

g211k

ISSN 1340-2676

岐阜県保健環境研究所報

第 1 号

平成 5 年

Report of Gifu Prefectural Health
and Environment Research Center

No. 1

1 9 9 3

岐阜県保健環境研究所

Gifu Prefectural Health and
Environment Research Center

目 次

〈調査研究〉

- ・食中毒事例より分離された腸炎ビブリオの耐熱性溶血毒産生能の違いについて…………… 1
国島 幸, 伊藤嘉浩, 長野 功, 西山信男, 太田雅賀, 森下有輝
- ・水溶性食品添加物のテトラヒメナ増殖阻害について…………… 8
大塚公人
- ・50%酸性ホスファターゼ活性阻害値測定によるdinopysistoxin-1の定量…………… 15
白木康一
- ・水生生物による長良川の水質評価…………… 19
大江章夫, 村瀬秀也, 安田 裕, 渡辺憲人, 野村泰之

〈資 料〉

- ・岐阜県における最近の出生力の動向…………… 28
森 洋隆, 河合 信
- ・岐阜県におけるA型肝炎(HAV)の侵淫状況…………… 34
川本尋義, 三輪智恵子
- ・市場に流通する生薬の品質について (第3報) ニンジン中のギンセノシド類含量について…………… 38
坂井至通, 清水英徳
- ・尿中N¹メチルニコチン酸アミドの測定…………… 44
村山恭子, 今井準三, 河合 信, 山口清次
- ・廃タイヤ焼却時に発生する大気汚染物質について…………… 49
形見武男, 西川治光
- ・岐阜市における大気中ハロカーボン濃度…………… 53
西川治光, 角田 寛, 高原康光
- ・大気中の主なイオン成分の挙動について…………… 57
角田 寛, 西川治光
- ・表流水を水源とする水道原水中の総窒素、総リン等の濃度について…………… 62
梶川正勝, 寺尾 宏, 森 仁, 今井準三, 加藤邦夫, 可児敏彦
- ・ゼオライト系吸着剤の開発とゴルフ場における利用の可能性に関する研究…………… 69
(第1報) ゼオライトの合成とその物理化学的物性
渡辺憲人, 桑原通信, 岩下哲志, 上村克己
- ・ゼオライト系吸着剤の開発とゴルフ場における利用の可能性に関する研究…………… 73
(第2報) 合成ゼオライト系吸着剤の農薬除去効果
渡辺憲人, 大江章夫
- ・焼却灰と廃プラスチック類の再資源化に関する研究…………… 78
野村泰之, 渡辺憲人, 西村栄治, 野々村譲二
- ・産業廃棄物の性状と溶出成分の原単位…………… 84
安田 裕, 角田 寛, 渡辺憲人

〈他誌掲載論文〉…………… 90

〈学会報告〉…………… 94

CONTENTS

<ORIGINAL ARTICLE>

On the Difference of Ability to Produce Thermostable Direct Hemolysin by <i>Vibrio parahaemolyticus</i> Isolated from a Food Poisoning	1
Miyuki KUNISHIMA, Yoshihiro ITO, Isao NAGANO	
Nobuo NISHIYAMA, Masayoshi OTA and Yuki MORISHITA	
Growth Inhibition of <i>Tetrahymena pyriformis</i> due to Water-Soluble Food Additives	8
Kimihiro OTSUKA	
Determination of Dinophysistoxin-1 by Measuring 50% Acid Phosphatase Activity Inhibitory Concentration	15
Koichi SHIRAKI	
Investigation on Water Quality with Aquatic Organisms in Nagara River	19
Akio OHE, Hideya MURASE, Yutaka YASUDA, Norito WATANABE and Yasuyuki NOMURA	

<REPORT>

A recent Trend of Fertility in Gifu Prefecture	28
Hirotaka MORI and Makoto KAWAI	
Sero-Epidemiological Studies of Hepatitis A in Gifu Prefecture	34
Hiroyoshi KAWAMOTO and Chieko MIWA	
Quality of Commercial Crude Drugs III	
Contents of Ginsenosids in Commercial Ginseng Radix.	38
Yoshimichi SAKAI and Hidenori SHIMIZU	
Determination of N'-Methylnicotinamide in Urine by High Performance Liquid Chromatography	44
Kyoko MURAYAMA, Junzo IMAI, Makoto KAWAI and Seiji YAMAGUCHI	
Emission of air pollutants by combustion of waste tires	49
Takeo KATAMI and Harumitsu NISHIKAWA	
Halocarbons in Atmospheric Environment in Gifu City	53
Harumitsu NISHIKAWA, Hiroshi SUMIDA and Yasumitsu TAKAHARA	
Behavior of Main Inorganic Ion Components in Ambient Air	57
Hiroshi SUMIDA and Harumitsu NISHIKAWA	
Nitrogen and Phosphorus Concentrations in the Surface Water Used Drinking Water in Gifu Prefecture	62
Masakatsu KAJIKAWA, Hiroshi TERAOKA, Hitoshi MORI, Junzo IMAI, Kunio KATO and Toshihiko KANI	
Studies on Synthetic of Zeolite Absorbents and their Use in Golflinks	
I Synthetic of Zeolite Absorbent from Coal Flyash and its Physico-chemical Properties	69
Norito WATANABE, Mitinobu KUWABARA, Tetsushi IWASHITA and Katsumi KAMIMURA	
Studies on Synthetic of Zeolite Absorbents and their Use in Golflinks	
II Removal of Pesticide in Waste Water from Golflinks by Zeolite Absorbent	73
Norito WATANABE and Akio OHE	
Study on the Recycling of Incineration Ashes and Disposed Plastics	78
Yasuyuki NOMURA, Norito WATANABE, Eiji NISHIMURA and Kenji NONOMURA	
Leaching Characteristics of Organic Matters and Metals from Industrial Wastes and their Loads per Unit Weight	84
Yutaka YASUDA, Hiroshi SUMIDA and Norito WATANABE	
Papers and Abstracts in Other Publications	90
Presented Themes at Conferences and Society Meetings	94

岐阜環研所報

Rep.Gifu H&E
Res.Center

食中毒事例より分離された腸炎ビブリオ の耐熱性溶血毒産生能の違いについて

国島 幸*, 伊藤 嘉浩*, 長野 功*
西山 信男**, 太田 雅賀**, 森下 有輝**

On the Difference of Ability to Produce Thermostable Direct Hemolysin by *Vibrio parahaemolyticus* Isolated from a Food Poisoning

Miyuki KUNISHIMA*, Yoshihiro ITO*, Isao NAGANO*
Nobuo NISHIYAMA**, Masayoshi ŌTA** and
Yūki MORISHITA**

Summary

In August 1992, a food poisoning due to *Vibrio parahaemolyticus* occurred in Ogaki city in Gifu Prefecture. Two main serovars (O1:K56 and O5:K15) were isolated from the feces of patients, and several serovars (O1:K56, O5:K15 and others) were isolated from the caterer's food which may be the causative food. 38 strains (100%) of isolates from patients and 12 (35.3%) of isolates from the food were Kanagawa phenomenon-positive (KP⁺) strains. On the other hand, the several strains isolated from the food showed difference due to KP-positive or negative in spite of same serotypes. KP⁻ strains out of these strains were found not to produced the Thermostable Direct Hemolysin (TDH) or to possess the gene (tdh) encoding TDH. This difference of production of TDH may be caused by the mutation in the tdh gene, and these KP⁺ and KP⁻ strains belong to the same serotypes may be derived from same sources.

総 括

1992年8月、岐阜県大垣市において腸炎ビブリオを原因とする食中毒が発生した。患者の糞便からO1:K56およびO5:K15、また、原因食品からはO1:K56、O5:K15を含む種々の血清型株が分離された。患者から分離された38株(100%)と仕出し料理から分離された12株(35.3%)が神奈川現象陽性(KP⁺)であった。一方、食品から分離された株の中には、同一血清型にもかかわらず神奈川現象に違いを示すものがあつた。そのような株のうちのKP⁻株は耐熱性溶血毒(TDH)の産生、TDH遺伝子(tdh)の保有は共に陰性であつた。同一血清型に属するKP⁺株とKP⁻株のTDH産生能の違いは、tdhの変異によるものであり、これらの株の起源は同じである可能性も考えられる。

* 岐阜県保健環境研究所：500 岐阜市野一色4丁目6番3号
Gifu Prefectural Health and Environment Research Center:6-3, Noishiki 4chome, Gifu
500, Japan

** 岐阜県大垣保健所：503 大垣市江崎町422-3
Gifu Prefectural Ogaki Health Center : 422-3, Ezaki-cho, Gifu 503, Japan

序 文

腸炎ビブリオは、今日では細菌性食中毒の原因菌の中で常に上位を占める重要な病原菌である¹⁾。その病原性については、溶血毒や細胞毒などさまざまな要因が関与していると考えられており、現在、数多くの研究がされている²⁾。その中でも溶血毒に関する報告³⁾は多く、腸炎ビブリオの病原性と密接な関係があると考えられている。このうち、耐熱性溶血毒(TDH)は我妻培地上に β 溶血を起こさせるが、この現象(神奈川県 Kanagawa phenomenon; KP)に関しては、いまだ不明な点が多い。例えば、臨床から分離された腸炎ビブリオのほとんどが陽性であるのに対して、環境から分離された腸炎ビブリオのほとんどは陰性である。また、腸炎ビブリオ食中毒事例では、原因食品と推定される食品からKP陽性株が分離されることはほとんどなく、たとえKP陽性株が分離されたとしても患者分離株と血清型が一致することは稀である⁴⁾。

今回の事例では、患者から分離された株と同一血清型のKP陽性株を食品から分離でき、また、同一血清型にもかかわらず毒素産生能の異なる菌株が得られた。よって、その食中毒の概要について報告すると共に本食中毒事例より神奈川県陽性株が分離できた要因、および同一血清型で毒素産生能の異なる菌株の由来について細菌学的角度から考察を加えた。

材料と方法

1. 被検材料

表4に示したように患者の検便15件、調理従業員便3件、吐物2件、患者が食べた仕出し料理の残品(1品につき1件)11件、仕出し料理の原材料(1種類につき1件)5件、飲料水1件、調理場のふき取り6件を対象に細菌学的検索を行った。

2. 腸管病原菌の検索方法

食中毒菌および法定伝染病菌を対象に、常法⁵⁾に従って検査を実施した。腸炎ビブリオの検索は、TCBS寒天培地、ビブリオ寒天培地(栄研化学)を用いて行い、1検体につき疑わしい集落4~5株程度を3%NaCl加TSI(栄研化学)、3%NaCl加LIM(栄研化学)、3%NaCl加VP(栄研化学)、0, 3, 8, 10%NaCl加ペプトン水に接種し、同定を行った。一部の菌株については、表8に示した生化学性状を微生物検査必携

⁶⁾に準じて検討した。尚、糖分解試験はMOF培地⁶⁾を用いた。

3. 腸炎ビブリオの血清型別

腸炎ビブリオのK血清型別は、市販(デンカ生研)の腸炎ビブリオ診断用血清を用いたスライド凝集反応によって実施した。K難凝集性である μ コイド型集落の場合、凝集反応を行う前処理として市販血清の添付資料に従い塩酸処理を行った。O血清型別は、100℃、1時間加熱菌を遠心洗浄した沈渣を使用してK血清型別の場合と同様に市販(デンカ生研)の腸炎ビブリオ診断用血清を用いたスライド凝集反応によって実施した。

4. KP検査

我妻の方法¹⁰⁾に従い、我妻カンテン培地上に新鮮培養菌を画線接種、37℃、18~24時間培養し、培地上での溶血性を観察した。

5. TDH産生性試験

被検菌を5%食塩加マンニットペプトン水で37℃、18時間培養後遠心した上清を毒素検査用試料として、市販(デンカ生研)の腸炎ビブリオ耐熱性溶血毒検出用キットKAP-RPLAを用いて行った。

6. t d h 検出

市販(島津製作所)の腸炎ビブリオ耐熱性溶血毒遺伝子検出用プライマーを用いてPCR(polymerase chain reaction)法によりt d hの一部である250bpのDNAの検出を行った¹¹⁾。鋳型DNAは熱抽出サンプルを使用し、総容量30 μ lのPCR反応液を熱変性; 94℃、1分 \rightarrow アニーリング; 55℃、1分 \rightarrow 伸長; 72℃、1分の温度条件下で、増幅反応を35回繰り返した。増幅した特定の長さのDNAは、1.5%アガロースゲルで電気泳動後、ゲルをethidium bromideで染色して検出した。

7. 薬剤感受性試験

寒天平板希釈法¹²⁾によりMIC(minimum inhibitory concentration)を求めた。供試薬剤は、クロラムフェニコール(Cm)、オキシテトラサイクリン(OTc)、カナマイシン(Km)、ストレプトマイシン(Sm)の4薬剤である。

8. プラスミド・プロファイルの検討

腸炎ビブリオの一夜培養液0.5mlからプラスミドの抽出を行った。プラスミドDNAの分離はKadoおよびLiuの変法¹³⁾に従ったが、保温温度および時間は37℃60min.とした。検出したプラスミドDNAは0.5%

アガロースゲルで電気泳動後、ゲルをethidium bromideで染色し、トランスイルミネーターを用いて撮影した。プラスミドの分子量(Md)は既知菌株(E. coli)のV517, K12(W3350/R222), Rts1を対照として測定した。

結 果

1, 疫学調査

表1に示したように、平成4年8月9日、10日、大垣市などで3団体、66名が食中毒症状を呈した。摂食者は95名であり、発病率は69.5%であった。潜伏時間は表2に示したような分布をし、平均19.2時間であった。患者の症状は表3に示したように下痢、腹痛が共通症状として認められた。各団体の患者らに共通な食品は飲食店H屋製造の仕出し料理のみであった。また、仕出し料理中の食品について患者26名および健康者26名でマスターテーブルを作成し χ^2 検定を実施したが、患者、健康者共に摂食率が高く、有意差は認められなかった。

(表1, 表2, 表3)

表1 食中毒発生概要

発 生 年 月 日	1992年8月9日、10日
発 生 場 所	大垣市、垂井町 他
原 因 施 設	大垣市 H屋 (飲食店)
摂 食 者 数	95名
患 者 数	66名
発 病 率	69.5%
推 定 原 因 食 品	仕出し料理
平均潜伏時間	19.2時間

表2 潜伏時間の分布

時 間	3~6	~9	~12	~15	~18	~21	~24	~27	27~	計
患 者 数	1	5	10	17	15	9	5	3	1	66
(%)	1.5	7.6	15.1	25.8	22.7	13.6	7.6	5.0	1.5	

表3 主な臨床症状

症 状	下 痢	腹 痛	嘔 気	嘔 吐	発 熱	悪 寒	頭 痛	倦 怠 感	脱 力 感	お く び	戦 慄	痙 攣	臥 床
患 者 数	66	65	37	22	28	18	18	29	25	3	4	1	23
(%)	100	98	56	33	42	27	27	44	38	5	6	2	35

2, 細菌学的検査

今回の食中毒事例では、表4に示したように患者便15検体中8検体、仕出し料理11品中9品から腸炎ビブ

リオのみが検出された。また、他の既知食中毒菌は検出されなかった。(表4)

表4 腸炎ビブリオ検出状況

検 体	検体数	陽性数
患者便(保健所分離分)	15	8
患者便(病院分離分)	13	8
従業員便	3	0
仕出し料理		
マグロ	1	1
イカ	1	1
アマエビ	1	1
鳥ささみ	1	1
エビの天麩羅	1	0
酢の物	1	0
焼き鮭	1	1
蟹のグラタン	1	1
卵焼き	1	1
磯巻き	1	1
かまぼこ	1	1
飲料水	1	0
調理場のふき取り	6	0

3, 分離株の性状(表5, 表6)

表5に示したように患者からはO1:K56, O5:K15を主とする血清型の腸炎ビブリオが分離された。患者から分離された菌株は、どの血清型もKP, TDHについて陽性であり、tdhを保有していた。また表6に示したように原因食品の仕出し料理からもO1:K56, O5:K15をはじめ多くの血清型の腸炎ビブリオが分離された。O4:K8は、5品から6株が得られ、そのうちの5株がKP, TDH, t d hについて

全て陽性であったが、1株だけが同じ血清型にもかかわらず全てについて陰性であった。また、O1:K56は、4品から4株が得られ、うち3株が陽性であった。

表5 患者分離株における血清型の分布

血清型	分離検体数	分離菌株数	KP陽性菌株数	TDH陽性菌株数	tdh保有菌株数
01 : K 56	5	21	21	21	21
05 : K 15	3	14	14	14	14
04 : K 63	1	2	2	2	2
01 : K不明	1	1	1	1	1
計(%)		38	38(100)	38(100)	38(100)

表6 各仕出し料理からの分離株における血清型の分布

血清型	分離検体数	分離菌株数	KP陽性菌株数	TDH陽性菌株数	tdh保有菌株数
04 : K 8	5	6	5	5	5
01 : K 56	4	4	3	3	3
05 : K 15	4	4	3	3	3
03 : K 29	2	3	1	1	1
03 : K 20	2	2	0	0	0
04 : K 13	2	2	0	0	0
04 : K 4	2	2	0	0	0
01 : K不明	2	2	0	0	0
その他	9	9	0	0	0
計(%)		34	12(35.3)	12(35.3)	12(35.3)

表7 耐熱性溶血毒産生性別にみた分離株の各症状

血清型	TDH産生性	供試菌株数 (食品由来株数)	MIC ($\mu\text{g}/\text{ml}$)				アラビノースの発酵	プラスミド (Md)
			C m	OTc	K m	S m		
01 : K 56	+	8 (3)	0.78	1.56	12.5	12.5	+	—
	—	1 (1)	0.78	1.56	12.5	12.5	—	—
05 : K 15	+	6 (3)	0.78	1.56	12.5	12.5	+	—
	—	1 (1)	0.78	1.56	50.0	12.5	—	2.7
04 : K 8	+	5 (5)	0.78	1.56	12.5	12.5	+	—
	—	1 (1)	0.78	1.56	12.5	12.5	+	5.5 7.7 9.4
03 : K 29	+	1 (1)	0.78	1.56	12.5	12.5	—	—
	—	1 (1)	0.78	1.56	12.5	12.5	—	—
	—	1 (1)	0.78	1.56	50.0	12.5	—	—

Cm : クロラムフェニコール

OTc : オキシテトラサイクリン

Km : カナマイシン

Sm : ストレプトマイシン

同じ血清型にもかかわらず毒素産生能の異なる血清型は、その他にもO5 : K15, O3 : K29に見られた。しかし、他に得られた血清型、即ち、O3 : K20, O4 : K13, O4 : K4, O1 : K不明、その他の血清型(9種)を合わせた分離株計17株には毒素産生能は見られなかった。

4, MICおよびプラスミド保有(表7)

表6に示したように今回の事例で得られた菌株には同じ血清型で毒素産生能の異なるものが4血清型間で見られた。これらの各々の菌株について、毒素産生能のある株とない株についてMIC, プラスミドの保有およびアラビノースの分解性について比較した結果を

表7に示した. O1: K56では, TDH産生菌(患者由来5株, 食品由来3株)と非産生菌(食品由来1株)は, MICは4薬剤とも全く同じで, プラスミドは両者ともに認められなかった. しかし, アラビノースの分解性には違いが見られた. O5: K15では, TDH産生菌(患者由来3株, 食品由来3株)と非産生菌(食品由来1株)は, KmのMICおよびアラビノースの分解性に違いが見られた. さらに, 非産生菌は2.7Mdのプラスミドを有していた. O4: K8では, TDH産生菌(食品由来5株)と非産生菌(食品由来1株)は, MICは全く同じで, アラビノースの分解性も両者とも陽性であった. しかし, 非産生菌には5.5, 7.7, 9.4Mdのプラスミドを有し, 違いが認められた. O3: K29では, TDH産生菌と一方の非産生菌にはKmのMI

Cに違いが見られたが, もう一方の非産生菌との間には違いを見いだすことはできなかった.

表7に示した25菌株の生化学的性状を表8に示した. 腸炎ビブリオの性状に一致し, 4で述べたアラビノースの分解以外は, 全て同一な生化学的性状を示した. (表8)

考 察

今回の食中毒事例は3団体に患者の発生があったが, その発病率, 平均潜伏時間, 臨床症状は一般的な腸炎ビブリオ食中毒のそれにほぼ一致していた. また, 細菌学的検査では, 患者便から腸炎ビブリオのみが検出され他の食中毒菌は全く検出されなかったことより, 腸炎ビブリオ食中毒と断定した. 一方, 患者の共通摂食食品は仕出し料理のみであり, 腸炎ビブリオが検出されたことにより, 原因食と推定された. しかし, 仕出し料理の各食品で行ったマスターテーブルでは有意差が見られなかったこと, 各食品間での相互汚染と考えられるが11品のうち9品より腸炎ビブリオが検出されたことより, 原因食品が仕出し料理中のどの食品であるかを特定することはできなかった. しかし, 海産物が多く, これらよりの直接または二次的な汚染が考えられた.

一方, 腸炎ビブリオ食中毒事例では原因食品から患者糞便由来株と同一血清型のKP陽性株が分離されることは稀である. この要因の1つとして, 腸炎ビブリオ食中毒では原因食品が生魚介類であることが多いため食品が検査時まで残っていないことが多く, 細菌学的検査を参考食品で代用していることが考えられる. 原因食品及び調理器具のふき取り材料から患者糞便由来株と同一の血清型のKP陽性株が分離された報告¹⁰⁾によると, KP陽性株の分離を可能にする要因として, 患者が実際に摂食した残品を検査できたこと(推定原因食品が比較的保存される事の多い弁当類である場合), 残品の保存状況(冷蔵保存されていた場合), 比較的検出されやすい食品の調理形態(加熱調理後におけるKP陽性株の二次汚染)などをあげている. 今回の事例では原因食品からKP陽性株が分離され, その血清型には患者由来株と同一のものも含まれていた. その大きな要因は, 摂食者の1人が食べずに持ち帰った折り詰めを検査出来たことであると考えられる.

また, 今回の事例において, 原因食品から分離され

表8 分離株の生化学的性状

性 状	分離25菌株*
オキシダーゼ	+
カタラーゼ	+
インドール	-
運動性	+
無塩ペプトン水での発育	-
3%NaCl加ペプトン水での発育	+
8%NaCl加ペプトン水での発育	+
10%NaCl加ペプトン水での発育	-
VP反応	-
H ₂ S産生(TSI)	-
硝酸塩還元	+
リジンデカルボキシラーゼ	+
オルニチンデカルボキシラーゼ	+
アルギニンジヒドロラーゼ	-
糖分解	
白糖	-
乳糖	-
イノシット	-
ガラクトース	+
果糖	+
サリシン	-
マンニット	+
アラビノース	+(20株) -(5株)

*:表7で示した菌株

た同一血清型のKP陽性株とKP陰性株は4種類の血清型間でみられた。そのうち全てのKP陰性株は、TDH産生性およびtdhの保有は陰性であった。NishibuchiらはTDH産生性が弱いためにtdhを保有していてもKP陰性と判定される株が16%存在すると報告している¹⁷⁾。しかし、今回の事例の株のKPが陰性であるのは、TDHの産生能が弱いだけでなく、tdhの欠損に起因すると考えられる。一種類の食品より分離され同一血清型にもかかわらず4種類の血清型間でtdh保有株と非保有株が混在していたことは、これらの株間に全く関係がないとは極めて考えにくい。BurstynらはKP陽性株からKP陰性株の変異株を分離したと報告しており、その変異はinsertion sequence-like elements(transposable element:転移遺伝子¹⁸⁾)によるものではないかと述べている¹⁹⁾。腸炎ビブリオには溶血毒の産生に関係する遺伝子に挿入部位があり、その部位でのinsertion sequence-like elementsの脱落や挿入が溶血毒産生性を無くしたり、あるいは不活性にしたりするのではないかと述べている。また、環境変化による刺激がinsertion sequence-like elementsの脱落や挿入に影響を与えているのではないかと述べている。今回の事例では、検査材料として搬入されるまでの環境が変異に適していたため分離された同一血清型のKP陽性株、KP陰性株に同様の変異が起こったのかもしれない。しかし、O1:K56, O5:K15, O4:K8の各血清型では、アラビノースの発酵性やプラスミドの有無に違いが見られたので、tdhのみの変異とは考えにくい。今後は、先に述べた推論について遺伝子レベルからさらに検討を加えたいと考えている。

腸炎ビブリオのTDHに関しては未だ不明な点が多く、同菌による食中毒事例の集積とさらなる詳細な検討が必要である。

文 献

- 1) 厚生省生活衛生局食品保健課：食品衛生研究，43，106～132，1993
- 2) 西淵光昭：腸炎ビブリオ毒素，臨床と微生物，16，17～25，1989
- 3) 西淵光昭：病原性ビブリオ毒素，臨床と微生物，17，15～22，1990
- 4) H. Shirai, H. Ito, T. Hirayama, Y. Nakamoto, N. Nakabayashi, K. Kumagai, Y. Takeda, M. Nishibuchi: Molecular Epidemiologic Evidence for Association of Thermostable Direct Hemolysin (TDH) and TDH-Related Hemolysin of *Vibrio parahaemolyticus* with Gastroenteritis, *Infect. Immun.*, 58, 3568～3573, 1990
- 5) 三輪谷俊夫，竹田美文：腸炎ビブリオ感染症，総合臨床，23，1716～1720，1974
- 6) 藤野恒三郎：腸炎ビブリオに関する最近の知見，食衛誌，18，131～141，1977
- 7) 坂井千三，太田健爾：微生物検査必携，細菌・真菌検査，第3版，D2～D13，日本公衆衛生協会，1987
- 8) 赤羽荘資，浅川豊：微生物検査必携，細菌・真菌検査，第3版，D70～D82，日本公衆衛生協会，1987
- 9) 坂崎利一，吉崎悦郎，三木寛二：新細菌培地学講座一下I—第2版，67～69，近代出版，1992
- 10) 我妻正三郎：腸炎ビブリオの溶血試験用培地について，メデイヤ・サークル，13，159～162，1968
- 11) 西淵光昭，竹田美文，多田淳，大橋鉄雄，西村直行，尾崎博子，福島繁：PCRによる腸炎ビブリオの耐熱性溶血毒遺伝子および類似毒素遺伝子の検出法，日本臨床，50，348～352，1992
- 12) 日本化学療法学会MIC小委員会：最小発育阻止濃度(MIC)測定法(改定)，*Chemotherapy*，29，76，1981
- 13) 東京大学医科学研究所学会友会：微生物学実習提要，丸善株式会社，148～161，1990
- 14) 男，後藤喜一，山田不二造，川瀬操，佐橋隆，清水栄治：ふき取り検体から神奈川現象陽性株が検出された腸炎ビブリオ食中毒について，岐阜研所報，25，1～5，1980
- 15) 所光男，加藤樹夫，後藤喜一，渡辺実，山田不二造，上田宏，大橋富男，奥村直尊，大平恵美子，林峯雄，上田茂，臼井宗一，伊藤保，栗田元徳：卵焼きによる腸炎ビブリオ食中毒事例について，食品衛生研究，32，945～954，1982
- 16) 所光男，加藤樹夫，後藤喜一，渡辺実，山田不二造，佐橋隆，清水英二，松尾登，渡辺靖信，所正澄，高橋英勝：原因食品から神奈川現象陽性株が検出された腸炎ビブリオ食中毒について，岐阜研所報，28，11～13，1983

- 17) M. Nishibuchi, M. Ishibashi, Y. Takeda, J. B. Kaper : Detection of the Thermostable Direct Hemolysin Gene and Related DNA Sequences in *Vibrio parahaemolyticus* and Other *Vibrio* Species by the DNA Colony Hybridization Test, *Infect. Immun.*, 49, 481~486, 1985
- 18) 寺井章人 : ビブリオ属細菌が持つ耐熱性溶血毒遺伝子の分子遺伝学的研究, *日本細菌学雑誌*, 48, 621~630, 1993
- 19) DON G. Burstyn, Lore A. McNiol, M. J. Voll : Isolation and Characterization of Spontaneously Arising Auxotrophic and Kanagawa Phenomenon-Negative Mutants of *Vibrio parahaemolyticus*, *Infect. Immun.*, 27, 889~896, 1980

岐阜環研所報

Rep. Gifu H&E
Res. Center水溶性食品添加物のテトラヒメナ増殖阻
害について

大塚 公人*

Growth Inhibition of *Tetrahymena pyriformis* due to Water-Soluble Food Additives

Kimihito OTSUKA

Summary

The effects of 11 water-soluble food additives on the growth of *Tetrahymena pyriformis* (*T. pyriformis*) were investigated. *T. pyriformis* was statically grown at 28°C for 96 hours in the 2% proteose peptone medium, which contained different concentrations of food additives. The cell number was determined with Bürker-Türk cell counter.

The food additive concentration reducing a 50% cell growth (ID₅₀) was obtained from the dose-response curve. These food additives, when their toxicities were assessed by their ID₅₀, were arranged in order of the intensity of toxicity: sodium o-phenylphenate (OPP-Na) > thiabendazole (TBZ) > potassium bromate > sodium dehydroacetate > sodium sulfite > sodium nitrite > sodium benzoate > sodium sorbate > sodium propionate > sodium nitrate ≥ sodium saccharin.

These food additives could be classified into three different groups of toxicity. ID₅₀ for 7 food additives, when OPP-Na and TBZ were omitted, well correlated with LD₅₀ for them in rats. OPP-Na and TBZ might be more toxic to *T. pyriformis* than to rats.

要 旨

テトラヒメナの増殖阻害を指標として11種類の水溶性食品添加物の毒性評価を試みた。食品添加物を加えた2%プロテオースペプトン培地にテトラヒメナを接種し、28°C、96時間静置培養後、細胞数を計数した。食品添加物の毒性の強さを50%増殖阻害濃度(ID₅₀)で評価した時、3つの群に分類された。オルトフェニルフェノールナトリウム(OPP-Na)およびチアベンダゾール(TBZ)はもっとも毒性の強い群に入った。ラットLD₅₀(経口)とテトラヒメナID₅₀との相関を求めたところ、OPP-Na及びTBZは他の食品添加物と異なった関係にあった。この2種の化合物を除いた時、両者の間には良い相関があった。OPP-Na及びTBZはテトラヒメナに対し、強い毒性を有することが示唆された。

* 岐阜県保健環境研究所：500 岐阜市野一色4丁目6番3号

* Gifu Prefectural Health and Environment Research Center : 6-3, Noishiki, 4chome, Gifu 500, Japan

緒 言

我々は種々の化合物に取り囲まれて生活している。とりわけ食品添加物は人体に直接摂取されるものであり、加工食品の普及と共に摂取する機会も増加している。したがって、食品添加物の生体に対する影響を調べることは極めて重要である。これら食品添加物の安全性評価のために、動物実験が多く行われてきたが¹⁾、動物の飼育に多大の労力と時間を要し、個体差が常に問題であった。また、高等動物の場合、試験物質が体内に取り込まれてから症状が発現するまでのメカニズムは極めて複雑であるため、現在もなお十分に解明されていない。テトラヒメナは均一の個体を大量に得ることができ、簡単な設備で培養できるという利点がある。さらにテトラヒメナは単細胞の真核生物であるため試験物質の作用機構を細胞レベルで解明していく上で有用と思われる。

テトラヒメナは原生動物の一種であるが、増殖が速く、よく発達した細胞内小器官を有し、アミノ酸の要求性も高等動物に類似しているために²⁾、重金属³⁾、食用色素⁴⁾等の毒性評価に用いられてきた。また、重金属においてはラットに対する急性毒性とテトラヒメナに対する毒性の間にはよい相関があると言われている⁵⁾。

今回、我々は11種の水溶性食品添加物について、テトラヒメナ増殖に対する影響を調べたので報告する。

実験方法

1. 試薬

培地：プロテオースペプトン、酵母抽出物はDifco社(株)製を、グルコースは和光純薬(株)製、試薬特級を用いた。

食品添加物：使用基準があり、比較的使用頻度の高い、次の11種の食品添加物を使用した。プロピオン酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、ソルビン酸カリウム、安息香酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、臭素酸カリウム、チアベンダゾールは和光純薬(株)製、試薬特級を用いた。サッカリンナトリウムは大和化成(株)製、食品添加物用を使用し、オルトフェニルフェノールナトリウムは東京化成(株)製、試薬特級を用いた。

その他の試薬は、市販の試薬特級を使用した。

2. 食品添加物溶液の作製

各食品添加物を高圧滅菌水に溶解して調製した。なお、チアベンダゾールは塩酸を滴下しながら溶解した。

3. 培地の作製

プロテオースペプトン40gを水に溶解し、1ℓとした後、この溶液10mlを100ml三角フラスコに入れ、115℃、15分間高圧滅菌した。この滅菌培地に食品添加物溶液、テトラヒメナ及び高圧滅菌水を加えて20mlとした。したがって、プロテオースペプトンの最終濃度は2%となった。

4. テトラヒメナの培養

テトラヒメナは岐阜大学医学部から分与を受けた *Tetrahymena pyriformis* W株を用いた。

実験に先立ち、継代培養中のテトラヒメナを2%プロテオースペプトン、0.2%酵母抽出物、0.5%グルコースを含む培地で前培養した。すなわち、500ml三角フラスコに上記培地200mlを入れ、テトラヒメナを接種後、28℃で3日間振とうし、初期定常期細胞を得た(150~200×10⁶/ml)。このテトラヒメナ培養液を所定濃度の食品添加物の入った培地に1×10⁴/mlになるように接種し、28℃で96時間静置培養した。その後、一部を取り細胞数を計数した。

5. 細胞数の計数

3.7%ホルムアルデヒド溶液を1~2滴加え、テトラヒメナの繊毛運動を止めた後、Bürker-Türk血球計算盤を用いて顕微鏡下で計数した。

結果および考察

1. 培養条件の検討

1. 1 培地の組成

有害物質のテトラヒメナに対する影響の度合いは、培地の栄養状態に依存することが報告されている⁶⁾。すなわち低栄養下では毒物に対して細胞は抵抗性が弱く、大きな影響を受けるが、高栄養下では抵抗性を増すために、細胞の感受性と言う点では劣ってくる。また、培地と添加する物質の相互作用を考慮すると、培地は単純な方が望ましい。そこで、プロテオースペプトンの濃度を0.5、1、2、4%に変えた培地、2%プロテオースペプトン培地に0.5%グルコースあるいは0.2%酵母抽出を加えた培地、また2%プロテオースペプトン培地に0.5%グルコースおよび0.2%酵母抽出物を

添加した培地について、細胞増殖との関係を調べた。144時間にわたって培養した結果、4%プロテオースペプトン培地、2%プロテオースペプトンに酵母抽物あるいはグルコースを加えた培地および2%プロテオースペプトン培地では、ほぼ同じ増殖曲線を示した。一方、0.5~1%プロテオースペプトン培地では、初期定常期に達するまでの増殖曲線は上記の培地と似ていたが、細胞が小さく、数が少なかった。今回の実験では初期定常期に達したときの細胞数を計測するのが目的であり、出来るだけ単純な培地組成を用いるという観点から、2%プロテオースペプトンを使用した。

1. 2 培地の量

培地の量と細胞の増殖数の関係を調べるため、100ml三角フラスコに2%プロテオースペプトン培地を10, 20, 30, 40, 50ml入れ、細胞を 1×10^4 /ml加えて培養を開始した。その後、細胞数の変化を24時間ごとに調べた。10ml培地では48時間で初期定常期状態となり、72時間以降細胞数の減少が見られた。20mlと30ml培地では72~96時間の範囲で、また40mlおよび50ml培地では96~144時間にわたって、細胞は定常期状態になり、その数も一定していた。三角フラスコに入れる培地量が少ないほど、培養液1mlあたりの細胞数は増加した。しかし、細胞数が増加するにつれ、細胞は小さくなり、早く死滅する傾向にあった。したがって、細胞数及びそれを維持している時間(定常期状態の時間)を考慮して、20ml培地を用いることとした。

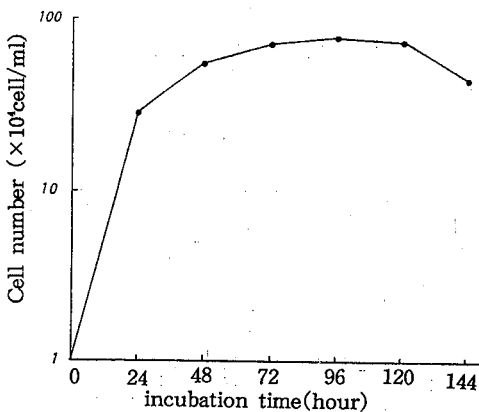


Fig.1. Growth curve of *Tetrahymena pyriformis* in 2% proteose peptone medium at 28°C

1. 3 テトラヒメナの増殖時間

2%プロテオースペプトン20mlにテトラヒメナを 1×10^4 /mlになるように接種し、増殖曲線を求めた(Fig.1).

細胞は72時間で初期定常期となり120時間までほぼ一定の細胞数を維持し、その後減少した。したがって、培養時間は細胞数が一定となっている96時間とした。

1. 4 テトラヒメナの増殖に対するpHの影響

食品添加物を加えた培地では、pHが変動する可能性がある。そこで、培地のpHと増殖の関係について調べた。2%プロテオースペプトン培地のpHを1規定塩酸あるいは1規定水酸化ナトリウムで4~8.5に調整した後、上記と同様に培養した。テトラヒメナの最適pHは6.6と言われているが²⁾、pH5~7.5の範囲では、増殖に大きな変動はなかった(Fig.2)。したがって食品添加物を加えた後、培地のpHがこの範囲にあることを確認した。

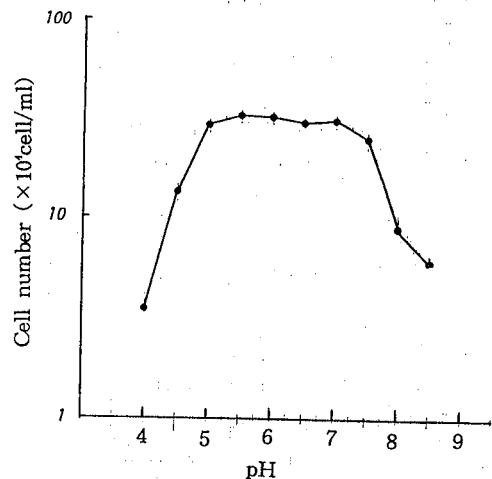


Fig.2. Effect of medium pH on growth of *Tetrahymena pyriformis*

2. 食品添加物のテトラヒメナ増殖に対する影響

11種類の食品添加物を加えた培地にテトラヒメナを接種し、培養後、細胞数を計数した。食品添加物を加えなかった時の細胞数と比較し、その増殖比率を算出した(Fig.3)。

50%増殖阻害濃度(ID_{50})で毒性の強さを評価すると
 オルトフェニルフェノールナトリウム>チアベンダゾール>臭素酸カリウム>デヒドロ酢酸ナトリウム>亜硫酸ナトリウム>亜硝酸ナトリウム>安息香酸ナトリ

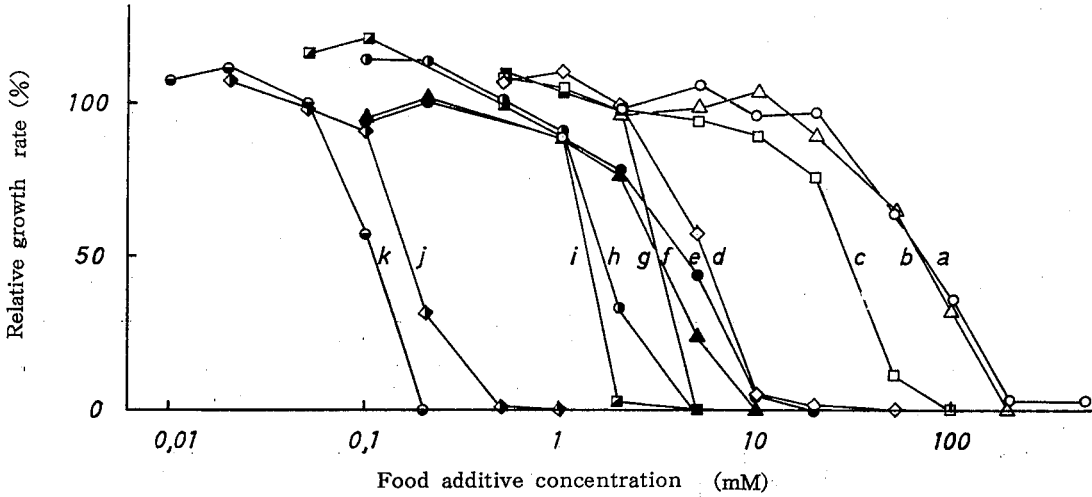


Fig.3. Effect of various food additives on growth of *Tetrahymena pyriformis*

Cells were statically grown in 2% proteose peptone medium containing various food additives at 28°C for 96 hours. Each value represents the average of three experiments.

Abbreviations: a(○):sodium saccharin, b(△):sodium nitrate, c(□)sodium propionate, d(◇):potassium sorbate, e(●):sodium benzoate, f(▲):sodium nitrite, g(■):sodium sulfite, h(▣)sodium dehydroacetate, i(▤)potassium bromate, j(▥):thiabenzazole, k(▧):sodium o-phenylphenate

ウム>ソルビン酸カリウム>プロピオン酸ナトリウム>硝酸ナトリウム≧サッカリンナトリウムの順となった。また、これら食品添加物はID₅₀の値から3つの群に分類された。すなわちサッカリンナトリウム、硝酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウムは毒性の弱い群(ID₅₀10~100mM)、ソルビン酸カリウム、安息香酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、臭素酸カリウムは中等度の群(ID₅₀1~10mM)、チアベンダゾールとオルトフェニルフェノールナトリウムは強い群(ID₅₀0.1~1mM)であった(Table 1)。

プロピオン酸は、は乳類では消化器から容易に吸収され、クエン酸回路で代謝される⁹⁾。プロピオン酸はテトラヒメナでも同様に代謝され、呼吸を促進する²⁾。サッカリンナトリウムはラット、モルモットに投与された時、そのほとんどは未変化のまま尿中に排泄される¹⁰⁾。硝酸ナトリウムは動物の消化管から血液中に吸収されるが、大部分は尿中に排泄され、それ自体特に有害とはならない¹¹⁾。これらのことから毒性の弱い群に入る化合物は、代謝されて栄養源となるものや、ほとんど代謝されないで、そのまま排泄されるものからなっていることが予想される。

Table 1. Inhibitory Effects of Food Additives on Growth of *Tetrahymena pyriformis*

Food additives	ID ₅₀ ¹⁾ (mM)
Sodium saccharin	70
Sodium nitrate	68
Sodium propionate	29
Potassium sorbate	5.5
Sodium benzoate	4.3
Sodium nitrite	3.9
Sodium sulfite	3.8
Sodium dehydroacetate	1.6
Potassium bromate	1.3
Thiabenzazole	0.16
Sodium o-phenylphenate	0.11

1) ID₅₀ was explained in Fig.4.

Each value represents the average of three experiments

中程度の毒性を示すソルビン酸カリウムは動物体内でカブロン酸と同じように代謝され、カロリー源となる¹²⁾。安息香酸はフェニルアラニンの代謝過程で生成し、馬尿酸となって尿中に排泄される¹³⁾。テトラヒメ

ナの脂肪酸代謝, アミノ酸代謝は高等動物と類似しているため²⁾, ソルビン酸カリウムおよび安息香酸ナトリウムはテトラヒメナにおいても高等動物と同じように代謝されると思われる。したがって, これら二つの物質は生体内に代謝, 排泄経路をもつため, 毒性が比較的弱いと思われる。亜硝酸ナトリウムは高等動物においてメトヘモグロビン血症を引き起こすが¹⁴⁾, テトラヒメナにおける有害作用は他の機構によると思われる。デヒドロ酢酸ナトリウムはでんぷん分解酵素および脂肪酸分解酵素活性を阻害し¹⁵⁾, また解糖とリン酸代謝の共役を解除するアンカプラーとしても働くことが知られている¹⁶⁾。デヒドロ酢酸ナトリウムは, テトラヒメナにおいてもおそらく同様の作用を及ぼしていると思われる。オルトフェニルフェノールナトリウムおよびチアベンダゾールは, ラットに投与された時, 速やかに尿中に排泄され, 顕著な毒作用を示さなかった¹⁷⁾¹⁸⁾。ところが, テトラヒメナでは, 試験した食品添加物の中でもっとも強い毒性を示す群に分類された (Fig. 3)。オルトフェニルフェノールナトリウムはラット肝の薬物代謝酵素系を活性化させることが知られている¹⁹⁾。チアベンダゾールは主に5-水酸化チアベンダゾールとして排泄されることから²⁰⁾, 薬物代謝活性がその解毒に深く関係していると思われる。テトラヒメナにおいては薬物代謝系のなかで中心的役割を果たすチトクロームP-450が存在しないか, 存在していても僅かである²¹⁾。そのため, オルトフェニルフェノールナトリウム, チアベンダゾールは代謝分解されず, 細胞内に蓄積して毒性を発揮すると考えられる。持田ら²²⁾は培養細胞の増殖に対する防衛剤の影響について調べ, アフリカ緑ザルの腎臓細胞に対するオルトフェニルフェノールのID₅₀およびチアベンダゾールのID₅₀は, それぞれ26 μg/ml (153 μM), 59 μg/ml (293 μM)であると報告した。テトラヒメナに対するオルトフェニルフェノールナトリウムおよびチアベンダゾールのID₅₀は110 μM, 160 μMであった (Table 1)。ID₅₀の値は培養条件, 投与方法が異なるため一概に比較できないが, オルトフェニルフェノール(ナトリウム)については, 両者とも比較的近い値を示した。

増殖阻害曲線の形で比較すると, 一般に毒性の弱い群は勾配が緩やかであり, 毒性が強くなるにつれて, 立ち上がり急になっている。このような傾向は重金

属の場合⁶⁾と同様であった。ところが亜硫酸ナトリウム, 臭素酸カリウムのように毒性の強さは中程度であるが, 立ち上がりの急な化合物もある。亜硫酸はアルデヒド基, ケトン基, 補酵素等と可逆的に反応する。また, タンパク質のジスルフィド結合と反応し, チオサルフェートとなり各種酵素を不活性化することが知られている²³⁾。亜硫酸はもともと含硫アミノ酸の代謝過程で生ずるものであり, 生体内にはこれを酸化して排泄するための亜硫酸酸化酵素が存在する²³⁾。この酵素により亜硫酸は代謝され有害作用を及ぼさないが, 投与された亜硫酸ナトリウムの濃度が酵素の代謝能力を越えたとき, テトラヒメナの増殖は抑制されると思われる。臭素酸カリウムはタンパク分解酵素の作用を抑制することから²⁴⁾, テトラヒメナに対しても同様の機構により増殖を抑制しているものとおもわれる。

3. ラットの半数致死濃度(LD₅₀)とテトラヒメナID₅₀の比較

森下ら⁶⁾はテトラヒメナを用いて金属毒性を調べ, テトラヒメナのID₅₀値とラット(経口)LD₅₀値との間により相関のあることを報告した。そこで, 我々は文献的に得られたラット(経口)LD₅₀値¹⁷⁾¹⁸⁾とテトラヒメナID₅₀値を対数変換し, その相関を求めた (Fig. 4)。

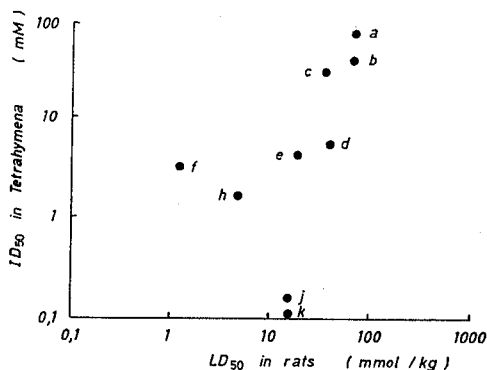


Fig. 4 Correlation between ID₅₀ in *Tetrahymena pyriformis* and oral LD₅₀ in rats for nine food additives

Abbreviations: see Fig. 3.

ID₅₀: Concentration of food additives in growth medium causing a reduction in viable cell number to 50% of the control after 96 hours of incubation
ラット(経口)LD₅₀値の報告されている9種食品添加物についての相関を求めたところ, 回帰式はLogID₅₀=0.

825LogLD₅₀+0.072であり、相関係数は0.472であった(Fig.4)。Fig.4からわかるように、チアベンダゾール、オルトフェニルフェノールナトリウムはこの回帰曲線から大きく外れているので、これら2つの化合物を除いて相関を求めた。その結果、相関係数は0.742であった。この値は森下ら⁹⁾が重金属について求めた相関係数0.749とよく一致した。今回試験した食品添加物の例数は少ないが、テトラヒメナの増殖抑制とラットの急性毒性値の間には、2つの化合物を除いた時、比較的良い相関が得られた。チアベンダゾールおよびオルトフェニルフェノールナトリウムはFig.4において、回帰直線から大きく外れて下方に位置している。したがって、この2つの化合物はラットより、テトラヒメナに対して強い細胞毒性を有していることが示唆された。

ま と め

テトラヒメナの増殖阻害を指標として、11種の水溶性食品添加物の毒性評価を試みた。食品添加物を加えた培地にテトラヒメナを接種し、96時間、静置培養後、細胞数を計測した。50%増殖阻害濃度(ID₅₀)で評価した時の毒性の強さはオルトフェニルフェノールナトリウム>チアベンダゾール>臭素酸カリウム>デヒドロ酢酸ナトリウム>亜硫酸ナトリウム>亜硝酸ナトリウム>安息香酸ナトリウム>ソルビン酸カリウム>プロピオン酸ナトリウム>硝酸ナトリウム≧サッカリンナトリウムの順であった。ラット(経口)LD₅₀とテトラヒメナID₅₀との相関を求めたところ、オルトフェニルフェノールナトリウムおよびチアベンダゾールは他の食品添加物と比べ、特異な関係にあった。この2種の化合物を除いた時、両者の間には良い相関があった。オルトフェニルフェノールナトリウムおよびチアベンダゾールはテトラヒメナに対して強い細胞毒性を有していると思われた。

文 献

- 1) 新村寿夫：食品添加物の生化学と安全性—腸内細菌の作用、123-291、地人書館、1979
- 2) Hill, D.L.：テトラヒメナの生理・生化学(三田 隆 訳)、1-69、共立出版、1975
- 3) 野沢義則編：原生動物細胞 医学・生物学の実験系として、1-36、講談社、1981
- 4) 福田正則、岡 三知夫、森下日出旗：日本公衛誌、28、171-177、1981
- 5) 樋口勝啓：日大医学誌、33、899-907、1974
- 6) 森下有輝：岐阜大医紀、30、447-460、1982
- 7) 米山京子、永田久紀：日本公衛誌、23、331-337、1976
- 8) F.Martin, H.Castro-Mendoza, O.Severo : J. Biol. Chem., 229, 981-996, 1957
- 9) S.B.Wiliam, F.Martine, O.Severo : J. Biol. Chem., 229, 997-1010, 1957
- 10) 山羽 力：食品衛生研究、27、1112-1122、1977
- 11) 宮崎 昭：食品衛生研究、27、645-658、1977
- 12) 樋口亮一：食品工業、18、9号下、85-88、1975
- 13) F.Dickens, J.Pearson : Biochem. J., 48, 216-221, 1951
- 14) 石館守三、谷村顕雄監修：食品添加物公定書注解、D-5-D-10、広川書店、1987
- 15) 後藤たへ、遠藤一、木須靖子、加藤節子：栄養と食糧、25、480-483、1972
- 16) 野本正夫、並木満夫、並木和子：日本農芸学会誌、28、732-737、1954
- 17) H.C.Hodge, E.A.Maynard, H.J.Blanchet, H.C.Jr.Spencer, V.K.Rowe : J.Pharmacol. Exp. Ther., 104, 202-210, 1951
- 18) H.J.Robinson, H.C.Stoerk, E.Graessle : Toxicol. Appl. Pharmacol., 7, 53-63, 1965
- 19) 牛山慶子、佐藤かな子、長井二三子、中川敦子、加納いつ、市川久次、中尾順子：東京衛研年報、37、371-372、1986
- 20) D.J.Tocco, J.R.Egerton, W.Bowers, V.W.Christensen, C.Rosenblum : J.Pharmacol. Exp. Ther., 149, 263-271, 1965
- 21) H.Iida, J.Kimura, J.J.Johnson, L.J.Marnett, : Comp. Biochem. Physiol., 63, 381-387, 1979
- 22) K.Mochida, M.Goto, K.Saito : Bull. Environ. Contam. Toxicol., 31, 428-431, 1983
- 23) 山根靖弘、高島英伍、内山充編：環境汚染物質と毒性 無機物質編、165-172、南江堂、1980

- 24) 川城 巖, 藤井清次, 岩尾裕之編: 食品添加物,
90, 恒星社厚生閣, 1966

岐阜県研究所報

Rep.Gifu H&E
Res.Center50%酸性ホスファターゼ活性阻害値測定
による dinophysistoxin-1の定量

白 木 康 一*

Determination of Dinophysistoxin-1 by Measuring 50% Acid
Phosphatase Activity Inhibitory Concentration

Koichi SHIRAKI

A practical method for determination of diarrhetic shellfish poison (DSP) was established on the basis of growth inhibiting activity of the toxins against the *Tetrahymena pyriformis* monitored either by survived cells or by acid phosphatase activity. The test was found to be substitutive for the present mouse bioassay.

The purified toxin was added to 20 ml of growth medium containing ca.2000 cells/ml in concentration and was incubated for 24h at 28 °C.

The number of survived cells were counted to calculate 50% growth inhibitory concentration (GIC_{50}), or the cells were collected by centrifugation, being washed twice with 0.5% sodium chloride solution, and were subjected to sonic disintegration.

The activity of acid phosphatase in sonified supernatant was determined to calculate 50% acid phosphatase activity inhibitory concentration ($APIC_{50}$).

The growth inhibiting activity of two potent diarrhetics, okadaic acid(OA) and dinophysistoxin-3(DTX3), determined by the two methods agreed well and showed good correspondence with mouse lethality.

Dinophysistoxin-1(DTX1) for *T. pyriformis* were equivalent to 0.5 mouse unit(0.025 MU/g of sample). Yet, the other constituents of DSP, pectenotoxin-1,-2,-6(PTX1, PTX2, PTX6) and yessotoxin(YTX), hardly showed the activity in spite of their potent toxicity against mice.

テトラヒメナによるdinophysistoxin-1, DTX1の定量について検討し、合わせてpectenotoxin-6 (PTX6)についても検討した。前報⁵⁾に従って操作を行い、50%増殖阻害値(50% growth inhibitory concentration, GIC_{50})及び50%酸性ホスファターゼ活性阻害値(50% acid phosphatase activity inhibitory concentration, $APIC_{50}$)とマウス致死試験結果を比較検討した。

DTX1の GIC_{50} , $APIC_{50}$ は、共に0.5MU(0.025MU/g)で一致した。またOkadaic acid(OA), di-

* 岐阜県保健環境研究所：岐阜市野一色4丁目6-3

* Gifu Prefectural Health and Environmental Research Center: 6-3 Noishiki, 4 chome, Gifu 500, Japan

nophysistoxin-3(DTX3)の GIC_{50} , $APIC_{50}$ は, 1マウスユニット(MU)と一致した. 従って DTX1の方がOA, DTX3より低濃度での定量が可能であった.

PTX6は, 他のPTXと同様にテトラヒメナをほとんど阻害しなかった.

はじめに

下痢性貝毒の公定法には, マウス致死試験法が用いられているが, マウスの個体差による測定値の変動, 一定体重のマウスを多数必要なこと, 操作に熟練を要することなどコストや操作の面で難点がある.

そこで著者らは, 操作が簡便なテトラヒメナを用いた定量法の開発を考えた.

前報¹⁾においてテトラヒメナの増殖が下痢性貝毒(diarrhetic shellfish poison, DSP)によって特異的に抑制され, その50%増殖阻害値(50% growth inhibitory concentration, GIC_{50})が1マウスユニット(MU)/20ml培地に一致し, さらにDSPによるテトラヒメナの50%酸性ホスファターゼ活性阻害値(50% acid phosphatase activity inhibitory concentration, $APIC_{50}$)も一致することから GIC_{50} , $APIC_{50}$ によるDSPの定量法を報告した.

現在までにDSPには, ホタテ貝やムラサキイガイから数種の毒素, Okadaic acid (OA)²⁾, Dinophysistoxin-1, -3 (DTX1, DTX3)²⁾, Pectenotoxin-1 ~7, PTX1 ~7)²⁾³⁾, Yessotoxin (YTX)⁴⁾が分離され, その構造式が決定されて報告されている.

これまでにOA⁵⁾, DTX3¹⁾, PTX1, PTX2⁶⁾及びYTX⁶⁾について, 検討したが, 今回, 精製DTX1及びPTX6, についての定量に GIC_{50} , $APIC_{50}$ 及びマウス致死試験法⁶⁾を適用し, 既報の結果と比較検討したので報告する.

材料及び実験方法

1. 試料

東北大学農学部安元健教授より供与された精製DTX1及びPTX6を用いた.

DTX1溶液: 滅菌培地にDTX1を加え1MU/mlの毒量に調製した.

PTX6溶液: 滅菌培地にPTX6を加え2MU/ml及び20MU/mlの毒量に調製した.

2. 試薬及び器具

培地, 酸性ホスファターゼ(酸ホス)測定試薬, 培養法及び装置器具は, 前報¹⁾と同じである.

3. 毒量の測定

前報¹⁾と同様マウス致死試験によった.

4. テトラヒメナの増殖阻害実験

前報¹⁾に従って1で調製した試料をそれぞれ100ml容量の三角フラスコに加えて, 0~1.0MU/ml及びPTX6は, 0~20MU/mlの各毒素濃度系列を調製(培地容量20ml)した. これにテトラヒメナの前培養液0.2mlをそれぞれの三角フラスコに接種し(細胞数2000個/ml培地の濃度になる), 28℃で24時間静置培養した.

a) GIC_{50}

上記静置培養液に3.7%ホルマリン溶液を数滴加え繊毛運動を止めビュルケルチュルク型血球計算板を用いて細胞を計測した.

b) $APIC_{50}$

培養細胞を遠心分離(2000 rpm, 5 min)で集め0.5%食塩水30mlで2回洗浄した後, 蒸留水10mlに浮遊した.

超音波破碎器により細胞を破壊して遠心分離し, その上澄液0.1mlを0.5mlの酸ホス測定用基質緩衝液の入った試験管に加え, 37℃で30分間恒温水槽中で加温した後, 0.05N水酸化ナトリウム溶液5mlを加えて発色させ, 波長405 nmで酸ホス活性を測定した.

結果及び考察

1. テトラヒメナの増殖阻害 (GIC_{50})

各毒素濃度系列(0~20MU/20ml培地)におけるテトラヒメナの増殖を対照(毒素を含まない培地のテトラヒメナの増殖数)と比較した結果をFig.1に示した.

横軸が培地20mlあたりの毒量で, 下段の数字は, 試料1gあたりのMU換算値で, 0.05MU/gが毒化規制基準になる. 縦軸は, 対照を100としたときの毒素含有培地中の相対増殖率である.

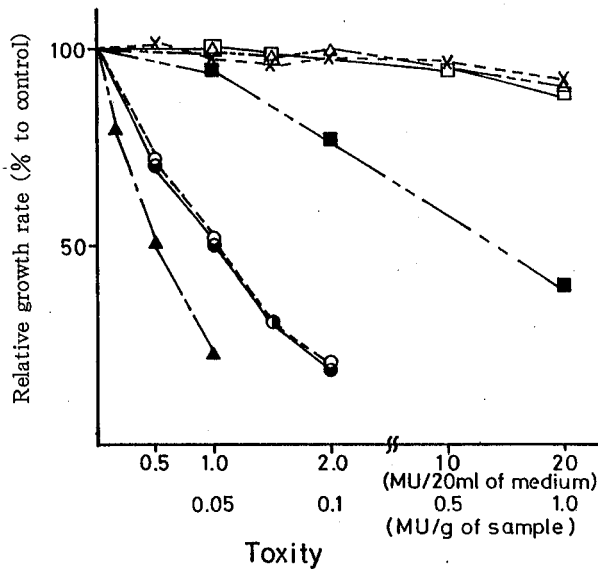


Fig. 1 Inhibitory potencies of diarrhetic shellfish poison against growth of *T. pyriformis*

(○) DTX 3 (●) OA (▲) DTX 1
(×) PTX 1 (△) PTX 3 (□) PTX 6 (■) YTX

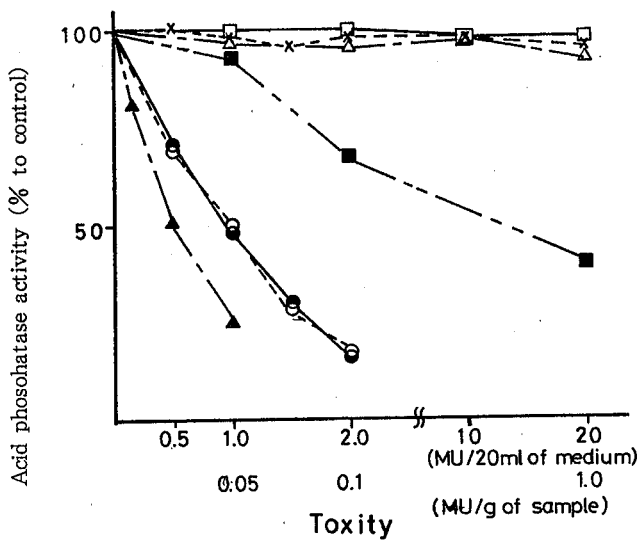


Fig. 2 Inhibitory potencies of diarrhetic shellfish poison against *T. pyriformis* measured by acid phosphatase activity

(○) DTX 3 (●) OA (▲) DTX 1
(×) PTX 1 (△) PTX 3 (□) PTX 6 (■) YTX

DTX 1は、OA、DTX 3より阻害率が高く、0.5MU(0.025 MU/g)での相対増殖率は、51.3%であった。

DTX 1のマウス致死試験におけるMUは、OA、

DTX 3とはほぼ同様な値であるが、テトラヒメナに対しては、これらの約2倍の増殖阻害率を示し、興味ある結果となった。

PTX 6では、0.5~20MUの間でテトラヒメナの増殖率は対照の90.2~100.3%(n=7)を示し、PTX 1、2と同様テトラヒメナの増殖を抑制しないと考えられた。

2. テトラヒメナの酸ホス活性 (APIC₅₀)

それぞれの毒素の各毒量(0~20MU/20ml培地)におけるテトラヒメナの細胞内酸ホス活性を測定し、対照(毒素不含)の酸ホス活性を100としたときの相対活性率で比較した結果をFig.2に示した。

DTX 1の1MU、0.5MU時の酸ホス活性阻害率は、それぞれ24.1%、54.3%で、そのAPIC₅₀は、毒化規制基準値のほぼ1/2の濃度0.025MU/gであった。またDTX 1のAPIC₅₀は、GIC₅₀ともよく一致した。

PTX 6では、0~20MUの間で酸ホス活性は、対照の95.7~100.4%を示し、GIC₅₀の結果と同様テトラヒメナの増殖を抑制しないと考えられた。

この結果よりDTX 1は、他の下痢生貝毒より低濃度で

の定量が可能であった。

これらDSPのうちOA、およびその誘導体であるDTX 1、DTX 3は、ポリエーテル脂肪酸であり、PTX 1、PTX 2およびPTX 6は、ポリエーテル

ラクトン化合物である。

YTXは、分子式 $C_{55}H_{90}O_{21}S_2Na_2$ のエーテル環11個が融合した新奇ポリエーテル化合物である。

これまでの研究及び食中毒事例から、これらは、共にマウス致死性を持つが、OA、DTX 1 及び DTX 3のみが下痢毒性を合せ持つことが明らかにされている²⁰⁾。

しかし、これらの構造と下痢原性（食中毒）との関連については、明らかにされていない。

さらにPTX群は、肝臓毒性を有することも知られていて、YTXを含めて、これらの毒素による人体への各種影響も心配される。

今回までの実験結果から、著者らは、この下痢原性毒のみがテトラヒメナの増殖を強く阻害することを明らかにしてきた。この事からOA、DTX 1 および DTX 3のテトラヒメナに対する毒性機序の検討が今後の課題である。

ま と め

今回DSPのうちDTX 1, PTX 6についてテトラヒメナを用いたGIC₅₀, APIC₅₀を測定した。

DTX 1は、毒化規制基準値よりさらに低い0.025 MU/gでGIC₅₀, APIC₅₀を示し、他の下痢生貝毒

より低濃度での定量が可能であった。

PTX 6は、0.5~20MU/20 ml培地でテトラヒメナに対し阻害効果を示さなかった。

謝 辞

本研究にあたり貴重な試料を提供いただき、更に有益な御助言、御指導いただきました東北大学農学部安元健教授に深謝致します。

文 献

- 1) 白木康一, 中屋謙一, 杉谷哲, 山田不二造: 食衛誌, 26, 638~642, 1985
- 2) 安元健: 海洋科学, 16, 600~604, 1984
- 3) M. Murata, M. Shimatani, H. Sugitani, Y. Oshima, T. Yasumoto: Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 48, 549~552, 1982
- 4) M. Murata, M. Kumagai, J. S. Lee, T. Yasumoto: Tetrahedron Letter, 28, 5869~5872, 1987
- 5) 白木 康一, 杉谷 哲, 河合 信, 安元 健: 岐阜環研所報, 33, 34-37, 1987
- 6) 厚生省環境衛生局肉肉衛生課通知: 下痢性貝毒検査法, 1~11, 1981
- 7) 安元 健: 食品衛生研究, 36, 19~31, 1986

岐阜環研所報

Rep.Gifu H&E
Res.Center

水生生物による長良川の水質評価

大江章夫*, 村瀬秀也*, 安田 裕*
渡辺憲人*, 野村泰之*

Investigation on Water Quality with Aquatic Organisms in Nagara River

Akio OHE, Hideya MURASE, Yutaka YASUDA
Norito WATANABE and Yasuyuki NOMURA

A study on aquatic organisms including macrobenthos, epilithic algae and floating algae, has been initiated in Nagara River which flows into Ise Bay through the center of Gifu Prefecture. The number of macrobenthos species was larger in the upper stream than in the downstream, and the water qualities shown as pollution index and biotic index were evaluated to be nearly oligosaprobic state. The amount of chlorophyll a, estimated as the amount of epilithic algae or floating algae in river, was well reflected in the result of chemical water qualities.

岐阜県の中央部を貫流する一級河川の長良川において、理化学的水質項目に加えて水環境の総合的評価の手段として注目されている水生生物（底生動物、付着藻類、浮遊藻類）調査を行った結果、底生動物については、上流ほど種類数が多い傾向が見られ、汚濁指数と生物指数による水質評価は概ね貧腐水性で良好な水質であった。クロロフィル a で示した付着藻類量、浮遊藻類量についても、理化学的水質項目（COD、T-N、T-P等）の結果をよく反映していた。

はじめに

岐阜県は山紫水明の地と言われ、特に県の中央部を流下する長良川は水質の代表的汚濁指標であるBODにおいて上流から下流まで1mg/l前後で変動する清冽な一級河川であり、この水質を保全することは水道水、農業用水、観光資源等の水利において大変重要である。しかし、この河川沿いの住民からは数十年前に比べて水質が悪化したということをよく耳にする。そこで、従来から測定している理化学的水質項目に加え

て水環境の総合的評価の手段として注目されている水生生物である底生動物、付着藻類、浮遊藻類についても平成3年度から調査しており、これらの水生生物からみた長良川の水質について評価を行ったので報告する。

調査方法

1. 対象河川の概況と調査地点・期間

調査対象の長良川は、県北部に位置する大日岳（標高1,709m）に源を發し、上流域で吉田川、中流域で

* 岐阜県保健環境研究所 藪田庁舎：岐阜市藪田南5丁目14番12号 〒500

* Gifu Prefectural Health and Environment Research Center: 14-12, Yabuta Minami 5 chome, Gifu 500, Japan

板取川、武儀川、津保川等と合流して濃尾平野を貫流し、やがて伊勢湾に注ぐ総延長（県内）144.6km、流域面積（県内）2,022km²の県の代表的な一級河川である。また、流域人口は約85万人で県全体の約41%を占めている。

調査地点については、本川5地点、支川4地点の計9地点とし、図1に示した。

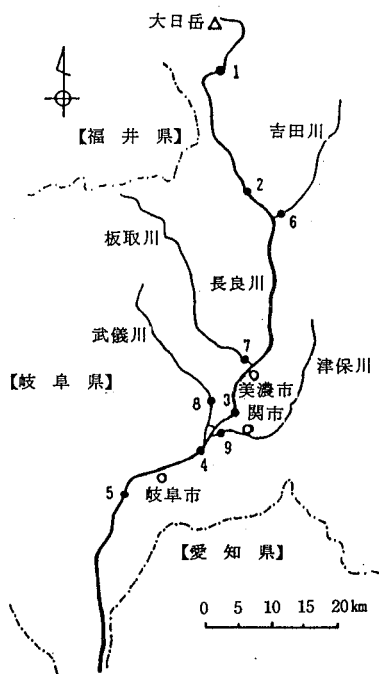


図1 調査地点概略図

調査期間については、平成3年5月、8月、11月、平成4年2月及び平成4年4月、7月、10月、平成5年1月の四季とした。

2. 試料採取及び測定方法

調査対象の水生生物として、底生動物、水底の石の付着藻類、河川水中の浮遊藻類とした。

底生動物は、水深30cmほどの早瀬で、水底に石礫のある地点に30cm×30cmのコドラートを置き、その直近の下流側にサーバーネット（80メッシュ）を当てて採取した。コドラート内とサーバーネット内から採取した底生動物は80%アルコールの入った瓶に入れた。この操作を3回繰り返し、これらを合わせて一試料とした。実験室に持ち帰った底生動物は、実態顕微鏡（12

～60倍）を用いて可能な限り種まで同定し、固体数及び重量（80%アルコール含浸）を測定した。

付着藻類は、藻類の付着が標準的と思われる石礫を数個選び、それぞれの表面に5cm×5cmのゴムパッドを当てパッド外の藻類をブラシで洗い除いた後、パッド部分の付着藻類をブラシでバット内に掻き取った。そのバット内の藻類をポリエチレン製容器に移し入れ、クーラーボックスで低温に保って持ち帰った。その試料の適量をガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ紙上の藻類のクロロフィルa（Chl-aと略す）を常法²⁾の摩砕、アセトン抽出後、吸光度法により測定した。付着藻類量は、石礫の定面積当たりのChl-a量として示した。

浮遊藻類は、調査地点の河川水5ℓを採取して持ち帰った。その検水の4ℓをガラス繊維ろ紙でろ過し、上記の付着藻類量と同様の方法で藻類のChl-aを測定した。浮遊藻類量は河川水中のChl-a濃度として示した。

結果及び考察

1. 理化学的水質

水生生物により河川の有機汚濁を評価するためには、調査地点の有機汚濁の指標と考えられる理化学的水質を把握する必要がある。そこで、平成3年度に県が実施した公共用水域の水質調査結果²⁾を参考にするとともに、その調査結果に記載されていない調査地点1については、著者等が測定した平成元年度の測定結果を使用した。その理化学的水質として、BOD、COD、全窒素（T-Nと略す）、全りん（T-Pと略す）及び導電率（ECと略す）を表1に示した。

長良川本川の調査地点1～5における年平均水質は、BOD0.7～1.1mg/ℓ、COD1.1～1.9mg/ℓ、T-N 0.41～1.2mg/ℓ、T-P 0.02～0.08mg/ℓ、EC54～94μS/cmの範囲であった。概ね良好な水質であったが、下流の調査地点5では、上流域や中流域に比べてBOD以外の他の項目でやや悪化する傾向が見られた。

支川の調査地点6～9における年平均水質は、調査地点6～8については、本川の上・中流域の水質に相当して良好であったが、調査地点9については、他のいずれの調査地点よりも悪かった。

調査地点5と9のやや悪い水質については、前者の

表 1 調査地点の理化学的水質

(平成3年度平均値：n=12)

調査地点番		BOD (mg/l)	COD (mg/l)	T-N (mg/l)	T-P (mg/l)	EC (μ S/cm)
本川	1*	1.1	1.1	0.47	0.03	54
	2	0.8	1.3	0.45	0.02	55
	3	0.9	1.1	0.41	0.04	64
	4	0.7	1.3	0.54	0.02	75
	5	0.9	1.9	1.2	0.08	94
支川	6	0.6	0.9	0.26	0.06	62
	7	0.8	1.2	0.34	0.02	61
	8	0.8	1.1	0.50	0.03	130
	9	1.6	2.4	2.7	0.12	100

*平成元年度自主測定平均値：n = 4

地点は人口の密集する岐阜市域等からの排水が流入する地点の下流に位置し、後者の地点は関市等の市街地からの排水が流入する地点であることに起因しているものと考えられた。

2. 底生動物

2.1 底生動物の種類、数、重量の季節変化

各調査地点における底生動物相の目別構成割合の季

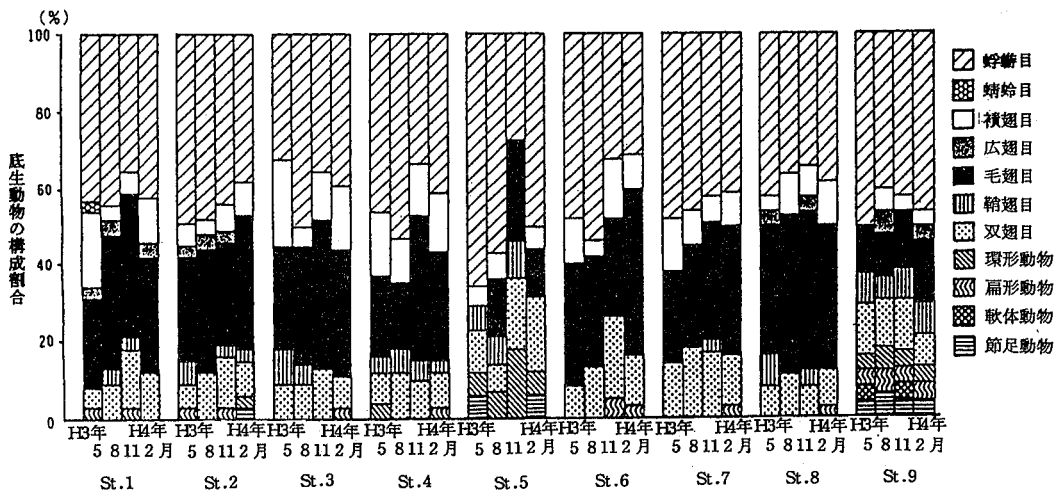


図 2 各調査地点における底生動物相構成割合の季節変化

*St. : 以後、調査地点の略とする。

節変化については、図 2 に示すように特に際立った傾向は見られなかった。

各調査地点における底生動物の種類、数、重量の季節変化を図 3 に示した。

種類数の季節変化については、本川においては夏季に種類数が少なく春季と冬季に多くなる傾向が見られ、支川においては冬季に種類数の多くなる傾向が見られた。個体数の季節変化については、概ね冬季に多くなる傾向が見られた。底生動物の重量については、春季と冬季に大きくなる傾向が見られた。

すなわち、底生動物の大部分を占める水生昆虫は春から夏にかけて羽化するものがほとんどであることから、底生動物の種類数や重量は夏季と秋季には少ないが、冬季と春季には多くなる結果が得られたものと考えられた。しかし、底生動物相の構成割合は、種類数、個体数、重量の季節変化の影響をあまり受けずそれほど季節変化しなかった。

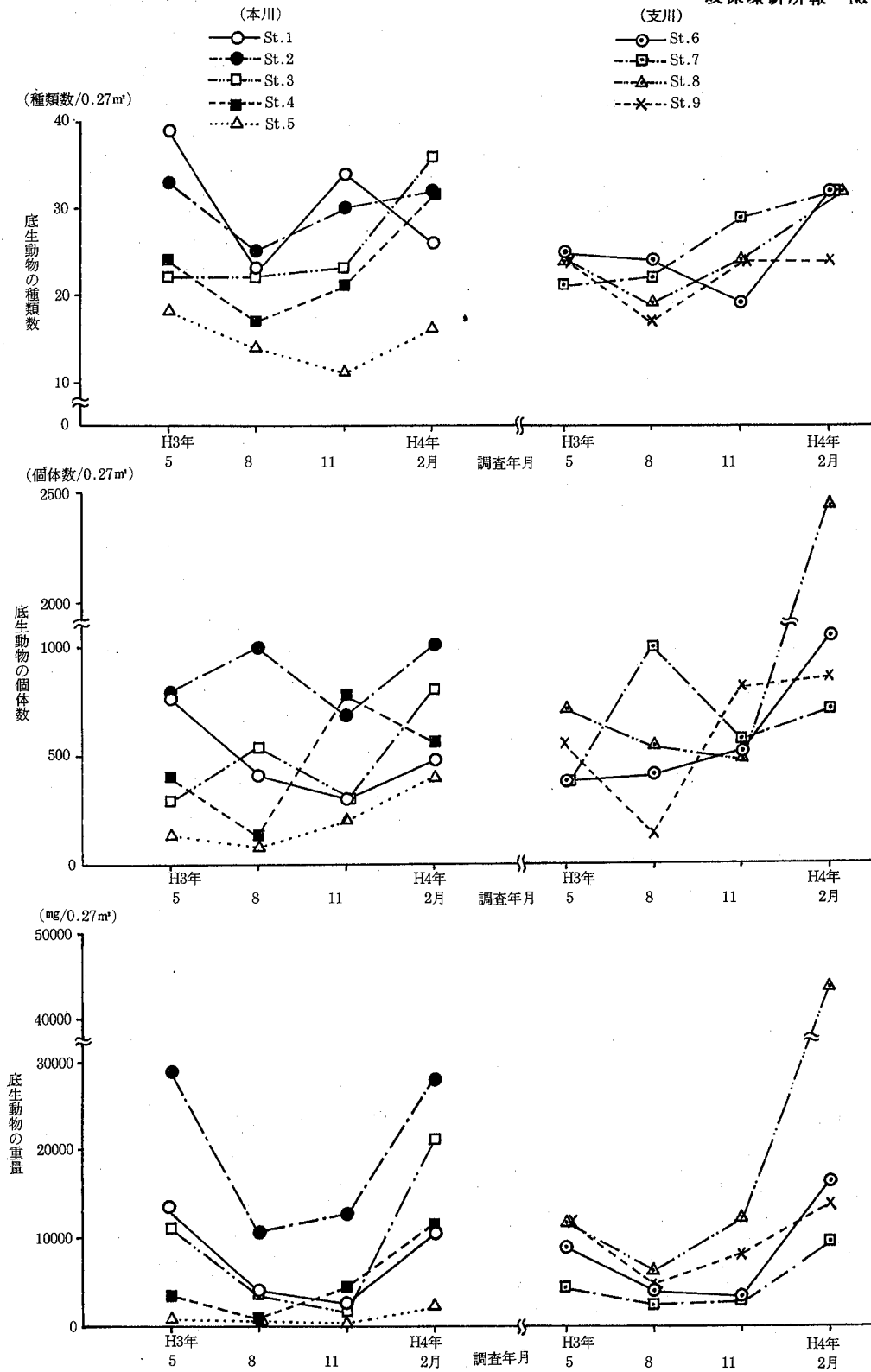


図3 各調査地点における底生動物の種類数、個体数、重量の季節変化

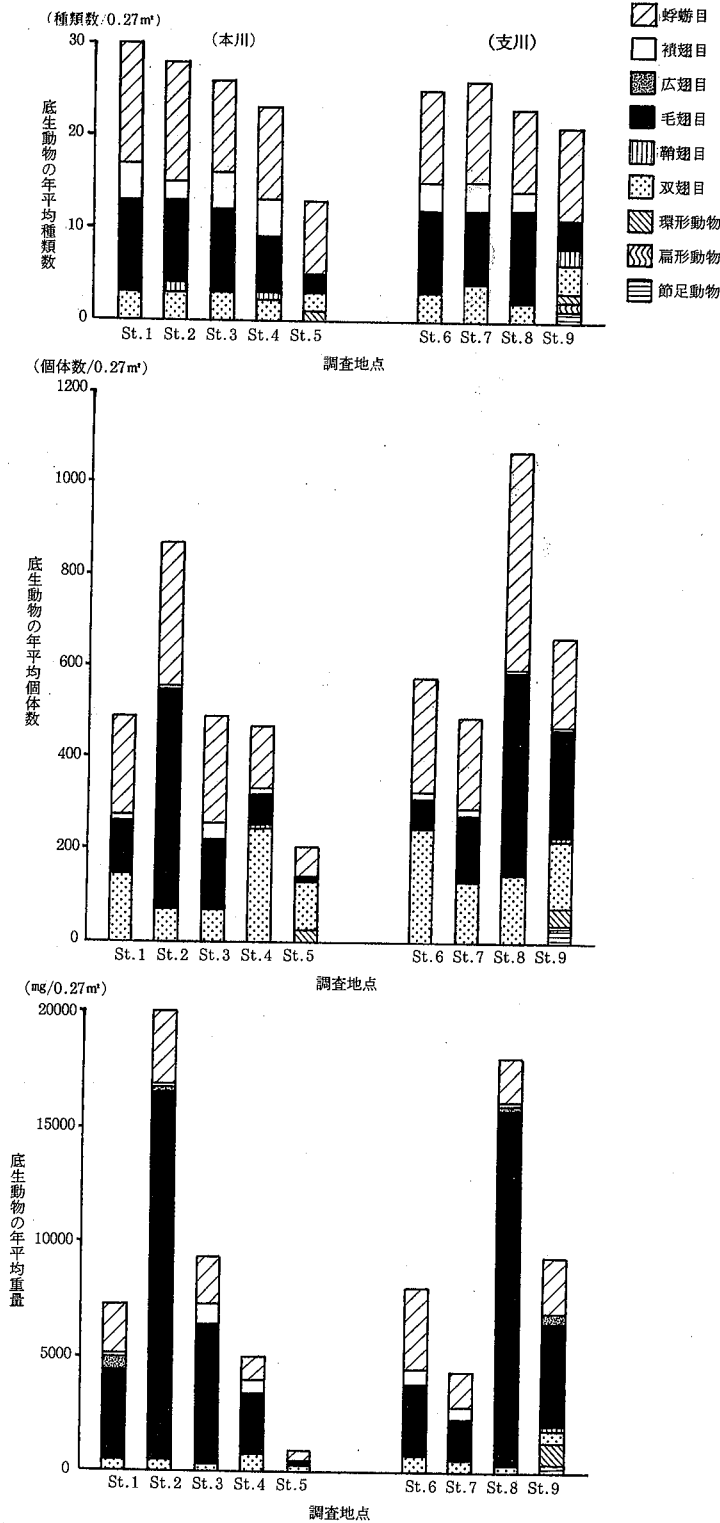


図 4 各調査地点における底生動物の年平均種類数, 個体数, 重量

2. 2 底生動物相の調査地点間差

各調査地点における底生動物の年平均の種類数, 個体数, 重量を図 4 に示した。

底生動物の種類数は, 本川においては上流から下流に向かった順次減少する傾向が認められた。

また, 本川調査地点 5 の底生動物の種類数は明らかに少なく, 貧腐水性 (o s と略す) の指標生物である襴翅目 (カワゲラ目) の底生動物が見られず, α 中腐水性 (α -ms と略す) の指標生物であるヒル類や強腐水性 (p s と略す) の指標生物であるイトミミズが出現した。この地点は下流部であり, 水深の深い所が大部分を占め, 水底には石礫がほとんどないために, 水質だけでなく地形によっても生息できる種類が限定されたものと考えられた。支川調査地点 9 の底生動物の種類数はやや少なく, o s の指標生物である襴翅目は見られなかったが, 扁形動物のウズムシが見られた。 β 中腐水性 (β -ms と略す) の指標生物であるドロムシや α -ms の指標生物であるミズムシも見られた。従って, この地点では, 種々の水質階級の指標生物

表 2 底生動物による水質評価

調査地点番号		PI(水質階級)	BI(水質階級)
本 川	1	1.32(os)	52(os)
	2	1.35(os)	49(os)
	3	1.33(os)	43(os)
	4	1.42(os)	40(os)
	5	1.90(β -ms)	20(os)
支 川	6	1.36(os)	43(os)
	7	1.32(os)	45(os)
	8	1.36(os)	41(os)
	9	1.72(β -ms)	34(os)
水質階級評価			
os(きれい)		1.0 ~ 1.5	20 \leq
β -ms(ややきれい)		1.5 ~ 2.5	11 ~ 19
α -ms(かなり汚い)		2.5 ~ 3.5	6 ~ 10
ps(極めて汚い)		3.5 ~ 4.0	0 ~ 5

調査地点 2, 8 の個体数, 重量は, 他の地点に比べて多く, 特に毛翅目(トビケラ目)の造網型底生動物の個体数, 重量が多かった。これは, 水深が浅く, 石礫が多く, 水量が安定している地形を反映したためと考えられた。

2.3 底生動物による水質評価

底生動物による水質評価を汚濁指数⁹⁾(Pollution index, PI と略す)と生物指数⁹⁾(Biotic index, BI と略す)で示すと表 2 となった。

PI による水質評価においては, 調査地点 5, 9 を除いた全ての地点で水質階級 os に区分され, 調査地点 5, 9

物が混在していることから, きれいな水ときたない水が混入していると推察された。

では, 水質階級 β -ms に区分された。

BI による水質評価においては, 全ての調査地点で

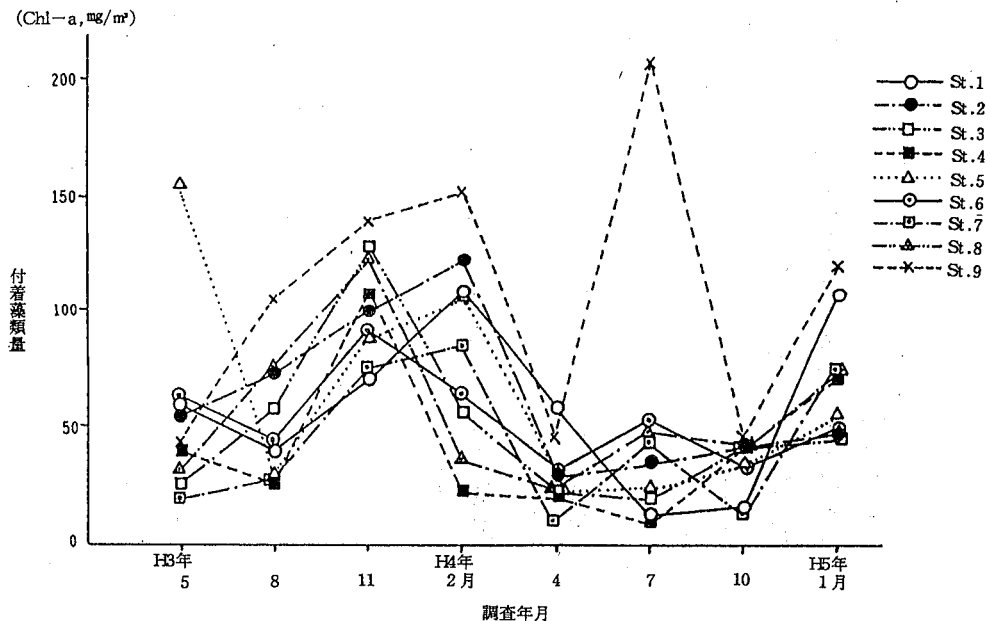


図 5 各調査地点における付着藻類量の季節変化

表3 付着藻類量
(平均値*±標準偏差, Chl-a mg/m²)

調査地点番号		平成3年度	平成4年度
本川	1	59 ± 29	49 ± 43
	2	87 ± 30	39 ± 8
	3	67 ± 43	33 ± 12
	4	50 ± 39	36 ± 27
	5	95 ± 52	35 ± 15
支川	6	66 ± 19	44 ± 10
	7	52 ± 32	37 ± 30
	8	64 ± 41	48 ± 22
	9	111 ± 49	106 ± 77

*n = 4

表4 浮遊藻類量
(平均値*±標準偏差, Chl-a μg/l)

調査地点番号		平成3年度	平成4年度
本川	1	1.2 ± 0.4	0.7 ± 0.3
	2	1.4 ± 0.7	0.9 ± 0.4
	3	1.1 ± 0.4	0.8 ± 0.3
	4	0.8 ± 0.3	0.8 ± 0.4
	5	1.5 ± 0.5	1.5 ± 0.6
支川	6	1.0 ± 0.4	1.3 ± 1.1
	7	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.2
	8	0.8 ± 0.1	1.0 ± 0.3
	9	3.0 ± 1.2	1.8 ± 0.7

*n = 4

水質階級osに区分された。

PIとBIの両指標を総合すると、これらの調査地点は概ね水質階級osできれいな水と評価された。

3. 付着藻類及び浮遊藻類

3.1 付着藻類量の季節変化, 調査地点間差

付着藻類量の季節変化を図5に示した。付着藻類量の季節変化については、平成4年度2月の一部の調査地点を除いて概ね冬季に増加する傾向が認められた。

平成3年度及び4年度における付着藻類量の年平均値を表3に示した。各調査地点における年平均付着量について、3年度と4年度を比較すると全ての地点で3年度の年平均付着藻類量は4年度より高い値であり、年度間でかなり変動することが予想された。付着藻類量の多い地点については、本川においては3年度には下流の調査地点5であったが、4年度にはその傾向は見

(Chl-a, μg/l)

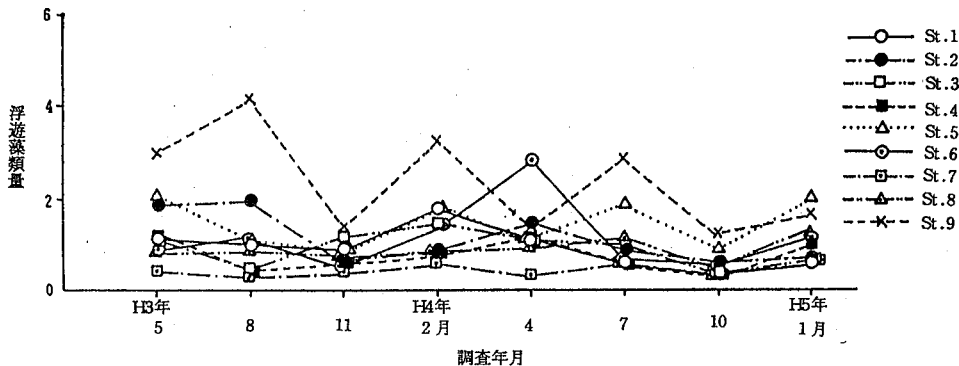


図6 各調査地点における浮遊藻類量の季節変化

表5 生物学的及び理化学的水質項目の相関

	PI	BI	付藻**	浮藻**	BOD	COD	T-N	T-P
BI	-0.90*							
付藻	0.73	-0.49						
浮藻	0.64	-0.37	0.91*					
BOD	0.48	-0.19	0.71	0.87*				
COD	0.86*	-0.67	0.82*	0.85*	0.77			
T-N	0.74	-0.54	0.81*	0.93*	0.87*	0.95*		
T-P	0.76	-0.65	0.80*	0.85*	0.70	0.81*	0.88*	
EC	0.40	-0.55	0.26	0.24	0.24	0.40	0.44	0.38

* 危険率 γ (0.01) で有意差あり

**付藻：付着藻類量の略，浮藻：浮遊藻類量の略

表6 水生生物項目と理化学的水質項目の重回帰分析

項目	回帰式	寄与率
底生動物	PI	$[PI] = -0.37[BOD] + 0.55[COD] + 1.0$ COD:73% BOD:10%
	BI	$[BI] = 27[BOD] - 26[COD] + 52$ COD:45% BOD:28%
付着藻類量	$[Chl-a] = 21[COD] + 245[T-P] + 34$ COD:68% T-P:6%	
浮遊藻類量	$[Chl-a] = 0.87[T-N] + 0.59$ T-N:87%	

られなかった。また、支川においては調査地点9であった。このことから、付着藻類量はその地点の理化学的水質が悪いと増加する傾向が認められた。

3.2 浮遊藻類量の季節変化、調査地点間差

浮遊藻類量の季節変化については、図6に示したようにはっきりした傾向は認められなかった。

平成3年度及び4年度における浮遊藻類量の年平均値を表4に示した。浮遊藻類量の多い地点については、本川においては下流の調査地点5であり、支川においては調査地点9であった。浮遊藻類量についても、付着藻類量と同様に理化学的水質が悪いと増加する傾向が認められた。

4. 水生生物と理化学的水質

水生生物からみた水質評価項目として底生動物による水質評価のPIとBI，付着藻類量及び浮遊藻類量を，また理化学的水質項目としてBOD，COD，T-N，T-P及びECを選び，これらの平成3年度の結果の相関行列を表5に示した。PIはCODと，付着藻類量は浮遊藻類量，COD，T-N，T-Pと，浮遊藻類量はBOD，COD，T-N，T-Pとそれぞれ有意に相関が認められた。

底生動物による水質評価のPIとBI，付着藻類量及び浮遊藻類量のそれぞれと，これらの理化学的水質項目との重回帰分析を行い，その結果を表6に示した。底生動物による水質評価と理化学的水質項目の関係では，PIはBIより理化学的水質項目で説明されやすかった。PIと理化学的水質項目との回帰式は

$$[PI] = -0.37[BOD] + 0.55[COD] + 1.04$$

において，CODの寄与率が73%，BODのそれが10%であり，理化学的水質5項目の内のCODとBODの2項目で83%の寄与率であった。また，浮遊藻類量は付着藻類量より理化学的水質項目で説明されやすかった。浮遊藻類量と理化学的水質項目との回帰式は

$$[\text{浮遊藻類量} Chl-a] = 0.87[T-N] + 0.59$$

において，T-Nのみで寄与率が87%であった。

まとめ

長良川の本川5地点，支川4地点の計9地点において，水生生物からみた水質を調べた結果，次の知見を得た。

- 1) 理化学的水質については，調査地点のほとんど

で概ね良好であったが、都市生活排水の流入する本川下流の調査地点5と支川の調査地点9ではやや悪かった。

2) 底生生物の種類、数、重量の季節変化については、種類数と重量は夏季、秋季に少なく、冬季、春季には多くなる傾向が見られたが、底生動物の目別構成割合には季節変化の傾向が見られなかった。

3) 底生動物相については、本川において種類数は上流から下流に向かった順次減少する傾向が見られた。調査地点5と9においては、水質の良くないところに見られる指標生物が出現した。

4) 底生動物による水質評価については、PIにおいては水質階級β-Ⅲsに区分された調査地点5、9を除く全ての地点で水質階級Ⅱsと評価された。BIにおいては全ての調査地点でⅡsと評価された。

5) 付着藻類量については、概ね冬季に増加する傾向が見られたが、浮遊藻類量の季節変化については、

はっきりした傾向は認められなかった。

6) 底生動物による水質評価のPIとBI、付着藻類量、及び浮遊藻類量のそれぞれと、理化学的水質項目との重回帰分析を行った結果、主に

$$[PI] = -0.37[BOD] + 0.55[COD] + 1.04$$

寄与率；COD73%，BOD10%

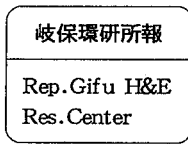
$$[\text{浮遊藻類量} Chl-a] = 0.87[T-N] + 0.59$$

寄与率；T-N87%

の回帰式が得られた。

文 献

- 1) (社)日本水質汚濁研究協会：湖沼環境調査指針，1982
- 2) 岐阜県衛生環境部：平成3年度岐阜県公共用水域及び地下水の水質調査結果報告書，1991
- 3) 日本水道協会：上水試験方法，589，1978



岐阜県における最近の出生力の動向

森 洋隆*, 河合 信**

A recent Trend of Fertility in Gifu Prefecture

Hirotaka MORI* and Makoto KAWAI**

はじめに

最近のわが国における出生数は第二次ベビーブームと言われた昭和49年以降、減少の傾向にある。

一人の女性が一生のうちに生む平均の子供数の目安とされる「合計特殊出生率」が平成元年には1.57となった。これはヒノエウマ（丙午）のため異常に出生数が少なかった昭和41年の1.58をも下回ったため、マスコミ等に大きく取り上げられた。さらに平成2年には1.54に下がり、出生率の低下は、現在では人口の高齢化とともに大きな社会問題となっている。

合計特殊出生率が2.09（人口置換水準）以下の水準にあるということは、親から子、子から孫と世代が交替するごとに人口が先細ってゆくことであり、平均寿命の伸長も影響して、人口の高齢化を促進し、今後のわが国の社会・経済に深刻な影響を及ぼすことが考えられる¹⁾²⁾。すなわち、世代間の扶養を基調とする公的年金、医療保険などの社会保障制度に危機をもたらし³⁾、また生産人口の減少など、国力の維持、繁栄にさまざまな影響を及ぼすことが予測される。

このように出生率の低下は見過ごすことの出来ない問題である。そこで、昭和45年から平成2年まで、国勢調査の年ごとに岐阜県における合計特殊出生率を調べ、併せて出生率低下の要因の分析を行った。

資料および方法

1. 資料

母の年令別出生数：岐阜県衛生年報，昭和45年～平成2年

年令別女子人口：岐阜県統計書，昭和45年～平成2年，に記載された国勢調査人口を用いた。

年令別女子有配偶者数：昭和45年～平成2年の国勢調査結果を用いた。

2. 方法

松栄ら⁴⁾の示す方法により合計特殊出生率を計算した。

結果

1. 岐阜県の合計特殊出生率の年次推移

合計特殊出生率（以下、TFRと記す）は、15才から49才の再生産年令女子における、各才ごとの出生率を合計したもので、人口構成に影響されない⁵⁾ので、地域間の比較や時系列的観察に適しており、出生に関する重要な指標の一つである⁶⁾。

図1に岐阜県におけるTFRと、その年令階級別内訳の年次推移を示した。

昭和45年には人口置換水準である2.09をやや上回っていたが、平成2年には1.55まで低下した。内訳をみ

* 岐阜県保健環境研究所 岐阜市野一色4-6-3

Gifu Prefectural Health and Environment Research Center : 6-3, Noishiki 4 chome, Gifu 500, Japan

** 岐阜県立健康管理院 岐阜市野一色4-6-2

Gifu Prefectural Center for Health Checkup and Screening : 6-2, Noishiki 4 chome, Gifu 500, Japan

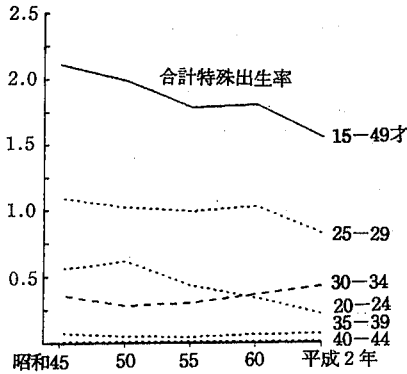


図1 合計特殊出生率及びその年齢階級別内訳の年次推移，岐阜県

ると、20～24、25～29才の出生率の低下が著しく、TFRの低下に寄与している。一方30～34才では昭和50年以降、逆に出生率の上昇がみられた。

2. 地域におけるTFRの年次推移

市郡別のTFRが昭和45年から平成2年の20年間に、どのように変化したかを図2に示した。

平成2年のTFRをy,昭和45年をxとすると、破線Aは両年次間にTFRの変化がなかった場合であり、破線Bは平成2年のTFRが昭和45年のそれより20%低下した場合を示す。破線Cは同様に、昭和45年のそれよりTFRが30%低下した場合を示す。

破線C上に分布する地域、すなわち美濃市、武儀郡、各務原市、岐阜市は平成2年には、TFRが昭和45年に対して30%低下したことが分かる。破線Cより下に分布する山県郡、可児郡、羽島市、土岐郡は平成2年のTFRが昭和45年のそれより30%以上も低下した地域である。また破線A,B間に分布する郡上郡、恵那郡、大野郡等は最も低下が少なかった地域である。

3. TFRの地理的分布（平成2年）

図3に市郡別にTFR分布を示した。

岐阜市を中心にして、平野部で都市化した地域のTFRが低く、農・山村地域と考えられる東濃、奥美濃から飛騨地域にかけて高い傾向がみられた。

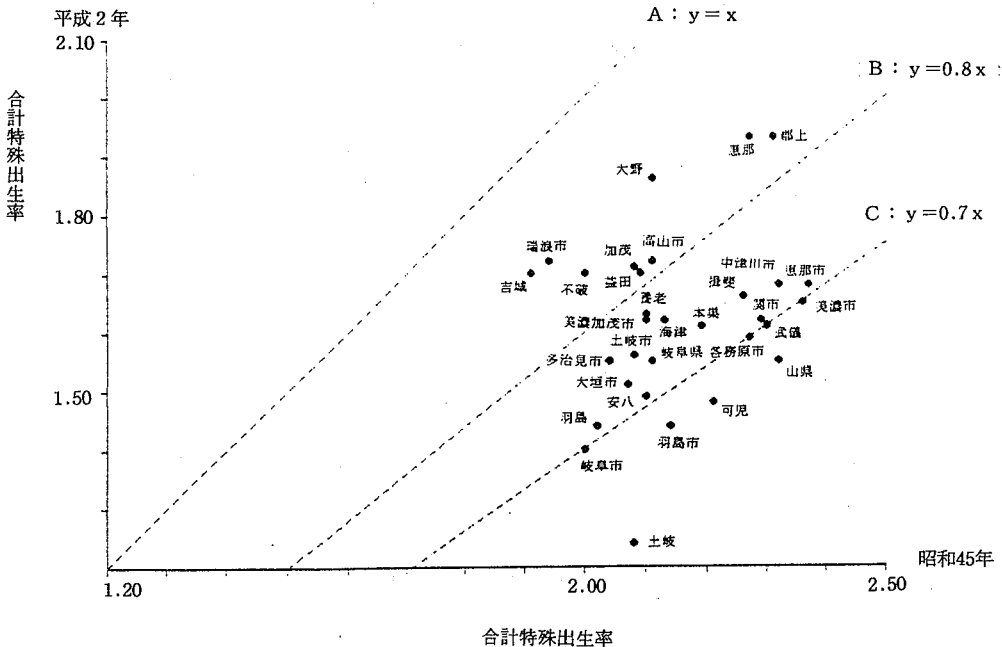
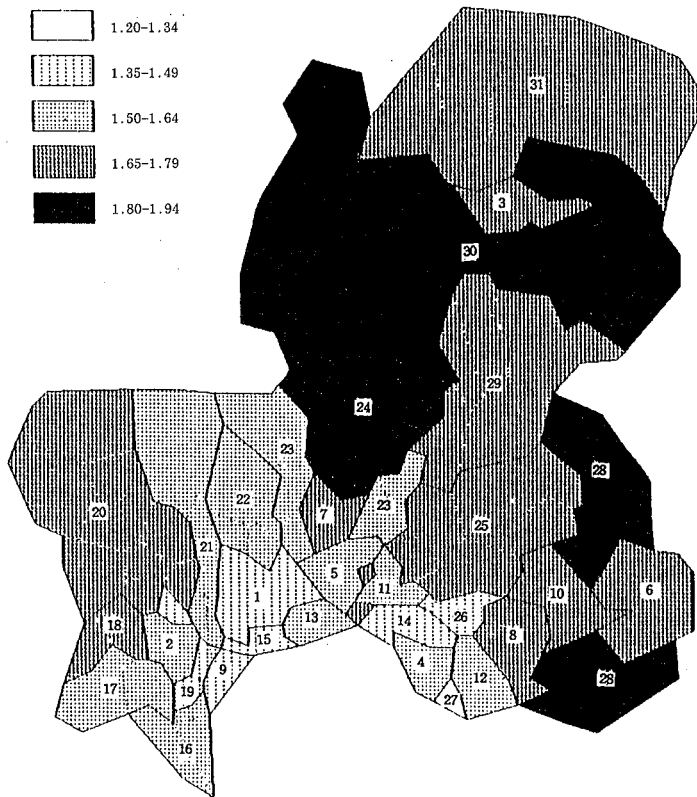


図2 市郡別合計特殊出生率の年次比較（岐阜県）



- 1:岐阜市 2:大垣市 3:高山市 4:多治見市 5:関市 6:中津川市 7:美濃市
 8:瑞浪市 9:羽島市 10:恵那市 11:美濃加茂市 12:土岐市 13:各務原市 14:可見市
 15:羽島郡 16:海津郡 17:養老郡 18:不破郡 19:安八郡 20:掛斐郡 21:本巣郡
 22:山県郡 23:武儀郡 24:郡上郡 25:加茂郡 26:可見郡 27:土岐郡 28:恵那郡
 29:益田郡 30:大野郡 31:吉城郡

図3 合計特殊出生率の市郡別分布(平成2年, 岐阜県)

4. 年令階級別有配偶出生率の年次推移

図4に配偶者を有する女子人口を基準にした出生率を示した。これは夫婦の出生力を表すものである。

配偶者の有る女子のうち、若い女子ほど出生力が高いことが分かる。

この20年間に20～24才における出生力はわずかな低下傾向がみられるものの、25才～29才では横ばいで変化がない。女子における出生率の低下は進んでいるにもかかわらず20～29才の有配偶女子(夫婦)の出生力自体は昔も今も、それ程変わっていないと言えよう。しかし、30～34才では逆に出生力は上昇しており、高令出産が増加してきていることを表している。

5. 年令階級別女子有配偶割合の年次推移

図5に配偶者の有る女子の割合を示した。

30才以上の女子においては、この20年の間、有配偶率にあまり変化が認められず、30才以上の女子はほとんどの者が結婚していることが分かる。

20～24才および25～29才の女子では明らかに有配偶率の低下が認められた。有配偶率が低下していることは、その年令において未婚率が高くなっていることを示すものである。

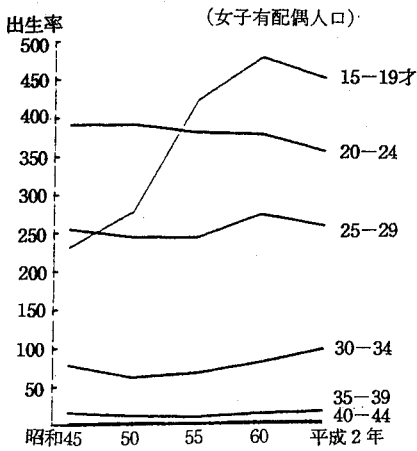


図4 年齢階級別有配偶出生率の年次推移(岐阜県)

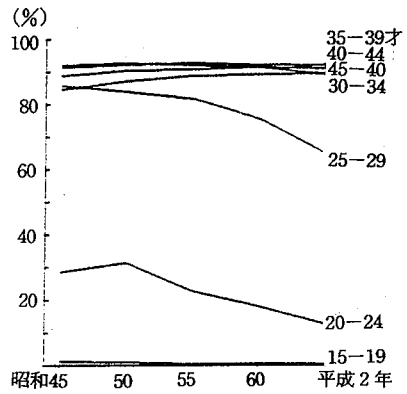


図5 年齢階級別女子有配偶率の年次推移(岐阜県)

6. 母の年齢階級別出生数割合の年次推移

表1によれば、年次にかかわらず、生まれる子供のおよそ50%が、25～29才の母から生まれることが分かる。

特徴的傾向は、昭和45年に比べ平成2年では、20才～24才の母が生む子供の数の割合が著しく減り、逆に、30～34才、35～39才の母が生む子供の数の割合が大きく増えたことである。

図4、5の成績から、前者は主として20～24才女子の未婚率の増加、後者は30～39才の母の出生率の上昇によるものと考えられる。

表1 母の年齢別出生割合(%), 岐阜県

年齢	昭和45年	50年	55年	60年	平成2年
15-19	0.7	0.6	0.8	0.9	1.0
20-24	31.4	28.7	21.5	19.0	15.3
25-29	49.0	54.9	54.7	53.1	51.8
30-34	15.3	13.2	20.2	22.0	26.1
35-39	3.1	2.3	2.5	4.6	5.2
40-44	0.4	0.3	0.3	0.4	0.6
45-49	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

る³⁾。

7. TFR低下の要因分析

TFRは15～49才女子の年齢別出生率を合計したものであるが、次式に示すように、年齢別有配偶率と年齢別有配偶出生率との積の合計に分解することが出来る³⁾。

$$\begin{aligned}
 TFR &= \sum (\text{年齢別出生率}) \\
 &= \sum (\text{年齢別有配偶率} \times \text{年齢別有配偶出生率}) \\
 &\quad (\sum \text{は15～49才までの合計を示す。})
 \end{aligned}$$

すなわち、TFRは年齢別の有配偶率と有配偶出生

表2 合計特殊出生率低下の要因分解(岐阜県)

分析期間	合計特殊出生率(TFR)			要因分解			
				有配偶率の変化に由来		有配偶出生率の変化に由来	
	期首	期末	差	量	率	量	率
昭和45～昭和55	2.107	1.783	0.324	0.172	53.1	0.152	46.9
昭和55～平成2	1.783	1.554	0.229	0.422	184.1	-0.193	-84.1
昭和45～平成2	2.107	1.554	0.553	0.601	108.7	-0.048	- 8.7

率とに比例する。

この関係式を利用することにより、二つの異なった年度の TFR の差 (= 変化量) を、有配偶率の増減または有配偶出生率の増減によって、どの程度説明できるかを計算することができる³⁾。

表 2 はこれを算出したものである。

昭和45年から昭和55年の10年間に TFR は 0.324 低下したが、このうちの 53.1 % が有配偶率の変化に由来し、46.9 % が有配偶出生率の変化に由来した。すなわち、0.324 の TFR の低下には有配偶の低下 (未婚率の上昇) と有配偶出生率の低下がほぼ同じ程度に寄与したことが分かる。

昭和55年から平成 2年の10年間に TFR は 0.229 低下した。この低下量のうち 184.1 % ($0.229 \times 1.841 = 0.422$) が有配偶率の変化に起因し、 -84.1% [$0.229 \times (-0.841) = -0.193$] が有配偶出生率の変化に起因するものであった。具体的に言えば、平成 2年における有配偶率の減少が昭和55年の TFR を 0.422 だけ下げる効果をもっていたが、平成 2年における有配偶出生率の増加が昭和55年の TFR を 0.193 だけ高める効果をもっていたので、全体として $0.422 - 0.193 = 0.229$ だけ TFR が低下したことになる。

従って、この10年間 (昭和55~平成 2年) における TFR の低下は、実質的に全て有配偶の減少に由来するものであったと言える。

昭和45年から平成 2年の20年間に TFR は 0.533 低下したが、それも同様に有配偶率の低下 (未婚率の上昇) が寄与したものであった。

考 察

最近10年間 (昭和55年~平成 2年) の岐阜県における TFR の低下は、表 2 で定量的に把握したように、有配偶率の減少、すなわち未婚率の上昇によるものであった。夫婦の出生力そのものは昔も今もそれほど変わっておらず、むしろ出生率を高める傾向を示している。(図 4)

これらのことは最近 (1975~1989年) のわが国における TFR 変化の要因分解の結果³⁾と一致している。

有配偶率の減少は 20~24才、25~29才の女子に顕著であり、子供を生むに最も適した年令の女子が以前のように結婚していないことが、TFR の低下の最大の

要因と考えられる。しかしながら、図 5 にみるように、30~34才の女子はおよそ10人中 9人までが結婚している。つまり結婚しないのではなく、晩婚化が進んでいるわけである。

晩婚は二重に出生を低下させる³⁾。すなわち、生み盛りの年令で再生産活動に従事しないために出生率の低下に寄与し、また図 4 に見るように、若い女性ほど再生産能力が高いのは生物学的必然であって、晩婚でスタートした女子は若い女子のように子供が出来ず、そのことによっても出生力の低下に寄与している。

ところで 20~29才での未婚率の増加と晩婚化は、いかなる要因によるものであろうか。金子⁴⁾は晩婚化の原因を探る目的で、個人の初婚年令の決定に関する要因を多変量回帰分析の手法により調べた。そして学歴が初婚年令に対し極めて大きな影響を持ち、女子では学歴が高いほど晩婚であり、高学歴者が進めばそれだけでもかなりの晩婚化が起こると述べている。また坂井⁵⁾は重回帰分析により TFR の地域差と社会・経済要因 (県民所得、一人当たり量数、一次産業比率、高学歴者比率等) との関連を調べ、1960年では県民所得、一人当たり量数が大きいほど地域 TFR は小さく、一次産業の盛んな地域ほど TFR は大きかったが、1989年には1960年に見られた関係はほとんど見られず、高学歴者比率の高い地域ほど TFR は小さかったと報告している。

最近では短大、大学、専門学校等に進学する女子が多くなり、就学年令が上昇した。従って就労年令も上昇し、さらにキャリアウーマンとしての社会進出が活発となった⁶⁾。生きがいのある仕事に就いて相当な収入を得、人生をエンジョイしている女子は結婚、出産、育児等によってその機会が失われることを好まないであろう⁶⁾ことも、20~29才の女子の未婚率の上昇、晩婚化の一因と思われる。

総理府の調査⁶⁾ (1991年) によると、経済面、精神面で自立していると思っている女子は、5年前より約 1割増え、女子の社会進出が進んでいることを裏付け、また晩婚化については 73% の人が「仕事を持つ女性が増えて自らの経済力が向上した」ことを、その原因と考えている結果となっている。

女子の社会進出は都会ほど活発と考えられ、岐阜県においても岐阜市を中心に、平野部で都市化した地域

において出生率が低いのは、そのことが反映している可能性が高いと考えられる。

ま と め

岐阜県においても、わが国と同様に出生率の低下が認められ、岐阜市を中心に平野部の都市化した地域において出生率が低い傾向が認められた。

本県における出生率の低下は、子供を生むに最も適した20~29才の女子が以前ほど結婚していないこと、すなわち未婚率の増加に由来すると考えられた。

文 献

1) 松栄達朗, 他: 最近の出生・死亡などの動向, 厚生指標, 39(7), 9-18, 1992

2) 林 謙治, 他: 出生力低下の分析, 日本公衛誌, 39(1), 3-9, 1992

3) 河野稠果: 最近の出生力の動向について, 厚生指標, 37(11), 3-8, 1990

4) 金子隆一: 人口学モデルによる出生・結婚動向の分析, 厚生指標, 38(15), 12-19, 1991

5) 坂井博通: 出生力の地域格差, 厚生指標, 38(11), 14-19, 1991

6) 中日新聞(平成4年3月15日), 女性の暮らしと仕事に関する世論調査

7) 岡崎陽一: 二十一世紀における日本の人口問題, 公衆衛生情報, 22(1), 14-22, 1992

8) 石川 晃: わが国における出生率低下の要因について, 厚生指標, 40(2), 3-9, 1993

岐阜県研究所報

Rep. Gifu H&E
Res. Center

岐阜県における A 型肝炎ウイルス (HAV) の侵淫状況

川本 尋義*, 三輪 智恵子*

Sero-Epidemiological Studies of Hepatitis A in Gifu Prefecture

Hiroyoshi KAWAMOTO and Chieko MIWA

はじめに

ヒト・ウイルス肝炎には感染経路として輸血・性交渉・出産時等により血液成分を介し感染伝播する血清肝炎 (B, C 型) と、飲食物等を介して経口的に伝播する水平連鎖型感染 (A, E 型), 他のウイルス感染や発癌状況下等で肝炎症状がより助長されるもの (D 型) など, 現在肝炎には 5 種類が大別されている。それら肝炎 A~E 型の内, 本邦では D と E 型を除いて 3 種の肝炎の散発または流行が報告されている。なお, 本著で課題とした A 型肝炎の特徴は以下の通りである。

病原体としての A 型肝炎ウイルス (HAV) は 1973 年に電子顕微鏡 (電顕) 及び免疫電顕により初めて発見され¹⁾, 細胞培養増殖²⁾に成功した 1979 年以降急速に研究進展し, 1985 年にはウイルス遺伝子塩基配列が解明された³⁾。直径 27nm の最小球形ウイルス粒子で, 現在までに Picornaviridae に属するエンテロウイルス 72 型 (E V72) と分類⁴⁾されたが, 将来再分類される可能性が持たれている⁵⁾。しかし, ウイルス分離についてはなお継代細胞での培養増殖は困難⁶⁾であり, ウイルス抗原・抗体検出は免疫化学的方法依存が今日の検査法の主流である一方, 将来は PCR (遺伝子増幅) 法等分子遺伝学的手法の応用でより迅速かつ超高感度検査法の実現が期待される。

A 型肝炎はウイルス汚染した飲食物の摂食または患者との接触等により経口感染すると考えられ, 潜伏期

間も長く, 感染源の特定や感染経路把握は現実的に大変困難である。また, A 型肝炎自然流行は季節性が認められ, 冬季から初春に流行が見られる一方, 夏から秋にかけては患者発生は減少する傾向が見られる⁶⁾。

近年, 厚生省感染症サーベイランス事業により, 本県では A 型肝炎発生率が全国平均を上回ったことが報告され, 県内に A 型肝炎流行の兆しも懸念されたことから, HAV の県内侵淫実態を推定把握し本県における A 型肝炎の疫学的考察を行うため, 今回, 県内ウイルス感受性 (抗体保有) 断面調査を計画実施したので報告する。

調査方法

肝炎発生の岐阜県対全国比較: 厚生省感染症サーベイランス疾病情報年報と岐阜県感染症サーベイランス疾病情報年報より, 全国対岐阜県の疾病発生状況を年平均定点あたりの患者発生数を算出し対比した。

被検血清について: 調査対象を 360 名に限り, 10 才以上から 60 才までを 10 才ごとの階層に分け, 1990 年 5 月から 1991 年 3 月までに採取・収集した血清ストック・ファイルから岐阜と西濃の 2 都市地域, 中濃平野部地域と飛騨・東濃山村地域の 4 ブロック地域を選定し各 90 検体あて無作為抽出し, 血清中の HAV 抗体 (I g G) 保有調査検査に供した。

* 岐阜県保健環境研究所: 500 岐阜市野一色 4-6-3

* Gifu Prefectural Health and Environment Research Center: Noishiki 4-6-3, Gifu, Gifu 500, Japan

表1 感染症サーベイランス事業疾病情報による全国対岐阜県比較

調 査 年	肝 炎 分 類		
	肝 炎 総 合	A 型	B 型
昭 和 6 0 年	0.7 / 0.11		
昭 和 6 1 年	0.62 / 0.13		
昭 和 6 2 年		0.23 / 0.09	0.1 / 0.23
昭 和 6 3 年		0.36 / 0.15	0.07 / 0.17
平 成 元 年		0.35 / 0.16	0.03 / 0.15
平 成 2 年		0.40 / 0.29	0.08 / 0.15
平 成 3 年		0.30 / 0.21	0.05 / 0.19

数値基礎：昭和61年から平成4年刊行の感染症サーベイランス年報より標準化比較指数(定点あたり年平均患者数)を算定。分数の分子は岐阜県を、分母は全国平均で示した。

表2 岐阜県内A型肝炎ウイルス(HAV)抗体保有状況

年 齢	調 査 地 域				
	岐 阜	西 濃	中 濃	飛 騨・東 濃	全 体
10-15	0 / 20 (0)	0 / 10 (0)	0 / 10 (0)	0 / 20 (0)	0 / 60 (0)
20-29	0 / 20 (0)	0 / 20 (0)	0 / 20 (0)	0 / 20 (0)	0 / 80 (0)
30-39	3 / 20 (15)	7 / 20 (35)	2 / 20 (10)	1 / 20 (5)	13 / 80 (16.3)
40-49	8 / 20 (40)	12 / 20 (60)	14 / 20 (70)	9 / 20 (45)	43 / 80 (53.8)
50才以上	9 / 10 (90)	18 / 20 (90)	17 / 20 (85)	10 / 10 (100)	54 / 60 (90)
合 計	20 / 90 (22.2)	37 / 90 (41.1)	33 / 90 (36.7)	20 / 90 (22.2)	110 / 360 (30.6)

註： 分数の分母は調査数，分子はHAV特異抗体(IgG)保有者数。 括弧内は保有率(%)を示す。

HAV (IgG) 抗体測定： 競合ELISA法 (Competitive Enzyme-linked Immuno-sorbent Assay)による市販HAV抗体測定キット(デンカ：HAV-HAT)を用いた。

成績および考察

肝炎発生の岐阜県対全国比較： 全国対岐阜県の疾病発生状況は表1に示した様に、年平均定点あたり患者発生数として各年次別に対比し総括比較したが、昭和61年以前の肝炎発生情報収集はA型とB型を区別せず総合し集計されていた一方、昭和62年以降2種の肝炎型が分別集計されております。昭和61年以前の肝炎総合集計では、全国対比で本県は6倍程度の高い発生率を示していました。しかし、昭和62年以降の分離集計では、A型とB型に著しい違いを読み取ることが出来ます。B型では本県は全国平均に比して例年半数以下の患者発生と見ることが出来る一方、A型では全国平均に比してほぼ2倍程度の患者発生率があるものと推定されました。では、このような年次患者発生の傾向は、県民のHAV免疫獲得(抗体保有)状況、換言すればウイルス感受性に影響を及ぼしているか否かが関心が持たれます。

全県下HAV抗体保有状況： 表2に示した様に、30才未満の年齢階層ではHAV抗体保有は全く認められなかった。30才以上では、30才代が16.3%、40才代が53.8%、50才以上が90%の抗体保有率で年齢加算に伴い保有率向上を認めた。この傾向は、全国的保有率年齢分布傾向とほぼ類似した傾向にあり、本県のみがHAV流行特定地域として顕著であることを示唆するものでないと考えられた。

ただ、30才未満の殆ど全ての県民はHAVに対し感受性を持つことが明確に推定され、HAV感染防疫対策は重要と考えられる。

地域別HAV抗体保有状況： 表2に示した様に、30才未満の年齢階層にはHAV抗体保有が全く認められなかったが、30才以上の年齢層においては地域ブロック別にウイルス侵淫に差があることが示唆された。中でも30才代で岐阜と西濃地域は都市部にもかかわらず中濃平野部や飛騨・東濃山間地域に比し抗体保有率が

高く示された。また40才代では岐阜と飛騨東濃地域の保有率は上昇したものの地域差は縮まる一方、西濃・中濃の2地域の保有率上昇はより顕著であり、かつ差が縮まる傾向を認めた。50才以上の年齢層では、全ての地域で保有率85%以上を示しウイルス抗体獲得が認められた。

性別HAV抗体保有状況： 成績では示していないが、総性差比較では抗体保有率に殆ど認められなかった。

以上の成績から、HAV自身は既に県内各地域に広く侵淫していたと考えることが妥当でありましょう。また、今回用いた抗体測定法は終生獲得免疫に成りうるIgG抗体を捕捉する方法であり、血清疫学として今回1回のみの断面調査で初感染年齢のある程度の推定にも無理と限界があると考えます。しかし、県民の各地域ごとのウイルス感受性推定には役立つものと考えられます。抗体保有が最初に認められた年齢層は、全ての地域で30才代の成人であり、免疫獲得率がほぼ50%を越えるのも40才代であったことが推定され、これら年齢までの殆どの県民はHAVに対しウイルス感受性を持つことが明かとなり、防疫対策や衛生思想の啓蒙がより必要と考えられた。

また、今回調査の結果、本県のHAV侵淫状況は欧米先進諸国とも近い状況にあるものと推定された。

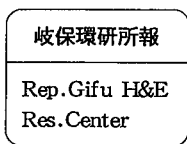
HAV感染は、発展途上国や環境衛生が立ち後れた最貧国では極く幼少期に殆どが顕性・不顕性を問わずHAV感染しその抗体を獲得している一方で、先進諸国では40才以上の年齢になっても殆どHAV抗体を獲得していないことは、現在国際化が進む中で国外からのウイルス持込みや侵淫の可能性、また二次感染や汚染拡大、成人のA型肝炎の激症化などより問題と成り得る可能性を示唆しています。

ちなみに、隣県の三重県と石川県におけるHAV抗体保有調査でも40才未満年齢に殆ど抗体保有が認められず40才代でようやく50%程度の保有が観測されたことが報告され、本県と類似傾向にあることが示唆されております。A型肝炎はHAVに汚染された飲食物の摂取により経口感染し発症することから、衛生環境・食品衛生向上と改善、監視・指導が疾病流行の抑止に効果をあげることと考えられますが、個々においては

食前や用便後の手洗い励行や生水・なま物の飲食の抑制または禁止等に配慮すべきと考えます。近年、HAVワクチン開発も進行しつつあることから、海外渡航や施設内等防疫対策に効果が期待されるところであります。

文 献

- 1 Feinstone SM, Kapikian AZ, and Purcell RH.: Hepatitis A: Detection by immune electron microscopy of a virus like antigen associated with acute illness. *Science*, 182:1026-1028,1973
- 2 Provost PJ, and Hilleman MR.: Propagation of human hepatitis A virus in cell culture in vitro. *Proc.Soc.Exp.Biol.Med.* 160:213-221,1979
- 3 Najarian R. Caput D, Gee W, Potter SJ. et al.: Primary structure and gene-organization of human hepatitis A virus. *Proc.Natl. Acad.Sci.USA.* 82:2672-2631,1985
- 4 Melnick JL.: Classification of hepatitis A virus as enterovirus type 72 and hepatitis B virus as hepadnavirus type 1. *Intervirol.* 18: 105-106,1982
- 5 森次保雄, A型肝炎ウイルス, 最新 45:2305-2308,1990
- 6 Daemer RJ, Feinstone SM, and Gust ID.: Propagation of human hepatitis A virus in African green monkey cell culture: Primary isolation and serial passage. *Infect.Immun.* 32:388-393,1981
- 7 日野和彦, 散発性A型肝炎の季節発生とその要因についての検討, 肝臓 28:853, 1987
- 8 上村朝輝, 小島秀男, A型肝炎の疫学とその変遷, 医学のあゆみ 151:737-739,1989
- 9 森次保雄, 戸塚敦子, A型肝炎ウイルスワクチン:不活化ワクチンの試作と臨床試験成績, 臨床とウイルス 17:3-8,1989
- 10 石井堅造, 山中葉子, 広森真哉, 杉山明, 桜井悠郎, 石須哲也, 小坂義種, 金丸正泰, 西村晃, 田川新正, 牧野幸郎, 世古口健, 三重県におけるA型肝炎, 三重衛研年報 36:36-42,1990
- 11 尾西一, 石川県におけるA型肝炎抗体保有調査成績について, 平成4年度地方衛生研究所協議会東海北陸支部ウイルス部会資料, 1993



市場に流通する生薬の品質について (第 3 報) ニンジン中のギンセノシド類含量について

坂井至通*, 清水英徳*

Quality of Commercial Crude Drugs III. Contents of Ginsenosides in Commercial Ginseng Radix.

Yoshimichi SAKAI and Hidenori SHIMIZU

はじめに

医療用漢方薬の有効性, 安全性を確保する上で, 原料となる生薬の品質評価は重要である。

第12改正日本薬局方(以下局方という)にニンジン¹⁾は、「オタネニンジン *Panax ginseng* C. A. Meyer (*Panax schinseng* Nees, Araliaceae) の細根を除いた根又はこれを軽く湯通ししたものである。」と記載され, 漢方薬原料, 保健強壮, 健胃薬として用いられ, 6局から収載されている。

漢方210処方²⁾では, 健胃消化薬, 止瀉整腸薬, 強壮薬とみなされる処方³⁾に出現頻度が高く(出現頻度25.8%), 他方, 瀉下薬, 皮膚・耳鼻科用薬には出現しない。一般用医薬品でも, かぜ薬, 鎮咳去痰薬, 胃腸薬, 瀉下薬, ビタミン主薬製剤などの多くの製剤に配合され, 地方承認医薬品の審査⁴⁾においても重要な成分である。

オタネニンジンは加工方法の違いにより, ニンジンとコウジンが局方に収載され, 局外生規⁵⁾にはニンジン末が収載されている。ニンジン特有の成分には, ギンセノシド類(ギンセノシドRo, Ra, Rb₁, Rb₂, Rc, Rd, Re, Rg₁, Rg₂, Rh₁, Rh₂)がある。また, トチバニンジン *Panax japonicus* C. A. Meyer, Araliaceae) の根茎を持ちいたチクセツニンジンとチクセツニンジン末が局方に収載されている。チクセツニンジンの成分はチクセツサポニン類(チクセツサポニン I, II, III, IV)で

あり, これはニンジンの偽和物とされることなく, 当初から別の1種として扱われた。さらに類似生薬として, 日本ではあまり利用されていないが, 中国や韓国から輸入されるニンジンのなかに, 三七(田七)ニンジン, 珠子参, 洋参など種の異なる種々のニンジンがあり, 品質調査や鑑定は重要である。そこで, 市場に流通する, ニンジンについて品質調査を行なったので報告する。

実験方法

1 試料

1991年4月より8月にかけて, 市場で流通するニンジン⁶⁾を, 大阪卸市場で3社, 岐阜県内製薬会社3社より合計18検体を入手し, 試料とした。ニンジンに貼付されたラベル等の表示および入手先への問い合わせにより, 品位等級, 産地を調査し表1に示した。

2 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) によるニンジン中ギンセノシド類の含量測定

a. 標準品

ギンセノシドRb₁, Rg₁標準品は小城製薬株式会社製を, Rb₂, Rc, Rd, Re, Rf標準品はフナコシ薬品株式会社製を, それぞれシリカゲルデシケーターに保存して用いた。

ギンセノシドRb₁, Rg₁, Rb₂, Rc, Rd, Re, Rfの構造式を図1に示した。

* 岐阜県保健環境研究所: 500 岐阜市野一色4丁目6番3号

* Gifu Prefectural Health and Environment Research Center: 6-3, Noishiki 4 chome, Gifu 500, Japan

表1 入手した人参

試料番号	生薬名	品位等級	ロット番号	産地	入手先
1	人参	生干し人参(大)		中国・吉林省	C
2	人参	生干し人参(小)		中国・吉林省	C
3	人参	紅参 (大)		中国・吉林省	C
4	人参	紅参 (小)		中国・吉林省	C
5	人参	人参		日本(信州)	D
6	人参	人参	A5765	韓国	D
7	人参	人参	A5742	中国・吉林省	B
8	人参	人参	ロットC	中国・吉林省	B
9	人参	人参	ロットA	韓国	A
10	人参	紅参	ロットB	中国・吉林省	A
11	人参	紅参	A3491	中国・黒竜江省	A
12	人参	人参	A3509	中国・吉林省	F
13	人参	人参	A4523	中国・吉林省	F
14	人参	人参	A5135	中国・吉林省	F
15	人参	人参		中国・吉林省	F
16	人参	白参 白毛		日本(信州)	E
17	人参	白参生干し		日本(信州)	E
18	人参	紅参 尾参		日本(信州)	E

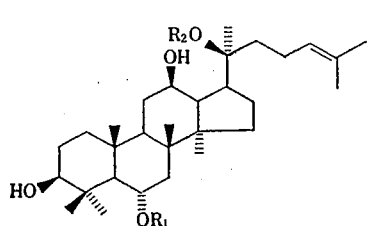
b. 移動相の調製

ギンセノシドRb₁, Rb₂, Rc, Rd, Rfの測定には35.0%のアセトニトリル溶液(アセトニトリル, HPLC用, 含量 99.8%, キンダ化学)を, ギンセノ

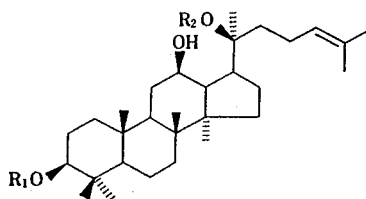
シドRg₁, Reの測定には23.0%のアセトニトリル溶液を移動相とした。

c. 標準溶液および試料溶液の調製

ギンセノシドRb₁, Rg₁, Rb₂, Rc, Rd, Re, Rfのそれぞれ



ginsenoside-Rc : R₁ = Rha-²Glc-
R₂ = Glc
ginsenoside-Rf : R₁ = Glc-²Glc-
R₂ = H
ginsenoside-Rg₁ : R₁ = R₂ = Glc



ginsenoside-Rb₁ : R₁ = Glc-²Glc-
R₂ = Glc-⁶Glc-
ginsenoside-Rb₂ : R₁ = Glc-²Glc-
R₂ = Ara(p)-⁶Glc-
ginsenoside-Rc : R₁ = Glc-²Glc-
R₂ = Ara(f)-⁶Glc-
ginsenoside-Rd : R₁ = Glc-²Glc-
R₂ = Glc

図1 ギンセノシドの構造式

れ約5.0mgずつを精密に量り、メタノールに溶解して各20mlとし、標準溶液とした。

ニンジンには小型粉砕機でそれぞれ粉末とし、遠沈管に約0.1gずつを精密に秤取した。これらに30%アセトニトリル溶液25mlを加え15分振盪した後、3000r.p.m.で10分遠心分離した。各上清液は50mlメスフラスコに取り、沈殿物には新たに30%アセトニトリル溶液20mlを加え同様に操作した。各上清液を合わせ30%アセトニトリル溶液で正確に50mlとした。この1mlずつを正確に取り30%アセトニトリル溶液で50mlとし、各試料溶液とした。

d.HPLC条件

HPLC装置(880-PU,日本分光)に、TSKgel ODS-80TM(5 μ m, トーソー)を充填したステンレスカラム(4.6 X150mm)を接続し、各移動相を1.0ml/分で流し、205nm(875-UV,日本分光)で検出した。ニンジン中のギンセノンドR_{b1},R_{g1},R_{b2},R_c,R_d,R_e,およびR_f含量は、ピーク面積による絶対検量線法で測定した。

結果および考察

1 ニンジンの産地と外観

ニンジンは、現在、福島県(会津若松付近)、山形県、島根県(大根島)、長野県(丸子町)などで栽培され、長野県が全生産量の70%以上を占め、そのほとんどは紅参に加工されている。また、日本市場で流通するニンジンは、中国産(吉林,黒竜江)、韓国産のもので70-80%を占める。

試料としたニンジン産地は、18検体中中国産が12検体(吉林11,黒竜江1)、韓国産が2検体、日本産が4検体(長野県4)であった。ラベルに品位等級の書かれていたニンジンは、紅参5検体、白参13検体で、また、白参のうち3検体は生干しニンジンであった。

局方にはニンジン性状が「本品は、細長い円柱形-紡錘形を呈し、しばしばなかほどから2-5本の側根を分枝し、長さ5-20cm、主根は径0.5-3cm、外面は淡黄褐色-淡灰褐色を呈し、縦しわ及び細根の跡がある。主根頭部はややくびれて短い根茎を付けていることがある。折面はほぼ平らで、淡黄褐色を呈し、形成層の付近は褐色である。本品は特異なおいがあり、

表2 ギンセノンドR_{b1},R_{b2},R_c,R_d,R_e,R_f,R_{g1}のアセトニトリル含量による分離

アセトニトリル含量	保 持 時 間 (min)								
	uk	R _{g1}	Re	uk	R _f	R _{b1}	R _c	R _{b2}	R _d
40.0%	—	—	—	—	2.78	同左	3.41	3.67	5.5
39.0%	—	—	—	—	3.16	同左	3.75	4.34	6.65
38.0%	—	—	—	—	3.54	同左	4.07	4.99	7.81
37.0%	—	—	—	—	4.84	同左	5.64	6.89	11.05
36.0%	—	—	—	—	5.54	同左	6.89	8.52	13.32
35.0%	—	—	—	—	6.10	6.75	8.41	10.52	17.03
34.0%	—	—	—	4.77	6.12	6.82	8.48	10.61	17.22
33.0%	—	—	—	4.85	7.35	9.89	11.90	15.14	24.85
32.0%	—	—	—	4.88	8.82	12.98	16.58	21.29	34.60
31.0%	—	—	—	4.94	10.21	16.89	21.81	28.47	46.33
30.0%	—	—	—	4.98	12.53	24.42	31.63	41.59	65.45
29.0%	—	3.54	同左	5.00	14.77	32.22	41.72	72.15	—
28.0%	—	4.17	同左	5.07	19.52	53.93	70.58	—	—
27.0%	—	5.11	同左	7.25	25.08	84.10	—	—	—
26.0%	—	6.84	同左	10.12	35.46	—	—	—	—
25.0%	5.16	7.40	同左	24.10	38.55	—	—	—	—
24.0%	5.2	10.04	同左	32.18	53.46	—	—	—	—
23.0%	5.24	13.20	13.99	40.83	75.18	—	—	—	—
22.0%	5.26	16.27	17.41	49.54	92.17	—	—	—	—
21.0%	5.28	23.05	24.99	64.99	—	—	—	—	—
20.0%	5.30	36.67	40.59	—	—	—	—	—	—
19.0%	5.27	48.78	54.98	—	—	—	—	—	—
18.0%	5.30	—	—	—	—	—	—	—	—
17.0%	5.33	—	—	—	—	—	—	—	—
16.0%	5.35	—	—	—	—	—	—	—	—

uk : unknown

味は初めわずかに甘く、後にやや苦い。」と記載されている。ニンジン16検体のにおい、味の観察した結果、いずれの試料も局方規格に適合していたが、においや味から産地の差を見る事はできなかった。

中国産の生薬には糸、木質、毛など異物の混入が認められることがあるが、今回の検体では異物を認めなかった。

2 ギンセノシド類の測定結果

原田らの方法⁹⁾によりギンセノシド類の測定を検討したが、TSKgel ODS-80TMを充填したカラムで各標準溶液を分析したところ、ピークの出現を認めず、良好なクロマトグラムが得られなかった。

そこで10-90%のアセトニトリル溶液を10%間隔で調製し、移動相組成の検討を行った。その結果、表2に示したように、15-40%の間にピークが得られた。この間をさらに1%間隔で検討し、各標品の分離(保持時間)を求め、ギンセノシドRb₁, Rb₂, Rc, Rd, Rfの測定には34.5-35.5%のアセトニトリル溶液が、ギンセノシドRg₁, Reの測定には22.5-23.0%のアセトニトリル溶液が最適条件であることが分かった。また、他

に20%と40%のアセトニトリル溶液を用いたグラジエント分析も検討したが、測定波長が205nmの低波長であり、溶媒比のわずかな変化でもベースラインが大きく変動したためグラジエント分析の応用はできなかった。

ギンセノシドRb₁, Rb₂, Rc, Rd, Rfの測定には35.0%のアセトニトリル溶液を、ギンセノシドRg₁, Reの測定には23.0%のアセトニトリル溶液を移動相とした。ニンジン中のギンセノシド類は、ギンセノシドRb₁, Rb₂, Rc, Rd, Re, Rf, Rg₁のそれぞれの含量とこれらを合計したギンセノシド類の総量をニンジンサポニン量として表し、表3に示した。

また、ニンジンの指標成分となり得るギンセノシドRb₁とRg₁の含量%及びこれら2成分合計したニンジンサポニン量%を表1に示した。試料番号3, 4, 10, 11, 18が紅参であり、他の白参と比較しても顕著な特徴は見られなかった。ニンジンサポニン量の多かったのは、試料番号18の紅参(尾参)と試料番号16の白参(尾参)であった。主根より細根(尾参)のニンジンサポニン含量が高い傾向にあった。

これら2成分がニンジンの品質評価の指標となるか

表3 人参中のギンセノシド類含量

試料番号	ギンセノシド類 (%)							人参サポニン合計 (%)
	Rf(%)	Rb ₁ (%)	Rc(%)	Rb ₂ (%)	Rd(%)	Rg ₁ (%)	Re(%)	
1	0.33	0.77	0.05	0.03	0.02	0.67	0.29	2.17
2	0.24	0.63	0.06	0.02	0.02	0.44	0.37	1.79
3	0.07	0.49	0.05	0.04	0.03	0.61	0.25	1.54
4	0.13	0.55	0.05	0.03	0.02	0.63	0.42	1.83
5	0.08	0.41	0.05	0.02	0.02	0.54	0.13	1.25
6	0.25	0.75	0.05	0.04	0.02	0.75	0.08	1.94
7	0.37	0.97	0.12	0.06	0.02	0.59	0.40	2.54
8	0.29	1.63	0.15	0.09	0.05	1.19	0.16	3.57
9	0.45	1.90	1.01	0.40	0.13	0.42	0.23	4.55
10	0.24	1.74	0.73	0.31	0.12	0.33	0.14	3.62
11	0.22	1.79	0.86	0.31	0.13	0.29	0.18	3.77
12	0.09	0.67	0.36	0.25	0.08	0.11	0.14	1.70
13	0.11	0.58	0.39	0.21	0.06	0.10	0.12	1.58
14	0.08	0.52	0.28	0.18	0.07	0.45	0.08	1.67
15	0.17	0.96	0.10	0.04	0.02	0.79	0.31	2.40
16	0.19	1.78	1.69	0.87	0.46	0.67	0.35	6.03
17	0.08	0.57	0.43	0.29	0.11	0.42	0.30	2.21
18	0.09	0.62	0.34	0.23	0.07	0.73	0.80	2.87
min	0.07	0.41	0.05	0.02	0.02	0.1	0.08	1.25
max	0.85	3.38	1.69	0.87	0.46	1.19	0.80	6.55
average	0.23	1.09	0.37	0.19	0.09	0.55	0.29	2.82
std	0.18	0.74	0.42	0.20	0.10	0.25	0.20	1.48

図2 人参中ギンセノシド含量
(Rb₁, Rg₁, total)

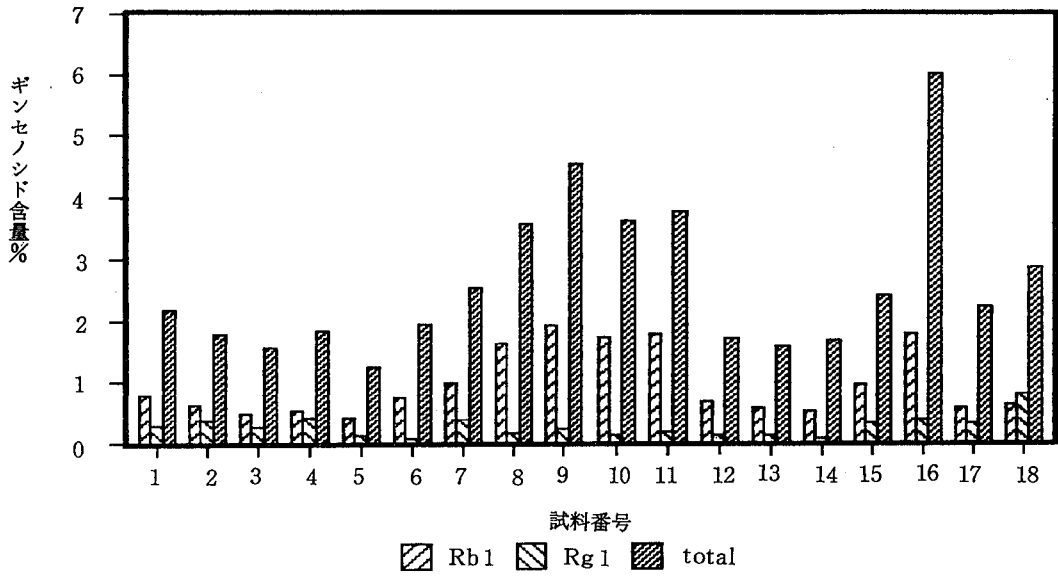
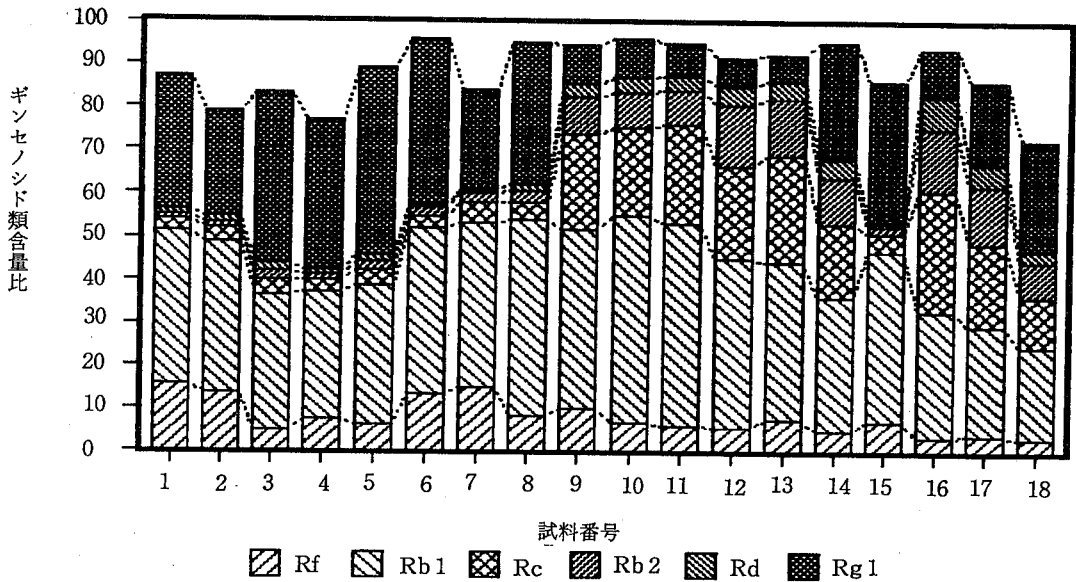


図3 人参中ギンセノシド類



知るため、各ギンセノシド類の含有関係をニンジンサポニン量に対するパーセントで示し図 2 に示した。18 検体のうちいずれもギンセノシド R_{b_1} が他に比べて含量が高く、次いでギンセノシド R_{g_1} で、両成分が指標になる事が確かめられた。今回の測定結果は、 R_{b_1} 平均含量 0.96%、 R_{g_1} 平均含量 0.54% であり、これまでに報告されたニンジンサポニン量を文献値⁹⁾と比較すると、 R_{b_1} では 0.35% の約 3 倍、 R_{g_1} では 0.25% の約 2 倍と高い結果が得られ、この要因についてはさらに検討する必要がある。

ま と め

ニンジンに関する実態調査を行った。中国ではニンジンの形、大きさ、品質、栽培方法などで品位等級を細分しているが、日本では、加工方法の違いで分けているのみであった。紅参と白参間のギンセノシド類含量は、顕著な差を認めず、ギンセノシド R_{b_1} 及び R_{g_1} 両成分の含量が高く、ニンジンの指標成分となり得ることが確認できた。しかし、尾参でニンジンサポニン量が高かったことから、ニンジンの使用部位による差を認めた。

医薬品製造承認が地方委任されている一般用医薬品にはチクセツニンジンを配合した製剤も多くあり、竹節ニンジン、アメリカ人参、三七人参など原生薬を入

手し成分の違いを検討するのも今後の課題と考えている。

謝 辞

長野県産ニンジンについて、情報を提供していただいた、長野県野菜花卉試験場北御牧試験地の中島由郎先生に深謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 日本公定書協会編：第12改正日本薬局方解説書，D714-D721，広川書店，1991
- 2) 原田正敏：210処方漢方薬物治療学，広川書店，1985
- 3) 日本公定書協会編：医薬品製造指針1992年版，270-410，薬業時報社，1991
- 4) 高木敬次郎，木村正康，原田正敏，大塚恭男：和漢薬物学，76-80，南山堂，1982
- 5) 原田正敏編集：繁用生薬の成分定量，134-144，広川書店，1989

岐阜環研所報

Rep. Gifu H&E
Res. Center尿中N¹メチルニコチン酸アミドの測定村山 恭子^{*1)}, 今井 準三^{*}, 河合 信^{*2)},
山口 清次^{**3)}Determination of N¹-Methylnicotinamide in Urine by High Performance
Liquid ChromatographyKyoko MURAYAMA^{*1)}, Junzo IMAI^{*}, Makoto KAWAI^{*2)},
and Seiji YAMAGUCHI^{**3)}

はじめに

ニコチン酸は生体酸化反応の最も重要な補酵素であるNADやNADPの構成成分であり、食物から摂取するニコチン酸アミドから生成する他に生体中でトリプトファンから合成されている。

N¹メチルニコチン酸アミド(MNA)は、哺乳動物におけるニコチン酸、ニコチン酸アミドの主代謝産物として尿中に排泄される。ニコチン酸、ニコチン酸アミドの生体レベルや代謝について栄養学的に考察する上では、尿中MNA測定は有意義な情報を与えるとして多くの報告がある。尿中MNAの蛍光検出高速液体クロマトグラフ法(HPLC)による高感度分析法はHirayamaら¹⁾によりはじめて報告された。その後、柴田²⁾

が追試し一部改良を加えた。

著者らは神経芽細胞腫マスキングにおいて3例のトリプトファン代謝異常症(キサンツレン酸尿症/ヒドロキシキヌレニン尿症)を発見した³⁾。本症は、トリプトファン代謝のキー酵素であるキヌレニナーゼのアポ酵素とビタミンB₆(B₆)の結合異常に因ると考えられている⁴⁾。キヌレニナーゼの活性低下のため、3ヒドロキシキヌレニン→3ヒドロキシアントラニル酸の経路が十分進まず、下流の内因性ニコチン酸が不足するものと考えられている。このことから本症例においてMNAを測定することは意義あることと考えた。測定にあたって柴田の方法に若干の検討を加え、イオンペアHPLC法を設定したので報告する。

* 岐阜県保健環境研究所：岐阜市野一色4-6-3

* Gifu Prefectural Health and Environment Research Center: 6-3, Noishiki 4 chome, Gifu 500, Japan

** 岐阜大学医学部小児科：岐阜市司町40

** Department of Pediatrics, Gifu University School of Medicine: Tsukasa-machi 40, Gifu 500, Japan

1) 現岐阜県大垣保健所：大垣市江崎町422-3

1) present address, Gifu prefectural Ogaki Public Health Center: 422-3, Esakicho, Ogaki 503, Japan

2) 現岐阜県立健康管理院：岐阜市野一色4-6-2

2) present address, Gifu Prefectural Center for Health Check-up and Screening: 6-2, Noishiki 4 chome, Gifu 500, Japan

3) 現島根医科大学小児科：出雲市塩治89-1

3) present address, Department of Pediatrics, Shimane Medical University: En-ya 89-1, Izumo 693, Japan

材料および方法

1) 試薬

MNA, キヌレニン, 3ヒドロキシキヌレニン, キヌレン酸, キサンツレン酸, 3ヒドロキシアントラニル酸はSigma社製, キサンツレン酸 8メチルエーテルは合成品⁹⁾, 他は試薬特級を使用した.

2) N¹メチルニコチン酸アミドの定量法

柴田の方法²⁾を一部改変して実施した.

尿(水で10倍希釈)0.8mlを10mlネジ口試験管にとり, 1Mイソニコチン酸アミド溶液0.2ml, 1Mアセトフェノンエタノール溶液0.5mlを加え, 10分間氷冷(食塩加)した. 次いで6M水酸化ナトリウム溶液1.0mlを加え正確に10分間氷冷(食塩加)した. 99%ギ酸0.5mlを加え, さらに正確に15分間氷冷(食塩加)した後沸騰水浴中に正確に5分間置いた. 水浴から取り出し氷冷し, 室温に戻した後, エタノール2.0mlを加えて検液とした. 別に, MNA標準溶液(0.5 μ g/ml)0.8mlを同様に操作し, 標準液とした.

検液, 標準液各5 μ lについて, 以下の条件で高速液体クロマトグラフ(HPLC)により測定し, クレアチニン(Cre)補正值⁹⁾を求めた.

HPLCは, カラムはNucreosil 5C18(4 \times 150mm), 移動相に0.03Mリン酸一カリウム(pH3)-アセトニトリル(22.5V/V%)に5mMヘプタンスルホン酸ナトリウムおよび0.1mMEDTA二ナトリウム含有を使用した. カラム温度は40 $^{\circ}$ C, 流速0.7mlで実施した. 検出は蛍光検出器(日立F-1000, Ex. 382nm, Em. 440nm, Sens. 5)によった.

結果および考察

1) pHと蛍光強度

本測定は, MNAとアセトフェノンから生成する1-メチル7-フェニル-1, 5-ジヒドロ-5-オキソ-1, 6-ナフチルピリジンの構造式(図1)を蛍光測定するものであるが, 反応液について, pHと蛍光スペクトル, 強度について調べたところ, pH3-6では, スペクトル, 強度とも変わらず, 最大励起波長, 蛍光波長はそれぞれ382nm, 440nmであった.

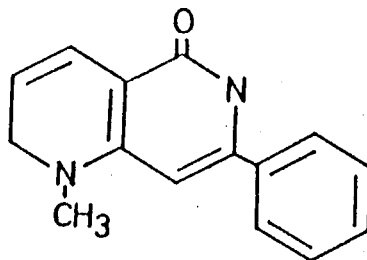


図1 1-メチル-7-フェニル-1, 5-ジヒドロ-5-オキソ-1, 6-ナフチルピリジンの構造式

2) 移動相の組成

柴田はカラムにChemosorb300-7SCX(4.6 \times 150mm)を用い, 移動相に20%アセトニトリルを含む25mMKH₂PO₄(pH4.5)を用いている. 著者らはカラムにNucreosil 5C18(4 \times 150mm)を用い, 柴田の移動相を用いて追試したところ, ピークにテーリングを認めた.

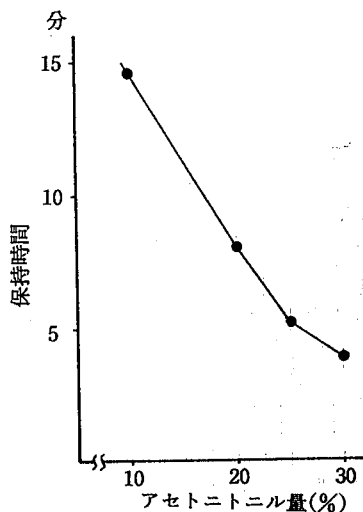


図2 移動相組成と保持時間

また, 20%アセトニトリルを含む25mMKH₂PO₄のpHを3, 4, 5と変えてみたところ, pHとともに保持時間が延長しピークがブロードになった. そこで, 移動相の検討を行い, pH3でヘプタンスルホン酸ナトリウム(NaHSA)を加えるとシャープで再現性のあるピークが得られた. NaHSA添加により尿での当該ピークの直前に認められるピークとの分離がより良好となった. アセトニトリル添加量が増えるにつれ急速に保持時間が短縮されたが, 分析時間, 尿でのピークの分離

性からアセトニトリル量は22.5%を選択した(図2).

3) 加熱時間

MNAとアセトフェノンの縮合反応条件を検討した。まず最初にギ酸添加後に沸騰水浴中に置く時間を検討した。NMA標準液(200ng/ml)について柴田の方法に従い試薬を添加し、ギ酸添加後の時間を3-20分に変化させたところ、3-15分まではほぼ同じ値が得られた。加熱時間は5分としたが、厳密に守ることとした。

4) ギ酸添加後反応時間

ギ酸添加後水浴での反応時間を5-30分間で調べたところ、時間が長くなるにつれ徐々にピーク面積が増加する傾向が認められた。従って、この時間は厳密に守る必要があり、柴田と同じ15分を選択した(図3)。

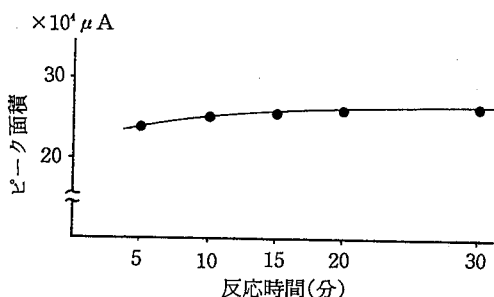


図3 ギ酸添加後反応時間

5) NaOH添加後反応時間

6 MNaOH添加後の水浴での反応時間について調べたところ、ピーク面積は徐々に増加することが認められた(図4)。

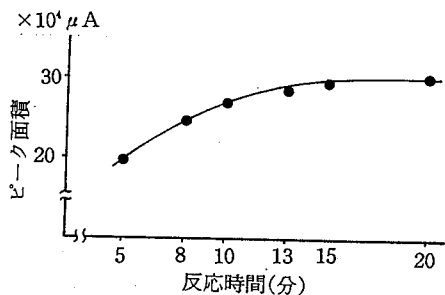


図4 6 MNaOH添加後反応時間

本縮合反応では、アルカリ性下でMNAの一部が加水分解を受けN¹メチルニコチン酸を生じる。このN¹

メチルニコチン酸はアセトフェノンと縮合しないので、この脱アミド反応を阻止するのが本法で最も重要な点であるという。Hirayamaら¹¹⁾は、食塩を含む水中で反応させることによりこの脱アミド反応を阻止できると報告しているが、柴田は両者の実験を点検し、水浴だけでは不十分であり、イソニコチン酸アミドを添加することにより、脱アミド反応をほぼ完全に阻止できたとしている。そういったことを考慮に入れるとすべての反応時間は可及的短時間に設定したほうが良いと思われた。そこで、6 MNaOH添加後の水浴時間は柴田と同じ10分間とした。この時間も厳密に守る必要がある。

6) 反応液の安定性

反応後のHPLC検液は室温で40時間までは十分安定であった。尿検液の測定は10分以内で完了するが、多数検体の測定は十分可能と考えられた。

7) 検量線

設定した定量法に従いMNA標準液を用いて検量線を求めたところ、10ng/ml-20 μg/mlまで十分直線性を示した。定量限界は 3×10^{-13} モルであった。

8) 添加回収

尿(1/10希釈, 水)0.4mlに各濃度の標準液0.4mlを添加し、以下定量法に従って操作し、添加回収率を求めた(表1)。

回収率は、95.4-115.3%と実用十分な値であった。

表1 添加回収実験結果

添加量 (ng)	回収率 (% , n=2)
20	95.4
40	103.4
200	101.2
400	115.3
1000	105.4

9) トリプトファン代謝物の妨害

内因性のニコチン酸はトリプトファンより代謝生成されるので、ニコチン酸レベルを知ろうとする場合は、トリプトファン代謝を考慮に入れる必要が生じる場合が考えられる。そこで、トリプトファン代謝物のMNA測定に対する妨害の有無を調べた。

トリプトファン、キヌレンイン、3ヒドロキシキヌレンイン、キヌレン酸、キサントレン酸、3ヒドロキシアントラニル酸、キサントレン酸8メチルエーテル、さ

らにニコチン酸, ニコチン酸アミドからは, HPLCクロマトグラム上に妨害ピークを認めなかった. 蛍光を有する3ヒドロキシアントラニル酸, キサンツレン酸8メチルエーテルからは, 保持時間3分以内にピークを認めたが, 測定にはまったく影響しなかった. キヌレン酸からはピークを認めなかった.

10) 尿測定結果

実際の尿について測定した結果を, 表2に示した.

表2 尿中N¹メチルニコチン酸アミド量

被検者	検体	MNA $\mu\text{g}/\text{mg Cre}$
症例1	B ₆ 服用前	8.74
	B ₆ 服用6日	4.35
	7日	5.70
	8日	3.87
症例2	B ₆ 服用前	26.72
	B ₆ 服用6日	28.31
	7日	31.60
	8日	32.87
症例3	B ₆ 服用前	11.69
	B ₆ 服用6日	11.73
	7日	14.56
	8日	14.28
正常成人 (男)	Tryp服用前	9.11
	服用3h後	12.18
	6h	22.07
	12h	18.63
	24h	21.96
正常幼児(n=10)		23.00 \pm 14.33 (5.27-53.93)

Tryp: トリプトファン

正常幼児の平均値は23.00 \pm 14.33 $\mu\text{g}/\text{mgCre}$ であった. トリプトファン2gを経口負荷した後の経時的排泄量は徐々に上昇する傾向が認められた.

患者ではB₆を経口投与すればキヌレニナーゼ活性が上昇し, NADの生成が進みMNAの上昇が期待されたが, 症例2, 3では, B₆を毎日連続経口投与した6, 7, 8日後にわずかに上昇傾向がみられたが, 症例1ではむしろ低下する傾向が認められた. それぞれの値は症例2>3>1の順であった. 3症例ともリンパ球中のキヌレニナーゼ活性がほとんど認められていない⁷⁾が, MNA排泄量からみると症例1のキヌレニ

ナーゼ活性が最も低いかもしれない. ただし, 患者はいずれも離乳期を過ぎており, 食事からのニコチン酸アミド摂取寄与があると考えられるので断定はできない.

正常成人の尿中排泄量は, 4.0-51.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ¹⁰⁾が報告されており, 著者らの値もほぼ同じレベルと考えられる. 例数が少ないが, 幼児の値も成人の値とあまり変わらないのかもしれない.

図5に標準液, 尿のクロマトグラム例を示した.

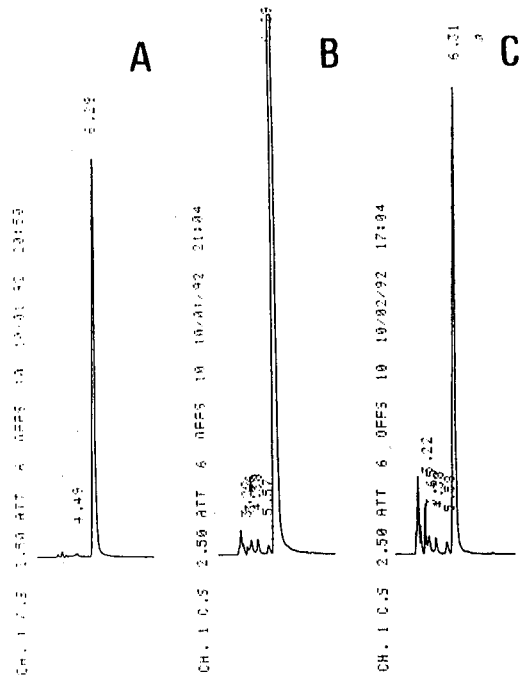


図5 HPLCクロマトグラム例

A: MNA標準液(0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$) B: 正常成人尿
C: 症例1尿

まとめ

尿中のN¹メチルニコチン酸アミドの高感度測定について柴田法に検討を加え, イオンペアHPLC法を設定した. 本法によれば, 尿中の他成分との分離も良好であり, 分析時間も10分以内で済み, トリプトファンやニコチン酸の栄養状態分析や代謝研究に有用な方法と考えられた.

文献

- 1) Teruhisa Hirayama, Koichi Yoshida, Kazuhiko Uda, Motoshi Nohara, Shozo Fukui: High performance Liquid Chromatographic Determination

- of N¹-Alkylnicotinamide in Urine, *Anal. Biochem.*, 147, 108-113, 1985
- 2) 柴田克己：高速液体クロマトグラフィーによる尿中 N¹-メチルニコチン酸アミドの超微量定量法, *ビタミン*, 60, 599-604, 1987
 - 3) 今井準三, 岩田久子, 長島久美子, 伊藤嘉浩, 後藤喜一, 河合 信, 山口清次, 折居忠夫：神経芽細胞腫マスキリングでVMA反応偽陽性を示すキサントレン酸尿症, 第18回日本マスキリング学会講演抄録集, 87, 1990
 - 4) Keiya Tada, Yoshimasa Yokoyama Hiroshi Nakagawa, Toshio Yoshida, Tsuneo Arakawa: Vitamin B6 Dependent Xanthurenic aciduria, *Tohoku J. exp. Med.*, 93, 115-124, 1967
 - 5) 今井準三, 林 恭子, 伊藤嘉浩, 松浦健二：市販試薬キサントレン酸中に微量に含まれるキサントレン酸-8-メチルエーテル, *岐阜環研所報*, 37, 7-10, 1992
 - 6) 田中久子, 今井準三：神経芽細胞腫マスキリング検査における防腐剤添加ろ紙利用の試み, *岐阜環研所報*, 33, 27-30, 1988
 - 7) 山口清次, 今井準三, 折居忠夫：神経芽細胞腫マスキリングで発見されるキヌレニナーゼ欠損症：酵素診断および家族検索, 第36回日本先天代謝異常学会発表, 1993年10月, 仙台市

岐保環研所報

Rep. Gifu H&E
Res. Center

廃タイヤ焼却時に発生する 大気汚染物質について

形見 武男*, 西川 治光*

Emission of air pollutants by combustion of waste tires

Takeo KATAMI and Harumitsu NISHIKAWA

はじめに

1991年に廃棄物の処理及び清掃に関する法律の改正と再生資源の利用の促進に関する法律（いわゆるリサイクル法）の制定がなされ、紙、アルミニウムなどの各種資源ゴミの再資源化が推進されている。

資源ゴミである廃タイヤの発生量は、年々増加傾向を示しており、1992年の総発生量は本数で9,200万本、製品重量で84万トンに達している¹⁾。廃タイヤのリサイクル率は現在92%まで増加しており、その利用形態は再生タイヤなどの原形・加工利用が全体の49%、「エネルギーのリサイクル」としての熱利用が43%を占めている。この熱利用の代表例としては、大量安定処理が可能で残渣が残らないことなどから、セメント焼却炉の燃料としての利用が全体の20%と最も多く、次いで中・小型ボイラーが13%を占めている²⁾。さら

に、廃タイヤと焼却残渣を含めた多目的利用も検討されている³⁾。

しかし、廃タイヤを熱利用する際には、燃焼に伴いアストや硫黄酸化物など各種大気汚染物質の排出が懸念される。そこで、廃タイヤの燃焼方式として代表的な直接燃焼式ボイラーと乾溜式ボイラーについて、それぞれの運転状況と焼却の際発生する排ガスについて、そのダスト濃度等を調査し、更に重油燃焼の場合との比較を行った。そして、ボイラー燃料として廃タイヤの適用について検討した結果、燃焼管理が適正に行われれば有効な方法であることが判明したので、その概要について報告する。

調査対象施設の概要

調査対象施設としては、タイヤを直接燃焼させて熱

表1 調査対象施設の概要

	燃焼形式	炉形式	ボイラー	伝熱面積	燃料	焼却能力	集じん装置
A	直接燃焼式	火格子式	蒸気	63.9 m ²	タイヤチップ	195 kg/h	マルチサイクロン
B	直接燃焼式	火格子式	蒸気	164.0 m ²	木屑 タイヤ	300 kg/h 50 kg/h	マルチサイクロン
C	乾溜式	直接加熱式	温水	35.7 m ²	½カットタイヤ	160 kg/h	ダブルサイクロン
D	乾溜式	直接加熱式	温水	9.5 m ²	½カットタイヤ	72 kg/h	洗煙シャワー

* 岐阜県保健環境研究所 藪田庁舎： 500 岐阜市藪田南5丁目14-12

* Gifu Prefectural Health and Environment Research Center: 14-12, Yabuta Minami 5 chome, Gifu 500, Japan

エネルギーを回収する直接燃焼式の蒸気ボイラーであるA施設とB施設を、酸素の少ない条件でタイヤを加熱して発生するガスを燃焼させる乾溜式の温水ボイラーであるC施設とD施設を選定し、その概要を表1に示した。

A施設は、炉筒煙管式ボイラーで燃料としてタイヤチップを使用しており、集じん装置としてはマルチサイクロンが設置されている。

B施設は、水管式ボイラーで木屑とタイヤの混合燃料を使用しており、集じん装置としてはマルチサイクロンが設置されている。

C施設は、1/2カットタイヤを炉内で直接加熱して発生した乾溜ガスを燃焼させる直接加熱式温水ボイラーで、集じん装置としてはダブルサイクロンが設置されている。

D施設は、1/2カットタイヤを燃料とする直接加熱式温水ボイラーで、集じん装置としては煙突出口に洗煙シャワーが設置されている。

調査方法

排ガス中の汚染物質の測定は日本工業規格に定める次の方法によった。

試料採取：JIS K 0095 排ガス試料採取方法
ばいじん：JIS Z 8808 排ガス中のダスト濃度の測定方法

硫黄酸化物：JIS K 0103 排ガス中の硫黄酸化物の分析方法

窒素酸化物：JIS K 0104 排ガス中の窒素酸化物の分析方法

カドミウム、鉛：JIS K 0097 排ガス中のカドミウム及び鉛の分析方法

結果及び考察

1. 直接燃焼式ボイラー

直接燃焼式の蒸気ボイラーであるA、B両施設における燃焼排ガス中の各種汚染物質濃度の測定結果を表2に示した。

A施設において、焼却能力の約50%で運転された1回目の場合は、排ガス中の酸素濃度は13%となり、ダスト濃度は0.21 g/Nm³であった。タイヤチップの焼却量を最大焼却能力に近い190kg/hで運転した2回目の場合は、排ガス中の酸素濃度は6%にまで低下し、ダスト濃度は0.54 g/Nm³となり、排出基準値の0.4 g/Nm³を超過した。

表2 直接燃焼式ボイラーの排ガス測定結果

施設名	A		B				排出基準値
	タイヤチップ		木屑	タイヤ	木屑	タイヤ	
燃料	タイヤチップ		木屑	タイヤ	木屑	タイヤ	
焼却量 (kg/h)	100	190	200	25	250	20	
ダスト濃度 (g/Nm ³)	0.21	0.54	0.16		0.40		0.4
酸素濃度 (%)	13.0	6.0	15.0		11.4		
硫黄酸化物濃度 (ppm)	370	660	60		40		
硫黄酸化物量 (Nm ³ /g)	1.7	3.2	0.40		0.25		
K 値	4.7	9.0	0.48		0.30		17.5
窒素酸化物濃度 (ppm)	140	99	42		84		
O ₂ 6% 換算値 (ppm)	260	99	100		130		350
湿り排ガス量 (Nm ³ /h)	4800	5340	7090		6310		
排ガス温度 (°C)	253	210	246		295		
カドミウム濃度 (µg/Nm ³)	0.041		0.011		0.010		
鉛濃度 (mg/Nm ³)	0.62						
亜鉛濃度 (mg/Nm ³)	134						

木屑とタイヤの混合燃焼を行っているB施設では、1回目焼却能力の約60%で運転された場合は、排ガス中の酸素濃度は15%を示し、ダスト濃度は0.16g/Nm³であった。次いで、木屑の焼却量を最大焼却能力に近い250kg/hに増やした2回目の運転では、排ガス中の酸素濃度は11.4%に減少し、ダスト濃度は0.40g/Nm³に増加した。

タイヤや木屑などの固体を燃焼する場合は、焼却量に対応する燃焼用空気が供給されないと、排ガス中の酸素濃度が低下してダスト濃度が増加する傾向が認められた。

硫黄酸化物の排出については、タイヤチップの焼却量が100及び190kg/hのA施設では、硫黄酸化物量は1.7、3.2Nm³/hで、タイヤの焼却量が20~25kg/hのB施設では、0.25~0.40Nm³/hを示した。これは、タイヤには0.51~1.5wt%程度の硫黄分が含まれているため、燃焼に伴ってこれらの硫黄分は硫黄酸化物として排出されたものと考えられた。なお、算定K値はAが4.7~9.0、Bが0.30~0.48でありいずれの施設もK値規制値17.5より低い値であった。

空気酸化物については、酸素6%換算NOx値で見るとタイヤチップ専焼のA施設では99~260ppm、木屑とタイヤの混焼のB施設では100~130ppmと排出基準の350ppmより低い値であった。

排ガス中のダストに含まれる有害金属濃度をA施設で調査した結果、カドミウム濃度0.041mg/Nm³、鉛濃度0.62mg/Nm³、亜鉛濃度134mg/Nm³で片平ら⁴が報告

している廃タイヤボイラーの金属排出濃度とほぼ同じ値であった。

2. 乾留式ボイラー

乾留式の直接加熱式温水ボイラーであるC、D施設における排ガス中の各種汚染物質濃度の測定結果を表3に示した。

C施設の1回目、焼却能力の25%で運転された場合は、排ガス中の酸素濃度は11.5%でダスト濃度は0.20g/Nm³であった。しかし、排ガス中の酸素濃度が6%に低下した状態の2回目は、ダブルサイクロンが設置されているにもかかわらずダスト濃度は0.50g/Nm³となり、県条例排出基準値の0.3g/Nm³を大幅に超過した。このように、燃焼用空気が不足した状態では不完全燃焼となり、直接燃焼式と同様にダスト濃度が大きく増加する傾向が認められた。

D施設では焼却能力の40~70%で運転が行われており、排ガス中の酸素濃度は13.6~14.5%でダスト濃度は0.10~0.14g/Nm³と県条例排出基準値の0.3g/Nm³よりかなり低い値であった。

硫黄酸化物の排出は、C施設ではタイヤの焼却量が40~50kg/hの時、硫黄酸化物量は0.41~0.53Nm³/h、D施設ではタイヤの焼却量が30~50kg/hの時、0.48~0.62Nm³/hとほぼ同程度の排出量であった。

空気酸化物濃度は、C施設では120~140ppm、D施設は87~91ppmであった。

3. A重油燃焼との比較

タイヤチップ専焼のA施設では、ボイラーの燃焼管

表3 乾留式ボイラーの排ガス測定結果

施設名	C		D		条例排出基準値
	燃 料		燃 料		
燃 料	½カットタイヤ		½カットタイヤ		
焼 却 量 (kg/h)	40	50	30	50	
ダ ス ト 濃 度 (g/Nm ³)	0.20	0.50	0.10	0.14	0.3
酸 素 濃 度 (%)	11.5	6.0	14.5	13.6	
硫 黄 酸 化 物 濃 度 (ppm)	510	550	180	290	
硫 黄 酸 化 物 量 (Nm ³ /g)	0.41	0.53	0.48	0.62	
窒 素 酸 化 物 濃 度 (ppm)	140	120	91	87	
湿 り 排 ガ ス 量 (Nm ³ /h)	850	1020	2800	2200	
排 ガ ス 温 度 (℃)	162	190	230	272	

理及び維持管理を合理化するため燃料をA重油への転換が行われた。そこで、燃料の違いによる各種汚染物質の濃度を比較するためほぼ同じ熱量が得られるように燃焼を行い、排ガス中の各成分を測定した結果を表4に示した。

表4 燃料転換によるA施設の排ガス測定結果

燃 料	タイヤチップ	A 重 油
焼 却 量 (g/Nm ³)	100 kg/h	300 ℓ/h
ダ ス ト 濃 度 (g/Nm ³)	0.21	0.010
酸 素 濃 度 (%)	13.0	7.1
硫 黄 酸 化 物 濃 度 (ppm)	370	300
硫 黄 酸 化 物 量 (Nm ³ /h)	1.7	1.3
窒 素 酸 化 物 濃 度 (ppm)	140	65
湿 り 排 ガ ス 量 (Nm ³ /h)	4800	4740
排 ガ ス 温 度 (℃)	253	252

ダスト濃度はタイヤチップ焼却時には0.21 g/Nm³であったが、A重油燃焼では0.01 g/Nm³となりタイヤチップ焼却と比較すると1/20に減少した。

空気酸化物濃度についても、タイヤチップ焼却時には140ppmであったが、A重油燃焼では65ppmに減少した。

硫黄酸化物量は、タイヤチップ燃焼時は1.7Nm³/h、A重油燃焼は1.3Nm³/hであった。A重油中の硫黄含有量は0.7wt%程度でタイヤに含まれる硫黄分約1.5wt%程度に比べて低い、タイヤチップ燃焼と同じ熱量を得るためにはA重油の燃焼量が300 ℓ/hを要するため、硫黄酸化物量は1.3Nm³/hを示した。

このように、廃タイヤ燃焼では、A重油燃焼に比べダスト濃度及び窒素酸化物濃度は高い値を示すが、硫黄酸化物量はほぼ同程度であった。

ま と め

廃タイヤを燃料とする直接燃焼式及び乾留式のボイ

ラーの排ガス中の成分について調査した結果、次のような知見を得た。

1. ダスト濃度については、直接燃焼式及び乾留式の両ボイラーとも、燃焼用空気両が適正に管理されていれば排出基準値を越えることはなかった。しかし、

燃焼用空気が不足すると、排ガス中の酸素濃度が低下してダスト濃度が大きく増加する傾向を示した。また、両ボイラーとも硫黄酸化物濃度と窒素酸化物濃度は、いずれも排出基準値と比較するとかなり低い値であった。

2. 硫黄分0.51~1.5wt%程度を含む廃タイヤを焼却した場合の排ガス中の硫黄酸化物量は、燃料転換を行い硫黄分0.7wt%のA重油を同じ熱量を得るため燃焼させた時の排出量とほぼ同程度であった。廃タイヤ燃焼ボイラーからのダスト濃度及び

窒素酸化物濃度は、A重油燃焼ボイラーに比較すると高い値を示した。しかし、これら廃タイヤボイラーは、燃焼管理が適正に行われれば、『エネルギーのリサイクル』の観点から有効なエネルギー回収施設と考えられる。

文 献

- 1) 日本自動車タイヤ協会, 日本のタイヤ産業, p.17, 1993.
- 2) 日本自動車タイヤ協会, タイヤリサイクルハンドブック, p.5.1993.
- 3) 池永義啓, 小端武治, 落藤 澄, 横山真太郎, 中村真人, 空気調和・衛生工学会学術講演会講演論文集 745-748, 1991
- 4) 片平明男, 中村和光, 鈴木恒雄, 味岡嘉輝, 浅川貞雄, 渡辺高重, 静岡県衛生環境センター報告, No.26, 53-56, 1984

岐阜環研所報

Rep. Gifu H&E
Res. Center

岐阜市における大気中ハロカーボン濃度

西川 治光*, 角田 寛*, 高原 康光*

Halocarbons in Atmospheric Environment in Gifu City

Harumitsu NISHIKAWA, Hiroshi SUMIDA and Yasumitsu
TAKAHARA

序 文

代表的なオゾン層破壊物質としてフロン11 (F11) フロン12 (F12), フロン113 (F113) 等のフロン類, 1,1,1-トリクロロエタン (1,1,1-TCE), 四塩化炭素 (CT) 等のクロロカーボン類が知られている。これらのハロカーボンについては, オゾン層保護のための国際的協力の観点から, モントリオール議定書によって削減・廃止のためのタイムスケジュールが設定されている。しかし, これらの物質は対流圏では極めて分解しにくく, 大気中での寿命は数十年~数百年といわれており, 大気中濃度の継続的監視が重要である。こうした大気監視は, 高層大気や外洋上での地球規模の観測¹⁻³⁾と共に, 多様な発生源を有する都市大気中の濃度レベルの把握⁴⁾も今後の地域的な対策を講ずる上で必要と考えられる。

我々は平成2年度に大気中のトリクロロエチレン, テトラクロロエチレン等のクロロカーボンについて実態調査を実施したが⁵⁾, 今回はオゾン層破壊物質に焦点を絞り, 岐阜市におけるフロン3物質 (F11, F12, F113) 及びクロロカーボン2物質 (1,1,1-TCE, CT) の大気中濃度レベルを1年間にわたって測定したので, その概要を報告する。

調 査 方 法

1. 調査地点及び調査期間

調査地点は岐阜市の西南部に位置する住居地域 (旧

公害研庁舎) であり, 1991年5月から1992年4月にかけて, 原則として毎月第2, 第3週の水曜日の10時から15時の間に3回以上大気試料を採取・分析した。但し, F12 については分析条件の検討後, 1991年10月から1992年4月にかけて測定した。また, 時間変動調査は同地点で9時から17時までは1時間間隔で測定した。

2. 試料採取及び測定方法

大気試料の採取は2ml容ガスタイトシリンジを用い, 窒素ガスで数回洗浄した後, 直接大気を採取し, 直ちにECD付きガスクロマトグラフに注入して各物質濃度を測定した。この場合のガスクロマトグラフの測定条件を表1に示した。なお, F12の測定 (表1, 条件2) にあたっては, 初期温度40℃設定のため炭酸ガス冷却装置を使用した。

表1 ガスクロマトグラフ測定条件

条件A	装置: 日立663 GC-ECD
	カラム: 20% Squalane/Chromosorb W AW 3mmi.d.x 3m
	温度: カラム 75℃, 注入部 200℃, 検出部 200℃
	キャリアーガス: N ₂ 35ml/min
条件B	装置: 日立263 GC-ECD
	カラム: 1% SP1000 / Carbowack B, 3mmi.d.x 1m
	温度: カラム 40℃(3min)→7.5℃/min→ 150℃, 注入部 160℃, 検出部 200℃
	キャリアーガス: N ₂ 20ml/min

* 岐阜県保健環境研究所 藪田庁舎 : 500 岐阜市藪田南5丁目14-12

* Gifu Prefectural Health and Environment Research Center: 14-12, Yabuta Minami 5 chome,
Gifu 500, Japan

標準ガスの調製は、東京化成工業製の標準品（純度 99%以上）の一定量を、予め真空排気した1L容真空瓶に注入し、これに窒素ガスを導入して大気圧とし、一次標準ガスとした。この一次標準ガスを段階的に他の真空瓶に順次希釈して標準ガスを調製した。

結果及び考察

1. ガスクロマトグラフィーによる測定

ガスクロマトグラフによる大気中ハロカーボンの測定例を図1に示した。F11, F113, 1,1,1-TCE及びCTについては、表1の測定条件Aで分析したところ、図1(A)のように良好な分離ピークが得られた。しかし、F12のピークは、この測定条件では空気のピーク(Rt. 0.92min)と重なり分離できなかつた。また、このカラム(20% Squalane)では温度をさらに下げても分離できなかつた。そこで、F12については別のカラムで検討した。20% TCP及び Chromosorb 102では20% Squalaneと同様空気ピークと分離せず、1% SP-1000を用いて表1の条件Bで測定したところ、図1(B)のような分離状態が得られた。したがって、これらハロカーボン5物質の測定には2台のガスクロマトグラフを同時に使用し、別々の測定条件で分析した。

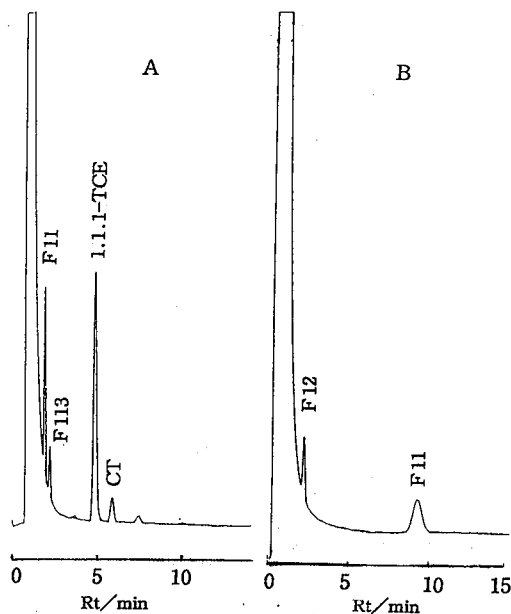


図1 代表的ガスクロマトグラム

A : 20% Squalane B : 1% SP1000

2. ハロカーボン濃度の平均値と変動

岐阜市における大気中ハロカーボン濃度の年平均値(F12については7ヶ月の平均値)及びその変動を表2に示した。

表2 ハロカーボン濃度の平均値と変動

物質	データ数n	平均値/ppb	変動係数/%
F11	98	0.23	61
F12	31	0.72	26
F113	98	0.17	135
1,1,1-TCE	98	0.87	84
CT	98	0.043	11

富永ら⁹⁾によると、1990年の北半球中緯度地域の平均濃度(バックグラウンド濃度)はF11 0.27ppb, F120.5ppb, F113 0.08ppbであり、都市部(東京)での平均値はF11 0.52ppb, F12 0.91ppb, F113 0.66ppbである。これらのデータと比較すると岐阜市における測定値はF11についてはほぼバックグラウンド値に近似しているが、F12, F113についてはバックグラウンド値よりやや高い値であった。しかし、東京の平均値よりはかなり低い値であり、F12, F113については岐阜地域または周辺地域から大気中への放出をある程度反映しているものと思われる。なお、隣県である愛知県内5地点の1990年から1991年にかけての平均値はF11 0.33ppb, F12 0.59ppb, F113 0.41ppbであり⁹⁾、岐阜市ではF113が低く、他の2物質はほぼ同レベルと考えられる。

また、CTについては別の文献⁶⁾による海洋上での測定値(バックグラウンド濃度、0.02~0.1ppb程度)とほぼ同程度であり、1,1,1-TCEについては国内の都市大気レベル(0.3~5ppb程度)と同程度であった。

一方、これら5物質の測定値の変動はF113が変動係数135%と最も大きく、次いで1,1,1-TCE 84%であった。したがって、特にこの2物質については岐阜地域または周辺地域からの放出の影響が大きいものと考えられる。逆にCT濃度の変動は極めて小さく、ほぼ安定レベルで大気中に存在するものと思われる。

さらに、5物質相互の濃度相関を調べ、その結果を表3に示した。F11とF113, 1,1,1-TCE, CT間、F12と1,1,1-TCE間、F113と1,1,1-TCE間でそれぞれ

れ有意な相関（危険率1%）が認められた。

表3 ハロカーボン相互の相関係数

F12	0.442	*危険率1%で有意 (n=26)		
F113	0.622*			
1,1,1-TCE	0.737*	0.551*	0.867*	
CT	0.576*	0.466	0.274	0.293
	F11	F12	F113	TCE

3. 月平均値の推移及び時間変動

図2にこれら5物質の月平均値の推移を、また、図3にF12を除く4物質の時間変動（夏期）を示した。月平均値の推移については、5物質のうちF113と1,1,1-TCEについては晩秋から冬期にかけて濃度が減少し、春から初夏に比較的濃度が高い傾向が認められた。また、図3から1,1,1-TCEの時間変動が顕著であり、また、F113も比較の変動が大きいことが認められた。その他の物質については、顕著な傾向は認められなかった。

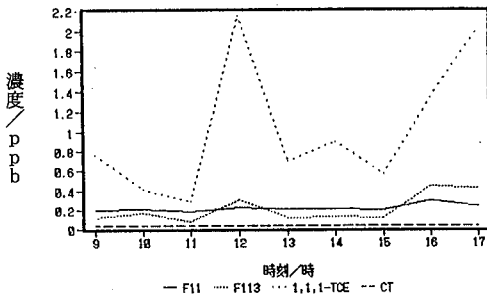


図2 月平均の推移(1991年5月~1992年4月)

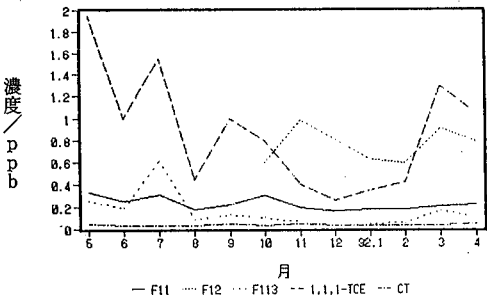


図3 時間変動 (1991年7月18日)

これらのことから、1,1,1-TCE及びF113については汚染気塊の移流等の影響が示唆された。

4. 風向・風速との関係

図4にF113及び1,1,1-TCE濃度と測定時の風速との関係を、南よりの風（南東~南西の風）の場合と、北よりの風（北~西北西の風）の場合に分けてプロットした。

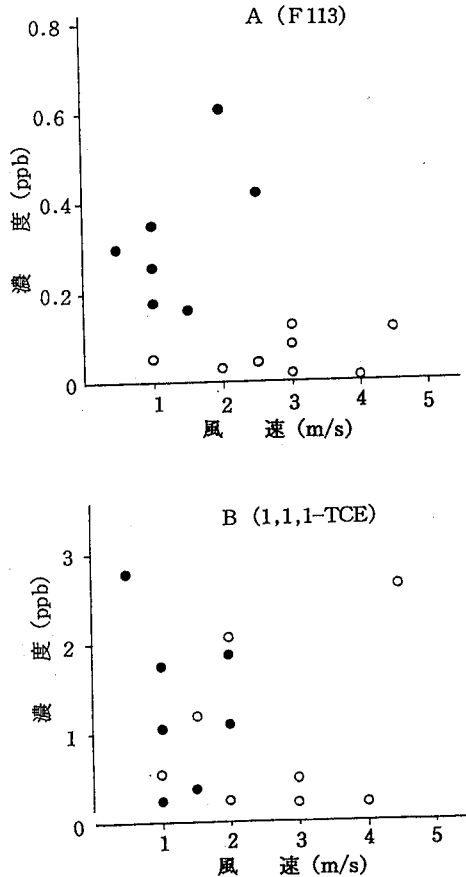


図4 ハロカーボン濃度と風速の関係

●南東~南西の風 ○北~西北西の風

図4(A)より明らかに、南よりの風の場合にF113濃度が高く、北よりの風の場合には濃度が低いことがわかった。また、南よりの風の場合、濃度は風速の増加につれて上昇する傾向が認められた。これらのことは、F113の発生源地域が岐阜地域に対して南方向に存在することを示唆していると考えられ、汚染気塊の移流によって濃度が上昇するものと考えられる。

一方、図4(B)の1,1,1-TCEについては、F113のような明らかな傾向は認められず、発生源地域がF113とは異なっているものと推察される。

なお、他の3物質についても顕著な傾向は認められなかった。

まとめ

岐阜市における大気中ハロカーボン5物質の濃度を測定し、次のような知見を得た。

- 1) F11及びCTの濃度はバックグラウンドレベルであったが、F12、F113及び1,1,1-TCEの濃度はバックグラウンドレベルより高く、また、F113及び1,1,1-TCEについてはその変動も大きいことから、岐阜地域または周辺地域から大気への放出の影響が考えられた。
- 2) 1,1,1-TCEとF113については冬期に濃度がやや低くなる傾向が認められた。
- 3) F113については南よりの風の時に濃度が上昇し、北よりの風の時は濃度が低い傾向があることから岐阜地域より南方面地域からの移流が推察された。

文献

- 1) 富永 健, 巻出義紘, 日化誌, 351-357, 1991
- 2) D.C.Delorey, D.R.Cronn and J.C.Farmer, Atmos.Environ., 22, 1481-1494, 1988
- 3) Y.Makide, A.Yokohata, T.Tominaga, H.Honda, H.Kubo and T.Itoh, Bull.Chem.Soc.Jpn., 60, 1540-1542, 1987
- 4) E.Robinson, D.R.Cronn, F.Menzia, D.Clark, R.Legg and R.Watkins, Atmos.Environ., 17, 973-981, 1983
- 5) 大塚治子, 富田孝子, 酒井祥亘, 溝口清教, 伊藤正幸, 愛知県公害調査センター所報, No.19, 10-17, 1991
- 6) 沖 典男, 奥野年秀, 兵庫県立公害研究所研究報告, No.22, 82-87, 1990
- 7) 西川治光, 高原康光, 形見武男, 角田 寛, 奥平文雄, 加藤邦夫, 岐阜県公害研究所年報, No.19, 23-26, 1991

岐阜県研究所報

Rep. Gifu H&E
Res.Center

大気中の主なイオン成分の挙動について

角 田 寛*, 西 川 治 光*

Behavior of Main Inorganic Ion Components in Ambient Air

Hiroshi SUMIDA and Harumitsu NISHIKAWA

はじめに

大気中に排出された二酸化硫黄や二酸化窒素などは光化学反応により硫酸イオンや硝酸イオンに変質し、ガス状のままあるいは浮遊粒子状物質 (SPM) として存在する。さらに、これらのイオン成分は雨水中に取り込まれやすく、雨水の酸性化に重要な役割を果たしている¹⁾²⁾。

著者らは、既報³⁾⁴⁾において雨水中あるいはSPM中の各種イオン成分濃度について把握し、雨水については各イオン成分の降水量やその季節変化、海塩粒子の影響などについて明らかにしてきた。また、SPMについては各イオン成分の粒径分布から、二次生成粒子割合について検討してきた。

今回の調査では、雨水とSPMを同一期間に採取し、各種イオン成分の経月変化を把握すると共に、その大部分が海塩粒子由来と考えられるナトリウムイオンを基準にして、雨水中とSPM中の各イオン成分の挙動について相互関係を検討したので報告する。

調査方法

1. 試料採取の地点及び方法

雨水及びSPMの試料は、当所の屋上(地上19m)で、平成3年4月から平成4年3月までの期間、毎月原則として12日～26日の2週間採取した。

雨水の試料採取方法は、酸性雨等調査マニュアル⁵⁾に基づき酸性雨ろ過式採取器(ポリエチレン製ロート内径200mm)を用いて行った。また、SPMについて

は、ローポリウムエアースンプラーを用いて、14日間連続吸引した。

2. 分析方法

雨水中の各イオン成分は、酸性雨等調査マニュアルに従って分析した。すなわち、塩素イオン(Cl^-)、硝酸イオン(NO_3^-)及び硫酸イオン(SO_4^{2-})は、イオンクロマト法で、アンモニウムイオン(NH_4^+)はインドフェノール法で、カルシウムイオン(Ca^{2+})、マグネシウムイオン(Mg^{2+})、カリウムイオン(K^+)及びナトリウムイオン(Na^+)については、原子吸光法によった。

SPMについては、試料採取した石英ろ紙を1/4に切り取り、これに蒸留水20mlを加え、超音波抽出(10分)により処理した後0.45 μm のメンブランフィルターによりろ過し、ろ液を供試試料とした。これを雨水と同様に分析した。

なお、二酸化硫黄(SO_2)、二酸化窒素(NO_2)、オキシダント(Ox)は、岐阜市南部の大気汚染自動測定局のデータを使用し、また降水量は岐阜地方気象台のデータを用いた。

結果及び考察

1. 雨水及びSPM中の各イオン成分濃度

雨水及びSPM中の各イオン成分の測定結果を表1、表2に示した。

雨水中のpHは、4.3～6.2の範囲で平均値4.8であり、

* 岐阜県保健環境研究所 蔵田庁舎: 500 岐阜市蔵田南5丁目14番12号

* Gifu Prefectural Health and Environment Research Center :14-12, Yabuta Minami 5 chome, Gifu, 500 Japan

表1 雨水中の各イオン成分濃度

単位: $\mu\text{g}/\text{ml}$

調査月	pH	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+
4 月	4.3	5.5	3.6	2.4	1.1	0.74	0.19	0.12	0.87
5 月	4.4	5.2	4.2	1.5	1.2	1.6	0.12	0.13	0.24
6 月	4.4	2.7	2.3	0.54	0.83	0.45	0.07	0.02	0.07
7 月	4.4	2.1	1.6	0.39	0.33	0.42	0.05	0.02	0.04
9 月	4.8	1.6	0.74	0.60	0.20	0.44	0.06	0.03	0.15
10 月	4.6	1.4	1.4	0.59	0.24	0.47	0.06	0.03	0.16
11 月	4.7	14.2	8.7	11.6	1.4	7.1	0.85	0.55	4.6
12 月	5.0	4.2	3.1	2.4	1.2	1.5	0.16	0.11	0.88
1 月	6.2	5.8	4.3	3.0	2.0	2.5	0.19	0.18	0.93
2 月	6.0	7.2	4.0	3.7	1.9	3.8	0.22	0.21	1.2
3 月	4.3	3.3	2.2	0.80	0.59	0.78	0.04	0.03	0.24
最小値	4.3	1.4	0.74	0.39	0.20	0.42	0.04	0.02	0.04
最大値	6.2	14.2	8.7	11.6	2.0	7.1	0.85	0.55	4.6
平均値	4.8	4.8	3.3	2.5	1.0	1.8	0.18	0.13	0.85

注: 8月は欠測である。

表2 SPM中の各イオン成分濃度

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

調査月	SPM	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+
4 月	32	6.3	2.2	1.3	1.7	0.56	0.12	0.30	0.78
5 月	39	9.7	0.81	0.79	2.6	0.54	0.11	0.36	0.51
6 月	32	7.3	0.66	0.80	2.1	0.35	0.07	0.30	0.49
7 月	29	6.2	0.32	0.48	1.6	0.32	0.08	0.33	0.46
8 月	30	5.8	0.94	0.59	1.3	0.33	0.12	0.34	0.72
9 月	34	5.2	1.4	0.90	1.3	0.42	0.10	0.34	0.63
10 月	32	4.2	1.2	1.5	1.1	0.46	0.11	0.32	0.71
11 月	52	5.8	3.6	2.5	3.1	0.57	0.10	0.44	0.55
12 月	62	5.2	3.2	7.4	4.8	0.49	0.06	0.50	0.46
1 月	38	5.2	3.4	2.2	3.2	0.44	0.05	0.33	0.38
2 月	31	4.7	2.5	1.3	2.5	0.35	0.05	0.26	0.32
3 月	43	7.3	4.5	0.87	3.4	0.79	0.13	0.40	0.46
最小値	29	4.2	0.32	0.48	1.1	0.32	0.05	0.26	0.32
最大値	62	9.7	4.5	7.4	4.8	0.79	0.13	0.50	0.78
平均値	38	6.1	2.1	1.7	2.4	0.47	0.09	0.35	0.54

春期及び夏期に低い傾向を示した。また、各イオン成分濃度は、 SO_4^{2-} では $1.4 \sim 14.2 \mu\text{g/ml}$ (平均値 $4.8 \mu\text{g/ml}$)、 NO_3^- では $0.74 \sim 8.7 \mu\text{g/ml}$ (平均値 $3.3 \mu\text{g/ml}$)、 Cl^- では $0.39 \sim 11.6 \mu\text{g/ml}$ (平均値 $2.5 \mu\text{g/ml}$)、 NH_4^+ では $0.20 \sim 2.0 \mu\text{g/ml}$ (平均値 $1.0 \mu\text{g/ml}$)、 Ca^{2+} では $0.42 \sim 7.1 \mu\text{g/ml}$ (平均値 $1.8 \mu\text{g/ml}$)、 Mg^{2+} では $0.04 \sim 0.85 \mu\text{g/ml}$ (平均値 $0.18 \mu\text{g/ml}$)、 K^+ では $0.02 \sim 0.55 \mu\text{g/ml}$ (平均値 $0.13 \mu\text{g/ml}$)、 Na^+ では $0.04 \sim 4.6 \mu\text{g/ml}$ (平均値 $0.85 \mu\text{g/ml}$)であった。これらのイオン成分濃度は降水量に左右され、調査期間内の降水量が 5mm と最も少なかった11月にすべてのイオンで最高値を示した。また、これらのイオン成分濃度の平均値は、平成3年度のデータと同程度の値であった。

S PMは、 $29 \sim 62 \mu\text{g/m}^3$ の範囲で平均値 $38 \mu\text{g/m}^3$ であり、一般に言われているように暗夜放射逆転層が形成される初冬に高くなる傾向を示した。また、S PM中に含まれる各イオン成分濃度は、 SO_4^{2-} では $4.2 \sim 9.7 \mu\text{g/m}^3$ (平均値 $6.1 \mu\text{g/m}^3$)、 NO_3^- では $0.32 \sim 4.5 \mu\text{g/m}^3$ (平均値 $2.1 \mu\text{g/m}^3$)、 Cl^- では $0.48 \sim 7.4 \mu\text{g/m}^3$ (平均値 $1.7 \mu\text{g/m}^3$)、 NH_4^+ では $1.1 \sim 4.8 \mu\text{g/m}^3$ (平均値 $2.4 \mu\text{g/m}^3$)、 Ca^{2+} では $0.32 \sim 0.79 \mu\text{g/m}^3$ (平均値 $0.47 \mu\text{g/m}^3$)、 Mg^{2+} では $0.05 \sim 0.13 \mu\text{g/m}^3$ (平均値 $0.09 \mu\text{g/m}^3$)、 K^+ では $0.26 \sim 0.50 \mu\text{g/m}^3$ (平均値 $0.35 \mu\text{g/m}^3$)、 Na^+ では $0.32 \sim 0.78 \mu\text{g/m}^3$ (平均値 $0.54 \mu\text{g/m}^3$)であった。

S PM中のこれらのイオン成分濃度は、平成元年度に調査した結果とはほぼ同程度の値であった。

季節変化についてみると、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ では特に際だった特徴はないが、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ については夏期に低く、冬期に高い傾向を示した。また、 SO_4^{2-} については初夏に高い傾向であった。

2. 雨水及びS PM中の各イオン成分の関係

大気中のナトリウムは粒子状で存在すると考えられ、S PM中の Na^+ 濃度は、前述したように比較的季節変動が少ない。そこで、 Na^+ を基準にして雨水中及びS PM中の SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ との当量比を求め、経月変化を図1に示した。また、降水量及び大気中の SO_2 、 NO_2 、Ox、S PMの経月変化について図2に示した。

雨水中の SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ の当量比は、いずれも5月から7月にそれぞれ $10 \sim 25$ 、 $6.6 \sim 15$ 、 $4.0 \sim 6.3$ 、 $6.6 \sim 15$ と高くなる傾向を示した。

一方、S PM中の SO_4^{2-} は特に際だった特徴はみられなかったが、 NH_4^+ では冬期に当量比が $7.1 \sim 13$ と高くなる傾向にあった。 NO_3^- 、 Cl^- ではそれぞれ $0.3 \sim 0.6$ 、 $0.7 \sim 1.0$ と夏期に低く、逆に初冬から冬期にかけてそれぞれ $2.6 \sim 3.2$ 、 $3.0 \sim 10$ と高くなる傾向であった。

ナトリウムイオンに対する各イオン成分の当量比について全体的な傾向をみると、夏期には雨水の方がS PMに比べて当量比が高く、逆に冬期にはS PMの方が雨水に比べて高い傾向であった。

特に、S PM中の Cl^- と NH_4^+ では、 Na^+ に対する当量比が冬期に著しく高くなっており、更に Cl^- では、気温が約 10°C 以下になる秋期から冬期に海塩粒子の当量比より著しく増加した。

一般に、夏期には大気中での光化学反応が促進され、図2でもみられるように大気中のオキシダント濃度は高くなり、特にこの反応に関与する NO_2 濃度は夏期低下する傾向にあると言われている。また、光化学反応によって生成した硝酸アンモニウムや塩化アンモニウムの二次粒子は、温度依存性が高く、気温の高い夏期には硝酸や塩化水素などのガス状として存在する割合が高くなると言われている。

これらのことから、S PM中の NO_3^- や Cl^- は、夏期には粒子状で存在する割合が少ないため、 Na^+ との当量比が冬期に比べて夏期に低くなったものと考えられる。さらに、夏期には光化学反応によって二次的に生成された硫酸アンモニウム及び硝酸アンモニウム、塩化アンモニウムの解離生成物である硝酸ガス、塩化水素ガス等が雨水に取り込まれ、 Na^+ との当量比が冬期に比べて夏期に高くなったものと考えられる。

また、冬期にS PM中での Cl^- 、 NH_4^+ が急激に増加することから、夏期に Cl^- がガス状で存在する割合が高いのに対して、冬期には塩化アンモニウムなどの粒子状での存在割合が多くなることが示唆された。

まとめ

雨水中とS PM中の各種イオン成分の挙動を把握するため、毎月同一期間に試料採取し、各種イオン成分

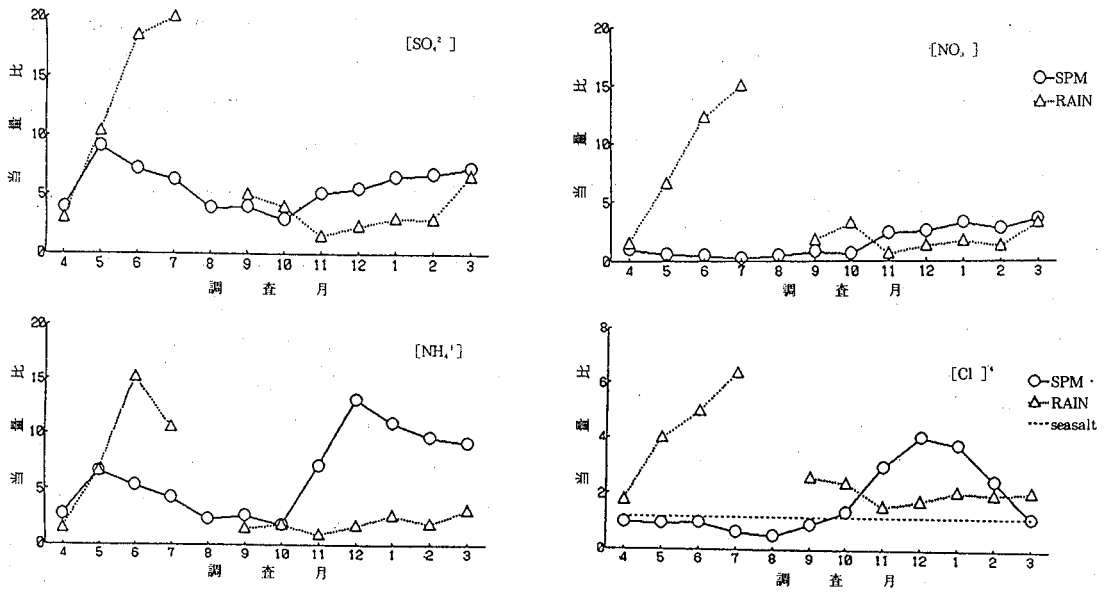


図1 雨水中とSPM中の各イオン成分の経月変化

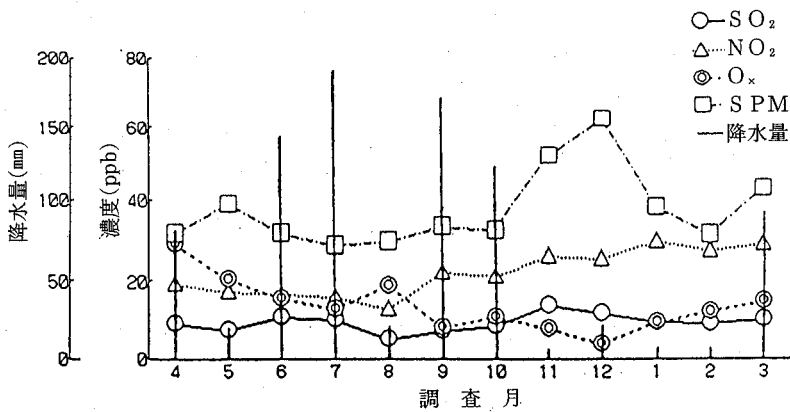


図2 降水量と大気中の汚染物質濃度の経月変化

の経月変化を把握すると共に、大部分が海塩粒子由来と考えられるナトリウムを基準にして、雨水中とSPM中の各種イオン成分の関係について検討し、次の結果を得た。

1) 雨水中のNa⁺に対するSO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺の当量比は、いずれも夏期に高くなる傾向を示した。

2) SPM中のNa⁺に対するNH₄⁺の当量比は、冬期に高くなる傾向を示した。また、NO₃⁻、Cl⁻については夏期に低く、逆に初冬から冬期にかけて高くなる傾向であった。

3) 雨水中とSPM中の各種イオン成分は異なった季節変化を示し、特にCl⁻、NH₄⁺では気温が約10℃以下になる秋期から冬期にかけてSPM中で著しく高くなった。さらに、Cl⁻は海塩粒子の当量比よりも極めて高くなることから、冬期に塩化アンモニウムとしての存在が推察された。

文 献

- 1) 角脇 怜：愛知県公害調査センター所報，9，1-7，1981
- 2) 松本光弘，植田直隆，西川喜孝：大気汚染学会誌，21，501-511，1986
- 3) 角田 寛，西川治光：岐阜県公害研究所年報，19，27-31，1991
- 4) 角田 寛，西川治光，高原康光，加藤邦夫：岐阜県公害研究所年報，20，23-28，1992
- 5) 環境庁大気保全局：酸性雨等調査マニュアル，1990

岐阜環研所報

Rep.Gifu H&E
Res.Center表流水を水源とする水道原水中の総窒素、
総リン等の濃度について梶川正勝*, 寺尾 宏*, 森 仁*,
今井準三*, 加藤邦夫*, 可児敏彦*Nitrogen and Phosphorus Concentrations in the Surface Water Used
Drinking Water in Gifu PrefectureMasakatsu KAJIKAWA*, Hiroshi TERAO*, Hitoshi MORI*,
Junzo IMAI*, Kunio KATO* and Toshihiko KANI*

はじめに

近年、水源として利用率の高い表流水(特にダム湖、湖沼)の富栄養化が進行し、これらを水源とする水道の異臭味問題が全国的に増大している¹⁾。厚生省の調査では平成2年度、3年度にはそれぞれ約2,000万の人が水道水の異臭味の影響を受けているとしている²⁾。厚生省はこの問題に対処するため平成5年2月に環境庁と協力して、「水道水源の水質保全に関する法律」(仮称)案の提出を検討した。

本県においてもダム湖、湖沼を水源としている水道施設が多く、異臭味の問題では過去に昭和55年7月恵那市上水道で起きたかび臭発生事件があり、その原因は畜産排水の湖沼への流入とそれに伴う富栄養化、藻類の異常発生、着臭した湖沼水の降雨増水による水道水源への溢流混入によるものとされた。

その後、本県において水道水のかび臭の問題は生じていない状況にあるが、かび臭による異臭味発生の原因となる藻類等の増殖には、一般家庭排水が主な汚濁源となっている窒素、リンが要因とされていることから³⁾、県内水道水の水質保全を目的として、表流水を水源とする県内水道原水中の窒素、リン等の濃度について実態調査を行った。

調査方法

1. 調査対象施設

表1に調査対象施設を水源種別、浄水処理方法を含めて管轄保健所ごとに示した。

調査対象施設の選択にあたっては、表流水(ダム湖、湖沼含む)を水道水源としている県内水道施設(約550箇所)のうちで、平成元年度及び2年度の原水全項目定期検査結果⁴⁾を参考として、有機物汚染の指標である過マンガン酸カリウム消費量が2mg/l以上、一般細菌数100個/1ml以上、大腸菌群数100MPN/100ml以上の条件を満たした施設31箇所及び参考として恵那市上水道のかび臭発生事件の湖沼である小沢溜め池1箇所の計32箇所を選んだ。

施設は県内にはば一様に存在したが、内訳は、水道の規模別では簡易水道が15施設、上水道10、用水供給事業3、飲料水供給施設2、専用水道1であった。

水源種別では谷川水が12施設、河川水10、ダム湖7、湖沼2であった。浄水処理方法では緩速ろ過が19施設と大半を占め、急速濾過10、その併用及び除鉄処理含むがそれぞれ1であった。

2. 調査時期及び採水方法

調査は藻類の成長が比較的盛んな秋とし、平成4年9月~10月にかけて実施した。

採水場所は水源の取水口及びその付近とし、1ℓガラスびんと5ℓポリエチレンびん容器に採取した。

* 岐阜県保健環境研究所 葦田庁舎:500 岐阜市野一色4丁目6番3号

* Gifu Prefectural Health and Environment Research Center

6-3, Noishiki 4 chome, Gifu 500, Japan

3. 調査項目及び試験方法

調査項目は総窒素、総リンの他、臭気、過マンガン酸カリウム消費量、クロロフィルaとした。
試験方法は上水試験方法(1985年版⁹⁾)によった。

結果及び考察

1. 水質項目別の特徴

表2に水質測定結果を、表3に水質項目ごとの範囲と平均値を示した。

表1 調査対象施設

保健所名等	施設名(河川名等)	市町村名	水源種別	処理方法
大野HC	坂本簡水(谷川)	坂内村	谷川水	緩速ろ過
"	諸家簡水(谷川)	"	谷川水	"
大垣HC	関ヶ原町上水(大栗毛)	関ヶ原町	湖沼水	緩速急速ろ過
"	" (藤古川)	"	ダム湖水	急速ろ過
"	敷原飲供(谷川)	垂井町	谷川水	緩速ろ過
関HC	富之保簡水(寺谷)	武儀町	谷川水	緩速ろ過
郡上HC	白鳥簡水(長良川)	白鳥町	河川水	緩速ろ過
恵那HC	明智簡水(門野川)	明智町	河川水	緩速ろ過
"	飯羽簡水(岩村川)	岩村町	河川水	急速ろ過除鉄
"	恵那市上水(阿木川)	恵那市	ダム湖水	急速ろ過
"	福岡町上水(横川)	福岡町	河川水	緩速ろ過
多治見HC	笠原町上水(大沢川)	笠原町	谷川水	緩速ろ過
"	" (笠原川)	"	河川水	"
"	" (不動谷)	"	谷川水	"
"	陶 簡水(中草川)	瑞浪市	谷川水	"
"	山加専水(谷川)	土岐市	谷川水	"
可茂HC	次月簡水(松野湖)	御嵩町	湖沼	緩速ろ過
"	八百津町上水(木曾川)	八百津町	ダム湖水	急速ろ過
"	美濃加茂市上水(飛驒川)	美濃加茂市	ダム湖水	"
"	麻生簡水(神淵川)	七宗町	河川水	緩速ろ過
"	大崎飲供(岩井谷)	"	谷川水	"
"	平 簡水(谷川)	"	谷川水	"
"	中神淵簡水第1(くず屋川)	"	河川水	"
"	" 第2(神淵川)	"	河川水	"
高山HC	西 簡水(脇谷)	神岡町	谷川水	緩速ろ過
"	日和田簡水(谷川)	高根村	谷川水	"
益田HC	下呂町上水(飛驒川)	下呂町	河川水	急速ろ過
"	金山簡水(馬瀬川)	金山町	河川水	"
岐阜県	東濃用水道(木曾川)		ダム湖水	急速ろ過
"	可茂用水道(木曾川)		ダム湖水	"
"	" (飛驒川)		ダム湖水	"
(参考施設) 恵那HC	小沢溜め池	恵那市	湖沼	

表2 水質測定結果

施設名	総窒素 (mg/l)	総リン (mg/l)	KMnO ₄ 消費量 (mg/l)	クロロフィルa (μg/l)	臭気
坂本簡水(谷川)	0.20	0.010	3.3	0.3	微藻臭
諸家簡水(谷川)	0.16	0.010	2.1	0.1	〃
関ヶ原町上水(大栗毛)	0.34	0.005	2.7	7.1	藻臭
関ヶ原町上水(藤古川)	0.96	0.050	6.4	35.5	〃
敷原飲供(谷川)	0.29	0.040	2.2	0.2	微藻臭
富之保簡水(寺谷)	0.46	0.006	0.8	0.2	〃
白鳥簡水(長良川)	0.10	0.006	1.2	1.0	〃
明智簡水(門野川)	0.62	0.018	2.8	5.3	〃
飯羽簡水(岩村川)	0.58	0.016	5.2	0.9	〃
恵那市上水(阿木川)	0.44	0.006	3.7	3.6	〃
福岡町上水(横川)	0.36	0.006	1.8	0.4	〃
笠原町上水(大沢川)	0.40	0.032	0.3	0.8	〃
〃 (笠原川)	0.48	0.055	1.3	0.6	〃
〃 (不動谷)	0.38	0.002	3.8	0.2	〃
陶 簡水(中草川)	0.14	0.000	3.4	0.2	〃
山加専水(谷川)	0.66	0.014	2.3	0.3	藻臭
次月簡水(松野湖)	1.44	0.049	9.4	9.5	〃
八百津町上水(木曾川)	0.40	0.006	2.2	1.3	微藻臭
美濃加茂市上水(飛驒川)	0.34	0.011	2.0	4.5	〃
麻生簡水(神淵川)	0.34	0.011	1.3	1.3	〃
大崎飲供(岩井谷)	0.36	0.003	2.0	0.5	〃
平 簡水(谷川)	0.58	0.005	0.7	0.1	〃
中神淵簡水第1(くす屋川)	0.34	0.011	0.8	0.6	〃
中神淵簡水第2(神淵川)	0.42	0.012	1.1	0.6	〃
西 簡水(脇谷)	0.25	0.057	7.0	0.2	微藻臭
日和田簡水(谷川)	0.16	0.015	2.3	0.3	〃
下呂町上水(飛驒川)	0.44	0.021	1.9	1.2	藻臭
金山簡水(馬瀬川)	0.32	0.022	1.4	1.0	微藻臭
東濃用水道(木曾川)	0.56	0.010	2.8	1.6	微藻臭
可茂用水道(木曾川)	0.40	0.009	2.6	3.2	〃
〃 (飛驒川)	0.34	0.005	1.5	2.5	〃
(参考施設)					
小沢溜め池	0.52	0.050	8.2	8.5	藻臭

表 3 水質項目と濃度範囲及び平均値 (n=31)
(mg/l)

水質項目	範囲	平均値
総窒素	0.10 ~1.44	0.43
総リン	0.000 ~0.057	0.017
過マンガン酸カリウム消費量	0.3 ~9.4	2.7
クロロフィル a	0.0001~0.0355	0.0027

総窒素の最高値は湖沼を水源としている次月簡水の1.44mg/lであり、次いでダム湖を水源としている関ヶ原町上水(藤古川)の0.96mg/lであった。平均値は0.43mg/lであった。

総リンは西簡水の0.057mg/l、笠原町上水(笠原川)の0.055mg/l、関ヶ原町上水(藤古川)の0.050mg/l、次月簡水の0.049mg/lと高く、平均値は0.017mg/lであった。

過マンガン酸カリウム消費量は次月簡水の9.4mg/lを最高に、西簡水の7.0mg/l、関ヶ原町上水(藤古川)の6.4mg/l、飯羽簡水の5.2mg/lが高く、平均値は2.7mg/lであった。

クロロフィル a は関ヶ原町上水(藤古川)の35.5 μg/l が顕著であり、次いで次月簡水の9.5 μg/l、関ヶ原町上水(大栗毛)の7.1 μg/l が高く、平均値は2.7 μg/l であった。特に次月簡水と関ヶ原町上水(藤古川)はいずれの項目も目立って高かった。

臭気は微藻臭と藻臭であり、次月簡水、関ヶ原町上水(藤古川、大栗毛)を含めて5施設の藻臭が強かった。

参考施設の小沢溜め池の結果は総窒素0.52mg/l、総リン0.050mg/l、過マンガン酸カリウム消費量8.2mg/l、クロロフィル a 8.5 μg/l、臭気も藻臭であり、次月簡水、関ヶ原町上水(藤古川)と類似していた。

2. 水源種別と水質

今回対象とした施設について、水源種別による特徴を見るため、谷川水、河川水、ダム湖水、湖沼水に分類し、図1にその水質結果を範囲と平均値で示した。

総窒素の平均濃度は谷川水0.34mg/l、河川水0.40mg/l、ダム湖水0.49mg/l、湖沼水0.89mg/lと順次高くなった。一方、総リンは谷川水0.016mg/l、河川水0.018mg/l、ダム湖水0.014mg/lがほぼ同値であったのに対し、湖沼水は0.027mg/lと高かった。過マンガン酸カリウム消費量はダム湖水3.0mg/l、湖沼水6.1

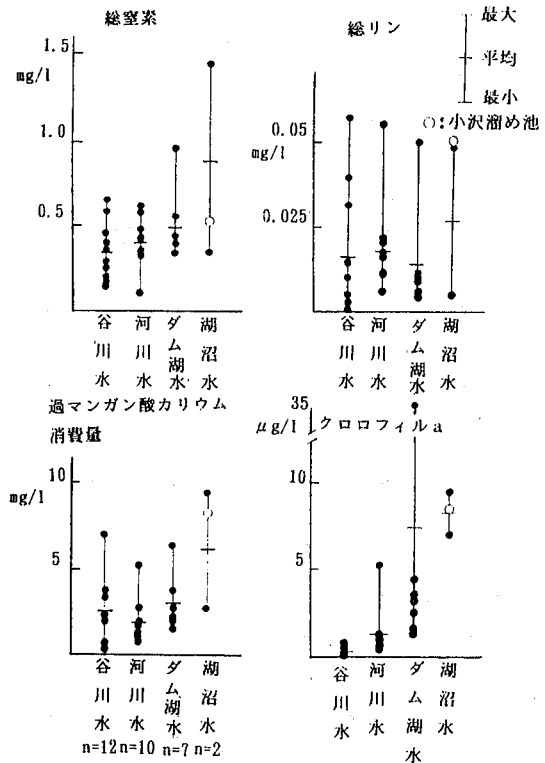


図1 水源種別と水質

mg/lで高かった。クロロフィル a は谷川水0.3 μg/l、河川水1.3 μg/l、ダム湖水7.5 μg/l、湖沼水8.3 μg/lとダム湖水、湖沼水が高かった。これらの項目を総合すると谷川水<河川水<ダム湖水<湖沼水の順序で濃度が高く、この順序で富栄養化が進んでいるものと思われる。

3. 湖沼の窒素及びリンの環境基準値との比較

総窒素、総リンについて、湖沼の富栄養化防止対策の目標として設定された窒素及びリンに係る環境基準²⁾を参考にして、利用目的の適応性にあてはめると、表4に示したようになり、水道3級(特殊なもの)に該当する施設が12と多く、水産2種が9、水産3種、工業用水、農業用水、環境保全が5、水道1,2,3級、水産1種、水浴に該当する施設が4施設であった。環境基準は湖沼としての値であり、これを直ちにあてはめることはできないが、濃度レベルとして好ましくないことがうかがえる。

表4 湖沼の総窒素・総リンに係る環境基準との比較

利用目的の適応性	基準値(mg/l)		該当施設数
	総窒素	総リン	
自然環境保全	≤0.1	≤0.005	0
水道1,2,3級(特殊なものを除く)、水産1種、水浴	≤0.2	≤0.01	4
水道3級(特殊なもの)	≤0.4	≤0.03	12
水産2種	≤0.6	≤0.05	9
水産3種、工業用水、農業用水、環境保全	≤1.0	≤0.1	5
その他	>1.0		1

4. 世界経済開発機構(OECD)の湖沼栄養度との比較

富栄養化についてOECDは総リンとクロロフィルa量等で湖沼の栄養度の区分をしている⁹⁾。この区分に従って今回の結果を分類し、表5に示した。総リンとクロロフィルaいずれかの項目で条件を満たすものとしてみると、超貧栄養に該当する施設が3、貧栄養が9であり、中栄養が14と一番多く、富栄養が4、過栄養が1であった。過栄養に該当する施設は関ヶ原町上水(藤古川)、富栄養は敷原飲供、笠原町上水(笠原川)、次月簡水、西簡水であり、このうち敷原飲供、笠原町上水(笠原川)、西簡水のクロロフィルa量はそれぞれ0.2μg/l、0.6μg/l、0.2μg/lと超貧栄養に属し、富栄養として分類されるのは関ヶ原町上水(藤古川)と次月簡水の2施設であると思われる。なお、参考施設の小沢溜め池は富栄養に該当していた。

表5 OECDによる湖沼の栄養度区分

分類	総リンの年間平均値(mg/l)	クロロフィルaの年間平均値(μg/l)	該当施設数
超貧栄養	≤0.004	≤1.0	3
貧栄養	≤0.010	≤2.5	9
中栄養	0.010~0.034	2.5~7.9	14
富栄養	0.035~0.099	8.0~24.9	4 + 1 (参考施設)
過栄養	≥0.100	≥25	1

また、これら3施設と全国の主な富栄養化湖沼の総窒素、総リン濃度との比較をすると⁷⁾、表6に示したように、総リンの濃度が全体として若干低めではあるが、琵琶湖の濃度と比較しても富栄養化湖沼の中に含まれるものと思われる。

表6 全国の主な富栄養化湖沼との比較

湖沼名	総窒素(mg/l)	総リン(mg/l)
児島湖(岡山県)	1.68	0.25
印旛沼(千葉県)	1.75	0.13
手賀沼(〃)	5.90	0.72
霞ヶ浦(茨城県)	0.92	0.08
諏訪湖(長野県)	1.40	0.07
中海安道湖(鳥取・島根県)	0.58	0.05
琵琶湖(滋賀県)	0.40	0.03
次月簡水(松野湖)	1.44	0.05
関ヶ原町上水(藤古川)	0.96	0.05
小沢溜め池	0.52	0.05

5. 水質項目間の相関関係

表7に水質結果から総窒素、総リン、過マンガン酸カリウム消費量、クロロフィルaの各項目間の相関について示した。

全データについてみると、総窒素-総リン、総リン-クロロフィルaの相関係数(r)はそれぞれ0.44、0.42であり、有意水準(P=)0.05以下の正の相関関係が見られた。また、KMnO₄消費量-クロロフィルa、総窒素-クロロフィルa、総リン-KMnO₄消費量についてはr=0.50、0.56、0.56、0.58でP=0.01以下の正の相関関係が見られた。しかし、水源種別に区分(ダム湖水と湖沼水を1グループとした)して各項目ごとの相関をみると、表8に示したように谷川水では有意水準(P=)0.10以下の相関にある項目はなく、河川水で総窒素-KMnO₄消費量(r=0.63)の間にのみ有意水準(P=)0.10以下の相関がみられた。ダム湖水・湖沼水では総窒素-クロロフィルaとKMnO₄消費量-クロロフィルaを除いて、総窒素-総リン(r=0.77)、総窒素-KMnO₄消費量(r=0.82)、総リン-クロロフィルa(r=0.68)の間に有意水準(P=)0.05以下の相関が、総リン-KMnO₄消費量(r=0.94)の間には有意水準(P=)0.01以下の高い相関がみられた。

表7 項目ごとの相関 (n=32)

	総窒素	総リン	KMnO ₄ 消	クロロフィルa
総窒素				
総リン	0.44**			
KMnO ₄ 消費量	0.56***	0.58***		
クロロフィルa	0.56***	0.42**	0.50***	

表8 水源種別の項目間相関(r)

	谷川水 (n=12)	河川水 (n=10)	ダム湖沼水 (n=10)
総窒素-総リン	-0.12	0.38	0.77**
総窒素-KMnO ₄ 消費量	-0.41	0.63*	0.82**
総窒素-クロロフィルa	0.11	0.49	0.52
総リン-KMnO ₄ 消費量	0.44	-0.03	0.94***
総リン-クロロフィルa	0.17	-0.02	0.68**
KMnO ₄ 消 クロロフィルa	-0.32	0.27	0.49

* : 有意水準(P)<0.1

** : 有意水準(P)<0.05

*** : 有意水準(P)<0.01

ま と め

表流水(ダム湖, 湖沼含む)を水源とする県内の水道原水のうち, 有機物汚濁の考えられる32施設を選び(参考施設として小沢溜め池を含める), 富栄養化の原因物質とされている窒素, リン, 有機汚濁の指標である過マンガン酸カリウム消費量, 藻類の量を示すクロロフィルa及び臭気の調査を行った結果は次のようであった。

1) 水質項目ごとの特徴は, 総窒素が次月簡水の1.44 mg/lを最高として, 平均値0.43mg/lであり, 総リンが西簡水, 笠原町上水(笠原川), 関ヶ原町上水(藤古川), 次月簡水の0.049~0.057mg/lと高く, 平均値0.017mg/lであり, 過マンガン酸カリウム消費量が次月簡水の9.4mg/lを最高として, 平均値2.7mg/lであり, クロロフィルaが関ヶ原町上水(藤古川)で35.5 µg/lと顕著に高く, 次いで次月簡水の9.5 µg/l, 関ヶ原町上水(大栗毛)の7.1 µg/lと高く, 平均値2.7 µg/lであった。特に次月簡水と関ヶ原町上水(藤古川)はいずれの項目も目立って高かった。臭気は微藻臭~藻臭であった。

2) 水源種別で水質をみると, 総窒素は谷川水<河川

水<ダム湖<湖沼水の順序で濃度が高くなり, 総リンは谷川水, 河川水, ダム湖ではほぼ同値であるのに対し, 湖沼水で高かった。過マンガン酸カリウム消費量はダム湖と湖沼水で高く, クロロフィルaは谷川水<河川水<ダム湖<湖沼水の順序で濃度が高くなっていた。

- 湖沼の窒素, リンに係る環境基準との比較をみると, 水道3級(特殊なもの)に該当する施設が12と多く, 次いで水産2種, 水産3種等, 水道1, 2, 3級等であった。
- 世界経済協力開発機構(OECD)の総リンとクロロフィルa量からの湖沼の富栄養度の区分によると, 富栄養としてみられるのは次月簡水と関ヶ原町上水(藤古川)の2施設が考えられる。なお, 参考施設の小沢溜め池も富栄養に該当していた。
- 全国の主な富栄養化湖沼の総窒素, 総リン濃度と比較すると, 次月簡水, 関ヶ原町上水(藤古川), 参考施設の小沢溜め池は総リンの濃度が若干低いが, 琵琶湖の濃度と比較しても富栄養化湖沼の中に含まれるものと思われる。
- 項目ごとの相関は, 相関係数(r)0.42~0.58の範囲にあり, 有意水準(P=)0.05以下の正の相関関係が見られた。しかし, 水源種別に区分したときの相関は谷川水では有意水準(P=)0.10以下の相関にある項目はなく, 河川水で総窒素-KMnO₄消費量間のみ有意水準(P=)0.10以下の相関がみられた。一方, ダム湖水(湖沼水を含む)では総窒素-クロロフィルaとKMnO₄消費量-クロロフィルaを除いて, 総窒素-総リン, 総窒素-KMnO₄消費量, 総リン-クロロフィルaの間に有意水準(P=)0.05以下の相関が, 総リン-KMnO₄消費量の間には有意水準(P=)0.01以下の高い相関がみられた。

謝 辞

この調査を終えるにあたり, 調査の機会を与えて頂いた岐阜県簡易水道協会及びご協力を賜った市町村水道担当者の皆様に深謝申し上げます。

参考文献

- 厚生省生活衛生局水道環境部水道整備課監修: 湖

沼・貯水池を対象とした水道水源保全マニュアル,
平成元年12月

- 2) 池田鉄哉：資源環境対策, 28-8,38-44,1992
- 3) 公害対策技術同友会：窒素・リン対策実務ガイド,
公害と対策, 昭和58年7月
- 4) 岐阜県衛生環境部業務水道課：平成元年度2年度
全項目検査一覧表
- 5) 厚生省生活衛生局水道環境部監修：上水試験方法
1985年版
- 6) 日本水質汚濁研究会編：湖沼環境調査指針, 1984
- 7) 中西 弘：公害と対策, 20-10,44-48,1984

岐阜環研所報

Rep. Gifu H&E
Res.Center

ゼオライト系吸着剤の開発とゴルフ場における利用の可能性に関する研究 (第1報)

ゼオライトの合成とその物理化学的物性

渡辺 憲人*, 桑原 通信*, 岩下 哲志**,
上村 克己**

Studies on Synthetic of Zeolite Absorbents and their Use in Golflinks
I Synthetic of Zeolite Absorbent from Coal Flyash and its Physico-chemical Properties

Norito WATANABE, Mitinobu KUWABARA,
Tetsushi IWASHITA and Katsumi KAMIMURA

はじめに

近年, ゴルフ場で使用されている農薬の流出によって, 下流の水道水源の汚染, 河川の汚染, 流域の生態系の錯乱等が誘発される可能性が指摘され, 社会的に関心を集めている。岐阜県では, ゴルフ場及びその周辺地域における安全な環境の確保と快適な環境を形成するために指導要綱¹⁾を策定し, 農薬の適正使用, 排水等²⁾の監視, 災害の防止等に努めている。

ゴルフ場周辺地域の快適環境を保全するためには, 農薬使用量の削減はもとより, 降雨が想定される時の農薬散布を控えることが重要であるが, 更に, 土壌中に含まれている農薬が降雨によっても系外へ流出しない工夫と排水管理の強化も不可欠である。

そこで, ゴルフ場で使用されている農薬を特異的に吸着でき, かつ, 土壌改良効果を併有している「木酢搭載型ゼオライト系吸着剤」を矢橋工業(株)と共同開発したので, その概要を報告する。

材料及び方法

1. ゼオライトの合成

石炭灰のリサイクルを促進する観点から石炭灰中のフライアッシュを原料として, ゼオライトを常法により合成した。合成方法の概要は図1に示すように, アルカリ下において水熱反応させて, ゼオライトを合成した。合成ゼオライトの比較対照として, 山形県板谷産の天然ゼオライトを用いた。

2. ゼオライトの同定

ゼオライトの結晶成分の同定及びゼオライトの化学成分の測定は, それぞれマックスサイエンス社製 MXP-18型X線回折, 理学電気社製 RIX-3000型蛍光X線分析装置を用いた。

3. 物性値の測定

塩基置換容量(CEC), 吸水率及び嵩比重の測定は,

* 岐阜県保健環境研究所 藪田庁舎: 500 岐阜市藪田南 5丁目14番12号

** 矢橋工業株式会社, 開発部: 503-22 岐阜県大垣市赤坂町大久保 4278-1

* Gifu Prefectural Health & Environment Research Center: 14-12, Yabuta Minami 5 chome, Gifu 500, Japan

** Yabashi Industries Co., LTD: 4278-1, Okubo, Akasaka-cho, Ogaki-shi, Gifu-ken, Japan 503-22

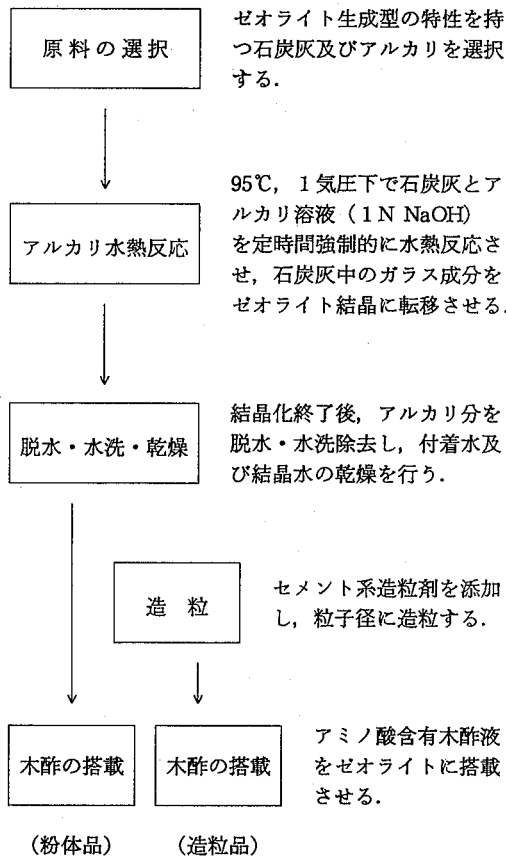


図1 ゼオライトの合成方法

土質試験法²⁾によった。

比表面積の測定は, 堀場製作所製 LA-500型レーザ

一回折式粒度分析測定装置により求めた。また, 透水係数は, 粒度分布を基にハーゼンの式より算出した。

圧壊強度は, 丸東一軸圧縮試験機により測定した。

結果及び考察

1. 合成ゼオライト単体の同定

水熱合成により得られた反応生成物のX線回折結果を図2に示す。

反応生成物(図2のA, B)には, 幾つかのピークが観察され, これらは, JCPDSカードの15-776(図2のC, ムライト), 16-604(図2のD, ナトリウムP型のゼオライトまたはマグネシウムP型のゼオライト), 3-3-1161(図2のE, 石英)に合致していた。したがって, 得られた反応生成物の結晶成分は, これらの混合物であると推察された。

一方, 天然ゼオライト(山形県板谷産)は, クリノプチロライトとモルデナイトの混合物であり, 今回試作した合成ゼオライト単体とは異なっていた。

2. 合成ゼオライトの化学性状

合成ゼオライトと天然ゼオライトの化学成分の結果を表1に示す。なお, 強熱減量の値は, すべて吸着水あるいは結晶水であると仮定して表示した。

合成ゼオライトの主成分は, 珪酸(SiO₂)とアルミナ(Al₂O₃)であり, その特徴は, 天然ゼオライトに比して珪酸含有量が少なく, ナトリウム, マグネシウム,

表1 合成ゼオライト及び天然ゼオライトの化学成分

試料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	I. Loss
合成ゼオライト	25.6	13.1	3.90	0.28	4.6	0.54	13.1	2.90	0.98	34.5
天然ゼオライト	68.5	11.6	1.20	0.01	<0.0	0.20	0.98	2.70	3.60	11.1

単位: %

表2 合成ゼオライト及び天然ゼオライトの物理的特性

試料名	吸水率	CEC	比表面積	透水係数	嵩比重	圧壊強度*
合成ゼオライト	106%	250meq/100g	6,300m ² /cm ²	2.5×10 ⁻⁵ cm/sec	0.69g/cm ³	3.0kg f
天然ゼオライト	90%	213meq/100g			0.67g/cm ³	

*: 合成ゼオライトを1~3mmに造粒

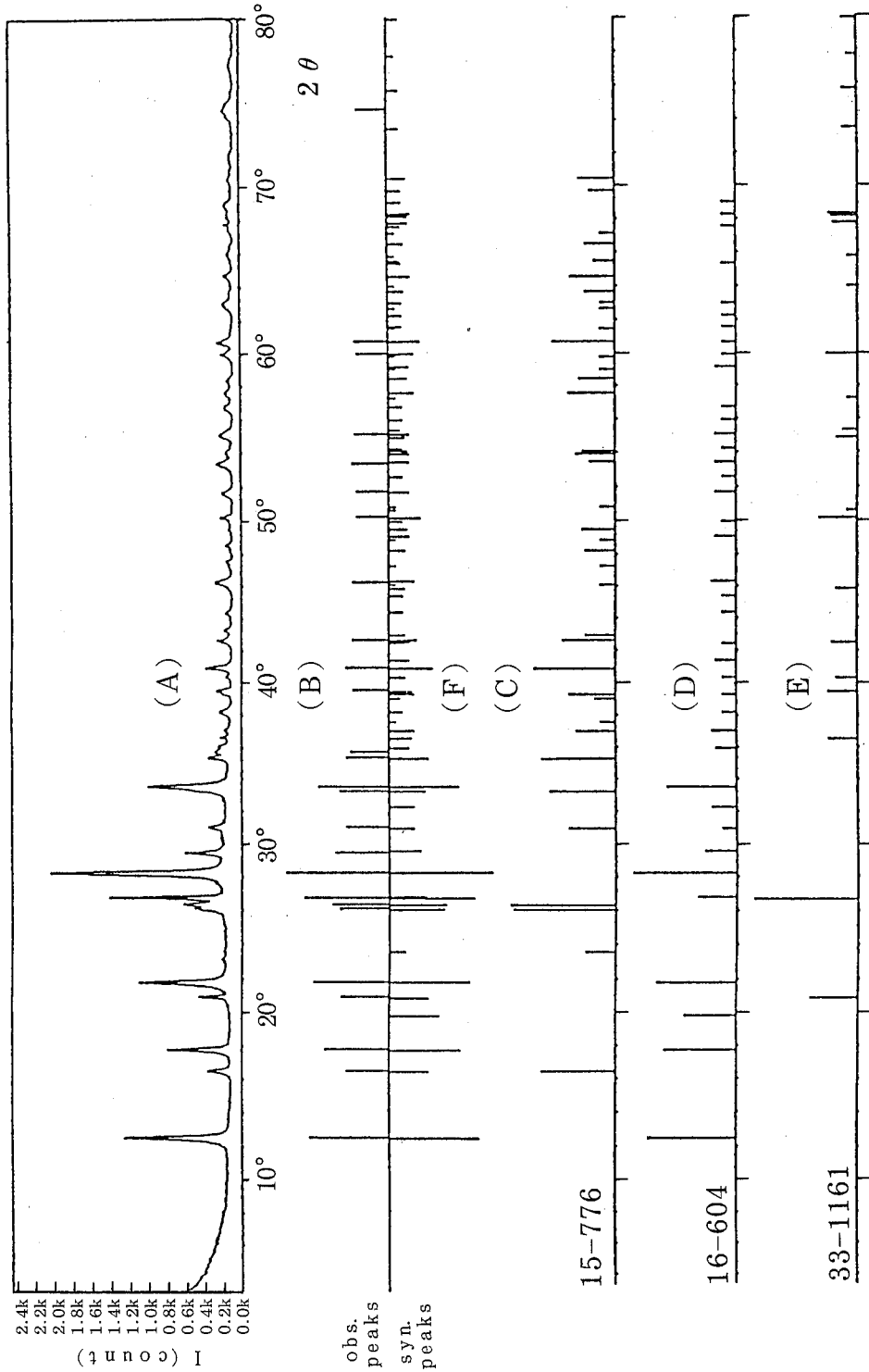


図2 合成ゼオライトのX線回折結果

カルシウムの含有量が多いことである。

3. 合成ゼオライトの物理性状

合成ゼオライトをゴルフ場で使用することを想定し、吸水率、CEC、比表面積、透水係数、嵩比重及び圧壊強度及びびを測定した。その結果を表2に示す。

合成ゼオライトと天然ゼオライトの吸水率は、それぞれ106%、90%であり、合成ゼオライトが優れていた。天然ゼオライトは、既にゴルフ場で土壌改良材として使用されていることから、合成ゼオライトも適度に造粒することにより、土壌改良材としての使用が期待される。また、これらの塩基置換容量は、それぞれ250 meq/100g、213 meq/100gであり、土壌改良材としての要件を満たしていた。

合成ゼオライトのメジアン径は12.93 μm 、比表面積は6,300 cm^2/cm^3 であり、ハーゼンの式を用いて算出した透水係数kは、

$$k = C \times D^2 = 100 \times 0.0005^2 = 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm/sec}$$

C：ハーゼン係数、D：10%粒子径

であり、細砂～シルトの透水係数に相当していた。

嵩比重は、プラント設計とハンドリングの観点から重要な指標になる。合成ゼオライトと天然ゼオライトの嵩比重は、ほぼ同様であり、取り扱い上特に支障はないものと思われた。

したがって、経時変化に対する木酢搭載型合成ゼオライト単体の造粒品の強度の劣化は、ないものと思われる。

合成ゼオライトを1～3mmに造粒した造粒品の強度

は、5個平均で3.06kgであり、約3ヶ月間土中に暴露した後においても、5個平均で3.06kgであった。

ま と め

ゼオライトのイオン交換能及びオングストロームオーダーの細孔に着目して、農薬吸着能に優れた合成ゼオライトを合成した。更に、現在ゴルフ場における土質改良剤として汎用されている天然ゼオライト（山形県板谷産）を比較対照として、合成ゼオライトの基礎的な物性を明らかにし、次の知見を得た。

- (1) ゼオライト生成型の特性を持つ石炭灰をアルカリ溶液中で（95℃、1気圧下）一定時間強制的に水熱反応を起こさせることにより、石炭灰中のガラス成分がゼオライト結晶に転移することを認めた。
- (2) 粉末X線回折及び成分分析結果から、合成ゼオライトの結晶成分は、ナトリウムP型のゼオライト（Na-P#c Zeolite）、ムライト及び石英であった。
- (3) 合成ゼオライトの塩基置換容量は、250 meq/100gであり、天然ゼオライトと同等のイオン交換能を示した。
- (4) 合成ゼオライトの吸水率及び嵩比重は、天然ゼオライトに比して、遜色のないものであった。

文 献

- 1) 岐阜県衛生環境部：ゴルフ場の環境管理に関する指導要綱、1991
- 2) 土質試験法編集委員会：土質試験の方法と解説、土質工学会、東京、1991

岐阜県研究所報

Rep. Gifu H&E
Res. Center

ゼオライト系吸着剤の開発とゴルフ場における利用の可能性に関する研究(第2報) 合成ゼオライト系吸着剤の農薬除去効果

渡辺 憲人*, 大江 章夫*

Studies on Synthetic of Zeolite Absorbents and their Use in Golflinks II Removal of Pesticide in Waste Water from Golflinks by Zeolite Absorbent

Norito WATANABE and Akio OHE

はじめに

前報¹⁾において、石炭灰から水熱合成したゼオライトは、ナトリウムP型のゼオライト(Na-P#c Zeolite)、ムライト及び石英で構成されており、塩基置換容量も250 meq/100gに達し、天然ゼオライトと同等以上の物理化学的な性能を有していることを認めた。

そこで、本報では、実際のゴルフ場における合成ゼオライト系吸着剤の農薬吸着剤としての有効性を検証するため、農薬を連続的に流した場合の農薬除去効果と効果持続時間をカラム試験により検証した。なお、前報で報告したNa型合成ゼオライトは、植物の育成に好ましくないことから、末端基のナトリウムをカルシウムに置換したCa型合成ゼオライトを使用した。さらに、農薬がゼオライト中で容易に飽和量に達しないように農薬分解機能を付加させたセラミック系の分解剤²⁾を混合した。

実験方法

1. 調査対象農薬

ゴルフ場で汎用されている農薬のうち、特に使用量の多い農薬を用いた。すなわち、殺虫剤としてダイアジノン、フェニトロチオン、殺菌剤としてイソプロチ

オラン、キャブタン、フルトラニル及び除草剤としてプロピザミドを選定した。

2. 農薬の調整

市販されている農薬を約1,000倍に希釈し、試験原液とした。また、農薬の希薄溶液は、試験期間中加水分解等により分解されるため、試験溶液の調整は、使用直前に試験用の原液を20倍希釈した。

3. 供試試料

木酢液を搭載したCa型合成ゼオライトの造粒品、活性炭及びセラミック系分解剤を重量比で1:1:1に配合した合成ゼオライト系吸着剤(以下、開発品と略称)の粒径が1~2mmのものを使用した。また、比較対照品には、市販されている農薬吸着剤のうち、最も優れていると言われているA社製の粒径3~6mmの活性炭系吸着剤(以下、市販品と略称)を使用した。なお、開発品と市販品は、いずれも矢橋工業から供与されたものである。

4. 試験方法及び農薬測定方法

開発品及び市販品のそれぞれを、断面積 5.6cm² の

* 岐阜県保健環境研究所, 藪田庁舎: 500 岐阜市藪田南 5丁目14番12号

* Gifu Prefectural Health & Environment Research Center: 14-12, Yabuta Minami 5 chome, Gifu 500, Japan

カラムに 5cm 積層し、農薬濃度が既知の試験溶液を 1 時間当たり 28ml の速度 (時間 50mm の降雨強度を想定) で約 2,200ml (積算降雨量 4,000mm 相当) を連続的に流し、流出液中の農薬濃度推移を追跡した。なお、流出液中の農薬濃度は、ジクロロメタン抽出後、GC/MS により定量した。

実験結果及び考察

1. 流出液中の農薬濃度

開発品と市販品をそれぞれ 5cm 積層したカラムにダ

イアジノン、フェニトロチオン、キャプタン、イソプロチオラン、フルトラニル及びプロピザミドの 6 農薬を混合し、連続的に流下させた時の流出液中の農薬濃度を測定した。その結果をそれぞれ図 1, 表 1, 表 2 に示す。

農薬濃度を測定した流出液の流下量が開発品と試作品で異なっているため、表 1 と表 2 のデータを直接比較することは出来ないが、開発品の農薬濃度は、いずれの農薬についても、市販品のそれよりも明らかに低値であった。

表 1 合成ゼオライト系吸着剤に対する流出液の農薬濃度

単位: mg/l

調査対象農薬名	初期濃度 [✦]	農薬流下量				
		285mm	875mm	1,794mm	2,857mm	3,732mm
ダイアジノン [▷]	21.2±2.3	0.3	1.6	2.9	3.4	4.3
フェニトロチオン(MEP) [▷]	27.0±3.3	N.D.	N.D.	0.3	3.0	3.6
イソプロチオラン ^中	15.6±2.1	N.D.	1.4	3.0	3.9	4.6
キャプタン ^中	56.2±8.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
フルトラニル ^中	14.4±2.9	N.D.	0.6	1.2	1.7	2.0
プロピザミド [✦]	39.8±4.8	N.D.	1.2	1.9	2.4	2.8

▷: 殺虫剤, 中: 殺菌剤, ✦: 除草剤, ✦: n=6

表 2 市販品に対する流出液の農薬濃度

単位: mg/l

調査対象農薬名	初期濃度 [✦]	農薬流下量				
		285mm	910mm	1,840mm	2,980mm	3,910mm
ダイアジノン [▷]	21.2±2.3	6.8	6.2	7.1	7.4	9.7
フェニトロチオン(MEP) [▷]	27.0±3.3	10.2	12.1	14.1	11.7	14.6
イソプロチオラン ^中	15.6±2.1	5.2	6.2	7.8	8.0	9.3
キャプタン ^中	56.2±8.7	11.8	8.0	12.0	6.9	10.2
フルトラニル ^中	14.4±2.9	3.7	3.2	3.5	3.6	4.4
プロピザミド [✦]	39.8±4.8	14.9	8.9	9.6	5.5	7.9

▷: 殺虫剤, 中: 殺菌剤, ✦: 除草剤, ✦: n=6

2. 農薬の吸着量, 分解量及び流出量

開発品と市販品の流出液について, 農薬量を測定した。また, 試験終了時に吸着剤に含まれていた農薬量を測定した。農薬の分解量は, カラム内での揮散と光分解による消失はないと仮定し, 農薬添加量から農薬流出量と吸着量を差し引いて求めた。

開発品と市販品について, 6種類の農薬の吸着量, 分解量及び流出量を求めた結果を表3, 表4に示す。

2.1 試作品及び市販品の農薬吸着量

開発品と市販品に吸着された農薬量は, 表3, 表4に示すとおり農薬の種類により異なっていた。開発品

の農薬吸着量は, ダイアジノンとイソプロチオランについて高値を示したが, キャプタンについては, 低値を示した。また, フェニトロチオン, フルトラニル, プロピザミドについては, 開発品と市販品に顕著な差異は認められなかった。

2.2 試作品及び市販品の農薬流出量

開発品からの農薬流出量は, 調査した6種類の農薬に対していずれも市販品より少なく, 開発品は, 農薬除去に優れていることを認めた。特に, キャプタン, プロピザミド及びフェニトロチオンに対して良好であり, 流出率は5%以下であった。一方, イソプロチオ

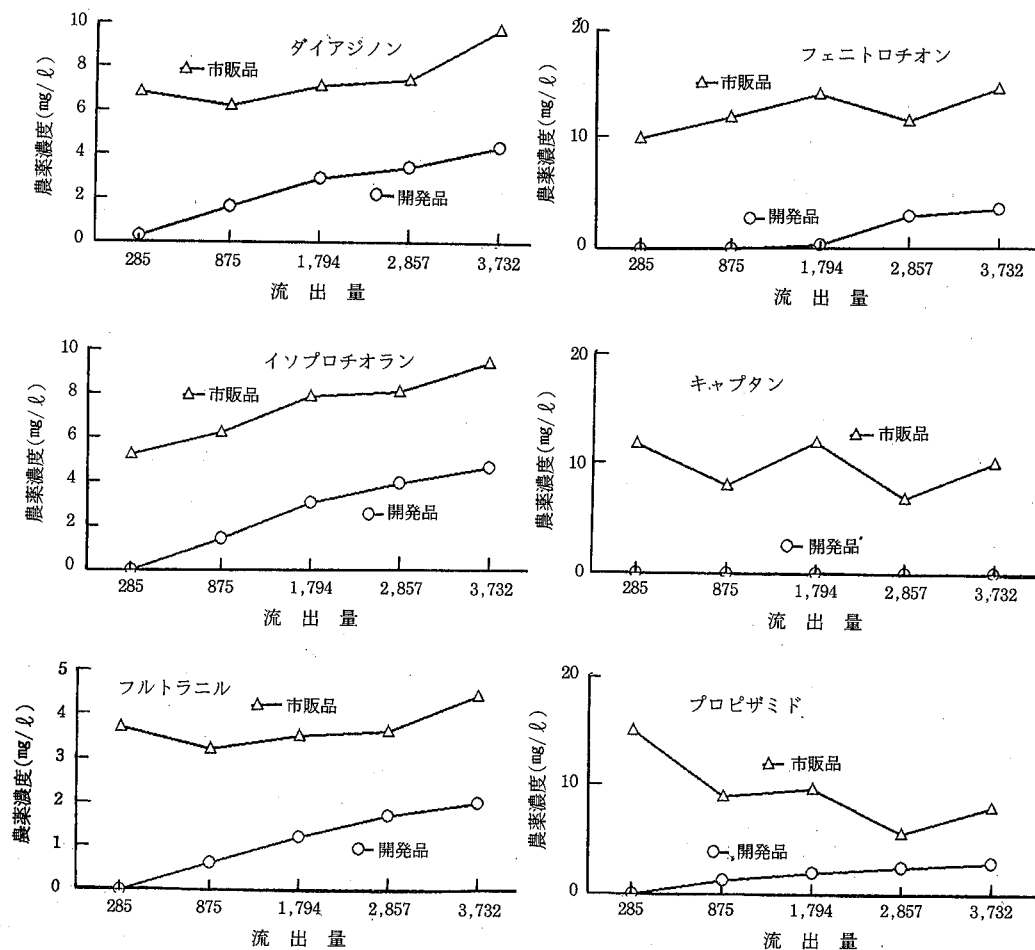


図1 カラム流出液中中の農薬濃度の推移

表3 開発品及び市販品に係る農薬添加量, 流出量, 吸着量及び分解量

農薬名	ダイアジノン		フェントロチオン		イソプロチオラン	
	開発品 20g罎	市販品 14.5g罎	開発品 20g罎	市販品 14.5g罎	開発品 20g罎	市販品 14.5g罎
添加量 (mg)	44.4	46.6	56.4	59.8	32.5	34.2
流出量 (mg)	5.3 (11.9%)	15.4 (33.0%)	2.7 (4.8%)	26.8 (45.8%)	5.5 (16.9%)	15.7 (45.9%)
吸着量 (mg)	20.7 (46.7%)	14.5 (31.1%)	30.5 (53.8%)	29.2 (48.8%)	21.4 (65.9%)	14.1 (41.2%)
分解量 (mg)	18.4 (41.4%)	16.7 (35.9%)	23.2 (41.1%)	3.2 (5.4%)	5.6 (17.2%)	4.4 (12.9%)

罎: 5cm積層した時の充填量を示す。

表4 開発品及び市販品に係る農薬添加量, 流出量, 吸着量及び分解量

農薬名	キャプタン		フルトラニル		プロピザミド	
	開発品 20g罎	市販品 14.5g罎	開発品 20g罎	市販品 14.5g罎	開発品 20g罎	市販品 14.5g罎
添加量 (mg)	117.3	123.1	30.3	31.6	83.2	87.2
流出量 (mg)	0 (0%)	20.1 (16.3%)	2.4 (7.9%)	7.7 (24.6%)	3.6 (4.3%)	18.5 (21.2%)
吸着量 (mg)	31.2 (26.6%)	56.6 (46.0%)	16.0 (53.0%)	16.7 (52.8%)	41.0 (49.3%)	45.9 (52.6%)
分解量 (mg)	86.1 (73.4%)	46.4 (37.7%)	11.8 (39.1%)	7.2 (22.8%)	38.6 (46.4%)	22.8 (26.2%)

罎: 5cm積層した時の充填量を示す。

ランとダイアジノンについては、他の農薬に比して流出量は若干多めであったが、流出率はそれぞれ16.9%、11.9%であり、80%以上が除去されていた。

2.3 試作品及び市販品の農薬分解量

開発品の農薬分解量は、調査した6種類の農薬に対していずれも市販品より多く、特に、フェントロチオン、キャプタン及びプロピザミドについて顕著であった。農薬別の分解率は、キャプタン>プロピザミド>ダイアジノン、フェントロチオン、フルトラニル>イソプロチオランの順であり、キャプタンは、農薬添加

量の70%以上が分解された。

3. 開発品及び市販品の農薬除去率

開発品と市販品について、累積通過量と累積流出量から算出した除去率を表5に示す。

開発品の除去率は、いずれの農薬に対しても約80%以上であり、市販品に比して10~30%高い除去率を示した。特に、開発品は市販品では除去が困難であったフェントロチオンとイソプロチオランに対しても良好な除去率を示した。このことは、開発品の吸着剤と分解剤は農薬に対する選択性がなく、幅広い農薬に効果

表5 試作品及び市販品の除去率

農 薬 名	開 発 品 20g ^罎	市 販 品 14.5g ^罎
ダイアジノン(%)	88.1	67.0
フェニトロチオン(MEP)(%)	94.9	54.2
イソプロチオラン(%)	83.1	54.1
キャプタン(%)	100	83.7
フルトラニル(%)	92.1	75.4
プロピザミド(%)	95.7	78.8

^罎: 5cm積層した時の充填量を示す。

があることを示唆するものである。

ま と め

木酢液を搭載したCa型合成ゼオライトの造粒品、活性炭及びセラミック系分解剤を重量比で1:1:1に配合した合成ゼオライト系吸着剤(粒径:1~2mm)

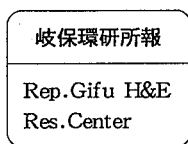
と市販されている農薬吸着剤のうち、最も優れていると言われているA社製の粒径3~6mmの活性炭系吸着剤を5cm積層し、農薬希薄溶液を1時間当たり50mm降雨に相当する速度で、連続的に4,000mm降雨相当量を流下させた。そして、流出液及び吸着・分解剤中の農薬量を測定し、次の知見を得た。

(1) 開発品のダイアジノン、フェニトロチオン、イソプロチオラン、キャプタン、フルトラニル、プロピザミドの6農薬に対する除去率は、いずれも約80%以上を示した。

(2) 市販品のキャプタンとプロピザミドに対する除去率は80%前後を示したが、フェニトロチオンとイソプロチオランの除去率は50%強であり、農薬に対する選択性を示した。

文 献

- 1) 渡辺憲人, 桑原通信, 岩下哲志, 上村克己: 岐阜県保健環境研究所報, 1, 69-72, 1993
- 2) 岐阜県, 矢橋工業株式会社: 農薬およびリン酸イオンの多孔質セラミック系除去剤, 特願平5-100200



焼却灰と廃プラスチック類の再資源化に 関する研究

野村 泰之*, 渡辺 憲人*, 西村 栄治**, 野々村 謙 二**

Study on the Recycling of Incineration Ashes and Disposed Plastics

Yasuyuki NOMURA*, Norito WATANABE*,
Eiji NISHIMURA** and Kenji NONOMURA**

はじめに

廃棄物は、経済の発展と人間の生活レベルの向上に伴って増加しており、その排出量は膨大な量で、今後とも増加し続けると考えられる。例えば、平成2年度におけるごみの焼却灰とし尿処理場から排出される汚泥の焼却灰との合計は、県内だけでも年間9万トン以上に達しており、廃プラスチック類の排出量は、約9.8万トンと推察されている。

一方、廃棄物最終処分場については、その確保が困難であるばかりでなく、建設と維持管理にも多大の費用を要し、跡地利用も制約されている。従って、廃棄物の減量化は社会的課題であり、一步進んで資源として有効利用する技術が強く求められている。

このような状況を踏まえ、焼却灰と廃プラスチックのもつ物理的特性を利用し、両者を併せて再資源化することに着目し、これら廃棄物を原料としたプランター等環境にやさしいプラスチック射出成形品の開発について研究を行った。

実験材料及び試験方法

1. 実験材料

1.1 焼却灰

燃焼効率がよいため焼却残渣(灰)の排出量が少ないこと、間欠運転がスムーズにできることなどの特長を備えた流動床炉が、今後増加すると見込まれる。このため、このタイプの炉の焼却灰を研究の素材とし、

Sごみ焼却炉の灰(以下「S焼却灰」という)とMし尿処理汚でい焼却炉の灰(以下「M焼却灰」という)を選定した。そして、これらをプラスチック充填剤として使用することとし、これに利用可能な0.15mm以下の微粒子の含有率を調べたところ、S焼却灰、M焼却灰とも約80%であり、これらを自動ふるい機(ロータップシェイカー)を用いてふるい分けた。

1.2 廃プラスチック

研究の対象とするプラスチックの種類を選定に当たっては、再資源化の社会的要求が強いこと、選択的に収集しやすいことなどの観点から、食品包装容器(発泡スチロール)等を再生した再生ポリスチレン(以下「PS」という)とした。

2. 試験方法

2.1 焼却灰の成分試験

塩酸・硝酸による分解後、産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に準じた。

2.2 焼却灰の溶出試験

産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に準じた。

2.3 成形方法

次の金型及び射出成形機による。

プランター：プランター5型、200t射出成形機

ごみ容器：ラ・ファイエ8S、650t射出成形機

2.4 物性試験

アイゾット衝撃試験：JIS K7110による。

* 岐阜県保健環境研究所 藪田庁舎 : 500 岐阜市藪田南5丁目14-12

** 岐阜プラスチック工業(株), 開発部 : 500 岐阜市神田町9丁目25番地

* Gifu Prefectural Health and Environment Research Center:14-12, Yabuta Minami 5 chome, Gifu-shi 500, Japan

** Gifu Plastic Industry CO., LTD : 9-25, Kandamati, Gifu 500, Japan

落球試験：成形品の上から鋼球を落下させて、破壊される高さを測定する方法によった。

落下試験：成形品を上から落下させて、破壊される高さを測定する方法によった。

2.5 試作品の安全性に関する試験

食品衛生法に基づく食品添加物等の規格基準に示す方法に準じた。

ホルマリンは高速液体クロマトグラフ法、フタル酸エステルは、溶媒抽出後ガスクロマトグラフ法によった。

2.6 試作品の環境影響に関する試験

土壌汚染防止法及び土壌に係る環境基準に示す方法に準じた。

結果及び考察

1. 実験材料の性状

1.1 焼却灰の成分試験

S及びM焼却灰の成分中の主要な有害金属等について試験し、その結果を表1に示した。

表1 焼却灰の成分試験結果

項目	S焼却灰	M焼却灰	単位
総水銀	0.12	0.50	mg/kg
カドミウム	14	6.0	mg/kg
鉛	3,000	75	mg/kg
砒素	8.0	13	mg/kg
銅	1,900	240	mg/kg
亜鉛	6,400	3,100	mg/kg
クロム	140	38	mg/kg
鉄	34,000	15,000	mg/kg
マンガン	23,000	19,000	mg/kg
ニッケル	120	55	mg/kg
アルミニウム	87,000	70,000	mg/kg
ナトリウム	40,000	17,000	mg/kg
カリウム	29,000	13,000	mg/kg
カルシウム	220,000	52,000	mg/kg
マグネシウム	23,000	16,000	mg/kg

塩酸硝酸分解後、溶出試験と同じ定量方法

これによれば、S焼却灰では鉛の濃度が3,000mg/kgと有害金属としては際だって高かった。他の金属では、カルシウム(220,000mg/kg)、アルミニウム(87,000mg/kg)、ナトリウム(40,000mg/kg)、鉄(34,000mg/kg)、

カリウム(29,000mg/kg)、マンガン(23,000mg/kg)、マグネシウム(23,000mg/kg)の順に濃度が高かった。このうち、カルシウムとマグネシウムは、ばい煙処理用のドロマイト由来、アルミニウムと鉄は、ごみとして投入された空き缶由来と考えられた。

M焼却灰については、S焼却灰と同程度又はそれ以下であり、高い順にアルミニウム(71,000mg/kg)、カルシウム(52,000mg/kg)、マンガン(19,000mg/kg)、ナトリウム(17,000mg/kg)、マグネシウム(16,000mg/kg)、鉄(15,000mg/kg)、カリウム(13,000mg/kg)であった。このうちアルミニウムは、し尿を処理する過程で使用する硫酸アルミニウム由来と考えられた。

1.2 焼却灰の溶出試験

S及びM焼却灰の溶出液について、水質汚濁防止法に定められた排水規制基準に設定されている20項目とその他の17項目について試験し、その結果を表2に示した。

これによれば、S焼却灰ではpHが11.2とかなり強いアルカリ性で排水規制基準の8.6を超えたが、その他の基準設定項目では、CODがわずかに検出されたものの基準以下で、他の18物質はすべて検出されなかった。

その他の項目では、塩素イオン、ナトリウム、カリウム、カルシウムの濃度がそれぞれ7,500、3,000、2,100、1,800mg/lと高濃度に検出され、この影響で導電率も10,000 μ S/cmと高値を示した。

M焼却灰についても、pHが8.9とアルカリ性で排水規制基準の8.6を超えたが、その他の基準設定項目では、COD、弗素、鉄がわずかに検出されたものの基準以下で、他の16物質はすべて検出されなかった。

その他の項目では、全体的にS焼却灰よりかなり低く、最も高いのは硫酸イオン濃度の490mg/lで、し尿処理の過程で使用する硫酸アルミニウム由来と考えられた。なお、導電率は870 μ S/cmであった。

1.3 廃プラスチックの性状

再生PSのテストピースによるアイゾット衝撃値の試験の結果、2.1kg \cdot cm/cmで耐衝撃性が低いため、焼却灰との混練物(以下「再生PS/焼却灰」という)は、改質を行う必要があると考えられた。

表2 焼却灰の溶出試験結果

項目	S焼却灰	M焼却灰	排水基準	単位
排水基準設定項目				
pH	11.2	8.9	5.8~8.6	
COD	2.6	2.8	160	mg/l
アルキル水銀	不検出	不検出	不検出	mg/l
総水銀	0.0005未満	0.0005未満	0.005	mg/l
カドミウム	0.01未満	0.01未満	0.1	mg/l
鉛	0.1未満	0.1未満	1	mg/l
有機燐	0.1未満	0.1未満	1	mg/l
六価クロム	0.05未満	0.05未満	0.5	mg/l
砒素	0.05未満	0.05未満	0.5	mg/l
シアン	0.1未満	0.1未満	1	mg/l
PCB	0.0005未満	0.0005未満	0.003	mg/l
有機燐化合物	0.1未満	0.1未満	1	mg/l
銅	0.1未満	0.1未満	3	mg/l
亜鉛	0.1未満	0.1未満	5	mg/l
弗素	0.1未満	0.2	15	mg/l
トリクロロエタン	0.03未満	0.03未満	0.3	mg/l
テトラクロロエチレン	0.01未満	0.01未満	0.1	mg/l
クロム	0.05未満	0.05未満	2	mg/l
鉄	0.1未満	0.1	10	mg/l
マンガン	0.1未満	0.1未満	10	mg/l
その他の項目				
導電率	10,000	870		μS/cm
TOC	9.2	1.7		mg/l
総窒素	3.6	1.7		mg/l
総リン	0.07	1.2		mg/l
ニッケル	0.1未満	0.1未満		mg/l
アルミニウム	190	0.2		mg/l
ナトリウム	3,000	110		mg/l
カリウム	2,100	37		mg/l
カルシウム	1,800	110		mg/l
マグネシウム	0.1	29		mg/l
弗素イオン	0.1未満	0.2		mg/l
臭素イオン	22	1.2		mg/l
塩素イオン	7,500	7.1		mg/l
亜硝酸イオン	0.1未満	0.2		mg/l
硝酸イオン	0.1未満	0.8		mg/l
磷酸イオン	0.1未満	2.3		mg/l
硫酸イオン	28	490		mg/l

産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に準ずる。

2. 焼却灰と廃プラスチックを用いたプラスチック製品の試作

2.1 再生プラスチック/焼却灰の改質

再生PSに対する焼却灰の混入率は、30%が限度と考えられ、再生PS/M焼却灰=70/30の混練物のア

イゾット衝撃値を測定したところ1.3kg・cm/cmであった。これに耐衝撃性を得るため、PSとの相溶性のよいスチレン-ブタジエン系ABA型ブロックポリマー（以下「SBS」という）を改質剤として15、30、50%混ぜたところ、アイゾット衝撃値が2.9、13.3、35.8kg・cm/cmと改質剤の添加量が増加するにつれ耐衝撃性が改善されることが明らかになった。

2.2 製品の試作

試作品は、日常雑貨品目からプリンターとごみ容器を選定した。

また、再生PSに混入する焼却灰は、最大添加量の半量程度とし、SBSの添加量は、再生PSの改質試験の結果及び金型の形状などから推測し、表3に示す配合とした。

表3 試作品の配合比

項目	再生PS	焼却灰	SBS	着色剤
プリンター	76%	14% (S焼却灰)	10%	有り
ごみ容器	72%	13% (M焼却灰)	15%	無し

着色については、プリンターは、花を植えて観賞するものであるため、無彩色の暗い色よりも有彩色のものがよいと思われ、着色可能な再生PS/S焼却灰に青、赤の着色を行い、無着色のものと合わせて3色試作した。ごみ容器は、黒色を呈し着色不可能な再生PS/M焼却灰で試作した。

両試作品の射出成形時、混練ペレット内部の結晶水によるとと思われる銀条（材料の流動方向に銀白色の条痕が現われるもの）が発生したが、実用上の問題なかった。

2.3 試作品の物性

試作品を使用する上での問題点を検討するため、再生PS/S焼却灰に改質を行ったプリンターの落球試験、落下試験を実施した結果、再生PS単体の製品と同程度の物性を有しており、実用上の問題はないと思われた。

また、ごみ容器についても同様の試験の結果、ポリプロピレン製の市販品と同等もしくはそれ以上の物性であり、実用上の問題はないと思われた。

3. 試作品の安全性に関する調査

廃プラスチックと焼却灰から試作したプラスチック製品は、食品容器などに使用するものではないが、使用に当たって最も厳しい規格が、食品衛生法に基づく食品添加物等の規格基準の中の器具及び容器包装の項に示されている。そこで、再生PS/S及びM焼却灰=70/30のペレットを用いて適否試験を実施した。また、過去プラスチック中に含有して問題となったフタル酸エステルとホルマリンの2物質についても溶出試験を実施した。

これらの結果を表4に示した。これにより、次のことが明らかになった。

材質試験では、S焼却灰を30%添加した再生PSから鉛が35mg/kg検出されたものの基準(100mg/kg)以下であった。カドミウムは、最高1.9mg/kg検出されたが、基準(100mg/kg)の1/10以下と低濃度であった。揮発成分は、再生PS/S及びM焼却灰=70/30から各々400mg/kg検出され、これは樹脂由来と考えられるが、基準(5,000mg/kg)に対しては1/10以下と低濃度であった。

溶出試験においては、水との相溶性のある溶媒(20%エタノール、水、4%酢酸)による蒸発残留物試験で、再生PS/S焼却灰=70/30でそれぞれ96,89,280mg/lといずれも基準(30mg/l)を超えた。また、4%酢酸による蒸発残留物試験では、再生PS/M焼却灰=70/30で30mg/lと基準一杯であった。

溶出試験の重金属、ノルマルヘプタンによる蒸発残留物及び過マンガン酸カリウム消費量は、いずれも基準以下であった。

フタル酸エステルとホルマリンの2物質は、いずれも検出限界以下であり、問題はないと考えられた。

以上の結果から、当試作品は用途や成形形状を食品関連以外のものに限定すれば、安全性に問題はないと考えられた。

4. 製品の環境影響に関する調査

4.1 土壌に対する影響調査

当試作品が廃棄されて土に混入した場合を想定し、土壌汚染防止法の基準及び土壌に係る環境基準に関する試験を、再生PS/S及びM焼却灰=70/30のペレットを用いて実施した。

これらの結果より、成分試験においては、銅が再生PS/S及びM焼却灰=70/30からそれぞれ8,2mg/kg検出されたものの、土壌汚染防止法の基準

(125mg/kg)及び土壌に係る環境基準(125mg/kg)の1/10以下と低濃度であった。また、カドミウムと砒素については、どの検体からも検出されなかった。

土壌に係る環境基準に基づく溶出試験においては、カドミウム、シアン、有機燐、鉛、六価クロム、砒素、全水銀、アルキル水銀、PCBの9物質のいずれも検出されなかった。

この結果、当試作品が廃棄されて土に混入しても、土壌を著しく汚染することはないと考えられた。

4.2 耐候試験後の土壌影響に関する調査

試作品を屋外に長期間暴露した場合の環境に対する影響を調査するため、再生PS/S及びM焼却灰=70/30のテストピースを用いて、500時間の紫外線

表4 食品衛生法に基づく食品添加物等の規格基準と分析結果

試験種類	材質試験			溶出試験								
	カドミウム	鉛	揮発成分	重金属	蒸発残留物				過マンガン酸カリウム消費量	フタル酸エステル	ホルマリン	
条件等				鉛等の合計	ノルマルヘプタン	20%エタノール	水	4%酢酸	水	水	水→ホルマリン	水
規格基準	100	100	5,000	1	240	30	30	30	10	過去の問題物質		
単位	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
再生PS/S焼却	1.9	35	400	0.17	25	96	89	280	1未満	1未満	0.01未満	
再生PS/M焼却	1.4	5未満	400	0.00	43	4	2	30	1未満	1未満	0.01未満	

食品衛生法の食品添加物等の規格基準(厚生省告示第20号)に準ずる

及び雨水暴露（約 2 年程度の暴露に匹敵する）による耐候試験を実施し、その後における土壤に係る環境基準に関する試験を実施した。

この結果、土壤に係る環境基準に定められたカドミウム、シアン、有機燐、鉛、六価クロム、砒素、全水銀、アルキル水銀、PCB の 9 物質のいずれも検出されず、当該試作品が屋外暴露された後に土壤中に混入しても、土壤に対する汚染は少ないと考えられた。

4.3 酸性雨による環境影響に関する調査

試作品を屋外に暴露し、酸性雨に接触した場合の影響を調査するため、0.0001 規定の塩酸を模擬雨水として、再生 P S / S 及び M 焼却灰 = 70 / 30 のペレットを用いて試験を行った。

この結果、土壤に係る環境基準に定められたカドミウム、シアン、有機燐、鉛、六価クロム、砒素、全水銀、アルキル水銀、PCB の 9 物質のいずれも検出されず、現状程度の酸性雨なら、当該試作品は土壤等環境を汚染することは少ないと考えられた。

5. 試作品のコストの試算

今回の試作品に関して原料費のモデル試算を行った。樹脂、配合剤、加工費の価格を前提条件として以下のように設定した。

- ・バージンのポリプロピレン樹脂単価 180 円 / kg
- ・再生 P S 樹脂単価（回収費含まず） 100 円 / kg
- ・焼却灰単価（粒度揃え及び乾燥に要する費用含まず）
0 円 / kg
- ・S B S 樹脂単価 400 円 / kg
- ・混練加工費 50 円 / kg

ランターの配合比は再生 P S / 焼却灰 / S B S = 76 / 14 / 10 であるため、上記の価格をこの配合比にあてはめるとランターの原料費は、
 $(100 \times 0.76) + (400 \times 0.1) + 50 = 166$ 円 / kg となる。

ごみ容器の配合比は再生 P S / 焼却灰 / S B S = 72 / 13 / 15 であるため、上記の価格をこの配合比にあてはめるとごみ容器の原料費は、
 $(100 \times 0.72) + (400 \times 0.15) + 50 = 182$ 円 / kg となる。

しかし、射出成形品は、体積が一定であるため、これに比重を考慮しなければならぬ。ランターに使用した原料の比重は 1.15、ごみ容器に使用した原料の比重は 1.12、ポリプロピレンの比重は 0.90 であるため

1 リットル当たりの価格は、

ランター・・・： $166 \times 1.15 = 191$ 円

ごみ容器・・・： $182 \times 1.12 = 204$ 円

バージンのポリプロピレン樹脂

： $180 \times 0.90 = 162$ 円となる。

これにより、再生 P S / 焼却灰を改質した試作品の 1 kg 当たりの原料費は、使用済み発泡 P S 製品の回収費や焼却灰の粒度揃え及び乾燥に要する費用を含めず積算すると、バージンのポリプロピレン樹脂以下もしくは同等になるものの、体積換算するとそれ以上となった。

まとめ

1) 実験材料の性状

S 焼却灰の成分は、鉛の濃度が 3,000 mg / kg と有害金属としては際だって高かった。

S 及び M 焼却灰の溶出試験では、p H が 11.2、8.9 といずれも排水規制基準の 8.6 を超えたが、他の基準設定項目では、全て基準以下であった。その他の項目では、S 焼却灰で塩素イオン、ナトリウム等が高濃度に検出され、この影響で導電率が 10,000 μ S / cm と高値を示した。M 焼却灰は、全体的に S 焼却灰よりかなり低く、導電率も 870 μ S / cm であった。

再生 P S の物性試験は、耐衝撃性が低いため、焼却灰との混練物は改質を行う必要があると考えられた。

2) 焼却灰と廃プラスチックを用いたプラスチック製品の試作

再生 P S / 焼却灰に改質剤を添加すると、添加量に応じて物性が改質されることが明らかになった。

再生 P S / 焼却灰に S B S を添加した試作品は、銀糸が発生したものの実用上の問題はなかった。

落球試験、落下試験の結果、ランターは再生 P S 単体の製品と同程度の物性であり、ごみ容器はポリプロピレン製の市販品と同等以上の物性であり、いずれも実用上問題ないと思われた。

3) 試作品の安全性に関する調査

食品衛生法に基づく食品添加物等の規格基準の中の材質試験で検出された物質（鉛、カドミウム、揮発成分）もあるが、いずれも基準以下であった。

溶出試験においては、水との相溶性のある溶媒（20% エタノール、水、4% 酢酸）による蒸発残留物試験

で基準を超えた場合があったが、その他の項目はいずれも基準以下であった。

フタル酸エステルとホルマリンは、いずれも検出限界以下であり、問題はないと考えられた。

以上の結果から、当試作品の用途は、食品関連以外のものに限定すれば安全性に問題はないと考えられた。

4) 製品の環境影響に関する調査

土壤汚染防止法の基準及び土壤に係る環境基準に基づく成分試験の結果、銅が再生PS/S及びM焼却灰から検出されたものの基準以下であり、他の物質は検出されなかった。土壤に係る環境基準に基づく溶出試験においては、いずれの物質も検出されなかった。これらの結果、当試作品が廃棄されて土に混入しても、土壤を著しく汚染することはないと考えられた。

再生PS/S及びM焼却灰のテストピースを紫外線及び雨水暴露による耐候試験を実施した後に、土壤に係る環境基準に関する試験を実施したが、いずれの物質も検出されず、当試作品が屋外暴露された後に土壤中に混入しても、土壤に対する汚染は少ないと考えられた。

模擬雨水を用いて、再生PS/S及びM焼却灰の酸性雨に接触した場合の影響を試験した結果、現状程度の酸性雨なら、当試作品は土壤等環境を汚染することは少ないと考えられた。

5) 試作品のコストの試算

試作品の原料費のモデル試算を行った結果、1kg当たりの原料費は、使用済み発泡PS製品の回収費や焼却灰の粒度揃え及び乾燥に要する費用を含めず積算すると、バージンのポリプロピレン樹脂以下もしくは同等になるものの、体積換算するとそれ以上となった。

以上の研究結果から、焼却灰はプラスチック製品に対して充填剤として使用できることが明らかになった。また、成形品に重量感を与えるための配合剤や無彩色ではあるが着色剤としても使用が可能であると思われる。そして、焼却灰を添加した廃プラスチックが原料であっても、化学的に安全で環境に優しい実用可能なプラスチック成形品が試作することができ、今後日用品以外のコンテナなど大型成形品にも応用できると思われた。

岐阜環研所報

Rep. Gifu H&E
Res. Center

産業廃棄物の性状と溶出成分の原単位

安田 裕*, 角田 寛*, 渡辺 憲人*

Leaching Characteristics of Organic Matters and Metals from
Industrial Wastes and their Loads per Unit Weight

Yutaka YASUDA, Hiroshi SUMIDA and Norito WATANABE

はじめに

近年の経済規模の拡大に伴う事業活動の進展によって、発生する産業廃棄物の量は年々増加の傾向にある。県内の平成3年度における家畜糞尿を除く産業廃棄物の発生量は628万トンに及んでおり、このうち53%にあたる約334万トンが中間処理により減量化、25%にあたる約159万トンが再び資源として再利用されているものの残りの22%にあたる約135万トンについては、最終処分されているのが現状である¹⁾。

ところで、現状の産業廃棄物最終処分場においては、開放型で埋め立てられているため、場内上部からの雨水等の侵入が避け難い。このため種々の含有成分が浸出液中に流出し、処分場浸出水による環境への影響が懸念されている。

産業廃棄物の適正処分のためには、埋立てられる産業廃棄物について、環境を汚染する恐れのある物質の溶出の可能性等の情報を事前に把握し、最終処分場における維持管理上の問題が生じないような対策を事前に講ずる必要がある。そこで、今後の産業廃棄物最終処分場維持管理のための基礎資料とするため、県内の代表的産業廃棄物21検体について有機物、金属類等の溶出原単位を調査するとともに、その性状及び成分について調査を行ったので、その結果について報告する。

調査方法

1. 供試検体

県内の工場・事業場から発生する5種類の産業廃棄物計21検体を平成4年11~12月にかけて採取し、供試検体とした。なお、供試検体の概要については表1に示した。

表1 調査対象産業廃棄物の概要

産業廃棄物	調査数	調査廃棄物の概要	
汚泥	下水汚泥	3	終末処理場の排水処理汚泥 製紙関連工場の排水処理汚泥 食品製造工場の排水処理汚泥 染色汚泥、織物工場の排水処理汚泥
	製紙汚泥	2	
	食品汚泥	2	
	染色汚泥	3	
植物性残渣	2	豆腐、寒天製造時の残渣	
銹さい	铸铁ノロ	2	铸铁製造時に生ずるノロ 铸铁鑄込み時の砂型等の廃砂
	铸铁廃砂	2	
ばいじん	2	铸铁製造時に生ずるばいじん	
燃え殻 その他	燃え殻	2	産業廃棄物焼却炉の焼却灰 排水処理汚泥(パルプ)焼却灰
	汚泥焼却灰	1	

2. 調査方法

性状試験、溶出試験、成分試験を実施した。各試験における調査項目及び調査方法については、表2に示した。

また、各検体の溶出原単位及び成分原単位については、溶出試験及び成分試験の結果から、調査項目ごと

* 岐阜県保健環境研究所，藪田庁舎：500 岐阜市藪田南5丁目14番12号

* Gifu Prefectural Health & Environment Research Center: 14-12, Yabuta Minami 5 chome, Gifu 500, Japan

表 2 調査区分及び調査項目、調査方法

試験区分	調査項目	調査方法
性状試験	外観, 臭気, 含水率, 強熱減量	底質調査方法に準拠
溶出試験	pH, 電気伝導率, COD, BOD, 全窒素, 全リン, 塩素イオン, 全水銀, カドミウム, 鉛, ヒ素, 六価クロム, 銅, 亜鉛, 鉄, マンガン	環境庁告示第13号及びJIS K0102に準拠
成分試験	全水銀, カドミウム, 鉛, ヒ素, 全クロム, 銅, 亜鉛, 鉄, マンガン	底質調査方法に準拠

に廃棄物 1 kg 当たりの mg 数 (乾物換算値) として算出した。

結果及び考察

1. 産業廃棄物の性状

性状試験及び溶出試験における pH, 電気伝導率の調査結果を産業廃棄物の種類ごとに整理して表 3 に示した。各産業廃棄物の種類ごとに次のような特徴が認められた。

汚泥：下水汚泥, 食品汚泥, 染色汚泥及び製紙汚泥について調査した。外観は, 製紙汚泥が黄白色の繊維質であった他はいずれも茶褐色の泥状であった。下水汚泥は強い尿臭を, 食品汚泥は弱い芳香臭を, その他の汚泥は弱い薬品様の臭気を放っていた。各汚泥の含水率は 65~89% の範囲であり, 他の産業廃棄物と比べて含水率が高いものが多かった。また, 強熱減量は

49~91% の範囲であったが, このうち, 下水汚泥と食品汚泥については特に高値のものが多く認められ, 有機物含有量が高いことが示唆された。溶出液の pH は中性かややアルカリ性のものが多かった。

植物性残渣：豆腐製造工場の残渣では茶褐色の泥状で芳香臭を放った。含水率は 84%, 強熱減量は 91% であり, 汚泥と同様に有機物含量が高いことが示唆された。また, 寒天製造工場の残渣では黄白色の砂状で海藻様の臭気があった。含水率, 強熱減量については, 前者に比して低値であり, それぞれ 31%, 66% であった。このことから植物性残渣については使用する原料, 工程で加えられる副原料等が廃棄物の性状に反映しているものと考えられた。なお, 溶出液の pH についてはいずれも 7 付近の中性であった。

鉱さい：鑄鉄ノロは, 灰褐色のガラス質の塊状であった。鑄鉄廃砂は黒色の砂状であり, 両者とも臭気はほとんど認められなかった。含水率は 0~2% と低値であった。また, 強熱減量については 0~2% の範囲であり, 有機物含量が少ないことが示唆された。溶出液の pH は 8.5~11.1 の範囲であり, 強いアルカリ性を示すものが多かった。

ばいじん：暗灰色又は黒色の砂状で, 臭気はほとんど認められなかった。含水率及び強熱減量については鉱さいと同様にいずれも低値であった。溶出液の pH は 9.3~11.1 といずれも高値であった。

燃えがら・その他：褐色又は黄褐色の灰状で, 燃え

表 3 産業廃棄物の性状試験結果の概要

廃棄物の種類	汚泥 (n = 10)				植物性残渣 (n = 2)	鉱さい (n = 4)	ばいじん (n = 2)	燃え殻, 他 (n = 3)
	下水 (n = 3)	食品 (n = 2)	染色 (n = 3)	製紙 (n = 2)				
外観	茶褐色泥状	茶褐色泥状	黒褐色泥状	黄白色繊維質	褐色, 茶色泥, 砂状	黒褐色砂, 塊状	黒色砂状	灰褐色灰, 砂状
臭気	強し尿臭	芳香臭	弱薬品臭	弱薬品臭	海藻臭等	殆どなし	殆どなし	殆どなし
含水率 (%)	80 80~80	84 79~89	79 74~86	66 65~67	58 31~84	0.6 0~2	9 0~19	3 1~5
強熱減量 (%)	77 60~89	90 89~91	55 49~62	70 49~91	78 66~91	1 0~2	6 0~12	14 4~28
溶出液の pH	8.5 6.2~12.3	8.1 8.0~8.3	7.9 7.4~8.3	7.5 7.4~7.5	7.2 7.2~7.3	9.7 8.5~11.1	10.2 9.3~11.1	10.7 9.5~12.6
溶出液 EC (μS/cm)	2100 640~4200	550 410~690	720 310~1400	190 55~330	370 170~570	310 45~650	1000 520~1500	6300 4700~9400

注) 表中上欄の数値は平均値, 下欄の数値は範囲

表4 産業廃棄物におけるCODとBODの溶出原単位

(単位: mg/kg)

廃棄物の種類	汚泥 (n = 10)				植物性残渣 (n = 2)	鋳さい (n = 4)	ばいじん (n = 2)	燃え殻, 他 (n = 3)
	下水 (n=3)	食品 (n=2)	染色 (n=3)	製紙 (n=2)				
COD	15000 6600~22000	7000 7000~7000	3800 3300~4700	6700 2200~11000	2400 2000~2800	70 <10~240	150 40~260	290 31~670
BOD	50000 24000~87000	5800 2700~8900	7500 2100~11000	8600 1600~16000	2200 890~3500	38 10~110	290 40~550	1100 21~3100

注)表中上欄の数値は平均値, 下欄の数値は範囲

がらについては臭気がほとんどなかったが, 汚泥焼却灰ではごく弱い薬品臭が認められた。燃えがらについては鉄片, ガラス瓶, 針金, その他の夾雑物が多量に含まれているのが特徴であった。乾燥重量及び強熱減量は1~5%及び4~28%であり, 鋳さい, ばいじんと同様に低値であった。溶出液のpHは9.5~12.6と高値を示した。また, 溶出液の導電率が4,700~9,400 μ S/cmであり, 他に比してきわめて高かった。

2. COD及びBODの溶出原単位

CODとBODの溶出原単位を産業廃棄物の種類ごとに整理して表4に示した。調査産業廃棄物のCODの溶出原単位は10未満~22,000mg/kg, BODでは10~87,000mg/kgと極めて広範囲に分布しており, ほとんどの検体で, CODに比してBODの溶出原単位の方が高かった。

産業廃棄物の種類ごとの溶出原単位を概観すると, 鋳さい, ばいじん, 燃えがら・その他ではCOD及びBODとも溶出原単位は低値であり, CODで10未満

~670mg/kg, BODで10~3,100mg/kgの範囲であった。逆に, 溶出原単位が大きかったのは汚泥でありCODで2,200~22,000mg/kg, BODで1,600~87,000mg/kgであった。なお, 植物性残渣については両者の中間の値であった。また, 最も溶出原単位の大きかった汚泥について, 汚泥の種類別に溶出原単位を比較すると, 下水汚泥の溶出原単位が突出して高く, CODで6,600~22,000mg/kg, BODで24,000~87,000mg/kgであった。

3. T-N, T-P及び塩素イオンの溶出原単位

T-N, T-P及び塩素イオンの溶出原単位を産業廃棄物の種類ごとに整理して表5に示した。

調査産業廃棄物のT-NとT-Pの溶出原単位は, 1~9,700mg/kg及び0.1未満~2,800mg/kgの範囲であり, COD, BODと同様に極めて広範囲に分布していた。産業廃棄物の種類別にT-N及びT-Pの溶出原単位を比較すると, 溶出原単位の大きい方から下水汚泥, 食品汚泥, 植物性残渣, 染色汚泥の順であり,

表5 産業廃棄物におけるT-N, T-P, 塩素イオンの溶出原単位

(単位: mg/kg)

廃棄物の種類	汚泥 (n = 10)				植物性残渣 (n = 2)	鋳さい (n = 4)	ばいじん (n = 2)	燃え殻, 他 (n = 3)
	下水 (n=3)	食品 (n=2)	染色 (n=3)	製紙 (n=2)				
T-N	5800 3300~9700	2700 2400~3000	1600 97~4000	13 12~14	1200 19~2300	12 1~42	40 11~68	13 2~20
T-P	1300 430~2800	1500 1400~1600	3.2 0.5~7.2	1.8 0.3~3.3	61 11~110	2.2 <0.1~8.3	1.1 1.1~1.1	0.2 0.1~0.4
塩素イオン	3400 160~9700	210 130~290	510 190~1100	140 45~230	1500 420~2500	52 <10~180	60 <10~110	10000 3700~16000

注)表中上欄の数値は平均値, 下欄の数値は範囲

表6 産業廃棄物における金属類の溶出原単位

(単位: mg/kg)

廃棄物の種類	汚泥 (n = 10)				植物性残渣 (n = 2)	鋳さい (n = 4)	ばいじん (n = 2)	燃え殻, 他 (n = 3)
	下水 (n=3)	食品 (n=2)	染色 (n=3)	製紙 (n=2)				
T-Hg	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1
Cd	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1
Pb	<1 <1~<1	<1 <1~<1	<1 <1~<1	<1 <1~<1	<1 <1~<1	<1 <1~<1	<1 <1~<1	<1 <1~<1
As	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1
Cr ⁶⁺	<1 <1~<1	<1 <1~<1	<1 <1~<1	<1 <1~<1	<1 <1~<1	<1 <1~<1	<1 <1~<1	5 <1~14
Cu	19 <1~56	1 <1~2	<1 <1~1	1 <1~<1	<1 <1~<1	1 <1~1	<1 <1~1	<1 <1~<1
Zn	3 2~3	3 3~3	4 1~10	<1 <1~<1	<1 <1~<1	3 <1~11	<1 <1~<1	<1 <1~<1
Fe	54 9~110	17 8~27	18 1~33	<1 <1~<1	3 1~4	120 2~460	12 8~15	<1 <1~<1
Mn	15 <1~40	5 1~10	37 <1~110	<1 <1~<1	<1 <1~<1	2 <1~5	11 <1~22	<1 <1~<1

注)表中上欄の数値は平均値, 下欄の数値は範囲

製紙汚泥, 鋳さい, ばいじん及び燃えがら・その他については小さかった。なお, 最大の溶出原単位を示した下水汚泥においては, T-Nで3,300~9,700mg/kg, T-Pで430~2,800mg/kgであった。

次に, 塩素イオンの溶出原単位については, 10未満~16,000mg/kgと広範囲に分布していたが, 産業廃棄物の種類別に溶出原単位を比較すると, 燃えがら・その他で3,700~16,000mg/kgと際だって高く, 次いで下水汚泥の160~9,700mg/kgであった。

4. 金属等の溶出原単位

金属等の溶出原単位を産業廃棄物の種類ごとに整理して表6に示した。

有害金属のうちT-Hg, Cd, Pb, Asについては, 調査対象としたいずれの産業廃棄物からも溶出しなかった。しかし, Cr⁶⁺については, 燃えがら・その他で1未満~14mg/kg (平均で5 mg/kg) の溶出原単位が認められた。

Cu, Zn, Fe, Mnについては下水汚泥, 食品汚泥,

染色汚泥から溶出することが多く, これらの溶出原単位は, Cuで1未満~56mg/kg, Znで1~10mg/kg, Feで1~110mg/kg, Mnで1未満~110mg/kgであった。しかし, 製紙汚泥, 植物性残渣, 燃えがら・その他ではこれらの金属はほとんど溶出しなかった。

なお, 本調査で最大の溶出原単位を認めたのは, 鋳さいのFeで, 460mg/kg (平均値では120mg/kg) であった。

5. 産業廃棄物に含まれる金属等の原単位

産業廃棄物中に含まれる金属等の原単位を産業廃棄物の種類ごとに整理して表7に示した。各廃棄物の種類ごとに次のような特徴が認められた。

汚泥: 製紙汚泥を除いた他の汚泥では, 各金属の原単位が他の種類の廃棄物に比して高い傾向であり, このうち下水汚泥ではT-Hg, Cd, Pbが特に高い傾向であった。

植物性残渣: 各金属の原単位は他の区分に比して著しく低値であった。

表7 産業廃棄物に含まれる金属類の原単位

(単位: mg/kg)

廃棄物の種類	汚泥 (n = 10)				植物性残渣 (n = 2)	鋳さい (n = 4)	ばいじん (n = 2)	燃え殻 他 (n = 3)
	下水 (n=3)	食品 (n=2)	染色 (n=3)	製紙 (n=2)				
T-Hg	0.8 0.5~1.2	<0.1 <0.1~<0.1	0.1 <0.1~0.4	0.2 <0.1~0.3	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1	<0.1 <0.1~<0.1	2.1 <0.1~6.1
Cd	1.7 0.9~2.3	0.7 0.6~0.7	0.5 0.3~1.4	0.1 <0.1~0.2	0.2 <0.1~0.5	<0.1 <0.1~0.2	<0.1 <0.1~0.1	4.6 1.0~9.8
Pb	27 15~42	14 9~20	16 8~26	5 4~5	1 <1~2	2 <1~9	5 2~7	420 17~1200
As	2.5 0.7~3.5	0.5 0.3~0.6	4.2 2.3~5.8	0.9 0.8~0.9	0.3 <0.1~0.5	1.7 <0.1~3.1	2.5 1.7~3.3	4.6 3.3~6.8
Cr ⁶⁺	26 7~63	29 27~30	420 37~1100	5 2~7	2 1~3	13 4~33	73 15~130	440 120~710
Cu	370 35~950	110 49~170	820 250~1900	16 4~27	40 <1~79	16 3~35	49 33~65	2700 27~6800
Zn	1200 890~1700	730 520~930	1700 160~4400	600 7~1200	120 2~240	13 1~31	55 10~100	5500 1200~9800
Fe	23000 2400~61000	6400 3700~9000	66000 510~130000	810 510~1100	830 760~900	19000 3200~51000	24000 6900~42000	110000 58000~170000
Mn	440 42~810	730 160~1300	370 15~860	62 15~110	60 32~87	2100 72~7200	340 250~430	1100 530~1500

注)表中上欄の数値は平均値, 下欄の数値は範囲

鋳さい, ばいじん: 有害金属の原単位が他の種類の廃棄物に比して小さかったが, FeとMnの原単位がやや高い傾向にあった。

燃え殻・その他: 金属類全般に原単位が高く, 産業廃棄物の種類別の平均値でみると, Mnを除いたいずれの金属も最高の原単位を有しており, 金属成分が焼却によって濃縮されたことが推察された。

なお, いずれの産業廃棄物中にもFe, Mn, Zn, Cu等の汎用金属については, かなり高濃度で含有されていることが判明したが, 溶出試験における各金属の溶出量が非常に小さかったことから, これら金属は産業廃棄物中では不溶性の比較的安定した形態で存在しているものと推察された。

ま と め

今回の調査によって汚泥, 植物性残渣ではCOD, BOD, T-N, T-Pの溶出原単位が, 燃え殻・その他では塩素イオンの溶出原単位が高いことが判明

した。

このうちCOD及びBOD物質については, 最終処分場の浸出液中に溶出しても, 適正な排水処理を施すことにより処理が可能と思われる。しかし, 埋立条件によっては, 処理が困難となるほど高濃度になることも想定されるため, 溶出原単位の大きい下水汚泥等の大量埋立てについては注意を払う必要があるものと思われる。

また, 塩素イオンについては, いったん溶出すると処理が困難であるうえ, 約5,000mg/l以上の濃度になると生物処理を阻害するといわれている²⁾ため, 溶出原単位の大きい燃え殻や焼却灰の大量埋め立てにも配慮が必要である。

更に, 汚泥や植物性残渣については, T-N及びT-Pの溶出原単位が大きいため, 放流先の富栄養化を防止する観点から, 埋め立ての際には留意する必要がある。

なお, 今回の調査では金属類, 特に有害金属につい

てはほとんど溶出するものが認められなかったが、燃えがらや焼却灰のように有害物質である Cr^{6+} が溶出する産業廃棄物があるので注意を要する。

なお、廃棄物最終処分場においては、処分場から生ずる浸出水の管理の他に、未規制化学物質のリスク管理、発生するガスの問題、ハエや蚊、野鳥による周辺環境への影響、跡地の有効利用など、解決すべき問題

が数多く存在しており、今後の検討課題と考えられる。

文 献

- 1) 岐阜県衛生環境部編：環境白書，136～138，岐阜県，1992
- 2) 須藤隆一：活性汚泥法と維持管理，67～69，産業用水調査会，1980

〈 他 誌 掲 載 論 文 〉

衛生実学と地研戦略

川本尋義

公衆衛生研究 41:435-439, 1992

特集課題につき「公衆衛生研究」誌（国立公衆衛生院編集委員会）より原稿依頼を受け、第一章：地研史観論、第二章：未来発展論、第三章：ウイルス学分野ではいま、について地方衛生研究所の発展経緯・現状分析による一般論に加え、著者意見を加え総括した。

1991年岐阜県における無菌性髄膜炎の流行と混合感染例の検出

三輪智恵子

病原微生物検出情報vol.13, No.4, 146
(1992)

A群ヒトロタウイルス（HRV）流行における血清型疫学解析研究

川本尋義, 河合 信, 松本和男, 長谷川澄代,
森田修行, 篠川 旦, 篠崎邦子, 板垣朝夫,
川本 歩, 石田 茂, 藤井理津志, 浦沢正三

平成3年度厚生科学医療研究事業総括・分担報告集 厚生科学A群HRV血清型疫学研究班編 編集発行責任者 川本尋義 平成4年4月発行

厚生省大臣官房厚生科学課「厚生科学研究国庫補助金事業」（通称：厚生省科研費）により平成3年度医療研究課題「A群ヒトロタウイルス（HRV）流行における血清型疫学解析研究」を本州3横断面8県地方衛生研究所、札幌医大衛生学教室との共同研究として開始した。この事業成果は初年度として各地域における胃腸炎下痢症関連によるA群HRV出現とその血清型分布について断面調査を行い、ウイルス検査法についても全て標準化統一とレファレンスを実施し、これら内容は全て報告書に総括した。なお、本著は協力研究・医療機関、大学、国会図書館等に配布済みの限定

出版刊行物である。

神経芽細胞腫マスキリーニングにおけるろ紙尿の細菌汚染に関する研究

（第六報）細菌汚染防止対策としてのグルコン酸クロルヘキシジン添加の効果

今井準三, 岩田久子, 後藤喜一, 森 洋隆,
河合 信（岐阜県衛生研究所）

日本公衆衛生学雑誌, 39, 789-798, 1992

神経芽細胞腫のマスキリーニング（NB検査）における検体尿の細菌汚染防止対策として、グルコン酸クロルヘキシジンの添加効果と高速液体クロマトグラフィ（HPLC）によるVMA, VLA, HVA, Cre測定への影響の有無について検討した。

ろ紙あるいは容器にグルコン酸クロルヘキシジンをあらかじめ0.02%になるように添加すれば細菌の発育を完全に抑制し、Cre, VMA, HVAの低下も防止できることが実験室的にも実際のフィールド試用試験からも明らかとなった。また、HPLCによるVMA, VLA, HVA, Cre測定にまったく影響しないことが確認された。

グルコン酸クロルヘキシジンは、前報（第五報）で報告した塩化ベンザルコニウムに比べ細菌汚染防止効果は同等以上であったうえに、操作時に発泡しない、Cre測定になんら影響しないなどの利点を有しており、塩化ベンザルコニウムより優れていることが認められた。

容器尿の場合はグルコン酸クロルヘキシジン無添加でもろ紙尿ほどCre分解菌の作用は発現しなかったが、添加した方がより安全と思われた。

岐阜市住民の血清脂肪酸組成（調査・資料）

中尾謙一（岐阜県衛生研究所）

永谷照男（岐阜大学医学部公衆衛生学教室）

食衛誌, 33(6), 609-618(1992)

岐阜市住民を対象とし、血清脂肪酸組成と性、年齢、

栄養摂取及び検診成績との関連を検討した。n-3系不飽和脂肪酸は、男女とも加齢と共に増加した。一価不飽和脂肪酸は男性が高く、n-6系不飽和脂肪酸は女性が高い性差が認められた。摂取エネルギーに対する脂肪の割合は男性約18%、女性約22%であり、食塩は厚生省の定める目標摂取量の上限に対し男女とも摂取過剰が認められた。摂取栄養素などのうち男性ではアルコール摂取量、女性では脂肪摂取量が各種血清脂肪酸と相関を示した。肥満指標及び収縮期血圧は一価不飽和脂肪酸と正相関、多価不飽和脂肪酸とは負相関を示した。この傾向は、女性に顕著であった。

養殖ニジマスにおけるマラカイトグリーンの消長について (報文)

春日洋二, 菱田美由紀, 棚橋宣康
(岐阜県衛生研究所)

荒井 真 (岐阜県水産試験場)

食衛誌, 33(6), 539~542(1992)

マラカイトグリーン (以下MG) の1 ppm水溶液に1時間浸せき後、直ちに清水に移す薬浴法により投薬したニジマスを用いて、MGの魚体内残留量をHPLCで経時的に調べた。MGの器官親和性は、肝臓及び腎臓で高く、血清及び筋肉で低かった。MGの最高濃度は血清、肝臓及び腎臓では薬浴直後に、筋肉では薬浴終了後4時間目に見られた。血清、肝臓及び筋肉のMG濃度は、経時的に徐々に減少し、薬浴終了後21日以内に検出限界 ($0.02 \mu\text{g}/\text{g}$) 以下となった。しかし、腎臓でのMG濃度の減少は著しく緩慢で、投薬終了後、42日目でもまだ高いレベル ($0.22 \pm 0.08 \mu\text{g}/\text{g}$) にあった。MGのニジマス体内での残留は、すでに報告された結果よりかなり長かった。

Emission of Chlorinated Compounds by Combustion of Waste Dry-cleaning Materials

Takeo Katami, Harumitsu Nishikawa
(岐阜県公害研究所)

Akio Yasuhara (国立環境研究所)

Chemosphere, 24, 343-349(1992)

The formation of chlorinated compounds by

combustion of waste dry-cleaning materials including tetrachloroethylene solvent was investigated. Phosgene and hydrochloric acid in exhaust gas can be removed by passing through a wet scrubber using 10% sodium hydroxide solution. The concentration of phosgene, chloroform, carbon tetrachloride and trichloroethylene in exhaust gas were all below the detection limits when the afterburner exit temperature of the incinerator was raised to over 900°C.

木酢液による悪臭の除去に関する研究

高原康光, 加藤邦夫 (岐阜県公害研究所)

井奈波良一, 岩田弘敏

(岐阜大学医学部衛生学教室)

日本公衛誌, 40(1), 29~38(1993)

炭焼き時の煙の凝縮によって得られる木酢液を利用して、畜産臭気およびし尿臭気の消臭・脱臭についての基礎的な検討を行った。

木酢液を吸収液としてアンモニア等の悪臭標準ガスを吸引させた場合、アンモニア、トリメチルアミン、n-酪酸等の悪臭物質に対しては90%以上の除去効果を示したが、硫化メチル等の親油性の悪臭物質に対しては30~50%と低い結果であった。また、悪臭標準ガスを封入した密閉容器内に、少量の木酢液を添加した場合は、トリメチルアミンおよびn-酪酸が2時間経過で80~90%程度、5時間経過で95%以上の除去率を示した。また、硫化水素については、木酢液のみを添加しても2時間経過で20%の除去率しか得られなかったが、1%炭酸ナトリウム溶液を添加したpH7の木酢液を使用した場合、2時間経過で90%の除去率を示した。

さらに木酢液の消臭・脱臭について、臭気強度法、快・不快度法、ニオイプロフィール加算法等の官能試験を用いて検討した。

その結果、木酢液の消臭・脱臭のための最適濃度は対象物に対して容量比で1%であり、木酢液を添加することにより、アンモニア、トリメチルアミン、n-酪酸等の臭気に対して1ポイント以上の不快度の低減が認められ、臭気質も異なるものに変化した。

以上の結果、木酢液の畜産事業場等のフィールドへの適用の可能性が示唆された。

Emission of Organic Compounds by Combustion of Waste Plastics Involving Vinyl Chloride Polymer

Harumitsu Nishikawa, Takeo Katami,
Yasumitsu Takahara, Hiroshi Sumida

(岐阜県公害研究所)

Akio Yasuhara (国立環境研究所)

Chemosphere, 25, 1953-1960(1992)

Organic compounds emitted from combustion of waste plastics involving vinyl chloride polymer were investigated in an actual waste incinerator. The amounts of volatile aliphatic hydrocarbons and volatile chlorinated organic compounds decreased when the secondary combustion temperature was controlled over 900°C. On the other hand, the amounts of some aromatic hydrocarbons increased with a rise of the secondary combustion temperature.

Flow Injection Spectrofluorimetric Measurement of Oxidants Formed by an Atmospheric Photochemical Reaction Using Naphthalene-2-thiol

Tadao Sakai (朝日大学)

Harumitsu Nishikawa (岐阜県公害研究所)

Analyst, 117, 1339-1341(1993)

A method for the determination of photochemical oxidants in air by flow injection with detection of the decrease in fluorescence, based on the reaction of iodine with naphthalene-2-thiol, has been developed. The decrease in fluorescence was linear over the range $0-10 \times 10^{-6}$ mol dm^{-3} of iodine. The relative standard deviation was below 1.0% at the 5×10^{-6} mol dm^{-3} level of iodine in the absorbent solution, and the detection limit for photochemical oxidants in air

was 2 ppb in a 20 dm^3 sample of air. The sample throughout was 30hr⁻¹.

Suppression of Sediment Oxygen Demand with Lime-Based Treatment

Nobuyuki Hutaedani, Norito Watanabe,

(岐阜県公害研究所)

Masahide Yamada, Yoshinao Kano,

Ryozo Funasaka (岐阜県公衆衛生検査センター)

Hisamitsu Nagase, Takahiko Sato

(岐阜薬科大学)

Youki Ose (岐阜市立女子短期大学)

Sci. Total Environ., 116, 137-144(1992)

Sediment oxygen consumption was measured using a continuous flow-through system before and after the application of lime-based material onto the surficial sediment. Lime-based amendments including quick-lime, calcium hydrate, a mixture of calcium hydrate and magnesium hydrate and dolomitic lime were effective in suppressing sediment oxygen consumption, while precipitated calcium carbonate had little effect. The doses of quick-lime required to suppress the biological respirationis estimated to be $> 50 \text{ g/m}^2$ for river sediments and $> 25 \text{ g/m}^2$ for sludge, respectively.

Fate of Lime-Based Amendments Applied for Improving Freshwater and Seawater Aquatic Environments.

Nobuyuki Hutaedani (岐阜県大野保健所)

Norito Watanabe (岐阜県公害研究所)

Yoshinao kano, Ryozo Funasaka

(岐阜県公衆衛生検査センター)

Hisamitsu Nagase, Takahiko Sato

(岐阜薬科大学)

Youki Ose (岐阜市立女子短期大学)

Sci. Total Environ., 128, 13-20(1993)

The fate and chemical forms of lime after application in an aquatic environment were studied

for the duration of 12 weeks. In freshwater, critical compounds were CaCO_3 and Ca(OH)_2 ; relative composition of CaCO_3 in precipitants was increasing between weeks 2 and 8, and then reached approximately 60%. In seawater, CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and Mg(OH)_2 were recognized as

critical constituents; composition of CaCO_3 showed maximum between weeks 2 and 6, and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ began to increase from weeks 8. Final compositions of three compounds were 66.7% for Mg(OH)_2 , 19.7% for $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 13.6% for CaCO_3 .

〈 学 会 報 告 〉

- 岐阜地域における今冬季A群ヒトロタウイルス(HRV)胃腸炎下痢症流行の血清型疫学的定点観測調査とその考察
加納正嗣, 田中 浩, 伊在井 馨, 川本尋義, 河合 信
第28回中部日本小児科学会 1992年
- 本州断面 8 地域におけるA群ヒトロタウイルス血清型疫学的研究 第1報
川本尋義, 松本和男, 長谷川澄代, 森田修行, 篠川 且, 篠崎邦子, 板垣朝夫, 石田 茂, 川本 歩, 藤井理津志, 浦沢正三
第40回日本ウイルス学会総会 1992年, 神戸市
- エコーウイルス30型による無菌性髄膜炎の流行と分離株の抗原性について
三輪智恵子
第40回日本ウイルス学会総会 1992年, 神戸市
- 冬季A群ヒトロタウイルス(HRV)胃腸炎下痢症流行地域比較とその血清型疫学的考察
田中 浩, 加納正嗣, 伊在井 馨, 久野保夫, 川本尋義, 河合 信, 長谷川澄代, 森田修行, 松本和男, 浦沢正三
第24回日本小児感染症学会 1992年
- 加齢による抗体産生能低下に対する牛乳投与の効果
渡辺 豊
第38回東海公衆衛生学会 1992年, 浜松市
- 気温の変化と生体の免疫能
猿渡正子, 渡辺 豊, 河合 信
平成4年度東海乳酸菌研究会 1992年
- 1991年 岐阜県における無菌性髄膜炎の流行について
三輪智恵子
第66回 日本感染症学会総会 1992年, 東京都
- Rickettsia tsutsugamushi-岐阜県分離株について
野田伸司, 長野 功 (岐阜衛研)
山下昭夫, 粕谷志郎, 大友弘士 (岐大・寄生虫)
衛生微生物技術協議会第13回研究会 1992年7月, 宮崎市
- イオンペアHPLCによる尿中トリプトファン代謝物の測定
(第2報) 3ヒドロキシアントラニル酸の定量
今井準三, 伊藤嘉浩, 河合 信
(岐阜県衛生研究所)
山口清次 (岐大・医・小児科)
第38回東海公衆衛生学会 平成4年7月, 浜松市
- 生薬成分の抗変異原性に関する研究
坂井至通 (岐阜県衛研)
日本薬学会東海支部大会 平成4年7月, 名古屋
- 市場に流通する生薬の品質調査(2)芍薬
坂井至通, 清水英徳, 大平恵美子, 今井準三
(岐阜県衛研)
第29回全国衛生化学技術協議会 平成4年10月, 金沢市
- STATISTICAL STUDY ON UNSUPERVISED USE OF BENZODIAZEPINES
Yoshimichi SAKAI, Hidenori SHIMIZU
(Gifu Prefectural Institute of Public Health)
Hisamitsu NAGASE (Gifu Pharmaceutical University)
Hiromi MORI, Sachiko YAMAGUCHI,
Yukiko IWATA, Rieko HASHIMOTO,
Michiharu HAYATA (Ogaki Municipal Hospital)
The 14th, ASIAN CONGRESS OF PHARMACEUTICAL SCIENCES
Nov.5-9, 1992 LAHORE-PAKISTAN

○イオンクロマトグラフ法による薬用ハミガキ中のフッ素イオンの測定

坂井至通, 清水英徳, 今井準三

第25回日本薬剤師会学術大会医薬品試験分科会 平成4年9月, 富山市

○「水酸アパタイトを用いたガス状トリクロロエチレン等の接触分解」

西川治光

第19回環境保全・公害防止研究発表会 平4. 11. 27

○地下水中主要成分の傾向について

大江章夫, 村瀬秀也, 渡辺憲人, 桑原通信, 加藤令治 (岐阜県公害研究所)

日本陸水学会第57回大会 1992年10月15日~17日, 大分県別府市

○「廃プラスチックの焼却に伴う各種有機化合物の排出実態」

西川治光, 高原康光, 角田 寛
(岐阜県公害研究所)

安原昭夫 (国立環境研究所)

第33回大気汚染学会 平4. 12. 1

○木酢液による悪臭物質の除去に関する研究 (第2報)

高原康光, 加藤邦夫 (岐阜公研)

井奈波良一, 岩田弘敏 (岐阜大・医・衛生)

第51回日本公衆衛生学会総会 平成4年10月, 東京都

○酸性雨の陸水影響について(II)

河川水の酸緩衝能と地質等との関係

加藤邦夫, 高原康光 (岐阜公研)

井奈波良一, 岩田弘敏 (岐阜大・医・衛生)

第51回日本公衆衛生学会総会 平成4年10月, 東京都

○Research of counterplan for groundwater conservation from the point of view at its quality and quantity.

Y. Ose(Gifu Women's College)

T. Yokoyama(Doshisha U.)

R. Funasaka(Gifu Research Center for Public Health)

H. Nagase(Cifu Pharm.U.)

H. Terao(Gifu Pref. Inst. of Public Health)

Y. Tanaka(Kakamigahara City Office)

M. Nakatani(Nissaku Company Limited)

1992 Stockholm Water Symposium 平成4年8月(スウェーデン)

○Groundwater pollution by nitrate originated from fertilizer in Kakamigahara Heights, central Japan.

H. Terao, K. Kato(Nagoya U.)

R. Yosioka(Kyoto U.)

29th International Geological Congress 平成4年8月(京都市)

○濃尾平野北部の木曾川両岸地下水の化学成分

寺尾 宏 (岐阜県衛生研)

加藤喜久雄 (名大水圏研)

吉岡龍馬 (京大防災研)

日本陸水学会第57回大会 平成4年10月(別府市)

○硝酸性窒素による地下水汚染(1)

一岐阜県各務原台地の帯水層構造・地下水流動とかん養源

横山卓雄 (同志社大学工)

小瀬洋喜 (岐阜市立女子短大)

堀内孝次 (岐阜大農)

船坂謙三 (岐阜県公衆衛生検査センター)

永瀬久光 (岐阜薬大)

寺尾 宏 (岐阜県衛生研)

中谷 仁 (日さく)

五藤幸晴 (川崎地質)

第2回地下水汚染とその防止対策に関する研究集会 平成4年10月(横浜市)

○硝酸性窒素による地下水汚染(2)

一硝酸性窒素汚染原因の究明

と対策としての施肥改善技術—

堀内孝次 (岐阜大農)

横山卓雄 (同志社大学工)

小瀬洋喜 (岐阜市立女子短大)

船坂鏡三 (岐阜県公衆衛生検査センター)

永瀬久光 (岐阜薬大)

寺尾 宏 (岐阜県衛生研), 中谷 仁 (日さく)

第 2 回地下水汚染とその防止対策に関する研究集会

平成 4 年 10 月 (横浜市)

〈監 修〉

井 口 恒 男

〈編 集 委 員〉

広 瀬 茂, 棚 橋 宣 康, 田 中 耕
渡 辺 豊, 白 木 康 一, 南 部 敏 博

岐 阜 県 保 健 環 境 研 究 所 報 No. 1
平 成 5 年 1 0 月
Report of Gifu Prefectural Health and Environment
Research Center
1993

編集発行 岐 阜 県 保 健 環 境 研 究 所
岐阜市野一色4丁目6番3号 〒500
TEL <0582> 46-1101
Editorial Gifu prefectural Health and Environment
Office Research Center
6-3, Noishiki 4 chome,
Gifu 500, Japan
印刷所 岐阜市石長町6丁目5番地
三 進 社 印 刷 所

