採取方法及び分析方法

ダスト及び多環芳香族炭化水素化合物の試料採取及び分析は松下らの方法⁹⁾に準拠した。

すなわち、オープンフェイスホルダーに石英繊維ろ紙(35mmφ Pallflex 2500)をセットし毎分20ℓ/分の流速で原則として連続24時間捕集した。この捕集作業を3回繰り返し行った。

分析はダスト量については重量法、多環芳香族炭化水素化合物は試料を採取した石英繊維ろ紙の二分の一をとり、細かく切って(5mm角)10mlの共栓付遠心管に入れベンゼン:エタノール混液(3:1)4mlを加え、次に、ろ紙に付着している気泡をスパチュラーで除いた後、超音波発生装置(島津SUS-103)を用いて15分間超音波抽出し(この操作を2回繰り返す)、3000r,p,mで15分間遠心分離する。上澄液2mlを10mlの共栓付遠心管に移し、5%水酸化ナトリウム溶液3mlを加えラボミキサーで激しく振り混ぜた後(30秒間)、3000r,p,mで10分間遠心分離する。上層のベンゼン溶液1mlを10mlのナシ型フラスコにとり、ロータリーエバポレーターで0.2mlまで濃縮したのち、窒素ガスを吹き付け乾固する。乾固物をアセトニトリル:水(4:1)溶液0.25mlに溶解し、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)の検液を調整した。この検液10μℓをHPLCに注入し、あらかじめ作成しておいた検量線から濃度を求めた。なお、HPLCの条件を表2に示した。

二酸化窒素の試料採取は、フィルターバジ法(24時間暴露 ADVANTEC)、ザルツマン法⁵⁾(15分間捕集)、TEAろ紙法⁶⁾(1ヵ月暴露)によった。

二酸化窒素の分析はナフチルエチレンジアミン法⁵⁾によった。

表2 HPLCの分析条件

装 置	日本分光 TRIROTAR-V (蛍光検出器)
カ ラ ム	Lichrosorb PR-18 (5μm) 内径 4.6mm id×250mm
カラム温度	室温
溶 離 液	アセトニトリル:水(4:1)
流 速	2ml/min
測定波長	励起 369nm 蛍光 408nm

結果及び考察

3. 1 ダスト量

ダスト量の測定結果の平均値を表3に示した。

ダスト量の平均の濃度は、0.05~0.10mg/m³と暖房の有無、住居内・外、地域による差は少なかった。しかし、非暖房期の住居内のダストを捕集した石英繊維ろ紙を目視してみると、ほとんどの住居の石英繊維ろ紙が灰色~黒色であったのに対して喫煙本数の多いD住居では黄色を帯びており、喫煙による影響が認められた。

そこで、非暖房期の住居内について、喫煙本数とダスト量の関係を調べ、図1に示した。

表3 ダスト量の測定結果

住居 種別	ダ ス ト 量 (mg/m ³)			
	非 暖 房 期		暖 房 期	
	住居内 (n=3)	住居外 (n=3)	住居内 (n=3)	住居外 (n=3)
A	0.12	0.12	0.08	0.02
B	0.06	0.07	0.07	0.05
C	0.05	0.06	0.03	0.04
D	0.18	0.07	0.13	0.07
E	0.10	0.06	0.04	0.05
平均	0.10	0.08	0.07	0.05
F	0.07	0.06	0.05	0.09
G	0.05	0.09	0.04	0.10
H	0.05	0.10	0.04	0.08
I	0.08	0.05	0.04	0.09
J	0.11	0.14	0.06	0.13
平均	0.07	0.09	0.05	0.10

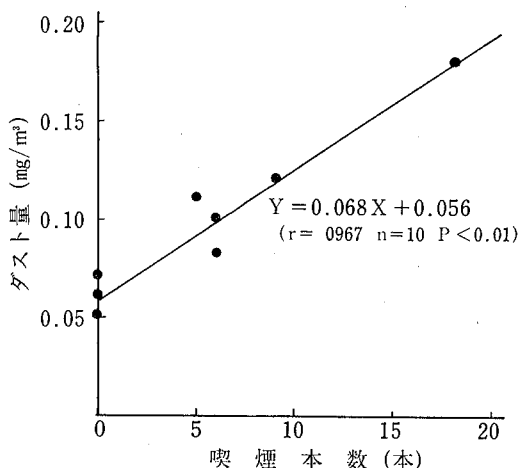


図1 ダスト量と喫煙本数との関係

喫煙本数X, ダスト量Yとしたときの関係式は $Y = 0.068X + 0.056$ ($r = 0.967$ $n = 10$ $p < 0.01$) と両者の間には高い相関関係が認められた。

3. 2 多環芳香族炭化水素化合物

ベンゾ (k) フルオランテン, ベンゾ (a) ピレン, ベンゾ (ghi) ペリレンの測定結果の平均値を表 4 に示した。

多環芳香族炭化水素化合物の濃度は, 地域等により異なっていたがベンゾ (K) フルオランテンでは $0.20 \sim 1.7\text{ng}/\text{m}^3$, ベンゾ (a) ピレンでは $0.43 \sim 4.7\text{ng}/\text{m}^3$, ベンゾ (ghi) ペリレンでは $0.20 \sim 6.6\text{ng}/\text{m}^3$ であった。非暖房期と暖房期の測定値を比較してみると暖房期が約 2 ~ 数倍高い値を示しており, 暖房による影響が認められた。

農村地域と都市地域との値を比較してみると住居内では, ほぼ同程度であったのに対して, 住居外では多環芳香族炭化水素化合物の成分により異なっていたが, 都市地域が約 2 ~ 数倍高い値を示していた。特に, 暖房期の住居外のベンゾ (a) ピレン, ベンゾ (ghi) ペリレン濃度の上昇が顕著であり, それぞれ5.3倍, 6.7倍と暖房期が高値を示していた。これは, 自動車などの移動発生源と冬期に形成される晴夜逆転層など気象的な要因が影響しているものと考えられる。

都市地域のベンゾ (a) ピレン濃度は, 三谷ら⁷⁾が名古屋市内で調査した値とほぼ同程度であった。

次に, 喫煙本数と室内空気中の多環芳香族炭化水素化合物の関係性を調べるため, 非暖房期の住居内について喫煙本数X, 多環芳香族炭化水素化合物Yとして関係式を求めた。その結果の一例としてベンゾ (a) ピレンを図 2 に示した。喫煙本数と濃度の関係は, ベンゾ (a) ピレンでは $Y = 0.031X + 0.416$ ($r = 0.701$ $n = 10$ $p < 0.01$), ベンゾ (k) フルオランテンでは $Y = 0.017X + 0.156$ ($r = 0.81$ $n = 10$ $p < 0.01$), ベンゾ (ghi) ペリレンでは $Y = 0.027X + 0.313$ ($r = 0.701$ $n = 10$ $p < 0.02$) と個体数が少ないものの喫煙本数と各多環芳香族炭化水素化合物の成分の間には高い相関関係が認められた。喫煙は室内空気中の多環芳香族炭化水素化合物の濃度上昇に寄与しているものと思われる。

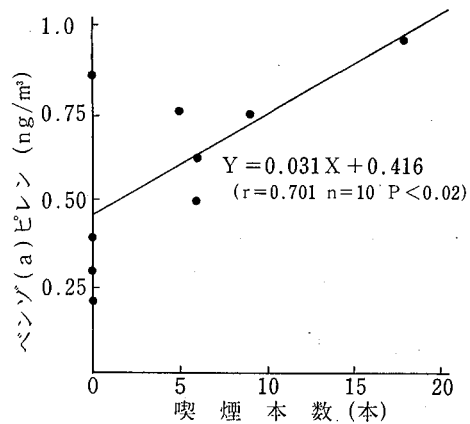


図 2 ベンゾ (a) ピレンと喫煙本数との関係

表 4 多環芳香族炭化水素化合物の測定結果

住居種別	多環芳香族炭化水素化合物濃度 (ng/m³)											
	非暖房期						暖房期					
	住居内 (n=3)			住居外 (n=3)			住居内 (n=3)			住居外 (n=3)		
	[k]	[a]	[ghi]	[k]	[a]	[ghi]	[k]	[a]	[ghi]	[k]	[a]	[ghi]
A	0.38	0.74	0.37	0.27	0.58	0.24	0.49	2.4	2.0	0.19	0.43	0.61
B	0.10	0.28	0.20	0.06	0.26	0.12	0.53	1.7	1.4	0.65	1.4	1.5
C	0.07	0.39	0.14	0.05	0.13	0.07	0.20	0.74	0.62	0.27	0.55	0.48
D	0.37	0.94	0.62	0.22	0.50	0.51	0.78	2.4	1.7	0.43	1.2	1.2
E	0.40	0.61	0.66	0.32	0.58	0.76	0.24	0.80	0.78	0.33	0.82	1.1
平均	0.26	0.59	0.40	0.18	0.43	0.34	0.45	1.6	1.3	0.37	0.88	0.98
F	0.18	0.29	0.17	0.30	0.38	0.28	0.70	1.9	2.2	1.3	2.7	3.2
G	0.15	0.20	0.20	0.20	0.50	0.32	0.56	2.0	3.9	0.93	5.9	8.5
H	0.14	0.84	0.31	0.27	0.61	0.68	0.44	1.4	1.6	1.1	2.3	2.3
I	0.26	0.49	0.35	0.13	0.48	0.31	0.61	2.3	3.5	3.5	8.8	13
J	0.25	0.75	0.14	0.81	1.6	0.56	0.68	1.8	1.6	1.6	3.6	6.1
平均	0.20	0.51	0.23	0.34	0.71	0.43	0.60	1.9	2.6	1.7	4.7	6.6

[k] : ベンゾ [k] フルオランテン, [a] : ベンゾ [a] ピレン, [ghi] : ベンゾ [ghi] ペリレン

3. 3 二酸化窒素

二酸化窒素の測定結果の平均値を表5に示した。

フィルターバジジ法による二酸化窒素の濃度を非暖房期と暖房期で比較してみると非暖房期においては住居内・外とも同程度の濃度であったのに対し暖房期では住居内が農村地域で約4倍、都市域が約7倍高値を示しており、室内暖房による二酸化窒素の住居内での上昇が認められた。また、都市地域では農村地域に比べて約2~3倍高い値を示していた。

暖房器具の違いによる住居内の二酸化窒素濃度を比較してみると、石油ファンヒーター使用の家庭では約80ppb、石油ストーブが約50ppb、電気こたつ約10ppbと石油ファンヒーター使用の家庭が最も高い値を示していた。これは石油ファンヒーターの場合、燃料をガス化し高温燃焼をさせるため、二酸化窒素が多く発生するといわれており、それが影響しているものと考えられる。

暖房期の室内の二酸化窒素濃度と環境大気の濃度レベルとを比較するため、環境大気中の二酸化窒素の簡易測定法として用いられるTEAろ紙法による1ヵ月間暴露による濃度を測定した。その結果、農村地域が580 $\mu\text{g}/\text{day}/100\text{cm}^3$ 、都市地域が1100 $\mu\text{g}/\text{day}/100\text{cm}^3$ と県が実施している環境大気調査地点のうち最も高い値を示している岐阜市南保健所(平成元年度年平均値167 $\mu\text{g}/\text{day}/100\text{cm}^3$)に比べ農村地域が約3.5

表5 二酸化窒素の測定結果

調査家庭	フィルターバジジ法 (ppb)				TEAろ紙法 ($\mu\text{g}/\text{日}/100\text{cm}^3$)	
	非暖房期		暖房期		暖房期	
	住居内 (n=3)	住居外 (n=3)	住居内 (n=3)	住居外 (n=3)	住居内	住居外
A	7.5	7.2	70	2.7	630	46
B	7.2	6.8	27	12	360	92
C	7.8	8.5	10	5.5	130	78
D	8.6	12	21	14	400	160
E	13	14	41	15	1400	77
平均	8.8	9.7	34	9.8	580	95
F	11	11	83	13	980	100
G	20	19	61	21	350	110
H	17	17	210	21	2000	125
I	14	14	57	20	660	160
J	14	27	93	24	1400	220
平均	15	18	100	20	1100	140

倍、都市地域が約6.6倍と暖房期の室内空気中の二酸化窒素は高濃度であることが認められた。

次に、暖房器具の使用時における室内空気中の二酸化窒素濃度変化を調べるため、6畳の居間において一般家庭で使用されている熱量約3000Kcal/hrのエアコン、石油ファンヒーター、石油ストーブを通常の状態で使用して経時変化を調べ図3に示した。エアコン使用では19ppbとほぼ一定であったのに対し、石油ファンヒーター、石油ストーブ使用では点火から30分後に約200ppb、1時間30分後に石油ファンヒーター約450ppb、石油ストーブ約300ppbとなり、環境大気の基準値(1日の平均60ppb)を大きく上回っていた。

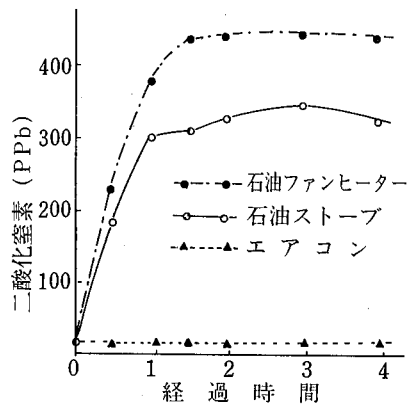


図3 暖房器具の種類によるNO₂の経時変化

一般に有害物質の人体への暴露は、低濃度長時間暴露に比べ高濃度短時間暴露の方が生体への影響が大きいと言われていることから⁹⁾、室内排気型の石油ファンヒーター、石油ストーブの使用にあたっては換気に十分注意する必要があるものと思われる。

3. 4 個人暴露量調査

今回の測定結果をもとに鈴木らが報告している⁹⁾、乳児、幼児等の呼吸量、室内生活時間等から体重1kg当たりの暴露量を試算し、その結果を表6に示した。

乳児、幼児は体重当たりの呼吸量が多く、しかも室内生活時間が長いいため、体重1kg当たりの暴露量は成人の約4~5倍高い値となった。

一般に乳児、幼児は感受性が高いといわれていることから、乳幼児がいる家庭では室内排気型の石油ファンヒーター、石油ストーブの使用にあたっては換気に心がける必要があるものと思われる。

表 6 個人暴露量の調査結果

区分	年齢 (才)	体重 (kg)	呼吸量 (ℓ/hr)	室内生活時間 (hr/日)	調査地域	多環芳香炭化水素化合物濃度 [ng/Kg(体重)/日]						二酸化窒素 [μg/Kg(体重)/日]	
						[k]		[a]		[ghi]		非暖房期	暖房期
						非暖房期	暖房期	非暖房期	暖房期	非暖房期	暖房期		
乳児	0	3	96	20	農村地域 都市地域	0.17	0.29	0.38	1.02	0.26	0.83	5.6	21.8
						0.13	0.38	0.33	1.22	0.15	1.66	9.6	64.0
幼児	2	9.5	213	20	農村地域 都市地域	0.12	0.20	0.26	0.72	0.18	0.58	3.9	15.3
						0.07	0.27	0.23	0.85	0.10	1.17	6.7	44.8
夫	30	60	864 (672)	4 (8)	農村地域 都市地域	0.04	0.07	0.09	0.24	0.06	0.19	1.3	5.0
						0.03	0.09	0.08	0.28	0.03	0.38	2.2	14.7
主婦	30	50	700 (560)	10 (8)	農村地域 都市地域	0.06	0.10	0.14	0.37	0.09	0.30	2.0	7.8
						0.05	0.14	0.12	0.44	0.05	0.60	3.4	23.0

[k]:ベンゾ[k]フルオランテン, [a]:ベンゾ[a]ピレン, [ghi]:ベンゾ[ghi]ペリレン。()内は睡眠中の呼吸量

ま と め

岐阜市周辺の一般住居の住居内及び住居外のベンゾ(k)フルオランテン, ベンゾ(a)ピレン, ベンゾ(ghi)ペリレンの多環芳香族炭化水素化合物及び二酸化窒素の実態を把握するため, 農村地域, 都市地域の住居を対象に非暖房期と暖房期に調査実施し, 次の結果を得た.

- 1) ダスト量は, 0.05~0.10mg/m³と住居内・外, 暖房の有無, 地域差による差異は少なかった.
- 2) 多環芳香族炭化水素化合物の濃度は, 非暖房期に比べて暖房期では2~数倍高値を示していた. 特に, 暖房期の都市地域の住居外においてベンゾ(a)ピレン4.7ng/m³, ベンゾ(ghi)ペリレン6.6ng/m³と高値を示した.
- 3) フィルターパッジ法による二酸化窒素濃度を測定したところ, 暖房期の住居内濃度は非暖房期に比べ数倍高い値を示していた. また, TEAろ紙法による暖房期の住居内濃度は1100μg/day/100cm³と環境大気レベルの数倍高い値を示した.
- 4) 石油ファンヒーター, 石油ストーブを6畳間で使用した場合二酸化窒素濃度は, 点火から30分後に約200ppb, 1時間30分後にそれぞれ約450ppb, 約300ppbを示した.
- 5) 個人暴露量を呼吸量, 室内生活時間から試算したところ, 体重1kg当たりの暴露量は乳幼児の場合, 成人の4~5倍高値を示した.

謝 辞

本調査を進めるにあたって, 試料の採取にご協力賜った衛生研究所職員各位に深謝いたします.

本調査の一部は, 平成元年度厚生科学研究補助金(医療研究事業)により実施した.

文 献

- 1) 日本放送協会放送世論調査所編: 昭和55年度国民生活時間調査, 1981
- 2) 香川 順: 室内汚染問題の歴史的経緯, 医学のあゆみ, 144, 877-879, 1988
- 3) 前田和甫: 暖房器具などの二酸化窒素による健康影響, 医学のあゆみ, 144, 888-890, 1988
- 4) 松下秀鶴, 塩崎卓哉, 加藤幸彦, 後藤純雄: 高速液体クロマトグラフィーによる大気浮遊粉じん中のベンゾ(a)ピレン簡易分析法, 分析化学, 30, 362-368, 1981
- 5) 環境庁企画調整局研究調整課編, 環境測定分析参考資料(第3分冊), P170, 環境庁, 1978
- 6) 森 仁: 環境大気中のTEAろ紙法, アルカリろ紙法及び二酸化鉛法による測定値の比較, 岐阜県衛生研究所年報, 13, 33-35, 1987
- 7) 三谷一憲, 土屋博信, 酒井 潔, 山中克巳, 水野寿: 一般住宅空気中のベンゾ(a)ピレン濃度, 名古屋市衛生研究所報, 33, 57-59, 1987
- 8) 岐阜県衛生環境部編, 環境白書(平成元年度), P36, 岐阜県, 1989

- 9) 中井里史, 新田裕史, 小野雅司, 前田和甫: 幹線道路周辺家庭の屋内外の二酸化窒素濃度に対する沿道汚染の寄与に関する研究, 大気汚染学会誌, 27, 122-132, 1992
- 10) 鈴木 茂, 永野 敏, 佐藤静雄: 神奈川県下における屋外および屋内空气中の塩化ベンゼン類の測定, 大気汚染学会誌, 21, 419-427, 1986

岐衛研所報

Rep. Gifu
Inst. P. H.

水道水の異臭味の原因について

梶川正勝*, 森 仁*, 今井準三*

Research of Nasty Order and Taste in the Tap Water

Masakatsu KAJIKAWA*, Hitoshi MORI* and Junzo IMAI*

はじめに

近年、水道水の水質について、衛生上はもちろんのことおいしい水の点からも関心が持たれている。特に臭味については苦情が多く、厚生省の調査によると、水道水において、味が気になると訴えている人の数は昭和59年度680万人、60年代にはいって1,000万人を突破、平成元年度で1,700万人に達し、年々増加の傾向にあると言われている¹⁾。その原因の主なもののかび臭によるものであり、生活排水の汚染による水源の富栄養化に伴うプランクトンの大量発生の結果、2-メチルイソボルネオール、ジオスミン等の臭気物質の着臭によるとされている²⁾。他にも一部給水施設の汚染によることが指摘されている³⁾。

県内においても水道水の臭味の苦情は多く、昭和55年7月にE市上水道で起きたかび臭の発生は遠く愛知県の上水道までも影響を与えた事件であった。最近では大きな問題となる事件は発生していないが、個々の家庭での異臭味の苦情が寄せられている。

今回の調査は上記のかび臭の問題とは思われないが、最近の事例で、地下水を水源とするK市上水道から給水を受けている一部の家庭で、水道水がくさくてまずいという内容の苦情が寄せられた。そこでこの異臭味の原因について調査する機会を得たのでその結果について報告する。

対象及び調査方法

K市の水道水を利用している一般家庭で、昭和63年以降臭味の点で苦情のあった10戸と市の建物2戸の計12戸を対象とした。調査は平成2年10月、平成3年2月、5月、8月の季節ごとの年4回行った。採水にあたっては、一日のうちで水質の異なると思われる朝の使用前の水（朝一番の水）、5分以上放水後の水（放流後の水）を清浄なガラスびんに採取した。測定項目はPH値、導電率、臭気、味、残留塩素、鉄、亜鉛、銅、マンガンとし、測定は上水試験方法によった。

結果および考察

この水道は地下水を利用しているので表流水にみられるかび臭類によるものとは考えられず、浄水以後の配水、給水施設によるものと推測し調査を行った。

4回の調査結果につき、朝一番の水と放流後の水の水質について差異が認められた試料（金属類については0.05mg/1以上の差異）及び原水について表1に示した。

初回の調査においては臭味に異常がある試料は認められなかったが、朝一番の水からは鉄、亜鉛、銅等の金属類が放流後の水より多く検出した。銅を検出した試料は温水器を使用している家庭であった。

2回目の調査においては朝一番の水で微金属臭味が感じられたものが1試料あり(C-1)、この水からは鉄

* 岐阜県衛生研究所：500 岐阜市野一色4丁目6番3号

* Gifu Prefectural Institute of Public Health:6-3, Noishiki 4chome, Gifu 500, Japan

表 1 水質試験結果

採水年月	検 体 名	臭 味	残留塩素 ppm	金属類			マンガン mg/l	朝一番と放流後 の相違	
				鉄 mg/l	亜鉛 mg/l	銅 mg/l			
第1回目 (H3. 10/23)	B-1	朝一番	無臭無味	0	0.04	0.11	0.07	0.00	亜鉛、銅
	-2	放流後	塩素臭無味	0.3	0.00	0.00	0.00	0.00	
	D-1	朝一番	塩素臭無味	0.15	0.05	0.02	0.00	0.00	鉄
	-2	放流後	"	0.35	0.00	0.01	0.00	0.00	
	G-1	朝一番	無臭無味	<0.1	0.09	0.02	0.04	0.00	鉄
	-2	放流後	塩素臭無味	0.25	0.00	0.01	0.00	0.00	
	H-1	朝一番	無臭無味	<0.1	0.02	0.06	0.02	0.00	亜鉛
	-2	放流後	塩素臭無味	0.25	0.01	0.01	0.00	0.00	
第2回目 (H3. 2/18)	C-1	朝一番	微金属臭味	0	0.17	1.05	0.02	0.00	臭味、鉄、亜鉛
	-2	放流後	塩素臭無味	0.3	0.00	0.01	0.01	0.00	
	D-1	朝一番	塩素臭無味	0.15	0.07	0.05	0.01	0.00	鉄
	-2	放流後	"	0.3	0.00	0.01	0.01	0.00	
	G-1	朝一番	塩素臭無味	0.15	0.08	0.06	0.01	0.00	鉄、亜鉛
	-2	放流後	"	0.35	0.01	0.00	0.00	0.00	
	K-1	朝一番	微どぶ様臭味	0.1	0.02	0.00	0.01	0.00	臭味
	-2	放流後	塩素臭無味	0.3	0.00	0.00	0.01	0.00	
第3回目 (H3. 5/16)	A-1	朝一番	微どぶ様臭味	<0.1	0.00	0.00	0.00	0.00	臭味
	-2	放流後	塩素臭無味	0.3	0.00	0.00	0.00	0.00	
	B-1	朝一番	塩素臭無味	0.15	0.05	0.03	0.01	0.00	鉄
	-2	放流後	塩素臭無味	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	
	G-1	朝一番	塩素臭無味	<0.1	0.05	0.10	0.04	0.00	亜鉛
	-2	放流後	塩素臭無味	0.3	0.01	0.01	0.01	0.00	
	K-1	朝一番	微どぶ様臭味	<0.1	0.04	0.01	0.01	0.00	臭味
	-2	放流後	塩素臭無味	0.3	0.00	0.00	0.00	0.00	
第4回目 (H3. 8/20)	A-1	朝一番	微金属どぶ様臭味	0	0.52	0.11	0.01	0.00	臭味、鉄、亜鉛
	-2	放流後	塩素臭無味	0.15	0.02	0.00	0.00	0.00	
	B-1	朝一番	無臭無味	<0.1	0.07	0.03	0.02	0.00	鉄
	-2	放流後	塩素臭無味	0.15	0.00	0.01	0.01	0.00	
	G-1	朝一番	無臭無味	0	0.08	0.11	0.01	0.00	鉄、亜鉛
	-2	放流後	塩素臭無味	0.3	0.00	0.01	0.00	0.00	
	I-1	朝一番	微どぶ様臭味	0	0.02	0.00	0.01	0.00	臭味
	-2	放流後	塩素臭無味	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	
	K-1	朝一番	微どぶ様臭味	0	0.02	0.01	0.01	0.00	臭味
	-2	放流後	塩素臭無味	0.3	0.00	0.00	0.00	0.00	
原 水	(H4. 2/10)		無臭無味	0	0.00	0.00	0.00	0.00	

備考 朝一番と放流後の相違欄の金属についてはその差が0.05mg/l以上のものを示した。

が0.17mg/1, 亜鉛が1.05mg/1 検出された。他に微どぶ様臭味が感じられたものが1試料あった(K-1)。

3回目の調査においては微どぶ様臭味が感じられたものが2試料あった(A-1, K-1)。

4回目の調査において微金属臭味, 微どぶ様臭味が同時に感じられたものが1試料あり(A-1), この水からは鉄が0.52mg/1, 亜鉛が0.11mg/1 検出された。他に微どぶ様臭味が感じられたものが2試料あった(I-1, K-1)。なお, 原水の調査では臭味に異常は認められず, 金属類も全て0.00mg/1であった。以上, 今回の調査の結果, 微金属臭味が延べ2件, 微どぶ様臭味が延べ6件検出された。

実験室的に鉄, 亜鉛の金属片を蒸留水(無臭水)に添加して調製した鉄, 亜鉛溶液について, 臭味のいき値を測定すると, 鉄は0.4~0.2mg/1, 亜鉛は4~2mg/1であった。臭味のいき値とされている鉄0.5~0.1mg/1, 亜鉛5~2mg/1の値⁹⁾とほぼ一致していた。従って, 今回の微金属臭味の原因は鉄, 亜鉛ではないかと思われる。なお, 銅の検出は瞬間湯沸かし器等温水器(銅管使用)連結の給水栓から採水したためであり, 今回の調査結果の0.00~0.07mg/1の濃度では臭味に影響しないものと思われる。

微どぶ様臭味については, いずれも残留塩素の検出されない朝一番の水に認められた。これはまったくのどぶ臭味ではなく, しかも金属臭味とは異なって感じられたことからこの表現を用いた。2月に1件, 5月に2件, 8月に3件と季節による影響が考えられた。A-1からは4回の調査の内2回, K-1からは3回どぶ様臭味が認められた。K-1についてはふだんにおいても, しばしば使い始めの水に異臭味がすると言われていた。この給水栓からは朝一番の水であるにもかかわらず鉄, 亜鉛等の検出量は小さく, 金属管を除いた配水系等に原因があるとして調査中である。

臭味を認めた試料はいずれも朝一番の水であり, 放流後の水からは塩素臭を除いて異臭味は認められなかった(微量のチオ硫酸ナトリウムを添加して塩素臭を除去した試験においても異臭味は認められなかった)。

ま と め

今回, 異臭味の苦情の多くを占めるかび臭味の問題ではないが, 地下水を水源とする上水道から給水されている一部の家庭で起きた異臭味の苦情につき, その原因について調査を行った。異臭味の種類は金属臭味とどぶ様臭味でいずれも微異臭味であった。

金属臭味の認められた試料からは鉄, 亜鉛の濃度がいき値近く検出された。どぶ様臭味は夏期に多く認められる傾向があり, その臭味の質と原因については今後検討の予定である。いずれの臭味も朝一番の水に認められ, 原水及び放流後の水からは認められなかった。このことから, 臭味の原因は浄水処理以後に発生したものであり, 金属臭味の原因は夜間に水道水が停滞している間に, 臭味成分が施設材質等から溶出し, 水に異臭味をつけたものと思われる。

本報告の趣旨は第43回全国水道研究発表会で発表した。

謝 辞

この調査にご協力頂いた関係市の方々に感謝いたします。

文 献

- 1) 山村 充, 伊木聖児: 最近の異臭味被害の状況と対策, 第42回全国水道研究発表会講演集, 668-670, 1991
- 2) 衛生常設調査委員会報告: 水道水のかび臭の原因と対策 [1], 水道協会雑誌, 532, 67-90, 1979
- 3) 矢部禎昭, 菱沼春紀: 生活と水質6, 水, 6, 24-27, 1981
- 4) 八木正一: 水の味とにおい, 水道協会雑誌, 590, 65-79, 1983
- 5) Jesse M. COHEN, L.J. KAMPHAKE, E.K. HARRIS, and R. Richard L. WOODWARD: Taste Threshold Concentrations of Metals in Drinking Water, Jour. AWWA, May, 660-670, 1960

岐衛研所報

Rep. Gifu
Inst. P. H.

下呂温泉の新しい泉源の化学成分について

寺尾 宏*, 梶川正勝*, 清水英徳*

Chemical Composition of the Well Water Drilled Recently in Gero
Hot Spring Area

Hiroschi TERAO*, Masakatsu KAJIKAWA*, Hidenori SHIMIZU*

はじめに

下呂温泉は木曾川の支流である飛騨川沿いの温泉地である。年間宿泊者数が150万人を超える全国でも有数の温泉地であり、湯量が極めて多く岐阜県の重要な観光資源として多くの人々に親しまれている。また、近年温泉を利用した国際的な保養基地構想が打ち出され将来の発展に大きな期待が寄せられている。

温泉水は地質構造的にみると、活断層として知られている阿寺断層群の1つである下呂断層とその副断層の強破砕部からゆう出していると考えられている。しかし、御岳、白山などの火山からも遠く離れており、そのメカニズムは十分には明らかになっていない。

下呂温泉の歴史は古く、700年以上も前の鎌倉時代(文永年間)に飛騨川の川原から発見され、江戸時代の天保年間には3万人の湯治客があったと記録されている。昭和時代に入り温泉地として大きく発展し、これに伴い温泉井の掘削件数も増加し、1965年には泉源数は63、総湯量は1分間当たり9,780ℓに達した。しかし、その後泉源数、宿泊者数の増加にもかかわらず5年後の1970年には総湯量は7,150ℓに減少した。当時、この原因として過剰湯湯による資源量の減少が大きいと考えられていた¹⁾。

これらの事情をふまえて、1974年には温泉水の保護を目的に全国的にみても画期的な温泉水の集中管理事業がスタートし現在に至っている。下呂温泉の中央を

流れる飛騨川周辺の高温の泉源10数本だけを利用し、これらの泉源の湯を2か所の貯湯タンク集めて各タンクから2系列で旅館、保養所などにパイプラインで配湯するシステムである。この事業の発足により、中心部における新規掘削は事実上できなくなった。しかし、最近周辺地域では新たにいくつかの泉源が掘削され、新しいリゾート施設などで使用が開始され、あるいは計画されている。下呂温泉が周辺部の開発を含めてより発展をしていくためには、これらの新しい泉源に期待されるところが大きいと考えられる。

そこで、新しく掘削された周辺部の泉源の化学成分などの特徴を、利用許可申請のために岐阜県衛生研究所で行った分析結果を利用して、下呂温泉を代表する平均的な泉質とみなすことができる集中管理システムに使用している混合湯と比較することにより明らかにした。

調査対象の泉源

今回調査対象とした泉源は、1989年から1991年にかけて掘削された6地点の泉源であり、掘削深度はいずれも300m、その所在地を図1に示した。比較検討に使用した集中管理システムの混合湯のデータは1988年10月25~26日に幸田系列(主として飛騨川右岸の泉源から集湯)、および湯之島系列(同左岸)の各集湯タンクにおける測定結果である。なお必要に応じて、混

* 岐阜県衛生研究所: 500 岐阜市野一色4丁目6番3号

* Gifu Prefectural Institute of Public Health: 6-3, Noishiki 4 chome, Gifu 500, Japan

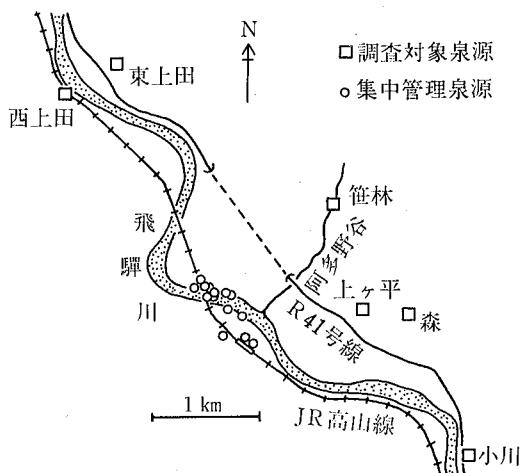


図1 下呂温泉の泉源の所在地

合湯と同時期に行った集中管理システムに使用している各泉源、およびその他の既存の泉源の分析結果も利用した。

結果および考察

表1に調査対象とした6泉源の化学成分などの測定結果を示した。

1. 泉温

泉温は20.3℃～25.3℃の範囲にあり、温泉法の基準値25℃を超える泉源は1つに過ぎなかった。

集中管理システムの混合湯は55.7、55.2℃、最高81.9℃（共有2号泉）に達しており、両者に大きな差がみられた。

2. pH

pHは9.38～9.74の範囲にあり、天然水としては非常に高い値であり、混合湯と比較してもより高pHを示した。下呂温泉の温泉水は、アルカリ性が強い

に入浴時の皮膚に対する特有の接触感覚があり古くから名湯として多くの人々に好まれてきた。この特徴を新しい泉源も受け継いでいることが明らかになった。また、pHがおよそ9.5以上になると手に湯が触れただけで特有の接触感覚があり、pHが9.0付近の混合湯にはみられないこの感覚が新しい泉源のいくつかでみられた。

3. 導伝率

6泉源の導伝率は95～169μS/cmの範囲であった。混合湯はそれぞれ506、534μS/cmであり、その比はおよそ0.2～0.3であり溶存成分が少ないことを反映している。これは泉温が示すように地下における岩石との接触温度が低く、岩石からの溶出量が少ないためと考えられる。岐阜県における地下水の導伝率の平均値は、108.9μS/cmであり²⁾、これと比較するとほぼ同レベルの値であった。濃尾平野の地下水では200μS/cmを超える地点も多く、これらの泉源は温泉水としては溶存成分が非常に少ないことを示している。

4. 陽イオン

陽イオン成分をみると、Naイオンが主成分であり、Kイオン、Caイオン、Mgイオン濃度はいずれも低かった。特にMgイオンは0.002～0.06mg/lであり、一般的な地下水（岐阜県内平均濃度 2.64mg/l²⁾）と比較して極めて低い値であった。これはアルカリ性温泉の特徴であり、Mgイオンが溶出後アルカリ性に液性に変化したために沈殿をした、あるいはアルカリ性のためにMgイオンが母岩から溶出しなかったためかと思われる。

アルカリ性温泉のゆう出は花こう岩質の岩石地帯に多くみられる。その成因は二酸化炭素の供給が限られpHが大きく上昇するためと考えられている³⁾。この地

表1 調査対象泉源、および集中管理システムの混合湯の化学成分

泉源名	採水月日	泉温 ℃	pH	EC μS/cm	Na mg/l	K mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	F mg/l	Cl mg/l	Alk me/l	SO ₄ mg/l	SiO ₂ mg/l
1 東上田	1989.12. 1	20.3	9.39	95	15.2	0.7	6.2	0.06	3.3	2.3	0.73	3.0	18.7
2 西上田	1989.12. 1	22.8	9.74	156	34.0	0.5	1.8	0.002	8.2	2.3	1.05	6.1	18.0
3 森	1990. 9.18	22.9	9.49	130	31.5	0.4	2.1	0.003	8.3	3.7	0.87	7.6	19.5
4 小川	1990.10.30	22.4	9.89	169	39.8	0.4	1.8	0.002	10.6	1.9	0.85	5.0	22.2
5 笹林	1991. 7.17	20.5	9.71	141	31.4	0.5	3.4	0.002	10.8	0.7	0.70	9.7	18.4
6 上ヶ平	1991. 7.17	25.3	9.38	102	24.3	0.6	3.0	0.004	0.7	0.9	0.97	2.2	15.1
幸田湯之島	1988.10.25	55.7	9.06	534	121.5	2.5	1.9	0.02	16.3	78.8	1.75	12.8	52.0
	1988.10.26	55.2	8.77	506	109.8	2.3	5.1	0.08	12.9	85.9	1.44	11.8	51.4

域には花こう岩と同じ火成岩の一種である流紋岩が広く分布しており、アルカリ性温泉をゆう出する母岩になっている。

5. 陰イオン

陰イオン成分はFイオンが高い値を示した。濃度範囲は0.7~10.8mg/lであり、1泉源を除くといずれも温泉法の基準値2mg/l（厳密には2mg/kg）を超えた。地下水に含まれるFイオンは、岐阜県衛生研究所で実施している地下水を水源とする水道原水の測定結果から一般には0.1mg/l以下と考えられるが、これと比較すると非常に高い値を示した。

Fイオン濃度が高いのは下呂温泉の特徴の1つであり、集中管理システムに使用している泉源では20mg/lを超える泉源もいくつかみられ、混合湯はそれぞれ16.3, 12.9mg/lを示している。これらと比較すると低い値であるが、Fイオンの摂取は歯に影響があり（水道水では基準値が0.8mg/l）、混合湯と同様飲用利用には注意を払わねばならない。

上ヶ平泉源は強いアルカリ性を示すにもかかわらずFイオン濃度は0.7mg/lであり、他の泉源と比較して低い値であった。下呂温泉には他にもpHが9.77の強いアルカリ性を示すにもかかわらず、F濃度が0.7mg/lの試掘井（300m）が存在している。地域的に離れておらず地質学的にみて同じであり、アルカリ性の強い泉質でありながら、なぜふっ素イオン濃度に差がみられるのかその原因については不明である。

鈴木は、阿武隈山地の広い地域のアルカリ性鉱泉のふっ素について報告している⁹⁾。これらのpHは9.5前後であるが、Fイオン濃度はほとんどが1mg/l以下であり、母岩中のふっ素含有量が低いためと考察しており、下呂温泉とは異なる泉質を示している。

Clイオン濃度は0.7~3.7mg/lの範囲であり、県内の地下水の平均値4.82mg/l、飛騨川の河川水（1.6~2.3mg/l）と同レベルであり、集中管理システムの混合湯と比較すると、約20~100分の1の濃度であり大きな違いを示した。

下呂温泉には、集中管理システムの泉源の他に一般家庭などで古くから利用されている泉源がいくつか存在している。これらの中から8泉源を選び、いずれの泉源も40℃以下の泉温、強アルカリ性（pH9.5前後）、低Clイオン濃度（1.0~14.5mg/l）などの泉質であ

り、今回の調査対象泉源と非常に類似した泉質であることを明らかにしている⁹⁾。また、酸素同位体組成を指標とした温泉水の起源調査では降水が主な起源であることも明らかにしており⁹⁾、これら結果から考えると今回の調査対象である新しい泉源も降水起源の可能性が大きいと推定できた。

アルカリ度は0.70~1.05me/lの範囲であり混合湯のおよそ半分の濃度であった。アルカリ度はHCO₃イオンとCO₃イオンの含量とみなすことができるが、PHは9を大きく超えておりCO₃イオンがかなりの割合で存在していると考えられる。

SO₄イオンは2.2~9.7mg/lの範囲であり混合湯12.8, 11.8mg/lと比較すると低い値であった。これらの濃度は県内地下水の平均値8.17mg/lと同レベルの濃度であった。

6. シリカ

SiO₂は15.1~22.2mg/lの範囲であり混合湯の52.0, 51.4mg/lと比較すると他の成分同様低い値であった。SiO₂はケイ酸塩の加水分解成生物として岩石、土壌との反応で溶け出してきた成分である。SiO₂の溶出は反応温度に依存しており、より泉温の低い調査対象の新しい泉源の方が低濃度であったと考えられる。

7. 当量濃度比

各泉源および混合湯の陽イオン、陰イオンのそれぞれの当量濃度比（%）を表2に示した。陽イオンはNaイオンが66.7~94.5%を占めたが、東上田泉源を除くと90%前後であり混合湯に近い値を示し、アルカリ土類元素であるCa, Mgイオンに比べて圧倒的にNaイオンが多い下呂温泉の特徴を示している。

陰イオンの大きな特徴は、いずれの泉源もClイオンに比べてFイオンの割合が多かった。この現象は通常

表2 調査泉源および集中管理システムの混合湯の当量濃度比

泉源名	Na	K	Ca	Mg	F	Cl	Alk	SO ₄
1 東上田	66.7	2.0	31.3	0.0	16.9	6.3	70.7	6.1
2 西上田	93.5	0.8	5.7	0.0	25.8	3.9	62.7	7.6
3 森	92.3	0.7	7.0	0.0	27.8	6.6	55.5	10.1
4 小川	94.5	0.6	4.9	0.0	35.6	3.5	54.3	6.6
5 笹林	88.2	0.8	11.0	0.0	38.1	1.3	47.0	13.6
6 上ヶ平	86.5	1.2	12.3	0.0	3.4	2.3	90.0	4.3
幸田	97.1	1.2	1.7	0.0	16.8	43.6	34.3	5.3
湯之島	93.7	1.2	5.0	0.1	14.2	50.6	30.1	5.1

単位：%

の天然水にはみられないことであり、Fイオンの当量濃度比(%)が30%以上の泉源が2地点でみられた。

以上の結果から、今回調査対象とした下呂温泉の新しい泉源は、泉温を除けばアルカリ性単純温泉である下呂温泉の泉質に類似していることが明らかになり、温泉資源としての利用価値は高いと思われる。

しかし、現在の温泉法では酸性の温泉については水素イオン(Hイオン)1kg中1mg以上という療養泉の規定があるが、アルカリ性の温泉水には水酸イオン(OHイオン)による規定はない。たとえpHが9以上のゆう水であっても温泉には該当しないことになる。

今回調査対象とした6泉源の中で、上ヶ平泉源だけが25℃をわずかに超えているために療養泉(アルカリ性単純温泉)に該当しているが、他の5泉源はFイオンが温泉法第2条の規定を超えるだけで療養泉には該当していない。

野口は、皮膚の表皮はアルカリ性であると水分を確保して湿潤となり、特に角質層は膨大軟化し、痂皮や鱗屑を融解すると、アルカリ性温泉の皮膚に対する効能を述べている⁷⁾。このようにアルカリ性の強い「温泉水」の療養効果の指摘もあり、療養泉として多くの人に利用できるように検討をすすめることを提案したい。

ま と め

1. 下呂温泉の周辺部の新しい泉源の分析結果をもとに泉源の特徴を明らかにした。泉温が低く、6泉源の中で25度を超えたのは1泉源(25.3℃)であり、他は20~22℃の範囲であった。

2. 天然水としてpHは非常に高く、6泉源の平均値は9.60(9.38~9.89)であった。この値は集中管理システムに利用している泉源より高い値であった。

3. 溶存成分が少なく、導伝率は95~169 μ S/cmであり、通常の地下水と同レベルであった。

4. 現在の規定では、泉温の低いアルカリ性泉は療養泉に該当しない。アルカリ性泉の皮膚に対する効能も指摘されており、将来療養泉に加えることを提案したい。

文 献

- 1) 下呂温泉事業協同組合：下呂温泉における源泉保護対策と有効利用の究明、活路開拓調査指導事業報告書、下呂温泉事業協同組合、1985
- 2) 寺尾 宏、森 仁、加藤喜久雄：岐阜県における地下水、河川水の主要化学成分、日本陸水学会第53回大会講演要旨集、121、1988
- 3) 一国雅巳、鈴木励子、鶴見 実：水-岩石相互作用の生成物としてのアルカリ性鉱泉水、地球化学、16、25-29、1982
- 4) 鈴木励子：アルカリ性鉱泉中のフッ素、地球化学、13、25-31、1979
- 5) 未発表データ
- 6) 寺尾 宏、清水英徳、加藤喜久雄：岐阜県下呂温泉における温泉水の化学成分と酸素同位体組成との関係について、日本地球化学会年会講演要旨集、188、1989
- 7) 野口順一：温泉医療の動向と課題、温泉と健康づくり、60-66、健康と温泉FORUM実行委員会、1990

岐衛研所報

Rep. Gifu
Inst. P. H.

市場に流通する生薬の品質について(第2報*)

桂皮中ケイアルデヒド類含量について

坂井至通**, 孟正木***

Quality of Commercial Crude Drugs

II. Contents of Cinnamaldehydes in Commercial Cinnamonum Bark

Yoshimichi SAKAI** and Zheng-mu MENG***

はじめに

近年、医療用漢方薬の使用が高まってきている。漢方薬に用いる生薬は天然物であることから急激な生産増加は困難であり、漢方薬の需要が増せば品薄となり、粗悪品が取引され品質低下を招くことも必然的である。良品質の生薬原料を用いてはじめて漢方薬の薬効を期待できるのであり、生薬の品質確保は不可欠である。

第12改正日本薬局方(以下局方という)に桂皮¹⁾は、「*Cinnamomum cassia* Blume 又はその他同属植物(Lauraceae)の樹皮をそのまま又は周皮を多少除いたものである」と記載され、漢方薬原料、健胃薬として第1局から収載されている重要な生薬である。

漢方210処方²⁾では、かぜ薬、鎮痛鎮痙薬、解熱鎮痛消炎薬、動悸抑制薬、保健強壯薬、婦人薬とみなされる処方に配合され(出現頻度31.8%)、一般用医薬品³⁾では芳香健胃薬として粉末を製剤に配合されている。

現在日本市場で流通する桂皮には、中国産桂皮(広東、広西、広南、雲南、貴州、東興)、ベトナム桂皮(ベトナム産広南桂皮、安南桂皮)、セイロン桂皮など

があり、年間約1,500トンが輸入されている。その約90%は中国産(広南桂皮、東興桂皮)とベトナム産が占め、その内約15%が医薬品原料に供されている¹⁾。

ヨーロッパでも古くから桂皮が使われ、ギリシア本草(*Dioscodides*)にシナモン(*Kinnamon*)とカシア(*Kassia*)の2品が見られ、アラビア人により東洋からもたらされたとされている。シナモンはセイロン桂皮の若年枝の皮で、コルク層を取り去って調製し、香気、味の最も優れた品として賞用されているが、漢方薬に利用される中国産のシナ桂皮(カシア)とは植物基原が異なるとされている⁴⁾。

漢方薬が中国で発展したことを考えると、桂皮の品質や産地などの調査は漢方薬の有効性を確保する上で重要なことから、市場に流通する桂皮を入手し産地、品位等級、外観検査、エキス含量、精油含量、灰分、桂皮中のケイアルデヒド類(ケイヒ酸、ケイヒアルコールおよびケイアルデヒド)含量などを測定し、桂皮の品質について検討したので報告する。

* 岐阜県衛生研究所報, 第36号, 3-37, 1991「麻黄中のエフェドリン, プソイドエフェドリン, ノルエフェドリン, メチルエフェドリン含量について」を第1報とする

** 岐阜県衛生研究所: 500 岐阜市野一色4丁目6番3号

** Gifu Prefectural Institute of Public Health: 6-3, Noishiki 4 chome, Gifu 500, Japan

*** 中国薬科大学: 中国南京市

*** China Pharmaceutical University: Nanjin, China

表 1 入手した桂皮

飼料番号	産 地	品位・等級	入手先*
1	中国 (広西省)	長条桂皮	e
2	中国 (広西省)	折桂皮	c
3	中国 (広西省)	折桂皮	c
4	中国 (広西省)	折桂皮	d
5	中国 (広西梧州)	西江桂通(油桂)	e
6	中国 (広西南寧)	西江・碎桂皮	e
7	中国 (広西省)		b
8	中国 (広東省)	帆船牌・扶	a
9	中国 (広東省)	末	c
10	中国 (広東省)	広南桂皮	e
11	中国 (広東省)	広南桂皮	e
12	中国 (広東省)	広南桂皮	f
13	中国 (江西省)	広南桂皮	d
14	中国 (江西省)	広南桂皮	d
15	中国 (東興)	長条桂皮	e
16	中国 (東興)		g
17	中国 (雲南省広南)		b
18	中国	西江・碎桂皮	a
19	ベトナム		a
20	ベトナム		b
21	ベトナム	折桂皮	d
22	ベトナム	碎桂皮	e
23	インドネシア		b
24			b
25			c

* a, c, e (大阪市場卸業) b, f (岐阜県内製薬会社) d, g (名古屋市場卸業)

実験方法

2-1 試料

1990年4月より8月にかけて、日本の市場で流通する桂皮を、大阪卸市場で3社、名古屋卸市場で2社、岐阜県内製薬会社2社より合計25検体を入手し、桂皮に貼付されたラベル等の表示および入手先への問い合わせにより、品位等級、産地を調査した。桂皮25検体の品位等級、産地および入手先は表1に示した。

2-2 桂皮の官能検査および外観計測

桂皮の官能検査および外観計測については、局方桂皮の性状の項に準じ¹⁾、桂皮の外表面(暗赤褐色)と内表面(赤褐色)および折面(淡褐色)の色、桂皮特有の芳香性の程度、辛味、甘味、粘液質性、収れん性を調査した。また、形状別に、管状、半管状、巻き込んだ管状の破片状、細かい破片状および粉末に分け、各試料から任意に大、中、小の桂皮片3個ずつを取り、それぞれノギスを用いて縦横の長さ(長さおよび径)、厚さ(2箇所)を計測した。草、糸、髪の毛などの混入もあるため、各試料約70gを取り異物検査を行った。

2-3 乾燥減量、エキス含量、灰分、酸不溶性灰分および精油含量の測定

乾燥減量、エキス含量、灰分、酸不溶性灰分および精油含量の試験は、局方の生薬試験法に記載された方法⁵⁾によった。

2-4 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による桂皮中のケイヒ酸 (C.Acid)、ケイヒアルコール (C.Alco.) およびケイアルデヒド (C.Ald.) の含量測定⁶⁾

a. 標準品

標準品は、C.Acid (*trans*-ケイヒ酸、半井化学薬品、98.5%) C.Alc. (3-フェニル-2-プロペン-1-オール、和光純薬工業、95.0%) およびC.Ald. (*trans*-ケイ皮アルデヒド、東京化成工業) をそれぞれ用いた。C.Alc.およびC.Ald.は窒素置換した遮光密閉容器に、また、C.Acidはシリカゲルデシケーターにそれぞれ保存した。

b. 移動相の調製

リン酸二水素カリウム約6.8gを精製水1000mlに溶解し、その630mlにアセトニトリル (HPLC用、含量99.8%、キシダ化学) 370mlを加えた後、さらにリン酸を添加しpH2.5に調整し移動相とした。

c. 標準溶液および試料溶液の調製

C.Ald.は約20mgを、C.Alc.およびC.Acidは約5mgをそれぞれ精密に量り、移動相で正確に50mlとした。この1mlずつを正確に取り移動相でそれぞれ50mlとし、各標準溶液とした。

各桂皮は錠剤粉砕機で粉末とし、それぞれ遠沈管に約0.1gずつを精密に秤取した。これらに移動相25mlを加え15分振盪した後、3000r.p.m.で10分遠心分離した。各上清液は50mlメスフラスコに取り、沈殿物には新たに移動相20mlを加え同様に操作した。各上清液を合わせ移動相で正確に50mlとした。この1mlずつを正確に取り移動相で50mlとし、各試料溶液とした。

d. HPLC条件

HPLC装置 (880-PU, 日本分光) に、TSKgel OD S-80TM (5 μ m, トーソー) を充填したステンレスカラム (4.6 ϕ X 150mm) を接続し、移動相を1.0ml/分で流し、280nm (875-UV, 日本分光) で検出した。桂皮中のC.Acid, C.Alco.およびC.Ald.含量は、ピー

ク面積による絶対検量線法で測定した。

結果および考察

3-1 桂皮の産地と品位等級

局方の桂皮は、*Cinnamomum cassia* Blume又はその他同属植物 (Lauraceae) の樹皮を用いているように、市場には中国浙江省、福建省、広東省、広西省、ベトナム北部やインドネシアに分布するシナ桂皮 (カシア) が多く、その産地名から東興桂皮、広南桂皮などと呼ばれる。また、*C. cassia* Blumeを基原とした桂皮以外にも東南アジア、インドにかけて産するベトナム桂皮 (*C. obtusifolium* (Roxb.) Neesおよび*C. obtusifolium* Nees var. *loureirii* Perrot et Eberh; ベトナム産広南桂皮、安南桂皮) やセイロン桂皮 (*C. zeylanicum* Nees; シナモン) などがある。局方の桂皮はおおよそこれらの地域で産出したものを対象としている¹⁾ が、かつてセイロン島 (スリランカ) で盛んに栽培され出荷されたセイロン桂皮は、ジャワ島、スマトラ島 (インドネシア)、インドなどで栽培されている。

入手した試料のうち、産地が明らかであったものは23検体 (23/25; 92%) で、中国産18検体 (中国国内の産出地を明記したもの、広西6、広東3、江西2、東興1、雲南1の13検体)、ベトナム産4検体、インドネシア産1検体で、いずれも中国南部、東南アジア産であった。

また、桂皮の品位等級は、漢方医学の古典書によると、神農本草経の上品に「茵桂」および「牡桂」の名で収録され、傷寒論、千金方や金貴要略などには、「桂枝」や「桂心」の名で処方されている。正倉院種々葉帳にも「桂心」の名がある。漢方でいう「桂枝」は、中国南部に産した桂木の径約1cm以下の細枝を帯皮のまま乾燥したもので、漢方処方にはこれを輪切りにして用いているが、実際は材質部を除いた皮部の「桂皮」を用いる。現在、市場品はすべて幹皮で、古来の桂枝に充分代用できるとされている。桂皮も調製方法により「官桂」(桂通ともいい、5-6年の幼樹の樹皮を採取したもの)、「企辺桂」(清化桂ともいい10年余りの樹幹皮を採取したもの)、「板桂」(桂心) (官桂を整形したもの)、「桂碎」(官桂の塊片) などの品位等級に分けられている²⁾。

表2 乾燥減量、エキス含量、灰分、酸不溶性灰分、精油含量

飼料番号	乾燥減量 %	エキス含量 %	灰分* %	酸不溶性灰分 %	精油含量* ml**
中国産 (18検体)					
1	11.1	8.9	3.7	0.26	1.0
2	12.0	10.5	2.8	0.20	0.8
3	13.5	8.4	3.0	0.32	0.6
4	12.4	11.0	2.7	0.22	0.7
5	9.1	11.9	2.9	0.15	0.8
6	11.6	10.3	2.8	0.21	0.6
7	11.5	9.3	2.9	0.27	0.7
8	11.5	11.1	2.7	0.13	0.6
9	11.8	6.6	3.8	0.71	0.5
10	11.9	10.0	2.5	0.21	0.9
11	11.7	11.2	3.3	0.19	1.0
12	12.1	11.6	2.6	0.10	0.8
13	12.5	11.5	2.6	0.25	0.6
14	12.2	11.1	3.4	0.32	0.5
15	10.2	14.4	2.5	0.13	0.9
16	13.5	7.7	3.9	0.21	1.1
17	12.5	8.7	3.5	0.35	0.9
18	12.8	10.8	2.6	0.18	0.8
最小値	9.1	6.6	2.5	0.10	0.5
最大値	13.5	14.4	3.9	0.71	1.0
平均値	11.88	10.28	3.10	0.245	0.76
東南アジア産 (5検体)					
19	10.7	13.1	5.8***	0.19	1.4
20	11.9	8.0	4.4	0.36	1.8
21	11.2	12.0	4.5	0.23	1.5
22	9.5	10.8	4.9	0.26	2.2
23	9.1	17.4	5.6***	0.30	1.3
最小値	9.1	8.0	4.4	0.19	1.3
最大値	11.9	17.4	5.8	0.36	2.2
平均値	10.45	12.25	5.04	0.267	1.65
産地不明 (2検体)					
24	10.0	12.8	5.1***	0.30	0.8
25	11.4	15.0	3.7	0.21	0.9
最小値	10.0	12.8	3.7	0.21	0.8
最大値	11.4	15.0	5.1	0.30	0.9
平均値	10.70	13.90	4.40	0.255	0.85
全試料					
最小値	9.1	6.6	2.5	0.10	0.5
最大値	13.5	17.4	5.8	0.71	2.2
平均値	11.48	10.89	3.51	0.271	0.91

* 局方規格: 乾燥減量 (15.5%以下), 灰分 (5.0%以下), 精油含量 (0.5ml以上)

** 試料採取量を50.0gに換算したときのml数で示した

*** 規格不適合

表1に示した試料のうち、ラベルに品位等級等の記載があったものが17検体であり、桂皮の状態により長条桂皮、折桂皮、破桂皮、碎桂皮などや、産地により広南、西江などと記され、品位等級を示す桂通の記名があるのは1検体のみであった。

3-2 外観検査

局方には桂皮の性状が「本品は、通例、半管状又は巻き込んだ管状の皮片で、厚さ0.1~0.5cm、長さ5~50cm、径1.5~5cmである。外面は暗赤褐色を呈し、内面は赤褐色を呈し、平滑である。破折しやすく、折面

表3 桂皮中C.Acid, C.Alco, C.Ald.含量の測定結果

試料 番号	含 量 (%)			Total C. (T=a+b+c)	Total C.に対する含量比 (%)		
	C.Acid (a)	C.Alco. (b)	C.Ald. (c)		C.Acid (a/T)	C.Alco. (b/T)	C.Ald. (c/T)
中国産 (18検体)							
1	0.04	0.03	2.06	2.13	2.1	1.2	96.7
2	0.10	0.02	2.09	2.21	4.5	0.7	94.8
3	0.12	0.01	1.96	2.09	5.9	0.6	93.5
4	0.17	0.03	2.05	2.25	7.5	1.2	91.3
5	0.01	0.01	2.11	2.13	0.7	0.5	98.8
6	0.09	0.02	1.87	1.98	4.7	1.2	94.1
7	0.13	N.D.	1.83	1.96	6.9	N.D.	93.1
8	0.12	N.D.	1.81	1.93	6.0	N.D.	94.0
9	0.14	0.02	0.99	1.15	11.8	1.9	86.3
10	0.06	0.03	2.75	2.84	2.2	0.9	96.9
11	0.04	0.02	2.79	2.85	1.3	0.7	98.0
12	0.10	0.03	2.16	2.29	4.2	1.3	94.5
13	0.05	0.01	1.83	1.88	2.5	0.5	97.0
14	0.03	0.01	1.35	1.39	2.4	1.0	96.6
15	0.03	0.01	2.26	2.30	1.1	0.6	98.3
16	0.22	N.D.	2.74	2.96	7.5	N.D.	92.5
17	0.08	0.04	2.70	2.82	2.7	1.4	95.9
18	0.11	N.D.	2.23	2.34	4.8	N.D.	95.2
最小値	0.01	N.D.	0.99	1.15	0.7	N.D.	86.3
最大値	0.22	0.04	2.79	2.96	11.8	1.9	98.8
平均値	0.091	0.016	2.089	2.195	4.4	0.7	94.9
東南アジア産 (5検体)							
19	0.43	N.D.	5.06	5.49	7.9	N.D.	92.1
20	0.37	N.D.	3.40	3.77	9.8	N.D.	90.2
21	0.39	N.D.	3.88	4.27	9.1	N.D.	90.9
22	0.23	N.D.	4.65	4.88	4.6	N.D.	95.4
最小値	0.23	N.D.	3.40	3.77	4.6	N.D.	90.2
最大値	0.44	N.D.	5.06	5.49	9.8	N.D.	95.4
平均値	0.370	N.D.	4.221	4.591	8.2	N.D.	91.8
産地不明 (6検体)							
24	0.25	N.D.	1.81	2.06	12.3	N.D.	87.7
25	0.03	0.04	2.68	2.75	1.0	1.4	97.6
最小値	0.03	N.D.	0.99	1.15	1.0	N.D.	86.3
最大値	0.25	0.04	2.74	2.96	12.3	1.9	98.3
平均値	0.118	0.016	2.091	2.225	6.0	0.8	93.2
最小値	0.01	N.D.	0.99	1.15	0.7	N.D.	86.3
最大値	0.44	0.04	5.06	5.49	12.3	1.9	98.8
平均値	0.143	0.014	2.427	2.583	5.3	0.6	94.0

C.Acid : ケイヒ酸, C.Alco. : ケイヒアルコール, C.Ald. : ケイアルデヒド
Total C. : 総ケイアルデヒド類 N. D. : 0.01%以下

はやや繊維質で赤褐色を呈し淡褐色の薄層がある。本品は特異な芳香があり、味は甘く、辛く、後にやや粘液質で、わずかに取れん性がある。」と記載されている。桂皮25検体の色、におい、味等を観察した結果は(付表1)、樹皮の色についてはいずれの試料も局方規格に適合しており、においや味については程度の差があり中国産と東南アジア産を明瞭に判別できるものではなかった。また、形状別の比較結果は(付表2)、ベトナム産やインドネシア産(以下両産地産を東南アジア産とする)は管状や半管状が多く、中国産は、管状や半管状もあるが、ほとんどは巻き込んだ管状の破

片か、さらに細かい破片であった。

そこで、任意に大中小の3片について長さ、径、厚さを測定した。3片とも長さが5cm以下のもの9検体、径が1.5cm以下のもの13検体、厚さが0.1cm以下のもの1検体があり、局方規格の長さが5-50cmかつ径が1.5-5cmに満たないものは9検体(試料番号5,7,10,13,14,15,22,24,25)であった。これらは局方規格に適合しない桂皮と解釈されるが、性状の項は示性値であることを考慮すれば局方不適合品と判断するまでに至らなかった。しかし、異物検査の結果から、管状や半管状など形状の大きい桂皮は異物が発見しやすく混入が避けら

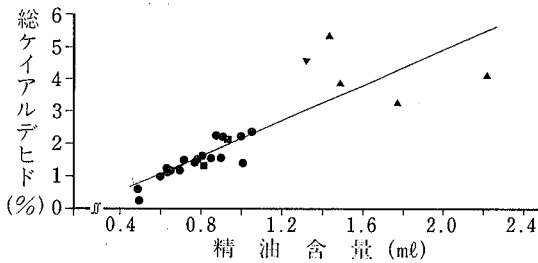


図1 総ケイアルデヒドと精油含量の関係
●中国産 ▲ベトナム産 ▼インドネシア産 ■産地不明

れる反面、片状や細かい破片状の桂皮は、糸、木質、毛など異物の混入が認められた。漢方薬の品質を確保する上で、片状や細かい破片状の桂皮は、異物検査を厳密に行い、これらを除去しなければならないものと考えられた。

3-3 乾燥減量、エキス含量、灰分、酸不溶性灰分、精油含量およびケイアルデヒド類含量の測定

桂皮25検体の乾燥減量、エキス含量、灰分、酸不溶性灰分、精油含量の測定結果を表2に示した。このなかで、局方規格が示してあるのは乾燥減量（15.5%以下）、灰分（5.0%以下）、精油含量（0.5ml以上）である。また、エキス含量および酸不溶性灰分は、局方に規格が設定されていないが、桂皮の品質を調査するため測定した。

乾燥減量は局方規格に適合しない試料はなかったが、灰分は局方規格に適合しない試料が3検体（試料番号19のベトナム産と23のインドネシア産および24の産地不明）を認めた。精油含量については、いずれの試料も局方規格に適合していた。

桂皮中のケイアルデヒド類含量およびC. Acid, C. Alco., C. Ald. 含量比の関係を調べるため総ケイアルデヒド類量に対するそれぞれの比率を表3に示した。

C. Acid, C. Alco. および C. Ald. を合計した総ケイ

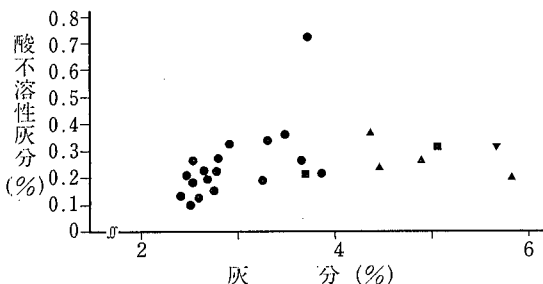


図2 総ケイアルデヒドと灰分の関係
●中国産 ▲ベトナム産 ▼インドネシア産 ■産地不明

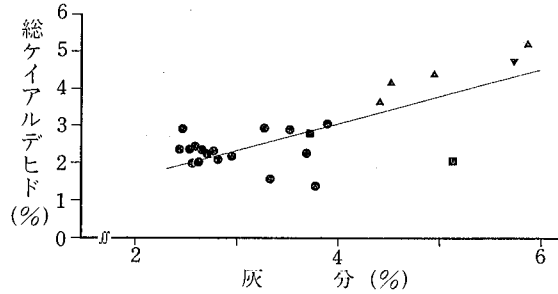


図3 灰分と酸不溶性灰分の関係
●中国産 ▲ベトナム産 ▼インドネシア産 ■産地不明

アルデヒド類量、さらに総ケイアルデヒド量に対するC. Acid, C. Alco. および C. Ald. の比率はC. Ald. が高く、ケイアルデヒド類のほぼ95%はC. Ald. で占められていることが明かとなった。また、中国産（18検体）と東南アジア産（5検体）を比較すると、東南アジア産のケイアルデヒド量は平均値で中国産のほぼ2倍であった。桂皮（*C. cassia* Blume）は精油2-3%を含み、その内フェニルプロパノイドのC. Ald. が80-90%を主成分として含むとされている¹⁾。このように桂皮の産地により総ケイアルデヒド類量が異なるため、産地調査は品質評価を行なう上で重要と考えられる。

桂皮の品質評価の指標となる項目を得る目的で、乾燥減量、エキス含量、灰分、酸不溶性灰分、精油含量および総ケイアルデヒド類量間のそれぞれ相関関係を検討したところ、総ケイアルデヒド類量と精油含量の相関関係は、図1に示したように良い相関性を認め（ $r=0.854$ ）、また、総ケイアルデヒド類量と灰分との関係は図2に示したように、弱い相関性（ $r=0.555$ ）が認められた。

図3に示した灰分と酸不溶性灰分の関係は、東南アジア産と中国産のグループと分けることができ、東南アジア産の灰分が高い傾向にあった。生薬の多くは灰分と酸不溶性灰分に高い相関性を認める²⁾のに対し、桂皮の相関性は低かった。

また、エキス含量と精油含量の相関性や総ケイアルデヒド類量とエキス含量の相関性などの検討では、東南アジア産は中国産に比べ精油含量の高いことを認め他は、それぞれの間に相関性は認められなかった。

ま と め

桂皮に関する品質調査を行ったところ、産地とケイ

アルデヒド含量に密接な関係が認められた。東南アジア産のものは、ケイアルデヒド含量や精油含量が高く、形状も管状また半管状で大きく異物の混入が少なく良品質と思われる。しかし、漢方でいう桂枝は、中国南部に産したのものとしているように、セイロン産の桂皮を用いた記述はない。ケイアルデヒド含量や精油含量などだけで品質の定め、漢方薬の原料として使用して良いかは今後の検討が必要である。

文 献

- 1) 日本公定書協会編：第12改正日本薬局方解説書，D271-D276，広川書店，1991
- 2) 原田正敏：210処方漢方薬物治療学，広川書店，1985
- 3) 日本公定書協会編：医薬品製造指針1991年版，

- 494-617，薬業時報社，1991
- 4) 三橋博監修：原色牧野和漢薬草大図鑑，126-129，北隆館，1988
- 5) 日本公定書協会編：第12改正日本薬局方解説書，B185-B198，広川書店，1991
- 6) 原田正敏編集：繁用生薬の成分定量，134-144，広川書店，1989
- 7) 山崎峯次郎：香辛料 I，163-250，エスビー食品株式会社，1973
- 8) 坂井至通，清水英徳，今井準三：生薬配合製剤及び漢方製剤に用いる生薬原料の品質と安定確保に関する調査（その1,その2,その3.），岐阜県薬事指導所1990，1991，1992

付表 1 色・におい・味等の観察結果

試料 番号	色			におい 芳香性	味				性 状	
	外面 (暗赤褐色)	内面 (赤褐色)	破折面 (赤褐色・繊維質)		甘い	辛い	粘液 質	収 れん性	破折性 (容易)	表面 (平滑)
中国産 (18検体)										
1	○	○	○	○	○	-	-	-	○	○
2	○	○	○	○	△	-	◎	◎	○	○
3	○	○	○	○	○	○	-	-	○	○
4	○	○	○	△	○	○	-	-	○	○
5	○	○	○	○	○	○	-	-	○	○
6	○	○	○	△	△	○	-	-	○	○
7	○	○	○	○	○	◎	-	△	○	○
8	○	○	○	◎	△	○	△	△	○	○
9	N.D.	N.D.	N.D.	○	○	○	-	-	N.D.	N.D.
10	○	○	○	△	-	△	-	-	○	○
11	○	○	○	△	△	△	-	-	○	○
12	○	○	○	○	-	○	-	-	○	○
13	○	○	○	△	-	△	-	○	○	○
14	○	○	○	△	-	○	-	-	○	○
15	○	○	○	◎	○	◎	-	-	○	○
16	○	○	○	◎	△	○	-	-	○	○
17	○	○	○	○	◎	○	-	-	○	○
18	○	○	○	△	-	○	-	-	○	○
東南アジア産 (5検体)										
19	○	○	○	◎	◎	○	-	-	△	○
20	○	○	○	△	△	○	-	-	○	○
21	○	○	○	○	-	◎	-	-	○	○
22	○	○	○	○	○	◎	○	△	○	○
23	○	○	○	○	-	○	-	-	○	○
不明 (2検体)										
24	○	○	○	○	-	○	-	-	○	○
25	○	○	○	△	-	△	-	-	○	○

◎：強く認められる， ○：認められる， △：認められるが弱い， -：認められない
N.D.：Not detectable

付表2 桂皮の形状、外觀測定および異物検査結果

試料番号	形状	大 片			中 片			小 片			異 物 検 査			
		長さ cm	径 cm	厚さ cm	長さ cm	径 cm	厚さ cm	長さ cm	径 cm	厚さ cm	秤取量 g	異物量 g	異物 (%)	異物種
15**	管状	40.0	2.1	0.15,	37.7	1.8	0.10,	15.3	2.0	0.20,	62.6	0	0	なし
23**	管状	30.8	0.9	0.12,	26.0	1.0	0.09,	16.0	1.2	0.17,	89.04	0	0	なし
5*	管状	27.2	1.8	0.1,	22.4	2.1	0.21,	11.7	1.7	0.16,	63.03	0	0	なし
11*	管状・片状	14.2	1.1	0.10,	8.0	0.7	0.16,	7.6	0.8	0.17,	70.49	0	0	なし
14*	半管状	18.5	3.5	0.11,	11.8	1.4	0.09,	10.3	1.8	0.10,	68.92	0	0	なし
1*	半管状	14.6	1.5	0.14,	11.8	1.8	0.18,	6.1	1.5	0.18,	65.48	0	0	なし
22*	半管状	12.8	2.5	0.25,	7.0	2.8	0.36,	5.6	1.7	0.14,	66.04	0	0	なし
19**	半管状	10.0	3.6	0.53,	8.1	2.1	0.32,	6.3	2.4	0.36,	73.82	0	0	なし
20**	半管状	10.6	3.4	0.44,	8.2	1.6	0.20,	7.0	2.3	0.37,	68.33	1.5	2.12	毛・木質・皮
25	半管状・片状	8.3	0.7	0.07,	7.0	1.2	0.14,	3.8	1.2	0.07,	69.25	1.4	2.02	毛・木質・皮
8*	半管状・片状	6.9	1.1	0.21,	5.2	0.9	0.19,	2.7	1.1	0.11,	63.61	0	0	なし
17*	半管状・片状	6.2	1.5	0.09,	3.0	2.2	0.12,	3.2	0.9	0.11,	65.15	4.8	7.37	皮・枝・木質
2*	片状	6.5	1.4	0.15,	4.6	1.4	0.16,	4.2	1.0	0.18,	71.02	2.05	2.89	皮・枝・木質
10*	半管状・片状	5.8	1.0	0.20,	5.7	1.8	0.16,	1.7	0.9	0.16,	66.97	0	0	なし
18*	片状	5.2	0.7	0.15,	2.7	0.8	0.14,	1.3	0.7	0.14,	65.13	0.75	1.15	種・糸・毛・皮
24	片状・破片状	4.5	1.4	0.31,	3.5	1.2	0.21,	3.4	1.9	0.34,	71.35	5.5	7.71	枝
3*	片状	4.1	1.0	0.18,	2.3	1.1	0.09,	2.1	0.8	0.08,	71.73	1.5	2.09	毛・糸・皮・枝
12*	片状・破片状	4.0	1.3	0.12,	2.5	1.2	0.12,	2.3	1.0	0.16,	71.82	0.1	0.14	草・毛・糸
6*	半管・破片状	3.6	1.1	0.19,	1.6	1.1	0.21,	3.1	0.6	0.09,	70.38	0.5	0.71	草・木質
13**	細片状	3.5	1.4	0.13,	2.5	1.0	0.17,	2.0	1.1	0.16,	75.19	0	0	なし
7*	片状・細片状	3.3	1.3	0.13,	2.4	1.3	0.13,	1.4	0.9	0.10,	64.49	0.2	0.31	皮・草・糸・木
4*	細片状	1.2	0.7	0.15,	0.6	0.9	0.08,	0.6	0.7	0.20,	70.24	0	0	なし
16**	細片状	1.0	0.4	0.14,	0.6	0.7	0.10,	0.9	0.8	0.15,	52.14	0	0	なし
21**	細片状	1.0	0.4	0.14,	0.6	0.7	0.10,	0.9	0.8	0.15,	52.14	0	0	なし
9*	粉末	0.5	0.9	0.30,	1.6	0.9	0.14,	0.7	0.8	0.25,	71.14	0	0	なし

局方規格：長さ(5-50cm), 径(1.5-5cm), 厚さ(0.1-0.5cm)
: 破線より下は大片でも, 長さかつ径が規格に達しないもの

* 中国産

** 東南アジア産

生薬中の金属含量測定における
乾式灰化法の改良

清水英徳*, 大平恵美子*, 坂井至通*

Improvement in Dry Ashing Method for Determination of Metal Contents in
Crude Drugs

Hidenori SHIMIZU*, Emiko OHIRA*, and Yoshimichi SAKAI*

はじめに

食品, 水から摂取する必須金属元素の一日量については, 多くの報告¹⁾²⁾がみられる一方で, 漢方薬等に用いられる生薬中の金属含量については報告が少なく, その報告³⁾⁴⁾も, 生薬の産地やその基原植物名が示されておらず, 実態は十分に把握されていない。また, 同じ生薬でもロットによって金属元素含量も違うため, 産地, 採集期, 基原植物等の異なった試料を数多く分析し, 金属元素含量の基礎データを得ることは生薬の品質評価の点から重要である。これまで金属元素含量を測定するための試料分解方法は, 乾式灰化, 湿式灰化, 低温灰化が用いられてきた⁵⁾。乾式灰化法は, 試料中の有機物を強熱し分解する際, 金属が酸化物, ハロゲン化物, 有機金属化合物の形で揮散する可能性があり, また金属により, 灰化容器へ吸着し, あるいは溶融して合金を作るといった問題点がある⁶⁾¹¹⁾ため, 生薬中金属測定³⁾⁴⁾は, 主に湿式灰化法が用いられてきた。しかし, 湿式灰化法にも強酸化剤で加熱分解するため, 試薬の不純物が空試験値を高くしたり, マントルヒーターやバーナーの数で試料処理数が制限されたりする欠点がある。そこで, 必須金属元素として, ナトリウム (Na), カリウム (K), カルシウム (Ca), マグネシウム (Mg) を, また微量必須金属として, 銅 (Cu), 鉄 (Fe), マンガン (Mn), 亜鉛 (Zn) を

(これらを以下単に金属という) 測定対象とし, ガラス製トールビーカー (以下ビーカーという) 内に試料を入れ電気炉で燃焼させ, 灰化容器には, 酸, アルカリに安定なジルコニウム板をビーカーの底に敷いて溶融を防ぎ, ガラス製時計皿を蓋として組み合わせ, 電気炉内で徐々に加熱して金属の揮散を抑制する乾式灰化法の改良を検討した。そして, 生薬の使用部位別に根茎 (シャクヤク), 葉 (シソヨウ), 全草 (センブリ), 果実 (ウイキョウ), 樹皮 (ケイヒ) の金属測定を試み, 従来の湿式灰化法と比較したので報告する。

実験方法

1. 試薬及び試液

試薬: 硝酸はナカライテスク製の精密分析用を, 過酸化水素水 (30%) はキシダ化学製の原子吸光用を, 塩化ランタン溶液 (La: 10±0.3w/v%), Na, K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Znの標準溶液 (1000ppm) は和光純薬工業製の原子吸光用を希釈して用いた。水は蒸留水をイオン交換樹脂に通過させ, 更にガラス製蒸留器で再蒸留して用いた。混合標準液の調製: 衛生試験法注解の一般試験法⁹⁾に従い1N硝酸溶液を用いて, それぞれNa50ppm, K400ppm, Ca200ppm, Mg1000ppm, Cu20ppm, Fe1000ppm, Mn600ppm, Zn200ppmとなるように調製した。灰化条件検討用と

* 岐阜県衛生研究所: 500 岐阜市野一色4丁目6番3号

* Gifu Prefectural Institute of Public Health: 6-3, Noishiki 4 chome, Gifu 500, Japan

して、ろ紙末（東洋ろ紙ろ紙粉末D）を用いた。

2. 試料

灰化条件検討用の試料として、ろ紙末約2gに、混合標準液5ml（文献値¹⁰⁾から得られた各金属の最大量：Na250 μ g, K2000 μ g, Ca1000 μ g, Mg5000 μ g, Cu100 μ g, Fe5000 μ g, Mn3000 μ g, Zn1000 μ g）を添加した（以下灰化用ろ紙末という）。また生薬試料は、ウイキョウ（日本粉末）、センブリ末（日本粉末）、シャクヤク（中国抗州市、会社名不明）、ケイヒ（栃本天海堂）、シソヨウ（アルプス薬品工業）を粉砕器で細粉にして用いた。

3. 装置

電気炉は田中科学器械製Softemp-3F（内容積30cm \times 30cm \times 16cm）を、マントルヒーターは大科電機製AF-R3を用いた。原子吸光光度計は日立偏光ゼーマンZ-6100形を用い、光源は中空陰極ランプ（複合タイプ）のCu-Zn-Pb-Cd, Cr-Fe-Mn-Ni, Ca-Mg-Al（Westinghouse社製）、Na-K（浜松テレビ社製）を用いた。なお器具は全て1晩硝酸処理し、再蒸留水で洗浄後乾燥して用いた。

4. 灰化容器の比較および電気炉の温度上昇制御

灰化容器は、ピーカー（PYREX：容量200ml, 直径60mm, 高さ115mm）内部にそれぞれジルコニウム板（ニラコ社製：厚さ0.1mm, 4cm \times 4cm）、カーボン板（3.5cm \times 3.5cm）、ニッケルるつぼ（50ml）、アルミなるつぼ（50ml）、白金るつぼ（50ml）を置いたものを用い、灰化用ろ紙末を約2g精秤して各灰化容器に入れ、それぞれにガラス製時計皿（直径65mm）を蓋として組み合わせた。灰化は、電流値15A（制御温度200 $^{\circ}$ ）とし、電源を入れ、200 $^{\circ}$ に達した後、200 $^{\circ}$ で30分灰化した。次に電流値を10A（制御温度350 $^{\circ}$ ）とし、350 $^{\circ}$ に達した後、350 $^{\circ}$ で1時間灰化した。さらに電流値15A（制御温度500 $^{\circ}$ ）とし500 $^{\circ}$ に達した後、500 $^{\circ}$ で24時間灰化した。その後、電源を切り、室温に戻るまで放置した。

5. 生薬中金属測定法

5-1. 湿式灰化法（硝酸-過酸化水素法¹¹⁾）

生薬試料約2gを100mlケルダールフラスコに精秤し、硝酸10mlを加え穏やかに加熱した。二酸化窒素が激しく発生した後、更に硝酸10mlを加え加熱した。そして二酸化窒素が発生しなくなったら、過酸化水素

水を少量ずつ加え、淡黄色～無色となったところで加熱を終了した。放冷後、再蒸留水で全量50mlとし、東洋ろ紙No4Aでろ過後、ろ液を試料溶液とした。試料溶液は原子吸光光度計により（アセチレン-空気炎）、各測定波長（Na589.6nm, K766.5nm, Ca422.7nm, Mg285.2nm, Cu324.8nm, Fe248.3nm, Mn279.6nm, Zn213.9nm）の吸光度を求め、検量線法で測定した。Ca, Mgの測定は、ランタン1000ppmとなるよう塩化ランタン溶液を加えた。

5-2. 乾式灰化法（本法という）

生薬試料約2gをピーカーの内部に置いたジルコニウム板上に精秤し、蓋として時計皿をのせ、電気炉で加熱した。灰化は、200 $^{\circ}$ で約30分間試料を炭化させ、更に350 $^{\circ}$ に温度を上げ、1時間加熱し、発煙が止んだ後、500 $^{\circ}$ に温度を上げ¹²⁾、24時間加熱した。灰化終了後、炉の温度が下がってから灰化容器を取り出し、硝酸4mlを加え加熱し更に過酸化水素水を加えて灰分を溶解させた。再蒸留水で全量50mlとし、東洋ろ紙No4Aでろ過後、ろ液を試料溶液とした。試料溶液は5-1と同様の条件で原子吸光光度計により測定した。

結果及び考察

1. 電気炉の温度上昇制御

第12改正日本薬局方生薬試験法の灰分測定法は、灰化温度を徐々に上げ、500 \sim 550 $^{\circ}$ で4時間以上強熱する方法を、また、同解説書¹³⁾には200 $^{\circ}$ 、350 $^{\circ}$ 、500 $^{\circ}$ と段階的に温度を上昇させる方法を示している。そこで、電気炉を用いた灰化条件の検討には、局方等の灰化条件を参考に灰化温度の設定の検討を行った。使用した電気炉は、電流値制御により温度を設定する方式のため、それぞれ電流値10、15、20Aにおける、表示温度と温度上昇時間の関係を調べ図1に示した。

その結果、電源投入後200 $^{\circ}$ に達するには、10Aで約90分、15Aで約30分、20Aで約15分であり、徐々に灰化することと灰化時間の短縮両面から考え、15A（制御温度200 $^{\circ}$ ）約30分を第一の温度条件とした。また200 $^{\circ}$ から350 $^{\circ}$ に達するには、10Aで約120分、15Aで約40分、20Aで約15分であり、試料の燃焼による急激な煙の発生を抑えるために、ゆっくりと温度を上昇させる10A（制御温度350 $^{\circ}$ ）を第二の温度条件とした。

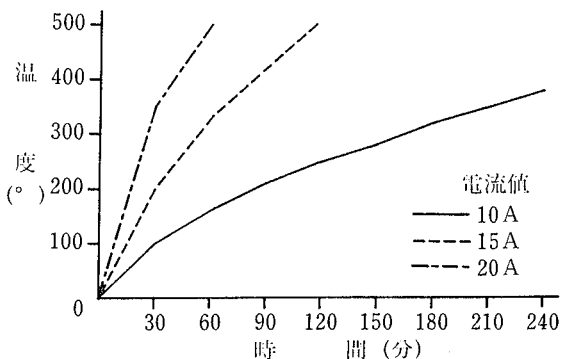


図1 電気炉の電流値と温度上昇

更に、350° から500° に達するには、15Aで約50分、20Aで約30分必要であり、第三の条件には15A（制御温度500°）を設定した。また各制御温度に達した時、200° では30分、350° では1時間、500° で24時間の放置時間を置いた。この灰化方法は灰化温度の500° まで5時間、前処理を終えるまで2～3日を要するが、従来の酸分解による湿式灰化法と比べ処理時間の差はなかった。

2. 灰化容器の比較検討

乾式灰化法の場合、試料2g程を灰化するには灰化容器の容積が50ml以上は必要であり、また煙の立ち上がり方を考慮すると容積の深さは100mm程必要と思われた。多数の試料を同時灰化するための容器には、安価で、容積、深さを考慮して200mlトルビーカーを用いた。また、ビーカー内に直に試料を入れて灰化すると、灰分がガラスと熔融物を作ったり、ガラスからNaなどが溶出したりする³⁹⁾ので、白金るつぼなどでビーカーと直接接触しない方法を検討した。灰化容器は、白金製が適しているといわれるが³⁹⁾、銅、鉛など

と合金を作るとされ⁵⁾⁶⁾、高価であり、多数揃えるには容易でない。そこで白金に代わる灰化容器としてジルコニウム板、カーボン板、ニッケルるつぼ、アルミなるつぼをビーカー内に入れて検討した。カーボンはるつぼがないためカーボン板を、ジルコニウムは価格の点でジルコニウム板を用いた。検討の結果は、表1に示した。

灰化終了後灰分を溶解する際、カーボン板は過酸化水素水と、ニッケルるつぼは硝酸と反応して素材が溶解し、アルミなるつぼは酸に不溶な附着物を形成するため、これらの素材を使用した時のデータを得ることができなかった。ジルコニウム板は黒く変色したが、試料溶液は外観上特記する点はなかった。ジルコニウム板、対照として白金るつぼ、ビーカーのみの乾式灰化法及び湿式灰化法で得られた添加回収率はCa98.9～104%、Mg98.8～101%、Fe100～102%、Mn99.9～102%、Zn98.0～100%と、5金属は全ての方法で回収率が良好であった。しかしNaは、ビーカーのみが164%、ジルコニウム板が114%を示し、ビーカーからの溶出が考えられた。また、Naはデータのばらつきが大きく、測定に適さなかった。Kは、ビーカーのみが88.8%と回収率は低かった。Cuは、湿式灰化法の99.9%に対し、乾式灰化法は90.9～96.4%とやや回収率は低かった。検討結果から、灰化時のビーカーとの溶融を避けるためジルコニウム板を用いる灰化容器は、7金属の測定が可能であった。

3. 生薬への応用

生薬試料中のK、Ca、Mg、Cu、Fe、Mn、Znを本法と湿式灰化法により測定した結果を表2に示した。

表1 灰化容器と金属添加回収率

灰化容器	回 収 率 (%) *							
	Na	K	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn
ジルコニウム板	114±6	98.3±0.1	103±2	101±1	96.4±1.0	102±1	101±1	98.0±0.2
白金るつぼ	99.0±3.0	98.3±0.7	101±3	98.8±0.6	90.9±2.4	100±1	100±0	98.8±0.5
ビーカーのみ	164±24	88.8±3.5	104±2	100±1	96.1±1.5	102±1	102±1	99.3±0.1
カーボン板 ¹⁾	検出できず	検出できず	検出できず	検出できず	検出できず	検出できず	検出できず	検出できず
アルミなるつぼ ²⁾	検出できず	検出できず	検出できず	検出できず	検出できず	検出できず	検出できず	検出できず
ニッケルるつぼ ³⁾	検出できず	検出できず	検出できず	検出できず	検出できず	検出できず	検出できず	検出できず
湿式灰化法	102±3	98.7±0.2	98.9±1.8	99.4±0.2	99.9±0.3	101±0	99.9±0.4	100±0

平均値±標準偏差（有効数字3桁）

* n=3

1) 板が過酸化水素水と反応し溶解した 2) るつぼに吸着が見られた 3) るつぼが硝酸と反応し溶解した

表 2 生薬試料の金属含量測定結果

生薬試料	灰化方法	金属含量 ($\mu\text{g/g}$) *						
		K	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn
ジャクヤク (根茎)	乾 式	4630 \pm 80	33300 \pm 200	1480 \pm 10	3.1 \pm 0.0	223 \pm 2	14.3 \pm 0.0	30.9 \pm 0.2
	湿 式	4680 \pm 70	33900 \pm 400	1430 \pm 10	2.9 \pm 0.0	258 \pm 1	14.3 \pm 0.1	30.0 \pm 0.1
シソヨウ (葉)	乾 式	21100 \pm 100	14600 \pm 0	6130 \pm 50	23.6 \pm 0.2	594 \pm 9	155 \pm 1	52.5 \pm 0.4
	湿 式	22000 \pm 100	14600 \pm 200	6030 \pm 20	24.0 \pm 0.4	630 \pm 21	157 \pm 1	54.3 \pm 0.2
ケイヒ (樹皮)	乾 式	5010 \pm 70	15600 \pm 300	998 \pm 12	3.4 \pm 0.1	31.9 \pm 0.9	309 \pm 2	4.1 \pm 0.3
	湿 式	5330 \pm 90	15900 \pm 0	1000 \pm 0	3.2 \pm 0	55.3 \pm 25.7	317 \pm 2	3.8 \pm 0.1
ウイキョウ (果実)	乾 式	24700 \pm 100	7100 \pm 80	4480 \pm 40	13.2 \pm 0	197 \pm 6	29.3 \pm 0.2	31.0 \pm 0.2
	湿 式	25100 \pm 100	7060 \pm 130	4430 \pm 10	13.4 \pm 0.2	197 \pm 0	28.8 \pm 0.2	31.9 \pm 0.1
センブリ (全草)	乾 式	13700 \pm 200	3370 \pm 60	1140 \pm 10	8.9 \pm 0.1	797 \pm 11	122 \pm 1	45.7 \pm 0.2
	湿 式	14300 \pm 100	3310 \pm 70	1110 \pm 10	10.9 \pm 0.1	881 \pm 11	121 \pm 1	46.1 \pm 0.2

平均値 \pm 標準偏差 (有効数字3桁) * n = 3

本法及び湿式灰化法の灰化物は、ケイヒ以外の生薬試料では完全に溶解されず、白色沈澱を生じたため、ろ過を行った。本法は、湿式灰化法と比較して、K、Feでやや低い傾向がみられた。ケイヒのFeは、湿式灰化法でデータに大ききばらつきがみられたが、その他の金属は比較的よく一致した。また、特定用部の生薬にデータの相違がみられないことから、本法の生薬への応用が可能と思われた。

ま と め

Na, K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Znの8金属を測定対象とし、多数の試料の処理が可能で操作が簡単な乾式灰化法を検討した。灰化容器にジルコニウム板を用いる本法は、Na, K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Znの添加回収実験で、湿式灰化法と比較したところ、Naを除き7金属で良好な結果が得られた。また、薬用部位の異なる生薬5種類(ジャクヤク、シソヨウ、センブリ、ウイキョウ、ケイヒ)中の7金属を本法により測定したところ、湿式灰化法の結果と比較すると、K, Feでやや低い傾向を示したが、他はよく一致し良好な結果を得た。しかし、ケイヒ以外の生薬は酸不溶性成分が認められ、ろ過を行っているため、生薬中の真の金属含量を得るには、さらに検討が必要と思われた。

文 献

- 1) 田中之雄, 池辺克彦, 田中涼一, 国田信治: 食品中の重金属の含有量について(第5報), 食衛誌, 18, 75-85, 1977
- 2) 田中涼一, 池辺克彦, 田中之雄: 加工食品中の重金属の含有量及び重金属の1日摂取量, 食衛誌, 24, 488-499, 1983
- 3) 糸田秀治, 渡辺謹三, 田崎敏夫, 林 達男, 林祐光: 原子吸光分析法による生薬中の金属元素の定量, 生薬学雑誌, 34, 155-160, 1980
- 4) 松田勝彦, 野坂富雄, 鈴木 章, 森本 功, 興津知明: 生薬中の重金属, 生薬学雑誌, 34, 321-325, 1980
- 5) 三島昌夫: 環境中の微量金属の測定, 東京化学同人, 1985
- 6) 日本薬学会編: 衛生試験法注解, 金原出版, 1990
- 7) 野中信博, 樋口克雄, 浜口博, 戸村健児: 植物試料の乾式灰化に伴う元素の損失, 分析化学, 30, 599-604, 1981
- 8) 野中信博, 樋口克雄, 浜口 博, 戸村健児: 植物標準試料Orchard Leavesの乾式灰化に伴う元素の損失, 分析化学, 34, 360-364, 1985
- 9) 鈴木妃佐子, 南 広子, 安部公子, 平岩ひろみ, 内田哲男: ハクサイ中8元素の原子吸光定量のための試料分解法の比較, 分析化学, 33, T5-T9, 1984
- 10) 友松俊夫, 道口正雄: 食品中の無機質に関する研

究（第 1 報），東京衛研年報，28，186-189，1977

研年報，39，159-163，1988

11) 門間公夫，菊谷典久，井口正雄，友松俊夫：食品中の微量無機成分に関する研究（第 1 報），東京衛

12) 日本公定書協会編：第12改正日本薬局方解説書，B-191，広川書店，1991

＜他誌掲載論文＞

マグロの赤色筋と血合筋における腸炎ビブリオの消長

所 光男¹⁾, 大江章夫²⁾, 後藤喜一¹⁾,
清水栄治³⁾, 佐橋 隆⁴⁾, 伊藤 保⁵⁾

- 1) 岐阜県衛生研究所
- 2) 岐阜県公害研究所
- 3) 岐阜県可茂保健所
- 4) 岐阜県食肉衛生検査所
- 5) 岐阜県衛生環境部生活衛生課

食品と微生物, 8(2), 103~107, 1991

メバチの赤色筋と血合筋における腸炎ビブリオの消長およびその消長に影響を及ぼす要因について検討を行い、以下の結果を得た。

1) 赤色筋および血合筋の肉片に腸炎ビブリオを付着させ、30°Cに一定時間放置、その増殖度を測定した結果、血合筋では旺盛な増殖がみられたが、赤色筋では時間の経過とともに菌数の減少が認められた。

2) 赤色筋における腸炎ビブリオの減少率は、保存温度の上昇につれて高くなる傾向を示した。

3) 赤色筋のpHは5.82~6.24 (平均 pH 6.03)、血合筋のpHは 6.57~7.18 (平均 pH 6.79) であった。

4) 赤色筋と血合筋のNa含量は、NaCl濃度に換算すると赤色筋は0.18%、血合筋は0.34%であった。

5) 腸炎ビブリオはメバチ赤色筋と同じ0.18%のNaCl濃度のペプトン水 (pH 6.0) においても、0.15%NaCl液加赤色筋乳剤 (理論的には0.186% NaCl濃度) においても30°Cに放置した場合、6時間後には測定不能まで減少した。

6) NaClを加えNaCl濃度を高めたメバチ赤色筋の5倍乳剤 (pH 6.0) では、腸炎ビブリオは明らかに増殖が認められた。

以上の結果から、メバチ赤色筋において腸炎ビブリ

オの増殖が認められないのは低いpH (6.0) に起因しているのではなく、低いNaCl濃度 (0.18%) に起因していることが示唆された。

アメーバ症の動向とその診断法について

大友弘士 (岐大医学部寄生虫)
長野 功 (岐阜県衛生研究所)

メディア・サークル, 36 (7), 235~243, 1991

今日、感染要因の多様化とともに複雑な疫学相を呈しているアメーバ症の動向を概説し、併せて最近における進歩の著しいアメーバ症の免疫学的診断法について、若干の考察を加えて解説した。

小児ろ紙尿検体汚染クレアチニン分解性 Arthrobacter菌のVMA, HVAおよび関連芳香族化合物の分解能

後藤喜一, 今井準三, 岩田久子, 河合 信
(岐阜県衛生研究所)

防菌防微誌, 19, 459~462, 1991

神経芽細胞腫マスキリングの乳児ろ紙尿より、ナリジクス酸-クレアチニン培地で分離された、クレアチニン分解性アースロバクター分離株8株について、VMA, HVAおよび関連する芳香族化合物の分解能を検討した。

トリプトソイブイオン中では、すべての菌株がHVAをほぼ完全に分解し、VMAは1株が分解した。

しかし、合成培地に唯一の炭素源として加えた場合は、VMAはいずれの株でも利用されなかったが、6株がHVAを利用し、ベンゼン環開裂が示唆された。

また、この6株のうち、*m*-ヒドロキシフェニル酢酸はすべての株が利用し、フェニル酢酸、および *p*-ヒドロキシフェニル酢酸は5株が利用したが、*o*-ヒドロキシフェニル酢酸はどの株も利用しなかった。

L-チロシン、*p*-ヒドロキシ安息香酸もすべてが利用し、*m*-ヒドロキシ安息香酸、3, 4ジヒドロキシ安息香酸も利用する株がみられた。これらではいずれもベンゼン環開裂が示唆された。

Modulating effect of tanshinones on mutagenic activity of Trp-P-1 and benzo[a]pyrene in *S. typhimurium*

Motoyasu Sato¹⁾, Takahiko Sato¹⁾, Youki Ose²⁾, Hisamitsu Nagase¹⁾, Hideaki Kito¹⁾, and Yoshimichi Sakai³⁾

- 1) 岐阜薬科大学
- 2) 岐阜市立女子短大
- 3) 岐阜県衛生研究所

Mutation Research, 265, 149~154, 1992

(Trp-P-1およびベンゾ(a)ピレンの変異原活性におけるタンシノンの修飾作用)

中国産生薬“丹参, *Salvia miltiorrhiza*”の根茎によるTrp-P-1 および Benzo(a)pyrene の変異原修飾作用が、サルモネラTA98菌を使って研究された。丹参のエーテルおよび水抽出エキスは低濃度で増強作用を示したが、高濃度では抑制作用を示した。エーテル抽出エキスの方が熱水抽出エキスより効果がみられた。エーテル抽出エキスからジヒドロタンニンI、クリプトタンニン、タンニンI、タンニンII AがHPLCにより単離され、これらは変異原抑制作用を示した。4種のタンニンはTrp-P-1の変異原性に対し、20 μ g/プレートで8~24倍の増強作用を示し、この増強作用は高濃度で軽減された。ジヒドロタンニンIは100 μ g/プレートでTrp-P-1の活性を完全に抑制した。(本文英文)

学 会 報 告

- 岐阜県の恙虫病リケッチアのモノクローナル抗体による型別
 山下照夫, 粕谷志郎, 大友弘士 (岐大・寄生虫)
 長野 功 (岐阜県衛生研究所)
 第65回日本感染症学会総会 平成3年4月 大阪市
 (岐阜県衛生研究所)
 田中 浩 (県立岐阜病院小児科)
 長谷川澄代, 森田修行 (富山県衛生研究所)
 第39回日本ウイルス学会総会 平成3年11月
 福岡市
- 岐阜県で分離された R.tsutsumamushi のマウスに対する病原性
 長野 功, 野田伸司 (岐阜県衛生研究所)
 粕谷志郎, 山下照夫, 大友弘士 (岐大・寄生虫)
 第65回日本感染症学会総会 平成3年4月 大阪市
- EIA法による発ガンプロモーター活性の評価
 渡辺 豊, 猿渡正子 (岐阜県衛生研究所)
 第37回東海公衆衛生学会 平成3年6月 名古屋市
- 岐阜県におけるインフルエンザの流行について
 猿渡正子, 渡辺 豊 (岐阜県衛生研究所)
 第37回東海公衆衛生学会 平成3年6月 名古屋市
- 岐阜県における紅斑熱リケッチアに対する抗体保有状況について
 野田伸司, 後藤喜一 (岐阜県衛生研究所)
 粕谷志郎 (岐大・寄生虫)
 林 誠三 (岐阜県大垣保健所)
 第37回東海公衆衛生学会 平成3年6月 名古屋市
- 岐阜地域におけるA群ヒトロタウイルス流行の血清型疫学とその考察
 田中 浩, 荒井美和, 小野博正, 杉山はつみ
 (県立岐阜病院小児科)
 川本尋義 (岐阜県衛生研究所)
 第23回日本小児感染症学会 平成3年10月 金沢市
- 非細菌性胃腸炎患者糞便由来小型球形ウイルス (SRSV) 岐阜因子のウイルス性状と感受性調査
 川本尋義, 猿渡正子, 三輪智恵子
- 尿VMA反応偽陽性で発見されたビタミンB6 不応性キサントレン酸尿症の3例
 山口清次, 高橋幸利, 清水信雄, 折居忠夫
 (岐大・小児科)
 今井準三, 河合 信 (岐阜県衛生研究所)
 第94回日本小児科学会学術集会 平成3年4月
 京都市
- イオンペアHPLCによる尿中トリプトファン代謝物の測定
 今井準三, 伊藤嘉浩, 後藤喜一, 河合 信
 (岐阜県衛生研究所)
 第37回東海公衆衛生学会 平成3年6月 名古屋市
- 水道水の異臭味について
 梶川正勝, 森 仁, 今井準三 (岐阜県衛生研究所)
 第37回東海公衆衛生学会 平成3年6月 名古屋市
- 質量分析を用いたVMAスクリーニング偽陽性反応 (キサントレン酸, ヒドロキシキヌレニン, ホモゲンチジン酸) の同定
 山口清次, 清水信雄, 折居忠夫 (岐大・小児科)
 今井準三, 河合 信 (岐阜県衛生研究所)
 佐倉伸夫 (広島大・小児科)
 浜川以行 (広島県医師会臨床検査センター)
 松浦健二 (日本電子応用研究センター)
 第16回日本医用マススペクトル学会 平成3年9月
 北九州市
- 市場に流通する茴香の品質管理について
 清水英徳, 坂井至通, 今井準三

(岐阜県衛生研究所)

田中俊弘 (岐阜薬大)

第28回全国衛生化学技術協議会年会

平成 3 年10月 広島市

◦ 湖水、湖底・湖岸地下水中の農薬について

寺尾 宏 (岐阜県衛生研究所)

日本水文科学会1991年度シンポジウム

平成 3 年11月 つくば市

◦ 先天異常児尿中のクレアチニンの多検体分析法

大野典子, 酒井忠雄 (朝日大・教養)

今井準三 (岐阜県衛生研究所)

日本分析学会第40年会 平成 3 年11月 横浜市

◦ フッ化水素酸中毒患者の血液中フッ素測定における
イオンクロマトグラフ法の応用

清水英徳, 坂井至通 (岐阜県衛生研究所)

森 博美, 山口佐知子, 岩田有紀子, 橋本理恵子
早田道治 (大垣市民病院薬剤部)

永瀬久光 (岐阜薬大)

第12回日本中毒研究会西日本部会

平成 4 年 3 月 尼崎市

◦ 中国扶正固本薬と薬膳

坂井至通, 清水英徳, 今井準三

(岐阜県衛生研究所)

孟 正木 (中国薬科大学)

第24回東海薬剤師学術大会 平成 3 年11月 津市

◦ 血液中向精神薬 (ベンゾジアゼピン系) 測定の検討
と臨床への応用

坂井至通, 清水英徳 (岐阜県衛生研究所)

森 博美, 山口佐知子, 岩田有紀子, 橋本理恵子
早田道治 (大垣市民病院薬剤部)

永瀬久光 (岐阜薬大)

第12回日本中毒研究会西日本部会

平成 4 年 3 月 尼崎市

◦ フェノールカルボン酸エステル類の抗変異原作用

坂井至通, 清水英徳 (岐阜県衛生研究所)

永瀬久光, 鬼頭英明, 佐藤孝彦 (岐阜薬大)

平成 3 年度日本薬学会東海支部例会 平成 3 年11月
岐阜市

◦ 岐阜県各務原台地の地下水の主要化学成分

寺尾 宏 (岐阜県衛生研究所)

加藤喜久雄 (名大・水圏研)

日本陸水学会第56回大会 平成 3 年11月 奈良市

岐阜県衛生研究所投稿規定

1. 投稿者は当所職員であることを原則とする。
2. 投稿の区分は次の通りとする。

○研究（調査）報告	（原稿用紙20枚以内）
○資 料	（ " 15 " ）
○研究速報（短報とする）	（ " 10 " ）
○他誌掲載論文抄録	（ " 2 " ）
3. 原稿は、定められた期日までに学術委員会に提出すること。
4. 原稿はB 5版400字詰横書き原稿用紙を用いる。
5. 研究報告；表題，著者名，英文表題（前置詞，接続詞，冠詞，動詞以外，イニシアルを大文字，他は小文字，著者名は，本人が常用しているローマ字を用いて，名，苗字の順とし，Kōtaro TAKAMURAのようにする），英文抄録，総括，序文，材料および方法，成績，考察，謝辞，文献の順とする。
所属，住所は和文，英文の順に欄外に入れる。英文は前置詞，接続詞，冠詞，動詞以外イニシアルを大文字，他は小文字とする。
6. 資料および研究速報；研究報告に準ずるが，英文抄録は特に必要としない。
7. 他誌掲載論文抄録；表題，著者名，掲載雑誌名（巻，頁，年号）および抄録とする。
8. 表題は簡潔にし，続報のものは必ず副題をつけ，その前にアラビア数字で1，2，などの番号をつける。
9. 外来語はカタカナ，外国人名は外国語（タイプまたはブロック体）とする。
10. 表は方眼紙または同型の白紙を用い，表の上には「表1，Table 3」などの番号と表題を明瞭に書く。
図（写真を含む）は，他の方法で表し難いもののみとし，1報につき5図以内とする。1図1枚とし，そのまま製版できるように墨書（黒インキでもよい）する。図の下に「図1，Fig. 1」などの番号と表題および図中の文字（数字を含む）を鉛筆で明瞭に書く。
英文抄録を付した報告については原則として表，図共に英文とし，表題は前置詞，接続詞，冠詞，動詞以外イニシアルを大文字にし，他は小文字とする。
11. 表，図および写真は，本文とは別にして本文中挿入すべき場所の欄外に赤色でその位置を明示する。
12. 文献は本文中引用箇所右肩に小さく番号⁽¹⁾⁽²⁾のように片括弧をつける）を付し，最後にまとめて次の方式に従って記載する。
○雑誌の場合
著者名：表題，雑誌名，巻（ゴジックにする），頁，年号（西暦）（例：Stark, R. L. and Duncan, C. L. : Purification and Biochemical Properties of Clostridium perfringens Type A Enterotoxin, Infect. Immunity, 6, 662-673, 1972）
○単行本の場合
著者名：書名，版数，頁，発行所，年号（西暦）
ただし，頁については，全内容を総括的に引用した場合は不要とする。（例：Conn, E. E. and Stumpf, P. K. : Outlines Biochemistry, 1st ed., 83-85, John Wiley & Sons, Inc., 1963）
13. 著者校正は初校のみとする。その際新たな追加あるいは変更をしないこと。
14. その他所報編集に関し，必要な事項は学術委員会において決定する。

<監 修>

河 合 信

<編 集 委 員>

今 井 準 三, 野 田 伸 司, 寺 尾 宏,

渡 辺 豊, 大 塚 公 人

岐 阜 県 衛 生 研 究 所 報 No.37

平 成 4 年 12 月

Report of Gifu Prefectural

Institute of Public Health No.37

1 9 9 2

編 集 発 行 岐 阜 県 衛 生 研 究 所

岐 阜 市 野 一 色 4 丁 目 6 番 3 号 〒 5 0 0

T E L < 0 5 8 2 > 4 6 - 1 1 0 1

Editorial Gifu Prefectural Institute

Office of Public Health :

6-3, Noishiki 4 chome,

Gifu 500, Japan

印 刷 所 水 野 印 刷 紙 工 株 式 会 社

岐 阜 市 下 川 手 4 1 3 ☎ < 0 5 8 2 > 7 1 - 6 2 4 8
