

秋田県に於けるヘルペスウイルス群の血清疫学的観察

特に都市及びその近郊部と山村に於ける
ウイルス伝播の相異を中心として

秋田県立中央病院中央検査部微生物検査科

秋田県衛生科学研究所

須 藤 恒 久

秋田県立中央病院中央検査部微生物検査科

森 田 盛 大

東北大学歯学部微生物学教室

日 沼 頼 夫

東北大学医学部細菌学教室

石 田 名 香 雄

緒 言

病気そのものとしては比較的単純であるか又は、不顕性感染の形が多いためにさほど重要視されなかつたヘルペス群ウイルスは、潜伏感染・垂直伝染と言ふ本質的問題で漸く重要視されて来つた。所が最近に至り、ガン或は、白血病の原因に関連して更に重要なウイルス群として注目されるようになって来た。即ち、アフリカに風土病的に存在する Burkitt 淋巴腫から見出されたEBウイルスはその形態がヘルペス群ウイルスの特色に一致することが判り、しかもそのEBウイルスは、所謂伝染性単核症の病原ウイルスでもあらうと考えられるようになつて来たのである。

又、一方ではヒト白血病細胞を培養し、電子顕微鏡的観察の結果、同じような形態のウイルスが認められ、更には正常人の末梢白血球の培養細胞

の中にもそのようなウイルス様粒子が認められるようになつた。

このように未知のヘルペス様ウイルスが人の造血臓器の腫瘍と密接に関係しているらしいことが形態学的に判つて来たのである。この未知のヘルペス群ウイルスの一種であるEBウイルスと従来から知られている三種のヒトのヘルペス群ウイルス即ち、Herpes Simplex Virus(H. S. V)、水痘帯状疱疹ウイルスVaricella Zoster(V. Z. V)及び、Cytomegalo Virus(C. M. V)の血清抗体が人々の間にどのように分布しているかを知つておくことは、これら三種のウイルスの疫学的実態を知る上にも、又ガン及び白血病の研究にとつても必要なことであらうと考えて、今回のような調査を試みたわけである。

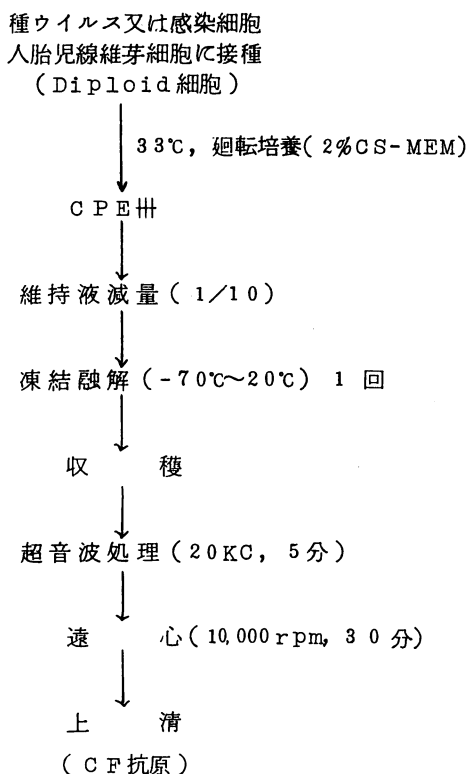
調査対象及び方法

秋田県内在住の健康人390名からPolio, 日本脳炎或は, インフルエンザの疫学調査の目的で採取して, -20°C に保存しておいた血清をこの各種ヘルペス群ウイルスの抗体調査の対象とした。これを居住地区別に分けると, 都市部及び, その近郊在住者284名と極めて交通不便な山村(東成瀬村)在住者106名となる。

使用したウイルス抗原の内, H. S. V, V. Z. V は我々の処で分離した代表株を用いたが, EBVirus (EBV)は著者の一人日沼が確立した P₃HR-1細胞株を用いた⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾

抗体の測定方法は図1に示した如くであり, EB以外の各ウイルスをヒト線維芽細胞に増殖させ

図1 C F 抗原作製法

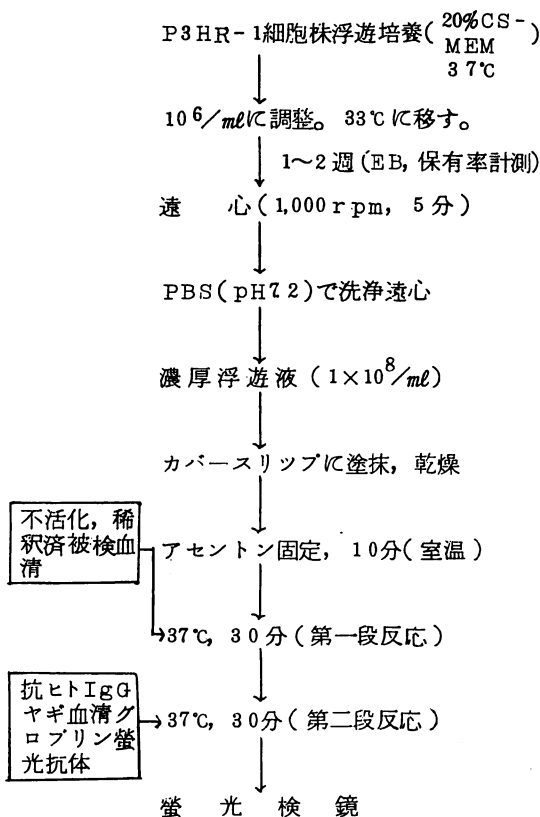


十分CPEが現われた後培養液の量を少なくしてから凍結融解して収穫した後, 超音波処理を行なった抗原を補体結合抗原(CF抗原)として使用した。CF抗体価測定は, マイクロタイターを用いた血清希釈8倍以上を示したものを抗体陽性とし, 各年齢群毎に抗体保有率を算出した。尚, 使用抗原は, 全て成人血清又は, 恢復期血清とBoxtirurationを行なった際の至適濃度の抗原を用いた。

EBVに対する抗体は, 蛍光抗体間接法によって測定し, 10倍希釈血清で蛍光陽性を示したものを抗体陽性とした。

蛍光抗体法の術式の概要は図2に示したようなものである。即ち, パキットリンパ腫樹立細胞系

図2 抗E・Bウイルス蛍光抗体測定方法



からのクローンによつて得られたP3HR-1細胞株を20%牛血清を加えた1-グルのMEM培地を用い37℃で培養する。これを1ml当り100万箇に調整してから33℃に1-2週間培養するとEBV保有細胞即ち、螢光陽性細胞が50%位になるのでこの時期に遠心して細胞を磷酸緩衝液(PBS)に1ml当り一億位の濃度に浮遊させ、これをカバースリッパに塗株して乾燥してから室温で10分間アセトンに入れて固定し抗原の標本とする。こうして出来た抗原標本に被検血清をのせ37℃に30分反応させてからPBSで洗い次

に抗ヒトγGヤギ血清グロブリン螢光抗体(Highland社製)で再び37℃30分反応させる。そして中等度400倍の倍率で螢光顕微鏡で観察するがこの方法¹³⁾の詳細については既に日沼が医時新報誌上に発表している通りである。

上記方法により測定した各種ヘルペス群抗体の年齢別保有率を県内地区別にも分けて算出して表1, 2, 及び図3, 4に示した。

表1 秋田県内都市部及び近郊在住者の各種ヘルペス群ウイルスに対する年齢別抗体保有率

ウイルス 及 方法	年令	0~1	2~3	4~5	6~9	10~ 12	13~ 15	16~ 19	20~ 29	30~ 39	40~ 49	50~
		H. S. V (CF)	被 検 数	12	20	15	37	35	20	24	45	42
	陽 性 数 (≥8)	0	7	4	21	19	12	18	35	34	18	15
	陽 性 率 %	0	35.0	26.7	56.8	54.4	60.0	75.0	77.9	81.0	94.6	100.0
V. Z. V (CF)	被 検 数	12	20	15	37	35	20	24	45	42	19	15
	陽 性 数 (≥8)	0	2	4	10	9	5	4	10	10	8	4
	陽 性 率 %	0	10.0	26.7	27.1	25.7	25.0	16.7	22.2	23.8	42.1	26.7
C. M. V (CF)	被 検 数	12	20	15	37	35	20	24	45	42	19	15
	陽 性 数 (≥8)	4	17	9	25	24	15	20	42	39	15	13
	陽 性 率 %	33.3	85.0	60.0	67.6	68.6	75.0	83.4	93.4	93.0	79.0	86.7
E. B. V (FI)	被 検 数	13	21	17	38	36	21	24	11	12		
	陽 性 数 (>10)	4	18	15	37	32	16	19	10	11		
	陽 性 率 %	30.8	85.6	87.2	97.4	89.0	76.2	79.2	91.0	91.7		

表2 東成瀬村在住者の各種ヘルペス群ウイルス
に対する抗体保有率

ウイルス (方法)	年齢	7-8	9-10	11-12	13-14	15-16	20-
		被検数	18	19	18	19	9
H.S.V (CF)	陽性数 (≥ 8)	11	12	13	12	6	7
	陽性率%	61.2	63.3	72.2	63.2	66.7	70.0
	被検数	18	19	18	19	9	10
V.Z.V (CF)	陽性数 (≥ 8)	3	10	6	5	2	1
	陽性率%	16.7	52.6	33.3	26.3	22.2	10.0
	被検数	17	18	16	14	8	5
C.M.V (CF)	陽性数 (≥ 8)	0	0	0	0	0	0
	陽性率%	0	0	0	0	0	0
	被検数	15	22	11			2
E.B.V (FI)	陽性数 (>10)	15	22	11			2
	陽性率%	100.0	100.0	100.0			100.0

図3 秋田県内都市部及び近郊在住者の各種ヘルペス群
ウイルスに対する年齢別抗体保有率
(但し、本図は4種類全ての検査をされた人員について集計した)

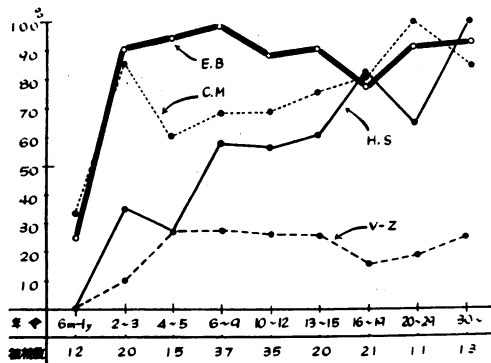
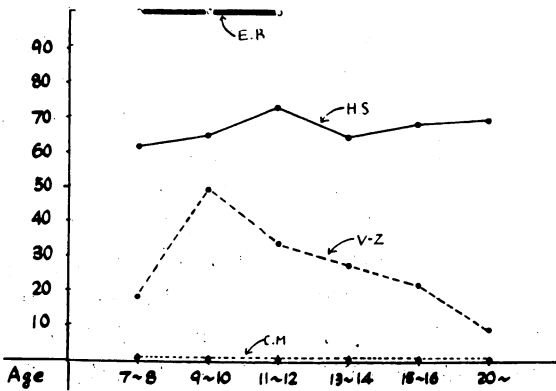


図4 東成瀬村在住者の各種ヘルペス群ウイルス
に対する抗体保有率



先ずHSVについてみると都市部では6ヶ月~1年児では陽性者がなく2~3才頃から抗体陽性者があらわれ出して年令の増加と共に保有率が増加して居り、20才迄に80%程度の陽性率に達し、50才以上では100%を示して居る。一方、交通不便な山村での状態は年少者の血清がないので正しい比較は出来ないが、小学生から20才以上迄でみると、殆んど都市部と同じ程度の保有率であつた。このHSVに対する抗体保有率は、一般に社会環境の悪い、即ち、衛生状態の悪い或は、人口稠密な処程高いとされている。英国のSmith¹⁴⁾らは彼らの1,000余名に及び調査に於てそれ迄の他の成績と比較して述べて居る。

今回の我々の調査で得られた結果からは、人口の密度とか、交通の便、不便と言うものは少なくともHSVの伝播に関しては全く影響がないと言えると思われ、吉野らの1962年東京の住民についての報告¹⁵⁾と大差がない。尚、このHSVのCF抗体は、顔面皮膚などに発疹がみられるくりかえし罹患の例で調べても発病時と恢復期との間には

全く差がみられないのである。即ち、CF抗体の測定では病原診断は行ない得ないのである。従つて皮膚の発疹が带状疱疹か、単純疱疹か、又は、他の原因による水泡かの診断に迷うような症例を臨床家が正しく診断したいと希望する場合、我々は、直接病原ウイルスの分離を行なつて居る。もし発疹がHSVによるものであると新しい水泡であれば、Verob細胞を用いて分離の翌日にも判定することが出来る。

同一症例で長期にわたつて追求した例がないので一概には言い切れないのが、CF抗体は、各人殆んど一定のレベルを長期にわたつて保持するものではなからうかと考えられPaul Gerber¹⁷⁾によれば10年間差がなかつたと言う。ただし、徳丸¹⁸⁾によれば、IgAはくりかえしの発症期と潜伏期間中では差があると述べて居り、IgAの減少がくりかえし罹患の原因であるとしている。

次にVZV抗体であるが、これは現在の処、中和抗体の測定は一般的には殆んど出来ないのでCFが殆んど唯一の抗体測定法である。然し乍ら、

以前は患者の水疱内容を抗原として行なわれていたのであるが、最近ヒト胎児線維芽細胞によつてウイルスを増殖させ、抗原とする方法が開発されたので容易に抗体測定が出来るようになった。

このVZV抗体保有率をみると図3) 4)の如くであり60%~50%の保有率である。この低い陽性率は殆んど一生に一度は、水痘に罹患すると言ふ臨床疫学的事実と、更に水痘又は、带状疱疹症例のペア血清によるCF抗体の推移を考えあわせると、このウイルスの抗体価は最初の水痘発病によつて、無から有に変わるが、年月と共に低下して遂には大部分の人が認め得ない迄に低下してしまう。然し乍ら、成人になつてから何らかの原因で带状疱疹として発病した際、再びCF抗体価を認め得るようになるものと考えられる。従つて成人にみられる10-20%の抗体陽性率は最近带状疱疹に息罹したものと少数の水痘発病時の抗体を保有しているものが加算されているものと想われる。VZVとHSVの間には共通抗原性があるとされているがそのためにみかけ上VZVの抗体が陽性を示しているものではないであろう。Ross¹⁹⁾らは、水痘及び、带状疱疹患者についてHSV及び、VZVについて抗体を調べ、水痘で48%、带状疱疹で26%にHSV抗体の有意上昇を認めたことからHSVとVZV間に共通抗原性があるとして居る。しかしHSV罹患例についての調査は行なつて居らず、HSV罹患でVZV抗体が変動するか否かはみていない。

我々が仙台通信病院皮膚科の症例について、両ウイルスの抗体を調べた際には、CFでの共通抗原性をみとめなかつた。²⁰⁾然し乍ら、一方白血病患者の皮膚に発生した巨大な水疱から、ウイルス分離以前に水疱内容細胞をHSV免疫家兎血清ラベル蛍光抗体で直接染色を行ない、明らかな特異蛍光を認めたことからHSV感染症と考えたところVero細胞でHSVは分離されず、VZVがDiploid Cell²¹⁾で分離されたと言ふ経験をもつて居る。こうした带状疱疹の発病原因については、免疫低下時の再感染であるとするものと潜伏感染ウイルス²²⁾の何らかの誘因による再活動であるとするものがあるがまだ何れとも決つていないのが現

状である。

次にCMVについてみると、図3、4に示した如く、都市近郊の6ヶ月~1年児に於ては30%の抗体保有率であり、しかも、急速に上昇して2~3才ですでに85%の保有率に達し、4~5才に於てやや低下して居るが、小学生から成人迄70~90%の保有率であつた。然し乍ら、きわめて交通不便なこの一山村では、小・中学生及び5名の教職員の全員に8倍以上の抗体価保有者がなかつた。このことは後で、EBウイルスの如て述べる如く100%の保有率と全く対照的である。この都市部と山村での抗体保有状況の相異はCMVの伝染形式を考える上からきわめて興味ある点である。即ち、沼崎らの考えによれば²³⁾一垂直感染により母体から胎児に入つたCMVは、出生後の或る時期、即ち唾液腺の発達する5~6ヶ月以後体内で急速に増殖する。そのため抗体も産生される。従つて外からの感染を受けないような環境の乳児でも抗体を保有するようになるので、非常に高率な保有率となる。少数の母体内での感染を受けなかつたもののみが後で水平感染を受けるので、結局は、成人にいたる迄に100%に達するのであると言ふわけである。然し乍ら、東成瀬村でCMV抗体保有率0%と言ふことは如何説明すべきか、更に検討を要する処である。

次に問題のEBVの抗体保有率であるが、図3、4に示した如く、その保有率がCMVの場合みられたように乳幼児にすでに80%の保有率に達して居り、年齢群毎に多少の変動はあるが、80~100%の保有率であつた。山村の小・中学生でみると実に100%保有率を示して居た。このことはきわめて重要である。即ち、生後2~3才迄の間に罹る明らかなウイルス病でこのように高度の伝染性を示すウイルスが他にあるか。もしあつたとすればどのような病気として現われて来るかと言ふことである。この点について我々は、このような山村に対して一般のウイルスはどのように伝播しているであろうかを以前に調査し、昭和43年第16回ウイルス学会で発表した。²⁴⁾即ち、明らかに周期的な流行を示すものの中には永年にわたつてこのような山村には侵入せず、又、一度侵入

すると感受性のある個体はすべて罹患すると言う事実があるのである。その例として先に同じ対象について調べた風疹と麻疹の抗体保有率を考えると風疹ウイルスは、過去15年間この村に入っていないことが明らかにされたが、より伝播力の強い麻疹ウイルスには殆んど全員罹患歴のあることが血清学的に証明された。又、この山村では極めて激烈なインフルエンザが流行したことがある。即ち、1967年4月、部落の全戸に患者が出るというひどい流行であつた。しかもその年に秋田県内でA₂型が流行したのはこの村だけであり、他には全く波及しなかつたのである。このように一般には潜伏感染がなく、明らかな水平感染が主流をなすウイルスでは都市部と山村での抗体の分布が全く異なることがあるのである。EBVに対する抗体の保有率が麻疹と同じ保有率100%に近く、しかも乳幼児でも80%を示すことからみるとこのウイルスには、垂直伝染があると考えざるを得ない。最近Paul Gerber¹⁷⁾同じことを述べている。当然問題としてEBVと他のヘルペス群ウイルスとの共通抗原性がとりあげられるのであるが、現在の処共通抗原性はないとされて居り、我々のみとめた抗体は、EBVのみに対する抗体であると考えてよからう。この高い陽性率と最近Evans²⁸⁾らによつて発表されたアメリカ大学生は、入学時26%のみが抗体陽性を示し74%の陰性者の内14.9%が在学4年間の間に伝染性単核症になつたと言う報告やHenle²⁹⁾等の80%陽性になるのは青年期であると言うことなどを比較すれば、我国でのこのEBVの伝播は極めて高度であることが判るのである。我国では殆んど伝染性単核症をみないことと高度のEBV抗体保有率との間には当然、因果関係があると考えられるが、何故外国と我国との間にこのような差異があるのか又、我国では果して不顕性や潜伏感染の以外に何か別の形の病気があるのか更にはこのウイルスと白血病やガンとの関係などについて究明されて行くことを期待するものである。

結 論

秋田県内在住健康者390名につきヒトのヘルペス群ウイルスに対する保有状況を調査した。

即ち、HSV、VZV及びCMVについてはCFを用い、EBVについては蛍光抗体法によつて測定し年齢別及び、居住地区別に比較した。HSV及びVZVについては、過去に於て我国及び諸外国に於て得られた成績と大差がなく、交通の不便、人口の稠密度は関係ない如くであつた。しかし、CMVについては、都市部では高率の保有率を示したのに対して一山村では保有者がなく極めて対照的であつた。EBVについては都市部、山村部共極めて高率な保有率を示し、本ウイルスの我国に於ける本態究明について若干の考察を加えた。

本稿の概要は第43回日本伝染病学会シンポジウム「ヘルペス群ウイルス感染症」に於て発表した。

尚、本研究の一部は秋田県立中央病院医学研究費によつた。

文 献

- 1) M. A. Epstein & Y. M. Barr, Lancet: 1, 252, 1964.
- 2) M. A. Epstein et al., Lancet: 1, 702, 1964
- 3) G. Henle, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, : 59, 94, 1968
- 4) J. C. Niederman et al., J. A. M. A. : 203, 139, 1968.
- 5) Volker Diehl et al., J. Virology: 2, 663, 1968.
- 6) H. L. Moses et al., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. : 60, 489, 1968
- 7) M. V. Viola et al., New Engl J. Med. : 277, 503, 1967.
- 8) 大里他 医学のあゆみ, 68, 504, 1969.

- 9) Y. Hinuma et al., J. Virology: 1, 1045, 1967.
- 10) Y. Hinuma et al., Cancer: 22, 1089, 1968.
- 11) 日沼, 医学のあゆみ 66, 19, 1968
- 12) J. L. Sever, J. Immunology.: 88, 320, 1962.
- 13) 日沼他, 日本医事新報 2312, 27, 昭43
- 14) I. W. Smith et al., J. Hygiene: 65, 395, 1967.
- 15) K. Yoshino et al., Jap. J. Med. Sci. Biol.: 15, 235, 1962.
- 16) 須藤他, 秋県医誌, 5, 20, 昭43.
- 17) P. Gerber & E. N. Posenblum, Proc. Soc. Exp. Biol. Med.: 128, 541, 1968.
- 18) T. Tokumaru, J. Immunology: 97, 248, 1966.
- 19) C. A. Ross et al., Lancet.: 2, 708, 1965.
- 20) 熊坂他, 第 回日本皮膚科学会東北地方会
- 21) 須藤他, 未発表データ.
- 22) G. Plummer, Prog. Med. Virol.: 9, 302, 1967.
- 23) 沼崎他, 日児誌 72, 1591, 昭43
- 24) 須藤他, ウイルス 18, 408, 昭43
- 25) 須藤他, 医学のあゆみ 64, 225, 昭43
- 26) 須藤他, 秋田衛研所報 12, 90, 昭43
- 27) 須藤他, 秋田衛研所報 12, 85, 昭43
- 28) A. S. Evans et al., New Engl. J. Med.: 279, 1121, 1968.

市販食品における着色料の衛生学的調査

理化学検査科 齋 藤 キ ミ
 高 山 和 子
 勝 又 貞 一

I まえがき

昭和22年12月食品衛生法の公布に伴い、飲食物の着色料として数多くのタール色素中24種が選定の上、法定色素として使用が認められ、更に昭和35年3月食品添加物公定書が作成されて、それ等の品質の規格基準が一層厳格に取扱われるようになった。その後、有害性に関し検討された結果10種が削除となり、現在ではレーキ色素を除くと14種が法定色素として認められている。然しこれ等14種の総てが絶対安全であるとは言いきれず、今後更に削除されるものもあるのではないかと考えられる。一方着色料の使用範囲は急激に広くなり、市販されている食品の殆ど総てが着色されていると言つても過言でないと思われる現状である。これ等市販食品に添加してある着色料について、実際の使用状況を衛生学の立場から検討する目的でこの調査を行つた。

II 検 体

最近の特徴としてビニール袋又はポリエチレン製容器に詰めて販売されている一般的菓子類を重点とし、更に日常の惣菜類と若干のジュースについて、比較的着色の目立つと思われるものを無作

意に購入したもので、ビニール袋詰菓子が36種、ビニール袋またはポリエチレン製容器入れ船類が37種、ビニール袋又はポリエチレン製容器入れ惣菜類が22種、びん詰ジュースが5種である。

III 試 験 法

着色料の抽出には毛糸による染色法を行い、分離、確認には濾紙クロマトグラフィーを用い、特殊なものについては更に分光光度計による吸収曲線の作成や試薬による呈色反応を行つた。

展開液……アセトン・イソアミルアルコール・水(6+5+5)
 濾 紙……東洋濾紙No.50(2×40cm.)
 " No.50(2.2×18cm.)

IV 試 験 成 績

一種類の検体に数種の着色料を使用しているものも数多くあり、これ等を外観の色別にまとめたものが第1表である。検体総数100件に対し外観の色別総数は203で、赤色系統が全体の30.6%でトップを占めている。次に多く着色されているのは緑色系統の20.7%であり、更に黄色の20.2%、橙の18.7%、紫色の4.9%、青色の1.5%と言う順位である。

第1表

外観上の色別件数

検体数	検体の種類	外観上の色 赤色～桃色	橙色	黄色	緑色	青色	紫色	ブドウ色	コーヒー色	計
36	一般菓子類	19	18	19	19	1	1	—	3	80
37	飴類	34	16	14	17	2	9	—	1	93
22	惣菜類	9	2	8	5	—	—	—	—	24
5	ジュース	—	2	—	1	—	—	1	2	6
100	計	62	38	41	42	3	10	1	6	203
	%	30.6	18.7	20.2	20.7	1.5	4.9	0.5	2.9	100

次に第2表に示しているように、外観的には単色であると思われたものでも2種以上配合による混合色素が比較的多く使用されている。ブドウ色、コーヒー色は勿論であるが、赤色系統では62件中5件(約8%)が混合色素であり、橙色は38件中17件(約45%)で、緑色にいたつては調査した42件全部が黄色と青色の混合色素であつた。

また今回の調査で、昭和41年7月に法定色素から除外されたNaphthol YellowSが黄色系統から2件と緑色系統から2件検出された。

第2表

着色料の試験成績

外観色	試験成績	件数
赤色～桃色	赤色 2号	2
	3号	2
	102号	29
	103号	2
	104号	6
	106号	16
	(黄色 2号)	1
	(黄色 4号)	1
	(赤色 2号)	1
	(赤色 5号)	1
	(赤色 103号)	1
(赤色 104号)	1	
(赤色 103号)	1	
(赤色 105号)	1	
(赤色102号 黄色5号)	1	
(赤色106号 黄色5号)	1	

外観色	試験成績	件数
橙色	黄色 5号	21
	(黄色 4号 5号)	12
	(黄色4号 赤色2号 5号)	1
	(黄色4号 赤色106号 5号)	1
	(黄色 4号 赤色 102号)	1
	(黄色 4号 赤色 103号)	1
(黄色4号 赤色102号 5号 106号)	1	
黄色	Naphthol YellowS	※2
	黄色 4号	39
緑色	(青色 1号 黄色 4号)	39
	(青色 2号 黄色 4号)	1
	(青色 1号 Naphthol YellowS)	※2
青色	青色 1号	3
紫色	紫色 1号	9
	(青色 1号 赤色 2号)	1
ブドウ色	(青色1号 黄色4号 赤色2号)	1
コーヒー色	(青色1号 黄色4号 赤色2号 5号)	1
	(青色2号 黄色4号 赤色2号)	1

外観色	試験成績	件数
(青色1号 赤色2号 黄色4号 " 102号)		1
(青色1号 黄色4号 赤色2号 " 5号 " 102号)		2
(青色2号 黄色4号 赤色2号 " 5号 紫色1号)		1

※印は昭和41年7月法定着色料より削除

次に試験の結果判明した色素名をとりまとめたのが第3表である。今回の調査で最も多く使用されているのは、赤色では食用赤色102号New Coccineで42.7%を占めており、次が食用赤色106号Acid Redの23.2%である。また黄色では法定色素として食用黄色4号Tartrazineと食用黄色5号Sunset Yellow FCFの2者だけで、前者は黄色・後者は橙色を帯びた黄色であるので、純然たる黄色には前者を、橙色系統には後者を使用しているのは当然である。青色では食用青色1号Brilliant Blue FCFと食用青色2号Indigo Carmineの2者が許可されているが、使用されているのは殆ど前者で後者のIndigo Carmineは使用率が非常に低い。

第3表

色別試験成績

色別	色素名	件数	色別に対する%	総数に対する%
赤色	食用赤色 2号 Amaranth	13	15.9	32.0
	" " 3号 Erythrosine	2	2.4	
	" " 102号 New Coccine	35	42.7	
	" " 103号 Eosine	5	6.1	
	" " 104号 Phloxine	7	8.5	
	" " 105号 Rose Bengale	1	1.2	
	" " 106号 Acid Red	19	23.2	
	計	82	100.0	
黄色	Naphthol Yellow S	※4	※2.7	58.6
	食用黄色 4号 Tartrazine	104	69.3	
	" " 5号 Sunset Yellow FCF	42	28.0	
	計	150	100.0	
青色	食用青色 1号 Brilliant Blue FCF	11	7.86	5.5
	" " 2号 Indigo Carmine	3	2.14	
	計	14	100.0	
紫色	食用紫色 1号 Acid Violet 6B	10	100.0	3.9
	計	10	100.0	
総計		256		100.0

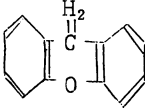
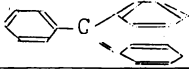
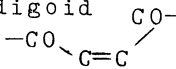
※印は昭和41年7月法定着色料より削除

また合成染料を発色団又は色原体に基づいて分類するとNitroso, nitro, azo, diphenylmethane, triphenylmethane anthraquinone, quinoneimine, xanthene, azine, indigoid, quinoline, acridine, Pyrazolone, 族等に分けられるが、現在食品衛生法で認められている着色料の14種はAzo族, Xanthene

族, Triphenylmethane族, Indigoid族の4種からなっている。試験の結果、実際に使用されていた色素を化学構造上から分類してみると第4表のとおりで、Azo族が全体の75.8% Xanthene族が13.3%, Triphenylmethane族が8.2%, indigoid族が1.1%という状態でAzo族がトップを占めている。

第4表

化学構造上からみた色素

族	色素色	件数	%
Azo $-N=N-$	食用赤色 2号 Amaranth	13	
	" " 102号 New Coccine	35	
	" 黄色 4号 Tartrazine	104	
	" " 5号 Sunset Yellow FCF	42	
	計	194	75.8
Xanthene 	食用赤色 3号 Erythrosine	2	
	" " 103号 Eosine	5	
	" " 104号 Phloxine	7	
	" " 105号 Rose Bengale	1	
	" " 106号 Acide Red	19	
	計	34	13.3
Triphenyl- methane 	食用青色 1号 Brilliant Blue FCF	11	
	" 紫色 1号 Acid Violet	10	
	計	21	8.2
Indigoid 	食用青色 2号 Indigo Carmine	3	
	計	3	1.1
Nitro NO_2	Naphthol Yellow S	※ 4	
	計	4	1.6
総計		256	100.0

※印は法定外色素

V 試験結果および考察

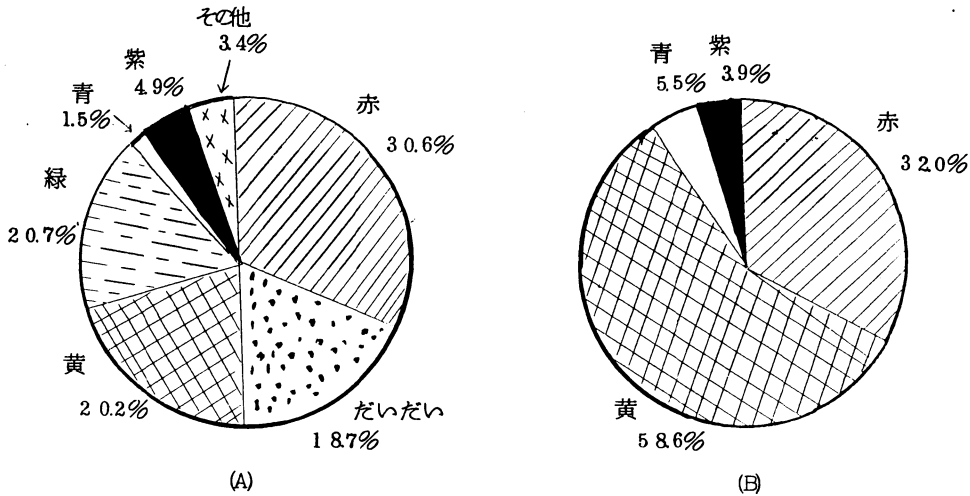
ビニール袋詰やポリエチレン製容器入れの一般菓子・飴類・惣菜類・それに若干のジュース等100検体について試験を行なった結果は次のとおりであった。

食品に添加されていた色素は全部酸性色素であったが、100検体中2検体が法定外色素であるNaphthol Yellow Sを使用していた。

外観的には単色と思われたものでも混合して使用されているものが数多くあり、特に緑色は食用

緑色2号Light Green SF Yellowishと食用緑色3号Fast Green FCFの2種類が法定色素として許可されているにも拘らず、調査した42件全部が青色と黄色で配合された混合色素を使用していた。

第1図に示したように、外観的には赤色系統が30.6%を占め最も多く食品に着色されていたが、実際に使用されている色素は黄色がトップで、試験の結果判明した総色素の256件に対し58.6%の使用率を示し、赤色は32.0%の使用率であった。



第1図 (A) 外観上の色別割合 (B) 試験結果の色別割合

食品に使用されていた色素を化学構造上から観察するとAzO族の色素がトップで75.8%の使用率を占めていた。

現在食品衛生法で許可されている食用タール色素は14種であるが、今回の調査では緑色々素は全く使用されておらず、これを除いた12種類の色素だけが使用されていることが判明した。また明

らかに有害であると称されている塩基性色素が1件も検出されなかつた事は幸いであつたが、41年に有害性の疑いありとして法定着色料から削除された黄色々素のNaphthol Yellow Sを使用していた菓子があつた事は非常に残念である。

文 献

1) 厚生省環境衛生局食品化学課：食品および食品添加物に関する1人1日当り摂取量調査，食品衛生研究，第18巻，昭43年

- 2) 日本薬学会編：衛生試験法注解 1965
- 3) 石渡三郎：有機化学，上巻下巻
- 4) 食品添加物公定書注解編集委員会編：第一版食品添加物公定書注解。
- 5) 日本食品衛生協会：食品衛生法関係法令集。

陸水各種食品及び土壌等の

放射能測定調査について

(昭和43年4月～昭和44年4月)

理化学検査科 齋 藤 ミ キ
 芳 賀 義 昭
 高 山 和 子
 勝 又 貞 一

I はじめに

この調査は前年度に引き続き科学技術庁から委託されたもので、昭和43年4月から昭和44年3月までに行つた放射能測定調査について述べる。

B 日本分析化学研究所、理化学研究所に試料を送つたもの。

〔種 別〕	〔採取場所〕	〔年間数〕
鯉	秋田市添川	2
牛乳(原乳)	秋田市	6
上水(原水)	秋田市	4
淡水	秋田市添川	2
土壌(草地)	秋田市金照寺山	2
雨水, ちり	秋田市(衛研)	12
日常食(都市)	秋田市	2
“(農村)	河辺郡雄和村	4

II 調査計画

A 当衛生科学研究所で側定したもの。

〔種 類〕	〔採取場所〕	〔年回数〕
魚 貝 類		
鯛	男鹿市船川港	2
た ら	“ “	2
はたはた	“ “	2
鯉	秋田市添川	2
農 畜 産 物		
野菜(キャベツ)	秋田市川尻	2
	南秋田郡琴浜村	2
果実(リンゴ)	鹿角郡花輪町	2
	平鹿郡平鹿町	2
牛乳(原乳)	秋田市牛島	6
米	秋田市仁井田	2
	本荘市	2
上水(原水)	秋田市	6
土壌(草地)	秋田市金照寺山	2
雨水	秋田市(衛研)	降雨毎

III 試料の調製及び測定方法

試料の調整及び測定方法は、科学技術庁編「放射能測定法」(1963年)によつて行ない、食品中のKはFlame photometer(日立)で定量して⁴⁰Kによる放射能値の補正を行なつた。

送付試料の調製送付については次のとおりである。

鯉; 2~3才魚以上のもの4Kg(生)をポリエチレンびんに入れ、3%ホルマリンにつけ

て送付

牛乳；原乳3ℓを550℃以下で灰化し，その灰分を送付。

上水；原水100ℓに送付されたCarrier100 mlを加え，これをイオン交換樹脂に吸着させて送付。

淡水；上水と同じ。

土壌；草地を約1m間隔に8地点選定し，プラスチック製容器（径95mm深さ54mm）8ヶにそれぞれの地点の土壌を採取し，この8ヶを1試料として送付。

雨水，ちり；一定の採取装置で採取した約1ヶ月間の雨水，ちりにCarrier100 mlを加え，これをイオン交換樹脂に吸着させて送付。

日常食；都市成人，農村成人，農村幼児に区分しそれぞれの5人分（1人1日3食）を1試料として灰化し，その灰分を送付。

測定装置は次のとおりである。

計数装置	日立製RDG-4A
計数管	理研製B2N-602902
マイカ窓の厚さ	1.4 mg/cm ²

窓からの距離

約10mm

比較試料

U₃O₈ (500grs), KCl

試料皿の形状及び材質

理研製ステンレススチル

製，内径25mm，高さ6

mm，厚さ0.3mm

Ⅳ 測定成績

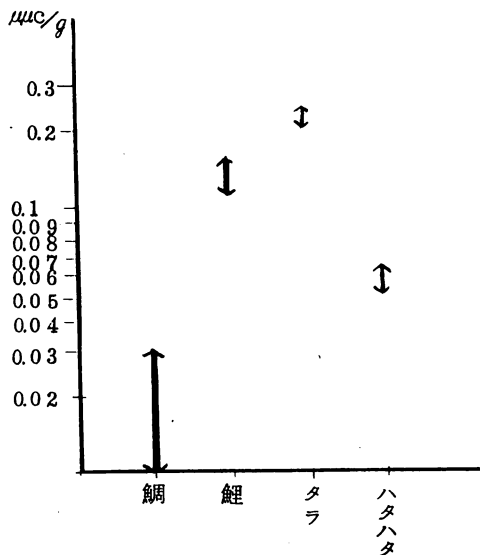
A 魚貝類

男鹿市船川港で採集した鯛，たら，はたはたと秋田市添川で養殖している鯉の4種類について年2回あて採取測定したもので，魚の種類ならびに採集場所は昨年度と同じである。これ等の全β放射能測定成績は第1表及び第1図に示しているとおりで，鯛は5月採取したものが生体g当り0.03μuc，6月に採取したものが，0.01μucで，4種類中もつとも低い放射能値を示している。鯉は5月と11月に採取し，生体g当り0.12μucと0.15μucで，殆んど差のない成績である。たら，はたはたは11月と12月に採取し，前者は0.21μucと0.23μucの成績で4種類中最も高い放射能値を示している。後者は0.05μucと0.06μucである。

第1表 魚貝類の放射能測定成績

採集 個所	採集 年月日	採集 層	採集 方法	種類 及び 部分	測定 年月日	水分 (生 体当 り) %	灰分 (生 体当 り) %	カリ ウム 灰分 中 %	比較 試料 計数率 cpm	自然 計数率 cpm	放射能強度 (除K)		
											試料計数 率(含K) 灰分500 mg当り cpm	放射能強度 (除K) 灰分 g当り μuc	放射能強度 (除K) 生体 g当り μuc
男鹿市(男鹿半島) 油	4 3 5 8	水深30~40m	大謀網	鯛(皮)	4 3 5 21	76.50	1.94	29.29	567 ±1.7	1 9.0 ±0.6	3 1.8 ±1.5	1.42	0.03
秋田市 添川	4 3 5 21	養魚		鯉(皮)	4 3 6 3	75.00	1.08	25.63	565 ±1.7	1 8.2 ±0.6	2 9.1 ±1.4	11.46	0.12
男鹿市(男鹿半島) 油	4 3 6 25	水深35m	大謀網	鯛(皮)	4 3 7 6	79.13	1.57	29.94	549 ±1.7	1 9.5 ±0.6	3 1.3 ±1.4	0.64	0.01
男鹿市(男鹿半島) 油	4 3 11 1	水深280m	底曳網	ハタ(皮)	4 3 11 12	82.69	1.18	27.20	552 ±1.7	1 9.5 ±0.6	3 1.1 ±1.4	17.84	0.21
"	"	"	"	ハタ(皮)	"	83.07	1.07	26.92	"	"	2 9.0 ±1.4	5.49	0.05
秋田市 添川	4 3 11 20	養魚		鯉(皮)	4 3 11 23	76.46	1.47	21.65	526 ±1.6	1 8.7 ±0.6	2 3.0 ±1.3	10.77	0.15
男鹿市(男鹿半島) 西等西30km	4 3 12 2	水深320m	底曳網	ハタ(皮)	4 3 12 12	82.80	1.32	23.59	543 ±1.6	1 8.3 ±0.6	2 4.9 ±1.3	4.47	0.06
"	"	"	"	ハタ(皮)	"	81.60	1.34	26.36	"	"	3 0.6 ±1.4	19.14	0.23

第1図 魚類の全β放射能



甲 農畜産物

(a) 牛乳(原乳)

5月から隔月毎に年6回採取し測定したもので、採取場所は昨年度と同じ秋田市牛島である。その測定成績は第2表に示しているとおり、7月に採取したものがg当り0.01μCで最小3月に採取したものが0.07μCで最大となつてはいるが何れも低い全β放射能値である。

(b) 野菜(キャベツ)

昨年度と同一場所である秋田市川尻と南秋田郡琴浜村から7月と9月に採取したキャベツについて、水道水で洗滌した後に処理し測定したもので全β放射能値の成績は第2表のとおり、生体g当り0.00~0.07μCの範囲にあり非常に低い。

(c) 果実(リンゴ)

リンゴも採取場所は昨年度と同じで、鹿角

郡花輪町と平鹿郡平鹿町の県北と県南である。採取期は10月と11月で、採取したリンゴを水道水で洗滌したのち処理し測定したものである。その成績は第2表に示しているとおり生体g当り0.01~0.07μCの低い値である。

(d) 米

米も前年度と同じ場所である秋田市と本荘市から採取したもので、4検体の成績は生体g当り0.03~0.1μCの範囲を占めている。

第2表 農畜産物の放射能測定成績

試料番号	種類	部位	採取場所	採取年月日	測定年月日	生体重量g	生体当り灰分%	K灰分中%	比較試料計数率cpm	自然計数率cpm	試料計数率(含K) 灰分500%当りcpm	放射能強度(除K)		備考
												灰分g当りμC	生体g当りμC	
1	牛乳	原乳	秋田市	43.5.6	43.5.13	155.25	0.73	22.07	59.0 ±17	19.7 ±0.6	254 ±14	4.11	0.03	
2	"	"	"	43.7.2	43.7.12	154.50	0.74	22.07	58.4 ±17	19.2 ±0.6	247 ±13	2.07	0.01	
3	"	"	"	43.9.12	43.9.20	155.25	0.72	23.68	55.2 ±17	17.9 ±0.6	255 ±13	5.86	0.04	
4	"	"	"	43.11.5	43.11.12	154.60	0.71	22.47	55.2 ±17	19.5 ±0.6	247 ±13	7.55	0.05	
5	"	"	"	44.1.10	43.1.17	"	0.83	20.97	58.2 ±17	18.6 ±0.6	228 ±13	2.88	0.02	
6	"	"	"	44.3.5	43.3.11	123.60	0.71	22.20	56.1 ±17	18.5 ±0.6	25.2 ±13	10.11	0.07	

1	キャベツ	葉	秋田市	43.7.12	43.7.17	25000	0.44	37.74	57.2 ±1.7	19.1 ±0.6	43.5 ±1.5	16.99	0.07	洗後
2	"	"	南秋田郡 琴浜村	43.7.16	43.7.17	"	0.45	34.78	"	"	38.4 ±1.5	3.53	0.01	"
3	"	"	秋田市	43.9.12	43.9.16	"	0.75	35.15	54.4 ±1.7	18.7 ±0.6	36.7 ±1.5	2.96	0.01	"
4	"	"	南秋田郡 琴浜村	43.9.20	43.9.25	"	0.53	36.63	54.4 ±1.7	18.7 ±0.6	37.9 ±1.5	0	0.00	"

1	リンゴ (デリシヤス)	皮・肉	鹿角郡 花輪町	43.10.16	43.10.24	40000	0.25	42.18	54.6 ±1.7	18.4 ±0.6	44.9 ±1.5	8.15	0.02	洗後
2	" (スターキング)	"	平鹿郡 平鹿町	43.10.15	"	40000	0.28	41.07	"	"	43.0 ±1.5	2.22	0.01	"
3	" (国光)	"	"	43.11.14	43.11.22	40000	0.30	41.95	53.5 ±1.6	18.8 ±0.6	49.2 ±1.6	23.40	0.07	"
4	" (デリシヤス)	"	鹿角郡 花輪町	"	"	40000	0.39	34.41	"	"	36.7 ±1.4	12.86	0.05	"

1	米 (ヨネシロ)	玄米	秋田市	43.9.20	44.2.14	100	1.19	19.86	54.2 ±1.7	19.2 ±0.6	20.8 ±1.2	25.1	0.03	
2	" (ミヨシ)	"	"	43.10.5	"	"	1.24	20.47	"	"	22.3 ±1.2	8.22	0.10	
3	" (ヨネシロ)	"	本荘市	43.9.25	"	"	1.32	20.97	"	"	22.6 ±1.3	7.47	0.10	
4	" (ミヨシ)	"	"	43.9.25	"	"	1.28	20.97	"	"	22.5 ±1.3	6.72	0.09	

C 上水(原水)

第3表に示しているように4月, 6月, 7月
10月, 1月, 3月の6回, 昨年度と同じ秋田

市大木屋浄水場から採水した原水で, l当りの
全β放射能値は0.27~3.73μucの範囲で
ある。

第3表 上水の放射能測定成績

試料番号	採水地	採水部位	水温(°C)	採水年月日	測定年月日	計数率 cpm			放射能強度 μuc/l	蒸発残留物 mg/l	備考
						比較試料	自然計数率	試料計数率			
1	秋田市千秋北の丸大木屋浄水場	原水	6.5	43.4.3 1000	43.4.5	4881.7 ±2.21	1.83 ±0.6	1.2 ±0.8	3.31	8.23	AT11C PH6.6 43.41.20mm " 2.降雨なし
2	"	"	15.8	43.6.13 9.25	43.6.15	5006.5 ±2.24	1.88 ±0.6	0.9 ±1.0	2.42	7.41	AT19C PH6.8 43.6.10.25mm " 11.25 " 2.降雨なし
3	"	"	21.0	43.7.3 9.20	43.7.4	4936.1 ±2.23	1.95 ±0.6	0.1 ±1.0	0.27	6.93	AT255C PH6.8 43.7.1.降雨なし " 2.0.0mm
4	"	"	15.0	43.10.2 9.10	43.10.3	5063.9 ±2.26	1.78 ±0.5	1.0 ±1.0	2.67	8.49	AT19C PH6.8 43.9.30.20mm " 2.9.8mm
5	"	"	1.0	44.1.17 14.00	44.1.20	5075.0 ±2.25	1.83 ±0.6	0.8 ±1.0	2.13	8.20	AT2C PH6.8 44.1.16.15mm " 15.45mm
6	"	"	2.0	44.3.5 9.20	44.3.6	5073.7 ±2.26	1.84 ±0.6	1.4 ±1.0	3.73	6.92	AT4C PH6.8 44.3.4.降雨なし

D 土壤(草地)

り 512 $\mu\mu\text{C}$ と 632 $\mu\mu\text{C}$ であり, 平方Km 当り
では 245.8 $\mu\mu\text{C}$ と 267.6 $\mu\mu\text{C}$ を示し,
7月の成績と11月の成績は大差がない。

土壤は第4表に示しているように昨年度と同
じ秋田市金照寺山で採取した草地で, 7月と11
月に調査を行なった。その成績は乾燥試料g当

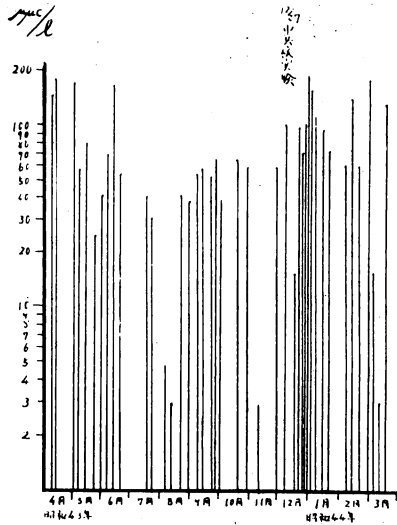
第4表 土壤の放射能測定成績

試料番号	採取年月日	採取個所			採取方法	測定年月日	比較試料計数率 cpm	自然計数率 cpm	沈澱灰化物500mg当り cpm	沈澱灰化物重量g(試料20g当り)	乾燥試料g当り cpm	放射能強度	
		地名	種類	深さ								乾燥試料g当り $\mu\mu\text{C}$	mc/km ²
1 第 水 2	43.7.25	秋田市金照寺山	草地	0~5.4cm	径深さ 9.5×5.4	43 814	58.3 ±1.7	18.4 ±0.6	9.9 ±1.1	1.4908	1.5	512	245.8
	43.11.7	"	"	"	"	43 1121	52.7 ±1.6	18.8 ±0.6	13.3 ±1.2	1.2376	1.6	632	267.6

第2図 雨水の全β放射能

E 雨水

9時~9時の定時採水による雨水の測定成績を第5表及び第2図に示す。今年度は12月27日に中共で核実験が1回行なわれているが, 実験の翌28日の雨水はl当り107 $\mu\mu\text{C}$, 29日の雨水は195 $\mu\mu\text{C}$, 30日の雨水は164 $\mu\mu\text{C}$ と云う状態で平常値より多少高いと思われる成績であるが, 核実験の影響であると考えられる明らかな異常放射能値は検出されなかつた。



第5表 雨水の放射能測定成績

試料番号	採水地	採水時間 月日時分	降水時間 月日時分	降水量 mm	採水後測定までの時間 hr	試水量 ml	計 数 率 cpm					降下量 6時間 更正値 mc/km ²	備考	
							比較試料(除自然計数)	自然計数	試料(除自然計数)					6時間 更正値 cpm/l
									6時間 更正値 cpm/l	72時間 更正値 cpm/l	6時間 更正値 $\mu\mu\text{C}/l$			
1	秋田市 千秋明 徳了衛研	41.900 ~2.900	41.1518 ~2.635	2.4	6.0	100	4933.1 ±2.22	19.2 ±0.6	54 ±1.1	56	25	153	0.4	
2	"	49.900 ~10.900	49.1930 ~10.900	20.2	6.0	100	4886.2 ±2.22	18.9 ±0.6	66 ±1.1	66	30	182	3.6	
3	"	43.0900 ~51.900	43.01128 ~61.900	1.2	6.0	100	4837.3 ±2.22	18.0 ±0.5	61 ±1.1	61	26	170	0.2	
4	"	54.900 ~6.900	54.900 ~6.120	13.7	6.0	100	4892.7 ±2.22	18.5 ±0.6	21 ±1.0	21	21	57	0.8	2日間の 混合水

5	"	512900 ~13300	513025 ~11900	7.4	6.0	100	4909.2 +2.22	1.83 +0.6	30 +10	30	30	82	0.6	
6	"	520900 ~121900	520900 ~11700	2.1	6.0	100	4916.2 +2.22	1.90 +0.6	8 +10	9	5	25	0.1	
7	"	527900 ~128900	52713.21 ~123617	3.88	6.0	100	4938.2 +2.22	1.86 +0.6	14 +10	15	4	41	1.6	
8	"	63900 ~4900	632350 ~14900	2.98	6.0	100	4952.7 +2.23	1.77 +0.5	26 +10	26	13	71	2.1	
9	"	610900 ~11900	610.1545 ~11850	2.5	6.0	100	5053.1 +2.25	1.86 +0.6	64 +10	64	12	171	0.4	
10	"	620900 ~121900	620900 ~121900	12.5	6.0	100	5024.1 +2.25	1.90 +0.6	20 +10	20	7	54	0.7	
11	"	714900 ~15900	714935 ~15435	15.3	6.0	100	4967.1 +2.23	1.89 +0.6	14 +10	15	4	41	0.6	
12	"	717900 ~18900	7171810 ~18205	23.5	6.0	100	5040.8 +2.25	1.88 +0.6	11 +10	12	6	32	0.8	
13	"	83900 ~5900	83.225 ~142005	2.95	6.0	100	5099.5 +2.26	1.84 +0.6	2 +10	2	2	5	0.1	2日間 混合水
14	"	87900 ~8900	871020 ~8710	14.5	6.0	100	5139.1 +2.27	1.86 +0.6	1 +8	1	0	3	0.0	
15	"	819900 ~20900	820245 ~20900	1.1	25.0	100	5127.1 +2.26	1.81 +0.6	16 +9	16	15	42	0.0	
16	"	828900 ~129900	8281105 ~129900	1.90	6.0	100	4992.6 +2.24	1.82 +0.6	14 +10	14	8	38	0.7	
17	"	96900 ~7900	961556 ~7825	31.0	6.0	100	5086.1 +2.26	1.87 +0.6	21 +10	21	6	56	1.7	
18	"	910900 ~11900	9101453 ~11310	2.7	6.0	100	5072.2 +2.25	1.96 +0.6	20 +10	22	6	59	0.2	
19	"	920900 ~121900	9201253 ~121713	13.5	6.0	100	5028.2 +2.25	1.79 +0.6	20 +10	20	18	53	0.7	
20	"	925900 ~26900	9251230 ~26900	1.5	6.0	100	5004.5 +2.24	1.87 +0.6	25 +10	25	23	67	0.1	
21	"	930900 ~101900	9302118 ~101820	2.00	6.0	100	5083.4 +2.26	1.87 +0.6	15 +10	15	0	39	0.8	
22	"	1014900 ~15900	10141215 ~12217	21.5	6.0	100	4969.9 +2.23	1.83 +0.6	22 +10	25	2	67	1.4	
23	"	1027900 ~128900	10271653 ~128540	19.6	6.0	100	4928.7 +2.22	1.82 +0.6	24 +10	24	11	65	1.3	
24	"	116900 ~7900	116952 ~7840	9.5	6.0	100	4977.3 +2.23	1.87 +0.6	1 +10	1	0	3	0.0	
25	"	1112900 ~13900	11121219 ~13815	6.5	6.0	100	5054.3 +2.25	1.86 +0.6	0 +10	0	0	0	0	
26	"	1118900 ~19900	1118900 ~19325	0.5	6.0	100	5087.2 +2.24	1.87 +0.6	21 +10	22	9	58	0.0	雨あ れ混合
27	"	125900 ~6900	1251210 ~62210	8.2	6.0	100	4894.6 +2.22	1.83 +0.6	34 +10	38	20	104	0.9	
28	"	1212900 ~13900	12121502 ~13730	20.5	6.0	100	4953.3 +2.23	1.84 +0.6	0 +10	0	0	0	0	
29	"	1220900 ~121900	1221320 ~121740	11.0	6.0	100	5024.6 +2.25	1.83 +0.6	6 +10	6	4	16	0.2	
30	"	1222900 ~123900	1222900 ~123900	10.2	6.0	100	5020.0 +2.25	1.86 +0.6	37 +10	37	22	99	1.0	雨、雪 混合
31	"	1227900 ~128900	1227900 ~128900	2.5	6.0	100	5073.7 +2.26	1.85 +0.6	27 +10	27	10	72	0.2	雪
32	"	1228900 ~129900	1228900 ~129900	3.5	6.0	100	5064.1 +2.25	1.86 +0.6	40 +10	40	12	107	0.4	雪
33	"	1229900 ~130900	1229900 ~130900	2.5	6.0	100	5047.6 +2.25	1.85 +0.6	73 +11	73	29	195	0.5	"
34	"	1230900 ~131900	1230900 ~131900	2.0	6.0	100	5009.0 +2.24	1.89 +0.6	61 +11	61	49	164	0.3	"
35	"	4416900 ~17900	16900 ~17900	2.0	6.0	100	5014.6 +2.24	1.88 +0.6	43 +10	43	24	116	0.2	"

36	〃	113900 ~14900	113 900 ~14900	4.5	6.0	100	5109.5 +2 2.4	1.87 ±0.6	37 +1.0	37	20	98	0.4	
37	〃	122900 ~23900	122900 ~23900	5.5	6.0	100	5147.8 +2 2.7	1.98 ±0.6	29 +1.0	29	11	76	0.4	雨,雪 混合
38	〃	2 4900 ~5900	242 315 ~5900	17.0	6.0	100	5030.7 +2 2.5	1.86 ±0.6	23 +1.0	23	9	62	1.1	雪
39	〃	213900 ~14900	214342 ~1900	1.5	6.0	100	5031.5 +2 2.5	1.92 ±0.6	55 +1.0	55	30	147	0.2	〃
40	〃	223900 ~24900	223900 ~24900	1.8	6.0	100	5046.9 +2 2.5	1.96 ±0.6	25 +1.0	25	10	67	0.0	〃
41	〃	228900 ~3 1900	2281248 ~3 1900	0.5	6.0	100	5040.0 +2 2.5	1.88 ±0.6	70 +1.1	70	18	187	0.1	〃
42	〃	3 4900 ~5900	241 340 ~5330	9.9	6.0	100	5083.9 +2 2.6	1.90 ±0.6	6 +1.0	6	2	16	0.2	〃
43	〃	312900 ~13900	3121135 ~13620	11.0	6.0	100	5011.4 +2 2.4	1.92 ±0.6	1 +1.0	1	0	3	0.0	〃
44	〃	319900 ~20900	3191545 ~20445	0.5	6.5	100	4954.3 +2 2.3	1.85 ±0.6	50 +1.0	50	38	136	0.1	雨

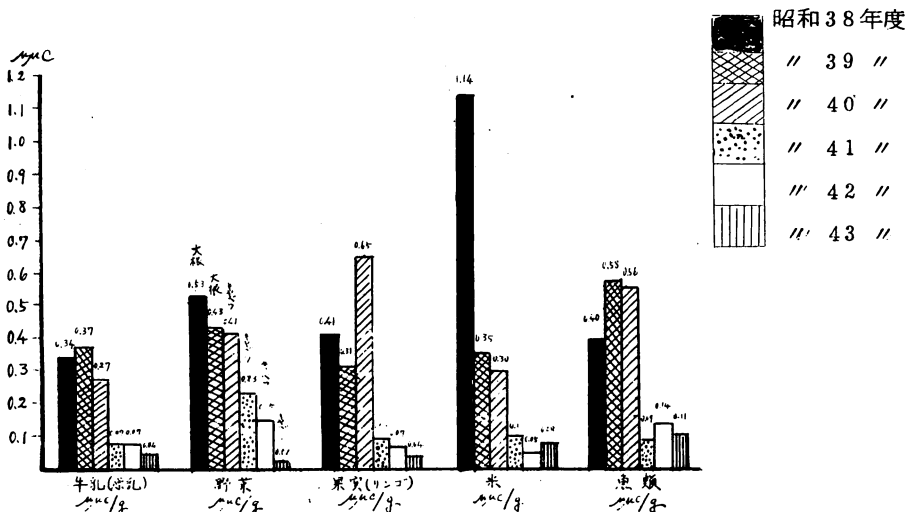
V む す び

昭和38年度以降、調査の各種品目について年度別に比較してみたのが第3図である。図に示している成績は、その年度に測定した全β放射能の平均値であるが、これによつてもわかるように牛乳はg当り0.04μmc、キャベツはg当り0.02μmc、リンゴはg当り0.04μmcで昨年度より更に低い値を示している。また米についてはg当り0.08μmc、魚類がg当り0.11μmc、土壌が乾燥土g当り5.7μmc、上水はℓ当り2.4μmcの成

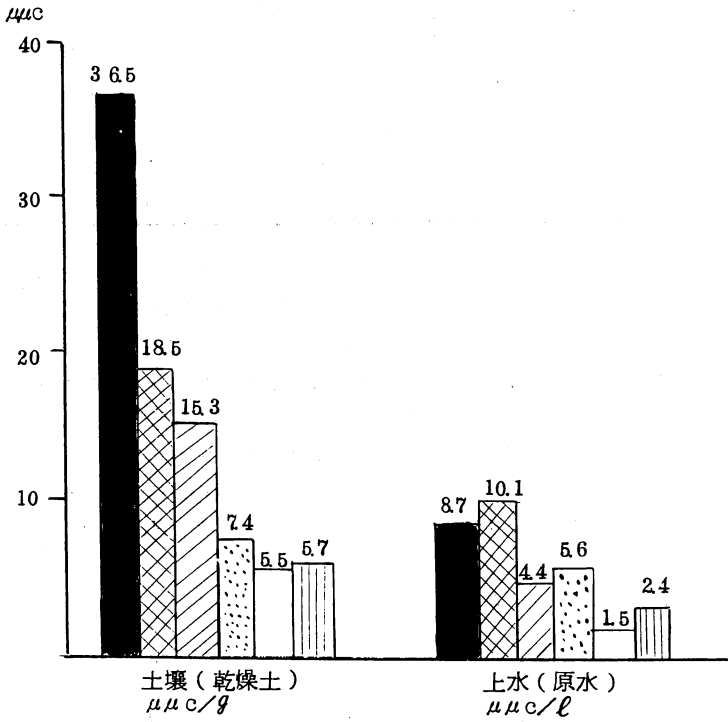
績で、何れも昭和42年度並びに昭和41年度と大差ない状態を示している。更に雨水についてみると、前述のように中共で核実験が行われた時も殆んど問題になるような異常放射能は検出されておらず、今年度の最高はℓ当り195μmcの放射能値である。

以上のように今年度調査した各種食品、上水、土壌、雨水の全β放射能測定成績は全般に低い状態を示している。

第3図 a 各種食品、上水、土壌の年度別比較 (全β放射能値)



第3図b 上水、土壤の年度別比較 (全 β 放射能値)



微量拡散分析法による エタノールの簡易検出法について

理化学検査科 芳 賀 義 昭

I はじめに

極めて微量のエタノールを的確に、速やかに証明する事はなかなか困難である。普通前処理として蒸留操作が行なわれ、精製（不純物の除去）、濃縮の後に証明する方法が採られるが、試料が少ない場合微量のアルコールを蒸留採取するのはかなり面倒な事である。最近ガスクロによる方法が行なわれ、低級アルコール類の分離確認についても種々の報告に接し夫々すぐれた方法であると思いが、ガスクロは何時でも、何処でも、と云うわけには行かない。検体が血液のようなもの場合は尙一層不便と困難を感じる。

従来行なわれている色々のエタノールの確認法、例えば

ヨードホルム反応

塩化ベンゾイルによる反応

キサントゲン酸の反応

ジアゾベンゼンスルフォン酸による方法

等、何れも反応の特異性や、鋭敏度に一長一短がある。

私はFritz Feigl氏のSpot testによる微量エタノールの定性試験法を追試してみたが、たまたま微量拡散分析法を併用する事を思いついて利用してみた所、良い結果が得られたので報告する。

II 方 法

試薬

- ① 2.0%モルフォリン溶液 (用時調製)
- ② 5%ニトロプルシッドソーダ溶液(用時調製)
- ③ 1%重クロム酸カリ液 (in 5N-H₂SO₄)

器具

コンウエイ標準ユニット

操作

ユニットの内室え、約2cm²大の濾紙片に、試薬①と②を1滴宛重ねて点滴したものを入れ、外室には試薬③と試料を1~2ml、混じらないように採り、ユニットの蓋をしてから揺り廻して外室の2液を混じ、室温に放置する。

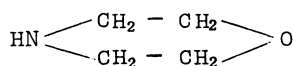
試料中にエタノールが存在すれば、10~20分後に内室濾紙上の試薬点滴斑が青変する。

呈色試薬をユニットの内室え直接滴下しておいても呈色はするが、確認だけならば濾紙に点滴したものをを用いると遙かに観察し易い。

アルコールの酸化をMnO₂で行なう方法も考えられるが、KMnO₄液で行なうのはうまく行かない。此の方法でもアルデヒドが生じるように記されたものがあるが、良い結果は得られなかつた。

III 原 理

Morpholinはアムモニア様の臭気を持つたB.p128°のPiperidinに似た液体で、次のような構造の2級アミンである。



予じめこのアミンとニトロプルシッドソーダ溶液を混じておいたものえ、エタノールを酸化して得られるアセトアルデヒドを作用させて発色させる方法で、通常脂肪族2級アミンの検出に用いられる、所謂青木氏の反応(シモンの反応)によるものである。

IV 結 果

1. 確認限度

エタノールを水で稀釈し、種々の濃度のものを作つて、本法による確認限度を求めた。試料採取量 1 ml, 室温約 20°, 放置時間 20 分, でアルコール濃度 20 r/ml 迄呈色を確認する事ができた。

飲酒しない平常人の血液中にも 0.03% (30 r/ml) 程度のエタノールが存在すると云われるが、試みに平常人静脈血を採り、その 1 ml について行なうと陽性の反応を示す。尿についても行なつてみたが、飲酒しない者の尿でも極く淡い緑黄色を呈する。人により、時によつて呈色色度に濃淡があるが、これは反応陽性とは認め難い。

2 反応に要する時間

呈色反応のための放置時間であるが、Spot の青色の濃さや最高の呈色迄に要する時間は試料中のエタノールの濃度に左右される。エタノールの濃度が大きければ早く濃く呈色し、低濃度では遅くて淡い。肉眼的観察の結果では 20 分間放置で充分と考えられる。

3 特異性

手元にある薬品数種をえらんで、水に難溶性のものは飽和水溶液とし、可溶性のものは 1~3% 水溶液として、同様の操作を行なつた。えらんだ薬品は次の 21 種類である。

- ①メタノール
- ②N-プロパノール

- ③ISO-プロパノール
- ④N-ブタノール
- ⑤N-アミルアルコール
- ⑥ホルムアルデヒド
- ⑦アセトアルデヒド
- ⑧ペンツアルデヒド
- ⑨フェノール
- ⑩グリセリン
- ⑪ギ酸
- ⑫酢酸
- ⑬N-ヘキサン
- ⑭ISO-オクタン
- ⑮アセトン (ジメチルケトン)
- ⑯エーテル (ジエチルエーテル)
- ⑰ベンゾール
- ⑱クロロホルム
- ⑲酢酸アミル
- ⑳酢酸エチル
- ㉑アムモニヤ

このうちアセトアルデヒド、メタノール、アセトン、エーテル、酢酸エチル、に呈色が認められた。そこでアセトアルデヒドを除いた 4 者について本法における鋭敏度の試験をした結果を表 1 に示す。

表 1 種々試薬の稀釈試験

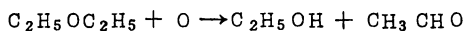
稀釈 薬品名 倍数	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512
メタノール 100%	± 100	+	+	+	+	± 31	± 16	- 0.8	- 0.4	- 0.2
エーテル 飽和水溶液 約 7.5%	+	+	+	+	+	+	± 0.12	± 0.06	- 0.03	- 0.01
アセトン 100%	+	+	+	+	+	+	+	± 0.8	- 0.4	- 0.2
酢酸エチル 飽和水溶液 約 8.6%	+	+	+	+	+	+	+	+	± 0.04	- 0.02

+-記号の下の数字は大略の%を示す。
稀釈は水で倍数稀釈した。

メタノールは3%程度以上の濃度で呈色するが、最も濃く呈色した場合でも淡い緑青色を呈するに過ぎない。又、アセトンでは0.5%以上の濃度で呈色するが、淡い灰色がかつた色に着色するので、エチルアルコールの場合の色調とは区別できる。エーテルでは約0.11%以上で、酢酸エチルでは約0.037%以上でエタノールと同様に呈色を示す。

V 考 察

エーテルや酢酸エチルが陽性反応を呈するのは、試料中に当初よりエタノールが存在するのではなく、一般にエトキシ化合物(-OC₂H₅)はクロム酸で処理するとアセトアルデヒドを生じるから、従つて陽性反応を呈する事になるのであろう。



エチル基やエトキシ基を持ち、それがクロム酸で加水分解をうけるものは本反応で陽性を呈するわけである。先に挙げた21種の薬品及びエタノールのうち酸化を行なわないで直接に呈色試薬を加

えた場合はアセトアルデヒドのみ陽性を示した。尙実験はしていないが、この他にアクロレインや数種のアルデヒド類(クロトンアルデヒド、チグリンアルデヒド、プロピオンアルデヒド)が此の試薬に呈色すると云われる。

試薬の2級アミンはMorpholinでなくとも良いが、他の2級アミンは試薬として高価である。

VI むすび

結論として、本法はかなり高い鋭敏度を持ち、通常行なわれるガスクロのそれに略々匹敵すると思われる。又操作が非常に簡単で、且つ適確である点充分実用に供し得るものと考えた次第である。

文 献

- F. Feigl: "Spot test"
 E. J. Conway 著 石沢訳: "微量拡散分析及び誤差論"

河川水，海水中に含まれる パルプ排液の検出法について

理化学検査科 齋 藤 ミ キ

I はじめに

公共用水の汚濁に関しては、工業の発展に伴い一層深刻な問題として論議されているが、その中でパルプ工場の排液は排出量が多く且つ着色している関係上、人目にもつきやすく特に注目されている一つでもある。河川水や海水中に含まれるパルプ排液の検出定量法には次の報告がある。

- 1) キルムロイテル (Kilmreuther) 氏等は紫外線照射によつて発生する蛍光を利用する方法。
- 2) デメリング (Demering) 氏は吸収スペクトル分析法により排液を定量する方法。
- 3) ミラー (Miller) 氏はリグニンに対する塩酸フロログルジンの呈色反応を利用して排液を検出し比色定量する方法。
- 4) パール (Pearl) 及びベンソン (Benson) 両氏によるニトロリグニンの呈色反応を利用して排液を定量する方法、等である。

パルプ工場から排出される排液の組成は、原料の種類や製造工程の処理方法によつて一定しないが、排液の着色はリグニンによるものであることが認められている。今回4)のニトロリグニンの呈色反応に付いて若干の検討を試みたので報告をする。

II 検 討

(a) 試験法

検水 50 ml をとり新たに調製した 10% 亜硝酸ナトリウム試液 1 ml 及び 10% 酢酸 1 ml を加え充分振とうし、更に 2N-アンモニア水 2 ml を添加して再び振とうして放置する。リグニンが存在すればニトロリグニンを生成して琥珀色を呈する。

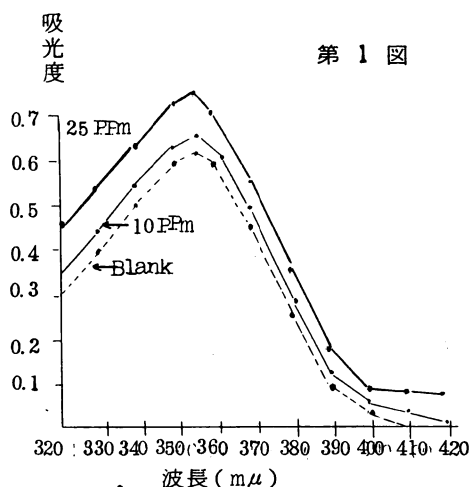
(b) 試 料

亜硫酸処理法による脱糖高純度リグニンスルホン酸カルシウム粉末 (十條製紙秋田工場製 CP-1000) 10.0 mg を精秤し蒸留水に溶かし水酸化ナトリウム溶液で PH を 6~7 に調製したのち更に蒸留水を加え全量を 1000 ml とする (原液)・原液を蒸留水で希釈し各濃度の溶液を作り 検液とする。

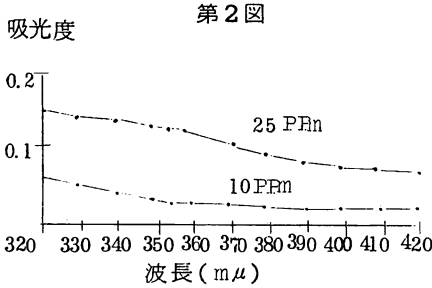
(c) 呈色液の吸収スペクトル

リグニンスルホン酸カルシウムの 10 ppm, 25 ppm 濃度の検液各 50 ml について (a) の試験法に随ひ試液を加え操作した検液は明らかに琥珀色を呈した。この呈色液について、日立製 EPU-2A 形分光光度計を使用し、各波長における吸光度を測定した。

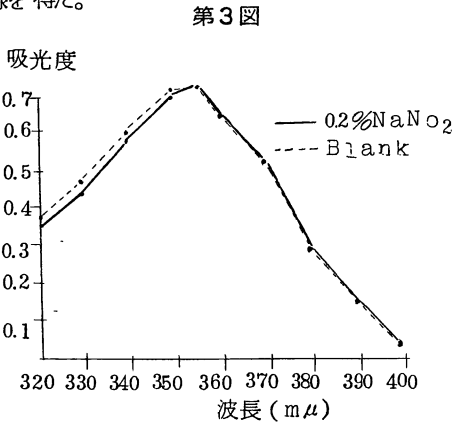
蒸留水を零として測定した吸収スペクトルは第 1 図のとおりで、10 ppm 及び 25 ppm 濃度における呈色液は何れも波長 355 mμ に吸収極大を示したが、蒸留水 50 ml をとり検液同様に処理した Blank (無色) も同じような吸収曲線で 355 mμ に吸収極大がある。



次に上記Blankを零として測定した呈色液の吸収スペクトルは第2図のとおりで、特異性を示さない。



更に第1図に示した波長355mμの極大吸収について追究を行なった。蒸留水4.5mlに1.0%亜硝酸ナトリウム試液1ml, 1.0%酢酸1ml及び2N-アンモニア水2mlを加え蒸留水で全量を50mlにしたBlankと0.2%亜硝酸ナトリウム溶液(両者のNaNO₂濃度は等しい)について吸光度を測定した結果、第3図のように殆ど等しい吸収曲線を得た。



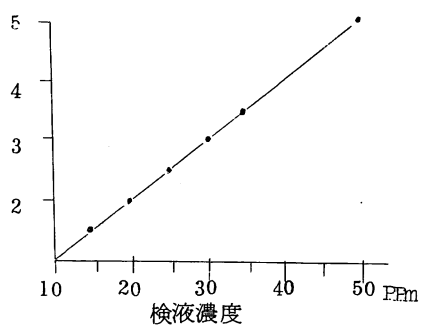
(a)呈色とリグニン濃度

濃度10, 15, 20, 25, 30, 35, 50 ppm 検液各50mlについて(a)の試験法に随い操作して呈色した琥珀色について、その色度をデュボスクの比色計で測定した。10 ppm濃度の呈色を比色計目盛9.5に置き、これを標準として各液を測定し比率を求めた成績は第1表、第4図のとおりで、呈色度とリグニン濃度は比例関係にあることが解つた。

第1表

検液濃度	比色計測定目盛	実測比
10 ppm	9.5	1
15 "	6.5	1.46
20 "	4.7	2.02
25 "	3.8	2.5
30 "	3.2	2.96
35 "	2.8	3.39
50 "	1.9	5.0

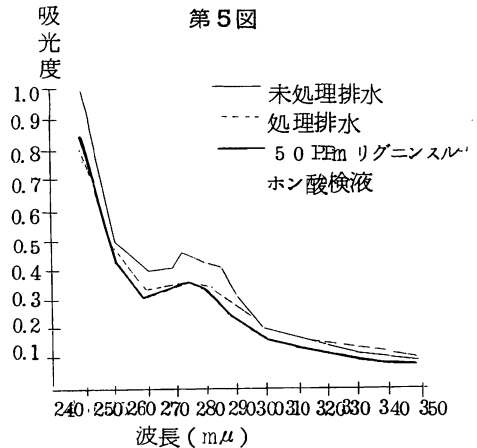
第4図



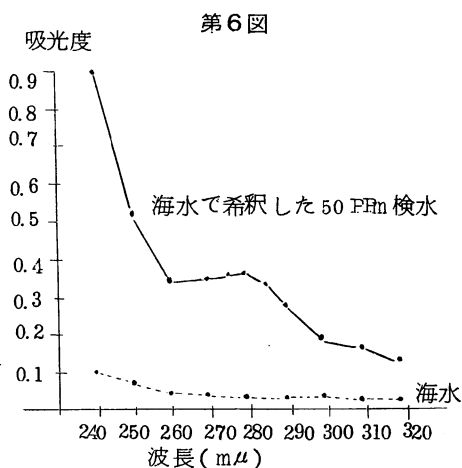
(e)検液の吸収スペクトル

50 ppmリグニンスルホン酸カルシウム濃度の検液と、十條製紙秋田工場の未処理排水(1万倍希釈)及び処理排水(20倍希釈)の3者について測定した紫外外部吸収スペクトルを第5図に示す。3者何れも波長275mμに吸収極大を有している。

第5図



又100ppm濃度のスルホン酸カルシウム検液に海水(肉眼的には殆ど無色)を加えて50ppm濃度に調製した検液と、希釈に使用した海水の紫外外部吸収スペクトルは第6図のとおりで、海水による影響は殆ど認められない。



リグニンスルホン酸は波長280mμ附近と205mμ附近に吸収極大を示すと報告されているが、本実験に使用した分光光電光度計では205mμ附近の測定は出来ない。

Ⅲ むすび

パール、ベンソン両氏によるニトロソリグニン反応は比較的鋭敏で、その呈色度はリグニン濃度と比例関係にある事が認められた。然しニトロソリグニンの呈色は琥珀色であり且つ吸収スペクトルに特異性がない。琥珀色を呈するものは有機性物質に比較的多く、特に河川水や海水の場合に琥珀色の呈色だけでパルプ排液の有無を決定する事は非常に危険であると考えられる。またリグニンスルホン酸は海水に影響される事なく波長275mμに吸収極大を示したが、この附近に吸収極大を有するものは割合に多いと考えられるので、更に検討する必要がある。河川水や海水中から希釈された状態のパルプ排液を検出定量し、化学的に証明する事は非常に困難である事を今回の実験で痛感している次第である。

文 献

- 1) 石渡三郎：有機化学
- 2) 山口一孝：植物成分分析法，上巻，中巻
- 3) 清浦雷作：工業廃水による水質汚濁の実態について，紙パ技協誌，昭34年5月号