

ISSN 1340-2676

岐阜県保健環境研究所報

第 12 号
平成 16 年

Report of Gifu Prefectural Institute
of Health and Environmental Sciences
No.12, 2004

岐阜県保健環境研究所

Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences

はじめに

当研究所は、県下の保健及び環境分野の科学的・技術的な中枢機関として役割を担い、現在の健康科学センターに移転し5年目の節目の年を迎えました。この間、各方面から寄せられた温かいご支援、ご協力に厚く御礼申し上げます。

わが国は高齢化社会を迎え、健康に対する関心は年々高まっております。誰でもいつまでも健康でありたいと願う中、現在も感染症、食中毒、残留農薬などの食の安全性に関する事例が発生しており、これらに対して迅速、的確に対処することは大切な役割です。また、公衆衛生情報の収集、解析による貢献も求められています。さらに、21世紀は環境の世紀といわれるように、地球温暖化、酸性雨、産業廃棄物、地下水汚染など対処すべきことは近年変化しているように思われます。このような状況下、公的な機関として地方・全国のネットワークを活用するとともに健康・環境危機管理体制を整えることも重要なことと考えています。

一方、科学技術振興センターに属する研究所として「研究開発立県」の達成を目指し、産学官の連携及び連携大学院制度の活用、さらに他の研究機関との連携により一層成果が上がるよう努めております。財政事情厳しい折、今年度よりプロジェクト研究（先取り型研究）の重点化がなされました。そのスタートの年となり、目標に向かって研究を推進しているところであります。また、地域密着型研究（気配り型研究）においては身近な種々の要望に応える研究に励んでいます。これらは具体的な研究成果が期待されていることを常に念頭において研究を進め、今後も「県民の健康の保持・増進と環境の保全と活用」をスローガンに所員一同、誠心誠意職務に取り組んでいく所存です。

昨年度の業務概要と研究論文を掲載しておりますが、まだまだ改善すべき点があると思います。何とぞ所報をご高覧の上、ご意見、ご指導を賜れば幸いに存じます。

平成16年11月

岐阜県保健環境研究所

所長 木方 正

目 次

I 調査研究報告

[論文]

岐阜県内河川環境中のダイオキシン類 (第2報)

—同族体組成情報を用いたPCDD/Fsの汚染起源別寄与率推算と実試料への適用— 1

安田 裕, 村瀬秀也

道路周辺環境における多環芳香族炭化水素類の挙動 11

角田 寛, 高原康光, 西川治光

[資料]

岐阜県における酸性雨の実態—降水中のpH, EC, イオン成分 (1998—2003)— 19

大平武俊, 角田 寛

健康食品中のフェンフルラミン等12物質の固相抽出法による分析について 25

多田裕之, 永井宏幸, 白木康一, 中屋謙一, 木方 正

II 他誌掲載・学会発表

1 他誌掲載論文 35

2 学会等発表 50

III 業務概要

1 沿革 53

2 運営概要 53

2.1 組織 53

2.2 職員数 53

2.3 分掌事務 53

2.4 職員名簿 55

2.5 予算及び決算 56

2.6 土地建物・施設 57

3 研究及び検査の概要 60

3.1 健康科学担当 60

3.2 保健科学部 62

3.3 生活科学部 67

3.4 環境科学部 73

4	技術指導及び援助	77
4.1	保健所検査担当者等の研修	77
4.2	講師派遣	77
4.3	研修生の受入	79
4.4	来所者等への個別指導	79
5	行 事	80
5.1	会 議 等	80
5.2	研修会等	82
5.3	学 会 等	83
5.4	講演会等	83
6	検査備品及び図書	84
6.1	主要検査備品	84
6.2	新規購入図書	88

CONTENTS

[ARTICLE]

- PCCD/Fs and Co-PCBs in River Samples in Gifu Prefecture II Estimation of Contamination
Source and its Contribution based on Homologue-specific Informations 1

Yutaka YASUDA, Hideya MURASE

- Behavior of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on the Environment around Road 11

Hiroshi SUMIDA, Yasumitsu TAKAHARA, Harumitsu NISHIKAWA

[REPORT]

- Monitoring of Acid Rain in Gifu Prefecture-Acidity, Conductivity, Ionic Deposition in Rain
Samples from 1998 to 2003- 19

Taketoshi OHIRA, Hiroshi SUMIDA

- Analysis of 12 Non-approval Drugs such as Fenfluramine in Health Foods Using Solid
Phase Ectraction 25

Hiroyuki TADA, Hiroyuki NAGAI, Kouichi SHIRAKI, Ken-ichi NAKAYA, Tadashi KIHO

論 文

岐阜県内河川環境中のダイオキシン類 (第2報) 一同族体組成情報を用いたPCDD/Fsの 汚染起源別寄与率推算と実試料への適用

安田 裕, 村瀬秀也

要 旨

河川環境中のダイオキシン類(PCDD/Fs)の主たる汚染源と推定されるPCP, CNP, 燃焼排ガスの同族体組成の特徴を活用し, 簡易な計算によって汚染起源ごとの寄与率を算定する手法を提案するとともに, 県内各地で採取した37河川水試料, 15河川底質試料に適用してPCP, CNP, 燃焼排ガスの寄与率を推算した. その結果, 県内河川環境におけるPCDD/Fsの汚染起源はPCPが優位であり, 算定された寄与率は, ほとんどの調査地点でPCP>>CNP>燃焼排ガスの順であった.

キーワード: ダイオキシン類, 河川水, 河川底質, 同族体組成, 汚染起源

1 はじめに

環境試料に含まれる種々物質の測定データを用いた汚染起源の推定手法については, ケミカルマスバランス(CMB), 因子分析, 多重線回帰など多くのモデルが提案されており¹⁻³⁾, ダイオキシン類を対象とした解析事例も散見される^{4, 5)}. 著者らも典型的汚染起源の同族体組成情報を用いて, 岐阜県内を流下する6河川の河川水と河川底質試料のポリ塩化ジベンゾ-パラジオキシン及びポリ塩化ジベンゾフラン(以下「PCDD/Fs」と記述)の汚染起源別寄与率を市販の重回帰分析ソフトウェアを用いて推算し, この手法が実務レベルで使用できることを報告した⁶⁾.

本稿では, 河川環境中のダイオキシン類の主たる汚染源と推定されるPCP, CNP, 燃焼排ガスの同族体組成の特徴を活用し, 簡易な計算によって汚染起源ごとの寄与率を推算する手法を提案するとともに, 同一試料で重回帰分析の解析手法により算定した寄与率との比較検討を行い, 河川環境試料への適用性を評価した. また, 構築した手法を県内の37河川水試料, 15河川底質試料に適用し, 県内河川環境における汚染起源別寄与率の実態を明らかにしたので, その結果について報告する.

2 試料及びデータ

2.1 解析手法検討用試料

既報⁶⁾と同様, 図1に示す6調査地点の河川水及び河川底質を解析手法検討のための試料とした. いずれの地点もダイオキシン類に係る特別な発生源がないと思われる上流域に位置しており, これら試料の毒性等量値は, 河川水で0.17~0.28pg-TEQ/L, 底質で0.088

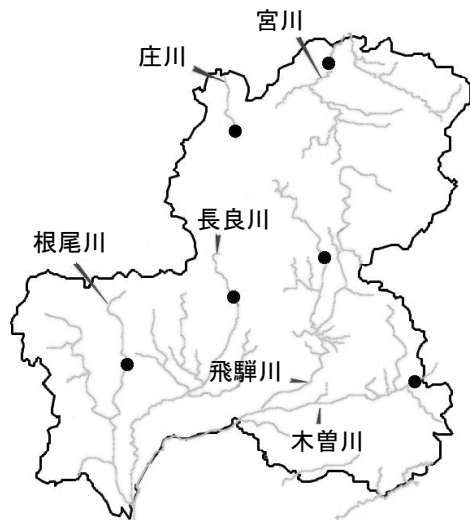


図1 調査地点

表1 PCP,CNP及び都市ゴミ焼却排ガスのPCDD/Fs同族体組成 単位：%

同族体	PCP (n=3)	CNP (n=5)	焼却 (n=2)
TeCDDs	0.60	89.11	4.71
PeCDDs	0.06	9.09	8.41
HxCDDs	0.37	0.36	13.15
HpCDDs	5.94	0.01	11.88
OCDD	73.74	0.00	10.92
TeCDFs	0.07	1.06	12.86
PeCDFs	0.38	0.32	12.44
HxCDFs	2.57	0.06	12.67
HpCDFs	8.88	0.00	9.41
OCDF	7.40	0.00	3.54

～0.27pg-TEQ/gの範囲であった。なお、汚染起源の寄与率解析には、PCDD/Fsにおける4～8塩化物の同族体組成を使用した。

2.2 汚染起源データ

解析に用いた各汚染起源の同族体組成データを表1に示す。これらのデータは、CNP、PCP及び都市ゴミ焼却排ガスのPCDD/Fs分析データを文献⁷⁻⁹⁾から探索し、4～8塩化物の同族体組成の平均値として求めたものである。

3 結果及び考察

3.1 簡易な計算による寄与率算定法の構築

3.1.1 解析時の諸条件

解析対象とした河川水及び河川底質のPCDD/Fsの同族体組成を図2、図3に示す。なお、異性体組成が県内河川の組成と異なる傾向を持つことから、栃木県～茨城県を流下する那珂川中流域で採取した試料を併せて解析に使用した。

各試料の同族体及び異性体組成は、CNP、PCPの特徴を有しており、加えて焼却排ガスの影響が推察された¹⁰⁾。本解析においても既報と同一の条件下、すなわち河川環境中のPCDD/Fsの起源は、CNP、PCP及び焼却排ガスの3要素のみから構成されており、かつ、観測試料中では、発生源の異性体及び同族体情報が無

変化で保持され、これらが単純混合しているものと仮定して解析を行った。

3.1.2 寄与率算定手法の構築

著者らは、PCDD/Fsの同族体組成情報を用い、重回帰分析の手法により算定した汚染起源別寄与率（以下「重回帰法」と記述）が、実務レベルで使用可能であることを報告した⁹⁾。しかし、県内の河川水及び河川底質への適用事例において、焼却の寄与が高めに見積もられていると推察される事例が少なからず認められている。本報告では、この現象を軽減するべく、表1に示した汚染起源の同族体組成データの特徴を活用して、下記の手順により汚染起源別寄与率を算出することとした（以下「算術法」と記述）。

なお、表1から、各汚染起源の特徴は、PCDDsによく反映されていること、また、県内の河川水試料及び河川底質試料の定量結果においては、PCDDs濃度がPCDFs濃度比して常に大きい傾向があり、かつ、不検出データが少ないことなどを考慮し、PCDDsデータのみを用いた解析手法を構築した。

手順1 焼却系寄与係数bの算出

$$b = \frac{\text{解析試料のHxCDDs組成}}{\text{焼却系起源データのHxCDDs組成}}$$

「算定の根拠」表1より、焼却のHxCDDs組成は13.2%である。PCPの0.37%及びCNPの0.36%は無視できるほど小さいと考え、調査対象試料のHxCDDsはすべてが焼却に由来していると仮定した。

手順2 CNP寄与係数cの算出

$$c = \frac{(\text{解析試料のTeCDDs組成} + \text{PeCDDs組成}) \times (1-b)}{(\text{CNP起源データのTeCDDs組成} + \text{PeCDDs組成})}$$

「算定の根拠」表1より、CNPの組成は、TeCDDsが89.1%、PeCDDsが9.09%であり、これら2つの同族体で約99%を占める。また、この2つの同族体でCNPを解析する場合、PCPが与える影響は0.7%程度

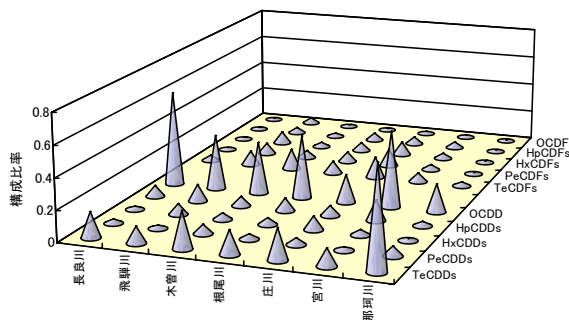


図2 河川水と同族体組成

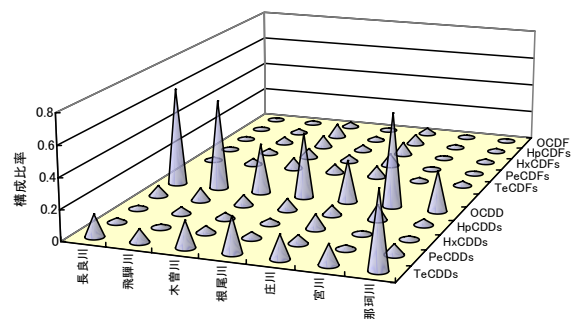


図3 河川底質と同族体組成

である。そこで、解析試料のこれらの組成から燃焼系起源分を差し引いた残りの組成は、全てCNP起源であると仮定した。

手順3 PCP寄与係数 p の算出

$$p = ((\text{解析試料のHpCDDs組成} + \text{OCDD組成}) \times (1 - b)) \div (\text{PCP起源データのHpCDDs組成} + \text{OCDD組成})$$

「算定の根拠」表1より、PCPの組成は、OCDDが73.7%、HpCDDsが5.94%であり、これら2つで約80%を占める。また、この2つの同族体でPCPを解析する場合、CNPが与える影響は0.1%以下である。そこで、解析試料のこれら組成から燃焼系の起源分を差し引いた残りの組成は、全てPCP起源であると仮定した。

手順4 汚染源別寄与率の算出

$$\text{燃焼系寄与率B (\%)} = (b \div (b+c+p)) \times 100$$

$$\text{CNP寄与率C (\%)} = (c \div (b+c+p)) \times 100$$

$$\text{PCP寄与率P (\%)} = (p \div (b+c+p)) \times 100$$

「算定の根拠」手順1～3により算定したb, c, pの合計は、仮説及び使用データが正しければ1となるが、種々の誤差要因により変動する。そこで、b+c+pに占める比率を再計算し、対応する汚染起源の寄与率とした。

3.2 寄与率算定結果の評価

算術法と重回帰法により算定した汚染起源別寄与率を総括して図4, 図5に示す。各調査地点におけるPCPとCNPの寄与率を概観すると、県内河川においてはPCPの寄与が、那珂川においてはCNPの寄与が

大きいという特徴が明確に認められた。

次に、算定手法間の特徴について考察した。提案した算術法は、各汚染起源の寄与を数少ない特徴のある同族体組成データを用いて算定するもので、使用する同族体データが他の汚染起源の影響などで大きな誤差を含む場合は、全同族体組成データを用いて最小2乗法により寄与率を算定する重回帰法に比して大きな誤差を生ずる危険性がある。また、想定外の汚染起源が存在する場合、重回帰法に比して汎用性に欠けるという欠点を持つ。これらの特徴をふまえて両手法による河川水試料、河川底質試料の寄与率算定結果を比較検討した。その結果、各試料のCNPとPCPの寄与のバランスについては、両解析手法ともよく似た比率を示すことが確認できたが、燃焼排ガスの寄与率の大きさに着目した場合、庄川を除いて重回帰法の寄与率が算術法のそれより明らかに高い値を示した。そこで、どちらの手法が適切に実試料の同族体組成情報を再現できているかを判定するため、実測データに基づく同族体組成(実測値)と算術法や重回帰法で求めた寄与率に表1の汚染起源同族体組成データを乗じて算定した同族体組成(推定値)とを同一図上に配置し、目視により実測値と推定値との整合性を判定した(以下、「誤差解析」と記述)。

河川水試料における誤差解析の結果を解析手法別に整理して図6に、河川底質試料における誤差解析の結果を同様に図7に示した。

両手法における実測値と推定値の整合性を比較する

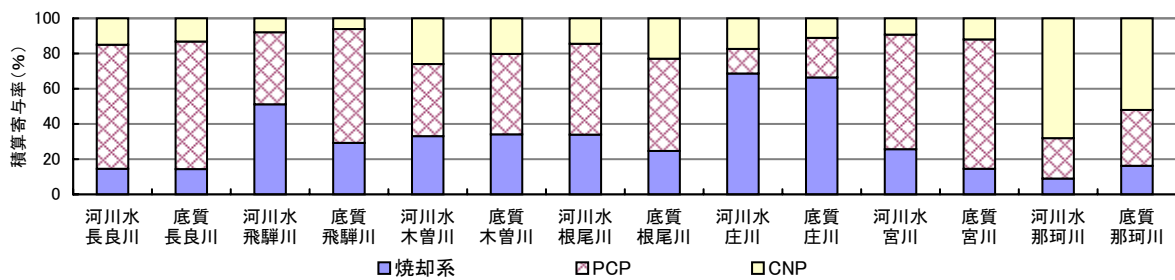


図4 算術法による寄与率算定結果

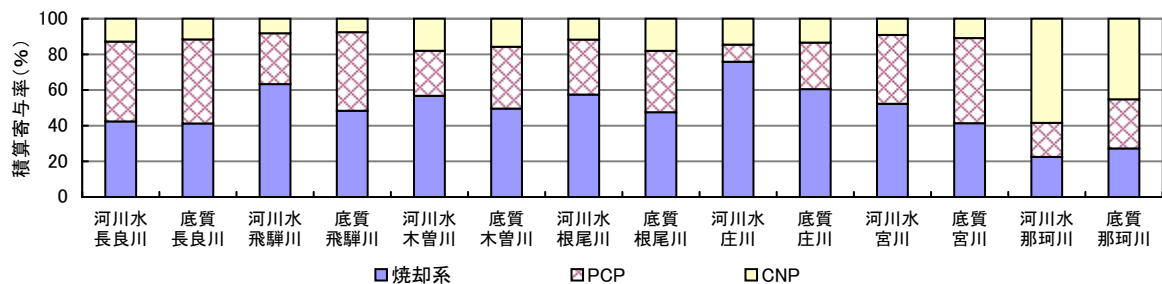


図5 重回帰法による寄与率算定結果

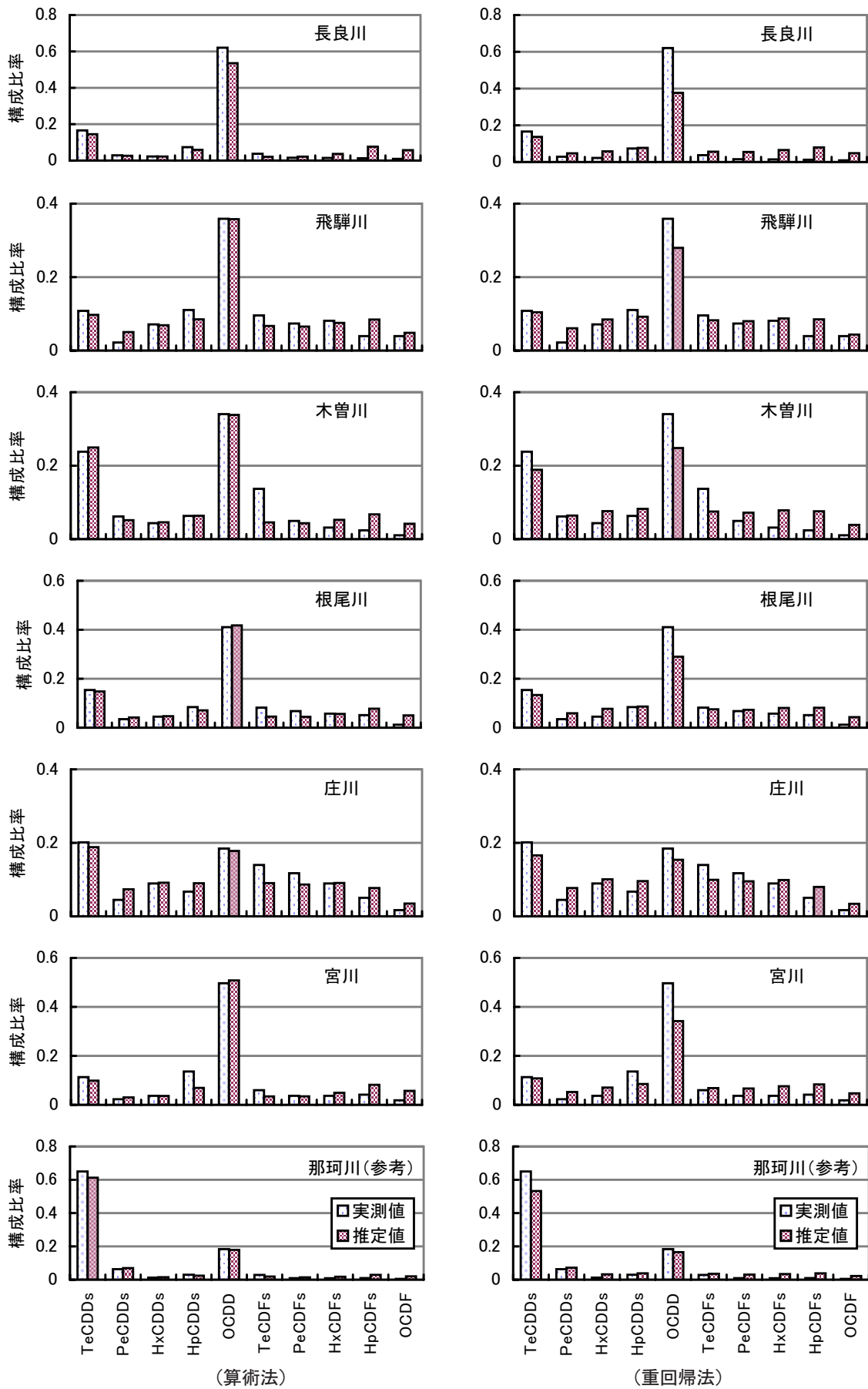


図6 河川水の誤差解析結果

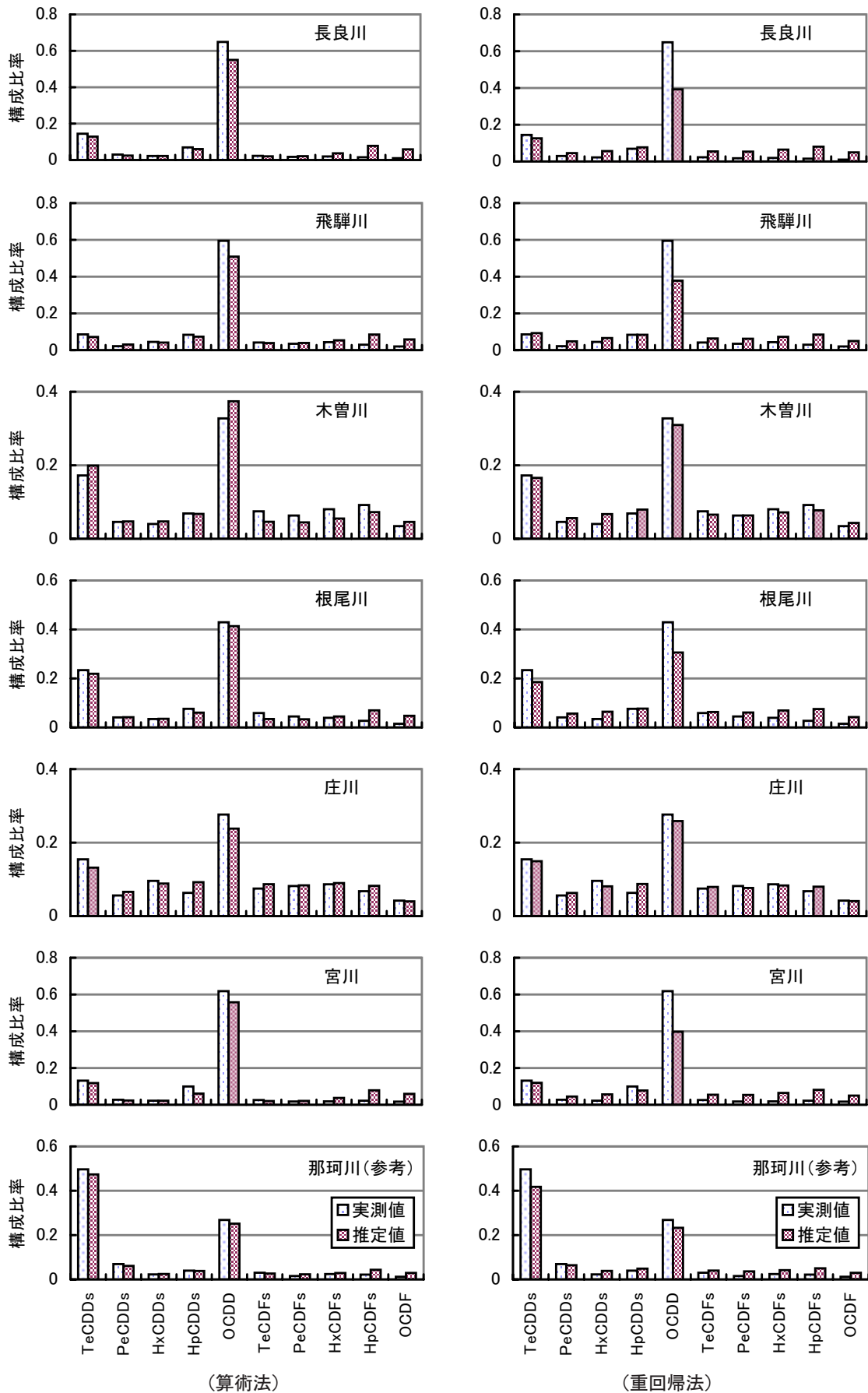


図7 河川底質の誤差解析結果

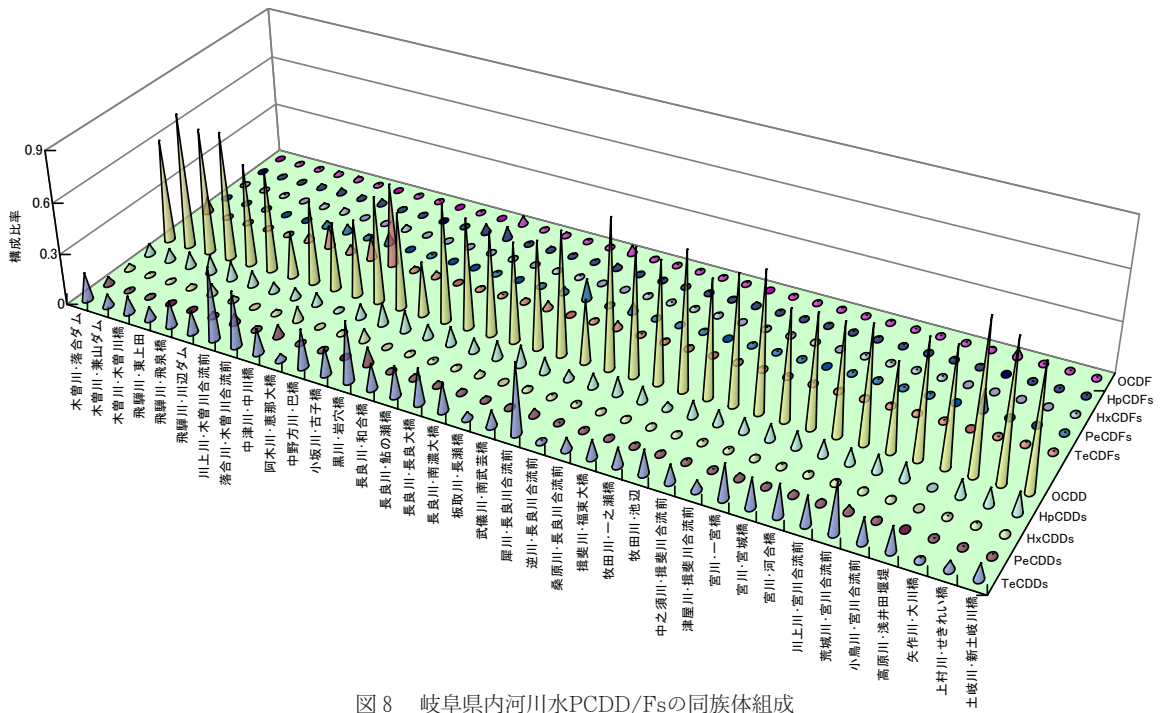


図8 岐阜県内河川水PCDD/Fsの同族体組成

と、すべての検体で重回帰法のOCDD推定値が実測値より低い傾向が観察され、TeCDDsにおいても僅かではあるが同様の傾向が認められた。また、これらの傾向が強い検体であるほど、OCDDとTeCDDsを除く同族体の推定値が実測値より高い傾向を示すことも確認できた。すなわち、重回帰法においては、後記のモデルの制約上、寄与率算定に關与しない誤差項 β_0 の存在が避けがたい。今回の解析事例においては、 β_0 の

推定値の符号が負であったことから、すべての同族体が適度な割合で存在している燃焼項の寄与を高めに見積もることになり、結果として、OCDDとTeCDDsの寄与を低下させているものと推定された。なお、算術法においては、PCDDsのみを用いて寄与率を算定しているため、PCDFs特にHpCDFの実測値と推定値の整合性がやや低い検体も認められたが、この点を除けば両者の誤差は比較的小さく、重回帰法に比して実態

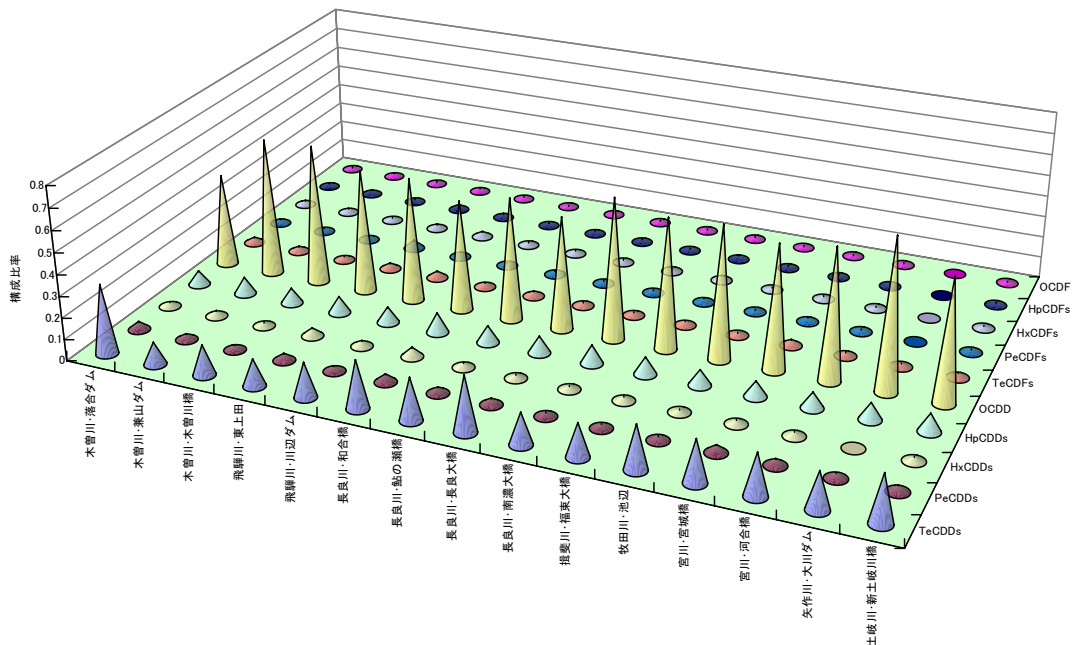


図9 岐阜県内河川底質中PCDD/Fsの同族体組成

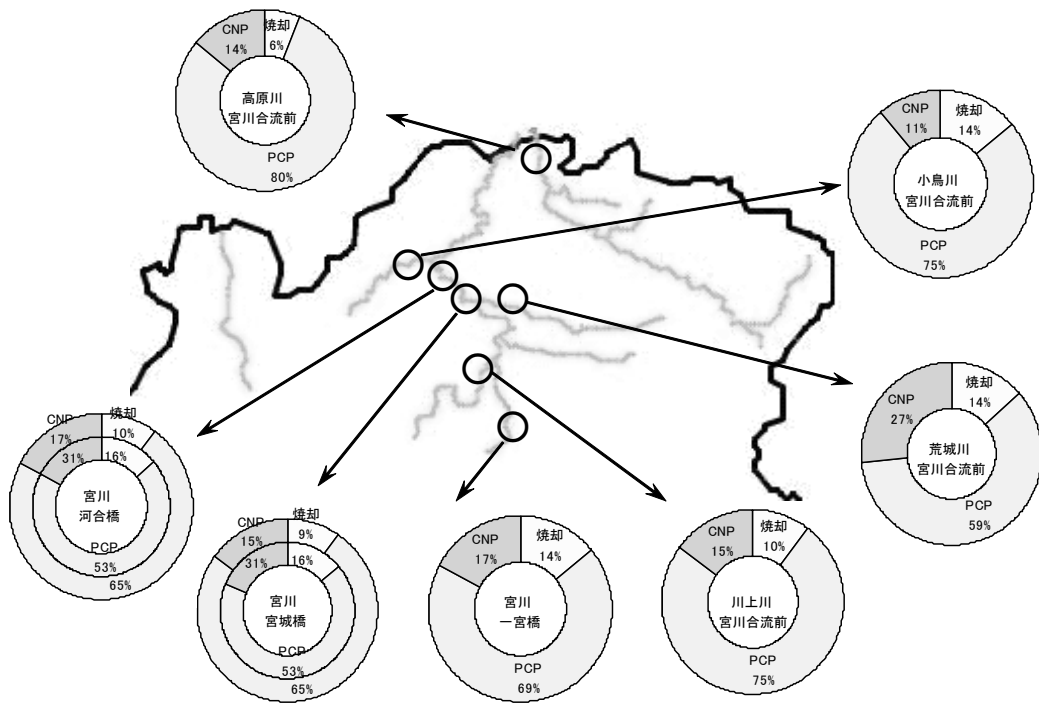


図10 岐阜県北部における河川環境中PCDD/Fsの汚染起源別寄与率
注) 二重円：内周は河川底質、外周は河川水、一重円：河川水

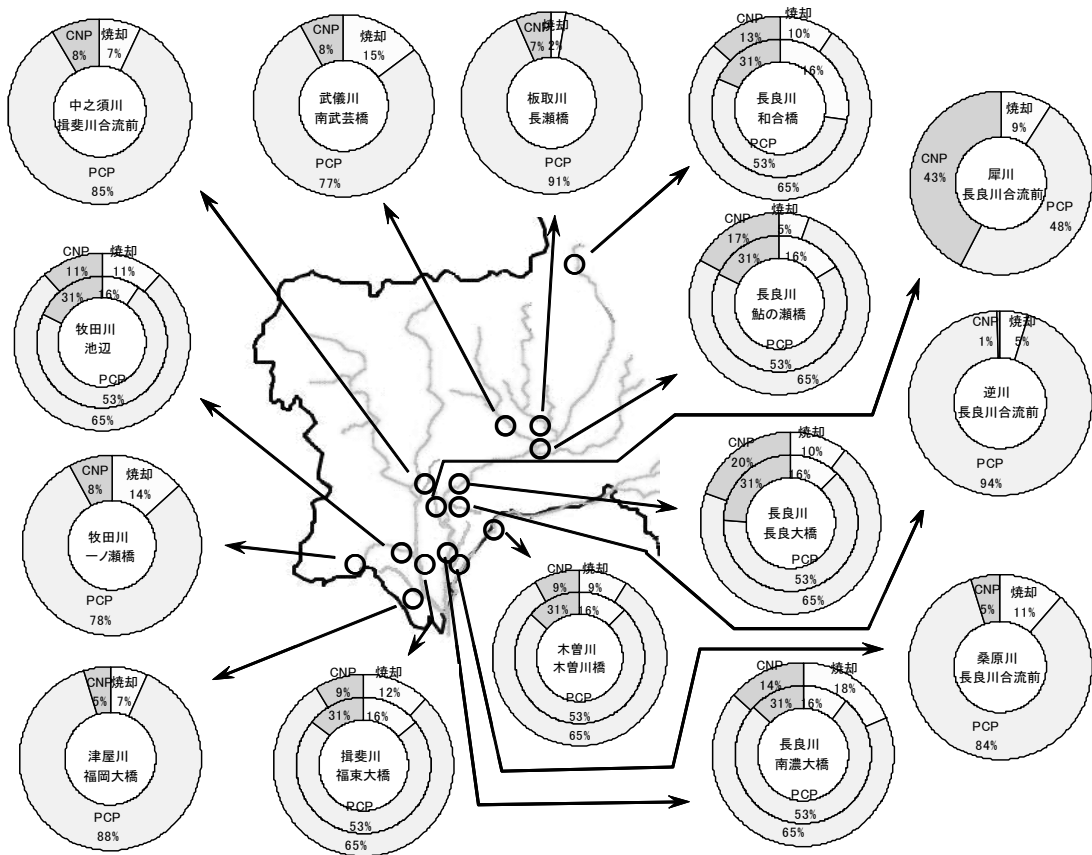


図11 岐阜県西部における河川環境中PCDD/Fsの汚染起源別寄与率
注) 二重円：内周は河川底質、外周は河川水、一重円：河川水

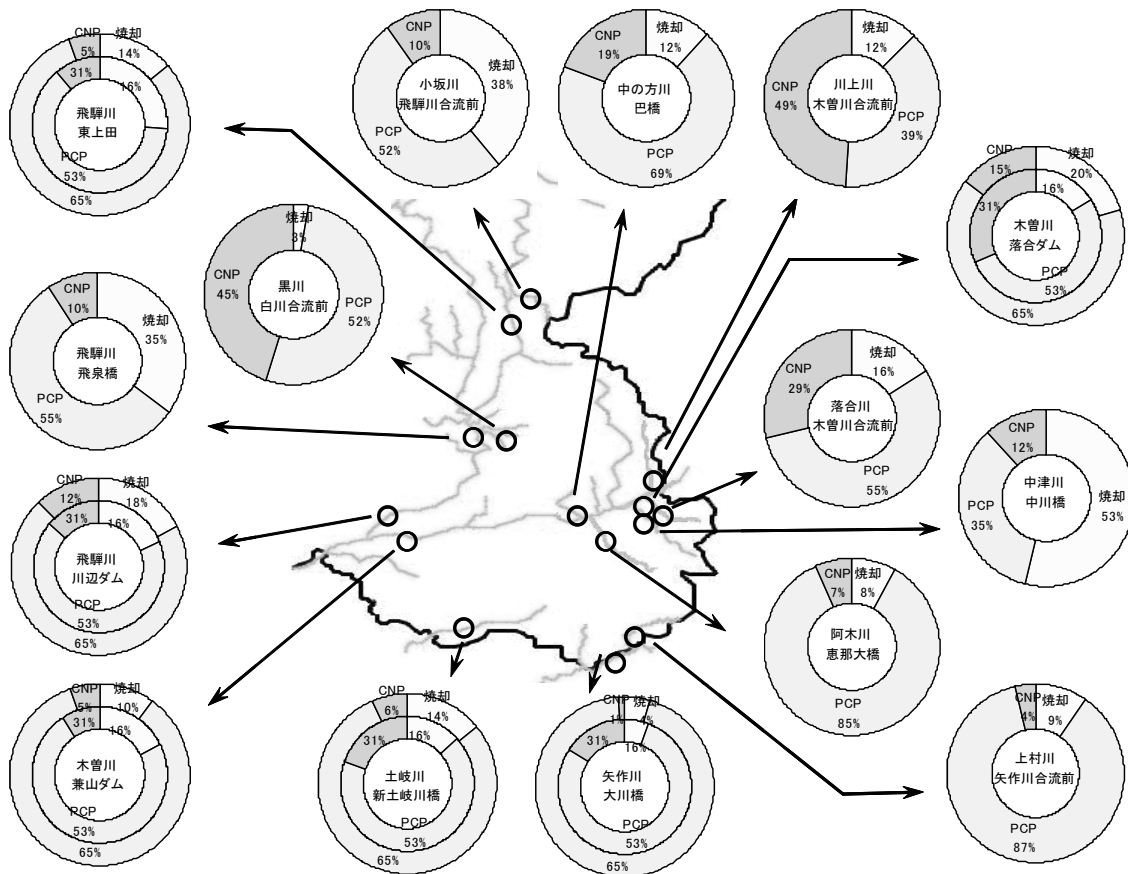


図12 岐阜県東部における河川環境中PCDD/Fsの汚染起源別寄与率
注) 二重円：内周は河川底質、外周は河川水、一重円：河川水

に即した寄与率を算定しているものと推察された。

寄与率算定モデル(重回帰)：

$$y_k = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot x_{ik} + \varepsilon_k$$

y_k : k同族体の組成観測値

β_0 : 説明不可のバックグラウンド値

β_i : 汚染起源 i の偏回帰係数

x_{ik} : k同族体における汚染起源 i の組成

ε_k : ランダム誤差

3.3 算術法の実試料への適用

3.3.1 寄与率の算定結果

平成14年度に岐阜県内各地で採取した37河川水試料及び15河川底質試料のPCDD/Fsの同族体組成を図8及び図9に示す。河川水、河川底質に関わらず、いずれの試料においてもOCDDとTeCDDs (TeCDDsのほとんどすべてが1368-, 1379-TeCDDで占められている)が高く、その他の同族体は低いレベルで存在するという特徴を有しており、過去に使用された除草剤の1種であるPCP, CNPの影響及び燃焼排ガスの影響が推察された。そこで、すべての試料について提案する算

術法を適用し、それらの寄与率を算定した。

汚染起源別寄与率の試算結果を県内西南部、東部、北部の3地域に整理して図10~12に示す。県内河川環境中PCDD/Fsの汚染起源別寄与率を概観すると、ごく一部の河川を除いてPCPが優位であり、 $PCP \gg CNP >$ 燃焼排ガスの順であった。また、河川水と河川底質試料を同一地点で採取した15地点においては、両媒体のPCP, CNP, 燃焼排ガスの寄与率の割合がよく似ている傾向が認められ(一部の支川を除く)、河川環境においては、水質と底質とが密接に関連していることが推察された。

次に、本川と支川という観点から汚染起源別寄与率配分の傾向を岐阜県を代表する長良川水系と木曾川水系を例に詳細に考察した。支川においては地点ごとの特徴が顕著に認められた。たとえば、中津川(木曾川の支川)のように燃焼の寄与率が特に大きい河川、犀川(長良川の支川)のようにPCPとCNPの寄与率がほぼ等しい河川など、寄与率の配分は様々であったが、長良川本川及び木曾川本川においては、流下に伴う寄与率の地点間変化が比較的少なかった。このことは、

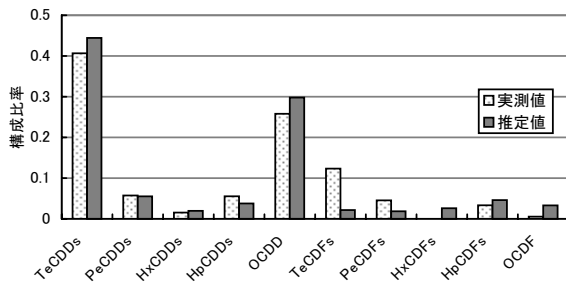


図13 川上川(河川水)の誤差解析

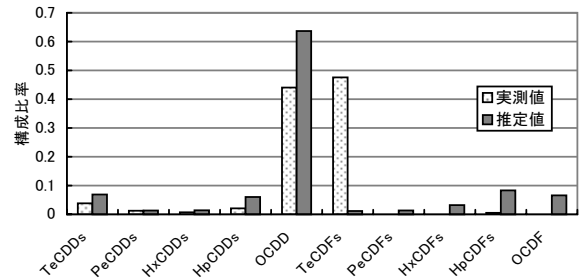


図14 阿木川(河川水)の誤差解析

各支川では、小さな集水域における汚染起源の特徴が寄与率算定結果に反映されるものの、これらが合流する本川においては、各支川の特徴が互いに平均化されるためと推察された。

3.3.2 実測値と推定値の誤差解析

提案手法の妥当性を評価するため、37河川水試料及び15河川底質試料のすべてについて誤差解析を実施した。その結果、川上川と阿木川（いずれも木曽川の支川）を除けば、同族体組成の実測値と算術法に基づく推定値との差異は許容される程度に小さく、算定された寄与率はおおむね妥当なものであると判断された。なお、推定値と実測値に明らかな差異の観察された川上川と阿木川の誤差解析結果を図13、14に示す。両河川ともTeCDFsの実測値が推定値に比して飛び抜けて大きく、本解析で想定したPCP、CNP、燃焼排ガス以外の汚染起源の存在が推察された。

4 まとめ

PCP、CNP、燃焼排ガスの同族体プロフィールを利用することにより、汚染起源別の寄与率を簡易な計算で算定する解析手法を構築するとともに、岐阜県内各地で採取した37河川水試料及び15河川底質試料に適用してPCDD/Fsの汚染起源別寄与率を算定した。算定寄与率に基づく誤差解析の結果、木曽川水系の川上川と阿木川でPCP、CNP、燃焼排ガス以外の汚染起源の存在が疑われた以外は、実測値と推定値の差異は許容できる程度に小さく、ほぼ適切な算定ができたものと推察された。また、汚染起源ごとの寄与率を概観すると、岐阜県内河川環境においては、水質、底質の媒体区分にかかわらずPCPの寄与が優位であり、ほとんどの河川で、PCP>>CNP>燃焼排ガスの順であった。また、河川水と河川底質を同時に採取した地点においては、両媒体のPCP、CNP、燃焼排ガスの寄与率が類似しており、水質と底質とが密接に関連していることが推察された。

文 献

- 1) 溝端朗：レセプターモデルの現状，大気汚染学会誌，**26**，59-71，1991.
- 2) 柏木宣久，佐々木裕子，飯村文成，安藤晴夫：関数関係解析によるChemical Mass Balance，応用統計学，**31**，59-74，2002.
- 3) Nobuhisa Kashiwagi：Chemical mass balance when an unknown source exists，*Research Memorandum*，No. 891，2003.
- 4) 益永茂樹，小倉勇，中西準子，姚元，桜井建郎：ダイオキシン類コンジェナー情報に基づいた汚染源解析手法，第10回環境化学討論会講演要旨集，232-233，2001.
- 5) 小林憲弘，益永茂樹，中西準子：河川水中ダイオキシン類の発生源と挙動の解析，水環境学会誌，**26** (10)，655-662，2003.
- 6) 安田裕，村瀬秀也，大平武俊：岐阜県内河川環境中のダイオキシン類－汚染起源の推定と寄与率の試算－，岐阜県保健環境研究所報，**11**，9-14，2003.
- 7) Shigeki Masunaga，Takumi Takasuga，Junko Nakanishi：Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations，*Chemosphere*，**44**，873-885，2001.
- 8) 酒井伸一，鶴飼隆広，浦野真弥，高月紘，中村一夫，木下小百合：都市ごみ焼却におけるPCDDs/DFsのマテリアルフローに関する研究，廃棄物学会論文誌，**9**，123-132，1998.
- 9) 大塚ら：排ガス中のダイオキシン類の測定，環境省環境研修センター 平成12年度ダイオキシン類環境モニタリング研修レポート，2000.
- 10) 安田裕，村瀬秀也，大平武俊：岐阜県内河川底質中のダイオキシン類，岐阜県保健環境研究所報，**10**，15-20，2002.

PCDD/Fs and Co-PCBs in River Samples in Gifu Prefecture II
Estimation of Contamination Source and its Contribution based
on Homologue-specific Informations

Yutaka YASUDA, Hideya MURASE

*Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences, 1-1, Naka-fudougaoka,
Kakamigahara, Gifu, 504-0838, Japan*

Summary

PCDD/Fs in water samples and sediments from 6 rivers in Gifu prefecture were investigated. Homologue-specific patterns of impurities of PCP, CNP, such as herbicides used in past, and combustion emission were observed in all samples. From these results, we supposed that the PCDD/Fs pollution sources in river environment were mainly PCP, CNP and combustion emission. The simple contributing rate computation process using homologue-specific informations was also proposed. The sources contribution ratios of all samples were calculated by the proposed method and the multiple regression analysis method. Errors of homolog compositions were compared with the measurement values or with the estimation values, respectively. In all samples, Errors of proposed method were smaller than those of the multiple regression method. Therefore, the proposed method would be excellent in the point of the conformability to actual measurement values compared with the multiple regression analysis method. The proposed method was applied to the estimation of 36 river water samples and 15 river sediment samples in Gifu Prefecture. According to the results, the order of the contributing rate at the investigation sites in river in Gifu prefecture was estimated to be generally PCP>>CNP> combustion emission.

Keywords : dioxins, river sediment, river water, homologue-composition, contamination source

岐阜県保健環境研究所報第12号掲載論文の一部訂正について

論文名：岐阜県内河川環境中のダイオキシン類（第2報）

— 同族体組成情報を用いた PCDD/Fs の汚染起源別寄与率推算と実試料への適用 —

【訂正内容】

手違いにより、表記論文P2～3の手順2及び手順3の計算式の記述に誤りがありました。下記のとおり訂正してください。なお、論文中で使用しております寄与率計算結果は、正しい式で計算されておりますので申し添えます。

記

【誤】 下線の部分

手順2 CNP寄与係数 c の算出

$$c = \frac{((\text{解析試料のTeCDDs組成} + \text{PeCDDs組成}) \times (1-b))}{(\text{CNP起源データのTeCDDs組成} + \text{PeCDDs組成})}$$

手順3 PCP寄与係数 p の算出

$$p = \frac{((\text{解析試料のHpCDDs組成} + \text{OCDD組成}) \times (1-b))}{(\text{PCP起源データのHpCDDs組成} + \text{OCDD組成})}$$

【正】 下線の部分

手順2 CNP寄与係数 c の算出

$$c = \frac{((\text{解析試料のTeCDDs組成} + \text{PeCDDs組成}) - b \times (\text{燃焼起源データのTeCDDs組成} + \text{PeCDDs組成}))}{(\text{CNP起源データのTeCDDs組成} + \text{PeCDDs組成})}$$

手順3 PCP寄与係数 p の算出

$$p = \frac{((\text{解析試料のHpCDDs組成} + \text{OCDD組成}) - b \times (\text{燃焼起源データのHpCDDs組成} + \text{OCDD組成}))}{(\text{PCP起源データのHpCDDs組成} + \text{OCDD組成})}$$

論 文

道路周辺環境における多環芳香族炭化水素類の挙動

角田 寛, 高原康光, 西川治光

要 旨

道路周辺環境におけるPAHsの挙動について把握するため、大気粉じん、土壌、河川水及び底質について、その濃度分布を調査した。大気粉じん中のPAHsについては、アンダーセンハイボリウムエアサンプラーを用いて粒径別濃度を測定し、 $2\mu\text{m}$ 以下の微小粒子側で約80%と多く存在していることが分かった。土壌中のPAHsは土岐自排局から1kmまでの地点で高かったが、2km以遠の地点ではかなり低下していた。また、道路周辺の河川水のPAHsは低濃度であったが、底質では土岐自排局付近の側溝で高い濃度を示し、これが流入した河川底質では、PAHs6成分の濃度分布パターンが側溝と類似していた。さらに、これらの濃度分布パターンは、大気粉じんとも類似した傾向を示した。

キーワード：道路周辺環境、多環芳香族炭化水素、微小粒子

1 はじめに

近年、道路近傍における自動車排ガス中の窒素酸化物や粒子状物質が問題となってきており、これらの物質に対する削減対策が強化されてきている。また、自動車排ガスの中には、発ガン性の疑いが指摘されている物質である多環芳香族炭化水素類（以下、PAHs）が含まれており、その多くは粒子状で存在すると言われている¹⁻⁵⁾。

平成8年、中央環境審議会が「有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質」全234物質のリストを作成し、更に健康リスクがある程度高いと考えられる優先取組物質22物質を指定している⁶⁾。その中にPAHsの一つであるベンゾ[a]ピレン（以下、B[a]P）が含まれており、有害大気汚染物質として全国的にモニタリング調査が実施されている。しかし、大気中でのB[a]P以外のPAHsやその粒径別の存在比率などの実態を把握した報告例は少ない。

そこで、PAHsのうち粒子状でその多くが存在するといわれている5環、6環構造のB[a]Pをはじめベンゾ[e]ピレン（以下、B[e]P）、ベンゾ[b]フルオランテン（以下、B[b]F）、ベンゾ[k]フルオランテン（以下、B[k]F）、ジベンゾ[ah]アントラセン（以下、DB[ah]A）、ベンゾ[ghi]ペリレン

（以下、B[ghi]P）を対象として、道路周辺における大気中の粒径別濃度分布を調査した。また、PAHsの挙動について把握するため、土壌、河川水及び底質についても調査を実施したので報告する。

なお、本報告は福井、滋賀、三重、岐阜の4県が連携して行った共同調査研究の一部である。

2 調査方法

2.1 調査地点

土岐自動車排ガス局（以下、土岐自排局）周辺において、大気粉じん、土壌、河川水及び底質のPAHsを濃度を把握するため調査を実施し、これらの地点を図1に示した。

土岐自排局は、国道19号線沿いの土岐市泉池ノ上町に設置されている。国道19号線は、愛知県名古屋市と長野県長野市の約270kmを結ぶ主要幹線道路で、岐阜県東部の多治見市、土岐市、瑞浪市、恵那市、中津川市の各市を通過する。また、この測定局の北西約6kmに中央自動車道が国道19号線に平行して通っている。

測定局付近の交通量は、道路交通センサスによる交通量調査地点のうち測定局に比較的近い土岐市泉大島町の交通量調査地点から推測した。平成11年度の調査

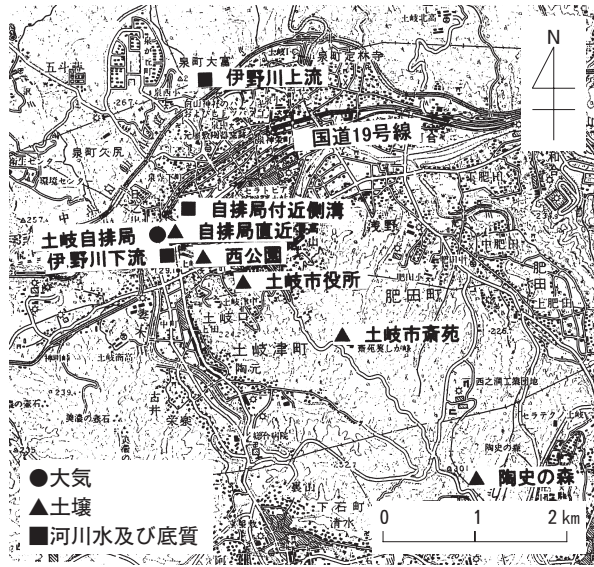


図1 調査地点

結果によれば⁷⁾、平日12時間の自動車類交通量は約3万台で、24時間では約4万3千台で、平日ピーク時間交通量は約3千台であった。また、平日12時間の大型車混入率は18.9%であり、中央自動車道(多治見IC~土岐IC~瑞浪IC)の約30%に比べれば低い。

2.2 調査項目

調査項目は、PAHsのうち粒子状でその多くが存在するといわれている5環、6環構造のB[e]P, B[b]F, B[k]F, B[a]P, DB[ah]A, B[ghi]Pの6種類を対象とした。

2.3 試料採取方法

2.3.1 大気粉じん

大気粉じんは、アンダーセンハイボリウムエアサンプラー(柴田科学AH-600型)を用いて、平成14年7月、10月、1月、平成15年4月の計4回、土岐自排局で調査を実施した。

アンダーセンハイボリウムエアサンプラーには、あらかじめ恒量にした円形の穴あき石英繊維ろ紙(AHO-630:PALLFLEX)を4段、更にバックアップフィルター(2500QAT-UP:PALLFLEX)を取り付け、

566 L/minで約48時間大気を捕集した。これらのろ紙を分析までの間、冷凍室に保存した。

なお、アンダーセンハイボリウムエアサンプラーの分級範囲は、第1ステージが7.0 μm以上、第2ステージが3.3~7.0 μm、第3ステージが2.0~3.3 μm、第4ステージが1.1~2.0 μm、第5ステージ(バックアップフィルター)が1.1 μm以下である。

2.3.2 土 壤

土壌は、土岐自排局直近から南東側へ約4 kmの範囲の次の5地点において、表層(0~5 cm)、下層(5~10 cm)でサンプリングし、目開き2 mmふるいで篩い⁸⁾、供試試料とした。また、分析までの間、冷暗所に保存した。

- ① 土岐自排局直近
- ② 西公園(自排局から約500 m)
- ③ 土岐市役所(自排局から約1 km)
- ④ 土岐市斎苑(自排局から約2 km)
- ⑤ 陶史の森(自排局から約4 km)

2.3.3 河川水及び底質

河川水及び底質は、土岐自排局周辺の次の3地点で試料採取した。

河川水は、1 Lのガラス容器に3回共洗いでサンプリングした。また、底質は現地で目開き2 mmのふるいで篩い⁹⁾、実験室に持ち帰り、これを3,000 rpmで20分間遠心分離し、よく混合した後供試試料とした。河川水及び底質とも、分析までの間、冷暗所に保存した。

- ① 土岐自排局付近の側溝
- ② 伊野川上流
- ③ 伊野川下流

2.4 分析方法

2.4.1 大気粉じん試料

大気粉じんの分析は、有害大気汚染物質測定方法マニュアルに準じて分析した⁹⁾。すなわち、円形の穴あき石英繊維ろ紙の1/4(バックアップフィルターについては1/8)を短冊状に切り、50 mL共栓付遠沈

表1 高速液体クロマトグラフの分析条件

装 置	SHIMADZU HPLC 10Aシリーズ
検 出 器	SHIMADZU RF10AXL (励起波長295 nm、蛍光波長410 nm)
使用カラム	SUPELCOSIL LC-PAH (粒子径3 μm 内径4.6 mm 長さ50 mm)
カラム温度	35 °C
移 動 相	アセトニトリル 水
試料注入量	20 μL

管にとり、ジクロロメタン30mLを加えて、超音波洗浄器を用いて15分間超音波抽出を行った後、3000rpmで15分間遠心分離し、上澄液10mLを分取した。この上澄み液を窒素気流で溶媒を揮散させた後、アセトニトリル1mLを加え、高速液体クロマトグラフの分析用試料とした。

なお、高速液体クロマトグラフによる分析条件は表1に示した。

2.4.2 土壌及び底質の試料

土壌及び底質の分析は、外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルに準じて分析した¹⁰⁾。すなわち、土壌及び底質の供試試料10gを50mL共栓付遠沈管にとり、アセトン30mLを加えて10分間振とう抽出した。さらに、超音波洗浄器を用いて10分間超音波抽出を行った後、3000rpmで10分間遠心分離し、上澄みを回収した。この抽出分離操作を計3回行い、抽出液を合わせて5%塩化ナトリウム溶液200mLを入れた500mL分液ロートに加えた。これにヘキサン30mLを加え5分間振とう抽出した。この抽出操作を計2回行い、ヘキサン層を合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターで5mLまで濃縮して前処理液とした。

前処理液をフロリジルカラムに負荷し、15%エチルエーテル含有ヘキサン150mLを毎分5mLの流速で流して対象物質を溶出した。この溶出液をロータリーエバポレーターにより約5mLとし、窒素気流で溶媒を揮散させた後、アセトニトリル1mLを加え、高速液体クロマトグラフの分析用試料とした。なお、高速液体クロマトグラフによる分析条件は、大気粉じん試料と同様である。

2.4.3 河川水試料

河川水の分析は、外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルに準じて分析した¹⁰⁾。すなわち、河川水1Lを2L分液ロートに入れ、塩化ナトリウム30gを加え十分混合して溶解後、ヘキサン50mLを加え10分間振とう抽出した。この抽出を計2回行い、ヘキサン層

を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターにより約5mLとし、窒素気流で溶媒を揮散させた後、アセトニトリル1mLを加え、高速液体クロマトグラフの分析用試料とした。なお、高速液体クロマトグラフによる分析条件は、大気粉じん試料と同様である。

3 調査結果及び考察

3.1 大気粉じん中のPAHs

大気粉じんの捕集に用いたアンダーセンハイボリウムエアサンプラーにおける各ステージ毎の平均粒径は、第1ステージが、本サンプラーの最大捕集粒径を70 μ mとし、捕集する粒径範囲が70 \sim 7 μ m、第2ステージが7 \sim 3.3 μ m、第3ステージが3.3 \sim 2 μ m、第4ステージが2 \sim 1.1 μ m、第5ステージについてはバックアップフィルターの孔径が0.3 μ mであることから、その粒径範囲を1.1 \sim 0.3 μ mとして、次式により平均粒径を求め¹¹⁾、表2に示した。

$$\text{平均粒径} = \sqrt{D_p \max \times D_p \min}$$

$D_p \max$: pステージの最大粒径、

$D_p \min$: pステージの最小粒径

土岐自排局における大気粉じん中のPAHsの測定結果を各ステージ毎にその濃度範囲と平均値を表3に示した。

大気粉じん中のPAHsの粒径別濃度は、第1ステージから第4ステージまではPAHs濃度が極めて低く、第5ステージでその平均値が、B[e]Pで0.58ng/m³、B[b]Fで0.40ng/m³、B[k]Fで0.15ng/m³、B[a]Pで0.14ng/m³、DB[ah]Aで0.021ng/m³、B[ghi]Pで0.35ng/m³と高かった。

また、各ステージ毎の平均濃度($\Delta Mp/\Delta Dp$)は次式により求め、PAHsの粒径別平均濃度分布を調査月毎に図2に示した。また、4回の調査データを各種多環芳香族炭化水素毎に平均し、粒径別にその存在比率を図3に示した。

表2 各ステージの粒径範囲と平均粒径

ステージ	粒径範囲 (μ m)	平均粒径 (μ m)
第1ステージ	70 \sim 7	22.1
第2ステージ	7 \sim 3.3	4.8
第3ステージ	3.3 \sim 2	2.6
第4ステージ	2 \sim 1.1	1.5
第5ステージ	1.1 \sim 0.3	0.6

表3 大気粉じん中のPAHs

単位: ng/m³

ステージ	第1	第2	第3	第4	第5
平均粒径	22.1 μm	4.8 μm	2.6 μm	1.5 μm	0.6 μm
B[e]P	0.005~0.025 (0.015)	0.006~0.030 (0.016)	0.016~0.051 (0.029)	0.038~0.13 (0.068)	0.34~1.2 (0.58)
B[b]F	<0.001~0.009 (0.004)	0.008~0.017 (0.012)	0.017~0.027 (0.023)	0.032~0.082 (0.050)	0.26~0.52 (0.40)
B[k]F	0.001~0.003 (0.002)	0.003~0.007 (0.005)	0.006~0.012 (0.008)	0.012~0.028 (0.017)	0.093~0.25 (0.15)
B[a]P	0.003~0.011 (0.006)	0.003~0.010 (0.006)	0.006~0.019 (0.010)	0.013~0.043 (0.024)	0.069~0.033 (0.14)
DB[ah]A	<0.001~0.001 (0.001)	<0.001~0.001 (0.001)	0.001~0.003 (0.002)	0.002~0.008 (0.005)	0.007~0.041 (0.021)
B[ghi]P	0.017~0.025 (0.021)	0.012~0.025 (0.018)	0.017~0.034 (0.025)	0.033~0.075 (0.050)	0.18~0.50 (0.35)

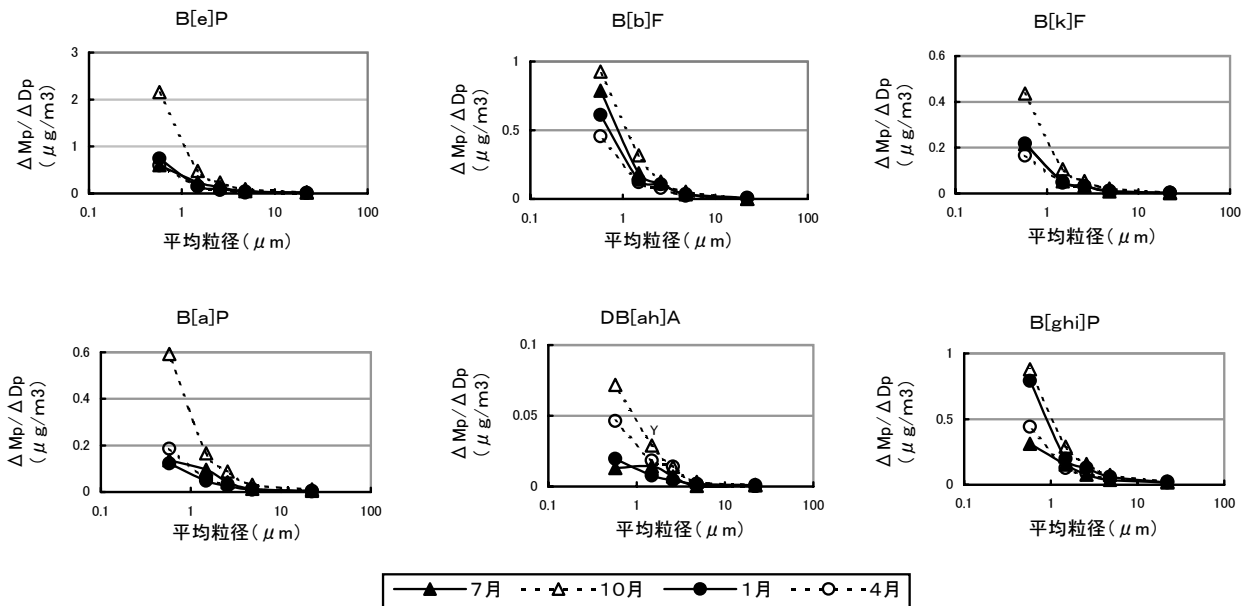


図2 PAHsの月別粒径分布

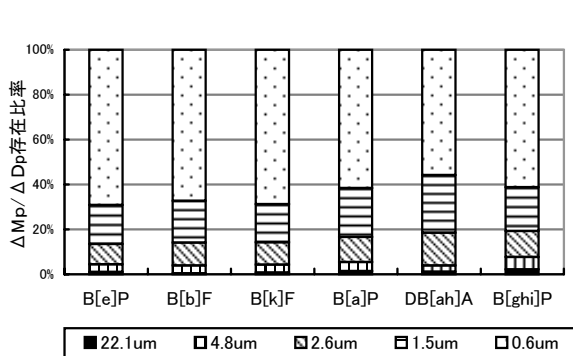


図3 PAHsの粒径別存在比率

$$\frac{\Delta M_p}{\Delta D_p} = \frac{p \text{ ステージの濃度}}{(\log D_p \text{ max}) - (\log D_p \text{ min})}$$

D_p max : p ステージの最大粒径,

D_p min : p ステージの最小粒径

この結果, PAHsはいずれの調査月においても 1 μm以下の微小粒子側で急激に増加する傾向を示した。また, PAHsの粒径別の存在比率は, 1.1 μm以下(平均粒径0.6 μm)で約50~70%を占め, 2 μm以下(平均粒径1.5 μmと0.6 μm)では約80%を占め, 微小粒子側で多く存在していることが分かった。

表4 土壌中のPAHs

単位: $\mu\text{g}/\text{dry kg}$

調査地点	種別	B[e]P	B[b]F	B[k]F	B[a]P	DB[ah]A	B[ghi]P
自排局直近	表層	45	<0.1	5.2	24	1.3	67
	下層	20	<0.1	2.8	17	<0.1	36
西公園	表層	43	<0.1	10	29	2.8	43
	下層	32	<0.1	8.7	24	2.4	33
土岐市役所	表層	44	<0.1	8.4	28	1.6	33
	下層	22	<0.1	5.3	20	1.2	24
土岐市斎苑	表層	<0.1	<0.1	3.0	16	0.6	19
	下層	<0.1	<0.1	0.5	7.6	<0.1	7.5
陶史の森	表層	<0.1	<0.1	0.9	7.8	0.4	12
	下層	<0.1	<0.1	0.3	5.2	<0.1	6.1

一般に、重金属類でみられるように、自然由来の場合は $5\mu\text{m}$ あたりにピークをもち、また人為由来の場合は $1\mu\text{m}$ あたりにピークをもつ二山型のパターンを示すことが多いが¹²⁾、PAHsはこうした傾向は認められず、 $1\mu\text{m}$ 以下の微小粒子側に多く存在を示すことから人為的影響が強い化学物質であることが示唆された。

3.2 土壌中のPAHs

大気粉じん中のPAHsの土壌への影響を把握するため、土岐自排局直近、西公園、土岐市役所、土岐市斎苑、陶史の森の5地点で調査し、これらのPAHs濃度の測定結果を表4に示した。

この結果、土壌中のB[b]Fは、いずれの調査地点の表層、下層でも定量下限値以下であった。B[e]Pでは国道19号線の土岐自排局直近から1kmまでの地点で表層が $43\sim 45\mu\text{g}/\text{dry kg}$ 、下層が $20\sim 32\mu\text{g}/\text{dry kg}$ で、2km地点以遠は検出されなかった。B[k]F

では表層が $0.9\sim 10\mu\text{g}/\text{dry kg}$ 、下層が $0.3\sim 8.7\mu\text{g}/\text{dry kg}$ 、B[a]Pでは表層が $7.8\sim 29\mu\text{g}/\text{dry kg}$ 、下層が $5.2\sim 24\mu\text{g}/\text{dry kg}$ 、DB[ah]Aでは表層が $0.4\sim 2.8\mu\text{g}/\text{dry kg}$ 、下層が $<0.1\sim 2.4\mu\text{g}/\text{dry kg}$ 、B[ghi]Pでは表層が $12\sim 67\mu\text{g}/\text{dry kg}$ 、下層が $6.1\sim 36\mu\text{g}/\text{dry kg}$ であり、表層に比べ下層で低い濃度であることが分かった。

土壌から検出された5種類のPAHs濃度の距離減衰を図4に示したが、表層及び下層とも土岐自排局直近から1kmまでの地点ではPAHs濃度がほぼ同レベルにあり、2km以遠の地点ではPAHs濃度がかなり低下していることが分かった。

このことから、自動車排ガスの粉じん中のPAHsは距離によって低下し、国道19号線から2km以上離れた土壌への影響は低いことが分かった。

大気粉じんと土壌表層におけるPAHs6成分の濃度分布パターンを図5に示したが、土岐自排局直近か

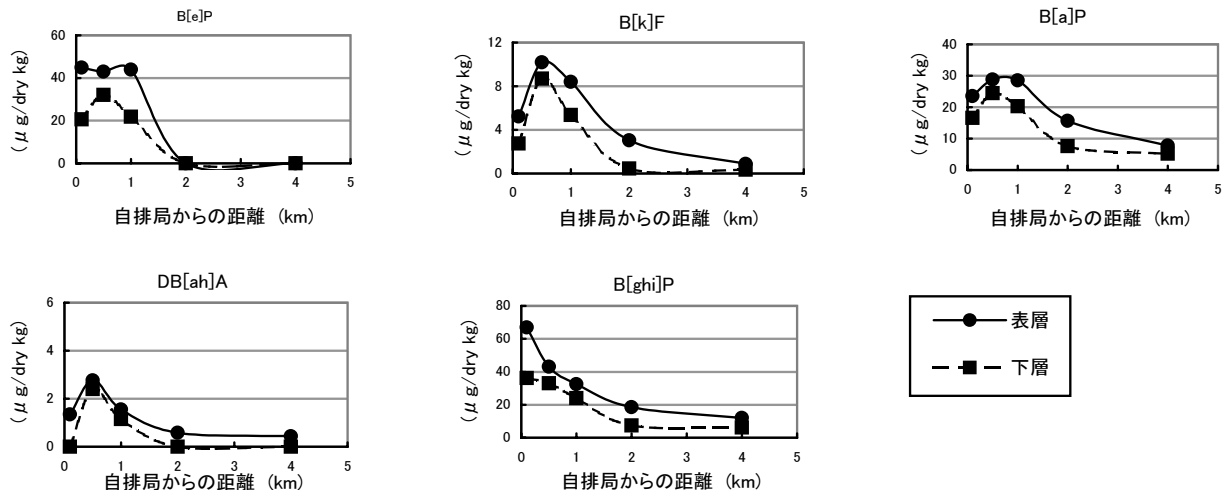


図4 土壌中のPAHsの距離減衰

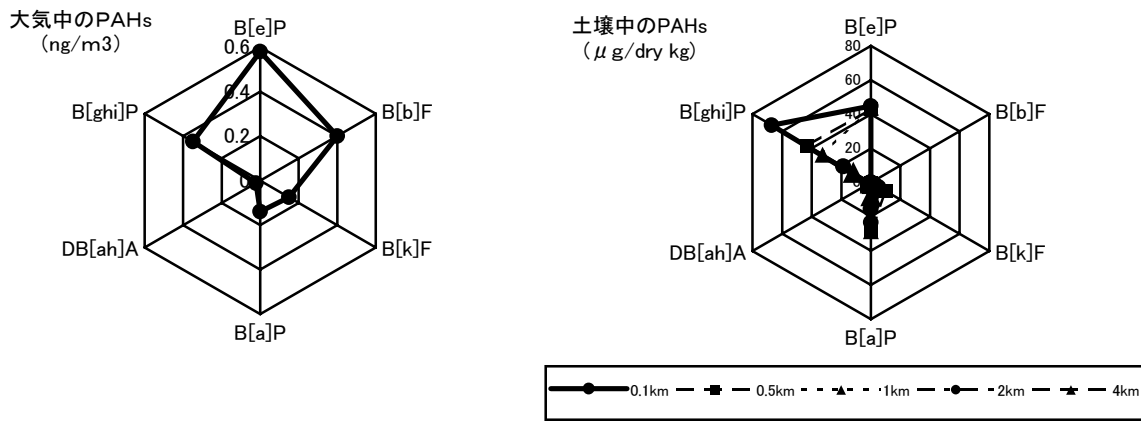


図5 大気粉じんと土壌のPAHsの濃度分布パターン

ら1 kmまでの地点ではB [ghi] Pが若干低下する傾向があるものの比較的類似したパターンを示した。また、2 km地点以遠ではB [e] Pが定量下限値以下であり、道路近傍の地点とは異なったパターンであった。

大気粉じん中における6種類のPAHsの濃度分布パターンと土壌のこれらと比べた場合、土壌ではB [b] Fが検出されず、B[k]Fが少ないパターンであり、両者ともフルオランテン類の5員環をもつ構造を有する物質であることから、土壌中で化学変化を生じているのではないかと推察された。

3.3 河川水及び底質中のPAHs

大気粉じん中のPAHsの河川への影響を把握するため、道路周辺の河川水や底質について調査し、土岐自排局付近の側溝、伊野川上流及び下流の河川水と底質について、PAHs濃度の測定結果を表5及び表6に示した。

河川水中のPAHs濃度は、伊野川上流ではB [ghi] Pが0.1ng/L検出されたが、これ以外のPAHsは定量

下限値以下であった。また、図5にも示したように自排局付近の側溝でB [e] Pが0.7ng/L、B [k] Fが0.2ng/L、B [a] Pが0.3ng/L、B [ghi] Pが0.7ng/L検出され、これらの河川水が流入した伊野川下流ではB [e] Pが0.3ng/L、B [a] Pが0.1ng/L、B [ghi] Pが0.4ng/L検出された。

次に、底質中のPAHs濃度は、伊野川上流でB [a] Pが2.7μg/dry kg、B [ghi] Pが5.6μg/dry kgと微量ながら検出され、これ以外のPAHsは定量下限値以下であった。しかし、河川水同様に自排局付近の側溝では、DB [ah] Aが8.1μg/dry kgと低濃度であった以外は、B [e] Pが121μg/dry kg、B [b] Fが85μg/dry kg、B [k] Fが44μg/dry kg、B [a] Pが86μg/dry kg、B [ghi] Pが117μg/dry kg検出された。

また、各調査地点におけるPAHs濃度の変化を図6に示したが、道路からの排出水が流入した伊野川下流では、DB [ah] Aが2.4μg/dry kgと低濃度であった以外は、B [e] Pが53μg/dry kg、B [b] Fが33μg

表5 河川水中のPAHs

単位：μg/L

調査地点	B[e]P	B[b]F	B[k]F	B[a]P	DB[ah]A	B[ghi]P
伊野川上流	< 0.2	< 0.2	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.1
自排局付近側溝	0.7	< 0.2	0.2	0.3	< 0.1	0.7
伊野川下流	0.3	< 0.2	< 0.1	0.1	< 0.1	0.4

表6 底質中のPAHs

単位：μg/dry kg

調査地点	B[e]P	B[b]F	B[k]F	B[a]P	DB[ah]A	B[ghi]P
伊野川上流	< 0.1	< 0.1	< 0.1	2.7	< 0.1	5.6
自排局付近側溝	121	85	44	86	8.1	117
伊野川下流	53	33	17	40	2.4	61

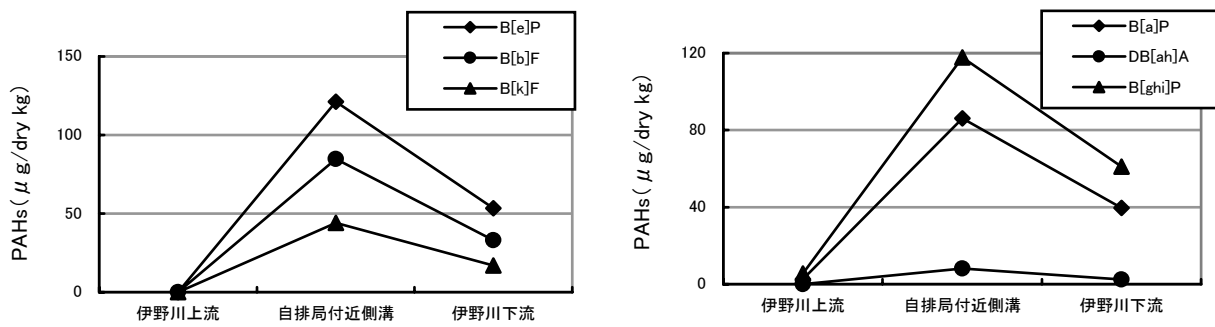


図6 各調査地点における底質中のPAHs

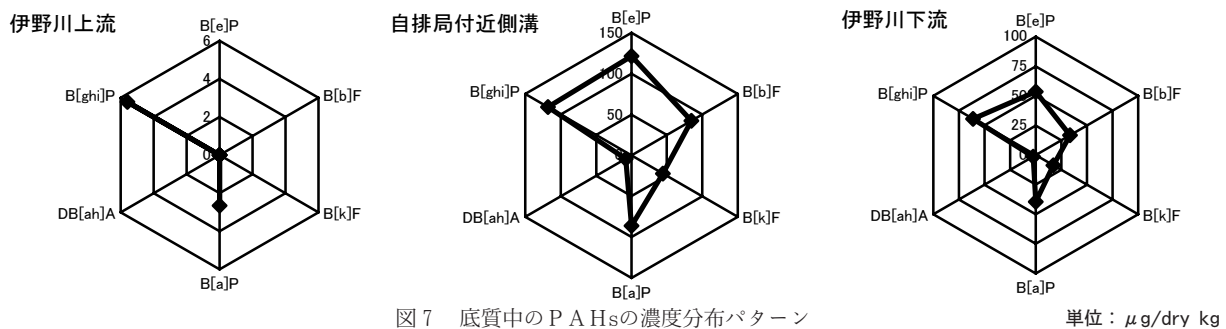


図7 底質中のPAHsの濃度分布パターン

単位：μg/dry kg

/dry kg, B [k] Fが17 μg/dry kg, B [a] Pが40 μg/dry kg, B [ghi] Pが61 μg/dry kg検出された。

底質中のPAHs 6成分の濃度分布パターンを図7に示したが、伊野川下流の底質は、上流のPAHs 6成分の濃度分布パターンと異なり、自排局付近の側溝の底質におけるそれと極めて類似したパターンを示したことから、道路付近側溝の河川への影響が示唆された。

更に、図5に示した大気粉じんにおけるPAHsの濃度分布パターンと図7の底質と比べた場合、底質は大気粉じんと比べ、B [e] Pが若干低濃度であるもののよく類似したパターンを示したことから、自動車排ガス粉じん中のPAHsの河川への影響が示唆された。

4 まとめ

道路周辺環境におけるPAHsの挙動について把握するため、大気粉じん、土壤中、河川水及び底質のPAHs濃度分布を調査し、次の結果を得た。

(1) 大気粉じん中のPAHsの粒径別濃度は、第1ステージから第4ステージまでは極めて低く、微小粒子側の第5ステージで高かった。そして、PAHsの粒径別存在比率は2 μm以下(平均粒径1.5 μmと0.6 μm)では約80%を占め、微小粒子側で多く存在していることが分かった。

(2) 土壌中のPAHs濃度は、表層に比べ下層で低い濃度であった。また、PAHs濃度の距離減衰は、表層、下層とも自排局から1 kmまでの地点ではほぼ同レベルにあり、2 km以遠の地点ではかなり低下していることが分かった。

(3) 土壌表層におけるPAHs 6成分の濃度分布パターンは、自排局から1 kmまでの地点では比較的類似したパターンを示し、2 km地点以遠では道路近傍の地点とは異なったパターンであった。

(4) 河川水中のPAHs濃度は、伊野川上流でほとんどが定量下限値以下であった。しかし、自排局付近の側溝からの排水が流入した伊野川下流ではB [e] P, B [a] P, B [ghi] Pが検出された。

(5) 底質中のPAHsは、伊野川上流でB [a] P, B [ghi] Pが微量ながら検出され、これ以外のPAHsは定量下限値以下であった。しかし、河川水同様に自排局付近の側溝からの排水が流入した伊野川下流では6成分全てのPAHsが検出された。また、底質中のPAHs 6成分の濃度分布パターンは、道路近傍の側溝と伊野川下流で類似していた。さらに、これらの濃度分布パターンは、大気粉じんとも類似した傾向を示した。

文 献

- 1) 松下秀鶴, 林久緒, 永田正信, 大塚富士雄: 大気浮遊粒子に含まれる多環芳香族炭化水素と重金属の粒径別組成分布, 大気汚染学会誌, **15**, 45-52, 1980.
- 2) 久松由東, 松下秀鶴: 浮遊粒子状物質中の有害成分とその組成, 公害と対策, **25**, 12-22, 1989.
- 3) 泉川硯雄, 星純也: 自動車から排出される多環芳香族炭化水素類の環境大気への影響, 東京都環境科学研究所年報, 57-64, 1997.
- 4) 小林剛: ディーゼル排気のヘルスリスク, 資源環境対策, **37**, 56-65, 2001.
- 5) 久保隆, 小野敏路, 浦野紘平: 多環芳香族炭化水素類による大気汚染特性, 大気環境学会誌, **37**, 131-140, 2002.
- 6) 有害大気汚染物質測定の実際編集委員会: 有害大気汚染物質測定の実際, 日本環境衛生センター, 2000.
- 7) 国土交通省道路局編集: 平成11年度道路交通センサスー全国道路交通情勢調査ー, (社) 交通工学研究会発行
- 8) 環境庁水質保全局水質管理課: 底質調査方法とその解説, 昭和50年10月
- 9) 環境庁大気保全局大気規制課: 有害大気汚染物質測定方法マニュアル (水銀・ベンツ [a] ピレン), 平成11年3月
- 10) 環境庁水質保全局水質管理課: 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (水質, 底質, 水生生物), 平成10年10月
- 11) 和田篤也: 浮遊粒子状物質の粒径別測定の意義と実際, 公害と対策, **25**, 29-34, 1989.
- 12) 坂本和彦: 浮遊粒子状物質の生成と挙動, 公害と対策, **25**, 6-12, 1989.

Behavior of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on the Environment around Road

Hiroshi SUMIDA, Yasumitsu TAKAHARA, Harumitsu NISHIKAWA

Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences: 1-1, Naka-fudogaoka, Kakamigahara, Gifu 504-0838, Japan

Summary

Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in suspended particle matter (SPM), soil, river water and sediments around the national road were investigated. PAHs in SPM existed over 80% in fine particles ($< 2 \mu\text{m}$). The concentrations of PAHs in SPM samples were high level at the roadside, and decreased at the sites further than 2km from the road. Though the concentrations of PAHs in river water were low level, PAHs in river sediment at the roadside were high concentration level. The concentration pattern of the six PAHs in the sediment down the river was similar to that at the roadside and also to that in SPM.

Keywords : environment around road, polynuclear aromatic hydrocarbons, fine particles

資 料

岐阜県における酸性雨の実態 — 降水中の pH, EC, イオン成分 (1998-2003) —

大平武俊, 角田 寛

要 旨

岐阜県下の酸性雨の実態を把握するため、大垣市、多治見市、高山市、各務原市、美濃加茂市、八幡町の6地点における最近の6年間データを用いて解析し、次の結果を得た。

各調査地点のpHの年間加重平均は4.34~5.22で、ECについては5.9~29.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲であった。nss-SO₄²⁻の年間沈着量は10.8~46.6 mmol/m^2 で、NO₃⁻については15.3~50.2 mmol/m^2 の範囲であり、地点間では美濃南部地域で多く、飛騨地域で少ない傾向を示した。また、経年的にはNO₃⁻沈着量は比較的变化が少なかったが、nss-SO₄²⁻沈着量については平成12年度に高くなったことから、三宅島噴火が降水に影響したと考えられた。

岐阜県下における降水中のイオン成分のうち特に nss-SO₄²⁻、NH₄⁺及びnss-Ca²⁺が降水のpHに影響を及ぼしたと考えられた。

キーワード：酸性雨 pH イオン成分 年間沈着量

1 はじめに

現在、日本では酸性雨に起因する森林衰退が広範に認められる状況にはなく、酸性雨による生態系被害が顕在化しているとは判断されていないが、全国的に欧米並みの酸性雨が観測されており、降水の酸性度は高いことが報告されている^{1,2)}。

酸性雨による影響は、長期継続的なモニタリング結果によらなければ把握しにくく、また、湖沼や土壌の緩衝能力が低い場合には一定量以上の酸性物質の負荷の集積により急激に影響が発現する可能性があること等から、今後とも長期モニタリングを着実に実施していく必要がある。

岐阜県においても酸性雨の基礎的データを蓄積するため、県下5地点において、平成2年度から調査を開始しており、既報において平成4~8年度データを用いて解析を行い、pHの年間加重平均が4.5~5.2の範囲であり、全国レベルとほぼ同程度であることを報告した³⁾。

今回は、平成10~15年度のデータを用いて、解析を試みたので報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点

今回解析に用いた調査地点は大垣市、多治見市、高山市、各務原市、美濃加茂市、八幡町で、その位置を図1に、またその概要を表1に示した。なお、多治見市の平成13年度及び各務原市の平成15年度のデータは



図1 調査地点

表1 調査地点の概要

地域	調査地点	試料採取場所	周辺状況	調査期間	備考
美濃南部	大垣市 [※]	大垣市江崎町422-3	住居地域	平成10～15年度	平成11年度岐阜市より地点変更 平成13年度八幡町より地点変更 平成13年度美濃加茂市へ地点変更
	多治見市 [※]	多治見市上野町5-68-1	住居地域	平成10～15年度	
	各務原市	東濃西部総合庁舎屋上 各務原市那加不動丘1-1 保健環境研究所屋上	住居地域	平成12～15年度	
	美濃加茂市	美濃加茂市古井町下古井大脇2610-1	住居地域	平成14～15年度	
美濃北部	八幡町 [※]	可茂総合庁舎屋上 郡上郡八幡町初音1727-2 ^{※※}	住居地域	平成10～12年度	
	飛騨	郡上総合庁舎屋上 高山市上岡本町7-468 飛騨総合庁舎別棟屋上	住居地域	平成10～15年度	

※前回調査地点

※※現 郡上市八幡町初音1727-2

除いて解析を行った。

2.2 試料採取方法、調査項目及び分析方法

試料採取方法は酸性雨等調査マニュアル⁴⁾に準じ、ろ過式採取器（ポリエチレン製ロート内径200mm）を用いて月2回サンプリングを行った。また、調査項目及び分析方法についての概要を表2に示した。

象庁データによれば、各地点の降水量は平成10、11年度に八幡町が平年を大きく上回ったが、大垣市、多治見市、美濃加茂市、高山市では若干の変動はあるものの平年並であった。

表2 調査項目及び分析方法

調査項目	分析方法
pH	ガラス電極法
伝導率(EC)	導電率計による方法
硫酸イオン(SO ₄ ²⁻)	イオンクロマトグラフ法
硝酸イオン(NO ₃ ⁻)	イオンクロマトグラフ法
塩素イオン(Cl ⁻)	イオンクロマトグラフ法
アンモニウムイオン(NH ₄ ⁺)	インドフェノール法
ナトリウムイオン(Na ⁺)	原子吸光法
カリウムイオン(K ⁺)	原子吸光法
カルシウムイオン(Ca ²⁺)	原子吸光法
マグネシウムイオン(Mg ²⁺)	原子吸光法

3 結果及び考察

3.1 降水量、pH及びEC

各調査地点の降水量、pH及びECを表3に、またその経年変化を図2に示した。

各調査地点のろ液より算出した年間降水量は1,153～3,040mmの範囲であった。特に八幡町が平成10年度が3,040mm、11年度が2,733mmと多かった。なお、気

表3 pH、EC及びイオン成分の濃度

地点名	年度	降水量 (mm)	pH	EC (μ S/cm)	イオン成分の濃度 (μ mol/L)										
					SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
大垣市	平成10年度	1794	5.12	15.4	18.8	22.3	24.1	33.4	17.4	2.0	9.3	2.6	7.6	17.8	8.9
	平成11年度	1303	4.77	17.1	21.4	29.4	23.9	34.4	18.5	1.6	7.5	2.8	16.8	20.3	7.1
	平成12年度	1613	4.71	29.8	30.9	30.0	39.2	80.0	33.4	5.3	12.8	3.3	19.7	28.9	12.0
	平成13年度	1509	4.74	21.3	26.9	26.5	30.3	45.5	29.3	5.0	19.7	3.8	18.0	25.1	19.0
	平成14年度	1263	4.62	23.7	26.0	27.4	24.7	76.8	32.5	7.5	16.1	3.8	24.1	24.0	15.4
	平成15年度	1546	4.56	17.7	25.9	27.4	24.2	48.3	22.0	4.2	10.0	3.0	27.3	24.5	9.5
平均	1505	4.75	20.8	25.0	27.2	27.7	53.1	25.5	4.3	12.6	3.2	18.9	23.4	12.0	
各務原市	平成12年度	1715	4.38	21.0	24.4	29.3	22.0	26.0	17.4	2.4	11.9	3.1	41.4	23.3	11.5
	平成13年度	1339	4.34	20.4	23.6	24.4	28.8	25.6	26.9	3.9	20.0	4.8	45.5	21.9	19.4
	平成14年度	1396	4.60	21.0	24.0	29.1	27.3	32.5	29.2	4.4	11.5	3.9	25.0	22.2	10.9
	平均	1483	4.44	20.8	24.0	27.6	26.0	28.0	24.5	3.5	14.5	3.9	37.3	22.5	13.9
多治見市	平成10年度	1399	4.90	13.1	14.7	22.2	16.6	20.1	12.8	1.4	7.3	2.1	12.5	14.0	7.0
	平成11年度	1412	4.90	15.0	14.5	27.4	27.5	29.1	18.5	2.1	6.2	2.7	12.7	13.4	5.8
	平成12年度	1153	4.82	20.3	28.1	30.9	27.1	38.8	21.6	5.8	17.7	3.4	15.2	26.8	17.2
	平成14年度	1270	4.77	16.4	20.4	30.0	22.5	39.2	25.5	5.2	7.5	3.1	17.2	18.8	7.0
	平成15年度	1416	4.58	17.8	21.2	26.3	20.1	27.6	16.7	2.1	5.6	2.1	26.5	20.2	5.2
	平均	1330	4.79	16.5	19.8	27.3	22.8	31.0	19.0	3.3	8.8	2.7	16.8	18.6	8.4
美濃加茂市	平成14年度	1233	4.99	17.5	21.9	26.9	22.5	55.3	24.0	5.8	7.9	2.4	10.2	20.4	7.3
	平成15年度	1278	4.68	17.6	20.9	23.6	22.8	28.7	18.8	2.7	7.4	2.2	21.0	19.8	7.0
	平均	1256	4.84	17.6	21.4	25.3	22.7	42.0	21.4	4.3	7.6	2.3	15.6	20.1	7.2
八幡町	平成10年度	3040	5.10	10.5	9.5	12.1	13.2	14.1	9.7	0.4	3.4	1.7	8.0	9.0	3.2
	平成11年度	2733	4.96	10.2	8.7	15.5	17.1	15.2	13.8	0.5	5.3	2.2	10.9	7.9	5.0
	平成12年度	2010	4.49	15.1	17.8	18.7	30.0	16.3	22.7	2.1	8.1	2.9	32.2	16.4	7.6
	平均	2594	4.85	11.9	12.0	15.5	20.1	15.2	15.4	1.0	5.6	2.3	17.0	11.1	5.3
高山市	平成10年度	2240	5.22	5.9	8.7	6.8	11.0	6.9	4.3	0.5	4.5	1.2	6.1	8.4	4.4
	平成11年度	2084	5.16	7.5	5.8	9.1	13.4	4.9	10.2	0.6	3.2	1.8	6.9	5.2	3.0
	平成12年度	1593	4.82	11.0	10.5	10.9	18.3	6.3	13.4	2.6	7.3	1.7	15.3	9.7	7.0
	平成13年度	1673	4.79	11.7	12.0	12.6	19.4	10.2	15.6	2.5	11.1	2.3	16.3	11.1	10.8
	平成14年度	1645	4.85	8.9	9.0	10.6	14.2	10.6	12.5	2.8	3.8	1.3	14.2	8.3	3.5
	平成15年度	1813	4.85	10.6	8.8	10.4	20.9	12.6	16.2	2.1	4.7	2.1	14.2	7.9	4.3
	平均	1841	4.95	9.3	9.1	10.1	16.2	8.6	12.0	1.9	5.8	1.7	12.1	8.4	5.5

注1) 降水量はろ液量から算出した。

注2) 各年度毎の降水量は年間の総和であり、これ以外の項目は加重平均値である。また、各地点毎の平均は単純平均値で示した。

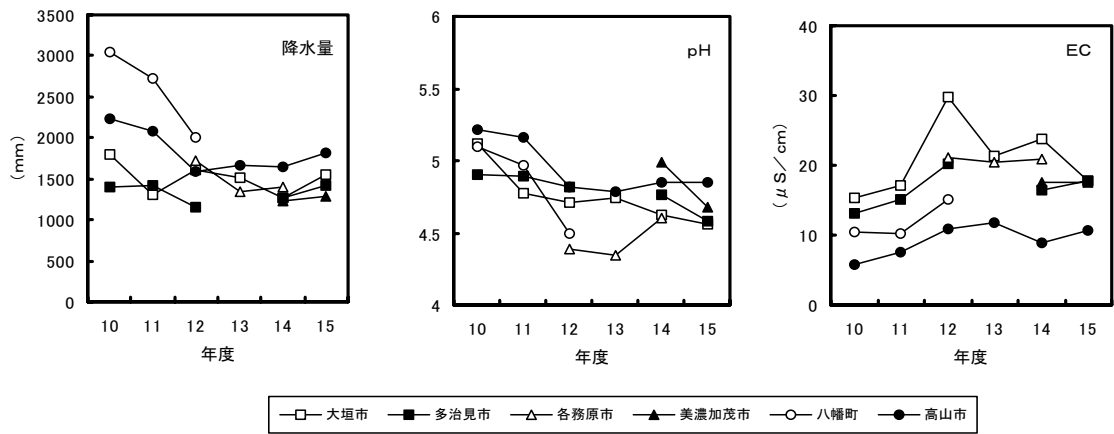


図2 降水量, pH及びECの経年変化

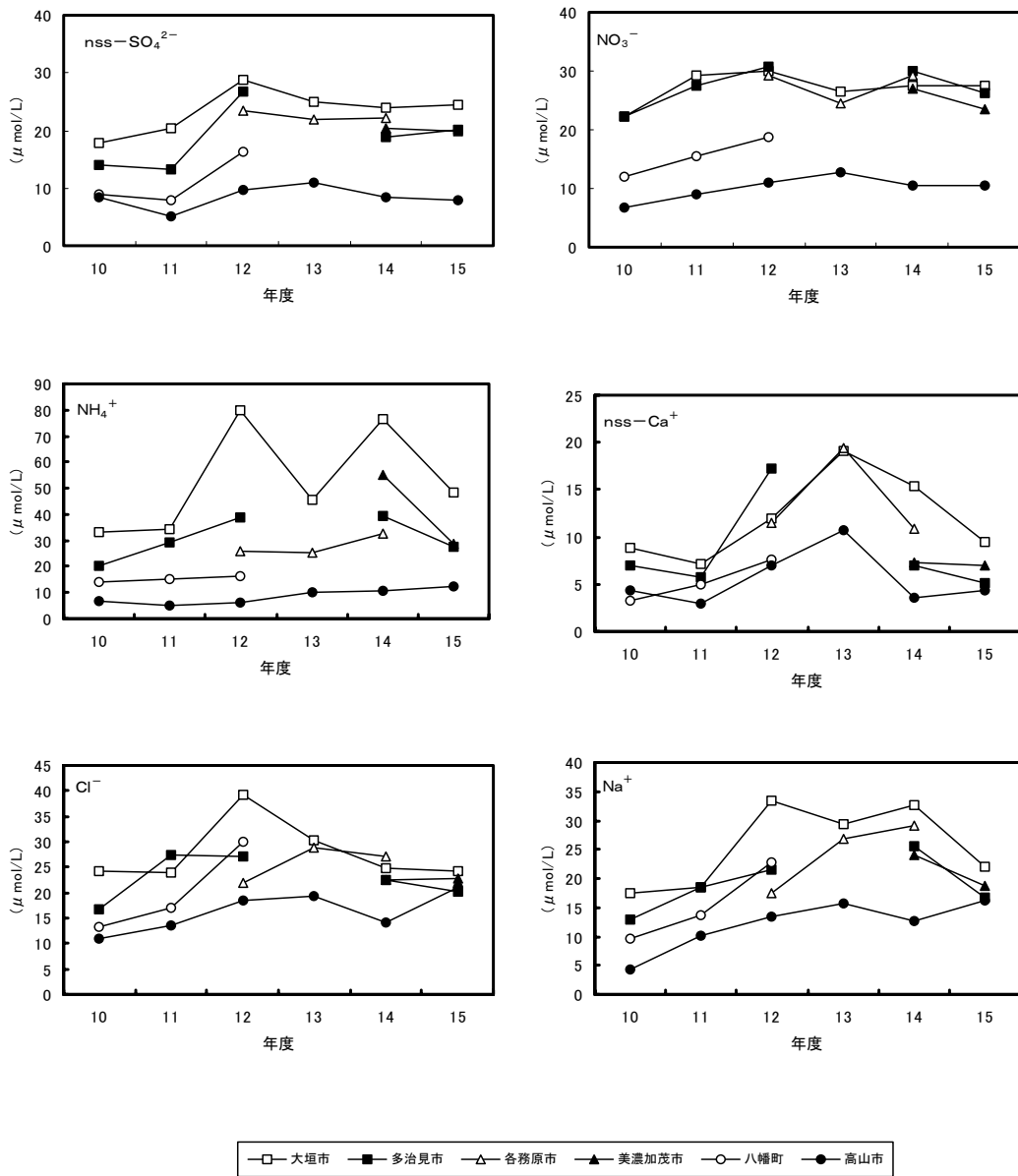


図3 主要イオン成分濃度の経年変化

表4 イオン成分の沈着量

地点名	年度	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
		(mmol/m ² /year)										
大垣市	平成10年度	33.8	40.0	43.3	60.0	31.1	3.7	16.6	4.6	13.6	31.9	15.9
	平成11年度	27.9	38.2	31.1	44.8	24.1	2.0	9.8	3.6	21.9	26.4	9.2
	平成12年度	49.8	48.4	63.3	129.0	53.8	8.5	20.6	5.3	31.7	46.6	19.4
	平成13年度	40.5	40.0	45.6	68.6	44.2	7.5	29.7	5.7	27.2	37.8	28.7
	平成14年度	32.8	34.6	31.2	96.9	41.1	9.5	20.4	4.8	30.4	30.3	19.5
	平成15年度	40.0	42.4	37.5	74.7	33.9	6.4	15.4	4.6	42.2	37.9	14.7
	平均	37.5	40.6	42.0	79.0	38.0	6.3	18.7	4.8	27.8	35.2	17.9
各務原市	平成12年度	41.8	50.2	37.8	44.6	29.9	4.1	20.5	5.4	71.0	40.0	19.8
	平成13年度	31.5	32.7	38.6	34.2	36.0	5.2	26.8	6.5	60.9	29.3	26.0
	平成14年度	33.5	40.7	38.0	45.4	40.8	6.1	16.0	5.4	34.9	31.0	15.1
	平均	35.6	41.2	38.1	41.4	35.5	5.1	21.1	5.7	55.6	33.5	20.3
多治見市	平成10年度	20.6	31.0	23.3	28.2	17.9	2.0	10.2	3.0	17.5	19.5	9.8
	平成11年度	20.5	38.7	38.9	41.2	26.2	3.0	8.7	3.8	17.9	18.9	8.1
	平成12年度	32.4	35.6	31.3	44.7	24.9	6.7	20.4	3.9	17.5	30.9	19.9
	平成14年度	25.9	38.1	28.6	49.8	32.4	6.5	9.6	4.0	21.8	23.9	8.8
	平成15年度	30.0	37.3	28.4	39.1	23.6	3.0	7.9	3.0	37.5	28.6	7.3
	平均	25.9	36.1	30.1	40.6	25.0	4.2	11.3	3.5	22.5	24.4	10.8
美濃加茂市	平成14年度	27.0	33.2	27.8	68.1	29.6	7.2	9.7	2.9	12.5	25.2	9.0
	平成15年度	26.8	30.2	29.1	36.7	24.1	3.5	9.5	2.8	26.9	25.3	9.0
	平均	26.9	31.7	28.5	52.4	26.8	5.3	9.6	2.9	19.7	25.3	9.0
八幡町	平成10年度	29.0	36.8	40.1	42.8	29.5	1.3	10.4	5.2	24.3	27.2	9.8
	平成11年度	23.8	42.5	46.6	41.5	37.7	1.4	14.5	6.1	29.7	21.5	13.7
	平成12年度	35.8	37.6	60.3	32.8	45.7	4.2	16.3	5.8	64.7	33.0	15.3
	平均	29.5	39.0	49.0	39.0	37.6	2.3	13.7	5.7	39.6	27.2	12.9
高山市	平成10年度	19.5	15.3	24.7	15.3	9.7	1.2	10.1	2.7	13.6	18.9	9.9
	平成11年度	12.1	19.0	28.0	10.1	21.2	1.2	6.6	3.8	14.4	10.8	6.2
	平成12年度	16.7	17.4	29.2	10.1	21.3	4.2	11.6	2.8	24.3	15.4	11.1
	平成13年度	20.1	21.2	32.4	17.0	26.1	4.2	18.6	3.9	27.2	18.5	18.0
	平成14年度	14.9	17.5	23.4	17.5	20.6	4.5	6.3	2.1	23.3	13.6	5.8
	平成15年度	16.0	18.9	38.0	22.9	29.3	3.9	8.5	3.7	25.8	14.2	7.9
	平均	16.5	18.2	29.3	15.5	21.4	3.2	10.3	3.2	21.4	15.2	9.8

pHの各調査地点の年間加重平均は4.34~5.22の範囲であり、各務原市では4.34~4.60と低く、高山市では4.79~5.22と高かった。また、経年的には高山市、八幡町では平成10、11年度に比べ平成12年度に低くなった。

ECの各調査地点の年間加重平均は、5.9~29.8 μS/cmで、地点間では、美濃南部地域で13.1~29.8 μS/cmと高く、飛騨地域で5.9~11.7 μS/cmと低い傾向を示した。また、経年的には平成12年度以降やや高くなる傾向を示した。

3.2 イオン成分

各調査地点のイオン成分の濃度を表3に、その主要成分の経年変化を図3に示した。また、各調査地点のイオン成分の沈着量を表4に、その主要成分の経年変化を図4に示した。なお、硫酸イオンとカルシウムイオンの非海塩由来成分(nss-SO₄²⁻、nss-Ca²⁺)については、比較的広く用いられているナトリウムイオン濃度を基準にする方法に基づき計算した^{3, 5)}。

nss-SO₄²⁻の各調査地点の加重平均濃度は5.2~28.9 μmol/Lの範囲であり、地点間では、大垣市が17.8~28.9 μmol/Lと高く、高山市が5.2~11.1 μmol/Lと低く、美濃南部地域で高く飛騨地域で低い傾向を示した。また、各調査地点の年間沈着量は10.8~46.6 mmol/m²の範囲であり、地点間では、大垣が26.4~46.6 mmol/m²と多く、高山市が10.8~18.9 mmol/m²と少なかった。

八幡町は加重平均濃度は低いものの、降水量が多いため、年間沈着量は多くなった。経年的には、加重平均濃度は大垣市、多治見市、八幡町及び高山市で平成10、11年度に比べ、平成12年度が増加し、それ以降も大垣市、多治見市ではやや高く推移している。これは、平成12年7月には三宅島噴火があり、岐阜県内の大気環境測定局においても、その噴火ガスの主成分であるSO₂が環境基準を超える値が観測されるほどで、それが降水にも影響を及ぼしたと考えられた⁶⁾。

硝酸イオン(NO₃⁻)の各調査地点の加重平均濃度は6.8~30.9 μmol/Lの範囲であり、地点間では、高山市が6.8~12.6 μmol/Lと低く、美濃南部地域では地域差が少なく22.2~30.9 μmol/Lと高かった。経年的には大垣市、多治見市、高山市、八幡町で平成10年度から12年度にかけてやや増加する傾向を示したが、全体的に大きな変化はみられなかった。各調査地点の年間沈着量は15.3~50.2 mmol/m²の範囲であり、高山市が15.3~21.2 mmol/m²と少なかった。八幡町では加重平均濃度が低いものの、降水量が多いため、年間沈着量は多くなった。

硝酸イオンの非海塩由来の硫酸イオンに対する当量比(NO₃⁻/nss-SO₄²⁻)を図5に示した。地点間の差はあまりなく、経年変化については、大垣市、多治見市、高山市、八幡町では平成11年度に比べ平成12年度に急激に小さくなった。これは、NO₃⁻の変化が少な

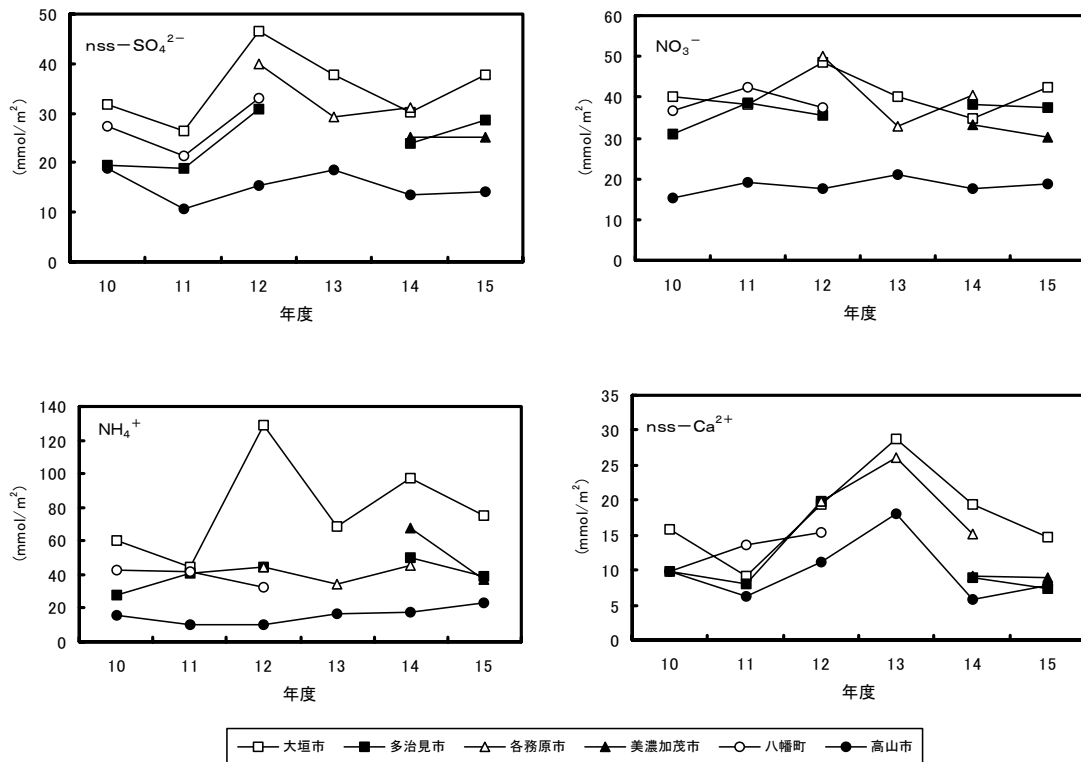


図4 主要イオン成分沈着量の経年変化

かったにもかかわらず、前述の三宅島噴火による影響により nss-SO₄²⁻ 濃度が高くなったためと考えられた。

アンモニウムイオン (NH₄⁺) の各調査地点の加重平均濃度は 4.9~80.0 μmol/L の範囲であり、地点間では、大垣市が 33.4~80.0 μmol/L と高く、高山市で 4.9~12.6 μmol/L と低く、美濃南部地域で高く、飛騨地域で低い傾向を示した。各調査地点の年間沈着量は 10.1~129 mmol/m² の範囲であり、大垣市が 44.8~129 mmol/m² と多く、高山市で 10.1~22.9 mmol/m² と少なかった。

nss-Ca²⁺ の各調査地点の加重平均濃度は 3.0~19.4 μmol/L の範囲であり、地点間では、美濃南部地域で高く、飛騨地域で低くなった。各調査地点の年間沈着量は 5.8~28.7 mmol/m² の範囲であった。

3.3 海塩粒子からの影響

塩素イオン (Cl⁻) のナトリウムイオン (Na⁺) に対する当量比及び硫酸イオンとカルシウムイオンの非海塩成分の割合を表5に示した。

降水中の Na⁺ はそのほとんどが海塩由来とされており²⁾、県内の Cl⁻/Na⁺ は 1.07~1.37 と海水中の当量比 (1.17) と近いことから、降水中の Cl⁻ はそのほとんどが海塩由来と考えられた。

また、nss-SO₄²⁻/SO₄²⁻ が 0.92~0.94、nss-Ca²⁺/Ca²⁺ が 0.94~0.96 とどの調査地点も高い値を示したことから、海塩粒子が降水中の SO₄²⁻ と Ca²⁺ の濃度に及ぼす影響は少ないと考えられた。

3.4 イオン成分の組成と pH との関係

前述のとおりイオン成分の内 Na⁺ と Cl⁻ はそのほとんどが海塩成分であり、pH を決定する大きな要因は、陰イオン成分では NO₃⁻ と nss-SO₄²⁻ で、陽イオン成分では NH₄⁺ と nss-Ca²⁺ と考えられるため、これら

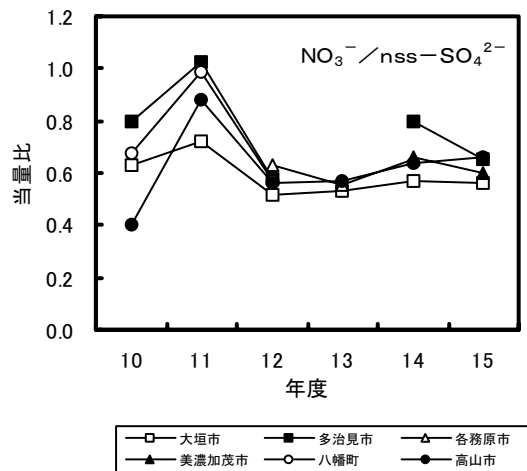


図5 NO₃⁻/nss-SO₄²⁻ の経年変化

表5 海塩粒子の影響

	Cl ⁻ /Na ⁺	nss-SO ₄ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺ /Ca ²⁺
大垣市	1.10	0.94	0.96
各務原市	1.07	0.94	0.96
多治見市	1.20	0.94	0.95
美濃加茂市	1.06	0.94	0.94
八幡町	1.30	0.92	0.94
高山市	1.37	0.92	0.96

(当量比)

のイオン成分の濃度とpHとの関係を図2と図3を用いて検討した。

八幡町では、平成11年度に比べ12年度にpHが低下したのは、NO₃⁻濃度はあまり変化しなかったが、nss-SO₄²⁻濃度が増加し、また、これらを中和するNH₄⁺とnss-Ca²⁺濃度はあまり変化しなかったことが要因と考えられた。これに対し、大垣市、多治見市も平成11年度に比べ12年度ではnss-SO₄²⁻が同じように増加しているにもかかわらずpHが低下しなかったのは、NH₄⁺、nss-Ca²⁺が増加したことによると考えられ、大垣市では特にNH₄⁺の増加が、多治見市では特にnss-Ca²⁺の増加が寄与したものと考えられた。

このように、特にnss-SO₄²⁻、NH₄⁺及びnss-Ca²⁺の濃度変動が、岐阜県下における降水のpHに影響を及ぼしたと考えられた。

4 まとめ

岐阜県下の酸性雨の実態を把握するため、大垣市、多治見市、高山市、各務原市、美濃加茂市、八幡町の6地点における平成10～15年度のデータを用いて解析し、次の結果を得た。

(1) 各調査地点の年間降水量は、1,153～3,040mmの範囲であった。各調査地点のpHの年間加重平均は4.34～5.22、ECについては5.9～29.8μS/cmの範囲であった。特にECは平成12年度以降やや高い傾向を示した。

(2) nss-SO₄²⁻の各調査地点の年間沈着量は10.8～46.6mmol/m²で、NO₃⁻については15.3～50.2mmol/m²の範囲であり、地点間では美濃南部地域で多く、飛騨地域で少ない傾向を示した。

また、経年的にはNO₃⁻沈着量は比較的变化が少なかったが、nss-SO₄²⁻沈着量については平成12年度に高くなったことから、三宅島噴火が降水に影響したと考えられた。

(3) nss-SO₄²⁻/SO₄²⁻とnss-Ca²⁺/Ca²⁺はどの調査地点も高い値を示したことから、海塩粒子が岐阜県内における降水中のSO₄²⁻とCa²⁺の濃度に及ぼす影響は少ないと考えられた。

(4) 岐阜県下における降水中のイオン成分のうち特にnss-SO₄²⁻、NH₄⁺及びnss-Ca²⁺が降水のpHに影響を及ぼしたと考えられた。

文 献

- 1) 環境省：酸性雨対策調査総合とりまとめ報告書、2004。
- 2) 全国環境研協議会編集委員会：第3次酸性雨全国調査報告書（平成11～13のまとめ）、28, 126-196, 2003。
- 3) 角田寛, 野村泰之：岐阜県における最近5ヶ年間の酸性雨の状況、岐阜県保健環境研究所報, 5, 22-28, 1997。
- 4) 環境庁大気保全局：酸性雨等調査マニュアル, 1990。
- 5) 酸性雨対策検討会大気分科会：酸性雨対策調査報告書, 1990。
- 6) 山川和彦, 山上真紀子：三宅島噴火に伴う東海近畿北陸地域の硫酸化物高濃度事例、全国環境研究会誌, 26, 243-248, 2001。

Monitoring of Acid Rain in Gifu Prefecture

—Acidity, Conductivity, Ionic Deposition in Rain Samples from 1998 to 2003—

Taketoshi OHIRA, Hiroshi SUMIDA

Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences : 1-1, Naka-fudogaoka
Kakamigahara, Gifu 504-0838, Japan

資 料

健康食品中のフェンフルラミン等12物質の
固相抽出法による分析について

多田裕之, 永井宏幸, 白木康一, 中屋謙一, 木方 正

要 旨

健康食品に含まれる未承認医薬品の検出を目的とした分析法の検討を行った。健康食品中において瘦身あるいは男性機能増進目的で使用された報告例のある12物質（ピロカルピン, ノルエフェドリン, エフェドリン, フェンテルミン, フェンフルラミン, マジンドール, シルデナフィル, フェンフルラミン, バルデナフィル, シブトラミン, N-ニトロソフェンフルラミン, タダラフィル）について固相抽出・HPLC分析に基づく包括的な分析法を検討した。強陽イオン交換カートリッジカラムの下部にC18カートリッジカラムを装着することにより, 塩基性の10物質は陽イオン交換カラムに, 中性のN-ニトロソフェンフルラミン及びタダラフィルはC18カラムに保持されることを利用し精製を行うことにより紫外部検出器付HPLCにより分析することができた。添加回収率 (n=3) は, マジンドール, バルデナフィル, タダラフィルでは81.1~95.0%であり, 他9物質では90.9~98.9%であった。確認同定はLC/MS用イオンペアー試薬を用いてLC/ESI-MSにより行い, 塩基性10物質及び中性物質各々について同時に同定することが可能であった。

キーワード：健康食品, 陽イオン交換カラム, 紫外部検出器付きHPLC, LC/MS用イオンペアー試薬, LC/ESI-MS

1 はじめに

未承認医薬品による健康被害は, 数年前から瘦身目的の製品について大きな広がりを見せ, 更に最近では男性機能改善を謳う製品による被害が出てきている状況にある。これら瘦身及び男性機能改善・増進目的で食品に配合される成分は, ホルモン剤, 下剤を除けばほとんどがアルカロイドならびに関連塩基である場合が多い。これら化合物はアミン類であるため, ほとんどの物質が塩基性を示し陽イオン交換樹脂により容易に抽出, 精製が可能であると考えられるが, 従来健康食品中の分析においては, スタスオット法等の溶媒抽出を用いた分析事例がほとんどである¹⁻³⁾。最近ではLC/MS, LC/MS/MS等の導入により溶媒抽出法においても夾雑成分は分析の障害とならない場合も多いが, 精製能及び簡便性, 精度, 使用溶媒量において陽イオン交換カラムによる固相抽出法には優位な点が多い。そこで, アミン類で塩基性を示し瘦身目的に使用さ

れるノルエフェドリン, エフェドリン, フェンテルミン, フェンフルラミン, マジンドール, シブトラミン, そして同じく塩基性を示し男性機能改善・増進目的に使用されるピロカルピン, ヨヒンビン, シルデナフィル, バルデナフィルの10物質について, 強陽イオン交換ミニカラムで精製し, 紫外部検出器付HPLCにより同時分析する方法について検討した。抽出溶媒については, 井上ら⁴⁾がかぜ薬中の塩基性成分を0.1%りん酸/メタノール (1:1) で抽出し, これを強陽イオン交換樹脂で精製してHPLC分析に供し良好な結果を得ていることから, 同じ0.1%りん酸/メタノール (1:1) 溶液を用いた。また, 瘦身目的で使用されるN-ニトロソフェンフルラミン, 男性機能改善・増進目的で使用されるタダラフィルの2物質については, 塩基性を示さず陽イオン交換樹脂に保持されないため, C18ミニカラムを組み合わせ精製に使用し, 紫外部検出器付HPLCにより分析する方法を検討した。

また、HPLC法で分析対象成分が検出された場合、LC/MSによる確認同定が必要であるため、その分析条件について検討した。LC/MS分析、特にLC/ESI-MSにおいては、良好な感度を得るため移動相中の対象物質をイオン化させ、且つ分離カラムに保持させるという手法が必要となるが、これを充分満たすにはイオン交換カラムの使用が必要となる。しかし、イオン交換カラムは官能基が切れ易く、ノイズの発生や、劣耐久性といった問題点があり、これの使用は一般的ではない。耐久性の高いC18カラムで前記の条件を満たすにはイオンペアー試薬の使用が考えられるが、多くのイオンペアー試薬が不揮発性であるため使用できない。よって酢酸、酢酸アンモニウム、ギ酸等の揮発性緩衝液を使用していることが多いが、その場合多成分を同時分析するには困難な点があった。今回、LC/MS用の揮発性イオンペアー試薬（陽イオン用）を用いることにより、耐久性の高いC18カラムを使用して多成分を分離良く同定出来たので併せて報告する。

2 実験方法

2.1 試料

平成14、15年度に岐阜県内のドラッグストアから買い上げた痩身用健康食品4検体及び平成15年度に同じく岐阜県内ドラッグストアより収去した滋養強壮ドリンク剤3検体を試料とした。

2.2 試薬、標準溶液及び精製用ミニカラム

標準溶液：和光純薬工業（株）製ピロカルピン塩酸塩特級品、東京化成工業（株）製ヨヒンビン塩酸塩特級品、同DL-ノルエフェドリン塩酸塩特級品、同フェンテルミン特級品、シグマ社製（±）-フェンフルラミン塩酸塩、同マジンドール、アルプス薬品工業（株）製日本薬局方塩酸エフェドリン、同局外規塩酸プソイドエフェドリンを、メタノールに溶解し1000mg/L溶液としたものを希釈し0.2M酢酸/メタノール（1：1）溶液として用いた。また、N-ニトロソフェンフルラミン、クエン酸シルデナフィル、バルデナフィル塩酸塩3水和物、タダラフィル、シブトラミン塩酸塩1水和物は国立医薬品食品衛生研究所（生薬部）より譲り受けたものを、メタノールに溶解し200mg/Lとしそれを希釈して0.2M酢酸/メタノール（1：1）溶液として使用した。

その他の試薬：メタノール及びアセトニトリルは和光純薬工業（株）製高速液体クロマトグラフ用、りん酸は同特級品、トリフルオロ酢酸は同特級品、アンモニア水は同28%特級品、酢酸はナカライテスク（株）

製特級品、ラウリル硫酸ナトリウムは同イオンペアークロマト用、0.5mol/Lヘプタフルオロ-n-酪酸（以後PFFA-4）水溶液は東京化成工業（株）製LC/MS用イオンペアー試薬を用いた。

精製用ミニカラム：強陽イオン交換カラムはバリアン社製ボンドエルトLRC SCX500mg、C18カラムはウォーターズ社製セップパックプラスC18（360mg）を用いた。

2.3 装置及び測定条件

2.3.1 HPLC

島津製作所システムコントローラーSCL-10A、ポンプLC-10AD、検出器SPD-10A、デガッサーDGU-14A、カラム恒温槽CTO-10A、データ処理装置CR7A plusを用いた。測定条件は以下で実施した。

カラム：CAPCELL PAK C18 UG120（4.6mm I.D.×250mm、5 μ m）；検出器：UV210nm（陽イオン交換精製カラム溶出試料測定時）、0～6.0分=UV283nm、6.0分以後=UV210nm（C18精製カラム溶出試料測定時）；カラムオープン温度：40℃；移動相：アセトニトリル/水/ラウリル硫酸ナトリウム/トリフルオロ酢酸（470：530：6：1）；流量：1.5mL/min.（陽イオン交換精製カラム溶出試料測定時）、1.0mL/min.（C18精製カラム溶出試料測定時）；注入量：20 μ L

なお、N-ニトロソフェンフルラミンについては、ニトロソ基にシス・トランス異性体が存在するため、クロマトピークが2本出現するが、保持時間の早いピークを対象に計算を行った。

2.3.2 LC/MS

アジレント社製1100 SL LC/MSDを使用した。測定条件は以下に示した。

イオン化法：ESI, Positive；Vcap電圧：3000V；フラグメンター電圧：100V；ネブライザーガス：N₂（50psi）；乾燥ガス：N₂（10.0L/min., 300℃）；カラム：Inertsil ODS-3（2.1mm I.D.×150mm、5 μ m）；カラムオープン温度：40℃；移動相①（陽イオン交換精製カラム溶出試料測定時）：0.5mol/L PFFA-4水溶液10mLをアセトニトリルに溶解し1000mLとした溶液/5mmol/L PFFA-4水溶液（20：80（8min.）-（25min.）-60：30（10min.））；移動相②（C18精製カラム溶出試料測定時）：0.5mol/L PFFA-4 10mL水溶液をアセトニトリルに溶解し1000mLとした溶液/5mmol/L PFFA-4水溶液（45：55）；流量：0.2mL/min.；注入量：5 μ L

2.4 試料溶液の調製

図1 試料溶液の調製法に示すように錠剤等の固体試

料は、細かく粉碎しその10~50mgを精密に量り、0.1%りん酸/メタノール(1:1)10mLを加え時々振り混ぜながら15分間超音波抽出を行う。次に毎分3,000回転で5分間遠心分離し、上澄液を採取し残渣に再び0.1%りん酸/メタノール(1:1)10mLを加え同様に処理し、上澄液を先の上澄液と合わせる。この液に0.1%りん酸/メタノール(1:1)を加え25mLとする。内服液剤等の液体試料の場合は、0.5~2.0mLを正確に量り、0.1%りん酸/メタノール(1:1)を加え25mLとする。次に25mL中の5mLを正確に量り、強陽イオン交換カラム下部にC18カラムを接続した精製カラム(あらかじめメタノール5mL、0.1%りん酸/メタノール(1:1)3mL洗浄)に負荷する。更に0.1%りん酸/メタノール(1:1)1mL及び水5mLで洗浄し、下部のC18カラムを取り外して、強陽イオン交換カラムをメタノール5mL、アンモニア水2%含有メタノール1.7mLで洗浄する。次にアンモニア水2%含有メタノール2.5mLで溶出し、1M酢酸を加え正確に5mLとしタダラフィル及びN-ニトロソフェンフルラミンを除く項目測定用の試料溶液①とした。先に取り外したC18カラムは、0.05%炭酸水素ナトリウム/メタノール(75:25)10mL及び水3mLで洗浄し、メタノール3.0mLで溶出する。この溶出液に水を加え正確に5mLとし、タダラフィル及びN-ニトロソフェンフルラミン測定用の試料溶液②とした。

3 結果及び考察

3.1 精製カラムの選択

アミンは通常塩基性を示すが、今回対象とした物質の中でタダラフィルはその分子構造中の窒素原子がピロール環窒素とアミド窒素であり⁵⁾、またN-ニトロソフェンフルラミンはその窒素原子がカルボニル基と共鳴安定化しており⁶⁾塩基性を示さない。

よって、タダラフィル及びN-ニトロソフェンフルラミンを除く10物質については塩基性のため強陽イオン交換カラムを使用し、これに保持されない前記2物質については、下部にC18カラムを接続して保持させ、精製を行うことにした。

3.2 精製カラムからの溶出挙動

各物質4mg/Lの0.1%りん酸/メタノール(1:1)溶液5mLについて精製カラムに負荷し、その溶出位置を表1及び表2に示した。陽イオン交換カラムからの溶出については、バルデナフィルを除けば、0~2mLの位置には溶出せず2~4mLの位置にはほぼ全量溶出し、4~5mLにわずかに溶出が続いていること

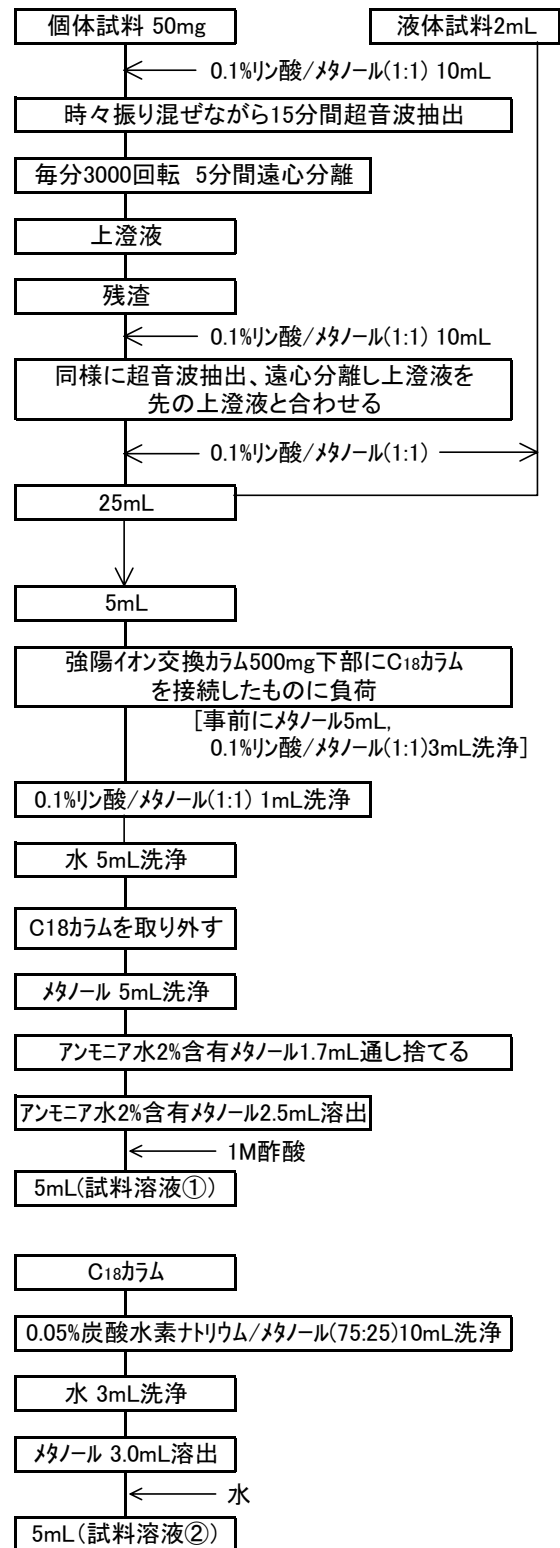


図1 試料溶液の調整方法

表1 陽イオン交換カラムからの溶出挙動 (%)

溶出位置 (mL)	0~1	1~2	2~3	3~4	4~5
ピロカルピン	0.0	0.0	96.8	1.1	0.0
ノルエフェドリン	0.0	0.0	96.5	1.5	0.5
エフェドリン	0.0	0.0	93.8	4.2	0.7
フェンテルミン	0.0	0.0	96.6	1.8	0.6
ヨヒンビン	0.0	0.0	97.7	0.8	0.4
マジンドール	0.0	0.0	92.9	1.5	0.4
シルデナフィル	0.0	0.0	96.0	1.2	0.9
フェンフルラミン	0.0	0.0	94.5	1.3	1.4
バルデナフィル	1.5	18.2	72.8	14.1	0.0
シブトラミン	0.0	0.0	94.1	2.4	0.0

(各物質4.0mg/Lを 5mL負荷)

表2 C18カラムからの溶出挙動 (%)

溶出位置 (mL)	0~1	1~2	2~3	3~4	4~5
タダラフィル	72.4	10.2	0.9	0.0	0.0
N-ニトロソフェンフルラミン	86.3	11.1	1.2	0.0	0.0

(各物質4.0mg/Lを 5mL負荷)

から、初めの1.7mLを捨て次の2.5mLを採取した。バルデナフィルについては0~2 mLにおいても溶出しているが、この条件であれば90%以上の回収率は得られると考えられる。C18カラムからの溶出については、0~2 mLでほぼ全量溶出し、2~3 mLにわずかに溶出が続くことから、溶出溶媒量は3.0mLとした。なお、C18カラムは溶出前の水洗浄後、メタノール溶出液中に水不溶成分が溶出し、水でメスアップ後濁りを生ずる場合があったため、その場合は遠心分離しその上澄液を使用した。

3.3 検量線

検量線は図2に示すようにピロカルピン、ノルエフェドリン、エフェドリン、フェンテルミン、ヨヒンビン、マジンドール、フェンフルラミン、N-ニトロソフェンフルラミンについて、1.0, 5.0, 25, 50, 100mg/Lの各濃度において3回注入の平均値による絶対検量線法により作成した。いずれも原点を通る良好な直線性を示し、相関係数は8項目全てについて0.999以上であった。また、シブトラミン、シルデナフィル、バルデナフィル、タダラフィルについては、標準物質の量的入手が困難であったため、0.4, 2.0, 10, 20, 40mg/Lの濃度において上記と同様3回注入の平均値による絶対検量線法により検量線を作成した。その結果、図3に示すように相関係数は4物質全てが0.999以上を示し、いずれも原点を通る良好な直線性が得られた。

今回使用した陽イオン交換カラムのイオン交換容量は、メーカー公表値によると0.395meq/500mgであるため、仮にその1/2が夾雑成分に占有されたとしても約0.2meqの容量が目的成分の保持に使用できる。今回の対象物質で最も分子量の小さいフェンテルミン1000mg/L溶液を5 mL負荷しても0.034mmolであるため、保持容量については十分な余裕があると考えられる。また、C18カラムの保持容量は固相質量の少なくとも1%程度はあるといわれ、同様に半量が夾雑成分に占有されたとしても、1.8mg程度の保持が可能となり、5 mL負荷する場合最低でも360mg/Lの濃度まで保持が出来ることになる。今回は、最高濃度で100mg/Lあるいは40mg/Lまでの検量線であり、それ以上の濃度の検証は行っていないが、バイアグラ等の事例⁷⁾のように、医薬品に近い量を含有している場合もあり、保持容量から考えると試料によっては更に高濃度の調

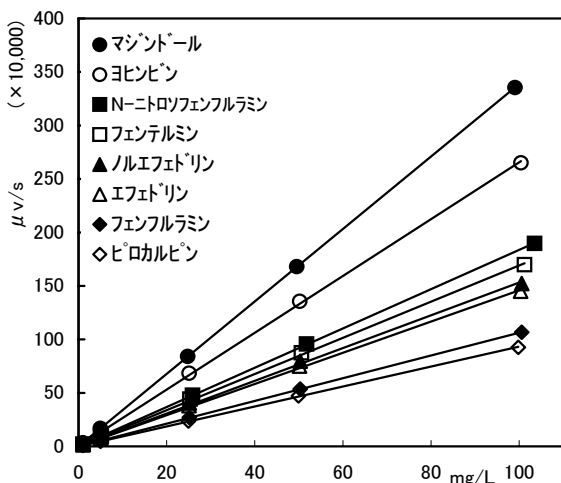


図2 検量線①

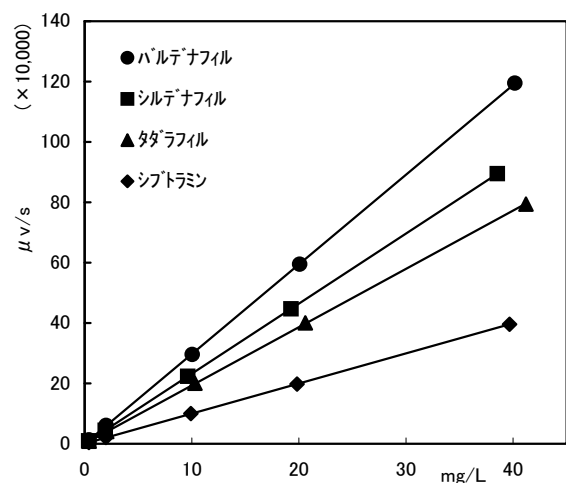


図3 検量線②

表3 検出限界

(μg)					
ピロカルピン	ノルエフェドリン	エフェドリン	フェンテルミン	ヨヒンビン	マジンドール
7.2	4.0	4.2	3.6	2.4	2.2
シルデナフィル	フェンフルラミン	バルデナフィル	シブトラミン	タダラフィル	N-ニトロソフェンフルラミン
3.5	8.8	3.2	9.9	11	12

製液となる可能性がある。その場合は採取試料量を減らすか、更に高濃度までの検量線の検証が必要となる。

3.4 検出限界

検出限界を、スロープ法 (3.3σ) により算出した (表3)。最も低い検出限界を示したのがマジンドールであり $2.2\mu\text{g}$ であった。逆に検出限界が最も高いものはN-ニトロソフェンフルラミンの $12\mu\text{g}$ であった。通常これら薬剤の効果が期待出来る量は数mg程度と考えられるため、今回対象とした12物質を検出するためには、十分な感度であると考えられる。

3.5 HPLCクロマトグラム

各標準物質 $100\mu\text{g}$ を痩身用健康食品 50mg に添加し、試料調製方法に従って前処理を行い、HPLC分析に供した時のクロマトグラムを図4に示した。陽イオン交換カラム保持物質の分析では、各物質の分離は良好で妨害となる夾雑成分も確認されなかった。また、3.6で述べるようにマジンドールは長時間放置すると加水分解を受け、そのピーク面積は減少し新たに11及び19分付近にピークが出現するが、その2つのピークとの分離も良好であった。C18カラム保持物質における分析では、保持時間の早い位置に比較的多く夾雑成分が

出現した。このため感度は落ちるがタダラフィルが溶出するまではその長波長側の吸収極大である 283nm で測定し、以後 210nm に変更した。更に分離を良くするため流速は $1.0\text{mL}/\text{min}$ とした。またこの2物質については中性物質でありイオンペアー試薬は必要ないが、簡便さを優先させるため新たな移動相は調製せず、陽イオン交換カラム保持物質の分析と同じ移動相を用いた。このクロマトグラムにおいても、大きな妨害となる夾雑成分は認められず、また2物質の分離も良好であった。

3.6 添加回収試験

県内のドラッグストアで販売されている痩身目的の錠剤ならびにカプセル剤4製品各 50mg 、及び滋養強壮内服液剤3製品各 2mL に、8物質 (ピロカルピン、ノルエフェドリン、エフェドリン、フェンテルミン、ヨヒンビン、マジンドール、フェンフルラミン、N-ニトロソフェンフルラミン) 各 2.0mg を添加しその回収率を求めた ($n=3$)。また4物質 (シルデナフィル、バルデナフィル、シブトラミン、タダラフィル) については、標準品の量的入手が困難であったため、各 $100\mu\text{g}$ を添加しその回収率を求めた ($n=3$)。

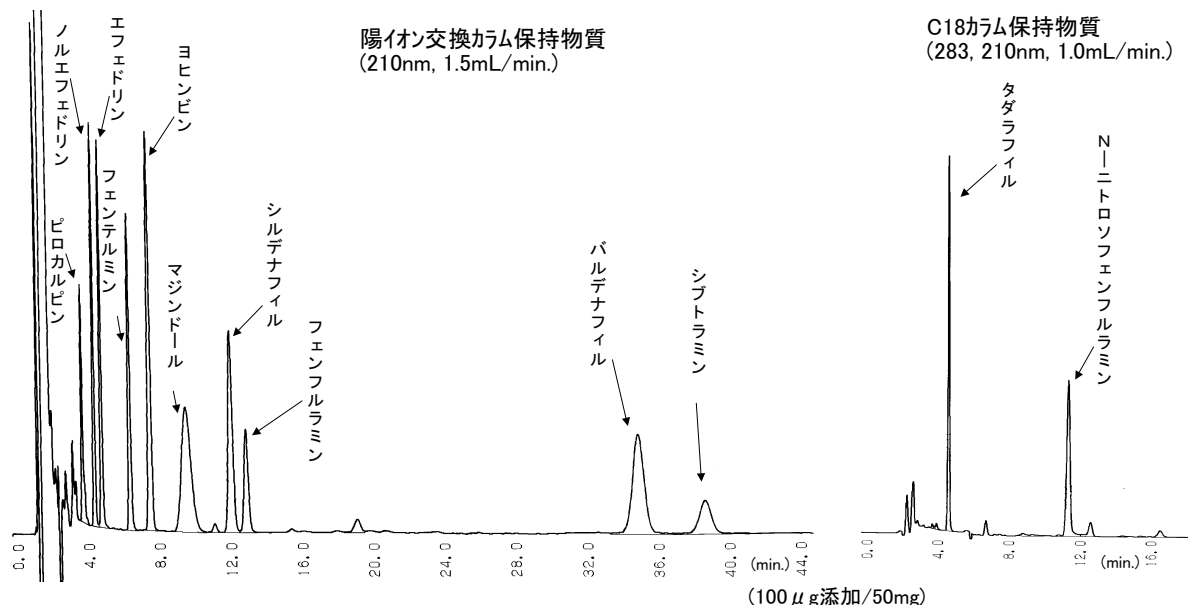


図4 HPLCクロマトグラム

表4 添加回収率

		固体試料				液体試料			
物質名	No.	1	2	3	4	5	6	7	
陽イオン交換カラム保持物質	ピロカルピン	回収率(%)	96.5	96.7	95.5	96.1	97.4	98.1	97.6
		CV(%)	0.14	0.51	0.23	0.35	0.31	0.38	0.20
	ノルエフェドリン	回収率(%)	97.7	98.0	98.5	97.9	98.2	98.9	98.9
		CV(%)	0.56	0.10	0.36	0.02	0.77	0.50	0.13
	エフェドリン	回収率(%)	97.5	97.5	97.3	97.5	97.6	97.5	98.2
		CV(%)	0.13	0.31	0.22	0.33	0.23	0.28	0.17
	フェンテルミン	回収率(%)	97.4	97.1	98.3	97.7	98.0	98.4	98.8
		CV(%)	0.88	0.26	0.45	0.29	0.44	0.18	0.01
	ヨヒンビン	回収率(%)	96.1	95.6	94.9	96.0	94.3	90.9	97.7
		CV(%)	1.0	1.1	0.16	0.20	1.5	1.0	0.33
C18カラム保持物質	マジンドール	回収率(%)	91.6	88.4	87.9	86.5	88.7	84.1	82.0
		CV(%)	2.6	0.78	0.78	0.22	6.1	0.56	0.61
	*シルデナフィル	回収率(%)	95.5	97.0	95.9	96.7	97.4	97.3	98.0
		CV(%)	0.32	0.58	0.60	0.57	0.33	0.18	0.60
	フェンフルラミン	回収率(%)	97.2	96.6	98.1	97.4	97.7	98.4	98.8
		CV(%)	1.1	0.32	0.34	0.24	0.58	0.13	0.12
	*バルデナフィル	回収率(%)	91.9	89.8	86.1	94.2	90.3	81.4	89.3
		CV(%)	3.5	3.0	1.3	0.79	4.8	4.2	3.2
	*シブトラミン	回収率(%)	98.1	97.7	97.9	95.0	95.9	98.1	98.0
		CV(%)	1.5	2.4	0.25	0.91	1.5	0.81	1.4
C18カラム保持物質	*タダラフィル	回収率(%)	95.0	85.7	91.7	81.1	92.4	92.1	94.5
		CV(%)	0.53	0.92	0.95	0.69	1.4	1.0	1.1
C18カラム保持物質	N-ニトロソフェンフルラミン	回収率(%)	98.5	96.9	98.2	97.2	97.8	97.5	97.9
		CV(%)	0.28	0.54	0.21	0.35	1.2	0.25	0.41
無添加試料における0.1%りん酸/メタノール(1:1)抽出液のpH			3.1	3.0	3.0	3.6	3.0	2.8	3.6

n=3, 2.0mg添加/50mg or 2.0mL(ただし*については100μg添加)

表4に示すように、ピロカルピン、ノルエフェドリン、エフェドリン、フェンテルミン、シルデナフィル、フェンフルラミン、シブトラミン、N-ニトロソフェンフルラミンの8物質については、回収率は全て95%以上であり、CV値も2.4%以下という結果で大変良好であった。また、ヨヒンビンについても回収率が90%以上で、CV値は1.1%以下であり良好な結果となった。マジンドール、バルデナフィル、タダラフィルについては、回収率の低い試料は81.1~82.0%、高い試料では91.6~95.0%と試料により10%程度のバラツキを生じた。

タダラフィルは、精製カラム通過液及び0.1%りん酸/メタノール(1:1)洗浄液1mL中に合計数%のタダラフィルが通過しており、また5mL水洗液中に

も数%出てくることが確認されている。この保持されずに通過する量が、試料により若干異なるためバラツキを生じているのではないかと推察される。バルデナフィルについては試料間のバラツキのみならず、同一試料間のバラツキも全試料で大きい傾向にある(CV値で最高4.8%、平均2.6%)ため、バラツキの要因は試料間の差というよりは試験法自体にあると考えられる。3.2で述べたようにバルデナフィルは、陽イオン交換カラムからの溶出挙動が他の物質とは異なり0~2mLの位置に20%程度溶出している。溶出液採取開始位置の僅かのずれが大きく回収率に影響を与えているという可能性がある。

マジンドールについては、血漿中では室温で6時間後に約50%が、ホウ酸緩衝液(0.1M, pH10.6)中では

同じく室温で6時間後に約40%が2-(2-Aminoethyl)-3-(p-chlorophenyl)-3-hydroxyphthalimidineに加水分解される⁸⁾という報告がある。今回の試験では、検体数が多く且つHPLC分析時間が1検体約45分と比較的長いため、室温への暴露時間は試料調製からHPLC分析まで24時間以上になる場合もあったと考えられるため、抽出、精製段階及び標準液中における分解の可能性について検討した。0.1%りん酸/メタノール(1:1)溶液、精製カラムを通して1M酢酸で5 mLにメスアップした溶液、及びHPLC標準溶液と同じ0.2M酢酸/メタノール(1:1)溶液各4 mg/Lの試験液を、約25℃に3, 8, 24, 48時間放置し、フェンテルミンを内部標準物質としてHPLCによりマジンドール含量を分析した(0時間を100%とする)。また同報告によると、4℃では血漿中のマジンドールの分解は室温より少なかったとされるため、4℃でも同様の試験を行い25℃の結果と比較した。図5及び図6にその結果を示した。25℃においては、0.1%りん酸/メタノール(1:1)及び0.2M酢酸/メタノール(1:1)の比較的酸性度の強い溶液中では24時間で約7%, 48時間で約10%の消失であったが、HPLC分析試料に相当する精製カラム溶出後1M酢酸でメスアップした溶液(pH約5.0)では、24時間で約12%, 48時間で約20%のマジンドールが消失し、その差は24時間で約5%, 48時間で約10%であった。この結果から、長時間放置すれば時間と共に測定結果は減少傾向を示すことになる。今回の添加回収試験は試料No.が若い順にHPLC分析を行っているためほぼ同様の傾向を示す結果であり(表4)、バラツキ要因の一つはマジンドールの分解にあると推察される。一方、4℃に放置した試料については、マ

ジンドールの減少は少なく、また各溶液間の差もほとんど認められなかった。測定まで長時間になる場合は冷却する必要があると考えられる。

以上タダラフィル、バルデナフィル、マジンドールに関しては、若干バラツキの大きい結果となったが、今回の検討の目的の基礎となるのは、医薬品等の含量分析ではなく未承認医薬品の確かな検出であることから、どちらかといえば定量性より定性的側面を重要視し、充分その目的は達成できた結果であると考えられる。

3.7 LC/MSによる同定

3.5でHPLC分析に供した添加試料について、LC/MS用イオンペアー試薬を使用した移動相を用い、LC/MSによる各成分の確認同定について検討した。スキャンモードによるトータルイオンクロマトグラムでは、夾雑成分とピークが重なる物質があったため、表5に示す各物質の[M+H]⁺と推察されるフラグメントイオンについてSIMモードで測定を行い、それを合成して全物質のクロマトグラムを作成した(図7)。陽イオン交換カラム保持物質については、アイソクラテックでは全てを分離良く分析できなかったためグラジエント分析を行ったが、マジンドールとバルデナフィルは分離しなかった。しかしそれ以外の物質では各ピーク間の分離も良く、夾雑成分の影響のない良好なクロマトグラムが得られた。C18カラム保持物質については、アイソクラテックにより測定を行ったが、2物質の分離も良く良好なクロマトグラムとなった。タダラフィルについては、イオン化が困難な物質であり感度がかかなり低くなったが、この物質はシルデナフィルと同様高濃度で使用されることが多いため、確認同定に

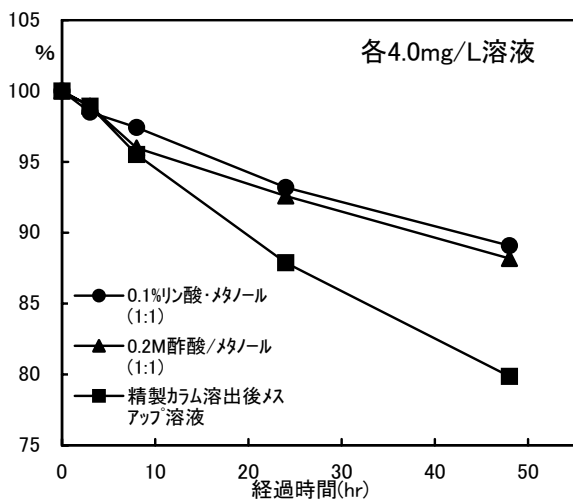


図5 マジンドール経時変化 (25℃)

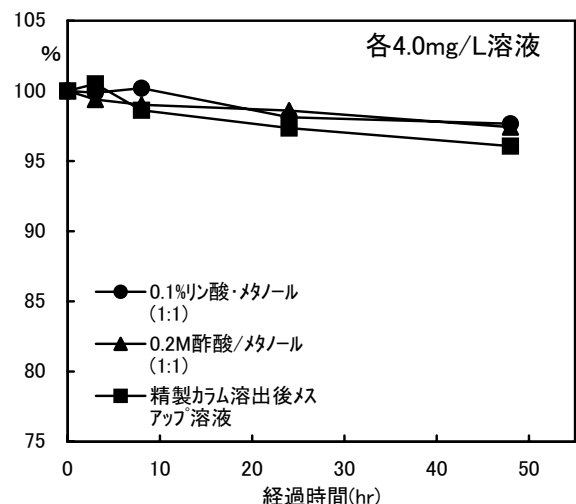


図6 マジンドール経時変化 (4℃)

表5 LC/MS-SIM測定イオン

物質名	ピロカルピン	ノルエフェドリン	エフェドリン	フェンテルミン	ヨヒンビン	マジンドール
測定イオン(m/z)	209.1	152.1	166.1	150.1	355.2	285.0
物質名	フェンフルラミン	シルデナフィル	バルデナフィル	シブトラミン	タダラフィル	N-ニトロソフェンフルラミン
測定イオン(m/z)	232.1	475.2	489.2	280.2	390.1	261.1

は充分使用できると考えられる。なおHPLC分析の場合と同様に簡便さを優先させ、C18カラム保持物質の分析についても、陽イオン交換カラム保持物質の分析と同じイオンペア試薬を含有した溶媒を移動相に使用した。

一般に酢酸アンモニウムがLC/MS分析の緩衝液として良く使用されるが、酢酸アンモニウムは緩衝能がほとんどない物質であり、LC分析において重要な同定要素である保持時間のバラツキを生ずる可能性があり、また多成分を分離するには困難な点がある。今回用いたLC/MS用イオンペア試薬は、酸性物質であり塩基性物質を解離させるため、解離、不解離による分析の不安定性はなく、今回の測定においてもマジンドールとバルデナフィルとの分離を除けば、多成分を安定して分離良く分析することが可能であった。また、LC/MS用イオンペア試薬は、今回使用した炭素数4のものより多くの炭素を有する製品が販売されており、それらを用いれば低分子物質の保持も良好となりアイソクラテック分析も可能になると考えられる。

今回のグラジエント分析では、分析後のポストタイムが比較的長時間を要したため、今後アイソクラテック分析の検討を進めてゆきたい。

4 まとめ

瘦身目的に使用される7物質（ノルエフェドリン、エフェドリン、フェンテルミン、フェンフルラミン、マジンドール、シブトラミン、N-ニトロソフェンフルラミン）更に、男性機能増進に使用される5物質（ピロカルピン、ヨヒンビン、シルデナフィル、バルデナフィル、タダラフィル）の計12物質についての固相抽出・HPLC分析法を確立した。強陽イオン交換カラムの下部にC18カラムを接続した精製カラムを用いて、12物質のうち塩基性を示す10物質については陽イオン交換カラムに、中性のN-ニトロソフェンフルラミン及びタダラフィルについてはC18カラムに保持させ精製を行い、紫外検出器付HPLCで分析を行った。その結果、各物質間のピーク分離も良好であり、また添加回収率（n=3）はマジンドール、バルデナフィ

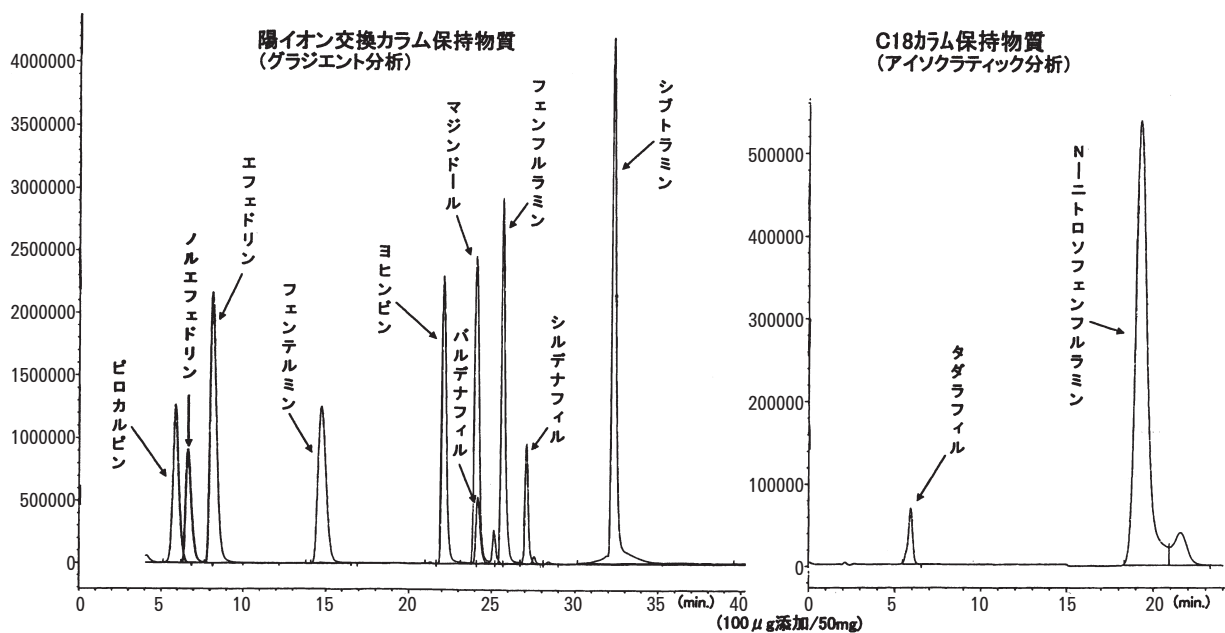


図7 LC/MSクロマトグラム(SIM)

ル, タダラフィルでは81.4%~95.0%であったが, 他の9物質については, 90%以上であった. 前記3物質については回収率のバラツキも若干大きかったが, 未承認医薬品の検出という試験の目的は十分果たす事が可能な方法であると考えられた. 確認同定はLC/ESI-MSにより行い, 移動相にLC/MS用イオンペア試薬を使用することにより, 多成分を同時に同定することが可能であった.

謝 辞

本検討にあたり, 標準物質を提供していただいた国立医薬品食品衛生研究所の関係者各位に感謝いたします. また, マジンドールの物性についてご教示いただいた長崎大学大学院医歯薬学総合研究科の和田光弘先生に感謝いたします.

文 献

- 1) 藤田久男, 西岡千鶴, 三好益美, 毛利孝明, 黒田弘之: HPLC及びGC/MSによる中国茶に添加されたフェンフルラミンの分析, 香川県衛生研究所報, **24**, 75-81, 1996.
- 2) 熊野眞佐代, 本村秀章, 川口治彦, 平山文俊: ダイエット効果が表示された茶の中のフェンフルラ

ミン分析, 長崎県衛生公害研究所報, **42**, 16-19, 1996.

- 3) 前田めぐみ, 森田晃祥, 小川美緒, 山根一城, 林田博通, 石田茂: LC/MS/MSによる中国製ダイエット用健康食品中の未承認医薬品分析, 第40回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 154-155, 2003.
- 4) 井上雅成, 山本雅世, 池田憲廣, 城尚信, 中沢裕之: 固相抽出-HPLCによるかぜ薬の迅速一斉分析, 医薬品研究, **24**, 759-763, 1993.
- 5) John McMurry: マクマリー有機化学概説第5版, 372-400, 東京化学同人, 2004.
- 6) 大和田智彦: 窒素ピラミッドアミド及び関連化合物の構造特性, 薬学雑誌, **121**, 65-77, 2001.
- 7) 守安貴子, 重岡捨身, 岸本清子, 石川ふさ子, 中嶋順一, 上村尚, 安田一郎: 健康食品中に含有するシルデナフィルの確認試験: 薬学雑誌, **121**, 765-769, 2001.
- 8) Kaddoumi A., Mori M., Nanashima K., Kono M., Nakashima K.: High performance liquid chromatographic determination of mazindol in human plasma, *Analyst*, **126**, 1963-1968, 2001.

Analysis of 12 Non-approval Drugs such as Fenfluramine in Health Foods Using Solid Phase Extraction

Hiroyuki TADA, Hiroyuki NAGAI, Kouichi SHIRAKI, Ken-ichi NAKAYA, Tadashi KIHIO

*Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences : 1-1 Naka-fudogaoka,
Kagamigahara, Gifu 504-0838, Japan*

1 他誌掲載論文

Antitumor Effect of Resveratrol Oligomers against Human Cancer Cell Lines and the Molecular Mechanism of Apoptosis Induced by Vaticanol C

Tetsuro Ito^{**}, Yukihiro Akao^{*}, Kenji Ohguchi^{*}, Kenji Matsumoto^{*}, Toshiyuki Tanaka^{**},
Munekazu Iinuma^{***}, Yoshinori Nozawa^{*}

^{*}*Gifu International Institute of Biotechnology*

^{**}*Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

^{***}*Gifu Pharmaceutical University*

Carcinogenesis, **24**, 1489-1497 (2003)

Twenty resveratrol (3, 5, 4'-trihydroxystilbene) (Res) derivatives, which were isolated from stem bark of *Vatica rassak* (Dipterocarpaceae), were evaluated for in vitro cytotoxicity against a panel of human tumor cell lines. Among them, seven compounds displayed marked cytotoxicity. Vaticanol C (Vat C) as a major component induced a considerable cytotoxicity in all cell lines tested and exhibited growth suppression in colon cancer cell lines at low dose. Vat C caused two cell lines (SW480 and HL60) to induce cell death at four to seven times lower concentrations, compared with Res. The growth suppression by Vat C was found to be due to apoptosis, which was assessed by morphological findings (nuclear condensation and fragmentation) and DNA ladder formation in the colon cancer cell lines. The apoptosis in SW480 colon cancer cells was executed by the activation of caspase-3, which was shown by western blot and apoptosis inhibition assay. Furthermore, the mitochondrial membrane potential of apoptotic SW480 cells after 12 h treatment with Vat C was significantly lost, and concurrently the cytochrome c release and activation of caspase-9 were also detected by western blot analysis.

A New Dimeric Stilbenoid with Five-Membered Lactone Ring from *Shorea hemsleyana*

Tetsuro Ito^{*}, Toshiyuki Tanaka^{*}, Munekazu Iinuma^{**}, Ken-ichi Nakaya^{*}, Yoshikazu Takahashi^{***},
Hikaru Nakamura^{***}, Hiroshi Naganawa^{***}, and Soedarsono Riswan^{****}

^{*}*Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

^{**}*Gifu Pharmaceutical University*

^{***}*Microbial Chemistry Research Center*

^{****}*Herbarium Bogoriense, The Indonesian Institute of Science*

Helv. Chim. Acta, **86**, 3394-3401 (2003)

From the stem bark of *Shorea hemsleyana*, a new dimeric stilbenoid with five-membered lactone ring (shorealactone) was isolated. The absolute configuration was determined by means of 2D NMR technique and X-ray crystallographic analysis of its p-bromobenzoyl derivative using anomalous scattering of the bromine atom.

New Resveratrol Oligomers in the Stem Bark of *Vatica pauciflora*

Tetsuro Ito*, Toshiyuki Tanaka*, Munekazu Iinuma**, Ibrahim Iliya*, Ken-ichi Nakaya*,
Zulfiqar Ali*, Yoshikazu Takahashi***, Ryuichi Sawa***, Yoshiaki Shirataki****,
Jin Murata***** and Dedy Darnaedi*****

* *Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

** *Gifu Pharmaceutical University*

*** *Microbial Chemistry Research Center*

**** *Faculty of Pharmaceutical Sciences, Josai University*

***** *Botanical Gardens, Koishikawa, Graduate School of Science, University of Tokyo*

***** *Herbarium Bogoriense, The Indonesian Institute of Science*

Tetrahedron, **59**, 5243-5263 (2003)

Five new resveratrol oligomers; pauciflorols A-C (1-3), isovaticanols B (6) and C (8), and three new oligostilbene glucosides; pauciflorosides A (11), B (13), C (14), were isolated from the stem bark of *Vatica pauciflora* (Dipterocarpaceae) together with known 17 resveratrol oligomers (4, 5, 7, 9, 10, 12 and 15 - 25) and bergenin (26). The structures of isolates were established on the basis of detailed spectroscopic analysis. The typical and characteristic spectral properties of some resveratrol oligomers were also discussed.

Inhibitory Effects of Resveratrol Derivatives from Dipterocarpaceae Plants on Tyrosinase Activity

Kenji Ohguchi*, Toshiyuki Tanaka**, Teteuro Ito**, Munekazu Iinuma***, Kenji Matsumoto*,
Yukihiro Akao*, Yoshinori Nozawa*

* *Gifu International Institute of Biotechnology*

** *Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

*** *Gifu Pharmaceutical University*

Biosci. Biotechnol. Biochem., **67**, 1587-1589 (2003)

Stilbene derivatives, which are resveratrol (3, 4', 5-trihydroxy-trans-stilbene) oligomers ranging from monomer to tetramer, isolated from Dipterocarpaceae plants were tested for their inhibitory effects against murine tyrosinase activity. The structure-activity relationships obtained in this study suggest that the double bond in the stilbene skeleton is critical for the inhibition, and also that molecular size is important for inhibitory potency.

Antitumor Effect of Stilbenoids from *Vateria indica* against Allografted Sarcoma S-180 in Animal Model

Satoshi Mishima*, Kenji Matsumoto**, Yoshihiro Futamura*, Yoko Araki*, Teteuro Ito***, Toshiyuki Tanaka***, Munekazu Iinuma****, Yoshinori Nozawa**, Yukihiro Akao**

*API Company Research Institute

**Gifu International Institute of Biotechnology

***Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences

****Gifu Pharmaceutical University

J. Exp. Ther. Oncol., **3**, 283-288 (2003)

Dipterocarpaceous plants contain various resveratrol oligomers that exhibit a variety of biological activities, such as antibacterial and antitumor effects. Previously, we found that vaticanol C, a resveratrol tetramer, exhibits strong cytotoxicity against various tumor cell lines. In the present study, we examined the antitumor activity of the ethanol extract from the stem bark of *Vateria indica*, which has been traditionally used for health and healing diseases as Ayurveda in India. High-performance liquid chromatography analysis showed that the extract contains bergenin, hopeaphenol, vaticanol B, vaticanol C, and epsilon-viniferin. The in vitro assay displayed the extract's anti-cancer activity against mouse sarcoma 180 cells ($IC_{50}=29.5 \mu M$). In the animal study, the tumor growth of sarcoma S-180 cells subcutaneously allografted in DDY mice was significantly retarded by oral administration of the extract (30 or 100mg/kg body weight : $P<0.001$). The extract did not show significant toxicity to mice even at a dosage of 1000mg/kg body weight by daily oral administration for 28 days. These results demonstrated that the ethanol extract containing various stilbenoids from the stem bark of *V. indica* has the potent antitumor activity.

Cytotoxic Benzophenone Derivatives from *Garcinia* Species Display a Strong Apoptosis-Inducing Effect against Human Leukemia Cell Lines

Kenji Matsumoto*, Yukihiro Akao*, Emi Kobayashi**, Kenji Ohguchi*, Teteuro Ito***, Toshiyuki Tanaka***, Munekazu Iinuma**, Yoshinori Nozawa*

*Gifu International Institute of Biotechnology

**Gifu Pharmaceutical University

***Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences

J. Nat. Prod., **66**, 1124-1127 (2003)

We examined the effects of six xanthenes from the pericarps of mangosteen, *Garcinia mangostana*, on the cell growth inhibition of human leukemia cell line HL60. All xanthenes displayed growth inhibitory effects. Among them, alpha-mangostin showed complete inhibition at 10 microM through the induction of apoptosis.

Induction of Apoptosis by Xanthones from Mangosteen in Human Leukemia Cell Lines

Kenji Matsumoto*, Yukihiro Akao*, Emi Kobayashi**, Teteuro Ito***, Kenji Ohguchi*,
Toshiyuki Tanaka***, Munekazu Inuma**, Yoshinori Nozawa*

* *Gifu International Institute of Biotechnology*

** *Gifu Pharmaceutical University*

*** *Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

Biol. Pharm. Bull., **26**, 569-571 (2003)

We examined the *in vitro* effects of the benzophenone derivatives garcinol, isogarcinol, and xanthochymol on cell growth in four human leukemia cell lines. All of the compounds exhibited significant growth suppression due to apoptosis mediated by the activation of caspase-3. A loss of mitochondrial membrane potential was found in garcinol- and isogarcinol-induced apoptosis, but not in xanthochymol-induced apoptosis. The growth inhibitory effects of isogarcinol and xanthochymol were more potent than that of garcinol, which is a well-known cytotoxic benzophenone derivative.

FLAVONOL GLYCOSIDES IN TWO *DIOSPYROS* PLANTS AND THEIR RADICAL SCAVENGING ACTIVITY

Miyuki Furusawa*, Tetsuro Ito*, Ken-ichi Nakaya*, Toshiyuki Tanaka*, Iliya Ibrahim**,
Munekazu Inuma**, Hiroko Murata***, Yuka Inatomi***, and Tsutomu Nakanishi***

* *Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

** *Gifu Pharmaceutical University*

*** *Faculty of Pharmaceutical Sciences, Setsunan University*

Heterocycles, **60**, 2557-2563 (2003)

Methanol extracts of leaves of *Diospyros glaucifolia* and *D. kaki* were showed the scavenging activity of 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical. The isolation of methanol extracts achieved new 2''-(E)-p-coumaroylmyricitrin (3), 3''-(E)-p-coumaroylmyricitrin (4) and mearsetin 3-O- β -glucronopyranoside (11) along with known phenolic compounds. These structures were determined by means of spectroscopic analysis. The scavenging activities of DPPH radical of the isolated compounds were examined.

Anti-Platelet and Membrane-Rigidifying Flavonoids in Brownish Scale of Onion

Miyuki Furusawa*, Hironori Tsuchiya**, Motohiko Nagayama**, Toshiyuki Tanaka*,
Ken-ichi Nakaya*, Munekazu Inuma***

**Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

***Asahi University School of Dentistry*

****Gifu Pharmaceutical University*

Journal of Health Science, **49** (6), 475-480 (2003)

The bio-activity of the brownish scale of onion (*Allium cepa*) was studied together with identifying the active components and addressing the mode of action. A crude MeOH extract (0.5-1.0mg/ml) showed the inhibitory effects on human platelet aggregation induced by collagen, ADP, thrombin and epinephrine. The anti-platelet extract (1.0mg/ml) rigidified liposomal membranes by acting on the hydrocarbon core more intensively than the surface of membrane lipid bilayers. Serial solvent extractions and chromatographic purifications provided four isolates which were structurally identified as different quercetin dimers (1 and 2), quercetin (3) and quercetin-4'-O-glucoside (4). The flavonoidal components 1, 3, 2 and 4 (0.5-2mM) inhibited collagen-induced platelet aggregation in increasing order of intensity. More active 1 and 3 (2 mM) also dissociated the aggregates produced by ADP. The anti-platelet flavonoids (0.25-10mM) acted on liposomes of the lipid composition resembling human platelets to cause membrane rigidification which was greatest in the order of 1, 2, 3 and 4.

NEW ACYLATED RUTEOLINRHAMNOSIDE FROM LEAVES OF *BURSERA GRAVEOLENS*

Tsutomu Nakanishi*, Yuka Inatomi*, Satomi Arai*, Takeshi Yamada*, Hideyuki Fukatsu*,
Hiroko Murata*, Akira Inada*, Nobuyasu Matsuura**, Makoto Ubukata**, Jin Murata***,
Munekazu Inuma****, and Toshiyuki Tanaka*****

**Faculty of Pharmaceutical Sciences, Setsunan University,*

***Toyama Prefectural University*

****Botanical Gardens, Koishikawa, Graduate School of Science, University of Tokyo,*

*****Gifu Pharmaceutical University*

******Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences,*

Heterocycles, **60**, 2077-2083 (2003)

The genus *Bursera* (Burseraceae) comprises about 40 species distributed in tropical zone of Latin and South America. Some species are used as a material of perfume and as folk medicines. *Bursera graveolans* HBK is a tree, which height became to 15m, distribute from Mexico to Peru and use as a traditional medicine to remedy of stomachache and a sudorific etc. In the present study, a methanolic extract of *B. graveolans* collected at Mexico was found to exhibit a strong inhibitory activity (68%) in the Maillard reaction at 40 μ g/ml.

Surface Changes and Radical Formation on Hydroxyapatite by UV Irradiation for Inducing Photocatalytic Activation

Harumitsu Nishikawa*

**Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

J. Mol. Catal. A : Chem., **206**, 331-338 (2003)

Surface changes of stoichiometric hydroxyapatite (HAp) by UV irradiation and radical formation were studied to make clear the factors of the photo-induced catalytic behavior. It was shown that the surface of HAp after heat treatment at 200°C became electroconductive by UV irradiation, and the UV irradiation caused the changes of the surface PO₄ group. From the ESR spectra before and after UV irradiation, the signal at g=2.0030 was assigned to the electron trapped on vacancy. It was concluded that the appearance of the trapped electron in HAp under UV irradiation must cause the formation of the active O₂^{·-} species.

Radical Generation on Hydroxyapatite by UV Irradiation

Harumitsu Nishikawa*

**Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

Materials Letters, **58**, 14-16 (2003)

The radical species generated on hydroxyapatite (HAp) samples by UV irradiation were investigated and compared by ESR with spin trapping reagent. It was recognized that •OH and O₂^{·-} species were produced on HAp. The •OH radical must be generated from H₂O on HAp by photo-induced excitation with UV irradiation as well as O₂^{·-} from O₂ in air. These radicals were unstable and very active.

Tomato Paste Fraction Inhibiting the Formation of Advanced Glycation End-products

Tadashi Kiho*, Shigeyuki Usui**, Kazuyuki Hirano**, Koichi Aizawa***, Takahiro Inakuma***

* *Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

** *Gifu Pharmaceutical University*

*** *Research Institute, Kagome Co., Ltd.*

Biosci. Biotechnol. Biochem., **68**, 200-205 (2004)

A water-soluble and low-molecular-weight fraction (SB) was obtained from tomato paste. The effects of SB on the formation of advanced glycation end-products (AGE) in protein glycation were studied by the methods of specific fluorescence, ELISA and a Western blot analysis, using the anti-AGE antibody after incubating protein with sugar. The results suggest that SB had strong inhibitory activity, in comparison with aminoguanidine as a positive control, and that the inhibitory mechanism of SB differed from that of aminoguanidine to involve trapping of reactive dicarbonyl intermediates in the early stage glycation.

Views of Old Age and Death Held by Working-age Men and Women and Their Relationship to Health-related Behavior

Atsushi Hioki*, Tagayasu Tanaka**

* *Gifu Prefectural Gifu Region Public Health Center*

** *Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

J Epidemiol., **14**, 23-31 (2004)

Many working-age people have poor health habits. The aim of this study was to investigate their views of old age and death and the relationship of those views to their health habits. A structured interview about views on old age and death, self-rated health, satisfaction with life (life satisfaction) and health habits was conducted on a random sample of 1,200 men and women aged 30-59 years in the southern part of Gifu Prefecture, Japan. The response rate was 78%. Less than half as many respondents expected to live past 80 years than expected to live past 70 years. A greater percentage of men than women had no plan for old age, while the percentage of women who expected to live with friends and family was higher than that for men. For men, fewer symptoms, life satisfaction, valuing health, and anxiety about health status during solitary old age, and for women, occupation, fewer symptoms, life satisfaction, valuing health, expecting social participation during old age, expecting to live with her spouse during old age and considering one's own death were positively associated with health habits. Experience of presence at a deathbed was not related to health habits. Results of our survey suggest that men have a poor outlook toward old age and death and suggest the possibility that helping men prepare for an inevitable death may help them live fuller lives.

**Integrated Body Control Method with Image, Breath, Intention, Consciousness,
Cognition, Qi and Healing to make oneself healthy**

Koichiro Hayashi*

**Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

J. Intl. Soc. Life Info. Sci, **22** (1), 84-90 (2004)

As an active and effective self-health method, I propose the Integrated Body Control Method (IBC Method) which is composed of Image, Breath control, Intention, Consciousness, Cognition, Qi and Healing. The method focuses on self positive image, intention and consciousness to get better blood flow, nutrition, immunity function and Qi to the whole body and especially to diseased parts. The method changes the body positively while recognizing actual body change. It repeats the instant change between tensioned-active caution concentration and relaxed passive caution concentration. It adjusts the balance between sympathetic nerves and parasympathetic nerves and immediately and drastically changes blood pressure, heart rate, blood flow, body temperature and perspiration. It can improve body functions-spontaneous recovery, immunity, metabolism and regeneration of organs, cells, skins and nerves, for example. The IBC Method is available to cure diseases and heal injuries (autonomic ataxia, stiff shoulders, pain, nerve damage and so on) to make its users healthy.

A New Resveratrol Hexamer from *Upuna borneensis*

Tetsuro Ito*, Toshiyuki Tanaka*, Zulfiqar Ali*, Yukihiro Akao**, Yoshinori Nozawa**,
Yoshikazu Takahashi***, Ryuichi Sawa***, Ken-ichi Nakaya*, Jin Murata****,
Dedy Darnaed*****, Munekazu Iinuma*****

**Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

***Gifu International Institute of Biotechnology*

****Microbial Chemistry Research Center*

*****Botanical Gardens, Koishikawa, Graduate School of Science, University of Tokyo*

******Herbarium Bogoriense, The Indonesian Institute of Science*

******Gifu Pharmaceutical University*

Heterocycles, **63**, 129-136 (2004)

A new resveratrol hexamer, upunaphenol A, was isolated from an acetone soluble part of stem of *Upuna borneensis* Sym. (Dipterocarpaceae). The structure, which has twelve asymmetric carbon atoms on the partial structures of a dibenzobicyclo [3.2.1] octadiene ring and four dihydrobenzofuran rings, was determined by spectral analysis including 1D and 2D NMR experiments. Resveratrol and four known resveratrol oligomers, ampelopsin F, isoampelopsin F, vaticanols C and B, were also isolated. Upunaphenol A was found to suppress cell growth in HL60 cells through induction of apoptosis with IC₅₀ at 9.2 μM.

Regioselective Oxidative Coupling of 4-Hydroxystilbenes : Synthesis of Resveratrol and epsilon-Viniferin (*E*)-Dehydrodimers

Magoichi Sako*, Hiroyuki Hosokawa*, Tetsuro Ito**, Munekazu Inuma*

**Gifu Pharmaceutical University*

***Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

J. Org. Chem., **69**, 2598-2600 (2004)

Treatment of 5-[2-(4-hydroxyphenyl)vinyl] benzene-1, 3-diol (resveratrol) with an equimolar amount of silver (I) acetate in dry MeOH for 1 h followed by chromatographic purification with a short silica gel column allowed the isolation of its (*E*)-dehydrodimer, 5-(5-[2-(3,5-dihydroxy phenyl)vinyl]-2-(4-hydroxyphenyl)-2,3-dihydrobenzofuran-3-yl) benzene-1,3-diol, as a racemic mixture in high yield. The present method was applicable to the oxidative dimerization of 4-hydroxystilbenes such as trans-stylylphenol and 5-(6-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-4-(2-(4-hydroxy-phenyl)vinyl)-2,3-dihydrobenzofuran-3-yl)benzene-1,3-diol (epsilon-viniferin) leading to the corresponding 2-(4-hydroxyphenyl)-2,3-dihydrobenzofurans possessing various types of biological activities.

Neolignan and flavonoid glycosides in *Juniperus communis* var *depressa*

Tsutomu Nakanashi*, Naoki Iida*, Yuka Inatomi*, Hiroko Murata*, Akira Inada*, Jin Murata**, Frank A. Lang***, Munekazu Inuma****, and Toshiyuki Tanaka****

**Faculty of Pharmaceutical Sciences, Setsunan University*

***Botanical Gardens, Graduate School of Science, University of Tokyo*

****Department of Biology, South Oregon University*

*****Gifu Pharmaceutical University*

******Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

Phytochemistry, **65**, 207-213 (2004)

Two neolignan glycosides (junipercomnosides A and B) were isolated from aerial parts of *Juniperus communis* var *depressa* along with two known neolignan glycosides and seven flavonoids glycosides. The structures of isolates were determined by spectral analysis, in peculiar by 2D-NMR analysis. The significance of distribution of flavonoids in the chemotaxonomy of genus *Juniperus* was also discussed.

Salmonella Saintpaulによる食中毒事例－岐阜県

板垣道代*, 白木 豊*, 山田万希子*, 所 光男*, 東濃地域保健所

* 岐阜県保健環境研究所

病原微生物検出情報, 24 (8), 182-183 (2003)

2002年10月に東濃地域の飲食店を原因施設とした*S. Saintpaul*による食中毒が発生した。汚染源究明のために行った調理従事者検便検査, ふきとり調査, 摂食調査では原因食品は特定されなかったものの, 提供された宴会料理が盛りつけ以前に何らかの原因で汚染されていたと推定された。

本県で2000年4月に開始したサルモネラ症発生动向調査では, 食中毒および散発下痢症患者由来から多数の*S. Saintpaul*が分離されている。そこで, 本食中毒の汚染源解明の一助とするため, それら分離株のパルスフィールドゲル電気泳動による解析を行い比較したところ, 2000年に発生した食中毒由来株と本食中毒事例とが近いパターンを示した。

飲食店を原因とした細菌性赤痢集団感染事例－岐阜県

白木 豊*, 板垣道代*, 山田万希子*, 所 光男*,
高野裕光**, 圓田辰吉**, 小林香夫**, 出口一樹**

* 岐阜県保健環境研究所

** 飛騨地域保健所

病原微生物検出情報, 24 (8), 187-188 (2003)

2002年5～6月に飛騨地域で飲食店を原因とした細菌性赤痢の集団感染事例が発生した。患者24名から分離された赤痢菌の血清型はすべて*Shigella flexneri* 3aであり, パルスフィールドゲル電気泳動でも同一の泳動パターンを示し共通の感染源であると考えられた。

保健所による調査の結果, 患者の多く(24名中18名)が同一の飲食店で調理された食品を喫食していたこと, その飲食店に勤めている従業員が集団発生が起こる前に下痢等の症状を示していたことなどから, この従業員が調理業務を行ったことにより感染が広がったことが判明した。また, 当該施設で喫食していない患者5名のうち3名は家庭内の二次感染と考えられた。しかし, 発生源となった飲食店従業員については感染経路を特定することはできなかった。

学生寮における腸管出血性大腸菌O157集団感染事例－岐阜県

白木 豊*, 板垣道代*, 山田万希子*, 所 光男*,
高野裕光**, 圓田辰吉**, 小林香夫**, 出口一樹**

* 岐阜県保健環境研究所

** 飛騨地域保健所

病原微生物検出情報, 24 (11), 297 (2003)

2003年5月に岐阜県飛騨地域の2つの学生寮において発生した腸管出血性大腸菌O157集団感染事例では, 検出された分離株はすべてO157:H7 (VT2) であり, パルスフィールドゲル電気泳動でも疫学的に関連性があることが判明した. しかしながら, 感染経路の究明のために2つの寮に共通する要因を中心に寮生の調査を行ったが2つの寮に直接的な接点はみられなかった.

保育園における腸管出血性大腸菌O157集団感染事例－岐阜県

白木 豊*, 板垣道代*, 山田万希子*, 所 光男*,
高野裕光**, 圓田辰吉**, 小林香夫**, 出口一樹**

* 岐阜県保健環境研究所

** 飛騨地域保健所

病原微生物検出情報, 24 (11), 298 (2003)

2003年5月の下旬～6月中旬に岐阜県飛騨地域の保育園において発生した腸管出血性大腸菌O157集団感染事例は, 検出された分離株がすべてO157:H-(VT1&2) であり, パルスフィールドゲル電気泳動 (PFGE) でも43株すべての泳動パターンが一致したことから, 保育園の園児およびその家族内で感染が拡大したものと考えられた. 同地域では5月中旬から大学の学生寮においてO157:H7 (VT2) による集団感染が発生していたが, 本事例の分離株とはH抗原, 毒素型およびPFGEの泳動パターンが異なっていたために関連性はないと考えられた.

特異なポリフェノール-植物スチルベンオリゴマーの化学と多様な生物活性

飯沼宗和*, 田中稔幸**

* 岐阜薬科大学

** 岐阜県保健環境研究所

化学と生物, 41, 232-239 (2003)

植物の生産する二次代謝産物のうち、芳香族化合物としてフラボノイド、キサントン、アントラキノンなどが知られている。近年の分離技術や構造解析技術のめざましい進歩と多彩な生物活性スクリーニングの発達により、それら化合物の機能が明らかにされてきた。スチルベン誘導体もこの芳香族化合物に属するが、他のクラスの化合物に比べて植物界における分布が限られていることなどの理由で研究が遅れていた。しかし、レスベラトロールの発見を契機に多くの研究者の興味を引く対象になり数多くの論文が発表されるようになった、いわば「新しいポリフェノール」ということが言える。本稿では、スチルベンオリゴマーの分布、化学および生物活性について紹介した。

天然ポリフェノール

—植物スチルベンオリゴマーの構造多様性と生物活性—

飯沼宗和*, 伊藤哲朗**

* 岐阜薬科大学

** 岐阜県保健環境研究所

健康創造研究, 2, 213-222 (2003)

天然ポリフェノールのうち、植物に含まれるスチルベンとその縮合体（スチルベンオリゴマー）の構造の多様性と生理活性について概観した。フタバガキ科、ブドウ科、マメ科、カヤツリグサ科など植物には含まれるスチルベン誘導体は、レスベラトロールを基本単位として、その結合様式や重合度の違いにより、極めて複雑かつ多様性に富んだ成分系として存在している。これが、スチルベンオリゴマーの持つ、多彩かつ潜在的な生物活性に反映されている。広範囲の生理活性のうち、フタバガキ科植物から得られたスチルベンオリゴマーを中心に、がんや生活習慣病の予防の可能性について、最新の実験結果に基づいて言及した。

Salmonella Virchowによる食中毒事例－岐阜県

板垣道代*, 白木 豊*, 山田万希子*, 所 光男*, 関保健所

* 岐阜県保健環境研究所

病原微生物検出情報, 25 (1), 10-11 (2004)

2003年7月に発生したサルモネラ食中毒の原因菌は、全国的にもあまり事例がない*S. Virchow*であった。2000年4月に開始したサルモネラ症発生動向調査では、岐阜県内で2003年3月までに*S. Virchow*が4株分離されていた。本食中毒の汚染源解明の一助とするため、パルスフィールドゲル電気泳動による解析を行いそれら分離株を比較したところ、本食中毒事例分離株と発生動向調査で得られた株とは疫学的に関連がないことが証明できた。

ガスクロマトグラフィーによる硫化ジメチルの光触媒分解性能評価

西川治光*, 山田善市**, 前川正明**, 竹内 聡**,
埴田博史***, 酒井忠雄****

* 岐阜県保健環境研究所

** 新東Vセラックス(株)

*** (独) 産業技術総合研究所

**** 愛知工業大学

分析化学, 52, 279-282 (2003)

悪臭物質の光触媒分解評価法を検討した。測定対象ガスとして硫化ジメチル (DMS) を用い、光触媒ビーズをアクリル製反応容器内の試料皿におき、流通法で評価した。DMSガスを通気し、吸脱着平衡後、上部からブラックライトを照射して光分解率を求めた。この方法によって、通気速度の影響、ガスと試料との接触空間高さの影響、同一条件下での各種材料の性能比較などを容易にかつ迅速に調べることが可能であった。本評価法は繰り返し精度も良好であり、光触媒材料の実用的性能評価法として有用であると考えられた。

鶏糞発酵ガスの燃焼脱臭におけるアンモニアと窒素酸化物の反応挙動

西川治光*, 高原康光*

* 岐阜県保健環境研究所

大気環境学会誌, 38, 377-383 (2003)

鶏糞の密閉発酵過程から排出される臭気ガスについて、簡便な燃焼脱臭装置を試作し、発酵ガスの脱臭効率及び燃焼過程におけるアンモニアと窒素酸化物の反応挙動を調べた。臭気濃度に基づく脱臭効率は650℃で92%、780℃で98%と高い値が得られた。発酵ガスには1000ppmを超える高濃度のアンモニアが含まれていたが、燃焼排ガス中のNO_xは140ppmと低値であった。これは燃焼脱臭過程で燃焼に伴うNO_xが生成するものの、流入するアンモニアと無触媒的に選択還元反応が起こり、NO_xが低減化するものと考えられた。この反応を小型反応実験装置によって再現し、この選択還元反応には過剰の酸素の存在が有利であることを確認した。

ディーゼルエンジンコージェネレーションシステムを利用した鶏ふん発酵臭気の脱臭

高原康光*, 西川治光*, 角田 寛*, 梶川正勝**, 早川 博***
池田英人****, 石原大治*****, 若井和憲*****

* 岐阜県保健環境研究所

** 岐阜県畜産研究所養豚研究部

*** 岐阜県畜産研究所養鶏研究部

**** 石川島播磨重工業(株)基盤技術研究所

***** 石川島検査計測株式会社

***** 岐阜大学工学部機械システム工学科

におい・かおり環境学会誌, 35 (1), 40-48 (2004)

対象とした鶏ふん発酵臭気は、強制発酵装置（縦型密閉発酵装置）から発生するガスで、アンモニアが最大で3,000ppmにも達する高濃度臭気である。これまでにバーナー式の燃焼脱臭法を適用しその有効性を確認したが、燃料費が高かつき中小零細農家には普及し難い問題があった。

この欠点を解消するために、ディーゼルエンジンに発電機を搭載し、その吸気系統に鶏ふん発酵臭気を導入して燃焼脱臭させる方法について検討した。

実ガスによる繰り返し実証試験の結果、主要な悪臭成分の分解率は87~100%、臭気濃度に基づく脱臭効率も76~93%と良好な結果が得られ、特に、エンジン出力が8.6kW付近では、悪臭物質の分解率がほぼ100%、脱臭効率も94%以上に達することが分かった。また、30日間の長期運転でもほぼ同様の性能を持続することを確認した。さらに、発電した電力を有効利用すれば、燃料費を相殺できることも確認した。一方、ディーゼルエンジン排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) 濃度も大気汚染防止法基準の1/10~1/3と低く、畜産や食品コンポスト関係の発酵臭気、塗装関連臭気などの高濃度悪臭発生源対策等に期待できると考える。

メチレンブルーの多孔質光触媒による分解と分解生成物の高速液体 クロマトグラフィー及び質量分析

堀切 智*, 手嶋紀雄*, 猿木友里恵**, 西川治光***, 酒井忠雄*

* 愛知工業大学

** (株)ノリタケカンパニーリミテド

*** 岐阜県保健環境研究所

分析化学, 52, 881-885 (2003)

3種類の光触媒材料を調製し, X線回折及び透過型電子顕微鏡で材料分析を行った. これらの光触媒材料を用い, 水中のメチレンブルーの分解を吸光度の減少で評価した. また, 光照射による光触媒分解生成物をHPLCと質量分析計によって同定した.

岐阜県内市町村における健康診査受診率に影響する因子

篠田征子*, 日置敦巳*, 山田美奈子*

金山みずほ*, 田中 耕**

* 岐阜地域保健所

** 岐阜県保健環境研究所

厚生の指標, 51 (3), 14-17 (2004)

市町村が実施する基本健康診査およびがんの検診の受診率に影響する因子について分析する. 1984年度から2000年度までの4年ごとの岐阜県内市町村における健康診査(健診)受診率について推移を分析するとともに, 社会参加率としての県知事選投票率との相関, および健診の個別・集団実施別の受診率から健診受診行動に関する因子について分析した.

1984年度から1992年度にかけては, 基本健康診査, 胃がん検診および子宮頸がん検診受診率の上昇がみられたものの, 1992年度から2000年度までの後半期にはほとんど上昇は認められなかった. この間, 市町村における各種健診受診率は知事選投票率と正の相関を示したが, その回帰係数は漸次低下した.

健診受診率には社会参加意識が関与しているものの, 近年はその程度が低下しており, 健康づくりの意識に基づいた受診を増やすように働きかける必要がある.

2 学会等発表

○岐阜県内河川環境中のダイオキシン類Ⅳ

ー汚染起源の推定と寄与率の試算ー

安田 裕, 村瀬秀也, 大平武俊 (岐阜県保健環境研究所)

第12回環境化学討論会, 2003年6月, 新潟市

○岐阜県内河川環境中のダイオキシン類Ⅴ

ー付着藻類, 水生昆虫のダイオキシン類異性体組成ー

村瀬秀也, 安田 裕, 大平武俊 (岐阜県保健環境研究所), 橋本俊次, 伊藤裕康, 森田昌敏 (国立環境研究所)

第12回環境化学討論会, 2003年6月, 新潟市

○燃焼分解による家畜ふん発酵臭気の脱臭 (第2報)

アンモニアと窒素酸化物の反応挙動

高原康光, 西川治光, 角田 寛 (岐阜県保健環境研究所)

第16回におい・かおり環境学会, 2003年7月, 東京都

○ヘルスアップ講座で認められた健康行動の変化とその効果

桑原加奈子, 和田明美, 安田孝子, 日置敦巳 (岐阜地域保健所), 田中 耕 (岐阜県保健環境研究所)

第49回東海公衆衛生学会, 2003年7月, 浜松市

○*Dipterocarpus grandiflorus*のステルベンオリゴマーの構造

伊藤哲朗, 田中稔幸, 中屋謙一 (岐阜県保健環境研究所), 飯沼宗和 (岐阜薬大), 邑田 仁 (東大院・植物園), Dedy Darnaedi (ボゴール植物園)

日本生薬学会第50回年会, 2003年9月, 東京都

○*Welwitschia mirabilis*のステルベノイドの構造 (2)

田中稔幸, 伊藤哲朗, 古沢 幸, 中屋謙一 (岐阜県保健環境研究所), イリヤ イブラヒム, 飯沼宗和 (岐阜薬科大学)

日本生薬学会第50回年会, 2003年9月, 東京都

○*Diospyros*属植物のフェノール成分・第1報

古沢 幸, 田中稔幸, 伊藤哲朗, 中屋謙一 (岐阜県保健環境研究所) 飯沼宗和 (岐阜薬科大学), 邑田裕子 (摂南大)

日本食品衛生学会第86回学術講演会, 2003年10月, 盛岡市

○フタバガキ科植物のステルベンオリゴマーの構造 (第3報)

伊藤哲朗, 田中稔幸, 中屋謙一 (岐阜県保健環境研究所), 飯沼宗和 (岐阜薬大), 高橋良和, 澤 竜一 (微化研), 白瀧義明 (城西大・薬), 邑田 仁 (東大院・植物園) Dedy Darnaedi (ボゴール植物園)

第45回天然有機化合物討論会, 2003年10月, 京都府

○インターネットを利用した岐阜県下におけるサルモネラ症発生動向調査

ー*S. Enteritidis*のパルスフィールドゲル電気泳動による解析ー

板垣道代, 白木 豊, 山田万希子, 所 光男 (岐阜県保健環境研究所), 河合直樹 (岐阜市医師会), 泉谷秀昌, 渡辺治雄 (国立感染症研究所)

第24回日本食品微生物学会学術総会, 2003年10月, 岡山市

○岐阜県内河川環境中ダイオキシン類の汚染起源と寄与率

安田 裕, 村瀬秀也, 大平武俊 (岐阜県保健環境研究所)

第30回環境保全・公害防止研究発表会, 2003年10月, 徳島市

○岐阜県各務原台地における地下水の水素、酸素同位体組成

寺尾 宏 (岐阜県保健環境研), Mohamed Abgaib (名大地球水循環研究センター), 大田啓一 (滋賀県立大学)

日本地下水学会秋季講演会, 2003年10月, 岐阜市

○透過性浄化壁工法による硝酸性窒素汚染地下水の浄化技術

—岐阜県各務原市における実証試験を終えて—
寺尾 宏 (岐阜県保健環境研究所), 副島敬道, 伊藤雅子, 今村 聡 (大成建設)
日本地下水学会秋季講演会, 2003年10月, 岐阜市

○岐阜県内の急性心筋梗塞罹患率の推定

田中 耕 (岐阜県保健環境研究所), 重村克巳, 加納美緒, 針田 哲 (岐阜県健康局)
第62回日本公衆衛生学会, 2003年10月, 京都市

○瘦身用健康食品におけるフェンフルラミン等の固相抽出による分析について

多田裕之, 白木康一, 中屋謙一, 木方 正 (岐阜県保健環境研究所)
第40回全国衛生化学技術協議会年会, 2003年11月, 和歌山市

○HPLCおよびLC/MSによる果実中のナフチル酢酸ナトリウムの分析法 (2)

白木康一, 多田裕之, 森 孝博, 中屋謙一 (岐阜県保健環境研究所)
第40回全国衛生化学技術協議会年会, 2003年11月, 和歌山市

○UV光励起による高触媒活性タイプの水酸アパタイト

西川治光 (岐阜県保健環境研究所)
第107回無機マテリアル学会学術講演会, 2003年11月, 名古屋市

○鶏糞の堆肥化時に発生するアンモニアの除去

山岡 潤¹, 若井和憲¹, 高橋周平¹, 高原康光², 西川治光² (¹岐阜大学, ²岐阜県保健環境研究所)
第41回燃焼シンポジウム, 2003年12月, つくば市

○ディーゼルエンジンを利用した脱臭発電装置

高原康光 (岐阜県保健環境研究所)
東海燃焼セミナー, 2004年1月, 岐阜市

○ディーゼルエンジン発電装置を利用した脱臭装置の開発

高原康光 (岐阜県保健環境研究所)
第1回岐阜県試験研究機関研究発表会, 2004年2月, 各務原市

○透過性浄化壁工法による硝酸性窒素汚染地下水の浄化技術

寺尾 宏 (岐阜県保健環境研究所)
全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会, 2004年2月, 和歌山市

○ざざむしを用いた環境モニタリング

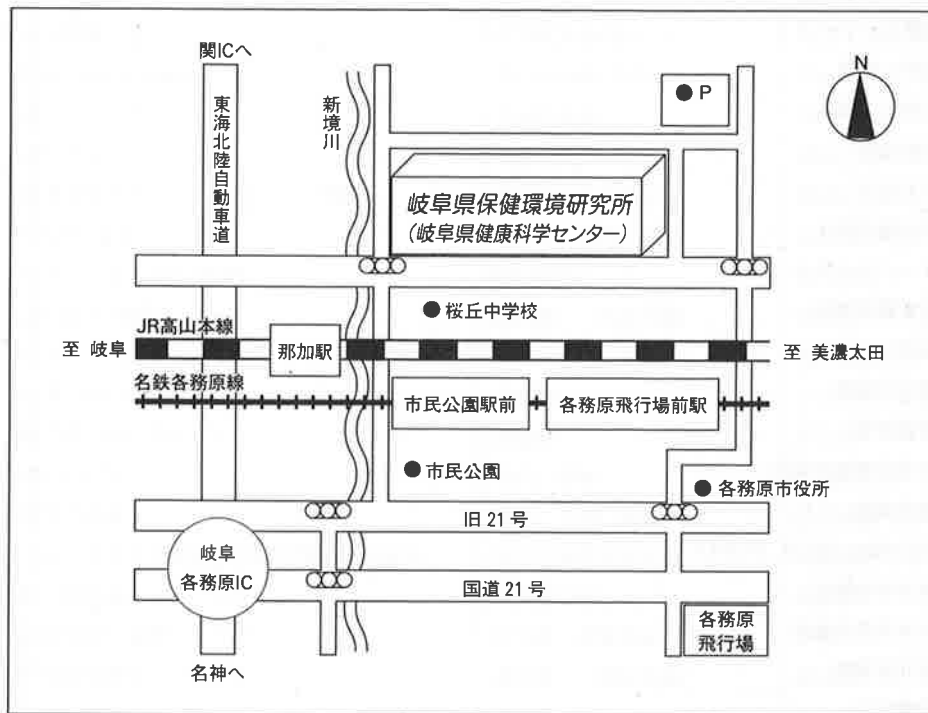
村瀬秀也, 安田 裕, 大平武俊 (岐阜県保健環境研究所)
第21回環境科学セミナー地方自治体調査機関研究発表会, 2004年3月, 東京都

○イメージ法、呼吸法、意思、意識、認知、気とヒーリングによって自己を健康にする統合身体制御法

林 弘一郎 (岐阜県保健環境研究所)
国際生命情報科学会第17回生命情報科学シンポジウム, 2004年3月, 東京都

所報第 12 号編集委員

角 田 寛 (委員長)	田 中 稔 幸
加 藤 好	白 木 康 一
田 中 耕	南 部 敏 博
野 田 伸 司	西 川 治 光
安 田 恵 子	三 原 利 之



- 岐阜県保健環境研究所へのアクセス
- JR高山本線「那加駅」から徒歩約20分
 - 名鉄各務原線「市民公園前」「各務原飛行場前駅」から徒歩約15分
 - 東海北陸自動車道「岐阜各務原IC」から車で約10分

岐阜県保健環境研究所報

第12号 (平成16年度)

平成16年11月発行

編集発行 岐阜県保健環境研究所
☎504-0838 各務原市那加不動丘1-1
TEL 0583-80-2100 (代表) FAX 0583-71-5016
E-mail : hokan@health.rd.pref.gifu.jp
URL : <http://www.rd.pref.gifu.jp/health/>

印刷所 山興印刷株式会社 TEL 0583-89-1414

この所報は、資源の有効利用を図るため再生紙を使用しています。