

ISSN 0914 - 0301

# 長 崎 県 衛 生 公 害 研 究 所 報

ANNUAL REPORT OF NAGASAKI PREFECTURAL INSTITUTE  
OF PUBLIC HEALTH AND ENVIRONMENTAL SCIENCES

- 2 0 0 2 -

(平成14年度業績集)

第48号

長 崎 県 衛 生 公 害 研 究 所  
NAGASAKI-KEN EISEI KOGAI KENKYUSHO

## ま え が き

衛生公害研究所は、昭和26年に衛生研究所として発足し、その後昭和48年に衛生公害研究所に改組されて、これまで本県の保健衛生行政及び環境公害行政の科学的・技術的中核機関として、県民の健康保持と生活環境の保全に寄与してきましたが、近年の急速な社会環境の変化に伴い、衛生公害研究所を取り巻く環境も大きく変化し、現在大きな変革の時に直面しております。

このため、県においては、平成12年に県環境審議会へ「新衛生公害研究所のあり方」について諮問するとともに、環境審議会の提言を踏まえて、平成13年3月に「新衛生公害研究所基本構想」を策定し、現在この基本構想に基づき、施設整備計画及び機能・業務の見直し等について検討が行われているところです。

このうち、機能・業務の見直しに関しては、基本構想において、調査研究機能の充実のほか、企画調整機能、教育研修機能、情報収集発信機能の充実強化やルーチン的な業務で民間で対応可能な業務については民間に委託するとの方向が示されておりましたが、その後、本年3月に全庁的な「業務見直し実施計画」が示され、衛生公害研究所の業務についても主に環境監視業務を中心に年次計画的に民間への外部化方針が明確化されました。

このため、衛生公害研究所としては、これらの方針を踏まえて、関係課と業務の外部化について具体的な協議を行うとともに、併せて、今後機能強化を図るとされている調査研究機能や企画調整機能等の充実強化に向けた新たな業務についても鋭意検討協議を行っているところです。

このほか、本年4月には、衛生公害研究所を含む県の7つの試験研究機関（公設試）を連携統括する組織（科学技術振興課）が政策調整局内に新設され、衛生公害研究所も連携組織の一員として他の公設試や産学官等の連携のもとに技術分野を融合した調査研究や科学技術の振興を図ることが求められることとなりました。

このことは、これから調査研究機能の充実強化を図ることとしている衛生公害研究所にとっては、一面においては追い風のようなでもあり、また一面においては衛生公害研究所の実力が問われる大変厳しい組織改正と危惧しておりましたが、平成16年度の連携プロジェクト研究テーマの審査において、衛生公害研究所提案の「バイオマスを有効利用した循環型モデル地域づくり」が研究推進委員会の高い評価を受けて採択され、来年度から3カ年計画で衛生公害研究所が主管公設試となって他の公設試等の協力を得ながら研究を実施していくこととなっております。

このように、衛生公害研究所は、現在施設整備計画や機能・業務の見直し、産学官等による連携研究への取り組みなど多くの課題を抱え、まさに変革の時に直面しておりますが、関係課等と連携を図りながら所をあげてこの難局に立ち向かって参りたいと考えておりますので、皆様方のご理解、ご支援をお願いいたします。

平成15年11月

長崎県衛生公害研究所長 渡部哲郎

# 目 次

## I 報文

1. 長崎県における大気環境の特徴  
ー平成14年度大気汚染常時監視結果の解析と長期変動解析ー 1
2. イボニシに関する環境ホルモン影響調査 18
3. 血中 PCQ 測定における真空採血管の影響について 23
4. ダイオキシン分析におけるフタル酸エステル類の妨害 28
5. 藻類中の有機化学物質の検索 36
6. マルチプレックスPCRを用いた食中毒起因菌の一括検出方法 43

## II 資料

1. 長崎県における大気汚染常時測定局の測定結果(2002年度) 57
2. 長崎県における酸性雨調査(2002年度) 66
3. 長崎県地域防災計画に係る環境放射能調査(2002年度) 71
4. 溶融スラグの化学的安全性試験結果 74
5. 大村湾の水質調査結果(2002年度) 76
6. 養殖カキを用いた内湾環境修復に関する研究(その2) 80
7. 大村湾の浄化・生態系回復に関する研究(2002年度) 83
8. 藻場による水環境改善に関する研究 91
9. 諫早湾干拓調整池等水質調査結果(2002年度) 96
10. 諫早湾干拓調整池の植物プランクトン及び底生生物調査結果(2002年度) 102
11. 硝酸性窒素汚染対策調査 106
12. 産業廃棄物埋立最終処分場における浸透水等調査結果(2002年度) 110
13. 長崎県における内分泌攪乱化学物質実態調査(2001～2002年度) 112
14. 健康食品中の医薬品成分の検査結果 119
15. 長崎県における日本脳炎の疫学調査(2002年度) 121
16. 長崎県におけるインフルエンザの疫学調査(2002年度) 124
17. 感染症サーベイランスにおけるウイルス分離(2002年度) 127
18. 長崎県立食品衛生微生物検査施設における内部精度管理試験の試行 131
19. 細菌性呼吸器感染症PCRスクリーニング法の検討 136

## III 資料、データ

1. 長崎県における放射能調査結果(2002年度) 143
2. 大村湾及び大村湾流入河川水質測定結果(2002年度) 146
3. 地下水調査結果(2002年度) 149
4. 産業廃棄物最終処分場調査結果(2002年度) 150
5. 工場・事業場排水調査結果(2002年度) 152
6. 鉱泉分析結果(2002年度) 153
7. 水道水監視項目調査結果(2002年度) 156
8. 食品中残留農薬調査結果(2002年度) 157
9. 油症検診受診者の血中 PCB,PCQ 調査結果(2002年度) 158
10. 環境中のダイオキシン類調査結果(2002年度) 159
11. 食品・陶磁器などの収去検査結果(2002年度) 163
12. 畜水産食品中の合成抗菌剤などの検査結果(2002年度) 163

## IV 学会発表・他誌掲載論文抄録

1. ポリフェノール類の食中毒等起因細菌に対する抗菌活性の再評価 165

# CONTENTS

## I RESEARCHES AND STUDIES

1. Features of the Air Environment in Nagasaki Prefecture — Long-term Fluctuation Analysis and Analysis of the 2002 Fiscal Year Air Pollution Continuous Monitoring Result —	1
2. Effects of Environmental Endocrine Disruptors in <i>Thais clavigera</i> in Nagasaki Prefecture	18
3. Effect of the Vacuum Blood Collection Tube in the Measurement of Polychlorinated Quaterphenyls(PCQs) in the Blood	23
4. Disturbance of Phthalic Acid Esters for Analysis of Dioxins	28
5. Research of Organic Compounds in Seaweed	36
6. The Simultaneous detection method of 18 species of Food-born Pathogenic Bacteria by Multiplex PCR.	43

## II TECHNICAL REPORTS

1. Measurement of Air Pollution by Monitoring Stations (2002)	57
2. Acidity and Ion Concentrations in Rain Water (2002)	66
3. Radioactivity Survey Data in Nagasaki Prefectural Disaster Prevention Plan (2002)	71
4. Analysis of Molten Slag	74
5. Water Quality of Omura-Bay (2002)	76
6. Inner Bay Environmental Restoration by Oyster Culture(No.2)	80
7. Reserch on the Purification and the Ecosystem Restoration of the Omura-Bay( No.2)	83
8. Research on an Improvement of the Water Environment by the Alga-place	91
9. Water Quality of the Detention Pond Originated from Isahaya-bay Land Reclamation (2002)	96
10. Phytoplankton and Benthos of The Detention Pond Originated from Isahaya-bay Land Reclamation	102
11. Investigation of Ground Water Contaminated by Nitrate - Nitorogen	106
12. Results of an investigation,such as osmosis water in the waste reclamation last disposal place	110
13. Survey of Enviromental Endocrine Disrupters in Nagasaki Prefecture (2001 ~ 2002)	112
14. Inspection of the Medical Supply Component in Health Food	119
15. Epidemic of Japanese Encephalitis in Nagasaki Prefecture(2002)	121
16. Epidemic of Influenza in Nagasaki Prefecture(2002)	124
17. Virus Isolation on Surveillance of Infection Disease(2002)	127
18. Estimation of Nagasaki Prefectural data in Internal Quality Control Investigation(2002) (The microorganism department)	131
19. A study of the PCR screening for bacterial respiratory infection	136

## III TECHNICAL REPORTS(DATA)

1. Radioactivity Survey Data in Nagasaki Prefecture(2002)	143
2. Water Quality of Omura-Bay and Rivers Inflowed in to Bay(2002)	146
3. Water Qualities of Ground Water(2002)	149
4. Survey Data of the Leachate from Final Disposal Site for Industrial Wastes(2002)	150
5. Effluent Qaulities of Factories and Establishments(2002)	152
6. Water Qualities of Hot Springs in Nagasaki Prefecture(2002)	153
7. Tap Water Quality in Nagasaki Prefecture(2002)	156
8. Pesticide Residues in Foods (2002)	157
9. PCB and PCQ Concentration in Human blood on Yusho Examinations(2002)	158
10. The Survey Data of Dioxins in Environmental Media (2002)	159
11. Survey Data of Synthetic Antibacterials in Livestock and Marine Products(2002)	163
12. Survey Data on Random Examination of Foods and Porcelains(2002)	163

IV ABSTRACTS IN OTHER PUBLICATIONS	165
------------------------------------	-----

# I 報 文

# 長崎県における大気環境の特徴

## — 平成14年度大気汚染常時監視結果の解析と長期変動解析—

森 淳子・竹野 大志・香月 幸一郎・白井 玄爾

### Features of the Air Environment in Nagasaki Prefecture

#### Long-term Fluctuation Analysis and Analysis of the 2002 Fiscal Year Air Pollution Continuous Monitoring Result

Atsuko MORI, Taiji TAKENO, Koichiro KATSUKI and Genji SHIRAI

Long-term fluctuation analysis of the air environment in Nagasaki Prefecture was carried out.

The number of the fixed source in the Nagasaki prefecture became about the double in past 30 years. And, though multiple and large thermal power plant have been located, according to pollution prevention countermeasure, etc., the air environment has secularly been improved on sulfur oxide and nitrogen oxides in the general environment measurement station.

The car ownership unit number became about 4 times for 30 years. In this interval, the concentration of nitrogen dioxide is in the upward trend in Motor Vehicle Exhaust Monitoring Stns. in Nagasaki and Sasebo City.

For recent 2 years, the suspended particulate matter has exceeded environmental standard in most station in the prefecture. Though main cause of the environmental standard excess is the yellow sand, except for the yellow sand swoop day, there is a case of becoming high density with the nitrogen dioxide, and it is necessary to verify from the viewpoint of the local pollution.

On the photochemical oxidant, the condition that environmental standard was exceeded since the observation start in most station continues. Since 1980's, oxidant concentration is in the upward trend. In the future, it is necessary to investigate the cause including transfer of the intercontinental of the oxidant, etc..

Key words: Air pollution, Monitoring station, Long-term fluctuation analysis

キーワード: 大気汚染, 常時観測局, 長期変動解析

### はじめに

長崎県における大気環境調査は、大気汚染防止法に基づき1971年度に開始されている。その後、九州電力株式会社相浦発電所(1973年、1976年)、電源開発株式会社松島火力発電所(1981年)、九州電力株式会社松浦発電所(1989年)、電源開発株式会社松浦火力発電所(1990年、1997年)、と大型発生源の立地に対応し、順次大気環境監視システムを充実、拡大して今日に至っている。

平成14年度の大気汚染常時監視結果については、別途資料として報告しているが、ここでは昨年度の監視結果のなかから、特徴的な大気現象を解析すると

もに、長期変動を検証することによって、常時監視体制の成果と今後の課題を検証する。

### 大気汚染発生源の変動

#### 1 固定発生源

長崎県下には、平成14年3月現在大気汚染防止法の対象となる固定発生源のうちばい煙発生施設が1,711施設、粉じん発生施設は881施設ある。1972年(昭和47年)以来の施設数の推移を図1に示す<sup>1)2)3)4)5)6)</sup>。

なお、長崎県内には、大型の大気汚染物質発生施設として火力発電所が立地する。これらの概要を表1に示す。発電開始から現在まで、環境保全協定値を超え

たことはない。

2 移動発生源

主要な移動発生源である県内の自動車保有台数は、平成14年度末現在871,117台で、平成13年度同期とくらべ約1万台増加しており、この10年間で約16%増加し

ている。昭和47年以來の保有台数の推移を図2に示す1)2)3)4)5)6)。

3 排出量

県内の硫黄酸化物と窒素酸化物の発生量の推移を図3に示す。

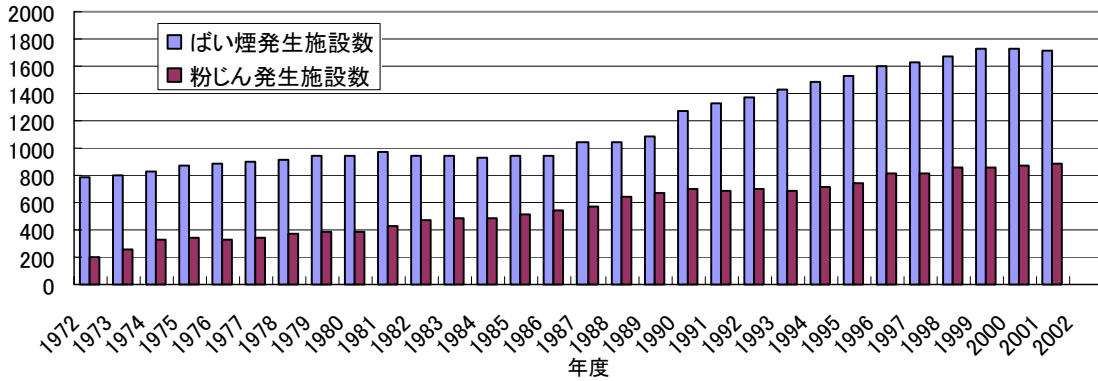


図1 長崎県内大気汚染物質排出事業所数の推移

表1 長崎県内の主な火力発電所と長崎県及び立地自治体との環境保全協定値

	硫黄酸化物 排出量(Nm <sup>3</sup> /時) 濃度(ppm)	窒素酸化物 排出量(Nm <sup>3</sup> /時) 濃度(ppm)	発電開始年度
九電(株)松浦1号機	221Nm <sup>3</sup> /時 100ppm	139Nm <sup>3</sup> /時 60ppm	1989年度
九電(株)松浦2号機	123Nm <sup>3</sup> /時 42ppm	111Nm <sup>3</sup> /時 36ppm	—
電発(株)松浦1号機	305Nm <sup>3</sup> /時 100ppm	191Nm <sup>3</sup> /時 60ppm	1990年度
電発(株)松浦2号機	235Nm <sup>3</sup> /時 80ppm	186Nm <sup>3</sup> /時 60ppm	1997年度
九電(株)相浦1号機		170ppm	1973年度
九電(株)相浦2号機	828Nm <sup>3</sup> /時	150ppm	1976年度
電発(株)松島1号機		300ppm	1981年度
電発(株)松島2号機	804Nm <sup>3</sup> /時	300ppm	1981年度

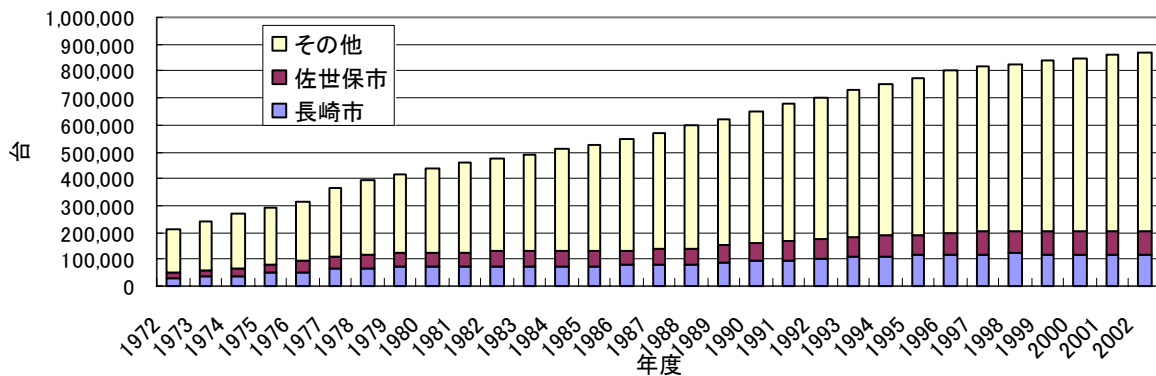


図2 自動車保有台数の推移(軽自動車を除く総計)

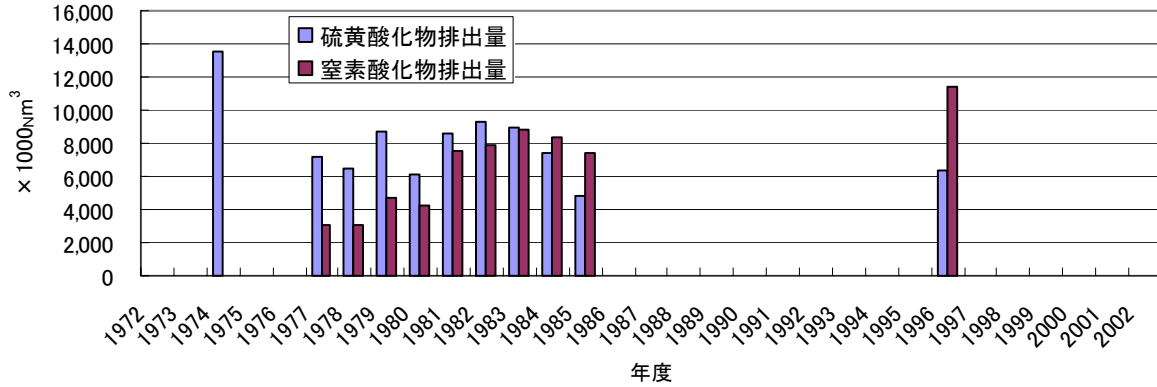


図3 硫黄酸化物と窒素酸化物の発生量の推移

昭和49~ 60年度:長崎県大気汚染調査結果 平成8年度:1996年 環境庁大気汚染物質排出量総合調査

### 硫黄酸化物、窒素酸化物の長期変動

#### 1 二酸化硫黄

各測定局観測開始以来の1時間値最高値の経年変化を図4に、日平均値の2%除外値の経年変化を図5に、県下各地域ごとに示した<sup>1)2)3)4)5)6)</sup>。

1時間値最高値の経年変化では、島原市役所局、多良見町役場局など、中小の固定発生源が立地する測定局において過去に環境基準を短期的評価で超過した経過があったが、現在では基準の超過はない。

1986年度(昭和61年度)以降、佐世保市、松島、松浦火力発電所周辺において、環境基準を超過する局があったが、一部桜島火山の影響があったことも確認されている<sup>7)</sup>。

一方図5に示す日平均値2%除外値の経年変化では、長崎市、佐世保市の局などを中心に人為活動の活発な測定局において1970年代(昭和45~ 54年度)環境基準を長期的評価において超過した局もあったが、低硫黄燃料への転換、規制の徹底などにより経年的に減少傾向を示し、現在では環境基準の約1/4のレベルで推移している。

なお、相浦、松島、松浦各火力発電所周辺局においては、発電開始前後において大きな二酸化硫黄濃度の変動はない。

#### 2 一般環境局の二酸化窒素

各測定局観測開始以来の日平均値年間98%値を図6に県下各地域ごとに示した<sup>1)2)3)4)5)6)</sup>。

1970年代、長崎市、佐世保市の一部の局で大幅な環境基準超過があった。1980年代に一旦低濃度化したものの、最近やや増加傾向にある局もみられ

る。

一般環境測定局では概ね0.04ppm以下で推移している。相浦、松島、松浦各火力発電所周辺局においては、発電開始前後において概ね0.02ppm以下で推移しており大きな二酸化窒素濃度の変動はない。

### 地域的汚染現象

#### 1 自動車排出ガス局の二酸化窒素

二酸化窒素の過去10年間の環境基準達成状況を表2に示した。一般環境局では過去10年間すべての局で環境基準を達成しているが、長崎市(3局 長崎駅前、中央橋、長崎市役所)と佐世保市(2局 福石、日宇)の自動車排出ガス測定局では平成5、8年度を除き1ないし2局で環境基準を達成していない。また、環境基準超過日数は平成9年度以来二桁となっている。

二酸化窒素の環境基準は日平均値が0.04~ 0.06ppmのゾーン内であることとなっている。観測開始以来日平均値が0.04~ 0.06ppmとなった日数の推移を図7に示す。1988年から1994年にかけて佐世保市では日平均値が環境基準ゾーン内になる日数が年間200日を超えていた。道路網の整備などにより、一端は下降線をたどっているが、長崎市の自動車排出ガス局では観測開始以来上昇傾向にある。

平成14年度の測定結果では、自動車排出ガス測定局5局のうち長崎市長崎駅前局及び佐世保市福石局が環境基準を超過した。



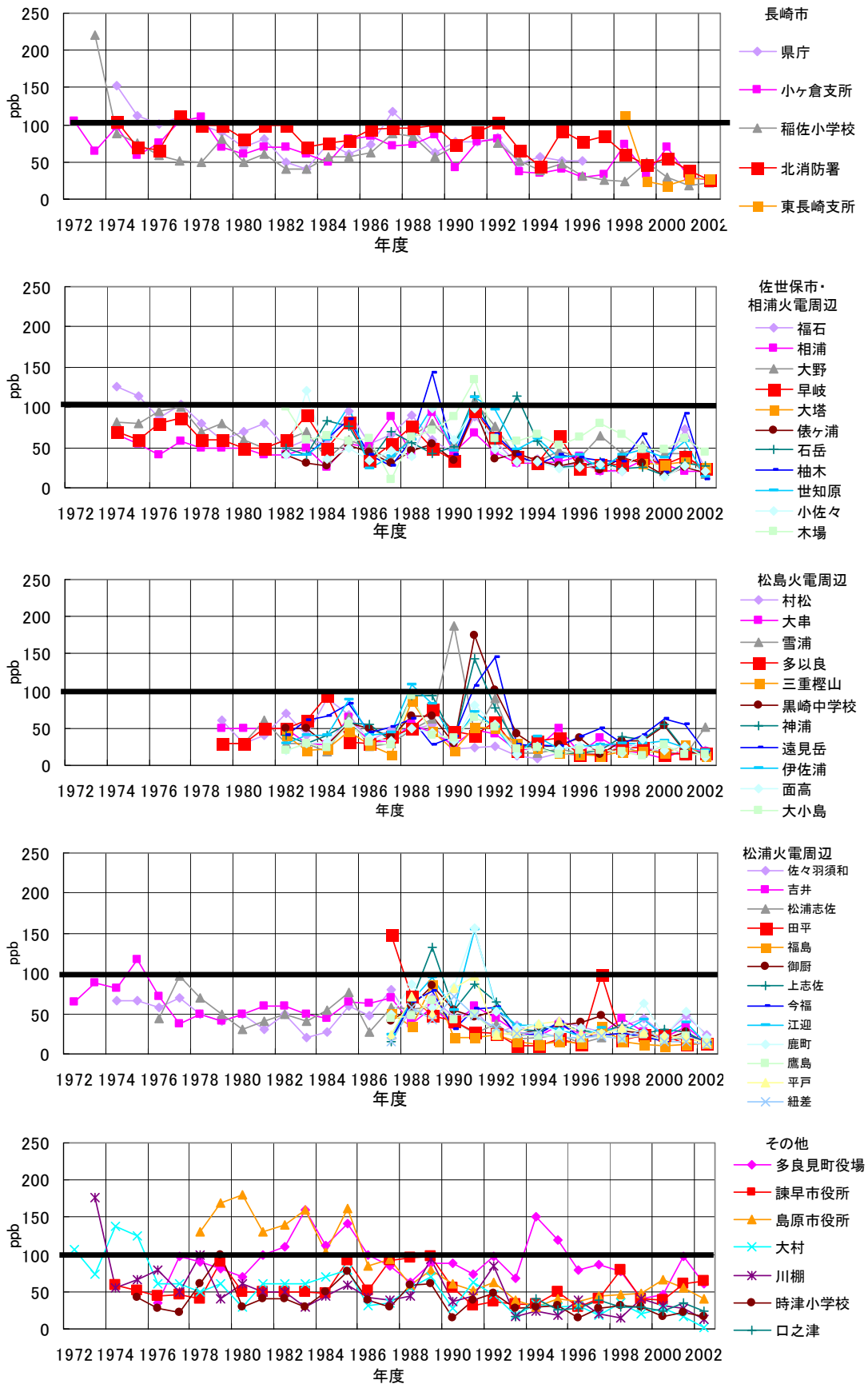


図4 二酸化硫黄の1時間値最高値の経年変化 短期的評価による環境基準値:100ppb

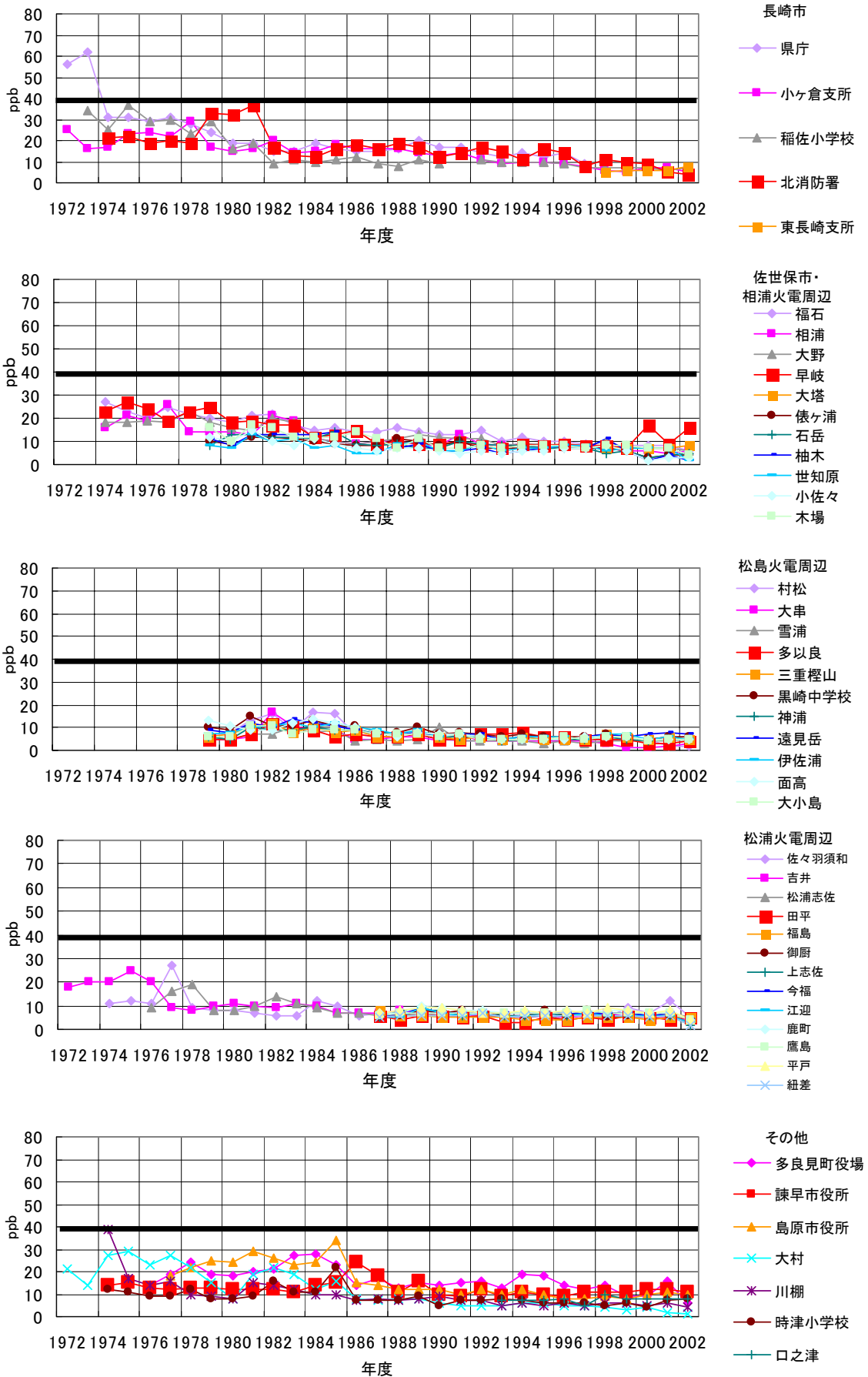


図5 二酸化硫黄の日平均値の2%除外値の経年変化 長期的評価による環境基準値:40ppb

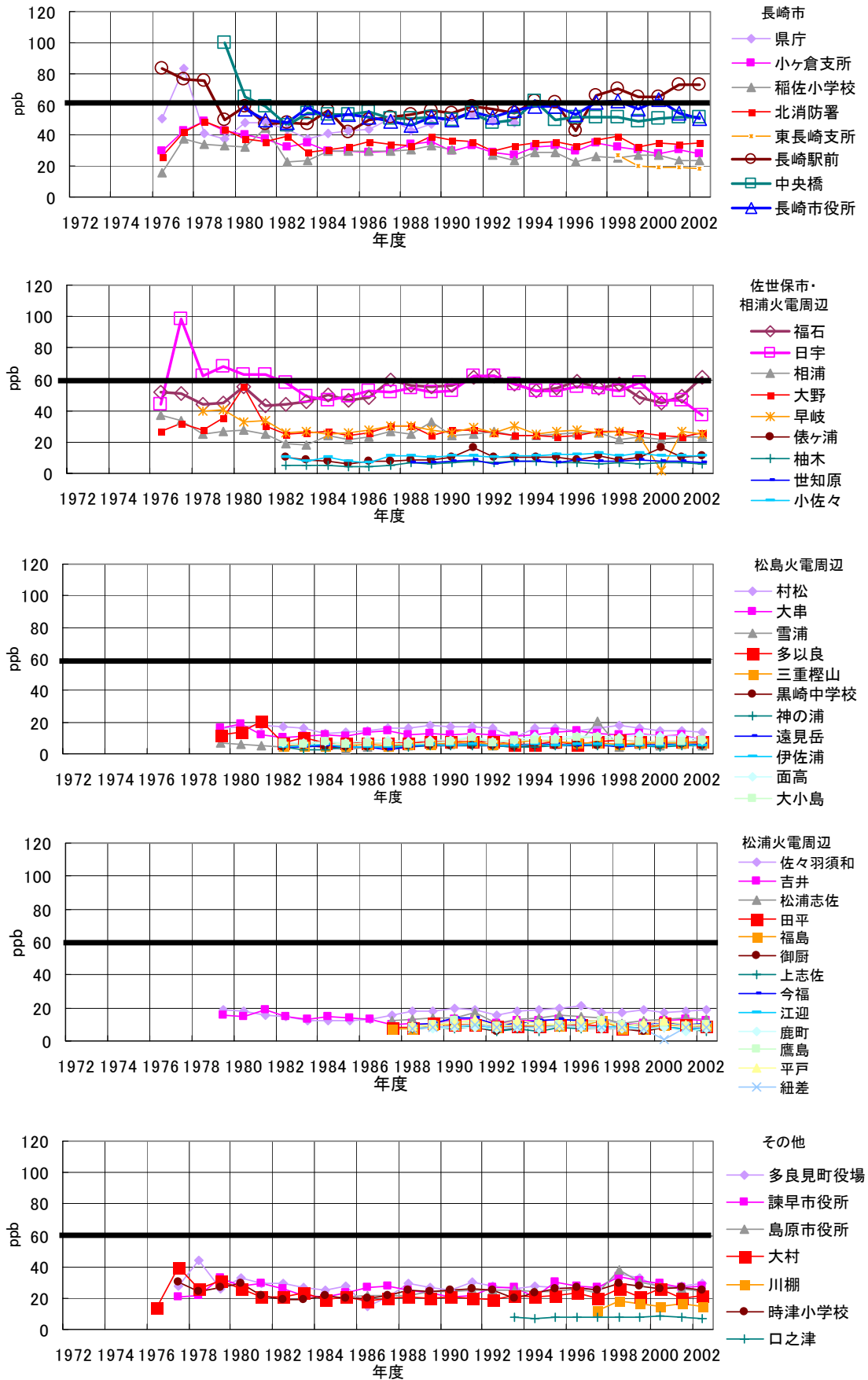


図6 二酸化窒素日平均値の年間98%値の経年変化 環境基準値:60ppb

表2 過去10年における自動車排出ガス測定局における二酸化窒素の「98%値」の推移と環境基準超過日数

年 度	長崎駅前	中央橋	長崎市役所	福石	日宇
平成5	0.054	0.050	0.056	0.057	0.057
〃 6	0.062 (9)	0.062 (9)	0.059	0.053	0.053
〃 7	0.061 (9)	0.050	0.059	0.054	0.053
〃 8	0.043	0.052	0.053	0.059	0.055
〃 9	0.066 (23)	0.052	0.061 (9)	0.054	0.054
〃 10	0.070 (33)	0.052	0.062 (10)	0.057	0.053
〃 11	0.065 (18)	0.049	0.057	0.048	0.058
〃 12	0.065 (23)	0.051	0.053	0.045	0.047
〃 13	0.073 (73)	0.052	0.054	0.049	0.047
〃 14	0.073 (50)	0.052	0.051	0.061 (2)	0.037

単位 二酸化窒素:ppm (日数:日)

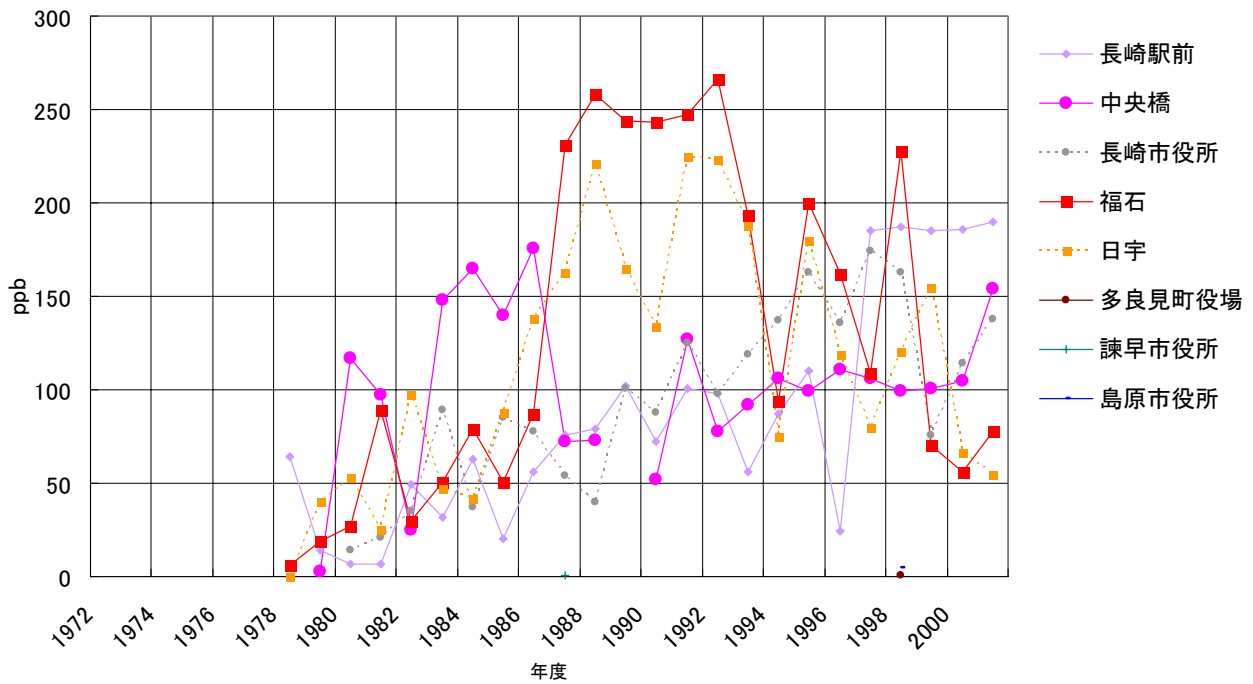


図7 二酸化窒素の日平均値が40~60ppbとなった日数の経年変化

日平均値が0.06ppmを超え、年間98%値以下であった日数は、長崎駅前で50日、福石で2日であった。

図8に長崎駅前局、福石局の月平均値等の月変化を示した。長崎駅前局では6月に日平均値が0.06ppmを超える日数が最も多かったが、これらは、6月3日から9日に

かけて、煙霧現象が観測され、SPM濃度が環境基準を超過した時期と一致していた。

同様に、煙霧現象が確認され、SPMが高濃度化した2月19日、3月下旬においてもNO<sub>2</sub>日平均値が0.06ppmを超過した。

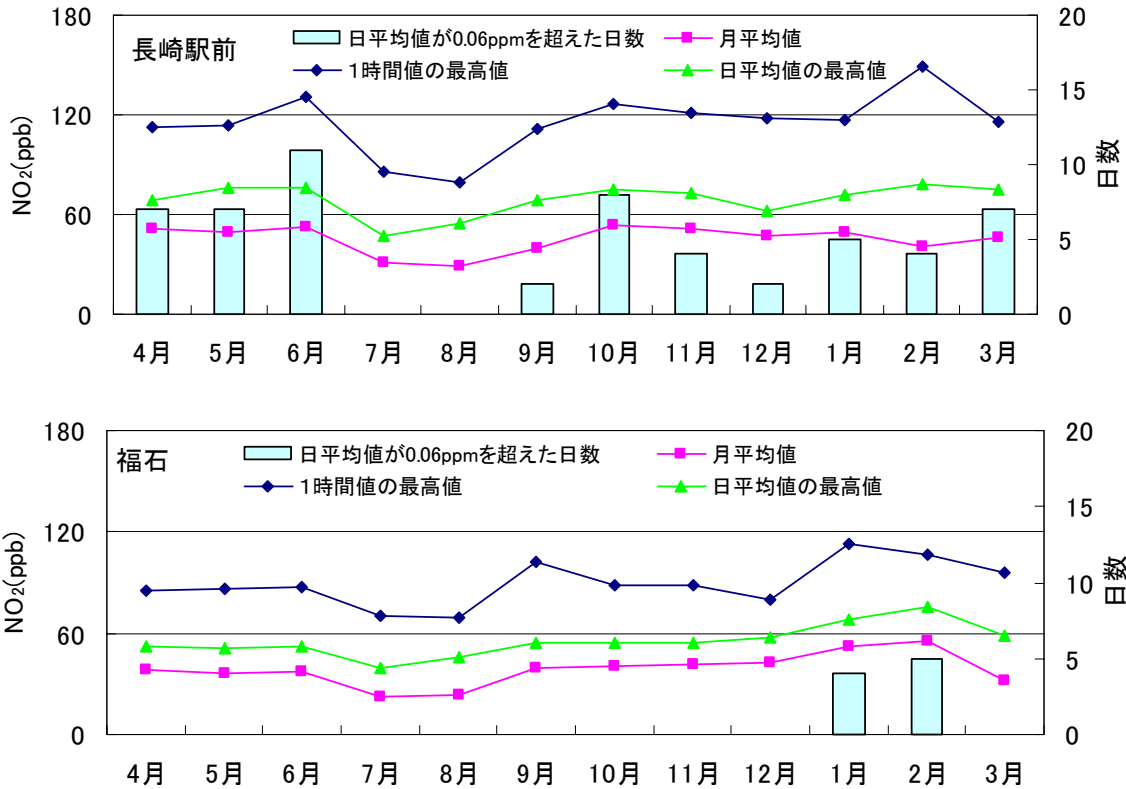


図8 長崎駅前局、福石局における二酸化窒素濃度月平均値等の変化(平成14年度)

図9に示した年間の時刻別平均濃度では、両局とも朝と夕方にピークを示したが、両者に若干のずれがあった。また図10に示した曜日別平均濃度では、両局とも金曜日に最も高濃度となった。

2 非メタン炭化水素

各測定局観測開始以来の6~9時3時間の平均値(ただし1981年度(昭和56年度)以前は日平均値の最高値)の経年変化を図11に、指針値超過日数を図12に示した<sup>1)2)3)4)5)6)</sup>。やや濃度低下傾向にあるものの、自動車排出ガス局4局では指針値を上回るレベルで推移している。長期的には濃度低下傾向にある。また、指針値超過日数では年ごとに変動があるものの、自動車排出ガス局では年間200日を超えるレベルで推移している。一方一般環境局では低いレベルで推移しており、付近の大気環境は光化学オキシダント生成に関与していないことが伺われる。

平成14年度の6~9時における年平均値は一般環境大気測定局0.07~0.13ppmC、自動車排出ガス測定局0.42~0.47ppmCであった。すべての局で6~9時の3時間平均値が指針値の上限を超えたが、超過日数は一般環境局では5(松浦志佐)~18日(村松)であったのに対し、自動車排出ガス測定局では171~273日であった。

広域的汚染現象

1 浮遊粒子状物質

各測定局観測開始以来の1時間値最高値の経年変化を図13に、年間の日平均値の2%除外値の経年変化を図14に、県下各地域ごとに示した<sup>1)2)3)4)5)6)</sup>。

1時間値最高値の経年変化では、1970年代(昭和45~54年度)は川棚など中小の固定発生源が立地する測定局に置いて環境基準を短期的評価で超過した経過があった。1991年度(平成3年度)島原市役所局は、雲仙普賢岳噴火の影響で最高1.56mg/m<sup>3</sup>を観測した。また1990年代(平成2~11年度)以降、大規模の黄砂飛来時に短期的評価において環境基準を超過する傾向がある。

年間の日平均値の2%除外値の経年変化では、1970年代(昭和45~54年度)に中小の固定発生源が立地する測定局に置いて環境基準を長期的評価で超過する局があったが、1980年代(昭和55~平成元年度)以降は1991年度(平成3年度)の雲仙普賢岳噴火の影響を除き、大きく基準値を超過する現象はみられていない。

短期的評価及び長期的評価による過去10年間の環境基準達成状況を表3に示す。達成状況は、年度による変動が大きい。平成14年3月に大規模な黄砂現象があり、平成13年度は48局中46局で長期的評価による環境基準を達成できなかった。

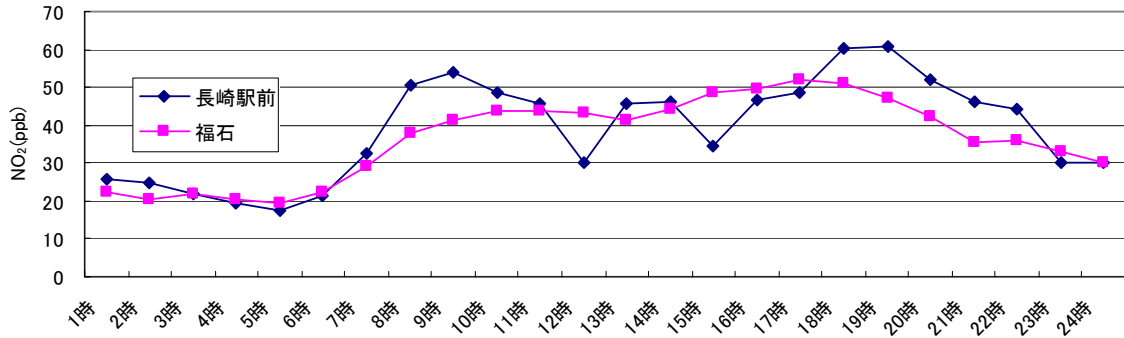


図9 長崎駅前局、福石局における二酸化窒素の時刻別平均濃度(平成14年度)

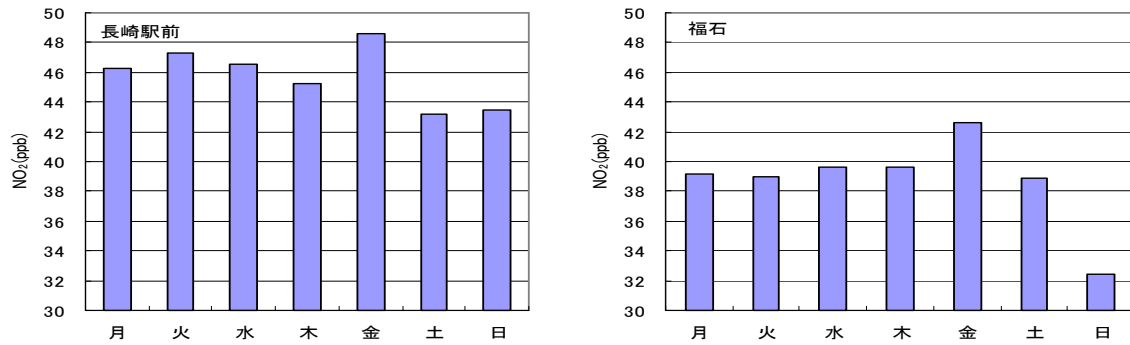


図10 長崎駅前局、福石局における二酸化窒素の曜日別平均濃度(平成14年度)

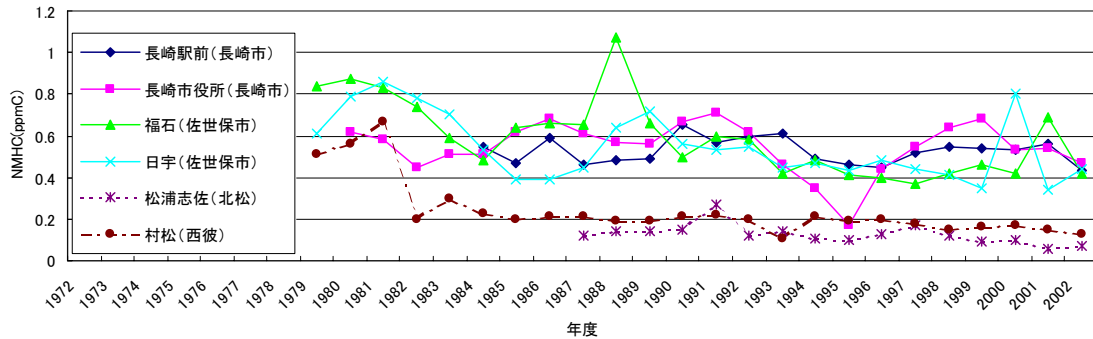


図11 非メタン炭化水素 6～9時3時間の年平均値の経年変化 指針値:0.20ppmC～0.31ppmCの範囲

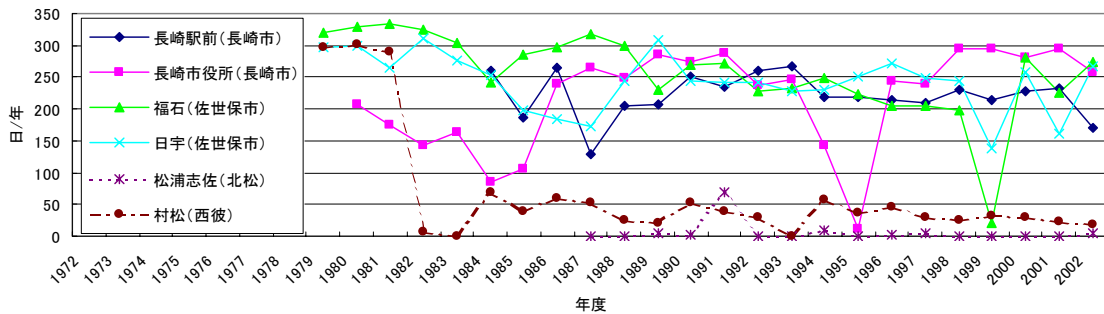


図12 非メタン炭化水素 6～9時3時間平均値が指針値の上限を超えた日数の経年変化

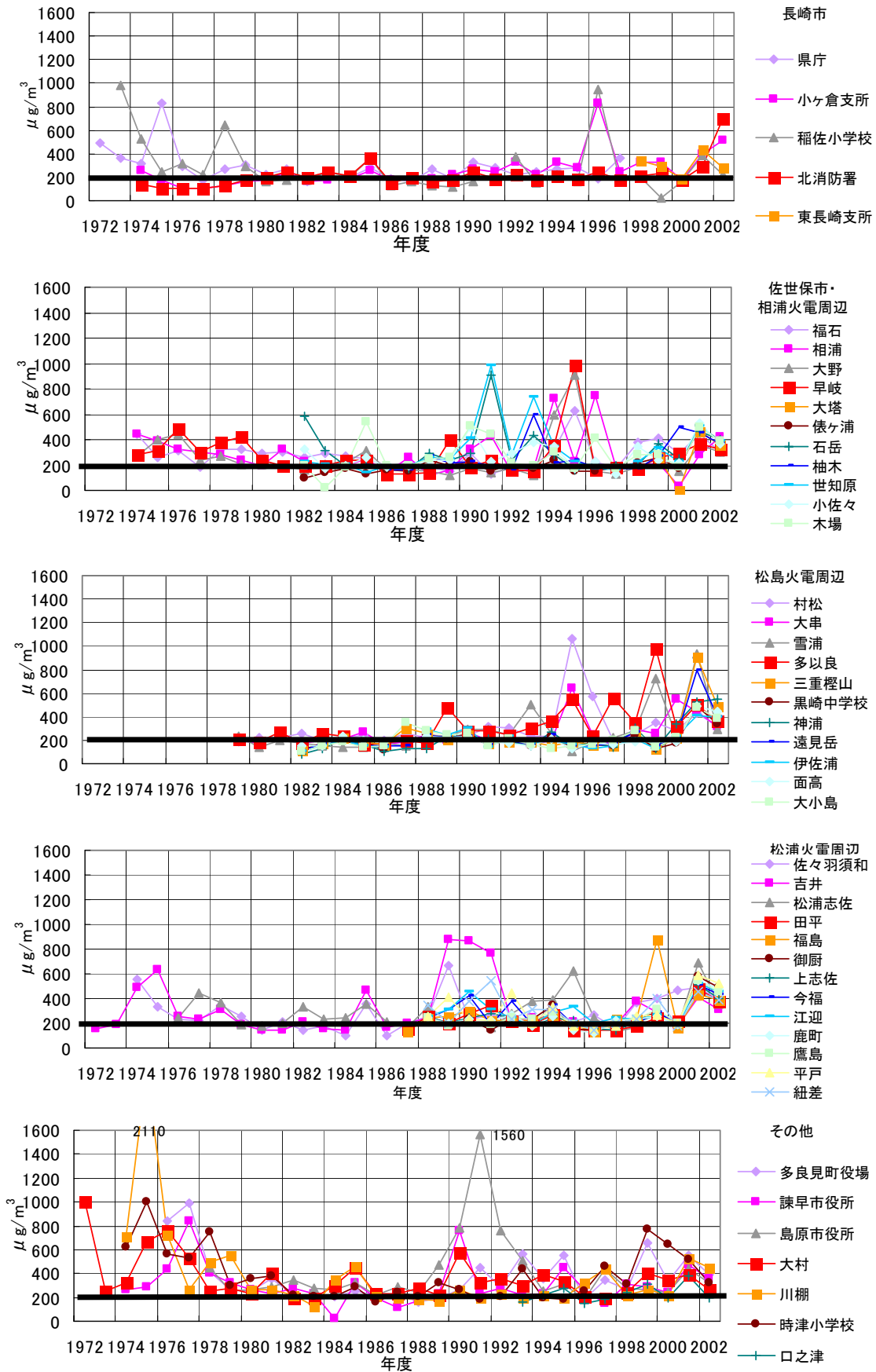


図13 浮遊粒子状物質の1時間値最高値の経年変化 短期的評価による環境基準値:  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$

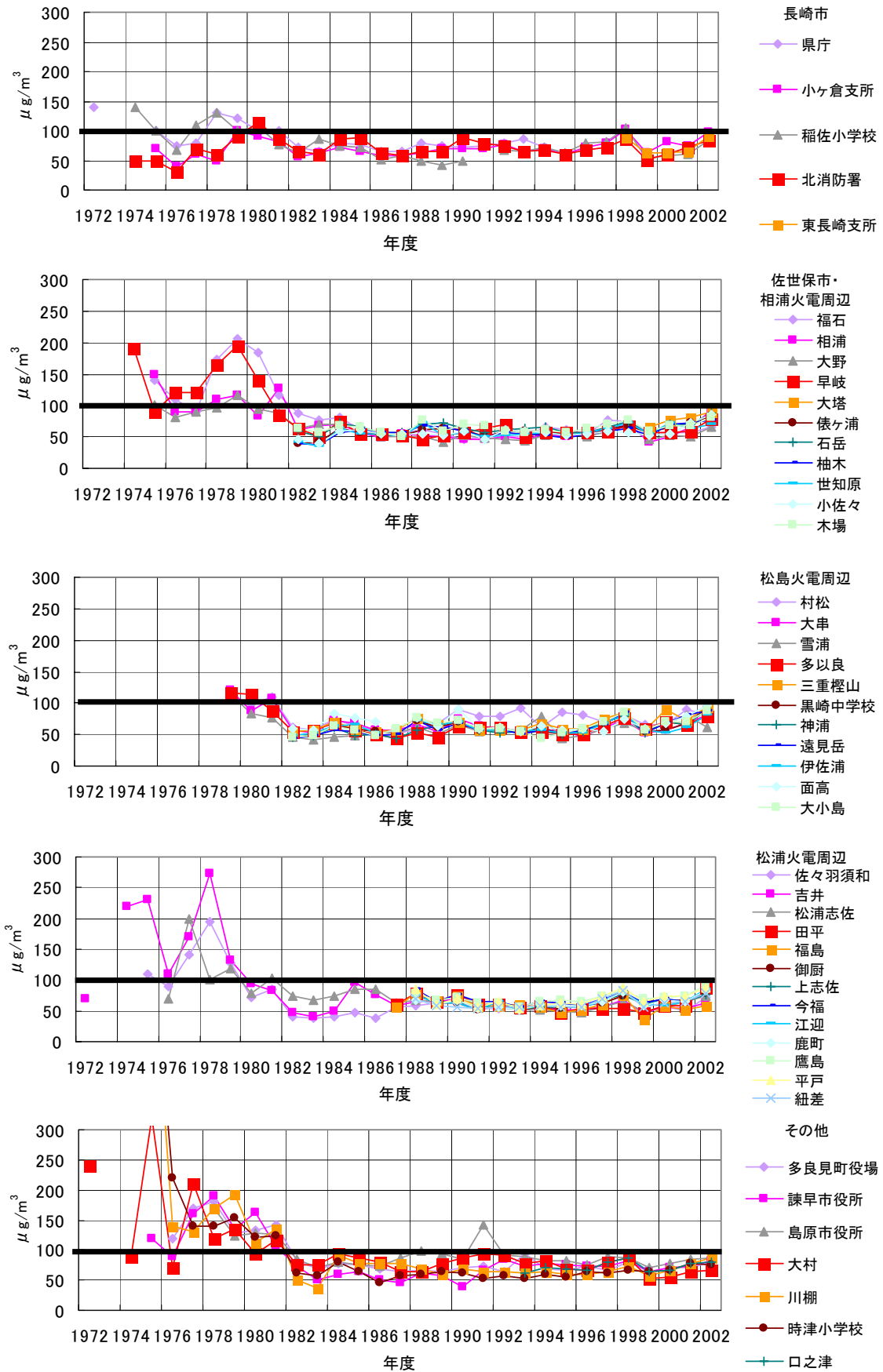


図14 浮遊粒子状物質の年間日平均値2%除外値の経年変化 長期的評価による環境基準値:100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$



表3 浮遊粒子状物質の過去10年間の環境基準達成状況(短期的評価、長期的評価)

年 度	測定局数	短期的評価			長期的評価			
		達 成 局 数	非達成 局 数	達成率 (%)	有効測 定局数	達 成 局 数	非達成 局 数	達成率 (%)
平成 5	44	3	41	6.8	42	13	29	31.0
〃 6	48	3	45	7.0	48	48	0	100.0
〃 7	48	22	26	45.8	47	44	3	93.6
〃 8	45	18	27	40.0	44	44	0	100.0
〃 9	45	9	36	20.0	45	42	3	93.3
〃 10	45	5	40	11.1	45	26	19	57.8
〃 11	46	7	39	15.2	46	46	0	100.0
〃 12	47	5	42	10.6	47	32	15	68.1
〃 13	48	0	48	0.0	48	2	46	4.2
〃 14	49	0	49	0.0	49	1	48	2.0

平成14年度の長期的評価では年間の日平均値の2%除外値による評価では長崎駅前局(0.105mg/m<sup>3</sup>、11月12日)、及び長崎市役所局(0.106mg/m<sup>3</sup>、6月5日)で環境基準を超過した。また49測定局中48測定局が4月8、9日、または9、10日に日平均値0.10mg/m<sup>3</sup>を2日以上連続して超えており、環境基準を達成できなかった(表4)。

また49測定局全ての測定局において1時間値が0.20mg/m<sup>3</sup>を超え短期的評価による環境基準を達成できなかった。1時間値が0.20mg/m<sup>3</sup>を超えた時間数の最高は31時間(川棚局)、1時間値の最高値は0.705mg/m<sup>3</sup>(長崎市北消防署、4月17日)であった。

平成14年度、気象庁による黄砂観測日は表5のとおりである。平成14年度の各測定局における1時間値の最高値は49局中44局が黄砂観測日に出現した。

また、日平均値による評価では、すべての局で4月8日または9日に0.10mg/m<sup>3</sup>を超過した。また秋の黄砂としては6年ぶりに観測された11月12日においても26局で日平均値が0.10mg/m<sup>3</sup>を超過した。

このように、環境基準非達成の主たる要因は黄砂であった。

黄砂飛来日以外では、6月3~6日、2月19日及び3月26日に長崎市または佐世保市を中心として複数の局で日平均値が0.10mg/m<sup>3</sup>を超過した。長崎海洋気象台によると6月3~6日及び3月26日は視程障害現象として、もや及び煙霧が、2月19日には煙霧現象が記録されており、いずれも白くかすんだ空模様であった。前述のように、6月3~6日は、長崎市、佐世保

市で二酸化窒素が環境基準を超過したが同じ日に県下の広い範囲で浮遊粒子状物質が環境基準を超過した。

## 2 光化学オキシダント

各測定局観測開始以来の光化学オキシダントの昼間1時間値の最高値の経年変化を図15に、環境基準超過日数の推移を図16に県下各地域ごとに示した<sup>1)2)3)4)5)6)</sup>。オキシダントの主成分であるオゾンは、一酸化窒素との光化学反応により酸素と二酸化窒素になる。長崎市、佐世保市ほか、自動車排出ガスの影響で一酸化窒素濃度が高い測定局では比較的低濃度で推移している。しかし、1990年代(昭和55~平成元年度)以降県下全域で高濃度化する傾向にあり、環境基準超過日数は100日から150日のレベルに達している。

光化学オキシダントは、例年大部分の測定局が環境基準(昼間の1時間値0.06ppm以下)を達成していないが、平成14年度においても、すべての測定局が環境基準を達成しなかった。

表6に平成14年度の光化学オキシダント濃度の上位測定局の状況を示した。昼間の1時間値が0.06ppmを超えた時間数では柚木が一番多く1000時間を超えた。また、昼間の1時間値が0.06ppmを超えた日数では表に示した局を含め、全30局中11局で年間100日を超えている。更に昼間1時間値の年平均値での濃度上位局では環境基準値に迫っている。

表4 平成14年度 浮遊粒子状物質の環境基準超過状況

	1時間値が 0.20mg/m <sup>3</sup> を超えた時 間数	1時間値の 最高濃度 (mg/m <sup>3</sup> )	1時間値の 最高濃度 出現日	日平均値 が 0.10mg/m <sup>3</sup> を超えた日 数	日平均値が0.10mg/m <sup>3</sup> を超えた日						
					4月	6月	8月	11月	2月	3月	
長崎市	小ヶ倉支所	19	0.518	4月17日	6	8,9,10,17	3		12		
	稲佐小学校	1	0.221	4月17日	3	8,9	3				
	北消防署	3	0.705	4月17日	4	8,9,17	3				
	長崎駅前	3	0.379	4月17日	9	8,9,17	3,4,5,6		12	19	
	中央橋	8	0.275	4月8日	6	8,9,10	3,5,6				
	長崎市役所	10	0.278	4月8日	10	8,9,10,13	3,5,6	27	12	19	
	東長崎支所	11	0.283	4月8日	3	8,9,17					
佐世保市	福石	5	0.307	4月8日	3	8,9,10					
	相浦	6	0.424	4月8日	6	8,9,10	3			19	26
	大野	3	0.306	4月8日	2	8,9					
	早岐	4	0.327	4月8日	2	8,9					
	大塔	12	0.361	4月8日	5	8,9,10	3		12		
相浦火電周 辺局	俵ヶ浦	12	0.390	4月8日	4	8,9,10			12		
	石岳	11	0.403	4月8日	5	8,9,10	3		12		
	柚木	13	0.370	4月8日	4	8,9,10			12		
	世知原	17	0.388	4月8日	4	8,9,10			12		
	小佐々	18	0.367	4月8日	3	8,9,10					
	木場	13	0.389	4月8日	4	8,9,10			12		
	松島火電周 辺局	村松	9	0.310	4月8日	4	8,9,10			12	
大串		12	0.317	4月8日	4	8,9,10	3				
雪浦		6	0.290	4月8日	3	8,9,10					
多以良		18	0.367	4月8日	3	8,9,10					
三重檜山		20	0.493	4月28日	6	8,9,10	3		12	19	
黒崎中学校		13	0.343	4月8日	6	8,9,10,13	3		12		
神浦		20	0.551	4月8日	6	8,9,10,13	3		12		
遠見岳		22	0.402	4月8日	4	8,9,10			12		
伊佐浦		8	0.395	6月19日	3	8,9,10					
面高		21	0.438	11月17日	7	8,9,10,17	3		12	19	
大小島	15	0.382	4月8日	4	8,9,10			12			
松浦火電周 辺局	佐々羽須和	14	0.393	4月8日	4	8,9,10			12		
	吉井	7	0.311	4月8日	3	8,9,10					
	松浦志佐	9	0.358	4月8日	3	8,9,10					
	田平	13	0.375	4月8日	3	8,9,10					
	福島	12	0.392	4月8日	4	8,9,10			12		
	御厨	24	0.487	4月8日	4	8,9,10			12		
	上志佐	20	0.405	4月8日	3	8,9,10					
	今福	17	0.433	4月8日	4	8,9,10			12		
	江迎	17	0.456	4月8日	4	8,9,10			12		
	鹿町	21	0.482	4月8日	3	8,9,10					
	鷹島	17	0.455	4月8日	6	8,9,10	4,5			19	
	平戸	30	0.517	4月8日	5	8,9,10,11			12		
	紐差	5	0.394	4月8日	3	8,9			12		
その他	多良見町役場	12	0.386	4月8日	4	8,9,10	3				
	諫早市役所	13	0.359	4月8日	5	8,9,10,17			12		
	島原市役所	6	0.324	4月20日	5	1,9,10			12	19	
	大村	4	0.267	10月24日	2	8,9					
	川棚	31	0.444	4月8日	5	8,9,10			12	19	
	時津小学校	9	0.319	4月8日	3	8,9,10					
口之津	0	0.193	4月8日	1	9						

表5 長崎海洋気象台(長崎市)における黄砂観測日

平成14年4月	平成14年5月	平成14年11月
1、2、3、7~14日、17日	23日	12~13日

表6 光化学オキシダント濃度の上位測定局(平成14年度)

昼間の1時間値の最高値 (ppm)		昼間の1時間値が0.06ppmを超えた時間数(日数)		昼間の1時間値の年平均値 (ppm)	
順位		順位		順位	
1	柚木 0.121	1	柚木 1,060(143)	1	柚木 0.059
1	小佐々 0.121	2	石岳 959(130)	1	小佐々 0.059
3	石岳 0.120	3	黒崎中学校 953(137)	3	大串 0.057
4	大串 0.118	4	鹿町 934(125)	3	鹿町 0.057
5	俵ヶ浦 0.117	5	小佐々 912(139)		

**ま と め**

本県には、1970年代以降、大型火力発電所が複数立地した。また、大気汚染防止法にかかる固定発生源は30年間で約2倍になった。

同法の主たる規制対象となるばい煙発生施設、ふんじん発生施設からの代表的な大気汚染物質である硫黄酸化物、窒素酸化物、浮遊粒子状物質の環境中濃度の推移をみると、硫黄分の高い燃料が使われ、また法の成立間もなく公害防止装置の普及が不十分であった1970年代には環境基準を超える濃度が観測されているが、規制の徹底などにより経年的に減少傾向にある。

また、大型火力発電所においては、公害防止装置の整備、環境保全協定の締結などにより、立地前後において大気汚染物質濃度の大きな変化はなく、硫黄酸化物、窒素酸化物とも、環境基準の1/3~1/4という低濃度で推移している。

一方、移動発生源である自動車保有台数の推移は30年間で4倍強の増加となっている。大気環境の観測結果では、交通量の多い長崎市、佐世保市の自動車排出ガス測定局の他、都市部では郊外局に比べ二酸化窒素濃度が高い傾向にある。特に自動車排出ガス測定局では1980年代以降濃度が増加傾向にあり、環境基準超過日数も増えつつある。

非メタン炭化水素は、窒素酸化物と反応して光化学オキシダントを生成することから濃度指針が定めら

れているが、長崎市と佐世保市の自動車排出ガス測定局4局では指針値を超えた日数がおおむね200日を超えるレベルで推移している。

これらのことから、長崎市、佐世保市は、二酸化窒素の直接的影響に加え、非メタン炭化水素等と反応することにより、光化学オキシダントを生成しやすい大気環境にあり、両者を視野に入れた対策が必要と思われる。

浮遊粒子状物質では、平成13年度、14年度と続けて県内大部分の局で環境基準を達成できなかった。要因として大規模黄砂の飛来があげられた。

平成14年度の観測結果において、黄砂以外に浮遊粒子状物質が環境基準を超過した事例に着目すると、気象官署で大気現象として煙霧とされた日と一致した事例があり、白くかすんだ空となり視程障害が認められた。特に6月3~6日は長崎市、佐世保市で二酸化窒素が高濃度になった日と一致した。

一般に、黄砂などの土壌粒子は、粒の粒径が比較的大きいが、大気汚染ガスの二次粒子は粒径が2.5μm以下の微小粒子(PM2.5)が主成分である。都市部において二酸化窒素が高濃度となった際の浮遊粒子状物質の組成は、窒素酸化物の二次粒子である可能性があり、今後PM対策を含めた移動発生源対策が必要と思われる。

さらに、光化学オキシダントは経年的に濃度が上昇傾向にあり、オキシダントについては、成層圏から

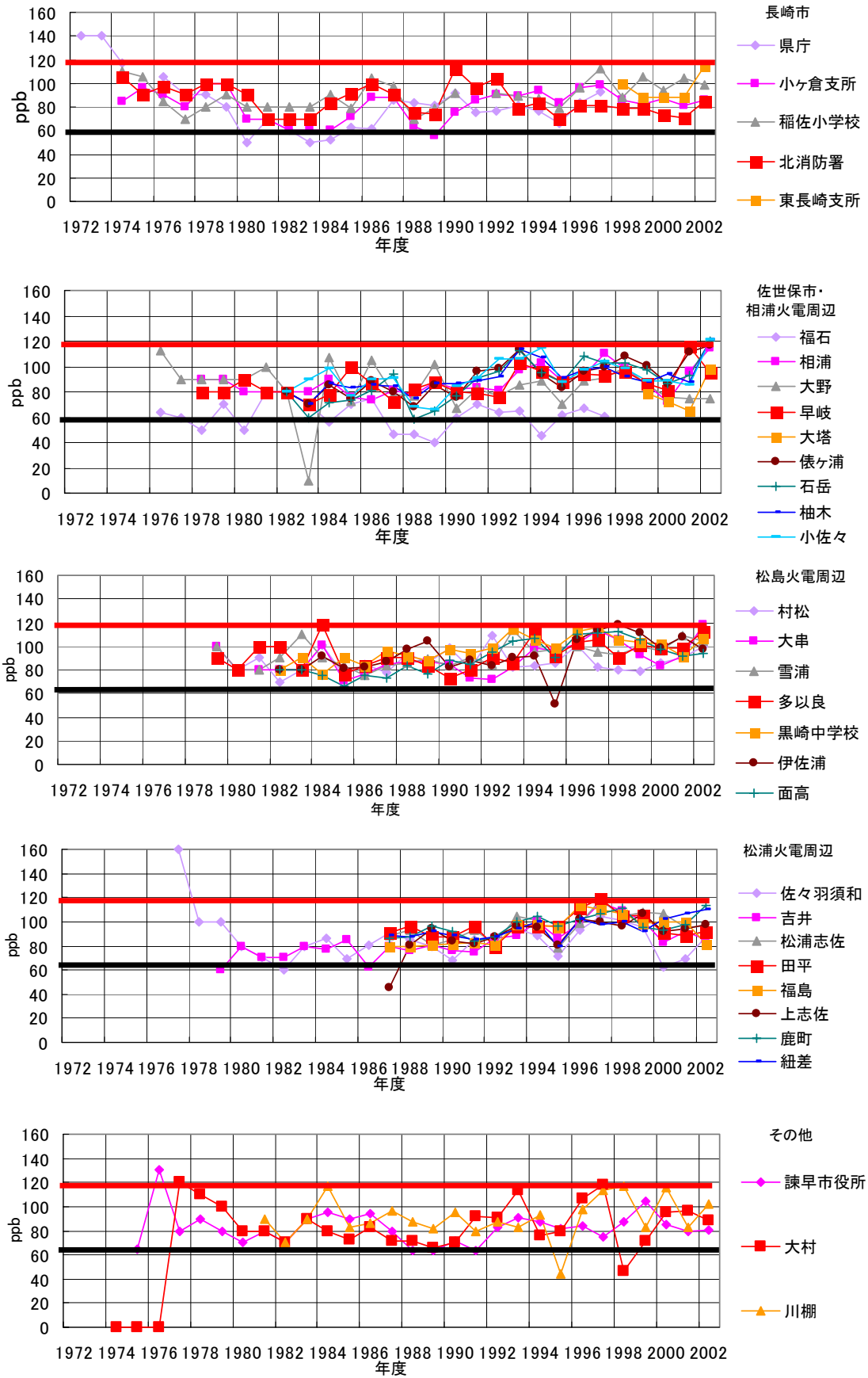


図15 光化学オキシダントの昼間1時間値の最高値の経年変化

環境基準値:60ppb 注意報発令基準値:120ppb

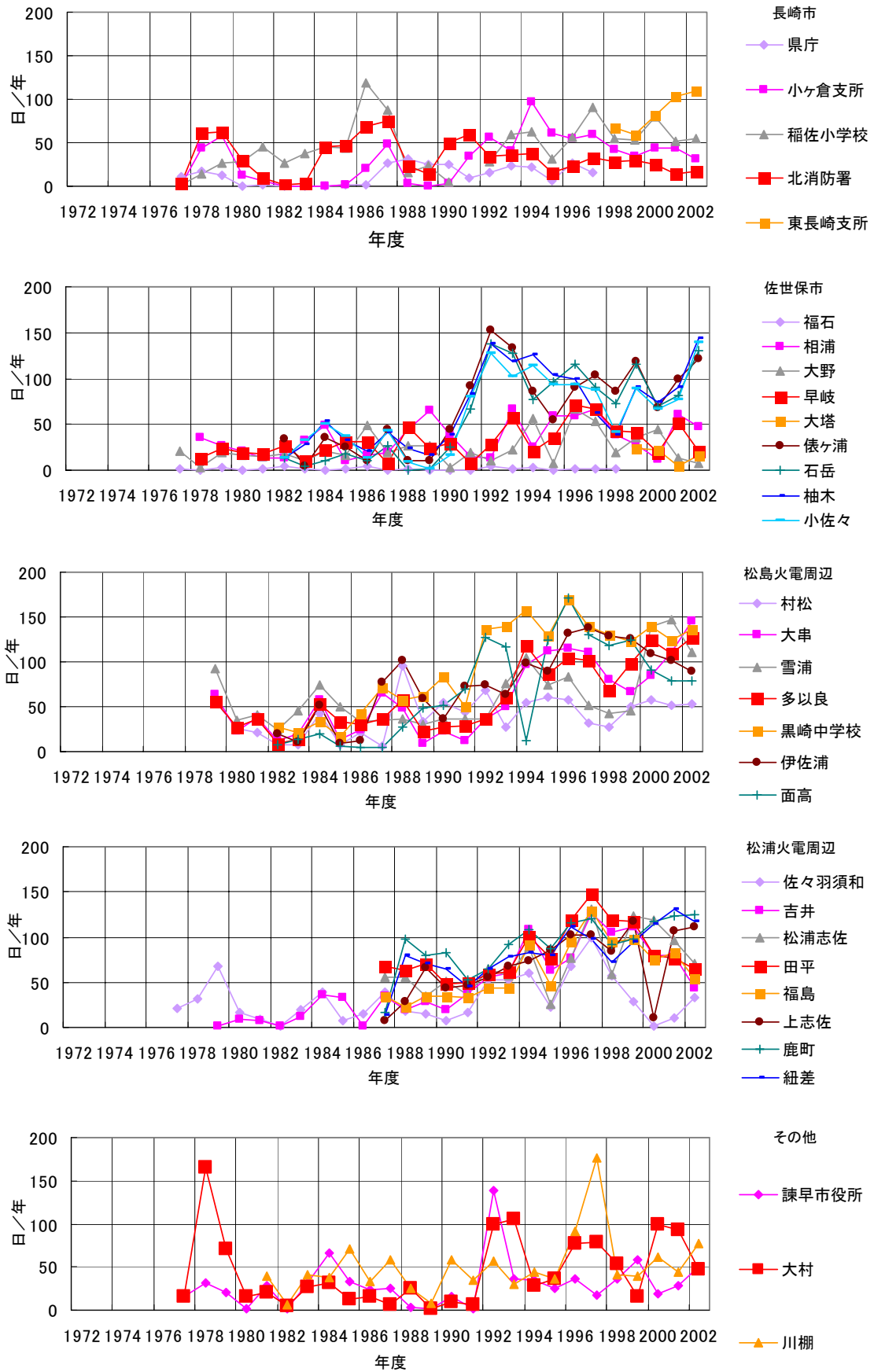


図16 光化学オキシダントの環境基準超過日数の推移

対流圏への降下とともに、対流圏内での大陸間、大陸内移流、地域間、地域内移流が複雑に寄与しているといわれている<sup>8)9)</sup>。本県の高濃度化要因については、広い視野から原因を究明することが求められている。

長崎県大気汚染常時監視テレメータシステムの運営に従事された関係機関各位に感謝します。

---

### 参 考 文 献

- 1) 長崎県環境保全局：昭和46、47年度 大気汚染調査結果、(1972、1973)
- 2) 長崎県環境部：昭和48~ 59年度 大気汚染調査結果、(1974~ 1985)
- 3) 長崎県保健環境部：昭和60~ 63年度 大気汚染調査結果、(1986~ 1989)
- 4) 長崎県保健環境部：平成元~ 5年度 大気環境調査結果、(1990~ 1994)
- 5) 長崎県生活環境部：平成6~ 9年度 大気環境調査結果、(1995~ 1998)
- 6) 長崎県県民生活環境部：平成10~ 13年度 大気環境調査結果、(1999~ 2002)
- 7) 山下敬則, 森 淳子, 本多雅幸, 鶴野伊津志, 若松伸司:長崎県における高濃度SO<sub>2</sub>汚染の解析, 大気汚染学会誌, **26**, 320-332(1991)
- 8) Roelofs,G,-J.,J.Lelieveld and R.van Dorland:A three-dimensional chemistry / general circulation model simulation of anthropogenically derived ozone in the troposphere and its radiative forcing,*J.Geophys.Res.*,**102**,23389-23401 (1997)
- 9) Wild,O. and H.Akimoto:Intercontinental transport of ozone and its precursors in a three-dimensional global CTM,*J.Geophys.Res.*,**106**,27729-27744(2001)

## イボニシに関する環境ホルモンの影響調査

田中 良徳・赤澤 貴光・石崎 修造

Effects of Environmental Endocrine Disruptors in *Thais clavigera*  
in Nagasaki Prefecture

Yoshinori TANAKA, Takamitsu AKAZAWA, Syuzo ISHIZAKI

Organotins (TBT and TPT) are known to cause imposex in rock shells, *Thais clavigera*. Among rock shell samples collected between 2001 and 2002 from 38 stations along the Nagasaki Prefecture coast, imposex were found in 36 stations whereas an imposex occurrence rate of 0 % were found in two stations. The occurrence rates of imposex at 6 points were 100 %.

For organotin compounds in sea water, TBT were found in 5 stations ( 0.0011 ~ 0.0031  $\mu$  g/l ) and TPT were found in 4 stations ( 0.0002 ~ 0.0005  $\mu$  g/l).

In these stations, the occurrence rates of imposex were high levels but it was not necessarily said that organotin compound was found in all stations where the occurrence rate of imposex was high levels.

Key Word : *Thais clavigera* , imposex , Organotin Compound

キーワード: イボニシ、インボセックス、有機スズ化合物

## はじめに

メスの巻き貝類にオスの生殖器官(ペニスと輸精管)が形成されて発達するインボセックス現象は、ある種の有機スズ化合物(トリブチルスズ(TBT)やトリフェニルスズ(TPT))によって引き起こされ、重症になると産卵障害を伴うことが知られている。1969年にイギリスのプリマスで発見されて以降、現在までにインボセックス現象が観察された例は140種を超えている。イボニシについては堀口ら<sup>1)</sup>による全国的な調査が行われ、97地点中94地点でほぼ100%のインボセックス率であることが報告されている。有機スズ汚染の要因は主に船底防汚塗料にあったと考えられるが、水産県である本県においては船底塗料の使用実態がかなりあったことが推測される。

平成12年度に県南部地域を対象に当所で行った予備調査では、インボセックス個体の出現率が最高で53%と堀口らの調査結果よりも低い傾向が見られた<sup>4)</sup>。この結果に基づき、平成13年度より5か年計画で「イボニシに関する環境ホルモン(有機スズ化合物)の影響調査」を計画し、平成14年度までに県内全域のモニタリング調査を終了した。ここでは、平成13,14年度に行った長崎県内でのモニタリング調査結果と水質調査結果を報告する。

## 調査方法

## (1)調査試料

生物調査:イボニシ(*Thais clavigera*)及びシマレイシガイダマシ(*Morula musiva*)

検体は各地点50個体以上採集し、殻高が20~25mmのものをランダムに30個体選び実体顕微鏡下で生殖組織の状態を観察した。

水質調査:生物調査検体を採取した地点の海水

## (2)試料採集地点

平成13年度17地点(離島部12、本土部5地点)、平成14年度24地点(離島部14、本土部10)、計41地点

## (3)試料採集時期

平成13年7月~10月、平成14年7月~9月

## (4)調査項目

生物調査:性別、ペニスの有無、ペニス長、相対ペニス長指数(RPL index)

水質調査:トリブチルスズ(TBT)、トリフェニルスズ(TPT)

## 結果及び考察

## (1)生物調査

表1に調査結果を示すが、イボニシを採集した38

地点のうち、36 地点でインポセックス個体が観察された。インポセックス個体の出現率が 100 %であった地点が 6 地点、50 %以上観察された地点が 20 地点であったが、インポセックス個体がまったく見られない地点も 2 地点あった(図1)。今回のモニタリング調査は、インポセックス現象が広範囲にわたって見られるという堀口の調査結果と一致するがインポセックスの出現率は調査地点によって異なっていた。

インポセックスが高率に見られた地点では、雌に

輸精管が発達して形態異常が進み、卵囊線(capsule grand)が変質して黒く変色し固くなった塊を持ち、正常に産卵をすることができない個体やペニスの長さが雄のものと変わらない個体が見られた。一方、インポセックス個体の出現率が低い地点では、ペニスの長さが 1mm に満たない個体やペニス形成されていないが産卵口付近から輸精管と思われる正常な雌が持たない組織を持つ個体が観察された。

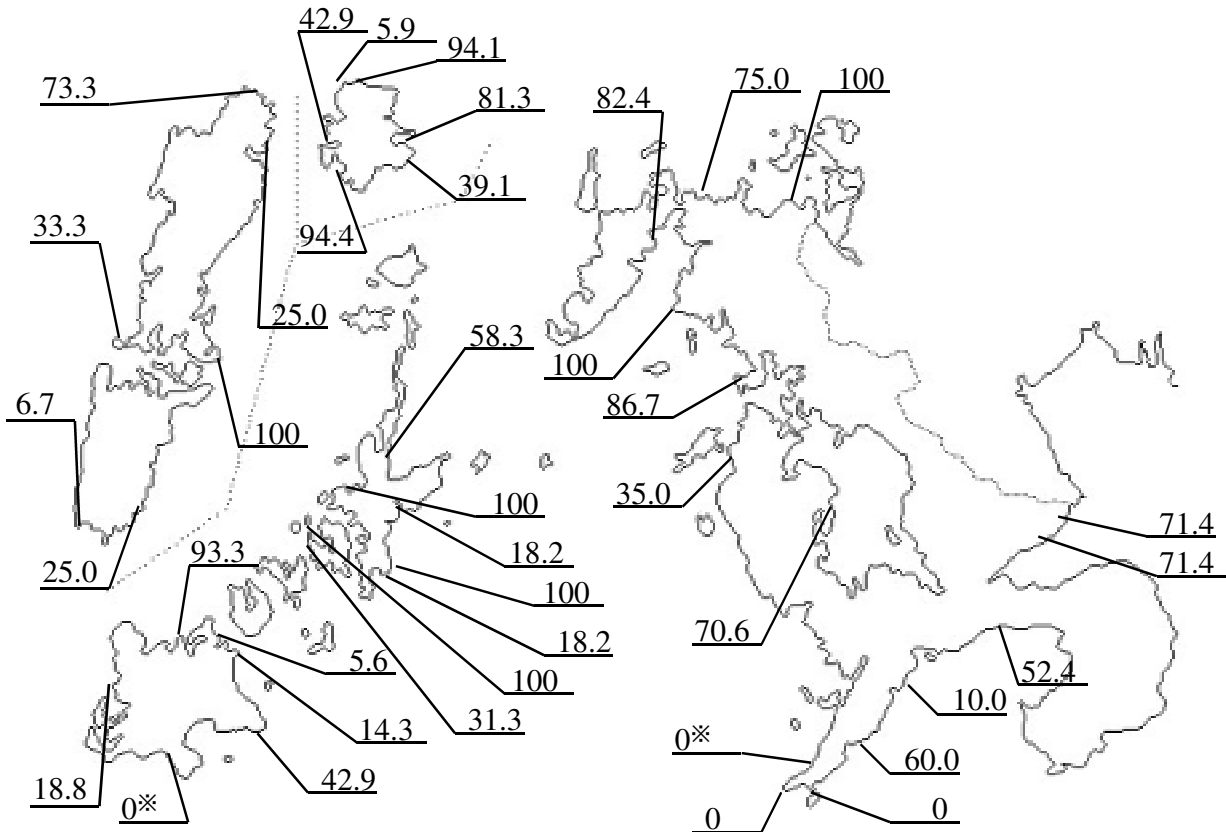


図1 インポセックス調査結果(\*印はシマレイシガイダマンを検体とした地点)

シマレイシガイダマンを採集した 2 地点では、イボニシのように雄個体の生殖器官の発現部位と同じ位置にペニスが観察される個体はなかった。しかし、平成 14 年度の調査では雌の産卵口部分からペニスに似た突起状組織が形成された個体が 1 地点で観察された。これを形態異常と捉えたと雌個体全てが形態異常と考えられる。このことから、シマレイシガイダマンの場合、雌の形態異常(ペニスの発現位置)がイボニシと少し異なる可能性があり、インポセックスにあたるかどうかを検討する必要があると思われる。

インポセックスの症状の重さを示す指標として次

式に示す相対ペニス長指数 RPL index<sup>1)~3)</sup>がある。

$$(RPL\ index) = \frac{\text{雌の平均ペニス長}}{\text{雄の平均ペニス長}} \times 100$$

RPL index は 0 ~ 74.2 と地点によってばらつきがあったが、この値が 40 を越えるとその個体群の半数以上の雌が産卵障害が生じると推定されており、小佐々町、松浦市、上五島町などがこの値を超えていた(図2)。検体採集地点の地理的特性を考慮すると、湾状で海水の滞留時間が長く、船舶の航行が多い中型・大型漁港の周辺部で RPL index が高くなる



傾向があった。今回のモニタリング調査ではインボセックス個体の出現率と RPL index との間での強い相関 ( $r = 0.74$ ) は得られなかったが、体内の有機スズ濃度と RPL index の間に正の相関があるといわれており<sup>3)</sup>、今後イボニシ体内の有機スズ化合物の蓄積量を測定する必要があると考えられる。

(2)水質調査

イボニシ及びシマレイシガイダマシを採集した地点の海水中の有機スズ化合物を分析した結果、TBT が 5 地点 (0.8 ~ 3.1ng/l) で、また TPT は 4 地点 (0.2 ~ 0.5ng/l) で検出された。有機スズ化合物が検出された地点ではインボセックス個体の出現率が 71 ~ 100 % と高く、その地域は形態異常が進んでいることがいえる (図3)。しかし、逆にインボセックス個体の出現率が高い地点の有機スズ濃度が高いとは必ずしもいえない。室内の流水暴露実験により 1ngTBT / 1 程度でインボセックスが誘導されることが報告されているが、環境中の有機スズ化合物濃度が検出限界よりも低い値でインボセックスが発症したことも考えられる。

まとめ

2 年間の生物モニタリング調査の結果、イボニシのインボセックス現象は県内のほとんどの地点で観察され、インボセックス出現率が 100 % の地点が 6 地点みられた。しかし、インボセックス個体の出現率

は検体の採取地点によって大きくばらつきが見られ、堀口らの調査結果とは異なる結果を得た。また、シマレイシガイダマシの形体異常については、イボニシのインボセックス個体と比較するとペニスの発現部位が異なる可能性が高いことが推測された。今回の調査で得られたモニタリング結果をもとに、インボセックスが高出現率でみられた地点において生物及び周辺環境に関する詳細調査(生体内及び底質の有機スズ化合物濃度、造船所等の有無等)を実施していくことで形態異常について明らかにしていきたい。

参 考 文 献

- 1) 堀口敏宏、清水誠: 貝類及びその他の生物、有機スズ汚染と水生生物影響, 恒星社厚生閣刊, pp.99-135, (1992)
- 2) 堀口敏宏: インボセックスー巻き貝における雌の雄化現象, 海洋と生物 117 vol.20, No.4, pp.283-288, (1998)
- 3) 堀口敏宏、他: 有機スズ汚染と腹足類のインボセックスの経年変化と現状, 沿岸海洋研究, 第 37 巻, 第 2 号, pp.7-13
- 4) 田中良徳, 他: 衛生公害研究所報, 46, pp66 ~ 67, (2000)
- 5) 田中良徳, 他: 衛生公害研究所報, 47, pp66 ~ 67, (2001)

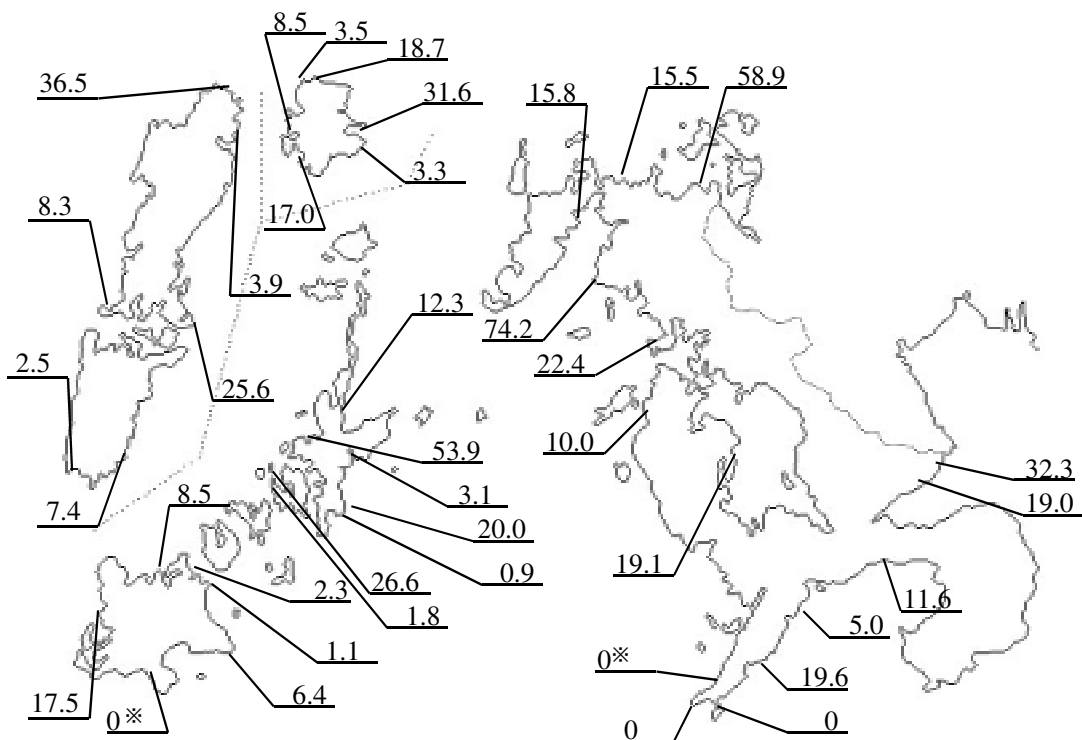


図2 各調査地点の相対ペニス長指数 (RPL index)

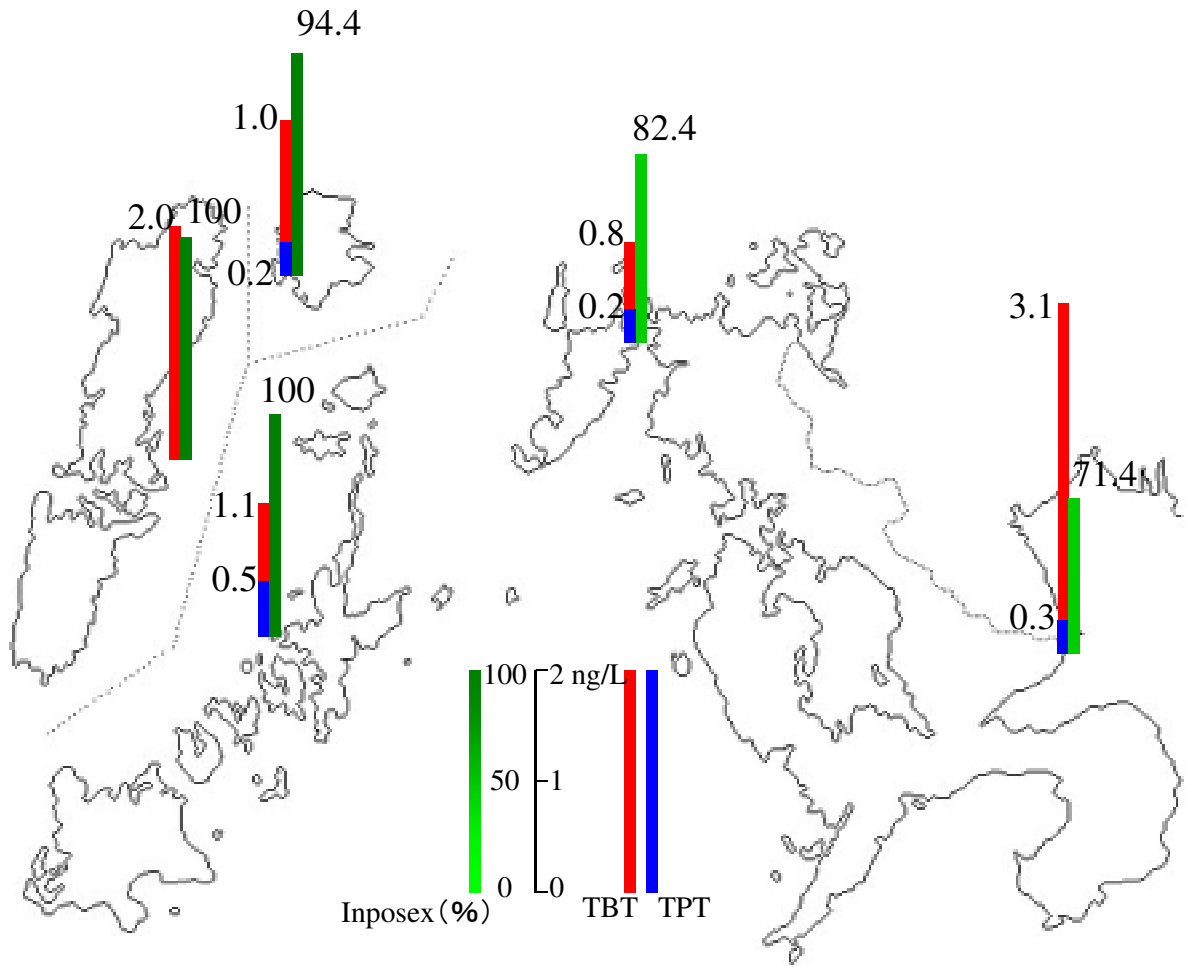


図3 海水中の有機スズ濃度とインポセックス個体出現率

表1 イボニシのインポセックス実態調査結果(H.13～14)

	地区	地点名	殻高	殻幅	体重	むき身	検体数	雄	雌	imposex (%)	RPLindex	TBT濃度 (ng/l)	TPT濃度 (ng/l)	
1	西彼北部	西海町・大田和	21	14	1.9	0.4	30	10	20	7	35.0	10.0	nd	nd
2	西彼南部	野母崎町・黒浜	22	13	2.0	0.4	30	7	23	0	0.0	0.0	nd	nd
3	"	三和町・為石	22	15	2.0	0.5	30	10	20	12	60.0	19.6	nd	nd
4	大村湾	琴海町・尾戸郷	24	16	3.1	0.6	30	13	17	12	70.6	19.1	nd	nd
5	佐世保港	佐世保市・依ヶ浦	23	15	2.0	0.6	30	15	15	13	86.7	22.4	—	—
6	五島	福江市・上崎山	23	15	2.5	0.5	30	16	14	6	42.9	6.4	nd	nd
7	"	富江町・岳郷	25	14	2.4	0.5	30	7	23	0	0.0	0.0	nd	nd
8	"	玉之浦町・丹奈郷	22	15	2.2	0.5	30	14	16	3	18.8	17.5	nd	nd
9	上五島	新魚目町・榎津郷	25	16	2.7	0.7	30	18	12	7	58.3	12.3	nd	nd
10	"	有川町・神ノ浦郷	24	17	3.0	0.7	30	8	22	4	18.2	3.1	nd	nd
11	"	上五島町・続浜の浦郷	21	14	1.7	0.4	30	18	12	12	100.0	53.9	nd	nd
12	壱岐	勝本町・坂本触	26	17	3.6	0.9	30	13	17	1	5.9	3.5	nd	nd
13	"	石田町・筒城仲触	24	17	2.9	0.7	30	7	23	9	39.1	3.3	nd	nd
14	"	郷ノ浦町・片原触	24	16	2.5	0.7	30	12	18	17	94.4	17.0	1.1	0.2
15	対馬	厳原町・尾浦	25	17	3.3	0.7	30	14	16	4	25.0	7.4	nd	nd
16	"	美津島町・鴨居瀬	27	18	4.2	1.1	30	12	18	18	100.0	25.6	0.2	nd
17	"	上対馬町・五根緒	26	18	3.5	1.1	30	14	16	4	25.0	3.9	nd	nd
18	"	上県町・西津屋	25	16	2.7	0.8	31	16	15	11	73.3	36.5	nd	nd
19	"	豊玉町・廻	23	15	2.6	0.7	30	12	18	6	33.3	8.3	nd	nd
20	"	厳原町・豆酸	25	16	3.1	0.7	30	15	15	1	6.7	2.5	nd	nd
21	壱岐	勝本町・仲触	22	15	2.5	0.5	30	13	17	16	94.1	18.7	nd	nd
22	"	芦辺町・諸古東触	22	15	2.4	0.5	30	14	16	13	81.3	31.6	nd	nd
23	"	郷ノ浦町・渡良東触	24	16	2.5	0.6	31	17	14	6	42.9	8.5	nd	nd
24	上五島	若松町・日島郷	25	17	3.3	0.8	30	12	18	18	100.0	26.6	1.1	0.5
25	"	若松町・間伏郷	24	17	3.2	0.7	30	14	16	5	31.3	1.8	nd	nd
26	"	奈良尾町・岩瀬浦郷1	23	16	3.0	0.6	30	8	22	4	18.2	0.9	nd	nd
27	"	奈良尾町・岩瀬浦郷2	24	16	3.2	0.6	30	15	15	15	100.0	20.0	nd	nd
28	県北	松浦市・調川	28	17	3.8	0.8	25	11	14	14	100.0	58.9	—	—
29	"	田平町・野田免	25	16	2.7	0.7	30	18	12	9	75.0	15.5	nd	nd
30	"	平戸市・宝亀	22	14	2.1	0.5	30	13	17	14	82.4	15.8	0.8	0.2
31	"	小佐々町・楠泊免	23	16	2.4	0.5	30	6	24	24	100.0	74.2	nd	nd
32	本土	小長井町・小川原浦名1	22	13	1.9	0.5	21	14	7	5	71.4	32.3	nd	nd
33	"	小長井町・小川原浦名2	25	15	2.8	0.7	30	16	14	10	71.4	19.0	3.1	0.3
34	"	森山町・唐比西名	20	14	1.7	0.4	30	9	21	11	52.4	11.6	nd	nd
35	"	野母崎町・野母	23	15	2.4	0.6	30	11	19	0	0.0	0.0	nd	nd
36	"	野母崎町・榎島	22	15	2.1	0.4	30	15	15	0	0.0	0.0	nd	nd
37	"	長崎市・飯香浦	23	15	2.1	0.4	14	4	10	1	10.0	5.0	—	—
38	五島	福江市・奥浦	23	16	2.5	0.5	30	23	7	1	14.3	1.1	nd	nd
39	"	福江市・戸岐	23	15	2.6	0.5	30	12	18	1	5.6	2.3	nd	nd
40	"	三井楽町・浜の畔郷	24	15	2.8	0.5	30	15	15	14	93.3	8.5	nd	nd

No.2 及び 7 はシマレイシガイダマシ

# 血液中ポリ塩化クォーターフェニル(PCQ)測定における 真空採血管の影響について

古賀 浩光・馬場 強三

## Effect of the Vacuum Blood Collection Tube in the Measurement of Polychlorinated Quaterphenyls(PCQs) in the Blood

Hiromitsu KOGA and Tsuyomi BABA

In this institute, with the food poisoning by polychlorinated biphenyls(PCBs) contaminated rice-oil which occurred in 1968, PCBs and PCQs in the blood of the victim have respectively been measured since 1973 and 1979.

This time, the vacuum blood collection tube had to be used, since the blood collection volume increases in the addition of inspection item. Then, the effect on blood PCBs and blood PCQs measured value was investigated on 6 kinds of vacuum blood collection tube. At the PCBs measured value, there was no effect of the vacuum blood collection tube. However, contents of vacuum blood collection tube which dissolved in the blood out affected the measured value of blood PCQs. Then, contents of this vacuum blood collection tube were investigated. As the results, terphenyl and 1,4-dicyclohexylbenzene were detected and the concentration was  $200 \mu\text{g/g}$  and  $500 \mu\text{g/g}$  of the each.. PCQs was formed, when there mixtures were chlorinated using antimony pentachloride. This compound was confirmed at GC/MS(Scan) and GC/MS(SIM), and it was equal to the component detected by PCQs measurement in the blood collected in the vacuum blood collection tube.

key word : vacuum blood collection tube , polychlorinated quaterphenyls , Yusho

キーワード : 真空採血管、ポリ塩化クォーターフェニル、油症

### はじめに

1968年、北部九州を中心に発生したポリ塩化ビフェニル(PCB)混入油による食中毒事件は、35年を経過した現在も、被害者の健康管理検診が続けられ、当所でも1973年から血中PCB、1979年からPCQ測定を続けている。血中PCB、PCQの測定において使用する器具については、溶出する妨害物の影響を避けるため、採血時にはガラス製の注射筒と試験管を使用してきた。

しかし、2002年から血中ダイオキシン類が検査項目に加わり、1人あたりの採血量が増加したため、真空採血管を採用せざるを得なくなったが、真空採血管には血清分離剤、血液凝固剤、抗凝固剤等が封入されているものがある。このことから、各種血清分離剤入りの採

血管が血中PCB、PCQ測定値に及ぼす影響について検討した。

### 試験方法

#### 1 試料

当所で入手した6種の真空採血管(表1)を用いた。

表1 試験した真空採血管

番号	メーカー	採血管の材質	栓の材質	容量	封入薬品等	備考
1	A	ガラス	ゴム	10ml	ヘパリンナトリウム含浸不織布	
2	A	プラスチック	ゴム、アルミ箔	9ml	血清分離剤	
3	B	プラスチック	ゴム	9ml	凝固促進剤(管壁付着)	
4	B	プラスチック	ゴム	8ml	血清分離剤(淡黄色)	
5	B	プラスチック	ゴム	8ml	血清分離剤(白色)	
6	A	ガラス	ゴム	10ml		PCB・PCQ用

2 分析方法及び分析機器

(1) PCB 及び PCQ の測定は、図1の方法で行った。

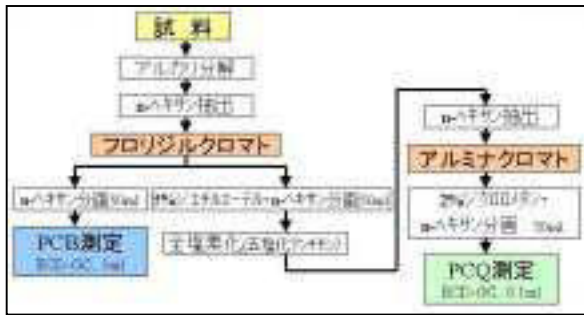


図1 血中 PCB・PCQ 分析法

(2) 分析機器

ECD-GC: 島津製作所 GC-14A

GC/MS: 島津製作所 QP-5050A

測定条件は表2~3のとおり。

なお、GC/MSによるPCQマススペクトルの測定は、島津製作所に測定をお願いした。

(機種: 島津製作所 GC-2010、測定条件: 表4)

表2 ECD-GC(GC14A)PCQ 測定条件

GC	島津製作所GC14A
検出器	ECD
カラム	パックドカラムφ2.6mm×50cm
充填剤	2%SE-52 Uniport HP 60/80mesh
カラムオープン温度	295°C
注入口温度	300°C
検出器温度	320°C
窒素流量	40ml/分
注入量	5μL

表3 GC/MS(QP-5050A)測定条件

GC/MS	島津製作所QP5050A
GC条件	カラム: DB-5MS(0.25mmφ×30m)
	温度: 50°C(1分)-20°C/分-300°C(3分)
	注入口温度: 250°C
	注入口圧力: 100kPa
MS条件	インターフェイス温度: 250°C
	検出器電圧: 1.25kV
	測定質量数: 50~ 500

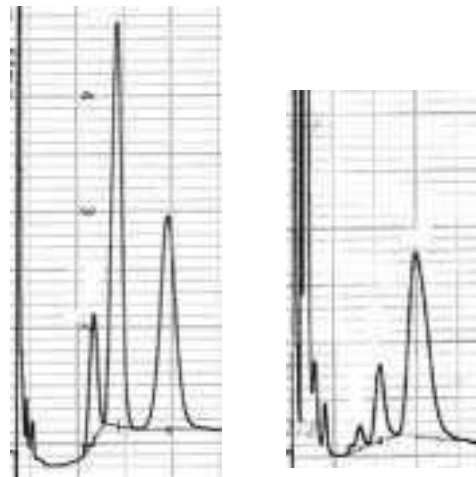
表4 GC/MS(QP-2010)測定条件

GC/MS	島津製作所QP2010
GC条件	カラム: Rtx-1(0.25mmφ×15m)
	温度: 120°C(1分)-15°C/分-350°C(10分)
	注入口温度: 340°C
	注入法: スプリットレス、2μL、1分後パージ
	キャリアガス: He線速度一定(83cm/秒)
MS条件	インターフェイス温度: 320°C
	イオン源温度: 250°C
	測定質量数: 600~ 950

結果

1 精製水による溶出試験

ヘキサン洗浄精製水 10mlを真空採血管に入れ、一夜放置後、精製水を検査した。PCB については、試験した採血管のすべてについて、PCB 測定を妨害するものはなかったが、試験した採血管の1種類からPCQ 様物質が検出された。(図2)

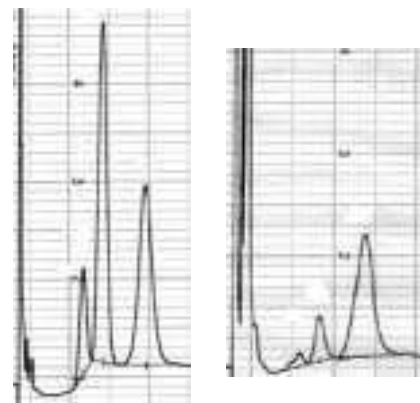


PCQ 標準物質 0.05mg/L 精製水溶出 PCQ 様物質  
図2 検出された PCQ 様物質のチャート (ECD-GC)

2 血液による溶出試験

精製水で PCQ 様物質が溶出した真空採血管に血液 10ml を入れ、一夜放置後検査を行った。

その結果、精製水による溶出試験の結果と同様に PCQ 様物質が検出された(図3)。



PCQ 標準物質 0.05mg/L 血液溶出 PCQ 様物質(液量 50ml)

図3 血液溶出試験における PCQ 様物質のチャート (ECD-GC)

3 採血管内容物質の検索

GC/MS(SCAN)によって採血管内の血清分離剤の成分を検索した結果、PCQ 様物質を検出した採血管から、ターフェニル及び 1,4-ジシクロヘキシルベンゼンを検出した(図4~7)。検出した物質については、標準物質を購入し、GC/MS 上のリテンションタイムとマスフラグメントが一致することを確認した。また、他の採血管からはこれらの物質は検出されなかった。

GC/MS(SIM)によりこれらの物質の濃度を測定したところ、ターフェニルが約 200 µg/g、1,4-ジシクロヘキシルベンゼンが約 500 µg/g であった。他の採血管も GC/MS(SIM)で検査したが、これらの物質は検出されなかった。また、すべての採血管でクオターフェニルは検出されなかった。

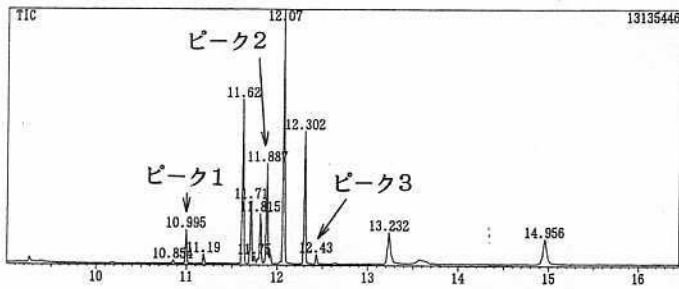
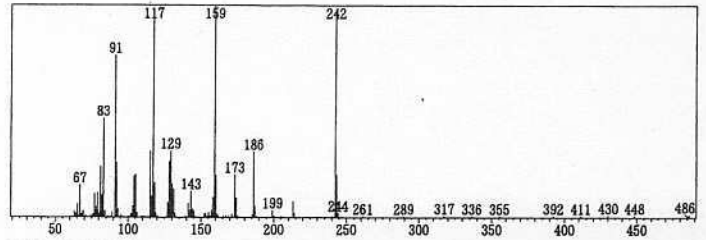


図4 血清分離剤の GC/MS(SCAN)チャート (TIC)



データ2 NIST107.LIB  
 エントリ番号 : 52070 CAS番号 : 1087-02-1 分子量 : 242  
 分子式 : C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>  
 化合物名 : p-Dicyclohexylbenzene \$\$ 1,4-Dicyclohexylbenzene \$\$ Benzene, 1,4-di

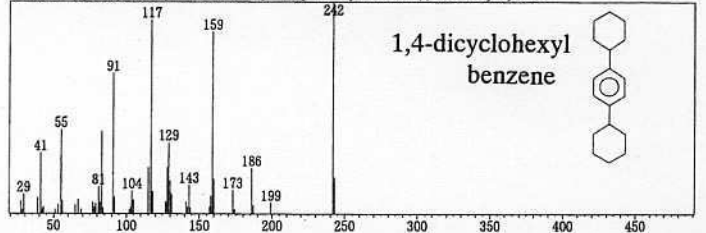
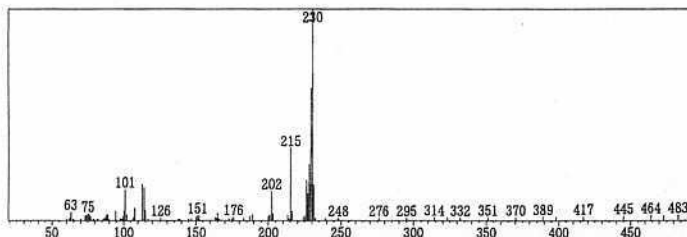


図6 ピーク2のライブラリ検索結果



データ2 NIST107.LIB  
 エントリ番号 : 47581 CAS番号 : 84-15-1 分子量 : 230  
 分子式 : C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>  
 化合物名 : o-Terphenyl \$\$ 1,1':2',1''-Terphenyl \$\$ 1,1'-Biphenyl, 2-phenyl- \$\$

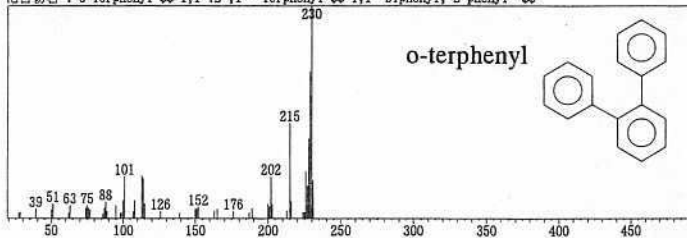
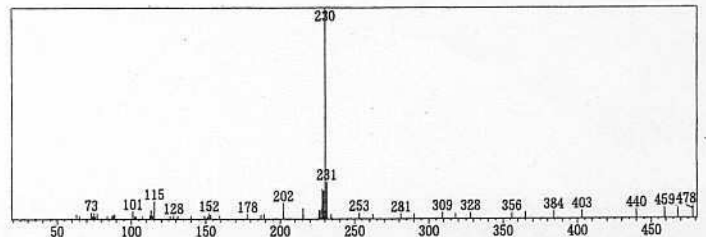


図5 ピーク1のライブラリ検索結果



データ2 NIST107.LIB  
 エントリ番号 : 47579 CAS番号 : 92-06-8 分子量 : 230  
 分子式 : C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>  
 化合物名 : m-Terphenyl \$\$ 1,1':3',1''-Terphenyl \$\$ m-Diphenylbenzene \$\$ m-Trip

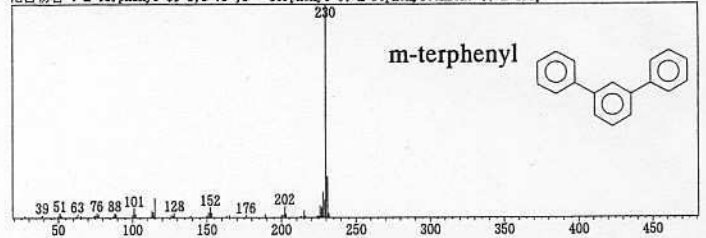


図7 ピーク3のライブラリ検索結果

4 標準物質による PCQ 様物質生成の確認

市販されているターフェニル及び 1,4-ジシクロヘキシルベンゼンの標準品を購入し、各物質を単独で塩素化後 ECD-GC で測定したが、PCQ 様物質のピークはみられなかった。しかし、各物質を混合・塩素化し、ECD-GC で測定したところ、PCQ 様物質と同様のピークがみられた(図7)。

5 PCQ 様物質の同定

下記の①～③を島津製作所で GC/MS(SCAN、測定条件表 4)で測定してもらったところ、3検体とも同様のマススペクトルが確認された。

- ①4-クオーターフェニル(標準品)を塩素化したもの(図8)
- ②ターフェニル及び 1,4-ジシクロヘキシルベンゼン(標準品)を混合・塩素化したもの(図9)
- ③血液溶出試験で検出した PCQ 様物質(図10)

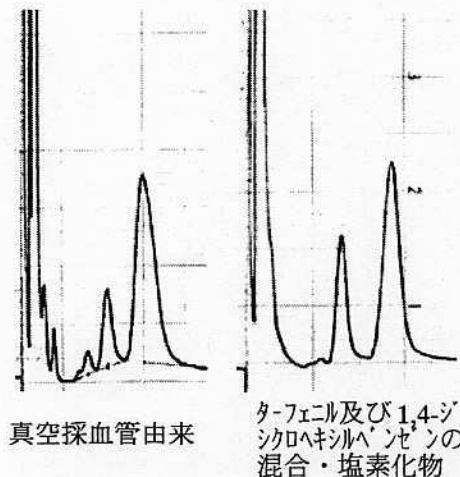


図7 標準の混合・塩素化により生成した PCQ 様物質のチャート (ECD-GC)

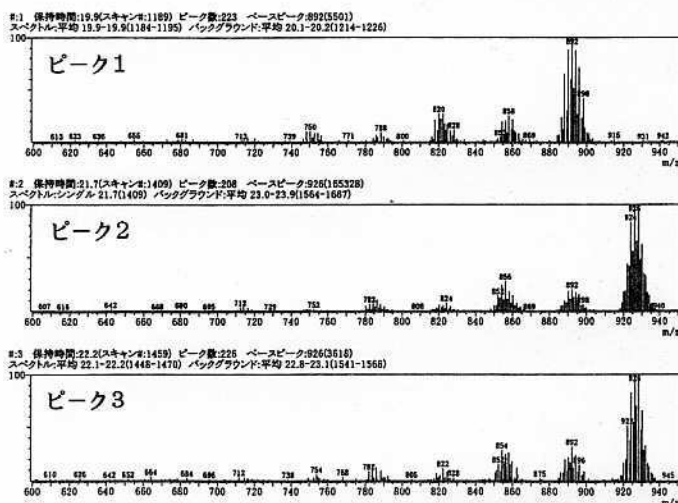
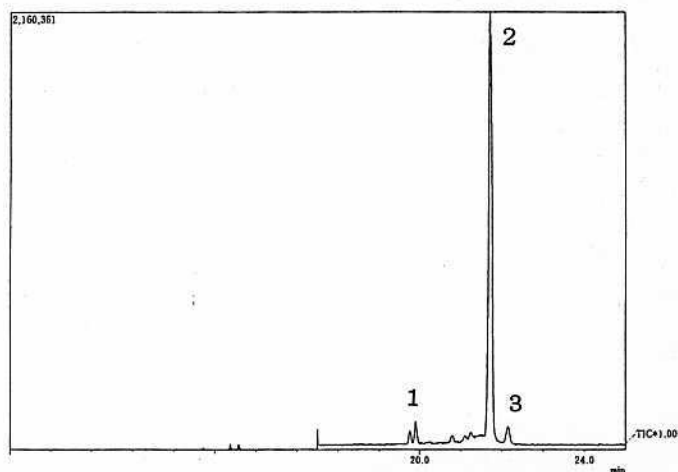


図8 4-クオーターフェニルの塩素化物の GC/MS チャート (TIC クロマトとマススペクトル)

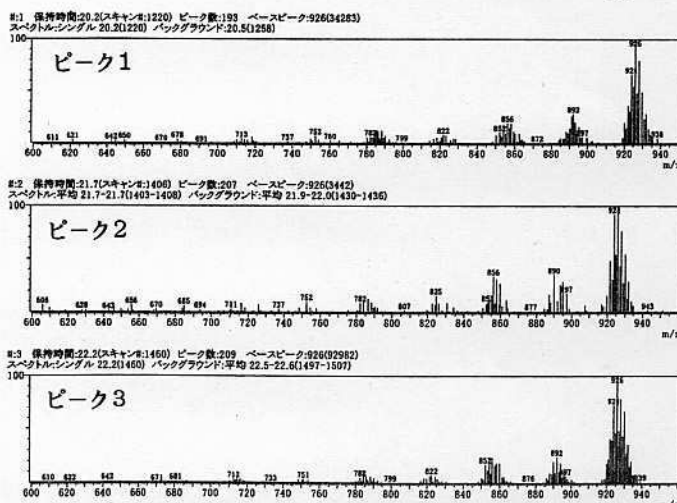
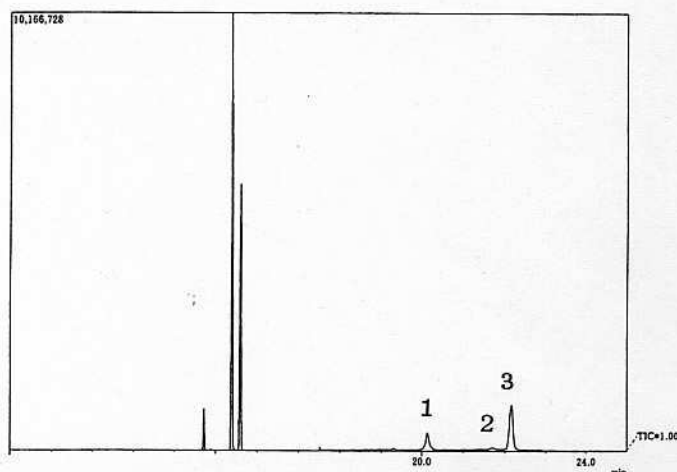


図9 ターフェニル及び1,4-ジシクロヘキシルベンゼンの混合・塩素化物の GC/MS チャート (TIC クロマトとマススペクトル)



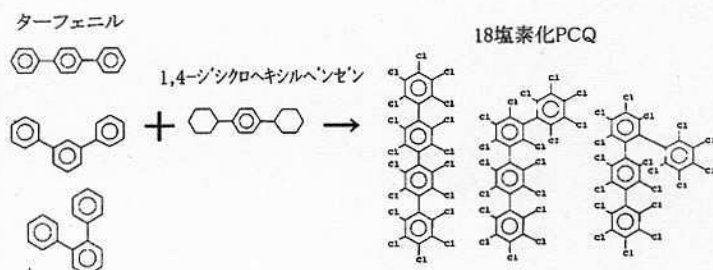
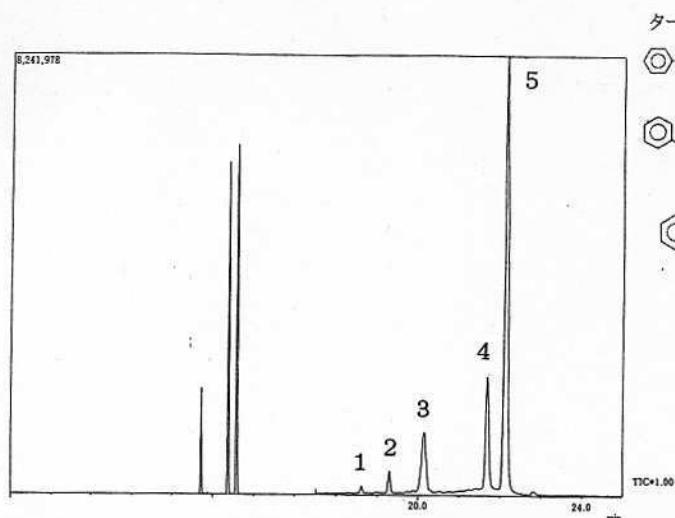


図11 ターフェニルと1,4-ジシクロヘキシルベンゼンの反応による主な生成物

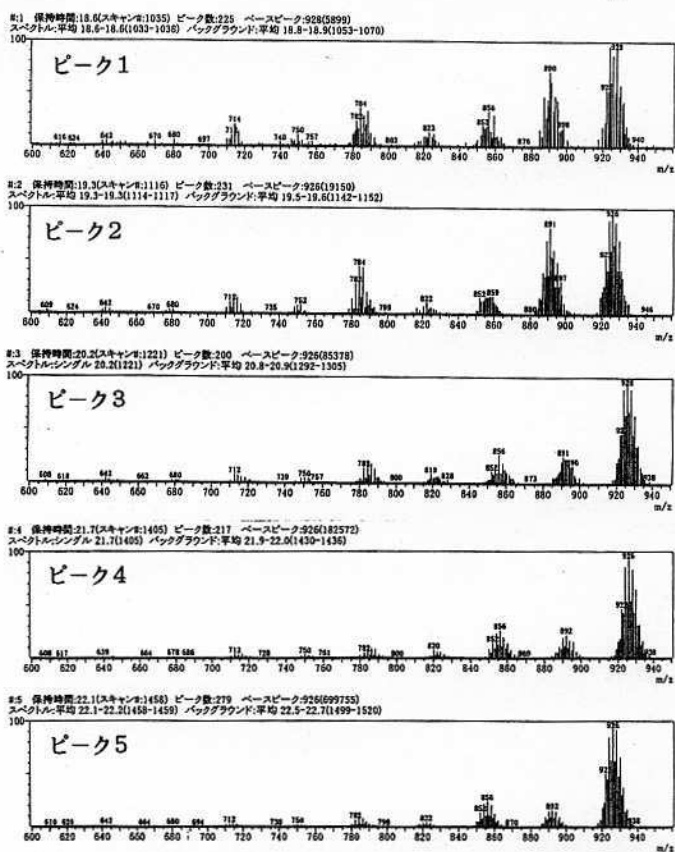


図10 血液溶出試験における GCMS チャート (TICクロマトとマススペクトル)

考察

今回、各種真空採血管の血中 PCB、PCQ 測定値に及ぼす影響を調査したところ、PCB 測定で妨害は見られなかったが、PCQ 測定で PCQ 様物質を生成するものがあった。

妨害物質の溶出がみられた真空採血管の血清分離剤について原因物質の検索を行ったところ、ターフェニル及び 1,4-ジシクロヘキシルベンゼンを検出した。塩素化による試験では、これらの物質は単独では 18 塩素化 PCQ とはならないが、混合した条件で塩素化すると 18 塩素化 PCQ を生成することがわかった。

これらのことから、五塩化アンチモンによる塩素化の際、血清分離剤から血液中に溶出した3つのベンゼン環を持つターフェニルと、1つのベンゼン環を持つ1,4-ジシクロヘキシルベンゼンが、縮合及び塩素付加反応を起こし、4つのベンゼン環を持つ 18 塩素化 PCQ が生成していると考えられる(図11)。

今回の試験結果から、血中 PCQ 測定用に用いる真空採血管については、使用前にブランクテストを行い、妨害物質の溶出がないことを確認した上で使用することが重要である。

参考文献

- 1) 馬場強三,他:血液中の PCQ について,長崎県衛生公害研究所報,20,78-82(1979)



## ダイオキシン類分析におけるフタル酸エステル類の妨害

本多 隆・植野 康成・馬場 強三

## Disturbance of Phthalic Acid Esters for Analysis of Dioxins

Takashi HONDA, Yasunari UENO and Tsuyomi BABA

In the pretreatment process of analysis of Dioxins, the sample for the analysis was contaminated by many kinds of Phthalic Acid Esters (PAEs), especially Di (2-ethyl-hexyl) Phthalate (DEHP), and Diheptyl Phthalates (DHpPs). As the result, there was a decline of the base-line of the lock-mass and the ion-abundance of the peak of Dioxins in Low Resolution (LR)-GC/MS-Scan and High Resolution (HR)-GC/MS-SIM measurement.

The PAEs contamination was generated in the concentration of the sample and especially, it was remarkable when the Kuderna-Danish(KD) concentrator was used. The concentration technique by the nitrogen blow-down apparatus was the method in which there was most small PAEs contamination.

From this fact, it was effective to carry out the silica gel mini-column processing after the usual pretreatment for the removal of PAEs and to use the nitrogen blow-down apparatus as the last concentration technique for control of PAEs contamination.

Key words: Phthalic Acid Esters (PAEs), Dioxins, Lock-mass, Disturbance

キーワード: フタル酸エステル類, ダイオキシン類, ロックマス, 妨害

## はじめに

ダイオキシン類分析は、最終的な高分解能 GC/MS 測定に到るまでの前処理工程が、時間的なものを含めて非常に長く、また求められている検出量が pg (ピコグラム) あるいは数百 fg (フェムトグラム) と非常に低いため、試料の濃縮率は逆に非常に高くする必要がある。試料をクリーンアップしつつ濃縮していくと、測定対象物であるダイオキシン類が濃縮されるだけでなく、測定妨害物質 (いわゆるコンタミ) の混入があった場合は、これらも濃縮され、少量のコンタミでも GC/MS 測定に影響を及ぼすこともある。

高分解能 GC/MS-SIM 測定では、モニターする質量数が小数点以下 4 桁の精密質量であるため、測定中の磁場のズレを補正する目的で、試料測定中は同時に適量の標準物質 (通常は PFK (パーフルオロケロセン)) を導入しながら測定するロックマス法を用いる。このロックマスの強度がある程度フラットであれば、試料の前処理がうまくいっており、測定に問題がないことがわかる。逆に、ロックマス強度が、波打ったり、強い落ち込み等があれば、前処理が不十分か、もしくはコンタミの混入が予想され、正常な定量ができなくなる場合がある。

試料を、通常のダイオキシン類分析の前処理後、高分解能 GC/MS-SIM 測定を行った場合、程度の差はあるが、決まった時間にロックマスの強度が落ち込み、その時間だけピーク強度も落ち込み、ロックマスの落ち込み部分が定量対象ピークであった場合、ダイオキシン類の定量値及び回収率に影響を及ぼすことが判明した。このロックマス落ち込みは、操作ブランクだけでなく、ヘキサシ 100ml 程度を濃縮 (特にクデルナーダニッシュ (KD) 濃縮) しただけで同様の現象が発生するため、コンタミは検体由来ではなく試料濃縮時に混入するものと思われる。

今回、ロックマス落ち込み試料の低分解能 GC/MS-Scan 測定を行った結果、そのマススペクトルからコンタミ成分が可塑剤として使用され、環境中に多量に存在することが知られているフタル酸エステル類 (PAEs) であることが判明し、さらにその除去方法等について検討を行い、良好な知見を得たので報告する。

## 方法

測定装置 (GC/MS): HP6890 GC System PLUS / JEOL JMS-700

高分解能 GC/MS-SIM 測定: イオン化電流 500 $\mu$ A、

表 1. PAEs モニターイオンの設定質量数

名称	略号	m/z-1	m/z-2
フタル酸ジブチル	DBP	278.1518(100)	279.1552(18.28)
フタル酸ジペンチル	DPEP	306.1831(100)	307.1865(20.56)
フタル酸ベンジルブチル	BBP	312.1362(100)	313.1396(21.58)
フタル酸ジシクロヘキシル	DCHP	330.1831(100)	331.1865(22.79)
フタル酸ジヘキシル	DHxP	334.2144(100)	335.2178(22.85)
フタル酸ジヘプチル	DHpP	362.2457(100)	363.2491(25.13)
アジピン酸ジエチルヘキシル	DEHA	370.3083(100)	371.3117(25.25)
フタル酸ジエチルヘキシル	DEHP	390.2770(100)	391.2804(27.42)

注)m/z-1とm/z-2の( )内の数値は、m/z-1とm/z-2のイオン強度比

イオン化電圧 38V、分解能 10,000

低分解能 GC/MS-Scan 測定:イオン化電流 300 $\mu$ A、

イオン化電圧 70V、分解能 1,000

Scan 測定はキャピラリーカラム HT8-PCB(関東化学社製)を使用し、高分解能 GC/MS-SIM 測定は、SP-2331(スペルコ社製)及びHT8-PCBにおけるロックマス落ち込みによるダイオキシン類定量への影響を調べた。

PAEsの高分解能 GC/MS-SIM 測定におけるモニターイオン(分子イオンピーク)の設定質量数を表1に示す。

また、ガラス製シリカゲルミニカラム(GLサイエンス社製 5010-Glass SPE SI 500mg/6mL)によるPAEsの除去条件を検討し、その改善状況の確認測定を行った。

## 結果

### 1 低分解能 GC/MS-Scan 測定

キャピラリーカラム HT8-PCB を用い、試料の低分解能 GC/MS-Scan 測定を行った結果を図1に示す。得られたピークのマスペクトルとリテンションタイムを標準物質と比較した結果、フタル酸ジ-n-ブチル(DBP)とフタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)が確認された。また、フタル酸ジ-n-ヘプチル(DHpP)のマスペクトルと一致する多数のピークが確認されたが、これらはDHpPの異性体ピークと考えられる。なお、DBPはピークのリテンションタイムから考えると、ダイオキシン類測定に影響はないことがわかった。

### 2 PAEsの高分解能 GC/MS-SIM 測定

表1に示すモニターイオン(分子イオンの精密質量数)を低分解能 GC/MS-Scan 測定と同じガスクロマトグラフィー(GC)条件により、DEHP及びDHPsの高分解能 GC/MS-SIM 測定を行い、Scan測定及びSIM測定のチャートについて、リテンションタイム揃えて並べたものを図2に示す。これによると、両測定のピーク位置及びロックマスの落ち込みと一致したため、ロックマ

ス落ち込みの原因物質は、フタル酸エステル類のうち、特にDEHP及びDHPであることがわかった。

### 3 PAEsの汚染経路

高分解能 GC/MS-SIM 測定で、ロックマスの落ち込みまで引き起こす原因物質はPAEsであることがわかった。当初、PAEsは広く環境中に存在することが知られているため、試料に最初から含まれていて、それが濃縮されて測定妨害成分になると思われたが、試料を用いない操作ブランクでも、同様な現象が発生するた

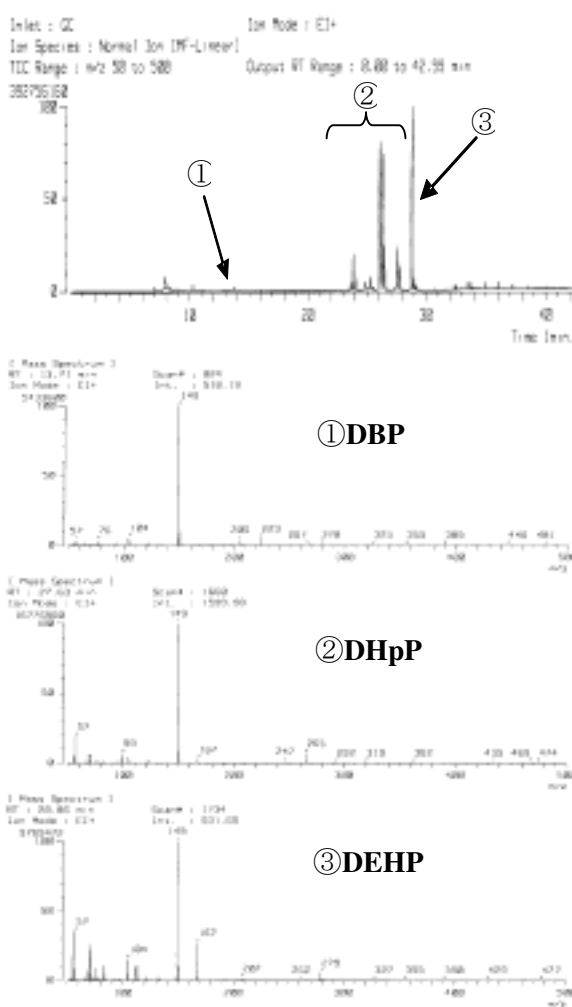


図1. 試料の低分解能 GC/MS-Scan 測定

め、その前処理工程中に実験室内から混入することが考えられた。

各工程、使用試薬及び使用器具等を調べたところ、ロックマス落ち込み現象は、前処理工程の試料濃縮方法で KD 濃縮を行ったものに顕著に表われることがわかった。そこで、ヘキサン 100ml 程度を KD 濃縮し、50 μl に濃縮すると、予想通りロックマス落ち込み現象が確認された。したがって、試料濃縮時に PAEs が混入することが確認された。なお、溶媒濃縮法の違い(ロータリーエバポレーター、KD 濃縮、窒素气流濃縮)による PAEs の混入の比較したものを図 3 に示すが、最も安全な濃縮方法は窒素气流濃縮であり、KD 濃縮が最も PAEs の混入量が多いことがわかった。

4 実試料のダイオキシン類 GC/MS-SIM 測定における PAEs の影響

PAEs 混入によるロックマス落ち込みの影響を SP-2331 で測定した結果を図 4 に示す。PAEs の混入によりロックマス落ち込みのある試料と PAEs の混入はあるが、ロックマス落ち込みはない試料のクロマトグラム(TeCDDs 及び TeCDFs 部分)を並べたものである。両者とも同じ排ガスの粗抽出液を同量使用している。

これによると、ロックマス落ち込み部分には、DHpP と DEHP の非常に高いピークがあることがわかる。ロックマス強度が落ち込んでいる時間帯はピーク強度の落ち込みやピーク形状の変形が確認された。HT8-PCB による Co-PCBs 測定も、ロックマス落ち込みがピークと重なる場合は同様の状況となる。

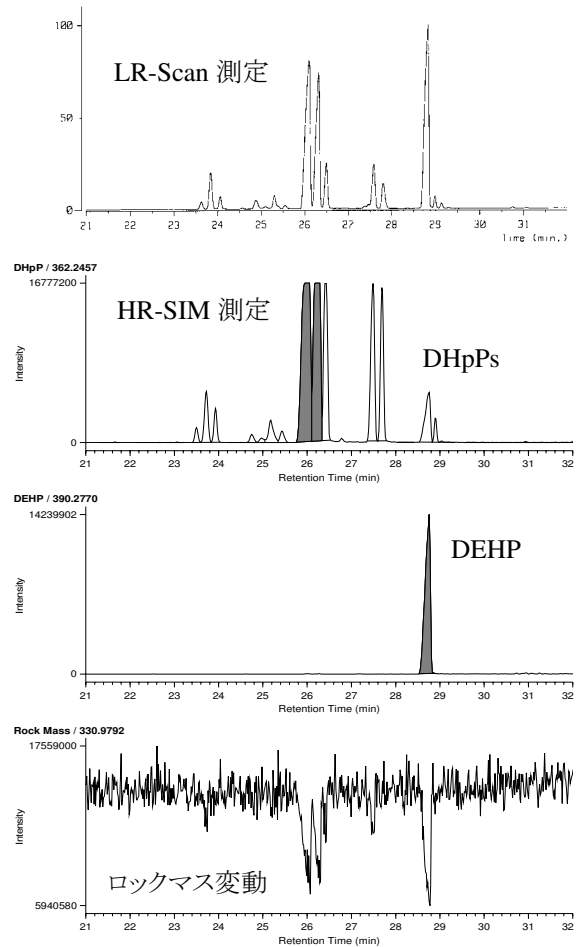


図 2. Scan 測定とロックマス変動

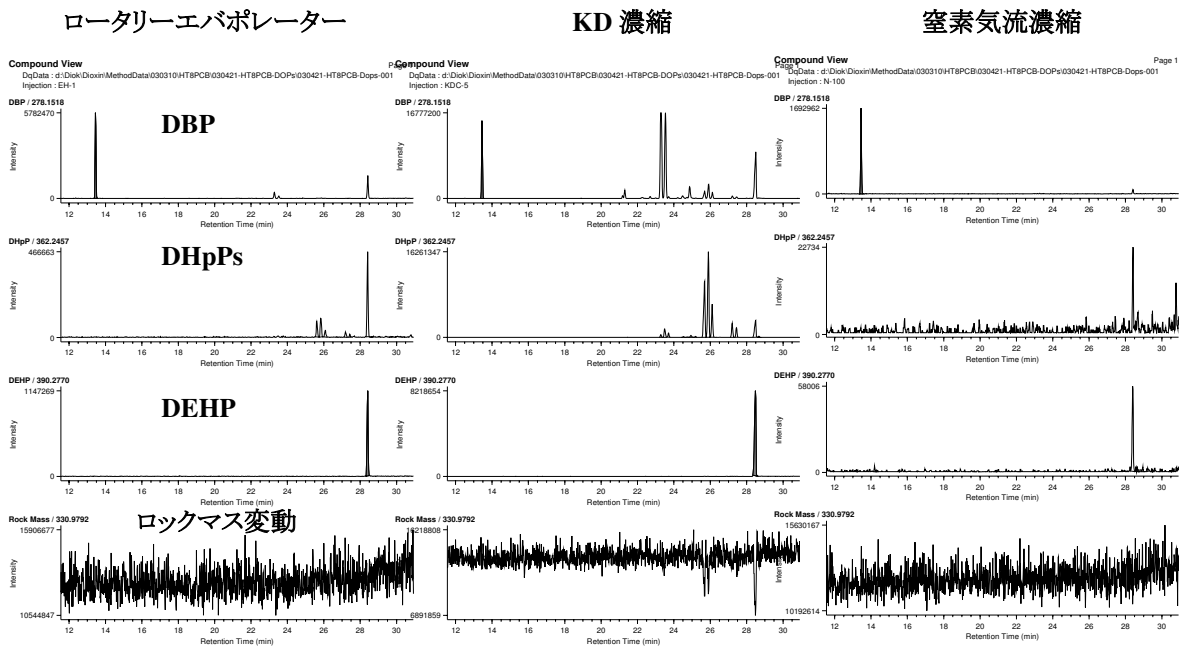


図 3. 溶媒濃縮法の違いによる PAEs 混入の比較

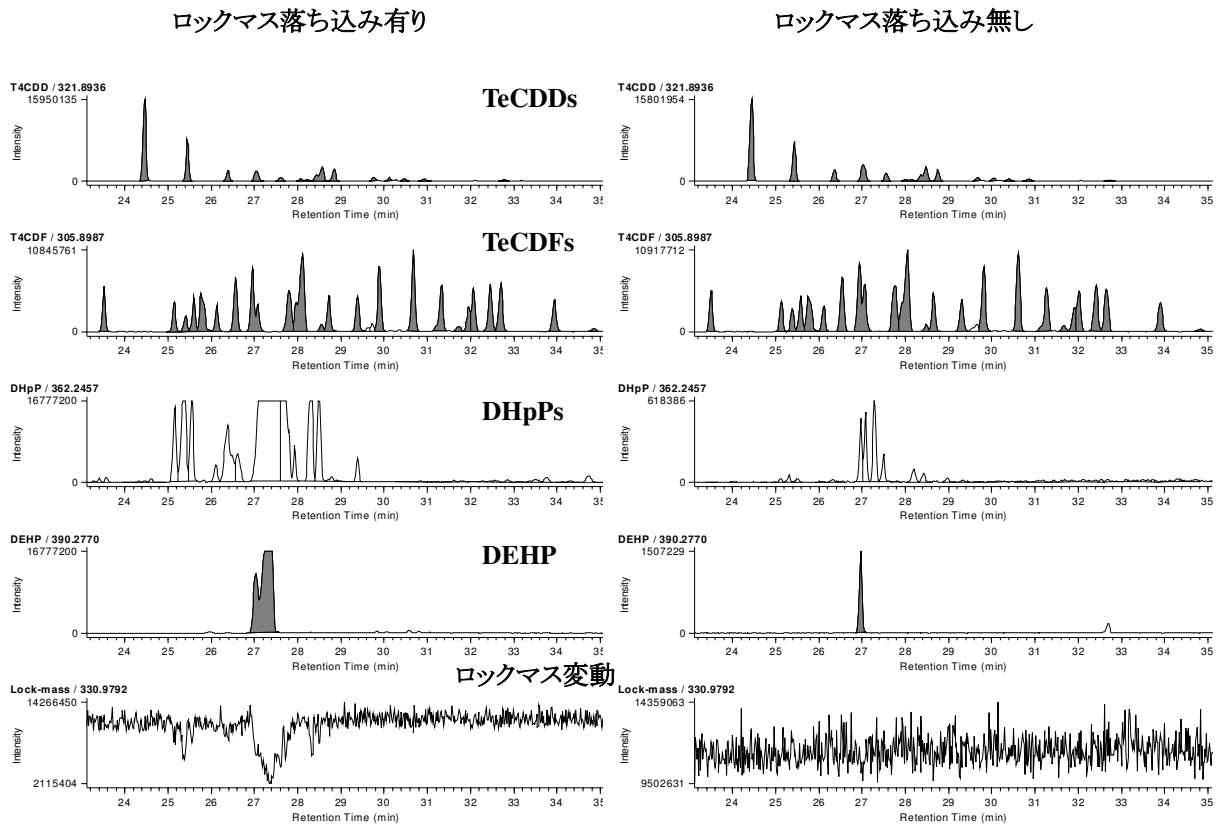


図 4. PAEs 混入によるロックマス落ち込みの影響 (TeCDDs、TeCDFs)

5 PAEs 混入時の除去方法

ロックマスが落ち込んだ試料については、その部分  
に定量対象ピークがあると、適正な定量ができない可  
能性があるため、最低でも原因物質である PAEs をロ  
ックマスが落ち込まない程度まで除去しなければならない。  
PAEs 除去処理後の濃縮方法に KD 濃縮やロータ  
リーエバポレーター濃縮を行うと、その際に PAEs の再  
混入の可能性がある。したがって、除去処理後の濃縮  
は窒素気流濃縮にする必要があり、そのためには処理  
のミニマム化(最終濃縮量が 10ml 以下)が重要なポ  
イントとなる。この点に留意し検討した結果、ガラス製シリ  
カゲルミニカラム(GL サイエンス社製 5010-Glass SPE  
SI 500mg/6mL)処理が有効であった。その処理フロー  
を図 5 に示す。30~ 50ml のヘキサンのコンディショ  
ニングし、通常の前処理終了検体を 1ml のヘキサンの  
転用後チャージし、洗液も含め、ヘキサン 10ml でダイ  
オキシン類は溶出してくるが、PAEs は殆ど溶出せず、  
窒素気流濃縮後、最終試料とすると、ロックマス落ち  
込み現象もなくなることがわかった。その結果を図 6 に  
示した。

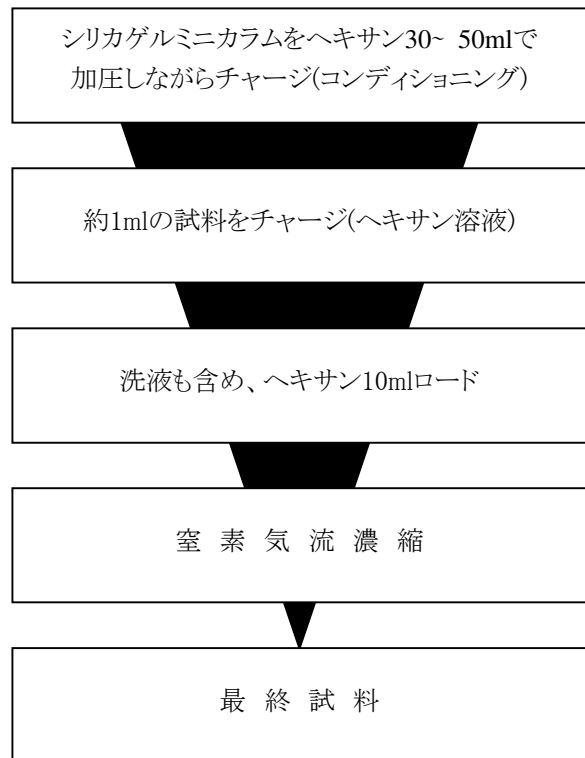


図 5. シリカゲルミニカラム処理フロー

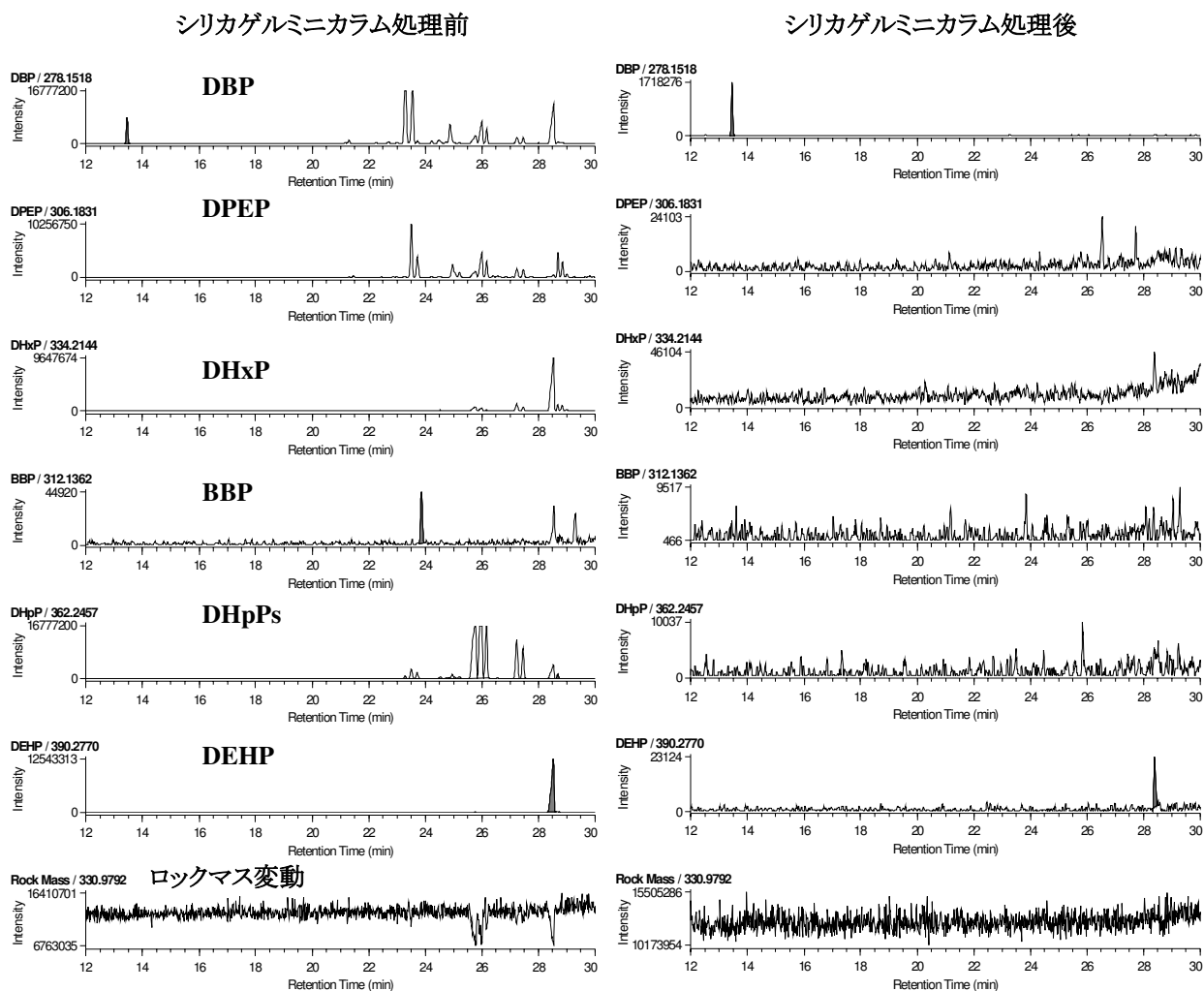


図 6. シリカゲルミニカラム処理による PAEs の除去状況

6 ロックマス落ち込みによる定量値及び回収率への影響

ロックマスが落ち込んだ部分がピークと重なった場合の定量値への影響を TeCDDs 及び TeCDFs について調べた。ロックマス落ち込み試料と、これにシリカゲルミニカラム処理したものをそれぞれ定量し、シリカゲルミニカラム処理したものを 100%とした場合の濃度比を異性体ごとにプロットしたものを図 7 に示した。濃度比が 60~ 80%程度になる異性体は、ロックマスが落ち込んでいる部分と一致していることがわかった。

また、ロックマス落ち込みによる回収率への影響を調べた。Co-PCBs 測定では、GC の昇温条件によっては、図 8 の A に示すとおり、ロックマス落ち込み部分が 2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)と重なる場合がある。このとき定量するピークとそれに対応する内標準物質がともにピーク強度が小さくなるため、定量値としてはロックマス落ち込みがない図 8 の B と変わらない。しかし、内標準物質のピークが小さくなっているため、回収率を算出すると、測定マニュアル等<sup>1)-5)</sup>で規定されている

50%~ 120%を下回ることもある。

なお、ロックマス落ち込みがある場合でも、図 8 の C のように昇温条件を変更すれば、影響を回避することができる場合もある。

ま と め

今回、低分解能 GC/MS-Scan 測定と高分解能 GC/MS-SIM 測定を併用することで、ダイオキシン類の前処理工程において多量の PAEs、特に DEHP 及び DHpP が混入すると、ロックマスが落ち込み、その部分ではイオン強度が低下することがわかった。

汚染経路としては、試料濃縮時(特に KD 濃縮)に混入し、最も安全な濃縮方法は窒素気流濃縮であった。

対処方法としては、通常の前処理終了後、シリカゲルミニカラム処理を行い、窒素気流濃縮だけで最終濃縮を行うことが有効であることがわかった。

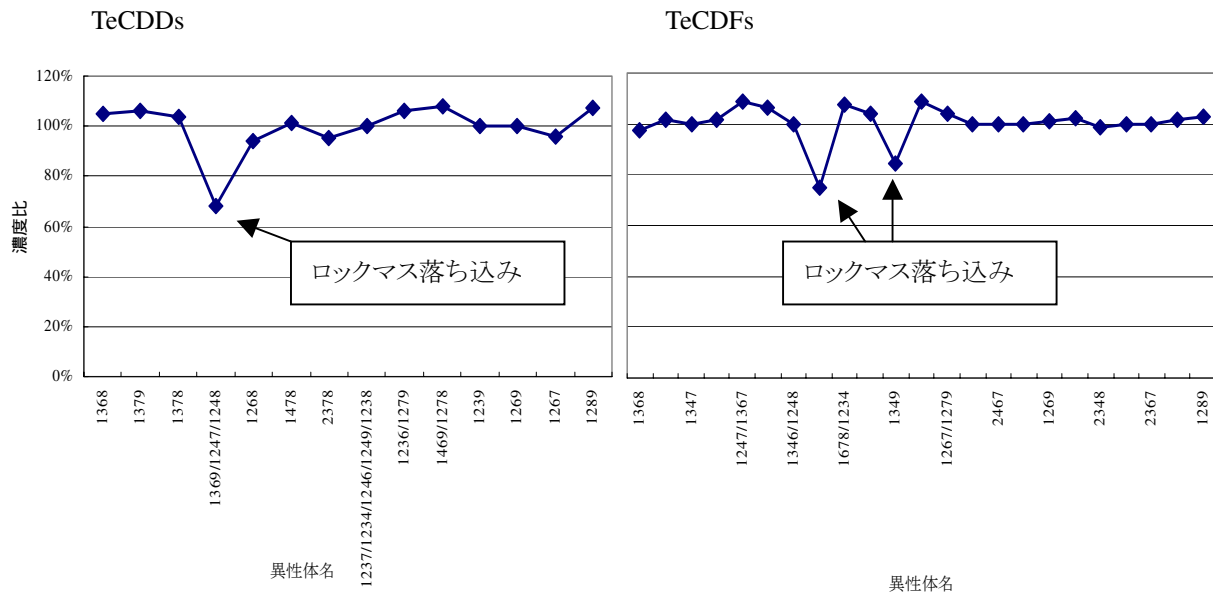
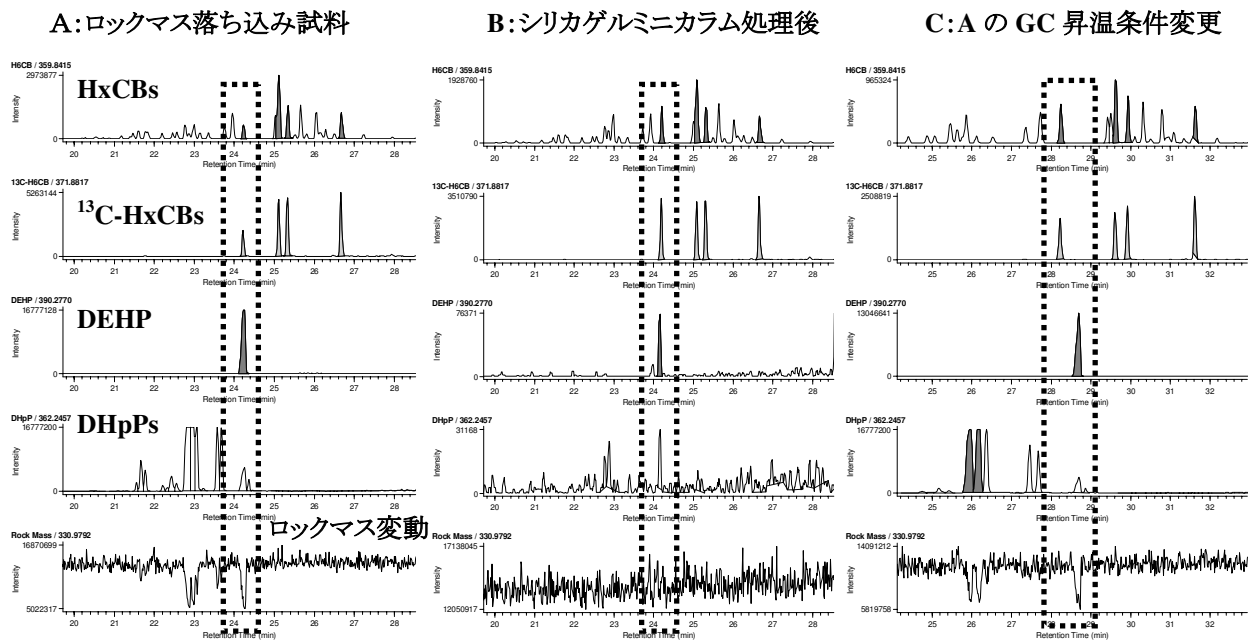


図 7. ロックマス落ち込みによる定量値への影響 (TeCDDs, TeCDFs)



注) 点線で囲んだ部分が 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)のピークの部分である。

図 8. ロックマス落ち込みによる回収率への影響 (HxCBs)

**考 察**

低分解能 GC/MS-Scan 測定により、前処理工程における PAEs のコンタミを確認できた。PAEs のコンタミによりロックマスの落ち込みを引き起こすことはよく知られているが、種類が多い PAEs のなかで実際にどの物質であるかを解明した報告はされておらず、そういう意味では今回の実験は意義があるものと思われる。

PAEs の混入の度合い(影響の有無)や、その種類の相違は実験室環境によって違ってくると思われるが、可塑剤として使用されるフタル酸エステル類フリーの実験室環境を作ることは現実的に不可能である。

また、ロックマス落ち込み現象は、大量の PAEs が GC/MS 装置のイオン化室に入ってくる時間帯に PFK も含めたイオン化効率が一時的に低下するために発

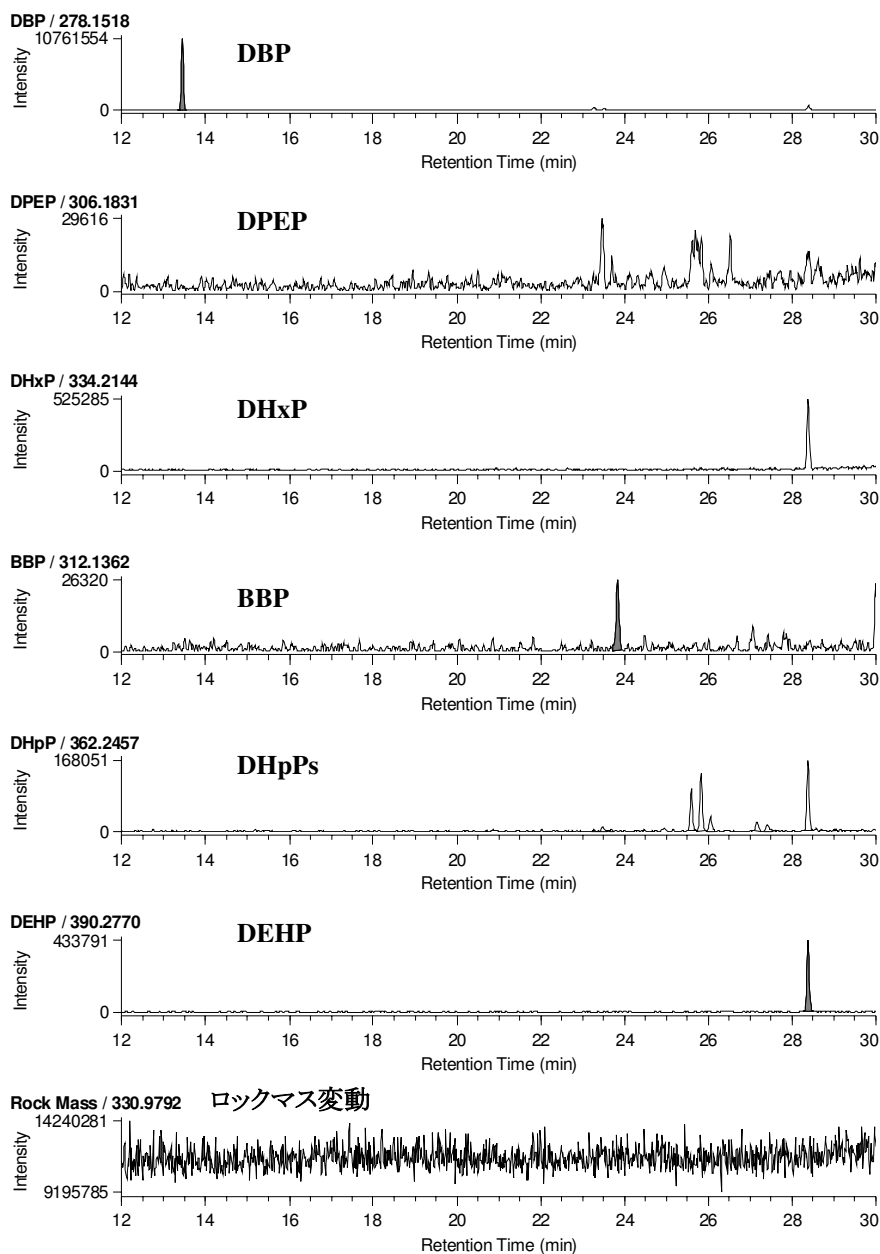


図 9. 多層シリカゲルカラムと活性炭カートリッジカラム連結処理における PAEs の混入

生すると思われる。

PAEs は試料濃縮時に混入するため、前岡らの報告<sup>6)</sup>にあった多層シリカゲルカラムと活性炭カートリッジの連結によるクリーンアップは、濃縮回数を減らすことができ、図 9 に示すとおりその混入量は少なかった。

なお、現在は、シリカゲルミニカラム処理は、前処理工程の最後に必ず行うようにしており、PAEs 除去目的だけでなく、再クリーンアップ効果も期待でき、安定した GC/MS-SIM クロマトグラムが得られている。

今回、コンタミ成分としての PAEs の確認とその有効な除去方法及び汚染経路の解明はできたが、今後、発生源の特定とその抑制方法についても明らかにして

いきたい。

参 考 文 献 等

- 1) 日本工業規格 JIS K 0311: 排ガス中のダイオキシン類及びコプラナーPCB の測定方法(平成 11 年 9 月)
- 2) 日本工業規格 JIS K 0312: 工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCB の測定方法(平成 11 年 9 月)
- 3) 環境省環境管理局 総務課ダイオキシン対策室 大気環境課, ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル(平成 13 年 8 月)

- 4) 環境庁水質保全局水質管理課, ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル(平成 12 年 3 月)
- 5) 環境庁水質保全局土壌農薬課, ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル(平成 12 年 1 月)
- 6) 前岡理照:第 11 回環境化学討論会講演要旨集, p.298-299(2002)



## 海藻中の有機化学物質の検索

馬場 強三・古賀 浩光・石崎 修造

## Research of Organic Compounds in Seaweed

Tsuyomi BABA, Hiromitsu KOGA, and Syuzou ISHIZAKI

The *Ulva pertusa* KJELLMAN which large arise in Omura Bay are thick and hard, and it has been said that therefore, there is no the utility value. It is unnecessary in order to take the fish for the fisherman.

These emit offensive odor, when it decays, and the complaint has come out of the nearby inhabitant.

In the meantime, this seaweed absorb nitrogen and phosphorus from the sea area, and it is useful for the prevention of the red tide generation. Then, the research of whether it could not utilized this seaweed to food or feed was started.

In present investigation, whether it included what kind of organic compounds and whether there is no a noxious material in the inside was examined in order to confirm the safety of this seaweed.

As the result, the following were detected from the *Ulva pertusa* KJELLMAN : nitrotoluene, benzaldehyde, benzene, and acetophenone chemical compounds, diphenylsulfone, etc.. These compounds were detected from the other seaweeds(*Monostroma nitidum* WITTRICK, *Hizikia fusiforme* OKAMURA, *Ecklonia cava* KJELLMAN, *Zostera marina* LINNE) which was taken in other sea area. At other, indole chemical compound and bromophenols were also respectively detected from *Zostera marina* LINNE and *Monostroma nitidum* WITTRICK, and it seemed to be possible biosynthetic. In the detected chemical substance, the noxious material made industrially was no found.

Key wards: *Ulva pertusa* KJELLMAN, seaweed, organic compound, Omura Bay

キーワード: アナアオサ、海藻、有機化合物、大村湾

## 目 的

大村湾大量に繁殖するアナアオサは、漁場を荒らしたり、腐敗して悪臭を放つなど苦情の原因になり、漁業関係者からは厄介者とされている。

一方、海域から窒素、リンなどの栄養塩を除去し、赤潮発生の防止に貢献しているといえる。そこで、このアナアオサを食用又は飼料へ活用できれば海洋保全に大いに貢献できると考えて研究を始めた。今年度は、アナアオサが持っている化学物質のうち、有害といわれている物質が含まれていないかの検索を行った。

## 方 法

## 1.試 料

アナアオサは5月、7月、9月の3回、大村市杭出津沖で採取した。

対照として、市販されている対馬及び壱岐産のヒトエグサ、対馬産のヒジキ、壱岐産のカジメを購入し検体とした。また、アマモは大村湾でとれたものを用いた。

## 2.試料調整

アナアオサはよく水洗いし、砂などを除いた後、精製水で洗い、水を切った。

これを細切り、凍結乾燥機により乾燥試料とし、ブレンダーで粉末とした後、デシケーターで保存した。

ヒトエグサ及びヒジキは市販の乾燥試料をブレンダーで粉末とし、デシケーターで保存した。

## 3. 分析方法

## (1) GC-MS(Scan)による有機化学物質の検索

粉末試料からの抽出には抽出効率が良い高速溶媒抽出装置を用いた。粉末試料 10g を専用の抽出セルに入れ、アセトンを用い 100 °C、1500psi で抽出した。

抽出液はエバポレータで濃縮後イソオクタンを加え再度濃縮し、イソオクタン溶液とした。この濃縮液をフロリジルカラム(未活性フロリジル 5g)で表 1 のように分画(F0 ~ F7)し、F0(イソオクタン)分画を捨て、他の各分画を各々濃縮後 GC-MS(Scan)により各ピーク成分の同定を行った。GC-MS の測定条件は表 2 のとおりである。

表1 フロリジルによる分画

Fraction	溶 出 溶 媒
F0	イソオクタン 50ml
F1	ヘキサン 50ml
F2	5% エーテル・ヘキサン 50ml
F3	15% エーテル・ヘキサン 50ml
F4	50% エーテル・ヘキサン 50ml
F5	10% アセトン・ヘキサン 50ml
F6	25% アセトン・ヘキサン 50ml
F7	50% アセトン・ヘキサン 50ml

表2 GC-MS の測定条件

GC-MS	島津 QP5050
GC 条件	カラム: DB-5MS(0.25mm $\phi$ × 30m) 温度: 50(2)-10-200(5)-10-280(20) カラム流量: He 1.7ml/min
MS 条件	インタ-フェイス温度: 230 °C 検出器電圧: 1.3kV 測定質量数: 60 ~ 420

## (2) 内分泌かく乱物質の検索

アルキルフェノール(ノニルフェノール他 6 種)、ビスフェノール A、エストラジオール(17  $\alpha$ , 17  $\beta$  体)については個別分析(表)により行った。

## 結 果 及 び 考 察

アナアオサは、5 月に採取したものは柔らかかったが、7 月に採取したものは大きくて硬く、5 ~ 7 月の間に成長したものと思われる。7 月下旬には漁の邪魔にもなり、一度刈り取られた。そのためか 9 月に

採取したものは緑色で柔らかかった。

## 1. GC-MS(Scan)による検索

## (1) アナアオサ中の有機成分

有機成分の検索は、機器の性能から分子量 420 以下のものについて行い、同定には市販のライブラリー(NIST:約 13 万物質のマススペクトルが収載)を用い、標準物質が手に入ったものについてはマススペクトルと共に GC の保持時間(リテンションタイム)で確認した。

また、有機成分のうち、脂肪族炭化水素類及びアルコール類は有害性はないとみて対照から除外した。

アナアオサは 7 月に採取したものが大きく成長しており、有機成分も多かった。

5 月採取分については 7 種の物質が検出されたが、7 月のものには 32 種、9 月のものには 13 種検出された。

5 月、9 月に検出されたものの多くは 7 月にも検出された。

検出された物質は、ニトロトルエン類(o-nitrotoluen)、ベンズアルデヒド化合物(benzaldehyde, 2-methylbenzaldehyde, 2,4-dimethylbenzaldehyde)、ベンゼン化合物(benzeneacetoamide, benzene-propanol, ethylphenoxy-benzene)、アセトフェノン化合物(4-methylacetophenone)、コレスタン化合物、シクロヘキセン化合物、ベンゾフラン化合物、ジフェニルスルホン、ベンゾチアゾールなどであった。

## (2) ヒトエグサ中の有機成分

対照として対馬及び壱岐産のヒトエグサについて有機成分の検索を行った。壱岐産のヒトエグサからは 2 種類の物質しか検出されなかったが、対馬産のヒトエグサからは 14 種の物質が検出された。ブロムフェノール類(3-bromophenol, 2,4-dibromophenol, 2,4,6-tribromophenol)、アダマンタン化合物以外の物質はアナアオサで検出されたものと同じであった。

## (3) ヒジキ及びカジメ中の有機成分

対馬産ヒジキからはニトロトルエン類、ベンゼンアセトアミド、アダマンタン化合物が検出され、壱岐産カジメからはニトロトルエン類が検出された。

表3 検出物質一覧

	物質名	分子式	MW	アナアオサ		ヒエグサ		アマモ		ヒジキ		ガメ	
				GC	MS	GC	MS	GC	MS	GC	MS	GC	MS
(indole類)													
1	5-bromo-indole	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> BrN	195					○	○				
2	indole-3-aldehyde	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO	145					○	○				
(nitro toluene類)													
3	o-nitro-toluen	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	137	○	○	○	○			○	○	○	○
4	m-nitro-toluen	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	137			○	○			○	○		
5	p-nitro-toluen	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	137							○	○		
6	toluene, 2,6-dinitro-	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	182			○	○						
(benzaldehyde類)													
7	benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106	○	○								
8	benzaldehyde, 2-methyl-	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120	○	○								
9	benzaldehyde, 2,4-dimethyl-	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	134	○	○	○	○						
(benzene化合物)													
10	benzyl alcohol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108		○								
11	benzeneacetamide	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO	135	○	○			○	○	○	○		
12	benzene, propanol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	134		○								
13	benzene, ethylphenoxy-	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O	198		○								
(phenol類)													
14	phenol, 3-bromo-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> BrO	172			○	○						
15	phenol, 2,4-dibromo-	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> O	250			○	○						
16	phenol, 2,4,6-tribromo-	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> O	328			○	○						
17	phenol-2,6-bis(1,1-dimethyl,ethyl)-4-ethyl	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O	234		○		○						
(acetophenone類)													
18	acetophenone, 4'-methyl	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	134	○	○	○	○						
(adamantan類)													
19	adamantan, 1,3-dimethyl	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>	164			○	○			○	○		
20	adamantan, 1,2-dimethyl-5-nitro-	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	209				○				○		
(cholestane類)													
21	4-cholesten-3-one	C <sub>27</sub> H <sub>44</sub> O	384					○	○				
22	cholestane-3,5-diol,5-acetate	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O <sub>3</sub>	446		○				○				
(cyclohexene類)													
23	3-buten-2-one-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	192		○		○						
24	3-buten-2-one-4-(2,2,6-trimethyl-7-oxabicyclo[4,1,0]hept-1-yl)	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	208		○								
(その他)													
25	diphenyl sulfone	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S	218	○	○	○	○	○	○				
26	tributyl acetylcitrate	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>8</sub>	402	○	○			○	○				
27	benzothiazole	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS	135	○	○								
28	2(H)-benzofuranone,5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	180		○		○		○		○		○

GCの欄: ガスクロマトにより標準物質のリテンションタイムと一致したもの

MSの欄: ライブラリーのマススペクトルと一致したもの。標準物質があるものはそのマススペクトルとも一致したもの。

## (4)アマモ中の有機成分

大村湾産のアマモからインドール化合物(5-bromoindole, 3-aldehydeindole)、ベンゼンアセトアミド、コレスタン化合物、ジフェニールスルホンなどが検出された。

## 2.内分泌かく乱物質の検索

内分泌かく乱物質は微量でも生体に影響があるといわれているため、アナアオサ、ヒエグサについては個別の検索を行った。

7月及び9月採取のアナアオサからビスフェノールAが各々50、20ng/g(乾燥物)検出されたが、ヒエグサからは検出されなかった。また、近くの海水から4ng/l検出されたが、本多ら<sup>1)</sup>は大村湾の各水域

で 8 ~ 32ng/l 検出したという報告があり、大村湾全体が汚れていると思われる。

アルキルフェノール、エストラジオールは検出されなかった。

海藻類中の有機化合物については、Gordon W.Gribble<sup>2)</sup>、William Fenical<sup>3)</sup>らの報告にあるように生合成によりピロール類、インドール類、ステロイド類、フェノール類などが生成し、海水中の塩素、臭素を取り込んでそれらの塩素及び臭素化合物ができることを報告している。また、アナアオサで検出された有機成分は他の海藻にも存在し、生合成で出来たものと思われる。その他、人工的に合成されたと思われる化学物質及び農薬などは検出されなかった。環境汚染物質といわれている化学物質はビスフェノール A 以外は検出されなかったが、ビスフェノール A については生物濃縮が考えられ今後検討が必要と思われる。

なお、この研究は地域結集型共同研究として行った。

#### 文 献

- 1) 本多隆, 他; 長崎県下におけるビスフェノール A の水質汚染状況調査, 長崎県衛生公害研究所報, 45, 9-11(1999)
- 2) Gribble, G.W.; natural production chlorinated compounds, Environ.Sci.Technol., 28(7), 310-319 (1994)
- 3) William Fenical; natural products chemistry in the marine environment, Science, 215(4535), 923-928 (1982)

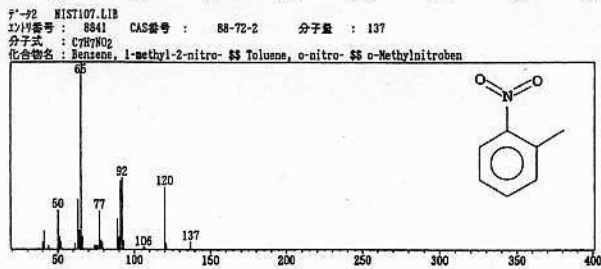
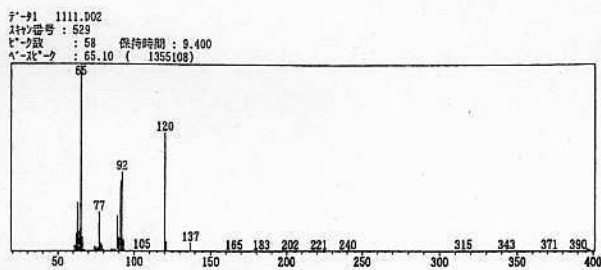


図 1-1  
 上: ヒトエグサ抽出物から得られた成分のマススペクトル  
 下: ライブラリーから得られたマススペクトル

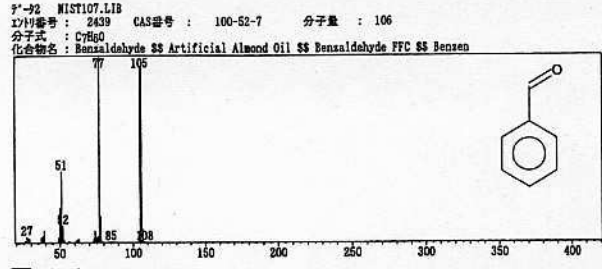
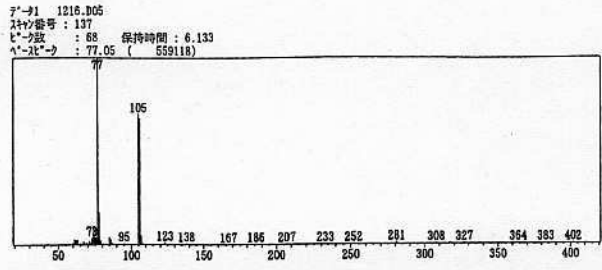


図 1-4  
 上: アナアオサ抽出物から得られた成分のマススペクトル  
 下: ライブラリーから得られたマススペクトル

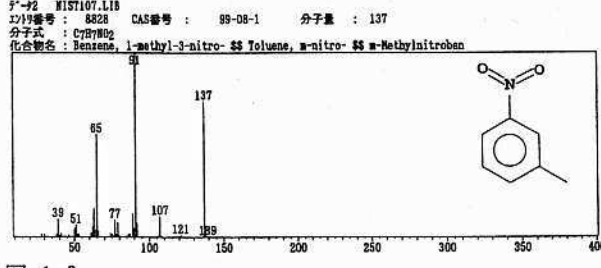
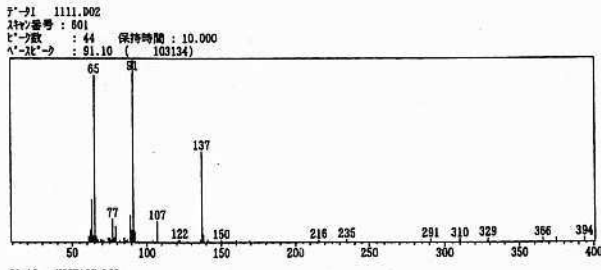


図 1-2  
 上: ヒトエグサ抽出物から得られた成分のマススペクトル  
 下: ライブラリーから得られたマススペクトル

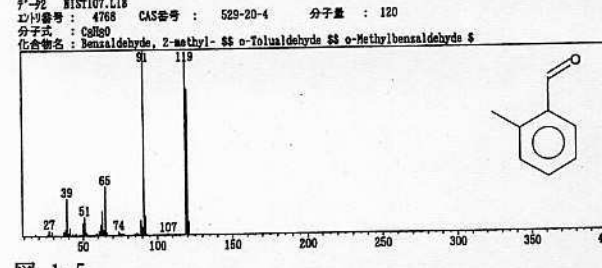
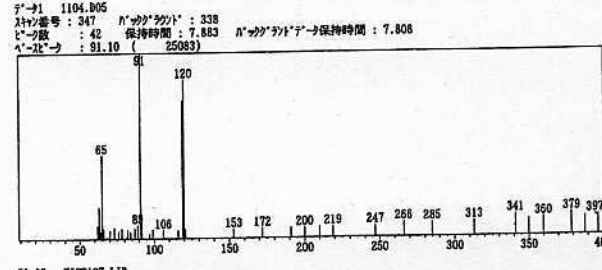


図 1-5  
 上: アナアオサ抽出物から得られた成分のマススペクトル  
 下: ライブラリーから得られたマススペクトル

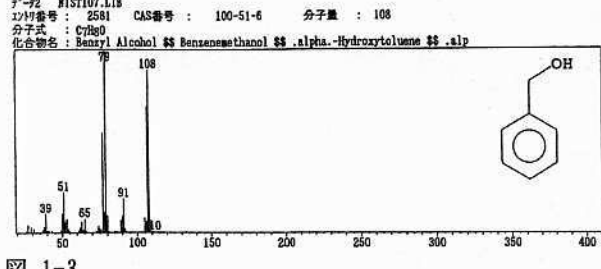
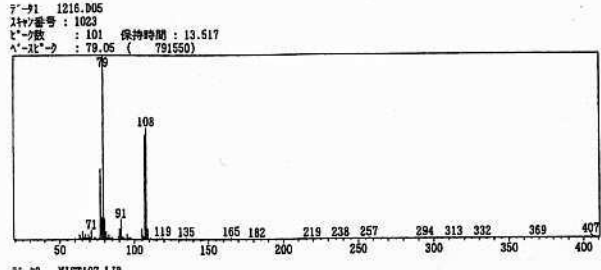


図 1-3  
 上: アナアオサ抽出物から得られた成分のマススペクトル  
 下: ライブラリーから得られたマススペクトル

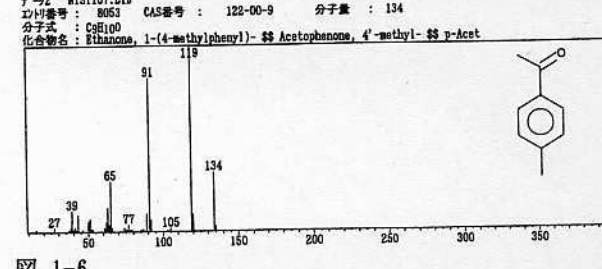
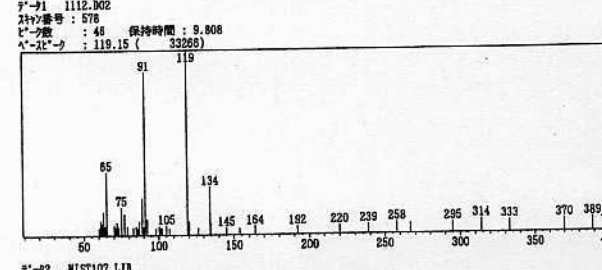


図 1-6  
 上: アナアオサ抽出物から得られた成分のマススペクトル  
 下: ライブラリーから得られたマススペクトル

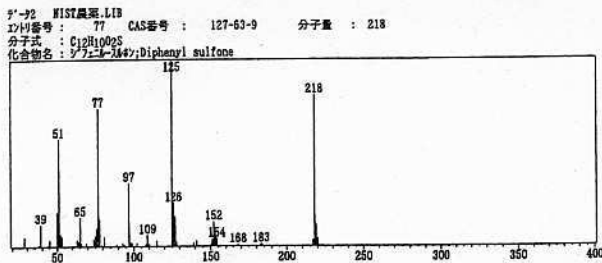
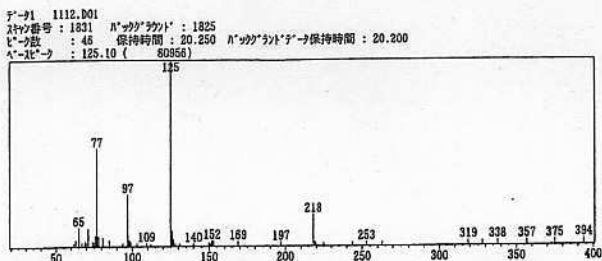


図 1-7

上: アナアオサ抽出物から得られた成分のマススペクトル  
下: ライブラリーから得られたマススペクトル

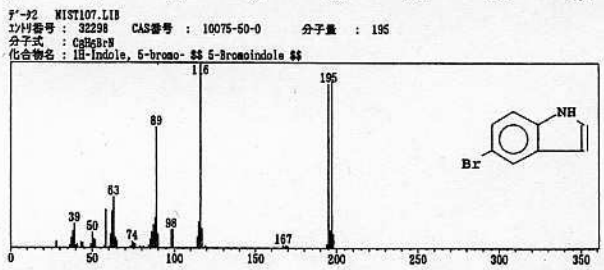
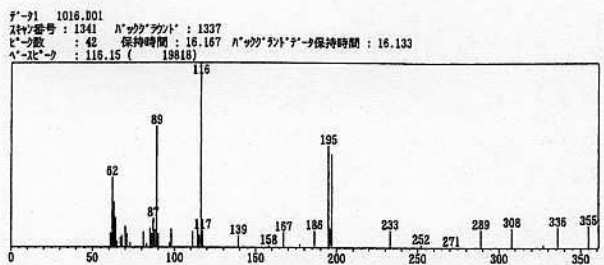


図 1-10

上: アマモ抽出物から得られた成分のマススペクトル  
下: ライブラリーから得られたマススペクトル

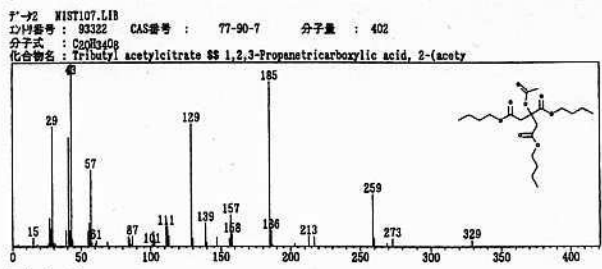
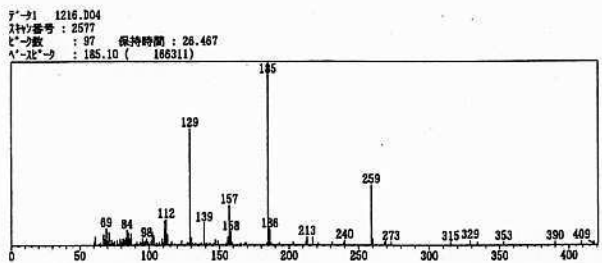


図 1-8

上: アナアオサ抽出物から得られた成分のマススペクトル  
下: ライブラリーから得られたマススペクトル

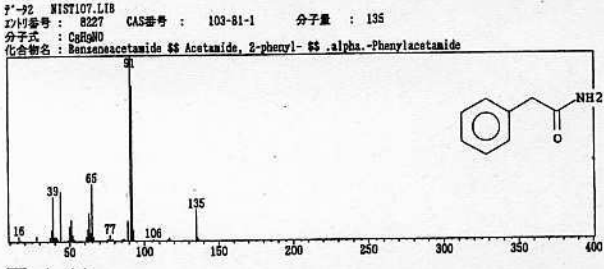
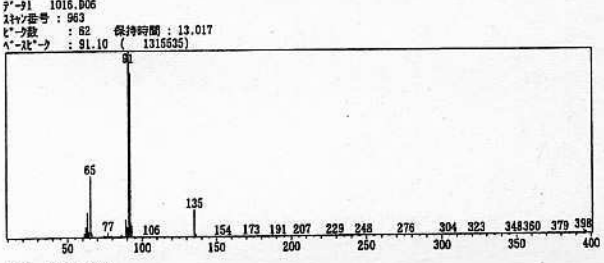


図 1-11

上: アナアオサ抽出物から得られた成分のマススペクトル  
下: ライブラリーから得られたマススペクトル

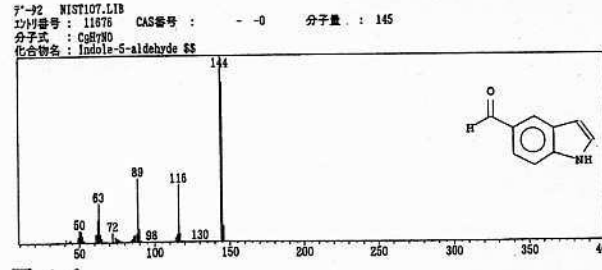
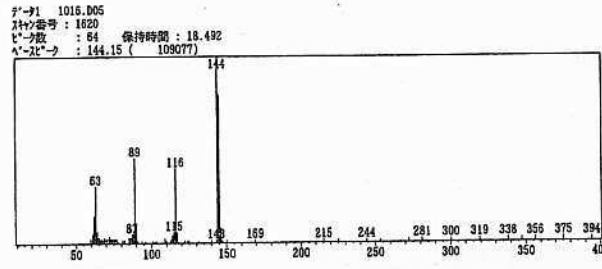


図 1-9

上: アマモ抽出物から得られた成分のマススペクトル  
下: ライブラリーから得られたマススペクトル

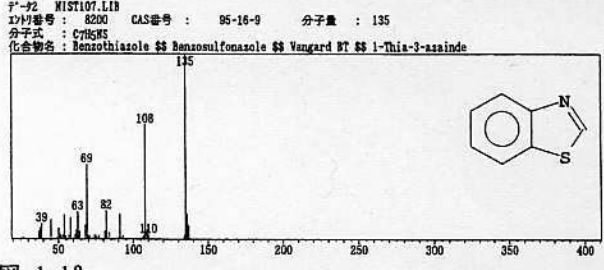
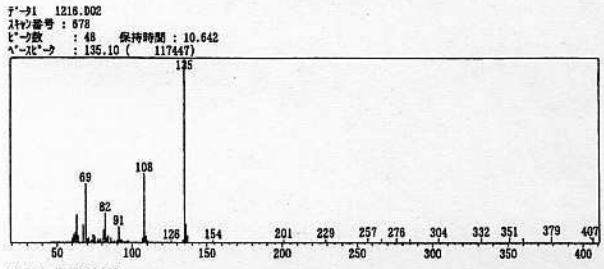
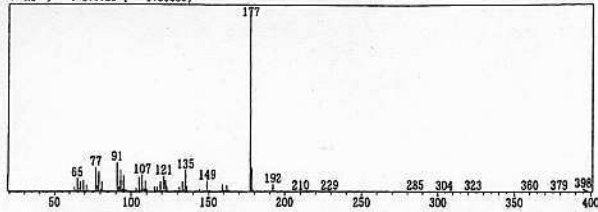


図 1-12

上: アナアオサ抽出物から得られた成分のマススペクトル  
下: ライブラリーから得られたマススペクトル

F-#1 1216.D02  
 検体番号: 1108  
 ピーク数: 111 保持時間: 14.225  
 モーメント: 177.20 (1788896)



F-#2 NIST107.L1B  
 検体番号: 31187 CAS番号: 79-77-6 分子量: 192  
 分子式: C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O  
 化合物名: 3-Buten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-, (E)- \$S\$-trans

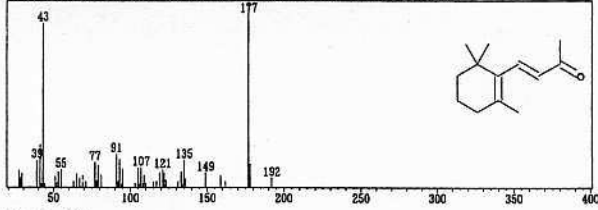
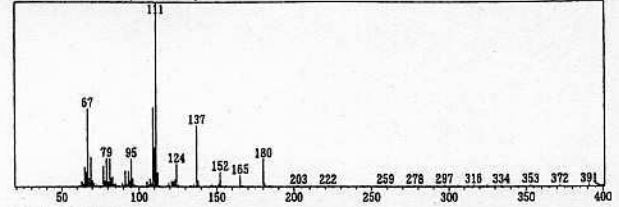


図 1-13

上: アナアオサ抽出物から得られた成分のマススペクトル  
 下: ライブラリーから得られたマススペクトル

F-#1 1104.D02  
 検体番号: 1178  
 ピーク数: 82 保持時間: 14.808  
 モーメント: 111.10 (265190)



F-#2 NIST107.L1B  
 検体番号: 25012 CAS番号: 17092-92-1 分子量: 180  
 分子式: C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>  
 化合物名: 2-(6)-Benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-, (8)- \$S\$-

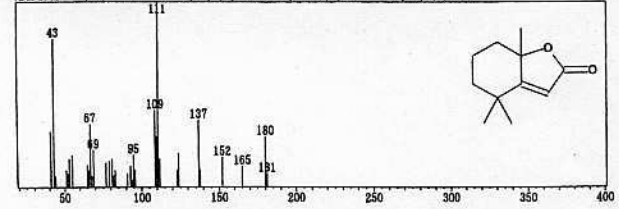
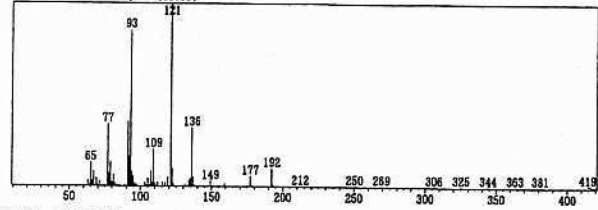


図 1-16

上: アナアオサ抽出物から得られた成分のマススペクトル  
 下: ライブラリーから得られたマススペクトル

F-#1 1216.D02  
 検体番号: 1017  
 ピーク数: 88 保持時間: 13.467  
 モーメント: 121.15 (486536)



F-#2 NIST107.L1B  
 検体番号: 31171 CAS番号: 127-41-3 分子量: 192  
 分子式: C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O  
 化合物名: 3-Buten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-, (E)- \$S\$-alip

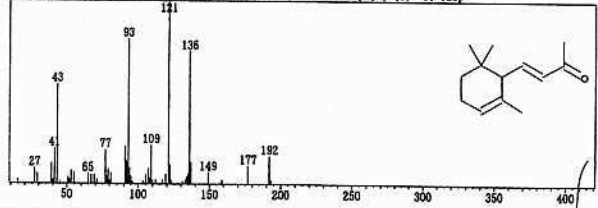
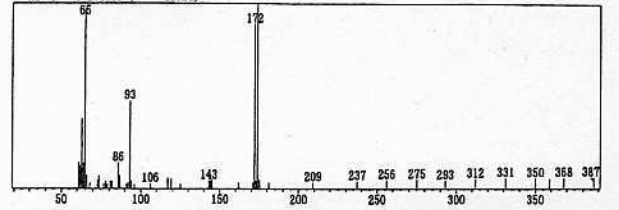


図 1-14

上: アナアオサ抽出物から得られた成分のマススペクトル  
 下: ライブラリーから得られたマススペクトル

F-#1 1111.D04  
 検体番号: 776  
 ピーク数: 45 保持時間: 11.458  
 モーメント: 174.05 (43714)



F-#2 NIST107.L1B  
 検体番号: 22335 CAS番号: 591-20-8 分子量: 172  
 分子式: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BrO  
 化合物名: Phenol, 3-bromo- \$S\$-Phenol, m-bromo- \$S\$-m-Bromophenol \$S\$-3-Bromophe

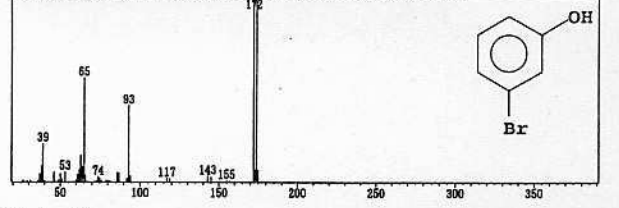
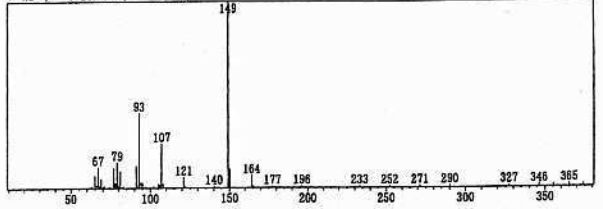


図 1-17

上: ヒトエグサ抽出物から得られた成分のマススペクトル  
 下: ライブラリーから得られたマススペクトル

F-#1 1111.D03  
 検体番号: 448  
 ピーク数: 46 保持時間: 8.725  
 モーメント: 149.25 (168896)



F-#2 NIST107.L1B  
 検体番号: 19175 CAS番号: 702-79-4 分子量: 164  
 分子式: C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O  
 化合物名: Adamantane, 1,3-dimethyl- \$S\$-Tricyclo[3.3.1.1.3,7]decane, 1,3-dimeth

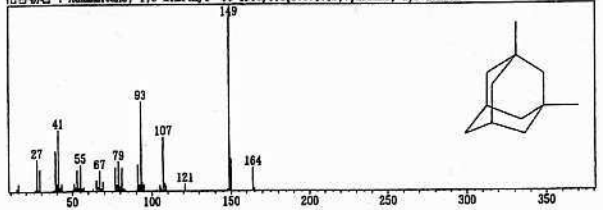
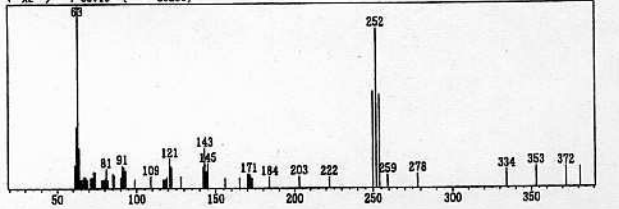


図 1-15

上: ヒトエグサ抽出物から得られた成分のマススペクトル  
 下: ライブラリーから得られたマススペクトル

F-#1 1112.D01  
 検体番号: 875  
 ピーク数: 64 保持時間: 12.283  
 モーメント: 63.15 (23298)



F-#2 NIST107.L1B  
 検体番号: 54411 CAS番号: 608-33-3 分子量: 250  
 分子式: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O  
 化合物名: Phenol, 2,6-dibromo- \$S\$-2,6-Dibromophenol \$S\$-

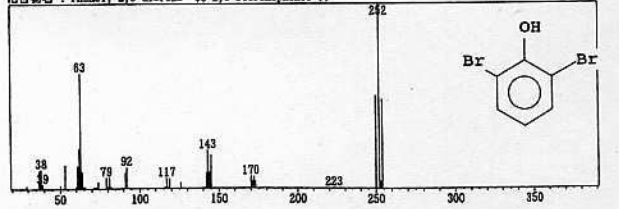


図 1-18

上: ヒトエグサ抽出物から得られた成分のマススペクトル  
 下: ライブラリーから得られたマススペクトル

## マルチプレックスPCRを用いた食中毒起因細菌一括検出方法

田栗 利紹・野口 英太郎・平山 文俊

The Simultaneous detection method of 18 species  
of Food-born Pathogenic Bacteria by Multiplex PCR.

Toshitsugu TAGURI, Hidetaro NOGUCHI, Humitoshi HIRAYAMA

The Simultaneous detection method of 18 species of Food-born Pathogenic Bacteria was developed by multiplex PCR. The 18 species of Food-born Pathogenic Bacteria examined were Enterohemorrhagic *Escherichia coli*, Enterotoxigenic *Escherichia coli*, Enteroinvasive *Escherichia coli*, *Salmonella typhi*, *Salmonella* spp., *Shigella* spp., *Vibrio cholerae*, *Vibrio parahaemolyticus*, *Vibrio vulnificus*, *Clostridium perfringens*, *Campylobacter jejuni*, *Campylobacter coli*, *Listeria monocytogenes*, *Yersinia enterocolitica*, *Yersinia pseudotuberculosis*, *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus* and *Clostridium botulinum*. At first, We picked up some used primers in reference, which were authorized by specificity and sensitivity, and then selected the best sets out by gradient thermal cycling condition. Secondly, We grouped them into multipurpose applications (ex. *E. coli* group, *salmonella* and *shigella* group, genus *Vibrio* group and so on) and decided the optimum concentration ratio on them by examined competitive interaction. As saving the time, the labor and the cost for which programmed any primers and proved their specificity and sensitivity, we were able to present the new method which was rapid, convenient and comprehensible after all.

Key word : Simultaneous detection, Food-born Pathogenic Bacteria, Multiplex PCR

キーワード: 一括検出方法, 食中毒起因細菌, マルチプレックスPCR

## はじめに

食品衛生、食品工場、環境衛生、家畜衛生に係わる環境の中で、HACCPを中心とした微生物制御体制が計られている今日、対象となる病原細菌の種類は非常に多い。加えて、1999年(平成11年)12月、食品衛生法施行規則の一部を改正する省令(厚生省令第105号)により、2類感染症であるコレラ菌、赤痢菌及びチフス菌等が食品媒介性の原因物質として追加されている。一般的に、腸管出血性大腸菌、腸管毒素原性大腸菌、腸管侵入性大腸菌、チフス菌、サルモネラ属菌、赤痢菌、コレラ菌、腸炎ビブリオ、ビブリオバルニフィカス、ウェルシュ菌、カンピロバクター・ジェジュニ、カンピロバクター・コリ、リステリアモノサイトゲネス、エルシニアエンテロコリチカ、エルシニアシュードチュベクローシス、セレウス菌、黄色ブドウ球菌及びボツリヌス菌のような細菌を検出し同定する

ためには、選択分離培地による培養や有機物の分解性を観察する性状試験、染色法による形態観察および薬物感受性試験等により細菌固有の性状を証明することが行われてきた。これらの検査方法は、細菌種ごとに異なっており、食中毒事件毎に全ての細菌種を網羅することは不可能に近く、事件の発生状況や検査者の判断で菌種の絞り込みを行い検査に供してきた。もちろん全ての事件に対して全ての検査を実施することは現実的ではなく必要性も乏しいが、一方で検査に供しても目的の細菌が検出されず、原因不明となることも少なくない。従って、多数の細菌種を一括して検査できる新検査技法の開発が望まれてきた。

PCRが食品衛生検査に応用されるようになって久しいが、前述の食中毒起因細菌に対して、様々な研究者により様々なプライマー対が設計され、それぞれ



の特異性が証明されてきた<sup>1)-24)</sup>。この中で細菌株間や数種類の細菌種間ではM-PCRが応用され、方法論も確立してきたが、前述の細菌種を全般にわたって調査した報告は少ない<sup>2)</sup>。

一般的に、プライマー対の作製においては、プライマー設計のみならず特異性の証明が最重要点であると考えられる。特異性の証明には、標的遺伝子を保持した細菌株や類属細菌の基準株および野生株等の入手が必要であり、加えて成績がプライマーの設計用ソフトの優劣および技術や経験に左右されるため簡単ではない。さらに、標的細菌種数が多くなればなるほど莫大な時間、労力および費用を費やさなければならない。

このような状況の中で、本研究は、多数の既成PCR用プライマー対からの有効な選抜方法を試行することと、選抜プライマー対を用途に応じてグループ化し、それらの最適濃度条件を決定することを通じて、食中毒起因細菌に対する迅速、簡便かつわかりやすい一括検出方法を確立することを目的として実施された。

### 調査方法

#### 1 既成プライマー対の選抜・合成及び調製方法

図1により、文献等から抽出した様々なプライマー対を調製した。即ち、プライマー対は、カラム精製グレードで委託合成(インビトロジェン)したものを、

乾燥状態のオリゴヌクレオチドを滅菌蒸留水で200  $\mu$ Mに調製し、-30°Cで凍結保存した。単プライマー対の場合はセンス及びアンチセンスを終濃度10  $\mu$ Mになるように調製し、マルチプレックスプライマー対の場合は最適濃度比となるように調製して使用溶液とし、-30°Cで凍結保存した。

#### 2 供試菌株とDNAの抽出

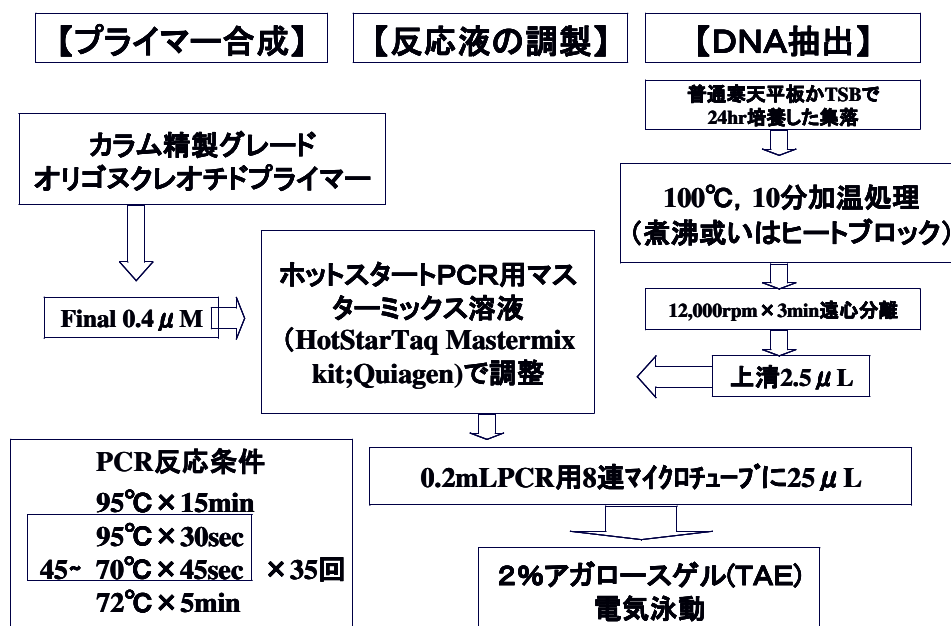
試験に供した細菌株の一覧表を表1に示した。一部の菌株を除き全て野生株を用いた。図1に示した処理方法により、これらの菌株からDNAを抽出した。

即ち、0.5mL用マイクロチューブに200  $\mu$ Lの滅菌蒸留水を分注し、予めTSA寒天培地に純培養した細菌集落の1/3白菌耳を懸濁した。100°C、10分間煮沸するかヒートブロックで加熱したのち、12,000rpm  $\times$  3分間遠心分離した上清2.5  $\mu$ Lを粗DNA溶液として試験に供した。

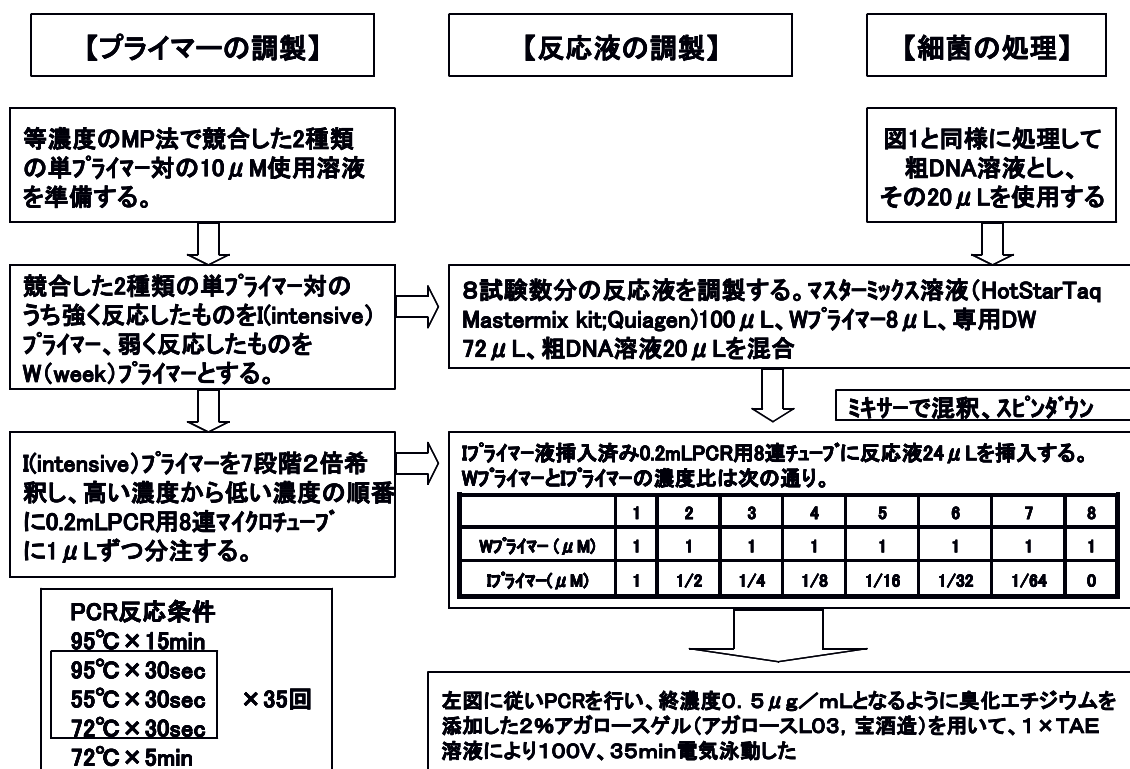
#### 3 PCR反応

##### (1)グラジエントPCR

各プライマー対の至適アニーリング温度範囲を測定した。PCR反応液は、至適pHを維持するためのPCR緩衝液、耐熱性ポリメラーゼ、プライマー対、4種のヌクレオチドおよび標的粗DNA溶液から構成される。最終的にM-PCRを目的とするため、本研究におけるポリメラーゼは、硫酸アンモニウムと塩化カリウムとをPCR緩衝液に使用することで高度な特異性が



【図1】 グラジエントPCR検査法フロー



【図2】 競合PCRフロー

期待できるホットスタータックマスターミックスキット(キアゲン)を用いた。メーカー手順書に沿ってマスターミックスを調製し(終濃度塩化マグネシウム:1.5mM, dNTP:200 μM, その他の試薬組成未公表)、プライマー対濃度を最終0.4 μMに統一して挿入し、最後に標的DNA溶液2.5 μLを入れて最終反応液量25 μLで反応させた。PCR装置は、グラジエント式サーマルサイクラー(i-Cycler, BIO-RAD)を用いて、95°C×15minの前熱変性(ホットスタート用ポリメラーゼの活性化に必要)の後、95°C×30secの熱変性と45.0-70.0のグラジエントなアニーリング温度での反応(45sec)を35回繰り返し、72.0°C×7minの後伸長反応を行った。グラジエント温度の詳細は45.0、46.8、49.8、54.1、60.6、65.2、68.2、70.0°Cである。

増幅産物は、終濃度0.5 μg/mLとなるように臭化エチジウムを添加した2%アガロースゲル(アガロースL03, 宝酒造)を用いて、1×TAE溶液により100V、35min電気泳動した。

(2)競合PCR

測定したプライマー対は、用途とプライマー対数を考慮に入れて、大腸菌用、サルモネラ赤痢菌用、ビブリオ属菌用、キャンピロバクター・ウェルシュ菌用、黄色ブドウ球菌用およびボツリヌス菌用にグループ

化し、それぞれのマスターミックスの作製を試みた。各プライマー対は100 μMの保存溶液を適宜希釈混合して各々10 μMの試作混合液を調製し、最終濃度0.4 μMで試験に供した。

以上の方法で作製したマスターミックス群を用いて、表1の菌株について、PCRを実施した。この成績により、プライマー対同士の競合作用が認められる場合は、増幅されるべきバンドが消失したり、薄く反応して増幅効率に影響が認められ、そうでない場合は明瞭なバンドが形成される。ここで、最適濃度比を決定するために競合PCRを次により実施した(図2)。競合しないプライマー対群はそのままの条件を用い、競合するプライマー対群には影響される側のプライマー濃度を1とし、影響する側のプライマー対を2倍段階希釈したプライマー溶液を6列作製して、コンペティティブに反応させる。その成績により、両者プライマー対の最適濃度比を決定し、最終的にミックスプライマーの濃度比を決定した。

(3)一括検出試薬の作製

以上の方法で調製したプライマー対溶液を、無菌およびDNAaseフリーのディスポーサブルチューブに分注し、乾燥させることを試みた。合成プライマーは全て保存溶液が200 μMとなるように調製した。これらの保存溶液を用いて、各種マスターミックスを、

前述の濃度比で0.5mLマイクロチューブに100 $\mu$ L調製した。即ち、ECMXはpmMK原液、pLT原液、pST原液、pI原液、およびpEco原液の各々2.5 $\mu$ L、0.625 $\mu$ L、2.5 $\mu$ L、0.625 $\mu$ Lおよび5 $\mu$ Lずつを0.5mLマイクロチューブに入れ滅菌蒸留水で100 $\mu$ Lとした。同様にSSMX、VIBMX、CCWMX、およびSAMXを調製した。これらのマスターミックスを滅菌済み8連チューブ用分割リザーバー(B-0817-1, ビーエム機器)にその順番で注入し、第8番目の分割容器にはDWを100 $\mu$ L注入した。これらをよく混釈した後、8連マイクロピペットを用いて、各々の分割容器から1 $\mu$ Lをキャップ付き8連チューブに分注し、濃縮乾燥機(マイクロ遠心エバポレーター、旭テクノグラス)を用いて、60 $^{\circ}$ Cで3時間程度処理して完全に乾燥させた。これを食中毒起因細菌一括検出試薬とした。

#### (4)食中毒起因細菌一括検出試薬の特異性

食中毒起因細菌一括検出試薬を使用して特異性を確認した。耐熱性ポリメラーゼは、高度な特異性が

期待でき、簡便な操作で準備できるホットスタートマスターミックスキット(キアゲン)を用いた。メーカー手順書に沿ってマスターミックスを調製し(終濃度塩化マグネシウム:1.5mM, dNTP:200 $\mu$ M, その他の試薬組成未公表)、無菌的に、食中毒起因細菌一括検出試薬にチューブ当たり22.5 $\mu$ Lずつ分注した。最後に表1で準備した標的DNA溶液2.5 $\mu$ Lを株番号の順番で各々のマスターミックスに対応するように入れて反応させた。サーマルサイクラーの温度条件は、95 $^{\circ}$ C $\times$ 15minの前熱変性(ホットスタート用ポリメラーゼの活性化に必要)の後、95 $^{\circ}$ C $\times$ 30secの熱変性、55.0 $^{\circ}$ C $\times$ 30secのアニーリング、72 $^{\circ}$ C $\times$ 30secの伸長反応を35回繰り返し、72.0 $^{\circ}$ C $\times$ 7minの後伸長反応を行った。増幅産物は、マスターミックス毎に株番号の順番で泳動した。電気泳動は終濃度0.5 $\mu$ g/mLとなるように臭化エチジウムを添加した2%アガロースゲル(アガロースL03, 宝酒造株式会社)を用いて、1 $\times$ TAE溶液により100V、25min行った。

【表1】 供試菌株一覧

菌株番号	大腸菌(毒素)	菌株番号	サルモネラ属菌(O抗原)および赤痢菌	菌株番号	ビブリオ属菌(CT or TDH)
Eco1	<i>Escherichia coli</i>	SS1	<i>Salmonella</i> Typhi(O9)	VIB1	<i>Vibrio cholerae</i> 0139(+)
Eco2	<i>E. coli</i>	SS2	<i>S. Typhi</i> (O9)	VIB2	<i>V. cholerae</i> 01(+)
Eco3	<i>E. coli</i>	SS3	<i>S. Typhi</i> (O9)	VIB3	<i>V. cholerae</i> 01(+)
Eco4	<i>E. coli</i>	SS4	<i>S. Typhi</i> (O9)	VIB4	<i>V. cholerae</i> 01(+)
Eco5	<i>E. coli</i> IFO15034	SS5	<i>S. Typhi</i> (O9)	VIB5	<i>V. cholerae</i> 01(+)
Eco6	<i>E. coli</i> IFO15035	SS6	<i>S. Typhi</i> (O9)	VIB6	<i>V. cholerae</i> 01(+)
Eco7	<i>E. coli</i> IFO3972	SS7	<i>S. Haifa</i> (O4)	VIB7	<i>V. cholerae</i> 0139(+)
Eco8	<i>E. coli</i> -ETEC(LT)	SS8	<i>S. Typhimurium</i> (O4)	VIB8	<i>V. parahaemolyticus</i> (+)
Eco9	<i>E. coli</i> -ETEC(LT) <b>MIYAGI</b>	SS9	<i>S. Tennessee</i> (O7)	VIB9	<i>V. parahaemolyticus</i> (+)
Eco10	<i>E. coli</i> -ETEC(LT) <b>AKITA</b>	SS10	<i>S. Tompson</i> (O7)	VIB10	<i>V. parahaemolyticus</i> (+)
Eco11	<i>E. coli</i> -ETEC(LTST)	SS11	<i>S. Mbandaka</i> (O7)	VIB11	<i>V. parahaemolyticus</i> (+)
Eco12	<i>E. coli</i> -ETEC(LTST)	SS12	<i>S. Newport</i> (O8)	VIB12	<i>V. parahaemolyticus</i> (+)
Eco13	<i>E. coli</i> -ETEC(ST)	SS13	<i>S. Chincol</i> (O8)	VIB13	<i>V. parahaemolyticus</i> (+)
Eco14	<i>E. coli</i> -ETEC(ST) <b>MIYAGI</b>	SS14	<i>S. Enteritidis</i> (O9)	VIB14	<i>V. parahaemolyticus</i> (+)
Eco15	<i>E. coli</i> -ETEC(ST) <b>AKITA</b>	SS15	<i>S. Enteritidis</i> (O9)	VIB15	<i>V. parahaemolyticus</i> (+)
Eco16	<i>E. coli</i> -O157(SLT1+2)	SS16	<i>S. Enteritidis</i> (O9)	VIB16	<i>V. parahaemolyticus</i> (+)
Eco17	<i>E. coli</i> -O157(SLT1+2)	SS17	<i>S. Enteritidis</i> (O9)	VIB17	<i>V. parahaemolyticus</i> (+)
Eco18	<i>E. coli</i> -O157(SLT1+2)	SS18	<i>S. Enteritidis</i> (O9)	VIB18	<i>V. parahaemolyticus</i> (-)
Eco19	<i>E. coli</i> -O157(SLT1+2)	SS19	<i>Shigella flexinelli</i>	VIB19	<i>V. parahaemolyticus</i> (-)
Eco20	<i>E. coli</i> -O157(SLT1+2)	SS20	<i>S. flexinelli</i>	VIB20	<i>V. parahaemolyticus</i> (+)
Eco21	<i>E. coli</i> -O157(SLT1+2)	SS21	<i>S. flexinelli</i>	VIB21	<i>V. parahaemolyticus</i> (+)
Eco22	<i>E. coli</i> -O157(SLT1+2)	SS22	<i>S. flexinelli</i>	VIB22	<i>V. parahaemolyticus</i> (+)
Eco23	<i>E. coli</i> -O157(SLT2)	SS23	<i>S. flexinelli</i>	VIB23	<i>V. parahaemolyticus</i> (-)
Eco24	<i>E. coli</i> -O157(SLT2)	SS24	<i>Shigella sonnei</i>	VIB24	<i>V. parahaemolyticus</i> (+)
Eco25	<i>E. coli</i> -O157(SLT2)	SS25	<i>S. sonnei</i>	VIB25	<i>V. parahaemolyticus</i> (+)
Eco26	<i>E. coli</i> -EIEC	SS26	<i>S. sonnei</i>	VIB26	<i>V. parahaemolyticus</i> (-)
Eco27	<i>E. coli</i> -EIEC <b>MIYAGI</b>	SS27	<i>S. sonnei</i>	VIB27	<i>V. vulnificus</i>
Eco28	<i>E. coli</i> -EIEC <b>AKITA</b>	SS28	<i>S. sonnei</i>	VIB28	<i>V. vulnificus</i>
				VIB29	<i>V. vulnificus</i>
				VIB30	<i>V. vulnificus</i> <b>MIYAGI</b>
				VIB31	<i>V. vulnificus</i> <b>MIYAGI</b>

菌株番号	カンピロバクター属菌およびウェルシュ菌	菌株番号	黄色ブドウ球菌(毒素型)	菌株番号	リステリアモノサイトゲネス・エルシニア属菌・セレウス菌
CCW1	<i>Campylobacter laridis</i>	Sa1	<i>Staphylococcus aureus</i> (A型)	LYB1	<i>Listeria monocytogenes</i> MIYAGI
CCW2	<i>C. laridis</i>	Sa2	<i>S. aureus</i> (B型)	LYB2	<i>L. monocytogenes</i> AKITA
CCW3	<i>Campylobacter jejuni</i>	Sa3	<i>S. aureus</i> (-)	LYB3	<i>Yersinia enterocolitica</i> MIYAGI
CCW4	<i>C. jejuni</i>	Sa4	<i>S. aureus</i> (C型)	LYB4	<i>Y. enterocolitica</i> MIYAGI
CCW5	<i>C. jejuni</i>	Sa5	<i>S. aureus</i> (A型)	LYB5	<i>Y. enterocolitica</i> AKITA
CCW6	<i>C. jejuni</i>	Sa6	<i>S. aureus</i> (-)	LYB6	<i>Y. pseudotuberculosis</i> MIYAGI
CCW7	<i>C. jejuni</i>	Sa7	<i>S. aureus</i> (A型)	LYB7	<i>Bacillus cereus</i> MIYAGI
CCW8	<i>C. jejuni</i>	Sa8	<i>S. aureus</i> (-)	LYB8	<i>B. cereus</i> MIYAGI
CCW9	<i>C. jejuni</i>	Sa9	<i>S. aureus</i> (-)	菌株番号	ボツリヌス菌(毒素型)
CCW10	<i>Campylobacter coli</i>	Sa10	<i>S. aureus</i> (A型)		
CCW11	<i>C. coli</i>	Sa11	<i>S. aureus</i> (AB型)MIYAGI	CB1	<i>Clostridium botulinum</i> (TypeA)
CCW12	<i>Campylobacter fetus</i>	Sa12	<i>S. aureus</i> (-)MIYAGI	CB2	<i>C. botulinum</i> (TypeB)AKITA
CCW13	<i>C. fetus</i>	Sa13	<i>S. aureus</i> (D型)MIYAGI	CB3	<i>C. botulinum</i> (TypeE)AKITA
CCW14	<i>Clostridium perfringens</i> MIYAGI	Sa14	<i>S. aureus</i> (-)MIYAGI	CB4	<i>C. botulinum</i> (TypeA)AKITA
CCW15	<i>C. perfringens</i> MIYAGI	Sa15	<i>S. aureus</i> (A型)MIYAGI		
CCW16	<i>C. perfringens</i> MIYAGI	Sa16	<i>S. aureus</i> (C型)MIYAGI		
CCW17	<i>C. perfringens</i>	Sa17	<i>S. aureus</i> (A型)MIYAGI		
CCW18	<i>C. perfringens</i>	Sa18	<i>S. aureus</i> (-)MIYAGI		
CCW19	<i>C. perfringens</i>	Sa19	<i>S. aureus</i> (B型)MIYAGI		
CCW20	<i>C. perfringens</i>	Sa20	<i>S. aureus</i> (C型)MIYAGI		
CCW21	<i>C. perfringens</i>				
CCW22	<i>C. perfringens</i>				
CCW23	<i>C. perfringens</i>				

IFO番号の菌株は発酵研究所から分譲された菌株、末尾MIYAGI及びAKITA株はそれぞれ宮城県保健環境センターおよび秋田衛生科学研究所から分譲された菌株、その他は全て長崎県衛生公害研究所にて分離同定された菌株  
 ETEC: 毒素原性大腸菌, EIEC: 侵入性大腸菌, EHEC: 出血性大腸菌

成績

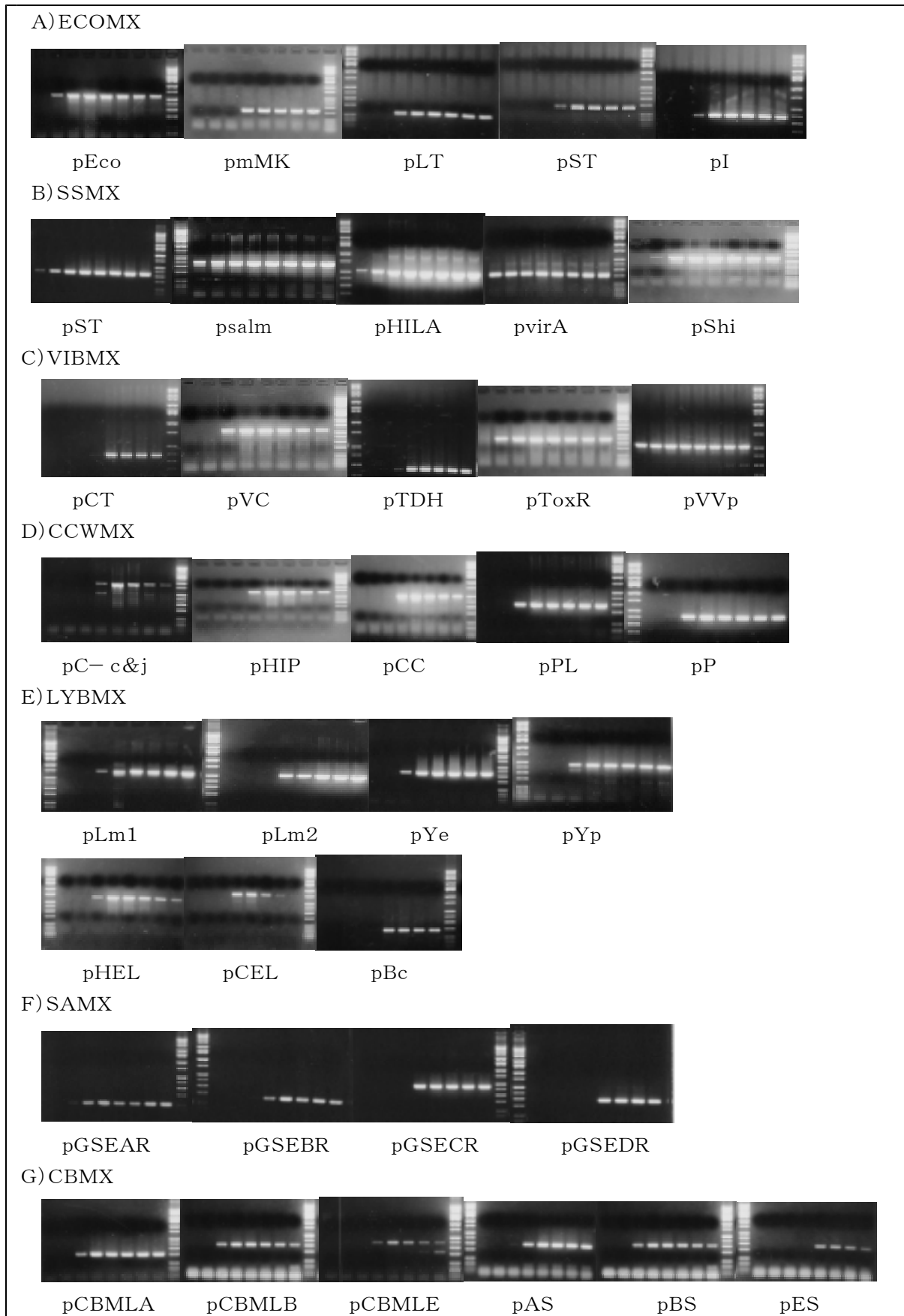
1 グラジエントPCRおよび競合PCR成績

選抜したプライマー対のグラジエントPCR成績を図3に示した。ここで、明確なバンドを形成する温度範囲を各プライマー対の至適アニーリング温度範囲とし、その最大値をグラジエント濃度最大値とした(表2, 3: Tamax)。これらを基にプライマー対の使用用途に従ってグループ化を行った(表2, 3)。

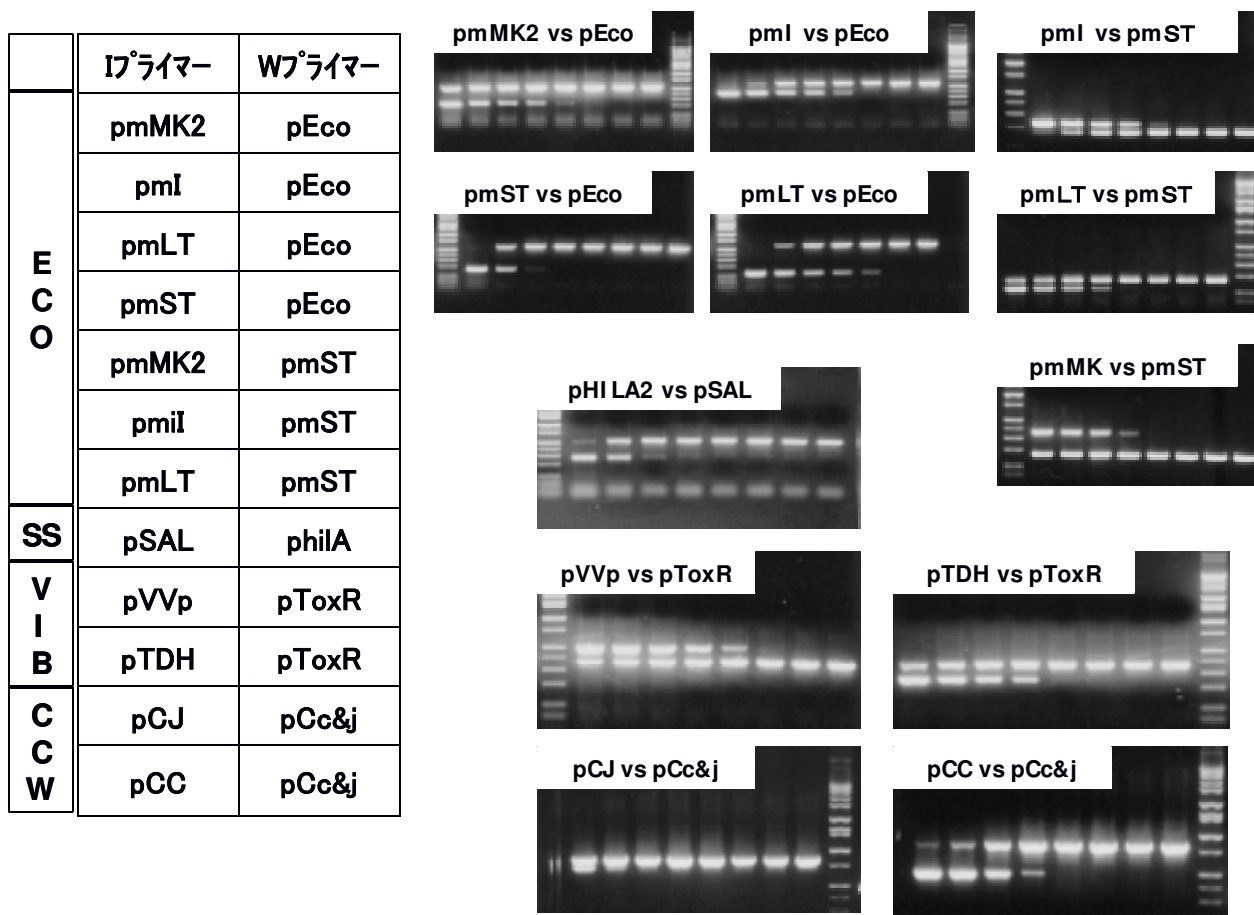
大腸菌用マスターミックス(以下「ECMX」)は、malB遺伝子検出用プライマー対Eco-1 & Eco-2(以下「pEco」)、志賀毒素様毒素SLT遺伝子検出用プライマー対mMK2-1 & mMK2-2(以下「pmMK」)、毒素原性大腸菌易熱性毒素LT遺伝子検出用プライマー対LT-11 & LT-2(以下「pLT」)、毒素原性大腸菌耐熱性毒素ST遺伝子検出用プライマー対ST1a-s & ST1a-as & ST1b-s & ST1b-as(以下「pST」)、およびinvE遺伝子検出用プライマー対I-1 & I-51(以下「pI」)が含まれる(表2)。ECMXにおいてpEcoは他の4種全てと競合作用を示した。成績(図4)により決定した各プ

ライマー対の濃度比はpmMK:pLT:pST:pI:pEco = 2:1:2:1:4(プライマー対最終濃度は各々0.2 μM:0.1 μM:0.2 μM:0.1 μM:0.4 μM)であった(表2)。

サルモネラ赤痢菌用マスターミックス(以下「SSMX」)は、dH flagellin遺伝子検出用プライマー対ST3&ST4(以下「pST」)、invA遺伝子検出用プライマー対salm3 & salm4(以下「psalm」)、hilA遺伝子検出用プライマー対HILA2-F & HILA2-R(以下「pHILA」)、ipaH遺伝子検出用プライマー対Shi-1 & Shi-2(以下「pShi」)、およびinvE遺伝子検出用プライマー対I-1 & I-51(以下「pI」)、virA遺伝子検出用プライマー対virA-f & virA-r(以下「pvirA」)が含まれる(表2)。SSMXでは、pSALとpHILAがそれぞれ競合作用を示した。成績(図4)により決定した各プライマー対の濃度比はpST:pSAL:pHILA:pShi:pI:pvirA = 2:1:2:2:2:1(プライマー対最終濃度は各々0.4 μM:0.2 μM:0.4 μM:0.4 μM:0.4 μM:0.2 μM)であった(表2)。



【図3】 選択プライマーグラジエント成績一覧



【図4】 競合PCR成績

ビブリオ属菌用マスターミックス(以下「VIBM X」)は、ctx遺伝子検出用プライマー対CT1&CT2(以下「pCT」)、ctx遺伝子検出用プライマー対VC-1&VC-2(以下「pVC」)、耐熱性溶血毒素TDH遺伝子検出用プライマー対TDH-1&TDH-2(以下「pTDH」)、ToxR遺伝子検出用プライマー対ToxR339-1&ToxR339-2(以下「pToxR」)、およびcytotoxin-hemolysin遺伝子検出用プライマー対VVp1&VVp2(以下「pVVp」)が含まれる(表2)。VIBM Xでは、pToxRとpTDHおよびpVVpが競合作用を示した。成績(図4)により決定した各プライマー対の濃度比はpCT:pVC:pToxR:pTDH:pVVp=4:2:4:1:1(プライマー対最終濃度は各々0.4 μM:0.2 μM:0.4 μM:0.1 μM:0.1 μM)であった(表2)。

キャンピロバクター・ウェルシュ菌用マスターミックス(以下「CCWMX」)は、16SrRNA検出用プライマー対C-c&j-F&C-c&j-R(以下「pC-c&j」)、hippuricase遺伝子検出用プライマー対CJ-HIP-F&CJ-HIP-R(以下「pHIP」)、C. coli(NCTC11366<sup>T</sup>株)オープンリーディングフレームO

RF検出用プライマー対CC18-F&CC18-R(以下「pCC」)、phospholipaseC遺伝子検出用プライマー対PL3&PL7(以下「pPL」)、およびenterotoxin遺伝子検出用プライマー対P145&P146(以下「pP」)が含まれる(表2)。CCWMXでは、pC-c&jとpHIPおよびpCCが、それぞれ競合作用を示した(図4)。成績により決定した各プライマー対の濃度比は、pPL:pP:pC-c&j:pHIP:pCC=2:2:2:2:1(プライマー対最終濃度は各々0.4 μM:0.4 μM:0.4 μM:0.4 μM:0.2 μM)であった(表2)。

リステリア・エルシニア・セレウス菌用マスターミックス(以下「LYBMX」)は、iap遺伝子検出用プライマー対MONOA&LIS1B(以下「pLm1」)、listeriolysin O遺伝子検出用プライマー対LL5&LL4(以下「pLm2」)、ail遺伝子検出用プライマー対Ye1&Ye2(以下「pYe」)、inv遺伝子検出用プライマー対YP-3&YP-4(以下「pYp」)、hemolysin BL遺伝子検出用プライマー対HEL-F&HEL-R(以下「pHEL」)、cereolysin AB遺伝子検出用プライマー対CEL-F&CEL-R(以下「pCEL」)。

【表2】 選抜、グループ化後のプライマー対一覧 I

Group Name	Product size	reference	target gene	Primer Name	Sequence	Length	%GC	Tm	Tamax	Final conc. (μM)
ECOMX	234	ITO 2001 <sup>8)</sup>	SLT1&2	mMK2-1	GAGTTTACGATAGACCTTTTCGAC	23	43.5%	66.0	60.6	0.20
				mMK2-2	GGCCACATATAAAATTTTGGCTC	24	33.3%	64.0		
	123	ITO 2001 <sup>8)</sup>	LT	LT-11	CCCACGGATCACCA	15	66.7%	50.0	65.2	0.10
				LT-2	GTGCTCAGATTCTGGGTCTC	20	55.0%	62.0		
	179	ITO 2001 <sup>8)</sup>	ST	ST1a-s	GCAATTTTATTCTGTATTATCTTT	26	19.2%	62.0	54.1	0.20
				ST1a-as	GGATTACAACAAAGTTCACAG	21	38.1%	58.0		
				ST1b-s	TTTATTTTCTTCTGTATTGTCTTT	26	19.2%	62.0		
				ST1b-as	GGATTACAACACAATTACACAG	21	38.1%	58.0		
	379	ITO 2001 <sup>8)</sup>	invE	I-1	ATATCTCTATTTCGAATCGCGT	22	36.4%	60.0	60.6	0.10
				I-51	GGCGAGAAATATATCCCG	19	47.4%	56.0		
585	WANG 1997 <sup>25)</sup>	malB promoter	Eco-1	GACCTCGGTTTAGTTCACAGA	21	47.6%	62.0	65.2	0.40	
			Eco-2	CACACGCTGACGCTGACCA	19	63.2%	62.0			
SSMX	343	SONG 1993 <sup>21)</sup>	dH flagellin	ST3	AGATGGTAGTGGCGTTGGTC	20	55.0%	62.0	65.2	0.40
				ST4	TGGAGACTTCGGTCGCGTAG	20	60.0%	64.0		
	275	RAHN 1992 <sup>17)</sup>	invA	Sal-3	TATCGCCAGCTTCGGGCAA	19	57.9%	60.0	70.0	0.20
				Sal-4	TGCACCGTCAAAGGAACC	19	57.9%	60.0		
	497	X.GUO 2000 <sup>6)</sup>	hlyA	HILA2-F	CTGCCGAGTGTAAAGGATA	20	50.0%	60.0	68.2	0.40
				HILA2-R	CTGTCCGCTTAATCGCATGT	20	50.0%	60.0		
	610	SETHABUTR 1993 <sup>19)</sup>	ipaH	Shi-1	CTTGACCGCTTCCGGATAC	21	57.1%	66.0	65.2	0.40
				Shi-2	CAGCCACCCTCTGAGAGTA	19	57.9%	60.0		
	379	ITO 2001 <sup>8)</sup>	invE	I-1	ATATCTCTATTTCGAATCGCGT	22	36.4%	60.0	60.6	0.40
				I-51	GGCGAGAAATATATCCCG	19	47.4%	56.0		
215	VILLALOBO 1998 <sup>24)</sup>	virA	virA-f	CTGCATTCTGGCAATCTTTCACATC	26	46.2%	76.0	70.0	0.20	
			virA-r	TGATGAGCTAAGTTCGTAAGCCCTCC	26	50.0%	78.0			
			CT1	TCAAACATATATGTCTGGTC	20	35.0%	54.0			
VIBMX	380	KOBAYASHI 1992 <sup>11)</sup>	ctx	CT2	CGCAAGTATTACTCATCGA	19	42.1%	54.0	54.1	0.40
				VC-1	GGCAGATTCTAGACCTCCT	19	52.6%	58.0		
	563	FIELDS 1992 <sup>5)</sup>	ctx	VC-2	TCGATGATCTGGAGCATTC	20	45.0%	58.0	65.2	0.20
				TDH-1	GGTACTAAATGGCTGACATC	20	45.0%	58.0		
	251	NISHIBUCHI 1985 <sup>16)</sup>	TDH	TDH-2	CCACTACCACTCTCATATGC	20	50.0%	60.0	60.6	0.10
				ToxR399	AGCCCGCTTCTTCAGACTC	20	55.0%	62.0		
	399	Y B KIM 1999 <sup>9)</sup>	ToxR	ToxR399	AACGAGTCTTGCATGGTG	20	50.0%	60.0	68.2	0.40
				VVp1	CCGGCGGTACAGTTGGCGG	20	75.0%	70.0		
	500	HILL1991 <sup>7)</sup>	cytotoxin-hemolysin	VVp2	CGCCACCCACTTTCGGGCC	19	73.7%	66.0	70.0	0.10
				C-c&j-F	AATCTAATGGCTTAACCATTA	21	28.6%	54.0		
CCWMX	854	LINTON 1997 <sup>13)</sup>	16srRNA	C-c&j-R	GTAACAGTATTAGTATCCGG	21	38.1%	58.0	60.6	0.40
				CJ-HIP-F	GAAGAGGGTTTGGGTGGTG	19	57.9%	60.0		
	735	"	hippuricase	CJ-HIP-R	AGCTAGCTTCGCATAATACTTG	23	39.1%	64.0	60.6	0.40
				CC18-F	GGTATGATTTCTACAAGCGAG	22	40.9%	62.0		
	500	"	ORF of C.coli NCTC11366 <sup>T</sup>	CC18-R	ATAAAAGACTATCGTCGGGTG	21	42.9%	60.0	60.6	0.20
				PL3	AAGTTACCTTTGCTGCATAATCCC	24	41.7%	68.0		
	283	FACH 1997 <sup>3)</sup>	plc	PL7	ATAGATACTCCATATCATCCTGCT	24	37.5%	66.0	60.6	0.40
				P145	GAAAGATCTGTATCTACAAGTCTGGTCC	29	44.8%	84.0		
	426	"	enterotoxin	P146	GCTGGTAAGATTCTATATTTTGTCCAGT	30	36.7%	82.0	65.2	0.40

Length : プライマー長, %GC : GC含有量, Tm : 融解温度, Tamax : グラジエント最大値, final conc. : ミックスプライマー至適濃度

およびhemolysin遺伝子検出用プライマー対BC-1 & BC-2 (以下「pBc」) が含まれる (表3)。LYB MXでは、pHELとpCELおよびpBCに競合作用が認められた。成績 (図4) により決定した各プライマー対の最終濃度比は、pLm1:pLm2:pYe:pYp:pHEL:pCEL:pBc=4:4:4:4:4:2:1 (プライマー対最終濃度は各々0.4 μM:0.4 μM:0.4 μM:0.4 μM:0.4 μM:0.2 μM:0.1 μM) であった (表3)。

黄色ブドウ球菌用マスターミックス (以下「SAM

X」) は、enterotoxinA遺伝子検出用プライマー対GSEAR-1 & GSEAR-2 (以下「pGSEAR」)、X」) は、enterotoxinA遺伝子検出用プライマー対GSEAR-1 & GSEAR-2 (以下「pGSEAR」)、enterotoxinB遺伝子検出用プライマー対GSEBR-1 & GSEBR-2 (以下「pGSEBR」)、enterotoxinC遺伝子検出用プライマー対GSECR-1 & GSECR-2 (以下「pGSECR」)、enterotoxinD遺伝子検出用プライマー対GSEDR-1 & GSEDRF-2 (以下「pGSEDR」)、及びenterotoxinE遺伝子



【表3】 選抜、グループ化後のプライマー対一覧Ⅱ

Group Name	Product size	reference	target gene	Primer Name	Sequence	Length	%GC	Tm	Tamax	Final conc. (μM)
LYBMX	660	BUBERT 1999 <sup>1)</sup>	<i>iap</i>	LM-MONOA	CAAAGTGCCTAACACAGCTACT	21	42.9%	60.0	60.6	0.40
				LM-LIS1B	TTATACGCGACCGAAGCCAAAC	21	52.4%	64.0		
	520	THOMAS 1991 <sup>23)</sup>	listeriolysin O(hlyA)	LM-LL5	AACCTATCCAGGTGCTC	17	52.9%	52.0	60.6	0.40
				LM-LL4	CGCCACAGCTTGAGATAT	17	47.1%	50.0		
	359	RAMESH 2002 <sup>18)</sup>	<i>ail</i>	Ye-1	CTATTGGTTATGCGCAAAGC	20	45.0%	58.0	60.6	0.40
				Ye-2	TGCAAGTGGGTTGAATTGCA	20	45.0%	58.0		
	440	WANG 1997 <sup>25)</sup>	inv gene	YP-3	CTTGGCTGATGGCAGCAT	18	55.6%	56.0	65.2	0.40
				YP-4	TCGTACCTGACCCCTGAT	18	55.6%	56.0		
	639	Y-R KIM 2000 <sup>10)</sup>	hemolysin BL	BC-HEL-F	GAAGGGTGCATTTTTGGGTCTAC	23	47.8%	68.0	60.6	0.40
				BC-HEL-R	AGGGTAGGGTTCAAGTTCTAATC	23	43.5%	66.0		
780	"	cereolysin AB	BC-CEL-F	CATGGGGCAAACCTTTACGAACCT	23	47.8%	68.0	60.6	0.20	
			BC-CEL-F	TAATCTGCCGCCCCGAATAAAT	22	45.5%	64.0			
185	WANG 1997 <sup>25)</sup>	hemolysin	BC-1	CTGTAGCGAATCGTACGTATC	21	47.6%	62.0	54.1	0.10	
			BC-2	TACTGCTCAGCCACATTAC	20	50.0%	60.0			
SAMX	102	MEHROTRA 2000 <sup>15)</sup>	enterotoxinA	GSEAR-1	GGTTATCAATGTGCCGGTGG	20	55.0%	62.0	65.2	0.40
				GSEAR-2	CGGCACCTTTTTCTCTTCGG	20	50.0%	60.0		
	164	"	enterotoxinB	GSEBR-1	GTATGGTGTGTAAGTCTGAGC	20	50.0%	60.0	60.6	0.40
				GSEBR-2	CCAAATAGTGACGAGTTAGG	20	45.0%	58.0		
	451	"	enterotoxinC	GSECR-1	AGATGAAGTAGTTGATGTGTATGG	24	37.5%	66.0	60.6	0.40
				GSECR-2	CACACTTTTAGAATCAACCG	20	40.0%	56.0		
	278	"	enterotoxinD	GSEDR-1	CCAATAATAGGAGAAAATAAAG	23	26.1%	58.0	54.1	0.40
				GSEDR-2	ATTGGTATTTTTCTTCGTTTC	20	25.0%	50.0		
	209	"	enterotoxinE	GSEER-1	AGGTTTTTTCACAGGTCATCC	21	42.9%	60.0	NT	0.40
				GSEER-2	CTTTTTTCTTCGGTCAATC	21	33.3%	56.0		
CBMX	782	LINDSTROM 2001 <sup>12)</sup>	<i>BonT A</i>	CBML A1	AGCTACGGAGGCAGCTATGTT	21	52.4%	64.0	60.6	0.40
				CBML A2	CGTATTTGGAAAGCTGAAAAGG	22	40.9%	62.0		
	205	"	<i>BonT B</i>	CBML B1	CAGGAGAAGTGGAGCGAAAA	20	50.0%	60.0	60.6	0.40
				CBML B2	CTTGCGCCTTTGTTTTCTTG	20	45.0%	58.0		
	389	"	<i>BonT E</i>	CBML E1	CCAAGATTTTCATCCGCCTA	20	45.0%	58.0	60.6	0.40
				CBML E2	GCTATTGATCCAAAACGGTGA	21	42.9%	60.0		
	543	"	<i>BonT F</i>	CBML F1	CGGCTTCATTAGAGAACGGA	20	50.0%	60.0	NT	0.40
				CBML F2	TAAGTCCCCTAGCCCCTAT	20	55.0%	62.0		
	283	K TAKESHI 1996 <sup>22)</sup>	<i>BonT A</i>	AS-11	TGCAGGACAAATGCAACCAAGT	21	47.6%	62.0	60.6	0.40
				AS-22	TCCACCCCAAAATGGTATTCC	21	47.6%	62.0		
	315	"	<i>BonT B</i>	BS-11	CCTCCATTTGGAGAGGTACG	21	57.1%	66.0	65.2	0.40
				BS-22	CTCTCGAGTGAACACGTCT	21	52.4%	64.0		
	290	"	<i>BonT C</i>	CS-11	ATACACTAGCTAATGAGCTG	21	42.9%	60.0	NT	0.40
				CS-22	TGGAGTATTGTTATCCAGG	21	42.9%	60.0		
	497	"	<i>BonT D</i>	DS-11	GTGATCCTGTTAATGACAATG	21	38.1%	58.0	NT	0.40
				DS-22	TCCTTGCAATGTAAGGGATGC	21	47.6%	62.0		
	266	"	<i>BonT E</i>	ES-11	CAGGCGGTTGTCAAGAATTTTA	22	40.9%	62.0	54.1	0.40
				ES-22	ATTAGCTTTTGACAGTTCTTC	21	33.3%	56.0		
332	"	<i>BonT F</i>	FS-11	CAATAGGAACGAATCCTAGTG	21	42.9%	60.0	NT	0.40	
			FS-22	ATCAGGTCCTGCTCCAAATAC	21	52.4%	64.0			

Length :プライマー長, %GC : GC含有量, Tm :融解温度, Tamax :グラジエント最大値, final conc.:ミックスプライマー至適濃度

検出用プライマー対GSEER-1 & GSEER-2 (以下「pGSEER」。)が含まれる(表3)。SAMXは、既製のM-PCR用プライマーであり、文献から引用した濃度比により目的のバンドが良好に増幅された。決定した各プライマー対の濃度比は、pGSEAR:pGSEBR:pGSECR:pGSEDR:pGSEER=1:1:1:1:1(プライマー対最終濃度は各々0.4 μM:0.4 μM:0.4 μM:0.4 μM)であった(表3)。

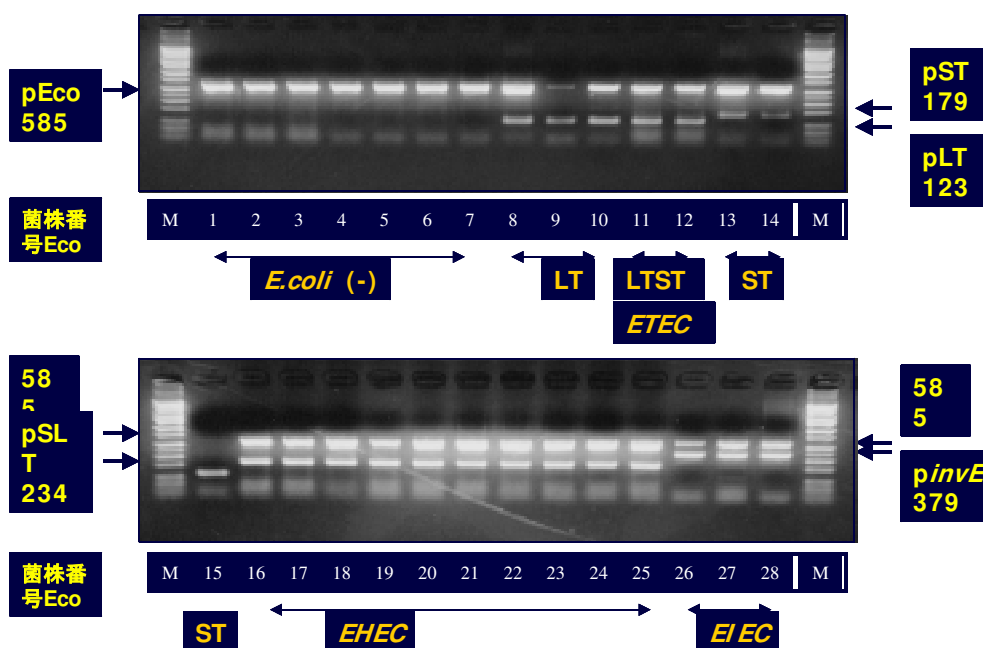
ボツリヌス菌用マスターミックス(以下「CBMX」。)

は、BonTA遺伝子検出用プライマー対CBMLA1 & CBMLA2(以下「pCBMLA」。)、BonTB遺伝子検出用プライマー対CBMLB1 & CBMLB2(以下「pCBMLB」。)、BonTE遺伝子検出用プライマー対CBMLE1 & CBMLE2(以下「pCBMLE」。)、BonTF遺伝子検出用プライマー対CBMLF1 & CBMLF2(以下「pCBMLF」。)、BonTA遺伝子検出用プライマー対AS11 & AS-22(以下「pAS」。)、BonTB遺伝子検出用プライマー対BS-11 & BS-22(以下「pBS」。)、BonTC遺伝子検出用プライマー対C

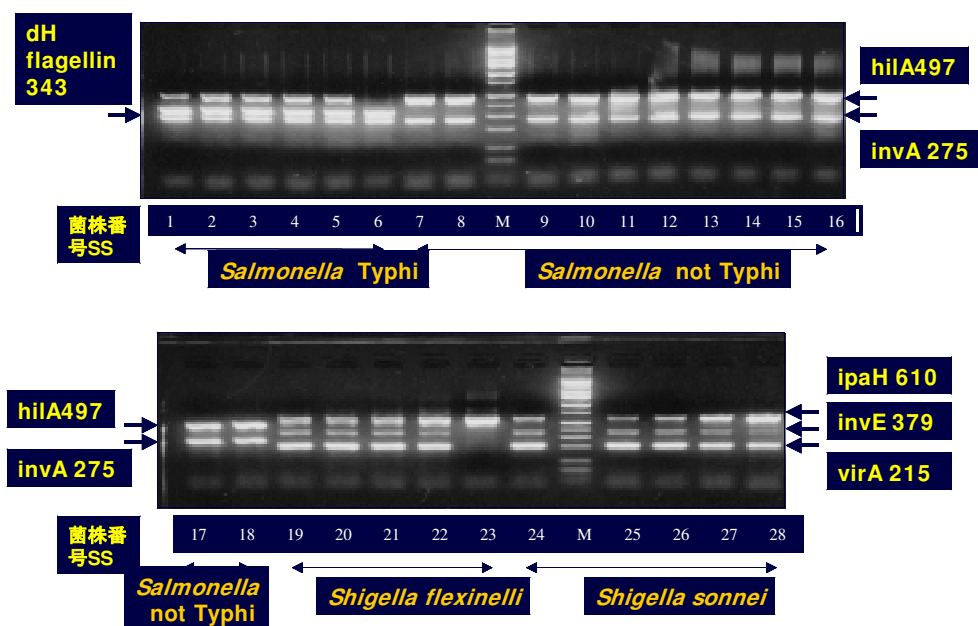


S-11&CS-22(以下「pCS」。)、BonTD遺伝子検出用プライマー対DS-11&DS-22(以下「pDS」。)、BonTE遺伝子検出用プライマー対ES-11&ES-22(以下「pES」。)、およびBonTF遺伝子検出用プライマー対FS-11&FS-22(以下「pFS」。)が含まれる(表3)。CBMXは、既製のM-PCR用プライマーであり、pCBMLAを除き、文献から引用した濃度比により目的のバンドが良好に増幅された。pCBMLAでは782bpのバンドが増幅されるはずであったがpCBMLBと同じ205bp程度のバンドが

検出された。したがって、同様にボツリヌス神経毒を対象としている別のM-PCRでデザインされたプライマーと組み合わせて使用することにした。決定した各プライマー対の最終濃度比は、pCBMLA:pCBMLB:pCBMLE:pCBMLF:pAS:pBS:pCS:pDS:pES:pFS=1:1:1:1:1:1:1:1:1(プライマー最終濃度は各々0.4μM:0.4μM:0.4μM:0.4μM:0.4μM:0.4μM:0.4μM:0.4μM:0.4μM)であった(表2)。



【図5】 ECOMIX 一括検出成績



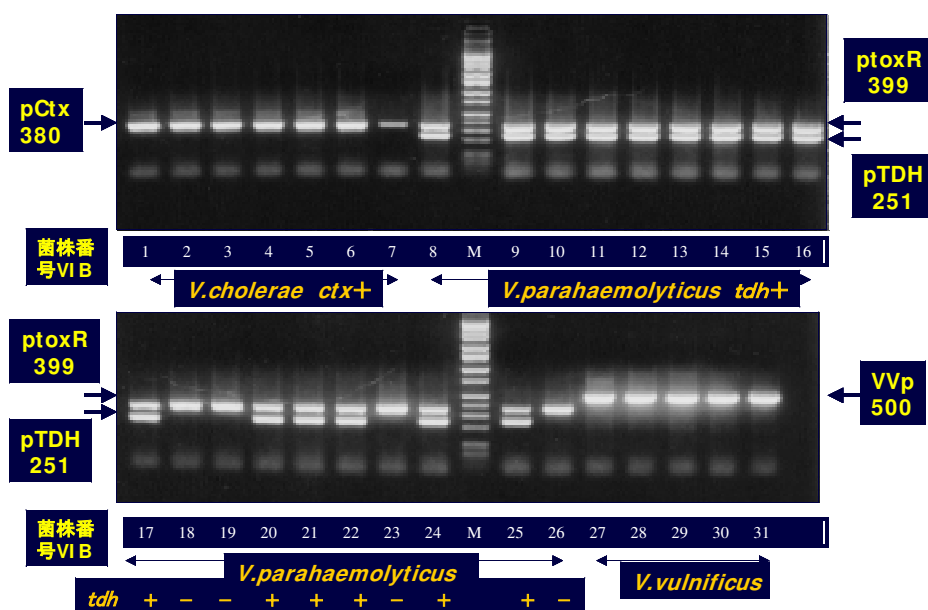
【図6】 SSMIX 一括検出成績

2 食中毒起因細菌一括検出試薬成績

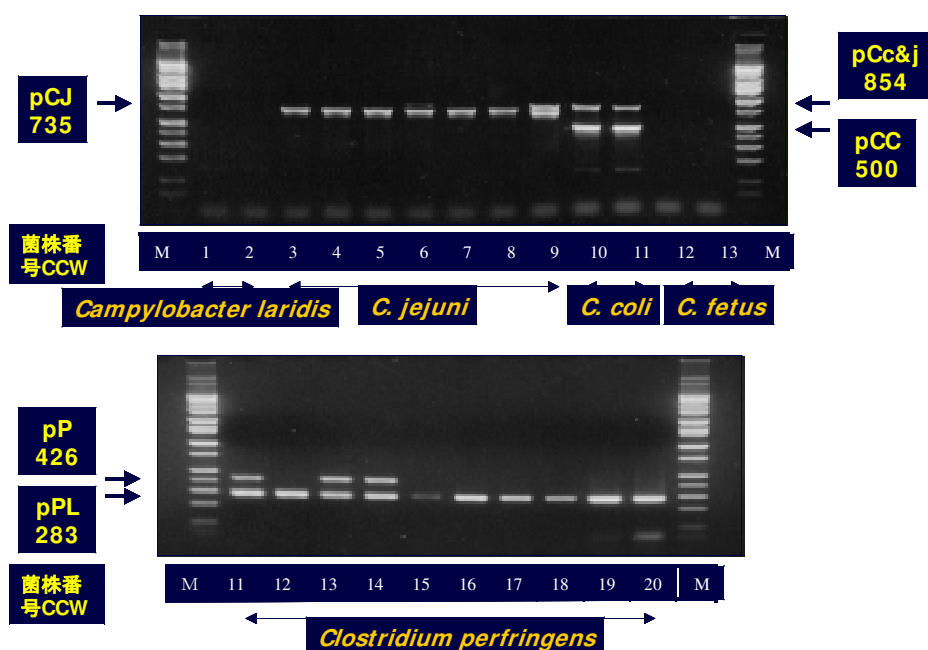
成績を図5~ 10に示した。

ECOMXにより非病原性大腸菌(株番号EC1~7)、腸管毒素原性大腸菌(株番号EC3&4)、腸管侵入性大腸菌(株番号EC5&6)および腸管出血性大腸菌(株番号EC7&8)が明確に分別された。SSMXによりチフス菌(株番号SS1&2)、赤痢菌(株番号SS3, 4, 5&6)、サルモネラ属菌(株番号SS7&8)が明確に分別された。VIBMXによりコレラ菌(株番号VIB1&2)、耐熱性毒素産生性腸炎ビブリオ(株番号VIB3&4)、耐熱性毒素非産生性腸炎ビブ

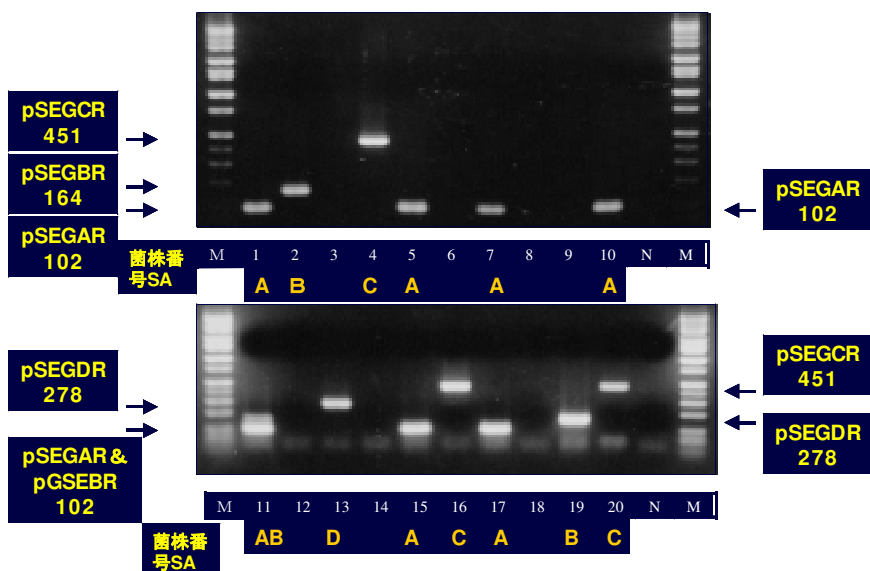
リオ(株番号VIB5&6)およびビブリオバルニフィカス(株番号VIB7&8)が明確に分別された。CCWMXにより毒素産生性ウェルシュ菌(株番号CCW1&2)、毒素非産生性ウェルシュ菌(株番号CCW3&4)、キャンピロバクタージェジュニ(株番号CCW5&6)およびキャンピロバクターコリ(株番号CCW7&8)が明確に分別された。LYBMXによりリステリアモノサイトゲネス(株番号LYB1&2)、エルシニアエンテロコリティカ(株番号LYB3, 4&5)、エルシニアシュードチュベクローシス(株番号LYB6)およびセレウス菌(株番号LYB7&8)が明確に分別された。



【図7】 VIBMX 一括検出成績

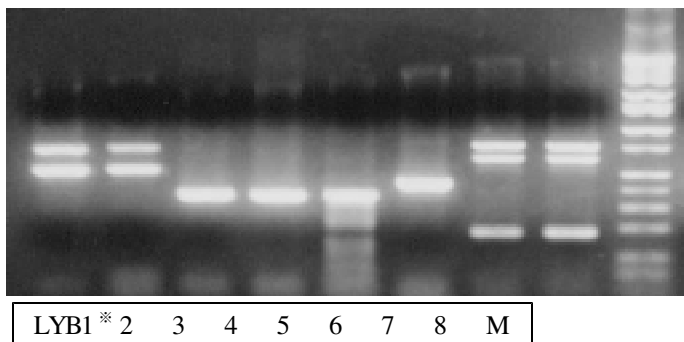


【図8】 CCWMIX 一括検出成績

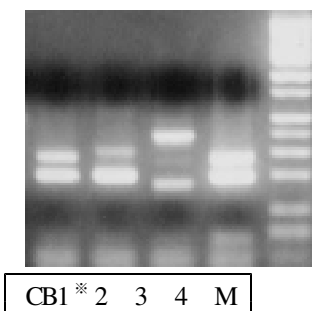


【図9】 SAMIX 一括検出成績

LYBMX



CBMX



【図10】 LYBMXおよびCBMXによる一括検出成績

SAMXによりエンテロトキシンA陽性株(株番号SA 1)、エンテロトキシンA&B陽性株(株番号SA2)、エンテロトキシンB陽性株(株番号SA3&7)、エンテロトキシンC陽性株(株番号SA5, 6&8)およびエンテロトキシンD陽性株(株番号SA4)が明確に分別された。CBMXによりニューロトキシンA陽性株(株番号CB1&4)、ニューロトキシンB陽性株(株番号CB2)お

よびエンテロトキシンE陽性株(株番号CB3)が明確に分別された。

考 察

1 グラジエントPCR

PCRのコアの試薬であるプライマー対は20~ 25対程度のオリゴヌクレオチドからなり、PCRの成否が

これらにより左右されると言っても過言ではなく、その特性は塩基配列から計算されるGC含量とTm値に依存すると考えられている<sup>2)</sup>。一般的に、設計されたプライマー対の塩基配列等からTm値を推測する方法は様々に報告されており、至適アニーリング温度を便宜的に推測することは可能である<sup>27),28)</sup>。しかしながら、推測値と実測値の間に存在する誤差により、実際には温度条件を変えて反応させることが簡便な最良の検証手段であると考えられる。本研究においてもTm値と実測値によるグラジエント最大値(Tamax)との関係は、プライマー対毎にかなりのばらつきが認められ、前述のことが良く実証された(表2, 3)。この他にもプライマー長、GC含有量、増幅産物量等から有効な指標が導き出される所見も認められたが、今回の主目的は食中毒起因細菌に対する迅速、簡便かつわかりやすい一括検出方法を確認することであるため、精査せず次回の課題としたい。

## 2 競合PCR

一般的にM-PCRの実施には、使用されるプライマー対の設計が最も重視される<sup>26)</sup>。設計の際に、ほぼ同等のTm値を持ち、相互作用が無いことが証明されていなければならない。本研究では、既存のプライマー対の再利用がテーマであるため、選抜プライマー対に対して競合PCRにより相互作用を精査した。競合PCRで設定した濃度比(表2, 3)を用いた一括検出成績では、図5-10の通り、目的のバンドが効率よく検出された。これらが成功した理由の一つには、現在市販されているPCR用試薬の品質向上があると考えられる。今回は精査していないが、使用したホットスタート用Taqおよびバッファーには汎用されているγTaqに比べ特異性とともに関液環境に対する耐用性が非常に優れているように感じられる。これらの証明は今後追究していきたい。

## 3 食中毒起因細菌一括検出試薬

有効なプライマー対を効率よく選抜し、組み合わせることができれば、M-PCRにおいては全く別の用途が生じると考えられる。例えば、鶏や豚の食肉工場では、サルモネラ属菌、リステリア属菌およびカンピロバクター属菌が重要な病原菌であるが、水産漁場ではビブリオ属菌、赤痢菌や大腸菌が主要な標的である。一方、乳製品工場では基本的に汚染の是非が最重要点であり、加えて大腸菌、黄色ブドウ球菌、セレウス菌およびカンピロバクターといった病原細菌のスクリーニングが必要である等、製品の種類によって重要管理点となる細菌の種類が異なっている。この

ように、製品の種類に応じて様々な細菌種の組み合わせが要求されるために、プライマー対の効率的な選抜方法を確認することは非常に有効なことである。

一方で、今回の既成のプライマー対<sup>1),25)</sup>を用いたグラジエントPCR成績において(図4)、グラジエント最大値が高く増幅バンド量も多い有効なプライマー対が多数認められた。従って、これらを再利用する方式を確認さえすれば、プライマー対の再利用は可能であると考えられた。

本研究では、既報の様々な文献や特許から抽出した多数のプライマー対の中から有効なプライマー対を簡便且つ効率的に抽出する手段を検討した。今回作製した食中毒起因細菌一括検出試薬により、純培養細菌の煮沸抽出DNAに対し、全ての対象遺伝子を明瞭に検出することが出来た。また、対象遺伝子を複数のプライマー対を用いて証明することにより、正確性と分別性が向上し、より正確でわかりやすい検査系を確認することが出来た。

以上のことから、今回の食中毒起因細菌検出試薬の作製に対するプライマー対選抜方法や調製方法は、既報プライマー対の再利用に必要な手段としてM-PCRの実施に有効であると言える。

研究を実施するに当たり、貴重な菌株を分譲してくださった宮城県保健環境センターの斉藤紀行先生、および秋田県衛生科学研究所の斉藤志保子先生に深謝いたします。

## 参 考 文 献

- 1) A.Bubert, et al : Detection and Differentiation of *Listeria* spp. by a Single Reaction Based on Multiplex PCR, Appl. Environ. Microbiol., 65, 4688~4692, (1999)
- 2) 江崎孝行:微生物の検出方法、及び微生物の検出用プライマーセット,特開 2002-223766,(2002)
- 3) P.Fach, et al:Detection of Enterotoxigenic *Clostridium perfringens* in Food and Fecal Samples with a Duplex PCR and the Slide Latex Agglutination Test, Appl. Environ. Microbiol., 63,4232-4236 (1997)
- 4) R.Ferretti, et al : Twelve-Hour PCR-Based Mehtod for Detection of *Salmonella* spp. in Food., Appl. Environ. Microbiol., 67, 977~978, (2001)
- 5) P.I.Fields, et al:Use of polymerase chain reaction for detection of toxigenic *Vibrio cholerae* O1 strains from Latin American cholera epidemic, J. Clin.

Microbiol., 30, 2118-2121,(1992)

6) X.Guo, et al:PCR detection of *Salmonella enterica* Serotype Montevideo in and on raw tomatoes using primers derived *hilA*, Appl.Environ.Microbiol.,66, 5248-5252 ,(2000)

7) W.B.Hill, et al:Polymerase Chain Reaction Identification of *Vibrio vulnificus* in Artificially Contaminated Oysters, Appl. Environ. Microbiol., 57, 707-711, (1991)

8) K.Ito:大腸菌の PCR、平成 13 年度国立公衆衛生院特別課程「細菌」コース教材、7-9, (2001)

9) Y.B.Kim, et al:Identification of *Vibrio parahaemolyticus* Strains at the Species Level by PCR Targeted to the *toxR* Gene, J. Clin. Microbiol., 37, 1173-1177, (1999)

10) Y-R.Kim, et al : Development of a Fluorogenic Probe-Based PCR Assay for Detection of *Bacillus cereus* in Nonfat Dry Milk, Appl. Environ. Microbiol., 66, 1453~1459, (2000)

11)K.Kobayashi, 他 : PCR 法によるコレラ毒素遺伝子確認法と診断用プローブの開発, 日本臨床,50, 361-367, (1992)

12) M.Lindstrom, et al : Multiplex PCR Assay for Detection and Identification of *Clostridium botulinum* Types A, B, E, and F in Food and Fecal Material, Appl. Environ. Microbiol., 67, 5694~5699, (2001)

13) D.Linton, et al:PCR Detection, Identification to Species Level, and Fingerprinting of *Campylobacter jejuni* and *Campylobacter coli* Direct from Diarrheic Samples,J. Clin. Microbiol., 35,2568-2572 (1997).

14) S.Makino, et al:A New Method for Direct Detection of *Listeria monocytogenes* from Foods by PCR, Appl. Environ. Microbiol., 61, 3745~3747, (1995)

15) M.Mehrotra, et al:Multiplex PCR for Detection of Genes for *Staphylococcus aureus* Enterotoxins, Exfoliative Toxins, Toxic Shock Syndrome Toxin 1, and Methicillin Resistance,J. Clin. Microbiol., 1032-1035 ,(2000).

16) M.Nishibuchi, et al:Nucleotid sequence of the thermostable direct hemolysin gene of *Vibrio parahaemolyticus*, J. Bacteriol., 162, 558-564 ,(1985)

17) K.Rahn, et al:Amplification of an *invA* gene sequence of *Salmonella typhimurium* by polymerase chain reaction as a specific method of detection of

*Salmonella*,Mol.Cell.Probes, 6, 271-279, (1992)

18) A. Ramesh, et al:Application of a convenient DNA extraction method and multiplex PCR for the direct detection of *Staphylococcus aureus* and *Yersinia enterocolitica* in milk samples, Mol. Cell. Probes, 16, 307~314, (2002)

19) O.Sethabutr, et al : Detection of *Shigellae* and enteroinvasive *Escherichia coli* by amplification of the invasion plasmid antigen H DNA sequence in patients with dysentery,J. Infect. Dis., 167, 458-461 ,(1993)

20) N.K.Sharma, et al:Development of a Single-Reaction Multiplex PCR Toxin Typing Assay for *Staphylococcus aureus* Strains, Appl. Environ. Microbiol., 66, 1347~1353, (2000)

21) J.H.Song, et al:Detection of *Salmonella typhi* in the blood of patients with typhoid fever by polymerase chain reaction,J Clin Microbiol.,31,1439-1443,(1993)

22) K.Takeshi, et al : Simple Method for Detection of *Clostridium botulinum* Type A to F Neurotoxin Genes by Ploymerase Chain Reaction, Microbiol. Immunol., 40, 5~11, (1996)

23) E.J.G.Thomas, et al : Sensitive and Specific Detection of *Listeria monocytogenes* in Milk and Ground Beef with the Polymerase Chain Reaction, Appl. Environ. Microbiol., 57, 2576~2580, (1991)

24) E.Villalobo, et al : PCR for Detection of *Shigella* spp. in Mayonnaise, Appl. Environ. Microbiol.,64 1242-1245, (1998)

25) R.-F.Wang, et al:A universal protocol for PCR detection of 13 species of foodborne pathogens in foods,J.Appl.Microbiol., 83, 727-736 ,(1997)

26) J.Sambrook, et al:Multiplex PCR,Molecular Cloning,Cold Spring Harbor Laboratory Press,2,8.107, (2001)

27) 向井博之 : PCRプライマー,蛋白質・核酸・酵素, 41, 437-439 ,(1996)

28) 三橋将人 : PCRプライマーの設計,蛋白質・核酸・酵素,41, 439-445 ,(1996)

## II 資料

## 長崎県における大気汚染常時測定局の測定結果 (2002年度)

森 淳子・竹野 大志・香月 幸一郎・白井 玄爾

## Measurement of Air Pollution by Monitoring Stations in 2002

Atsuko MORI, Taiji TAKENO, Koichiro KATSUKI and Genji SHIRAI

Key words: Air pollution、Monitoring station

## はじめに

本県では、大気汚染防止法に基づき1970年度から自動測定機による大気汚染の常時観測を開始している。その後、大型火力発電所の立地等に伴い、順次観測体制を充実し今日に至っている。表1に主な経緯を示した。

2002年度は、長崎市中央橋で浮遊粒子状物質の測定が開始され、稲佐小学校及び北消防署局の窒素酸化物測定機、県管理の川棚局(二酸化硫黄、窒素酸化物、オキシダント)が乾式装置に更新された。また、佐世保市テレメータシ

テムが更新された。

2002年度の大気汚染常時監視測定局は、一般環境大気測定局(以下:一般環境局)45局、自動車排出ガス測定局(以下:自排局)5局、煙源観測局7局、気象局1局、計58局である。このうち県が管理する測定局は15局、長崎市7局(内自排局3局)、佐世保市6局(内自排局2局)、九州電力、電源開発が管理する局は合計23局である。本報では、2002年度の測定結果について報告する。

表1 長崎県大気汚染テレメータシステムにかかる主な経緯

西暦年度	内容
1970	自動測定機による大気汚染の常時観測を開始
1973	九州電力相浦発電所1号機発電開始(37.5万KW)
1976	九州電力相浦発電所2号機発電開始(50万KW) 佐世保市大気汚染監視網がテレメータ化される
1979	長崎県、長崎市大気汚染監視網がテレメータ化される 九州電力相浦発電所、佐世保市「俵ヶ浦」局他5局で大気常時監視開始 電源開発松島火力発電所周辺局11局で大気常時監視開始(県局4、企業局7)
1981	電源開発松島発電所1号機発電開始(50万KW) 電源開発松島発電所2号機発電開始(50万KW)
1987	中央監視センター設置機器等の全面的な更新(汎用機) 松浦火力発電所周辺局として、10局が新設され測定開始(県局2、企業局8)
1989	九州電力松浦発電所1号機発電開始(70万KW)
1990	電源開発松浦発電所1号機発電開始(100万KW)
1991	雲仙普賢岳災害 移動測定車による測定、国設「雲仙北」、「雲仙南」局設置
1993	環境基本法(平成5年11月19日法律第91号) 九州電力荅北発電所設置に伴い、九州電力「口之津」局新設
1996	国設「雲仙北」、「雲仙南」局廃止 長崎県、長崎市大気汚染常時監視テレメータシステム更新
~ 1997	汎用機からワークステーションへ、無線通信からISDN回線使用へ
1997	電源開発松浦発電所2号機発電開始(100万KW)
1998	県管理大串局へ乾式測定装置導入

## 測定結果

項目別の有効測定局及び環境基準の長期的評価を表 2に、大気汚染に係る環境基準を表 3、非メタン炭化水素に係る濃度指針を表 4に示した。年間の測定結果は、大気環境測定局を表5-1、一般環境局(非メタン炭化水素)を表5-2に、自動車排出ガス測定局を表 6-1、表6-2に、経年変化の状況は、大気環境測定局を表7-1、表7-2に、自動車排出ガス測定局を表8-1、表8-2に示した。測定結果の状況は、以下のとおりである。

### 1 二酸化硫黄 (SO<sub>2</sub>)

すべての局で短期的評価、長期的評価ともに環境基準を達成した。各測定局の年平均値は0.000~ 0.006ppmの範囲にあった(表5-1)。

### 2 二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>)

一般環境局ではすべての局で環境基準を達成した。年平均値は、0.002~ 0.020ppmの範囲にあり、1時間値の最高値は0.021~ 0.107ppmの範囲であった。環境基準の長期的評価における年間の日平均値の98%値は、0.005~ 0.035ppmの範囲であった(表5-1)。

自動車排出ガス測定局 5局では、年平均値は0.021~ 0.045ppmの範囲にあり、1時間値の最高値は0.076~ 0.149ppmの範囲であった。年間の日平均値の98%値では、環境基準の0.04~ 0.06ppmを超えた局が 2局、ゾーン内の局が 2局であった(表6-2)。

### 3 浮遊粒子状物質 (SPM)

一般環境局の年平均値は、0.018~ 0.035mg/m<sup>3</sup>の範囲にあり、1時間値の最高値は、0.221~ 1.489mg/m<sup>3</sup>の範囲にあった。環境基準の長期的評価において、日平均値が0.10mg/m<sup>3</sup>を超えた日が2日以上連続した局は45局あった。短期的評価ではすべての局で1時間値の最高値が0.20mg/m<sup>3</sup>を超えた(表5-1)。

自動車排出ガスでは、2000年度から長崎駅前、2001年度から長崎市役所更に2002年度から中央橋において測定を開始し、福石とあわせて4局で測定した結果、4局とも短期的評価及び長期的評価において環境基準を満足しなかった(表6-1)。

### 4 光化学オキシダント (O<sub>x</sub>)

各測定局の1時間値の最高値は、0.075~ 0.121ppmの範囲にあり、全ての局において環境基準 0.06ppmを超過した。

1時間値の最高値が0.10ppm以上になった局が

14局、0.08ppm以上0.10ppm未満の局が15局、0.06ppm以上0.08ppm未満の局が 1局あり、環境基準を超過した日数が100日以上になった局が 12局、50日以上100日未満の局が9局、50日未満の局が9局あった(表5-1)。

### 5 一酸化炭素 (CO)

自動車排出ガス測定局で測定している一酸化炭素の年平均値は0.9~ 1.1ppmの範囲にあった。1時間値の最高値は、3.4~ 37.7ppmの範囲にあるが、環境基準を超過することはなかった(表6-1)。

### 6 非メタン炭化水素 (NMHC)

一般環境局(2局)の年平均値は0.06、0.09ppmC、自動車排出ガス測定局(4局)の年平均値は0.37~ 0.38ppmCの範囲にあった(表5-2、6-1)。

6~ 9時における年平均値は一般環境大気測定局0.07~ 0.13ppmC、自動車排出ガス測定局0.42~ 0.47ppmCであった。すべての局で6~ 9時の3時間平均値が指針値の上限を超えたが、超過日数は一般環境局では5(松浦志佐)~ 18日(村松)であったのに対し、自動車排出ガス測定局では171~ 273日であった。

### 7 煙源観測局の測定結果(表 9)

#### (1) 九州電力松浦発電所(1号機)

硫黄酸化物排出量及び窒素酸化物排出量は、1時間値の最高値がそれぞれ123Nm<sup>3</sup>/h、123Nm<sup>3</sup>/hであり、環境保全協定値の221Nm<sup>3</sup>/h、139Nm<sup>3</sup>/hを超えることはなかった。

#### (2) 電源開発松浦火力発電所(1、2号機)

硫黄酸化物排出量 1号、2号機及び窒素酸化物排出量 1号、2号機は 1時間の最高値がそれぞれ107Nm<sup>3</sup>/h、110Nm<sup>3</sup>/h、150Nm<sup>3</sup>/h、158Nm<sup>3</sup>/hであり、環境保全協定値の305Nm<sup>3</sup>/h、235Nm<sup>3</sup>/h、191Nm<sup>3</sup>/h、186Nm<sup>3</sup>/hを超えることはなかった。

#### (3) 電源開発松島火力発電所(1、2号機)

1号、2号機合計の硫黄酸化物排出量は1時間値の最高値が464Nm<sup>3</sup>/h、1号、2号機の窒素酸化物濃度(換算値)は日平均値の最高値が287ppm、278ppmであり、環境保全協定値の804Nm<sup>3</sup>/h、300ppm、300ppmを超えることはなかった。

#### (4) 九州電力相浦発電所(1、2号機)

1号、2号機の合計の硫黄酸化物排出量は1時間値の最高値が274Nm<sup>3</sup>/h。窒素酸化物濃度(換算値)については 1時間値の最高値がそれぞれ、164ppm、129ppmであり、環境保全協定値の170ppm、150ppm を超えることはなかった。



表2 有効測定局及び環境基準の達成状況 (2002年度)

測定項目	測定局数	有効局数 <sup>1</sup>	環境基準の達成状況			
			達成局数		非達成局数	
			長期的評価	短期的評価	長期的評価	短期的評価
二酸化硫黄	46	46	46	46	0	0
浮遊粒子状物質	49	49	1	0	48	49
一酸化炭素	5	5	5	5	0	0
二酸化窒素	48	48	46		2	
オキシダント	30	30	0		30	
炭化水素	6	6	-		-	

表3 大気汚染に係る環境基準

物質	環境基準	環境基準による評価方法	
		短期的評価	長期的評価
二酸化硫黄	1時間値の1日平均値が0.04ppmであり、かつ、1時間値が0.1ppmであること	短期的評価	1時間値、日平均値のどちらか一方が基準を超えれば環境基準非達成
		長期的評価	年間の日平均値の2%除外値 <sup>2</sup> が0.04ppm以下 年間の日平均値が0.04ppmを超える日が2日以上連続したときは上記に関係なく環境基準非達成
浮遊粒子状物質	1時間値が0.20mg/m <sup>3</sup> 以下かつ1時間値の1日平均値が0.10mg/m <sup>3</sup> 以下であること	短期的評価	1時間値、日平均値のどちらか一方が基準を超えれば環境基準非達成
		長期的評価	年間の日平均値の2%除外値 <sup>2</sup> が0.10mg/m <sup>3</sup> 以下 年間の日平均値が0.10mg/m <sup>3</sup> を超える日が2日以上連続したときは上記に関係なく環境基準非達成
一酸化炭素	1時間値の1日平均値が10ppm以下かつ、1時間値の8時間平均値が20ppm以下であること	短期的評価	平均値、8時間のどちらか一方が基準を超えれば環境基準超過
		長期的評価	年間の日平均値の2%除外値 <sup>2</sup> が10ppm以下であれば環境基準達成 年間の日平均値の2%除外値 <sup>2</sup> が10ppmを超える日が2日以上連続したときは上記に関係なく環境基準非達成
二酸化窒素	1時間値の1日平均値が0.04ppmから0.06ppmまでのゾーン内又はそれ以下であること	日平均値の年間98%値 <sup>3</sup> が0.06ppmを超えれば環境基準非達成	
光化学オキシダント	1時間値が0.06ppm以下であること	昼間(5時~20時)の時間帯において、1時間値が0.06ppm以下であれば環境基準達成	

表4 大気汚染物質に係る濃度指針<sup>4</sup>

物質	濃度指針
非メタン炭化水素	午前6時から9時までの非メタン炭化水素の3時間平均値は0.20ppmCから0.31ppmCの範囲にあること

<sup>1</sup> 有効測定局数：年間測定時間が6,000時間以上に達した局

<sup>2</sup> 2%除外値：1年間に得られた日平均値を整理し、数値の高い方から2%の範囲にあるもの(365日分の日平均値が得られた場合は365×0.02≒7日分)を除外した残りの日平均値の最高値をいう。

<sup>3</sup> 98%値：1年間の日平均値を数値の低い方から並べて98%に相当するものをいう。(365日分の日平均値が得られた場合は、365×0.98≒358番目の値)

<sup>4</sup> 非メタン炭化水素の濃度指針：非メタン炭化水素は光化学オキシダントの生成に関与している。環境省は光化学オキシダント濃度を環境基準である日最高1時間値0.06ppmにするための非メタン炭化水素の指針値を定めている。

表5-1 大気環境測定局測定結果(年間値)

市町村	測定局	用途地域	二酸化硫黄 (SO <sub>2</sub> )			一酸化窒素 (NO)			二酸化窒素 (NO <sub>2</sub> )		
			年	1時間	日平均	年	1時間	日平均	年	1時間	日平均
			平均値	値の 最高値	値の2% 除外値	平均値	値の 最高値	の年間 98%値	平均値	値の 最高値	の年間 98%値
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
長崎市	小ヶ倉支所	工	0.002	0.026	0.005	0.006	0.148	0.018	0.016	0.107	0.028
	稲佐小学校	住	0.004	0.022	0.007	0.003	0.131	0.011	0.010	0.072	0.024
	北消防署	商	0.002	0.025	0.004	0.009	0.231	0.032	0.020	0.083	0.035
	東長崎支所	商	0.004	0.028	0.008	0.005	0.152	0.016	0.009	0.051	0.018
	三重檜山	未	0.003	0.013	0.005	0.001	0.010	0.002	0.003	0.021	0.007
佐世保市	相浦	商	0.003	0.020	0.005	0.008	0.133	0.020	0.012	0.054	0.022
	大野	商	0.003	0.017	0.006	0.009	0.147	0.034	0.011	0.071	0.025
	早岐	商	0.006	0.024	0.016	0.007	0.306	0.030	0.014	0.055	0.025
	俵ヶ浦	未	0.001	0.018	0.004	0.000	0.017	0.001	0.005	0.037	0.010
	石岳	未	0.001	0.027	0.005	-	-	-	-	-	-
島原市	柚木	未	0.001	0.011	0.002	0.000	0.025	0.001	0.003	0.027	0.006
	大塔	準	0.004	0.025	0.008	0.009	0.187	0.029	0.015	0.065	0.026
	島原市役所	商	0.005	0.040	0.010	0.005	0.086	0.018	0.012	0.062	0.024
	諫早市役所	商	0.005	0.064	0.011	0.010	0.149	0.034	0.015	0.080	0.028
	大村市	商	0.000	0.001	0.001	0.003	0.206	0.018	0.010	0.047	0.022
平戸市	平戸	未	0.001	0.013	0.004	0.001	0.019	0.004	0.003	0.030	0.010
	紐差	未	0.000	0.012	0.002	0.001	0.046	0.004	0.003	0.024	0.008
松浦市	松浦志佐	住	0.002	0.015	0.005	0.002	0.025	0.005	0.006	0.039	0.013
	御厨	未	0.001	0.012	0.003	0.000	0.030	0.001	0.003	0.028	0.008
	上志佐	未	0.001	0.014	0.002	0.001	0.018	0.002	0.003	0.024	0.006
	今福	住	0.001	0.014	0.004	0.001	0.103	0.004	0.005	0.055	0.011
多良見町	多良見町役場	準	0.003	0.060	0.006	0.008	0.500	0.036	0.013	0.101	0.029
時津町	時津小学校	住	0.002	0.017	0.006	0.004	0.138	0.018	0.010	0.062	0.025
琴海町	村松	未	0.000	0.020	0.002	0.002	0.120	0.011	0.007	0.063	0.014
西彼町	大串	未	0.001	0.018	0.003	0.003	0.055	0.015	0.004	0.023	0.009
西海町	伊佐浦	未	0.003	0.021	0.005	0.001	0.010	0.002	0.002	0.028	0.005
	面高	未	0.003	0.011	0.005	0.001	0.063	0.003	0.004	0.034	0.009
大島町	大島	未	0.002	0.014	0.005	0.001	0.019	0.002	0.003	0.038	0.009
大瀬戸町	雪浦	未	0.002	0.051	0.005	0.001	0.079	0.003	0.002	0.040	0.005
	多以良	未	0.001	0.017	0.004	0.000	0.043	0.002	0.003	0.061	0.008
	遠見岳	未	0.003	0.019	0.007	0.001	0.019	0.004	0.003	0.021	0.006
外海町	黒崎中学校	未	0.003	0.016	0.006	0.001	0.009	0.002	0.003	0.023	0.005
	神浦	未	0.002	0.017	0.005	0.001	0.011	0.002	0.002	0.035	0.005
川棚町	川棚	住	0.003	0.013	0.004	0.003	0.070	0.010	0.009	0.035	0.015
口之津町	口之津	未	0.004	0.024	0.008	0.001	0.011	0.002	0.003	0.027	0.007
田平町	田平	未	0.002	0.013	0.005	0.001	0.027	0.004	0.004	0.056	0.009
福島町	福島	未	0.002	0.014	0.005	0.001	0.017	0.002	0.003	0.051	0.009
鷹島町	鷹島	未	0.001	0.013	0.004	0.001	0.022	0.002	0.004	0.045	0.010
江迎町	江迎	未	0.001	0.012	0.003	0.001	0.017	0.002	0.003	0.021	0.007
鹿町町	鹿町	未	0.001	0.020	0.004	0.001	0.012	0.002	0.003	0.021	0.007
小佐々町	小佐々	未	0.001	0.020	0.003	0.001	0.056	0.007	0.005	0.032	0.011
佐々町	羽須和	未	0.003	0.024	0.005	0.003	0.129	0.010	0.008	0.049	0.019
	木場	未	0.001	0.045	0.004	-	-	-	-	-	-
吉井町	吉井	未	0.002	0.014	0.004	0.002	0.073	0.006	0.005	0.036	0.012
世知原町	世知原	未	0.001	0.014	0.002	0.001	0.021	0.002	0.003	0.027	0.007
環境基準値			-	0.1	0.04	-	-	-	-	-	0.06

窒素酸化物 (NO+NO <sub>2</sub> )				浮遊粒子状物質 (SPM)			オキシダント			設置主体
年 平均値	1時間 値の 最高値	日平均値 の年間 98%値	年平均値 NO <sub>2</sub> NO+NO <sub>2</sub>	年 平均値	1時間 値の 最高値	日平均 値の2% 除外値	昼間の1時間値			
							基準超 過日数	最高値	最高値 年平均	
ppm	ppm	ppm	%	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	日	ppm	ppm	
0.022	0.184	0.046	71.5	0.031	0.518	0.097	31	0.086	0.042	長崎市
0.013	0.187	0.035	78.6	0.028	0.221	0.083	54	0.098	0.045	〃
0.028	0.285	0.066	69.5	0.028	0.705	0.084	17	0.085	0.036	〃
0.014	0.175	0.030	63.1	0.029	0.283	0.091	109	0.115	0.053	〃
0.004	0.024	0.009	74.8	0.032	0.493	0.095	-	-	-	電源開発松島
0.019	0.171	0.042	60.7	0.031	0.424	0.091	48	0.115	0.043	佐世保市
0.020	0.204	0.059	55.1	0.023	0.306	0.064	7	0.075	0.037	〃
0.021	0.343	0.050	67.1	0.027	0.327	0.073	21	0.095	0.031	〃
0.005	0.054	0.011	95.3	0.026	0.390	0.081	118	0.117	0.055	九州電力相浦
-	-	-	-	0.027	0.403	0.086	128	0.120	0.056	〃
0.003	0.043	0.007	94.0	0.024	0.370	0.071	141	0.121	0.058	〃
0.024	0.228	0.054	63.2	0.032	0.361	0.086	16	0.098	0.039	〃
0.017	0.142	0.040	71.4	0.034	0.324	0.087	-	-	-	県
0.024	0.179	0.060	59.5	0.032	0.359	0.082	50	0.081	0.043	〃
0.013	0.235	0.041	76.3	0.025	0.267	0.067	48	0.089	0.042	〃
0.004	0.041	0.012	76.4	0.032	0.517	0.088	-	-	-	九州電力松浦
0.003	0.063	0.010	84.8	0.030	0.394	0.079	117	0.110	0.056	〃
0.008	0.055	0.018	77.1	0.023	0.358	0.074	71	0.096	0.049	県
0.003	0.056	0.008	92.5	0.027	0.487	0.079	-	-	-	九州電力松浦
0.003	0.027	0.007	80.0	0.027	0.405	0.076	112	0.098	0.055	〃
0.006	0.152	0.015	78.1	0.028	0.433	0.082	-	-	-	〃
0.021	0.601	0.059	62.1	0.031	0.386	0.081	-	-	-	県
0.014	0.188	0.041	71.5	0.024	0.319	0.075	-	-	-	〃
0.009	0.148	0.023	74.3	0.033	0.310	0.080	53	0.100	0.046	〃
0.007	0.062	0.020	58.5	0.024	0.317	0.082	146	0.118	0.057	〃
0.003	0.031	0.007	77.4	0.025	0.395	0.082	90	0.097	0.051	電源開発松島
0.005	0.096	0.012	76.0	0.031	0.438	0.096	79	0.094	0.050	〃
0.004	0.046	0.011	79.5	0.029	0.382	0.087	-	-	-	〃
0.003	0.117	0.007	66.4	0.020	0.290	0.062	111	0.107	0.053	県
0.004	0.104	0.008	91.8	0.025	0.367	0.079	128	0.113	0.056	〃
0.004	0.039	0.008	68.0	0.027	0.402	0.087	-	-	-	電源開発松島
0.004	0.029	0.007	74.1	0.028	0.343	0.091	137	0.107	0.055	〃
0.003	0.043	0.007	74.0	0.029	0.551	0.090	-	-	-	〃
0.011	0.092	0.022	75.5	0.035	0.444	0.086	77	0.102	0.048	県
0.004	0.035	0.008	76.5	0.029	1.489	0.080	-	-	-	九州電力苓北
0.005	0.082	0.012	75.5	0.023	0.375	0.087	65	0.092	0.049	県
0.004	0.068	0.011	79.0	0.018	0.392	0.059	54	0.082	0.047	〃
0.005	0.052	0.012	76.2	0.032	0.455	0.091	-	-	-	九州電力松浦
0.004	0.034	0.009	75.2	0.030	0.456	0.084	-	-	-	〃
0.003	0.025	0.008	81.5	0.028	0.482	0.083	125	0.113	0.057	〃
0.006	0.080	0.017	80.0	0.028	0.367	0.084	137	0.121	0.059	九州電力相浦
0.011	0.123	0.028	74.7	0.023	0.393	0.071	33	0.087	0.043	県
-	-	-	-	0.028	0.389	0.076	-	-	-	九州電力相浦
0.007	0.097	0.017	75.7	0.020	0.311	0.063	44	0.085	0.046	県
0.004	0.045	0.009	82.9	0.025	0.388	0.069	-	-	-	九州電力相浦
-	-	-	-	-	0.20	0.10	-	0.06	-	

表5-2 一般環境大気測定局測定結果 (2002年度)

市 町	測定局名	用途地域	非メタン炭化水素 (NMHC)			
			年平均値	6~9時3時間平均値		
				年平均値	最高値	最低値
(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)			
琴海町	村松	未	0.09	0.09	1.20	0.01
松浦市	松浦志佐	住	0.06	0.06	1.70	0.00

表6-1 自動車排出ガス測定局測定結果 (2002年度)

市 町	測定局名	用途地域	一酸化窒素 (NO)			二酸化窒素 (NO <sub>2</sub> )			窒素酸化物 (NO+NO <sub>2</sub> )				一酸化炭素 (CO)			非メタン炭化水素 (NMHC)				
			年平均値	1時間値の最高値	日平均値の年間98%値	年平均値	1時間値の最高値	日平均値の年間98%値	年平均値	1時間値の最高値	日平均値の年間98%値	年平均NO <sub>2</sub>	NO+NO <sub>2</sub>	年平均値	1時間値の最高値	日平均値の2%除外値	6~9時3時間平均値			年平均値
																	年平均値	最高値	最低値	
			(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)
長崎市	長崎駅前	商	0.080	0.500	0.184	0.045	0.149	0.073	0.125	0.649	0.247	36.1	1.0	5.0	1.8	0.43	2.07	0.06	0.37	
	中央橋	商	0.036	0.193	0.073	0.035	0.117	0.052	0.071	0.278	0.111	49.0	0.9	3.4	1.4					
	長崎市役所	商	0.056	0.429	0.111	0.031	0.113	0.051	0.086	0.505	0.151	35.4	1.1	7.0	1.8	0.47	1.44	0.09	0.37	
佐世保市	福石	商	0.043	0.268	0.081	0.038	0.113	0.061	0.081	0.344	0.137	46.6	0.9	37.7	1.3	0.42	1.09	0.01	0.38	
	日宇	商	0.029	0.240	0.061	0.021	0.076	0.037	0.049	0.272	0.092	41.6	1.1	13.7	1.8	0.44	0.96	0.01	0.38	

表6-2 自動車排出ガス測定局測定結果 (2002年度)

市 町	測定局名	用途地域	浮遊粒子状物質 (SPM)		
			年平均値	1時間値の最高値	日平均値の2%除外値
			mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>
長崎市	長崎駅前	商	0.043	0.379	0.105
	長崎市役所	商	0.045	0.278	0.106
	中央橋	商	0.043	0.275	0.096
佐世保市	福石	商	0.024	0.307	0.064

表7-1 大気環境測定局経年変化

市町村	測定局	用途 地域	二酸化硫黄 (ppm)					二酸化窒素 (ppm)					浮遊粒子状物質 (mg/m <sup>3</sup> )				
			1998年度	1999年度	2000年度	2001年度	2002年度	1998年度	1999年度	2000年度	2001年度	2002年度	1998年度	1999年度	2000年度	2001年度	2002年度
長崎市	小ヶ倉支所	工	0.003	0.002	0.004	0.003	0.002	0.017	0.017	0.015	0.017	0.016	0.035	0.031	0.046	0.036	0.031
	稲佐小学校	住	0.003	0.004	0.004	0.003	0.004	0.011	0.011	0.012	0.011	0.010	0.037	0.036	0.028	0.029	0.028
	北消防署	商	0.004	0.004	0.004	0.002	0.002	0.018	0.016	0.017	0.018	0.020	0.029	0.023	0.024	0.031	0.028
	東長崎支所	商	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.013	0.011	0.011	0.011	0.009	0.034	0.030	0.032	0.032	0.029
	三重檜山	未	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.029	0.027	0.033	0.031	0.032
佐世保市	相浦	商	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.013	0.011	0.012	0.011	0.012	0.024	0.018	0.023	0.027	0.031
	大野	商	0.005	0.004	0.004	0.004	0.003	0.012	0.011	0.012	0.012	0.011	0.024	0.020	0.024	0.022	0.023
	早岐	商	0.004	0.004	0.005	0.004	0.006	0.013	0.012	0.010	0.013	0.014	0.025	0.025	0.029	0.028	0.027
	俵ヶ浦	未	0.003	0.002	0.001	0.002	0.001	0.004	0.004	0.005	0.005	0.005	0.025	0.023	0.026	0.028	0.026
	石岳	未	0.003	0.003	0.001	0.002	0.001	-	-	-	-	-	0.025	0.024	0.028	0.029	0.027
	柚木	未	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.022	0.020	0.025	0.027	0.024
	大塔	準	-	0.004	0.004	0.004	0.004	-	0.014	0.017	0.017	0.015	-	0.031	0.033	0.034	0.032
島原市	島原市役所	商	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.015	0.018	0.014	0.014	0.012	0.035	0.031	0.035	0.037	0.034
諫早市	諫早市役所	商	0.005	0.005	0.005	0.006	0.005	0.017	0.016	0.015	0.015	0.015	0.034	0.029	0.030	0.033	0.032
大村市	大村	商	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.011	0.010	0.008	0.010	0.010	0.030	0.025	0.022	0.026	0.025
平戸市	平戸	未	0.004	0.004	0.004	0.004	0.001	0.003	0.004	0.004	0.003	0.003	0.029	0.028	0.027	0.028	0.032
	紐差	未	0.003	0.003	0.003	0.003	0.000	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.027	0.025	0.023	0.023	0.028
松浦市	松浦志佐	住	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.004	0.005	0.006	0.006	0.006	0.020	0.018	0.024	0.025	0.023
	御厨	未	0.003	0.003	0.003	0.003	0.001	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.026	0.026	0.024	0.026	0.027
	上志佐	未	0.003	0.003	0.003	0.003	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.027	0.025	0.024	0.026	0.027
	今福	住	0.004	0.004	0.004	0.003	0.001	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005	0.028	0.025	0.026	0.027	0.028
多良見町	多良見町役場	準	0.005	0.004	0.004	0.004	0.003	0.014	0.015	0.014	0.013	0.013	0.032	0.028	0.030	0.030	0.031
時津町	時津小学校	住	0.003	0.003	0.002	0.003	0.002	0.011	0.011	0.011	0.011	0.010	0.019	0.024	0.028	0.030	0.024
琴海町	村松	未	0.002	0.002	0.002	0.000	0.000	0.007	0.008	0.007	0.007	0.007	0.029	0.029	0.031	0.036	0.033
西彼町	大串	未	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.005	0.006	0.005	0.005	0.004	0.022	0.020	0.024	0.024	0.024
西海町	伊佐浦	未	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.027	0.022	0.023	0.026	0.025
	面高	未	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004	0.025	0.026	0.030	0.033	0.031
大島町	大小島	未	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.029	0.026	0.028	0.031	0.029
大瀬戸町	雪浦	未	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.002	0.025	0.025	0.027	0.026	0.020
	多以良	未	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.003	0.004	0.004	0.004	0.003	0.026	0.026	0.027	0.027	0.025
	遠見岳	未	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.025	0.022	0.025	0.032	0.027
	黒崎中学校	未	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.024	0.022	0.026	0.029	0.028
外海町	神浦	未	0.003	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.026	0.023	0.026	0.028	0.029
	川棚	住	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.008	0.008	0.007	0.008	0.009	0.021	0.022	0.028	0.032	0.035

口之津町	口之津	未	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.032	0.028	0.031	0.032	0.029
田平町	田平町	未	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.016	0.019	0.025	0.023	0.023
福島町	福島	未	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.004	0.003	0.003	0.023	0.012	0.016	0.019	0.018
鷹島町	鷹島	未	0.004	0.004	0.004	0.004	0.001	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004	0.029	0.029	0.027	0.029	0.032
江迎町	江迎	未	0.003	0.003	0.003	0.003	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.027	0.026	0.023	0.025	0.030
鹿町町	鹿町	未	0.004	0.004	0.004	0.003	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.026	0.024	0.025	0.025	0.028
小佐々町	小佐々	未	0.004	0.002	0.001	0.001	0.001	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005	0.024	0.024	0.022	0.027	0.028
佐々町	羽須和	未	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.008	0.007	0.008	0.009	0.008	0.022	0.019	0.019	0.018	0.023
	木場	未	0.003	0.004	0.003	0.003	0.001	-	-	-	-	-	0.026	0.024	0.025	0.027	0.028
吉井町	吉井	未	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.004	0.005	0.006	0.005	0.005	0.020	0.021	0.021	0.021	0.020
世知原町	世知原	未	0.003	0.004	0.003	0.003	0.001	0.004	0.004	0.004	0.004	0.003	0.026	0.023	0.024	0.024	0.025

表7-2 一般環境大気測定局経年変化

市町村	測定局	用途地域	非メタン炭化水素 (NMHC)										測定方法
			年平均値 (ppmC)					6~9時3時間平均値 (ppmC)					
			1998年度	1999年度	2000年度	2001年度	2002年度	1998年度	1999年度	2000年度	2001年度	2002年度	
琴海町	村松	未	0.14	0.12	0.12	0.10	0.09	0.15	0.16	0.17	0.15	0.13	直
松浦市	松浦志佐	住	0.11	0.08	0.10	0.17	0.06	0.12	0.09	0.10	0.06	0.07	直

直：直接法測定方式

表8-1 自動車排出ガス測定局経年変化

市町村	測定局	用途地域	二酸化窒素 (ppm)										一酸化炭素 (ppm)				
			年平均値					日平均値の年間98%値					年平均値				
			1998年度	1999年度	2000年度	2001年度	2002年度	1998年度	1999年度	2000年度	2001年度	2002年度	1998年度	1999年度	2000年度	2001年度	2002年度
長崎市	長崎駅前	商	0.043	0.041	0.042	0.048	0.045	0.070	0.065	0.065	0.073	0.073	1.2	1.2	1.1	1.2	1.0
	中央橋	商	0.034	0.033	0.034	0.037	0.035	0.052	0.049	0.051	0.052	0.052	1.2	1.1	1.0	1.0	0.9
佐世保市	長崎市役所	商	0.039	0.032	0.035	0.036	0.031	0.062	0.057	0.053	0.054	0.051	1.5	1.3	1.3	1.3	1.1
	福石	商	0.040	0.032	0.031	0.033	0.038	0.057	0.048	0.045	0.049	0.061	1.3	1.2	1.0	1.0	0.9
	日宇	商	0.033	0.037	0.030	0.031	0.021	0.053	0.058	0.047	0.047	0.037	1.5	1.4	1.2	1.3	1.1

表8-2 自動車排出ガス測定局経年変化

市町村	測定局	用途地域	非メタン炭化水素 (NMHC)										測定方法
			年平均値 (ppmC)					6~9時3時間平均値 (ppmC)					
			1998年度	1999年度	2000年度	2001年度	2002年度	1998年度	1999年度	2000年度	2001年度	2002年度	
長崎市	長崎駅前	商	0.42	0.40	0.41	0.44	0.37	0.55	0.54	0.53	0.56	0.43	直
	長崎市役所	商	0.52	0.51	0.41	0.41	0.37	0.64	0.68	0.53	0.54	0.47	直
佐世保市	福石	商	0.37	0.33	0.33	0.55	0.38	0.42	0.46	0.42	0.69	0.42	直
	日宇	商	0.31	0.26	0.70	0.26	0.38	0.41	0.35	0.80	0.34	0.44	直

直：直接法測定方式

表9 火力発電所煙源排出基準対比表(2002年度)

事業所名	硫黄酸化物排出量 (μm <sup>3</sup> /h)		硫黄酸化物濃度 (ppm)		窒素酸化物排出量 (μm <sup>3</sup> /h)		窒素酸化物濃度 (ppm)	
	1時間値最高値	環境保全協定値	1時間値最高値	環境保全協定値	1時間値最高値	環境保全協定値	1時間値最高値	環境保全協定値
九州電力相浦1号機							164	170
九州電力相浦2号機							129	150
九州電力相浦合計値	274	828						
電源開発松島1号機							287	300
電源開発松島2号機							278	300
電源開発松島合計値	464	804						
九州電力松浦1号機	123	221	58	100	123	139	55	60
九州電力松浦2号機	-	123	-	42	-	111	-	36
電源開発松浦1号機	107	305	37	100	150	191	51	60
電源開発松浦2号機	110	235	39	80	158	186	53	60

# 長崎県における酸性雨調査(2002 年度)

山口 顕徳・森 淳子

## Acidity and Ion Concentrations in Rain Water (2002)

Akinori YAMAGUCHI and Atsuko MORI

Key words: acid rain, pH, non sea salt sulfate

キーワード: 酸性雨, pH, 非海塩性硫酸イオン

### はじめに

化石燃料の燃焼により大気中に排出された硫黄酸化物や窒素酸化物は直接大気汚染の原因となるばかりでなく、それらの一部は大気中で硫酸および硝酸等の二次生成物質に酸化される。これらの二次生成物質(ガス, エアロゾル)は雨滴生成過程で核として捕捉された後、レインアウトやウォッシュアウト等により降水に取り込まれ、酸性雨の原因となっている。

このような酸性雨問題に対処するため、長崎県においては昭和 58 年から長崎市式見及び旧大村保健所で酸性雨調査を開始した<sup>1)~7)</sup>。

平成 9 年度からは旧大村保健所の測定点は、諫早市の県央保健所に移動して調査を継続している。

また、環境省の委託を受けて離島の国設対馬酸性雨測定所及び国設五島酸性雨測定所においても酸性雨調査を実施している。

本報告では、長崎県が実施した長崎市式見及び県央保健所における平成 14 年度の調査結果について報告する。

### 調査地点の概要

県内の酸性雨測定地点を図 1 に示す。各測定地点の概要は以下に示すとおりである。

#### (1)長崎市式見

長崎市の中心部から北西の郊外に位置し、周囲は山林及び田園地帯であり、測定地点の北東3km及び南東約 4 kmには住宅地が存在する。Na<sup>+</sup>や Cl<sup>-</sup>等の海塩粒子濃度の大きな要因となる海岸までの距離は西方約 1 kmである。

#### (2)県央保健所

平成10 年 1 月から測定を開始した。諫早市中心部の北方に位置し、調査地点の西側は住宅地が広がっている。東側は 12 時間交通量が約 13,000 台である国道 34 号線を経て田園地帯となっている。



図 1 酸性雨測定地点

### 調査方法

雨水の採取は小笠原計器(株)製 US-400 をベースとして、10 検体の一降雨試料が連続して採取できるように改造した雨水採取器により実施した。

測定項目は貯水量, pH, 電気伝導率(EC), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>の 11 項目であり、測定方法及び検出下限値等は表 1 に示すとおりである。なお、降水量については、貯水量から計算した。

また、14 年度 2 月における県央保健所のデータについては、採取装置の故障により欠測となった。

### 調査結果

pH及び各イオン濃度の平均値は、貯水量により重み付けを行って計算した。

#### (1) pH及び酸性雨出現頻度

pHの出現頻度及び酸性雨出現率を表 2 に示す。式見における平成 14 年度の酸性雨出現率は 94.3%、県



央保健所では、93.5%であった。なお、13年度は式見で84.1%、県央保健所で82.0%であった。

pHの年平均値は式見4.73、県央保健所4.86であり、13年度とはほぼ同様の値であった。

また、降水を中和する要因となる黄砂については、13年度は12日間、14年度は9日間観測されており、黄砂の当たり年であった12年度の19日間を下回り、10日程度以内の観測日数であった。

なお、平成13、14年度における黄砂発生日を表3に示す。

(2)pHの経月変化

平成14年度のpHの月別平均値の経月変化を図2に示す。例年平均値は雨の多い夏季に高く、雨の少ない冬季には低い傾向を示すが、平成14年度はほぼ横ばいの状態で推移していた。

(3)イオン成分濃度

表4にイオン成分年平均値を示す。年降水量は式見1,740mmで県央保健所1,246mmであった。

イオン成分濃度をみると、海岸に近い式見においてはCl<sup>-</sup>及びNa<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>が県央保健所に比べ高い結果となっている。また、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は、ほぼ同様の値であった。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>については式見よりも県央保健所のほうが高い値を示した。

式見における13年度と14年度の値を比較すると、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>の濃度が13年度に比べ高く、14年度の台風接近による海塩由来の影響が示唆された。

次に、Na<sup>+</sup>のすべてが海塩由来であると仮定し、海水中の濃度比を用いてnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びnss-Ca<sup>2+</sup>を計算してSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びCa<sup>2+</sup>に占める非海塩性成分の割合を求めると各々、式見80%、76%、県央保健所89%、81%であり、13年度に比べ低くなっていた。

表5にイオン成分月平均値を示す。表5において、人為的汚染の指標とされるnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の月変化を図3に示す。nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は夏季に低く、冬季に高い傾向がみられ、13年、14年度においては、都市部である県央保健所のほうが郊外に位置する式見よりも高い傾向を示した。

(4)イオン成分沈着量

表6にイオン成分年沈着量を示す。式見では海塩粒子の影響を受けCl<sup>-</sup>が最も多く、次いでSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>の順であった。県央保健所では、13年度同様SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の順であった。表7に月別のイオン成分沈着量を示す。

表1 測定方法及び検出下限値

項目	測定方法	検出下限値	定量下限値
pH	ガラス電極法	0.01(測定限界)	
EC	導電率計による方法	0.01 μs/cm	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	イオンクロマトグラフ法	0.017 μg/ml	0.055 μg/ml
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	"	0.010 μg/ml	0.034 μg/ml
Cl <sup>-</sup>	"	0.003 μg/ml	0.008 μg/ml
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	"	0.015 μg/ml	0.05 μg/ml
Na <sup>+</sup>	"	0.009 μg/ml	0.03 μg/ml
K <sup>+</sup>	"	0.006 μg/ml	0.02 μg/ml
Ca <sup>2+</sup>	"	0.023 μg/ml	0.08 μg/ml
Mg <sup>2+</sup>	"	0.002 μg/ml	0.005 μg/ml

表2 pHの出現頻度及び酸性雨出現率

pH階級	式見		県央保健所	
	H13	H14	H13	H14
2.61~ 2.99	0	0	0	0
3.00~ 3.59	0	0	0	0
3.60~ 3.99	3	7	1	1
4.00~ 4.59	32	36	12	22
4.60~ 4.99	21	17	24	17
5.00~ 5.60	13	23	13	18
5.61~ 5.99	6	5	8	3
6.00~ 6.59	5	0	2	1
6.60~ 6.99	2	0	1	0
>7.00	0	0	0	0
サンプル計	82	88	61	62
酸性雨出現率(%)	84.1	94.3	82.0	93.5
pH<4.00(%)	3.7	8.0	1.6	1.6
最低pH	3.65	3.69	3.97	3.70
最高pH	6.89	5.99	6.82	6.08
加重平均pH	4.79	4.73	4.80	4.86

表3 平成13・14年度の黄砂発生日

	平成13年度	平成14年度
	黄砂発生日	4月12日
4月13日		4月2日
4月14日		4月3日
4月15日		4月7日
5月17日		4月8日
5月18日		4月12日
3月6日		4月17日
3月18日		5月23日
3月21日		11月12日
3月22日		
3月23日		
3月31日		
合計	12日間	9日間

※長崎海洋気象台調べ

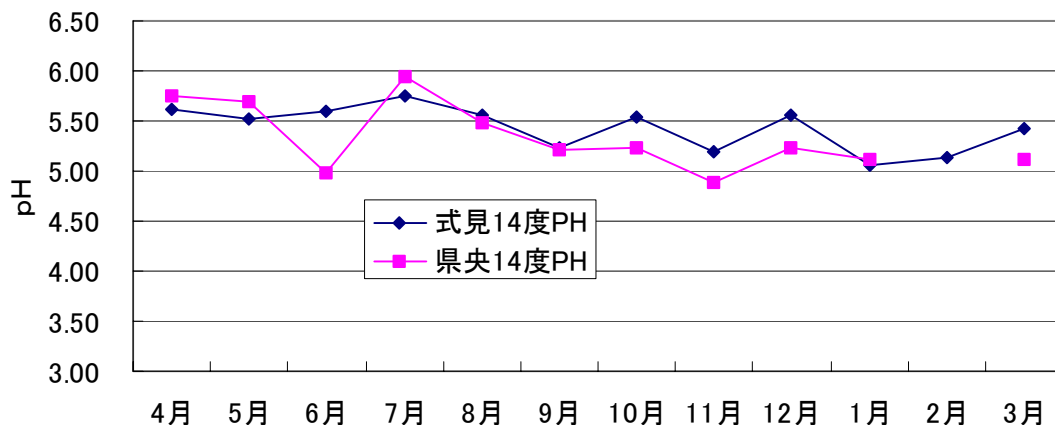


図2 平成14年度pHの経月変化

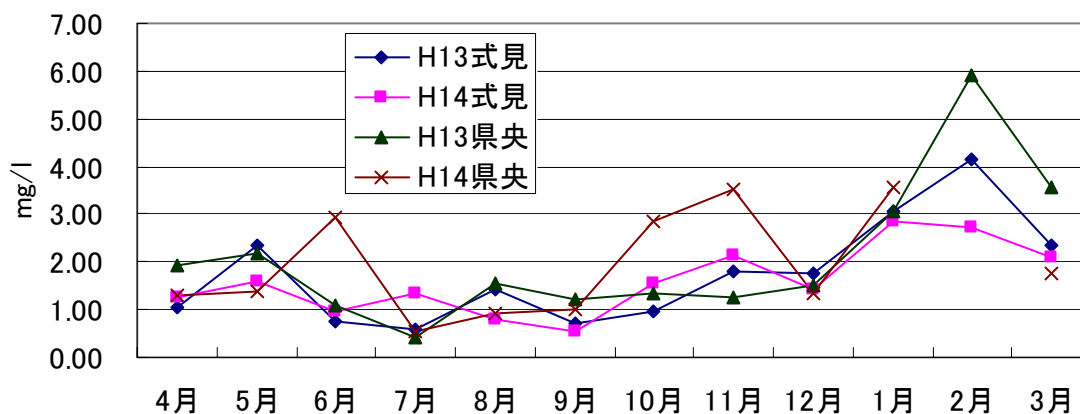


図3 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の経月変化

まとめ

- (1) 平成14年度における酸性雨の出現頻度は90%以上であり、12年度のような黄砂の影響は認められなかった。
- (2) pHの平均値は式見で4.73、県央保健所で4.86であり、両測定地点で若干の差がみられたものの、いずれも全国の平均値(4.40~5.50)の範囲内であった。
- (3) pH4.00以下の強酸性雨の出現頻度は、式見の方が県央保健所に比べ高くなっていた。
- (4) トータルSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びトータルCa<sup>2+</sup>濃度に占める海塩以外の発生源に起因するものの割合は、都市部である県央保健所のほうが式見に比べ高い値であった。また、13年度に比べ両測定地点ともに低くなっていた。

参考文献

- 1) 吉村 賢一郎, 他:酸性雨調査(第1報), 長崎県衛生公害研究所報, 25, 91~96(1983)
- 2) 吉村 賢一郎, 他:酸性雨調査(第2報), 長崎県衛生公害研究所報, 26, 130~134(1984)
- 3) 吉村 賢一郎, 他:酸性雨調査(第3報), 長崎県衛生公害研究所報, 27, 29~36(1985)
- 4) 吉村 賢一郎, 他:酸性雨調査(第4報), 長崎県衛生公害研究所報, 28, 15~24(1986)
- 5) 釜谷 剛, 他:長崎県における酸性雨調査(1999年度), 長崎県衛生公害研究所報, 45, 37~39(1999)
- 6) 釜谷 剛, 他:長崎県における酸性雨調査(2000年度), 長崎県衛生公害研究所報, 46, 32~36(2000)
- 7) 山口 顕徳, 他:長崎県における酸性雨調査(2001年度), 長崎県衛生公害研究所報, 47, 41~46(2001)

表 4 イオン成分年平均値

調査地点	年度	単位:mg/l												
		年降水量 (mm)	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (a)	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (b)	b/a*100 (%)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> (c)	nss-Ca <sup>2+</sup> (d)	d/c*100 (%)	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
式見	H13	1749	4.79	1.49	1.26	85	0.69	1.61	0.17	0.18	0.15	83	0.92	0.016
	H14	1740	4.73	1.86	1.48	80	0.84	2.54	0.29	0.21	0.16	76	1.52	0.018
県央保健所	H13	1681	4.80	1.56	1.44	92	0.77	0.92	0.25	0.20	0.19	95	0.48	0.016
	H14	1246	4.86	1.61	1.43	89	0.82	1.21	0.38	0.16	0.13	81	0.71	0.014

表 5 イオン成分月平均値

調査地点	年度	項目	単位:mg/l												年平均値
			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	
式見	H13	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.13	2.39	0.96	0.72	1.51	0.76	1.08	2.23	2.31	4.36	4.83	2.87	1.49
		nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.05	2.36	0.77	0.58	1.42	0.72	0.97	1.81	1.77	3.06	4.15	2.35	1.26
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.46	0.74	0.65	0.37	0.74	0.31	0.35	1.02	1.25	1.86	2.14	1.36	0.69
		Cl <sup>-</sup>	0.60	0.30	1.28	0.97	0.68	0.28	0.70	2.70	3.49	10.00	4.38	3.38	1.61
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.08	0.26	0.07	0.05	0.21	0.11	0.11	0.29	0.28	0.39	0.63	0.44	0.17
		Ca <sup>2+</sup>	0.27	0.17	0.13	0.09	0.07	0.04	0.06	0.20	0.20	0.53	0.84	0.70	0.18
		nss-Ca <sup>2+</sup>	0.25	0.17	0.10	0.07	0.06	0.04	0.05	0.14	0.12	0.33	0.74	0.63	0.15
		Na <sup>+</sup>	0.32	0.10	0.75	0.57	0.36	0.14	0.45	1.65	2.15	5.18	2.72	2.04	0.92
	H <sup>+</sup>	0.007	0.023	0.013	0.005	0.025	0.012	0.013	0.026	0.030	0.044	0.041	0.020	0.016	
	月降水量(mm)	105	67	248	323	169	235	229	77	70	75	42	111	1749	
	H14	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.56	1.71	1.05	1.71	1.41	0.72	1.69	3.11	1.67	4.11	3.15	2.29	1.86
		nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.27	1.61	0.97	1.36	0.80	0.55	1.54	2.13	1.43	2.84	2.74	2.08	1.48
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.91	0.84	0.54	0.79	0.40	0.26	0.78	1.24	0.86	1.60	1.58	1.09	0.84
		Cl <sup>-</sup>	1.88	0.74	0.57	2.24	4.10	1.07	0.99	6.86	1.34	8.63	2.61	1.33	2.54
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.32	0.32	0.20	0.36	0.16	0.08	0.29	0.28	0.20	0.41	0.60	0.37	0.29
		Ca <sup>2+</sup>	0.33	0.12	0.08	0.15	0.17	0.07	0.14	0.42	0.17	0.42	0.34	0.30	0.21
nss-Ca <sup>2+</sup>		0.28	0.10	0.07	0.09	0.07	0.05	0.12	0.27	0.13	0.23	0.28	0.27	0.16	
Na <sup>+</sup>		1.16	0.43	0.35	1.40	2.43	0.65	0.58	3.91	0.94	5.08	1.62	0.81	1.52	
H <sup>+</sup>	0.012	0.019	0.012	0.014	0.010	0.006	0.017	0.029	0.024	0.042	0.037	0.028	0.018		
月降水量(mm)	217	207	137	204	229	106	132	134	83	91	51	150	1740		
県央保健所	H13	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.04	2.22	1.25	0.48	1.61	1.24	1.44	1.39	1.83	3.55	7.36	3.82	1.56
		nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.91	2.18	1.11	0.43	1.56	1.20	1.34	1.27	1.51	3.05	5.93	3.57	1.44
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.01	1.22	0.81	0.29	0.71	0.48	0.45	0.91	0.99	1.95	3.29	2.05	0.77
		Cl <sup>-</sup>	1.12	0.43	1.05	0.41	0.40	0.40	0.83	0.83	2.18	3.65	8.48	1.69	0.92
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.34	0.37	0.10	0.13	0.25	0.18	0.19	0.30	0.33	0.67	0.73	0.76	0.25
		Ca <sup>2+</sup>	0.75	0.40	0.16	0.06	0.10	0.13	0.07	0.10	0.20	0.35	2.42	0.28	0.20
		nss-Ca <sup>2+</sup>	0.73	0.39	0.14	0.05	0.10	0.12	0.06	0.08	0.15	0.27	2.20	0.24	0.19
		Na <sup>+</sup>	0.55	0.16	0.54	0.19	0.18	0.15	0.39	0.46	1.29	2.00	5.73	0.97	0.48
	H <sup>+</sup>	0.002	0.017	0.013	0.006	0.022	0.016	0.024	0.022	0.020	0.037	0.0002	0.032	0.016	
	月降水量(mm)	90	98	240	367	227	186	236	35	43	42	26	92	1681	
	H14	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.43	1.44	3.01	0.68	1.12	1.41	3.05	4.56	1.47	4.28		2.08	1.61
		nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.28	1.37	2.92	0.55	0.92	1.02	2.87	3.53	1.33	3.58		1.76	1.43
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.90	0.81	1.30	0.39	0.73	0.49	1.47	2.18	0.67	2.02		0.96	0.82
		Cl <sup>-</sup>	1.03	0.45	0.87	0.85	1.31	2.56	1.29	7.09	0.82	4.27		1.95	1.21
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.39	0.40	0.84	0.18	0.21	0.19	0.64	0.66	0.23	0.69		0.41	0.38
		Ca <sup>2+</sup>	0.26	0.11	0.17	0.07	0.14	0.13	0.27	0.74	0.19	0.48		0.21	0.16
nss-Ca <sup>2+</sup>		0.24	0.10	0.15	0.05	0.11	0.07	0.24	0.58	0.17	0.37		0.16	0.13	
Na <sup>+</sup>		0.59	0.26	0.38	0.51	0.80	1.56	0.73	4.11	0.55	2.81		1.27	0.71	
H <sup>+</sup>	0.009	0.013	0.032	0.004	0.012	0.012	0.031	0.037	0.014	0.025		0.013	0.014		
月降水量(mm)	183	259	158	283	100	144	68	27	10	4		12	1246		

※14年度県央保健所2月のデータは機器故障のため欠測

表 6 イオン成分年沈着量

調査地点	年度	年降水量 (mm)	単位:mg/m <sup>2</sup> /年								
			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
式見	H13	1749	2611	2206	1202	2820	290	322	261	1615	28.6
	H14	1740	3241	2576	1455	4430	498	372	272	2647	32.2
県央保健所	H13	1681	2628	2424	1297	1552	418	343	312	814	26.9
	H14	1246	2006	1785	1019	1511	478	199	165	879	17.3

表 7 イオン成分月別沈着量

調査地点	年度	項目	単位:mg/m <sup>2</sup> /月												年沈着量
			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	
式見	H13	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	118	159	238	233	255	178	247	170	161	329	204	318	2611
		nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	110	158	191	187	240	170	222	139	123	231	176	261	2206
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	48	50	161	119	125	72	80	78	87	141	90	151	1202
		Cl <sup>-</sup>	63	20	317	314	115	65	161	207	244	754	185	375	2820
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9	18	18	15	36	25	25	22	20	30	27	48	290
		Ca <sup>2+</sup>	28	11	33	30	13	10	15	16	14	40	36	78	322
		nss-Ca <sup>2+</sup>	27	11	26	23	10	9	11	11	8	25	31	69	261
		Na <sup>+</sup>	33	7	137	183	61	33	102	126	150	390	115	226	1615
		H <sup>+</sup>	0.72	1.51	3.31	1.61	4.18	2.93	3.01	1.99	2.07	3.29	1.73	2.25	28.6
		月降水量(mm)	105	67	248	323	169	235	229	77	70	75	42	111	1749
	H14	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	338	355	144	349	323	76	223	417	138	375	160	342	3241
		nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	275	333	132	277	183	59	204	285	119	259	139	311	2576
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	196	174	74	161	91	28	103	167	71	146	80	163	1455
		Cl <sup>-</sup>	407	154	78	458	940	114	131	920	111	787	132	199	4430
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		69	67	28	73	36	9	39	37	17	37	30	56	498	
Ca <sup>2+</sup>		71	25	11	30	38	8	18	57	14	39	17	44	372	
nss-Ca <sup>2+</sup>		61	22	9	19	17	5	15	37	11	21	14	40	272	
Na <sup>+</sup>		252	89	47	287	557	69	76	525	78	464	82	122	2647	
H <sup>+</sup>		2.66	4.02	1.61	2.93	2.23	0.68	2.24	3.86	2.03	3.80	1.87	4.26	32.2	
月降水量(mm)		217	207	137	204	229	106	132	134	83	91	51	150	1740	
県央保健所	H13	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	183	218	300	176	365	231	338	49	79	149	188	353	2628
		nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	171	214	267	158	355	224	316	45	65	128	151	330	2424
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	91	119	195	105	161	90	106	32	43	82	84	190	1297
		Cl <sup>-</sup>	101	42	252	149	91	74	195	29	94	153	216	156	1552
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	31	36	24	49	56	34	45	10	14	28	18	70	418
		Ca <sup>2+</sup>	67	39	37	22	24	23	17	3	9	15	62	26	343
		nss-Ca <sup>2+</sup>	65	38	32	19	22	22	13	3	7	12	56	22	312
		Na <sup>+</sup>	49	16	130	69	40	28	91	16	55	84	146	89	814
		H <sup>+</sup>	0.15	1.70	3.04	2.10	4.98	2.98	5.77	0.78	0.87	1.56	0.004	2.95	26.9
		月降水量(mm)	90	98	240	367	227	186	236	35	43	42	26	92	1681
	H14	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	263	368	477	193	112	204	207	124	14	18	24	2006	
		nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	236	352	462	157	92	148	195	96	13	15	21	1785	
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	165	207	205	112	73	71	100	59	6	9	11	1019	
		Cl <sup>-</sup>	189	116	138	240	131	369	88	193	8	18	23	1511	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		72	101	133	52	21	28	43	18	2	3	5	478		
Ca <sup>2+</sup>		47	28	27	20	14	19	18	20	2	2	2	199		
nss-Ca <sup>2+</sup>		43	25	24	14	11	10	16	16	2	2	2	165		
Na <sup>+</sup>		109	66	60	145	80	225	50	112	5	12	15	879		
H <sup>+</sup>		1.61	3.21	5.02	1.08	1.17	1.74	2.07	1.01	0.14	0.11	0.15	17.3		
月降水量(mm)		183	259	158	283	100	144	68	27	10	4	12	1246		

※14年度県央保健所2月のデータは機器故障のため欠測

## 長崎県地域防災計画に係る環境放射能調査(2002年度)

豊坂元子・竹野大志

## Radioactivity Survey Data in Nagasaki Prefectural Disaster Prevention Plan (2002)

Motoko TOYOSAKA and Taiji TAKENO

Key Words: radioactivity, air dose rate,  $\gamma$ -ray spectrometerキーワード: 放射能, 空間線量率,  $\gamma$ 線スペクトロメータ

## はじめに

「長崎県地域防災計画(原子力災害対策編)」(平成13年5月策定)に基づき原子力施設からの放射性物質又は放射線の放出による周辺環境への影響評価に資する観点から、平成13年度より平常時の環境放射線モニタリング(平成14年度から積算線量測定を追加)を開始した。

本報では、平成14年度の調査結果について報告する。

## 調査件数及び測定方法

## 1 調査内容

調査内容について表1に示す。

表1 調査内容について

測定区分	試料名	件数	採取場所
空間線量率		42	鷹島町阿翁、阿翁浦、日比地区
積算線量		12	鷹島町阿翁、阿翁浦、日比地区
Ge半導体 核種分析	浮遊じん	2	鷹島町阿翁地区
	蛇口水	1	鷹島町阿翁浦地区
	原水	1	鷹島町日比地区
	土壌	2	鷹島町阿翁地区
	精米	1	鷹島町里免
	トラフグ	1	鷹島町阿翁浦地区(購入地)
	カジメ	1	鷹島町阿翁浦地区(購入地)

## 2 試料の調製及び測定方法

積算線量測定に用いるガラス素子は400℃1時間加熱再処理し、設置前に70℃1時間乾燥後、室温で初期値を登録した。

核種分析に用いる浮遊じんは、ハロゲンランプでろ紙上に採取し、U-8容器の底の内径に合わせて切り取り、浮遊じん付着面を底に向けて詰め測定試料とした。

蛇口水は阿翁浦漁協の水道水を、原水は鷹島ダムから各々100ℓ採取し、濃縮してU-8容器に詰め測定用試料とした。

土壌は、上層(0~5cm)と下層(5~20cm)に分けて採取し、乾燥後篩にかけてU-8容器に詰め測定用試料とした。

精米は、2ℓのマリネリ容器に詰め、測定用試

料とした。

トラフグ、カジメは可食部を灰化してU-8容器に詰め測定用試料とした。

## 測定条件

## 1 空間放射線測定

サーベイメータ(下記)により測定

シンチレーションサーベイメータ: ALOKA製 TCS-166,171  
検出器: NaI(Tl)シンチレータ 25.4φ×25.4mm  
基準線源: Cs-137 No.2591, Ba-133 No.452

## 2 積算線量測定

蛍光ガラス線量計リーダ(下記)により測定

蛍光ガラス線量計システム: 旭テック製 FGD-200  
ガラス線量計: SC-1  
線量表示範囲: 1μGy~10Gy/1μSv~10Sv

## 3 核種分析

ゲルマニウム半導体検出器(下記)により測定

多重波高分析装置: SEIKOEG&G製 MCA7800  
Ge半導体検出器: ORTEC製 GEM-15180-P  
遮蔽体: 鉛ブロック製 検出部 115mm  
分解能: FWHM=1.63keV

## 調査結果

平成14年度の調査結果を表2~表8に示す。

## 1 空間線量率

鷹島町(日比、阿翁浦、阿翁地区)の10地点における線量率範囲は24~74nGy/h、年間平均値は37~61nGy/hで過去の測定値と同じ水準であった(表2、図1)。

## 2 積算線量

監視調査地域内の3地点(鷹島ダム、阿翁浦集会所、阿翁集会所)における測定値は0.12~0.15mGy/92日であった(表3)。

3 核種(<sup>131</sup>I、<sup>137</sup>Cs)分析

## (1) 浮遊じん

阿翁地区で年2回採取し測定したが、人工核種の<sup>131</sup>Iと<sup>137</sup>Csは検出されなかった(表4)。

## (2) 陸水

阿翁浦漁協蛇口水と鷹島ダムの原水 100ℓ を採取し測定したが、人工核種の  $^{131}\text{I}$  と  $^{137}\text{Cs}$  は検出されなかった(表5)。

(3) 土壌

阿翁地区モンゴル村の丘の頂上で上層(0~5cm)と下層(5~20cm)に分けて採取し測定したが、人工核種の  $^{131}\text{I}$  と  $^{137}\text{Cs}$  は検出されなかった(表6)。

(4) 精米

鷹島町里免で収穫されたものを購入し測定したが、人工核種の  $^{131}\text{I}$  と  $^{137}\text{Cs}$  は検出されなかった(表7)。

(5) 水産生物

阿翁浦漁協で購入したフグとカジメを測定したが、フグでは  $^{137}\text{Cs}$  が 0.195Bq/kg 生検出されたが、 $^{131}\text{I}$  は検出されなかった。カジメは、いずれの人工核種も検出されなかった(表8)。

ま と め

平成13年度から実施した長崎県地域防災計画に基づく平常時環境放射線モニタリングの平成14年度結果は昨年度と同程度の濃度レベルであった。また、今年度から測定を開始した積算線量の測定結果は全国の濃度レベルと同程度であった。

表2 空間線量率測定結果(nGy/h)

地点名	測定値						平均値	線量率 範囲	平成13年 度の範囲
	6月	9月	12月	1月	2月	3月			
A	26	30	40	48	38	44	38	26~48	24~30
B	34	34	52	62	70	58	52	34~70	38~48
C	40	36	54	54	64	68	53	36~68	38
D	30	40	56	—	—	52	45	30~56	—
E	40	48	64	72	72	72	61	40~72	24~30
F	26	30	42	40	46	40	37	26~46	40~50
G	40	46	68	—	—	74	57	40~74	—
H	28	30	46	44	38	58	41	28~58	38
I	24	30	50	52	38	58	42	24~58	38
J	40	40	60	—	—	60	50	40~60	—
範囲	24~48	30~48	40~68	40~72	38~72	40~74	37~61	24~74	24~50

※地点: A(モンゴル村芝生頂上) B(モンゴル村上段駐車場) C(モンゴル村下段駐車場)

D(阿翁地区集会所) E(阿翁浦漁協) F(阿翁浦漁協対岸) G(阿翁浦地区集会所)  
H(日比漁協先船揚場) I(日比地区集会所前) J(鷹島ダム)

図1 長崎県北松浦郡鷹島町の測定地点

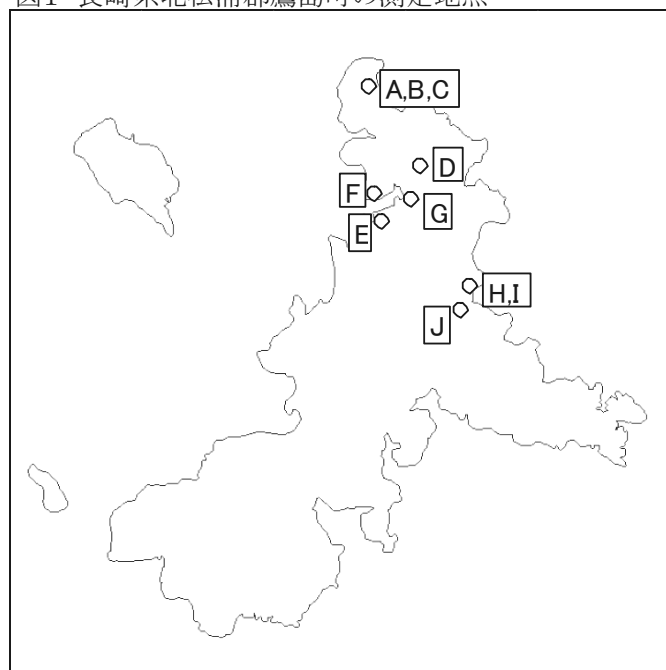


表3 ガラス線量計による測定結果 単位:mGy

測定地点	積算線量(92換算値)				年平均積算値
	4~6月	7~9月	10~12月	1~3月	
阿翁地区	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
阿翁浦地区	0.15	0.15	0.15	0.16	0.15
日比地区	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13

表4 浮遊じんのGe半導体検出器を用いた核種分析結果

検体名	採取年月日	採取場所	採取量(g)	測定重量(g)	測定時間(sec)	測定年月日	<sup>131</sup> I			<sup>137</sup> Cs		
							(mBq/m <sup>3</sup> )			(mBq/m <sup>3</sup> )		
浮遊じん	2002/9/26~27	モンゴル村	0.0638	3.2853	70000	2003/3/11	ND	±	ND	ND	±	ND
	2003/2/19~20	モンゴル村	0.0990	3.3468	70000	2003/3/12	ND	±	ND	ND	±	ND

表5 陸水(蛇口水、原水)のGe半導体検出器を用いた核種分析結果

検体名	採取年月日	採取場所	気温(°C)	水温(°C)	採取量(L)	蒸発残留物(mg/L)	測定時間(sec)	測定年月日	<sup>131</sup> I			<sup>137</sup> Cs		
									(mBq/L)			(mBq/L)		
蛇口水	2003/1/10	阿翁浦漁協	8.8	10.5	100	108.4	70000	2003/3/7	ND	±	ND	ND	±	ND
原水	2002/12/25	鷹島ダム	9.4	11.5	100	144.8	70000	2003/3/6	ND	±	ND	ND	±	ND

表6 土壌のGe半導体検出器を用いた核種分析結果

採取年月日	採取場所	場所の状況	深さ(cm)	採取面積(cm <sup>2</sup> )	採取量(g)	乾燥細土<2mm(g)	測定重量(g)	測定時間(sec)	測定年月日	<sup>131</sup> I			<sup>137</sup> Cs		
										(MBq/Km <sup>2</sup> )			(MBq/Km <sup>2</sup> )		
2003/2/19	モンゴル村	芝生	0~5	233	2,200	821	131.33	70000	2003/3/3	ND	±	ND	ND	±	ND
2003/2/19	モンゴル村	芝生	5~20	233	5,330	2,106	125.10	70000	2003/3/18	ND	±	ND	ND	±	ND

表7 精米のGe半導体検出器を用いた核種分析結果

検体名	採取年月日	採取場所	測定試料の重量(kg)	測定時間(sec)	測定年月日	<sup>131</sup> I			<sup>137</sup> Cs		
						(Bq/kg生)			(Bq/kg生)		
穀類(精米)	2002/12/26	鷹島町里免1359-1 浦田 進	1.926	70000	2003/2/21	ND	±	ND	ND	±	ND

表8 水産生物(魚貝藻類)のGe半導体検出器を用いた核種分析結果

検体名	採取年月日	採取場所	除去部位	測定供試重量(g)	灰分(%)	測定時間(sec)	測定年月日	<sup>131</sup> I			<sup>137</sup> Cs		
								(Bq/kg生)			(Bq/kg生)		
トラフグ	2003/1/10	阿翁浦漁協	頭・骨・内臓 エラ・ヒレ・ウロコ	15.9842	1.31	70000	2003/2/24	ND	±	ND	0.195	±	0.0217
カジメ	2003/1/10	阿翁浦漁協	根・茎	85.8398	5.09	70000	2003/2/26	ND	±	ND	ND	±	ND

# 熔融スラグの化学的安全性試験について

竹野 大志・赤澤 貴光・香月 幸一郎

## Analysis of Molten Slag

Taiji TAKENO, Takamitsu AKAZAWA and Koichiro KATSUKI

Key Words: 熔融スラグ, 重金属類, 溶出試験

キーワード: molten slag, heavy metal, dissolution test

### はじめに

熔融スラグの有効利用については旧厚生省から有効利用に関する指針(平成10年3月26日)が通知されており, 公共建設工事への利用促進が図られている。平成14年現在, 長崎県下では3カ所の施設から熔融スラグが発生している。これらのスラグの安全性試験は, 各事業者によって定期的に自主検査が行われている。

今回, 熔融スラグからの重金属溶出特性を確認するために, 3種の酸性域溶出試験とアルカリ性域溶出試験, カラム溶出試験を行い, カドミウム, 鉛, 六価クロム, 砒素, 総水銀, セレンの6項目の重金属について分析を行った。また, 併せて含有量の分析も行った。

### 試験検体

試験サンプルは, 一般廃棄物焼却施設の諫早市環境センターと南高南部衛生福祉組合, 下水道汚泥焼却施設である佐世保市下水処理場の3カ所で製造されたスラグを用いた。スラグは各事業所のストックヤードからサンプリングした。以下, 諫早スラグ, 南高スラグ, 佐世保スラグと記す。

### 試験方法

溶出試験は, 環境庁告示第46号試験とシリアルバッチ試験, アベイラビリティ試験を実施した。これらの溶出試験条件を表1にまとめた。また, 重金属含有量試験は土壌分析法及び底質分析法に従い, 定量はICP/MSと原子吸光光度計を用いて行った。

### 酸性域溶出試験結果

表2に分析結果を示した。環境庁告示第46号試験とシリアルバッチ試験, アベイラビリティ試験の3種溶出試験では, 3箇所のスラグともすべての項目が定量下限値以下であった。アベイラビリティ試験法は, スラグを粉状に粉碎して, 強い酸によって溶出を行う含有量試験に近い検査法のため分析結果の単位を含有量試験結果と同じmg/kgで表示している。含有量試験では, 諫早スラグにおいて鉛が67mg/kgと総水銀0.02mg/kgが検出されたが, 指針値を下回る値であった。他のスラグの重金属含有量は定量下限値以下であった。

表1 溶出試験条件

国名	日本	オランダ	
試験名称	告示46号	SerialBatch	Availability
試料粒径	<2mm		<125 μm
溶媒	塩酸溶液	硝酸溶液	
pH	6.0	4.0	7.0/4.0
試料量(g)	50	40	16
溶媒量(ml)	500	800	800+800
液固比(L/S)	10	20,40,60,80,100	50+50
溶出容器	1ℓポリエチレンボトル	1ℓビーカー	
溶出方法	平行振盪(200回/min)	スターラー攪拌	
溶出時間(h)	6	24×5回	3×2回
溶出回数	1	5	2
固液分離法	0.45 μmメンブレンフィルター濾過		

表3 アルカリ性域溶出試験条件

試験名称	告示第46号	告示第46号 変法①	告示第46号 変法②
試料粒径	<2mm		
溶媒	塩酸溶液	水酸化ナトリウム溶液	水酸化ナトリウム溶液 塩酸溶液
pH	6.0	12.0	12.0→4.0
溶出時間(h)	6h		6h+6h
溶出回数	1		
試料量(g)	50		
溶媒量(ml)	500		
液固比(L/S)	10	20	
溶出容器	1ℓポリエチレンボトル		
溶出方法	平行振盪(200回/min)		
固液分離法	0.45 μmメンブレンフィルター濾過		
備考	公定法	公定法変法	

### アルカリ性域溶出試験結果

アルカリ性域での重金属溶出特性を把握するために, 公定法である環境庁告示第46号試験を基本としてアルカリ性域での溶出試験を行った。溶出条件を表3に示した。実施した環境庁告示第46号の変法①は, 水酸化ナトリウム溶液を用いて, 溶媒のpHを12.0に変更して溶出を行った。変法②では, 変法①と同じ条件で6時間溶出操作を行った後, さらにpH4.0の塩酸溶液で6時間溶出を行った。試験結果を表4に示した。結果は全て定量下限値以下であった。



表2 酸性域重金属溶出試験結果及び含有量試験結果

		溶出試験 (mg/l)					溶出可能 (mg/kg)	含有量試験 (mg/kg)		
		告示46 号試験	シリアルバッチ試験					目標 基準	アベ イ ビ リ テ ィ	含有量 試験
		1回目	2回目	3回目	4回目	5回目				
諫早	カドミウム	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.01	<0.5	<0.5	<9
	鉛	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.01	<5	67	<600
	六価クロム	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.05			
	砒素	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.01	<0.5	<0.5	<50
	総水銀	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.1	0.020	<3
	セレン	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.01			
南高	カドミウム	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.01	<0.5	<0.5	<9
	鉛	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.01	<5	<5	<600
	六価クロム	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.05			
	砒素	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.01	<0.5	<0.5	<50
	総水銀	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.1	<0.01	<3
	セレン	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.01			
佐世保	カドミウム	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.01	<0.5	<0.5	<9
	鉛	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.01	<5	<5	<600
	六価クロム	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.05			
	砒素	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.01	<0.5	<0.5	<50
	総水銀	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.1	<0.01	<3
	セレン	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.01			

表4 アルカリ性域重金属溶出試験結果

溶出pH	諫早			南高			佐世保			指針値 -
	46号試験 6.0	変法① 12.0	変法② 12.0・4.0	46号試験 6.0	変法① 12.0	変法② 12.0・4.0	46号試験 6.0	変法① 12.0	変法② 12.0・4.0	
振盪後のpH	6.3	12.0	12.0・10.0	7.1	11.9	12.0・9.5	6.0	12.0	12.0・9.3	-
カドミウム	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.01
鉛	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.01
六価クロム	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.05
砒素	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.01
総水銀	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
セレン	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.01

カラム溶出試験

スラグをカラムに充填して pH4.0 の硝酸溶液によって 25 日間接触溶出を行い、各分画について 6 項目の重金属濃度を測定した。試験諸条件は以下と表 5 のとおり。

スラグ試料量: 300g(2mm 以下)

カラム容量: 内径 30mm\*長さ 500mm

溶媒: pH4.0 硝酸溶液

接触時間: 600 時間(25 日間)

表5 カラム溶出試験条件

液固比	0.2	0.5	1	2	5	10
通過溶媒量(ml)	60	150	300	600	1,500	3,000
採取検体量(ml)	30	90	150	300	900	1500
接触時間(h)	12	30	60	120	300	600
接触日数(day)	0.5	1.25	2.5	5	12.5	25

カラム溶出試験結果

いずれのスラグも 25 日間にわたる溶出期間中において、重金属類は定量下限値以下であった。

まとめ

今回行った酸性域とアルカリ性域、カラムによる溶出試験の全てにおいて、重金属類溶出濃度は定量下限値以下であった。よって、溶融スラグの有効利用に関する目標指針値に適合していた。

諫早スラグについては含有量分析で鉛と水銀が検出されたが指針値以下であった。この要因には、諫早市の溶融炉は、現在発生している焼却灰と併せて過去に最終処分場に埋め立てられた焼却灰も対象としているため、他の施設と比べて被溶融処理物に重金属類が多く混入する可能性があることが理由の一つとして考えられる。また、今回対象としたスラグは、重金属含有量が少なかったためか溶出条件の違いによる溶出濃度の差は認められなかった。

# 大村湾の水質調査結果 (2002年度)

石原 崇雄・濱邊 聖

## Water Quality of Omura-Bay (2002)

Takao ISHIHARA, and Masashi HAMABE

Key Words: Omura-Bay, COD, DO, T-N, T-P

キーワード: 大村湾, 化学的酸素要求量, 溶存酸素, 総窒素, 総磷

### はじめに

長崎県では 1971 (昭和 46) 年に水質調査を開始し、大村湾については 1974 (昭和 49) 年に、環境基準の類型指定がなされ、以後継続的に水質調査を行っている。

2002 (平成 14) 年度に実施した大村湾 (調査地点 17 図 1) の水質測定結果について報告する。



図1 大村湾調査地点

## 調査結果

### 1 気象概況

#### 1. 降水量

平成 14 年度の降水量は、総雨量で 1,584mm を記録した。これは平年値(1,975mm)の約 80 % の降水量であり、昨年度(1,555mm)とほぼ同じ降水量であった。月別では、特に 6~9 月の降水量は 657mm であり、平年値(1,035mm)の約 60 % と少なかった。(図 2)

\*平年値は、(財)日本気象協会長崎支部発行の気象旬報より抜粋。

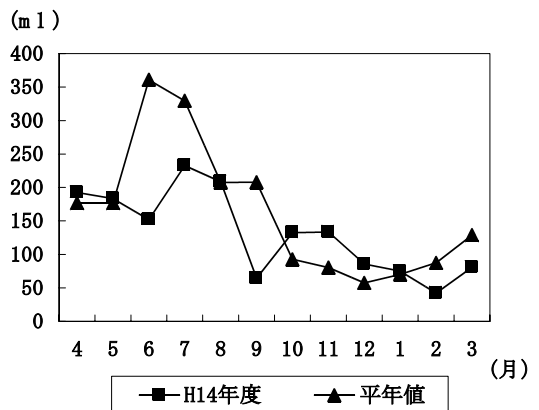


図2 降水量の月別変化

#### 2. 日照時間

平成 14 年度の日照時間は、1835 時間で月平均 152.9 時間であった。平年値と月別で比較してみると、特に 4,5,12 月の日照時間が短く、6,9 月が長かった。(図 3)

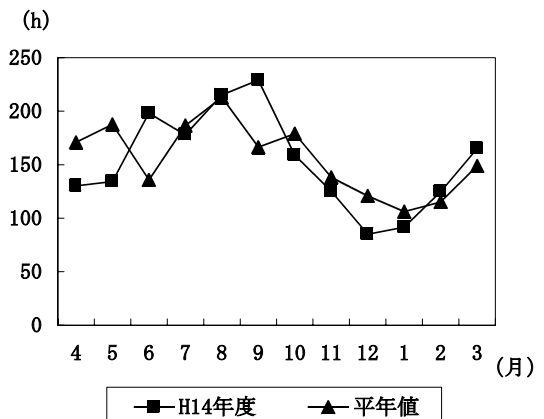


図3 日照時間の月別変化

3. 気温

平成 14 年度の気温は、月平均 17.1 °C で前年値(16.9 °C)と比べるとやや高かった。(図 4)

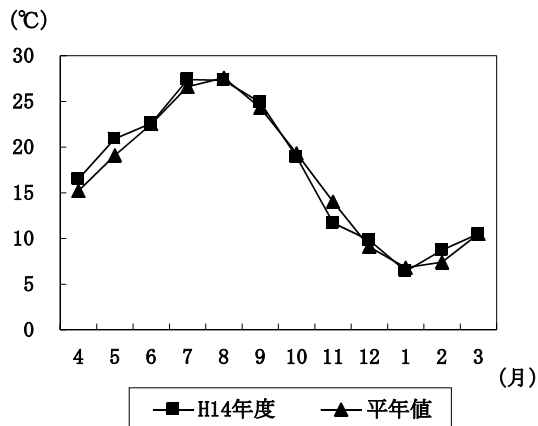


図 4 気温の月別変化

2 水質概況

1. 水温

平成 14 年度の表層の平均水温は、18.8 °C で前年度より 0.8 °C 低く、過去の平均値(18.8 °C)と同値であった。また、底層の水温を測定している中央 3 地点(中央中、中央南、堂崎沖)の表層及び底層の平均水温はそれぞれ 18.6 °C と 17.1 °C (H13 年度は 19.4 と 17.6 °C) で表層と底層の水温差は 1.5 °C (H13 年度は 1.8 °C) であった。

\*平均値は昭和 56 年以降の測定結果の平均値を使用した。

2. 透明度

平成 14 年度の平均透明度は、4.0m で前年度より 0.3m 低く、過去の平均値(4.9m)より 0.9m 低い値であった。特に7~ 11 月を除いては前年値を下回る傾向であった。(図 5)

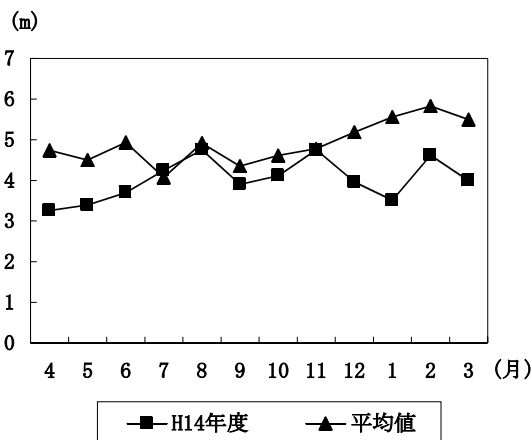


図 5 透明度の月別変化

3. 溶存酸素

平成 14 年度の表層の平均溶存酸素は、8.4mg/l であり、過去の平均値(8.3mg/l)と同程度の値であった。また、底層の溶存酸素を測定している中央 3 地点(中央中、中央南、堂崎沖)の底層の溶存酸素は全体的に過去の平均値を上回る傾向であった。

大村湾では例年特に夏場において底層の貧酸素化現象が見られていたが、今年度は 8 月は例年並であったものの 7,9 月は約 6mg/l と過去の平均値よりかなり高い値であったことが特徴的であった。また、過去の平均値とほぼ同じ推移を示した前年度と比較しても同様に 7,9 月が特に高い値であった。(図 6,7)

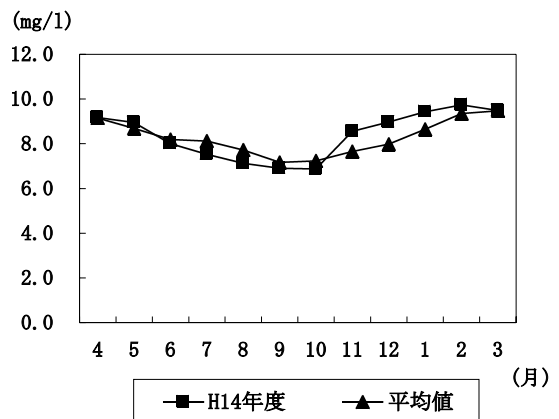


図 6 溶存酸素 (表層)

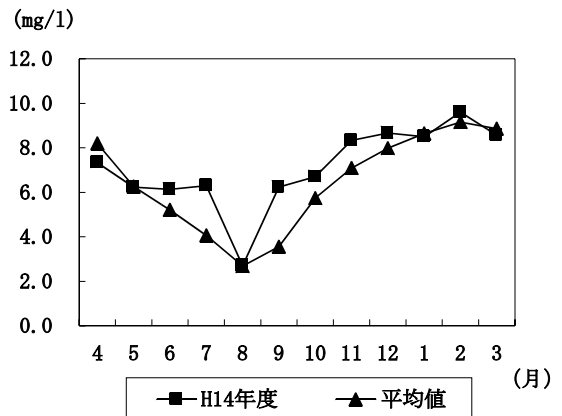


図 7 溶存酸素 (底層)

4. COD

平成 14 年度に測定した 17 地点での平均 COD 値は、2.6mg/l(75%値の平均は 2.8mg/l)で前年度(17 地点平均値 2.7mg/l)とほぼ同じ値であった。月別で見ると、3 月(3.3mg/l)が平均値(2.2mg/l)より特に高い値であった。(図 8)

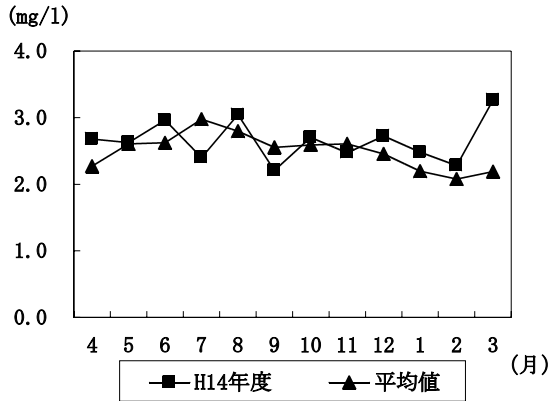


図 8 COD月別変化

環境基準を評価する 75 % 値を地点別に見ると大村湾における環境基準 A 類型(COD2.0mg/l)を満足する地点は中央北(2.0mg/l)のみであった。特に湾奥部の沿岸域は例年どおり 3.0mg/l を超す高い値であった。(図 9)

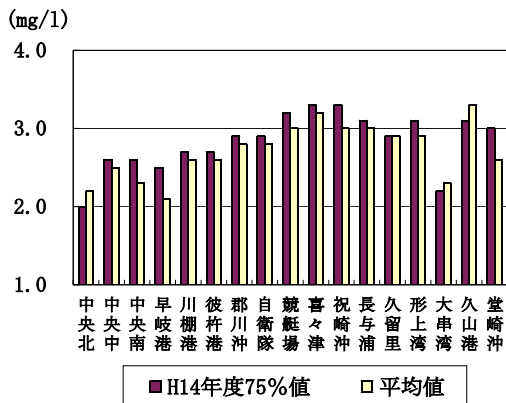


図 9 地点別COD75%値

5. 栄養塩類

平成 14 年度の T-N 及び T-P の平均値は 0.20mg/l、17µg/lで過去の平均値(0.23mg/l、18µg/l)と同程度の値であった。月別では、T-N は平均値を下回る月が多く、9 月にピクが見られた。また T-P は 10 月と 3 月にピク見られ、3 月を除いては全体的に平均値とほぼ同じような推移を示した。地点別では T-N、T-P とも久山港沖が最も高く、湾全体でみると COD と同様に湾奥部の沿岸域の方が高い値となった地点が多かった。(図 10,11)

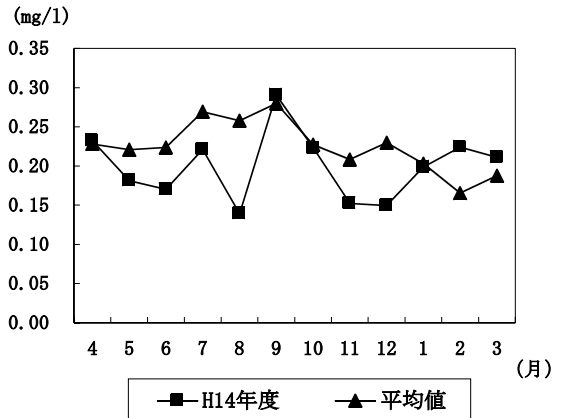


図 10 総窒素の月別変化

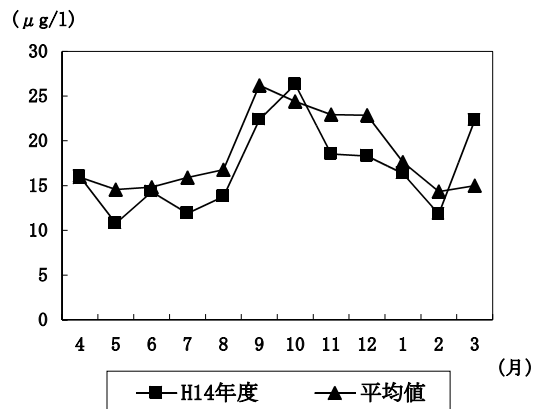


図 11 総リンの月別変化

6. 塩素イオン(表層)

平成 14 年度の平均値は、18,200mg/l で過去の平均値(17,400mg/l)よりやや高い値であった。月別で見ると、特に 7 月の値が高めであったが、これは梅雨時期の 6 月の降水量が特に少なかったことによるものと考えられる。(図 12)

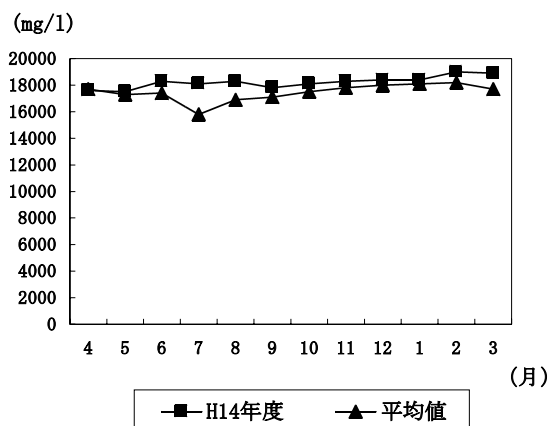


図 12 塩素イオンの月別変化

### 3 まとめ

平成 14 年度の COD75 % 値は 2.8mg/l と昨年度と同じ値であり、水質の改善は進んでいない状況である。また、COD の年間平均値についても 2.6mg/l と昨年度(2.7mg/l)とほぼ同じ値であり、ここ数年でみると水質は平成 8 年度を境にゆるやかな上昇もしくは横這い傾向である。(図 13)

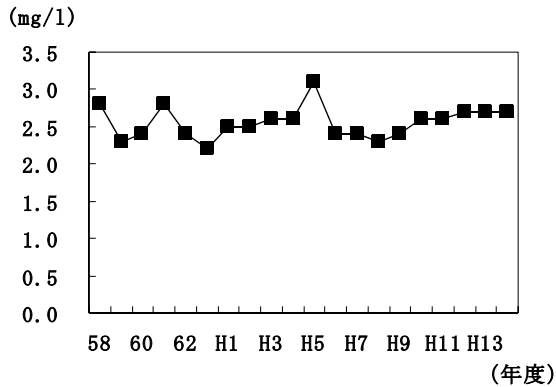


図 1 3 COD平均値年度別変化

地点別では特に湾奥部において、水質の悪化が進んでいる。これは沿岸近くの市街地に密集する住宅や工場の生活雑排水や産業排水からの汚濁負荷が大きいことや海水が滞留しやすい湾奥部の物理的特性、そして継続的に底質に沈降した汚濁物からの溶出などが大きな要因と考えられる。

今後、この水質悪化の傾向を改善していくためには、事業場排水については、これまでに引き続き排水規制を行っていくことに加え、下水道の普及促進、さらには、下水処理の高度化(窒素・リンの削減)等の対策の推進が必要と思われる。

また、併せて湾内での直接浄化や自然生態系を活用した浄化能向上手法の導入等が必要と思われる。