

〔報 文〕

## RT-PCR法によるウイルス学的検査導入後の麻疹対策の現状と課題

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

谷村 睦美・児玉 洋江・橋本 喜代一  
倉本 早苗・杉盛 耕益・尾西 一

## 〔和文要旨〕

2006年8月から麻疹迅速対応事業に導入したRT-PCR法によるウイルス学的検査が、石川県における麻疹対策にもたらした効果を明らかにするため、RT-PCR法が診断等に及ぼした影響について検討した。その結果、臨床診断の困難な症例が増加している現状において、RT-PCR法による検査診断は必須であり、咽頭ぬぐい液、血液、尿の3種の検体による検査が望ましいことがわかった。

また、2010年度にはRT-PCR検査実施率は100%となったが、全てが適切な時期に実施されているとは言えず、検体提出時期に関する啓発が今後の課題である。

さらに、併せて調査した石川県在住者の麻疹ウイルス抗体保有状況については、発症予防に有効な1:128以上の抗体保有者が、一部の年齢群を除き、ほぼ80%を超えていたが、今後、抗体価の低い年齢群に対しては適切な予防接種勧奨をしていく必要があると思われる。

**キーワード：**麻疹ウイルス、RT-PCR法、抗体価、無症候性保有者、予防接種

## 1 はじめに

2007年、世界保健機構西太平洋地域事務局は、2012年までに麻疹排除を達成する<sup>1)</sup>という目標を掲げた。国はそれを受け、麻疹に関する特定感染症予防指針<sup>2)</sup>を定め、2008年より麻疹排除計画を始動させた。

石川県では、全国に先駆け、2002年6月、石川県麻疹迅速把握事業<sup>3)</sup>(2009年、麻疹迅速対応事業に改正<sup>4)</sup>；以下、本事業)による全数把握を開始した。本事業は、迅速な感染拡大防止対策を行うために、医療機関から、麻疹が確定でなくても、疑った時点で報告を求め、医療機関、行政および医師会がそれぞれの立場において迅速に行動を開始するものであり、その後の臨床経過や検査結果などにより麻疹ではないことが判明し、報告が取り下げられる場合もある。本事業により翌2003年の県内大学における麻疹集団感染事例<sup>5)</sup>では

迅速な対応を可能とした。それ以降は、2007年に増加をみた以外は、本事業への報告数(以下、報告数)は減少してきており、集団感染事例は認められていない。しかしながら、依然として少数ではあるが、麻疹疑い例の報告が続いている。一方、麻疹症例の減少や修飾麻疹の増加に伴い、臨床所見のみでの診断が非常に困難なケースが増加<sup>6)</sup>している。そのため2006年8月から、散发例や疑診例などに対し、RT-PCR法によるウイルス学的検査を導入し、当センターが実施することになった。

本報では、RT-PCR法によるウイルス学的検査導入後の石川県における麻疹対策の現状と課題について報告する。

---

Current Situations and Issues of Measles Elimination Program by RT-PCR Virus Inspection. by TANIMURA Mutsumi, KODAMA Hiroe, HASHIMOTO Kiyokazu, KURAMOTO Sanae. SUGIMORI Koueki and ONISHI Hajime (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

**Key words :** Measles Virus, RT-PCR, Antibody Titer, Asymptomatic Carrier, Vaccination

## 2 対象および方法

### 2・1 ウイルス学的検査

#### (1) 遺伝子検査

本事業に基づき、麻しん患者を診断した医師がウイルス学的検査のために採取した咽頭ぬぐい液、血液および尿について、QIAamp Viral Mini Kit (QIAGEN社製)を用いてRNAを抽出し、「麻しん診断マニュアル」<sup>7)8)</sup>(地方衛生研究所全国協議会・国立感染症研究所編集, 2002年, 2008年改編)に従い、RT-PCR法によりHA遺伝子の検出を行った。

#### (2) 分子疫学的解析

(1)においてHA遺伝子が検出されたものに関して、N遺伝子の検出を行い、そのPCR産物をQIAquick PCR Purification Kit (QIAGEN社製)で精製し、BigDye Terminator Cycle Sequencing Kit (Applied Biosystems社製)を用いてダイレクトシーケンス法により塩基配列を決定、DNA Data Bank of Japan (DDBJ)のデータベースを使用し分子系統樹解析を行った。なお、DNAシーケンサーはABI PRISM 310 (Applied Biosystems社製)を使用した。

#### (3) 無症候性保有者の検索

2008～2010年の7～9月に健常な看護学生の咽頭ぬぐい液および県医師会ならびに県内内科医療機関(24機関)の協力により県内在住調査協力者から採取された血液について、(1)の手法により、麻しんウイルスHA遺伝子の検出を行った。

### 2・2 麻しんウイルス抗体価測定

国が実施主体である感染症流行予測調査事業<sup>9)</sup>に基

表1 麻しん迅速把握(迅速対応)事業による患者報告数および遺伝子検査実施状況

	患者報告数	遺伝子検査実施数(実施率)
2006年度*	2	2 (100.0%)
2007年度	141	78 (55.3%)
2008年度	13	10 (76.9%)
2009年度	5	3 (60.0%)
2010年度	7	7 (100.0%)
計	168	100 (59.5%)

\*8月～

づき、県医師会ならびに県内医療機関(成人；内科医療機関計27機関、小児；県立中央病院小児科)の協力により、2007～2010年の7～9月に県内在住調査協力者から採取された血液を用い、感染症流行予測調査事業検査術式<sup>10)</sup>により麻しんウイルス抗体価の測定を行った。

また、調査対象者に対して、感染症流行予測調査実施要領<sup>9)</sup>に基づき、年齢、性別、予防接種歴、罹患歴などのアンケートを採血時に実施した。

## 3 結 果

### 3・1 ウイルス学的検査

#### (1) 遺伝子検査

RT-PCR法による遺伝子検査導入後の2006年8月から2011年3月までの報告数は168人であり、うち100人について遺伝子検査の依頼があり、実施率は59.5%であった(表1)。

依頼された検体の種類は、咽頭ぬぐい液、血液、尿の3種類であり、咽頭ぬぐい液と血液の2種類の検体が提

表2 検体別麻しんウイルス遺伝子の検出状況

2006.8～2011.3

被検者数 人 (%)	検体の種類			陽性者数 人 (%)	内 訳				陰性者数 人 (%)
	咽頭 ぬぐ い液	血液	尿		咽頭 ぬぐい液 (陽性率%)	血液 (陽性率%)	咽頭ぬぐい 液+血液 (再掲) (陽性率%)	尿 (陽性率%)	
4 (4.0)	○	○	○	0 (0.0)	0	0	0	0	4 (100.0)
52 (52.0)	○	○		26 (50.0)	24	20	18		26 (50.0)
3 (3.0)	○		○	0 (0.0)	0			0	3 (100.0)
35 (35.0)	○			10 (28.6)	10				25 (71.4)
6 (6.0)		○		2 (33.3)		2			4 (66.7)
計 100 (100.0)	94	62	7	38 (38.0)	34/94 (36.2)	22/62 (35.5)	18/56 (32.1)	0/7 (0.0)	62 (62.0)

表 3 麻しんウイルスの抗体調査における調査対象者数（年齢群別）

年齢群 (歳)												(人)
	0	1	2～3	4～9	10～14	15～19	20～24	25～29	30～39	40～	計	12～19* (各年度4月2日現在)
2007年度	2	6	11	24	14	20	28	30	45	56	236	30
2008年度	5	12	9	17	16	20	22	27	43	41	212	27
2009年度	19	18	21	20	18	18	23	21	35	54	247	25
2010年度	9	6	16	33	21	0	7	24	31	84	231	7**

\* 第3期・第4期の接種による変化を見るために抽出

\*\* 年齢群：12～14歳

出された場合が52人（52.0%）と最も多く、次いで咽頭ぬぐい液のみが35人（35.0%）、血液のみが6人（6.0%）、咽頭ぬぐい液、血液および尿の3種類が4人（4.0%）、咽頭ぬぐい液と尿が3人（3.0%）であった（表2）。

依頼された検体の全てにRT-PCR法による遺伝子検査を実施し、複数の検体が提出された場合は、1種類でも遺伝子が検出された場合を陽性とした。

その結果、陽性となったのは38人（38.0%）であった。

100人の検体種別の検出結果は、咽頭ぬぐい液と血液の2種類が提出されたものでは52人中26人（50.0%）が、咽頭ぬぐい液のみでは35人中10人（28.6%）、血液のみでは6人中2人（33.3%）が陽性であった。咽頭ぬぐい液と血液が提出されたもののうち、いずれか一方のみが陽性となったものは8人（15.4%；咽頭ぬぐい液6人、血液2人）であった。尿を含む組み合わせの検体からは陽性となるものは無かった。

また、検体ごとに見ると、咽頭ぬぐい液は提出された94件中34件（36.2%）、血液は62件中22件（35.5%）、咽頭ぬぐい液と血液の両方では56件中18件（32.1%）が陽性となった。

## （2）分子疫学的解析

麻しんウイルス遺伝子が検出された検体のうち24検体のN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塩基配列の決定・解析を行った結果、23検体がD 5 型、1検体がA型（Edmonston B；ワクチン株）に分類された。

## （3）無症候性保有者の検索

健常な看護学生303人の咽頭ぬぐい液および内科医療機関を麻しん以外の疾患で受診された患者470人の血液、計773検体についてRT-PCR法による遺伝子検査を実施したが、そのいずれから麻しんウイルス遺伝子は検出されなかった。

## 3・2 麻しんウイルス抗体価

### （1）年齢群別麻しんウイルス抗体保有状況

各年度において、実際に採取された調査対象者数は、2007年度が236人、2008年度が212人、2009年度が247

人、2010年度が231人であった（表3）。

各年度における年齢群別の麻しんウイルス抗体保有状況は図1～4のとおりである。2010年度の15～19歳については、検体の採取ができなかったため、抗体保有状況の把握ができていない。抗体保有状況の把握ができた各年齢群においては、抗体陽性者（抗体価1：16以上の人）は、各年度の0歳、2007および2009年度の1歳を除く各年齢群において、90%を超えていた。また、発症予防に有効と言われる1：128以上の抗体価<sup>9)</sup>保有者は、0および1歳を除くと、2007年度の15～19歳、25～29歳、2008年度の2～3歳、10～19歳、2010年度の10～14歳が60～70%と低くなっているほかは、ほぼ80%を超えていた。

## （2）12～19歳（4月2日現在）群における麻しんウイルス抗体保有状況

麻しん定期予防接種第3期（対象；中学校1年生に相当する1年間の者）および第4期（対象；高校3年生に相当する1年間の者）の石川県における予防接種効果をみるために、初年度の2008年度に第4期の接種を受けた者は2010年度に20歳となることから、各年度の年度当初において12歳から19歳の者を抽出した。

対象者数は、2007年度が30人、2008年度が27人、2009年度が25人、2010年度が7人であった（表3）。

接種後5年未満の者は第3期または第4期の接種を受けたと考えられ、2008年度の開始以後、その比率は年々増加している（図5）。また、それに伴い、発症予防に有効とされる1：128以上の抗体価保有者も年々増加し、2010年には一応100%となっている（図6）。

しかしながら、2010年度は15～19歳の検体がないことと、対象者数が7人と少ないことから、他の年度と比較することは適当ではない。

## 4 考 察

### （1）RT-PCR法によるウイルス学的検査導入の効果

麻しんは感染拡大対策の上で迅速な対応が重要であるにもかかわらず、近年、早期臨床診断が困難な症例が増



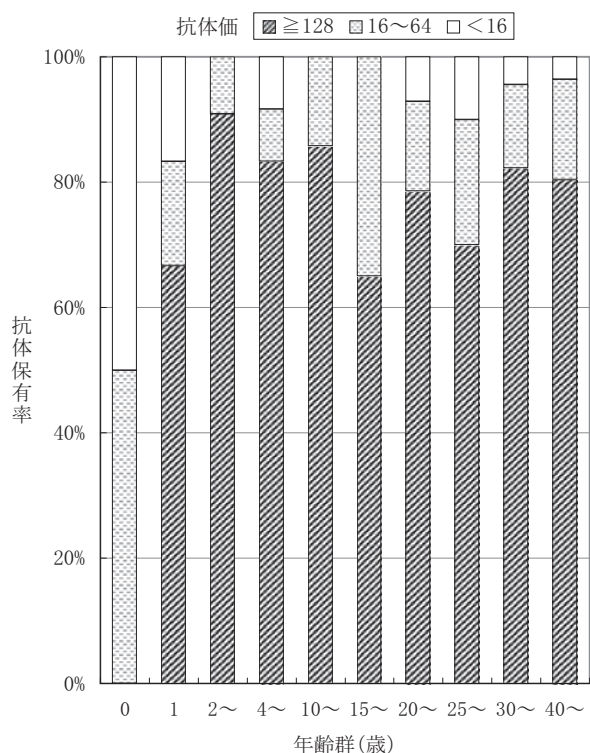


図1 2007年度における麻疹ウイルスの抗体保有状況  
(年齢群別)

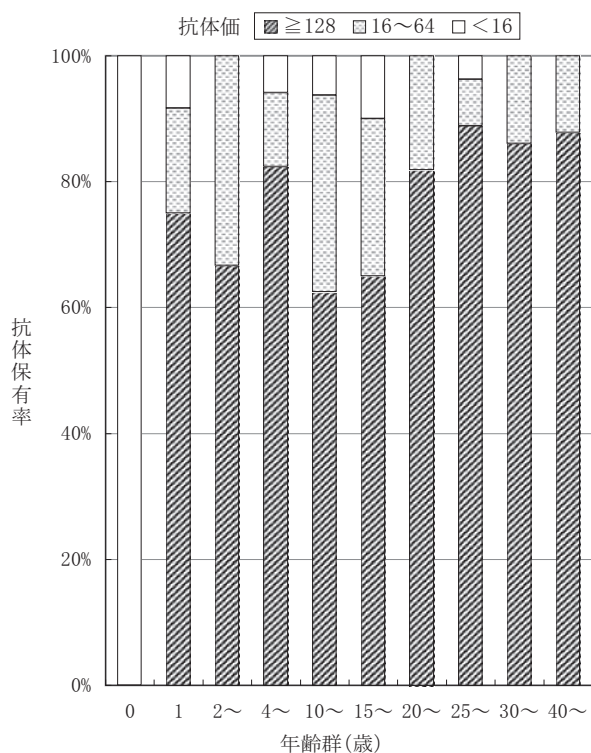


図2 2008年度における麻疹ウイルスの抗体保有状況  
(年齢群別)

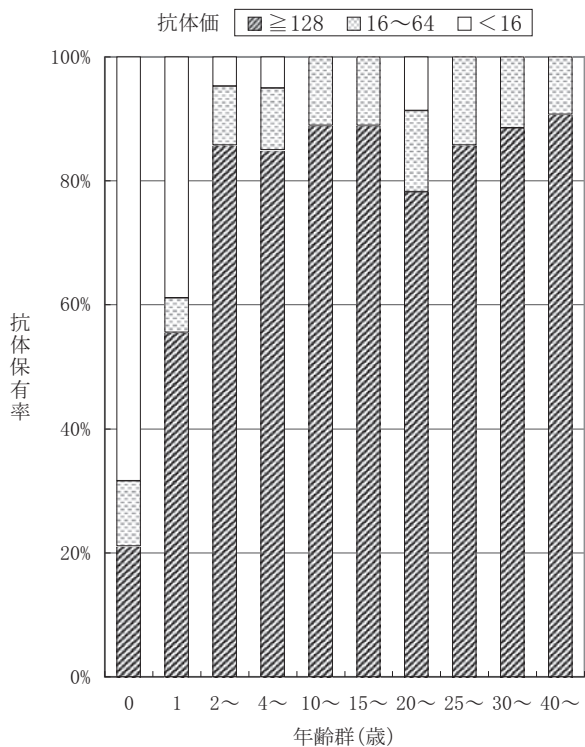


図3 2009年度における麻疹ウイルスの抗体保有状況  
(年齢群別)

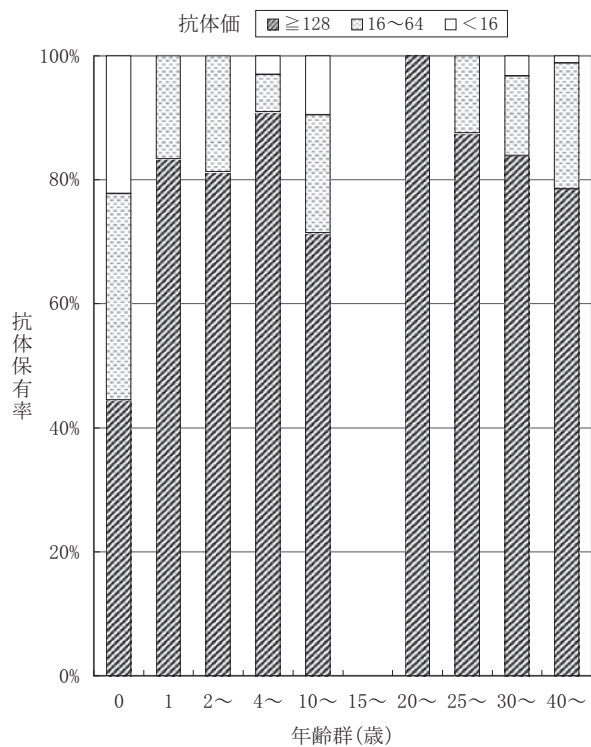


図4 2010年度における麻疹ウイルスの抗体保有状況  
(年齢群別)

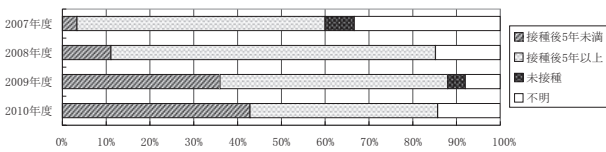


図5 12～19歳（4月2日現在）の調査対象者における麻しん予防接種状況の推移

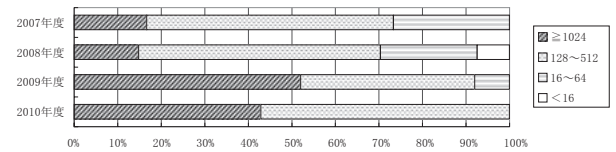


図6 12～19歳（4月2日現在）の調査対象者における麻しん抗体保有状況の推移

2006. 8～2011. 3

	RT-PCR検査実施；100人（実施率；59.5%） 15歳未満；53人（76.8%），15歳以上；47人（47.5%）		RT-PCR検査未実施；68人	
患者報告数 168人 (100.0%)	15歳未満 53人 (100.0%) 陽性 17人 (32.1%) 陰性 36人 (67.9%)	15歳未満 47人 (100.0%) 陽性 21人 (44.7%) 陰性 26人 (55.3%)	15歳未満 16人 (100.0%)	15歳以上 52人 (100.0%)
検査結果 臨床経過等				
削除数 87人 (51.8%)	削除数 40人 (75.5%)		15歳未満 8人 (50.0%)	削除数 15人 (28.8%)
最終確定数 81人 (48.2%)	確定数 23人 (48.9%)		確定数 8人 (50.0%)	確定数 37人 (71.2%)
最終確定率	36/100 = 36.0%		45/68 = 66.2%	

図7 麻しんウイルスのRT-PCR検査実施状況と患者確定数の関係

加しており、それは、報告された事例のうち、臨床症状の経過や、遺伝子検査および抗体価検査結果によって最終的に削除される事例が半数に上ることからも明らかである。

報告された168人をRT-PCR検査実施群と未実施群（以下、実施群と未実施群）別に分け、15歳未満と15歳以上別に患者確定数との関係について検討を試みた（図7）。

RT-PCR検査実施率は15歳以上が99人中47人（47.5%）であるのに対し、15歳未満は69人中53人（76.8%）と高くなっている。これは、15歳未満は小児科医療機関からの患者報告がほとんどであるのに対し、15歳以上は内科等医療機関からの報告であり、小児科医以外へのRT-PCR検査実施の啓発がまだ不十分である可能性がある。そのため、今後、内科等医療機関への本事業や遺伝子検査の必要性に関するさらなる情報提供が必要である。

また、患者確定率（確定数／報告数×100%）を比較すると、実施群では36.0%であったのに対し、未実施群

は66.2%で、両者には明らかな差異がみられた。確定診断は総合的に判断すべきものであるが、検査診断において、RT-PCR検査結果の占める比重を考えると、未実施群において、麻しんではない事例がかなり含まれている可能性が示唆される。

ウイルス遺伝子の検出率は、咽頭ぬぐい液および血液についてみると、その一方のみを検査した場合が28.6%と33.3%であるのに対して、両方を検査した場合は50.0%と高く、しかも両方を検査した場合、その両方からではなく、いずれか一方のみから検出される例があることから、できる限り両方の検体を採取することが望ましい。

そのほか、尿についても7件実施しているが、すべて陰性であった。これは同時に提出された咽頭ぬぐい液や血液からもウイルス遺伝子が検出されていないことおよび尿を検体として検査を開始した時期が2008年以降の陽性事例のほとんど無い時期であったことから、被検者が麻しん患者ではなかったことが考えられる。尿は被検者に負担の少ない理想的な検体であり、長期にわたりウ

ウイルス遺伝子が存在するので非常に有用との報告<sup>11)12)</sup>もあることから、今後も尿を含めた3種での検査を実施していきたい。

2006年にスタートしたRT-PCR法によるウイルス学的検査の実施率は、国からの事務連絡<sup>13)</sup>および通知<sup>14)</sup>が追い風となり、患者報告数が7人と少なかった2010年度には100%となった。しかし、外部委託による麻しん抗体価の判明後に当センターに検査依頼されるものも少なからずあり、全てが適切な時期に実施されているとは言えず、検体提出時期に関しても、さらなる啓発が必要である。

これらのことから、麻しん対策のためには、RT-PCR法による検査診断は必須であり、迅速性という観点のみならず、RT-PCR法を実施し塩基配列を解析することにより、野生株とワクチン株の鑑別、輸入症例か否かの判断、さらには分子疫学的変異を検証することも可能なので、適切な時期および検体についてのRT-PCR法によるウイルス学的検査の有用性を今後も啓発していくことが重要である。

## (2) 無症候性保有者の存在

麻しんウイルスの宿主は人間のみであり、健常な小児の血液から麻しんウイルス遺伝子を検出<sup>15)</sup>との報告があることから、無症候性保有者の検索を試みたが、麻しんウイルス遺伝子は検出されなかった。これは、検査を実施した時期に麻しん患者の発生がなかったことに加え、検査実施対象数が703人に過ぎないためとも考えられる。患者発生時に周辺の無症候者に対して実施した場合は、検出される可能性も大きくなると考えられるので、機会があれば今後も引き続き検索を試みたい。

## (3) 石川県における麻しん感受性者の推移

すでに、倉本ら<sup>16)</sup>が予防接種体制の強化により、県内における麻しん再流行は回避できると報告しているように、発症予防に有効な抗体価保有率の低かった各年度の0歳、2007年度の1歳、15～19歳、25～29歳、2008年度の1～3歳、10～19歳、2009年度の1歳および2010年度の10～14歳は、その多くが今後第1～4期の定期予防接種にむかう世代であり、確実に接種を行うことにより、高い抗体価を保有することが可能となる。そのため、適切な接種勧奨をしていく必要がある。さらに、近年、麻しんは小児のみならず、成人の病気の様相を呈しているため、すでに定期予防接種の対象者でなくなった世代にも、機会あるごとに追加接種の必要性を伝えていくことが重要である。

また、0歳児で1:128以上の抗体保有者が2009および2010年度にそれぞれ4人いたが、うち6人は月齢0～3ヶ月であり、母親からの移行免疫であると推測される。残りの2009、2010年度のそれぞれ1人は、月齢

11ヶ月であり、保有する抗体価も1:1024、1:2048と高いが、予防接種歴、罹患歴ともになく、麻しん患者との接触もないとしていることから、抗体保有の由来は不明である。

## 5 まとめ

### (1) RT-PCR法によるウイルス学的検査導入の効果

増加しつつある臨床診断が困難な症例に最も有用な検査法はRT-PCR法によるウイルス学的検査であり、より正確な検査診断のためには、咽頭ぬぐい液、血液および尿の3種の検体をなるべく早期に採取し、検査することが望ましい。

### (2) 石川県における麻しん感受性者の推移

麻しんウイルス抗体価はほとんどの年齢群において発症予防に有効な1:128以上の抗体保有率が80%を超えている。保有率が低い年齢群に対しては、定期予防接種や追加接種を行うよう、重点的に接種勧奨する必要がある。そのためには、当センターが測定結果を行政の予防接種事業担当者へ情報提供する等の麻しん対策強化につながるフィードバックを今後も継続して行っていく必要がある。

なお、本報における調査対象者の個人情報に関する取り扱い等は、当センターの疫学倫理審査委員会において承認されている。

## 文 献

- 1) 岡部信彦：WHO西太平洋地域事務局（WPRO）における麻疹対策、病原微生物検出情報（月報）、**28**（9）、261～262（2007）
- 2) 厚生労働省告示第442号：麻しんに関する特定感染症予防指針（平成19年12月28日）
- 3) 高山直秀、川島ひろ子：石川県における麻疹患者全数把握事業（麻疹迅速把握事業）の成果について、ポリオ及び麻しんの現状と予防接種の効果に関する研究、厚生労働科学研究費補助金（新興・再興感染症研究事業）平成15-17年度総合研究報告書、78～79（2006）
- 4) 石川県小児科医会「石川はしかゼロ作戦委員会」、石川県医師会：麻しん対応マニュアル（医療施設用）、2011年3月改訂版
- 5) 谷村睦美、中村礼子、中村辰美、川島ひろ子、尾西一、黒崎直子、大矢英紀、芹川俊彦：大学における成人麻疹集団発生事例－石川県、病原微生物検出情報（月報）、**25**（3）、67～68（2004）
- 6) 岡部信彦、多屋馨子、中村英夫、越田理恵：麻疹全数迅速報告システムの問題点と今後への提言（2007



- 年石川県麻疹迅速把握事業の経験から), 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, 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, 139-147(2008)
- 7) 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)
- 8) 田代真人, 岡部信彦, 水田克巳, 塚越博之, 平良勝也, 關文緒, 野田雅博, 木村博一: 麻疹診断マニュアル(第2版), 国立感染症研究所・地方衛生研究所全国協議会編集(2008)
- 9) 厚生労働省健康局長通知: 平成22年度感染症流行予測調査の実施について, 平成22年6月18日, 健発0618第3号
- 10) 多屋馨子, 田代真人: 感染症流行予測調査事業検査術式, 厚生労働省健康局結核感染症課・国立感染症研究所感染症流行予測調査事業委員会編集(2002)
- 11) WHO: Manual for the laboratory diagnosis of measles and rubella virus infection Second edition (2007)
- 12) 赤地重宏, 高橋裕明, 矢野拓弥, 前田千恵, 山内昭則, 田沼正路, 大熊和行: 麻疹診断に対する尿検体の有用性の検討, 病原微生物検出情報(月報), **30**(4), 107-108(2009)
- 13) 厚生労働省健康局結核感染症課: 麻しんの検査診断体制の整備について, 平成21年1月15日
- 14) 厚生労働省健康局結核感染症課長通知: 麻しんの検査診断について, 平成22年11月11日, 健感発1111第2号
- 15) SONODA Satomi and NAKAYAMA Tetsuo: Detection of Measles Virus Genome in Lymphocytes From Asymptomatic Healthy Children, Journal of Medical Virology, **65**, 381-387(2001)
- 16) 倉本早苗, 児玉洋江, 杉盛耕益, 尾西 一: 石川県における麻疹対策の評価-麻疹ウイルスの抗体調査(感染症流行予測調査事業: 2007~2009年)より-, 石川県保健環境センター研究報告書, **47**, 33-37(2010)

〔報 文〕

## 浮葉植物による水質浄化と植栽・利用に関する研究（第2報）

石川県保健環境センター 環境科学部 倉本 早苗・柿澤 隆一・亀井 とし  
玉井 徹・小西 秀則

## 〔和文要旨〕

河北潟に優勢に生息していた浮葉植物（ヒシ）を植栽し、これらが栄養塩を吸収することによる水質浄化の可能性を検証することを目的に、河北潟の西部承水路内隔離水塊及び保健環境センター敷地内に設置した模擬水路を使用し実験を行った。

その結果、模擬水路の実験では、ヒシが栄養塩を吸収することにより植物プランクトンの増殖を抑制させることがわかった。また、遮光（光合成抑制）による植物プランクトンの増殖抑制も確認され、ヒシが水面を覆うことによる効果も期待できることがわかった。一方、ヒシ植栽により懸濁態CODは減少したが、ヒシ本体から溶出した成分が原因と考えられる溶存態CODが却って増加傾向にあったことから、植物による水質浄化方法は溶存態物質の除去が課題の一つであることを視させた。また、県農業総合研究センターにてヒシの迅速堆肥化の技術が検討され、浄化に使用したヒシの有効利用方法の可能性が示唆された。

キーワード：河北潟，湖沼，浮葉植物，ヒシ，水質浄化，隔離水塊，模擬水路

## 1 はじめに

環境基準の達成率の伸び悩みが指摘されている湖沼水質については、国や、湖沼を抱える地方自治体などにより、流出水対策や事業場等に対する規制の見直しなどの積極的な水質改善対策、並びに水質浄化技術の開発が進められている。

また、石川県内においても、3つの湖沼（河北潟、柴山潟、木場潟）はいずれも環境基準を満たしておらず、県では河北潟をモデルとして「河北潟水質汚濁負荷量調査」などの施策を講じてきた。当センターでは、これら施策における水質浄化技術の実証実験への協力、及び独自の調査研究により支援を行ってきた。

当センターが実施した過去の調査結果によると、河北

潟の水質汚濁の原因は、約6割が春から秋にかけての植物プランクトンの大量発生による内部生産であることが判明している<sup>1)</sup>。また、多くの水生植物には、植物プランクトン発生の最大の要因である窒素やリンなどの栄養塩を吸収する能力がある<sup>2) 3)</sup>ことから、このような植物を用いた水質浄化方法は、河北潟のような湖沼には有効な手法の一つであると思われる。

そこで、水生植物による水質浄化の可能性を検証するため、河北潟をモデルに平成20年度から3年間の調査研究として「浮葉植物による水質浄化と植栽・利用に関する研究」を実施した。本研究では、模擬水路での実験とともに、実際の河北潟西部承水路での水質浄化実験も行った。前報<sup>4)</sup>では、模擬水路における植物プランクトンの増殖抑制効果の検討結果について報告したが、本

---

Studies on Purification of Lagoon Water by Floating-leaved Plant such as *Trapa japonica* and Its Planting and Utilization (2nd Report). by KURAMOTO Sanae, KAKIZAWA Ryuichi, KAMEI Toshi, TAMAI Tohru and KONISI Hidenori (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural institute of Public health and Environmental Science)

**Key words** : L. Kahoku, lagoon, floating-leaved plant, *Trapa japonica*, water purification, experimental pond, creek model



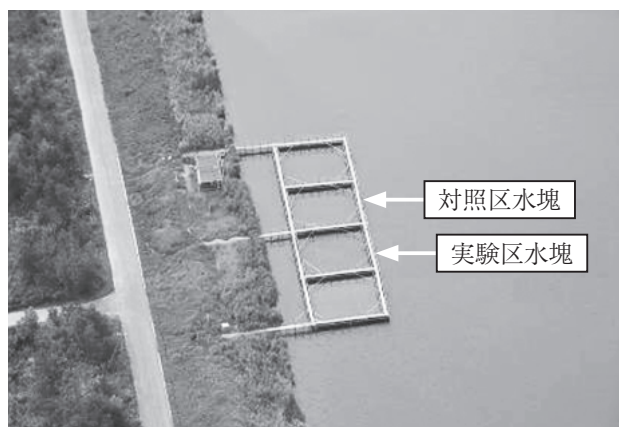


図1 河北潟西部承水路隔離水塊 航空写真

報では、本研究の総括として河北潟西部承水路での水質浄化実験結果も含めて考察するとともに、実際の湖沼で実用化する際の課題をあわせて報告する。

## 2 材料と方法

### 2・1 浮葉植物の種類

当初の計画では、浮葉植物として「ヒシ」と「アサザ」を用いて検討する予定であったが、「アサザ」は希少種であり環境省の植物レッドデータブック（絶滅の恐れがある植物）に指定されていることから、本研究では「ヒシ」のみを用いて行うこととした。

### 2・2 河北潟西部承水路における水質浄化実験

平成18年度～20年度に、環境省が実施した「環境技術実証モデル事業」にて設置された「河北潟西部承水路隔離水塊」を利用して以下の検討を行った（図1）。

#### （1）ヒシの植栽・定着方法の検討

河北潟流入河川の一つである大宮川で自生しているヒシを採取し、「隔離水塊」にて人為的な植栽及び定着方法について検討した。

#### （2）ヒシによる水質浄化実験

（1）によりヒシを植栽した「実験区水塊」と、ヒシを植栽しない「対照区水塊」における栄養塩等の経日変化を比較検討した。なお、ヒシは約1週間（6/11、6/19）あけて2回投入した。

### 2・3 模擬水路における水質浄化実験

前報<sup>4)</sup>のとおり、当センター内に設置した「模擬水路」を用いて以下の検討を行った。なお、模擬水路の側面と底面はアルミ箔で遮光した。

#### （1）ヒシの生育確認（予備試験）

「模擬水路」におけるヒシの生育を確認するとともに、水質浄化の予備実験として「植栽水路」と「対照水路」における栄養塩等の経日変化を比較検討した。

#### （2）ヒシによる水質浄化実験（本試験）

（1）によりヒシの生育を確認した上で、より明確な

差を表示するためヒシの植栽数を増やし、「植栽水路」と「対照水路」に加えて、ヒシの影響を受けない「遮光水路」を追加し、これら3つの水路における栄養塩等の経日変化を比較検討した。なお、「遮光水路」はヒシの代わりに水面全体の約65%を発泡スチロールとアルミ箔で作った遮光体を浮かせることにより作成した。

### 2・4 使用後のヒシの有効利用

#### （1）ヒシの枯死による水質汚染確認

植栽したヒシの枯死に由来する水質悪化を確認することを目的に、2・3の「模擬水路」を利用し実験を行った。すなわち、ヒシを植栽した水路を2基（植栽水路①及び②）設置し、ヒシ投入から70日目に「植栽水路①」からヒシを全て引き上げ、一定期間継続して栄養塩等の経日変化を比較検討した。

#### （2）ヒシの有効利用方法

水質浄化に使用後のヒシの有効利用方法について、他研究機関における成果を検索し、県農業総合研究センター（以下、農総研）にて検討された「ヒシと牛糞による迅速堆肥化」について情報を収集した。

## 3 成績

### 3・1 河北潟西部承水路における水質浄化実験

#### （1）ヒシの植栽・定着方法の検討

最初に、ヒシを「隔離水塊」に投入した結果、実験開始から1～2日後に消滅した。その原因として、魚類（ソウギョ・亀等）によりヒシが食されたことが考えられたため、2cm四方の網目で2×3mネットを作製し、「隔離水塊」を覆うように設置し、再度ヒシを投入したところ、ヒシが定着した（図2）。

#### （2）ヒシによる水質浄化実験

「実験区水塊」と「対照区水塊」における、全窒素（以下、T-N）、溶存態窒素（以下、D-N）、全リン（以下、T-P）、溶存態リン（以下、D-P）及びクロロフィルaの経日変化を比較すると、それぞれ不規則に増減がみられ



図2 ネットで防御した隔離水塊

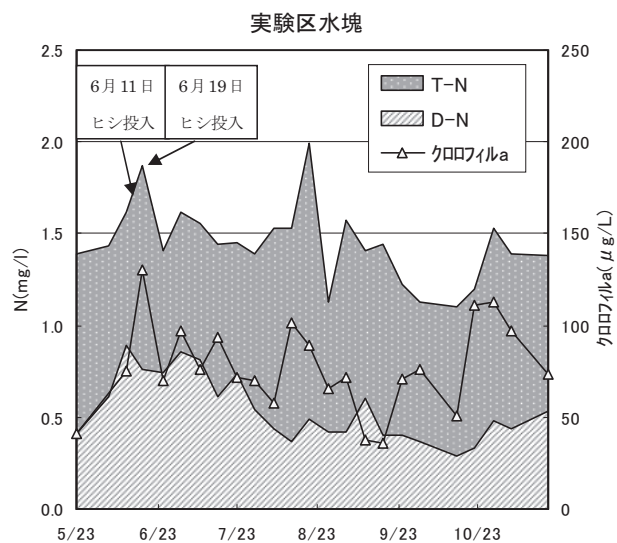


図3 T-N, D-N, クロロフィルaの経日変化(実験区水塊)

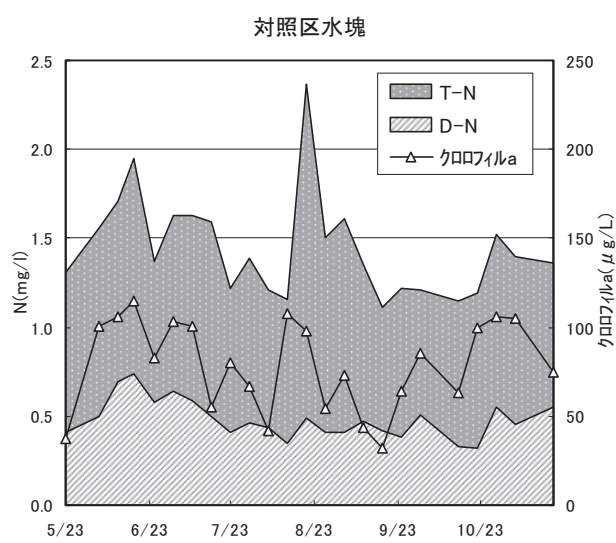


図4 T-N, D-N, クロロフィルaの経日変化(対照区水塊)

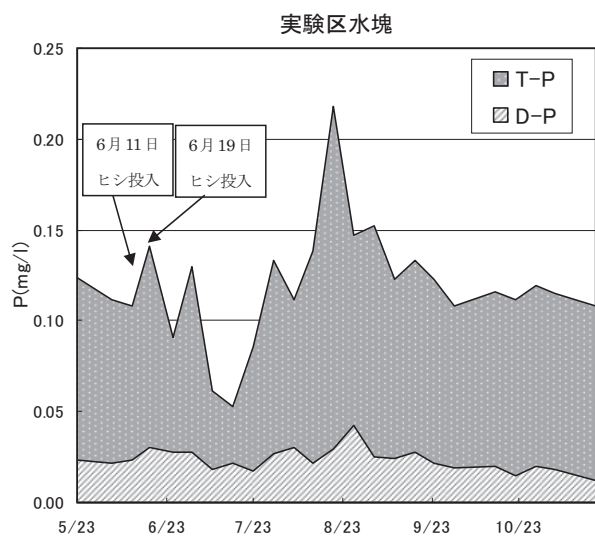


図5 T-P, D-Pの経日変化 (実験区水塊)

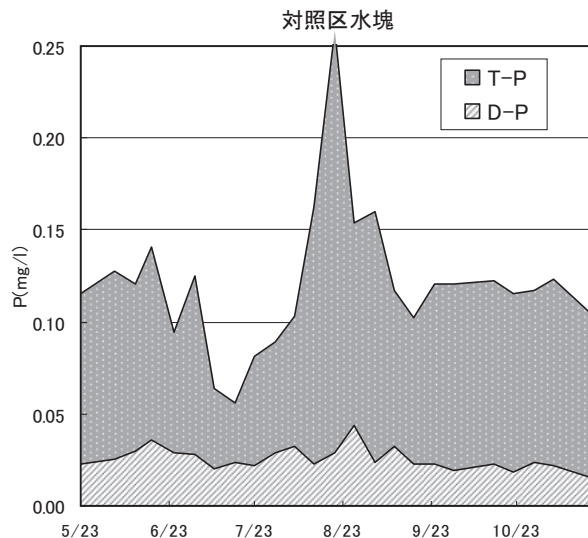


図6 T-P, D-Pの経日変化 (対照区水塊)

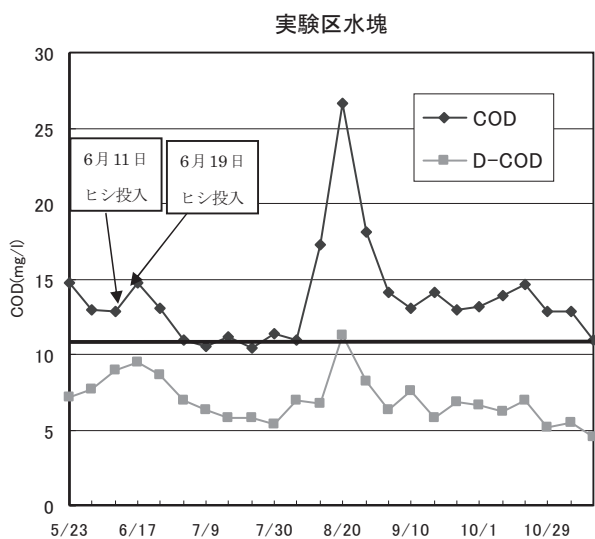


図7 COD, D-CODの経日変化 (実験区水塊)

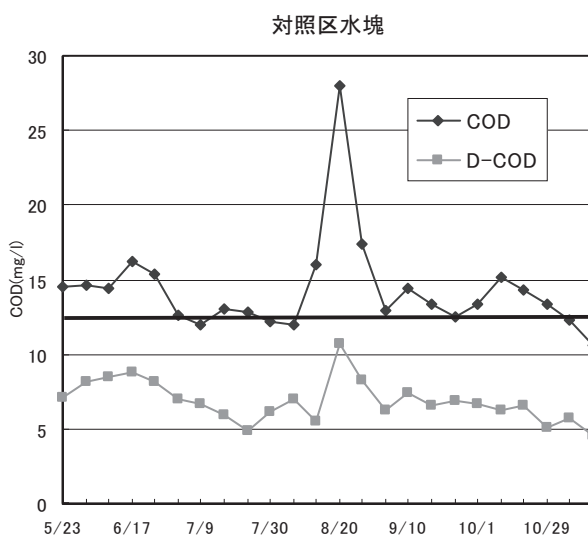


図8 COD, D-CODの経日変化 (対照区水塊)

るものの、両水塊の間に水質浄化を示唆させる顕著な差異はみとめられなかった(図3～6)。

一方、水質汚濁の指標である化学的酸素要求量(以下、COD)及び溶存態COD(以下、D-COD)においては、2回目のヒシ投入後数週間、「対照区水塊」に比べて「実験区水塊」の方が若干低い傾向がみられた(図7, 8)。

### 3・2 模擬水路における水質浄化実験

#### (1) ヒシの生育確認(予備試験)

詳細な実験結果は前報<sup>4)</sup>のとおりである。

すなわち、「対照水路」と「植栽水路」の間でクロロフィルa以外は顕著な差異をみとめなかったが、ヒシの生育は確認された。

#### (2) ヒシによる水質浄化実験(本試験)

詳細な実験結果は前報<sup>4)</sup>のとおりである。

主な経日変化は、硝酸性窒素(以下、 $\text{NO}_3\text{-N}$ )及びリン酸態リン(以下、 $\text{PO}_4\text{-P}$ )は、「対照水路」に比べ「植栽水路」の方が早く減少し、また「遮光水路」ではこれらに比べ緩やかな減少を描いていた。対称的に、クロロフィルaは、「植栽水路」で最大 $8.1\text{ }\mu\text{g/L}$ までしか増加しなかったのに対し、「対照水路」では17日目に $203.2\text{ }\mu\text{g/L}$ に増加した。また、遮光水路では24日までに $88.0\text{ }\mu\text{g/L}$ まで緩やかに増加した。

CODは、「植栽水路」では10日目まで増え続け、以降横ばい状態であり、「対照水路」では14日目まで緩やかに増えていたが、以降急激に増加し21日目以降横ばいとなった。また、遮光水路では全般的に緩やかな増加傾向にあった。一方、D-CODで比較すると、「対照水路」及び「遮光水路」では全く増加していないのに対し、「植栽水路」ではCODとD-CODがほぼ一致しており、結果として若干増加傾向にあった。

### 3・3 使用後のヒシの有効利用

#### (1) ヒシの枯死による水質汚染確認

ヒシを途中で引き上げた「植栽水路①」、ヒシの植栽を継続した「植栽水路②」における $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、クロロフィルa、COD及びD-CODの経日変化を比較し

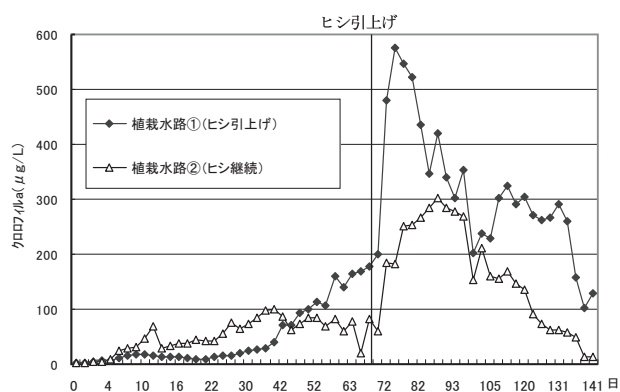


図9 クロロフィルaの経日変化(ヒシ引き上げ実験)

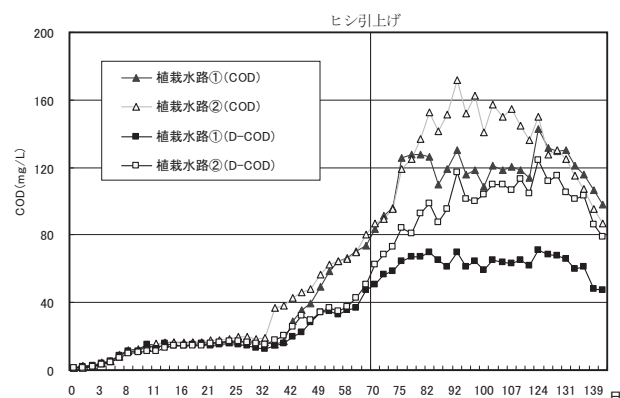


図10 COD, D-CODの経日変化(ヒシ引き上げ実験)

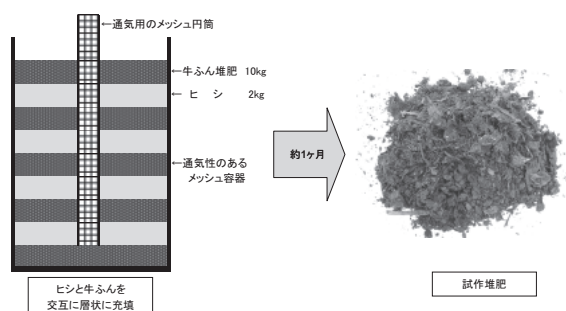


図11 ヒシからの迅速堆肥化(県農業総合研究センター)

た。

$\text{NO}_3\text{-N}$ 及び $\text{PO}_4\text{-P}$ は、ヒシの引き上げ以降2つの水路に顕著な差異をみとめなかった。

クロロフィルaは、ヒシ引き上げ時点で既に「植栽水路①」と「植栽水路②」の間に若干差がみとめられるものの、明らかに「植栽水路①」に増加傾向があった(図9)。

COD及びD-CODは、「植栽水路①」の方が「植栽水路②」に比較し低い傾向がみられた。なお、その差はD-CODの方が顕著であった(図10)。

#### (2) ヒシの有効利用方法

農総研において、ヒシを短期間で堆肥化する方法を検討した結果、図11の方法により約1ヶ月で良好な堆肥が作成できることがわかった<sup>5)</sup>。

## 4 考 察

#### (1) ヒシの植栽・定着方法について

隔離水塊にて、ヒシの植栽・定着方法について検討した結果、ソウギョや亀などによる捕食への対策が必要であることがわかった。ソウギョなどによる水生植物の捕食の報告<sup>6) 7)</sup>は数多く、以前は河北潟周辺に優占していたヒシやアサザが消失した原因の一つとも言われている<sup>7)</sup>。隔離水塊のような限局された区域であればネットなどの対策は可能であるが、より大きな浄化効果を期



待するならば、広範囲な植栽への対策を検討する必要がある。一方、ホテイアオイ（外来種）などの増殖による在来水生植物の消失<sup>8)</sup>や、その対策としての浚渫などによる希少水生植物の復活<sup>8) 9)</sup>、なども考慮する必要がある、水生植物による水質浄化を図るには、湖沼の生態系構造と水質の相互関係を十分に勘案しなければならない。

#### （2）ヒシによる水質浄化効果について

隔離水塊における水質浄化実験では、ヒシ植栽区水塊のCODが対照区水塊に比較し若干低くなった。この差がヒシによる水質浄化を意味するものかの判断は難しいところではあるが、数週間持続してその傾向がみられたことから浄化効果と判断して良いと思われる。ただし、本実験で顕著な効果の検証ができなかった理由として、植栽範囲が西部承水路全域に比して狭いこと、また植栽区と対照区が完全に隔離できないことなどが考えられ、本水塊での検証には限界がある。なお、この点を解明するには、水塊の規模を拡大し、かつ植栽区と対照区を完全に隔離させての再検証が必要であろう。

模擬水路における水質浄化実験の結果、クロロフィルaを植物プランクトンの増殖の指標<sup>10)</sup>と考えれば、ヒシ植栽水路では、栄養塩が植物プランクトンの増殖に利用される前にヒシに吸収され、その結果植物プランクトンの増殖を抑制し、同時にCODの増加も抑えられることが証明された。また、ヒシを植栽しない遮光水路においても植物プランクトンの発生を抑えさせ得ることも証明され、ヒシが水面を覆うことによる遮光効果も期待できる。以上の結果から、隔離水塊では示唆程度の効果に留まったものの、模擬水路における実験結果を考え合わせると、河北潟でのヒシの植栽による水質浄化は十分に可能であると思われる。

一方、模擬水路実験におけるD-CODを比較した結果、植栽水路のみが若干増加傾向がみられた。これはヒシ本体から溶出した成分によるものが原因と推察されるが、このことは水生植物の水質浄化ではこのような溶存態物質の浄化は期待できないことを示している。

#### （3）使用後のヒシの有効利用について

模擬水路を利用したヒシの引き上げ実験において、ヒシを途中で引上げた方がCODが下がる結果が得られたことから、ヒシの放置による水質悪化が実証された。この傾向はヒシの量が多くなるほど顕著になると思われ、水質浄化のため人為的に植栽した植物は、後に回収が必須であることが証明された。

一方、農総研においてヒシを利用した迅速堆肥化の方法が確認され、浄化対策に使用した後のヒシの有効利用方法としての可能性が示唆された。

#### （4）今後の課題

本研究によって、限られた範囲であればヒシを定着させることができたこと、ヒシによる植物プランクトンの増殖抑制が実証できたこと、及び回収後のヒシを堆肥化する技術が確認できたことは、一定の成果といえる。ただし、この浄化方法を河北潟で実用化するためには、如何に広範囲にヒシを植栽させるか、ヒシでは浄化できない溶存態物質等の浄化方法などの課題を解決する必要がある。他県でも水生植物による湖沼等の水質浄化についての研究報告<sup>2) 10) 11)</sup>は多数あるが、これら課題と同様の理由から、いずれも実用化には至っていない。

植物の自然浄化能力を利用した浄化方法は、電力等を必要とせず、生態系の保全や景観保持も同時に図れることから非常に有用といえる。しかし、それを実用化するためには前述のような課題を克服する必要がある、また、炭素繊維やセラミックスなどを利用した他の浄化技術を、近隣の土地利用形態に応じて組み合わせ、総合的な視点での水質浄化のあり方を考える必要があろう。

今後は、本研究成果を県主導の「水辺環境整備事業」に情報提供し、かつ同事業の実証実験に協力することで、実用化に繋げていきたいと考える。

### 5 まとめ

#### （1）ヒシの植栽・定着方法について

隔離水塊において、魚類等によるヒシの捕食を防ぐため、ネットで覆うことにより、植裁定着が可能となった。今回実験したような限局された区域であれば対策は可能であるが、より大きな浄化効果を期待するならば、広範囲な植栽への対策を構築する必要がある。

#### （2）ヒシによる水質浄化効果について

隔離水塊における水質浄化実験では、若干CODが植栽区で低くなったが、水塊が全水域に比して狭いことから顕著な結果は得られなかった。しかし、本結果から植栽範囲を拡大することにより浄化効果が十分に期待できることが示唆された。

模擬水路における水質浄化実験では、ヒシが栄養塩を吸収することにより植物プランクトンの増殖を抑制させる能力が十分にあり、また、遮光効果によっても植物プランクトンの増殖を減少させることが実証された。一方、ヒシによる浄化では溶存態物質の除去は期待できないなどの課題が残った。

#### （3）使用後のヒシの有効利用について

模擬水路における実験により、ヒシの放置による水質悪化が実証され、水質浄化に使用したヒシは回収が必要であることがわかった。また、農総研の検討により、ヒシを利用した迅速堆肥化の技術が確認され、浄化対策に使用した後のヒシの有効利用方法としての可能性が示唆



された。

本研究に多大なご協力をいただきました，県農業総合研究センター資源加工研究部・生物資源グループの皆様  
に感謝いたします。

## 文 献

- 1) 橋田哲郎，澤田道和，竹田正美，安田和弘，本田和子：河北潟のプランクトンと水質について，石川県保健環境センター研究報告書，**43**，96-103（2006）
- 2) 中井智司，下ヶ橋雅樹，細見正明，岡田光正，村上昭彦：大型水生植物を用いた植物プランクトンの増殖抑制，水環境学会誌，**17**（1），33-39（1994）
- 3) 中村圭吾，川村竹治，西廣 淳，高村典子，尾澤卓思：沈水植物の有無が池の水質に与える影響，第37回日本水環境学会年会講演集，151（2003）
- 4) 柿澤隆一，小西秀則，玉井 徹，亀井とし，本田和子：浮葉植物による水質浄化と植栽・利用に関する研究（中間報告），石川県保健環境センター研究報告書，**47**，1-6（2010）
- 5) 梅本英之，宇野史生，北田敬宇：水生植物「ヒシ」の牛ふん堆肥混合による短期堆肥化，石川県農林水産研究成果集報，**11**，13（2009）
- 6) 樋口澄男，北野 聡，近藤洋一，野崎久義，渡邊信：木崎湖における車軸藻類の分布（2001～2002），長野県環境保全研究所報告，**1**，29-37（2005）
- 7) 川原奈苗，高橋 久：湖岸再生を目指したビオトープ池の経過，河北潟総合研究，**4**，1-16（2001）
- 8) 高橋 久，永坂正夫，白井伸和，川原奈苗：ホテイアオイ除去及び部分浚渫後の河北潟西部承水路における水生植物の状態，河北潟総合研究，**8**，13-22（2005）
- 9) 大村理恵子，村中孝司，路川宗夫，鷺谷いづみ：霞ヶ浦の浚渫土まきだし地に成立する植栽，保全生態学研究，**4**，1-19（1999）
- 10) 社団法人日本水質汚濁研究会編－公害対策技術同好会：湖沼環境調査指針（1982）
- 11) 藤田和男，北村雅美，斉藤直己：水生植物（沈水植物）の水質浄化効果に関する実験，岡山県環境保健センター年報，**30**，17-24（2006）
- 12) 天野邦彦，時岡利和，対馬孝治：浅い湖沼の水質への水生植物の影響解析，水工学論文集，**49**，1219-1224（2005）

〔報 文〕

## 植物を用いた汚染土壌の環境修復に関する研究（第2報）

— ファイトレメディエーションによる鉛及びひ素の吸収効率について —

井上 和幸・深山 敏明  
石川県保健環境センター 環境科学部  
岡田 真規子・橋本 潤子

### 〔和文要旨〕

鉛又はひ素の汚染土壌にカラシナ、ソバ、ヒマワリ及びライムギの4種類の植物を生育した結果、鉛の集積濃度については4種類の植物で10~23mg/kgであり、ソバが最も高かった。また、ひ素の集積濃度は、4種類の植物で1.4~4.3mg/kgであり、ライムギが最も高かった。

ライムギを用いて生育期間別のひ素集積濃度を調べた結果、乾燥植物あたりのひ素の集積濃度は35日以降では増加する傾向が見られなかった。また、播種数100個・1日あたりのひ素集積量は63日が最も高い値を示した。これは生育による乾燥重量の増加速度が、ひ素の集積速度を上回るために、ライムギのひ素集積濃度が増加しなかったものと推定された。ライムギの部位別ひ素集積濃度を調べた結果、穂や茎よりも葉に2倍程度多く集積されていることがわかった。

キーワード：ファイトレメディエーション、土壌汚染、鉛、ひ素

### 1 はじめに

近年、土壌汚染状況調査や地下水調査等により、鉛などの重金属やトリクロロエチレンなどの揮発性有機化合物による土壌汚染が顕在化している。環境省の調査結果資料<sup>1)</sup>によれば、平成21年度末までに法に基づかないものも含めた土壌汚染調査事例10,215件のうち、特定有害物質が基準を超過した事例は5,281件であり、今後も引き続き増加していくものと考えられる。

また、平成22年4月に施行された改正土壌汚染対策法により、土地の形質変更時にも土壌汚染状況調査が必要となり調査の契機が増えた。これにより、自然的原因により有害物質が含まれて汚染された土壌も法規制の対象となることにより土壌汚染の事例は増えていくものと考えられる。

ファイトレメディエーションは、植物が根から水分や養分を吸収する働きを主に利用して、土壌中から特定有害物質を抽出除去する工法である<sup>2)</sup>。ファイトレメディエーションによる汚染土壌修復技術は、掘削除去・不溶化等の物理・化学的手法に比べて時間がかかり浄化効率は高くないが、除去費用を抑えることができ、浄化の際に必要な燃料等の外部エネルギーが少ない点に特徴があると言われている<sup>3)</sup>。

現在では、特異的に重金属類を高濃度に集積する植物（重金属超集積植物）が、いくつか発見され、ハクサンハタザオによるカドミウムの除去<sup>4-5)</sup>やモエジマシダを用いたひ素の除去<sup>6)</sup>は注目されており、植物体の集積機構が明らかになりつつある<sup>7-8)</sup>。

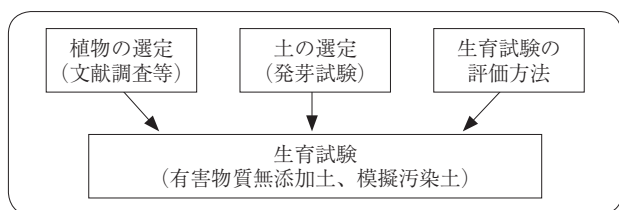
著者らは前報<sup>9)</sup>において、図1の研究スキームにより、文献調査等によって選定した9種類13品種の植物を鉛

---

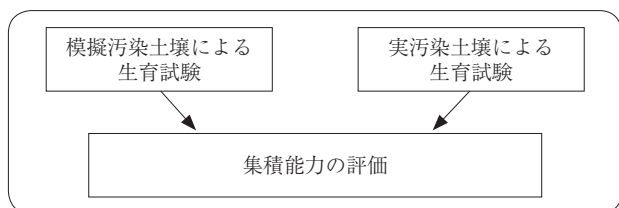
Study on Phytoremediation against the Contaminated Soil. (2<sup>nd</sup> Report) – Efficient absorption of lead or arsenic on Phytoremediation – by INOUE Kazuyuki, MIYAMA Toshiaki, OKADA Makiko and HASHIMOTO Junko (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

**Key words** : Phytoremediation, Contaminated Soil, Lead, Arsenic

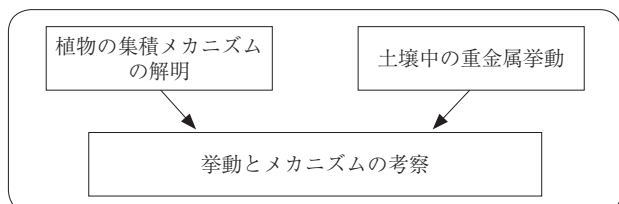
## フェーズ 1 準備段階



## フェーズ 2 集積能力の評価



## フェーズ 3 挙動とメカニズムの考察



## 目 的

実フィールド上において栽培・生育させる知見を得ること

図 1 本研究におけるスキーム

又はひ素を添加した混合土B（赤玉土：腐葉土：鹿沼土が6：3：1）で、生育試験を実施し、それぞれの植物の発芽数、長さ、乾燥重を報告した。

本研究では、前報に引続き、フェーズ2（集積能力の評価）の「模擬汚染土壌による生育試験」及びフェーズ3（挙動とメカニズムの考察）の「植物の集積メカニズムの解明」について報告する。

## 2 結果と考察

## 2・1 模擬汚染土壌による生育試験

前報<sup>9)</sup>で生育試験（模擬汚染土）にて良好な生育状況が得られた8種類12品種のうち、乾燥重量を多く得ることができたカラシナ、ソバ、ヒマワリ及びライムギの4種類を選定し（表1）、これら4植物と、混合土Bに鉛1,000mg/kg又はひ素100mg/kgになるよう添加した模擬汚染土壌を用いて生育試験を実施し、植物中に集積される鉛とひ素の集積濃度を求めた。

試験は、平成22年5月～6月までの間、混合土Bに、硝酸鉛Pb（NO<sub>3</sub>）<sub>2</sub>を鉛として1,000mg/kg又は亜ヒ酸

表 1 生育試験に供する植物

科	和 名	学 名
アブラナ科	カラシナ	<i>Brassica juncea</i>
タデ科	ソバ	<i>Fagopyrum esculentum</i>
キク科	ヒマワリ	<i>Helianthus annuus</i>
イネ科	ライムギ	<i>Scale cereale</i>



図 2 屋外生育試験用ビニールハウス

表 2 試験に用いた混合土及び種の量

植物名	混合土Bの量 (g)	播種数 (個)
カラシナ	4,900	197
ソバ	2,300	92
ヒマワリ	1,900	102
ライムギ	7,900	315

H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>をひ素として100 mg/kgとなるように添加した模擬汚染土壌に4種類の植物の種子を播種した後、屋外生育試験用ビニールハウス内（図2）にて6週間生育させた。生育に使用した模擬汚染土壌及び種の量は表2のとおりである。なお、生育させている間は、模擬汚染土壌に含まれる水分を混合土Bの最大容水量<sup>9)</sup>に対して80%となるよう灌水した。

生育期間終了後（図3）はそれぞれの植物を地表面で刈り取り、「土壌、水質及び植物体分析法<sup>10)</sup>」により、80℃、24時間乾燥し、乾燥重量を求めた。また、植物中の鉛及びひ素の集積濃度は、同法<sup>11)</sup>により硝酸及び過塩素酸にて有機物質を分解した後、ICP発光分光分析計（パーキンエルマー製 Optima 3300XL）及びICP質量分析計（アジレントテクノロジー社製7700x）にて測定し算出した。鉛を添加した模擬汚染土壌の生育試験結果を表3に、ひ素を添加した場合の結果を表4に示した。

4種類の植物はいずれも17.4～49.2gの乾燥重量を得ることができ、乾燥植物あたり鉛の集積濃度は4種類の植物で10～23mg/kgであり、ソバが23mg/kgと最も多



図3 生育試験の様子（左からカラシナ、ライムギ、ソバ、ヒマワリ）

表3 生育試験結果及び鉛の集積濃度（模擬汚染土壌：Pb 1,000mg/kg）

植物名	発芽数(個)	植物（地上部）						葉
		長さ（mm）		刈取重量(g)	乾燥重量(g)	鉛の集積濃度（mg/kg）		大きさ(mm) (中央値)
		(中央値)	(最大値)			(平均値)	(最大値)	
カラシナ	188	200	290	558	42.1	22	29	82
ソバ	92	330	500	295	24.2	23	27	60
ヒマワリ	102	390	450	461	34.4	10	13	80
ライムギ	263	410	550	357	49.2	15	19	430

表4 生育試験結果及び砒素の集積濃度（模擬汚染土壌：As 100mg/kg）

植物名	発芽数(個)	植物（地上部）						葉
		長さ（mm）		刈取重量(g)	乾燥重量(g)	砒素の集積濃度（mg/kg）		大きさ(mm) (中央値)
		(中央値)	(最大値)			(平均値)	(最大値)	
カラシナ	197	180	315	368	31.0	1.4	1.6	57
ソバ	91	300	470	259	17.4	1.6	1.9	45
ヒマワリ	102	400	450	389	33.3	2.8	3.0	68
ライムギ	294	410	540	227	33.2	4.3	5.0	410

かった。砒素の集積濃度は、4種類の植物で1.4～4.3mg/kgであり、ライムギが4.3mg/kgと最も多かった。

## 2・2 植物の集積メカニズムの解明

### (1) ライムギの生育期間別集積濃度

次に、前述の2・1で最も砒素を吸収するライムギを使用し、砒素の模擬汚染土壌及び混合土Bを用いて、生育期間別の集積濃度を検討した。

試験は、平成22年11月11日に混合土Bに亜ヒ酸 $\text{H}_3\text{AsO}_3$ を砒素として100mg/kgとなるように添加した模擬汚染土壌及び混合土B（対象土）にライムギの種子を播種した後、屋外生育試験用ビニールハウス内にて生育させた。なお、生育させている間は、模擬汚染土壌に含まれる水分を混合土Bの最大容水量<sup>9)</sup>に対して80%となるよう灌水した。35～183日までの5段階の期間に分けて2・1と同様に生育試験結果、砒素の集積濃度、

集積量及び播種数100個・一日あたりの砒素集積量を求めた。その結果を表5に示した。なお、混合土B（対象土）にて生育したライムギからは、砒素は検出されなかった。

この結果から、生育期間が長くなるにつれて、乾燥重量は多く得られたが、乾燥植物あたりの砒素の集積濃度は35日以降では増加する傾向が見られなかった。また、播種数100個・1日あたりの砒素集積量は、63日が $0.31 \mu\text{g}/100$ 個と最も高い値を示した。これは少なくとも63日以降では、生育による乾燥重量の増加速度が、砒素の集積速度を上回るために、ライムギの砒素集積濃度が増加しなかったものと推定された。

ハクサンハタザオに含まれるカドミウムの除去効果を調査した例<sup>4)</sup>では、土壌によって、植物体中最も高い濃度を示した栽培日数は異なっており、それ以降は濃度が低下した。このメカニズムについても不明な点が多い



表 5 生育期間別生育試験結果及びひ素の集積濃度（模擬汚染土壌：As 100mg/kg）

生育期間	播種数 (個)	発芽数 (個)	地上部長さ (mm)		刈取重量 (g)	乾燥重量 (g)	ひ素集積濃度 (mg/kg)	ひ素集積量 ( $\mu$ g)	播種数100個・1日 あたりのひ素集積量 ( $\mu$ g/100個)
			(中央値)	(最大値)					
35日	36	29	187	251	9.3	1.1	2.0	2.2	0.17
63日	30	19	185	236	12.0	2.9	2.0	5.8	0.31
96日	18	13	190	215	7.9	2.6	0.70	1.8	0.10
125日	18	11	180	225	10.5	2.9	2.0	5.8	0.26
183日	18	12	180	210	15.9	4.9	1.0	4.9	0.15

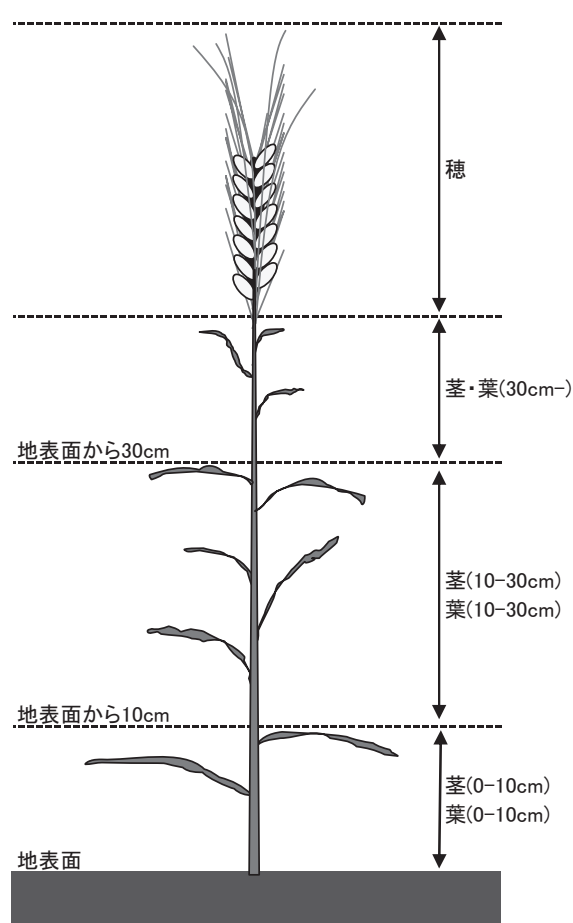


図 4 ライムギの分割部位

が、ライムギに含まれるひ素についても、同様の傾向を示した。

したがって、ライムギの栽培によってひ素に汚染された土壌を浄化するためには、ライムギを2か月程度生育させた後に刈り取りとるという一連の作業を繰り返す方法がひ素の除去に有効であると示唆される。

## (2) ライムギの部位別集積濃度

ライムギのどの部位にひ素が集積されるかを検討するため、ひ素の模擬汚染土壌を用いて、部位別の集積濃度を検討した。

試験は、平成22年11月11日～平成23年3月16日までの間、混合土Bに亜ヒ酸 $H_3AsO_3$ をひ素として100mg/kgとなるように添加した模擬汚染土壌にライムギの種子を播種した後、屋外生育試験用ビニールハウス内にて生育させた。なお、生育させている間は、模擬汚染土壌に含まれる水分を混合土Bの最大容水量<sup>9)</sup>に対して80%となるよう灌水した。生育期間終了後、ライムギを地表面で刈り取り、図4のとおり、穂、「茎・葉」(30cm～)、茎(10～30cm)、茎(0～10cm)、葉(10～30cm：茎(10～30cm)から出た葉の部位)、葉(0～10cm：茎(0～10cm)から出た葉の部位)の6種類の部位に分け、刈取重量、乾燥重量及びひ素の集積濃度を求めた。その結果を表6に示した。

穂及び茎のひ素集積濃度は0.72～0.80mg/kgであったが、葉では、地表面から10cmまで、10cm～30cmの部

表 6 部位別生育試験結果及びひ素の集積濃度（模擬汚染土壌：As 100mg/kg）

部位	播種数 (個)	発芽数 (個)	地上部長さ (mm)		刈取重量 (g)	乾燥重量 (g)	ひ素集積濃度 (mg/kg)
			(中央値)	(最大値)			
全体	264	176	800	1050	—	—	—
穂	—	—	—	—	37.4	19.6	0.72
茎・葉 (30～)	—	—	—	—	52.6	—	—
茎 (10～30)	—	—	—	—	46.5	17.6	0.80
茎 (0～10)	—	—	—	—	36.3	12.8	0.76
葉 (10～30)	—	—	—	—	14.6	7.4	1.5
葉 (0～10)	—	—	—	—	28.7	21.7	1.6

分のいずれも1.5~1.6mg/kgと穂及び茎の約2倍の集積濃度を得ることができた。この結果からライムギは、ひ素を穂や茎より、葉に多く集積させることがわかった。

植物におけるひ素の集積部位に言及した事例としてはモエジマシダがある<sup>12)</sup>。同事例では、ひ素が孢子嚢又はその近傍の領域にて局在が認められている。

### 3 まとめ

- (1) 鉛又はひ素の汚染土壤にカラシナ、ソバ、ヒマワリ及びライムギの4種類の植物を生育した結果、いずれも17~49gの乾燥重量を得ることができ、鉛の集積濃度は4種類の植物で10~23mg/kgであり、ソバが23mg/kgと最も多かった。また、ひ素の集積濃度は、4種類の植物で1.4~4.3mg/kgであり、ライムギが4.3mg/kgと最も多かった。
- (2) ライムギを用いて生育期間別のひ素集積濃度を調べた結果、生育期間が長くなるにつれて、乾燥重量は多く得られたが、乾燥植物あたりのひ素の集積濃度は35日以降では増加する傾向が見られなかった。また、播種数100個・1日あたりのひ素集積量は、63日が最も高い値を示した。これは生育による乾燥重量の増加速度が、ひ素の集積速度を上回るために、ライムギのひ素集積濃度が増加しなかったものと推定された。
- (3) ライムギの部位別のひ素集積濃度を調べた結果、穂や茎よりも葉に2倍程度多く集積されることがわかった。

### 4 今後の試験計画

- (1) 最も鉛の集積濃度の多かったソバを用いて生育期間別吸収量及び部位別集積濃度を検討する。
- (2) 生育後の土壤から、鉛又はひ素がどの程度収奪されたかを調査し、土壤からの除去効率を検討する。
- (3) 実汚染土壤を用いて同様の調査を実施し、土壤が鉛又はひ素の吸収に及ぼす影響について検討する。

### 文 献

- 1) 平成21年度土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例等に関する調査結果、環境省水・大気環境局(2011)
- 2) 社団法人土壤環境センター：土壤汚染対策法に基づ

く調査及び措置に関するガイドライン改訂版2011年、358-373(2011)

- 3) 王 効挙, 李 法雲, 杉崎三男：ファイトレメディエーションによる汚染土壤修復の現状と展望, 全国環境研会誌, **29** (2), 85-94 (2004)
- 4) 永島玲子, 北島信行, 久保田洋, 佐竹英樹, 矢島 聡：ハクサンハタザオを用いたカドミウム汚染土壤の浄化方法の開発 その1 高集積植物の探索と除去能力の評価, フジタ技術研究報告, **41**, 69-74 (2005)
- 5) 久保田洋, 菅原玲子, 北島信行, 矢島 聡, 谷 茂：ハクサンハタザオによるカドミウムのファイトレメディエーション, 日本土壤肥料学雑誌, **81** (2), 118-124 (2010)
- 6) 近藤敏仁, 北島信行：ヒ素汚染土壤のモエジマシダによる浄化：資源環境対策, **43** (2), 73-77 (2007)
- 7) 三尾咲紀子, 保倉明子, 中井 泉, 後藤文之, 阿部知子：放射光マイクロビーム蛍光X線分析を用いたシダ植物ヘビノネゴザにおける重金属集積機構の研究, 日本分析化学年会講演要旨集, **56**, 148 (2007)
- 8) 柏原輝彦, 保倉明子, 中井 泉：放射光蛍光X線分析および放射性同位体分析によるモエジマシダ前葉体におけるヒ素とリンのin vivo解析, PF NEWS, **28** (1), 30-35 (2010)
- 9) 井上和幸, 深山敏明, 岡田真規子, 中山哲彦：植物を用いた汚染土壤の環境修復に関する研究(第1報)ーファイトレメディエーションによる鉛及びひ素の吸収可能性ー, 石川県保健環境センター研究報告書, **47**, 7-14 (2010)
- 10) 財団法人日本土壤協会：土壤機能モニタリング調査のための土壤, 水質及び植物体分析法, 247-250 (2001)
- 11) 財団法人日本土壤協会：土壤機能モニタリング調査のための土壤, 水質及び植物体分析法, 266-272 (2001)
- 12) 北島信行, 小沼亮子, 保倉明子, 中井 泉：放射光マイクロ蛍光X線分析を用いたモエジマシダ羽片におけるAs動態の可視化, 地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, **12**, 461-464 (2006)

## 〔報 文〕

## 1, 4-ジオキサンの効率的な前処理方法の検討について

石川県保健環境センター 環境科学部 井上 和幸・柿澤 隆一

## 〔和文要旨〕

固相抽出法による1, 4-ジオキサンの効率的な前処理方法を検討した。1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率を上げるためには、公定法であるアセトン5 mLで溶出し窒素気流下で1 mLに濃縮する方法より、アセトン1 mLで溶出し濃縮操作を省略する方法が適している。

また、試験液のpH、溶出アセトンの種類は1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率並びに測定結果に影響を及ぼさなかった。

今回試験を実施した事業場排水や浄化槽排水などの有機物質を多く含む試料では、1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率が低下した。これは固相カラムの保持能を超えたためであると考えられた。

また試験液にギ酸が含まれていても、1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率及び測定濃度に大きな変動は見られなかったが、アセトンでは、試験液中の濃度が濃くなるにつれて、1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率が低下した。これは、試料中にアセトンが含まれていると、固相抽出法による1, 4-ジオキサンの定量が困難になることを示している。

キーワード：1, 4-ジオキサン、サロゲート物質、回収試験

## 1 はじめに

1, 4-ジオキサンは多臓器で腫瘍を誘発し<sup>1)</sup>、環境への排出量も多いことから、平成21年11月30日に水質汚濁に係る環境基準及び地下水の水質汚濁に係る環境基準に新基準項目として追加された。

1, 4-ジオキサンは加水分解や微生物による分解がされにくく、水環境中では安定に存在する化合物である<sup>2)</sup>。また、土壌にもほとんど吸着しないため、土壌から地下水への移行が容易であり、地下水汚染の原因となる化学物質である。1, 4-ジオキサンは、1, 1, 1-トリクロロエタンの安定剤として用いられたが、現在でも溶剤等で使用されており<sup>3)</sup>、水道水源、河川水、海域及び地下水において1, 4-ジオキサンが検出されたとの報告もある<sup>3-7)</sup>。いったん地下水が1, 4-ジオキサンによっ

て汚染されると、地下水の浄化が困難となることが指摘されている<sup>6)</sup>。

このような環境試料での測定需要の増加から、当センターにおいても、1, 4-ジオキサンの測定に着手したが、当初1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率が50%を超えないケースが多々あった。

そこで、本研究では、環境省告示<sup>8)</sup>付表7の測定方法（以下、「公定法」という。）のうち、試料pH、通水速度、脱水時間、溶出液量、溶出速度等の前処理の諸条件が1, 4-ジオキサンの回収率、サロゲート物質（1, 4-ジオキサン- $d_8$ ）の回収率及び1, 4-ジオキサンの測定濃度に及ぼす影響について検討し、実際の環境試料への適用を試みた。また、1, 4-ジオキサンの分解・処理方法は、ヒドロキシラジカルによって酸化分解する促進酸化法が有効であるが、分解の過程でギ酸、ホルムアル

---

Efficient pretreatment of 1, 4-dioxane. By INOUE Kazuyuki and KAKIZAWA Ryuichi (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : 1, 4-dioxane, surrogate, recovery test

デヒド等が生成されると指摘されている<sup>9)</sup>。そこで、促進酸化法の分解生成物のうちギ酸について混在による影響を検討した。併せて、今回の分析方法が1, 4-ジオキサンを固相カラムに保持させた後にアセトンで溶出する方法であることから、アセトンの混入による影響についても検討した。

## 2 実験の内容

### 2・1 前処理条件の検討

添加回収試験は、蒸留水に報告下限値（0.005mg/L）に相当する量（1  $\mu$ g）の1, 4-ジオキサン及びサロゲート（1, 4-ジオキサン- $d_8$ ）溶液（100mg/L）50  $\mu$ Lを添加した試験液（以下、「試験液A」という。）並びに、環境基準値（0.05mg/L）に相当する量（10  $\mu$ g）の1, 4-ジオキサン及びサロゲート溶液（100mg/L）50  $\mu$ Lを添加した試験液（以下、「試験液B」という。）を用い、

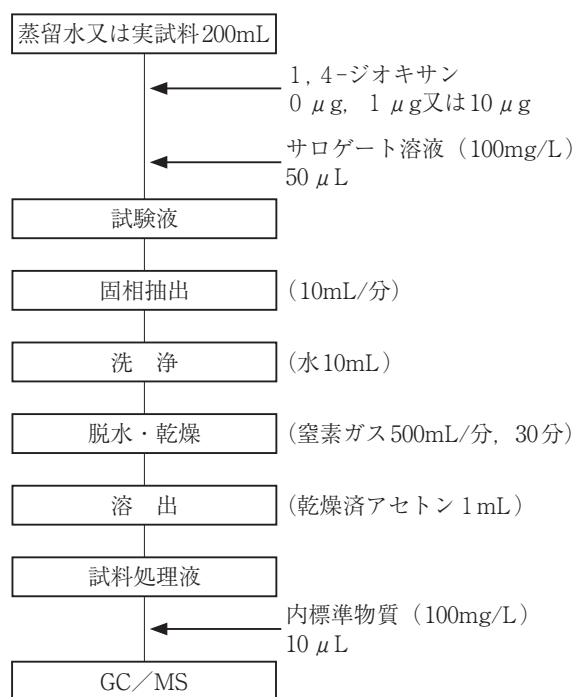


図1 1, 4-ジオキサンの分析フロー

公定法に準拠した図1に示す方法によって試料処理液の調整を行った。

前処理法の条件のうち測定結果に影響を及ぼすと考えられる以下7つの条件をそれぞれ変更し、他の条件は図1のままで1, 4-ジオキサンの回収率（1, 4-ジオキサンと内標準物質（4-ブロモフルオロベンゼン）のピーク面積比）、サロゲート物質の回収率（サロゲート物質と内標準物質のピーク面積比）及び1, 4-ジオキサンの測定濃度を求めた。

- (1) 試験液のpH
- (2) 固相カラムの本数
- (3) 固相カラムの通水速度
- (4) 固相カラムの脱水時間
- (5) 溶出アセトンの量
- (6) 溶出アセトンの種類
- (7) 固相カラムからの溶出速度

### 2・2 環境試料での妥当性確認

2・1で得られた最適条件で河川水、海水、事業場排水及び浄化槽排水について回収率、測定濃度の確認試験を実施した。

### 2・3 共存物質の影響確認

さらに、1, 4-ジオキサンが酸化分解の副生物であるギ酸存在下で、同様の前処理を行い、1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率及び測定濃度に与える影響について確認した。また、本試験方法の溶出試薬であるアセトンが試料中どの程度存在すれば、回収率が低下するのかを検討するため、同様に確認試験を実施した。

### 2・4 試薬、固相カラム及び装置

試験に用いた試薬及び固相カラムを表1に示した。また測定に使用したガスクロマトグラフ質量分析装置及び測定条件は表2のとおりである。

## 3 結果と考察

### 3・1 効率的な前処理方法の検討

#### (1) 試験液のpH

本法の適用可能なpH域を確認するため、試験液のpH

表1 実験に使用した試薬及び固相カラム

実験材料及び装置	製 品
1, 4-ジオキサン標準液	和光純薬工業(株) 水質試験用 1mg/mL メタノール溶液
1, 4-ジオキサン- $d_8$ 標準液（サロゲート物質）	和光純薬工業(株) 水質試験用 1mg/mL メタノール溶液
p-ブロモフルオロベンゼン標準液	和光純薬工業(株) 水質試験用 1mg/mL メタノール溶液
モレキュラシーブ	和光純薬工業(株) モレキュラシーブス 3A 1/16
アセトン	和光純薬工業(株) 残留農薬・PCB試験用
アセトン（脱水）	和光純薬工業(株) 有機合成用
ギ酸	和光純薬工業(株) 試薬特級
カートリッジ型活性炭カラム	ジーエルサイエンス GL-Pak Active Carbon Jr.



表 2 ガスクロマトグラフ質量分析装置の測定条件

実験材料及び装置	測定条件
ガスクロマトグラフ質量分析装置	
GC部	Agilent Technologies 7890A 〔カラム：AQUATIC 60m×0.25mm ID.1.0 μm, 注入量：1 μL, 流入：1 mL/分, 気化室温度：200℃, 注入方法：スプリットレス, キャリアーガス：ヘリウム, 昇温条件：40℃ (2分), 7℃/分 (12.9分), 15℃/分 (4.7分), 200℃ (4分)〕
MS部	Agilent Technologies 5975C 〔SIM法, 四重極：150℃, イオン源：230℃, イオン化電圧：70 V〕

表 3 試験液のpHによる回収率の変化

pH	試験液中の 1, 4-ジオ キサン (mg/L)	1, 4-ジオ キサン 回収率 (%)	サロゲート 物質 回収率 (%)	1, 4-ジオ キサン 測定濃度 (mg/L)
1	0.005	60	55	0.0054
4		66	63	0.0052
7		74	73	0.0051
10		69	67	0.0052
13		67	62	0.0055

による影響を検討した。塩酸又は水酸化ナトリウムを加えてpH 1～13に調製した試験液Aを用い、図1に示す操作を行いそれぞれの回収率及び測定濃度を求めた。その結果を表3に示した。

pH 7では1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率がいずれも最も高い値を示したが、pH 1～13の間では大きな違いは見られなかった。したがって試験液のpHは1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率に大きな影響を及ぼさないことがわかった。

#### (2) 固相カラムの本数

固相カラムの1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質保持能を確認するため、固相カラムの本数による回収率の影響を調べた。試験液A及びBを用い、固相カラムを1本又は直列に2本接続したものに負荷、図1に示す操作を行いそれぞれの回収率及び測定濃度を求めた。その結果を表4に示した。

固相カラムの本数によらず1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率はいずれも80%を示すことから、

表 4 固相カラムの本数による回収率の変化

固相カラム の本数 (本)	試験液中の 1, 4-ジオ キサン (mg/L)	1, 4-ジオ キサン 回収率 (%)	サロゲート 物質 回収率 (%)	1, 4-ジオ キサン 測定濃度 (mg/L)
1	0.005	86	85	0.0051
2		82	84	0.0049
1	0.05	84	81	0.052
2		85	86	0.049

固相カラムの本数は結果に影響を及ぼさず、1本であっても1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率が低下することはなかった。

#### (3) 固相カラムの通水速度

次に、1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質の固相カラムへの吸着速度と、試料の通水速度との関係を検討するため、通水速度によるそれぞれの回収率を調べた。試験液A及びBを5～15mL/分の範囲で速度を変えて固相カラムに通水し（公定法は10mL/分以下）、回収率及び測定濃度を求めた。その結果を表5に示した。

表 5 抽出速度による回収率の変化

抽出速度 (mL/分)	試験液中の 1, 4-ジオ キサン (mg/L)	1, 4-ジオ キサン 回収率 (%)	サロゲート 物質 回収率 (%)	1, 4-ジオ キサン 測定濃度 (mg/L)
5	0.005	95	96	0.0050
10		86	85	0.0051
15		75	74	0.0051
5	0.05	92	92	0.050
10		84	81	0.052
15		70	66	0.053

1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質のいずれも60%を超える回収率を得ることができたが、通水速度が速いほど回収率が低下する傾向が見られた。通水速度10mL/分以下では1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質のいずれも回収率80%を維持することができたため、通水速度を10mL/分とした。

#### (4) 固相カラムの脱水時間

次に、窒素ガスの吹き付けにより固相カラムから1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質を揮散させずに脱水するための最適な脱水時間を検討した。試験液A及びBを用い、洗浄後の脱水時間を10～90分とし（公定法は20分以上）、回収率及び測定濃度を求めた。その結果を表6に示した。なお、脱水に使用した窒素ガスの吹き付け速度を500mL/分とした。

1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率がいず

表6 固相カラムの脱水時間による回収率の変化

脱水時間 (分)	試験液中の 1,4-ジオ キサン (mg/L)	1,4-ジオ キサン 回収率 (%)	サロゲート 物質 回収率 (%)	1,4-ジオ キサン 測定濃度 (mg/L)
10	0.005	38	49	0.0039
20		100	96	0.0052
30		89	88	0.0051
40		83	75	0.0055
60		95	93	0.0051
90		84	80	0.0052
10	0.05	62	62	0.050
20		91	88	0.052
30		84	81	0.052
40		78	66	0.059
60		82	76	0.054
90		84	80	0.053

れも脱水時間20分で最も高い回収率を得ることができた。脱水時間10分では回収率が38～62%と他の脱水時間を比べて低かった。これは脱水時間が20分よりも短ければ、固相カラムに水分が残っており1,4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率低下の原因となったと考えた。また20分以上では回収率の低下があまり見られないことから、公定法のとおりの脱水時間は20分以上が適切であると考えた。

#### (5) 溶出アセトンの量

公定法では、1,4-ジオキサン及びサロゲート物質を5mLのアセトンで溶出し、窒素吹き付けによって1mLに濃縮する操作が示されている。濃縮操作の過程で、窒素吹き付けにより1,4-ジオキサン及びサロゲート物質が揮散しそれぞれの回収率が低下すると考えられたため、溶出操作にアセトン1mLを使用し濃縮操作を省略した時の回収率を検討した。試験液A及びBを用い、固相カラムからの溶出には乾燥済アセトン（市販のアセトンをモレキュラシーブで乾燥したもの）を1mL又は5mL使用した。その結果を表7に示した。なお、溶出量

表7 溶出アセトンの量による回収率の変化

溶出量	試験液中の 1,4-ジオ キサン (mg/L)	1,4-ジオ キサン 回収率 (%)	サロゲート 物質 回収率 (%)	1,4-ジオ キサン 測定濃度 (mg/L)
1mL	0.005	86	85	0.0051
5mL		44	45	0.0049
1mL	0.05	84	81	0.052
5mL		45	40	0.056

5mLの場合では、窒素吹き付けにより1mLまで濃縮操作を行った。

溶出量5mLでは、1,4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率はいずれの濃度でも50%未満であったが、溶出量1mLでは80%を超える結果となった。これは窒素吹き付けによる濃縮操作によって1,4-ジオキサン及びサロゲート物質が揮散するものと思われた。したがって、溶出操作にアセトン1mLを使用し濃縮操作を省略する方法が適当であると考えられる。

#### (6) 溶出アセトンの種類

溶出アセトンの脱水の程度によって1,4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率にどの程度影響を及ぼすかを検討するため、試験液Aを用い、「乾燥済アセトン」並びに市販の「アセトン」及び「アセトン（脱水）」で溶出操作を行い、回収率及び測定濃度を求めた。また、「乾燥アセトン」については、アセトン中の水分量が0.005～1%になるよう調製し回収率及び測定濃度を求めた。その結果を表8に示した。

表8 溶出アセトンの種類による回収率の変化

溶出アセ トンの種 類	水分 添加率 (%)	試験液中の 1,4-ジ オキサン (mg/L)	1,4-ジ オキサン 回収率 (%)	サロゲート 物質 回収率 (%)	1,4-ジ オキサン 測定濃度 (mg/L)
乾燥済ア セトン	-	0.005	86	85	0.0051
	0.005		70	68	0.0052
	0.01		66	64	0.0052
	0.03		68	66	0.0051
	0.05		74	74	0.0050
	0.1		71	70	0.0051
	0.3		74	73	0.0051
	0.5		70	70	0.0051
	1		72	71	0.0051
アセトン	-		82	81	0.0051
アセトン (脱水)	-		77	77	0.0050

溶出操作にアセトン（脱水）を使用すると1,4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率に若干の低下が見られたものの、3種類のアセトンの間に顕著な差は見られなかった。また、1,4-ジオキサン及びサロゲート物質のいずれも回収率が64%～86%の範囲内にあり、アセトン中の水分量1%以下においては、溶出操作に使用されるアセトンの水分量によって1,4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率への顕著な影響は見られない結果となった。

表 9 固相カラムからの溶出速度による回収率の変化

溶出速度 (mL/分)	試験液中の 1, 4-ジオ キサン (mg/L)	1, 4-ジオ キサン 回収率 (%)	サロゲート 物質 回収率 (%)	1, 4-ジオ キサン 測定濃度 (mg/L)
0.2	0.005	83	82	0.0051
0.5		81	79	0.0051
1		80	79	0.0051
2		76	75	0.0051
5		56	54	0.0051
10		69	68	0.0051
30		39	38	0.0051

## (7) 固相カラムからの溶出速度

固相カラムからの溶出速度が速いと 1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質が固相カラムに残存し、回収率低下の原因になると考えられる。このため試験液 A を用い溶出速度を 0.2mL/分～30mL/分（公定法では 1mL/分）とし、回収率及び測定濃度を求めた。その結果を表 9 に示した。

溶出速度 1mL/分以下で 1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質のいずれも回収率が約 80% であり、2mL/分以上になると徐々に回収率の低下が見られることから、公定法のとおり、溶出速度は 1mL/分が最適であることがわかった。

## (8) 最適条件

(2) ～ (7) の結果より、図 1 の操作で 1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質が高い回収率で得られることが確認できた。

## 3・2 環境試料での妥当性の確認

蒸留水、河川水、海水、事業場排水及び浄化槽排水に 1, 4-ジオキサン (1  $\mu$ g, 10  $\mu$ g) 及びサロゲート物質

表 10 各試料における添加回収試験の結果

試料	試験液中の 1, 4-ジオ キサン (mg/L)	1, 4-ジオ キサン 回収率 (%)	サロゲート 物質 回収率 (%)	1, 4-ジオ キサン 測定濃度 (mg/L)
蒸留水	0.005	86	85	0.0051
河川水		77	77	0.0050
海水		79	78	0.0051
事業場排水		59	55	0.0053
浄化槽排水		54	53	0.0051
蒸留水	0.05	84	81	0.052
河川水		76	72	0.053
海水		83	80	0.052
事業場排水		70	66	0.053
浄化槽排水		54	52	0.051

表 11 各試料の水質

試料	pH	BOD (mg/L)	COD (mg/L)	SS (mg/L)	EC (mS/cm)
河川水	7.7	2.3	3.8	8	0.25
海水	8.3	3.7	6.8	< 1	41
事業場排水	7.4	0.6	8.2	< 1	0.27
浄化槽排水	7.6	2.4	16	1	0.52

を添加した試験液を用い、図 1 に示す操作を行った。その結果を表 10 に示した。なお、それぞれの試料の pH, BOD, COD, SS, EC の結果は表 11 のとおりである。

いずれの試料においても 1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率は公定法が要求する 50% を満足するものの、事業場排水及び浄化槽排水においては、70% 以下とそれぞれの回収率が低下する結果となった。これは、事業場排水や浄化槽排水などの有機物質を多く含む試料では、固相カラムの保持能を超えたためであることも一因と考えた。

## 3・3 ギ酸又はアセトン共存下における回収率及び測定濃度の変化

促進酸化法における 1, 4-ジオキサンの分解生成物が共存する試料、又は溶出用試薬のアセトンを含む試料において 1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率が低下するかを検討した。試験液 A にギ酸又はアセトンを添加し、回収率及び測定濃度を求めた。その結果を表 12 に示した。

表 12 ギ酸又はアセトン共存下における回収率及び測定濃度の変化

化学物質 種類	濃度 ppm	試験液中の 1, 4-ジオ キサン (mg/L)	1, 4-ジ オキサン 回収率 (%)	サロゲー ト物質 回収率 (%)	1, 4-ジ オキサン 測定濃度 (mg/L)
ギ酸	10	0.005	68	66	0.0052
	25		63	60	0.0052
	50		64	62	0.0051
	100		64	62	0.0052
アセトン	10	0.005	67	67	0.0050
	25		63	63	0.0050
	50		58	56	0.0052
	100		44	42	0.0052

ギ酸については、試験液中の濃度によって、それぞれの回収率及び測定濃度に大きな差は見られなかったものの、アセトンについては、試験液中の濃度が濃くなるにつれて、1, 4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率が低下する結果を示した。これは、1, 4-ジオキサンの定量が促進酸化法等の分解によって生じたギ酸によって

は影響されないことを示し、アセトンが含まれていると、固相抽出法による1,4-ジオキサンの定量が困難になることを示していた。

#### 4 まとめ

- (1) 固相抽出法による1,4-ジオキサンの効率的な前処理方法を検討した。1,4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率上げるためには、公定法であるアセトン5mLで溶出し窒素気流下で1mLに濃縮する方法より、アセトン1mLで溶出し濃縮操作を省略する方法が適している。
- (2) 通水速度は速くなるにつれて1,4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率は低下したが、通水速度10mL/分以下では、1,4-ジオキサン及びサロゲート物質のいずれも80%を超える回収率を得ることができた。固相カラムの脱水時間は、窒素吹き付け速度500mL/分において20分以上、溶出速度は1mL/分が最適条件であった。
- (3) 試験液のpH、溶出アセトンの種類により1,4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率並びに測定結果に影響を及ぼさない結果となった。
- (4) 今回試験を実施した事業場排水や浄化槽排水などの有機物質を多く含む試料では、1,4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率が低下した。これは固相カラムの保持能を超えたためであると考えられた。
- (5) 試験液中にギ酸が含まれていても、1,4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率及び測定濃度に大きな変動は見られなかったが、アセトンでは、試験液中の濃度が濃くなるにつれて、1,4-ジオキサン及びサロゲート物質の回収率が低下する結果を示した。これは、試料中にアセトンが含まれていると、固相抽出法による1,4-ジオキサンの定量が困難になることを示していた。

#### 文 献

- 1) 日本環境管理学会：水道水質基準ガイドブック，改訂4版，64-65，丸善株式会社（2009）
- 2) 中西準子，牧野良次，川崎 一，岸本充生，蒲生昌志：詳細リスク評価書シリーズ2 1,4-ジオキサン，39-44，丸善株式会社（2009）
- 3) 中央環境審議会水環境部会排水規制等専門委員会（第3回）参考資料4：検討対象物質に関する情報，<http://www.env.go.jp/council/03haiki/y0323-01/ref04.pdf>，10-13，平成23年8月1日
- 4) 安部明美：1,4-ジオキサンによる水環境汚染の実態と施策－地方試験研究機関の仕事に着目して－，神奈川県環境科学センター研究報告，**29**，53-63（2006）
- 5) 西野貴裕，大野正彦，佐々木裕子，磯部 慶，鐘江宏，村上 治，鈴木規之，中杉修身：都内河川における1,4-ジオキサンの動態，環境化学，**18**（3），333-340（2008）
- 6) 西村和彦，千田千代子：川崎市における地下水及び公共用水域中の1,4-ジオキサンの実態調査，川崎市公害研究所年報，**31**，66-69（2004）
- 7) 掛川英男，寺澤潤一，小澤秀明，佐々木一敏，清水重徳：水環境中における1,4-ジオキサンの挙動，長野県衛公研報告，**18**，38-42（1995）
- 8) 水質汚濁に係る環境基準について（昭和46年12月28日環境庁告示第59号）
- 9) 高橋信行，鳥居久倫，田坂真哉，米谷 純，松田学，小笠原尚夫，杉本和明，藤岡哲雄：水中1,4-ジオキサンの分解・除去に関する文献調査，工業用水，**605**，47-59（2011）



〔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3）

— 河北潟に流入する能瀬川におけるダイオキシン類の挙動 —

石川県保健環境センター 環境科学部 野口 邦雅・相川 輝充・宮田 芳昭  
河本 公威・堀 秀朗・西村 久博

## 〔和文要旨〕

石川県内の能瀬川を対象に、ダイオキシン類の水質濃度の実態、底質の状態とダイオキシン類濃度の関係、ダイオキシン類の流下特性（ダイオキシン類の総流下量、下流域への沈降量、下流域の底質のダイオキシン類濃度）を調査し、この水系のダイオキシン類の挙動を推計した。

その結果、年間の水質ダイオキシン類濃度は0.33～3.9pg-TEQ/L、年間平均は1.0pg-TEQ/Lであり、春季に溶存態のダイオキシン類濃度が高くなる傾向が見られた。底質試料のうちダイオキシン類が高いものには、粒子径が細かく、炭素及び窒素含有率が高く、強熱減量が高い傾向が見られた。能瀬川からの総流出量は33.8mg-TEQ/年、そのうちの75%（25.5mg-TEQ/年）が下流の湖北大橋までに沈降すると推計された。湖北大橋の底質のダイオキシン類濃度は、平成19年11月は73pg-TEQ/g-dry、平成23年1月は79pg-TEQ/g-dryとあまり変化が見られず、この理由として、湖北大橋より上流側でかなりのダイオキシン類が沈降するためと思われる。

キーワード：ダイオキシン類、浮遊物質、河川水、底質、粒度組成、挙動

## 1 はじめに

石川県内の宇ノ気川及び能瀬川では、他の公共用水域と比較して水質中のダイオキシン類濃度が高く、平成14年度及び平成19年度に両河川とも水質環境基準値（1pg-TEQ/L以下）を超過している。

これまでに、平成19年に宇ノ気川及び能瀬川で実施した水質及び底質の詳細調査の結果をもとに、ダイオキシン類組成の特徴、汚染起源の寄与率の推計、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<sup>1)</sup>。また、宇ノ気川及び能瀬川と県内その他の公共用水域の違いについて汚染起源の寄与率の推計から考察した<sup>2)</sup>。そ

の結果、①異性体組成については、水質及び底質ともに過去に使用された農薬の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こと、②汚染起源の寄与率については、水質及び底質ともにPCPとCNPの合計が95%以上を占めること、③底質については強熱減量が高いほどダイオキシン類濃度が高く、また、粒子径が小さいほどダイオキシン類濃度が高いこと、④県内各河川の水質の汚染起源寄与率はいずれもPCPとCNPの合計が80%以上であり、PCPとCNPの寄与率の比較では、宇ノ気川及び能瀬川はPCPの占める比率が高く60%前後などの知見が得られ、これまでの研究報告<sup>3)～6)</sup>とよく一致するものであった。

今回、宇ノ気川と比較して支流が少なく生活排水の影

---

Examples of excesses of water environmental standards for dioxins (Part 3) - Behaviors of dioxins in Nose River, flowing into Kahokugata-. by NOGUCHI Kunimasa, AIKAWA Terumitsu, MIYATA Yoshiaki, KAWAMOTO Tomotake, HORI Shuhroh and NISHIMURA Hisahiro (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Dioxins, Suspended solid, River water, Sediment, Mechanical composition, Behavior

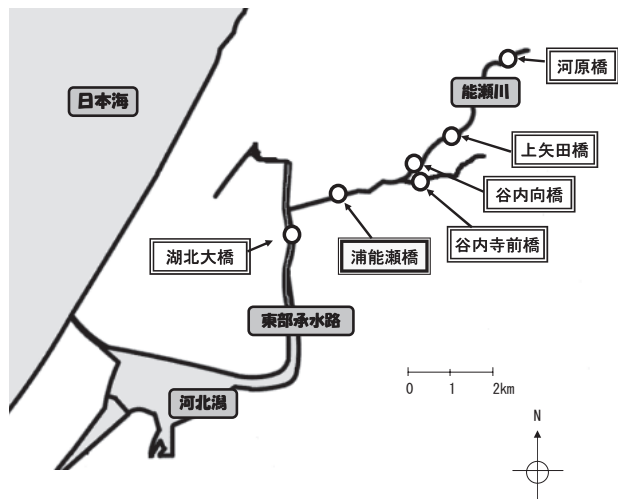


図1 調査地点

響が少ない能瀬川を対象に、水質濃度の実態、底質の状態とダイオキシン類濃度の関係、ダイオキシン類の流下特性（ダイオキシン類の総流下量、下流域への沈降量、下流域の底質のダイオキシン類濃度）を調査し、能瀬川水系のダイオキシン類の挙動を推計したので報告する。

## 2 調査方法及び試験方法

### 2・1 水質濃度の実態調査

能瀬川の浦能瀬橋（環境基準地点）において、平成21年10月から平成22年9月の1年間、月1回の頻度で水質のダイオキシン類濃度及び浮遊物質量（以下「SS」という。）を調査した（図1）。

### 2・2 底質の状態とダイオキシン類濃度の関係調査

平成19年11月に実施した詳細調査で採取した6地点（河原橋、上矢田橋、谷内向橋、谷内寺前橋、浦能瀬橋及び湖北大橋）の底質、平成17～22年度の常時監視により採取した浦能瀬橋の底質、平成23年1月に採取した湖北大橋の底質、合計13の底質試料についてダイオキシン類濃度、粒度組成、元素分析（炭素及び窒素含有率）及び強熱減量を調査した。

### 2・3 ダイオキシン類の流下特性調査

#### (1) ダイオキシン類の総流下量

ダイオキシン類の総流下量は年間の河川流量と年間平均の水質ダイオキシン類濃度を乗じて推計した。年間平均の水質ダイオキシン類濃度については年間平均のSS、水質ダイオキシン類濃度とSSの関係から求めた。

#### (2) 下流域へのダイオキシン類の沈降量

能瀬川が東部承水路に流入する地点より下流750mに位置する湖北大橋までの間に、能瀬川から流下したダイオキシン類がどれだけ沈降するかを推計した。実際に、平成22年度の浦能瀬橋の底質を用いて沈降試験を実施し、沈降したダイオキシン類を分析し、その値をもとに

沈降量を推計した。

### (3) 下流域の底質のダイオキシン類

平成19年11月及び平成23年1月に採取した湖北大橋の底質についてダイオキシン類を分析した。（図1参照）

## 2・4 試験方法

### (1) ダイオキシン類

水質は日本工業規格K0312に、底質は「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。標準品と試薬、前処理操作及びGC/MS測定は既報<sup>1) 2)</sup>のとおりである。

### (2) 粒度組成

75  $\mu$ mより大きな試料の粒度はふるい分けにより（ZIS Z 8801に規定する標準網ふるいを使用）、75  $\mu$ mより小さな試料の粒度はCOULTER ELECTRONICS LIMITED社製の粒度分析装置COULTER MULTISIZER IIで測定した。

### (3) 元素分析

元素組成はヤナコ分析工業株式会社製の有機元素分析装置CHNコーダー MT-5で、炭素及び窒素含有率を測定した。

### (4) 底質の沈降試験

1L共栓付きメスシリンダーに底質10g、純水1Lを入れ十分かく拌し、20℃に設定したウォーターバス内に静置した。一定時間経過後の上澄み液を採取し、ダイオキシン類を分析した。

## 3 結果と考察

### 3・1 水質濃度の実態

調査結果を図2に示す。水質のダイオキシン類濃度は0.33～3.9pg-TEQ/Lで、年間平均値は1.0pg-TEQ/Lであった。10月から3月の間は1pg-TEQ/L以下で推移していたが、4月に3.9pg-TEQ/Lと高くなり、その後徐々に濃度が下降する傾向が見られた。

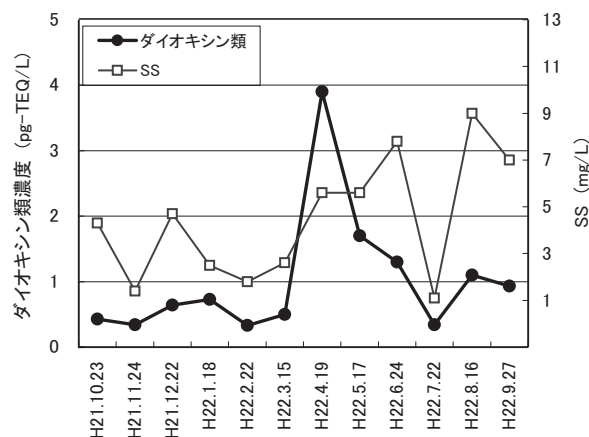


図2 水質調査結果

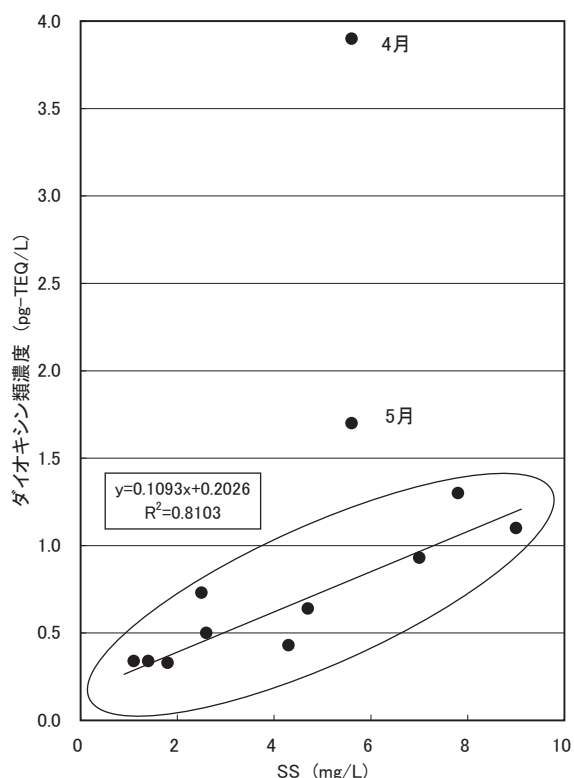


図 3 水質試料のダイオキシン類濃度とSSの関係

これまでの調査<sup>1)~4)</sup>や文献<sup>7) 8)</sup>ではダイオキシン類濃度とSSは相関が高いと報告されてきたが、本研究の結果では4月はダイオキシン類濃度が高い割にSSはそれほど高くなかった。そこで、ダイオキシン類濃度とSSの関係を図3に示す。4月及び5月を除くと概ねダイ

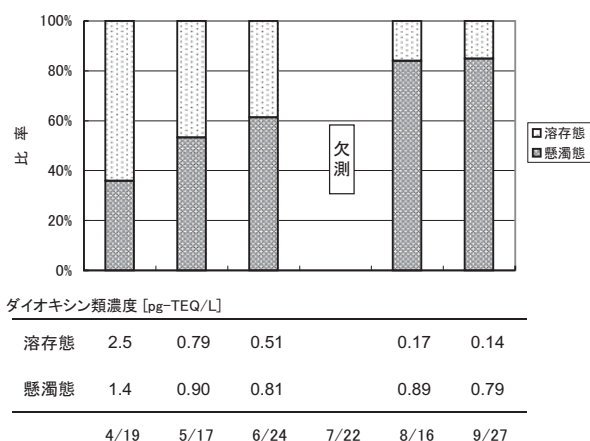


図 4 溶存態と懸濁態のダイオキシン類の比率

オキシン類濃度とSSに相関（相関係数 $R^2=0.8103$ ）があるものと考えられた。4月及び5月と他の月の違いを把握するため、4月以降の試料について、溶存態と懸濁態のダイオキシン類を分離して定量した。ここでは $1\mu\text{m}$ のガラス繊維ろ紙により溶存態と懸濁態を分離した。分析結果を図4に示す。これまで、水質のダイオキシン類は大半が懸濁態で存在するものとされていたが<sup>7)</sup>、今回の4月については懸濁態比率が40%を下回っていた。その後、徐々に懸濁態比率が増加し、8月以降は80%以上であった。

溶存態比率が高くなる原因として考えられることは、 $1\mu\text{m}$ よりも細かい粒子が多く流出していること、また、水溶性の腐植物質（フミン酸、フルボ酸など）が多く存

表 1 底質調査結果

No	試料名	粒度組成 (%)					炭素含有率 (%)	窒素含有率 (%)	強熱減量 (%)	ダイオキシン類 (pg-TEQ/g-dry)
		2000~450 $\mu\text{m}$	450~75 $\mu\text{m}$	75~50 $\mu\text{m}$	50~20 $\mu\text{m}$	20~ $\mu\text{m}$				
1	浦能瀬橋 (H17年度)* <sup>1</sup>	51	49	0	0	0	0.09	0.01	1.3	1.5
2	浦能瀬橋 (H18年度)* <sup>1</sup>	48	49	1	1	1	0.11	0.01	1.1	2.3
3	浦能瀬橋 (H19年度)* <sup>1</sup>	69	26	2	3	0	0.30	0.02	1.5	4.5
4	浦能瀬橋 (H20年度)* <sup>1</sup>	19	76	2	2	1	0.22	0.02	1.3	2.6
5	浦能瀬橋 (H21年度)* <sup>1</sup>	65	33	1	1	0	0.11	0.01	1.1	7.1
6	浦能瀬橋 (H22年度)* <sup>1</sup>	52	32	4	6	6	0.35	0.03	1.6	3.9
7	河原橋	76	22	1	1	0	0.17	0.01	0.9	0.67
8	上矢田橋	76	9	5	7	3	0.16	0.02	1.6	1.5
9	谷内向橋	85	0	7	7	1	0.13	0.02	1.0	0.7
10	谷内寺前橋	2	15	15	43	25	1.46	0.13	7.1	23
11	浦能瀬橋	1	0	30	52	17	2.46	0.33	10.2	30
12	湖北大橋	1	2	46	43	8	2.14	0.38	11.1	73
13	湖北大橋 (H22年度)* <sup>3</sup>	0	7	18	32	43	2.54	0.32	10.7	79

\* 1 : ダイオキシン類対策特別措置法に基づく常時監視調査（毎年7～9月に実施）

\* 2 : 底質詳細調査（平成19年11月に実施）

\* 3 : 本調査研究による捕捉調査（平成23年1月に実施）



在することにより、それらに吸着しているダイオキシン類が溶存態として検出されることなどである<sup>9)</sup>。これらの要因としては水田の田起し、代かきが考えられる。

### 3・2 底質の状態とダイオキシン類の関係

底質の粒度組成、元素分析の結果（炭素及び窒素含有量）、強熱減量及びダイオキシン類濃度の結果を表1に示す。試料1～9は75  $\mu\text{m}$ より大きい粒子が、試料10～13は75  $\mu\text{m}$ より小さな粒子が多くを占める結果となった。日本統一土質分類法<sup>10)</sup>による「土の区分」では、75～2000  $\mu\text{m}$ の土を粗粒土、75  $\mu\text{m}$ より細かい土をシルト～粘土質土と区分しており、今回の結果からシルト～粘土質土など微細粒子のものが占める比率が高い底質試料で、ダイオキシン類濃度が高い傾向が得られた。この結果はこれまでの報告例<sup>5)</sup>と一致している。

底質の粒度組成、炭素及び窒素含有率、強熱減量と底

質のダイオキシン類濃度を比較した結果を図5に示す。ダイオキシン類濃度が高い底質は、粒子が細かく、炭素及び窒素含有率が高く、強熱減量が高い傾向が見られた。

底質の粒子が細かい場合、単位重量当たりの粒子の表面積が大きくなり、ダイオキシン類が多く吸着するものと考えられる。また、その他の有機物も同様に多く吸着するものと考えられる。粒度組成や炭素及び窒素含有率はダイオキシン類濃度に影響を与える因子であることが示唆された。

### 3・3 ダイオキシン類の流下特性

#### (1) ダイオキシン類の総流下量

総流下量は降雨時の流下も含めて推計した。

能瀬川のSSの流下量は過去の調査報告書<sup>11)</sup>より475kg/日、水質濃度では年間平均値6.0mg/Lである。この過去の調査結果は降雨時も含めて求められたものである。

ダイオキシン類濃度とSSの関係は、今回の水質濃度の実態調査結果から求めたものを用いた。(図3参照)なお、関係式は前述のとおり4月及び5月の結果を除いたものである。

SSの年間平均値6.0mg/Lとダイオキシン類濃度とSSの関係から年間平均の水質ダイオキシン類濃度は0.9pg-TEQ/L、これに能瀬川の年間流量29,073千 $\text{m}^3$ を乗じ、26.2mg-TEQのダイオキシン類が流下していると推計した。しかし、これは4月及び5月の溶存態のダイオキシン類は含まれていない。そこで、表2に示すとおり、4月及び5月の溶存態のダイオキシン類濃度に各月の河川流量を乗じ、溶存態のダイオキシン類の流下量は7.6mg-TEQと推計した。

表2 溶存態のダイオキシン類流下量

	4月	5月	合計
溶存態のダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/L)	2.5	0.79	-
流量 (千 $\text{m}^3$ )	2,663	1,132	-
ダイオキシン類流下量 (mg-TEQ)	6.7	0.89	7.6

先ほどの26.2mg-TEQと7.6mg-TEQを合わせて、能瀬川から年間33.8mg-TEQのダイオキシン類が流下していると推計した。

#### (2) 下流域へのダイオキシン類の沈降量

東部承水路の状況（能瀬川流入地点～湖北大橋間）を表3に示す。これら条件とストークスの法則<sup>12)</sup>より、能瀬川流入地点から湖北大橋の間に沈降する粒子径を算出したところ、直径4.1  $\mu\text{m}$ より大きいものであった。

そこで、平成22年度の浦能瀬橋の底質試料（3.9pg-

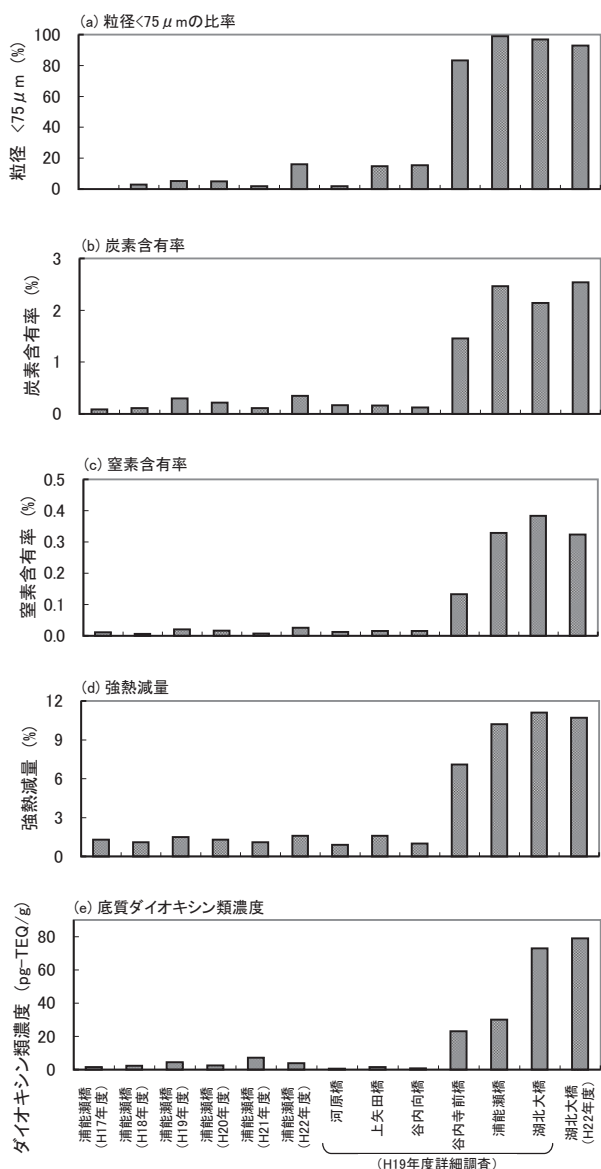


図5 底質調査結果の比較

表3 東部承水路(能瀬川流入地点～湖北大橋間)の状況

幅	300	(m)
平均水深	2.0	(m)
流量	285,951	(m <sup>3</sup> /日)
距離	750	(m)

閉鎖性水域水質保全調査報告書－河北潟－ 昭和58年12月 石川県環境部

TEQ/g-dry)を用いて沈降試験により直径4.1 μmより細かい粒子と粗い粒子を分離し、それぞれのダイオキシン類濃度を求めた。その結果、直径4.1 μmより細かい粒子は0.11pg-TEQ/g-dry (全体の2.8%), 直径4.1 μmより粗い粒子は3.79pg-TEQ/g-dry (全体の97.2%)であった。

図6にダイオキシン類の挙動について示す。能瀬川からの総流量は年間33.8mg-TEQであり、そのうち75% (25.5mg-TEQ/年)が湖北大橋までに沈降し、残り25% (8.3mg-TEQ/年)は湖北大橋より下流へ流下するものと推計された。

能瀬川から流入したダイオキシン類のかなりの部分(75%)が湖北大橋までに沈降することが明らかとなった。また、東部承水路は能瀬川をはじめ宇ノ気川、津幡川など多くの流入河川があることから、東部承水路の水質及び底質のダイオキシン類濃度について、モニタリングを詳細に実施し、東部承水路におけるダイオキシン類の挙動を詳細に把握する必要がある。

### (3) 下流域の底質のダイオキシン類

前述より能瀬川から流出したダイオキシン類はかなりの部分が湖北大橋までに沈降し、下流域の底質に影響を与えているものと考えられる。今回、湖北大橋の底質のダイオキシン類を調査した。

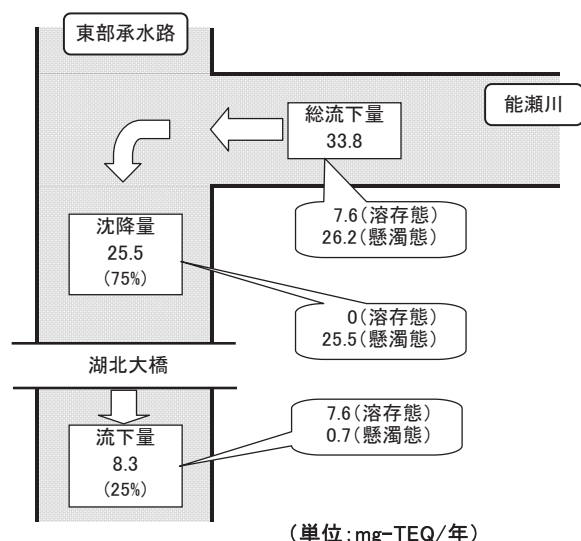


図6 能瀬川のダイオキシン類の挙動

その結果、平成19年11月は73pg-TEQ/g-dry、平成23年1月は79pg-TEQ/g-dryで(表1参照)、両者には大きな差が見られなかった。底質のダイオキシン類濃度の変化が見られない理由として、湖北大橋より上流側でかなりのダイオキシン類が沈降するためと考えられた。

## 5 まとめ

- (1) 年間の水質ダイオキシン類濃度は0.33～3.9pg-TEQ/Lで、年間平均値は1.0pg-TEQ/Lであった。春季に溶存態のダイオキシン類濃度が高くなる傾向が見られた。
- (2) ダイオキシン類濃度が高い底質は、粒子が細かく、炭素及び窒素含有率が高く、強熱減量が高い傾向が見られた。
- (3) 能瀬川から年間33.8mg-TEQのダイオキシン類が流下していると推計した。
- (4) 能瀬川から流下したダイオキシン類はその流量の75% (25.5mg-TEQ/年)が湖北大橋までに沈降し、残りの25% (8.3mg-TEQ/年)は湖北大橋より下流へ流下するものと推計した。
- (5) 湖北大橋の底質のダイオキシン類は、平成19年11月は73pg-TEQ/g-dry、平成23年1月は79pg-TEQ/g-dryで、両者には大きな差が見られなかった。この理由として、湖北大橋より上流側でかなりのダイオキシン類が沈降するためと考えられた。

## 文 献

- 1) 野口邦雅, 岡 秀雄, 清水隆二, 塚林 裕, 蔵本和夫: ダイオキシン類の水質環境基準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研究報告書, **45**, 23-31 (2008)
- 2) 野口邦雅, 宮田芳明, 河本公威, 堀 秀朗, 西村久博: ダイオキシン類の水質環境基準超過事例についての考察(その2), 石川県保健環境センター研究報告書, **47**, 15-21 (2010)
- 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: 河北潟におけるダイオキシン類の分布にみられた特徴について, 第14回環境化学討論会講演要旨集, 390-391 (2005)
- 5) 下向教文, 高浪龍平, 尾崎博明, 谷口省吾, 菅原正孝: 河川底質における粒径別ダイオキシン類含有濃度について, 土木学会第59回年次学術講演会要旨

- 集, 535-536 (2003)
- 6) SAKAI Mizuki, KAJIHARA Hideo, FUKUMURA Kinumi, KOBAYASHI Jun, OHIZUMI Manabu, TAKAHASHI Yukio, NAKADAIRA Hiroto and YAMAMOTO Masaharu: Time trends and source for dioxins in sediments in a large-scale rice production area, Niigata, Japan, *Organohalogen Compounds*, **57**, 11-14 (2002)
- 7) 石川秀樹, 鈴木佳代子, 大津和久, 山本 務, 西岡信浩: 河川中のダイオキシン類の濃度と懸濁物質との関係について, 香川県環境保健研究センター所報, **2**, 57-63 (2003)
- 8) 安田 裕, 村瀬秀也, 中島孝康: 津屋川におけるダイオキシン類の組成と分布, 岐阜県保健環境研究所報, **14**, 34-38 (2006)
- 9) 大高広明, 下野寿男: 水試料中のダイオキシン類分析精度に対する腐植質(フミン質)の影響, 第12回環境化学討論会講演要旨集, 374-375 (2003)
- 10) 社団法人土質工学会: 土質試験方法(第2回改訂版), 190-199 (1980)
- 11) 石川県環境部: 閉鎖性水域水質保全調査報告書-河北潟-(昭和58年12月)
- 12) 社団法人地盤工学会: 土質試験の方法と解説, 第3章粒度試験, 54-70 (1996)



## [資 料]

## セフィキシム，亜テルル酸カリウム添加ソルビトールマッコンキー寒天培地に発育しない志賀毒素産生性大腸菌O157の実態

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

北川 恵美子・浅田 征彦・山岸 喜信  
牧野 雅英・川上 慶子

## 〔和文要旨〕

石川県では、志賀毒素産生性大腸菌O157（以下、O157）発生時の接触者検便においてO157に特異性の高い分離培地であるCT-SMAC培地を使用している。今回、著者らはCT-SMAC培地に発育しないO157の実態を把握するために、2001年から2010年に本県で分離されたO157を用いて検討した。その結果、CT-SMAC培地に発育しないO157はCTに対するMIC値が低く、毒素型に関係なくみられることがわかった。さらに、CT-SMAC培地に発育しないO157の分離率は、2007年以降、増加傾向がみられ、特に最近は高い分離率であることがわかった。今後もCT感受性O157の動向について調査を継続するとともに、新たな検査法の開発を含めた詳細な検討が必要と考える。

キーワード：STEC O157, CT, MIC値

## 1 はじめに

腸管出血性大腸菌感染症は、志賀毒素産生性大腸菌（Shiga toxin-producing *Escherichia coli*：以下、STEC）による腸管感染症であり、時に重篤な合併症を起し致命症となることがある。また、STECは僅少の量で感染が成立するので感染拡大しやすい<sup>1)</sup>。これらのことから患者および健康保菌者からSTECを迅速かつ確実に検出することは重要なことである。

わが国で分離される代表的なSTECの血清型はO157であり、ほとんどのSTEC O157（以下、O157）は、ソルビトール非分解、 $\beta$ -グルクロニダーゼ陰性さらにセフィキシム（CFIX）および亜テルル酸カリウム（PT）（以下、CT）に対して耐性という特徴がある。その特徴を生かし特異性の高い分離培地が多く市販され、医療機関等で使用されている<sup>1)</sup>。

石川県でも、O157感染症発生時に保健所等で実施す

る接触者等の健康診断（検便）における検査法は、腸管出血性大腸菌感染症対応マニュアル<sup>2)</sup>のなかで定められており、増菌培地にはCT添加トリプトソーヤブイヨン、分離培地にはCT添加ソルビトールマッコンキー培地（以下、CT-SMAC培地）および酵素基質添加培地等の特異性の高い分離培地を使用している。

一方、2007年に児玉らがCT-SMAC培地に発育しない非典型的なO157の事例を報告し<sup>3)</sup>、O157感染症発生時にはCTを含まない培地の併用が必須であると提唱した。さらに2009年、谷村らは、同一事例でありながら、CT感受性の異なるO157が混在し、CT-SMAC培地の発育性に差を認めた事例について報告をした<sup>4)</sup>。

こうした中、2010年に保健所の検査担当者から、CT-SMAC培地に発育しないO157の事例が多く、迅速かつ確実に検出することに苦慮しているとの情報を受けた。そこで、今回、著者らは非典型的であるCT-SMAC培地に発育しないO157について、その存在の実態を把握す

---

The Actual Conditions of Shiga Toxin-producing *Escherichia coli* O157 that do not Grow Sorbitol MacConkey Agar Containing Cefixime and Potassium Tellurite. by KITAGAWA Emiko, ASADA Yukuhiko, YAMAGISHI Yoshinobu, MAKINO Masahide and KAWAKAMI Keiko (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : STEC O157, CT, MIC value

るために、多数の分離株について検討したので報告する。

## 2 材料と方法

### 2・1 使用菌株

2001年1月から2006年12月にかけて石川県で発生した腸管出血性大腸菌感染症（128事例）の初発患者から分離され、当センターで保存しているO157 128株および2007年1月から2010年12月にかけて石川県で発生した腸管出血性大腸菌感染症（161事例）の患者および健康保菌者から分離され、当センターで保存しているO157 262株を使用した。

2007年から2010年のO157の内訳は、O157：H 7（志賀毒素1型および2型産生、以下、Stx 1, 2産生）204株、O157：HN M（Stx 1, 2産生）6株、O157：H 7（Stx 2産生）50株、O157：HN M（Stx 2産生）2株である。

### 2・2 検討方法

（1）CT-SMAC培地での発育性とCTに対する最小発育阻止濃度（minimum inhibitory concentration：以下、MIC値）

2007～2010年にかけて分離されたO157 262株についてCT-SMAC培地での発育性とCTに対するMIC値を調べた。

ア CT-SMAC培地での発育性

O157 262株について、トリプトソーヤブイヨン（以下、TSB）（日水製薬）を用い、35℃、18～24時間で2回継代し、その培養液の10  $\mu$ LをCT-SMAC培地に塗布し、35℃、24時間培養後に集落形成を認めたものを発育と判定した。

なお、CT-SMAC培地はソルビトールマッコンキー寒天培地（OXOID）にCTサプリメント（OXOID）を添加した（最終濃度CFIX：0.05  $\mu$ g/mL、PT：2.5  $\mu$ g/mL）培地を使用した。

イ CTに対するMIC値

O157 262株についてCTに対するMIC値を測定した。

CTの濃度を5段階（CFIX：0.2～0.013  $\mu$ g/mL、PT：10～0.63  $\mu$ g/mL）になるように調整したミューラーヒントン寒天培地（BBL）に、上記（1）と同様にTSBで2回継代した培養液を100倍希釈し、その希釈液の10  $\mu$ Lを塗布した。35℃、24時間培養後、発育が完全に阻止された（菌の発育が5個以内の場合は発育阻止とみなした）CTの濃度をもってMIC値とした。なお、今回のMIC値測定にはCFIXおよびPTを一定量含むCTを使用し、CFIXおよびPTそれぞれ単独にはMIC値を測定していない。

（2）同一事例由来のO157におけるCT-SMAC培地での発育性の差異

2007～2010年にかけて分離したO157 262株のうち、集団および家族内感染事例の48事例で分離された149株について、同一事例由来の菌株間にCT-SMAC培地での発育性に差があるかを調べた。

CT-SMAC培地での発育性については、上記（1）のアの方法により調べた。

（3）CT-SMAC培地に発育しないO157の年次推移

2001～2010年に発生した289事例で分離されたO157のうち、1事例につき1菌株を用いてCT-SMAC培地に発育しない菌株の分離率の年次推移を調べた。なお、同一事例内で分離株が複数の場合は初発患者の分離菌を対象とした。

CT-SMAC培地での発育性については、上記（1）のアの方法により調べた。

## 3 結 果

### 3・1 CT-SMAC培地での発育性とCTに対するMIC値

2007～2010年にかけて分離されたO157 262株のうち88株がCT-SMAC培地で発育しなかった。88株の内訳は、

表1 CT-SMAC培地での発育性とCTに対するMIC値

血清型・毒素型		菌株数	CTに対するMIC値（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）					CT-SMAC 発育しない 菌株数	
			上段；セフィキシム						
			下段；亜テルル酸カリウム量						
			> 0.2	0.2	0.1	0.05	0.025		$\leq 0.013$
			> 10	10	5	2.5	1.25	$\leq 0.63$	
			CT-SMAC発育（+）			CT-SMAC発育（-）			
O157：H 7	Stx 1, 2	204	33	93		1	2	75	77
O157：HNM	Stx 1, 2	6	2	4					0
O157：H 7	Stx 2	50	12	27				11	11
O157：HNM	Stx 2	2	2						0
計		262	49	124	0	1	2	86	88

O157: H 7 (Stx 1, 2 産生) 77株, O157: H 7 (Stx 2 産生) 11株であった。また, それらのCTに対するMIC値は低く, CFIXとPT濃度でそれぞれ0.025  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 1.25  $\mu\text{g}/\text{mL}$ が2株, 0.013  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下, 0.63  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下が86株であった(表1)。一方, CT-SMAC培地に発育した174株の内訳は, O157: H 7 (Stx 1, 2 産生) 127株, O157: HNM (Stx 1, 2 産生) 6株, O157: H 7 (Stx 2 産生) 39株, O157: HNM (Stx 2 産生) 2株であった。また, それらのMIC値はCFIXとPT濃度でそれぞれ0.05  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 2.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ が1株, 0.2  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ が124株,  $>0.2 \mu\text{g}/\text{mL}$ ,  $>10 \mu\text{g}/\text{mL}$ が49株であった。

### 3・2 同一事例由来のO157におけるCT-SMAC培地での発育性の差異

2007～2010年に発生したO157の集団および家族内感染事例48事例の中で, 同一事例由来の菌株間にCT-SMAC培地での発育性に差が認められたのは, 2009年, 谷村らが報告<sup>4)</sup>した事例1事例のみで, 他の事例にはみられなかった(表2)。

表2 同一事例由来のO157におけるCT-SMAC培地での発育性の差異

年	集団または家族内 事例数	CT-SMAC培地の 発育性に差がある事例数
2007	15	0
2008	13	0
2009	10	1
2010	10	0
計	48	1

表3 CT-SMAC培地に発育しないSTEC O157分離率の推移

年	被検菌 株数	CT-SMAC培地に 発育しない菌株数	CT-SMAC培地に 発育しない菌株の 分離率 (%)
2001	20	0	0
2002	24	0	0
2003	25	0	0
2004	30	1	3
2005	6	0	0
2006	23	1	4
2007	64	19	30
2008	38	5	13
2009	33	20	61
2010	26	14	54
計	289	60	21

### 3・3 CT-SMAC培地に発育しないO157の年次推移

2001～2010年に発生した289事例の初発患者から分離されたO157 289株について, CT-SMAC培地での発育性を調べた結果, 2001～2006年の128株についてはCT-SMAC培地に発育しない菌株の分離率は低く, 2001～2003年および2005年は0株で, 2004年は3% (30株中1株), 2006年は4% (23株中1株) であった。一方, 2007年以降は分離率に増加傾向が見られ, 2007年は30% (64株中19株), 2008年は13% (38株中5株), 2009年は61% (33株中20株) および2010年は54% (26株中14株) であった(表3)。

## 4 考 察

2007～2010年に石川県で発生したO157感染症161事例から分離されたO157 262株についてCT-SMAC培地での発育性とCTに対するMIC値を調べた結果, 88株がCT-SMAC培地に発育せず, それらのMIC値はCT-SMAC培地に含まれるCT濃度 (CFIX: 0.05  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , PT: 2.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) より低いことがわかった。本来, O157はCTに対して耐性であるといわれている<sup>1)</sup>が, 今回の結果から, CT感受性のO157株が多く存在することが示唆された。また, CT感受性株は, Stx 1, 2 産生株およびStx 2 産生株の両方にみられ, CT感受性と毒素型との間には関連性はないと考えられた。一方, 血清型(H型)については, CT感受性株は, H 7株の一部にのみみられ, HNM (非運動性) 株は全てCT耐性株であったが, HNMの被検菌株数が8株と少なかったことから, 本結果のみでH型とCT感受性の関連性について考察することはできなかった。

また, 2007～2010年に発生したO157事例のうち, 同一事例由来の菌株間にCT-SMAC培地での発育性に差が認められた事例を調べたところ, 48事例中1事例<sup>4)</sup>のみであった。このことから, 同一事例由来の菌株間においてCT感受性に差異があることは, 非常に稀なことだと思われる。

さらに, CT-SMAC培地に発育しない非典型的なO157が, いつ頃から増加したのかを確認するために, 2001～2010年に分離された菌株を対象にCT感受性株の年次推移を調べた。その際は, 同一事例由来のO157においてはCT-SMAC培地での発育性は同じという仮定のもとで, 1事例1菌株を調査対象とした。その結果, 2001～2006年までは, CT感受性株の分離率は低く (3～4%), 2007年以降に増加している (13～61%) ことがわかった。これまでの研究者の報告 (1993年<sup>5)</sup>, 2000年<sup>6)</sup>, 2005年<sup>7)</sup>) によると, CT-SMAC培地に発育しないO157の割合は少なく (0.3～1.5%), CT感受性のO157は非常に稀なものだと考えられてきた。しかし,



著者らが調査した結果、2009年以降は約半数の事例から分離したO157がCT感受性株であった。その理由については、2007年以降、CT感受性のO157が何らかの原因で当県内において流行した、または、O157のCTに対する感受性が、何らかの原因で変異したことが推測される。また、本調査は、県内の医療機関等で分離され、当センターで保存しているO157を対象に行っているため、当該菌を分離した培地の種類については不明である。近年は、O157をターゲットとした酵素基質培地が数多く市販されていることから、CTを含まない培地を用いることによりCT感受性株が検出可能となり、結果的に分離率が高くなった可能性も推測される。

以上の推測を検証するために、今後も県内におけるCT感受性O157の動向調査を継続するとともに、全国的な動向についても情報収集する必要があると考える。

一方、健康保菌者の糞便中のO157は他の正常腸内細菌と比べ僅少であることから、CTを含まない分離培地からO157を検出することは難しいと思われる。今後、CT感受性O157の薬剤感受性など細菌学的特性を調べ、CT以外の選択剤を用いた培養法または遺伝子検査法など、迅速かつ確実にO157を検出できる検査法について検討を行う必要があると考える。

## 5 まとめ

- (1) 2007～2010年に石川県で発生したO157感染症161事例由来の262株についてCT-SMAC培地での発育性を調べた結果、88株がCT-SMAC培地で発育せず、それらのCTに対するMIC値は、CFIX濃度とPT濃度でそれぞれ0.025  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下、1.25  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下であった。また、CT-SMAC培地に発育しないO157は、毒素型に関係なくみられ、CT感受性と毒素型には関連性はなかった。
- (2) 同一事例由来のO157においてCT感受性の差異がみられたのは、2007～2010年に発生した48事例中1事例のみであった。
- (3) 2001～2010年に分離されたO157 289株について、

CT-SMAC培地に発育しない菌株の分離率を調べた結果、2001～2006年は分離率が低かった（3～4%）が、2007年以降は増加傾向がみられ（13～61%）、特に最近は高い分離率であった。

## 文 献

- 1) 仲西寿男, 丸山 務: 食品由来感染症と食品微生物, 281-296, 中央法規出版 (2009)
- 2) 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 (2006)
- 3) 児玉洋江, 新川晶子, 本庄峰夫, 芹川俊彦: セフィキシム, 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研究報告書, **45**, 7-11 (2008)
- 4) 谷村睦美, 北川恵美子, 橋本喜代一: 同一の由来及びPFGEパターンでありながら, CTに対するMIC値が異なるSTEC O157事例, 同上誌, **47**, 29-32 (2009)
- 5) ZADIK, P. M., CHAPMAN, P. A. and SIDDONS, C. A.: Use of tellurite for the selection of verocytotoxigenic *Escherichia coli* O157, Journal of Medical Microbiology, **39**, 155-158 (1993)
- 6) FUKUSHIMA Hiroshi, HOSHINA Ken and GOMYODA Manabu: Selective Isolation of *eae*-positive Strains of Shiga Toxin-Producing *Escherichia coli*, Journal of Clinical Microbiology, **38**, 1684-1687 (2000)
- 7) BIELASZEWSKA Martina, TARR Phillip I., KARCH Helge, ZHANG Wenlan and MATHYS Werner: Phenotypic and Molecular Analysis of Tellurite Resistance among Enterohemorrhagic *Escherichia coli* O157: H7 and Sorbitol-Fermenting O157: HNM Clinical Isolates, Journal of Clinical Microbiology, **43**, 452-454 (2005)

## 〔資 料〕

## 石川県におけるインフルエンザ流行状況

— 2010/2011年シーズン —

石川県保健環境センター 健康食品安全科学部

児玉 洋江・谷村 睦美・橋本 喜代一

## 〔和文要旨〕

2010/2011シーズンの石川県におけるインフルエンザの流行状況は、集団かぜは、過去5シーズンと比較すると患者数、施設数ともに減少したが、感染症発生動向調査のインフルエンザ患者報告数は、過去5シーズンの平均値とほぼ同様であった。インフルエンザサーバイランス等により111検体が提出され、このうちインフルエンザウイルスの遺伝子は100検体（90.1%）から検出され（Sw H1 HA遺伝子54検体、H3 HA遺伝子28検体、Type B NS遺伝子19検体）、1検体からは、H3 HA遺伝子とType B NS遺伝子がともに検出された。インフルエンザウイルスは49検体（44.1%）から分離された（H1N1pdm09 26株、A香港型7株、B型16株）が、これらはいずれもワクチン株と類似株であった。

キーワード：インフルエンザウイルス、H275Y

## 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、石川県におけるインフルエンザウイルスの検査を実施してきた。なお、本検査から得られたウイルスの分離・検出状況ならびに抗原解析等の情報は、国立感染症研究所（以下、感染研）に提供し、次シーズンのワクチン株の参考資料として活用されている。

本報では、2010/2011（以下、2010/11）シーズンの当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等について報告する。

なお、感染症発生動向調査事業におけるインフルエンザ患者発生報告およびインフルエンザウイルスの検査は、通年実施しているが、感染研では、インフルエンザのシーズンの区切りを9月から翌年の8月としている。

一方、研究報告書については作成時期の都合上、毎年一応の区切りを設定している。今回の集計は、全て2010年第35週（8月30日～9月5日）から2011年第26週（6月28日～7月4日）までとした。また、2009/10シーズンの報告<sup>1)</sup>では、2010年第26週（6月28日～7月4日）までについて集計しているが、これ以降、本報の集計開始までの期間に感染症発生動向調査事業におけるインフルエンザ患者報告やこれに伴う検体の搬入はなかった。

## 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、学校などを対象とした「インフルエンザ様疾患発生報告」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（インフルエンザ定点19、小児科定点29）医療機関（以下、定点）を対象としたインフルエンザ患者報告数で把握した。

---

Prevalence of Influenza during 2010-2011 in Ishikawa. by KODAMA Hiroe, TANIMURA Mutsumi and HASHIMOTO Kiyokazu (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Influenza Virus, H275Y

## 2・2 ウイルス検査

### (1) 材料

ウイルスサーベイランスおよびインフルエンザ重症サーベイランス（以下、重症サーベイランス）により採取されたインフルエンザ様の症状を呈する患者の咽頭または鼻腔ぬぐい液を検体とした。

なお、ウイルスサーベイランスは、県内5カ所（インフルエンザ定点1、小児科定点4）のインフルエンザ病原体定点医療機関（以下、病原体定点）を受診したインフルエンザ様患者を対象とした。検体は、感染症発生動向調査事業におけるインフルエンザ患者報告数が定点あたり1.0を超えるまでは病原体定点を受診した全てのインフルエンザ様患者から、1.0を超えた後は病原体定点ごとに1週間あたり1人のインフルエンザ様患者から採取した。

重症サーベイランスは、インフルエンザと診断された重症者を対象とし、このうち、診断した医師から依頼のあったものについて検査を実施した。

また、集団かぜ発生状況報告およびインフルエンザ様症状患者の集団発生報告（以下、集団発生報告）に伴い、保健所管内毎（県内5カ所）に初発から2施設程度につき、1施設2人の患者から検体を採取した。なお、2004年までは、インフルエンザ施設別発生状況報告に併せて、保健所管内毎に初発の施設についてのみ児童、生徒から検体を採取し、インフルエンザウイルス分離を実施していた。しかし、抗インフルエンザウイルス薬の普及により年々ウイルスの分離率が低下したことから2005年から検体採取の実施が中止された。今回実施した集団発生報告に伴う検体採取は、2009年に発生した新型インフルエンザ（H1N1pdm09）の流行を受け、H1N1pdm09再流行の早期探知を目的として2010年より再び実施されたものである。

### (2) 検査方法

#### ア インフルエンザウイルス遺伝子検出

インフルエンザウイルスの遺伝子検出はTaqMan Probeを用いたリアルタイムOne-step RT-PCR法により、M遺伝子（A型インフルエンザウイルス）、Sw H1 HA遺伝子（H1N1pdm09ウイルス）、H1 HA遺伝子（Aソ連型インフルエンザウイルス）、H3 HA遺伝子（A香港型インフルエンザウイルス）、Type B NS遺伝子（B型インフルエンザウイルス）の検出を同時に行った。リアルタイム RT-PCR法は7500Fast（アプライドバイオシステムズ社製）を使用し、病原体検出マニュアル<sup>2)</sup>に従い実施した。なお、RNAの抽出にはQIAamp Viral Mini Kit（QIAGEN社）を用いた。

#### イ インフルエンザウイルス分離

トリプシン添加MDCK細胞を用いて実施した。

#### ウ 分離ウイルス型別とHA抗原性状

国立感染症研究所より分与された2010/11シーズン抗原解析用キットの感染フェレットの抗血清と0.75%モット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、2010/11シーズンワクチン株ウイルスのA/California/7/2009pdm（H1N1pdm09）、A/Victoria/210/2009（H3N2：A香港型）、B/Brisbane/60/2008（Victoria 系統株）および参照株ウイルス A/Brisbane/59/2007（H1N1：Aソ連型）、B/Bangladesh/3333/2007（山形系統株）の計5株である。

#### エ オセルタミビル耐性株（H275Y）検出

オセルタミビル耐性株の検索は、ウイルスサーベイランス、重症サーベイランスおよび集団発生報告により提出された検体から分離されたH1N1pdm09ウイルスについて、H1N1pdmオセルタミビル耐性株検出法実験プロトコル<sup>3)</sup>に従って実施した。すなわち、ウイルス培養上清を滅菌蒸留水で10倍希釈したものを用いて、2種類の異なる蛍光色素（FAM;耐性株Y275, VIC;感受性株H275）で標識されたTaqMan Probeを用いたOne-step RT-PCR法によりH1N1pdm09のノイラミニダーゼ（以下、NA）遺伝子についてオセルタミビル耐性マーカーH275Yの検出を行った。なお、リアルタイム RT-PCR法は7500Fast（アプライドバイオシステムズ社製）を使用した。

## 3 結 果

### 3・1 患者発生状況

#### (1) 集団かぜ患者発生状況

「インフルエンザ様疾患発生報告」によると、2010年第35週以降、最初に発生した集団かぜは、2011年第3週（1月17日～1月23日）に報告のあった小松市の1施設（小学校）であった。その後、患者数、施設数とともに増加したが、第5週（1月31日～2月6日）から第8週（2月21日～27日）にかけて減少し、第9週から再び増加した。第11週（3月14日～3月20日）にピーク（13施設、323人）となり、その後一時的に患者数、施設数ともに減少したものの、第15週（4月11日～4月17日）から第16週（4月18日～4月24日）にかけて再び患者数、施設数がともに増加し、その後減少した。第22週（5月30日～6月5日）以降、6月末日まで集団かぜの発生はない（図1）。

集団かぜの発生は合計で93施設、1,694人であり、過去5シーズン（2005/06：115施設、9,077人<sup>4)</sup>、2006/07：132施設、9,212人<sup>5)</sup>、2007/08：129施設、9,021人<sup>6)</sup>、2008/09：

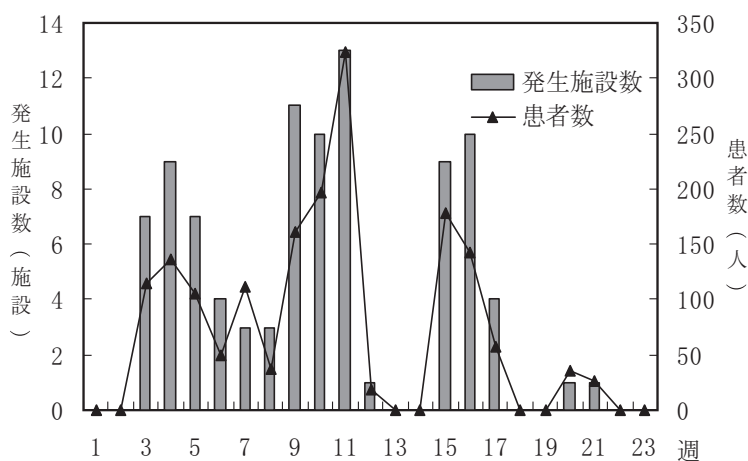


図1 集団かぜの発生施設数と患者数 (2011年)

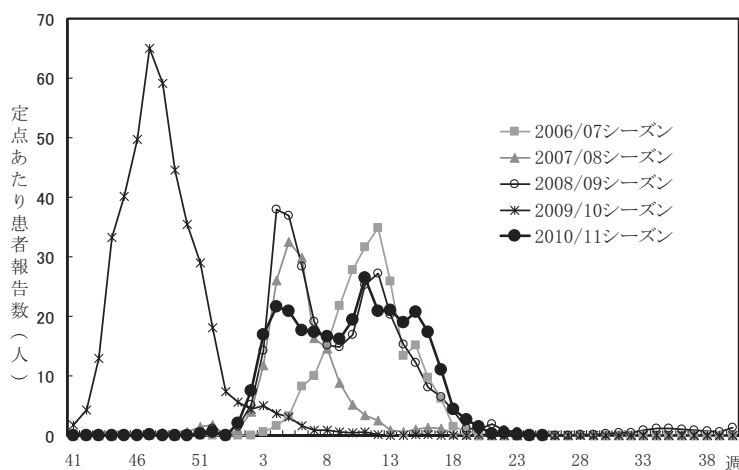


図2 感染症発生動向調査におけるインフルエンザの患者発生状況 (2006/07シーズン～2010/11シーズン)

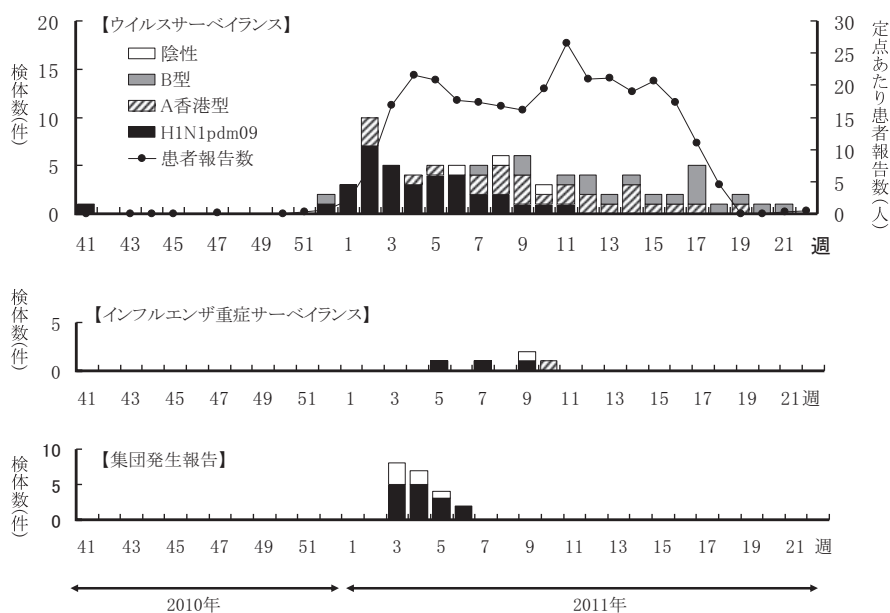


図3 インフルエンザウイルスの遺伝子検出結果 (検体採取週別)

137施設, 8,147人<sup>7)</sup>, 2009/10: 465施設, 7,036人<sup>1)</sup>)と比較し, 患者数, 施設数ともに少なかった。

## (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は, 2010年41週(10月11日～10月17日)にはじまった(図2)。定点あたり患者数が1.0を超えたのは2011年第1週(1月3日～1月9日)であり2.1人であった。その後患者数の増加がみられ, 第4週(1月24日～1月30日)にピークとなり(定点あたり患者数21.6人), その後やや減少した。しかし, 第10週(3月7日～3月13日)から再び増加し, 第11週(3月14日～3月20日)に最大(定点あたり患者数26.5人)となり, その後減少し, 第21週(5月23日～5月29日)には定点あたり患者報告数が1.0人を下回った。

2010年第35週から2011年第26週までの累積患者報告数は14,552人であり, 過去5シーズン(2005/06; 10,975人<sup>4)</sup>, 2006/07; 11,029人<sup>5)</sup>, 2007/08; 8,020人<sup>6)</sup>, 2008/09; 15,178人<sup>7)</sup>, 2009/10; 21,007<sup>1)</sup>)の平均値(13,255.8人)とほぼ同様であった。

## 3・2 ウイルス検査

### (1) インフルエンザウイルスの遺伝子検出 ア ウイルスサーベイランス

病原体定点を受診したインフルエンザ様患者のうち, 85人について検体の提出がありインフルエンザウイルスの遺伝子検出を実施した(図3)。

2010/11シーズン初めての検体搬入は, 2010年10月15日(第41週)であり, 1検体が搬入され, Sw H1 HA遺伝子が検出された。その後, 第21週(5月23日～29日)までに84検体の搬入があり, 計85検体のうち81検体(95.3%)からインフルエンザウイルス遺伝子が検出されたが, 4検体(4.7%)からはいずれの遺伝子も検出されなかった。

なお, 定点医療機関で実施したインフルエンザ簡易迅速診断キットにてA型, B型ともに陽



性を示した1検体からは、H3 HA遺伝子およびType B NS遺伝子がともに検出された。

検出されたインフルエンザウイルスの遺伝子の内訳は、Sw H1 HA遺伝子36検体（43.9%）、H3 HA遺伝子27検体（32.9%）、Type B NS遺伝子19検体（23.2%）であった。

第6週（2月7日～13日）まではSw H1 HA遺伝子が優位に検出されたが、第7週（2月14日～20日）以降はH3 HA遺伝子およびType B NS遺伝子も検出されるようになり、第12週（3月21日～27日）以降はSw H1 HA遺伝子は検出されていない。

#### イ 重症サーベイランス

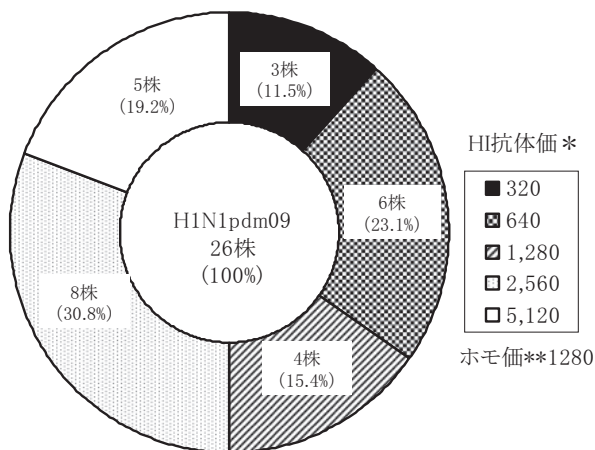
重症サーベイランスでは5検体について検査を実施し、3検体（60.0%）からSw H1 HA遺伝子、1検体（20.0%）からH3 HA遺伝子が検出されたが、1検体からはいずれの遺伝子も検出されなかった（図3）。

#### ウ 集団発生報告

集団発生報告に伴い、第3週（1月17日～23日）から第6週（2月7日～13日）にかけて11事例21検体について検査を実施した（図3）。このうち15検体（71.4%）からSw H1 HA遺伝子が検出されたが、6検体からはいずれのインフルエンザ遺伝子も検出されなかった。

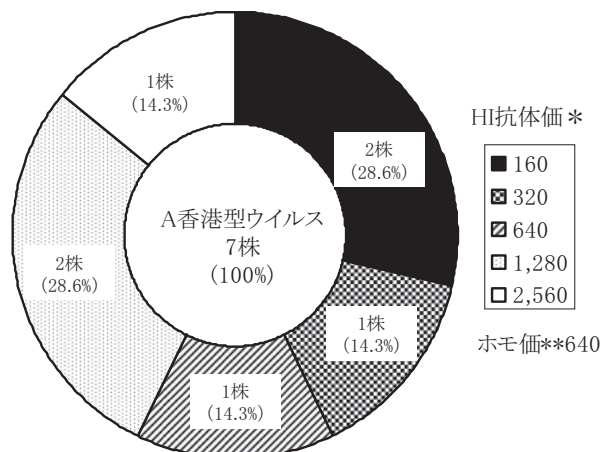
#### （2）インフルエンザウイルス分離

提出された111検体（ウイルスサーベイランス；85検体、重症サーベイランス；5検体、集団発生報告；21検体）全てについてウイルス分離検査を実施したところ、49検体（ウイルスサーベイランス；43検体、重症サーベイランス；3検体、集団発生報告；3検体）からインフルエンザウイルスを分離した（分離率44.1%）。しかし、62検体からはいずれのインフルエンザウイルスも分離できなかった。



\*：分離株を抗原とした抗A/California/7/2009(H1N1)pdmの抗体価  
 \*\*:ワクチン株A/California/7/2009(H1N1)pdmを抗原とした  
 抗A/California/7/2009(H1N1)pdmのHI抗体価

図4 H1N1pdm09ウイルス分離株の抗原性状（HI抗体価）



\*：分離株を抗原とした抗A/Victoria/210/2009の抗体価  
 \*\*:ワクチン株A/Victoria/210/2009を抗原とした  
 抗A/Victoria/210/2009のHI抗体価

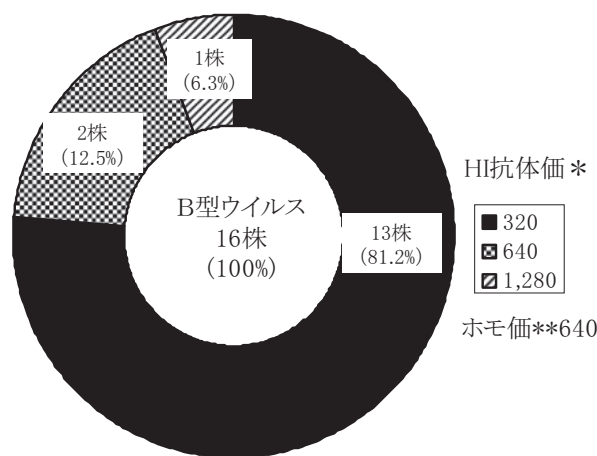
図5 A香港型インフルエンザウイルス分離株の抗原性状（HI抗体価）

#### （3）分離ウイルス型別とHA抗原性状

分離したインフルエンザウイルス49株の内訳はH1N1pdm09が26株（53.0%）、A香港型（H3N2）が7株（14.3%）、B型が16株（32.7%）であった。

分離したH1N1pdm09 26株のHA抗原性状は、ワクチン株A/California/7/2009（H1N1）pdmのホモのHI抗体価（ホモHI価）が1,280であったのに対し、HI抗体価320が3株（11.5%）、640が6株（23.1%）、1,280が4株（15.4%）、2,560が8株（30.8%）、5,120が5株（19.2%）であり、すべてがワクチン株類似株であった（図4）。

一方、A香港型7株のHA抗原性状は、ワクチン株A/Victoria/210/2009（H3N2：A香港型）のホモHI価が640であったのに対し、HI抗体価160が2株（28.6%）、



\*：分離株を抗原とした抗B/Brisbane/60/2008の抗体価  
 \*\*:ワクチン株抗B/Brisbane/60/2008を抗原とした  
 抗B/Brisbane/60/2008のHI抗体価

図6 B型インフルエンザウイルス分離株の抗原性状（HI抗体価）

320が1株(14.3%), 640が1株(14.3%), 1,280が2株(28.6%), 2,560が1株(14.3%)であり, すべてがワクチン株類似株であった(図5)。

またB型17株は, いずれも参照株であるB/Bangladesh/3333/2007(山形系統)とは反応せず, ワクチン株であるB/Brisbane/60/2008(Victoria系統株)と反応した。そのHA抗原性状は, ワクチン株のホモHI価が640であったのに対し, HI抗体価320が13株(81.2%), 640が2株(12.5%), 1,280が1株(6.3%)であり, すべてがワクチン株類似株であった(図6)。

#### (4) オセルタミビル耐性株(H275Y)検出状況

分離したH1N1pdm09ウイルスのうち, 21株(ウイルスサーベイランス: 17株, 重症サーベイランス: 2株, 集団発生報告: 2株)についてH275Y耐性マーカーの検索を実施した結果, 本マーカーを保有する株を1株(4.8%)検出した。なお, 本株は重症サーベイランスにより搬入された検体から分離されたものであった。

## 4 考 察

### (1) インフルエンザ患者発生状況

2009/10シーズンのインフルエンザ患者報告は, H1N1pdm09の発生により, 累積患者報告数は過去5シーズンで最も多く, 患者報告数のピークは従来とは異なる2009年11月の第47週にみられた<sup>1)</sup>。

これをうけて次シーズンの流行時期に変化が生じることが危惧されたが, 2010/11シーズンは従来と同様の時期に患者数の増加があり, 累積患者報告数は過去5シーズンの平均値とほぼ同様であった。

また, 患者数は第4週および第11週をピークとする2峰性を示した。感染症発生動向調査事業における定点医療機関から提出された検体についてインフルエンザウイルス遺伝子検査を実施した結果, 第7週まではSw H1HA遺伝子が, 第8週以降はH3HA遺伝子およびType B NS遺伝子が優位に検出されたことから, 前半の流行は主にH1N1pdm09, 後半の流行は主にA香港型およびB型インフルエンザによるものであると思われる。

### (2) ウイルス検査

#### ア サーベイランス体制

定点医療機関における検体採取は, 感染症発生動向調査事業におけるインフルエンザ患者報告数が定点あたり1.0を超えた後は, 病原体定点あたり1週間に1人であった。このため, 市中でのインフルエンザの流行状況を正確に把握することが困難な状況であった。その理由の1つとして, 定点医療機関では, 簡易迅速診断キットによりB型に感染していると診断された患者よりも, H1N1pdm09とA香港型との鑑別を目的に, A型に感染した患者の検体をより採取する傾向にあったことが挙げ

られる。

インフルエンザの流行状況をより正確に把握するためには, 市中での患者発生状況に合わせて定点医療機関における採取検体数を増減する必要がある。

#### イ インフルエンザ重複感染

インフルエンザの迅速診断キットがA型とB型が共に陽性と判定された場合の解釈についてこれまでに様々な報告がされている<sup>8)</sup>。

一般的に2種類のウイルスがヒトに同時に感染した場合には, ウイルス間の干渉が起きることで一方のウイルスの増殖が抑制され, もう一方のウイルスのみが増殖してくるので, 重複感染は起こり難いと考えられていた。このため, これまではインフルエンザの迅速診断キットがA型とB型の両方に陽性反応を示した場合は, 偽陽性の反応であることが多いと考えられてきた。

しかし, 2005年に高尾らは簡易迅速診断キットにてA型, B型ともに陽性を示した15例について, 遺伝子および分離検査法にて検討した結果, 11例は重複感染であったことを報告している<sup>9)</sup>。

当センターでも, 2009/10シーズンには, 簡易迅速診断キットにてA型, B型ともに陽性を示した4検体が搬入された。これらについてインフルエンザウイルス遺伝子検査を実施した結果, 3検体はSw H1 HA遺伝子のみが検出され, 残りの1検体はいずれの遺伝子も検出されなかったことから, 非特異反応による偽陽性が原因でA型, B型ともに陽性となったと判断した<sup>1)</sup>。さらに2010/11シーズンにも, A型, B型ともに陽性を示した1検体が当センターに搬入されたが, 遺伝子および分離検査の結果, 本検体については, A香港型およびB型の重複感染であることを確認した。

これらの事実をふまえ, 簡易迅速診断キットでA型とB型が共に陽性となった場合は, 重複感染の可能性も考慮し, 検査を実施する必要があると考える。

#### ウ 検査法による比較

搬入された111検体について, インフルエンザウイルス遺伝子検出および培養検査をともに実施したところ, インフルエンザウイルス遺伝子は100検体から検出されたが, インフルエンザウイルスが分離されたのは49検体のみであった。このうち, いずれのインフルエンザウイルスの遺伝子も検出されなかった11検体からは, インフルエンザウイルスは分離されなかったことから, 遺伝子検出法がより感度が高いと考えられた。

同様に高尾らも, インフルエンザウイルス遺伝子検出および分離検査法との結果を比較し, 分離検査法のみが陽性となった検体は無かったと報告している<sup>10)</sup>。しかし, 川上らはインフルエンザウイルス遺伝子が検出されなかった検体からのインフルエンザウイルス分離を報告

している<sup>11)</sup>

また、H1N1pdm09ウイルスのエスケープ変異体の報告もあり<sup>12)</sup>、今後、さらに大幅な遺伝子変異が起こった場合は遺伝子検出法の感度が低下する可能性も考えられることから、精度の高い検査結果を得るためには、遺伝子検出および分離検査法を併せて実施することが必須であると考えられる。

### (3) オセルタミビル耐性株

WHOはH1N1pdm09の治療薬としてオセルタミビル（商品名；タミフル）およびザナミビル（商品名；リレンザ）を推奨しているが、散発的に、NAに特徴的なアミノ酸置換（H275Y）をもつオセルタミビル耐性株が検出されている<sup>13)</sup>。2010/11シーズンに全国で分離されたH1N1pdm09分離株3,551株についてH275Yマーカーを検索した結果、約2.2%が保有していた<sup>14)</sup>。当センターにおいてもH1N1pdm09 21株について検索したところ、H275Y保有株を1株（4.5%）検出した。

また、A香港型についてはE119V、R292K変異、B型についてはD197N変異をもつオセルタミビル耐性株が報告されている<sup>15)</sup>。更にH275Yを保有するH1N1pdm09ウイルスは、2010年に発売されたペラミビル（商品名；ラピアクタ）に対しても、すでに交叉耐性を示すことが確認されている<sup>16)</sup>。

現在、A型、B型インフルエンザの治療薬として、2000年からザナミビル、2001年からオセルタミビル、2010年からペラミビルおよびラニナミビル（商品名イナビル）の国内販売が開始されている。新たな新型インフルエンザの発生の可能性が依然として存在する現在、国内における薬剤耐性株の発生状況を迅速に把握し、速やかに情報提供することは公衆衛生上極めて重要である。

現在、当センターでは、オセルタミビル感受性サーベイランス実施要領に従い、H1N1pdm09ウイルスにおけるH275Y耐性マーカーの検索を実施しているのみである。今後、他の抗インフルエンザウイルス剤に関する感受性も広くモニタリングすることができるよう、当センターにおける検査体制の整備をする必要があるだろう。

## 5 まとめ

### (1) 集団かぜ患者発生状況

集団かぜ発生施設数は93施設、患者数は1,694人であり、過去5シーズンと比較し、発生施設数、患者数共に少なかった。

### (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14,552人であり、患者報告数のピーク時期は過去5シーズンとほぼ同様であり、発生規模も過去5シーズンの平

均值とほぼ同じであった。

### (3) インフルエンザ遺伝子検出状況

2011年第26週までに、搬入された111検体についてインフルエンザウイルス遺伝子の検査を実施し、54検体（48.6%）からSw H1 HA遺伝子（H1N1pdm09ウイルス）、28検体（25.2%）からH3 HA遺伝子（A香港型インフルエンザウイルス）、19検体（17.1%）からType B NS遺伝子（B型インフルエンザウイルス）を検出した。このうち1検体（0.9%）からは、H3 HA 遺伝子およびType B NS遺伝子がともに検出された。

### (4) 分離ウイルス型別性状

111検体についてインフルエンザウイルスの分離を実施し、AH1pdmウイルス26株（53.0%）、A香港型ウイルス7株（14.3%）、B型ウイルス16株（32.7%）を分離した。

### (5) 分離ウイルス抗原性状

分離された49株はいずれもワクチン株類似株であった。

### (6) オセルタミビル耐性株（H275）検出状況

分離されたH1N1pdm09 21株についてH275Y耐性マーカーの検索を実施し、H275Yマーカーを保有する株を1株検出した。

## 文 献

- 1) 児玉洋江, 倉本早苗, 杉盛耕益, 尾西 一: 石川県におけるインフルエンザ流行状況（2009/2010シーズン）、同上誌, **47**, 38-46（2010）
- 2) 国立感染症研究所: 病原体検出マニュアルH1N1 新型インフルエンザ（2009年11月ver.2）（2009）
- 3) 国立感染症研究所インフルエンザウイルス研究センター: H1N1pdmオセルタミビル耐性株検出法実験プロトコル（2010年11月ver. 1）
- 4) 黒崎直子, 大矢英紀, 尾西 一: 石川県におけるインフルエンザ流行状況（2005/2006シーズンについて）、石川県保健環境センター研究報告書, **43**, 65-67（2006）
- 5) 倉本早苗, 黒崎直子, 大矢英紀, 尾西 一: 石川県におけるインフルエンザ流行状況（2006/2007シーズン）、同上誌, **44**, 28-30（2007）
- 6) 倉本早苗, 大矢英紀, 尾西 一: 石川県におけるインフルエンザ流行状況（2007/2008シーズン）、同上誌, **45**, 53-55（2008）
- 7) 倉本早苗, 児玉洋江, 尾西 一: 石川県におけるインフルエンザ流行状況（2008/2009シーズン）、同上誌, **46**, 35-38（2009）
- 8) 川上千春, 三田村敬子, 木村和弘: 迅速診断キットの基礎検討, インフルエンザ, **4**, 317-324（2003）



- 9) 高尾信一, 原三千丸, 角田 修, 島津幸枝, 桑山 勝, 福田伸治, 宮崎佳都夫, 迅速診断キットでA型とB型インフルエンザウイルスの重複感染が疑われ, RT-PCR法とウイルス分離法で確定された11例について, 感染症誌, **79**, 877-886 (2005)
- 10) 高尾信一, 島津幸枝, 重本直樹, 福田伸治, 谷澤由枝, 竹田義弘, 桑山 勝, 妹尾正登, 松尾 健: 広島県において実施した新型インフルエンザウイルス検査と患者から検出されたウイルス株の性状 (2009年4月~2010年3月), 広島県立総合技術研究所保健環境センター研究報告, **18**, 21-18 (2010)
- 11) 川上千春, 宇宿秀三, 七種美和子, 百木智子, 熊崎真琴, 高津和弘, 池淵 守, 倉田英志, 岩田真美, 豊澤隆弘, 吉村幸浩, 倉井華子, 立川夏夫: ウイルス分離により確認された新型インフルエンザの国内初症例について - 横浜市, 病原微生物検出情報, **30**, 239-241 (2009)
- 12) 皆川洋子, 安井善宏, 秦 眞美, 小林真一, 伊藤雅, 藤原範子, 水谷絵美, 安達啓一, 山下照夫, 下岸 協, 續木雅子, 竹島雅之, 広瀬かおる, 判治岳史, 遠山明夫: 新型インフルエンザA/H1N1発生に対する愛知県衛生研究所の対応検証 (第1報) 全数報告期の総括, 愛知県衛生研究所報, **60**, 29-40, (2010)
- 13) 国立感染症, 全国地方衛生研究所, 独立行政法人製品評価技術基盤機構バイオテクノロジー本部生物遺伝資源情報部門: 新型インフルエンザ (A/H1N1pdm) オセルタミビル耐性株 (H275Y) の国内発生状況 (第2報), 病原微生物検出情報 (月報), **31**, 173-178 (2010)
- 14) 国立感染症研究所: 抗インフルエンザ薬剤耐性株 (A/H1N1pdm) 検出情報, <http://idsc.nih.go.jp/iasr/graph/tamiflu10-11.gif>, 2011年7月1日
- 15) The members of the Neuraminidase Inhibitor Susceptibility Network: Monitoring of Neuraminidase inhibitor resistance among clinical influenza virus isolates in Japan during the 2003-2006 influenza seasons, WHO, **82**, 149-150 (2007)
- 16) 国立感染症研究所: <速報>ペラミビル治療患者からのH275Y耐性ウイルス検出事例報告, <http://idsc.nih.go.jp/iasr/rapid/pr3732.html>, 2011年7月1日.



〔資 料〕

## 特定原材料検査におけるDNA抽出法の検討（第2報）

— 小麦・そば・落花生について —

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

新家 薫子・清水 隆二・芹川 俊彦  
安田 和弘・竹田 正美・大西 道代

## 〔和文要旨〕

食品中のアレルギー物質検査における小麦、そば、落花生、えびおよびかにの確認検査は、食品からDNAを抽出しPCR法を行うものであるが、DNAの抽出法については3法（CTAB法、シリカゲル膜タイプキット法、イオン交換樹脂タイプキット法）が通知で示され、食品に応じて適宜選択することになっている。

今回、小麦、そば、落花生を含む加工食品20検体を対象として、通知で示された抽出法3法の検討を行ったところ、定性PCR法による結果については抽出法による違いがなかったが、脂質や糖質、デンプン質が多い食品ではイオン交換樹脂タイプキット法で、より精製度の高いDNA抽出液が得られた。

なお、検討した加工食品中の小麦の検出では、カレールウの一部商品でPCR阻害物質が含まれることが推察された。また、レトルトパウチ食品の一部商品で増幅可能なDNAが充分確保できていない可能性が推察された。

キーワード：PCR法、アレルギー物質、DNA抽出法、小麦、そば、落花生

## 1 はじめに

食物アレルギーによる健康危害の発生を防止する観点から、平成13年4月にアレルギー物質を含む食品の表示制度が定められ、現在、特定原材料7品目（卵、乳、小麦、そば、落花生、えびおよびかに）に関する試験方法が通知<sup>1), 2)</sup>されている。

通知では、スクリーニング検査（ELISA法）で陽性の判定が出たものについて確認検査を行うことになっており、小麦、そば、落花生、えびおよびかにの確認検査は食品からDNAを抽出してPCRを行うものである。このDNAの抽出法として、CTAB法、シリカゲル膜タイプキット法（以下、DNeasy法）およびイオン交換樹脂

タイプキット法（以下、Genomic法）の3法が示され、食品に応じて適宜選択することとされている。

そこで、著者らは検査の迅速化、効率化を図るために、各々の加工食品に適したDNA抽出法を把握することを目的として検討を行い、前報<sup>3)</sup>では、えびおよびかにを含む加工食品について結果を報告した。今回は、小麦、そば、落花生を含む加工食品について比較検討を行ったので報告する。

## 2 材料と方法

## 2・1 試料

原材料に、小麦、そばまたは落花生の表示がある加工食品（菓子、即席めん、レトルトパウチ食品等）で、

---

Study of DNA Extraction Methods for Allergenic Substance in Foods. 2. - About Wheat, Buckwheat and Peanut - by ARAIYE Kaoru, SHIMIZU Ryuji, SERIKAWA Toshihiko, YASUDA Kazuhiro, TAKEDA Masami and OHNISHI Michiyo (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

**Key words** : PCR Method, Allergenic Substance, DNA Extraction Method, Wheat, Buckwheat, Peanut

表 1 試料一覧

No.	試料名	種類	項目	原材料表示
1	薄力小麦粉	小麦粉	小麦	小麦粉
2	干しそば	乾めん	小麦 そば	そば粉、小麦粉、山芋の粉、食塩
3	焼き麴	やきふ	小麦	強力小麦粉、小麦たんぱく、重曹
4	ゆでかまぼこ	魚肉ねり製品	小麦	魚肉（たら）、でんぷん（ばれいしょ、小麦）、食塩、調味料(アミノ酸等)、甘味料（ステビア）、着色料（赤3、赤106）
5	南部せんべい （落花生入り）	菓子（せんべい）	小麦 落花生	小麦粉、落花生、砂糖、食塩、重曹
6	そばぼうろ	菓子（和焼菓子）	そば	小麦粉、砂糖、鶏卵、そば粉、膨張剤（炭酸水素ナトリウム・炭酸水素アンモニウム）
7	どら焼	菓子（和菓子・餡入）	小麦	砂糖、卵、小麦粉、小豆、水あめ、食塩、寒天、ソルビット、膨張剤
8	そばまんじゅう	菓子（和菓子・餡入）	そば	あん、砂糖、小麦粉、水飴、還元麦芽糖水飴、鶏卵、トレハロース、オリゴ糖、植物油（乳由来）、ブドウ糖、さざみ栗、そば粉、全脂練乳、還元水飴、けしの実、抹茶、桂皮末、みりん、膨張剤、カロチノイド色素
9	落花生入りあめ	菓子（キャンデー）	落花生	砂糖、水あめ、落花生、醤油（小麦を含む）、食塩
10	かりんとう	菓子（揚げ菓子）	小麦	砂糖、米油、小麦全粒粉、黒砂糖、小麦粉、水あめ、ごま、ぶどう糖、ショートニング（大豆を含む）、イースト、食塩
11	そば粉かりんとう	菓子（揚げ菓子）	そば	砂糖、小麦粉、食用米油、そば粉、食塩、イースト、ゼラチン、炭酸カルシウム
12	ひねり揚げ	菓子（揚げ菓子）	小麦	コーンスターチ（遺伝子組換えでない）、植物油脂（米油、コーン油）、小麦粉、食塩、米粉、砂糖、ポークエキス、チキンエキス、粉末酢、ぶどう糖、香辛料、たん白加水分解物（大豆を含む）、野菜エキス、膨張剤、調味料（アミノ酸等）、酸味料
13	プチクリームロール	菓子（洋焼菓子）	小麦	小麦粉、植物油脂（パーム油）、砂糖、乳糖、卵、全粉乳、ぶどう糖、食塩、乳化剤（大豆由来）、香料、着色料（赤3）、酸化防止剤（ビタミンE）
14	プチチョコパイ	菓子（洋焼菓子）	小麦	小麦粉、ショートニング、砂糖、全卵、乳糖、植物油脂、水あめ、カカオマス、全粉乳、ココアバター、脱脂粉乳、麦芽糖、生クリーム、洋酒、クリームパウダー、食塩、転化糖、ソルビトール、酒精、膨張剤、乳化剤（大豆を含む）香料
15	クリームコロン	菓子（洋焼菓子）	小麦	ショートニング、小麦粉、砂糖、ぶどう糖、乳糖、デキストリン、濃縮全卵、チーズパウダー、還元水あめ、クリームパウダー、植物油脂、でん粉、洋酒、脱脂粉乳、食塩、果糖ぶどう糖液糖、乳化剤、ソルビトール、香料、膨張剤、（原材料の一部に大豆を含む）
16	ピーナッツホイップ	ピーナッツクリーム	落花生	ピーナッツ、植物油脂、粉糖、食用精製加工油脂、砂糖、全粉乳、デキストリン、卵殻カルシウム、乳化剤、香料、酸化防止剤（ローズマリー抽出物）、（原材料の一部に大豆を含む）
17	インスタントラーメン	味付油揚げめん	小麦	味付油揚げめん（小麦粉、植物油脂、醤油、食塩、でん粉、チキンエキス、糖類、香辛料、卵粉、たん白加水分解物、鶏脂、デキストリン、やまいも粉、酵母エキス、乳糖）、調味料（アミノ酸等）、炭酸Ca、かんすい、増粘多糖類、酸化防止剤（ビタミンE）、ビタミンB2、ビタミンB1
18	カレールウ K （中辛）	合わせ調味料	小麦	牛脂豚脂混合油、でんぷん、小麦粉、砂糖、食塩、カレーパウダー、カレーオイル、オニオンパウダー、香辛料、酵母エキス、ピーナッツバター、チーズ加工品、ぶどう糖、脱脂大豆、フライドガーリック、オニオンペースト、野菜ブイヨン、チーズ、野菜エキス、調味料（アミノ酸等）、カラメル色素、乳化剤、酸味料、香辛料抽出物、香料、（原材料の一部にオレンジを含む）
19	棒々鶏の素	中華合わせ調味料 （レトルトパウチ食品）	落花生	醤油、胡麻油、りんご、りんご酢、砂糖、胡麻、発酵調味料、野菜（長ねぎ、生姜、にんにく）、蛋白加水分解物、食塩、ピーナッツペースト、澱粉、ビーフエキス、調味料（アミノ酸等）、増粘剤（キサンタン）、香辛料抽出物、カロチノイド色素、（原材料の一部に小麦、鶏肉、豚肉ゼラチンを含む）
20	ミートソース	調理食品 （レトルトパウチ食品）	小麦	野菜（玉ねぎ、トマト、にんじん、マッシュルーム、にんにく）、トマトペースト、牛肉（オーストラリア）、砂糖、植物油脂（大豆を含む）、でん粉、食塩、小麦粉、酵母エキス、たん白加水分解物（大豆を含む）、こしょう、オレガノ、ローレル、バジル、デキストリン、唐辛子、シナモン、調味料（アミノ酸等）カラメル色素

ELISA法で陽性（10  $\mu\text{g/g}$  以上）であることを確認したものの20検体を試料とした。詳細は表1に記載した。

2・2 DNA抽出法および定性PCR法  
通知法<sup>2)</sup> および前報<sup>3)</sup> に従った。

3 結果および考察

3・1 DNAの濃度と精製度について

吸光度測定によって算出したDNA濃度と精製度を表2に示す。

DNAの濃度は、全般的にGenomic法が高く、次いでDNeasy法、CTAB法の順であった。ただし、例外としてレトルトパウチ食品（No.19, 20）ではGenomic法でもDNA濃度が低かった。

DNAの精製度は260nmと280nmならびに260nmと230nmの吸光度比から評価した。

260nm/280nm比はタンパク質除去の指標として、1.2～2.5の範囲であることが原則とされている<sup>2)</sup>。今回の試料では、1例（レトルトパウチ食品（No.20）のGenomic法）以外は全て1.2～2.5の範囲にあり、3法いずれの方法でも良好であった。

一方、260nm/230nm比は糖、フェノール等低分子化合物由来の夾雑物の指標とされており、2.0を下回る場合はその影響によりPCR反応がうまく行われない場合があるとされている<sup>2)</sup>。今回の試料で負の値を示したものがあつたが、これは、各波長の吸光度からバックグラウンドとして320nmの吸光度を差し引いた値を用いて

表2 DNAの濃度および精製度

No.	試料名	種類	項目	CTAB法				DNeasy法				Genomic法			
				DNA濃度 <sup>3)</sup> (ng/μL)	吸光度比 <sup>1) 2)</sup>		吸収スペクトル形状 <sup>6)</sup>	DNA濃度 <sup>3)</sup> (ng/μL)	吸光度比 <sup>1) 2)</sup>		吸収スペクトル形状 <sup>6)</sup>	DNA濃度 <sup>3)</sup> (ng/μL)	吸光度比 <sup>1) 2)</sup>		吸収スペクトル形状 <sup>6)</sup>
					O.D.260/ O.D.280	O.D.260/ O.D.230			O.D.260/ O.D.280	O.D.260/ O.D.230			O.D.260/ O.D.280	O.D.260/ O.D.230	
1	薄力小麦粉	小麦粉	小麦	17.2	2.0	-1.0	△	379.8	1.9	2.2	◎	1555.0	1.9	2.3	◎
2	干しそば	乾めん	小麦、そば	45.5	1.9	-4.5	△	398.8	1.9	2.5	◎	1558.8	1.9	2.3	◎
3	やきふ	やきふ	小麦	39.0	1.8	-17.3	△	363.8	1.9	1.4	○	2647.5	1.9	2.2	◎
4	ゆでかまぼこ	魚肉ねり製品	小麦	9.0	1.4	2.4	△	60.8	1.8	0.8	×	300.3	2.0	3.2	◎
5	南部せんべい (落花生入り)	菓子 (せんべい)	小麦、落花生	65.3	1.9	2.7	◎	63.8	1.9	1.1	○	1181.3	1.8	1.2	○
6	そばぼうろ	菓子 (和焼菓子)	そば	3.0	2.4	-0.3	△	103.0	1.9	1.9	◎	586.5	1.8	1.6	○
7	どら焼	菓子 (和焼菓子・餡入り)	小麦	6.0	1.7	-0.4	△	50.3	1.8	1.2	○	316.8	1.9	1.8	◎
8	そばまんじゅう		そば	11.3	1.5	-0.9	△	18.0	1.5	-4.8	△	516.0	1.9	2.4	◎
9	落花生入りあめ	菓子 (キャンディ)	落花生	4.3	1.7	-0.4	△	19.3	1.8	-1.6	△	187.3	1.6	0.8	○
10	かりんとう	菓子 (揚げ菓子)	小麦	23.3	1.8	-6.4	△	23.5	1.6	5.0	△	203.0	1.9	2.7	◎
11	そば粉かりんとう		そば	34.8	1.8	33.8	◎	114.3	1.9	3.9	◎	2001.0	1.9	2.2	◎
12	ひねり揚げ	菓子 (洋焼菓子)	小麦	11.8	1.4	-2.2	×	12.3	1.6	9.5	×	335.0	1.9	2.2	◎
13	プチクリームロール		小麦	5.3	1.6	-0.1	△	13.5	1.7	-0.9	△	355.0	1.8	2.7	◎
14	プチチョコバイ		小麦	11.5	1.6	-1.3	△	159.3	1.6	0.8	×	363.8	1.9	2.4	◎
15	クリームコロン		小麦	7.0	1.9	1.3	×	8.3	1.6	-0.4	△	234.5	1.9	2.6	◎
16	ピーナッツホイップ	ピーナッツクリーム	落花生	37.8	1.7	-2.7	◎	64.5	1.8	2.4	◎	884.5	1.8	1.4	○
17	インスタントラーメン	味付油揚げめん	小麦	10.0	2.3	4.9	△	164.5	1.8	1.5	○	1765.0	1.9	2.3	◎
18	カレールウ K (中辛)	合わせ調味料	小麦	33.3	1.4	0.9	△	44.3	1.8	-14.7	△	887.5	1.8	1.5	○
19	棒々鶏の素	中華合わせ調味料 (レトルトパウチ食品)	落花生	6.3	1.5	-0.5	△	11.3	1.5	-2.6	×	2.4	1.6	-0.1	△
20	ミートソース	調理食品 (レトルトパウチ食品)	小麦	9.3	1.4	2.4	△	90.5	1.8	0.6	×	3.0	2.7	-0.2	△

## 備考

- 1) 吸光度 O.D. 260 : DNA由来, O.D. 280 : タンパク質由来, O.D. 230 : 糖, フェノール等低分子化合物由来  
 2) 精製度 (吸光度比) の目安 O.D. 260 / O.D. 280 : 1.2~2.5 (1.2未満の場合はDNA抽出をやり直す)  
 O.D. 260 / O.D. 230 : 2以上 (2未満の場合は夾雑物によりPCR反応が阻害される場合がある)  
 3) DNA濃度 O.D. 260 = 1 のとき, DNA濃度 50 ng/μLとして算出した。  
 4) 230 nm, 260 nmおよび280 nmの各波長の吸光度は, O.D. 320をゼロとして補正を行った値である。  
 5) DNAの抽出およびDNAの濃度と精製度の確認は2点並行で行い, その平均値を記載した。  
 6) 吸収スペクトルの形状 吸収スペクトルの形状を目視で判断したもの  
 ◎ : 260 nmのピークが明確で, 230 nmの吸収が小さい  
 ○ : 260 nmのピークが明確で, 230 nmの吸収が大きい  
 △ : 260 nmのピークが低く, 230 nmの吸収も小さい  
 × : 260 nmのピークが不明で, 230 nmの吸収が大きい

DNA濃度および吸光度比を算出しているためで、前報<sup>3)</sup>と同様に、この方法での夾雑物の評価は困難であった。

そこで、吸収スペクトルの形状から、DNA抽出液の精製度・濃度を4段階 (◎, ○, △, ×) で評価した。図1に判定の目安とした吸収スペクトルの形状を示す。また、評価の結果は表2に示した。

餡入りの和菓子類 (No.7, 8), 揚げ菓子 (No.12) および洋焼き菓子 (No.13, 14, 15) など、Genomic法では明確なDNAのピーク (260nm) が得られたのに対し、CTAB法やDNeasy法ではピークが低いものや夾雑物の除去が不十分と思われるものがあつた。即ち、これらの

検体ではGenomic法で、より精製度の高いDNA抽出液が得られた。

Genomic法では抽出過程にα-アミラーゼによる酵素処理がありデンプンの分解除去に効果的であること、抽出液を冷却遠心することで油脂の分離除去がスムーズに行えることなどが、これらの食品に対してGenomic法が有用であった要因と思われる。

### 3・2 定性PCR法によるDNA増幅結果について

定性PCR法による結果については、表3のとおりである。

抽出法による違いはなかったが、食品によって差がみ

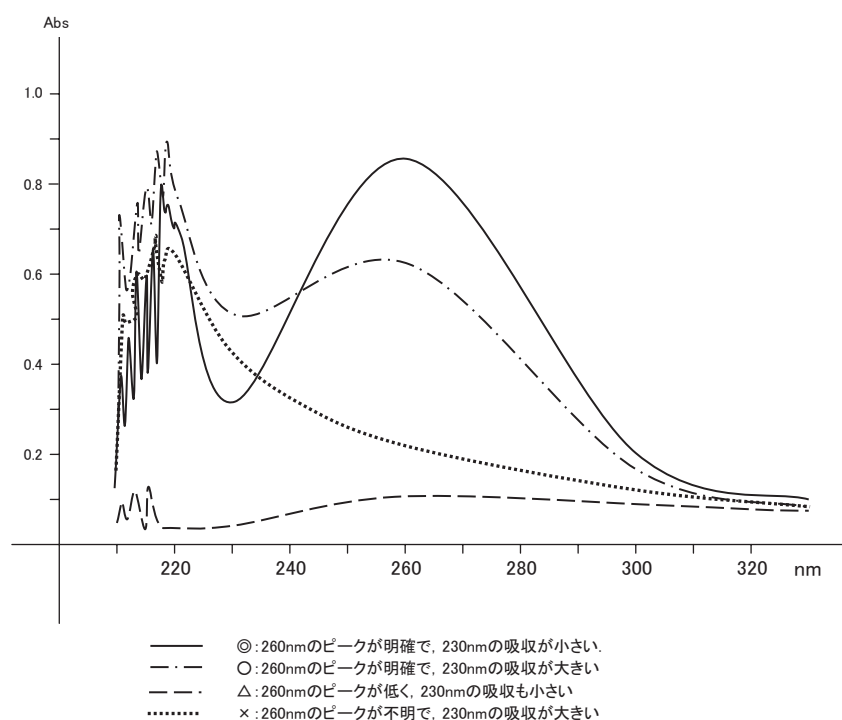


図1 吸収スペクトル形状の分類

表3 定性PCR法によるDNA増幅結果

No.	試料名	項目	CTAB法		DNeasy法		Genomic法	
			植物DNA	目的DNA	植物DNA	目的DNA	植物DNA	目的DNA
1	薄力小麦粉	小麦	+	+	+	+	+	+
2	干しそば	小麦	+	+	+	+	+	+
		そば	+	+	+	+	+	+
3	やきふ	小麦	+	+	+	+	+	+
4	ゆでかまぼこ	小麦	+	+	+	+	+	+
5	南部せんべい (落花生入り)	小麦	+	+	+	+	+	+
		落花生	+	+	+	+	+	+
6	そばぼうろ	そば	+	+	+	+	+	+
7	どら焼	小麦	+	+	+	+	+	+
8	そばまんじゅう	そば	+	+	+	+	+	+
9	落花生入りあめ	落花生	+	+	+	+	+	+
10	かりんとう	小麦	+	+	+	+	+	+
11	そば粉かりんとう	そば	+	+	+	+	+	+
12	ひねり揚げ	小麦	+	+	+	+	+	+
13	プチクリームロール	小麦	+	+	+	+	+	+
14	プチチョコパイ	小麦	+	+	+	+	+	+
15	クリームコロソ	小麦	+	+	+	+	+	+
16	ピーナッツホイップ	落花生	+	+	+	+	+	+
17	インスタントラーメン	小麦	+	+	+	+	+	+
18	カレールウ K (中辛)	小麦	-	-	-	-	-	-
19	棒々鶏の素	落花生	+	-	+	-	+	-
20	ミートソース	小麦	+	-	+	-	+	-

+ : 検出    - : 不検出

られた。

まず、「カレールウK (中辛)」(No. 18) では3つの抽出法すべてにおいて、植物DNAの増幅バンドが検出されず、定性PCR法では検知不能となった。

また、レトルトパウチ食品 (No. 19, 20) では植物DNAの増幅バンドは検出されたが、それぞれの目的DNA (落花生DNAまたは小麦DNA) の増幅バンドが検出できなかった。

他の食品は、3法いずれの抽出法でも定性PCR法での確認が可能であった。

### 3・3 定性PCR法での確認が困難であった検体について の追加試験

確認検査で目的DNAが検出できなかった食品 (カレールウおよびレトルトパウチ食品) の小麦について、検体を増やして追加試験を行った結果を表4に示す。DNAの抽出は精製度の高い抽出液が得られることからGenomic法で行った。

#### (1) カレールウについて

「カレールウK (中辛)」(表1のNo.18) および油脂の種類やスパイスの異なる新たな10検体、計11検体について追加試験を行った。その結果、定性PCR法での検知不能なのが5検体(表4(1)のNo. 7, 8, 9, 10, 11)あった。

このことから、カレールウには検体によって何らかのPCR阻害物質を含むものと推察されたが、油脂の種類、量、スパイス等との明確な関連は見られなかった。

また、「カレールウK (中辛)」(表1のNo.18) を脱脂処理したものの追加試験を行ったが、この阻害物質は脱脂処理によっては除去できなかった。

#### (2) レトルトパウチ食品について

新たにカレー、シチュー等のレトルトパウチ食品7検体について追加試験を行った。その結果、定性PCR



表4 カレールウおよびレトルトパウチ食品 追試結果

(1) カレールウ

No.	試 料 名	Genomic法					原材料表示
		DNA 濃度 (ng/μL)	吸光度比		PCR結果		
			O.D.260/ O.D.280	O.D.260/ O.D.230	植物 DNA	小麦 DNA	
1	カレールウ J (中辛)	756.3	1.8	1.8	+	+	食用油脂 (牛脂豚脂混合油、バーム油)、小麦粉、砂糖、食塩、でんぶん、カレーパウダー、オニオンパウダー、乳糖、香辛料、ソテーカレーペースト、ピーナッツバター、ぶどう糖、オニオンペースト、脱脂大豆、チーズ、酵母エキス、クリーミングパウダー、チャツネ、粉乳、野菜エキス、チキンブイヨン、小麦発酵調味料、野菜ペースト、チーズ加工品、デキストリン、ガーリックエキス、ローストオニオン、麦芽糖、ココナッツ、調味料 (アミノ酸等)、カラメル色素、乳化剤、酸味料、香辛料抽出物、香料、(原材料の一部にりんごを含む)
2	カレールウ PJ (中辛)	1086.3	1.9	2.1	+	+	小麦粉、植物油脂、デキストリン、砂糖、食塩、カレーパウダー、でんぶん、オニオンパウダー、香辛料、カレーオイル、オニオンペースト、脱脂大豆、ごまペースト、クリーミングパウダー、チーズ、酵母エキス、粉乳、チャツネ、小麦発酵調味料、チキンブイヨン、ココア、野菜ペースト、粉乳加工品、大豆粉、チーズ加工品、ココナッツ、調味料 (アミノ酸等)、カラメル色素、乳化剤、酸味料、香料、香辛料抽出物、(原材料の一部にオレンジ、豚肉、りんごを含む)
3	カレールウ T (中辛)	652.0	1.9	2.1	+	+	小麦粉、食用油脂 (バーム油、なたね油)、砂糖、食塩、カレー粉、でん粉、野菜パウダー (じゃがいも、キャベツ、白菜、玉ねぎ、人参、セロリ)、ボークパウダー、香辛料、たん白加水分解物 (大豆)、野菜ペースト (食用油脂 (大豆油、なたね油)、玉ねぎ、かぼちゃ、人参、ごぼう、ほうれん草、キャベツ、セロリ、トマト、脱脂大豆、野菜エキス、酵母エキス、リンゴ果汁、バナナ果汁)、チキンブイヨン、調味料 (アミノ酸等)、カラメル色素、酸味料、乳化剤
4	カレールウ T (甘口)	417.0	1.9	2.0	+	+	小麦粉、食用油脂 (バーム油、なたね油)、砂糖、食塩、カレー粉、でん粉、野菜パウダー (じゃがいも、白菜、玉ねぎ、人参、セロリ)、フルーツペースト (なたね油、マンゴー、パイナップル、パッションフルーツ、リンゴ、バナナ)、ボークパウダー、たん白加水分解物 (大豆)、香辛料、チキンブイヨン、調味料 (アミノ酸等)、カラメル色素、酸味料、乳化剤
5	カレールウ Tハーフ (中辛)	1597.5	2.0	2.1	+	+	小麦粉、食塩、ゼラチン、カレー粉、砂糖、野菜パウダー (じゃがいも、キャベツ、白菜、玉ねぎ、人参、セロリ)、食用油脂 (バーム油、なたね油)、ボークエキス、香辛料、野菜ペースト (大豆油、玉ねぎ、かぼちゃ、ほうれん草、人参、ながいも、モロヘイヤ)、ミルクパウダー、酵母エキス、でん粉、たん白加水分解物 (大豆、かつお、いわし)、チキンブイヨン、増粘剤 (加工デンプン)、調味料 (アミノ酸等)、カラメル色素、二酸化ケイ素、香料、酸味料、甘味料 (スクラロース)、乳化剤
6	カレールウ V (中辛)	687.5	1.9	2.2	+	+	牛脂豚脂混合油、小麦粉、食塩、砂糖、でんぶん、カレーパウダー、オニオンパウダー、粉乳、砂糖粉乳混合品、トマトパウダー、チーズ、はちみつ、チャツネ、ごまペースト、ボークブイヨン、酵母エキス、バナナペースト、粉乳小麦粉ルウ、ココア、りんごペースト、野菜ブイヨン、香辛料、ガーリックパウダー、フライドガーリック、着色料 (カラメル、パブリカ色素)、調味料 (アミノ酸等)、乳化剤、香料、酸味料、香辛料抽出物、(原材料の一部に大豆、鶏肉を含む)
7	カレールウ PV (中辛)	795.0	1.9	2.3	-	-	小麦粉、植物油脂、食塩、砂糖、でんぶん、デキストリン、カレーパウダー、オニオンパウダー、粉乳、チーズ、脱脂大豆、トマトパウダー、バター加工品、粉乳加工品、酵母エキス、香味油、野菜エキス、はちみつ、チャツネ、香辛料、ごまペースト、オニオンペースト、バナナペースト、ボークブイヨン、ココア、りんごペースト、フライドガーリック、ボークエキス、調味料 (アミノ酸等)、着色料 (カラメル、パブリカ色素)、乳化剤、香料、酸味料、香辛料抽出物、(原材料の一部に鶏肉を含む)
8	カレールウ K (甘口)	770.0	1.9	1.9	-	-	食用油脂 (牛脂豚脂混合油、バーム油)、でんぶん、小麦粉、砂糖、食塩、カレーパウダー、ソテーカレーペースト、オニオンパウダー、バターミルクパウダー、香辛料、ピーナッツバター、デキストリン、しょう油加工品、ガーリックパウダー、チーズ加工品、チーズ、ぶどう糖、玉ねぎ加工品、脱脂大豆、ローストガーリックパウダー、セロリエキス、野菜エキス、玉ねぎエキス、酵母エキス、調味料 (アミノ酸等)、カラメル色素、乳化剤、酸味料、香辛料抽出物、香料、(原材料の一部にオレンジを含む)
9	カレールウ K (辛口)	836.0	1.9	2.0	-	-	食用油脂 (牛脂豚脂混合油、バーム油)、でんぶん、小麦粉、食塩、砂糖、カレーパウダー、ソテーカレーペースト、オニオンパウダー、香辛料、ピーナッツバター、しょう油加工品、デキストリン、チーズ加工品、ガーリックパウダー、ぶどう糖、玉ねぎ加工品、脱脂大豆、セロリエキス、ローストガーリックパウダー、野菜エキス、チーズ、玉ねぎエキス、酵母エキス、調味料 (アミノ酸等)、カラメル色素、乳化剤、酸味料、香辛料抽出物、香料、(原材料の一部にオレンジを含む)
10	カレールウ Kスペシャル (中辛)	795.0	2.0	1.9	-	-	ルウ[食用油脂 (牛脂豚脂混合油、バーム油)、でんぶん、小麦粉、食塩、砂糖、カレーパウダー、ソテーカレーペースト、バターミルクパウダー、香辛料、ローストオニオンパウダー、しょう油加工品、トマトパウダー、オニオンパウダー、オニオンエキス、粉乳小麦粉ルウ、ピーナッツバター、酵母エキス、玉ねぎ加工品、チキンエキス、焙煎香辛料ペースト、脱脂大豆、ガーリックパウダー、セロリエキス、ローストガーリックパウダー、調味油、調味ジンジャーペースト、ボークエキス、チーズ加工品、チーズ、調味料 (アミノ酸等)、着色料 (カラメル、カロテン)、乳化剤、酸味料、香料、香辛料抽出物] プレンドスパイス[カレーパウダー、香辛料]
11	カレールウ K (中辛) 再試験	916.3	1.9	1.7	-	-	牛脂豚脂混合油、でんぶん、小麦粉、砂糖、食塩、カレーパウダー、カレーオイル、オニオンパウダー、香辛料、酵母エキス、ピーナッツバター、チーズ加工品、ブドウ糖、脱脂大豆、フライドガーリック、オニオンペースト、野菜ブイヨン、チーズ、野菜エキス、調味料 (アミノ酸等)、カラメル色素、乳化剤、酸味料、香辛料抽出物、香料、(原材料の一部にオレンジを含む)
12	カレールウ K (中辛) 脱脂処理	1058.8	1.8	1.8	-	-	牛脂豚脂混合油、でんぶん、小麦粉、砂糖、食塩、カレーパウダー、カレーオイル、オニオンパウダー、香辛料、酵母エキス、ピーナッツバター、チーズ加工品、ブドウ糖、脱脂大豆、フライドガーリック、オニオンペースト、野菜ブイヨン、チーズ、野菜エキス、調味料 (アミノ酸等)、カラメル色素、乳化剤、酸味料、香辛料抽出物、香料、(原材料の一部にオレンジを含む)

## (2) レトルトパウチ食品

No	試 料 名	Genomic法				原材料表示		
		DNA 濃度 (ng/ $\mu$ L)	吸光度比		PCR結果			
			O.D.260/ O.D.280	O.D.260/ O.D.230	植物 DNA			小麦 DNA
1	カレー G21 (中辛)	74.0	1.9	6.8	+	-	野菜 (たまねぎ, ジャがいも・非遺伝子組み換え, にんじん, 牛肉, 小麦粉, 乳製品 (バターオイル・全粉乳・バター), フルーツチャツネ, ブイヨン (ポーク・チキン), 砂糖, 食塩, カレー粉, 食用油脂, りんごペースト, 香辛料, ココナッツミルク, 酵母エキス, レーズン, 還元水飴, たんぱく酵素分解物, 調味料 (アミノ酸等), 増粘剤 (加工デンプン), カラメル色素, 香料, パプリカ色素, 酸味料 (原料の一部に大豆, バナナを含む))	
2	カレー (ポーク＆コーン 甘口)	65.8	2.1	- 12.8	+	-	野菜 (ジャがいも, にんじん, 玉ねぎ, コーン), 小麦粉, 大豆油, 豚肉, 果糖ぶどう糖液糖, チャツネ, エキス (ポーク, チキン, 酵母), トマトペースト, 食塩, マーガリン, カレー粉, りんご, はちみつ, 香辛料, 加糖粉乳, ミルクカルシウム, 調味料 (アミノ酸等), 着色料 (カラメル, カロチノイド), 酸味料, 香料	
3	キーマカレー (中辛)	169.0	1.9	3.3	+	+	野菜 (トマト, 玉ねぎ, 赤ピーマン, なす, にんにく, しょうが), 食肉 (豚肉, 牛肉), ひよこ豆, 食用油脂 (パーム油, なたね油, 豚脂, 大豆油), レンズ豆, 小麦粉, ココナッツミルク, バター, カレー粉, 食塩, ウスターソース, ポークエキス, 砂糖, 香辛料, ビーフエキス, 酵母エキス, 増粘剤 (加工デンプン), 着色料 (カラメル, パプリカ色素), 調味料 (アミノ酸等), 香料, 塩化Ca, 乳酸Ca, (その他鶏肉, ゼラチン由来原材料を含む)	
4	カレー (中辛)	144.0	2.0	3.8	+	-	牛肉, ソテーオニオン (たまねぎ, りんご, 香味油, にんにく), たまねぎ, 小麦粉, 動物油脂, トマトペースト, 砂糖, カレー粉, 濃縮ブイヨン, 食塩, 香辛料, バター, しょうが, 野菜エキス, たんぱく加水分解物, 脱脂粉乳, 乳糖, 酵母エキス, ビーフエキス, 香味油, 粉末しょうゆ, 調味料 (アミノ酸等), カラメル色素, 香料, (原材料の一部に鶏肉を含む)	
5	クリームシチュー	21.4	1.5	- 2.1	+	+	野菜 (ジャがいも, 人参, 鶏肉, ファットスブレッド, 生クリーム, 小麦粉, 砂糖, ミルクパウダー, チキンブイヨンパウダー, 食塩, 白菜エキスパウダー, 香辛料, ワイン, たん白加水分解物 (大豆), 増粘剤 (加工デンプン, キサンタン), 香料, 調味料 (アミノ酸等), 乳化剤, 酸味料, (その他豚肉由来原材料を含む)	
6	ビーフシチュー	3.2	2.7	- 0.1	+	-	野菜 (ジャがいも, 人参, セロリ), 牛肉, 食用油脂 (パーム油, なたね油), 小麦粉, 砂糖, ソテー・ド・オニオン, トマトペースト, 食塩, 香辛料, でん粉, 生クリーム, ポークエキス, ウスターソース, 酵母エキス, チキンエキス, 赤ワイン, たん白加水分解物 (いわし, かつお), カラメル色素, 調味料 (アミノ酸等), 香料, 酸味料, (その他卵, 大豆由来原材料を含む)	
7	ビーフハヤシ	1.6	2.0	- 0.1	+	-	玉ねぎ, 牛肉 (オーストラリア), トマトペースト, ラード, 砂糖, ハヤシルウ (小麦を含む), 小麦粉, ビーフエキス (豚肉・乳成分・大豆を含む), 食塩, しょうゆ (小麦・大豆を含む), ブラウンルウ (牛肉・小麦を含む), デミグラスソース (小麦・豚肉・牛肉・大豆・ゼラチンを含む), ポークエキス (鶏肉を含む), こしょう, たん白加水分解物 (大豆を含む), デキストリン, タイム, シナモン, 酵母エキス, クローブ, カラメル色素, 調味料 (アミノ酸等), 糊料 (加工でん粉), 乳化剤, 酸味料	

法で目的DNA (小麦DNA) の増幅バンドが検出されないものが5検体 (表4 (2) のNo 1, 2, 4, 6, 7) あった。なお, これらの検体では植物DNAの増幅バンドが検出されていることから, 抽出された目的DNAはPCR増幅に必要な精製度は有しているが, 増幅可能な量が充分確保できていないため, 通知で示されたPCR法では検出が困難であったものと思われた。このことは, 加圧加熱殺菌処理により小麦DNAが断片化し, 増幅可能なDNAが少なくなっているとの報告<sup>4)</sup>と一致する結果であり, 今後, 感度や特異度を高めたPCR法<sup>4)~6)</sup>の検討が必要と思われる。

## 4 まとめ

(1) 小麦, そば, 落花生を含む加工食品20検体を対象として, DNA抽出法3法 (CTAB法, DNeasy法およびGenomic法) について検討したところ, 定性PCR法による結果については抽出法による違いはなかったが, 脂質や糖質, デンプン質が多い食品では, Genomic法で, より精製度の高いDNA抽出液が得られた。

(2) カレールウのようにPCR阻害物質を含む食品につ

いては, 阻害物質の除去法 (サンプリング量, 洗浄の条件, 前処理等) について, さらに検討する必要がある。  
(3) レトルトパウチ食品については, 目的DNAが通知で示されたPCR法では検出が困難なものがあることから, より感度や特異度を高めたPCR法の検討が必要と思われる。

## 文 献

- 1) 厚生労働省医薬局食品保健部長通知: アレルギー物質を含む食品の検査方法について, 平成14年11月6日, 食発第1106001号 (2002)
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知: 「アレルギー物質を含む食品の検査方法について」の一部改正について, 平成21年1月22日, 食安発第0122001号 (2009)
- 3) 安田和弘, 芹川俊彦, 新家薫子: 特定原材料検査におけるDNA抽出法の検討 (第1報), 石川県保健環境センター研究報告書, **47**, 47-53 (2010)
- 4) 橋本博之, 眞壁祐樹, 長谷川康行, 佐二木順子, 宮本文夫: ネステッドPCR法を用いた食品中の特定原材料 (小麦) の検出, 食品衛生学雑誌, **49**, 23-30

(2008)

- 5) 橋本博之, 伊藤歌奈子, 田中裕之, 穂山 浩, 手島玲子, 眞壁祐樹, 中西希代子, 宮本文夫: モデル加工食品を用いた特定原材料(小麦)検査におけるネステッドPCR法の検討, 食品衛生学雑誌, **50**, 178-183 (2009)
- 6) 萩野賀世, 松本ひろ子, 牛山博文: 加工食品中の特定原材料検査(小麦)におけるPCR法の検討, 東京都健康安全研究センター研究年報, **59**, 149-153 (2008)

## 〔資 料〕

## 農産物中の残留農薬実態調査（2007年度～2010年度）

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

小澤 祐子・水口 竜人・竹田 正美  
北野 肇一・織田 敏郎

## 〔和文要旨〕

平成19～22年度の4年間に県内で収去した農産物39品目141検体について240農薬（延べ検査農薬数9,798）を対象として農薬の残留実態調査を行った。その結果、27品目69検体から42種類延べ128農薬が検出されたが、食品衛生法で定める残留基準値を超過するものはなかった。延べ検査数に対する農薬検出率は国内産で1.7%、輸入品で0.5%であった。検体数に対する検出率は48.9%で、農産物分類別では穀類が最も検出率が高く、次いで果実、野菜の順であった。

キーワード：残留農薬，農産物，検出率

## 1 はじめに

当県では、県民の食の安全・安心を確保するため、県内に流通する農産物の残留農薬検査を継続して行っている。

今回、平成19年度から22年度の4年間に実施した検査結果をとりまとめたので報告する。

## 2 材料と方法

## 2・1 試料

分析に供した試料は、平成19年6月から平成23年1月に県内の小売店等で収去された農産物39品目141検体である。産地別では、国内産33品目127検体、輸入品6品目14検体である。検体の内訳を表1に示した。

## 2・2 測定農薬

測定農薬は表2に示した240農薬である。

## 2・3 試験方法

公定法又は公定法に準じて作成した当センターの検査実施標準作業書により行った。

## 3 結果及び考察

## 3・1 農薬別検出状況

農薬別検出状況を表2に示した。

測定した240農薬（延べ検査農薬数9,798）のうち42農薬（主な用途：殺虫剤25種、殺菌剤16種、除草剤1種）、延べ128農薬が検出（検出率1.3%）されたが、食品衛生法の残留基準値を超えたものはなかった。産地別でみると、国内産では39農薬（殺虫剤24種、殺菌剤15種）、延べ110農薬（検出率1.7%）、輸入品では9農薬（殺虫剤6種、殺菌剤2種、除草剤1種）、延べ18農薬（検出率0.5%）が検出された。前報<sup>1)</sup>と比べて、輸入品の検出率が半減したが、国内産では検出数、検出率ともに増加した。

複数回検出された農薬で検出率の高かったのは、国内産ではトリシクラゾール、臭素、クロロタロニル、プロパルギット、ジノテフラン、クレソキシムメチルであり、輸入品では、イマザリル、臭素、2,4-D、クロルピリホスであった。

前報で国内産から比較的検出率が高かったテブフェン

---

Survey of Pesticide Residues in Agricultural Products (from 2007 to 2010 Fiscal Year). by OZAWA Yuko, MIZUGUCHI Tatsuhito, TAKEDA Masami, KITANO Keiichi and ODA Toshiro (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : pesticide residue, Agricultural products, detection rate



表 1 試料の内訳

分類	農産物名	検体数		
		総数	国内産	輸入品
穀類	玄米	8	8	
野菜	ばれいしょ	4	4	
	やまのいも	4	4	
	かんしょ	4	4	
	かぶの根	3	3	
	だいこんの根	4	4	
	はくさい	4	4	
	キャベツ	4	4	
	こまつな	4	4	
	チンゲンサイ	1	1	
	ブロッコリー	3		3
	ごぼう	4	4	
	レタス	4	4	
	たまねぎ	4	4	
	ねぎ	4	4	
	にんにく	1		1
	にら	3	3	
	にんじん	4	4	
	トマト	5	5	
	(ミニトマト含む)			
	ピーマン	4	4	
	なす	4	4	
	きゅうり	4	4	
	かぼちゃ	4	4	
	ほうれんそう	4	4	
	小計 (23品目)	84	80	4
果実	みかん	4	4	
	オレンジ	2		2
	グレープフルーツ	4		4
	いよかん	1	1	
	はっさく	2	2	
	りんご	4	4	
	日本なし	4	4	
	もも	4	4	
	いちご	4	4	
	ぶどう	4	4	
	かき	4	4	
	すいか	4	4	
	メロン	4	4	
	バナナ	3		3
	パイナップル	1		1
	小計 (15品目)	49	39	10
	合 計 (39品目)	141	127	14
年度別 内訳	平成19年度	37	32	5
	平成20年度	35	32	3
	平成21年度	35	32	3
	平成22年度	34	31	3

ピラドは今回いずれの検体からも検出されなかった。一方、前報で検出例のなかったクロロタロニル、クレソキシムメチル、クロチアニジン、ピリダリル、ピリダベン、メタラキシル及びメフェノキサム、イミダクロプリドが

複数の検体から検出された。輸入品で検出率が高かった臭素、イマザリル、2,4-D、クロルピリホスは依然として検出率が高い傾向にあった。

### 3・2 農産物別農薬検出状況

農産物別農薬検出状況を表3に示した。

農産物39品目141検体を調査した結果、27品目69検体(検出率48.9%)から0.008ppm～35ppmの範囲で農薬が検出された。

穀類では玄米8検体中6検体(検出率75%)からジノテフラン、トリシクラゾール、クロチアニジン、フサライドの4農薬が検出された。

野菜では23品目84検体中、13品目28検体(検出率33.3%)から21農薬が検出された。また、前報で農薬が検出されなかったブロッコリー、ごぼう、新たに調査対象に加えたにんからも農薬が検出された。

果実では15品目49検体中、13品目35検体(検出率71.4%)から29農薬が検出された。前報で農薬が検出されなかったぶどうからも農薬が検出された。また、輸入果実の農薬検出率が高く、今回調査したすべての検体から農薬が検出された。

検出頻度が高かった農薬は、ピーマンのピリダリルと臭素、グレープフルーツのイマザリル、日本なしのクレソキシムメチルとシベルメトリン、かきのシベルメトリンであった。

農産物と検出農薬が前報と同じ組み合わせのものは、穀類では玄米のジノテフランとトリシクラゾール、野菜ではこまつなのクロルフェナピル、レタスのクロルフェナピルとフェンバレーレート、ピーマンのプロシミドン、果実ではオレンジ及びグレープフルーツの2,4-Dとイマザリル、りんごのアセタミプリド、日本なしのクロルフェナピルとシプロジニルとシベルメトリンとデルタメトリン及びトラロメトリン、もものアセタミプリド、かきのシベルメトリン、すいかのプロシミドン、バナナのクロルピリホス、パイナップルの臭素であった。野菜と比較して、果実において前報と同じ農産物から同じ農薬が検出される傾向が高かった。

### 3・3 農産物別複数農薬検出状況

複数の農薬が検出された検体を表4に示した。

同一検体に複数の農薬が残留していた検体数は33検体で、全検体数の23.4%、農薬が検出された検体に対する割合は47.8%(穀類33.3%、野菜32.1%、果実62.9%)であった。複数農薬の残留傾向は、穀類や野菜よりも果実で高い傾向にあった。

残留農薬数が最も多かったのはピーマンの7農薬及び5農薬、次いでレタス、りんご、日本なしの4農薬であった。

表 2 農薬別検出状況

農薬名	総数			国内産			輸入品		
	検査数	検出数	検出率 (%)	検査数	検出数	検出率 (%)	検査数	検出数	検出率 (%)
1 $\gamma$ -BHC (リンデンをいう。)	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
2 BHC	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
3 2,4-D	22	2	9.1	8	0	0.0	14	2	14.3
4 DDT	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
5 EPN	58	0	0.0	44	0	0.0	14	0	0.0
6 2,4,5-T	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
7 アクリナトリン	63	1	1.6	49	1	2.0	14	0	0.0
8 アジムスルフロ	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
9 アセタミプリド	121	4	3.3	107	4	3.7	14	0	0.0
10 アセフェート	87	1	1.1	73	1	1.4	14	0	0.0
11 アゾキシストロビン	101	0	0.0	87	0	0.0	14	0	0.0
12 アゾシクロチン及びシヘキサチン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
13 アラクロール	49	0	0.0	35	0	0.0	14	0	0.0
14 アルジカルブ	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
15 アルドリン及びディルドリン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
16 イソキサジフェンエチル	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
17 イソフェンホス	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
18 イソプロカルブ	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
19 イナベンフィド	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
20 イプロジオン	109	3	2.8	95	2	2.1	14	1	7.1
21 イマザリル	14	6	42.9	0	0		14	6	42.9
22 イマゾスルフロ	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
23 イミダクロプリド	129	4	3.1	115	3	2.6	14	1	7.1
24 インダノファン	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
25 ウニコナゾールP	30	0	0.0	16	0	0.0	14	0	0.0
26 エスプロカルブ	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
27 エタルフルラリン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
28 エチオフェンカルブ	74	0	0.0	60	0	0.0	14	0	0.0
29 エディフェンホス	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
30 エトキサゾール	57	0	0.0	43	0	0.0	14	0	0.0
31 エトフェンプロックス	107	0	0.0	93	0	0.0	14	0	0.0
32 エトプロホス	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
33 エトベンザニド	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
34 エトリムホス	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
35 エマメクチン安息香酸塩	89	0	0.0	75	0	0.0	14	0	0.0
36 エンドスルファン	79	0	0.0	65	0	0.0	14	0	0.0
37 エンドリン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
38 オキサジキシル	81	0	0.0	67	0	0.0	14	0	0.0
39 オキサジクロメホン	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
40 オキサミル	67	0	0.0	53	0	0.0	14	0	0.0
41 オキシフルオルフェン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
42 オメトエート	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
43 カズサホス	43	0	0.0	29	0	0.0	14	0	0.0
44 カフェンストロール	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
45 カブタホール	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
46 カルバリル	62	0	0.0	48	0	0.0	14	0	0.0
47 カルプロバミド	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
48 キナルホス	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
49 キノメチオナート	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
50 キャプタン	105	0	0.0	91	0	0.0	14	0	0.0
51 クミルロン	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
52 クレソキシムメチル	88	8	9.1	74	8	10.8	14	0	0.0
53 クロゾリネート	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
54 クロチアニジン	97	7	7.2	83	7	8.4	14	0	0.0
55 クロフェンテジン	34	0	0.0	20	0	0.0	14	0	0.0
56 クロルスルフロ	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
57 クロルピリホス	57	2	3.5	43	0	0.0	14	2	14.3
58 クロルフェナピル	104	10	9.6	90	9	10.0	14	1	7.1
59 クロルフェンソン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
60 クロルフェンビンホス	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
61 クロルブファム	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0

農薬名	総数			国内産			輸入品		
	検査数	検出数	検出率 (%)	検査数	検出数	検出率 (%)	検査数	検出数	検出率 (%)
62 クロルフルアズロン	82	0	0.0	68	0	0.0	14	0	0.0
63 クロルプロファミン	50	0	0.0	36	0	0.0	14	0	0.0
64 クロルベンシド	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
65 クロロタロニル	40	4	10.0	26	4	15.4	14	0	0.0
66 クロロベンジレート	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
67 酸化フェンブタスズ	67	2	3.0	53	1	1.9	14	1	7.1
68 シアゾファミド	77	1	1.3	63	1	1.6	14	0	0.0
69 シアナジン	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
70 ジェトフェンカルブ	58	0	0.0	44	0	0.0	14	0	0.0
71 ジオキサチオン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
72 ジクロシメット	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
73 シクロスルファミロン	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
74 ジクロフェンチオン	25	0	0.0	11	0	0.0	14	0	0.0
75 ジクロフルアニド	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
76 ジクロメジン	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
77 ジクロルボス及びナレド	133	0	0.0	119	0	0.0	14	0	0.0
78 1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-エチルフェニル)エタン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
79 ジコホル	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
80 ジノテフラン	111	12	10.8	97	12	12.4	14	0	0.0
81 シハロトリン	83	0	0.0	69	0	0.0	14	0	0.0
82 シハロホップブチル	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
83 ジフェノコナゾール	43	1	2.3	29	1	3.4	14	0	0.0
84 シフルトリン	90	1	1.1	76	1	1.3	14	0	0.0
85 ジフルフェニカン	6	0	0.0	0	0		6	0	0.0
86 ジフルベンズロン	68	1	1.5	54	1	1.9	14	0	0.0
87 シプロコナゾール	18	0	0.0	4	0	0.0	14	0	0.0
88 シプロジニル	37	1	2.7	23	1	4.3	14	0	0.0
89 シベルメトリン	121	9	7.4	107	9	8.4	14	0	0.0
90 ジメチルビンホス	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
91 ジメテナミド	18	0	0.0	4	0	0.0	14	0	0.0
92 ジメトエート	88	0	0.0	74	0	0.0	14	0	0.0
93 ジメトモルフ	51	0	0.0	37	0	0.0	14	0	0.0
94 シメトリン	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
95 シモキサニル	52	0	0.0	38	0	0.0	14	0	0.0
96 臭素	36	8	22.2	22	5	22.7	14	3	21.4
97 シラフルオフェン	41	0	0.0	27	0	0.0	14	0	0.0
98 スピロジクロフェン	18	0	0.0	7	0	0.0	11	0	0.0
99 ゾキサミド	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
100 ターバシル	21	0	0.0	7	0	0.0	14	0	0.0
101 ダイアジノン	132	0	0.0	118	0	0.0	14	0	0.0
102 ダイアレート	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
103 ダイムロン	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
104 チオベンカルブ	36	0	0.0	22	0	0.0	14	0	0.0
105 チフルザミド	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
106 テトラコナゾール	43	0	0.0	29	0	0.0	14	0	0.0
107 テニルクロール	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
108 テブコナゾール	36	0	0.0	22	0	0.0	14	0	0.0
109 テブフェノジド	42	0	0.0	28	0	0.0	14	0	0.0
110 テブフェンピラド	61	0	0.0	47	0	0.0	14	0	0.0
111 テフルトリン	56	0	0.0	42	0	0.0	14	0	0.0
112 テフルベンズロン	85	0	0.0	71	0	0.0	14	0	0.0
113 デルタメトリン及びトラロメトリン	77	1	1.3	63	1	1.6	14	0	0.0
114 テルブトリン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
115 テルブホス	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
116 トリアジメノール	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
117 トリアゾホス	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
118 トリクラミド	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
119 トリクロルホン	101	0	0.0	87	0	0.0	14	0	0.0
120 トリシクラゾール	22	3	13.6	8	3	37.5	14	0	0.0
121 トリフルミゾール	92	0	0.0	78	0	0.0	14	0	0.0
122 トリフルラリン	114	0	0.0	100	0	0.0	14	0	0.0
123 トルクロホスメチル	78	0	0.0	64	0	0.0	14	0	0.0

農薬名	総数			国内産			輸入品		
	検査数	検出数	検出率 (%)	検査数	検出数	検出率 (%)	検査数	検出数	検出率 (%)
124 トルフェンピラド	65	1	1.5	51	1	2.0	14	0	0.0
125 2- (1-ナフチル) アセタミド	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
126 ノバルロン	27	0	0.0	13	0	0.0	14	0	0.0
127 パクロブトラゾール	30	0	0.0	16	0	0.0	14	0	0.0
128 バミドチオン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
129 パラチオン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
130 パラチオンメチル	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
131 ハルフェンブロックス	29	0	0.0	15	0	0.0	14	0	0.0
132 ハロスルフロンメチル	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
133 ピコリナフェン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
134 ビテルタノール	38	0	0.0	24	0	0.0	14	0	0.0
135 ビフェノックス	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
136 ビフェントリン	89	0	0.0	75	0	0.0	14	0	0.0
137 ピペロニルブトキシド	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
138 ピペロホス	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
139 ビラクロホス	66	0	0.0	52	0	0.0	14	0	0.0
140 ピラゾキシフェン	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
141 ピラゾホス	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
142 ピラフルフェンエチル	52	0	0.0	38	0	0.0	14	0	0.0
143 ビリダフェンチオン	42	0	0.0	28	0	0.0	14	0	0.0
144 ビリダベン	70	2	2.9	56	2	3.6	14	0	0.0
145 ビリダリル	52	3	5.8	38	3	7.9	14	0	0.0
146 ビリフェノックス	38	0	0.0	24	0	0.0	14	0	0.0
147 ビリブチカルブ	24	0	0.0	10	0	0.0	14	0	0.0
148 ビリプロキシフェン	35	2	5.7	21	1	4.8	14	1	7.1
149 ビリミカーブ	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
150 ビリミジフェン	45	0	0.0	31	0	0.0	14	0	0.0
151 ビリミノバックメチル	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
152 ビリミホスメチル	29	0	0.0	15	0	0.0	14	0	0.0
153 ビリメタニル	29	0	0.0	15	0	0.0	14	0	0.0
154 ビレトリン	38	0	0.0	24	0	0.0	14	0	0.0
155 ビロキロン	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
156 ファモキサドン	51	0	0.0	37	0	0.0	14	0	0.0
157 フィプロニル	33	0	0.0	20	0	0.0	13	0	0.0
158 フェナリモル	63	0	0.0	49	0	0.0	14	0	0.0
159 フェニトロチオン	97	0	0.0	83	0	0.0	14	0	0.0
160 フェノキサニル	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
161 フェノトリン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
162 フェノブカルブ	61	0	0.0	47	0	0.0	14	0	0.0
163 フェンクロルホス	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
164 フェンスルホチオン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
165 フェンチオン	34	0	0.0	20	0	0.0	14	0	0.0
166 フェントエート	108	0	0.0	94	0	0.0	14	0	0.0
167 フェンバレレート	65	1	1.5	51	1	2.0	14	0	0.0
168 フェンピロキシメート	74	1	1.4	60	1	1.7	14	0	0.0
169 フェンプロパトリン	74	3	4.1	60	3	5.0	14	0	0.0
170 フェンプロピモルフ	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
171 フェンヘキサミド	51	1	2.0	37	1	2.7	14	0	0.0
172 フサライド	22	1	4.5	8	1	12.5	14	0	0.0
173 ブタクロール	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
174 ブタミホス	97	0	0.0	83	0	0.0	14	0	0.0
175 フラザスルフロン	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
176 フラメトビル	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
177 フリラゾール	13	0	0.0	0	0		13	0	0.0
178 フルアジナム	81	0	0.0	67	0	0.0	14	0	0.0
179 フルキンコナゾール	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
180 フルジオキシニル	62	1	1.6	48	1	2.1	14	0	0.0
181 フルシトリネート	54	0	0.0	40	0	0.0	14	0	0.0
182 フルシラゾール	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
183 フルスルファミド	38	0	0.0	24	0	0.0	14	0	0.0
184 フルトラニル	63	1	1.6	49	1	2.0	14	0	0.0
185 フルトリアホール	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0



農薬名		総数			国内産			輸入品		
		検査数	検出数	検出率 (%)	検査数	検出数	検出率 (%)	検査数	検出数	検出率 (%)
186	フルバリネート	98	1	1.0	84	1	1.2	14	0	0.0
187	フルフェノクスロン	87	0	0.0	73	0	0.0	14	0	0.0
188	フルミオキサジン	25	0	0.0	11	0	0.0	14	0	0.0
189	フルリドン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
190	プレチラクロール	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
191	プロシミドン	85	7	8.2	71	7	9.9	14	0	0.0
192	プロチオホス	61	0	0.0	47	0	0.0	14	0	0.0
193	プロバクロール	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
194	プロバジン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
195	プロパニル	96	0	0.0	82	0	0.0	14	0	0.0
196	プロバルギット	29	2	6.9	15	2	13.3	14	0	0.0
197	プロピコナゾール	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
198	プロピザミド	30	0	0.0	16	0	0.0	14	0	0.0
199	プロヒドロジャスモン	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
200	プロフェノホス	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
201	プロボキシル	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
202	プロメトリン	49	0	0.0	35	0	0.0	14	0	0.0
203	プロモホス	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
204	プロモホスエチル	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
205	ヘキサコナゾール	30	0	0.0	16	0	0.0	14	0	0.0
206	ヘキサフルムロン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
207	ヘキシチアゾクス	65	0	0.0	51	0	0.0	14	0	0.0
208	ヘプタクロール	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
209	ベルメトリン	124	0	0.0	110	0	0.0	14	0	0.0
210	ベンコナゾール	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
211	ベンシクロン	47	0	0.0	33	0	0.0	14	0	0.0
212	ベンスルフロンメチル	29	0	0.0	15	0	0.0	14	0	0.0
213	ベンダイオカルブ	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
214	ベンタゾン	26	0	0.0	12	0	0.0	14	0	0.0
215	ベンディメタリン	61	0	0.0	47	0	0.0	14	0	0.0
216	ベントキサゾン	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
217	ベンフレセート	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
218	ホサロン	69	0	0.0	55	0	0.0	14	0	0.0
219	ボスカリド	55	1	1.8	41	1	2.4	14	0	0.0
220	ホスチアゼート	67	2	3.0	53	2	3.8	14	0	0.0
221	ホスファミドン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
222	ホスメット	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
223	ホルベット	15	0	0.0	1	0	0.0	14	0	0.0
224	ホルモチオン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
225	マラチオン	132	0	0.0	118	0	0.0	14	0	0.0
226	ミクロブタニル	65	1	1.5	51	1	2.0	14	0	0.0
227	メカルバム	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
228	メタベンズチアズロン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
229	メタミドホス	21	1	4.8	7	1	14.3	14	0	0.0
230	メタラキシル及びメフェノキサム	126	4	3.2	112	4	3.6	14	0	0.0
231	メチオカルブ	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
232	メトスルフロンメチル	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
233	メトブレン	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
234	メトラクロール	44	0	0.0	30	0	0.0	14	0	0.0
235	メトリブジン	23	0	0.0	9	0	0.0	14	0	0.0
236	メフェナセット	22	0	0.0	8	0	0.0	14	0	0.0
237	メフェンピルジエチル	14	0	0.0	0	0		14	0	0.0
238	メプロニル	59	0	0.0	45	0	0.0	14	0	0.0
239	ルフェヌロン	65	0	0.0	51	0	0.0	14	0	0.0
240	レナシル	26	0	0.0	12	0	0.0	14	0	0.0
総 計		9,798	128	1.3	6,451	110	1.7	3,347	18	0.5
年度別	平成19年度	2,816	32	1.1	1,619	23	1.4	1,197	9	0.8
	平成20年度	2,329	28	1.2	1,613	26	1.6	716	2	0.3
	平成21年度	2,343	36	1.5	1,624	33	2.0	719	3	0.4
	平成22年度	2,310	32	1.4	1,595	28	1.8	715	4	0.6

表 3 農産物別農薬検出状況

分類	農産物名	検出検体数 ／検査検体数	検出農薬名	検出値 (ppm)	残留基準値 (ppm)	検出数 ／検査数	生産地
穀類	玄米	6/8	クロチアニジン	0.008	0.7	1/8	国内産
			ジノテフラン	0.02～0.04	2	3/8	
			トリシクラゾール	0.02～0.09	3	3/8	
			フサライド	0.01	1	1/8	
野菜	ばれいしょ	1/4	メタラキシル及びメフェノキサム	0.03	0.3	1/4	国内産
	だいこんの根	2/4	クロルフェナピル	0.01～0.02	0.1	2/4	国内産
	はくさい	3/4	イプロジオン	0.06	5.0	1/4	国内産
			クロロタロニル	0.08～0.11	2	2/2	
			メタミドホス	0.02	2	1/1	
	こまつな	2/4	クロルフェナピル	0.14	3	1/4	国内産
			ジノテフラン	0.15	5	1/4	
	チンゲンサイ	1/1	アセタミプリド	0.15	5	1/1	国内産
	ブロッコリー	2/3	臭素	5.7～28	110	2/3	アメリカ
	ごぼう	2/4	ホスチアゼート	0.02～0.02	0.2	2/4	国内産
	レタス	3/4	イミダクロプリド	0.01	5	1/4	国内産
			クロルフェナピル	0.02	20	1/4	
			フェンバレレート	0.01	2.0	1/4	
			フルトラニル	0.02	3.0	1/4	
			プロシミドン	0.03～0.08	5	2/4	
	たまねぎ	1/4	アセフェート	0.03	0.5	1/4	国内産
	にら	3/3	クロチアニジン	0.02～0.53	15	2/3	国内産
			シベルメトリン	0.12～0.19	6.0	2/3	
	ピーマン	4/4	イミダクロプリド	0.30	3	1/4	国内産
			クロルフェナピル	0.02	1	1/4	
			クロロタロニル	0.16～0.19	7	2/3	
			ジノテフラン	0.03～0.37	3	2/4	
			シベルメトリン	0.22	2.0	1/4	
			ピリダベン	0.32	3.0	1/4	
			ピリダリル	0.05～0.17	2	3/4	
			ピリプロキシフェン	0.12	3	1/4	
			プロシミドン	0.04	5	1/4	
			ミクロブタニル	0.18	1.0	1/4	
	なす	1/4	臭素	7.0～35	150	3/4	国内産
			クロチアニジン	0.075	1	1/4	
	きゅうり	3/4	プロシミドン	0.01	5	1/4	国内産
			シアゾファミド	0.09	0.7	1/4	
			ピリダベン	0.03	1.0	1/4	
			メタラキシル及びメフェノキサム	0.02	2	1/4	
	その他の野菜	0/37	臭素	1.2～1.9	150	2/4	
小 計		28/84					
果実	オレンジ	2/2	2,4-D	0.05	2	1/2	アメリカ、 オーストラリア
			イマザリル	0.60～1.7	5.0	2/2	
	グレープ フルーツ	4/4	2,4-D	0.31	2	1/4	南アフリカ
			イマザリル	0.61～2.7	5.0	4/4	
			イミダクロプリド	0.02	1	1/4	
			ピリプロキシフェン	0.01	0.5	1/4	
			酸化フェンブタスズ	0.11	5.0	1/4	
	はっさく	2/2	クロルフェナピル	0.02～0.03	5	2/2	国内産
			トルフェンピラド	0.03	3	1/2	
			フェンプロパトリン	0.03	5	1/2	

分類	農産物名	検出検体数 ／検査検体数	検出農薬名	検出値 (ppm)	残留基準値 (ppm)	検出数 ／検査数	生産地
果実	りんご	4/4	アセタミプリド	0.02	5	1/4	国内産
			クレソキシムメチル	0.02	5	1/4	
			ジノテフラン	0.02～0.03	0.7*	2/4	
			シフルトリン	0.02	1.0	1/4	
			ジフルベンズロン	0.01	1.0	1/4	
			フェンプロパトリン	0.06～0.08	5	2/4	
			プロパルギット	0.17～0.23	3	2/4	
			酸化フェンブタスズ	0.07	5.0	1/4	
	日本なし	4/4	クレソキシムメチル	0.02～0.17	5	4/4	国内産
			クロルフェナピル	0.02～0.02	1	2/4	
			シプロジニル	0.01	5	1/4	
			シベルメトリン	0.04～0.05	2.0	3/4	
			デルタメトリン及びトラロメトリン	0.01	0.5	1/4	
	もも	2/4	アセタミプリド	0.06～0.08	5	2/4	国内産
			イミダクロプリド	0.01	0.5	1/4	
	いちご	4/4	アクリナトリン	0.02	2	1/4	国内産
			イプロジオン	0.21	20	1/4	
			クレソキシムメチル	0.17	5	1/4	
			フェンヘキサミド	0.12	10	1/4	
			フルジオキソニル	0.04	5	1/4	
			プロシミドン	0.02～0.03	10	2/4	
			ボスカリド	3.4	15	1/4	
	ぶどう	2/4	クレソキシムメチル	0.08～0.15	15	2/4	国内産
			クロチアニジン	0.037	5	1/4	
			フェンピロキシメート	0.07	2.0	1/4	
	かき	3/4	クロチアニジン	0.011	0.5	1/4	国内産
			ジノテフラン	0.03～0.03	2	2/4	
			ジフェノコナゾール	0.02	1	1/4	
			シベルメトリン	0.02～0.05	2.0	3/4	
			フルバリネート	0.03	1.0	1/4	
	すいか	1/4	プロシミドン	0.01	3	1/4	国内産
	メロン	3/4	クロチアニジン	0.01	0.3	1/4	国内産
			ジノテフラン	0.01～0.05	1	2/4	
			メタラキシル及びメフェノキサム	0.02～0.02	1	2/4	
	バナナ	3/3	イプロジオン	0.54	10	1/3	フィリピン
			クロルピリホス	0.01～0.03	3	2/3	
			クロルフェナピル	0.02	1	1/3	
	パイナップル	1/1	臭素	6.7	20	1/1	フィリピン
	その他の果実	0/5					
小 計		35/49					
合 計		69/141					

\* 平成20年4月26日以降は0.5ppm

表 4 複数農薬検出検体一覧

分類	農産物名	生産地	検出 農薬数	農薬名及び検出濃度(ppm)												
穀類	玄米	国内産	2	ジノテフラン	トリシクラゾール											
		国内産	2													
	はくさい	国内産	2	イプロジオン	クロロタロニル											
		国内産	2	0.06	0.08											
	野菜	レタス	国内産	4	イミダクロプロリド	クロルフエナビル	フルトラニル 0.02	プロシミドン 0.08								
にら		国内産	2	クロチアニジン	シベルメトリン											
		国内産	2	0.02	0.12											
		国内産	2	イミダクロプロリド	クロルフエナビル	クロロタロニル	ジノテフラン	シベルメトリン	ピリダベン	ピリダリル	ピリプロキシフェン	プロシミドン	ミクロプロタニル	臭素		
ピーマン		国内産	2											35		
		国内産	5			0.19	0.37	0.22				0.04	0.18			
		国内産	7	0.30	0.02	0.16	0.03		0.32	0.17				7.0		
		国内産	3							0.15	0.12			18		
果実		なす	国内産	2	クロチアニジン	プロシミドン										
			国内産	2	0.075	0.01										
	きゅうり	国内産	3	シアゾファミド	ピリダベン	臭素 1.9										
		国内産	3	0.09	0.03											
	オレング	アメリカ	2	24D	イマザリル											
			2	0.05	1.7											
	グレープ			24D	イマザリル	イミダクロプロリド	ピリプロキシフェン	酸化フェンブタスズ								
	フルーツ	南アフリカ	3	0.31	1.9	0.02										
		南アフリカ	2		0.76				0.11							
		南アフリカ	2		2.7		0.01									
	はっさく			クロルフエナビル	トルフェンピラド	フェンプロバトリン										
		国内産	3	0.02	0.03	0.03										
		国内産	2	アセタミプリド	ジノテフラン	シフルトリン	ジフルベンズロン	フェンプロバトリン	プロバルギット	酸化フェンブタスズ						
		国内産	2		0.02				0.23							
	りんご	国内産	4						0.17							
	国内産	4	0.02	0.03		0.01	0.08	0.06			0.07					
日本なし			クレンキシムメチル	クロルフエナビル	シプロジニル	シベルメトリン	デルタメトリン及び トラロメトリン									
果実	もも	国内産	2	0.02												
		国内産	4	0.06	0.02	0.01	0.04	0.01								
		国内産	4	0.17	0.02				0.01							
		国内産		アセタミプリド	イミダクロプロリド											
		国内産	2	0.06	0.01											
	いちご	国内産	3	イプロジオン	クレンキシムメチル	フェンヘキサミド	フルジオキシソニル	プロシミドン	ボスカリド							
		国内産	2	0.21				0.03	3.4							
		国内産	2		0.17			0.02								
	ぶどう	国内産	2	クレンキシムメチル	クロチアニジン	0.12	0.04									
		国内産	2	0.15	0.07	フェンピロキシメート										
	国内産	2	0.08	0.037	0.07											
かき		国内産	3	クロチアニジン	ジノテフラン	ジフェノコナゾール	シベルメトリン	フルバリネット								
		国内産	3		0.03		0.02	0.03								
		国内産	3	0.011	0.03		0.02									
		国内産	2				0.05									
メロン			クロチアニジン	ジノテフラン	メタラキシル及び メフェノキサム											
	国内産	3	0.010	0.05	0.02											
バナナ			クロルピリホス	クロルフエナビル												
	フィリピン	2	0.03	0.02												



#### 4 まとめ

- (1) 平成19年度から22年度の4年間に県内に流通する農産物39品目141検体について、240農薬（延べ検査農薬数9,798）を対象とした残留実態調査を行った。その結果、27品目69検体から42種類延べ128農薬が検出された。検体数に対する検出率は48.9%、延べ検査農薬数に対する検出率は1.3%であった。
- (2) 農産物別にみると、穀類、果実で農薬検出率が高かった。また、前報において農薬が検出されなかったブロッコリー、ごぼう、にら、ぶどうからも農薬が検出された。
- (3) 国内産農産物において、以前は検出されなかったクロロタロニル、クレソキシムメチル、クロチアニジ

ン、ピリダリル、ピリダベン、メタラキシル及びメフェノキサム、イミダクロプリドが複数の検体から検出された。

- (4) 今後も、農薬検出状況等に着目し、検査対象農産物や検査項目を検討し、より効果的、効率的な検査体制を確立していく必要があると考えている。

#### 文 献

- 1) 織田敏郎，吉村瑞江，宮本麻美，砺波和子：農産物中の残留農薬実態調査－農産物中の残留農薬実態調査の結果集計－，石川県保健環境センター研究報告書，44，35-45（2007）

## 〔資 料〕

## 県内産農産物における農薬使用状況と残留農薬の実態について

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

小澤 祐子・水口 竜人・竹田 正美  
北野 肇一・織田 敏郎

## 〔和文要旨〕

平成18～22年度に収去した県内産の農産物80検体について、農薬使用状況と残留農薬の実態を取りまとめた。その結果、使用されていた農薬は穀類54種類、野菜103種類、果実68種類で、用途別では殺菌剤、殺虫剤が多く使用されていた。農薬使用履歴が収集できた農産物74検体から22種類47農薬が検出されたが、その多くは栽培時に使用された農薬であった。また、全検査農薬に対する検出率1.1%と比較して、使用履歴があった農薬の検出率は10.2%と高く、農薬使用状況調査は各農産物の農薬残留傾向を把握するのに有用であると考えられた。

キーワード：農産物、農薬使用履歴、残留農薬

## 1 はじめに

当県では県民の食の安全・安心を確保するため、県内に流通する農産物の残留農薬検査を継続して行っている。そのうち、県内産の農産物については、収去時に県農林水産部局の協力を得て農薬使用履歴を収集し、農薬の使用状況調査もあわせて行っている。

今回、平成18年度から平成22年度の5年間に収去した県内産の農産物における農薬使用状況と残留農薬の実態について取りまとめたので報告する。

## 2 材料と方法

## 2・1 調査対象

平成18年度から平成22年度の5年間に収去検査した検体のうち、県内の産地から収去した農産物17品目80検体を調査対象とした。

## 2・2 農薬使用状況調査

検体の収去時に、県農林総合事務所職員が生産者の農薬使用記録を調査し、栽培時に使用された農薬の種類、

散布時期及び散布量等の農薬使用履歴を収集した。

## 2・3 残留農薬調査

行政試験として行った残留農薬検査のデータを解析に用いた。検査実施農薬は、204種類延べ4,484農薬であった。

## 3 結果及び考察

## 3・1 農薬使用状況

調査対象の内訳を表1に示した。

調査した17品目80検体のうち農薬使用履歴が収集できたのは17品目74検体（穀類1品目9検体、野菜12品目50検体、果実4品目15検体）で、収集率は93%（穀類90%、野菜93%、果実94%）であった。使用されていた農薬は169種類（穀類54種類、野菜103種類、果実68種類）であった。これら農薬の用途別内訳及び使用頻度の高い農薬を表2に示した。

用途別に見ると、野菜及び果実では殺菌剤、殺虫剤が農薬使用数の9割以上を占めており、主に病害虫防除を目的として農薬が使用されていた。穀類では、野菜や果

---

Survey of Used Pesticide and Pesticide Residues in Agricultural Products in Ishikawa Prefecture.  
by OZAWA Yuko, MIZUGUCHI Tatsuhito, TAKEDA Masami, KITANO Keiichi and ODA Toshiro  
(Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

**Key words** : Agricultural products, pesticide application records, pesticide residues

表 1 調査対象の内訳及び農薬検出状況

分類	農産物名	調査対象 検体数	使用履歴 収集数	収集率 (%)	農薬検出 検体数	農薬検出率 (%)
穀類	米	10	9	90	7	70
野菜	かんしょ	5	4	80		
	だいこん(根)	4	4	100	2	50
	かぶ(根)	3	3	100		
	はくさい	4	3	75	2	50
	キャベツ	4	3	75		
	こまつな	5	5	100	3	60
	ねぎ	5	5	100		
	にんじん	5	5	100		
	トマト	5	5	100	1	20
	なす	5	5	100	2	40
	きゅうり	5	5	100	4	80
	かぼちゃ	4	3	75		
	小計(12品目)	54	50	93	14	26
果実	りんご	1	1	100	1	100
	日本なし	5	4	80	5	100
	すいか	5	5	100	2	40
	ぶどう	5	5	100	2	40
	小計(4品目)	16	15	94	10	63
合計(17品目)		80	74	93	31	39

実に比べて除草剤が多く使用されていた。

よく使用される農薬は、穀類では殺菌剤のトリシクラゾール、プロベナゾール、ペンシクロン、殺虫剤のジノテフラン、エトフェンプロックス、フィプロニルであった。除草剤は特定の農薬に集中せず比較的多くの農薬が使用されていた。

野菜では殺虫剤の使用が最も多く、エマメクチン安息香酸塩、クロルフェナピル、BT、クロチアニジン、ジクロロポスなどであった。殺菌剤ではクロロタロニル、チオファネートメチル、除草剤ではブタミホスが多く使用されていた。

果実では、殺菌剤の使用が

表 2 農薬使用状況

	穀類(1品目9検体)		野菜(12品目50検体)		果実(4品目15検体)		合計(17品目74検体)	
	使用数	種類	使用数	種類	使用数	種類	使用数	種類
殺菌剤	45	16	120	38	104	33	269	61
殺虫剤	24	9	189	55	56	28	269	68
除草剤	49	28	25	9	2	2	76	34
その他	1	1	2	1	6	5	9	6
合 計	119	54	336	103	168	68	623	169
使用頻度の高い農薬 ( )内は使用履歴があった検体数								
殺菌剤	トリシクラゾール(6)、プロベナゾール(6)、ペンシクロン(5)、クロロタロニル(4)、イプロナゾール(4)、ベノミル(4)、水酸化第二銅(4)		クロロタロニル(13)、チオファネートメチル(9)、シアゾファミド(7)、ジエトフェンカルブ(7)、塩基性硫酸銅(7)、オキシリニック酸(6)		イミノクタジナルベシル酸塩(9)、クレソキシムメチル(7)、マンゼブ(7)、キャプタン(6)、ジフェノコナゾール(6)、チオファネートメチル(6)、クロロタロニル(5)			
殺虫剤	ジノテフラン(7)、エトフェンプロックス(5)、フィプロニル(5)		エマメクチン安息香酸塩(18)、クロルフェナピル(11)、BT(9)、クロチアニジン(9)、ジクロロポス(9)、D-D(7)、エトフェンプロックス(7)、ダイアジノン(7)、マラソン(7)		クロチアニジン(4)、クロルピリホス(4)、チアメトキサム(4)、アセフェート(3)、クロルフェナピル(3)、シベルメトリン(3)、トラロメトリン(3)、メチダチオン(3)			
除草剤	イマズスルフロン(3)、グリホサートアンモニウム塩(3)、プロモブチド(3)、ペンシルフロニルメチル(3)		ブタミホス(9)、グルホシネート(5)、メトラクロール(4)					

下線:検査実施農薬

表3 農薬検出状況

	農薬名	用途	検査全数			使用履歴あり			使用履歴なし	不明
			検出数	検査数	検出率(%)	検出数	検査数	検出率(%)		
穀類	ジノテフラン	殺虫剤	4	10	40.0	4	7	57.1		
	トリシクラゾール	殺菌剤	3	10	30.0	3	6	50.0		
	クロチアニジン	殺虫剤	1	10	10.0	1	1	100.0		
	フサライド	殺菌剤	1	10	10.0	1	2	50.0		
	その他		0	686	0.0	0	51	0.0		
	小計		9	726	1.2	9	67	13.4		
野菜	クロルフェナビル	殺虫剤	5	45	11.1	3	11	27.3	2	
	臭素	殺虫剤	2	9	22.2				2	
	クロチアニジン	殺虫剤	1	33	3.0	1	9	11.1		
	クロロタロニル	殺菌剤	1	11	9.1	0	7	0.0		1
	シアゾファミド	殺菌剤	1	34	2.9	1	7	14.3		
	ジエトフェンカルブ	殺菌剤	1	15	6.7	1	7	14.3		
	ジノテフラン	殺虫剤	1	41	2.4	0	2	0.0	1	
	ピリダベン	殺虫剤	1	19	5.3	1	1	100.0		
	フェンバレレート	殺虫剤	1	23	4.3	1	6	16.7		
	フェンヘキサミド	殺菌剤	1	15	6.7	1	3	33.3		
	フルジオキシニル	殺菌剤	1	19	5.3	1	3	33.3		
	プロシミドン	殺菌剤	1	28	3.6	0	2	0.0	1	
	メタミドホス	殺虫剤	1	2	50.0				1	
	メタラキシル及びメフェノキサム	殺菌剤	1	44	2.3	0	3	0.0	1	
	その他		0	2,339	0.0	0	156	0.0		
	小計		19	2,677	0.7	10	217	4.6	8	1
果実	クレソキシムメチル	殺菌剤	7	16	43.8	5	7	71.4	1	1
	クロルフェナビル	殺虫剤	3	16	18.8	3	3	100.0		
	シペルメトリン	殺虫剤	3	16	18.8	2	3	66.7		1
	シプロジニル	殺菌剤	2	11	18.2	2	4	50.0		
	デルタメトリン及びトラロメトリン	殺虫剤	2	16	12.5	2	3	66.7		
	プロシミドン	殺菌剤	2	6	33.3	2	3	66.7		
	クロチアニジン	殺虫剤	1	16	6.3	0	4	0.0	1	
	フェンピロキシメート	殺虫剤	1	16	6.3	1	1	100.0		
	フェンプロパトリン	殺虫剤	1	16	6.3	1	1	100.0		
	その他		0	952	0.0	0	49	0.0		
	小計		22	1,081	2.0	18	78	23.1	2	2
合計			50	4,484	1.1	37	362	10.2	10	3

注：「使用履歴なし」は、検出された農薬が使用履歴に記録されていないもの。  
「不明」は、農薬は検出されたが使用履歴が収集できなかったもの。

最も多く、イミノクダジンアルベシル酸塩、クレソキシムメチル、マンゼブなどであった。殺虫剤ではクロチアニジン、クロルピリホス、チアメトキサムが比較的多く使用されていた。

### 3・2 農薬検出状況

調査した17品目80検体のうち何らかの農薬が検出されたのは11品目31検体（穀類1品目7検体、野菜6品目14検体、果実4品目10検体）で検出率は39%（穀類70%、野菜26%、果実63%）であった（表1）。検出濃

度は残留基準値の0.2%～20.0%の範囲であった。

検出された農薬を表3に示した。

検査を実施した204種類4,484農薬のうち22種類50農薬（検出率1.1%）が検出された。内訳は殺菌剤11種類22農薬、殺虫剤11種類28農薬であった。除草剤は検出されなかった。

検出数が多かった農薬は、穀類のジノテフラン、トリシクラゾール、野菜のクロルフェナビル、果実のクレソキシムメチル、クロルフェナビル、シペルメトリンであっ



た。

使用数、検出数ともに多かった農薬は、穀類のジノテフラン、トリシクラゾール、野菜のクロルフェナピル、果実のクレソキシムメチルだった。しかしながら、農薬の使用数と検出数との間に明らかな相関関係は見られなかった。

使用履歴が収集できた農産物74検体から検出された22種類47農薬のうち使用履歴に記載があったのは18種類37農薬であり、検出農薬の多くは栽培時に使用された農薬に起因するものと考えられた。一方で、使用履歴に記載のなかった農薬が残留基準値の0.2%～10.0%の濃度で検出された。これらの農薬は適用作物の範囲が広い<sup>1)</sup>ことから、検出要因として、前作に使用した農薬の残留、農薬散布用器具の洗浄不足やドリフト（隣接した農地で散布された農薬が風等で対象作物以外に飛散する）などによる非意図的な汚染あるいは使用履歴の記録漏れが考えられた。なお、使用履歴がなくメタミドホスが検出された1例については、収去の44日前に散布されたアセフェート由来であると考えられた。

使用履歴があった169種類623農薬のうち、当センターの検査実施標準作業書にある89種類362農薬について検査を実施した結果、18種類37農薬（検出率10.2%）が検出された。全検査農薬に対する検出率（1.1%）と比較して、使用履歴がある農薬の検出率が高いことから、

今後、検査未対応の農薬について使用頻度が高いものを中心に試験法を確立し、検査対象農薬の拡充を図っていく必要があると考えている。

#### 4 まとめ

- （1）平成18～22年度に収去した県内産の農産物80検体について農薬使用状況を調査したところ、穀類54種類、野菜103種類、果実68種類の農薬が使用されていた。用途別では殺菌剤、殺虫剤が多く使用されていた。
- （2）使用履歴が収集できた農産物74検体から22種類47農薬が検出され、その多くは栽培時に使用された農薬であった。一方で、使用履歴のない農薬が検出されていることから、非意図的な汚染への注意や記録の徹底が必要であると考えられた。
- （3）全検査農薬に対する検出率1.1%と比較して、使用履歴がある農薬の検出率は10.2%と高かった。農薬使用状況調査は各農産物の農薬残留傾向を把握するのに有用であり、今後も使用履歴を活用して生産現場の農薬使用傾向に適応しうる検査体制を確保していく必要があると考えている。

#### 文 献

- 1) 農薬安全適正使用ガイドブック2004年版、50－315、全国農業協同組合（2003）

## 〔資 料〕

LC/MS (SIM) による同時分析法における  
キノロン剤の抽出法の改良について石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部 竹田 正美・小澤 祐子・水口 竜人  
北野 肇一・織田 敏郎

## 〔和文要旨〕

国が通知した「HPLCによる動物用医薬品の一斉試験法Ⅰ（畜水産物）」の抽出溶媒をアセトニトリルから0.2%ギ酸アセトニトリル溶液に変更したところ、キノロン剤の回収率及び室内精度が改善した。その結果、キノロン剤7医薬品（8医薬品成分）についても精製を行わない簡便な方法でLC/MSによる一斉スクリーニングが可能であった。

また、前報の測定条件では牛肉、豚肉、鶏肉の無添加試料でダノフロキサシンに近接した未知ピークが認められたが、分析カラムを変更することで、ダノフロキサシンのピークを分離することができた。

キーワード：キノロン剤，同時一斉分析法，LC/MS (SIM)

## 1 はじめに

食品中に残留する農薬等の規制に関しては、平成18年5月のポジティブリスト制度の導入により、規制対象農薬等が大幅に増加した。当センターでは、残留農薬等の分析業務の更なる迅速化を図ることを目的とし、平成19年度から3ヵ年計画でポジティブリスト制度に対応した同時分析（同時スクリーニング）の検討を行ってきた<sup>1)~3)</sup>。

平成21年度は、動物用医薬品について厚生労働省通知<sup>4)</sup>の「HPLCによる動物用医薬品等の一斉試験法Ⅰ（畜水産物）」（以下「動薬Ⅰ法」という。）を用いて24医薬品（26医薬品成分）について、LC/MSによる同時スクリーニングの検討を行ったが、ニューキノロン剤4医薬品は回収率が低く、室内精度も悪く、スクリーニングが不可能であった。

ニューキノロン剤は親水性の強い両性物質であり、畜

水産物からの抽出は、メタリン酸やギ酸をアセトニトリルに添加して酸性下で行う方法が有効であると報告されている<sup>5), 6)</sup>。

今回ニューキノロン剤の回収率と室内精度を向上させるためニューキノロン剤を含むキノロン剤7医薬品について抽出液を0.2%ギ酸アセトニトリル溶液に変更し、同時スクリーニングの可能性について検討したので報告する。

## 2 材料と方法

## 2・1 検討対象医薬品、畜産物及び標準試薬

## (1) 検討対象医薬品

キノロン剤7医薬品（8医薬品成分）を対象とした（表1参照）。

## (2) 検討対象畜産物

牛肉、豚肉、鶏肉、鶏卵、牛乳の5種類の畜産物を用いた。

Improvement of Qinolones Extraction Method for Simultaneous Determination by LC/MS (SIM). by TAKEDA Masami, OZAWA Yuko, MIZUGUTHI Tatsuhito, KITANO Keiichi and ODA Toshiro (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Quinolone, Simultaneous Determination, LC/MS (SIM)

## (3) 試薬

各動物用医薬品の標準品は、関東化学(株)、和光純薬工業(株)のものを用いた。

メタノール、1-プロパノール、n-ヘキサンは高速液体クロマトグラフ用試薬、無水硫酸ナトリウムは残留農薬分析用試薬、ギ酸はLC/MS用試薬、N, N-ジメチルホルムアミドは特級試薬を用いた。また、アセトニトリルは、標準溶液の調製及び抽出操作には高速液体クロマトグラフ用試薬を、LC/MS移動相にはLC/MS用試薬を用いた。

## 2・2 標準溶液の調製

## (1) 標準原液の調製

原則として、各医薬品の標準品10.0mgをアセトニトリルに溶解し、100mLとした(100  $\mu$ g/mL)。標準品がアセトニトリルに溶けにくい場合は、少量のN, N-ジメチルホルムアミドに溶解後アセトニトリルで100mLとした。

## (2) 混合標準溶液

2・2 (1) の標準原液を用いて、1  $\mu$ g/mLのアセトニトリル混合標準溶液を調製した。

## (3) 添加用標準溶液及び検量線用標準溶液

2・2 (2) で調製した混合標準溶液をアセトニトリルで希釈して添加用標準溶液(0.25  $\mu$ g/mLアセトニトリル溶液)とした。

また、混合標準溶液をアセトニトリル：水(4：6)で、適宜希釈して検量線用標準溶液とした。

## 2・3 装置及び測定条件

## (1) 高速液体クロマトグラフ(HPLC)

機器：Agilent 1100 (アジレント・テクノロジー(株))

カラム：ZORBAX Eclipse XDB-C18 (アジレント・テクノロジー(株))、内径3.0mm、長さ150mm、粒子径5  $\mu$ m

移動相：A液 0.1%ギ酸水溶液

B液 0.1%ギ酸アセトニトリル溶液

グラジエント条件：B液濃度；5%→100% (30分)→100% (30→35分)→5% (35→45分)

流速：0.2mL/min

カラム温度：40℃

注入量：3.0  $\mu$ L

表1 検討対象医薬品成分の保持時間及びモニタリーオン

医薬品分類	医薬品名	医薬品成分名	保持時間 (min)	ポジティブ測定 モニタリーオン (m/z)	
				定量	定性
ニューキノロン剤	エンロフロキサシン	エンロフロキサシン	14.9	360	361
		シプロフロキサシン	14.2	332	333
キノロン剤	オキシリニック酸	オキシリニック酸	19.1	262	244
ニューキノロン剤	オフロキサシン	オフロキサシン	14.1	362	363
ニューキノロン剤	オルビフロキサシン	オルビフロキサシン	15.2	396	397
ニューキノロン剤	ジフロキサシン	ジフロキサシン	14.5	400	401
ニューキノロン剤	ダノフロキサシン	ダノフロキサシン	15.9	358	359
キノロン剤	ナリジクス酸	ナリジクス酸	21.8	215	233

## (2) 質量分析計(MS)

機器：Agilent 1100 MSD SL (アジレント・テクノロジー(株))

イオン化法：Electrospray (ESI) 法 Positiveモード  
ネブライザー：N<sub>2</sub> (35psi)

ドライガス：N<sub>2</sub> (10.0L/min, 350℃)

四重極温度：100℃

Vcap電圧：+3000 V

定量測定：選択イオン検出 (SIM)

フラグメンター電圧：ポジティブ 150 V

## 2・4 試験溶液の調製

試験溶液の調製は、抽出液をアセトニトリルから0.2%ギ酸アセトニトリル溶液に変更した以外は、動薬I法に準拠した前報<sup>3)</sup>のとおりに行った。

## 2・5 添加回収試験

添加回収試験は、細切又は混合均一化した畜産物を秤量し、2・2 (3) で調製した添加用標準溶液(0.25  $\mu$ g/mLアセトニトリル溶液)を1mL添加(畜産物中0.05  $\mu$ g/g相当)し直ちに、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

各畜産物の無添加試料から得た溶液に、各医薬品成分濃度が0.05  $\mu$ g/mLになるように、混合標準溶液を添加し、マトリックス効果確認用試験溶液(以下「マトリックス試験溶液」という。)を調製した。

## 3 成績及び考察

## 3・1 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、各畜産物について1日2回、2日間の分析で行った。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。評価ライ

表 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

医薬品名	医薬品成分名	牛肉				豚肉				鶏肉			
		室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	マトリックス比	マトリックス 補正回収率 (%)	室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	マトリックス比	マトリックス 補正回収率 (%)	室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	マトリックス比	マトリックス 補正回収率 (%)
エンロフロキサシン	エンロフロキサシン	25.1	74.8	0.95	78.0	20.3	80.0	0.96	83.1	17.3	76.8	0.98	78.9
		1.2	87.3	1.12	78.3	7.4	83.7	1.12	74.8	7.8	104.6	1.15	90.7
	シプロフロキサシン	55.6	35.7	1.00	35.2	42.6	42.6	0.97	43.6	50.6	34.4	0.95	37.9
		3.4	59.4	1.22	49.1	2.2	63.4	1.25	50.8	13.8	78.2	1.21	64.6
オキシロニツク酸	オキシロニツク酸	5.6	88.7	1.03	86.5	17.2	89.0	1.08	81.9	7.7	93.1	1.06	88.1
		5.0	92.4	1.08	85.8	7.9	85.9	1.09	79.4	3.1	99.0	1.00	98.8
オフロキサシン	オフロキサシン	38.1	61.2	0.93	65.4	27.1	71.5	0.95	74.7	31.5	59.6	0.92	65.8
		2.9	80.3	1.09	74.3	3.6	76.0	1.06	71.5	11.0	88.4	1.04	85.4
オルビフロキサシン	オルビフロキサシン	27.0	57.7	0.87	66.0	19.7	69.9	0.97	71.9	20.8	65.6	0.99	66.4
		1.9	72.7	1.02	71.5	3.0	68.8	1.01	68.1	10.7	83.7	0.94	88.8
ジフロキサシン	ジフロキサシン	17.9	80.6	1.01	79.8	11.7	82.0	0.99	82.3	15.5	81.5	1.01	80.6
		9.6	85.7	1.08	79.9	7.4	80.2	1.09	73.6	5.4	99.0	1.07	92.7
ダノフロキサシン	ダノフロキサシン	38.4	63.3	0.97	65.6	47.0	66.9	0.90	73.8	30.8	59.7	0.90	69.9
		8.2	85.7	1.19	72.5	3.8	85.8	1.22	70.5	9.1	120.8	1.40	86.4
ナリジクス酸	ナリジクス酸	7.9	84.5	1.06	80.1	17.2	82.6	1.04	79.5	8.9	84.4	1.03	82.1
		4.3	87.4	1.06	82.7	7.1	80.2	1.07	75.3	2.1	98.0	1.03	95.7

医薬品名	医薬品成分名	鶏卵				牛乳			
		室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	マトリックス比	マトリックス 補正回収率 (%)	室内精度 (RSD%)	回収率 (%)	マトリックス比	マトリックス 補正回収率 (%)
エンロフロキサシン	エンロフロキサシン	13.4	62.6	0.94	66.7	13.7	72.5	0.98	74.9
		8.2	100.9	0.99	101.4	3.8	96.4	0.97	100.1
	シプロフロキサシン	22.7	37.4	0.86	43.6	12.2	55.9	0.91	63.4
		18.1	96.2	1.05	91.3	9.2	73.0	0.84	88.2
オキシロニツク酸	オキシロニツク酸	10.2	66.9	1.05	63.9	13.5	80.5	1.06	76.0
		3.4	89.4	0.90	99.7	8.1	106.2	1.10	96.2
オフロキサシン	オフロキサシン	18.7	55.3	0.94	59.0	22.4	67.9	0.97	71.7
		12.1	102.1	0.98	104.0	3.1	87.9	0.88	100.0
オルビフロキサシン	オルビフロキサシン	11.9	62.2	0.97	63.9	15.4	70.7	0.97	73.2
		6.6	97.2	0.98	99.3	1.3	88.4	0.93	94.6
ジフロキサシン	ジフロキサシン	13.8	62.4	0.98	63.9	14.0	75.3	0.97	78.3
		6.4	101.3	1.01	100.7	3.6	99.4	1.00	99.4
ダノフロキサシン	ダノフロキサシン	20.5	57.3	0.85	69.0	15.7	67.9	1.00	69.9
		17.1	102.4	1.00	106.2	2.2	105.6	1.04	102.6
ナリジクス酸	ナリジクス酸	9.7	52.4	1.05	50.1	14.3	72.4	1.04	70.2
		9.1	77.5	0.81	95.4	2.8	99.1	1.03	95.9

注 1) 各医薬品成分の上段は抽出液がアセトニトリルの場合 (前報<sup>3)</sup> で報告)、下段は抽出液が0.2% ギ酸アセトニトリル溶液の場合

注 2) 網掛けは、室内精度が30%以上、回収率が70%未満のもの。

ンは前報<sup>3)</sup>と同様に、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誤差等を加味し、回収率70%以上、室内精度30%未満とした。

結果は、表2に示したとおりであり、抽出液を0.2%ギ酸アセトニトリル溶液に変更することにより全般的に回収率及び室内精度が向上した。前報<sup>3)</sup>のアセトニトリル抽出では評価ラインを下回ったものが22医薬品成分あったが、今回は3医薬品成分に減少した。

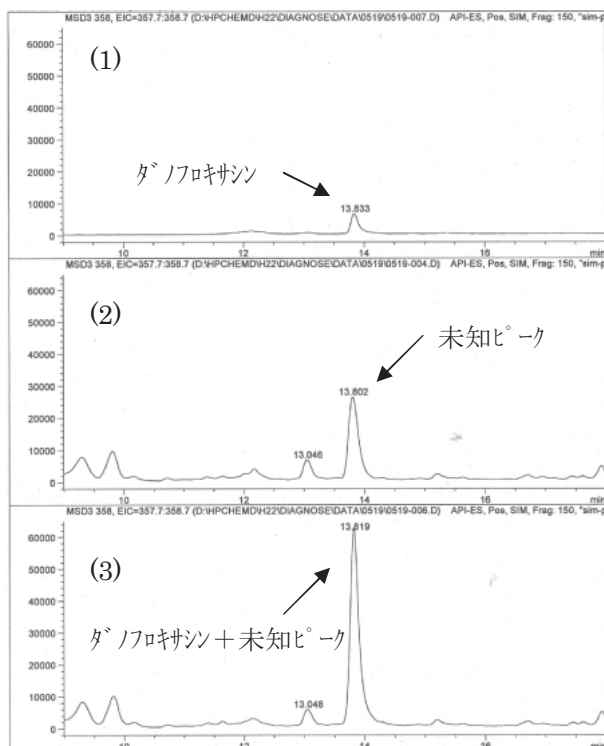
本報で回収率が評価ラインを下回ったシプロフロキサシン (牛肉59.4%、豚肉63.4%) 及び、オルビフロキサ

シン (豚肉68.8%) についても室内精度は著しく向上し30%未満となり、今回目標定量限界とした0.01  $\mu\text{g/mL}$  の1/2の濃度である0.005  $\mu\text{g/mL}$  でもS/N比10以上のピークが確認できることから、スクリーニングは可能と判断した。

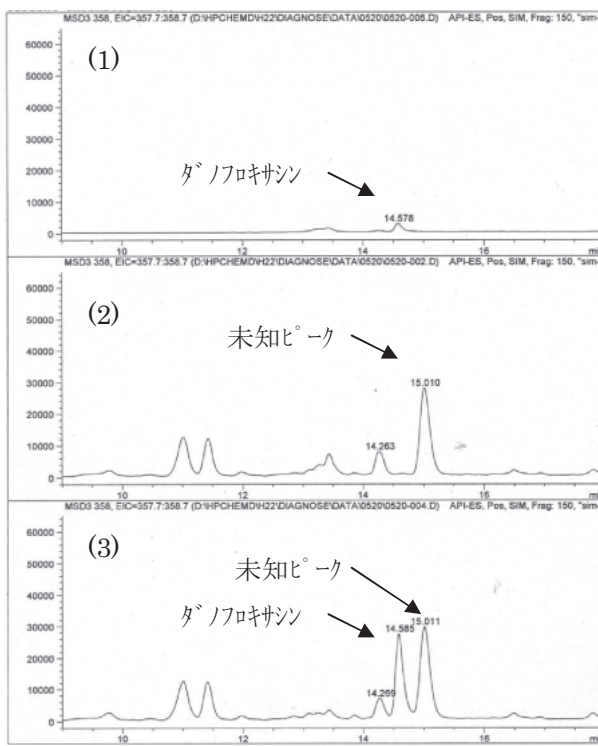
(2) マトリックス効果の確認

0.05  $\mu\text{g/mL}$ の検量線用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の比をマトリックス比として算出し、各畜産物におけるマトリックス効果を確認した。(表2参照)





(A) 分析カラム : Atlantis D-C18  
2.1mm×150mm, 粒子径 3  $\mu$ m  
(ウォータース(株))



(B) 分析カラム : ZORBAX Eclipse XDB-C18  
3.0mm×150mm, 粒子径 5  $\mu$ m  
(アジレント・テクノロジー(株))

(1) ダノフロキサシン 0.01  $\mu$ g/mL  
(定量限界相当濃度)

(2) 鶏肉

(定量限界相当濃度)

(3) ダノフロキサシン 0.05  $\mu$ g/g 添加鶏肉  
(測定液中 0.05  $\mu$ g/mL 相当濃度)

図1 ダノフロキサシンのクロマトグラム

マトリックス比は、全般的にアセトニトリル抽出より高い傾向にあった。特に、牛肉、豚肉、鶏肉のエンフロキサシン、シプロフロキサシン、ダノフロキサシンではマトリックス比が1.1以上となった。酸性条件での抽出で、検液中にイオン化を促進する成分が併せて抽出される可能性が示唆された。

### 3・2 妨害イオンピークとの分離

前報<sup>3)</sup>の測定条件では、牛肉、豚肉、鶏肉の無添加試料で、ダノフロキサシンのピークと近接した未知ピークが検出された(図1-(A)-(2)参照)。

そこで測定条件のうち、分析カラムをAtlantis D-C18(ウォータース(株))から、ZORBAX Eclipse XDB-C18(アジレント・テクノロジー(株))に変更し、その他の条件は前報<sup>3)</sup>の通りとしたところ、ダノフロキサシンと未知ピークを分離することができた。(図1-(B)-(3)参照)。

今回の測定条件でのダノフロキサシンの理論段数は、Atlantis D-C18で64000、ZORBAX Eclipse XDB-C18で71000であったことから理論段数の向上が分離の改良

の一要因と考えられた。

ダノフロキサシン以外の7医薬品成分についても妨害ピークが認められなかったため、キノロン剤の分析カラムはZORBAX Eclipse XDB-C18を用いることとした。

## 4 まとめ

(1) キノロン剤7医薬品(8医薬品成分)について、動薬I法の抽出液をアセトニトリルから0.2%ギ酸アセトニトリル溶液に変更し、LC/MSによる同時スクリーニングの可能性を検討したところ、回収率及び室内精度が著しく改善し、5畜産物全てで同時スクリーニングが可能であった。

(2) 前報<sup>3)</sup>の測定条件で牛肉、豚肉、鶏肉の無添加検体に、ダノフロキサシンのピークに近接した未知ピークが認められたが、分析カラムをAtlantis D-C18からZORBAX Eclipse XDB-C18変更したところ、これらのピークを分離することができた。

## 文 献

- 1) 織田敏郎, 初瀬 裕, 吉村瑞江, 砺波和子: 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, 石川保環報, **45**, 32-41 (2008)
- 2) 織田敏郎, 新家薫子, 相川恵子, 四尾秋壽: LC/MS (SIM) による農産物中残留農薬の同時分析法について, 石川保環報, **46**, 46-56 (2009)
- 3) 竹田正美, 水口竜人, 北野肇一, 織田敏郎: LC/MS (SIM) による動物用医薬品の同時分析法について, 石川保環報, **47**, 54-59 (2010)
- 4) 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
- 5) 尾長 稔, 塚原隆充: 食肉に残留するニューキノロン剤のHPLCによる簡易分析法, 食衛誌, **39**, 329-332 (1998)
- 6) 畑野和広: LC/MS/MSによる食品中のキノロン剤の同時定量, 食衛誌, **45**, 239-244 (2004)
- 7) 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

〔資 料〕

## 石川県における硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素による 地下水汚染について

石川県保健環境センター 環境科学部

岡田 真規子・井上 和幸  
深山 敏明・橋本 潤子

### 〔和文要旨〕

本県では、水質汚濁防止法第16条に基づき、毎年「石川県水質測定計画」を作成し、県内の地下水の概況調査及び定期モニタリング調査を行っている。概況調査結果から、全国的に汚染が潜在化している硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素<sup>1)</sup>による県内の地下水汚染は、検出率、超過率共に全国調査に比べて低い傾向がみられた。また経年変化では検出率が増加傾向、平均値が若干の減少傾向にあることがわかった。さらに、同一井戸における濃度変化を見たところ、上昇した井戸が下降した井戸より多かった。そのほか、水質キーダイヤグラムにより、窒素肥料等による人為的影響が汚染要因の一つと想定できる調査井戸の推定を行った<sup>2) 3)</sup>。なお、これまでの定期モニタリング調査結果より、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の継続的な検出がみられることから、今後も引きつづき継続監視が必要である。

キーワード：地下水、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素、キーダイヤグラム

### 1 はじめに

本県では、「石川県水質測定計画」に従い、県内の地下水における汚染状況について、毎年概況調査を実施し、環境基準値10mg/L（以下環境基準値）超過が確認された井戸については毎年2回定期モニタリング調査を行って継続的に監視している。全国的に汚染が潜在化している硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素による地下水汚染について、定期モニタリング調査井戸における経年推移をみるとともに、水質分析結果よりキーダイヤグラムを作成し、窒素肥料等による人為的影響が汚染要因の一つと想定できる調査井戸の推定について若干の検討を行ったので報告する。

### 2 調査方法

#### 2・1 調査地点

概況調査では県内を4kmメッシュに区分し、さらにこれを2kmメッシュに4分割し、分割区域毎に調査井戸を選定した（図1）。調査は、各分割区域①～④の順で実施し4年毎に調査を繰り返す方式を原則としている。

定期モニタリング調査は、過去に概況調査を実施し、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の環境基準値超過が確認された井戸を対象に実施した。

#### 2・2 調査項目

調査項目は、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ の9項目である。

#### 2・3 分析法

試料の分析は、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、

---

Survey of Groundwater Pollution by Nitrate and Nitrite Nitrogen in Ishikawa Prefecture. by OKADA Makiko, INOUE Kazuyuki, MIYAMA Toshiaki and HASHIMOTO Junko (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

**Key words** : Groundwater, Nitrate and Nitrite Nitrogen, Key diagram

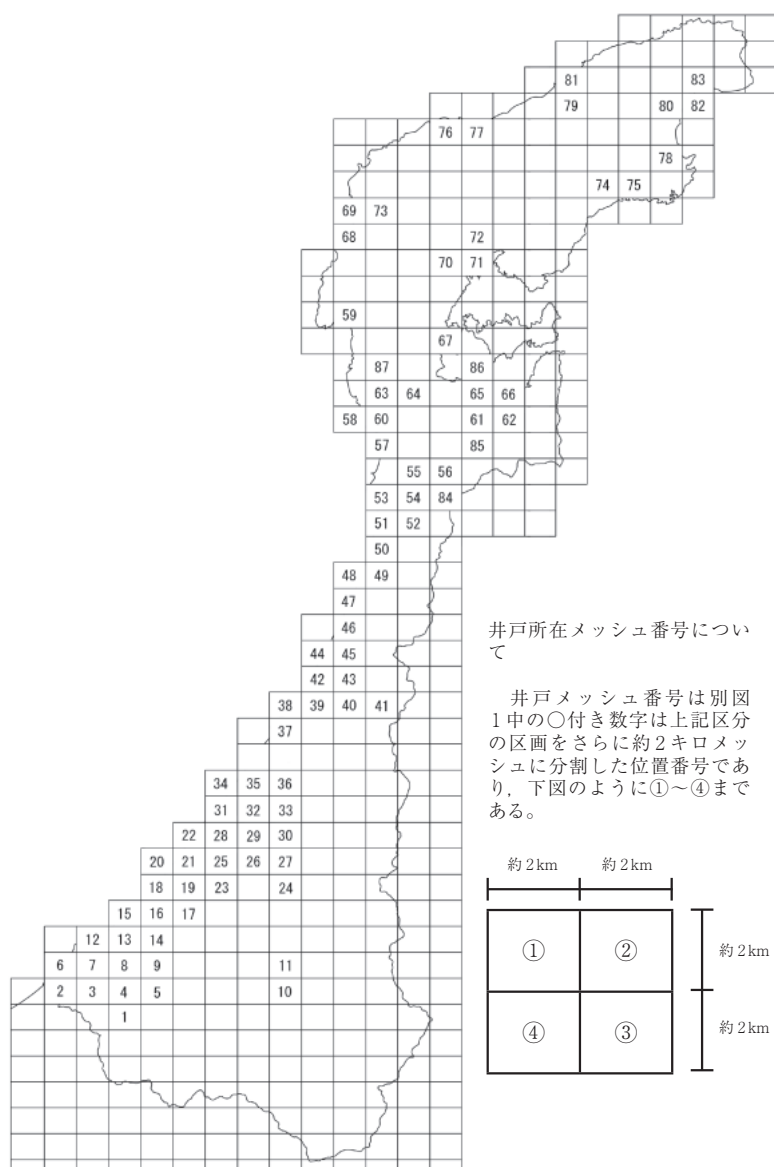


図1 概況調査図

$\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ については、イオンクロマトアナライザー（島津製作所製 Prominence HIC-SP）を用いて測定した。 $\text{HCO}_3^-$ 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

#### 3・1 概況調査結果

本県（平成17年度～22年度分）及び全国<sup>4)</sup>（平成17年度～21年度分）での硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素における概況調査結果を表1に示した。

表1より、本県の調査結果は、検出率及び超過率は、全国調査と比較して低い傾向がみられた。なお、県内の検出率は、平成19年度から22年度にかけて年々上昇してきている。基準超過井戸数は、2以下で、そのうち平成20、21年度については0であった。最大値は、平成17年度の23mg/Lで、平均値は、平成17年度から22年度にかけて、年々わずかながら減少傾向がみられた。

#### 3・2 同一井戸での硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の年度別濃度

過去の概況調査から、同一井戸での調査結果が得られた硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素濃度の年度間比較を表2に示す。調査井戸の位置番号④（以下位置④）では平成14年度と20年度の46井、位置番号①（以下位置①）では平成17年度と21年度の65井、位置番号②（以下位置②）

表1 本県（平成17年度～22年度）及び全国<sup>4)</sup>（平成17年度～21年度）での硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素における概況調査結果

	平成17年度		平成18年度		平成19年度		平成20年度		平成21年度		平成22年度
	石川県	全国	石川県	全国	石川県	全国	石川県	全国	石川県	全国	石川県
位置番号	①	②	③	④	①	②	③	④	①	②	③
調査件数	69	4,122	69	4,193	69	4,232	69	3,830	68	3,895	69
検出件数	50	3,420	56	752	50	3,665	58	3,281	59	3,362	65
検出率(%)	72.5	84.2	82.6	95.3	72.5	86.6	84.1	85.7	86.8	86.3	94.2
平均値(mg/l)	1.8	—	1.6	—	1.5	—	1.5	—	1.4	—	1.4
最大値(mg/l)	23	—	14	—	11	—	9	—	5.9	—	11
基準超過件数	1	174	2	179	1	172	0	167	0	149	2
超過率(%)	1.5	4.2	2.9	4.3	1.4	4.1	0	4.4	0	3.8	2.9

報告下限値（0.02mg/L）未満の数値については、報告下限値の値として取扱い、平均値を計算した。

硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の環境基準値：10mg/L

—：環境省のHPでの公表なし



表2 同一井戸での硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素濃度の年度間比較

(mg/L)			
メッシュ	位置番号	平成14年度	平成20年度
1	④	1.2	1.0
3	④	2.2	1.4
4	④	0.47	0.31
9	④	2.6	2.4
13	④	0.44	0.52
14	④	6.0	8.6
16	④	6.2	9.0
17	④	4.1	3.8
18	④	1.9	2.2
19	④	<0.02	<0.02
21	④	0.07	<0.02
26	④	0.33	0.05
27	④	1.4	0.97
29	④	1.4	1.1
30	④	1.6	1.9
31	④	1.1	1.3
32	④	2.1	1.7
33	④	1.9	2.0
35	④	1.7	1.7
36	④	2.1	2.1
39	④	3.2	3.3
40	④	<0.02	<0.02
45	④	0.02	0.06
46	④	2.5	8.9
52	④	1.1	1.1
53	④	1.1	1.3
55	④	3.0	2.1
56	④	0.29	0.30
59	④	2.3	3.3
60	④	0.34	0.36
63	④	1.5	0.07
64	④	0.32	0.33
67	④	<0.02	<0.02
68	④	2.2	2.5
71	④	<0.02	<0.02
72	④	0.23	0.28
73	④	1.8	1.8
74	④	0.12	0.15
76	④	1.7	2.3
77	④	0.08	0.24
78	④	0.14	0.26
79	④	1.3	1.6
80	④	0.10	0.26
81	④	0.64	0.15
83	④	0.09	0.74
84	④	0.09	<0.02

[10]：環境基準10mg/L

—：濃度が下降したメッシュ

■：濃度が上昇したメッシュ

(mg/L)			
メッシュ	位置番号	平成17年度	平成21年度
1	①	<0.02	0.03
2	①	0.63	2.1
3	①	<0.02	0.21
4	①	2.1	1.9
7	①	0.47	0.61
8	①	0.94	1.0
10	①	0.67	0.70
11	①	2.4	0.81
13	①	3.6	4.2
14	①	8.4	5.9
15	①	1.0	2.0
16	①	1.2	2.1
18	①	5.0	4.1
19	①	<0.02	0.23
21	①	<0.02	0.38
23	①	1.4	1.2
25	①	<0.02	<0.02
26	①	<0.02	0.45
27	①	0.67	1.1
28	①	0.65	<0.02
29	①	1.2	1.2
30	①	1.5	1.4
31	①	0.31	0.54
32	①	1.8	2.3
33	①	1.6	1.9
35	①	0.65	1.4
37	①	6.5	4.5
39	①	4.5	3.2
41	①	2.4	2.2
43	①	<0.02	0.38
45	①	4.1	3.3
46	①	2.3	1.9
49	①	2.3	5.9
50	①	2.7	2.7
51	①	3.7	2.9
52	①	<0.02	<0.02
53	①	5.1	4.9
54	①	0.85	0.79
55	①	<0.02	0.38
56	①	1.4	0.58
57	①	0.88	1.7
59	①	8.4	2.7
60	①	2.5	2.3
61	①	0.42	1.1
62	①	<0.02	1.4
63	①	<0.02	0.20
64	①	<0.02	<0.02
65	①	<0.02	<0.02
66	①	<0.02	0.29
67	①	0.40	1.2
69	①	1.7	2.7
70	①	<0.02	0.19
71	①	<0.02	0.38
73	①	1.2	2.1
74	①	0.13	0.17
75	①	0.81	0.63
76	①	0.31	0.90
77	①	<0.02	0.06
78	①	<0.02	<0.02
79	①	0.24	0.40
80	①	0.92	1.2
82	①	1.8	2.8
83	①	<0.02	0.38
85	①	0.79	0.85
87	①	0.40	0.65

[10]：環境基準10mg/L

(mg/L)			
メッシュ	位置番号	平成18年度	平成22年度
1	②	0.47	1.0
2	②	0.15	0.09
3	②	0.13	0.09
5	②	2.2	1.6
6	②	2.9	0.85
8	②	<0.02	<0.02
9	②	1.8	6.0
12	②	1.9	2.4
13	②	2.2	3.7
14	②	5.2	2.1
16	②	14	11
17	②	0.66	1.0
18	②	13	11
19	②	0.75	0.85
21	②	0.86	0.58
22	②	0.69	0.29
23	②	0.32	0.83
25	②	2.1	0.31
26	②	0.36	0.38
27	②	1.7	1.2
28	②	1.3	0.63
29	②	2.1	2.0
31	②	2.2	2.2
32	②	1.8	1.6
33	②	1.4	1.1
35	②	1.6	1.5
38	②	2.4	1.1
40	②	<0.02	0.13
42	②	0.09	4.0
43	②	<0.02	<0.02
44	②	10	1.1
45	②	0.27	0.11
46	②	1.4	8.7
47	②	2.5	2.2
48	②	3.0	1.8
51	②	1.9	1.9
52	②	2.3	1.5
53	②	0.37	0.24
54	②	2.3	3.7
56	②	0.38	0.31
58	②	1.8	1.5
61	②	0.06	0.11
62	②	0.02	0.02
65	②	1.1	1.0
70	②	<0.02	<0.02
71	②	<0.02	<0.02
73	②	0.11	0.04
75	②	<0.02	0.38
76	②	0.79	0.42
78	②	0.51	0.57
80	②	<0.02	0.02
81	②	0.25	0.40
83	②	0.72	0.47
85	②	2.4	1.6
87	②	<0.02	1.5

[10]：環境基準10mg/L

表3-1 水質分析結果

位置 コード	測定年	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)
1-③	19	15.7	5.7	20.0	2.4	20.5	13.1	37.0	33.2
2-③	19	13.2	0.9	9.4	3.5	14.4	7.5	41.9	0.8
3-③	19	4.7	1.2	5.4	1.0	4.2	7.0	21.7	2.4
4-③	19	10.9	2.9	5.3	1.1	9.8	6.2	26.6	3.7
6-③	19	10.9	1.7	1.4	3.3	16.2	6.1	18.8	0.5
7-③	19	31.4	2.4	23.3	9.6	25.1	-	130.3	-
8-③	19	14.4	8.1	1.9	2.1	12.1	10.9	285.8	1.7
9-③	19	6.7	0.7	0.6	0.4	8.7	2.2	6.4	-
12-③	19	12.2	1.4	4.6	4.5	16.3	13.9	9.1	21.7
13-③	19	29.6	9.0	15.7	24.8	20.1	-	187.3	-
14-③	19	18.3	3.7	3.4	3.5	13.9	6.1	16.1	35.1
15-③	19	14.0	4.2	7.6	3.9	14.4	17.8	33.5	4.7
16-③	19	9.3	1.5	10.0	15.8	16.4	43.6	5.3	45.6
17-③	19	12.9	3.9	6.0	2.0	9.2	15.6	19.4	9.9
18-③	19	33.8	7.7	26.7	15.7	23.7	-	174.7	-
19-③	19	149.0	12.7	4.5	6.4	114.3	32.4	223.7	-
21-③	19	14.9	1.8	11.7	9.6	7.3	5.4	92.8	-
22-③	19	7.2	0.7	14.2	3.1	8.9	13.7	41.6	3.1
23-③	19	8.4	2.6	4.0	2.0	8.5	10.2	14.4	4.4
24-③	19	6.2	1.6	6.5	1.7	5.8	14.2	19.0	2.5
25-③	19	8.6	0.9	14.5	2.8	8.4	14.4	44.3	4.9
26-③	19	10.1	1.3	11.7	2.6	10.8	8.9	39.3	5.9
27-③	19	16.5	0.7	19.1	4.2	8.4	13.3	79.8	-
28-③	19	7.5	0.8	14.7	3.7	26.4	49.6	58.5	2.2
29-③	19	11.1	1.5	27.9	5.4	13.7	20.4	65.8	17.2
31-③	19	7.9	0.9	19.5	4.1	29.6	58.8	51.2	3.8
32-③	19	10.3	1.2	27.3	6.6	11.6	17.1	80.5	7.8
35-③	19	10.6	1.2	23.8	6.3	10.2	15.8	77.3	7.1
36-③	19	11.9	1.5	14.1	4.1	12.2	17.8	43.5	4.3
38-③	19	17.8	5.3	4.8	12.2	20.8	13.9	48.3	21.1
40-③	19	23.8	6.0	44.4	18.8	13.7	109.4	124.2	-
42-③	19	13.7	4.2	4.0	11.8	17.5	25.9	23.5	24.2
43-③	19	10.7	4.5	15.7	8.0	16.9	31.6	49.9	4.8
44-③	19	14.6	4.6	5.0	14.9	20.1	28.0	36.2	25.5
45-③	19	16.6	2.7	3.9	1.7	16.8	2.0	34.7	0.7
46-③	19	12.2	6.7	4.0	1.9	16.6	12.6	16.7	6.0
47-③	19	16.9	1.6	5.3	4.4	17.8	8.5	37.2	6.3
48-③	19	22.4	2.1	6.2	8.2	27.9	23.8	33.0	14.7
49-③	19	9.3	0.8	12.2	2.5	9.3	9.4	45.0	2.5
50-③	19	20.2	2.5	13.3	4.2	21.4	3.3	71.7	-
51-③	19	21.0	1.1	4.3	3.8	26.0	7.6	32.9	3.3
53-③	19	33.2	5.9	20.1	9.1	27.4	14.0	116.5	0.3
54-③	19	21.2	1.4	7.8	17.6	16.4	9.8	86.1	-
55-③	19	13.1	4.1	8.7	6.0	13.2	18.3	44.4	3.0
56-③	19	12.6	4.4	4.9	2.8	17.6	10.9	14.0	10.6
59-③	19	11.1	8.6	41.0	3.3	17.0	9.5	115.1	9.0
60-③	19	20.1	1.3	4.0	1.1	24.6	2.7	27.5	0.4
61-③	19	11.3	2.2	22.9	1.9	9.8	2.7	79.9	-
63-③	19	7.3	2.0	0.7	0.7	10.6	4.1	6.0	-
64-③	19	18.9	3.5	6.0	2.9	24.7	14.3	26.7	1.5
65-③	19	13.9	4.1	12.9	6.5	12.3	3.1	76.9	-
66-③	19	12.3	2.5	30.6	5.2	12.1	7.1	105.6	1.7
67-③	19	19.4	4.3	11.3	8.6	21.9	10.5	59.8	17.3
70-③	19	12.6	3.6	7.7	5.9	13.1	2.0	60.7	0.9
71-③	19	23.0	1.6	4.8	4.0	31.7	10.9	27.9	1.2
72-③	19	4.9	1.0	2.7	0.9	5.0	5.2	16.5	1.4
73-③	19	21.4	1.7	13.3	3.5	14.6	10.4	71.8	0.03
74-③	19	57.5	1.8	-	-	10.9	4.3	117.0	-
76-③	19	53.5	2.8	3.5	2.1	23.4	15.7	98.1	-
77-③	19	21.9	1.8	3.6	1.0	20.3	4.4	37.5	-
78-③	19	9.7	1.8	1.7	1.4	12.8	10.4	9.5	0.4
79-③	19	31.0	4.7	11.9	5.0	13.1	32.1	66.0	9.2
80-③	19	19.3	10.6	7.2	3.6	13.9	8.2	64.3	1.1
81-③	19	17.7	6.6	5.7	3.1	23.8	14.6	17.5	13.2
83-③	19	12.0	7.5	29.9	6.9	14.3	16.7	79.2	34.9
84-③	19	10.5	0.7	1.4	1.3	12.0	4.9	11.5	3.1
85-③	19	9.7	1.5	12.8	4.8	10.6	16.7	32.1	13.4
86-③	19	364.0	29.3	13.4	17.3	511.0	93.6	147.8	-
87-③	19	31.2	5.6	1.0	1.2	21.4	14.2	44.1	-

位置 コード	測定年	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)
1-④	20	10.2	1.5	5.0	2.0	10.0	14.4	12.4	4.8
3-④	20	8.6	3.7	5.4	1.7	10.1	9.1	26.6	6.3
4-④	20	18.8	0.5	19.3	1.2	8.6	15.7	70.0	1.4
7-④	20	7.8	3.8	9.8	2.3	10.3	7.8	43.6	3.6
8-④	20	10.5	0.8	10.4	4.0	11.3	12.7	61.7	0.1
9-④	20	9.6	6.3	6.2	2.7	10.8	14.8	23.2	10.7
12-④	20	21.3	3.4	4.6	3.5	20.3	26.7	21.9	11.8
13-④	20	13.0	1.5	4.3	1.6	13.5	7.8	33.0	2.3
14-④	20	11.3	1.1	7.3	4.2	11.8	16.1	3.0	38.2
16-④	20	8.7	5.1	19.6	3.9	14.5	24.2	20.4	40.0
17-④	20	19.2	3.8	8.2	3.2	22.8	8.5	52.0	17.2
18-④	20	14.7	4.6	8.4	2.5	21.1	10.3	25.4	9.7
19-④	20	89.8	10.0	11.0	13.9	39.9	-	255.6	-
20-③	20	111.4	8.5	86.5	29.0	328.7	5.0	93.2	-
21-④	20	12.2	2.1	13.1	8.1	8.7	8.8	90.5	-
22-④	20	6.3	0.8	13.2	3.5	7.2	12.2	38.8	2.1
23-④	20	10.3	4.3	6.2	0.8	9.3	13.2	21.6	6.2
25-④	20	17.2	2.0	5.6	3.7	9.4	3.0	65.8	-
26-④	20	10.0	1.2	0.8	1.2	17.5	3.2	10.7	0.2
27-④	20	7.4	1.1	10.6	2.0	8.4	9.7	39.7	4.3
28-④	20	6.1	0.9	12.1	1.8	6.0	10.4	38.8	1.9
29-④	20	6.8	0.1	25.2	3.1	8.5	13.5	66.4	5.1
30-④	20	8.9	1.4	44.4	5.9	12.8	21.3	93.9	8.5
31-④	20	8.3	1.3	32.2	4.7	8.9	14.7	78.4	5.7
32-④	20	8.9	1.8	33.8	5.4	12.0	20.5	114.8	0.5
33-④	20	9.1	1.4	26.5	5.4	12.9	16.9	75.9	9.2
34-③	20	9.6	1.4	24.7	5.3	12.8	17.2	77.6	8.0
35-④	20	9.5	1.5	28.9	5.8	13.2	16.3	82.8	7.6
36-④	20	9.5	1.4	26.2	5.3	13.3	19.1	67.9	9.5
39-④	20	15.6	4.3	10.4	18.0	24.1	17.5	87.3	14.6
40-④	20	48.5	4.1	9.7	7.7	17.3	11.9	160.9	-
42-④	20	16.1	2.8	4.9	14.5	34.6	22.6	41.9	8.4
45-④	20	12.8	3.2	19.8	5.8	14.3	2.1	96.8	0.2
46-④	20	20.0	6.0	18.8	12.9	28.8	23.7	41.6	39.6
47-④	20	29.7	1.6	0.8	-	14.3	3.7	55.7	3.6
49-④	20	9.6	1.4	20.0	2.8	14.0	10.7	49.1	6.5
50-④	20	9.6	3.5	4.3	3.5	12.9	5.9	26.0	6.1
51-④	20	22.2	3.5	5.1	19.3	25.1	22.6	106.9	21.5
52-④	20	16.5	2.0	15.6	4.3	24.5	11.4	51.1	5.1
53-④	20	22.6	2.7	24.1	9.7	36.9	17.2	97.3	5.9
55-④	20	25.9	3.1	7.9	4.7	51.7	8.0	9.9	9.6
56-④	20	12.4	3.0	12.5	7.5	14.6	31.8	32.1	1.3
57-③	20	20.0	2.0	20.0	2.6	28.3	11.1	49.6	8.5
58-③	20	24.7	5.2	8.3	8.2	34.6	5.8	73.4	3.7
59-④	20	22.1	7.2	87.7	9.3	36.8	18.3	262.5	14.9
60-④	20	58.7	14.2	26.9	7.9	68.6	18.1	138.9	1.6
61-④	20	8.1	1.1	4.7	0.7	15.5	4.4	17.6	3.1
62-④	20	11.5	1.2	1.3	0.7	13.0	5.6	4.5	7.7
63-④	20	11.0	1.8	2.5	1.4	21.0	12.4	3.2	0.3
64-④	20	10.6	0.8	10.1	1.5	14.7	12.5	29.6	1.4
66-④	20	46.3	0.6	34.5	6.5	52.2	7.6	124.1	-
67-④	20	51.0	4.3	0.3	0.1	24.5	4.4	94.6	-
68-④	20	73.8	5.6	2.0	2.1	49.6	20.2	97.6	11.4
70-④	20	7.3	1.3	1.7	1.0	10.4	2.3	11.1	0.9
71-④	20	10.5	2.5	6.6	4.9	10.0	4.4	58.0	-
72-④	20	15.4	4.4	7.7	3.7	20.1	5.4	47.0	1.2
73-④	20	18.1	2.8	18.2	7.2	17.5	10.7	80.2	8.1
74-④	20	25.7	4.4	5.0	2.0	14.3	3.3	67.7	0.6
75-④	20	32.9	3.7	0.2	0.1	17.6	5.8	54.0	-
76-④	20	17.7	2.9	17.1	1.9	16.5	10.6	49.3	10.5
77-④	20	20.8	2.6	1.1	29.5	23.8	10.8	127.5	1.0
78-④	20	13.6	3.2	23.2	0.9	17.5	7.4	63.8	1.1
79-④	20	13.4	2.0	3.9	1.4	16.0	10.5	13.6	7.4
80-④	20	18.6	2.8	1.0	1.4	30.9	6.5	4.6	1.1
81-④</									

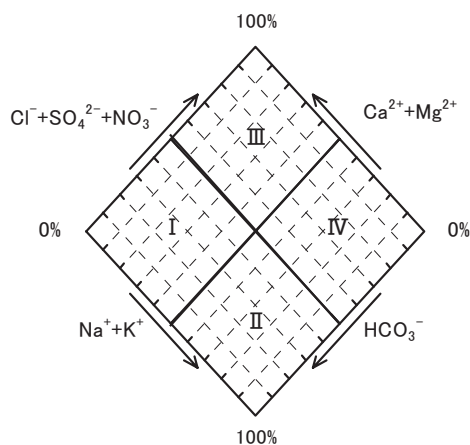
表3-2 水質分析結果

位置 コード	測定年	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)
1-①	21	10.2	5.5	9.6	5.0	10.5	7.5	53.1	0.1
2-①	21	25.6	4.3	11.5	5.4	37.9	12.8	44.7	9.7
3-①	21	12.2	0.9	10.9	2.6	14.4	11.7	35.5	0.9
4-①	21	20.1	1.2	11.9	4.7	14.4	28.1	40.9	8.8
7-①	21	10.3	1.2	1.8	1.7	16.3	3.5	12.8	2.7
8-①	21	15.6	3.4	11.2	5.1	26.4	9.6	37.5	4.7
9-④	21	8.1	1.9	4.2	1.6	11.3	9.5	11.7	6.2
9-①	21	20.0	3.0	6.5	3.5	28.8	15.2	22.8	4.2
10-②	21	6.8	1.0	17.4	3.7	10.9	9.2	49.0	3.1
11-③	21	5.3	1.2	10.4	2.7	6.2	10.0	36.5	3.6
13-①	21	16.7	4.0	16.0	6.9	23.8	15.3	46.2	18.8
14-①	21	7.5	0.9	10.2	5.1	13.3	19.7	120.0	26.3
15-②	21	15.4	3.4	21.4	17.1	20.6	15.1	133.4	9.2
16-①	21	22.8	4.7	20.3	10.4	30.0	22.0	81.0	9.7
17-④	21	6.8	1.4	18.7	2.0	9.6	8.9	47.9	1.2
18-①	21	18.3	6.7	8.3	4.7	28.9	13.9	25.7	18.3
19-①	21	769.0	21.0	305.0	33.4	198.9	33.6	136.1	-
21-①	21	7.1	2.8	13.7	7.8	8.1	13.3	65.0	1.7
23-①	21	9.6	2.3	1.0	1.2	15.0	2.7	6.8	5.5
25-①	21	8.8	2.5	8.2	6.9	6.9	10.9	51.0	0.02
26-①	21	4.5	0.9	16.8	2.7	7.8	10.9	46.4	2.0
27-①	21	8.0	1.4	24.3	4.3	10.7	15.7	68.4	5.1
28-①	21	8.1	1.6	18.5	10.1	10.1	12.9	46.4	-
29-①	21	7.3	1.1	27.8	5.5	10.7	18.0	78.4	5.7
30-①	21	9.3	1.2	28.7	6.4	10.6	14.5	90.2	6.5
31-①	21	6.8	1.1	22.8	4.6	7.3	11.1	69.4	2.4
32-①	21	8.5	1.2	37.3	6.7	15.5	22.1	84.7	10.4
33-①	21	9.0	1.4	24.5	6.1	11.4	16.0	69.7	8.5
35-①	21	9.4	1.3	35.6	7.5	10.5	12.7	122.6	6.4
37-②	21	14.0	3.1	6.1	13.0	20.8	15.8	45.5	20.0
39-①	21	10.8	4.0	7.3	12.0	12.8	17.0	49.5	14.5
41-①	21	11.4	7.7	9.4	3.1	8.7	15.2	36.6	10.1
43-①	21	12.7	2.2	10.2	3.3	18.8	2.4	44.8	1.7
45-①	21	11.6	3.5	7.3	6.3	16.9	12.1	31.6	14.9
46-①	21	15.9	1.3	4.8	4.2	20.8	10.5	26.9	8.7
49-①	21	7.6	0.9	18.3	3.3	14.9	17.6	28.5	26.4
50-①	21	11.3	1.5	7.4	8.0	19.8	10.9	35.1	12.3
51-①	21	17.1	3.2	8.3	7.2	22.3	13.3	47.6	13.0
52-①	21	17.2	2.8	14.7	11.2	20.7	6.0	105.1	0.02
53-①	21	17.3	4.6	12.0	4.4	30.3	23.8	20.1	22.1
54-①	21	10.6	2.1	5.2	3.0	18.1	7.8	68.6	3.5
55-①	21	14.1	0.7	3.7	1.6	23.3	5.2	20.2	-
56-①	21	8.3	4.3	9.7	3.4	12.0	14.5	26.2	2.6
57-①	21	53.0	11.1	49.2	16.6	133.3	27.6	126.6	7.7
59-①	21	8.2	6.0	64.2	3.6	10.5	8.3	169.3	12.1
60-①	21	21.0	1.4	3.2	4.2	35.4	10.2	13.6	10.2
61-①	21	10.9	1.2	10.9	2.2	17.8	2.2	37.4	4.9
62-①	21	9.0	1.1	1.8	1.0	13.2	6.2	10.8	6.6
63-①	21	19.2	1.7	8.8	3.8	38.3	6.1	31.5	0.9
64-①	21	11.5	2.5	11.7	4.9	12.5	2.1	60.1	0.02
65-①	21	27.7	2.9	-	0.2	10.2	4.9	61.7	-
66-①	21	34.7	8.4	7.1	3.4	10.9	10.9	107.9	1.3
67-①	21	16.4	13.1	22.8	4.7	10.6	4.9	104.4	5.4
69-②	21	20.0	9.1	14.4	9.8	30.1	22.3	59.8	12.3
70-①	21	9.1	1.9	5.3	1.5	11.9	2.1	26.8	0.8
71-①	21	33.4	17.2	11.5	10.9	31.5	25.0	107.0	1.7
73-①	21	12.4	2.8	7.8	3.8	16.9	6.8	30.1	9.5
74-①	21	12.3	7.2	5.0	2.0	17.7	3.5	57.1	0.7
75-①	21	10.8	4.9	4.8	1.6	18.0	8.1	16.2	2.8
76-①	21	18.9	7.8	33.4	6.4	18.3	17.7	111.2	4.0
77-①	21	17.3	4.5	12.5	4.8	22.9	13.4	50.8	0.3
78-①	21	8.2	0.9	2.7	1.3	12.0	2.7	13.2	0.02
79-①	21	10.7	0.8	13.2	2.6	20.4	7.9	31.4	1.8
80-①	21	10.8	2.2	2.8	0.9	10.8	5.0	6.1	5.7
82-①	21	48.1	9.9	10.0	4.3	61.2	17.4	50.6	12.8
83-①	21	35.5	2.6	10.3	8.6	18.4	9.2	30.1	0.05
84-①	21	7.6	1.5	15.1	9.5	9.3	19.0	24.3	-
85-①	21	2.4	0.8	3.2	0.5	2.1	3.0	11.6	3.8
87-①	21	11.3	2.8	4.9	2.0	17.5	11.1	10.8	2.9

-: 検出なし

位置コード: メッシュ番号-位置番号

位置 コード	測定年	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)
1-②	22	7.0	2.4	2.1	0.6	10.3	4.2	7.0	4.7
2-②	22	11.3	1.1	2.9	2.1	18.7	2.3	16.1	0.4
3-②	22	14.0	1.7	13	4.4	28.6	11.1	37.3	0.4
4-②	22	7.6	3.5	2.8	2.0	14.0	8.3	8.4	3.6
5-②	22	8.3	6.5	2.0	0.7	9.2	10.4	6.9	7.2
6-②	22	11.4	6.8	8.7	3.6	39.2	22.0	8.1	3.8
7-②	22	9.9	1.7	1.7	1.8	19.6	3.2	6.1	2.4
8-②	22	63.0	2.4	10.8	5.5	21.1	29.8	101.6	-
9-②	22	8.9	5.7	7.5	2.8	16.2	7.1	11.8	26.9
12-②	22	18.0	7.2	6.1	4.4	23.3	20.0	29.2	10.8
13-②	22	18.2	2.1	7.2	1.7	17.6	26.4	4.9	16.2
14-②	22	9.8	0.6	7.0	4.4	12.5	24.2	9.5	9.7
16-②	22	8.8	9.2	33.8	7.0	21.5	42.8	27.4	49.0
17-②	22	6.6	4.9	2.1	0.9	7.9	9.1	8.7	4.5
18-②	22	15.5	4.2	25.9	7.2	26.9	21.4	28.9	48.8
19-②	22	4.9	0.6	13.4	1.7	4.5	10.9	35.1	3.8
21-②	22	6.6	0.9	15.6	3.6	7.0	14.8	44.2	2.6
22-②	22	6.3	0.9	17.0	3.4	9.9	12.7	42.0	1.3
23-②	22	8.3	2.6	0.9	2.0	19.6	1.9	7.5	3.7
24-②	22	8.5	0.8	10.8	4.3	8.1	15.0	22.0	5.7
25-②	22	5.2	0.7	11.3	1.5	4.2	9.9	32.8	1.4
26-②	22	4.9	0.8	14.0	1.9	4.8	10.3	39.0	1.7
27-②	22	11.1	1.2	20.3	4.9	10.0	17.1	47.0	5.4
28-②	22	6.5	0.8	26.4	3.9	4.6	8.5	57.6	2.8
29-②	22	9.5	1.2	31.0	6.8	13.0	17.1	65.0	9.1
31-②	22	10.1	1.2	32.1	6.9	11.7	1.8	71.0	9.9
32-②	22	9.9	1.2	29.4	7.1	11.8	16.3	68.9	7.5
33-②	22	9.3	1.3	13.8	3.9	12.3	14.8	35.4	5.2
35-②	22	10.6	1.2	32.4	7.3	11.0	14.9	81.2	6.7
38-②	22	67.0	5.2	5.3	9.4	74.3	10.0	53.0	5.3
40-②	22	17.7	4.3	37.6	21.7	19.4	24.3	173.0	0.6
41-②	22	12.5	5.6	5.2	2.7	17.3	26.8	9.6	0.4
42-②	22	24.0	8.4	10.5	8.0	29.5	10.5	43.3	17.8
43-②	22	12.0	2.6	10.7	6.5	17.3	4.3	52.4	-
44-②	22	19.7	1.6	11.2	4.6	21.5	11.5	36.7	5.3
45-②	22	21.4	1.6	7.1	2.7	36.2	3.9	28.1	0.5
46-②	22	18.7	2.3	8.9	14.0	24.8	21.6	47.3	38.9
47-②	22	15.0	6.6	11.0	6.5	18.5	15.7	20.3	10.1
48-②	22	17.2	3.8	4.7	4.9	25.2	7.0	49.6	8.0
49-②	22	9.5	1.3	14.7	4.0	13.0	14.1	32.9	3.6
51-②	22	18.2	1.7	8.9	8.6	31.4	14.8	50.4	8.3
52-②	22	9.6	5.6	15.4	3.7	11.5	11.4	14.0	6.7
53-②	22	11.2	1.1	4.3	1.7	14.8	3.2	13.1	1.1
54-②	22	9.8	3.8	6.9	2.9	17.0	16.8	47.3	16.8
56-②	22	8.5	5.6	6.0	2.8	8.4	11.5	29.3	1.4
57-②	22	24.1	2.3	11.7	3.4	18.9	9.6	60.4	2.8
58-②	22	32.9	2.3	11.6	5.7	36.7	18.5	44.8	6.2
60-②	22	19.2	1.8	15.1	3.0	29.3	5.8	41.1	1.0
61-②	22	13.7	3.5	7.8	4.2	14.2	3.6	48.6	0.5
62-②	22	9.3	1.7	47.7	3.2	14.1	6.6	117.8	0.1
63-②	22	14.9	1.0	3.3	1.8	26.1	4.1	11.7	0.1
64-②	22	10.1	3.8	7.5	2.2	9.5	8.0	31.5	1.5
65-②	22	9.2	0.6	9.2	3.1	13.6	6.5	28.4	4.8
67-②	22	51.3	3.6	9.3	9.3	72.8	8.6	54.6	0.1
68-②	22	54.8	2.1	7.9	5.9	81.6	25.4	29.2	1.8
70-②	22	40.5	3.2	0.3	0.3	12.1	2.5	77.5	-
71-②	22	54.8	3.4	2.2	3.2	14.6	4.3	87.2	-
73-②	22	17.8	0.9	9.0	4.0	19.9	8.2	38.0	0.2
74-②	22	13.5	0.4	5.6	2.6	29.4	2.1	15.4	-
75-②	22	73.2	3.1	0.7	0.7	22.7	8.4	107.1	1.7
76-②	22	29.9	1.2	4.9	3.2	45.2	16.8	11.8	1.5
77-②	22	21.8	2.6	10.7	7.8	30.4	9.8	57.7	1.2
78-②	22	16.3	10.6	42.4	5.9	21.8	14.3	112.3	2.3
79-②	22	26.1	11.9	19.4	6.0	24.5	15.8	18.8	6.1
80-②	22	26.7	2.7	4.0	2.1	16.2	11.4	31.5	0.1
81-②	22	60.0	5.8	41.1	10.1	125.0	26.5	94.4	1.0
83-②	22	19.9	1.7	9.3	2.5	27.2	22.8	18.4	2.1
85-②	22	10.1	0.6	12.6	4.7	13.5	9.0	39.8	7.5
87-②	22	8.9	0.3	0.1	0.1	4.3	1.3	136.4	7.0



## I : 炭酸塩硬度

Ca (HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>やMg (HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>により構成される地下水である。主として不圧地下水はこの部分に位置し、循環性の供給型地下水の特徴を有している。被圧地下水もこの地点にあるが、もっと広範囲に散り、徐々にIIに移行する傾向がある。

## II : 炭酸アルカリ度

NaCO<sub>3</sub>やKCO<sub>3</sub>からなり、停滞性の水質であることを示す。停滞性の被圧地下水はこの位置に集まる傾向がある。

## III : 非炭酸塩硬度

汚染されてない通常の地下水には見られないが、窒素肥料による影響を受ける場合、このタイプに位置されることがある。

## IV : 非炭酸アルカリ度

塩化物や硫酸塩が主体であり、海水の混入や化石塩水の混入した地下水であると考えてよい。

図2 キーダイヤグラムの領域区分

では平成18年度と22年度の55井が同一井戸であった。位置番号③（以下位置③）は、平成19年度の調査のみである。硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の濃度が上昇した調査井戸は、位置④は24井で約52%，位置①は38井で約58%，位置②は20井で約36%，下降した調査井戸は、位置④は14井で約30%，位置①は20井で約31%，位置②は28井で約51%，変化が認められなかった調査井戸は、位置④は8井で約17%，位置①は7井で約11%，位置②は7井で約13%であった。

濃度比較が可能な同一井戸166井のうち濃度が上昇した井戸が82井、下降した井戸が62井で、濃度が上昇した井戸のほうが若干多い結果となった。

## 3・3 キーダイヤグラム

水質測定結果をもとに、キーダイヤグラムを作成し、窒素肥料等による人為的影響が汚染要因一つと想定できる調査井戸の推定を行った<sup>2)3)</sup>。平成19年度から22年度の水質測定結果を表3に、キーダイヤグラムの領域区分を図2に示した。

表4 定期モニタリング調査井戸における硝酸性窒素および亜硝酸性窒素濃度の経年推移

単位 (mg/L)

メッシュ	位置番号	平成19年度 (概況調査)	平成19年度 (汚染井戸周辺 地区調査)	平成20年度 (前期)	平成20年度 (後期)	平成21年度 (前期)	平成21年度 (後期)	平成22年度 (前期)	平成22年度 (後期)
16	③	<u>11</u>	9.4	8.1	7.0	6.3	5.4	7.5	2.8

メッシュ	位置番号	平成18年度 (概況調査)	平成18年度 (汚染井戸周辺 地区調査)	平成19年度 (前期)	平成19年度 (後期)	平成20年度 (前期)	平成20年度 (後期)	平成21年度 (前期)	平成21年度 (後期)	平成22年度 (前期)	平成22年度 (後期)
16	②	<u>14</u>	8.0	7.3	6.0	<u>17</u>	10	<u>15</u>	<u>14</u>	<u>11</u>	3.1

メッシュ	位置番号	平成18年度 (概況調査)	H18年度 (汚染井戸周辺 地区調査)	平成19年度 (前期)	平成19年度 (後期)	平成20年度 (前期)	平成20年度 (後期)	平成21年度 (前期)	平成21年度 (後期)	平成22年度 (前期)	平成22年度 (後期)
18	②	<u>13</u>	<u>19</u>	7.9	<u>36</u>	4.3	5.5	3.7	<u>32</u>	<u>11</u>	3.3

メッシュ	位置番号	平成17年度 (概況調査)	平成17年度 (汚染井戸周辺 地区調査)	平成18年度 (前期)	平成18年度 (後期)	平成19年度 (前期)	平成19年度 (後期)	平成20年度 (前期)	平成20年度 (後期)	平成21年度 (前期)	平成21年度 (後期)	平成22年度 (前期)
49	①	<u>24</u>	8.5	3.2	6.4	7.3	6.3	測定不能	3.8	4.4	5.1	調査終了

メッシュ	位置番号	平成14年度 (概況調査)	平成14年度 (汚染井戸周辺 地区調査)	平成15年度 (前期)	平成15年度 (後期)	平成16年度 (前期)	平成16年度 (後期)	平成17年度 (前期)	平成17年度 (後期)	平成18年度 (前期)	平成18年度 (後期)	平成19年度 (前期)	平成19年度 (後期)
23	③	9.2	9.8	<u>11</u>	<u>12</u>	9.8	<u>10</u>	9.2	<u>12</u>	8.9	8.2	7.3	7.5

平成20年度 (前期)	平成20年度 (後期)	平成21年度 (前期)	平成21年度 (後期)	平成22年度 (前期)	平成22年度 (後期)
7.0	7.5	7.2	4.9	5.2	2.0

注) 二重下線は環境基準値超過値 (10mg/L)





水質測定結果をもとに、硝酸イオンが検出した調査井戸について作成した年度別のキーダイヤグラムと領域区分Ⅲの非炭酸塩硬度にあたるメッシュを図3に示した。

図3より、硝酸イオンを検出した調査井戸のうち領域区分Ⅲの調査井戸は、位置③の平成19年度では、50井中16井、位置④の平成20年度では、58井中10井、位置①の平成21年度では58井中20井、位置②の平成22年度では、64井中22井であった。特にメッシュ16は位置①②③④、メッシュ56は位置①②④と領域区分Ⅲの井戸が多かった。汚染した地下水を含めて通常の地下水に亜硝酸性窒素はほとんど含まれていないが<sup>1)</sup>、平成21年度の硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素検出井戸59井のうちメッシュ19は亜硝酸性窒素の検出のみであったため含まれていない。

### 3・4 定期モニタリング調査結果

汚染が明らかになり継続監視されている定期モニタリング調査井戸における硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素濃度の経年推移を表4に示す。

調査井戸のうち、メッシュ16位置③は平成19年度、メッシュ49位置①は平成17年度の概況調査で環境基準値を超過したが、以降の超過はなかった。なお、メッシュ49位置①は、検出値が環境基準値の75%以下を3年間継続したため平成21年度で調査終了となった。また、メッシュ16位置②は調査回数10回中5回、メッシュ18位置②は調査回数10回中5回、メッシュ23位置③は調査回数18回中4回環境基準値を超過した。このことから、今後も継続監視の必要がある。

## 4 まとめ

(1) 概況調査結果より、本県の調査井戸における硝酸

性窒素及び亜硝酸性窒素の経年変化は、検出率がわずかに増加傾向にあり、その平均値はわずかに減少傾向にあった。なお、超過率及び検出率は、平成21年度の検出率以外で全国調査と比較して低かった。

- (2) 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の同一井戸での測定結果を比較したところ166井のうち濃度が上昇した井戸が82井で、下降した井戸が62井であった。
- (3) キーダイヤグラムによる水質解析の結果、領域区分Ⅲに属し、汚染要因が窒素肥料等による人為的影響が汚染要因の1つと推定される調査井戸が、メッシュ16は位置①②③④、メッシュ56は位置①②④と多かった。
- (4) 定期モニタリング調査結果では、調査井戸5井のうち、1井は調査終了となったが、その他の4井とも継続的に検出がみられることから、今後も継続監視の必要がある。

## 文 献

- 1) 日本地下水学会編：地下水・土壤汚染の基礎から応用-汚染物質の動態と調査・対策技術-，理工図書（2006）
- 2) 財団法人日本水道学会：平成11年度厚生省委託費による水道における硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素対策の手引き（平成12年3月）
- 3) 公害研究対策センター：硝酸性窒素による地下水汚染対策の手引（2002）
- 4) 環境省，地下水質測定結果，<http://www.env.go.jp/water/chikasui/index.html>，（2006-2010）2011年5月10日

〔資 料〕

## 石川県におけるフォールアウト調査（平成22年度）

石川県保健環境センター 環境科学部 浜道 啓太・藤井 明洋・浅田 尚久  
中村 能則・柿本 均

## 〔和文要旨〕

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、降水中の全ベータ放射能調査や、ゲルマニウム半導体検出器による降下物、土壌、農畜産物等の環境試料中の核種分析を実施した。また、福島第一原子力発電所事故をうけて、3月18日以降、定時降下物及び陸水の核種分析を毎日実施した。その結果、今年度の降水試料では、146検体中、6検体で全ベータ放射能が検出された。セシウム-137の年間降下量は、 $0.42 \text{ MBq/km}^2$ であり、2011年3月の月間降下物において福島第一原子力発電所事故の影響と見られるセシウム-137やセシウム-134、ヨウ素-131が検出された。定時降下物においてもヨウ素-131が検出された。空間放射線量率は、例年と同程度であった。

キーワード：フォールアウト、環境放射能

## 1 はじめに

フォールアウト調査は、昭和29年のビキニ環礁における核爆発実験を契機として、関係行政機関における放射性降下物の調査として開始されたものであるが、その後、チェルノブイリ原発事故などもあり、継続的な環境放射能調査の必要性から、全都道府県にて「環境放射能水準調査」として実施しているものである。

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22年度の文部科学省委託調査の結果を述べる。

## 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（100L）、土壌（0～5 cm、5～20cm）、農畜産物（精米、牛乳）、海産生物（ワカメ、サザエ、フクラギ）、空間放射線量率である（調

査地点については、結果の表を参照）。また、福島第一原子力発電所の事故をうけ、3月18日より定時（午前9時）採取の降下物、陸水（2L）を毎日採取し、核種分析を行った。

## 2・2 測定方法

定時降水は全ベータ放射能を測定し、降下物、陸水、土壌、農畜産物及び海産生物は核種分析を行った。空間線量率はモニタリングポストによる連続測定を行った。

## （1）全ベータ放射能測定

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、ベータ線自動測定装置JDC-3201（アロカ製）により行った。校正線源としては、当センター所有の科研製八酸化三ウラン（ $\text{U}_3\text{O}_8$ 、500dps）を使用した。

## （2）核種分析

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ー」（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

---

Survey Data of Fall-out in Ishikawa Prefecture, April 2010 to March 2011. by HAMAMICHI Keita, FUJII Akihiro, ASADA Naohisa, NAKAMURA Yoshinori and KAKIMOTO Hitoshi (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Fall-out, Environmental radioactivity

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* <sup>1</sup> (mm)	検出数/ 測定数	放射能濃度 (Bq/L)	月間降水量 (MBq/km <sup>2</sup> )
平成 22 年 4 月	157.5	1 / 15	N.D.～3.9	N.D.～15
5 月	139.5	0 / 12	N.D.	N.D.
6 月	226.5	0 / 9	N.D.	N.D.
7 月	218.5	0 / 7	N.D.	N.D.
8 月	90.0	0 / 7	N.D.	N.D.
9 月	285.5	0 / 10	N.D.	N.D.
10 月	166.0	0 / 10	N.D.	N.D.
11 月	306.0	1 / 15	N.D.～1.7	N.D.～38
12 月	313.5	0 / 17	N.D.	N.D.
平成 23 年 1 月	246.5	0 / 18	N.D.	N.D.
2 月	57.5	1 / 12	N.D.～5.3	N.D.～13
3 月* <sup>2</sup>	64.0	3 / 14	N.D.～2.5	N.D.～41
年間値	2,271.0	6 / 146	N.D.～5.3	N.D.～41
平成 19～21 年度の測定結果		7 / 394	N.D.～7.7	N.D.～100

N.D.：検出されず（値が計数誤差の 3 倍を下回る場合）

\* 1：降水量は、降雪による降水量を含んでいない。

\* 2：3 月は 18 日採取分まで調査

表 2 降下物試料中の放射能測定結果（月間降下物）

採取場所：金沢市太陽が丘

採取期間 年月日～年月日	降水量* <sup>1</sup> (mm)	核種別放射能降下量 (MBq/km <sup>2</sup> )		
		Cs-137	Cs-134	その他の人工 放射性核種
H22. 3.31 ～ H22. 4.30	157.5	0.050	N.D.	なし
H22. 4.30 ～ H22. 5.31	139.5	N.D.	N.D.	なし
H22. 5.31 ～ H22. 6.30	226.5	N.D.	N.D.	なし
H22. 6.30 ～ H22. 7.30	221.5	N.D.	N.D.	なし
H22. 7.30 ～ H22. 8.31	87.0	N.D.	N.D.	なし
H22. 8.31 ～ H22. 9.30	285.5	N.D.	N.D.	なし
H22. 9.30 ～ H22.11. 1	192.5	N.D.	N.D.	なし
H22.11. 1 ～ H22.11.30	289.0	N.D.	N.D.	なし
H22.11.30 ～ H22.12.28	302.5	0.086	N.D.	なし
H22.12.28 ～ H23. 1.31	246.0	0.072	N.D.	なし
H23. 1.31 ～ H23. 2.28	57.5	N.D.	N.D.	なし
H23. 2.28 ～ H23. 3.31	110.5	0.21	0.21	7.5 (I-131)
年間値	2,315.5	0.42	0.21	

N.D.：検出されず（値が計数誤差の 3 倍を下回る場合）

\* 1：降水量は、降雪による降水量を含んでいない。

より行った。

### （3）モニタリングポストによる空間線量率測定

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

### 3・1 降水の全ベータ放射能

表 1 に定時降水中の全ベータ放射能測定結果を示す。採取期間中の降水量（平成 22 年 4 月 1 日から平成 23 年 3 月 18 日まで）は 2,271.0mm であった。採取試料数は 146 検体であり、全ベータ放射能が検出されたものは、そのうち 6 検体であった。6 検体いずれにおいても、過去の測定範囲を超えるものはなかった。

### 3・2 核種分析

#### （1）降下物

表 2 に降下物試料の放射能測定結果を示す。1 ヶ月毎の降下量は、セシウム-137 が N.D.～0.21MBq/km<sup>2</sup> であり、年間降下量は 0.42 MBq/km<sup>2</sup> であった。この値は例年と同レベルである。また、3 月の降下物から、今回初めてセシウム-134 やヨウ素-131 が検出された。なお、3 月の降下物のセシウム-137 (0.21MBq/km<sup>2</sup>) は同時に検出されたセシウム-134 の濃度とほぼ等しいことから、福島第一原子力発電所事故の影響によるものと考えられる。

表 3 に 3 月 18 日以降、毎日、降下物を定時採取し核種分析を行った結果を示す。3 月 26 日から 3 月 27 日にヨウ素-131 が検出され、その降下量は 6.0 MBq/km<sup>2</sup> であった。

#### （2）核種分析試料（降下物以外）

表 4 に環境試料中の放射能測定結果を示す。セシウム-137 が土壌で 23Bq/kg 乾土（0～5 cm）、23Bq/kg 乾土（5～20 cm）、フクラギで 0.11Bq/kg 生と検出された。いずれも例年と同レベルの濃度であった。その他の試料については検出下限値未満であった。

表 5 に 3 月 18 日から 3 月 31 日まで陸水を毎日採取し、核種分析を行った結果



表3 降下物試料中の放射能測定結果（定時降下物）

採取場所：金沢市太陽が丘

採取期間 年月日～年月日	降水量 (mm)	核種別放射能降下量 (MBq/km <sup>2</sup> )			
		I-131	Cs-137	Cs-134	その他の人工 放射性核種
H23. 3.18 ～ H23. 3.19	0.0	N.D.	N.D.	N.D.	なし
H23. 3.19 ～ H23. 3.20	0.0	N.D.	N.D.	N.D.	なし
H23. 3.20 ～ H23. 3.21	23.0	N.D.	N.D.	N.D.	なし
H23. 3.21 ～ H23. 3.22	0.0	N.D.	N.D.	N.D.	なし
H23. 3.22 ～ H23. 3.23	6.0	N.D.	N.D.	N.D.	なし
H23. 3.23 ～ H23. 3.24	0.0	N.D.	N.D.	N.D.	なし
H23. 3.24 ～ H23. 3.25	3.0	N.D.	N.D.	N.D.	なし
H23. 3.25 ～ H23. 3.26	10.0	N.D.	N.D.	N.D.	なし
H23. 3.26 ～ H23. 3.27	1.0	6.0	N.D.	N.D.	なし
H23. 3.27 ～ H23. 3.28	0.0	N.D.	N.D.	N.D.	なし
H23. 3.28 ～ H23. 3.29	0.0	N.D.	N.D.	N.D.	なし
H23. 3.29 ～ H23. 3.30	2.5	N.D.	N.D.	N.D.	なし
H23. 3.30 ～ H23. 3.31	1.0	N.D.	N.D.	N.D.	なし

N.D.：検出されず（値が計数誤差の3倍を下回る場合）

を示す。すべての陸水試料において人工放射性核種は検出されなかった。

### （3）牛乳中のヨウ素-131

表6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は検出されなかった。

### 3・3 空間放射線量率

表7に空間放射線量率の測定結果を示す。モニタリングポストによる空間放射線量率は19～84nGy/hの範囲にあった。年平均値は47nGy/hであった。1月、2月の最低値がそれぞれ、21、19nGy/hであり、過去3年間の測定範囲（29～127nGy/h）の下限値を下回る値となった。これは、冬季に積雪が多かった

表4 環境試料中の放射能測定結果

試料名		採取場所	採取年月	<sup>137</sup> Cs		その他の人工放射性核種	単位
				測定結果	平成19～21年度の測定結果		
陸水	上水 (蛇口水)	金沢市太陽が丘	H22. 6	N.D.	N.D.	なし	mBq/L
土壌	0～5cm	金沢市末町	H22. 8	23	25～28	なし	Bq/kg乾土
				308	380～930	なし	MBq/km <sup>2</sup>
				23	20～26	なし	Bq/kg乾土
				2350	1,860～2,900	なし	MBq/km <sup>2</sup>
精米		河北郡津幡町潟端	H22.11	N.D.	N.D.	なし	Bq/kg精米
牛乳		羽咋郡宝達志水町坪山	H22. 8	N.D.	N.D.	なし	Bq/L
海産生物	ワカメ	加賀市橋立漁港	H22. 4	N.D.	N.D.	なし	Bq/kg生
	サザエ		H22. 7	N.D.	N.D.	なし	
	フクラギ		H22.10	0.11	0.10～0.15	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5 陸水中の放射能測定結果

						核種別放射能濃度（Bq/L）			
試 料 名		採取場所	採取年月日	検体数	I-131	Cs-137	Cs-134	その他の人工 放射性核種	
陸 水	上 水 (蛇口水)	金沢市太陽が丘	H22. 3.18～H22. 3.31	14	N.D.	N.D.	N.D.	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 6 牛乳中  $^{131}\text{I}$  濃度測定結果

試料名	採取場所	採取年月	検体数	$^{131}\text{I}$		単位
				測定結果	平成 19～21 年度の測定結果	
牛 乳	羽咋郡宝達志水町 坪山	H22. 8	1	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 7 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	測定結果 (nGy/h)			平均値 (nGy/h)
平成 22 年 4 月	46	～	66	49
5 月	46	～	59	48
6 月	46	～	70	49
7 月	46	～	77	49
8 月	47	～	66	49
9 月	47	～	64	49
10 月	44	～	65	49
11 月	47	～	77	50
12 月	33	～	84	51
平成 23 年 1 月	21	～	74	37
2 月	19	～	62	34
3 月	45	～	68	48
年間値	19	～	84	47
平成 19～21 年度の測定結果	29	～	127	49

ために、屋上のコンクリート壁面からの放射線が雪で遮蔽されたことが原因であると考えられる。

#### 4 まとめ

平成 22 年度の石川県におけるフォールアウト調査の結果は、全ベータ放射能及び空間放射線量率は従来と同程度にあり、環境試料中の核種分析の結果も、土壌及び海産生物（フクラギ）でセシウム-137 がわずかに検出されたのみであった。しかし、3 月の月間降下物からは、福島第一原子力発電所事故の影響と見られるセシウム-137 やセシウム-134、ヨウ素-131 が検出された。定時降下物においてもヨウ素-131 が検出された。

〔抄 録〕

## ヒトふん便からのノロウイルス検出法に関する検討

石川県保健環境センター健康・食品安全科学部

倉本 早苗・児玉 洋江  
大矢 英紀・尾西 一

キーワード：ノロウイルス，RT-PCR法，LAMP法，NASBA法

日本食品微生物学会雑誌，27（2），86-89，2010

石川県における迅速かつ効率的なノロウイルス検査体制の構築を目的に，通知法であるRT-PCR法と，LAMP法およびNASBA法との比較検討を行い，これら2法の有用性について調べた。

2004～2007年度に石川県で発生した食中毒15事例由来ふん便100検体，および集団または散发下痢症17事例由来のふん便34検体，計134検体を用いて，RT-PCR法，LAMP法およびNASBA法によるノロウイルス特異遺伝子の検出を行い，その結果を比較検討した。

供試した134検体の3種類の検査法によるノロウイルス特異遺伝子の検出結果は，RT-PCR法では118検体（88.1%）が，LAMP法では113検体（84.3%）が，NASBA法では100検体（74.6%）がそれぞれ陽性であった。

RT-PCR法と他2法の検査結果についてカイ二乗検定を行った結果，RT-PCR法とLAMP法については有意水準5%で有意差を認めなかったが，RT-PCR法とNASBA法については有意差（ $p<0.05$ ）を認めた。なお，RT-PCR法でノロウイルスGI型が検出された3事例の12検体については，すべての検体でNASBA法の結果が陰性となり，この結果をメーカーに提示した結果，後に試薬の改良がなされた。

結果の不一致がみられた検体についてreal-time PCR法により特異遺伝子の検出・定量を実施した結果，real-time PCR法で陰性となった1検体ならびに定量値が僅少（約 $10^4$ コピー/g）であった3検体以外は，いずれの方法でも検出可能なウイルス量があったと推定された。また，同一事例（同一遺伝子型）の中でも検出法により結果が異なる場合があり，これら結果の不一致の一因として，個々のふん便中の各検査法に対する反応阻害物質等の存在が示唆された。

今回検討した検査法（LAMP法，NASBA法）はどれも，感度・特異度ともに高く，また迅速性・簡便性は通知法より優れていることから，ノロウイルスの検索に非常に有用であると思われる。しかし，いずれの方法においても反応産物がシーケンス解析に応用できないなどの課題もあることから，より迅速な検査結果を必要とする場合にはLAMP法やNASBA法を用い，従事者ふん便や食品などウイルス量が僅少であることが推定される検体や，シーケンス解析が必要な場合などに通知法を用いるのが，効率的な検査体制であると考えられた。石川県では本調査結果を行政担当者に提言し，平成21年度からLAMP法を導入している。

---

**Key words** : Norovirus , Reverse Transcription Polymerase Chain Reaction (RT-PCR), Loop-Mediated Isothermal Amplification (LAMP), Nucleic Acid Sequence-Based Amplification (NASBA)