

ISSN 1340—2676

岐阜県保健環境研究所報

第 14 号
平成 18 年

Report of Gifu Prefectural Institute
of Health and Environmental Sciences
No. 14, 2006

岐阜県保健環境研究所

Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences

はじめに

岐阜県では政策総点検を行い「確かな明日が見えるふるさと岐阜県」を目指すため、平成18年4月から試験研究機関を一元的に所管する科学技術振興センターを研究開発課に改組しました。当研究所も平成11年に「健康科学センター」に移転し、「県民の健康の保持・増進と豊かな県土の保全」を実現するため、保健衛生や環境分野における科学的・技術的な中枢機関として、調査研究、試験検査、公衆衛生情報の収集・解析、技術研修会や技術相談・技術指導の業務に取り組んでいます。

近年、SARS、新型インフルエンザなどの新興感染症、生物毒による健康問題の発生など健康危機管理の必要性が高まっています。さらに、アスベストや化学物質などによる環境汚染問題も発生しています。このような県民の健康に影響を及ぼす恐れのある事態に対して、質の高い信頼性のあるデータを迅速に提供できる検査体制は重要であり、新興・再興感染症の検査施設の充実、食品中残留農薬のポジティブリスト制度に対する検査体制、新規環境汚染物質の検査体制などの整備に努めています。

また、災害時や突発事案に対応するため、国立研究機関との連携に加え、地方衛生研究所全国協議会で提案されている広域連携システム構想に参加し、近隣自治体の試験研究機関との連携を更に深めていきます。

調査研究は、開発目標や達成年度を明確にして産学官連携により先端的な技術開発を行う先取り型の重点研究課題と、企業や県民からの現場ニーズに即応して機動的に研究開発や技術支援を行い、質の高いサービスを提供する気配り型の地域密着型研究課題に取り組んでいます。

県民の健康増進と豊かな環境の保全を実現し、県民生活の向上に貢献できる研究所になるよう、所員一人一人が業務を通して真剣に取り組んでまいります。

ここに平成17年度の研究成果と業務概要を取りまとめましたので、ご高覧のうえ忌憚のないご意見、ご指導を賜れば幸いに存じます。

平成18年11月

岐阜県保健環境研究所

所長 形見 武男

目 次

I 調査研究報告

[論文]

- 岐阜県における食品からのイソフラボン摂取状況及び各種疾病SMRとの関連性 1
中島孝康, 田中耕, 渡邊憲人, 中屋謙一, 川本尋義
- 発酵による未利用蛋白資源からの抗酸化作用, 抗アレルギー作用等の作出に関する研究 9
原 信行, 青木 聡, 渡邊 豊, 永井博弼, 稲垣直樹, 小泉武夫, 角田潔和, 間瀬民生
- 希薄燃焼法によるディーゼルエンジンの脱臭・分解装置としての適用 18
高原康光, 西川治光, 太平武俊, 三原利之, 角田 寛, 井原禎貴, 若井和憲

[資料]

- 岐阜県内で分離されたサルモネラの血清型と薬剤耐性パターン 23
山田万希子, 原 信行, 白木 豊, 松川洋子, 野田伸司
- 農産物中の残留農薬調査(2004~2005) 29
白木康一, 多田裕之, 永井宏幸, 東倉祥子
- 津屋川におけるダイオキシン類の組成と分布 34
安田 裕, 村瀬秀也, 中島孝康
- 硝酸性窒素による地下水汚染とその浄化対策 39
寺尾 宏

II 他誌掲載・学会発表

- 1 他誌掲載論文 45
- 2 学会等発表 54

III 業務概要

- 1 沿 革 57
- 2 運営概要 57
- 2.1 組 織 57
- 2.2 職 員 数 57
- 2.3 分掌事務 57
- 2.4 職員名簿 59
- 2.5 予算及び決算 60
- 2.6 土地建物・施設 61

3	研究及び検査の概要	62
3.1	健康科学担当	62
3.2	保健科学部	62
3.3	生活科学部	66
3.4	環境科学部	70
4	技術指導及び援助	76
4.1	保健所検査担当者等の研修	76
4.2	講師派遣	76
4.3	研修生の受入	77
4.4	来所者等への個別指導	77
5	行 事	78
5.1	会 議 等	78
5.2	研修会等	80
5.3	学 会 等	82
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]

- Investigation of dietary intake of isoflavones and its relationship to SMR from various diseases in Gifu Prefecture 1
Takayasu NAKASHIMA, Tagayasu TANAKA, Norito WATANABE, Kenichi NAKAYA, Hiroyoshi KAWAMOTO
- The study on production of anti-oxidative and anti-allergic material from unused protein by fermentation. 9
Nobuyuki HARA, Satoru AOKI, Yutaka WATANABE, Hiroichi NAGAI, Naoki INAGAKI, Takeo KOIZUMI,
Toshitaka KAKUTA, Tamio MASE
- Application of Diesel Engine to Deodorization/Decomposition System Using HCCI Method 18
Yasumitsu TAKAHARA, Harumitsu NISHIKAWA, Taketoshi OHIRA, Toshiyuki MIHARA, Hiroshi SUMIDA,
Tadayoshi IHARA, Kazunori WAKAI

[REPORT]

- Serovar-Distribution and Drug-Resistance Patterns of Salmonella Strains Isolated from 23
Gastroenteritic Patients, Healthy Cases, Foods and Environment in Gifu Makiko YAMADA, Nobuyuki HARA,
Yutaka SHIRAKI, Yoko Matsukawa, Nobuji NODA
- Investigation of Pesticide Residues in Agricultural Product.(2004~2005) 29
Koichi SHIRAKI, Hiroyuki TADA, Hiroyuki NAGAI, Syoko TOKURA
- Composition and Distribution of PCDD/Fs and DL-PCBs in TSUYA River 34
Yutaka YASUDA Hideya, MURASE, Takayasu NAKASHIMA
- Groundwater Pollution by Nitrate-Nitrogen and its Measures 39
Hiroshi TERAO

論 文

岐阜県における食品からのイソフラボン摂取状況 及び各種疾病SMRとの関連性

中島孝康, 田中 耕*, 渡邊憲人, 中屋謙一, 川本尋義

要 旨

文献から得た2種類の食品中成分表を用い、岐阜県民の1人当たり平均的イソフラボン摂取量を推計した結果、25.3 mg/日、35.4 mg/日となった。これらは全国平均値と同水準にあった。若い年齢層で摂取量が少ないこと、単身世帯で摂取量が少ないことが示された。また、県内での地域差は大きく示されず、イソフラボン摂取量が各種疾病の死亡状況の地域差に統計的に著しく関与するなどの影響を及ぼしてはいないことが推測された。

キーワード：イソフラボン，大豆，SMR

1 はじめに

ポリフェノールの一種のイソフラボンは、エストロゲン様のホルモン作用を有し、近年、がんや骨粗鬆症などに予防効果があるとして注目されてきている^{1, 2)}。一方、過剰摂取はホルモンバランスを崩し、リスク因子としての懸念があり、国の食品安全委員会ではその安全性評価が行われ、一日摂取目安量の上限値が設定された³⁾。

このような複雑な評価を含むイソフラボンについては、これまでに全国摂取量は各種³⁻⁵⁾報告され、各種疾患との関連についての研究も行われてきている⁶⁾。しかし、岐阜県においてはその摂取量が不明であったため、摂取実態を推計し、あわせて生活習慣病をはじめとした各種疾病の地域差との関連性について検討を行った。

2 調査方法

2.1 イソフラボン摂取量の推計

食品中イソフラボン含有量を明示する統一的な成分表はない。日本人が摂取するイソフラボンは、大豆食品からほとんどを摂取していると考えられている⁵⁾ため、様々な大豆食品中のイソフラボン含有量を測定した文献^{4, 5)}を参照し、2種類の食品成分表(表1, 2)を得た。各種大豆食品の摂取量は、「平成12年度県民健

康調査」(岐阜県健康政策課)の一環として行われた県民栄養調査の個別データから独自に算出した。この県民栄養調査は、県下1,768名を対象に特定の一日の食事内容を詳細に記録したものであり、調査全体の結果は既に報告されている⁷⁾。かかる調査対象者個々の各種大豆食品摂取量に文献値より得られた食品中のイソフラボン含有量を乗じて、イソフラボン摂取量をアグリコン量として算出した。

2.2 イソフラボン摂取量の解析評価

前述の2種類の成分表をもとに個々調査対象者のイソフラボン摂取量を算出し、その平均値を既に報告された全国値と比較、検討した。なお、国の食品安全委員会ではリスク評価にあたり外海らによる文献⁴⁾を引用しており、比較のため、詳細な解析はこの文献から得た成分表1(表1)をもとに算定した値で行った。個人の属性によるイソフラボン摂取量の違いを検討するにあたり、体格などの影響を除くため総エネルギー摂取量で補正した。その後、摂取量の年齢による違いを検討するために回帰分析を実施した。加えて、摂取量の性、世帯人数、地域、市郡による違いを検討した。これら群間の差の検討にあたっては、総エネルギー摂取量に加えて年齢で補正した値を用いた。補正はイソフラボン摂取量を従属変数、補正因子を独立変数として回帰分析後、「(平均値) + (残差)」を補正後の値と

表1 イソフラボン食品成分表1

(単位: μg/g)

食 品	検体数	ダイゼイン	グリシテイン	ゲニステイン	合 計
大豆	11	700	74.2	630	1,404
大煮大豆	3	306	18.2	398	721
炒り大豆	1	970	144	892	2,007
黄粉	2	1,513	89.8	1,060	2,662
豆腐	4	81.6	26.2	94.9	203
凍り豆腐	1	310	34.5	540	885
おかず	1	44.8	12.2	48.2	105
金山寺みそ	1	49.8	16.2	62.3	128
揚げ類	3	141	37.8	213	392
納豆	2	333	52.3	350	735
味噌	8	209	32.3	256	497
醤油	8	6.31	1.37	1.88	9
豆乳	3	120	6.3	122	248
湯葉	2	460	108	697	1,265

注 文献2)より

表2 イソフラボン食品成分表2

(単位: μg/g)

食 品	検体数	ダイゼイン	グリシテイン	ゲニステイン	合 計
醤油	6	7	1.7	2.4	11
味噌	6	190	30	230	450
豆腐	8	95	28	130	253
豆腐加工品	4	140	38	210	388
大豆、その他大豆製品	66	910	74	770	1,754

注 文献3)より

する方法で行った。検定ではノンパラメトリック法にて、二群差検定はマン・ホイットニー検定を、また三群以上の群間差検定はクラスカル・ウォリス検定を用いた。解析にはDr. SPSS for Windows (11.0.1J)を用いた。

2.3 標準化死亡比(SMR; Standardized Mortality Ratio)の算出

SMRは年齢構成の異なる集団間の死亡傾向を比較する指標として次式にて算出される。

$$SMR = (\text{観察死亡数} / \text{期待死亡数}) \times 100$$

期待死亡数 = ((対象集団の年齢階級別人口) × (基準集団の年齢階級別死亡率))

観察死亡数として平成10年から平成14年の県下各地域の死亡数⁸⁾、対象集団の年齢階級別人口として平成12年国勢調査報告(総務省統計局)の値⁹⁾を5倍したもの、基準集団としては日本全体を採用し年齢階級別死亡率は平成12年人口動態統計(厚生労働省)の値¹⁰⁾を採用した。よって、今調査で算出したSMRは、日本全体を100とした場合の岐阜県下の各死因別の死亡状況を示す。

地域としては、岐阜県下の8保健所管区分及び岐阜県の二次医療圏である5圏域区分(図1)ごとに算出した。対象として、男女別に、全死亡、4大生活習

慣病であるがん、脳血管疾患、心疾患及び糖尿病について、また、その他、死亡率の高い老衰、不慮の事故、自殺、肺炎、肝疾患、腎不全について算出した。さらに、がんについては、部位別に肺がん、胃がん、肝が

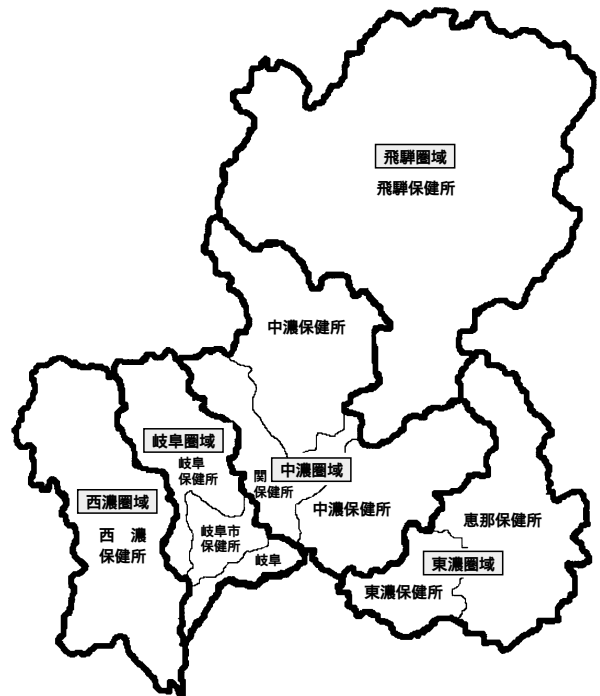


図1 岐阜県の圏域・保健所管区 区分

ん、大腸がん、前立腺がん、乳がん、子宮がんについても算出した。

2.4 イソフラボン摂取量とSMRとの関連性評価

地域別のイソフラボンの1人あたり1日摂取量平均値(総エネルギー摂取量、年齢補正值)と地域別SMRとの地域相関分析を行った。地域の区分は、岐阜県下の8保健所管区分および5圏域区分の2種類で行った。

3 結果及び考察

3.1 イソフラボン摂取量

3.1.1 イソフラボン一日摂取量

岐阜県民のイソフラボン一日平均摂取量は、成分表1をもとに算定した場合25.3mg(中央値20.1mg, 標準偏差23.6mg)であったのに比し、引用文献⁴⁾では全国平均値が27.75mgであった。また、成分表2をもとに算定した場合は、岐阜県民平均値が35.4mg(中央値22.6mg, 標準偏差44.1mg)であったのに比し、引用文献⁵⁾では全国平均値35.1mgであった。なお、いずれの全国平均値も平成8年の国民栄養調査結果をもとに算出されたものである。2種類のイソフラボン含有食品成分表をもとに算出した岐阜県民の平均的イソフラボン摂取量は全国平均値とほぼ同じ水準にあることが今回初めて明らかになった。

なお、国の食品安全委員会におけるリスク評価との比較のため、成分表1をもとに算定した結果について詳細な考察を進めることとした。今調査対象者のイソフラボン摂取量の分布を図2に示した。国の食品安全委員会のイソフラボン摂取にかかるリスク評価の検討では、イソフラボンの安全な一日摂取目安量の上限値が70~75mgと設定された³⁾。今調査対象者のうちこの上限値を超えた者の割合は3.5%で、岐阜県全体として

は摂取過剰の問題はないレベルと考えられた。なお、今調査結果は1日の食事調査を基にしており、長期摂取の追跡ではないことから、特定の1日が目安量上限値を超えたからといって特段危険だという問題はないことを付記する。

イソフラボンは、アグリコンとして3種類が存在するが、今調査結果での内訳は、ゲニステイン49%、ダイゼイン41%、グリシテイン10%であった。

3.1.2 イソフラボン摂取源の内訳

イソフラボン摂取源は、表3に示したように、豆腐、味噌、油揚げ類、納豆からの摂取がほとんどを占めていた。

表3 イソフラボン摂取源

食 品	摂取量 (mg/日)	割 合	累積割合
豆 腐	9.2	36%	36%
味 噌	6.6	26%	63%
油 揚 げ 類	2.8	11%	74%
納 豆	2.6	10%	84%
そ の 他	4.1	16%	100%
合 計	25.3	100%	

3.1.3 年齢別イソフラボン摂取量

年齢別摂取量を表4に示した。イソフラボン摂取量と年齢の間には、回帰分析の結果、表5に示したように男女ともに弱い正相関が示され、若年層ほどイソフラボン摂取量が少ない傾向が推察された。

3.1.4 性別イソフラボン摂取量

調査対象集団全体で総エネルギー摂取量及び年齢で補正し、性別のイソフラボン摂取量を算定した結果、表6に示したように性別で有意な差は示されなかった。

3.1.5 世帯人数別イソフラボン摂取量

性別に総エネルギー摂取量と年齢で補正(以後同じ)後、世帯人数別の摂取量を算定した結果を表7にまと

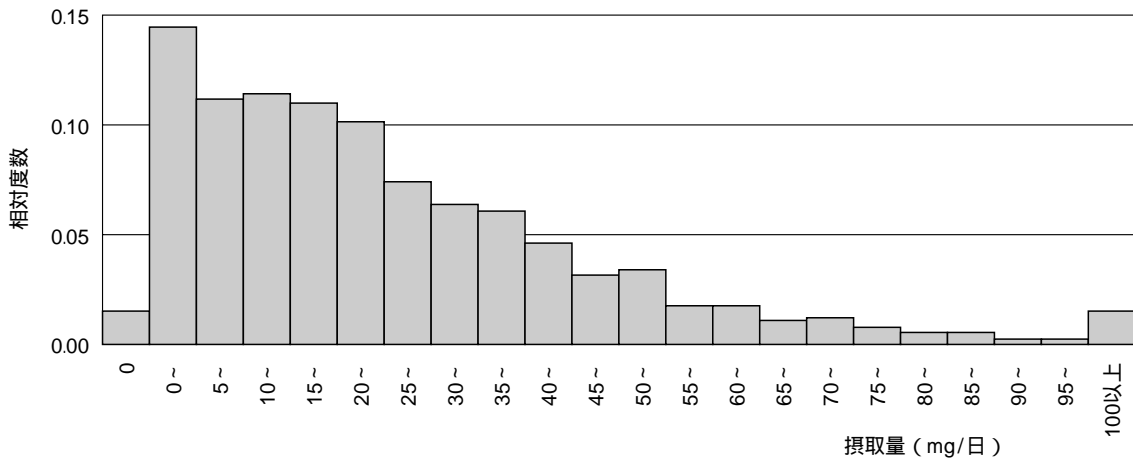


図2 イソフラボン摂取量相対度数分布図

表4 年齢階級別イソフラボン摂取量

(単位: mg/日)

年齢階級	男				女			
	平均値	中央値	標準偏差	n	平均値	中央値	標準偏差	n
0 ~ 9	21.5	18.5	17.0	66	16.7	14.5	9.9	60
10 ~ 19	19.3	18.3	16.3	126	16.5	15.4	13.7	104
20 ~ 29	22.8	20.3	17.7	99	19.8	18.0	16.5	113
30 ~ 39	20.9	16.7	19.1	87	18.2	13.8	20.1	97
40 ~ 49	24.1	21.7	19.5	110	25.4	22.6	20.1	133
50 ~ 59	33.2	25.8	28.2	142	31.4	23.7	30.8	151
60 ~ 69	32.6	29.5	22.8	104	27.6	20.0	23.8	121
70 ~ 79	28.1	24.3	22.7	80	30.9	24.4	27.5	113
80 ~ 89	37.0	27.1	30.1	20	32.8	23.2	36.5	35
90 ~ 99	42.2	21.2	55.4	3	24.8	23.5	21.4	4

注 性別に総エネルギー摂取量で補正

表5 イソフラボン摂取量 (y: mg/日)・年齢 (x) の回帰分析結果

	男	女
回帰式	$y=0.207x+17.416$	$y=0.232x+14.247$
Pearsonの相関係数	0.210 (p=0.000)	0.222 (p=0.000)
Spearmanの順位相関係数	0.192 (p=0.000)	0.205 (p=0.000)

注 イソフラボン摂取量は性別に総エネルギー摂取量で補正

表6 性別イソフラボン摂取量

(単位: mg/日)

性	平均値	中央値	標準偏差	n
男	25.0	21.1	21.7	837
女	25.6	21.1	23.1	931

* 男女差 有意確率 0.769

注 全体で総エネルギー摂取量, 年齢で補正

めた。単身世帯とそれ以外の世帯と比較すると、男女ともに単身世帯でイソフラボン摂取量が有意に低く、一人の食事では大豆食品の摂取が少ない傾向が推察された。

3.1.6 地域別イソフラボン摂取量

保健所管区別と圏域別の摂取量を表8と表9に示した。地域間での摂取量の違いは男女ともに有意に示さ

れた。それらの傾向として、西濃・中濃地方ではより多く摂取され、飛騨地方では摂取量が少ない傾向が示された。

3.1.7 市郡別イソフラボン摂取量

市郡別摂取量を表10に示した。市郡間では男女ともに有意な差は示されなかった。

3.2 各種疾病のSMR

各種疾病のSMRとして、保健所管区別結果は表11に、圏域別結果は表12にそれぞれまとめて示した。

3.3 SMRとイソフラボン摂取量の地域相関

地域特性を、8保健所管区別と5圏域別に分けた場合のイソフラボン摂取量と各種疾病SMRとの地域相関分析の結果を表13にまとめた。イソフラボン摂取量と有意な相関があった死因は、男については圏域別に分

表7 世帯人数別イソフラボン摂取量

(単位: mg/日)

世帯人数	男				女			
	平均値	中央値	標準偏差	n	平均値	中央値	標準偏差	n
1	16.3	13.1	20.0	32	16.1	10.9	20.7	47
2	31.8	25.8	27.6	135	27.5	18.2	28.8	157
3	27.7	21.4	23.3	160	26.8	22.3	22.9	170
4	25.6	22.5	19.2	144	25.0	21.8	22.2	188
5	24.5	22.0	19.6	150	22.5	16.7	22.6	175
6	25.2	22.4	18.7	154	24.0	22.1	17.4	134
7	21.1	17.7	13.4	51	24.4	22.2	21.2	47
8	21.9	14.3	30.5	11	22.3	17.0	26.7	13
2 ~ 8	26.4	22.6	21.7	805	25.1	20.5	23.1	884

* 「1」と「2~8」との差 有意確率 男0.002 女0.001

注 性別に総エネルギー摂取量, 年齢で補正

表8 保健所管区別イソフラボン摂取量

(単位: mg/日)

保健所	男				女			
	平均値	中央値	標準偏差	n	平均値	中央値	標準偏差	n
岐阜市保健所	24.1	18.4	22.9	73	20.9	17.9	20.0	78
岐阜保健所	23.6	21.0	19.0	148	25.8	21.9	20.7	157
西濃保健所	28.1	23.9	21.5	192	26.6	23.0	24.8	210
関保健所	29.7	25.7	23.4	141	27.1	23.3	24.4	154
中濃保健所	27.3	20.2	21.3	70	24.8	19.9	19.5	80
東濃保健所	25.0	19.6	24.6	93	20.5	16.7	21.7	113
恵那保健所	25.6	24.0	19.2	64	26.9	19.5	29.4	76
飛騨保健所	19.6	16.5	19.4	56	18.2	13.7	19.0	63

* 群間差 有意確率 男0.044 女0.003

注 性別に総エネルギー摂取量, 年齢で補正

表9 圏域別イソフラボン摂取量

(単位: mg/日)

圏域	男				女			
	平均値	中央値	標準偏差	n	平均値	中央値	標準偏差	n
岐阜	23.8	20.0	20.3	221	24.2	20.1	20.6	235
西濃	28.1	23.9	21.5	192	26.6	23.0	24.8	210
中濃	28.9	24.0	22.7	211	26.3	22.4	22.8	234
東濃	25.2	20.6	22.5	157	23.1	17.7	25.2	189
飛騨	19.6	16.5	19.4	56	18.2	13.7	19.0	63

* 群間差 有意確率 男0.010 女0.004

注 性別に総エネルギー摂取量, 年齢で補正

表10 市郡別イソフラボン摂取量

(単位: mg/日)

市郡	男				女			
	平均値	中央値	標準偏差	n	平均値	中央値	標準偏差	n
市部	26.5	22.1	22.6	435	23.8	18.8	23.0	517
郡部	25.6	22.0	20.6	402	25.7	21.7	23.2	414

* 群間差 有意確率 男0.795 女0.149

注1 市部, 郡部は平成12年当時の区分

注2 性別に総エネルギー摂取量, 年齢で補正

けた場合の腎不全, 女については圏域別に分けた場合の自殺のみで, その他については有意な相関は示されなかった。ただし, 男の腎不全, 女の自殺についても, 地域区分が保健所管区別の場合には有意な相関が示されなかったことから, イソフラボン摂取量の差がこれらの死因の地域差に明確な影響を及ぼしているとは考え難い。今調査では, イソフラボン摂取状況と死亡状況とも同時期のデータを利用しており摂取後の時間経過による影響が考慮されていないこと, また, 死亡状況に影響を及ぼす生活習慣等様々な交絡要因の影響を検討していないことから, 結果の解釈には留意が必要であるが, 現状のイソフラボン摂取量地域差は各種疾病死亡状況地域差に大きな影響は及ぼしてはいないものと考えられた。

4 まとめ

日本型の食事の特徴のひとつとして, 大豆食品が多く摂取されるということがあげられる。大豆は, 低脂肪であり, 植物性たんぱく質, カルシウム等栄養に富む食品として, 世界有数の長寿国である日本において, 食事の健康的な因子となっていると考えられてきた。近年は大豆成分の中でもイソフラボンの疾病予防効果が注目されてきており, 今回のイソフラボンに注目しての調査で, 岐阜県民も全国と比べて同水準量のイソフラボンの摂取状況であることが初めて推定評価された。イソフラボンは過剰摂取によってはリスクも高まるが, 岐阜県民の一般的摂取量としては問題のないレベルにあることが明らかになった。しかし, 若年層ほどイソフラボン摂取量が少ない傾向が示され, 若い世代において伝統的な日本食品である大豆を利用した食事が少なくなっていることが推察されたことから, 今後注意が必要と考える。また, 単身世帯でもイソフ

表11 保健所管区別SMR

性別	保健所	全死亡	全がん	脳血管疾患	心疾患	糖尿病	老衰	不慮の事故	自殺	肺炎	肝疾患	腎不全
男	岐阜市保健所	104.0**	103.0	104.7	111.3**	107.8	81.7	104.5	95.0	106.3	85.2	101.8
	岐阜保健所	99.0	96.5	103.3	104.9	99.2	147.1**	92.8	89.6	97.5	76.2**	106.9
	西濃保健所	100.4	98.6	98.3	106.5*	69.5**	122.0*	124.5**	75.2**	111.5**	87.6	107.1
	関保健所	96.6	88.8**	99.8	93.9	140.7*	196.6**	116.4	95.6	104.8	69.9*	90.6
	中濃保健所	87.0**	80.3**	86.9**	91.8*	89.5	164.2**	112.7*	84.8*	85.9**	60.3**	122.3*
	東濃保健所	96.2*	93.7*	88.5**	98.0	71.8*	104.8	97.2	102.2	89.3*	64.0**	110.8
	恵那保健所	95.6**	83.4**	109.2*	113.3**	73.4	170.4**	104.3	130.2**	78.1**	67.8**	103.2
	飛騨保健所	90.2**	80.8**	98.3	88.6**	69.0*	184.1**	127.2**	104.9	80.7**	83.8	90.6
	全 県	96.9**	92.5**	98.6	102.3	88.6**	139.0**	109.3**	93.0**	96.2*	76.3**	105.7
女	岐阜市保健所	112.2**	111.9**	108.2**	124.9**	87.8	87.6	116.8*	108.2	124.1**	114.8	109.1
	岐阜保健所	107.5**	102.3	102.9	116.1**	118.5	134.8**	137.7**	120.9*	102.5	96.2	98.6
	西濃保健所	105.0**	103.0	102.5	113.0**	74.4*	111.3	132.0**	77.2**	102.2	113.4	100.5
	関保健所	102.4	98.4	88.4*	94.8	121.4	237.2**	118.3	100.0	116.6*	73.7	93.6
	中濃保健所	93.7**	87.1**	95.7	96.6	94.2	148.7**	129.1**	89.9	80.2**	75.8	77.6*
	東濃保健所	96.9	90.5**	94.7	110.1*	82.6	97.4	115.7	114.6	80.3**	66.8*	91.8
	恵那保健所	94.0**	92.4*	98.7	108.7*	109.9	166.0**	106.2	142.5**	56.6**	63.4*	66.2**
	飛騨保健所	94.5**	82.7**	102.7	99.1	80.2	161.1**	119.3*	157.4**	66.5**	78.7	81.9
	全 県	102.3**	98.0*	100.7	110.1**	93.3	132.2**	123.9**	109.3*	93.9**	91.4	92.4*

性別	保健所	肺がん	胃がん	肝がん	大腸がん	前立腺がん	乳がん	子宮がん
男	岐阜市保健所	100.0	107.2	123.9**	108.8	106.5		
	岐阜保健所	102.8	101.8	105.3	98.9	89.6		
	西濃保健所	100.9	115.8**	99.2	102.5	83.7		
	関保健所	95.0	94.3	69.8**	96.8	96.7		
	中濃保健所	83.2**	86.1**	53.6**	95.5	84.8		
	東濃保健所	107.4	94.7	66.3**	101.5	88.0		
	恵那保健所	75.4**	92.5	49.5**	94.9	84.1		
	飛騨保健所	79.3**	75.9**	70.5**	76.3**	91.2		
	全 県	94.7**	98.8	87.1**	98.5	90.8*		
女	岐阜市保健所	100.1	122.6**	109.0	125.7**		126.6**	113.9
	岐阜保健所	87.1	114.3*	116.5	111.2		100.2	107.8
	西濃保健所	86.0*	134.9**	98.3	105.9		101.4	105.8
	関保健所	91.9	121.5	47.2**	117.4		88.4	84.5
	中濃保健所	82.1*	92.3	72.7**	92.2		96.1	91.8
	東濃保健所	98.7	116.2*	45.6**	105.1		87.3	70.3
	恵那保健所	74.9*	103.3	59.7**	102.7		94.0	147.0**
	飛騨保健所	70.1**	82.7*	78.8*	84.3		76.6	84.7
	全 県	87.3**	113.2**	86.2**	106.5*		100.4	102.1

注 *p<0.05, **P<0.01

表12 圏域別SMR

性別	圏 域	全死亡	全がん	脳血管疾患	心疾患	糖尿病	老衰	不慮の事故	自殺	肺炎	肝疾患	腎不全
男	岐 阜	101.6*	100.0	104.0	108.3**	103.7	112.0	98.9	92.3*	102.2	80.9**	104.2
	西 濃	100.4	98.6	98.3	106.5*	69.5**	122.0*	124.5**	75.2**	111.5**	87.6	107.1
	中 濃	89.9**	82.8**	90.7**	92.4**	104.6	173.7**	113.8**	88.0*	91.4*	63.1**	113.0
	東 濃	95.9**	89.1**	98.0	105.0	72.5**	137.0**	100.2	113.2*	84.0**	65.6**	107.3
	飛 騨	90.2**	80.8**	98.3	88.6**	69.0*	184.1**	127.2**	104.9	80.7**	83.8	90.6
	全 県	96.9**	92.5**	98.6	102.3	88.6**	139.0**	109.3**	93.0**	96.2*	76.3**	105.7
女	岐 阜	110.1**	107.5**	105.8*	121.0**	101.6	108.5	126.3**	114.5*	114.5**	106.3	104.4
	西 濃	105.0**	103.0	102.5	113.0**	74.4**	111.3	132.0**	77.2**	102.2	113.4	100.5
	中 濃	96.3**	90.5**	93.5*	96.0	102.4	175.2**	125.9**	93.0	91.1*	75.2*	82.4*
	東 濃	96.0**	91.4**	96.6	109.4**	95.1	130.3**	111.4	125.9**	69.2**	65.3**	79.8*
	飛 騨	94.5**	82.7**	102.7	99.1	80.2	161.1**	119.3*	157.4**	66.5**	78.7	81.9
	全 県	102.3**	98.0*	100.7	110.1**	93.3	132.2**	123.9**	109.3*	93.9**	91.4	92.4*

性別	圏 域	肺がん	胃がん	肝がん	大腸がん	前立腺がん	乳がん	子宮がん
男	岐 阜	101.3	104.7	115.1**	104.1	98.7		
	西 濃	100.9	115.8**	99.2	102.5	83.7		
	中 濃	86.7**	88.5**	58.4**	95.9	88.3		
	東 濃	93.0	93.7	59.1**	98.6	86.2		
	飛 騨	79.3**	75.9**	70.5**	76.3**	91.2		
	全 県	94.7**	98.8	87.1**	98.5	90.8*		
女	岐 阜	94.2	118.8**	112.4*	118.9**		114.2*	111.0
	西 濃	86.0*	134.9**	98.3	105.9		101.4	105.8
	中 濃	85.0*	101.1	65.0**	99.8		93.8	89.6
	東 濃	88.0	110.5	51.9**	104.0		90.1	103.1
	飛 騨	70.1**	82.7*	78.8*	84.3		76.6	84.7
	全 県	87.3**	113.2**	86.2**	106.5*		100.4	102.1

注 *p<0.05, **P<0.01

表13 地域別イソフラボン摂取量 (mg/日) と地域別SMRの相関係数

性 別 地 域 区 分	男		女	
	保健所管区	圏 域	保健所管区	圏 域
全 死 亡	0.13	0.17	0.11	0.45
全 が ん	0.12	0.27	0.28	0.64
脳 血 管 疾 患	- 0.16	- 0.52	- 0.37	- 0.29
心 疾 患	0.11	0.32	- 0.11	0.27
糖 尿 病	0.45	0.33	0.60	0.25
老 衰	0.08	- 0.28	0.43	- 0.29
不 慮 の 事 故	0.05	- 0.12	0.23	0.59
自 殺	- 0.32	- 0.61	- 0.46	- 0.97**
肺 炎	0.48	0.54	0.16	0.68
肝 疾 患	- 0.35	- 0.39	- 0.01	0.40
腎 不 全	0.26	0.94*	- 0.13	0.43
肺 が ん	0.21	0.46	- 0.04	0.72
胃 が ん	0.44	0.57	0.41	0.76
肝 が ん	- 0.15	- 0.06	- 0.03	0.16
大 腸 が ん	0.53	0.70	0.28	0.65
前 立 腺 が ん	- 0.15	- 0.50		
乳 が ん			0.11	0.68
子 宮 が ん			0.46	0.50

注1 *p<0.05, **p<0.01

注2 イソフラボン摂取量は性別に総エネルギー摂取量, 年齢で補正

ラボン摂取量が少ない傾向が示され, 過剰摂取を避け
たうえで, 大豆類食品の摂取を心がけることが推奨さ
れる。県下地域の疾病との関連分析の結果, イソフラ
ボン摂取量の県内における地域差は小さく, イソ
フラボン摂取量地域差が各種疾病死亡状況の地域差に
大きな影響を及ぼしてはいないと考えられた。

本研究は重点研究開発課題「植物ポリフェノール等
の健康増進成分に関する研究 - ポリフェノール類の化
学的・疫学的研究 - 」(平成16~17年度)の一環として
実施された。

文 献

- 1) 家森幸男: 長寿と日本食, 237-241, 生活ジャーナ
ル, 1996
- 2) Adlercreutz H., Goldin B., Gorbach S., Hockerstedt
K., Watanabe S., Hamalainen E., Markkanen H.,
Makela T., Wahala K., Hase T., Fotsis T.: Soybean
phytoestrogen intake and cancer risk, J. Nutr., 125,
757s-770s, 1995
- 3) 平成18年5月11日付け府食第373号食品安全委員会
委員長通知, 食品健康影響評価の結果の通知につ
いて, 2006
- 4) 外海泰秀, 中村優美子: 平成10年度厚生科学研究
費補助金(生活安全総合研究事業)分担研究報告
書, 食品中の植物エストロゲンに関する調査研究,

1998

- 5) 菊地洋子, 島村保洋, 広門雅子, 安田和男, 西
島基弘: マーケットバスケット方式によるイソフ
ラボン類の一日摂取量, 食品衛生学雑誌, 42,
122-127, 2001
- 6) Nagata C.: Ecological study of the association
between soy product intake and mortality from cancer
and heart disease in Japan, Int. J. Epidemiol., 29, 832-
836, 2000
- 7) 岐阜県健康福祉環境部健康政策課編, 平成12年度
県民健康調査結果報告書, 2001
- 8) 岐阜県健康局編, 平成10~14年衛生年報, 2000-
2004
- 9) 総務省統計局編, 平成12年国勢調査報告, 2001
- 10) 財団法人厚生統計協会編, 厚生 の 指 標 臨 時 増 刊
国民衛生の動向, 49, 390-401, 2002

Investigation of dietary intake of isoflavones and its relationship to SMR from various diseases in Gifu Prefecture

Takayasu NAKASHIMA, Tagayasu TANAKA*, Norito WATANABE, Kenichi NAKAYA, Hiroyoshi KAWAMOTO

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

**Eastern Regional Waterworks Office Yamanoue Water Purification Plant: 2500, Yamanoue, Minokamo, Gifu 505-0003, Japan*

Summary

The dietary intake of isoflavones in Gifu Prefecture based on two kinds of published data, isoflavone concentrations in soy foods and national average intake of isoflavones in Japan, was estimated. The average intake per person in Gifu Prefecture was calculated to 25.3 mg/day, 35.4 mg/day respectively from each data. These values were the equal level to national averages in Japan. We also showed that young people and single households tended to intake little isoflavones. On the other hand, the difference among regions in Gifu Prefecture was not large. Therefore, it seemed that the difference of the intake of isoflavones did not have a great impact on the regional difference of SMR (Standardized Mortality Ratio) from various diseases in Gifu Prefecture.

Keywords : isoflavone, soy, SMR

論 文

発酵による未利用蛋白資源からの抗酸化作用， 抗アレルギー作用物質等の作出に関する研究

原 信行，青木 聡，渡邊 豊*，永井博弐**，稲垣直樹**，
小泉武夫***，角田潔和***，間瀬民生****

要 旨

鶏肉加工場などから大量に排出される鶏の廃羽毛の有効利用を目指し、羽毛を土壌から分離した微生物により発酵分解し、得られた分解産物の抗酸化作用や抗アレルギー作用等を評価した。

自然界から微生物を探索したところ羽毛を分解する微生物が土壌から分離され、その微生物は*Bacillus subtilis* groupの関連菌であると同定された。また、単離された微生物を用いて羽毛を発酵分解して得られた分解産物は活性酸素消去作用，ラジカル消去作用を有し，緩和ではあるがアレルギー作用を抑制する効果が認められた。

キーワード：羽毛，発酵，抗酸化作用，抗アレルギー作用

1 はじめに

と畜場等での鶏肉の生産処理過程から排出される大量の羽毛は，レンダリング工場においてフェザーミールとして家畜飼料に，また，酸加水分解から抽出されるアミノ酸システインを飼料添加物，美容素材，医薬品等に一部用いられてはいるが，大半は利用されることもなく廃棄されている。

鶏の羽毛のタンパク質成分であるケラチンを有効利用することができれば極めて合理的である。この有用タンパク資源を微生物を利用した発酵分解により，低分子化，可溶化するとともに，それらが有する抗酸化作用，抗アレルギー作用等の評価を行い，付加価値化した健康食品素材等への有効利用の可能性を探るために検討を行った。

2 実験方法

2.1 羽毛分解微生物の分離探索

自然界からの羽毛分解微生物の探索は，東京農業大学において，大学構内，公園等の土壌を試料として，滅

菌シャーレに採取試料と予め滅菌した羽毛を入れ27にて静置，羽毛の分解が肉眼的に認められた部分を平板培地（羽毛1.0%， K_2HPO_4 0.03%， KH_2PO_4 0.04%，NaCl 0.05%，Agar 1.5%）に接種して育成した微生物を分離した。なお，菌株番号は任意に付した。

分離株は0.15%の-ケラトースを含むYP平板培地（Yeast extract 0.025%，Polypepton 0.025%，Agar 1.5%）に接種，培養によるスクリーニングを行い，スクリーニング通過菌株を0.15% -ケラトースを含むYP液体培地を用いて37で振とう培養し，培養上澄液のアルカリプロテアーゼ活性を測定した。

2.2 微生物の同定

最も分解率の高かった培養液から分離したグラム陽性桿菌をL1HT1と命名し種決定のため生理学的試験¹⁻²⁾，BIOLOGシステムによる解析，16S-rDNA解析により同定を行った。

BIOLOG解析は，はじめに細菌懸濁液作成用プレート培地組成としてBUG培地+0.25%マルトースでオートクレーブ殺菌調製後，希釈したチオグリコレートを表

岐阜県保健環境研究所：504-0838 各務原市那加不動丘1-1

*岐阜生物工学研究所：505-0004 美濃加茂市蜂屋町上蜂屋3481-2

**岐阜薬科大学：502-8585 岐阜市三田洞東5-6-1

***東京農業大学：156-8502 東京都世田谷区桜丘1-1-1

****椋山女学園大学：464-8662 名古屋市千種区星が丘元町17-3

面に塗布したプレートを用い、分離したL1TH1株を画線し、30 で16時間培養した。画線エッジ部位から菌を釣菌して濁度40%Tと28%TとなるようGN/GP-IFに懸濁液を調製してGP 2 マイクロプレートに1 well 当たり100 µlずつ接種し、5及び22時間後にBIOLOG専用マイクロプレートリーダーで読み取り、解析はMicrobe typeをGP ROD SBに絞り、MicrologTM System,Release 4.2のデータベースにより解析した。

2.3 羽毛発酵分解産物の調製

グルコース1%を溶解した純水300mlに羽毛3gを加えて滅菌した後、スクリーニングにより発酵分解率の優れていた菌株をYP液体培地で37 ,24時間培養した培養液を接種して37 で振とう培養し、羽毛を発酵分解させた。羽毛分解物が溶解しているこの培養液を抗酸化作用および抗アレルギー作用の評価用試料とした。

2.4 有用生理作用の評価

2.4.1 抗酸化作用の評価

過酸化水素水にパーオキシダーゼを作用させると活性酸素であるスーパーオキシドが発生する。これがルミノールに作用するとき発せられる化学発光量を化学発光測定装置で測定することで活性酸素量が測定される。この測定系に活性酸素を消去する物質を添加すると化学発光量が減少することを利用して抗酸化作用(活性酸素消去作用)の評価に用いた。抗酸化作用を有する物質として知られるタンニン酸を比較標準物質として、タンニン酸添加濃度と化学発光量との関係を示す検量線を作成し、羽毛発酵分解産物を添加して化学発光量を測定し、タンニン酸の濃度に換算、比較

することにより抗酸化作用を評価した。また、他のタンパク質であるカゼインおよびゼラチンの酵素分解物について試験し比較した。

2.4.2 ラジカル消去作用の評価

比較的安定なラジカルを持つ1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル(DPPH)に試験物質を添加し、517nmにおける吸光度の減少をとらえてラジカル消去能(DPPH消去能)を評価した。抗酸化作用の評価と同様にタンニン酸を段階的に添加して測定、作成した検量線から、羽毛発酵分解産物を添加して吸光度を測定し、タンニン酸濃度に換算して比較することによりラジカル消去作用を評価した。

2.4.3 免疫賦活作用の評価

マウスに羊赤血球を腹腔内投与するとマウスは羊赤血球に対する抗体を産生する細胞を誘導することが知られている。この現象を利用し、羊赤血球投与4日後に抗体産生細胞等が集積している脾臓を摘出して脾臓細胞浮遊液を調製し、これに試験物質を添加して505nmにおける吸光度を測定し、試験物質無添加の対照の吸光度と比較して抗体産生量への効果を観察することで免疫賦活作用の評価を行った。

2.5 抗アレルギー作用の評価

2.5.1 IgE 依存性受身皮膚アナフィラキシー (PCA)

適宜に希釈した抗 dinitrophenyl (DNP) モノクローナル IgE 10 µl を雄性 ddY マウスの両耳殻に注射して受動感作し、24時間後dinitrophenyl 基を結合したウシ血清アルブミン (DNP-BSA) 0.1mg/mlを含む0.5% Evans blue 生理食塩水溶液 0.25mlを静脈内注射して反

表1 供試菌株のアルカリプロテアーゼ活性

菌株番号	unit/ml	菌株番号	unit/ml	菌株番号	unit/ml
2	1630	47	500	232-3	1320
8	1390	60	960	232-4	1310
9-1	810	74	1430	233	1130
9-2	970	127	1180	236	600
10-1	4350	134	780	251	6030
10-2	4730	137	530	252-1	460
11-1	1670	178	1190	252-2	1860
11-2	90	214-1	1040	252-3	1890
11-3	960	214-2	1100	253	3300
12	580	219	780	254-1	4080
15	4900	225	1530	257	1300
17	580	230-1	N.D	258-2	N.D
21	520	230-2	4030	260	830
34	N.D	230-3	1120	276	6120
37	770	230-4	490	277	1290
38	1100	230-5	370	278	1180
39	630	230-6	1460	280	1550
42	550	232-1	220	284	1270
46	580	232-2	N.D		

応を誘発した。血管透過性亢進反応は誘発 30 分後にマウスを放血致死させて耳殻を採取し、反応部位に漏出したEvans blueを抽出定量して評価した。羽毛発酵分解物(溶液)はそのまま 0.1ml/10g body weight を、対照薬のdiphenhydramine (DPH) は精製水に溶解して 20mg/kgを反応誘発 1 時間前に経口投与した。なお、成績は平均値と標準誤差で示し、対照群と実験群との間の差の検定には t 検定を用いた。

2.5.2 IgE 依存性三相性皮膚反応

抗DNPモノクローナルIgEをBALB/cマウスに静脈内注射して受動感作し、24時間後、両耳殻の表裏に2,4-dinitrofluorobenzene (DNFB) acetone-olive oil 溶液を25 μ lずつ、計 100 μ l/匹に塗布して耳殻反応を誘発した。反応は誘発 1 時間後、24時間後および 8 日後に耳殻腫脹を測定して評価した。羽毛発酵分解産物(溶液)はそのまま 0.1 ml/10g body weightを、対照薬のprednisolone (注射液)は精製水で希釈して 5 mg/kgを、反応誘発 7 日前から 8 日後の測定日までの16日間、連日経口投与し、三相性皮膚反応に及ぼす影響を検討した。また、反応誘発前の単回経口投与による検討も行った。

3 結果及び考察

3.1 分離微生物

約100の土壌試料から合計336株の微生物が分離され、スクリーニングした結果、 α -ケラトースを分解し、ハロー形成が認められた菌株は56株であった。スクリーニング通過菌株の培養上澄液のアルカリプロテアーゼ活性を測定した結果は表1のとおりであり、供試した56株中、最も高い活性を示したのは菌株番号276の6120unit/ml、次いで251の6030unit/mlであった。

次に1500unit/ml以上のアルカリプロテアーゼ活性を示した菌株を用いて羽毛の分解を試みたところ、全ての菌株で羽毛の分解によると思われる沈でんが生じた。培養前後の重量から、最も高い分解率を示したのは、分解率40%の11-1の菌株であり、酵素活性と分解率にはある程度相関が認められたが、必ずしも一致しなかった。

3.2 微生物の同定

分離株はグラム陽性菌であり、培地上では光沢のある無色から白色の色調を呈し、円形または点状の粘性のあるコロニーである。顕微鏡観察では、長さ 2 - 6 μ m、幅 1 μ mの運動性のある桿菌で、中央よりに卵状の胞子が見られた。

特徴付けとして行った生理学試験の結果(表2)では、硝酸還元性を除き*B.subtilis*がもっとも相違点の少ない近縁の種であることを示唆した。

BIOLOGシステムでの解析結果は表3のとおりであり、本株は*B. subtilis*の関連菌と推定された。また、16S-r DNA解析の結果は図1のとおりであり、*Bacillus subtilis* groupの種であることが示唆された。

諸性質から*Bacillus subtilis* groupであり³⁻⁴⁾、全体的に見ると最も近いのは*B. amyloliquefaciens*であるが、硝酸還元性などの主要な性質が一致しないことから*Bacillus* sp.と同定した。

3.3 有用生理作用の評価

3.3.1 抗酸化作用

比較標準物質のタンニン酸濃度200ng/mlから800ng/mlの範囲で化学発光量との間に図2のとおり良好な相関関係が認められた。この関係式を用いて羽毛発酵分解産物および比較のためにカゼイン酵素分解物、ゼラチン酵素分解物の化学発光量を測定し、タンニン酸換算濃度を算出した(表4)。

羽毛発酵分解産物は1 μ g/mlの濃度が741ng/mlのタンニン酸濃度に相当し、タンニン酸と同様に強い抗酸化作用を有することを示した。また、カゼイン酵素分解物、ゼラチン酵素分解物のタンニン酸換算濃度は、羽毛発酵分解産物の約1/10であった。

3.3.2 ラジカル消去作用

標準物質として用いたタンニン酸濃度6,250ng/mlから25,000ng/mlの範囲で吸光度との間に図3のとおり、良好な相関関係が認められた。この相関関係式を用いて羽毛発酵分解産物およびカゼイン酵素分解物、ゼラチン酵素分解物各10 μ g/mlのラジカル消去作用をタンニン酸濃度に換算した(表5)。ラジカル消去作用は羽

表2 生理学試験結果

嫌気性生育: -	カゼイン分解: +	カタラーゼ: +
V P 試験: +	ゼラチン分解: +	オキシダーゼ: -
硝酸還元性: なし	でんぷん分解: +	
有機酸利用: クエン酸, グルコ酸は利用, プロピオン酸は利用せず。		
生育温度: 最適生育温度30~40, 5 以下及び55 以上は生育せず。		
食塩濃度: 0~7%NaClでは生育するが, 10%NaClでは生育せず。		
糖類からの酸の産生: L-alabinose, D-galactose, D-glucose, myo-inositol, D-mannitol, D-Raffinose, D-trehalose, D-xylose, D-lactose から酸を産生, inulinは擬陽性。		

表3 BIOLOG SYSTEMによる解析結果

濁度 (透過率)	5hr	22hr
40%T	<i>B. amyloliquefaciens</i> (98%)	<i>B. amyloliquefaciens</i> (89%) <i>B. subtilis</i> (98%)
28%T	NO ID	<i>B. amyloliquefaciens</i> (86%) <i>B. subtilis</i> (100%)

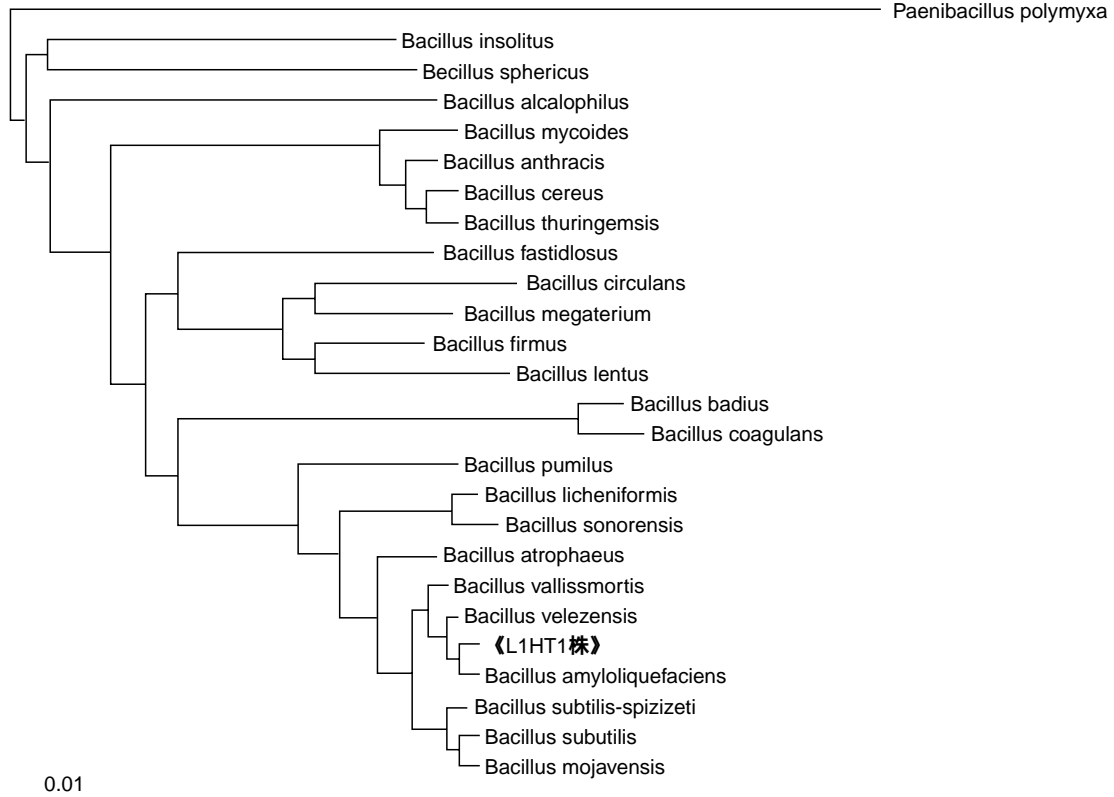


図1 16Sr - DNA解析結果

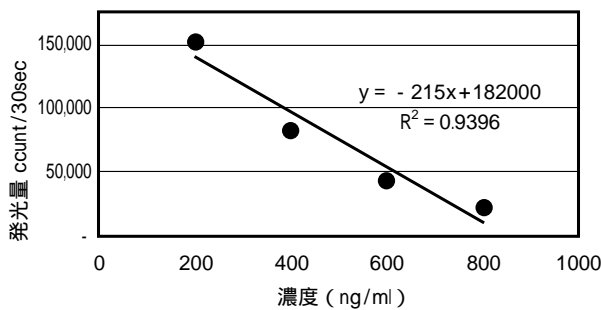


図2 タンニン酸 (化学発光法) 検量線

羽毛発酵分解産物が最も強くカゼイン酵素分解物の約6倍、ゼラチン酵素分解物の約10倍であった。

3.3.3 免疫賦活作用

羽毛発酵分解産物は、表6に示すようにカゼイン酵素分解物と同じように低濃度 (10 μg/ml) から抗体産生量が増加し、強い免疫賦活作用を有することが明らかとなった。しかし、高濃度 (1000 μg/ml) では抗体

表4 活性酸素消去作用

試料	濃度 (μg/ml)	化学発光量 (count/30sec)	タンニン酸換算濃度 (ng/ml)
羽毛発酵分解産物	1	23,228 ± 557	741
カゼイン酵素分解物	10	18,896 ± 202	763
ゼラチン酵素分解物	10	62,348 ± 1704	555

産生量が低下した。これは、羽毛発酵分解産物は高濃度になると細胞毒性を示すのではないかと考えられる。

3.4 抗アレルギー作用の評価

マウスへのPCA誘発によって約14 μgの色素が反応部位に漏出した。羽毛発酵分解産物は反応を抑制する傾向を示し、対照薬のdiphenhydramineは色素漏出を有意に抑制した (図4)。

感作マウス耳殻へのDNFBの塗布により、1時間後、24時間後および8日後に極値をもつ耳殻腫脹が誘発された。1時間後の軽度の腫脹に対しては、羽毛発酵分

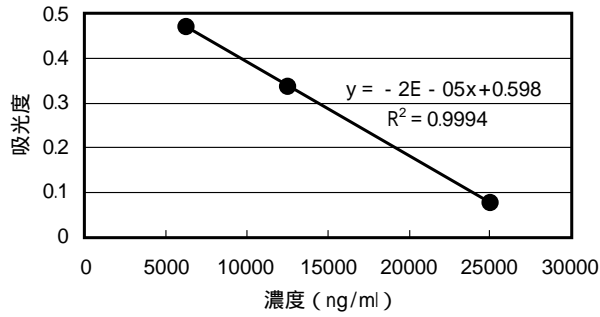


図3 タンニン酸 (DPPH法) 検量線

表5 ラジカル消去作用

試料	濃度 (µg/ml)	吸光度	タンニン酸換算濃度 (ng/ml)
羽毛発酵分解産物	10	0.061 ± 0.006	25,800
カゼイン酵素分解物	10	0.503 ± 0.007	4,540
ゼラチン酵素分解物	10	0.548 ± 0.007	2,380

表6 免疫賦活作用

試料	濃度 (µg/ml)	吸光度	相対抗体量
羽毛発酵分解産物	10	0.197 ± 0.003	147
	100	0.316 ± 0.017	230
	1000	0.140 ± 0.006	108
カゼイン酵素分解物	10	0.179 ± 0.009	135
	100	0.344 ± 0.027	249
	1000	0.525 ± 0.012	373
ゼラチン酵素分解物	10	0.147 ± 0.017	113
	100	0.165 ± 0.004	125
	1000	0.312 ± 0.007	227
対照		0.128 ± 0.008	100

分解産物, prednisolone のいずれもわずかに抑制の傾向を示すに過ぎなかった. 24時間後の腫脹は羽毛発酵分解物によって強く抑制され, prednisoloneは, ほぼ完全

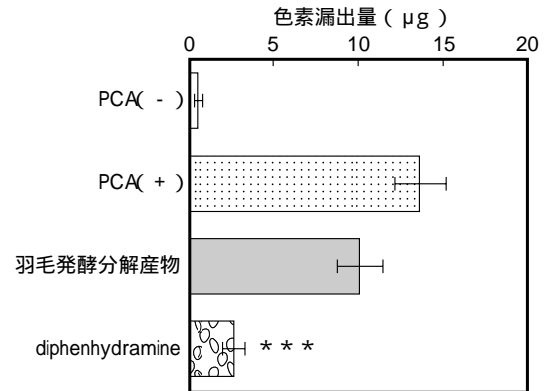


図4 PCAに及ぼす羽毛発酵分解産物及び diphenhydramine の影響 (***) p < 0.001)

に腫脹を抑制した. 8日後の腫脹は羽毛発酵分解産物によって抑制される傾向が認められ, prednisoloneはほぼ完全に腫脹を抑制した(図5).

また, 羽毛発酵分解産物を反応誘発の1時間前に, prednisoloneを反応誘発の2時間前に単回経口投与して皮膚反応に及ぼす影響の検討結果は, 羽毛発酵分解産物は1時間後および24時間後の耳殻腫脹には明らかな影響を及ぼさなかったが, 8日後の耳殻腫脹を有意に抑制した. prednisoloneは耳殻腫脹を強く抑制した(図6).

羽毛発酵分解産物は, 連続投与によって三相性皮膚反応第二相を強く抑制し, 第一相および第三相を軽度ながら抑制する傾向を示し, また, 単回投与によってPCAを抑制する傾向を示し, 三相性皮膚反応第三相を抑制したことから, 抗アレルギー作用を有するものと思われる. また, 三相性皮膚反応に関しては連続投与と単回投与による効果は一致しなかったことから, 分解産物の作用は緩和であることが推定された.

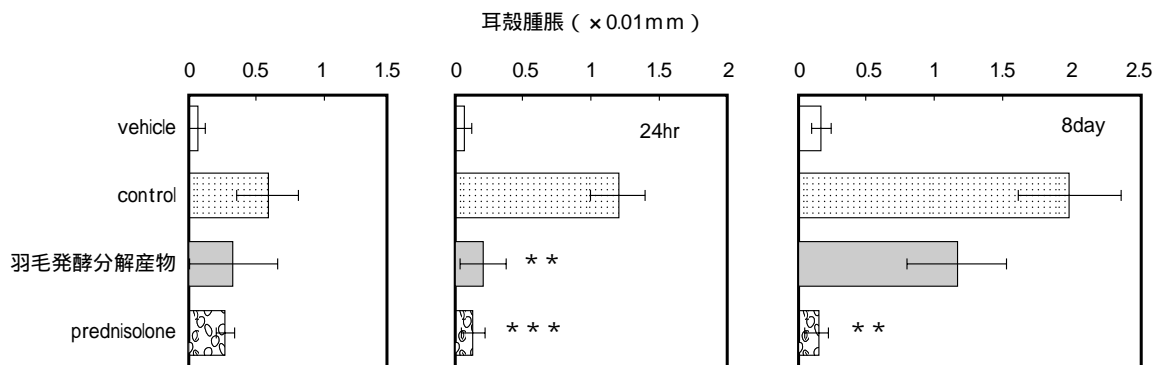


図5 三層性皮膚反応に及ぼす羽毛発酵分解産物及びprednisolone連続投与の影響 (** p < 0.01, *** p < 0.001)

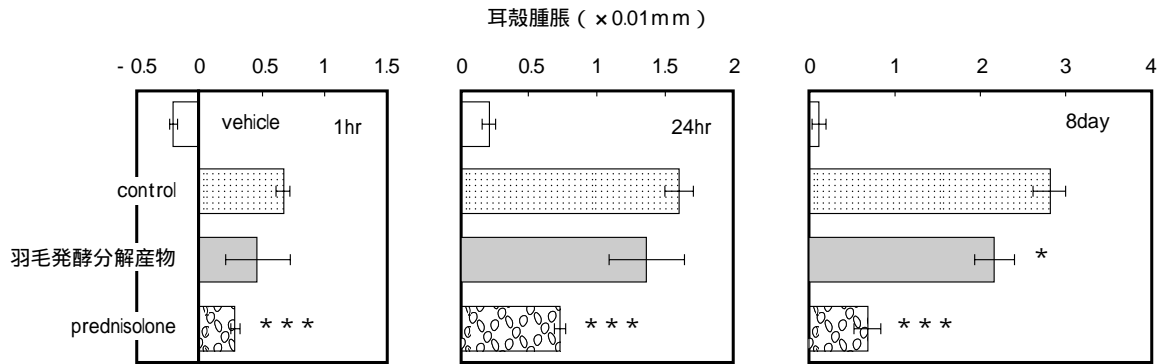


図6 三層性皮膚反応に及ぼす羽毛発酵分解産物及びprednisolone単回投与の影響 (* p < 0.05, *** p < 0.001)

ま と め

自然界から羽毛分解微生物として探索分離し、*Bacillus subtilis* groupと同定された菌株を用いて羽毛を発酵分解し、得られた分解産物の有用生理作用の評価により、活性酸素種であるスーパーオキシドの消去作用、ラジカル消去作用を有することが認められた。また、緩和ではあるが羽毛発酵分解産物にアレルギーを抑制する作用が認められ、炎症性サイトカインによる症状を軽減する効果を発揮する可能性が期待される。なお、羽毛発酵分解産物の具体的な利用方法については、食品素材に限定せず、その機能性を農産物等の植物への利用可能性も含めた広い範囲での検討も必要と思われる。

文 献

- 1) Gordon R. E., Hynes W. C., Pang C. H. : The Genus *Bacillus* Agriculture Handbook, 97-98, United States Department of America, 1973.
- 2) Priest F. G., Goodfellow M., Todd C. : A Numerical Classification of the Genus *Bacillus*. *Journal of General Microbiology*, 134, 1847-1882, 1988.
- 3) 坂崎利一監訳：医学細菌同定の手引き, 95-99, 近代出版, 1993.
- 4) Nakamura L. K. : *B.subtilis* and *B.amyloliquefaciens*, *IJSB*, 37, 444-445, 1987.

The study on production of anti-oxidative and anti-allergic material
from unused protein by fermentation.

Nobuyuki HARA, Satoru AOKI, Yutaka WATANABE^{*}, Hiroichi NAGAI^{**}, Naoki INAGAKI^{**},
Takeo KOIZUMI^{***}, Toshitaka KAKUTA^{***}, Tamio MASE^{****}

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

** Gifu Prefectural Research Institute for Bioengineering : 3481-2 Hatiya-kamihatiya, Minokamo, Gifu 505-0004, Japan*

*** Gifu Pharmaceutical University : 5-6-1 Mitahorahigashi, Gifu 502-8585, Japan*

**** Tokyo University of Agriculture : 1-1-1 Sakuraoka, Setagaya, Tokyo 156-8502, Japan*

***** Sugiyama Jogakuen University : 17-3 Hoshigaokamotomachi, Chikusa, Nagoya 464-8662, Japan*

Summary

For effective use of a large amount of feathers disposed from chicken processing plant, we resolved them with the microorganism isolated from the soil and evaluated the anti-oxidative and anti-allergic effects of the resolution products.

The microorganism isolated from the soil was identified as *Bacillus subtilis* which had the ability to resolve the feather.

The resolution products from the feather had the ability to delete active oxygen, radical action, and the ability to suppress allergic action moderately.

Keywords : feather, fermentation, anti-oxidative, anti-allergic

論 文

希薄燃焼法によるディーゼルエンジンの脱臭・分解装置としての適用

高原康光*, 西川治光*, 大平武俊*, 三原利之**, 角田 寛*, 井原禎貴***, 若井和憲***

要 旨

希薄燃焼方式, すなわち, 予混合圧縮自着火燃焼方式 (Homogeneous-Charge Compression-Ignition Combustion) によるディーゼルエンジンの脱臭・分解装置としての適用を検討した。

燃料としてセタン価の高い揮発性のDME (Dimethyl Ether) を, 悪臭ガスとしてアンモニアを対象に分解実験を行った。実験はDMEとアンモニアガスを予混合し, 燃料当量比を変化させる方法で, アンモニアの分解状況と分解ガスの発生状況を測定した。その結果を基に, 実際のディーゼルエンジンを使用してHCCI方式による分解実験を行った。

その結果, DME共存時では共存しない場合と比べてアンモニアがより低温で分解されること, 燃料当量比が0.5~0.6程度でディーゼルエンジンが順調に稼働し, より低燃費で悪臭ガスの分解が進行することなどの有効性が示唆された。

キーワード : ディーゼルエンジン, 予混合圧縮自着火燃焼方式 (HCCI), 大気汚染物質, 燃焼分解, DME, 当量比

1 はじめに

平成9年度より平成12年度まで, 高濃度の悪臭発生源である家畜ふんの堆肥化施設から発生する悪臭を, 薬液洗浄法, 吸着法, オゾン脱臭法, 燃焼脱臭法, 光触媒分解法¹⁻⁵⁾などの方法を用いて対策を検討してきた。この中で, 直燃式脱臭法は高効率性と二次処理が不要という利点等から最も優れていると判断された。しかし, この方法はエネルギー損失が大きいと判断された。ランニングコスト等の問題で普及が困難な状況にあった。

そこで平成14年度より検討してきた燃焼脱臭法の利点を継承し, 且つ, 余剰エネルギーを有効利用するため, ディーゼルエンジンを利用した脱臭発電装置を岐阜大学及び石川島播磨重工業㈱と産官学共同で開発⁶⁾し, 平成16年度には脱臭発電装置「noA noA」として商品化することができた⁷⁾。しかしこの装置の処理ガス量は2 m³/minであり, 大容量の悪臭ガスの処理が困難であることなどの欠点があったため, 更に平成16年度より17年度までの2ヶ年で, このシステムの処理能力の向上, 省エネルギー化, 更なる低公害性を目的とし

て, 予混合圧縮自着火燃焼方式 (Homogeneous-Charge Compression-Ignition combustion) による超省エネ方式の脱臭・分解装置の検討を始めることとした。

2 装置の概要

予混合圧縮自着火燃焼方式 (以下HCCI方式と略記する) の概要を図1に示した。外部から小型モーター等で始動し, ディーゼルエンジンを空運転させる。空運転によりエンジン内のシリンダーは500 程度に加温される。その後, 予混合器に導入されている悪臭ガスと燃料ガスの混合ガスをエンジン内に導入すると燃料が自着火し, ディーゼルエンジンが稼働すると共に悪臭ガスが分解される。自着火した段階で小型モーターを停止させる。

予混合器内の燃料当量比 () を0.1程度に調整すると, エンジン内は800 程度に加温され, 悪臭ガスを分解すると共に余剰のエネルギーで発電も可能となる。なお, 当量比とは, 完全燃焼により予混合気体中の空気を全量消費する燃料量を基準として, この何倍がこ

* 岐阜県保健環境研究所 : 504-0838 岐阜県各務原市那加不動丘1-1

** (現) 岐阜県研究開発課 : 500-8570 岐阜市藪田南2-1-1

*** 岐阜大学工学部 : 501-1193 岐阜市柳戸1-1

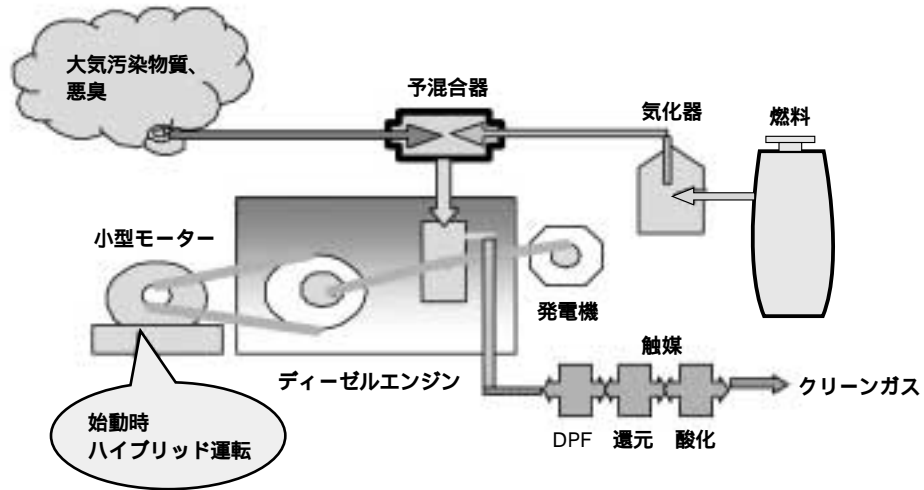


図1 HCCI装置の概要

の予混合気体中に燃料として存在しているかを示す指標である。また、当量比の逆数は空気比を示す。

エンジン排ガスはDPF (Diesel Exhaust Particulate Filter) によって黒煙を除去した後、窒素酸化物還元触媒及び有機物酸化触媒によって浄化されクリーンガスとして排出される。

3 実験方法

3.1 電気炉による基礎実験

基礎実験は図2に示した装置で行い、アンモニアの熱分解特性とアンモニアとDMEの混合ガスの熱分解特性を測定した。試料ガスはDMEについては0, 500, 1,000, 2,000, 7,000ppm程度(燃料当量比で0, 0.007, 0.015, 0.029, 0.05, 0.1)になるように、容量100Lのテドラバッグ内に空気バランスでそれぞれ調整し、更に液体アンモニアを気化させた2,000ppmのアンモニアガスをそれぞれのバッグ内に混入させた。そのバッグを電気炉に連結し、25mm × 300mmの石英管内を1.0L/minの速度で通気した。電気炉の温度は室温から1000まで昇温させ、200から100~200毎に熱分解ガスを採取し分析に供した。測定項目はアンモニア、窒素酸化物(NO_x, N₂O)、一酸化炭素、二酸化炭素及

びDMEとし、アンモニアは検知管法、DMEはガスクロマトグラフ-FID法(島津GC-17A)、N₂Oはガスクロマトグラフ-ECD法、NO_xは化学発光法(島津NOA-7000)その他のガスは定電位電解法(testo 350XL)で行った。

3.2 HCCI方式のディーゼルエンジンによる分解実験

実験に使用したディーゼルエンジン仕様を表1に示した。ディーゼルエンジンは単気筒水冷4ストロークで、図1に示したように、HCCI方式による運転を行った。燃料であるDMEとアンモニアガス(空気バランス2,000ppm)をエンジン吸気口よりマスフローコントローラーで流量制御しながら供給し、シリンダー内で爆発燃焼させ、排気側のガスを採取した後、3.1の実験と同様に、アンモニア、窒素酸化物、一酸化炭素、二酸化炭素及びDMEの分析を行った。

4 結果及び考察

4.1 電気炉による基礎実験結果

4.1.1 アンモニアの熱分解特性

アンモニア(空気バランス2,000ppm)単独での熱分解特性を把握するために熱分解実験を行った。その結果を図3に示した。アンモニアの分解は600付近で始まり、750でほぼ分解が完了した。また、600から

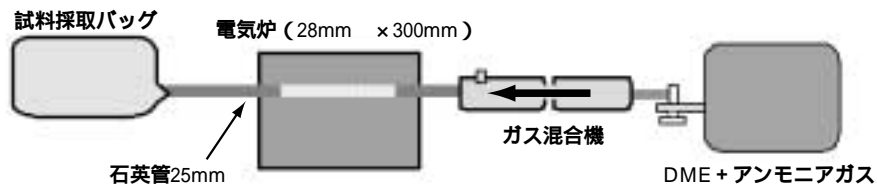


図2 基礎実験装置図

徐々にアンモニアからの転換によるNO_xが発生し、800 をピークとして1,000 まで発生が認められた。800 のピーク付近のNO_xは50ppm程度と比較的低濃度であったが、その大部分はN₂Oであった。更に800 以上の温度ではNO₂の発生が顕著となった。なお、分解生成物の大部分はN₂に変化する(無触媒還元)と考えられ、その一部がアンモニア由来のNO_xとなるものと考えられる⁸⁻¹¹⁾。また、空気中の窒素由来のthermal NO_xは、この温度領域での発生は少ないものと考えられた。

したがって、アンモニアを熱分解するためには、750 程度の温度が必要となり、高濃度のアンモニアを対象とする場合には、排ガス系に於いてNO_x対策が必要であろう。

4.1.2 DME共存時のアンモニアの分解特性

ディーゼルエンジンの使用燃料は重油、軽油及び灯油が一般的であるが、これらは揮発性が低いためHCCI方式の燃料としては使用が困難である。DMEはクリーンな燃焼特性で容易に液化されやすいため、プロパンに替わる代替燃料として注目されている。また、表2に示したように、DMEはセタン価が高く揮発性であるためディーゼルエンジンの燃焼には好都合な燃料である。ただし、今のところ生産量が少なく製造コストも高いという課題がある。

DMEを共存させた場合、その自着火による燃焼分解物の特性を検討する必要がある。そこで、アンモニアとDMEの混合ガスを対象として電気炉による熱分解実験を行った。なお、DMEの発火点は235 であり、アンモニアの発生熱量はDMEの熱量に対して1%程度と極めて少ない。

DME共存時(DME濃度500~7000ppm:当量比0.007~0.1:燃焼室容積100ml)のアンモニアの分解曲線を図4に示した。この結果、DME濃度が高いほど(当量比)

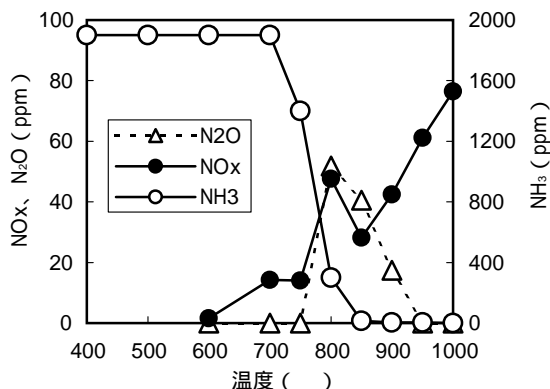


図3 アンモニアの熱分解特性

表1 ディーゼルエンジン仕様

エンジン	ヤンマー NFD-9
エンジン型式	単気筒水冷4ストローク
排気量	0.437 L
圧縮比	18
出力	5.88kW

表2 DMEの性状

沸点 (°C)	-25.1
密度 (kg/m ³)	670
蒸気圧 (20 atm)	5.3
着火温度 (°C)	235
セタン価	55
発熱量 (103kcal/kg)	6.9

が高いほどアンモニアの分解温度が低くなることが分かった。発火点の235 付近を越えると反応が複雑になる傾向が認められ、アンモニアの分解にもそのような影響を与えているものと推察された。ただし、当量比が0.1付近で400 以下では、排気ガスが酢酸臭を呈していたことから、低温域でのアンモニアは熱分解ではなく、酢酸や酢酸アンモニウムを生成するような化学反応が主体であると推察された。

また、DME共存時の窒素酸化物と一酸化炭素の発生状況を図5、図6に示した。いずれもDMEが共存しない場合に比べて、発生濃度が増大する傾向にあった。窒素酸化物の発生はDMEの発火点付近から始まり、450 を超えると急激に増大し、1000 でもその傾向は持続した。特に、DME濃度が7,000ppmの時は最大で500ppmの窒素酸化物が発生し、アンモニアからの転換率は25%にも達した。

一方、一酸化炭素の発生もDMEの発火点付近から始まりから500 付近をピークとして700 以上では発生が認められなかった。一酸化炭素の発生は燃焼分解の不完全さを示すものであり、特に500~600 付近では不完全燃焼なりやすい傾向が同われた。

これらの結果、DMEが共存するとアンモニアの分解温度は低下するものの、DME濃度が高すぎると窒素酸化物の発生や一酸化炭素の発生が顕著になるため、理論的にはDMEの共存濃度は2,000ppm以下、燃焼温度は一酸化炭素の発生が抑制される700 以上が適当であると判断された。

4.2 HCCI方式のディーゼルエンジンによる分解実験

4.2.1 動力測定

DMEを燃料としたディーゼルエンジンのHCCI方式の燃焼分解を検討するために、実際のディーゼルエンジンを使用して、エンジン回転数と燃料当量比の最適

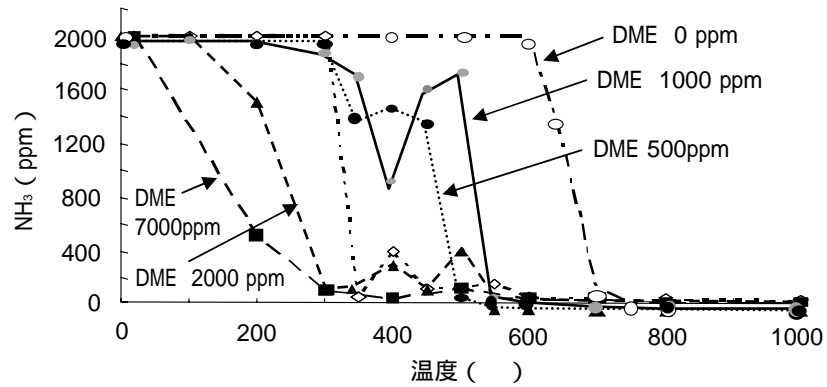


図4 DME共存時のアンモニア熱分解曲線

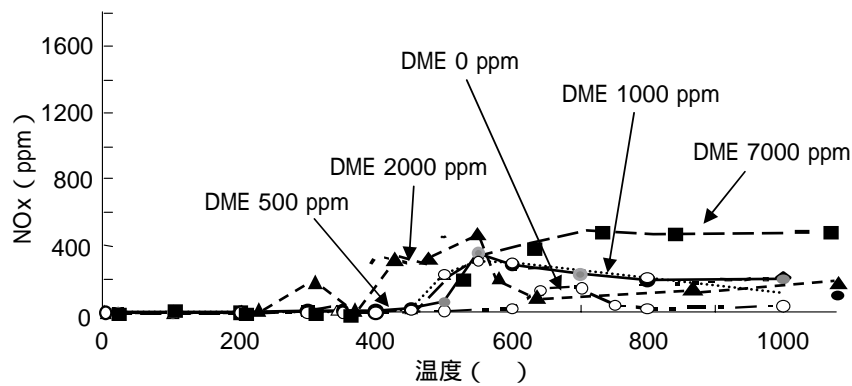


図5 DME共存時の窒素酸化物の発生状況

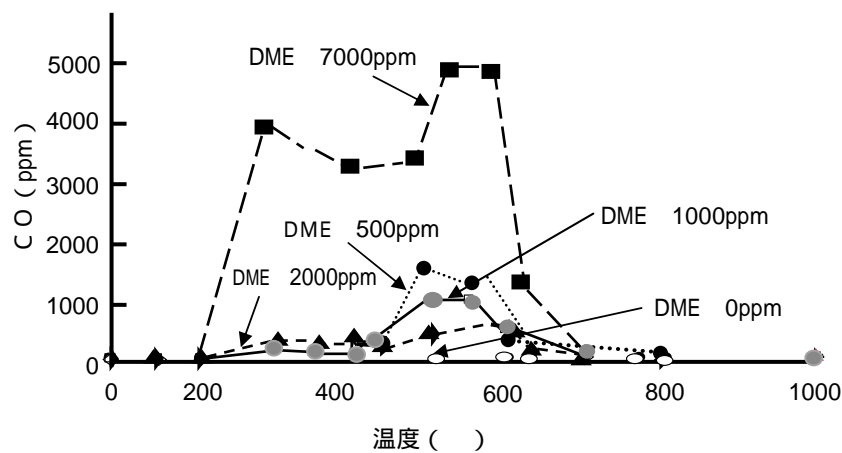


図6 DME共存時の一酸化炭素の発生状況

範囲を決定するための運転試験を行った¹²⁾。最適当量比を決定するに当たっては、ノッキングの発生点を当量比の上限、失火による出力の消失を下限とした。ノッキングの判定は圧力経過に高周波振動が現れるのを目視で確認した。

その結果は図7に示したように、エンジン回転数1,000では燃料当量比0.5~0.6で運転可能であり、エンジン回転数1,200及び1,400では燃料当量比0.4~0.6で運

転可能であることが分かった。燃料当量比に関しては電気炉実験で検討した値より高い結果になったが、これは燃焼室へDME燃料が導入される前に自着火が進行したためと考えられ、当量比を理論値に近づけるためには自着火時期を調整する必要があると考えられた。

4.2.2 HCCI方式によるアンモニア分解実験

2,000ppmのアンモニアを投入してHCCI方式の分解実験を行った結果を図8に示した。図8は燃料当量比を

0.5と一定にし、エンジンの回転数を変化させて、アンモニアの残存率とNOxへの転換率並びにDMEの燃焼率を示してある。

アンモニアの残存率は1,000～1,400の回転数でいずれも0%であり、この範囲では容易にアンモニアが分解できたが、回転数が1,400に達するとアンモニアのNOxへの転換率が增大することが分かった。また、DMEの燃焼率は97%であり、DMEの分解がやや不完全であることも分かった。

次に、エンジン回転数を1,200と一定にし、燃料当量比を変えた場合のアンモニア残存率とNOx転換率の関係を測定しその結果を図9に示した。

燃料当量比が0.4～0.6ではアンモニア残存率が0となり、当量比を変えてもアンモニアは100%分解することが分かった。したがって、ディーゼルエンジンが正常稼働する限りアンモニアは分解可能であると考えられた。なお、燃料当量比0.6の時にはNOx転換率が10%から15%へと増大したが、DME燃焼率は100%近い値となり、ほぼ完全燃焼に近いことが分かった。

また同様に、燃料当量比を変化させた場合のO₂、CO、CO₂濃度の状況を図10に示した。燃料当量比が0.4ではCO濃度が8,000ppmにも達し、燃焼が不完全であると考えられたが、当量比を0.5～0.6に上げるとCOの発生が激減して、ほぼ安定した燃焼が行われると推察された。

以上の結果、対象ガスをアンモニアとしたためにNOxの発生は認められるものの、脱臭分解装置としてのHCCI方式の有効性はかなり高いものと推察された。しかし、4.2.1でも述べたように、現状ではDMEの自着火時期が早いいため、燃料当量比を低くすると失火等のエンジントラブルが起きやすい状態にあった。したがって燃料当量比を0.5程度まで上げざるを得ない結果となった。

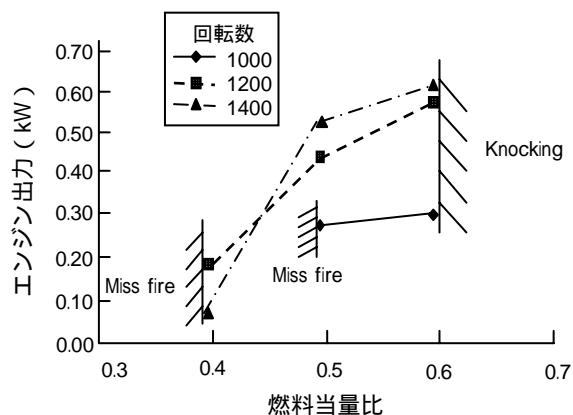


図7 燃料当量比を変化させた場合の運転状況

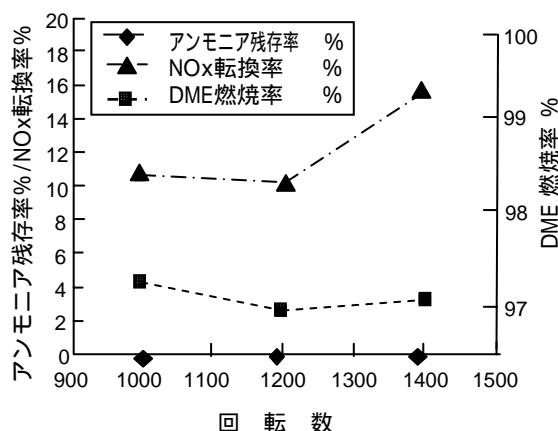


図8 燃料当量比を一定にした場合のアンモニア残存率

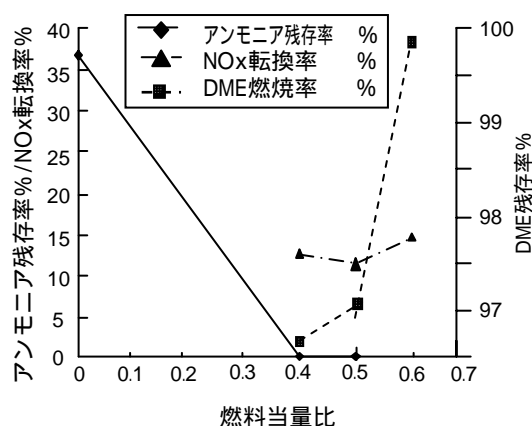


図9 燃料当量比を変えた場合のアンモニア残存率

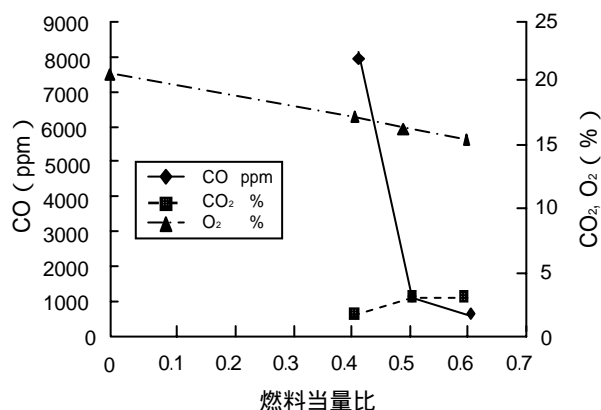


図10 燃料当量比を変えた場合のO₂、CO、CO₂濃度の変化

燃料当量比を下げるためには自着火時期を遅らせる必要がある。このためにはDMEにセタン価の低いメタン等を添加することや、エンジン圧縮比及び吸気温度を調整することなどが考えられる。

5 まとめ

平成14～15年度に開発したディーゼルエンジン脱臭発電装置の開発研究として、省エネと処理能力の増強を目的として、ディーゼルエンジンのHCCI方式によるアンモニアの脱臭分解を検討した。セタン価が高く揮発性の高いDMEを燃料に使用すると、アンモニアをより低い温度で分解できる傾向にあり、更に燃料当量比が低いほどこの傾向は強いことなどが分かった。実際のディーゼルエンジンで実証した場合についても、アンモニアの分解は100%であり、脱臭分解装置としてのHCCI方式の適用性は高いことが分かった。また、この方法では、燃料当量比が0.4～0.6の比較的高い領域でエンジンが正常稼働したが、燃料当量比を下げても省エネ運転を可能にするためには、自着火時期を適正にコントロールすることが必要であると考えられた。これらの検討については今後の課題としたい。

文 献

- 1) 高原康光, 伊藤 元, 渡辺公司: 家畜ふん尿の堆積発酵に伴う脱臭技術の開発研究, 第11回臭気学会講演要旨集, 88-89, 1998.
- 2) 高原康光: 家畜ふん堆肥化臭気の脱臭対策, 養豚の友, 390, 26-30, 2001.
- 3) 高原康光: 直燃式燃焼脱臭装置による縦型密閉発酵装置臭気の脱臭, 畜産コンサルタント, 434, 58-63, 2001.
- 4) 西川治光, 高原康光: 酸化チタン担時シリカピーズを用いた硫化メチルの吸着及び光触媒分解, 無機マテリアル, 6, 291-295, 1999.
- 5) H. Nishikawa, Y. Takahara: Adsorption and Photocatalytic Decomposition of Odor Compounds Containing Sulfur using TiO₂/SiO₂ bead, Journal of Molecular Catalysis, 172, 247-251, 2001.
- 6) 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: 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, におい・かおり環境学会誌, 35, 40-48, 2003.
- 7) 特願2003-192888: 臭気ガスの処理方法及び装置, 2003.
- 8) 西川治光, 高原康光: 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, 大気環境学会誌, 38, 377-383, 2003.
- 9) 甲田清一郎: 燃焼によるNO_xの発生, 大気汚染学会誌, 29, A1-A9, 1994.
- 10) M. Inomata, A. Miyamoto, Y. Murakami: Mechanism of the reaction of NO and NH₃ on vanadium oxide catalyst in the presence of oxygen under the dilute gas condition, J. Catal. 62, 140-148, 1980.
- 11) Y. Tsujimoto, N. Watanabe, M. Tanaka: Effect of urea injection on N₂O emission at a municipal waste incineration plant, J. Jpn. Soc. Atmos. Environ., 31, 122-124, 1996.
- 12) 飯田訓正, 佐藤 進: HCCIエンジンの燃焼制御, 2004年自動車技術会春季大会発表要旨, 2004.

Application of Diesel Engine to Deodorization/Decomposition System
Using HCCI Method

Yasumitsu TAKAHARA^{*}, Harumitsu NISHIKAWA^{*}, Taketoshi OHIRA^{*}

Toshiyuki MIHARA^{**}, Hiroshi SUMIDA^{*}

Tadayoshi IHARA^{***}, Kazunori WAKAI^{***}

^{*} *Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences, 1-1 Naka-fudogaoka, Kakamigahara City, Gifu, 504-0838, Japan*

^{**} *Research and Development Section of Gifu Prefectural Agency, 2-1-1 Yabuta-minami, Gifu City, Gifu, 500-8570, Japan*

^{***} *Department of Mechanical and Systems Engineering, Faculty of Engineering, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu City, Gifu, 501-1193, Japan*

Summary

Low-concentration combustion, namely, homogeneous-charge compression-ignition combustion (HCCI) was investigated to apply to deodorization/decomposition system using diesel engine.

The volatile and high cetane number of dimethyl ether (DME) and ammonia were used as a fuel and an odor compound, respectively. The equivalence ratio was changed by pre-mixing of DME and ammonia, and then decomposition of ammonia and generation of decomposed gas were measured.

It was recognized that ammonia decomposed at the lower temperature under coexisting of DME, and compression-ignition occurred at 0.5-0.6 of equivalent ratio. Therefore, these results would show the decomposition of odor gas proceeded under more fuel efficiency.

Keywords : diesel engine, homogeneous-charge compression-ignition combustion (HCCI), air pollutant, combustion decomposition, DME, equivalent ratio

資 料

岐阜県内で分離されたサルモネラの血清型と薬剤耐性パターン

山田万希子, 原 信行, 白木 豊, 松川洋子*, 野田伸司

要 旨

1999年～2005年までの6年間に岐阜県で分離されたサルモネラ1,228株の血清型分布と一部の血清型の株(386株)について薬剤耐性パターンを検討したところ以下のような結果を得た。

1. 血清型試験の結果, 下痢症由来株は*S. Enteritidis*と*S. Saintpaul*が優勢な血清型であった。健康保菌者由来株は43種に型別され, *S. Saintpaul*, *S. Enteritidis*, *S. Agona*, *S. Thompson* が主要な血清型であった。食品・環境由来株は29種に型別され, そのうち75.1%が*S. Infantis*であった。

2. PIPC, SBT/ABP, CEZ, CMZ, LMOX, CAZ, CFPM, IPM, AZT, GM, MINO, CP, FOM, CPFYおよびSTの14薬剤に対する感受性試験の結果, 供試した株の13.5%が1剤以上の耐性株であった。最も耐性株の出現率が高かったのはMINOであった。

3. 耐性パターンは血清型ごとに特徴がみられた。*S. Enteritidis* はPIPC・SBT/ABPC 2剤耐性が7株と最も多かった。*S. Saintpaul*の耐性率は2.1%であり, そのすべてがMINO耐性であった。*S. Typhimurium*は62.5%が耐性を示し, 多剤耐性株が8株検出された。*S. Infantis*は26.1%が耐性を示し, 11株がST耐性であった。*S. Agona*は12.5%が耐性を示し, そのすべてがFOM耐性であった。

キーワード：サルモネラ, 血清型, 薬剤感受性

1 はじめに

厚生労働省がホームページ (<http://www.mhlw.go.jp/topics/syokuchu/index.html>) 上で公表している食中毒発生状況によると, わが国におけるサルモネラ食中毒は長い間年間の事件数が100件前後で推移してきたが, 1990年代の中ごろから急激に増加し1999年には800件に達した。2000年代に入り本菌事件数は再び年間数百件程度に減少しつつあるが, 依然として病原物質の第1位～2位を占めており, また近年の食品流通の広域化に伴い事件が大規模化している¹⁾。また, それらの統計上に記載される食中毒による患者の他にも, 学童あるいは飲食物取扱業者等においてかなりの数の健康保菌者が存在することも知られている²⁾。さらに近年, 分離サルモネラの血清型の多彩化と薬剤耐性菌の増加が指摘され³⁾, 特にファージ型DT104多剤耐性 *Salmonella* serovar Typhimurium (*S. Typhimurium*) 感染症の集団発生が欧米で社会問題となっている⁴⁾。

当所では, 食中毒やdiffuse outbreak (散在的集団発生) を早期に探知することを目的に2000年4月からインターネットを利用したサルモネラ発生動向調査を開始し, 岐阜県下で分離されたサルモネラ菌の収集と, 血清型別およびパルスフィールド電気泳動 (PFGE) やファージ型別など様々な分子疫学的手法による解析を行ってきた⁵⁻⁷⁾。今回は6年間に収集されたサルモネラの血清型の動向と, 新たに主要血清型の薬剤耐性について調査したので報告する。

2 対象と調査方法

2.1 調査システムと定点

既報⁵⁾と同様, 病院11カ所, 民間検査センター4カ所, 保健所等の公的検査機関8カ所の合計23施設を定点とし調査した。各分離株の情報はインターネットホームページ(岐阜市医師会HP内, 研究終了に伴い閉鎖)に入力され, その分離株は当研究所あてに送付された。

岐阜県保健環境研究所：504-0838 各務原市那加不動丘1-1

* 岐阜県立多治見病院：507-0042 多治見市前畑町5-161

送付された株について血清型別, PFGEなどの分子疫学解析を行い得られた結果を随時ホームページに掲載し, 各協力機関が閲覧できるようにした。

2.2 供試菌株

1999年4月から2006年3月に本システムで得られた菌株1,228株を血清型別試験に供試した。分離由来別として, 食中毒および散発下痢症患者を下痢症患者由来株, 食中毒無症状摂食者および飲食物取扱業者等を健康保菌者由来株, 食中毒の原因となった料理, 食肉, 調理施設のまな板や冷却塔水由来を食品・環境由来株と分類した。

薬剤感受性試験には2000年4月から2002年3月に検出されたサルモネラのうち, 分離数の多かった血清型であるS. Enteritidis 136株, S. Saintpaul 140株, S. Typhimurium 24株, S. Infantis 46株, S. Agona 40株の合計386株を供試した。分離由来のうちわけは, 下痢症患者由来183株, 健康保菌者由来73株, 食品由来30株(鶏肉由来29株, ダチョウ肉由来1株)であった。

2.3 血清型別試験

サルモネラ免疫血清(デンカ生研)を用い, スライド凝集反応法によりO抗原を, 試験管凝集法によりH抗原の型別を行った。

2.4 薬剤感受性試験

感受性試験はRAISUSのRSMN1プレート(CLSI(旧NCCLS)準抛法用プレート)を用いて実施した。ピペラシリン(PIPC), アンピシリン・スルバクタム(SBT/ABP), セファゾリン(CEZ), セファメタゾール(CMZ), ラタモキシセフ(LMOX), セフトジジム(CAZ), セフェピム(CFPM), イミベネム(IPM), アズトレオナム(AZT), ゲンタマイシン(GM), ミノサイクリン(MINO), クロラムフェニコール(CP), ホスホマイシン(FOM), シプロフロキサシン(CPFX), スルファメソキサゾールトリメトプリム(ST)の14薬剤に対する感受性を微量液体希釈法により測定した。

3 成績

3.1 分離サルモネラの血清型

表1に示したように, 下痢症由来株は48種の血清型に型別され最も多く分離された血清型はS. Enteritidis(168株, 27.8%)であった。次いで多く分離されたのはS. Saintpaul(164株, 27.1%)であり, 両者で分離株の約55%を占めた。健康保菌者由来株は43種に型別されS. Saintpaul, S. Enteritidis, S. Agona, S. Thompsonが主要な血清型であった。一方, 食品・環境由来株は29種に型別され, そのうちS. Infantisが228株(75.1%)

表1 分離サルモネラの血清型

下痢症患者		健康保菌者		食品・環境	
血清型 (n=48)	分離株数 (%)	血清型 (n=43)	分離株数 (%)	血清型 (n=29)	分離株数 (%)
Enteritidis	168(27.8)	Saintpaul	58(18.1)	Infantis	228(75.2)
Saintpaul	164(27.1)	Enteritidis	46(14.4)	Enteritidis	19(6.3)
Typhimurium	34(5.6)	Agona	25(7.8)	Typhimurium	15(5.0)
Agona	32(5.3)	Thompson	20(6.3)	Derby	5(1.7)
Infantis	19(3.1)	Infantis	19(5.9)	Manhattan	5(1.7)
Thompson	14(2.3)	Newport	19(5.9)	Agona	3(1.0)
Newport	12(2.0)	Litchfield	13(4.1)	Schleissheim	3(1.0)
Virchow	12(2.0)	Montevideo	9(2.8)	Schwarzengrund	3(1.0)
Paratyphi B	12(2.0)	Heiderberg	8(2.5)	その他	22(7.3)
Hadar	10(1.7)	Senftenberg	8(2.5)		
Litchfield	9(1.5)	Anatum	7(2.2)		
Nagoya	9(1.5)	Bareilly	7(2.2)		
Braenderup	8(1.0)	Typhimurium	6(1.9)		
その他	104(17.2)	その他	75(23.4)		
合計	605(100)		320(100)		303(100)

分離された。この228株のうち鶏肉から分離された株は217株にも上った。逆に, 鶏肉から分離されたサルモネラ256株のうち, 216株(84.4%)がS. Infantisであった(データ省略)。また, O群血清に凝集のない型別不明株(3株)や, 既知の血清型表にない組み合わせの血清型(O4:1,5:-, O4:d:-, O4:i:-, 等), 運動性がなくH抗原が検出できない株などが分離された。

表2 薬剤感受性に供したサルモネラの血清型と分離由来

血清型	下痢症患者	健康保菌者	食品・環境	合計
Enteritidis	107	28	1	136
Saintpaul	118	22	0	140
Typhimurium	21	2	1	24
Infantis	10	8	28	46
Agona	27	13	0	40
合計	283	73	30	386

3.2 供試菌株の薬剤耐性

供試した386株の血清型と分離由来を表2に, 薬剤耐性株の出現状況と各薬剤に対する耐性率を分離由来別に表3に示した。供試した386株のうち, 52株(13.5%)が1剤以上の耐性株であった。最も耐性株の出現率が高かったのはMINOで下痢症患者由来株, 健康保菌者由来株, 食品由来株とともに耐性株の割合が最も高く全体の34.6%の株が耐性を示した。同様にPIPCの耐性率も高く, 全体の32.7%の株が耐性を示した。全体の28.8%の株が耐性を示したSTでは, 食品由来の耐性株7株のうち6株(85.7%)が耐性を示した。GMとFOMの耐性株は下痢症患者由来株のみから, CEZ耐性株は健康保菌者由来株のみからそれぞれ分離された。

表3 各薬剤に対する耐性率

由 来	供試 菌株数	耐性菌数 (%)	各薬剤に対する耐性菌の比率 (%)														
			PIPC	SBT/ABPC	CEZ	CMZ	LMOX	CAZ	CFPM	IPM	AZT	GM	MINO	CP	FOM	CPFX	ST
下痢症患者	283	38(13.4)	39.5	31.6	0	0	0	0	0	0	0	5.3	39.5	18.4	26.3	0	15.8
健康保菌者	73	7(9.6)	28.6	14.3	14.3	0	0	0	0	0	0	0	28.6	14.3	0	0	42.9
食品・環境	30	7(23.3)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14.3	0	0	0	85.7
合計	386	52(13.5)	32.7	25.0	1.9	0	0	0	0	0	0	3.8	34.6	15.4	19.2	0	28.8

表4 血清型ごとの耐性パターンと分離株数

血清型	株数	耐性 菌株数 (%)	耐性パターンと分離株数 (%)			
Enteritidis	136	17 (12.5)	FOM		2(11.8)	
			MINO		2(11.8)	
			PIPC		5(29.4)	
			PIPC SBT/ABPC		7(41.2)	
Saintpaul	140	3 (2.1)	MINO		1(33.3)	
			MINO CP		1(33.3)	
			MINO CP ST		1(33.3)	
Typhimurium	24	15 (62.5)	MINO		6(40.0)	
			FOM		1(6.7)	
			MINO FOM		2(13.3)	
			PIPC SBT/ABPC CP		2(13.3)	
			SBT/ABPC MINO CP		1(6.7)	
			SBT/ABPC MINO CP ST		1(6.7)	
Infantis	46	12 (26.1)	CEZ		1(8.3)	
			ST		11(91.7)	
Agona	40	5(12.5)	FOM		5(100)	
合計	386	52(100)				

CMZ, LMOX, CAZ, CFPM, IPM, AZT, CPFXの7剤に関しては耐性を示す株は分離されなかった。

3.3 血清型と薬剤耐性パターンによる分類

各血清型ごとの耐性パターンを表4に示した。耐性パターンは14パターン認められ、1剤以上の耐性を示した52株のうち、単剤耐性を示すものが5パターン34株(65.4%)、多剤耐性を示すものが9パターン18株(34.6%)であった。血清型ごとではS. Enteritidisは137株中17株(12.5%)が耐性を示し、そのうちPIPC・SBT/ABPC 2剤耐性が7株(41.2%)を占めた。S. Saintpaulの耐性率は140株中3株(2.1%)であり、そのすべてがMINO耐性であった。S. Typhimuriumは24株中15株(62.5%)が耐性を示し、PIPC・SBT/ABPC・CPとSBT/ABPC・MINO・CPの3剤耐性株がそれぞれ2株と1株、SBT/ABPC・MINO・CP・STの4剤耐性株が1株、PIPC・SBT/ABPC・GM・MINO・CP・STの6剤耐性株が2株であった。S. Infantisは46株中12株(26.1%)が耐性を示し、そのうち11株がST耐性であっ

た。S. Agonaは40株中5株(12.5%)が耐性を示し、そのすべてがFOM耐性であった。

4 考 察

1990年代以降、サルモネラの集団感染事例は世界的に多発傾向にあり、米国のFoodNetや欧州のEnter-netを介する監視体制にみられるように、サルモネラ症の発生動向は重要な公衆衛生的課題となっている。我々は2000年4月から、インターネットを利用して岐阜県下のサルモネラ症の実態把握を試み、わが国において分離頻度の低かったS. Saintpaulの岐阜県下における常在化や特定のファージ型およびPFGE型を示すS. Enteritidisが優位に分離されていることなどを報告してきた⁵⁻⁷⁾。また、県下の病院や検査センターからはかなりの数の健康保菌者由来のサルモネラが分離されていたことも明らかにした。

今回、1999年4月～2005年3月までの6年間に得られたサルモネラについてその血清型を検討し、より長

期的な岐阜県下での本菌の動向と特徴把握を試みた結果、ヒト由来株（下痢症患者および健康保菌者由来株）からは*S. Enteritidis*および*S. Saintpaul*が高率に分離された。病原微生物検出情報による全国のヒト由来サルモネラ上位血清型（2002年～2005年）の集計では、*S. Saintpaul*の分離順位は4～6位となっているが、その分離数は1位の*S. Enteritidis*が全体のほぼ半数を占めているのに対し、*S. Saintpaul*は2.1～3.5%を占めているのに過ぎない。今回の調査で*S. Enteritidis*と同程度数の*S. Saintpaul*が分離されたことは、引き続き本県において*S. Saintpaul*が蔓延していることを示していた。また、健康保菌者由来株（320株）は下痢症患者由来株（605株）のほぼ半数であるのかかわらず、血清型の種類は健康保菌者43種類、下痢症患者48種類と健康保菌者の分離株数に対する血清型の種類が多種類に及んでいた。これらの結果は東京都での調査によっても報告されており^{3,8)}、本県でも健康保菌者由来サルモネラの血清型の多彩化傾向が確認された。さらに、食品由来株のほとんどが鶏肉由来であったが、竹田ら⁹⁾の鶏肉由来株62株のうち61株が*S. Infantis*であったという報告と同様、鶏肉分離株の84.4%が*S. Infantis*であった。

松下ら³⁾は東京都において1995-1999年に分離された国内および輸入事例由来のサルモネラの耐性率がそれぞれ34%と33%であったと報告している。また、加藤ら⁸⁾は1991-2000年の10年間に東京都多摩地区で分離されたサルモネラの耐性率は下痢症由来株では57.1%、健康者由来株では36.8%であったと報告している。両方の報告ともに耐性率が高い薬剤はテトラサイクリンおよびストレプトマイシン（SM）であり、21～50%の株が耐性を示していた。本調査の分離株の薬剤耐性率は13.5%で、特にテトラサイクリン系薬剤であるMINO（34.6%）とペニシリン系薬剤であるPIPC（32.7%）の耐性率が高かった。本調査ではSMと同じアミノグリコシド系の薬剤としてGMを使用した。GMに対する耐性率は低く（3.8%）、この使用した薬剤の違いによりこれまでの耐性率の報告に比べ低くなったものと考えられる。また、今回の調査ではFOMに対する耐性株が下痢症患者由来株の26.3%から分離された。FOMはサルモネラ症に対する有効性が認められており、特に小児の治療薬として使用されることから、治療薬選択の際にはこのような耐性株の出現に対して注意する必要があると考えられる。一方、セフェム系の薬剤に対しては、第一世代セフェムであるCEZ耐性が健康保菌者から1株分離されたにとどまり、第三世代セフェム（CAZ, CFPM）やセファマイシン系薬剤

（CMZ）、オキサセフェム系薬剤（LMOX）に対する耐性株は分離されなかった。また、ペニシリンやセフェム系と同じくβ-ラクタム系薬剤であるIPMやAZT、近年耐性を獲得したサルモネラが報告されている^{10,11)}フルオロキノロン系薬剤であるCPFXに対する耐性株は分離されなかった。

サルモネラの薬剤耐性は、血清型によってほとんどが耐性のものから全てが感受性のものまで幅があること、血清型によってはその耐性パターンに特徴があることが知られている³⁾。今回の調査においても血清型ごとに特徴的な薬剤耐性パターンがみられた。*S. Enteritidis*の耐性率は12.5%であり、その75%以上はPIPC耐性株であった。竹田ら⁹⁾や友澤ら¹²⁾は、*S. Enteritidis*が60～76%の耐性率を示しその8～9割がSM耐性であったと報告している。今回使用した薬剤が異なるので容易に比較はできないが、*S. Enteritidis*の疫学調査においては耐性が定着していると推測されるSMよりも、耐性率が12.5%であったPIPCを使用した方が、耐性パターンが多様化して疫学調査における解析能力が向上するかもしれない。また、*S. Typhimurium*では62.5%が耐性を示し、そのうち53.3%が2剤以上の多剤耐性株であった。欧米で問題となっている*S. Typhimurium*ファージ型DT104の多くの菌株にアンピシリン、クロラムフェニコール、ストレプトマイシン、スルファメソキサゾール、テトラサイクリンに対する多剤耐性が特徴的にみられることが報告されているが^{4,13)}、それらの薬剤に対応するPIPC・SBT/ABPC・CP・GM・ST・MINO 6剤耐性株が2株分離された。この2株はいずれも1ヶ月ほどの差をもって同じ病院の幼児の患者から分離されていた。これらの株についてPFGE解析を行ったところ泳動パターンが一致しており、このことから何らかの因果関係が推察される。一方、*S. Saintpaul*の耐性率は2.1%と最も低く、得られた耐性株はすべてMINO耐性株であった。また、*S. Agona*ではFOM耐性株の割合が高かった。これまでにこれらの血清型の分離株を多数薬剤感受性試験に供した報告はないことから、今回の結果は有用な基礎データとなると考えられる。*S. Newport*から多剤耐性株が分離された例¹⁴⁾や*S. Senftenberg*からノルフロキサノン耐性株が分離された例¹¹⁾など、主要な血清型でないサルモネラから既知の薬剤耐性パターンと異なる株が分離されることもあることから、今後ともこうした動向把握の試みは必要であろう。

謝 辞

謝 辞

本研究を実施するに当たり、ご協力いただきました岐阜市医師会の河合直樹先生ならびに岐阜医療科学大学の山岡一清教授に深謝いたします。また、協力機関としてサルモネラ症の情報提供および菌株を分与いただきました岐阜市民病院の三輪まゆみ先生、東海中央病院の宮部高典先生、大垣市民病院の石郷潮美先生、厚生連中濃厚生病院の末松寛之先生、土岐市立総合病院の可知満恵先生、中津川市民病院の鈴木末廣先生、高山赤十字病院の橋渡彦典先生、厚生連久美愛病院の荒井 亨先生、岐阜県公衆衛生検査センターの長井章先生、(株)中京臨床検査センター岐阜の水谷芳昭先生、(株)メディックの森 勝一先生、飛騨臨床検査センターの寺地真弓先生、岐阜市衛生試験所の深尾敏夫先生、岐阜市食肉衛生検査所の島倉康彦先生、岐阜県立岐阜病院の高田孝子先生、岐阜県立下呂温泉病院の松原成明先生、岐阜県各保健所および県食肉衛生検査所の諸先生方に深謝いたします。

文 献

- 1) 道野英司: シンポジウム 大規模・広域食中毒はなぜ起こるか - 大規模・広域食中毒発生への行政対応, 日本食品微生物学会誌, 19, 166-170, 2002
- 2) 小野川尊, 寺山 武: 東京都における赤痢菌およびサルモネラの健康保菌者検査成績 (1963 ~ 1994) - 検出率および検出血清型別の年次別推移 -, 日本の感染性腸炎, 341-345, 菜根出版, 1980
- 3) 松下 秀, 河村真保, 高橋正樹, 他: 東京において最近5年間 (1995 ~ 1999年) に分離された国内及び輸入事例由来サルモネラの血清型と薬剤耐性, 感染症学雑誌, 75, 116-123, 2001
- 4) Centers for Disease Control and Prevention: Multidrug-resistant *Salmonella* serotype typhimurium-United states 1996, MMWR, 46, 308-310, 1997
- 5) 所光男, 山岡一清, 中川裕美, 他: 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, 日本医事新報, 4025, 25-30, 2001
- 6) 板垣道代, 白木 豊, 山田万希子, 他: 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 2000 ~ 2003におけるサルモネラ属菌検出状況, 日本食品微生物学会誌, 21, 62-68, 2004
- 7) 板垣道代, 白木 豊, 山田万希子, 他: 2004年3月から2003年3月に岐阜県において検出された *Salmonella* Enteritidis株のPFGE型とファージ型の組み合わせによる疫学解析, 感染症学雑誌, 78, 690-698, 2004
- 8) 加藤 玲, 尾形和恵, 秋場哲哉, 山田澄夫: 東京都多摩地区において過去10年間 (1991 ~ 2000年) に散発下痢症患者及び健康者から分離されたサルモネラの血清型, 薬剤耐性とDNA解析, 感染症学雑誌, 75, 837-845, 2001
- 9) 竹田義弘, 東久保靖, 小川博美: 広島県内の動物と散発下痢症患者から分離されたサルモネラの疫学的比較検討, 広島県保健環境センター研究報告, 10, 19-27, 2002
- 10) 中矢秀雄, 安原昭博, 吉村 健, 他: 乳児下痢症の便から検出したフルオロキノロン耐性 *Salmonella enterica* Serotype Typhimurium Definitive Phage Type 12, 感染症学雑誌, 75, 815-8, 2001
- 11) 松下秀, 小西典子, 有松真保, 他: 散発事例由来サルモネラにおけるナリジクス酸耐性株の出現状況, 感染症学雑誌, 74, 345-352, 2000
- 12) 友澤 寛, 福山正文, 古畑勝則, 他: 人の感染性腸炎から分離されたサルモネラの薬剤感受性試験, 接合性Rプラスミド保有状況およびプラスミドプロフィール, 感染症学雑誌, 74, 816-823, 2000
- 13) Duijkeren ven E., Wannet W. J. B., Houwers D. J. and Pelt van W. : Antimicrobial Susceptibilities of *Salmonella* Strains Isolated from Humans, Cattle, Pigs, and Chickens in The Netherlands from 1984 to 2001, *Journal of Clinical Microbiology*, 41, 3574-3578, 2003
- 14) 石ぐる 史, 京田芳人, 望月典郎, 他: 多剤耐性 *Salmonella enterica* Serovar Newport における患者由来株と下水由来株との比較検討, 感染症学雑誌, 79, 270-275, 2001

Serovar-Distribution and Drug-Resistance Patterns of *Salmonella* Strains Isolated from Gastroenteritic Patients, Healthy Cases, Foods and Environment in Gifu

Makiko YAMADA, Nobuyuki HARA, Yutaka SHIRAKI, Yoko Matsukawa*, Nobuji NODA

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

** Gifu Prefectural Tajimi Hospital: 5-161, Maehata, Tajimi, Gifu 507-8522, Japan*

資 料

農産物中の残留農薬調査 (2004 ~ 2005)

白木康一, 多田裕之, 永井宏幸, 東倉祥子

要 旨

2004年度及び2005年度の国内産農産物及び輸入農産物について残留農薬調査を行なった。

国内産農産物において検出された農薬は、トマトでは、クロルフェナビル、アセフェート及びプロシミドンの3農薬が検出された。イチゴでは、クレソキシムメチル、テブフェンピラド、プロシミドン、ミクロブタニル及びルフェヌロンの5農薬であった。リンゴでは、クレソキシムメチル、キャプタン及びフェンプロパトリンの3農薬が、梨では、クレソキシムメチル及びプロチオホスが検出された。ほうれん草では、テフルベンズロンが、きゅうりでは、クロルフェナビル、TPN、プロシミドン及びミクロブタニルが検出された。茶では、ピフェントリン及びフルフェノクスロンが、グリーンピースでは、トリアジメノールが検出された。また、小松菜では、ピリミホスメチルが検出された。

一方、輸入食品からは、いんげんでは、トリアジメノールが、ネギでは、プロシミドンが検出された。柑橘類のオレンジでは、クロルピリホスが、レモンでは、クレソキシムメチルが検出された。これらは、何れも規制基準値の数分の一から百分の一程度の濃度であった。ポジティブリスト制の実施により2006年度以降は、更に検査対象農薬が増加することから検出される農薬の濃度は、基準値よりかなり低い値であると推定されるが、一律基準値0.01ppm以上検出される可能性も懸念される。

キーワード：残留農薬，農産物

1 はじめに

近年、食の安全性、特に農産物中の農薬の残留性に対する関心は、ますます高くなってきている。また食品衛生法による規制農薬数は、年々増加し、残留農薬のポジティブリスト制度が平成2006年5月29日から施行されるに至ったことから、食品の安全性、適正な市場流通、生産現場における農薬の適正使用確保のために、農産物中の残留農薬の迅速な検査が求められている。当所では、県内で生産される主要農産物、県外産農産物及び輸入農産物について残留農薬調査を行ってきた。今回2004年度及び2005年度に行なった調査結果を報告する。

2 試料及び方法

2.1 試料

2004年度の国内産検査対象農産物は、トマト(県内産6, 県外産1), 玄米(県内産5), ほうれん草(県

内産5, 県外産1), 柿(県内産4), だいこん(県内産4, 県外産1), イチゴ(県内産3), 梨(県内産3), なす(県内産3, 県外産1), ネギ(県内産2, 県外産1), にんじん(県内産2, 県外産1), 茶(県内産2), きゅうり(県内産2, 県外産1), キャベツ(県内産1, 県外産1), タマネギ(県内産1, 県外産1), リンゴ(県内産1), さといも(県内産1), 小松菜(県内産1), 栗(県内産1), かぶ(県内産1), 枝豆(県内産1), グリーンピース(県内産1), ピーマン(県内産1), 馬鈴薯(県外産1)の23種, 計61試料を用いた。輸入農産物については、ネギ(3), ブロccoli(2), いんげん(2), えんどう(1), 枝豆(1), グレープフルーツ(4), オレンジ(4), レモン(2), パナナ(2), パイナップル(2)の10種類, 計23試料を用いた。

2005年度の国内産検査対象農産物は、トマト(県内産8, 県外産1), 玄米(県内産5), ほうれん草(県

内産6), 柿(県内産5), だいこん(県内産6, 県外産1), イチゴ(県内産5), 梨(県内産3), なす(県内産3, 県外産1), ネギ(県内産2, 県外産1), にんじん(県内産1, 県外産1), 茶(県内産2), きゅうり(県内産3, 県外産1), キャベツ(県内産1, 県外産1), タマネギ(県内産1, 県外産1), リンゴ(県内産2), みずな(県内産1), 小松菜(県内産1), 栗(県内産1), かぶ(県内産1), 枝豆(県内産1), グリンピース(県内産1), ピーマン(県内産1), 桃

(県内産2), ミカン(県内産2), 馬鈴薯(県外産1)の25種, 計73試料を用いた. 輸入農産物については, ネギ(2), ブロッコリー(2), いんげん(1), えんどう(1), 枝豆(2), ほうれん草(1), グレープフルーツ(2), オレンジ(2), レモン(2), パナナ(2), パイナップル(2)マンゴー(2)の12種類計19試料を用いた.

2.2 試薬及び標準溶液

硫酸ナトリウム, 塩化ナトリウム及びセライト 545

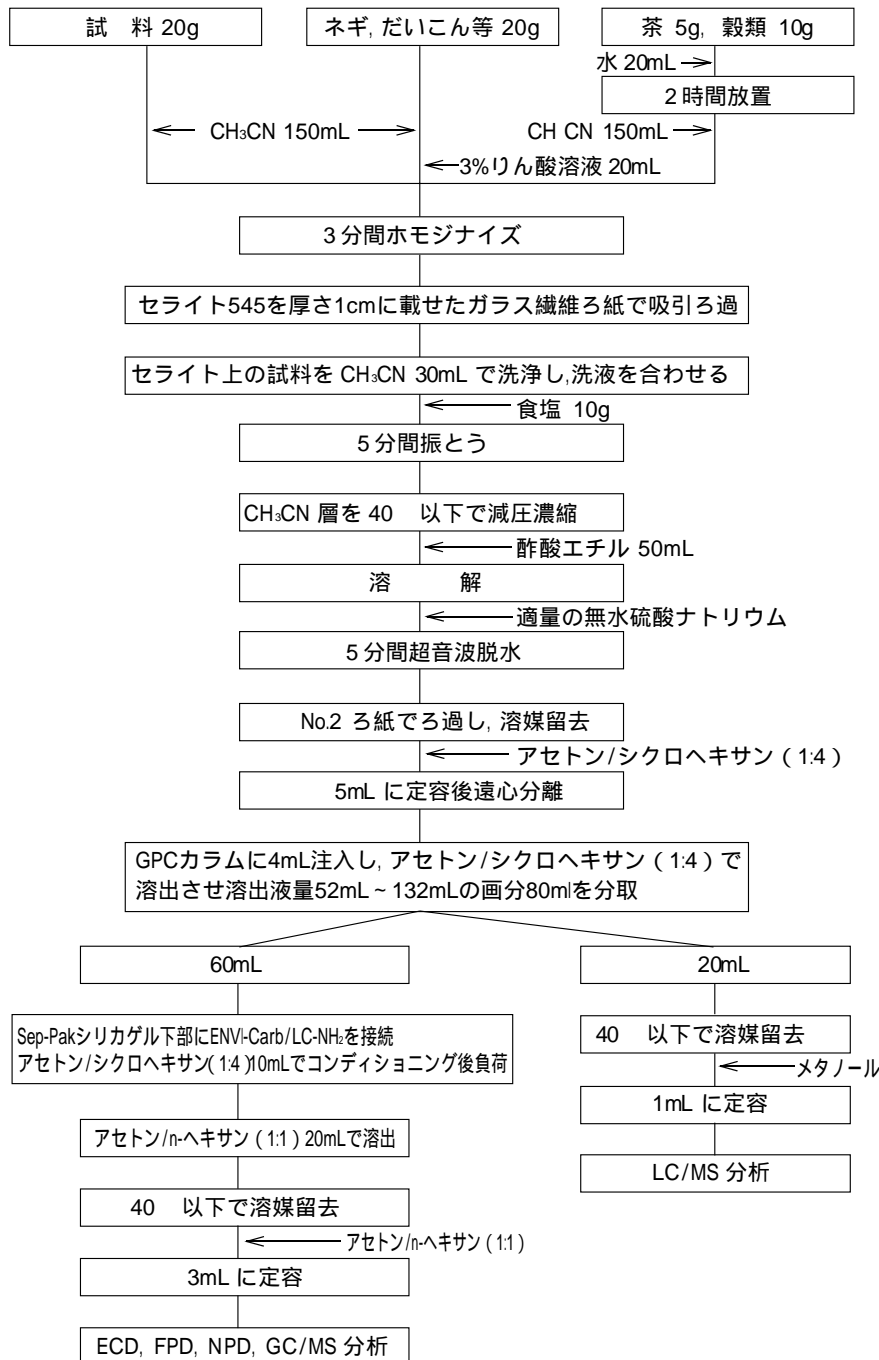


図1 試料の調製方法

は、関東化学(株)製特級を用いた。

農業標準品は、林純業工業(株)及び関東化学(株)製を調製して標準溶液として用いた(122農業)。ENVI-Carb/NH₂は、スペルコ社製を用いた。

2.3 装置

GC: アジレント社製GC6890 (FPD, NPD) 及び島津製作所製GC2010 (ECD) を使用した。

GC/MS: アジレント社製GC6890付き5973MSDを使用した。

LC/MS: アジレント社製1100 SL LC/MSDを使用した。

GPC: 島津製作所製LC10ATシステムを使用した。

2.4 試料溶液の調製

試料溶液の基本的な調製は、図1に示した方法にて調製し、個々の農産物に関する調製方法は、以下のとおりである。

2.4.1 野菜, 果実及び種実類

試料を細砕後、その20gをビーカーに量り採り、アセトニトリル150mlを加えてホモジナイザーにて3分間細砕する。セライト545を厚さ1cm載せたロートを付した食塩10g入りの300ml分液ロート中へ吸引ろ過する。分液ロートを5分間振とうした後、アセトニトリルと水層を分離してアセトニトリル層を40以下で減圧濃縮する。濃縮残渣に酢酸エチル50mlを加えて溶解し、硫酸ナトリウムを適量加えて5分間超音波脱水を行う。ろ紙(No2)上で酢酸エチル溶液をろ過後、40以下で減圧濃縮する。濃縮後フラスコ内に残った溶

媒を窒素気流下で除去した後、アセトン/シクロヘキサン(1:4)で溶解して5mlに定容後、遠心分離したものをGPC用の試料溶液とする。この試料溶液4mlをGPC装置に供し溶出画分80mlを採取する。その内の20mlを分取して濃縮後メタノール1mlに溶解してLC/MS分析用の試験溶液とする。残りの60mlをSep-Pakシリカゲルの下にENVI-Carb/NH₂を付したカラムに注ぎこれを流出させて後、アセトン/n-ヘキサン(1:1)20mlで溶出する。全通過液を40以下で減圧濃縮後、アセトン/n-ヘキサン(1:1)で3mlに定容し、GC及びGC/MS分析用試験溶液とする。

2.4.2 だいこん, ネギ, タマネギ等の野菜

冷凍庫にて冷凍した試料を細砕し、その20gをビーカーに量り採り、3%リン酸溶液20ml及びアセトニトリル150mlを加えてホモジナイザーにて3分間細砕する。セライト545を厚さ1cm載せたロートを付した食塩10g入りの300ml分液ロート中へ吸引ろ過する。以下2.4.1と同様の操作を行う。

2.4.3 穀類及び豆類

試料を420µmの標準網ふるいを通して粉砕した後、その10gをビーカーに量り採り、水20mlを加えて2時間放置する。これにアセトニトリル150mlを加えてホモジナイザーにて3分間細砕した後、セライト545を厚さ1cm載せたロートを付した食塩10g入りの300ml分液ロート中へ吸引ろ過する。以下2.4.1と同様の操作を行う。

表1 分析対象農薬名

有機リン系	EPN, イソフェンホス, エディフェンホス, エトプロホス, エトリムホス, カズサホス, キナルホス, クロルピリホス, クロルフェンピホス, ジクロルボス, ジメチルピホスE・Z, ジメトエート, ダイアジノン, チオメトン, テルブホス, トルクロホスメチル, トリクロルホン, パラチオン, パラチオンメチル, ピラクロホス, ビリミホスメチル, フェニトロチオン, フェンスルホチオン, フェントエート, プタミドホス, プロチオホス, ホキシム, ホサロン, ホスチアゼート, マラチオン, フェンチオン, メタミドホス, アセフェート, パミドチオン
含窒素系	アラクロール, イソプロカルブ, イプロジオン, エスプロカルブ, クレソキシムメチル, クロルプロファミ, ジエトフェンカルブ, チオベンカルブ, テニルクロール, テブフェンピラド, バクロプロトラゾール, ビテルタノール, ビリブチカルブ, ビリプロキシフェン, ビリミノバックメチル, フェナリモル, プタクロール, フルトラニル, プレチラクローラ, プロピコナゾール, ベンディメタリン, メトラクロール, メフェナセット, メプロニル, レナシル, メトリブジン, トリアジメノール, フルシラゾール, ミクロブタニル, ビリダベン, ジフェノコナゾール, イマザリル, トリシクラゾール, アトラジン, シマジン, メトラキシル, ベナラキシル, オキサジキシル, フェノチオカルブ, カルフェントラゾンエチル, フルアクリピリム
塩素系及びピレスロイド系	BHC, DDT, アクリナトリン, エンドリン, カブタホール, キャブタン, クロルベンジレート, クロロタロニル, ジコホール, シハロトリン, シフルトリン, シベルメトリン, ディルドリン(含アルドリン), テフルトリン, デルタメトリン, トラロメトリン, トリフルラリン, ハルフェンプロックス, ビフェントリン, ビレトリン, フェンバレレート, フェンプロバトリン, フルシトリネート, フルバリネート, ペルメトリン, ホルベット, クロルフェナビル, ヘプタクロル, プロシミドン, ピラソキシフェン, ビリフェノックス, ジクロフルアニド
その他(LC/MS)分析項目	アルジカルブ, エチオフェンカルブ, オキサミル, カルバリル, キザロホップエチル, クロルフルアズロン, ジフルベンズロン, ビリミカーブ, フェノブカルブ, フルフェノクスロン, ルフェヌロン, テブフェノジド, テフルベンズロン, ヘキサフルムロン, ベンダイオカルブ

2.4.4 茶

試料を粉碎した後、その5gをビーカーに量り採り、水20mlを加えて2時間放置する。これにアセトニトリル150mlを加えてホモジナイザーにて3分間細砕した後、セライト545を厚さ1cm載せたロートを付した食塩10g入りの300ml分液ロート中へ吸引ろ過する。以下2.4.1と同様の操作を行う。

2.4.5 2004年度及び2005年度の測定対象農薬について

測定した農薬は、122種類でその対象農薬名を表1に示した。

3 結果及び考察

3.1 2004年度の検査結果について

2004年度は、国内産農産物23種、計61試料及び輸入農産物12種類、計23試料について検査を行った。その結果を表2に示した。

国内産トマト1試料からクロルフェナビルが0.02ppm、梨2試料からクレソキシムメチルが0.01ppm及び0.02ppm検出された。またきゅうり1試料からTPN 0.03ppm、クロルフェナビル 0.06ppmが検出され、小松菜からはピリミホスメチル 0.16ppmが検出された。その他の国内産及び輸入品からは、検討した農薬は検出されなかった。

検出された農薬については、GC/MSにてスペクトル等の同定を行い、GCにて定量を行った。検出された農薬の濃度は、何れも基準値のほぼ数分の一から百分

の一程度の濃度であった。

3.2 2005年度の検査結果について

2005年度は、国内産農産物25種、計73試料及び輸入農産物12種類、計19試料について検査を行った。その結果を表3に示した。

国内産についてイチゴでは、クレソキシムメチル 0.02ppm、テブフェンピラド 0.01ppm、ルフェヌロン 0.03ppm、ミクロブタニル 0.03ppm及びプロシミドン 0.08ppmが検出された。トマト1試料からは、アセフェート 0.41ppm及びプロシミドン 0.02ppmが検出された。リンゴでは、クレソキシムメチル0.03ppm~0.07ppm、フェンプロパトリン 0.04ppm及びキャプタン 0.48ppmが検出された。ほうれん草では、テフルベンズロン 0.07ppmが検出された。茶では、ピフェントリン 0.47ppm及びフルフェノクスロン 0.87ppm~0.97ppmが検出された。きゅうりでは、ミクロブタニル 0.08ppm、TPN 0.56ppm及びプロシミドン 0.01ppmが検出された。梨では、プロチオホス 0.02ppmが検出された。グリーンピースでは、トリアジメノール 0.09ppmが検出された。

一方輸入品では、いんげんではトリアジメノールが0.05ppm、ネギでは、プロシミドンが0.01ppm、オレンジでは、クロルピリホスが0.01ppm、レモンでは、クレソキシムメチルが0.03ppm検出された。検出された農薬の濃度は、国内産と同様に何れも基準値のほぼ数分の一から百分の一程度の濃度であった。これらの結

表2 2004年度農薬分析結果

	農産物名	検体数	検出農薬及び検出値 (ppm)		農産物名	検体数	検出農薬及び検出値 (ppm)	
国内産	トマト	7	クロルフェナビル 0.02	国内産	かぶ	1	-	
	ほうれん草	6	-		枝豆	1	-	
	玄米	5	-		グリーンピース	1	-	
	柿	4	-		ピーマン	1	-	
	だいこん	5	-		馬鈴薯	1	-	
	イチゴ	3	-		計	61		
	梨	3	クレソキシムメチル 0.01, 0.02		輸入品	ネギ	3	-
	なす	4	-			ブロッコリー	2	-
	ネギ	3	-			いんげん	2	-
	にんじん	3	-			えんどう	1	-
	茶	2	-			枝豆	1	-
	きゅうり	3	TPN 0.03, クロルフェナビル 0.06			グレーフルーツ	4	-
	キャベツ	2	-			オレンジ	4	-
	タマネギ	2	-			レモン	2	-
リンゴ	1	-	バナナ	2		-		
さといも	1	-	パイナップル	2		-		
小松菜	1	ピリミホスメチル 0.16	計	23				
栗	1	-	総計	84				

- ; 不検出

表3 2005年度農薬分析結果

	農産物名	検体数	検出農薬及び検出値 (ppm)		農産物名	検体数	検出農薬及び検出値 (ppm)
国産	イチゴ	5	プロシミドン 0.08, ルフェヌロン 0.03 ミクロブタニル 0.03, クレソキシム メチル 0.02, テブフェンピラド 0.01	国内産	もも	2	-
	トマト	9	アセフェート 0.41, プロシミドン 0.02		なす	4	-
	ミニネギ	2	-		グリーンピース	1	トリアジメノール 0.09
	リンゴ	3	-		枝豆	1	-
		2	クレソキシムメチル 0.07, 0.03 フェンプロパトリン 0.04, キャプタン 0.48		タマネギ	2	-
					ピーマン	1	-
					にんじん	2	-
					馬鈴薯	1	-
					計	73	-
	国内産	玄米	5		-	輸入品	枝豆
柿		5	-	ブロッコリー	2		-
だいこん		7	-	えんどう	1		-
ほうれん草		6	テフルベンズロン 0.07	ほうれん草	1		トリアジメノール 0.05
かぶ		1	-	いんげん	1		プロシミドン 0.01
栗		1	-	ネギ	2		クロルピリホス 0.01
茶		2	ピフェントリン 0.47, フルフェノクスロン 0.87, 0.97	オレンジ	2		クレソキシムメチル 0.03
小松菜		1	-	レモン	2		-
みずな		1	-	グレープフルーツ	2		-
きゅうり		4	プロシミドン 0.01, 0.01 ミクロブタニル 0.08, TPN 0.56	バナナ	2		-
梨	3	プロチオホス 0.02	パイナップル	2	-		
キャベツ	2	-	マンゴー	2	-		
			計	21			
			総計	94			

- ; 不検出

果は、農産物及び検出された農薬は異なるが、濃度的には2001年から2003年にかけて行なった斉藤ら¹⁾の調査結果とほぼ同様であった。

以上の結果から2004度に比して2005年度は、農薬の検出件数も種類も増加の傾向にあった。両年度とも検出された農薬の濃度は、規制基準値を大きく下回る濃度であった。このことから農産物の生産段階において、農薬の適正な使用がなされているものと推定される。しかしながら、2006年5月29日から施行されているポジティブリスト制の下では、規制基準値が未設定な作物あるいは農薬について一律基準値0.01ppmが適用されることから、これを基準に考えると、今回検出された農薬の濃度は、決して楽観視できるものではない。農薬使用に当たっては、その作物に残留規制基準

の有無を確認することが必要であり、また栽培地に隣接する作物の残留規制基準にも注意を払い、農薬を散布することが、ドリフトによる違反を防ぐ手立てでもあると考える。

いずれにせよ、2006年度には、ポジティブリスト制の施行により大幅な農薬の検査項目の加増があり、更に検出される農薬が増える可能性は大であると推察される。検出される濃度は、前年度と大きく変化することはないと推定されるが、一律基準に抵触しない農薬の使用が望まれる。

文 献

- 1) 斉藤行夫, 大浦 徹, 松永 明信: 農産物中の残留農薬調査, 富山県衛生研究所年報, 27, 156-159, 2004.

Investigation of Pesticide Residues in Agricultural Product. (2004 ~ 2005)

Koichi SHIRAKI, Hiroyuki TADA, Hiroyuki NAGAI, Syoko TOKURA

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

資 料

津屋川におけるダイオキシン類の組成と分布

安田 裕, 村瀬秀也, 中島孝康

要 旨

集水域内に特段のダイオキシン類の発生源がないと考えられる小河川で、河川水の環境基準値 (1pg-TEQ/L) を超過する事例が認められている。そこで、ダイオキシン類が高くなる機構解明の一助とするため、そのような河川のひとつである津屋川の詳細な調査を実施した。津屋川下流部における河川水中ダイオキシン類の同族体組成の推移について検討した結果、経年的な変化や変動は認められず、高い濃度のダイオキシン類が観察される原因は、組成の変化をともなう一過性の汚染源によるものではないと推察された。ダイオキシン類と関連水質項目との回帰分析を行った結果、ダイオキシン類濃度とSSとは相関関係にあることが明らかになった。また、同族体組成や汚染起源別寄与率の解析結果から、中～下流域で流入する2つの支川が、津屋川下流部におけるダイオキシン類濃度の上昇に関与していることが推察された。

キーワード：津屋川, ダイオキシン類, 汚染起源, 同族体組成

1 はじめに

ダイオキシン類対策特別措置法に基づき経年的に実施されているダイオキシン類モニタリング調査において、2～3の中小河川で河川水の環境基準値 (1pg-TEQ/L) を超えるダイオキシン類が観察されることがある。これらの河川においては、集水域内に特段のダイオキシン類の発生源がないと考えられる場合が多く、環境基準値を超過する原因については不明な点が多い。

岐阜県西南部の平野部を流下し、揖斐川に合流する津屋川においても、たびたびダイオキシン類濃度が高くなる事例¹⁾が認められている。そこで、高濃度のダイオキシン類が散発的に検出される原因解明の一助とするため、津屋川本川の上～下流部及び周辺の流入支川等を含めた詳細な調査を実施したのでその結果について報告する。

2 調査方法

2.1 津屋川の概況と調査地点

津屋川の河川概況及び本調査における調査地点を図1に示す。津屋川は養老郡養老町の養老山脈の麓に源を発し、津屋市内において揖斐川に合流する流路延長13.8kmの1級河川である。揖斐川への合流地点は感潮

域であり、潮位の上昇による揖斐川河川水の遡上を防ぐため、福岡大橋下流部に設置された水門により下流域の水位がコントロールされている。津屋川への主な流入支川は、流路が複雑に入り組み、流程が数kmの旧13ヶ村排水路と約6.1kmの五三川があり、いずれも養老町地内の平野域の水田地帯を流下して津屋市駒野地内で津屋川に合流している。両支川とも津屋川への合流地点には、利水のための樋門が設置されており、調査時の水流は常に停滞気味であった。

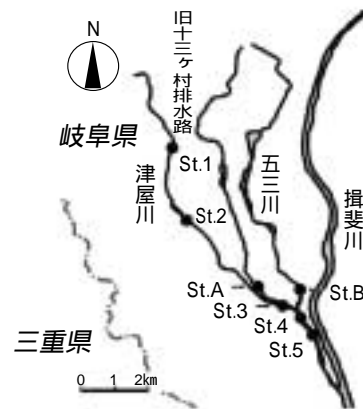


図1 津屋川の河川概況

2.2 調査内容と分析方法

津屋川福岡大橋地点 (St.5) におけるダイオキシン類の長期変化を明らかにするための経年調査, 津屋川における上流 (St.1) から下流 (St.5) への流下にとまなうダイオキシン類の変化及び流入する支川 (St.A, St.B) の影響を把握するための流程調査, 高濃度のダイオキシンが観察されやすい中～下流域 (St.2～St.5) を対象に, 関連水質項目をあわせて調査する詳細調査を実施した. 各調査における調査地点の一覧を表1に示す.

いずれの調査においても河川水中のダイオキシン類は「工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法²⁾」に, 河川底質中のダイオキシン類は「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル³⁾」に準拠して分析を行った. その他の関連項目については, 常法により測定した.

表1 調査目的ごとの調査地点の一覧

コード	区分	地点名	経年調査	流程調査	詳細調査
St.1	本川	津屋川 古新田			
St.2	本川	津屋川 志津新田			
St.3	本川	津屋川 駒野橋			
St.4	本川	津屋川 駒野			
St.5	本川	津屋川 福岡大橋			
St.A	支川	旧13ヶ村排水路			
St.B	支川	五三川			

3 結果及び考察

3.1 経年調査

津屋川では, 福岡大橋地点 (St.5) で平成13年度から河川水のダイオキシン類モニタリング調査が開始され, 以後継続して調査が行われている. そこで, これまで蓄積した河川水及び河川底質の調査結果を用いてダイオキシン類の推移を明らかにするとともに, 異性体や同族体の特徴を解析した.

3.1.1 河川水中のダイオキシン類

St.5 におけるダイオキシン類の濃度 (以後, T-DXNs

と記述) 及び毒性等量 (以後, TEQと記述) の推移を時系列的に整理して図2に示す. 平成13年5月に調査が開始されて以来これまでに9回の調査が行われた. この間のT-DXNsは 300～1000 pg/L, TEQは 0.35～1.3 pg-TEQ/Lの範囲であり, 4回の環境基準値超過が観察されている. しかし, いずれの場合も超過の程度は軽微で, すべての調査の平均値で評価すれば, T-DXNs 670 pg/L, TEQ 0.87 pg-TEQ/Lとなり, 環境基準値の1pg-TEQ/Lを下回った. また, 環境基準値の超過は, 5月, 12月, 4月, 10月とランダムに認められており, 季節的変動の要素は見いだせなかった.

次に, すべての調査データを用いてPCDDs, PCDFs, DL-PCBsの濃度ベースの存在比を検討し, 表2に示した. 調査結果を概観すると, 各存在比はPCDDs > PCDFs > DL-PCBsの順であり, St.5 におけるダイオキシン類の約9割以上がPCDDsで占められており, DL-PCBsの影響は非常に小さいことが分かった. 次いで, PCDD/Fsの同族体組成を図3に示した. ダイオキシン類濃度の高低に関わらず, どの調査事例も酷似した同族体組成を示しており, OCDD > HpCDDs > TeCDDsの順であった. これらの結果から, St.5におけるダイオキシン類の組成は常に一定であり, 時折ダイオキシン類濃度が高くなる原因は, 組成の変化をとまなう一過性の汚染源によるものではないと推察された.

表2 St.5の河川水中PCDDs,PCDFs,DL-PCBsの存在比

調査年月	PCDDs (%)	PCDFs (%)	DL-PCBs (%)
May-2001	91.9	4.2	3.9
Sep-2001	93.1	4.7	2.2
Sep-2002	87.3	4.1	8.6
Aug-2003	94.1	4.4	1.5
Dec-2004	94.6	4.2	1.2
Apl-2005	94.6	4.2	1.2
Jul-2005	94.2	4.2	1.6
Oct-2005	93.8	4.7	1.5
Jan-2006	94.3	3.8	1.9

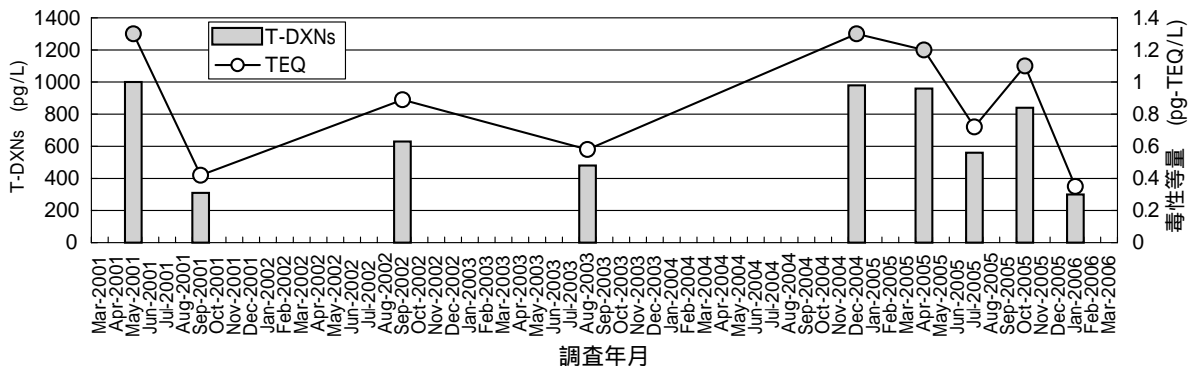


図2 津屋川河川水 (St.5) のダイオキシン類の推移

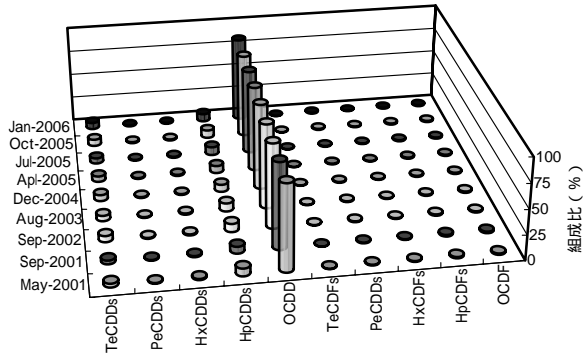


図3 津屋川河川水 (St.5) の同族体組織の推移

表3 St.5の底質中のダイオキシン類調査結果

調査年月	底質の組成	Ig.loss (%)	T-DXNs (pg/g)	TEQ (pg-TEQ/g)
Aug-2003	シルト混の砂	3.3	8600	14
Dec-2004	シルト混の砂	3.0	5600	8.7
Jul-2005	砂	2.5	3800	5.8

表4 St.5の底質中のPCDDs, PCDFs, DL-PCBsの存在比

調査年月	PCDDs (%)	PCDFs (%)	DL-PCBs (%)
Aug-2003	95.0	4.9	0.017
Dec-2004	95.1	4.8	0.027
Sep-2005	95.1	4.9	0.018

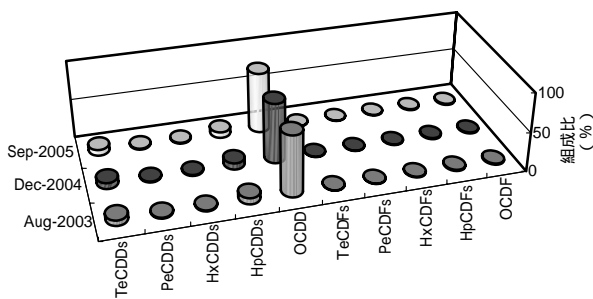


図4 St.5における底質中の同族体組織

3.1.2 河川底質中のダイオキシン類

福岡大橋地点 (St.5) の河川底質については、平成15年8月に最初の調査が行われ、これまで3回の調査が実施されている。表3に示すようにT-DXNsは3800～8600pg/g、TEQは5.8～14pg-TEQ/gの範囲であり、底質の環境基準値の150pg-TEQ/gに比して低い値であった。

次に、St.5におけるPCDDs, PCDFs, DL-PCBsの濃度ベースの存在比を解析して表4に示した。どの調査時も河川水と同様、PCDDs > PCDFs > DL-PCBsの順で、ダイオキシン類のほとんどがPCDDsで占められ、DL-PCBsの影響は非常に小さいことがわかった。次いで、PCDD/Fsの同族体組成を図4に示した。どの調査

時においても同族体は類似の組成を示し、河川水の場合と同様OCDD > HpCDDs > TeCDDsの順であった。河川底質中のダイオキシン類の組成は河川水のそれと酷似していることが確認され、水質と底質がきわめて密接に関連していることが推察された。

3.2 流れ調査

津屋川の流下にとまなう河川水中のダイオキシン類の変化傾向を把握するため、St.1 (上流部)、St.2 (中流部)、St.5 (下流部) でダイオキシン類を調査した。また、St.2とSt.5の間で合流している2支川の影響を把握するため、St.A, St.Bを併せて調査した。なお、調査は、平成17年4月の水質の安定した時期に行った。

調査結果を図5に示す。津屋川本川の上～中流部 (St.1～St.2) のT-DXNs及びTEQはきわめて低かったが、最下流部のSt.5では大きく上昇していた。また、St.AとSt.BのT-DXNs及びTEQは、津屋川のSt.2より顕著に高かった。したがって、St.5におけるT-DXNs及びTEQの上昇には、これら支川の水質が関与しているものと推察された。

次に、津屋川の流下にとまなう同族体組成の変化を図6に示した。St.1からSt.5への流下にしたがいOCDDの緩やかな上昇、TeCDDsの緩やかな減少が観察され、流下に伴わずかな組成変化が認められた。そこで、組成変化の要因を探索するため、全調査地点の異性体組成を詳細に解析しとて、TeCDDsでは1368-及び1379-TeCDDが大半を占めること、TeCDFsでは2468-TeCDFが突出して高いこと、HpCDFsでは1234689-HpCDFが高いことなど、過去に散布された除草剤の一種であるPCP、CNPの不純物の特徴⁴⁾が認められた。更に詳細な検討を加えるため、柏木らの提案するケミカルマスバランス-関数関係解析法(対数正規分布)⁵⁾を用い、各調査地点ごとの汚染起源別寄与率を算出した。なお、過去の知見⁶⁾から汚染起源をPCPの不純物、CNPの不純物、焼却排ガスの3つに限定した。また、各汚染起源の同族体組成データは既報⁷⁾のものを用いた。

汚染起源別の解析結果を表5に示した。津屋川本川における汚染起源別寄与率は、上流から下流に向かってPCPが79.93%、CNPが12.5%、焼却が9.2%へと変化した。一方、St.2とSt.5の間で流入する支川のSt.AとSt.Bでは、PCPが95と96%、CNPが3と2%、焼却が2と2%であり、St.5におけるPCP寄与率上昇に関して、本川への影響が推察された。また、同族体組成の観点でも、支川のSt.A及びSt.Bの組成とSt.5の組成の類似性が強く、流入支川のSt.5への影響が推察された。

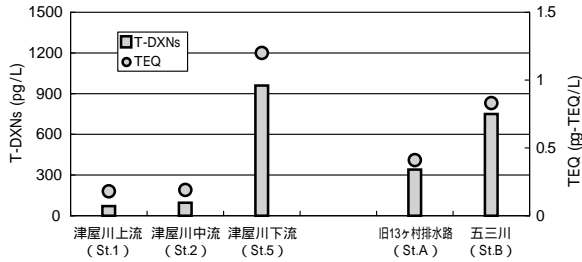


図5 流下にもなうダイオキシン類濃度とTEQの変化

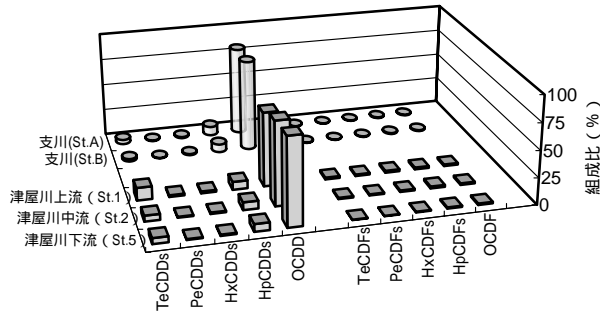


図6 流下にもなう同族体組織の変化

表5 流下にもなう汚染起源別寄与率の変化

調査地点(流下順に記述)	PCP (%)	CNP (%)	焼却 (%)
津屋川上流 (St.1)	79	12	9
津屋川中流 (St.2)	88	5	7
旧13ヶ村排水路 (St.A)	95	3	2
五三川 (St.B)	96	2	2
津屋川下流 (St.5)	93	5	2

3.3 下流域の詳細調査

津屋川の中～下流域 (St.2～St.5) 及び流入支川 (St.A, St.B) を対象に詳細調査を行った。なお、調査は、平成17年9月の流況の安定した時期を選び実施した。一般に、ダイオキシン類は水にほとんど溶けないため、河川水中では有機物や固形物に吸着して粒子態として挙動する⁸⁾と考えられている。そこで、ダイオキシン

類の挙動に影響を及ぼすと考えられる浮遊物質(SS), 人為活動の指標となる電気伝導率(EC), 藻類量の指標であるクロロフィルa (Chl.a) をあわせて調査した。

調査結果の一覧を表6に示す。津屋川本川のSt.3より下流部及び流入支川のSt.AとSt.Bでは河川水にわずかな着色と濁りを認め、外観的にも水質が悪化していることが窺えた。ダイオキシン類については、St.2の0.12pg-TEQ/LからSt.5の0.64pg-TEQ/Lまで上流から下流へ向かって高くなった。津屋川のSt.3の手前で支川St.Aの0.73pg-TEQ/L, St.4の手前でSt.Bの0.41pg-TEQ/Lが流入しており、流程調査の場合と同様、これら支川の影響が推察された。

次に、各調査地点のT-DXNsとSS, EC, Chl.aとの関

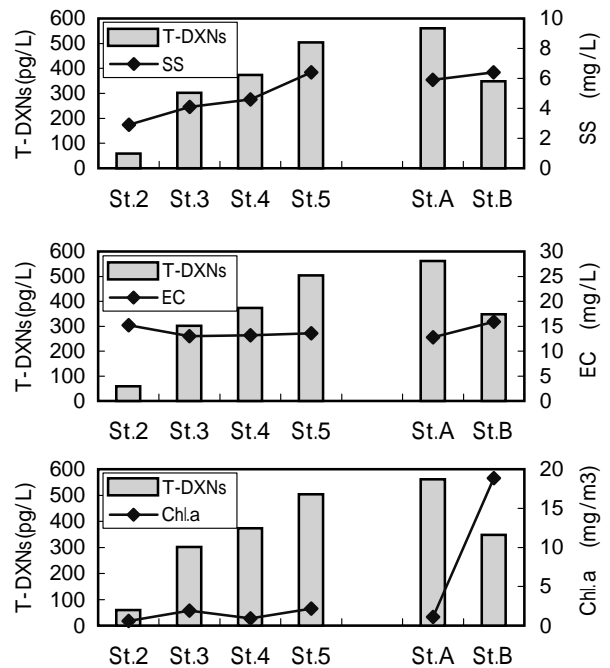


図7 ダイオキシン類濃度とSS,EC,Chl.aとの関係

表6 津屋川下流部の詳細調査結果

調査日(天候)	平成17年9月9日(天候:快晴)					
	津屋川 本川				支 川	
調査河川の区分	St.2	St.3	St.4	St.5	St.A	St.B
地点コード	St.2	St.3	St.4	St.5	St.A	St.B
気温()	33.3	34.2	31.2	36.9	37.5	35.0
水温()	20.5	25.6	24.3	24.6	28.7	30.0
色	無色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色
濁り	なし	微濁	微濁	微濁	微濁	微濁
臭気	なし	なし	なし	微ドブ臭	微ドブ臭	微ドブ臭
pH	6.6	6.9	6.7	6.7	6.9	7.3
SS (mg/L)	2.9	4.1	4.6	6.4	5.9	6.4
EC (mS/m)	15.2	13.0	13.2	13.6	12.8	15.9
Chl.a (mg/m ³)	0.6	1.9	0.9	2.2	1.1	18.9
T-DXNs (pg/L)	59	302	374	504	561	348
TEQ (pg-TEQ/L)	0.12	0.34	0.47	0.64	0.73	0.41

係を図7に示すとともに、回帰分析を行った。T-DXNsとSSとの間には、相関係数 $r=0.835$ ($P=0.0387$) が得られたが、EC, Chl.aについては、それぞれ $r=-0.560$ ($P=0.247$), $r=0.0146$ ($P=0.978$) であり、有意な相関関係は認められなかった。なお、St.BのT-DXNsに対応するSSは、回帰式により見積もられた値に比して高い値であった。この原因は、同地点のChl.aが他に比して顕著に高いことから、藻類依存性のSSの影響であると推測されたが、調査数が少いため詳細な説明はできなかった。

4 まとめ

津屋川の河川水で不定期に高いダイオキシン類が観察される事象の原因解明の一助とするため、流入支川等を含む詳細な調査を実施した。その結果、津屋川下流部 (St.5) における水質と底質の同族体組成は類似性が強く、互いに密接な関係にあることが示唆された。また、河川水中のダイオキシン類濃度の高低に関わらず、同族体組成の経年変化は認められなかった。したがって、津屋川におけるダイオキシン類の起源は、調査開始以来大きく変化しておらず、高いダイオキシン類が認められる原因は、組成の変化を伴う一過性の汚染源によるものではないと推察された。

下流部で実施した詳細調査の結果から、ダイオキシン類濃度とSSとは相関関係にあることが分かった。また、中～下流域で津屋川に流入する2つの支川 (St.AとSt.B) では、ダイオキシン類濃度とSSが高い傾向であることや、流程調査における支川流入前 (St.2) と流入後 (St.5) の汚染起源別寄与率の解析結果や同族体組

成の変化の状況から、両支川が津屋川下流部 (St.5) のダイオキシン類濃度の上昇に関与していることが推察された。

文 献

- 1) 岐阜県まると環境パビリオン環境データバンク：ダイオキシン類モニタリング調査結果。
- 2) 日本規格協会：工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法，2005。
- 3) 環境庁水質保全局水質管理課：ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル，2000。
- 4) 柴山基，安田賀子，中井勉，林篤宏，井上毅，高菅卓三：ダイオキシン類分析における指標異性体について (その2)，第10回環境化学討論会資料，104-105，2001。
- 5) 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。
- 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) 安田裕，村瀬秀也：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の推算と実試料への適用，岐阜県保健環境研究所報，12，1-10，2004。
- 8) 酒井伸一：ダイオキシン類による水環境汚染，水環境学会誌，21，396-401，1998。

Composition and Distribution of PCDD/Fs and DL-PCBs in TSUYA River

Yutaka YASUDA, Hideya MURASE, Takayasu NAKASHIMA

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

資 料

硝酸性窒素による地下水汚染とその浄化対策

寺尾 宏

要 旨

近年、硝酸性窒素による地下水汚染が各地で明らかになり、大きな環境汚染問題の1つになっている。汚染原因の多くが日常生活や農業生産活動と関わりがあり、薬品を扱う事業所が主な汚染源であるVOC汚染の場合と比較すると、その対策は多くの困難を伴う。浄化対策は、汚染原因を明らかにすることがまず求められる。窒素の負荷量を推定するためには、汚染地周辺の土地利用状況の調査が重要であり、農業関係者の協力が不可欠となる。

工学的な浄化は、現在実証試験の段階にあるが、バイオレメディエーション技術による脱窒プロセスを利用した技術が成果をあげている。

キーワード：地下水汚染，硝酸性窒素，浄化対策，バイオレメディエーション技術

1 はじめに

地下水に含まれる硝酸性窒素が水質汚濁防止法に基づく基準項目に追加されたのは比較的新しく1999年2月である（基準値は亜硝酸性窒素との合量で10mg/l）。一方、水道水（飲料水）の基準値は古くから設定されており1904年（明治37年）に制定された「協定試験法」には、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素はアンモニア性窒素とともに飲用適否の判定項目にあげられている¹⁾。現在の水道法でも、環境基準と同じ値が基準値になっており、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素の過剰摂取は、血液中の酸素の運搬を阻害して、乳幼児を中心に「メトヘモグロビン血症」と呼ばれる疾病を比較的短期間に発症させる。国内でも農村地域で乳児が汚染した井戸水を飲用して発症した事例が報告されている²⁾。

ここでは、全国各地でみられる硝酸性窒素による地下水汚染を取り上げ、汚染の特徴、汚染が明らかになった場合の調査方法、浄化対策、について述べる。

なお、環境基準項目は「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」となっているが、汚染した地下水を含めて通常の地下水に亜硝酸性窒素はほとんど含まれていないので（通常0.1mg/l未満のレベル）、以下、硝酸性窒素として述べることにする。

2 硝酸性窒素による地下水汚染の特徴

2.1 汚染の顕在化

2005年12月に環境省から発表された2004年度地下水質測定調査結果によると、環境基準が設定されている26項目の中で「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」の基準超過率が最も高く、全国4,260調査地点の中で5.5%に相当する235地点で基準超過がみられた³⁾。これは、近年各地で汚染事例が明らかになっているトリクロロエチレン0.4%（4,234地点中18地点）、テトラクロロエチレン0.5%（4,248地点中22地点）など揮発性有機化合物（VOC）と比較して極めて高い超過率である。高い超過率は、表1に示すように1994年度に要監視項目として調査が始まって以来ほぼ同じ水準で推移している。このように「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」による地下水汚染は各地で顕在化している。しかし、浄化対策はやっと端緒についたばかりであり、汚染原因の多くが日常生活や農業生産活動にあり、薬品を扱う事業所が主な汚染原因者であるVOC汚染の場合と比較するとその対策は多くの困難を伴う。

表1 硝酸性窒素の年度別基準超過率の推移
(環境省地下水全国調査結果³⁾より作成)

調査年度	調査井戸(本)	超過数(本)	超過率(%)
1994年度	1,685	47	2.8
1995年度	1,945	98	5.0
1996年度	1,918	94	4.9
1997年度	2,654	173	6.5
1998年度	3,897	244	6.3
1999年度	3,374	173	5.1
2000年度	4,167	253	6.1
2001年度	4,017	231	5.8
2002年度	4,207	247	5.9
2003年度	4,288	280	6.5
2004年度	4,260	235	5.5

2.2 汚染原因

地下水に含まれる硝酸性窒素の濃度上昇の原因はいくつか考えられるが、現在、基準値の超過が問題となるレベルの汚染源としては、主につぎの3つがあげられる⁴⁾。

生活排水

下水道の未整備地区では、し尿浄化槽放流水、台所排水などが直接あるいは排水路などを通して地下浸透し汚染を引き起こす。同時に、大腸菌などの細菌汚染の可能性も考えられる古典的な汚染でもある。下水道の敷設、排水路の整備など適正な排水管理により、汚染を防ぐことが可能である。

畜産廃棄物

家畜の排せつ物、畜舎廃水や資材など畜産廃棄物からの地下浸透による。特に、豚舎、牛舎などから出る糞などの廃棄物を野外に放置する「野積み」は高濃度の汚染を引き起こす。降雨などによる流出や浸透の防止、適正な管理の下でのたい肥化など、地域ぐるみの

廃棄物処理を行うことが汚染の防止に結びつく。

施肥

化学肥料、有機肥料(たい肥)など窒素肥料の溶脱により汚染が引き起こされる。窒素肥料は植物成長に必須の物質であり、野菜や茶など食料生産のために広い農地に散布される。典型的な面源汚染であり、汚染原因者も工場のように特定できないこともあり、汚染防止や浄化対策には多くの困難が伴う。

近年、各地で問題になっている汚染事例の多くは、によると考えられる。表2に、硝酸性窒素による汚染の特徴をVOCの場合と対比させて示した。

2.3 汚染のメカニズム

動物、植物などの生命体には有機体の窒素(タンパク質、アミノ酸など含窒素化合物)が含まれており、土壌中では、硝化細菌など土壌微生物の働きでアンモニア性窒素(NH₄-N)、さらに亜硝酸性窒素(NO₂-N)、硝酸性窒素(NO₃-N)へと短期間で変化する。たい肥、種かすなど植物由来の有機肥料はもとより、生活排水、畜産廃棄物など有機性排水に含まれる窒素成分はこの分解過程をたどる。一方、化学肥料の窒素成分は、多くが硫酸アンモニウム(アンモニア性窒素)、尿素の形で含まれており、土壌中で同じく土壌微生物の働きで亜硝酸性窒素、硝酸性窒素へと変化する。作物には、主に硝酸性窒素、一部の作物ではアンモニア性窒素として吸収される。硝酸性窒素は水に溶けやすく降水などにより溶脱して作土層から飽和帯(地下水)へ移行して、地下水の濃度上昇、さらに汚染を引き起こす⁵⁾。

表2 硝酸性窒素による地下水汚染の特徴(VOC汚染との比較)

	硝 酸 性 窒 素			揮発性有機化合物(VOC)
	生活排水	畜産廃棄物	肥料(化成、有機)	化学薬品
発生源	住宅地	畜舎付近 投棄場所	農耕地 (畑、茶園、果樹園)	工場 廃物処分場
汚染形態	主に点源	主に点源	面源	点源
発生原因	日常生活	不適正処理	農業活動	過失、不法投棄
対 策	下水道整備	適正な処理	代替物資がない 施肥技術の改善 (負荷量の低減)	適正な使用 代替品の使用
除去技術	なし (実証試験終了)			あり 多大の費用と 期間を要する

3 汚染の発見, 原因調査

3.1 汚染の発見

汚染の発見は, 先に述べた水質汚濁防止法に基づく全国規模の調査や, 保健所等で行っている飲用井戸の水質検査などで明らかになることが多い。全国調査は概況調査と呼ばれており, 各都道府県内をメッシュに区分して, その中から毎年ランダムに選んだ地点を対象に水質測定が実施されており, 先に示したように2004年度の硝酸性窒素の調査地点数は4,260を数える。汚染が発見された場合, 周辺井戸の水質調査や土地利用状況の調査を実施する。飲用井戸が汚染地域にある場合は緊急の飲用指導(水道への切り換え等)を行うことが必須である。汚染範囲がある程度特定でき, 小規模な汚染で飲用井戸がない場合は, 汚染井戸あるいは周辺井戸のモニタリングを継続する。汚染範囲が広く高濃度汚染の場合は, 関係機関の連携をとり, 専門家を交えた調査委員会等を設置して対策を進める。

3.2 汚染原因の究明

汚染原因を明らかにすることが浄化対策の第一歩となる。複合的な汚染の可能性が考えられる場合には, 原因別の負荷量を推定して個別に対策を立てることも視野に入れる。調査方法については, 水文調査や水質調査など一般的な地下水汚染調査と同じであるが, 特に汚染サイトを含む周辺の土地利用状況の調査が重要である。このため, 原因として畜産, 施肥の可能性がある場合は, 農業関係者の協力が必要となり, 可能であれば中心的な役割を担うことも考えるべきである。作物種別ごとの作付け状況, 施肥量, 畜産関係では飼育家畜頭数, 排水や廃棄物の処理状況などの調査を行い, 他の調査項目とあわせて負荷量を推定する。

また, 汚染原因を推定する方法の1つに, 窒素同位体組成を指標にする方法がある。これは, 無機体の窒素(化学肥料など)と有機体の窒素(生活排水, 畜産廃棄物)の質量数14と15の同位体組成比がわずかに異なることを利用したもので, 地下水の硝酸性窒素の同位体組成を測定することにより, 例えば化学肥料由来か, 畜産由来かを推定することができる⁶⁾。

4 浄化対策

汚染原因がある程度明らかになれば, つぎに浄化対策を考えることになる。対策は, 生活排水の適正処理, 畜産廃棄物の適正処理, 施肥技術の改善(減肥対策)等による負荷量の低減が基本となる。これらは, 環境, 農業, 水道, 衛生の各分野が連携を密にして取り組むことが重要であり, 工学的な浄化技術が確立された

VOCによる汚染の場合とは大きく異なる。硝酸性窒素の工学的な浄化技術は, 後述するように実証試験が終了して実用化の緒についたばかりである。

一方, 飲用井戸水を対象に, 揚水した地下水をイオン交換法や電気透析法などで浄化する技術が実用化されている。国内でも専用水道の浄化プラントが稼働しており, 一般家庭用の蛇口につける浄水器も市販されている。しかし, 環境水としての地下水の浄化を目的としておらず, 吸着あるいは濃縮して除去した窒素成分の新たな処理が問題となる場合もある。

4.1 施肥技術の改善による負荷量の低減化

施肥が原因の汚染対策は, 減肥を中心とする施肥技術の改善が基本となる。農作物がその地域の特産品であることも多く, 収穫量を落とさず品質低下を招かないように減肥対策を考える。慣習的な施肥基準が過剰な施肥量になっていないか再検討することも合わせて必要な場合がある。

減肥対策は一般的には被覆肥料などの遅効性肥料の導入により可能となるが, 効果が明らかになるまでには何年もの長期間を必要とする。ここで, 1990年代に岐阜県各務原市で行われた施肥技術の改善試験の成果を2つ紹介する。1つは, 効率的施肥方法改善調査の一環としてライシメータを用いて施肥窒素の動向を明らかにする目的で行われた⁷⁾。施肥量に対する窒素流出率は, 化成肥料52.1~62.2%に対し, 被覆肥料21.4~30.3%であり, 浸透水の硝酸性窒素濃度の全調査期間平均値は48.2~51.2mg/l, 被覆肥料21.7~24.6mg/lであった。この結果は, 被覆肥料の使用による施肥改善が環境への負荷量を大きく減少させることを示した。2つ目の試験は, 市内の実験圃場で行われた施肥形態と窒素吸収量との関係を明らかにする重窒素肥料を用いた試験である⁸⁾。その結果, 慣行栽培法では基肥の窒素吸収率はわずか3.16%で, 2回の追肥ではそれぞれ22.23%, 22.67%であり, 全施用窒素量に対する窒素吸収量はわずか24.99%に過ぎないことを明らかにした。さらに, 被覆肥料を用いる追肥重点型減肥栽培により, 当時の10アール当たり25kgの窒素量を12kgまで減らしても収量, 品質を落とさず栽培が可能であることを提示した。

これらの成果をもとに, ニンジン栽培の施肥が原因で地下水汚染が潜在化して水道水源への影響が懸念されていた各務原市の浄化対策が実施された。畑作地帯周辺の地下水の硝酸性窒素濃度は減少し, 汚染軽減が顕著に認められた。その詳細はここでは省略するが, これまで発表されている報告を参考にさせていただいた

い^{9,10)}。

4.2 工学的な浄化技術を用いた低減化(実証実験)

水中の溶存酸素濃度が低下すると、酸素以外の無機化合物や有機化合物を利用して生育を続ける微生物がいる。土壤中に広く棲息する脱窒菌はその一種であり、水中の有機物を利用して硝酸性窒素(硝酸イオン)を窒素ガスにまで還元して無害なものにする。

1999年度から2002年度まで4年間「透過性浄化壁工法」の実証試験を環境省の硝酸性窒素総合対策推進事業として各務原市内で岐阜県保健環境研究所と大成建設(株)が共同して実施した。固形有機物(生分解性プラスチック)を電子供与体(微生物のえさ)にして地下水を汲み上げることなく帯水したままの状態での硝酸性窒素を窒素ガスに分解浄化する工法である。以下、その概要を紹介する。

図1に、透過性浄化壁工法の概略図を示した。これは、帯水層に生分解性プラスチックと鉄粉で脱窒菌の繁殖環境をつくり、微生物の働きで地下水浄化を行うバイオレメディエーション技術の一つである。生物学的脱窒は嫌気条件下で、窒素酸化物を電子受容体とする還元反応であり、反応が起こるためには電子供与体が必要となる。この電子供与体に分解性の固形有機物として生分解性プラスチックを使用した。また、微生物脱窒に必要な嫌気状態の維持に鉄粉を添加した。生分解性プラスチックの分解速度と脱窒菌の脱窒速度を制御できれば二次汚染を引き起こさないメンテナンスフリーな硝酸性窒素の分解浄化が可能となる。

浄化壁工法の実際の施工は、鉄粉と生分解性プラスチックを含む反応剤を充填した何本もの透過性の高い反応杭を直線的に帯水層に配置し、緩やかに流動する地下水に含まれる硝酸性窒素を窒素ガスに分解して、

帯水層全体を浄化する。

実証試験では1本の反応杭を施工して試験を実施した。透過性地下水浄化壁となる反応杭は、直径1m、帯水層を鉛直に貫通して地表から基盤岩付近の不透水層(深度23m)まで掘削することにより施工した。この中に、碎石約25トンに鉄粉2トン、生分解性プラスチック0.5トンを混合して充填した。試験を開始してから3年が経過した2003年1月には硝酸性窒素濃度は、周辺約11mg/lに対して反応杭を通過した後1mg/lのレベルまで低下し、90%以上の除去効果が継続して働いていることを確認でき、実用化が可能であることを実証した^{11,12)}。

5 まとめ

近年、硝酸性窒素による地下水汚染が各地で明らかになり、大きな環境汚染問題の一つになっている。工学的な浄化技術も実用化レベルにまで達したが、根本的な対策は、施肥が汚染原因の場合、慣習的施肥形態の見直しや遅効性肥料の導入などによる施肥技術の改善である。一部の地域では、農業関係者の理解と協力により、地下水汚染の軽減、浄化の取り組みがみられるようになったが、代替品がなく負荷量をゼロにできないため対策には多くの困難が伴う。

また、畜産廃棄物が原因の場合、たい肥化など適正な処理による環境負荷量の低減対策が重要となる。しかし、畜産が盛んな地域では畜産廃棄物の発生量がたい肥の需要を大きく上回っており、余剰分の処理に困り、やむなく施肥以外の目的で農耕地に投入して汚染を引き起こしているケースもみられる。バイオマス利用など広い視野から畜産廃棄物問題を考えることも汚染軽減につながると期待される。

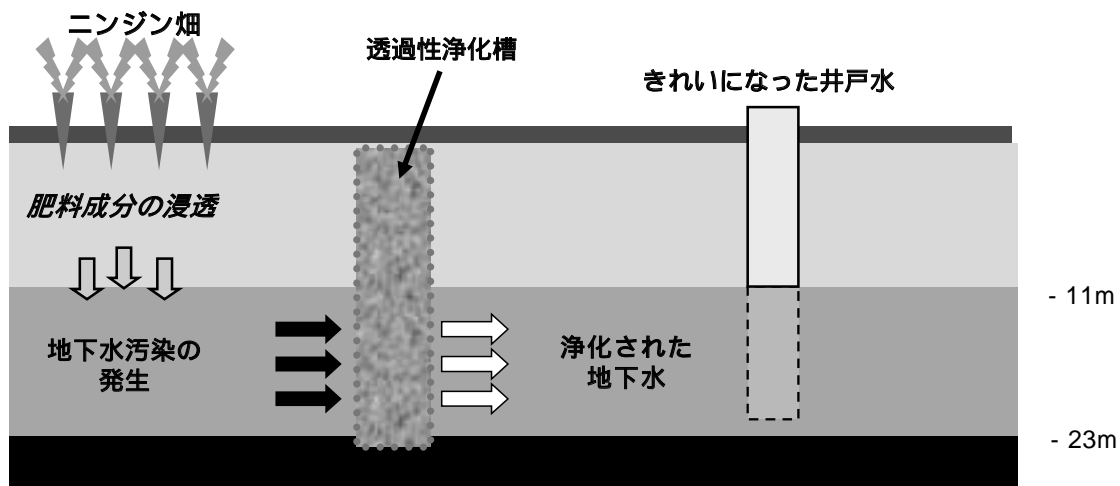


図1 透過性浄化壁の概略図

文 献

- 1) 日本水道協会：上水試験方法 - 解説編 - . 日本水道協会, 1060~1061, 2001
- 2) 田中淳子, 堀米仁志, 今井博則, 森山伸子, 齋藤久子, 田島静子, 中村了正, 滝田齋：井戸水が原因で高度のメトヘモグロビン血症を呈した1新生児例. 小児科臨床, 49, 1661~1665, 1996
- 3) 環境省：平成16年度全国地下水質測定結果. 環境省水・大気環境局, 2005
- 4) 寺尾宏：誌面講座「地下水・土壌汚染10. 硝酸性窒素汚染の浄化対策」. 地下水学会誌, 45, 335~344, 2003
- 5) 前田守弘：誌面講座「地下水・土壌汚染8. 硝酸性窒素の動態」. 地下水学会誌, 45, 189~199, 2003
- 6) 寺尾宏, 加藤喜久雄：窒素同位体組成 (^{15}N) を指標とする硝酸性窒素汚染地下水の原因究明手法. 第8回地下水・土壌汚染とその汚染防止に関する研究集会講演集, 17~20, 2002
- 7) 北嶋敏和：黒ボク土壌における「にんじん」の効率的施肥. 岐阜県農業総合研究所報告, 4, 1~35, 1991
- 8) 堀内孝次：地下水汚染防止のための施肥改善に関する研究報告. 1~84, 岐阜大学農学部作物栽培学研究室, 1996
- 9) 各務原地下水研究会：よみがえる地下水. 1~311, 京都自然史研究所, 1994
- 10) 寺尾宏：畑作地帯の硝酸性窒素による地下水汚染と軽減対策. 水環境学会誌, 19, 956-960, 1996
- 11) 寺尾宏, 副島敬道, 伊藤雅子, 今村聡：透過性地下水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 - . 日本地下水学会2003年秋季講演会講演要旨集, 144~145, 2003
- 12) 環境省：硝酸性窒素による地下水汚染対策事例集. 209~234, 環境省水環境部, 2004

Groundwater Pollution by Nitrate-Nitrogen and its Measures

Hiroshi TERAO

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

1 他誌掲載論文

Liquid chromatographic-mass spectrometric method for detection of estrogen in commercial oils and in fruit seed oils

Phillip Tong^{*}, Yoji Kasuga^{*}, Cheang Khoo^{**}

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

^{**} *Center for Complementary Medicine Research*

Journal of Food Composition and Analysis, 19, 150-156 (2006)

A fast, simple and sensitive liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) method has been developed for the determination of estrogen in selected edible oils, pomegranate seeds and date palm seeds. The technique uses an acetone solution of the edible oil and acetone extraction of the seed sample for concentration and purification by gel permeation chromatography, followed by LC-MS analysis. The detection limit for estrone in oil is 0.3ng/g with recoveries of between 70% and 80% with standard deviations of < 7%.

Rotational isomerism of a resveratrol tetramer, shoreaketone, in *Shorea uliginosa*

Tetsuro Ito^{*}, Miyuki Furusawa^{*}, Ibrahim Iliya^{**}, Toshiyuki Tanaka^{*}, Ken-ichi Nakaya^{*},
Ryuichi Sawa^{***}, Yumiko Kubota^{***}, Yoshikazu Takahashi^{***}, Soedarsono Riswan^{****}, Munekazu Inuma^{**}

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

^{**} *Gifu Pharmaceutical University*

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

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

Tetrahedron Lett., 46, 3111-3114 (2005)

A new resveratrol tetramer, shoreaketone, was isolated from the stem bark of *Shorea uliginosa* (Dipterocarpaceae). The structure and the relative configuration were confirmed on the basis of 1D- and 2D-NMR spectral data. The structure has a novel framework of fused heptacyclic ring system including an α,β -unsaturated carbonyl group. In NMR spectra, shoreaketone is observed as two different conformers due to rotational isomerism.

Novel, Complex Flavonoids from *Mallotus philippensis* (Kamala Tree)

Miyuki Furusawa^{*}, Yoshimi Ido^{**}, Toshiyuki Tanaka^{*}, Tetsuro Ito^{*}, Ken-ichi Nakaya^{*}, Iliya Ibrahim^{***}, Masayoshi Ohyama^{**}, Munekazu Iinuma^{***}, Yoshiaki Shirataki^{****}, Yoshikazu Takahashi^{*****}

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

^{**} *Gifu Prefectural Forest Science Research Institute*

^{***} *Gifu Pharmaceutical University*

^{****} *Faculty of Pharmaceutical Sciences, Josai University*

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

Helv. Chim. Acta, 88, 1048-1058 (2005)

One new flavanone, 4'-hydroxyisorottlerin, and two new chalcone derivatives, kamalachalcones C and D, were isolated from *Mallotus philippensis* (kamala tree). The largest compound (M, 1098 g/mol) was shown to possess a unique, fused-ring system made of two hydroxy-chalcone units, giving rise to eight fused benzene/pyran units. From the same plant, the following six known compounds were also isolated: kamalachalcone A and B, isoallorottlerin, isorottlerin, 5,7-dihydroxy-8-methyl-6-prenylflavanone, 6,6-dimethylpyrano (2",3":7,6) -5-hydroxy-8-methylflavanone, and rottlerin. The structures of the new compounds were confirmed by spectral analyses, including 2D-NMR techniques, and the full ¹³C-NMR assignments of the known flavanones are published for the first time.

Antioxidant Activity of Hydroxyflavonoids

Miyuki Furusawa^{*}, Toshiyuki Tanaka^{*}, Tetsuro Ito^{*}, Asami Nishikawa^{**}, Naomi Yamazaki^{**}, Ken-ichi Nakaya^{*}, Nobuyasu Matsuura^{***}, Hironori Tsuchiya^{****}, Motohiko Nagayama^{****}, Munekazu Iinuma^{**}

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

^{**} *Gifu Pharmaceutical University*

^{***} *Faculty of Science, Okayama University of Science*

^{****} *Asahi University School of Dentistry*

J. Health Sci., 51, 376-378 (2005)

The antioxidant activity of 28 natural and synthetic hydroxyflavonoids was estimated through the 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical, superoxide scavenging activities and lipid peroxidation inhibition. The result showed the hydroxylation pattern had close relationship with the appearance of activities.

Vaticanol C-induced cell death is associated with inhibition of pro-survival signaling in HL60 human leukemia cell line

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

^{*} *Gifu International Institute of Biotechnology*

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

^{***} *Gifu Pharmaceutical University*

Biosci. Biotechnol. Biochem., 69, 353-356 (2005)

Recently, we found that vaticanol C (a resveratrol tetramer), which was isolated from stem bark of Dipterocarpaceae, exhibited growth suppression and induction of apoptosis via the loss of mitochondrial membrane potential and consequent caspases activation. The detailed mechanisms are not clearly understood. We decided to attempt to gain further insight into the mechanisms underlying vaticanol C-induced apoptosis in HL-60 cells. Treatment of HL-60 cells with vaticanol C was found to cause a marked decrease in the level of phosphorylated extracellular signal-regulated kinase (ERK) concurrent with inhibited phosphorylation of its upstream kinase mitogen-activated protein kinase kinase (MEK). Moreover, exposure to vaticanol C led to a significant reduction in the level of phosphorylated Akt. Thus, vaticanol C induced inhibition of both ERK and Akt phosphorylation, resulting in reduced phosphorylation of Bad. These results suggest that vaticanol C might induce apoptosis via a mechanism involving activation of Bad through disruption of pro-survival signaling pathways.

Two Novel Trimeric Resveratrol Derivatives from *Cotylelobium lanceolatum*

Tetsuro Ito^{*}, Zulfiqar Ali^{**}, Miyuki Furusawa^{*}, Ibrahim Iliya^{**}, Toshiyuki Tanaka^{*}, Ken-ichi Nakaya^{*},
Jin Murata^{***}, Dedy Darnaedi^{****}, Masayoshi Oyama^{**}, Munekazu Iinuma^{**}

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

^{**} *Gifu Pharmaceutical University*

^{***} *Botanical Gardens, Koishikawa, Graduate School of Science, University of Tokyo*

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

Chem. Biodivers., 2, 1200-1216 (2005)

Two new resveratrol trimers, cotylelophenols A (1) and B (2), were isolated from the stem of *Cotylelobium lanceolatum* (Dipterocarpaceae), together with ten known resveratrol oligomers. The structures of the isolates were established on the basis of spectroscopic analyses, including a detailed NMR spectroscopic investigation of 1 under different conditions. Compound 1 is the first resveratrol trimer with a rearranged 4-hydroxyphenyl group. Four possible biogenetic pathways towards resveratrol oligomers are proposed.

Xanthones induce cell-cycle arrest and apoptosis in human colon cancer DLD-1 cells

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

^{*} *Gifu International Institute of Biotechnology*

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

^{**} *Gifu Pharmaceutical University*

Bioorg. Med. Chem., 13, 6064-6069 (2005)

We investigated the antiproliferative effects of four structurally similar prenylated xanthones, alpha-mangostin, beta-mangostin, gamma-mangostin, and methoxy-beta-mangostin, in human colon cancer DLD-1 cells. The xanthones strongly inhibited cell growth at 20 microM and their antitumor efficacy was correlated with the number of hydroxyl groups. Hoechst 33342 nuclear staining and nucleosomal DNA-gel electrophoresis revealed that the antiproliferative effects of alpha- and gamma-mangostin, but not that of beta-mangostin, were associated with apoptosis. It was also shown that their antiproliferative effects were associated with cell-cycle arrest by affecting the expression of cyclins, cdc2, and p27; G1 arrest was by alpha-mangostin and beta-mangostin, and S arrest by gamma-mangostin. These findings provide a relevant basis for the development of xanthones as an agent for cancer prevention and combination therapy with anti-cancer drugs.

New Resveratrol Tetramers from the Stem Bark of *Upuna borneensis*

Tetsuro Ito^{*}, Zulfiqar Ali^{**}, Miyuki Furusawa^{*}, Ibrahim Iliya^{**}, Toshiyuki Tanaka^{*}, Ken-ichi Nakaya^{*},
Jin Murata^{***}, Dedy Darnaedi^{****}, Masayoshi Oyama^{**}, Munekazu Iinuma^{**}

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

^{**} *Gifu Pharmaceutical University*

^{***} *Botanical Gardens, Koishikawa, Graduate School of Science, University of Tokyo*

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

Chem. Biodivers., 2, 1673-1684 (2005)

Five new resveratrol tetramers, upunaphenols H - J (1 - 3) and trans- (4) and cis-upunaphenol K (5), were isolated from the stem of *Upuna borneensis* (Dipterocarpaceae). Their structures were elucidated on the basis of 1D- and 2D-NMR as well as FAB-MS data. Compounds 1 - 3 bear a rare biphenyl bond in their frameworks. Compounds 1 and 2 have an unprecedented nonacyclic fused ring system, and compounds 2 and 3 have symmetrical structures.

Nepalensinols D,G, New Resveratrol Oligomers from *Kobresia nepalensis* (Cyperaceae)
as Potent Inhibitors of DNA Topoisomerase II

Masashi Yamada^{*}, Ken-ichiro Hayashi^{**}, Hiroshi Hayashi^{**}, Ryota Tsuji^{**}, Kazuyuki Kakumoto^{**},
Shogo Ikeda^{**}, Takuji Hoshino^{***}, Ken Tsutsui^{****}, Kimiko Tsutsui^{****}, Tetsuro ITO^{*****}
Munekazu Inuma^{*****}, Hiroshi Nozaki^{**}

^{*} Meiji Dairies Corporation

^{**} Department of Biological Chemistry, Faculty of Science, Okayama University of Science

^{***} Department of Biosphere-Geosphere System Science, Faculty of Informatics, Okayama University of Science

^{****} Graduate School of Medicine, Dentistry and Pharmaceutical Science, Okayama University

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

^{*****} Gifu Pharmaceutical University

Chem. Pharm. Bull., 54, 354-348 (2006)

Four new resveratrol oligomers, nepalensinols D, G, were isolated from the stem of *Kobresia nepalensis* (Cyperaceae). The structures were determined by detailed NMR spectral analysis. The compounds were assessed for their inhibitory activity against human topoisomerase II, a potential target of anti-tumor agents. These stilbenoids showed potent inhibitory activity against human topoisomerase II with IC₅₀ values of 5.15 μM.

Resveratrol Oligomers and Their O-Glucosides from *Cotylelobium lanceolatum*

Tetsuro Ito^{*}, Zulfiqar Ali^{**}, Miyuki Furusawa^{*}, Ibrahim Iliya^{**}, Toshiyuki Tanaka^{*}, Ken-ichi Nakaya^{*},
Jin Murata^{***}, Dedy Darnaedi^{****}, Munekazu Inuma^{**}

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

^{**} Gifu Pharmaceutical University

^{***} Botanical Gardens, Koishikawa, Graduate School of Science, University of Tokyo

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

Chem. Pharm. Bull., 54, 363-367 (2006)

Three new resveratrol oligomers together with four known glucosides of resveratrol oligomers were isolated from an acetone soluble part of stem of *Cotylelobium lanceolatum* (Dipterocarpaceae). The structures of new compounds were determined by spectral data analysis. The characteristic properties observed in the NMR spectra were also discussed.

Four New Trimeric Stilbene Glucosides from *Welwitschia mirabilis*

Hiroko Murata^{*}, Ibrahim Iliya^{**}, Toshiyuki Tanaka^{***}, Miyuki Furusawa^{***}, Tetsuro Ito^{***}, Ken-ichi Nakaya^{***},
Masayoshi Oyama^{**}, Mune-kazu Inuma^{**}

^{*} Faculty of Pharmaceutical Sciences, Setsunan University

^{**} Gifu Pharmaceutical University

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

Chem. Biodivers., 2, 773-779 (2005)

Four new trimeric stilbene glucosides, mirabinosides C - F were isolated from MeOH extract of stem and root of *Welwitschia mirabilis* (Welwitschiaceae) along with three known stilbenoids. The structures of these compounds were elucidated by spectroscopic methods.

Establishment of highly specific and quantitative immunoassay systems for *staphylococcal* enterotoxin A, B, and C using newly-developed monoclonal antibodies

Takanori Sasaki^{*}, Yoshitake Terano^{*}, Tadayoshi Shibata^{**},
Hiroyoshi Kawamoto^{***}, Tsuyoshi Kuzuguchi^{****}, Erina Kohyama^{****},
Toshihiro Watanabe^{****}, Tohru Ohyama^{****}, and Mune-kazu Gamba^{*}

^{*} Osaka University of Pharmaceutical Sciences,

^{**} Osaka Prefectural Institute Public Health

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

^{****} Gifu Prefectural Institute for Bio-industrial Technology

^{*****} Tokyo University of Agriculture, 196 Yasaka, Abashiri 099-2493, Japan.

Microbiology and Immunology, 49, 589-597 (2005)

The *staphylococcal* enterotoxins (SEs) activities remain after boiling or treating with proteases. The main symptoms such as the vomiting, and diarrhea, are caused by the ingestion of SEs. Among SEs, SEA has been reported to be the major and most toxic protein. A highly specific and simple assay system is required to diagnose the *staphylococcal* food poisoning. Therefore, the development of a suitable assay system is strongly anticipated. In this study, we have established a highly specific and sensitive avidin-biotin sandwich ELISA (ABS-ELISA) system for SEA, SEB and SEC1 using newly developed monoclonal antibodies. The linearity of these systems obtained was in the range of 0.78-25 ng/ml for each SE, and furthermore, the lower concentrations of SEs could also be detected. The recoveries of SEs from murine serum, skim milk solution, and raw milk were found to be over 90%, suggesting that our systems could detect SEs without any interventions, such as these from milk or serum proteins. We were also able to quantify SEs in 22 specimens of culture supernatants of *S. aureus* isolated in past occurrences. Our established system should be very useful not only in the clinical field but also in various fields of investigation because of its quantification and simplicity in detecting SEs.

Antimicrobial Resistance Types and Genes in *Salmonella enterica* Infantis Isolates from Retail Raw Chicken Meat and Broiler Chickens on Farms

Tetsuo Asai^{*}, Michiyo Itagaki^{**}, Yutaka Shiroki^{**}, Makiko Yamada^{**}, Mitsuo Tokoro^{**}, Akemi Kojima^{*}, Kanako Ishihara^{*}, Hidetake Esaki^{*}, Yutaka Tamura^{***}, Toshio Takahashi^{*}

^{*} National Veterinary Assay Laboratory

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

^{***} Department of Veterinary Public Health

J. Food Prot., 69, 214-216 (2006)

Salmonella enterica subsp. *enterica* serotype Infantis isolates from retail raw chicken meat (n = 98) and broiler chickens on farms (n = 70) were examined for antimicrobial susceptibility and antimicrobial resistance genes. A total of 15 antimicrobial resistance types, 14 in meat and 10 in broiler isolates, were identified, and 9 of the 15 types were indistinguishable between meat and broiler isolates. Resistance to both oxytetracycline and dihydrostreptomycin accounted for 94.0% of the resistance types in meat and broiler isolates, and each type harbored aadA1 within 1.0 kb of class 1 integron and tetA. Of nalidixic acid resistance types, point mutations at 87Asp (GAC) to Tyr (TAC) in the quinolone resistance-determining region of gyrA was detected in 10 of 13 meat isolates and at 87Asp to Asn (AAC) in four of seven broiler isolates. These findings suggest that the antimicrobial resistance of *Salmonella* Infantis in retail chicken meat predominantly originates from broiler chickens.

Rapid and Complete Oxidation of Acetaldehyde on TiO₂ Photocatalytic Filter Supported by Photo-induced Activated Hydroxyapatite

Harumitsu Nishikawa^{*}, Shinji Kato^{**}, Takahiro Ando^{**}

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

^{**} Noritake Co.Ltd

*

J. Mol. Catal. A:Chem., 236, 145-148 (2005)

The new TiO₂ photocatalytic filter supported by photo-induced activated hydroxyapatite (HAp) was developed and the complete oxidation of acetaldehyde on the filter was investigated. The photocatalytic filter was fabricated by coating TiO₂ and HAp on the porous ceramic body. In the decomposition of acetaldehyde using this composite filter, CO₂ generation came to maximum at 20min after starting of UV (254nm) irradiation and the value was stoichiometric to the complete oxidation. The rapid and complete oxidative decomposition of acetaldehyde can be achieved using the new photocatalytic composite filter in spite of the very small contact time, about 0.4 s through the filter and one path method. This effect would not be explained alone by the absorption capacity of HAp for acetaldehyde. Synergic and composite effect of followed by radical formation under light is maximum at 254nm.

Convenient treatment of acetonitrile-containing wastes using the tandem combination of nitrile hydratase and amidase-producing microorganisms

Erina Kohyama^{*}, Akihiro Yoshimura^{*}, Daisuke Aoshima^{**}, Toyokazu Yoshida^{**},
Hiroyoshi Kawamoto^{***}, and Toru Nagasawa^{**}

^{*} Gifu Prefectural Institute for Bio-industrial Technology

^{**} Graduated School of Technology, Gifu University

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

Applied Microbiology and Biotechnology, Springer, Published online 10 January 2006

This study aimed to construct an acetonitrile-containing waste treatment process by using nitrile-degrading microorganisms. To degrade high concentrations of acetonitrile, the microorganisms were newly acquired from soil and water samples. Although no nitrilase-producing microorganisms were found to be capable of degrading high concentrations of acetonitrile, the resting cells of *Rhodococcus pyridinivorans* S85-2 containing nitrile hydratase could degrade acetonitrile at concentrations as high as 6 M. In addition, an amidase-producing bacterium, *Brevundimonas diminuta* AM10-C-1, of which the resting cells degraded 6 M acetamide, was isolated. The combination of *R. pyridinivorans* S85-2 and *B. diminuta* AM10-C-1 was tested for the conversion of acetonitrile into acetic acid. The resting cells of *B. diminuta* AM10-C-1 were added after the first conversion involving *R. pyridinivorans* S85-2. Through this tandem process, 6 M acetonitrile was converted to acetic acid at a conversion rate of >90% in 10 h. This concise procedure will be suitable for practical use in the treatment of acetonitrile-containing wastes on-site.

廃セッコウから合成した水酸アパタイトの光励起活性による
悪臭物質分解性能

西川治光^{*}, 小森徳久^{**}, 川内義一郎^{***}, 井奥洪二^{***}

^{*} 岐阜県保健環境研究所

^{**} (有)遊天寮

^{***} 東北大学

J.Soc.Inorg.Mater.Jpn, 13, 59-63 (2006)

廃セッコウから合成した水酸アパタイトの光励起活性を, 硫化ジメチル(DMS)の光触媒的分解によって評価した。水酸アパタイトの試料はセッコウとリン酸二水素アンモニウムとの反応によって合成された。UV(254nm)照射下における水酸アパタイト試料上のDMS分解率は1パスの反応システムで約68%であった。したがって, 合成した水酸アパタイト試料はUV照射下の光誘起励起によって非常に活性であった。また, X線回折結果からアパタイト構造の結晶性が光励起触媒活性に影響を及ぼしているものと推定された。さらに, 水酸アパタイト試料の前処理温度が高くなるにつれて, UV照射下でのDMS分解性能はやや低下する傾向が認められた。

ディーゼルエンジンを利用した多機能脱臭装置の開発について

高原康光*

* 岐阜県保健環境研究所

かんきょう, 11, Vol 30, 42-43 (2005)

畜ふん発酵臭気(堆肥化臭気)の脱臭方法として燃焼分解法が最適であることが分かった。しかし、この方法は設備費や燃料代の負担が重いことなどから、脱臭と燃焼エネルギーを効率化を目的として良く利用するために、ディーゼルエンジンを利用した脱臭・発電装置を開発研究を岐阜大学及び石川島播磨重工業㈱と共同で行った。

その結果、高濃度の悪臭を効率良く分解できることや臭気中のアンモニアが窒素酸化物の排出を抑制すること及び20kWの発電が可能なことなどの有効性を立証できた。特許を出願後石川島検査計測㈱へ技術移転を行い、脱臭システム「noA noA」として商品化された。

2 学会等発表

土壤中ダイオキシン類分析時のソックスレー抽出条件の検討

安田 裕, 村瀬秀也(岐阜県保健環境研究所)

第14回環境化学討論会, 2005年6月, 大阪市

河川環境中のダイオキシン類・付着藻類, 水生昆虫, 魚類中のダイオキシン類異性体組成

村瀬秀也, 安田 裕(岐阜県保健環境研究所),

橋本俊二, 伊藤裕康, 森田昌敏(国立環境研究所)

第14回環境化学討論会, 2005年6月, 大阪市

ざざ虫を用いた河川のダイオキシン類モニタリングとその起源の推定について

村瀬秀也, 安田 裕, 大平武俊(岐阜県保健環境研究所)

第32回環境保全・公害防止研究発表会, 2005年11月, 千葉市

土壤中ダイオキシン類分析時のソックスレー抽出温度の影響

安田 裕, 村瀬秀也(岐阜県保健環境研究所)

平成17年度東海地区環境試験研究機関会議化学物質分科会, 2006年2月, 四日市市

木質系堆肥の脱臭剤としての応用

高原康光(岐阜県保健環境研究所), 田畑了(緑化保全㈱)

第18回におい・かおり環境学会, 2005年6月, 東京都

畜産施設の臭気特性と対策

高原康光(岐阜県保健環境研究所)

第46回大気環境学会年会臭気分科会講演, 2005年9月, 名古屋市

家畜糞から発生する悪臭成分の燃焼による分解

(第1報: 電気加熱炉を用いた基礎実験)

井原禎貴, 佐々木幸盛, 若井和憲(岐阜大学), 高原康光, 西川治光(岐阜県保健環境研究所)

第46回大気環境学会年会, 2005年9月, 名古屋市

家畜糞から発生する悪臭成分の燃焼による分解

(第2報: 素反応計算を用いた理論的解析)

佐々木幸盛, 井原禎貴, 若井和憲(岐阜大学), 高原康光, 西川治光(岐阜県保健環境研究所)

第46回大気環境学会年会, 2005年9月, 名古屋市

畜産用ディーゼルエンジン脱臭装置排ガスの2連触媒による浄化

西川治光, 高原康光, 角田 寛(岐阜県保健環境研究所), 山田晃広(パプコック日立㈱)

第46回大気環境学会年会, 2005年9月, 名古屋市

粒子状物質のマイクロ波による燃焼分解

山田慎二, 今枝健一, 山口作太郎(中部大学), 角田寛, 高原康光, 西川治光(岐阜県保健環境研究所)

第46回大気環境学会年会, 2005年9月, 名古屋市

光励起活性水酸アパタイト担持酸化チタン光触媒フィルター上でのアセトアルデヒドの迅速完全酸化

西川治光(岐阜県保健環境研究所), 加藤真示, 安藤貴弘, 白井啓介(㈱ノリタケカンパニーリミテド)

無機マテリアル学会第111回学術講演会, 2005年11月, 岡山市

フタバガキ科植物の成分研究(14)

インドネシア産*Cotylelobium lanceolatum* のスチルベンオリゴマーの構造

伊藤哲朗, 古沢 幸, 田中稔幸, 中屋謙一(岐阜県保健環境研究所), イブラヒム イリヤ, 飯沼宗和(岐阜薬科大学), 邑田 仁(東大院・植物園), デディダルナエディ(ボゴール植物園)

日本生薬学会第52回年会, 2005年9月, 金沢市

グネツム科およびウィルウィッチア科植物のスチルベノイドと生理活性

伊藤哲朗, 古沢 幸, 田中稔幸, 中屋謙一(岐阜県保健環境研究所), イブラヒム イリヤ, 大山雅義, 山本祐子, 山崎尚美, 飯沼宗和(岐阜薬科大学), 大口健司, 松本健司, 赤尾幸博, 野澤義則((財)岐阜県国際バイオ研究所), 邑田裕子(摂南大学), 邑田 仁(東大院・植物園)

第47回天然有機化合物討論会, 2005年10月, 徳島市

フタバガキ科植物の成分研究(15)

インドネシア産*Upuna borneensis* のスチルベンオリゴマーの構造(3)

伊藤哲朗, 古沢 幸, 田中稔幸, 中屋謙一(岐阜県保健環境研究所), 飯沼宗和(岐阜薬科大学), 邑田 仁(東大院・植物園), デディダルナエディ(ボゴール植物園)

日本薬学会第126回年会, 2006年3月, 仙台市

炭酸水素ナトリウム水溶液によるサッカリン, アセスルファミカリウム, ソルビン酸, 安息香酸, デヒドロ酢酸, の分析

多田裕之, 中谷謙一, 木方 正 (岐阜県保健環境研究所)

第38回東海薬剤師学術大会, 2005年11月, 岐阜市

TRC法によるノロウイルスの検出

齋藤幸一 (岩手保環研), 西川 眞, 田村 務 (新潟保環研), 藤井理律志, 濱野雅子 (岡山保環研), 益田昇佳, 林 俊典 (東ソー), 川本尊義 (岐阜保環研)

衛生微生物技術協議会第26回研究会シンポジウムVI, 2005年7月, 福井市

MC - FANによる血液流動性と生活習慣の評価について: 細胞マイクロレオロジー (MC - FAN) 血液流動性計測と生活習慣因子および臨床検査項目の関連評価

川本尊義, 中島孝康, 渡邊憲人, 木方 正 (岐阜保環研), 田中 耕 (西濃地域振興局), 諏訪 浩, 福田重敏, 高橋裕司, 山森積雄 (県立下呂温泉病院)

東海北陸環境保健部会, 2005年9月, 名古屋市

Development of a PCR based dnaJ sequencing assay for accurate identification and classification of staphylococcus species

モハメド・モニール・シャー¹, 飯原大稔¹, 山田万希子^{1, 2}, スン・シャオ・ソン¹, ファム・フォン・ニユン¹, 大楠清文¹, 江崎孝行¹ (¹岐阜大学, ²岐阜県保健環境研究所)

第42回日本細菌学会中部支部総会, 2005年11月, 金沢市

全染色体DNA相対類似度測定法にかわる新しい菌種の測定法としてのDnaJ遺伝子配列の多様性と分類学的意義

林 将大¹, 大楠清文¹, モハメド・モニール・シャー¹, スン・シャオ・ソン¹, ファム・フォン・ニユン¹, 神山 崇¹, 山田万希子^{1, 2}, 伊藤葉子¹, 河村好章¹, 江崎孝行¹ (¹岐阜大学, ²岐阜県保健環境研究所)

第35回東海乳酸菌研究会研究報告会, 2006年2月, 名古屋市

Mycobacterium属菌のdnaJ配列に基づく系統分類

野田万希子^{1, 2}, 大楠清文¹, 波多宏幸³, モハメド・モニール・シャー¹, 飯原大稔¹, ファム・フォン・ニユン¹, スン・シャオ・ソン¹, 河村好章¹, 江崎孝行¹ (¹岐阜大学, ²岐阜県保健環境研究所, ³極東製薬)

第72回日本細菌学会総会, 2006年3月, 金沢市

Development of a PCR Based dnaJ Sequencing Assay for Species Identification and Generic Grouping in the Genus Staphylococcus

モハメド・モニール・シャー¹, 飯原大稔¹, 野田万希子^{1, 2}, スン・シャオ・ソン¹, ファム・フォン・ニユン¹, 大楠清文¹, 河村好章¹, 江崎孝行¹ (¹岐阜大学, ²岐阜県保健環境研究所)

第72回日本細菌学会総会, 2006年3月, 金沢市

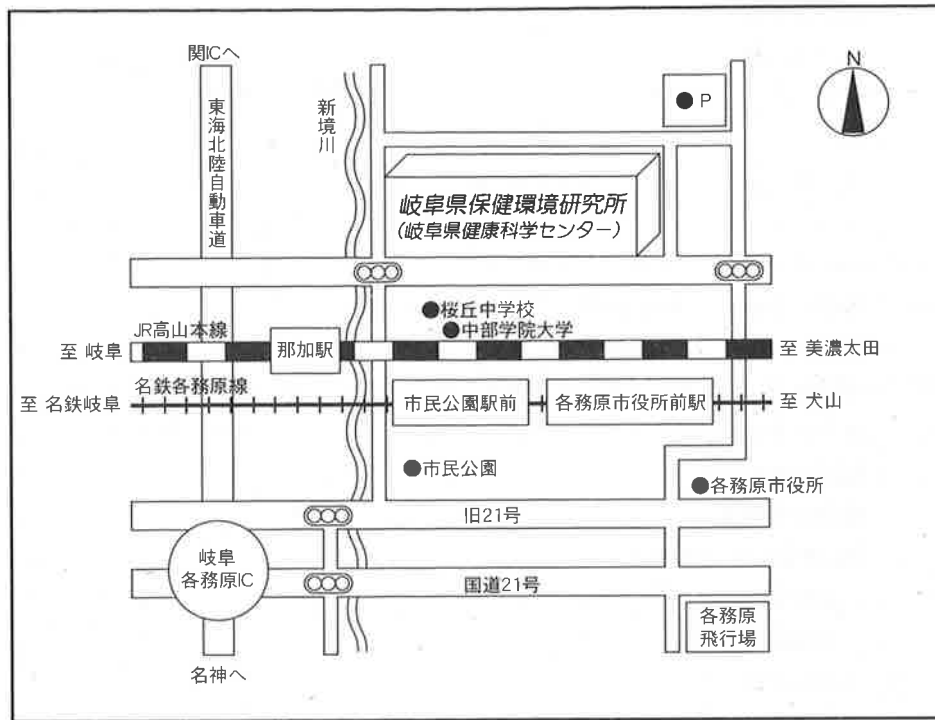
Microparticles removal efficiency in drinking water treatment processes -Survey in Thailand, Laos and Cambodia-

A.Yuasa(Gifu University), T.Nambu(Gifu Pref.Inst. of Health and Environ. Sci.), et al.

2nd International Symposium on the Development of Water Resource Management System in Mekong Watershed. December 7th 2005 Bangkok, Thailand

所報第14号編集委員

川 本 尋 義 (委員長)	白 木 康 一
原 信 行	西 川 治 光
岡 正 人	羽 賀 新 世
高 木 美 希	安 田 恵 子



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」「各務原市役所前駅」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14号 (平成18年度)

平成18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 058-380-2100(代表) FAX 058-371-5016

E-mail: hokan@health.rd.pref.gifu.jp

URL: <http://www.cc.rd.pref.gifu/health/>

印刷所

(有)もとすいんさつ TEL 058-328-4529

表紙、本文



古紙配合率70%再生紙を使用しています