



活彩あおもり

I S S N 0917-1924

青森県環境保健センター研究報告

Bulletin
of
Aomori Prefectural Institute of Public Health and Environment

No.14 2003



青森県環境保健センター

は じ め に

今年度の組織再編により、放射能部及び六ヶ所放射線監視局は六ヶ所村に設立された原子力センターへ組み込まれる一方、環境管理部は青森環境管理事務所となり、当センターの環境行政出先機関は八戸、弘前、むつと合わせて四事務所で構成されることになりました。この結果、本所は微生物部、理化学部、公害部の3研究部門だけとなり、新体制は、SARSウイルス検査への対応や中国産輸入品の農薬検査からスタートしました。また、昨年度取得した対EU輸出用ホタテガイの貝毒および細菌検査に係わるISO/IEC 17025試験所認定の維持活動を展開すると共に、ケミカルハザード防止施設でのダイオキシン検査についても順調に進めてきました。さて、年度後半からは鳥インフルエンザの流行などから、当センターにはさらなる健康危機管理体制の充実が求められており、組織運営の効率化、検査技術の向上等今後とも解決していかなければならない諸課題が山積しております。

本巻には7編の報文と5編のノートを掲載しておりますが、御一読の上、御意見など頂ければ幸いに存じます。

2004年3月

青森県環境保健センター

所 長 福 彗 寛 二

目 次

I 報 文

フレキシネル赤痢菌血清型5a(<i>Shigella flexneri</i> 5a)による感染症例 木立 健慈 川口 愛 大野 譲治 大友 良光	1
陸奥湾におけるホタテガイの下痢性貝毒調査結果 神 毅統 三浦 啓徳 古川 章子 吹越恵里子 中谷 実 今井美代子 濱野 米一 伊佐山 豊	5
記憶喪失性貝毒検査における不確かさの算出 山本 明美 神 毅統 三浦 啓徳 吹越恵里子 古川 章子	12
りんご食物繊維の環境ホルモン様物質体外排泄効果 (第2報) 吹越恵理子 古川 章子	19
姉沼川水系における鉛の挙動 —水質、底質及び大気モニタリング調査による環境基準値超過要因の解明— 三上 一 清水 友敬 松尾 章 花石 竜治 石塚 伸一	28
線形回帰を用いた危険風向に対する大気中のニッケル・ヒ素濃度の推定 宮野 裕文 吉田 毅 花石 竜治	37
八戸市内における大気中のヒ素・ニッケル濃度の推定計算 —拡散計算値と実測値の適合性の検討— 宮野 裕文 吉田 毅 花石 竜治	51

II ノ ー ト

青森県の感染症発生动向調査におけるウイルス分離状況 (2002.4~2003.3) 石川 和子 筒井 理華 三上 稔之	63
青森県における神経芽細胞腫マス・スクリーニング結果 (平成14年度) 小笠原和彦 川口 愛 金田 量子	66
果実中の1-ナフチル酢酸分析法の検討 山本 明美 村上 淳子 工藤 志保 神 毅統 古川 章子	69
水質精度管理実施状況 (平成12年度~14年度) 村上 淳子 木村 淳子 古川 章子	71
八戸市内の金属関係工場周辺地域での浮遊粉じんの粒径分布 —アンダーセンエアースンプラーによる測定結果— 花石 竜治 早狩 進 松尾 章 野呂 幸男	81

III 他誌投稿抄録	85
------------------	----

IV 学会等発表抄録	87
------------------	----

CONTENTS

I Original Articles

- Cases of infection by *Shigella flexneri* 5a
Kenji Kidachi, Megumi Kawaguchi, Johji Ohno
and Yoshimitsu Otomo 1
- Study Results of Diarrhetic Shellfish Poisons of Scallops in Mutsu Bay
Taketo Jin, Hironori Miura, Akiko Kogawa, Eriko Fukkoshi,
Minoru Nakaya, Miyoko Imai, Yonekazu and Yutaka Isayama 5
- Calculation of Uncertainty in Testing Amnesic Shellfish Poison
Akemi Yamamoto, Taketo Jin, Hironori Miura,
Eriko Fukkosi and Akiko Kogawa 12
- The Ability of Dietary Fiber of Apples to Adsorb Endocrine Disrupting Chemicals (II)
Eriko Fukkosi and Akiko Kogawa 19
- Behavior of Lead in the Anenuma River System
-Clarification of factors in the failure to meet environmental standards
through monitoring of water, sediment and the air-
Hajime Mikami, Tomotaka Shimizu, Akira Matsuo,
Ryuji Hanaishi and Shin-ichi Ishizuka 28
- Estimation of Nickel and Arsenic Concentrations in the Air with Respect
to the Dangerous Wind Direction using Linear Regression
Hirofumi Miyano, Tsuyoshi Yoshida and Ryuji Hanaishi 37
- Estimation of Arsenic and Nickel Concentrations in the Air in Hachinohe City
-Examination of the conformity of dispersion calculations
and measured values-
Hirofumi Miyano, Tsuyoshi Yoshida and Ryuji Hanaishi 51

II Notes

- Viral Isolation in Infection Occurrence Surveys in Aomori
Prefecture (April 2002-March 2003)
Kazuko Ishikawa, Rika Tsutsui and Tishiyuki Mikami 63
- Mass screening Results of Neuroblastoma in Aomori Prefecture (2002)
Kazuhiko Ogasawara, Megumi Kawaguchi and Ryoko Kaneda 66
- Emamination of the Analytical Method for 1-naphtylacetic Acid in Fruits
Akemi Yamamoto, Atsuko Murakami, Shiho Kudoh,
Taketo Jin and Akiko Kogawa 69
- Progress of Water Quality Accuracy Control (2000-2002)
Atsuko Murakami, Junko Kimura and Akiko Kogawa 71
- Particle Size Distribution of Suspended Particulate Matter in the Metalworking
Industrial Area in Hachinohe City
-Monitoring results with an Andersen air sampler-
Ryuji Hanaishi, Susumu Hayakari,
Akira Matsuo and Yukio Noro 81

III Summaries of Other Publication 85

IV Abstracts of Presentation in Society Meeting 87

I 報 文

フレキシネル赤痢菌血清型 5a (*Shigella flexneri* 5a) による感染症例

木立 健慈 川口 愛
大野 譲治 大友 良光

2002年11月上旬から12月上旬にかけて青森県八戸市と三戸郡の医療機関から、通常国内外では検出が希な血清型の赤痢菌 (*Shigella flexneri* 5a) による感染者が6名報告された。感染源追求のため分離菌株の生物化学的性状及びpulse field gel electrophoresis (PFGE) による遺伝子学的考察を行った結果、感染源は単一と考えられたが、保健所の疫学調査の結果は、家族以外に患者同士の接触や共通食品等は見あたらず、感染源を特定できなかった。今後、血便等の下痢症患者における赤痢菌検査の励行と迅速な届け出による発生動向の監視が必要と考えられた。

Key words : *Shigella flexneri* 5a, pulse field gel electrophoresis (PFGE)

1. はじめに

2002年11月から12月にかけて八戸市内と三戸郡の医療機関から通常国内外では検出が希なフレキシネル赤痢菌血清型 5a (*Shigella flexneri* 5a) による4件の感染症例 (感染者数は合計6人) の届け出があった¹⁾。この6人から分離された菌株について感染源追求のため、生物化学的性状の確認と、PCRやpulse field gel electrophoresis (PFGE) による遺伝子学的解析を行った。

2. 経緯

事件 1

2002年11月6日に八戸市内の医療機関から三戸地方健康福祉こどもセンター (八戸保健所) に、同市在住の女性 (33歳, 無職) について細菌性赤痢感染症患者の届出があった。八戸保健所による聞き取り調査が実施された。患者は11月2日朝から微熱があり昼に39℃の発熱と腹痛、嘔気、同日夜に血便が数回あり、八戸市内の夜間救急診療所を受診し座薬と点滴の治療を受けた。翌日は1時間毎に水様便があったためH病院に転院し、検便が実施された結果、赤痢菌が分離された。分離菌株は、東地方健康福祉こどもセンター (青森保健所) の検査で*S.flexneri* 5aと同定された。患者は夫と子供3人の5人家族であり、11月6日に青森保健所で実施した検便により9日に無症状の夫 (39歳, 会社員) からも同じ血清型の菌株が分離された。

事件 2

11月7日三戸郡内の医療機関から八戸保健所に、同町在住女性 (49歳, 無職) について細菌性赤痢感染症

患者の届出があった。八戸保健所の調査によると、患者は10月31日から体調に変調を来し、同日夜に40℃の発熱があった。夜中から翌朝まで水様便が10回あり、腹痛もあったためA病院を受診後、G病院へ転院となり入院し、抗生剤による治療と補液を受けた。その後11月2日の夕方から翌朝まで1時間毎の粘血便と腹痛があったが、11月3日には解熱し快方に向った。この日、同病院で検便が実施され、7日に赤痢菌が検出され、青森保健所の検査で*S.flexneri* 5aと同定された。また、患者の家族3人の検便も実施されたが赤痢菌は分離されなかった。

事件 3

12月10日に三戸町内の医療機関から八戸保健所に、三戸郡在住の男性 (85歳, 無職) について細菌性赤痢感染症患者の届出があった。患者は12月3日に発病し、12月5日にS病院を受診し、下痢、腹痛、血便の症状がみられた。民間の検査機関により12月10日に赤痢菌が分離され、青森保健所による検査で*S.flexneri* 5aと同定された。

事件 4

12月13日八戸市内の医療機関から八戸保健所に、岩手県在住の男性 (69歳, 無職) について細菌性赤痢感染症患者の届出があった。患者は12月8日に腹痛と頭痛があり、9日朝から下痢が頻回になり、翌10日に八戸市内のR病院へ入院となった。患者の入院時所見は38.5℃の発熱、1日10回の粘血便があり脱水症状を呈していた。同病院で検便を実施し、抗菌剤による治療と補液が実施された。12月11日から腹痛は消えたが

13日に赤痢菌が検出された。岩手県久慈保健所による接触者調査の結果、同居している妻（66歳、無職）が、12月12日から嘔吐、下痢のため体調不良を訴えていたことがわかり、13日に指定医療機関であるH病院に入院し、検便の結果14日に妻からも赤痢菌が検出された。青森保健所による検査で分離菌はいずれも*S.flexneri* 5aと同定された。

3. 検査方法

3-1 使用菌株

感染者6人（患者6人、非発症者1人）から分離された菌株を、青森保健所を経由し当センターが譲り受け、ハートインフュージョン寒天培地（HI寒天培地、DIFCO社）に塗布し、35℃で24時間培養後、出現したスムーズな集落をドルセット卵黄培地（ニッスイ社）に接種し保存した。

3-2 検査項目

（1）生物化学的性状検査

保存菌株をHI寒天培地に塗布し、35℃で24時間培養後、出現したスムーズな集落をTSI寒天培地（ニッスイ社）、LIM寒天培地（ニッスイ社）に接種し、35℃で24時間培養して鑑別を行った。さらに市販の簡易同定キットであるAPI20E（日本ビオメリュー（株））に接種し、35℃で24時間培養し同定した。血清型別は市販血清（デンカ生研（株））を使用しスライド凝集法にて群別、型別を実施した。

（2）遺伝子学的検査

赤痢菌の病原性制御遺伝子の検出：赤痢菌の病原性に関与している侵入性関連のipa H、inv E遺伝子の保有状況を市販のプライマー（TaKaRa）を用いてPCR法により確認した。PCR条件はTaKaRaの推奨パターンとした。泳動用アガロースゲルは3%に調整した。

PFGE法による遺伝子解析：保存菌株を3mlのLuria Bertani broth（LB培地、DIFCO社）に接種し、37℃で4時間培養し、国立感染症研究所の方法²⁾に準じ、制限酵素はXba Iを用いて遺伝子解析を実施した。電気泳動はCHEF-DR III（Bio-Rad社）を用いて、スイッチングタイムは、4 to 8 sec for 11 hours, 8 to 50 sec for 9 hoursの条件で実施した。

4. 結果

4-1 生物化学的性状

6菌株全てTSI寒天培地では斜面(-)、高層(+)、ガス(-)、H₂S(-)、LIM寒天培地ではリジン(-)、インドール(-)、運動性(-)であり、定型的な赤痢菌の鑑別性状であった。また、RapiD20Eのインデックスは0000040となり、*Shigella* sp.と同定された。次に、市販血清により血清型を検査したところ、多価血清がB多価、型血清がV、群血清が(3)4に凝集が見られ、*S.flexneri* 5aであると確認された³⁾。

4-2 遺伝子学的検査

患者6人から分離された菌株は、PCRにより病原性遺伝子ipa Hとinv Eの保有が確認され、またPFGEの泳動パターンも同一であった(図)。

5. 考察

近年の我が国における細菌性赤痢患者の届け出数は、2,000年に801例、2,001年に824例、そして2,002年には若干減少し634例（1～11月）¹⁾となっている。感染地域の70～80%はインド、インドネシア、タイなどのアジア地域が多く（感染症発生動向調査週報、2002年第8週号）、その血清型は多岐にわたるが、今回のように*S.flexneri* 5a菌による感染例は国内外を問わず多いとは言えない。現在、*S.flexneri*の血清型は15種類に分けられているが、血清型5a菌による感染者は、我が国では1985年から2003年4月までに、海外渡航による感染者を除外するとわずか7名である⁴⁾。海外においても、赤痢が多いとされるバングラディッシュでは、国際下痢症研究センターの調査により、1997年1月から2000年6月に分離された452菌株の*S.flexneri*のうち血清型5a菌は11菌株にすぎない⁵⁾。今回、一定の期間に特定の地域で散発的に発生した患者から*S.flexneri* 5a菌株が分離され、それらが全て同一と考えられる生物化学的性状と遺伝子構造であったことは、共通の感染源があったものと推察された⁶⁾。しかしながら、保健所の聞き取り調査では、家族内感染と思われる1事例を除いては、患者同士の接触、共通食品（飲料水も含む）、そして感染前後の海外渡航歴も無いために感染源を明らかにすることは出来なかった。

一般に国内での赤痢発生に際しては、例え集団感染であっても感染源が判明することはごく希である。この理由の一つとして、赤痢菌のヒトへの最小感染菌量が腸管出血性大腸菌と同様に10～100個と極めて少な

いためと考えられる（感染症発生動向調査週報，2002年第8週号）。我が国で2001年末にカキ喫食が原因とみられる全国規模での散在的集団発生があった際に，原因と思われるカキからの菌分離が極めて困難であったことから理解できる7）。今回の一連の事例では，発生の形態から類推し食品の可能性が大きいと思われたが，例え残置食品があったとしても，食品中の菌数が少ない，あるいは食品中の汚染部位の散在，さらには届け出まで長時間を要した等により菌検出が困難であったと思われる。

今回の発生の形態は散在的集団発生（diffuse outbreak）と考えられ，ピックアップされていない患者数の存在が予想される。岩崎8）による「日本臨床内科医会」の東北六県に在住している657名の医師に対する調査では，下痢患者の治療を始める前に必ず下痢便検査を実施するという医師の割合は7%にすぎず，また，血便，頻回下痢，発熱，全身症状等の特異な症状を呈している場合でも検査を実行している医師は30%台と少ない。したがって，下痢便の赤痢菌検査が徹底されているとは言えず，患者発生の実態の把握がなされにくい現状がある。新たに施行された感染症法（「感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律及び検疫法の一部を改正する法律」（平成15年法律第145号），平成15年11月5日施行）では，赤痢菌感染症は二類感染症として疫学的にも重要な疾患として患者の届け出が義務づけられており，患者発生の実態を把握して続発予防に寄与するためにも，今後，一層の下痢便検査の励行が求められる。

5. ま と め

今回世界的にまれな*S.flexneri* 5aの感染症例を4件経験した。PCR，PFGEの結果からほぼ同一菌株と考えられたにもかかわらず，保健所の喫食調査では感染源は不明であった。今後も下痢患者に対する検便実施の励行と，感染症法に基づき早期の届け出が必要であると考える。

最後に菌株送付にご協力いただいた青森保健所，八戸保健所の関係各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 国立感染症研究所：特集 細菌性赤痢 2001～2002.病原微生物検出情報月報，**24**，1～6，2003
- 2) 渡辺治雄：平成12年度厚生科学研究費補助金新興・再興感染症研究事業 総括・分担研究報告書

パルスフィールドゲル電気泳動法

（Pulsed Field Gel Electrophoresis, PFGE）の標準化及び画像診断を基盤とした分散型システムの有効性に関する研究．国立感染症研究所細菌部．

- 3) 竹田美文，他：微生物学，医歯薬出版，東京，第1版，286-295，1996
- 4) 国立感染症研究所IASRホームページ
<http://dsc.nih.go.jp/asrindex-j.html>
- 5) Talukder K. A., et. al. : Altering Trends in the Dominance of *Shigella flexneri* Serotypes and Emergence of Serologically Atypical *S. flexneri* Strains in Dhaka, Bangladesh. *J. Clin. Microbiol.*, **39**, 3757-3759, 2001
- 6) 国立感染症研究所：*Shigella flexneri* 血清型 5a による感染症例－岩手県.病原微生物検出情報月報，**24**，186～187，2003
- 7) 国立感染症研究所：細菌性赤痢患者多発傾向.病原微生物検出情報月報，**23**，119，2002
- 8) 岩崎恵美子：平成13年度厚生科学研究「生活安全総合研究事業」輸入食品媒介感染症に対する研究報告書，「諸外国における食品媒介感染症に対する調査の研究」：食品媒介感染症における病原体サーベイランスシステム構築に対する提言．P24.

M 1 2 3 4 5 6 7 8 M

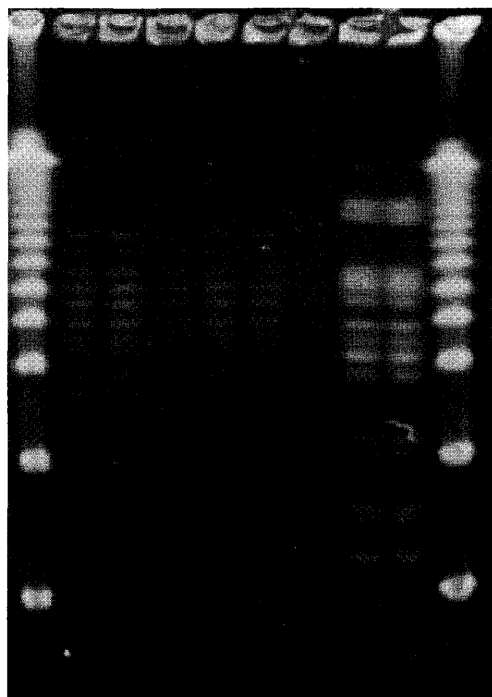


図 *Shigella flexneri* 5a 菌株 の PFGE

- 1 : 事件 1 患者,
- 2 : 事件 1 無発症者,
- 3 : 事件 2 患者,
- 4 : 事件 3 患者
- 5 : 事件 4 患者 (夫),
- 6 : 事件 4 患者 (妻),
- 7 & 8 : 参考菌株 (患者由来 *S. sonnei* 1 相),
- M : サイズマーカー, *Xba* I 処理

Abstract

Cases of infection by *Shigella flexneri* 5a

Kenji Kidachi, Megumi Kawaguchi, Johji Ohno and Yoshimitsu Otomo

A total of 6 cases of infection by *Shigella flexneri* 5a, a serotype that has rarely been detected domestically or abroad, were reported at medical institutions in Hachinohe City and Sannohe-gun, Aomori Prefecture, from early November to early December of 2002. Isolates were subjected to biochemical study and genetic study by pulse field gel electrophoresis (PFGE) to pursue infection sources. Results suggested that the infection source was singular. However, as the result of epidemiological study by the health center, no evidence of contact among patients other than family members or no common foods were found, and the infection source was not identified. Careful examination for the presence of dysentery bacillus in diarrheal patients with bloody stool and monitoring of occurrences through swift reporting were considered necessary.

Key words: *Shigella flexneri* 5a, pulse field gel electrophoresis (PFGE)

陸奥湾におけるホタテガイの下痢性貝毒調査結果

神 毅¹ 三浦 啓徳² 古川 章子³
吹越 恵里子¹ 中谷 実² 今井 美代子³ 濱野 米一⁴ 伊佐山 豊⁵

下痢性貝毒検査には公定法としてマウスアッセイ法が用いられているが、時間や労力がかかり感度でも問題があることから迅速分析法の一つであるELISA法(酵素免疫測定法)を用いた貝毒モニタリング検査の可能性について検討した。過去5年間、計644検体をELISA法で測定し、その結果の一部を公定法やHPLC法と比較した結果、ELISA法の有用性が確認されるとともに、陸奥湾におけるホタテガイの毒化推移状況が海水の流れとほぼ類似していることが示唆された。

Key words : scallop, okadaic acid and dinophysis toxins, mouse bioassay, ELISA (enzyme-linked-immunosorbent assay), HPLC

1. はじめに

下痢性貝毒の毒成分はオカダ酸(OA)群、ペクテノトキシン(PTX)群、イエツトキシン(YTX)群の3群に大別されるが、マウスアッセイによる現行の下痢性貝毒公定法では特異性が低く毒成分毎の測定は不可能である。さらに、マウスの飼育管理、分析の感度及び精度等でも問題があり、結果判明までに時間を要する。これらの欠点を補う方法として、近年、下痢性貝毒の主成分であるOA群を検査対象とするELISA法¹⁾が開発され、当所でもかねてよりHPLC法とともに検討を行ってきた²⁻⁵⁾。

今回は、過去5年間の公定法、ELISA法、HPLC法による調査結果をもとに、貝毒モニタリングにおけるELISA法の有用性、また陸奥湾における下痢性貝毒の毒化推移状況について検討した結果、若干の知見を得たので報告する。

2. 調査方法

2.1 試料

湾内13地点で採捕した養殖ホタテガイの中腸線

2.2 調査地点

図1に調査地点を示す

2.3 調査期間及び調査回数

(1) 調査期間 平成10年4月～平成15年3月

- 1：青森県原子力センター 2：青森県環境政策課
3：青森県水産総合研究センター増養殖研究所
4：大阪府立公衆衛生研究所
5：青森県薬剤師会衛生検査センター

(2) 地点調査回数

平成10年度 99回、平成11年度 124回、平成12年度 153回、平成13年度 144回、平成14年度 124回 合計644回

2.4 試薬

既報⁵⁾と同じ。

2.5 装置及び測定条件

(1) プレートリーダー、プレート洗浄機：既報⁵⁾と同じ。

(2) 高速液体クロマトグラフィー：既報⁵⁾と同じ。

2.6 検査方法

(1) 公定法：昭和56年5月19日環乳第37号通知、下痢性貝毒の測定に基づき、マウス試験により毒力を測定した。

(2) ELISA法：既報⁵⁾で報告した方法(OA-CHECK)によりオカダ酸群(OA, DTX1, DTX3)を測定し、測定値の4 μ gを1MUとして毒力値に換算した。

(3) HPLC法：既報⁵⁾で報告した方法により、OA, DTX1, DTX3の測定値を毒力値に換算したあと合計した。

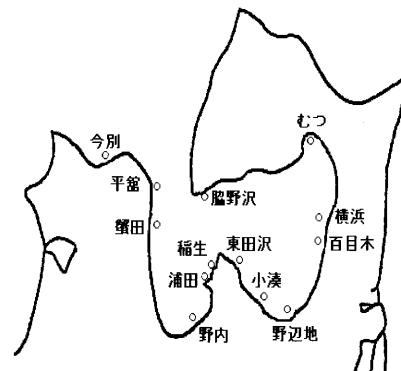


図1 調査地点図

3. 結果及び考察

3.1 測定法の比較

ELISA法の有用性を確認するために、ELISA法とHPLC法、またELISA法と公定法について毒力値の比較を行った。

(1) ELISA法とHPLC法の比較

ELISA法で分析を行った644検体のうち、HPLC法による分析も行った100検体（野内、野辺地、小湊、東田沢の4地点）について、二法の比較を行った。その結果を表1に示す。

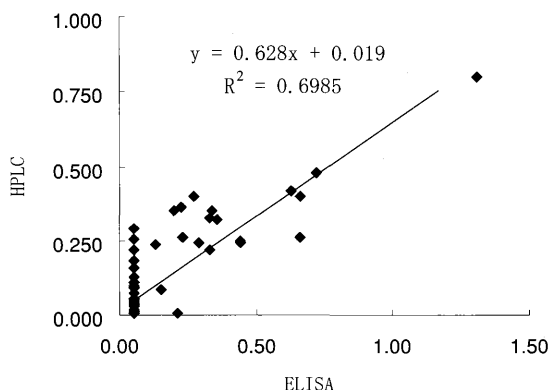
二法ともに定量限界未満を示したのは44検体であり、二法ともに毒力が検出されたのは18検体であった。他の38検体については、ELISA法で定量下限値未満であるが、HPLC法においては毒力が検出された。しかしその値は、34検体がELISA法における定量下限値未満であり、のこる4検体についても0.22~0.29MU/gとELISA法の定量下限値とほぼ同じであった。したがって、これら100検体の結果はほぼ類似しており、その相関係数は $R^2=0.70$ と、よい相関が見られた（図2）。

なお、ELISA法における定量下限値は、平成10~12年度は0.20MU/g、平成13、14年度は0.10MU/gであった。

(2) ELISA法と公定法の比較

ELISA法で分析を行った644検体のうち、公定法による分析も行った329検体（野内、野辺地、小湊、東田沢、今別、蟹田、浦田、稲生）について二法の比較を行った。

図2 ELISA法とHPLC法の相関



二法ともに定量下限値未満を示したのは280検体で、全体の85%を占めていた。また49検体についてはいずれかのないしは、二法ともに毒力が検出された。その結果を表2に示す。

このうち、26検体については、ELISA法では検出（0.12~0.44MU/g）されたものの、公定法においては全て定量下限値（0.50~0.86MU/g）未満であった。残る23検体については公定法で毒力が検出（0.44~3.3MU/g）されたが、ELISA法ではそれより低い毒力（0.20~1.31MU/g）ないしは定量下限値未満であった。

公定法とELISA法による毒力の差は、OA群以外の毒成分（YTX、PTX等）に由来するものと推定される。そこで、当初で測定可能なYTXについて4地点（野内、野辺地、東田沢、小湊）計80検体を対象にHPLC法による分析を行った。平成11~13年度の結果を表2及び図3に示す。表2の結果からは、ELISA法の毒力値に、YTXの毒力値を加算することにより、公定法で得られた毒力値の範囲内、あるいはそれに近い値となることが示された。また、野内、野辺地においては3ヶ年とも周年YTXが検出され、特に野辺地で高毒化傾向が見られた。また、他の地点でも全ての検体からYTXが検出された。

なおPTXについては、当所でLC/MSが整備されておらず、確認不可能であるため分析を行わなかった。

3.2 陸奥湾内の毒化傾向

(1) 年度ごとの毒力推維

ELISA法を用いた、平成10、11年度（各6地点）、12年度（8地点）、13年度（9地点）、14年度（10地点）における湾内毒力モニタリング調査結果を示す。

1) 平成10年度の毒化状況（図4）

東湾の小湊で7月第4週に0.21MU/g、野辺地で7月第4週に0.27MU/g、9月第3週に0.27MU/g、10月第4週に0.30MU/gであった。

2) 平成11年度の毒化状況（図5）

5月第4週に西湾の野内から毒化が始まり、6月から7月にかけて浦田、小湊を経て東湾の野辺地にまで毒化が進んだ。この年の最高値は6月第3週の小湊において0.70MU/gであった。下北半島のむつ、湾口部の脇野沢で毒化は確認されていないものの、ここ数年で最も長い毒化期間であった。

3) 平成12年度の毒化状況（図6）

湾口部の平館で6月中旬に毒化が始まると同時に、西湾側の野内及び湾央部夏泊半島の東田沢でも毒化し、1週間後には東田沢でこの年の最高値

表1 ERISA法とHPLC法の比較

地点	採取年・月・週	ELISA法	HPLC法
		OA群 MU/g	中腸線
野内	H11・5・3	<0.20	0.13
	H11・6・1	0.66	0.26
	H11・6・2	0.66	0.40
	H11・6・3	0.44	0.24
	H11・6・4	<0.20	0.29
	H11・7・4	<0.20	0.11
	H11・8・4	<0.20	0.02
	H11・9・3	<0.20	0.04
	H11・10・3	<0.20	0.01
	H11・11・2	<0.20	0.04
	H12・4・2	<0.20	nd
	H12・5・1	<0.20	nd
	H12・5・4	<0.20	0.09
	H12・6・1	<0.20	0.18
	H12・6・2	0.29	0.24
	H12・6・3	0.36	0.32
	H12・6・4	<0.20	0.16
	H12・7・1	<0.20	nd
	H12・7・2	<0.20	nd
	H12・8・1	<0.20	0.10
	H12・9・2	<0.20	nd
	H12・10・3	<0.20	nd
	H12・11・2	<0.20	nd
	H13・4・1	<0.10	nd
	H13・4・2	<0.10	nd
	H13・4・3	<0.10	nd
	H13・4・4	<0.10	nd
	H13・5・1	0.13	0.24
	H13・5・3	<0.10	0.25
	H13・6・1	0.15	0.08
	H13・6・2	0.20	0.35
	H13・6・3	0.22	0.37
	H13・6・4	<0.10	0.05
H13・7・2	<0.10	nd	
H13・7・4	<0.10	nd	
H13・8・1	<0.10	0.03	
H13・8・4	<0.10	0.04	
H13・9・2	<0.10	0.05	
H13・9・4	<0.10	0.09	
H13・10・3	<0.10	0.06	
東田沢	H12・5・3	<0.20	nd
	H12・6・2	0.33	0.33
	H12・6・3	1.31	0.80
	H12・6・4	0.27	0.40
H12・7・1	<0.20	0.22	

地点	採取年・月・週	ELISA法	HPLC法	
		OA群 MU/g	中腸線	
野辺地	H11・6・3	<0.20	0.07	
	H11・6・4	0.33	0.22	
	H11・7・1	0.63	0.42	
	H11・7・2	0.23	0.26	
	H11・7・3	0.44	0.25	
	H11・8・3	0.21	nd	
	H11・9・3	<0.20	nd	
	H11・10・3	<0.20	nd	
	H11・11・2	<0.20	nd	
	H12・4・2	<0.20	0.13	
	H12・5・1	<0.20	0.16	
	H12・5・4	<0.20	0.29	
	H12・6・1	<0.20	0.10	
	H12・6・2	<0.20	nd	
	H12・6・3	<0.20	nd	
	H12・6・4	0.34	0.35	
	H12・7・1	0.72	0.48	
	H12・7・2	<0.20	nd	
	H12・8・1	<0.20	nd	
	H12・9・2	<0.20	nd	
	H12・10・3	<0.20	nd	
	H12・11・2	<0.20	nd	
	H13・4・1	<0.10	nd	
	H13・4・2	<0.10	nd	
	H13・4・3	<0.10	nd	
	H13・4・4	<0.10	nd	
	H13・5・1	<0.10	nd	
	H13・5・3	<0.10	nd	
	H13・6・1	<0.10	nd	
	H13・6・2	<0.10	0.03	
	H13・6・3	<0.10	nd	
	H13・6・4	<0.10	0.03	
	H13・7・2	<0.10	nd	
	H13・7・4	<0.10	nd	
	H13・8・1	<0.10	0.04	
	H13・8・4	<0.10	nd	
	H13・9・2	<0.10	0.05	
	H13・9・4	<0.10	0.04	
	H13・10・3	<0.10	0.03	
	小湊	H11・5・2	<0.20	nd
		H11・6・1	<0.20	nd
		H11・7・4	<0.20	nd
		H11・8・2	<0.20	0.01
H11・8・4		<0.20	0.01	
H11・9・3		<0.20	0.02	
H13・6・2		<0.10	nd	
H13・6・3		<0.10	nd	
H13・6・4		<0.10	nd	
H13・7・1		<0.10	nd	
H13・7・3		<0.10	0.03	
H13・7・4		<0.10	0.04	
H13・8・1		<0.10	nd	
H13・8・2		<0.10	0.05	
H13・8・3	<0.10	0.05		
H13・8・4	<0.10	0.05		

nd：定量下限未満

表2 ELISA法と公定法の比較及びHPLC法によるYTX

地点	採取年・月・週	公定法	ELISA法	HPLC法
			OA群	Y T X
MU/g中腸線				
野内	H10・7・4	1.43~2.86	<0.20	—
	H10・8・2	0.84~1.68	<0.20	—
	H10・9・1	1.65~3.29	<0.20	—
	H11・5・3	<0.71	<0.20	0.11
	H11・5・4	0.65~1.3	0.27	—
	H11・5・5	0.69~1.4	0.31	—
	H11・6・1	0.56~1.1	0.66	0.11
	H11・6・2	0.71~1.4	0.66	0.48
	H11・6・3	0.71~1.4	0.44	0.34
	H11・6・4	0.67~1.3	<0.20	0.20
	H11・7・2	<0.60	0.21	—
	H11・7・3	<0.66	0.27	—
	H11・7・4	<0.69	<0.20	0.38
	H11・8・4	<0.67	<0.20	0.38
	H11・9・3	<0.68	<0.20	0.41
	H11・10・3	<0.76	<0.20	0.18
	H11・11・2	<0.71	<0.20	0.27
	H12・4・2	<0.44	<0.20	0.16
	H12・4・4	0.44~0.88	<0.20	—
	H12・5・1	<0.49	<0.20	0.19
	H12・5・4	<0.53	<0.20	0.27
	H12・6・1	0.52~1.0	<0.20	0.56
	H12・6・2	0.49~0.98	0.29	0.49
	H12・6・3	0.60~1.2	0.36	0.19
	H12・6・4	<0.58	<0.20	0.35
	H12・7・1	<0.53	<0.20	0.33
	H12・7・2	<0.57	<0.20	0.16
	H12・8・1	<0.67	<0.20	0.23
	H12・9・2	<0.68	<0.20	0.16
	H12・10・3	<0.74	<0.20	0.15
	H12・11・2	<0.71	<0.20	0.16
	H13・4・1	<0.44	<0.10	0.09
	H13・4・2	<0.44	<0.10	0.09
	H13・4・3	<0.44	<0.10	0.12
	H13・4・4	<0.51	<0.10	0.10
	H13・5・1	<0.58	0.13	0.11
	H13・6・1	<0.57	0.15	0.20
	H13・6・2	0.64~1.3	0.20	0.59
	H13・6・3	0.64~1.3	0.22	0.24
	H13・6・4	<0.68	<0.10	0.19
	H13・7・2	<0.65	<0.10	0.25
	H13・7・4	<0.68	<0.10	0.13
	H13・8・1	<0.75	<0.10	0.42
	H13・8・4	<0.68	<0.10	0.14
	H13・9・2	<0.82	<0.10	0.30
H13・9・4	<0.91	<0.10	0.44	
H13・10・3	<0.85	<0.10	0.45	
H12・5・3	<0.53	<0.20	0.36	
H12・6・2	0.96~1.9	0.33	0.77	
H12・6・3	2.2~3.3	1.31	1.22	
H12・6・4	1.1~2.2	0.27	0.95	
H12・7・1	<0.53	<0.20	0.84	
H13・6・4	<0.64	0.15	—	
H13・7・2	0.55~1.1	<0.10	—	
浦田	H13・6・3	<0.56	0.27	—
百目木沖	H14・8・4	<0.78	0.12	—
横浜前沖	H14・7・4	<0.72	0.17	—
H14・8・1	<0.72	0.15	—	
野辺地	H10・7・4	<0.66	0.27	—
	H10・9・3	<0.80	0.27	—
	H10・10・4	<0.70	0.30	—
	H11・6・2	<0.50	0.20	—
	H11・6・3	<0.72	<0.20	0.32
	H11・6・4	0.95~1.9	0.33	0.41
	H11・7・1	1.3~2.6	0.63	0.31
	H11・7・2	<0.77	0.23	0.36
	H11・7・3	<0.75	0.44	0.68
	H11・7・4	<0.75	0.27	—
	H11・8・1	<0.65	0.22	—
	H11・8・3	<0.72	0.21	0.73
	H11・8・4	<0.78	0.21	—
	H11・9・3	<0.83	<0.20	1.00
	H11・10・3	<0.89	<0.20	0.66
	H11・11・2	<0.77	<0.20	0.34
	H12・4・2	<0.52	<0.20	0.13
	H12・5・1	<0.52	<0.20	0.54
	H12・5・4	<0.56	<0.20	0.46
	H12・6・1	<0.57	<0.20	0.45
	H12・6・2	<0.62	<0.20	1.15
	H12・6・3	<0.60	<0.20	0.69
	H12・6・4	1.1~2.3	0.34	0.46
	H12・7・1	1.2~2.4	0.72	1.16
	H12・7・2	<0.63	<0.20	1.22
	H12・8・1	<0.70	<0.20	1.29
	H12・9・2	<0.72	<0.20	0.59
	H12・10・3	<0.83	<0.20	1.15
	H12・11・2	<0.79	<0.20	0.98
	H13・4・1	<0.43	<0.10	0.40
	H13・4・2	<0.53	<0.10	0.34
	H13・4・3	<0.48	<0.10	0.38
	H13・4・4	<0.51	<0.10	0.65
	H13・5・1	<0.63	<0.10	0.26
	H13・5・3	<0.68	<0.10	0.34
	H13・6・1	<0.63	<0.10	0.65
	H13・6・2	<0.66	<0.10	0.54
	H13・6・3	<0.65	<0.10	0.83
	H13・6・4	<0.67	<0.10	0.70
	H13・7・2	<0.65	<0.10	0.44
	H13・7・4	<0.67	<0.10	0.47
	H13・8・1	<0.75	<0.10	0.38
	H13・8・4	<0.74	<0.10	0.65
	H13・9・2	<0.75	<0.10	0.87
	H13・9・4	<0.75	<0.10	0.82
H13・10・3	<0.79	<0.10	1.01	
H14・7・3	<0.77	0.25	—	
H14・7・4	<0.83	0.24	—	
H14・8・1	<0.85	0.12	—	
H14・8・2	<0.85	0.31	—	
H14・8・3	<0.85	0.23	—	
H14・8・4	<0.82	0.18	—	
H14・9・1	<0.86	0.14	—	
小湊	H11・5・2	—	<0.20	0.64
	H11・6・1	—	<0.20	0.34
	H11・7・4	—	<0.20	0.38
	H11・8・2	—	<0.20	0.21
	H11・8・4	—	<0.20	0.55
	H11・9・3	—	<0.20	0.21
	H13・6・2	—	<0.10	0.42
	H13・6・3	—	<0.10	0.14
	H13・6・4	—	<0.10	1.09
	H13・7・1	—	<0.10	0.35
	H13・7・3	—	<0.10	0.41
	H13・7・4	—	<0.10	0.38
	H13・8・1	—	<0.10	0.21
	H13・8・2	—	<0.10	0.34
	H13・8・3	—	<0.10	0.19
H13・8・4	—	<0.10	0.37	

— : 測定無し

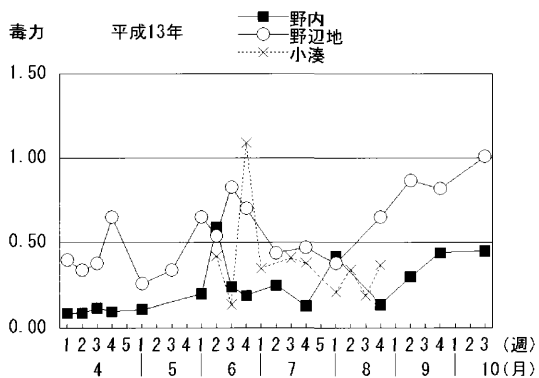
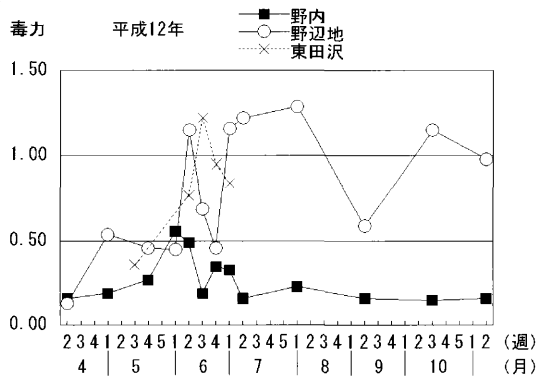
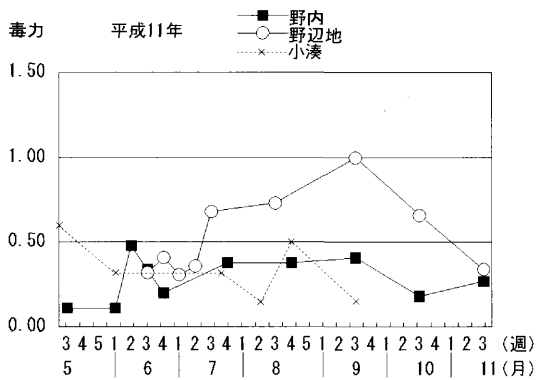


図3 HPLC法によるYTXの推移

1.31MU/gを示した。ついで、東湾側に移り小湊、野辺地と順に毒化し、下北半島のむつでは毒化することなく最終的に湾口部に繋がる脇野沢で3週間後に毒化が始まりその後は徐々に低毒化している。

4) 平成13年度の毒化状況 (図7)

野内において5月にわずかな毒化が見られた後消失し、6月初旬に再毒化が見られた。2週間後には浦田、翌週には稲生と順に毒化したものの東湾までには至っていない。毒力の最高値は6月第3週の浦田における0.27MU/gであった。

5) 平成14年度の毒化状況 (図8)

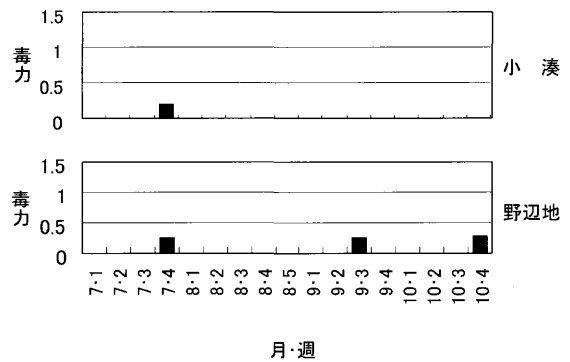


図4 平成10年度の毒力推移

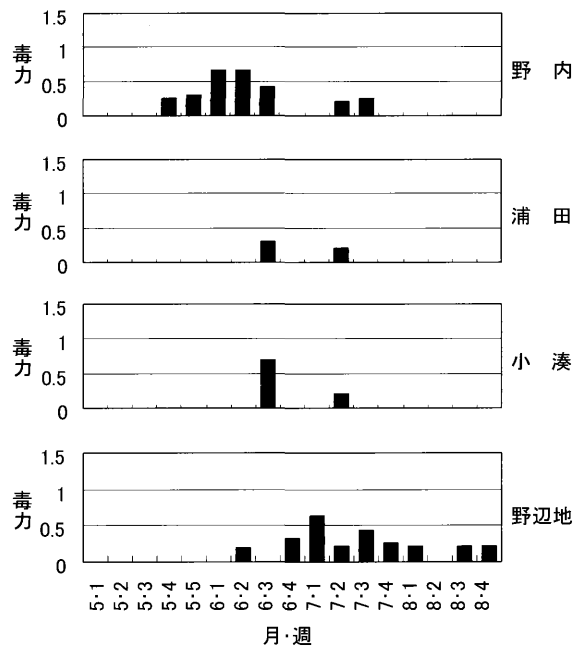


図5 平成11年度の毒力推移

7月第4週から9月第1週まで野辺地において0.12~0.31 MU/gと微量ながらも継続的に毒化が見られた。その間、小湊、むつにおいてもわずかながら毒化が観察された。

(2) 全体の毒化傾向

平成11, 12年度の湾内における毒化の推移をみると、湾口部西側から西湾側、ついで東湾側を経て湾口部東側へと移行しており、図9⁶⁾に示す海水の流れとほぼ類似していた。しかし、平成13年度以降は低毒化傾向が続き明白な推移は認められなかった。

4. ま と め

(1) ELISA法の有用性を確認するために、陸奥湾産ホタテガイの中腸線に含まれる下痢性貝毒のOA群を対象に、ELISA法とHPLC法、ELISA法と公定法についてそれぞれ毒力値の比較を行った。

その結果、ELISA法はHPLC法と良い相関を示した。また、公定法よりも感度が高いことから毒化の予測が可能であり、分析法も簡便かつ迅速であることからOA群のスクリーニング法としては有効な手法であることが確認された。

(2) 公定法に比べてELISA法の毒力が全て低値を示した理由として、OA群以外の毒成分であるPTX群、YTX群が寄与しているものと考えられる。

(3) 湾内における毒化の推移をみると、湾口部西側から西湾側、ついで東湾側を経て湾口部東側へと移行しており、陸奥湾内の海水の流れとほぼ類似していた。

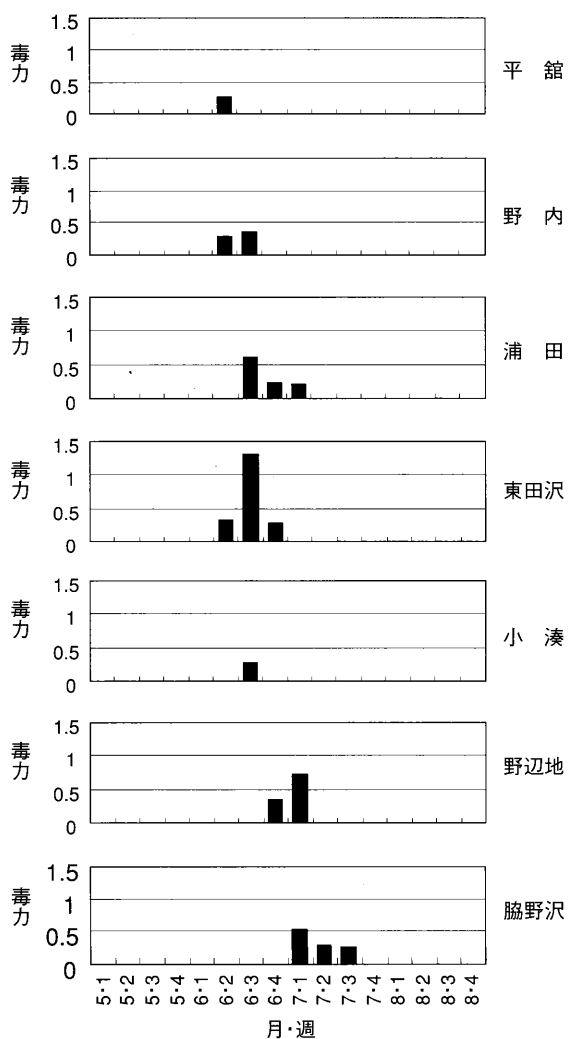


図6 平成12年度の毒力推移

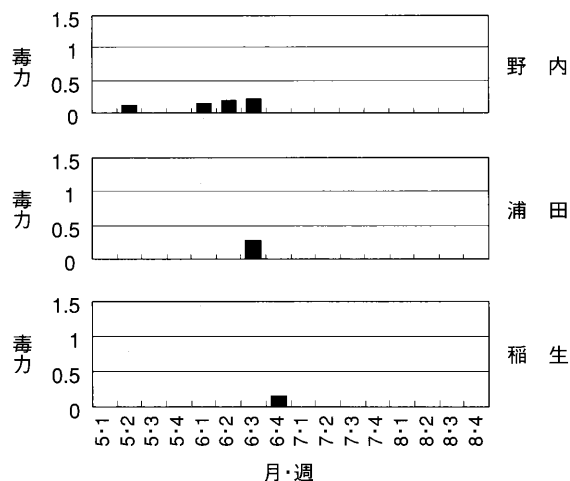


図7 平成13年度の毒力推移

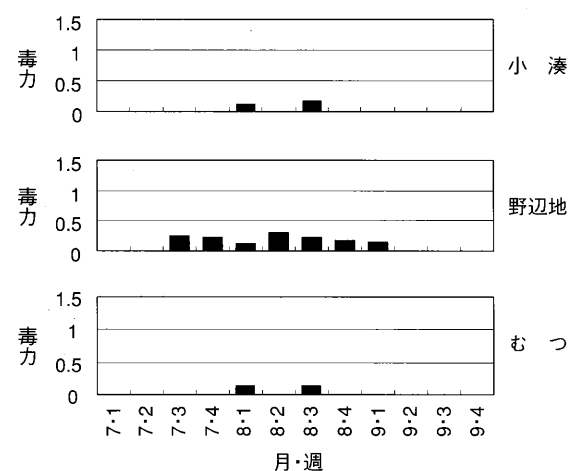


図8 平成14年度の毒力推移

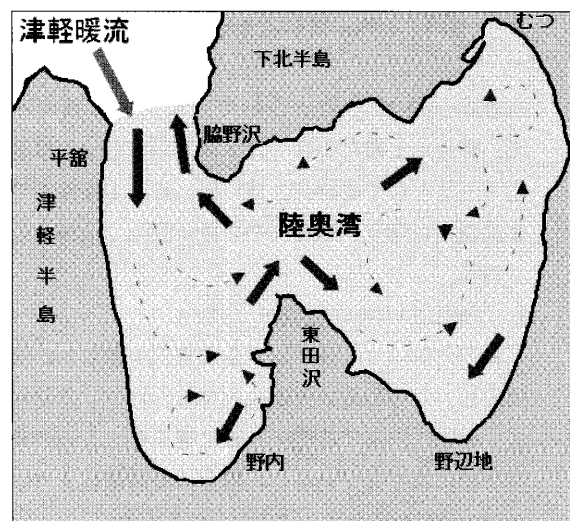


図9 陸奥湾の海流

5. 謝 辞

貝毒標準品の提供に関しまして、日本水産資源保護協会及び日本食品分析センターの方々に大変お世話になりました。この場を借りて、深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) Matsuura S. et al.:Preparation of mouse monoclonal antibodies to okadaic acid and their binding activity in organic solvents, *J.Biochem.*, 114, 273-278, 1993.
- 2) 古川章子, 他: 高速液体クロマトグラフ法によるホタテガイ下痢性貝毒測定法の検討, 青森県衛生研究所法, 26, 39-44, 1989.
- 3) 古川章子, 他: ホタテガイ下痢性貝毒測定法及び毒力値の比較検討, 青森県衛生研究所報, 26, 45-52, 1989
- 4) 古川章子, 他: ホタテガイ下痢性貝毒測定法及び毒力値の比較検討(第二報), 青森県環境保健センター研究報告, 1, 21-30, 1990
- 5) 中谷実, 他: 平成11年度陸奥湾産ホタテガイの下痢性貝毒等成分調査, 青森県環境保健センター研究報告, 11, 55-60, 2000
- 6) 青森道路工事事務所 ホームページ

Abstract

Study Results of Diarrhetic Shellfish Poisons of Scallops in Mutsu Bay

Taketo Jin, Hironori Miura, Akiko Kogawa, Eriko Fukkoshi,
Minoru Nakaya, Miyoko Imai, Yonekazu Hamano and Yutaka Isayama

Mouse assay has been used as an official method for examining Diarrhetic Shellfish Poisons. Because the method requires much time and labor, and has unsatisfactory sensitivity, the potential of the enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) method, a rapid analytical method for monitoring Shellfish Poisons, was studied. For the last 5 years, the ELISA was performed for a total of 644 specimens, and part of the results were compared with those from the official method and HPLC method. Results demonstrated the usefulness of the ELISA method and suggested that the situation in which scallop shells acquired toxicity one after another in Mutsu Bay was similar to that in the sea current.

Key words: scallop, okadaic acid and dinophysins toxins, mouse bioassay,
ELISA (enzyme-linked immunosorbent assay), HPLC

記憶喪失性貝毒検査における不確かさの算出

山本 明美 神 毅統 三浦 啓徳 吹越 恵里子¹ 古川 章子

陸奥湾産ホタテガイの禁輸解除に向け平成13年に行われたEU査察においては、ホタテガイのモニタリング検査を担当する試験検査機関として当センターも査察対象となったが、その際、ISO/IEC17025に基づく試験所認定の取得を指摘された。このため、その取得に向けセンター全体で取り組んできた結果、平成15年3月に、食品検査に関わる行政機関としては全国で初めて試験所認定を取得した。ISO/IEC17025の大きな特徴は、「測定のトレーサビリティ」と「測定の不確かさの推定」の概念である。当センターでは、貝毒及び微生物検査を認定対象としたが、今回は、HPLC法を用いた記憶喪失性貝毒(ドゥモイ酸)検査における不確かさの算出方法について報告する。

Key words : ISO/IEC 17025, uncertainty, amnesic shellfish poison, domoic acid, HPLC

1. はじめに

本県では、陸奥湾産ホタテガイを欧州連合 (EU) に輸出するにあたって、平成5年より計3回、EUの査察官による査察を受け、当センターもその都度、生産海域モニタリング検査(以下「ホタテガイモニタリング」とする)を担当する試験検査機関として査察対象となった。

平成7年3月の査察(2回目)では、検査におけるGLPの導入を指摘され、以後全国に先駆けてGLPの整備を進めてきた。また、禁輸解除に向けた平成13年9月の査察(3回目)では、検査の精度及び信頼性確保のために試験所認定^{1,2,3)}の取得を指摘されたが、その取得に向けセンター全体で取り組んできた結果、平成15年3月に、食品検査に関わる行政機関としては全国で初めて試験所認定を取得した。なお、認定取得にあたっては、「ホタテガイモニタリング」のうち、EUで重視している貝毒(下痢性、麻痺性、記憶喪失性)、微生物(サルモネラ属菌、糞便性大腸菌群)等を認定の対象とした。

試験所認定制度とは、認定機関が所定の基準(ISO/IEC17025)に基づき試験所の審査を行い、試験所が特定の試験を行う能力を有していることを認定する制度である。ISO/IEC17025は大きく分けて管理システム及び技術上の2つの要求事項から成っており、技術的要求事項の中では、「測定の不確かさの推定」、「測定のトレーサビリティ」、「方法の妥当性確認」が重要な要素となっている。特に、「測定の不確かさの推定」は認定取得の大きな要因とも考えられる。

1 : 青森県原子力センター

今回は、貝毒検査のなかでも、HPLC法を用いた記憶喪失性貝毒検査における不確かさの算出方法について、その概要を報告する。

2. 検査方法

2・1 試薬・器具

- (1) 抽出溶液 : 50%メタノール
- (2) ホモジナイザー : バイオトロンミキサー (Janke & Kunkel GmbH&Co. KG-IKA-Labortechnik)
- (3) ろ過フィルター : Millex-HA 0.45 μ m
- (4) 精製用カラム : 強陰イオン交換カラム (VARIAN BOND ELUT LRC-SAX, 500mg)
- (5) 固相洗浄液 : 0.1M NaCl-10%アセトニトリル
- (6) 固相溶出液 : 1M NaCl-10%アセトニトリル
- (7) キャリブレーション用標準溶液 : NRC CRM-DA-d (ドゥモイ酸認証標準溶液 ; 87.7 \pm 0.9 μ g/mL) を 10%アセトニトリルで希釈し約0.04, 0.2, 0.5及び1 μ g/mLとする
- (8) 添加用標準溶液 : SIGMA Domoic Acid (キャリブレーション用標準溶液で添加濃度を毎回確認する)
- (9) 認証標準物質 : NRC CRM-ASP-MUS-b (ドゥモイ酸認証標準物質 ; 36 \pm 1 μ g/g / 1 vial) ムラサキイガイに既知濃度のドゥモイ酸を添加したもの
- (10) ガラス器具等 : 遮光用を用いる

2・2 装置及び測定条件

HPLC装置 : Shimadzu LC 10Avp

検出器 : UV検出器 (Shimadzu SPD-10AV)

カラム：CAPCELL PAK C₁₈UG120(φ4.6×250mm,
5 μm, 資生堂)
移動相：アセトニトリル・水・トリフルオロ酢酸
(100：900：1)
測定波長：242nm
流速：1.0mL/min
カラム温度：40℃
注入量：20 μL
サンプルラック温度：4℃

2・3 検査方法

ASP（記憶喪失性貝毒素：ドウモイ酸）の検査方法としては、EUが認める50%メタノール抽出-HPLC法（Hatfield法⁴⁾の変法）を用いた。Hatfield法では固相溶出液に0.5M NaCl-10%アセトニトリルを使用しているが、当センターでは検討の結果、1M NaCl-10%アセトニトリルを使用している。

この方法は広く用いられている方法であるため、試験方法としては妥当性確認がなされているものであるが、試験所がその試験方法を使用するに当たっての妥当性確認が必要となる。そこでその妥当性の確認は、ホタテガイへの標準品添加回収試験、カナダNRCの認証標準物質^{5,9)}（NRC CRM-ASP-MUS-b以下 MUS-bとする）分析をもとに行った。

DA分析フロー

試料細砕（全量細砕）

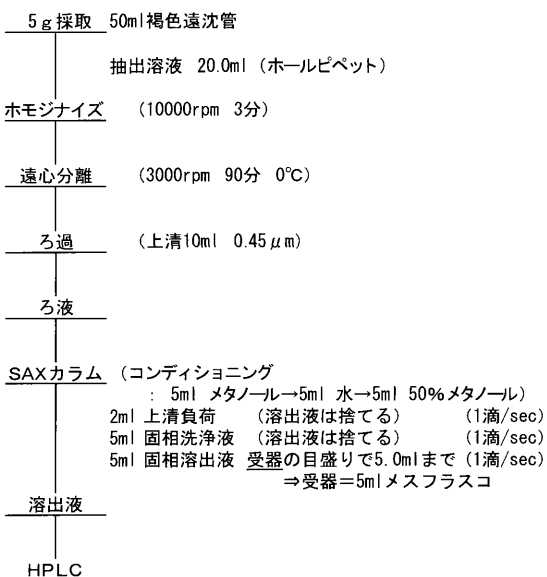


図1 DA分析フロー

3. 不確かさの推定

3・1 一般的手順

まず試験工程の明細を作成し、不確かさの要因の洗い出しと個々の吟味を行った。不確かさの見積りりの一般的な手順を図2に示す⁶⁾。各要因に対し、不確かさを標準偏差の形で表したものが標準不確かさ(u で表される)であり、一連の繰り返し測定により統計的に処理されるもの(Aタイプ評価)と統計的以外の方法によって評価されるもの(Bタイプ評価)の2種類に分けられる。求められた標準不確かさを不確かさの伝播の公式に従って合成し、合成標準不確かさ(u_c で表される)を求める。それに包含係数 k (拡張係数、範囲係数ともいう。 $k=2$ の場合が多い)を掛けた拡張不確かさ(U で表される)が、最終的な不確かさ($U=k \cdot u_c$)として表される。これら、不確かさに関しては参考文献を参照されたい。^{5,6,7,8)}

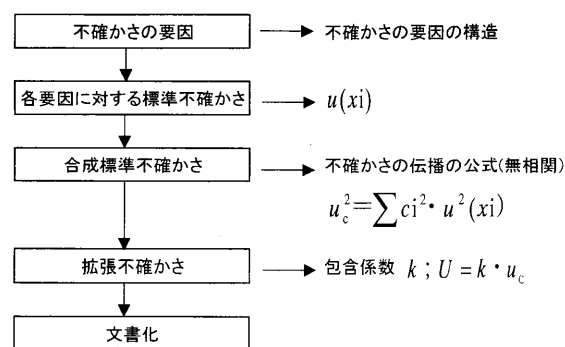


図2 不確かさ見積り手順

サンプリングは試料を全量細砕し、均質になっているものとした。検査フローより分析の概要を割り出し、各Step毎に要因を洗い出した。要因を表1に示す。操作を①試料秤量、②前処理、③定容、④標準溶液調製、⑤HPLC分析の5つのStepに分けた。また、認証標準物質(MUS-b)分析によっても妥当性確認を行っており、これは全量を分析するため、試料秤量を除く操作の合計とみなすことができる。よって、②から⑤の各Step毎の u を合成した u_c とMUS-b分析より得られる u_c の値を比較し、大きいほうの値を採用し、不確かさを算出することとした。

Step及び概要

Step 1	: 試料秤量	(要因1.2.3)
Step 2	: 前処理	(要因4.5)
Step 3	: 定容	(要因6.7.8.9)
Step 4	: 標準溶液調製	(要因10.11)
Step 5	: HPLC測定	(要因12.13)
Step 2~5	: 標準物質分析	(要因14.15)

管理基準(規格): 80% ≤ 回収率 ≤ 110%

要因

試料細砕(全量細砕)

要因1	: 分銅の不確かさ	Bタイプ
要因2	: 天秤精度直線性	Bタイプ
要因3	: 秤量併行精度	Aタイプ
要因4	: 回収率	Aタイプ
要因5	: ばらつき	Aタイプ
要因6	: 日盛精度	Bタイプ
要因7	: 熟練度	Aタイプ
要因8	: 液温補正(アセトニトリル)	Bタイプ
要因9	: 液温補正(1M NaCl)	Bタイプ
要因10	: 標準純度(NRC CRM-DA-d)	Bタイプ
要因11	: 調製操作	Aタイプ
要因12	: 繰り返し精度	Aタイプ
要因13	: 直線性精度	Aタイプ
要因14	: 標準物質純度	Bタイプ
	(NRC CRM-ASP-MUS-b)	
要因15	: 標準物質分析のばらつき	Aタイプ

表1 要因

3・2 各ステップ毎の不確かさの推定¹⁰⁾

要因に示したAタイプの不確かさは、最低n=10の繰り返し実験により求めた標準偏差を標準不確かさ(u)とした。Bタイプの不確かさは、校正証明書・メーカー仕様書等で与えられたデータ、物理定数(液温補正等)より引用又は算出し、uを求めた。信頼区間が明らかな場合や実験によるばらつき等は正規分布で、その他データが少ない場合や示された範囲中の何処の値もととり得ると考えられる場合(メスフラスコの公差等)は矩形分布で処理した。

(1) 試料秤量(要因1, 2, 3)

分銅の不確かさ(要因1)は、5g分銅の校正証明書の不確かさより引用した。

天秤精度直線性(要因2)については、当センターにおいて校正した値はメーカー仕様書の値と比較してはるかに小さかったが、この値を採用すると校正頻度を年2回以上にする必要があると考えられたため、大きく見積もるためメーカー仕様書の値を採用した。また、検体の秤量は風袋を載せてゼロ合わせをし、その後秤量しているが、2回秤量しているとみなされるため相対不確かさを2倍した。

秤量併行精度(要因3)は、50mL遠沈管に5g分銅を量り取り10回の繰り返し実験より求めた。

(2) 前処理(要因4, 5)

前処理は50%メタノールによる抽出、ろ過、カラ

ム精製の3工程に操作が分けられる。各操作に含まれる不確かさは、工程毎に添加回収を行い、その減衰率をもとに算出した。表2に方法と添加量を示す。

表2 前処理の不確かさを求めるための実験

		添加量	
a	試料5gに添加	添加原液 0.5mL	62.475 μg
b	上清に添加し 10mLとする	添加5倍希釈液 1.0mL	24.990 μg
c	ろ液に添加し 10mLとする	添加5倍希釈液 1.0mL	24.990 μg
d	溶出液に添加し 5mLとする	添加25倍希釈液 1.0mL	4.998 μg

上記のaは通常の添加回収試験を行いその回収率を求めた。bは試料30gを120mLの50%メタノール溶液で抽出して得た上清に添加、cはbと同様にして得られた上清を同じフィルターでろ過したろ液に添加してそれぞれそれぞれ以降の操作を行い回収率を求めた。dは溶出液(1M-NaCl 10%アセトニトリル)に添加し5mLとした液をHPLCで測定した。a, b, c, dともに10回繰り返し測定を行った。

実験結果とそれにもとづく不確かさの計算方法を表3に示す。

表3 前処理操作における実験結果及び不確かさ算出方法

	a	b	c	d
	要因4+5+6+Step3	要因5+6+Step3	要因6+Step3	Step3[対照標準]
平均回収率(%)	92.5483	94.3397	94.3504	98.7855
標準偏差	1.40767	1.42286	1.35729	1.39714
ばらつきCV%	1.52101	1.50823	1.43856	1.41431
	要因4	要因5	要因6	
回収率(減衰)	b-a	c-b	d-c	
	1.7914%	0.0107%	4.4351%	
相対値	100.000%	100.000%	100.000%	
不確かさ(範囲)	±0.89570%	±0.00534%	±2.21755%	
確率分布	矩形	矩形	矩形	
相対不確かさ	0.51713	0.00308	1.28030	

(3) 定容(要因6, 7, 8, 9)

定容は実験室で行うため、実験室温度(15~25℃)に温度計の不確かさを1℃加味し、20±6℃で液温補正を行った。定容操作はマニホールドを用い、固相抽出液で5mLに定容する操作を10回行った。数個のフラスコで行い、最もばらつきの大きい値を熟練度として採用した。

(4) 標準溶液調製(要因10, 11)

標準溶液はドウモイ酸の場合、認証標準溶液が市販されているため(NRC CRM-DA-d, 以下DA-d

とする), それをもとに4種類の濃度の標準溶液を調製した。標準溶液調製には標準純度(要因10)と, 調製操作(要因11)が不確かさの要因として挙げられる。(要因11)は1) 希釈/定容操作における不確かさ及び 2) 10%アセトニトリルの液温補正により算出される。

1) 希釈/定容操作における不確かさ

使用するガラス体積計は0.3, 1.0, 2.0, 5.0mLのホールピペットと10 mL及び25mLのメスフラスコである。ピペットはバッチで, メスフラスコはナンバーリングして個々に, それぞれ年1回の校正を行い, 校正済みのものを使用する。まず, DA-d 0.3mLを25mLメスフラスコに取り10%アセトニトリル溶液で定容し, 約1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の標準溶液を調製する(ST①とする)。ST①をもとに約0.5, 0.2, 0.04 $\mu\text{g}/\text{mL}$ を正確に調製する。それぞれ以下ST②③④とする。ST②③④各々を調製するために使用したメスフラスコ及びホールピペットの, 目盛精度(公差)(要因6)及び熟練度(実際に使用した場合のばらつき。恒温室で10回以上水を量り取り求めたもの。)(要因7)の不確かさを合成し, 最も合成不確かさの大きかったST④の値を採用した。

2) 10%アセトニトリルの液温補正

アセトニトリルの液温補正(要因8)と水の液温補正(要因9)に分け, アセトニトリルは比重, 水は水の膨張係数をもとに算出した¹¹⁾。標準溶液調製は恒温室(20 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$)で行うため, 温度計の不確かさも加味し, 水は20 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$ で液温補正を行った。アセトニトリルに関しては比重をもとに行ったが5 $^{\circ}\text{C}$ 刻みのデータしか入手できなかったため20 \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ で算出した。

1) 2) を図2に示した不確かさの伝播の公式に従って合成した値を, 調製操作(要因11)の相対不確かさとした。

(5) HPLC測定(要因12, 13)

繰り返し精度(要因12)は, 同日, 同標準溶液を各10回(4濃度)分析し, その中で最も面積値のばらつきの大きかった濃度の標準偏差より不確かさを算出した。なお, 当初算出した値は標準物質分析の不確かさより大きく, 認定機関(JAB)審査の際に指摘事項となったことから, 検討した結果, HPLC測定時使用の少量用(200 μL)サンプルカップによるばらつきと考えられた。そこで現在使用しているサンプルカップ(1.5mL)に変更したところ不確かさは小さくなった。

直線性精度(要因13)は, 要因12のデータにより得られる最小濃度と最大濃度の面積値の中からそれぞれ最小値と最大値を抜き出し, 最も傾斜が大きい直線と最も傾斜が小さい直線の傾斜の差を求め, それを2で除して u を求めた。

(6) 標準物質分析(要因14, 15)

前述した標準物質(MUS-b)の純度(要因14)とその分析によるばらつき(要因15)から不確かさを求めた。標準物質は日を変えて分析を行った($n=10$)。日を変えることにより, 実験室の状況, 機器の状態, 使用する試薬・カラムのロット, 検量線等が変わるため, 実際の検査時におけるばらつきが求められる。

4. 不確かさの合成

4.1 Step毎の合成

要因ごとに求めた相対不確かさを不確かさの伝播の公式に従って合成する。Step1の秤量を例にとると, 各要因の相対不確かさの2乗の和(但し, 天秤精度直線性は2乗したものを2倍する)の平方根を求めた。(次式)

$$U_c = \sqrt{(0.00050)^2 + (0.17321)^2 \times 2 + (0.06321)^2} \\ = 0.25297$$

同様に, 各Step毎に合成不確かさを求める。

4.2 標準物質分析との比較

前述した理由で, 秤量を除くStep2からStep5までのStep毎の不確かさを伝播の式により合成した値と標準物質(MUS-b)分析より得られた値とを比較して, 大きいほうの値を採用する。前者は, 4.05779となり, 後者は4.88008となったため, MUS-b分析の不確かさを採用することとした。

4.3 管理基準(規格)の取扱い

内部精度管理のために, 検査の都度添加回収試験を行っているが, ASPに関してはこれまでの実績をもとに回収率80%以上110%以下で管理している。この管理基準を不確かさの要因の一つとして取扱い, 矩形分布で処理した。

4.4 ASP試験における不確かさ

不確かさの推定まとめを図4に示す。上記より, 当センターにおけるASP試験における不確かさはStep

1 (0.25297), 標準物質分析における不確かさ (4.88008), 管理基準の不確かさ (8.66025) を合成すると,

$$U_c = \sqrt{(0.25297)^2 + (4.88008)^2 + (8.66025)^2}$$
$$= 9.94380$$

拡張不確かさは包含係数 $k=2$ として約19.9%となる。報告の形式を、下記に示す。

記憶喪失性貝毒含有量: $20.0 \mu\text{g/g} \pm 4.0 \mu\text{g/g}$
(報告される不確かさは信頼レベルがおよそ95%を示す包含係数 $k=2$ として計算された拡張不確かさである)

5. ま と め

EUの査察により指摘され、平成15年3月に試験所認定を取得したが、これを取得するにはまず不確かさを理解することが必要である。不確かさは、試験方法の妥当性確認(バリデーション)の一要素にすぎないといわれているが、そのイメージをつかむまでに大変な労力を費やした。しかし、不確かさの推定を行ったことにより、試験精度は向上したと考えられる。

一度算出した不確かさは、それをを行う人や機器が変わっても維持していかなければならない。今後は、その不確かさを維持していくため、複数の試験員の訓練と資格認定、機器の受入れ基準の整備等が重要になると思われる。

文 献

- 1) 高田芳矩:ISO/IEC17025と分析所の認定, ぶんせき, 17-22, 2002
- 2) 分析信頼性委員会監修: “実用分析所認定ガイドブック”, 2000, (丸善)
- 3) 17025研究会編著: “ISO/IEC17025の開設とその適用指針”, 2001, (丸善)
- 4) Christine L.Hatfield,John C.Wekell,Erich J.Gauglitz Jr.and Harold J.Barnett:Salt clean-up procedure for the determination of domoic acid by HPLC, Natural Toxins, 2,206-211, 1994
- 5) 中村進:分析値の信頼性の確保と標準物質, ぶんせき, 166-171, 2001
- 6) 日置昭治:分析値の不確かさとトレーサビリティ, ぶんせき, 114-119, 2001
- 7) 川端清, 岩岡貞樹:分析のバリデーション, ぶんせき, 172-178, 2001
- 8) 高田芳矩:分析の不確かさとその実例, ぶんせき, 239-246, 2001
- 9) ISO Guide 30-35
- 10) JAB 試験所・校正機関認定制度説明会(東京)―トレーサビリティと不確かさ―, (財)日本適合性認定協会主催研修資料, 145-160 (2002/10/28)
- 11) 環境放射能分析研修 環境放射能分析・測定的基础(平成12年度), (財)日本分析センター資料, 11-22

不確かさの推定まとめ(記憶喪失性貝毒・ドウモイ酸)

Step	概要 (概念)	フロー	要因	値	確率分布	除数	不確かさ	相対不確かさ (%)	合成不確かさ (%)	Step2~5 合成不確かさ
Step1	秤量	秤量	分銅の不確かさ	5.00g	正規	2	0.00005g	0.00050	0.25297	
			天秤精度直線性	5.00g	矩形	√3	0.015g	0.17321		
			秤量併行精度	4.999g	正規	1.0	0.00316g	0.06321		
Step2	前処理	50%メタノール抽出	回収率	100.00%	矩形	√3	0.89570%	0.51713	2.92648	
			ばらつき	92.5483%	正規	1.0	1.40767%	1.52101		
		ろ過	回収率	100.00%	矩形	√3	0.00534%	0.00308		
			ばらつき	94.3397%	正規	1.0	1.42286%	1.50823		
		カラム精製	回収率	100.00%	矩形	√3	2.21755%	1.28030		
			ばらつき	94.3504%	正規	1.0	1.35729%	1.43856		
Step3	定容	5ml全量フラスコ	目盛精度(公差)	5.00ml	矩形	√3	0.025ml	0.28868	0.55406	4.05779
			熟練度(ばらつき)	5.13330g	正規	1.0	0.01247g	0.24294		
			液温補正(アセトニトリル)	0.50ml	矩形	√3	0.00347ml	0.40062		
			液温補正(1M NaCl)	4.50ml	正規	1.96	0.00567ml	0.06429		
Step4	標準調製	標準純度	標準純度(DA-d)	87.7 μg/ml	正規	1.96	0.9 μg/ml	0.52358	1.34276	
		標準溶液4	調製操作	0.04 μg/ml	-	-	-	1.23648		
Step5	測定	HPLC測定	繰り返し精度	3517.4	正規	1.0	84	2.38674	2.40652	
			直線性精度	97268.1	矩形	√3	519	0.30791		
Step2 Step3 Step4 Step5		標準物質分析	標準純度(ASP-MUS-b)	36 μg/g	正規	1.96	1 μg	1.41723	4.88008	
		ばらつき	35.52145 μg/g	正規	1.0	1.65876 μg/g	4.66975			
規格(管理基準: 80% ≤ 回収率 ≤ 110%)				100.00%	矩形	√3	15.00%	8.66025	8.66025	

$$U_c = \sqrt{(0.25297)^2 + (4.88008)^2 + (8.66025)^2} = \underline{\underline{9.94380}}$$

【拡張不確かさ】

「Step 2~5の各要因を合成した不確かさ(4.05779)」 ≤ 「標準物質分析の不確かさ(4.88008)」であることから「標準物質分析の不確かさ」を採用する
 よって、合成不確かさはStep 1、規格の不確かさを合成して上記式より $U_c = 9.944$
 拡張不確かさ = $9.944 \times 2 \approx 19.9\%$

【報告の形式】

記憶喪失性貝毒(ドウモイ酸)含有量 : 20.0 μg/g(基準値) ± 4.0 μg/g
 (報告される不確かさは信頼レベルがおよそ95%を示す包含係数k=2として計算された拡張不確かさである。)

表 4 不確かさ推定のまとめ

Abstract

Calculation of Uncertainty in Testing Amnesic Shellfish Poison

Akemi Yamamoto, Taketo Jin, Hironori Miura, Eriko Fukkoshi and Akiko Kogawa

This center was among the targets of the EU inspection in 2001, which was for the lifting of the ban on exports of Mutsu Bay scallops, as the testing organization responsible for monitoring scallop shells. At that occasion, they mentioned the necessity for acquiring a testing laboratory accreditation in accordance with ISO/IEC17025. As the result of many efforts, our center acquired a testing laboratory accreditation in March 2003, which is the first case in public food sanitation laboratory of Japan. The ISO/IEC17025 standard is characterized by the ideas of "determination traceability" and "estimation of determination uncertainty." The center applied for certification in the branch of shellfish poison and microorganism testing. This paper reports the calculation method for the uncertainty in testing amnesic shellfish poisons using the HPLC method.

Key words: ISO/IEC17025, uncertainty, amnesic shellfish poison, domoic acid, HPLC

りんご食物繊維の環境ホルモン様物質体外排泄効果 (第2報)

吹越 恵里子¹ 古川 章子

ほとんどが産業廃棄物となっているりんご加工残渣の有効利用を図るため、残渣に豊富に含まれる食物繊維に着目し、前報では、試験管内 (in vitro) 試験により、りんご加工残渣の環境ホルモン様物質吸着効果を確認した。本報では、前報で効果のみられた環境ホルモン様物質のPCB、有機スズ化合物及び有機塩素系農薬を対象に、ラットを用いた生体内 (in vivo) 試験により、りんご加工残渣の体外排泄効果について調査した。その結果、PCBについては、りんご加工残渣食がコントロール食に比べて糞便中排泄量が多く、有機スズ化合物については、コントロール食に比べりんご加工残渣食ではトリフェニルスズ、トリブチルスズの排泄量が少なく、逆にジブチルスズの排泄量が多かった。また、糞便量は、りんご加工残渣食がコントロール食に比べて明らかに増加がみられた。

Key words: apple fiber, rat, PCB, organotin, organochlorine

1. はじめに

本県では、りんごジュース加工後の残渣が殆ど産業廃棄物として排出されているが、この残渣の有効利用を図るため、残渣に多量に含まれているりんご繊維に着目し、この繊維が環境ホルモン様物質の吸収を抑制し体外へ排泄促進する効果について、平成12年度から3ヶ年計画で基礎的調査を行ってきた。

前報¹⁾では、環境ホルモン様物質としてPCB、有機スズ化合物2種、有機塩素系農薬9~10種、フタル酸エステル類9種を対象に、試験管内 (in vitro) 試験により吸着効果を調査した。本報では、その中で効果の見られたPCB、有機スズ化合物、有機塩素系農薬を対象に、ラットを用いた生体内 (in vivo) 試験により、りんご加工残渣の体外排泄効果を調査した。その結果、若干の知見が得られたので報告する。

2. 調査方法

2.1 材料

りんご加工残渣粉末 (以下、AFとする)
: 前報¹⁾と同じ

2.2 調査項目

PCB、有機スズ化合物3種 (トリブチルスズ、トリフェニルスズ、ジブチルスズ)、有機塩素系農薬9種 (ディルドリン、アルドリン、エンドリン、ヘプタクロル、ジコホール、pp'-DDE、pp'-DDD、pp'-DDT、op'-DDE)

2.3 試薬及び実験動物

- (1) 標準品: 前報¹⁾と同じ
- (2) 投与物質溶液

PCB、有機スズ化合物及び有機塩素系農薬は、各系列ごとに10ppmのアセトン溶液を調製し、このアセトン溶液10mlを窒素乾固後、コーンオイルで100mlに定容して1ppm溶液を調製した。なお、PCBについては10ppmのコーンオイル溶液も調製した。

- (3) 検量線用標準溶液: 前報¹⁾と同じ
- (4) 一般試薬: 前報¹⁾と同じ
- (5) ラット: チャールス・リバー(株)の5~6週齢のWistar系ラット雄

2.4 装置及び測定条件

- (1) ガスクロマトグラフ: 前報¹⁾と同じ
- (2) ガスクロマトグラフ質量分析計: 前報¹⁾と同じ

2.5 調査方法

ラットは1群5匹とし、マウス用の餌で5日間予備飼育を行った後、環境ホルモン様物質含有のコーンオイル1mlを経口投与し、1匹ずつ代謝ケージに入れて、表1に示す各食餌組成で4~5日間飼育し糞を採取した²⁻⁶⁾。表1に記載した粉末試料は、オリエンタル(株)のAIN-93G精製飼料のセルロースパウダー成分をシュークロース成分に置き換えたもの (特注) で、成分及び含有量については表2に示す。

表1 各食餌成分及び含有量 (g/100g)

	Control食	1%AF食	5%AF食	10%AF食	20%AF食
粉末試料	95	94	90	85	75
AF	0	1	5	10	20
コーンオイル	5	5	5	5	5

1: 青森県原子力センター

表2 粉末試料の成分及び含有量

成分名	含有量 (g/100g)
コーンスターチ	39.7
カゼイン	20.0
α化コーンスターチ	13.2
シュークロース	15.0
大豆油	7.0
ミネラル混合	3.5
ビタミン混合	1.0
L-レシチン	0.3
重酒石酸コリン	0.25
第3ブチルヒドロキノン	0.001

2. 6 糞便中の環境ホルモン様物質の定量

(1) PCB

採取した糞を200mlナス型フラスコに入れ、1N-水酸化カリウムエタノール溶液50mlで4時間アルカリ分解した。放冷後ヘキサン50mlを加えてよく振り混ぜ、ヘキサン：エタノール（1：1）25mlを用いて分液ロートに移し、5分間振とうした後下層を分離し、これにヘキサン50mlを加え再び5分間振とうした。ヘキサン層を合わせ、ヘキサン飽和蒸留水で洗浄した後無水硫酸ナトリウムで脱水し、2mlまで濃縮した。次いで、シリカゲル2gのヘキサン湿式カラムに注入し、ヘキサン150mlで溶出した。溶出液を濃縮後ヘキサンで1mlとし、GC-ECDでピーク高さ係数法により定量した。

(2) 有機スズ化合物

採取した糞を250ml遠沈管に入れ、1N-塩酸メタノール：酢酸エチル（1：1）50mlを加えてホモジナイズし、吸引ろ過後、ろ液を分液ロートに移し、ヘキサン50mlで2回抽出した。ヘキサン層を合わせ、20%塩化ナトリウム溶液で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、2mlまで濃縮した。次いで、フロリジルカラムに注入し、ジエチルエーテル：酢酸（99：1）40mlで溶出、濃縮後、グリ

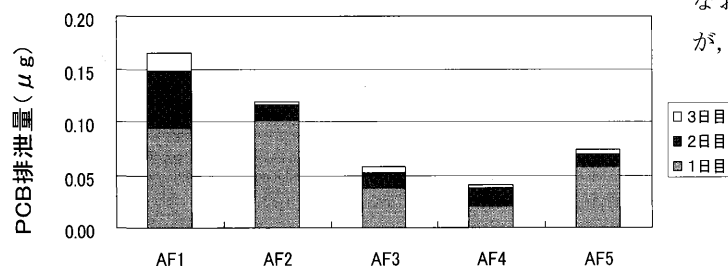


図1 PCB (1 μg) 投与後の経日排泄量

ニヤール試薬（エチルマグネシウムブロマイド）でエチル化した。その後、セップパックフロリジルミニカラムに注入し、ヘキサン：ジエチルエーテル（99：1）で溶出した後、ヘキサンで1mlとし、GC/MSで定量した。

(3) 有機塩素系農薬

採取した糞を250ml遠沈管に入れ、アセトン：ヘキサン（1：2）100mlを加えてホモジナイズし、遠心分離後上澄み液を採取した。残渣にさらにアセトン：ヘキサン（1：2）50mlを加えてホモジナイズし、遠心分離後上澄み液を合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水した。次いで、濃縮、乾固後、酢酸エチル：シクロヘキサン（2：8）に溶解してGPCカラムに注入し、同溶媒の60ml～150ml画分を分取した。溶出液を濃縮、乾固後、酢酸エチル：ヘキサン（15：85）に溶解してフロリジルミニカラムに注入し、同溶媒で溶出、濃縮、乾固後ヘキサンで1mlとし、GC/MSで定量した。

2. 7 統計処理

各食餌間の平均値の差の検定は、t検定によって危険率5%以下をもって有意とした⁷⁻⁸⁾。

3. 結果と考察

3. 1 PCB

(1) 糞便採取期間の決定

糞便採取期間を決めるため、6週齢ラットにPCBのコーンオイル（1ppm）1mlを経口投与後、10%AF食で飼育し、1日ごとに糞便排泄量を調査した。結果を図1及び表3に示す。図及び表には3日目までを示してあるが、4日目になるとGCチャート上にPCBの明らかなパターンが認められず、定量するのは困難であった（3日目及び4日目分の定容はKD濃縮管で0.3mlとした）。したがって、PCBは3日ではほぼ排泄されると考え、念のため投与後4～5日間の糞便を採取することとした。因みに、投与後1日目で全排泄量の半分以上が排泄されていた。なお、5匹のうちでAF4の排泄量が一番少ないが、体重の増減、摂餌量、糞便量ともに他との顕著な違いはみられなかった。

(2) PCBの糞便中排泄量及び糞便量

5週齢ラットにPCBのコーンオイル（1ppm）1mlを経口投与後、10%AF食とcontrol食に分けて飼育し、それぞれ5日間の糞便を採取した。PCB排泄量・糞

表3 PCB (1 μg) 投与後の経日排泄量

		AF1	AF2	AF3	AF4	AF5
PCB排泄量 (μg)	1日目	0.094	0.102	0.038	0.021	0.057
	2日目	0.053	0.014	0.014	0.017	0.012
	3日目	0.018	0.004	0.005	0.002	0.005
	合計	0.165	0.119	0.058	0.041	0.074
糞便量(g)	合計	11.99	14.57	11.11	11.42	12.93

便量を図2及び表4に示す。PCB排泄量に関しては、平均でcontrol食群が0.067 μg, 10% AF食群はその約2倍の0.131 μgであったが, 統計的には差が認められなかった (P<0.05)。

糞便量については、平均でcontrol食群が3.30g, 10% AF食群は5.31gであり, AF食群はcontrol食群に比べ1.6倍の排泄増加を示した (P<0.05)。しかし, 糞便量とPCB排泄量との間に有意な相関は見られなかった。

次に、PCBのコーンオイル (10ppm) 1 mlを経口投与し, 同様に調査を行った。PCB排泄量・糞便量を図3及び表5に示す。PCB排泄量は、平均でControl食群が1.358 μg, AF食群は1.799 μgで顕著な差はみられないものの, AF食群はcontrol食群に比べ排泄増加を示した (P<0.05)。

糞便量については、平均でcontrol食群が1.8g, 10% AF食群は6.0gであり, AF食群はcontrol食群の3.3倍という顕著な排泄増加を示した (P<0.05)。しかし, 1 μg投与時と同様, 糞便量とPCB排泄量との間に有意な相関は見られなかった。

PCB投与量に対するPCB排泄比率は、投与量が1 μgの場合、平均でcontrol食6.7%, AF食13.1%であり, 投与量が10 μgの場合は平均でcontrol食13.6%, AF食18.0%であることから, AF食では排泄比率が近似しているが, control食では違いがみられた。なお, この排泄比率を吸収されない分と考えると80%以上は体内に吸収されていると考えられる。また, 糞便量に関しては, PCB投与量の違いによる影響を無視した場合, 本来, 食群ごとに類似した値を示すべきであるが, AF食では近似しているものの, control食では違いがみられた。

(3) AFの割合と糞便量・PCB排泄量の関係

6週齢ラットにPCBのコーンオイル (1 ppm) 1 mlを投与し, それぞれ0%, 1%, 5%, 10%, 20%のAF食で飼育した場合のPCB排泄量・糞便量を調査した。結果を図4～6及び表6に示す。PCB排泄量について, 食群ごとに個々のラットをみると値にばらつきがみられたが, 平均値では, AF0%のとき0.062 μg, 1%のとき0.080 μg, 5%のとき0.111 μg, 10%のとき0.114 μg, 20%のとき0.124

表4 PCB (1 μg) 投与後の排泄量と糞便量

		1	2	3	4	5	平均値	SD
PCB排泄量 (μg)	control	0.073	0.157	0.051	0.021	0.031	0.067	0.054
	10%AF	0.144	0.180	0.106	0.131	0.095	0.131	0.034
糞便量 (g)	control	4.08	1.95	2.21	3.45	4.82	3.30	1.22
	10%AF	5.10	5.58	4.80	5.42	5.65	5.31	0.36

表5 PCB (10 μg) 投与後の排泄量と糞便量

		1	2	3	4	5	平均値	SD
PCB排泄量 (μg)	control	1.798	1.076	1.521	0.988	1.409	1.358	0.331
	10%AF	1.425	1.871	1.947	1.670	2.084	1.799	0.257
糞便量 (g)	control	1.9	1.5	1.7	2.1	1.8	1.8	0.2
	10%AF	5.0	8.3	4.3	7.4	5.1	6.0	1.7

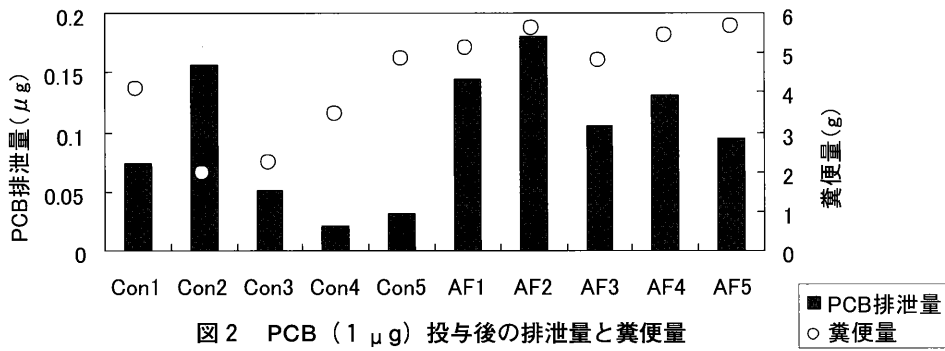


図2 PCB (1 μg) 投与後の排泄量と糞便量

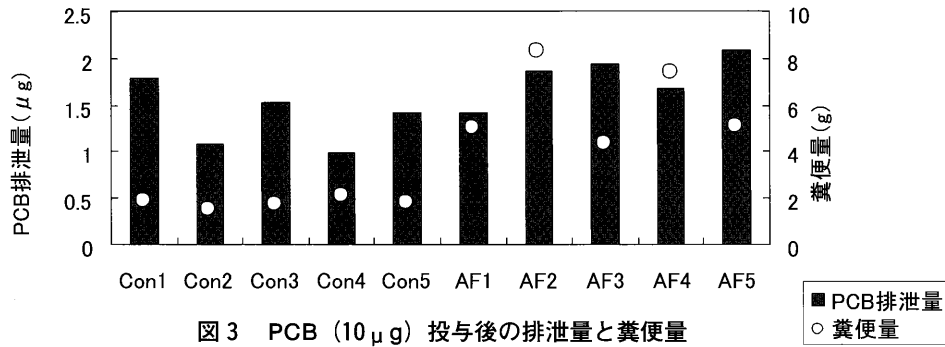


図3 PCB (10 μg) 投与後の排泄量と糞便量

μgであり、AF割合が増加するとともに糞便中のPCB排泄量も概ね増加の傾向を示した。また、糞便量についても、同様に、AF割合の増加とともに概ね増加傾向を示した。しかし、糞便量とPCB排泄量の間には有意な相関はみられなかった。

なお、投与の際のストレス、その他の要因は考慮できないものの、体重の増減、摂餌量、糞便量に関しては大きな個体差がみられなかった。

3. 2 有機スズ化合物

6週齢ラットに有機スズ化合物3種（ジブチルスズ、トリブチルスズ、トリフェニルスズ）各1ppmの混合オイル溶液1mlを経口投与し、control食と10%AF食で飼育した場合の糞中排泄量・糞便量を調査した。結果を表7及び図7、8に示す。トリブチルスズ

排泄量に関してはCon1、ジブチルスズ排泄量に関しては、AF1の値が他と比較して差がありすぎることからそれぞれGrubbsの棄却検定により棄却した後、平均値の差の検定を行った。その結果、トリブチルスズに関しては、平均でcontrol食群が0.240 μg、10%AF食群が0.024 μgとなり、AF食群はcontrol食群の1/10という顕著な排泄減少を示した (P<0.05)。

ジブチルスズに関しては、平均でcontrol食群が0.408 μg、10%AF食群が0.686 μgとなり、トリブチルスズとは逆に、AF食群はcontrol食群に比べ排泄増加を示した (P<0.05)。

トリフェニルスズに関しては、平均でcontrol食群が0.281 μg、10%AF食群が0.187 μgとなり、トリブチルスズと同様、AF食群はcontrol食群に比べ排泄減

表6 AF割合を変えた場合のPCB (1 μg) 投与後の排泄量と糞便量

	AF割合(%)	1	2	3	4	5	平均値	SD
PCB排泄量 (μg)	0	0.054	0.072	0.056	0.077	0.050	0.062	0.012
	1	0.049	0.162	0.065	0.041	0.082	0.080	0.049
	5	0.096	0.128	0.126	0.133	0.071	0.111	0.027
	10	0.112	0.107	0.187	0.102	0.061	0.114	0.046
	20	0.111	0.156	0.127	0.104	0.120	0.124	0.020
糞便量 (g)	0	2.70	4.65	7.43	8.44	7.80	6.20	2.44
	1	4.23	6.55	5.25	11.27	8.40	7.14	2.79
	5	11.89	16.02	8.53	10.18	7.63	10.85	3.32
	10	6.41	14.74	8.24	5.69	12.74	9.56	3.99
	20	16.62	21.24	15.35	19.89	14.87	17.59	2.83

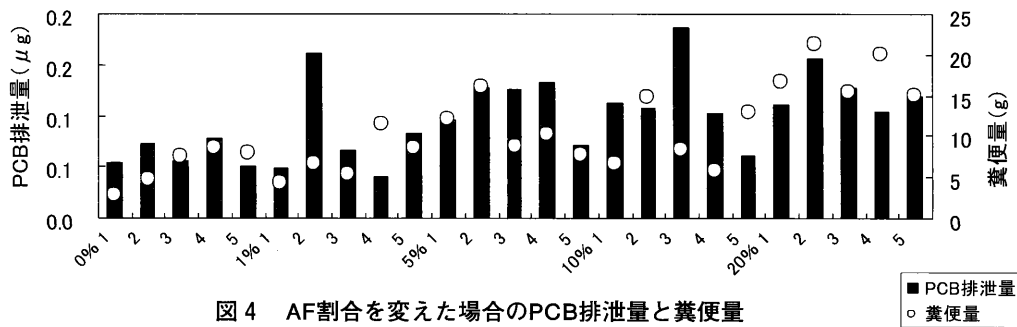


図4 AF割合を変えた場合のPCB排泄量と糞便量

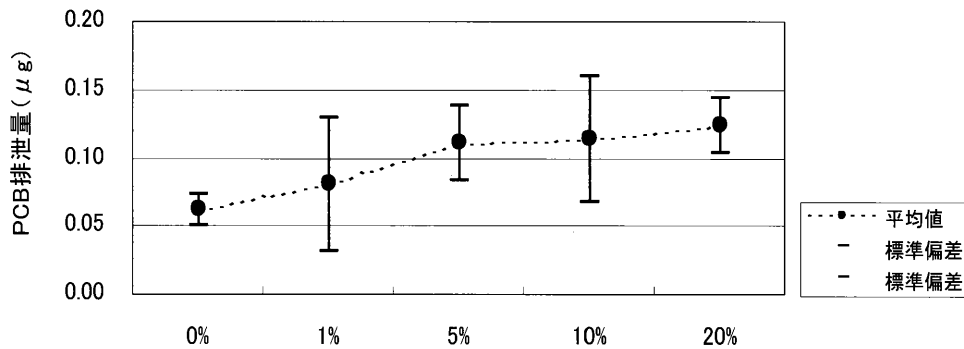


図5 AF割合を変えた場合のPCB排泄量

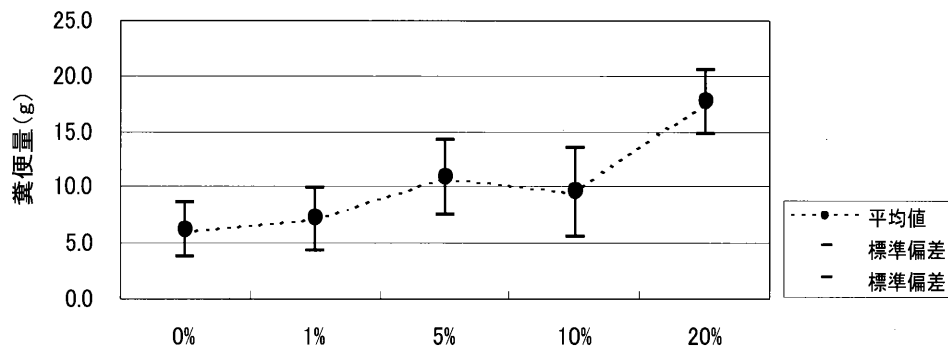


図6 AF割合を変えた場合の糞便量

少を示した ($P < 0.05$)。

これらの結果からは、AF食群の方がcontrol食群より、ジブチルスズは排泄されやすく、トリフェニルスズ及びトリブチルスズは排泄されにくいと考えられるが、棄却したAF 1ではジブチルスズが投与量の2倍近くも排泄されていたことから、むしろ、トリフェニルスズ及びトリブチルスズが生体内でジブチルスズに代謝されている可能性が高いとも考えられる。

今回の分析条件では、モノブチルスズの分析ができなかったが、これを分析することにより、トリブチルスズ→ジブチルスズ→モノブチルスズの代謝の可能性を確認できたかもしれない。今後は、有機スズ化合物3種類の混合液ではなく、各物質ごとに投与して生体内の挙動を調査する必要がある。また、有機スズ化合物については、糞の採取期間についても検討する必要があると考えられる。

糞便量については、control食群でばらつきが大きいが、平均でcontrol食群が5.43g、10% AF食群が11.12gとなり、AF食群はcontrol食群の約2倍という排泄増加を示した ($P < 0.05$)。また、表8に示すように、糞便量と各有機スズ排泄量の間には有意な相関がみられ、特に、トリブチルスズとの間には-0.84という高い相関がみられた ($P < 0.05$)。この他に各有機スズ間の排泄量についても有意な相関がみられ、トリブチルスズとトリフェニルスズについては0.95という高い相関係数が得られた ($P < 0.05$)。

なお、投与オイル溶液1mlを糞と同時に分析した際の回収率は、ジブチルスズ82%、トリブチルスズ83%、トリフェニルスズ103%であった。

3. 3 有機塩素系農薬

6週齢ラットに有機塩素系農薬9種(ディルドリン、アルドリン、エンドリン、ヘプタクロル、ジコ

表7 有機スズ化合物 (1 μg) 投与後の排泄量と糞便量

		化合物名	1	2	3	4	5	平均値	SD
排泄量 (μg)	control	トリブチルスズ	0.060	0.220	0.212	0.246	0.280	0.204	0.085
		※トリブチルスズ		0.220	0.212	0.246	0.280	0.240	0.031
		ジブチルスズ	0.692	0.334	0.262	0.376	0.374	0.408	0.166
		トリフェニルスズ	0.330	0.278	0.238	0.264	0.294	0.281	0.034
	10%AF	トリブチルスズ	0.026	0.026	0.014	0.020	0.032	0.024	0.007
		ジブチルスズ	1.790	0.632	0.526	0.840	0.746	0.907	0.508
		※※ジブチルスズ		0.632	0.526	0.840	0.746	0.686	0.136
		トリフェニルスズ	0.204	0.176	0.160	0.194	0.200	0.187	0.018
糞便量 (g)	control		8.85	8.06	1.87	4.21	4.15	5.43	2.93
	10%AF		12.55	12.77	12.02	9.88	8.40	11.12	1.90

※ Grubbs法により 0.060 を棄却

※※ Grubbs法により 1.790 を棄却

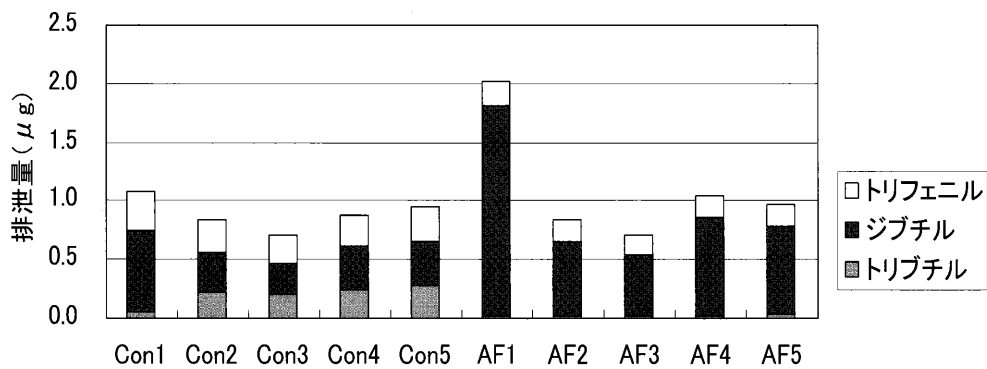


図7 有機スズ化合物 (1 μg) 投与後の排泄量

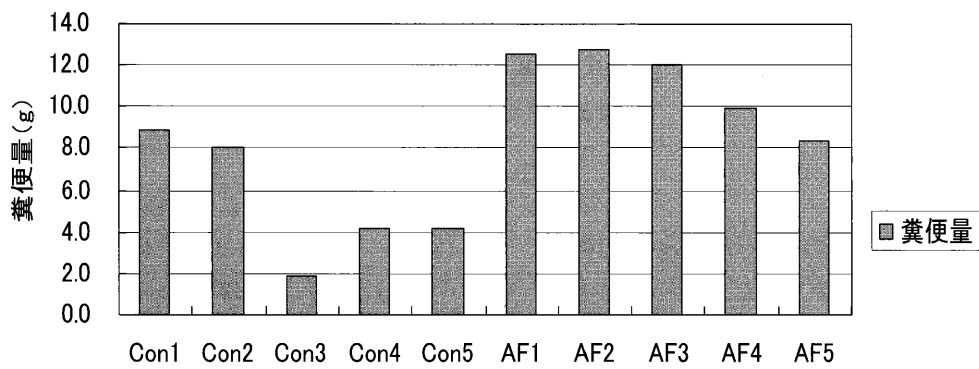


図8 有機スズ化合物 (1 μg) 投与後の糞便量

表8 有機スズ化合物の排泄量と糞便量の相関

	トリブチルスズ	ジブチルスズ	トリフェニルスズ	糞便量
トリブチルスズ	1			
ジブチルスズ	-0.8455	1		
トリフェニルスズ	0.9535	-0.6852	1	
糞便量	-0.8394	0.6749	-0.7641	1

(但し、Con1及びAF1を棄却)

ホル、pp'-DDE、pp'-DDD、pp'-DDT、op'-DDE) 各1ppmの混合オイル溶液1mlを経口投与し、control食と10%AF食で飼育した場合の糞中排泄量・糞便量を調査した。結果を表9及び図9に示す。

投与した9種類の農薬のなかでは、アルドリンとp,p'-DDEのみが検出された。その他の農薬については、一部生体内での代謝等も考えられるが、ほとんどが体内に吸収され排泄されなかったものと考えられる。

これら2農薬の糞中排泄量については、平均でAF食がcontrol食に比べて多いものの、ばらつきが大きい

く食群ごとの明白な違いは得られなかった。

なお、排泄量の多いものの中でCon1とAF5は投与後体重が減少していることから、体調が悪くてうまく腸内吸収できず体外排泄された可能性も考えられる。参考までに、有機塩素系農薬投与後の体重変化を図10に示す。

糞便量については、平均でcontrol食群が6.85g、10%AF食群が12.11gとなり、AF食群はcontrol食群の約1.8倍という排泄増加を示した (P<0.05)。

また、表10に示すように、アルドリンとp,p'-DDE

表9 有機塩素系農薬 (1 µg) 投与後の排泄量と糞便量

		化合物名	1	2	3	4	5	平均値	SD
排泄量 (µg)	control	アルドリン	0.102	0.040	0.028	0.070	0.020	0.052	0.034
		pp'-DDE	0.196	0.106	0.088	0.058	0.024	0.094	0.065
	10%AF	アルドリン	0.168	0.018	0.044	0.034	0.112	0.075	0.063
		pp'-DDE	0.234	0.094	0.114	0.126	0.232	0.160	0.068
糞便量 (g)	control		6.92	7.84	4.84	7.81	6.85	6.85	1.22
	10%AF		9.60	16.65	13.97	10.40	9.91	12.11	3.09

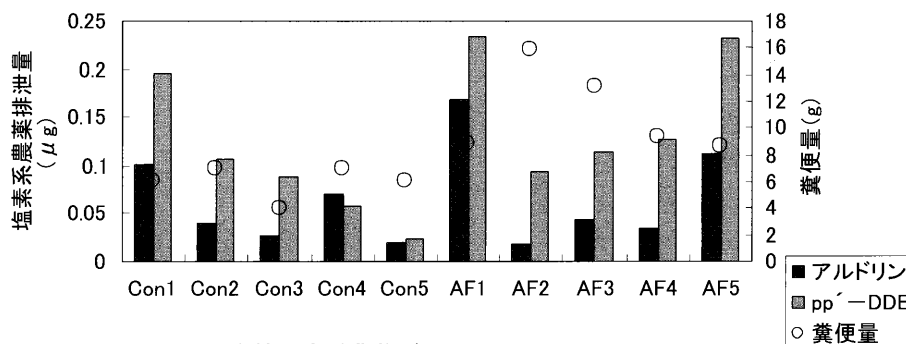


図9 有機塩素系農薬 (1 µg) 投与後の排泄量と糞便量

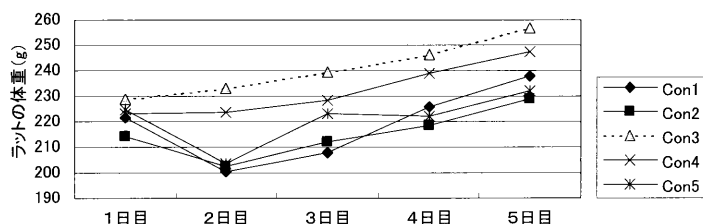


図10-1 有機塩素系農薬投与後の体重変化 (Control食群)

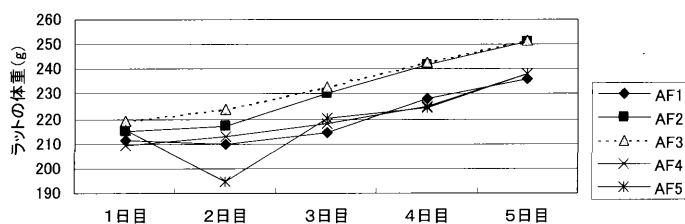


図10-2 有機塩素系農薬投与後の体重変化 (AF食群)

表10 有機塩素系農薬の排泄量と糞便量の相関

	アルドリン	pp'-DDE	糞便量
アルドリン	1		
pp'-DDE	0.8419	1	
糞便量	-0.1269	0.0821	1

の間には有意な相関がみられたが、糞便量と2農薬の間には有意な相関はみられなかった。

なお、投与オイル1mlを糞と同時に分析した際の回収率は、ヘプタクロル70%、アルドリン70%、ジコホール65%、ヘプタクロルエポキシド80%、p,p'-DDE83%、ディルドリン81%、エンドリン129%、p,p'-DDD92%、p,p'-DDT95%、o,p'-DDT99%であり、ジコホール以外はすべて70%以上であった。

4. ま と め

- (1) PCBの糞中排泄量は、10 μ g投与の場合、AF食群がcontrol食群に比べて増加していたが、1 μ g投与の場合は明白な違いが認められなかった。なお、AFの割合を多くすると、排泄量、糞便量ともに概ね増加傾向がみられた。
- (2) 有機スズ化合物については、control食群に比べAF食群では毒性の高いトリフェニルスズ、トリブチルスズの排泄量が少なく、逆に毒性の低いジブチルスズの排泄量が多かった。これについては、AF食群の1匹が、投与量の2倍近いジブチルスズ排泄量を示していたことから、トリフェニルスズ及びトリブチルスズが、生体内でジブチルスズに代謝されている可能性もあり、AFは低毒化への代謝を促進し排泄する作用があるのではないかと考えられる。
- (3) 有機塩素系農薬については、投与した9種類の農薬のなかで、アルドリンとp,p'-DDEのみが検出された。しかし、個体差が大きく食群ごとの明白な違いは得られなかった。
- (4) PCB、有機スズ化合物、有機塩素系農薬ともに、AF食群はcontrol食群に比べ顕著な糞便量の増加を示した。特に、有機スズ化合物においては、糞便量と各有機スズ排泄量の間には有意な相関がみられるとともに、各有機スズ間排泄量においても有意な相関がみられた。しかし、PCB、有機塩素系農薬については、糞便量と糞中排泄量の間には有意な相関はみられなかった。

文 献

- 1) 葛西恵里子, 古川章子: りんご食物繊維の環境ホルモン様物質吸着効果 (第1報), 青森県環境保健センター研究報告, 13, 15-21, 2002.
- 2) 印南敏, 桐山修八編, 食物繊維, 第一出版, 1995.
- 3) 森田邦正, 濱村研吾, 飯田隆雄: 食物繊維のPCB吸着作用, 福岡医誌, 86, 80-85, 1995.
- 4) 奥木実, 実験動物取り扱いと実験手技, 南山堂, 1968.
- 5) 中野健司, 実験動物入門, 川島書店, 1988.
- 6) 森田邦正他: ダイオキシン類の排泄促進に関する研究, 厚生科学研究(生活安全総合研究事業), 2000.
- 7) 藤森利美編分析技術者のための統計的方法 第2版, 社団法人 日本環境測定分析協会, 1998.
- 8) 吉岡博人, 新衛生統計学 増補第2版, 金原出版株式会社, 1964.

Abstract

The Ability of Dietary Fiber of Apples to Adsorb Endocrine Disrupting Chemicals (II)

Eriko Fukkoshi and Akiko Kogawa

It is important to utilize apple-processing residue as industrial waste. We have found in *in vitro* study that apple fiber in the residue have the potential to adsorb endocrine disrupting chemicals. In the present study, we investigated with rat on the potential to excrete the endocrine disrupting chemicals such as PCB, organotin compounds and organochlorine pesticide, which were effectively adsorbed by the residue in *in vitro* experiment. As a result, more PCB was excreted in the feces in rats given a diet containing the apple residue than in rats given a control diet. Among the organotin compounds, less triphenyltin and tributyltin were excreted in the feces in rats given the apple-residue diet than in control rats, and more dibutyltin was excreted in the feces in rats given the apple-residue diet. The quantity of feces in rats given the apple-residue diet was clearly larger than that in control rats.

Key words: apple fiber, rat, PCB, organotin, organochlorine

姉沼川水系における鉛の挙動

—水質、底質及び大気モニタリング調査による環境基準値超過要因の解明—

三上 一 清水 友敬 松尾 章 花石 竜治 石塚 伸一

姉沼橋では、1999年7月に鉛が環境基準値(0.01mg/L以下)を超えたことから、その要因を明らかにするため、2001年6～9月に水質及び底質調査を行った。その結果、降雨時において鉍滓堆積場の下流域でSS由来の高濃度の鉛が検出された。また、鉍滓堆積場を対象とした水質、底質、ハイポリウムエアサンプラーによる大気モニタリング調査では1994年5月に高濃度の鉛の粉じんが、2000年6月に底質から高濃度の鉛が検出された。このことから、1999年4月～7月に鉍滓堆積場から飛散、あるいは、降雨時などに流出した鉛が底質中のシルト・粘土分に高濃度に堆積し、降雨時などにSS成分として流出、輸送された結果、姉沼橋で不溶性鉛濃度が高くなり、環境基準値を超過したものと考えられた。

Key words : lead, standard value, river, water, sediment & air monitoring

1. はじめに

鉛は最も広く拡散した重金属環境汚染物質の一つ¹⁾といわれ、ヒトの中枢神経に影響を及ぼす健康項目で、近年、水鳥の鉛中毒が問題²⁾となっている。

1993(H.5)年3月8日に鉛の環境基準値が0.10mg/L以下から0.01mg/L以下に改正されたことに伴い、姉沼橋では、1999年7月に鉛が環境基準値(0.01mg/L以下)を超過し、その後、環境基準値に迫ることがしばしば観測されている。

ここでは、その要因を明らかにするため2001年6～9月に行った水質及び底質調査と1993年度から行なっている鉍滓堆積場の敷地境界における水質、底質及びハイポリウムエアサンプラーによる大気モニタリング調査により発生源の特定を行ったので報告する。

2. 概 況

姉沼川は一級河川高瀬川の支線で、青森県南の六戸町大曲に源流を發し、金矢工業団地近傍を流下しながら三沢市内を貫流する古間木川と駒沢付近で合流し、姉沼、小川原湖、高瀬川を経て太平洋に流れ込む流域面積56.7km²、流路延長16.0kmの河川である。

調査対象とした姉沼川水系において鉛汚染に関連すると考えられた事項をみると、姉沼橋の直下に射撃場があり、当初、これが発生源と疑われた。現地調査の結果、射撃場排水路が姉沼橋の下流にあることから調査対象から除外したが、散弾銃の薬莢が野積みされ管理状況が不行き届きであるなど、敷地内の鉛散弾銃による鉛汚染が懸念されることから実態調査が必要である。また、姉沼橋下流には温泉を利用する特定施設が

あるが、姉沼橋直下に排水していることから調査から除外した。

一方、1992年5月から金矢工業団地入口脇の沢では、鉍鉛精錬後の鉍滓(スラグ)の堆積場として使用されている。

3. 調査方法

水質調査は2001年6月20日、7月24日、8月21日、9月20日に12地点、底質調査は7月24日に8地点において行った(図1)。6月20日は降雨時で、その他は晴天時であった。

ここでは、調査対象とした姉沼川—古間木川水系を模式図として、

(1) 金矢水系(4地点)

金矢上流、鉍滓堆積場合流後、F事業場、
金矢下流

(2) 古間木川水系(5地点)

古間木川下流、用水路②、第二境橋、用水路①、
第一境橋

(3) 姉沼川水系(3地点)

養殖池、姉沼橋、姉沼川河口

の3水系に区分した(図2)。

なお、区分した3水系のうち、金矢水系は姉沼川中流域を形成しているが、この流路は金矢工業団地及び鉍滓堆積場に隣接していることから、便宜上、金矢水系と呼称した。

調査項目は、流量、pH、DO、BOD、SS、EC、Pb、Cd、Cu、Zn、Asである。

底質調査では、降雨時に鉍滓堆積場下流域において、水質中の鉛が環境基準値を超過したこと、



図1 調査地点 (1 : 50,000)

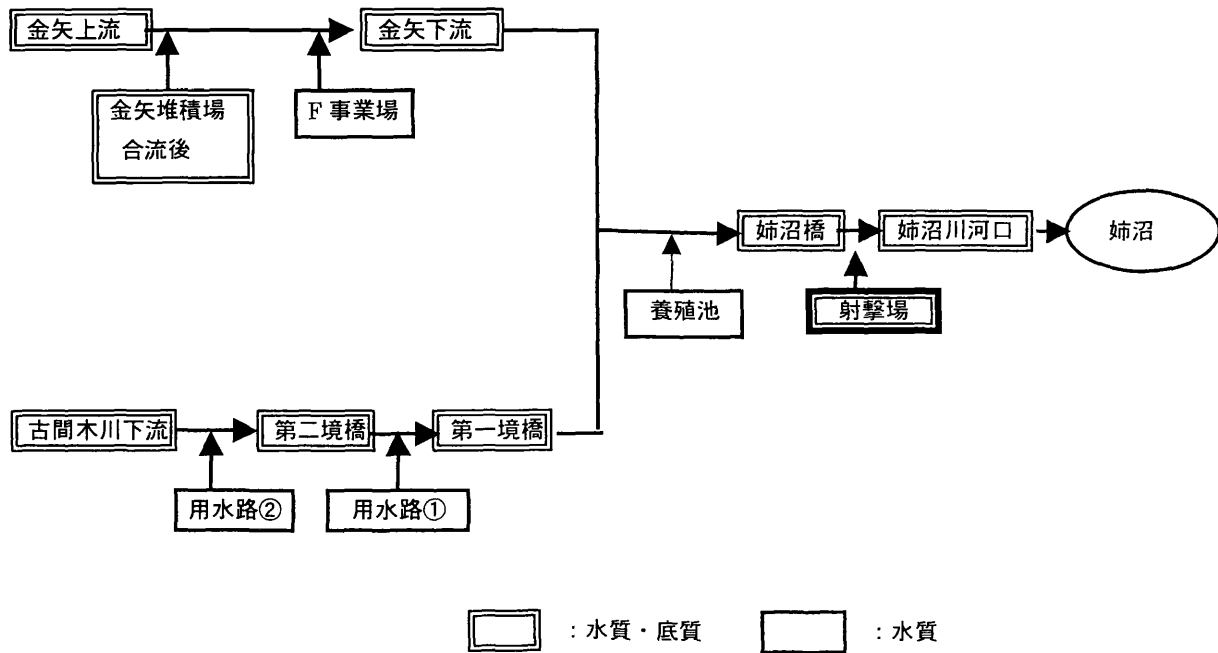


図2 姉沼川-古間木川水系の模式図

・水質中の鉛を溶解性鉛と不溶解性鉛に区分すると、不溶解性鉛が大部分を占めていたことから底質中のシルト・粘土分がSSとして流下したと考えられたことから採取した底質を用いて模擬的に降雨時の状況を再現するための室内実験を行なった。

試料であるシルト・粘土分の調整はピペット法³⁾に準じた。2Lガラスビンに2mmフルイを通した湿泥を採取し、MQにより2Lにメスアップした後、20℃の恒温室において混合、分散して、4分48秒静置した後、駒込ピペットにより上層から10cmを引き抜いたものをシルト・粘土分とし、分析に供した(図3)。

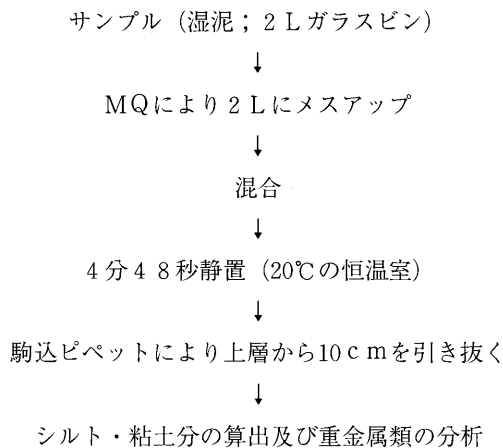


図3 シルト・粘土分の調整

4. 結果と考察

4. 1) 姉沼橋における水質中の鉛の経年変化

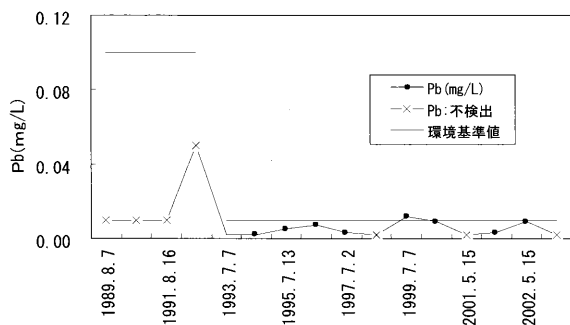


図4 姉沼橋における水質中の鉛の経年変化(1989~2003年度; 公共用水域及び地下水の水質測定結果より作成)

姉沼橋では1989年から夏季に年1回の頻度で鉛の測定が行われている。

鉛の経年変化をみると、1999年7月に鉛が0.012mg/Lで環境基準値を超過し、その後、環境基準値に迫る値が観測されていた(図4)。

4. 2) 水質調査

今回の水質調査で、姉沼橋において鉛が環境基準値を超過したことから姉沼川水系の概要を示すと考えられた流量、SS及び鉛について検討した。

模式図に従い、晴天時における流量の推移をみると、姉沼川上流を形成する金谷上流~金谷下流では最大1.4m³/sで、鉛発源の一つと考えられた鉱滓堆積場と水田用水路の合流後の流量は最大0.037m³/sであった。

表1 水質の概要

項目	平均(最小~最大)
流量 (m ³ /s)	3.18 (0.018~8.3) 0.60 (0.0009~2.8)
pH	7.1 (6.7~7.5) 7.6 (7.2~.4)
DO (mg/L)	9.3 (8.6~9.9) 8.4 (5.9~10)
BOD (mg/L)	3.2 (1.4~4.6) 1.7 (<0.5~6.5)
SS (mg/L)	86 (6~320) 9.8 (2~23)
EC (μS/cm)	142 (39~279) 279 (180~696)
Pb (mg/L)	0.006 (0.004~0.021) 0.001 (<0.001~0.003)
Cd (mg/L)	<0.001 <0.001
Cu (mg/L)	<0.01 <0.01 (<0.01~0.01)
Zn (mg/L)	<0.01 (<0.01~0.01) 0.01 (<0.01~0.12)
As (mg/L)	0.001 (<0.001~0.003) 0.001 (<0.001~0.001)

注1) 上段は降雨時、下段は晴天時の測定値である。

注2) 下限値については半値を用いて平均値を算出した。

一方、古間木川と金谷下流の合流後の第一境橋では2001年8月21日に、調査期間で最大の流量であったが、その流量は2.8m³/sを越えることがなかったことから、調査対象とした水系はいずれも小河川であった(図5)。

SSの推移をみると、降雨時には金谷上流~下流域では著しく増加し、底質調査での粒度組成結果を反映していた(図6)。

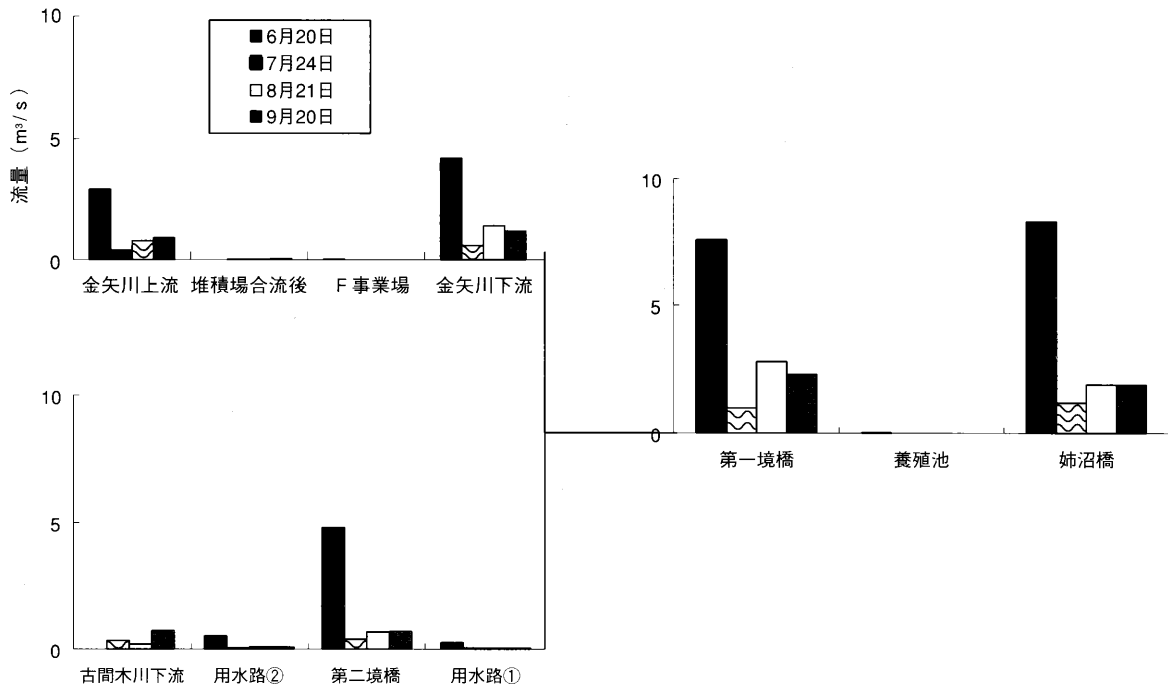


図5 姉沼川水系における流量の推移 (2001年6～9月)

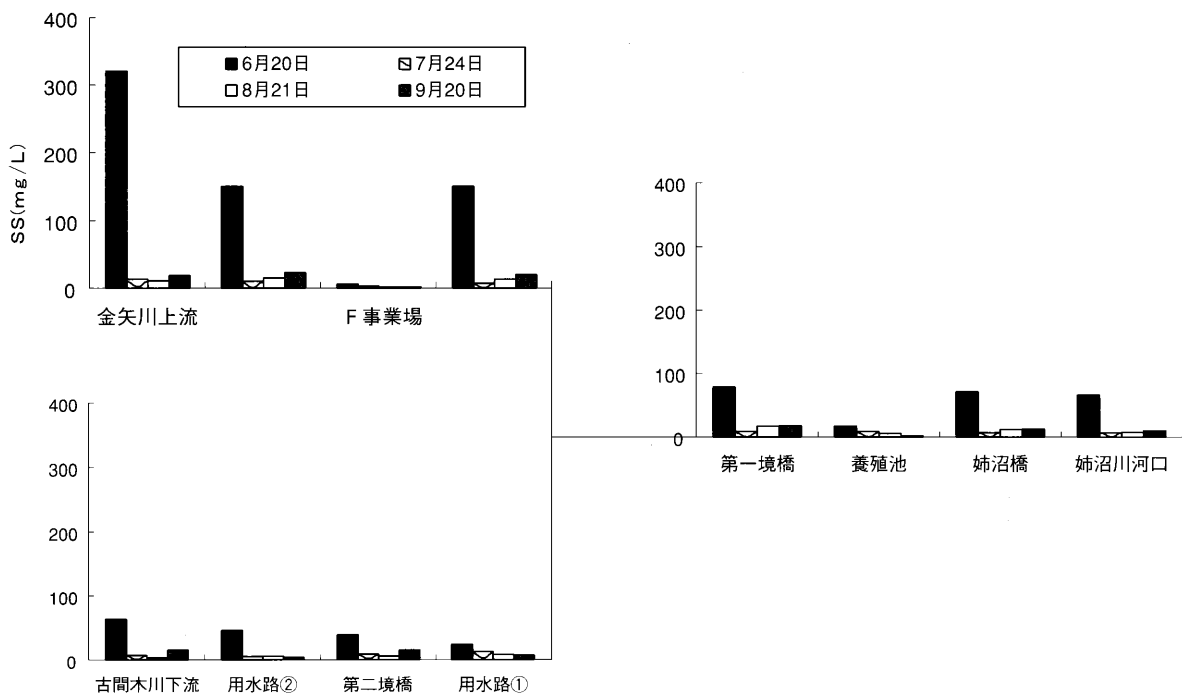


図6 姉沼川水系におけるSSの推移 (2001年6～9月)

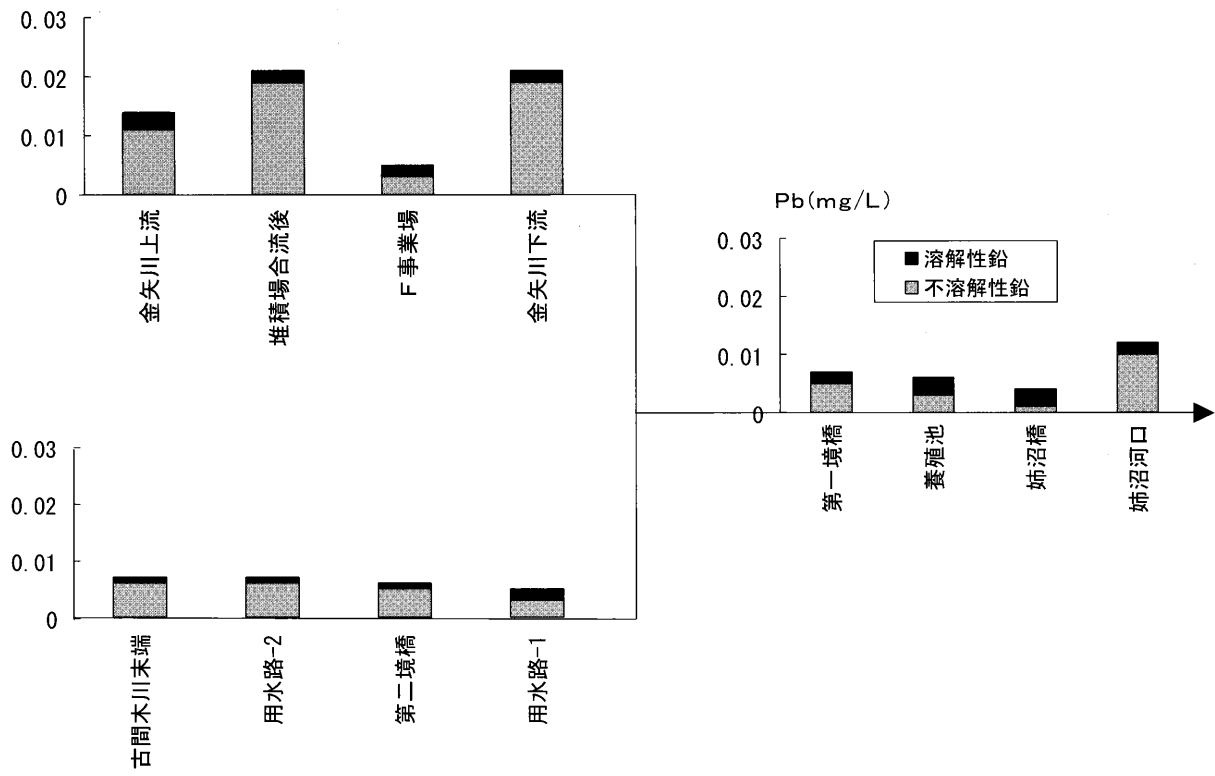


図7 姉沼川水系における降雨時の形態別鉛の推移 (2001年6月20日)

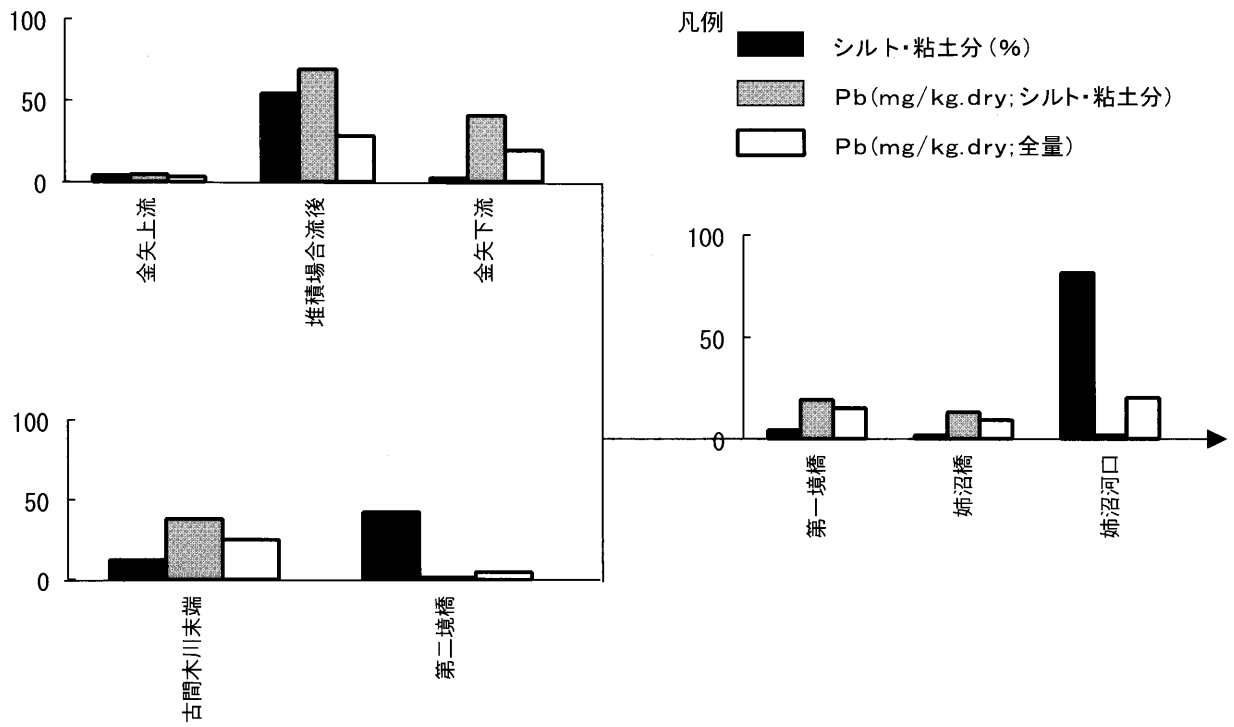


図8 姉沼川水系における底質中のシルト・粘土含有率と鉛の含有量

降雨時における鉛をみると、姉沼川水系の金矢水系の3地点ともに環境基準値(0.01mg/L以下)を超過していたことから鉛発生源がこの水域に存在するとともに、形態別にみると不溶性鉛が大部分を占めていたことから土壌中のSS分に由来することが示唆された(図7)。一方、晴天時における鉛はいずれも環境基準値以下で、低いレベルであった。また、他の重金属をみると降雨時、晴天時ともに低いレベルで推移していたことから、姉沼川水系では鉛が特異な挙動を示した(表1)。

4. 3) 底質調査

降雨時に鉛が基準値を超過し、不溶性鉛が主であったことから、土壌中の粒径がシルト・粘土分に相当する細かい成分がSSとして流出したことが考えられた。このため、土壌をシルト・粘土分(粒径が0.02mm以下)に区分して鉛について検討した。

降雨時に鉛が環境基準値を超過した金矢上流～下流地点をみると、金谷上流ではシルト・粘土分、鉛含有量ともに低いが、金矢堆積場合流後ではシルト・粘土分、含有量ともに最も高い値であった。鉛の環境基準値超過が問題となった姉沼橋ではシルト・粘土分に乏しく、砂質に富むことから、姉沼橋ではシルト・粘土分が速やかに下流に流下したとわかる。このため、最下流の姉沼川河口ではシルト・粘土分に富むことになるが、シルト・粘土分中の鉛含有量が少ないことから、姉沼川水系における鉛汚染はここ数年に生じた現象であり、鉛汚染の歴史が浅いことがわかる(図8)。

4. 4) 鉍滓堆積場を対象とした水質、底質及び大気に係わるモニタリング調査

2001年6～9月に行われた水質及び底質調査から姉沼川上流の金谷工業団地入り口脇の沢鉍滓堆積場近傍に鉛発生源が存在することが強く示唆された。

この堆積場は1992年5月から亜鉛精錬後の鉍滓(スラグ)の堆積場として使用されている。1993年以降、鉍滓堆積場の流入口、流出口において水質・底質調査と鉍滓堆積場敷地境界線においてハイポリウムエアサンプラーによる大気モニタリング調査を行なっている(図9)。今回、対象とした項目は粉じん量、Pb, Cd, Cu, As, Znである。

4. a) 鉍滓堆積場流入口及び流出口における水質調査

流入口、流出口における水質中の鉛をみると、流入口ではいずれも環境基準値内であったが、流出口ではモニタリング開始当初、しばしば環境基準値を超過していたことから、この時期に堆積場からの鉛排出が考えられた(図10)。

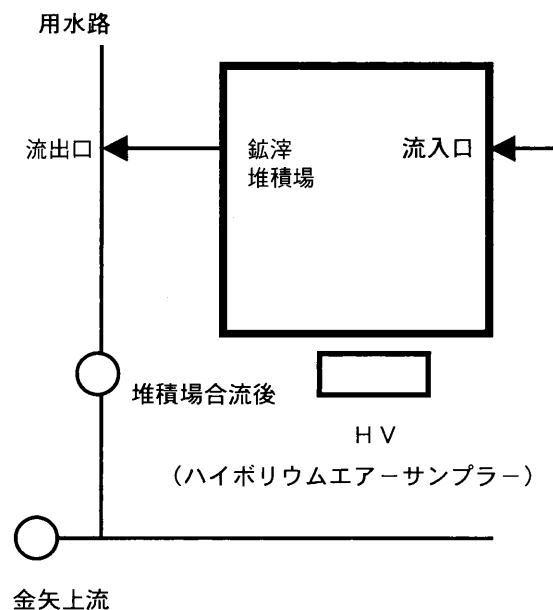


図9 鉍滓堆積場近傍における調査地点の概略図

表2 鉍滓堆積場流入口、流出口における水質中の重金属濃度の概要

項目	平均(最小～最大)
Pb (mg/L)	0.002 (<0.001～0.008) 0.003 (<0.001～0.036)
Cd (mg/L)	<0.001 <0.001
Cu (mg/L)	0.001 (<0.001～0.014) 0.002 (<0.001～0.020)
As (mg/L)	0.001 (<0.001～0.002) 0.003 (<0.001～0.066)
Zn (mg/L)	0.041 (<0.001～0.85) 0.18 (<0.001～0.020)

注) 上段は流入口、下段は流出口である。

その他の重金属類をみると、ヒ素が1993年11月に0.066mg/L、1997年1月に0.022mg/Lで、環境基準値を超過したほかは低レベルで推移していた。

亜鉛は、この鉍滓堆積場が亜鉛精錬後の鉍滓(スラグ)の堆積場であることを反映しているためか、他の重金属類に比較して高い濃度で推移していた。今後、亜鉛は水生生物保全水質基準として設定されることから、しばしば、設定基準値(全亜鉛として30μg/L)より高い濃度が検出される流出口では、鉛ともに注視する必要がある。

カドミウム、銅はいずれも低いレベルで推移していた(表2)。

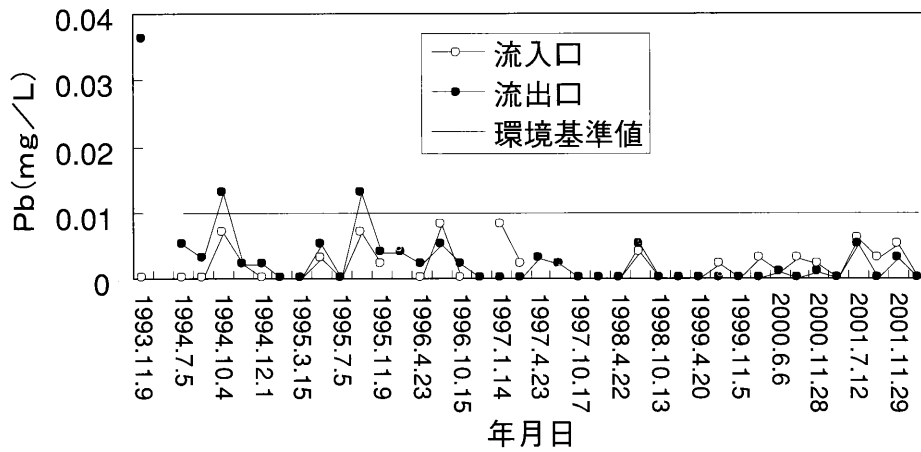


図10 鉛滓堆積場の流入口及び流出口における水質中の鉛の推移

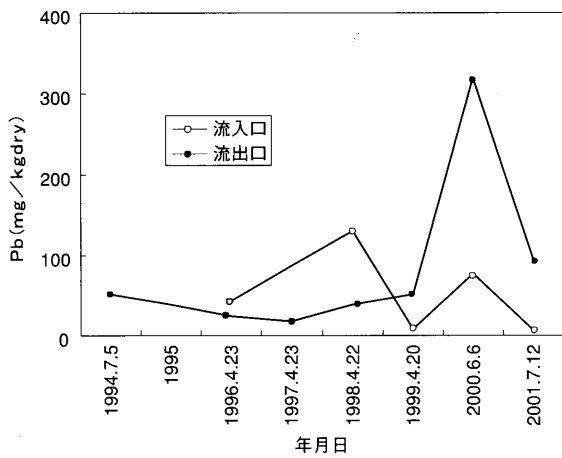


図11 鉛滓堆積場流入口及び流出口における底質中の鉛の経年変化

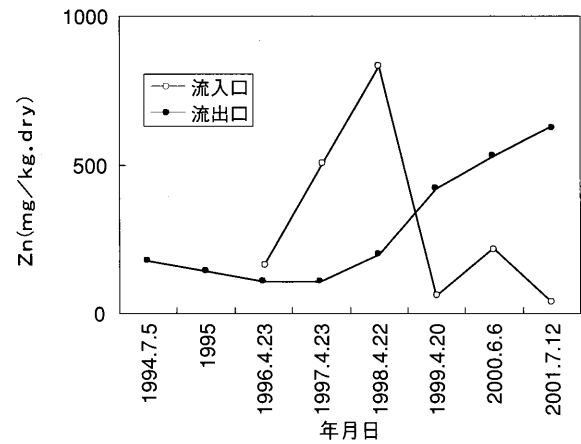


図12 鉛滓堆積場流入口及び流出口における底質中の亜鉛の経年変化

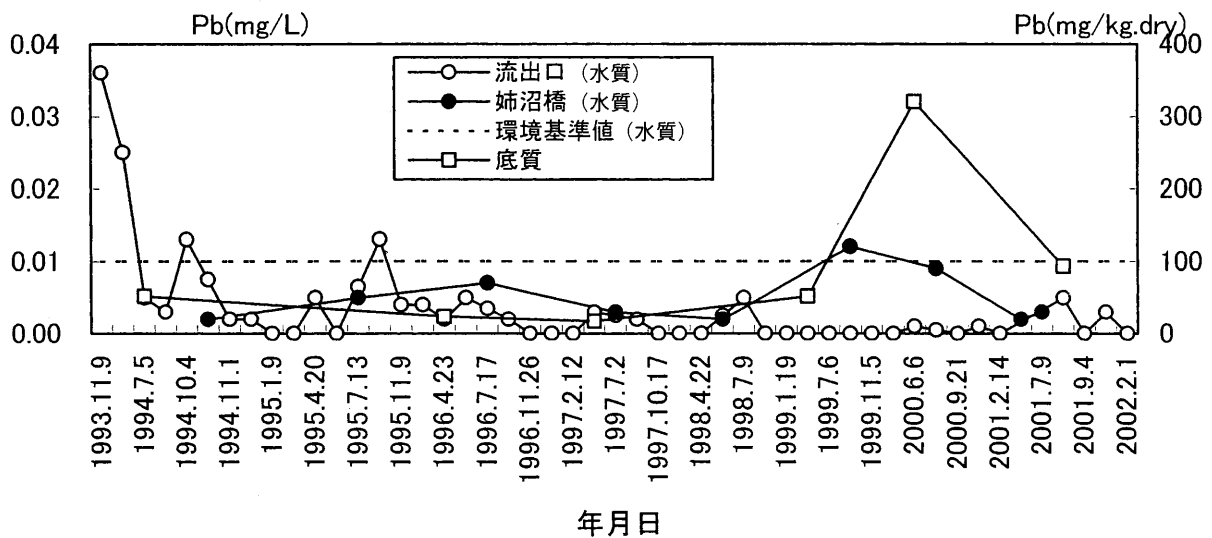


図14 姉沼橋及び鉛滓堆積場流出口における水質と底質中の鉛の経年変化

4. b) 鉍滓堆積場流入口及び流出口における底質調査

表3 鉍滓堆積場流入口及び流出口における底質中の重金属濃度の概要

項目	平均 (最小～最大)
P b (mg/kg・dry)	54 (7.2～130) 85 (17～320)
C d (mg/kg・dry)	<0.01 0.01 (<0.01～0.23)
C u (mg/kg・dry)	28 (4.5～74) 23 (10～46)
A s (mg/kg・dry)	11 (2.5～38) 8.3 (3.2～15)
Z n (mg/kg・dry)	260 (37～830) 310 (110～630)

底質中の鉛をみると、流入口、流出口における鉛の変動幅は大きかったことから、両地点ともに堆積場の影響を受けやすい地点で、特に、2000年6月の流出口において鉛濃度が320mg/kg.dryと、調査期間中、最も高い濃度を示し、堆積場の影響が極めて大きかったことが示唆された(図11)。

他の重金属類についてみると、水質と同様に、亜鉛が特異な挙動を示し、流出口での経年変化をみると、亜鉛濃度増加が著しく、亜鉛精錬の鉍滓堆積場の特徴を反映しているといえる(図12)。

4. c) 大気モニタリング調査

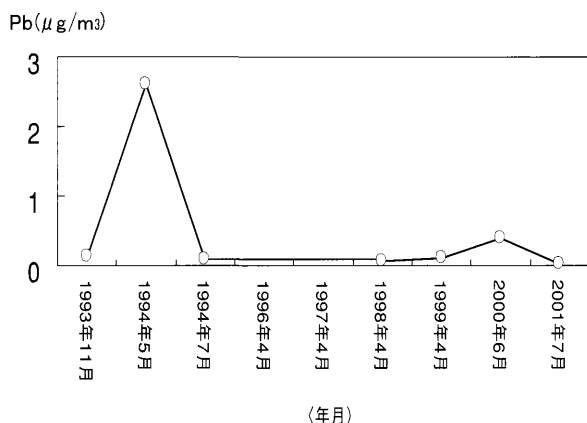


図13 粉じん中の鉛の経年変化

粉じん中の鉛は1994年5月に $2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と最大となり、堆積場由来の粉じんが鉛発生源であると考えられた。また、姉沼橋において鉛が環境基準値を超過した後の2000年6月にも粉じん中の鉛含有量が $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と比較的高かったこと(図13)、更に、同時に行われた流出口における底質中に高濃度の鉛が検出されてことから、この前後に堆積場から高濃度鉛含有量の粉じ

んが飛散したことを示すものであり、堆積場が鉛発生源であることを強く示唆した。

今回の調査は、1999年7月に行われた公共用水域の水質測定において姉沼橋で鉛が環境基準値を超過したことに端を発している。

ここで、姉沼橋、鉍滓堆積場流出口における水質及び底質中の鉛の経年変化から、発生源、時期について検討した。姉沼橋で鉛が環境基準値を超過した1999年7月を前後に1999年4月と2000年6月に流出口では水質、底質調査が行われ、2000年6月に底質中の鉛濃度の上昇が顕著であった。このことから、1999年4月～1999年7月の間、鉍滓堆積場から飛散、或いは、降雨時等に堆積場から流出し、底質中のシルト・粘土分に堆積した鉛が姉沼橋に流出、輸送された結果、姉沼橋において鉛が環境基準値を超過したと考えられた(図14)。

5. ま と め

姉沼橋において1999年7月に鉛が環境基準値(0.01mg/L以下)を超過したことから水質、底質調査及び大気モニタリング調査により要因解明を行った。

その結果、

- (1) 降雨時には、姉沼川上流部に位置する金谷上流～鉍滓堆積場合流後～金谷下流の3地点で鉛が環境基準値を超過していた。
- (2) 降雨時における水質中の鉛は、不溶解性鉛が主であることから土壌由来のSS成分が関与したと考えられた。
- (3) 底質をシルト・粘土分に区分すると、鉍滓堆積場合流後の底質はシルト・粘土分に富み、シルト・粘土分中の鉛含有量が高かった。
- (4) 鉍滓堆積場からの流出口における底質調査では、2000年6月に高濃度の鉛が検出された。
- (5) 鉍滓堆積場敷地境界線におけるハイボリウムエアースンプラーによる1994年6月の大気モニタリング調査では、粉じん中の鉛含有量が高かったことから鉍滓堆積場が鉛発生源と考えられた。

以上から、1999年7月に姉沼橋において鉛が環境基準値(0.01mg/L以下)を超過した要因として、鉍滓堆積場から飛散、或いは、降雨時に鉍滓堆積場から流出した鉛が姉沼橋に流下したこと、または、底質中のシルト・粘土中に高濃度に堆積した鉛が降雨時などにSS分として流出、輸送された結果、姉沼橋で不溶解性鉛濃度が高くなり、環境基準値を超過したものと考えられた。

謝 辞 文 献

鉛堆積場に係わる水質、底質及び大気モニタリング調査データについては、旧青森県環境保健センター八戸公害事務所、現八戸環境管理事務所の職員の方々が実施したデータを使用したものです。ここに深謝します。

- 1) ジェームズ・ベリーニ著, 松岡 信夫訳: なにが環境の危機を招いたか—ハイテク地球汚染, 54-67, 1990, ダイヤモンド社.
- 2) 溝口 俊夫, 他: 福島県におけるハクチョウ類の鉛中毒について, 第30回環境保全・公害防止研究発表会, 72-73, 2003.
- 3) 日本土壤肥料学会監修 土壤標準分析・測定法委員会編: 土壤標準分析・測定法, 14-22, 博友社, 1988.

Abstract

Behavior of Lead in the Anenuma River system

- Clarification of factors in the failure to meet environmental standards through monitoring of water, sediment and the air -

Hajime Mikami, Tomotaka Shimizu, Akira Matsuo, Ryuji Hanaishi and Shin-ichi Ishizuka

Lead concentration at the Anenuma Bridge in July 1999 exceeded the environmental standard ($\leq 0.01\text{mg/L}$). To identify the cause, water and sediment monitoring was conducted from June to September of 2001. As a result, high concentrations of lead derived from suspended solids (SS) were detected downstream of the slag yard at rain time. The monitoring results of water, sediment, and the air, which were monitored with a high-volume air sampler at the slag yard, showed that high concentrations of lead in dust were detected in May 1994, and high concentrations of lead were detected in sediment in June 2000. These results suggest that a lead concentration exceeding the environmental standard was detected at the Anenuma Bridge because the lead that dispersed or flowed at rain time from the slag yard was deposited in sediment silt and clay at high concentrations and was transported as an SS component at rain time to the bridge, where it accumulated as insoluble lead from April to July of 1999.

Key words: lead, standard value, river, water, sediment & air monitoring

線形回帰を用いた危険風向に対する大気中のニッケル・ヒ素濃度の推定

宮野 裕文 吉田 毅 花石 竜治

有害大気汚染物質モニタリング調査（以下モニタリング調査）によると八戸市内では大気中ニッケル等重金属濃度が毎年全国平均を上回り、平成14年度には八戸小学校で環境省による「有害大気汚染物質に係る指針値」の約2倍のニッケル濃度が観測された。しかしモニタリング調査では1ヶ月に1回だけの測定のため、測定日に特異濃度現象があると年平均値に大きな影響を与える。そのため本解析ではモニタリング調査のニッケル・ヒ素濃度（以下Ni・As）の結果に危険風向回数をあてはめ、その後逆に危険風向回数から年間365日分の重金属濃度を求めた。重回帰は各年度別々に行ったものと、平成11年度から14年度までを通してあてはめたものがあり、後者の年間平均値を前者のそれと比較した。重回帰の結果おおむね風向と降水によってモニタリング結果を説明できた。365日間の推定年間平均を比較した結果根岸小学校でのニッケル濃度が増加していると推定された。

Key words : regression, hazardous air pollutants, heavy metals

1. 解析の目的

平成11年度から14年度の有害大気汚染物質モニタリング調査（以下モニタリング調査）の結果より、八戸市内ではニッケル等重金属が高濃度で観測されている。そこで重金属濃度との相関が特に大きい風向を危険風向として、危険風向の回数またはその他の気象条件によってどれだけモニタリング調査の結果が推定可能か重回帰分析を行い、偏回帰係数を求めた。また測定期間が短いため年平均値の実態をよく把握していないと考えられる¹⁾ので、その偏回帰係数を用い、測定日以外の重金属濃度を求め年間平均値を推定すると共に年間平均の増減を検討した。

2. 解析方法

右図1に解析の流れを示した。以下に詳細を説明する。

2-0. データ整理

重金属の種類、測定局に対する危険風向は以下の通りである。ただし平成11年度から14年度まですべてこの危険風向を使っている。(表1)

危険風向回数は測定時間内に吹いた危険風向の時間数である。本来は測定箇所によって風向が変わるが、風向データを取っている子局が八戸小学校と第二市場しかないため八戸小学校局のデータを用いている。(表2)

平成11年度から14年度に環境保健センターが行ったモニタリング調査結果の内、八戸小学校および根岸小学校地点の浮遊粉じん及びNi・Asを使用した。(表3, 4)

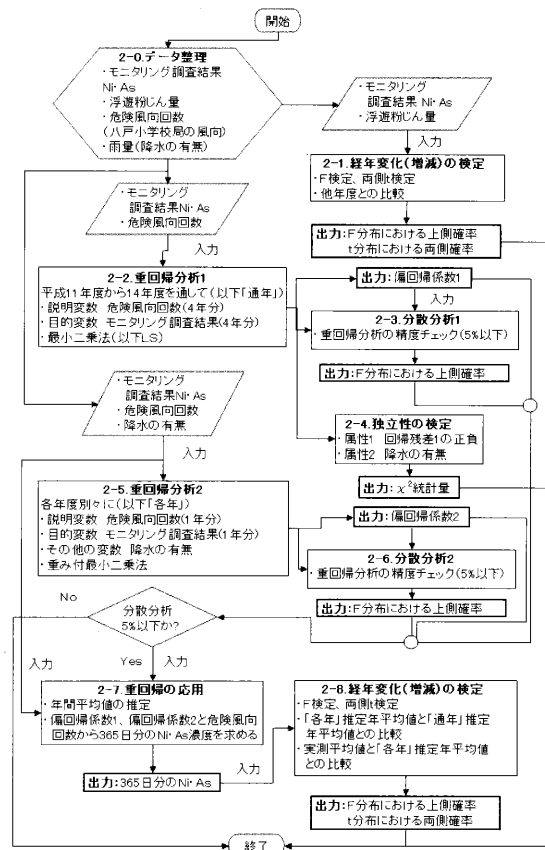


図1 解析の流れ

浮遊粉じん量はモニタリング調査時に採取されたものを使った。ただし平成14年度分は4月から8月の5ヶ月間分のみである。(表5, 6)

表1 重金属の種類, 測定局に対する危険風向

	八戸小学校	根岸小学校
Ni	NW, NNW, N, NNE	NE, ENE, E, ESE
As	NW, NNW, N, NNE	NW, NNW, N, NNE

表2 危険風向回数と雨量

	NW	NNW	N	NNE	NE	ENE	E	ESE	降水量
平成11年度4月	0	0	2	2	5	2	0	1	20
5月	2	0	1	0	1	2	1	4	25
6月	0	0	0	0	0	1	0	0	00
7月	0	1	0	1	1	1	1	0	-
8月	0	1	2	1	2	8	7	3	76.0
9月	1	0	0	1	4	3	2	0	-
10月	0	0	0	1	1	0	2	4	4.5
11月	0	1	7	1	0	0	0	0	3.0
12月	0	0	0	0	0	0	0	0	3.0
1月	1	1	2	0	0	0	0	0	12.5
2月	2	1	0	0	0	0	0	0	0.0
3月	0	0	0	0	0	0	0	0	-
平成12年度4月	0	0	2	5	6	2	0	0	16.0
5月	0	0	0	5	0	1	4	1	3.0
6月	0	0	0	4	5	2	0	0	-
7月	1	0	1	2	5	6	4	1	-
8月	0	2	1	2	3	0	3	3	-
9月	0	0	0	0	0	1	4	5	-
10月	1	0	1	1	1	0	0	0	0.0
11月	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0
12月	0	0	0	0	0	0	0	0	3.5
1月	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0
2月	4	2	4	2	0	0	0	0	0.0
3月	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0
平成13年度4月	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0
5月	1	3	2	2	2	0	0	0	0.0
6月	0	0	0	1	0	0	0	0	7.0
7月	0	0	0	0	0	5	18	0	0.0
8月	0	0	0	2	1	8	12	1	24.5
9月	2	0	1	1	0	0	0	0	0.0
10月	1	0	0	0	0	0	1	0	0.0
11月	0	0	0	0	0	0	1	1	0.0
12月	2	0	0	0	0	0	0	0	0.0
1月	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0
2月	1	0	0	5	0	0	0	0	0.0
3月	1	0	0	0	0	0	0	0	0.0
平成14年度4月	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0
5月	0	0	0	0	0	1	9	1	-
6月	0	1	2	0	4	2	2	0	-
7月	1	4	5	6	1	1	1	0	1.5
8月	0	1	5	1	0	0	2	0	-
9月	2	0	2	0	2	0	0	0	-
10月	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0
11月	1	0	0	0	0	0	0	0	0.0
12月	5	4	0	0	0	0	0	0	-
1月	0	0	0	1	0	0	0	0	-
2月	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0
3月	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0

表3 モニタリング調査結果Ni

	根岸小学校				八戸小学校					
	Ni	H11	H12	H13	H14	Ni	H11	H12	H13	H14
4月	30	8.2	20	57	20	12	16	15		
5月	36	13	10	97	46.5	70	24	16		
6月	40	54	14	84	10	180	17	37		
7月	40	80	31.0	37	35	83	13	300		
8月	40	150	67	13	10	71	4.9	150		
9月	29	83	30	24	10	4.8	18	65		
10月	50	3.4	17	3.9	10	13	4.4	1.1		
11月	10	0.72	10	5.1	10	2.2	7.5	10		
12月	10	3.8	11	3.7	10	0.53	7.4	2.1		
1月	10	3.1	3.8	1.5	10	1.1	1.2	3.8		
2月	10	1.4	14	6.5	10	1.4	1.7	2.6		
3月	10	12	18	8.9	10	5.9	11	6.6		
標本	12	12	12	12	12	12	12	12		
平均	26.3	34.4	43.7	28.5	16.0	37.1	11.8	50.8		
残差二乗和	2568	24935	80278	12282	1631	33112	514	87818		

2-1. 経年変化(増減)の検定

使用するデータ: モニタリング調査結果 (Ni・As)

浮遊粉じん量

出力される結果: 分散比のF分布における上側確率

t 統計量の t 分布における両側確率

モニタリング調査結果の年間平均値と分散を用いて F 検定, t 検定を行った。年度間において年間平均値が有意に異なっているか, 同じであるかを検定した。F 検定は分散比の F 分布における上側確率が 5% 以下の場合, 分散が有意に異なるとした。両側 t 検定は t 統計量の t 分布における両側確率が 5% 以下の場合, 平均値が有意に異なるとした。以下すべての F 検定,

表4 モニタリング調査As

	根岸小学校				八戸小学校				
	As	H11	H12	H13	As	H11	H12	H13	H14
4月	5	7.2	4.2	1.9	3	2.4	3.8	1.7	
5月	8	50	4.9	0.98	7	11	6.2	0.74	
6月	3	39	39	3.1	1	26	39	2.4	
7月	3	1.1	0.71	2.2	2.5	1.6	0.12	2.8	
8月	4	3.1	0.86	2.1	1	2	0.12	1.5	
9月	1	1.5	3.2	1.1	1	0.16	4.7	1.1	
10月	1	1.2	2.7	2.9	1.5	1.6	3	3.1	
11月	10	1.2	2.9	0.87	11	1.5	2.2	0.95	
12月	1	0.66	1.1	1.6	1	0.58	1.2	1.8	
1月	1	1.2	0.15	1.9	1	1.2	0.4	1.6	
2月	3	2.9	9	0.82	4	3.1	11	0.96	
3月	7	1.5	2.9	1.5	7	2.2	2.4	1.1	
標本	12	12	12	12	12	12	12	12	
平均	3.9	9.2	6.0	4.2	3.4	4.4	6.2	4.6	
残差二乗和	101	3083	1253	427	117	593	1280	684	

表5 八戸小学校の浮遊粉じん量

	八戸小学校				
	H11-1	H11-2	H12	H13	H14
4月	59.3	52	34.4	150	95.5
5月	136	139	72.1	56.2	84.5
6月	27.6	31.7	89.1	65.4	106
7月	56.8	48.9	61.3	28.1	109
8月	24.7	21	56.7	18.6	68.8
9月	57.8	39.5	38.4	67.5	
10月	58.9	48.3	33.7	57.8	
11月	86.9	75.3	49.3	48.5	
12月	18.5	16.4	16.5	77.5	
1月	37.7	34.4	20.4	14.3	
2月	68	62.2	35.2	84.1	
3月	88.4	82.6	62.5	60.3	
平均	60	54	47	61	93
残差二乗	11902	12220	5131	14038	1089

表6 根岸小学校の浮遊粉じん量

	根岸小学校			
	H11	H12	H13	H14
4月	53.9	28.2	163	122
5月	113	欠測	47.1	80.3
6月	39.8	76.9	65.5	83.4
7月	53.3	60.3	47.6	75.3
8月	37.6	83.6	26.2	66.3
9月	52.1	39.4	48.2	
10月	48	28.9	63.4	
11月	63.4	38.8	48.2	
12月	16.2	19.2	68.4	
1月	33.6	26.2	13.4	
2月	52.1	26.5	72.5	
3月	50.7	45.9	72.1	
平均	51	43	61	85
残差二乗	5842	4675	14916	1836

両側 t 検定で 5% 以下を有意とした。

2-2. 重回帰分析 1 (「通年」)

使用するデータ: モニタリング調査結果 (Ni・As)

危険風向回数

説明変数: 危険風向回数 (4年分通して)

目的変数: モニタリング調査結果 (Ni・As, 4年分通して)

出力される結果: 偏回帰係数 1 (4通り)

回帰式は以下の通りであり, 係数Ajを推定する。

$$y_i = \sum_j^4 A_j \times X_{ij} + const \quad (1)$$

yi : 第i月目の重金属濃度 (ng/m³)

Aj : 偏回帰係数 (ng/m³)

Xij : 危険風向回数

const. : 定数 (ng/m³)

平成11年度から14年度まで通して（以下「通年」と呼ぶ）、重回帰分析によって係数 A_j を求める（以下“あてはめる”とも言う。）ので $i=1\sim 48$, $j=1\sim 4$ である。

この回帰式を通常の最小二乗法（以下LS）で解く。この結果、係数 $A_j \cdot \text{const.}$ （あわせて5次元の列ベクトル）が4通り求められ、偏回帰係数1とする。

2-3. 分散分析1（「通年」）

使用するデータ：偏回帰係数1（2-2の結果）

モニタリング調査結果

回帰式の係数行列

出力される結果：分散比 V_R/V_E のF分布における上側確率

回帰残差の変動 V_E が、回帰によって（説明変数と偏回帰係数によって）説明された変動 V_R に比べて十分に小さくなったかどうか、すなわち重回帰分析（あてはめ）が有意であったかどうかを検定する。

2-4. 独立性の検定

使用するデータ：回帰残差1（2-2の回帰残差）

降水の有無

出力される結果： χ^2 統計量

独立性の検定は属性の違いとデータの変動が独立か独立でないかを χ^2 適合度検定で判定する方法である。

ここでは回帰残差1を属性1とし、降水の有無を属性2として検定する。

2-5. 重回帰分析2（「各年」、「雨・雨以外」）

使用するデータ：モニタリング調査結果（ $N_i \cdot A_s$ ）

危険風向回数

降水の有無

説明変数：危険風向回数（各年度）

目的変数：モニタリング調査結果（ $N_i \cdot A_s$ ）

その他の変数：

出力される結果：偏回帰係数2（32通り）

回帰式は2-2と同じであるが、各年度毎にあてはめるので $i=1\sim 12$, $j=1\sim 4$ となる。2-2と異なり重み付最小二乗法で偏回帰係数 A_j を求める。正規方程式は以下ようになる。

A_k を求める式、 w_i は重み

$$\sum_i^N w_i A_k \left[y_i - \left(\sum_j^4 A_j \times X_{ij} + \text{const.} \right) \right] = 0$$

最小二乗法は回帰残差の標本確率が、データ数が N のとき一様に $1/N$ であるとし、回帰残差の標本分布上の期待値が0であるとして偏回帰係数を求め

るが、重み付きでは重みを w_i として $w_i / \sum w_i$ を回帰残差の標本分布として偏回帰係数を求めることになる。したがって w_i を大きくすることはそのデータ y_i の出現率を大きくすることになり、重みを大きくとったデータに推定値が近くなる。

また最尤法によって偏回帰係数 A_j を求めた場合、回帰残差 v の密度関数 $P(v)$ について、

$$w = \frac{1}{v} \frac{d}{dv} (-\ln P(v))$$

の関係が成り立つ。これを残差 v について微分方程式を解くと、

$$P(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(1/w)}} e^{-\frac{v^2}{2(1/w)}}$$

となる。つまり正規分布における分散 σ^2 とは

$$\sigma^2 = \frac{1}{w}$$

の関係にある。したがって i 番目の残差の分散が小さい（ w が大きい）場合、 i 番目のデータ y_i に推定値が近くなる。

降水の有無で重みを使い分けることで降水の影響を見積もる。以下の方法で重みを使い分ける。

雨の日の偏回帰係数を求める場合（以下雨の日） y_i が雨の日の測定値だったとき $w_i=0.8$ 晴の日の測定値だったとき $w_i=0.2$

晴の日の偏回帰係数を求める場合（以下雨以外） y_i が雨の日の測定値だったとき $w_i=0.2$ 晴の日の測定値だったとき $w_i=0.8$

偏回帰係数2の初期値はLS（ $w=1$ ）でもとめ、5回反復改良し、偏回帰係数2を求める。

降水の影響を説明変数に加えることも考えられるが、そもそも別次元の量を加えることは物理的に望ましくないと考え今回は重みを使い分けることで降水量を表現した。

2-6. 分散分析2（「各年」、「雨・雨以外」）

使用するデータ：偏回帰係数2（2-5の結果）

モニタリング調査の結果

回帰式の係数行列

出力される結果：分散比 V_R/V_E のF分布における上側確率

分散分析と同じである。

2-7. 重回帰分析の応用

使用するデータ：危険風向回数

降水の有無

偏回帰係数 1

偏回帰係数 2

出力される結果：365 (366) 日間のNi・As濃度

推定年間平均値「通年」

(偏回帰係数 1)

推定年間平均値「各年」

(偏回帰係数 2)

偏回帰係数 1, 偏回帰係数 2 と危険風向回数を用いて測定日以外のNi・As濃度を求め、平均する。測定地点が八戸小学校と根岸小学校、項目がNi・As、「通年」・「各年」、平成11年度から14年度まで4年間で32通りの結果が出力される。

2-8. 経年変化(増減)の検定

使用するデータ：推定年間平均値「通年」「各年」

実測年間平均値

出力される結果：分散比のF分布における上側確率

t統計量のt分布における両側確率

まず推定年間平均値「通年」と「各年」が同年度で有意に異なるかどうかを検定する。その後推定年間平均値「各年」と実測年間平均値が同年度で有意に異なるかどうかを検定する。

3. 結果及び考察

3-1. 経年変化(増減)の検定

Ni・As濃度(表7)：Ni・As濃度では有意な差が認められなかった。平成14年度の八戸小学校のNi実測年平均値は平成11年度から14年度で最大だったが、分散もまた大きかった。表7より大気中重金属濃度年間平均値について実測値を見る限り、その平均値と分散を考慮すると両側t検定の結果が5%を下回るものがなかったため平成11年度から14年度まで変化がなかったと考えられる。

浮遊粉じん濃度(表8)：平成14年度は4月から8月までの5ヶ月間の分析結果を使用している。根岸小学校では平成11年度と平成12年度に対する平成14年度で有意な差が認められた。八戸小学校では平成12年度に対する平成14年度で有意な差が認められた。なお有意な差が認められなかったものの、平成11年度と平成13年度に対しても平成14年度はt統計量のt分布における両側確率が5%に近づいている。

表7 モニタリング調査の実測年平均値の検定

F検定

帰無仮説 $\sigma 21 = \sigma 22$

対立仮説 $\sigma 21 > \sigma 22$

分散比のF分布における上側確率

根岸小学校Ni

	H12	H13	H14
H11	0.1%	0.0%	1.5%
H12		6.5%	25.6%
H13			0.4%

八戸小学校Ni

	H12	H13	H14
H11	0.0%	6.6%	0.0%
H12			0.0%
H13			0.0%

根岸小学校As

	H12	H13	H14
H11	0.0%	0.0%	2.4%
H12		15.1%	0.3%
H13			8.8%

八戸小学校As

	H12	H13	H14
H11	1.2%	0.0%	0.7%
H12		21.8%	81.7%
H13			31.4%

両側t検定

帰無仮説 $\mu 1 = \mu 2$

対立仮説 $\mu 1 \neq \mu 2$

t統計量のt分布における両側確率

二重下線は危険率5%で有意に異なる。

網掛けは非共通分散のt検定

根岸小学校Ni

	H12	H13	H14
H11	58.2%	49.9%	89.7%
H12		74.4%	72.6%
H13			57.0%

八戸小学校Ni

	H12	H13	H14
H11	21.7%	31.2%	20.7%
H12		14.0%	65.6%
H13			16.0%

根岸小学校As

	H12	H13	H14
H11	30.2%	53.3%	87.7%
H12		57.7%	34.4%
H13			63.1%

八戸小学校As

	H12	H13	H14
H11	66.4%	41.1%	64.6%
H12		65.0%	96.8%
H13			68.1%

表8 浮遊粉じんの実測年平均値の検定

F検定

帰無仮説 $\sigma 21 = \sigma 22$

対立仮説 $\sigma 21 > \sigma 22$

分散比のF分布における上側確率

5%以下が有意な差があると認める。

平成11年八戸小学校について

97%

八戸小学校

	H12	H13	H14
H11	18%	79%	19%
H12		11%	64%
H13			15%

根岸小学校

	H12	H13	H14
H11	85%	14%	97%
H12		10%	92%
H13			31%

両側t検定

帰無仮説 $\mu 1 = \mu 2$

対立仮説 $\mu 1 \neq \mu 2$

t統計量のt分布における両側確率

5%以下が有意な差があると認める。

平成11年八戸小学校について

67%

八戸小学校

	H12	H13	H14
H11	28%	96%	5%
H12		28%	0%
H13			5%

根岸小学校

	H12	H13	H14
H11	40%	43%	1%
H12		17%	0%
H13			19%

表5, 表6と表8より浮遊粉じん量は平成14年度は両側t検定の結果が5%を下回ったためほかの年度にくらべて多かったことになるが、平成14年度は4月から8月の5ヶ月間しかデータがなく、今後データがそろえば、平成11年度から14年度まで変化がなかったこ

とになるかもしれない。

3-2. 重回帰分析1 (「通年」)

重回帰分析1における実測値と推定値を時系列で図2から図5に示した。また偏回帰係数1を表9に示した。

ここで求めた偏回帰係数1は、平成11年度から14年度までの平均的な風速、距離、雨量、および発生量などの影響を含んでいると考えられる。そのためここで大きな残差を与える実測値は、上にあげた影響が平均から大きく離れていると考えられる。例えば平成13年度6月の八戸小学校、根岸小学校のAs(図3、図7)を見ると、この日はNNEの回数が1回で根岸小学校、八戸小学校で実測値39ng/m³を観測している。非鉄金属精錬工場で排ガス中からAsが高濃度で測定されている溶鉱炉で定修を行っていたことがわかっており、定修時には溶鉱炉内壁についたススを発破ではがす作業も含まれているためこの影響と考えられる。

また偏回帰係数1を用いた2-7重回帰分析の応用は危険風向回数が年度間で同じ場合、同じ重金属濃度を与えるため、重金属濃度の増加を調べることができ

表9 偏回帰係数1

	C	NE/NW	ENE/NNW	E/N	ESE/NNE	
根小Ni	通年	8.2	11.7	-14.7	17.4	2.8
根小As	通年	2.9	0.0	-1.5	-0.3	3.8
八小Ni	通年	7.5	11.4	11.4	7.6	12.9
八小As	通年	2.3	0.0	-0.1	0.4	2.0

ると考えられ、2-8経年変化(増減)の検定の比較対照にした。

また本報では危険風向を実際の発生源の方向を向くNNWからESEまで指定して重回帰分析したが一方で変数増減法を用いて重金属濃度を説明しうる説明変数を選択して回帰することも行った。変数増減法は早狩氏が作成したExcelアドインStepReg97を用いた。これは<http://www.jomon.ne.jp/~hayakari/index.html>にて無償で配布されている。風向と重金属濃度は平成11年度から14年度に掛けとおして用いたのでデータ数は48、説明変数は風向が16方位で定数を除いて16個である。変数を取り込むときの基準は偏F値が2.0とした。回帰式のなかで説明変数は取り込まれた順に並んでいる。それぞれの求めた回帰式を示す。

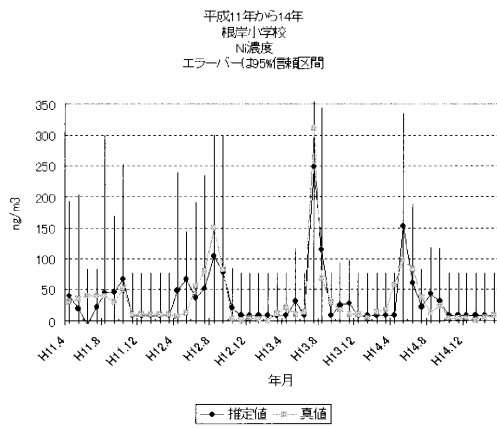


図2 根岸小学校Ni 「通年」

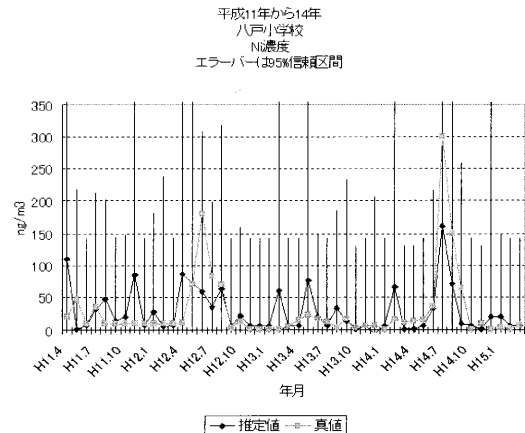


図4 八戸小学校Ni 「通年」

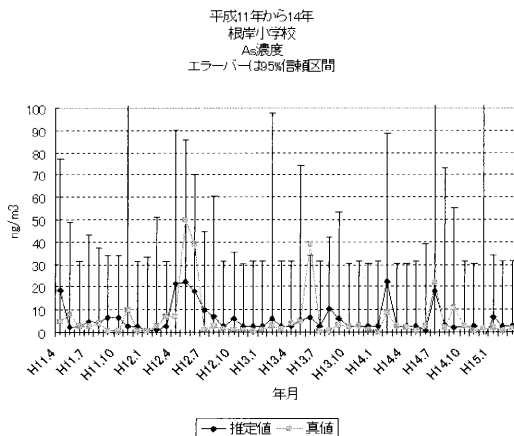


図3 根岸小学校As 「通年」

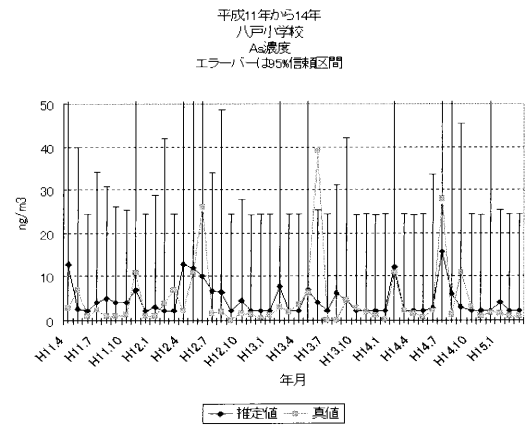


図2 八戸小学校As 「通年」

八戸小学校Ni(八小Ni) = 5.309 + 14.79(NNE) + 9.914(N)

八戸小学校As(八小As) = 1.043 + 2.407(NNE) + 0.658(SSW)

根岸小学校Ni(根岸Ni) = 5.885 + 16.68(E) + 6.648(SE) - 13.18(ENE) + 10.12(NE)

根岸小学校As(根岸As) = 2.641 + 3.959(NNE) - 1.866(NNW)

八戸小学校Ni濃度の変動に影響している風向はNNEとNであった。偏F値はNNEが最も大きく23程度であった。八戸小学校As濃度の変動に影響している風向はNNEとSSWであった。根岸小学校Ni濃度の変動に影響している風向はE、SE、ENE、NEであり実際の発生源の方向とよく一致していた。根岸小学校As濃度の変動に影響している風向はNNEとNNWであった。ただし偏回帰係数と単相関係数は異なるため有意な相関がある方向でも有意な偏回帰係数として取り込まれないことがある。

次に八戸小学校、根岸小学校それぞれ重回帰の最後のステップでの分散分析結果と偏回帰係数、偏F値、決定係数R²などを示す。

八戸小学校Niでは適切な変数が選択されたものの分散分析では5%有意水準を越えなかった。それにとまって決定係数(実測値と推定値の相関係数の2乗)も低くなっている。八戸小学校Asではやはり分散分析の結果有意でなかった。NNEを取り込んだあと次に

SSWが取り込まれた後のSSWの偏F値は2.9程度もある。発生源と正反対の方向だが、陸海風の影響か他の発生源の影響と思われる。根岸小学校Niはもっとも多くの変数が取り込まれすべて発生源の方向を向いている。またこれだけの変数があってもE方向の偏F値は90を超えておりこの方向の影響が如何に強いかがえる。また分散分析も5%有意であり、同時に計算される赤池の情報量基準AICもすべてのステップで減少していたのでかなり信頼できる結果と考えられる。根岸小学校Asは分散分析の結果は5%有意でなかった。どの方向も発生源の方向を向いているが説明変数間の相関により負の偏回帰係数も混じっている。本報で使用したデータに単純にマクロを適用した結果であるが風速や降水量などの変数をつかって吟味することが必要と思われる。また各年度の場合は説明変数の個数に対してデータ数が足りないために今回は適用しなかった。

3-3. 分散分析1(「通年」)

「通年」の分散分析の結果は「各年」と一緒に後述する。

3-4. 独立性の検定

2-2.重回帰分析の結果を、横軸を実測値、縦軸を推定値として図6から図9に示した。

それぞれ○は降水の有る日、+は降水の無い日をあらわし、45°線より下側は推定値より実測値が大きいことを表す。

八戸小学校Ni分散分析表

要因	自由度	偏差平方和	不偏分散	分散比
回帰	2	54,652.21	27,326.10	15.8326
残差	48	82,844.84	1,725.93	
全体	50	137,497.05		

R² = 0.3975

変数	回帰係数	標準偏回帰	偏相関係数	標準誤差	偏F値	VIF
NNE	14.7891	0.4597	0.4787	3.9146	14.2724	1.1793
N	9.9140	0.2880	0.3233	4.1882	5.6033	1.1793
定数	5.3088					

回帰式 (八小 Ni) = 5.309 + 14.79(NNE) + 9.914(N)

八戸小学校As分散分析表

要因	自由度	偏差平方和	不偏分散	分散比
回帰	2	756.33	378.16	8.9564
残差	48	2,026.68	42.22	
全体	50	2,783.01		

$R^2 = 0.2718$

変数	回帰係数	標準偏回帰	偏相関係数	標準誤差	偏F値	VIF
NNE	2.4068	0.5258	0.5146	0.5788	17.2918	1.0539
SSW	0.6577	0.2159	0.2393	0.3852	2.9161	1.0539
定数	1.0433					

回帰式 (八小 As) = 1.043+2.407(NNE)+0.658(SSW)

根岸小学校Ni分散分析表

要因	自由度	偏差平方和	不偏分散	分散比
回帰	4	95,776.63	23,944.16	37.1845**
残差	46	29,620.67	643.93	
全体	50	125,397.31		

$R^2 = 0.7638$

変数	回帰係数	標準偏回帰	偏相関係数	標準誤差	偏F値	VIF
E	16.6817	1.1699	0.8250	1.6851	98.0015	2.7195
SE	6.6481	0.1227	0.2420	3.9301	2.8615	1.0253
ENE	-13.1770	-0.5016	-0.4950	3.4103	14.9299	3.2814
NE	10.1226	0.3359	0.4865	2.6805	14.2607	1.5403
定数	5.8853					

回帰式 (根岸 Ni) = 5.885+16.68(E)+6.648(SE)-13.18(ENE)+10.12(NE)

根岸小学校As分散分析表

要因	自由度	偏差平方和	不偏分散	分散比
回帰	2	1,816.47	908.24	12.9916
残差	48	3,355.65	69.91	
全体	50	5,172.12		

$R^2 = 0.3512$

変数	回帰係数	標準偏回帰	偏相関係数	標準誤差	偏F値	VIF
NNE	3.9586	0.6344	0.5912	0.7795	25.7914	1.1544
NNW	-1.8657	-0.1810	-0.2048	1.2872	2.1008	1.1544
定数	2.6415					

回帰式 (根岸 As) = 2.641+3.959(NNE)-1.866(NNW)

それぞれの降水の有る日・降水のない日の2元分割表を表8から11に示した。また表中で大は推定値が実測値より大きいデータの個数を表し、()内は降雨と推定値の大小が独立である場合の理論度数である。またそれぞれの理論度数からのずれを χ^2 値で表す。

*は5%有意で独立でないと判定されたものである。

表12八戸小学校のNi濃度では降水の有無と推定値の大小は独立でないと考えられる。それ以外は独立でないとは言えないと判断されたが理論度数からのずれは

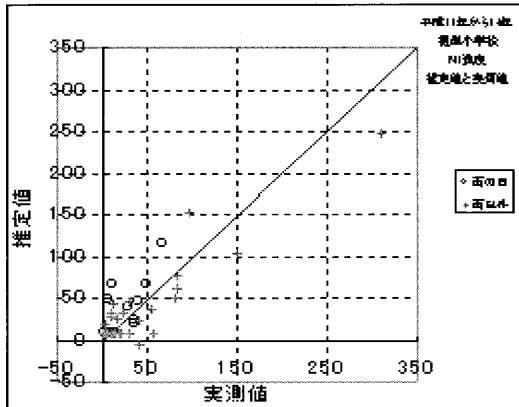


図6 根岸小学校Ni 実測値・推定値

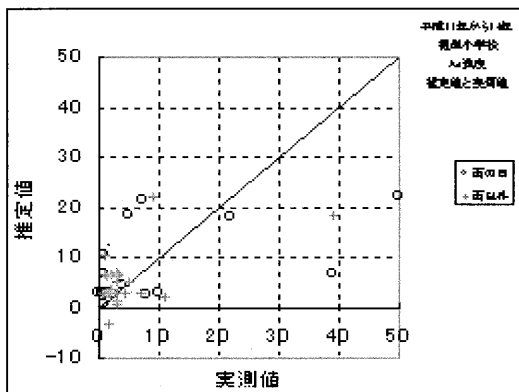


図7 根岸小学校As 実測値・推定値

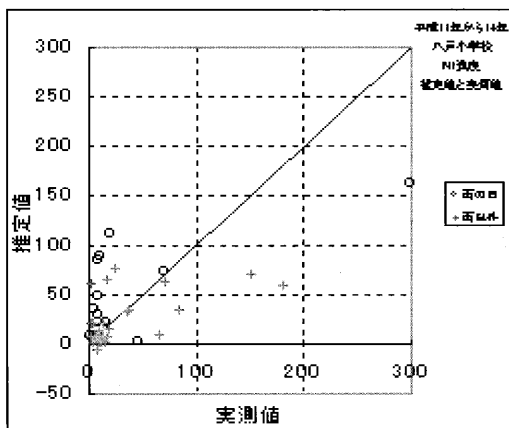


図8 八戸小学校Ni 実測値・推定値

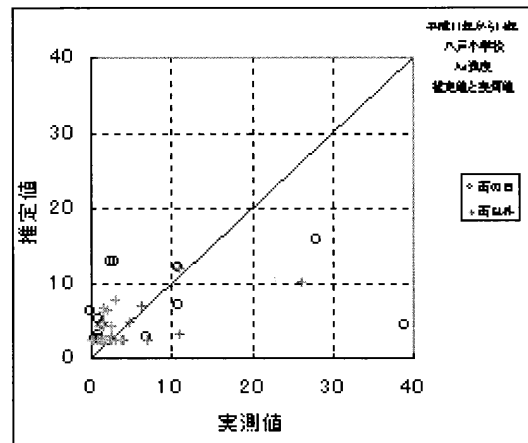


図9 八戸小学校As 実測値・推定値

どの地点もAsの方が小さい。

表12より八戸小学校のNi濃度は、独立であった場合の理論度数からのずれが自由度1の χ^2 分布において上側5%点よりも大きかったため、降水の有無と関係があると思われる。その他根岸小学校Ni, As, 八戸小学校As濃度は表10, 表11, 表13より降水の有無と関係がないと思われる。

表10 根岸小学校Ni 2元分割表

	降水有	降水無
大	9 (8)	15 (16)
小	7 (8)	17 (16)

根岸小 Ni $\chi^2=0.38$

表11 根岸小学校As 2元分割表

	降水有	降水無
大	10 (11)	21 (17)
小	6 (5)	11 (9)

根岸小 As $\chi^2=0.05$

表12 八戸小学校Ni 2元分割表

	降水有	降水無
大	13 (9)	13 (17)
小	3 (7)	19 (15)

八戸小 Ni $\chi^2=7.09^*$

表13 八戸小学校As 2元分割表

	降水有	降水無
大	12 (12)	24 (24)
小	4 (4)	8 (8)

表4八戸小 As $\chi^2=0.00$

3-5. 重回帰分析 2

重回帰分析 2 における実測値と推定値を時系列で図10から図25に示した。■は実測値をさし、◇は推定値をさす。またエラーバーは推定値の95%信頼区間である。

図12から図15より根岸小学校のNiについては推定値が実測値に近くなっている。平成11年度については95%信頼区間が広がっている。

図16から図19より根岸小学校のAsについては平成13年度で回帰残差が大きくなっている。特に回帰残差が大きいのは6月であるが、その他の月も大きくなっている。

図20から図23より八戸小学校のNiについて、八戸小学校では平成13年度で回帰残差、95%信頼区間ともに大きく見えるが、縦軸のスケールは平成14年度の10分

根岸小学校Ni「各年」

根岸小学校As「各年」

八戸小学校Ni「各年」

八戸小学校As「各年」

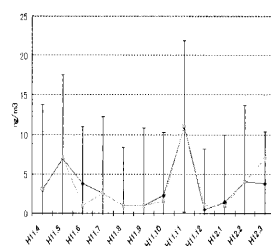
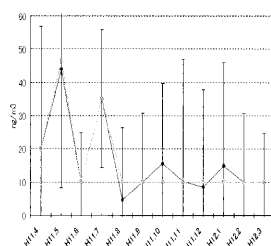
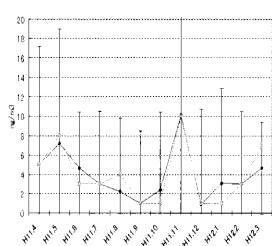
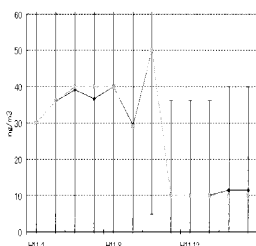


図10 平成11年度 根岸小学校 Ni

図14 平成11年度 根岸小学校 As

図18 平成11年度 八戸小学校 Ni

図22 平成11年度 八戸小学校 As

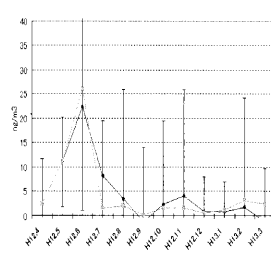
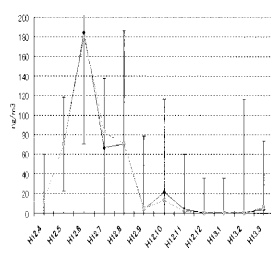
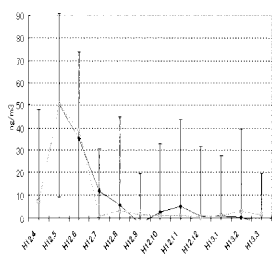
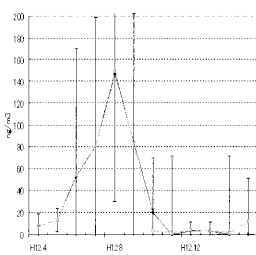


図11 平成12年度 根岸小学校 Ni

図15 平成12年度 根岸小学校 As

図19 平成12年度 八戸小学校 Ni

図23 平成12年度 八戸小学校 As

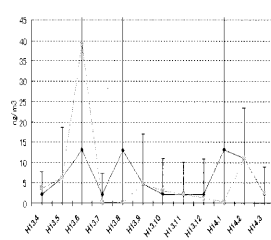
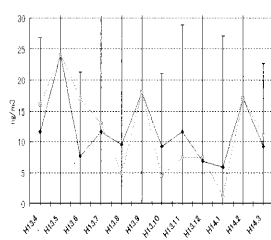
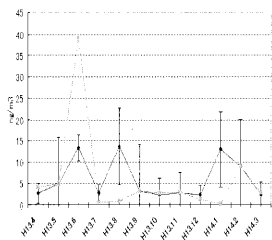
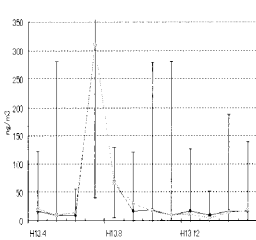


図12 平成13年度 根岸小学校 Ni

図16 平成13年度 根岸小学校 As

図20 平成13年度 八戸小学校 Ni

図24 平成13年度 八戸小学校 As

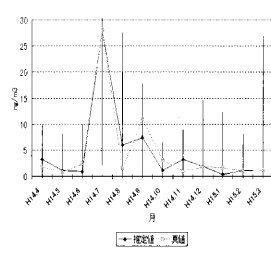
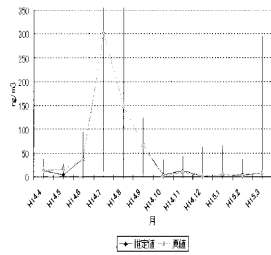
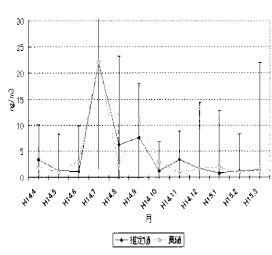
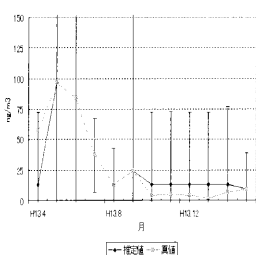


図13 平成14年度 根岸小学校 Ni

図17 平成14年度 根岸小学校 As

図21 平成14年度 八戸小学校 Ni

図25 平成14年度 八戸小学校 As

の1であるので、それほど大きくはない。

図24から図27より八戸小学校のAsについて平成13年度で回帰残差が大きくなっている。図16から図19と同じ傾向を示している。

表14に偏回帰係数2を示した。2-5重回帰分析2は雨・雨以外の2通りあてはめるので偏回帰係数2は各年度毎に2通り求められる。

表14 偏回帰係数2

		C	NE/NW	ENE/NNW	E/N	ESE/NNE	
根小Ni	H11	雨	10.0	4.5	-4.3	5.3	6.2
		雨以外	11.4	-30.2	27.8	27.6	-22.1
	H12	雨	3.5	-5.5	18.8	-6.7	17.5
		雨以外	0.1	20.4	-24.8	32.9	-4.5
H13	雨	9.5	0.2	-25.7	23.8	-23.4	
		雨以外	17.1	-3.6	49.1	2.6	-9.8
	H14	雨	8.9	8.5	17.6	2.1	52.1
		雨以外	12.8	5.6	24.3	0.1	58.9
根小As	H11	雨	0.8	2.4	-3.3	1.6	1.5
		雨以外	4.6	-1.2	0.8	1.2	-2.4
	H12	雨	0.9	15.8	2.2	-21.4	9.8
		雨以外	-2.6	7.7	0.7	-12.1	9.4
H13	雨	12.9	-9.5	-5.7	9.9	0.4	
		雨以外	2.7	-0.4	0.0	-0.1	1.3
	H14	雨	1.5	2.4	-2.6	-0.4	5.1
		雨以外	0.8	2.0	-2.3	2.6	1.1
八小Ni	H11	雨	8.5	17.2	-13.0	1.1	7.1
		雨以外	10.0	-8.3	16.7	-4.2	8.3
	H12	雨	1.0	4.3	35.7	-29.0	13.8
		雨以外	4.1	12.7	8.5	-40.2	45.0
H13	雨	5.9	1.2	-0.8	7.8	1.8	
		雨以外	11.6	-2.4	-2.5	9.6	1.5
	H14	雨	6.6	6.7	-9.8	23.7	34.6
		雨以外	4.4	8.2	-10.9	22.0	-0.6
八小As	H11	雨	0.4	2.2	-5.2	2.0	1.8
		雨以外	3.7	-0.4	1.1	1.1	-2.3
	H12	雨	0.8	3.0	1.2	-4.3	2.0
		雨以外	-1.3	5.3	0.3	-7.6	5.9
H13	雨	13.3	-8.0	-4.7	7.6	-0.1	
		雨以外	2.2	-0.1	-0.4	0.9	1.8
	H14	雨	1.1	2.7	-2.7	-0.7	6.4
		雨以外	0.6	2.2	-2.5	2.5	1.1

図10から図25より年度毎に降水の有無を考慮してあてはめることによって推定値が実測値に近くなっているように見える。しかし平成13年度のAsは図18、図26から6月の高濃度に引きずられてその他の月でも残差が大きくなっていると考えられる。

3-6. 分散分析2

分散分析1の結果(LS)と分散分析2(雨・雨以外)の結果を同時に表15から表18に示した。

偏回帰係数2が雨・雨以外の2通りあるのと同時に分散分析も2通り存在する。表中の数値は分散比 V_R/V_E のF分布における上側確率で小さいほど重回帰分析が有意であったことをしめしている。*は5%有意、**は1%有意である。

表15 分散分析1, 2の結果 単位(%)

	LS	雨	雨以外
通年	0.0**	-	-
H11	23.2	0.3**	0.7**
H12	2.4*	0.4**	0.6**
H13	0.0**	0.5**	0.4**
H14	1.2*	0.3**	1.5*

根岸小学校Ni

表16 分散分析1, 2の結果 単位(%)

	LS	雨	雨以外
通年	0.6**	-	-
H11	30.4	1.0**	3.9*
H12	0.1**	0.3**	3.6*
H13	93	82.1	1.3*
H14	0.5**	0.3**	3.8*

根岸小学校As

表17 分散分析1, 2の結果 単位(%)

	LS	雨	雨以外
通年	0.1**	-	-
H11	81.7	1.2*	0.3**
H12	9.5	0.3**	0.5**
H13	21	48.5	1.1*
H14	0.0**	0.3**	0.4**

八戸小学校Ni

表18 分散分析1, 2の結果 単位(%)

	LS	雨	雨以外
通年	7.6	-	-
H11	22.2	0.4**	13.9
H12	9.7	0.4**	6.5
H13	93.8	83.2	0.9**
H14	0.2**	0.3**	3.8*

八戸小学校As

根岸小学校のNi濃度は全体に有意なあてはめだったが、ヒ素濃度は平成13年度のあてはめが有意でなかった。

八戸小学校のNiでは各年度のLS(重み付最小二乗法の初期値)で、平成11年度から13年度のあてはめが有意でなかったが、降水を考慮することによって雨・雨以外のあてはめが有意になっている。ヒ素濃度は全体にあてはめが有意でなく、降水の有無どちらか一方のみ有意であった。

分散分析1は重回帰分析1の全体的な有意さをはかる方法のため、どの実測値が原因になって重回帰分析が有意でなくなっているのかわからないが、表18で八戸小学校のAsが有意でないのは平成13年度の6月が

残差が大きいためこれが原因だろうと考えられる。その他根岸小学校Ni, As, 八戸小学校Niは表15, 表16, 表17より有意なあてはめだったため, これらの項目では危険風向回数だけで十分にNi, Asの変動を説明できると考えられる。

分散分析2は表15から根岸小学校のNi濃度は平成11年度から14年度まで危険風向回数と降水の有無で十分に説明できていると考えられる。その他根岸小学校As, 八戸小学校Ni, 八戸小学校Asについては表16, 表17, 表18より危険風向回数と降水の有無だけでは不十分であると考えられる。Ni濃度よりはAs濃度が, 根岸小学校よりは八戸小学校のほうが危険風向回数と降水の有無だけではその濃度を説明するのに不十分であると考えられる。

したがって有意なあてはめでなかった根岸小学校As平成13年度, 八戸小学校Ni平成13年度, 八戸小学校As平成11年度, 12年度, 13年度の2-7重回帰分析の応用は意味のないものになった。

3-7. 重回帰分析の応用

365日分のNi・As濃度推定値を4年分, ヒストグラムにした。このヒストグラムの形状(下側5%, 50%, 平均, 95%)を表19から表22に示す。網掛けは有意なあてはめでなかったものである。

「通年」の推定年間平均と「各年」の推定年間平均を比べてみると根岸小学校のNi濃度は平成11年度から14年度にかけてその差が大きくなっている。

八戸小学校のNi濃度は「各年」の推定年間平均値が「通年」の推定年間平均値をすべて下回っている。As濃度については平成12年度をピークに平成14年度にかけて減少傾向である。

365日分のNi・As濃度推定値を4年分, ヒストグラムと累積相対度数で図26から図41に示した。

表19 分布の形状 根岸小学校Ni

根岸小学校Ni		下側5%	50%	平均	95%
H11	実測値	10.0	29.5	26.3	45
	通年	8.2	9.5	32.6	119
	各年度	9.0	11.4	32.2	111
H12	実測値	1.1	10.1	34.4	113
	通年	8.2	11.0	37.4	132
	各年度	0.1	3.5	41.3	188
H13	実測値	7.2	15.5	43.7	176
	通年	8.2	10.6	38.8	156
	各年度	7.3	17.1	48.3	215
H14	実測値	2.7	11.0	28.5	90
	通年	8.2	8.2	33.8	124
	各年度	8.9	19.4	72.0	268

表20 分布の形状 根岸小学校As

根岸小学校As		下側5%	50%	平均	95%
H11	実測値	1.0	3.0	3.9	8.9
	通年	1.3	2.9	5.8	17.9
	各年度	0.8	4.5	4.1	11.0
H12	実測値	0.9	1.5	9.2	44.0
	通年	1.3	2.9	5.8	20.0
	各年度	0.9	12.9	17.7	52.5
H13	実測値	0.5	2.9	6.0	22.5
	通年	1.6	2.9	5.7	18.4
	各年度	1.9	2.7	6.9	22.2
H14	実測値	0.9	1.9	4.2	16.0
	通年	1.3	2.9	5.7	18.1
	各年度	0.8	3.4	5.5	18.1

表21 分布の形状 八戸小学校Ni

八戸小学校Ni		下側5%	50%	平均	95%
H11	実測値	10.0	10.0	16.0	40
	通年	7.5	20.4	36.0	114
	各年度	1.7	10.0	21.9	68
H12	実測値	0.8	9.0	37.1	127
	通年	7.5	20.4	39.2	123
	各年度	1.0	16.7	38.9	150
H13	実測値	3.0	12.0	11.8	21
	通年	7.5	20.4	36.3	114
	各年度	5.9	11.6	16.8	49
H14	実測値	1.7	12.5	50.8	218
	通年	7.5	20.4	39.4	116
	各年度	3.8	14.9	37.6	144

表22 分布の形状 八戸小学校As

八戸小学校As		下側5%	50%	平均	95%
H11	実測値	1.0	2.0	3.4	8.8
	通年	2.3	2.4	4.3	12.5
	各年度	0.4	3.7	3.7	8.9
H12	実測値	0.4	1.8	4.4	17.8
	通年	2.3	2.4	4.4	12.4
	各年度	0.8	4.6	8.4	25.6
H13	実測値	0.1	2.7	6.2	23.6
	通年	2.3	2.4	4.4	12.4
	各年度	1.8	3.1	7.0	20.7
H14	実測値	0.9	1.7	4.6	18.7
	通年	2.3	2.5	4.3	11.5
	各年度	0.6	3.1	5.7	20.0

ヒストグラム・累積相対度数

根岸小学校Ni「各年」

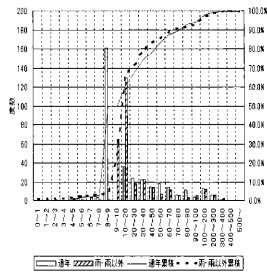


図26 平成11年度 根岸小学校 Ni

根岸小学校As「各年」

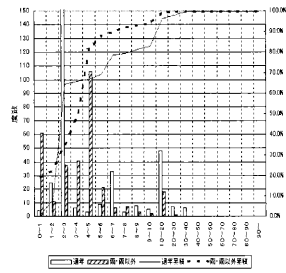


図30 平成11年度 根岸小学校 As

八戸小学校Ni「各年」

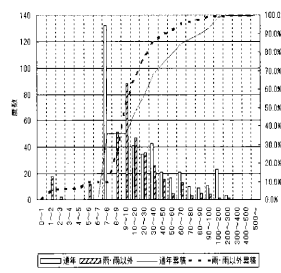


図34 平成11年度 八戸小学校 Ni

八戸小学校As「各年」

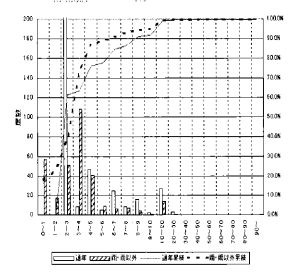


図38 平成11年度 八戸小学校 As×

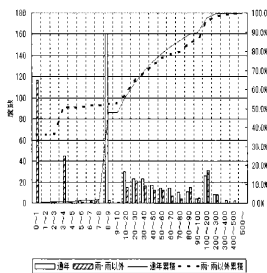


図27 平成12年度 根岸小学校 Ni

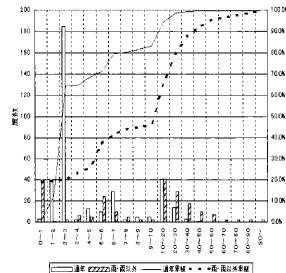


図31 平成12年度 根岸小学校 As

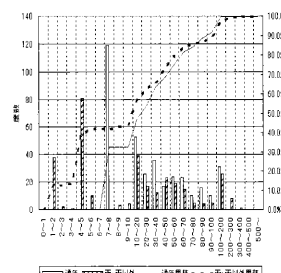


図35 平成12年度 八戸小学校 Ni

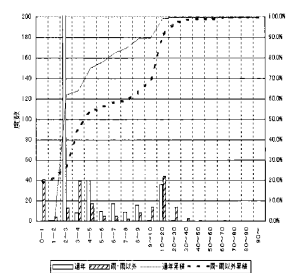


図39 平成12年度 八戸小学校 As×

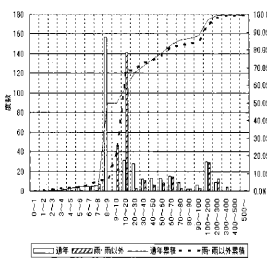


図28 平成13年度 根岸小学校 Ni

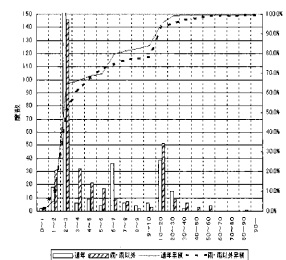


図32 平成13年度 根岸小学校 As×

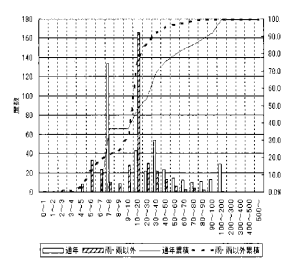


図36 平成13年度 八戸小学校 Ni×

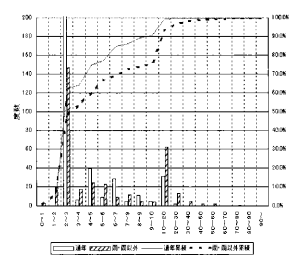


図40 平成13年度 八戸小学校 As×

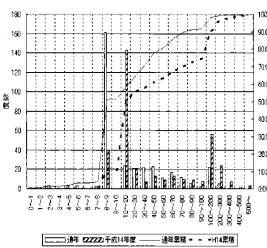


図29 平成14年度 根岸小学校 Ni

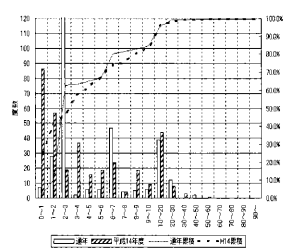


図33 平成14年度根岸小学校 As

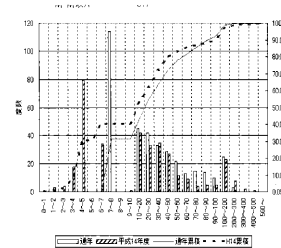


図37 平成14年度八戸小学校 Ni

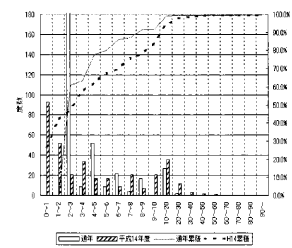


図41 平成14年度 八戸小学校 As

白いヒストグラムは3-2偏回帰係数1を用いたNi・As濃度推定値のものであり、網掛けヒストグラムは3-5偏回帰係数2を用いたNi・As濃度推定値のものである。

実線は3-2偏回帰係数1を用いたNi・As濃度の累積相対度数であり、破線は3-5偏回帰係数2を用いた

Ni・As濃度の累積相対度数である。

×印は3-6分散分析2の結果から有意なあてはめできなかったものを示している。

ヒストグラム・累積度数から通年の結果は、例えば11年度から14年度にかけて根岸小学校Ni濃度の場合には8～9 ng/m³、八戸小学校Ni濃度は7 ng/m³に最頻

値がある。一方各年の結果は各年度に固有の発生量や鉛直安定度などの風向頻度以外の影響を受け、一定した最頻値を取らない。

モニタリング調査は月に1回1日間しか測定しないが、測定日によってはさらに高濃度の日もあると推定される。例えば表19より根岸小学校のNi濃度では平成14年度の最高値は97ng/m³だったが、365日分の下側95%値は268ng/m³であった。またNiについては県環境保健センターによる根岸小学校でのアンダーセンエアサンプラーによる測定時にばいじんの粒径7μmにNi濃度のピークがあるとの報告がある。これは粒径や組成から鉱石起源の粗大粒子であると考えられている²⁾。粗大粒子であるため発生源近くではさらに高濃度であると推定される。なお表21より八戸小学校の下側95%値は144ng/m³であり、本解析結果からはモニタリング調査の最高値300ng/m³はめったに起こらない高濃度現象であると推定される。また推定値は降水時には濃度が低くなる傾向があると考えられる。

3-8. 経年変化(増減)の検定

表23に「通年」と「各年」の年間平均値のF検定、両側t検定の結果を示す。表中の数字は分散比のF分布における上側確率とt統計量のt分布における両側確率である。網掛けは重回帰分析で有意なあてはめでなかったものである。

表23 「通年」と「各年」の推定年間平均値の比較
単位%

通年vs各年				八戸小学校Ni			
根岸小学校Ni				F確率		両側t確率	
H11	7.0%	91.5%	H11	0.0%	0.0%		
H12	0.0%	40.2%	H12	0.0%	95.5%		
H13	0.0%	6.0%	H13	0.0%	0.0%		
H14	0.0%	0.0%	H14	0.0%	89.2%		

根岸小学校As				八戸小学校As			
F確率		両側t確率		F確率		両側t確率	
H11	0.0%	0.0%	H11	7.6%	1.7%		
H12	0.0%	0.0%	H12	0.0%	0.0%		
H13	0.0%	4.4%	H13	0.0%	0.0%		
H14	24.9%	73.6%	H14	0.0%	0.1%		

両側t検定で重回帰が有意であったもので有意な差があったのは平成14年度根岸小学校Ni、平成11年度、12年度根岸小学校Asであった。

表24に「各年」と実測値のF検定、両側t検定の結果を示す。表中の数字は分散比のF分布における上側確率とt統計量のt分布における両側確率である。網掛けは重回帰分析で有意なあてはめでなかったものである。

表24 「各年」の推定年間平均値と実測値の年間平均値の比較 単位%

実測値vs各年					
根岸小学校Ni			根岸小学校As		
	F確率	両側t確率		F確率	両側t確率
H11	0.0%	26.4%	H11	39.1%	82.6%
H12	7.8%	73.3%	H12	20.1%	14.1%
H13	17.8%	83.2%	H13	5.2%	64.3%
H14	0.0%	0.1%	H14	47.7%	49.2%

八戸小学校Ni					
F確率			両側t確率		
H11	1.1%	13.3%	H11	43.9%	75.3%
H12	40.1%	74.9%	H12	7.3%	13.0%
H13	0.0%	0.0%	H13	12.6%	57.0%
H14	0.6%	62.1%	H14	35.6%	59.6%

両側t検定で重回帰が有意であったもので有意な差があったのは平成14年度根岸小学校Niであった。

365日分の根岸小学校のNi濃度を平均してみると表19と表23より平成11年度から14年度にかけて増加していると考えられる。「通年」の推定年間平均値は平成11年度から14年度までの平均的な風向以外の影響を反映していると考えられるからである。またAs濃度については平成12年度をピークとして減少傾向であるとされる。八戸地区の有害大気汚染物質モニタリング調査での重金属濃度はNi濃度については増加し、Asについては減少していると考えられる。八戸小学校では発生源からの風は川に沿って陸に上がるため、突発的に高濃度現象を引き起こす可能性もあると考えられる。

いずれにしてもモニタリング調査では表24より実測年間平均値と「各年」の推定年間平均値から求めたt統計量のt分布における両側確率が平成14年度で0.1%となっている(有意に異なる)ので根岸小学校で特に、サンプリング期間が短く八戸市の重金属濃度年平均値を十分把握していないと考えられる。姫野ら¹⁾によるとサンプリング期間は4日間程度あれば十分とされている。

4. 結論

- 3-1よりモニタリング調査結果からは年間平均値が年度間で増減しているとは認められなかった。
- 3-2より危険風向だけでは説明できない特異日は平成13年6月の測定日とわかった。
- 3-3より平成11年度から14年度を通して重回帰分析すると八戸小学校Asだけは有意な回帰ではなかった。

- 4) 3-4より八戸小学校のNi濃度は降水の有無と無関係でないと認められた。
- 5) 3-5より風向と降水の有無だけでは説明できない特異日は平成13年度6月の測定日であった。
- 6) 3-6より平成13年度根岸小学校As, 平成13年度八戸小学校Ni, 平成11, 12, 13年度八戸小学校Asは有意な回帰ではなかった。
- 7) 3-7より「通年」の推定年間平均と「各年」の推定年間平均を比べてみると根岸小学校のNi濃度は平成11年度から14年度にかけてその差が大きくなっている。
八戸小学校のNi濃度は「各年」の推定年間平均値が「通年」の推定年間平均値をすべて下回っている。As濃度については平成12年度をピークに平成14年度にかけて減少傾向である。
- 8) 3-8より「各年」推定年間平均値と「通年」推定年間平均値とで有意な差があったのは平成14年度根岸小学校Ni, 平成11年度, 12年度根岸小学校Asであった。
「各年」推定年間平均値と実測値年間平均値とで両側t検定で重回帰が有意であったもので有意な差があったのは平成14年度根岸小学校Niであった。
- 9) 危険風向と降水の有無でよく説明できるのは根岸小学校のNi濃度, As濃度平成11, 12, 14年度, 八戸小学校のNi濃度の平成11, 12, 14年度, As濃度の平成14年度であった。これらは危険風向頻度・降水の条件が合えば, Ni, As濃度が上昇するという八戸市の特性を示している。
- 10) 経年的な重金属濃度の変化として発生源近くの根岸小学校ではNi濃度が増加傾向にあり, As濃度は平成12年度を境に減少傾向にある。大気中のNiは粗大粒子に多く含まれており発生源近くでは当然さらに高濃度と考えられる。

5. 参考文献

- 1) 姫野修二, 長時間捕集測定による年間平均濃度の推定精度の向上, 大気環境学会誌 38(2), 67-77, 2003
- 2) 花石竜治, 八戸市内における有害大気汚染物質(重金属類)の発生源の推定, 青森県環境保健センター研究報告 12, 31-41, 2001
- 3) <http://www.jomon.ne.jp/~hayakari/index.html>

Abstract

Estimation of nickel and arsenic concentrations in the air with respect to the dangerous wind direction using linear regression

Hirofumi Miyano, Tsuyoshi Yoshida and Ryuji Hanaishi

According to hazardous air pollutant monitoring (hereafter, the monitoring), the atmospheric concentrations of heavy metals such as nickel in Hachinohe have been higher than the national average each year. In 2002, the nickel concentration measured at Hachinohe Primary School was two times the "Guideline Value pertaining to Hazardous Air Pollutant" established by the Ministry of Environment. However, because measurement is performed once monthly in the monitoring, an unusual measurement obtained in a certain month would influence the annual average significantly. Thus, in this analysis, the number of times the dangerous wind direction occurred was applied to the monitoring results of nickel and arsenic (Ni and As) concentrations; and in turn heavy metal concentrations for 365 days were determined from the number of times the dangerous wind direction occurred. Multiple regression analysis was applied to either individual years or the years from 1999 to 2002. The annual average obtained from the latter was compared with that from the former. Results of multiple regression analysis showed that the wind direction and precipitation well accounted for the monitoring results. Comparison of the estimated annual averages for 365 days suggested an increased nickel concentration at Negishi Primary School.

Key words: regression, hazardous air pollutants, heavy metals

八戸市内における大気中のヒ素・ニッケル濃度の推定計算

— 拡散計算値と実測値の適合性の検討 —

宮野 裕文 吉田 毅 花石 竜治

八戸市内では大気中のヒ素・ニッケルの重金属濃度が毎年全国平均を上回り、平成14年度には八戸小学校で環境省の「有害大気汚染物質に係る指針値」の約2倍のニッケル濃度が観測された。この高濃度現象の原因を追究するため正規ブルーム式を用いた拡散計算を行い、短期推定では特に高濃度だった“いぶし現象”を、長期推定では年間を通してヒ素ニッケル濃度の分布を推定した。

長期推定の結果、年間を通してヒ素・ニッケルの高濃度地点は沿岸地域にあることが推定されるため、この手法は今後の環境モニタリング調査地点の妥当性の検討に有効である。

Key words : fumigation, heavy metals, air pollution

1. はじめに

八戸市内には大工場が海岸沿いに立ち並び古くから小中野ぜんそくなどの大気汚染に関する問題が生じていた地域であった。環境大気中の二酸化硫黄濃度は燃料中の硫黄分の低下に伴って環境基準を達成するまで低下したが、新たに大気中重金属濃度が全国平均よりも高いということが問題になってきている。重金属類は海岸沿いに金属精錬工場等が立ち並んでいるためそれらが発生源と考えられ、おもに東よりの風で市内に運ばれると考えられる。本報では、発生源データを用い大気中のヒ素、ニッケル濃度の計算値と実測値の適合性を検討したので報告する。

2. 解析の目的

八戸市内では有害大気汚染物質モニタリング調査でヒ素・ニッケル等重金属濃度が毎年全国平均を上回る濃度で観測されている。このため、モニタリング調査での高濃度出現時の機構を探るために短期間（1時間値）の拡散モデルでの推定結果を検討した。また、長期間（1年間平均値）の拡散シミュレーションを行い、現在のモニタリング調査地点の妥当性について検討した。

3. 高濃度日の特徴

3-1 有害大気汚染物質モニタリング調査の特徴

八戸市内での有害大気汚染物質モニタリング調査でのヒ素・ニッケル等重金属調査は、市内の八戸小学校、根岸小学校の2地点において毎月1回ハイボリュームエアサンプラーで24時間採取され、環境保健センターで

重金属等の分析が行われている。平成14年度の結果、平成14年7月4日から7月5日までは両地点ともにニッケル・ヒ素濃度が高かった。

3-2 環境自動測定局データの特徴

図1に、市内の主な環境自動測定局での1時間値を示す。7月5日6時から10時まで浮遊粒子状物質の濃度が八戸小学校、根岸小学校だけではなく、周辺の桔梗野小学校でもほぼ同時に上昇する現象が観測され（↓印）、二酸化硫黄、窒素酸化物の濃度にも同様な上昇が見られた。浮遊粒子状物質の場合、3局とも250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えており、1時間値の平成14年度の累積度数から250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える濃度が観測され、その累積頻度は0.1%程度に過ぎないことがわかった。7月5日は年間でも特異な日であった。

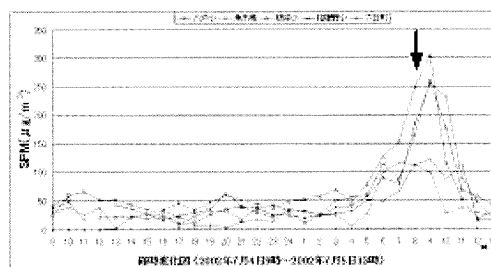


図1-1 測定期間中のSPM濃度

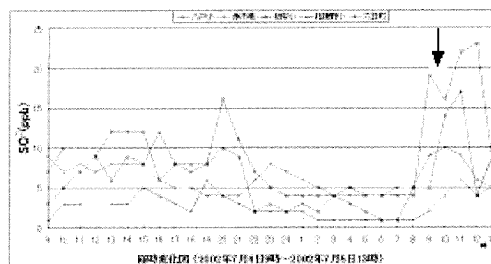


図1-2 測定期間中の二酸化硫黄濃度

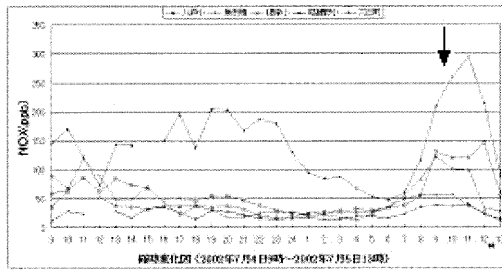


図1-3 測定期間中の窒素酸化物濃度

3-3 気象現象の特徴

3-3-1. 東北電力八戸火力発電所ボイラー煙突の気温

図2に、7月4日3時から7月5日12時までの地上6m, 46m, 120m地点の3時間毎の気温をプロットした。(AからLまで順に7月4日3時から7月5日12時まで3時間毎の高度別気温)

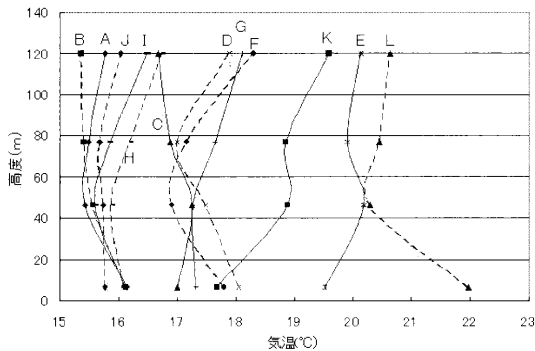


図2 垂直の気温分布

7月4日6時までは接地逆転層は見られないが、15時頃から順次、逆転層が形成され、7月5日12時まで続いている。この間逆転層が生じているのは76mから120mの区間で下層は逆転層が解消されたり、形成されたりしている。また7月4日3時から7月5日12時まで3時間毎の風速、6~120m地点のStabilityRatio ($\Delta\theta/U^2$)*, 風向を表1に示す。

この期間内ほとんどの時刻で下層大気は安定な成層をしていたことがわかる。特に風速が弱まる7月5日0時にはStabilityRatio ($\Delta\theta/U^2$)が100を超え、強い安定層を示している。

*2 高度間の温位差を風速の二乗で割った $\Delta\theta/U^2$ 値で、層内の大気安定度の強度を表す。

表1 風速、風向の鉛直分布とStabilityRatio

日	時刻	6m	120m	U_{64}	S.R	WD
2002/7/4	03:00:00	16.15	-0.38	1.00	0.74	ESE
	06:00:00	16.12	-0.76	0.20	8.93	Calm
	09:00:00	17.01	-0.33	2.00	0.20	NE
	12:00:00	18.05	-1.51	2.00	-0.10	E
	15:00:00	19.53	0.60	2.50	0.27	ENE
	18:00:00	17.81	0.50	1.00	1.62	ENE
	21:00:00	17.32	0.80	0.20	47.93	Calm
2002/7/5	00:00:00	16.08	0.65	0.10	176.7	Calm
	03:00:00	16.09	0.40	0.80	2.37	E
	06:00:00	15.77	0.27	0.50	5.55	NW
	09:00:00	17.67	1.92	1.00	3.04	NNE
	12:00:00	21.96	-1.32	4.00	-0.01	E

3-3-2. 上層の状態曲線

図3に7月3日9時から7月5日21時の12時間毎の地表から700hpa面までの上層大気の状態曲線を示す。(AからFまで順に7月3日9時から7月5日21時の12時間毎の状態曲線)

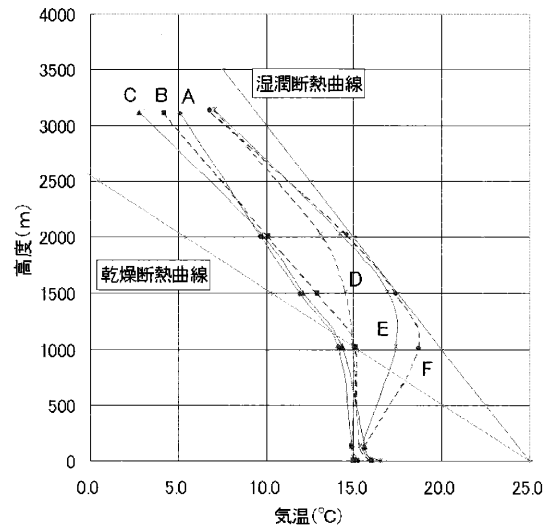


図3 状態曲線

7月4日9時から7月5日21時まで高度1,000mから3,000mで気温が上昇し、下層に逆転層が発達してくる様子が見られる。例えば約1,500mでは7月4日9時から7月5日21時にかけて5.3℃上昇した。おそらく温暖前線の接近があったものと思われる。一方1,000hpa面では日変化はしているが、7月4日9時と7月5日21時の気温は同じである。

3-3-3. パスキル・ギフォードの大気安定度分類

大気安定度の分類は一般にパスカル・ギフォードの大気安定度分類(表2)が用いられ、日射量、風速と雲量から分類できる。

大気安定度分類には日射量または雲量を用いた。7月4日から7月5日にかけて雲量は10だったが、7月であるため、雲量が多くても全天日射量は大き

い。したがって7月5日9:00から10:00での大気安定度を不安定なAランクとした。

以上、この期間の気象条件をまとめると、1) 風速は弱くCalm~4.5m/sで風向はE, ENE, NEがほとんどで期間後半に3時間ほどWSWに変わっている。2) 上空には上端が1,300mに達する逆転層があり、期間前半から後半にかけて上空の気

温が上がり、逆転層が発達した。それに伴って地表の気温も上がり地表近くでは日射の影響で不安定層を形成していた、と考えられる。したがって以後の拡散計算に用いる気象条件として、リッドの高さを200mとし、風向はNNE, 風速は1.0m/sを選定した。

表2 パスکیل・ギフォードの大気安定度分類(日本式)¹⁾

風速 (地上10m) m/s	日射量 cal/cm ² h			本曇 (8~10) 日中・夜間	夜間	
	≥50	49~25	≤24		上層雲(5~10) 中・下層雲(5~7)	雲量 (0~4)
<2	A	A-B	B	D	(G)	(G)
2~3	A-B	B	C	D	E	F
3~4	B	B-C	C	D	D	E
4~6	C	C-D	D	D	D	D
6<	C	D	D	D	D	D

- 注1) 日射量にかかる原文は定性的であるので、相当する量を推定して定量化した。
 2) 夜間は日の入り前1時間から日の出後1時間の間を指す。
 3) 日中、夜間ともに本曇りのときは風速の如何に関わらず中立Dとする。
 4) 夜間(注2)の前後1時間は雲の状態いかに関わらず中立Dとする。

3-4. 発生源諸元と有効煙突高

対象となる施設はA社8施設、B社6施設、C社1施設で主な発生源諸元を表3に示す。短期の有効煙突高の推定にはBriggs式を用いた。これはCONCAWE式では風速が小さい場合有効煙突高が高く推定すること、7月4日から7月5日にかけては逆転層が生じ、実際にはCONCAWE式で推定するほど排ガスは上昇しないだろうと推察されるからである。

発生源の煙突口での風向、風速には八戸火力発電所

の地上54mにある風向、風速を1時間平均して使用した。なお長期の有効煙突高はリッドを考慮に入れないためCONCAWE式で推定した。発生源の排ガス中ニッケル・ヒ素濃度(固体、気体を区別しない)、排出ガス量、排ガス温度、ばいじん量は平成13年度に県が行った煙道測定結果を用いた。煙道測定の結果がない施設は、公害防止協定に基づく自主煙道測定の結果で代用した。

表3 3社の発生源諸元 ()内は環境省の測定結果

		Ho (m)	He(Briggs) (m)	乾き排ガス量 (m ³ N/h)	湿り排ガス量 (m ³ N/h)	排ガス温度 (°C)	煙突直径 (m)	ヒ素濃度 (μg/m ³ N)	ニッケル濃度 (μg/m ³ N)
A社	焼結炉	40	59.5	69083	71049	44	1.13	25.0(2.1)	-
	溶鉱炉-熱風炉	36	59.4	30953	32536	179	1.9	0.3(49.5)	-
	溶鉱炉-除湿機	12.8	33.2	31241	31251	92	1.3	0.3	-
	精製炉	16	37.8	39067	40495	95	0.96	2.0(1.8)	-
	脱銅炉	16	28.4	9212	9423	50	0.58	1.1(29.8)	-
	乾燥炉	10	20.6	5535	5665	53	1.1	43.9(4.6)	-
	直火炉1	15	29.6	13795	18692	62	0.968	49.0(240)	-
	直火炉2	20	37.2	28000	37940	60	1.106	49.0	-
B社	K2(燃焼炉2号)	60	93.2	97500	115900	194	1.98	-	300
	K3(燃焼炉3号)	60	91.7	100000	173200	157	2.96	-	300
	K6(燃焼炉6号)	60	94.7	135648	177501	166	2.46	2.7	300
	ID-2(インハクトドライヤー2号)	50	73.7	41700	51600	130	1.5	-	290
	ID-3(インハクトドライヤー3号)	39	60.3	51568	53500	73	1.782	-	290
	D5(乾燥炉5号)	32	56.7	67587	73259	92	1.84	1.0	290
C社	建屋集塵機	40	67.8	198000	206000	70	2.4	1.4	-

A社は年間粗鉛4万t、亜鉛11万t等を生成する工場
で、溶鉛炉発生ガス(LCV)を再利用しているが、
その発生量は407万 $\text{m}^3\text{N/h}$ である。このガスの排出
先は熱風炉209万 $\text{m}^3\text{N/h}$ 、自家発ボイラー101万 m^3N
 h 、3号ボイラー54万 $\text{m}^3\text{N/h}$ で89%をしめてい
る。自家発ボイラー、3号ボイラーはLCVガスを多
量に使っているがLCVガス中のヒ素濃度が不明のため
今回は発生源に加えなかった。

除湿機は熱風炉の排ガスを利用していることからヒ
素排出量は熱風炉と等しいとした。直火炉2号は平成
13年11月から稼働しているため、煙道測定はできな
かったが、大気汚染防止法6条による設置届出書より
乾き排ガス量が直火炉1号の約1.5倍なのでヒ素排出
量を直火炉1号の1.5倍に設定した。なおA社の6施
設については平成14年に環境省がおこなった煙道測定
結果があるためこれも併記する。

B社はフェロニッケルを製造している工場、天然
の鉱石を敷地内堆積場に堆積(野積み)している。そ
の鉱石をインパクトドライヤー・乾燥炉、煅焼炉を通
してフェロニッケルを製造している。このため煅焼
炉、乾燥路、インパクトドライヤーの煙道からはニッ
ケル化合物が高濃度で測定されているし、強風時には
堆積場鉱石からの飛散もあると推定される。また煅焼
炉6号、乾燥炉5号からはヒ素も測定されている。

C社は粗鋼、棒鋼を年間792kt生産している鉄鋼業

工場であり、電気炉がある。排出ガスを屋上の建屋集
塵機で処理している。この建屋集塵機ダストからニッ
ケル・ヒ素が測定されている。

4. 拡散計算

拡散モデルを用いて八戸市内のニッケル、ヒ素濃度
を短期、長期の場合にわけて推定する。

① 短期推定：モニタリング調査でとくに高濃度
だった平成14年7月4日～5日の特に9:00～10
:00の1時間値を拡散モデルの違いによる地表濃
度の特性を調べる。

② 長期推定：B社が行った廃棄物焼却炉の環境影
響調査で用いた気象条件を本報でも用いるため、
平成11年1月から12年12月までの八戸市内の汚染
マップ(1年間平均値)を作成する。

発生源諸元：青森県が実施した煙道測定の結果
を用い、煙道測定を行っていない施設は公害防止
条例に基づく自主測定の結果を用いる。

気象条件：風向、風速、日射量は八戸測候所の
地上気象観測原簿から、鉛直気温分布は東北電力
八戸火力発電所の地上6mの気温と煙突について
いる46、120mでの温度差計の記録を用いる。

大気拡散式：煙突からの排煙がガス状の場合には、
正規型のブルームの次式を用いる。

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_z u} e^{-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}} \left[e^{-\frac{(z-He)^2}{2\sigma_z^2}} + e^{-\frac{(z+He)^2}{2\sigma_z^2}} \right] \quad (1)$$

ただし、煙突の煙が逆転層内に閉じ込められ、そ
の高度Lで上層への拡散が押さえられ、ふたをされた
ようなリッド効果がある場合に、地表が暖められ混合
層高さLまでが“いぶし現象”で高濃度になるケース
として

$x < 2x_h$ のとき 式(1)を適用

$x \geq 2x_h$ のとき

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi}\sigma_y L u} e^{-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}} \quad (2)$$

ここで、 $\gamma_z x_h^{\alpha_z} = 0.466(L-He)$ で、有効煙突高
がリッド高Lよりも低いことを前提として、ニュート
ン法を用いて xh を求めた。

なお、無風時($u < 1.0\text{m/s}$)の場合には(1)式の
代わりに次式を用いる。

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{(2\pi)^{\frac{3}{2}} \gamma} \left[\frac{1}{(x^2 + y^2) + \frac{\alpha^2}{\gamma^2} (He - z)^2} + \frac{1}{(x^2 + y^2) + \frac{\alpha^2}{\gamma^2} (He + z)^2} \right] \quad - (3)$$

一方、煙突からの排煙が“粉じん”の場合には、(1)式の代わりに乾性沈着を考慮した次式を用いる。

$$C(x, y, 0) = \frac{q(x)}{\pi \sigma_y \sigma_z u} e^{-\left(\frac{y^2}{2\sigma_y^2} + \frac{(He - xV_s/u)^2}{2\sigma_z^2}\right)} \quad - (4)$$

$$q(x) = q_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{V_g}{u} \int_0^x \frac{1}{\sigma_z} \exp\left(-\frac{(He - xV_s/u)^2}{2\sigma_z^2}\right) dx\right)$$

ただし、式中、 V_s は粉じんの沈着速度を表し、数値積分はシンプソンの公式を用いた。

なお、同様にリッドの効果がある場合には、

$x < 2x_h$ のとき 式(4)を適用

$x \geq 2x_h$ のとき

$$C(x, y, 0) = \frac{q(x)}{\sqrt{2\pi} \sigma_y Lu} e^{-\left(\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right)} \quad - (5)$$

$$q(x) = q_0 e^{-\left(\frac{V_g}{Lu} x\right)}$$

粉じん沈着量は次式で計算する。

$$\omega_g(x, y) = Vg \cdot C(x, y, 0) \quad - (6)$$

パスケルにおける拡散幅 σ_y 、 σ_z は3分間の拡散幅に相当するので、

$$\sigma_{y1時間値} = \left(\frac{60}{3}\right)^{\frac{1}{5}} \sigma_{y3分値}$$

と1時間の拡散幅に変換する。

なお、長期推定の式は(1)式の $e^{-\left(\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right)}$ を

$\frac{\sqrt{2\pi}\sigma_y}{(\pi/8)x}$ に置き換えた。(2)式はリッドの有無の判

別が1年間を通して行くと作業量が膨大になるため長期推定の場合にはリッドの有無を考慮に入れなかった。

5. 推定結果

5-1. 短期推定(1時間平均値)

計算結果の1例として、7月5日9時についてヒ素は図4、5、ニッケルは図6、7に地上濃度分布を示

す。コンターはヒ素・ニッケルとも対数濃度で、単位は mg/m^3 である。縦軸は北、横軸は東を向き、単位はmである。

ヒ素濃度ではリッドを考慮しない場合を図4に示す。両地点ともモニタリング調査結果を大きく下回った。

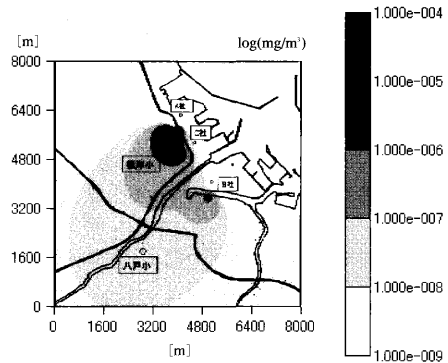


図4 リッドを考慮しない場合のヒ素の地上濃度分布

大気安定度A、風向NNEのため最も発生量の多いA社直火炉1、2号付近とA社焼結炉付近、B社K6付近でヒ素が高濃度になり、風下に向かって急激に濃度が下がることがわかる。また焼結炉の方が、有効煙突高が高いためより遠くにヒ素の最高濃度が出ている。

リッドを考慮し、安定層の高さを200mとした場合を図5に示す。

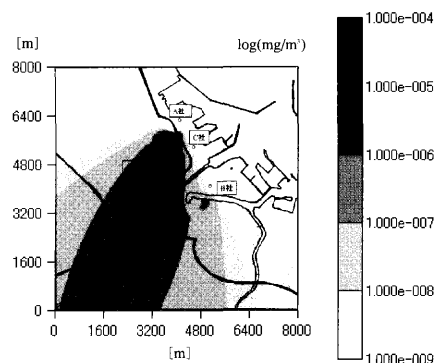


図5 リッドを考慮した場合のヒ素の地上濃度分布

根岸小, 八戸小でそれぞれ1.5ng/m³, 4.7ng/m³となり, 図4のケースよりは当日のモニタリング調査結果(24時間平均値)に近くなったが, それでも約20分の1, 5分の1である。

図4に比べて風下に向かってリッドの効果でヒ素濃度が下がらないことがわかる。この結果根岸小学校と八戸小学校が同じオーダーでヒ素が検出されることがわかる。

ニッケルの地上濃度分布を図6, 7に示す。

リッドを考慮しない場合は図6に示す。八戸小学校で1.32ng/m³となった。風向がNNEなので根岸小学校では0である。

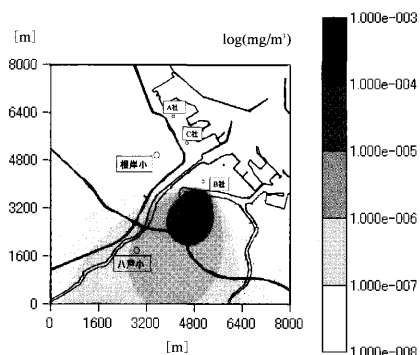


図6 リッドを考慮しない場合のニッケルの地上濃度分布図

B社K6, K3付近の工業港で高濃度になり, 10ng/m³のコンターが国道45号線まで達している。これも風下に向かって濃度が急激に下がり八戸小学校は1~10ng/m³の範囲にある。有効煙突高はK2, K3, K6ともほぼ同じである。

リッドを考慮した場合は図7に示す。八戸小学校で34.9ng/m³となり, 約27倍高くなる。

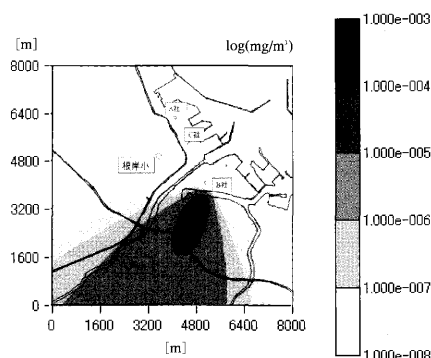


図7 リッドを考慮した場合のニッケルの地上濃度分布図

推定した9:00から10:00までの1時間値は, 当日のモニタリング調査結果(24時間平均値)の約8分の1である。

リッドの効果で10ng/m³以上の地域が国道45号線を超えて八戸市内に広く分布している。

表4に2地点での各施設からのヒ素, ニッケル濃度と寄与率を示した。

ヒ素濃度の場合, それぞれの施設の寄与率を見ると八戸小学校ではA社の焼結炉34%, 直火炉2号30%の順に多く, 根岸小学校では焼結炉39%, 直火炉2号34%の順に多い。

ニッケル濃度の場合, それぞれの施設の寄与率をみるとB社のK6で29%, K2, K3ともに20%で約7割を占める。なお根岸小学校は風向の関係で同じく0になる。

実際の環境モニタリング調査では, ハイボリュームエアサンプラーでは大気中の“粉じん”を補集しているので, “煙突から粉じん”の拡散計算を行うためにはガス状の拡散式に粉じんの沈着速度を考慮して計算を

表4 2地点でのヒ素, ニッケルの地上濃度と寄与率推定結果

	八戸小学校				根岸小学校			
	As (ng/m ³)	寄与率	Ni (ng/m ³)	寄与率	As (ng/m ³)	寄与率	Ni (ng/m ³)	寄与率
A社	焼結炉	0.59	34%		1.86	39%		
	溶鋳炉-熱風炉	0.00	0%		0.01	0%		
	溶鋳炉-除湿機	0.00	0%		0.01	0%		
	精製炉	0.03	2%		0.08	2%		
	脱銅炉	0.00	0%		0.01	0%		
	乾燥炉	0.09	5%		0.24	5%		
	直火炉1	0.26	15%		0.80	17%		
	直火炉2	0.53	30%		1.63	34%		
B社	K2(燃焼炉2号)		0%	6.9	20%		0%	0-
	K3(燃焼炉3号)		0%	7.0	20%		0%	0-
	K6(燃焼炉6号)	0.09	5%	10.0	29%	0.00	0%	0-
	ID-2(インフラドライヤー2号)		0%	2.9	8%		0%	0-
	ID-3(インフラドライヤー3号)		0%	3.6	10%		0%	0-
D5(乾燥炉5号)	0.02	1%	4.5	13%	0.00	0%	0-	
C社	建屋集塵機	0.12	7%		0.10	2%		
	合計	1.74	100%	34.9	100%	4.74	100%	0-

表5 八戸小学校でのニッケル濃度の推定結果（粉じん）

V _g =1.6×10 ⁻³		八戸小学校							
		LIDなし				LIDあり			
		地表濃度	寄与率	地表濃度	寄与率	地表濃度	寄与率	地表濃度	寄与率
		ng/m ³	%	ng/m ² /h	%	ng/m ³	%	ng/m ² /h	%
B社	K2(燃焼炉2号)	0.26	20%	1.52	20%	6.8	20%	39	20%
	K3(燃焼炉3号)	0.27	21%	1.55	21%	6.8	20%	39	20%
	K6(燃焼炉6号)	0.33	25%	1.89	25%	9.8	29%	56	29%
	ID-2(インハクトドライヤー2号)	0.12	9%	0.72	9%	2.8	8%	16	8%
	ID-3(インハクトドライヤー3号)	0.15	12%	0.87	12%	3.5	10%	20	10%
	D5(乾燥炉5号)	0.18	13%	1.01	13%	4.4	13%	25	13%
	合計	1.31	100%	7.56	100%	34.1	100%	196	100%

行う。今回の計算には、粉じんの粒径は代表値の7 μmとし、粉じんの沈着速度を1.6×10⁻³m/sとして計算した。計算結果を表5に示す。

“粉じん”の場合には、重力による沈降速度でガスよりも煙突近くに落ちてしまうため、発生源からの距離が遠い八戸小学校は、リッドの効果と“粉じん”を考慮したケースでは考慮しない場合よりも推定値が少し低くなった。粉じんの粒径が大きくなり、沈着速度が大きくなると、この効果は一層計算結果に現れるはずである。

5-2. 長期推定（1年間平均値）

長期推定に用いた気象条件は平成11年1月から12年12月までの1年間で、B社の「産業廃棄物焼却施設設置に伴う生活環境影響調査書 平成14年12月」の表IV.1.4, 表IV.1.3を修正して使用した。有効煙突高はCONCAWE式を用いた。

計算に用いた大気安定度の1年間の出現頻度(単位：%)を表6に、また、期間中の八戸測候所での風配図を図8に示す。

計算したヒ素、ニッケルの地上濃度分布を図9、10に示す。単位はng/m³である。

風配図からの風向出現率が最も高いSSW, SWに対応してヒ素、ニッケルともに発生源の北東側に最大

の濃度が出現する。NE, ESEの出現率も5%ほどありそれに対応して発生源の南西側つまり市内側に高濃度の地域が広がっている。ただし、本報では大気安定度・風速と風向出現率が別々になっている資料を用いたため、風向と大気安定度の関係は独立に扱っている。またリッドは考慮しなかった。

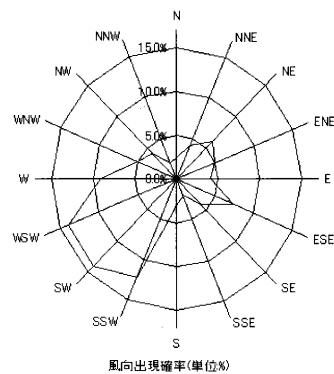


図8 風配図

表6 大気安定度の出現頻度（単位%）

風速\安定度	A	B	C	D	E	F	
無風時 ~0.4		0.01		1.34		0.08	
弱風時 0.5~0.9	0.035	0.115		5.25		0.62	
有風時	1.0~1.9	0.51	0.7	17.06		2.98	
	2.0~2.9	0.43	1.46	0.58	17.27	1.62	3.03
	3.0~3.9		1.785	0.985	13.95	2.61	
	4.0~5.9			1.6	17.24		
	6.0~7.9			0.55	6.36		
8.0~			0.38	1.45			

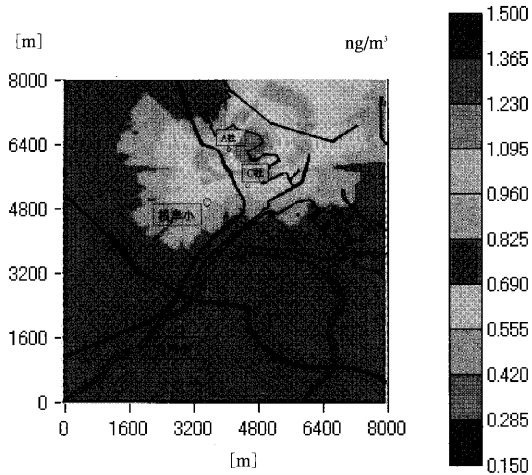


図9 ヒ素長期推定濃度分布図

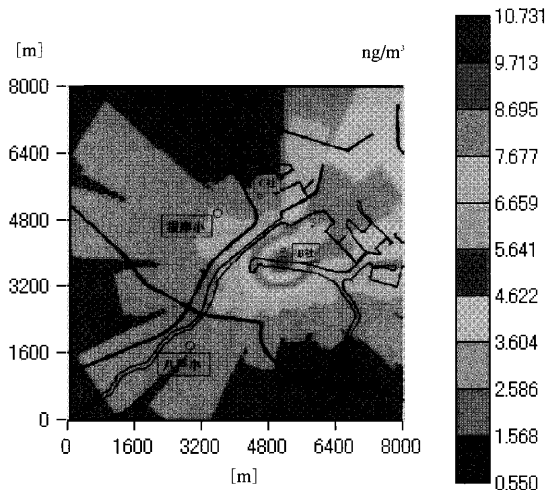


図10 ニッケル長期推定濃度分布図

ヒ素濃度は八戸小学校では $0.099\text{ng}/\text{m}^3$ (モニタリング調査の約50分の1), 根岸小学校では $0.50\text{ng}/\text{m}^3$ (8分の1)で, ニッケル濃度は八戸小学校では $2.04\text{ng}/\text{m}^3$ (30分の1), 根岸小学校では $2.6\text{ng}/\text{m}^3$ (10分の1)と推定された。

逆に重金属の種類と, モニタリング調査地点の特徴からは, 根岸小学校ではヒ素濃度, ニッケル濃度とも推定値が約10分の1であったのに対し,

八戸小学校ではそれぞれ, 約50分の1, 30分の1と推定値の方の再現性が悪いと言える。

6. 考 察

6-1. 短期推定

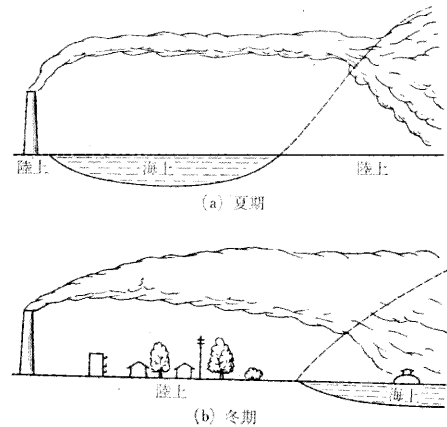
今回の計算結果ではモニタリング調査の重金属濃度結果を十分には説明できなかった。この理由としては,

1) 拡散モデルに起因するもの, 2) 発生量の把握に起因するものと分けられる。

1) 拡散モデルに起因するもの

測定期間を通じて風速が弱く, 風向が一定しない。例えば7月5日8時から9時の平均風向を9時のものとして利用しているが, チャート紙よりこの期間だけで風向がNWからNEまで 90° 変化している。この場合, 地表濃度分布は今回の結果のように放物線状をなすのではなく, いびつな楕円状になるはずである。正規型ブルーム式の適用限界を超えていた。北林ら²⁾によると風場が非定常の場合, 正規型ブルーム式では地上濃度を推定することが不可能であろうと考察している。少なくとも正規型ブルーム式ではヒ素濃度において発生源近くの根岸小学校よりも遠い八戸小学校の濃度が高く出ることが有り得ない。

拡散係数はパスキル・ギフォードのものを使ったが, 八戸市のように建築物の多い場所ではBriggsの内陣式を用いるべきである。さらに根岸小学校の位置は八戸飛行場がある台地や八太郎山の影響もあなどれない。八戸火力発電所の鉛直気温分布では6mから120mまでは測定期間中ほとんどが安定層であった。この場合, 煙は上下に拡散することが出来ず, 高地を迂回して風下に向かうはずである。



(a) 夏期, 煙突からでた煙はすぐ海の上にて後そのまま拡散することなく海を渡った後, 陸上に到達して著しいいぶし現象をおこす。
(b) 冬期, 煙突からでた煙は多少拡散しながら流されていく。海上にでると温暖な水温の影響でいぶし現象が急速に発生する。もし, その付近に島でも存在するとそこでは大きな被害が見られる。

図11 大気拡散における水面の影響³⁾

また八戸小学校の近くには馬淵川が流れ7月5日のように急に気温が上昇した日の場合、比較的低温な馬淵川水面に沿って高濃度の気体が内陸に侵入し、八戸小学校付近で高温の地表に触れ急激に拡散するモデルも考えられる。(図11)また、八戸では日本気象協会が昭和46年5月から10月まで、市内の小中学校の協力を得て、風向測定を実施し、流線図を作成したが、図12では八戸測候所と八戸小学校では風向がずれており、八戸市のように大きな河川がある場合、河川による局地風を考慮に入れる必要がある。

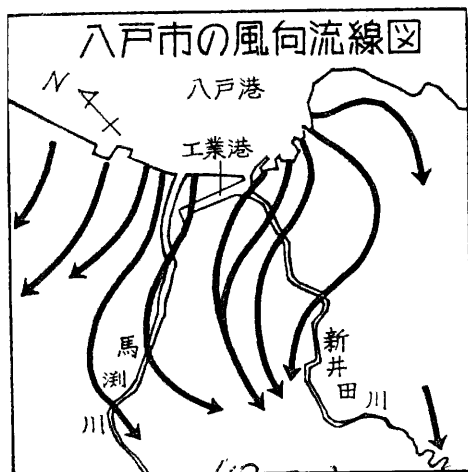


図12 八戸市の風向流線図⁴⁾

2) 発生量の把握に関するもの

A社のLCVガス中のヒ素濃度が把握できていないために、使用量の多い自家発ボイラー、3号ボイラーでの発生量を0とした。今後、これらからの発生量を把握する必要がある。直火炉2号については平成15年度に煙道測定を行ったがヒ素濃度が3900 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。このヒ素濃度を表3発生源諸元直火炉2号のヒ素濃度と置き換えるとリッドがある場合の八戸小学校のAs濃度は43ng/ m^3 、根岸小学校のそれは132ng/ m^3 となり、実測値の28ng/ m^3 、22ng/ m^3 を超える。またこの濃度で1年間排出し続けると排出量は煙道だけで981kg/年となる。リッドがある場合の短期推定で各施設の寄与率と八戸小学校と根岸小学校の濃度を一定にした場合の点煙源強度Qを試算し年間排出量にすると煙道だけで約150~550kg/年となる。後述するPRTR法に基づく14年度の実績報告では大気への排出量は140kg/年であった。これらから平成15年度の煙道測定結果の様な高濃度はわりとひんぱんに起きており、平成13年度の煙道測定結果は濃度が低い日にあただけでモニ

タリング調査日をずらすとさらに高濃度な日があると考えられる。またPRTRの報告は集計方法のちがいに、実際より少なめに排出量が報告されると考えられる。直火炉1号と2号はスラグから亜鉛などの有効な成分を回収する工程を行っており2号、1号の順に直列につなげ、段階的に回収している。したがって直火炉1、2号は同時に煙道測定したほうがよいと考えられる。

B社は天然の鉱石を敷地内に堆積(野積み)していると先述した。これらの飛散量を本報では考慮していないが相当な量があるものと考えられる。図13に根岸小学校にハイボリウムエアサンプラーで捕集された浮遊粉塵と根岸小学校の環境自動測定局で測定されているSPMとのグラフを示す。全体的に浮遊粉塵にくらべてSPMはその濃度が小さい傾向がある。これらはハイボリウムエアサンプラーの場合、流量が大きいためかなり大きな粒径まで採取している可能性を示唆している。

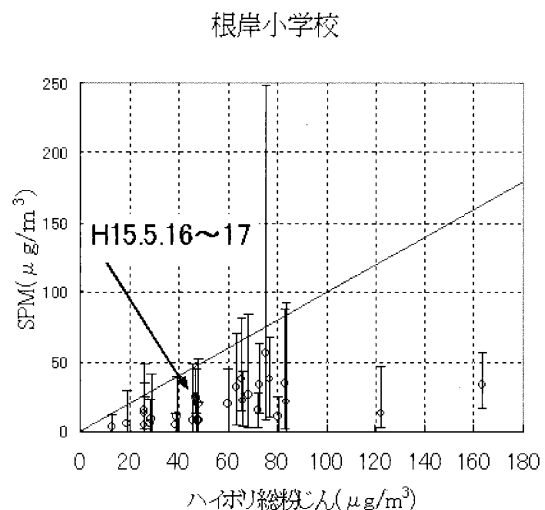


図13 浮遊粉塵とSPM

なお同様に寄与率と濃度を一定にした場合の点煙源強度Qの試算はニッケルで11000kg/年であり、PRTR法に基づく実績報告の大気への排出量1500kg/年の約10倍となっている。年度毎の報告なので経年的に蓄積したNiを含む粉塵の飛散を把握していないかもしれない。また煙道測定の結果からヒ素も排出されておりA社と異なり市内へ向けて障壁となる高台がないためモニタリング結果への寄与があると考えられる。

6-2. 長期推定

拡散モデルに起因するものとして、気象条件がB社の解析資料だったことから、大気安定度と風向の関係が不明である。NEよりの風が吹く時“やませ”の場合が多く曇りや霧といった天候になりやすく、パスキル・ギフォードの大気安定度分類ではDランクになり、また逆転層を生じやすいと考えられる。さらに、“やませ”でない海風の場合も上空には逆転層ができる場合があり、本報での推定計算ではリッドを考慮に入れなかったことも推定値と実測値が乖離する原因となったと考えられる。

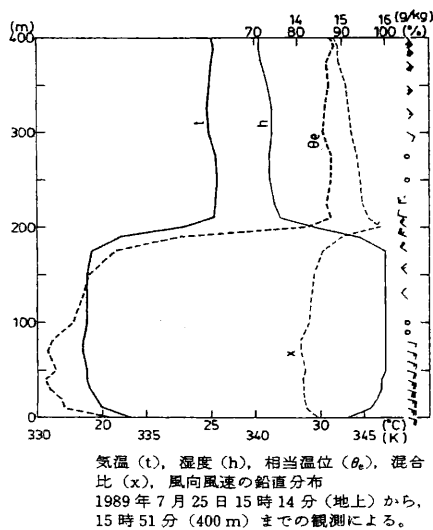


図14 海風の影響、気温など⁵⁾

図13にむつ小川原地域で観測された海風が内陸に浸入したときの上空400mまでの鉛直分布を示す。これによると冷たい空気塊が高度200m以下に入り込み見かけ上、上空に逆転層が生じたようなリッドの効果が見られる。

一方、発生量の把握に起因するものでは、平成11年度から化学物質管理把握促進法（P R T R法）が施行され、政令が定める第 種指定化学物質を1 t以上（特定第一種指定化学物質は0.5 t）扱う事業者は年間の排出・移動量を報告する義務が生じた。14年度の実績ではA社のヒ素の大気への年間排出量は140kgとなっているが、今回計算に用いたA社の煙道での発生量を足しても36.1kgにしかならず、発生量の約1/4しか計算では評価できていない。

またB社のニッケル化合物の大気への年間排出量は1,500kgとなっているが、今回計算に用いたB社の煙道からの排出量は1,284kgとなり、ほぼ一致している。しかし、B社は屋外にニッケル鉱石を大量に堆積

しているため、法律とは別に地上からのニッケル化合物の大気への排出量も把握が必要である。

また、環境モニタリング調査で用いているハイボリウムエアサンプラーでは地上に堆積している鉱石や焼却飛灰、土壌の舞い上がりまで補集するので、煙突以外からの発塵量の把握等も必要である。

6-3. 環境モニタリング調査法への提案

現在、全国で行われている環境大気モニタリング調査による重金属調査は、地域の汚染レベルの把握に使われているが、実際には測定日が1ヶ月に1日（24時間）だけのハイボリウムエアサンプラーでの大気中の粉じん調査でしかなく、サンプリングの間隔等も決まっておらず、経年的統計的な評価には耐え難い。そこで、むしろ、人体への健康影響を調査するのであれば、初めから定点での浮遊粒子状物質を測定するローボリウムエアサンプラーでの通年補集を行うべきであり、1検体のサンプリング期間は粉じん量から見て、1週間か10日に決めるべきである。

そのためにも、地域での発生源からの発生量と、気象因子をあらかじめ知って、本報のような拡散計算によって地域を代表する測定地点を模索する必要がある。既存の大気汚染測定局が重金属のモニター地点として妥当であるという保証はない。

7. おわりに

今回の結果から“いぶし現象”によって海岸沿いのA社、B社の工場から重金属が広範囲に高濃度で広がって行くことがわかった。しかしその濃度は測定期間24時間中の1時間でしかないため実測値とは比較が困難であった。特にヒ素については発生量の把握が不十分であった。また八戸市内では風向流線が複雑に曲線を描いているため今後それらを考慮したい。正規ブルーム式を応用したものには風向流線を考慮した物もあるが、環境影響評価の結果は慎重に解釈すべきである。

引用文献

- 1) 総量規制マニュアル，環境庁大気保全局大気規制課編，昭和50年5月
- 2) 北林興二，低煙突からの排ガス拡散(1)
UDC628.52,628.53,551.5
- 3) 公害と気象 観測と調査の実際，地人書館
- 4) デーリー東北社，昭和47年7月7日
- 5) 菅野洋光，下北半島太平洋岸で観測された海風につ

いて, 東北地理 Vol.43(1991), pp181-187

- 6) 八戸市内における有害大気汚染物質 (重金属類)
の発生源の推定, 青森県環境保健センター研究報告
12, 31-41, 2001

Abstract

Estimation of arsenic and nickel concentrations in the air in Hachinohe City

- Examination of the conformity of dispersion calculations and measured values -

Hirofumi Miyano, Tsuyoshi Yoshida and Ryuji Hanaishi

The atmospheric concentrations of heavy metals such as arsenic and nickel in Hachinohe City have been higher than the national average each year. In 2002, the nickel concentration measured at Hachinohe Primary School was two times the "Guideline Value pertaining to Hazardous Air Pollutant" established by the Ministry of Environment. A dispersion calculation was performed using a normal plume equation to pursue the cause of the high concentration of nickel. A short-term estimation was intended for "fumigation," which showed especially high concentrations, and a long-term estimation was intended for year-round distribution of arsenic and nickel concentrations.

The result of the long-term estimation showed that the arsenic and nickel concentrations were high throughout the year in coastal regions. Thus, this approach was considered effective in examining the suitability of future environmental monitoring points.

Key words: fumigation, heavy metals, air pollution

II ノ ー ト

青森県の感染症発生動向調査におけるウイルス分離状況 (2002.4~2003.3)

石川 和子 筒井 理華¹ 三上 稔之

Viral isolation in infection occurrence surveys in Aomori Prefecture (April 2002-March 2003)

感染症発生動向調査事業により、2002年4月から2003年3月まで、県内の医療機関において採取された材料(481検体)からウイルス分離を実施した。その結果、病原体別分離ウイルス数は、インフルエンザウイルスでは(以下、Inf) AH3型64株、B型32株であった。エンテロウイルス群では、1980年~2000年まで分離報告例のないエコーウイルス(以下、Echo)13型162株、Echo25型1株、型不明2株であった。その他ノロウイルス(以下、NV)13株、アデノウイルス(以下、AdV)2型1株、単純ヘルペスウイルス1型(以下、HSV-1)1株の計276株が分離された。

Key words : influenza virus, enterovirus, echovirus13, norovirus

1. はじめに

感染症発生動向調査事業により、ウイルス感染症の病原体を把握するために、2002年4月から2003年3月までの県内の医療機関において採取された材料からのウイルス分離を実施し、ウイルスの動向について検討したので報告する。

2. 検体及び方法

2.1 検体

2002年4月から2003年3月までに採取された、咽頭ぬぐい液(保存培地:0.5%BSA,300 μ g/mlカナマイシン,300 μ g/mlゲンタマイシン加Hanks)229検体、糞便112検体、髄液139検体、尿1検体、計481検体を用いた(表1)。

表1 検体内訳

検体名	検体数
咽頭ぬぐい液	229検体
糞便	112検体
髄液	139検体
尿	1検体
計	481検体

2.2 検体処理

咽頭ぬぐい液は、遠心上清を分離材料とし、糞便はイーグルMEM培地(日水製薬)で10%乳剤とし、抗生物質処理後、遠心上清を使用した。髄液はそのまま

分離材料とした。

2.3 使用細胞

ウイルス分離には、Vero, RD, HeLa, MDCK細胞のうち、常時3種類を併用した。

2.4 培地

細胞増殖には、10%FBS加イーグルMEM培地を、細胞維持には1%FBS,100 μ g/mlKM, 100 μ g/mlGM加イーグルMEM培地を使用した。

2.5 分離

各細胞に分離材料を0.2mlずつ接種し、35 $^{\circ}$ C1時間吸着後維持液を加え、35 $^{\circ}$ Cで回転培養を行った。細胞変性効果(以下CPE)を指標に顕微鏡観察を行い、CPE陰性のものについては3回凍結融解後、2~3代まで継代培養を行った。

2.6 同定

分離ウイルスの同定は、中和試験、赤血球凝集抑制試験あるいはPCR法により実施した。

3. 結果

2002年4月から2003年3月までに分離されたウイルスは、インフルエンザ患者の咽頭ぬぐい液からInfAH3型が64株、B型が32株(図1)、無菌性髄膜炎患者からEcho13型が162株(図2)、Echo25型が1株であった。Echo13型の検体別分離数は、髄液から73株(45.1%)、咽頭ぬぐい液から50株(30.8%)、糞便から38株(23.5%)、尿から1株(0.6%)であった。

その他感染性胃腸炎患者糞便からNV(Genogroup II型)13株、ヘルパンギーナの患者の咽頭ぬぐい液からAdv2型1株、HSV-1が1株が分離された(表2)。

1:薬務衛生課

表2 ウイルス別分離状況 (2002年4月～2003年3月)

年 分離ウイルス 月	2002												2003			計
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3				
Inf AH3	2									5	39	16	2	64		
Inf B		5	1							1		13	12	32		
E13				5	76	64	15	2						162		
E25								1						1		
NV									4	7	1	1		13		
Ad2										1				1		
HSV-1				1										1		
EV型別不明					1						1			2		
分離ウイルス数	2	5	1	6	77	64	16	6	14	41	30	14	276			

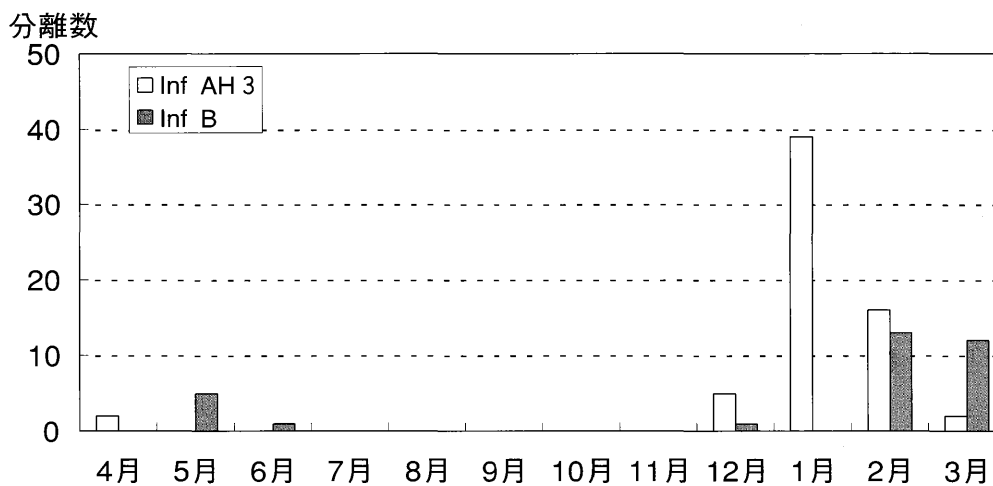


図1 インフルエンザウイルス分離状況

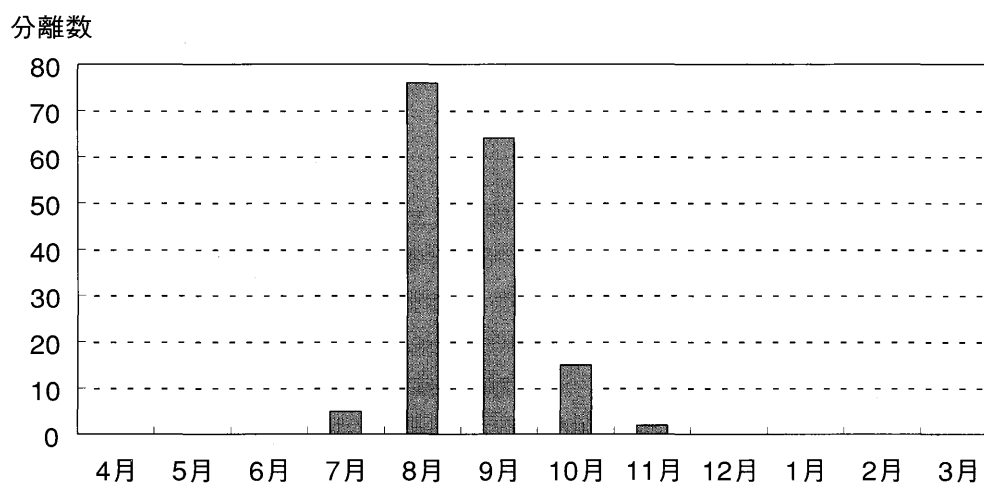


図2 エコーウイルス13型分離状況

4. 考 察

全国の2002/03シーズンのインフルエンザウイルスは、流行の開始時期が前シーズンより約1カ月早い12月から検出された。前半はAH3型、後半はB型が主流の混合流行であった²⁾。本県においても全国の状況と同様であった。

エンテロウイルスは、2002年7月上旬に無菌性髄膜炎を発症した7歳の患児糞便より、Echo13型が分離同定された。その後、8月に入って無菌性髄膜炎患者の検体が急激に増加し、分離数は7月5株、8月76株、9月64株、10月15株、11月が2株の合計162株であった。年齢別分離数では、4歳～8歳がもっとも多く、男女比の差はみられなかった。主な臨床症状は、38～39℃の発熱、嘔吐、頭痛であった。Echo 13型は、厚生省研究班で行われた病原体サーベランスで、1980年に岐阜県から1例分離報告があったのみで、以後2001年第34週まで分離報告がなかった。2001年に和歌山県、福井県、福島県、大阪市などで分離され始め³⁾2002年に本県を含め全国的に大流行に至った。これは今まで本ウイルスの流行がなく、無菌性髄膜炎の好発年齢とされる乳幼児や学童が抗体を保有していないことが大流行につながった要因と考えられる。

本稿を終えるにあたり感染症発生動向調査事業にご協力頂いた関係者各位に深謝します。

文 献

- 1) 筒井理華他：青森県におけるウイルス分離状況 (2001.4～2002.3). 青森県環境保健センター研究報告, 5-7, 2002
- 2) 国立感染症研究所感染症情報センター：〈特集〉インフルエンザ 2002/03シーズン. 病原微生物検出情報月報, 24, 281-283, 2003
- 3) 国立感染症研究所感染症情報センター：〈特集〉無菌性髄膜炎関連エンテロウイルスの動向. 病原微生物検出情報月報, 23, 193-197, 2002

青森県における神経芽細胞腫マス・スクリーニング結果（平成14年度）

小笠原 和彦 川口 愛 金田 量子

Results of Mass Screening for Neuroblastoma in Aomori Prefecture (April 2002 - March 2003)

本県で実施している生後6～7か月児を対象にした神経芽細胞腫マス・スクリーニング（MS）により、平成14年度には新たに7人の神経芽細胞腫（NB）患児を発見した。本県では、昭和59年12月からMSを実施しており、平成15年3月末現在で23万人余りが受検し、発見例は合計で30例となった。これにより、MS開始当初からの患児発見頻度は、7,746人に1例となった。

Key words: Neuroblastoma , VMA , HVA , Mass Screening

1. はじめに

本報では、平成14年度のMS結果とこれまでの年度別検査実施状況並びにNB患児の経過把握と本県におけるNB患児の傾向を把握するため、小児慢性特定疾患申請状況について集計したので報告する。

2. 検査方法

検査方法は、既報^{1)・2)}による。

また、現在のカットオフ値はVMA15, HVA26 $\mu\text{g}/\text{mgCRE}$ としている。

3. 結果

3. 1 平成14年度検査実施状況

表1に年度別検査実施状況を示した。

平成14年度の初回検査件数及び初回検査率はそれぞれ11,196件、90.0%であり、平成13年度（11,146件、86.5%）と比較すると多少増加傾向にあるものの、総体的には横這い状態であった。

平成14年度に、初回検査及び再検査（二次及び三次検査をいう。）を受検した乳幼児のうち41人が医療機関で精密検査を受けたが、そのうち7人が新たにNBと診断された。平成14年度における患児発見頻度は、1,599人に1例であった。

昭和60年度から平成14年度までの検査総数は、245,634件（初回検査232,386件、再検査13,248件）であった。HPLC同時測定法（平成9年度以降）採用後の検査結果では、最終的に医療機関で精密検査を受けたのは164人に上り、その結果16人の患児が発見され

た。この間の患児発見頻度は、4,336人に1例であった。また、MS開始当初からの発見例は合計で30例となり、発見頻度は7,746人に1例となった。

3. 2 平成14年度のNB患児発見例

表2に平成14年度に新たに発見されたNB患児の概要を示した。

平成14年度に新たに発見された7例では、うち3例が初回検査で要精査となりNBと診断された。また、その他3例が再検査で増加傾向を示し、残りの1例が横這い状態であった。

図1にNB患児7例のMS初回検査からのVMA, HVAデータ推移を示した。

症例No.25及び28は、MS初回検査で極めて高値を示し要精査となったが、術後のデータは正常値（カットオフ値未満）若しくはやや高値に終息してきている。また、症例No.27及び30は、検査をする毎にデータが増加傾向を示していたが、術後のデータはいずれも正常値となった。しかしながら、精査を実施した患児のデータは、以後のデータも含めてすべて当所へ報告されないため、その他の患児はその後のデータ追跡が来ず、NBの終息を確認できなかった。

3. 3 小児慢性特定疾患申請状況

表3に平成14年度に申請のあった小児慢性特定疾患申請状況（NBの集計のみ）を示した。

結果は、昨年との状況とほぼ同様の傾向であった。

表1 年度別検査実施状況

年度	初回検査			再検査**			要精査 総数	患児数	適中率	患児発見率
	対象者数*	検査件数	初回検査率	検査件数	再検査率	要精査				
S60年度～H8年度 小計	187,891	163,006	86.8	9,228	5.7	105	105	14	13.3	1 / 11,643
9年度	13,606	12,222	89.8	663	5.4	24	24	1	4.2	1 / 12,222
10年度	13,595	12,105	89.0	623	5.1	16	17	1	5.9	1 / 12,105
11年度	13,147	11,639	88.5	666	5.7	37	39	1	2.6	1 / 11,639
12年度	12,921	11,072	85.7	559	5.0	15	19	3	15.8	1 / 3,691
13年度	12,889	11,146	86.5	699	6.3	20	24	3	12.5	1 / 3,715
14年度	12,434	11,196	90.0	810	7.2	35	41	7	17.1	1 / 1,599
H9年度～H14年度 小計	78,592	69,380	88.3	4,020	5.8	147	164	16	9.8	1 / 4,336
総計	266,483	232,386	87.2	13,248	5.7	252	269	30	11.2	1 / 7,746

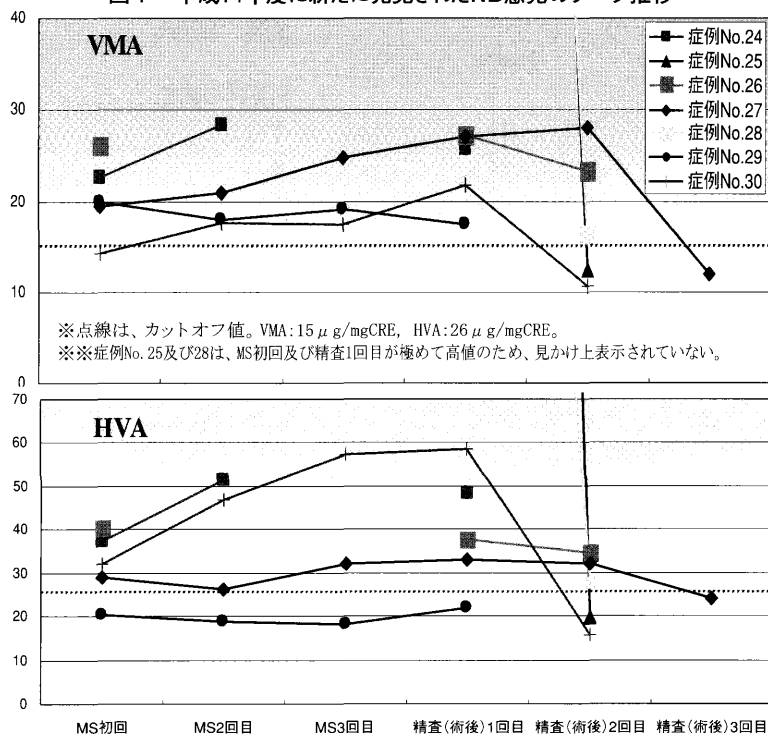
*:対象者数は、人口動態統計の年次出生数。**:再検査は、二次検査及び三次検査をいう。数は、二次と三次の合計。

表2 平成14年度に新たに発見されたNB患児の概要

H14年度 No.	症例No.	性別	MS最終 判定月齢	MS結果(最終)		診断結果	原発部位	病期	手術	化学療法	N-myc 増幅
				VMA	HVA						
1	24	女	8	28.3	51.6	NB	後腹膜	不明	不明	施行せず	検索せず
2	25	男	6	544.6	505.8	NB	左後腹膜	Ⅲ	全摘	施行	なし
3	26	女	8	26.1	40.5	NB	左上縦隔	不明	施行せず	施行せず	検索せず
4	27	女	7	24.8	32.0	NB	仙骨腹側	Ⅲ	部分摘	施行せず	なし
5	28	男	7	290.2	258.0	NB	右副腎	ⅡB	全摘	施行せず	なし
6	29	男	9	19.1	18.1	NB	後腹膜	I	全摘	施行せず	あり
7	30	男	8	17.4	57.3	NB	右副腎	I	全摘	施行せず	なし

※カットオフ値： VMA 15 μg/mgCRE、HVA 26 μg/mgCRE

図1 平成14年度に新たに発見されたNB患児のデータ推移



果実中の1-ナフチル酢酸分析法の検討

山本 明美 村上 淳子 工藤 志保 神 毅統 古川 章子

Examination of the analytical method for 1-naphtylacetic acid in fruits

平成14年度に無登録農薬が全国的に問題となったが、青森県においてもリンゴ栽培に使用されたケースがあり、当センターでもダイホルタン、プリクトラン及び1-ナフチル酢酸の分析を行うこととなった。緊急を要する検査であったため、志賀ら¹⁾の方法を一部変更してリンゴ及びリンゴジュースについて分析を行ったところ良好な回収率が得られたので報告する。

Key words : 1-naphtylacetic acid, chloroform extraction, HPLC

1. はじめに

平成14年度、全国的に社会問題となった無登録農薬であるが、青森県においてもリンゴ栽培に使用されたケースがあり、当センターでもカブタホール（ダイホルタン）、シヘキサチン（プリクトラン）及び1-ナフチル酢酸（ α -ナフタリン酢酸、ナフサク、以下NAAとする）の分析を行うこととなった。NAAに関しては、緊急を要する検査であったため、志賀らの方法に準じてリンゴについて分析を行ったが、分析工程が長く、回収率も十分に得られなかったため、抽出溶媒をクロロホルムに換え、検討を行ったところ工程も短縮され良好な結果が得られたので報告する。

2. 検査方法

2・1 試料

リンゴ、リンゴジュース

2・2 試薬

記載のあるもの以外は、和光純薬工業(株)の試薬を使用した。

- (1) 1-ナフチル酢酸：MERCK(生化学用, 99%以上)
- (2) メタノール：液体クロマトグラフ用
- (3) アセトン：残留農薬試験用
- (4) n-ヘキサチン：残留農薬試験用
- (5) クロロホルム：残留農薬試験用
- (6) ジエチルエーテル：残留農薬試験用
- (7) リン酸：特級
- (8) 2%炭酸ナトリウム溶液：炭酸ナトリウム(特級)
10gに水を加えて500mlとする
- (9) 硫酸(1+1)：硫酸(特級)と水を1:1で混和

して調製する

- (10) セライト (No.545)
- (11) 無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用
- (12) 10mMリン酸ナトリウム溶液(pH 2.6)：リン酸二水素ナトリウム(2水和物)(特級)0.780g, リン酸0.576gを蒸留水に溶解し, 1Lとする

2・3 装置及びHPLC条件

高速液体クロマトグラフ装置：Shimadzu Class VP
(島津製作所)

検出器：蛍光検出器(島津製RF10)

カラム：CAPCELL PAK C₁₈ UG120(ϕ 4.6×250mm,
5 μ m, 資生堂)

移動相：10mMリン酸ナトリウム緩衝液(pH2.6)-アセト
ニトリル (50:50)

測定波長：励起波長290nm, 蛍光波長330nm

流速：1.0mL/min

カラム温度：40℃

注入量：10 μ L

2・4 検量線の作成

NAAをメタノールに溶かして100 μ g/mL標準原液を作成し、この液をメタノールで希釈して検量線用標準液、1, 0.5, 0.1, 0.05 μ g/mLを調製した。この液の10 μ Lを注入し、ピーク面積により検量線を作成した。

2・5 試験溶液の調整

細切均一化した試料50gにリン酸2mL, クロロホルム100mLを加えて3分間ホモジナイズした。セライトを約1cmの厚さに敷いたろ紙を用いて吸引ろ過後、残渣を再びクロロホルム80mLでホモジナイズした。吸引ろ過してろ液を合わせ、2%炭酸ナトリウム溶液50mLを加えて5分間振とうした。この操作を2回繰

り返し，得られた水層を硫酸(1+1)でpH2とし，ジエチルエーテル50mLを加えて5分間振とうした。この操作を2回繰り返して，得られたエーテル層を無水硫酸ナトリウム約20~30gで脱水し，40℃以下で溶媒を留去後，メタノールで2.0mLに定容し試験溶液とした。

なお，リンゴジュースでは，クロロホルムによる振とう時間を30分間とした。

図1に分析方法を示す。どの段階でも，エマルジョンが生じた場合は検液側に加えた。

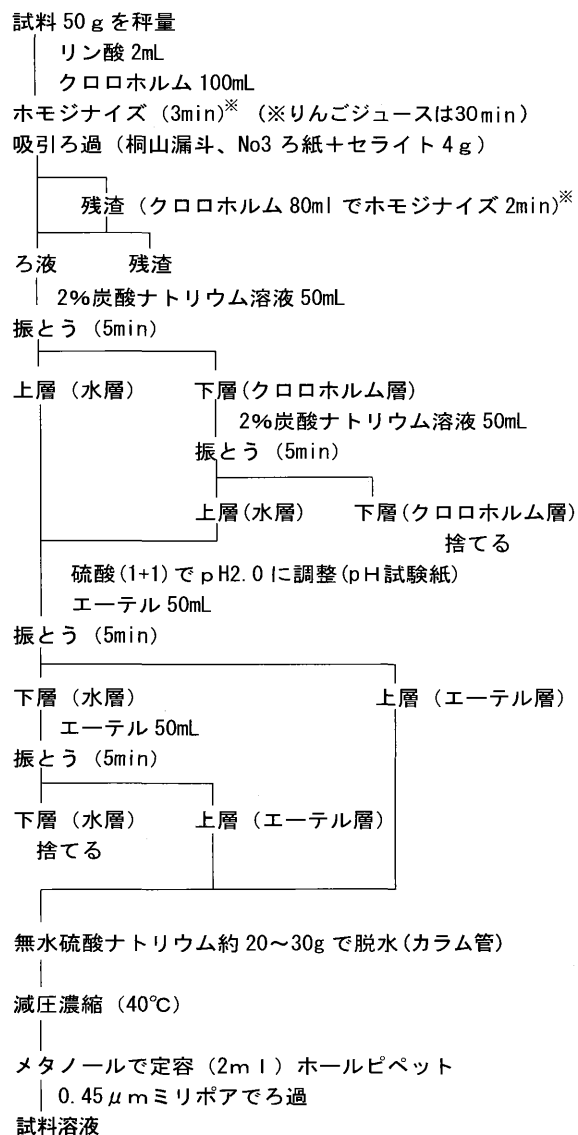


図1 分析方法

3. 結果及び考察

3・1 HPLC移動相の検討

NAAは蛍光を有するため，蛍光検出器による条件の検討を試みた。志賀らの方法は移動相にメタノール+水 (95:5,v) を用い，NAA溶出後アルカリを加え

て蛍光強度を増し，蛍光検出器に導いていた。これは，装置を組み換える必要があるため，移動相を変更しNAAを直接蛍光検出器で感度良く測定できる条件を検討した。励起波長290nm，蛍光波長330nmで測定し，移動相に10mMリン酸ナトリウム緩衝液 (pH2.6)・アセトニトリル (50:50) を使用したところ，保持時間5分程度で妨害成分の影響を受けなかった。また，前述した検量線の直線性も良好であった ($r^2=0.9999$)。本法による定量下限値は0.002 μg/gであった。

紫外吸収検出器においても測定波長272nmで検出できたが，蛍光検出器に比べて感度が悪かった。

3・2 抽出溶媒の検討

リンゴにNAAを添加 (0.02 μg/g) し，志賀らの方法に準じてアセトン抽出を行ったところ，回収率が低く (64.8 ± 2.9 , $n=5$)，抽出液の検討を行った。抽出液をクロロホルムに換えたところ，良好な回収率が得られ (90.7 ± 2.0 , $n=3$) た。又，アセトン抽出→塩析→エーテル層へ転溶の工程が，クロロホルム抽出のみとなり，分析工程も短縮された。同条件でリンゴジュースによる添加回収試験を行ったところ，良好な回収率が得られた (95.3 ± 2.4 , $n=9$)。なお，この方法でブドウについても検討を行ったが，ブドウでは良好な回収率が得られなかった。

本法を用いて県内産のリンゴ及びりんごジュースについて試験したが，いずれからもNAAは検出されなかった。

4. ま と め

平成14年7月に全国的に問題となり，9月には当県のリンゴにおいても使用が認められた無登録農薬であるが，当県では使用農家の農産物については廃棄処分し，その隣接園地のりんごを当センターでも緊急に検査することとなった。十分な検討時間がなかったため，毒性が問題とされているクロロホルムでの抽出を行ったが，リンゴに関しては抽出効率がよく，分析工程も短縮された。

文 献

- 1) 志賀直史，俣野修身，後藤真康：1-Naphthaleneacetic Acidの残留分析法，日本農薬学会誌，1，231-234，1976

水質精度管理実施状況 (平成12年度～14年度)

村上 淳子 木村 淳子¹ 古川 章子

Progress of water quality accuracy control (2000-2002)

平成12年度から14年度にかけて、県内で水質検査を行っている事業所、施設、検査機関10箇所を対象として、水道水質に関する外部精度管理を実施し、 \bar{X} -R管理図を基に評価を行なった。極めて良好な施設がある一方、標準品や測定方法の不適、使用機器の整備不良等によると思われるばらつきや、目標値からのずれも認められ、今後課題を残した施設もあった。しかし回を重ねることによりずれやばらつきが小さくなり、精度管理の目的の一つである、技術の向上は図られていると思われる。3年間の結果を報告する。

Key words : external quality control, \bar{X} -R control chart

1. はじめに

県内には水道水質の検査依頼を受託している検査機関が3、自主測定を実施している水道部、水道企業体が5、検査可能な保健所が1と検査機関は少ないが、それぞれ異なる機器を用い、水道法に基づいて検査を行っている。そこで得られている検査結果の信頼性の確保並びに分析技術の向上を目的として、平成11年度から国の水道事業体に対する精度管理要領に基づき県内の水道事業体及び、各市町村が水質検査を委託している民間の検査機関、公的機関を対象に当センターが試料を調整、配布し結果をとりまとめる方式の外部精度管理を行ってきた。

平成11年度の結果は既に報告している¹⁾ので、今回は平成12年度から14年度に実施した精度管理の結果を報告する。

2. 実施方法

2.1 実施対象：県内8～10検査施設

2.2 実施期間：平成12年度～14年度

2.3 実施項目：

12年度：カドミウム、鉛、マンガン、亜鉛、鉄

13年度：塩素イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、鉄

14年度：総水銀、総硬度

2.4 実施方法：各項目について5回並行測定を行ないその結果及び平均値、分析方法、定量法、検量線濃度、検量点、分析フロー、分析チャートの報告を求めた。

2.5 試料

(1) 試薬

添加用標準液：和光純薬1000ppm標準液

硝酸：和光純薬有害金属用

(2) 試料作成及び送付方法

項目により設定濃度となるように、添加用標準液をホールピペットで正確に量り、2Lメスフラスコに入れメスアップ後、(酸溶液にする場合は1%濃度となるよう2Lメスフラスコに入れる。)20Lポリタンクに入れる。以後同メスフラスコで精製水を18L加え正確に20Lとし、充分混合した後、10個に分配した。

試料はF検定により均一性を確認した後クール宅配便により各施設に送付するか、保冷剤を同封して、直接担当者に配布した。

2.6 統計処理の方法

各施設から得られたデータから \bar{X} -R管理図を求め、評価を行なった。

3. 結果及び考察

3.1 平成12年度

(1) 試料

試料の濃度はカドミウム0.01mg/L、鉛0.05mg/L、マンガン0.05mg/L、亜鉛1mg/L、鉄0.3mg/Lの濃度で1%硝酸溶液となるように調整した。(参加施設8)

作製した試料の均一性はF検定を行ない確認した。(F値はそれぞれカドミウム0.55、鉛0.74、マンガン1.25、亜鉛2.64、鉄1.06と5%水準より

1：東地方健康福祉こどもセンター

小さかった。)

(2) 結果

測定結果及び \bar{X} -R管理図を表1及び図1～5に示した。

\bar{X} 管理図の各図において中心線(実線)は各施設の平均値の平均値を、上部管理限界(一点鎖線)は目標値の110%値、下部管理限界(点線)は90%値を示している。

R管理図において中心線は各施設の範囲の平均値を、上部管理限界(一点鎖線)は平均値に $n=5$ に対応する係数2.116をかけた値、下部管理限界は0を示している。

ア. カドミウム

カドミウムの \bar{X} -R管理図を図1に示したが、どの施設も平均値は管理限界内にあり、範囲もすべて管理限界内にあり良好な結果であった。ICP、フレームレスと2種の測定機器による報告だったが機器の違いによる差は認められなかった。

イ. 鉛

\bar{X} -R管理図は図2に示した。No.3の施設が目標値の139%で上部管理限界を超えた他は良好な結果であった。ただ、No.8の範囲は管理限界内にあったが変動係数は5%を超えていた。

No.3, 8ともフレームレスでの測定であった。

No.1, 6はICPでの測定で、変動係数が小さかった。

ウ. マンガン

\bar{X} -R管理図を図3に示した。

No.2がわずかに目標値の90%の下部管理限界に届かなかったが、各施設とも概ね良好な値であった。

No.4の範囲が上部管理限界からはずれ変動係数も5%を超えた。

エ. 亜鉛

\bar{X} -R管理図は図4に示した。

No.2の平均値が下部管理限界を下回り、No.4が範囲の上部管理限界を超えた。No.3, 4は変動係数が5%を超えた。

No.2, 3はフレームレス法、No.4はICP法での測定であった。

オ. 鉄

\bar{X} -R管理図は図5に示した。

No.2の平均値が下部管理限界に届かず、No.3は170%と上部管理限界を大きく外れた。このため、平均値の平均値も上部管理限界に近くなった。

No.2とNo.8の範囲は管理限界内にあったが、変動係数は5%を超えた。いずれもフレームレス法での測定だった。

(3) まとめ

すべての項目をICPで測定した施設がNo.1, すべてフレームレス法で測定した施設がNo.2, 3, 5, 項目により、ICPとフレームレスを使い分けたのがNo.4, フレームとフレームレスを使い分けたのがNo.7, 8, ICP, フレーム, フレームレスと3種を使い分けたのがNo.6だった。

No.1, 5, 6, 7はいずれの項目も平均値、範囲とも管理限界内にあり、変動も少ない良好な結果を出しており問題はなかった。

No.2は環境中に比較的多く存在するマンガン、亜鉛、鉄で低い値を出し、ブランクが高かったか、標準品の問題ではないかと推測される。No.3は鉛、鉄が高い値であり、亜鉛の変動が大きかった。試料のコンタミあるいは標準品の問題、酸濃度の不足等が原因だったのではないと思われる。No.4はICP測定時の変動が大きく、機器の最適条件からはずれていたためではないかと思われる。No.8は鉛と鉄の変動が大きかったがいずれもフレームレスで測定していた。酸の濃度も検量線範囲も適当と思われるので原因としてはランプの劣化等が考えられる。表4に平成12年度から14年度に実施した項目について、機器ごとの変動係数一覧を示した。

平成12年度について見ると、同じ方法でも変動が小さい施設も大きい施設も有り、一概にICP、フレームレス、フレームどの方法が優れているとはいえないが、最適条件で測定すればいずれの方法でも1～2%の変動で測定できるものと推察された。

メーカーの違いもあるが、機器の最適条件も測定項目により異なるので、いかに機器の特性を把握し、適切な方法で測定しているかで変動係数は異なっていたものと思われる。

3. 2. 平成13年度

(1) 試料

鉄は1%硝酸溶液で0.2 mg/Lとなるように調製した。

又、塩素イオンは6 mg/L、亜硝酸イオンは0.4 mg/L、硝酸イオンは2 mg/Lとなるように調製した。(参加施設10)

(2) 結果

測定結果及び \bar{X} -R管理図を表2及び図6～9に示した。

ア. 塩素イオン

No.10の施設以外すべてイオンクロマト法で測定しており、No.10以外の平均値はいずれも管理限界内であった。範囲はNo.4、10が管理限界を超えたが、各施設の範囲の平均が小さかったため、変動係数はいずれも2%以下であった。

No.10は滴定法で測定しており、試料が低濃度だったため終点があきらかになかったため平均値が高くなったものと思われる。

イ. 亜硝酸イオン

10施設中7施設がイオンクロマト法で測定し3施設が吸光度法で測定していた。No.10は硝酸性・亜硝酸性窒素として結果報告してきたため除外して解析を行った。平均値はいずれも管理限界内にあったが範囲は、No.1が管理限界を超えた。変動係数もNo.1を除き3%以下の良好な結果であった。特に吸光度法を用いたNo.4、7はほぼ目標値を示し、変動係数も1%以下であった。

ウ. 硝酸イオン

8施設がイオンクロマト法を、1施設が吸光度法で測定していた。どの施設も平均値、範囲とも管理限界内にあり、変動係数も3%以下の良好な結果であった。

エ. 鉄

前年度は目標値の90~110%の管理限界から外れた施設が2箇所あったが、今年度は結果を報告した9施設はいずれも平均値、範囲とも管理限界内にあった。

9施設のうち3施設がICP法、4施設がフレームレス法、2施設がフレーム法で測定をしており、フレーム法で測定した施設の平均値が若干高かった程度で、機器による差は認められなかった。また変動係数はいずれも5%以下ではあったがICP法が低く、フレーム法が高い傾向が認められた。(表4)

(3) まとめ

平均値は4項目ともNo.10以外、管理限界内であったが、範囲は3施設が管理限界からはずれた。これは各施設の範囲の平均が小さかったためと考えられる。

また、変動係数はNo.1の亜硝酸で7%となったほかは3%以下でばらつきの少ない良好な結果であった。

鉄は前年測定方法、標準品等に問題があったと思われる施設も本年は前年の結果を検討し、測定を实

施したと考えられ良好な結果であった。

範囲の平均値は前年度の1/2.5となり、変動係数も総じて低くなり、すべて5%以下となり、濃度が前年の2/3であったことを考慮しても全体的に精度が向上したと考えられる。

イオンクロマトでの測定については機器の管理も良好に行われていたと推察され、どの施設も問題のない結果であった。

吸光度法での測定も、変動係数も少なく、目標値に近い良好な結果であった。

滴定法で測定した施設については後日、通常濃度の検体を別途送付し再測定を求めたが、その結果は概ね良好であった。

3. 3 平成14年度

(1) 試料

試料は総水銀、0.0005mg/L、総硬度用としてカルシウム10mg/L、マグネシウム2.5mg/Lの濃度で硝酸1%溶液となるように調整した。(参加施設9)

F値はそれぞれ総水銀2.07、カルシウム1.25、マグネシウム1.41であり、それぞれの平均値は総水銀が0.000501mg/L、カルシウムが10.2mg/L、マグネシウムが2.51mg/Lで総硬度として35.8mg/Lであった。(目標値は総硬度として35.3mg/L)

(2) 結果

測定結果及び \bar{X} -R管理図を表3及び図10~11に示した。

ア. 総水銀

いずれも還元気化原子吸光度法で測定しているが、結果は0.25~0.53 μ g/Lと2倍の差が認められた。平均値が管理限界の90~110%の範囲内にあったのは4施設のみで5施設は下部管理限界以下であった。そのため、平均値の平均値も下部管理限界以下の0.438 μ g/Lとなった。特に、機器の不良により3回測定しかできなかったNo.3の値が低く、この値を除外しても平均値の平均値は0.461 μ g/Lであった。

範囲の管理限界を超えたのは平均値も大幅に限界からはずれていたNo.3であった。機器不良のためと考えられる。

変動係数は、No.3を除きいずれも5%以下であったが、特定の機器を使用した施設の濃度が低い傾向が認められ、機器の特性なのか、標準品の問題なのか、今後検討する必要がある。

イ. 総硬度

9施設中5施設がEDTA滴定法、3施設がイオ

ンクロマト法，1施設が原子吸光光度法で測定していた。平均値は1.44～35.9mg/Lであった。1.44は目標値の1/10以下であるため，除外して処理を行った。（イオンクロマト法で測定していたが，測定条件が不適切であったと思われ，ピーク形状に異常が認められた。）No. 9もイオンクロマト法での測定だが，目標値の69.1%と下部管理限界を下回った。検体が酸性だったことが原因なのか，標準品の問題だったのか，機器の調整不備だったのか検討を要する結果であった。その他の施設の結果は概ね目標値の95%以上であった。

範囲はいずれも管理限界内にあり，変動係数も5%以下と良好であった。

EDTA滴定法を用いた施設ではpH調整を行った後滴定した施設がより目標値に近く，ばらつきも小さかった。

(3) まとめ

平成13年度はいずれの項目も良好な結果が得られたが，本年は機器整備，試料調整，標準品等に問題があったと思われる施設があり，はじめてデータクリーニングされる結果が報告された。この施設は昨年度，陰イオンクロマトでは良好な結果を提出していたが陽イオンクロマト測定には問題があったと推察される。今年度の試料が酸性溶液だったことも原因のひとつと考えられるが，原因を充分調査検討し，今後の検査結果に反映させる必要がある。

又，総水銀について，変動係数は機器不良だった1施設を除き5%以下であったが，半数以上の施設で目標値の90%以下の値を出しており，次年度以降に課題を残した。

4. ま と め

(1) 平成12年度はカドミウム，鉛，マンガン，亜鉛，鉄の金属類の精度管理を行った。

平均値は，鉛と鉄でNo. 3が上部管理限界を超えたが他はいずれも管理限界内であった。

範囲はNo. 4がマンガンと亜鉛が管理限界を超えた。

(2) 平成13年度は鉄と塩素イオン，亜硝酸イオン，硝酸イオンについて精度管理を行った。陰イオンについてはNo.10を除き平均値はいずれも管理限界内の良好な結果であった。

範囲は各施設の平均のばらつきが少なかったため，2～3管理限界からはずれたが，変動係数はいずれも5%以下であった。

12年度管理限界からはずれた施設のあった鉄の当年度の結果は平均値，範囲とも管理限界内に入り，変動係数も5%以下であった。しかも範囲の平均は前年の1/2.5以下になっており，精度が向上していた。

(3) 平成14年度は総水銀及び総硬度で実施したが，総水銀については，平均値が管理限界内に入ったのが4施設と今後課題を残した。また範囲については機器の整備不良だったNo. 3がはずれた。

また，総硬度ではNo. 3がオーダー間違いにより外れ値として除外された。機器の調製，標準品，測定方法に問題があったと思われる。

(4) 精度管理の項目を決定するに当たり，原則として年度により異なる項目を選択したが，前年度問題があった項目も加え，精度管理の目的が達成されているか把握する形の精度管理を実施した。その結果，新規項目では問題があった施設でも次年度実施時には良好な結果を出しており精度管理の技術向上という目的は達成していると考えられる。

しかし新規項目検査において何かしらの問題を呈する施設もあるので，法の基準項目になっている項目については内部精度管理も実施し，技術や機器の管理を恒常的に行なうことを期待したい。

5. 文 献

1) 木村淳子他：水道水質外部精度管理調査結果，青森県環境保健センター研究報告，11，67-72，2000

表1 平成12年度精度管理結果一覧

項目	施設番号	使用機器	最大値	最小値	平均値	範囲	変動係数
Cd	1	ICP	0.0103	0.00989	0.0102	0.00041	1.53
	2	フレームレス	0.0100	0.0094	0.00972	0.00060	2.35
	3	フレームレス	0.00996	0.0092	0.00957	0.00076	3.53
	4	ICP	0.0110	0.010	0.0108	0.00100	3.70
	5	フレームレス	0.0105	0.0104	0.0104	0.00010	0.43
	6	ICP	0.0104	0.00993	0.0102	0.00047	1.82
	7	フレームレス	0.0103	0.0100	0.0101	0.00030	1.12
	8	フレームレス	0.0103	0.00982	0.0101	0.00048	2.06
Pb	1	ICP	0.0497	0.0483	0.0489	0.0014	1.14
	2	フレームレス	0.0492	0.0460	0.0471	0.0032	2.92
	3	フレームレス	0.0730	0.0660	0.0694	0.0070	4.15
	4	フレームレス	0.0505	0.0470	0.0484	0.0035	2.83
	5	フレームレス	0.0534	0.0524	0.0528	0.0010	0.72
	6	ICP	0.0501	0.0495	0.0498	0.0006	0.48
	7	フレームレス	0.0563	0.0528	0.0539	0.0035	2.64
	8	フレームレス	0.0541	0.0478	0.0515	0.0063	5.72
Mn	1	ICP	0.0474	0.0459	0.0468	0.0015	1.30
	2	フレームレス	0.0454	0.0440	0.0447	0.0014	2.30
	3	フレームレス	0.0500	0.0480	0.0490	0.0020	1.40
	4	ICP	0.0565	0.0493	0.0521	0.0072	5.10
	5	フレームレス	0.0503	0.0494	0.0500	0.0009	3.70
	6	ICP	0.0486	0.0478	0.0483	0.0008	0.64
	7	フレームレス	0.0528	0.0500	0.0509	0.0028	2.20
	8	フレームレス	0.0509	0.0503	0.0506	0.0006	0.47
Zn	1	ICP	0.932	0.913	0.917	0.019	1.12
	2	フレームレス	0.845	0.833	0.841	0.012	0.55
	3	フレームレス	1.08	0.940	0.990	0.140	6.06
	4	ICP	0.979	0.818	0.913	0.161	7.36
	5	フレームレス	1.02	1.01	1.01	0.010	0.54
	6	フレーム	1.01	0.993	1.00	0.017	0.77
	7	フレーム	1.03	1.01	1.02	0.020	0.69
	8	フレーム	1.07	1.07	1.07	0.000	0.00
Fe	1	ICP	0.292	0.290	0.291	0.002	0.29
	2	フレームレス	0.266	0.230	0.251	0.036	6.39
	3	フレームレス	0.530	0.510	0.520	0.020	1.36
	4	ICP	0.336	0.297	0.315	0.039	4.96
	5	フレームレス	0.306	0.298	0.302	0.008	1.21
	6	フレームレス	0.299	0.289	0.294	0.010	1.36
	7	フレーム	0.324	0.311	0.319	0.013	2.00
	8	フレームレス	0.302	0.262	0.280	0.040	7.00

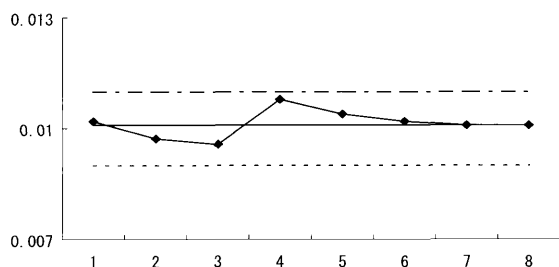


図1-1 Cd X管理図

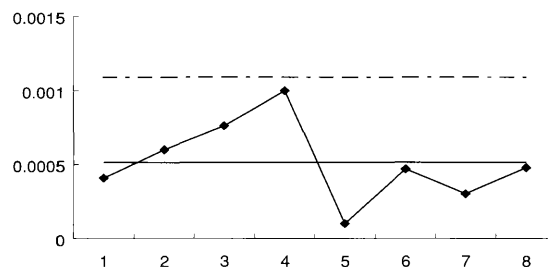


図1-2 Cd R管理図

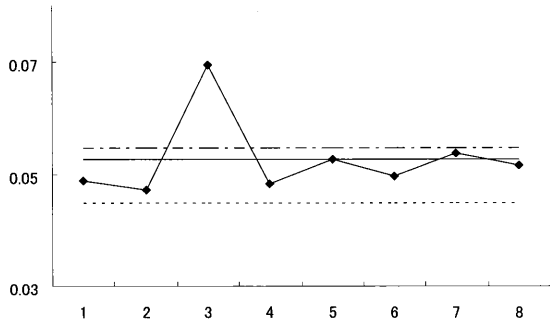


图 2-1 Pb \bar{X} 管理图

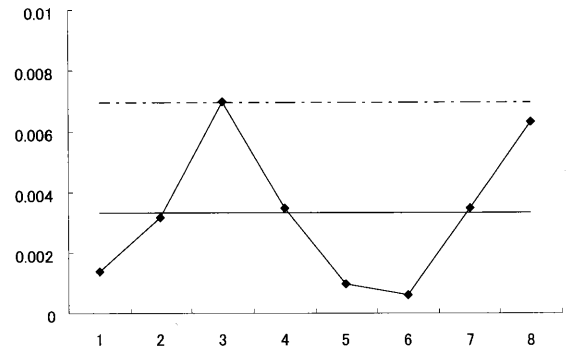


图 2-2 Pb R管理图

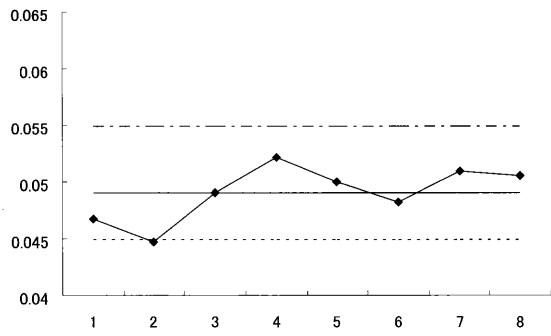


图 3-1 Mn \bar{X} 管理图

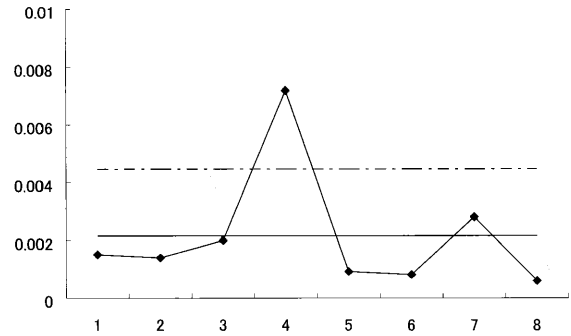


图 3-2 Mn R管理图

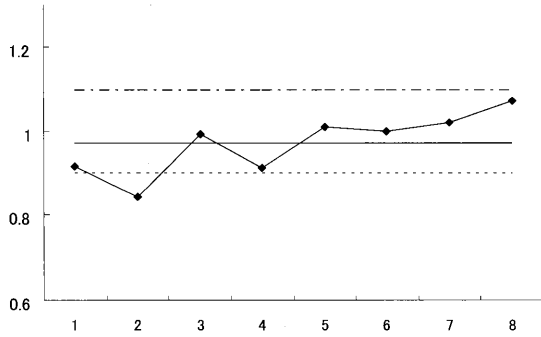


图 4-1 Zn \bar{X} 管理图

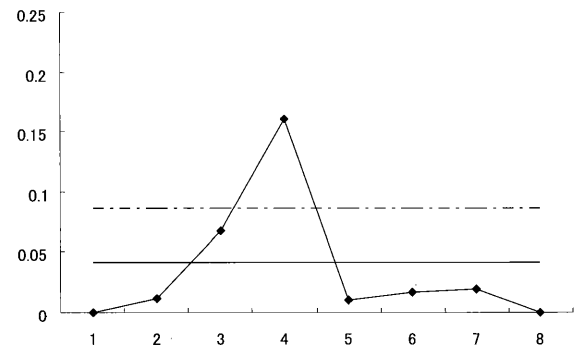


图 4-2 Zn R管理图

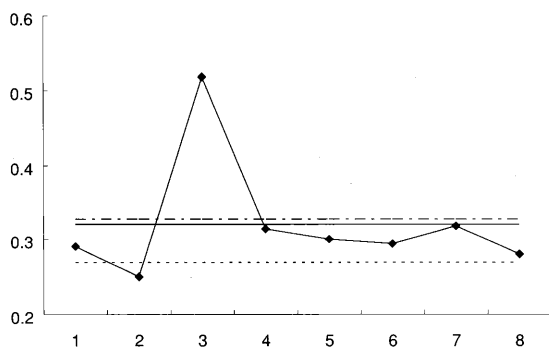


图 5-1 Fe \bar{X} 管理图

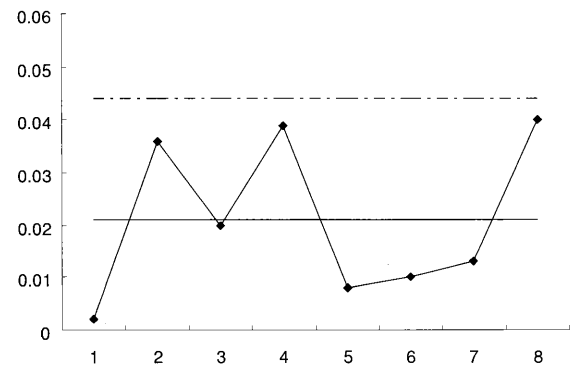


图 5-2 Fe R管理图

表2 平成13年度精度管理結果一覧

項目	施設No.	測定方法	最大値	最小値	平均値	範囲	変動係数
Cl	1	イオンクロマト法	6.00	5.98	5.99	0.02	0.14
	2	イオンクロマト法	6.07	6.01	6.05	0.06	0.44
	3	イオンクロマト法	6.00	5.96	5.98	0.04	0.27
	4	イオンクロマト法	6.74	6.42	6.54	0.32	1.86
	5	イオンクロマト法	5.74	5.67	5.71	0.07	0.46
	6	イオンクロマト法	5.92	5.73	5.85	0.19	1.27
	7	イオンクロマト法	5.85	5.77	5.82	0.08	0.54
	8	イオンクロマト法	6.03	5.94	6.00	0.09	0.66
	9	イオンクロマト法	6.04	5.99	6.01	0.05	0.32
	10	滴定法	8.50	8.20	8.44	0.30	1.59
NO ₂	1	イオンクロマト法	0.449	0.371	0.402	0.078	7.25
	2	イオンクロマト法	0.383	0.359	0.372	0.024	2.66
	3	イオンクロマト法	0.420	0.400	0.408	0.020	2.05
	4	イオンクロマト法	0.400	0.394	0.395	0.006	0.68
	5	イオンクロマト法	0.383	0.367	0.373	0.016	1.61
	6	イオンクロマト法	0.411	0.396	0.401	0.015	1.49
	7	イオンクロマト法	0.381	0.370	0.376	0.011	1.35
	8	イオンクロマト法	0.447	0.430	0.435	0.017	1.79
	9	吸光度法	0.400	0.390	0.394	0.01	0.97
NO ₃	1	イオンクロマト法	2.08	2.04	2.06	0.04	1.06
	2	イオンクロマト法	1.98	1.95	1.97	0.03	0.66
	3	イオンクロマト法	2.08	2.04	2.05	0.04	0.80
	4	イオンクロマト法	2.12	2.05	2.08	0.07	1.33
	5	イオンクロマト法	2.02	1.97	1.99	0.05	1.25
	6	イオンクロマト法	1.94	1.92	1.93	0.02	0.43
	7	イオンクロマト法	2.00	1.94	1.97	0.06	1.17
	8	イオンクロマト法	1.98	1.88	1.93	0.10	1.92
	9	吸光度法	2.07	1.94	2.03	0.07	2.58
Fe	1	ICP	0.202	0.199	0.200	0.003	0.55
	2	フレイムレス	0.199	0.193	0.196	0.006	1.10
	3	フレイムレス	0.200	0.190	0.198	0.010	2.26
	4	ICP	0.217	0.214	0.215	0.003	0.61
	5	フレイムレス	0.202	0.189	0.197	0.013	2.46
	6	フレイムレス	0.210	0.205	0.208	0.005	0.90
	7	フレイム	0.215	0.194	0.204	0.009	4.37
	8	ICP	0.201	0.194	0.197	0.007	1.64
	9	フレイム	0.225	0.208	0.217	0.017	2.79

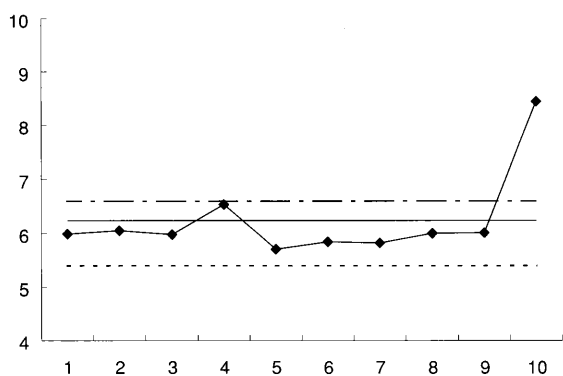


图 6-1 Cl \bar{X} 管理图

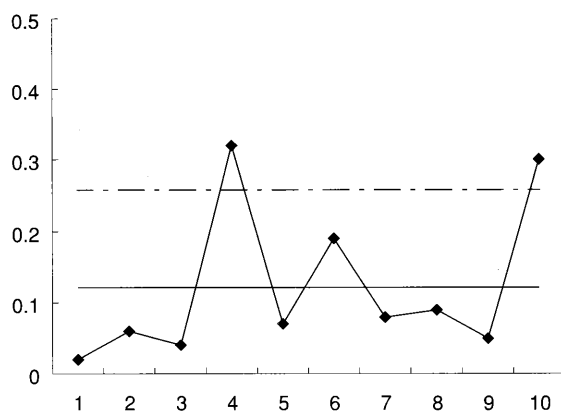


图 6-2 Cl R管理图

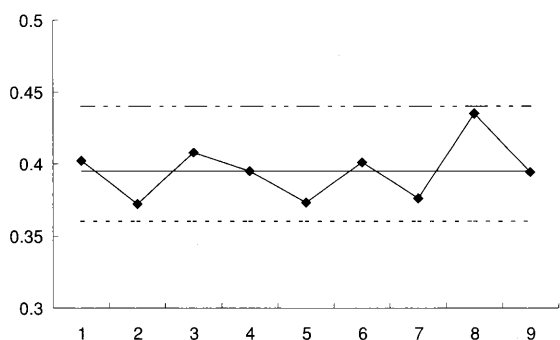


图 7-1 NO₂ \bar{X} 管理图

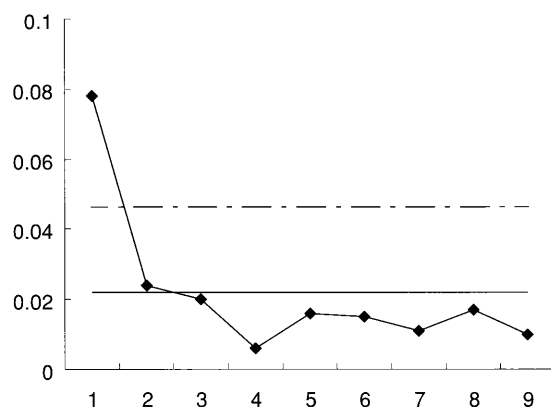


图 7-2 NO₂ R管理图

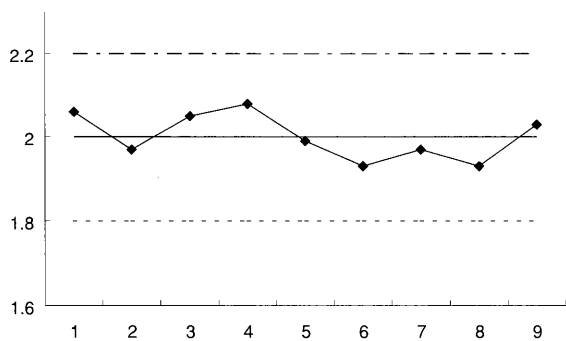


图 8-1 NO₃ \bar{X} 管理图

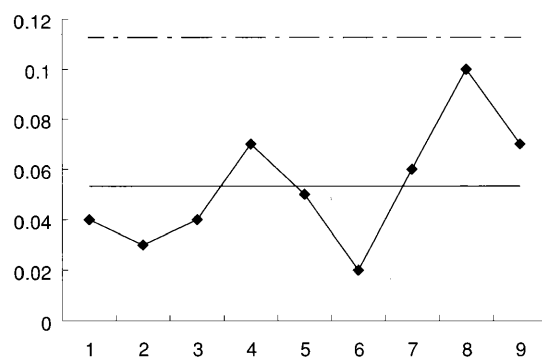


图 8-2 NO₃ R管理图

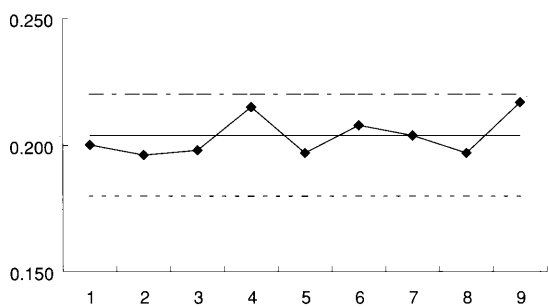


图 9-1 Fe \bar{X} 管理图

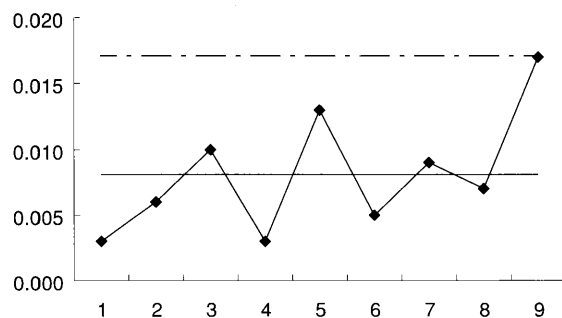


图 9-2 Fe R管理图

表3 平成14年度精度管理結果一覧

項目	施設No.	測定方法	最大値	最小値	平均値	範囲	変動係数
総水銀	1	還元気化原子吸光法	0.414	0.399	0.406	0.015	1.70
	2	還元気化原子吸光法	0.463	0.434	0.448	0.030	2.57
	3	還元気化原子吸光法	0.300	0.210	0.247	0.090	19.2
	4	還元気化原子吸光法	0.380	0.380	0.380	0.000	0.00
	5	還元気化原子吸光法	0.431	0.383	0.401	0.048	5.00
	6	還元気化原子吸光法	0.525	0.510	0.517	0.015	1.10
	7	還元気化原子吸光法	0.538	0.525	0.528	0.013	1.10
	8	還元気化原子吸光法	0.534	0.494	0.507	0.040	3.20
	9	還元気化原子吸光法	0.520	0.490	0.504	0.030	2.66
総硬度	1	EDTA滴定法	36.1	35.8	35.9	0.3	0.36
	2	EDTA滴定法	34.4	33.9	34.2	0.5	0.56
	3	イオンクロマト法	1.50	1.4	1.44	0.1	3.58
	4	EDTA滴定法	35.4	35.0	35.2	0.4	0.48
	5	イオンクロマト法	33.8	32.8	33.4	1.0	1.12
	6	EDTA滴定法	35.0	34.2	34.7	0.8	1.05
	7	原子吸光法	35.7	35.1	35.4	0.6	0.67
	8	イオンクロマト法	24.6	24.2	24.4	0.4	0.58
	9	EDTA滴定法	34.7	34.5	34.6	0.2	0.24

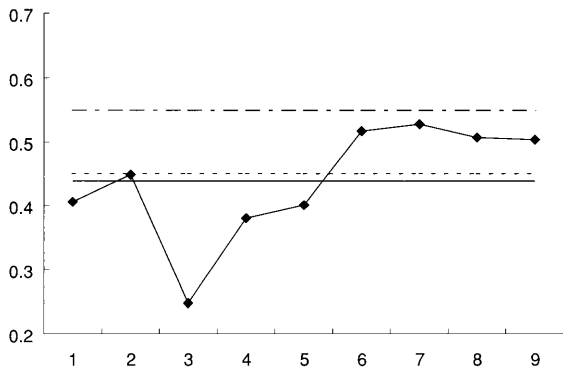


図10-1 Hg \bar{X} 管理図

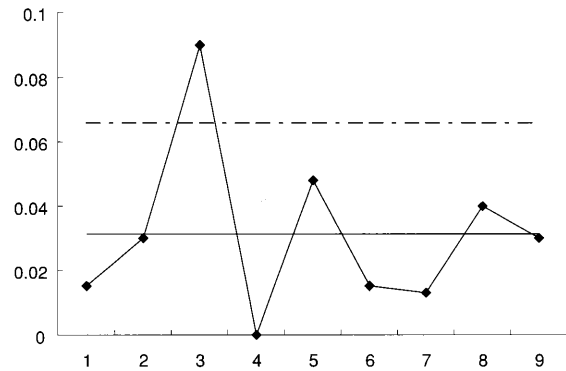


図10-2 Hg R管理図

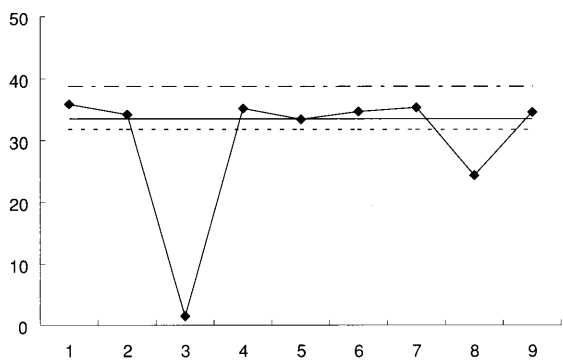


図11-1 総硬度 \bar{X} 管理図

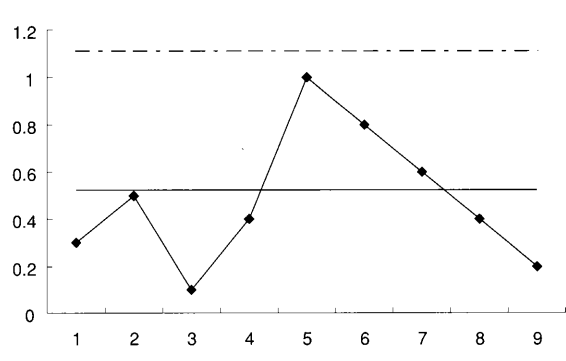


図11-2 総硬度 R管理図

表4 測定方法毎の変動係数一覧

年度	測定項目	測定方法	変動係数										平均
12年度	Cd	ICP	1.53	3.70	1.82								2.35
		フレイムレス	2.35	3.53	0.43	1.12	2.06						1.90
	Pb	ICP	1.14	0.48									0.81
		フレイムレス	2.92	4.15	2.83	0.72	2.64	5.72					3.16
	Mn	ICP	1.30	5.10	0.64								2.35
		フレイムレス	2.30	1.40	3.70	2.20	0.47						2.01
	Zn	ICP	1.12	7.36									4.24
		フレイムレス	0.55	6.06	0.54								2.38
		フレイム	0.77	0.69	0.00								0.487
	Fe	ICP	0.29	4.96									2.63
フレイムレス		6.39	1.36	1.21	1.36	7.00						3.46	
フレイム		2.00										2.00	
13年度	Fe	ICP	0.55	0.61	1.64								0.933
		フレイムレス	1.10	2.26	2.46	0.90							1.68
		フレイム	4.37	2.79									3.58
	Cl	イオンクロマト	0.14	0.44	0.27	1.86	0.46	1.27	0.54	0.66	0.32		0.662
		滴定	1.59										1.59
	NO ₂	イオンクロマト	7.25	2.66	2.05	0.68	1.61	1.49	1.35	1.79			2.36
		吸光光度法	0.97										0.97
	NO ₃	イオンクロマト	1.06	0.66	0.80	1.33	1.25	0.43	1.17	1.92			1.08
吸光光度法		2.58										2.58	
14年度	総硬度	イオンクロマト	3.58	1.12	0.58								1.76
		滴定	0.36	0.56	0.48	1.05	0.24						0.538
		原子吸光光度法	0.67										0.67
	Hg	還元気化原子 吸光法	1.70	2.57	19.2	0.00	5.00	1.10	1.10	3.20	2.66		4.06
													(2.17)*

* 19.2を除いた平均値

八戸市内の金属関係工場周辺地域での浮遊粉じんの粒径分布 —アンダーセンエアースンプラーによる測定結果—

花石 竜治 早狩 進 松尾 章 野呂 幸男

Particle size distribution of suspended particulate matter in the metalworking industrial area in Hachinohe City
- Monitoring results with an Andersen air sampler -

八戸市内の金属関係工場周辺地域で、アンダーセンエアースンプラーを用いて行った浮遊粉じんの粒径分布調査結果について報告する。分析した元素はニッケル、クロムおよびマンガンであったが、これら重金属は粗大粒子の寄与が大きく、したがって固形物の機械的粉碎や汚染土壌の巻き上がりなどが主な発生源と推定された。またニッケルとクロムとでは粒径分布が異なり、発生源箇所が異なることが示唆された。このことはわれわれが過去に行った発生源推定を支持するものであった。

Key words : suspended particulate, size distribution, Andersen air sampler

1 緒 言

青森県では有害大気汚染物質のうち重金属類について、平成11年度から青森市1地点、八戸市2地点で測定を行っている。このうち、八戸市ではニッケル、クロム、マンガン、水銀およびヒ素が春から秋にかけてのいわゆる「ヤマセ」が吹く季節に、定量下限を大きく上回って観測されている。八戸市内には金属関係工場があり、これら重金属類の発生源の推定については既報¹⁾に示したとおりである。この既報¹⁾のなかで、ニッケルとクロムについては発生源工場は同一であるが、工場内の別々の発生源が影響しているのではないかと推測した。すなわち、ニッケルについては鉍石系統のダスト類、クロムについてはスラグの粉じんが発生源であると考えた。発生源が単一のダスト類ならば浮遊粉じん中のこれら元素の粒径分布が同じになるはずであり、金属関係工場周辺地域での浮遊粉じんの粒径分布調査は、発生源を推定する上で、有効と考えられる。これまで、石塚らにより、八戸地域での浮遊粉じんの粒径分布調査が行われた²⁾ことがあるが、重金属については、当時の分析精度の制限により、春夏秋冬の四半期ごとの分析であった。以来、分析方法が改良され、近年では、短期間の試料採取で得られた微量の検体も分析可能になった。そこで、本報告では、平成14年に実施した、金属関係工場周辺地域での大気中の粉じん重量および重金属濃度の粒径分布調査結果について述べる。

2 調査期間と気象条件

調査は平成14年6月4日から14日までの10日間、八

戸市根岸小学校で行った。既報¹⁾の発生源推定で調査した主要な金属関係工場と、根岸小学校および風向頻度などの観測をした八戸小学校の位置関係を図1に示した。

A社は非鉄金属製錬工場、B社は鉄鋼業工場、そしてC社はフェロニッケル製造工場である。ニッケルとクロムについては、既報¹⁾で述べたとおり、フェロニッケル製造工場C社が発生源と推定している。



図1：調査地点（根岸小学校）と気象観測地点（八戸小学校）および主要金属関係工場（A, B, C社）との位置関係

気象条件について、調査期間中の風配図（八戸小学校における1時間値による）を図2に示した。根岸小

学校から東南東ないし南東方向にフェロニッケル製造工場C社がある。この方向からの風の頻度はそれほど多くなかったが、実際には分析できる濃度の試料が採取できた。

調査期間中の天候は、前半が晴れや曇りの日が多く、後半はわずかながらの降水がある日があった。

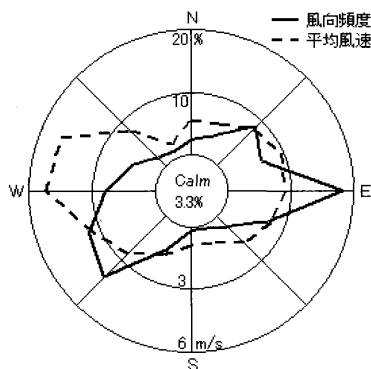


図2：測定期間中の風配図

3 方 法

試料採取装置は、ローボリウムエアサンプラーにアンダーセンエアサンプラーを連結し、アンダーセンエアサンプラーは8段方式のものを用いた。アンダーセンエアサンプラーは、28.3l/minの流速で吸引することが求められるが、実際は、平均28.2l/minでの吸引速度であった。

アンダーセンエアサンプラーの各段に80mmφの石英繊維ろ紙を敷き、またバックアップフィルターにも同じ石英繊維ろ紙を用いた。

試料採取前、採取後の石英繊維ろ紙は、温度20℃、湿度50%のデシケーターの中で恒量とし、粉じん重量を電子天秤ではかった。

重金属類の分析の前処理は、有害大気汚染物質モニタリングの分析方法に準拠して、圧力容器法の硝酸・ふっ化水素酸・過酸化水素分解で行った。分析には石英繊維ろ紙の全量を用いた。粉じんが捕集されている石英繊維ろ紙を細かく刻み、テフロンつぼに入れ、ふっ化水素酸3ml、硝酸5ml、30%過酸化水素水1mlを加えて、圧力容器に格納し、これを200℃で2時間加熱した。放冷後、加熱して一旦乾涸させ、(2→100)硝酸を加えて30分間加熱沸騰させて重金属を溶解し、放冷後、ろ過し、(2→100)硝酸で25mlに定容した。ニッケルとクロムについては標準添加法の電気加熱原子吸光法で、マンガンは検量線法のフレイム原子吸光分析法で定量した。

アンダーセンエアサンプラーによる粒径分布測定

結果の解析には、早狩らが開発した³⁾ Microsoft社 Excel用アドインAndersen Analyzerを用いた。

4 結果と考察

図3に粉じん重量 (Total)、ニッケル、クロム、マンガンの大気中濃度の粒径分布図を示した。

粉じん重量はきれいな二山形を示し、粗大粒子、微小粒子の双方が寄与していた。この二山形の粒径分布は浮遊粉じんの粒径分布でごく一般に見られるものであった^{4,5)}。流体力学半径2.5μm以上の粗大粒子は、固形物の機械的粉砕や汚染土壌の巻き上がりなどに由来すると言われ、一方、流体力学半径2.5μm以下の微小粒子は燃焼などの高エネルギー状態を経て生成したものである。粉じん重量に関しては、この双方が関与していると考えられる。

重金属の分析に際して、テフロンつぼでの酸処理のときに内容物を観察したところ、粒径が細かくなるに連れて、酸に不溶な煤のようなものが増えていった。この煤のようなものは元素状炭素と推測され、粒径が細かいものほど、ばいじんが寄与していることが示唆された。

ところが、ニッケル、クロム、マンガンの重金属に関しては、相対的に粗大粒子の寄与が大きくなっていった。このことは、これら重金属が、ばいじんではなくて、固形物の機械的粉砕や汚染土壌の巻き上がりなどによって生成した粉じんであることを意味する。

ニッケルに関しては、粗大粒子のほうのピークが一山形であり、7μm付近にピークが存在した。ニッケルの発生源と推定されるC社では、ニッケルが2%前後含まれる原料鉱石が野積みされており、原料鉱石の粉じんなどが主要な発生源と推定される。

クロムの大気中濃度の粒径分布を見てみると、粒径分布はニッケルとは異なったものとなっており、ニッケルで高かった7μm付近にはクロムはわずかしこ存在しなかった。クロムは、ニッケルと相補的であるかのように、4μm、10μm付近にピークがあった。このことは示唆的である。すなわち、ニッケルとクロムでは発生源が異なるので、異なった粒径分布をしていると考えられるのである。われわれは既報¹⁾において有害大気汚染物質調査で観測されるニッケルとクロムの大気中濃度の比と、発生源工場から採取したダスト、鉱石、スラグなどの分析値とから、ニッケルについては鉱石系統の粉じんが寄与し、クロムについてはスラグの粉じんが寄与していると推定した。今回のア

ンダーセンエアースンプラーでの調査結果は、そのわれわれの推定を支持している。ただし、クロムの粒径分布が粗大粒子のほうで二山形になっている原因は不明である。単純には、クロムの粉じんとしての発生源が二つあることを意味する。

マンガンは粗大粒子のほうのピークが一山形であり、ピークがブロードになっている。既報¹⁾では、マンガンはいろいろな発生源の影響を受けていると考えたが、ほとんどが粉じんである粗大粒子と結論された。

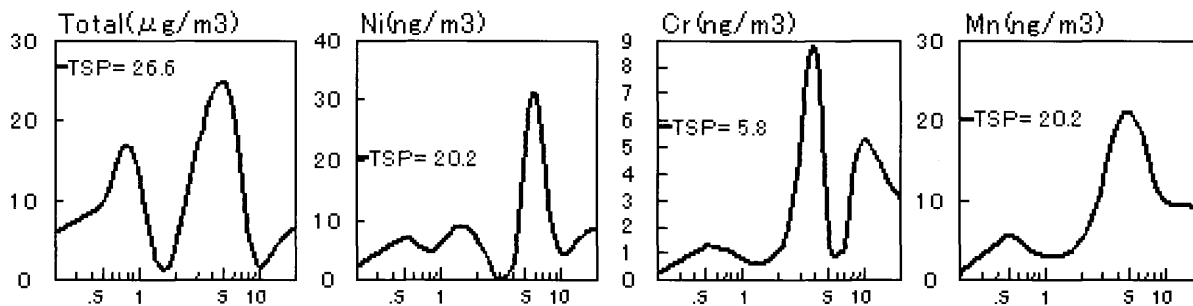


図3：アンダーセンエアースンプラーによる大気中浮遊粉じんの粒径分布。

横軸は流体力学半径 D_p (μm),

縦軸は $dC/d(\log(D_p/\mu m))$, ただし C は粉じん累積重量あるいは重金属の累積濃度。

5 結 論

アンダーセンエアースンプラーを用いて八戸市内の金属関係工場周辺地域で、浮遊粉じんの調査を行った。その結果、粉じん重量は二山形を示し、微小粒子と粗大粒子の双方が寄与していることがわかった。ところが、ニッケル、クロム、マンガンは主に高エネルギー状態を経ないで発生したと考えられる粗大粒子であり、ニッケルとクロムで粒径分布が異なった。このことから、これらの元素に関しては異なった発生源が影響していることが示唆された。

文 献

- 1) 花石 竜治 他：八戸市内の有害大気汚染物質（重金属類）の発生源の推定，青森県環境保健センター研究報告，12，31-41，2001（英文論文）
- 2) 石塚 伸一 他：八戸市における浮遊粉じん及び重金属，水溶性成分の粒径分布，青森県公害センター所報，5，20-29，1981
- 3) 早狩 進 他：環境データ解析用表計算マクロの紹介と解析例（I）—アンダーセン・サンプラー解析アドイン—，大気環境学会誌，35，377-385，2000
- 4) 鈴木 正雄：アンダーセンサンプラーによって得られた浮遊粉じんの粒度分布の作図法の改良—spline関数による補間—，横浜市公害研究所報，

8，23-29，1983

- 5) 遠矢 倫子 他：鹿児島県西域部におけるエアロゾルの動態について—黄砂時におけるエアロゾルの長距離輸送—，鹿児島県環境センター所報，14，37-48，1998

Ⅲ 他誌投稿抄録

他誌投稿抄録

Nrf2 transactivator-independent GST P1-1 expression in 'GSTP1-1 positive' single cells inducible in female mouse liver by DEN : A preneoplastic character of possible initiated cells.

K.Satoh¹, K.Itoh², M.Yamamoto³, M.Tanaka³, M.Hayakari⁴, K.Ookawa⁴, T.Yamazaki⁴, T.Sato¹, S.Tsuchida⁴, I.Hatayama : *Carcinogenesis*, 23(3) 457-462, 2002.

マウス肝の解毒酵素GSTP1-1の発現, 特に薬物による誘導は転写因子Nrf2により制御されていることを明らかにしてきた。本研究では, Nrf2ノックアウト雌マウス肝に発癌剤DEN処理によりGSTP1-1陽性の前癌前駆細胞が誘発されるかどうか調べた。結果は, 正常及びNrf2ノックアウトマウス共にGSTP1-1陽性細胞が出現し, 肝発癌過程におけるGSTP1-1の発現は薬物誘導の機構と異なることが示唆された。

- 1 : 弘前大医学部保健学科
- 2 : つくば大医学部分子発生生物領域
- 3 : 弘前大医学部第2病理学
- 4 : 弘前大医学部第2生化学

Activation of mouse Pi-class glutathione S-transferase gene by Nrf 2 (NF-E 2-related factor 2) and androgen.

H.Ikeda¹, M.S.Serria¹, I.Kakizaki², I.Hatayama, K.Satoh³, S.Tsuchida², M.Muramatsu⁴, S.Nishi¹, M.Sakai¹ : *Biochem. J.*, 364, 563-570, 2002.

マウスのclass-Pi GSTP1-1遺伝子の発現を, Gel Mobility Shift assayとFootprintingで解析した。遺伝子上流に3つのNrf2結合配列と第5イントロンに多くの男性ホルモン応答配列が認められた。後者はクラスターを形成しており, 全体として強い活性を示した。これらは, レポーターアッセイで確認された。

- 1 : 北大医学部生化学
- 2 : 弘前大医学部第2生化学
- 3 : 弘前大医学部保健学科
- 4 : 埼玉医大ゲノム医学研究センター

Anomalous elevation of glutathione S-transferase P-form (GST-P) in the elementary process of

epigenetic initiation of chemical hepato-carcinogenesis.

K.Satoh¹, I.Hatayama : *Carcinogenesis*, 23(7) 1193-1198, 2002.

ラット肝前癌や前駆細胞におけるGST-Pの発現に関し, 免疫化学的, 立体構造学的に検討した。その結果, 肝細胞におけるGST-Pの発現は遺伝子変化よりも遺伝子変化以外の機構によることが示唆された。

- 1 : 弘前大医学部保健学科

介護老人保健施設におけるインフルエンザ対策に関する研究 (2000~2001シーズン)

木村三生夫¹, 鈴木 功², 三上 稔之, 筒井 理華, 石川 和子, 大友 良光, 堺 春美¹, 合田 英雄³ : *臨床とウイルス*, 30 (4) 255-265, 2002.

2000-2001年シーズンにインフルエンザワクチンを接種, 接種後の抗体上昇, 罹患状況について調査を行った。接種前の抗体保有率は高齢者は成人に比べて低い傾向にあり, 特に今シーズンでは高齢者のA(H1N1)に対する抗体保有率が低かった。接種後の抗体上昇は接種前抗体価が高水準の場合, あるいは前シーズンのワクチン既往有りの場合に減弱される傾向がある。今シーズンは, 昨シーズンとワクチン株は異なっているが, 接種後の抗体保有率, 平均抗体価の増加の程度は同程度か昨シーズン以上であり, 良好な抗体上昇が得られ, かなりよく持続されていると考えられる。

- 1 : 東海大学
- 2 : (財)シルバリーリハビリテーション協会
- 3 : (財)阪大微生物病研究会

インフルエンザワクチンに対する年齢群別抗体レスポンスに関する研究 (2000~2001)

堺 春美¹, 太田 和代¹, 浅野 充也², 木村 三生夫¹, 鈴木 功³, 三上 稔之, 筒井 理華, 石川 和子, 大友 良光, 合田 英雄⁴ : *臨床とウイルス*, 30 (4) 266-269, 2002.

現行のインフルエンザHAワクチン1回接種による抗体レスポンスを高齡, 成人, 学童群年齢別に比較した。その結果, 接種前抗体価が低いと抗体レスポンスが高く, この現象は年齢による差はなく, 高齢者でもかわりがないが, 接種前抗体価が高いと抗体レスポンスに頭打ち現象がみられる。全般的には, 不活化イン

フルエンザHAワクチン1回皮下接種に対する抗体レスポンスは3群の年齢別に明らかな違いは認められなかった。

- 1：東海大学
- 2：浅野クリニック
- 3：(財)シルバーリハビリテーション協会
- 4：(財)阪大微生物病研究会

環境研究最前線—十和田湖の水質・生態系調査について

三上 一他：かんきょう，27(7)40-41，2002.

十和田湖では，1986年にCODが環境基準値（AA類型：1mg/L以下）を超えて以降，透明度の低下とヒメマス漁獲量の落ち込みが問題となっている。青森県では，この要因を明らかにし，水質改善・保全に向けて1995-2000年度に国立環境研究所などと共同研究を行った。その結果，十和田湖の水質はヒメマス-ダフニア優占系をもたらす魚類管理の重要性が明らかになった。これを受けて青森・秋田両県では2000年に水質改善とヒメマス資源回復のために，「十和田湖水質・生態系改善行動指針」を策定した。

IV 学会等発表抄録

学会等発表抄録

ラット肝発癌起始細胞におけるGST-Pの発現異常の定量評価。

佐藤 公彦¹, 三浦 富智¹, 佐藤 剛¹, 畑山 一郎：第68回日本生化学会東北支部会, 山形市, 2002, 5. 31-6. 1

立体構造学的解析から, GST-Pの発現量はラットの肝前癌病巣よりも発癌起始細胞で極めて高かった。このことは, GST-Pの通常の酵素機能で説明するよりも, 内因性発癌物質の除去にかかわる結合蛋白としての機能で説明するほうがGST-Pの生理的意義を示すことができる。

1: 弘前大医学部保健学科

ラットの肝前癌細胞および発癌起始細胞におけるGST-Pの量的発現異常とイニシエーションの素過程。

佐藤 公彦¹, 三浦 富智¹, 畑山 一郎：第22回分子腫瘍マーカー研究会, 横浜市, 2002, 10, 2

「ラット肝発癌起始細胞におけるGST-Pの発現異常の定量評価」の要旨参照

1: 弘前大医学部保健学科

ラット肝発癌起始細胞におけるGST-Pの量的発現異常: エピジェネティックイニシエーションの素過程。

佐藤 公彦¹, 早狩 誠², 土田 成紀², 畑山 一郎：第61回日本癌学会, 東京都, 2002, 10. 1-3

「ラット肝発癌起始細胞におけるGST-Pの発現異常の定量評価」の要旨参照

1: 弘前大医学部保健学科

2: 弘前大学医学部第2生化学

Nrf2転写因子ノックアウトマウスの肝発癌感受性: プロモーションの抑制。

佐藤 公彦¹, 伊東 健², 山本 雅之³, 早狩 誠³, 佐藤 剛¹, 土田 成紀³, 畑山 一郎：第75回日本生化学会, 京都市, 2002, 10.14 - 17

Nrf2はマウス肝の解毒酵素GST-Pの発現を調節している転写因子である。今回, Nrf2 KOマウスのDEN肝発癌に対する感受性について検討した。結果は, ヘテロマウスに比べてKOマウスの前癌病巣数は50%に, 病巣面積は25%に低下しており, よりプロモーションの抑制があることが確認された。

1: 弘前大医学部保健学科

2: つくば大医学部分子発生物学領域

3: 弘前大医学部第2生化学

国内産魚介類の腸炎ビブリオ汚染実態

杉山 寛治¹, 大友 良光, その他(大学, 地方衛生研究所等職員) 10名: 第83回日本食品衛生学会学術講演会, 京都, 2002, 5.16-17.

腸炎ビブリオのリスクアセスメントに資するため, 検体の増菌培養液中の耐熱性溶血毒産生性腸炎ビブリオの有無をPCR法でスクリーニング後, 陽性検体を免疫磁気ビーズ法処理して血清型O3:K6菌を検出すると共にMPN-PCR法によりtdh陽性菌数を測定した。その結果, 15種類の魚介類262検体中11検体からO3:K6菌が分離され, 菌数は $3 \sim 240$ で腸炎ビブリオ総数の1/50程度であった。

1: 静岡県環境衛生科学研究所

赤痢菌検査法の設定に関する研究 1. コラボレーティブスタディ結果について

宮原美知子¹, 大友 良光, その他(大学, 指定検査機関, 地方衛生研究所等職員) 26名: 第23回日本食品微生物学会学術総会, 東京都, 2002, 9, 24-25.

食品からの赤痢菌分離法の確立のために, 選択増菌培養後に嫌気培養しPCR法を用いる米国Bacteriological Analytical Manual(検査法I)と検体の増菌培養後更に嫌氣的に選択培養してPCR法を実施する新検査法(検査法II)とを比較するCollaborative study(研究室間共同研究)を実施した。その結果, 検査法IIがfalse negativeが少なく優れていることが判明した。

1: 国立医薬品食品衛生研究所

国内の麻疹流行状況と青森県における動向。

下総 忠夫, 小笠原和彦, 三上 稔之: 第22回青森感染症研究会, 弘前市, 2002, 7. 13

青森県感染症情報センターが平成13年4月に発足して以来, 県内8保健所管内の医療機関から届け出を受けた患者情報を集計し, 解析・評価を加え, 毎週, 週報(月単位では月報)として保健所を通じて医療機関, 市町村, 教育委員会, また青森県庁のホームページに掲載して県民に還元・提供してきた。県内では今年, 麻疹(成人を除く)が, 第14週(4月1日~7日)か

ら第24週（6月10日～16日）までの2ヶ月半も定点あたりの患者数が全都道府県中トップにあったことから、その詳細について報告する。

青森県におけるウイルス分離状況（2000.11.～2002.6.）

筒井 理華, 石川 和子, 三上 稔之, 安保 亘¹
：第21回青森感染症研究会, 弘前市, 2002, 7.13

感染症発生動向調査事業により, 2000年11月～2002年6月まで, 県内の医療機関より採取された材料からウイルス分離実施した。その結果, インフルエンザウイルスAH1型36, AH3型42, B型56, アデノウイルス1型1, 2型4, 3型11, 4型7, 6型1, 型不明2, コクサッキーウイルスB3型1, CA2型1, CB5型2, エンテロウイルス71型1, 型不明5, 小型球形ウイルス1, 水痘・帯状疱疹1陽性1, ヘルペスウイルス1型1, 計173株(45.1%)のウイルスが分離された。本県におけるアデノウイルス群は年間を通して, エンテロウイルス群は夏季を中心に分離され, 全国と同様な傾向が見られた。また, インフルエンザウイルスには3つの型が入れ替わる形で混合流行し, 型の流行に順序の違いはあるものの全国の場合と同様であった。

1：青森県立中央病院

小学校高学年における食品を介さないA群ロタウイルス胃腸炎の集団発生

三上 稔之, 石川 和子, 筒井 理華, 中込とよ子¹, 中込 治¹：第43回日本臨床ウイルス学会, 秋田市, 2002, 6.6

A群ロタウイルスによる感染性胃腸炎は, 冬季を中心に秋季から春季にかけて乳幼児の間で毎年多発している。今回は, 流行時期から少し外れた5月14～16日までの修学旅行中の小学六年生107名中45名が発症した集団感染性胃腸炎の発生事例について, 病原体の検索を行った。その結果, 起因ウイルスとしてA群ロタウイルスが同定されたため, RNA電気泳動とG血清型別を行い, 初発患者からの検体を含め4検体で全て同一のshort patternであった。

1：秋田大学医学部微生物学講座

集団胃腸炎におけるNorwalk Virusの分子疫学的検討 石川 和子, 筒井 理華, 三上 稔之, 大友 良光,

畑山 一郎, 宇田川悦子¹：第56回日本細菌学会東北支部総会, 盛岡市, 2002, 8.29

2001年4月24日に青森市内に宿泊していた修学旅行者100名中81名が発症(A事例), 5月2日には弘前市近郊のN小学校において115名中70名が発症(B事例)する食中毒疑い事件が連続して発生した。A事例では, 発症者便15検体中7検体(EM法で5検体, PCR法で5検体からそれぞれSRSV粒子, NV遺伝子を検出)が陽性で, EIA法及びキャプシド領域のPCRから検出されたNVはすべてGII型であった。しかし, サザンハイブリダイゼーションにより2種類のウイルスの存在が示唆された。B事例では13検体中7検体(EM法で4検体, PCR法で7検体)が陽性で, PCRから検出されたNVはすべてGII型であった。A事例5検体, B事例7検体をシーケンスした結果, A事例はMexico Virus, B事例はMelksham Virusと類似した株であることが判明した。両事例ともNVのGII型による集団胃腸炎であったが, 各々相互の関連性は認められなかった。A事例においては2種類のウイルスが, B事例は同一のウイルスが関与したものと考えられた。

1：国立感染症研究所

青森県において連続発生したNorwalk virusによる集団胃腸炎事例

石川 和子, 筒井 理華, 三上 稔之, 宇田川悦子¹：第43回日本臨床ウイルス学会, 秋田市, 2002, 6.6

2001年4月24日に青森市において修学旅行の生徒、教員100名中81名が発症する集団食中毒(A事例)と5月2日に弘前市近郊のN小学校において小学生、教員、調理従事者115名中70名が発症する感染症(B事例)が連続して発生した。A事例では, 発症者便21検体中7検体(EM5検体あるいはPCR5検体からそれぞれSRSV粒子, NV遺伝子を検出)が陽性であった。PCR産物5検体についてのサザンハイブリダイゼーションでは2種類のウイルスが存在することが推察された。B事例では13検体中7検体(EM4検体, PCR7検体からSRSV粒子, NV遺伝子を検出)が陽性であった。PCR産物7検体をシーケンスした結果, 同一のウイルスであることが明らかになった。A事例では, 2種類のウイルスが, また, B事例では, 同一ウイルスが関与したものと推測された。しかしながら, 感染源, 感染経路は特定に至らなかった。

1：国立感染症研究所

ホタテガイ貝殻焼成粉末のホルムアルデヒド吸着・分解作用について

山本 明美, 坂牛美由紀, 村上 淳子, 古川 章子:
第39回全国衛生化学技術協議会年会, 山形市, 2002,
10. 24-25

当県において問題となっている水産廃棄物のホタテ貝殻を付加価値の高い商品に加工する, 産業の育成を目的とした研究事業の一環として, ホタテ貝殻焼成粉末による揮発性有機化合物 (VOC) の吸着・分解等に関する基礎的な調査を行った。シックハウス症候群といわれる健康障害で特に問題となっているホルムアルデヒドの吸着・分解効果について, 100℃間隔で焼成したホタテ貝殻焼成粉末と石灰石で見たところ, 300℃以下及び800℃以上で焼成した貝殻と700℃以上焼成石灰石で効果がみられた。特に低温焼成貝殻では一度湿潤させた後も良好な吸着・分解効果が得られ, 壁剤等としても適用可能であることが判明した (本報告の報文の項を参照)。

陸奥湾におけるホタテガイの下痢性貝毒調査結果

神 毅統, 葛西恵理子, 三浦 啓徳, 古川 章子,
中谷 実¹, 今井美代子², 濱野 米一³, 伊佐山 豊⁴:
第39回全国衛生化学技術協議会年会, 山形市, 2002,
10. 24-25

下痢性貝毒の毒成分はOA, PTX, YTXの3群に大別されるが, マウスを用いる現行の公定法では特異性が低く毒成分毎の測定は不可能である。さらに, マウスの管理, 分析の感度及び精度等でも問題がある。これらの欠点を補うため, 近年開発された下痢性貝毒の主成分であるOA群を検査対象とするELISA法の有用性について報告する。

- 1: 青森県環境政策課
- 2: 青森県水産総合研究センター増養殖研究所
- 3: 大阪府立公衆衛生研究所
- 4: 青森県薬剤師会衛生検査センター

中小都市河川の水質汚濁特性 — 赤川における泡の発生事例

三上 一他: 第29回環境保全・公害防止研究発表会,
宮崎市, 2003, 1. 23-24.

青森市東部を流れる赤川では, 2002年の春先の泡による水質汚濁が発生した。水質調査及び泡の構成成分分析の結果, 酸性河川である駒込川からの用水と中性

河川である赤川の河川水が混合し, 弱酸性となった結果, 溶解性の鉄, アルミニウム, リンが凝集沈殿反応を引き起こしたためと考えられた。

青森県における陸水の酸中和能

三上 一他: 第37回日本水環境学会, 熊本市, 2003,
3. 4-7.

「青森県環境保健センター研究報告 No.13」と同じ。

編集者 畑 山 一 郎

青森県環境保健センター研究報告

(平成14年度)

平成16年3月発行

編 集 〒030-8566 青森市東造道1-1-1
発 行 青 森 県 環 境 保 健 セ ン タ ー
所 長 福 夢 寛 二
電 話 (017)736-5411 FAX (017)736-5419
印 刷 〒030-0964 青森市南佃1-17-41
会社名 (株)精工プロセス
電 話 (017)741-3011 FAX (017)741-2577

(環境保護の為、再生紙を使用しています。)

