＜教育報告＞

平成26年度研究課程

長野県における脳血管疾患死亡率の地域差と関連する生活習慣及びリスク因子

小林真琴

Lifestyles and other risk factors related to the regional differences in stroke mortality in Nagano Prefecture

Makoto Kobayashi

Abstract

Objectives: The purpose of this study was to examine the effects of lifestyles and other known risk factors, considering socio economic status and medical resources, on the regional differences in stroke mortality in Nagano Prefecture; and to utilize the findings for the control measures against stroke.

Methods: The study design was an ecological study with 11 public health centers (PHC) in Nagano Prefecture. The associations between stroke mortality and selected factors were examined by a multiple linear regression analysis, where the dependent variable was the EBSMR (empirical Bayes estimate of standardized mortality ratio) of stroke in each PHC district; and the main independent variables were the indices of cardiovascular diseases in Health Japan 21 (2nd ed.). The independent variables also included health care resources and socioeconomic factors to adjust for the potential confounding effects of them.

Results: In males, EBSMR of stroke was higher in the PHC district with lower participation rate of specific health examination and lower general hospital bed capacity. In females, EBSMR of stroke was higher in the PHC district with higher salt intake.

Conclusion: Health care interventions in males and salt reduction in females could be important to narrow the regional differences in stroke mortality in Nagano Prefecture.

keywords: health disparities, Health and Nutrition Survey, stroke, Nagano, EBSMR

Supervisors: Tetsuji Yokoyama, Midori Ishikawa

I. 目的

平成25年度から新たに開始された「二十一世紀における第二次国民健康づくり運動（健康日本21（第二次））」（以下健康日本21（第二次）という）では，生活習慣の改善や社会環境の整備によって達成すべき最終的な目標として「健康寿命の延伸と健康格差の縮小」が謳われ，都道府県健康増進計画においても健康格差の把握とその是正のための目標設定が求められている．

都道府県において，健康格差の是正に向けてより効率的かつ効果的な施策を展開するには，区域内の健康格差と関連する生活習慣やリスク因子を把握する必要があり，都道府県健康・栄養調査データを活用した要因分析も有用と考える．都道府県健康・栄養調査データを活用した先行研究には小嶋ら [1] の報告があり，滋賀県において，市町村別の標準化死亡比の経験ベイズ推定値（以下EBSMR）と栄養素及び食品群別摂取量の関連を重回帰分析で検討し，脳梗塞EBSMRと食塩含有量の多い食品及び耕地面積割合との関連を報告している．この際，栄養因子の他には林野面積割合，耕地面積割合，一次産業就業者割合，二次産業就業者割合が用いられているが，健康格差には，この他に医療資源や社会経済的要因 [2, 3] の関連も報告されており，健康格差と生活習慣等の関連を分析する際にもこれらの影響を考慮する必要があると考える．

そこで本研究では，長野県を例に，健康格差の指標を脳血管疾患死亡とし，生活習慣因子やリスク因子と脳血管疾患EBSMRとの関連について，医療資源及び社会経済的因子の影響を考慮して明らかにし，併せて長野県における効率的かつ効果的な対策の方向性を検討した．

指導教官：横山徹爾，石川みどり（生涯健康研究部）

II. 研究デザインと方法

本研究は生態学的研究であり，すべての分析は男女別に行った．長野県内11保健所管轄区域を単位として，目的変数を脳血管疾患EBSMR，説明変数を生活習慣因子・リスク因子及び特定健診受診率，医療資源，社会経済的因子としてステップワイズ法による重回帰分析（取り入れ取り除き基準p＜0.1）で検討した．EBSMRは保健所管轄区域ごとに５年間分をまとめた実死亡数と期待死亡数からEB estimator for Poisson-Gamma model [Version 2.1] [4] を使用して計算した．生活習慣因子・リスク因子は健康日本21（第二次）における循環器疾患分野で採用されている指標（高血圧，脂質異常症，糖尿病，喫煙習慣，肥満，食塩摂取量，野菜摂取量，歩数，運動習慣，降圧剤服用）とし，平成19年及び平成22年の長野県民健康・栄養調査データから保健所管轄区域ごとにロジスティックモデルによる年齢調整割合または共分散分析による年齢調整平均を計算して分析に用いた．特定健診受診率は，全保険者分データで長野県全体を基準とした標準化比を計算して分析に用いた．医療資源は，医師数，一般病床数，診療所数，救急医療施設数（いずれも人口10万対），社会経済的因子は人口，出生数，転入者数と転出者数の差（いずれも人口千対），婚姻件数，離婚件数，高齢者世帯数（一般世帯千対），課税対象所得（いずれも労働力人口対），完全失業者数，第一次産業就業者数，第二次産業就業者数，第三次産業就業者数（いずれも労働力人口千対）とし，EBSMRを目的変数とした単回帰分析の結果で標準化回帰係数のp＜0.2であった変数を重回帰分析に含めた．

III. 結果

脳血管疾患EBSMRは，男女でともに上田保健所管内，伊那保健所管内，長野保健所管内，男性の木曽保健所管内，女性の北信保健所管内及び長野市保健所管内で高かった．

医療資源及び社会経済的因子のうち，EBSMRを目的変数とした単回帰分析の結果で標準化回帰係数のp＜0.2であった因子は，男性は医師数，一般病床数，一般診療所数，人口，第二次産業就業者数で，女性は，医師数，一般病床数，高齢者世帯数であった．これらの変数と生活習慣因子・リスク因子及び特定健診受診率の全項目を用いた重回帰分析の結果，男性は特定健診受診率が低いほど（標準化偏回帰係数$\beta = -0.47$），また，一般病床数が低いほど（$\beta = -0.82$），女性は食塩摂取量が多いほど（$\beta = 0.92$），EBSMRが高い関連がみられた．

IV. 考察

都道府県内の死亡状況の地域差と栄養状態の関連を分析した先行研究 [4] では，塩分含有量の多い食品摂取量や耕地面積割合と脳梗塞EBSMRの関連が報告されているが，医療資源や社会経済的因子の影響を考慮した場合の関連は明らかにされていなかった．本研究においては，医療資源や社会経済的要因の影響を考慮して分析した結果，男性は特定健診受診率が低いほど，また，一般病床数が少ないほど，女性は食塩摂取量が多いほど，脳血管疾患EBSMRが高い関連がみられた．生態学的研究であり地域差の要因の特定には至らないが，長野県における脳血管疾患対策として，男性は保健医療の介入，女性は食生活の改善の重要性が示された．

V. まとめ

長野県を例に，脳血管疾患EBSMRと食事等生活習慣因子・リスク因子及び特定健診受診率との関連を医療資源及び社会経済的因子の影響を考慮して検討したところ，長野県の脳血管疾患対策として，男性は保健医療の介入，女性は食生活の改善の重要性が示された．

文献

[1] 小嶋美穂子，辻元宏，丹後俊郎．滋賀県における死亡状況と栄養状態との関連．日本公衆衛生雑誌．2012；49：352-360.

[2] 大坪浩一，山岡和枝，横山徹爾，他．標準化死亡比の経験的ベイズ推定量による医療資源の死亡に及ぼす影響に関する研究―福岡県における事例―．日本公衆衛生雑誌．2004；51：347-355.

[3] Kagamimori S, Gaina A, Nasermoaddeli A. Socioeconomic status and health in the Japanese population. Soc Sci Med. 2009;68:2152-2160.

[4] 高橋邦彦．EB estimator for Poisson-Gamma model [Version2.1]. http://www.Niph.go.jp/soshiki/gijutsu/download/ebpoig/index_j.html

＜教育報告＞

平成26年度研究課程

在宅要介護高齢者の口腔状況と健康関連QOLとの関連性

森崎直子

Relationship between oral health status and health-related quality of life among community-dwelling dependent elderly individuals

Naoko Morisaki

Abstract

Aim: The purpose of this study was to evaluate oral function and oral environment among community-dwelling dependent elderly individuals. Furthermore, we examine the relationship between their oral health status and the health-related quality of life (HRQOL).

Methods: The subjects were 225 community-dwelling dependent elderly individuals. The main assessment items were HRQOL using SF-8, dysphagia risk using DRACE, tongue pressure, lip closing force, and total number of oral bacteria. We determined the correlation coefficients among each sub-score of SF-8 and each score regarding oral health. Then, we conducted multiple regression analysis.

Results: The DRACE score were significantly correlated with all of SF-8 sub-areas in correlation coefficients. Meanwhile, there were no significant associations between DRACE score and the other assessment of oral health. In multiple regression analyses, MH (mental health) and SF (social function) as sub-scores of SF-8, revealed significant relationships with dysphagia risks.

Conclusions: The findings indicated that the risk of dysphagia was significantly related to the HRQOL among community-dwelling dependent elderly individuals. Furthermore, the results of multiple regression analyses showed that the risk of dysphagia was related to the QOL regarding mental health.

keywords: community-dwelling dependent elderly persons, oral function, risk of dysphagia, bacterial in the oral cavity, health-related QOL

Supervisors: Hiroko Miura, Shingo Moriya

I. 目的

我が国の要介護高齢者数の増加は著しく，要介護高齢者の生活の場は，今後も施設から在宅へ移行する傾向にあるため，在宅要介護高齢者の居宅サービスへのニーズは益々高まりを見せている．

口腔は日常の生命維持には欠かせない器官であるが，高齢期の口腔状況の悪化は誤嚥性肺炎など重篤な状態を引き起こす要因であり，身体的生命予後と深く関連していることが明らかとなっている．口腔状態と身体的健康との関連性の解明が進む一方で，口腔機能と意欲やQOLとの関連性についてもいくつか報告されており，高齢者の口腔状況は従来から指摘されている身体面との関連だけでなく，精神面へも影響を及ぼしている可能性が考えられる．しかし，要介護高齢者の口腔調査では，施設高齢者を対象としたものが主であり，在宅高齢者の報告は限られている．また，これまでの口腔関連の研究では口腔環境調査が主であり，口腔環境と口腔機能の両面から調査された報告は殆ど見当たらない．そこで，本研究では在宅要介護高齢者の誤嚥リスクと口腔機能評価値および口腔細菌数を調べ，口腔機能と口腔環境の両面から口腔状況を明らかにし，それらの要因と健康関連QOLとの関連性を明らかにすることを目的とした．

II. 研究デザインと方法

1．調査対象

65歳以上の在宅高齢者で要支援・要介護認定を受けた

指導教官：三浦宏子（国際協力研究部）
守屋信吾（生涯健康研究部）

者とした．通所介護利用中の在宅要支援・要介護高齢者に協力を求め，協力が得られた440名の高齢者のうち，調査可能な認知機能を有し，会話可能で研究への同意が得られた225名を本対象とした．

2．調査項目と評価方法

(1) 基本的状況：年齢，性別，要介護度は，対象者が利用している通所介護サービス事業者より情報を得た．対象者の平均年齢は81.6±7.4歳，男性38.2％，女性61.8％であった．また，対象者において，要支援1～2は42.2％，要介護1～2は42.2％，要介護3～5は15.6％であった．

(2) 健康関連QOL：SF-8で評価し，得られた結果から，SF-8スコアリングプログラムを用いて各下位領域の国民標準値に基づく尺度得点を求めた．

(3) 口腔機能と口腔環境：誤嚥リスク（DRACE），舌圧，口唇閉鎖力を口腔機能評価値とした．口腔環境は細菌カウンタ（Panasonic社）を用いて，唾液1ml中のCFU数に基づく細菌数レベルで評価した．

3．分析方法

口腔状況評価項目と健康関連QOLとの関連性はPearsonまたはSpearmanの相関係数を用いて分析した．加えて，交絡要因調整のためにステップワイズ重回帰分析を行った．一連の統計解析にはIBM SPSS Ver.20.0を用いた．

III. 結果

1． 各評価値の基本統計量

(1) 健康関連QOL：SF-8下位領域スコアについては，全体的健康感（GH）47.80±7.37，身体機能（PF）45.97±7.55，日常役割機能・身体（RP）45.54±8.67，身体の痛み（BP）47.94±9.39，活力（VT）47.89±6.91，社会生活機能（SF）45.20±8.95，心の健康（MH）48.36±7.22，日常役割機能・精神（RE）48.10±7.67であった．

(2) 口腔状況：DRACE平均スコアは4.43±3.83で，スコア5以上は43.4％であった．舌圧平均値は23.96±10.57kPaで，20kPa未満は31.5％であった．口唇閉鎖力平均値は10.25±5.99Nで，細菌数レベルは5以上が55.6％だった．

2．口腔状況と健康関連QOLとの関連性

(1) 相関係数の結果：口腔状況評価値とSF-8下位領域との相関係数の結果，有意な関連性が認められた口腔状況評価項目はDRACEのみであった．

(2) 重回帰分析の結果：相関係数にてSF-8と有意な関連が認められたDRACEに着目して，交絡要因の影響を調整した上で，関連するSF-8下位領域を調べるためにステップワイズ重回帰分析を行った．DRACEを従属変数とし，投入変数にはSF-8下位8領域に，代表的な交絡要因である年齢，性別，要介護度を加えて分析したところ，DRACEと有意な関連が認められたのはSFとMHの2領域だった．

IV. 考察

1．在宅要介護と高齢者の口腔状況

本調査より，在宅要介護高齢者の口腔状況を機能と環境の両面から把握した．誤嚥リスク評価では誤嚥高リスク者が4割以上存在し，また，対象の値はこれまでに報告された自立高齢者の値 [1] と比較して高値を示した．舌圧は70歳以上の目安に達しない者が3割以上存在し，その値は自立高齢者 [2] より低値であり，介護福祉施設高齢者より高値を示した．口唇閉鎖力は自立高齢者 [3] とは近似しており，養護老人ホーム高齢者の値 [4] より高値であった．これらのことより，在宅要介護高齢者の口腔機能評価値は，施設高齢者と自立高齢者の中間的な値を示すものと考えられる．口腔細菌数については，高齢者の中央値を上回る細菌数であるレベル5以上に対象の55.6％が該当しており，在宅要介護高齢者においても誤嚥性肺炎起炎リスクの高さが示唆された．

2．口腔状況と健康関連QOLとの関連性

誤嚥リスクは健康関連QOLと有意な相関性を示し，かつ重回帰分析において，誤嚥リスクは社会生活機能や心の健康と密接な関連を示したことより，誤嚥リスクの低減が精神的健康の向上に寄与する可能性が示された．本研究は横断研究であるため，今後は縦断研究を行い，さらに詳細に分析する必要性が示唆された．

V. まとめ

在宅要介護高齢者の口腔状況を機能と環境の両面から把握したところ，誤嚥高リスク者は4割以上に達していた．また，重回帰分析の結果，誤嚥リスクは，特に精神的健康に関するQOL評価値と有意な関連性を示した．

文献

[1] 三浦宏子，他．地域高齢者における活力度指標と摂食・嚥下関連要因との関連性．日老医誌．2013;50:110-115.

[2] Utanohara Y, et al. Standard values of maximum tongue pressure taken using newly developed disposable tongue pressure measurement device. Dysphagia. 2008;23:286-290.

[3] 岡田和隆，他．自立高齢者における栄養状態と口腔健康状態との関連・サイコペ二ア予防プログラム介入前調査として．老年歯学．2012;27:61-68.

[4] 三浦宏子，他．虚弱高齢者における口唇閉鎖力と日常生活機能ならびに認知機能との関連性．日老医誌．2008;45:520-525.

＜教育報告＞

平成26年度研究課程

平成23年度熊本県民健康・栄養調査を活用した地域診断と健康・栄養施策評価 ―集団におけるエネルギー及び各栄養素の１日間及び２日間平均値（短期間）と習慣的な摂取量の分布の違い―

中川夕美

Community diagnosis and evaluation of health and nutrition policy utilizing the 2011 Kumamoto prefecture Health and Nutrition Survey: Differences in the distribution of 1-day or mean of 2-day (short-term) and usual energy and nutrient intake in a population

Yumi NAKAGAWA

Abstract

Objective: We examined the differences in the distributions of 1-day or mean of 2-day (short-term) and usual energy and nutrient intake in a population.

Methods: We collected data from semi-weighed dietary records from 2-nonconsecutive days completed by 692 (303 men, 389 women) subjects aged ≥ 18 years who participated in the 2011 Kumamoto Prefecture Health and Nutrition Survey.

The distributions of usual intake of energy and 12 nutrients were estimated using the Best-Power method with the power exponent and ratio of intra- and inter-individual variances to normalize the original distribution. Differences were compared between the distributions of short-term and usual intake using the shape, skewness, ratio of standard deviation, and proportion consuming less than the reference values.

Results: The 1-day intake distribution skewness was larger than that of usual intake, 10 for men and 12 for women for 13 nutrients. 1-day intake was positively skewed. The short-term intake ratio of the standard deviation was larger than the usual intake for all of the nutrients. The differences in the ratio below the reference values between short-term and usual intake were related to the ratio of intra- and inter-individual variances and the skewness of the distribution in the border, 50th percentile in the approximate normal distribution, and 50th to 70th percentiles in the positively skewed distribution.

Conclusion: The differences in the distributions of short-term and usual intake were related to the distribution shape and the ratio of intra- and inter-individual variances.

keywords: Health and Nutrition Survey, Best-Power method, usual intake, normal distribution, 50th percentile

Supervisors: Midori ISHIKAWA, Tetsuji YOKOYAMA

I. 目的

エネルギー及び各栄養素の１～２日間の食事調査による摂取量とBP法で推定した習慣的な摂取量とで，分布の形状，歪度及び標準偏差比，並びに基準値（EARやDG等）未満の者の割合がどのように異なるかを示して，１日間調査による評価の問題点を考察し，適切に地域診断で用いるための提言をすること．

指導教官：横山徹爾，石川みどり（生涯健康研究部）

II. 研究デザインと方法

本研究は，平成23年度熊本県民健康・栄養調査[1]で得られた18歳以上692名（男性303名，女性389名）の食事調査データの２次解析である．

半秤量式食事記録法により得られた非連続２日間の栄養素等の摂取量データから，解析データを，性別に１）１日間（調査初日），２）２日間の平均値，３）Best-Power法（BP法）[2] で推定した習慣的（概ね１か月間程度）な栄養素等摂取量の分布とした．BP法は，分布の正規化のための「べき数」及び個人内変動の調整のための「個人内／個人間分散比」を用いて習慣的な摂取量（概ね１か月間程度）の分布を推定する方法である．解析項目を，エネルギー及び12栄養素（たんぱく質，脂質（脂肪エネルギー比率，飽和脂肪酸（％エネルギー），食物繊維，ビタミンA，ビタミンB_1，ビタミンB_2，ビタミンC，カリウム，カルシウム，鉄，食塩相当量）とし，１日間及び２日間平均値（短期間）と習慣的な摂取量の分布の形状，歪度，標準偏差比及び基準値未満の者の割合を比較した．基準値は，習慣的な摂取量の１～99パーセンタイル値及び年齢構成で多数を占める群の年齢区分（男性50～69歳，女性70歳以上）のEAR（estimated average requirement）及びDG（tentative dietary goal for preventing life-style related diseases）[3] を用いた．

倫理的配慮については，熊本県又は熊本市から任命又は委嘱をうけ，当該調査に係る面接などの技術演習を１回以上受講した調査員が，調査の開始前に，調査の主旨，内容，方法，及び個人情報の保護を行うことを，公文書及び口頭にて説明を行い，その上で，調査への回答等をもって，調査協力への同意を得たものとみなした．また，本研究を実施するにあたっては，熊本県に研究計画の説明とデータの二次利用を申請して承認を得た．

解析ソフトは，HabitDist ver.1.2 [4]，IBM SPSS Statistics 22（日本アイ・ビー・エム株式会社）を用いた．

III. 結果

１日間の歪度は，習慣的な摂取量に比べて男性は13栄養素等のうち10，女性は12で大きく，高値側に分布が歪んでいた．標準偏差比は，すべての栄養素等において短期間が習慣的な摂取量より大きく（1.16 ～ 7.75），分布の幅が広かった．短期間と習慣的な摂取量の基準値未満の者の割合にはずれ（過大評価又は過小評価）があり，ずれが最大であったのは，男女ともにビタミンAの低値側における１日間摂取量で，男性25.7％，女性23.1％の過大評価であった．また，EAR及びDG未満の者の割合に関してずれが最も大きかったのは，男性が飽和脂肪酸の１日間摂取量（DGの下限）で16.5％の過大評価，女性が食塩相当量の１日間摂取量で16.5％の過大評価（DG以上の者の割合でいうと過小評価）であった．

IV. 考察

１日間は習慣的な摂取量と比べて多くが高値側に分布が歪んでおり，短期間はすべての栄養素等において分布の幅が広かったことから，栄養素摂取量は習慣的な摂取量の分布を推定したうえで集団の食事摂取状態を評価する必要があることが確認された．短期間と習慣的な摂取量の基準値未満の割合のずれの大きさは，各栄養素等の「個人内／個人間分散比」が関連した．また，ずれの境界は，分布の形（歪度）が関連しており，短期間の分布が正規分布に近いと，習慣的な摂取量の50パーセンタイル付近であるが，高値側に歪んでいると，50～70パーセンタイル付近の間であることが示された．研究の限界として，食事調査の時期が2011年10～11月の非連続２日間であるため季節間変動を考慮していないこと，食事調査法は半秤量式食事記録法であり，他の調査法による検証は行っていないことがあげられる．本研究は，熊本県という１つの自治体が行った食事調査のデータのみを用いたものであるが，今後，異なる地域や異なる季節で同様の研究結果が提供されれば，今回の研究結果の妥当性は高まると考えられる．

V. 結論

集団の食事摂取状態を評価するための食事調査（健康・栄養調査等）は，半秤量式食事記録法を用いる場合，１日間ではなく最低２日間以上（非連続）行い，BP法等にて習慣的な摂取量の分布を推定したうえで，日本人の食事摂取基準と比較することを提言する．

文献

[1] 熊本県．平成23年度熊本県民健康・栄養調査報告書．2014.7.1. http://www.pref.kumamoto.jp/site/kenkousyokuseikatusyokuiku/kenmin-eiyou.html.

[2] Nusser SM, Carriquiry AL, Dodd KW, Fuller WA. A semiparametric transformation approach to estimating usual daily intake distributions. J Am Stat Assoc. 1996;91:1440-1449.

[3] 厚生労働省．日本人の食事摂取基準（2010年版）「日本人の食事摂取基準」策定検討会報告書．2014.7.1. http://www.mhlw.go.jp/shingi/2009/05/s0529-4.html.

[4] 横山徹爾．食事調査による習慣摂取量の分布推定プログラム[ver.1.2]．2014.7.1. http://www.niph.go.jp/soshiki/gijutsu/download/habitdist/index_j.html.

＜教育報告＞

平成26年度研究課程

拡散サンプラーを用いた千葉市内における一般住宅室内環境の実態調査

坂元宏成

Measurement of chemical compounds in indoor and outdoor air in Chiba City using diffusive sampling devices

Hironari SAKAMOTO

Abstract

Objective: Characterization of indoor air quality (IAQ) in Chiba City was assessed by measuring various chemical compounds including unregulated pollutants by using four types of diffusive samplers.

Methods: Gaseous chemical compounds such as carbonyls, volatile organic compounds (VOCs), acid gases, basic gases, and ozone were measured in indoor and outdoor air of 50 houses throughout Chiba City in winter and summer. Four kinds of diffusive samplers were used in this study. In order to validate the accuracy of the method, these diffusive sampling methods were compared with the autoanalyzers in the Chiba City's Air Monitoring Station (AMS).

Results: Almost all compounds in indoor air were present at higher levels in summer than in winter, however, the nitrogen dioxide concentrations in indoor air particularly increased only during winter. The compound with highest concentration in indoor air was *p*-dichlorobenzene, with recorded levels of 13000 $\mu g/m^3$ in summer and 1100 $\mu g/m^3$ in winter. The ozone concentrations measured using the DSD-BPE/DNPH method agreed reasonably well with the mean concentrations measured by the ozone autoanalyzer in AMS. However, in the case of nitrogen dioxide, the concentrations measured by DSD-TEA method tended to be higher than those by autoanalyzer in AMS.

Conclusions: Diffusive samplers are small and lightweight and do not require a power source, hence, it was possible to obtain a large number of air samples via mail from throughout Chiba City.

keywords: Indoor air Quality, Diffusive sampling device, VOCs, ozone, nitrogen dioxide

Supervisors: Yohei INABA, Shigehisa UCHIYAMA

I. 諸言

厚生労働省の室内空気濃度指針の策定から約10年が経過し，室内空気質の現状を再度把握する必要性が高まっている．そこで，取扱いが簡単な拡散サンプラーを用いて，指針値が策定されなかった物質も含めた幅広い化学物質（カルボニル化合物19種，揮発性有機化合物（VOC）30種，酸性ガス５種，アンモニア，オゾン）について，千葉市周辺における一般室内環境中の実態調査を行った．使用したサンプラーは，オゾン及びカルボニル化合物同時測定用拡散サンプラー（DSD-BPE/DNPH）[1]，VOC測定用拡散サンプラー（VOC-SD），酸性ガス測定用拡散サンプラー（DSD-TEA），塩基性ガス測定用拡散サンプラー（DSD-NH_3）[2] の４種類である．

また，最近開発されたDSD-BPE/DNPH及びDSD-TEAの性能を評価するため，大気汚染常時監視測定局に設置し，オゾン及び二酸化窒素濃度について，自動測定器の測定値との比較も行った．

II. 方法

１．室内空気質の実態調査

４種類の拡散サンプラーを用い，冬季（2012年１月～３月）および夏季（2012年７月～８月）の２期間において，千葉市及びその周辺の同一50戸の屋内外におけるガス状化学物質のサンプリングを行った．サンプリング後，

指導教官：稲葉洋平，内山茂久（生活環境研究部）

DSD-BPE/DNPHはジメチルスルホキシド/アセトニトリル混合溶液で溶出後HPLCにより，VOC-SDは二硫化炭素で溶出後GC-MSにより，DSD-TEA，DSD-NH_3は純水で溶出後イオンクロマトグラフにより，それぞれ分析を行った．

2．拡散サンプラーの検証

DSD-BPE/DNPH及びDSD-TEAを大気汚染常時監視測定局に設置し，オゾン及び二酸化窒素の24時間捕集を行った．この分析値と，自動測定器の測定値との比較を行った．なお，DSD-BPE/DNPHの捕集速度は実験的に求めた44.6 mL/min [1] を使用し，オゾンからピリジン-2-アルデヒドへの変換係数を0.84[3]とした．また，DSD-TEAの捕集速度は，拡散係数が分子量の平方根に反比例するというグレアムの法則を用いて求めた58.1 mL/minを使用した．

III. 結果と考察

1．室内空気質の実態調査

主要化学物質濃度の統計値をTable 1 に示す．

ホルムアルデヒドは冬季よりも夏季において屋内濃度が高い傾向にあり，厚生労働省，WHOのガイドライン値（100 $\mu g/m^3$）を超過した住宅は，冬季で0戸，夏季で1戸であった．アセトアルデヒドは冬季・夏季における屋内濃度分布に大きな差異はなかったが，冬季で高濃度の住宅が少数見られ，ガイドライン値（48 $\mu g/m^3$）を超過した住宅は，冬季で2戸，夏季で0戸であった．

ベンゼンは夏季よりも冬季において屋内濃度がやや高い傾向にあった．また，冬季・夏季ともにI/O比（屋内濃度／屋外濃度）が比較的小さく，外気の影響が大きかった．環境基準値（3 $\mu g/m^3$）を超過した住宅は，冬季で9戸，夏季で4戸であった．

パラジクロロベンゼンは冬季より夏季において屋内濃度が高い傾向にあり，ガイドライン値（240 $\mu g/m^3$）を超過した住宅は，冬季で2戸，夏季で5戸であった．特に，夏季において，測定物質のなかで最高濃度である13000 $\mu g/m^3$の住宅があった．また，冬季濃度と夏季濃度間には正の相関があり，季節を問わず防虫防臭剤等の同一箇所の発生源から放散していると考えられる．

二酸化窒素は夏季よりも冬季において屋内濃度が大幅に高い傾向があり，環境基準値（115 $\mu g/m^3$）を超過した住宅は，冬季で25戸，夏季で0戸であった．この冬季の二酸化窒素の発生には燃焼が大きく寄与していると考えられる．

オゾンは，冬季・夏季ともに屋内より屋外の方が高濃度であり，屋内濃度は冬季よりも夏季の方が高かった．これは，夏季において換気率が高まり，外気の流入量が増加したためと考えられる．

2．拡散サンプラーの検証

DSD-BPE/DNPHについては，実験的に求めた捕集速度44.6 mL/minを用いた場合，おおよそ自動測定器と同様の結果が得られた（Fig. 1）．

DSD-TEAについては，同時に捕集を行ったサンプラー間のバラツキは非常に小さかったが，一部自動測定器の測定値より大幅に高くなる場合があった．一酸化窒素の影響とも考えられるが，原因についてはまだ明確でない．この他，DSD-TEAについては，大気濃度レベルでは7日間の連続サンプリングが可能であることがわかった．

Table 1　Concentrations of major compounds in indoor and outdoor air of 50 houses in Chiba City ($\mu g/m^3$).

compounds	Indoor air						Outdoor air					
	winter			summer			winter			summer		
	mean	median	max.	mean	median	max.	mean	median	max.	mean	median	max.
formaldehyde	12.0	10.0	50.2	29.0	23.2	120.0	1.7	1.6	2.9	3.3	3.2	20.0
acetaldehyde	16.0	13.0	55.4	13.0	11.0	44.2	1.6	1.5	3.7	2.3	2.3	5.3
acetone	14.0	12.0	81.0	11.4	8.7	77.0	4.6	4.4	9.4	2.4	2.0	8.5
ethyl acetate	2.5	2.0	11.0	8.9	0.0	220.0	1.3	0.4	8.5	0.6	0.0	23.1
benzene	2.1	1.8	11.0	1.3	0.9	5.4	1.6	1.5	4.4	1.2	0.8	5.6
nonane	8.2	0.8	79.1	6.6	0.0	130.0	0.7	0.6	2.9	0.2	0.0	2.5
ethylbenzene	3.6	2.8	11.4	3.0	2.3	17.2	2.3	1.7	23.0	1.4	1.3	4.0
xylene	7.3	4.1	37.0	6.9	4.3	80.0	2.8	2.5	17.0	2.1	1.6	7.9
α-pinene	7.8	1.6	160.0	17.2	4.1	260.0	0.1	0.0	1.1	0.5	0.0	7.9
d-limonene	18.0	9.8	94.1	16.0	9.7	91.0	0.3	0.0	2.3	0.1	0.0	3.1
p-dichlorobenzene	50.0	1.4	1100.0	330.0	4.0	13000.0	0.4	0.0	5.8	7.5	1.4	200.0
formic acid	46.0	20.0	180.0	23.0	22.0	68.0	9.0	7.7	39.3	13.0	12.1	23.0
nitrogen dioxide	250.0	110.0	980.0	11.0	9.3	39.3	30.0	26.4	84.0	11.0	11.0	31.4
sulfur dioxide	2.4	0.7	21.0	0.9	0.7	5.9	3.1	1.6	28.0	1.7	0.8	13.0
ammonia	14.0	15.0	29.0	39.0	31.0	120.0	8.2	8.8	21.0	10.1	9.8	27.0
ozone	1.2	1.0	2.7	6.3	5.3	20.2	33.1	34.0	60.3	21.0	18.4	59.0

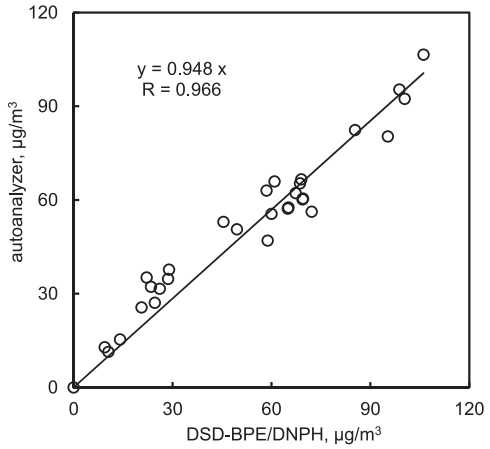

Fig. 1 Relationship between an autoanalyzer and DSD-BPE/DNPH method

文献

[1] Uchiyama S, et al. A diffusive sampling device for simultaneous determination of ozone and carbonyls. Anal Chim Acta. 2011;691(1-2):119-124.

[2] Yamada T, et al. A diffusive sampling device for measurement of ammonia in air. Atmos Environ. 2012;54:629-633.

[3] Uchiyama S, et al. Improved Measurement of Ozone and Carbonyls Using a Dual-Bed Sampling Cartridge Containing trans-1,2-Bis(2-pyridyl)ethylene and 2,4-Dinitrophenylhydrazine-Impregnated Silica. Anal Chem. 2009;81:6552-6557.

＜教育報告＞

平成26年度研究課程

UHPLC/TOF-MSを用いた*N*-ニトロソジメチルアミンの前駆物質の同定と水処理プロセスにおける生成抑制法の検討

岩本卓治

Identification of *N*-nitrosodimethylamine precursor using UHPLC/TOF-MS and investigation of its formation control in water Treatment Process

Takuji Iwamoto

Abstract

Objective: *N*-nitrosodimethylamine (NDMA), which is a probable human carcinogen, is known as a disinfection byproduct during ozonation and chloramination. It is important to investigate NDMA precursor because of the increase of NDMA concentration in treated water in water supply system. In this study, an unknown NDMA precursor was identified, which highly contributed for NDMA production in the Yodo River basin. Control of NDMA formation from the identified precursor was also investigated in water treatment process.

Methods: An unknown NDMA precursor was identified using UHPLC/TOF-MS. NDMA formation from the identified precursor was also investigated in a lab-scale chlorination and ozonation at pH 6-8.

Results: The NDMA precursor identified was 1,1,5,5-tetramethylcarbohydrazide (TMCH). The maximum of NDMA molar formation yield from TMCH upon ozonation was 130-137 % and was higher than those from other NDMA precursors in the Yodo River basin. However, NDMA was hardly formed from TMCH upon ozonation after chlorination. The NDMA molar formation yields in the sequential chlorination and ozonation process were less than around 1/20 in comparison with those in ozonation alone.

Conclusion: The sequential chlorination and ozonation process was an effective treatment to control NDMA formation from the identified TMCH-containing water.

keywords: *N*-nitrosodimethylamine (NDMA), 1,1,5,5-Tetramethylcarbohydrazide (TMCH), Ozonation, Chlorination, Disinfection byproduct

Supervisors: Mari Asami, Koji Kosaka

I. 目的

N-ニトロソジメチルアミン（NDMA）は国際がん研究機関ではグループ２A（ヒトに対しておそらく発がん性がある）に分類され，世界保健機関では飲料水中のガイドライン値として100 ng/Lが，日本国内では水道水質基準の要検討項目に指定され，目標値として100 ng/Lが定められている．

NDMAは，水道においてクロラミン処理およびオゾン処理によって生成する消毒副生成物で，淀川水系ではオゾン処理を導入している浄水場でその生成が確認されている．このため，NDMAの低減にはその前駆物質を解明し，原因の削減を図ることが重要である．これまでに，小坂らは淀川流域における浄水場の上流に位置する下水処理場の処理水から黄ばみ防止剤である4,4'-ヘキサメチレンビス（1,1-ジメチルセミカルバジド）（HDMS），1,1,1',1'-テトラメチル-4,4'-（メチレンジ-*p*-フェニレン）ジセミカルバジド（TMDS）をNDMA前駆物質として同定した [1]．しかし，淀川水系の浄水場においてこれらの前駆物質から推測されるNDMA生成への寄与は3.1～

指導教官：浅見真理，小坂浩司（生活環境研究部）

25.7 %で，他の前駆物質があることが示唆された．本研究では，未同定のNDMA前駆物質を超高速液体クロマトグラフ飛行時間型質量分析計（UHPLC/ TOF-MS）により同定し，その前駆物質を用いてNDMAの生成を抑制する処理法について検討することとした．

II. 実験方法

1．NDMA前駆物質の同定

下水管渠より採水したNDMA生成能の高い下水をHPLCで分画し，未同定のNDMA前駆物質が含まれている分画試料 [2] についてUHPLC/TOF-MSを用いて分析した．同定は，UHPLC/ TOF-MSの結果に加えて，UHPLC/MS/MSおよびNMRの結果[2]と併せて確認した．

2．NDMA生成抑制法の検討

塩素，オゾン逐次処理によるNDMAの生成抑制実験は，回分式（pH 6～8）と半回分式（pH調整せず：pH 7.3～7.5）で，20℃に温調して行った（$n = 2$）．回分式実験は塩素が添加されていない某浄水場の凝集沈殿水（TOC 1.2 mg C/L）に1,1,5,5-テトメチルカルボヒドラジド（TMCH）の合成試薬を100 μg/L，リン酸緩衝溶液を5 mMとなるように調整（供試水）し，この供試水20 mLに対して塩素注入率2.5 mg/Lで30 分間，オゾン注入率0.85 mg/Lで10 分間反応させた．半回分式実験は同様の凝集沈殿水にTMCHを100 μg/Lとなるように添加した供試水850 mLに対して塩素注入率2.5 mg/Lで30分間（分析用に50 mL採取），オゾン処理（オゾン濃度5 g/Nm^3，オゾンガス流量0.5 L/min）10分間を行った．いずれの実験系でもオゾン処理のみの場合と比較した．

III. 結果

1．NDMA前駆物質の同定

UHPLC/MS/MSから得られたNDMA前駆物質の可能性が高いとされたピーク情報 [2] を基に，UHPLC/TOF-MSで分析し，*m/z* 147.1245と239.1493のピークについて解析をした．分子式の推定は①C, H, Nの元素を含んでいること，②精密質量数の実測値と計算値の差が小さいことを条件とした．①②の条件を満たすのは*m/z* 147.1245のピークで水素付加体の$C_5H_{15}N_4O$が候補として挙げられた（実測値と計算値の差：0.1 mDa）．このため，*m/z* 147.1245のみ構造式を検討することとした．$C_5H_{14}N_4O$の構造式推定条件はジメチルアミノ基を有し，その構造周辺にNがあることとし（*N,N*-ジメチルヒドラジノ基等），日本化学物質辞書webで検索した．結果，TMCHが推定された．このピークのフラグメントイオンからもTMCHの可能性が高いと考えられた．TMCHの合成試薬と分画試料をUHPLC/TOF-MSで分析し，保持時間とマススペクトルが一致したため，*m/z* 146.1245のピークは，TMCHと同定した．また，UHPLC/MS/MS，NMRの結果 [2] からも確認した．

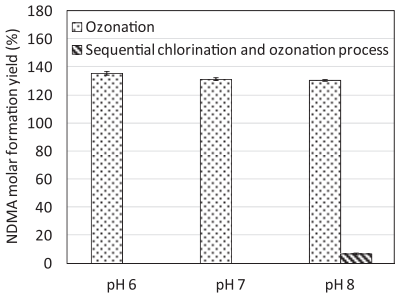

図１　回分式実験におけるオゾン処理および塩素，オゾン逐次処理によるNDMAモル変換率

2．NDMA生成抑制法の検討

回分式実験にてオゾン処理と塩素，オゾン逐次処理の比較を行った（図１）．pH 6～8におけるオゾン処理の場合のNDMAモル変換率は130～137 %でpHによる影響は大きくなかった．また，TMCHのモル変換率はHDMSやTMDSのそれよりも高かった．これに対して塩素，オゾン逐次処理のNDMAモル変換率はpH 6，7で0 %，pH 8で7.0 %と，オゾン処理と比較すると約1 /20 以下に抑制できた．また，半回分式実験結果においても塩素，オゾン逐次処理でNDMAの生成を抑制することができた．塩素処理はTMCHを94～100 %分解するが，NDMAを生成しなかった．このため，塩素処理後のオゾン処理でNDMAが生成しなかったものと考えられる．

V. まとめ

UHPLC/TOF-MSの分析からNDMA生成能の高い下水に含まれるNDMA前駆物質をTMCHと同定することができた．また，TMCHはオゾン処理によってモル変換率で130～137 %のNDMAを生成するが，塩素，オゾン逐次処理を行うことでオゾン処理の約1 /20以下に抑制できることがわかった．これより，TMCHより生成するNDMAの抑制には塩素，オゾン逐次処理が有効であることを示した．TMCHは，化学工場での加工に使われる劣化防止剤 [2] であり，水源での化学物質の管理や処理が重要であると考えられる．

文献

[1] Kosaka K, et al. Identification of antiyellowing agents as precursors of *N*-nitrosodimethylamine production on ozonation from sewage treatment plant influent. Environ Sci Technol. 2009; 4 :5236-5241.

[2] Kosaka K, Iwamoto T, et al. Identification of a new *N*-nitrosodimethylamine precursor in sewage containing industrial effluents, Environ Sci Technol. 2014;48:11243-11250.