
石川県保健環境センター研究報告書

第 4 5 号

(平成 19 年度)

RESEARCH REPORT FROM ISHIKAWA PREFECTURAL INSTITUTE
OF PUBLIC HEALTH AND ENVIRONMENTAL SCIENCE



2 0 0 8

石川県保健環境センター

目 次

(報 文)

リモートセンシング技術を用いた石川県の環境情報の有効活用に関する研究

— パーソナルコンピュータを活用した緑被率の算出 — …………… 横山 暢 …… (1— 6)

セフェキシム，亜テルル酸カリウムに対する MIC 値が低い志賀

毒素産生性大腸菌 O157 とその検査法に関する検討 …………… 児玉 洋江ほか … (7— 11)

廃棄物を有効活用した小規模排水の高度処理システムに関する研究について (第 1 報)

— カキ殻を用いた硝化反応の有効性について — …………… 小西 秀則ほか … (12— 16)

廃棄物を有効活用した小規模排水の高度処理システムに関する研究について (第 2 報)

— 廃材を利用した嫌気性微生物処理による窒素除去 — …………… 牧野 雅英ほか … (17— 22)

ダイオキシン類の水質環境基準値超過事例についての考察 (その 1) …………… 野口 邦雅ほか … (23— 31)

(資 料)

残留農薬等ポジティブリスト制度に対応した GC/MS (SIM) に

よる同時分析法について …………… 織田 敏郎ほか … (32— 41)

郷土野菜に使用する農薬の作物残留試験結果について (第 2 報) …………… 初瀬 裕ほか … (42— 46)

平成 19 年度水道水等水質検査精度管理調査結果について

— 石川県年次報告書 — …………… 亀井 としほか … (47— 49)

カキ体内のノロウイルス浄化に関する調査研究 …………… 大矢 英紀ほか … (50— 52)

石川県におけるインフルエンザ流行状況

— 2007/2008 シーズン — …………… 倉本 早苗ほか … (53— 55)

石川県における麻疹の発生状況とウイルス学的検査状況 (2007 年) …………… 倉本 早苗ほか … (56— 60)

タマシジンの食餌による水質浄化 …………… 橋田 哲郎ほか … (61— 66)

大気監視情報公開ホームページ監視システムの構築

— 日本語プログラム言語での対応 — …………… 横山 暢 …… (67— 69)

石川県における地下水の水質組成について …………… 岡田真規子ほか … (70— 74)

環境試料中のポリ塩化ビフェニル全異性体の分析方法 …………… 野口 邦雅ほか … (75— 79)

志賀原子力発電所周辺におけるヨモギ及び生育土壌中の放射能 …………… 中山 哲彦ほか … (80— 84)

石川県におけるフォールアウト調査（平成19年度）…………… 小浦 利弘ほか …（85—87）

土壌中放射性核種濃度の試料採取地点による差違 …………… 小浦 利弘ほか …（88—91）

（短 報）

海水中の腸炎ビブリオ挙動調査結果について（平成19年度）…………… 本庄 峰夫ほか …（92—95）

（抄 録）

リアルタイム PCR を用いた食中毒起因菌の一斉検索法に関する研究 …………… 児玉 洋江ほか …（96）

Isomer profile of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in sediment from
Kahokugata Lagoon and inflowing rivers, Japan …………… 柿本 均ほか …（97）

石川県保健環境センター研究報告書投稿規定 ……………（98—99）

石川県保健環境センター研究報告書原稿執筆要領 ……………（100—101）

〔報 文〕

リモートセンシング技術を用いた石川県域の環境情報の有効活用に関する研究

—— パーソナルコンピュータを活用した緑被率の算出 ——

石川県保健環境センター環境科学部 横山 暢*
(*平成18年度 企画情報部)

キーワード：ランドサット衛星，リモートセンシング，パーソナルコンピュータ

1 はじめに

石川県保健環境センター（以下、「センター」とする。）では、これまでランドサット衛星等のデータの活用を環境問題の指標化等への利用を図ってきた。^{1)~5)}

これらの研究が実施されていた汎用機を用いて解析を行っていた当時（昭和60年頃）と比較し、市販のパーソナルコンピュータ（以下、「PC」とする）の性能が格段に向上した。

今回の報告では、海外製ソフトウェアをPC上で利用し、土地被覆分類から得られた緑被率から二酸化炭素の吸収能の推計及び環境教材への応用までを一貫してPC上で処理を行い、定型的なセンターでの解析処理手法を確立したので報告する。

2 手法確立のための目的

衛星画像解析の定型的手法の確立にあたり、次の点を研究での達成目標とした。

- (1) 手法の確立（PC上での作業手順を定型化）
- (2) 土地の被覆分類及び図化
- (3) 土地の緑被率の算定
- (4) 石川県内の二酸化炭素吸収能等の把握
- (5) 環境教材の作成（情報提供に適したパネル等）

衛星画像購入から、(1)~(4)までの一連の流れ作業を手法として確立する。また、(5)により、県での衛星画像を

用いた環境教材用として提供することとした。

3 操作環境

3・1 採用したPC

表1のと通りのハードウェアとソフトウェアを用いた。なお、選定には次の項目を重視した。

- (1) PCで大容量の衛星画像を取り扱えること。
- (2) 容易な対話的手順にてデータを取り扱えること。
- (3) 操作手順を記載することで定型処理が可能であること（スクリプトによる自動化を含む）。
- (4) 市販ソフトに加えフリーソフトウェアについても利用を図ること。
- (5) 新たなプログラム新規開発を行わないこと。

3・2 衛星画像

衛星の画像データは、ランドサット（Landsat）5号（センサー：TM）、7号（センサー：ETM+）のうち幾何補正済のシーンデータをRESTEC⁶⁾から購入した。

今回の解析に用いた衛星データは1997年10月21日（秋季）及び2002年4月2日（春季）の2シーンである。

衛星画像のフォーマット変換及び県域切り出しについては、主にWindows Vista上でグレースケール8ビット画像及びRGBフルカラー24ビット画像を取り扱えるAdobe社PhotoShop CS及び関連するフリーソフト等の画像処理ソフトを用いた。

ランドサット衛星画像の解析については、米国

Effective Utilization of Environmental Information by Artificial Satellite Views. — Remote Sensing about LANDSAT by Personal Computers (PCs) in Ishikawa Prefecture, Observed Green Field Areas. — by YOKOYAMA Mitsuru (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : LANDSAT Satellites, Remote Sensing, Personal Computers (PCs), Green covered Land Ratio

表 1 ハードウェア機器及びソフトウェア構成

種 類	区 分	名 称	備 考
ハードウェア	ハードウェア	衛星データ処理 PC	
		ASUS P5LD2 Deluxe	INTEL 製 PentiumD 805 2.66GHz (DUAL CPU)
		ビデオメモリ 256MB	nVIDIA 7300GS
		ハードディスク 720GB	OS : 120GB, データ : 300GB×2
		メモリ 4GB	CFD DDR II 667MHz 1GB×4
		ETHERNET (ギガビット)	LAN 接続 (1000BASE-T)
ソフトウェア	ソフトウェア	カラーレーザープリンタ	LAN 接続 (100BASE-T) 富士通製, A3 両面对応
		XL-C7300	
		オペレーティングシステム (OS)	Windows Vista Ultimate 32ビット マイクロソフト社製
		アプリケーション	MultiSpec PhotoShopCS その他 米国 Purdue 大学の解析ソフト Adobe 社画像処理ソフト フリーソフトウェア

Purdue 大学で開発された専用ソフトウェアである MultiSpec⁷⁾ を用いた。また、MultiSpec では、RESTEC から販売されている衛星画像データ (提供媒体: CD-ROM) からの画像変換 (画像形式: TIFF, PC で普及している画像フォーマット) を行った。

3・3 操作手順

図 1 に示すとおり、購入したランドサット画像をフォーマット変換し、最終的に 3 DCG として図化する一連の手法を確立した。

石川県の県域画像の生成には、海岸部と陸域部 (県境、山脈) とに大きく区分し、PhotoShop CS のレイヤー機能を利用して切り出した。

(1) 海岸部は、衛星画像から海と陸域が容易に判別可能である。海岸部のマスクパターンを画像処理で白黒 (2 進化) 画像とした。

(2) 一方、陸域部は、国土数値情報により得られた領域情報を組み合わせ、県境 (富山県、福井県、岐阜県) を切り出し、白黒画像とした。

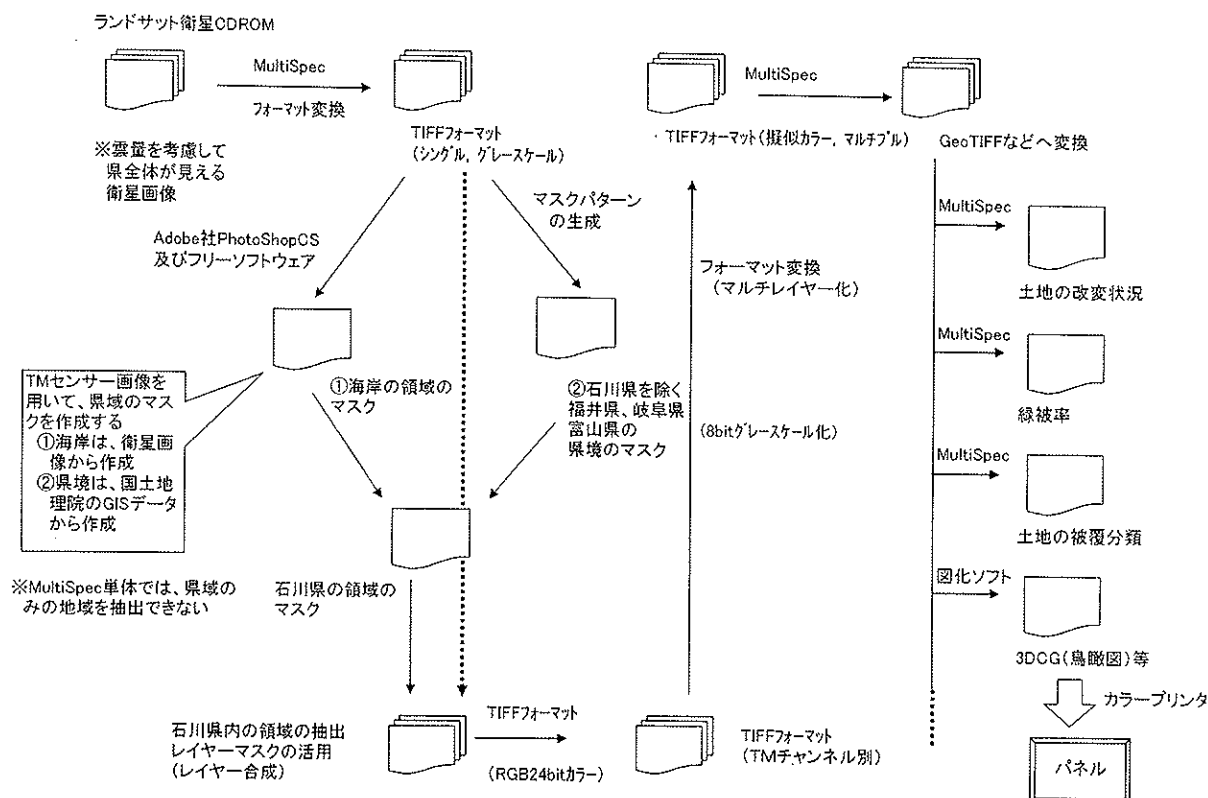


図 1 衛星画像加工フロー図

表 3 トレーニングエリアの位置及び面積

番号	判 別 名 称	場 所	ピクセル数	面積(km ²)
1	森林(高)	白山市内(旧白山麓5村)	71,109	57.76
2	森林(中)	白山市内(旧白山麓5村)	17,311	14.06
3	森林(低)	金沢市内(金沢城址公園, 兼六園)	209	0.17
4	雪	白山市内(旧白山麓5村)	360	0.29
5	湖沼	河北潟・木場潟・柴山潟・手取川ダム湖	3,009	2.44
6	河川	手取川(川北町内)	132	0.11
7	低層住宅(屋上瓦ぶき)	金沢市内(兼六園周辺, 旧市街地)	285	0.23
8	中高層建築物(コンクリート類)	金沢市内(JR 金沢駅周辺)	183	0.15
9	道路	金沢市内高速道路及び国道	76	0.06
10	水田	白山市内(旧松任市)	775	0.63
11	草地	河北潟干拓内の放牧地	6,549	5.32
12	裸地	金沢市内住宅開発地	596	0.48
—	他の陸地・海など	—	—	—

※ランドサット衛星画像(1997/10/21 解析分)

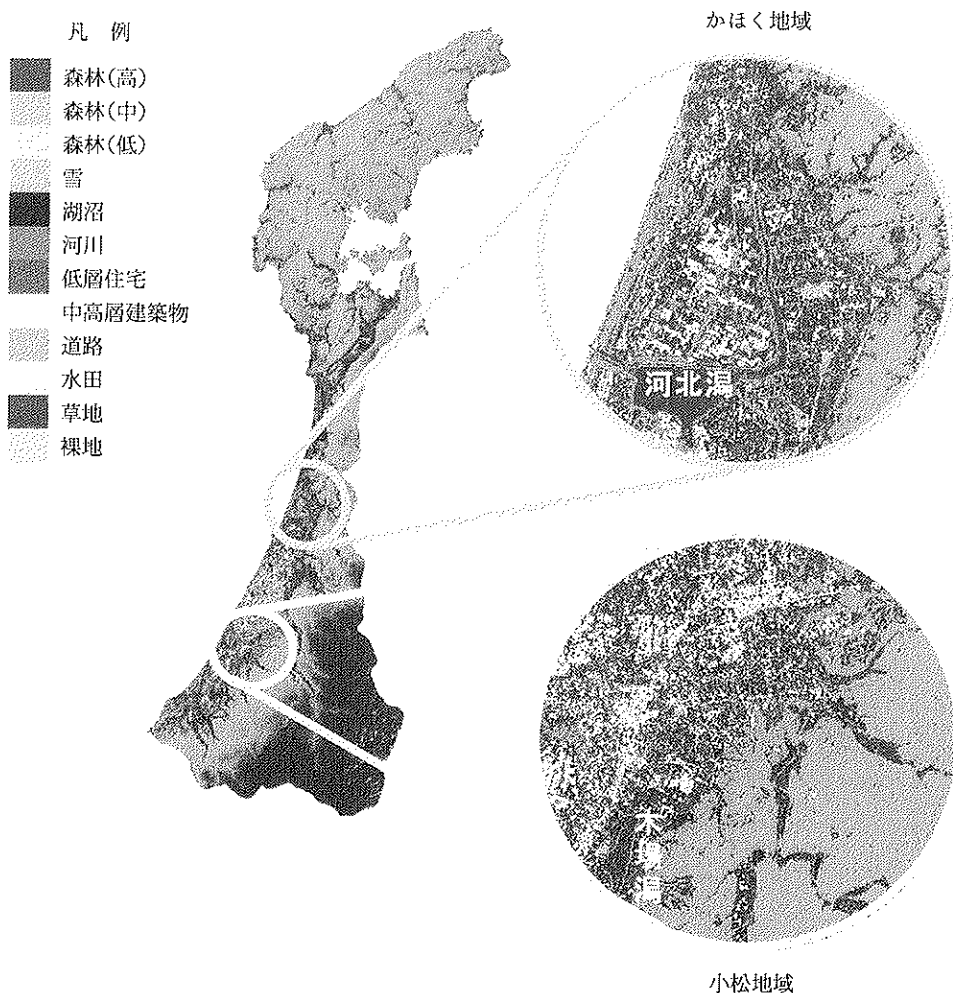


図 2 判別分類による石川県県域図(1997/10/21 LANDSAT)

(3) 上記により得られた画像をレイヤー合成機能により、石川県の画像切り出し用のマスクパターンを得た。

(4) MultiSpec であらかじめクラスター分類を行い、平野部に着目し、都市部とそれ以外にクラスター数を増加することにより、区別可能な段階のあることを確認した。この際の最小クラスター数は12クラスターになった。

(5) 土地被覆分類については、12クラスターに相当する12分類として、MultiSpec で判別分類を行った(図2(1997), 図3(2002))。

判別のための分類は次のように設定した(表2)。

森林(高, 中, 低), 雪, 湖沼, 河川, 低層住宅(屋上反射分類①), 中高層建築物(屋上反射分類②), 道路, 水田, 草地, 裸地

12被覆分類のトレーニングエリアは、特に、森林及び湖沼並びに低層住宅については、それぞれ複数地域をトレーニングエリアとして設定した。

(6) 上記で得られた森林(雪を含む)に関する面積を算定し、森林による県域の緑被面積とし、石川県域の面積比を本報告での緑被率(%)とした。

(7) 3 DCG 化等に

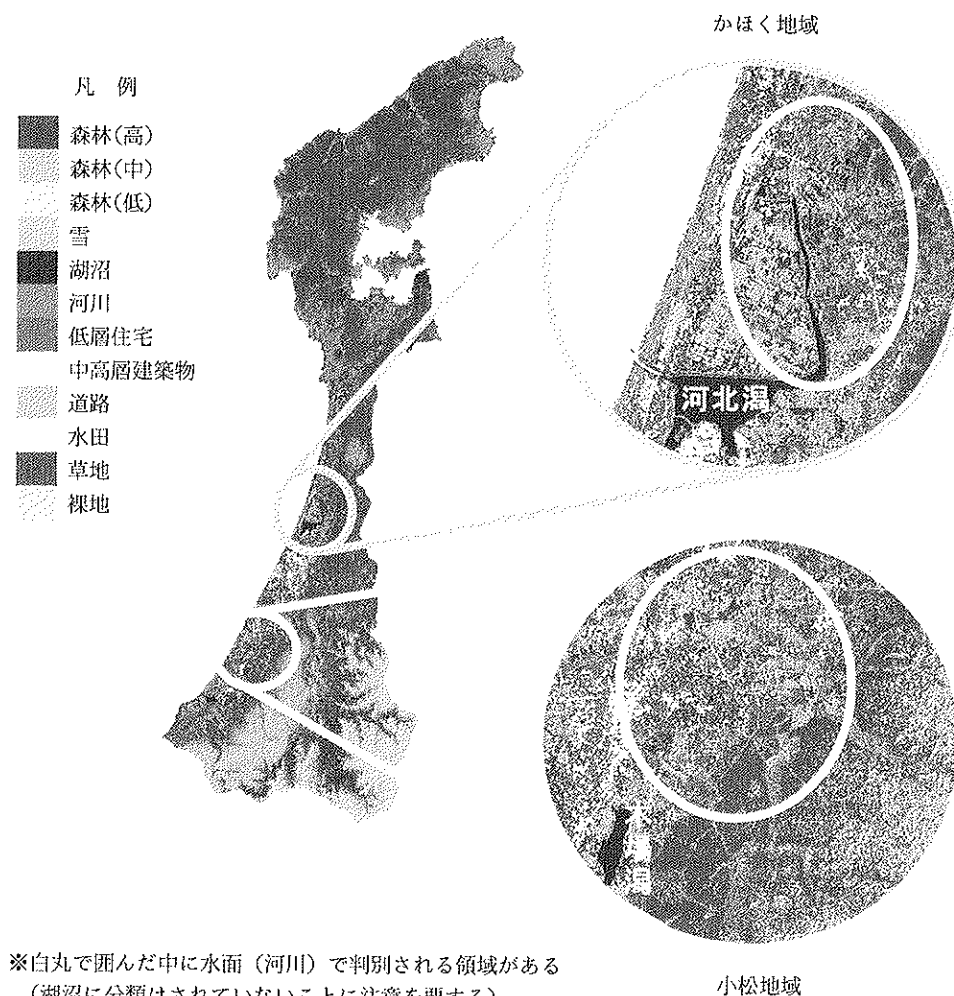


図 3 判別分類による石川県県域図 (2002/4/2 LANDSAT)

は、フリーソフト等を用いて図化の一連の作業手順を確立した。

以上の工程は、すべての処理をソフトウェア上での対話形式で進めることが可能であり、操作手順を定型業務として文書化可能である。

4 結 果

重み付けなしの単純なクラスター分類では、森林の多い県域内では、森林にクラスター数の多くが割り当てられ、水田及び都市域については、判読できる状況にあったが、都市地域内の人工的な構造物については、明確な判読はできなかった。

土地被覆分類については、兼六園など緑の面積が比較的大規模な施設は判読できる。しかし、都市内の緑地については、中高層建築物、道路など他の分類として判読された。

このことは、道路脇にある街路樹についても同様であり、金沢市西念付近の県道金沢田鶴浜線の中央分離帯の

緑化地（幅約 3 m 長さ 100m 以上、約 300 m² 以上の面積）については、判読出来なかった。

ランドサットデータの 1 画素（画像の最小データ単位）が縦横 28.5m であることから、面積では問題なくとも、判読可能な状態であるには、最低 1 画素を構成する縦及び横の長さが必要だと考えられた。

また、衛星写真からの解析では、津幡及び小松地域の一部水田で、河川に分類される広範囲の水田に水が溜まっている状態と推定された。

これは、県内における田植え作業に関連した水田の水利用の実態から 4 月上旬に水田の水張りは考えにくく、当該地域の地形から水はけの悪い地域である

ことから、降水（表 3）による影響が、4 日後にも残った可能性も否定できない。

緑被率については、春 84%、秋 91%と、緑が季節の変化により増減する傾向を捕らえた。

衛星画像での土地被覆分類では、森林中の樹種及び樹

表 3 衛星画像撮影前の 1 週間の降水量
単位：降水量 (mm)

日付 (2002年)	金 沢	かほく	小 松
3月27日(水)	27.5	27	40
28日(木)	—	0	0
29日(金)	26.5	25	24
30日(土)	0.5	0	1
31日(日)	0	0	0
4月1日(月)	0	0	0
2日(火)	—	0	0

—：統計値を求める期間内に現象が発生しなかった場合

出典：気象庁気象統計情報（過去の気象データ検索）

平成 20 年 3 月現在：http://www.jma.go.jp/

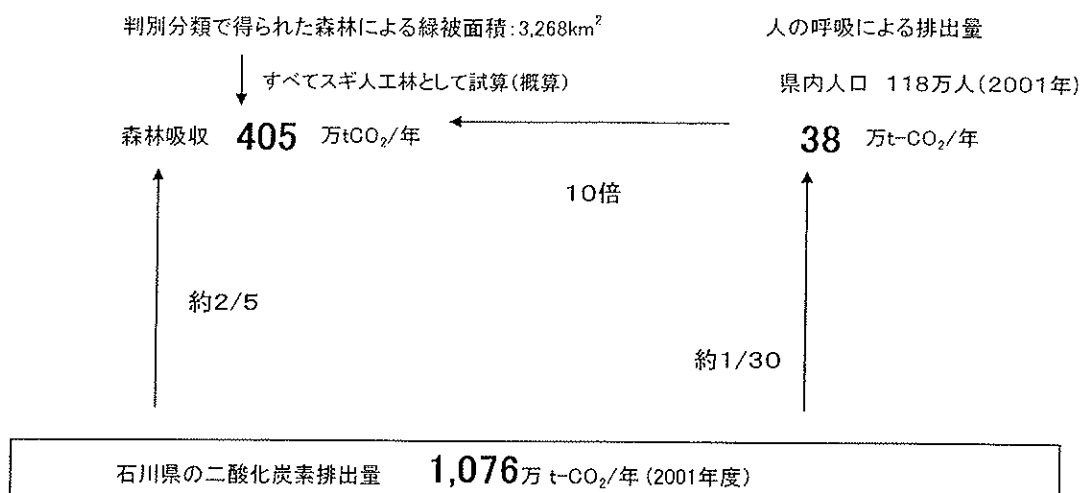


図 4 二酸化炭素の県域内の収支バランス

齢までの判別が非常に困難であり、同一樹種であっても成長速度は樹齢、生育条件によっても異なる。

したがって、本県における森林の二酸化炭素吸収能力の推計にあたり、次の仮定を採用した。

- (1) すべてスギ人工林であること
- (2) 50年間隔での計画的なスギ植林が継続して行われていること
- (3) スギ植林の生産性の部分に着目し、木材及び根以外の落ち葉及び下草並びに土壤炭素による寄与を無視できること
- (4) スギ人工林植栽後50年間平均の二酸化炭素貯蔵量は12.4t-CO₂/ha 年であること⁸⁾
- (5) 人の呼吸から排出される二酸化炭素については、320 kg/人年であること⁹⁾

図4に示すように、本県での二酸化炭素排出量は、1,076万 t-CO₂/年(2001年度)¹⁰⁾に対し、人の呼吸による寄与は約1/30なので排出量に対しては無視できる量であるが、森林の吸収量は排出量に対して約2/5程度と推定され、県内の短期的な二酸化炭素収支を評価する場合には考慮する必要があると考えられる。

また、県内の森林は、石川県民の人の呼吸から排出される二酸化炭素を吸収固定するには十分であると推測される。

5 考察及びまとめ

今回の手法を確立したことにより、市販PCで衛星画像の解析処理が可能であり、また、実用的なレベルで解析結果を示すことができた。

この解析には、手法開発のための試行的な側面もあり、最終的に得られた土地被覆分類及び緑被率には、精度及

び正確性等に考察の余地があり、今後、追加検証し公表することを考えている。

土地被覆分類では、森林中の詳細な樹種の区分及び樹齢の判別が困難であった。

困難である主な理由としては、

- (1) 宇宙からの視点である衛星画像であること
 - (2) 森林の最上部のみを観測した画像であること
 - (3) 県域全てで晴天の画像が容易に得られにくいこと
- ア 衛星画像の購入費用の問題による購入シーン数の制約。

イ 石川県は全国的にみて降雨が多く、雲がかかっているシーンが多い。

ウ ランドサット衛星の県上空の撮影頻度の問題(定期的な間隔を置いた撮影形態)。

(4) 上記と関連して短期間(単年度)で連続した四季を捉えられないこと

(5) 人工衛星の解像度の問題

(単位面積当たりの画素数, ランドサット衛星 1画素:縦横28.5m)

県内の緑被率は、四季を通じて変化していると推定され、さらに踏み込んだ解析を行うため、今後のデータ蓄積が待たれる。

森林の衛星画像から判別した緑被面積により、二酸化炭素吸収能力を継続的に評価していく必要があるが、面積だけでは把握できない別の問題点もある。

特に、樹齢の差が木の成長速度(二酸化炭素吸収能力)に影響を与えることから、正確な把握が要求されているにもかかわらず、衛星からの観測情報だけでは得られにくい。

仮説に用いた算定方法についても、スギ人工林の他に

県内には樹種の豊富な天然林が多く残されており、また、能登地域には、アテ（能登ヒバ）が多いため、詳細な推計については、この点も考慮した改善の余地があると考えられる。

二酸化炭素吸収能は、少なくとも樹種を広葉樹及び針葉樹、さらに、後者を植林樹種の分類などより詳細に区分できるさらに精度の高い技術が有望であり、仮説を用いた推計からより踏み込んだ正確な再集計が待たれる。

地球温暖化防止対策関連の県が関与する環境フェア等の普及啓発事業を通じ、解析結果を衛星画像パネルとして公開していく予定である。

また、衛星画像を用いたことによる省力化及び高効率である環境監視の重要性及び近い将来での有効性などについて機会を積極的に捉えて、県民に周知していくこととしている。

文 献

- 1) 竹野裕治，田嶋隆俊：石川衛公研年報，25，109—122（1988）
- 2) 竹野裕治，田嶋隆俊：石川衛公研年報，26，135—146（1989）
- 3) 竹野裕治，田嶋隆俊：石川衛公研年報，27，75—85（1990）
- 4) 竹野裕治，田嶋隆俊：石川衛公研年報，28，54—66（1991）
- 5) 竹野裕治，田嶋隆俊：石川衛公研年報，29，84—96（1992）
- 6) ランドサット衛星データ（TM，ETM+品（市販品））及びマニュアル：財団法人リモート・センシング技術センター（RESTEC）
- 7) MultiSpec（A Freeware Multispectral Image Data Analysis System）：平成20年3月現在，公式HP（<http://cobweb.ecn.purdue.edu/~biehl/MultiSpec/>）
- 8) 林野庁：地球温暖化防止吸収源対策の推進のための国民支援に関する研究会（中間報告）参考資料（2003）
- 9) 林野庁：森林・林業白書 平成16年度（2004）
- 10) 横山 暢：石川保環研報，44，4—14（2007）

〔報 文〕

セフェキシム、亜テルル酸カリウムに対する MIC 値が低い
志賀毒素産生性大腸菌 O157とその検査法に関する検討

石川県保健環境センター健康・食品安全科学部

児玉 洋江・新川 晶子
本庄 峰夫・芹川 俊彦

キーワード：STEC O157, CT, MIC

1 はじめに

1999年4月に施行された「感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律（感染症法）」¹⁾において、志賀毒素産生性大腸菌（Shiga-like-toxin-producing *Escherichia coli*；STEC）による腸管出血性大腸菌感染症は三類感染症に位置づけられており、診断した医師は、直ちに患者および健康保菌者を保健所に届け出る義務がある。医師から届出があった場合、当該保健所は感染拡大防止策として接触者等の健康診断を実施するが、健康保菌者の糞便中に含まれる STEC は僅少であり、通常の検査方法では分離できない場合がある。しかし、STEC O157は感染力および病原性が強い²⁾ことから、健康保菌者を見逃すことは公衆衛生上非常に問題である。

食品等からの STEC O157の検査法については、厚生省（現厚生労働省）が1997年7月に増菌培養法を基本とした O157の検査法を通知した³⁾が、糞便からの培養法については公定法が示されていない。

石川県では独自に、STEC O157感染症発生時に実施する接触者等の健康診断（検便）について、その検査方法を腸管出血性大腸菌感染症対応マニュアル（石川県マニュアル）⁴⁾の中で図1のように定めている。

STEC O157はセフェキシム（CFIX）および亜テルル酸カリ（PT）に高い MIC 値（minimum inhibitory concentration；最少発育阻止濃度）を示す⁵⁾ことから、石川県マニュアルでは糞便中の常在菌の発育を抑制する

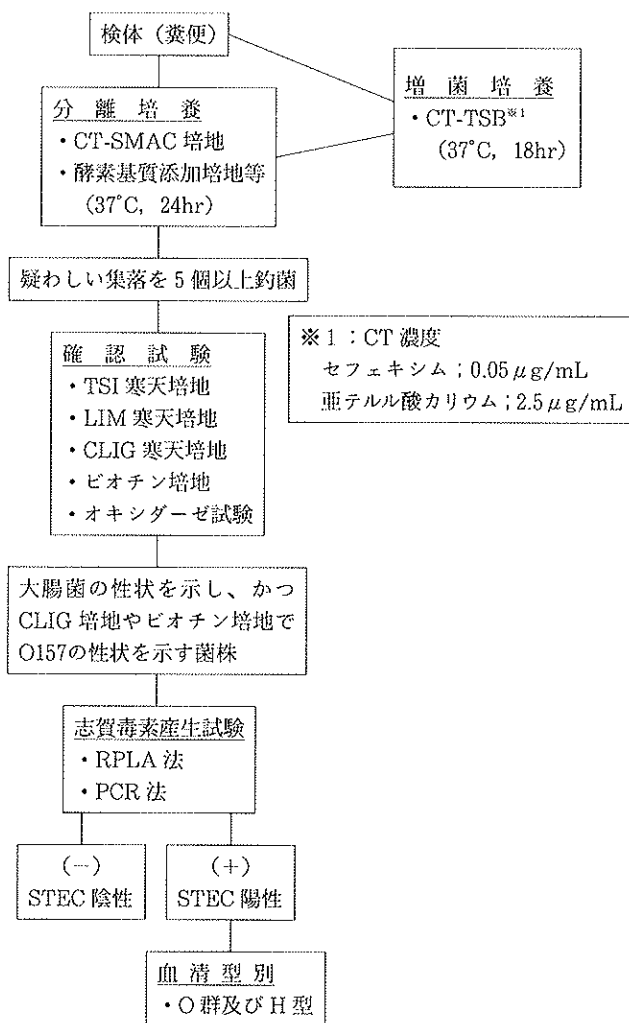


図1 腸管出血性大腸菌 O157の検査法（石川県法）

Examination concerning Shiga-like toxin-producing *Escherichia coli* O157 that shows Receptivity in Cefixime and Potassium Tellurite and the Inspection Method. by KODAMA Hiroe, NIIKAWA Akiko, HONZYO Mineo and SERIKAWA Toshihiko (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : STEC O157, CT, MIC

目的で、増菌培地および選択分離培地ともに CFIX および PT (CT) を添加した培地を用いるよう定めている。

しかし、2007年9月に南加賀保健所管内の医療機関で分離された志賀毒素1型および2型 (Stx1, 2) を産生する STEC O157 が、石川県マニュアルに定められている CT 添加培地では分離が困難であったとの情報を得たことから、本菌株および同時期に石川県内で分離された STEC O157 などについて CT に対する MIC 値を調べた。さらに、これらの STEC O157 およびその他の大腸菌などが、石川県マニュアルで定められている CT 添加培地で発育が可能であるかを調べ、その有用性について再検証を行ったので報告する。

2 材料と方法

2・1 使用菌株

2007年9月に南加賀保健所管内の医療機関にて分離された菌株 (南加賀株) 1 株および南加賀株とほぼ同時期に県内でそれぞれ異なる事例から分離された STEC O157 : H7 (Stx1, 2 産生) 10 株、対照として O157 以外の STEC 4 株、その他の腸内細菌 4 株の計 19 株を使用した。対照菌株の内訳は、O157 以外の STEC として O91 : HNM (Stx1 産生) 2 株、O119 : HNM (Stx1, 2 産生)、O144 : HNM (Stx1, 2 産生) 各 1 株、その他の腸内細菌として *E. coli* O157 : HNM, *E. coli* O25 : HNM および *Salmonella* Infantis (*S. Infantis*), *Klebsiella pneumoniae* (*K. pneumoniae*) 各 1 株である。なお STEC O157 11 株は、由来ごとの性状を確認するため、パルスフィールド・ゲル電気泳動 (PFGE) 法^{6)・7)}を用いた分子疫学的解析法を実施した。その結果から使用菌株は 4 グループに区分でき、その内訳は南加賀株と同一 (A) の 3 株、A と 1 バンド異なる (A') 1 株、A とは 3 バンド以上異なる B および C 各々 3 株であった。なお、PFGE 法は国立感染症研究所が作成したプロトコール⁸⁾に準じて実施した。

2・2 検討培地

石川県マニュアルで使用が定められている以下の培地について、その有用性を検討した。

(1) 選択分離培地：ソルビトールマッコニー寒天 (SMAC；関東化学) に CT サプリメント (CFIX 0.025 mg, PT 1.25mg を含む) (OXOID) を添加した CT-SMAC 培地 (最終濃度：CFIX 0.05 μ g/mL, PT 2.5 μ g/mL)

(2) 増菌培地：Trypticase soy broth (TSB；日水製薬) に CT サプリメントを添加した CT-TSB 培地 (最終濃度：CFIX 0.05 μ g/mL, PT 2.5 μ g/mL)

2・3 方法

(1) CT に対する MIC 値

南加賀株を含む STEC O157 11 株および O157 以外の 8 菌株について、CT に対する MIC 値を測定した。なお、検討した薬剤濃度は、CFIX；0.2～0.0125 μ g/mL, PT；10～0.63 μ g/mL までのそれぞれ 5 段階である。

(2) 検査法に関する検討

ア CT-SMAC 培地

南加賀株を含む STEC O157 11 株および STEC O157 以外の 8 菌株を用い、CT-SMAC 培地で発育が可能であるかを調べた。

すなわち、使用菌株 19 株を TSB 培地で 37°C 24 時間培養した増菌液について、その 10 μ L を CT-SMAC 培地に塗布し、37°C 24 時間培養後の集落の形成を観察した。CT を含まない SMAC 培地にも同時に塗布し、CT-SMAC 培地での発育と比較することにより、CT による発育抑制効果を確認した。

なお、各増菌液の菌数を標準寒天培地による混濁平板培養法で測定した結果、いずれも 10⁸ cfu/mL であったことから、CT-SMAC 培地および SMAC 培地へ塗布した菌数はいずれも 10⁷ cfu であることが確認された。

イ CT-TSB 培地

南加賀株を含む STEC O157 11 株および STEC O157 以外の 8 菌株を用い、CT-TSB 培地で発育が可能であるかを調べた。

すなわち使用菌株 19 株を 10 cfu/mL になるように調整した菌液 1 mL を CT-TSB 培地に添加し、37°C 18 時間培養後の菌数を測定した。菌数の測定はアと同様に実施した。また、CT を含まない TSB 培地についても同様に実施し、CT による発育抑制効果を確認した。

CT-TSB 培地に発育した菌の性状を調べるため、18 時間培養後の菌液 10 μ L を CT-SMAC 培地および SMAC 培地に塗布し、37°C 24 時間培養後の集落の形成を確認した。

3 結 果

(1) CT に対する MIC 値 (表 1)

STEC O157 11 株のうち、6 株については CFIX および PT に対する MIC 値はいずれも 0.2 μ g/mL 以上、10 μ g/mL 以上であったが、南加賀株および南加賀株と同一または類似 PFGE パターンを示す 4 株の CFIX および PT に対する MIC 値はいずれも 0.0125 μ g/mL 未満、0.63 μ g/mL 未満であった。

O157 以外の STEC およびその他の腸内細菌については、O119 が CFIX；0.2 μ g/mL 以上、PT；10 μ g/mL 以上であったが、他の 7 株はいずれも CFIX；0.0125 μ g/

表 1 CT に対する MIC 値

菌株	株数	MIC 値($\mu\text{g/mL}$)		
		セフェキシム	亜テルル酸カリ	
STEC	南加賀株	1	<0.0125	<0.63
	A	3	<0.0125	<0.63
	O157 A'	1	<0.0125	<0.63
	B	3	>0.2	>10
	C	3	>0.2	>10
	O119	1	>0.2	>10
	O144	1	<0.0125	<0.63
	O 91	1	<0.0125	<0.63
	O 91	1	<0.0125	<0.63
	その他	<i>E.coli</i> O157	1	<0.0125
<i>E.coli</i> O 25		1	<0.0125	<0.63
<i>S.Infantis</i>		1	<0.0125	<0.63
<i>K.pneumoniae</i>		1	<0.0125	<0.63

表 2 CT-SMAC 培地における発育

菌 株	株数	発育の有無 *		
		CT-SMAC 培地	SMAC 培地	
STEC	南加賀株	1	—	+
	A	3	—	+
	O157 A'	1	—	+
	B	3	+	+
	C	3	+	+
	O119	1	+	+
	O144	1	—	+
	O 91	1	—	+
	O 91	1	—	+
その他	<i>E.coli</i> O157	1	—	+
	<i>E.coli</i> O 25	1	—	+
	<i>S.Infantis</i>	1	—	+
	<i>K.pneumoniae</i>	1	—	+

* 集落形成の有無で表示
(+ : 発育あり, — : 発育せず)

mL 未満, PT ; 0.63 $\mu\text{g/mL}$ 未満であった。

(2) 検査法に関する検討

ア CT-SMAC 培地 (表 2)

南加賀株は CT-SMAC 培地で集落の形成が認められず発育が抑制された。また, STEC O157 10株のうち 6 株が CT-SMAC 培地で集落の形成が確認されたが,

CFIX および PT に対する MIC 値が 0.0125 $\mu\text{g/mL}$ 未満, 0.63 $\mu\text{g/mL}$ 未満であった 4 株はいずれも発育は抑制された。

O157以外の8菌株については, O119のみ集落を形成

したが, CFIX および PT に対する MIC 値が 0.0125 $\mu\text{g/mL}$ 未満, 0.63 $\mu\text{g/mL}$ 未満であった他の 7 株 (STEC 3 株, *E.coli* 2 株, *S. Infantis*, *K. pneumoniae* 各 1 株) はいずれも発育が抑制された。

一方, 同時に培養を実施した SMAC 培地では, 使用菌株全てで集落の形成が確認された。

イ CT-TSB 培地 (表 3)

南加賀株を含む STEC O157 11株の CT-TSB 培地における18時間培養後の菌数は CT に対する MIC 値にかかわらず, いずれも $10^8 \sim 10^9$ cfu/mL であり良好な発育が認められた。

その他 8 菌株の18時間培養後の菌数は, *S. Infantis* は 300cfu/mL 以下, O91の 1 株および *K. pneumoniae* は 10^4 cfu/mL 程度であった。

表 3 CT-TSB 培地における発育

菌	株	株数	18時間培養後の菌数(cfu/mL)		分離培地での発育*		
			CT-TSB 培地	TSB 培地	CT-SMAC 培地	SMAC 培地	
STEC	南加賀株	1	5.6×10^8	1.7×10^9	—	+	
	A	3	1.1×10^9	1.7×10^9	—	+	
			1.3×10^9	2.8×10^9	—	+	
			5.5×10^8	2.0×10^9	—	+	
	A'	1	7.5×10^8	1.7×10^9	—	+	
	B	3	4.3×10^8	3.2×10^9	+	+	
			5.3×10^8	2.0×10^9	+	+	
			6.2×10^8	2.6×10^9	+	+	
	C	3	5.3×10^8	1.7×10^9	+	+	
			6.2×10^8	1.6×10^9	+	+	
			5.5×10^8	1.8×10^9	+	+	
	O119	1	2.2×10^8	2.4×10^9	+	+	
	O144	1	6.0×10^7	2.8×10^9	—	+	
	O 91	1	1.0×10^4	1.6×10^9	—	+	
	O 91	1	1.0×10^8	2.2×10^9	—	+	
	その他	<i>E.coli</i> O157	1	1.6×10^7	1.4×10^9	—	+
		<i>E.coli</i> O 25	1	2.0×10^8	2.8×10^9	—	+
<i>S.Infantis</i>		1	<300	1.2×10^9	—	+	
<i>K.pneumoniae</i>		1	4.0×10^4	3.4×10^9	—	+	

* 集落形成の有無で表示
(+ : 発育あり, — : 発育せず)

これ以外の5株はいずれも $10^7 \sim 10^8$ cfu/mLであり、ほぼ良好な発育が認められた。

なお、TSB 培地における18時間培養後の菌数は、いずれの菌株についても 10^9 cfu/mL程度であった。また、CT-TSB 培地の培養液10 μ lをCT-SMAC 培地およびSMAC 培地に塗布し、37°C 24時間培養後の集落の形成による発育の確認を行った結果、CT-TSB 培地の菌数が300cfu/mL以下であった *S. Infantis* については発育が認められなかったが、これ以外の18株はいずれもSMAC培地での発育が確認できた。一方、CT-SMAC 培地にはCFIX およびPT に対するMIC 値が0.2 μ g/mL以上、10 μ g/mL以上であった7株が集落を形成したのみであった。

4 考 察

(1) CT に対するMIC 値

糞便を材料としてSTEC O157を分離する検査法については、増菌培養せずに直接分離培養する方法が一般的である。その理由は、患者糞便中ではSTEC O157が正常腸内細菌叢（ノーマルフローラ）を崩し優位に存在するからである。しかしノーマルフローラを崩さずに腸管内に存在する状態、すなわち健康保菌者となる場合がある。この場合は腸内の常在細菌を有効に抑制し、少量のSTEC O157のみを選択的に増菌させ、確実に分離できるようにすることが不可欠である。

中山ら¹⁰⁾は糞便からのSTEC O157検査に免疫磁気ビーズ法を用いることにより、O157の検出率が向上したことを報告している。しかし本法は操作が煩雑なことから、大規模な保菌者検索などの際には大きな労力を要する。厚生省²⁾は食品からのSTEC O157検査法として選択剤としてノボビオシン（NB）を添加したmodified EC broth（NB-mEC 培地）を増菌培地として使用するよう定めている。一方、倉本ら⁹⁾はNBと比較しCTがより常在菌の発育を抑制すると報告しており、石川県マニュアルではSTEC O157の検査時には、CTを添加した培地を用いる検査法を定めている。

岡崎ら⁵⁾はヒトから分離されたSTEC O157 90株についてCFIX およびPT 各々のMICを測定したところ、低いMIC 値を示す菌株はなかったと報告しているが、南加賀管内で分離されたSTEC O157株のCFIX およびPT に対するMIC 値はそれぞれ0.0125 μ g/mL未満、0.63 μ g/mL未満であった。また、同時期に県内で異なる事例から分離されたSTEC O157 10株についてCT に対するMIC 値測定を実施したところ、南加賀株と同一または類似するPFGEパターンを示す4株は南加賀株と同様の結果となった。これはCT に対するMIC

値が低い同一株由来のSTEC O157による感染が、何らかの原因で広範囲に拡大し、腸管出血性大腸菌感染症を引き起こしたと推測される。

今回、我々はCFIX およびPT を含むCT によりMIC 値を測定しているが、CFIX およびPT それぞれ単独にはMIC 値を測定していない。Zadik ら¹¹⁾は家畜由来株の中には、ヒト由来株と比べてPT にかなり低いMIC 値を示す株があることを報告しており、今回検出されたCT に対し低いMIC 値を示すSTEC O157株についても、詳細な薬剤感受性試験を含めた細菌学的特性などを調査することにより、菌株の由来や感染経路などの詳細な情報が得られる可能性がある。

(2) 検査法に関する検討

ア CT-SMAC 培地

CT-SMAC 培地は *E. coli* およびその他の腸内細菌の発育を抑制することから、STEC O157の選択分離培地としては有用である。しかし、今回の検討で複数分離されたCT に対するMIC 値が低いSTEC O157がCT-SMAC 培地で発育が抑制されたことから、STEC O157感染症発生時の保菌者検索には、CT を含まない分離培地の併用が必須であると考ええる。

イ CT-TSB 培地

STEC O157およびその他のSTEC, *E. coli* などを用いてCT-TSB 培地での発育を比較した結果、CT に対するMIC 値が低い菌株のうち、O157以外のSTEC や腸内細菌の一部についてはその発育を抑制するが、STEC O157については抑制しなかったことから、STEC O157感染症発生時の保菌者検索には有用であると考えられた。

CT-TSB 培地で培養した菌液をCT-SMAC 培地およびSMAC 培地に塗布しその発育を確認した結果、SMAC 培地では使用菌株全てで発育が認められたが、CT に対するMIC 値が低い菌株の一部については、CT-TSB 培地で発育しているにもかかわらずCT-SMAC 培地には発育が認められなかった。以上のことから、これらの菌株については、CT に対するMIC 値が変化していないにもかかわらず、CT-TSB 培地で良好に発育したことがわかった。

CT に対するMIC 値が低い菌株であってもCT-TSB 培地で発育が可能であった理由として、TSB 培地に添加したCT の作用が低下したことが考えられる。TSB 培地は、培地に含まれるダイズペプトンにより発育阻害剤が中和作用されるため、各種細菌を極めてよく発育させる培地である。このため、CT に対するMIC 値が低い菌株についても発育を可能としたとも考えられる。

CT に対するMIC 値が低い菌株のうち、CT-TSB 培地で発育が可能であったSTEC O157と、発育が抑制さ

れたその他の菌株について、さらに詳細な解析を実施し、その違いを解明することにより、STEC O157のより優れた選択増菌培養法を見出すことも可能と考えられる。

今後は更に、対象とする菌株を拡大し、僅少のSTEC O157が完璧に検出できる検査方法について検討する必要がある。

5 ま と め

(1) CTに対するMIC値

南加賀株および同時期に県内で分離されたSTEC O157 10株についてCTに対するMIC値の測定を実施したところ、南加賀株およびこれと同一または類似するPFGEパターンを示すSTEC O157 4株は、CTに対するMIC値が低かった。

(2) CT-SMAC培地の有用性

CTに対するMIC値が低い菌株は、CT-SMAC培地には発育しないことから、STEC O157感染症発生時の保菌者検索には、CTを含まない培地を併用する必要がある。

(3) CT-TSB培地の有用性

CTに対するMIC値が低い菌株のうち、O157以外のSTECや腸内細菌の一部についてはその発育を抑制するが、STEC O157の発育は抑制しないことから、STEC O157感染症発生時の保菌者検索には有用であると考えられた。

文 献

1) 厚生省保健医療局結核感染症課監修：感染症の予

防及び感染症の患者に対する医療に関する法律—法令・通知・関係資料—(1999)

- 2) Karmali, M. A., Steel, B. T., Petric, M. and Lim, C.: Lancet, i, 619—620 (1983)
- 3) 厚生省生活衛生局食品保健課長、乳肉衛生課長通知：腸管出血性大腸菌 O157 の検査法について、平成9年7月4日付
- 4) 石川県健康福祉部：腸管出血性大腸菌感染症対応マニュアル (2005)
- 5) 岡崎則男、鈴木理恵子、佐多 辰、大沢 朗、鈴木裕子、山井志朗、和田昭仁、渡辺治雄：日本細菌雑誌, 52(2), 505—511 (1997)
- 6) WATANABE Haruo, WADA Akihito, INAGAKI Yoshishige, ITO Kenichiro, TAMURA Kazumiti: Lancet, 348, 831—832 (1996)
- 7) WATANABE Haruo, TERAJIM Jun, IZUMIYA Hidemasa, WADA Akihito, TAMURA Kazumiti: Pediatr Internat., 41, 202—208 (1999)
- 8) 渡辺治雄：腸管出血性大腸菌 O157 の検出・解析等の技術研修会, 17—31 (1997)
- 9) 倉本早苗、児玉洋江、戌亥一朗、芹川俊彦：石川県保環研報, 42, 7—12 (2005)
- 10) 中山 宏、川端与志子、石橋邦博、堀川和美：感染症誌, 74, 527—535 (2000)
- 11) Zadik, P. M., Chapman, P. A., Siddons, C. A.: J. Med. Microbiol, 39, 155—158 (1993)

〔報 文〕

廃棄物を有効活用した小規模排水の高度処理システムに関する研究について（第1報）

—— カキ殻を用いた硝化反応の有効性について ——

石川県保健環境センター環境科学部 小西 秀則・牧野 雅英・梶 哲夫
山 田 肇・岡田真規子

キーワード：カキ殻、廃棄物、硝化反応、高度処理

1 はじめに

カキの養殖が盛んな地域では、カキ殻の処理が大きな問題となっており、本県においてもカキ殻廃棄物量は1,660トン程度（平成18年度）であり、同様な問題をかかえている。廃棄物としてのカキ殻を有効利用しようとする試みは、肥料への転用、土壌改良材¹⁾として成功しているものの、大半は廃棄物として処理されている。

カキ殻の特性として、その材質が多孔質であること、また母材が炭酸カルシウムを主成分とするため²⁾、弱アルカリ性として作用するなどの利点が挙げられ、これまで、これらの点を考慮して水質・底質などを改善する担体としての利用が検討されている。その主なものとしては、生物化学的酸素要求量（BOD）、化学的酸素要求量（COD）の除去に関する水質浄化^{3)~7)}や底泥の硫化物、窒素の除去などを目的とする底質改善^{8),9)}などがあげられる。

著者らは、これまで小規模な排水処理のうち、合併処理浄化槽の後処理装置として、富栄養化にかかわる窒素やリンを効率的に除去する高度処理システムの確立を図ることを目標としてきた。

そこで、本研究ではカキ殻の排水処理への有効性に注目し、カキ殻の多孔質性が硝化細菌の有効な担体となる可能性を想定して、まず高度排水処理に欠かせない脱窒

の前段階として、アンモニア性窒素を硝化細菌により硝酸性窒素にする硝化反応について検討したので報告する。

2 実験装置及び方法

本研究では、従来の散水ろ床法をベースとした浸漬ろ床法¹⁰⁾を用いた。この方法は、カキ殻充填部の一部を水面下に浸漬することにより、その水中部に浸漬しているカキ殻表面に生物膜が生じやすくなるため、従来の散水ろ床法より処理反応が促進するものと考えられる。

本報で用いた装置概略図を図1に示す。本装置は、内側に内径8cm、高さ30cm、容量1.2Lの硝化反応用の処理槽（アクリル樹脂製）を、またその外側に連続系で処理を行うための処理槽（アクリル樹脂製）内径14cm、高さ25cmを設けてある。

硝化反応は、連続系で浸漬ろ床法（種汚泥：活性汚泥）により行い、人工排水（基質）供給速度 Q は1.5L/day（外側の処理槽における平均滞留時間：1日）である。ここで、本報においては、便宜上わかりやすく表現するため人工排水（基質）の供給速度は Q を用いてある。また、効率的に硝化反応を生じさせるには、硝化反応用の処理槽への液循環を行う必要がある^{11), 12)}。本装置では、カキ殻充填部への供給速度（液循環量）が大きいほど硝化反応が進行することが予想される。ここでは、カキ殻充填槽の槽頂部にあるノズル（5カ所）から循環液

Research on Small-Scale Wastewater Treatment for Utilizing the Waste (1st Report).
— Usefulness of Oyster Shell in Fixed Bed Submerged Filtration on Nitration Operation. — by
KONISHI Hidenori, MAKINO Masahide, KAJI Tetsuo, YAMADA Hajime and OKADA
Makiko (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health
and Environmental Science)

Key words : Shell of Oyster, Waste, Nitration Reaction, Waste Water Treatment

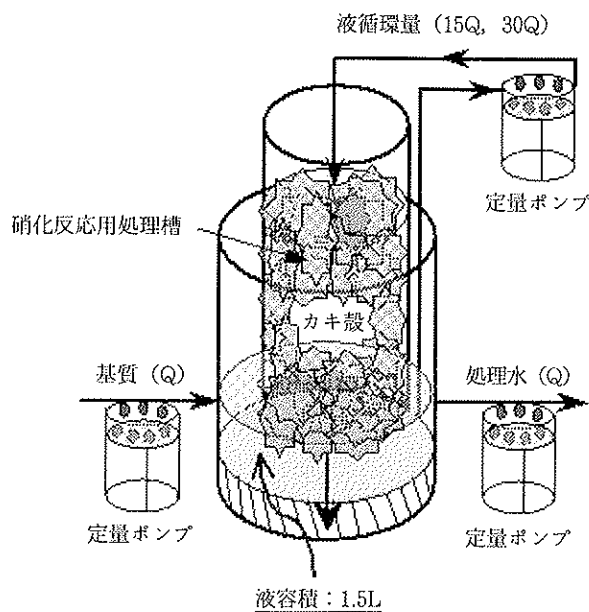


図1 実験装置概略

- ・硝化反応用装置容積 1,200cm³ (内径80φ, 高さ30cm)
- ・基質供給速度 Q: 1.5L/day
- ・液循環速度: 15Q, 30Q (22.5, 45L/day)
- ・平均滞留時間: 24hr (1日)

を供給し、カキ殻充填部の表面に均一に循環液を供給できる循環量は少なくとも10Q (15L/day) 程度は必要であることを付着物の目視により確認した。なお、循環量が硝化反応に及ぼす影響を検討するため、硝化実験は処理日数が60日までは30Q (45L/day)、60日以降は15Q (22.5L/day) と循環量を変化させて行った。

実験に用いた人工排水(基質)は、表1に示す組成であり、合併処理浄化槽の放流水を想定したものである。なお、サンプリングは3日に1回程度実施した。また、下記に示す水質項目を測定した。

- ①pH ②電気伝導率(EC) ③有機体炭素(TOC)
- ④硝酸性窒素(NO₃-N) ⑤亜硝酸性窒素(NO₂-N) ⑥アンモニア性窒素(NH₄-N) ⑦有機性窒素(Or-N)
- ⑧全窒素(T-N) ⑨硬度

硝化反応に関わる硝化細菌相を定着させるため、最初に活性汚泥と人工排水(基質)の混合液を定量ポンプによりカキ殻充填層内部を上部から下部へ循環させ、カキ殻充填層下部(硝化反応の処理槽内)に汚泥層を形成させた。なお、図1に記してあるように、嫌気による脱窒の効果も期待して外側の処理槽底部にも一部汚泥を沈降させた。

散水ろ床方式による硝化反応の担体として用いたカキ殻は、硝化細菌相の定着性を考慮するため、①～④の4つのケースについて検討した。

表1 人工排水の組成

		(mg/l)
基質濃度		
・KH ₂ PO ₄		20
・NaNO ₃		50
・NH ₄ Cl		100
・K ₂ SO ₄		50
・CaCl ₂		50
・NaHCO ₃		60
・ポリペプトン		50
		(mg/l)
全窒素 (T-N)		40.4
アンモニア性窒素 (NH ₄ -N)		26.2
硝酸性窒素 (NO ₃ -N)		8.2
有機体炭素 (TOC)		21.6
カルシウム (Ca)		18.0

- ① 水洗後に天日干ししたものを使用 (No.1)
- ② 水洗後に天日干ししたものを半分にカットして使用 (No.2)
- ③ 水洗後に500℃で3時間灰化したものを使用 (No.3)
- ④ 水洗後に500℃で3時間灰化したものを多孔質担体と併用 (No.4)

しかし、上記①～④の場合は、スケールアップや処理効率を考えた場合、カキ殻の大きさが処理装置に対して大きく、循環液とカキ殻の接触効率が良くないのではないかと考えられた。そこで、カキ殻の大きさを2cm～3cmと小さくし接触面積を大きくして接触効率を良くし、さらに比較のため合併処理浄化槽に用いられているプラスチック担体を用いたものを参考実験として、下記に示す①～③のケースで検討した。なお、ここでの実験条件は前述の硝化反応の処理日数60日迄と同じく人工排水(基質)の供給速度Qは1.5L/day、循環量30Q (45L/day) で実施した。

- ① 水洗後に天日干ししたものを、2～3cmにカットして使用 (No.A)
- ② 水洗後に500℃で3時間灰化したものを、2～3cmにカットして使用 (No.B)
- ③ 合併処理浄化槽に用いられているプラスチック担体を使用 (No.C)

3 結果と考察

処理水のTOC(全有機体炭素)濃度及び除去率の経日変化を図2に示す。循環量30QではTOC濃度は4.6～9.9mg/l (TOC除去率: 55～78%)、循環量15Qでは

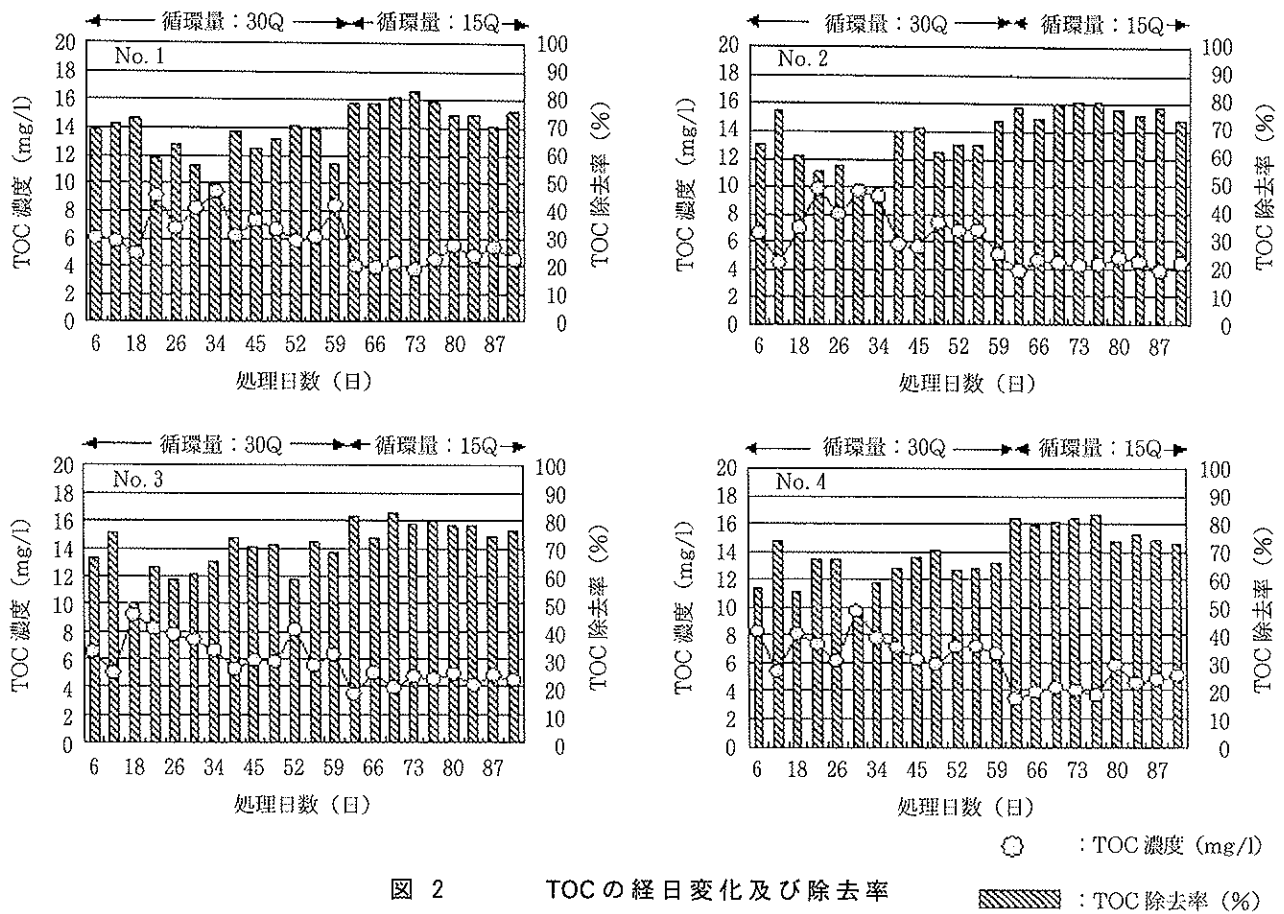


図 2 TOC の経日変化及び除去率

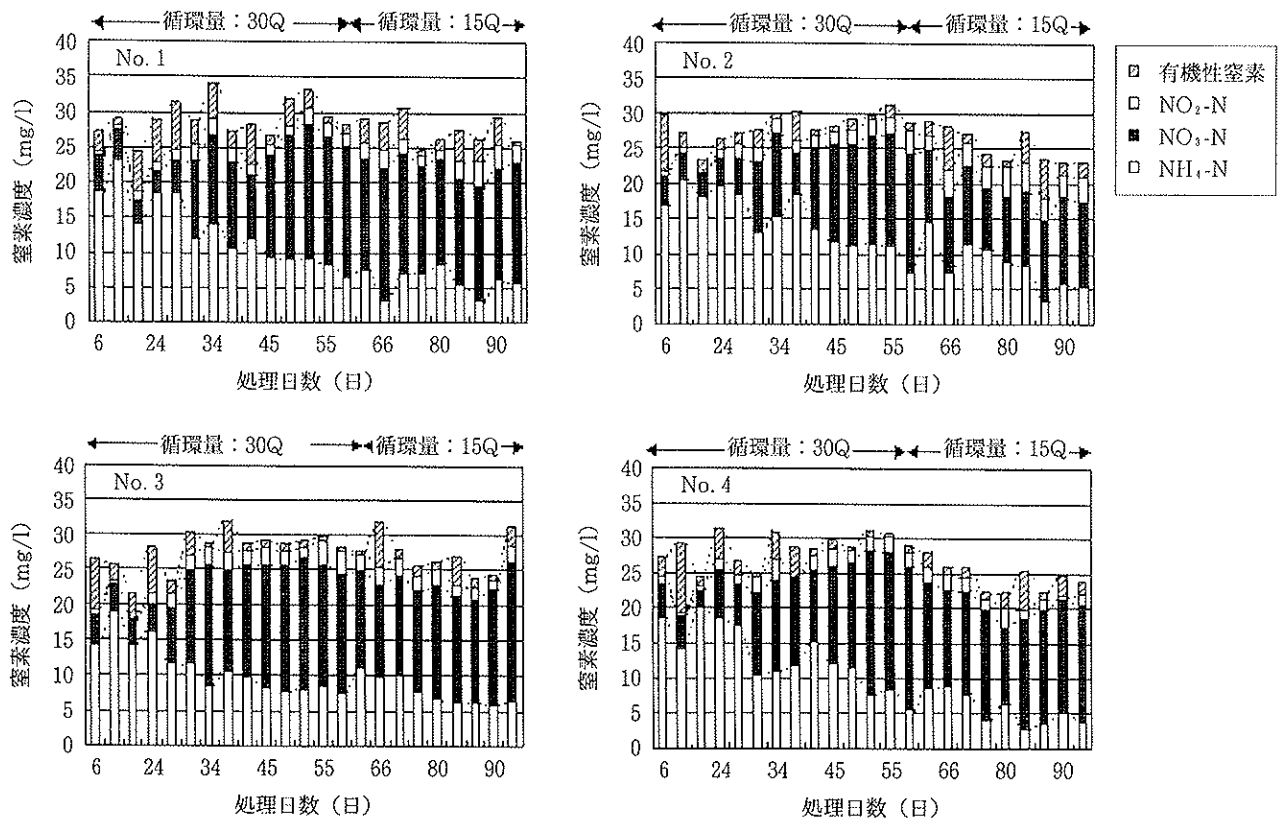


図 3 窒素濃度の内訳に関する経日変化

TOC 濃度は3.4~5.8mg/l (TOC 除去率: 74~82%) 程度の範囲内で変動し, No.1~No.4 のいずれの場合も TOC 除去率は同じ傾向を示した。なお, 循環量が少ない場合は循環量の多い場合と比較して TOC の除去率は良い結果となっていることがわかった。(供給した人工排水の TOC の値は21.6mg/l)

また, 処理水の窒素濃度の形態別内訳に関する経日変化を図3に示す。処理日数が経過するにつれ, 処理水のアンモニア性窒素が減少する一方, 硝酸性窒素が増加していることから, 硝化反応が確実に進行していることがわかった。

図4に処理水の窒素除去率の経日変化を示す。なお, 窒素除去率は流入水(人工排水)及び処理水の全窒素(T-N)より算出した。図より, 硝化反応開始から40~50日程度で安定した処理が行われているのがわかる。さらに, 循環量を30Q, 15Qと変動させて行った結果, 循環量が少ない方が若干窒素除去率が向上している傾向が見られた。

また, 硝化率の経日変化を図5に示す。ここで, 硝化率は図5の下記注)のところに記載した計算式より算出した。この式において, 流入水および処理水の全窒素減少分を硝化したものとしてみなしているのは, 脱窒が硝酸性窒素を経由して起こっていると仮定しているためである。図より, 循環量が15Qと少ない場合は硝化率が若干向上している傾向が見られた。また, 参考実験による窒素除去率, 硝化率の経日変化(循環量30Q)の結果を図6, 7に示してあるが, ケース No.A, No.B の場合は窒素除去率, 硝化率ともにそれほど大きな差は見られなかったが, プラスチック担体を用いたケース

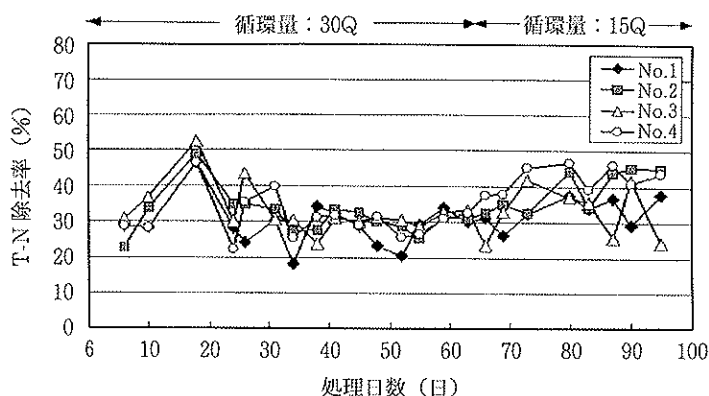
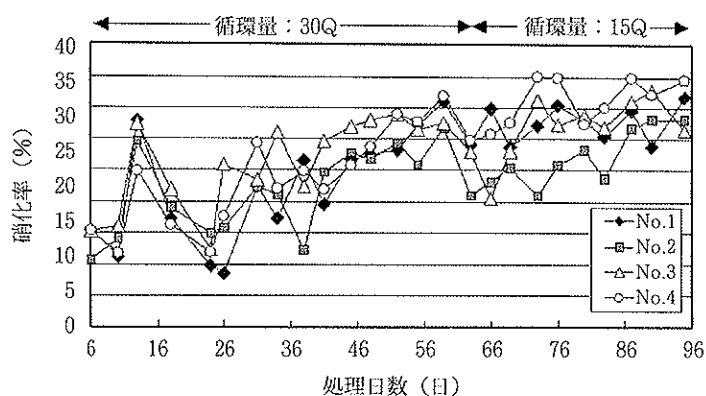


図4 窒素除去率の経日変化



注)

$$\text{硝化率}(\%) = \frac{(\text{処理水の硝酸性窒素} - \text{流入水の硝酸性窒素}) + (\text{流入水の全窒素} - \text{処理水の全窒素})}{(\text{流入水の全窒素} - \text{流入水の硝酸性窒素})}$$

図5 硝化率の経日変化

No.Cでは窒素除去率, 硝化率ともに劣る結果となった。また, 図4, 5及び図6, 7を比較すると窒素除去率は接触効率による違いがあまりないが, 硝化率はカキ殻が小さくてその表面が循環液とよく接触しやすく, より接触効率の良いほうが, 短期間で高い硝化率を得られてい

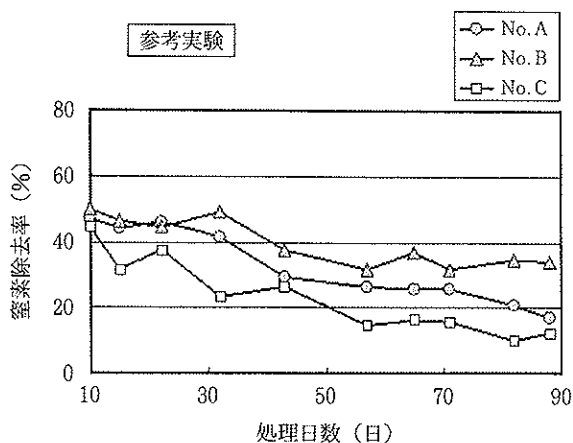


図6 窒素除去率の経日変化

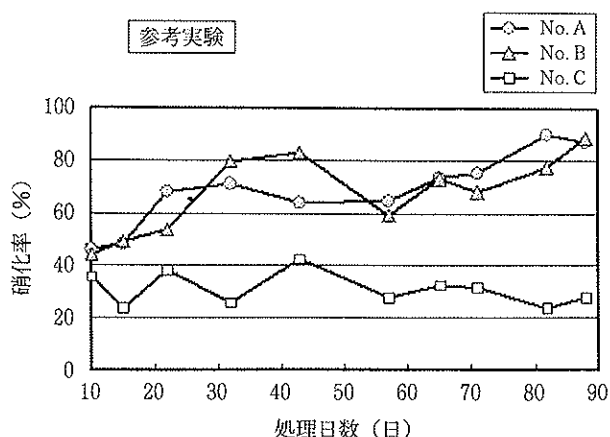


図7 硝化率の経日変化

るのがわかる。

なお、カキ殻を用いた硝化反応による処理水の pH は 6.9～7.5 程度とほぼ中性付近であったのに対し、参考実験のプラスチック担体を用いた場合の pH は 4.2～5.3 程度と酸性を示した。また EC はいずれの場合も 500～800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度であった。

また、処理水のカルシウム濃度はカキ殻をそのまま用いた場合は 60～70mg/l、灰化したカキ殻を用いた場合は 70～85mg/l 程度であり、カキ殻の主成分である炭酸カルシウムの溶出により、処理水のカルシウム濃度は供給した人工排水のカルシウム濃度 18mg/l より高い値となった。また、灰化したカキ殻を用いた場合のほうが、カルシウム濃度は若干高い傾向を示した。(カルシウム濃度は硬度の測定値より算出した。)

なお、硝化反応はアンモニア性窒素から硝酸性窒素を生ずるため、その処理水はプラスチック担体を用いたように一般的に酸性となるが、カキ殻を用いた硝化反応による処理水は、カキ殻を構成している炭酸カルシウム成分による緩衝作用により中性近辺になっているものと考えられた。

4 ま と め

(1) カキ殻を用いた硝化反応は処理日数の経過と共に良好に促進し、ほぼ 40～50 日程度(約 2 ヶ月)で安定な処理が行われていることが分かった。

(2) 処理水の窒素濃度の内訳は、処理期間が経過するにつれ、処理水のアンモニア性窒素が減少する一方、硝酸性窒素が増加していることから、硝化反応が確実に進行していることがわかった。

(3) 硝化率は、液循環量が小さい場合(15Q)の方が、大きい場合(30Q)に比べて良好な結果が得られた。

(4) カキ殻を用いた硝化反応による処理水は pH が 6.9～7.5 程度とほぼ中性付近であった。これは、カキ殻を構成している炭酸カルシウム成分による緩衝作用によ

るものと考えられる。

(5) 処理水の窒素濃度は 20～30% 程度の減少が見られた。

以上の結果より、硝化反応における散水ろ床法の担体として、多孔質からなるカキ殻を用いることは比較的有效であることが明らかとなった。

文 献

- 1) (財)鳥羽市開発公社鳥羽かき殻加工センター：鳥羽かき殻石灰、平成 20 年 8 月現在 URL, <http://www.city.toba.mie.jp/kakuka/kikaku/kousya/shiosai/shiosai.htm>
- 2) 小向隆志、佐々木陽、瀬川晃児：岩手県環境保健研究センター年報、5、63—65 (2005)
- 3) 朝日向豊邦他：下水道協会誌、18、210、38—47 (1981)
- 4) 木村義彰他：平成 14 年度「新しい研究成果—北海道地域—」(北海道農業研究センター)、29—32 (2004)
- 5) 設楽惣助：広島大学総合科学部紀要 IV、17、73—89 (1992)
- 6) 袋昭太他(株式会社フジタ技術センター)：第 39 回日本水環境学会年会講演集、133 (2005)
- 7) 高崎みつる：宮城県工業技術センター研究報告、23、141—146 (1992)
- 8) 袋昭太他(株式会社フジタ技術センター)：第 3 回海環境と生物および沿岸環境修復技術に関するシンポジウム発表論文集、159—164 (2004)
- 9) 株式会社フジタ技術センター：平成 16 年度浜名湖浄化技術発掘事業報告書 (2005)
- 10) 土屋隆夫他：用水と廃水、11、10—19 (1980)
- 11) 通商産業省環境立地局監修：公害防止の技術と法規 水質編、p214 (1995)
- 12) 藤田一志他：用水と廃水、11、10—19 (1980)

〔報 文〕

廃棄物を有効活用した小規模排水の高度処理システムに関する研究について(第2報)

—— 廃材を利用した嫌気性微生物処理による窒素除去 ——

石川県保健環境センター環境科学部

牧野 雅英・梶 哲夫・山田 肇
岡田真規子・小西 秀則

キーワード：廃棄物、高度処理、硫酸塩還元細菌、脱窒

1 はじめに

石川県の湖沼では、水質の富栄養化状態が継続している。湖沼に排出される窒素やリンについては、水質汚濁防止法に基づき、排水量が日間平均50m³以上である特定事業場に対して濃度規制が行われているが、生活排水についても高度処理を推進し、富栄養化の原因物質である窒素、リンの流入量を削減する必要がある。

一方、昨今、循環型社会の形成が推進されており、廃棄物の再生利用が行われている。平成17年度の石川県での木くずの排出量は106千トンであり、そのうちの74千トンが建設業から排出されており最も多い。県内で排出された木くずのうち、56千トンが再生利用されている。また、汚泥の排出量は1,385千トンであり、そのうち105千トンが再生利用されている¹⁾。しかしながらまだまだ不十分であり、さらなる資源有効活用、資源リサイクルへの取り組みが重要である。

筆者らは廃棄物を有効利用して浄化槽処理水中の窒素、リンを除去できる高度処理システムについて検討を行っている。第1報²⁾にて、浄化槽処理水中に含まれる窒素化合物の硝化反応について報告した。本報では、硝化

反応後の浄化槽処理水を処理することを目的とした、廃材と下水道汚泥を活用した嫌気性微生物処理による硝酸性窒素除去反応について検討した。

これまで、微生物処理による硝酸性窒素除去の方法として、硫黄酸化脱窒細菌³⁾を用いた方法^{4)~10)}が行われている。この中でも硫黄酸化脱窒細菌と硫酸塩還元細菌の間で行われる硫黄の酸化還元サイクル(図1)を利用した方法は特に処理特性が良く、有機炭素源としてわりばし¹¹⁾や間伐材¹²⁾を使用しているところが特徴的である。そこで筆者らは廃材を有機炭素源として利用する窒素除去の可能性について検討を行い、若干の知見を得たので報告する。

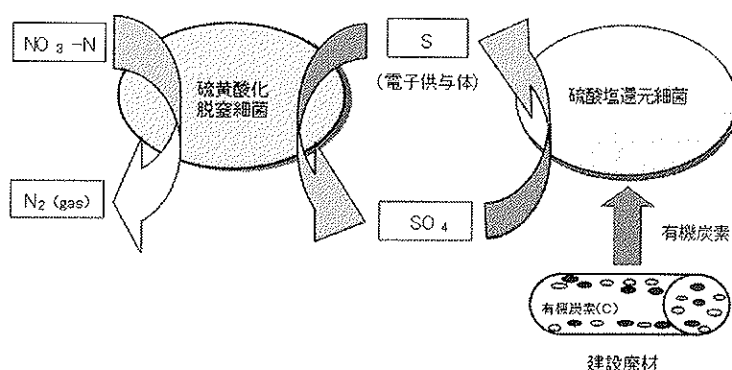


図1 硫黄酸化細菌による硝酸性窒素除去

Research on Small-Scale Wastewater Treatment for Utilizing the Waste (2nd Report).
— Denitrification by Anaerobic Wastewater Treatment Using Discarded Lumber. — by
MAKINO Masahide, KAJI Tetsuo, YAMADA Hajime, OKADA Makiko and KONISHI
Hidenori (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public
Health and Environmental Science)

Key words : Waste, Wastewater Treatment, Sulfate Reducting Bacteria, Denitrification

2 実験装置と実験方法

2・1 使用した機材及び試薬等について

実験装置として、内径100mm、高さ250mm、容積 2 L のアクリル製容器（以下処理装置と称する）を用いた。廃材は県下の産業廃棄物処理業者より入手した破碎済みのものを十分水洗して使用した。なお、廃材の材質（針葉樹か広葉樹）については木目から推定した。

下水道汚泥は下水道終末処理施設の返送汚泥を静置沈殿させ、体積を半分にしたものを使用した。

試薬は和光純薬工業（株）製の特級試薬を使用した。

2・2 水質の測定方法について

亜硝酸性窒素、硝酸性窒素及び硫酸イオンの測定はイオンクロマトグラフ法で行い、pH はガラス電極法で、また、アンモニア性窒素はインドフェノール青吸光度法で測定した。

2・3 実験方法

(1) 硫酸塩還元細菌の集積

廃材に硫酸塩還元細菌及び硫黄酸化脱窒細菌を増殖固定させるため、次の方法で集積を行った。

処理装置に水洗した廃材475g と汚泥800mL、基質（組成は表 1 のとおり）800mL を充填した。廃材を用いない場合は汚泥1,000mL、基質1,000mL を充填した。なお、処理装置は、空隙に5分間窒素パージを行った後、密閉した。

硫酸イオン濃度の違いによる集積の差をみるために、基質は表 1 に示すとおり硫酸カリウムの濃度が異なる 2 種類のものを用意した（以下、硫酸カリウムの濃度が 1000mg/L の基質を用いて実施したものを実験 A、2000 mg/L の基質を用いて実施したものを実験 B と略す）。

集積実験はバッチ式で行い、処理装置中の硫酸イオン濃度を 1 週間ごとに定期的に測定し、内部の硫酸カリウムの濃度が実験 A では500mg/L、実験 B では1000mg/L となるように硫酸カリウムを測定翌日に添加した。なお、水質測定と硫酸カリウム添加をするたびに窒素パージをした。

処理装置は、実験 A では担体として廃材に針葉樹を使用したもの（以下、[A-1] と略す）、広葉樹を使用したもの（以下、[A-2] と略す）、廃材を使用しなかったもの（以下、[A-3] と略す）の計 3 種類の処理装置を用意して、担体の種類による集積や通水処理試験における能力の差をみた。実験 B では担体として針葉樹を使用したもの 2 個（以下、[B-1-1] 及び [B-1-2] と略す）と広葉樹を使用したもの（以下、[B-2] と略す）の計 2

表 1 集積時における基質の組成

成 分	(mg/L)	
	実験 A	実験 B
KH_2PO_4	40	40
NH_4Cl	200	200
CaCl_2	100	100
K_2SO_4	1,000	2,000
NaHCO_3	120	120

種類の処理装置を用意した。

なお、集積は、硫酸イオンの 1 週間の消費量より算出した消費速度が最大値となった後数日間を過ぎるまで実施した。

(2) 通水処理試験

嫌気性上向流生物ろ床方式を想定し、集積が終了したそれぞれの処理装置に図2のように定量供給ポンプを接続して表 2 に示した人工排水を連続系で供給した。処理装置を通過して流出する処理水を定期的に採水して水質

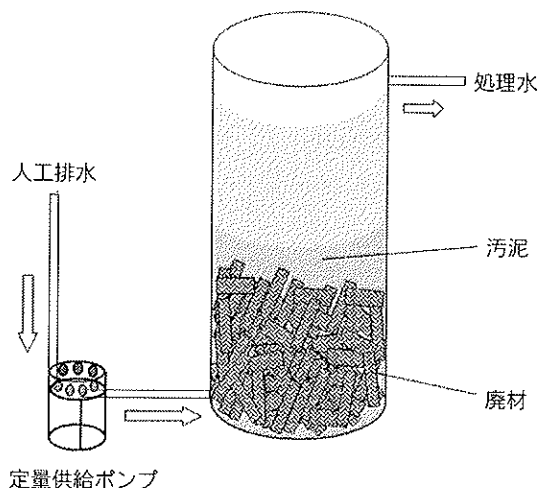


図 2 実験装置概略図（通水処理試験）

表 2 通水試験時における人工排水の組成

成 分	(mg/L)				
	実 験 A				実験 B
	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	
KH_2PO_4	20	20	5.0	20	20
NH_4Cl	100	100	25	100	100
CaCl_2	50	50	13	50	50
NaNO_3	50	50	13	50	50
K_2SO_4	50	100	25	100	50
NaHCO_3	150	150	38	150	150

成 分	(mg/L)				
	26	26	6.5	26	26
アンモニア性窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$)	8.2	8.2	2.1	8.2	8.2
硝酸性窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$)	28	55	14	55	28
硫酸イオン (SO_4^{2-})					

を測定した。

実験 A (試験期間: 84日) では人工排水の濃度を実験期間中 Run 1 (0 日～33日), Run 2 (34日～49日), Run 3 (50日～70日), Run 4 (71日～84日) のとおりに変化させて, 濃度変動による処理効果の違いを検討する試験を行った。Run 2 の濃度は Run 1 の硫酸カリウム濃度のみ 2 倍にしたもの, Run 3 は Run 1 の全成分を 1/4 にしたもの, Run 4 は Run 2 と同じものとした。実験 B (試験期間: 85日) では人工排水の濃度を常に Run 1 と同一にして試験を行った。

なお, 人工排水の処理装置への供給速度は全ての実験において 800mL/日で, 平均滞留時間はほぼ 2 日である。

3 結果及び考察

3・1 硫酸塩還元細菌の集積

硫酸塩還元細菌が集積する様子を硫酸イオン消費速度で追跡した結果を図 3 と図 4 に示す。

硫酸イオン消費速度の最大値は A-1 では 32mg/L・日 (24日目), A-2 では 31mg/L・日 (31日目) となったのに対し, A-3 では 18mg/L・日 (9日目) となり, 廃材を使用したときのほうが大きくなった。硫酸イオンの消費速度が硫酸塩還元細菌の数と相関していると仮定

すれば, 系内に廃材を使用したほうが硫酸塩還元細菌の集積に効果的であったと考えられた。

次に, 基質中の硫酸イオン濃度の違いによる集積の差をみた。B-1-1 の硫酸イオン消費速度の最大値は 73mg/L・日 (34日目), B-1-2 の硫酸イオン消費速度の最大値は 77mg/L・日 (34日目) となり, ともに A-1 よりも大きくなった。B-2 の硫酸イオン消費速度の最大値は 77mg/L・日 (34日目) となり, A-2 よりも大きくなった。これより, 集積時の硫酸イオン濃度が高いほうが集積に効果的であったと考えられた。

廃材の材質による集積の差は, 図 3 の A-1 と A-2 及び図 4 の B-1 と B-2 の硫酸イオン消費速度を比較した結果, 差がみられないことがわかった。

3・2 通水処理試験

硝酸性窒素除去率を下記のように定義した。

硝酸性窒素除去率 (%) = $[1 - \{(\text{処理水中の NO}_3\text{-N 濃度}) + (\text{処理水中の NO}_2\text{-N 濃度})\} / (\text{人工排水中の NO}_3\text{-N 濃度})] \times 100$

(1) 実験 A

硫酸カリウム濃度 1,000mg/L で硫酸塩還元細菌を集積した処理装置を使用した通水試験結果を以下に示す。

ア 硝酸性窒素濃度と除去率

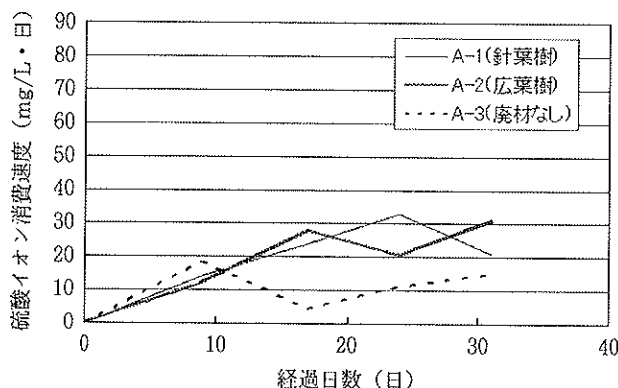


図 3 硫酸塩還元細菌の集積 (実験 A)

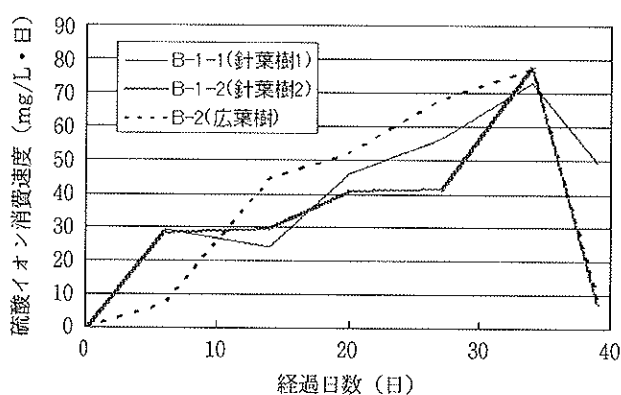


図 4 硫酸塩還元細菌の集積 (実験 B)

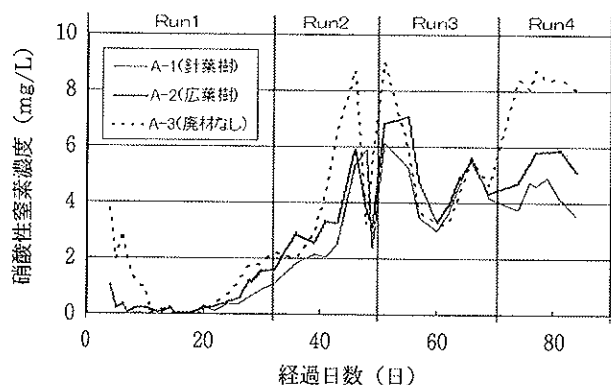


図 5 処理水質の経日変化 (実験 A, 硝酸性窒素)

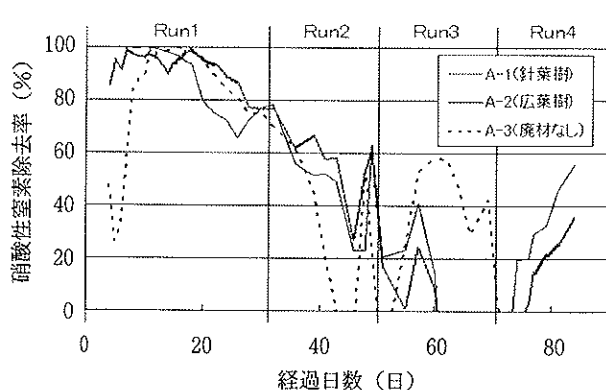


図 6 処理水質の経日変化 (実験 A, 硝酸性窒素除去率)

処理水質の硝酸性窒素濃度の経日変化および硝酸性窒素除去率の経日変化をそれぞれ図5、図6に示す。

Run 1では、硝酸性窒素濃度が経過日数22日まで0.5 mg/L未満であったが、その後硝酸性窒素濃度は上昇する傾向が見られた。

Run 2では人工排水の硫酸カリウムの濃度を Run 1 の2倍としたが、硝酸性窒素濃度の上昇傾向に変化はなく、廃材を使用しなかった処理装置 (A-3) の硝酸性窒素除去率は0%を下回る結果もみられた。

Run 3では人工排水の濃度を Run 2 の4分の1とした。硝酸性窒素濃度は下がったが、硝酸性窒素除去率が急激に下がり、すべてのケースにおいて0%を下回る結果となった。これは、処理装置の充填物に取り込まれていた硝酸性窒素が溶出したためと考えられた。

Run 4では人工排水の組成を Run 2 と同じ組成にもどした。廃材を使用した処理装置 (A-1、A-2) を通った処理水の硝酸性窒素濃度と硝酸性窒素除去率は Run 2 とほぼ同程度になった。しかし、廃材を使用しなかった処理装置 (A-3) の硝酸性窒素除去率は低い値のままであった。

細菌固定担体としての廃材の有無や廃材の種類によって、処理水の硝酸性窒素濃度の経日変化のパターンに違

いはみられなかった。しかし、廃材を使用しなかった処理装置 (A-3) は、廃材を使用した処理装置 (A-1、A-2) と比べて、硝酸性窒素濃度の変動の幅が大きく、また Run 4において硝酸性窒素除去率が回復しなかった。このことから、廃材は硝酸性窒素除去の安定性と除去能の維持に不可欠であると考えられた。

イ 硫酸イオン濃度

処理水の硫酸イオン濃度の経日変化を図7に示す。

硫酸イオンは、処理装置への廃材使用の有無や使用した廃材の種類によらず、ほぼ同じ濃度であった。

また、硫酸イオン濃度と硝酸性窒素濃度の間の相関関係をみるために、図5と図7を比較したが、明確な関係はみられなかった。

ウ アンモニア性窒素

処理水のアンモニア性窒素濃度の経日変化を図8に示す。アンモニア性窒素は、廃材使用の有無や使用した廃材の種類によらず、ほぼ同じ濃度であった。

(2) 実験B

硫酸カリウム濃度2,000mg/Lで硫酸塩還元細菌を集積した処理装置を使用した通水試験結果を以下に示す。

ア 硝酸性窒素濃度と除去率

処理水の硝酸性窒素濃度の経日変化と硝酸性窒素除去

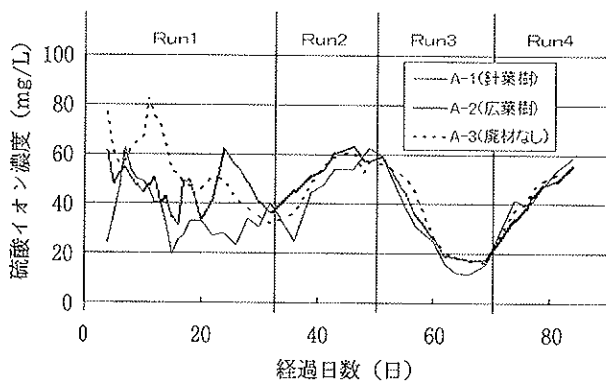


図7 処理水質の経日変化 (実験A, 硫酸イオン)

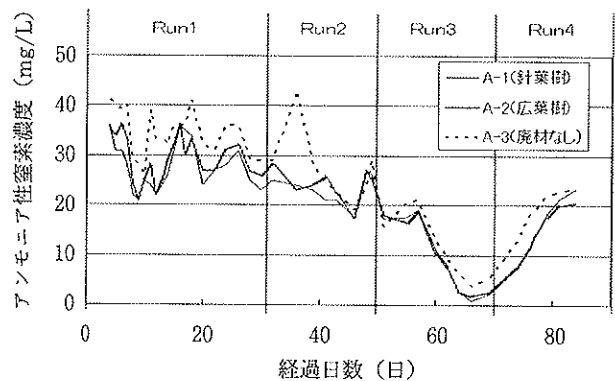


図8 処理水質の経日変化 (実験A, アンモニア性窒素)

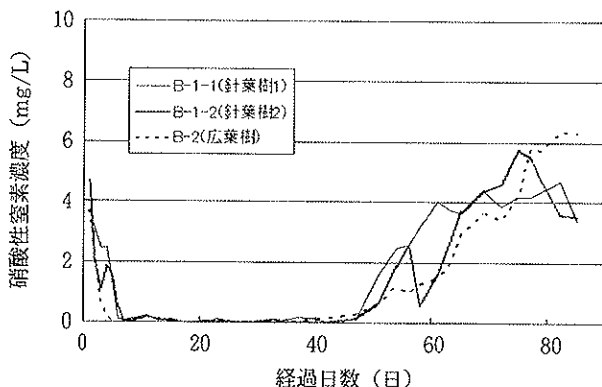


図9 処理水質の経日変化 (実験B, 硝酸性窒素)

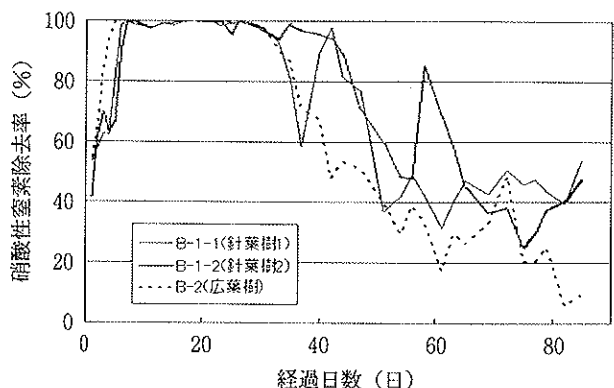


図10 処理水質の経日変化 (実験B, 硝酸性窒素除去率)

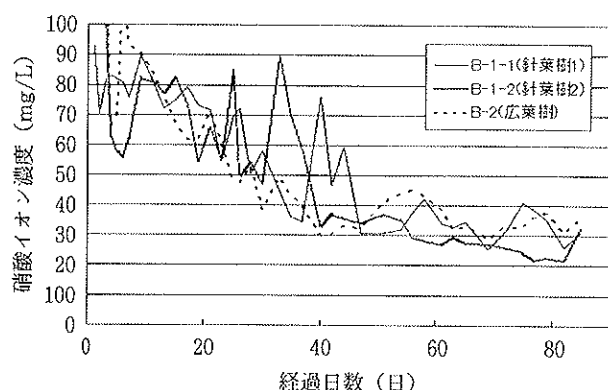


図11 処理水質の経日変化(実験B, 硝酸イオン)

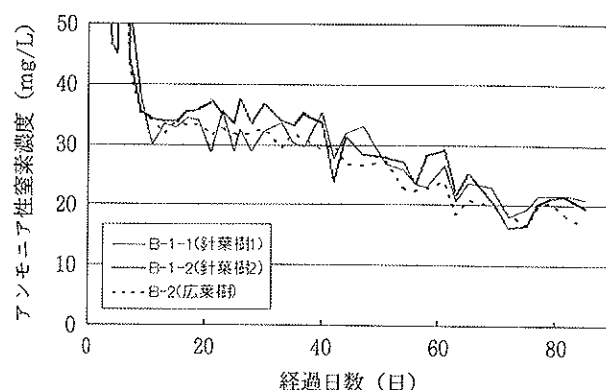


図12 処理水質の経日変化(実験B, アンモニア性窒素)

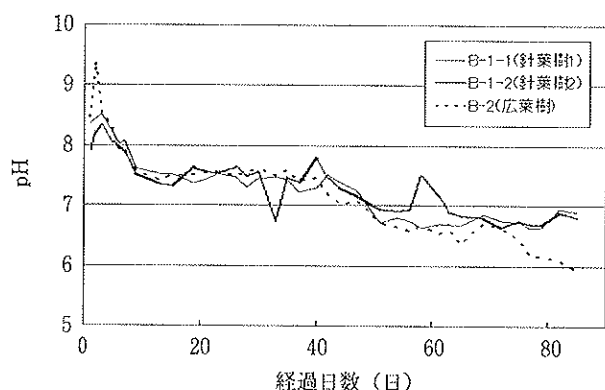


図13 処理水質の経日変化(実験B, pH)

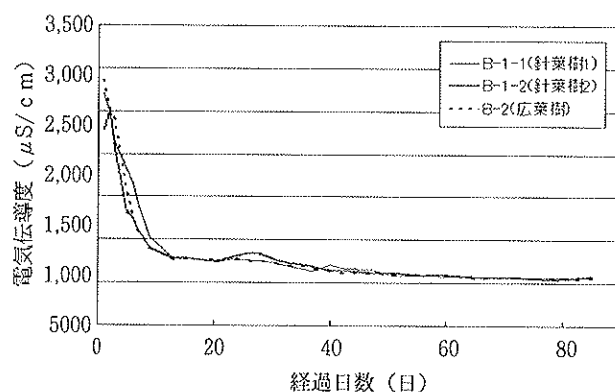


図14 処理水質の経日変化(実験B, 電気伝導度)

率の経日変化をそれぞれ図9, 図10に示す。

B-1-1, B-1-2, B-2の硝酸性窒素濃度は, 経過日数47日まで0.5mg/L未満であった。

集積条件の違いによる硝酸性窒素の濃度変化を比較するために実験Aと比較すると, A-1, A-2, A-3では, 経過日数22日まで硝酸性窒素濃度が0.5mg/L未満であったので, 集積時の硫酸カリウム濃度が高い実験Bのほうが, 長い期間にわたって高い硝酸性窒素除去率を得られることがわかった。

イ 硫酸イオン濃度とアンモニア性窒素濃度

処理水の硫酸イオン濃度の経日変化とアンモニア性窒素濃度の経日変化をそれぞれ図11, 図12に示す。

硫酸イオンとアンモニア性窒素は, 使用した廃材の種類によらず徐々に減少し, 人工排水の濃度(硫酸イオン28mg/L, アンモニア性窒素26mg/L)に近づいていく傾向がみられた。

ウ pHと電気伝導率

処理水のpHの経日変化と電気伝導率の経日変化をそれぞれ図13, 図14に示す。

pHは使用した廃材の種類によらず, 処理水は当初弱アルカリ性であったが, 徐々に弱酸性になった。

また, 電気伝導率は, 使用した廃材の種類によらず,

徐々に減少していく傾向がみられた。

4 ま と め

硝化反応後の浄化槽処理水中の硝酸性窒素を除去することを目的として, 廃材と下水道汚泥を使用した微生物処理による人工排水からの硝酸性窒素除去の検討を行った。結果, 以下のことが明らかになった。

(1) 廃材と下水道汚泥を用いることで, 硝酸性窒素の除去を行うことができた。

(2) 硫酸塩還元細菌の効果的な集積と硝酸性窒素の除去能持続のために, 処理装置内の廃材は不可欠である。

(3) 硝酸性窒素除去能は処理装置に使用する廃材の材質に依存しない。

(4) 硫酸塩還元細菌の集積は硫酸塩濃度が高いほうが硝酸性窒素の除去能が持続する。

また, 以下のことが課題として残った。

(1) 硝酸性窒素除去能が最大47日程度しか持続しない。

(2) 硝酸性窒素除去能は一度低下すると回復しがたい。これらの点も, 平成20年度の検討課題として研究を継続していきたい。

この研究について多大な助言をいただきました金沢大

学大学院自然科学研究科池本良子教授に記して深く感謝します。

文 献

- 1) 石川県環境安全部：平成18年度石川県産業廃棄物排出量実態調査報告書（平成17年度実績）（2007）
- 2) 小西秀則，牧野雅英，梶 哲夫，山田 肇，岡田真規子：石川保環研報，45，12—16（2008）
- 3) 松井三郎，立脇征弘：環境技術，18(6)，373—377（1989）
- 4) 橋本 奨，古川憲治，塩山昌彦：衛生工学研究論文集，24，85—93（1988）
- 5) 橋本 奨，古川憲治，塩山昌彦：水質汚濁研究，12(7)，441—448（1989）
- 6) 古米弘明，尾林 寿，藤田賢二：水環境学会誌，19(9)，715—723（1996）
- 7) 池本良子，小森友明，井出康行，金井一人：環境技術，27(6)，432—439（1998）
- 8) 池本良子，小森友明，井出康行，松上俊行，野村美由紀：環境技術，28(6)，419—426（1999）
- 9) 平戸靖浩，山田勝弘，市口哲男，宮永俊明：用水と廃水，45(5)，421—425（2003）
- 10) 和波一夫，嶋津暉之，羽田野一幸，谷田貝敦：東京都環境科学研究所年報，85—93（2007）
- 11) 山下恭広，池本良子：環境工学研究論文集，42(1)，581—590（2005）
- 12) 池本良子，山下恭広，山口達也：第38回日本水環境学会年会講演集，379（2004）

〔報 文〕

ダイオキシン類の水質環境基準値超過事例 についての考察(その1)

石川県保健環境センター環境科学部 野口 邦雅・岡 秀雄・清水 隆二
塚 林 裕・蔵本 和夫

キーワード：ダイオキシン類，河川水，底質，環境基準，PCP，CNP

1 はじめに

全国的に河川においては，ダイオキシン類の水質環境基準値（1pg-TEQ/L以下）を超過する事例が見られており，平成18年度の全国の調査結果¹⁾では，河川は1,454地点中37地点が水質環境基準値を超過している。石川県内の公共用水域についても30地点でダイオキシン類の常時監視調査を実施しているが，平成12年度から平成18年度までの過去7年間では，平成12年度に羽咋川水系の子浦川（雁田橋）で1.4pg-TEQ/L，平成14年度に大野川水系の宇ノ気川（宇ノ気川橋）で2.3pg-TEQ/L，同じく能瀬川（浦能瀬橋）で1.2pg-TEQ/Lと，水質環境基準値を超過している。

県では，水質環境基準値を超過した場合，水系の汚染の実態やその原因を把握するため詳細調査を実施している。これまでの調査^{2)~4)}では，環境水からは過去に水田農薬として使用されたペンタクロロフェノール（PCP）やクロロニトロフェン（CNP）の不純物として含まれているダイオキシン類が高い比率で検出されている。河川や湖沼などの水質や底質試料からはPCP及びCNP由来のダイオキシン類が高比率で検出されることが報告^{5)~10)}されており，その汚染起源別の寄与について様々な統計的手法により推計がなされている^{4), 10)~11)}。

平成19年度の常時監視調査において，平成14年度と同様に，大野川水系の宇ノ気川（宇ノ気川橋）及び能瀬川（浦能瀬橋）で水質環境基準値を超過したので，これら

の水系と流出水系を対象に詳細調査を実施した。

本報では，この詳細調査により得られた水系の汚染の実態やダイオキシン類組成の特徴について述べるとともに，汚染起源の寄与を推計し，ダイオキシン類濃度と強熱減量及び粒度組成の関係を明らかにし，水系のダイオキシン類汚染について考察したので報告する。

2 調査地点と試験方法

2・1 調査地点と試料の採取

調査地点を図1に示す。宇ノ気川は常時監視地点の宇ノ気川橋を含めその上流（支川を含む。）の7地点，能瀬川は常時監視地点の浦能瀬橋を含めその上流（支川を含む。）の5地点，宇ノ気川と能瀬川が流れ込む東部承水路で1地点，そのほか西部承水路で1地点，河北潟で1地点，合計15地点で調査を実施した。なお，宇ノ気川の清化橋，能瀬川の上矢田橋と谷内向橋の3地点を除く12地点で水質を，全15地点で底質の調査を実施した。

試料は平成19年11月に，採取日前において比較的晴天が続く河川の状態が安定している日を選び，水質試料と底質試料を同時に採取した。水質試料はステンレス製のバケツとロートを用いて1地点につき約26L，また，底質試料はエクマンバージ採泥器またはステンレス製ひしゃくを用いて，同一場所で少しずつ位置をかえて約1kg採取した。

Examples of excesses of water environmental standards for dioxins. by NOGUCHI Kunimasa, OKA Hideo, SHIMIZU Ryuji, TSUKABAYASHI Hiro and KURAMOTO Kazuo (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Dioxins, River water, Sediment, Environmental standards, Pentachlorophenol (PCP), Chloronitrophen (CNP)

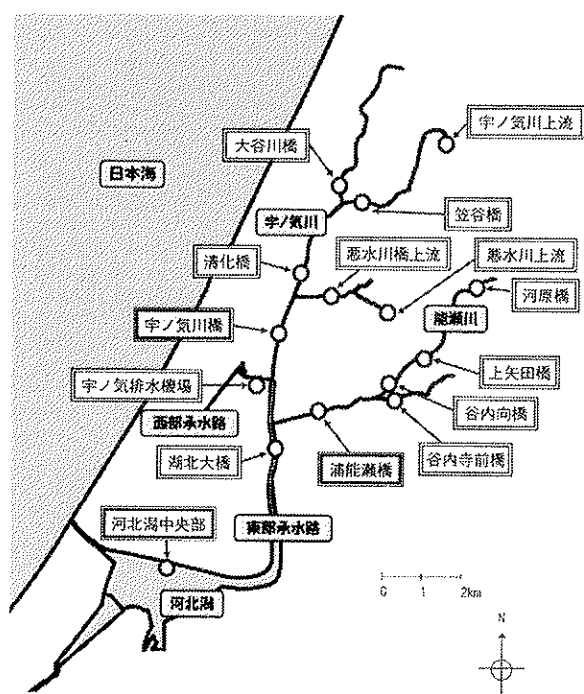


図1 調査地点

2・2 標準品と試薬

(1) 標準品

ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン、ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDDs, PCDFs) については、検量線作成用標準溶液、クリーンアップスパイク及びシリンジスパイクは Wellington 社製のものを使用した。

ダイオキシン様ポリ塩化ビフェニル (DL-PCBs) については、検量線作成用標準溶液は Wellington 社製のものを、クリーンアップスパイク及びシリンジスパイクは関東化学株式会社製のものを使用した。

(2) 試薬等

トルエン、ヘキサン、デカン、シリカゲル、44%硫酸シリカゲル、10%硝酸銀シリカゲル、硫酸ナトリウム及び還元銅 (粒状) はダイオキシン類分析用を、硫酸は試薬特級を用いた。PCDDs, PCDFs と DL-PCBs の分画には関東化学株式会社製の活性炭分散シリカゲルリバー

スカラムを用いた。固相抽出捕集剤は三浦工業株式会社製のものを用いた。

2・3 試料の前処理

(1) 水質

水質試料の前処理は日本工業規格 K0312 に準じて行った。

採取した水質試料26L にクリーンアップスパイクを添加し、固相抽出捕集剤を添加後、ガラス繊維ろ紙でろ過して固相抽出を行った。ガラス繊維ろ紙のろ過残留物は水分分離装置付ソックスレーを用いてトルエンで24時間抽出をした。得られた抽出液をヘキサンに転溶して、約1mL に濃縮し、多層シリカゲルカラムに入れ、ヘキサン200mL で展開した。溶出液を約0.5mL に濃縮し、活性炭分散シリカゲルリバーカラムに入れ、第1分画をヘキサン70mL、第2分画を25%トルエン/ヘキサン溶液30mL、カラムを反転させ第3分画をトルエン40mL で展開し、PCDDs, PCDFs と DL-PCBs に分画した。第2分画に DL-PCB、第3分画に PCDDs, PCDFs が含まれており、これらを適宜濃縮して、シリンジスパイクを添加し、20 μ L に定容した。

(2) 底質

底質試料の前処理は環境省の「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に準じて行った。

採取した底質試料は風乾し、2mm の目のふるいを通過させ、分析試料とした。分析試料40g をガラス繊維円筒ろ紙にはかり取り、水分分離装置付ソックスレーを用いてトルエンで24時間抽出をした。抽出液を約1mL に濃縮し、ヘキサンで10mL に定容し、粗抽出液を調製した。300mL 分液ロートにヘキサン50mL、クリーンアップスパイク、粗抽出液5mL を入れ、硫酸処理を行った。ヘキサン層を精製水で洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水後、約1mL に濃縮した。濃縮液を多層シリカゲルカラムに入れヘキサン200mL で展開した。溶出液を濃縮し、PCDDs, PCDFs と DL-PCBs の分画操作は水質と同様に行った。分画した溶液を適宜濃縮して、シリンジスパイクを添加し、50 μ L に定容した。

表1 キャピラリーカラムと昇温条件

測定対象	カラム	昇温条件
4～6 塩素化物 PCDDs, PCDFs	SP-2331	150°C (1.5min) → (20°C/min) → 200°C (0min) → (2°C/min) → 260°C (27min)
7～8 塩素化物 PCDDs, PCDFs	DB17-MS	120°C (1.5min) → (20°C/min) → 240°C (0min) → (4°C/min) → 310°C (5min)
DL-PCBs	HT8-PCB	140°C (1.5min) → (15°C/min) → 250°C (0min) → (4°C/min) → 320°C (0min)

SP-2331 : 長さ60m, 内径0.25mm, 膜厚0.20 μ m (SUPELCO 社製)

DB17-MS : 長さ30m, 内径0.25mm, 膜厚0.20 μ m (Agilent 社製)

HT8-PCB : 長さ60m, 内径0.25mm, 膜厚0.15 μ m (SGE 社製)

2・4 GC/MS 測定

測定は高分解能 GC/MS 分析装置 (GC: Agilent 社製 HP-6890, MS: 日本電子株式会社製 MS-700D) を用いて、質量分解能10,000以上、SIM モードで行った。キャピラリーカラムと GC オープン昇温条件を表1に示す。モニターチャンネルの精密質量数などは既報¹³⁾ のと

おりである。

3 結果と考察

3・1 ダイオキシン類濃度

詳細調査におけるダイオキシン類濃度について水質の測定結果を表2に、底質の測定結果を表3示す。

表2 ダイオキシン類測定結果(水質)

調査区分	調査地点	ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/L) [組成比率 (%)]							SS (mg/L)
		PCDDs		PCDFs		DL-PCB		Total	
詳細調査	宇ノ気川上流	0.064	[74.2]	0.020	[23.7]	0.0018	[2.1]	0.086	1
	笠谷橋	0.43	[83.4]	0.081	[15.7]	0.0048	[0.9]	0.52	2
	大谷川橋	0.19	[78.7]	0.047	[19.1]	0.0055	[2.2]	0.25	2
	悪水川橋上流	1.5	[82.9]	0.31	[16.6]	0.0097	[0.5]	1.9	10
	悪水川上流	0.65	[83.9]	0.12	[15.6]	0.0039	[0.5]	0.77	3
	宇ノ気川橋	0.93	[78.8]	0.23	[19.9]	0.015	[1.3]	1.2	11
	河原橋	3.3	[91.9]	0.28	[8.0]	0.0020	[0.1]	3.5	8
	能瀬川谷内寺前橋	1.2	[92.2]	0.093	[7.5]	0.0043	[0.3]	1.3	12
	浦能瀬橋	0.51	[90.0]	0.054	[9.6]	0.0022	[0.4]	0.56	5
	宇ノ気排水機場	0.78	[78.8]	0.20	[19.9]	0.013	[1.3]	0.99	10
	湖北大橋	2.7	[86.5]	0.38	[12.3]	0.038	[1.2]	3.1	23
	河北潟中央部	0.88	[73.1]	0.30	[25.1]	0.022	[1.8]	1.2	35
	宇ノ気川橋 (9月)	1.9	[92.2]	0.15	[7.4]	0.0069	[0.4]	2.0	5
常時監視調査	宇ノ気川橋 (12月)	0.65	[69.4]	0.28	[29.5]	0.011	[1.1]	0.94	10
	浦能瀬橋 (10月)	2.8	[92.4]	0.21	[7.2]	0.011	[0.4]	3.0	10
	浦能瀬橋 (12月)	1.0	[82.9]	0.21	[16.5]	0.0074	[0.6]	1.3	13

表3 ダイオキシン類測定結果(底質)

調査区分	調査地点	ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/g) [組成比率 (%)]							強熱減量 (%)
		PCDDs		PCDFs		DL-PCB		Total	
詳細調査	宇ノ気川上流	0.53	[82.4]	0.11	[16.7]	0.0056	[0.9]	0.64	1.0
	笠谷橋	2.2	[81.0]	0.48	[17.6]	0.037	[1.4]	2.7	2.1
	大谷川橋	9.9	[78.5]	2.5	[19.8]	0.21	[1.7]	13	4.1
	清化橋	0.74	[75.1]	0.22	[22.3]	0.026	[2.6]	0.99	1.3
	悪水川橋上流	2.0	[77.5]	0.52	[20.6]	0.048	[1.9]	2.5	2.1
	悪水川上流	6.5	[75.0]	2.0	[23.4]	0.14	[1.6]	8.7	3.5
	宇ノ気川橋	2.2	[77.0]	0.62	[21.4]	0.047	[1.6]	2.9	2.0
	河原橋	0.58	[86.9]	0.082	[12.2]	0.0058	[0.9]	0.67	0.9
	上矢田橋	1.3	[90.2]	0.13	[8.9]	0.013	[0.9]	1.5	1.6
	能瀬川谷内向橋	0.62	[89.4]	0.067	[9.7]	0.0058	[0.9]	0.69	1.0
	谷内寺前橋	20	[87.2]	2.8	[12.2]	0.12	[0.6]	23	7.1
	浦能瀬橋	26	[87.4]	3.5	[11.9]	0.20	[0.7]	30	10.2
	宇ノ気排水機場	23	[75.4]	7.2	[23.4]	0.36	[1.2]	31	7.5
常時監視調査	湖北大橋	60	[82.6]	10	[14.4]	2.2	[3.0]	73	11.1
	河北潟中央部	0.33	[73.9]	0.10	[23.1]	0.013	[3.0]	0.45	1.2
	宇ノ気川橋 (9月)	0.87	[81.7]	0.18	[16.8]	0.017	[1.5]	1.1	1.4
	浦能瀬橋 (9月)	4.0	[89.5]	0.45	[10.1]	0.019	[0.4]	4.5	1.5

(1) 水 質

各地点の濃度は0.082~3.5pg-TEQ/Lの範囲で、宇ノ気川の悪水川橋上流及び宇ノ気川橋の2地点、能瀬川の河原橋及び谷内寺前橋の2地点、湖北大橋及び河北潟中央部の2地点、合計6地点で水質環境基準値を超過している。宇ノ気川では支流の悪水川と悪水川が流入する地点から下流の宇ノ気川が高い値を示している。また、能瀬川は最上流の河原橋が最も高く、下流ほど値が低くなっている。

宇ノ気川橋の詳細調査では1.2pg-TEQ/Lと常時監視調査結果と概ね同レベルであるが、浦能瀬橋では0.56pg-TEQ/Lと常時監視結果に比べて約1/5程度である。

ダイオキシン類濃度をPCDDs、PCDFs及びDL-PCBsの種類ごとにみると、全ての地点で組成比率がPCDDs>PCDFs>DL-PCBsであり、PCDDsの比率が高いが、宇ノ気川水系はPCDDsが80%前後、PCDFsが20%前後、能瀬川水系はPCDDsが90%以上、PCDFsが10%以下と水域によって組成比率に違いが見られる。

水系による組成比率の違いは既報²⁾で報告したが、採取時期によって組成比率が大きく変動することが明らかとなっている。その変動要因については今後、詳細に検討していく必要がある。

なお、これまでの報告^{3),4)}では水質のダイオキシン類濃度とSSには高い相関が見られており、今回の詳細調査においても、SSが高い場合は水質のダイオキシン類濃度も高い傾向が見られる。

(2) 底 質

各地点の濃度は0.45~73pg-TEQ/gの範囲で、底質環境基準値(150pg-TEQ/g以下)を超過するものはない。能瀬川の下流2地点、宇ノ気排水機場及び湖北大橋は比較的高い値が見られる。

宇ノ気川橋の詳細調査では2.0pg-TEQ/gと常時監視調査結果と比べて比較的高めであるが、浦能瀬橋では30pg-TEQ/gと常時監視結果に比べて約6倍となっている。また、ダイオキシン類濃度をPCDDs、PCDFs及びDL-PCBsの比率で比較すると、水質試料と概ね同様

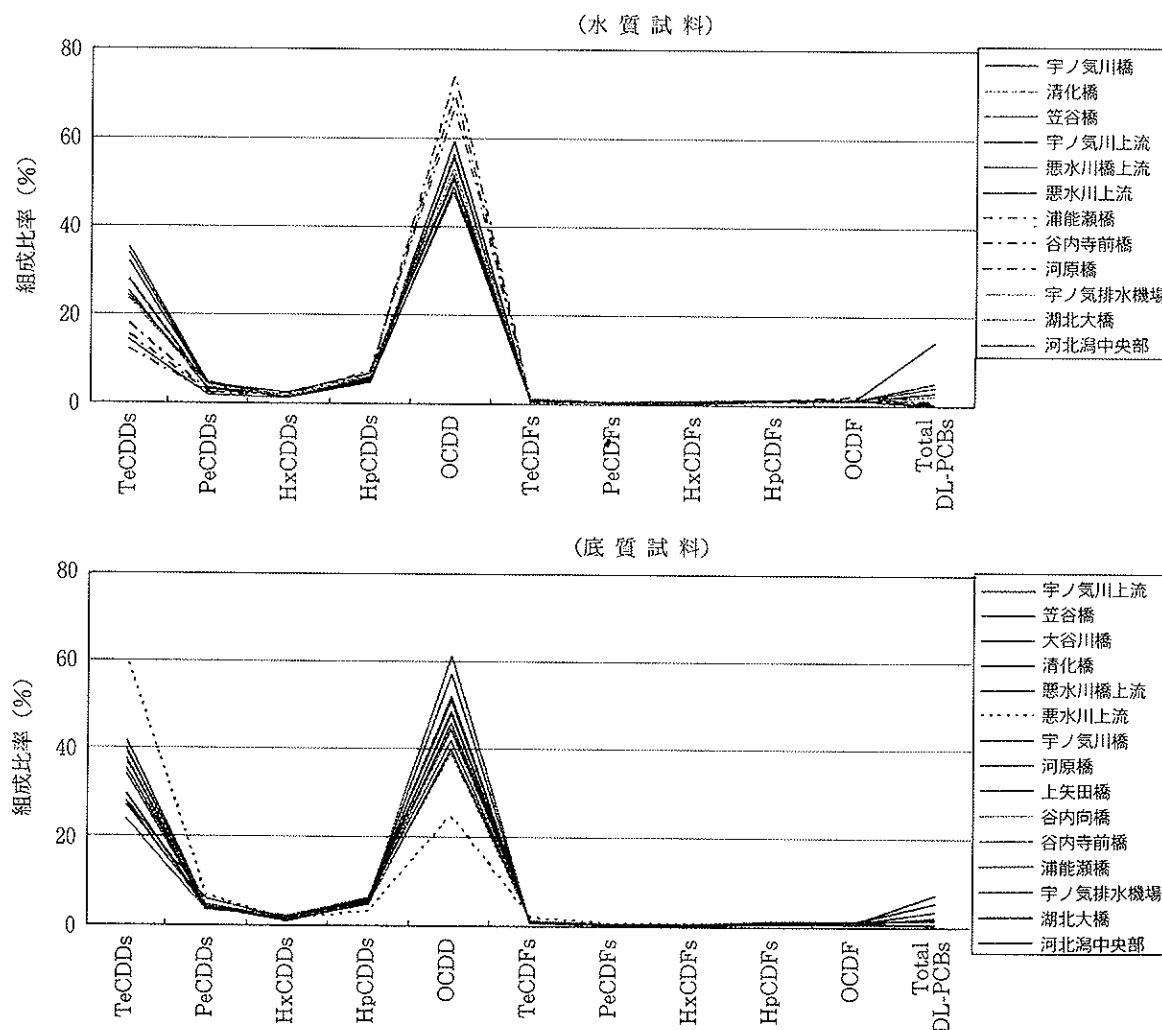


図 2 ダイオキシン類同族体の組成

の組成である。

河川の底質については、同一の採取地点であってもポイントのわずかなずれによって底質の堆積状況が異なることや、採取時期で底質の性状の変化が考えられ、ダイオキシン類濃度に影響していると考えられる¹²⁾。

3・2 ダイオキシン類同族体組成の特徴

PCDDs, PCDFs の同族体の組成を各異性体の濃度の総和に占める比率で比較したものを図2に示す。

水質・底質のいずれもすべての試料で OCDD と TeCDDs が高い比率を示している。水質試料については、能瀬川の3地点で OCDD の比率が60%以上、TeCDDs の比率が20%以下となっており、水系によって若干の差が見られるのに対し、底質試料については水系による差はほとんどみられない。なお、悪水川上流で底質のみ TeCDDs の方が OCDD よりも高い比率で検出さ

れている。水質試料と底質試料を比較すると、水質試料のほうが若干 OCDD の比率が高い傾向がみられる。

3・3 ダイオキシン類異性体組成の特徴

毒性等価係数が定められている29異性体と汚染源の推定のために測定した3異性体(1,3,6,8-TeCDD, 1,3,7,9-TeCDD 及び1,2,7,8-TeCDF)について、これらの組成を各異性体の濃度の総和に占める比率で比較したものを図3に示す。

各調査地点の水質試料、底質試料ともこれまでの報告²¹⁻²³⁾と同様に PCP の不純物として含まれている異性体(1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD 等)や CNP の不純物として含まれている異性体(1,3,6,8-TeCDD, 1,3,7,9-TeCDD 等)が高い比率で検出されている。そのほか、OCDF, 2,3',4,4',5-PeCB (#118) 及び2,3,3',4,4'-PeCB (#105) が数パーセントの比率で検出されている。

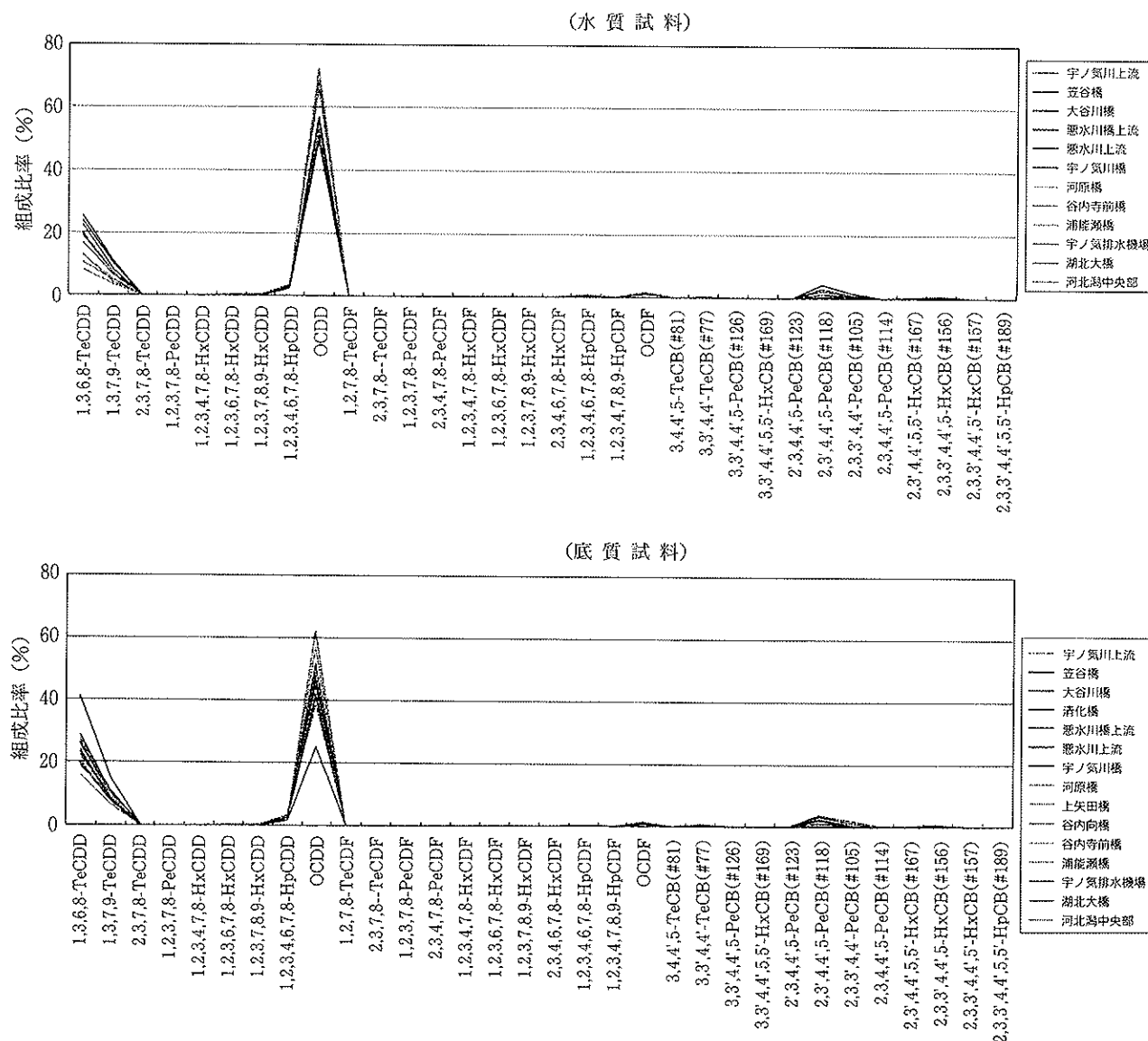


図3 ダイオキシン類異性体の組成(32異性体)

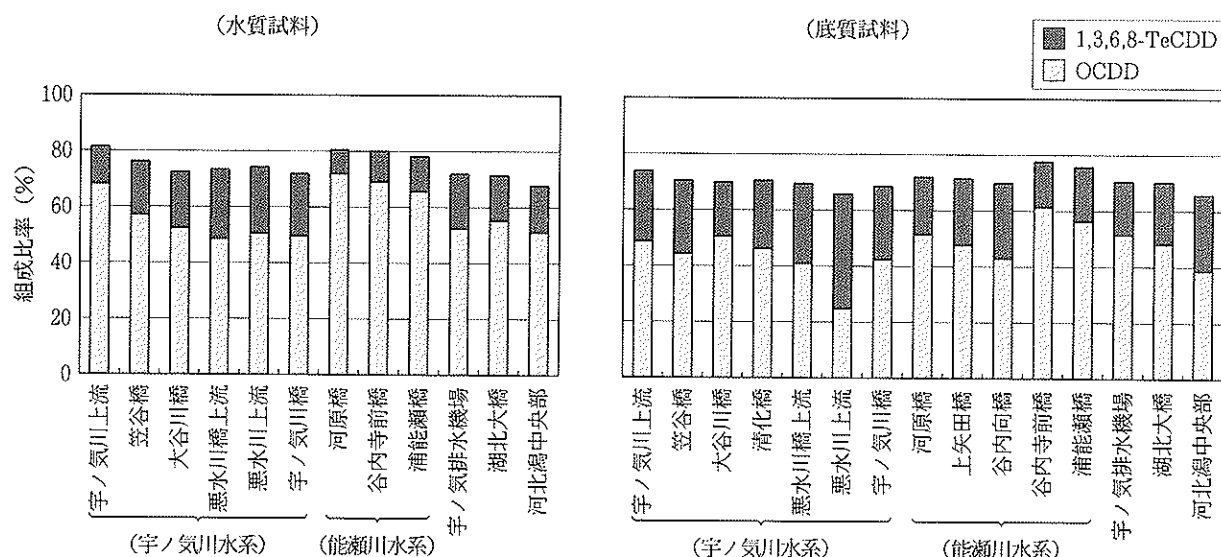


図 4 ダイオキシン類異性体の組成 (OCDD 及び 1,3,6,8-TeCDD)

図 3 からは、各調査地点で各異性体の組成比率に若干差があることがわかる。その傾向を詳しく比較するために、最も比率の高い OCDD と 2 番目に比率の高い 1,3,6,8-TeCDD の異性体について各異性体の濃度の総和に占める比率を調査地点別に比較したものを図 4 に示す。

水質試料、底質試料ともに OCDD と 1,3,6,8-TeCDD で総濃度の 70～80% の比率を占めている。OCDD では宇ノ気川水系が約 50～70%、能瀬川水系が 70% 前後、1,3,6,8-TeCDD では宇ノ気川水系が約 10～20%、能瀬川水系が 10% 前後であった。底質試料については水質試料のような水系による差は明確に見られない。また、悪水川上流では OCDD よりも 1,3,6,8-TeCDD の比率が高い。

水質試料については、異性体の組成比率から宇ノ気川水系と能瀬川水系の違いを捉えることができたが、底質試料については水質試料ほど明確な違いは見られなかった。この理由として、底質については、ダイオキシン類を多く吸着している粒子は上流、中流にほとんど堆積せず、多くが下流に運ばれるためと考えているが、今後、下流域における底質の状況を詳細に調査する必要がある。

なお、既報^{2),3)}においては宇ノ気川橋で、通常の河川水とは異なり、1,3,6,7,8-PeCDF、1,3,6,8-TeCDF がそれぞれの同族体 (PeCDFs、TeCDFs) 中に特異的に高比率で検出され、これらが染色工場の排水に含まれていたことを報告したが、今回の詳細調査ではその特徴は見られなかった。なお、同族体中で 1,3,6,7,8-PeCDF の比率が 1.2%、1,3,6,8-TePDF の比率が 1.4% であった。

3・4 汚染起源の推計

上記のとおり、水田農薬不純物の影響が大きいと推定

されることから、汚染起源として PCP 及び CNP 及び燃焼起源を想定し、重回帰分析によりそれぞれの汚染起源の寄与率を推計した。

(1) 手 法

重回帰分析による寄与率の推計には、汚染起源のデータが必要であり、かつ、ダイオキシン類の起源は設定した汚染起源のみに依存しているという仮定が必要である。本稿では、ダイオキシン類の起源は PCP、CNP 及び燃焼起源の 3 種類のみと仮定し、PCP 及び CNP 中のダイオキシン類は益永ら¹⁾のデータを、燃焼起源のダイオキシン類は石川県内 5 箇所の廃棄物焼却施設の排出ガスの実測データを使用した。これら想定汚染起源と詳細調査のデータを用いて、下記のモデル¹⁰⁾により重回帰分析を行った。なお、今回の重回帰分析には 32 異性体に限定して解析を行ったが、32 異性体以外の異性体からも発生源の寄与に関する情報が得られる可能性があることから、これら情報をできるだけ解析に反映させるため、PCDDs、PCDFs の 8 同族体データも解析に使用した。

$$y_k = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot x_{ik} + \varepsilon_k$$

y_k : 詳細調査による k 異性体・同族体の実測濃度

x_{ik} : i 汚染起源の k 異性体・同族体濃度

β_i : i 汚染起源の偏回帰係数

β_0 : 説明不可のバックグラウンド値

ε_k : ランダム誤差

重回帰分析により得られた回帰式 ($y = b_0 + b_{PCP} \cdot x_{PCP} + b_{CNP} \cdot x_{CNP} + b_{\text{燃焼起源}} \cdot x_{\text{燃焼起源}}$) の β_i の推定値 b_i から $\sum b_i \cdot x_{ik}$ を算出して汚染起源別の寄与率を推定した。

表 4 重回帰分析結果

		偏 回 帰 係 数 (t 値)						決定係数
		b _{PCP}		b _{CNP}		b _{燃焼起源}		R ²
水質試料	宇ノ気川上流	0.607	(39.3)	0.128	(12.2)	0.0160	(0.545)	0.980
	笠 谷 橋	3.02	(38.7)	1.15	(21.7)	0.0752	(0.508)	0.982
	大 谷 川 橋	1.59	(33.2)	0.674	(20.7)	0.0766	(0.841)	0.977
	悪水川橋上流	8.73	(38.9)	5.25	(34.4)	0.321	(0.753)	0.987
	悪水川上流	4.34	(38.3)	2.44	(31.7)	0.142	(0.661)	0.986
	宇ノ気川橋	5.47	(39.3)	2.78	(29.4)	0.304	(1.15)	0.986
	河 原 橋	21.5	(39.6)	3.00	(8.13)	0.307	(0.298)	0.979
	谷内寺前橋	6.80	(36.2)	1.23	(9.61)	0.118	(0.331)	0.976
	浦 能 瀬 橋	3.29	(37.2)	0.727	(12.1)	0.0655	(0.390)	0.978
	宇ノ気排水機場	5.16	(38.4)	2.25	(24.6)	0.263	(1.03)	0.983
	湖 北 大 橋	15.1	(35.9)	5.17	(18.1)	0.513	(0.643)	0.979
	河北潟中央部	4.57	(34.4)	1.73	(19.1)	0.244	(0.969)	0.978
底質試料	宇ノ気川上流	4.51	(37.5)	2.75	(33.7)	0.182	(0.798)	0.986
	笠 谷 橋	14.1	(36.9)	9.31	(35.9)	0.760	(1.05)	0.987
	大 谷 川 橋	66.7	(34.6)	29.1	(22.2)	3.47	(0.948)	0.980
	清 化 橋	4.56	(35.8)	2.84	(32.8)	0.313	(1.30)	0.985
	悪水川橋上流	11.5	(35.5)	9.61	(43.5)	0.821	(1.33)	0.989
	悪水川上流	27.1	(35.6)	53.0	(103)	3.10	(2.15)	0.997
	宇ノ気川橋	13.1	(34.5)	9.87	(38.4)	0.842	(1.17)	0.987
	河 原 橋	2.20	(38.1)	1.00	(25.5)	0.089	(0.814)	0.983
	上 矢 田 橋	3.28	(36.9)	1.87	(31.0)	0.120	(0.712)	0.985
	谷 内 向 橋	1.69	(36.1)	1.13	(35.7)	0.0729	(0.821)	0.986
	谷内寺前橋	127	(37.7)	39.7	(17.4)	3.18	(0.499)	0.980
	浦 能 瀬 橋	165	(37.4)	65.6	(21.9)	4.01	(0.479)	0.981
	宇ノ気排水機場	150	(37.9)	65.6	(24.3)	8.77	(1.17)	0.983
	湖 北 大 橋	355	(32.6)	184	(24.8)	17.1	(0.829)	0.979
	河北潟中央部	1.47	(33.3)	1.25	(41.7)	0.123	(1.47)	0.979

自由度はいずれも37である。

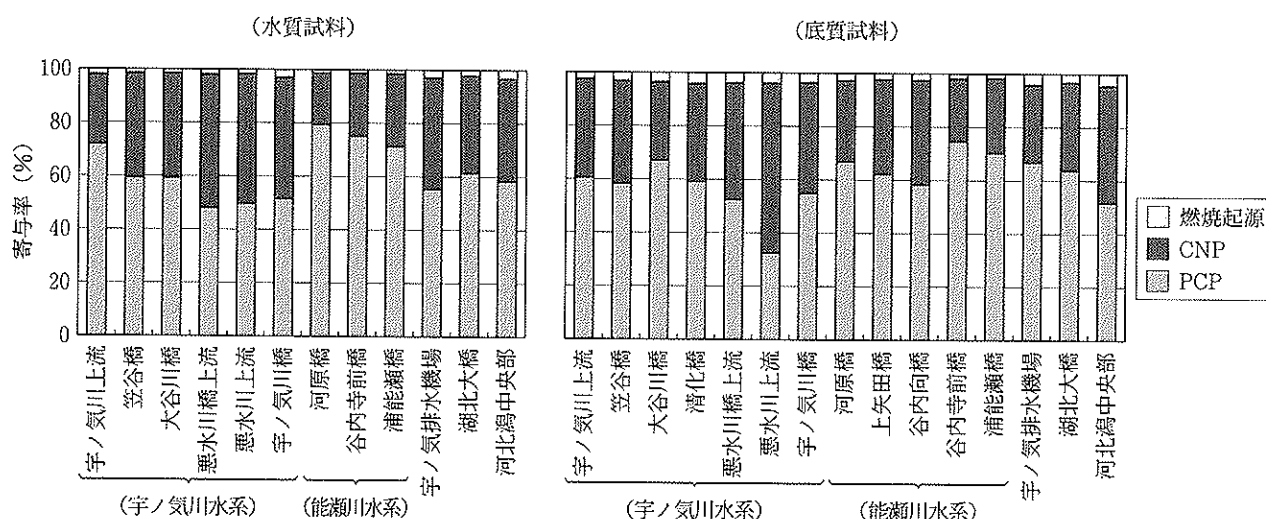


図 5 重回帰分析による汚染起源推計

(2) 推計の結果

重回帰分析の結果を表4に示す。得られた回帰式の決定係数(R²)は0.976~0.997であり、偏回帰係数の検定の結果はすべて危険率5%で有意であった。

重回帰分析により汚染源を推計した結果を図5に示す。水質試料、底質試料いずれも全地点でPCPとCNPの合計が95%以上を占めており、農薬不純物の寄与が高いことを示している。PCPとCNPの寄与率の比較では、

表5 水系別のPCP, CNP 寄与率

		(単位: %)		
		宇ノ気川水系	能瀬川水系	全 体
水質試料	PCP 寄与率	57± 8.8	75±4.2	62±10
	CNP 寄与率	41± 8.7	23±4.0	36±10
底質試料	PCP 寄与率	55±11	66±6.5	60±10
	CNP 寄与率	41±11	31±5.6	37± 9.6

寄与率は平均値±標準偏差で示してある。

水質試料すべてと、悪水川上流を除く底質試料のほとんどがPCPの寄与率がCNPより高かった。

水系別のPCP, CNPの寄与率を表5に示す。水質試料のPCP寄与率は宇ノ気川水系が平均57%, 能瀬川水系が平均75%, CNP寄与率は宇ノ気川水系が平均41%, 能瀬川水系が平均23%と水系によって有意差(t検定, 危険率5%)がある。底質試料は水質試料ほど大きな差はみられず, PCP寄与率は宇ノ気川水系が平均55%, 能瀬川水系が平均66%, CNP寄与率は宇ノ気川水系が平均41%, 能瀬川水系が平均31%と水系によって有意差(t検定, 危険率5%)はなかった。

3・5 底質のダイオキシン類濃度と粒度組成, 強熱減量の関係

今回の詳細調査結果から宇ノ気川, 能瀬川水系の下流にダイオキシン類濃度の高い底質が堆積していることが判明した。底質のダイオキシン類濃度は底質の性状(砂, シルト, 粘土など)に大きく影響されるとの報告¹²⁾があることから, 底質の粒度組成, 強熱減量を測定しダイオキシン類濃度と比較した。粒度組成の測定については土質工学会基準の「土の標準ふるい74μm通過質量試験方法」により, シルト分以下の細かい粒子分(粒径φ74μm以下)が占める比率を求めた。

底質のダイオキシン類濃度と粒度組成の関係を図6に示す。シルト分以下の比率が高い地点(谷内寺前橋, 浦能瀬橋, 宇ノ気排水機場及び湖北大橋)ではダイオキシン類濃度も高い傾向が見られる。今後は, 更に詳しく粒度組成を調査し, ダイオキシン類濃度と比較する必要がある。

また, 底質のダイオキシン類濃度と強熱減量の関係を図7に示す。強熱減量が高いほどダイオキシン類濃度も高い傾向が見られる。

3・6 水系のダイオキシン類の挙動

今回, 宇ノ気川, 能瀬川水系のダイオキシン類については, 水田農業不純物の寄与が大きいと推測されたことから, 水田からの排水水が主な原因と仮定して, 水系におけるダイオキシン類の挙動を考察した。

水田から流出する土壌粒子とダイオキシン類濃度との関係については, 門田ら¹⁰⁾により, 水田土壌の流出は主にφ10μm以下の粒子であることが明らかにされ, 水田土壌, 用水路・河川底質中のPCDD, PCDFsはφ10μm以下の粒子に付着・吸着していると推察されている。水田の排水水は河川に排出されるが, 排水水に含まれる浮遊物質は河床に堆積せずに, 下流まで運ばれるものと思われる。詳細調査の結果からは東部承水路の湖北大橋が底質で最も高い値を示しており, 流速の遅いこの水域で浮遊物質

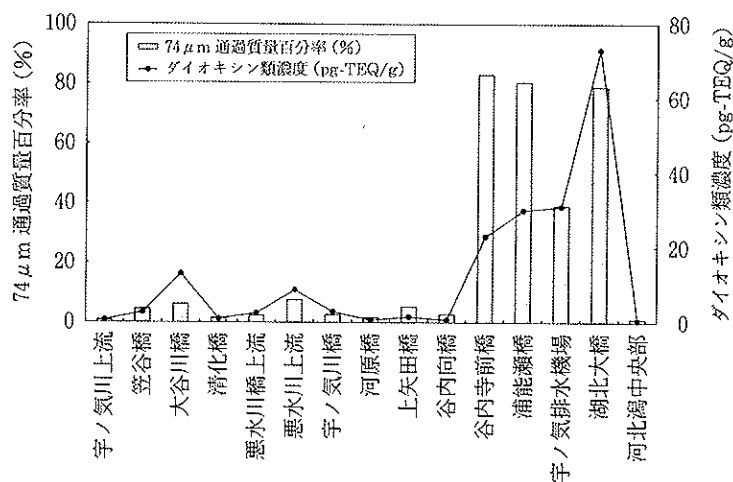


図6 ダイオキシン類濃度と粒度組成

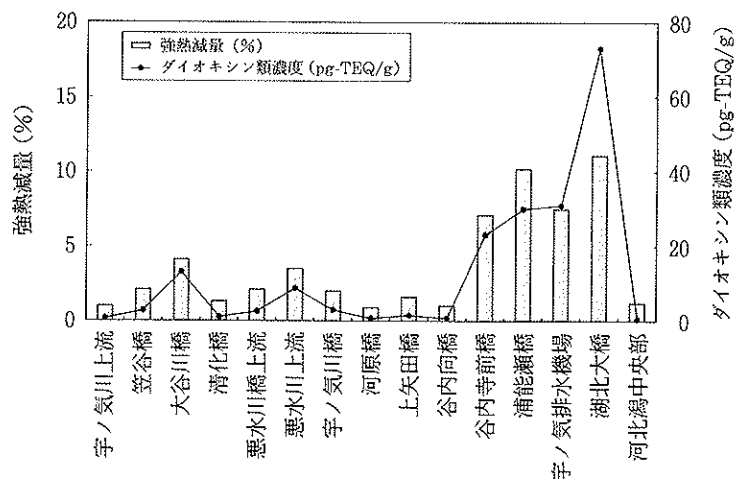


図7 ダイオキシン類濃度と強熱減量

が沈降し、底質として堆積するものと考えられる。

4 ま と め

(1) 宇ノ気川及び能瀬川とその下流域で詳細調査を実施した結果、水質環境基準値を超過する地点が見られる。

(2) 水系の下流にダイオキシン類濃度の高い底質が堆積している。

(3) 同族体組成比率では、水質試料、底質試料ともにすべての試料で TeCDDs と OCDD が高い割合を示している。

(4) 異性体組成比率では、水質試料、底質試料ともに PCP や CNP の不純物として含まれている異性体が高い割合で検出された。

(5) 水質試料については、異性体の組成比率から宇ノ気川水系と能瀬川水系の違いを捉えることができたが、底質試料については明確な違いを捉えらえることはできなかった。底質については、ダイオキシン類を多く吸着している粒子のほとんどが下流に運ばれるためと思われる。

(6) 重回帰分析による汚染起源推計の結果、いずれの水質試料、底質試料とも PCP と CNP で95%以上の寄与率が見られ、水田農業の不純物の影響が高いことが示唆された。

(7) 底質試料では、細かい粒子が多い地点ではダイオキシン類濃度も高い傾向が見られる。また、強熱減量が高いほどダイオキシン類濃度も高い傾向が見られる。

文 献

- 1) 環境省：平成18年度ダイオキシン類に係る環境調査結果（平成19年12月）
- 2) 柿本 均，岡 秀雄，原田由美子，牛島 茂：石川保環研報，40，49—56（2003）
- 3) KAKIMOTO Hitoshi, OKA Hideo, MIYATA Yoshiaki, YONEZAWA Yumiko, NIKAWA Akiko, KYUDO Hirohisa, NING Tang, TORIBA Akira, KIZU Ryoichi and HAYAKAWA Kazuichi : Water Research, 40, 1929—1940 (2006)
- 4) 岡 秀雄，柿本 均，木津良一，早川和一：第14回環境化学討論会講演要旨集，390—391（2005）
- 5) 清家信康，松本めぐみ，松田宗明，河野公栄，脇本忠明：環境化学，12，89—96（2002）
- 6) SAKAI Mizuki, KAJIHARA Hideo, FUKUMURA Kinumi, KOBAYASHI Jun, OHIZUMI Manabu, TAKAHASHI Yukio, NAKADAIRA Hiroto and YAMAMOTO Masaharu : Organohalogen Compounds, 57, 11—14 (2002)
- 7) MASUNAGA Shigeki, TAKASUGA Takumi and NAKANISHI Junko : Chemosphere, 44, 873—885 (2001)
- 8) MASUNAGA Shigeki, YAO Yuan, OGURA Isamu, NAKAI Satoshi, YAMAMURO Masumi and NAKANISHI Junko : Environ.Sci.Technol., 35, 1967—1973 (2001)
- 9) YAMASHITA Nobuyoshi, KANNA Kurunthachalam, IMAGAWA Takashi, VILLENEUVE Daniel L., HASHIMOTO Shinya, MIYAZAKI Akira and GIESY John P. : Environ.Sci.Technol., 34, 3560—3567 (2000)
- 10) 安田 裕，村瀬秀也，大平武俊：岐阜県保健環境研究所報，11，9—14（2003）
- 11) 村山 等，鈴木貴博，茨木 剛，種岡 裕，渋谷信雄，橋本俊次，柏木宣久：第13回環境化学討論会講演要旨集，562—563（2004）
- 12) 国土交通省河川局河川環境課：平成12年度全国一級河川におけるダイオキシン類に関する実態調査等の結果について（平成13年12月18日）
- 13) 岡 秀雄，柿本 均，原田由美子：石川保環研報，39，101—106（2002）
- 14) 門田靖浩，河野公栄，松田宗明，脇本忠明：環境化学，65，185—195（2007）

〔資 料〕

残留農薬等ポジティブリスト制度に対応した GC/MS (SIM) による同時分析法について

石川県保健環境センター健康・食品安全科学部

織田 敏郎・初 瀬 裕
吉村 瑞江・砺波 和子

キーワード：残留農薬，同時一斉分析法，GC/MS (SIM)

1 はじめに

食品中に残留する農薬の規制に関しては，平成18年5月のいわゆるポジティブリスト制度の導入により，規制対象農薬が大幅に増加したところである。国はこれらの多くの農薬を効率的に分析する必要から一斉試験法¹⁾（以下「通知法」という。）を提示した。しかし，この方法は試験対象とした多くの農薬が同時に分析できることを確認したのではなく，測定機器による感度の違い等が大きいことも指摘されている²⁾。

当センターでは，国が実施した「残留農薬分析法に係る試験・研究および調査事業」に平成15年度及び16年度に参加したことを契機に，26農薬29農薬成分及び23農薬27農薬成分の2組に分けてGC/MSによる一斉試験法を日常業務に用いてきた。しかし，規制対象農薬が大幅に増加した現状では分析対象農薬数が不十分なうえ，2組に分けて測定するため時間がかかる状況である。そこで，今回は，残留農薬分析業務の一層の迅速化を図ることを目的に，試験対象農薬をアクリナトリン等148農薬181農薬成分と大幅に増やし，同時分析（同時スクリーニング）の可能性について検討を行った。

2 材料と方法

2・1 検討対象農薬，農産物及び標準試薬

(1) 検討対象農薬

現在，GC/MSによる一斉試験法で分析している49農薬（56農薬成分）に加え，石川県の平成19年度農作物病害虫・雑草防除指針に掲載されている農薬及び農産物の

主要輸入国（中国，米国，カナダ，オーストラリア）での使用量が多い農薬³⁾のうちからGC/MSによる一斉試験法の対象農薬を抽出し，148農薬（181農薬成分（GC/MS注入後に生じた複数の成分を含む。))を対象とした（表1参照）。

(2) 検討対象農産物

玄米，ばれいしょ，だいこん（根），こまつな，日本なし，オレンジの6種類の農産物を用いた。

(3) 試薬

各農薬の標準品は，関東化学⁴⁾，林純薬工業⁵⁾又は和光純薬工業⁶⁾のものを用いた。

アセトン，アセトニトリル，塩化ナトリウム，n-ヘキサン，無水硫酸ナトリウム，トルエンは，残留農薬分析用試薬を，リン酸水素二カリウム，リン酸二水素カリウムは，試薬特級を用いた。

オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラム（以下「C18ミニカラム」という。）は，Mega Bond Elut C18 6 mL（1 g）（VARIAN社製）を，グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラム（以下「ENVI-Carb ミニカラム」という。）は，ENVI-Carb/LC-NH₂ 6 mL（500mg/500mg）（スベルコ社製）を，エチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲルミニカラム（以下「PSA ミニカラム」という。）は，Bond Elut PSA 3 mL（500mg）（VARIAN社製）を，トリメチルアミノプロピルシリル化シリカゲルミニカラム（以下「SAX ミニカラム」という。）は，Bond Elut SAX 3 mL（500mg）（VARIAN社製）を用いた。

Simultaneous Determination of Pesticide Residues in Agricultural Products by GC/MS (SIM)
by ODA Toshiro, HATSUSE Yuh, YOSHIMURA Mizue and TONAMI Kazuko (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Pesticide Residues, Simultaneous Determination, GC/MS (SIM)

表一 1 検討対象農薬成分の保持時間, モニターイオン及び定量限界の確認

農 業 名	農 業 成 分 名	保持 時間	モニター イオン		定量限界 (S/N比10 未満: ×)		農 業 名	農 業 成 分 名	保持 時間	モニター イオン		定量限界 (S/N比10 未満: ×)	
			定 量 イオン	性 イオン	0.02 ppm	0.05 ppm				定 量 イオン	性 イオン	0.02 ppm	0.05 ppm
アクリナトリン	アクリナトリン	20.55	181	208			トリアレート	トリアレート	13.10	268	86		
アセタミプリド	アセタミプリド	19.31	152	166	×	×	トリシクラーゾール	トリシクラーゾール	16.77	189	162	×	×
アセトクロール	アセトクロール	13.68	146	162			トリフルラリン	トリフルラリン	11.24	306	264		
アトラジン	アトラジン	12.26	200	215			トルクロホスメチル	トルクロホスメチル	13.87	265	267		
アエロホス	アエロホス	19.70	226	125			トルフェンピラド	トルフェンピラド	25.58	383	197	×	
アラクロール	アラクロール	13.86	188	237			2-(1-ナフチル)アセタミド	2-(1-ナフチル)アセタミド	14.33	141	115	×	
イソキサジフェンエチル	イソキサジフェンエチル	18.10	204	222			パラチオンメチル	パラチオンメチル	13.85	263	109	×	
イソキサチオン	イソキサチオン	17.19	105	177	×		ビコリナフェン	ビコリナフェン	19.43	238	376		
イソフェンホス	イソフェンホス	15.57	121	255			ビテルタノール	(ビテルタノール-1)	21.23	170	168		
イソフェンホスオキシン	イソフェンホスオキシン	14.89	229	201				(ビテルタノール-2)	21.35	170	168	×	
イソプロチオラン	イソプロチオラン	16.65	189	290			ビフェントリン	ビフェントリン	19.34	181	166		
イミベンコナゾール	イミベンコナゾール	26.56	125	253	×	×	ビベロニルブトキシド	ビベロニルブトキシド	18.83	176	149		
	イミベンコナゾール代謝物	7.41	161	163			ビベロホス	ビベロホス	19.44	320	140		
	[2,6-ジクロロアニリン]	17.03	235	83	×	×	ビラクロホス	ビラクロホス	20.94	360	194	×	
	イミベンコナゾール脱ベンジル体	14.56	222	162			ビラゾホス	ビラゾホス	20.60	221	232		
エスプロカルブ	エスプロカルブ	11.06	276	316			ビラジフェンチオン	ビラジフェンチオン	19.18	340	199		
エタフルラリン	エタフルラリン	18.28	109	310			ビラジベン	ビラジベン	21.48	147	132		
エディフェンホス	エディフェンホス	19.51	204	359			ビリブチカルブ	ビリブチカルブ	19.05	165	108		
エトキサゾール	エトキサゾール	22.70	163	135			ビリミノバックメチル	ビリミノバックメチル[2体]	17.42	302	256		
エトフェンブロックス	エトフェンブロックス	16.40	241	195	×		ビリミノバックメチル[6体]	ビリミノバックメチル[6体]	18.29	302	256		
エンドスルフォン	α-エンドスルフォン	17.61	195	237	×		ビリミホスメチル	ビリミホスメチル	14.31	290	305		
	β-エンドスルフォン	17.62	163	132			ビロキロン	ビロキロン	12.71	173	130		
オキサジキシル	オキサジキシル	16.89	252	361			フィプロニル	フィプロニル	15.46	367	369		
オキシフルオルフェン	オキシフルオルフェン	10.43	156	110	×		フェナリモル	フェナリモル	20.67	139	219		
オメトエート	オメトエート	21.78	100	188			フェニトロチオン	フェニトロチオン	14.38	277	260	×	
カフェンストロール	カフェンストロール	12.13	164	149			フェノキサニル	フェノキサニル	17.27	139	293		
	(カルボフラン)	6.99	164	149			(フェノトリン-1)	(フェノトリン-1)	19.84	183	123		
	(カルボフラン分解物)	13.82	137	180			(フェノトリン-2)	(フェノトリン-2)	19.96	183	123		
	(3OH)-カルボフラン	8.81	137	180			フェンクロルホス	フェンクロルホス	14.07	285	287		
	(3OH)-カルボフラン分解物	14.65	172	207	×		フェンチオン	フェンチオン	14.80	278	169		
キノクラミン	キノクラミン	12.36	237	295	×		フェントエート	フェントエート	15.72	274	246		
キントゼン	キントゼン	16.94	116	206			(フェンバレード-1)	(フェンバレード-1)	23.50	167	225		
クレソキシムメチル	クレソキシムメチル	15.54	259	331			(フェンバレード-2)	(フェンバレード-2)	23.82	167	225		
クロリネート	クロリネート	12.34	204	125			フェンブコナゾール	フェンブコナゾール	21.89	129	198		
クロマゾン	クロマゾン	17.10	247	408	×		フェンプロバトリン	フェンプロバトリン	19.56	181	265		
クロルピリホス	クロルピリホス	16.60	302	304	×		フェンプロビモルフ	フェンプロビモルフ	14.85	128	129		
クロルフェナシル	クロルフェナシル	12.28	223	127	×	×	フサライド	フサライド	15.11	243	272		
クロルフェンソル	クロルフェンソル	11.20	127	213	×		ブタクロール	ブタクロール	16.21	176	160		
クロルプロファム	クロルプロファム	16.10	127	268			ブタミホス	ブタミホス	16.39	286	200		
クロルベンジド	クロルベンジド	9.41	193	208			ブゾロフェン	ブゾロフェン	16.94	105	172		
クロロネブ	クロロネブ	14.79	225	240	×		フリラゾール	フリラゾール	12.13	220	262		
シアナジン	シアナジン	12.57	243	109			フルアクリリド	フルアクリリド	17.75	145	204		
シメノホス	シメノホス	14.73	267	225	×		フルキンコナゾール	フルキンコナゾール	21.45	340	298		
ジエトフェンカルブ	ジエトフェンカルブ	12.45	270	125			フルジオキソニル	フルジオキソニル	16.61	248	154		
ジオキサチオン	ジオキサチオン	15.73	277	221			(フルトリネート-1)	(フルトリネート-1)	22.47	199	157		
	(ジクロロシメット-1)	16.07	277	221			(フルトリネート-2)	(フルトリネート-2)	22.72	199	157		
ジクロシメット	ジクロシメット	13.58	279	223			フルトラニル	フルトラニル	16.53	173	145		
ジクロフェンチオン	ジクロフェンチオン	18.71	253	340			フルトリアノール	フルトリアノール	16.46	164	219		
ジクロホップメチル	ジクロホップメチル	17.32	223	165			フルリドン	フルリドン	23.04	328	329	×	
1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-エチルフェニル)エタン	1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-エチルフェニル)エタン	19.63	251	253	×	×	フレトラクロール	フレトラクロール	16.64	238	176		
ジコホール	(ジコホール)	15.05	139	250			プロシメドン	プロシメドン	15.80	283	285		
	(ジコホール分解物)	12.94	88	274			プロバコール	プロバコール	10.62	120	176		
	[4,4'-ジクロロベンゾフェノン]	16.24	213	153			プロバジン	プロバジン	12.34	229	172		
ジスルホトン	ジスルホトン	20.20	181	197	×		プロバニル	プロバニル	13.65	161	163	×	
	(シハロトリン-1)	20.40	181	197			プロバホス	プロバホス	16.08	220	304		
	(シハロトリン-2)	20.28	256	357			プロバゲット	(プロバゲット-1)	18.71	135	173		
シハロホップチル	シハロホップチル	24.23	323	285	×			(プロバゲット-2)	18.74	135	173		
	(ジフェノコナゾール-1)	24.34	323	285	×		プロビコナゾール	(プロビコナゾール-1)	18.27	259	175		
	(ジフェノコナゾール-2)	21.86	163	206	×			(プロビコナゾール-2)	18.39	173	259		
ジフルトリン	(ジフルトリン-1)	21.98	163	206	×		プロビザミド	プロビザミド	12.63	173	145		
	(ジフルトリン-2)	22.05	163	206	×	×	プロビドロジャクソン	(プロビドロジャクソン-1)	12.94	184	254		
	(ジフルトリン-3)	22.10	163	206	×	×		(プロビドロジャクソン-2)	13.27	153	184	×	×
	(ジフルトリン-4)	22.27	163	181	×	×	プロフェノホス	プロフェノホス	16.72	339	337		
	(シベルメトリン-1)	22.39	163	181	×	×	プロボキシル	プロボキシル	10.61	110	152		
	(シベルメトリン-2)	22.46	163	165	×	×	プロボリン	プロボリン	14.09	241	184		
	(シベルメトリン-3)	22.52	163	181	×	×	プロモブチド	プロモブチド	13.71	119	232		
	(シベルメトリン-4)	12.16	201	186	×		プロモホス	プロモホス	15.17	331	329		
シマジン	シマジン	15.52	212	255			プロモホスエチル	プロモホスエチル	16.02	359	303		
ジメタメトリン	ジメタメトリン	13.60	154	230			ヘキサコナゾール	ヘキサコナゾール	16.62	214	231		
ジメチナミド	ジメチナミド	12.01	125	229	×		ヘパタクロール	ヘパタクロール	14.04	272	337		
ジメトエート	ジメトエート	13.95	213	170			ヘパタクロールメキソホス	ヘパタクロールメキソホス	15.62	359	237		
シメトリン	シメトリン	21.16	312	259			ヘパタクロールエンドメキソ	ヘパタクロールエンドメキソ	15.70	163	237		
スピロジクロフェン	スピロジクロフェン	18.99	187	258	×		ベルメトリン	(ベルメトリン-1)	21.28	183	163		
	(ゾキサミド)	15.86	187	242				(ベルメトリン-2)	21.42	183	163		
ゾキサミド	(ゾキサミド分解物)	12.69	179	304			ベンディメタリン	ベンディメタリン	15.39	252	281		
ダイアジノン	ダイアジノン	11.61	234	86			ベンフレセート	ベンフレセート	13.56	163	256		
	(ダイアレート-1)	11.82	234	86	×		ホサロン	ホサロン	20.08	182	367		
	(ダイアレート-2)	14.75	190	257			ホスファミン	ホスファミン	13.52	127	264		
オホベンカルブ	オホベンカルブ	16.80	194	166			ホスメット	ホスメット	19.37	160	133		
チフルザミド	チフルザミド	19.96	159	356			ホルモチオン	ホルモチオン	13.39	125	126	×	
テトラジホス	テトラジホス	18.61	127	288			ミクロプタニル	ミクロプタニル	16.88	179	150		
テニルクロール	テニルクロール	18.71	125	250			メカルバム	メカルバム	15.65	131	159		
テブコナゾール	テブコナゾール	19.66	318	333			メタラキシル	メタラキシル	14.01	206	249		
テブフェンピラド	テブフェンピラド	12.99	177	197			メチダチオン	メチダチオン	16.04	145	302		
テフルトリン	テフルトリン	10.79	199	142	×	×	メトラクロール	メトラクロール	14.66	162	238		
デメトン-S-メチル	デメトン-S-メチル	24.73	253	181	×		メフェナセート	メフェナセート	20.35	192	120	×	
デルクメトリン+トラロメトリン	デルクメトリン+トラロメトリン	14.36	226	241			メフェンビルジエチル	メフェンビルジエチル	18.98	253	239		
テルブリン	テルブリン	14.93	208	181			メブロニル	メブロニル	17.93	119	269		
トリアジメホス	トリアジメホス	17.96	161	257			(レスメトリン-1)	(レスメトリン-1)	18.76	123	171	×	
トリアゾホス	トリアゾホス						(レスメトリン-2)	(レスメトリン-2)	18.88	123	171		

注: 農薬成分名の添付括弧書きは, GC/MS 注入後に分離した異性体及び分解物を示す。

2・2 標準溶液の調製

(1) 標準原液の調製

各農薬の標準品10.0mgをアセトンに溶解し、50mLとした(200 μ g/mL)。

なお、イソキサジフェンエチルの標準品は10 μ g/mLのシクロヘキサン溶液、フルアクリピリムの標準品は100 μ g/mLのアセトニトリル溶液であったため、それぞれ窒素ガスで溶媒を除去した後10 μ g/mLのアセトン溶液とした。

(2) マススペクトル確認用標準溶液

通知法に示された保持指標を参考に、保持時間が重ならないように各農薬を10組のグループに区分し、2・2(1)の標準原液を用いて、農薬が10 μ g/mLになるアセトン混合標準溶液を調製した。

イソキサジフェンエチル、フルアクリピリム、イミベンコナゾール代謝物(2,4-ジクロロアニリン)、ジコホル分解物(4,4'-ジクロロベンゾフェノン)、トラロメトリンについては、それぞれ10 μ g/mLのアセトン溶液として用いた。

(3) 添加用標準溶液

2・2(2)で調製した10組のマススペクトル確認用標準溶液及びイソキサジフェンエチル、フルアクリピリム、イミベンコナゾール代謝物(2,4-ジクロロアニリン)のマススペクトル確認用標準溶液を各1mLとり、アセトンで20mLに希釈し添加用標準溶液(0.5 μ g/mLアセトン溶液)を調製した。

2・3 装置及び測定条件

(1) ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)

(株)島津製作所製のQP-5000を使用した。

(2) 測定条件

カラム:DB-5 MS(J&W社製),内径0.25mm,

長さ30m,膜厚0.25 μ m

カラム温度:50°C(1min)→25°C/min→125°C→

10°C/min→300°C(6.5min)

注入口温度:250°C

インターフェイス温度:250°C

注入方式:スプリットレス

注入量:2 μ L

モニターイオン:表1のとおり

2・4 試験溶液の調製

試験溶液の調製は、通知法に従い、玄米の場合は10g,その他の農産物は20g採取して行った。ただし、その他の農産物の最終検体量は通知法の2倍の2mLとした。また、目標の定量限界(農産物中0.01ppm)を確保するために、塩析に用いる液量を通知法の20mLから50mLに増量した。

2・5 添加回収試験

添加回収試験は、細切均一化した農産物を秤量し、2・2(3)で調整した添加用標準溶液(0.5 μ g/mLアセトン溶液)を1mL又は2mL添加(農産物中0.05ppm相当)し、30分間放置後、2・4に従い試験溶液を調製し回収率を求めた。

2・6 マトリックス効果確認用試験溶液の調製

各農産物から得た試験溶液をそれぞれ0.5mL分取し、窒素ガスを吹き付け溶媒を除去した後、添加回収濃度(0.25 μ g/mL)に相当する混合標準溶液0.5mLで再溶解し、マトリックス試験溶液とした。

3 成績及び考察

3・1 モニターイオンの選択

通知法で示された測定イオンを参考にマススペクトル確認用標準溶液から得られたマススペクトル及び保持時間から、定量イオン及び定性イオンとして各1イオンを選択した。

デルタメトリン及びトラロメトリンは、同一保持時間に同一マススペクトルで検出されたので、添加用標準溶液にはデルタメトリンのみを加え、デルタメトリン及びトラロメトリンの2農薬成分の解析に用いた。

なお、GC/MS注入後に異性体が分離し又は分解物が生じ、クロマトグラム上に複数のピークが検出された農薬成分(表1の網掛け部分)については、異性体は保持時間の早いものから順に1から4の番号を付け、分解物は分解物としてモニターイオンを選択した(表1参照)。

3・2 定量限界の確認及び検量線

(1) 定量限界の確認

0.02 μ g/mL及び0.05 μ g/mLの混合標準溶液を用いてGC/MS(SIM)測定を行い、各農薬成分の定量イオンピークがS/N比10以上で確認できたかどうかを表1に示した。

0.02 μ g/mLでは、イソキサチオン等46農薬成分が確認できなかったが、測定濃度を0.05 μ g/mLとしたところイミベンコナゾール等14農薬成分を除く167農薬成分について、S/N比10以上のピークが確認できた。今回は農産物中濃度で0.01ppmを定量限界の目標としており、より多くの農薬で定量限界が確保できるよう、塩析に用いる液量を通知法の20mLから50mLに増量することにした。

(2) 検量線

0.05 μ g/mLから0.5 μ g/mLの間の5点の混合標準溶液を用いて検量線を確認した。

GC/MS注入後に異性体あるいは分解物を生じ、クロマトグラム上に複数のピークが検出された農薬成分(表

表2-1-1 添加回収試験による室内精度, 回収率, マトリックス比及びマトリックス補正回収率

農 業 名	解 析 成 分 名 (農 薬 成 分 名)	女				米				ば れ い し ゃ				だ い こ ん			
		室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	mat比	mat補正 回収率 (%)	室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	mat比	mat補正 回収率 (%)	室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	mat比	mat補正 回収率 (%)				
アクリナトリン	アクリナトリン	22.6	143.5	1.17	122.4	6.1	111.7	1.24	89.8	10.5	116.9	1.61	72.4				
アセタミプリド	アセタミプリド	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
アセトクロール	アセトクロール	8.1	116.9	1.36	85.7	2.9	100.8	1.14	88.2	108.3	27.8	1.00	27.9				
アトラジン	アトラジン	12.5	125.3	1.49	83.8	5.2	105.1	1.20	87.7	7.0	127.0	1.44	88.3				
アユロホス	アユロホス	2.6	158.2	1.72	92.0	13.9	120.1	1.41	84.9	20.1	19.7	0.39	50.7				
アラクロール	アラクロール	10.5	116.3	1.36	85.4	4.0	100.9	1.15	87.4	100.3	26.1	0.94	27.8				
イソキサジフェンエチル	イソキサジフェンエチル	2.3	126.3	1.42	89.2	3.1	108.7	1.23	88.4	8.1	146.7	1.63	90.0				
イソキサチオン	イソキサチオン	19.6	141.2	1.90	74.4	18.8	117.3	1.34	87.4	23.3	121.5	1.40	86.8				
イソフェンホス	イソフェンホス	11.0	114.3	1.39	82.4	6.0	96.0	1.16	82.5	1.6	119.6	1.41	84.8				
	イソフェンホスオキソソソ	5.8	134.4	1.57	85.4	3.0	111.5	1.30	86.0	5.8	141.6	1.61	88.2				
イソプロチオラン	イソプロチオラン	6.3	102.2	1.18	86.8	6.1	104.2	1.14	91.1	1.5	102.4	1.12	91.3				
	イミベンコナゾール	6.0	368.6	5.05	72.9	10.2	128.5	1.49	85.3	59.3	262.8	3.85	68.3				
イミベンコナゾール	イミベンコナゾール代謝 [2,4-ジクロロアエリン]	55.4	16.7	1.43	11.6	79.7	7.3	1.20	6.1	27.4	2.2	1.48	1.5				
	イミベンコナゾール脱ベンジル体	8.8	238.2	3.02	78.8	7.8	148.9	3.11	47.8	37.4	287.2	6.22	46.2				
エスプロカルブ	エスプロカルブ	7.8	116.9	1.39	84.2	0.8	104.0	1.18	88.1	0.6	118.9	1.30	91.5				
エタフルラリン	エタフルラリン	9.9	94.1	1.28	73.5	17.4	75.3	1.12	67.1	19.2	117.0	1.73	67.8				
エディフェンホス	エディフェンホス	13.3	172.9	2.02	85.5	14.3	131.2	1.61	81.3	18.8	98.0	1.29	76.1				
エトキサゾール	エトキサゾール	2.9	119.7	1.43	83.7	2.2	104.1	1.22	85.2	2.2	126.0	1.45	87.1				
エトフェンプロックス	エトフェンプロックス	3.7	131.7	1.57	84.1	5.7	119.5	1.42	84.2	5.5	136.8	1.56	88.0				
エンドスルファン	α-エンドスルファン	11.2	117.6	1.23	95.4	14.0	107.9	1.19	90.7	3.3	105.3	1.25	84.6				
	β-エンドスルファン	2.6	106.8	1.19	89.6	2.7	103.8	1.09	95.5	4.0	107.0	1.20	89.5				
オキサジキシル	オキサジキシル	7.1	127.8	1.35	94.9	2.2	112.0	1.25	89.4	1.7	120.3	1.28	93.9				
オキシフルオルフェン	オキシフルオルフェン	9.5	133.4	1.40	95.3	8.1	92.7	1.14	81.1	19.1	146.8	1.87	78.4				
オメトエート	オメトエート	51.0	154.7	3.46	44.7	53.2	123.4	3.09	39.9	75.4	112.9	4.07	27.7				
カフェンストロール	カフェンストロール	2.2	147.7	1.85	79.8	12.2	139.1	1.73	80.5	35.3	182.2	2.24	81.4				
	カルボフラン合算	11.3	128.7	1.46	87.9	9.5	110.9	1.34	83.0	4.4	164.9	1.76	93.7				
	(カルボフラン)	10.4	131.5	1.47	89.5	11.5	116.1	1.41	82.2	8.2	178.1	1.91	93.5				
	(カルボフラン分解物)	30.4	97.8	1.42	68.7	7.3	69.4	0.74	93.2	30.8	65.9	0.51	128.2				
	3OH-カルボフラン合算	7.4	134.2	1.45	92.3	5.5	120.0	1.32	90.8	17.5	142.3	1.88	75.7				
	(3OH-カルボフラン)	12.8	130.3	1.13	115.4	6.8	128.7	1.42	90.9	27.7	159.3	2.27	70.1				
キノクラミン	(3OH-カルボフラン分解物)	41.6	142.1	2.08	68.3	15.4	104.4	1.17	88.8	6.8	119.4	1.15	104.2				
	キノクラミン	7.2	146.3	1.74	84.2	8.0	104.8	1.34	78.0	18.7	175.7	2.10	83.6				
キントゼン	キントゼン	9.8	96.9	1.29	75.0	29.7	73.6	1.18	62.3	21.2	84.4	1.70	49.7				
クレソキシメチル	クレソキシメチル	5.5	114.9	1.29	89.1	1.1	103.0	1.14	90.6	1.4	112.5	1.22	92.1				
クロゾリネート	クロゾリネート	2.6	106.0	1.28	83.0	2.7	89.8	1.13	79.7	3.3	110.0	1.17	94.3				
クロマゾン	クロマゾン	12.4	113.5	1.42	80.0	8.3	94.9	1.17	81.4	9.8	115.5	1.34	86.2				
クロルピリホス	クロルピリホス	3.4	113.2	1.33	84.9	7.7	102.4	1.13	90.3	1.8	121.9	1.39	87.6				
クロルフェナビル	クロルフェナビル	2.9	118.4	1.28	92.7	3.8	110.3	1.14	95.5	6.7	123.1	1.28	96.6				
クロルフェンソル	クロルフェンソル	6.5	119.3	1.34	89.0	1.9	106.5	1.23	86.9	2.6	117.1	1.36	85.8				
クロルプロファム	クロルプロファム	8.0	155.6	1.88	82.5	19.6	114.0	1.38	82.7	36.7	256.2	3.36	76.3				
クロルプロファム	クロルプロファム	15.9	129.9	1.85	70.4	11.4	107.9	1.39	77.7	16.7	136.1	1.70	80.0				
クロルベンシド	クロルベンシド	4.4	117.5	1.43	82.0	3.1	98.3	1.26	76.7	3.4	128.8	1.50	86.8				
クロロネブ	クロロネブ	34.7	63.7	1.53	41.6	51.4	47.5	1.27	37.4	27.1	72.5	1.51	47.9				
シアナジン	シアナジン	2.4	111.6	1.23	90.7	3.0	98.4	1.12	88.0	2.8	107.4	1.27	84.7				
シアノホス	シアノホス	14.8	112.6	1.41	80.1	12.4	101.7	1.24	82.2	8.5	93.0	1.19	78.4				
ジエトフェンカルブ	ジエトフェンカルブ	4.9	123.0	1.40	87.9	1.7	106.9	1.23	87.1	1.7	140.0	1.43	97.7				
ジオキサチオン	ジオキサチオン	3.0	102.9	1.11	92.5	5.9	99.5	1.13	87.9	12.0	95.3	1.04	91.7				
	ジクロシメット合算	4.3	118.6	1.31	90.7	1.2	104.8	1.18	88.9	1.4	115.7	1.25	92.8				
	(ジクロシメット-1)	5.8	121.1	1.37	88.3	1.3	103.4	1.17	88.5	1.9	116.3	1.26	92.5				
ジクロフェンチオン	(ジクロシメット-2)	2.8	116.2	1.25	93.2	1.3	106.4	1.19	89.4	1.8	115.0	1.24	93.0				
	ジクロフェンチオン	6.3	108.3	1.35	80.5	2.0	93.4	1.13	82.9	2.9	108.6	1.25	85.9				
ジクロホップメチル	ジクロホップメチル	1.2	121.6	1.42	85.7	1.8	59.5	1.31	45.6	2.1	129.3	1.45	89.2				
1,1-ジクロロ-2,2-ビス (4-エチルフェニル)エタン	1,1-ジクロロ-2,2-ビス (4-エチルフェニル)エタン	3.4	116.7	1.32	88.6	2.2	105.8	1.16	91.2	1.6	120.9	1.30	92.8				
	ジコホール合算 (ジコホール)	60.4	102.3	1.73	59.0	9.1	115.2	1.40	82.4	3.0	123.2	1.53	80.6				
ジコホール	(ジコホール)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
	(ジコホール分解物[4,4'-ジクロロ ベンゾフェノン])	60.4	102.3	1.73	59.0	9.1	115.2	1.40	82.4	3.0	123.2	1.53	80.6				
ジスルホトン	ジスルホトン	8.4	100.3	1.39	72.3	47.8	18.2	1.17	15.6	3.8	117.0	1.48	78.9				
	ジスルホトンスルホ体	6.0	129.0	1.32	97.9	5.7	110.5	1.26	87.8	1.7	122.4	1.36	89.7				
シハロトリン	シハロトリン合算	6.3	152.4	1.57	96.9	5.8	111.7	1.31	85.4	6.0	157.4	1.85	85.1				
	(シハロトリン-1)	55.6	316.7	5.34	59.4	16.5	151.7	2.18	69.6	5.9	225.4	2.58	87.5				
	(シハロトリン-2)	21.4	135.4	1.23	110.2	4.3	107.8	1.23	87.7	7.2	149.7	1.79	83.7				
シハロホップブチル	シハロホップブチル	3.4	144.8	1.64	88.2	11.5	46.8	1.48	31.6	6.5	150.0	1.73	86.9				
	ジフェノコナゾール合算	22.2	288.2	4.19	68.7	35.5	162.7	1.89	86.2	53.5	248.8	3.37	73.7				
ジフェノコナゾール	(ジフェノコナゾール-1)	11.6	280.3	3.79	74.1	33.1	153.4	1.81	84.5	47.8	229.8	3.11	73.9				
	(ジフェノコナゾール-2)	31.3	296.2	4.60	64.3	38.1	172.3	1.97	87.5	58.9	268.8	3.68	73.0				
	シフルトリン合算	8.1	190.5	1.88	96.0	13.3	110.9	1.53	72.4	15.0	169.2	1.94	87.2				
	(シフルトリン-1)	14.5	180.1	1.63	110.3	11.3	126.9	1.53	82.8	3.2	180.4	1.99	90.9				
シフルトリン	(シフルトリン-2)	8.3	208.1	2.14	97.0	13.6	115.7	1.56	74.1	17.9	168.0	2.01	83.7				
	(シフルトリン-3)	4.8	203.1	2.21	92.0	14.6	125.2	1.46	85.9	30.1	162.4	1.85	87.9				
	(シフルトリン-4)	4.0	162.1	1.91	84.9	15.4	70.8	1.54	45.9	16.3	165.5	1.87	88.6				
	シベルメトリン合算	2.2	176.1	1.95	90.0	17.3	114.3	1.66	68.7	17.2	183.1	2.16	84.8				
シベルメトリン	(シベルメトリン-1)	12.4	172.2	1.90	90.4	11.2	128.9	1.54	83.9	9.9	183.3	2.07	88.4				
	(シベルメトリン-2)	3.2	193.5	2.16	89.5	28.3	119.3	1.75	68.2	26.9	200.7	2.42	83.0				
	(シベルメトリン-3)	4.9	158.9	1.61	98.6	19.2	137.9	1.72	80.0	18.0	175.0	2.03	86.0				
	(シベルメトリン-4)	2.9	176.6	2.14	82.5	9.9	70.7	1.62	43.3	13.5	172.7	2.07	83.3				
シマジン	シマジン	10.8	131.4	1.62	81.3	9.0	116.4	1.35	86.1	11.6	142.2	1.71	83.4				
ジメタメトリン	ジメタメトリン	3.8	122.0	1.36	89.4	0.8	107.0	1.19	90.2	1.6	126.0	1.37	92.1				
ジメタナミド	ジメタナミド	10.1	117.0	1.34	87.6	1.4	100.7	1.17	86.2	22.6	78.4	1.18	66.6				
ジメトエート	ジメトエート	19.6	156.3	2.25	69.3												

表2-1-2 添加回収試験による室内精度, 回収率, マトリックス比及びマトリックス補正回収率

農 薬 名	解 析 成 分 名 (農 薬 成 分 名)	女 米				ば れ い し ょ				だ い こ ん			
		室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	mat比	mat補正 回収率 (%)	室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	mat比	mat補正 回収率 (%)	室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	mat比	mat補正 回収率 (%)
シメトリン	シメトリン	8.9	122.7	1.41	87.1	0.7	107.2	1.23	87.0	7.1	131.4	1.46	90.1
スピロジクロフェン	スピロジクロフェン	2.0	134.9	1.50	90.1	3.0	119.3	1.32	90.6	26.0	48.3	0.75	64.5
ゾキサミド	ゾキサミド合算	3.2	142.7	1.56	91.4	7.3	120.5	1.32	91.1	13.4	12.0	0.19	63.0
	(ゾキサミド)	6.9	151.0	1.63	92.4	11.6	126.8	1.35	93.7	38.5	8.9	0.15	60.2
	(ゾキサミド分解物)	22.3	105.8	1.27	83.2	5.4	105.9	1.26	84.4	40.5	22.8	0.29	79.2
ダイアジノン	ダイアジノン	10.5	118.3	1.40	84.8	4.5	103.5	1.23	84.5	3.9	110.6	1.31	84.2
	ダイアレート合算	14.1	98.8	1.43	69.1	16.4	78.2	1.25	62.5	5.8	97.0	1.37	70.8
ダイアレート	(ダイアレート-1)	15.0	97.9	1.41	69.3	17.3	76.2	1.24	61.3	6.0	94.8	1.36	69.8
	(ダイアレート-2)	11.8	101.6	1.48	68.6	13.8	83.9	1.27	66.0	5.3	103.2	1.40	73.6
チオベンカルブ	チオベンカルブ	7.6	112.7	1.33	84.5	1.1	97.3	1.12	86.8	35.5	159.9	1.34	119.0
チフルザミド	チフルザミド	2.0	133.6	1.42	94.4	4.5	109.6	1.23	88.8	2.7	128.0	1.38	92.9
ネトラジノン	ネトラジノン	4.5	109.0	1.22	89.4	0.8	105.2	1.16	91.1	1.6	109.2	1.21	90.6
テニクロール	テニクロール	2.6	132.3	1.43	92.4	0.5	122.5	1.34	91.7	43.3	2.6	0.03	83.3
テブコナゾール	テブコナゾール	3.4	137.4	1.55	88.4	9.5	112.7	1.42	79.5	6.1	140.9	1.76	89.2
テブフェンピラド	テブフェンピラド	3.5	126.0	1.42	88.6	2.0	112.3	1.25	89.8	1.8	134.6	1.39	96.8
テフルトリン	テフルトリン	7.8	111.0	1.32	83.9	2.5	98.6	1.17	84.3	2.3	104.5	1.21	86.6
デメトン-S-メチル	デメトン-S-メチル	27.6	139.8	2.02	69.2	29.4	18.9	1.86	10.2	29.6	151.3	2.32	65.1
デルタメトリン+トラロメトリン	デルタメトリン+トラロメトリン	35.4	189.0	1.69	111.9	38.4	126.4	1.34	94.0	27.4	163.9	2.06	79.6
テルブトリン	テルブトリン	7.1	118.7	1.34	88.3	2.8	106.3	1.16	91.4	4.3	124.3	1.35	92.4
トリアジメキン	トリアジメキン	4.4	113.9	1.28	88.9	5.1	99.7	1.11	89.6	2.8	117.9	1.40	83.9
トリアゾホス	トリアゾホス	8.0	137.5	1.56	88.3	9.0	117.7	1.32	89.3	8.0	106.7	1.39	77.0
トリアレート	トリアレート	6.6	102.1	1.36	75.2	5.5	87.3	1.15	76.2	1.0	105.1	1.26	84.4
トリンクラゾール	トリンクラゾール	34.4	208.0	2.89	72.0	28.8	155.7	1.73	90.0	60.2	304.0	6.50	46.8
トリフルラリン	トリフルラリン	7.3	99.6	1.30	76.7	18.0	72.9	1.09	67.1	16.3	110.8	1.58	70.0
トルクロホスメチル	トルクロホスメチル	8.6	109.4	1.31	83.6	1.7	93.4	1.11	83.9	1.7	100.6	1.17	85.7
トルフェンピラド	トルフェンピラド	9.8	229.8	2.85	80.6	27.0	186.2	2.46	75.8	44.8	255.0	3.48	73.3
2-(1-ナフチル)アセタミド	2-(1-ナフチル)アセタミド	16.3	168.9	2.08	81.2	6.8	130.2	1.78	73.0	14.3	187.6	2.40	78.2
バラチオンメチル	バラチオンメチル	4.0	128.1	1.49	86.1	8.9	91.2	1.15	79.1	17.7	101.6	1.61	63.3
ビコリナフェン	ビコリナフェン	4.1	123.6	1.40	88.4	1.6	109.8	1.22	89.7	3.0	128.4	1.39	92.6
ビテルタノール	ビテルタノール合算	20.3	220.9	1.83	120.5	23.4	139.8	1.66	84.2	27.9	233.9	3.60	64.9
	(ビテルタノール-1)	20.3	220.9	2.22	99.7	24.4	139.8	1.63	85.9	26.7	238.4	3.62	65.8
	(ビテルタノール-2)	—	—	—	—	18.9	139.9	1.79	78.2	34.4	213.8	3.51	61.0
ビフェントリン	ビフェントリン	1.9	124.6	1.43	87.4	3.6	116.1	1.26	92.4	2.0	127.8	1.38	92.8
ビペロニルブトキシド	ビペロニルブトキシド	2.4	131.4	1.46	90.0	0.9	113.7	1.30	87.4	1.2	125.8	1.37	91.5
ビペロホス	ビペロホス	5.8	136.1	1.53	88.8	7.0	109.7	1.31	83.9	2.6	138.7	1.73	80.3
ビラクロホス	ビラクロホス	1.8	191.4	2.28	84.0	22.4	157.0	2.10	74.7	23.5	88.8	1.42	62.4
ビラゾホス	ビラゾホス	5.4	142.0	1.60	88.6	4.5	115.8	1.37	84.6	6.3	106.4	1.37	77.4
ビラダフェンチオン	ビラダフェンチオン	2.0	141.2	1.58	89.1	9.0	111.1	1.38	80.4	4.4	102.3	1.22	83.7
ビラダベン	ビラダベン	7.0	115.1	1.30	88.5	7.2	108.8	1.27	85.9	7.5	134.1	1.64	82.0
ビラズカルブ	ビラズカルブ	1.1	132.0	1.49	88.6	3.9	102.9	1.26	81.4	5.6	131.5	1.51	87.0
ビリミノバックメチル	ビリミノバックメチル[2体]	4.3	125.5	1.37	91.8	1.2	108.7	1.20	90.9	2.1	126.3	1.37	91.9
	ビリミノバックメチル[6体]	2.5	133.4	1.42	93.8	1.5	114.0	1.23	92.7	2.9	124.8	1.39	89.7
ビリノホスメチル	ビリノホスメチル	6.3	121.1	1.40	86.4	2.0	103.9	1.18	88.0	6.1	131.3	1.46	90.1
ビロキロン	ビロキロン	12.7	119.9	1.42	84.2	3.3	110.4	1.27	87.2	7.6	124.0	1.41	88.2
フィプロニル	フィプロニル	5.2	134.4	1.42	94.9	11.6	111.9	1.27	88.2	2.6	144.9	1.72	84.2
フェナリセル	フェナリセル	2.4	122.9	1.43	86.1	5.5	107.6	1.26	83.3	9.8	130.3	1.66	78.7
フェントロチオン	フェントロチオン	3.3	130.4	1.48	88.0	8.0	94.2	1.18	79.5	9.2	110.5	1.61	68.6
フェノキサニル	フェノキサニル	0.6	122.0	1.31	93.1	3.8	108.7	1.14	95.2	2.7	114.2	1.15	99.3
フェノトリン	フェノトリン合算	1.8	127.5	1.47	86.6	1.6	115.7	1.33	86.8	2.1	139.8	1.50	93.1
	(フェノトリン-1)	8.9	142.8	1.54	92.5	4.6	120.6	1.47	82.1	4.8	163.4	1.78	91.6
	(フェノトリン-2)	3.3	124.3	1.46	85.1	1.2	114.7	1.30	87.9	1.6	135.0	1.44	83.5
フェンクロホス	フェンクロホス	7.0	108.0	1.29	83.6	3.5	95.3	1.12	84.9	3.3	83.1	1.05	79.2
フェンチオン	フェンチオン	6.9	110.9	1.30	85.4	8.8	77.8	1.10	70.5	2.0	104.4	1.21	86.6
フェントエート	フェントエート	1.4	117.0	1.24	94.4	6.9	102.5	1.12	91.8	9.9	85.8	1.04	82.2
フェンバレーレート	フェンバレーレート合算	1.4	206.5	2.40	86.2	18.2	125.7	1.55	81.1	18.7	172.3	2.19	78.6
	(フェンバレーレート-1)	7.9	218.4	2.69	81.0	19.1	130.0	1.66	78.1	19.2	180.2	2.25	80.2
	(フェンバレーレート-2)	5.2	197.0	2.16	91.3	17.3	122.1	1.46	83.8	18.5	165.6	2.15	77.1
フェンブコナゾール	フェンブコナゾール	7.9	174.2	2.06	84.6	26.2	154.2	2.15	71.9	42.8	217.7	4.04	53.9
フェンプロバトリン	フェンプロバトリン	2.0	131.2	1.39	94.3	1.9	106.6	1.23	86.9	17.2	140.2	1.86	75.5
フェンプロビセルフ	フェンプロビセルフ	7.7	118.8	1.35	88.0	2.0	100.5	1.16	87.0	1.5	115.0	1.22	94.0
フサライド	フサライド	8.5	118.0	1.23	96.3	5.2	107.4	1.27	84.4	4.7	100.3	1.23	81.4
ブタクロール	ブタクロール	4.2	122.5	1.35	90.7	0.9	109.8	1.21	90.4	105.5	13.3	0.48	27.8
ブタミホス	ブタミホス	8.0	139.4	1.49	93.7	6.4	94.3	1.15	81.7	13.4	145.6	1.79	81.2
ブプロフェジン	ブプロフェジン	4.5	108.5	1.26	86.1	3.9	100.9	1.09	92.3	2.5	108.1	1.22	88.7
フリラゾール	フリラゾール	14.2	112.1	1.44	77.9	35.0	42.6	1.21	35.1	11.5	117.6	1.79	65.8
フルアクリピリム	フルアクリピリム	0.6	137.8	1.47	93.7	2.1	125.2	1.36	91.9	4.1	135.6	1.46	93.1
フルキンコナゾール	フルキンコナゾール	0.7	115.4	1.24	92.8	3.2	108.0	1.30	82.9	9.9	134.2	1.62	83.0
フルジオキソニル	フルジオキソニル	8.0	143.6	1.59	90.3	7.0	106.2	1.36	77.9	15.4	143.9	1.75	82.0
フルシトリネート	フルシトリネート合算	4.9	169.7	1.82	93.1	15.2	121.5	1.51	80.6	14.3	161.5	1.96	82.5
	(フルシトリネート-1)	7.7	164.0	1.72	95.5	12.5	125.6	1.58	82.1	14.7	159.2	1.97	80.9
	(フルシトリネート-2)	1.1	178.8	1.59	90.0	19.5	115.4	1.47	78.3	13.8	165.2	1.94	85.1
フルトラニル	フルトラニル	1.0	135.9	1.47	92.4	1.2	112.4	1.26	89.2	1.3	127.8	1.38	92.6
フルトリアール	フルトリアール	3.5	126.5	1.45	87.0	6.2	111.8	1.28	87.3	7.0	129.6	1.66	77.8
フルリドン	フルリドン	18.6	210.3	3.05	78.7	17.4	152.6	2.57	59.4	62.2	280.8	4.72	59.6
ブレチラクロール	ブレチラクロール	7.8	118.0	1.30	90.5	1.6	102.9	1.15	89.2	82.1	8.0	0.27	30.1
ブロンミドン	ブロンミドン	9.7	113.5	1.29	87.7	10.0	105.8	1.16	91.3	2.1	110.5	1.20	92.3
プロバクロール	プロバクロール	12.1	110.1	1.47	74.8	11.8	86.9	1.22	71.4	133.8	4.7	1.05	4.5
プロバジン	プロバジン	13.5	116.5	1.36	85.6	3.4	100.4	1.15	87.5	4.1	113.1	1.28	88.3
プロバニル	プロバニル	14.2	152.6	1.89	80.9	5.1	127.2	1.55	82.1	13.5	163.8	2.08	78.8
プロバホス	プロバホス	5.9	123.3	1.42	86.8	9.9	87.0	1.27	68.6	3.4	123.5	1.38	89.3
プロババキット	プロババキット合算	8.2	126.2	1.47	86.1	0.9	111.2	1.32	84.3	4.3	108.7	1.26	85.9
	(プロババキット-1)	16.2	132.9	1.54	86.3	2.6	113.2	1.34	84.4	5.2	114.5	1.33	86.0
	(プロババキット-2)	4.4	119.1	1.38	86.6	4.5	108.9	1.29	84.2	3.4	101.8	1.18	86.1

注1: 解析成分名に「合算」とあるのは, GC/MS 注入後に異性体等が分離した複数ピークの面積の合計から算出した。

注2: 農薬名, 解析成分名の網掛けは, 同時スクリーニングが可能と判断されたものである。

表2-1-3 添加回収試験による室内精度, 回収率, マトリックス比及びマトリックス補正回収率

農薬名	解析成分名 (農薬成分名)	玄米				ばれいしょ				だいこん			
		室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	mat比	mat補正 回収率 (%)	室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	mat比	mat補正 回収率 (%)	室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	mat比	mat補正 回収率 (%)
プロピコナゾール	プロピコナゾール合算	2.5	136.6	1.56	87.4	9.8	117.0	1.25	93.8	4.8	135.6	1.81	75.1
	(プロピコナゾール-1)	4.1	134.7	1.56	86.2	10.8	118.5	1.18	100.2	4.1	139.9	1.82	76.7
	(プロピコナゾール-2)	7.3	138.4	1.56	88.4	9.0	115.6	1.30	88.7	6.9	131.8	1.79	73.6
プロピザミド	プロピザミド	3.0	124.3	1.39	89.6	4.9	100.0	1.20	83.3	6.6	136.8	1.61	85.0
プロヒドロジメスモン	プロヒドロジメスモン合算	13.3	124.6	1.47	84.7	1.6	103.7	1.25	82.6	3.2	122.1	1.35	90.8
	(プロヒドロジメスモン-1)	11.1	119.4	1.44	83.1	2.7	101.2	1.24	82.0	4.1	120.8	1.33	90.9
	(プロヒドロジメスモン-2)	24.6	162.7	1.71	95.3	8.3	122.7	1.40	87.7	5.1	131.8	1.46	90.4
プロフェノホス	プロフェノホス	3.5	127.9	1.44	88.5	6.1	118.5	1.29	92.0	2.5	117.0	1.32	88.8
プロボキスル	プロボキスル	12.2	127.0	1.57	80.7	12.8	106.4	1.37	77.4	17.5	136.2	1.67	81.5
プロメトリン	プロメトリン	3.5	113.1	1.27	88.8	1.0	102.6	1.13	91.2	2.6	118.1	1.31	89.9
プロモブチド	プロモブチド	10.2	115.1	1.35	85.2	1.2	103.2	1.12	91.9	2.4	112.3	1.32	84.8
プロモホス	プロモホス	4.4	118.3	1.31	90.2	15.6	112.1	1.28	87.7	4.8	86.0	1.09	78.9
プロモホスエチル	プロモホスエチル	3.2	119.4	1.41	84.8	10.2	120.3	1.28	94.1	4.7	122.6	1.39	88.5
ヘキサコナゾール	ヘキサコナゾール	2.2	115.7	1.38	83.8	3.6	103.6	1.14	91.2	2.9	120.7	1.49	81.1
ヘプタクロル	ヘプタクロル	11.4	98.9	1.33	74.3	12.4	85.6	1.13	75.6	17.1	93.5	1.70	54.9
	ヘプタクロルエキソエポキシド	14.6	117.2	1.20	97.3	14.3	104.0	1.07	97.5	5.1	109.9	1.15	95.2
	ヘプタクロルエンドエポキシド	3.3	102.2	1.32	77.4	1.3	95.4	1.07	89.2	3.7	103.4	1.13	91.6
ベルメトリン	ベルメトリン合算	2.5	134.9	1.18	114.0	4.7	94.3	1.38	68.2	3.6	156.8	1.78	88.3
	(ベルメトリン-1)	—	—	—	—	5.6	120.8	1.43	84.8	2.1	180.9	1.91	94.9
	(ベルメトリン-2)	2.5	134.9	1.51	89.1	4.6	86.9	1.37	63.3	5.2	150.1	1.74	85.2
ベンディメクリン	ベンディメクリン	10.9	123.5	1.40	88.0	3.4	91.2	1.14	80.0	8.4	169.3	2.03	83.6
ベンフセレート	ベンフセレート	10.6	115.7	1.33	87.0	2.3	102.1	1.16	87.8	2.9	113.8	1.26	90.4
ホサロン	ホサロン	1.3	149.8	1.68	89.4	13.2	127.9	1.45	98.5	7.6	103.2	1.42	72.6
ホスファミドン	ホスファミドン	5.7	136.8	1.50	91.4	5.9	121.6	1.37	88.4	7.1	84.4	1.16	72.6
ホスメット	ホスメット	2.2	148.1	1.61	91.8	21.4	126.3	1.54	82.1	26.5	4.8	0.15	31.4
ホルモチオン	ホルモチオン	1.9	114.5	1.57	73.1	10.4	111.5	1.44	77.4	9.1	68.3	1.12	61.1
ミクロブタニル	ミクロブタニル	4.9	118.7	1.30	91.4	2.5	104.1	1.18	88.1	3.5	119.4	1.38	86.3
メカルバム	メカルバム	4.0	128.2	1.42	90.3	1.0	110.1	1.24	88.6	2.7	129.5	1.45	89.4
メタラキシル	メタラキシル	11.7	120.0	1.33	90.4	4.4	112.1	1.19	94.5	2.2	124.0	1.27	97.8
メチダチオン	メチダチオン	5.2	126.4	1.41	89.9	5.5	113.5	1.28	88.9	20.2	54.6	0.71	77.0
メトラクロール	メトラクロール	9.2	119.1	1.35	88.3	0.7	104.1	1.16	89.7	13.5	96.3	1.24	77.9
メフエナセット	メフエナセット	7.9	147.9	1.70	87.0	7.6	130.4	1.52	85.7	6.5	118.8	1.47	80.6
メフェンビルジエチル	メフェンビルジエチル	2.4	122.3	1.36	89.8	2.5	104.5	1.21	86.6	1.9	117.9	1.28	91.8
メブロニル	メブロニル	5.5	143.7	1.61	89.3	3.0	127.3	1.42	89.7	4.4	143.1	1.57	90.9
レスメトリン	レスメトリン合算	27.8	95.0	1.52	62.4	97.2	5.9	1.26	4.7	30.2	79.4	1.29	61.5
	(レスメトリン-1)	30.3	123.1	2.00	61.5	158.6	2.8	1.45	1.9	22.6	91.1	1.46	62.4
	(レスメトリン-2)	27.6	93.5	1.50	62.5	95.8	6.0	1.25	4.8	30.7	78.9	1.28	61.4

注1: 解析成分名に「合算」とあるのは, GC/MS注入後に異性体等が分離した複数ピークの面積の合計から算出した。

注2: 農薬名, 解析成分名の網掛けは, 同時スクリーニングが可能と判断されたものである。

表2-2-1 添加回収試験による室内精度, 回収率, マトリックス比及びマトリックス補正回収率

農薬名	解析成分名 (農薬成分名)	こまつな				日本なし				オレンジ			
		室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	mat比	mat補正 回収率 (%)	室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	mat比	mat補正 回収率 (%)	室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	mat比	mat補正 回収率 (%)
アクリナトリン	アクリナトリン	2.7	117.6	1.46	80.4	19.7	134.0	1.31	102.7	37.5	99.7	0.88	113.1
アセタミプリド	アセタミプリド	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アセクロール	アセクロール	9.9	108.9	1.26	86.5	2.6	106.0	1.16	91.3	7.2	114.0	1.45	78.8
アトラジン	アトラジン	9.2	117.9	1.37	86.4	3.5	112.8	1.20	94.0	7.6	126.5	1.54	82.0
アニコホス	アニコホス	6.0	132.6	1.50	88.2	7.6	157.4	1.50	105.1	9.5	132.4	1.33	99.3
アフラクロール	アフラクロール	7.4	112.0	1.25	89.4	3.1	106.9	1.16	91.9	6.6	111.8	1.41	79.6
イソキサジフェンエチル	イソキサジフェンエチル	5.5	120.4	1.34	89.6	4.7	123.2	1.27	96.8	1.9	124.0	1.45	85.6
イソキサチオン	イソキサチオン	18.5	90.5	1.39	64.9	6.9	140.8	1.68	88.6	14.8	158.3	2.08	76.1
イソフェノホス	イソフェノホス	8.8	112.9	1.31	86.3	5.0	106.3	1.18	90.3	56.3	136.1	1.87	72.9
イソフェノホス	イソフェノホス	10.6	102.0	1.45	70.2	12.4	119.5	1.32	90.4	2.3	124.7	1.49	83.8
イソプロチオラン	イソプロチオラン	4.8	104.8	1.14	91.8	4.3	105.4	1.14	92.6	—	—	—	—
イミベンコナゾール	イミベンコナゾール	44.9	145.9	2.67	54.6	15.4	205.5	2.20	93.2	27.2	200.1	2.04	98.2
	イミベンコナゾール代謝 [2,4-ジクロロアニリン]	37.1	22.3	1.54	14.5	57.5	17.8	1.14	15.6	33.0	52.8	1.55	34.1
	イミベンコナゾール脱ベンジル体	35.9	183.9	2.60	70.8	19.8	205.2	2.58	79.5	6.4	241.4	3.37	71.5
エスプロカルブ	エスプロカルブ	5.1	116.0	1.31	88.9	6.3	110.6	1.21	91.6	3.5	115.6	1.43	80.8
エタフルラリン	エタフルラリン	19.9	138.2	1.87	74.0	5.8	83.0	1.11	74.9	8.9	120.2	1.65	72.7
エディフェンホス	エディフェンホス	8.3	149.7	1.68	89.1	4.2	145.8	1.57	92.9	18.0	160.5	1.57	101.9
エトキサゾール	エトキサゾール	2.2	120.9	1.30	92.7	10.9	120.2	1.20	100.4	3.8	113.6	1.32	86.1
エトフェンブロックス	エトフェンブロックス	2.7	131.5	1.48	89.0	6.9	136.3	1.36	100.0	3.1	125.1	1.37	91.2
エンドスルファン	α-エンドスルファン	3.6	111.4	1.29	86.4	17.6	108.9	1.10	98.7	4.4	105.2	1.28	82.0
	β-エンドスルファン	6.5	98.8	1.13	87.1	2.8	105.4	1.11	95.3	3.5	107.4	1.25	85.8
オキサジキシル	オキサジキシル	7.0	113.6	1.27	89.7	7.0	118.5	1.20	98.6	4.0	107.8	1.24	87.2
オキシフルオルフェン	オキシフルオルフェン	19.4	116.6	1.41	82.5	5.1	105.8	1.23	86.3	8.6	100.1	1.17	85.3
オメトエート	オメトエート	54.7	132.9	3.34	39.8	15.5	108.0	2.51	43.1	40.5	175.5	4.68	37.4
カフエンストロール	カフエンストロール	14.9	128.2	1.64	78.4	14.7	174.8	1.72	101.8	15.1	128.6	1.31	98.2
カルボフラン	カルボフラン	7.8	120.3	1.42	84.5	3.6	112.3	1.24	90.4	3.0	134.8	1.50	89.7
	(カルボフラン)	7.0	120.5	1.44	83.6	4.0	115.3	1.29	89.7	6.4	135.3	1.45	93.4
	(カルボフラン分解物)	25.5	120.1	1.17	102.8	16.6	84.4	0.96	87.5	39.3	119.8	1.85	64.8
	3OH-カルボフラン合算	20.3	124.9	1.55	80.6	10.6	114.6	1.24	92.5	23.0	142.5	1.81	78.6
	(3OH-カルボフラン)	16.6	109.3	1.48	74.1	25.9	111.3	1.16	95.6	3.9	139.8	1.35	103.4
キノクラミン	キノクラミン	37.7	167.7	1.75	95.6	11.6	115.1	1.33	86.4	56.3	141.5	2.38	59.5
キントゼン	キントゼン	22.6	125.4	1.62	77.9	3.5	117.6	1.41	83.3	4.8	144.2	1.90	76.0
クレソキシムメチル	クレソキシムメチル	13.0	114.4	1.52	75.5	20.5	84.2	1.12	75.4	8.3	111.0	1.57	70.7
クロゾリネート	クロゾリネート	6.4	109.3	1.21	90.5	7.3	122.8	1.18	103.7	6.4	102.7	1.24	82.8
クロゾリネート	クロゾリネート	2.7	104.5	1.17	89.1	2.6	105.6	1.11	94.9	2.1	104.7	1.25	83.7

注1: 解析成分名に「合算」とあるのは, GC/MS注入後に異性体等が分離した複数ピークの面積の合計から算出した。

注2: 農薬名, 解析成分名の網掛けは, 同時スクリーニングが可能と判断されたものである。

表 2-2-2 添加回収試験による室内精度、回収率、マトリックス比及びマトリックス補正回収率

農 薬 名	解 析 成 分 名 (農 薬 成 分 名)	こ ま つ な				日 本 な し				オ レ ン ジ			
		室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	mat 比	mat 補正 回収率 (%)	室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	mat 比	mat 補正 回収率 (%)	室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	mat 比	mat 補正 回収率 (%)
クロマゾン	クロマゾン	12.0	108.1	1.31	82.6	1.0	104.1	1.21	85.7	9.4	116.3	1.52	76.4
クロルピリホス	クロルピリホス	6.2	108.3	1.21	89.3	3.8	107.0	1.16	92.5	8.9	114.8	1.47	78.3
クロルフェナビル	クロルフェナビル	39.4	149.8	1.42	105.6	6.0	115.1	1.15	100.2	8.0	103.3	1.17	88.2
クロルフェンソル	クロルフェンソル	6.6	113.0	1.25	90.4	3.1	117.0	1.23	95.3	13.4	102.0	1.03	98.9
クロルブファミ	クロルブファミ	30.8	164.6	2.16	76.2	6.9	118.6	1.46	81.0	17.9	178.8	2.44	73.3
クロルプロファミ	クロルプロファミ	21.3	131.6	1.64	80.2	3.7	116.4	1.44	80.8	17.4	138.5	1.92	72.0
クロルベンゾド	クロルベンゾド	9.6	118.1	1.37	86.4	1.9	113.0	1.27	89.0	1.1	112.8	1.34	84.1
クロロネブ	クロロネブ	16.1	93.4	1.51	61.7	34.2	64.6	1.19	54.2	6.0	110.1	1.66	66.4
シアナジン	シアナジン	9.7	102.9	1.15	89.8	4.9	106.0	1.12	94.9	3.7	105.1	1.05	99.9
シアノホス	シアノホス	13.8	111.9	1.31	85.6	3.8	105.9	1.26	83.7	9.6	110.5	1.47	75.4
ジエトフェンカルブ	ジエトフェンカルブ	5.6	114.1	1.31	87.0	6.4	112.7	1.29	87.7	4.9	122.4	1.53	80.3
ジオキサチオン	ジオキサチオン	4.9	114.0	1.28	89.1	1.9	101.3	1.07	94.9	3.0	109.9	1.34	82.2
ジクロシメット	ジクロシメット合算	3.7	110.8	1.21	91.5	7.2	110.8	1.15	96.3	1.2	102.5	1.26	81.4
	(ジクロシメット-1)	3.5	109.3	1.20	91.1	5.3	109.0	1.14	96.0	1.1	120.8	1.46	83.0
	(ジクロシメット-2)	4.0	112.3	1.22	91.7	9.2	112.6	1.17	96.5	4.3	84.2	1.06	79.6
ジクロフェンチオン	ジクロフェンチオン	7.2	108.5	1.25	86.8	4.5	99.6	1.16	85.8	6.3	111.1	1.43	77.5
ジクロホップメチル	ジクロホップメチル	6.3	122.2	1.29	94.5	7.6	125.3	1.29	97.4	10.8	122.3	3.09	39.5
1,1-ジクロロ-2,2-ビス (4-エチルフェニル)エタン	1,1-ジクロロ-2,2-ビス (4-エチルフェニル)エタン	7.3	110.6	1.22	90.5	6.1	111.1	1.16	95.5	2.8	106.2	1.24	85.8
ジコホール	ジコホール合算 (ジコホール)	16.7	103.4	1.40	73.9	1.5	117.3	1.35	87.2	12.8	130.7	1.69	77.2
	(ジコホール分解物[4,4'-ジクロロ ペンノフェノン])	16.7	103.4	1.40	73.9	1.5	117.3	1.35	87.2	12.8	130.7	1.69	77.2
ジスルホトン	ジスルホトン	17.0	96.2	1.36	70.7	15.5	72.9	1.19	61.3	6.4	116.3	1.54	75.6
シハロトリン	ジスルホトンスルホトン体	3.6	107.3	1.27	84.3	4.1	119.0	1.31	90.8	46.5	88.9	1.30	68.1
	シハロトリン合算	3.4	131.9	1.44	91.7	8.4	142.9	1.45	98.2	8.5	133.6	1.52	88.2
	(シハロトリン-1)	28.9	262.9	2.30	114.2	28.4	256.0	3.07	83.5	43.2	399.4	5.71	69.9
シハロホップブチル	(シハロトリン-2)	1.0	118.2	1.26	87.2	16.1	131.6	1.29	102.3	29.0	107.2	1.06	100.9
	シハロホップブチル	5.3	136.2	1.58	86.5	9.2	145.5	1.51	96.4	2.0	130.3	1.56	84.0
ジフェノコナゾール	ジフェノコナゾール合算	32.9	159.2	2.19	72.6	6.7	211.6	2.34	90.5	8.1	222.3	2.74	81.3
	(ジフェノコナゾール-1)	24.1	149.6	1.95	76.8	4.0	204.9	2.27	90.3	6.5	235.8	2.87	82.2
	(ジフェノコナゾール-2)	40.4	108.8	2.43	69.5	9.1	217.5	2.40	90.6	9.6	210.7	2.62	80.6
シフルトリン	シフルトリン合算	4.1	155.4	1.67	93.1	15.9	163.9	1.65	99.5	18.4	137.8	1.37	100.9
	(シフルトリン-1)	7.1	168.8	1.82	92.5	18.6	179.2	1.57	114.2	9.9	166.7	1.53	109.2
	(シフルトリン-2)	2.2	146.3	1.64	89.0	18.6	156.2	1.47	106.1	23.7	132.2	1.19	111.0
	(シフルトリン-3)	3.5	149.1	1.52	97.9	9.0	154.8	1.86	83.3	24.2	112.6	1.22	92.3
	(シフルトリン-4)	8.6	161.0	1.69	95.4	15.7	167.0	1.83	91.1	15.5	136.9	1.58	86.8
シベルメトリン	シベルメトリン合算	5.1	151.0	1.72	87.7	17.8	222.4	1.94	114.9	2.5	136.0	1.58	86.3
	(シベルメトリン-1)	13.3	159.4	1.75	91.3	17.2	211.5	1.90	111.2	10.0	150.4	1.59	94.6
	(シベルメトリン-2)	3.4	147.2	1.72	85.3	17.2	232.4	1.88	123.3	2.4	133.9	1.53	87.4
	(シベルメトリン-3)	10.0	140.9	1.59	88.5	16.0	231.6	1.96	118.3	15.2	125.6	1.45	86.4
	(シベルメトリン-4)	3.2	159.2	1.84	86.4	25.3	214.5	2.02	108.3	14.1	136.3	1.75	78.0
シマジン	シマジン	13.9	125.1	1.53	82.0	6.1	122.6	1.32	92.7	8.1	130.7	1.71	76.6
ジメタメトリン	ジメタメトリン	3.9	114.9	1.27	90.6	5.5	112.6	1.19	94.4	0.6	116.8	1.38	84.4
ジメチナミド	ジメチナミド	8.8	110.6	1.25	88.1	2.7	106.9	1.17	91.6	4.9	113.1	1.41	80.9
ジメトエート	ジメトエート	22.6	158.6	1.91	83.2	3.2	123.5	1.53	89.7	10.2	153.8	1.77	87.2
シメトリン	シメトリン	6.2	111.8	1.29	86.8	6.3	111.8	1.21	92.4	4.9	117.1	1.44	81.1
スピロジクロフェン	スピロジクロフェン	0.9	121.3	1.36	89.2	15.9	152.8	1.47	104.1	23.3	44.9	0.40	113.6
ゾキサミド	ゾキサミド合算	7.2	116.4	1.33	87.7	6.8	138.8	1.46	94.8	22.3	111.9	1.38	80.9
	(ゾキサミド)	12.6	121.0	1.48	82.0	6.5	153.4	1.61	95.0	27.3	94.3	1.09	86.8
	(ゾキサミド分解物)	21.7	96.4	0.78	124.2	5.0	92.4	1.09	84.7	33.3	176.0	2.09	84.0
ダイアジノン	ダイアジノン	9.6	115.4	1.34	86.2	2.3	105.5	1.17	90.0	8.4	117.7	1.51	78.2
ダイアレート	ダイアレート合算	8.2	115.6	1.42	81.5	7.2	88.0	1.18	74.6	3.3	117.5	1.60	73.5
	(ダイアレート-1)	8.3	116.6	1.43	81.5	7.3	87.4	1.18	74.2	3.3	116.8	1.58	73.7
	(ダイアレート-2)	8.2	112.6	1.38	81.5	6.9	88.8	1.19	75.7	3.4	119.5	1.84	73.0
チオベンカルブ	チオベンカルブ	8.9	106.5	1.23	86.8	4.0	106.1	1.14	93.0	6.1	107.7	1.32	81.3
チフルザミド	チフルザミド	2.3	124.9	1.35	92.7	5.9	119.8	1.27	94.4	20.7	100.8	1.11	90.6
テトラジエン	テトラジエン	5.9	105.9	1.18	89.9	8.8	111.2	1.15	96.9	3.7	100.4	1.17	85.7
テニルクロール	テニルクロール	2.8	125.3	1.40	89.3	6.3	127.3	1.31	97.1	1.6	118.7	1.39	85.4
テブコナゾール	テブコナゾール	17.0	143.7	1.52	94.5	3.9	127.3	1.34	94.7	3.0	130.6	1.37	95.1
テブフェンピラド	テブフェンピラド	2.2	121.5	1.34	90.8	11.2	124.2	1.28	97.2	2.3	115.4	1.38	83.9
テフルトリン	テフルトリン	8.7	106.5	1.25	85.5	4.2	101.4	1.17	86.9	5.1	118.3	1.52	77.9
デメトン-S-メチル	デメトン-S-メチル	40.7	142.8	2.09	68.3	19.9	92.3	1.51	61.3	33.1	176.4	2.52	67.4
デルタメトリン+トラロメトリン	デルタメトリン+トラロメトリン	2.9	97.3	1.43	68.0	17.7	131.0	1.33	98.8	45.3	68.4	0.75	117.1
テルブトリン	テルブトリン	7.1	110.7	1.27	87.3	7.4	110.1	1.18	93.4	5.0	111.5	1.41	79.4
トリアジメホン	トリアジメホン	6.6	110.3	1.24	89.1	4.4	104.4	1.12	93.5	3.9	107.2	1.29	82.9
トリアゾホス	トリアゾホス	7.9	120.8	1.40	86.4	3.9	128.1	1.35	95.0	3.3	117.8	1.44	81.8
トリアレート	トリアレート	5.5	109.5	1.25	87.5	1.9	95.6	1.13	84.7	4.0	111.2	1.42	78.5
トリシクラゾール	トリシクラゾール	31.8	148.5	2.30	64.6	8.3	177.2	2.18	81.3	17.1	175.3	2.24	78.3
トリフルラリン	トリフルラリン	24.3	128.0	1.67	76.4	2.9	82.3	1.13	72.8	5.3	114.2	1.64	69.8
トルクロホスメチル	トルクロホスメチル	8.4	108.9	1.24	87.7	1.9	102.2	1.13	90.6	6.2	107.9	1.35	79.8
トルフェンピラド	トルフェンピラド	26.2	155.6	2.30	67.6	22.5	202.7	2.16	93.8	8.8	173.6	2.05	84.6
2-(1-ナフチル)アセタミド	2-(1-ナフチル)アセタミド	13.9	141.1	1.83	77.0	-4.3	142.3	1.68	84.6	17.2	163.1	2.03	80.2
パラチオメチル	パラチオメチル	24.5	126.4	1.61	78.3	2.6	101.3	1.19	85.2	5.6	126.8	1.58	80.2
ピコリナフェン	ピコリナフェン	3.9	115.4	1.28	90.1	6.6	121.1	1.25	96.9	2.8	111.7	1.34	83.1
ピテルタノール	ピテルタノール合算	19.3	165.8	2.04	81.1	24.2	213.9	1.95	109.5	5.3	177.7	1.95	91.3
	(ピテルタノール-1)	17.3	166.9	2.06	80.9	25.2	215.1	1.92	111.9	4.0	179.5	1.94	92.7
	(ピテルタノール-2)	28.7	160.9	1.97	81.8	18.9	208.0	2.13	97.5	12.5	168.7	2.00	84.6
ピフェントリン	ピフェントリン	2.1	123.7	1.35	91.9	8.4	125.3	1.27	98.9	9.6	152.3	1.39	109.9
ビベロニルブトキシド	ビベロニルブトキシド	2.8	124.9	1.38	90.6	9.6	129.2	1.34	96.5	2.4	124.4	1.44	86.2
ビベロホス	ビベロホス	9.2	124.7	1.43	87.4	9.5	124.5	1.30	95.5	2.8	124.0	1.48	83.7
ビラクロホス	ビラクロホス	13.6	154.6	1.90	81.4	9.0	210.4	2.18	96.7	3.0	175.2	2.05	85.5

注 1：解析成分名に「合算」とあるのは、GC/MS 注入後に異性体等が分離した複数ピークの面積の合計から算出した。
 注 2：農薬名、解析成分名の欄には、同時スクリーニングが可能と判断されたものである。

表2-2-3 添加回収試験による室内精度, 回収率, マトリックス比及びマトリックス補正回収率

農 業 名	解 析 成 分 名 (農 薬 成 分 名)	こ ま つ な				日 本 だ し				オ レ ン ジ			
		室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	mat比	mat補正 回収率 (%)	室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	mat比	mat補正 回収率 (%)	室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	mat比	mat補正 回収率 (%)
ピラゾホス	ピラゾホス	5.9	125.8	1.45	85.9	15.2	153.0	1.50	101.8	2.4	127.1	1.48	86.1
ピリダフェンチオン	ピリダフェンチオン	2.2	129.1	1.49	86.9	3.6	119.6	1.29	92.9	3.5	131.1	1.55	84.5
ピリダベン	ピリダベン	7.6	122.3	1.39	87.8	14.8	134.7	1.31	102.6	6.7	121.5	1.38	88.2
ピリブチカルブ	ピリブチカルブ	9.0	121.5	1.37	88.7	5.2	119.2	1.26	94.3	1.2	123.5	1.47	84.1
ピリミノバックメチル	ピリミノバックメチル[B体]	3.3	115.9	1.26	91.7	6.9	116.5	1.21	96.4	2.1	114.5	1.32	86.7
	ピリミノバックメチル[E体]	3.7	128.9	1.34	96.3	5.3	121.9	1.24	98.2	2.7	123.2	1.47	83.8
ピリミホスメチル	ピリミホスメチル	8.2	116.7	1.32	88.6	5.3	108.8	1.17	92.8	3.5	117.9	1.46	80.5
ピロキロン	ピロキロン	8.3	115.3	1.36	83.6	2.1	109.4	1.25	87.8	10.1	122.1	1.51	81.1
フィプロニル	フィプロニル	1.3	121.7	1.39	87.9	3.9	115.1	1.23	93.2	8.3	117.2	1.43	81.8
フェナリモル	フェナリモル	8.6	109.3	1.31	83.4	6.2	126.0	1.27	99.1	2.1	117.0	1.35	86.7
フェントロチオン	フェントロチオン	19.2	120.0	1.50	80.1	4.4	103.9	1.21	85.6	5.0	113.0	1.49	76.1
フェノキサニル	フェノキサニル	3.3	110.5	1.25	88.4	8.4	116.2	1.15	100.8	19.6	131.4	1.26	104.3
フェノトリン	フェノトリン合算	1.8	131.0	1.42	92.4	10.2	133.4	1.39	95.8	4.8	122.4	1.40	87.1
	(フェノトリン-1)	4.5	148.7	1.52	97.8	21.4	157.1	1.56	101.0	15.8	122.9	1.50	81.8
	(フェノトリン-2)	1.5	127.3	1.40	91.2	8.2	128.5	1.36	94.6	2.5	122.3	1.38	88.4
フェンクロルホス	フェンクロルホス	8.5	106.5	1.22	87.2	2.7	102.9	1.16	88.4	2.6	105.5	1.35	78.0
フェンチオン	フェンチオン	11.2	103.9	1.20	85.5	2.9	100.7	1.14	88.4	4.3	102.6	1.28	80.3
フェントエート	フェントエート	3.2	107.2	1.22	88.2	9.4	102.6	1.14	89.7	7.8	100.7	1.09	92.2
フェンバレート	フェンバレート合算	11.2	146.6	1.74	83.6	13.1	162.3	1.65	98.2	12.0	140.6	1.55	90.7
	(フェンバレート-1)	16.8	169.8	1.89	88.3	8.6	176.6	1.83	96.6	7.3	163.4	1.82	89.8
	(フェンバレート-2)	6.5	127.9	1.62	78.9	17.6	150.5	1.50	100.1	18.0	122.1	1.32	92.4
フェンブコナゾール	フェンブコナゾール	24.2	145.8	1.94	75.0	5.9	176.6	1.72	102.7	6.6	144.7	1.57	91.9
フェンプロボトリン	フェンプロボトリン	3.8	122.5	1.33	92.2	8.5	124.8	1.24	101.0	7.5	120.3	1.42	85.0
フェンプロビモルフ	フェンプロビモルフ	3.9	113.6	1.24	91.2	4.5	109.5	1.18	92.6	15.3	119.2	1.26	95.0
フサライド	フサライド	3.0	111.6	1.21	92.5	8.0	118.3	1.13	105.0	5.0	105.1	1.24	84.9
ブタクロール	ブタクロール	6.3	112.6	1.27	88.5	4.4	113.7	1.22	93.1	1.9	114.2	1.41	81.1
ブタミホス	ブタミホス	12.3	120.8	1.43	84.3	3.7	105.6	1.24	85.3	2.9	118.6	1.51	78.5
ブプロフェジン	ブプロフェジン	5.5	107.8	1.19	90.5	2.8	107.8	1.14	94.8	15.2	91.7	0.89	103.2
フリラゾール	フリラゾール	26.6	81.9	1.43	57.4	32.8	44.3	1.21	36.6	7.2	126.7	1.64	77.3
フルアクリリウム	フルアクリリウム	1.0	135.5	1.43	94.6	19.5	155.0	1.34	115.3	8.4	131.1	1.42	92.3
フルキンコナゾール	フルキンコナゾール	8.7	114.5	1.34	85.2	9.7	125.9	1.26	100.2	3.4	110.9	1.28	86.5
フルジオキシニル	フルジオキシニル	10.6	112.1	1.38	81.0	5.9	123.7	1.36	90.9	—	—	—	—
フルシトリネート	フルシトリネート合算	7.5	147.1	1.70	86.7	9.4	158.7	1.58	100.5	17.2	123.6	1.35	91.8
	(フルシトリネート-1)	6.8	139.3	1.62	85.8	13.7	160.9	1.57	102.8	18.9	119.1	1.30	91.5
	(フルシトリネート-2)	8.9	159.3	1.81	87.8	3.1	155.4	1.60	97.3	15.0	130.5	1.41	92.3
フルトラニル	フルトラニル	2.6	124.0	1.37	90.6	11.3	133.3	1.33	100.5	—	—	—	—
フルトラアール	フルトラアール	8.6	114.4	1.33	85.8	6.4	118.1	1.28	91.9	5.9	98.9	1.16	85.0
フルリドン	フルリドン	38.7	141.3	2.32	60.9	1.2	204.5	2.11	96.7	13.8	154.1	1.44	107.2
ブレチラクロール	ブレチラクロール	4.6	108.2	1.22	88.7	4.1	111.4	1.18	94.5	—	—	—	—
ブロンミドン	ブロンミドン	6.0	108.5	1.20	90.6	6.0	113.0	1.15	98.3	3.2	97.3	1.18	82.7
ブロボクロール	ブロボクロール	13.2	114.5	1.42	80.8	3.2	98.5	1.19	82.6	8.6	116.7	1.54	75.7
ブロボジン	ブロボジン	7.8	109.9	1.29	85.4	2.5	108.5	1.16	93.3	9.5	111.3	1.40	79.7
ブロボニル	ブロボニル	16.4	137.7	1.72	80.1	3.8	135.8	1.47	92.5	7.6	152.1	1.86	81.6
ブロボホス	ブロボホス	6.4	116.6	1.33	87.6	5.6	114.9	1.27	90.4	1.6	111.5	1.34	82.9
ブロボルキット	ブロボルキット合算	6.5	117.5	1.34	88.0	12.7	115.5	1.23	93.7	1.3	96.2	1.25	77.1
	(ブロボルキット-1)	9.4	119.2	1.40	85.0	18.5	126.2	1.29	98.1	12.1	96.4	1.26	71.0
	(ブロボルキット-2)	5.2	115.7	1.26	91.7	8.1	103.4	1.17	88.3	13.1	96.0	1.12	86.0
ブロボコナゾール	ブロボコナゾール合算	3.9	130.4	1.43	91.4	8.1	117.3	1.27	92.0	4.4	125.1	1.55	80.6
	(ブロボコナゾール-1)	3.8	128.2	1.34	95.6	10.2	120.1	1.32	91.2	2.5	123.2	1.44	85.4
	(ブロボコナゾール-2)	4.6	132.4	1.50	88.2	6.5	115.0	1.24	92.9	8.6	126.9	1.06	76.6
ブロボザミド	ブロボザミド	8.7	120.7	1.39	86.7	2.8	104.9	1.20	87.7	5.3	123.4	1.54	80.0
ブロヒドロキサモン	ブロヒドロキサモン合算	7.4	118.6	1.40	84.4	4.7	107.3	1.24	86.2	6.6	123.3	1.56	78.8
	(ブロヒドロキサモン-1)	6.8	114.7	1.35	84.8	2.9	105.4	1.22	86.4	4.0	120.5	1.56	77.4
	(ブロヒドロキサモン-2)	11.1	147.8	1.77	83.3	18.1	122.7	1.42	85.3	21.8	142.6	1.62	87.6
ブロフェノホス	ブロフェノホス	1.8	119.3	1.32	90.5	2.3	124.2	1.30	95.4	15.2	106.3	1.11	95.4
ブロボキスル	ブロボキスル	13.1	121.0	1.58	76.7	1.1	112.0	1.29	86.8	7.7	126.7	1.56	81.1
ブロメトリン	ブロメトリン	6.3	110.4	1.24	88.7	3.9	106.9	1.16	92.3	3.9	111.3	1.39	80.2
ブロボブチド	ブロボブチド	8.4	109.2	1.26	86.6	5.8	107.6	1.17	91.9	6.0	113.4	1.43	79.4
ブロボホス	ブロボホス	4.0	116.2	1.29	89.8	13.6	113.7	1.12	102.0	7.6	106.1	1.25	84.8
ブロボホスエチル	ブロボホスエチル	10.3	130.7	1.40	93.5	12.1	134.0	1.28	104.5	1.0	111.8	1.30	85.9
ヘキサコナゾール	ヘキサコナゾール	6.7	113.4	1.29	88.2	7.2	112.8	1.22	92.6	—	—	—	—
ヘブタクロール	ヘブタクロール	4.1	101.6	1.18	86.0	8.5	94.4	1.17	80.9	6.4	102.5	1.47	69.8
	ヘブタクロールエキソエポキシド	6.5	110.4	1.20	92.2	10.8	100.1	0.98	101.7	3.1	98.8	1.21	81.6
	ヘブタクロールエンドエポキシド	7.5	101.8	1.09	93.6	1.8	102.2	1.09	93.3	3.4	96.5	1.20	80.6
ベルメトリン	ベルメトリン合算	3.3	141.9	1.59	89.4	13.2	164.4	1.51	108.5	3.2	140.4	1.56	90.1
	(ベルメトリン-1)	3.0	156.1	1.79	87.0	15.1	174.9	1.37	127.9	9.6	155.6	1.86	99.9
	(ベルメトリン-2)	3.6	137.9	1.53	90.2	12.7	161.3	1.56	103.6	1.7	133.2	1.53	87.0
ベンディメタリン	ベンディメタリン	14.8	121.3	1.42	85.4	3.4	97.8	1.14	85.5	2.5	118.7	1.52	78.2
ベンフセレート	ベンフセレート	7.2	109.9	1.25	88.2	1.8	109.1	1.17	92.9	7.2	111.9	1.39	80.4
ホサロン	ホサロン	25.9	132.6	1.59	83.7	11.6	147.0	1.47	100.1	9.0	133.3	1.45	91.9
ホスファミドン	ホスファミドン	4.6	120.3	1.40	85.8	4.2	121.2	1.33	91.3	3.2	133.2	1.57	85.0
ホスメット	ホスメット	8.9	121.6	1.46	83.4	4.3	143.5	1.55	92.5	9.2	108.9	1.25	87.0
ホルモチオン	ホルモチオン	10.8	125.6	1.55	80.8	4.7	113.5	1.31	86.7	3.2	117.0	1.52	77.0
ミクロブタニル	ミクロブタニル	6.7	108.8	1.23	88.7	6.0	108.2	1.17	92.3	15.4	98.8	1.16	85.2
メカルバム	メカルバム	6.1	115.1	1.33	87.5	9.1	116.7	1.23	95.2	11.8	127.0	1.39	91.1
メタラキシル	メタラキシル	5.8	110.7	1.22	91.1	3.2	107.6	1.17	91.7	5.1	112.4	1.38	81.8
メチダチオン	メチダチオン	6.7	127.7	1.34	95.3	6.2	122.4	1.32	92.8	2.4	100.5	1.21	83.0
メトラクロール	メトラクロール	7.1	110.8	1.25	88.4	4.6	110.6	1.19	92.7	2.2	112.2	1.38	81.1
メフェナセツト	メフェナセツト	9.8	126.8	1.46	86.9	3.0	149.2	1.53	97.2	4.3	132.1	1.59	83.3
メフェンビルジエチル	メフェンビルジエチル	4.4	115.1	1.27	90.7	6.7	116.4	1.20	96.9	1.3	113.2	1.34	84.7
メブロニル	メブロニル	7.0	132.4	1.47	90.3	11.0	137.6	1.41	97.5	3.5	127.9	1.48	86.5
レスメトリン	レスメトリン合算	51.3	34.4	1.31	26.2	120.5	5.6	1.27	4.4	9.6	118.0	1.41	83.8
	(レスメトリン-1)	38.0	56.0	1.55	36.0	143.7	7.6	1.23	6.2	42.8	69.8	0.84	82.8
	(レスメトリン-2)	52.4	33.3	1.30	25.7	119.7	5.5	1.27	4.4	9.1	120.4	1.44	83.7

注1: 解析成分名に「合算」とあるのは, GC/MS注入後に異性体等が分離した複数ピークの面積の合計から算出した。

注2: 農薬名, 解析成分名の網掛けは, 同時スクリーニングが可能と判断されたものである。

1の網掛け部分)については、各ピーク面積を合算し、定量限界が確保できなかった農薬成分も含め181農薬成分を157に集約(以下「解析成分」という。)して解析した。

157解析成分のうちアセタミプリドは最も高い濃度の $0.5\mu\text{g/mL}$ でもピークが確認できなかったが、それ以外の156解析成分では、検量線の相関係数が1.000から0.945の範囲にあり、それぞれほぼ良好な直線性が確認できた。

イミベンコナゾール、イミベンコナゾール脱ベンジル体、クロルブファム、シベルメトリン、デメトン-S-メチル、トリシクラゾールの6解析成分は、定量限界が確認できるピークはなかった。ジコホール、シフルトリン及びプロヒドロジャスモンは、複数あるピークのうち一部のピークで定量限界が確認できた。

以上から、アセタミプリド、イミベンコナゾール、イミベンコナゾール脱ベンジル体、クロルブファム、シベルメトリン、デメトン-S-メチル、トリシクラゾールの7解析成分を除く150の解析成分が、目標の定量限界(農産物中0.01ppm)での検出が可能と判断した。

3・3 添加回収試験及びマトリックス効果の確認

(1) 添加回収試験

添加回収試験は、各農産物について1日2回、2日間の分析で行った。添加回収率は2・5で調製した試験溶液のピーク面積と添加濃度に相当する濃度の標準溶液のピーク面積とから算出した。また、無添加の試料からピークが検出された場合は、その値を差し引いて回収率を求めた。目標の定量限界(農産物中0.01ppm)が確保できなかった7解析成分も含めて集計した結果は、表2のとおりである。なお、解析成分としての合算前の農薬成分は、括弧書きで記した。

6農産物全てにおいて国が示した試験法の妥当性評価ガイドライン⁴⁾の目標値である平均回収率が70%から120%の間で室内精度が20%未満の条件を充たしたものは、エスプロカルブ等35解析成分であった。しかし、今回は同時スクリーニングを目的とすることから、マトリックス効果及びサンプル誤差等を加味し、回収率を70%以上に、室内精度を30%未満に評価ラインを拡大したところ、115解析成分が条件を充たした。このうちGC/MSの感度が低く定量限界が充たされなかったシベルメトリンを除く114解析成分(表2の解析成分名に網掛けで示す。)について、この方法による同時スクリーニングが可能と考えられた。

なお、代謝物等複数の解析成分から構成される農薬について、回収率及び室内精度を最も低い解析成分の値を当てはめて、農薬として回収率及び室内精度が充たされ

ているかを検討したところ、148農薬中108農薬(表2の農薬名に網掛けで示す。)が本試験法での同時スクリーニングが可能と判断できた。

(2) マトリックス効果の確認

混合標準溶液のピーク面積に対するマトリックス試験溶液のピーク面積をmat比として算出し各農産物におけるマトリックス効果を確認した。(表2参照)

解析成分のほとんどが、mat比1以上であり、試料農産物由来の夾雑物によるモニターイオンの増感効果が確認された。今回、同時スクリーニングが可能と判断した114解析成分について、添加回収率をmat比で補正したところ、添加回収率が、70%から120%の範囲に入ったものが、玄米で111解析成分、ばれいしょ108解析成分、だいこん105解析成分、こまつな113解析成分、日本なし114解析成分、オレンジ112解析成分であった。このことから、実際に農産物から農薬が検出された場合は、標準添加法等によりマトリックス効果を補正して定量する必要があると考えられた。

3・4 妨害物質の除去に関する検討

今回の添加回収試験では、玄米で保持時間21.2分から21.4分の間、オレンジでは16.5分から16.8分の間に大きな妨害ピークが見られ、妨害ピークと重なる農薬成分の測定ができなかった。氏家ら⁵⁾の報告を参考に、SAX及びPSAミニカラムによる追加精製を試みたが妨害ピークを除くことはできなかった。一方、玄米及びオレンジの無添加の試料のSCANデータから、妨害物質が脂肪酸エステルの可能性が示唆された。そこで、オレンジについて通知法で穀類等の脱脂に用いているC18ミニカラムによる精製を追加したところ、フルジオキソニルとイソプロチオランのピークの確認が可能に、また、フルトラニルは定量イオンをM/Z:173からM/Z:281に変更することによりピークの確認が可能になった。しかし、ヘキサコナゾールとプレチラクロールのピークに重なる妨害イオンは除去できなかった。また、玄米についてもC18ミニカラムのキャリーオーバーを想定し、C18ミニカラムを2個直列に接続して処理を行ったが妨害物質は除去できなかった。

4 ま と め

(1) アクリナトリン等148農薬181農薬成分を、148農薬157の解析成分に集約し、GC/MS一斉試験法(通知法)による同時分析(同時スクリーニング)の可能性を検討したところ、農産物中0.01ppmの定量限界を確保するために塩析に用いる試料の量を4gから10g(玄米にあっては2gから5g)相当に増量することにより、108農薬114解析成分が、回収率70%以上、室内精度30%未

満の分析精度で可能であった。

(2) 玄米, ばれいしょ, だいこん (根), こまつな, 日本なし, オレンジの 6 種類全ての農産物において, 農産物由来の成分による増感効果が見られたことから, 定量するには標準添加法等によりマトリックス効果を補正する必要があることがわかった。

(3) 玄米で 21.2 分から 21.4 分の間に, オレンジで 16.5 分から 16.8 分の間に大きな妨害ピークが見られ, 玄米でペルメトリン 1, ビテルタノール 2 の 2 農薬成分が, オレンジでフルトラニル, フルジオキソニル, ヘキサコナゾール, プレチラクロール, イソプロチオランの 5 農薬成分が検出できなかった。

(4) 玄米とオレンジの妨害ピークを除去するために, PSA ミニカラム, SAX ミニカラム, C18 ミニカラムによる追加精製を行ったところ, オレンジの妨害ピークは C18 ミニカラムである程度除去でき, フルジオキソニル, イソプロチオランのピークの検出が可能に, また, フルトラニルは定量イオンを $M/Z: 173$ から $M/Z: 281$ に変更することによりピークの検出が可能になった。

妨害ピークの除去に関しては, 今後さらに検討が必要と考えている。

文 献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発第 0124001 号: 食品に残留する農薬, 飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について, 平成 17 年 1 月 24 日
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部: 平成 18 年度食品安全行政講習会テキスト (平成 18 年 5 月)
- 3) 国立医薬品食品衛生研究所安全情報部: 輸出国における農薬等の使用状況等に関する調査 (平成 17 年度及び 18 年度), 国立医薬品食品衛生研究所ホームページ (平成 20 年 9 月 4 日現在 URL: http://www.nihs.go.jp/hse/food-info/chemical/pest_imp-fd/index.html)
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発第 1115001 号: 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて, 平成 19 年 11 月 15 日
- 5) 氏家愛子, 佐藤信俊: 宮城県保健環境センター年報, 23, 55—59 (2005)

〔資 料〕

郷土野菜に使用する農薬の作物残留試験結果 について（第2報）

石川県保健環境センター健康・食品安全科学部 初瀬 裕・吉村 瑞江
織田 敏郎・砺波 和子

キーワード：郷土野菜，残留農薬，ジノテフラン，スピノサド

1 はじめに

平成14年7月以降の無登録農薬販売・使用問題の発生を受け，農林水産省は平成14年12月に農薬取締法を改正し，農薬を適用作物以外の農作物に使用することを禁止した。その際，生産量の少ない農作物（マイナー作物）に使用可能な農薬が少なく安定生産に支障をきたすことが懸念されたため，マイナー作物への農薬登録拡大申請に必要な試験を都道府県が連携して実施し，マイナー作物に使用できる農薬の拡大を図る体制を整備した。石川県でも郷土野菜農薬登録拡大推進事業を展開し，ズイキについてイミダクロプリド水和剤（50％），金時草についてエマメクチン安息香酸塩乳剤（1％）及びクレソキシムメチル水和剤（41.5％）を登録申請するための試験データを作成した。その際，当センターは作物残留試験における農薬検査を担当し，その結果を前報で報告した¹⁾。

しかし，金時草の栽培面積の拡大により，病害虫の多発生時に現在登録されている農薬だけでは防除が困難となること，また，金時草の連作により発生する新しい害虫の防除が必要となることが想定され，適用外の農薬使用による農薬取締法違反に繋がる懸念されている。そこで，県農林水産部は金時草の農薬登録拡大をさらに進めるため，ジノテ

フラン水和剤及びスピノサド水和剤について登録申請に必要な試験データを作成することとし，当センターは作物残留試験における農薬分析を担当した。

作物残留試験における農薬分析を行う過程で，スピノサドの試験法の検討も行ったので，その内容も含めて作物残留試験結果の概要を報告する。

2 調査内容

2・1 試料

農業総合研究センターが作成した作物残留試験計画書に基づき，農業総合研究センター等4施設で栽培・採取した金時草を分析試料とした。分析試料の内容は表1のとおりである。

表 1 分析試料の内容

薬 剤 名 (使用目的)	栽培 圃場数	栽培場所	2回目散布 から採取ま での日数	散布濃度及 び散布量	処理 回数
ジノテフラン水和剤 (アブラムシ類の防除)	2	石 川 県 (圃場A, B)	—	2000倍希釈 200L/10a	0
			1		2
			3		
			7		
			14		
スピノサド水和剤 (アザミウマ類の防除)	2	石川県(圃場C) 静岡県(圃場D)	21	5000倍希釈 200L/10a	2
			—		
			1		
			3		
			7		
			14		
			21		

Determination of Pesticide Residues in Local Agricultural Products (Part II) by HATSUSE Yuh, YOSHIMURA Mizue, ODA Toshiro and TONAMI Kazuko (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Local agricultural products, Pesticide residues, Dinotefuran, Spinosad

2・2 分析対象成分

ジノテフラン水和剤の分析対象成分はジノテフランであり、スピノサド水和剤の分析対象成分はスピノシンA及びスピノシンDである。

2・3 試験方法

(1) ジノテフラン

ア 標準品及び試薬

標準品は林純薬工業(株)製(含量99.7%)を使用した。

アセトン、n-ヘキサン、酢酸エチルは残留農薬試験用を、アセトニトリルは残留農薬試験用及びHPLC用を使用した。

多孔性ケイソウ土カラムはChem Elut 20mL保持用(VARIAN社製)、グラファイトカーボンミニカラムはGL-Pak Carbograph 500mg(GL Science社製)、中性アルミナミニカラムはSep-Pak Plus Alumina N 1,710mg(Waters社製)を使用した。

イ 試験溶液の調製

厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について」(平成17年1月24日付け食安発第0124001号)(以下「厚労省通知法」という。)により試験溶液の調製を行った。

ウ 定量

高速液体クロマトグラフ法により定量した。

エ 装置及び測定条件

装置：(株)島津製作所製 LC-10A シリーズ
カラム：L-Column ODS (内径4.6mm、長さ25cm、粒径5 μ m (財)化学物質評価研究機構)

移動相：アセトニトリル/水(1:9)

流量：1.0mL/min

カラム温度：40°C

測定波長：270nm

注入量：10 μ L

(2) スピノサド

ア 標準品及び試薬

スピノシンA標準品は林純薬工業(株)製(含量96.6%)、スピノシンD標準品は林純薬工業(株)製(含量98.8%)を用いた。

アセトン、n-ヘキサン、酢酸エチル、無水硫酸ナトリウム、塩化ナトリウムは残留農薬試験用を用いた。

メタノール、アセトニトリルは残留農薬試験用及びHPLC用を用いた。

トリエチルアミン、酢酸アンモニウムは試薬特級を用いた。

グラファイトカーボンミニカラムはGL-Pak Carbograph 500mg(GL Science社製)、シクロヘキシルシリル化シリカゲルミニカラム(以下「CHカラム」という。)はMEGA BE-CH 2g(VARIAN社製)、シリカゲルミニカラムはSep-Pak Plus Silica 690mg(Waters社製)を用いた。

イ 試験溶液の調製

環境省旧告示法(「農薬取締法第3条第1号から第7号までに掲げる場合に該当するかどうかの基準を定める等の件第1号イの環境大臣の定める基準」昭和48年7月24日環告示46号)を一部改良して用いた(図1)。

(ア) 抽出

細切均一化した試料20gにアセトニトリル/水(4:1)混液100mLを加え、3分間ホモジナイズし、遠心分離(3000rpm、5分間)後、上澄液を分取した。残留物にアセトニトリル/水(4:1)混液50mLを加え、同様の操作を繰り返し、上澄液を合わせ、アセトニトリル/水(4:1)混液を加えて200mLとした。

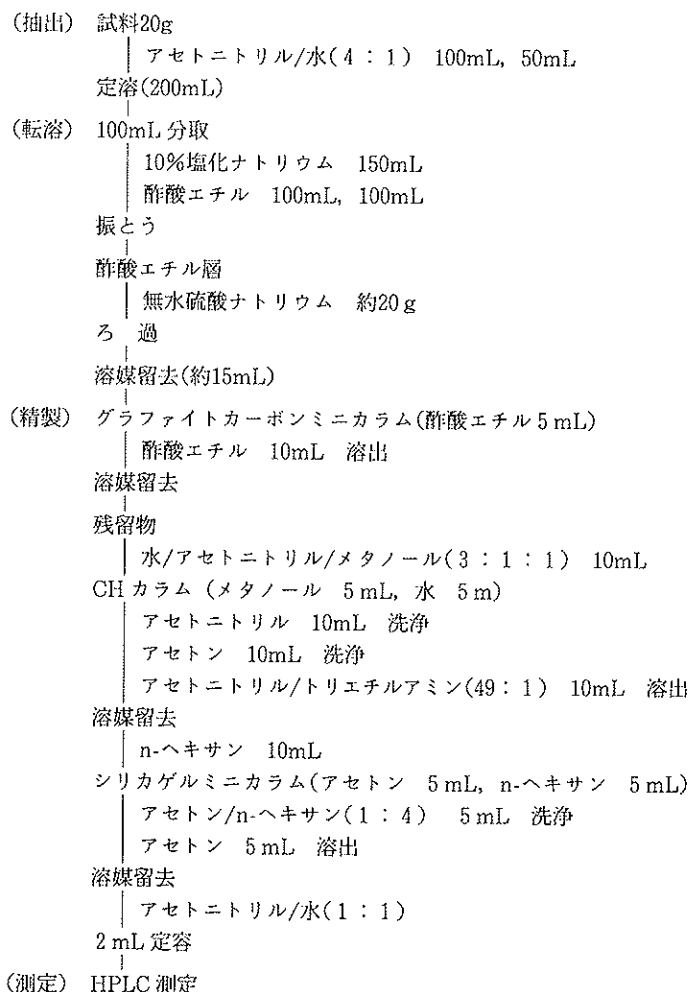


図1 スピノサド(環境省旧告示法の改良法)の分析フロー

(イ) 転 溶

2・3(2)イ(ア)の抽出液100mLに10%塩化ナトリウム溶液150mL, 酢酸エチル100mLを加え, 5分間振とうし, 酢酸エチル層を分取した。水層に酢酸エチル100mLを加え同様に操作し, 酢酸エチル層を合わせ, 無水硫酸ナトリウム約20gを加えて脱水した。ろ過後, 40°C以下で約15mLに減圧濃縮した。

(ウ) 精 製

酢酸エチル5mLでコンディショニングしたグラファイトカーボンミニカラムに2・3(2)イ(イ)で得られた溶液を負荷し, 酢酸エチル10mLで溶出した。溶出液(負荷液を含む)を40°C以下で減圧留去し, 得られた残留物を水/アセトニトリル/メタノール(3:1:1)混液10mLに溶解した。この溶液を, あらかじめ, メタノール5mL, 水5mLでコンディショニングしたCHカラムに負荷し, アセトニトリル10mLで洗浄後, アセトニトリル/トリエチルアミン(49:1)混液10mLで溶出し, 溶出液を40°C以下で減圧乾固した。この残留物をn-ヘキサン10mLで溶解し, アセトン5mL, n-ヘキサン5mLでコンディショニングしたシリカゲルミニカラムに負荷し, n-ヘキサン/アセトン(4:1)混液5mLで洗浄後, アセトン5mLで溶出した。この溶出液を, 40°C以下で減圧乾固し, 得られた残留物にアセトニトリル/水(1:1)混液を加えて溶かして2mLとし試験溶液とした。

ウ 定 量

高速液体クロマトグラフ法により定量した。

エ 装置及び測定条件

装 置: (株)島津製作所製 LC-10A シリーズ

カラム: CAPCELL PAK C18 UG120 (内径4.6mm, 長さ15cm, 粒径3 μ m (株)資生堂)

移動相: アセトニトリル/メタノール/2%酢酸アンモニウム溶液の混液(2:2:1)

流 速: 1.0mL/min

カラム温度: 40°C

測定波長: 245nm

注入量: 10 μ L

2・4 試料中の農薬残留量の測定

表1の試料について2・3の試験操作を行い, 試料中の農薬量を測定した。なお, 1試料につき2回並行で実施した。

2・5 添加回収試験

細切均一化した各無散布試料20gに, ジノテフラン標準溶液(100 μ g/mL, 10 μ g/mLアセトニトリル溶液), 及びスピノシンA, スピノシンDの混合標準溶液(各80 μ g/mL, 8 μ g/mLアセトニトリル溶液)を各々1mL添加し, 30分放置後, 2・3により試験操作を行い回収率

を求めた。なお, 添加回収試験は圃場毎, 濃度毎に3回並行で実施した。

2・6 保存安定性試験

細切均一化した各無散布試料20gを100mLのねじ口びんに量りとり, ジノテフラン標準溶液(100 μ g/mLアセトニトリル溶液)及びスピノシンA, スピノシンD混合標準溶液(各100 μ g/mLアセトニトリル溶液)を各々1mL添加して-20°Cに保存した。全試料分析後, 2・3により試験操作を行い回収率を求めた。なお, 保存安定性試験は, 圃場毎に2回並行で実施した。

3 結果及び考察

作物残留試験は, 農薬の作物における残留性についての科学的知見を得ることを目的とするものであり, 残留量の測定には公定法を用いることが原則となっている²⁾。

ジノテフランについては, 厚労省通知法を用いたが, スピノサドについては, 厚労省通知法, 環境省旧告示法ともに良好な回収率が得られなかったため, 操作性の良い環境省旧告示法を基に, 回収率をあげるための検討を行い, 回収率の改善が得られた方法を用いて実施した。

3・1 スピノサド試験法の検討

細切均一化した無散布試料20gにスピノシンA及びスピノシンD各100 μ g(各100 μ g/mLアセトニトリル溶液1mL)を添加し, 厚労省通知法により操作を行ったところ, 遠心分離した抽出液を, セライトを敷いたロートで吸引ろ過する工程及びCHカラムによる精製工程で, 抽出液の流下に数時間かかり, 操作性が非常に悪かった。さらに, 回収率についてもスピノシンAが38~47%, スピノシンDが47~59%と, 規定の回収率70~120%³⁾を大きく下回った。

そこで, 環境省旧告示法に従って, 厚労省通知法と同様に添加した試料を用いて試験溶液の調製を行った。その結果, 操作性に問題となるところはなかったが, 回収率は, スピノシンAが6~22%, スピノシンDが8~28%と厚労省通知法よりも更に低くなった。

以上より, いずれの方法も用いることができなかったので, 操作性の良い環境省旧告示法を基本に改良することを検討した。アセトニトリル/水(4:1)混液で抽出後の酢酸エチル転溶で水溶性成分は除去されているが, クロロフィル等有機溶媒に溶解する成分はかなり残っている。おそらく, これらの成分の妨害により, CHカラムの許容量が落ち, スピノサドが負荷液及び洗浄液中に溶出したものと考え, CHカラムの前に新たな精製を加えることにより改善されると考えた。大竹ら⁴⁾は, 春菊やハッカについてスピノサドの作物残留試験を行う際, CHカラムの前にグラファイトカーボンミニカラムによ

る色素の除去を行っている。そこで、金時草にも使用できるのではないかと考え、酢酸エチル転溶後、脱水、濃縮した液をグラファイトカーボンミニカラム（あらかじめ酢酸エチル5 mLでコンディショニング）に負荷し、酢酸エチル10 mLで溶出する工程を追加したところ、回収率はスピノシンA 85～90%、スピノシンD 84～89%と良好な結果を得ることができた。

3・2 定量値の精度及び信頼性の確認

作物残留試験では、定量値の精度と信頼性を確認するため、添加回収試験（残留想定濃度及び定量下限値濃度で各3回以上）及び保存安定性試験を行い、前者では回収率が70～120%、変動係数10%以内（定量下限値濃度で20%以内）、後者では、保存後の回収率が70%以上を確保する必要がある^{2),3)}。

(1) 添加回収試験

添加回収試験の結果は表2のとおりである。

ア ジノテフラン

金時草は農産物等の食品分類表では「その他のきく科野菜」に分類されている。ジノテフランの「その他のきく科野菜」における残留基準値が5 ppmであることから、これを残留想定濃度とし、その1/10を定量下限値濃度として添加回収試験を行った。その結果、栽培圃場別の添加回収率は残留想定濃度で87%、90%（変動係数3.2, 3.8%）、定量下限値濃度で93%、92%（変動係数2.2, 1.5%）と良好な結果が得られた。

イ スピノサド

スピノサドの「その他のきく科野菜」における残留基準値がスピノシンA及びスピノシンDの総和で8 ppmであることから、スピノシンA及びスピノシンD各4 ppmを残留想定濃度とし、その1/10を定量下限値濃度として添加回収試験を行った。その結果、栽培圃場別の添加回収率は残留想定濃度でスピノシンA 83%、85%（変動係数1.8, 2.3%）、スピノシンD 82%、82%（変動係数1.3, 2.3%）、定量下限値濃度でスピノシンA 90%、95%（変動係数2.7, 2.7%）、スピノシンD 91%、94%（変動係数1.8, 2.3%）と良好な結果が得られた。

(2) 保存安定性試験

ジノテフラン及びスピノシンA、スピノシンDが各5 ppmになるように各薬剤無散布試料20gに添加し、

表2 添加回収試験結果

(n=3)

薬 剤 名	分析対象成分	添加濃度 (ppm)	圃場	回収率 (%)	変動係数 (%)
ジノテフラン水和剤	ジノテフラン	5	A	87(84～89)	3.2
			B	90(86～92)	3.8
		0.5	A	93(90～94)	2.2
			B	92(91～93)	1.5
スピノサド水和剤	スピノシンA	4	C	83(82～85)	1.8
			D	85(82～86)	2.3
		0.4	C	90(88～93)	2.7
			D	95(92～97)	2.7
	スピノシンD	4	C	82(81～83)	1.3
			D	82(80～84)	2.3
		0.4	C	91(89～92)	1.8
			D	94(92～96)	2.3

表3 保存安定性試験結果

(n=2)

薬 剤 名	分析対象成分	添加濃度 (ppm)	圃場	保存期間 (日)	平均回収率 (%)
ジノテフラン水和剤	ジノテフラン	5	A	36	91
			B	36	90
スピノサド水和剤	スピノシンA	5	C	58	85
			D	62	82
	スピノシンD	5	C	58	82
			D	62	80

－20℃で保存し、作物残留試験が終了した後、回収試験を行った。その結果を表3に示した。

ジノテフランについては、36日間保存後の回収率は90%以上であった。また、スピノサドについては、62日間保存しても回収率は、スピノシンA及びDともに80%以上であり、いずれの分析対象成分も保存による分解等は見られなかった。

以上より、今回用いた試験方法で得られた分析値の信頼性は十分担保されていることを確認した。

3・3 試料中の農薬残留量

各試料中の農薬成分残留量を表4に示した。

(1) ジノテフラン

薬剤散布の翌日採取した試料の残留量は、A圃場では5.0ppm B圃場では6.2ppmであったが、散布後3日目に採取した試料では、2.9ppm, 2.3ppm, 散布後7日目で両圃場共に0.8ppm, 散布後14日目には定量下限値未満になった。

その他のきく科野菜の残留農薬基準値は5 ppmであり、散布後3日目には残留基準値の約1/2, 7日目には1/6以下に減少していた。

表4 残留量試験結果

ジノテフラン（薬剤名：ジノテフラン水和剤）（n=2）

栽培圃場	散布から採取 までの日数	平均値 (ppm)
A	無散布	<0.5
	1	5.0
	3	2.9
	7	0.8
	14	<0.5
	21	<0.5
B	無散布	<0.5
	1	6.2
	3	2.3
	7	0.8
	14	<0.5
	21	<0.5

スピノサド（薬剤名：スピノサド水和剤）

栽培圃場	散布から採取 までの日数	スピノシンA (n=2)	スピノシンD (n=2)	スピノサドとして (スピノシンA, Dの総和) (ppm)
		平均値 (ppm)	平均値 (ppm)	
C	無散布	<0.4	<0.4	<0.8
	1	2.7	0.6	3.3
	3	1.0	<0.4	1.4
	7	<0.4	<0.4	<0.8
	14	<0.4	<0.4	<0.8
	21	<0.4	<0.4	<0.8
D	無散布	<0.4	<0.4	<0.8
	1	3.8	0.8	4.6
	3	2.6	0.6	3.2
	7	<0.4	<0.4	<0.8
	14	<0.4	<0.4	<0.8
	21	<0.4	<0.4	<0.8

(2) スピノサド

薬剤散布の翌日採取した試料の残留量は、C圃場ではスピノシンA 2.7ppm、スピノシンD 0.6ppm、D圃場ではスピノシンA 3.8ppm、スピノシンD 0.8ppmであったが、散布後3日目に採取した試料では、C圃場でスピノシンA 1.0ppm、スピノシンDは定量下限値未満、D圃場ではスピノシンA 2.6ppm、スピノシンD 0.6ppm、散布後7日目では両圃場共にいずれも定量下限値未満となった。

前述の残留基準値と比較すると、今回の試験では、散布翌日採取の試料ではC圃場3.3ppm、D圃場4.6ppmと残留基準値の約1/2の残留、散布後3日目ではそれぞれ1.4ppm、3.2ppmと基準値の約1/4となり、散布後7日目の試料は定量下限値未満となり、速やかに減少していた。

4 ま と め

石川県が普及を推進する郷土野菜のひとつである金時草への農薬登録拡大申請に必要な作物残留試験を、ジノテフラン水和剤及びスピノサド水和剤について実施した。

(1) スピノサド水和剤の分析対象成分であるスピノシンA及びスピノシンDの分析にあたり、厚労省通知法を用いた場合、抽出液の吸引ろ過及びCHカラムによる精製に非常に時間がかかり操作性に問題があった。さらに、回収率も不十分であった。また、環境省旧告示法を用いた場合、操作性に問題はなかったが、十分な回収率が得られなかった。そこで、葉緑素等を除去するためグラファイトカーボンミニカラムによる精製をCHカラム精製の前に追加したところ回収率の改善を図ることができた。

(2) ジノテフランは厚労省通知法で、スピノサドは環境省旧告示法の改良法を用いて、添加回収試験（n=3）を行ったところ、良好な結果が得られ作物残留試験の試験法として十分信頼性がある試験法であることを確認した。

(3) 保存安定性試験（保存日数：ジノテフラン36日、スピノサド58日～62日、保存条件：-20℃）においても良好な回収率が得られたことから残留量の結果についての信頼性が高いことを確認した。

(4) ジノテフランでは、散布後3日目に、スピノサドでは散布の翌日に採取した試料で、残留基準値を下回っており、散布後7日目にはジノテフランは基準値の1/6以下に、スピノサドは定量下限値未満になっており、残留性が低い農薬であると思

われた。

文 献

- 1) 砺波和子, 中村朋子, 岸原 聡: 石川保環研報, 41, 39-45 (2004)
- 2) 農林水産省農産園芸局長通知12農産第8147号: 農薬の登録申請にかかる試験成績について, 平成12年11月24日
- 3) 農林水産省生産局生産資材課長通知13生産第3986号: 「農薬の登録申請にかかる試験成績について」(平成12年11月24日付け12農生第8147号農林水産省農産園芸局長通知)の運用について, 平成13年10月10日
- 4) 大竹敏也, 山田真人: 愛知農総試研報, 37, 147-150 (2005)

〔資 料〕

平成19年度水道水等水質検査精度管理調査結果について

—— 石 川 県 年 次 報 告 書 ——

石川県保健環境センター健康・食品安全科学部 亀井 とし・北村 孝子・橋本 潤子
加藤 賢治・児玉 洋江・新川 晶子
本庄 峰夫

キーワード：水道水、精度管理、塩素酸、大腸菌

1 はじめに

本県では、県内関係機関の水質検査に係る技術水準の把握と向上を目的として、昭和58年度から水道水の水質分析に関する精度管理を実施している。

第33回目の平成19年度は、大腸菌及び塩素酸を対象として精度管理調査を行ったので、その概要を報告する。

2 調査方法

2・1 対象機関

厚生労働大臣登録検査機関11機関、水道事業体4機関、公的機関4機関及び当センターの計20機関を対象とした。

2・2 測定項目及び測定方法

今回の測定項目は、水道水質基準項目のひとつである大腸菌及び水道水質管理目標設定項目のひとつである塩素酸を対象項目とした。大腸菌については、特定酵素基質培地法が測定方法として採用されており、用いる培地

には4種類があることから、用いる培地によって結果に差異が無いかどうか確認するために、また、塩素酸については、水道事業体で主に消毒に使用されている次亜塩素酸ナトリウムを長期間貯蔵すると、その酸化により塩素酸濃度の上昇が見られることがあり、平成20年4月から水質基準に追加されることになったという理由から選んだものである。測定方法を表1に示す。大腸菌については、「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（厚生労働省告示第261号）」（以下「検査方法告示」という。）に示すものとし、塩素酸については、「水質基準に関する省令の制定および水道法施

表1 測定項目及び測定方法

測定項目	測定方法
大腸菌	特定酵素基質培地法
塩素酸	イオンクロマトグラフ法（IC法）

表2 配付試料の内容

名称	測定項目	内 容
試料-A	大腸菌	滅菌リン酸緩衝液に環境由来の大腸菌を1000個/100mLになるように調製したもの
試料-B	大腸菌	滅菌したリン酸緩衝液に環境由来の <i>Klebsiella pneumoniae</i> を1000個/100mLになるように調製したもの
試料-C	塩素酸	超純水に塩素酸イオン標準液（1000mg/L）を添加して2mg/Lになるように調製したもの

注 試料-Cは5つに分取し、それぞれについて5倍に希釈して測定する。

Assessment of Precision in the Quality Control of Tap Water among Laboratories in 2007 — An Annual Report in Ishikawa Prefecture —. by KAMEI Toshi, KITAMURA Takako, HASHIMOTO Junko, KATOU Kenji, KODAMA Hiroe, NIIKAWA Akiko and HONZYO Mineo (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Tap water, Quality control, Chloric acid, Escherichia coli

行規則の一部改正等について（厚生労働省健康局水道課長通知）」に示すものとした。

2・3 配付試料及び結果報告

表2の内容で当センターが調製した試料を、大腸菌測定用は滅菌ポリエチレンびんに、塩素酸測定用はポリエチレンびんに各々分取し、参加機関に直接配付した。塩素酸については配付試料を5倍に希釈して、測定は5回の繰り返し試験とし、5回の測定結果をすべて報告することとした。また、測定結果は、電子メールで報告するよう指定した。

3 解析方法

3・1 大腸菌

Escherichia coli が添加された試料—Aについては陽性、*Klebsiella pneumoniae* が添加された試料—Bについては陰性と報告されたものを適正と判定した。

3・2 塩素酸

機関ごとに変動係数、設定濃度に対する測定値の割合を算出した。異常値については、Grubbsの方法で検定を行った。また、ISO/IEC43-1（JISQ0043-1）及び厚生労働省「平成18年度水道水水質検査の精度管理に関する調査結果」を参考にZスコアを計算した。さらに、測定結果のばらつきを視覚的に捉えるため、箱ひげ図¹⁾を用いた評価も行ったが、これらによる評価については、参加機関が少なく精度が悪くなっていることを考慮し参考として取り扱った。それらの判定基準を以下に示す。

(1) 施設内変動係数²⁾

適正値は、10%以下とした。

(2) 設定濃度に対する割合²⁾

適正範囲は、90～110%とした。

(3) Grubbsの方法による異常値の判定

異常値は、棄却限界5%とした。

(4) Zスコア

Zスコアの評価基準は、一般的には以下のとおりである。

$|Z| \leq 2$ 満足

$2 < |Z| < 3$ 疑義あり

$3 \leq |Z|$ 不満足

(5) 箱ひげ図

箱ひげ図の評価は、ヒンジ幅の1.5倍のところまで上下に各ヒンジから「ひげ」を引き、それぞれの線の先端（ひげ端）を上内境界点、下内境界点とし、これらのひ

表3 大腸菌の測定結果

No.	大腸菌		培養条件		使用培地 (製品名)
	試料—A	試料—B	温度(°C)	時間	
1	+	—	36	24	コリターグ EL-100
2	+	—	36	24	コリターグ BP-100
3	+	—	35	24	コリターグ EL-1000
4	+	—	36	24	コリラート「アスカ」100PA
5	+	—	36	24	コリラート「アスカ」100PA
6	+	—	36	24	コリラート「アスカ」100PA
7	+	—	37	24	コリラート「アスカ」100PA
8	+	—	36	24	コリラート「アスカ」100PA
9	+	—	35	24	コリラート「アスカ」100PA
10	+	—	37	24	コリラート「アスカ」100PA
11	+	—	35	24	コリラート「アスカ」100PA
12	+	—	36	24	コリラート「アスカ」100PA
	+	—			クロモアガー X-Gal
13	+	—	36	24	アクアテストII 100
14	+	—	37	24	EC ブルー100P「ニッスイ」
15	+	—	37	24	EC ブルー100P「ニッスイ」
16	+	—	36	24	EC ブルー100P「ニッスイ」
17	+	—	36	24	ES コリブルー培地
18	+	—	37	24	アクアテストII 100
19	+	—	36	24	クロモアガー X-Gal
20	+	—	36	24	ES コリブルー培地

げ端より大きい、または、小さいデータははずれ値とした。なお、最大値が上内境界点より箱に近い場合は最大値を上内境界点とし、最小値の値も同様とした。

4 結果及び考察

4・1 大腸菌

大腸菌の測定結果を表3に示す。

参加20機関の全てにおいて、試料—Aについては大腸菌陽性、試料—Bについては大腸菌陰性と判定された。使用された培地は、すべての機関で「検査方法告示」に準拠するものであり、培養温度、培養時間、使用期限は適切であり、用いる培地によっての結果に差異はみられなかった。

4・2 塩素酸

塩素酸の測定結果を表4に示す。

参加11機関の測定値は0.388～0.421mg/Lの範囲にあり、平均値は0.402mg/L、中央値は0.401mg/Lであった。設定濃度に対する割合は97.0～105.3%であり、すべての機関で適正範囲内であった。施設内変動係数は

表4 塩素酸の測定結果

No.	測定方法	濃度 (mg/L)	施設内変動 係数(%)	設定濃度に対 する割合(%)	Zスコア
1	IC法	0.403	2.13	97.7	0.31
2	IC法	0.421	0.87	105.3	2.67
3	IC法	0.398	0.85	100.8	-0.39
4	IC法	0.402	1.04	100.0	0.18
5	IC法	0.421	0.70	100.5	2.70
6	IC法	0.400	0.11	105.3	-0.10
7	IC法	0.389	0.59	101.5	-1.49
8	IC法	0.391	0.29	99.4	-1.31
9	IC法	0.406	0.64	97.0	0.68
10	IC法	0.388	8.60	97.3	-1.65
11	IC法	0.401	2.22	100.2	0.00
平均値		0.402	—	100.4	—
中央値		0.401	—	—	—
最小値		0.388	0.11	97.0	-1.65
最大値		0.421	8.60	105.3	2.70
標準偏差		0.0112	—	—	—
施設間変動係数		2.79	—	—	—

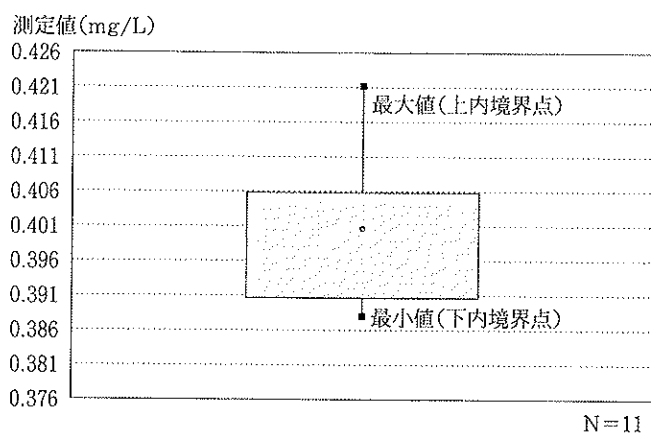


図1 箱ひげ図(塩素酸)

0.11~8.60%であり全機関適正な範囲であったが、変動係数が8.60%と大きい値を示した機関については、イオンクロマトグラフのバックグラウンドノイズが大きかったために測定値にばらつきが生じたものと推定される。

Grubbsの検定で棄却された機関はなく、Zスコアの絶対値が3を超えた機関もなかった。また、箱ひげ図を用いた検討(図1)では、全機関の測定値は上内境界点と下内境界点の中に入っていた。

5 ま と め

(1) 大腸菌は、参加機関すべてから適正な結果が報告され、検査方法告示に準拠した特定酵素基質培地が適正に使用されており、用いる培地による差異はみられなかった。

(2) 塩素酸は、設定濃度に対する割合の範囲外の機関やGrubbsの検定で異常値として棄却された機関はなく、標準偏差は0.011、施設間変動係数は2.79%で、施設内変動係数は0.11~8.60%の範囲にあり、良好な結果であった。

文 献

- 1) 菅 民郎：Excelで学ぶ統計解析入門第2版，オーム社，東京（2003）
- 2) 上水試験方法，2001年版，p54—64，（社）日本水道協会，東京（2001）

〔資 料〕

カキ体内のノロウイルス浄化に関する調査研究

石川県保健環境センター健康・食品安全科学部 大矢 英紀・倉本 早苗・尾西 一

キーワード：ノロウイルス，カキ，除去法

1 はじめに

石川県は全国有数のカキの生産地で、能登カキとして県内はもちろん全国にも出荷されている。しかし、カキは他の2枚貝とは異なり生食する機会が多く、このため急性胃腸炎を引き起こすノロウイルス感染のリスクも高い¹⁾。

近年、県内のカキ養殖業者の自主検査ではカキのノロウイルス陽性例が増加傾向にある。このような場合、カキは加熱調理用として出荷されることとなるが、その卸値は生食用に比べ安くなり養殖業者にとって経済的損失となる。

このため、全国の主なカキ生産地において、カキからノロウイルスを除去する浄化方法が種々検討されている。この中には、紫外線殺菌海水や電解海水の中でカキを数時間静置する方法やオゾンのマイクロバブルによる浄化法などが試みられ、一部は実用化されている。しかしながら、ノロウイルスのカキ体内からの完全な除去法は今のところ確立されていない。その背景には、浄化によってカキの身やせや味覚、外観、栄養価の変化等品質への影響、コスト面など複雑な問題がある。

また、ノロウイルスは組織培養細胞などを用いても未だに培養できない状況にあり、このこともウイルス除去法研究の大きな障害となっている。

一方、本県の能登町では、近年海洋深層水を大量に汲み上げており、その有効活用を模索しているところである。一般に、海洋深層水は細菌数が少なく非常に清浄であること、さらにミネラルが豊富で栄養的に優れているため、今日サザエやアワビなどの養殖に一部活用されている。

そこで今回我々は、このような優れた特性を有する海

洋深層水に着目し、有効なノロウイルス除去法を確立することを目的として、海洋深層水を含めた清浄海水について汚染カキ浄化に関する有用性の検討を行った。

2 材料と方法

2・1 ノロウイルス汚染カキの作成

(1) 汚染方法

水温12°Cの人工海水（市販品）または海洋深層水40リットルが入った水槽に、殻付きの生きたカキをそれぞれ24個ずつ入れ、エアレーションを行いながら2～3日間飼育した後、各水槽より9個を取り出し、その3個を1検体としてカキ中腸腺の中のノロウイルスをリアルタイムPCR法によって検査した。また残り15個が入った各水槽にはノロウイルス（Genogroup II）の陽性患者糞便の10%乳剤5 mL（10³コピー/mL）を添加し、約3時間放置することによりカキにノロウイルスを取り込ませた（汚染カキ）。

(2) 汚染確認方法

2・1(1)により作成した汚染カキ15個を水槽から取り出した後、その中腸腺をハサミで切り出し、3個分をブルーして1検体とした。各検体について凍結融解後ポリエチレングリコールによる濃縮を行い、COG2F/COG2Rプライマーを用いてリアルタイムPCR法²⁾によるノロウイルス遺伝子の検出と定量を行った。

2・2 ノロウイルス浄化実験

(1) 人工海水による浄化実験

2・1と同様の方法で作成したノロウイルス汚染カキ15個を、清浄な40リットルの人工海水の中に入れた後、6時間、12時間、24時間、36時間および48時間後にその都度新しい人工海水に交換した。カキ体内のノロウイルスは、上記の各時点で3個ずつ取り出したカキの中腸腺を

Research of Excluding Method of Norovirus from Oyster Shellfish. by OHYA Hideki, KURAMOTO Sanae and ONISHI Hajime (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Norovirus, Oyster, Excluding Method

1検体として2・1の方法により定量を行った。なお、同実験は3回繰り返し実施した。

(2) 海洋深層水による浄化実験

2・2(1)と同様の方法で、人工海水に代わり海洋深層水を用いて浄化実験を行った。この実験も3回繰り返し実施した。

3 成 績

3・1 ノロウイルス汚染カキの作成

ノロウイルス陽性糞便を添加した人工海水中で3時間飼育した5検体のカキ体内(中腸腺内)のノロウイルス定量値は $7.0 \times 10^4 \sim 1.4 \times 10^5$ コピー/gであった。また、海洋深層水中で同様に飼育したカキ体内のノロウイルスの定量値は $9.0 \times 10^4 \sim 1.8 \times 10^5$ コピー/gであり、いずれの海水においてもノロウイルスのカキ体内への取り込みによる汚染が確認された(表1)。なお人工海水並びに海洋深層水からノロウイルス添加前に取り出したカキ3検体からはノロウイルスは検出されなかった。

3・2 ノロウイルスの浄化実験

(1) 人工海水による浄化実験

人工海水で飼育したノロウイルス汚染カキの6, 12, 24, 36および48時間後の体内ウイルス量を表2に示した。

表1 カキ体内へのノロウイルス取り込み結果

(コピー/g)

検体*	人工海水	海洋深層水
1	1.4×10^5	1.2×10^5
2	1.1×10^5	9.8×10^4
3	7.0×10^4	1.8×10^5
4	1.3×10^5	9.0×10^4
5	1.0×10^5	1.4×10^5

*; 汚染カキ3個の中腸腺をプールしたものを1検体とした

表2 人工海水によるノロウイルス浄化結果

(コピー/g)

時間	0	6	12	24	36	48
1回目	1.8×10^5	2.0×10^4	1.7×10^4	1.5×10^4	1.2×10^4	9.6×10^3
2回目	1.7×10^5	2.7×10^4	1.8×10^4	1.5×10^4	1.3×10^4	9.5×10^3
3回目	1.4×10^5	3.4×10^4	2.4×10^4	1.9×10^4	1.4×10^4	1.1×10^4

表3 海洋深層水によるノロウイルス浄化結果

(コピー/g)

時間	0	6	12	24	36	48
1回目	1.8×10^5	2.6×10^4	2.5×10^4	2.2×10^4	1.8×10^4	1.1×10^4
2回目	2.4×10^5	3.5×10^4	3.1×10^4	2.4×10^4	2.0×10^4	1.5×10^4
3回目	2.2×10^5	5.9×10^4	4.2×10^4	2.9×10^4	2.4×10^4	1.9×10^4

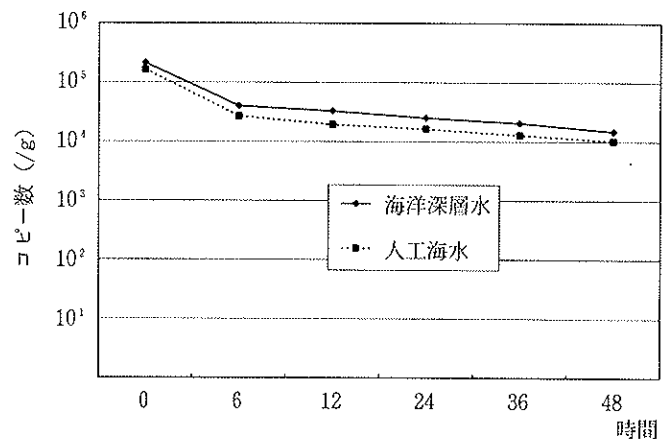


図1 人工海水および海洋深層水によるノロウイルス浄化結果

また、その平均値の経時変化を図1に示したが、カキ体内ウイルス量は、新しい海水の交換によって元の約1/10～1/20程度に減少した。

(2) 海洋深層水による浄化実験

海洋深層水で飼育したノロウイルス汚染カキの6, 12, 24, 36および48時間後の体内ウイルス量を表3に示した。また、その平均値の経時変化を図1に示したが、カキ体内ウイルス量の減少は、人工海水と同様に元の約1/10程度にとどまった。

4 考 察

今回の実験では、汚染カキのノロウイルス量は1/10～1/20程度に減少したが、人工海水、海洋深層水ともに明確な浄化の効果はみられなかった。その大きな理由として、浄化に使用した海水の容量が少なかったことや、海水交換の頻度が少なかったことがあげられる。自然な状態ではカキに取り込まれる海水量は非常に多い(10L

以上/時間)が、この生態を利用して浄化するには排出されたウイルスの再取り込みなどを避ける意味でも、海水の流水中または大容量の海水中での飼育による浄化実験が必要となる。今回の実験ではこの飼育条件が不備であったと考えられるが、前述のような飼育環境を備えた施設があればさらに実験を継続していきたい。特に、海洋深層水の優れた特性を生かす意味で期待したい。さらに、飼育水温を高くしカキの代謝を高め、ウイルス排出を高める試みについては今回実施できなかったが、上記の飼育環境とともに今後の課題と考えている。また、自然界での汚染カキの体内ウイルス量は多くても数千(10^3)コピー/

g 程度であることから、ウイルスの定量感度と精度についての工夫も必要となるが、さらに低いウイルス濃度の汚染カキを用いた浄化実験も必要と考えている。

今回の検討により研究目的を完結させることはできなかったが、人為的ノロウイルス汚染カキの作出手法の確立、また海洋深層水等による浄化の可能性を示唆できたことは、ノロウイルス汚染のない安全なカキ生産への糸口となったと思われる。今後は、上記の検討課題について実験が可能な施設の協力を得て、研究を継続し完全なカキからのノロウイルス浄化方法を確立させていきたい。

5 ま と め

(1) ノロウイルス汚染カキの作出

ノロウイルス陽性糞便を添加した人工海水中および海洋深層水で3時間飼育することにより、カキ体内に 10^5

コピー/g 程度のノロウイルスを取り込ませることが可能であった。

(2) ノロウイルスの浄化実験

人工海水ならびに海洋深層水で飼育したノロウイルス汚染カキの体内ウイルス量は、6, 12, 24, 36および48時間後の新しい清浄海水の交換によって、元の $1/10 \sim 1/20$ 程度に減少した。

文 献

- 1) 食品媒介ウイルス性胃腸炎集団発生全国実態調査研究班：最近5年間の食品媒介ウイルス性胃腸炎集団発生全国実態調査総合報告書，p1—27，国立予防衛生研究所，東京（1995）
- 2) 厚生労働省医薬食品局：ノロウイルスの検出法，p19—25（2003）

〔資 料〕

石川県におけるインフルエンザ流行状況

—— 2007/2008シーズン ——

石川県保健環境センター健康・食品安全科学部 倉本 早苗・大矢 英紀・尾 西 一

キーワード：インフルエンザウイルス

1 はじめに

インフルエンザウイルスの分離および抗原解析は、以前は感染症流行予測調査事業の感染源調査として実施していたが、1981年の感染症発生動向調査事業の開始に伴い、以後これに基づき実施されることとなった。当センターでは、これらの事業に基づきインフルエンザウイルスの検査を実施してきており、ウイルスの分離状況ならびに抗原解析等は次シーズンのワクチン株選定のために非常に重要である。

本報では、2007/08（今シーズン）の石川県におけるインフルエンザの流行状況と、分離ウイルスの抗原性状について報告する。なお、本報における集計は全て平成20年第21週（5月21日～25日）までとした。

2 材料と方法

2・1 患者発生状況

(1) 集団かぜ患者発生状況

県健康推進課が実施している、学校を対象とした「集団かぜ発生状況報告」により把握した。

(2) インフルエンザ患者発生状況

感染症発生動向調査の、県内48定点医療機関（インフルエンザ定点19、小児科定点29）における、インフルエンザ患者報告数で把握した。

2・2 ウイルス検査

(1) インフルエンザウイルス分離

患者の咽頭ぬぐい液または鼻汁を検体として、トリプシン添加 MDCK 細胞を用いて実施した。

(2) 分離ウイルスの型別と HA 抗原性状

国立感染症研究所より分与された今シーズン抗原解析用キットの感染フェレット抗血清と0.5%モルモット赤血球を用いて、赤血球凝集抑制（Hemagglutination inhibition：HI）試験により、型別および赤血球凝集素（Hemagglutinin：HA）の抗原性状を解析した。

なお、今シーズン抗原解析用キットで使用されたウイルス株は、平成19年度ワクチン株ウイルスの A/Solomon Islands/3/2006（H1N1：A ソ連型）、A/Hiroshima/52/2005（H3N2：A 香港型）、B/Malaysia/2506/2004（Victoria 系統株）および参照株ウイルス B/Shanghai/361/2002（山形系統株）の計4株であった。

3 結果と考察

3・1 集団かぜ

「集団かぜ発生状況報告」によると、今シーズンの集団かぜは、平成19年第50週（12月14日）に輪島市の2施設（小学校）で初めて発生した。冬休み期間中一時発生は途絶えたが、その後、患者数、施設数ともに増加し、平成20年第5週（1月28日～2月3日）でピーク（27施設、1,993人）となり、第11週（3月10日～14日）で一旦は終息したように思われた。しかし、第17週（4月22日）に1施設31人の報告があった（図1）。現時点（第21週）までの今シーズンの発生は129施設、9,021人に達し、昨シーズン（2006/07）の132施設、9,212人とほぼ同じであった。

3・2 感染症発生動向調査におけるインフルエンザ

(1) 患者発生状況

感染症発生動向調査のインフルエンザ患者報告は、19

Prevalence of Influenza during 2007-2008 in Ishikawa. by KURAMOTO Sanae, OHYA Hideki and ONISHI Hajime (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Influenza Virus

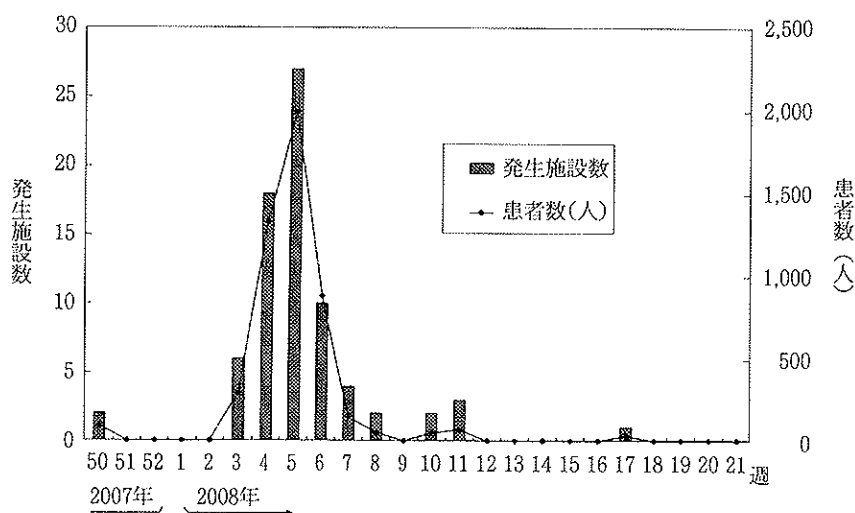


図 1 集団かぜ発生状況（週別）

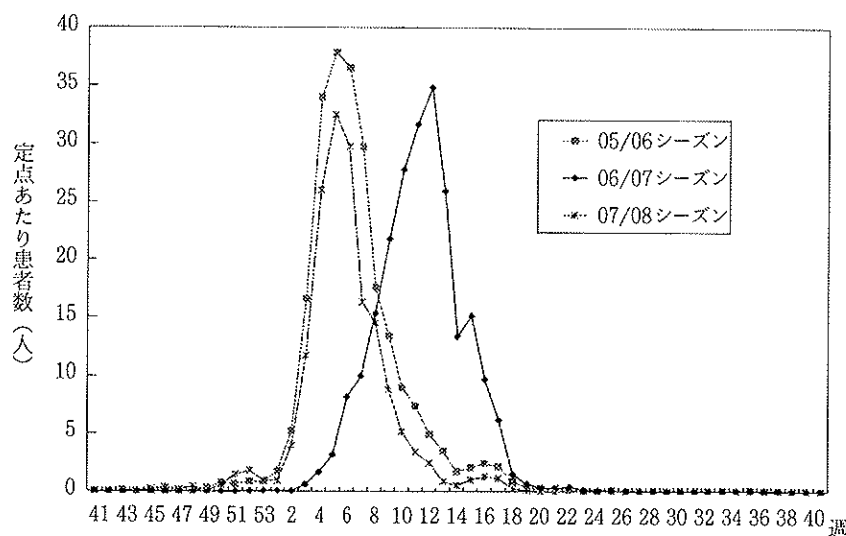


図 2 感染症発生動向調査におけるインフルエンザ患者発生状況（週別）

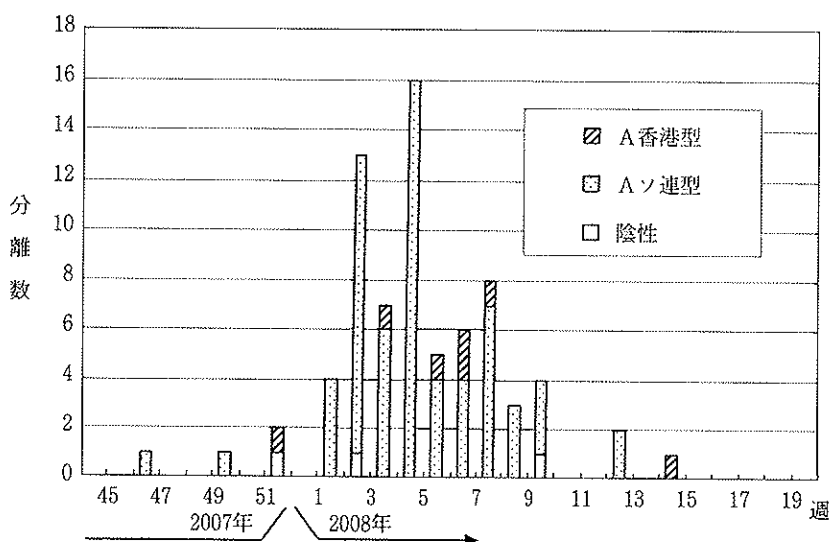


図 3 インフルエンザウイルス分離検査結果（検体採取週別）

年45週（11月5日～11日）にはじまり、定点あたり患者数が1.0人を超えたのは51週（1.5人）であり、その後徐々に増加した。患者報告数のピークは、集団かぜと同時期である第5週で、この週の定点あたり患者数は32.5人で、昨シーズンのピーク時（34.9人）とほぼ同数であった。その後、段階的に患者報告数は減少し第20週以降患者報告はみられなかった。

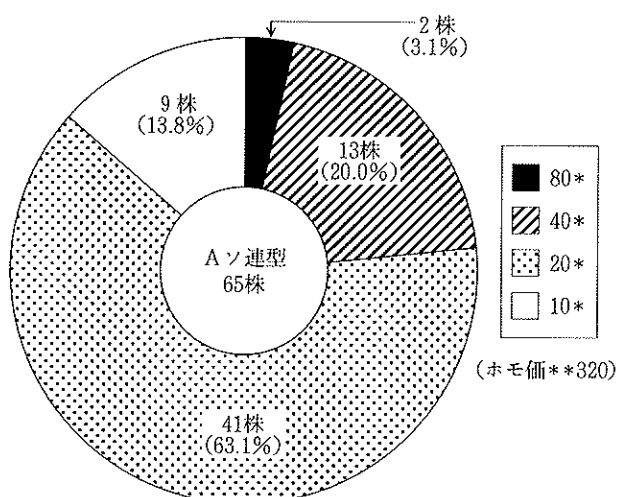
また、今シーズンの流行の開始は例年よりも数週早かったが、本格的に流行し始めたのは一昨シーズン（2005/06）と同時期であった（図2）。ピーク時の定点あたり患者数は、一昨シーズンよりやや少なく、昨シーズンとほぼ同数であったが、患者報告数は8,020人と前2シーズン（一昨；11,029人、昨；10,975人）と比べやや小規模な流行であった¹⁾。

(2) ウイルス検査結果

感染症発生動向調査の病原体定点医療機関を受診したインフルエンザ様患者のうち、75人についてウイルス分離検査を実施した。その結果、72人からインフルエンザウイルスを分離した（分離率96.0%）。

分離したインフルエンザウイルス（72株）は全てA型であり、その内訳はAソ連型（H1N1）が65株、A香港型（H3N2）が7株であった。また、今シーズンはAソ連型が平成19年第47週（11月17日）採取の検体からまず分離され、A香港型は1ヶ月以上遅れて第52週（12月26日）採取の検体から初めて分離され、全体として今シーズンはAソ連型が圧倒的の優位を占めた（図3）。なお、例年シーズン後半にみられるB型は全く分離されなかった。

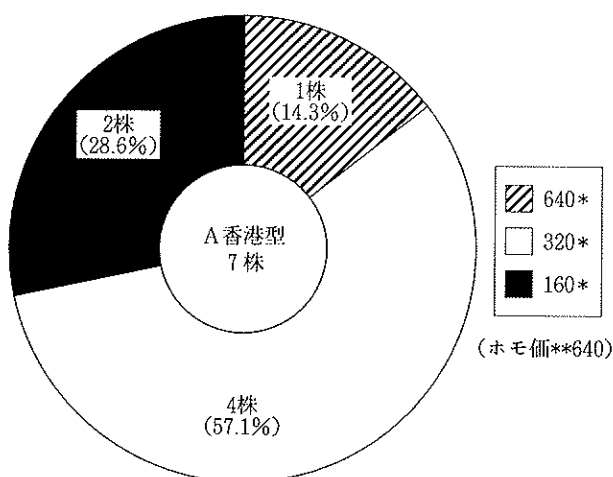
Aソ連型65株のHA抗原性状は、ワクチン株 A/Solomon Islands/3



* : 分離株を抗原とした抗 A/Solomon Islands/3/2006 の HI 抗体価

** : ワクチン株 A/Solomon Islands/3/2006 を抗原とした抗 A/Solomon Islands/3/2006 の HI 抗体価

図4 A ソ連型分離株の抗原性状 (HI 抗体価)



* : 分離株を抗原とした抗 A/Hiroshima/52/2005 の HI 抗体価

** : ワクチン株 A/Hiroshima/52/2005 を抗原とした抗 A/Hiroshima/52/2005 の HI 抗体価

図5 A 香港型分離株の抗原性状 (HI 抗体価)

/2006 のホモの HI 抗体価 (ホモ HI 価) が 320 であったのに対し, 10 が 9 株 (13.8%), 20 が 41 株 (63.1%), 40 が 13 株 (20.0%), 80 が 2 株 (3.1%) であり, ワクチン株のホモ価と 8 倍以上差がある株が多かった (図 4)。ワクチン株との抗原性の差異はワクチンの効果に影響を及ぼし, 今シーズンに A ソ連型が優勢を占めた一因と推定される。また, 同様の報告²⁾ が他県においてもみられ, 次シーズンのワクチン株の選定にも影響を及ぼす可能性がある。

一方, A 香港型 7 株の HA 抗原性状は, ワクチン株 A/Hiroshima/52/2005 のホモ HI 価が 640 であったのに対し, 160 が 2 株 (28.6%), 320 が 4 株 (57.1%), 640 が 1 株 (14.3%) であり, ワクチン株とほとんど差がない株が多かった (図 5)。

4 ま と め

(1) 集団かぜ

2007/08 シーズンの集団かぜは, 129 施設で発生し, 患者数は 9,021 人で, 昨シーズン (132 施設, 9,217 人) とほぼ同規模であった。

(2) インフルエンザ患者発生状況

感染症発生動向調査のインフルエンザ患者報告数は 8,020 人で, 昨シーズン (10,975 人) と比べやや少なめであった。

(3) ウイルス検査結果

病原体定点医療機関より送付された検体から分離されたインフルエンザウイルスは, A ソ連型が 65 株 (90.3%), A 香港型が 7 株 (9.7%) で, B 型は分離されなかった。

(4) 分離ウイルスの抗原性状

分離されたインフルエンザウイルスは, A ソ連型はワクチン株のホモ HI 価と 8 倍以上の差がある株が多かったが, A 香港型は大半がワクチン株とほとんど差がない株であった。

文 献

- 1) 倉本早苗, 黒崎直子, 大矢英紀, 尾西 一: 石川保健研報, 44, 28—30 (2007)
- 2) 病原微生物検出情報月報, 28(11), 324—325 (2007)

〔資 料〕

石川県における麻しんの発生状況と ウイルス学的検査状況（2007年）

石川県保健環境センター健康・食品安全科学部 倉本 早苗・大矢 英紀・尾 西 一

キーワード：麻しん、発生状況、麻しんウイルス、逆転写-PCR 法

1 はじめに

麻しんは麻しんウイルス（measles virus）によって起こる感染症であり、主な臨床症状は発熱、発疹、コプリック班などで、稀に急性脳症などの合併症を併発することもある^{1),2)}。WHO 西太平洋地域事務局は、2012年までにアジア西太平洋地域から麻しんを排除する目標を設定し、これを受けわが国では感染症法の改正により2008年1月1日から麻しんを感染症発生動向調査の5類全数把握対象疾患と定め、患者発生の迅速な把握に努めている³⁾。

一方、石川県では全国に先駆け2002年から、麻しん患者発生の迅速な把握ならびに感染拡大防止を目的に「石川県麻しん迅速把握事業」を開始し、さらに2006年8月よりウイルス学的検査（当センターで実施）を追加し、本事業の精度向上を図っている。

2007年の全国的な麻しん流行の際、石川県では本事業に基づき多くの事例でウイルス学的検査を実施したので、その概要を患者発生状況と併せて報告する。

2 材料と方法

2・1 石川県における患者発生状況

患者発生状況は、「石川県麻しん迅速把握事業実施要領」に基づき実施された「石川県麻しん迅速把握事業」（本事業）により把握した。

また、患者発生状況等の把握には、感染症発生動向調査による集計値も参考として用いた。

2・2 ウイルス学的検査

(1) 検 体

麻しん患者を診断した医師がウイルス学的検査（遺伝

子検出、ウイルス分離）のために採取した咽頭ぬぐい液および血液を用いた。

(2) 検査方法

ア 遺伝子検出

検体から QIAamp Viral Mini Kit (QIAGEN 社) を用いて RNA を抽出し、田代ら⁴⁾の方法に従い、逆転写 RT-PCR 法により HA 遺伝子ならびに NP 遺伝子の検出を行った。

イ ウイルス分離

B95a 細胞（マーマセット B 細胞由来）を使用し、37°C、7日間静置培養を行い、細胞変性効果（CPE）の出現を指標とした。培養7日後、CPE を認めない場合は、継代培養を同様に繰り返した。なお、分離ウイルスの同定は、典型的 CPE の確認と蛍光抗体法（直接法）によった。

ウ 遺伝子解析

麻しんウイルス遺伝子を検出した際、必要に応じて制限酵素切断片長多型（RFLP）解析によるワクチン株との鑑別、またはダイレクトシーケンス解析による遺伝子型別を行った。

(ア) RFLP 解析

HA 遺伝子 nested PCR 産物について、制限酵素 *Sau* 3 AI を用いて RFLP 解析を実施した。なお、反応条件等は田代ら⁴⁾の方法に従った。

(イ) ダイレクトシーケンス解析

NP 遺伝子 nested PCR 産物について、ダイレクトシーケンス法により遺伝子配列を決定し、DNA Data Bank of Japan (DDBJ) のデータベースを用い解析を行った。なお、DNA シーケンサーは ABI PRISM

Prevalence of Measles and Virological Tests of Measles Virus in Ishikawa in 2007. by KURAMOTO Sanae, OHYA Hideki and ONISHI Hajime (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Measles, Prevalence, Measles Virus, RT-PCR

310 (アプライドバイオシステムズ社製)を使用した。

3 成 績

3・1 石川県における患者発生状況

(1) 週別患者報告状況

2007年の本事業における週別の麻しん患者報告状況を図1に示した。患者報告数は登録後の検査結果等による削除もあり最終確定数は74人で、その内訳は麻しん(15歳未満)20人、成人麻しん(15歳以上)54人であった。なお、同期間の感染

症発生動向調査における定点患者報告数は麻しん3人、成人麻しん10人であった。初発患者の報告は第16週(4月18日;成人男性)であり、その後患者報告数は段階的に増加し、麻しん、成人麻しんともに第21週をピークに終息に向かった。

(2) 年齢階層別・性別患者報告数

報告された74人についての年齢階層別・性別内訳を図2に示した。

年齢階層別報告数は、1歳が6人(8.0%)と多く、15~19歳(9人;12.2%)、20~29歳(19人;25.7%)の若年成人層も比較的多かった。男女の内訳は男性42人、女性32人であり男性の方が若干多かった。

(3) 患者の予防接種歴

報告された74人についての年齢階層別の麻しん予防接種歴を表1に示した。

予防接種歴内訳は、未接種が23人(31.1%)、既接種が20人(27.0%)、不明が31人(41.9%)であった。また、既接種20人の内訳は、麻しん単独ワクチンが16人(21.6%)、麻しん+風しんワクチン(MR)が3人(4.1%)、麻しん+風しん+おたふく風邪ワクチン(MMR)が1人(1.3%)であった。

3・2 ウイルス学的検査

(1) 遺伝子検出および分離検査結果

送付された検体の種類とウイルス遺伝子検出状況を表2に示した。

検査依頼数は73人であり、その内訳は麻しん35人、成人麻しん38人であった。これら全例について、RT-PCRによる遺伝子検出(HAおよびNP)およびB95a細胞

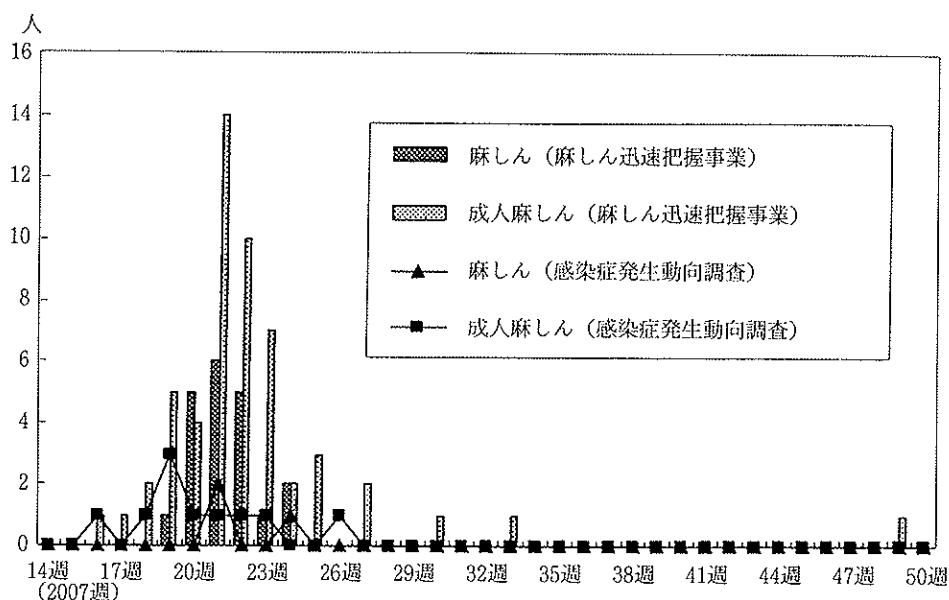


図1 週別患者発生状況(74人)

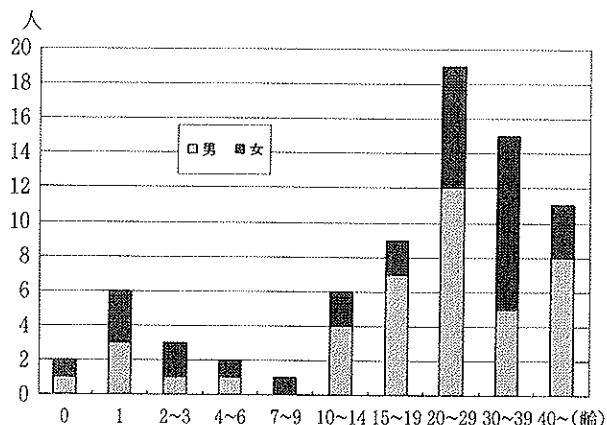


図2 麻疹の年齢層別・性別患者報告数

による分離検査を実施した。なお、遺伝子検出においてHA遺伝子が検出された場合を陽性とし、2種類の検体が搬入された場合は、いずれか一方でも遺伝子が検出された場合を陽性とした。

その結果、RT-PCRで陽性となったのは麻しん16人(45.7%)、成人麻しん18人(47.4%)で計34人(46.6%)であった。また、73人のうち麻しんウイルスが分離されたのは5人(6.8%)であった。

73人の検体種類別の検出結果は、咽頭ぬぐい液と血液の2種類が送付されたものでは45人中26人(57.8%)で、咽頭ぬぐい液のみは22人中6人(27.2%)、血液のみは6人中2人(33.3%)であった。また、2種類の検体を検査したもののうち、いずれか一方のみが陽性となったものは8人(咽頭ぬぐい液6人、血液2人)であった。

表 1 麻しんの年齢階層別患者数と予防接種歴

() ; 割合%

年 齢	報告患者数 (人)	未接種者数 (人)	既接種者数 (人)	内 訳			不明者数 (人)
				単 ^{*1}	MR ^{*2}	MMR ^{*3}	
0	2 (2.6)	2	0	0	0	0	0
1	6 (8.1)	4	1	0	1	0	1
2～3	3 (4.1)	0	3	2	1	0	0
4～6	2 (2.6)	0	2	2	0	0	0
7～9	1 (1.4)	1	0	0	0	0	0
10～14	6 (8.1)	3	2	1	1	0	0
15～19	9 (12.2)	3	5	4	0	1	1
20～29	19 (25.7)	5	5	5	0	0	9
30～39	15 (20.3)	3	1	1	0	0	11
40～	11 (14.9)	2	1	1	0	0	8
計	74 (100.0)	23 (31.1)	20 (27.0)	16 (21.6)	3 (4.1)	1 (1.3)	31 (41.9)

* 1 ; 麻しん単独ワクチン

* 2 ; 麻しん+風しん混合ワクチン

* 3 ; 麻しん+風しん+おたふく風邪混合ワクチン

表 2 検体別麻しんウイルス遺伝子の検出結果

() ; 割合%

検 体	被検者数 (人)	陽性者数 (人)	内 訳			陰性者数 (人)
			両 方	咽頭ぬぐい液	血 液	
咽頭ぬぐい液 + 血 液	45 (61.6)	26 (57.8)	18	6	2	19 (42.2)
咽頭ぬぐい液	22 (30.1)	6 (27.2)		6		16 (72.7)
血 液	6 (8.2)	2 (33.3)			2	4 (66.7)
計	73 (100.0)	34 (46.6)	18 (24.7)	12 (16.4)	4 (5.5)	39 (53.4)

(2) RFLP 解析結果

麻しん遺伝子が検出されたもののうち、ワクチン株と野生株の鑑別が必要とされたものは以下の2症例であった。

ア 症例 1

患者は1歳の女児で、発症の7日前に定期的予防接種(MR)を受けていた。明らかな麻しん患者との接触は無いが、接種を受けた際、同医療機関に麻しん患者がいたことから鑑別の依頼があった。RFLP解析の結果、検出遺伝子はワクチン株由来であった。

イ 症例 2

患者は15歳男性で、同じ高校に通う生徒が麻しんを発症したため、感染拡大防止対策として急遽ワクチン(単抗原)が接種され、その8日後に発症した。RFLP解析の結果、検出遺伝子は野生株であった。

(3) ダイレクトシーケンス解析結果

麻しん遺伝子が検出された検体のうち7検体のPCR産物(NP遺伝子)についてダイレクトシーケンスにより塩基配列決定・解析を行った結果、D5型が6検体、A型(Edomonston B; ワクチン株)が1検体であった。なお、A型に分類された株は、上記の症例1由来の検体である。

ちなみに、麻しんウイルス検出状況速報(2007.12 kensajoho ML 配信)によると、全国から収集された472例(2007年12月現在)のウイルス遺伝子型はD5型が306例、ワクチン株由来であるA型が11例、また中国旅行中に感染した事例のH1型が1例、型不明が154例であった。

4 考 察

(1) 石川県における患者発生状況

2001年の乳幼児を中心とした麻しんの大流行⁵⁾を契機として、全国各地で麻しん対策が強化された。石川県においても、効率的な麻しん対策のためには麻しん患者の迅速かつ正確な全数を把握することが必須であるとして、2002年から全国に先駆けて「石川県麻しん迅速把握事業」を開始した。その結果、翌年に県内の大学で発生した麻しんの集団感染を早期段階で察知し、緊急ワクチン接種などの対策^{6),7)}を講じ、これを終息させることができた。また、2007年の感染症発生動向調査の集計によると、全国の定点医療機関からの報告患者数が約4,000人であったことから、実際にはその数十倍の患者が発生していたと推定される。しかし、石川県における迅速把握事業による麻しん患者数は74人と比較的少なく、また全国的に多発した大学等における集団発生も当県ではみられず、これらの事実は本事業が機能していることを示している。

当県で発生した麻しん患者の年齢構成は、15歳以上が圧倒的に多く、特に15～29歳が大半を占めていたが、これは全国的な傾向²⁾で、2007年の流行は20歳前後の若者を中心としたものであった。この20歳前後の年齢層は、麻しんに対する抗体を保有していないか、あるいは保有する抗体の力価が低い人の多いことが以前から指摘¹⁾されており、これらの抗体非保有者あるいは低抗体保有者が学校等の集団生活する場で麻しんウイルスに感染し、さらに彼らの行動範囲の広さが流行を拡大させたと考えられる。

また、74人の患者のうち予防接種歴を有するものが約30%を占めていたが、この中には麻しんワクチンを接種したにもかかわらず免疫を獲得できなかった者(primary vaccine failure; PVF)とワクチン接種により得た免疫が減衰した者(secondary vaccine failure; SVF)が含まれると考えられる^{8),9)}。なお、SVFの患者は典型的症状を示さないことが多く、診断漏れが生ずる可能性もあり、さらに感染源にもなりうることから麻しん対策上、大きな課題となっている。

(2) ウイルス学的検査

麻しんのウイルス学的検査結果は、73人中34人(46.6

%)からウイルス遺伝子が検出され、5人(6.8%)からウイルスが分離された。沖縄県¹⁰⁾の2006年における同様な調査結果では、57人中18人(31.6%)から遺伝子を検出し、16人(28.0%)からウイルスを分離している。両県におけるウイルス分離率の差は、沖縄県では近年有用であると報告されたVero/hSLAM細胞¹¹⁾を使用していたことが大きく影響していると考えられるが、当県の検体採取方法および保存・運搬方法にも問題があると推測され、今後検討の余地がある。

ウイルス遺伝子の検出率は、咽頭ぬぐい液あるいは血液のいずれか一方のみを検査した場合(約30%)に対して、両方を検査した場合(約60%)の方が高く、さらに、後者においていずれか一方のみから検出される例があったことから、できる限り両方の検体を採取することが望ましい。しかし、今回の結果および経費や患者に与える苦痛を考慮すると、現時点では咽頭ぬぐい液の方が検体としてより適切と考えられる。なお、日本ではまだほとんど用いられていないが、WHOが麻しんウイルスの遺伝子検出用検体として尿も有用であると報告¹²⁾しており、当センターにおいても、今後麻しん検出用検体として尿を選択肢にいれることを検討していきたい。

(3) 今後の課題

麻しんを診断する際、RT-PCRによる遺伝子検出は迅速かつ有効な検査法であり、現場での迅速な感染拡大防止対策実施には非常に有用である。しかし、少数ではあるがRT-PCRの結果と臨床症状や血清学的検査結果とが一致しない事例が報告¹³⁾されており、RT-PCRの結果が陽性でも必ずしも麻しんを発症しているとは限らないケースが存在することが考えられる。この解明には、今後RT-PCRを全国的に導入して同様のケースを積み重ね、総合的に解析する必要がある。さらに、これらの結果からみえた課題(検体採取方法、搬送方法、人員、予算等)について関係者間で検討し、麻しん排除を目的に石川県麻しん迅速把握事業を一層充実させていく必要がある。

5 ま と め

(1) 石川県における患者発生状況

2007年における「石川県麻しん迅速把握事業」による患者報告確定数は74人であった。その内訳は麻しん20人、成人麻しん54人で、中でも特に15～29歳の若年成人層が28人と大半を占めていた。また、74人のワクチン接種状況はワクチン未接種が23人(31.1%)、既接種が20人(27.0%)、不明が31人(41.9%)であり、既接種の内訳は麻しん単独ワクチンが16人(21.6%)、MRが3人(4.1%)、MMRが1人(1.3%)であった。

(2) ウイルス学的検査

2007年の本事業におけるウイルス学的検査の依頼数は73人であり、そのうち34人から麻疹ウイルス遺伝子が検出され、5人から麻疹ウイルスが分離された。

検体種類別の遺伝子検出結果は、咽頭ぬぐい液と血液の2種類の検体を検査したものでは45人中26人(57.8%)、咽頭ぬぐい液のみでは22人中6人(27.2%)、血液のみでは6人中2人(33.3%)であり、両方の検体を検査したもののうちいずれか一方が陽性となったのは8人(咽頭ぬぐい液6人、血液2人)であった。

文 献

- 1) 岡部信彦：臨床と微生物，35(1)，3—9 (2008)
- 2) 病原微生物検出情報月報，28(9)，239—240 (2007)
- 3) 砂川富正：病原微生物検出情報月報，28(9)，262—263 (2007)
- 4) 田代真人：病原体検査マニュアル 第1版，国立感染症研究所・地方衛生研究所全国協議会編集 (2002)
- 5) 病原微生物検出情報月報，25(3)，60—61 (2004)
- 6) 越田理恵，川島ひろ子，中村英夫，渡部礼二，西田直己，成田光生，谷内江昭宏：日本小児科学会雑誌，109(3)，351—358 (2005)
- 7) 中村礼子，谷村睦美，中村辰美，川島ひろ子：公衆衛生，67(12)，955—959 (2003)
- 8) 高山直秀：感染症学雑誌，77，488—492 (2003)
- 9) NAKAJIMA Naoki, MATSUDA Takako, et al. : Scand J. Infect Dis. 2003, 35, 495—497 (2003)
- 10) 平良勝也，仁平 稔，岡野 祥，糸数清正，他：病原微生物検出情報月報，28(5)，145—147 (2007)
- 11) 斉藤義弘，坂田宏子，佐藤 威，田代真人：病原微生物検出情報月報，25(3)，73—74 (2004)
- 12) Manual for the laboratory diagnosis of measles and rubella virus infection, WHO (2007)
- 13) 岡部信彦，多屋馨子，中村英夫，越田理恵：平成19年度厚生労働科学研究費補助金(新興・再興感染症研究事業) 研究報告書「予防接種で予防可能疾患の今後の感染症対策に必要な予防接種に関する研究」，139—147 (2008)

〔資 料〕

タマミジンコの食餌による水質浄化

石川県保健環境センター環境科学部

橋田 哲郎・澤田 道和・小森 正樹
柿 本 均・東海林寛史・本田 和子

キーワード：水質汚濁，植物プランクトン，食餌効果

1 はじめに

湖沼の水質汚濁は植物プランクトンの大量発生による内部生産が大きな要因であり，水質浄化には植物プランクトンの除去及び増殖抑制が求められている。一般に湖沼内においては植物プランクトンを動物プランクトンが，動物プランクトンを小魚が食べるという食物連鎖があり，欧米等ではこの食物連鎖を利用して人為的に魚を減らし，動物プランクトン数を増し，植物プランクトンを減少させることにより水質の浄化を図るバイオマニピュレーション（生態系操作）を実施している事例がみられる¹⁾。

そこで，河北潟の湖水に含まれている動物プランクトン，植物プランクトン等由来の懸濁物をそれぞれ分割し，それらが湖水のCOD，T-N等に占める寄与を求めるとともに，タマミジンコを用いた食餌による水質浄化効果を試みたので，その結果を報告する。

2 試験方法

2・1 湖水の分画試験（湖水中プランクトンの粒径別分布）

湖水中には大小のプランクトンが棲息しており，単細胞生物の植物プランクトンの大きさは $2\sim 20\mu\text{m}$ 程度のもものが大半を占め，大型のミジンコにとっては食べやすい大きさである²⁾。また，動物プランクトンの中ではワムシが $70\sim 200\mu\text{m}$ 程度で小さく，ミジンコは $200\mu\text{m}$ 以上の大きさであるといわれている（表1）。

そこで，湖水中プランクトンの粒径別分布から動物プランクトン，植物プ

ランクトンの棲息分布状況について調べた。それぞれのプランクトンに相当するサイズで湖水中の懸濁物を分割し，それぞれの粒径範囲に該当する湖水のCOD，クロロフィルa及び浮遊物質量（SS）を求め，全体に占める割合を調べた。

(1) 試料等

ア 湖 水

平成19年4月23日に採水した西部承水路の湖水。

イ 分画用フィルター（図1）

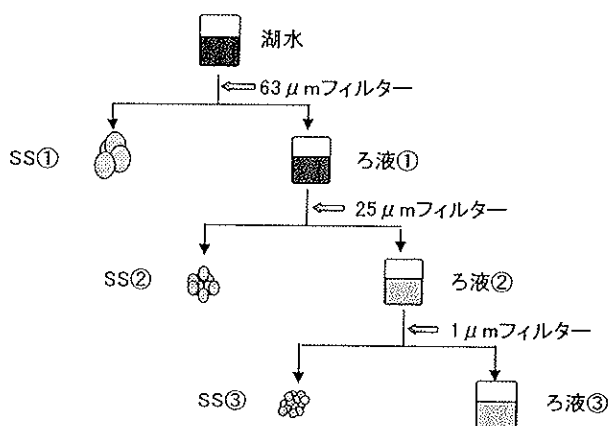


図1 分画試験操作

表1 プランクトンのサイズ

サイズ	動物プランクトン	植物プランクトン	備 考
200 μm 以上	ミジンコ、ケンミジンコ		動物プランクトン
70～200 μm	ワムシ	珪藻、緑藻	
20～70 μm			
20 μm 以下		藍藻、珪藻、緑藻	大型ミジンコの餌

Water purification by feeding of *Moina* sp. by HASHIDA Tetsuroh, SAWADA Michikazu, KOMORI Masaki, KAKIMOTO Hitoshi, SHOJI Hirofumi and HONDA Kazuko (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Water Pollution, Phytoplankton, Effect of feeding

- ・ 63 μm フィルター（離合社 NXX25 ネットを 5 cm 四方の大きさに切ったもの）：63 μm 以上の SS①（動物プランクトン用），63 μm 未満のろ液①。
- ・ 25 μm フィルター（離合社 N-NO420T ネットを 5 cm 四方の大きさに切ったもの）：25～63 μm の範囲の SS②（植物プランクトン用），25 μm 未満のろ液②。
- ・ 1 μm フィルター（SS 用ガラスフィルター）：1～25 μm の範囲の SS③（植物プランクトン用），1 μm 未満のろ液③。

(2) 分画操作

上記(1)のフィルターを用い、図 1 に示したように分画し、湖水及びろ液①～③について COD, SS, クロロフィル a, T-N 及び T-P をそれぞれ測定した。

2・2 水質浄化試験

動物プランクトンを除去し、植物プランクトンを残留させた湖水の一定量にタマミジンコを添加し、タマミジンコによる植物プランクトンの捕食による水質浄化効果を調べた。

(1) 試料及び器具

ア 湖水

平成19年5月28日に採水した西部承水路及び河北潟の湖水。

イ タマミジンコ

タマミジンコ（*Moina* sp.）は石川県水産総合センター内水面水産センターの生産池より分けていただいた。タマミジンコの濃度は1,900個/100mlであった（以下タマミジンコ液とする）。

タマミジンコは全国の浅い池沼、水田に広く分布する大型のミジンコであり³⁾、内水面水産センターでは稚魚の餌としている。

ウ 水道水

タマミジンコ洗浄用の水で、水道水を汲み置きして塩素を消したものをを用いた。

エ 分画用フィルター（図 2）

- ・ 100 μm フィルター（離合社 NXX13 ネットを 5 cm 四方の大きさに切ったもの）：タマミジンコを濾し除く，100 μm 未満のろ液①。
- ・ 25 μm フィルター（離合社 N-NO420T ネットを 5 cm 四方の大きさに切ったもの）：25～100 μm の範囲の SS①（植物プランクトン用），25 μm 未満のろ液②。
- ・ 1 μm フィルター（SS 用ガラスフィルター）：1～25 μm の範囲の SS②（植物プランクトン用），1 μm 未満のろ液③。

オ 恒温水槽

60×28×35cm の水槽にサーモスタットを入れ、水温を25℃に設定した。水槽は日光があたる実験室の南向き窓側に設置した。

カ 捕食実験用容器（実験装置）

2 L 透明ガラス瓶に散気管を挿入し、変圧器でエアープンプを調整してバブリングした。このようなガラス瓶はタマミジンコ添加用（5,700個用，1,900個用）及び無添加の対照用としてそれぞれ2個ずつ用意し、上記恒温水槽に設置した（図 2）。

(2) 操 作

湖水として、西部承水路湖水と河北潟湖水を用いた。それぞれの湖水を100 μm フィルターで濾過し、4 個のガラス瓶にそれぞれ1,800ml 入れた。

つぎに、タマミジンコ液100ml を100 μm フィルターでろ過分取したタマミジンコ1,900個及び300ml を同様に分取したタマミジンコ5,700個を水道水で洗浄し、添加用ガラス瓶にそれぞれ添加した。タマミジンコを添加しない瓶を以下対照 1，対照 2 とする。

西部承水路湖水と河北潟湖水それぞれ500ml を図 3 に示したように順次100 μm ，25 μm 及び1 μm フィルターでろ過し，SS①，②及びろ液①～③を得た。ろ液につ

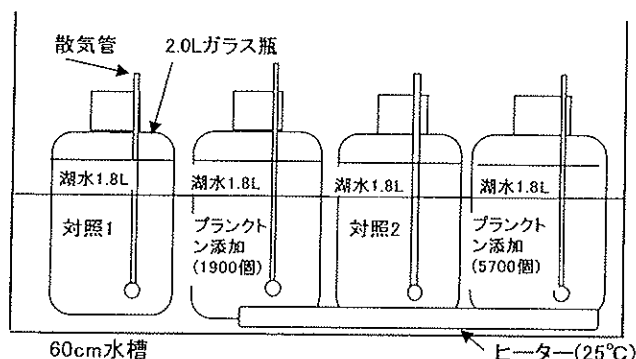


図 2 水質浄化試験（西部承水路の例）

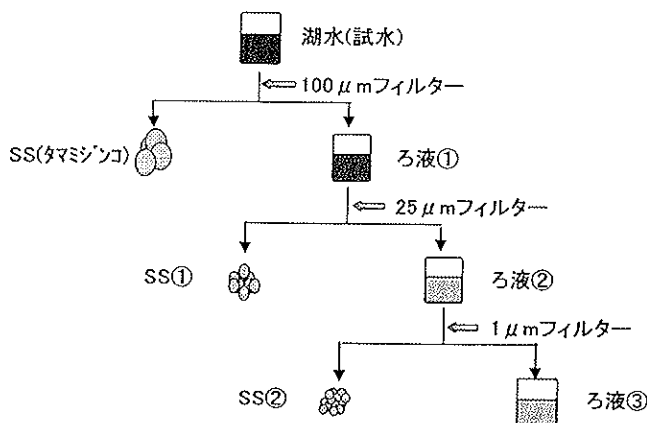


図 3 水質浄化試験操作

いてはCOD, クロロフィルaを測定した(当初濃度)。

19時間後(1日後), 42時間後(2日後)及び67時間後(3日後)についても同様に操作し, これら項目のそれぞれの経日的な減少率を求め, タマジジコによる捕食等による湖水の浄化効果を調べた。

3 結果及び考察

3・1 湖水の分画試験

湖水の分画試験結果から得られた湖水中プランクトンの粒径別分布を表2, 図4に示した。

この結果から, クロロフィルa, SS, 総窒素及び総リンが1~25 μ mの分画において, それぞれ全体に対して77%, 73%, 55%, 73%と高い値を示した。CODは1~25 μ mと1 μ m以下(溶存態)がほぼ同じ43%であった。

植物プランクトンの量と

クロロフィルaが比例関係であるとするれば1~25 μ mの分画に植物プランクトンの約8割が存在していると考えられ, この区分の植物プランクトンが大型ミジンコの餌となっていると思われる。

3・2 水質浄化試験

浄化試験結果を表3, 表4, 表5及び図5, 図6に, また, 減少率を表6に示した。

CODは西部承水路湖水, 河北潟湖水ともにミジンコによる浄化効果が確認され, それぞれ29~31%, 17~18%の減少がみられた(表6)。また, 減少率は19時間後に大きく減少し, 67時間後には植物プランクトンの減少に伴い, ほぼ横ばい状態に達した(図5)。ミジンコ添加量の違いによる浄化効果の差は西部承水路湖水, 河北潟湖水ともに, 19時間後にみられ, 42時間後, 67時間後にはみられなかった(図5)。COD, クロロフィルaの減少率(表6)の全体と1~25 μ m分画を比較するといずれもほぼ1~25 μ m分画が高く, タマジジコの食する植物プランクトンのサイズがこの区分にあること

表2 分画結果(西部承水路4/23採水)

項目 分画	COD (mg/l)	SS (mg/l)	Chl.a (μ g/l)	Chl.b (μ g/l)	Chl.c (μ g/l)	T-Chl (μ g/l)	T-N (mg/l)	T-P (mg/l)
63 μ m以上	0.9 (5%)	4.1 (11%)	22.5 (10%)	0.8 (6%)	0.2 (1%)	23.5 (9%)	0.274 (13%)	0.002 (1%)
63~25 μ m	1.6 (9%)	5.8 (16%)	28.3 (12%)	1.1 (9%)	4.9 (14%)	34.3 (12%)	0.229 (11%)	0.025 (12%)
25~1 μ m	7.8 (43%)	26.5 (73%)	177.2 (77%)	10.1 (80%)	27.7 (78%)	215 (77%)	1.176 (55%)	0.144 (73%)
溶存態 (1 μ m以下)	7.9 (43%)	0 (0%)	2.5 (1%)	0.7 (5%)	2.6 (7%)	5.8 (2%)	0.449 (21%)	0.027 (14%)
全 体	18.2 (100%)	36.4 (100%)	230.5 (100%)	12.7 (100%)	35.4 (100%)	278.6 (100%)	2.128 (100%)	0.198 (100%)

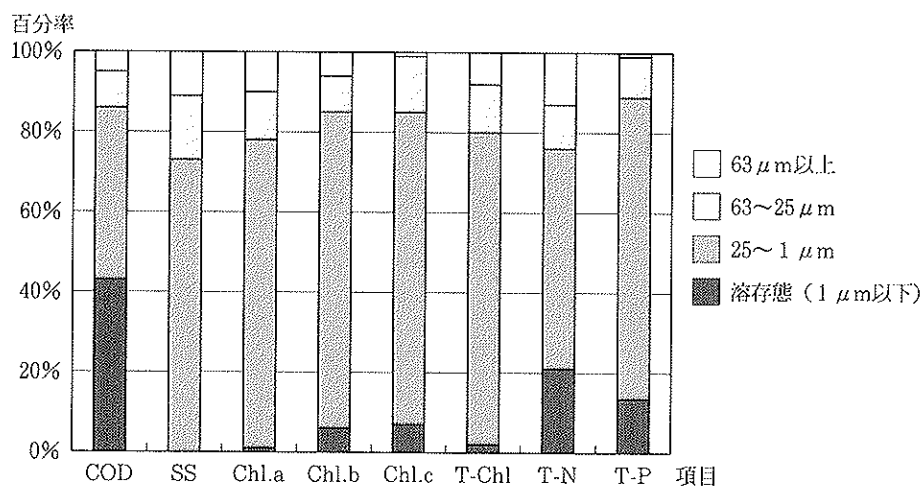


図4 分画結果

がわかる。

溶存態CODは図7からもわかるように食餌効果はみられず, むしろ, 増加の傾向が見られ, これはミジンコの排泄物等の影響によるものと思われる。

つぎに, タマジジコのCOD捕食率を求めてみた。図8の西部承水路湖水の19時間後のクロロフィルa減少率を見ると1,900個添加したものが5,700個添加したものの約1/3程度となっていることからこの西部承水路の浄化試験において餌となる植物プランクトンの量は19時間後まで十分供給され, タマジジコの食餌による浄化能力が十分発揮されていたと思われることから, この区間の西部承水路1,900個添加のグラフ(図5)からCOD捕食率を求めてみた。この区間におけるCOD濃度がほぼ直線的に減少したと仮定した場合, タマジジコの1時間あたりのCOD捕食率は(22.3mg/L-18.5mg/L)/19時間=0.2mg/L・時間となり, これをタマジジコ100個/Lあたりに換算すると0.2mg/L÷(1,900個/1.8L/100個/L)=0.019mg/Lであった。

表 3 水質浄化試験 COD 結果

(単位: mg/L)

データ区分			経過日数		当 初	19時間後	42時間後	67時間後
水 試 料	ミジンコ 添加量	分画区分						
西部承水路 湖 水	5,700個	全 体	22.3	16.3	16.0	15.8		
		25 μ m以下	21.8	15.7	14.8	14.7		
		1 μ m以下	9.8	11.8	11.5	12.2		
	1,900個	全 体	22.3	18.5	15.7	15.4		
		25 μ m以下	21.8	17.8	14.8	14.8		
		1 μ m以下	9.8	11.0	11.0	11.7		
	対 照 1	全 体	22.3	21.4	20.5	18.8		
		25 μ m以下	21.8	20.8	18.8	17.4		
		1 μ m以下	9.8	10.2	10.1	9.3		
	対 照 2	全 体	22.3	21.8	20.4	18.3		
		25 μ m以下	21.8	20.8	19.2	16.9		
		1 μ m以下	9.8	10.1	10.0	9.7		
河 北 潟 湖 水	5,700個	全 体	10.1	8.4	8.3	8.3		
		25 μ m以下	9.9	8.3	8.1	7.9		
		1 μ m以下	6.5	7.1	7.9	6.8		
	1,900個	全 体	10.1	9.1	8.2	8.4		
		25 μ m以下	9.9	8.4	7.9	7.8		
		1 μ m以下	6.5	7.1	7.1	7.3		
	対 照 1	全 体	10.1	11.8	11.4	11.2		
		25 μ m以下	9.9	11.7	11.2	10.4		
		1 μ m以下	6.5	7.2	6.2	6.4		
	対 照 2	全 体	10.1	11.7	11.6	11.4		
		25 μ m以下	9.9	11.5	11.2	10.8		
		1 μ m以下	6.5	7.0	6.7	6.5		

表 5 水質浄化試験結果 (SS)

(単位: mg/L)

データ区分		経過日数		当 初	19時間後	42時間後	67時間後
水 試 料	ミジンコ 添加量	分画区分					
西部承水路 湖 水	5,700個	25 μ m以上		5	9.8	4.4	4.5
		1 ～25 μ m		52.8	30.5	23.3	21.2
		全 体		57.8	40.3	27.7	25.7
	1,900個	25 μ m以上		5.0	9.8	3.0	2.6
		1 ～25 μ m		52.8	36.1	28.3	25.9
		全 体		57.8	45.9	31.3	28.5
	対 照 1	25 μ m以上		5.0	10.4	5.9	7.0
		1 ～25 μ m		52.8	46.5	41.5	39.9
		全 体		57.8	56.9	47.4	46.9
	対 照 2	25 μ m以上		5.0	10.0	8.2	6.7
		1 ～25 μ m		52.8	44.9	36.1	38.8
		全 体		57.8	54.9	44.3	45.5
河 北 潟 湖 水	5,700個	25 μ m以上		2.7	6.4	5.4	1.6
		1 ～25 μ m		23.2	12.5	10.1	3.1
		全 体		25.9	18.9	15.5	4.7
	1,900個	25 μ m以上		2.7	6.7	4.6	1.4
		1 ～25 μ m		23.2	17.2	14.6	11.4
		全 体		25.9	23.9	19.2	12.8
	対 照 1	25 μ m以上		2.7	8.4	6.3	3.4
		1 ～25 μ m		23.2	25.9	24.1	24.9
		全 体		25.9	34.3	30.4	28.3
	対 照 2	25 μ m以上		2.7	7.6	6.8	1.6
		1 ～25 μ m		23.2	24.5	25.0	24.4
		全 体		25.9	32.1	31.8	26.0

表 4 水質浄化試験結果 (クロロフィル a)

(単位: mg/L)

データ区分			経過日数		当 初	19時間後	42時間後	67時間後
水 試 料	ミジンコ 添加量	分画区分						
西部承水路 湖 水	5,700個	全 体	129.0	55.0	26.9	26.1		
		25 μ m以下	125.0	47.3	23.3	21.1		
	1,900個	全 体	129.0	102.0	43.0	30.2		
		25 μ m以下	125.0	95.5	40.0	28.9		
	対照 1	全 体	129.0	129.0	126.0	128.0		
		25 μ m以下	125.0	122.8	116.0	118.0		
	対照 2	全 体	129.0	129.0	123.0	122.0		
		25 μ m以下	125.0	116.0	115.0	104.0		
	河 北 潟 湖 水	5,700個	全 体	84.0	13.9	10.1	10.0	
			25 μ m以下	79.6	11.1	8.1	7.2	
		1,900個	全 体	84.0	23.6	13.9	9.2	
			25 μ m以下	79.6	20.3	13.2	7.7	
対照 1		全 体	84.0	104.0	129.0	116.0		
		25 μ m以下	79.6	98.6	118.0	105.0		
対照 2		全 体	84.0	108.0	127.0	139.0		
		25 μ m以下	79.6	102.0	121.0	117.0		

表6 減 少 率

水 試 料	ミジンコ 添加量	分画区分	減 少 率 (%)			
			COD		クロロフィルa	
			19時間後	67時間後	19時間後	67時間後
西部承水路 湖 水	5,700個	全 体	27	29	57	80
		1 ~ 25 μ m	67	79	62	83
	1,900個	全 体	17	31	21	77
		1 ~ 25 μ m	43	74	24	77
河 北 潟 湖 水	5,700個	全 体	17	18	83	88
		1 ~ 25 μ m	65	68	86	91
	1,900個	全 体	10	17	72	89
		1 ~ 25 μ m	62	85	74	90

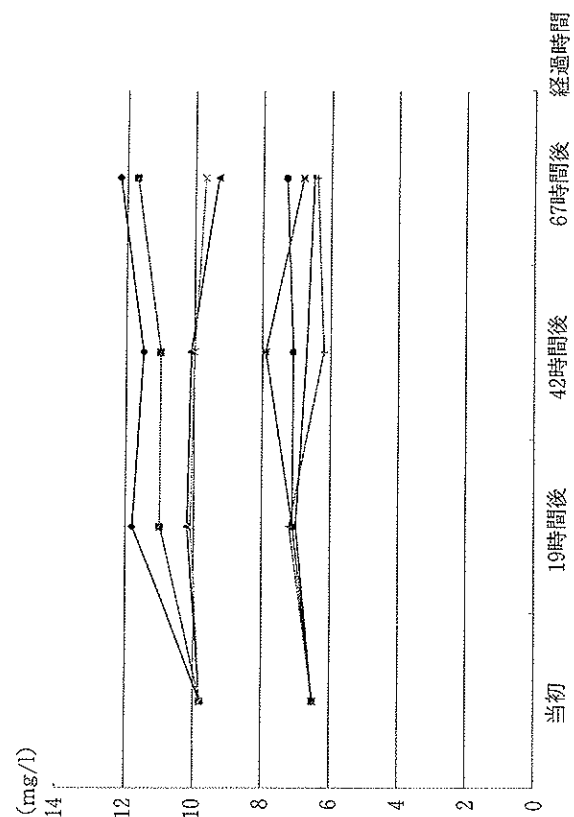


図 5 ミジンコによる COD の変化

● 西部承水路湖水 (5,700個)
 ■ 西部承水路湖水 (1,900個)
 ▲ 西部承水路湖水 (対照 1)
 ▼ 西部承水路湖水 (対照 2)
 ◆ 河北潟 (5,700個)
 ◇ 河北潟 (1,900個)
 ○ 河北潟 (対照 1)
 × 河北潟 (対照 2)

図 7 ミジンコによる COD の変化 (溶解性)

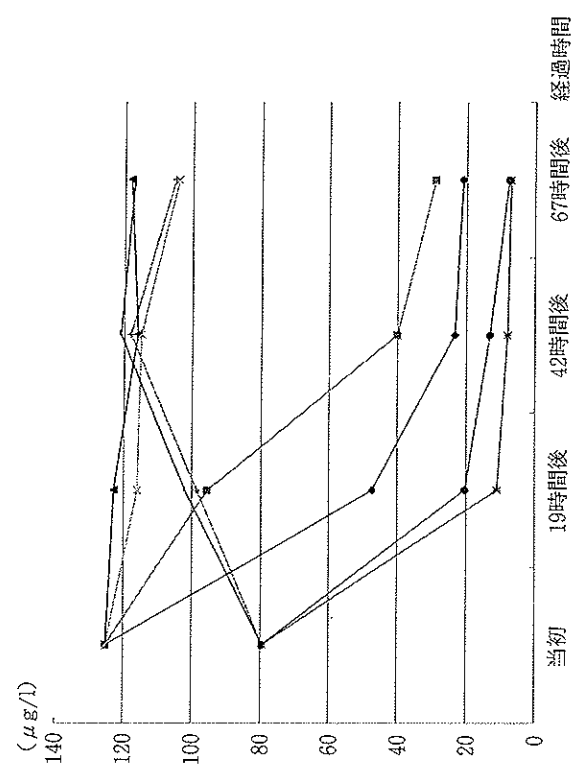


図 6 ミジンコによるクロロフィル a の変化

図 8 ミジンコによるクロロフィル a の変化 (25 μm 以下)

4 ま と め

湖水の分画試験及びタマミジンコを用いた植物プランクトンの捕食による湖水の水質浄化実験により下記のことになった。

(1) 分画試験において、クロロフィル a, SS, 総窒素及び総リンは 1~25 μm の分画でそれぞれ 77%, 73%, 55%, 73% と高い値であり、COD は 1~25 μm と 1 μm 以下 (溶存態) がほぼ同じ 43% であった。

(2) 浄化試験の結果、COD は 19 時間後に大きく減少し、67 時間後には植物プランクトンの減少に伴いほぼ横ばい状態に達した。

(3) COD は西部承水路湖水、河北潟湖水ともにタマミジンコによる浄化効果が確認され、それぞれ 29~31%, 17~18% の減少がみられた。

(4) タマミジンコ添加量の違いによる浄化効果の差は西部承水路湖水、河北潟湖水ともに、19 時間後にみられ

たが、42 時間後、67 時間後はみられなかった。

(5) COD, クロロフィル a の減少率は全体に比べ 1~25 μm の分画のほうが高かった。

(6) 溶存態 COD にはタマミジンコによる食餌効果はみられず、むしろ増加傾向がみられた。

(7) 西部承水路湖水のタマミジンコ 100 個による 1 時間あたりの食餌による COD 捕食率は 0.019 mg/L であった。

文 献

- 1) 花里孝幸：ミジンコ, p195—198, (財)名古屋大学出版会 (2000)
- 2) 花里孝幸：ミジンコはすごい, p28, (株)岩波書店 (2006)
- 3) 田中正明：日本淡水産動植物プランクトン図鑑, p 198, 名古屋大学出版会 (2002)

〔資 料〕

大気監視情報公開ホームページ監視システムの構築

—— 日本語プログラム言語での対応 ——

石川県保健環境センター環境科学部 横山 暢

キーワード：監視業務，ホームページ，なでしこ（日本語プログラム言語）

1 はじめに

石川県保健環境センター（以下、「センター」とする。）では2004年度から大気汚染状況の監視結果を速報値として県庁ホームページ（以下、「HP」とする。）に公開している。

大気汚染の緊急時の際に、毎正時の測定値がHP上で更新されないと、業務に支障をきたすことから、従来、HP上での更新が確実に行われているかどうかを職員PCで定期的に目視により確認していた。

毎正時の測定値を、ネットワークの末端から所内LANを経由し、HPを更新しているが、これまでにルータの故障・無応答などにより、予定した更新が行われない場合があった。

トラブル対応を俊敏に行うとともに、対応の遅れを可能な限り少なくするための大気監視情報公開ホームページ監視システム（以下、「監視システム」とする。）を構築したので報告する。

なお、監視システムの構築にあたっては、日本語プログラム言語「なでしこ¹⁾」（以下、「なでしこ言語」とする。）を使用した。

なでしこ言語は、独立行政法人情報処理推進機構（IPA）²⁾での未踏ソフトウェア創造事業「未踏ユース」（2004年度）で採択されたプロジェクトの一分野であり、プログラム初級者からの日本語プログラム言語でありながら、マイクロソフト社製のWindowsで動作する通常のプログラム（GUI）又はコンソールアプリケーション

（CUI）を作成できる。

2 システムの構築

稼動するシステム構成は、富士通製PC（FMV 6750-CL7s, ファイルサーバー）であり、OSとして、Windows NT4.0 WorkStation SP6（以下、「NT」とする。）を採用した。

CUIで作成したなでしこプログラムの自動実行には、NTのスケジュール自動実行機能の一つであるタスクスケジューラーを用い、1時間間隔で当該プログラムを動作させ、HP上の公開情報の更新状況を監視した。

3 プログラムの作成等

次のようにプログラムを実装した（図1）。

(1) 公開されているHPのURLからHTMLコンテンツをローカルHDDへダウンロードする。

(2) HTMLコンテンツの文字列中から、測定時刻（情報公開時刻）を取得する。

(3) 現在の時刻と、測定時刻が一致している場合は終了する。

(4) 上記で一致しない場合は、定型文の自動送信メールを担当者の携帯電話へ送る。

作成したプログラム（図2）は、日本語によるプログラム言語で記述されており、別途プログラム仕様書を作成しなくとも、日本語で定型文を書くようにプログラムを記載可能である。

1単位の作業を行う1つのプログラムであっても、

Construction of the Reporting Toolkit on the Homepage to Upload by Atmospheric Environmental Observation System. —Coding by Nihongo Program Language System—. by YOKOYAMA Mitsuru (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Reporting Every hours, Non-fixation homepage of atmospheric environmental observation, NADESICO (Nihongo Program Language System)

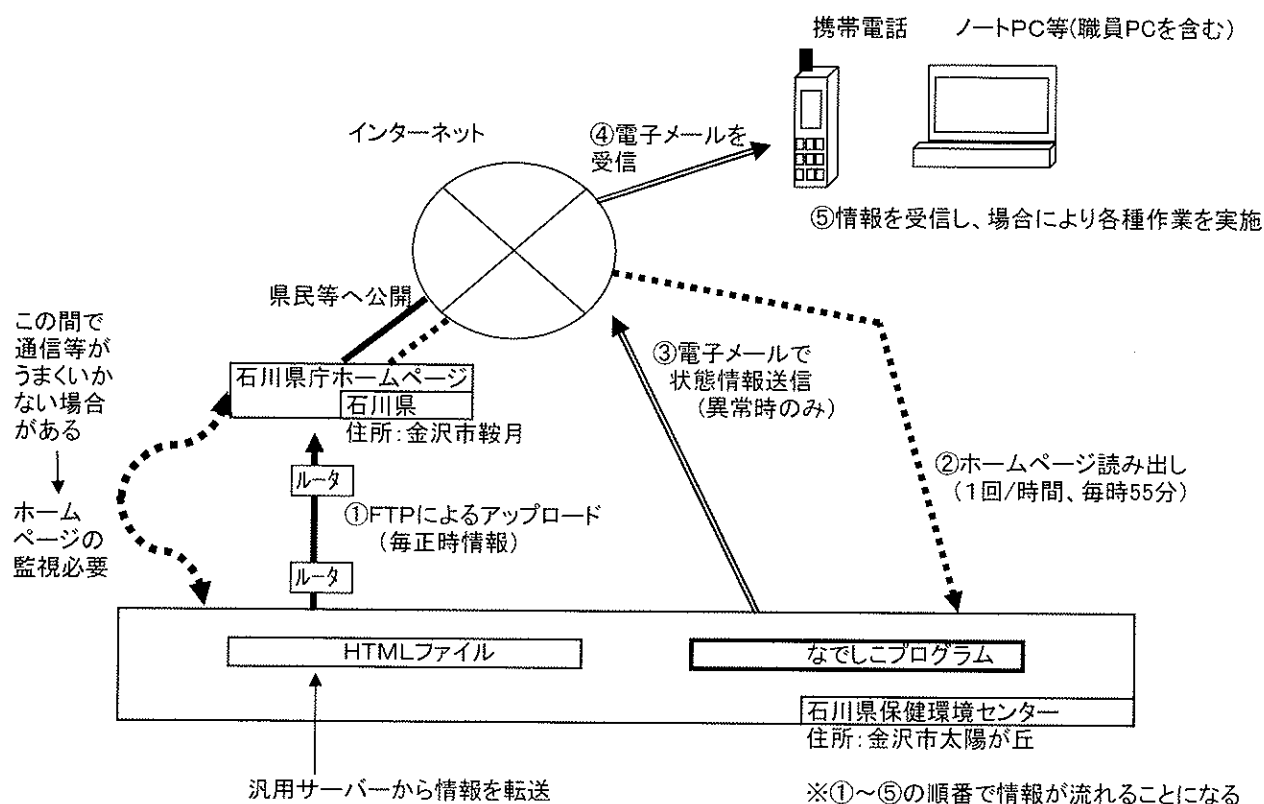


図 1 システム構成図

表 1 システム導入前後の比較

区 分	導 入 前	導 入 後
定期的な巡回 (HPでの正常公開が行われているか判定)	随時、職員が手作業で確認 (1日数回)	なし (システムが自動定期巡回)
異常時からの復旧時間	定期巡回で判明後1時間内 (通常、発生から4時間以上後)	約2時間以内

NTのスケジュール機能との組み合わせで、スケジュール運用処理(パッチ処理)を行うことが出来た。

今回は、作成したプログラムを、午前4時を除く、毎時55分に実行するようにした(1日23回実行)。

この時刻に自動実行を設定したのは、県庁サーバー上のアップロードサーバーと公開サーバーの定期的な時刻同期(1時間に1回のミラーリング)の問題があるためであった。

また、システムの安定稼動を向上させる手段として、毎週月曜日(午前4時)に、NTを再起動するようにした。

4 結果と考察

監視システムは、HP上の監視を全自動で行い、従来以上に大気監視業務を円滑に進めることが出来るようになった。

(1) ルータの故障・無応答などによる更新のトラブルについて、システムの稼動前後を比較(表1)すると、導入後については、携帯電話メールを受信した業務担当者が直ちにルータのリセットを行うことで、速やかにトラブルから復旧できるようになった。

(2) なでしこ言語は、プログラム言語についての知識があまり高くない業務担当者であっても比較的容易に習熟できる言語であり、ネットワーク(TCP/IP)に対応可能な高度な言語仕様も備えており、プログラムの追加・変更などの保守作業の簡素化に大きく貢献できると考えられる。

なお、今回の報告における所内等のネットワーク構成図等の掲載は、システムの重要性に鑑み、各種のセキュリティ上の問題を生ずるおそれがあり、詳細を掲載しない。

行番号	プログラムコード
1	日時ファイルとは文字列=今日
2	現年とは文字列=「」
3	現月とは文字列=「」
4	現日とは文字列=「」
5	現時とは文字列=「」
6	現年=日時ファイルから4文字左部分
7	現月=日時ファイルの6から2文字抜き出す
8	現日=日時ファイルから2文字右部分
9	現時=今から2文字左部分
10	日時ファイル=現年&現月&現時
11	URLの配列要素数は7
12	URL ¥ 1 =「http://www.pref.ishikawa.jp/hokan/taikikanshi/」
13	URL ¥ 2 =「http://localhost」
14	URL ¥ 3 =「http://localhost」
15	URL ¥ 4 =「http://localhost」
16	URL ¥ 5 =「http://localhost」
17	URL ¥ 6 =「http://localhost」
18	URL ¥ 7 =「http://localhost」
19	
20	実行フォルダー内のwork フォルダーに結果を格納する
21	ファイル名称=「work¥kanshi-」& 日時ファイル &「-」& 現時 &「.html」
22	
23	ループカウンタ=1
24	「対象：{URL ¥ループカウンタ}」と表示
25	始め時間=システム時間
26	URL ¥ループカウンタを、
27	ファイル名称へ、HTTP ダウンロード。
28	終わり時間=システム時間
29	実行時間=終わり時間から始め時間を引く
30	待つ秒数=2
31	秒待つ(待つ秒数)
32	「{内部ループカウンタ} 回目：{実行時間/1000} 秒かかりました。」と表示。
33	
34	時刻文字列1にファイル名称を開く
35	時刻文字列1にファイル名称を読む
36	時刻文字列順序1=時刻文字列1で1から「速報値」を文字検索
37	時刻文字列2=時刻文字列1の時刻文字列順序1から19文字抜き出す
38	時刻文字列順序2=時刻文字列2で1から「時」を文字検索
39	時刻文字列年=MID(時刻文字列2, 5, 4)
40	時刻文字列月=MID(時刻文字列2, 10, 2)
41	時刻文字列日=MID(時刻文字列2, 13, 2)
42	時刻文字列時=MID(時刻文字列2, 時刻文字列順序2-2, 2)
43	時刻文字列時=時刻文字列時の「」を「0」に置換
44	時刻文字列時=時刻文字列時の「00」を「24」に置換
45	
46	比較時刻文字列年=MID(今日, 1, 4)
47	比較時刻文字列月=MID(今日, 6, 2)
48	比較時刻文字列日=MID(今日, 9, 2)
49	比較時刻文字列時=MID(今, 1, 2)
50	比較時刻文字列時=比較時刻文字列時の「0」を「24」に置換
51	比較時刻文字列時=比較時刻文字列時の「00」を「24」に置換
52	
53	午前4時の時間帯はパスする
54	もし比較時刻文字列時が「04」ならば終わる
55	
56	結果年=比較時刻文字列年-時刻文字列年
57	結果月=比較時刻文字列月-時刻文字列月
58	結果日=比較時刻文字列日-時刻文字列日
59	結果時=比較時刻文字列時-時刻文字列時
60	
61	異常フラグ=結果年+結果月+結果日+結果時
62	
63	異常フラグで条件分岐
64	
65	「0」ならば
66	
67	「正常に稼働しています」と表示。
68	
69	違えば
70	
71	改行=CHR(13)&CHR(10)
72	
73	異常コメント1とは文字列=「県庁&センター公開HPサーバーに異常が生じています。」次の行に続く
74	「→現在、正時情報が未公開で、過去の情報が掲載されています。」&改行
75	異常コメント1=異常コメント1&「表示中：」&時刻文字列時&「時」&改行
76	異常コメント1=異常コメント1&「正常：」&比較時刻文字列時&「時」&改行
77	異常コメント1=異常コメント1&「【正常判定検証時刻】：」&今&「(.....)」&改行
78	
79	メールホストは、「172.16.9.5」
80	
81	メール差出人は「大気監視(HP 公開時刻監視サーバ)<*****@pref.ishikawa.lg.jp>」
82	メール宛先は「センターモバイル<*****@docomo.ne.jp>」
83	メールCCは「センターメールアドレス<*****@pref.ishikawa.lg.jp>」
84	メール件名は「大気監視 HP 公開サーバ状態情報管理(県庁HP公開系)」
85	
86	メール本文は「情報：{異常コメント1}」
87	
88	メール送信。
89	
90	「送信が完了しました」と表示
91	
92	終わる。

文 献

- 1) 「なでしこ」：公式 HP (平成20年3月現在 URL;http://nadesi.com/)
- 2) 独立行政法人情報処理推進機構 (IPA)：公式 HP (平成20年3月現在 URL;http://www.ipa.go.jp/)

※特定の文字列については、伏字(****)とした

〔資 料〕

石川県における地下水の水質組成について

石川県保健環境センター環境科学部 岡田真規子・牧野 雅英・梶 哲夫
山 田 肇・小西 秀則

キーワード：地下水、水質組成

1 はじめに

本県では、「石川県水質測定計画」¹⁾に従い、県内の地下水における汚染状況について毎年、概況調査を行っている。今回、平成19年度の地下水について、水質組成の解析を行ったので、その結果を報告する。

2 調査方法

2・1 調査地点

概況調査では県内を4 km メッシュに区分し、さらにこのメッシュを2 km メッシュに分割し、4 km メッシュ区画内で4分割された区画において調査井戸を選定した(図1)。なお、概況調査は各4 km メッシュ区画内を4年間で網羅して調査するサイクルを繰り返すローリング方式を用いて実施している。

2・2 調査項目

調査項目は、水温、電気伝導度、pH、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} である。

2・3 分析法

試料の分析は、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Na^+ 、 K^+ についてはイオンクロマトアナライザー(ダイオネクス製 DX-AQ)で、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} についてはICP 発光分光分析装置(パーキンエルマージャパン製 Optima 3300 XL)を用いて分析を行った。 HCO_3^- はpH4.8アルカリ度滴定法により定量した。

3 調査結果及び考察

平成19年度概況調査69井の地下水の水質分析結果を表1に示した。地下水の水質組成は、調査井戸の所在地を

管轄する保健福祉センターごとにヘキサダイアグラムとトリリニアダイアグラムを作成し、図2～5に示した。また、地下水の水質組成による分類として、トリリニアダイアグラムのなかのキーダイアグラムの領域区分を図6に示した²⁾。

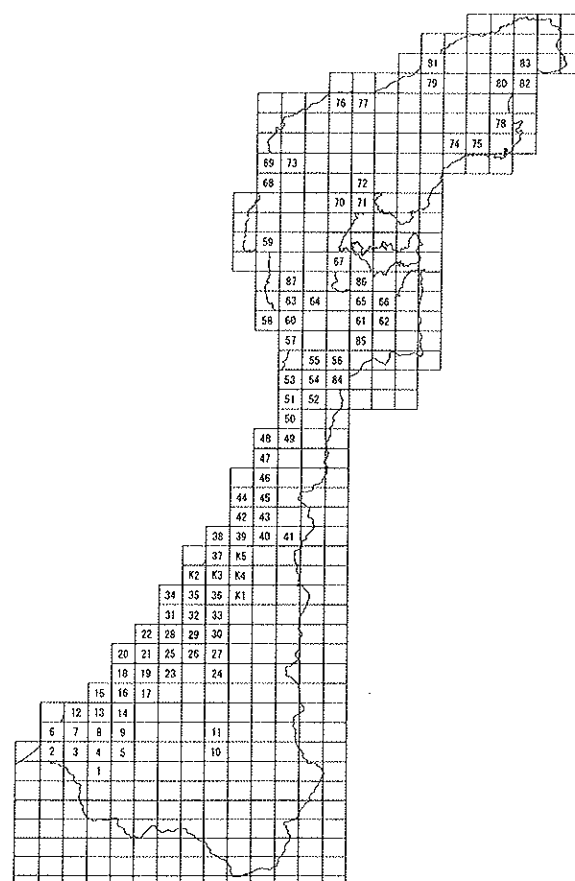


図1 概況調査図

Survey of Groundwater Quality Composition in Ishikawa Prefecture. Report of Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science. by OKADA Makiko, MAKINO Masahide, KAJI Tetuo, YAMADA Hajime, and KONISHI Hidenori (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Groundwater, Water Quality Composition

表 1 水 質 分 析 結 果

メ ッ シ ュ	保健福祉 センター	用 途	採取日	水温 (°C)	電気伝導度 (μ S/cm)	pH	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)
1	南加賀	一般飲用	7月13日	16.0	254	6.3	20.5	13.1	33.2	37.0	15.7	5.7	20.0	2.4
2	南加賀	生活用水	7月13日	17.5	161	6.3	14.4	7.5	0.83	41.9	13.2	0.9	9.4	3.5
3	南加賀	その他	7月13日	19.0	83	7.5	4.2	7.0	2.4	21.7	4.7	1.2	5.4	1.0
4	南加賀	生活用水	7月13日	17.5	116	6.9	9.8	6.2	3.7	26.6	10.9	2.9	5.3	1.1
6	南加賀	一般飲用	7月13日	17.0	112	6.6	16.2	6.1	0.53	18.8	10.9	1.7	1.4	3.3
7	南加賀	その他	7月13日	18.0	477	6.6	25.1	—	0.0	130.3	31.4	2.4	23.3	9.6
8	南加賀	一般飲用	7月13日	16.0	140	5.9	12.1	10.9	1.7	285.8	14.4	8.1	1.9	2.1
9	南加賀	その他	7月19日	26.0	53	5.7	8.7	2.2	0.0	6.4	6.7	0.7	0.6	0.4
12	南加賀	生活用水	7月13日	19.0	156	5.6	16.3	13.9	21.7	9.1	12.2	1.4	4.6	4.5
13	南加賀	生活用水	7月13日	18.0	440	7.3	20.1	0.0	0.0	187.3	29.6	9.0	15.7	24.8
14	南加賀	生活用水	7月19日	18.5	173	5.8	13.9	6.1	35.1	16.1	18.3	3.7	3.4	3.5
15	南加賀	その他	7月19日	18.0	176	6.0	14.4	17.8	4.7	33.5	14.0	4.2	7.6	3.9
16	南加賀	生活用水	7月19日	16.8	266	5.3	16.4	43.6	45.6	5.3	9.3	1.5	10.0	15.8
17	南加賀	生活用水	7月20日	15.5	140	5.9	9.2	15.6	9.9	19.4	12.9	3.9	6.0	2.0
18	南加賀	生活用水	7月20日	18.0	449	6.8	23.7	0.0	0.0	174.7	33.8	7.7	26.7	15.7
19	南加賀	その他	7月20日	18.0	925	7.1	114.3	32.4	0.0	223.7	149	12.7	4.5	6.4
21	南加賀	工業用水	7月18日	21.0	218	8.1	7.3	5.4	0.0	92.8	14.9	1.8	11.7	9.6
22	南加賀	一般飲用	7月17日	15.5	156	6.8	8.9	13.7	3.1	41.6	7.2	0.7	14.2	3.1
23	南加賀	生活用水	7月20日	18.8	102	5.8	8.5	10.2	4.4	14.4	8.4	2.6	4.0	2.0
24	石川中央	生活用水	7月26日	24.0	101	6.0	5.8	14.2	2.5	19.0	6.2	1.6	6.5	1.7
25	南加賀	一般飲用	7月17日	15.0	164	6.3	8.4	14.4	4.9	44.3	8.6	0.9	14.5	2.8
26	南加賀	その他	7月17日	18.0	155	6.4	10.8	8.9	5.9	39.3	10.1	1.3	11.7	2.6
27	石川中央	生活用水	7月26日	19.5	230	6.8	8.4	13.3	—	79.8	16.5	0.7	19.1	4.2
28	石川中央	一般飲用	7月19日	14.0	163	6.5	26.4	49.6	2.2	58.5	7.5	0.8	14.7	3.7
29	石川中央	一般飲用	7月26日	16.5	266	6.4	13.7	20.4	17.2	65.8	11.1	1.5	27.9	5.4
31	石川中央	一般飲用	7月19日	14.5	193	6.2	29.6	58.8	3.8	51.2	7.9	0.9	19.5	4.1
32	石川中央	生活用水	7月19日	15.3	260	6.3	11.6	17.1	7.8	80.5	10.3	1.2	27.3	6.6
35	石川中央	一般飲用	7月19日	19.5	243	6.4	10.2	15.8	7.1	77.3	10.6	1.2	23.8	6.3
36	石川中央	一般飲用・生活・工業用水	7月25日	18.0	186	6.2	12.2	17.8	4.3	43.5	11.9	1.5	14.1	4.1
38	石川中央	生活用水	7月26日	16.5	242	6.8	20.8	13.9	21.1	48.3	17.8	5.3	4.8	12.2
40	石川中央	工業用水	7月17日	15.2	523	7.6	13.7	109.4	—	124.2	23.8	6.0	44.4	18.8
42	石川中央	一般飲用	7月26日	16.5	223	6.9	17.5	25.9	24.2	23.5	13.7	4.2	4.0	11.8
43	石川中央	一般飲用	7月17日	15.5	236	6.0	16.9	31.6	4.8	49.9	10.7	4.5	15.7	8.0
44	石川中央	一般飲用	7月17日	22.5	259	7.1	20.1	28.0	25.5	36.2	14.6	4.6	5.0	14.9
45	石川中央	一般飲用	7月17日	14.8	137	6.4	16.8	2.0	0.76	34.7	16.6	2.7	3.9	1.7
46	石川中央	一般飲用	7月17日	15.5	142	5.9	16.6	12.6	6.0	16.7	12.2	6.7	4.0	1.9
47	石川中央	工業用水	7月17日	15.5	170	6.4	17.8	8.5	6.3	37.2	16.9	1.6	5.3	4.4
48	能登中部	不明	7月12日	16.0	244	6.4	27.9	23.8	14.7	33.0	22.4	2.1	6.2	8.2
49	能登中部	生活用水	7月11日	16.0	151	7.0	9.3	9.4	2.5	45.0	9.3	0.8	12.2	2.5
50	能登中部	一般飲用	7月11日	16.8	222	7.5	21.4	3.3	0.0	71.7	20.2	2.5	13.3	4.2
51	能登中部	一般飲用	7月13日	19.0	180	7.3	26.0	7.6	3.3	32.9	21.0	1.1	4.3	3.8
53	能登中部	一般飲用	7月13日	16.2	361	7.6	27.4	14.0	0.33	116.5	33.2	5.9	20.1	9.1
54	能登中部	その他	7月13日	16.0	279	6.8	16.4	9.8	0.0	86.1	21.2	1.4	7.8	17.6
55	能登中部	一般飲用	7月19日	17.8	187	6.1	13.2	18.3	3.0	44.4	13.1	4.1	8.7	6.0
56	能登中部	一般飲用	7月19日	17.0	146	7.8	17.6	10.9	10.6	14.0	12.6	4.4	4.9	2.8
59	能登中部	一般飲用	7月24日	20.0	339	6.7	17.0	9.5	9.0	115.1	11.1	8.6	41.0	3.3
60	能登中部	生活用水	7月11日	14.0	155	6.2	24.6	2.7	0.43	27.5	20.1	1.3	4.0	1.1
61	能登中部	一般飲用・工業用水	7月19日	15.0	204	7.8	9.8	2.7	0.0	79.9	11.3	2.2	22.9	1.9
63	能登中部	生活用水	7月11日	16.0	72	5.4	10.6	4.1	0.0	6.0	7.3	2.0	0.7	0.7
64	能登中部	生活用水	7月11日	20.0	181	6.2	24.7	14.3	1.5	26.7	18.9	3.5	6.0	2.9
65	能登中部	その他	7月19日	13.5	207	7.8	12.3	3.1	0.0	76.9	13.9	4.1	12.9	6.5
66	能登中部	工業用水	7月19日	17.5	271	6.0	12.1	7.1	1.7	105.6	12.3	2.5	30.6	5.2
67	能登中部	生活用水	7月19日	16.0	276	6.7	21.9	10.5	17.3	59.8	19.4	4.3	11.3	8.6
70	能登北部	一般飲用	7月5日	10.5	174	6.8	13.1	2.0	0.90	60.7	12.6	3.6	7.7	5.9
71	能登北部	一般飲用	7月5日	15.2	202	5.9	31.7	10.9	1.2	27.9	23.0	1.6	4.8	4.0
72	能登北部	生活用水	7月5日	20.5	70	6.1	5.0	5.2	1.4	16.5	4.9	1.0	2.7	0.9
73	能登北部	生活用水	7月5日	17.5	224	6.6	14.6	10.4	0.03	71.8	21.4	1.7	13.3	3.5
74	能登北部	一般飲用	7月3日	16.7	291	9.3	10.9	4.3	0.0	117.0	57.5	1.8	0.0	0.0
76	能登北部	一般飲用	7月6日	16.0	312	8.7	23.4	15.7	0.0	98.1	53.5	2.8	3.5	2.1
77	能登北部	その他	7月6日	13.8	156	7.8	20.3	4.4	0.0	37.5	21.9	1.8	3.6	1.0
78	能登北部	その他	7月3日	18.0	100	5.6	12.8	10.4	0.43	9.5	9.7	1.8	1.7	1.4
79	能登北部	生活用水	7月6日	15.8	281	6.5	13.1	32.1	9.2	66.0	31.0	4.7	11.9	5.0
80	能登北部	生活用水	7月3日	15.2	213	6.5	13.9	8.2	1.1	64.3	19.3	10.6	7.2	3.6
81	能登北部	生活用水	7月6日	15.8	193	6.0	23.8	14.6	13.2	17.5	17.7	6.6	5.7	3.1
83	能登北部	一般飲用	7月3日	14.2	324	8.2	14.3	16.7	34.9	79.2	12.0	7.5	29.9	6.9
84	能登中部	水道水源	7月19日	15.5	84	6.3	12.0	4.9	3.1	11.5	10.5	0.7	1.4	1.3
85	能登中部	一般飲用	7月19日	21.5	185	6.8	10.6	16.7	13.4	32.1	9.7	1.5	12.8	4.8
86	能登中部	工業用水	7月19日	21.0	2,320	8.9	511.0	93.6	0.0	147.8	364	29.3	13.4	17.3
87	能登中部	生活用水	7月11日	14.5	201	6.2	21.4	14.2	0.0	44.1	31.2	5.6	1.0	1.2

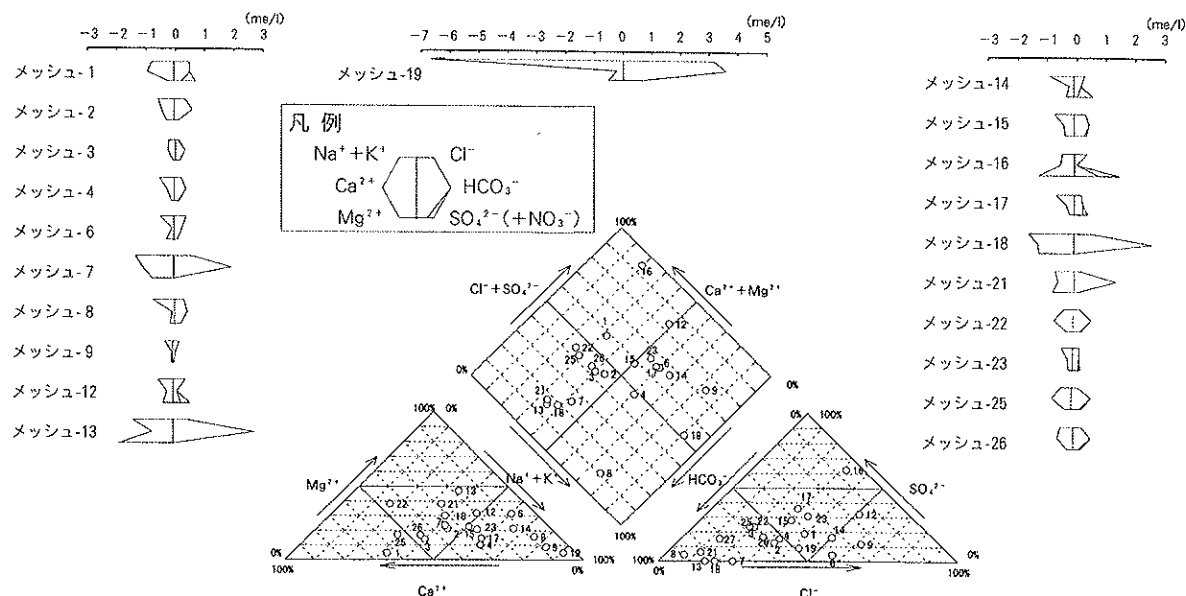


図 2 南加賀保健福祉センター管轄地域内の地下水の水質組成

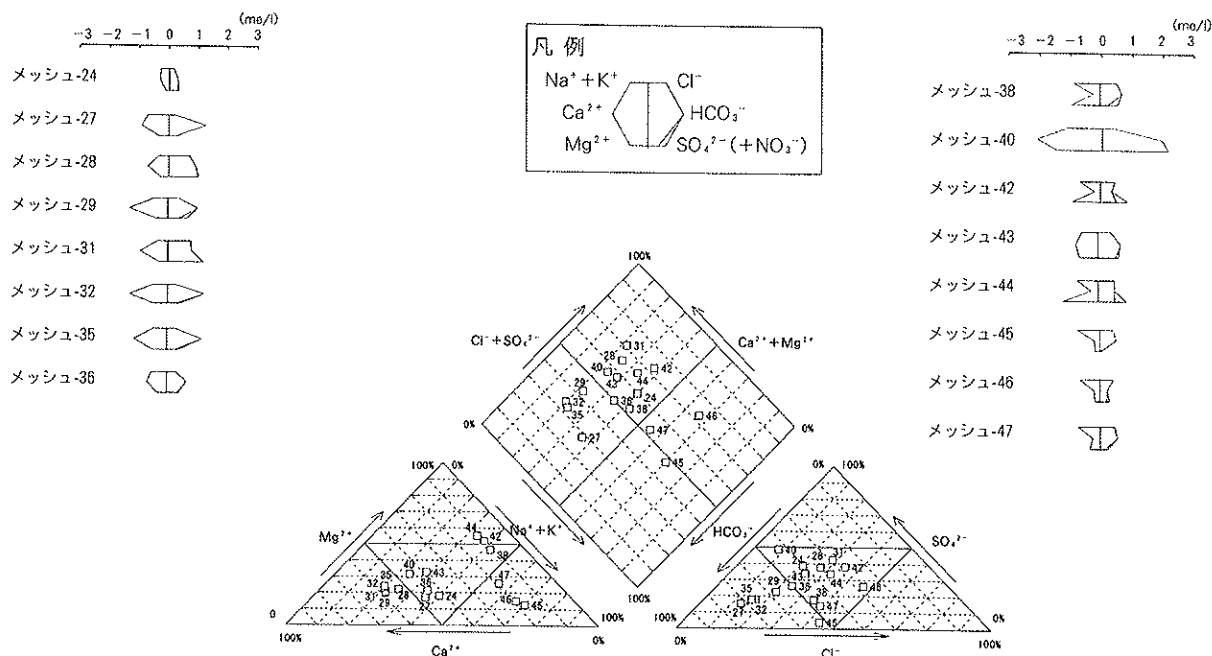


図 3 石川中央保健福祉センター管轄地域内の地下水の水質組成

3・1 南加賀保健福祉センター管轄地域内の地下水の水質組成

水温は15.0～26.0℃、電気伝導度は53～925 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲を示した。pHは5.3～8.1の範囲で、21井中pH>7の4井以外は弱酸性を示した。

図2、図6より、水質組成は主に $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 型とNaCl型が多かった。NaCl型が多い理由として、海水または泉質がナトリウム塩化物泉である近隣の温泉水

の浸入等が考えられる。管轄地域内の地下水中最も溶存成分が多く、電気伝導度が925 $\mu\text{S}/\text{cm}$ を示すメッシュ-19の井戸の水質組成は、 Cl^- を多く含む NaHCO_3 型であった。

3・2 石川中央保健福祉センター管轄地域内の地下水の水質組成

水温は14.0～24.0℃、電気伝導度は101～523 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲を示した。pHは5.9～7.6の範囲で、16井中pH>7

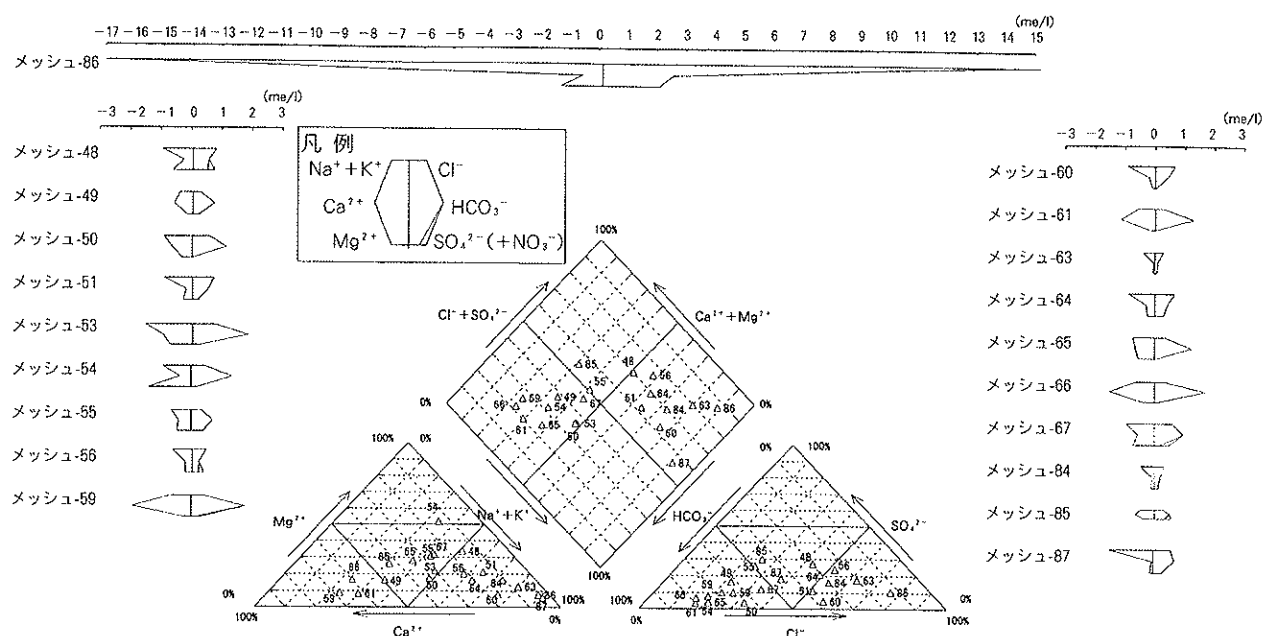


図4 能登中部保健福祉センター管轄地域内の地下水の水質組成

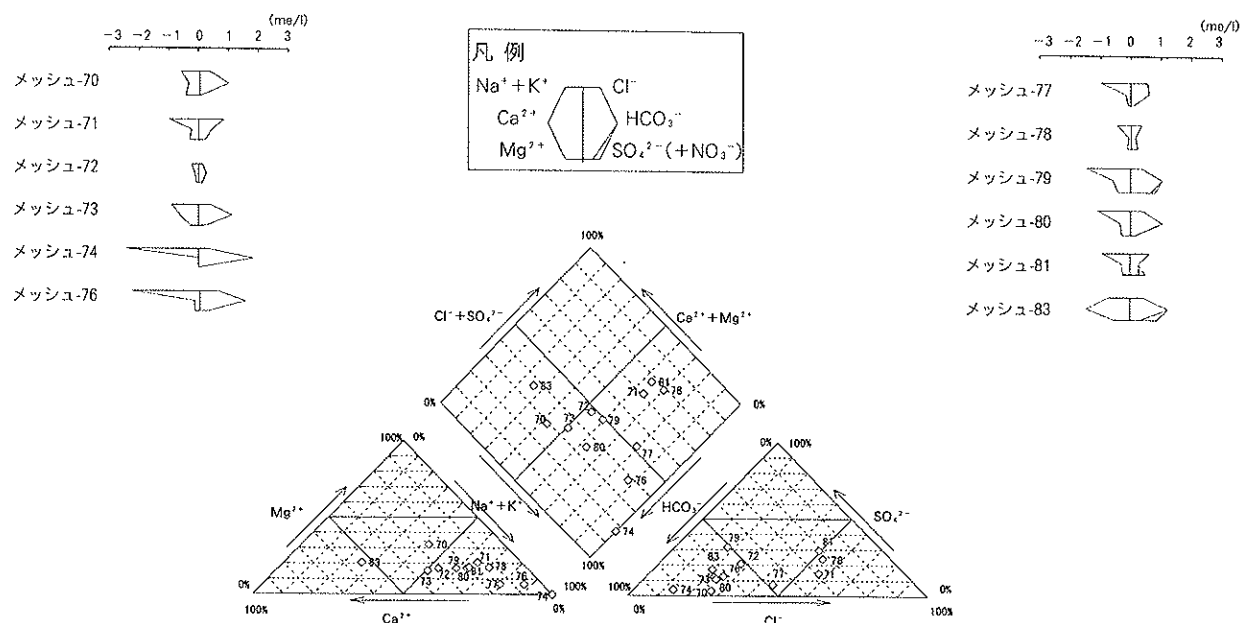


図5 能登北部保健福祉センター管轄地域内の地下水の水質組成

の2井以外は弱酸性を示した。

図3、図6より、水質組成は主に中間的組成の淡水であった。NaCl型であるメッシュ-46の井戸については、近隣の海水の浸入等があると考えられる。

3・3 能登中部保健福祉センター管轄地域内の地下水の水質組成

水温は13.5～21.5℃、電気伝導度は72～2320 μS/cmの範囲を示した。pHは5.4～8.9の範囲で、20井中pH>7

が8井で弱アルカリ性、pH<7が12井で弱酸性を示した。

図4、図6より、水質組成は主にCa(HCO₃)₂型とNaCl型が多く、南加賀保健福祉センター管轄地域内の水質組成と同様の傾向があった。メッシュ-86の井戸は、電気伝導度が調査69井戸中最も高い2320 μS/cm、またpHは8.9でアルカリ性を示し、溶存成分量も多く、NaCl型である。

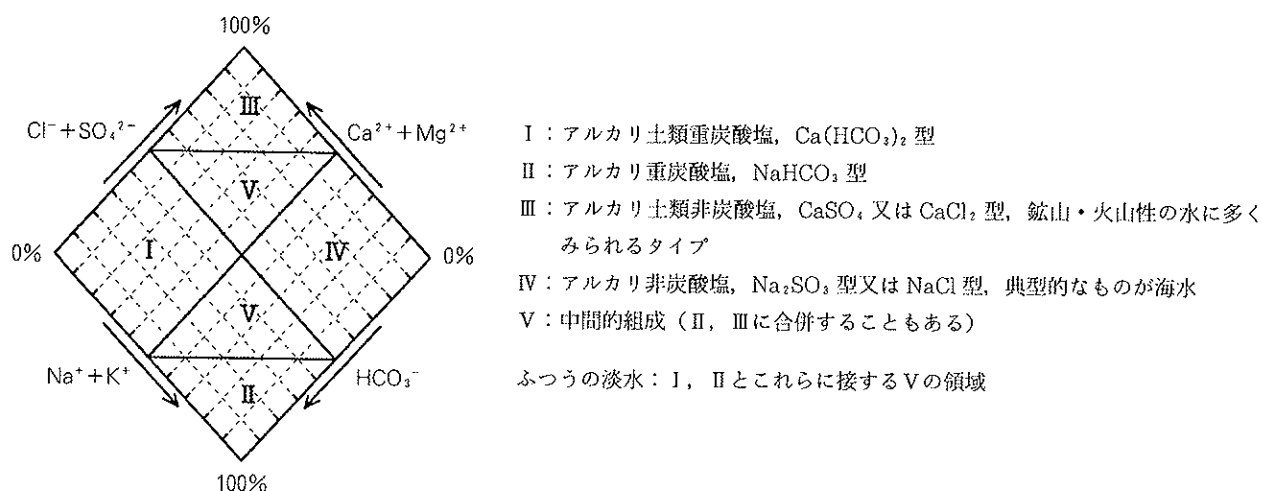


図 6 キーダイアグラムの領域区分

3・4 能登北部保健福祉センター管轄地域内の地下水の水質組成

水質組成を図5に示した。

水温は, $10.5 \sim 20.5^\circ\text{C}$, 電気伝導度は, $70 \sim 324 \mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲を示した。pH は, $5.6 \sim 9.3$ の範囲で12井中 pH > 7 の4井以外は弱酸性を示した。

図5, 図6より, 水質組成は $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 型, NaHCO_3 型, NaCl 型, 中間的組成とばらつきがみられた。メッシュ-74の井戸は pH が9.3で, 調査69井中最も高いアルカリ性を示し, NaHCO_3 型であった。

4 ま と め

平成19年度概況調査における地下水水質分析の結果, 水温は $10.5 \sim 26^\circ\text{C}$ の範囲で, 電気伝導度が特に高いメッシュ-19, 86の井戸を除くと $53 \sim 523 \mu\text{S}/\text{cm}$ 範囲であった。pH は $5.3 \sim 9.3$ の範囲で, 69井中 pH > 7 が18井で弱

アルカリ性, pH < 7 が51井で弱酸性を示した。pH > 7 の弱アルカリ性の地下水は, 能登中部保健福祉センター管轄地域内の地下水に多くみられた。水質組成は, 淡水の $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 型と中間的組成以外に NaCl 型も多くみられた。特に NaCl 型は, 南加賀保健福祉センターと能登中部保健福祉センター管轄地域内の地下水に多くみられた。これは海水または泉質がナトリウム塩化物泉である近隣の温泉水の地下水への浸入等が起因しているものと考えられる。

文 献

- 1) 石川県: 平成19年度水質測定計画, p30—35 (2007)
- 2) 地下水ハンドブック編集委員会: 地下水ハンドブック, p357—368, 株式会社 建設産業調査会, 東京 (1980)

〔資 料〕

環境試料中のポリ塩化ビフェニル全異性体の分析方法

石川県保健環境センター環境科学部 野口 邦雅・岡 秀雄・清水 隆二
塚 林 裕・蔵本 和夫

キーワード：ポリ塩化ビフェニル，内分泌かく乱化学物質，微量分析，河川水，底質，水生植物

1 はじめに

ポリ塩化ビフェニル（以下「PCBs」という。）は209種類の異性体からなるが，GC/ECD法を使用する従来の公定分析法^{1)~2)}では個々の異性体濃度を分離・定量することはできない。しかしながら，2000年1月にダイオキシン類対策特別措置法が施行されPCBs12異性体が定量されるようになり，また，2001年5月にPOPs条約が採択されるなど，PCBs全異性体の精密分析が必要となってきている。この流れの中で，ここ数年環境試料中のPCBs全異性体を分離・定量した報告^{3)~5)}が見られるようになった。

当センターでは平成18年度から平成20年度にかけて，「河川における化学物質の動態把握と生物への移行性に関する研究」を実施している。この研究は内分泌かく乱作用が指摘されているPCBs等について，河川下流域における残存実態や水生植物などの環境媒体への移行性等を調査するものである。

今回，高分解能ガスクロマトグラフ／質量分析計を用いた環境試料（河川水，底質及び水生植物）中のPCBs全異性体の分析方法について検討したので報告する。

2 試験方法

2・1 試料

分析の対象としたのは，河川水，底質及び水生植物である。河川水及び底質は金沢市内を流れる犀川及びその支流で採取した。水生植物も同じ地点の水辺に生息するヨシ，ガマ及びススキを採取した。

2・2 標準品及び試薬

(1) 標準品

全PCBsの検量線作成用標準溶液，クリーンアップスパイク溶液及びシリンジスパイク溶液は関東化学株式会社製を用いた。

(2) 試薬

トルエン，ヘキサン，アセトン，ジクロロメタン，デカン，ジメチルスルホキシド（以下「DMSO」とする。），44%硫酸シリカゲル，10%硝酸銀シリカゲル，硫酸ナトリウム及び還元銅（粒状）はダイオキシン類分析用を，硫酸は試薬特級を，塩化ナトリウムはフタル酸エステル試験用を使用した。

2・3 試薬等の調製

塩化ナトリウムはマッフル炉で600°C，15時間加熱処理を行った。

5%含水10%硝酸銀シリカゲルは，300mL共栓付き三角フラスコに10%硝酸銀シリカゲル50gを入れ，精製水2.6gを添加し，3時間振とうし，調製したものを使用した。

精製水は精製した超純水を活性炭フィルターに通して調製したものを使用した。

多層シリカゲルカラムは，内径10mmカラム長300mmのクロマトグラフ管に，硫酸ナトリウム0.9g，44%硫酸シリカゲル2g，硫酸ナトリウム0.9g，5%含水10%硝酸銀シリカゲル2g，硫酸ナトリウム0.9gを順次充てんし，予めヘキサン200mLを流下して洗浄し，調製したものを使用した。

Analytical Method of all the Isomers of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Environmental Samples. by NOGUCHI Kunimasa, OKA Hideo, SHIMIZU Ryuji, TSUKABAYASHI Hiro and KURAMOTO Kazuo (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Polychlorinated biphenyl, Endocrine disrupter, Microanalysis, River water, Sediment, Hydrophyte

2・4 ろ紙

ガラス繊維ろ紙は保留粒子径 $1\mu\text{m}$ 、外径 150mm のものを、ガラス繊維円筒ろ紙は保留粒子径 $1\mu\text{m}$ 、外径 40mm 、長さ 150mm のものをを用いた。いずれも、使用前にマッフル炉で 400°C 、48時間加熱処理したものを使用した。

2・5 測定機器及び測定条件

高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計：

- ・高分解能 GC：HP-6890 (Agilent 社製)

カラム：キャピラリーカラム (長さ 60m 、内径 0.25mm 、膜厚 $0.15\mu\text{m}$ 、HT8-PCB (SGE 製))

カラム温度条件： 100°C (1.5min) $\rightarrow 25^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 180^\circ\text{C} \rightarrow 2^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 280^\circ\text{C}$ (6min)

注入方法：スプリットレス 注入量： $1\mu\text{L}$

キャリアガス：ヘリウム

カラム流量： $1.3\text{mL}/\text{min}$

GC 注入口温度： 280°C

- ・高分解能 MS：JMS MS-700D (日本電子株式会社製)

イオン源温度： 300°C イオン化電圧： 38eV

質量幅： 300ppm イオン化法：EI

制御幅：Electric Field 加速電圧： 10.0kV

スイッチング時間： 50ミリ秒

イオン化電流： $500\mu\text{A}$

質量調製方法：Lock & Check Method

分解能： $10,000$ 以上

SIM 検出法：Fix

ロックマス設定質量数：

230.9856 (1～3 塩素化物定量用)

330.9792 (4～5 塩素化物定量用)

380.9760 (6～8 塩素化物定量用)

492.9697 (9～10 塩素化物定量用)

質量校正用標準物質：PFK

PCBs 測定の設定質量数：既報⁶⁾によった。

2・6 試験方法

(1) 試験溶液の調製

ア 河川水

試験溶液は「工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法」(JIS K 0312 (2005)) 及び「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (水質、底質、水生生物)」(平成10年10月：環境庁水質保全局水質管理課)を参考に調製した。調製フローを図1に示す。

試料 1.5L にクリーンアップスパイク溶液 $5\mu\text{L}$ を添加した。試料をガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ液は塩化ナトリウム 45g を添加後、ヘキサンで3回振とう抽出した。ガラス繊維ろ紙上の残留物はトルエンと水分分離装置付ソックスレーを用いて24時間ソックスレー抽出をした。各抽出液を合わせ、ヘキサンに転溶し、ロータリーエバポレーター (以下「RE」とする。)で 1mL に濃縮した後、多層シリカゲルカラムに添加し、ヘキサン 200mL で展開した。溶出液をトルエンに転溶し、デカン $20\mu\text{L}$ を添加後、REで濃縮し、濃縮液をバイアル用 $100\mu\text{L}$ 不活性化ガラスインサートに入れ、約 $10\mu\text{L}$ になるまで自然濃縮した。シリンジスパイク溶液 $5\mu\text{L}$ を添加し、デカンで $20\mu\text{L}$ に定容した。

イ 底質

試験溶液は「ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル」(平成20年3月：環境省水・大気環境局水環境課)を参考に調製した。調製フローを図2に示す。

湿泥試料 (乾燥重量 10g 相当) をガラス繊維円筒ろ紙にはかり取り、水分分離装置付ソックスレーを用いてトルエンで24時間ソックスレー抽出を行った。抽出液をREで 1mL に濃縮し、ヘキサンで 10mL に定容し、粗抽出液を調製した。 300mL 分液ロートにこの粗抽出液 5mL を分取し、ヘキサン 50mL 、クリーンアップスパイク溶液 $10\mu\text{L}$ を添加し、硫酸処理を行った。ヘキサン層を精製水で洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水後、REで 1mL に濃縮した。濃縮液に還元銅を銅の着色が収まるまで添加した後、多層シリカゲルカラムに添加し、ヘキサン 200mL で展開した。溶出液をトルエンに転溶し、デカン $40\mu\text{L}$ を添加後、REで濃縮し、濃縮液をバイアル用インサートに入れ、約 $20\mu\text{L}$ に自然濃縮した。シリン

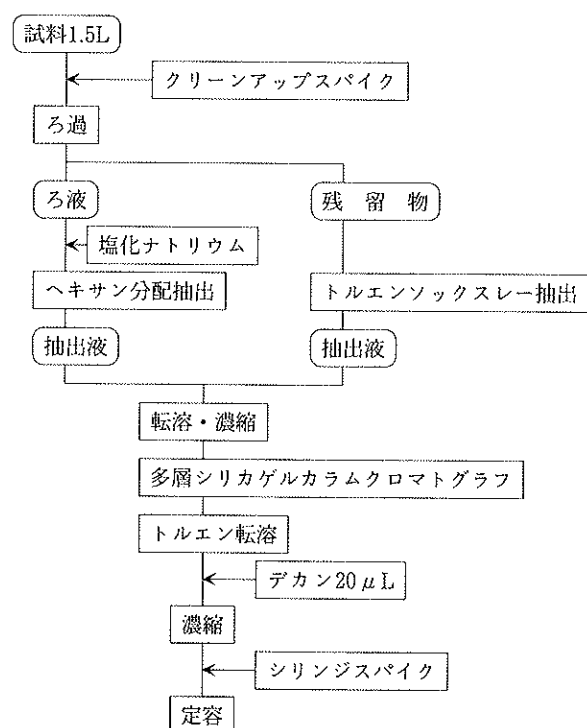


図1 試験溶液の調製フロー (河川水)

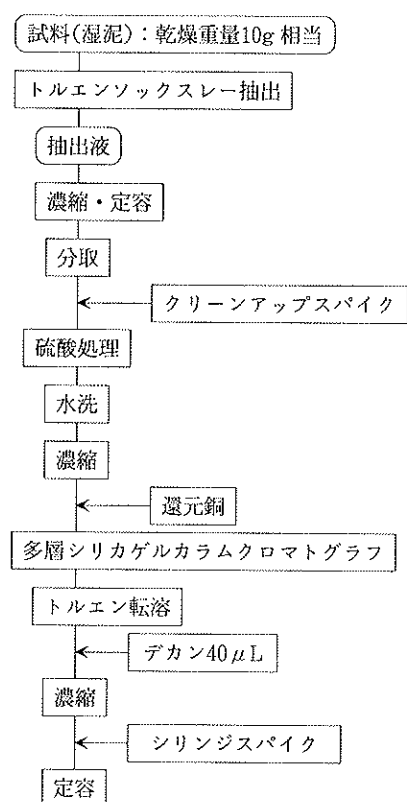


図2 試験溶液の調製フロー(底質)

ジスパイク原液10 μ L を添加し、デカンで40 μ L に定容した。

ウ 水生植物

試験溶液の調製フローを図3に示す。

試料を約5 mm 程度にステンレス製はさみで裁断した。裁断した試料をマルチブレンダーミル BLAS-501 (株式会社日本精機製作所製) を使用して粉碎し、均一化した。裁断した試料または粉碎した試料(乾燥重量5 g 相当)をガラス繊維円筒ろ紙にはかり取り、水分分離装置付ソックスレーを用いてトルエンで24時間ソックスレー抽出をした。抽出液をREで1 mL に濃縮し、ヘキサンで10 mL に定容し、粗抽出液を調製した。300 mL 分液ロートに粗抽出液5 mL を分取し、ヘキサン50 mL, クリーンアップスパイク原液5 μ L を添加し、硫酸処理を行った。ヘキサン層を精製水で洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水後、REで1 mL に濃縮した。300 mL 分液ロートにヘキサン飽和のDMSO 20 mL, ヘキサン10 mL 及び濃縮液を移し入れ、30分振とうし、1時間静置した。このDMSOによる振とう抽出を4回繰り返した。300 mL 分液ロートにDMSO層及び精製水100 mL を入れ、発熱を冷ました後、ヘキサン70 mL を入れ、30分振とうし、1時間静置した。このヘキサンによる振とう抽出を3回行い、ヘキサン抽出液をREで1 mL に濃縮した。濃縮

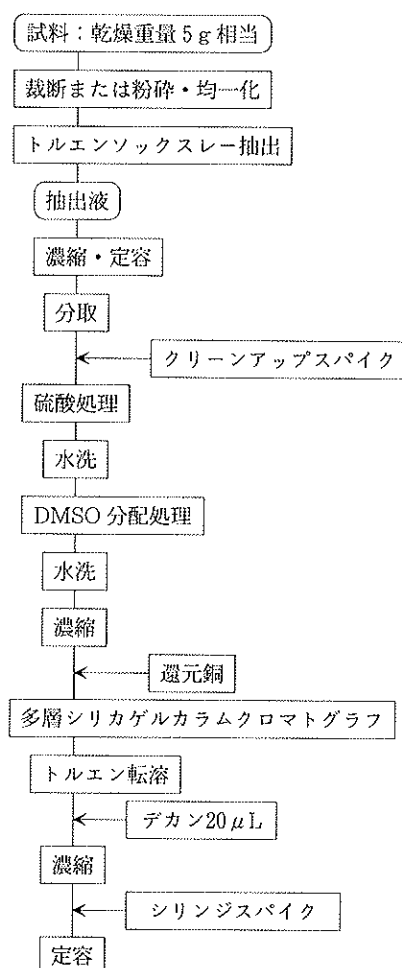


図3 試験溶液の調製フロー(水生植物)

液に還元銅を銅の着色が収まるまで添加した後、多層シリカゲルカラムに添加し、ヘキサン200 mL で展開した。溶出液をトルエンに転溶し、デカン20 μ L を添加後、REで約20 μ L に濃縮した。濃縮液をバイアル用インサートに入れ、約10 μ L に自然濃縮した。シリンジスパイク原液5 μ L を添加し、デカンで20 μ L に定容した。

3 結果と考察

3・1 多層シリカゲルカラムの検討

既報⁶⁾では「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」(平成12年1月:環境省水質保全局土壌農薬課)に準じた多層シリカゲルカラムを用いた場合、1塩素化物はシリカゲルに吸着し、ヘキサンでは溶出しないことが報告されている。また、1塩素化物は硝酸銀シリカゲルに吸着されているとの報告⁷⁾がある。

そこで、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質, 底質, 水生生物)」に準じて、硝酸銀シリカゲルに精製水を加え、活性を低下させて使用した。硫酸ナトリウム0.9g, 調製した5%含水10%硝酸銀シリカ

ゲルを2g, 硫酸ナトリウム0.9gをクロマトグラフ管に順次充てんし, クリーンアップスパイクを添加後, ヘキサン50mLで展開したところ, 1塩素化物のクリーンアップスパイク回収率は90%であった。今回の試験溶液の調製に5%含水10%硝酸銀シリカゲルが使用可能であると確認された。

なお, 今回試験溶液の調製で使用した多層シリカゲルカラムは, 1塩素化物の回収率を上げるため, 2%水酸化カリウムシリカゲル及び22%硫酸シリカゲルを省き, 44%硫酸シリカゲル及び5%含水10%硝酸銀シリカゲルを各2g充てんすることとした。

3・2 水生植物の測定方法の検討

(1) 試料の調製方法の検討

約5mm程度に裁断した試料とマルチブレンダーミルで粉碎した試料について比較検討した。

トルエン・ソックスレー抽出において, 24時間抽出後にソックスレー部を確認したところ, 粉碎した試料については, 試料の着色成分の抽出が続いていたことから, PCBsの抽出も十分ではないと思われた。このため, 24時間抽出後の試料について別途2時間ソックスレー抽出操作を実施した。それぞれ操作した試料の測定結果を表1に示す。

裁断した試料は概ね24時間で抽出されていると思われるが, 粉碎した試料は24時間では抽出時間が足りない結果となった。表面積の拡大により再吸着しやすくなることが考えられるため, 粉碎する粒径等の条件を検討する

表1 水生植物の調製方法による比較

	濃 度 (pg/g-dry)	
	0-24h 抽出	24-26h 抽出
裁断した試料	390	4.0
粉碎した試料	250	22

試料はススキ

表2 検出下限値及び定量下限値

	水 質 (pg/L)		底質, 水生植物 (pg/g-dry)	
	検出下限値	定量下限値	検出下限値	定量下限値
1 塩素化物の総量	0.1 (0.1)	0.4(0.4)	0.08(0.2)	0.3(0.6)
2 塩素化物の総量	0.2 (0.3)	0.6(0.9)	0.1 (0.2)	0.4(0.6)
3 塩素化物の総量	0.1 (0.3)	0.5(0.9)	0.08(0.1)	0.3(0.4)
4 塩素化物の総量	0.08(0.3)	0.3(0.8)	0.05(0.08)	0.2(0.2)
5 塩素化物の総量	0.09(0.1)	0.3(0.3)	0.05(0.09)	0.2(0.3)
6 塩素化物の総量	0.1 (0.1)	0.4(0.4)	0.08(0.09)	0.3(0.3)
7 塩素化物の総量	0.1 (0.3)	0.5(1.0)	0.09(0.09)	0.3(0.3)
8 塩素化物の総量	0.4 (0.1)	1.3(0.3)	0.2 (0.05)	0.8(0.2)
9 塩素化物の総量	0.3 (0.5)	1.1(1.6)	0.2 (0.2)	0.7(0.7)
10 塩素化物	0.2 (0.7)	0.8(2.0)	0.1 (0.2)	0.5(0.5)

括弧内の数字は, 環境省が実施した「平成18年度化学物質環境実態調査」の値

必要があると考えられる。

(2) DMSO 分配処理の導入

今回使用したいずれの水生植物とも, 底質の試験溶液調製方法に準じて調製した場合, クリーンアップが十分に行われず, 最終検液において白色の固体が析出した。今回使用した試料には数パーセントの脂肪分が含まれていることから, 白色の固体は脂肪分と思われる。この白色固体を除去する方法を検討した結果, DMSO 分配処理を行うことで除去することができた。

3・3 検出・定量下限値及び内標準物質の回収率

検出下限値及び定量下限値を表2に示す。いずれも環境省が実施した「平成18年度化学物質環境実態調査」とほぼ同等であった。

内標準物質の回収率を表3に示す。河川水, 底質及び水生植物とも平均値は50%以上であった。2塩素化物～9塩素化物については75%以上と良好な回収率であった。水生植物については10塩素化物の回収率が低かったが, これはDMSO 分配処理を実施した他の報告^{6), 8) - 10)}と同じ傾向であり, DMSO 分配処理時の損失と考えられる。

3・4 測定結果

測定結果を表4に示す。

河川水は6塩素化物の濃度が最も高く, 4塩素化物から7塩素化物が高い値を示している。底質は5塩素化物の濃度が最も高く, 3塩素化物から7塩素化物が高い値を示している。水生植物は4塩素化物の濃度が最も高く, 2塩素化物から7塩素化物が高い値を示している。河川水, 底質, 水生植物の順で, 最も濃度の高い塩素化物は低塩素に移る傾向が見られた。

4 ま と め

(1) 多層シリカゲルカラムでは, 硝酸銀シリカゲルに精製水を加え, 活性を低下させて使用することで, 1塩素化物をヘキサンで溶出させることができた。

(2) 水生植物の試料の調製では, 粉碎よりも裁断した試料を用いるほうがソックスレー抽出に適していた。

(3) 水生植物の測定ではDMSO 分配処理を導入することで, 白色固体を除去することができた。

(4) 検出・定量下限値は環境省が実施している化学物質環境実態調査とほぼ同等であった。また, 内標準物質の回収率は河川水, 底質及び水生植物とも平均値は50%以上であった。

表3 内標準物質の回収率

塩素数	Bz	内標準物質	回収率(%)		
			河川水	底質	水生植物
1塩素化物	#3	4-Chloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	87 ± 15.7	59 ± 5.3	55 ± 6.9
2塩素化物	#8	2,4'-Dichloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	89 ± 7.4	91 ± 4.6	80 ± 3.3
3塩素化物	#28	2,4,4'-Trichloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	102 ± 10.5	105 ± 5.0	89 ± 4.8
	#31	2,4,5'-Trichloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	100 ± 11.0	103 ± 4.2	89 ± 6.1
	#52	2,2',5,5'-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	88 ± 8.1	90 ± 6.2	77 ± 3.6
4塩素化物	#81	3,4,4',5'-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	97 ± 5.4	101 ± 5.8	93 ± 5.8
	#77	3,3',4,4'-Tetrachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	93 ± 15.1	102 ± 5.1	94 ± 5.2
	#101	2,2',4,5,5'-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	93 ± 5.1	95 ± 7.4	84 ± 3.9
5塩素化物	#123	2',3,4,4',5-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	96 ± 4.9	98 ± 5.9	89 ± 4.8
	#118	2,3',4,4',5-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	102 ± 6.7	101 ± 6.1	95 ± 12.1
	#114	2,3,4,4',5-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	96 ± 4.6	96 ± 7.0	89 ± 4.7
	#105	2,3,3',4,4'-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	97 ± 4.0	96 ± 5.5	91 ± 5.2
	#126	3,3',4,4',5-Pentachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	98 ± 5.6	97 ± 5.8	95 ± 5.9
	#153	2,2',4,4',5,5'-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	96 ± 6.2	95 ± 6.6	86 ± 4.7
6塩素化物	#167	2,3',4,4',5,5'-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	102 ± 6.7	105 ± 4.5	91 ± 5.3
	#156	2,3,3',4,4',5-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	105 ± 6.6	109 ± 3.7	94 ± 5.6
	#157	2,3,3',4,4',5'-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	102 ± 6.5	106 ± 7.4	95 ± 6.2
	#169	3,3',4,4',5,5'-Hexachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	105 ± 5.5	114 ± 3.3	94 ± 5.8
	#180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	101 ± 5.8	104 ± 5.0	86 ± 5.5
7塩素化物	#170	2,2',3,3',4,4',5-Heptachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	102 ± 5.9	107 ± 5.9	90 ± 6.0
	#189	2,3,3',4,4',5,5'-Heptachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	103 ± 5.6	112 ± 5.8	87 ± 5.5
8塩素化物	#194	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	97 ± 5.0	100 ± 6.3	86 ± 6.7
9塩素化物	#206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	93 ± 6.0	93 ± 6.6	76 ± 11.1
10塩素化物	#209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachloro[¹³ C ₁₂]biphenyl	93 ± 6.1	68 ± 10.1	51 ± 12.0

測定結果は平均値±標準偏差で示してある。

河川水試料：n=14，底質試料：n=14，水生植物試料：n=12

水生植物は約5mm程度にステンレス製はさみで裁断したものを測定

表4 測定結果

	河川水 (pg/L)	底質 (%)	底質 (pg/g-dry)	水生植物 (%)	水生植物 (pg/g-dry)
1塩素化物の総量	3.2	(0.9)	8.8	(0.3)	3.7
2塩素化物の総量	32	(9.2)	110	(3.4)	70
3塩素化物の総量	28	(7.9)	420	(13)	170
4塩素化物の総量	57	(16)	740	(23)	270
5塩素化物の総量	63	(18)	930	(28)	210
6塩素化物の総量	80	(23)	680	(21)	190
7塩素化物の総量	74	(21)	310	(9.5)	88
8塩素化物の総量	9.4	(2.7)	60	(1.8)	16
9塩素化物の総量	1.2	(0.3)	6.9	(0.2)	4.0
10塩素化物	0.8	(0.2)	2.5	(0.1)	3.2
合計	350	(100)	3,300	(100)	1,000

測定結果は平均値で示してある。

河川水試料：n=14，底質試料：n=14，水生植物試料：n=12

水生植物は約5mm程度にステンレス製はさみで裁断したものを測定

文 献

- 1) 日本規格協会：日本工業規格 K0093 (2002)
- 2) 日本規格協会：日本工業規格 K0102 (2008)
- 3) Kyoung-Soo Kim and Shigeki Masunaga : Environmental Pollution, 138(2), 290—298 (2005)
- 4) 中野 武, 松村千里, 鶴川正寛, 藤原英隆, 藤森一男：第14回環境化学討論会 講演要旨集, 480—481 (2005)
- 5) 武志 保, 剣持堅志, 難波順子, 門田 実：岡山県環境保健センター年報, 26, 65—72 (2002)
- 6) 岡 秀雄, 柿本 均, 米澤由美子, 宮田芳昭：石川保環研報, 41, 87—89 (2004)
- 7) 松木 司, 竹田秀夫, 下田喜則, 矢野泰正, 今村光徳, 世良勝利：広島市衛生研究所年報, 21, 66—73 (2002)
- 8) 高橋ゆかり, 竹本紀之, 八嶋 博, 塩崎卓哉：第13回環境化学討論会 講演要旨集, 684—685 (2004)
- 9) 栃木県保健環境センター年報, 11, 114—116 (2006)
- 10) 松木 司, 竹田秀夫, 下田喜則, 矢野泰正, 今村光徳：広島市衛生研究所年報, 22, 63—78 (2003)

〔資 料〕

志賀原子力発電所周辺におけるヨモギ及び 生育土壤中の放射能

石川県保健環境センター環境科学部 中山 哲彦・川畑 俊之・小浦 利弘

キーワード：ヨモギ，土壌，放射能濃度分布，移行比，土質

1 はじめに

1950年から1960年初期にかけて大気圏内核実験等で大気中に放出された人工放射性核種のセシウム-137は、物理的半減期が30年ほどであるため、降下沈着後50年ほど経過した現在では、物理的減衰や降水による溶出等により、表層土壌中の残留濃度はかなり減少している。

一方、環境放射線モニタリング調査において、松葉やヨモギから微量に検出されているセシウム-137の由来については、経路として、①大気中のフォールアウトによる沈着②土壌からの吸収（移行）③舞い上がり土壌の表面吸着④黄砂の飛来による影響等が考えられるが、前報¹⁾のヨモギについては、土壌からの吸収が主な経路と考えられた。

本調査では、志賀原子力発電所周辺に自生するヨモギ及びササ並びにその地点の土壌について、セシウム-137等の放射性核種濃度を測定し、周辺地域における水平分布状況を調査し、土壌中の濃度との関連性についても検討を行った。

2 調査方法

調査地点は、志賀原子力発電所周辺において、20年前からの履歴に人工改変の形跡がない土地を、発電所排気筒から半径6 km 以内の区域から22地点（図1）選定した。石川県では松葉をモニタリング指標植物としている

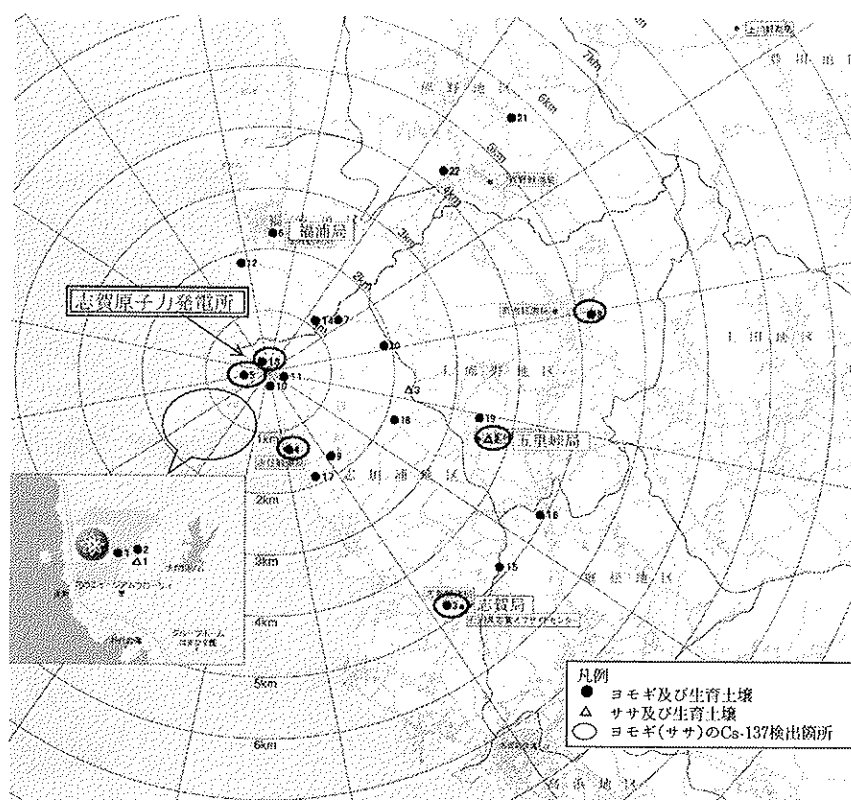


図1 試料採取地点

Radioactivity of the Mugwort and Base Soil around Shika Nuclear Plant. by NAKAYAMA Tetsuhiko, KAWABATA Toshiyuki and KOURA Toshihiro (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Mugwort, Soil, Radioactivity, Migration coefficient, Characters of soil

が、他県では蓬(ヨモギ)や笹(ササ)も採用されており、基礎調査の意味から、比較的どこにでも分布する蓬(ヨモギ)と笹(ササ)を選んだ。これらの土地から、ヨモギは22試料、ササは3試料を採取し、採取したヨモギ及びササは葉部と茎部に分け調査試料とした。

また、ヨモギ又はササが生育する場所周辺の土壌も採取することとし、ヨモギの地下茎が表層に分布することから、0~5cmの表層を採土器で9ポイント採取し、混合して調査試料とした。その際、土質の状態も調査した。

3 測定方法

ヨモギ又はササの葉部、茎部及び土壌の核種分析は、文部科学省放射能測定法シリーズ「ゲルマニウム半導体検出器等を用いる機器分析のための試料の前処理」に基づいて前処理し、ゲルマニウム半導体検出器(SEIKO製)を用いて80,000秒間測定した。また、pH値及び強熱減量は、土質工学会基準(JSF T211-1990)に準拠して測定した。

4 調査結果

4・1 ヨモギ、ササの放射能測定結果

測定結果を表1に示す。

(1) ベリリウム-7

ヨモギは、葉部の平均値83Bq/kg生、最大値は239Bq/kg生(志賀町草木浄化センター付近)、最小値は9.5Bq/kg生(旧福浦小学校付近道路)であり、茎部の平均値は28Bq/kg生、最大値は78Bq/kg生(志賀原子力発電所横林道入口)、最小値は2.2Bq/kg生(旧福浦小学校付近道路)であった。

ベリリウム-7は、大気中からのエアロゾルによる表面付着が要因として考えられ、表面積の広い葉部は茎部より高い傾向が見られた。なお、旧福浦小学校空き地では草丈が約20cmで他地点の50~80cmより短く、茎部の比表面積(重量当たりの面積)が小さいことから最小値となったものと考えられた。

また、ササは葉部の平均値68Bq/kg生、最大値95Bq/kg生と、ヨモギの値より小さい値であった。なお、ササ葉部の総表面積がヨモギより大きいのに拘わらず、ベリリウム-7の値が小さかったのは、ササの表面が繊維状のセルロースに覆われており、降雨等により流出しやすいのに対し、ヨモギは綿毛を有し流出しにくいと考えられた。

(2) カリウム-40

ヨモギの葉部は、平均値309Bq/kg生、最大値489Bq/kg生(志賀町草木浄化センター付近)、最小値218Bq/kg

kg生(原子力発電所駐車場周辺)であった。これに対し、茎部は、平均値214Bq/kg生、最大値375Bq/kg生(赤住局舎横の林)、最低値129Bq/kg生(志賀町三明林道)と葉部に比べ小さい値であった。既報¹⁾によると、カリウムは植物の必須元素であると共に、カリウム-40と同じ物理化学的挙動を示すことから、茎部より葉部に移行しやすいことを示唆していた。

ササの葉部は、平均値188Bq/kg生、最大値248Bq/kg生(原子力高圧線下)、最小値119Bq/kg生(志賀原子力発電所駐車場奥)であった。これに対し、茎部は平均値144Bq/kg生、最大値171Bq/kg生(原子力高圧線下)、最小値104Bq/kg生(志賀原子力発電所駐車場奥)と葉部に比べ小さい値であった。また、これらの値はヨモギと比べ小さかった。

(3) セシウム-137

ヨモギの葉部の最大値は、0.36Bq/kg生(能登原子力センター周辺)、最小値はND(検出下限値0.048Bq/kg生)であった。葉部で検出された地点は他に4ヶ所あり、志賀町直海で0.20Bq/kg生、志賀原子力発電所横林道入口で0.18Bq/kg生、赤住局舎横の林で0.13Bq/kg生、志賀原子力発電所横林道奥で0.09Bq/kg生であった。

一方、ヨモギ茎部の最大値は0.42Bq/kg生(赤住局舎横の林)、最小値はND(検出下限値0.039Bq/kg生)であった。茎部で検出された地点は他に2ヶ所あり、志賀町直海は0.11Bq/kg生、志賀原子力発電所林道奥0.06Bq/kg生であった。

また、ササで検出されたのは、五里峠集会場道路沿いの茎部のみで、0.06Bq/kg生であった。

4・2 土壌の放射能測定結果等

(1) 土壌の放射能

ヨモギ採取地点の土壌中ベリリウム-7濃度は、平均値6.1Bq/kg乾土、最大値22Bq/kg乾土、最小値ND(検出下限7.4Bq/kg乾土)とヨモギに比べ小さい値であった。

ヨモギ採取地の土壌中カリウム-40濃度は、平均値535Bq/kg乾土、最大値780Bq/kg乾土(アリス館手前道路)、最小値138Bq/kg乾土(福浦局舎付近空き地)でヨモギより高い値であった。

ヨモギを採取した22地点の内、土壌からセシウム-137が検出された地点は13地点で、赤住局舎横の林が105Bq/kg乾土で最も大きく、志賀原子力発電所横林道入口付近が23.5Bq/kg乾土、志賀原子力発電所横林道奥が15.8Bq/kg乾土、福浦局舎付近空き地10.4Bq/kg乾土の順であった。ササを採取した3地点の土壌全てからセシウム-137が検出され、五里峠集会場道路沿いが5.2Bq/kg

表 1 志賀原子力発電所周辺ヨモギ及び土壌の放射能等調査結果

1) ヨモギ

ヨモギ葉部・茎部: Bq/kg 生

土 壌 : Bq/kg 乾土

番号	地 点 名	採取日	部位	Be-7	K-40	Cs-137	Cs-137移行係数		土 壌		
							葉部/土壌	茎部/土壌	pH値	強熱減量(%)	土 質
1	志賀原子力発電所敷地内（裏側ゲート付近）	07.7.19	葉 部	86.9±0.9	229 ±1	ND			6.1	8.7	砂質土（腐葉土混じり）
			茎 部	20.1±0.8	177 ±1	ND					
			土 壌	20 ±4	712 ±9	ND					
2	志賀原子力発電所駐車場周辺（裏側ゲート付近）		葉 部	84 ±1	218 ±1	ND			6.0	4.6	砂質土（粘性土混じり）
			茎 部	78 ±2	206 ±2	ND					
			土 壌	10 ±2	693 ±8	ND					
3	能登原子力センター周辺	葉 部	43.2±0.9	346 ±2	0.36±0.03	0.0947		5.1	11	粘性土	
		茎 部	22.2±0.8	225 ±1	ND						
		土 壌	6 ±3	607 ±8	3.8 ±0.3						
4	赤住局舎横の林	葉 部	87 ±1	373 ±2	0.13±0.02	0.0012		5.5	36	腐葉土	
		茎 部	42 ±1	375 ±3	0.42±0.05		0.004				
		土 壌	22 ±5	193 ±6	105 ±1						
5	志賀原子力発電所横林道入口	葉 部	84 ±1	431 ±3	0.18±0.04	0.0077		5.2	18	粘性土	
		茎 部	28 ±1	215 ±2	ND						
		土 壌	ND	446 ±7	23.5 ±0.5						
6	福浦局舎付近空き地	葉 部	52.4±0.9	259 ±2	ND			6.0	17	粘性土	
		茎 部	20 ±1	279 ±2	ND						
		土 壌	ND	138 ±5	10.4 ±0.4						
7	志賀原子力発電所裏林道入口（駐車場）	葉 部	144 ±2	343 ±2	ND			5.7	4.4	砂質土	
		茎 部	46 ±1	243 ±2	ND						
		土 壌	10 ±3	741 ±9	ND						
8	志賀町直海（土壌採取地点付近）	葉 部	129 ±1	330 ±2	0.20±0.03	0.0741		5.2	15	粘性土	
		茎 部	41 ±1	258 ±2	0.11±0.03		0.0407				
		土 壌	11 ±3	296 ±6	2.7 ±0.3						
9	はまなす園手前（道路沿い空き地）	葉 部	31.9±0.6	274 ±2	ND			4.9	13	粘性土	
		茎 部	15.9±0.5	172 ±1	ND						
		土 壌	6 ±2	436 ±7	7.7 ±0.3						
10	アリス館手前道路（空き地）	葉 部	52.7±0.8	233 ±2	ND			4.9	12	砂質土（粘性土混じり）	
		茎 部	8.0±0.6	170 ±1	ND						
		土 壌	ND	780 ±10	ND						
11	アリス館前林道沿い	葉 部	42.8±0.9	328 ±2	ND			5.3	12	赤 土（粘性土混じり）	
		茎 部	18.2±0.7	206 ±1	ND						
		土 壌	7 ±3	337 ±6	7.2 ±0.3						
12	旧福浦小付近道路沿い（空き地）	葉 部	9.5±0.4	334 ±2	ND			5.1	10	粘性土	
		茎 部	2.2±0.6	276 ±2	ND						
		土 壌	ND	447 ±7	10.1 ±0.3						
13	志賀原子力発電所横林道奥	葉 部	28.7±0.6	308 ±2	0.09±0.03	0.0057		4.6	12	粘性土	
		茎 部	7.8±0.6	192 ±1	0.06±0.02		0.0038				
		土 壌	7 ±3	429 ±7	15.8 ±0.4						
14	アリス館前道路先（交差点の空き地）	葉 部	35.3±0.7	320 ±2	ND			4.9	12	赤 土（粘性土混じり）	
		茎 部	27.1±0.8	177 ±1	ND						
		土 壌	ND	692 ±9	2.3 ±0.2						
15	能登ロイヤル宿舎付近道路	葉 部	89 ±1	269 ±1	ND			4.4	5.3	粘性土	
		茎 部	14.9±0.4	161 ±1	ND						
		土 壌	9 ±2	590 ±7	ND						
16	能登ロイヤル先交差点前（空き地）	葉 部	47.7±0.5	285 ±2	ND			6.0	4.9	粘性土（砂質土混じり）	
		茎 部	15.9±0.8	185 ±1	ND						
		土 壌	8 ±2	703 ±8	0.9 ±0.2						

表1 1) のつづき

番号	地 点 名	採取日	部位	Be-7	K-40	Cs-137	Cs-137移行係数		土 壌			
							葉部/土壌	茎部/土壌	pH値	強熱減量(%)	土 質	
17	赤住寄田神社付近（空き地）	07.8.29	葉 部	57.9±0.7	263 ±2	ND			4.7	11	粘 性 土	
			茎 部	20.5±0.6	183 ±1	ND						
			土 壌	9 ±3	479 ±7	8.6 ±0.3						
18	赤住寮促進住宅（空き地）	07.8.29	葉 部	75.1±0.9	344 ±2	ND			5.1	11	普 通 土	
			茎 部	13.0±0.7	183 ±1	ND						
			土 壌	10 ±3	465 ±7	ND						
19	五里峠集会場駐車場横	07.9.7	葉 部	106 ±1	241 ±2	ND			4.9	7.5	粘 性 土 （赤土混じり）	
			茎 部	33.0±0.4	135 ±1	ND						
			土 壌	ND	581 ±7	0.6 ±0.2						
20	（株）稲岡の土場奥		07.9.7	葉 部	119.5±0.1	255 ±2	ND			4.5	6.6	粘 性 土 （砂質土混じり）
				茎 部	72 ±1	318 ±2	ND					
				土 壌	ND	610 ±8	ND					
21	草木浄化センター付近		07.9.7	葉 部	239 ±2	489 ±3	ND			8.5	3.5	砂 質 土
				茎 部	53 ±1	245 ±2	ND					
				土 壌	ND	629 ±8	ND					
22	志賀町三明林道入口		07.9.7	葉 部	180 ±1	319 ±2	ND			7.5	5.4	砂 質 土
				茎 部	24.8±0.5	128.8±0.9	ND					
				土 壌	ND	762 ±9	ND					
平 均 値			葉 部	83	309							
最 大 値				239	489	0.36	0.0947	0.0407				
最 小 値				9.5	218	ND	0.0012	0.0038				
平 均 値			茎 部	28	214							
最 大 値				78	375	0.42						
最 小 値				2.2	129	ND						
平 均 値			土 壌	6.1	535				—	—		
最 大 値				22.0	780	105			8.5	36		
最 小 値				ND	138	ND			4.4	3.5		

2) ササ

番号	地 点 名	採取日	部位	Be-7	K-40	Cs-137	Cs-137移行係数		土 壌		
							葉部/土壌	茎部/土壌	pH値	強熱減量(%)	土 質
1	志賀原子力発電所駐車場奥（松葉採取場所）	07.7.19	葉 部	95 ±3	119 ±2	ND			7.6	17	赤 土
			茎 部	44 ±1	104 ±1	ND					
			土 壌	10.2±0.3	152 ±5	1.9 ±0.2					
2	五里峠集会場道路沿い	07.9. 7	葉 部	50 ±1	197 ±3	ND			4.6	24	腐 葉 土
			茎 部	31.3±0.9	157 ±1	0.06±0.02		0.0115			
			土 壌	11 ±3	247 ±7	5.2 ±0.3					
3	原子力高圧線下	07.9. 7	葉 部	58 ±1	248 ±3	ND			5.9	9.7	粘 性 土
			茎 部	45.2±0.8	171 ±1	ND					
			土 壌	31.3	424 ±7	1.0 ±0.2					
平 均 値			葉 部	68	188	—					
最 大 値				95	248	ND					
最 小 値				50	119	ND					
平 均 値			茎 部	40	144	—					
最 大 値				45	171	0.06					
最 小 値				ND	104	ND					
平 均 値			土 壌	7	274	2.7			—	—	
最 大 値				31.3	424	5.2			7.6	24	
最 小 値				ND	152	1.0			4.6	9.7	

ND とは検出下限値未満をいう。

kg 乾土で最も大きかった。

(2) 理化学的試験及び土質について

採取した土壤にセシウム-137が検出された地点は、pH 値が4.6～6.0を示す土壤で、保水力のある腐葉土や粘性土、赤土であった。なお、砂質土からは検出されなかった。セシウム-137に関して、Kuhn ら²⁾は、同じ土壤の種類においては、pH 値とセシウム-137の植物への移行係数との間で負の相関が見られると報告しているが、図2に示すとおり、志賀原子力発電所横林道奥地点を除くと、同様の傾向が見られた。強熱減量は、有機物含有量の多寡を反映して、腐葉土で大きく、砂質土では小さい値であった。

セシウム-137は、過去のフォールアウトの影響は表層に残留しやすいと言われる³⁾。腐葉土や粘性土、赤土は土壤粒子間の結合が密であるのに対し、砂質土は岩石細土であるため空隙率が大きく、降雨により溶出しやすいものと考えられた。

5 セシウム-137移行係数について

ヨモギ葉部のセシウム-137は全て根からの吸収に因るものとして評価すると、土壤からの移行係数は(1)式により算出され、土壤からヨモギ葉部への移行係数は能登原子力センター周辺が0.0947で最も大きく、志賀町直海が0.0741、志賀原子力発電所横林道が0.0077、志賀原子力発電所横林道奥が0.0057、赤住局舎横の林が0.0012の順であった。

土壤からヨモギ茎部への移行係数は、志賀町直海が0.0407、赤住局舎横の林は0.0040、志賀原子力発電所横林道奥は0.0038であり、茎部は葉部より小さかったが、赤住局舎横の林だけは茎部の方が大きかった。

また、ササ茎部の移行係数は五里峠集会場道路沿いの0.0115であった。

$$\text{移行係数} = \frac{\text{植物中のセシウム-137濃度}}{\text{土壤中のセシウム-137濃度}} \dots\dots(1)$$

今回、ヨモギにセシウム-137が検出された地点は、全て土壤中でもセシウム-137が検出されており、過去の大

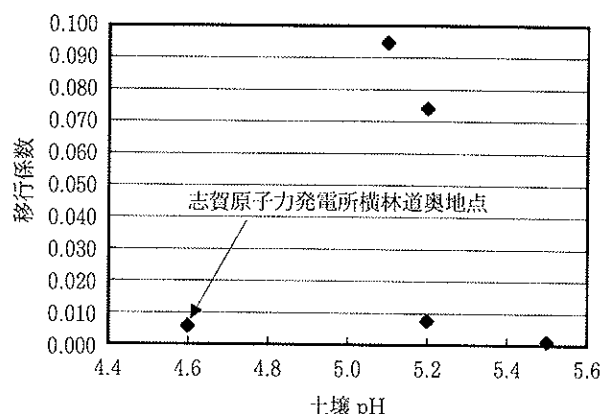


図2 ヨモギ葉部へのCs-137の移行係数と土壤 pH との関係

気圏内核実験等のフォールアウトの影響による土壤からの吸収によるものと考えられた。

6 ま と め

(1) ヨモギのベリリウム-7及びカリウム-40濃度は、葉部の方が茎部より大きく、ササの濃度はヨモギより小さかった。

(2) セシウム-137は腐葉土や粘性土、赤土では表層に残留が見られ、砂質土では降雨により溶出しやすいため、NDであった。

(3) ヨモギの葉部や茎部（5地点）でセシウム-137が検出されたが、土壤からの移行によるものと考えられた。

文 献

- 1) 中山哲彦, 川畑俊之, 小森正樹: 石川保環研報, 42, 37—45 (2005)
- 2) W. Kuhn, J. Handel and P. Schuller: Health Physics, 46, 1083—1093 (1984)
- 3) 天野 光, 渡辺美紀等: 原研 "チェルノブイリ周辺環境中長半減期放射性核種の動態", 203—204 (1998)

〔資 料〕

石川県におけるフォールアウト調査

(平成19年度)

石川県保健環境センター環境科学部 小浦 利弘・中山 哲彦

キーワード：フォールアウト，環境放射能

1 はじめに

全国放射能監視ネットワーク（文部科学省）の一員として、石川県におけるフォールアウト等による環境放射能の水準を把握するため、ゲルマニウム半導体検出器による核種分析を中心に放射能レベルを調査した。ここでは平成19年度の文部科学省委託放射能調査結果の概要を述べる。

2 調査方法

2・1 調査対象

調査対象は、定時（午前9時）採取の降水、大型水盤による降下物（1ヵ月毎）、陸水、土壌（0～5cm，5～20cm）、農畜産物（精米、大根、ホウレン草、牛乳）、海産生物（ワカメ、サザエ、フクラギ）、日常食、空間線量率である。

2・2 測定方法

定時降水は全ベータ測定を、降下物、陸水、土壌、農畜産物、海産生物、日常食は核種分析を、空間線量率はサーベイメータ及びモニタリングポストによる測定をそれぞれ行った。

全ベータ測定は、文部科学省放射能測定法シリーズ「全ベータ放射能測定法」（昭和51年改訂）に基づきβ線自動測定装置 JDC-3201（アロカ製）により行った。校正線源として科研製八酸化三ウラン（ U_3O_8 ，500dps）を使用した。

核種分析は、文部科学省放射能測定法シリーズ「ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリ」

（平成4年改訂）に基づきゲルマニウム半導体検出器（CANBERRA 製）及び波高分析器（SEIKO EG&G）により行った。

サーベイメータによる空間線量率測定には TCS-166 型シンチレーションサーベイメータ（アロカ製）を用い、DBM 方式により測定した。モニタリングポストによる空間線量率測定は、文部科学省放射能測定法シリーズ「連続モニタによる環境γ線測定法」（平成8年改訂）に基づき MAR-22（アロカ製）により行った。

3 調査結果とまとめ

3・1 降水の全ベータ放射能

表1に、調査期間（平成19年4月1日～平成20年3月31日）における定時降水中の全ベータ放射能測定結果を示す。年間降水量は1,777.5mm（降雪による降水量含まず）であった。採取試料数は138検体であり、そのうち4検体で全ベータ放射能が検出された。月間降下量の最大は5月の61MBq/km²であった。

3・2 核種分析

表2に、環境試料中の放射能濃度測定結果を示す。

(1) 降下物

1ヵ月毎の降下物中の放射能濃度は、セシウム-137が N.D.～0.17MBq/kg であり、N.D.を除いた年間降下量は0.43MBq/kg であった。その他の人工放射性核種は検出されなかった。

(2) 核種分析試料（降下物以外）

セシウム-137が土壌で27Bq/kg 乾土（0～5cm），26Bq/kg 乾土（5～20cm），大根で0.058Bq/kg 生，日常

Survey Data of Fall-out in Ishikawa Prefecture, April 2007 to March 2008. by KOURA Toshihiro and NAKAYAMA Tetsuhiko (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Fall-out, Environmental radioactivity

食で0.022Bq/(人・日), フクラギで0.10Bq/kg 生と検出された。その他の試料は検出限界未満であった。

(3) 牛乳中のヨウ素-131

表3に牛乳中のヨウ素-131濃度測定の結果を示す。牛乳中のヨウ素-131はいずれも検出されなかった。

3・3 空間線量率

表4に空間放射線線量率の測定結果を示す。サーベイメータによる空間線量率は90~100 nGy/h (宇宙線寄与分の30nGy/hを含む)の範囲にあった。モニタリングポストによる空間線量率は36~127nGy/hの範囲にあり, 過去3年間の変動範囲(24~119nGy/h)と同程度であった。年平均値は50nGy/hであった。

表1 定時降水中の全ベータ放射能測定結果

採取場所: 金沢市太陽が丘

採取年月	降水量 (mm)*	検出数/ 測定数	放射能濃度 (Bq/L)	月間降下量 (MBq/km ²)
平成19年4月	69.5	0/ 9	N.D.	N.D.
5月	138.5	0/ 10	N.D.~ 6.7	61
6月	231.0	1/ 10	N.D.	N.D.
7月	124.0	0/ 15	N.D.	N.D.
8月	193.5	0/ 6	N.D.	N.D.
9月	128.5	0/ 7	N.D.	N.D.
10月	137.0	0/ 9	N.D.	N.D.
11月	189.5	0/ 10	N.D.	N.D.
12月	280.5	0/ 15	N.D.	N.D.
平成20年1月	94.0	2/ 14	N.D.~ 7.7	25
2月	70.5	1/ 18	N.D.~ 1.8	4.4
3月	121.0	0/ 15	N.D.	N.D.
年 間 値	1,777.5	4/138	N.D.~ 7.7	N.D.~ 61
平成16~18年度の測定結果		9/366	N.D.~10	N.D.~290

N.D.: 検出されず (値が計数誤差の3倍を下回る場合)

*: 降水量は, 降雪による降水量を含んでいない。

表2 環境試料中の放射能濃度測定結果

試料名		採取場所	採取年月	検体数	¹³⁷ Cs		その他の検出 された人工放 射性核種	単位
					測定結果	平成16～18年度 の測定結果		
降下物		金沢市太陽が丘	毎月	12	N.D.～0.17	N.D.～0.23	なし	MBq/km ²
陸水	上水 (蛇口水)	金沢市太陽が丘	H19. 7	1	N.D.	N.D.	なし	mBq/L
土壌	0 ～ 5 cm	金沢市末町	H19. 8	1	27	26～31	なし	Bq/kg乾土
					380	780～1,200	なし	MBq/km ²
	5 ～ 20 cm	金沢市末町	H19. 8	1	26	21～27	なし	Bq/kg乾土
					2,900	1,600～3,100	なし	MBq/km ²
精米		内灘町向粟崎	H19.10	1	N.D.	N.D.	なし	Bq/kg精米
野菜	大根	金沢市西念町	H19.10	1	0.058	N.D.～0.027	なし	Bq/kg生
	ホウレン草		H19.10	1	N.D.	N.D.	なし	
牛乳		羽咋郡宝達志水町坪山	H19. 8	1	N.D.	N.D.	なし	Bq/L
日常食		金沢市	H19. 6	2	N.D.～0.022	N.D.～0.17	なし	Bq/(人・日)
			H19.12					
海産生物	ワカメ	加賀市橋立	H19. 4	1	N.D.	N.D.	なし	Bq/kg生
	サザエ		H19. 6	1	N.D.	N.D.	なし	
	フクラギ		H19.10	1	0.10	0.16～0.17	なし	

N.D.: 検出されず (値が計数誤差の3倍を下回る場合)

表 3 牛 乳 中 ^{131}I 濃 度 測 定 結 果

試 料 名	採 取 場 所	採取年月	検体数	^{137}Cs		単 位
				測 定 結 果	平成16～18年度 の測定結果	
牛 乳	羽咋郡宝達志水町坪山	奇数月	6	N.D.	N.D.	Bq/L

N.D.：検出されず（値が計数誤差の3倍を下回る場合）

表 4 空間放射線量率モニタリング結果

測定地点：金沢市太陽が丘

測 定 年 月	モニタリングポスト(nGy/h)		サーベイメータ* ¹⁾ (nGy/h)
	測 定 結 果	平 均 値	
平成19年4月	48～64	49	92
5月	47～65	49	94
6月	48～70	50	90
7月	48～65	50	98
8月	48～67	50	92
9月	48～64	50	98
10月	48～76	50	100
11月	48～72	51	90
12月	48～127	53	94
平成20年1月	14～69	50	96
2月	36～67	48	90
3月	42～63	50	90
年 間 値	36～127	50	90～100
平成16～18年 度の測定結果	24～119	50	76～100

*¹⁾ 宇宙線寄与分30nGy/hを含む。

〔資 料〕

土壌中放射性核種濃度の試料採取地点による差違

石川県保健環境センター環境科学部

小 浦 利 弘・川 畑 俊 之・中 山 哲 彦
中 谷 光・吉 本 高 志・小 森 正 樹

キーワード：環境放射能，土壌，試料採取

1 は じ め に

我々はこれまで、自生キノコ中の放射性核種の分析を行ってきた。その中で、キノコは数百メートル四方の範囲に発生したものを集めて検体とするため、土壌から生体への移行を評価するには、文部科学省が定めた1メートル間隔に8カ所試料を採取し混合する方法¹⁾では不十分であると考えられる。

そこで、自生キノコ採取エリア内において、20メートル四方のエリアを16等分し各エリア毎に採取した土壌の測定結果をキノコへの移行挙動の評価に用いた。

その際、各エリア毎に採取した試料間の土壌中放射性核種濃度及び安定元素濃度にどの程度ばらつきがあるか、

また、±10%の許容誤差で精度良く評価するためには、どの程度の採取カ所数を混合する必要があるか検討を行ったので報告する。

2 調 査 方 法

2・1 土壌試料採取地点

土壌の採取は、自生キノコの調査地点である七尾市（石川県七尾市深見地内、志賀原子力発電所から東へ約12kmの地点）にて平成18年10月16日に試料採取を行った（図1参照）。

2・2 試料採取方法^{1), 2)}

採取は採土器（0～5 cm）を用いて縦横20mのエリアを格子状に16等分し（図2参照）、5 m メッシュの中

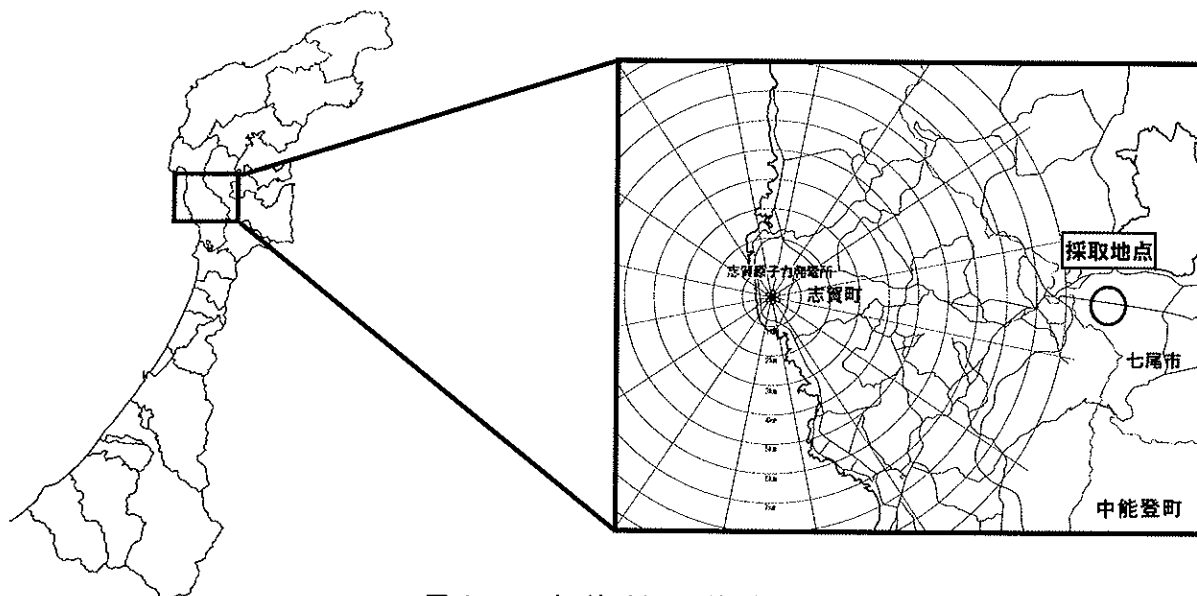


図 1 土 壌 採 取 地 点 図

Difference in Radioactivities in Soil between Sampling Points. by KOURA Toshihiro, KAWABATA Toshiyuki, NAKAYAMA Tetsuhiko, NAKATANI Mitsuru, YOSHIMOTO Takashi, and KOMIRI Masaki (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Environmental radioactivity, Soil, Sampling

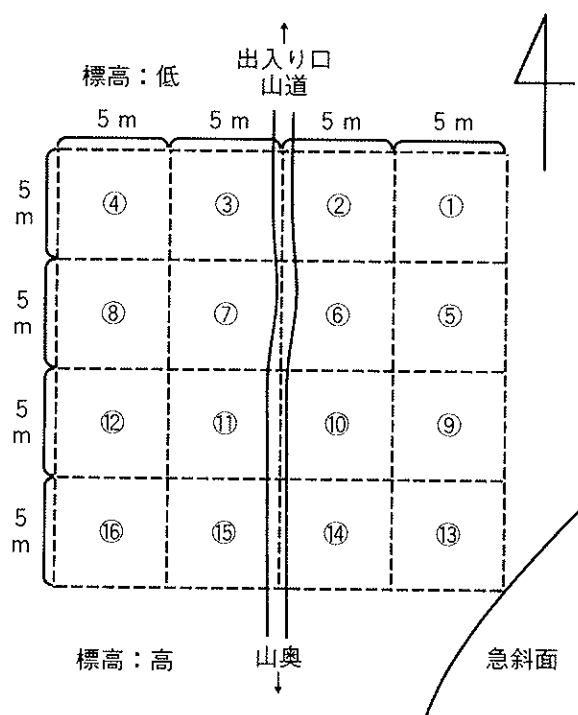


図2 土壌採取地点図(詳細)

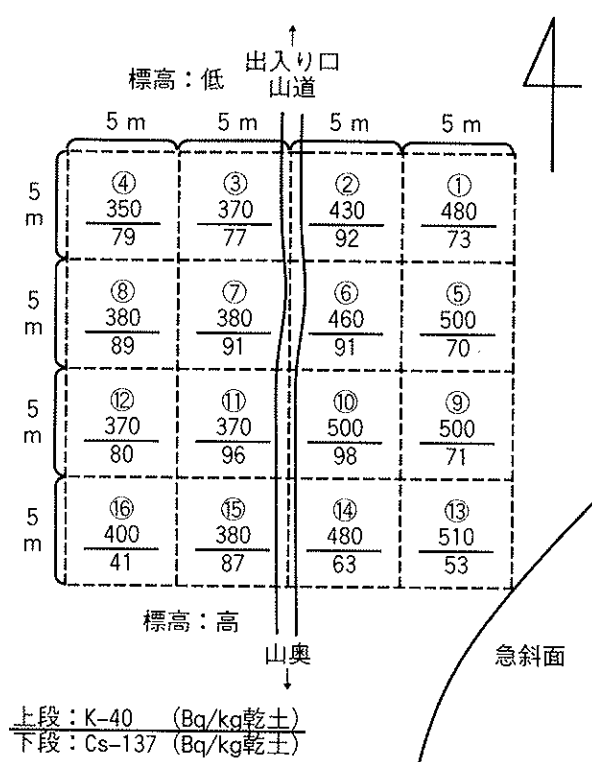


図3 放射性核種の測定結果

で1試料を採取し、それぞれの試料から、石や根を取り除き、105°Cで加熱乾燥処理後、2mmのふるいで石を取り除いたものを土壌とした。土壌試料をさらに乳鉢で粉砕し250μm以下にしたものを測定試料とした。

2・3 測定方法

放射性核種分析は、U-8容器に試料を詰め、ゲルマニウム半導体検出器(CANBERRA製)により、80,000秒測定で行った。

安定同位体元素の定量は、乾燥細土1gを硝酸及び過酸化水素水で分解乾固した後、残留固形物を硝酸+少量の過酸化水素水で加熱溶解後、ろ過を行って調製し、ICP-MS(島津ICPM8500)を用い、内標準法(内標準物質：Y, Pd, Pr等)にて測定を行った。

3 調査結果と考察

3・1 放射性核種の分析結果

土壌中の放射性核種濃度の測定結果を図3に示す。

K-40について、350~510Bq/kg 乾土(平均値430Bq/kg 乾土)であった。山道の左右でそれぞれ350~400Bq/kg 乾土(平均380Bq/kg 乾土)、430~510Bq/kg 乾土(平均480Bq/kg 乾土)と濃度に有意な差があった。Cs-137については41~98 Bq/kg 乾土(平均78Bq/kg 乾土)であった。

中心極限定理³⁾によると、母集団中の測定結果が正規

分布する場合、その中から任意に選んだ4カ所平均値の相対標準偏差は、1カ所選んだ場合の1/2になり9カ所選んだ場合は1/3、16カ所選んだ場合は1/4となる。測定結果についてもし4カ所、9カ所、16カ所の混合採取を行った場合にどのような値になるか算出し、理論値と比較評価を行った。その結果を表1及び表2に示す。

K-40の各地点のばらつきは、全体でRSD(%) (相対標準偏差) 13.9、4カ所平均で11.7(理論値：7.0)、9カ所平均で5.5(理論値：2.3)であり、理論値と比較して大きな値となっていた。

±10%の許容誤差で試料を採取するためには、9地点以上の平均を用いる必要があると考えられる。

Cs-137では、全体でRSD(%) 20.4、4カ所平均で8.2(理論値：10.2)、9カ所平均で4.2(理論値：3.4)であり、理論値と同程度であった。また、K-40と比較してばらつきが小さく、4地点の平均値を用いたとしても十分に±10%の許容誤差内におさまっていた。

3・2 安定同位体元素の分析結果

土壌の安定同位体元素濃度について、放射性核種の分析結果と同様に評価を行った。その結果を表3に示す。

乾燥細土1kgあたり、1g以上含まれていたのは、多い方から順に、鉄(Fe)、カリウム(K)、マグネシウム(Mg)、チタン(Ti)、マンガン(Mn)、0.1g以上含

表 1 K-40の平均値のばらつき

(単位: Bg/kg 乾土)

部位	K-40	部位 (4カ所)	K-40	部位 (9カ所)	K-40	部位 (16カ所)	K-40
①	480	①②⑤⑥	470	①②③⑤⑥⑦⑨⑩⑪	440	①～⑯	430
②	430	②③⑥⑦	410	②③④⑥⑦⑧⑩⑪⑫	400		
③	370	③④⑦⑧	370	⑤⑥⑦⑨⑩⑪⑬⑭⑮	450		
④	350	⑤⑥⑨⑩	490	⑥⑦⑧⑩⑪⑫⑭⑮⑯	410		
⑤	500	⑥⑦⑩⑪	430				
⑥	460	⑦⑧⑪⑫	370				
⑦	380	⑨⑩⑬⑭	500				
⑧	380	⑩⑪⑭⑮	430				
⑨	500	⑪⑫⑮⑯	380				
⑩	500						
⑪	370						
⑫	360						
⑬	510						
⑭	480						
⑮	380						
⑯	400						
最小値	350		370		400		430
最大値	510		500		450		
平均値	430		430		430		
RSD(%)	13.9		11.7		5.5		
RSD(%理論値)	13.9		7.0		2.3		

※ RSD(%) : 相対標準偏差

表 2 Cs-137の平均値のばらつき

(単位: Bg/kg 乾土)

部位	Cs-137	部位 (4カ所)	Cs-137	部位 (9カ所)	Cs-137	部位 (16カ所)	Cs-137
①	73	①②⑤⑥	81	①②③⑤⑥⑦⑨⑩⑪	84	①～⑯	78
②	92	②③⑥⑦	88	②③④⑥⑦⑧⑩⑪⑫	88		
③	77	③④⑦⑧	84	⑤⑥⑦⑨⑩⑪⑬⑭⑮	80		
④	79	⑤⑥⑨⑩	82	⑥⑦⑧⑩⑪⑫⑭⑮⑯	82		
⑤	70	⑥⑦⑩⑪	94				
⑥	91	⑦⑧⑪⑫	89				
⑦	91	⑨⑩⑬⑭	71				
⑧	89	⑩⑪⑭⑮	86				
⑨	71	⑪⑫⑮⑯	76				
⑩	98						
⑪	96						
⑫	80						
⑬	53						
⑭	63						
⑮	87						
⑯	41						
最小値	41		71		80		78
最大値	98		94		88		
平均値	78		83		83		
RSD(%)	20.4		8.2		4.2		
RSD(%理論値)	20.4		10.2		3.4		

※ RSD(%) : 相対標準偏差

まれているのはカルシウム (Ca), ナトリウム (Na), バナジウム (V), バリウム (Ba) であった。

各元素の RSD は, Mn を除いて理論値と同程度のも
のが多く, 9 地点の平均値を用いることにより±10%の

許容誤差内におさまることが分かった。

なお, 試料ごとのばらつきが特に小さかったのは Cs
と Mg で, ±5%の許容誤差内であった。逆に最もば
らつきが大きかったのは Mn であり, 測定結果の評価

表 3 安定同位体元素の分析結果

(mg/kg 乾燥重量)

元素	1カ所ごとの測定結果				4カ所ごとの測定結果					9カ所ごとの測定結果				
	値の範囲	平均値	RSD (%)		値の範囲	平均値	RSD (%)	理論値		値の範囲	平均値	RSD (%)	理論値	
Li	19 ~ 29	25	10.1		22 ~ 29	25	5.7	5.0		24 ~ 25	25	2.3	3.4	
Be	1.0 ~ 1.8	1.3	18.8		1.1 ~ 1.8	1.3	12.2	9.4		1.2 ~ 1.4	1.3	6.3	6.3	
Na	230 ~ 310	260	10.4		230 ~ 310	260	6.4	5.2		260 ~ 270	260	1.9	3.5	
Mg	3,800 ~ 4,700	4,300	4.9		4,100 ~ 4,700	4,200	2.9	2.4		4,200 ~ 4,300	4,200	1.4	1.6	
K	3,900 ~ 5,000	4,500	7.7		4,100 ~ 5,000	4,500	5.1	3.9		4,300 ~ 4,700	4,500	3.6	2.6	
Ca	190 ~ 410	290	23.8		260 ~ 410	290	10.2	11.9		280 ~ 320	290	6.5	7.9	
Sc	5.9 ~ 9.7	7.4	13.0		6.2 ~ 9.7	7.3	9.6	6.5		6.9 ~ 7.7	7.3	4.5	4.3	
Ti	2,100 ~ 3,800	2,900	20.1		2,300 ~ 3,800	2,900	16.2	10.1		2,700 ~ 3,100	2,900	7.1	6.7	
V	150 ~ 200	170	10.5		160 ~ 200	170	7.8	5.2		170 ~ 180	170	3.4	3.5	
Cr	32 ~ 49	37	10.6		34 ~ 49	37	6.2	5.3		37 ~ 38	37	1.4	3.5	
Mn	420 ~ 1,800	1,200	39.8		600 ~ 1,800	1,200	30.0	19.9		1,000 ~ 1,400	1,200	15.2	13.3	
Fe	29,000 ~ 43,000	36,000	11.9		31,000 ~ 43,000	36,000	9.6	6.0		34,000 ~ 38,000	36,000	5.1	4.0	
Co	14 ~ 28	20	20.2		16 ~ 28	20	15.4	10.1		19 ~ 22	20	7.5	6.7	
Ni	27 ~ 43	33	12.0		29 ~ 43	33	8.2	6.0		31 ~ 35	33	5.2	4.0	
Cu	17 ~ 30	24	16.7		20 ~ 30	24	12.1	8.3		22 ~ 26	24	7.6	5.6	
Zn	77 ~ 110	94	10.2		83 ~ 110	94	7.8	5.1		89 ~ 99	94	4.5	3.4	
Rb	54 ~ 69	61	7.6		57 ~ 69	61	5.2	3.8		59 ~ 64	61	3.4	2.5	
Sr	20 ~ 32	26	13.7		21 ~ 32	26	9.8	6.8		25 ~ 28	26	4.8	4.6	
Y	1.8 ~ 5.0	3.4	26.7		2.2 ~ 5.0	3.3	17.9	13.3		2.9 ~ 3.5	3.3	8.0	8.9	
Ag	0.12 ~ 0.25	0.19	18.4		0.16 ~ 0.25	0.19	8.7	9.2		0.17 ~ 0.20	0.19	7.4	6.1	
Cd	0.36 ~ 0.65	0.49	19.7		0.44 ~ 0.65	0.50	8.3	9.9		0.49 ~ 0.51	0.50	1.9	6.6	
Cs	7.8 ~ 9.2	8.4	4.4		8.0 ~ 9.2	8.3	2.2	2.2		8.2 ~ 8.5	8.3	1.6	1.5	
Ba	110 ~ 180	150	18.7		110 ~ 180	140	14.2	9.3		130 ~ 150	140	6.8	6.2	
La	10 ~ 21	16	19.7		12 ~ 21	15	14.6	9.9		14 ~ 16	15	6.4	6.6	
Ce	32 ~ 58	44	17.6		36 ~ 58	43	11.9	8.8		41 ~ 45	43	4.8	5.9	
Pb	31 ~ 50	41	12.1		36 ~ 50	42	6.9	6.1		40 ~ 44	42	3.9	4.0	
Bi	0.70 ~ 0.93	0.83	8.6		0.77 ~ 0.93	0.84	4.2	4.3		0.82 ~ 0.87	0.84	2.5	2.9	
U	1.3 ~ 1.8	1.6	9.3		1.4 ~ 1.8	1.6	5.8	4.7		1.6 ~ 1.6	1.6	0.0	3.1	

※ RSD(%): 相対標準偏差

RSD>10%

イタリック RSD>5%

には注意を要すると考えられる。

4 ま と め

以上の結果から土壌の採取にあたっては、1地点あたり9カ所以上で採取を行い、その混合試料でもって評価を行うのが妥当であると考えられる。

文 献

- 1) 文部科学省：放射能測定法シリーズ16「環境試料採取法」(昭和58年)
- 2) 土壌養分測定法委員会編：土壌養分分析法
- 3) 岸根卓郎：入門より応用への統計理論

〔短 報〕

海水中の腸炎ビブリオ挙動調査結果について

(平成19年度)

石川県保健環境センター健康・食品安全科学部	本庄 峰夫・新川 晶子
石川県石川中央保健福祉センター	児玉 洋江・芹川 俊彦
石川県能登中部保健福祉センター	谷村 睦美・山田 恵子
石川県能登北部保健福祉センター	久堂 妙子・廣坂ますみ
	山下千鶴子・橋本喜代一

キーワード：腸炎ビブリオ，耐熱性溶血毒（TDH），耐熱性溶血毒類似毒素（TRH）

海産魚介類等を介して発生する腸炎ビブリオ食中毒は、海水温の上昇する夏季に多発している。本県では、平成16年の腸炎ビブリオ食中毒の多発を受けて、平成17年度から県薬事衛生課、保健福祉センター、保健環境センターで役割を分担して海水中の腸炎ビブリオの挙動調査を行っており、平成19年度においても継続して調査を実施した。調査結果は、県のホームページ「食の安全・安心情報」中の「腸炎ビブリオによる食中毒を防止するために」に、腸炎ビブリオ挙動調査結果として毎週掲載した。

本調査は県内3地点で、平成19年7月第1週から10月第1週まで毎週実施し、保健福祉センターは、海水を採取し、気温、水温、塩分濃度、腸炎ビブリオ菌数の検査を行った。保健環境センターは、濃縮海水から腸炎ビブリオの病原因子である耐熱性溶血毒（TDH：Thermostable Direct Hemolysin）と、耐熱性溶血毒類似毒素（TRH：TDH-Related Hemolysin）の産生遺伝子の検出を行った。また本年度は本調査とは別に、この産生遺伝子を保有する腸炎ビブリオの菌学的性状を調べるために、TDH及びTRH産生遺伝子を保有する菌株の分離を試みた。

調査方法は、佐々木ら¹⁾の方法に準じて行い、17年度から毎年同様の方法で行っている。腸炎ビブリオ菌数は海水10Lを1,000倍濃縮後、2%NaCl加アルカリペプトン水3管法による最確数（MPN）法により測定した。TDH産生遺伝子（以下「*tdh*」という。）及びTRH産生遺伝子（以下「*trh*」という。）の検出については、佐々木ら¹⁾の検討した増菌方法により実施し、*tdh*の検出は、丸山ら²⁾の報告したプライマーを、*trh*の検出は西沢ら³⁾の報告したプライマーを用いた。

なお、*tdh*及び*trh*の検出法の詳細はすでに石川保環研報^{4),5)}で報告した。また、*tdh*保有株の分離については*tdh*を検出した培養液をX-VP培地に接種し、発育した腸炎ビブリオの定型集落（約100集落）についてPCR法を実施して*tdh*保有株を分離した。*trh*保有株の分離は同様にX-VP培地上の集落を自家調製した尿素平板培地に穿刺培養し、4～5時間以内に尿素を分解した菌についてPCR法にて*trh*を確認し、*trh*保有株の分離を行った。

平成19年度に実施したA、B、C地点の気温、水温、塩分濃度を図1、2、3に示した。3地点とも気温については20℃から35℃前後で推移し、水温は20℃～30℃で推移し、調査期間を通して地点毎の差はあまりみられなかった。塩分濃度についてはB地点、C地点ではほぼ2%～3%で推移したが、A地点では3%～5%と変動幅が大きくまた全般的に高濃度であった。

3地点の腸炎ビブリオ菌数（MPN/L）を図4に示す。腸炎ビブリオ菌数はB地点、C地点では調査期間を通して $10^1 \sim 10^3$ 台で推移したが、A地点は8月第2週から上昇し、9月第3週には 10^5 を超えていた。一般に塩分濃度が低い汽水域では腸炎ビブリオの菌数が増えることが想定されるが、B地点、C地点の塩分濃度が低い時期においてビブリオ菌数の上昇はみられなかった。

また調査開始から本年度までの腸炎ビブリオ菌数の平均菌数を図5に示した。平均菌数でみるとB地点、C地点では7月～10月を通してほぼ 10^3 前後で推移し、水温が上昇する7～8月においても菌数の増加がみられないのに対し、A地点では8月中旬から9月末にかけて菌数が増加しており、3地点とも本年度と同様の傾向を

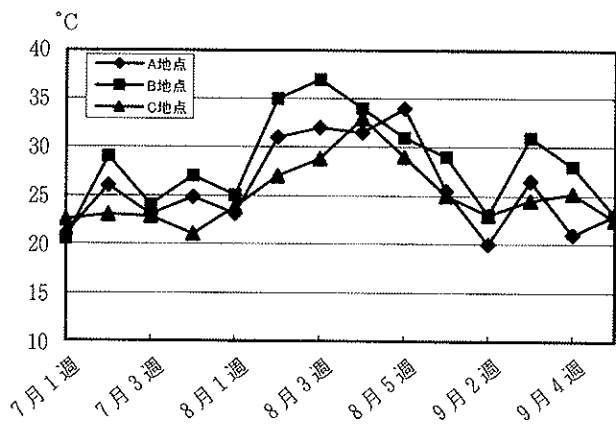


図1 気温 (H19)

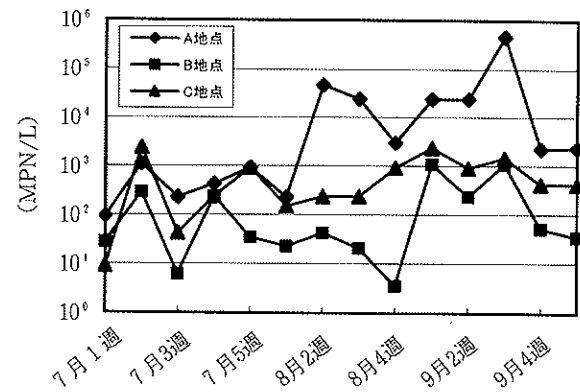


図4 腸炎ビブリオ菌数

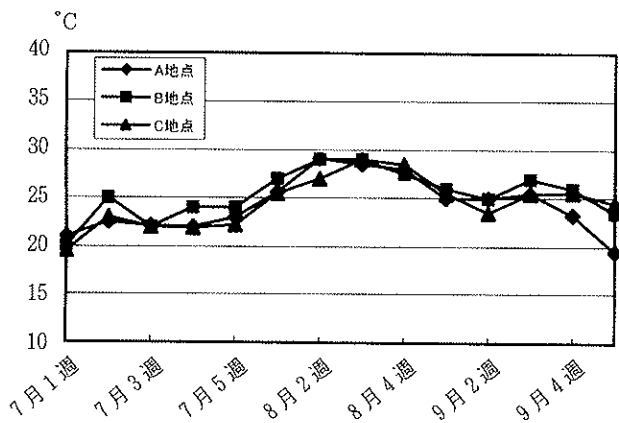


図2 水温 (H19)

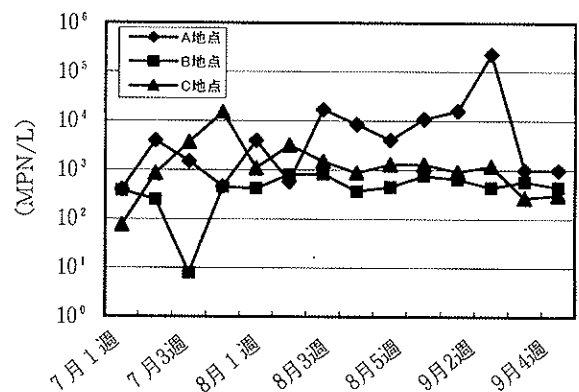


図5 腸炎ビブリオ菌数 (3年間平均)

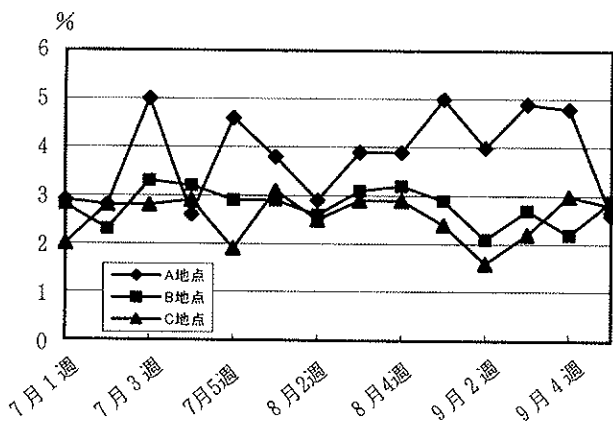


図3 塩分濃度 (H19)

示していた。

病原遺伝子の地点別検出状況を表1に示した。*tdh*はA地点で8月第2週に一度検出されたが他の2地点では検出されなかった。*trh*についてはB地点で7月から10月の調査期間を通して検出頻度が高く(検出9週/14週)、他の2地点では1~2週の検出であった。また、分離できた*tdh*保有株1株及び*trh*保有株10株について

血清型別等の精査を行った。この結果、*tdh*保有の1株は*trh*も保有した株であり血清型はO1:Kutであった。また、他の*trh*保有9株の血清型は多様であったが、9月第2週~10月第1週にB地点で検出したOut:Kut4株のうち3株のPFGEパターンは同一であった。

調査開始から本年度までの*tdh*及び*trh*の検出状況を表2に示した。*tdh*は18年度のA地点で検出頻度が最も高く(検出5週/14週)、逆にB地点では3年間全く検出されなかった。また、3地点3年間の平均検出率は8.2%であった。

一方*trh*は特にB地点で3年間を通して検出頻度が高く、3年平均検出率が57.8%であった。また3地点3年間の平均検出率は31.3%と*tdh*の検出率の約4倍であった。

腸炎ビブリオ菌数に対する*tdh*、*trh*の検出状況を過去3年間まとめて表3に示した。腸炎ビブリオ菌数は1L当たり 10^0 から 10^5 台にかけて分離されたが、多くは $10^2 \sim 10^3$ 台であった。*tdh*及び*trh*の検出状況はビブリオ菌数の多少に関係なく検出され、腸炎ビブリオ菌数とその病原因子との相関はみられなかった。

表 1 病原遺伝子の週別、地点別検出状況（平成19年度）

週	A 地 点		B 地 点		C 地 点	
	検出遺伝子	血清型	検出遺伝子	血 清 型	検出遺伝子	血 清 型
7月1週	tdh, trh trh	O1:Kut 分離不能	trh	未検査	trh	O10:K19
7月2週						
7月3週			trh	未検査		
7月4週						
7月5週			trh	分離不能		
8月1週			trh	O11:K34		
8月2週						
8月3週						
8月4週			trh	O5:K17		
9月1週						
9月2週			trh	Out:Kut		
9月3週			trh	O1:K33, O5:Kut, Out:Kut		
9月4週			trh	Out:Kut		
10月1週			trh	Out:Kut		

表 2 年度別、地点別病原遺伝子の検出状況（H17～H19年度）

ア. tdh 遺伝子

年度	測定回数 (週)	A 地 点		B 地 点		C 地 点		計	
		検出回数	率	検出回数	率	検出回数	率	検出回数	率
17	17	1	5.9%	0	0%	2*	12.5%	3	6.0%
18	14	5	35.7%	0	0%	2	14.3%	7	16.7%
19	14	1	7.1%	0	0%	0	0 %	1	2.4%
計	45	7	15.6%	0	0%	4	9.1%	11	8.2%

※ 測定回数：16回

イ. trh 遺伝子

年度	測定回数 (週)	A 地 点		B 地 点		C 地 点		計	
		検出回数	率	検出回数	率	検出回数	率	検出回数	率
17	17	5	29.4%	11	64.7%	2*	12.5%	18	36.0%
18	14	4	28.6%	6	42.9%	2	14.3%	12	28.6%
19	14	2	14.3%	9	64.3%	1	7.1%	12	28.6%
計	45	11	24.4%	26	57.8%	5	11.4%	42	31.3%

※ 測定回数：16回

表 3 腸炎ビブリオ菌数別病原遺伝子の検出状況
(H17～H19年度)

ビブリオ菌数		tdh		trh	
(MPN/L)	分離回数	検出回数	率	検出回数	率
10 ⁰ ～	24	3	12.5%	6	25.0%
10 ¹ ～	24	0	0 %	12	50.0%
10 ² ～	39	2	5.1%	10	25.6%
10 ³ ～	37	4	10.8%	10	27.0%
10 ⁴ ～	9	2	22.2%	4	44.4%
10 ⁵ ～	1	0	0 %	0	0 %
計	134	11	8.2%	42	31.3%

本調査では海水中の腸炎ビブリオ菌数, *tdh* 及び *trh* の検出状況等の結果を公表することにより, 関係機関に対し食中毒への注意喚起を行っており, 幸いにも石川県での腸炎ビブリオによる食中毒の発生は平成16年に多発して以来報告されていない。この調査事業に基づく食中毒への注意喚起と食中毒の発生が実際にどのように関連するかは, 今後もこの調査を継続してデータを蓄積し, 関連性を確認していく必要がある。

文 献

- 1) 佐々木寿子, 加藤美和子, 白幡祐子, 寺澤宏司, 不二崎順二:新潟県保健環境科学研究所年報, 19, 63—69 (2004)
- 2) 丸山智子, 川瀬雅雄, 紫竹美和子, 大野祥子, 不二崎順二, 寺尾通徳:新潟県保健環境科学研究所年報, 15, 78—82 (2000)
- 3) 西淵光昭, 竹田美文, 多田 淳, 大橋鉄雄, 西村直行, 尾崎博子, 福島 繁:日本臨床1992年特別号, 50, 348—352 (1992)
- 4) 山田恵子, 児玉洋江, 倉本早苗, 戌亥一朗, 谷村睦美, 北村孝子, 本庄峰夫, 廣坂ますみ, 高岡菊江, 橋本喜代一, 山下千鶴子, 久堂妙子:石川保環研報, 43, 121—124 (2006)
- 5) 新川晶子, 児玉洋江, 山田恵子, 高岡菊江, 芹川俊彦, 谷村睦美, 本庄峰夫, 久堂妙子, 廣坂ますみ, 山下千鶴子, 橋本喜代一:石川保環研報, 44, 75—78 (2007)

〔抄 録〕

リアルタイム PCR を用いた食中毒起因菌の 一斉検索法に関する研究

石川県保健環境センター健康・食品安全科学部

児玉 洋江・倉本 早苗・新川 晶子
本庄 峰夫・芹川 俊彦

キーワード：リアルタイム PCR, Taqman MGB プローブ, 食中毒起因菌, 一斉検索法

北陸公衆衛生学雑誌, 34(2), 65—72, (2008)

食中毒発生時の起因菌検索には3～5日間にわたる煩雑な分離、同定作業を要する。そこで我々は、原因菌を迅速に推定することにより作業を軽減することを目的に、リアルタイム PCR を用いた起因菌の一斉検索法を開発した。

食中毒起因菌 7 菌種の11特異遺伝子、即ち *invA* (*Salmonella* spp.), *yphC*, *gyrA* (*Campylobacter jejuni*), *tdh*, *toxR* (*Vibrio parahaemolyticus*), *cpe* (*Clostridium perfringens*), *stx1*, *stx2* (腸管出血性大腸菌), *elt*, *est* (毒素原性大腸菌), *sau* (*Staphylococcus aureus*) について、TaqMan アッセイに適したプライマーおよび TaqMan MGB プローブを

PCR 条件が同一となるように設計、合成した。

上記 7 菌種各10株は本法で検出できたことから、作製したプライマーおよび TaqMan MGB プローブによるリアルタイム PCR の特異性は高いことが確認できた。検出感度は各々 10^4 CFU/mL であり、健常者糞便から抽出した DNA による非特異反応はみられなかった。

食中毒 5 事例の患者糞便を対象に本法を試用した結果、約 3 時間で起因菌の推定が可能であった。

以上のことから、本法は食中毒発生時における起因菌検索の迅速スクリーニング法として有用であることがわかった。

Key words : real-time PCR assays, Taqman MGB probes, food-borne pathogens, simultaneous detection

〔抄 録〕

Isomer profile of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in sediment from Kahokugata Lagoon and inflowing rivers, Japan

Kakimoto H.¹⁾, Oka H.^{1), 2)}, Noguchi K.¹⁾, Tsukabayashi H.¹⁾,
Tang N.²⁾, Toriba A.²⁾, Kizu R.³⁾, Hayakawa K.²⁾

- 1) Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science,
Kanazawa, 920—1154 Japan;
- 2) Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University,
Kanazawa, 920—1192 Japan;
- 3) Faculty of Pharmaceutical Sciences, Doshisha Women's College of Liberal
Arts, Kyotanabe, 610—0395 Japan

Key words : sediment, Kahokugata Lagoon, PCDD, PCDF, dioxin-like PCB,

Organohalogen Compounds, **69**, 1534—1537 (2007)

Sediment samples were collected in Kahokugata Lagoon and inflowing rivers, central Japan. We determined the concentrations of dioxins (PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs) of the sediment samples.

The highest TEQ concentration (77pg-TEQ/g-dry) was observed at a site located on the east side catchment drain of the lagoon. The homologue and isomer compositions of PCDD/DFs indicated that all the sediment samples are strongly influenced by now-banned chlorinated herbicides, such as chloronitrofen (CNP) and pentachlorophenol (PCP). The ratio of OCDD to PCDDs+PCDFs was higher

in the northern part of the lagoon and lower in the southern part of the lagoon. This result indicated that PCP contamination was greater in the northern part of the lagoon than in the other parts.

We found an outstandingly high ratio of dioxin-like PCBs (DL-PCBs) to the total dioxins at a sampling site located in the downstream of a river flowing into the east side catchment drain.

On the other hand, the unusual isomer compositions of PCDFs caused by the discharge from a dye plant, which was previously observed in water samples, were much reduced in the present sediment samples.

石川県保健環境センター研究報告書投稿規定

石川県保健環境センター（以下「センター」という。）研究報告書の投稿規定を次のとおり定める。

1 編集

センター研究報告書の編集は、年報等編集委員会（以下「編集委員会」という。）が行う。

2 編集委員会構成

編集委員会は所長を委員長とし、技監、次長、部長、部総括グループリーダー及び総務課長を委員とする。

委員長は、必要に応じ委員長代理を指名し、その職務を委任することができる。

3 投稿者の規定

投稿者は原則としてセンター職員とする。

4 報告書の内容

センター職員が行った調査研究で、印刷物として未発表のものとする。ただし、抄録についてはこの限りではない。

5 報告の種類

報告は、総説、報文、資料、短報及び抄録の5種類とする。

1) 総 説

複数年にわたる連続した研究報告を総合的にまとめたもの、複数の部門で行われた研究報告を総合的にまとめたものまたはひとつの主題に関する内外の研究報告を総括的にまとめたもののいずれかで、形式は自由とし、英文タイトルを付記する。

2) 報 文

新知見を含むまとまった研究報告で、形式はおおむね、はじめに、材料と方法、成績、考察、まとめ、謝辞、付記及び文献の順とし、英文タイトルを付記する。

3) 資 料

既知の方法による調査、試験検査の結果又は統計等をまとめたもので、形式は報文に準じ、英文タイトルを付記する。

4) 短 報

断片的な研究であっても、新しい事実で価値のあるデータを含む報告で、形式は報文に準ずるが見出しはつけない。

5) 抄 録

当該年度に他誌に掲載された論文の抄録で、表題名、著者名、所属名、掲載誌名、巻（号）、始ページ終ページ、発行年及び紹介文の順に掲載する。

6 投 稿

本誌に原稿の投稿を希望する者は、その原稿を本投稿規定ならびに「研究報告書原稿執筆要領」に従って作成しなければならない。

投稿原稿の長さは、原則として表1に示すページ数（図、表などを含む刷り上がりページ数）以内とする。ただし、編集委員会が認めた場合は、この限りではない。

表1 原稿の最大ページ数

原稿の種類	総 説	報 文	資 料	短 報	抄 録
ページ数	12	8	6	3	1

7 原稿の提出及び審査

原稿は所属のグループリーダー（執筆者がグループリーダー以上の職位の者である場合は部長）の校閲を経て、編集委員会に提出する。

提出された原稿は、次項に定める複数の査読員によって審査され、その採否、掲載区分及び掲載順序は編集委員会が決定する。

原稿の表現、用語等の統一化は編集委員会で行い、必要な場合には投稿者に内容の変更、表現の統一化のための作業あるいは内容の確認などを求めることがある。

8 査読員

原稿の査読員は、次に定める職員をもって充て、審査原稿の割当は、査読員の専門分野及び経験を考慮して編集委員会で決定する。

- 1) 編集委員のうち、技監、技術総括次長、技術職の部長及び部総括グループリーダー
- 2) センター職員の中から編集委員会が選任し、編集委員長が委嘱した職員若干名。

なお、本項に該当する査読員の任期は委嘱の日から当該年度の研究報告書発行の日までとし、再任を妨げない。

9 校 正

初校は著者校とし、誤植の訂正に止め、内容の変更をしてはならない。ただし、編集委員会が認めた場合はこの限りではない。

10 その他

その他必要な事項は編集委員会で協議する。

この投稿規定は、昭和54年4月1日から適用する。

昭和57年4月1日一部改正
昭和62年7月1日一部改正
平成6年6月1日一部改正
平成10年7月2日一部改正
平成15年4月1日一部改正
平成16年4月1日一部改正
平成20年4月21日一部改正

石川県保健環境センター研究報告書原稿執筆要領

研究報告書投稿規定第6項に基づく原稿執筆要領を、次のとおり定める。

〔はじめに〕

この「原稿執筆要領」は、報告の投稿に当たり原稿執筆の際に従うべき必要最小限の約束が記されている。これに従わない原稿は受理されない場合があるので注意すること。

投稿原稿として具備すべき条件として、正確かつ客観的であり、内容、記述が十分に推敲され、つじつまのあった読みやすく理解しやすい文章であることが求められる。原稿の審査は内容の妥当性、正確さ、学術的価値に重点が置かれるもので、理解しやすく読みやすい文章の推敲は、投稿者の執筆時及びグループリーダー校閲時に予め行うておくべき義務と考えられる。

〔原稿の執筆〕

原稿の執筆は、原則として編集委員会が指定した電子媒体上での執筆とし、具体的な方法は別途定める。

ただし、編集委員会が認めた場合は紙面による投稿も可能とする。この場合、原稿はA4判でワープロによる左横書き（25字×46行、左詰め、2ページで仕上がり1ページに相当）とする。

〔文 体〕

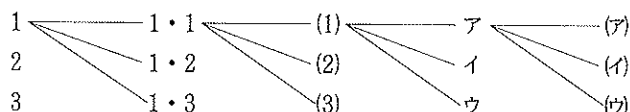
- 1 原稿は原則として新仮名遣い、新送り仮名、平仮名混じり国語文とし、簡潔で理解し易い表現にする。止むを得ぬ学術用語、地名、人名などのほかは常用漢字を用いる。
- 2 欧文はダブルスペースとする。

〔表 題〕

- 3 表題はなるべく短くまとめ、本文とは別の頁に書く。続報の場合は必ず副題を付ける。
- 4 表題又は副題の下に1行あけて所属名（部まで）と著者名を連記する。
- 5 総説、報文、資料には英文の表題、副題、著者名及び所属名を和文の下へ1行あけて記載する。
- 6 総説、報文、資料、短報及び抄録には、報告の内容を的確に示す3～5語の和文または英文のキーワードを付記する。
- 7 報告の一部若しくは全部を学会等に発表した場合には、最下段に発表学会名、発表年月日及び開催地名を明記する。

〔本 文〕

- 8 本文は表題とは別の頁に新しく書き出す。
- 9 本文の構成はおおむね 1 はじめに、2 材料と方法、3 成績、4 考察、5 まとめ の順とし、1行あけて謝辞及び付記を記載する。文献は別の用紙に書き出す。ただし、総説の形式はこれらにとらわれず自由とする。
- 10 項目を細別するときの見出し符号は、次の順序で用いる。



ただし、考察とまとめはポイントシステムをとらず、(1)、(2)、(3) とする。

- 11 ポイントシステムとその見出しはゴシック体とする。短報は見出しを付けない。
- 12 文の書き出しは1字あける。行を改めるときも同じ。
- 13 句読点は「、」及び「。」、かっこは「()」を用いることとし、それぞれ1字に数える。ただし、句読点が行の頭に出る場合は、前の行の右欄外に書く。
- 14 数字は成語となっているもの以外はアラビア数字を用い、1こま2字とする。小数点、コンマ等の記号も数字に準じて記載する。
- 15 数量の単位は原則としてメートル法により、慣用されている記号、略号を用いる。
- 16 物質名、術語等で慣用されているものはそれに従う。物質名には化学式を用いない。
- 17 生物名（和名）はカタカナ書きとし、その学名はイタリック体とする。
- 18 外国語の地名、人名は原則として欧語を用いる。
- 19 本文中の人名は姓のみとする。なお、人名が複数の場合は列記しないで、最初の人名のあとに「ら」を付け、年

号は原則として省く。

20 用語を略記するときは、最初に必ず正式な名称を共に示す。

〔書体の指定〕

21 印刷時の書体を原稿中で指定するときは、ゴシック体は必要ある文字の下に~~~~線を、イタリック体は——線を、スモールキャピタル体は=====線をそれぞれ朱書する。

〔表と図〕

22 表と図は重複を避け、本文の論旨展開に必要最小限なものに留める。これ以外の基礎資料となる表や図は、著者の責任において適当な媒体で保管することとし、研究報告には掲載又は添付をしない。

23 表や図は、本文とは別に1つごとに別々の頁に書き、番号と表題を付ける。

24 番号と表題は、表では表の上部に、図では図の下部に表示し、説明、注釈は表や図の下部に記載する。

25 番号、表題、説明及び注釈は和文、欧文のいずれでもよいが、欧文の場合は本文での引用にも欧文の番号を用いる。

26 表や図に用いる文字は書体を指定することができる。

27 表や図の本文中への挿入位置は、原稿用紙の右欄外に「←表1」、「←図1」のように朱書する。

28 表や図は原則として、その幅を刷り上り8cm(半ページ幅)又は16.6cm(全ページ幅)とするが、特に大きさを指定したいときは、表や図の原稿の右下に刷り上りの大きさを朱書する。

29 表の周囲は枠で囲まないのを原則とし、縦、横の罫は差し支えない限り省く。

30 チャートや写真はなるべく用いない。

31 電子媒体による原稿とは別に、図はそのまま製版に使用できるもの1部を提出する。

〔引用文献〕

32 文献は本文の引用個所の右肩に1), 2)3), 4)―6)のように記載し、本文とは別の頁に一括して引用番号順に1文献ごとに行を改めて記載する。

33 文献の略名は、邦文誌は日本自然科学学術雑誌総覧、欧文誌は、Chemical Abstract 及び Cumulative Indexed Medicus に従って記載する。上記に指示のないものは、原則として略名を用いない。

34 雑誌の場合は、著者名：雑誌名、巻(ゴシック体で記載)(号)、始ページ―終ページ(発行年)の順に記載する。

35 単行本の場合は、著者名：書名、版(編者名)、p 始ページ―終ページ、発行所名、発行地(発行年)の順に記載する。

36 著者名は姓名を記載する。欧文名はファミリーネームを先にすべて大文字で記載し、ファーストネームは頭文字のみを大文字とする。(例：PAULING, Linus C., DING Yunchung)

37 共著の場合は、原則として全員の姓名を記載する。

38 巻数は、ゴシック体にする。

通巻ページのあるものは、号を省略する。

ページは原則として通巻ページを記載する。

39 重版又は改訂版のない単行本は版の記載を省略する。単行本の全内容を総括的に引用した場合は、ページの記載を省略する。

〔謝辞と付記〕

40 謝辞は本文の最後に1行の余白をあけて書き出す。見出しは付けない。

41 付記は謝辞に引続き行を改めて記載する。見出しは付けない。

〔原稿の査読及び修正〕

42 原稿の査読は、原則として電子媒体を用いて行う。ただし、査読員から申し出があった場合は紙面によりこれを行う。

43 複数の査読員からの査読意見は、編集委員会事務局がこれを一括して投稿者に通知する。

44 投稿者は、査読員から修正意見を受けた場合、その指示に従って修正した原稿または修正できない旨とその理由を付した意見書を編集委員会事務局へ提出しなければならない。

45 複数の査読員間で大きな意見の相違があった場合は、当該査読員間で意見を調整の上、執筆者に通知する。

46 前項において当該査読員間で合意が得られなかった場合、及び査読員と執筆者との間での見解の相違により修正に関する合意が得られなかった場合は、編集委員会においてこれを調整し、その取り扱いを決定する。