

平成元年度

愛媛県立衛生研究所年報

第 51 号



Annual Report

of

Ehime Prefectural Institute of Public Health

愛媛県立衛生研究所

# 目 次

## I 研究報告

愛媛県における毒素原性大腸菌の侵淫状況とその定着因子について	1
愛媛県における百日咳調査	7
愛媛県でのマスキリーニングの現況と先天性副腎過形成症の第一症例	11
無血清培地を用いたMLRにおける血清の増強効果と血清によるアロ抗原感作	17
貯水池の汚染リスクに関する研究(第1報)	21
水試料中のパラコート及びジクワットの同時微量分析法について	27
愛媛県内主要河川の水質特性について(第2報)	33
めん類中のプロピレングリコールとエタノールの含有量	41

## II 資 料

平成元年度法定伝染病及び集団食中毒事例報告	45
平成元年度伝染病流行予測調査	46
愛媛県感染症サーベイランス事業調査成績	49
平成元年度先天性代謝異常検査成績	52
平成元年度神経芽細胞腫検査成績	53
死体腎移植希望者HLA検査成績	54
愛媛県産農作物の残留農薬の実態(昭和60年度~平成元年度)	56
平成元年度食品添加物使用実態調査(県行政検査)	58
平成元年度温泉分析成績	59
平成元年度松くい虫防除薬剤空中散布に伴う調査について(県行政検査)	61
平成元年度理化学試験精度管理実施結果	62

## III 抄 録

他誌発表論文	63
学会発表	65

## IV 第4回公衆衛生技術研究会抄録

## V 業 務 実 績

1 機構および業務概要	75
2 微生物病理部の概要	79
3 衛生試験部の概要	83

## VI 技術研修指導, 研究発表の状況

## 愛媛県における毒素原性大腸菌の侵淫状況とその定着因子について

菅 成器 吉田紀美 斉藤 健 森 正俊 鍋屋孝司\*1 井上博雄

### Epidemiological Study of Enterotoxigenic *Escherichia coli* and Colonization Factor Antigen in Ehime Prefecture

Naruki KAN, Kimi YOSHIDA, Tsuyoshi SAITO, Masatoshi MORI,  
Takashi NABEYA \*1, Hiroo INOUE

Eighteen strains of Enterotoxigenic *Escherichia coli* (ETEC) was identified from 100 strains of *E. coli* as enteropathogens, which were isolated from diarrheal stools such as oversea's travellers, stools of healthy people, and water samples of rivers and wells.

Easy and reliable identification of ETEC was performed by serological typing test and Hydrophobicity test.

Although hemagglutination patterns were classified into five groups according to both hemagglutinable species' erythrocyte and mannose sensitivity, no relationship between its patterns and enterotoxigenic production capacity, or their serological types was found.

Key Words: Enterotoxigenic *Escherichia coli*, Traveller's Diarrhoea, Hydrophobicity test, Colonization Factor Antigen

#### はじめに

下痢や腸炎の原因となる大腸菌の存在は古くから知られているが、その症例や発症機序の研究は数多く報告されているにもかかわらず、不明な点も多い。

このような下痢の原因として報告されている大腸菌は病原大腸菌と呼ばれ、腸管病原性大腸菌 (Enteropathogenic *Escherichia coli*:EPEC), 腸管毒素原性大腸菌 (Enterotoxigenic *Escherichia coli*:ETEC), 腸管組織侵入性大腸菌 (Enteroinvasive *Escherichia coli*:EIEC), 腸管出血性大腸菌 (Enterohemorrhagic *Escherichia coli*:EHEC), の4種類に分類されている。さらに5番目として、EPECによる細胞への粘着パターンの違いから、腸管粘着性大腸菌 (Enteroadherent Aggregative *Escherichia coli*:EAEC) が提案されている<sup>1,2)</sup>。

これらの中で、ETECはコレラ様の水様性下痢を主症状とする腸管感染症の原因菌で、開発途上国における小児下痢症の主要原因菌である。わが国では海外旅行ブームによって、汚染地域への海外渡航下痢症患者からの分離数が多い。また、集団食中毒事例や散発の下痢症患者からも分離され、その原因菌として重要である。

そこで我々は、本県におけるETECの侵淫状況を知るため、下痢症患者糞便、健康者糞便、河川水、井戸水からの病原大腸菌の検出を試み、分離された100株の病原大腸菌を用いて分布状況をみた。さらに、その性状と定着因子の関係について検討したので報告する。

#### 材料および方法

##### 1 検査対象

今回用いた菌株は、1982年7月から1989年12月までの間、コレラ汚染地区およびその周辺諸国を旅行後下痢を呈した者の糞便120検体、健康者糞便813検体、河川水51検体、井戸水28検体より分離することができ

愛媛県立衛生研究所 松山市三番町8丁目234番地

\*1 愛媛県立医療技術短期大学

た病原大腸菌 93 株, さらに, 集団・散発下痢症患者の糞便から分離した病原大腸菌 7 株, 計 100 株である。

## 2 検査方法

### (1) 病原大腸菌の検出方法

糞便はCary-Blair 培地あるいはグリセリン保存液に採取したものを, また, 河川水および井戸水は, BGLB 培地で 36°C, 46~48 時間培養し, ガス産生のみられたものをそれぞれ検体とした。

検出方法は, 図 1 に示した。検体は直接 DHL 寒天培地に塗抹し, 36°C, 18~24 時間培養した。DHL 寒天培地上に発育した乳糖分解集落は, CFA 寒天培地に釣菌し, 36°C, 18~20 時間培養後, 本田ら<sup>3)</sup>の Hydrophobicity-test (salting-out 法)を行った。それと並行して生化学的性状試験および診断用免疫血清による血清型別試験を常法に準じて行った。Hydrophobicity-test および血清型別試験において ETEC が疑われた菌株については, さらに耐熱性エンテロトキシン (ST) および易熱性エンテロトキシン (LT) の産生試験を行った。

### (2) ST, LT 産生試験

菌株を CAYE 培地で 36°C, 20~24 時間振とう培養し, 3000 rpm, 20 分間遠心後, その上清を被検材料とした。ST 産生試験は, 生後 2~4 日の ddY 系乳のみマウス経口投与方法<sup>4)</sup>および EIA 法 (コリスト EIA 「生研」) により行った。LT 産生試験は, 逆受身ラテックス凝集反応 (VET-RPLA 「生研」) および Elek 変法<sup>4)</sup>により行った。

### (3) 赤血球凝集試験

CFA 寒天培地に発育した菌を 0.01M-PBS に濃厚に浮遊させ, その 50 μl と等量の赤血球溶液を U 字型マイクロプレート内で混合し, 37°C, 30 分間反応後, 4°C, 6 時間静置し凝集の有無を観察した。赤血球は, ヒト, ウシ, 仔ウシ, ヒツジ, ニワトリ, モルモットの 6 種類を使用し, いずれも 0.01M-PBS と 1% マンノース加 0.01M-PBS に 0.5% になるように浮遊させたものを用いた。<sup>5~7)</sup>

## 結果

本県における海外旅行下痢患者からの病原菌検出状況を表 1 に示した。検査件数 120 名のうち 56 名 (46.7%) から病原菌が検出された。菌種別には, 病原大腸菌が 26 名 (31.7%) と最も高率に検出され, その内訳は, ETEC 17 名 (14.2%), EPEC 9 名 (7.5%) となっている。次いでサルモネラ 14 名 (11.9%), カンピロバクター 9 名 (7.5%), 赤痢菌 9 名 (7.5%), 腸炎ビブリオ 4 名 (3.3%) の順に検出された。

次に, 今回用いた病原大腸菌 100 株の種類による内

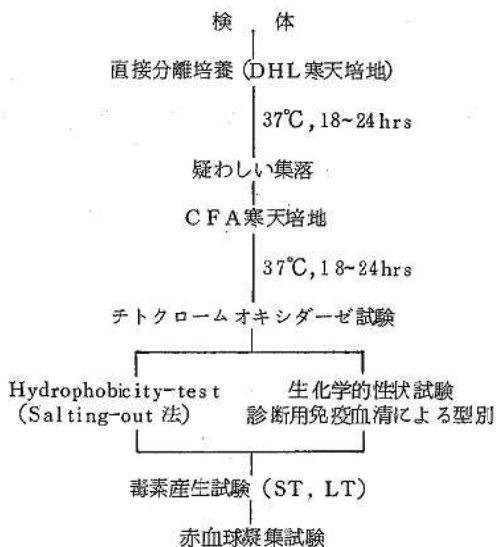


図 1 毒素原性大腸菌の検査方法

表 1 愛媛県における海外旅行者下痢患者からの病原菌検出状況 (1982 年 7 月~1989 年 12 月)

検査件数	120
病原菌陽性者数	56 (46.7%)
病原大腸菌	26 (31.7%)
ETEC	17 (14.2%)*
EPEC	9 (7.5%)*
サルモネラ	14 (11.7%)
カンピロバクター	9 (7.5%)
赤痢菌	9 (7.5%)
腸炎ビブリオ	4 (3.3%)
コレラ菌	0 (0.0%)
NAG ビブリオ	0 (0.0%)

\*再掲

訳とその毒素産生について表 2 に示した。毒素産生が認められた菌株は 18 株で, それらの毒素産生タイプは ST のみ産生型 15 株, LT のみ産生型 1 株, ST+LT 産生型 2 株であった。また, 検体種類別には海外旅行下痢患者から分離された菌株 17 株を含み, すべて下痢症患者由来であり, 健康者, 河川水, 井戸水からの菌株では全くみられなかった。

病原大腸菌 100 株の Hydrophobicity と毒素産生タイプの関係を表 3 に示した。Hydrophobicity 陽性 24 株のうち毒素産生株は 16 株で, その内訳は ST のみ

表2 病原大腸菌の毒素産生

	株数	検体の種類による内訳				
		海外旅行下痢患者 (n=120)	健康者 (n=813)	河川水 (n=51)	井戸水 (n=28)	その他
検査件数	100	26	55	8	4	7
毒素産生が みられた菌株	18	17	0	0	0	1
タイプ						
ST <sup>1)</sup> のみ	15	14	0	0	0	1
LT <sup>2)</sup> のみ	1	1	0	0	0	0
ST+LT	2	2	0	0	0	0

1) : heat-stable enterotoxin of ETEC

2) : heat-labile enterotoxin of ETEC

13株,LTのみ1株,ST+LT2株であった。また,Hydrophobicity陰性において毒素(STのみ)産生株が2株あった。次にETECのO血清型と毒素産生タイプの関係を表4に示した。血清型別では,O148型が最も多く9株あり,うち6株から毒素産生が認められた。次いでO126型で8株中3株,O6型が4株中1株,O25型が2株中2株,O27型が2株中1株それぞれ毒素産生が認められた。また診断用免疫血清で型別できなかった菌株から毒素産生を認めたものが5株あった。

毒素産生を認めた菌株15株について,6種類の赤血球に対する凝集試験を実施したところ,表5に示したような5つのパターンに分類することができた。パターン1はマンノース存在下でも6種類の赤血球に対して凝集能をもつもの,パターン2はマンノース存在下でもヒト,ヒツジ,モルモットに対して凝集能をもつもの,パターン3はマンノース存在下でもウシ,仔ウシ,ヒツジに対して凝集能をもつもの,パターン4はニワトリ,モルモットに対して凝集能をもつがマンノース存在下ではいずれの赤血球に対しても凝集能阻止が認められないもの,パターン5はモルモットを除いたいずれの赤血球に対しても凝集能をもたないものである。それぞれのパターンを示したETECの菌株数ではパターン5が6株と最も多く,次いでパターン1の5株,パターン3の3株,パターン2および4の1株の順であった。次に,毒素産生タイプとHydrophobicityおよび赤血球凝集能の関係を表6に,O血清型とHydrophobicityおよび赤血球凝集能の関係を表7に示した。ST産生型12株のうちHydrophobicity陽性は10株で,赤血球凝集パターンは1に5株,4に1株,5に4株であった。またO血清型で見ると,最も菌株数の多いO148型では,検査した5株はすべてHydrophobicity陽性で,赤血球凝集パターンは1に2株,5に3株であった。

表3 当所において分離された病原大腸菌のHydrophobicityと毒素産生タイプとの関係

Hydrophobicity	ST	LT	ST+LT	菌株数
+	+	-	-	13
	-	+	-	1
	-	-	+	2
	-	-	-	8
-	+	-	-	2
	-	-	-	74

表4 当所において分離された毒素原性大腸菌の血清型と毒素産生タイプ

血清型 <sup>1)</sup>	毒素産生タイプ				計
	ST <sup>+</sup> LT <sup>+</sup>	ST <sup>+</sup> LT <sup>-</sup>	ST <sup>-</sup> LT <sup>+</sup>	ST <sup>-</sup> LT <sup>-</sup>	
O6	1			3	4
O25		2			2
O27		1		1	2
O126		3		5	8
O148	1	5		3	9
UT <sup>2)</sup>		4	1		5
計	2	15	1	12	30

1) : 診断用免疫血清による型別

2) : untypable

表5 毒素産生株の赤血球凝集能

凝集パターン	マンノース	赤血球種別						ETEC菌株数
		ヒト	ウシ	仔ウシ	ヒツジ	ニワトリ	モルモット	
1	(-)	+	+	+	+	+	+	5
	(+) <sup>1)</sup>	+	+	+	+	+	+	
2	(-)	+	-	-	+	-	+	1
	(+)	+	-	-	+	-	+	
3	(-)	-	+	+	+	-	+	2
	(+)	-	+	+	+	-	-	
4	(-)	-	-	-	-	+	+	1
	(+)	-	-	-	-	-	-	
5	(-)	-	-	-	-	-	NT <sup>2)</sup>	6
	(+)	-	-	-	-	-	NT	

1) : 1%マンノース加PBS

2) : not test

表6 毒素産生タイプとHydrophobicity および赤血球凝集能との関係

毒素産生タイプ	株数	Hydrophobicity		赤血球凝集能パターン				
		+	-	1	2	3	4	5
ST	12	+	10	5			1	4
		-	2		1	1		
LT	1	+	1					1
		-	0					
ST+LT	2	+	2			1		1
		-	0					

表7 O血清型とHydrophobicityおよび赤血球凝集能との関係

血清型	株数	Hydrophobicity		赤血球凝集能パターン				
		+	-	1	2	3	4	5
O148	5	+	5	2				3
		-	0					
O25	2	+	2	1			1	
		-	0					
O6	1	+	1			1		
		-	0					
O27	1	+	0					
		-	1			1		
O126	1	+	1					1
		-	0					
UT*	4	+	4	2				2
		-	1		1			

\*: untypable

## 考察

ETECは、わが国において特に輸入感染症として注目され、その検出情報も毎年多くみられる<sup>9)</sup>。また、国内で発生する下痢症でもその原因菌として報告されている<sup>9)</sup>。

本県において、過去7年間にETECが分離できたのは大半が海外旅行下痢患者であり、また検出例も他の腸管感染症原因菌よりも多くみられたことから、輸入感染症として特に注目すべき菌であると考えられる。

ETEC感染症は、ETECが小腸粘膜上皮細胞に付着、定着した後増殖し、下痢を起すのに十分なエンテロトキシンを産生することにより発症する。したがって、この定着現象がなければ発症せず、この現象に必要な定着因子(Colonization Factor Antigen: CFA)の存在を証明することができれば、ETECによる下痢症であることが予測できる<sup>10)</sup>。本田らは、ETECのスクリーニング法としてsalting-out法によるHydrophobicity-testが有用であるかを検討し、

高い信頼性があることを報告している<sup>9)</sup>。我々は、今回の検出法の過程にHydrophobicity-testを取り入れ、従来より行っている生化学的性状試験および血清学的試験と並行して実施し検討したところ、Hydrophobicity陽性であることによるETECの検出感度は88.9% (16/18)、検出特異性90.2% (74/82)であり、通常の検査に十分対応できる確実な検出法だと考えられた。

また、定着因子は種々の動物赤血球に対して凝集作用を示すことが明らかにされており<sup>10)</sup>、また、それは定着因子の種類によって特徴を有している。そこで、今回の結果を本田の報告<sup>10)</sup>と比較し、定着因子の種類を推定すると、パターン1はCFA/IもしくはCFA/III、パターン3はCFA/IIであると考えられた。

さらに、毒素産生タイプやO血清型とHydrophobicityおよび赤血球凝集パターンとを比較検討してみたが、例数が少ないため、その特異性をみいだすことはできなかった。今後、さらに症例を経験したうえで再度検討する必要があると考えられた。

ETECによる感染症は、腸管に定着しエンテロトキシンを産生することにより発症する。今回は、Hydrophobicity-testを導入し定着因子を証明することにより、その検出がより容易になると考えられた。今後は、海外旅行者や輸入食品等の増加に伴い、ETEC感染症が増加することが予想され、その検出の重要性が高まっていくと考えられるので、検査体制を十分に充実したものにしておく必要がある。また、この感染症には定着因子が重要な役割を果しており、それについてさらに検討していくことが必要であると思われた。

## まとめ

- 1 ETECは海外旅行下痢患者から高率に検出され、輸入感染症として特に注目すべき菌であると考えられた。
- 2 ETECの検出にHydrophobicity-testを併用することにより、簡便かつ確実な検査が行えると考えられた。
- 3 ETECの赤血球凝集能と毒素産生タイプおよびO血清型の関係を検討したが、その特異性をみいだすことはできなかった。
- 4 ETECの発症機序には定着因子による腸管定着が必須条件であり、定着因子についてさらに検討を加える必要があると考えられた。

本研究は「平成元年度衛生研究所特別研究事業費」によりなされたものである。

本論文の要旨は、第59回日本感染症学会西日本地方会(大分、平成元年12月)にて発表した。

## 文 献

- 1) 坂崎利一他：メディアサークル, **34**, 117~122 (1989)
- 2) 山本達男：モダンメディア, **35**, 613~625 (1989)
- 3) 本田俊一他：メディアサークル, **32**, 533~541 (1987)
- 4) 三輪谷俊夫他：日本細菌学会教育委員会編：細菌学技術叢書 1, 45~90 (1981)
- 5) Evans, D. T. et al: *Infect. Immun.*, **23**, 336~346 (1979)
- 6) Takeshi H. et al: *Infect. Immun.*, **43**, 959~965 (1984)
- 7) 山田三紀子他：衛生検査, **36**, 1625~1628 (1987)
- 8) 厚生省保健医療局結核・感染症対策室監修：昭和63年度感染症サーベイライズ事業年報, 207~263 (1990)
- 9) 国立予防衛生研究所, 厚生省保健医療局結核難病感染症対策室編：病原微生物検出情報, **7**, 141~160 (1986)
- 10) 本田武司：医学細菌学 2 卷, 65~95 (1987)

## 愛媛県における百日咳調査

齊藤 健 菅 成器 吉田紀美 井上博雄

### Epidemiological study of *Bordetella pertussis* in Ehime Prefecture

Tuyoshi SAITO, Naruki KAN, Kimi YOSHIDA, Hiroo INOUE

Epidemiological study of *Bordetella pertussis* were performed in Ehime Prefecture during the period from September 1988 to March 1990.

A total 219 nasopharyngeal swabs taken from pertussis patients in 11 childrens hospitals.

As the result, *Bordetella pertussis* was detected in 18 samples (8.2%) out of 59 isolated strains. On the other hand, *Branhamella catarrhalis* was detected in 18 samples (8.2%). Prominent serotype of *Bordetella pertussis* were 1, 3, 6 type.

11 out of 18 isolated *Bordetella pertussis* (61%) were found from August to November. The predominant age of patients were 1~2 years old.

Keyword: *Bordetella pertussis*, *Branhamella catarrhalis*, Serodiagnosis

#### はじめに

百日咳は咳を主徴とする呼吸器疾患で、乳幼児に多くみられる。現在はワクチン接種によって患者も減ってきた。1988年、百日咳ワクチンの効果判定をするため厚生省の研究班（班長：東海大学医学部小児科、木村三生夫教授）『百日咳の疫学およびワクチンの有効性の評価に関する研究』の一員となり、愛媛県医師会小児科医の協力を得て細菌検査および疫学調査を実施してきた。そこで、研究期間中における百日咳患者の動向および細菌検査の状況、流行予測事業の抗体調査をまとめたので報告する。

#### 材料と方法

統計：病原微生物検出情報（国立予防衛生研究所）、愛媛県結核・感染症サーベイランス事業（愛媛県保健環境部）を用いた。

鼻咽頭粘液：1988年9月から1990年3月の間、県内の小児科医院で採取した219検体を用いた。

血清：1987年度から1989年度の間、厚生省の流行予

測事業で採血した0歳から9歳までの312検体を用いた。

細菌検査：トランスワブナーザル（検体採取用綿棒）を用いて採取した鼻咽頭粘液をホルダー・ジャングル培地、セファレキシン含有シクロデキストリン固形培地<sup>1,2)</sup>（CSM培地）で分離同定した。菌型は国立予防衛生研究所へ依頼した。他の菌種は血液寒天培地、チョコレート寒天培地を用いて分離同定した。

抗体検査：伝染病流行予測調査検査術式（厚生省保健医療局）に従い検査した。

疫学調査：『百日咳の疫学およびワクチンの有効性の評価に関する研究』の調査表を用いて実施した。

#### 結果と考察

##### 1 百日咳患児の発生状況

百日咳患児の発生状況については、愛媛県結核・感染症サーベイランス事業の報告によると、全国的にワクチン接種を一時中止した1975年から改良新ワクチン導入の1981年まで患児が多くみられた。しかし、その後は減少し、現在は年間40人程度の患児発生となっている。

『百日咳の疫学およびワクチンの有効性の評価に関す



る研究』を実施している1987年度から1989年度における背景をみるため月別の患者発生を図1に示した。木村らの報告<sup>3)</sup>同様、夏季の7月から9月にかけて流行がみられた。さらに、患児の年齢別内訳は図2に示すごとくワクチン接種前の年齢層に多くみられ、2歳以上で大部分を占めている。しかし、1989年度は2歳以上の患児が多くみられ、95%がワクチン未接種であった。保健所別定点医報告では溶連菌が定点当たり1以上(1.5~1.9)とあるのに対して、百日咳は定点当たり1以下(0.11~0.69)と低く、地域的な差もみられなかった。

## 2 百日咳の細菌検査

1988年9月から1990年3月の間、県内11カ所の小児科医から219検体を採取した。特に、臨床診断に比べ菌の検出が悪いことから鼻咽頭粘液を採取した。ま

た、検査依頼者は78%がワクチン未接種であった。細菌の検出状況は表1に示すごとく、219検体のうち59検体(26.9%)から菌が検出され、複数菌の症例はみられなかった。百日咳菌は18検体(8.2%)で、菌型は1, 3, 6型であった。その他、検出された菌種としては、ブランハメラ菌18検体(8.2%)、肺炎球菌8検体(3.7%)があり、特にブランハメラ菌の検出は百日咳菌同様に多く、永武らの報告<sup>4,9)</sup>のように、かなり浸淫していることがわかった。また、百日咳菌の抗原構造にちかい気管支敗血症菌も検出された。菌の検出された59検体を表2で、月別に表わした。百日咳菌の検出は臨床の流行同様、夏から秋にかけて多くみられた。菌の検出された患者の臨床所見を表3に示した。百日咳の患児は2歳以下で、ワクチン歴のない乳児に多い。特に、咳を主徴とする患児が多く、30日間続いた患児もいた。また多くの患児に白血球増多が認められた。

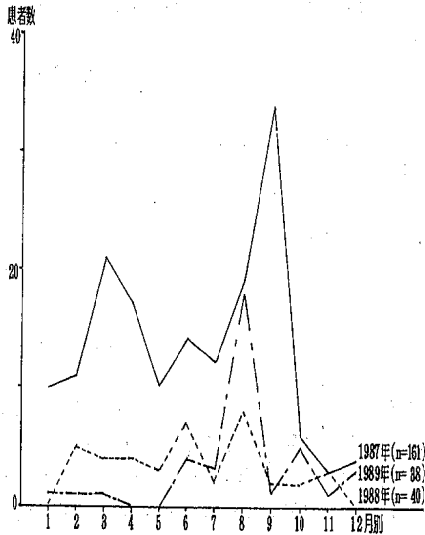


図1 月別患者報告

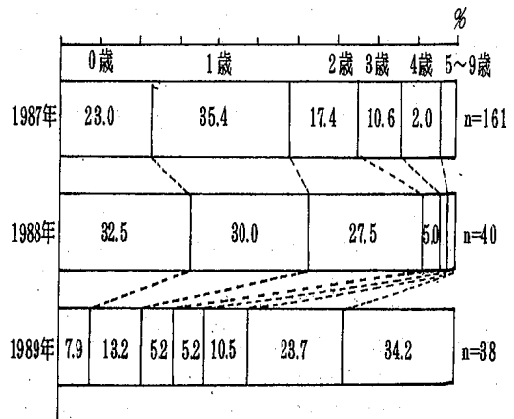


図2 年齢別発生状況

表1 菌検出状況 (n=219)

菌種	検出数	検出率(%)
百日せき菌	18*	8.2
ブランハメラ菌	18	8.2
肺炎球菌	8	3.7
インフルエンザ菌	6	2.7
気管支敗血症菌	6	2.7
溶連菌	3	1.4
計	59	26.9

\*菌型 1, 3, 6型 14株  
未型別 4株

表2 月別菌検出状況 (n=59)

菌種/月別	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	計
百日せき菌	3	1		1		1		3	2	2	4	1	18
ブランハメラ菌	1	2	1				1	1	1	3	6	2	18
肺炎球菌	1	1	3							1	2		8
インフルエンザ菌	2	1	1										6
気管支敗血症菌		2											6
溶連菌						1					2		3

表3 菌検出患者の臨床像

項 目		百日咳菌患者 (n=18)	ブランハメラ菌患者 (n=16)	肺炎球菌患者 (n=6)	インフルエンザ菌 患者 (n=5)
年 齢	1 才 以 下	6	6	2	4
	1 ~ 2 才	8	5	3	1
	2 才 以 上	4	5	1	
ワクチン歴	有	1	3		
	無	17	13	5	5
症 状	定期的痙咳発作	13	3	1	1
	夜間の咳	17	15	6	5
	百日咳顔貌	1		1	
	呼吸障害	1	3		
	チアノーゼ	1			
	嘔吐	12	10	1	5
咳の期間	5日以内	1	1	1	
	5日~20日	6	6		1
	20日以上	1	1		
白血球数 (/mm <sup>3</sup> )	1 ~ 2 万	6	10	2	3
	2 ~ 3 万	9	1		
男 : 女		10 : 8	9 : 7	2 : 4	3 : 2

### 3 百日咳の抗体調査

流行予測事業では、百日咳のバックグラウンドをみるため抗体調査を実施している。1987年度から1989年度の3年間を図3に示すごとく、LPF-HA抗原でみた。LPF-HAを1単位レベルでみると3歳までに抗体を得、特に、ワクチン接種および自然感染によって7歳から9歳までに90%が抗体を獲得していた。

#### まとめ

- 1 百日咳患者は2歳以下に多く、夏から秋にかけて流行がみられた。
- 2 百日咳菌の検査では219検体のうち18検体(8.2%)に菌が検出された。
- 3 百日咳の抗体調査では、7歳から9歳までに90%抗体を獲得していた。
- 4 1989年度の百日咳患児発生では2歳以上に多くみられた。

本研究は厚生省の研究班「百日咳の疫学およびワクチンの有効性の評価に関する研究」(班長:東海大学小児科木村三生夫教授)により実施したものである。

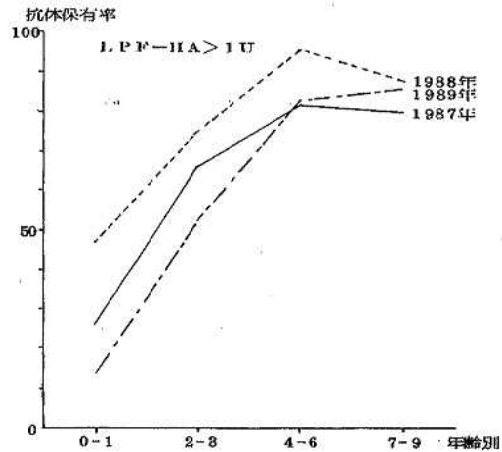


図3 LPF-HAにおける年次別抗体保有率

#### 文献

- 1) IMAI ZUMI A. et al : J. Clin Microbiol, **17**, 781~786 (1983)
- 2) AOYAMA T. et al : J. Clin. Microbiol, **23**, 1046~1048 (1986)
- 3) 木村三生夫:細菌と臨床, **3**, 11~19 (1976)
- 4) 永武毅:感染症学雑誌, **62**, 97~107 (1988)
- 5) 永武毅:医学のあゆみ, **131**, 823~826 (1984)

## 愛媛県でのマススクリーニングの現況と 先天性副腎過形成症の第一症例

土居重敏 高松公子 三好雅子 森 正俊 井上博雄

### Current Status of Mass screening and The First Case Report of Congenital Adrenal Hyperplasia in Ehime Prefecture

Shigekazu DOI, Kimiko TAKAMATSU, Masako MIYOSHI, Masatoshi MORI, Hiroo INOUE

The infant mass screening system has been widely applied in Japan for maternal and child health care. Especially the mass screening for early detection and treatment of five types of congenital metabolic abnormalities was performed since 1977.

Furthermore in Ehime Prefecture, the mass screening for congenital adrenal hyperplasia (CAH) was started in December of 1989.

In this paper, the current status of mass screening of CAH and the first case found by this system in Ehime Prefecture was reported.

Keywords : mass screening, congenital adrenal hyperplasia,  $17\alpha$ -hydroxyprogesterone

#### はじめに

先天性副腎過形成症 (CAH) は、副腎皮質の欠損酵素の種類によって、いくつかの病型に分けられる<sup>1)</sup>。新生児マススクリーニングで対象としているのは、CAHの約90%の症例を占める $21$ -水酸化酵素欠損

症 (21-OHD)である<sup>2)</sup>。21-OHDは、発見が遅れると死亡したり種々な障害を残す。しかし早期発見、治療を行えば、死亡や障害を防止、軽減することができる。

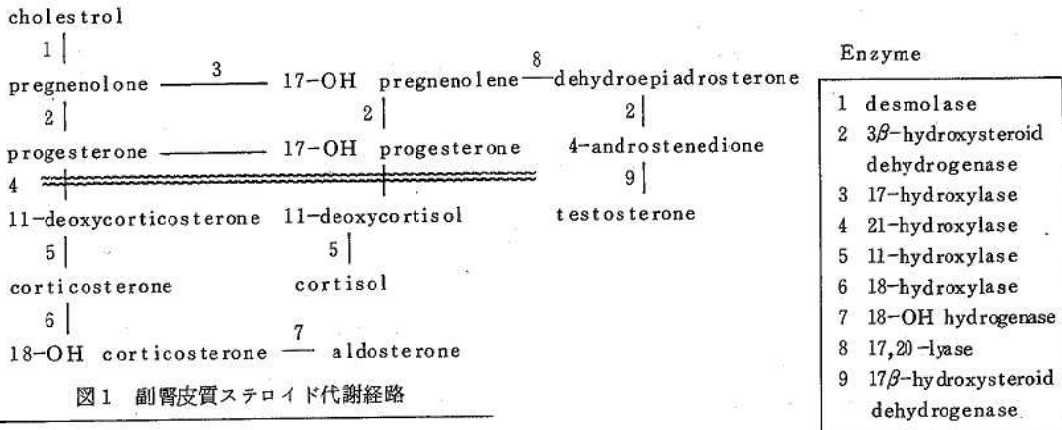


図1 副腎皮質ステロイド代謝経路

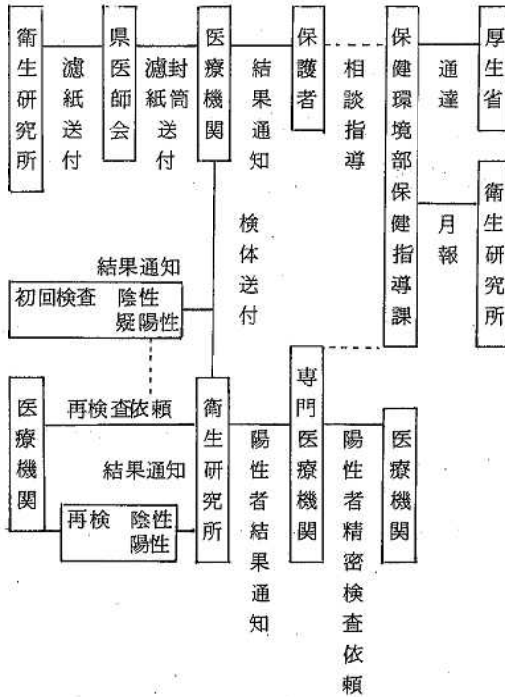


図2 愛媛県の先天性副腎過形成症検査フローチャート

21-OHDの病態は、コルチゾール産生低下の結果、下垂体系はこれを感じし、negative feedback機構が働きACTHの分泌が促進しステロイド産生がたかまる。副腎はACTHの刺激を持続的に受け肥大（過形成）してくる。女兒では、出生時に男児と見誤まれるような外観（半陰陽）を示すことが多い。男児での外陰部促進を著明に認めることは少ないが、放置されると陰茎肥大、恥毛発生をみる。そのほか、ミネラルコルチコイド系による突然死など社会理念上重大な疾患である<sup>3,4)</sup>。

愛媛県では、平成元年度（12月）より厚生省指導致令に基づき、図2の様式にて実施している<sup>5)</sup>。平成元年12月から平成2年3月までにスクリーニングを受けた新生児は5362人で、1名の陽性者を見つけた。今回、県下でマスキングによって発見された先天性副腎過形成症の第一症例を経験したので報告する。

#### 材料および方法

材料は、従来行っているマスキング検査の乾燥血液濾紙を用いた。

測定方法は、第2抗体をマイクロプレートに固相化したEnzyme Linked Immunosorbent Assay (ELISA)法により血中の17-OHPを測定した<sup>6)</sup>（図3）。

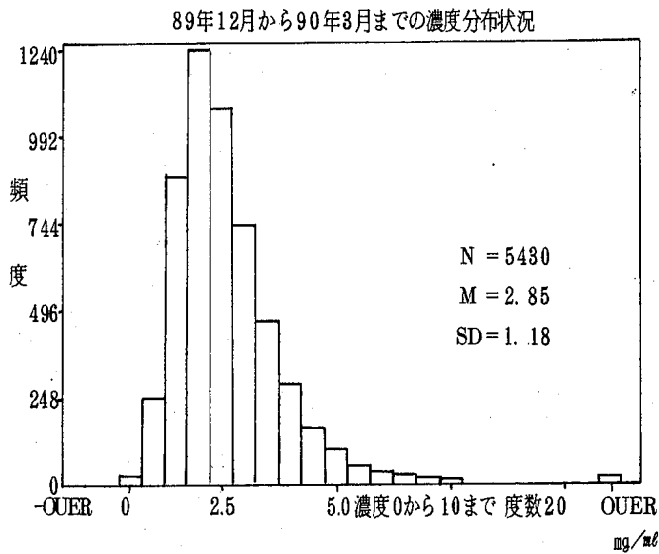
#### （直接法）

標準血液濾紙	2枚
検体血液濾紙	1枚
第二抗体固相化プレート	
酵素標識17-OHP溶液	50 $\mu$ l
17-OHP抗血清溶液	100 $\mu$ l
25°C 16-20時間	インキュベート
洗浄液	300 $\mu$ l
デカント	
3回	洗浄繰り返す
基質液	
25°C 30分間	インキュベート
反応停止液	50 $\mu$ l
吸光度の測定	
測定波長	415/492 nm

#### （抽出法）

標準血液濾紙	2枚
検体血液濾紙	2枚
生理食塩水	100 $\mu$ l
超音波洗浄器	10min
ジエチルエーテル	1ml
振倒 攪拌	5min
冷却遠心分離	3000rpm 5min
-40°C	30min以上
エーテル層分取	
40-50°C	30min以上
第二抗体固相化プレート	
酵素標識17-OHP溶液	50 $\mu$ l
17-OHP抗血清溶液	100 $\mu$ l
25°C 16-20時間	インキュベート
洗浄液	300 $\mu$ l
デカント	
3回	洗浄繰り返す
基質液	
25°C 30分間	インキュベート
反応停止液	50 $\mu$ l
吸光度の測定	
測定波長	415/492nm

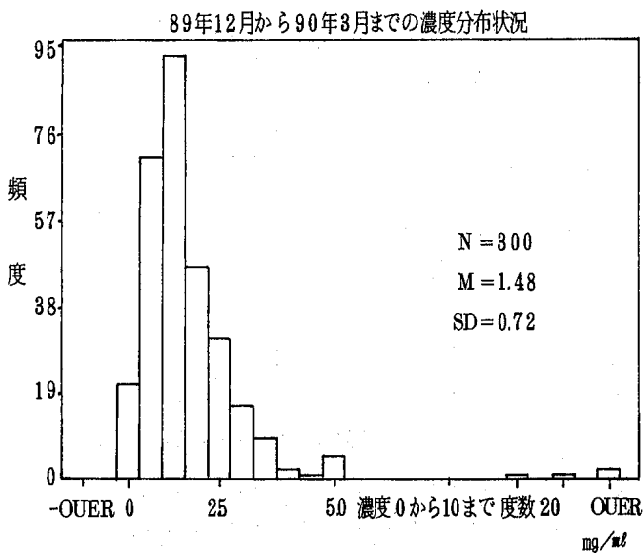
図3 乾燥濾紙血液による17-OHP測定法



FROM 89-12 to 90-3  
No. of Sample:5430

No.	Div.	H1st (%)
1	0.0=<Smp< 0.5	29 ( 0.5)
2	0.5=<Smp< 1.0	249 ( 5.1)
3	1.0=<Smp< 1.5	876 ( 21.3)
4	1.5=<Smp< 2.0	1239 ( 44.1)
5	2.0=<Smp< 2.5	1069 ( 63.8)
6	2.5=<Smp< 3.0	743 ( 77.4)
7	3.0=<Smp< 3.5	461 ( 86.9)
8	3.5=<Smp< 4.0	291 ( 91.3)
9	4.0=<Smp< 4.5	162 ( 94.3)
10	4.5=<Smp< 5.0	99 ( 96.1)
11	5.0=<Smp< 5.5	55 ( 97.1)
12	5.5=<Smp< 6.0	40 ( 97.8)
13	6.0=<Smp< 6.5	32 ( 98.4)
14	6.5=<Smp< 7.0	20 ( 98.8)
15	7.0=<Smp< 7.5	16 ( 99.1)
16	7.5=<Smp< 8.0	9 ( 99.3)
17	8.0=<Smp< 8.5	6 ( 99.4)
18	8.5=<Smp< 9.0	6 ( 99.5)
19	9.0=<Smp< 9.5	6 ( 99.6)
20	9.5=<Smp<10.0	3 ( 99.7)
	10.0=<Smp	19 (100.0)

図4 新生児乾燥濾紙血液17-OHP度数分布(直接法)



FROM 89-12 to 90-3  
No. of Sample:300

No.	Div.	H1st (%)
1	0.0=<Smp< 0.5	21 ( 7.0)
2	0.5=<Smp< 1.0	71 ( 30.7)
3	1.0=<Smp< 1.5	93 ( 61.7)
4	1.5=<Smp< 2.0	47 ( 77.3)
5	2.0=<Smp< 2.5	31 ( 87.7)
6	2.5=<Smp< 3.0	16 ( 93.0)
7	3.0=<Smp< 3.5	9 ( 96.0)
8	3.5=<Smp< 4.0	2 ( 96.7)
9	4.0=<Smp< 4.5	1 ( 97.0)
10	4.5=<Smp< 5.0	5 ( 98.7)
11	5.0=<Smp< 5.5	0 ( 98.7)
12	5.5=<Smp< 6.0	0 ( 98.7)
13	6.0=<Smp< 6.5	0 ( 98.7)
14	6.5=<Smp< 7.0	0 ( 98.7)
15	7.0=<Smp< 7.5	0 ( 98.7)
16	7.5=<Smp< 8.0	0 ( 98.7)
17	8.0=<Smp< 8.5	0 ( 98.7)
18	8.5=<Smp< 9.0	1 ( 99.0)
19	9.0=<Smp< 9.5	0 ( 99.0)
20	9.5=<Smp<10.0	1 ( 99.3)
	10.0=<Smp	2 (100.0)

図5 新生児乾燥濾紙血液17-OHP度数分布(抽出法)

測定試薬は、“EIKEN 17-OHP D-ELISA”を使用し、マイクロプレートリーダー(コロナ社 MTP32)にて測定した。

初回検査は直接法にて行い、上位5%タイル及び7ng/ml以上を再検査した。再検査はすべて抽出法を行い4ng/mlをカットオフ値とした<sup>7)</sup>。

### 結果

平成元年12月から平成2年3月までにスクリーニングを受けた新生児は5362人で分布図を図4、図5に

示した。

直接法は、迅速性、簡便性に優れているが、水溶性ステロイドとクロスするため偽陽性率が高くなる欠点がある。しかし、抽出法を行うことにより除外できる。そこで、直接法の上位5%について抽出法を行い確認を行った。

その結果、カットオフ値を越えた新生児が5名(4名は未熟児)見つかった。この5名について精密検査を行った結果、1名を副腎過形成症と診断した。

### 症例の経過

患児は、平成2年2月9日、在胎週数34週、出生体重2200gにて出生し半陰陽疑いにて入院中であつた。

出生後6日目の検体についてスクリーニング検査を実施したところ、17-OHPが直接法300ng/ml以上、抽出法195ng/mlと異常高値を認めたため、早急に病院に連絡した。

病院側は、臨床所見等照合し精密検査をおこなつた。その結果は、表1に示す様に、ACTH、17-OHP、progesterone、testosterone等の異常増加および、cortisolの低下を認めたので先天性副腎過形成症を疑つた。

表1 精密検査結果

測定項目	測定値	正常値
ACTH	102.0	LT50pg/ml以下
progesterone	10.9	LT0.4ng/ml以下
17 $\alpha$ -OHprogesterone	130.0	F0.1-3.7ng/ml
cortisol	6.6	8.7+3.1 $\mu$ g/dl
11 $\beta$ -deoxycorticosterone	0.913	F0.034-0.325ng/ml
11 $\beta$ -deoxycortisol	4.870	F0.112-0.596ng/ml
17-OHCS (Urine)	0.71	F2.2-7.3mg/dl
17-KS (Urine)	2.76	F24-11.0mg/dl
aldosterone	609.7	130pg/ml以下
testosterone	626.8	20-150 $\mu$ g/dl
DHEA	21.0	1.2-7.5ng/ml

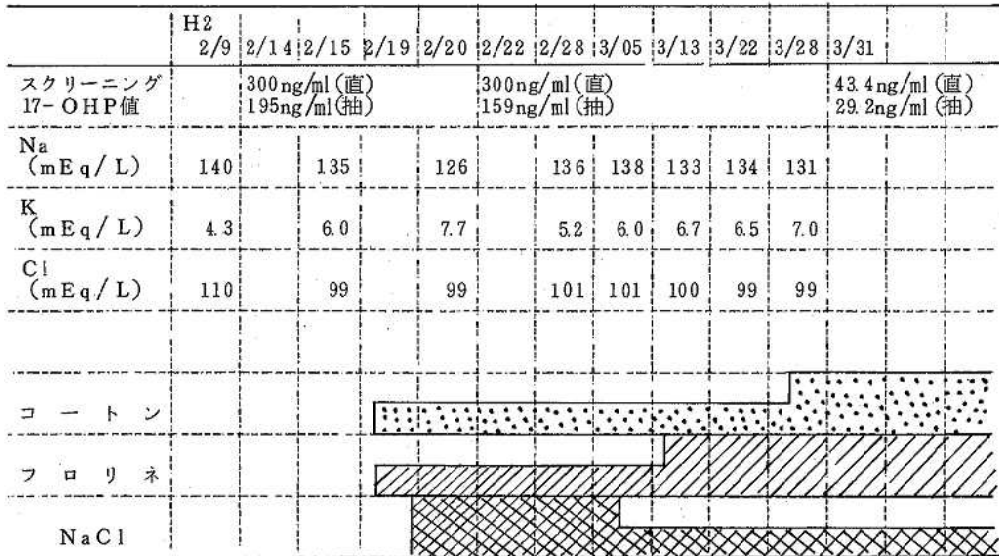


図6 患児の臨床経過

患児は、外陰部にpigmentation, clitoris hypertrophyを認めた。また、生後10日目頃より電解質異常を認め、コートン、フロリネ、NaCl等を持続投与し、経過観察をおこなっている(図6)。

その後経過は良好で、外陰部のpigmentationも消え栄養状態もたいへん良く、現在では通院治療を行っている。clitoris hypertrophyについては、共同尿生殖洞(一)等から物心のつく前頃(2-3歳)に外科的成形手術を行うのが望ましい。

本症例は、マススクリーニングにより迅速で適切な

処置を施したことが良い結果につながつたとおもわれる。

### まとめ

日本での新生児マススクリーニングシステムは、母子保健衛生に関する施策として、先天性代謝異常5疾患の早期発見、治療を目標に、昭和52年度から実施しておりますが、さらに平成元年度(12月)から副腎過形成症が、新たに追加されマススクリーニングを実施している。

我々は、乾燥濾紙血液中の  $17\alpha$ -hydroxyprogesterone 測定法により発見された、愛媛県下で第一例と考えられる 21-hydroxylase deficiency を経験した。

21-hydroxylase deficiency は、出生後 2 - 3 週間を境として重篤状態に陥る例が多く、医療機関は検査機関、衛生行政部局と密接に連絡を取りながら、迅速に対応していく必要がある。

#### 文献

1) 木崎節子他：北海道立衛生 研究所報 **39**, 30-38

(1989)

- 2) 諏訪城三：医学のあゆみ **153**, 114-117 (1990)
- 3) 諏訪城三：特殊ミルク情報 **17**, 65-68 (1988)
- 4) 成瀬浩, 松田一郎：新生児マススクリーニングハンドブック 南江堂, 115-125 (1989)
- 5) 保健指導課：えひめの保健, 70-73 (1989)
- 6) 下澤和彦：東京都予防医学協会年報, 173-179 (1989)
- 7) 下澤和彦：東京都予防医学協会年報, 168-172 (1986)

## 無血清培地を用いたMLRにおける血清の 増強効果と血清によるアロ抗原感作

坂本尚穂 木下幸正 藤原郁子 高見俊才 井上博雄

### Enhanced Mixed Lymphocyte Culture Reaction (MLR) and Allosensitization by Human Serum in Culture using Serum-Free Medium

Hisaho SAKAMOTO, Kosei KINOSHITA, Ikuko FUJIWARA, Shunsai TAKAMI, Hiroo INOUE

Effect of gel fractionated components of human serum in MLR using serum-free medium was studied.

As a result, enhancement of MLR was observed in both IgM and Albumin fraction of human serum with sephadex G-150 gel fractionation.

Furthermore, allosensitization of human lymphocytes by allogeneic serum was observed in serum-Primed Lymphocytes Typing Test.

Keywords: Allosensitization, Mixed Lymphocyte Culture Reaction, HLA, Serum-free medium

#### はじめに

最近、ヒト細胞培養系において各種無血清培地が開発されてきた<sup>1, 2)</sup>。その無血清培地を用いて、リンパ球混合培養反応 (MLR) における健康人血清の効果を検討した。さらに、無血清培地を用いて、血清によるアロ抗原感作が成立するか、また、血清中に存在するHLA抗原が、その感作に関与しているのかについて検討したので報告する。

#### 材料と方法

##### 1 リンパ球混合培養反応 (MLR)

無血清培地 (味の素ASF101培地) を用いて、96well Uプレートに、抗HLA抗体を保有しないHLA型既知の健康人血清10 $\mu$ l分注し、X線照射した健康人リンパ球を刺激細胞 (S)、無処置健康人リンパ球を反応細胞 (R) とし、ともに培養液にて1 $\times 10^6$ /mlに調整した。前記プレートに、両細胞浮遊液を50 $\mu$ lずつ添加し、37 $^{\circ}$ C、CO<sub>2</sub>ふ卵器で培養した。5日目に、<sup>3</sup>H-チミジンにてラベルし、8時間後にセルハーベストを

行い、<sup>3</sup>H-チミジンの取込みを測定した<sup>3)</sup>。

##### 2 Sephadex G-150血清分画

Sephadex G-150を用いて、血清のゲルろ過を行った。得られた各分画については、前述のMLRに10 $\mu$ lずつ添加し、その効果をみた。効果率は、

$$E. R. = \frac{\text{テストdpm値} - \text{コントロールdpm値}}{\text{コントロールdpm値}} \times 100$$

で算定した。また、リンパ球細胞障害阻止テストにより、血清中遊離HLA抗原を確認した。

##### 3 リンパ球細胞障害阻止テスト

血清は段階希釈を行い、細胞障害の認められた最終希釈倍数のところを1力価単位とし、細胞障害阻止テスト<sup>4)</sup>には2単位の抗血清を用いた。リンパ球細胞障害阻止テストは、試料液2 $\mu$ lに抗血清2 $\mu$ lを加え、37 $^{\circ}$ C1時間静置後、3 $\times 10^6$ /mlに調整した標的細胞を1 $\mu$ l加え、その後はNIHのリンパ球細胞障害テストに従った。

##### 4 血清感作PLT

無血清培地を用いて、96well Uプレートに健康人血清10 $\mu$ l分注し、培養液にて1 $\times 10^6$ /mlに調整した反応細胞 (R) を50 $\mu$ l添加し、37 $^{\circ}$ C、CO<sub>2</sub>ふ卵器で培



養した。5日目に、再刺激として、X線照射し、培養液にて $1 \times 10^6$ /mlに調整した刺激細胞(S)を $50 \mu\text{l}$ 添加した。その後は、通常のPLT (Primed Lymphocytes Typing Test)<sup>5)</sup>と同様に、40時間培養後に $1 \mu\text{Ci } ^3\text{H}$ -チミジンにてラベルし、8時間後にセルハーベストを行い、 $^3\text{H}$ -チミジンの取込みを測定した(図1)。

### 結果および考察

1 無血清培地を用いたMLRにおけるヒト血清の効果  
表1に、MLRにおける血清の効果を示した。10人の健康人血清を用い、各血清ごとに段階希釈を行い、表中の式より効果率を求めた。その結果、すべての希釈において増強効果が認められ、希釈することにより増強効果は低下していた。自己及びアロのMLRにおける血清の効果を表2に示した。表中の数字はすべてdpm値(カウント数)で表わしており、血清,S:刺激細胞,R:反応細胞のナンバーが同じものは、同一人から

96well Uプレート  
血清 $10 \mu\text{l}$ 分注  
| リンパ球(反応細胞)  $50 \mu\text{l}$  ( $5 \times 10^4$ 個)/well  
5%CO<sub>2</sub>ふ卵器内5日間培養  
+  $50 \mu\text{l}$ 培養液(3日目)  
+ リンパ球(刺激細胞) X線照射  
|  $50 \mu\text{l}$  ( $5 \times 10^4$ 個)/well  
5%CO<sub>2</sub>ふ卵器内40時間培養  
+  $^3\text{H}$ -チミジン  
| 8時間培養  
ハーベスト

図1 血清感作PLT

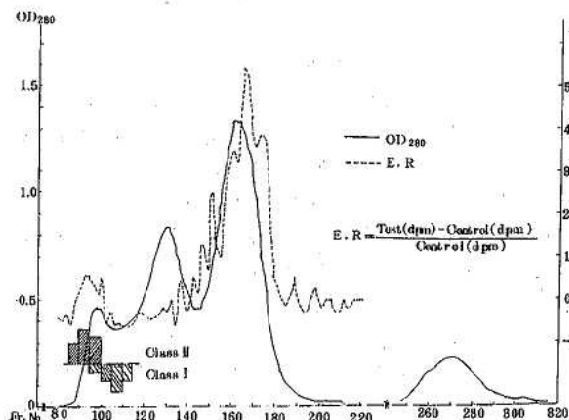


図2 Sephadex G-150血清分画とMLR増強効果

の由来を示している。

自己MLRは、培養液のみの反応に比べると増強効果が認められた。アロMLRは、自己MLRに比べ、さらに強い増強効果が認められたが、自己及びアロどちらの反応についても血清間による若干の差がみられた。

### 2 Sephadex G-150 血清分画とMLR増強効果

MLRの増強効果をより詳しくみるためにSephadex G-150血清分画を行った(図2)。実線がOD280値を示し、左からIgM, IgG, アルブミン各分画がみられる。MLRの効果は、MLRに添加した各分画のdpm値から効果率を求め点線であらわした。アルブミン分画とIgM分画に増強効果が認められた。

表1 無血清培地を用いたMLRにおけるヒト血清の効果

血清No.	MLR			
	E. R (希釈倍数)			
	×11	×22	×44	×88
1	177	150	142	115
2	239	172	179	146
3	199	178	151	128
4	147	105	109	94
5	230	165	102	98
6	120	105	47	74
7	124	132	84	67
8	171	142	126	81
9	140	106	81	42
10	153	110	117	102

$$\text{E. R (効果率)} = \frac{\text{Test(dpm)} - \text{Control(dpm)}}{\text{Control(dpm)}} \times 100$$

表2 無血清培地を用いたMLRにおけるヒト血清の効果

E. R	Medium				血清1	血清2	血清3
	自己MLR	S1 R1	S2 R2	S3 R3			
		130	914	1304	440	7964	12868
		2464	4995	13428	68070	127978	112998
		1300	3352	8733	26349	26375	71361
		73466	73466	73466	73466	73466	73466
		75210	115452	63007	63007	143225	36134
		50759	50759	50759	50759	50759	50759

S: 刺激細胞 R: 反応細胞

HLA型

1 A24 A31, B51 -, Cw- -, DRw8 DRw11  
2 A11 -, B27 B39, Cw7 -, DRw8 NJ 28  
3 A11 A24, Bw60 -, Cw3 Cw4, DR4 DR9

さらに、各分画についてリンパ球細胞障害阻止テストを行い、Sephadex G-150 血清分画では、血清中HLA抗原は、Class I 抗原がFr.No 90~118, Class II 抗原はFr.No 80~100あたりに存在することを確認した。

### 3 血清感作PLT

血清中には、HLA抗原をはじめ多数のアロ抗原が存在すると思われ、血清でアロ抗原感作が成立するか、また、血清中HLA抗原がその感作に関与しているかを検討するために血清感作PLTを行った。方法は、図1に示している。PLT陽性であれば感作は成立したとみなした。

表3, 4は、縦に血清1~4で感作した反応細胞、横に再刺激としての刺激細胞を表わしている。培養液のみで反応細胞を培養した場合(未感作)では、いずれの刺激細胞を加えてもPLTは陰性であった。血清で感作した場合、アロの反応は、枠でかこっている自己の反応と比べて、すべてにおいて高く、PLTは陽性であった。ただし、同じ血清で感作した反応細胞で

も、刺激細胞によって若干の差が認められた。

血清によるアロ抗原感作を認めたので、血清中HLA抗原が感作抗原になりうるかをみるために、HLA型:A24, A31, B51-, Cw--, DRw8, DRw11の血清のSephadex G-150 HLA分画を用いて、前述と同様の方法で、感作PLTを行い、その結果を表5に示す。下線の値は、自己の反応値を表わしている。未感作では、いずれの刺激細胞を加えてもPLTは陰性であった。アロの反応は、Class I分画No.114で感作した場合、反応細胞1のときは刺激細胞2, 3, 反応細胞2のときは刺激細胞3, 反応細胞4のときは刺激細胞1, 2, 3で再刺激したときに、PLTは陽性であった。Class II分画No.92で感作した場合、反応細胞1のときは刺激細胞2, 3, 反応細胞2のときは刺激細胞1, 3, 4, 反応細胞3のときは刺激細胞1, 反応細胞4のときは刺激細胞2, 3で再刺激したときに、PLTは陽性であった。

このように感作程度の差は認められたが、HLA型特異性については特定できなかった。

表3 血清感作PLT(1)

	S 1 A24-, Bw52-, Cw--, DR2-	S 2 A24 A26, B51 Bw62, Cw4-, DR4 DRw11	S 3 A24-, B7 Bw54, Cw1 Cw7, DR1 DR4	S 4 A2A31, B39 Bw56, Cw4 Cw7, DR1 DR2
Medium+R1	321	236	209	401
血清1感作R1	5503	16846	15864	16465
血清2感作R1	5993	21274	29169	13528
血清3感作R1	2787	16886	19644	14022
血清4感作R1	7233	15411	15547	17082
Medium+R2	106	94	433	109
血清1感作R2	5546	3314	10008	7071
血清2感作R2	15881	1389	10324	10133
血清3感作R2	11447	1667	6439	5144
血清4感作R2	10612	2301	10622	10103

(dpm)

S:刺激細胞 R:反応細胞

表4 血清感作PLT(2)

	S 1 A24-, Bw52-, Cw--, DR2-	S 2 A24 A26, B51 Bw62, Cw4-, DR4 DRw11	S 3 A24-, B7 Bw54, Cw1 Cw7, DR1 DR4	S 4 A2A31, B39 Bw56, Cw4 Cw7, DR1 DR2
Medium+R3	87	52	51	109
血清1感作R3	19722	7551	5046	7071
血清2感作R3	10857	14197	4083	10133
血清3感作R3	6841	13522	5422	5144
血清4感作R3	5807	13155	3229	10103
Medium+R4	307	170	121	87
血清1感作R4	15876	10741	15345	4225
血清2感作R4	18517	17367	22033	5177
血清3感作R4	13503	15576	9400	5102
血清4感作R4	11274	14573	22597	2516

(dpm)

S:刺激細胞 R:反応細胞

表5 Sephadex G-150 血清分画感作 P L T

	S 1 A24-, Bw52-, Cw- -, DR2-	S 2 A24A26, B51 Bw62, Cw4-, DR4 DRw11	S 3 A24-, B7 Bw54, Cw1 Cw7, DR1 DR4	S 4 A2A31, B39 Bw56, Cw4 Cw7, DR1 DR2
未感作 R1	543	960	612	340
R2	161	116	368	256
R3	108	81	88	256
R4	373	251	166	101
分画 114 感作 R1	2718	5303	6654	2078
P L T R2	5784	5535	8558	5359
(Class I) R3	1212	1877	1868	606
R4	6928	4851	4792	1124
分画 92 感作 R1	2174	3274	3051	1621
P L T R2	3390	1319	4999	3303
(Class II) R3	1068	689	339	246
R4	1866	2935	3347	1430

S : 刺激細胞 R : 反応細胞

血清分画 H L A タイプ A24 A31, B51-, --, DRw8 DRw11

(dpm)

#### まとめ

血清中には、様々な細胞増殖、抑制因子が存在している。無血清培地を用いたそれら、増殖、抑制因子の研究もなされている<sup>6)</sup>。今回、その無血清培地を用いて M L R における健常人血清の効果を検討した結果、強い増強効果を示し、その増強効果は、Sephadex G-150 血清分画では I g M 及びアルブミン分画に認められた。

さらに、血清感作 P L T により、血清でアロ感作が成立することを認め、Sephadex G-150 H L A 分画についても同様にアロ感作を認めた。しかしながら、血清中 H L A 抗原が、その感作に関与しているかについては、H L A 型特異性を特定できなかったため、今後検討の必要があると考えられる。

本論文の要旨は、第25回日本移植学会総会(東京)で発表した。

#### 文献

- 1) 白畑実隆: 組織培養, **14** (13), 441-445 (1988)
- 2) 源 良樹: 細胞工学, **7** (2), 126-135 (1988)
- 3) 井上博雄: 臨床免疫, **16** (9), 751-758 (1983)
- 4) 辻 公美他: 移植, **14**, 171-176 (1979)
- 5) 井上博雄他: 免疫実験操作, **XII**, 4117-4221 (1983)
- 6) JOHN D. KEMP et al: J. Immunol., **138**, 2422-2426 (1987)

## 貯水池の汚染リスクに関する研究 (第1報)

石丸尚志 武智拓郎 出口修一 大倉敏裕 井上博雄 盛岡 通\*1

### Risk Assessment of the contamination of drinking water reservoir

Takashi ISHIMARU, Takuro TAKECHI, Shuichi DEGUCHI,  
Toshihiro OHKURA, Hiroo INOUE, Tohru MORIOKA

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) load originated from road traffic were measured. As a result, an original unit per vehicle per meter was estimated as follows: 0.07ng/veh·m for Benzo[a]Pyrene, and 0.83ng/veh·m for Dibenz[a,h]anthracene and so on, and 5.77ng/veh·m for total PAHs.

This original unit was applied to risk estimation of drinking water in a reservoir where new highway would be planned to construct along it in the near future, and concentration in the reservoir water was estimated to be 3.3-101ng/l for each PAHs.

Assuming standard oral exposure to PAHs in raw water for drinking water supply, estimated lifetime risk of carcinogen was below the level of minus six order lifetime risk, which is virtual safety dose (V.S.D).

Keywords: PAHs load, road traffic, Original unit, Contamination risk, reservoir

#### はじめに

飲料用水源貯水池の汚染については、種々の原因及び汚染ルートが考えられる。

本来飲料用水源貯水池は、人為的汚染を受けにくい山奥に位置していたが、水需要の高まり及び水源適地の不足により人為的汚染の考えられるところにまで建設され始めたこと、及びリゾート開発等のため自然状態の残されているところにまで開発が及び、汚染の恐れが新たに生じたことという、2つの理由により飲料用水源貯水池の汚染リスクについて言及する必要性が生じている。

汚染の原因物質については、人為的影響の内、意図的生成物質として農耕地等に使用される肥料・農薬等の化学物質及び、交通廃棄物等の非意図的生成物質

が考えられる。

また、これらの物質の貯水池への流入ルートについては、大気経由で直接降下流入する部分も存在するが大部分は、流入河川・水路等を通じて、直接入ってくる部分である。

こうした原因物質がこれらの流入ルートから流入した場合の、貯水池汚染によるリスクについては、飲料水を飲用する人が、浄水過程による化学物質の除去過程を経たのちも残存する化学物質に、暴露される程度により、健康リスクが論じられる。

この中で本報では、1988年から1989年にかけて実施した、道路流出水による貯水池汚染についての実測及び予測による評価について考察を加えた。

実測については、測定のと都度データがバラつくことが考えられるが、リスクの観点からは、オーダーの問題での論議で充分なこと及び、予測の点ではパラメータの変更により充分対応可能である。

## 道路流出水の分析

道路流出水には、多くの化学物質が含まれている。その中で炭化水素の不完全燃焼に由来する多環芳香族炭化水素 (PAHs) は、その発癌性等から代表的な汚染物質と考えられている。

米国環境保護庁 (EPA) 等では、自動車一台当りの排出量を測定しそれぞれの物質について発生量を推定している。

一方、路面を構成するアスファルトに含まれるタール中には PAHs が多量に含まれていることが知られており、また自動車タイヤの素材中のカーボンブラックにも PAHs が含まれていることも知られている。

こうした種々の成因からの PAHs を包括したものととして道路流出水中の PAHs が考えられる。

## 方法

道路流出水のサンプリングポイントは図1に示すとおり、国道11号線永木橋、国道33号線天山橋下の側溝から橋下に流出する排水口から受水した。

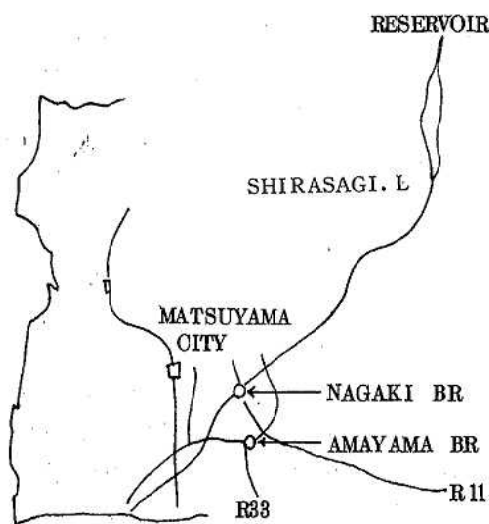


図1 サンプリングポイント

この2地点は、松山市内で最も交通量の多い地点であり1987年調査における交通量は乗用車換算でそれぞれ、1日約30,000台、25,000台である。

サンプリング日は1988年10月25日、12月9日でありそれぞれの日の先行晴天継続日数は、20日、10日である。

同時に貯水池近傍及び、市内中心部ビル屋上で雨水の採取を行った。また、大気中浮遊量の推定のため、四国山地の1,400m級の山頂より採取した雪の分析も行った。

## 分析方法

流出水は、サンプリング後1 $\mu$ mのガラス繊維濾紙で溶存体と粒子状に分けられ図2に示す手順で分析が進められた。

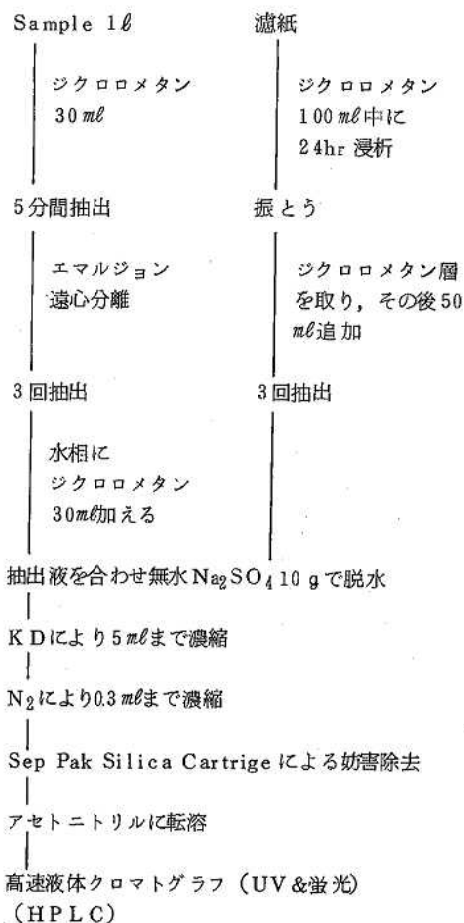


図2 分析の手順

溶媒に転溶されたサンプルは、鈴木らの報告<sup>1)</sup>にあるようにミニカラムで妨害物の除去を行い、HPLCで分析を行った。標準物質は以下のものを用いた。

- Benzo [a] Anthracene (BA)
- Benzo [k] Fluoranthene (B [k] F)
- Benzo [g, h, i] Perylene (B [g, h, i] P)
- Benzo [a] Pyrene (B [a] P)
- Chrysene (Chr)
- DiBenzo [a, h] Anthracene (DBA)
- Fluoranthene (Ft) Perylene (Per)
- Phenanthrene (Phe)

## 結果

1988年10月25日における、降雨強度の変化は、図3に示すとおりであり、12月9日における降雨強度の変化は図4に示した。いずれの降雨も各降雨期間において1回のフラッシュを示すが、降り始めのフラッシュと止む直前のフラッシュという差が見られた。

降雨に対応した流出水中のPAHsの濃度の時間変化を図5に溶存態、図6に粒子状に分けて示す。

降雨強度の変化に対応した濃度の変化を示しているのが分かるが、溶存態よりも粒子状態の方がより対応した変化を示していることが分かる。

表1にPAHsの各環境水中における存在濃度を示す。

雨水中の濃度は市内中心部のビル屋上で、B[a]Pが微量、Chr、Ftが痕跡見いだされた。一方貯水池近郊(市郊外)の雨水からは検出されなかった。

四国山地高山上で採取した雪からは大気浮遊粉じんを捕捉したことを推測させるが、Ph、Ft、B[k]F、B[a]Pが検出された。

貯水池のバックグラウンド濃度を把握する目的で白鷺湖の湖水を測定したところ、雨水よりは高いレベルであるが、雪中より低いレベルでのPAHsが検出された。雨水には見られない成分が検出されたことから、大気由来でない汚染が考えられる。

オランダで測定された雨水<sup>2,3)</sup>中の測定値には、かなり高濃度の多種のPAHsが検出されており、大気汚染に由来するといわれている。

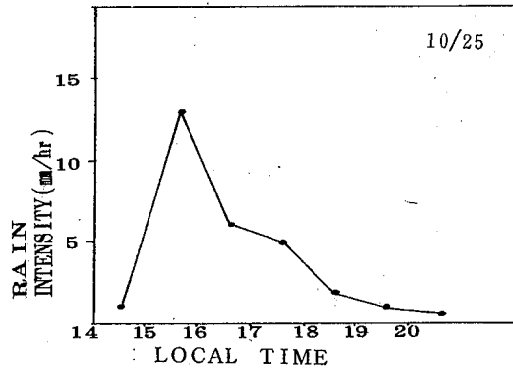


図3 降雨強度の変化10月25日

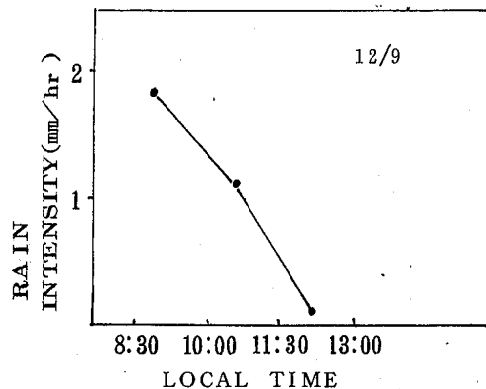


図4 降雨強度の変化12月9日

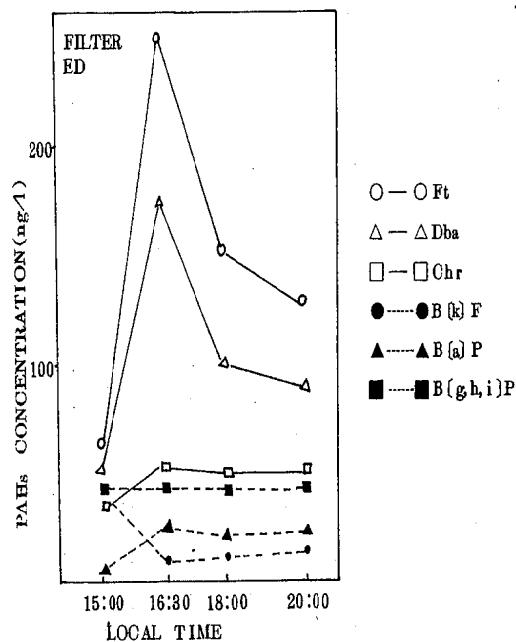


図5 PAHs濃度の時間変化(溶存態)

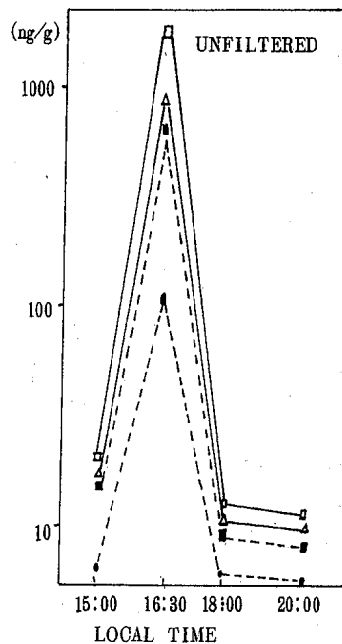


図6 PAHs濃度の時間変化(粒子状)

考察

PAHsの負荷原単位

PAHsの濃度に流出水量(降水量に比例)を乗じてトータルのPAHsの負荷が得られる。この負荷はすべて道路交通由来であると仮定して、自動車一台単位距離走行当りの負荷原単位が測定される。負荷の源泉を細かくみれば、自動車排出ガスの道路上降成分、アスファルトが削り取られた部分、摩耗したタイヤに含まれていて道路に残されたカーボンブラックに含まれるPAHs等であるが、ここではその総体としてのPAHs負荷としてとらえた。表2にPAHsの物性を掲げる。

表1 環境水中のPAHs

Samples	PAHs (ng/ℓ)
雨水	B[a]P:0.04 Chr, Ft: trace
雪	Ph:210 Ft:320 B[k]F:5.5, B[a]P:6.0
貯水池	Ph:10, Ft:60 Chr:10, DBA:30
オランダでの 雨水 <sup>2,3)</sup>	Ph:30-133, Ft:17-152 Chr:0-67, B[a]P:7-37 DBA:3-20, B[k]F:9-30

表2 PAHsの物性

	比重	融点℃	沸点℃	水への溶解度	蒸気圧mmHg	分配係数 logP <sub>ow</sub>
Anthracene	1.251	216.04	342	0.073ppm	---	4.3
Benzo[a] Anthracene	---	155-157	---	0.014	5×10 <sup>-9</sup>	5.61
Benzo[b] Fluoranthene	---	167-168	---	---	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-11</sup>	6.57
Benzo[k] Fluoranthene	---	217.0	---	---	9.59×10 <sup>-11</sup>	6.84
Benzo[g,h,i] Perylene	---	277.0	---	0.00026	---	7.10
Benzo[a] Pyrene	---	179-179.3	311	0.038	5×10 <sup>-9</sup>	6.57
Benzo[e] Pyrene	---	178-179	---	0.005	---	---
Chrysene	1.274	254-256	448	0.002	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-11</sup>	5.61
DiBenzo[ah] Anthracene	---	270	524	0.005	10 <sup>-10</sup>	5.97
Fluoranthene	1.252	110	217	0.265	1.3×10 <sup>-2</sup> mbar	5.22
Phenanthrene	1.179	100	340	1.29	193.7	4.52
Pyrene	1.271	156	404	0.148	---	4.88

物性から考えて水溶性の高い物質は溶存態に容易に移行するが、水溶性の乏しい物質は固相中(土粒子にくっついた形)で流出することが分かる。

交通量は1987年に永木橋、天山橋において建設省によって測定された値を用いた。

先行晴天日数と堆積汚濁物量とは比例すると考えて自動車一台単位距離走行当りのPAHs発生負荷量は表3の右欄に示す(ng/veh·m)で表される。

表3 PAHsの負荷

PAHs	総負荷(ng)	原単位(ng/veh·m)
Ft	44	1.47
Ph	9	0.30
Chr	63	2.10
B[k]F	6	0.20
B[a]P	2	0.07
DBA	25	0.83
B[g,h,i]P	24	0.80
総PAHs	173	5.77

### 貯水池のPAHs濃度予測

ここで求めた原単位を用い貯水池の汚染リスクを推定する。推定した条件は、モデル貯水池近傍に日交通量100,000台の道路が完成し、貯水池沿道距離7,000mという条件で推定を行うと、総負荷量は原単位に、推定交通量、走行距離を単に掛け合わせることで得られる。

また、総負荷は路面上または側溝での減衰過程を経ることなく流入すると仮定し、流入した負荷は貯水池内で完全混合されると仮定すると、表4のように推定濃度が得られる。

なお、予測した貯水池の諸元は表5に示すとおりである。

表4 貯水池内推定濃度

PAHs	推定濃度 (ng/l)
Ft	14.4
Ph	70.6
Chr	101
B [k] F	9.6
B [a] P	3.3
DBA	39.8
B [g,h,i] P	38.4
総PAHs	277

### リスクアセスメント

予測した貯水池のPAHsの濃度レベルがどれくらい健康に対するリスクを持つかを評価するために、リスク分析を行う。PAHsは、B [a] Pを代表としてよく知られた発癌物質であり、発癌物質のリスクアセスメントにおいては、用量反応曲線を表す数学モデルとして表6に示すモデルが考えられている。

表5 貯水池の諸元

有効貯水量	1,060,000 m <sup>3</sup>
日最大取水量	124,000 m <sup>3</sup>
交換率	8.5日

表6 用量反応曲線を表す数学モデル

モデル	説	明	関係式 P (発ガン率) =
One-hit	ある標的器官が一定期間内に1つ以上の有効ヒットに曝されると発癌する。		$P=1-\exp(-\lambda D)$
Probit	各個体の許容量の対数が平均値 $\mu$ と標準偏差 $\sigma$ をパラメータとする正規分布に従う。		$P=\phi\{\log(D-\mu)/\sigma\}$ $\phi$ : 標準正規分布関数
Logit	Probit 同様S字形の用量反応曲線を与える。Dが0に近づくとProbitよりゆっくりと0に近づく。		$P=1/1+\exp(-\alpha-\beta \log D)$
Weibul	低用量領域において $m=1$ : 直線 $m>1$ : 下に凸, $m<1$ : 上に凸の用量反応曲線		$P=1-\exp(-\beta D^m)$
Multi-hit	One-hitの一般化「ある標的器官が一定期間内にn個以上の有効ヒットに曝されると発癌する。」		$P=1-\sum \exp(-\lambda D)(\lambda D)^k / K!$

この中で、最も厳しい結果を導くモデルとしてワンヒットモデルを用いリスク予測を行う。

PAHsの貯水池中での濃度は、表4に示すとおりであり、浄水過程での減衰率を、沈澱、凝集、濾過の過程で2/3除去、残り1/3については、塩素による酸化処理の過程でB [a] Pの50-60%が除去されることか

ら<sup>4)</sup>、浄水中への残存率は高々10%と見積ることができ。

半数発癌用量  $TD_{50}$  は、Lois Swirsky Gold等によって測定された値<sup>5) 6)</sup>を用いる。リスク計算に用いた  $TD_{50}$  値は表7に示した。

表7  $TD_{50}$  値

物質名	試験動物	暴露経路	部位	組織病理	$TD_{50}$ 値	Control	1 dose 発癌率
B [a] P	雄マウス	水	食道	乳頭腫	11.0 mg	0/67	3.34 mg: 10/63
DBA	雄マウス	水	肺	胞巣状癌	5.88 mg	0/25	28.3 mg: 14/24



## 暴露解析

貯水池中の濃度は、B [a] P 3.3 ng/l, DBA 39.8 ng/l で、浄水中にはそれぞれ0.33, 4.0 ng/l 残存するので、1日2 l 飲用する大人は、それぞれ1日当たり0.6 ng, 8.0 ngの暴露を受けることになる。

ワンヒットモデルの式

$P = 1 - \exp(-\lambda D)$  に、体重60kgの大人の半数発癌用量をDに、Pに0.5を代入して

$$\lambda = 1.05 \times 10^{-3} (B [a] P)$$

$$\lambda = 1.96 \times 10^{-3} (DBA)$$

この $\lambda$ を用い、Dにはそれぞれの日暴露量を代入することによって、生涯発癌確率が得られる。

$$P = 0.6 \times 10^{-9} (B [a] P)$$

$$P = 1.6 \times 10^{-8} (DBA)$$

Pの値は、どちらの物質も $10^{-6}$ 以下であり、実質安全用量(VSD)以下であり、健康上問題のないレベルにあるといえる。

## 結語

道路流出水を分析して、自動車交通一台単位距離走行当りの貯水池汚染リスクを推定したところ、原単位は各PAHsに対して、1ng/台m程度であり、その大部分は除去可能な粒子状態で存在していることが分かった。

道路流出水が貯水池に流入するときのPAHsによる汚染リスクを推定したところ、粒子状のPAHsが

全量とけ込んだとしても、予想される交通量に対してはPAHsの危険性は乏しいことが推定された。

しかし、個々のPAHs単独での危険性はリスク分析に用いた値であるものの、複合効果、相乗効果は不明であり、人間の健康に直接影響を持つ水道水源貯水池などでは、道路流出水は直接貯水池にいれず、遊水池等を設けて、粒子状物質を沈澱させてから流入させれば、貯水池内濃度は1/100以下になることが容易に推定されるので、リスクの低減策と成ろう。

この内容は、第3回国際ハイウエイ・ポリューションシンポジウムにおいて発表を行った。

## 文献

- 1) 鈴木欣哉他：札幌市衛研年報 **11**, 103-109 (1983)
- 2) Powl C.M. et al: Environmental Science and Technology, **19**, 1044-1048 (1985)
- 3) H.D.Hollander. et al: The Science of the total Environment, **52**, 211-219 (1986)
- 4) Environmental Protection Agency: Ambient water quality criteria for polynuclear aromatic hydrocarbons (1980)
- 5) Lois Swirsky Gold. et al: Environmental health perspectives, **58**, 9-319 (1984)
- 6) Richard Peto. et al: Environmental health perspectives, **58**, 1-8 (1984)

## 水試料中のパラコート及びジクワットの同時微量分析法について

大倉敏裕 武智拓郎 出口修一 石丸尚志

### Analytical Method for the Simultaneous Determination of Trace Amount of Paraquat and Diquat Residues in Water

Toshihiro OHKURA, Takuro TAKECHI, Shuichi DEGUCHI, Takashi ISHIMARU

Analytical method for the simultaneous determination of paraquat (PQ) and diquat (DQ) residues in water was studied by using high-performance liquid chromatography (HPLC) with ion-pair extraction.

PQ and DQ were extracted as ion-pairs simultaneously with dodecylsulfate anions using Sep-Pak C18 cartridges. PQ and DQ eluted from cartridges with acidic methanol were oxidized by potassium ferricyanide in alkaline solution and formed bipyridone derivatives. These oxidation products were determined by HPLC using an ion-pairing reagent as a mobile phase with a fluorescence spectroscopic detector.

PQ and DQ were analyzed by this method in spiked river water and tap water. These recoveries were approximately 70-80% and their lower detection limits were  $1\text{ng}$  respectively.

Keywords: paraquat, diquat, ion-pair, Sep-Pak C18, simultaneous determination, HPLC

#### はじめに

現在、広く使用されているアルキルジピリジリウム塩系除草剤であるパラコート(PQ)及びジクワット(DQ)の誤飲、誤用等による中毒事故は大きな社会問題となり、そのため、パラコート製剤の毒性を軽減する措置として、現在では、市販製剤はPQ、DQの混合製剤のみとなっている。また、環境中への汚染も懸念され、これらPQ、DQの同時微量分析法の検討が必要と考えられる。

PQ、DQの分析法には、吸光度法<sup>1,2)</sup>、HPLC法<sup>3-5)</sup>、GC法<sup>6,7)</sup>等があり、また、試料からPQ、DQを抽出するには、イオン交換樹脂<sup>1)</sup>、セライト<sup>8)</sup>、Sep-Pak C18<sup>2)</sup>を用いる方法や、誘導体<sup>3,6,7)</sup>やイオン会合体<sup>5,9)</sup>として有機溶媒等により抽出する方法がある。しかし、これらの方法は、PQ、DQを同時に微量分析するためには、操作が煩雑であったり、大量試料への適用が困難な場合が認められた。

そこで、我々は水試料について、Sep-Pak C18及び、カウンターイオンを用いることによりPQ、DQを同時に抽出し、微量分析する方法について検討したので結果を報告する。

#### 実験方法

##### 1 試薬

パラコートジクロリド；和光純薬、ジクワットジプロミド；NANOGEN, Sep-Pak C18 PIC-B8；Waters Assoc.

ドデシル硫酸ナトリウム(SDS) フェリシアン化カリウム 水酸化ナトリウム；試薬特級

その他の試薬：液体クロマトグラフ用

##### 2 装置

高速液体クロマトグラフ；島津LC-3A型分光けい光検出器(RF-500 LC)付

データ処理装置；島津クロマトパックC-R IA

分光光度計；島津UV-150-02型

### 3 方法

Sep-Pak C18は使用前にメタノール, n-ヘキサンメタノール, 水の順に洗浄し使用した。

図1に示したように, 試料をリン酸でpH3.0に調整し, カウンターイオンとしてSDSを0.1mMとなるよう添加し, Sep-Pak C18に流速約5ml/minで通しPQ, DQを捕集した。次いで, 水2mlで洗浄し1N-塩酸:メタノール(9:1) 3mlでPQ, DQを遠心沈澱管内に溶出した。

溶出液を3N-NaOHで中和し, さらに, 12N-NaOH, 10%フェリシアン化カリウム溶液によりPQ, DQを発色し光性を有するBipyridoneに酸化した<sup>3)</sup>。酸化物をジクロロメタン:n-ヘキサン(85:15)で抽出し, 高速液体クロマトグラフィ(HPLC)用試験溶液とした。

### 4 HPLC条件

HPLCによる分析は以下の条件により行った。

また, 図2にクロマトグラムを示す。

カラム:  $\mu$  BONDASPHERE C18  $5\mu$ -100Å  
3.9mmφ × 150mm

移動相: メタノール:水(15:85)  
2mM-PIC-B8 pH3.5

カラム温度: 40°C

流量: 0.8ml/min.

検出: Ex. 340nm Em. 436nm

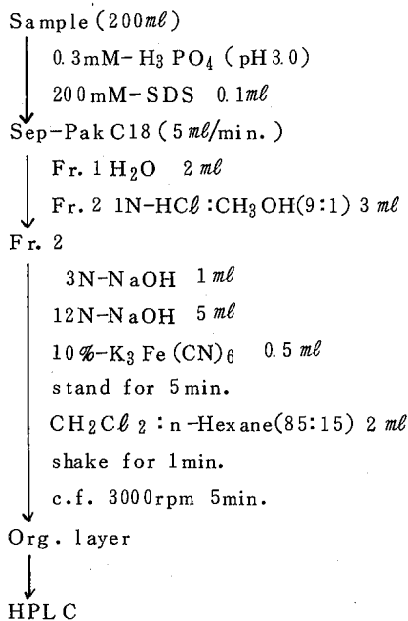


図1 PQ, DQの分析法

### 結果および考察

#### 1 Sep-Pak C18への保持に対する試料のpHの検討

PQ及びDQは水溶液中では, 2価の陽イオンとなっており, これとイオンペアーを形成するカウンターイオンとしては, アルキルスルホン酸, アルキル硫酸, 脂肪酸等が考えられる。そこで, 今回はイオンペアー形成能が高いアルキル硫酸<sup>10)</sup>であるSDSを用いることとし, Sep-Pak C18に対する保持率とpHの関係について検討した。

リン酸, 水酸化ナトリウム, 塩酸でpH2.2~9.0に調整した溶液100mlにPQ, DQを各々20 $\mu$ g添加しさらに, SDSを0.4mMとなるよう加え, その後Sep-Pak C18に通した。次いでPQ, DQを1N-塩酸で溶出し, 吸光度法<sup>1)</sup>により測定した。

その結果, 図3に示したようにpH3.0でPQ, DQとも最も回収率がよく, pHの上昇と共に回収率は低下し, アルカリ側では若干上昇した。

これは, 酸性側ではPQ, DQのイオン化によりイオンペアーを形成し保持され, アルカリ側では, 形成しないが保持されるのは, 角田の報告<sup>2)</sup>と同様の効果によるものと考えられる。

この結果, 試料は0.3M-リン酸によりpH3.0に調整することとした。

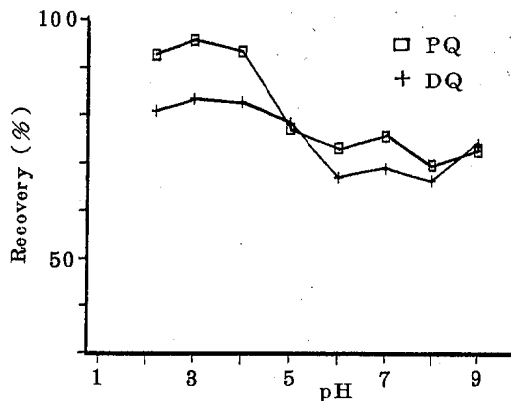
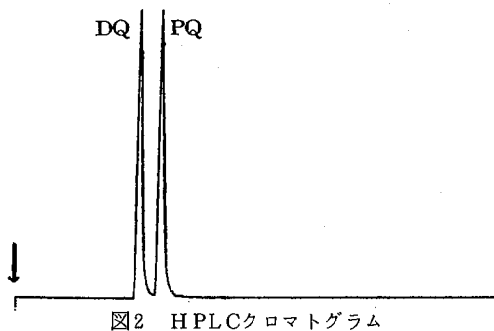


図3 PQ, DQのSep-Pak C18への保持に対するpHの影響

## 2 SDS濃度の検討

カウンターイオンとして加える SDS の濃度の影響について検討した。

PQ, DQ 水溶液 (5 $\mu$ g/500ml pH3.0) に 0.01-1.0 mM となるよう SDS を加え、1 と同様に吸光度法により測定した。

その結果、SDS の濃度による回収率の差は、ほとんど見られなかった。このため、Sep-PakC18 の保持容量を考慮して 0.1mM となるよう加えることとした。

## 3 Sep-PakC18 からの溶出液の検討

Sep-PakC18 から PQ, DQ を溶出させるには、イオンペアーを分解させて溶出させる方法と、イオンペアーのまま溶出させる方法が考えられる。そこで、試料中の Sep-PakC18 に保持される夾雑物の溶出を抑えるために、イオンペアーを分解させて溶出する方法について検討した。

その結果を図 4 に示すが、発けい光性の誘導体とするためには、酸濃度が低く、かつ、少量で溶出することが必要なので、1N-塩酸:メタノール(9:1) 3ml で溶出することとした。

## 4 発けい光性誘導体への酸化反応条件の検討

PQ, DQ は、アルカリ性条件下でフェリシアン化カリウムにより、発けい光性を有する Bipyridone に酸化される<sup>3)</sup>。そこで、Sep-PakC18 溶出液に対する酸化反応条件を検討した。

強アルカリ溶液を直接溶出液に加えると発熱し、酸化率が低下するので、3N-NaOH 1ml で予め中和し、その後加えるアルカリ溶液について検討した。

アルカリ溶液を加えた後、10% フェリシアン化カリウム溶液 0.5ml を加え、混和し、5分後にクロロホルム 2ml で抽出し、HPLC で測定した。

図 5 に示すとおり、12N-NaOH 5ml 添加では PQ,

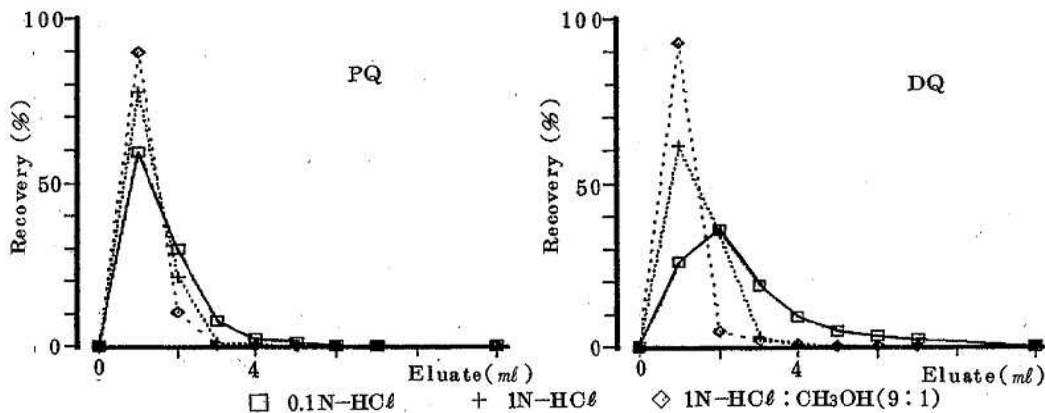


図 4 Sep-PakC18 から PQ, DQ の溶出状況

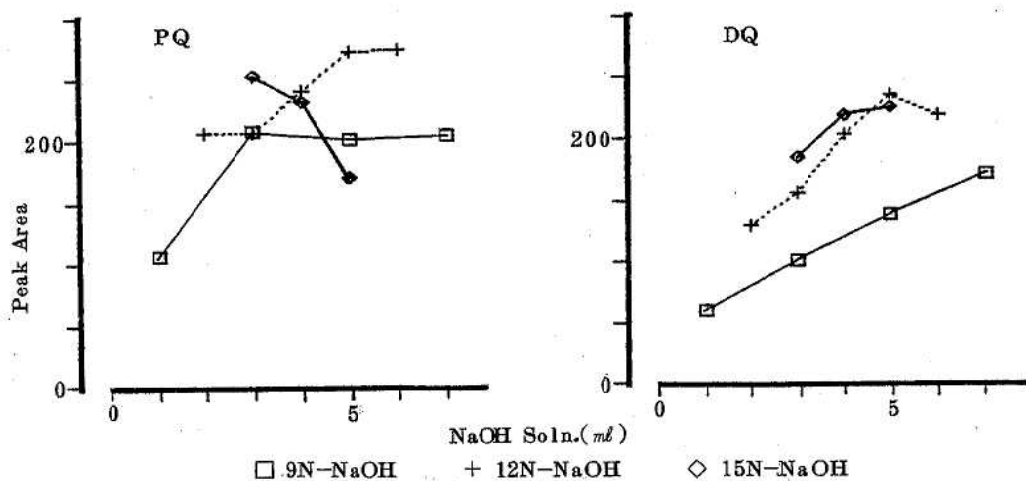


図 5 PQ, DQ の酸化反応条件

DQ同時に酸化率が高かった。

また、図6にPQ, DQの酸化生成物のけい光スペクトル(未補正)を示すように、PQ, DQのけい光極大波長は各々436nm, 430nmであった。

5 抽出溶媒の検討

遠心沈澱管内で酸化, 抽出を行うため, 酸化生成物を効率よく抽出できる溶媒について検討した。

その結果, 表1に示したようにジクロロメタン:n-ヘキサン(85:15)2mlにより約99%が抽出され, また, 上層となる有機層を直接HPLC分析へ供することができた。

6 検量線

PQ, DQの0.1~100 $\mu$ g/3ml1N-塩酸:メタノール(9:1)について酸化反応を行い, 抽出液をHPLC分析に供したところ, 図7の検量線が得られた。

PQ, DQとも0.1~100 $\mu$ gの範囲で良好な直線性を示し, また変動係数は7~8%であった。

7 回収率

実試料として河川水, 水道水にPQ, DQを添加した結果, いずれもHPLCクロマトグラフ上に妨害は認められなかった。

また, 回収率は表2に示したように, 試料量を多くすると, あるいは, PQ, DQの濃度が低くなると低下する傾向が見られたが, 約70~80%が回収できた。

表1 酸化生成物の抽出溶媒の検討

Extr. Solvent (2ml $\times$ 1)	Recovery (%)	
	PQ	DQ
Chloroform 2ml $\times$ 2	100.0	100.0
n-Hexane	0	0
Cyclohexane	0	0
Benzene	0	0
Ethyl Acetate	0	0
Dichloromethane n-Hexane 3 7	50.5	60.3
Dichloromethane n-Hexane 4 6	67.3	75.7
Dichloromethane n-Hexane 85 15	98.9	99.1

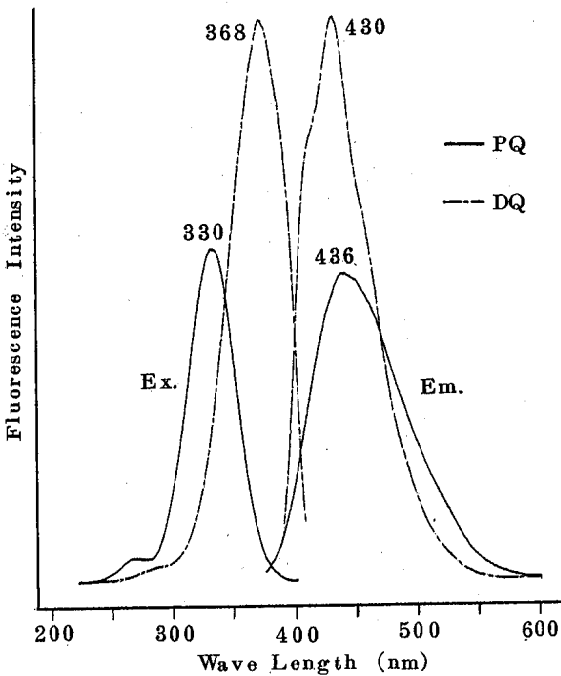
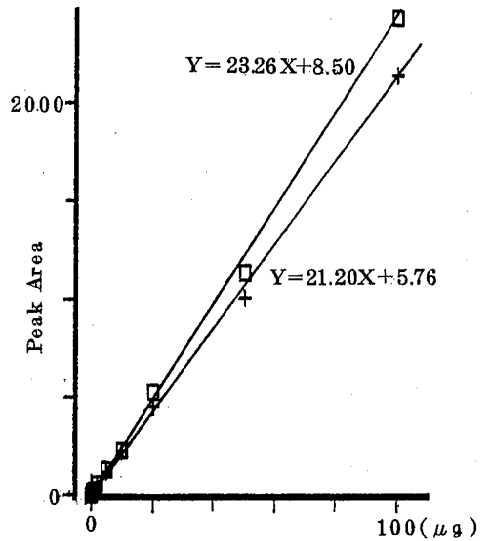


図6 PQ, DQ酸化生成物の励起(Ex.)及び蛍光(Em.)スペクトル



□ PQ 2 $\mu$ g CV=7.6% n=6  
10 $\mu$ g CV=8.8% n=6  
+ DQ 2 $\mu$ g CV=8.2% n=6  
10 $\mu$ g CV=7.4% n=6

図7 検量線

表2 河川水, 水道水への添加試験

Added ( $\mu\text{g}$ )	Sample Volume ( $\text{ml}$ )	Recovery (%) mean $\pm$ S. D. n=4			
		River PQ	Water DQ	Tap PQ	Water DQ
1	100	75.3 $\pm$ 7.5	79.2 $\pm$ 5.8	82.5 $\pm$ 7.6	79.2 $\pm$ 5.1
2	100	76.4 $\pm$ 5.3	79.2 $\pm$ 6.9	83.1 $\pm$ 6.4	82.7 $\pm$ 7.5
	200	75.4 $\pm$ 7.0	77.8 $\pm$ 9.9	71.7 $\pm$ 5.9	71.5 $\pm$ 6.6
10	200	76.2 $\pm$ 6.6	74.6 $\pm$ 9.1	71.0 $\pm$ 4.9	72.0 $\pm$ 4.6

PQ, DQとSDSのイオンペアー形成に対し影響を与えるものとしては, 試料中のイオン性物質が考えられ, そのため, 今回の条件においてはPQ, DQの濃度が低いと, それらとの相互作用により回収率が低下するものと考えられる。

今後, 本法をイオン性物質濃度の高い試料に適用するためには, カウンターイオン, イオンペアー形成時の条件について検討する必要があるものと考えられる。

#### まとめ

Sep-PakC18とSDSを用いることにより, 水試料中のPQ及びDQを同時に抽出することができた。

発けい光性誘導体とすることにより, PQ及びDQをHPLCで同時微量分析することができた。検出限界はPQ, DQとも1ngであった。

河川水, 水道水に添加した結果, 回収率は約70~80%であった。

#### 文献

- 1) S. H. Yuen et al: *Analyst*, **92**, 375 (1967)
- 2) 角田紀子: *衛生化学*, **29**, 206 (1983)
- 3) 土橋 均他: *衛生化学*, **34**, 31 (1988)
- 4) T. Nagayama et al: *J.A.O.A.C.* **70**, 1008 (1987)
- 5) R. Gill et al: *J.Chromatogr.*, **255**, 483 (1983)
- 6) Shahamat U.Khan: *J.Agr. Food Chem.*, **22**, 863 (1974)
- 7) 鶴飼茂夫他: *衛生化学*, **23**, 32 (1977)
- 8) 三井利幸他: *衛生化学*, **31**, 205 (1985)
- 9) 松岡俊恵他: *衛生化学*, **28**, 23 (1982)
- 10) 本水昌二: *分析化学*, **38**, 147 (1989)

## 愛媛県内主要河川の水質特性について (第2報)

出口修一 石丸尚志 武智拓郎 大倉敏裕

### Water Quality of Rivers in Ehime Prefecture

Shuichi DEGUCHI, Takashi ISHIMARU, Takuro TAKECHI, Toshihiro OHKURA

Inorganic and organic compounds in water of major 5 rivers in Ehime prefecture were measured at several sampling points on each river.

Inorganic composition of every river were grouped into a type of calcium carbonate in a key diagram, except Iwamatsu river indicating intermediate type among calcium carbonate, magnesium sulphate and sodium chloride.

Although polluted contaminations of organic compounds were detected in almost all the points, the level of contamination in water of every river except two points showed low enough to utilize as resource of drinking water.

Keywords : inorganic components ratio, organic contamination

#### はじめに

愛媛県内主要河川の栄養塩の存在状態から水質評価を行ったところほとんどの地点で良好な水質であること<sup>1)</sup>, さらに主要溶解成分等の解析により, 各主要河川の水質がほとんど地質に影響を受けたCaCO<sub>3</sub>型であることを報告している<sup>2)</sup>.

そこで, 今回は3年間の調査結果を基にして各河川の流下にもなう水質組成の変化を中心に考察を加えたので報告する。

#### 調査地点及び調査時期

調査地点は, 前年度の35地点に加えて平成元年度新たに14地点追加し, 49地点とした。それらについては, 表1に示している。

調査時期は, これまでと同様に年4回春期, 夏期, 秋期, 冬期とした。

#### 調査項目及び方法

現場で気温, 水温, 流速, 断面形状の測定を実施した。

水質分析は, pH, 電気伝導度, Fのほか主要成分として, Na, K, Ca, Mg, Cl, CO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>-N

栄養塩として, NH<sub>4</sub>-N, T-N, PO<sub>4</sub>-P, T-P, Si O<sub>2</sub>

汚濁指標として, MBAS, SS, BOD, M-F C, C-KMnO<sub>4</sub>

金属成分として, Fe, Mn, Zn, Cu

を実施した。

分析方法は, 主に上水試験方法<sup>3)</sup>, JISK 0102<sup>4)</sup>により行ったが, それ以外の項目は, 以下のとおりである。

Na, K	炎光光度法
CO <sub>3</sub>	中和滴定法
T-N, T-P	環境庁告示法
MBAS	MI BK抽出吸光光度法 <sup>5)</sup>

## 結果と考察

### 1 銅山川水系

石鎚山系を源に四国山脈に沿って東に流下する河川で、流域には人口密集地がなく人為的汚染の可能性は少ないが、旧釜山が存在するためその影響が考えられる河川である。

また、宇摩地方の利水のため、3つのダムが10kmの距離を隔てて設置されているため水量、水質に与える影響は大きい。

#### 1-1 イオン組成について

総イオン量は低く、最上流の中七番川から大藪橋までは、ほとんど変化がないが、佐々連川及び新宮では2倍の量となっている。

当量濃度では、図1のとおり流下とともに各成分とも上昇しているが、当量百分率組成では図2のとおり $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ は増加している。

しかし、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ は減少し $\text{Mg}^{2+}$ も大藪橋からは減少している。

これは、主成分を $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ とする河川水が流下するにともない $\text{CaCO}_3$ となり沈澱することを示唆し $\text{Mg}^{2+}$ についても同様である。

#### 1-2 金属について

Feは、金砂湖で少し上昇し大藪橋で0.15mg/lになっているが、下流部になると、もとの濃度に戻っている。この原因として大藪橋の水量が柳瀬ダムの放流に影響を受けていることが推定される。

Mnも同様な挙動を示しているが、濃度は非常に低濃度である。

Zn、Cuについてはほとんど濃度変化がないが佐々連川は地質的な影響により若干の上昇が認められる。

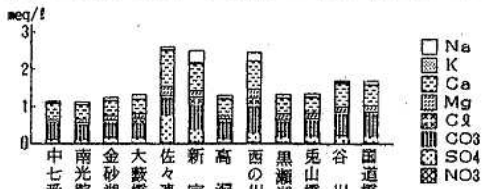


図1 銅山川加茂川の当量濃度

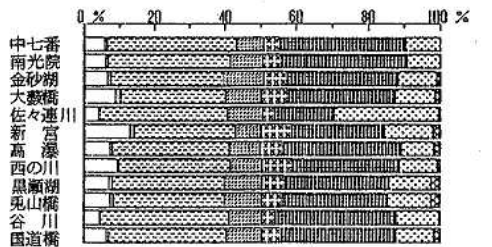


図2 銅山川加茂川の当量濃度組成

#### 1-3 栄養塩, その他の成分について

$\text{SiO}_2$ は流下とともに上昇しているが、特徴的に金砂湖では減少している。

これは、貯水されることにより生物により取り込まれていることを裏付けている。

また、総窒素、 $\text{PO}_4\text{-P}$ も同様な挙動を示している。

### 2 加茂川水系

石鎚山系を源に中流部で西の川と合流し、その後、寒風山からの谷川を合わせて道前平野を、北に向かって流れ下流域では一部伏流となり、西条市の打ちぬき井戸の涵養源となっている。

#### 2-1 イオン組成について

総イオン量は、西の川を除いて銅山川水系同様低いが流下にともない若干増加の傾向がある。

図1のとおり当量濃度、図2のとおり当量百分率組成ともにほとんど変化しないが、ただ西の川でわずかではあるが $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ が高くなっている。

#### 2-2 金属について

Fe、Mnは黒瀬湖で貯水された後、兎山橋で上昇しているが再び低濃度となっている。

Zn、Cuは非常に低濃度である。

#### 2-3 栄養塩, その他の成分について

ほとんど低濃度であるが、兎山橋で農耕地への施肥の影響かT-P、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の上昇がみられる。

しかし、下流域では土壌とのイオン交換が栄養塩類の上昇はみられない。

### 3 重信川水系

道後平野を、西に向かって流れる河川で表川、砥部川、石手川、小野川などの支流を持ち、中流域以降は人口密集地域であり典型的な都市河川である。

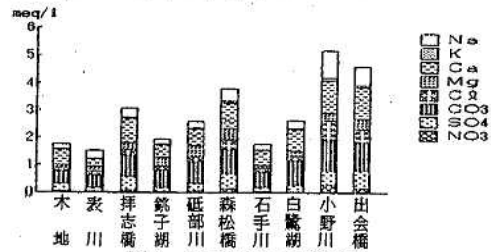


図3 重信川の当量濃度

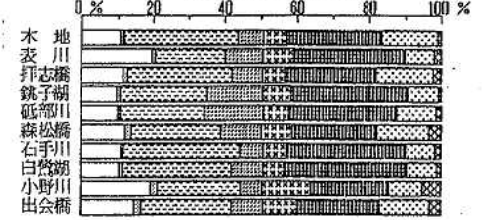


図4 重信川の当量濃度組成



そのため中下流域では生活排水に起因すると考えられる汚濁が進行している。

また、石手川上流部では地質の影響を受け、Fの分布において特色が見られる。

### 3-1 イオン組成について

本流では、図3のとおり流下とともに当量濃度すべて上昇している。

当量百分率組成では、図4のとおり $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ が上昇し、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 減少している。

これは、流下にもなって各イオンの負荷を受け $\text{CaCO}_3$ が沈降したものと考えられる。

また、特徴として $\text{Mg}^{2+}$ が中流域まで上昇しているが下流域では $\text{MgCO}_3$ として $\text{CaCO}_3$ と同様な挙動を示しているのか減少している。

表川は、人為的な汚染は考えられないが $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ の当量百分率組成が高い。

石手川では、 $\text{CaCO}_3$ を主成分とする河川である。砥部川は、 $\text{CaCO}_3$ とともに $\text{Mg}^{2+}$ が高く健康との関係において非常に興味のある河川である。

小野川は、生活排水の影響を直接受け非常に $\text{Na}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ が高濃度である。

### 3-2 金属について

Feについては、流下にもない上昇傾向にあった。

また、小野川でも最高値 $0.147\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。

MnもFe同様な傾向であり、小野川で $0.049\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。

Znは汚染されている地点で若干の上昇傾向があるがCuではほとんど変化がみられない。

### 3-3 栄養塩、その他の成分について

源流域では、自然負荷の状態と思われるが本流では拝志橋から森松橋へと流下する従い塩類の濃度が上昇し出会橋では他の河川に比較的高濃度となっている。

また、小野川においてもT-N、T-P、MBAS等の項目において県下の調査地点の最高濃度であった。

これは、水量の少ない河川の周辺を住宅地として開発し、下水道等の不備から生活排水を未処理のまま放流するという人為的要因が大きく影響しているものと思われる。

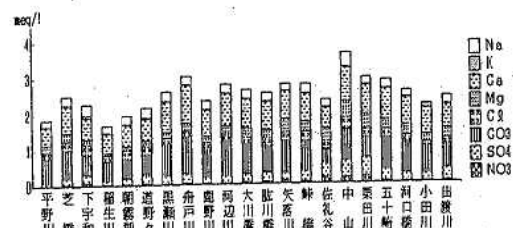


図5 脛川の当量濃度

Fについては、花崗岩地帯を流下する石手川水系に特徴的であり米野々 $0.21\mu\text{g}/\text{ml}$ 、白鷺湖 $0.17\mu\text{g}/\text{ml}$ 出会橋 $0.15\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度である。この原因は、主に花崗岩類からの溶出が考えられる。

また、小野川で $0.44\mu\text{g}/\text{ml}$ という高濃度を示しているのは地質のみならずこの地域にある温泉水及びその排水の影響が反映しているものと考えられる。

### 4 脛川水系

この水系は、大野山を源に平野川、関地池を通り宇和盆地の中央を流下する南予最大の河川である。

宇和町を経て大野山の北側から流れ出る稻生川と合流し朝霧湖で貯水されている。

この宇和川水系と黒瀬川、舟戸川が鹿野川湖を形成し、その後河辺川を合わせて大川橋で小田川と合流している。

その小田川は大川降を源流として田渡川、中山川を合流して流下している。

合流後は、大洲市の中心部を北に向って流れ最後に矢落川を含み瀬戸内海に注いでいる。

この河川の特徴は、農耕地域、人口密集地、貯水池(ダム)、旧鉱山等が流域に存在することである。

### 4-1 イオン組成について

#### 4-1-1 脛川

図6のとおり当量百分率組成で平野川は、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ を主成分とする特性を持っているが流下に従い $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ が増加するとともに $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ として沈降するため $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ が減少傾向にある。

特に、朝霧湖、鹿野川湖では、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ の消失が著しい。これは支流からの流入水による希釈と湖内の生物による消費が原因として考えられる。

小田川との合流の後、下流域においては、水量が増加しているためほぼ一定の水質を保ち流れている。

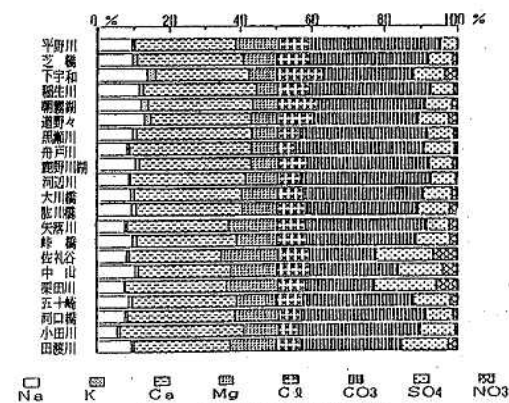


図6 脛川の当量濃度組成

K<sup>+</sup>は、下宇和で若干の増加しているが一定の濃度を保っている。

#### 4-1-2 小田川

佐礼谷ではCaCO<sub>3</sub>を主成分とし、栗田川では、肥料等に由来すると考えられるNO<sub>3</sub>-N、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の負荷を受け、中山では生活排水由来のNa<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>の負荷を受けている。

K<sup>+</sup>は、肱川同様濃度変化はなく一定である。

#### 4-2 金属について

##### 4-2-1 肱川

Feは、平野川で0.149μg/mlあるが支流稲生川、黒瀬川、舟戸川からの流入水により希釈されるが、峠橋では生活排水等の影響により0.213μg/mlの濃度となっている。

Mnについては、ほとんど変化がないが鹿野川湖で若干増加している。

これは、湖水となることにより底泥からのMnの溶出を示唆している。

Zn, Cuは変化なく低濃度である。

##### 4-2-2 小田川

各成分とも低いが、中山でFeが0.140μg/mlを示している。

##### 4-3 栄養塩、その他の成分について

##### 4-3-1 肱川

農業由来、生活排水からの影響を受け芝橋、下宇和道野々で増加し朝霧湖、鹿野川湖で減少している。

T-N, NO<sub>3</sub>-N, T-P, PO<sub>4</sub>-Pともに同様な挙動を示している。

Fが、特徴的に下宇和で夏期の7月に限り平均0.16μg/ml検出している地質的なものと考えられるが詳細については不明である。

##### 4-3-2 小田川

小田川本流は、非常に希薄な水質を保っているが、農業由来、生活排水由来の影響を顕著に受け、佐礼谷でT-N 2.33 μg/ml, NO<sub>3</sub>-N 2.22 μg/ml, 中山T-N 2.48 μg/ml, NO<sub>3</sub>-N 2.35 μg/ml という高濃度である。

この原因としては、水量が少ないところへ負荷がかかるためと考えられる。

#### 5 岩松川水系

この河川は、黒尊山系西側を源にする流路延長の非常に短い河川である。

その支流である御代の川に近年水道原水確保のため鷺里湖を設置して効果的な利水を図っている。

##### 5-1 イオン組成について

図7, 8のとおり総当量濃度1.5 meq/l前後と非常に希薄であり、その水質組成は四万十帯特有の中間型を示している。



図7 岩松川の当量濃度

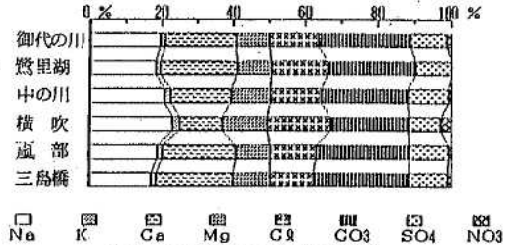


図8 岩松川の当量濃度組成

##### 5-2 金属について

Feが下流域の三島橋で0.207μg/mlの濃度である以外は非常に低濃度である。

その他の金属も同様に低い。

##### 5-3 栄養塩、その他の成分について

T-N, NO<sub>3</sub>-N, T-P, PO<sub>4</sub>-Pともに流下するに従い徐々に増加している。

これは、貯水による水量の減少と人為的な負荷の増大によるものと推察される。

#### まとめ

愛媛県内の主要河川の水質をイオン組成から考えるとほとんどが地質に影響を受けたCaCO<sub>3</sub>型であるが、岩松川は、四万十帯特有の中間型であった。

有機汚濁は、人間活動の行われた地点でみられるが重信川の出会橋、小野川の二点を除きその程度は低く十分利水にかなうものである。

また、負荷源を特定すると肱川本流沿い、重信川下流域、小野川では、生活排水由来の負荷が考えられ、農耕由来の負荷は、中山川上流域の佐礼谷、栗田川、矢落川であった。

本研究は、衛生研究所『特別研究事業費』により実施されたものである。

#### 文献

- 1) 石丸尚志他：愛媛衛研年報 **49**, 39~42 (1988)
- 2) 石丸尚志他：愛媛衛研年報 **50**, 41~50 (1989)
- 3) 日本水道協会：上水試験方法 (1985)
- 4) 日本規格協会：詳解工場排水試験方法 (1986)
- 5) 浅野淑子他：愛媛公技セ所報 **2**, 57~59 (1986)
- 6) 堤充紀他：用水と排水 **28**, 3~8 (1986)

表1-1 水質試験結果表

水系名	地点名	単位	銅山川					加茂川						
			中七番	南光院	金砂湖	大蔵橋	笹々尾川	新宮	高瀬	西の川	谷川	黒瀬湖	兎山橋	国道橋
気温	℃		15.1	14.8	16.3	17.4	15.0	15.9	15.4	14.9	16.4	18.2	18.7	18.7
水温	℃		10.2	11.4	16.5	15.0	12.1	15.1	10.5	12.1	12.3	18.1	16.3	15.2
流量	m <sup>3</sup> /s		0.70	0.44	—	3.58	0.38	0.97	2.80	1.20	3.10	—	5.54	5.56
pH			7.57	7.90	7.50	7.42	7.70	8.06	7.70	7.68	7.85	7.59	7.74	8.19
	S. D		0.19	0.22	0.26	0.60	0.14	0.49	0.29	0.39	0.38	0.29	0.23	0.28
EC	μs/cm		59.9	55.7	60.8	64.3	132.0	118.8	64.8	121.6	82.9	68.6	74.0	86.2
	S. D		13.4	6.7	4.7	14.9	55.8	11.9	11.5	40.8	9.6	1.8	9.3	6.8
Na	mg/l		1.44	1.50	1.80	2.60	2.09	7.10	2.06	4.99	1.47	2.03	2.17	2.37
	S. D		0.15	0.20	0.24	0.80	0.09	1.10	0.30	2.31	0.10	0.18	0.29	0.34
K	mg/l		0.37	0.26	0.50	0.78	0.66	1.40	0.35	0.61	0.24	0.48	0.54	0.45
	S. D		0.05	0.07	0.03	0.35	0.22	0.17	0.06	0.22	0.07	0.03	0.07	0.09
Ca	mg/l		8.54	7.97	8.03	8.07	18.98	14.48	8.64	15.62	12.64	8.47	8.57	11.53
	S. D		2.59	1.25	2.40	2.59	10.23	1.85	1.88	6.17	1.59	1.00	1.13	1.40
Mg	mg/l		1.04	1.24	1.74	1.56	3.17	2.18	1.35	2.59	1.87	1.70	1.70	2.05
	S. D		0.28	0.52	0.44	0.46	0.99	0.30	0.38	0.97	0.27	0.27	0.35	0.48
Cl	mg/l		1.97	2.17	2.98	3.79	3.12	7.66	3.11	7.67	2.41	3.15	2.91	4.48
	S. D		0.56	0.66	0.30	1.37	0.22	1.45	0.61	3.39	0.38	0.65	0.78	0.58
CO <sub>2</sub>	mg/l		12.12	11.90	11.71	11.92	12.98	19.26	12.78	22.01	17.16	11.61	11.97	16.43
	S. D		3.73	1.55	3.02	3.67	3.31	2.94	2.87	8.33	0.95	1.45	2.36	1.73
SO <sub>4</sub>	mg/l		5.41	5.23	6.43	7.04	36.70	16.57	5.69	12.47	9.75	7.39	7.84	8.55
	S. D		0.63	2.05	1.07	2.30	23.71	1.44	3.36	4.23	2.79	0.44	2.32	2.05
NO <sub>3</sub>	mg/l		0.11	0.05	0.30	0.34	0.35	0.89	0.39	0.43	0.29	0.52	0.57	0.55
	S. D		0.03	0.02	0.04	0.13	0.07	0.18	0.07	0.14	0.04	0.07	0.14	0.08
SiO <sub>2</sub>	mg/l		4.17	5.28	3.31	6.08	4.80	8.36	4.58	5.60	5.12	4.21	4.95	5.48
	S. D		1.37	1.00	0.77	1.93	0.87	1.57	1.37	1.53	0.92	0.53	1.11	1.00
T-Hard	mg/l		26.1	25.6	27.2	26.5	60.6	45.1	27.1	49.7	39.2	28.2	28.5	37.2
	S. D		7.0	3.6	5.6	7.0	29.2	4.7	5.7	18.1	3.6	3.3	3.7	3.9
KMnO <sub>4</sub>	mg/l		2.0	1.8	2.5	2.4	1.6	2.1	2.6	1.7	1.5	3.2	3.3	1.9
	S. D		0.5	0.5	0.7	0.5	0.5	0.3	1.2	0.8	0.4	1.0	1.0	0.7
Fe	mg/l		0.008	0.009	0.037	0.139	0.026	0.035	0.016	0.020	0.020	0.033	0.176	0.095
	S. D		0.003	0.007	0.028	0.181	0.011	0.030	0.011	0.011	0.020	0.011	0.303	0.114
Mn	mg/l		0.001	0.001	0.007	0.028	0.017	0.006	0.001	0.002	0.001	0.005	0.028	0.005
	S. D		0.003	0.002	0.005	0.025	0.005	0.004	0.003	0.002	0.001	0.001	0.046	0.005
Zn	mg/l		0.002	0.005	0.002	0.004	0.014	0.006	0.003	0.012	0.006	0.007	0.008	0.008
	S. D		0.003	0.005	0.001	0.002	0.004	0.002	0.003	0.007	0.006	0.009	0.009	0.010
Cu	mg/l		0.004	0.004	0.005	0.005	0.015	0.007	0.001	0.006	0.005	0.004	0.003	0.003
	S. D		0.007	0.003	0.002	0.003	0.007	0.003	0.002	0.007	0.009	0.003	0.002	0.001
F	mg/l		0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満
	S. D													
T-P	mg/l		0.002	0.009	0.010	0.008	0.004	0.013	0.004	0.005	0.004	0.011	0.016	0.008
	S. D		0.001	0.008	0.008	0.009	0.002	0.009	0.002	0.003	0.001	0.004	0.013	0.006
PO <sub>4</sub> -P	mg/l		0.001	0.005	0.003	0.003	0.002	0.008	0.003	0.003	0.003	0.008	0.004	0.004
	S. D		0.001	0.002	0.000	0.003	0.001	0.004	0.002	0.002	0.001	0.004	0.003	0.003
T-N	mg/l		0.14	0.15	0.40	0.47	0.42	1.06	0.43	0.47	0.40	0.57	0.68	0.65
	S. D		0.06	0.08	0.05	0.23	0.07	0.27	0.09	0.16	0.13	0.06	0.13	0.10
NH <sub>4</sub> -N	mg/l		0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.01
	S. D													0.01
MBAS	mg/l		0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満
	S. D					0.01								
SS	mg/l		0.5	0.3	3.2	1.2	0.4	1.4	0.9	0.9	0.8	4.2	3.8	2.5
	S. D		0.4	0.3	2.9	0.7	0.3	1.3	1.3	0.6	1.1	2.9	3.7	3.5
BOD	mg/l		0.4	0.3	0.7	0.1未満	0.1未満	0.2	0.3	0.2	0.1	1.1	0.5	0.1
M-FC	個/ml		0	0	0	0	0	4	22	16	4	50	60	26

表1-2 水質試験結果表

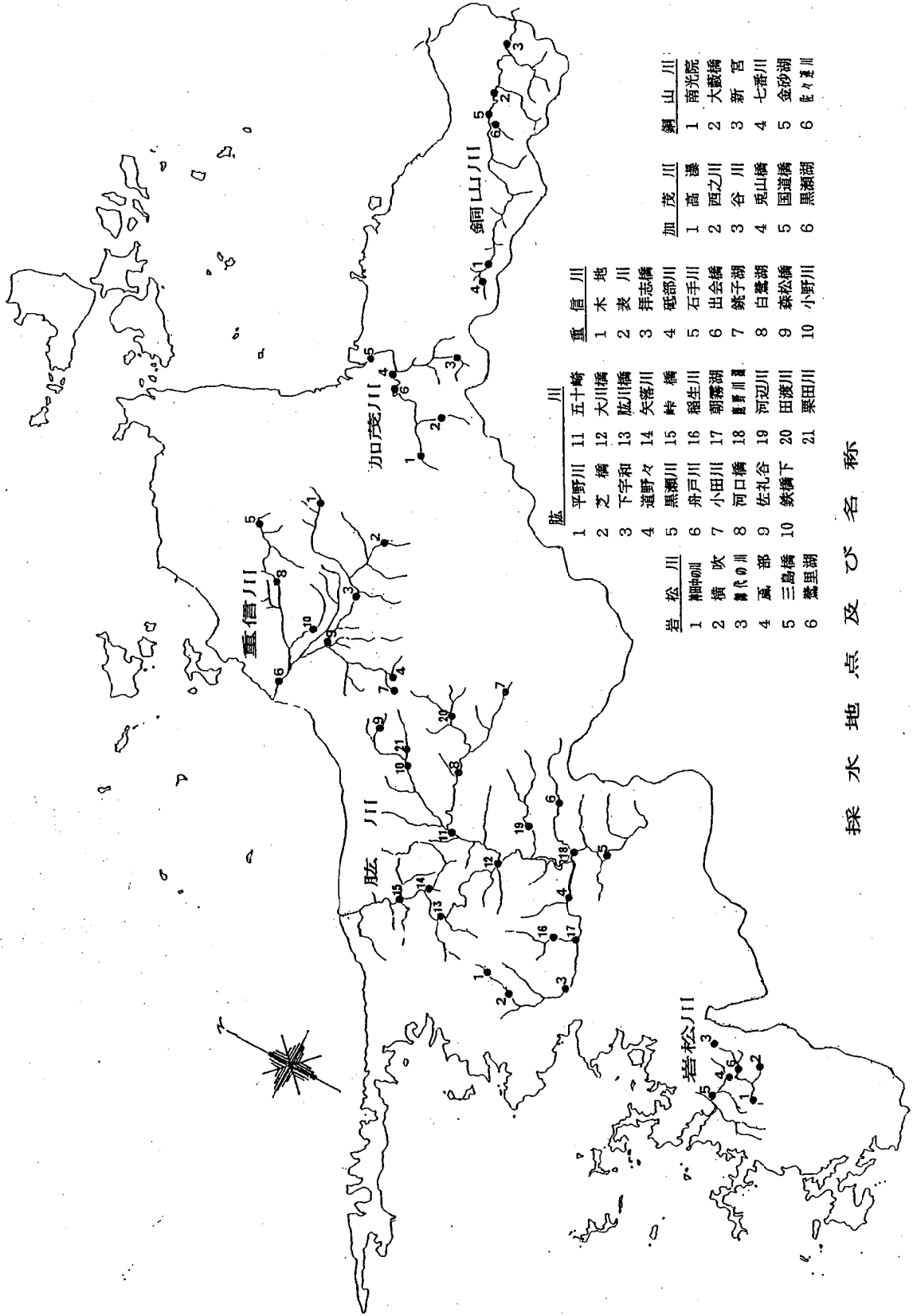
水系名	重 信 川										肱 川		
	木 地	表 川	拜志橋	鮎子湖	砥部川	森松橋	石手川	白鷺湖	出会橋	小野川	平野川	芝 橋	下宇和
気 温	16.1	16.6	18.9	18.6	17.7	17.7	14.9	15.8	18.2	18.3	16.6	20.1	25.8
水 温	11.7	11.4	16.8	15.9	12.6	17.8	12.0	17.8	17.9	18.9	13.2	16.7	16.5
流 量	0.59	0.30	3.34	—	0.43	5.73	0.97	—	4.46	0.75	0.07	0.22	2.82
pH	7.68 0.13	7.68 0.21	8.05 0.35	8.11 0.44	7.96 0.11	7.89 0.30	7.78 0.12	8.39 0.90	7.97 0.59	7.43 0.16	7.76 0.16	7.45 0.42	7.43 0.06
EC	91.8 7.6	79.1 7.5	139.4 21.1	93.2 8.5	117.6 19.8	181.0 12.9	86.5 14.2	120.0 6.8	223.8 35.5	266.5 20.9	89.3 10.4	120.7 11.8	118.3 5.5
Na	4.11 0.15	6.68 0.46	7.68 0.63	4.09 0.26	5.50 0.73	10.71 1.23	4.16 0.22	5.88 0.39	14.97 3.38	22.48 1.90	3.92 0.30	5.46 0.69	7.18 0.90
K	0.86 0.24	0.67 0.28	1.80 0.51	0.75 0.07	0.83 0.31	2.53 0.40	0.59 0.33	1.05 0.48	3.55 1.00	4.36 0.29	0.51 0.25	1.29 0.45	2.08 0.13
Ca	11.30 1.19	5.98 1.04	17.90 2.39	9.41 1.25	12.34 2.34	19.03 0.98	11.35 3.60	15.96 1.25	23.48 4.67	23.72 1.14	10.60 2.08	14.93 1.48	12.05 0.70
Mg	1.47 0.64	1.93 0.88	3.23 0.81	3.60 1.03	5.07 2.30	5.14 1.28	1.39 0.33	2.70 0.17	4.90 2.50	3.84 0.18	2.70 0.77	2.96 0.46	2.11 0.12
Cl	4.14 0.69	4.75 0.92	6.95 0.71	5.47 1.12	6.35 0.72	11.49 1.86	4.16 0.30	5.39 0.00	15.53 3.12	24.78 2.38	5.45 0.68	8.19 1.16	10.39 0.42
CO <sub>2</sub>	13.99 1.21	14.09 2.07	23.14 3.10	18.74 2.80	23.30 4.49	26.87 4.07	17.32 4.91	26.57 1.50	31.65 5.40	38.45 6.33	20.46 3.42	24.55 2.90	17.21 2.43
SO <sub>4</sub>	13.35 2.22	6.08 3.09	23.76 3.65	7.92 1.51	13.73 7.91	26.42 2.51	6.88 1.23	10.73 1.41	30.96 3.91	23.62 7.05	4.07 1.84	8.15 1.28	9.76 0.82
NO <sub>3</sub>	0.43 0.12	0.51 0.12	1.26 0.23	0.32 0.17	0.75 0.12	2.09 0.75	0.53 0.14	0.59 0.34	2.40 0.86	4.14 1.28	0.18 0.12	0.63 0.27	1.15 0.49
SiO <sub>2</sub>	10.99 1.90	15.93 2.62	14.78 2.48	8.06 1.77	12.18 2.00	12.39 2.13	13.25 1.68	10.31 1.90	12.62 1.62	14.04 1.86	10.56 1.38	9.97 1.33	9.32 1.19
T-Hard	34.5 3.3	22.9 2.3	58.0 7.1	38.3 5.8	51.4 13.1	68.8 7.8	32.5 8.2	51.0 2.5	78.8 8.8	75.1 3.6	37.5 5.9	49.7 4.6	38.8 1.6
KMnO <sub>4</sub>	1.9 0.5	3.7 1.7	3.5 1.1	4.6 1.4	2.7 1.0	4.3 1.0	2.6 0.7	5.4 2.1	5.8 1.1	9.5 1.6	3.0 1.2	3.4 1.5	5.6 2.8
Fe	0.020 0.031	0.050 0.047	0.065 0.038	0.034 0.014	0.044 0.035	0.065 0.030	0.042 0.040	0.023 0.010	0.136 0.069	0.147 0.003	0.149 0.126	0.154 0.107	0.150 0.112
Mn	0.001 未測	0.001 0.002	0.002 0.002	0.014 0.029	0.002 0.002	0.007 0.000	0.002 0.002	0.009 0.010	0.032 0.024	0.049 0.020	0.030 0.032	0.018 0.009	0.017 0.017
Zn	0.003 0.002	0.004 0.002	0.003 0.001	0.005 0.011	0.002 0.002	0.006 0.000	0.003 0.002	0.009 0.010	0.013 0.012	0.013 0.000	0.004 0.003	0.007 0.007	0.012 0.013
Cu	0.001 0.001	0.003 未測	0.001 0.001	0.001 0.001	0.001 0.001	0.002 0.000	0.001 0.001	0.002 0.000	0.002 0.001	0.004 0.000	0.001 0.001	0.002 0.001	0.003 0.002
F	0.10未測	0.10未測	0.10未測	0.10未測	0.10未測	0.10未測	0.21 0.04	0.17 0.02	0.15 0.09	0.44 0.03	0.10未測	0.10未測	0.10未測
T-P	0.007 0.002	0.011 0.004	0.042 0.033	0.006 0.002	0.014 0.006	0.073 0.030	0.007 0.004	0.028 0.020	0.251 0.119	0.547 0.150	0.020 0.008	0.042 0.030	0.060 0.011
PO <sub>4</sub> -P	0.006 0.002	0.010 0.003	0.033 0.031	0.003 0.002	0.011 0.003	0.049 0.010	0.005 0.003	0.010 0.000	0.179 0.066	0.376 0.050	0.016 0.007	0.034 0.027	0.033 0.009
T-N	0.63 0.30	0.61 0.23	1.32 0.21	0.50 0.16	0.77 0.20	2.45 0.65	0.66 0.22	0.79 0.14	3.33 1.32	6.14 1.91	0.30 0.14	0.78 0.22	1.33 0.52
NH <sub>4</sub> -N	0.10未測	0.10未測	0.10未測	0.10未測	0.10未測	0.10未測	0.10未測	0.10未測	0.60 0.24	1.84 1.22	0.10未測	0.10未測	0.10未測
MBAS	0.01未測	0.01未測	0.01未測	0.01未測	0.01未測	0.03 0.06	0.01未測	0.01未測	0.22 0.25	1.00 0.44	0.01未測	0.01未測	0.04 0.03
SS	0.3 0.2	1.7 1.5	3.5 1.5	1.5 1.1	1.1 0.8	3.7 2.9	1.2 1.2	5.1 3.7	7.3 7.7	5.5 2.2	4.6 4.5	5.1 3.6	13.9 14.5
BOD	0.5	0.1	0.6	1.0	0.3	1.2	0.8	2.1	2.1	13.2	0.1	0.6	0.8
M-FC	0	78	360	0	10	130	4	0	170	3200	190	900	420

表1-3 水質試験結果表

水系名	肱 川												
	稻生川	朝霧湖	道野々	黒瀬川	舟戸川	鹿野川	河辺川	大川橋	肱川橋	矢落橋	峠 橋	佐村谷	中 山
気 温	23.6	20.6	23.4	22.3	21.7	20.9	18.3	21.2	21.3	18.8	19.5	18.2	19.9
水 温	15.1	18.0	18.7	17.0	16.4	16.9	14.7	16.6	16.8	14.9	16.9	12.8	15.0
流 量	1.29	—	3.55	1.95	0.83	—	1.01	12.54	12.60	1.23	13.41	0.08	2.13
pH	8.22 0.55	8.20 0.91	8.40 0.35	8.38 0.36	7.44 2.22	8.68 0.72	8.31 0.33	7.95 0.27	7.80 0.19	7.64 0.38	7.77 0.27	7.71 0.24	7.64 0.20
EC	81.0 9.3	97.4 4.9	108.7 9.2	123.9 15.0	141.9 16.9	116.3 6.8	126.0 18.3	122.8 10.1	123.9 13.0	131.0 14.1	116.2 11.9	173.8 21.8	83.1 9.4
Na	4.30 0.27	5.30 0.41	6.29 0.75	5.71 0.56	5.55 0.99	5.53 0.52	5.32 0.86	5.41 0.63	5.41 0.49	4.79 0.37	6.10 0.63	4.28 0.32	8.54 1.55
K	0.77 0.08	1.55 0.23	1.79 0.36	1.16 0.36	0.80 0.19	1.18 0.28	0.77 0.14	1.05 0.23	1.26 0.27	0.86 0.31	1.32 0.31	0.67 0.08	1.43 0.60
Ca	10.73 0.64	11.61 1.11	12.32 1.63	16.94 2.05	20.81 3.00	14.79 0.28	18.01 1.50	16.11 2.13	15.24 4.50	15.67 1.19	15.68 1.64	11.83 1.24	18.83 2.22
Mg	1.22 0.30	1.70 0.26	1.95 0.42	2.28 0.49	2.70 0.65	2.23 0.22	3.09 0.26	3.20 0.47	3.08 0.46	4.64 0.46	3.77 0.63	4.53 0.54	5.70 0.71
Cl	5.25 0.52	7.73 0.59	7.87 0.53	5.77 0.38	5.65 0.46	6.59 0.61	6.10 0.51	6.65 0.71	7.27 0.65	7.60 0.57	7.84 0.91	7.39 0.56	12.07 2.01
CO <sub>3</sub>	16.87 0.53	17.56 0.86	18.87 1.99	27.63 4.17	32.33 4.71	24.06 0.68	30.23 3.03	26.38 3.90	23.82 2.88	28.00 2.18	25.67 2.74	12.93 2.20	26.51 5.07
SO <sub>4</sub>	5.05 1.49	6.66 0.77	9.07 1.30	9.06 1.49	12.08 3.37	7.19 1.53	9.08 2.75	9.95 2.01	10.55 1.56	8.51 1.18	12.22 1.72	17.65 1.88	20.97 1.22
NO <sub>3</sub>	0.37 0.17	0.58 0.28	0.90 0.29	0.51 0.21	0.49 0.21	0.64 0.37	0.50 0.19	0.75 0.27	0.97 0.15	1.07 0.22	0.99 0.20	2.22 0.27	2.35 0.37
SiO <sub>2</sub>	10.41 1.68	7.53 1.89	9.08 1.71	10.07 1.85	10.67 2.29	7.30 1.95	8.91 1.09	9.79 2.20	10.03 2.02	11.65 2.43	10.42 1.92	11.45 1.77	11.40 1.65
T-Hard	31.8 1.1	36.0 2.2	38.8 4.1	52.2 5.5	62.8 7.7	46.1 1.4	56.5 3.9	53.0 5.4	50.7 5.7	58.2 3.5	54.7 5.0	48.2 3.8	70.6 7.0
KMnO <sub>4</sub>	2.2 0.6	4.0 1.1	4.3 1.3	2.9 1.1	2.6 0.9	4.3 0.9	2.4 1.0	3.0 0.9	3.0 1.0	2.7 0.9	3.4 1.3	2.0 0.3	2.5 0.5
Fe	0.072 0.060	0.082 0.078	0.089 0.048	0.049 0.042	0.038 0.036	0.075 0.075	0.045 0.038	0.085 0.080	0.107 0.103	0.134 0.136	0.213 0.215	0.029 0.027	0.140 0.215
Mn	0.003 0.003	0.012 0.007	0.013 0.012	0.005 0.004	0.003 0.004	0.006 0.006	0.002 0.002	0.012 0.022	0.008 0.008	0.011 0.010	0.025 0.028	0.001 0.001	0.007 0.005
Zn	0.009 0.010	0.006 0.004	0.007 0.006	0.004 0.006	0.007 0.006	0.013 0.017	0.008 0.009	0.007 0.013	0.006 0.005	0.004 0.003	0.006 0.007	0.018 0.026	0.007 0.005
Cu	0.002 0.002	0.003 0.003	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.001	0.001 0.000	0.002 0.002	0.002 0.002	0.002 0.002	0.001 0.001	0.002 0.003	0.004 0.002	0.003 0.003
F	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満
T-P	0.021 0.007	0.028 0.013	0.038 0.014	0.022 0.006	0.015 0.006	0.029 0.005	0.016 0.004	0.020 0.007	0.019 0.007	0.047 0.011	0.031 0.009	0.032 0.012	0.030 0.010
PO <sub>4</sub> -P	0.016 0.004	0.008 0.004	0.024 0.012	0.017 0.006	0.011 0.004	0.012 0.004	0.010 0.004	0.010 0.006	0.012 0.005	0.041 0.008	0.021 0.007	0.030 0.012	0.025 0.010
T-N	0.59 0.23	0.79 0.19	1.04 0.30	0.56 0.20	0.54 0.19	0.78 0.25	0.65 0.16	1.01 0.17	1.01 0.14	1.17 0.21	1.08 0.17	2.33 0.42	2.48 0.27
NH <sub>4</sub> -N	0.10未満	0.13 0.04	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満
MBAS	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満
SS	5.3 5.5	5.3 3.5	4.3 3.3	2.5 3.1	1.1 1.2	5.5 3.3	1.8 1.4	4.4 3.7	6.1 8.3	2.9 2.9	5.9 5.8	1.7 2.1	3.5 0.8
BOD	0.3	2.7	1.3	0.5	0.1	2.1	0.5	0.4	0.4	0.1	0.4	0.6	0.8
M-FC	50	0	50	40	22	94	46	56	180	2900	3000	4	600

表1-4 水質試験結果表

水系名	肱 川				岩 松 川					
	小田川	河口橋	田渡川	五十崎	新代の川	鷺里湖	横 吹	中の川	蔵 部	三島橋
気 温	19.0	21.9	21.5	21.2	17.6	16.8	16.9	19.2	21.1	21.6
水 温	11.8	14.9	14.0	16.6	14.7	17.5	12.6	14.6	17.2	19.5
流 量	0.23	4.00	0.91	8.29	0.74	—	0.69	0.48	2.79	3.01
pH	8.02 0.16	8.41 0.35	7.94 0.30	8.26 0.43	7.41 0.16	7.42 0.95	7.37 0.40	7.40 0.30	7.06 0.17	7.56 0.52
EC	108.3 11.5	129.3 14.9	120.1 16.8	140.3 16.3	50.3 14.3	58.0 5.6	47.1 5.9	62.8 8.8	63.5 9.0	83.1 9.4
Na	2.70 0.16	4.29 0.43	5.04 0.73	5.62 0.71	4.75 0.33	4.78 0.12	4.74 0.63	5.84 0.55	5.50 0.72	6.01 0.31
K	0.55 0.08	0.81 0.11	0.80 0.13	0.98 0.21	0.64 0.08	0.65 0.02	0.74 0.21	0.79 0.10	0.83 0.17	1.05 0.19
Ca	15.09 1.44	15.49 2.28	13.04 2.51	16.88 3.26	4.29 1.83	5.00 1.69	2.18 0.93	4.21 1.91	5.29 2.04	6.79 1.50
Mg	2.63 0.78	3.81 1.29	3.76 0.63	3.84 0.74	1.21 0.42	1.35 0.39	1.38 0.80	1.65 0.51	1.51 0.50	1.98 0.52
Cl	3.89 0.59	5.78 0.89	5.71 0.32	7.47 1.33	5.11 0.55	6.52 1.52	5.60 0.50	6.09 0.82	5.93 0.82	6.70 0.68
CO <sub>3</sub>	22.15 2.12	26.27 4.94	20.14 4.75	26.50 4.13	8.20 2.41	8.46 3.56	5.77 0.92	8.83 1.65	9.89 3.21	12.24 1.87
SO <sub>4</sub>	10.00 2.23	9.50 1.79	14.82 6.43	14.18 2.01	5.15 2.02	5.43 1.80	3.83 2.63	6.59 2.03	6.61 1.89	8.03 1.28
NO <sub>3</sub>	0.42 0.09	0.64 0.15	1.02 0.57	1.02 0.29	0.28 0.06	0.16 0.06	0.38 0.10	0.27 0.06	0.36 0.12	0.49 0.20
SiO <sub>2</sub>	10.13 1.78	8.13 0.86	10.79 1.57	10.85 1.61	12.58 1.90	10.55 0.67	13.07 2.29	14.99 2.62	12.57 2.14	12.44 2.55
T-Hard	48.5 4.7	54.4 7.6	48.5 7.8	55.9 13.2	14.7 1.8	18.5 5.7	11.0 2.3	17.3 4.3	18.5 4.2	24.7 3.4
KMnO <sub>4</sub>	2.0 0.5	2.2 0.4	2.4 0.4	2.6 0.5	2.3 1.0	3.6 0.9	2.4 0.9	3.0 1.9	2.4 0.8	3.1 1.6
Fe	0.029 0.029	0.018 0.010	0.044 0.023	0.048 0.031	0.017 0.010	0.019 0.009	0.028 0.017	0.021 0.012	0.030 0.023	0.207 0.266
Mn	0.001 0.002	0.002 0.001	0.013 0.009	0.005 0.004	0.001 精	0.001 0.002	0.001 0.001	0.001 0.001	0.002 0.002	0.011 0.011
Zn	0.003 0.002	0.003 0.001	0.009 0.006	0.007 0.008	0.008 0.012	0.012 0.015	0.006 0.010	0.009 0.016	0.005 0.006	0.008 0.013
Cu	0.001 0.002	0.003 0.002	0.019 0.010	0.003 0.001	0.001 精	0.002 0.002	0.001 精	0.002 0.003	0.001 精	0.001 0.001
F	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満
T-P	0.011 0.003	0.017 0.004	0.018 0.003	0.021 0.006	0.007 0.002	0.007 0.003	0.008 0.004	0.011 0.004	0.009 0.007	0.022 0.014
PO <sub>4</sub> -P	0.009 0.003	0.010 0.006	0.011 0.005	0.014 0.006	0.005 0.002	0.003 0.002	0.005 0.003	0.008 0.004	0.005 0.005	0.009 0.006
T-N	0.45 0.10	0.68 0.18	1.13 0.46	1.15 0.39	0.36 0.10	0.27 0.14	0.44 0.10	0.48 0.26	0.51 0.27	0.70 0.27
NH <sub>4</sub> -N	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満	0.10未満
MBAS	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.01未満
SS	2.3 1.6	3.7 3.4	2.1 1.3	3.1 2.4	0.3 0.3	5.6 5.1	1.4 1.7	0.7 0.5	1.0 1.1	12.8 11.9
BOD	0.2	0.3	0.2	0.5	0.1	0.5	0.1	0.2	0.6	0.6
M-FC	98	12	4	80	18	0	160	220	200	2300



- |   |     |        |        |        |        |        |        |
|---|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 岩 | 松川  | 1 細川   | 2 横吹   | 3 舞代川  | 4 風部   | 5 三島橋  | 6 鷺里湖  |
| 重 | 信川  | 1 平野川  | 2 芝橋   | 3 下字和  | 4 道野々  | 5 黒瀬川  | 6 舟戸川  |
| 加 | 茂川  | 7 小田川  | 8 河口橋  | 9 佐礼谷  | 10 鉄橋下 | 11 黒瀬川 | 12 舟戸川 |
| 網 | 山川  | 13 鹿川橋 | 14 矢落川 | 15 峠   | 16 朝霧湖 | 17 朝霧湖 | 18 朝霧湖 |
| 1 | 南光院 | 19 河辺川 | 20 田渡川 | 21 粟田川 | 1 砥部川  | 2 石手川  | 3 出会橋  |
| 2 | 大蔵橋 | 4 白鷺湖  | 5 森松橋  | 6 小野川  | 7 銚子湖  | 8 白鷺湖  | 9 森松橋  |
| 3 | 新宮  | 1 高瀬   | 2 西之川  | 3 谷川   | 4 兔山橋  | 5 国道橋  | 6 黒瀬湖  |
| 4 | 七番川 | 1 高瀬   | 2 西之川  | 3 谷川   | 4 兔山橋  | 5 国道橋  | 6 黒瀬湖  |
| 5 | 金砂湖 | 1 高瀬   | 2 西之川  | 3 谷川   | 4 兔山橋  | 5 国道橋  | 6 黒瀬湖  |
| 6 | 北ノ川 | 1 高瀬   | 2 西之川  | 3 谷川   | 4 兔山橋  | 5 国道橋  | 6 黒瀬湖  |

採水地点及び名称

## めん類中のプロピレングリコールとエタノールの含有量

松浦 榮美\*1 関谷 安正 上田 規容子  
東 忠英 中島 庄一\*2 井上 博雄

### Content of Propylen Glycol and Ethanol in Noodles

Shigemi MATSUURA, Yasumasa SEKIYA, Kiyoko UEDA,  
Tadahide HIGASHI, Syoichii NAKAJIMA, Hiroo INOUYE

Propylen glycol (PG), the most common non-natural food additives in Japanese, is used in the noodles as the qualitative preservative. PG contents in the noodles were measured to investigate the proper application in July, the most increasing period in quantity used. Ethanol contents were surveyed too, as in recent years, ethanol was used for the bacteriostatic action.

The results are as follows:

- 1 PG was detected in 24 of 36 raw noodles (67%), and 19 of 47 boiled noodles (47%).
- 2 The average of PG content was 1.36% in the raw Chinese noodles, 1.49% in the raw buckwheat noodles and 1.56% in the raw Japanese noodles.
- 3 Ethanol was used by 4 producer in 20. The ratio of ethanol content in the raw noodles was from 0.23% to 1.17%.

Keywords: propylen glycol, ethanol, noodle

#### はじめに

プロピレングリコール(以下、「PG」という)は、使用基準が設定されてから8年が経過した。天然常在成分でない添加物の中で、PGの摂取量が最大であり、その寄与は生めん類の品質保持剤としての使用が大であることが分かっている<sup>1)</sup>。一方、添加物の摂取は、可能な限り低く抑えることが社会の要請である。松山中央保健所では、平成元年度の当初に、めん類製造業者に対し、添加物の適正使用の指導強化に努めた。その成果を把握するため、PGの最も使用量が多くなる時期である7月に分析調査した。また、静菌効果を期待してエタノールを添加する業者があることからエタノールの含有量についても分析したので報告する。

#### 実験材料および方法

##### 1 試料

松山市内20業者が製造した生めん36製品、めでめん47製品、延べ83製品を試料とした。

##### 2 分析方法

###### 1) プロピレングリコール

食品衛生法では、水分30%未満の生めんを対象とする場合、使用基準は、水分30%として適用することとなっているので、PG含有量の補正値を求めるため、厚生省食品化学課長通知<sup>2)</sup>に従って水分含有量を求めた。PGの分析法は、衛生試験法に準拠し、ガスクロマトグラフィにより定量した。

###### 2) エタノール

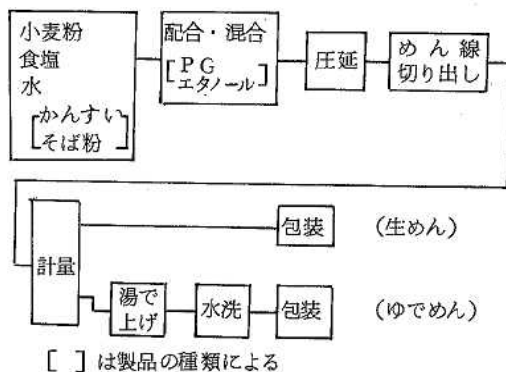
エタノールの分析は、既報<sup>3)</sup>のとおり水蒸気留により、試験溶液を調整し、ガスクロマトグラフィにより定量した。

愛媛県立衛生研究所 松山市三番町8丁目234

\*1 現愛媛県保健環境部薬務課

\*2 現愛媛県立中央病院





[ ] は製品の種類による

図1 めん類製造工程の概要

### 3) めん類の製造工程

めん類の製造工程の概要は、図1のとおりである。

## 結果および考察

### 1 水分含有量

生めん中の水分含有量は、表1のとおりであり、中華そば22件のうち15件(68%)日本そば11件(100%)すべて、うどん3件のうち2件(67%)は、水分含有量30%未満の製品であり、PG含有量を求めるには、試料の約8割は水分補正が必要であった。

表1 生めん中の水分含有量

試料	試料数	最小~最大 (%)	平均 (%)	標準偏差 (%)
中華そば	22	19.3~35.5	28.6	2.97
日本そば	11	11.0~29.4	25.4	4.66
うどん	3	26.0~30.8	28.3	1.96

### 2 プロピレングリコール

#### 1) 生めん

生めん中のPG含有量は、表2のとおり試料36件のうち24件(67%)から検出された。PGの使用0.6%以上の場合のみ品質保持剤としての使い方<sup>4)</sup>とみなせると言われているが0.6%以下の試料が3件あり、うち2件は製造時のコンタミネーション(≤0.1%のもの)によるものであった。

PGを使用した生めん中の含有量を表3に示す。平均値は、中華そば1.36%、日本そば1.49%であり、中華そばのパラツキが大きかった。使用基準2%を越えたものはなく、包装されたものにはすべてPG使用の表示がなされていた。

表2 生めん中のPG含有量濃度分布

試料	試料数	濃度分布 <sup>*1</sup> (%)					
		ND <sup>*2</sup>	≤0.1	≤0.6	≤1.2	≤1.8	≤2.0
中華そば	22	8	1	2	10	1	
日本そば	11	3	1	1	5	1	
うどん	3	1	1			1	
計	36	12	2	1	3	16	2

\*1 水分30%未満の製品は、水分30%補正值

\*2 ND=検出されず(検出限界0.01%)

表3 生めん中のPG含有量の最小,最大,平均値 (PGを使用しているもののみ)

試料	試料数	最小~最大 (%)	平均 (%)	標準偏差 (%)
中華そば	14	0.37~1.82	1.36	0.418
日本そば	7	1.09~1.84	1.49	0.238
うどん	1	1.56	1.56	—

#### 2) ゆでめん

ゆでめん中のPG含有量は、表4のとおりであり、試料47件のうち19件(40%)から検出された。

ゆでめん中の含有量は表5に示す。平均値は、中華そば0.34%、日本そば0.22%、うどん0.16%であった。

含有量は使用基準0.6%を越えるものはなかったが相当のパラツキがみられた。調査によると、①PG濃度の低いものは製造時のコンタミネーション②生めん製造の際(図1)のPG濃度の違い③生めん製造の濃度がほぼ同じであっても、湯で上げ水洗の工程(図1)の違い等に起因すると考えられた。

表4 ゆでめん中のPG含有量濃度分布

試料	試料数	濃度分布 (%)			
		ND <sup>*1</sup>	≤0.2	≤0.4	≤0.6
中華そば	21	9	5	1	6
日本そば	11	6	4		1
うどん	15	13	1	1	
計	47	28	10	2	7

\*1 ND=検出されず(検出限界0.01%)

表5 ゆでめん中のPG含有量の最小,最大,平均値 (PGを含有しているもののみ)

試料	試料数	最小~最大 (%)	平均 (%)	標準偏差 (%)
中華そば	14	0.02~0.53	0.34	0.208
日本そば	5	0.05~0.56	0.22	0.180
うどん	2	0.11~0.21	0.16	0.050

### 3 エタノールの使用状況

エタノールは、20 製造業者のうち4業者のみが使用していた。エタノール含有製品は、生めん12 試料、ゆでめん4 試料であった。生めん中の含有量は0.23~1.17%で、その分布を表6に示す。ゆでめん中の含有量は0.01~0.08%と極微量であったがこれは、配合・混合から計量までの製造ラインが生めんとゆでめんは同じであるが、ゆでめんは「湯で上げ」「水洗」工程が加わることにより溶出したものと考えられる。勿論、製造者においてもこの濃度での日持ちの効果を期待していない。

### 4 プロピレングリコールとエタノール使用の関係

PGとエタノールは、両者の併用により保存効果が増加すると言われているが<sup>5)</sup>、表7のとおり併用している検体は少なく、4件のみであり、20業者のうち2業者のみであった。

表6 生めん中のエタノール含有量の分布

試料	ND	≤0.5	≤1.0	≤1.5
中華そば	13	2	2	5
日本そば	9		2 (1は茶そば)	
うどん	2	1		
計	24	3	4	5

### まとめ

- 1 生めん 36 件のうち28件 (78%) は水分含有量が30%未満であり、食品衛生法の使用基準を適用するためには、水分補正が必要であった。
- 2 生めんにあつては、試料36件のうち24件 (67%) からPGが検出され、平均値は、中華そば1.36%、日本そば1.49%、うどん1.56%であった。使用基準を越えるものはなかった。

3 ゆでめんにあつては、試料47件のうち19件 (40%) からPGが検出され、平均値は、中華そば0.34%、日本そば0.22%、うどん0.16%であった。使用基準0.6%を越えるものはなかった。

4 エタノールは、20 製造業者のうち4業者が使用していた。生めん中の含有量は0.23~1.17%であった。ゆでめんから0.01~0.08%と微量検出されたが、これはエタノール入り生めんを、「湯で上げ」・「水洗」工程が、エタノール含有量を減少させるためである。

5 PGとエタノールを併用した製品は4件で、調査対象20業者のうち、2業者のみであった。

なお、製造業者の技術向上および品質管理のため、保健所を通じ個々の測定値を製造業者にフィードバックし、指導した。

本調査の試料の入手等につき、松山中央保健所の仲井哲也、内藤俊行の両氏の協力を得た。

本報告の要旨は、第35回四国公衆衛生学会で発表した。

### 文献

- 1) 伊藤誉志男：日本人の食品添加物の1人1日摂取量実態調査研究，食品衛生研究，**38**，41~79，1988
- 2) 厚生省食品化学課長通知：プロピレングリコール及び天然着色料の使用基準について（環食化第32号）1981
- 3) 松浦榮美他：加工食品中のエタノールと食塩の含有量について，四国公衛誌，**34**，215~218，1988
- 4) 丹治敏英：プロピレングリコールの使用基準設定等について，食品衛生研究，**31**，21~27，1981
- 5) 永瀬昇他：生中華めんの保存性及びばすプロピレングリコールとエタノールの併用効果と温度管理について，食品衛生研究，**37**，67~72，1987