

ISSN 1340-2676

岐阜県保健環境研究所報

第 9 号
平成 13 年

Report of Gifu Prefectural Institute
of Health and Environmental Sciences
No.9, 2001

岐阜県保健環境研究所

Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences

目 次

< 論 文 >

- 石灰焼成炉を用いたフロンの分解処理 1
角田 寛, 西川治光, 野村泰之, 相藤 茂, 高橋達也, 古田貴之

< 資 料 >

- 山地森林の快適環境について (第2報) 9
奥平文雄, 梶川正勝, 加藤邦夫, 角田 寛, 西川治光, 鎌形香子, 高橋稔明
- 溶融スラグの利用技術に関する研究 17
岡 正人, 形見武男, 安田 裕
- ガスクロマトグラフ質量分析装置を用いた残留農薬の一斉分析法 23
高田満郎, 大塚公人
- 固相抽出によるハシリドコロ及びヒト血清中のアトロピン, スコポラミンの分析 29
多田裕之, 白木康一, 吉田 勲, 中屋謙一, 飯沼宗和
- 高齢者養護施設におけるインフルエンザ感染 35
猿渡正子, 青木 聡, 所 光男
- 岐阜県民の破傷風・ジフテリアに対する抗体保有状況 41
I. 年齢別破傷風抗毒素保有率
野田伸司, 猿渡正子, 青木 聡, 所 光男, 山崎嘉久, 山本直人, 住 亮一, 西松 浩

< 他誌掲載論文 > 45

< 学 会 発 表 > 53

CONTENTS

<ORIGINAL ARTICLE>

- Decomposition Treatment of Fluorocarbons Using Lime Kiln 1
Hiroshi SUMIDA, Harumitsu NISHIKAWA, Yasuyuki NOMURA, Shigeru AITO,
Tatsuya TAKAHASHI, Takayuki FURUTA

<REPORT>

- Comfortableness in Forest (2) -Results of Meteorological Observation and Others- 9
Fumio OKUHIRA, Masakatsu KAJIKAWA, Kunio KATO, Hiroshi SUMIDA,
Harumitsu NISHIKAWA, Kyoko KAMAGATA, Toshiaki TAKAHASHI
- Study on Available Utilization of Molten Slag from Municipal Solid Waste 17
Masato OKA, Takeo KATAMI, Yutaka YASUDA
- Method of Multi-Determination of Residual Pesticide Using GC-MS 23
Mitsuro TAKADA, Kimihito OTSUKA
- Analysis of Atropine and Scopolamine in *Scopolia japonica* and Human Serum Using
Solid Phase Extraction 29
Hiroyuki TADA, Kouichi SHIRAKI, Isao YOSHIDA, Ken-ichi NAKAYA, Munekazu IINUMA
- Influenzavirus Infection in Elderly Peoples in Nursing Homes 35
Seiko SAWATARI, Satoru AOKI, Mitsuo TOKORO
- Seroepidemiological Survey for Tetanus and Diphtheria in Gifu Prefecture Population
I. Antibody Levels for Tetanus 41
Nobuji NODA, Seiko SAWATARI, Mitsuo TOKORO, Yoshihisa YAMAZAKI,
Naoto YAMAMOTO, Ryouichi SUMI, Hiroshi NISHIMATSU

<PUBLICATION> 45

<PRESENTATION> 53

石灰焼成炉を用いたフロンの分解処理

角田 寛, 西川治光, 野村泰之*, 相藤 茂**, 高橋達也**, 古田貴之**

要 旨

石灰焼成炉を用いたフロンの分解処理技術を確立するため、冷蔵庫等から回収されたフロン12及びフロン22を使用して実炉での実証試験を実施した。

その結果、フロン12及びフロン22分解時において、フロンは両者の場合とも、99.998%以上分解され、その濃度は検出限界値以下であった。また、フロンの分解生成物であるフッ化水素や塩化水素はいずれの場合も検出限界値以下であり、ダイオキシン類については、国連環境計画の推奨値である1 ng-TEQ/Nm³の1/10以下であった。

フロン分解時に発生するフッ素や塩素は、生石灰と反応して生石灰中にそれぞれ1.3mg/g、2.5mg/g含まれていたが、バグフィルタダスト中ではいずれも検出限界値以下であった。また、ダイオキシン類については、生石灰、バグフィルタダスト中とも0.01pg-TEQ/g以下であった。

本処理方法では、石灰焼成炉を用いて回収フロンを効率よく分解処理できることが分かり、安全性の高い処理技術であることが実証された。

キーワード：フロン、分解処理、石灰焼成炉

1 はじめに

フロンは、冷蔵庫やカーエアコン等の冷媒、半導体等の洗浄剤などとして広く利用されているが、環境中に放出されるとオゾン層を破壊する物質であることから、フロンの回収・分解処理は、地球規模の環境問題として取り組むべき課題である¹⁻³⁾。

平成13年4月、「特定家庭用機器再商品化法」いわゆる「家電リサイクル法」が施行され、冷蔵庫やカーエアコンが家電リサイクルの対象となった。したがって、フロンの回収がますます推進され、回収されたフロンが安全にかつ完全に破壊処理されることが重要となってきた。

既報⁴⁾においては、石灰焼成時の熱を利用して回収フロンを分解処理する技術を確立するため、実験室レベルでバッチ式の分解実験装置を用いてフロン分解実験を実施した結果を報告した。この結果、分解温度が1,000℃以上で、生石灰との接触時間が1秒以上であれば、フロンはほとんど完全に分解され、分解時に発生する有害なフッ素や塩素のガスはフッ化カルシウム、

塩化カルシウムとして生石灰に捕捉除去され、系外に排出されないことが分かった。

そこで、当所では上田石灰製造(株)との共同研究を更に進め、本県の地場産業でもある石灰製造用の焼成炉(コークス焚石灰焼成炉)による実証試験を実施した。

本報では、フロン12及びフロン22の実炉での分解処理実験による分解効率及び排ガスの測定結果とその後の処理実績状況について報告する。

2 実験方法

2.1 石灰焼成炉の概要

コークス焚石灰焼成炉の概略を図1に示した。

この石灰焼成炉は、内径約2.5m、炉長約12mの円筒状で、生産能力が1日50トンである。

焼成炉上部より原料である石灰石と燃料用のコークスが投入される。投入された石灰石は、炉上部で予熱され、炉中央部の焼成帯(炉内温度1,000~1,200℃)で焼成され、冷却帯を通り、炉底より生石灰が生産される。

岐阜県保健環境研究所：504-0838 各務原市那加不動丘1-1

* (現) 岐阜県製品技術研究所：501-6064 羽島郡笠松町北及47

** 上田石灰製造株式会社：503-2213 大垣市赤坂町3851番地

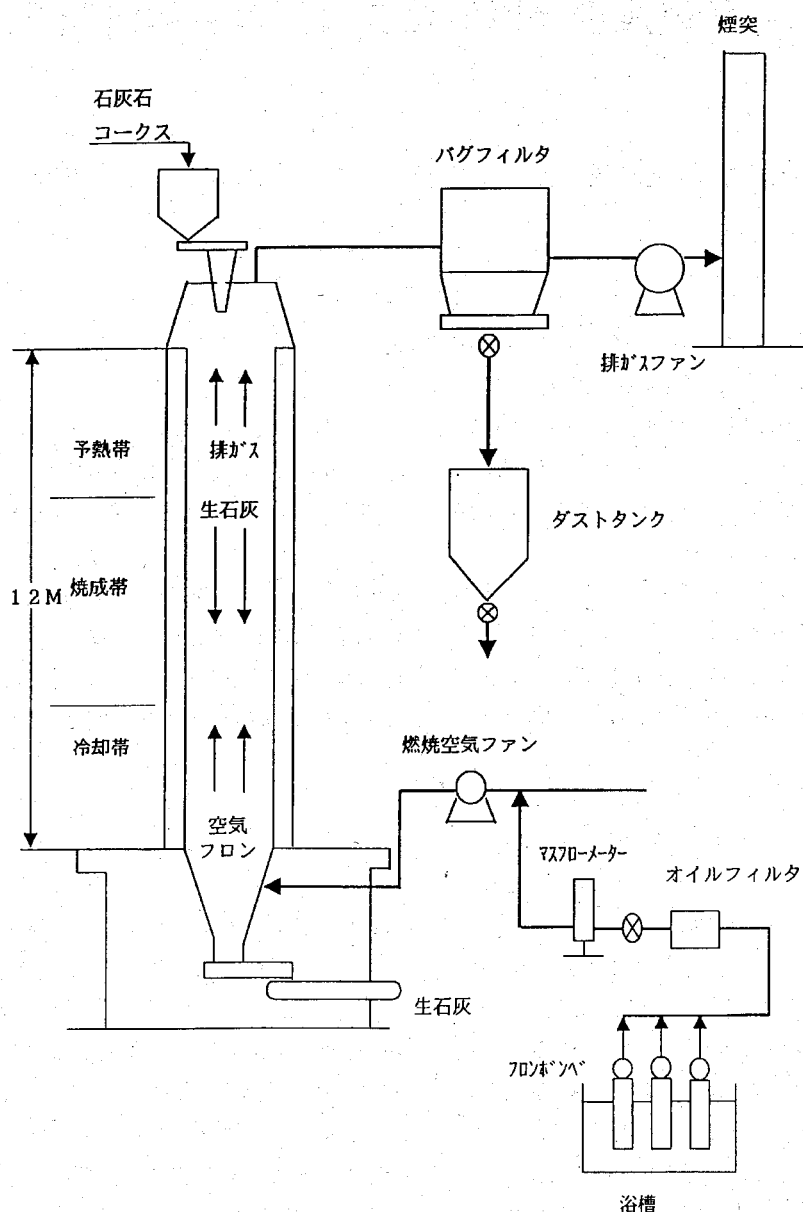


図1 コークス焚石灰焼成炉の概略

燃焼用空気は、炉下部より燃焼空気ファン（送気量約 28 Nm³/分）を用いて導入される。今回の実験では、フロンをこの燃焼空気と混合し炉内へ導入した。排ガスは、バグフィルタを通し大気へ排出される。

フロン導入にあたっては、フロンを気化し易くするため浴槽を設置し、約 40℃に温度制御しながら、20 kgボンベ 8 本を同時に保温した。また、フロンの流量は、ボンベ 4 本を配管で 1 組にまとめて、フィルターを通してマスフローメーターで制御した。

2.2 フロン分解の実験条件

フロン分解実験は、フロン 12 及びフロン 22 を実炉下部の燃焼空気取り入れ口から、それぞれ約 15 kg/時、約 18 kg/時で導入し、それぞれについて約 150 kg の回

収フロンを分解処理した。

排ガス試料は、分解ガスの炉内での滞留時間などを考慮して、フロンを導入してから約 1 時間後に採取を始めた。

なお、未分解のフロン、ふっ化水素、塩化水素、ホスゲン、クロロホルムなどの低沸点有機塩素系化合物は 2 回採取し、クロロベンゼン類及びダイオキシン類は 4 時間連続で 1 回採取した。

2.3 実験材料

今回の実証試験に使用したフロン、石灰石の入手先等について表 1 に、また石灰石の成分組成を表 2 に示した。

表1 実験材料

実験材料	入 手 先 等
フロン12	西南濃粗大廃棄物処理センター（岐阜県養老郡）で冷蔵庫から回収されたフロン12
フロン22	西南濃粗大廃棄物処理センター（岐阜県養老郡）でルームエアコンから回収されたフロン22
石灰石	金生山（岐阜県大垣市）で採掘された石灰石

表2 石灰石の成分組成

CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	S	P	Ig.Loss
54.48	0.42	0.40	0.07	0.27	-	0.0035	44.1

2.4 分析方法

2.4.1 排ガス中のフロンと低沸点有機塩素系化合物の濃度

排ガス中のフロンと低沸点有機塩素系化合物は、大気汚染物質測定法指針の真空瓶による採取法に準じた。すなわち、煙突の排ガス採取口に吸引ポンプを設置し、そのOUT側に窒素洗浄した真空瓶（2L）を装着して、0.5L/分程度の流速で10分間、真空瓶内を排ガスで置換した。

排ガスを採取した真空瓶を直ちに実験室に持ち帰り、直接真空瓶からガスタイトシリンジで試料採取し、ECD付きガスクロマトグラフにより分析した。

このときのフロン12及びフロン22の分析条件を表3に、クロロホルム、トリクロロエチレンなどの低沸点有機塩素系化合物の分析条件を表4に示した。

表3 ガスクロマトグラフの分析条件

(フロン)

装置：日立263-70 ECD付ガスクロマトグラフ
 カラム：クロモソルブ102 (1m)
 カラム温度：50℃ N₂流量：50mL/分
 注入口温度：200℃ 検出器温度：200℃

表4 ガスクロマトグラフの分析条件

(低沸点有機塩素系化合物)

装置：日立263-70 ECD付ガスクロマトグラフ
 カラム：25%スクアラン、クロモソルブW (3m)
 カラム温度：80℃ N₂流量：50mL/分
 注入口温度：200℃ 検出器温度：200℃

2.4.2 排ガス中のふっ化水素、塩化水素、ホスゲンの濃度

排ガス中のふっ化水素と塩化水素は、それぞれJIS K0105及びJIS K0107に準じた。

試料採取は、煙突の採取口から吸引流量2L/分で30分間、2N水酸化ナトリウム溶液100mLを入れた二連の吸収瓶により行った。

塩化水素は、チオシアン酸水銀吸光光度法より分析した。また、ふっ化水素については、水蒸気蒸留後200mLにメスアップし、イオンクロマトグラフにより分析した。このときの分析条件を表5に示した。

表5 イオンクロマトグラフの分析条件

装置：横河IC7000イオンクロマトグラフ
 分離カラム：ICS-A23
 カラム温度：40℃ ポンプ流量：1mL/分
 溶離液：2.5mM Na₂CO₃/1.0mM NaHCO₃
 除去液：15mM H₂SO₄

排ガス中のホスゲンは、JIS K0090に準じた。

試料採取は、煙突の採取口から吸引流量1L/分で30分間、アニリン吸収液10mLを入れた二連の吸収瓶により行った。試料採取後、吸収瓶をアニリン吸収液5mLでそれぞれ洗浄し、ポリ容器に移した。ポリ容器の吸収液の全量をアニリン吸収液10mLで洗浄して、分液漏斗100mLに移す。これに、硫酸(1+4)5mL及びヘキサソールと1-ペンタノール(1+1)の混合溶媒10mLで2回抽出した後、25mLにメスアップし、紫外吸光光度法により測定した。

2.4.3 排ガス中のクロロベンゼン類の濃度

排ガス中のクロロベンゼン類は、浦野氏が開発した方法⁵⁾に準じて試料採取した。すなわち、氷水に浸けて十分冷却しながら、一段目に蒸留水(250mL)、二段目にジエチレングリコール(250mL)を入れた二連の1Lの吸収瓶により、吸引流量3L/分で4時間捕集した。

試料採取後、二つの吸収瓶とも蒸留水で洗浄して1Lのガラス瓶に移した。

これを1Lの分液ロートに移し替え、トルエン100mLを加えて、5分間振とうし、静置後トルエン層を分離した。この抽出操作を二回繰り返す、トルエン層を無水硫酸ナトリウムで十分脱水した後、抽出溶媒をロータリーエバポレーターで濃縮し、4mLにメスアップした。

この抽出溶媒をサンプル瓶に移し取り、GC/MSでSIM法により測定した。このときの分析条件を表6に示した。

表6 GC/MSの分析条件
(クロロベンゼン類)

装置	HP 5890 II/HP 5971A GC/MS
カラム	HP-5 30m×0.25mm×0.1μm
カラム温度	70°C (2min) →10°C/min→160°C →8°C/min→210°C→6°C/min→280°C (5min)
キャリアガス	He 30psi
注入口温度	250°C
インターフェイス温度	280°C
注入法	スプリットレス

なお、m-ジクロロベンゼンは、p-ジクロロベンゼンとリテンションタイムが同じであるため、p-ジクロロベンゼンとして定量した。また、1, 2, 4, 5-テトラクロロベンゼンは、1, 2, 3, 5-テトラクロロベンゼンとリテンションタイムが同じであるため、1, 2, 3, 5-テトラクロロベンゼンとして定量した。

2.4.4 排ガス中のダイオキシン類の濃度

排ガス中のダイオキシン類は、「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」に準じた⁶⁾。

なお、試料採取及び分析は、(株)島津テクノリサーチに依頼した。このときの分析条件を表7に示した。

表7 GC/MSの分析条件
(ダイオキシン類)

装置(1)	SHIMADZU/KRATOS製GC/MS (CONCEPT32 TYPE1-S)
カラム(1)	SP-2331 60m×0.32mm×0.20μm
カラム温度(1)	180°C (3min) →3°C/min →230°C (3min) →3°C/min→260°C
装置(2)	MICROMASS製GC/MS (AUTOSPEC ULTIMA)
カラム(2)	DB-17 30m×0.32mm×0.25μm
カラム温度(2)	150°C (3min) →20°C/min →200°C (3min) →3°C/min→280°C
イオン化電圧	30~40V
イオン化電流	500μA
インターフェイス温度	285°C
注入法	オンカラム注入法

2.4.5 バグフィルタダスト及び生石灰中のダイオキシン類の濃度

バグフィルタダスト及び生石灰中のダイオキシン類

は、「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」に準じた⁶⁾。

なお、分析は(株)島津テクノリサーチに依頼し、このときの分析条件は表7と同様である。

2.4.6 バグフィルタダスト及び生石灰中のふっ素と塩素の濃度

バグフィルタダストは有姿のまま、生石灰は遊星ミルで粉碎し、それぞれ2gをニッケルるつぼで精析し、水酸化ナトリウム10gを加え、600°Cの電気炉内で熔融した。

冷却後、その熔融物に温水50mLを加え水浴上で20分程度加熱して溶かし、NO.5Bのろ紙でろ過し、水酸化ナトリウム温溶液(0.2w/v%)で洗浄した。得られたろ液は蒸留水で1Lにメスアップし、さらに10倍に希釈した後、イオンクロマトグラフにより分析した。

なお、分析条件は表5と同様である。

3 実験結果及び考察

3.1 通常時の排ガス中の各種成分濃度

通常時の排ガス状況を表8に、排ガス組成を表9に示した。

表8 通常時の排ガス状況

排ガス温度	排ガス流速	乾きガス量
44°C	8.7m/s	6,600Nm ³ /h

表9 通常時の排ガス組成

水分	O ₂	CO ₂	CO
1.5%	12.1%	17.1%	1.1%

排ガス組成は、コークス焚石灰焼成炉の一般的なガス組成であり、O₂濃度は12.1%であり、CO₂、COがそれぞれ17.1%、1.1%であった。

通常時の排ガス中の各種成分濃度を表10に示した。また、燃焼空気に取り入れられる各種成分濃度についても把握するため、焼成炉周辺の空気の分析を行い、併せて表に示した。

この結果、通常時ではフロン、ふっ化水素、塩化水素及び二次生成の可能性のあるクロロベンゼン類、ダイオキシン類とも検出限界値以下であった。また、ばいじん濃度は15%酸素換算値で0.24mg/Nm³と、基準値の250mg/Nm³に比べ、極めて低い濃度であった。

表10 燃焼用空気と通常時の排ガス中の各種成分濃度

項目	燃焼用空気	通常時
フロン12 (ppm)	<0.005	<0.005
フロン22 (ppm)	<0.05	<0.05
ふっ化水素 (mg/Nm ³)	<0.1	<0.1
塩化水素 (mg/Nm ³)	<2.0	<2.0
ホスゲン (ppm)	<0.05	<0.05
クロロホルム (ppb)	<1.0	<1.0
1, 1, 1-トリクロロエタン (ppb)	<0.5	<0.5
トリクロロエチレン (ppb)	<1.0	<1.0
テトラクロロエチレン (ppb)	<0.5	<0.5
p-ジクロロベンゼン (ppb)	<0.05	<0.05
o-ジクロロベンゼン (ppb)	<0.05	<0.05
1, 3, 5-トリクロロベンゼン (ppb)	<0.05	<0.05
1, 2, 4-トリクロロベンゼン (ppb)	<0.05	<0.05
1, 2, 3-トリクロロベンゼン (ppb)	<0.05	<0.05
1, 2, 3, 5-テトラクロロベンゼン (ppb)	<0.05	<0.05
1, 2, 3, 4-テトラクロロベンゼン (ppb)	<0.05	<0.05
ペンタクロロベンゼン (ppb)	<0.05	<0.05
ヘキサクロロベンゼン (ppb)	<0.05	<0.05
ばいじん (mg/Nm ³)	—	0.24
ダイオキシン類 (ng-TEQ/Nm ³)	—	<0.1
ダイオキシン類 (pg-TEQ/Nm ³)	0.19	—

燃焼空気に用いられる焼成炉周辺の空気は、ほとんどの項目で検出限界値以下であり、ダイオキシン類についても大気環境の指針値 0.8 pg-TEQ/Nm³を下回る 0.19 pg-TEQ/Nm³であった。

3.2 フロン分解時の排ガス中の各種成分濃度

フロン分解時の排ガス状況を表 11 に、排ガス組成を表 12 に示した。

表11 フロン分解時の排ガス状況

種別	排ガス温度	排ガス流速	乾きガス量
フロン12	40°C	7.3m/s	5,500Nm ³ /h
フロン22	55°C	9.4m/s	6,900Nm ³ /h

表12 フロン分解時の排ガス組成

種別	水分	O ₂	CO ₂	CO
フロン12	1.6%	12.0%	16.9%	1.0%
フロン22	3.1%	12.0%	17.1%	1.1%

フロン分解時についても排ガス組成は、コークス焚石灰焼成炉の一般的なガス組成であり、O₂濃度は 12%であり、CO₂、COがそれぞれ 17%前後、1%前後であった。したがって、特にフロン分解による排ガス組成に大きな変化はなかった。

フロン分解時の排ガス中の各種成分濃度を表 13 に示した。

フロン 12 及びフロン 22 は、それぞれ約 15 kg/時、

表13 フロン分解時の排ガス中の各種成分濃度

項目	フロン12	フロン22
フロン12 (ppm)	<0.005	—
フロン22 (ppm)	—	<0.05
フロン分解率 (%)	>99.999	>99.998
ふっ化水素 (mg/Nm ³)	<0.1	<0.1
塩化水素 (mg/Nm ³)	<2.0	<2.0
ホスゲン (ppm)	<0.05	<0.05
クロロホルム (ppb)	<1.0	<1.0
1, 1, 1-トリクロロエタン (ppb)	<0.5	<0.5
トリクロロエチレン (ppb)	<1.0	<1.0
テトラクロロエチレン (ppb)	<0.5	<0.5
p-ジクロロベンゼン (ppb)	<0.05	<0.05
o-ジクロロベンゼン (ppb)	<0.05	<0.05
1, 3, 5-トリクロロベンゼン (ppb)	<0.05	<0.05
1, 2, 4-トリクロロベンゼン (ppb)	<0.05	<0.05
1,2,3-トリクロロベンゼン (ppb)	<0.05	<0.05
1,2,3,5-テトラクロロベンゼン (ppb)	<0.05	<0.05
1,2,3,4-テトラクロロベンゼン (ppb)	<0.05	<0.05
ペンタクロロベンゼン (ppb)	<0.05	<0.05
ヘキサクロロベンゼン (ppb)	<0.05	<0.05
ばいじん (mg/Nm ³)	0.22	0.24
ダイオキシン類 (ng-TEQ/Nm ³)	<0.1	<0.1

約 18 kg/時で導入しており、また燃焼空気量約 28 m³/分であることから、フロンの導入濃度を算出するとそれぞれ 1,800 ppm, 2,800 ppmとなる。フロン 12 及びフロン 22 分解時における排ガス中の濃度は、それぞれ 0.005 ppm以下、0.05 ppm以下といずれも検出限界値以下であり、この結果フロンの分解率は、99.998%以上であった。

この値は、環境庁の示すガイドラインのフロン分解率 99.99%以上、フロン濃度 1 ppm以下を満足するものであった。

また、フロンの分解生成物であるふっ化水素や塩化水素は、それぞれ 0.1 mg/Nm³以下、2.0 mg/Nm³以下といずれの場合も検出限界値以下であり、国連環境計画の推奨値であるふっ化水素の 5 mg/Nm³、塩化水素の 100 mg/Nm³の 1/50 以下であった。

焼成炉内での二次生成物質が生じていないことを確認するため、ホスゲン、クロロホルムなどの低沸点有機塩素化合物、クロロベンゼン類を測定した結果、いずれも検出限界値以下であった。ダイオキシン類については、国連環境計画の推奨値である 1 ng-TEQ/Nm³の 1/10 以下であった。

また、ばいじん濃度は、フロン 12、フロン 22 分解時に 15%酸素換算値でそれぞれ 0.22 mg/Nm³、0.24 mg/Nm³と極めて低い濃度であった。

したがって、石灰焼成炉におけるフロン分解時の排ガスは通常時と同等であることから、フロン分解によ

る大気環境への影響はほとんどないものと考えられる。

3.3 バグフィルタダスト中のふっ素、塩素、ダイオキシン類の濃度

通常時及びフロン12分解時において、バグフィルタからのダストを採取しふっ素、塩素の分析を行った。また、フロン12分解時についてはダイオキシン類の分析を行い、その結果を表14に示した。

表14 バグフィルタダスト中のふっ素、塩素及びダイオキシン類の濃度

項	目	通常時	フロン12導入時
ふっ素	(mg/g)	<0.1	<0.1
塩素	(mg/g)	<0.1	<0.1
ダイオキシン類	(pg-TEQ/g)	—	<0.01

フロン分解時に発生するふっ素や塩素は、ダスト中ではいずれも0.1 mg/g以下と検出限界値以下であった。また、ダイオキシン類については0.01 pg-TEQ/g以下であった。

したがって、フロン分解時に発生するふっ素や塩素及び二次生成によるダイオキシン類は、バグフィルタダストにほとんど含まれないことが明らかとなった。

3.4 生石灰中のふっ素、塩素、ダイオキシン類の濃度

通常時及びフロン12分解時において、焼成された生石灰を採取し、その中に含まれるふっ素や塩素の分析を行った。また、フロン分解時についてはダイオキシン類の分析を行い、その結果を表15に示した。

表15 生石灰中のふっ素、塩素及びダイオキシン類の濃度

項	目	通常時	フロン12導入時
ふっ素	(mg/g)	<0.1	1.3
塩素	(mg/g)	<0.1	2.5
ダイオキシン類	(pg-TEQ/g)	—	<0.01

通常時は当然のことながら生石灰中にふっ素や塩素は検出されなかったが、フロン分解時には、それぞれ1.3 mg/g、2.5 mg/g含まれていた。

3.2で記述したように、排ガス中ではフロンの分解生成物であるふっ化水素や塩化水素は、いずれも検出されないこと、また3.3の結果からバグフィルタダストにもほとんど含まれないことから、フロン分解時に発生するふっ素や塩素は生石灰と反応して捕集されたものと推察される。

ダイオキシン類については、生石灰中に0.01 pg-

TEQ/g以下であり、排ガス及びバグフィルタダスト中にもほとんど含まれないことから、二次生成の可能性は極めて低いものと考えられる。

3.5 フロン分解処理の状況

石灰焼成炉での実証試験が良好な結果が得られ、平成11年3月には環境庁が示す「CFC破壊処理ガイドライン」⁷⁾に処理技術の一例として記載された。

そこで、市町村の粗大ゴミセンターなどで収集された冷蔵庫やルームエアコンから回収されたフロンの分解処理をこの焼成炉で開始した。平成11年度及び12年度のフロンの分解処理状況について図2に示した。

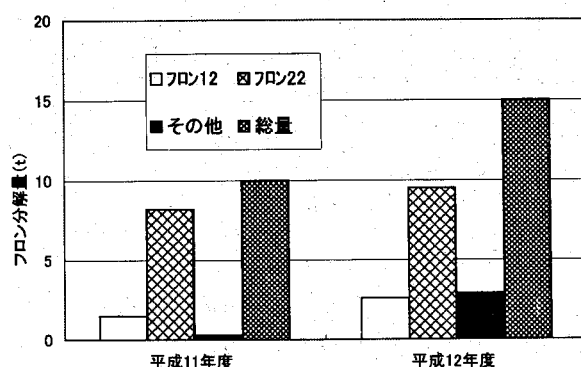


図2 フロン分解処理状況

フロンの処理量としては、フロン22が最も多く、平成11年度及び平成12年度でそれぞれ8.2トン、9.5トンであった。また、フロン12ではそれぞれ1.5トン、2.6トンであった。その他のフロンでは、自動販売機に使用されているR502(フロン22とフロン115の混合物)が平成12年度で1.6トンと多かった。

今後、家電リサイクル法の施行に伴い、回収されたフロンの破壊処理量の増加が見込まれる。

4 まとめ

コークス焚石灰焼成炉(実炉)によるフロン分解の実証試験を実施し、排ガス中の未分解フロン濃度、ふっ化水素、塩化水素、ホスゲン、有機ハロゲン化合物、ダイオキシン類を測定し、分解効率について検討した。

また、フロン分解時に焼成される生石灰及びバグフィルタで集塵されるダストに含まれるふっ素、塩素、ダイオキシン類についても測定し、次の結果を得た。

1. フロン12及びフロン22分解時において、それぞれの濃度は0.005 ppm以下、0.05 ppm以下といずれも検出限界値以下であり、この結果フロンの分解率は、99.998%以上であった。この値は、環境庁の示すガイ

ドラインの99.99%以上でかつ、1 ppmを下回った。

2. フロンの分解生成物であるふっ化水素や塩化水素は、それぞれ0.1 mg/Nm³以下、2.0 mg/Nm³以下といずれの場合も検出限界値以下であり、国連環境計画の推奨値であるふっ化水素の5 mg/Nm³、塩化水素の100 mg/Nm³の1/50以下であった。
3. 焼成炉内での二次生成物質が生じていないことを確認するため、ホスゲン、クロロホルムなどの低沸点有機塩素化合物、クロロベンゼン類を測定した結果、いずれも検出限界値以下であった。ダイオキシン類については、国連環境計画の推奨値である1 ng-TEQ/Nm³の1/10以下であった。
4. フロン分解時に発生するふっ素や塩素は、それぞれ1.3 mg/g、2.5 mg/g含まれていたが、ダスト中ではいずれも、0.1 mg/g以下と検出限界値以下であった。また、ダイオキシン類については、生石灰、ダスト中とも0.01 pg-TEQ/g以下であった。

以上のことから、石灰焼成炉でのフロン分解は、排ガス中の各種成分濃度が通常時と変わらないことから、フロン分解による大気環境への新たな影響はほとんどないものと考えられる。

この方法は、石灰焼成時の熱エネルギーを利用して、現有の処理施設でフロンの分解処理ができることから

有効なものと考えられ、今後、家電リサイクル法の施行に伴い、回収されたフロンの破壊処理拠点として期待される。

文 献

- 1) オゾン層保護に関する検討会：官公庁公害専門資料、CFCの破壊技術について、25, 1-13, 1990.
- 2) 日本化学会：季刊化学総説、フロンの環境化学と対策技術、No.11, 1991.
- 3) 水野光一：成層圏オゾン層破壊の対策—フロンの分解に関する技術開発と国際動向—、大気環境学会誌、31, A82-A93, 1996.
- 4) 角田寛、西川治光、野村泰之、相藤茂、高橋達也、古田貴之：石灰焼成実験装置におけるフロンの熱分解、岐阜県保健環境研究所報、7, 13-20, 1999.
- 5) 浦野紘平：廃棄物焼却施設における対策と簡易測定技術、p.32, 1997.
- 6) 厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課：廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル、平成9年2月 1997.
- 7) 環境庁大気保全局：CFC破壊処理ガイドラインの改訂について、環大企第62号、平成11年3月10日 1999.

Decomposition Treatment of Fluorocarbons Using Lime Kiln

Hiroshi SUMIDA, Harumitsu NISHIKAWA, Yasuyuki NOMURA*
Shigeru AITO**, Tatsuya TAKAHASHI**, Takayuki FURUTA**

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

** Gifu Prefectural Research Institute of Industrial Products : 47, Kitaoyobi, Kasamatsu, Hashima, Gifu 501-6064, Japan*

*** Ueda Lime Manufacturing Co., Ltd. : 3751, Akasaka, Ogaki 503-2213, Japan*

Summary

CFC 12 and HCFC 22 collected from refrigerator etc. were treated using lime kiln to demonstrate a new decomposition method. The decomposition of both fluorocarbons was over 99.998% and the residual detected was under detection limit. Hydrogen fluoride and hydrogen chloride, the decomposition products, were not detected in exhaust gas. Dioxin in exhaust gas was under 1/10 of 1ng-TEQ/Nm³ that was the recommended value of UNEP. F⁻ and Cl⁻ produced with decomposition of fluorocarbon were 1.3 and 2.5mg/g, respectively in lime. On the other hand, they were not detected in bagfilter-dust. Dioxins in lime or in the dust were under 0.01pg-TEQ/g. It was recognized that the decomposition treatment of fluorocarbons using lime kiln was very effective and safety method.

Keywords: Fluorocarbons, Decomposition treatment, Lime kiln

山地森林の快適環境について (第2報) (気象等の調査結果)

奥平文雄, 梶川正勝*, 加藤邦夫**, 角田 寛, 西川治光, 鎌形香子, 高橋稔明***

要 旨

気象(気温・湿度・黒球温度), 大気質, 音, において, 照度等について県内5ヶ所の森林で, 四季の4回の測定を行った。気象測定結果によると, 森林内は, 夏期は涼しく, 冬期はそれ程寒さが厳しくならない所であることが分かった。有害な大気成分は森林内では少なく, 爽やかであった。音はせせらぎの音などの自然音が豊富にあり, 飛行機音以外の人工音はほとんど聞こえなかった。においては, スギなどの樹木の心地よい香りがあった。歩道に沿っての照度の変化は, 針葉樹と広葉樹の混交林において, 落葉期に心地よく感じられるという結果であった。また, 感覚調査では都市部に比較して森林は爽やかで, 心地よいたのしい所と感じる人が多かった。

キーワード: 快適環境, 森林, 1/fゆらぎ

1 はじめに

第1報¹⁾で選定したいこいの森, 釜が谷, みたけの森, 潮見の森, 宇津江四十八滝の5ヶ所の森林と対照地点(岐阜市藪田旧保健環境研究所藪田庁舎)において, 気象, 大気質, 音, において, 照度等の測定を四季の4回測定を実施した結果について報告する。ただし大気質については, 概略な結果にとどめ, 詳細は別稿で報告する予定である。

2 調査方法

それぞれの測定項目の測定方法, 測定機器, 測定回数を表1に示した。気象項目の一つである黒球温度は, 表面を艶消し黒色に塗装した中空の銅製球に差し込んだ温度計で測った温度で, 日射などの輻射熱で上昇する温度を示すものである。この黒球温度, 気温及び湿度の組み合わせで一つの快適感を示す指数ができる²⁾。

3 調査結果及び考察

3.1 気象

気温, 湿度, 風速, 日射などの気象要素は暖かさや涼しさなどの人の快適感に大きく影響するため重要な

項目である。気象の測定結果の1例としていこいの森及び対照地点における四季の気温・湿度・黒球温度の5分間毎に測定した1日分の変化を図1に示した。これらの図の中には後で詳しく述べる温熱指数の一つである湿球黒球温度指数(WBGT)も示してある。湿度は湿球温度(°C)で示しており, 気温と湿球温度の差が小さい時は相対湿度(%)は高くなる。

いこいの森の夜間の気温と湿球温度の差は11月を除けばほとんど無く, 湿度はかなり高いことを示していた。このような傾向は他の森でも見られた。これに対し対照地点の夜間の湿度は森の中よりは高くなっていなかった。

いこいの森の黒球温度は5月と2月に高い値を示していた。これは測定地点付近が落葉樹帯であり, 5月は葉がまだ良く繁っていない時期で, 2月は落葉した時期のため日が良く当たっていたことを示している。スギやヒノキの森である釜が谷や潮見の森では四季を通じて黒球温度が高くなることはなかった。この黒球温度は上述のように日射を代表し, 気温, 湿度及び風速と組み合わせで一つの温熱指数を作っている。それが湿球黒球温度指数(WBGT)と呼ばれているもので,

岐阜県保健環境研究所: 504-0838 各務原市那加不動丘1-1

* (現) 畜産研究所養豚研究部: 505-0037 美濃加茂市前平町3-8

** (現) 岐阜県国際バイオ研究所: 505-0116 可児郡御嵩町御嵩2193-128

*** (現) 岐阜県健康長寿財団: 500-8384 岐阜市藪田南5-14-12

表1 測定項目、測定機器及び測定方法等

測定項目	測定機器	測定方法	測定時間(回数)
気象 温度 湿度 黒球温度	データロガー (おんどとり) T&D社製	5分間隔	24時間(4回/年)
大気質 窒素酸化物(NO、NO ₂)	比色計	長期暴露PTIO法	1~2ヶ月(8回/年)
揮発性有機化合物 ジクロロメタン、クロロホルム、ベンゼン 1,2ジクロロエタン、トリクロロエチレン テトラクロロエチレンその他	ガスクロマトグラフ -質量分析計 (GC/MS)	キャニスター捕集 GC/MS法	24時間(4回/年)
テルペン類 α -ピネン、 β -ピネン カンフェン、リモネン その他	加熱脱着 GC/MS	固体吸着-TCT -GC/MS法	1時間(1回/年) 秋期
音等価騒音レベル 音の種類	騒音計 耳	10m毎に5秒間測定 No.1~No.3で10分間	(4回/年)
においの種類、程度	鼻	官能試験法 (No.1~No.3で実施)	(4回/年)
照度	照度計	10m毎に測定	(4回/年)
心理的快適感	人(15名)	SD法	(1回/年)

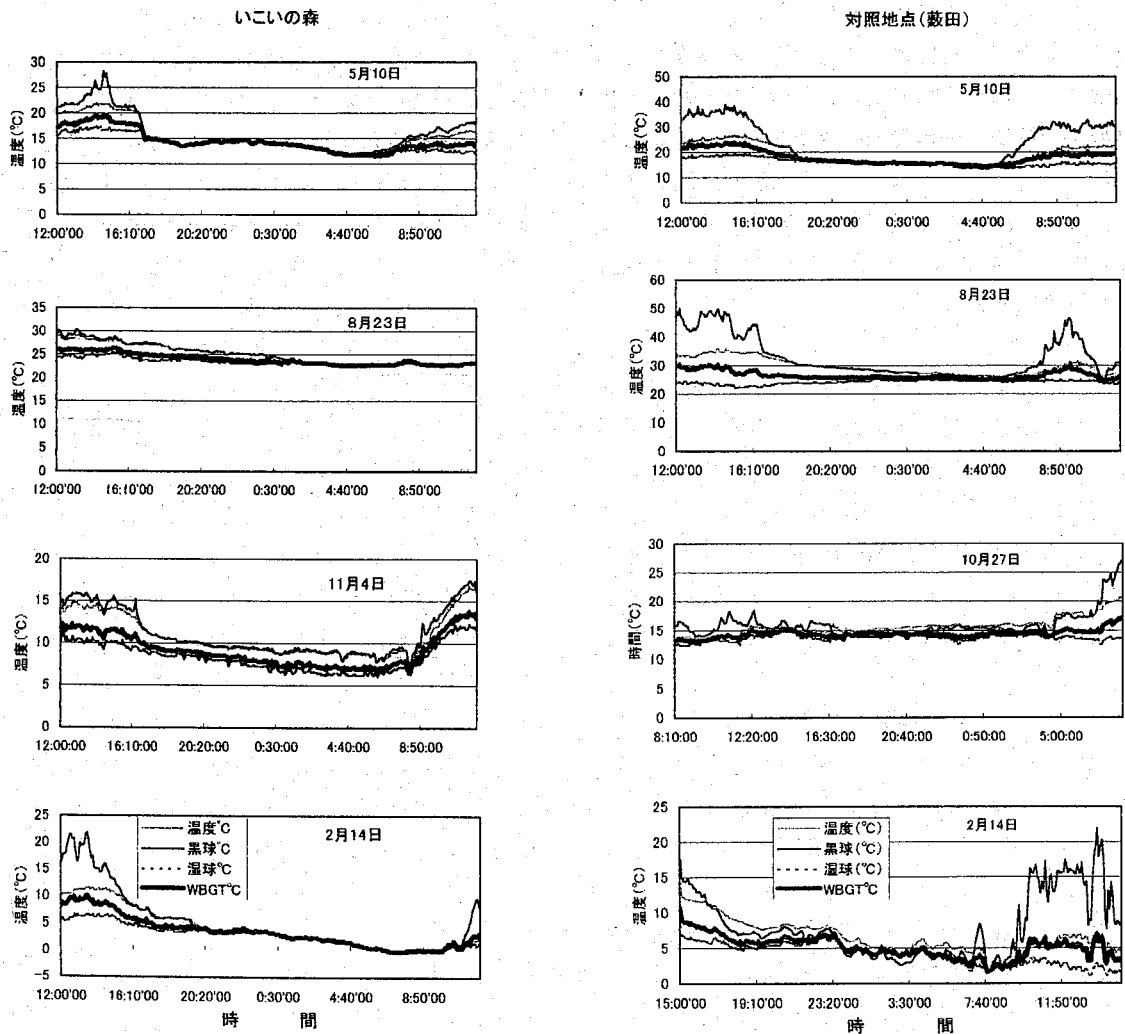


図1 温度等の日変化

湿球温度 (WB), 黒球温度 (GT), 乾球温度 (DB) で, $WBGT=0.7WB+0.2GT+0.1DB$ の関係がある²⁾. 主として夏の暑さに対応するものである. この WBGT が 32.5℃ 以上になると, ごく軽い作業も危険であるとされており, 重作業は 26.5℃ 以下でやることが望ましいとされている³⁾.

夏期の各調査地の一日の WBGT の変化を図 2 に示したが, これらの森林の中の昼間の WBGT は 26℃ 程度で, 重作業も可能である. 一方, 図 1 の対照地点の昼間の WBGT は 30℃ 程度であり, 中程度の作業も危険である. このことから, 夏の森の中は涼しくて快適であるといえる.

一方, 気温は標高が高くなると低下し, 通常その気温減率は 0.6℃/100m と考えられている. したがって, 標高の異なる地点の気温の比較は気温減率で補正しないといけない. この気温減率で, 各調査地の 1 日平均気温を補正して, 夏期と冬期の各調査地と対照地点との気温差を示したのが表 2 である. この表によると, 気温差は夏期の方が冬期より 1~2℃ 程度大きい. つまり, 市街地に比べ森林は夏涼しく, 冬はそれ程寒さが厳しくならない所であるといえる.

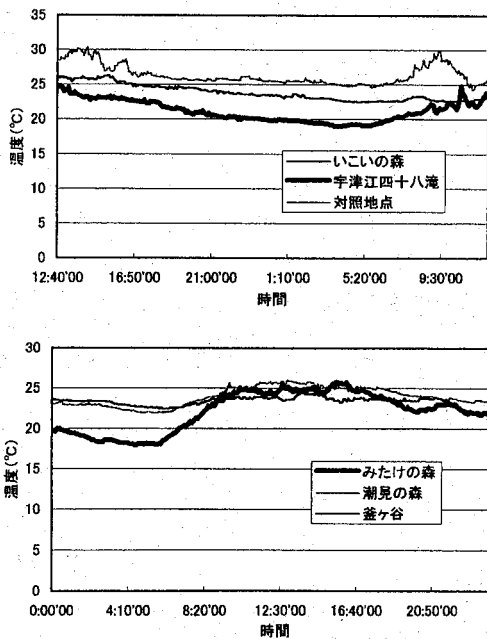


図 2 WBGT の日変化

表 2 各調査地と対照地点の気温差 (℃: 標高補正済)

	いこいの森	釜が谷	みたけの森	潮見の森	宇津江四十八滝
夏	4.7	4.0	5.1	5.9	7.3
冬	3.6	3.4	3.4	3.8	-

3.2 大気質

森林のさわやかさの要因の一つとして, 清浄な大気があげられる. 森林内の大気質は樹木などにより浄化されると共に, テルペン類のような森林固有の揮発性物質が加わるものと思われる.

今回の調査では, 窒素酸化物, ベンゼンなどの揮発性有害大気汚染物質及びテルペン類の測定を行った. 詳細な結果はここでは述べないが, 例えばいこの森において, 窒素酸化物はいずれの季節でも対照地点と比べて森林内の濃度は, 年平均で約四分の一程度の低いものであった. 揮発性有害大気汚染物質も森林内は対照地点と同程度のものであるが下回るものが多かった. また, テルペン類は対照地点と比べると森林内が高濃度であった. 詳しくは別途報告する予定である.

3.3 におい

香水, 香木, 香料等が使われるように, よい香りは人を心地よくさせるものである. 森林内も樹木などが発する色々なにおいがあるが, におい成分は極微量で, 機器測定では定量が難しい. そこで人の鼻による官能試験による方法で, においの種類と強さを測定した. ここではいこの森の 3 地点及び対照地点において, 1~3 名の試験者により約 10 分間に感じたにおいについて, その種類と感じた試験者数を表 3 に示した.

森の中ではスギなどの樹木, 草木, 土のにおいが四季をとおして, また, 春から夏には花の香りが臭気強度 1~2 であり, よい香りのする環境であるといえる.

一方, 対照地点は周辺に少しの田園はあるものの, 四季をとおして樹木, 草木臭はほとんど無く, 微かな排ガス臭がしていた. これは悪臭の部類のにおいである.

3.4 音

自然の音は日本人にとって心地よいものと考えられている. 大きすぎる音は騒音であるが, 逆に無音室のように音が全くしない所は耐え難いほど苦痛である. 耳を澄ませば微かに聞こえる程度か, あるいは多少大きくても小川のせせらぎのような音が聞こえる所は快適であると言える.

調査地の森では, 3 地点で 10 分間に聞こえる音の種類を 3~5 名の耳で聞き分けた. 結果を表 4 に示した. いこいの森, 釜が谷, 潮見の森, 宇津江四十八滝は谷川沿いに測定地点があるため, いずれの地点でも小川のせせらぎの音が聞こえた. 宇津江四十八滝は, 滝の音が大きかったが, 騒音という感じではなかった. みたけの森は湿地帯からの小さな流れが測定地点の一部にあり, 降雨のあった後の日にはせせらぎの音を聞くことがあった. また各調査地に共通に, 春の小,

表3 いこいの森と対照場所におけるにおい

においを感じた人の数 (名)

調査場所	いこいの森												対照場所 (旧藪田庁舎)			
	No.1				No.2				No.3				屋上			
地名	5月	8月	11月	2月	5月	8月	11月	2月	5月	8月	11月	2月	5月	8月	11月	2月
スギ	3	2	1		1				3	3	1	1				
苔	2	3	1	3	1	2	1			1	1	1				
青葉	2	1			3	3			3	2						
青臭い	1	1		1		1			1							
木くず	2	2			1		2		1	1	2					
木の腐った		1	1		2	1	1	1	1	1	1	1				
枯葉	2		1		1	1	2		2	1	1	1				
土	1	2	2		2	2	2	1		1	2					
甘い花香	1	1							1							
ツバキ					1											
薬草臭	1															
カビ臭			1								2	1				
排ガス													1	1	1	2
試験者数		3				3				3				1		

鳥のさえずり、夏のセミの声、秋の虫の声、冬の木々のざわめきの音が特徴的であった。人工音としては飛行機やヘリコプターの音が聞こえたが、いずれも微かな音であった。

一方、対照地点では車や機械音がはっきりなしに聞こえ、静寂さにほど遠かった。

測定コースの出発地点から10 m間隔で5秒間の等価騒音レベルを測定した結果の一例(いこいの森)を図3に示した。

出発地点から水平距離300 mまでは谷川沿いであるため、せせらぎの音でレベルが高くなっていた。特に水量の多い夏の時期に高かった。秋の時期は全体的に低いレベルであり、終点近くでは30 dB程度の低い

レベルとなった。しかしこの静寂さでも木の葉のざわめきなどが聞こえており、無音室のような苦痛は感じなかった。このように森林内は自然音が豊富で、心地よい所であると言える。

3.5 照度

蔭さえ出来ないような小さな木のまばらな森は、歩いても楽しくないだろうし、逆に日も射さない鬱蒼とした森は気持ちが悪い所であろう。適度に蔭が出来る、適度に日も射す森が快適であろうと思われる。このような理由から、明暗も森林内が快適であるかどうかを決める一つの要素と考えられる。

明暗の例として、いこいの森の出発地点からコース沿いに10 m毎に照度を測定した結果を図4に示した。

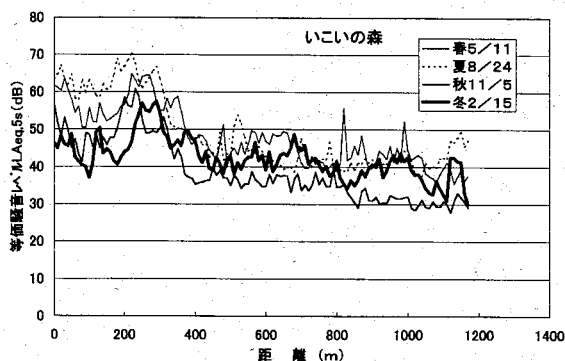


図3 等価騒音レベルの季節変化

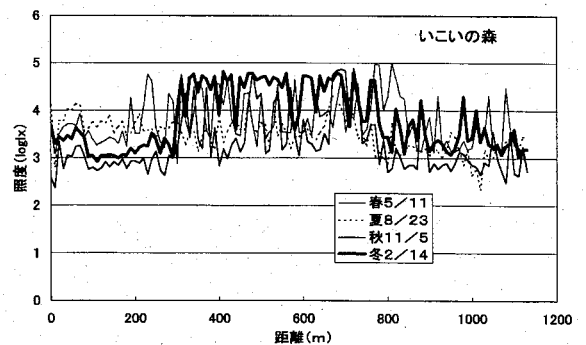


図4 照度の季節変化

表4 聞こえた音の種類

調査場所	地点No	春	夏	秋	冬
釜 が 谷	No. 1	せせらぎ、小鳥	せせらぎ、セミ	せせらぎ、小鳥 虫、飛行機	せせらぎ、飛行機 木々のざわめき
	No. 2	小鳥、飛行機	せせらぎ、セミ 小鳥	小鳥、虫 飛行機	せせらぎ、飛行機 木々のざわめき
	No. 3	小鳥、虫 人の声	せせらぎ、セミ 小鳥、飛行機	せせらぎ、小鳥 飛行機、虫	せせらぎ、水滴音 木々のざわめき
い こ い の 森	No. 1	せせらぎ、小鳥 飛行機	せせらぎ、小鳥 セミ	せせらぎ、虫 小鳥	せせらぎ、小鳥
	No. 2	せせらぎ、小鳥 虫	せせらぎ、セミ	せせらぎ、小鳥 木々のざわめき	せせらぎ、小鳥 木々のざわめき
	No. 3	せせらぎ、小鳥 飛行機	せせらぎ、セミ 小鳥	小鳥、飛行機	小鳥
み た け の 森	No. 1	小鳥、虫 飛行機、 木々のざわめき	セミ、小鳥 虫	せせらぎ、小鳥 虫、車	小鳥、飛行機 木々のざわめき
	No. 2	せせらぎ、小鳥 飛行機、虫 木々のざわめき	セミ、小鳥 ヘリコプター 虫	せせらぎ、虫 小鳥、飛行機	せせらぎ、小鳥 木々のざわめき 飛行機
	No. 3	小鳥、飛行機、虫 木々のざわめき	セミ、小鳥 虫	小鳥、虫、飛行機 木々のざわめき	小鳥、飛行機 木々のざわめき
潮 見 の 森	No. 1	せせらぎ、小鳥 飛行機	せせらぎ、セミ 飛行機、小鳥	せせらぎ、小鳥 虫	せせらぎ、飛行機 木々のざわめき
	No. 2	せせらぎ、小鳥 飛行機	せせらぎ、セミ 飛行機、小鳥	せせらぎ、小鳥 虫、飛行機	せせらぎ、飛行機 木々のざわめき
	No. 3	滝、小鳥、飛行機 虫の羽音	滝、小鳥、飛行機 セミ、工事音	滝、小鳥、虫 飛行機、工事音	木々のざわめき 機械音
宇 津 江 四 十 八 滝	No. 1	せせらぎ、滝 小鳥、飛行機	せせらぎ、滝 セミ、人の声	せせらぎ、滝 小鳥	せせらぎ
	No. 2	せせらぎ、滝 小鳥	せせらぎ、滝 セミ、人の声	せせらぎ、滝 小鳥、人の声	せせらぎ
	No. 3	せせらぎ、滝 カエル、工事音	せせらぎ、滝 セミ、飛行機 人の声、工事音	せせらぎ、滝 小鳥	せせらぎ

コースの始めと終わりの所は、四季を通じて暗く、中間帯の春冬は明るくなっていた。これはコースの始めと終わりはスギ林であり、中間帯は落葉高木帯であるためである。

明暗の変化の度合いによる快適性の解析については、第1報で起伏の変化に適用したパワースペクトル法が利用できると考えられる。そこで、各調査地の照度のパワースペクトルを図5に示した。

いこいの森は2月以外は、ある周波数範囲で、傾斜が-1で、1/fゆらぎとなっており、明暗は快適であることを示している。冬は落葉のため、明るいところが多くなり、明暗が単調になったと考えられる。釜

が谷では5月、10月の傾斜が-1を示しており、みたけの森は3月、10月の傾斜が-1、潮見の森は10月が-1となっていた。この潮見の森はスギの人工林で、明暗の変化に乏しい所であり、スペクトルの傾斜も-2を示していたものである。しかし、コースの一部で8月頃から工事を始め、木の伐採を行ったため、傾斜が-1となったものである。

宇津江四十八滝は落葉高木だけの森のためか、他の調査地とパワースペクトルのパターンが異なっていた。5月に傾斜が-1を示す周波数範囲があることと、2月の傾斜が-2である以外は、傾斜は0であるように見える。しかし、パワースペクトルで明確な凸部があ

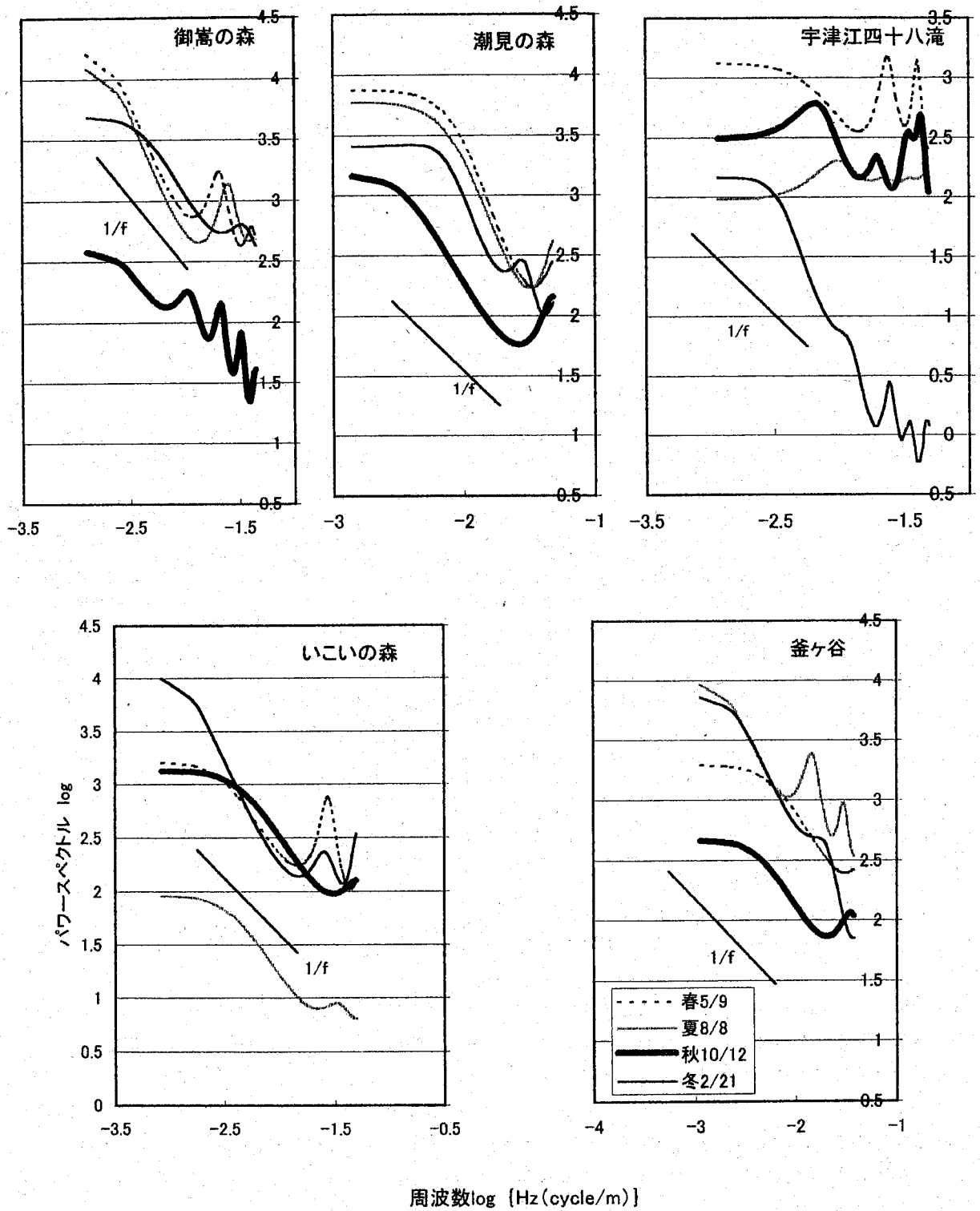


図5 各調査地の照度のパワースペクトル

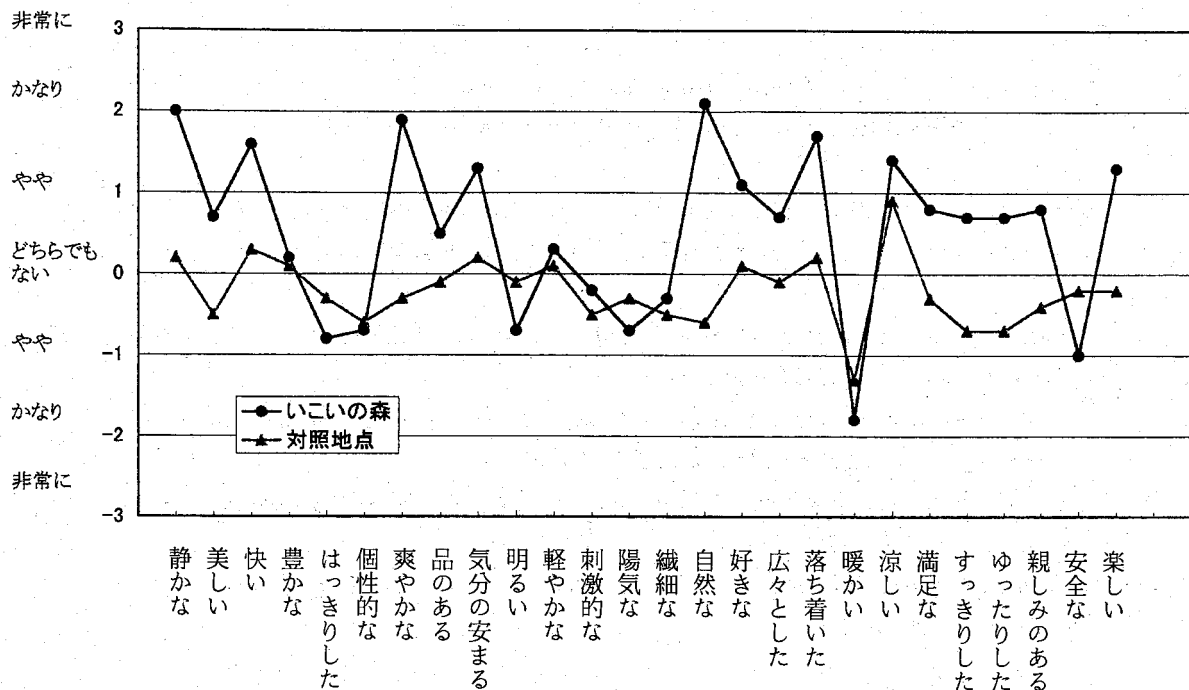


図6 15名の男女による森林等に対する感覚

り、周期的な変化があることを示している。すなわち、宇津江四十八滝では明暗は周期的に変化するが、その周期の間はランダムか単調であることを示している。

いこいの森、釜が谷、みたけの森では、季節により照度の変化のパワースペクトルの傾斜が-1の1/fゆらぎを示しており、これらの森が針葉樹と広葉樹の混交林であるためではないかと思われる。

3.6 心理的快適感

機器測定による森の快適感と同時に、人が森にたいして快適であると感じるかどうかも重要である。そこで、大学生の若い男女15名による環境に対する心理的な反応をSD法 (Semantic Differential Method) という調査法で調査した。このSD法は、美しい-汚い、快い-不快な、等の形容詞対に心理反応を反映させるものである⁴⁾。

いこいの森と対照地点において、15名の回答の平均の結果を図6に示した。これによると森林内が対照地点に比べ快適であることを示していた。このうち、「快い」、「さわやかな」、「親しみのある」、「自然な」、「楽しい」の項目において、森林と対照地点の差が大きく、この差の統計的検定では1%で有意であった。すなわち、対照地点と比べ、森林内は快くさわやかで、自然の多い親しみのある楽しいところであると言える。

5 まとめ

県内5圏域の生活環境保全林や県民休養林及び山地等から各1ヶ所の森林を選定し、そこでの気象、大気、におい、音、照度などの調査を行った。森林は市街地と比べ夏は涼しく、冬は寒さが厳しくないところであることが分かった。大気は有害汚染物質が少なくさわやかであり、いい香りがあった。音は小鳥のさえずりや小川のせせらぎなどの自然音があり、騒音となる人工音はほとんど無かった。スギやヒノキの針葉樹と落葉樹の混交林では、落葉期に明暗の変化が心地よくなった。感覚調査では森林内が快く、さわやかで、自然の多い親しみのある楽しいところであると感じる人が多かった。

文 献

- 1) 奥平文雄, 梶川正勝, 加藤邦夫, 角田寛, 西川治光, 高橋稔明: 山地森林の快適環境について (第1報) (調査地の概要), 岐阜県保健環境研究所報, 8, 13-16, 2000.
- 2) 社団法人日本林業技術協会編: 森を調べる50の方法, 156-161, 東京書籍, 1998.
- 3) 山本剛夫, 高木興一: 環境衛生工学, 198, 朝倉書店, 1988.
- 4) 宮崎良文: 森林浴とリラクセーション, Aromatopia, 48-51, 1994.

Comfortableness in Forest (2)

—Results of Meteorological Observation and Others—

Fumio OKUHIRA, Hiroshi SUMIDA, Harumitsu NISHIKAWA, Kyoko KAMAGATA
Masakatsu KAJIKAWA*, Kunio KATO**, Toshiaki TAKAHASHI***

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

** Swine Research Department, Gifu Prefectural Livestock Research Institute : 3-8
Maehira-cho, Minokamo, Gifu 505-0037, Japan*

*** Gifu International Institute of Biotechnology: 2193-128, Mitake, Mitake-cho
Kani-gun, Gifu 505-0116, Japan*

**** Gifu Prefectural Health and Longevity Foundation, 5-14-12, Yabutaminami,
Gifu 500-8384, Japan*

溶融スラグの利用技術に関する研究

岡 正人, 形見武男, 安田 裕

要 旨

恵南福祉保健衛生施設組合のガス化溶融炉から副生した溶融スラグは、平均粒子径が約2mmであり、主な成分はケイ素、カルシウム、アルミニウムで主要成分の約85%を占めていた。また、連続運転中に副生した溶融スラグの組成はほぼ一定であると推察された。環境庁の告示法による金属溶出試験では、溶出金属量は定量下限値以下を示し、溶融スラグの有効利用に関する目標基準を充分満足する結果であった。しかし、アベリビリティ試験では、溶融スラグ中の含有量が高い金属類の溶出が認められた。また、pH依存性溶出試験でpH2において金属溶出が認められ、スラグの粒径が細くなるほど溶出量が増加する傾向が認められた。溶融スラグに含まれる成分の環境への溶出を防止するため、利用条件などを十分調査し使用することが必要であることが分かった。

キーワード：溶融スラグ，溶出試験

1. はじめに

ガス化溶融技術はごみ等の被溶融物を約500℃で熱分解し、生成した熱分解ガスと木炭化した灰(チャー)を高温度燃焼させて溶融処理するもので、廃棄物先進国のドイツやスイスで開発・実用化され、我が国に導入された技術である¹⁾⁴⁾。この技術は、従来の焼却技術と比較して外部エネルギーを必要としないこと、装置がコンパクト化できること、溶融スラグが有効利用しやすいこと、廃熱の回収がしやすいこと、ダイオキシン等の削減に有効であることなど地球環境に優しく、循環型社会システムの構築に都合の良い特徴を有している。このことから、次世代を担うごみ処理技術として注目され⁵⁾、各地で導入が計画されている。

また、溶融スラグの有効利用についても旧厚生省から溶融スラグの有効利用に関する指針(生衛発第508号：平成10年3月26日)が通知されており、公共建設工事等への利用の促進が計られている。

県内においては恵南福祉保健衛生施設組合がごみ焼却灰の減容・無害化ならびに溶融スラグの資源化を目的としてガス化溶融炉を導入した。そこで、当該施設より副生する溶融スラグの有効利用を促進するため、溶融スラグの金属成分及び各種の溶出試験を実施し、環境影響について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 ガス化溶融炉

岐阜県の南東部に位置する4町1村(岩村町、山岡町、明智町、串原村、上矢作町)で構成する恵南福祉保健衛生施設組合のガス化溶融炉を調査施設とした。処理方式は、図1に示すようにごみを450~600℃にて流動床式ガス化炉で熱分解し、鉄、アルミ、ガレキ等はガス化炉から回収される。次いで熱分解ガスを巡回式溶融炉において1200~1450℃で溶融させることにより溶融スラグとなる。溶融スラグは水中で冷却、

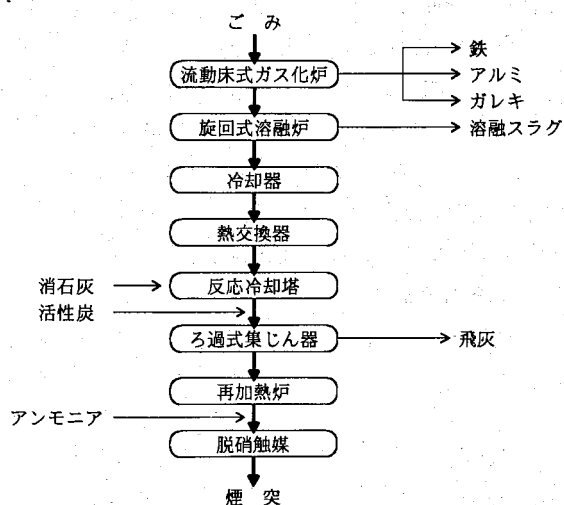


図1 ガス化溶融施設フロー

水砕される。当該施設のごみ処理能力は 25 t/日であった。

2.2 粒径分布

粒径分布の測定は、筒井理化学機器(株)製振とう機(VSS-50型)に目開き 4.75 mm, 2.0 mm, 1.0 mm, 0.5 mm, 0.25 mmの標準ふるいを組み合わせて5分間振動させた後、各標準ふるい上に残った溶融スラグ重量から粒径分布を算出した。

2.3 アベイラビリティ試験

アベイラビリティ試験は、実験室条件下で粉体状廃棄物(125 μm以下)からの最大溶出可能量を測定する方法で、オランダの公定法として採用されており、試料 1 g 当たりの溶出した金属量で表されている。この方法は、実環境において pH が変動した非常に過酷な条件下での廃棄物からの最大溶出可能量とされている⁶⁻⁸⁾。

試験方法は、溶融スラグをメノウ乳鉢を用いて粉砕した後、目開き 125 μmの標準ふるいを用いて 125 μm以下の試料を調製した。その後、液固比(溶媒 mL/試料重量 g)が 50 になるように試料と水を混合し、水溶液の pH を 7 に維持したままマグネチックスターラーで 3 時間攪拌した。抽出液を孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、ろ過残渣を再び pH 4 の水溶液と混合し、この pH を維持したまま 3 時間攪拌した。抽出液を 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、pH 4 と pH 7 のろ液を合わせて試験液とした。

2.4 pH 依存性溶出試験

pH の違いによる溶融スラグからの溶出特性を把握するため、pH 依存性溶出試験を実施した⁸⁾。

溶出液の液固比が 10 となるよう溶融スラグを混合し、溶出液の pH を 1 N 硝酸及び 1 N 水酸化ナトリウム溶液を用いて 2, 4, 10, 12 に調整した。それぞれ溶出液の pH を維持するよう 1 N 硝酸又は 1 N 水酸化ナトリウム溶液を添加しマグネチックスターラーで 2 時間攪拌した。溶出液を孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過して試験液とした。

2.5 分析対象金属

溶融スラグの分析対象金属としては、「一般廃棄物

の溶融固化物の再生利用に関する指針」に目標基準が設けられているカドミウム、鉛、クロム、ヒ素、水銀、セレンと銅、鉄、マンガン、ニッケル、亜鉛を分析項目とした。

2.6 分析装置及び試薬

溶融スラグ中の成分含有量測定は、蛍光 X 線分析装置 3080E3 (リガク社製)を使用した。また、試験液の分析対象金属の測定は、誘導結合プラズマ発光分析装置 IRIS (日本ジャーレル・アッシュ(株)社製)及び還元気化水銀測定装置 RA-2A (日本インスツルメンツ(株)社製)により行った。

試薬は、有害金属測定用を使用した。

3. 結果及び考察

3.1 溶融スラグ

ごみ処理施設において連続稼働が行われた運転期間中(平成 12 年 4 月 17 日~6 月 5 日)に、試験用として 4 月 26 日, 5 月 9 日, 5 月 22 日, 6 月 6 日に溶融スラグをサンプリングした。このサンプリング時の溶融炉の稼働状況を表 1 に示した。溶融炉は、1300 °C 前後で推移し、ごみ焼却量のうち約 4 % がスラグとして再利用可能であることが分かった。

3.2 溶融スラグの粒径分布

採取日ごとの溶融スラグの粒径分布を図 2 に示した。溶融スラグの粒径分布割合が高い値を示したのは、連続運転開始直後の 4 月 26 日は 2.0~1.0 mm であったが、5 月 9 日, 5 月 22 日, 6 月 6 日では 4.75~2.0 mm であっ

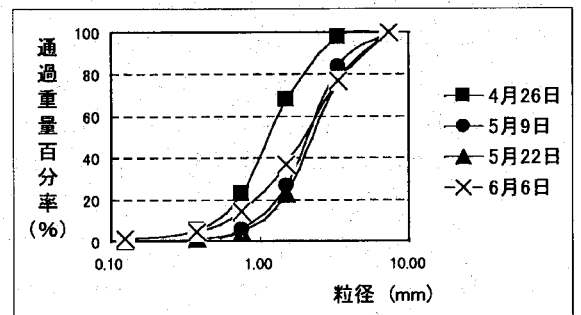


図 2 溶融スラグの粒径分布

表 1 スラグサンプリング時の稼働状況

スラグサンプリング日	4月26日		5月9日		5月22日		6月6日	
対応ごみ処理日	4/24	4/25	5/7	5/8	5/20	5/21	6/4	6/5
ごみ焼却量 (kg/h)	795	833	719	718	881	916	648	430
溶融炉温度 (°C)	1350	1376	1323	1303	1334	1300	1245	1251
溶融スラグ排出量 (kg/h)	38	27	18	50	39	29	18	12

た。また、溶融スラグの平均粒子径は5月22日が2.2 mm, 5月9日が2.1 mm, 6月6日が2.0 mmとほぼ2 mm前後であったが、4月26日は1.2 mmであった。

3.3 溶融スラグの主要成分

4月26日と5月9日の溶融スラグについて蛍光X線による成分の組成割合を表2に示した。溶融スラグの主な金属成分としてはケイ素、カルシウム、アルミニウムであり、これらで測定した主要成分の約85%を占めていた。今回の組成割合は、ごみ溶融スラグの平均的な組成割合として示されているSiO₂ 37~42wt%, CaO 33~45wt%, Al₂O₃ 12~18 wt%と良く類似していた。また、4月26日と5月9日の成分含量に大きな差異が認められなかったことから、連続稼動中においてほぼ一定組成の溶融スラグが副生していたものと推定された。

表2 溶融スラグの蛍光X線による組成割合

(単位: %)

	4月26日	5月9日
Na	0.78	0.82
Mg	1.6	1.4
Al	19	20
Si	33	35
P	1.7	1.5
S	Tr	Tr
Cl	0.019	0.035
K	0.60	0.80
Ca	33	31
Ti	2.6	2.5
Cr	0.31	0.51
Mn	0.23	0.20
Fe	6.5	6.1
Ni	0.037	0.039
Cu	0.47	0.39
Zn	0.37	0.47
Br	-	-
Sr	0.12	0.11
Y	Tr	Tr
Zr	0.043	0.033
Nb	Tr	Tr
Sn	0.038	0.043
Sb	-	-
Ba	0.022	-
Pb	0.022	0.027

溶融スラグを王水を用いて加熱分解したときの金属含有量を測定した結果を表3に示した。溶融スラグの主な重金属類は、鉄が約7 mg/g, 銅が約1.5 mg/g, 亜鉛が約1.0 mg/g, マンガン及びクロムが約0.6 mg/gであることが分かった。

表3 溶融スラグの酸分解分析結果

(単位: μg/g)

	4月26日	5月9日
As	1.2	1.1
Cd	2.6	2.8
T-Cr	522	711
Cu	1598	1355
Fe	6946	7412
Mn	702	553
Ni	94	97
Pb	68	72
Se	ND	ND
Zn	950	1011

3.4 溶融スラグの金属溶出

採取日ごとの溶融スラグについて粒径の違いによる金属溶出量を調査するため、粒径が2.0 mm以上、2.0~1.0 mm, 1.0 mm以下の3種類について環境庁告示第46号試験を実施した結果を表4に示した。

告示法による溶融スラグの金属溶出量は、3種類の粒径範囲すべてにおいて定量下限値以下であった。一方、溶出液のpHは溶融スラグの粒径が細くなるに従ってアルカリ性を示す傾向が認められた。

3.5 最大溶出可能量

溶融スラグにおける最大金属溶出可能量を求めるため、採取日ごとの溶融スラグについてアベリラビリティ試験を行った結果を表5に示した。クロム、銅、鉄、マンガン及び亜鉛は検出されたが、カドミウム、鉛、砒素、セレン及びニッケルについてはすべて定量下限値以下であった。この検出された金属類は王水分解した場合の金属濃度が比較的高い種類のものであった。また、王水分解した場合の金属濃度と最大溶出可能量を比較すると、この最大溶出可能量は非常に小さい値を示した。このことは、溶融スラグの含有金属がすべて溶出するのではないことを示唆しており⁸⁾、含有量だけでは環境への影響を評価することが難しいことを示している。

表4 告示法による溶出試験結果

粒 径 (mm)		pH	カドミウム ($\mu\text{g/ml}$)	鉛 ($\mu\text{g/ml}$)	六価クロム ($\mu\text{g/ml}$)	砒 素 ($\mu\text{g/ml}$)	総 水 銀 ($\mu\text{g/ml}$)	セ レ ン ($\mu\text{g/ml}$)
4/26	2.0以上	7.68	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
	2.0~1.0	8.27	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
	1.0以下	9.37	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
5/9	2.0以上	7.48	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
	2.0~1.0	8.35	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
	1.0以下	9.30	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
5/22	2.0以上	7.50	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
	2.0~1.0	7.75	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
	1.0以下	9.28	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
6/6	2.0以上	7.95	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
	2.0~1.0	8.51	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
	1.0以下	9.46	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.005未満	0.0005未満	0.01未満
環境基準			0.01以下	0.01以下	0.05以下	0.01以下	0.0005以下	0.01以下

表5 アベィラビリティ試験結果

	4月26日	5月9日	5月22日	6月6日
カドミウム ($\mu\text{g/g}$)	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満
鉛 ($\mu\text{g/g}$)	0.005未満	0.005未満	0.005未満	0.005未満
クロム ($\mu\text{g/g}$)	0.04	0.10	0.13	0.06
砒素 ($\mu\text{g/g}$)	0.005未満	0.005未満	0.005未満	0.005未満
セレン ($\mu\text{g/g}$)	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満
銅 ($\mu\text{g/g}$)	0.97	0.98	0.93	0.52
鉄 ($\mu\text{g/g}$)	4.78	8.14	5.66	6.03
マンガン ($\mu\text{g/g}$)	0.39	0.36	0.31	0.32
ニッケル ($\mu\text{g/g}$)	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満
亜鉛 ($\mu\text{g/g}$)	1.02	0.90	0.53	0.46

3.6 pH依存性溶出試験

溶融スラグの粒径別による酸性及びアルカリ性における金属溶出量を調査するため、粒径が2.0 mm以上、2.0~1.0 mm、1.0 mm以下の粒径別に採取日ごとの溶融スラグについてpH依存性溶出試験を行った結果を表6に示した。金属溶出は、pH 2において4種類の溶融スラグすべてにおいて認められ、pH 4、pH10、pH12では定量下限値以下であった。また、pH 2における粒径別の金属溶出は、溶融スラグの粒径が細くなるほど鉛、クロム、砒素の溶出量が増加する傾向が認められた。

4. まとめ

恵南福祉保健衛生施設組合のガス化溶融炉から副生した溶融スラグは、平均粒子径が約2 mmであり、主な金属成分はシリカ、カルシウム、アルミニウムで主要成分の約85%を占めていた。また、連続運転中に副生した溶融スラグの組成はほぼ一定であった。粒径の異なる溶融スラグについての告示法による金属溶出試験はすべて定量下限値以下であったことから、溶融スラグの有効利用に関する目標基準値に適合していることが分かった。しかし、アベィラビリティ試験では溶融スラグ中に比較的多く含まれているクロム、銅、鉄、マンガン及び亜鉛が検出されたが、その他の金属はすべて定量下限値以下であった。また、pH依存性溶出

表6 pH依存性溶出試験結果

粒径 (mm)	pH	カドミウム ($\mu\text{g/ml}$)	鉛 ($\mu\text{g/ml}$)	六価クロム ($\mu\text{g/ml}$)	クロム ($\mu\text{g/ml}$)	砒素 ($\mu\text{g/ml}$)	セレン ($\mu\text{g/ml}$)	
4/26	2.0以上	2	0.001未満	0.026	0.05未満	0.17	0.007	0.01未満
		4	0.001未満	0.011	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
	2.0~1.0	2	0.001未満	0.031	0.05未満	0.21	0.006	0.01未満
		4	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
	1.0以下	2	0.001	0.069	0.05未満	0.63	0.008	0.01未満
		4	0.001未満	0.011	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
5/9	2.0以上	2	0.001未満	0.028	0.05未満	0.23	0.006	0.01未満
		4	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
	2.0~1.0	2	0.001未満	0.027	0.05未満	0.28	0.005未満	0.01未満
		4	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
	1.0以下	2	0.001未満	0.050	0.05未満	0.71	0.008	0.01未満
		4	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
5/22	2.0以上	2	0.001未満	0.025	0.05未満	0.21	0.005	0.01未満
		4	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
	2.0~1.0	2	0.001未満	0.029	0.05未満	0.27	0.005未満	0.01未満
		4	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
	1.0以下	2	0.001未満	0.075	0.05未満	0.74	0.008	0.01未満
		4	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
6/6	2.0以上	2	0.001未満	0.022	0.05未満	0.16	0.008	0.01未満
		4	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
	2.0~1.0	2	0.001未満	0.025	0.05未満	0.18	0.008	0.01未満
		4	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
	1.0以下	2	0.001	0.006	0.05未満	0.34	0.005未満	0.01未満
		4	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		10	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満
		12	0.001未満	0.005未満	0.05未満	0.05未満	0.005未満	0.01未満

試験では pH 2 においてのみ金属溶出が認められ、粒径が細くなるほど溶出量が増加する傾向が認められた。

以上のことから、溶融スラグの有効利用に際しては金属成分の環境への溶出を防止するため、他の原料と混合した場合の液性等利用条件を十分調査して使用することが必要であると考えられる。

謝 辞

本研究に関し試料を提供して頂きました恵南福祉保健衛生施設組合関係者各位及び共同研究者のセラミック技術研究所関係者各位に心より御礼申し上げます。

文 献

- 1) 谷川 昇：新処理技術，廃棄物学会誌，9，470-486，1998.
- 2) 中村一夫：新処理技術を組み合わせたシステムの検討，廃棄物学会誌，9，496-508，1998.
- 3) 原田裕昭：廃棄物の分解・溶融・有価物回収システムについて，環境管理，31，37-46，1995.
- 4) 岩田 昇：都市ごみ焼却灰溶融炉，住友重機械技報，44，131，1996.
- 5) 南部敏博，安田裕，野村泰之，加藤弘二，羽染久：ガス化溶融炉の開発状況，第21回全国都市清掃研究発表会講演論文集，163-165，2000.
- 6) 金子栄廣：溶出試験法の現状と展望，廃棄物学会誌，3，182-191，1992.
- 7) 酒井伸一，水谷聡，高月紘，岩田拓郎：廃棄物の溶出試験に関する研究，廃棄物学会誌，6，225-234，1995.
- 8) 酒井伸一，水谷聡，高月紘：溶出試験の基本的考え方，廃棄物学会誌，7，383-393，1996.

Study on Available Utilization of Molten Slag from Municipal Solid Waste

Masato OKA, Takeo KATAMI, Yutaka YASUDA

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

ガスクロマトグラフ質量分析装置を用いた 残留農薬の一斉分析法

高田満郎, 大塚公人*

要 旨

ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/MS) を用いて, 農薬 74 種類の一斉分析法について検討した。試料の前処理法として, ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) とミニカラムを用いた固相抽出法の組み合わせによる迅速精製法が有効であることが認められた。また, 74 種類の各農薬毎に質量分析装置におけるモニターイオン (ターゲットイオンとクオリファイイオン) について検討を加え最適条件を設定した。また, 代表的な 3 種類の農産物 (キュウリ, ハクサイ, ニンジン) に一斉分析法を適用し, 添加回収試験を行い, 回収率について検討したところ一部の農薬を除き良好な結果が得られた。

キーワード: 農薬, 一斉分析法, ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/MS), ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)

1 はじめに

食品衛生法により食品中に残留する農薬の基準値が設定されている。厚生労働省告示第 56 号 (平成 13 年 2 月 26 日) により新たに 15 農薬の残留基準値が設定され, この時点での規制農薬の総数は 214 になった。これらの農薬を告示法を用いて個々に分析することは実務上非常に困難である。

このような状況を踏まえ, 平成 11 年の食品規格一部改正¹⁾で, 食品衛生法に示された試験法以外の方法を残留農薬分析で使用することが認められたことから, スクリーニング分析として多種類の農薬を迅速に一斉分析できる方法の有用性が増してきた。しかし, いままでに多種類の農薬を一斉分析した報告は多くはない²⁻⁴⁾。

そこで, 迅速なスクリーニング分析を行うために, ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/MS) を用いた農薬の一斉分析法の開発を目的として, ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 及びミニカラムを用いた試料の迅速精製法, GC/MS の分析条件について検討した。また, 代表的な 3 種類の農産物を用いた添加回収試験の結果について併せて報告する。

2 実験方法

2.1 試薬及び標準品

農薬標準品は関東化学 (株), 和光純薬 (株), 林純薬 (株) 製を用いた。また, 溶媒は残留農薬分析用を用いた。

標準溶液はアセトン又はヘキサンで各農薬 1,000 μ g/mL 液を調製し, 各農薬の最終濃度が 1 μ g/mL (クロロフルアズロン, ハルフェンプロックス及びジメトエートは最終濃度 2 μ g/mL, シフルトリン, フルシトリネート, フルバリネート, ピレトリン, ベルメトリン, シベルメトリン, フェンバレレート, イマザリル, ホスチアゼート, カプタホールは最終濃度が 5 μ g/mL) になるよう混合して, 標準農薬混合液 A 群 (MA 群) 及び B 群 (MB 群) を調製した。MA 群は 43 種類 (表 1), MB 群は 31 種類の標準農薬 (表 2) からなる農薬混合溶液である。

ミニカラムは ENVI-Carb SPE (Supelclean ENVI-Carb SPE 0.5 g/6 mL), Bond Elut PSA (Primary/Secondary Amin 3 cc/500 mg Varian 社製) を用いた。

2.2 装置及び測定条件

2.2.1 GC/MS

機種: HP 5973 ガスクロマトグラフ質量分析装置

カラム: HP-5 MS 0.25 mm \times 30 m \times 0.25 μ m

キャリアーガス, 流量: He, 1.2 mL/min
 スプリットベント流量: 100 mL/min (1 min)
 注入法: パルスドスプリットレス注入 30 psi (1 min まで)
 注入量: 3 μ L
 注入口温度: 250 $^{\circ}$ C
 オープン温度: 60 $^{\circ}$ C (1.5 min) - 5 $^{\circ}$ C/min - 300 $^{\circ}$ C (5 min)
 トランスファー温度: 250 $^{\circ}$ C
 イオン化電圧: 70 eV
 MS イオン源: 230 $^{\circ}$ C

MS 四重極: 150 $^{\circ}$ C
 2.2.2 GPC
 機種: 島津 LC-10 AT
 カラム: Shodex CLNpak EV-2000 (ガードカラム: Shodex CLNpak EV-G)
 移動相: シクロヘキサン/アセトン (85/15)
 試料注入量: 4 mL
 流量: 4 mL/min

2.3 前処理法の検討

2.3.1 GPCによる分画

GPCによる各農薬の溶出挙動を把握するため, 溶

表1 MA群 (43種農薬) の測定条件

	農 薬 名	Target ion (m/z)	Qualify ion (m/z)	保持時間 (min)	イオングループ	区切時間 (min)	検出限界 (ng)
1	Dichlorvos	109	185	13.01	<MA-1>	21.52	0.0011
2	Isoprocarb	121	136	20.25			0.0078
3	Chlorpropham	213	171	22.78	<MA-2>	24.25	0.022
4	Cadusafos	159	127	23.54			0.052
5	α -BHC	181	219	23.66			0.0027
6	β -BHC	181	219	24.83	<MA-3>	28.46	0.0024
7	γ -BHC	181	219	25.02			0.0042
8	Terbufos	231	288	25.43			0.0013
9	δ -BHC	181	219	26.06			0.0037
10	Tefluthrin	177	161	26.61	<MA-4>	29.94	0.0005
11	Tolclofosmethyl	265	250	27.89			0.001
12	Pirimiphosmethyl	290	305	29.02			0.0033
13	Thiobencarb	100	257	29.23			0.0002
14	Chlorfluazuron	347	238	29.46			0.0051
15	Fenthion	278	263	29.59	<MA-5>	32.03	0.0021
16	Fosthiazate	195	283	30.28			0.027
17	Pendimethalin	252	281	30.89			0.0043
18	Captan	79	149	31.06			0.0092
19	Chlorfenvinphos	267	323	31.29	<MA-6>	34.12	0.016
20	Phenthoate	274	246	31.36			0.0125
21	Butamifos	286	200	32.69			0.0052
22	Flutoranil	173	281	32.84			0.0086
23	Dieldrin	263	79	32.99			0.0032
24	p,p'-DDE	246	318	33.09	<MA-7>	35.10	0.0008
25	Pretilachlor	162	238	33.17			0.0052
26	Endorin	263	79	33.77			0.0073
27	Fensulfothion	293	308	34.47			0.0083
28	p,p'-DDD	235	165	34.59	<MA-8>	37.20	0.00056
29	o,p'-DDT	235	165	34.69			0.0069
30	Pyrethrin	123	91	35.56			0.14
31	Lenacil	153	136	35.77	<MA-9>	40.70	0.0041
32	p,p'-DDT	235	165	35.91			0.0019
33	Thenylchlor	127	288	36.45			0.0081
34	Dicosol	139	251	37.96			0.0094
35	Phosalon	182	367	39.02	<MA-10>	44.39	0.0076
36	Mefenacet	192	120	39.40			0.014
37	Fenarimol	139	219	39.95			0.028
38	Acrinathrin	181	208	40.44			0.018
39	Bitertanol	170	112	41.03			0.0074
40	Cyfluthrin	163	206	42.86	<MA-11>		0.0136
41	Flucythrinate	199	157	43.47			0.019
42	Fluvalinate	250	181	45.30			0.105
43	Delthamethrin	181	253	46.12			0.023

出時間の指標になるフルバリネート (MW. 502.9) とキノメチオネート (MW. 234.3) についてそれぞれの溶出時間を調べた。また、74種類の農薬がフルバリネートとキノメチオネートの溶出時間間に溶出するかどうかについても検討した。

2.3.2 ミニカラムによる精製

あらかじめアセトン/ヘキサン (1 : 1) 20 mL で洗浄した ENVI-Carb SPE の下に、同様に洗浄した Bond Elut PSA を連結し、濃縮した GPC 溶出液 4 mL のうち 1 mL を負荷した後、アセトン/ヘキサン (1 : 1) 20 mL で溶出した。

溶出液を減圧濃縮後、アセトンに溶かして試験溶液 1 ml とした。

2.4 添加回収試験

2.4.1 試料

可食部位が異なり、うり科、せり科、あぶらな科の代表的作物であるキュウリ、ニンジン、ハクサイの3種類を用いた。

2.4.2 添加濃度

標準農薬混合液 MA 群、MB 群を用いて試料中の各

標準農薬濃度が 0.2~1 ppm になるように添加した。

2.4.3 試験溶液の調製

試料を細切りし、20 g を 200 mL ビーカーに採取した。アセトン 100 mL を加えヒスコトロンで 5 分間ホモジナイズ後、セライト 545 を用いて吸引ろ過した。ろ紙上の残留物をかき取り、30% 含水アセトン 50 mL を加え、同様にホモジナイズ後、ろ過した。

ろ液を 40 °C 以下で減圧濃縮し、飽和食塩水 100 mL を加え、ジクロロメタン 100 mL 及び 50 mL で各 10 分間振とう抽出した。ジクロロメタン層を合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水後、40 °C 以下で溶媒を留去した。残留物をシクロヘキサン/アセトン (85 : 15) 5 mL に溶解した。

次に 2,500 rpm で 5 分間遠心分離後、上澄み液 4 mL を GPC 装置に注入し、シクロヘキサン/アセトン (85 : 15) で溶出した。農薬溶出液 84 mL を分取し、溶媒を留去後、残留物をアセトン/ヘキサン (1 : 1) 4 mL に溶解した。さらに、その 1 mL をミニカラムで精製し、試験溶液とした。

表2 MB群 (31種農薬) の測定条件

	農薬名	Target ion (m/z)	Qualify ion (m/z)	保持時間 (min)	イオングループ	区切時間 (min)	検出限界 (ng)
44	Trichlorfon	109	145	18.21	<MB-1>	25.24	0.056
45	Ethoprophos	158	200	22.37			0.016
46	Dimethoate	87	125	24.39			0.013
47	Diazinon	179	304	26.09	<MB-2>	27.75	0.0034
48	Etrimfos	292	181	26.65			0.0016
49	Fenitrothion	277	260	28.85	<MB-3>	30.51	0.096
50	Esprocarb	91	222	28.98			0.0025
51	Aldrin	263	293	29.10			0.002
52	Malathion	173	125	29.37	<MB-4>	33.57	0.0126
53	Metolachlor	238	162	29.47			0.0028
54	Diethofencarb	225	267	29.60			0.014
55	Chlorpyrifos	314	199	29.69	<MB-5>	36.14	0.0054
56	Quinalphos	146	298	31.32			0.044
57	Paclobutrazole	236	125	31.97			0.0084
58	Imazalil	215	173	32.86	<MB-6>	38.81	0.051
59	Prothiofos	309	267	32.87			0.0061
60	Chlorbenzilate	251	139	34.31			0.0153
61	Mepronil	119	269	35.18	<MB-7>	42.17	0.0074
62	Edifenphos	109	310	35.67			0.014
63	Captafol	79	150	36.60			0.035
64	EPN	157	169	37.78	<MB-8>	42.17	0.0088
65	Bifenthrin	181	166	38.02			0.0019
66	Tebufenpyrad	318	333	38.32			0.0044
67	Pyriproxyfen	136	226	39.29	<MB-7>	42.17	0.0018
68	Cyhalothrin	181	208	39.96			0.014
69	Pyraclifos	360	194	40.50			0.018
70	Permethrin	183	163	41.24	<MB-8>	42.17	0.016
71	Halfenprox	263	265	43.09			0.0036
72	Cypermethrin	163	181	43.21			0.106
73	Fenvalerate	125	419	44.71	<MB-8>	42.17	0.17
74	Tralomethrin	181	253	46.12			0.089

表3 MA群農薬の添加回収率

(n=3)

	農薬名	キュウリ		ハクサイ		ニンジン	
		回収率		回収率		回収率	
		平均値 (%)	標準偏差	平均値 (%)	標準偏差	平均値 (%)	標準偏差
1	Dichlorvos	85.5	8.7	74.6	2.8	87.2	3.8
2	Isoproc carb	90.5	7.3	81.8	3.8	76.4	21.9
3	Chlorpropham	106.2	11.1	92.5	4.5	95.4	2.1
4	Cadusafos	108.5	14.1	89.5	4.1	95.5	2.3
5	α -BHC	86.4	1.6	80.8	1.5	86.8	5.0
6	β -BHC	85.5	0.7	79.7	3.1	82.5	3.9
7	γ -BHC	80.2	1.4	75.9	2.3	78.1	5.4
8	Terbufos	41.2	9.2	49.7	15.8	68.3	17.0
9	δ -BHC	84.9	0.9	79.1	2.6	80.5	4.0
10	Tefluthrin	85.9	1.7	75.7	0.5	84.0	3.6
11	Tolclofosmethyl	92.3	5.8	83.9	3.6	86.9	4.2
12	Pirimiphosmethyl	94.8	9.6	83.7	4.5	86.5	2.4
13	Thiobencarb	88.1	2.7	80.6	2.5	84.8	2.8
14	Chlorfluazuron	1.2	2.1	2.2	1.3	0.0	0.0
15	Fenthion	21.1	20.8	45.4	24.1	58.6	27.7
16	Fosthiazate	110.5	18.4	95.8	5.5	108.2	6.8
17	Pendimethalin	77.1	2.1	66.0	7.5	85.3	4.0
18	Captan	86.8	2.9	58.6	10.9	75.3	12.7
19	Chlorfenvinphos	88.1	7.5	78.2	3.8	81.5	1.9
20	Phenthoate	83.6	7.2	70.6	6.1	88.3	4.7
21	Butamifos	74.0	5.5	72.2	8.0	90.6	3.1
22	Flutoranil	96.1	4.3	84.3	4.1	90.3	3.6
23	Dieldrin	83.0	1.3	77.1	2.2	78.0	2.9
24	p,p'-DDE	82.6	0.3	78.0	2.6	77.9	3.9
25	Pretilachlor	84.8	1.4	77.9	2.8	79.0	1.7
26	Endorin	95.9	13.0	83.4	3.6	94.4	4.2
27	Fensulfothion	90.6	7.8	101.1	6.8	149.0	2.6
28	p,p'-DDD	88.0	1.1	83.6	4.3	88.1	4.6
29	o,p'-DDT	88.0	1.1	83.6	4.3	88.1	4.6
30	Pyrethrin	68.2	16.0	20.8	16.8	139.9	24.0
31	Lenacil	74.6	10.1	74.6	2.4	83.7	3.8
32	p,p'-DDT	82.4	2.2	75.0	4.7	77.4	1.8
33	Thenylchlor	77.3	3.9	74.2	2.3	81.2	2.9
34	Dicofol	87.6	3.8	75.1	4.6	61.1	18.1
35	Phosalon	119.6	12.7	91.2	3.8	103.7	7.0
36	Mefenacet	105.3	12.3	82.2	3.1	89.6	8.1
37	Fenarimol	98.6	9.7	76.8	7.1	81.5	1.6
38	Acrinathrin	94.1	14.6	63.8	5.4	93.9	10.7
39	Bitertanol	95.7	14.1	85.7	13.4	110.4	2.8
40	Cyfluthrin	99.6	10.9	81.6	2.9	91.7	8.1
41	Flucythrinate	101.8	12.7	80.4	3.9	88.5	8.8
42	Fluvalinate	101.9	3.1	87.3	5.4	102.8	16.1
43	Delthamethrin	107.7	17.0	86.1	9.3	97.3	11.8

3 結果及び考察

3.1 前処理法の検討

3.1.1 GPCによる分画

GPCカラムにフルバリネート (MW. 502.9) とキノメチオネート (MW. 234.3) を添加してそれぞれの溶出時間を調べた結果、分子量の大きいフルバリネートは15分 (56 mL) から溶出し始め、分子量の小さいキノメチオネートは31分 (124 mL) までに溶出した。この結果を基に74種類の農薬の溶出時間を検討したところ、メフェナセット (MW. 298.4) について

のみ35分 (140 mL) まで採取する必要があった。そこで、GPCによる溶出液を15分 (56 mL) から35分 (140 mL) までの84 mLを分取することとした。

3.1.2 ミニカラムによる精製

ENVI-Carb SPEとBond Elut PSAのミニカラムによるMA群農薬とMB群農薬についての回収率を検討した。MA群農薬については70~108%、MB群農薬についてはトリクロルホンの62%を除いて76~103%と良好な回収率が得られた。また、試料物に適用したところ、色素のほか、GC/MS測定時

表4 MB群農薬の添加回収率

(n = 3)

	農 薬 名	キ ャ ウ リ		ハ ク サ イ		ニ ン ジ ン	
		回 収 率		回 収 率		回 収 率	
		平均値 (%)	標準偏差	平均値 (%)	標準偏差	平均値 (%)	標準偏差
44	Trichlorfon	92.2	11.7	31.9	1.6	26.2	14.1
45	Ethoprophos	90.6	0.9	79.4	2.1	83.3	6.9
46	Dimethoate	95.3	6.0	84.4	1.6	88.4	8.7
47	Diazinon	86.2	3.4	78.5	2.3	86.8	5.2
48	Etrifos	85.2	3.9	76.6	1.3	81.5	7.2
49	Fenitrothion	88.9	3.7	83.3	4.9	86.7	9.9
50	Esprocarb	87.2	3.5	77.2	1.1	82.5	6.7
51	Aldrin	76.0	2.5	70.9	5.3	73.3	6.5
52	Malathion	86.4	1.5	76.9	2.2	77.4	5.9
53	Metolachlor	84.5	3.9	76.2	1.2	80.8	6.8
54	Diethofencarb	88.8	8.9	73.7	5.0	82.7	11.5
55	Chlorpyrifos	82.2	4.8	74.3	1.1	58.5	14.1
56	Quinalphos	89.4	1.7	77.4	1.6	85.3	9.0
57	Paclobutrazole	93.2	1.8	77.2	11.7	90.2	7.6
58	Imazalil	13.8	10.6	20.1	2.6	36.2	16.0
59	Prothiofos	82.6	3.9	73.8	1.4	80.2	7.9
60	Chlorbenzilate	85.7	2.1	76.3	1.2	82.1	7.3
61	Mepronil	91.4	4.8	77.8	1.5	53.8	22.4
62	Edifephos	84.4	4.6	72.7	2.4	79.8	9.9
63	Captafol	77.4	5.5	26.5	9.6	45.5	17.4
64	EPN	79.6	4.7	84.0	3.8	88.6	27.1
65	Bifenthrin	85.9	1.6	77.6	1.7	83.3	7.3
66	Tebufenpyrad	85.7	2.3	76.1	1.8	81.9	7.8
67	Pyriproxyfen	85.9	4.0	74.2	1.1	83.8	10.5
68	Cyhalothrin	90.0	6.4	73.6	2.4	88.9	15.4
69	Pyraclifos	106.1	14.9	80.7	6.3	102.0	27.3
70	Permethrin	88.3	4.0	77.5	1.8	84.4	8.8
71	Halfenprox	86.9	10.8	79.7	7.5	88.9	13.4
72	Cypermethrin	83.9	2.4	75.2	4.0	82.0	9.5
73	Fenvalerate	86.0	4.7	76.3	2.4	82.5	10.0
74	Tralomethrin	90.5	8.9	98.4	9.4	76.6	17.1

における夾雑成分の除去も認められ、優れた精製法と考えられた。

3.2 標準農薬のGC/MS測定条件の検討

本研究では多数の農薬を同時に測定するため、まずスキャンモードで各農薬の保持時間について検討した。各農薬の保持時間が重ならないようにキャリアーガス流量及びオーブンの昇温条件を検討したが完全にすべてのピークを分離することはできなかった。このため、保持時間が近接する農薬については別のグループに振り分け、最終的にMA群とMB群の2グループとして分析することにした。

次いで、SIMモードで各農薬を定量するため、MA群とMB群の農薬についてそれぞれ最適モニターイオンの設定を行った。モニターイオンは多数イオンの選択による感度低下を考慮して、1農薬につき1ターゲットイオンと1クオリファイイオンの2イオンとした。

また、同時取り込みイオン数を少なくして感度を上げるため、MA群で11グループ、MB群で8グルー

プのイオングループを設定した。

表1、表2にMA群及びMB群農薬のモニターイオン、保持時間、検出限界(S/N=3)について検討した結果を示した。最適な区切時間の設定により、取り込みイオン数が14イオンになったMB-3を除き、1グループ10イオン程度にすることにより良好な検出感度が得られたが、ピレスロイド系農薬の中のピレトリン、シベルメトリン、フルバリネート、フェンバレレートについては取り込みイオン数を少なくとも良好な感度が得られず、今後の課題として残った。

3.3 添加回収試験結果

MA群、MB群農薬における3作物での添加回収結果を表3、表4に示した。なお、回収率は3回の試験の平均値で示した。また、良好な回収率の基準は70%~120%の範囲とした。3作物とも良好な回収率が得られた農薬は、今回対象とした74農薬のうち60種類(81%)で、スクリーニング分析として十分利用できることが認められた。

2種類以上の作物で回収率が良好でなかった(70%未満または120%超)農薬は、テルブホス、クロロフルアズロン、フェンチオン、イマザリル、ピレトリン、トリクロロホン、カプタホールの7種類であった。このうちテルブホス、クロロフルアズロン、フェンチオンは平井ら⁵⁾も認めているように抽出操作あるいは測定中に分解され、回収率が低下したと思われる。ピレトリンは異性体が多く、夾雑ピークとの分離が十分ではないため回収率に影響が出たと推察された。トリクロロホンとカプタホールはGC/MSの注入口温度の影響により分解されやすいとの報告⁶⁾もあり、このことが回収率を低下させた原因と考えられる。イマザリルはアセトンでの抽出が不十分なためと、ピークのテーリングが著しいことからキャピラリーカラムへの吸着が回収率低下の原因と考えられる。

作物別ではキュウリでの回収率が最も良かったが、テルブホス、クロロフルアズロン、フェンチオン、イマザリルの4農薬については十分な回収率を得ることが出来なかった。ハクサイとニンジンではともに10農薬での回収率が悪く、このうち7農薬が共通していた。作物の種類によっては、酵素等の含有成分の影響により農薬が分解される等の現象が起こり⁷⁾結果的に回収率の悪い農薬もあると考えられるので、今後、これらの点の改良が必要と思われる。

また今回の添加回収試験では、農作物あるいは精製カラム等からのマトリックスの影響を受け、多くの農薬で異常に高い回収率を示す例が認められた。この対策として検量線用標準溶液を、試験溶液の注入前と後に挟み込んで測定することにより、マトリックス効果による影響を少なくすることができ、検出感度の再現性が向上した。

4 まとめ

ガスクロマトグラフ質量分析装置を用いた残留農薬

の一斉分析法の開発を目的として検討を行い、次の結果を得た。

- 1) 農産物からの抽出液をGPC及び活性炭・弱陰イオンミニカラムの組み合わせにより精製することによって迅速な試料調製が可能となった。
- 2) 74種類の農薬をGC/MS(SIM)で定量するための最適なモニターイオン(ターゲットイオン及びクオリファイイオン)を選択し決定するとともに、検出限界を算出した。
- 3) 代表的な3種類の農産物(キュウリ、ハクサイ、ニンジン)を用いて添加回収試験を実施し回収率について検討した結果、一部の農薬を除き良好な結果が得られた。

文 献

- 1) 厚生省告示第216号, 食品, 添加物等の規格基準の一部を改正する件, 平成11年10月1日(1999).
- 2) 小川正彦, 坂井亨, 大熊和行, 松本正, 久松由東, 中澤裕之: GPC及びGC/MS-SIMを用いた農産物中残留農薬の迅速一斉分析, 食衛誌, 38, 48-61, 1997.
- 3) 遠藤幸男, 保坂久義, 宮本文夫, 佐伯政信: 農薬の迅速分析法への適用性の検討(第II報), 千葉衛研報告, 22, 20-24, 1998.
- 4) 遠藤幸男, 保坂久義, 宮本文夫, 佐伯政信: 農薬の迅速分析法への適用性の検討(第III報), 千葉衛研報告, 22, 25-30, 1998.
- 5) 平井佐紀子, 陰地義樹, 佐々木美智子: グラフアイトカーボン系カートリッジを用いた農作物中残留有機リン系農薬の簡易分析法, 食衛誌, 36, 635-638, 1995.
- 6) 残留農薬簡易分析法開発検討委員会: 残留農薬多成分分析法の開発について, 食品衛生研究, 45, 31-49, 1995.

Method of Multi-Determination of Residual Pesticide Using GC-MS

Mitsuro TAKADA, Kimihito OTSUKA*

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

* Present Address : Gifu Prefectural Research Institute of Industrial Product Technology : 47, Kitaoyobi, Kasamatsu-cho, Hashima-gun, Gifu 501-6064, Japan

固相抽出によるハシリドコロ及びヒト血清中の アトロピン、スコポラミンの分析法

多田裕之, 白木康一, 吉田 勲, 中屋謙一, 飯沼宗和

要 旨

ハシリドコロ (*Scopolia japonica*) 植物体及びヒト血清中のアトロピン、スコポラミンを測定するため、強陽イオン交換カラムを用いて抽出し、分離定量する方法について検討した。定量は、ハシリドコロ植物体については高速液体クロマトグラフィーで、血清についてはNPD付きガスクロマトグラフィーで行った。ハシリドコロ植物体の添加回収試験では、葉、茎、根各部位におけるそれぞれの平均回収率は、92.2~99.3%であった。また、検出限界はアトロピンが1.1 $\mu\text{g/g}$ 、スコポラミンが0.68 $\mu\text{g/g}$ であった。血清における添加回収試験では、平均回収率で、アトロピンが104.5%、スコポラミンが99.4%であった。また、検出限界は、アトロピンが30 ng/mL、スコポラミンが15 ng/mLであった。

今回検討した分析法を用いれば、従来の溶媒抽出法に比べて迅速な分析が可能となり、また、食中毒時の血清分析においても有用な方法であると考えられる。

キーワード：ハシリドコロ、アトロピン、スコポラミン、血清、NPD付きガスクロマトグラフィー

1 緒 言

ナス科の植物であるハシリドコロ (*Scopolia japonica*) は、同じナス科のチョウセンアサガオ属と同様にアトロピン、スコポラミン等のトロパン系アルカロイドを含有しており、誤食による食中毒の原因植物の一つとなっている。

ハシリドコロによる食中毒時の原因特定のためハシリドコロ植物体中のアトロピン、スコポラミンを分析する場合、その抽出方法としては、アルカロイド薬物試験¹⁾及び食品中のトロパン系アルカロイド試験²⁾に用いられているスタス・オット法による溶媒抽出が考えられる。しかし、この方法では取り扱いに注意を要するエーテル等の有機溶媒を多量に使用する上、操作も煩雑で長時間を要するため、迅速で精度の良い分析法が望まれるところである。そこで、ミニカラムを使用した固相による抽出を行うことにより、少量の溶媒で迅速にアトロピン、スコポラミンを分析する方法について検討した。

アルカロイド薬物のミニカラムによる固相抽出法を用いた分析報告例は、オクタデシル (C18) カラムを用いた液状食品中のスコポラミン等の分析³⁾、C18 カラムを用いた尿中のアトロピン等の分析⁴⁾、C18 及び

シアソプロピル (CN) カラムを用いた尿中のスコポラミンの分析⁵⁾等があるが、いずれも逆相系カラムを使用しているため選択性に乏しく、アトロピン、スコポラミン両薬物を迅速簡便に精度良く分析するには不十分である。一方選択性が高く共存する夾雑物を効率的に除去可能なカラムとしてはイオン交換カラムが挙げられる。宮武ら⁶⁾は、強陽イオン交換カラムを抽出に使用した胃腸薬中のヒヨスチアミンの定量法を報告している。そこで今回、強陽イオン交換カラムで試料を抽出し、高速液体クロマトグラフ (HPLC) 法で分析する方法を検討した。

また、ヒト血清中のアトロピン、スコポラミンについて、植物体の場合と同様のミニカラムを用いて抽出し、分析定量する方法について検討した。体内に取り込まれた薬物は体内代謝を受けるため、時間とともに血中濃度は減少する。特にアトロピンの血中濃度は急速に減少するといわれている^{7, 8)}ため、少なくとも血清1 mLあたり数十ng程度の分析感度が必要と考えられる。そこで、測定は窒素化合物に特異的で夾雑物の影響を受けにくく、しかも比較的感度の高い窒素リン検出器付きガスクロマトグラフ (GC/NPD) で行い、血清中のアトロピン、スコポラミンについて分析

法を検討したので報告する。

2 実験方法

2.1 試料

ハシリドコロは、岐阜県郡上郡山中に自生していたものを採取し、生のまま用いた。血清は、血液採取後、約1時間放置してから2,500 rpmで10分間遠心分離し、その上澄液を使用した。

2.2 試薬及び精製用ミニカラム

アトロピンは、L-ヒヨスチアミンが抽出過程でラセミ化したものであり、また、分析データもL-ヒヨスチアミンと差がなかったため、東京化成工業製L-ヒヨスチアミンの特級品を標準品として用いた。臭化水素酸スコポラミンは、東京化成工業製の特級品を標準品として用いた。ブルシン、リン酸二水素カリウム、トリエチルアミンはキシダ化学、リン酸は和光純薬工業、アンモニア水(28%)はナカライテスク製の特級品を用いた。メタノールはキシダ化学製のHPLC用を用いた。HPLC用アセトニトリルは和光純薬工業製を用いた。

精製カラムは、ボンドエルト LRC SCX 100 mg (バリアン製)を用いた。

2.3 装置

2.3.1 HPLC 及び分析条件

島津製作所のシステムコントローラー SCL-10A, ポンプ LC-10AD, 検出器 SPD-10A, デガッサー DG U-3A, カラム恒温槽 CTO-10A, データ処理装置 C-R7A plusを用いた。

分析条件は、以下の方法(日本薬局方ロートコンの定量法に準ずる)で行った。

カラム: TSKgel ODS-80T_M (3.9φ×150 mm, 5 μm, 東ソー)

検出器: UV 210 nm

カラムオープン温度: 40 °C

移動相: 1% トリエチルアミン-50mM リン酸水素一カリウム(pH 3.5): アセトニトリル (9:1)

流速: 1.0 mL/min.

注入量: 20 μL

2.3.2 GC/NPD

ヒューレットパッカード HP5890 series II (オートインジェクター ヒューレットパッカード 7673 付き)

分析条件

カラム: HP-1 (0.25 mm I.D.×30m, 0.25 μm film, アジレント)

カラム温度: 160 °Cで2分間保持, その後毎分30 °Cで

290 °Cまで昇温し, 290 °Cで3分間保持する。

注入口温度: 250 °C

検出器温度: 290 °C

キャリアーガス: ヘリウム

流速: 1.5 mL/min.

注入量: 1 μL (スプリットレス)

2.3.3 ホモジナイザー

マイクロテック・ニチオン社ヒスコトロン NS50を用いた。

2.4 試料溶液及び標準溶液の調製

2.4.1 ハシリドコロ植物体

図1に示すように、試料を細切してその1 gを遠心管に秤取し、メタノール15 mLを加え高速ホモジナイザーにより15,000~20,000 rpmで5分間ホモジナイズした。ホモジナイザーは水5 mLで洗浄し洗液は試料液に合わせ、4,500 rpmで5分間遠心分離を行い、上澄液を50 mLメスフラスコに分取した。更に残渣にpH 5.5の100 mMリン酸水素一カリウム溶液(以下リン酸緩衝液と言う)15 mL加え、15,000~20,000 rpmで3分間ホモジナイズした。4,500 rpmで5分間遠心分離後、上澄液を先の50 mLメスフラスコに取り、リン酸緩衝液を加えて50 mLとした。30分静置し、上澄液1 mLをあらかじめメタノール5 mL、リン酸緩衝液2 mLで洗浄したBOND ELUT LRC SCX 100 mgに毎分2 mL以下の速度で通した。次にカラムを水2 mL、メタノール5 mLで洗浄した後、2%アンモニア水含有アセトン2 mLにより、流速を毎分約0.5 mLでアトロピン、スコポラミンを溶出させた。溶出液を40 °C以下で減圧乾固し、ブルシン(内標準)を20 mg/L含む移動相1 mLに溶解し、3,000 rpmで5分間遠心分離し、その上澄液を試料溶液とした。

標準溶液は、アトロピン、スコポラミンが各1,000 μg/mLになるようメタノールで溶解し、各溶液を等量混合し混合標準原液とした。混合標準原液を移動相で希釈し、また内標準物質であるブルシンを20 mg/Lになるよう混入し、標準溶液を調製した。

2.4.2 血清

血清2 mLに対しリン酸緩衝液4 mLを加え混和した溶液を、あらかじめメタノール5 mL、リン酸緩衝液2 mLで洗浄したボンドエルト LRC SCX 100 mgに通し、以下ハシリドコロ植物体と同様に操作した。ただし、減圧乾固後の溶解液は、メタノール0.5 mLとした。

標準溶液は、混合標準原液をメタノールで希釈して調製した。

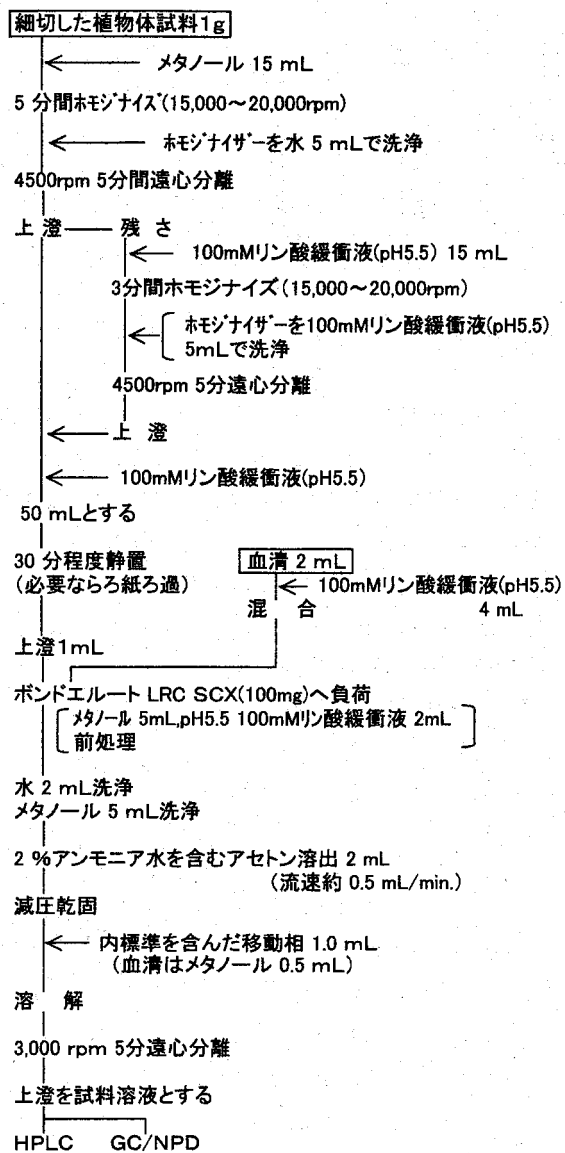


図1 抽出フロー

2.5 精製カラムに対するメタノールの吸着限度

植物体の抽出溶液はメタノールを30%含有する。このため5~40%のメタノールを含有するリン酸緩衝液を用いて、アトロピン、スコポラミン各20 mg/Lの試料を調製し、その1 mLを精製カラムに通しメタノールによる精製カラムへの吸着阻害について検討した。

2.6 精製カラムからの溶出液の検討

精製カラムからの溶出液にはアンモニア水を含むアセトンを用いたが、アンモニア水の濃度及び溶出容量について、アトロピン、スコポラミン各500 ng/mLを含むリン酸緩衝液2 mLを試料とし検討した。アンモニア水の濃度は1%及び2%とし、測定はHPLC法

で行った。ただし、内部標準物質であるブルシンの濃度は1 mg/Lとした。

2.7 添加回収試験及び検出限界

植物体の場合は、葉、茎、根それぞれ1 gにアトロピン、スコポラミンを各0.5 mg添加し、各試料について3回のくりかえし添加回収試験を行いその平均値を算出した。検出限界は、日本薬局方参考情報の分析法バリデーションの項に示す方法(スロープ法)⁹⁾により算出した。

血清の場合は、血清2 mLにアトロピン、スコポラミンをそれぞれ100 ng添加し、3回のくりかえし添加回収試験を行った。検出限界はS/N比3として算出した。

3 結果及び考察

3.1 抽出操作

ホモジナイズに用いる溶媒は、リン酸緩衝液のみで行った場合、葉が十分に破碎されず、抽出効率が低下することが懸念されたため、1回目のホモジナイズはメタノールで行った。

陽イオン交換カラムには、弱イオン交換と強イオン交換のタイプがあるが、アトロピンはイオン強度が比較的高く、スコポラミンのそれは低い方であるため、両物質を吸着させるためには強イオン交換タイプを用いる必要がある。よってベンゼンスルホン酸をイオン交換基に持つカラムを選択した。また、アトロピンは強イオン性であるため、溶出溶媒のpHをかなり高く設定しなければならないが、水酸化ナトリウム等の強アルカリを使用するとエステル結合が分解する恐れがあり、また除去の容易性を考え、溶出溶媒のpH調製にはアンモニア水を用いた。

更に、溶出溶媒に用いる有機溶媒としては、酢酸エチル、アセトン、メタノール等の溶媒が考えられたが、酢酸エチルでは、アトロピンの溶出が不完全であり、また、メタノールでは夾雑物の溶出が多かった。アセトンでは、アトロピン、スコポラミンの溶出も良好で、夾雑物の溶出も比較的少なかったため、この溶媒を使用した。

3.2 精製カラムに対するメタノールの影響

メタノール等の有機溶媒が存在するとイオン化が抑制されるため、イオン交換カラムへの吸着が阻害される可能性がある。そこで、リン酸緩衝液中に含まれるメタノールの影響について検討したところ、精製カラムへの吸着阻害は、メタノール濃度40%まで認められなかった(図2)。更に、リン酸緩衝液のpHは5.5

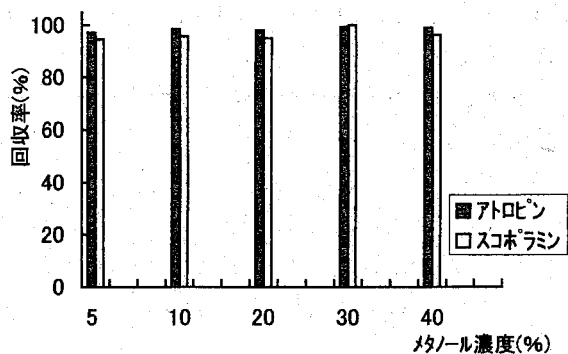


図2 メタノール濃度による回収率への影響

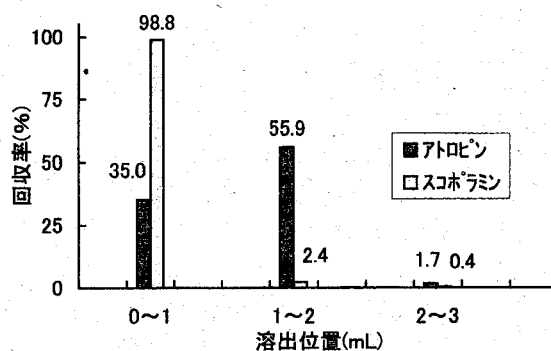


図3 精製カラムからの溶出 (アンモニア水1%-アセトン)

に設定したが、これはアトロピン、スコポラミンのpKa値がそれぞれ9.9、7.6であることから、両物質を理論上ほぼ100%解離させ得るpH値を選定したためである。メタノールを混入しないで使用する血清の場合は、夾雑物の解離を出来る限り抑制するために、pH値をさらにアルカリ側に移動できる可能性がある。しかし、今回の分析法では、迅速簡便に行えることに重きを置いているため、血清用に新たな緩衝液を検討することは行わなかった。

3.3 溶出溶媒のアンモニア水濃度及び溶出容量

アンモニア水濃度1%の場合、スコポラミンは1mLまでの溶出容量に99.8%が溶出され、2mLまでにはほぼ100%溶出された。アトロピンについては2mLまでに90.9%が溶出されたが、3mLにおいても1.7%溶出した(図3)。一方、アンモニア水濃度2%では、スコポラミン、アトロピン双方共1mLまでに各々100.8%、96.3%溶出され、2mLではほぼ100%溶出された(図4)。この結果から、溶出溶媒のアンモニア水濃度は2%とし、溶出容量は2mLとした。

3.4 GC/NPD条件

アトロピンはイオン性が強く吸着を起こしやすい物質であるため、カラムは無極性のジメチルポリシロキサンを100%液相に用いたHP-1を用い、また、昇温

条件は初期温度160℃と比較的高く設定し、温度上昇率も毎分30℃と高くした。50~400ng/mLにおける、各濃度3回の平均値による検量線(図5)では、Y切片が負の値となっており、カラムへの吸着が起こっているものと推察されるが、相関係数はアトロピン、スコポラミン共に0.999であり直線性は良好であった。

3.5 添加回収試験及び検出限界

3.5.1 ハシリドコロ植物体

茎での添加回収率は、アトロピンが92.2%、スコポラミンが92.6%であり若干低い値となったが、他の部位での回収率については、96%以上であり、良好な結果であった(表1)。茎については、ホモジナイズ後の遠心分離において、葉、根に比べて多少沈殿物と溶媒との分離が悪かったため、上澄液の採取が完全に行えなかった可能性がある。遠心分離時間の延長

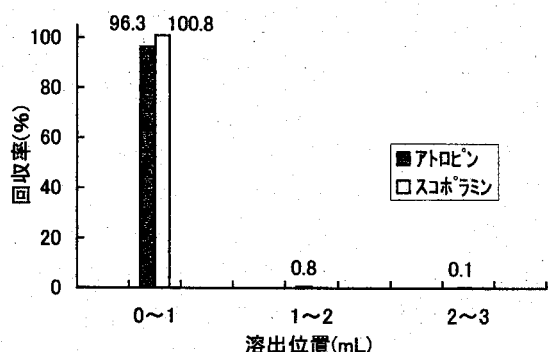


図4 精製カラムからの溶出 (アンモニア水2%-アセトン)

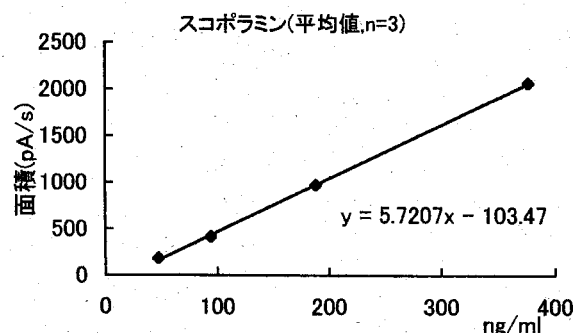
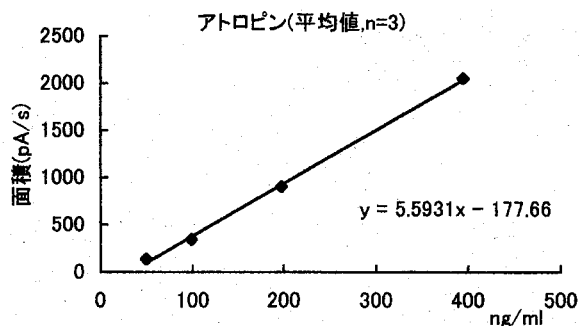


図5 検量線 (GC/NPD)

表1 植物体添加回収率

		アトロピン (0.49mg添加)			スコポラミン (0.47mg添加)		
		回収率 (%)	平均 (%)	C.V. (%)	回収率 (%)	平均 (%)	C.V. (%)
葉	1	97.75	98.5	0.8	99.08	99.6	0.6
	2	98.46			99.48		
	3	99.34			100.34		
茎	1	98.35	92.2	6.2	90.41	92.6	3.6
	2	91.11			96.39		
	3	87.08			90.89		
根	1	94.02	96.6	2.5	99.08	99.3	0.2
	2	98.64			99.46		
	3	97.23			99.22		

表2 血清添加回収率

No	アトロピン 98.7ng/2mL血清		スコポラミン 100.0ng/2mL血清	
	ng/2mL血清	回収率 (%)	ng/2mL血清	回収率 (%)
1	97.88	99.17	94.15	94.15
2	100.50	101.82	95.70	95.70
3	110.91	112.37	108.41	108.41
平均値	103.09	104.5	99.42	99.4
CV (%)	—	6.68	—	7.87

等今後検討する必要がある。検出限界は、アトロピンが1.1 μ g/g、スコポラミンが0.68 μ g/gであった。

3.5.2 血清

血清におけるアトロピン、スコポラミンの平均回収率はそれぞれ104.5%、99.4%であり、良好な結果であった(表2)。検出限界は、血清1mLあたりアトロピンが30ng、スコポラミンが15ngであった。Hayden P. W. ら⁷⁾及びBerghen L. ら⁸⁾は、アトロピンの治療目的の静脈注射投与における血漿中濃度は、数ng/mLへと急速に減少し、その後緩やかに減少すると報告している。また、アトロピンの中毒量は成人において10~60mgであると報告されている¹⁾ことから、中毒時の摂取量を10mgと仮定したとき、アトロピンの血清中濃度はおおそ数十ng/mL程度になると概算される。このため中毒時を想定した場合、この程度の分析感度は必要と考えられるが、今回の血清分析法を用いた場合、十分ではないが食中毒時の原因物質特定に用いることは可能であると考えられる。

今回検討した分析方法より高感度な血液分析法としては、Xu A. らによるLC/MS/MS法¹⁰⁾(L-ヒヨスチアミン)、Koprda V. らによるGC/MS法¹¹⁾(アトロピン、スコポラミン)等があり、これらの分析法での検出限界は、血漿1mLあたり数pg~数ngと報告

されている。しかし、操作が複雑であり簡便な方法とはいえない。また、GC/NPDを用いた方法としては、Holstege D. M. らによるアルカロイドのスクリーニング法(アトロピン等)¹²⁾があるが、アトロピンの検出限界が血清1mLあたり100ngであり、血清分析には感度不足であると考えられる。今後更に検出感度の向上等の課題を残すものの、今回検討した試験方法を用いれば、食中毒時の血清中アトロピン、スコポラミンの分析の迅速簡便法として有用であると考えられる。

4 総括

ハシリドコロ植物体あるいは、中毒患者血清中のアトロピン、スコポラミンの定量法について検討した。精製カラムとしてボンドエルトLRC SCXを用いることにより、従来の溶媒抽出法に比べて迅速な分析が可能となり、回収率も良好であった。また、血清分析における検出限界は、アトロピン、スコポラミンで各々30ng、15ng(血清1mLあたり)であり、食中毒時における原因究明のため有用であると考えられる。

謝辞

植物体採取に協力いただいた岐阜地域保健所本巣山

県センター衛生課に、また血液採取に協力いただいた
岐阜地域保健所健康増進課に感謝いたします。

文 献

- 1) 日本薬学会編, 薬毒物化学試験法と注解, 205-210, 南山堂, 1992.
- 2) 日本薬学会編, 衛生試験法・注解2000, 247-249, 金原出版, 2000.
- 3) Lin L. A. : Detection of alkaloids in foods with a multi-detector high-performance liquid chromatographic system. *J. Chromatogr.*, **632**, 69-78, 1993.
- 4) 矢部薫, 遠藤敦史, 飴野清, 福家千昭, 飴野節子, 霧生孝弘, 篠原豊彦, 井尻厳 : 尿中薬物量からの投与量推定, 法医学の実際と研究, **34**, 161-165, 1991.
- 5) Whelpton R., Hurst P. R., Metcalfe R. F., Saunders S. A. : Liquid chromatographic determination of hyoscine (scopolamine) in urine using solid phase extraction, *Biomed. Chromatogr.*, **6**, 198-204, 1992.
- 6) 宮武ノリエ, 重岡捨身, 寺島潔, 長島真知子, 上原真一, 秋山和幸 : 高速液体クロマトグラフィーによる胃腸薬中のヒヨスチアミンの定量, 東京衛研年報, **41**, 47-50, 1990.
- 7) Hayden P. W., Larson S. M., and Lakshminarayanan S. : Atropine clearance from human plasma, *J. Nucl. Med.*, **20**, 366-367, 1979.
- 8) Berghem L., Bergman U., Schildta B., Sorbo B. : Plasma atropine concentrations determined by radioimmunoassay after single i.v. and i.m. administration, *Br. J. Anaesth.*, **52**, 597-601, 1980.
- 9) 厚生労働省第十四改正日本薬局方参考情報14 分析法バリデーション, 1249
- 10) Xu A., Havel J., Linderholm K., Hulse J. : Development and validation of an LC/MS/MS method for the determination of L-hyoscyamine in human plasma, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **14**, 33-42, 1995.
- 11) Koprda V., Bohov P., Smisterova J., Bohacik L. : Methods of assessment of atropine and scopolamine levels in transdermal permeation. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **188**, 439-451, 1994.
- 12) Holstege D. M., Seiber J. N., Galey F. D. : Rapid multiresidue screen for alkaloids in plant material and biological samples, *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 691-699, 1995.

Analysis of Atropine and Scopolamine in *Scopolia japonica* and Human Serum Using Solid Phase Extraction

Hiroyuki TADA, Kouichi SHIRAKI, Isao YOSHIDA, Ken-ichi NAKAYA, Munekazu IINUMA

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

高齢者養護施設におけるインフルエンザ感染

猿渡正子, 青木 聡, 所 光男

要 旨

1998年11月から翌3月のインフルエンザ患者発生シーズンに、県内3カ所の高齢者養護施設においてインフルエンザ感染状況調査を行った。かぜ様患者の発生率には施設間で差が見られ、それぞれ42.9%、15.0%、4.8%であった。3施設中患者発生率の高かった2施設においてかぜ様症状を有する入居者の咽頭うがい液材料からインフルエンザウイルスが検出され感染が確認された。

インフルエンザウイルス検出時期の前後1ヶ月間を10日ごとに区切り、施設内の温度湿度の平均値を比較したところ施設間に差が認められた。室温は0.7~7.4℃の差が見られ、絶対湿度は2施設では7.0~7.5 g/m³の範囲で同程度の値を示したが、残りの施設では5.1~5.4 g/m³と低い値を示していた。

調査対象施設なかぜ様患者発生率の最も高かった施設の室内温度は23.8~24.7℃であり他施設より6~7.4℃高く、絶対湿度はインフルエンザウイルスが6時間50%生存可能な5 g/m³以下に近い値5.1~5.4 g/m³であり他の施設より1.7~1.9 g/m³低かった。

キーワード：インフルエンザ感染、高齢者養護施設、室温、室内湿度

1 はじめに

1996年から1997年のインフルエンザ流行シーズンに、高齢者養護施設において多数の入居者がインフルエンザに感染し、肺炎等を併発、重篤な症状を呈したり、亡くなられた事例がマスコミ等で報道された。これまで高齢者施設内におけるインフルエンザ感染実体の詳細な調査は行われていない。

インフルエンザが集団内で流行するためには、集団内にインフルエンザウイルスが存在しなければならない。また、感染する宿主がいなければならない。さらに発症した患者からくしゃみあるいは咳でウイルスが空中に飛散し、放出されたウイルスが一定時間感染力

を保たなければならない。ウイルスの感染力は低温低湿度で長時間持続するが、高温多湿で速やかに失活することはよく知られている。今回、高齢者養護施設においてインフルエンザの感染状況を把握すると同時にウイルスの感染力の持続に影響を持つ施設内の温度、湿度をモニターし、インフルエンザ感染との相関性を検討したので報告する。

2 調査方法

2.1 調査項目

- 1) 入居者のインフルエンザウイルス感染状況
- 2) 施設内の温度、湿度、絶対湿度（空中水分量）

表1 検体採取と採取検体数

検体採取日 施設	11月			12月				1月				2月				3月			計	
	16	25	30	14	15	16	20	11	13	18	25	1	2	7	15	16	1	15		16
A	20	20		20		20		20	20	19		19	20	20			20	20		238
B				21				19					19				19			78
C	14			*14				13				13		14			*10			78

*:採血を併せて実施

表4 HI抗体検査結果

入居者	症 状	ウイルス 検 出	H I 抗体価						
			A 香港		A ソ連		B		
			12月	3月	12月	3月	12月	3月	
1			<10	<10	<10	<10	<10	<10	
2	有り	A香港型	20	160	<10	10	<10	<10	有意抗体上昇
3			40	≥320	<10	<10	<10	<10	有意抗体上昇
4	有り		40		<10		<10		
5			20	≥320	<10	≥320	80	≥320	
6			<10	80	<10	≥320	<10	160	
7			40	20	20	20	<10	<10	
8			<10	<10	<10	<10	20	20	
9			<10	≥1024	<10	<10	20	20	有意抗体上昇
10	有り	A香港型	<10		<10		<10		
11	有り		<10		<10		<10		
12			10	10	<10	<10	<10	<10	
13	有り	A香港型	20	≥320	10	10	160	160	有意抗体上昇
14	有り		<10		<10		<10		

No. 5, 6 は調査期間内にワクチン接種
 使用抗原は A 香港型:A/Sydoney/5/97
 A ソ連型:A/Beijing/262/95
 B 型:B/Harbin/7/94 を用いた.

表5 施設別感染状況

施設	かぜ様患者発生率 (有症者/調査数)	ウイルス検出率 (ウイルス検出/調査数)	抗体上昇者率 (有意抗体上昇/検査数)
A	3人/20人 (15.0%)	3人/20人 (15.0%)	NT
B	1人/21人 (4.8%)	0人/21人 (0.0%)	NT
C	6人/14人 (42.9%)	3人/14人 (21.4%)	4人/10人 (40.0%)

NT: 検査せず

絶対湿度 (absolute humidity)

$$a \text{ (K. gm}^{-3}\text{)} = \epsilon \text{ esat (t) / R}_d \text{ T} \times U$$

$$\epsilon \text{ (乾燥空気と水蒸気の期待定数の比)} =$$

$$M_v / M_d = 0.622$$

相対湿度 (relative humidity)

$$U \% = e / \text{esat (t)} \times 100$$

$$0^\circ\text{C (T=273.15K)} \quad 0^\circ\text{C (t=0)}$$

$$e = \text{水蒸気} \quad \text{esat (t)} = \text{飽和水蒸気圧}$$

$$R_d = \text{乾燥空気の気体定数} = 287 \text{ J. Kg}^{-1}\text{K}$$

$$M_v = \text{水蒸気の分子量} = 18.02$$

$$M_d = \text{乾燥空気の分子量} = 28.96$$

3 結 果

3.1 ウイルス検出結果 (表3)

3施設の入居者から採取した394検体についてウイルス分離を行い、1月18, 25日, 2月1, 2日採取71検体についてはRT-PCRによる遺伝子検出を行った。3施設中2施設の8検体6人の検体からA香港型インフルエンザウイルスを検出した。

ウイルスが検出された時期は1月25日から2月2日の間であった。A施設においては1月25日採取3検体, 2月1日採取2検体からウイルスが検出され, 2月1日検体2名は前回の検出者と同一人であった。C施設においては2月2日採取の3検体からA香港型

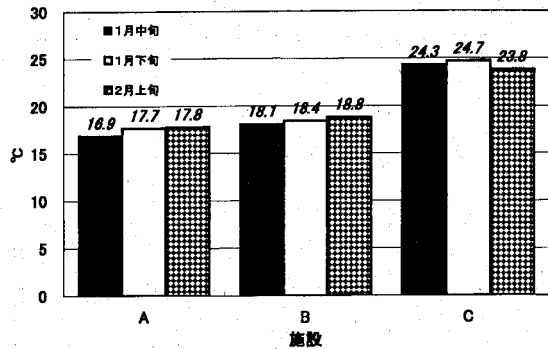


図1 施設内温度

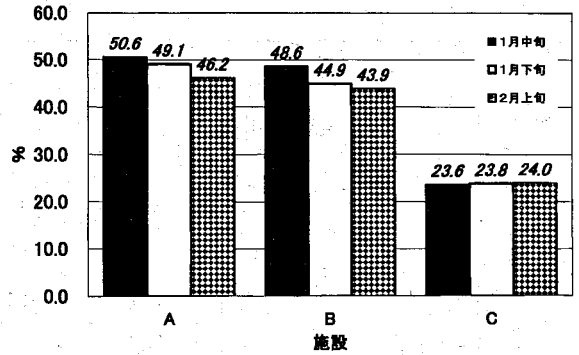


図2 施設内相対湿度

インフルエンザウイルスが検出された。

3.2 HI抗体検査結果

C施設の入居者から12月に14人、3月に10人から採取した血液材料24検体10ペアについてHI試験を行った。HI試験結果は表4に示したが、10ペア中A香港型にのみ有意抗体上昇を示したものは4ペアあった。A香港型、Aソ連型及びB型の3つの型全てに有意抗体上昇を示したのも2ペアあったが、この上昇はワクチン接種によるものであった。

3.3 インフルエンザ感染状況

インフルエンザ感染状況をかぜ症状の発症率、ウイルス検出、抗体上昇について施設ごとにまとめたものを表5に示した。施設別に発症率、ウイルス検出率を比較してみるとC施設が最も多く(42.9, 21.4%)、次いでB施設(15.0, 15.0%)、A施設(4.8, 0.0%)であった。

3.4 施設内の温度湿度環境測定結果

インフルエンザ流行期の1月20日から2月10日までの期間を10日ごとに区切り、各施設ごとの温度、湿度、絶対湿度の代表値の平均を図1、図2、図3に示した。施設内温度についてはA施設(16.9, 17.7, 17.8°C)、B施設(18.1, 18.4, 18.8°C)においては期間を通じ0.7~1.2°C程度の差ではほぼ同程度の温度を示

したが、C施設においては24.3, 24.7, 23.8°Cであり他施設より5~7.4°Cほど高かった。施設内の湿度はA施設は50.6, 49.1, 46.2%でありB施設の48.6, 44.9, 43.9%、と同様の値を示したが、C施設では23.6, 23.8, 24.0%と他施設に比べかなり低い値を示した。絶対湿度はA施設では7.3, 7.4, 7.0 g/m³でありB施設の7.5, 7.1, 7.1 g/m³と同様の値を示していたがC施設では5.2, 5.4, 5.1 g/m³と他施設に比べ1.7~1.9 g/m³ほど低い値を示した。

4 考 察

今回の調査で3施設中2施設のかぜ症状を呈した入居者より1月25日採取検体、2月1日、2日採取検体からA香港型ウイルスを検出した。サンプリング間隔が施設により異なっていたが、1月25日頃から2月2日頃にかけて2施設内にはインフルエンザウイルスが侵入し感染が生じていたことが確認された。施設におけるかぜ様患者発生状況を見てみると、施設間に差がみられ、患者発生の多いところでは42.9%、少ないところでは4.8%であった。ウイルス検出だけから感染状況をみると、各施設は21.4%、15.0%、0.0%であるが、かぜ様症状の有る者を加えると42.9%、15.0%、4.8%とその差は広がった。抗体検査が実施できたのはC施設のみであり、他の施設では実施されていないため抗体測定結果を加えた感染者率での施設間の比較はできないが、抗体有意上昇者を加えてみるとC施設内の感染者は8人、57.0%となり、さらにその感染率は上昇した。C施設内で大きなインフルエンザの流行があったことが推察される。

このシーズンの岐阜県内のインフルエンザの流行規模は県医療整備課への報告によると学童の患者数は27,247人、岐阜県感染症サーベイランス情報では6,337人と中規模であった。これらのことを勘案すると、B施設においては発症者1名でありサンプリング

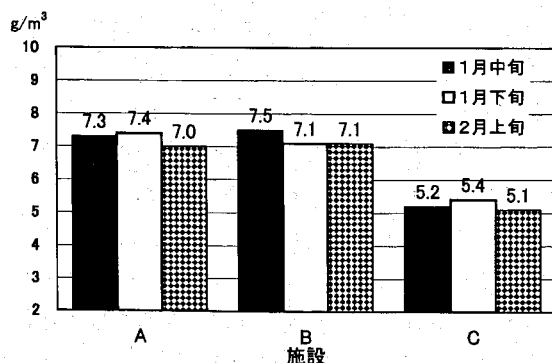


図3 施設内絶対湿度

前後のかぜ様症状を呈する者も聞き取り調査ではいなかったことから、施設内へのウイルス侵入は無かったと思われる。

インフルエンザウイルスが集団内で流行を引き起こすには、第一に集団内にウイルスが存在すること、第二にそのウイルスに感染する宿主が存在すること、第三に患者から咳くしゃみ等で空中に飛散し放出されたウイルスが一定時間感染力を保持することがあげられる。第二の宿主に関してはウイルスに対する有効な抗体の保有、免疫機能が十分であるかどうか等が重要となってくるが、ウイルスの抗原変異、新型ウイルス出現により宿主の感受性は大きく影響を受ける。第三の放出されたウイルスの感染力は低温低湿度で長時間持続し、高温多湿では速やかに失活する^{5, 10)}。加地⁴⁾、横井ら^{6, 7)}、庄司⁸⁾は、気象条件とインフルエンザの流行の関連について分析を行っているが、庄司は、気温よりも湿度がインフルエンザ流行に影響が大きいと述べ、Harperのデータの相対湿度を絶対湿度に置き換え湿度とインフルエンザ感染力については絶対湿度5 g/m³以下ではウイルスの6時間生存率は50%であり、7 g/m³では20%、10 g/m³では5%と算出している⁹⁾。さらに日本におけるインフルエンザ流行開始時期を絶対湿度との関連で分析し、地域特性はあるが温帯の日本では絶対湿度が10 g/m³以下であることがインフルエンザ流行の条件であると述べている⁹⁾。今回我々が行った調査結果では、入居者が集まる部屋(食堂、集会室)と入居者の個室について温度湿度の調査を実施したが、患者発生率の高かった施設の室内温度は他施設より6~7.4℃高く、絶対湿度は1.9~1.7 g/m³低く、Harperや庄司の示したインフルエンザウイルスが6時間50%生存可能な数値5 g/m³以下に近い値を示していた。このことは、この施設内では、患者から放出されたウイルスが長時間にわたって感染力を持続し、他の入居者や職員への感染機会が持続していたことを示唆している。

さらに、ウイルス検出においても同一人から1月25日と2月1日にウイルスが検出されたケースが2例あり、1週間以上にわたってウイルスが放出されていたことが確認された。このことから、免疫力、基礎体力の低下している高齢者においてはウイルスの排出が長期にわたるケースの可能性が推測される。高齢者養護施設においては、特に介護等の関連で室温の確保が必要とされ、室内の乾燥、換気不足、さらに患者の長期ウイルス排出等の条件が重なり、感染力を持つウイルスが長期にわたり飛沫核となり存在することが懸念さ

れる。このような高齢者養護施設にインフルエンザウイルスが侵入した場合の対策としては、感染の機会を減らすため湿度環境に留意し、換気によりウイルス量を減少させることが、特に入居者の集まる区域において必要と思われる。

これまで屋外の気温、湿度とインフルエンザ流行に関する調査はあったが、今回我々が行った「インフルエンザ流行期間中の居住空間における温度湿度をモニターし、インフルエンザ感染との相関性を検討した報告」は無く貴重なデータと思われる。

謝 辞

本調査に協力していただいた県内の3施設の職員及び入居者の皆様、検体採取に尽力いただいた当研究所の山岡一清氏、中川裕美氏に心から深謝いたします。

文 献

- 1) 国立予防衛生研究所学友会編：ウイルス実験学各論，293-300，丸善，1982.
- 2) 国立予防衛生研究所学友会編：ウイルス実験学総論，164-167，丸善，1967.
- 3) 清水英明：インフルエンザの検査法，モダンメディア，43，20-27，1997.
- 4) 加地正一郎編：インフルエンザ研究の進歩，92-93，近代出版，1976.
- 5) Harper, G. J.: Airborne micro-organisms; survival tests with four viruses, *J. Hyg. Camb.* 59, 479-486, 1961.
- 6) 横井忠滋，加地正一郎：気候とかぜ，臨床と研究，65，3445-3448，1988.
- 7) 横井忠滋：反復感染症—環境要因の立場から—(気象因子の影響について)，*JOHNS*, 11, 1557-1560, 1989.
- 8) 庄司眞：季節とかぜ—特にインフルエンザの流行について，臨床と研究，71，3030-3038，1997.
- 9) 庄司眞：気象とインフルエンザの流行，*J. Natl. Inst. Public Health*, 48, 282-290, 1999.
- 10) Loosli, C. G.: Experimental Air borne influenza infection I, influence of humidity survival of virus in Air, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med*, 53, 205-206, 1943.
- 11) 二宮洗三：気象がわかる数と式，58-78，オーム社，2000.

Influenzavirus Infection in Elderly Peoples in Nursing Homes

Seiko SAWATARI, Satoru AOKI, Mituo TOKORO

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

岐阜県民の破傷風・ジフテリアに対する抗体保有状況

1. 年齢別破傷風抗毒素保有率

野田伸司, 猿渡正子, 青木 聡, 所 光男,
山崎嘉久*, 山本直人**, 住 亮一**, 西松 浩***

要 旨

1998~1999年に岐阜県民から採取された血清560検体について、破傷風に対する抗体保有状況を調査し、以下の成績を得た。

1. 破傷風トキソイドは、1968年頃より本格的接種が開始されたが、この時期に対象となった30歳代を境に抗体陰性者が急増し、現行ワクチンの効果が示された。
2. 中高年者のほとんどは抗体陰性であり患者も50歳以上に多く見られること、また個人防衛の観点からも破傷風トキソイドの積極的接種が必要と思われた。
3. 岐阜県のワクチン接種率はI期は全国平均より低く、II期は逆に高い傾向にあった。

1. はじめに

破傷風毒素は、ボツリヌス毒素と並んで最も致死活性の高い細菌毒素で、極微量で発症するため病後免疫や不顕性感染による免疫は期待できない。そこで各国とも破傷風トキソイドによる予防接種が行われている。日本では、破傷風が伝染病ではないとの理由で、予防接種の対象になっておらず、本格的接種はDPT（ジフテリア・百日咳・破傷風の3種混合）ワクチンとして始まった1968年からである¹⁾。

しかし、破傷風は1994年の予防接種法の一部改正で予防接種対象疾病に追加されたが、非対象の時期が長かったため接種後の抗体保有状況は調査されておらず、厚生省が毎年実施している「伝染病流行予測調査事業」でも、1998年に全国9都道県で実施されるまで調査されることがなかった。また、この調査においては対象年齢が16歳以下に限定されたため、成人の状況は把握されなかった。

破傷風患者は、1950年前後の約2,000人から1980年には約50人に減少したが、以後はほぼ変化なく推移している。また、これら患者の大多数は成人で、特に50歳以上に多く見られる²⁾。

1999年から施行された感染症新法では、4類感染

症の全数把握対象疾病として、全例報告が義務付けられた。しかし、県民の抗体保有状況は全く不明で、感染防御ラインとされる0.01単位¹⁾の獲得状況を把握することは、死亡率が極めて高い破傷風対策上重要と考えられる。今回、私達は岐阜県民の抗体保有状況を調査したので、その成績を報告する。

2. 材料と方法

2.1 対象血清

15歳以下の血清は、1998~1999年に岐阜病院小児科を受診した患児より、保護者の同意を得て100検体採取した。

16~64歳の血清は、1999年1~3月に岐阜県血液センターで採取された460検体で、年齢以外はアトラダムに収集された。

2.2 ワクチン接種状況の調査

全国の接種状況は「予防接種法令集」³⁾より、県の接種状況は「保健予防業務関係資料」⁴⁾より集計した。

2.3 抗体測定方法

化血研の破傷風抗体測定用KPAキットを用い、間接赤血球凝集反応定量法⁵⁾で実施した。0.01IU (Inter Unit)/ml以上を陽性、それ未満を陰性と判定した。

岐阜県保健環境研究所：504-0838 岐阜県各務原市那加不動丘1-1

* 県立岐阜病院小児科：500-8717 岐阜市野一色4-6-1

** 岐阜県赤十字血液センター：500-8269 岐阜市西部中島2-9

*** 岐阜県保健医療課：500-8570 岐阜市藪田南2-1-1

表1 DPTワクチンおよびDTトキソイド接種率の推移 (%)

年	I期 (初回)		I期 (追加)		II期	
	岐阜県	全 国	岐阜県	全 国	岐阜県	全 国
1980	77.0		72.6		92.0	
	80.6		75.5		90.6	
	73.1		71.6		92.3	
	69.5		75.2		91.7	
	70.8		70.2		91.4	
1985	71.3		71.8		90.9	
	80.0		79.5		86.9	
	79.5		70.9		88.7	
	77.3		71.9		88.1	
	77.5		78.2		89.6	
1990	75.0	87.3	79.7	79.9	85.6	79.6
	81.3	92.8	78.7	95.4	91.3	81.3
	79.2	89.0	82.3	91.7	90.8	80.7
	72.5	85.4	78.9	85.0	92.9	82.3
	70.8	85.4	62.2	80.3	88.2	79.8
1995	64.4	101	77.2	82.1	87.8	73.0
	60.6	102	73.1	91.6	88.1	69.1
1997	75.3	97.3	86.3	98.8	89.2	70.3

3. 成 績

3.1 ワクチン接種状況

表1にDPTワクチンの接種状況を示した。破傷風トキソイドの単独接種はなく、DPT (I期)、DT (II期)の形で接種されるため、DPTおよびDTの接種状況を破傷風トキソイドの接種と見なし、岐阜県と全国に分けて集計した。岐阜県の接種率は、1994年の

法改正の影響で1995~1996年にかけて60%前半に接種率は低下したが、1997年にはほぼ以前の水準に戻った。なお、接種が始まった1968年以後の約10年間については、資料が廃棄されており確認できなかった。

全国の接種率は、最近8年間のデータによれば、I期は10~15%ほど岐阜県より高く、II期は逆に10%以上低い傾向が続いていた。

3.2 年齢別抗体保有状況

年齢別の破傷風抗体保有率および年齢別に抗体価をプロットしたものを表2と図1に示した。0~29歳では、各年齢とも80%以上が抗体を保有し、ワクチン効果が示されていた。しかし、30歳を境に保有率は低下し、30歳代前半に50%を切り、40歳代後半には10%以下までに低下した。50歳以上では120例中119例が陰性であった。

この加齢による低下傾向は陽性者の平均抗体価から見ると更に早い年代から始まり、19歳以下では2以上であったものが、20歳代になると急激に低下し、0.15および0.09を示した。また、30歳代以上ではさらに低下した。

15歳以下の小児期で見ると、9歳以下では検出限界(0.003単位)以下の陰性者が10名認められた。10~15歳では15検体と例数は少ないものの全例陽性であった。また、陽性者の抗体価は、15歳以下では何れも0.1単位以上を示したが、加齢と共に低下し、20歳代後半には0.01単位の感染防御ラインぎりぎりの陽性者が目立つようになった。

なお、検出限界以下を示した9歳以下の10名は、表には示していないが、同時に測定したジフテリア抗体価も検出限界以下の陰性であった。

表2 年齢別破傷風抗体保有率

年 齢	検 体 数	陽性 (≥0.01IU/ml)				陰性 (<0.01IU/ml)	
		陽 性 数	%	範 囲	平均抗体価	陰 性 数	%
0~4	73	65	89	0.12 ~15.32	2.81	8	11
5~9	12	10	83	0.96 ~ 7.68	2.16	2	17
10~15	15	15	100	0.12 ~15.32	2.94	0	0
16~19	40	35	87	0.025~12.8	2.15	5	13
20~24	50	43	86	0.025~ 6.4	0.15	7	14
25~29	50	41	82	0.013~ 0.8	0.09	9	18
30~34	50	21	42	0.013~ 0.4	0.09	29	58
35~39	50	13	26	0.013~ 0.8	0.05	37	74
40~44	50	6	12	0.013~ 0.1	0.04	44	88
45~49	50	3	6	0.025~ 0.1	0.04	47	94
50~64	120	1	1	0.1		119	99

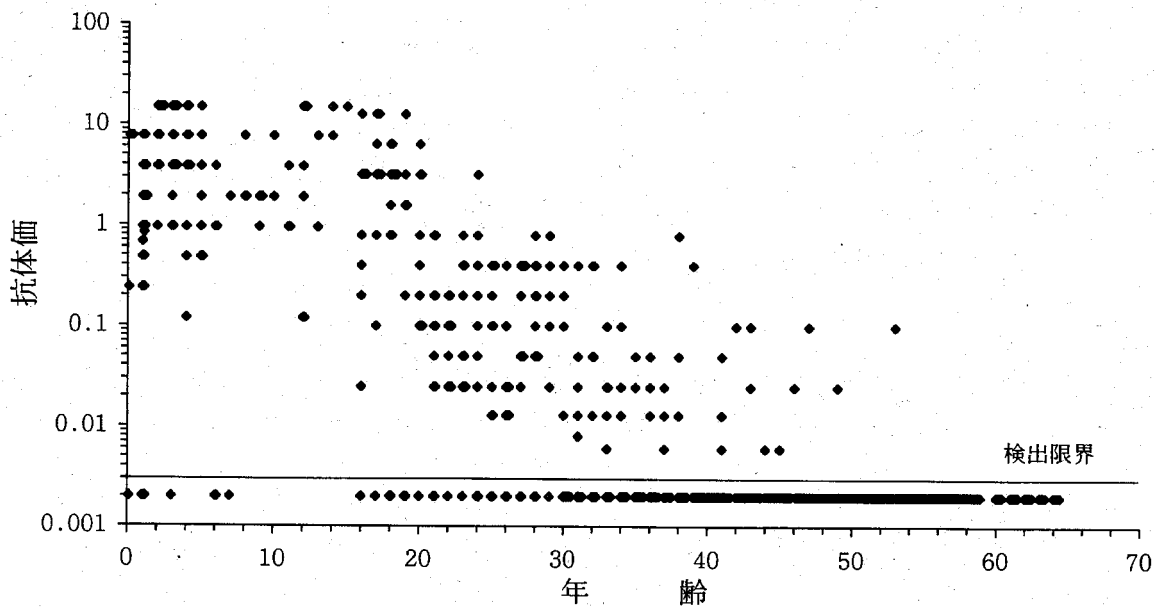


図1 年齢別破傷風抗体価

4. 考 察

破傷風に対する免疫は、前述したようにワクチン以外には期待できず、日本では、DPTあるいはDTの形で1968年以来接種が続けられている。また、1994年の予防接種法改正で個人防衛に主眼が置かれた後も、定期接種として国民に努力義務を課している。

岐阜県の接種率は、最近8年の比較ではⅠ期は全国より低く、Ⅱ期は逆に高くなっている。今回のような疫学調査では、Takahashiら⁶⁾が20歳以下と50歳以上について、ジフテリア抗体価と共に調査した報告によれば、20歳以下では10歳および15歳の1例以外は全て陽性で、陽性率は97.6%であった。また、高山ら⁷⁾が6歳以上について調査した報告でも、20歳以下の年齢層では6～8歳の1例以外は陽性で、99.4%と高い陽性率が示された。これに対し、岐阜県では9歳以下の陽性率が80%台と低い結果であった。岐阜県の9歳以下の陰性者は、ジフテリア抗体価共々検出限界以下でワクチン未接種者である可能性が高いが、基礎免疫であるⅠ期の低さが抗体保有率を下げた主因と考えられ、接種率の向上が今後の課題と思われた。

破傷風トキソイドの本格接種が始まって以来、約30年が経過した。30歳代前半の年代がワクチン接種経験の有無を分ける境となるが、抗体保有率も同年代から急激に低下し、未接種者の増加を窺わせた。最近の患者は中・高齢者に多く、幼～小児期にはほとんど患者は見られなくなったが、このことがワクチン効果によることは疑う余地はない。特に、40歳代以降のほとんどは、DPTワクチン本格接種以前に一時導入

された破傷風トキソイドの接種経験もなく、破傷風に対して無防備の状態にある。

破傷風トキソイドはジフテリアトキソイドと異なり、中高年者に対しても安全に接種できることはよく知られている³⁾。外国では、成人用DTが小学生以上の初回免疫や追加接種に用いられているが、日本では製造されておらず、破傷風トキソイドの単独接種のみが免疫を付与する唯一の方法である¹⁾。現在は旅行や出張など海外へ長期間出かける時に、破傷風トキソイドの接種が推奨されているが、絶対数は少ないものの発症後の予後が悪い破傷風防衛のためにも、破傷風トキソイドの積極的活用が個人防衛の観点からも必要と思われた。

謝 辞

本調査を実施するにあたり、ご指導頂いた国立感染症研究所細菌血液製剤部高橋元秀室長、福田靖枝官に深謝いたします。

文 献

- 1) 木村三生夫, 平山宗宏, 堺春美: 予防接種の手びき, 138-160, 近代出版, 2001.
- 2) 国立予防衛生研究所学会編: ワクチンハンドブック(12) 破傷風トキソイド, 81-90, 丸善, 1994.
- 3) 予防接種法研究会編: 予防接種関係法令通知集, 1999.
- 4) 岐阜県医療整備課・健康増進課編: 保健予防関係業務資料, 1999.

- 5) 長岡芳明他: ポリアミノ酸人工担体を用いたジフテリアおよび破傷風抗毒素価定量の検討, 細菌学誌, 50, 234, 1995.
- 6) Takahashi M., Komiya T., Fukuda T., Nagaoka Y., Ishii R., Goshima F., Arimoto H., Kaku H., Nakajima N., Goshima T. and Katoh T.; A comparison of young and aged populations for the diphtheria and tetanus antitoxin titers in Japan, *Jpn. J. Med. Sci. Biol.*, 50, 87-95, 1997.
- 7) 高山直秀, 南谷幹夫, 近藤了, 亀山昭一, 長岡芙美子: 年齢別破傷風・ジフテリア抗毒素保有率, 感染症誌, 62, 657-663, 1988.

Seroepidemiological Survey for Tetanus and Diphtheria in the Gifu Prefectural Population 1. Antibody Levels for Tetanus

Nobuji NODA, Seiko SAWATARI, Satoru AOKI, Mitsuo TOKORO, Yoshihisa YAMAZAKI*,
Naoto YAMAMOTO**, Ryouti SUMI** and Hiroshi NISHIMATSU***

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

**Department of Pediatrics, Prefectural Gifu Hospital: 4-6-1 Noishiki, Gifu 500-8717, Japan*

***Gifu Red Cross Blood Center: 2-9 Akanabe Nakashima, Gifu 500-8269, Japan*

****Gifu Prefectural Public Health and Medical Treatment Division: 2-1-1, Yabutaminami,
Gifu 500-8570, Japan*

〈他誌掲載論文〉

Vaticanol D, a Novel Resveratrol Hexamer Isolated from *Vatica rassak*

Toshiyuki Tanaka*, Testuro Ito*, Ken-ichi Nakaya*, Munekazu Iinuma*,
Yoshikazu Takahashi**, Hiroshi Naganawa**, Nobuyasu Matsuura*** and Makoto Ubukata***

* *Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

** *Institute of Microbial Chemistry*

*** *Biotechnology Research Center, Toyama Prefectural University*

Tetrahedron Lett., 41, 7929-7932 (2000)

Vaticanol D isolated from the bark of *Vatica rassak* is first instance of a resveratrol hexamer. The structure and relative configuration were established by means of 2D NMR spectroscopy. Vaticanol D possessed a scavenging activity of super oxide.

Five New Oligostilbenes with One or Two Dihydrofuran from
the Stem Bark of *Vatica rassak*

Testuro Ito*, Toshiyuki Tanaka*, Ken-ichi Nakaya*, Munekazu Iinuma*,
Yoshikazu Takahashi**, Hiroshi Naganawa** and Soedarsono Riswan***

* *Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

** *Institute of Microbial Chemistry*

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

Heterocycles., 55, 557-567 (2001)

From the stem bark of *Vatica rassak*, five new stilbenoids, named vaticanols E, F and vaticasides A-C, were isolated. These structures including the relative configuration were established on the basis of spectroscopic analysis.

Stilbenoids Isolated from Stem of *Shorea hemsleyana*

Testuro Ito*, Toshiyuki Tanaka*, Ken-ichi Nakaya*, Munekazu Iinuma*
and Soedarsono Riswan**

* *Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

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

Chem. Pharm. Bull., 48, 1001-1005 (2000)

Two new stilbene glucoside [(+)- α -viniferin, 13b-O- β -glucopyranoside and resveratrol 12-C-glucopyranoside] and two new resveratrol oligomers, hemsleyanols A and B, were isolated from the bark of *Shorea hemsleyana* along with four known compounds. The structures of these isolated, including relative configuration, were established by spectroscopic data including long-range coupling and NOE experiments.

Four New Stilbenoid C-Glucosides Isolated from the Stem Bark of *Shorea hemsleyana*

Testuro Ito*, Toshiyuki Tanaka*, Ken-ichi Nakaya*, Munekazu Iinuma*
and Soedarsono Riswan**

* *Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

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

Chem. Pharm. Bull., 48, 1959-1963 (2000)

Four new C-glucopyranoside of resveratrol oligomers, hemsleyanoids A-D, were isolated from the bark of *Shorea hemsleyana*. The structures were established on the basis of spectroscopic evidences, including H-H and C-H long range coupling and NOE experiment in the NMR spectrum.

Stilbene Oligomers in Roots of *Sophora davidii*

Toshiyuki Tanaka*, Testuro Ito*, Munekazu Iinuma*, Masayoshi Ohyama**,
Michi Ichise*** and You-ichi Tateishi****

* Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences

** Natural Products Laboratory, School of Pharmacy, University of North Carolina

*** Gifu Pharmaceutical University

**** College of Education, University of Ryukyu

Phytochemistry, 53, 1009-1014 (2000)

Three stilbene oligomers, davidliols A-C were isolated from the roots of *Sophora davidii* in addition to seven known phenols, leachianone A, sophoraflavanones G, H and I, miyabenol C, α -viniferin. Their structures and relative configuration were established by means of 2D-NMR including COLOC and PSNOESY.

Oligostilbenoids in Stem Bark of *Vatica rassak*

Toshiyuki Tanaka*, Testuro Ito*, Ken-ichi Nakaya, Munekazu Iinuma* and Soedarsono Riswan**

* Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences

** Herbarium of Bogorensis, The Indonesian Institute of Science

Phytochemistry, 54, 63-69 (2000)

Three resveratrol oligomers, vaticanols A, B and C, as well as three known stilbenoids, reveratrol, piceid and ϵ -viniferin were isolated from the stem bark of *Vatica rassak* (Dipterocarpaceae). Their structures were determined by the analysis of NMR spectra including the application of 2D methods.

Stilbenoids in the Stem Bark of *Hopea parviflora*

Toshiyuki Tanaka*, Testuro Ito*, Ken-ichi Nakaya Munekazu Iinuma*, Masayoshi Ohyama** and V. Chelladurai***

*Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences

**Natural Products Laboratory, School of Pharmacy, University of North Carolina

***Survey of Medicinal Plant Unit, Central Council for Research in Ayurveda and Siddha

Phytochemistry, 53, 1015-1019 (2000)

From the bark of *Hopea parviflora*, two stilbenoid, named (+)-parviflorol and (-)-ampelopsin A, were isolated in addition to three known compounds; (+)-balanocarpol, (-)- ϵ -viniferin and (-)-hopeaphenol. Their structures were determined by analysis of spectral data including 2D-NMR and NOE experiment.

Rearranged Abietane Diterpenoids from *Clerodendrum mandarinorum*

Tian-Pei Fan*, Zhi-da Min*, Munekazu Iinuma** and Toshiyuki Tanaka**

*Department of Natural Pharmaceutical Chemistry, China Pharmaceutical University

**Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences

JANPR, 2, 237-243 (2000)

Clerodendrum mandarinorum is an original plant of traditional Chinese medicines, called "Hai Tang". The crude drug has a good reputation in the treatment of infantile paralysis and apoplexy. In previous paper, we reported the isolation and characterization of rearranged abietane derivatives, mandarones A-C from this plant. Further study of this plant material allowed the isolation of five new rearranged abietane derivatives.

Double Isomerization of Oxtane Amides to Azetidine Esters with Ring-Expansion and Cotraction

Shigeyoshi Kanoh*, Tomonari Nisimura*, Yukiko Kita*, Hiroshi Ogawa**,
Masatoshi Motoi**, Masako Tani*** and Toshiyuki Tanaka****

* *Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kanazawa University*

** *Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University*

*** *Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kanazawa University*

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

J. Org. Chem., **65**, 2253-2256 (2000)

This paper reported a novel mode of the Lewis acid catalyzed isomerization of oxtane tert-amide. The isomerization of amide gave two heterocyclic compounds quite different each other. One is a bicyclic acetal produced by single isomerization, and the other is an azetidine derivative having an ester group at the 3-position.

Formation of Dioxins from Sodium Chloride-Impregnated Newspapers by Combustion

Takeo Katami*, Noriko Ohno**, Akio Yasuhara***, Takayuki Shibamoto****

* *Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

** *Asahi University*

*** *National Institute for Environmental Studies*

**** *Department of Environmental Toxicology, University of California, Davis*

Bull. Environ. Contam. Toxicol., **64**, 372-376 (2000)

Newspaper impregnated with sodium chloride was combusted in an incinerator and dioxins formed were analyzed by GC/MS. Samples with inorganic chloride (NaCl) or with organic chloride (PVC) produced significantly higher amounts of dioxins as compared with the blank newspaper.

It is obvious that the samples with a higher chloride content produced more dioxins. In the present study, both organic and inorganic chloride was shown to be a source of chloride for dioxin formation.

Migration of Organophosphorus Insecticides Cyanopos and Prothiofos Residues
from Impregnated Paper Bags to Japanese Apple-Pears

Takeo Katami*, Masashi Nakamura*, Akio Yasuhara**, Takayuki Shibamoto***

* *Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

** *National Institute for Environmental Studies*

*** *Department of Environmental Toxicology, University of California, Davis*

J. Agric. Food Chem., 48, 2499-2501 (2000)

Bags impregnated with the organophosphorus pesticides prothiofos and cyanopos in three levels were used to cover Japanese apple-pears to protect them from insects. The amounts of prothiofos residue in the bags collected 4 months after application ranged from 0 to 34% of the amounts found in the bags prior to a bagging. The amounts of cyanopos residue in bags collected 4 months after application ranged from 11 to 29% of the amounts present prior to a bagging. Amounts of prothiofos found in fruits after 4 months ranged from 0 to 0.076 ppm.

Amounts of cyanopos found in fruits after 4 months ranged from 0 to 0.011 ppm. Results of the present study indicated that these two pesticides migrated from pesticide-impregnated bags to fruits during the growing season.

4-(2-Aminoethylamino)-7H-benz[de]benzimidazo[2,1-a]isoquinoline-7-one
as a Highly Sensitive Fluorescent Labeling Reagent for Carnitine

Ken-ichi Nakaya*, Toshiyuki Tanaka*, Yoshiaki Shirataki**, Hisayoshi Shiozaki***,
Kazumasa Funabiki****, Katsuyoshi Shibata**** and Masaki Matsui****

* *Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences*

** *Faculty of Pharmaceutical Sciences, Josai University*

*** *Technology Research Institute of Osaka Prefecture*

**** *Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University*

Bull. Chem. Soc. Jpn, 74, 173-177 (2001)

4-(2-Aminoethylamino)-7H-benz[de]benzimidazo[2,1-a]isoquinoline-7-one, synthesized and identified by a HMBC study, can be used a fluorescent labeling reagent for carnitine. The excitation and emission maxima in acetonitrile were observed at λ 454 and 508, respectively.

This reagent smoothly reacted with carnitine in the presence of 1-[3-(dimethylamino)propyl]-3-ethylcarodimide hydrochloride to afford the corresponding amide under mild conditions.

インターネットを利用した岐阜県下におけるサルモネラ感染症発生動向調査
— *Salmonella* serovar Saintpaul の発生について —

山岡一清*, 中川裕美*, 所 光男*, 飯沼宗和*, 上田 宏**, 立木 伸**, 望月功二**
河合直樹***, 岩砂和雄****

*岐阜県保健環境研究所

**岐阜県健康福祉環境部健康局生活衛生課

***岐阜市医師会

****岐阜県医師会

病原微生物検出情報, 22, 36-38, 2001

岐阜県では、2000年4月からサルモネラ感染症を発生初期段階で正確に把握・解析し、その情報を的確に行政及び医療機関に提供することを目指して、インターネットを利用したサルモネラ感染症発生動向調査システムを構築し、運用を開始した。発生情報並びに分離菌株を解析した結果、6月下旬～10月にかけて岐阜県では今まであまり分離されることがなかった *Salmonella* serovar Saintpaul が *Salmonella* serovar Enteritidis に比べ非常に多く分離された。

インターネットを利用した岐阜県下におけるサルモネラ感染症発生動向調査
— *Salmonella* serovar Saintpaul による散発事例について —

所 光男*, 山岡一清*, 中川裕美*, 飯沼宗和*, 上田 宏**, 立木 伸**, 望月功二**
河合直樹***, 岩砂和雄****

*岐阜県保健環境研究所

**岐阜県健康福祉環境部健康局生活衛生課

***岐阜市医師会

****岐阜県医師会

日本医事新報, 4025号, 25-30, 2001

岐阜県では平成12年度からインターネットを利用したサルモネラ症発生動向調査システムを運用開始し、その結果6月下旬～10月にかけて本邦では報告の少ない *S. Saintpaul* が54株(患者44名, 健康保菌者10名)と, *S. Enteritidis* (25株)の約2倍の頻度で多く分離された。*S. Saintpaul* が分離された患者43名について実施した臨床像に関するアンケート調査の結果, 今回の *S. Saintpaul* 症の臨床像は, 一般に症状が重い過去のサルモネラ感染症の入院例調査に比べるとやや軽いが, *S. Enteritidis* 集団食中毒事例の臨床像よりは重い傾向が判明した。今回の事例は感染源は特定できなかったが, 今回のようなサルモネラ症発生動向調査は散発サルモネラ症の監視, 集団発生の前触れの探知, diffuse outbreak の発見等に有用であると考えられた。

無機材料を利用した環境評価および環境保全技術

西川治光

岐阜県保健環境研究所

J. Soc. Inorg. Mat. Jpn, 8, 69-75, 2001

地域の環境問題や地球規模の環境問題に対処するため、無機材料を利用した環境評価手法及び環境保全技術について概説した。具体的には、1) 大理石を用いた酸性雨などの光学的短期評価手法、2) 青銅板を用いた大気汚染物質による腐食生成物の解析と評価、3) 凝結消石灰を用いた排水中のリン除去法、4) ヒドロキシアパタイトを用いたガス状有機塩素化合物の分解、5) 酸化チタン担持シリカビーズを用いた悪臭物質の吸着・光触媒分解、6) 石灰焼成炉によるフロン破壊処理 などについて解説した。

<学会発表>

○小型焼却炉におけるダイオキシン類の生成実態

—食塩を添加した非塩素系プラスチック焼却時のダイオキシン類の生成—

形見武男, 安田裕 (岐阜県保健環境研究所)
安原昭夫 (国立環境研究所), 奥田俊一, 山本智史 (富士清空工業所)

第9回環境化学討論会, 2000年6月, 札幌市

○水環境試料中のダイオキシン類

村瀬秀也 (岐阜県保健環境研究所), 小澤秀明 (長野県衛生公害研究所), 岡本拓 (広島県保健環境センター), 白子定治 (東京都環境科学研究所), 服部達明 (滋賀県立衛生環境センター), 志田義美 (福島県環境センター), 広瀬浩二 (茨城県公害技術センター), 橋本俊次, 伊藤裕康, 森田昌敏 (国立環境研究所)

第9回環境化学討論会, 2000年6月, 札幌市

○透過性地下水浄化壁工法を利用した硝酸性窒素汚染地下水の浄化に関する研究

副島敬道, 伊藤雅子, 今村聡 (大成建設), 寺尾宏 (岐阜県保健環境研究所)

日本地盤工学会, 2000年6月, 徳島市

○岐阜県における成人の破傷風抗体保有状況

野田伸司, 猿渡正子, 青木聡, 所光男 (岐阜県保健環境研究所) 山本直人, 住亮一 (岐阜県赤十字血液センター)

第46回東海公衆衛生学会, 2000年7月, 岐阜市

○高齢者施設におけるインフルエンザウイルス感染状況

猿渡正子, 青木聡, 所光男 (岐阜県保健環境研究所)

第46回東海公衆衛生学会, 2000年7月, 岐阜市

○小型焼却炉を使ってダイオキシンの生成条件を調べる

形見武男 (岐阜県保健環境研究所), 安原昭夫 (国立環境研究所), 大野典子 (朝日大学)

第4回分析化学東京シンポジウム, 2000年8月, 東京都

○環境水を保全するための溶存酸素の迅速分析法

酒井忠雄, 手嶋紀雄, 瀧尾 尚 (愛知工業大学), 西川治光 (岐阜県保健環境研究所)

日本分析化学会第49年年会, 2000年9月, 岡山市

○ハロン分解に伴う生成ガスの処理方法に関する検討

加藤修一, 渡辺隆行 (東京工業大学), 竹内章浩, 赤塚義正 (中部電力), 角田 寛, 西川治光 (岐阜県保健環境研究所), 相藤 茂, 村上達夫, 古田貴之 (上田石灰製造)

化学工学会第33回秋季大会, 2000年9月, 浜松市

○森林の音などによる快適環境について

奥平文雄, 梶川正勝, 加藤邦夫, 角田寛, 西川治光 (岐阜県保健環境研究所)

日本騒音制御工学会, 2000年9月, 東京都

○透過性地下水浄化壁工法による硝酸性窒素汚染地下水の浄化に関する研究

副島敬道, 伊藤雅子, 今村聡 (大成建設), 寺尾宏 (岐阜県保健環境研究所)

日本土木学会, 2000年9月

○*Shorea hemleyana* 樹皮のステルベンオリゴマーの構造 (その2)

田中稔幸, 伊藤哲朗, 井戸好美, 中屋謙一, 飯沼宗和 (岐阜県保健環境研究所) Soedarsono Riswan (ボゴール植物園) 高橋良和, 長縄 博 (微化研)

日本生薬学会第47回(2000年)年会, 2000年9月, 所沢市

○*Vatica rassak* 樹皮のステルベンオリゴマーの構造 (その2)

田中稔幸, 伊藤哲朗, 井戸好美, 中屋謙一, 飯沼宗和 (岐阜県保健環境研究所) Soedarsono Riswan (ボゴール植物園) 高橋良和, 長縄 博 (微化研)

日本生薬学会第47回(2000年)年会, 2000年9月, 所沢市

○*Gnetum parvifolium*の成分 (その1)

田中稔幸, イリヤ イブラヒム アブバカー, 伊藤哲朗, 井戸好美, 中屋謙一, 飯沼宗和 (岐阜県保健環境研究所) 松浦信康, 生方 信 (富山県立大) 白瀧義明 (城西大) 邑田 仁, 下園文雄, 平井一則 (東大・院・植物園)

日本生薬学会第47回 (2000年) 年会, 2000年9月, 所沢市

○総合感冒剤の同時的バリテーションについて (III)

吉田 勲, 多田裕之, 中屋謙一, 飯沼宗和 (岐阜県保健環境研究所)

第37回全国衛生化学技術協議会年会, 2000年10月, 岐阜市

○岐阜県各務原台地の地下水中高濃度硝酸イオンの窒素同位体測定 (II)

寺尾宏 (岐阜県保健環境研究所), 鈴木亮, 加藤喜久雄 (名大大気水圏研究所)

日本地下水学会秋季講演会, 2000年10月, 室蘭市

○透過性地下水浄化壁工法による硝酸性窒素汚染地下水の浄化—その2—

寺尾宏 (岐阜県保健環境研究所), 副島敬道, 伊藤雅子, 今村聡 (大成建設)

日本地下水学会秋季講演会, 2000年10月, 室蘭市

○フタバガキ科植物のステルベンオリゴマーの構造と生物活性

田中稔幸, 伊藤哲朗, 中屋謙一, 飯沼宗和 (岐阜県保健環境研究所) 高橋良和, 長縄 博 (微化研) 大山雅義, 中西由香, Bastow K. F., Lee K.-H. (ノースカロライナ大) 松浦信康, 生方 信 (富山県立大) 白瀧義明 (城西大)

第42回天然有機化合物討論会, 2000年11月, 那覇市

○岐阜県各務原台地の硝酸性窒素による汚染地下水の長期水質変動 (1984-2000年)

寺尾宏 (岐阜県保健環境研究所)

地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 2000年12月, 札幌市

○透過性地下水浄化壁工法による硝酸性窒素汚染地下水の浄化

副島敬道, 伊藤雅子, 今村聡 (大成建設), 寺尾宏 (岐阜県保健環境研究所)

地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 2000年12月, 札幌市

○蛍光性黄色色素を生成する糸状菌の分離とその培養

青木 聡, 所 光男 (岐阜県保健環境研究所)

日本化学会第79春季年会, 2001年3月, 神戸市

○インド産 *Hopea ultis* のステルベンオリゴマーの構造と生物活性

田中稔幸, 伊藤哲朗, 中屋謙一, 井戸好美, 飯沼宗和 (岐阜県保健環境研究所), 松浦信康, 生方信 (富山県立大学), ケラデュライベリアー (アユルベータ研)

第121年会日本薬学会, 2001年3月, 札幌市

○インドネシア産 *Vatica rassak* のステルベンオリゴマーの構造 (3)

田中稔幸, 伊藤哲朗, 中屋謙一, 飯沼宗和 (岐阜県保健環境研究所), 長縄博, 高橋良和 (微化研), リスワンソエダルゾノ (ボゴール植物園)

第121年会日本薬学会, 2001年3月, 札幌市

○芍薬種子中のステルベノイドに関する研究

田中稔幸, イリアイブラヒム, 古沢幸, 中屋謙一, 飯沼宗和 (岐阜県保健環境研究所), 邑田裕子 (摂南大・薬), 松浦信康, 生方信 (富山県立大学), 白瀧義明 (城西大・薬), 根本正一, 高橋弘行 (東大院・付属植物園)

第121年会日本薬学会, 2001年3月, 札幌市

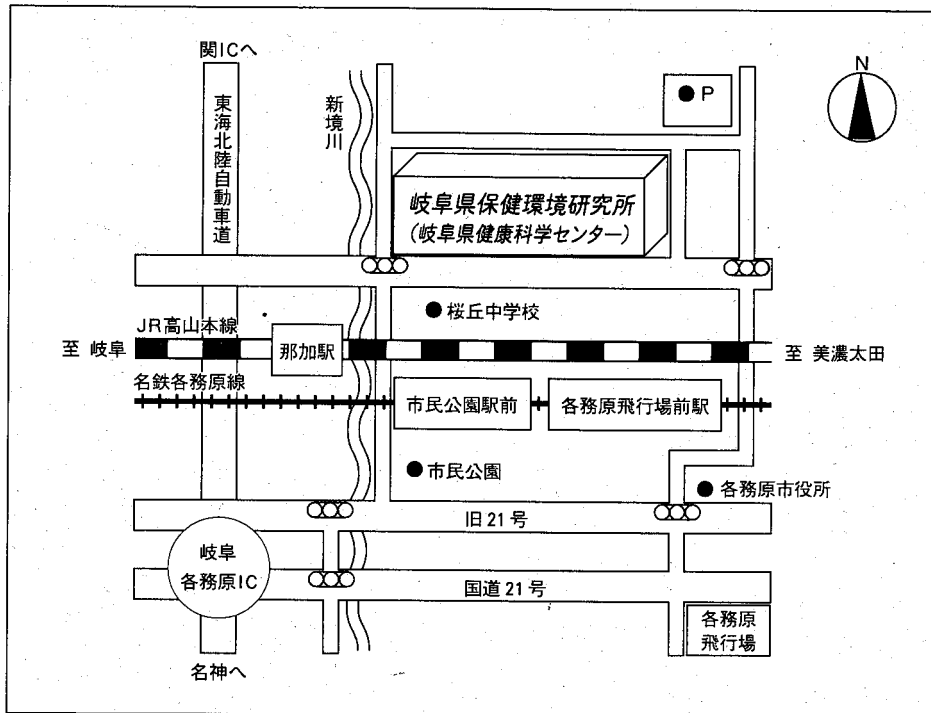
○*Gnetum* 属植物の成分研究 (2)

田中稔幸, イリアイブラヒム, 伊藤哲朗, 中屋謙一, 飯沼宗和 (岐阜県保健環境研究所), 白瀧義明 (城西大・薬), 松浦信康, 生方信 (富山県立大学), 邑田仁, 下園文雄, 平井一則 (東大院・付属植物園)

第121年会日本薬学会, 2001年3月, 札幌市

所報第9号編集委員

中屋謙一(委員長) 高原康光
野田伸司 西川治光
田中稔幸



岐阜県保健環境研究所へのアクセス

- JR高山本線「那加駅」から徒歩約20分
- 名鉄各務原線「市民公園前」「各務原飛行場前駅」から徒歩約15分
- 東海北陸自動車道「岐阜各務原IC」から車で約10分

岐阜県保健環境研究所報

第9号(平成13年度)

平成13年12月発行

編集発行 岐阜県保健環境研究所
☎504-0838 各務原市那加不動丘1-1
TEL 0583-80-2100(代表) FAX 0583-71-5016

印刷所 山興印刷株式会社
☎504-0825 各務原市蘇原柿沢町2-9
TEL 0583-89-1414 FAX 0583-89-2627