

石川県保健環境センター研究報告書

第 51 号

(平成25年度)

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



2 0 1 4

石川県保健環境センター

目 次

(報 文)

石川県におけるノイラミニターゼ阻害薬に耐性をもつインフルエンザウイルスの検出と解析	児玉 洋江ほか	… (1 - 6)
----------------------------------------------------	---------	-------------

石川県における光化学オキシダントの特性 (第2報)

— 高濃度時期 (4～6月) における光化学オキシダントの実態 —	野口 邦雅ほか	… (7 - 13)
-----------------------------------------	---------	--------------

(短 報)

石川県で分離された腸管出血性大腸菌 O157の <i>stx</i> サブタイプと臨床症状との関連について	北川恵美子ほか	… (14 - 16)
----------------------------------------------------------------	---------	-------------

蛍光検出器付 HPLC を用いた点眼剤中のタウリン, L-アスパラギン酸カリウムおよび ϵ -アミノカプロン酸の NBD-F 誘導体化による同時定量法について	金戸 恵子ほか	… (17 - 20)
---------------------------------------------------------------------------------------------------	---------	-------------

県内産農産物に使用される農薬の分析法の確立に関する研究 (第1報)	水口 竜人ほか	… (21 - 28)
-----------------------------------------	---------	-------------

LC-MS/MS による畜産中のテトラサイクリン系抗生物質分析法の妥当性評価について	砺波 和子ほか	… (29 - 33)
-----------------------------------------------------	---------	-------------

河北潟における難分解性有機物に関する実態調査 (第2報)	安田能生弘ほか	… (34 - 38)
------------------------------------	---------	-------------

(資 料)

石川県におけるインフルエンザの流行状況 — 2013/2014シーズン —	児玉 洋江ほか	… (39 - 44)
------------------------------------------------	---------	-------------

石川県で検出されたノロウイルスの遺伝子型 — 2013/2014シーズン —	成相 絵里ほか	… (45 - 48)
-------------------------------------------------	---------	-------------

石川県における微小粒子状物質 (PM2.5) の成分測定結果について (平成24～25年度)	宮田 朋子ほか	… (49 - 56)
---------------------------------------------------------	---------	-------------

石川県の地下水中における溶性ケイ酸濃度について	岡田真規子ほか	… (57 - 61)
-------------------------------	---------	-------------

石川県内の主要河川における未規制化学物質環境調査結果 — 平成16～25年度の未規制化学物質環境調査のまとめ —	寺口 敦ほか	… (62 - 67)
-------------------------------------------------------------------	--------	-------------

石川県におけるフォールアウト調査 (平成25年度)	東海林寛史ほか	… (68 - 71)
---------------------------------	---------	-------------

(抄 録)

植物を用いた汚染土壌の環境修復について	井上 和幸ほか	… (72)
---------------------------	---------	----------

Concentrations of ^{137}Cs and ^{40}K in wild mushrooms collected in a forest on Noto Peninsula, Japan	柿本 均ほか	… (73)
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------	----------

石川県保健環境センター研究報告書投稿規定		(74 - 75)
----------------------------	--	-----------

石川県保健環境センター研究報告書原稿執筆要領		(76 - 77)
------------------------------	--	-----------

〔報 文〕

石川県におけるノイラミニダーゼ阻害薬に耐性をもつ インフルエンザウイルスの検出と解析

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部 児玉 洋江・成相 絵里・崎川 曜子

〔和文要旨〕

2011/2012 シーズンから 2013/2014 シーズンにかけて石川県で分離されたインフルエンザウイルス 201株 (A(H1N1)pdm09 ウイルス 44株, AH3 亜型ウイルス79株, B 型ウイルス 78株) を対象に, 遺伝子解析による薬剤耐性マーカーの検索を行った。その結果, 2013/2014 シーズンに分離された A(H1N1)pdm09 ウイルス 2 株 (検出率 1.0%) が H275Y 耐性変異を有していた。この 2 株はいずれも NA 阻害薬投与後に採取された検体から分離された株であることから, 患者体内でのウイルス増殖過程において H275Y 耐性変異株が選択された可能性が考えられた。

キーワード：インフルエンザウイルス, ノイラミニダーゼ阻害薬

本稿は第62回日本ウイルス学会学術集会において発表した 平成26年11月11日 神奈川県横浜市

1 はじめに

インフルエンザの治療に用いられる抗インフルエンザ薬には, A 型インフルエンザウイルスの M2 蛋白質を標的とする M2 阻害薬 (アマンタジン等) と A 型および B 型ウイルスのノイラミニダーゼ (以下, NA) 蛋白質を標的とする NA 阻害薬 (オセルタミビル等) の 2 種類に分類される。現在流行している A(H1N1)pdm09 のほとんどは, アマンタジンに耐性を示すことから, WHO は A(H1N1)pdm09 ウイルスの治療薬として NA 阻害薬を推奨しており¹⁾, 国内では NA 阻害薬が広く使用されている。

近年, 日本国内では NA 阻害薬耐性 A(H1N1)pdm09 ウイルスの検出率が, 増加傾向にある²⁾。2013/2014 (以下, 2013/14) シーズンには, 札幌市およびその周辺地域で, NA 阻害薬非投与例からオセルタミビルおよびペラミビルに対して耐性を示す A(H1N1)pdm09 ウイルスが多数検出され, この地域で耐性株が流行していた

ことが推測されている³⁾。さらに, AH3 亜型ウイルス, B 型ウイルスについても同様に, 耐性株の検出が報告されている^{4,5)}。

このような耐性ウイルスは, ウイルスの NA 蛋白質のアミノ酸変異 (置換) によって生ずるとされており⁶⁾, 耐性マーカーとして, アミノ酸番号に変異アミノ酸の略号を付加し表記することとなっている⁷⁾。オセルタミビルに耐性を示す A ソ連型や A(H1N1)pdm09 ウイルスは, H275Y 変異 (275番目のアミノ酸がヒスチジン (H) からチロシン (Y) に変異) を有することが知られている⁸⁾。

現在, 国内では各都道府県で分離されたインフルエンザウイルスの一部について, 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と地方衛生研究所が共同で抗インフルエンザ薬であるオセルタミビル, ザナミビル, ペラミビル, ラニナミビルに対する薬剤耐性株サーベイランスを実施している⁸⁾。

今回我々は 2011/2012 (以下, 2011/12) シーズンか

Detection and analysis of Neuraminidase inhibitors-resistant influenza viruses isolated in Ishikawa Prefecture. by KODAMA Hiroe, NARIAI Eri, SAKIKAWA Yoko (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Influenza virus, neuraminidase inhibitors

ら2013/14シーズンにかけて石川県で分離された全てのインフルエンザウイルスを対象に、NA 阻害薬耐性マーカーを検索し耐性変異株を検出したので報告する。

2 材料と方法

2・1 供試材料

2011年9月～2014年8月に感染症発生動向調査事業における病原体定点を受診したインフルエンザ患者200人から採取された201検体（咽頭ぬぐい液，鼻汁）から，MDCK 細胞により分離された A(H1N1)pdm09 ウイルス44株，AH3 亜型ウイルス79株，B 型ウイルス78株（山形系統54株，ビクトリア系統24株），計201株を材料とした。

2・2 方法

（1）患者の臨床像および投薬状況

医療機関により記入された検査票から，患者年齢および発症日，検体採取時の病日，症状，薬剤投与歴，ワクチン接種歴を収集した。

（2）NA 遺伝子解析

インフルエンザ診断マニュアル（第3版）⁹⁾（以下，診断マニュアル）に従い，分離株のNA 遺伝子領域について塩基配列を解析し，耐性マーカーの検索を行った。さらに，耐性マーカーが検出された場合は分離培養前の元の検体についても直接，同様に耐性マーカーの検索を実施した。なお，解析方法は既報¹⁰⁾に従った。今回検索を行った耐性マーカーは，WHO 抗インフルエンザ薬耐性株サーベイランスウェブサイト (http://www.who.int/influenza/gisrs_laboratory/antiviral_susceptibility/en) に基づき，A(H1N1)pdm09 ウイルスについては H275Y，D199N，I223R，N295S，AH3 亜型ウイルスについては E119V，R292K，R294S，B 型ウイルスについては R150K，D197E，D197N，I221T，N294S，G407S である。

（3）薬剤感受性試験

NA 遺伝子解析により検出された耐性変異株について，NA 阻害薬であるオセルタミビル，ペラミビル，ザナミビル，ラニナミビルに対する感受性試験を実施した。試

験は NA-Star Influenza Neuraminidase Inhibitor Resistance Detection Kit (Applied Biosystems) を用いた化学発光法により行い，ウイルスの NA 活性を50%阻害する薬剤濃度 (IC₅₀) を測定した。各薬剤に対する解析株の感受性の判定は，WHO の基準¹¹⁾に従った。すなわち解析株の IC₅₀ 値が，International Society for Influenza and other Respiratory Virus Diseases（以下，ISIRV）感受性参照株の IC₅₀ 値と比較して，A 型で10倍，B 型で5倍以内を示す株は感受性株，A 型で10から100倍，B 型で5から50倍を示す株は感受性低下株，A 型で100倍，B 型で50倍以上を示す株を耐性株とした。なお，この試験は，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において実施された。

（4）HA 遺伝子の解析

検出した耐性変異株について，他の耐性変異株等と遺伝学的に比較することを目的に，県内で分離した感受性株と併せて HA 遺伝子を解析した。系統樹解析には，2013/14シーズンに札幌市で分離された耐性変異株³⁾および，それと同一由来と考えられる三重県¹²⁾ならびに山形県¹³⁾で分離された耐性変異株に加え，これらの地域で分離された感受性株と併せて実施した。なお，詳細な解析方法は既報¹⁰⁾に従い，解析に用いたクレードの名称，代表株の選定などは，WHO の報告^{14,15)}に準拠した。解析に用いた株の塩基配列情報は，The Global Initiative on Sharing All Influenza Data (<http://platform.gisaid.org>) から入手した。

3 結 果

3・1 NA 遺伝子の解析

NA 遺伝子の解析による耐性変異株の検出結果を，分離されたシーズン毎に表1に示した。201株のインフルエンザウイルスについて NA 遺伝子を解析した結果，耐性変異が認められたのは A(H1N1)pdm09 ウイルス2株（検出率1.0%）のみであり，この他の199株については，今回検索を行った耐性マーカーは認められなかった。

このうち1株（A/ISHIKAWA/38/2014）は H275Y 耐性変異を有しており，もう1株（A/ISHIKAWA/52/

表1 耐性変異株の検出状況

		A (H1N1)pdm09 ウイルス	AH3亜型 ウイルス	B 型ウイルス		計
				山形系統	ビクトリア系統	
2011/12シーズン	検索株数	—	32	4	14	50
	耐性変異株数(%)	—	0	0	0	0
2012/13シーズン	検索株数	—	34	24	5	63
	耐性変異株数(%)	—	0	0	0	0
2013/14シーズン	検索株数	44	13	26	5	88
	耐性変異株数(%)	2(4.5%)	0	0	0	2(2.3%)
計	分離株数	44	79	54	24	201
	耐性変異株数(%)	2(4.5%)	0	0	0	2(1.0%)

2014) は、オセルタミビル耐性株 (H275Y) と感受性株 (H275) の混合配列を有していた。

これら 2 株が分離された元の検体 (鼻汁) について、NA 遺伝子の解析を実施した結果、いずれも各々の分離株における解析結果と同一であった。

なお、今回解析した A(H1N1)pdm09 44 株は、いずれも、NA 遺伝子に V241I,N369K のアミノ酸変異を有していた。

3・2 耐性変異株と NA 阻害薬投薬状況

検体採取時の NA 阻害薬投薬状況を分離ウイルス別に表 2 に示した。NA 阻害薬投与前に検体が採取されたのは 197 検体 (98.0%)、投与後が 3 検体 (1.5%)、投薬状況不明が 1 検体 (0.5%) であり、同一人より投薬の前後に検体が採取された症例が 1 例あった。耐性変異株 2 株は、いずれも NA 阻害薬投与後採取の検体から分離された株であった。

表 2 分離ウイルス別検体採取時の NA 阻害薬投薬状況

	A(H1N1)pdm09ウイルス	AH3亜型ウイルス	B 型ウイルス	計
投薬前	42	78	77	197
投薬後	2 ^{*1}	1	—	3 ^{*2}
不明	—	—	1	1
計	44	79	78	201

* 1 H275Y 耐性変異株であった

* 2 投薬された薬剤はいずれもオセルタミビルであり、投薬後 2～5 日目に検体が採取されていた

このうち、H275Y 耐性変異株 A/ISHIKAWA/38/2014 は、オセルタミビル投与後 5 日目に採取された 2 歳児の検体から分離された株である。本患者は 2014 年 1 月 23 日に発熱 (40.0℃) し、翌 24 日に医療機関を受診した。インフルエンザ迅速診断キットにて A 型陽性となり、検体が採取された。同日にオセルタミビルが処方され、服用するも症状の改善が認められないことから、28 日に同一医療機関を再度受診したものであり、この時に採取された検体から A/ISHIKAWA/38/2014 が分離された。なお、投薬前 (24 日) に採取された検体からも A(H1N1)pdm09 ウイルス (A/ISHIKAWA/25/2014) が分離されたが、分離株およびこの検体について NA 遺伝子解析を実施した結果、いずれから H275Y 耐性変異株はみられていない。A/ISHIKAWA/38/2014 のアミノ酸配列を A/ISHIKAWA/25/2014 と比較した結果、変異は H275Y 以外にみられなかった。

また、もう一つの耐性変異株 A/ISHIKAWA/52/2014 は、オセルタミビル投与後 3 日目の 1 歳児の検体から分離された株である。本患者は 2 月 12 日に発熱 (39.8℃) し、翌 13 日に医療機関を受診した。インフルエンザ迅速診断キットにて A 型陽性となり、オセルタミビ

ルが処方された。同日より服用を開始するも症状が改善しないことから、16 日に同一医療機関を再度受診したものであり、この時に採取された検体から A/ISHIKAWA/52/2014 が分離された。

なお、いずれの患者もインフルエンザワクチンの接種歴はなかった。

3・3 NA 阻害薬に対する感受性試験

耐性変異が認められた A(H1N1)pdm09 ウイルス 2 株の NA 阻害薬に対する感受性試験の結果を表 3 に示した。感受性参照株である A/PERTH/265/2009 のオセルタミビル、ペラミビル、ザナミビル、ラニナミビルに対する IC₅₀ はそれぞれ、0.11nM, 0.09nM, 0.09nM, 0.06nM であった。一方、A/ISHIKAWA/38/2014 の IC₅₀ 値は、それぞれ 424.11nM, 24.96nM, 0.22nM, 0.51 nM であり、オセルタミビルおよびペラミビルの IC₅₀ 値はいずれも感受性参照株の 100 倍以上であり、耐性を示した。また、A/ISHIKAWA/52/2014 の IC₅₀ 値は、それぞれ 3.21nM, 1.11nM, 0.15nM, 0.32nM であり、オセルタミビルは感受性参照株の 29 倍、ペラミビルは 12 倍であり、感受性が低下していた。なお、いずれの株もザナミビルおよびラニナミビルに対しては感受性を保持していた。

表 3 NA 阻害薬に対する感受性試験結果 (IC₅₀ 値)

	単位 (nM)			
感受性を解析した 薬 剤	オセルタミビル	ペラミビル	ザナミビル	ラニナミビル
A/ISHIKAWA/38/2014	424.11 (3860)	24.96 (277)	0.22 (2.44)	0.51 (8.50)
A/ISHIKAWA/52/2014	3.21 (29.2)	1.11 (12.3)	0.15 (1.67)	0.32 (5.33)
A/PERTH/265/2009 (ISIRV 感受性参照株)	0.11	0.09	0.09	0.06

() は ISIRV 感受性参照株に対する比率を表す

3・4 HA 遺伝子解析

県内で分離された耐性変異株 2 株および感受性株 2 株ならびに札幌市、三重県、山形県で分離された A(H1N1)pdm09 ウイルスは、いずれも D97N, S185T のアミノ酸変異を持つクレード 6 に分類された (図 1)。このうち、県内で分離された耐性変異株および感受性株はいずれも、札幌市、三重県、山形県で分離された感受性株と同一のクレードに属しており、K283E アミノ酸変異を有していた。一方、札幌市、三重県、山形県で検出された H275Y 耐性変異株は、いずれも県内分離株とは異なるクレードに属し、K283D のアミノ酸変異を有していた。

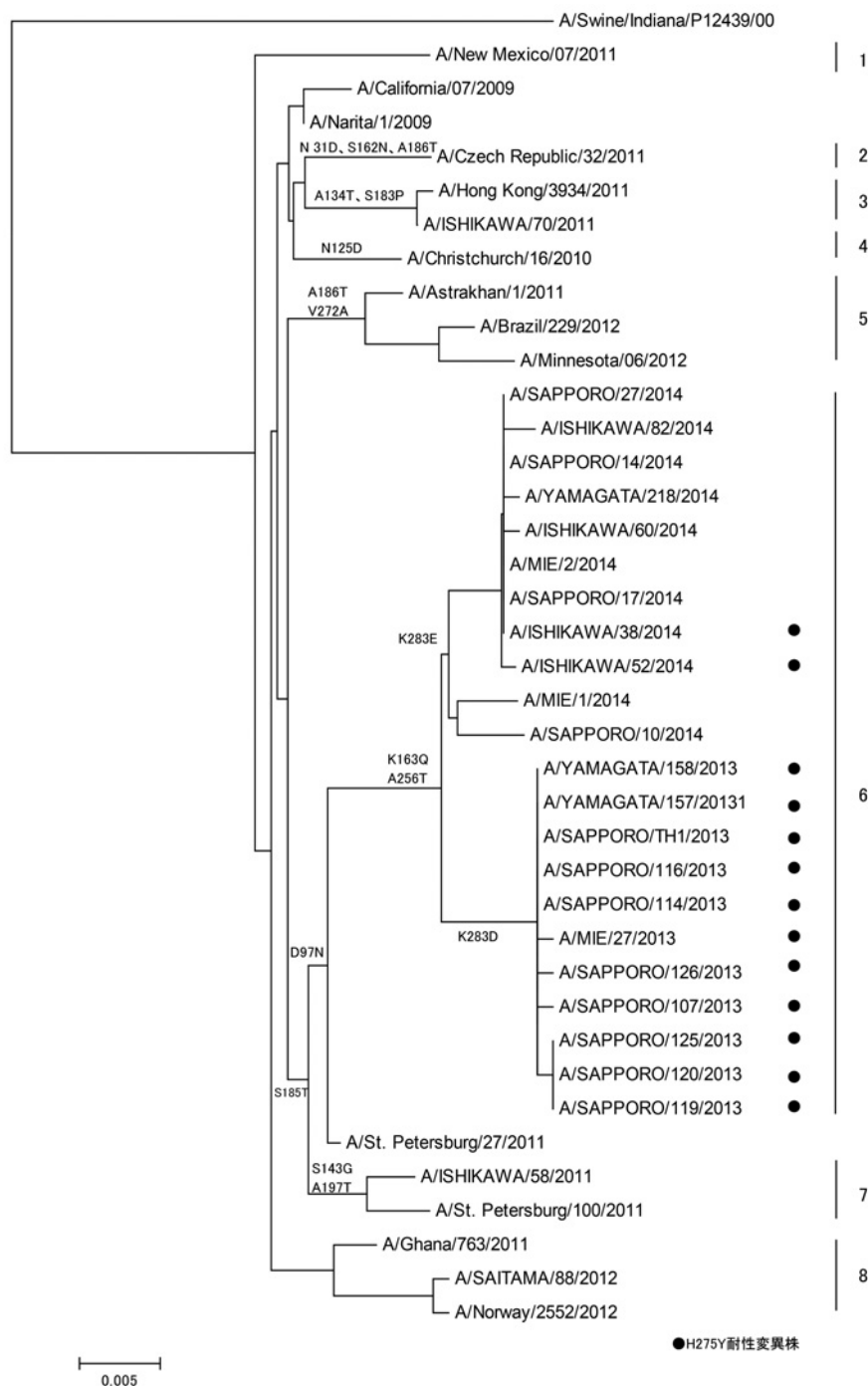


図1 HA 遺伝子解析

4 考 察

2011/12シーズンから2013/14シーズンにかけて石川県で分離された全てのインフルエンザウイルスの耐性変異について解析を行った結果、2013/14シーズンに分離された A(H1N1)pdm09ウイルス 2 株 (2 人) に H275Y 耐性変異がみられ、これらはいずれも NA 阻害薬投与後に採取された検体からの分離株であった。このうちの 1 株については、NA 阻害薬投与前の検体から分離した

A(H1N1)pdm09 ウイルスでは耐性変異がみられなかった。また、この 2 株の H275Y 耐性変異株について HA 遺伝子の解析を行った結果、いずれも札幌市およびその周辺地域で検出された H275Y 耐性変異株とは異なるクレードに属したことから、石川県で分離された 2 株は、投薬により患者体内でのウイルス増殖の過程で H275Y 耐性変異株が選択された結果、検出された可能性が考えられた。

一般に、H275Y 変異をもつオセルタミビル耐性ウイルスは、野生株の感受性ウイルスに比べてウイルスの安定性・適応性が低いと考えられている。しかし、2008/09 シーズンに急速に広がったオセルタミビル耐性のソ連型 A(H1N1) ウイルスは、ウイルスの NA および HA 蛋白のアミノ酸変異により、ウイルスの安定性や適応性が保持されたため、野生株である感受性ウイルスを凌駕する結果になったと考えられている^{16,17)}。一方、A(H1N1)pdm09ウイルスは、NA 蛋白の V241I, N369K 変異が H275Y 耐性変異を有するウイルスの安定化に寄与することが報告されており¹⁸⁾、2013/14 シーズンに札幌市およびその周辺地域で検出された H275Y 耐性変異を有する株は、これらを有していたため、変異ウイルスが安定化した可能性が示唆されている³⁾。県内で分離された

A(H1N1)pdm09ウイルス44株はいずれも、同様に V241I, N369K 変異を有しており、H275Y 耐性変異株が出現した場合、同様に地域流行する可能性もある。また、2014 年 4 月には、日本で初めて H275Y および I223R の二重耐性変異をもち、オセルタミビル、ペラミビルに加え、ザナミビルおよびラニナミビルに対しても感受性が低下した A(H1N1)pdm09 ウイルスが報告されており¹⁹⁾、今後も耐性株の地域流行について注意深くその動向を監視する必要があると考えられた。

5 ま と め

2011/12シーズンから2013/14シーズンにかけて石川県で分離された全てのインフルエンザウイルスを対象に、耐性変異について検討を行った結果、H275Y 耐性変異を有する A(H1N1)pdm09ウイルスが2株検出された。これらは、いずれも投薬により患者体内で H275Y 耐性変異株が選択され、検出されたと推測された。

稿を終えるにあたり、薬剤感受性試験の実施ならびに貴重なご助言を頂きました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の高下恵美先生、並びに検体採取にご協力頂きました医療機関の先生方に深謝申し上げます。

文 献

- 1) WHO guidelines for pharmacological management of pandemic (H1N1) 2009 influenza and other influenza viruses, http://www.who.int/csr/resources/publications/swineflu/h1n1_use_antivirals_20090820/en/index.html
- 2) Emi Takashita, Seichiro Fujisaki, Noriko Kishida, Hong Xu, Masaki Imai, Masato Tashiro, Takato Odagiri, The Influenza Virus Surveillance Group of Japan, Characterization of neuraminidase inhibitor-resistant influenza A (H1N1) pdm09 viruses isolated in four seasons during pandemic and post-pandemic periods in Japan, *Influenza Other Respir Viruses*, **7(6)**, 1390-1399 (2013)
- 3) 高下恵美, 江島美穂, 伊東玲子, 三浦舞, 小田切孝人, 田代真人, 大西麻実, 川西稔展, 西村秀一: 2013/14 シーズンに札幌市で検出された抗インフルエンザ薬耐性 A(H1N1)pdm09, ウイルス, <http://www.nih.go.jp/niid/ja/flu-m/flutoppage/593-idsc/iasr-news/4232-pr4081.html>, 平成26年8月31日
- 4) 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第1室 WHO インフルエンザ協力センター他: 2011/12シーズンのインフルエンザ分離株の解析, 病原微生物検出情報, **33**, 288-294 (2012)
- 5) Seichiro Fujisaki, Emi Takashita, Masaru Yokoyama, Tae Taniwaki, Hong Xu, Noriko Kishida, Hironori Tashiro, Masaki Imai, Takato Odagiri: A single E105K mutation far from the active site of influenza B virus neuraminidase contributes to reduced susceptibility to multiple neuraminidase-inhibitor drugs, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **453**, 51-56 (2012)
- 6) Marie-Anne Rameix-Welti, Vincent Enouf, Frdrique Cuvelier, Patricia Jeannin, Sylvie van der Werf: Enzymatic properties of the neuraminidase of seasonal H1N1 influenza viruses provide insights for the emergence of natural resistance to oseltamivir, <http://www.plospathogens.org/article/info%3Adoi%2F10.1371%2Fjournal.ppat.1000103>, 平成26年8月31日
- 7) Johan den Dunnen, Stylianos Antonarakis: Nomenclature for the description of human sequence variations, *Hum Genet*, **109**, 121-124 (2001)
- 8) 厚生労働省健康局結核感染症課長: インフルエンザに係るサーベイランスについて, 平成23年3月31日
- 9) 国立感染症研究所: インフルエンザ診断マニュアル (第3版) (2014)
- 10) 児玉洋江, 成相絵里, 橋本喜代一: 石川県におけるインフルエンザの流行状況-2012/2013シーズン-, 石川県保健環境センター研究報告書, **50**, 45-50 (2013)
- 11) WHO: Laboratory methodologies for testing the antiviral susceptibility of influenza viruses, http://www.who.int/influenza/gisrs_laboratory/antiviral_susceptibility/en, 平成26年8月31日
- 12) 矢野拓弥, 前田千恵, 赤地重宏, 山寺基子, 松野由香里, 永井佑樹, 小林章人, 楠原一, 小林隆司, 福田美和, 中川由美子, 高橋裕明, 奈良谷性子, 山内昭則, 天野秀臣, 西中隆道, 太田茂治, 坂井温子, 落合仁, 庵原俊昭: 家族内感染が疑われたオセルタミビル投与前の小児患者から分離された抗インフルエンザ薬耐性 A(H1N1)pdm09ウイルス—三重県, <http://www.nih.go.jp/niid/ja/flu-m/flutoppage/593-idsc/iasr-news/4313-pr4084.html>
- 13) 高下恵美, 江島美穂, 伊東玲子, 三浦舞, 藤崎誠一郎, 中村和哉, 岸田典子, 徐紅, 土井輝子, 佐藤彩, 菅原裕美, 小田切孝人, 田代真人, 横山新吉, 青木洋子, 矢作一枝, 的場洋平, 水田克巳, 池田辰也; 山形県で検出された抗インフルエンザ薬耐性 A(H1N1)pdm09ウイルス, <http://www.nih.go.jp/niid/Ja/flutoppage/593-idsc/iasr-news/4348-pr4091.html>, 平成26年8月31日
- 14) WHO influenza centre London: Report prepared for the WHO annual consultation on the composition of influenza vaccine for the Northern Hemisphere, <http://www.nimr.mrc.ac.uk/>

- documents/ about/ interim-report-feb-2012. pdf, 平成26年8月31日
- 15) Ian G. Barr, et, al: WHO recommendations for the viruses used in the 2013-2014 Northern Hemisphere influenza vaccine: Epidemiology, antigenic and genetic characteristics of influenza A (H1N1) pdm09, A (H3N2) and B influenza viruses collected from October 2012 to January 2013, *Vaccine*, **32**, 4713-4725 (2014)
 - 16) Jesse D. Bloom, Lizhi lan Gong, David Baltimore: Permissive Secondary Mutations Enable the Evolution of Influenza Oseltamivir Resistance, *Science Public Access*, **328**, 1272-1275 (2010)
 - 17) Teridah Ernala Ginting, Kyoko Shinya, Yukihiro Kyan, Akiko Makino, NaomiMatsumoto, Satoko Kaneda Yoshihiro Kawaoka: Amino Acid Changes in Hemagglutinin Contribute to the Replication of Oseltamivir-Resistant H1N1 Influenza Virus, *Journal of Virology*, **86**, 121-127 (2012)
 - 18) A. C. Hurt, K. Hardie, N. J. Wilson, Y. M. Deng, M. Osbourn, S. K. Leang, R. T. C. Lee, P. Iannello, N. Gehrig, R. Shaw, P. Wark, N. Caldwell, R. C. Givney, L. Xue, S. Maurer-Stroh, D. E. Dwyer, B. Wang, D. W. Smith, A. Levy, R. Booy, R. Dixit, T. Merritt, A. Kelso, C. Dalton, D. Durrheim, I. G. Barr1; Characteristics of a Widespread Community Cluster of H275Y Oseltamivir - Resistant A(H1N1)pdm09 Influenza in Australia, *The Journal of Infection Disease*, **206**, 148-157 (2012)
 - 19) 高下恵美, 江島美穂, 藤崎誠一郎, 中村一哉, 白倉雅之, 菅原裕美, 佐藤彩, 小田切孝人, 伊藤琢生, 高尾信一, 島津幸枝, 谷澤由枝, 重本直樹: 日本国内で初めて検出された H275Y/I223R 二重耐性変異をもつノイラミニダーゼ阻害剤耐性インフルエンザ A(H1N1)pdm09 ウイルス, 病原微生物検出情報, **35**, 176-177 (2014)

〔報 文〕

石川県における光化学オキシダントの特性（第 2 報）

— 高濃度時期（4～6 月）における光化学オキシダントの実態 —

石川県保健環境センター 環境科学部 野口 邦雅・宮田 朋子・吉本 高志
堀 秀朗・柿澤 隆一

〔和文要旨〕

バックグラウンド地点（輪島市西二又）で高濃度期における光化学オキシダント（Ox）濃度を調査した結果、Ox の 1 時間値の推移は昼間に上昇し、夜間に下降する日内変動が顕著に見られた。また、輪島市西二又の昼間の Ox 濃度レベルは、国内の遠隔地である佐渡関岬及び隠岐とほぼ同レベルで推移し、標高の高い八方尾根より低いレベルであった。県内の大気監視測定局の昼間の Ox 濃度レベルは佐渡関岬とほぼ同様であり、夜間の Ox 濃度は昼間に比べて低下する傾向が見られた。輪島市西二又及び県内の大気監視測定局の Ox の日最高値は、佐渡関岬及び隠岐の Ox の最高値と相関が高かった。県内の大気監視測定局と佐渡関岬及び隠岐のポテンシャルオゾン（PO）日最高値の濃度レベルは概ね同等であった。

キーワード：光化学オキシダント，バックグラウンド地点，大気監視測定局，相関関係，日内変動

本稿は第55回大気環境学会年会において発表した 平成26年 9 月18日 愛媛県松山市

1 はじめに

当センターでは、平成 23 年度から 3 か年計画で、本県において光化学オキシダント（以下「Ox」という。）が高濃度となる要因及びその特性を解明するための調査を実施してきた。その内容は、県内の人為的影響の少ない地点（バックグラウンド地点）において Ox、窒素酸化物（以下「NOx」という。）及び植物由来の揮発性有機化合物濃度を測定し、これらの動向を比較・解析することである。

前報¹⁾では、平成 23～24 年度のバックグラウンド地点における調査結果と県内の大気監視測定局の測定値とを比較した結果、バックグラウンド地点である輪島市西二又及び大気監視測定局では、いずれも高濃度期に Ox 濃度の規則的な日内変動が認められ、その変動幅には地域

によって差が見られた¹⁾。また、Ox が高濃度となった日の大気塊について後方流跡線解析したところ、大気塊の起源は大陸、国内、日本海など様々であり、一定の傾向は認められなかった¹⁾。

本報では、バックグラウンド地点及び県内の大気監視測定局と国内の遠隔地について、高濃度期における Ox 濃度の推移を比較し、Ox の日最高値の各地点間の相関関係等を解析し、本県の高濃度期における Ox の特性を考察した。

2 調査・解析方法

2・1 調査地点

調査地点である県内のバックグラウンド地点及び Ox を測定している大気監視測定局の位置を図 1 に示す。また、比較の対象とした国内の遠隔地の位置を図 2 に示す。

Characteristics of Photochemical Oxidants in a high concentration season in Ishikawa Prefecture.
by NOGUCHI Kunimasa, MIYATA Tomoko, YOSHIMOTO Takashi, HORI Shuhroh and KAKIZAWA
Ryuichi (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and
Environmental Science)

Key words : Photochemical Oxidant, A background point without artifitical pollution, Air pollution observatory, Correlation, Diurnal variation

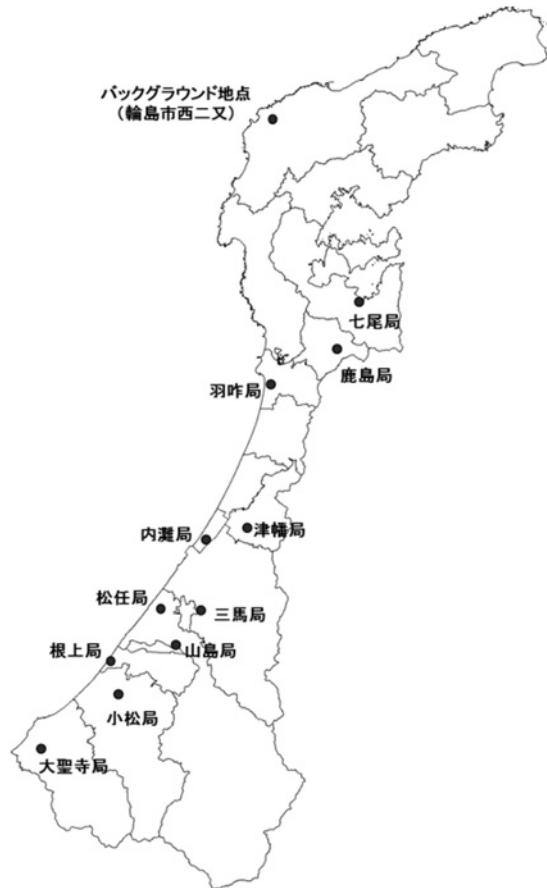


図1 バックグラウンド地点及び大気監視測定局

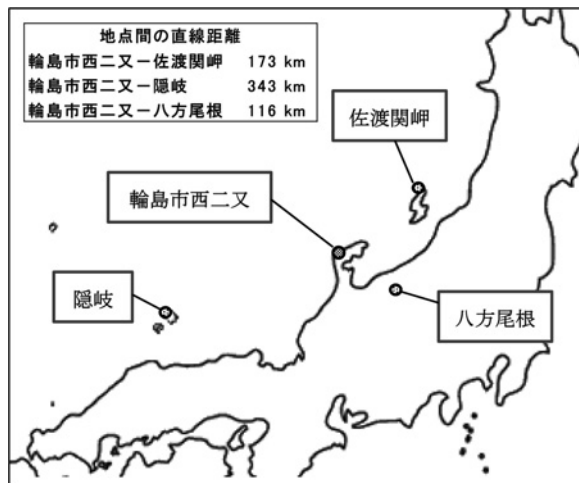


図2 国内の遠隔地（佐渡関岬、隠岐及び八方尾根）

（1）バックグラウンド地点

本調査では、バックグラウンド地点を輪島市西二又町地内に設定した。バックグラウンド地点の詳細は前報¹⁾のとおりである。

（2）大気監視測定局

大気監視測定局は七尾局、鹿島局、羽咋局、津幡局、内灘局、三馬局、松任局、山島局、根上局、小松局及び大聖寺局の合計11局である。

（3）国内の遠隔地

本報で比較の対象とした国内の遠隔地は、輪島市西二又を取り囲むように位置する国設酸性雨測定所²⁾の佐渡関岬、隠岐及び八方尾根の3地点である。これら3地点のデータは、モニタリングを実施している一般財団法人日本環境衛生センターアジア大気汚染研究センターから提供頂いた³⁾。

2・2 調査期間

調査期間は、バックグラウンド地点の高濃度期である次のとおりとした。

平成24年度：平成24年4月13日～6月30日

平成25年度：平成25年4月1日～6月30日

2・3 調査項目及び調査方法

調査項目は、Ox及びNOxであり、それぞれの自動測定機で得られた1時間値を解析の対象とした。

2・4 解析方法

バックグラウンド地点及び大気監視測定局と国内の遠隔地について、平成24年度の高濃度期におけるOxの1時間値の推移、Oxの日最高値の月平均値、ポテンシャルオゾン⁴⁾（以下「PO」という。）の日最高値の月平均値を比較した。なお、POはOx、二酸化窒素（以下「NO₂」という。）及びNOxの1時間値を用いて、 $PO = Ox + NO_2 - 0.1 \times NOx$ により算出した⁴⁾。Oxの日最高値については、各地点間の相関係数を算出して変動の類似性を解析した。

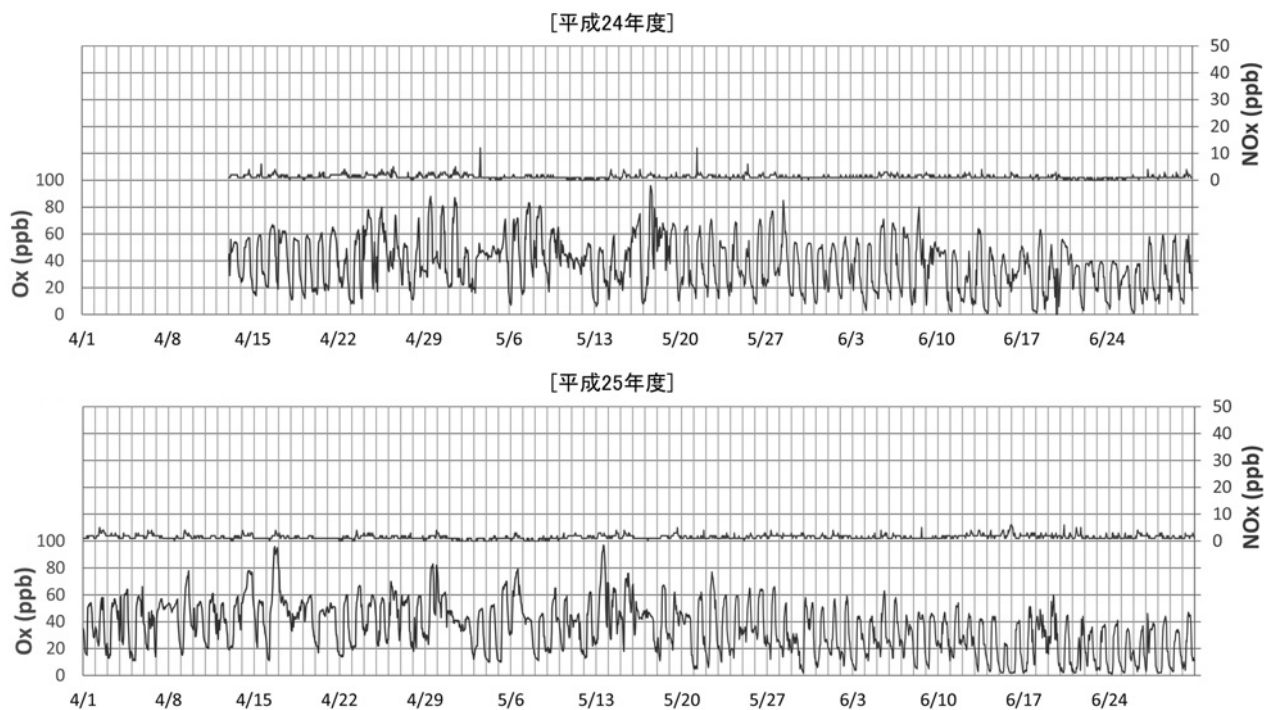
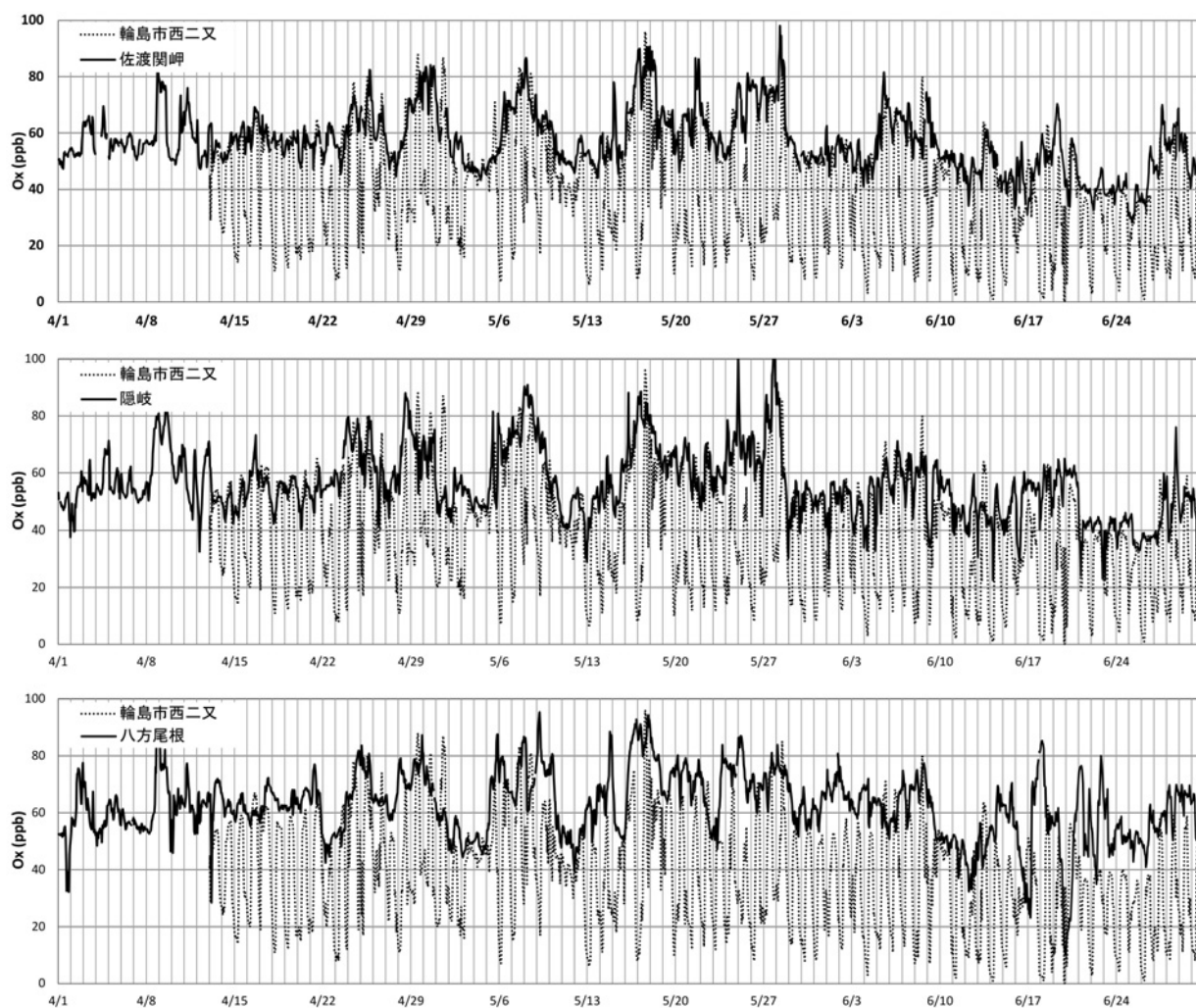
3 結果及び考察

3・1 バックグラウンド地点の調査結果

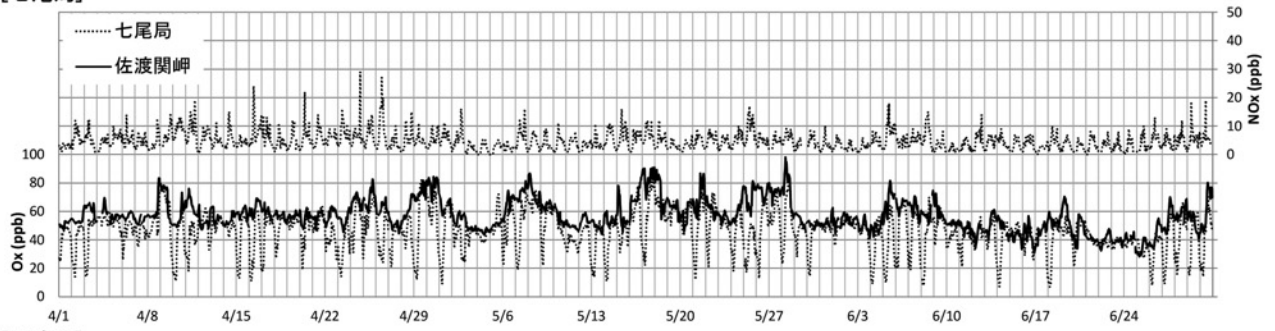
輪島市西二又の平成24、25年度の調査結果を図3に示す。Ox及びNOxの1時間値の濃度変動は、両年度とも同様の傾向であった。NOxは低レベルであり、人為的影響が少ないことを示している。前報¹⁾と同様にOx濃度は昼間に上昇し、夜間に下降する日内変動が顕著に見られた。

国内の遠隔地のOxについては、秋元は「Oxが日中に光化学生成により高くなり、夜間低くなるという都市大気で見られるような典型的な日変化が見られず、夜間も昼間の濃度がそのまま維持される。」と報告している⁵⁾。これは、NOx濃度が低いため、昼間にほとんど光化学生成がなく、夜間に一酸化窒素（以下「NO」という。）によるOxの消費がないことと、離島の海洋境界層内や山岳地帯などでは夜間に地表への沈着がほとんど加速されないことによるとされている⁵⁾。輪島市西二又で得られた結果は一般的な国内の遠隔地とは異なる傾向であった。

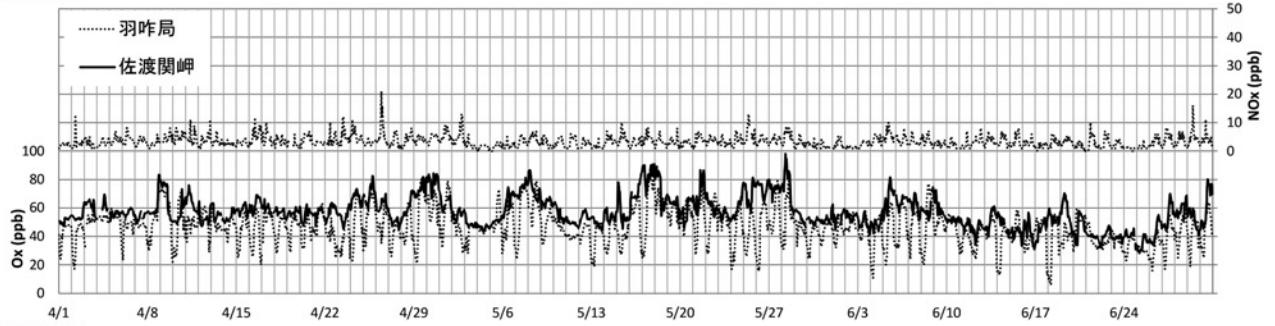
輪島市西二又においてOx濃度が夜間減少する原因としては、①輪島市西二又は谷間に位置することから、大

図3 高濃度期のバックグラウンド地点（輪島市西二又）における O_x と NO_x の濃度変動図4 輪島市西二又と国内の遠隔地（佐渡関岬，隠岐及び八方尾根）の O_x 濃度変動の比較

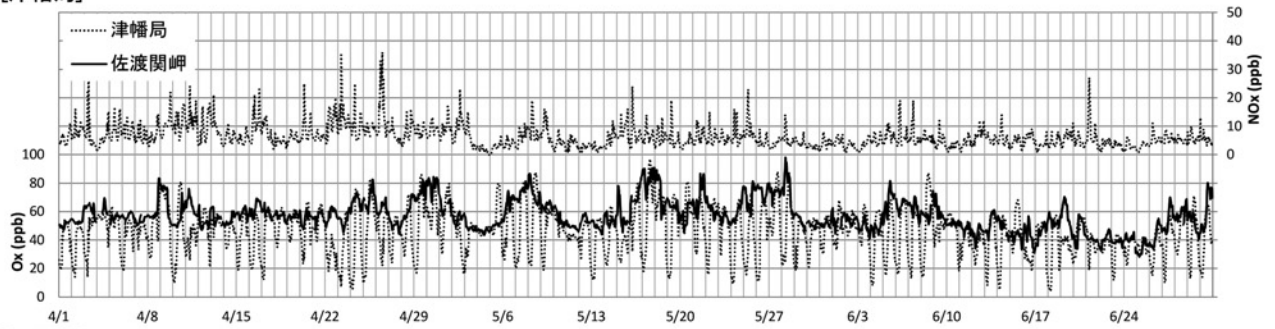
[七尾局]



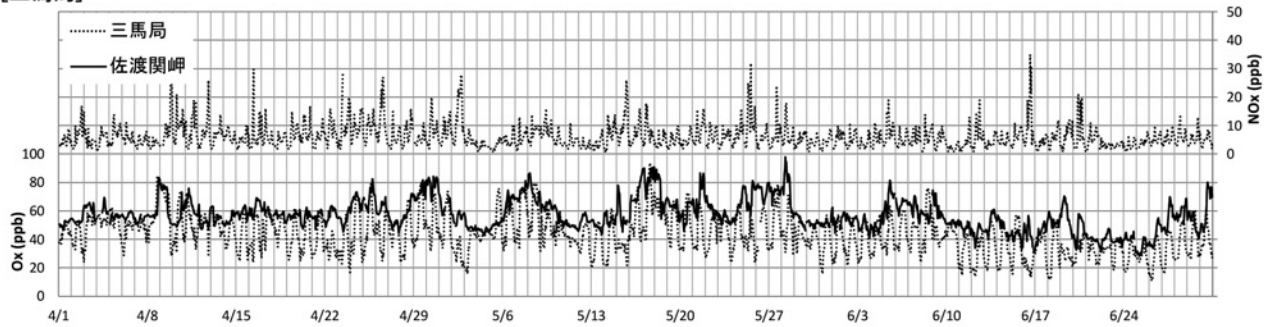
[羽咋局]



[津幡局]



[三馬局]



[小松局]

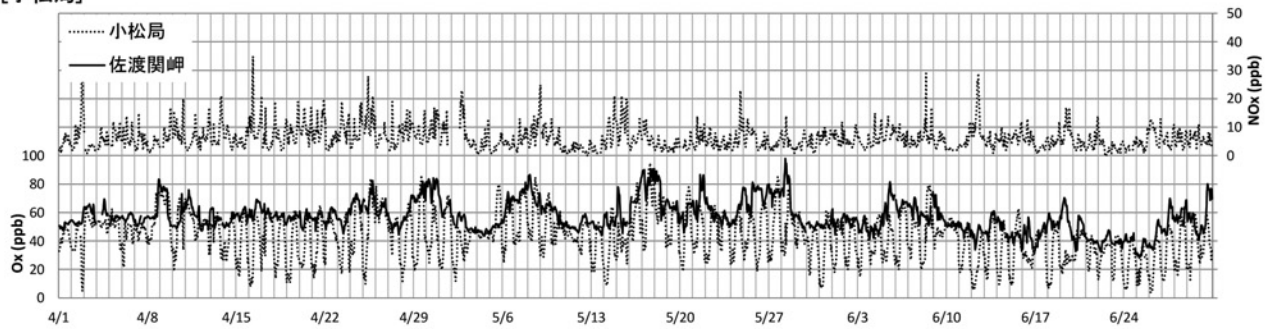


図5 佐渡関岬と県内の各大気監視測定局とのOx及びNOx濃度の比較

表 1 O_x の日最高値の各地点間の相関係数

	輪島市 西二又	七尾局	鹿島局	羽咋局	津幡局	内灘局	三馬局	松任局	山島局	根上局	小松局	大聖寺局
輪島市西二又	—	0.89	0.89	0.93	0.89	0.88	0.89	0.85	0.88	0.88	0.87	0.83
佐渡関岬	0.81	0.83	0.81	0.81	0.73	0.77	0.72	0.74	0.69	0.74	0.73	0.69
隠岐	0.72	0.71	0.71	0.74	0.72	0.73	0.70	0.74	0.70	0.72	0.74	0.72
八方尾根	0.57	0.60	0.65	0.64	0.65	0.65	0.68	0.68	0.66	0.63	0.67	0.63

気の状態が安定となる夜間に、大気が滞留しやすいこと、②植物への O_x の沈着・吸収や⁶⁾、植物由来の揮発性有機化合物（モノテルペン類等）と O_x の反応⁷⁾⁸⁾等が考えられた。なお、NO_x は低濃度であることから、NO と O_x の反応⁴⁾はほとんどないものと考えられた。

3・2 バックグラウンド地点と国内の遠隔地との比較

輪島市西二又と国内の遠隔地との O_x の濃度変動の違いを詳細に把握するため、これら地点間の O_x の 1 時間値の推移のグラフを重ね合わせて比較した（図 4）。輪島市西二又の昼間の O_x 濃度レベルは、佐渡関岬及び隠岐とほぼ同レベルで推移し、八方尾根と比べると低かった。O_x と標高には正の相関があることが報告されており⁹⁾、八方尾根は標高が 1,850m と高所に位置するため、O_x 濃度が高めに推移するものと考えられた。また、既報⁵⁾で述べられているように、佐渡関岬、隠岐及び八方尾根の O_x 濃度の日内変動はほとんど見られなかった。

輪島市西二又と佐渡関岬、隠岐及び八方尾根の O_x 濃度の日内変動が異なる原因としては、以下の 2 つが考えられる。すなわち、佐渡関岬及び隠岐は岬の標高の高い場所に、八方尾根は八方山の尾根中腹の斜面に位置し、輪島市西二又のように大気が滞留しやすい地形ではなことから、夜間の O_x 濃度の下降が現れにくいと考えられた。また、佐渡関岬、隠岐及び八方尾根は輪島市西二又のように植生豊かな森林には囲まれていないことから、植物由来の揮発性有機化合物と O_x の反応が輪島市西二又ほど活発ではないことも原因の一つと考えられた。

3・3 大気監視測定局と国内の遠隔地との比較

前述の輪島市西二又と同様に、大気監視測定局（代表 5 局：七尾局、羽咋局、津幡局、三馬局、小松局）と国内の遠隔地について O_x の 1 時間値の推移を比較した結果を図 5 に示す。代表 5 局の昼間の O_x 濃度は佐渡関岬とほぼ同レベルであり、夜間の O_x 濃度レベルに低下傾向が見られた。この傾向は輪島市西二又と同様であった。また、夜間における低下傾向は、七尾局及び羽咋局では津幡局、三馬局及び小松局と比較して日内変動が不規則であること、羽咋局及び三馬局では七尾局、津幡局及び小松局と比較して日内変動幅が若干小さいことなど、各

大気監視測定局で異なる傾向が見られた。なお、図 5 に示した以外の大気監視測定局においても同様の傾向が見られた。

山口ら¹⁰⁾は「大気の安定した状態では地表付近の O₃ 濃度は低く、上空で高いが、日中は対流により大気が混合されるため地表付近でも O₃ 濃度が上昇する。これが O_x の日内変動として観測される。」と報告しており、本県における大気監視測定局の O_x 濃度の日内変動は、この要因によるものと考えられた。また、各大気監視測定局で夜間における濃度低下傾向が異なる原因として、地域における土地利用の状況や事業活動等に違いがあるためと考えられた。

3・4 O_x 日最高値の各地点間の相関関係

前述の 3・2 及び 3・3 の結果より、O_x の日最高値を用いることにより、各地点間の違いを比較できるものと考えた。そこで、輪島市西二又、佐渡関岬、隠岐及び八方尾根と県内大気監視測定局の O_x の日最高値の相関係数を算出した結果を表 1 に示す。輪島市西二又と大気監視測定局の相関係数は 0.8～0.9 と非常に相関が高かった。佐渡関岬と大気監視測定局とは 0.7～0.8、隠岐と大気監視測定局とは 0.7 程度であり、本県からの距離が遠い地点ほど相関が低くなる傾向があるが、いずれも相関係数は 0.7 以上あり、相関は高いと考えられた。一方、八方尾根と大気監視測定局とは 0.5～0.6 であったが、八方尾根は標高が高いことから佐渡関岬や隠岐と比較すると濃度差も大きくなり、相関係数が低くなるものと思われた。

3・5 O_x 及び PO の日最高値の濃度レベルの比較

O_x の日最高値の各地点の濃度レベルを比較するため、O_x の日最高値の月平均値を図 6 に示す。前述のとおり、八方尾根は標高が高いことから、いずれの月においても O_x 濃度は他の地点よりも高かった。更に、大気監視測定局は佐渡関岬及び隠岐より低かった。これは、大気監視測定局では NO と O_x の反応による影響がある⁴⁾ものと考えられた。

そこで、NO の影響を補正した PO を用いて、PO の日最高値の各地点の濃度レベルを比較したところ、図 7

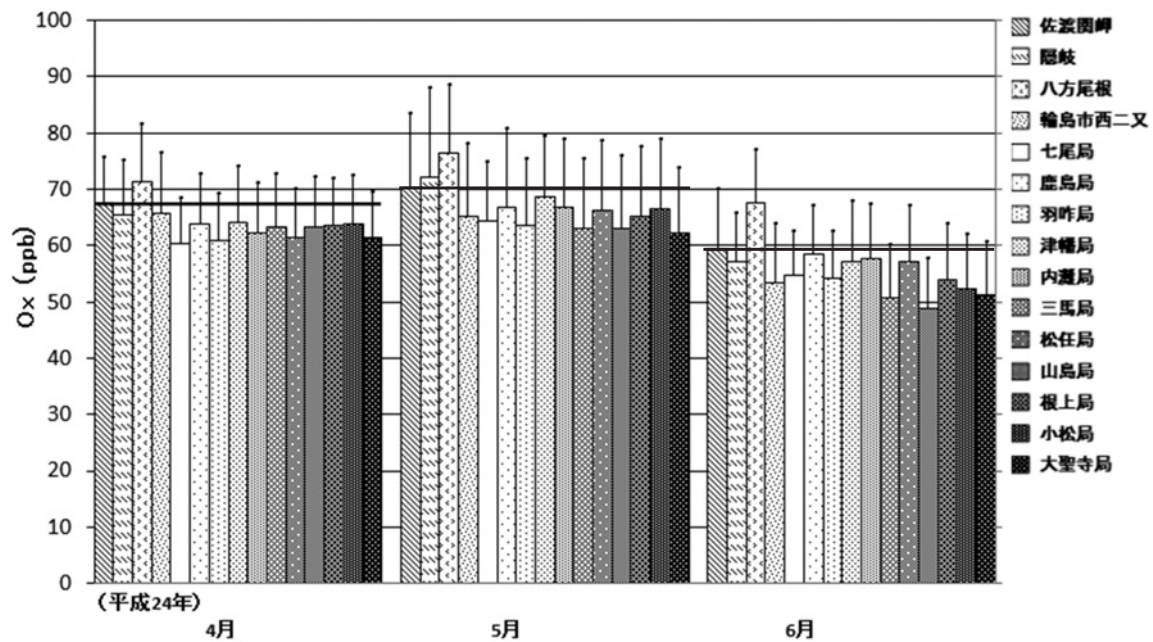


図6 O_x の日最高値の月平均値の比較
(棒グラフの上に伸びるラインは標準偏差を示す。)

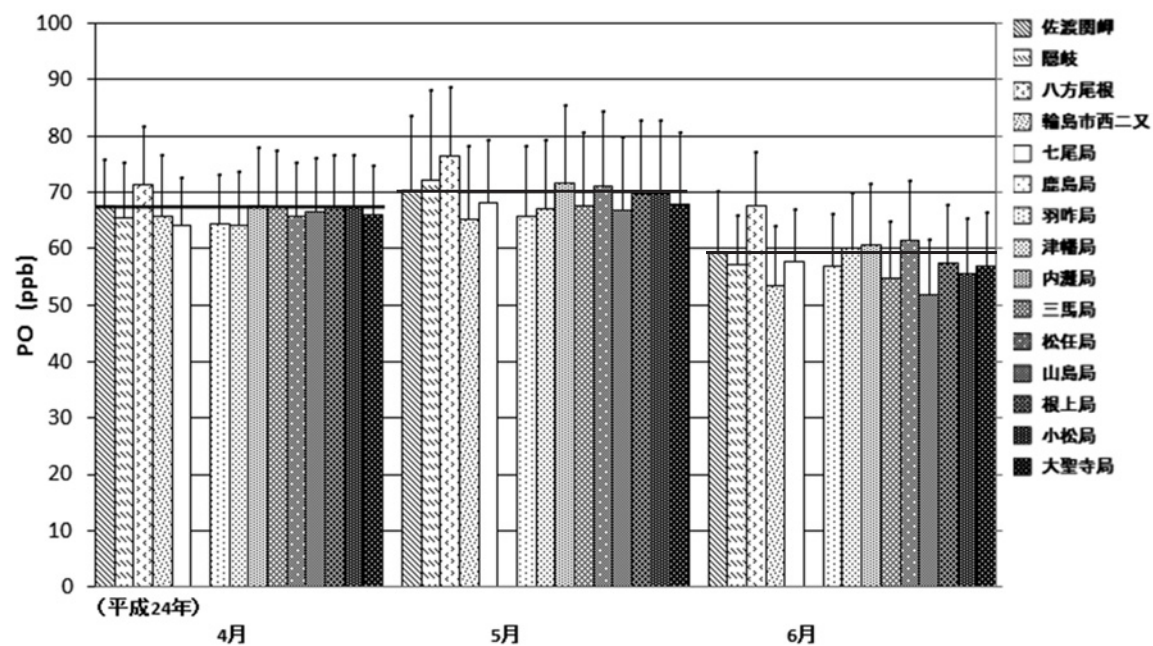


図7 PO の日最高値の月平均値の比較
(棒グラフの上に伸びるラインは標準偏差を示す。)

に示すように大気監視測定局と佐渡関岬及び隠岐は、概ね同等の濃度レベルであった。このことから、本県の4～6月においては、昼間のO_x濃度レベルは、佐渡関岬～隠岐の日本海沿岸のバックグラウンドレベルの影響を大きく受けていると推測された。

4 ま と め

(1) 輪島市西二又のO_xの1時間値の推移は昼間に上昇し、夜間に下降する日内変動が顕著に見られた。この

原因は、①輪島市西二又は谷間に位置することから、大気の状態が安定となる夜間に、大気が滞留しやすいこと、②植物へのO_xの沈着・吸収や、植物由来の揮発性有機化合物とO_xの反応等が考えられた。

(2) 輪島市西二又の昼間のO_x濃度レベルは、佐渡関岬及び隠岐とほぼ同レベルで推移し、八方尾根より低いレベルで推移していた。

(3) 県内の大気監視測定局の昼間のO_x濃度レベルは佐渡関岬とほぼ同様であり、夜間には濃度が低下する傾

向が見られた。また、各大気監視測定局においては、夜間における濃度の低下の程度に異なる傾向が見られ、地域間の土地利用の状況や事業活動等の違いを反映しているためと考えられた。

- (4) 輪島市西二又及び県内の大気監視測定局では O_x の日最高値について、佐渡関岬及び隠岐との相関が高かった。
- (5) 県内の大気監視測定局と佐渡関岬及び隠岐の PO の日最高値の濃度レベルは概ね同等であった。このことから、本県の 4～6 月においては、昼間の O_x 濃度レベルは、佐渡関岬～隠岐の日本海沿岸のバックグラウンドレベルの影響を大きく受けていると推測された。

文 献

- 1) 野口邦雅, 宮田朋子, 吉本高志, 堀 秀朗, 柿澤隆一: 石川県における光化学オキシダントの特性 (第 1 報) —バックグラウンド地点と大気監視測定局の O_x 濃度の比較—, 石川県保健環境センター研究報告書, **50**, 1-8 (2013)
- 2) 環境省: 越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング計画, 平成 14 年 3 月 (平成 26 年 3 月改定)
- 3) 一般財団法人日本環境衛生センターアジア大気汚染研究センター: ACAP ホームページ, <http://www.acap.asia/acapjp>, 2014 年 6 月
- 4) ITANO Yasuyuki., BANDOW Hiroshi., TAKE-NAKA Norimichi., SAITOH Yoshiyuki., ASAYAMA Atsushi., FUKUYAMA Joji.: Impact of NO_x reduction on long-term ozone trends in an urban atmosphere, *Science of the Total Environment*, **379**, 46-55 (2007)
- 5) 秋元 肇: 東アジアオゾン汚染の日本への影響, 資源環境対策, 39(11), 90-96 (2003)
- 6) 恵花孝昭, 立野英嗣, 武口 裕, 和泉千尋, 佐々木泰子: 札幌市におけるオゾンの挙動について—ポテンシャルオゾンとして—, 札幌市研究年報, **39**, 59-62 (2012)
- 7) 独立行政法人国立環境研究所: 研究者に聞く, 地球儀 (VOC と地球環境—大気中揮発有機化合物の実態解明を目指して—), **40**, 4-9 (2011)
- 8) Yokouchi Y., Ambe Y.: Aerosols formed from the chemical reaction of monoterpenes and ozone, *Atmospheric Environment*, **19**, 1271-1276 (1985)
- 9) 恵花孝昭, 野口 泉, 立野英嗣, 矢野公一: 北海道・東北・新潟県の地域におけるオゾンの特性について, 札幌市研究年報, **35**, 60-65 (2008)
- 10) 山口高志, 野口 泉: 道内の対流圏オゾンの時空間的調査結果, 北海道環境科学研究センター, **2**, 29-34 (2012)

〔短 報〕

石川県で分離された腸管出血性大腸菌 O157 の *stx* サブタイプと臨床症状との関連について

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・加 藤 真 美・川 上 慶 子

〔和文要旨〕

2007～2013年度に石川県で分離された由来の異なる 116 株の EHEC O157 を用いて *stx*（志賀毒素産生遺伝子）サブタイプ型別を実施した結果、*stx1* のサブタイプは全て *stx1a* であり、*stx2* のサブタイプは *stx2a*, *stx2a+stx2c*, *stx2c* の 3 パターンに型別された。*stx1a* 保有の有無と血便発症との関連性を解析した結果、有意差は認められなかった。重症化に関与するとされている *stx2* サブタイプ毎に集計し、統計学的に解析したところ、*stx2a* 保有株（*stx2a*, *stx2a+stx2c*）は *stx2c* のみ保有株に比べ有意に血便発症が見られた。また、*stx2c* のみで溶血性尿毒症症候群を発症した事例はなかったことから、*stx2a* は *stx2c* に比べ重症化に関与しており、*stx2c* のみ保有している場合は重症化しにくいことが示唆された。

キーワード： *stx* サブタイプ、血便、溶血性尿毒症症候群

本稿は第108回日本食品衛生学会学術講演会において発表した 平成26年12月5日 石川県金沢市

1 はじめに

腸管出血性大腸菌（Enterohemorrhagic *Escherichia coli*：以下 EHEC）感染症は無症状から腹痛，下痢，出血性大腸炎（血便）さらには溶血性尿毒症症候群（Hemolytic Uremic Syndrome：以下 HUS）などの合併症によって死に至るものまで様々な臨床症状を呈する¹⁾。国内の EHEC 感染症の中で最も多く分離される血清型は O157 であり、次いで O26，O111 が続く²⁾。EHEC の主要な病原因子は志賀毒素（Shiga toxin：以下 Stx）であり、Stx は Stx1 と Stx2 の 2 種類に大別される。さらに、志賀毒素産生遺伝子（*stx* 遺伝子）は、サブタイプとして *stx1* には *stx1a*, *stx1c*, *stx1d* が、*stx2* には *stx2a*, *stx2b*, *stx2c*, *stx2d*, *stx2e*, *stx2f*, *stx2g* が存在する³⁾。疫学的に臨床症状と *stx* サブタイプとの関連が示唆されており、*stx2a* 保有株は重症化する傾向が高いことが報告されている⁴⁾。今回、著者らは、石川県で分離された EHEC O157 について、*stx* サブタイプと重症化（血便，HUS）との関連性を解析したので報告する。

2 材料と方法

2・1 供試菌株

使用した菌株は、2007～2013年度に石川県で分離された EHEC O157：H7（または H-）（以下 EHEC O157）116 株である。なお、これらの菌株は、1 事例につき 1 株（初発生者株）、さらに事例間において MLVA 型（17 遺伝子座）が同一の場合は発生時期が早いものを選択し、同一由来を排除したものである。この 116 株を用いて、*stx* サブタイプと血便発症との関連性を解析した。

HUS 発症株については、MLVA 型が異なる HUS 患者由来株 12 株について *stx* サブタイプとの関連性を調べた。

2・2 *stx* サブタイプの解析

デンマーク国立血清学研究所（Statens Serum Institut：SSI）の方法⁵⁾に従い実施した。

2・3 MLVA

Izumiyama らの方法⁵⁾に従い実施した。18 箇所の遺伝子座のうち多様性の高い遺伝子座（O157-10）^{6),7)}を除いた

Relevance of Shiga Toxin Subtype Classification of Enterohemorrhagic *Escherichia coli* O157 Isolated in Ishikawa Prefecture and the Severity of Clinical Manifestation. by KITAGAWA Emiko, KATO Mami and KAWAKAMI Keiko (Health and Food Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Shiga Toxin Subtype, Bloody Diarrhea, Hemolytic Uremic Syndrome

17 遺伝子座について BioNumerics software version 6.1 (Applied Maths) を用いて解析した。

2・4 臨床症状

菌株送付書に記載された記述から血便, HUS 発症の有無について確認した。

2・5 統計学的解析

型別された *stx* サブタイプ間と血便発症の有無との関連をフィッシャーの直接確率法 (Fisher's exact test) 両側検定にて評価した。有意水準 (危険率) は 0.05 とした。全群間の検定で有意差が認められた場合, 各々の *stx* サブタイプ (2 群) 間で検定を行った⁸⁾。解析には, 群馬大学の青木繁伸教授が作成し, ウェブサイトで公開している統計プログラムを利用した⁹⁾。

3 結 果

3・1 *stx* サブタイプと血便発症との関連

116 株の EHEC O157 の *stx* サブタイプを型別した結果, *stx1* のサブタイプは全て *stx1a* であり, *stx2* のサブタイプは *stx2a*, *stx2a+stx2c*, *stx2c* の 3 パターンに型別された (表 1)。

表 1 *stx* サブタイプと血便発症との関連

<i>stx</i> サブタイプ	分離株数	血便あり (発症率%)
<i>stx1a+stx2a</i>	68*	47* (69)
<i>stx1a+stx2c</i>	7	2 (29)
<i>stx2a</i>	16	10 (63)
<i>stx2a+stx2c</i>	11	9 (82)
<i>stx2c</i>	14*	2* (14)
計	116	70 (60)

*同一人より *stx1a+stx2a* (異なる由来を選択する過程で除された), *stx2c* 分離の 1 株を含む

stx サブタイプ毎に血便発症率をみると, *stx1a+stx2a* は 68 株中 47 株 (69%), *stx1a+stx2c* は 7 株中 2 株 (29%), *stx2a* は 16 株中 10 株 (63%), *stx2a+stx2c* は 11 株中 9 株 (82%), *stx2c* は 14 株中 2 株 (14%) であった (表 1)。*stx1a* 保有の有無と血便発症との関連性を解析した結果, 有意差は認められなかった (*stx1a+stx2a* と *stx2a* 間: $p=0.77$, *stx1a+stx2c* と *stx2c* 間: $p=0.57$)。

stx2 は *stx1* に比べて重症化に関わっているということが既に報告されている¹⁾ことから, *stx2* サブタイプ毎に集計し直し, 血便発症の有無との関連性を解析した。その結果を表 2 に示す。*stx2a* の血便発症率は 84 株中 57 株 (68%), *stx2a+stx2c* は 11 株中 9 株 (82%), *stx2c* は 21 株中 4 株 (19%) であり, *stx2a* および *stx2a+stx2c* は血便発症率が高かったのに対し, *stx2c* は血便発症率が低かった (表 2)。*stx2* サブタイプ (3 群) 間と血便発症の有無との関連を統計学的に解析した

表 2 *stx2* サブタイプと血便発症との関連

<i>stx2</i> サブタイプ	分離株数	血便あり (発症率%)
<i>stx2a</i>	84*	57* (68)
<i>stx2a+stx2c</i>	11	9 (82)
<i>stx2c</i>	21*	4* (19)
計	116	70 (60)

*同一人より *stx1a+stx2a* (異なる由来を選択する過程で除された), *stx2c* 分離の 1 株を含む

ところ, 有意差が認められた ($p=0.00007$) ので, 各々の *stx2* サブタイプ (2 群) 間で解析した (3 通りの 2 群間の差の検定を実施したので, 得られた p 値を 3 倍して評価した⁸⁾) ところ, *stx2a* と *stx2c* 間および *stx2a+stx2c* と *stx2c* 間で有意差が認められた ($p \times 3 = 0.00032$, $p \times 3 = 0.0047$) (表 3)。

表 3 *stx2* サブタイプと血便発症との関連 (統計学的解析結果)

<i>stx2</i> サブタイプ	分離株数	血便あり	p 値
<i>stx2a</i>	84	57	0.00007
<i>stx2a+stx2c</i>	11	9	
<i>stx2c</i>	21	4	
<i>stx2a</i>	84	57	1.5*
<i>stx2a+stx2c</i>	11	9	
<i>stx2a</i>	84	57	0.00032*
<i>stx2c</i>	21	4	
<i>stx2a+stx2c</i>	11	9	0.0047*
<i>stx2c</i>	21	4	

* p 値 $\times 3$

3・2 *stx* サブタイプと HUS 発症との関連

12 株の HUS 発症事例株について, *stx* サブタイプを型別した結果, *stx1a+stx2a* は 8 株, *stx2a* は 1 株, *stx2a+stx2c* は 2 株, *stx2c* は 1 株であった。なお, *stx2c* 株を分離した人からは, 同時に *stx1a+stx2a* 株も分離されていた。*stx2* サブタイプ毎に集計し直すと, *stx2a* は 9 株, *stx2a+stx2c* は 2 株, *stx2c* は 1 株であった (表 4)。

表 4 *stx2* サブタイプと HUS 発症との関連

<i>stx2</i> サブタイプ	HUS 発症 分離株数
<i>stx2a</i>	9*
<i>stx2a+stx2c</i>	2
<i>stx2c</i>	1*
計	12

*同一人より *stx1a+stx2a*, *stx2c* 分離の 1 株を含む

4 考 察

EHEC 感染症では, 無症状で終わる人もいれば, 出血性大腸炎 (血便) や HUS など, 重症化する人もいるが, 重症化させる要因としては, 小児や高齢者など, 宿主側によるものと, どのような病原因子を保有しているのかという細菌側の要因があるとされている¹⁰⁾。

今回, 著者らは, 細菌側の要因のひとつとして, *stx*

サブタイプと重症化の間の関連性を解析した。その結果、*stx2* サブタイプのうち *stx2a* 保有株 (*stx2a*, *stx2a* + *stx2c*) は *stx2c* のみ保有株と比べて有意に血便の発症が多かった。また、12株のHUS発症株のうち *stx2a* 保有株は11株、*stx2c* 株は1株であったが、そのうち *stx2c* 株を分離した者からは、同時に *stx2a* 保有株も分離されているので、*stx2c* のみでHUSを発症した例はなかったことになる。これらの結果から、*stx2a* は重症化に関与しており、*stx2c* のみ保有している場合は重症化しにくいことが示唆された。

stx2c のみ保有する菌では重症化しにくいことの一例として、2010年9月に県内の高齢者関連施設で発生した食中毒事例を紹介する。この事例は、患者9名(80～90代)、無症状病原体保有者9名(70～90代)からなる、付合せ(大根おろし大葉)を原因食品とする食中毒(喫食者164名)であった¹⁾。患者9名のうち6名が血便を発症していたが、HUSを発症する人はいなかった。高齢者関連施設の事例にもかかわらず、無症状で終わる人も多く、血便発症は見られたものの、それ以上に重症化(HUS)する人がいなかったのは、*stx2* サブタイプが *stx2c* であったことが要因の1つであると考えられた。

以上のことから、細菌側の重症化要因として *stx2a* が関与していることが示唆された。また、*stx2* サブタイプは、宿主側の要因と併せて考慮する必要があるものの、臨床的予後を判断するマーカーになりうると考えられた。

5 ま と め

- (1) 2007～2014年度に石川県で分離された116株のEHEC O157の*stx* サブタイプを型別した結果、*stx1* のサブタイプは全て *stx1a* であり、*stx2* のサブタイプは *stx2a*, *stx2a* + *stx2c*, *stx2c* の3パターンに型別された。
- (2) *stx2* サブタイプのうち *stx2a* は *stx2c* より重症化に関与しており、*stx2c* のみ保有している場合は重症化しにくいことが示唆された。

本研究を実施するにあたり、EHEC菌株の分与に御協力いただきました医療機関、登録衛生検査所、保健所等各位に深謝いたします。また、*stx* サブタイプ型別を実施するにあたり、陽性コントロール菌株を分与していただいた国立感染症研究所細菌第一部の伊豫田淳博士、MLVAの解析についてご教授いただきました国立感染症研究所細菌第一部の泉谷秀昌博士に深謝いたします。

文 献

- 1) 中西寿男, 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) 国立感染症研究所: 病原微生物検出情報, **35**, 117-119 (2014)
- 3) SCHEUTZ F., Teel L.D., BEUTIN L., PIERARD D., BUVENS G., Karch H., MELLMANN A., Caprioli A., TOZZOLI R., MORBITO S., STROCKBINE N. A., MELTON-CELSA A. R., SANCHEZ M., PERSON S. and O'BRIEN A. D. : Multicenter Evaluation of a Sequence-Based Protocol for Subtyping Shiga Toxin and Standardizing Stx Nomenclature, *Journal of Clinical Microbiology*, **50**, 2951-2963 (2012)
- 4) NISHIKAWA Y., ZHOU Z., HASE A., OGASAWARA J., CHEASTY T. and HARUKI K. : Relationship of Genetic Type of Shiga Toxin to manifestation of Bloody Diarrhea due to Enterohemorrhagic *Escherichia coli* Serogroup O157 Isolates in Osaka City, Japan, *Journal of Clinical Microbiology*, **38**, 2440-2442 (2000)
- 5) IZUMIYA H., PEI Y., TERAJIMA J., OHNISHI M., HAYASHI T., IYODA S. and WATANABE H. : New system for multilocus variable-number tandem-repeat analysis of the enterohemorrhagic *Escherichia coli* strains belonging to three major serogroups : O157, O26, and O111, *Microbiology and Immunology*, **54**, 569-577 (2010)
- 6) 石原朋子, 伊豫田淳, 泉谷秀昌, 大西真: 2013年において見出された同一PFGEタイプを示す腸管出血性大腸菌O157およびO26について, 病原微生物検出情報, **35**, 128-129 (2014)
- 7) 北川恵美子, 加藤真美, 山岸喜信, 川上慶子: MLVAによる腸管出血性大腸菌の分子疫学解析, 石川県保健環境センター研究報告書, **50**, 22-26 (2013)
- 8) 岩井建志: 多重検定と多重比較, <http://www.med.nagoya-u.ac.jp/spss/files/multipletests.pdf>, 2014年7月31日
- 9) 青木繁伸: Fisher's exact test, <http://aoki2.si.gunma-u.ac.jp/exact/fisher/getpar.html>, 2014年7月31日
- 10) 竹田美文, 林英生: 細菌学, 73-84, 朝倉書店 (2002)
- 11) 川上慶子, 北川恵美子, 浅田征彦, 坂本真美, 北西陽一, 崎川曜子: 高齢者関連施設で発生した腸管出血性大腸菌O157による食中毒事例—石川県, 病原微生物検出情報, **33**, 123-124 (2012)

〔短 報〕

蛍光検出器付 HPLC を用いた点眼剤中のタウリン，L-アスパラギン酸カリウムおよび ϵ -アミノカプロン酸の NBD-F 誘導体化による同時定量法について石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部 金 戸 恵 子・石 本 聖・小 西 秀 則
福 井 優 子

〔和文要旨〕

一般用点眼剤に含まれるタウリン，L-アスパラギン酸カリウムおよび ϵ -アミノカプロン酸の定量に蛍光誘導体化試薬の NBD-F が適応できるか検討したところ，直線性，回収率ともに良好であり，3 種類の同時定量が可能であった。また，本方法で市販 8 製品を測定したところ，定量値は表示値に対して 98.5～103.3% の範囲内であった。

キーワード：NBD-F，タウリン，L-アスパラギン酸カリウム， ϵ -アミノカプロン酸

1 はじめに

点眼剤は，液状，又は用時溶解若しくは用時懸濁して用いる固形の無菌製剤で，合成抗菌点眼薬や緑内障治療薬などの医療用点眼剤と目の乾燥や炎症を抑える一般用点眼剤に大別される。一般用点眼剤は医療用点眼剤に比べて多種の有効成分を含むため，一連の分析にかかる負担が大きく，有効成分を同時に定量する方法が求められている。

一般用点眼剤に含まれる共通成分として，タウリン，L-アスパラギン酸カリウムおよび ϵ -アミノカプロン酸などのアミノ酸類がある。これらの分析には HPLC がよく使われるが，アミノ酸類は適当な吸収波長をもつ官能基が存在しないため，蛍光誘導体化法により定量することが多い。

当センターでは，タウリンおよび L-アスパラギン酸カリウムの分析には，オルトフタルアルデヒドによるオンカラム蛍光誘導体化法¹⁾を用いてきた。この方法は比較的簡便にアミノ酸類を分析できる方法の一つではあるが，誘導体のピーク面積が時間経過とともに減少すること，毒物である 2-メルカプトエタノールを移動相に添加する必要があるなどの問題点がある。

近年，アミノ酸類の蛍光誘導体化試薬として誘導体の安定性に優れた 4-Fluoro-7-nitrobenzofurazan（以下「NBD-F」）が注目されている。今回，点眼剤中のタウリン，L-アスパラギン酸カリウムおよび ϵ -アミノカプロン酸（以下「タウリン等」）の定量に NBD-F が適用できるかとともにこれらの同時定量法について検討した。

2 試薬および試験方法

2・1 標準品および試薬

(1) 標準品

タウリン標準品および L-アスパラギン酸標準品はアミノ酸分析用（和光純薬㈱）を， ϵ -アミノカプロン酸標準品は，6-アミノカプロン酸（シグマアルドリッチ社）を用いた。

(2) 試薬等

NBD-F は試験研究用（㈱同仁化学研究所），アセトニトリルは HPLC 用（和光純薬㈱），塩酸は医薬品試験用（和光純薬㈱），リン酸二水素ナトリウム二水和物，リン酸水素二ナトリウム，ほう酸，塩化カリウムおよび水酸化ナトリウムは試薬特級（和光純薬㈱）を用いた。

Simultaneous Determination of Taurine, Potassium L-aspartate and ϵ -Amino caproic acid in Ophthalmic Solution by HPLC with Fluorescence Detection using NBD-F as a derivative. by KANETO Keiko, ISHIMOTO Takashi, KONISHI Hidenori and FUKUI Hiroko (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : NBD-F, Taurine, Potassium L-aspartate, ϵ -Amino caproic acid

2・2 標準原液等の調製

(1) 標準原液および混合標準液

105℃で3時間乾燥したL-アスパラギン酸標準品0.1gを精秤し、0.1mol/L塩酸20mLを加えて溶かす。これに、105℃で2時間乾燥したタウリンおよびε-アミノカプロン酸標準品各々0.1gを精秤し混合して水で溶かして正確に100mLとしたものを混合標準原液（各1000 μg/mL）とした。

混合標準原液5mLを正確に量り、水を加えて正確に100mLとしたものを混合標準液（各50 μg/mL）とした。

また、この混合標準液に水を加えて段階的に希釈し、検量線用混合標準液（各0～25 μg/mL）とした。

(2) 試液

1mmol/L NBD-F試液：NBD-F 0.0183gをアセトニトリルに溶かし100mLとした。

水酸化ナトリウム試液：水酸化ナトリウム4.3gを水に溶かし、100mLとした。

ほう酸・塩化カリウム・水酸化ナトリウム緩衝液（pH9.5）：ほう酸3.0915gと塩化カリウム3.7275gを水に溶かし、水酸化ナトリウム試液を加えpH9.5に調整した後に水を加え1000mLとした。

0.02mol/Lリン酸緩衝液（pH6.0）：リン酸二水素ナトリウム二水和物2.935gとリン酸水素二ナトリウム0.1700gを水に溶かし、水酸化ナトリウム試液でpHを6.0に調整した後に水を加え1000mLとした。

0.2mol/L塩酸：塩酸1.9mLに水を加えて100mLとした。

2・3 試験方法

(1) 試料液の調製

ア. 添加試料液の調製

タウリン等を含まない点眼剤3製品（製品T1～T3）を用い、それぞれ0.5mLを正確に量り、混合標準原液（各1000 μg/mL）5mLを正確に加え、水を加えて正確に100mLとした（各50 μg/mL）。この液3mLを正確に量り、水を加えて正確に10mLとし添加試料液とした（各15 μg/mL）。

イ. 市販品試料液の調製

市販の一般用点眼剤でタウリン、L-アスパラギン酸カリウムおよびε-アミノカプロン酸を1つ以上含む8製品（製品A～製品H）を試料として用いた。タウリン等の濃度が各50 μg/mLとなるよう各製品を正確に量り、水を加えて正確に100mLとした。さらにこの液3mLを正確に量り、水を加えて正確に10mLとし市販品試料液とした（各15 μg/mL）。

(2) 誘導体化

沢辺らの報告²⁾を参考として、誘導体化の条件を検討した。

試験管に試料液（各濃度の検量線用混合標準液、添加試料液、市販品試料液）1.0mLを正確に量り、ほう酸・塩化カリウム・水酸化ナトリウム緩衝液（pH9.5）2.0mLを加え、これに1mmol/L NBD-F試液1.0mLを加えて、60℃のヒートブロックで10分間加熱しタウリン等を誘導体化した。その後、試験管を氷水で冷却し、0.2mol/L塩酸1.0mLを加え各測定溶液とした。本操作は遮光した容器を用いて行った。操作手順を図1に示す。

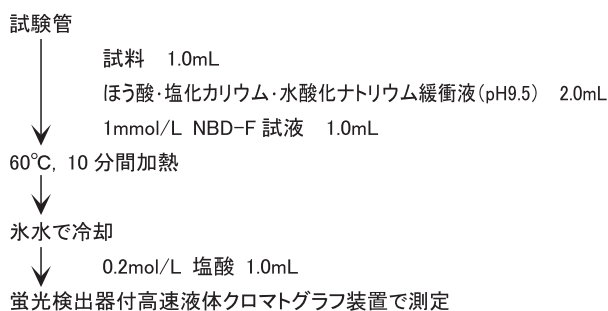


図1 操作手順

2・4 装置及び測定条件

各測定溶液は、蛍光検出器付高速液体クロマトグラフ装置で測定した。装置及び測定条件を表1に示す。

表1 高速液体クロマトグラフ装置及び測定条件

使用機器	島津製作所製 LC-20AD
検出器	島津製作所製 RF-10AXL
カラム	Tsk-Ge l ODS 80TsQA (4.6x150mm, 5 μm)
カラム温度	40℃
移動相	0.02mol/L リン酸緩衝液(pH6.0):アセトニトリル= 84:16
流速	1.0mL/min
注入量	20 μL
検出器測定条件	Ex.:470nm, Em.:530nm, 時定数:1.5, RANGE:x16, 感度:低

3 結果及び考察

3・1 検量線

検量線は、水で段階希釈して調製した検量線用混合標準液を測定し、ピーク面積から絶対検量線法により作成した。各濃度のピーク面積は3回の測定の平均値である。結果を図2に示す。検量線は0～25 μg/mLの濃度範囲

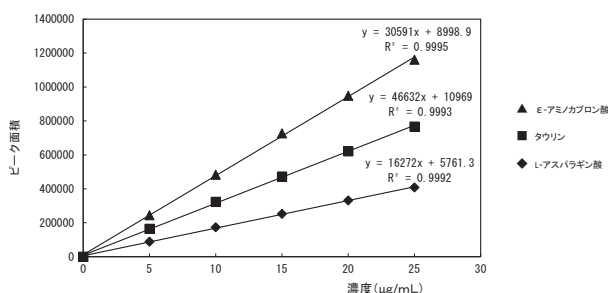


図2 検量線 (n=3)

で良好な直線性を示した。なお、図 3 の混合標準液のクロマトグラムに示すようにタウリン等のピーク付近に妨害ピークは見られなかった。

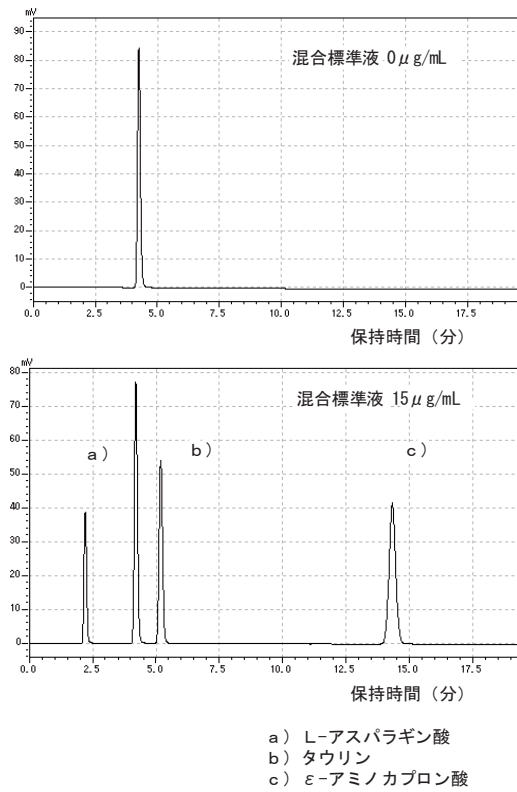


図 3 混合標準液のクロマトグラム

表 2 添加回収試験結果 (n = 3)

		回収率 (%)		
		L-アスパラギン酸	タウリン	ϵ -アミノカプロン酸
添加試料 1	平均	102.4	102.3	101.3
	標準偏差	2.6	2.1	1.3
添加試料 2	平均	100.2	100.8	99.8
	標準偏差	0.6	1.2	0.7
添加試料 3	平均	100.1	100.5	100.1
	標準偏差	0.6	0.8	0.5

3・2 添加回収試験

2・3 (1) アで調製した試料を用い、添加回収試験を行った。結果を表 2 に示す。クロマトグラムを図 4 に示す。

回収率は各製品によって異なるが、L-アスパラギン酸で 100.1～102.4%，タウリンで 100.5～102.3%， ϵ -アミノカプロン酸で 99.8～101.3%と良好な結果が得られた。なお、製品 T 1～T 3 はタウリン等を含まないこと、妨害ピークのないことを確認した。

3・3 市販品の定量

2・3 (1) イで調製した試料を用い、市販品中のタウリン等の定量を行った。各製品は pH が 5.4～8.3 と幅があり、タウリン等以外にも 2～7 種類のその他の有効成

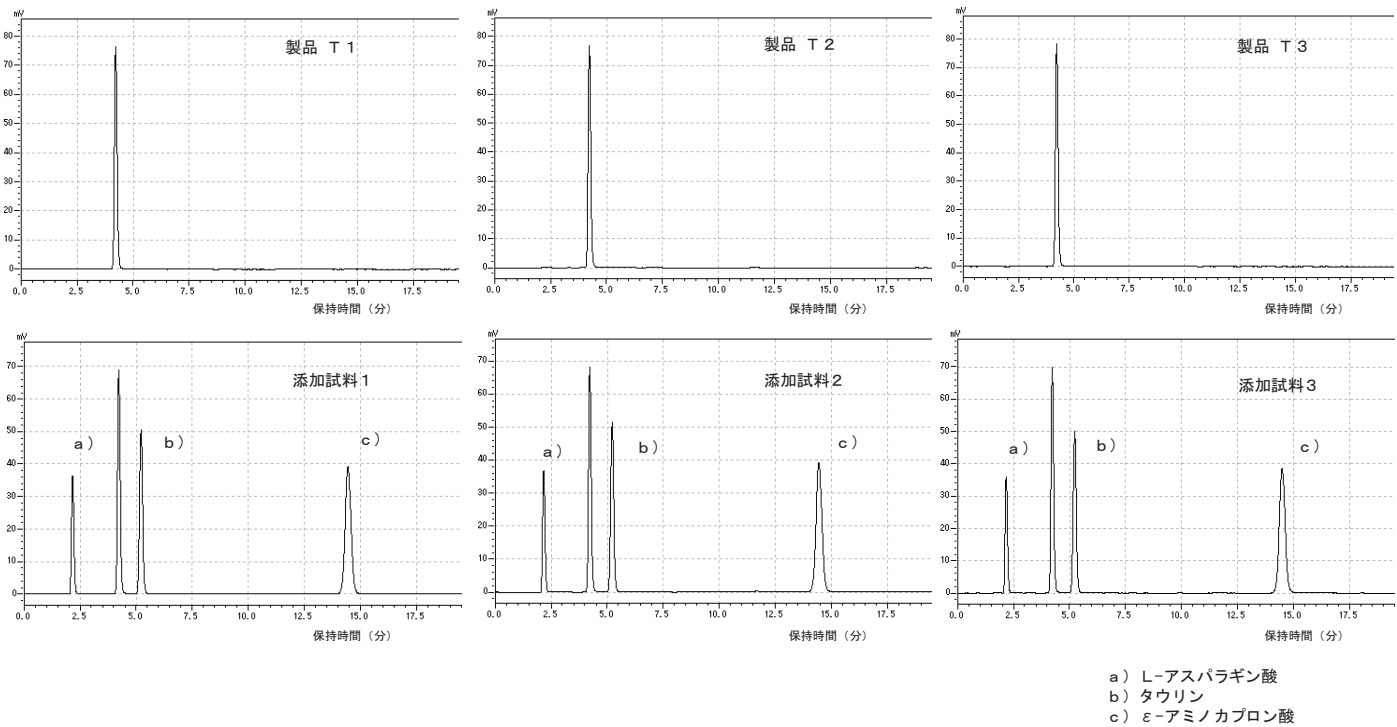


図 4 添加試料のクロマトグラム

表3 市販品定量結果 (n = 1)

製品	有効成分名	表示値 (%)	定量値 (%)	対表示量 (%)	p H	その他の有効成分名
製品 A	タウリン	1.0	1.008	100.8	5.7	ネオスチグミンメチル硫酸塩
	L-アスパラギン酸カリウム	1.0	1.010	101.0		塩酸テトラヒドロゾリン
	ε-アミノカプロン酸	1.0	1.020	102.0		クロルフェニラミンマレイン酸塩
製品 B	タウリン	1.0	0.990	99.0	5.4	ビタミンB ₁₂ (シアノコバラミン)
	L-アスパラギン酸カリウム	1.0	0.985	98.5		ネオスチグミンメチル硫酸塩
	ε-アミノカプロン酸	1.0	0.998	99.8		ビタミンB ₆ (ピリドキシン塩酸塩) パンテノール クロルフェニラミンマレイン酸塩 グリチルリチン酸二カリウム 塩酸テトラヒドロゾリン
製品 C	タウリン	1.0	1.004	100.4	5.6	ビタミンB ₆ (ピリドキシン塩酸塩)
	L-アスパラギン酸カリウム	1.0	1.002	100.2		ネオスチグミンメチル硫酸塩
	ε-アミノカプロン酸	1.0	1.005	100.5		塩酸テトラヒドロゾリン クロルフェニラミンマレイン酸塩
製品 D	タウリン	1.0	1.000	100.0	5.6	ネオスチグミンメチル硫酸塩
	ε-アミノカプロン酸	1.0	1.017	101.7		天然型ビタミンE (酢酸d-α-トコフェロール)
						ビタミンB ₆ (ピリドキシン塩酸塩) パンテノール クロルフェニラミンマレイン酸塩
製品 E	タウリン	1.0	0.993	99.3	5.6	ネオスチグミンメチル硫酸塩
	ε-アミノカプロン酸	1.0	1.011	101.1		天然型ビタミンE (酢酸d-α-トコフェロール)
						ビタミンB ₆ (ピリドキシン塩酸塩) パンテノール クロルフェニラミンマレイン酸塩
製品 F	タウリン	0.1	0.099	99.0	6.6	コンドロイチン硫酸エステルナトリウム
	L-アスパラギン酸カリウム	0.1	0.101	101.0		塩化ナトリウム
製品 G	タウリン	0.5	0.514	102.8	8.3	スルファメトキサゾール
						クロルフェニラミンマレイン酸塩 グリチルリチン酸二カリウム
製品 H	ε-アミノカプロン酸	1.0	1.033	103.3	5.7	硫酸亜鉛水和物
						クロルフェニラミンマレイン酸塩 ナファゾリン塩酸塩

pHは、3回の測定の平均値である。

分を含んでいた。結果を表3に示す。表示値に対する含有量は、L-アスパラギン酸で98.5～101.0%、タウリンで99.0～102.8%、ε-アミノカプロン酸で99.8～103.3%であった。なお、L-アスパラギン酸は点眼剤にカリウム塩として表示されていることから、定量値はカリウム塩に換算して算出した。

4 まとめ

蛍光検出器付HPLCを用いて点眼剤中のタウリン、L-アスパラギン酸カリウムおよびε-アミノカプロン酸のNBD-F蛍光誘導体化による同時定量法について検討した。

- 1) 検量線は、0～25 μg/mLの範囲で、良好な直線性が得られた。
- 2) タウリン等を含まない点眼剤3製品にタウリン等を15 μg/mLとなるように添加して調製した添加試料液を用いた添加回収試験を行ったところ、各々3回

の平均で99.8%～102.4%と良好な回収率が得られた。

- 3) 本法で市販8製品中のタウリン等を定量したところ、表示値に対する含有量は98.5%～103.3%であった。以上のことから、本法は、点眼剤中のタウリン等の分析に有用であると考えられる。

文 献

- 1) 斉藤貢一, 堀江正一, 徳丸雅一, 中澤裕之: オンカラム蛍光誘導体化HPLCによる食品中のタウリンの分析, 食品衛生学雑誌, **38**, 400-405 (1997)
- 2) SAWABE Yoshiyuki, TAGAMI Takaomi, YAMASAKI Katsuhiko: Determination of Taurine in Energy Drinks by HPLC Using a Pre-column Derivative, Journal of Health Science, **54**, 661-664 (2008)

〔短 報〕

県内産農産物に使用される農薬の分析法の確立に関する研究 (第 1 報)

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

水 口 竜 人・砥 波 和 子・小 澤 裕 子
新 家 薫 子

〔和文要旨〕

県内産農産物に使用されているが、当センターで分析未対応であった 31 農薬のうち、今回 13 農薬に対する高速液体クロマトグラフ・タンデム質量分析計 (LC-MS/MS) による同時分析法を検討し、妥当性評価を行った。試験溶液の調製は既報に準拠したが、測定機器として平成 25 年度に新たに導入した LC-MS/MS を使用した。妥当性評価は代表食品として玄米、ほうれんそう、ばれいしょ、キャベツ、トマト及びオレンジを選定し、妥当性評価ガイドラインに基づき一律基準値濃度及び基準値濃度の 2 濃度添加で実施した。その結果、ばれいしょでのメパニピリム及びオレンジでのピラクロニル以外は、真度及び精度ともに、ガイドラインの目標値に適合した。

キーワード：LC-MS/MS, 残留農薬, 県内産農産物, 妥当性評価

1 はじめに

本県では、県内産農産物の残留農薬検査は、散布・使用履歴に基づき使用農薬の残留を確認・精査している。近年、県内において、使用履歴のある農薬の基準超過事例はないが、当センターで検査方法が確立していない未対応農薬については、その安全性を検証することが不可能であった。このため、これら未対応農薬への早急な対応が課題であり、その分析方法確立が要求されている。

今回、平成 18 年度から 24 年度の農薬散布・使用履歴を参考とし、47 農薬 106 成分中から表 1 示す 31 農薬 56 成分を選定し、分析法の確立を図った。

第一報として、表 1 に示す厚生労働省通知試験法¹⁾ (以下「通知試験法」という。) 対象 13 農薬 20 成分について、LC-MS/MS による同時分析法の適用の可否及び厚生労働省妥当性評価ガイドライン^{2,3)} (以下「ガイドライン」という。) の規定に基づき妥当性評価を実施したのでその結果を報告する。

2 材料と方法

2・1 試料

代表農産物としてガイドラインに例示されている穀類、ほうれんそう等の葉緑素を多く含む野菜、キャベツ等のイオウ化合物を含む野菜、ばれいしょ等のデンプンを多く含む野菜、その他の野菜及び果実からそれぞれ玄米、ほうれんそう、キャベツ、ばれいしょ、トマト、オレンジの 6 種類の農産物を選定し、平成 23 年度の行政試験に使用した冷凍保存試料を使用した。

2・2 対象化合物

対象物質としては、LC-MS/MS で測定可能と考えられたイミシアホス、クロマフェノジド、クロラントラニプロロール、シフルフェナミド、スピノサド (スピノシン A, スピノシン D)、チオジカルブ及びメソミル (チオジカルブ, メソミル), ミルベメクチン (ミルベメクチン A3, ミルベメクチン A4), メパニピリム (メパニピリム, メパニピリムプロパノール体) の 8 農薬 12 成分を対象とした。

Study on establishment of the analysis of a pesticide used for Agricultural products from prefecture (Part1). by MIZUGUCHI Tatsuhito, TONAMI Kazuko, OZAWA Yuko and ARAIE Kaoru (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : LC-MS/MS, Pesticide Residues, Agricultural products, Validation

また、同時に試験溶液を調製したGC-MSで測定が可能と考えられたイミベンコナゾール（イミベンコナゾール、2,4-ジクロロアニリン、イミベンコナゾール脱ベンジル体）、オリサストロビン（オリサストロビン、オリ

サストロビン5Z異性体）、トリフロキシストロビン、ピラクロニル、メチダチオンの5農薬8成分も併せて対象とした。（表1）

表1 調査研究選定農薬一覧

■：今回報告対象農薬

残留基準設定農薬名	対象成分	通知試験法	検討分析法
イミシアホス クロマフェノジド クロラントラニリプロール シフルフェナミド スピノサド チオジカルブ及びメソミル ミルベメクチン メパニピリム	イミシアホス クロマフェノジド クロラントラニリプロール シフルフェナミド スピノシンA スピノシンD チオジカルブ メソミル ミルベメクチンA3 ミルベメクチンA4 メパニピリム メパニピリムプロパノール体	イミシアホス試験法（農産物） LC-MSによる農薬等の一斉試験法Ⅰ（農作物） クロラントラニリプロール試験法（農産物） LC-MSによる農薬等の一斉試験法Ⅰ（農作物） LC-MSによる農薬等の一斉試験法Ⅰ（農作物） LC-MSによる農薬等の一斉試験法Ⅰ（農作物） LC-MSによる農薬等の一斉試験法Ⅰ（農作物） メパニピリム試験法（農産物）	LC-MS/MSによる同時分析法Ⅰ法
イミベンコナゾール オリサストロビン トリフロキシストロビン ピラクロニル メチダチオン ジスルホトン	イミベンコナゾール 2,4-ジクロロアニリン イミベンコナゾール脱ベンジル体 オリサストロビン 5Z異性体 トリフロキシストロビン ピラクロニル メチダチオン ジスルホトン ジスルホトンスルホン ジベレリンA3 ピラゾスルフロニエチル ジクロロブロップ ホルクロルフェニュロン	イミベンコナゾール試験法（農産物） オリサストロビン試験法（農産物） GC-MSによる農薬等の一斉試験法（農作物） ピラクロニル試験法（農産物） GC-MSによる農薬等の一斉試験法（農作物） EPN等試験法（農産物） ^{*1}	GC-MSによる同時分析法 GC-MSによる同時分析法 GC-MSによる同時分析法Ⅱ法
ヒメキサゾール アセキノシル エチプロール メタアルデヒド ニテンピラム アラニカルブ オキシボコナゾールフマル酸塩 グリホサート グルホシネート ジクワット及びパラコート カルボスルファン、カルボフラン、フラチオカルブ及びベンフラカルブ カスガマイシン塩酸塩 オキシソリニック酸	ヒメキサゾール アセキノシル アセキノシルヒドロキシ体 エチプロール メタアルデヒド ニテンピラム CPMA CPMF CPF アラニカルブ オキシボコナゾールフマル酸塩 グリホサート グリホサートアンモニウム塩 グリホサートイソプロピルアミン塩 グリホサートトリメシウム塩 グリホサートナトリウム塩 グルホシネート グルホシネートアンモニウム塩 N-アセチルグルホシネート 3-メチルホスフィニコプロピオン酸 ジクワット パラコート メピコークロリド カルボスルファン カルボフラン ベンフラカルブ 3-OHカルボフラン フラチオカルブ カスガマイシン塩酸塩 オキシソリニック酸	ヒメキサゾール試験法（農産物） アセキノシル試験法（農産物） エチプロール試験法（農産物） メタアルデヒド試験法（農産物） ニテンピラム試験法（農産物） アラニカルブ試験法（農産物） オキシボコナゾールフマル酸塩試験法（農産物） グリホサート試験法（農産物） グルホシネート試験法（農産物） ジクワット、パラコート及びメピコークロリド試験法（農産物） カルボスルファン、カルボフラン、フラチオカルブ及びベンフラカルブ試験法（農産物） — オキシソリニック酸試験法（農産物）	個別分析法

※1：EPN、アニロホス、イザゾホス、イプロベンホス、エチオン、エディフェンホス、エトプロホス、エトリムホス、カズサホス、キナルホス、クロルピリホス、クロルピリホスメチル、クロルフェンビンホス、シアノホス、ジスルホトン、ジメチルビンホス、ジメエート、スルプロホス、ダイアジノン、チオメトン、テトラクロルビンホス、テルブホス、トリアゾホス、トリブホス、トルクロホスメチル、パラチオン、パラチオンメチル、ピペロホス、ピラクロホス、ピラゾホス、ピリダフェンチオン、ピリミホスメチル、フェナミホス、フェントロチオン、フェンスルホチオン、フェンチオン、フェントエート、ブタミホス、プロチオホス、プロバホス、プロフェノホス、プロモホス、ペンシリド、ホキシム、ホサロン、ホスチアゼート、ホスファミドン、ホスメット、ホレート、マラチオン、メカルバム、メタクリホス、メチダチオン及びメビンホス試験法（農産物）

※2：イオドスルフロニエチル、エタメツルフロニエチル、エトキシスルフロニ、シノスルフロニ、スルホスルフロニ、トリアスルフロニ、ニコスルフロニ、ピラゾスルフロニエチル、プリミスルフロニメチル、プロスルフロニ及びリムスルフロニ試験法（農産物）

2・3 試薬等

各農薬の標準品は、Sigma-Aldrich Co. LLC, 林純薬工業(株)及び和光純薬工業(株)のものを用いた。

アセトン、塩化ナトリウム、n-ヘキサン、無水硫酸ナトリウム、トルエンは、残留農薬分析・PCB試験用試薬を、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウム、ギ酸アンモニウムは、試薬特級を、ギ酸はLC-MS用を用いた。また、アセトニトリルは、精製操作には残留農薬分析・PCB試験用試薬用試薬を、LC-MS/MS移動相にはLC-MS用、メタノールはLC-MS用を用いた。

オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラムは、Mega Bond Elut C18 6mL (1g) (アジレント・テクノロジーズ(株)製)を、グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラムは、Mega Bond Elut Carbon/NH₂ 6mL (500mg/500mg) (アジレント・テクノロジーズ(株)製)を用いた。

メンブランフィルターは、Agilent Captiva Premium Syringe Filters RC 0.2 μ m, 径15mm (アジレント・テクノロジー(株)製)を用いた。

2・4 標準溶液の調製

(1) 標準原液の調製

各農薬の標準品 10.0mg をアセトニトリルに溶解し、50mL とした (200 μ g/mL)。

(2) マススペクトル確認用標準溶液

2・4(1)で調製した標準原液をメタノールに転溶し、適宜希釈してマススペクトル確認用標準溶液(1.0 μ g/mLメタノール溶液)とした。

(3) 混合標準溶液

2・4(1)で調製した標準原液を各1 mLと
り、アセトニトリルで適宜希釈し基準値添加用
標準溶液 (1.0 $\mu\text{g/mL}$ アセトニトリル溶液)
及び一律基準値添加用標準溶液 (0.2 $\mu\text{g/mL}$)
とした。

また、この基準値添加用標準溶液をメタノールに転溶し、適宜希釈して検量線用の混合標準溶液とした。

2・5 装置及び測定条件

(1) 高速液体クロマトグラフ (HPLC)

機器：Agilent 1260

カラム：Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18
(2.1 mm×100 mm, 粒子径1.8 μm)

カラム温度：40℃

移動相：A液 0.1%ギ酸+10mmol ギ酸アン
モニウム水溶液

B液 アセトニトリル

グラジエント条件：

Time(min)	A液	B液
0.00	90.0 %	10.0 %
30.00	0.0 %	100.0 %
35.00	0.0 %	100.0 %
35.01	90.0 %	10.0 %
50.00	90.0 %	10.0 % STOP

注入量：3 μ L

サンプルクーラー：6℃

(2) 質量分析装置 (MS/MS)

機 器：Agilent 6460 Triple Quad LC/MSD

イオン化モード：ESI ポジティブ (AJS ESI)

ドライガス流量及び温度：10L/min, 300℃

ネプライザー圧力：50 psi

シースガス流量及び温度：11L/min, 100℃

キャピラリー電圧：+3.500 V, -3.500 V

2・6 試験溶液の調製

野菜及び果実は細切試料20gについて、また、玄米は粉碎試料10gに水20mLを加えて15分間放置したものを、既報¹⁾に従い図1に示す手順で行った。

2・7 添加回收試験

添加回収試験は、ガイドラインの規定に基づき一律基準濃度(0.01mg/kg)及び基準値濃度(0.05mg/kg)の2

濃度で実施した。細切
 均一化した農産物を秤
 量し、 $2 \cdot 4(3)$ で調
 製した添加用標準溶液
 を 0.5 mL （玄米）又
 は 1 mL （野菜及び果
 実）に添加し、 30 分
 間放置後、 $2 \cdot 6$ に従い
 試験溶液を調製し回収
 率を求めた。

また、回収率の判定にあたっては、検液中のマトリックスの影響で、イオン化が抑制されたり促進され、回収量の大幅な増加や減衰が観測されたことから、算出に当たっては、標準溶液を添加しないブランク試料溶液に添加濃度相当の標準溶液を添加したマトリックス添加標準溶液により回収率を補正して求めた。

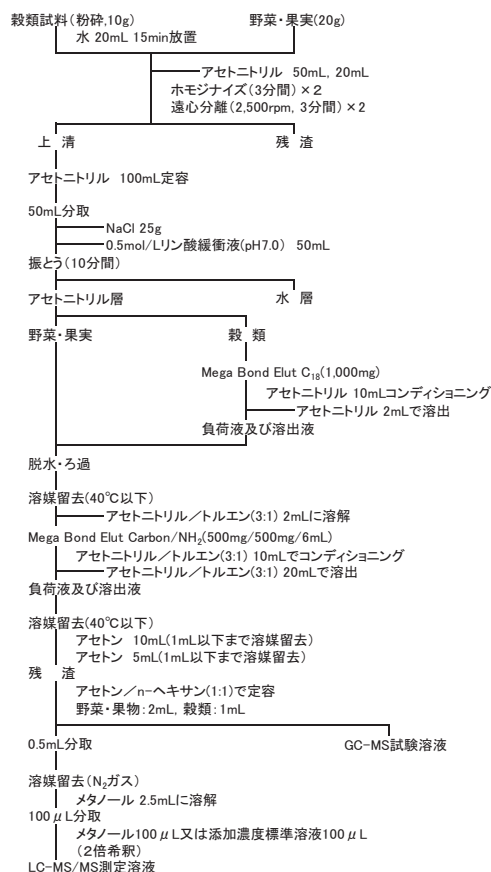


図1 試験溶液の調製

2・8 妥当性評価

枝分かれ試験は、1名が、1日1回（2併行）で5日間実施する実験計画で、ガイドラインに基づき妥当性評価を行った。

3 結果及び考察

3・1 LC及びMS/MS条件

移動相には、使用するカラムの粒子径が1.8 μ mであることから、圧力の低減を目的としてアセトニトリル系を採用し、使用する水系には0.1%ギ酸+10mmolギ酸アンモニウム溶液を用いることとした。また、MSのイオン化条件については、マスペクトル確認用標準溶液（1 μ g/mL）を用い、パラメーター自動最適化ソフトMassHunter Optimaizerを用いてフラグメンター電圧及びコリジョンエネルギーパラメーターの最適条件を決定し、Dynamic MRMモードで測定した。各農薬成分

の保持時間、Dynamic MRMモードでのMS/MS条件を表2に示した。

3・2 検量線及び定量限界

各定量イオンのピーク面積を用いて絶対検量線を作成したところ、表3に示す1ng/mL～50ng/mL（1, 2.5, 5, 10, 25, 50ng/mLの6点）の範囲で良好な直線性（相関係数 $R^2 > 0.99$ ）が得られた。

また、いずれの農薬成分においても、一律基準値検液濃度である5ng/mLにおけるクロマトグラムはS/N=10を充分満たすものであった。定量限界については、感度の低かったミルベメクチンA3及びA4がそれぞれ0.0016mg/kg及び0.0023mg/kgであったが、それ以外の農薬成分については、オリサストロビンが0.003ng/kgと一律基準値の1,000分の1以下の感度を示したのをはじめ、いずれの化合物についても20分の1以下であった。

表2 LC-MS/MSパラメーター

	保持時間 (min)	イオン極性	プリカーサー イオン (m/z)	ターゲットイオン			定性イオン		
				(m/z)	フラグメンター 電圧(V)	コリジョン エネルギー(V)	(m/z)	フラグメンター 電圧(V)	コリジョン エネルギー(V)
イミシアホス	11.03	ポジティブ	305.1	201.0	110	21	235.0	110	17
クロマフェノジド	19.82	ポジティブ	395.2	175.0	100	8	133.0	100	32
クロラントラニプロール	16.48	ポジティブ	482.0	283.9	110	9	450.8	110	17
シフルフェナミド	23.38	ポジティブ	413.1	295.1	120	12	241.0	120	20
スピノシンA	18.55	ポジティブ	732.5	142.0	180	28	98.0	180	40
スピノシンD	19.62	ポジティブ	746.5	142.0	180	28	98.0	180	40
チオジカルブ	13.13	ポジティブ	355.1	88.0	80	12	—	—	—
メソミル	5.16	ポジティブ	163.1	88.0	80	4	—	—	—
ミルベメクチンA3	27.30	ポジティブ	511.0	95.0	120	32	493.2	120	4
ミルベメクチンA4	28.81	ポジティブ	525.3	507.2	140	4	109.0	140	28
メパニピリム	18.94	ポジティブ	224.1	77.0	160	40	106.0	160	24
メパニピリムプロパノール体	13.57	ポジティブ	244.0	226.1	96	16	200.1	96	12
イミベンコナゾール	23.35	ポジティブ	411.0	125.0	120	32	394.1	120	4
2, 4-ジクロロアニリン	23.64	ポジティブ	162.0	131.1	170	25	132.0	170	17
イミベンコナゾール脱ベンジル体	11.53	ポジティブ	271.0	70.2	140	25	173.9	140	25
オリサストロビン	18.40	ポジティブ	392.2	205.1	104	8	116.0	104	28
オリサストロビン5Z異性体	19.23	ポジティブ	392.2	205.1	104	8	116.0	104	28
トリフロキシストロビン	23.60	ポジティブ	409.1	186.0	120	12	116.0	120	20
ピラクロニル	16.35	ポジティブ	315.1	169.0	110	25	241.0	110	21
メチダチオン	17.19	ポジティブ	303.0	145.0	80	4	85.0	80	16

表3 検量線の直線性、定量限界及び選択性の確認

農薬成分名	検量線の直線性			定量限界				選択性
	傾き	切片	相関係数(R ²)	STD	S/N比 ^{*1}	検液 ^{*2}	検体 ^{*3}	妨害ピークの 有無 ^{*4}
				5 ng/mL	1 ng/mL	(ng/mL)	(ng/kg)	
イミシアホス	45,399	−22,319	0.9997	10,299	1,599	0.006	0.006	無
クロマフェノジド	31,510	−20,730	0.9995	5,521	1,771	0.006	0.006	無
クロラントラニプロール	9,867	−3,180	0.9999	3,279	656	0.023	0.023	無
シフルフェナミド	2,813	133	0.9998	613	18	0.315	0.315	無
スピノシンA	19,774	−14,849	0.9993	288	37	0.141	0.141	無
スピノシンD	19,761	−10,643	0.9997	4,380	580	0.013	0.013	無
チオジカルブ	6,085	−1,178	0.9999	804	289	0.033	0.033	無
メソミル	3,064	−1,003	0.9996	152	91	0.126	0.126	無
ミルベメクチンA 3	287	−126	0.9989	35	9	1.583	1.583	無
ミルベメクチンA 4	183	5	0.9993	31	4	2.291	2.291	無
メパニピリム	17,706	−4,610	0.9996	53	13	0.735	0.735	無
メパニピリムプロパノール体	31,837	−14,661	0.9998	2,580	365	0.022	0.022	無
イミベンコナゾール	3,229	−228	0.9997	638	129	0.077	0.077	無
2, 4 − ジクロロアニリン	791	117	0.9999	227	17	0.473	0.473	無
イミベンコナゾール脱ベンジル体	384	−42	1.0000	115	17	0.499	0.499	無
オリサストロビン	83,647	−25,958	0.9998	17,688	4,059	0.003	0.003	無
オリサストロビン5Z異性体	47,308	−21,909	0.9998	9,772	2,440	0.007	0.007	無
トリフロキシストロビン	45,292	−592	0.9999	9,711	2,139	0.005	0.005	無
ピラクロニル	6,763	−4,347	0.9994	1,808	168	0.039	0.039	無
メチダチオン	6,566	−1,069	0.9999	1,900	337	0.024	0.024	無

*1: S/N比はLC-MS/MSデータ解析ソフトMass Hunterで算出（S/N比が10未満を示した場合には手動計算により算出）

*2: 検液濃度中の定量限界は、2 ng/mLおよび1 ng/mL注入時のS/N比からの平均により算出した

*3: 3 μ L注入時

*4: 0.5ng/mL注入時のピーク面積と比較して判定（一律基準値ピーク面積の1/10）

3・3 妥当性評価試験

(1) 選択性

試料を2・6に従って調製したブランク試料に測定物質と同保持時間のピークが存在するか、存在した場合ガイドラインの許容範囲を満たすかどうかを評価した。その結果、表4に示すとおりいずれもガイドラインの許容範囲内（一律基準値濃度に相当するピークの1/3未満及び基準値濃度に相当するピーク面積の1/10未満）であった。

(2) 真度（回収率）及び精度

ガイドラインには、真度及び精度の目標値が添加濃度区分で設定されている。今回、添加回収試験では添加量を一律基準値濃度（0.01mg/kg）及び基準値濃度（0.05

mg/kg）としたため、70～120％、併行精度（RSD％）は基準値濃度では15％未満、一律基準値濃度では25％未満となる。また、室内精度（RSD％）は基準値濃度では20％未満、一律基準値濃度では30％未満となる。

結果は表4に示すとおりであり、玄米及びほうれんそうではチオジカルブ及びメソミルが真度が目標値を満たしていなかったが、これは、抽出・精製操作中にチオジカルブがメソミルに変換したものと考えられるため、チオジカルブの値をメソミルに換算し評価したところ、真度が目標値を満足する結果となった。

同様にキャベツのチオジカルブの併行精度についてもメソミルに換算し評価したところ目標値を満足する結果となった。

表4－1 妥当性評価結果（玄米）

農薬成分名	一律基準添加（0.01ppm）				基準値添加（0.05ppm）			
	選択性 ＜1/3	真度 70－120%	併行精度 ＜25	室内精度 ＜30	選択性 ＜1/10	真度 70－120%	併行精度 ＜15	室内精度 ＜20
イミシアホス	適合	96.5%	5.7%	6.2%	適合	98.8%	6.1%	4.4%
クロマフェノジド	適合	99.6%	6.7%	6.7%	適合	105.5%	4.4%	4.4%
クロラントラニプロール	適合	101.1%	7.0%	6.4%	適合	102.1%	4.5%	3.9%
シフルフェナミド	適合	96.1%	6.3%	8.5%	適合	103.2%	2.8%	2.9%
スピノシンA	適合	104.3%	5.6%	8.0%	適合	99.6%	5.5%	5.2%
スピノシンD	適合	105.0%	7.4%	10.3%	適合	102.0%	4.7%	4.8%
チオジカルブ及びメソミル ^{*1}	—	87.9%	5.4%	5.8%	—	92.7%	3.9%	3.2%
チオジカルブ	適合	7.6%	14.8%	137.5%	適合	8.1%	81.3%	135.8%
メソミル	適合	164.4%	5.8%	7.3%	適合	171.2%	4.9%	5.5%
ミルベメクチンA3	適合	92.6%	8.2%	9.1%	適合	96.5%	6.5%	5.0%
ミルベメクチンA4	適合	100.0%	18.6%	13.4%	適合	105.6%	7.5%	6.6%
メパニビリム	適合	100.2%	5.5%	6.0%	適合	101.8%	4.2%	3.6%
メパニビリムプロパノール体	適合	98.6%	5.4%	6.2%	適合	102.1%	4.2%	3.5%
イミベンコナゾール	適合	97.8%	6.9%	7.1%	適合	98.0%	5.1%	5.1%
2，4－ジクロロアニリン	適合	101.8%	8.4%	7.9%	適合	107.0%	4.7%	4.8%
イミベンコナゾール脱ベンジル体	適合	99.9%	7.7%	5.8%	適合	102.6%	5.0%	5.6%
オリサストロビン	適合	98.2%	8.3%	11.2%	適合	102.9%	5.0%	4.4%
オロサストロビン5Z異性体	適合	97.5%	7.4%	8.5%	適合	103.5%	5.1%	4.2%
トリフロキシストロビン	適合	97.9%	7.8%	7.7%	適合	101.9%	4.3%	3.4%
ピラクロニル	適合	94.5%	10.4%	9.6%	適合	104.7%	5.7%	5.3%
メチダチオン	適合	96.4%	7.2%	8.6%	適合	102.6%	4.2%	4.4%

：ガイドラインの目標値を満たさなかった項目

※1：抽出・精製操作中にチオジカルブがメソミルに移行して可能性があるため、合算して算出

表4－2 妥当性評価結果（ほうれんそう）

農薬成分名	一律基準添加（0.01ppm）				基準値添加（0.05ppm）			
	選択性 ＜1/3	真度 70－120%	併行精度 ＜25	室内精度 ＜30	選択性 ＜1/10	真度 70－120%	併行精度 ＜15	室内精度 ＜20
イミシアホス	適合	96.7%	3.4%	3.0%	適合	96.7%	4.4%	4.5%
クロマフェノジド	適合	99.8%	2.5%	4.2%	適合	103.4%	3.9%	5.6%
クロラントラニプロール	適合	103.1%	2.5%	3.4%	適合	96.5%	3.0%	3.3%
シフルフェナミド	適合	95.0%	5.4%	4.7%	適合	98.9%	4.9%	4.6%
スピノシンA	適合	103.9%	6.9%	6.0%	適合	102.1%	5.3%	4.8%
スピノシンD	適合	112.9%	2.2%	5.9%	適合	101.7%	4.3%	5.2%
チオジカルブ及びメソミル ^{*1}	—	91.1%	3.0%	2.4%	—	93.2%	3.4%	3.2%
チオジカルブ	適合	47.4%	7.0%	24.2%	適合	59.8%	10.0%	18.1%
メソミル	適合	131.6%	5.2%	9.4%	適合	122.4%	2.1%	7.1%
ミルベメクチンA3	適合	115.0%	7.7%	11.4%	適合	92.2%	13.0%	12.3%
ミルベメクチンA4	適合	97.8%	10.2%	15.5%	適合	91.6%	19.2%	16.0%
メパニビリム	適合	102.8%	4.5%	5.0%	適合	101.1%	3.2%	3.6%
メパニビリムプロパノール体	適合	99.3%	3.2%	3.5%	適合	100.1%	3.8%	4.0%
イミベンコナゾール	適合	94.3%	7.5%	6.7%	適合	94.1%	2.3%	2.9%
2，4－ジクロロアニリン	適合	93.5%	11.7%	10.0%	適合	100.5%	2.8%	3.3%
イミベンコナゾール脱ベンジル体	適合	95.7%	8.6%	8.1%	適合	97.0%	3.1%	3.3%
オリサストロビン	適合	102.3%	3.8%	5.0%	適合	96.3%	4.1%	4.7%
オロサストロビン5Z異性体	適合	96.9%	1.2%	3.0%	適合	99.9%	4.8%	5.9%
トリフロキシストロビン	適合	101.6%	7.3%	6.4%	適合	98.8%	4.3%	4.3%
ピラクロニル	適合	90.5%	2.5%	7.4%	適合	97.7%	4.6%	4.3%
メチダチオン	適合	100.7%	3.8%	4.3%	適合	99.5%	4.1%	4.5%

：ガイドラインの目標値を満たさなかった項目

※1：抽出・精製操作中にチオジカルブがメソミルに移行して可能性があるため、合算して算出

ばれいしょではメパニピリムが一律基準値濃度添加及び基準値濃度添加においてほとんど回収されなかった。

また、オレンジではピラクロニルが一律基準値濃度添加で真度が131.7%と目標値である120%を超えたが、その他はすべて真度、精度（併行精度、室内精度）共に目標値を満足し良好な結果が得られた。MS測定では、試験溶液中のマトリックスの影響で、イオン化が抑制されたり促進されたりする場合がある。本試験法は、精製

カラム負荷量等が通知法に比べ2.5倍となっており、検体によっては精製が充分でなく、試料中の夾雑成分が測定溶液まで残る可能性も考えられた。

今回、選定した農薬については、ミルベメクチン以外については感度面で余裕があることから、機器の負荷の低減や測定値の信頼性確保の面から、最終検液のさらなる希釈や標準添加法による定量が必要と思われた。

表4-3 妥当性評価結果（ばれいしょ）

農薬成分名	一律基準添加（0.01ppm）				基準値添加（0.05ppm）			
	選択性	真度	併行精度	室内精度	選択性	真度	併行精度	室内精度
	<1/3	70-120%	<25	<30	<1/10	70-120%	<15	<20
イミシアホス	適合	92.3%	5.1%	3.9%	適合	102.2%	10.6%	10.5%
クロマフェノジド	適合	95.6%	6.8%	6.1%	適合	105.5%	9.7%	9.0%
クロラントラニプロール	適合	94.6%	7.2%	5.8%	適合	103.3%	7.6%	7.5%
シフルフェナミド	適合	89.6%	9.5%	7.7%	適合	104.5%	12.2%	10.8%
スピノシンA	適合	98.5%	7.1%	6.3%	適合	110.8%	9.9%	11.7%
スピノシンD	適合	97.8%	4.6%	5.6%	適合	114.3%	10.5%	11.4%
チオジカルブ及びメソミル	—	—	—	—	—	—	—	—
チオジカルブ	適合	87.7%	10.9%	8.6%	適合	95.5%	9.1%	9.3%
メソミル	適合	93.9%	3.9%	4.3%	適合	106.7%	10.1%	10.2%
ミルベメクチンA3	適合	89.5%	6.8%	7.2%	適合	102.8%	12.6%	13.3%
ミルベメクチンA4	適合	99.4%	12.9%	23.8%	適合	97.1%	9.6%	12.0%
メパニピリム	適合	-0.9%	—	—	適合	1.1%	—	—
メパニピリムプロパノール体	適合	87.7%	4.1%	6.1%	適合	103.3%	9.7%	9.8%
イミベンコナゾール	適合	96.3%	6.3%	6.3%	適合	88.8%	10.8%	11.1%
2, 4-ジクロロアニリン	適合	95.2%	7.1%	6.2%	適合	89.1%	12.1%	11.1%
イミベンコナゾール脱ベンジル体	適合	93.9%	6.2%	5.1%	適合	90.8%	11.7%	10.3%
オリサストロビン	適合	95.1%	6.4%	4.9%	適合	107.5%	9.4%	9.9%
オロサストロビン5Z異性体	適合	96.4%	6.1%	4.8%	適合	102.1%	9.8%	10.8%
トリフロキシストロビン	適合	95.9%	5.5%	4.3%	適合	105.9%	9.3%	9.2%
ピラクロニル	適合	98.5%	12.3%	13.2%	適合	102.8%	9.8%	10.4%
メチダチオン	適合	91.1%	8.0%	6.2%	適合	106.6%	9.8%	9.8%

：ガイドラインの目標値を満たさなかった項目

表4-4 妥当性評価結果（キャベツ）

農薬成分名	一律基準添加（0.01ppm）				基準値添加（0.05ppm）			
	選択性	真度	併行精度	室内精度	選択性	真度	併行精度	室内精度
	<1/3	70-120%	<25	<30	<1/10	70-120%	<15	<20
イミシアホス	適合	94.6%	4.9%	6.2%	適合	99.7%	2.5%	3.4%
クロマフェノジド	適合	94.5%	8.1%	8.3%	適合	107.6%	2.8%	2.8%
クロラントラニプロール	適合	100.2%	5.9%	6.5%	適合	100.6%	2.9%	3.9%
シフルフェナミド	適合	91.3%	7.4%	11.3%	適合	107.4%	3.9%	3.2%
スピノシンA	適合	94.6%	6.4%	5.9%	適合	99.3%	3.9%	4.3%
スピノシンD	適合	94.0%	4.3%	6.7%	適合	95.3%	2.8%	5.5%
チオジカルブ及びメソミル ^{*1}	—	90.9%	3.0%	2.4%	—	93.5%	3.4%	3.2%
チオジカルブ	適合	74.3%	25.5%	25.3%	適合	78.1%	9.4%	7.8%
メソミル	適合	108.8%	18.1%	16.6%	適合	113.3%	5.1%	5.7%
ミルベメクチンA3	適合	98.1%	9.9%	12.6%	適合	88.3%	9.9%	12.8%
ミルベメクチンA4	適合	96.1%	13.3%	24.7%	適合	100.5%	3.7%	4.8%
メパニピリム	適合	93.5%	8.8%	6.8%	適合	100.4%	2.2%	4.1%
メパニピリムプロパノール体	適合	94.1%	4.0%	6.4%	適合	101.8%	2.2%	3.3%
イミベンコナゾール	適合	92.6%	5.4%	7.1%	適合	96.2%	2.4%	4.7%
2, 4-ジクロロアニリン	適合	99.7%	4.3%	4.3%	適合	98.3%	3.0%	4.6%
イミベンコナゾール脱ベンジル体	適合	93.6%	4.4%	6.0%	適合	98.6%	2.8%	4.7%
オリサストロビン	適合	98.4%	4.9%	6.5%	適合	98.4%	2.6%	4.3%
オロサストロビン5Z異性体	適合	94.7%	4.7%	7.3%	適合	104.0%	3.3%	3.3%
トリフロキシストロビン	適合	98.2%	4.1%	6.3%	適合	98.1%	4.0%	3.4%
ピラクロニル	適合	110.2%	8.4%	11.3%	適合	106.1%	1.8%	1.7%
メチダチオン	適合	95.9%	6.5%	6.7%	適合	96.8%	2.9%	5.2%

：ガイドラインの目標値を満たさなかった項目

※1：抽出・精製操作中にチオジカルブがメソミルに移行して可能性があるため、合算して算出

表 4-5 妥当性評価結果 (トマト)

農薬成分名	一律基準添加 (0.01 ppm)				基準値添加 (0.05 ppm)			
	選択性	真度	併行精度	室内精度	選択性	真度	併行精度	室内精度
	<1/3	70-120%	<25	<30	<1/10	70-120%	<15	<20
イミシアホス	適合	101.2%	3.5%	4.4%	適合	104.9%	2.2%	1.9%
クロマフェノジド	適合	106.6%	3.3%	4.7%	適合	111.5%	2.1%	1.8%
クロラントラリニプロール	適合	104.7%	4.8%	5.2%	適合	105.9%	2.2%	1.9%
シフルフェナミド	適合	113.4%	3.1%	4.4%	適合	105.3%	1.8%	3.4%
スピノシン A	適合	111.1%	5.2%	7.3%	適合	116.1%	2.0%	1.7%
スピノシン D	適合	113.8%	3.1%	4.4%	適合	113.6%	2.1%	1.8%
チオジカルブ及びメソミル	—	—	—	—	—	—	—	—
チオジカルブ	適合	89.4%	7.3%	6.7%	適合	94.4%	2.5%	2.1%
メソミル	適合	101.3%	4.5%	7.1%	適合	108.3%	2.2%	1.9%
ミルベメクチン A 3	適合	106.6%	3.3%	4.7%	適合	102.8%	1.9%	3.5%
ミルベメクチン A 4	適合	88.6%	12.9%	14.5%	適合	101.4%	1.9%	3.5%
メパニビリム	適合	105.6%	5.5%	7.7%	適合	107.7%	2.2%	1.9%
メパニビリムプロパノール体	適合	102.7%	4.4%	5.2%	適合	106.6%	2.2%	1.9%
イミベンコナゾール	適合	97.3%	4.7%	5.1%	適合	100.2%	2.3%	3.1%
2, 4-ジクロロアニリン	適合	106.2%	6.7%	5.3%	適合	104.7%	2.7%	2.4%
イミベンコナゾール脱ベンジル体	適合	95.0%	1.5%	3.0%	適合	102.8%	1.4%	2.4%
オリサストロビン	適合	105.7%	5.5%	7.7%	適合	106.6%	2.2%	1.9%
オリサストロビン 5Z 異性体	適合	104.4%	3.7%	4.5%	適合	105.1%	2.2%	1.9%
トリフロキシストロビン	適合	104.4%	0.9%	2.0%	適合	107.3%	1.8%	3.3%
ピラクロニル	適合	108.4%	14.6%	14.3%	適合	113.3%	2.1%	1.8%
メチダチオン	適合	102.1%	3.8%	7.3%	適合	108.7%	2.1%	1.8%

：ガイドラインの目標値を満たさなかった項目

表 4-6 妥当性評価結果 (オレンジ)

農薬成分名	一律基準添加 (0.01 ppm)				基準値添加 (0.05 ppm)			
	選択性	真度	併行精度	室内精度	選択性	真度	併行精度	室内精度
	<1/3	70-120%	<25	<30	<1/10	70-120%	<15	<20
イミシアホス	適合	93.0%	4.9%	4.5%	適合	104.9%	2.2%	1.9%
クロマフェノジド	適合	100.4%	5.8%	5.4%	適合	111.5%	2.1%	1.8%
クロラントラリニプロール	適合	95.0%	10.4%	8.2%	適合	105.9%	2.2%	1.9%
シフルフェナミド	適合	94.3%	10.6%	8.4%	適合	105.3%	1.8%	3.4%
スピノシン A	適合	99.3%	4.7%	5.5%	適合	116.1%	2.0%	1.7%
スピノシン D	適合	94.3%	7.4%	7.1%	適合	113.6%	2.1%	1.8%
チオジカルブ及びメソミル	—	—	—	—	—	—	—	—
チオジカルブ	適合	91.4%	5.6%	4.9%	適合	94.4%	2.5%	2.1%
メソミル	適合	94.7%	5.5%	5.5%	適合	108.3%	2.2%	1.9%
ミルベメクチン A 3	適合	96.7%	8.2%	7.2%	適合	102.8%	1.9%	3.5%
ミルベメクチン A 4	適合	87.4%	11.4%	8.8%	適合	101.4%	1.9%	3.5%
メパニビリム	適合	95.9%	5.0%	5.8%	適合	107.7%	2.2%	1.9%
メパニビリムプロパノール体	適合	94.0%	5.0%	4.7%	適合	106.6%	2.2%	1.9%
イミベンコナゾール	適合	93.1%	6.2%	5.3%	適合	100.2%	2.3%	3.1%
2, 4-ジクロロアニリン	適合	93.0%	4.9%	7.6%	適合	104.7%	2.7%	2.4%
イミベンコナゾール脱ベンジル体	適合	93.4%	7.9%	6.5%	適合	102.8%	1.4%	2.4%
オリサストロビン	適合	94.7%	3.8%	4.9%	適合	106.6%	2.2%	1.9%
オリサストロビン 5Z 異性体	適合	98.6%	4.0%	5.3%	適合	105.1%	2.2%	1.9%
トリフロキシストロビン	適合	95.4%	3.7%	3.8%	適合	107.3%	1.8%	3.3%
ピラクロニル	適合	131.7%	13.8%	10.4%	適合	113.3%	2.1%	1.8%
メチダチオン	適合	103.1%	6.1%	6.7%	適合	108.7%	2.1%	1.8%

：ガイドラインの目標値を満たさなかった項目

4 ま と め

(1) 通知法第 2 章一斉試験法中 LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農作物) に適用のないイミシアホス、クロラントラリニプロール、メパニビリムプロパノール体、イミベンコナゾール、2,4-ジクロロアニリン、イミベンコナゾール脱ベンジル体、オリサストロビン、オリサストロビン 5Z 異性体、トリフロキシストロビ

ン、ピラクロニル及びメチダチオンを含めた 20 成分の LC-MS/MS による同時分析法を検討し、高感度で良好な結果の得られる方法を確立した。

(2) 今回検討した分析法の妥当性評価を、ガイドラインに基づき、1 人 (1 組) 2 併行、5 日間の枝分かれ試験で、玄米、ほうれんそう、ばれいしょ、キャベツ、トマト、オレンジの 6 農産物を対象に一律基準値濃度

及び基準値濃度で添加回収試験を実施した。その結果、ばれいしょのメパニピリムが本法では回収されなかったこと及びオレンジでピラクロニルの真度が目標値の上限を超えた以外は、真度及び精度（併行精度、室内精度）の目標値に適合した。

- (3) 今回検討した試験法は、ミルベメクチンを除き、通知法で示されている定量下限値を1/10以上下回る高感度分析が可能であった。
- (4) 今回は、マトリックスの影響が大きいことから、マトリックス補正回収率により評価を実施したが、試料によっては、希釈によるマトリックス効果の低減で測定が可能であると考えられることから希釈倍率等の検討やサロゲートの導入を検討したいと考えている。
- (5) 今回は、第1報として13農薬20成分についてLC-MS/MSを測定機器とする試験法について報告したが、今後、18農薬36成分についても分析法を確立し、妥当性評価を実施することとしている。

文 献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発第0124001号：食品に残留する農薬，飼料添加物または動物用医薬品の成分である物質の試験法について，平成17年1月24日
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発第1115001号：食品中に残留する農薬等に関する試験法に関する妥当性評価ガイドラインについて，平成19年11月15日
- 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発1224第1号：食品中に残留する農薬等に関する試験法に関する妥当性評価ガイドラインの一部改正について，平成22年12月24日
- 4) 織田敏郎，新家薫子，相川恵子，四尾秋寿：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）

〔短 報〕

LC-MS/MS による畜産物中のテトラサイクリン系抗生物質 分析法の妥当性評価について

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

砺波 和子・水口 竜人・小澤 裕子
新家 薫子

〔和文要旨〕

テトラサイクリン系抗生物質 4 物質（オキシテトラサイクリン（OTC）、テトラサイクリン（TC）、クロルテトラサイクリン（CTC）及びドキシサイクリン（DOXY））の液体クロマトグラフ・ダンデム型質量分析計（LC-MS/MS）による同時分析法を検討し、妥当性評価を行った。試験溶液の調製は厚生労働省の通知法に準拠したが、標準溶液等の保管や測定時のバイアルビンは吸着等を防ぐためポリプロピレン製のものを使用した。妥当性評価は代表食品として牛筋肉、牛肝臓、牛腎臓、鶏卵及び牛乳を選定し、厚生労働省ガイドラインに基づき基準値濃度添加で実施した。その結果、絶対検量線法による牛乳の CTC 分析以外は、真度及び精度ともに、ガイドラインの目標値に適合した。また、牛乳の CTC については、試験溶液を 2 倍に希釈しマトリックスの影響を低減することにより目標値を満足し、良好な結果を得ることができた。

キーワード：LC-MS/MS，テトラサイクリン系抗生物質，畜産物，妥当性評価，同時分析法

1 はじめに

テトラサイクリン系抗生物質（以下「TCs」という）は、畜産物の生産段階で動物用医薬品や飼料添加物として使用されているが、適正な使用が行われない場合、食肉等に残留することが懸念されている。そのため、厚生労働省は、食品衛生法により食品の規格基準を設け安全確保を図っている。

当センターでは、畜産食品中の残留物質検査事業の中で、TCs 3 物質（オキシテトラサイクリン（以下「OTC」という）、テトラサイクリン（以下「TC」という）、クロルテトラサイクリン（以下「CTC」という））の検査を厚生労働省通知試験法¹⁾（以下「通知法」という）に準拠した検査実施標準作業書（以下「SOP」という）により実施している。通知法では高速液体クロマトグラフ（HPLC）測定で OTC、TC 及び CTC の 2 回測定を必要とすることから時間がかかる。また、移動相に高濃度の緩衝液を使用することから分析カラムの劣化を

早めるなどの問題があった。また、残留基準値が設定されている TCs には、上記 3 物質以外にドキシサイクリン（以下「DOXY」という）もあるが、試験法は未だ提示されていない。当センターでは、これまで蛍光検出器付高速液体クロマトグラフ（HPLC-FL）や液体クロマトグラフ・質量分析計（LC-MS）による同時分析法を検討したが、夾雑物との分離ができず分析法を確立することができなかった。そこで、今回、選択性が高く高感度検出が可能な液体クロマトグラフ・ダンデム型質量分析計（LC-MS/MS）が導入されたことから、DOXY も含めた TCs 4 物質同時分析法の検討を行い、厚生労働省の「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」²⁾ 及び「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の一部改正について」³⁾（以下「ガイドライン」という）に基づく妥当性評価を実施したのでその結果を報告する。

Validation on Simultaneous Determination of Tetracyclines in Livestock Products Using LC-MS/MS, by TONAMI Kazuko, MIZUGUCHI Tatsuhito, OZAWA Yuko and ARAIE Kaoru (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : LC-MS/MS, Tetracyclines, Livestock Products, Validation, Simultaneous determination

2 材料と方法

2・1 試料

牛の筋肉，肝臓，腎臓，鶏卵及び牛乳を用いた。

2・2 対象物質

OTC，TC，CTC，DOXYを対象物質とした。

2・3 試薬等

標準品は，SIGMA-ALDRICHの塩酸オキシテトラサイクリン，塩酸クロルテトラサイクリン，塩酸テトラサイクリン，ドキシサイクリンハイクレートを用いた。

メタノールはHPLC用及びLC-MS用，n-ヘキサンはHPLC用，エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムは試験研究用，クエン酸一水和物及びリン酸二ナトリウム12水和物は試薬特級を用いた。移動相に用いるアセトニトリル，ギ酸はLC-MS用を用いた。

スチレンジビニルベンゼン共重合体ミニカラムは，InertSep PLS-2 265mg/20mL（ジーエルサイエンス株）を用いた。

メンブランフィルターは，Agilent Captiva Premium Syring Filters RC0.2 μ m，径15mm（アジレント・テクノロジ株）を用いた。

測定用バイアルピンは，ポリプロピレン製褐色バイアル（ジーエルサイエンス株）を用いた。

2・4 標準溶液の調製

標準原液：標準品をOTC，TC，CTC，DOXYが1000 μ g/mLとなるように換算して秤量し，メタノールで調製した。

混合標準溶液：各標準原液を1mLずつ分取し，メタノールで10mLにしたものを混合標準溶液とし，適宜メタノールで希釈して使用した。

添加用混合標準液：OTC，TC，CTCの標準原液1mL及びDOXYの標準原液0.5mLを分取し，メタノールで10mLとしたものをメタノールで10倍に希釈し添加用混合標準液とした（OTC，TC，CTC：10 μ g/mL，DOXY：5 μ g/mL）。

2・5 装置及び測定条件

（1）高速液体クロマトグラフ（HPLC）

機 器：Agilent 1260

カラム：Shimadzu Mastro™ C18（2.1mm×100mm，粒子径3 μ m）

カラム温度：40℃

移動相：A液 0.03%ギ酸水溶液

B液 アセトニトリル

グラジエント条件：表1のとおり

注入量：3 μ L

サンプルクーラー：6℃

表1 グラジエント条件

時間 (min)	A液 (%)	B液 (%)	流速 (mL/min)
0	95	5	0.2
10	50	50	0.2
15	5	95	0.2
20	5	95	0.2
20.01	95	5	0.2
35	95	5	0.2

（2）ダンデム型質量分析装置（MS/MS）

機 器：Agilent 6460 Triple Quad LC/MSD

イオン化モード：ESIポジティブ（AJS ESI）

ドライガス流量及び温度：10L/min，350℃

ネプライザー圧力：50psi

シースガス流量及び温度：11L/min，250℃

キャピラリ電圧：3500V

MRM測定条件：表2のとおり

表2 MRM測定条件及び保持時間

物質名	分子量	保持時間 (min)	Precursor Ion		Product Ion (定量イオン)		Product Ion (確認イオン1)		Product Ion (確認イオン2)	
			m/z	Fragmentor voltage(V)	m/z	Collision energy(V)	m/z	Collision energy(V)	m/z	Collision energy(V)
OTC	460.4	6.82	461.2	110	426.1	21	443.1	9	444.1	13
TC	444.4	7.11	445.2	110	410.1	21	428.1	17	154.0	25
CTC	478.9	8.4	479.1	110	444.0	21	444.0	21	154.0	25
DOXY	462.4 (444.4)	8.65	445.2	110	428.1	17	410.1	25	154.0	33

（ ）内は脱水和物に換算した値である。

2・6 試験溶液の調製

通知法に準拠した図 1 の方法により、試験溶液の調製を行った。

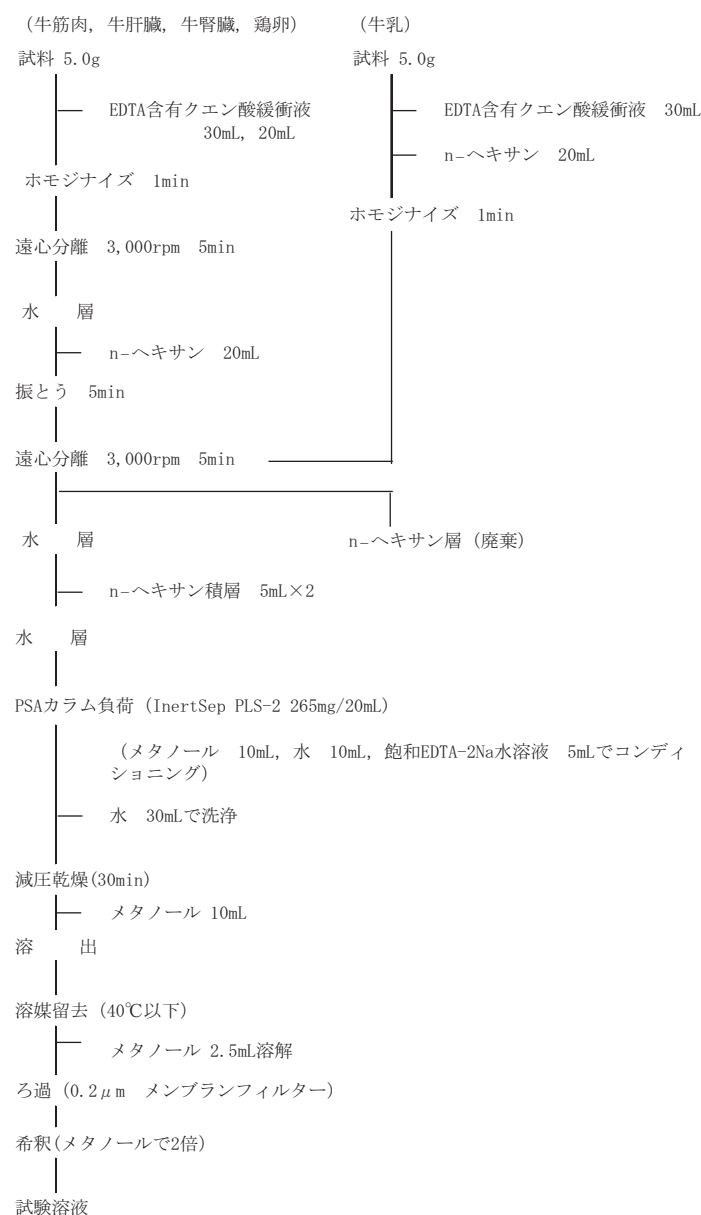


図 1 試験溶液の調製

2・7 添加回収試験

添加用混合標準液を対象試料に添加し、30 分間放置後、2・6 に準じて調製した試験溶液を検量線の範囲に入るようにメタノールで希釈し、回収率を求めた。

添加濃度は、残留基準値相当濃度とした。なお、一律基準が適用される鶏卵、牛乳の DOXY については、今回の妥当性評価の対象外とした。

2・8 妥当性評価

枝分かれ試験は、1 名が、1 日 1 回（2 併行）で 5 日間実施する実験計画で、ガイドラインに基づき妥当性評価を行った。

3 結果及び考察

3・1 LC 及び MS/MS 条件

TCs は金属イオンとキレートを形成し、分析カラムの残存シラノール基に吸着しやすいため、通知法では移動相に高濃度のイミダゾール緩衝液を使用している。しかし、LC-MS/MS の場合、不揮発性塩を含む移動相は使用できない。そこで、アジレント・テクノロジー(株)のアプリケーション・ノート⁴⁾を参考に、移動相に 0.03 % のギ酸溶液を用いることとし、ポンプ圧が比較的高いメタノール系に変えてアセトニトリル系を用いた。また、分析カラムには、金属キレート形成物質の測定に有効といわれるステンレスフリーのカラムを用い、表 1 に示すグラジエント条件で測定を行ったところ、ピーク形状及び分離の良好なクロマトグラムが得られた。また、MS のイオン化条件については、パラメータ自動最適化ソフト MassHunter Optimaizer を用いてパラメータの最適条件を決定した。また、LC 流量に依存するドライガス流量、温度等は段階的に流量及び温度を変えて最も感度の高い条件を設定した。

3・2 標準溶液等の保存

検量線用に希釈した混合標準溶液を、冷凍保存しておき、随時室温に戻し測定したところ、日毎にピーク強度の減少が見られた。内山らは、OTC、TC、CTC の 3 化合物についてガラスとポリプロピレン製のバイアル中での安定性を検討した結果、ガラス製容器ではピーク強度が時間の経過と共に低下し、ガラス容器内での分解や吸着が考えられると報告している⁵⁾。このことより、日毎にピーク強度が減少した原因は、ガラス製メスフラスコに保存したためと考えられたので、ポリプロピレン製のメスフラスコ及び試験管に保存し、測定時に使用するバイアルビンもポリプロピレン製を使用したところ安定したピーク強度を得ることができた。

3・3 精製カラム

当センターの SOP では、精製カラムにコマ型 (265 mg) ミニカラムを使用し、上部に綿栓をいれたシリンジを装着して抽出液を通液する方法となっている。しかし、TCs の抽出液は懸濁しているため通液に時間を要するという問題があった。そこで、懸濁抽出液や粘性の高い抽出液の通液性を改善したラージリザーバーミニカラムに変更したところ、カラムの目詰まりもなく短時間で精製処理を行うことが可能となった。

表3 添加濃度と妥当性評価結果

対象食品	対象物質	添加濃度 ^{*1)} ($\mu\text{g/g}$)	絶対検量線法			マトリックス標準溶液による補正			目標値		
			真度(%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度(%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度(%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
牛 筋肉	OTC	0.2	113.7	5.6	9.5	113.0	7.7	9.2	70~120	10未満	15未満
	TC	0.2	90.5	6.3	7.5	100.0	7.0	7.3			
	CTC	0.2	106.4	5.9	7.2	94.3	6.2	7.6			
	DOXY	0.1	110.4	5.4	6.4	110.4	4.9	6.7			
牛 肝臓	OTC	0.6	106.3	5.4	9.3	104.0	5.6	9.8	70~120	10未満	15未満
	TC	0.6	84.7	5.3	8.1	90.5	5.6	8.7			
	CTC	0.6	101.9	6.7	8.0	93.4	6.8	8.5			
	DOXY	0.3	111.5	5.1	5.7	89.7	5.6	6.2			
牛 腎臓	OTC	1.2	107.8	5.2	8.8	117.8	5.4	9.1	70~120	10未満	15未満
	TC	1.2	87.8	3.9	8.0	103.8	4.2	8.4			
	CTC	1.2	91.7	6.5	8.4	96.2	7.0	9.0			
	DOXY	0.6	100.8	5.7	6.8	119.1	4.8	5.7			
鶏卵	OTC	0.4	113.2	8.2	8.5	108.2	8.3	7.6	70~120	10未満	15未満
	TC	0.4	104.0	7.6	7.2	105.7	8.3	7.9			
	CTC	0.4	98.8	7.0	8.3	92.6	7.1	8.3			
牛乳	OTC	0.1	107.8	12.6	17.6	93.7	12.5	11.9	70~120	15未満	20未満
	TC	0.1	114.6	8.5	15.4	91.6	8.7	8.6			
	CTC	0.1	135.4	4.8	11.4	95.5	5.4	6.6			
牛乳 (2倍希釈) ^{*2)}	OTC	0.1	107.0	6.3	14.1	96.1	8.1	7.3	70~120	15未満	20未満
	TC	0.1	115.4	4.4	12.8	95.3	5.6	6.4			
	CTC	0.1	114.3	2.5	9.8	96.5	2.7	3.2			

*1) OTC, TC, CTCの残留基準値は総和として設定されているが、添加回収試験では各物質毎に基準値濃度を添加した。

*2) 図1の試験溶液を同量のメタノールで希釈した溶液を測定

3・4 検量線及び定量限界

各定量イオンのピーク面積を用いて絶対検量線を作成したところ、1 ng/mL～100 ng/mLの範囲で良好な直線性(相関係数 $R^2 > 0.99$)が得られた。混合標準溶液1 ng/mLにおける4物質のクロマトグラムはS/N比が10以上であることを十分満たすものであった。

また、1 ng/mL及び0.5 ng/mLの混合標準溶液から得られたクロマトグラムのS/N比からS/N=10になる濃度を算出したところ、平均値でOTC 0.099 ng/mL(試料中0.099 ng/g)、TC 0.028 ng/mL(同0.028 ng/g)、CTC 0.116 ng/mL(同0.116 ng/g)、DOXY 0.078 ng/mL(同0.078 ng/g)であり、通知法の定量限界(OTC, TC: 20 ng/g, CTC: 30 ng/g, DOXY: 未提示)をはるかに下回っていた。このことは、測定時に試料溶液の希釈倍率を上げることができ、マトリックスによるイオン化抑制やイオン化促進の影響を低減することが可能と考えられた。

3・5 妥当性評価

(1) 選択性

試料を2・6に従って調製したブランク試料に測定物質と同保持時間のピークが存在するか、存在した場合ガイドラインの許容範囲を満たすかどうかを評価した。その結果、牛筋肉にOTC、牛腎臓にOTC及びDOXYと同保持時間のピークが見られたが、ガイドラインの許容範囲(基準値濃度に相当するピーク面積の1/10未満)を満たすものであった。なお、そのピークは、一律基準値濃度に相当するピークの1/3未満と小さく、確認イオンは検出されなかった。

(2) 真度(回収率)及び精度

今回行った妥当性評価試験の結果は表3に示したとおりである。

ガイドラインには、真度及び精度の目標値が添加濃度区分で設定されている。今回、添加回収試験での添加量を基準値濃度としたため、牛筋肉(DOXYを除く)、牛肝臓、牛腎臓及び鶏卵の目標値は真度70～120%、併行精度(RSD%)10%未満、室内精度(RSD%)15%未満、牛筋肉(DOXY)及び牛乳の目標値は真度70～120%、併行精度(RSD%)15%未満、室内精度(RSD%)20%未満となる。

絶対検量線法を用いた場合、牛乳のCTCの真度が135.4%となり、目標値の上限を超えていたが、その他はすべて真度、精度(併行精度、室内精度)共に目標値を満足し良好な結果が得られた。MS測定では、試験溶液中のマトリックスの影響で、イオン化が抑制されたり促進されたりする場合がある。そこで、マトリックスの影響を低減するために牛乳の試験溶液を2倍に希釈して再測定を実施したところ、CTCの真度は114.3%となり目標値を満足する結果が得られた。以上の結果より、本試験法の妥当性は確認できたものとする。

また、同濃度のマトリックス標準溶液(試料ブランク試験溶液で調製した標準溶液)と溶媒標準溶液のピーク面積の比率で回収率を補正した結果を併せて表3に示した。牛筋肉、牛肝臓、牛腎臓、鶏卵については、検量線の範囲内に入るよう試験溶液の希釈を行っているため、マトリックスの影響はほとんど見られなかったが、牛乳のCTCについては、絶対検量線法では真度135.4%であっ

たのに対し、マトリックス補正による真度は95.5%とマトリックスによるイオン化促進の影響がみられた。このことから、測定時には、マトリックス標準溶液も同時に測定し、マトリックスの影響が大きい場合は、希釈によるマトリックス効果の低減や標準添加法による定量が必要と思われた。

4 ま と め

- (1) 通知法に試験法の提示がないDOXYを含めたTCs4物質のLC-MS/MSによる一斉分析法を検討し、高感度で良好な結果の得られる方法を確立した。
- (2) TCsの低濃度溶液は、ガラス製容器内で吸着あるいは分解による濃度変化が生じた。そこで、ポリプロピレン製の容器を使用することで安定した測定値を得ることができた。
- (3) 精製カラムにラージリザーバーミニカラムを用いることにより、懸濁抽出液の目詰まりが抑えられ、通液性が改善された。
- (4) 今回検討した分析法の妥当性評価を、ガイドラインに基づき、牛筋肉、牛肝臓、牛腎臓、鶏卵及び牛乳を対象に実施した。その結果、牛乳のCTCの真度が目標値の上限を超えた以外は、真度及び精度（併行精度、室内精度）の目標値に適合した。また、真度の範囲を超えた牛乳のCTCについては、試験溶液を2倍希釈しマトリックスの影響を低減することで目標値を満たすことができた。
- (5) 今回検討した試験法は、通知法で示されている定量下限値を1/10以上下回る高感度分析が可能であった。
- (6) 今回は、マトリックスの影響の大きい試料に対しては、希釈によるマトリックス効果の低減で測定が可能であったが、濃度によっては希釈ができない場合も考えられるので、マトリックス効果を低減するための精製方法の追加を検討する必要がある。
- (7) 今回基準値濃度での妥当性評価を実施したが、この濃度は一律基準値の10倍から120倍であることから、今後、一律基準値濃度での妥当性を評価したいと考えている。

文 献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発第0124001号：食品に残留する農薬，飼料添加物または動物用医薬品の成分である物質の試験法について，平成17年1月24日
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発第1115001号：食品中に残留する農薬等に関する試験法に関する妥当性評価ガイドラインについて，平成19年11月15日
- 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発1224第1号：食品中に残留する農薬等に関する試験法に関する妥当性評価ガイドラインの一部改正について，平成22年12月24日
- 4) アジレント・テクノロジー株式会社：
アプリケーション・ノートLC/MS関連，<http://www.chem-agilent.com/contents/php?id=1002390>，Publication no. LC/MS-200802TK-001
- 5) 内山賢二，中村正規：畜水産物中のテトラサイクリン系抗生物質の一斉分析，福岡市保険環境研究所報，**36**，115－117（2010）

〔短 報〕

河北潟における難分解性有機物に関する実態調査（第2報）

石川県保健環境センター 環境科学部 安田 能生弘・川畑 陵介・牧野 雅英
 亀井 とし
 石川県南加賀保健福祉センター 谷村 睦美

〔和文要旨〕

湖沼における化学的酸素要求量（COD）漸増の一因として難分解性有機物の影響が指摘されている。そこで、本調査では難分解性有機物の評価手法を検討し、河北潟及びその流入河川の計7地点において実態調査を行った。その結果、評価手法の検討として行った、溶存態の易分解性有機物を主成分とする模擬試料の生分解試験では、生分解後の溶存態有機炭素（DOC）及び懸濁態有機炭素（POC）共にその濃度が、模擬試料に加えた実試料濃度より高くなった。また、上記7地点で年4回詳細な調査を行ったところ、季節や地点にかかわらず、難分解性DOCのDOC中に占める割合にはあまり差が見られなかった。このことから、潟の内部では難分解性DOCの生成、蓄積はほとんど無いと考えられた。また難分解性POCの濃度は、季節によらずほぼ一定となっていたほか、山林系で低く、畑地系で高い傾向が見られた。

キーワード：河北潟，湖沼，難分解性有機物

1 はじめに

石川県の河北潟，木場潟及び柴山潟の3湖沼では様々な水質保全対策がなされているにもかかわらず，未だに化学的酸素要求量（以下，COD）の環境基準が達成されていない¹⁾。一方，全国の湖沼COD環境基準も達成率は平成24年度で55.3%と河川の93.1%，海域の79.8%と比べると低い²⁾。琵琶湖などでは生物化学的酸素要求量（以下，BOD）が改善傾向であるのにCODが漸増しており，CODとBODの乖離が見られる。その一因として，生物による分解を受けにくい難分解性有機物の存在が指摘されている^{3),4)}。また，筆者らは浮葉植物のヒシによる水質浄化の研究で浄化できない難分解性と見られる溶存態物質の存在を指摘してきた⁵⁾。そこで，難分

解性有機物の評価手法を検討し，河北潟及びその流域における難分解性有機物の実態把握を目的として，平成24年度から26年度の3か年計画で河北潟の実態調査を実施している。本報では平成25年度に実施した調査結果を報告する。

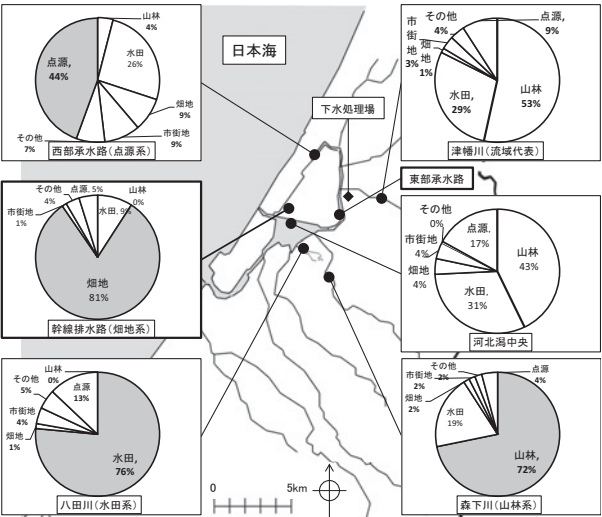
2 方 法

2・1 調査地点の追加

前報⁶⁾では潟1地点及び流入河川4地点を選定した。本報では，さらに2地点を追加し計7地点で，年4回（5月，8月，11月及び2月）実態調査を行った。調査地点は，図1に示すとおり，河北潟の河北潟中央，過去の調査^{7),8)}から最もCOD負荷が大きく，発生源の負荷割

Investigation of the Behavior of Refractory Organic Matter in Kahokugata Lagoon (2nd Report). by YASUDA Nobuhiro, KAWABATA Ryosuke, MAKINO Masahide and KAMEI Toshi (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science), TANIMURA Mutsumi (Ishikawa Prefectural Minami Kaga Health and Human Service Center)

Key words : Kahokugata Lagoon, Lakes, Refractory Organic Matter



(河川COD負荷割合は平成16年度第2回河北潟水質汚濁負荷量調査検討会資料から引用)

図 1 実態調査位置及び河川COD負荷割合

合でも流域を代表する（以下流域代表）津幡川の住ノ江橋、森林からの負荷割合が高い（以下、山林系）森下川の森本大橋、水田からの負荷割合が高い（以下、水田系）八田川の金沢競馬場横、点源からの負荷割合が高い（以下、点源系）西部承水路の隔離水塊付近、下水処理水の流入する東部承水路の湖南大橋及び畑地からの負荷割合が高い（以下、畑地系）河北潟干拓地中央幹線排水路（以下、幹線排水路）の内灘小橋である。

2・2 サンプル採取及び分析方法

サンプル採取及び分析の方法は原則として前報で述べたとおりとした。ただし、生分解試験の攪拌は水平回転振とう器からマグネチックスターラーに変更した。また、懸濁態有機炭素（以下、POC）の分析には、溶存態有機炭素（以下、DOC）測定のためのサンプルろ過時に用いたガラス繊維ろ紙（Whatman GF/F：公称孔径0.7μm）

表 1 模擬試料の組成

D(+)- グルコース	75mg
L- グルタミン酸	75mg
緩衝液（pH 7.2）（A液）*	2 mL
硫酸マグネシウム溶液（B液）*	2 mL
塩化カルシウム溶液（C液）*	2 mL
塩化鉄（Ⅲ）溶液（D液）*	2 mL
以上を超純水で2,000mLにメスアップ後以下のサンプルを加える	
河北潟中央のろ過又は非ろ過サンプル	100mL

※の試薬は日本工業規格K0102の21に基づく

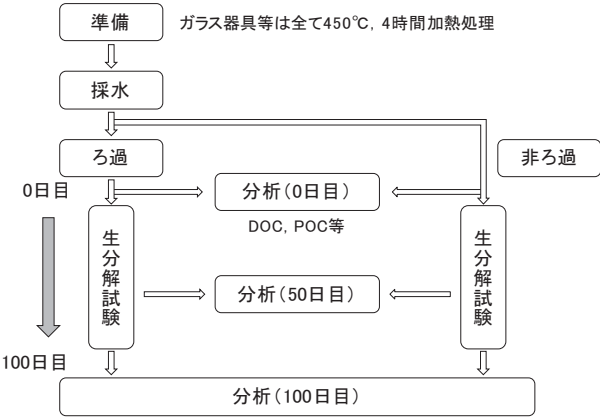


図 2 分析フロー

を炭素・窒素同時定量装置（ヤナコ CN コーダー MT-700Mark 2）で測定した。全有機炭素（以下、TOC）はDOCとPOCの合計とした。また、POC測定によりサンプル量が不足するため、生分解試験の中間分析は50日目の1回のみとした。簡単なフローを図2に示す。

前報でろ過サンプルと非ろ過サンプルではDOCの生分解に差があったことから、サンプルに加え、溶存態の易分解有機物を主成分とする日本工業規格K0102の21備考3に定めるグルコース・グルタミン酸混合標準液に河北潟サンプル（2月採水）を添加して作った模擬試料を用いて生分解試験を行い、DOCの変化を確認した。模擬試料の具体的な組成は表1に示す。

3 結 果

3・1 模擬試料の生分解試験結果

模擬試料のDOC、POCとTOCの生分解試験結果を図3、図4、図5と表2に示した。DOCは中間分析時

表 2 模擬試料のTOC等の変化

(単位：mg/L)

		TOC		DOC		POC	
		0日目	99日目	0日目	99日目	0日目	99日目
非ろ過	模擬試料	25	1.7	25	0.33	0.09☆	1.4
	河北潟中央*	0.16	0.1	0.07	0.05	0.09	0.05
ろ過	模擬試料	25	4.0	25	1.8	—	2.2
	河北潟中央*	0.07	0.05	0.07	0.05	—	0.00

※河北潟中央のデータは模擬試料と比較するため、同時に測定した河北潟中央のサンプルの値に添加割合の1/21を掛けたもの
☆のデータは実測値ではなく、模擬試料に添加した河北潟中央のサンプルの値に添加割合の1/21を掛けたもの

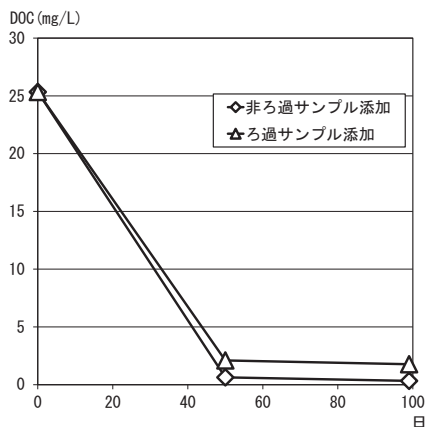


図3 模擬試料のDOC変化

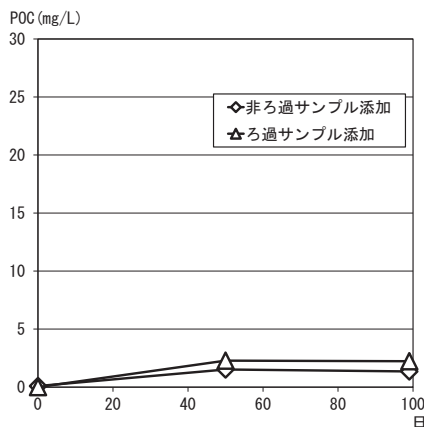


図4 模擬試料のPOC変化

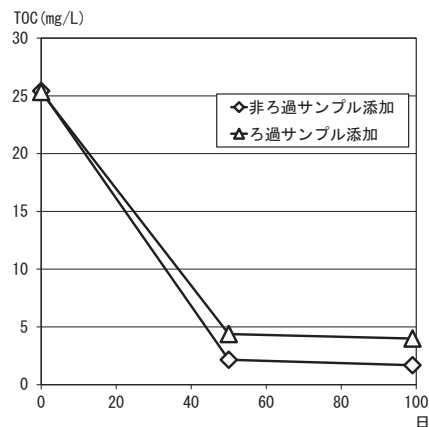


図5 模擬試料のTOC変化

で、ほとんど分解されており、生分解試験後の分解率は、非ろ過の河北潟のサンプルを添加した模擬試料（以下、非ろ過模擬試料）で約99％，ろ過の河北潟のサンプルを添加した模擬試料（以下、ろ過模擬試料）で93％であり、非ろ過模擬試料で生分解が進んでいた。POCは、0日目にほとんど検出されなかったものが、中間分析時に非ろ過模擬試料で1.5mg/L，ろ過模擬試料で2.3mg/Lに増加し、生分解試験後も同程度のPOCが検出された。POCの増加量は非ろ過模擬試料の方がろ過模擬試料よりやや小さかった。

3・2 実態調査結果

(1) ろ過サンプルの難分解性有機物

図6にろ過サンプルDOCの季節変動を示した。いずれの地点もDOC及び難分解性DOC共に濃度が冬に低い傾向であり、地点別では山林系の森下川で低く、畑地系の幹線排水路で高かった。DOCに占める難分解性DOCの割合についてはいずれの地点も80％前後であり、季節的な変動は見られなかった。

(2) 非ろ過サンプルの難分解性有機物

図7に非ろ過サンプルDOCの季節変動を示した。ほぼ、ろ過サンプルと同様の結果であった。DOCに占める難分解性DOCの割合は60～80％であり、西部承水路を除く地点では、ろ過サンプルに比べ春と夏に若干低い傾向が、また、西部承水路では年間を通して低い傾向が見られた。

図8に非ろ過サンプルPOCの季節変動を示した。西部承水路を除く地点では秋冬にPOC濃度が低く、特に冬の津幡川、森下川、八田川では検出されなかった。（検出下限値は概ね0.8mg/L_o）一方、難分解性POCの濃度については顕著な季節変動は見られず、年間を通してほぼ一定の濃度であり、山林系の森下川で低く、点源系の西部承水路、畑地系の幹線排水路で高かった。なお、冬の森下川と八田川では生分解試験後にPOCが検出されたが、0日目に検出されていないことから、難分解性

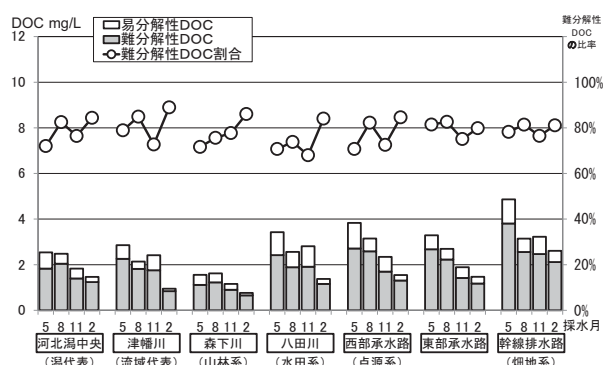


図6 ろ過サンプルのDOC季節変動

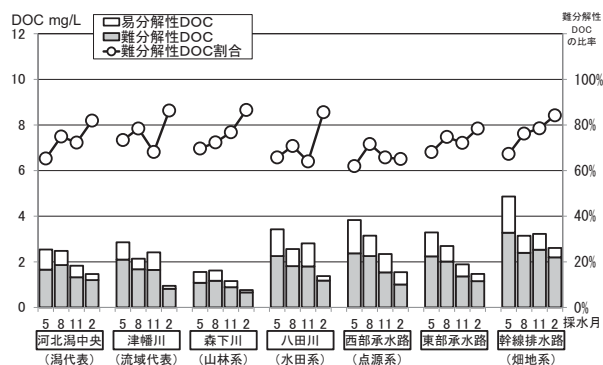


図7 非ろ過サンプルのDOC季節変動

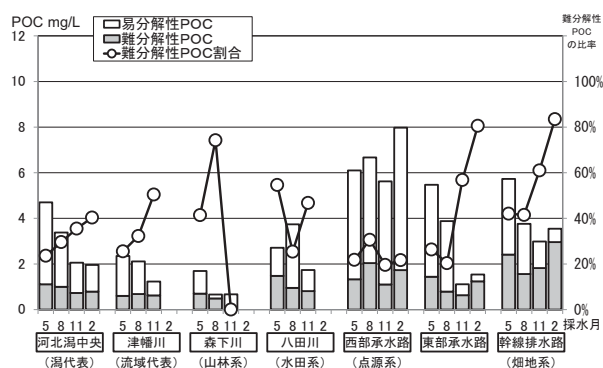


図8 非ろ過サンプルのPOC季節変動

POCとしては、0 mg/Lとした。また、POCに占める難分解性POCの割合については検出下限値付近のPOC濃度のものがばらついてはいるが、傾向としてはDOCに比べると低く、春では、約20%から40%であり、秋、冬では約40%から80%であった。

図9に非ろ過サンプルTOCの季節変動を示した。西部承水路を除くとTOCに占める難分解性TOCの割合は春に低く、冬に高い傾向が見られた。西部承水路については年間を通して低く、40%前後であった。難分解性TOCの濃度は山林系の森下川で低く、点源系の西部承水路、畑地系の幹線排水路で高かった。

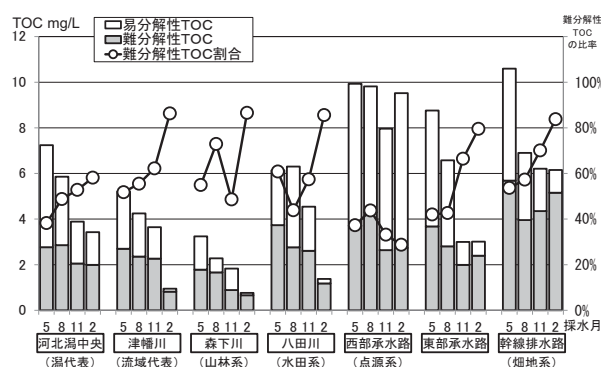


図9 非ろ過サンプルのTOC季節変動

4 考 察

(1) 模擬試料の生分解試験

模擬試料の主成分が易分解性有機物のグルコース・グルタミン酸混合液であることを考えると、模擬試料中の難分解性有機物量は河北潟サンプルの難分解性有機物量に添加割合(21分の1)を掛けたものとほぼ同量のはずである。しかし、表2で示したとおり模擬試料では難分解性のDOC及びPOCが多くなっている。また、模擬試料の生分解試験における目視での観察では、初めはほぼ無色透明であった模擬試料が生分解試験開始数日後から白濁し始め、1～2週間ほどで白濁のピークを迎え、その後濁りが薄くなった。このことから、生分解試験においては、初めに細菌等の増殖に伴ってグルコース・グルタミン酸混合液の有機物分解が進み、その後は細菌等の生死や細菌同士の捕食等によって有機物の分解が進むが、一部は難分解性有機物に変質してPOCやDOCとして残るのではないかと推測された。

非ろ過模擬試料で、ろ過模擬試料より難分解性DOCが低く、増加したPOCも低くなった。これは、非ろ過模擬試料のPOC成分に、増殖した細菌等を捕食分解する大型プランクトンなど、ろ過模擬試料にはない有機物

分解機構が存在するためではないかと推察された。

(2) 実態調査

難分解性DOCについては、ろ過サンプル及び非ろ過サンプル共にDOCに占める割合がいずれの季節もほぼ一定で、地点間の差も余り見られなかった。河北潟中央でのDOCに占める難分解性DOCの割合が、流入河川と差が見られないことから、河北潟では難分解性DOCの生成、蓄積はほとんど無いと考えられた。このことは河北潟の滞留日数が約12日⁹⁾と比較的に短いことに起因すると思われる。

また、非ろ過サンプルの中でPOC濃度が高いサンプルでは、ろ過サンプルよりも難分解性DOCの濃度が若干低くなる傾向が見られたことから、非ろ過サンプルのPOC成分中にろ過サンプルにはない有機物分解機構が存在すると考えられた。

5 ま と め

(1) 溶存態の易分解性有機物を主成分とする模擬試料の生分解試験では、添加した河北潟サンプルの難分解性有機物量に添加割合(21分の1)を掛けたものより、生分解試験後のDOCやPOC濃度が高かった。

非ろ過模擬試料のPOC成分にはろ過模擬試料にはない有機物の分解機構があると推察された。

(2) 難分解性DOCについては、河北潟中央と流入河川とでDOCに占める割合に差が見られないことから、潟の内部において生成、蓄積はほとんど無いと考えられた。

また、難分解性POCについては、いずれの地点も季節変動は見られず、年間を通してほぼ一定の濃度であり、山林系で低く、畑地系で高かった。

本調査を始めるに際し、国立環境研究所地域環境研究センター 今井章雄センター長にご助言をいただきましたことを深謝します。

文 献

- 1) 石川県：平成24年度公共用水域及び地下水の水質測定結果報告書(2015)
- 2) 環境省水・大気環境局：平成24年度公共用水域水質測定結果(2015)
- 3) 今井章雄，松重一夫：湖沼において増大する難分解性有機物の発生原因と影響評価に関する研究，国立環境研究所特別研究報告SR-36-2001(2001)
- 4) 岡本高弘，佐藤祐一，早川和秀，古角恵美：難分解性有機物を含めた有機物による琵琶湖における水質汚濁メカニズムについて，琵琶湖環境科学研究センター研究報告書，5，25-35(2010)

- 5) 倉本早苗, 柿澤隆一, 亀井とし, 玉井徹, 小西秀則:
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研究報告書, **48**,
8-13 (2011)
- 6) 安田能生弘, 牧野雅英, 谷村睦美, 亀井とし: 河北
潟における難分解性有機物に関する実態調査(中間
報告), 石川県保健環境センター研究報告書, **50**,
38-41 (2014)
- 7) 石川県環境安全部: 平成16年度第2回河北潟水質
汚濁負荷量調査検討会資料 (2005)
- 8) 石川県環境安全部: 河北潟水質保全対策検討調査報
告書 (2007)
- 9) 石川県環境部: 「美しい水環境を次世代に…」～取
り戻そう清らかな水～ (2008)

〔資 料〕

石川県におけるインフルエンザの流行状況

— 2013/2014 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・成 相 絵 里・崎 川 曜 子

〔和文要旨〕

2013/14 シーズンの石川県における集団かぜの患者数および感染症発生動向調査事業によるインフルエンザ累積患者報告数は、過去 5 シーズンの中で最も少なかった。97 検体についてインフルエンザ遺伝子検査を実施した結果、A(H1N1)pdm09 ウイルス遺伝子が 45 検体から、AH3 亜型ウイルス遺伝子が 15 検体から、B 型ウイルス遺伝子が 35 検体から検出され、分離培養検査により A(H1N1)pdm09 ウイルスが 44 株、AH3 亜型ウイルスが 13 株、B 型山形系統株が 26 株、B 型 Victoria 系統株が 5 株分離された。HA 遺伝子解析の結果、分離株はいずれも国内外の流行株に遺伝学的に類似した株であった。NA 阻害薬耐性遺伝子マーカーを検索した結果、A(H1N1)pdm09 ウイルス 2 株が H275Y 耐性変異株であった。

キーワード：インフルエンザウイルス

1 はじめに

石川県保健環境センターでは、1981 年より感染症発生動向調査事業においてインフルエンザの患者数調査のほか、病原体検査としてインフルエンザ患者（インフルエンザ様患者を含む）からのインフルエンザウイルスの遺伝子検出、分離・同定（以下、検出・分離）等の検査を実施している。また、そこで得られた結果は県ホームページをはじめ県内関係機関や国立感染症研究所（以下、感染研）に報告するとともに、分離したウイルスの一部は、ワクチン開発、研究等に供するため感染研へ提供している。

本報では、2013/2014（以下、2013/14）シーズンの石川県（以下、当県）におけるインフルエンザの流行状況と検出・分離ウイルスの性状解析結果等について報告する。

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、インフルエンザ様疾患による欠席等で学級閉鎖等の措置をとった施設数および患者数を把握した。

（2）インフルエンザ患者発生状況

感染症発生動向調査事業に基づく県内 48 カ所（小児科 29 カ所、内科 19 カ所）のインフルエンザ定点医療機関（以下、定点）におけるインフルエンザ患者報告数により把握した。

2・2 ウイルス検査

（1）試料の採取

感染症発生動向調査事業に基づく県内 5 カ所（小児科 3 カ所、内科 2 カ所）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

Prevalence of Influenza during 2013-2014 in Ishikawa. by KODAMA Hiroe, NARIAI Eri, SAKIKAWA Yoko (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Influenza virus

患者および県内5カ所の基幹定点医療機関におけるインフルエンザ様疾患による入院患者から採取された咽頭ぬぐい液または鼻腔ぬぐい液の計97検体を検査対象とした。

なお、検体は2013年第47週（11月18日～11月24日）から2014年第20週（5月12日～5月18日）までの間に採取された。このうち、病原体定点からの検体は、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週間に2～3人から採取された。

（2）検査方法

ア インフルエンザウイルスの遺伝子検出

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、A型ウイルスのM遺伝子およびA型の亜型（AH1pdm09, AH3亜型, AH1ソ連型）各ウイルスのHA遺伝子、そしてB型のNS遺伝子の検出を同時に行った。リアルタイムRT-PCR法は7500Fast（Life Technologies社）を使用し、インフルエンザ診断マニュアル（第2版）（以下、診断マニュアル）¹⁾に従い実施した。なお、RNAの抽出にはQIAamp Viral RNA Mini Kit（QIAGEN社）を用いた。

イ インフルエンザウイルスの分離および型別

インフルエンザウイルスの分離培養検査は、トリプシン添加MDCK細胞を用いて実施した。分離ウイルスの型・亜型別は、培養上清の赤血球凝集（Hemagglutination; HA）価（0.75%モルモット赤血球使用）が8以上の検体について、それを抗原として感染研より分与された2013/14シーズンインフルエンザウイルス同定用キット（以下、同定用キット）の免疫血清（ウサギ）との赤血球凝集抑制（Hemagglutination inhibition: HI）試験による。

なお、2013/14シーズン同定用キットに含まれるウイルス株は、2013/14シーズンワクチン株であるA/California/7/2009pdm（H1N1pdm09ウイルス）、A/Texas/50/2012（H3N2:A香港型）、B/Massachusetts/02/2012（山形系統株）と参照株ウイルスであるB/Brisbane/60/2008（Victoria系統株）の計4株である。また、抗血清は上記各ウイルス株に対する免疫血清（ウサギ）である。

ウ HA遺伝子塩基配列の解析

診断マニュアルに従い、インフルエンザウイルス分離株のHA遺伝子領域の塩基配列について解析を行った。なお、詳細な解析方法は既報⁸⁾に従った。系統樹解析に用いたcladeの名称、代表株の選定などは、WHOの報告^{2), 3)}に準拠した。また、ワクチン株や参照株の塩基配

列情報は、The Global Initiative on Sharing All Influenza Data ([http:// platform. gisaid.org](http://platform.gisaid.org))から入手した。

エ ノイラミニダーゼ（以下、NA）阻害薬耐性遺伝子マーカーの検索

診断マニュアルに従って、代表的なNA阻害薬耐性遺伝子マーカーの検索を実施した。すなわち、A(H1N1)pdm09ウイルスについては、7500Fastを用い、Allele-specific RT-PCR法によるH275Y変異の検出を実施した。一方、AH3亜型およびB型ウイルスについては、RT-PCR法によりNA遺伝子を増幅し、ウと同様に塩基配列およびアミノ酸配列の決定を行った。なお、今回検索を行った耐性遺伝子マーカーは、AH3亜型ウイルスについてはE119V, E119D, D151E, R152K, R224K, H274Y, E276D, R292K, R371K, B型ウイルスについてはE119V, E119D, E119G, E119A, R152K, R292Kである。

3 結果および考察

3・1 患者発生状況

（1）集団かぜ患者発生状況

2013/14シーズンの集団かぜの初発は、2014年第3週（1月13日～1月19日）の3施設、34人であった。その後、第9週（2月24日～3月2日）の25施設、368人をピークとし、第19週（5月5日～5月11日）まで発生は続いた（図1）。

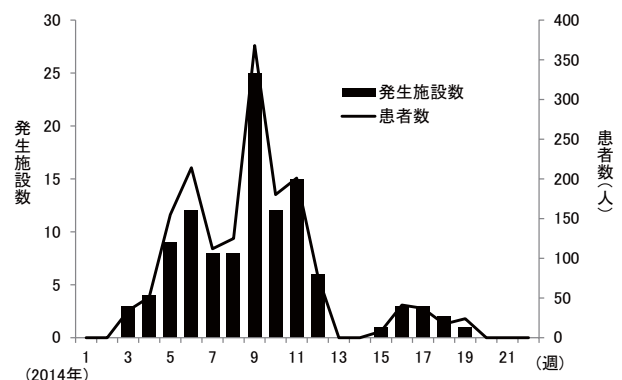


図1 集団かぜ発生施設数と患者数（2013/14シーズン）

最終的に今シーズンの合計は112施設、1,645人であり、過去5シーズン（2008/09：137施設、8,147人⁴⁾、2009/10：465施設、7,036人⁵⁾、2010/11：93施設、1,694人⁶⁾、2011/12：184施設、3,577人⁷⁾、2013/14：122施設、2,211人⁸⁾）の中では、施設数は2010/11シーズンに次いで少なく、患者数は最も少なかった。一方、厚生労働省が実施しているインフルエンザ様疾患発生報告⁹⁾による全国の2013/14シーズンの施設数および患者数を過去5シーズンと比較すると、ともに2010/11、2012/13シー

ズンに次いで少なく、当県の集団かぜ発生状況は全国の動向と異なる傾向を示していた。

(2) インフルエンザ患者発生状況

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は、2013年第47週(11月18日～24日)から増加し、2013年第52週(2013年12月23日～29日)に定点あたり患者報告数が1.0を超え、2014年第9週(2月24日～3月2日)にピーク(定点あたり患者報告数30.8人)となり、その後減少した(図2)。

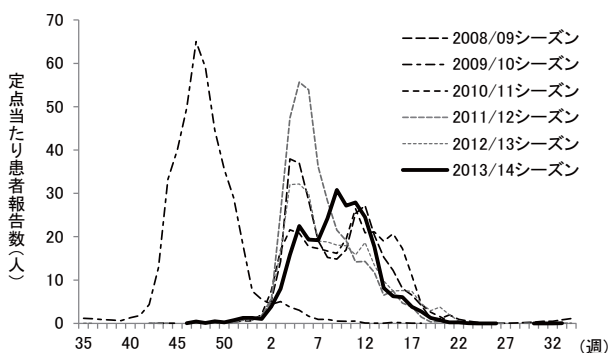


図2 感染症発生動向調査におけるインフルエンザ患者発生状況 (2008/09～2013/14シーズン)

2013年第36週から2014年第35週までの累積患者報告数は13,189人であり、感染症発生動向調査事業による過去5シーズンのインフルエンザ患者報告数(2008/09; 15,397人, 2009/10; 20,837人, 2010/11; 14,557人, 2011/12; 17,359人, 2012/13; 13,800人)の中で最も少なかった。一方、同事業における全国の2013/14シーズンインフルエンザ患者報告数¹⁰⁾は、過去5シーズン¹¹⁻¹⁵⁾と比較すると、2009/10シーズンおよび2011/12シーズンに次いで多く、当県のインフルエンザ患者発生状況は全国とは異なる傾向を示していた。

3・2 ウイルス検査

(1) 遺伝子検出および分離培養結果

各定点で採取された97検体について遺伝子検出検査を実施した結果、95検体(97.9%)からインフルエンザウイルス遺伝子が検出された。ウイルスの型および亜型別の検出数(割合)は、A(H1N1)pdm09が45検体(47.4%)、AH3亜型が15検体(15.8%)、B型が35検体(36.8%)であった。

同様に97検体について分離培養検査を実施した結果、88検体(90.7%)からインフルエンザウイルスが分離された。ウイルスの型および亜型別の株数(割合)は、A(H1N1)pdm09が44株(50.0%)、AH3亜型が13株(14.8%)、B型山形系統株が26株(29.5%)、B型Victoria系統が5株(5.7%)であった。

流行の主流はA(H1N1)pdm09ウイルスであり、全ての検出・分離株数の半数をしめ、全国流行状況と同様の

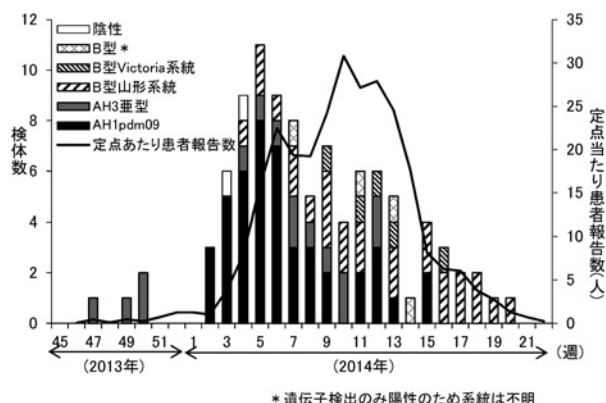
傾向がみられた¹⁶⁾。当県におけるA(H1N1)pdm09ウイルスの検出・分離は2010/11シーズン以来である。一方、AH1亜型(ソ連型)は、2009/10シーズン以降、当県および国内では全く報告されていない¹⁷⁾。

また、2013/14シーズンに当県で分離されたB型ウイルスの山形系統株とVictoria系統株の割合は5:1であり、2012/13シーズンと同様であった⁸⁾。一方、全国の2013/14シーズンにおける両系統の割合は7:3であり¹⁶⁾、全国に比較しB型ウイルスに占めるVictoria系統株が少ない傾向にあった。

分離したウイルス株と同定用キットの免疫血清との反応性をみると、A(H1N1)pdm09ウイルスを抗原とした抗A/California/7/2009pdm血清(ホモ価2,560)のHI価は、いずれも1,280～2,560であった。A香港型については、抗A/Texas/50/2012血清(ホモ価2,560)のHI価はいずれも1,280～2,560、B型山形系統株については抗B/Massachusetts/02/2012血清(ホモ価640)のHI価は320～640、B型Victoria系統株については抗B/Brisbane/60/2008血清(ホモ価1,280)のHI価はいずれも1,280であった。なお、2013/14シーズンに国内で分離された株の一部を用いて、感染研がフェレット免疫血清を用いたHI試験によるHA抗原性状の解析を実施した結果、大部分の株はワクチン株および参照株に類似しており、抗原変異株は散発的に検出されたのみであったことが報告されている¹⁶⁾。

(2) 検体採取週別検出・分離状況

検体採取週別に検出・分離状況をみると、2013年第47週(11月18日～24日)から第50週(12月9日～15日)にかけてはAH3亜型ウイルスが検出されたが、2014年第2週(1月6日～12日)から第6週(2月3日～9日)にかけてA(H1N1)pdm09ウイルスが主に検出された。その後、第13週(3月24日～30日)までA(H1N1)pdm09ウイルス、AH3亜型ウイルス、B型山形系統株、B型Victoria系統株が同時に検出された。こ



* 遺伝子検出のみ陽性のため系統は不明

図3 インフルエンザウイルス分離・検出数(検体採取週別)

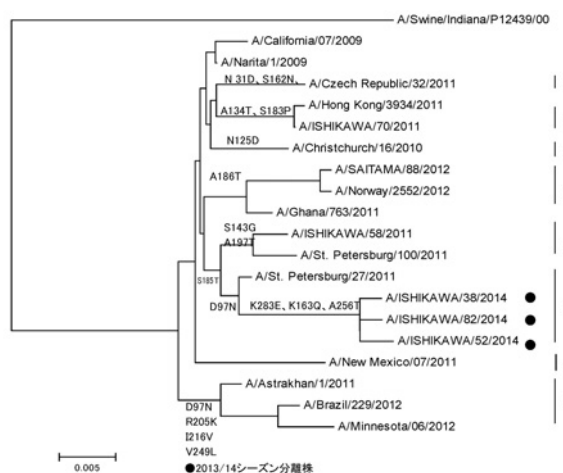


図4 A(H1N1)pdm09ウイルス HA 遺伝子の系統樹解析

これは過去2シーズンとは異なる流行状況であり^{7),8)} 全国でも、同様の傾向がみられていた¹⁷⁾。なお、第16週(4月14日～20日)以降は当県においてはB型のみが検出されている(図3)。

(3) HA 遺伝子系統樹解析

A(H1N1)pdm09ウイルスの解析結果を図4に示した。A(H1N1)pdm09ウイルスは、現在は8つのcladeに分類されており²⁾、2010/11シーズンに当県にて分離された株はclade3および7に分類された。一方、2013/14シーズン分離株はいずれもアミノ酸置換D97Nを有するclade6に分類され、さらにK283E, K163Q, A256Tを有していた。2013/14シーズンに国内外で分離された株の大部分はclade6に分類されている^{16),18)} ことから、2013/14シーズンは国内外の流行株に遺伝学的に類似した株が当県でも流行していたと考えられる。

なお、A(H1N1)pdm09については、HA 遺伝子の抗原領域(Sa)の153-157番目のアミノ酸置換を特徴とする抗原変異株が報告されているが¹⁸⁾、今回解析した3株からはこれらの置換を有する株は検出されなかった。

AH3亜型ウイルスの解析結果を図5に示した。今回

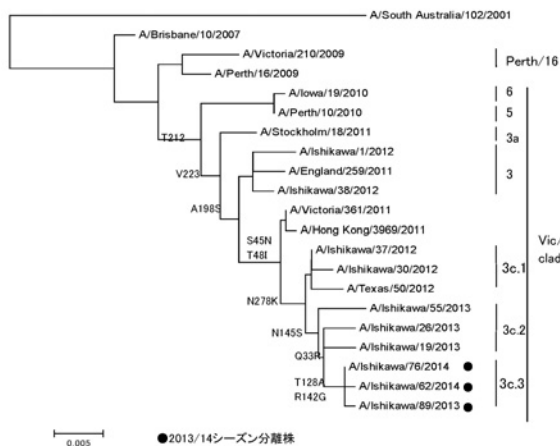


図5 AH3亜型ウイルス HA 遺伝子の系統樹解析

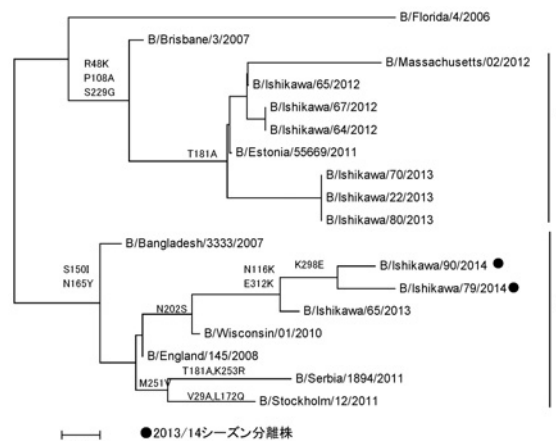


図6 B型山形系統株 HA 遺伝子の系統樹解析

解析した3株は、いずれもN145S, T128A, R142Gのアミノ酸置換を有する3C.3cladeに分類された。2013/14シーズンに国内外で分離されたAH3亜型ウイルスの大部分は、アミノ酸変異N145Sを有するVictoria208 clade 3c.2および3c.3に分類されたことが報告されており¹⁸⁾、当県で分離された株は、国内外の流行株に遺伝学的に類似した株であることがわかった。

B型山形系統株の解析結果を図6に示した。B型山形系統株はB/Florida/4/2006株で代表されるclade1、ワクチン株B/Massachusetts/02/2012で代表されるclade2, S150I, N165Y, S229Dのアミノ酸置換を特徴とするclade3に分類される¹⁹⁾。今回解析した2株はいずれもclade3に分類され、さらにN202S, N116K, E312K, K298Eのアミノ酸置換を有していた。2013/14シーズンに国内外で分離されたB型山形系統株は、その大部分がclade3に分類されており¹⁶⁾、国内外の流行株に遺伝学的に類似した株が当県でも流行していたことが分かった。

B型Victoria系統株の解析結果を図7に示した。今回解析した1株はB/Brisbane/60/2008株に代表される1Aに分類された。さらにアミノ酸置換N75K, N165K, S172P, K209Nを有しており、2012/13シーズンに当県

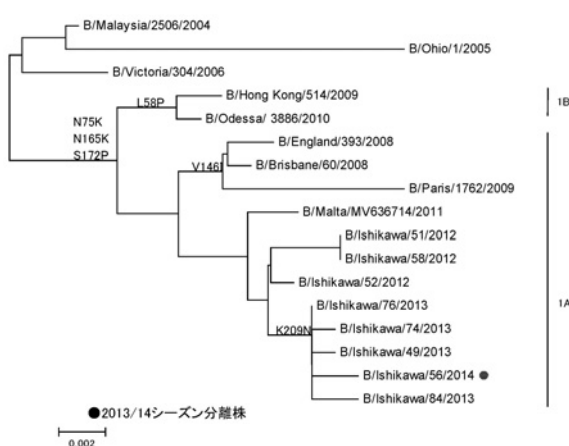


図7 B型 Victoria 系統株 HA 遺伝子の系統樹解析

にて分離された株⁷⁾と同様であった。また、2013/14 シーズンに国内外で分離された B 型 Victoria 系統株は 1A に分類されている¹⁸⁾ことから、当県における 2013/14 シーズン分離株は、2011/12 シーズンに分離された株と遺伝学的な変化はなく、また、国内外の流行株に遺伝学的に類似した株であったことがわかった。

(4) NA 阻害薬耐性遺伝子マーカーの検索

分離したウイルス 88 株全てについて、NA 阻害薬耐性遺伝子マーカーの検索を実施した結果、A(H1N1)pdm09 ウイルス 2 株に H275Y 耐性変異がみられた。これら 2 株は、感染研にて感受性試験を実施した結果、オセルタミビルおよびペラミビルには耐性を示したが、ザナミビルおよびラニナミビルには感受性を保持していた。本株はいずれも、病原体定点にてオセルタミビル投与後に採取された検体から分離された株であり、薬剤選択圧により耐性変異株が出現したと推測された。一方、AH3 亜型ウイルスおよび B 型ウイルスからは NA 阻害薬耐性マーカーを保有する株は検出されなかった。

2012/13 シーズンは、全国の NA 阻害薬に耐性を示す A(H1N1)pdm09 ウイルスの割合は 1.8% であった²⁰⁾。一方、2013/14 シーズンは、流行の主流が A(H1N1)pdm09 であったこと、札幌市およびその周辺地域で NA 阻害薬耐性変異株の流行がみられたこと²¹⁻²³⁾により、その割合は 4.2% に増加した²⁰⁾。また、2014 年 4 月には日本で初めて H275Y/I223R 二重耐性変異をもつ NA 阻害薬耐性変異株が報告されており²⁰⁾、今後も継続的な NA 阻害薬耐性変異株のモニタリング等が必要であると考えられた。

4 ま と め

当県における 2013/14 シーズンの集団かぜの患者数および感染症発生動向調査事業におけるインフルエンザ累積患者報告数は、過去 5 シーズンに比較して最も少なかった。流行の主流は A(H1N1)pdm09 ウイルスであり、この他 AH3 亜型ウイルス、B 型山形系統株、B 型 Victoria 系統株が検出・分離された。

HA 遺伝子を解析した結果、国内外の流行株に遺伝学的に類似した株が当県でも流行していたことが分かった。

分離したウイルス全てについて、NA 阻害薬耐性遺伝子マーカーの検索を実施した結果、H275Y 耐性変異を有する株が 2 株検出された。これらはいずれも、オセルタミビル投与後に採取された検体から分離された株であった。

文 献

- 国立感染症研究所：インフルエンザ診断マニュアル（第 2 版）（2012）
- WHO influenza centre London :Report prepared for the WHO annual consultation on the composition of influenza vaccine for the Northern Hemisphere, <http://www.nimr.mrc.ac.uk/documents/about/interimreport-feb-2012.pdf>, 2014/08/31
- Ian G.Barr, et, al: WHO recommendations for the viruses used in the 2013-2014 Northern Hemisphere influenza vaccine: Epidemiology, antigenic and genetic characteristics of influenza A(H1N1)pdm09, A(H3N2) and B influenza viruses collected from October 2012 to January 2013, *Vaccine*, **32**, 4713-4725 (2014)
- 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）, 石川県保健環境センター研究報告書, **46**, 35-38 (2009)
- 児玉洋江, 倉本早苗, 杉森耕益, 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)
- 児玉洋江, 谷村睦美, 橋本喜代一：石川県におけるインフルエンザ流行状況（2010/2011 シーズン）, 同上誌, **48**, 35-41 (2011)
- 児玉洋江, 成相絵里, 橋本喜代一：石川県におけるインフルエンザ流行状況（2011/12 シーズン）, 同上誌, **49**, 53-58 (2012)
- 児玉洋江, 成相絵里, 崎川曜子：石川県におけるインフルエンザ流行状況（2012/13 シーズン）, 同上誌, **50**, 45-50 (2013)
- 国立感染症研究所：インフルエンザ様疾患発生報告（学校欠席者数）, <http://www.nih.go.jp/niid/ja/flu-flulike.html>, 平成 26 年 11 月 1 日
- 国立感染症研究所：インフルエンザ 2013/14 シーズン, 病原微生物検出情報, **35**, 251-253 (2014)
- 国立感染症研究所：インフルエンザ 2008/09 シーズン, 病原微生物検出情報, **30**, 285-286 (2009)
- 国立感染症研究所：インフルエンザ 2009/10 シーズン, 病原微生物検出情報, **31**, 481-250 (2010)
- 国立感染症研究所：インフルエンザ 2010/11 シーズン, 病原微生物検出情報, **32**, 314-316 (2011)
- 国立感染症研究所：インフルエンザ 2011/12 シーズン, 病原微生物検出情報, **33**, 285-287 (2012)
- 国立感染症研究所：インフルエンザ 2012/13 シーズン, 病原微生物検出情報, **34**, 325-327 (2013)
- 国立感染症研究所：平成 26 年度インフルエンザ HA ワクチン製造株の検討について, 平成 26 年 5 月 1 日, 感染研第 626 号
- 厚生労働省健康局結核感染症課, 国立感染症研究所：今冬のインフルエンザの発生動向（2013/14 シー

- ズン), 平成26年3月28日
- 18) WHO: Recommended composition of influenza virus vaccines for use in the 2014-2015 northern hemisphere influenza season, http://www.who.int/influenza/vaccines/virus/recommendations/2014_15_north/en/
- 19) 国立感染症研究所: 2011/12シーズンのインフルエンザ分離株の解析, 病原微生物検出情報, **33**, 288-294 (2012)
- 20) 高下恵美, 江島美穂, 藤崎誠一郎, 中村一哉, 白倉雅之, 菅原裕美, 佐藤彩, 小田切孝人, 伊藤琢生, 高尾信一, 島津幸枝, 谷澤由枝, 重本直樹: 日本国内で初めて検出された H275Y/I223R 二重耐性変異をもつノイラミニダーゼ阻害剤耐性インフルエンザ A(H1N1)pdm09ウイルス, 病原微生物検出情報, **35**, 176-177 (2014)
- 21) 高下恵美, 江島美穂, 伊東玲子, 三浦舞, 小田切孝人, 田代真人, 大西麻実, 川西稔展, 西村秀一: 2013/14シーズンに札幌市で検出された抗インフルエンザ薬耐性 A(H1N1)pdm09, ウイルス, <http://www.nih.go.jp/niid/ja/flu-m/flutoppage/593-idsc/iasr-news/4232-pr4081.html>, 平成26年8月31日
- 22) 矢野拓弥, 前田千恵, 赤地重宏, 山寺基子, 松野由香里, 永井佑樹, 小林章人, 楠原一, 小林隆司, 福田美和, 中川由美子, 高橋裕明, 奈良谷性子, 山内昭則, 天野秀臣, 西中隆道, 太田茂治, 坂井温子, 落合仁, 庵原俊昭: 家族内感染が疑われたオセルタミビル投与前の小児患者から分離された抗インフルエンザ薬耐性 A(H1N1)pdm09 ウイルス—三重県, <http://www.nih.go.jp/niid/ja/flu-m/flutoppage/593-idsc/iasr-news/4313-pr4084.html>, 平成26年8月31日
- 23) 高下恵美, 江島美穂, 伊東玲子, 三浦舞, 藤崎誠一郎, 中村和哉, 岸田典子, 徐紅, 土井輝子, 佐藤彩, 菅原裕美, 小田切孝人, 田代真人, 横山新吉, 青木洋子, 矢作一枝, 的場洋平, 水田克巳, 池田辰也: 山形県で検出された抗インフルエンザ薬耐性 A(H1N1)pdm09ウイルス, <http://www.nih.go.jp/niid/ja/iasr-inf.html>, 平成26年8月31日

〔資 料〕

石川県で検出されたノロウイルスの遺伝子型

— 2013/2014 シーズン —

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部 成 相 絵 里・児 玉 洋 江・崎 川 曜 子

〔和文要旨〕

2013/2014 シーズンに石川県で発生した感染性胃腸炎の集団事例および小児散発事例でノロウイルス遺伝子が検出された 60 検体についてカプシド領域の塩基配列による遺伝子解析を行った結果、遺伝子型 GII/4 が全体の約 61% を占めたが、すべて前シーズンに流行した Sydney/NSW0514/2012/AU 類似株であった。また 2013/2014 シーズンに新たに検出された GII/6 は GII/4 に次いで約 24% を占め、2014 年 2 月以降に急増したことから今後の動向に注目したい。

キーワード：ノロウイルス，GII/4，GII/6

1 はじめに

ノロウイルスは主に冬季における感染性胃腸炎や集団食中毒の原因となるウイルスであり、その種類は動物のノロウイルスを含め GI~GV の遺伝子群に分けられている。このうちヒトに感染するノロウイルスは大部分が GI や GII であるが、遺伝学的に多様であり、少なくとも GI には 9，GII には 22 の遺伝子型が存在する¹⁾。

我々は、ノロウイルスの検査において検体中のウイルスの有無を迅速に判定するとともに、検出されたノロウイルスについては、遺伝子解析を行い検出ウイルスの遺伝子型を明らかにし、地域におけるノロウイルスの動向や流行状況の把握を行っている²⁾³⁾。

本報では、2013/2014（以下、2013/14）シーズンのノロウイルスの遺伝子解析の結果、主に流行した遺伝子型に関する知見を得たのでこれについて報告する。

2 材料と方法

2・1 対象

（1）集団発生事例

2013/14 シーズン（2013 年第 36 週・9 月～2014 年第

35 週・8 月）に石川県で発生した感染性胃腸炎の集団事例（食中毒および感染症）のうち、糞便から RT-LAMP 法⁴⁾またはリアルタイム PCR 法⁵⁾によりノロウイルス遺伝子が検出された患者または調理従事者等（無症状）の糞便 45 検体（15 事例、事例あたり 1～8 検体）を対象としウイルス遺伝子解析を実施した。

（2）小児散発事例

前記(1)と同期間に感染症発生動向調査事業で受付けた小児の感染性胃腸炎散発事例のうち、糞便から RT-LAMP 法または、RT-PCR 法⁵⁾によりノロウイルス遺伝子が検出された患者 15 人の糞便 15 検体を対象にウイルス遺伝子解析を実施した。

2・2 検査方法

検体を PBS（－）で 10% 乳剤とし、RNA 抽出は QIAamp Viral RNA Mini キット（Qiagen 社製）を用いて行った。逆転写反応は PrimeScript® RT reagent Kit (Perfect Real Time)（タカラバイオ社製）、プライマーはカプシド領域を検出する G1SKF/G1SKR と G2SKF/G2SKR を用いて RT-PCR 法⁵⁾を実施した。電気泳動で目的の大きさのバンドが確認された検体につ

Genotype of Norovirus in Ishikawa Prefecture in 2013-2014 Season. by NARIAI Eri, KODAMA Hiroe and SAKIKAWA Yoko (Health and Food Safty Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Norovirus, GII/4, GII/6

いてダイレクトシーケンスによりカプシド領域282bpの塩基配列を決定し、BLAST (<http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>) による相同性の検索を行い、ノロウイルス遺伝子型を決定した。また、遺伝子解析ソフトウェア (MEGA5) を用いて近隣結合法で系統樹解析を行った。

3 成 績

3・1 集団発生事例について

15事例から得た糞便79検体のうち、RT-LAMP 法またはリアルタイムPCR 法でノロウイルス遺伝子が検出されたのは45検体であった。この45検体についてノロウイルスのカプシド領域の遺伝子解析を実施し、検出された遺伝子型とその検体数を事例ごとに表1に示した。事例別にみると7事例 (事例番号1, 3, 4, 9, 10, 11, 12) ではGII/4が, 3事例 (事例番号6, 14, 15) では, GII/6が検出された。その他の5事例 (事例番号2, 5, 7, 8, 13) では各事例内で複数の遺伝子型が検出された。事例番号2と8では, GII/4とGII/13が, 事例番号5では, GI/14とGII/4の混合が2検体でみられたが, 他にGII/4, GII/14が検出された検体もみられた。また, 事例番号7では, GII/4とGII/13がみられた他, ダイレクトシーケンスによる型別不能が1検体でみられた。さらに, 事例番号13では, GI/2およびGII/6が検出された。なお, これら複数の遺伝子型が検出された5事例のうち4事例 (事例番号2, 5, 7, 8) は, カキの喫食があったとされた事例であった。一方, ここで検出された遺伝子型の検出割合をみると全47株のうちGII/4が

表1 ノロウイルス遺伝子解析結果 (集団発生事例)

事例番号	発生年月日	発生・原因施設	遺伝子陽性* / 検体数	遺伝子型 ()**
1	2013.11.25	旅館	2/4	GII/4 (2)
2	11.30	旅館	3/7	GII/4 (2), GII/13 (1)
3	12.10	旅館	2/2	GII/4 (2)
4	2014.1.7	飲食店	1/1	GII/4 (1)
5	1.19	ホテル	4/12	GI/14+GII/4(2), GII/4 (1), GII/14 (1)
6	2.7	保育園	2/3	GII/6 (2)
7	2.12	飲食店	7/15	GII/4 (5), GII/13 (1), 型別不能 (1)
8	2.24	イベント	5/5	GII/4 (4), GII/13 (1)
9	3.26	ホテル	1/1	GII/4 (1)
10	3.30	飲食店	1/1	GII/4 (1)
11	4.1	飲食店	1/1	GII/4 (1)
12	4.6	飲食店	8/14	GII/4 (8)
13	4.10	飲食店	2/3	GI/2 (1), GII/6 (1)
14	5.2	小学校	4/4	GII/6 (4)
15	5.23	小学校	2/6	GII/6 (2)
計			45/79	GII/4 (28), GII/6 (9), GII/13 (3), GI/14+GII/4(2), GI/2 (1), GII/14 (1), 型別不能 (1)

*RT-LAMP 法またはリアルタイムPCR 法によりノロウイルス遺伝子が検出された検体数

**陽性検体から検出された遺伝子型と, () は検体数

30株 (30/47, 63.8%), GII/6が9株 (19.1%), GII/13が3株 (6.4%), GI/14が2株 (4.3%), GI/2, GII/14および型別不能がそれぞれ1株 (2.1%) であった。なお, 検出されたGII/4 (11事例の30株) は, 系統樹解析の結果すべて2012/2013 (以下, 2012/13) シーズンに流

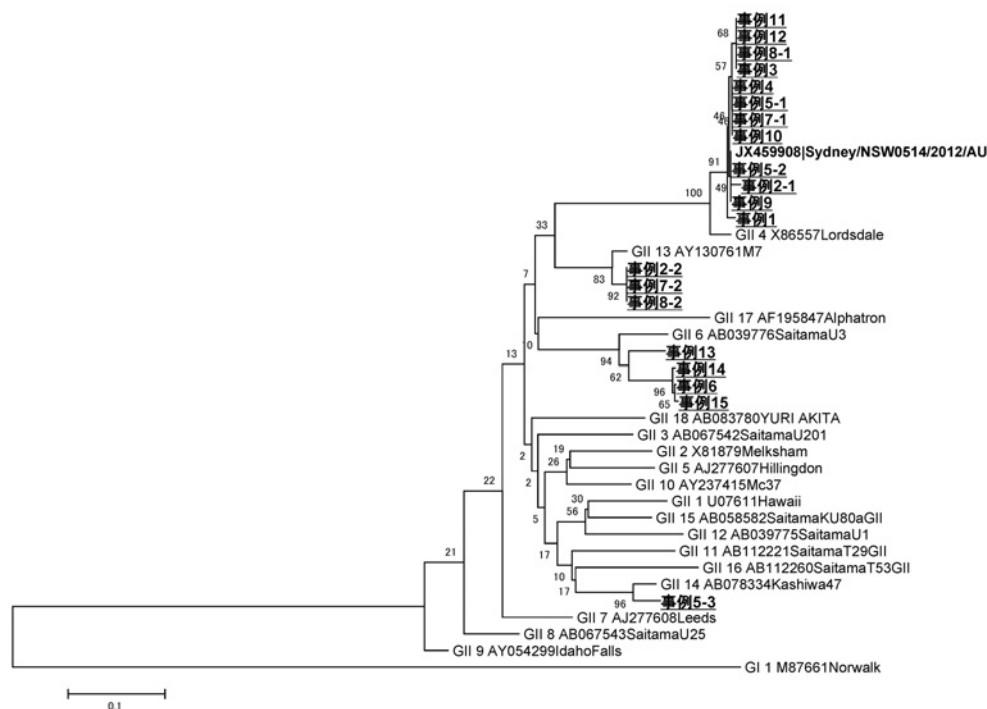


図1 集団発生事例ノロウイルス GII 系統樹 (カプシド領域)

表2 ノロウイルス遺伝子解析結果（小児散発事例）

検体番号	検体採取日	年齢（歳）	遺伝子型
1	2013.10.23	4	GII/4
2	10.24	0	GII/4
3	11.14	1	GII/4
4	11.22	2	GII/4
5	11.27	1	GII/4
6	12.12	0	GII/4
7	2014.2.18	0	GI/6
8	2.27	5	GII/6
9	3.23	3	GII/6
10	3.29	2	GII/4
11	4.16	4	GII/6
12	5.19	6	GII/6
13	5.20	2	GII/4
14	6.17	1	GII/6
15	8.11	0	GII/6

行した Sydney/NSW0514/2012/AU 類似株⁶⁾であった(図1)。

3・2 小児散発事例について

ノロウイルス遺伝子が検出された15検体についてカプシド領域の解析の結果、8検体からGII/4が(8株)、6検体からGII/6が(6株)、1検体からはGI/6が(1株)検出された。なお、GII/4の大部分は2013年採取の糞便から、GII/6は2014年採取の糞便から検出された(表2)。また、GII/4はいずれもSydney/NSW0514/2012/AU類似株であった(図2)。

4 考 察

2013/14 シーズンにノロウイルス遺伝子が検出された感染性胃腸炎の60検体（集団発生事例45検体，小児散发事例15検体）を対象にカプシド領域の遺伝子を解析した結果，型別不能1株を含む62株の遺伝子型が検出され，検出割合はGII/4が38株（61.3％）と最多であったが，これらGII/4はすべて従来のGII/4の変異株として前（2012/13）シーズンに全国的に大流行したSydney/NSW0514/2012/AU類似株であった。このことから，2013/14シーズンは前シーズンに引き続きSydney/NSW0514/2012/AU類似株が流行していたと考えられた。また，GII/4に次いで15株（24.2％）を占めたGII/6は2014年2月以降に出現したが，前シーズンには全く検出されなかった型であった。今後はこのような遺伝子型の変化や，さらには同一遺伝子型内における別領域の変異等に対してもより有効な解析法を用いて，地域におけるノロウイルスの流行や動向を注意深く監視する必要があると考えられた。

5 ま と め

2013/14 シーズンは、前シーズンに引き続き Sydney/NSW0514/2012/AU 類似株が流行した。また 2014年 2 月以降に小児患者等から前シーズンにはみられなかった GII/6 が比較的高頻度で検出されたことから、今後も継続してノロウイルス遺伝子の詳細な解析を行い流行と遺伝子型の動向に注目していきたい。

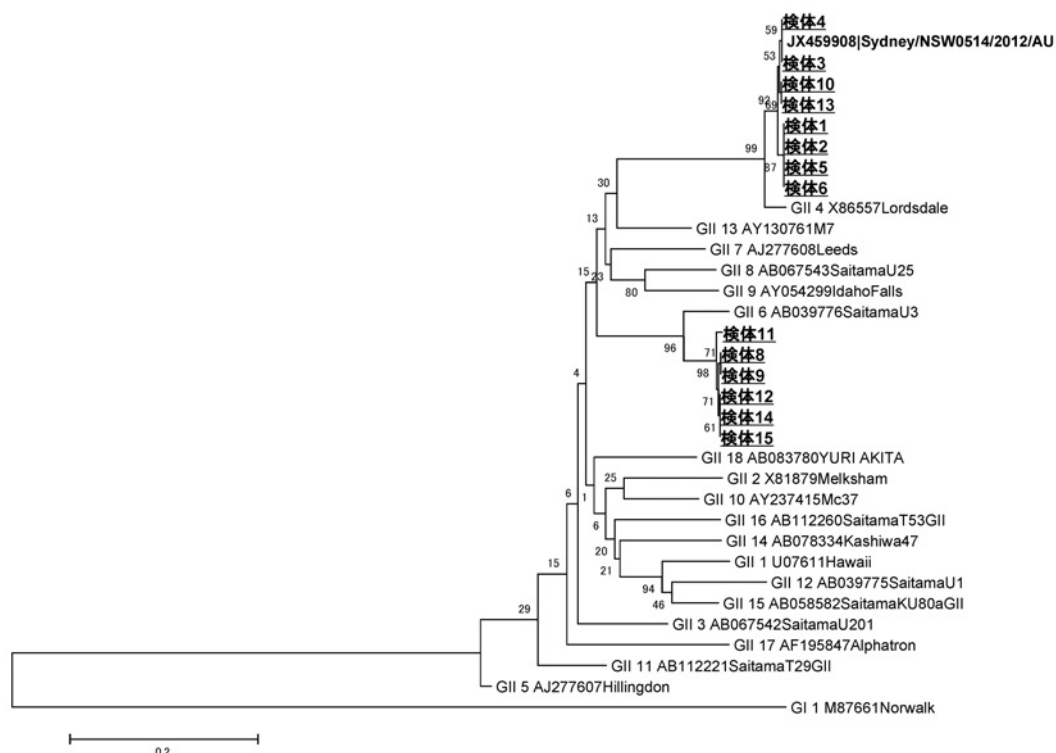


図2 小児散発事例ノロウイルス GII 系統樹 (カプシド領域)

文 献

- 1) 病原微生物検出情報月報, **35**(7), 161-163 (2014)
- 2) 大矢英紀, 黒崎直子, 尾西一: 平成17~18年度の石川県におけるノロウイルスの流行状況, 石川県保健環境センター研究報告書, **44**, 23-27 (2007)
- 3) 成相絵里, 児玉洋江, 橋本喜代一: 石川県におけるノロウイルスの流行状況ー2012/2013シーズンー, 石川県保健環境センター研究報告書, **50**, 51-53 (2013)
- 4) NOTOMI Tsugunori, OKAYAMA Hiroto, MASUBUCHI Harumi, YONEKAWA Toshihiro, WATANABE Keiko, AMINO Nobuyuki and HASE Tetsu: Nucleic Acids Research **28**, No.12, e63 (2000)
- 5) 厚生労働省通知「ノロウイルスの検出法について (平成15年11月5日食安監発第1105001号) (最終改正 平成25年10月22日食安監発第1022第1号)」
- 6) 田村務: 病原微生物検出情報月報, **33**(12), 333-334 (2012)

〔資 料〕

石川県における微小粒子状物質（PM 2.5）の成分測定結果について（平成24～25年度）

石川県保健環境センター 環境科学部 宮田 朋子・野口 邦雅・堀 秀朗
柿澤 隆一

〔和文要旨〕

石川県内の微小粒子状物質（PM2.5）の状況を把握するために、松任局と輪島局で、平成24年度から平成25年度にかけて成分測定を実施した。PM2.5中の主要成分は、イオン成分と炭素成分であり、 SO_4^{2-} と NH_4^+ については、当量濃度がほぼ1:1で相関が高いことから、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 粒子として存在していることが示唆された。また、同日に試料採取した松任局と輪島局の各成分濃度の相関係数を比較したところ、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 粒子は、広域的な汚染の影響を受けていることが推察された。さらに、県内で初めて注意喚起情報が発表された平成26年2月26日の成分組成より、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、OC及びECの濃度上昇が質量濃度の上昇に大きく寄与していた。

無機元素成分分析における試料フィルタの酸分解の条件を検討した結果、ふっ化水素酸を使用しない場合でも、概ね9割以上の良好な分解率であったが、今後、様々な試料フィルタでの確認が必要であると考えられた。

キーワード：PM2.5、イオン成分、無機元素成分、炭素成分

本稿は第41回環境保全・公害防止研究発表会において発表した 平成26年12月10日 兵庫県神戸市

1 はじめに

大気中における微小粒子状物質（PM2.5）については、呼吸器系や循環器系への健康影響が懸念されることから、平成21年9月に環境省より環境基準が告示された¹⁾。また、環境省は、平成22年3月に、「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準」を改正し²⁾、PM2.5の成分測定の実施を規定した。さらに、平成23年7月に、「微小粒子状物質（PM2.5）の成分分析ガイドライン」³⁾を策定し、微小粒子状物質対策の推進に必要な知見の充実のため、PM2.5の成分測定の実施を求めているところである。

本県においても、PM2.5の状況を把握するため、平

成24年秋季から松任局で、平成25年秋季から輪島局で、成分測定のための試料採取を開始し、質量濃度、イオン成分、炭素成分及び無機元素成分の測定を実施したので、その結果を報告する。

環境省「大気中の微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアル」⁴⁾（以下、「環境省成分測定マニュアル」という。）では、無機元素成分の分析において、試料フィルタの酸分解の条件として、ふっ化水素酸を使用する方法が例示されている。しかし、ふっ化水素酸が皮膚に付着すると、特に、爪の部分から内部に浸透し、神経を犯して激痛を伴う⁵⁾など、取扱いに注意が必要であることから、ふっ化水素酸を用いない分析方法を検討したので、あわせてその結果を報告する。

Component Analysis of Particulate Matter 2.5 (PM2.5) collected in Ishikawa Prefecture (from December, 2012 to May, 2014). by MIYATA Tomoko, NOGUCHI kunimasa, HORI Shuhroh and KAKIZAWA Ryuichi (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : PM2.5, ionic components, inorganic elements, carbonic components

表 1 調査期間

松任局

平成 24 年度		平成 25 年度			
秋季	冬季	春季	夏季	秋季	冬季
平成 24 年 12 月 14 日 ～ 28 日	平成 25 年 2 月 6 日～13 日 15 日～22 日	平成 25 年 5 月 8 日～13 日 15 日～16 日 17 日～25 日	平成 25 年 7 月 30 日～ 8 月 13 日	平成 25 年 10 月 23 日～ 11 月 6 日	平成 26 年 2 月 14 日～ 28 日

平成 24 年度冬季は、採取装置の不具合により、イオン成分と炭素成分については、1 日欠測となっている。

輪島局

平成 25 年度	
秋季	冬季
平成 25 年 10 月 23 日～ 11 月 6 日	平成 26 年 1 月 22 日～ 2 月 5 日

2 調査方法

2・1 試料採取地点

試料採取は、本県の一般環境大気測定局のうち、松任局（白山市馬場）と、バックグラウンド濃度を把握するための地点として輪島局（輪島市三井町）の 2 か所で実施した。松任局は、本県の中央部に位置し、周辺は住宅地に囲まれている。一方、輪島局は、本県の北部に位置し、近傍には能登空港があり、周辺を森林に囲まれている。

2・2 調査期間

調査期間は表 1 のとおりである。春夏秋冬の 4 季節において各季節計 2 週間、各日 10 時から翌日の 10 時まで 24 時間の試料採取を実施した。松任局は平成 24 年度秋季から、輪島局は平成 25 年度秋季から調査を開始している。

2・3 試料採取方法

試料採取は、松任局と輪島局に PM2.5 ローボリウムエアサンプラ（松任局 Partisol 2025i-D、輪島局 Partisol 2025i、Thermo Fisher Scientific 社製）を各 2 台設置し、イオン成分及び炭素成分分析用として石英繊維製フィルタ（QM-A、Whatman 社製）、質量濃度測定用及び無機元素成分分析用として PTFE 製フィルタ（Whatman 社製）を使用した。

2・4 分析方法

環境省成分測定マニュアルに従い分析を実施した。

（1）質量濃度

試料採取前及び採取後の PTFE 製フィルタを 24 時間、温度 $21.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$ 、湿度 $35 \pm 5\%$ の恒温恒湿で放置した後、精密天秤（MSA 6.6S-000-DF、Sartorius 社製）で $1\mu\text{g}$ の単位まで秤量した。

ただし、平成 24 年度秋季については、松任局の PM2.5 質量濃度の自動測定機（APDA-375A、堀場製作所製）による測定値を用いた。

（2）イオン成分

石英繊維製フィルタの 2 分の 1 を分析に使用し、超純水 10mL で 20 分間超音波抽出後、ディスクフィルタでろ過し、イオンクロマトグラフ（Prominence、島津製作所製）にて測定を行った。

分析対象成分は、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 及び Ca^{2+} である。

（3）無機元素成分

PTFE 製フィルタのサポートリングを除いた 2 分の 1 を分析に使用し、ふっ化水素酸 3 mL、硝酸 5 mL 及び過酸化水素（30%）1 mL を添加した後、マイクロ波試料前処理装置（START D、Milestone 社製）で分解を行った。酸分解後、PTFE 製ビーカーに移し、ホットプレート上で 0.1 mL 程度になるまで、加熱蒸発させ、2% 硝酸で 25 mL に定容し、ICP 質量分析装置（ICP-MS）（7700x、Agilent 社製）にて測定を行った。

分析対象成分は、Na、Al、K、Ca、Sc、V、Cr、Fe、Ni、Zn、As、Sb 及び Pb である。

（4）炭素成分

石英繊維製フィルタの 1cm^2 を分析に使用し、熱分離光学補正法による炭素分析装置（CAA-202M-D、Sunset Laboratory 社製）を用いて IMPROVE プロトコルにて測定を行った。

分析対象成分は、有機炭素（OC）及び元素状炭素（EC）である。

（5）無機元素成分分析における酸分解条件の検討

PTFE 製フィルタのサポートリングを除いた 2 分の 1 を分析に使用し、硝酸 8 mL 及び過酸化水素（30%）1 mL を添加し、以降は 2・4（3）と同様に分析を行った（1 回目の酸分解）。さらに、1 回目の酸分解後のフィルタを再び、ふっ化水素酸を用いて、2・4（3）と同様な条件で分析を行った（2 回目の酸分解）。

3 結果及び考察

3・1 質量濃度、イオン成分及び炭素成分

PM2.5 の質量濃度、イオン成分及び炭素成分の平成 24 年度から平成 25 年度における各季節の平均と、四季を通じて測定を実施した松任局の平成 25 年度の平均を

表 2 質量濃度、イオン成分及び炭素成分の測定結果

成分名	松任局							輪島局	
	平成 24 年度 秋季	冬季	平成 25 年度		秋季	冬季	年平均	平成 25 年度 秋季	冬季
質量濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7.0 ± 4.4	8.5 ± 3.0	13.4 ± 6.8	21.6 ± 9.5	13.1 ± 6.2	18.8 ± 17.0	16.7	10.2 ± 5.6	7.4 ± 3.6
イオン成分 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)									
Cl^-	0.20 ± 0.078	0.26 ± 0.14	0.028 ± 0.016	0.017 ± 0.015	0.083 ± 0.082	0.16 ± 0.071	0.072 (0.43)	0.047 ± 0.023	0.12 ± 0.050
NO_3^-	0.73 ± 0.22	0.54 ± 0.34	0.67 ± 0.31	0.23 ± 0.067	0.45 ± 0.18	1.1 ± 1.2	0.61 (3.7)	0.15 ± 0.069	0.27 ± 0.15
SO_4^{2-}	3.1 ± 1.6	3.3 ± 1.5	5.5 ± 3.9	10 ± 5.3	4.8 ± 3.0	6.1 ± 6.1	6.6 (39)	3.6 ± 2.3	2.8 ± 1.5
Na^+	0.29 ± 0.15	0.17 ± 0.12	0.21 ± 0.11	0.41 ± 0.17	0.25 ± 0.078	0.23 ± 0.047	0.28 (1.6)	0.16 ± 0.038	0.16 ± 0.051
NH_4^+	0.92 ± 0.57	0.80 ± 0.45	1.5 ± 1.2	3.1 ± 1.7	1.4 ± 1.0	2.2 ± 2.5	2.0 (12)	1.1 ± 0.80	0.81 ± 0.52
K^+	0.11 ± 0.059	0.14 ± 0.082	0.16 ± 0.077	0.19 ± 0.087	0.18 ± 0.13	0.24 ± 0.24	0.19 (1.2)	0.13 ± 0.078	0.12 ± 0.079
Mg^{2+}	0.022 ± 0.015	0.036 ± 0.025	0.028 ± 0.013	0.045 ± 0.019	0.037 ± 0.019	0.033 ± 0.013	0.036 (0.21)	0.022 ± 0.010	0.023 ± 0.0064
Ca^{2+}	0.099 ± 0.035	0.12 ± 0.051	0.12 ± 0.034	0.11 ± 0.034	0.050 ± 0.028	0.082 ± 0.030	0.090 (0.54)	0.11 ± 0.020	0.058 ± 0.025
炭素成分 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)									
OC	1.4 ± 0.66	1.7 ± 0.68	2.5 ± 0.67	1.7 ± 1.5	1.8 ± 0.52	2.0 ± 1.3	2.0 (12)	1.2 ± 0.70	0.89 ± 0.82
EC	0.60 ± 0.24	0.52 ± 0.19	0.57 ± 0.16	1.1 ± 0.53	0.86 ± 0.22	0.94 ± 0.75	0.87 (5.2)	0.59 ± 0.24	0.46 ± 0.27

表中の各季節の上段は平均値を、下段は標準偏差を示す。ただし、年平均の下段の括弧内は、質量濃度に占める割合を示す (単位: %)。

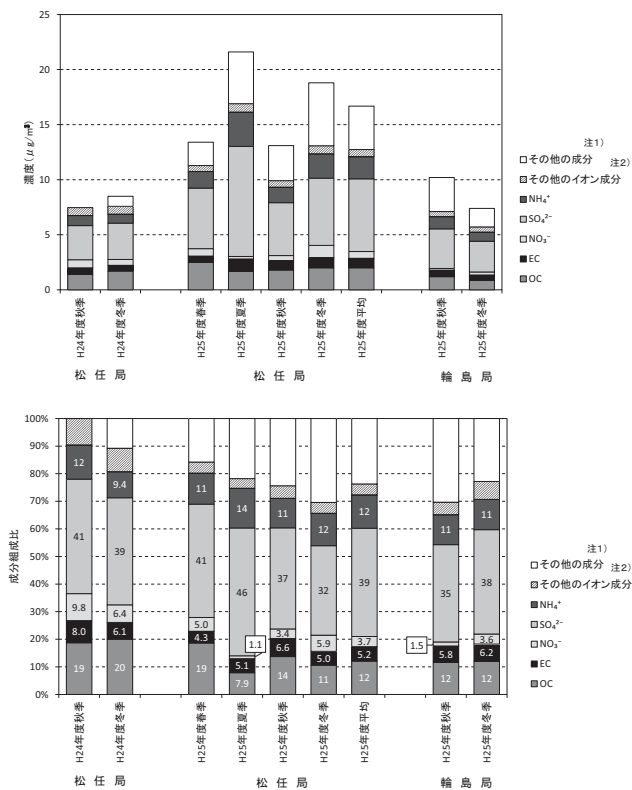


図 1 イオン成分及び炭素成分の測定結果

注 1) その他の成分とは、質量濃度からイオン成分と炭素成分を差し引いたものである。
 注 2) その他のイオン成分とは、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} を合計したものである。

表 2 と図 1 に示す。イオン成分については検出下限値未満の測定値は、検出下限値の 2 分の 1 の値として平均値を算出した。また、炭素成分の各フラクションについては、検出下限値未満の測定値は、ゼロとして OC と EC を算出した。なお、イオン成分と炭素成分の濃度の合計が質量濃度を超過している日も含まれている。

質量濃度は、松任局で 7.0 (平成 24 年度秋季) ~ 21.6 (平成 25 年度夏季) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平成 25 年度の年平均値は 16.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。輪島局では平成 25 年度秋季 10.2、冬季 7.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、同一季節の松任局に比べ低い傾向であった。なお、松任局の平成 24 年度秋季については、季節平均として、イオン成分と炭素成分の濃度の合計が質量濃度を超過しており、その差は 0.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。これは、質量濃度が 7.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と比較的低かったことに加え、自動測定機による質量濃度の測定値を用いたことが原因であったと考えられる。

PM2.5 中のイオン成分の濃度は、松任局の平成 25 年度の年平均値では、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- の順に高く、これら 3 イオン成分が、PM2.5 の質量濃度に占める割合は、55 % であった。

松任局の SO_4^{2-} 濃度は、3.1 (平成 24 年度秋季) ~ 10 (平成 25 年度夏季) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平成 25 年度の年平均値は 6.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。 NH_4^+ 濃度は、0.80 (平成 24 年度

表3 陽イオンと陰イオンの相関係数 (R)

松任局 (n=83)						輪島局 (n=28)					
陽イオン						陽イオン					
	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
陰イオン											
Cl ⁻	0.436	0.020	0.038	0.286	0.007	0.496	-0.216	-0.078	0.195	-0.541	
NO ₃ ⁻	-0.137	0.423	0.643	-0.008	-0.044	0.204	0.202	0.385	0.107	-0.425	
SO ₄ ²⁻	0.516	<u>0.985</u>	0.810	0.580	0.251	0.365	<u>0.996</u>	0.858	0.494	0.179	

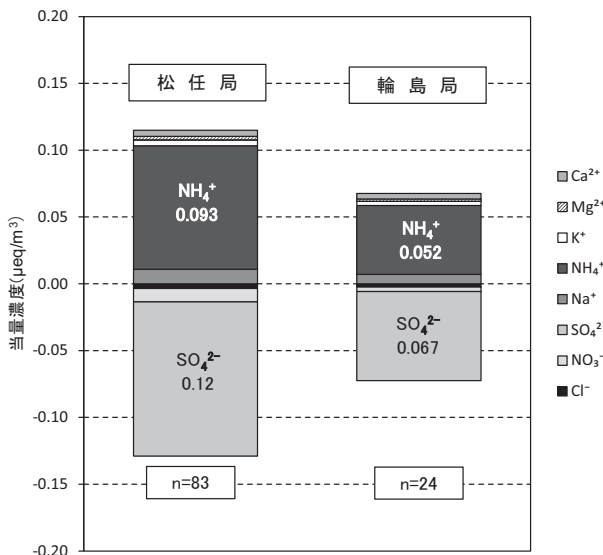
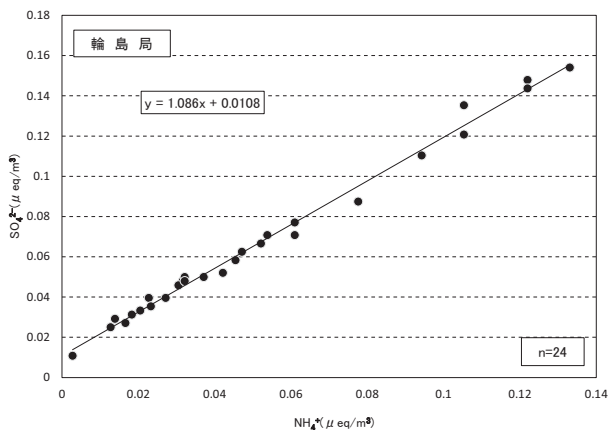
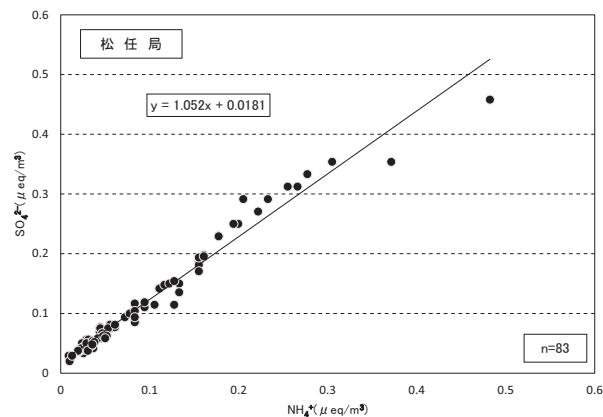


図2 イオン成分の当量濃度

図3 SO₄²⁻とNH₄⁺の当量濃度の関係

冬季) ~3.1 (平成25年度夏季) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平成25年度の年平均値は $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。SO₄²⁻とNH₄⁺は、いずれも平成25年度夏季が最も高く、質量濃度と連動した傾向がみられた。輪島局のSO₄²⁻濃度は平成25年度秋季3.6, 冬季 $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NH₄⁺濃度は平成25年度秋季1.1, 冬季 $0.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、ともに同一季節の松任局に比べ低い傾向であった。

各イオン成分の陽イオン濃度と陰イオン濃度の相関係数 (R) を表3に示す。SO₄²⁻とNH₄⁺の相関係数は松任局で0.985, 輪島局で0.996と高い相関を示していた。さらに、両測定局の全ての調査日を平均した各イオン成分の当量濃度を図2に、また、SO₄²⁻とNH₄⁺の当量濃度の相関を図3に示す。両測定局とも当量濃度ではSO₄²⁻とNH₄⁺がイオン成分の大部分を占め、かつ、この2イオンの当量濃度が、ほぼ1:1で相関が高いことから、両測定局とも、イオン成分の大部分が(NH₄)₂SO₄粒子として存在していることが示唆された。

炭素成分がPM2.5の質量濃度に占める割合は、松任局の平成25年度の年平均値では、OC12%, EC5.2%と、イオン成分に次いで主要な成分となっている。

松任局のOC濃度は、1.4 (平成24年度秋季) ~2.5 (平成25年度春季) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平成25年度の年平均値は $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。EC濃度は、0.52 (平成24年度冬季) ~1.1 (平成25年度夏季) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平成25年度の年平均値は $0.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。ECは平成24年度冬季が最も低く、平成25年度夏季が最も高く、SO₄²⁻やNH₄⁺と同様に質量濃度に連動する傾向がみられた (表2)。一方、輪島局のOC濃度は平成25年度秋季1.2, 冬季 $0.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$, EC濃度は平成25年度秋季0.59, 冬季 $0.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、ともに同一季節の松任局に比べ低い傾向であった (以上、表2)。

各季節の成分組成比について、NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, OC及びECの主要成分で比較すると、ECのみ季節変動があまりみられず、異なる発生源の影響を受けていることが考えられた。なお、ECは環境省成分測定マニュアルによれば、自動車排気及び石油燃焼の指標元素とされている⁴⁾。また、平成25年度夏季にNO₃⁻の濃度が低い傾向がみられたが、これは、NO₃⁻がNH₄NO₃の形態で存在しており、気温の上昇により、粒子状からガス状へと平衡が傾いているためと考えられた⁶⁾。

表 4 無機元素成分の測定結果

成分名	松任局							輪島局	
	平成 24 年度		平成 25 年度					平成 25 年度	
	秋季	冬季	春季	夏季	秋季	冬季	年平均	秋季	冬季
無機元素成分 (ng/m ³)									
Na	83 ± 58	120 ± 83	76 ± 40	240 ± 130	110 ± 54	150 ± 81	140 (32)	46 ± 33	96 ± 54
Al	18 ± 19	30 ± 28	31 ± 21	65 ± 37	46 ± 27	54 ± 59	49 (11)	19 ± 16	18 ± 14
K	48 ± 35	70 ± 74	50 ± 33	120 ± 58	120 ± 82	150 ± 170	110 (24)	90 ± 87	74 ± 70
Ca	14 ± 8.6	16 ± 11	18 ± 14	59 ± 32	41 ± 20	41 ± 37	40 (8.7)	14 ± 12	15 ± 9.5
Sc	0.0057 ± 0.0062	0.0025 ± 0.0014	0.0089 ± 0.0047	0.0057 ± 0.0036	0.025 ± 0.019	0.012 ± 0.011	0.013 (0.0028)	0.0091 ± 0.011	0.0028 ± 0.0028
V	0.48 ± 0.22	0.47 ± 0.26	2.4 ± 1.9	4.6 ± 2.7	0.84 ± 0.45	0.84 ± 0.71	2.2 (0.48)	0.58 ± 0.34	0.80 ± 0.72
Cr	0.62 ± 0.29	0.79 ± 1.0	1.4 ± 0.96	1.6 ± 0.77	0.71 ± 0.51	1.3 ± 0.96	1.3 (0.27)	0.42 ± 0.33	1.4 ± 0.73
Fe	29 ± 18	29 ± 20	50 ± 26	81 ± 38	75 ± 32	68 ± 69	68 (15)	27 ± 25	16 ± 10
Ni	0.46 ± 0.42	0.35 ± 0.43	1.4 ± 0.60	1.9 ± 1.0	0.80 ± 0.39	0.97 ± 0.69	1.3 (0.28)	0.11 ± 0.19	0.30 ± 0.26
Zn	12 ± 8.8	9.4 ± 7.5	17 ± 6.9	47 ± 29	25 ± 13	21 ± 25	28 (6.0)	11 ± 11	7.8 ± 4.8
As	0.58 ± 0.39	0.74 ± 0.46	0.60 ± 0.38	2.4 ± 1.7	1.0 ± 0.92	1.9 ± 2.8	1.5 (0.32)	0.82 ± 0.82	0.79 ± 0.55
Sb	0.27 ± 0.17	0.24 ± 0.15	0.45 ± 0.22	1.1 ± 0.54	0.59 ± 0.27	0.52 ± 0.57	0.66 (0.15)	0.29 ± 0.26	0.29 ± 0.29
Pb	5.3 ± 4.8	4.7 ± 3.8	4.8 ± 2.8	16 ± 10	8.9 ± 8.2	11 ± 16	10 (2.2)	6.0 ± 7.4	4.2 ± 3.6

表中の各季節の上段は平均値を、下段は標準偏差を示す。ただし、年平均の下段の括弧内は、質量濃度に占める割合を示す (単位: %)。

3・2 無機元素成分

PM2.5の無機元素成分の平成24年度から平成25年度における各季節の平均と、四季を通じて測定を実施した松任局の平成25年度の平均を表4と図4に示す。なお、検出下限値未満の測定値は、検出下限値の2分の1の値として平均値を算出した。

松任局の平成25年度の年平均値では、PM2.5中の無機元素成分の濃度は、Na, K, Fe, Al, Caの順に高く、土壌や海塩粒子等の自然界に由来する元素が多くを占めていた。

松任局の各季節の平均について、分析対象の無機元素成分の濃度の合計と質量濃度は類似した変動を示していた。また、K及びScを除く11成分が平成25年度夏季に最も高い濃度であった。

一方、輪島局では、平成25年度冬季のVやCrが松任局と同程度の濃度であったが、その他の無機元素成分については、同一季節の松任局よりも低い傾向であった。

各季節の成分組成比について、Na, Al, K, Ca, Fe, Zn及びPbの主要成分でみると、Na, K及びFeは季節変動がみられた(図4)。

3・3 同日試料採取による地域特性

同日に試料採取した平成25年度秋季における松任局と輪島局の各成分濃度の相関係数(R)を表5に示す。なお、相関係数の算出については、検出下限値未満であっ

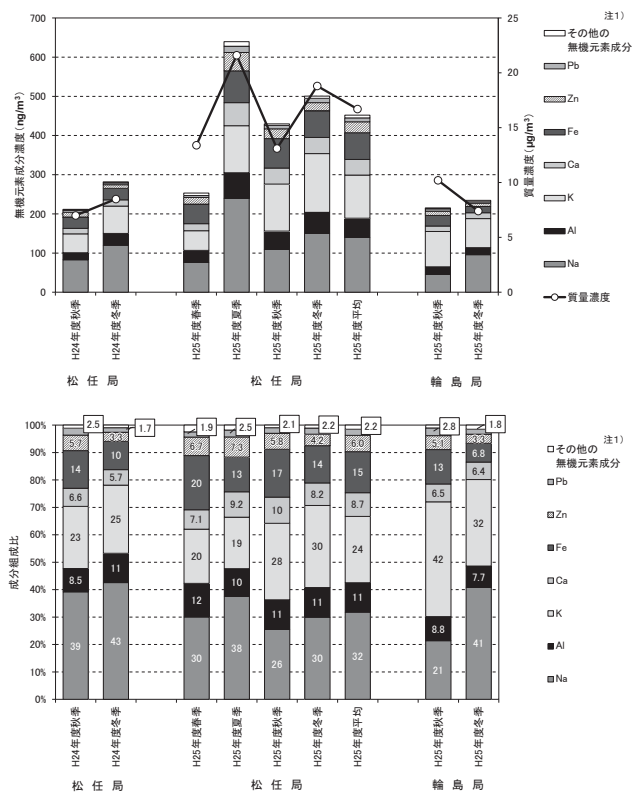


図 4 無機元素成分の測定結果

注 1) その他の無機元素成分とは、Sc, V, Cr, Ni, As, Sb を合計したものである。

表5 同日試料採取による松任局と輪島局の相関係数(R)

成分名	平成25年度秋季 (平成25年10月23日 ～11月6日)	平成26年度春季(速報値) (平成26年5月10日 ～5月24日)
質量濃度	0.916 (n=14)	0.912 (n=14)
イオン成分		
Cl ⁻	0.738 (n=12)	0.688 (n=14)
NO ₃ ⁻	0.581 (n=14)	0.383 (n=14)
SO ₄ ²⁻	0.931 (n=14)	0.912 (n=14)
Na ⁺	0.678 (n=14)	0.617 (n=14)
NH ₄ ⁺	0.948 (n=14)	0.907 (n=14)
K ⁺	0.959 (n=14)	0.832 (n=10)
Mg ²⁺	0.869 (n=13)	0.560 (n=14)
Ca ²⁺	0.341 (n= 5)	0.630 (n=14)
炭素成分		
OC	0.756 (n=14)	0.935 (n=14)
EC	0.718 (n=14)	0.859 (n=14)
無機元素成分		
Na	0.945 (n=14)	0.395 (n=14)
Al	0.834 (n=11)	0.605 (n=14)
K	0.959 (n=12)	0.390 (n=11)
Ca	0.832 (n=11)	-0.144 (n=11)
Sc	0.170 (n= 4)	0.010 (n= 4)
V	0.797 (n=14)	0.606 (n=14)
Cr	— (n= 1)	0.176 (n= 5)
Fe	0.741 (n=14)	0.482 (n=13)
Ni	-0.178 (n= 3)	0.353 (n= 8)
Zn	0.647 (n=14)	0.464 (n=14)
As	0.978 (n=14)	0.680 (n=14)
Sb	0.502 (n=14)	-0.108 (n=14)
Pb	0.973 (n=14)	0.529 (n=14)

た測定値は除外している。

質量濃度及び炭素成分については、平成25年度秋季は、全て0.7以上の高い相関であった。イオン成分については、8成分中Cl⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、K⁺及びMg²⁺の5成分が、無機元素成分については、13成分中、As、Pbなど8成分が0.7以上の高い相関であった。

さらに、同日に試料採取した平成26年度春季における相関係数についても、表5に示す。平成26年度春季も、平成25年度秋季と同様に、質量濃度及び炭素成分では、高い相関がみられ、炭素成分では、平成25年度秋季に比べ、平成26年度春季の方が、より高い相関がみられた。また、イオン成分については、8成分中SO₄²⁻、NH₄⁺及びK⁺の3成分が、0.7以上の高い相関であったが、無機元素については2測定局間に高い相関はみられなかった。

どちらの季節も、イオン成分の主要成分であるSO₄²⁻とNH₄⁺が2測定局間で0.9以上の高い相関を示していることから、3・1にも述べたように、(NH₄)₂SO₄粒子としての存在が示唆され、これらのイオン成分は広域的な汚染の影響を受けていることが推察された。一方、主要成分の1つであるNO₃⁻については、どちらの季節も高い相関はみられず、地域の特性を反映しているものと推察された。

無機元素成分については、季節によって相関性に違いがみられたため、今後も、同日に採取した試料を調査し、解析に努める必要があると考えられた。

3・4 高濃度時期における成分組成

平成25年2月「微小粒子状物質(PM2.5)に関する専門家会合」が示した注意喚起のための暫定的な指針⁷⁾に基づき、本県でもPM2.5の濃度が県内において、1日平均値で70μg/m³以上と予測される日に注意喚起情報を発表することとした。それ以降、県内で初めて注意喚起情報が発表された平成26年2月26日を含む松任局の平成25年度冬季の成分組成の変動を図5(質量濃度、イオン成分及び炭素成分)と図6(質量濃度及び無機元素成分)に示す。なお、2月23日は、イオン成分と炭素成分の濃度の合計が質量濃度を超えていた。

(1) 質量濃度、イオン成分及び炭素成分(図5)

質量濃度については、平成26年2月25日10時から26日10時に、最も高く63.0μg/m³であった。この25日から26日にかけて、PM2.5中に占める割合としては、SO₄²⁻が最も高く、SO₄²⁻以外のイオン成分と炭素成分については、NH₄⁺、NO₃⁻、OC及びECが質量濃度の上昇に伴い増加しており、SO₄²⁻も含めてこれらの成分が質量濃度の上昇に大きく寄与していた。一方、成分組成比では、2月26日前後で、主要なイオン成分と炭素成分の比率に大きな変化はみられなかった。

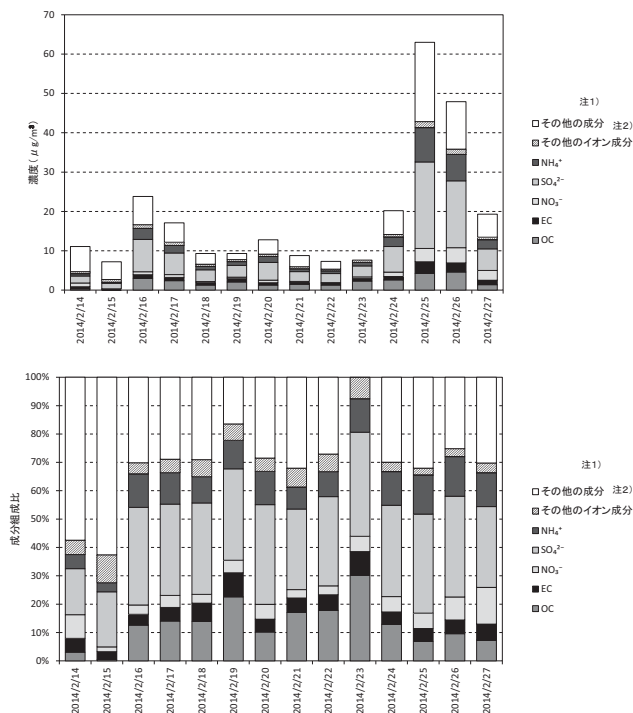


図5 松任局における高濃度時期の成分組成の変動
(イオン成分・炭素成分)

注1) その他の成分とは、質量濃度からイオン成分と炭素成分を差し引いたものである。
注2) その他のイオン成分とは、Cl⁻、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺を合計したものである。

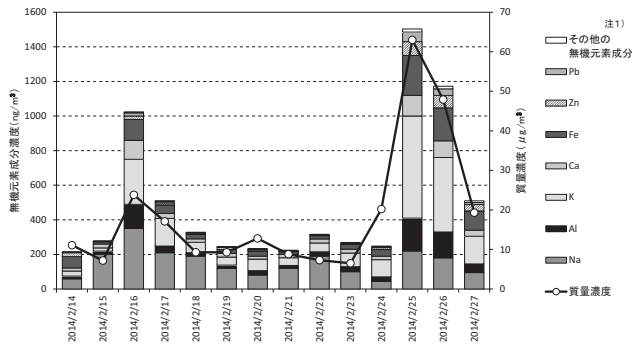


図6 松任局における高濃度時期の成分組成の変動
(無機元素成分)

注1) その他の無機元素成分とは、Sc, V, Cr, Ni, As, Sbを合計したものである。

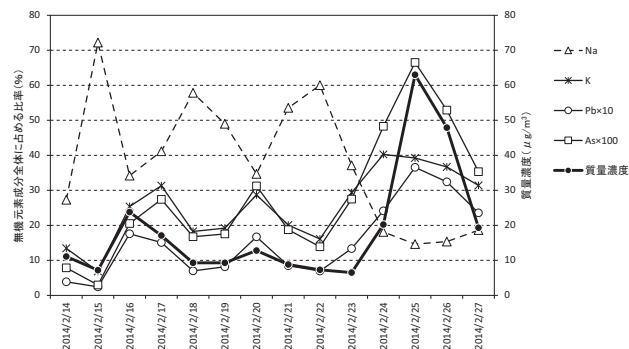


図7 松任局における高濃度時期の無機元素成分全体に
占める比率変化 (Na, K, Pb, As)

(2) 無機元素成分 (図6)

無機元素成分については、13成分の濃度の合計が25日から26日にかけて質量濃度と同様に増加している。図7に示すとおり、23日までは、無機元素成分の中でNaの占める比率が最も高かったが、24日以降はKの占める比率が最も高くなっている。なお、Kは環境省成分測定マニュアルによれば、廃棄物焼却や野焼きの指標元素とされている⁴⁾。また、As及びPbについても、25日から26日にかけて、無機元素成分全体に占める比率が増加しており、Kも含めて、As及びPbは、Naと異なる挙動を示していた。

なお、平成26年2月25日から27日にかけては、本県だけでなく、日本海側の地域を中心に広域的にPM2.5の上昇が観測された。環境省は、この濃度上昇の要因を、大陸からの越境汚染と都市汚染の影響が複合している可能性が高いと発表している⁸⁾。

3・5 無機元素成分分析における酸分解の条件

2・4(5)から得られた測定値を用いて、次式で求めた分解率を、成分ごとに表6に示す。

分解率(%) = ((1回目の測定値) / (1回目と2回目の測定値の合計)) × 100

表6 無機元素成分の分解率

	1回目の分解率の平均(%)	
	ふっ化水素酸を未使用	ふっ化水素酸を使用
Na	94.7 ± 6.3 (n=20)	97.5 ± 4.3 (n=3)
Al	93.6 ± 13.0 (n=19)	94.0 ± 7.4 (n=3)
K	98.8 ± 3.6 (n=20)	97.9 ± 3.6 (n=3)
Ca	94.6 ± 12.0 (n=18)	90.1 ± 17.2 (n=3)
Sc	100.0 ± 0.0 (n= 8)	100.0 ± 0.0 (n=3)
V	87.3 ± 9.6 (n=20)	98.2 ± 1.8 (n=3)
Cr	100.0 ± 0.0 (n=18)	100.0 ± 0.0 (n=3)
Fe	96.0 ± 6.1 (n=20)	97.7 ± 3.0 (n=3)
Ni	96.3 ± 10.1 (n=20)	94.4 ± 9.6 (n=3)
Zn	97.1 ± 4.3 (n=20)	97.0 ± 4.6 (n=3)
As	93.0 ± 7.1 (n=20)	98.5 ± 2.3 (n=3)
Sb	93.2 ± 5.2 (n=20)	96.4 ± 5.4 (n=3)
Pb	95.8 ± 4.2 (n=20)	97.1 ± 3.4 (n=3)

また、1回目、2回目ともに2・4(3)と同様な条件で、どちらもふっ化水素酸を用いて分析を行い、分解率を求めた結果も表6に示す。

なお、1回目の酸分解で検出下限値未満であった測定値は、除外している。また、2回目の酸分解で検出下限値未満であった測定値は、値をゼロとして扱い、分解率を求めた。

表6より、分析対象としている13成分については、ふっ化水素酸を使用しない場合、ふっ化水素酸を使用した場合より、分解率がやや低い成分もみられるものの、1回目の酸分解で概ね9割以上が分解されていることが分かった。

しかし、ふっ化水素酸は、けい酸を多量に含む試料の前処理方法として、汎用度の高い方法とされており⁹⁾、けい酸と塩を形成している無機元素成分が多い試料では、ふっ化水素酸を使用しない場合、分解率はさらに低くなる可能性がある。したがって、PM2.5中の無機元素成分分析における酸分解の方法については、今後、様々な試料フィルタでの確認が必要であると考えられた。

4 まとめ

- (1) 県内におけるPM2.5中のイオン成分の濃度は、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- の順に高く、これら3イオン成分が、質量濃度に占める割合は、55%であった。また、炭素成分が質量濃度に占める割合は、イオン成分に次いで高く、OC12%、EC5.2%であった。
- (2) PM2.5中の SO_4^{2-} と NH_4^+ については、当量濃度がほぼ1:1で相関が高いことから、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 粒子として存在していることが示唆された。
- (3) バックグラウンド地点である輪島局では、PM2.5中の主要成分であるイオン成分及び炭素成分の濃度は、質量濃度と同様に、松任局に比べ低い傾向であった。
- (4) 県内におけるPM2.5中の無機元素成分の濃度は、

Na, K, Fe, Al, Caの順に高く、土壌や海塩粒子等の自然界に由来する元素が多くを占めていた。

- (5) 同日に試料採取した松任局と輪島局の各成分濃度の相関係数を比較したところ、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は、他の成分に比べ、広域的な汚染の影響を受けていることが推察された。
- (6) 県内で初めて注意喚起情報が発表された平成26年2月26日の成分組成より、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、OC及びECの濃度上昇が質量濃度の上昇に大きく寄与していた。また、同時期のK、As及びPbについては、無機元素成分全体に占める比率が増加していた。
- (7) 無機元素成分分析における試料フィルタの酸分解の条件を検討したところ、ふっ化水素酸を使用しない場合でも、概ね9割以上の良好な分解率であったが、今後、様々な試料フィルタで確認が必要であると考えられた。

文 献

- 1) 微小粒子状物質による大気汚染に係る環境基準について、平成21年9月9日、環境省告示第33号
- 2) 環境省水・大気環境局長通知：「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準について」の一部改正について、平成22年3月31日、環水大大発第100331001号、環水大自発第100331002号
- 3) 環境省水・大気環境局長通知：微小粒子状物質（PM2.5）の成分分析ガイドラインについて、平成23年7月29日、環水大大発第110729001号
- 4) 環境省水・大気環境局大気環境課長自動車環境対策課長通知：大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアルの策定について、平成24年4月19日、環水大大発第120419002号、環水大自発第120419001号
- 5) 社団法人日本環境測定分析協会編：改訂新明解分析実務者のための環境分析技術手法、92-94、しらかば出版（2001）
- 6) 環境省：微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書、2-8、平成20年4月
- 7) 微小粒子状物質（PM2.5）に関する専門家会合：最近の微小粒子状物質（PM2.5）による大気汚染への対応、平成25年2月
- 8) 環境省：平成26年2月25～27日のPM2.5の濃度上昇について、平成26年3月4日

〔資 料〕

石川県の地下水中における溶性ケイ酸濃度について

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

〔和文要旨〕

本県は加賀に山代・山中温泉等、能登に和倉温泉等の温泉を有しており、温泉は溶存態のケイ酸を多く含んでいる。一方、珠洲市・七尾市等に多く分布する珪藻土も地下水中の溶性ケイ酸濃度に影響していると考えられる。そこで広く県内の地下水中の溶性ケイ酸濃度を測定した結果、調査井戸 206 井の平均が 28.2mg/L で、浅井戸に比べ深井戸で濃度が高い傾向がみられた。また、珪藻泥岩層上に湧出する和倉温泉がある七尾湾沿岸地区に溶性ケイ酸濃度 40mg/L 以上の井戸が多かった。

キーワード：地下水，溶性ケイ酸

1 はじめに

ケイ酸は、風化作用を通じて浸透水、湧水、地下水に溶解する自然由来の物質であるが、近年、種々の要因から海まで到達する比率が下がってきているといわれている¹⁾。しかしながら、地下水等における溶性ケイ酸濃度データの蓄積があまりなされていない。

また、本県の珠洲市は珪藻土の産地で、河川水のケイ酸の起源としても重要な地下水中の溶性ケイ酸濃度への影響が考えられる。

そこで、平成 23 年度から 25 年度において地下水中における溶性ケイ酸濃度を測定した。また、溶性ケイ酸濃度に大きく影響している近隣の温泉、地質²⁾、粘土鉱物³⁾等についても考察したのであわせて報告する。

2 調査方法

2・1 調査井戸

調査は、平成 23 年度から 25 年度の概況調査（「石川県水質測定計画」に従い実施）井戸で実施した。概況調査では県内を 4 km メッシュに区分し、さらにこのメッシュを 2 km メッシュに分割し、4 分割された区域において調査井戸を選定した（図 1）。なお、概況調査は、各 4 km メッシュ区画内をおおむね①～④の順に 4 年間で調

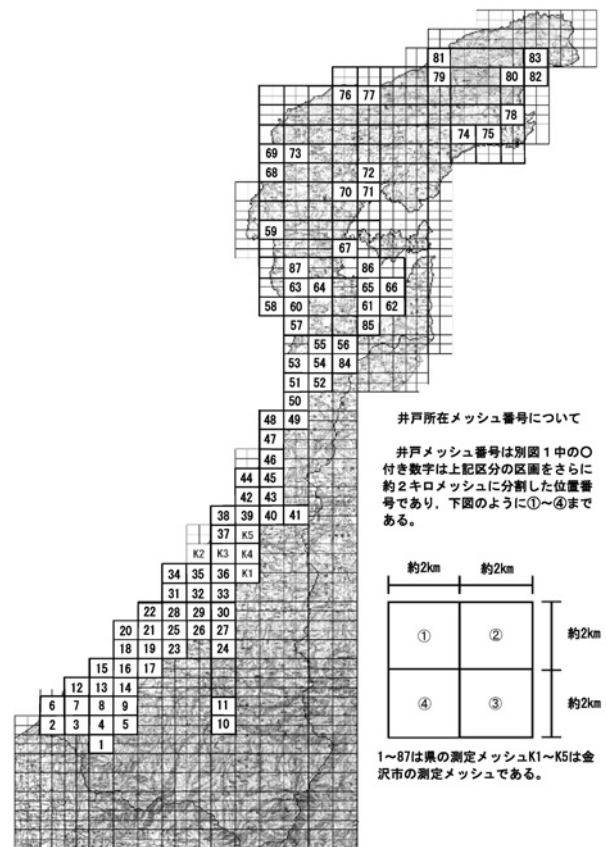


図 1 概況図

Distribution of the Concentration of water-soluble silica in Ishikawa Prefecture. by OKADA Makiko, INOUE Kazuyuki, MIYAMA Toshiaki (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Groundwater, Water-soluble Silica

表 1 分析結果

(単位:mg/L)

メッシュ	平成 23 年度				平成 24 年度				平成 25 年度			
	市町名	位置	溶性ケイ酸 濃度	浅深井戸	市町名	位置	溶性ケイ酸 濃度	浅深井戸	市町名	位置	溶性ケイ酸 濃度	浅深井戸
1	加賀市	③	10.3	浅井戸	加賀市	④	7.1	不明	加賀市	①	8.5	浅井戸
2	加賀市	③	45.2	浅井戸	加賀市	④			加賀市	①	17.3	浅井戸
3	加賀市	③	14.1	浅井戸	加賀市	④	15.9	浅井戸	加賀市	①	16.8	不明
4	加賀市	③	13.4	不明	加賀市	④	31.2	不明	加賀市	①	10.4	浅井戸
5									小松市	①	12.3	浅井戸
6	加賀市	③	14.1	不明								
7	加賀市	③	17.1	不明	加賀市	④	20.3	浅井戸	加賀市	①	16.7	浅井戸
8	加賀市	③	15.7	不明	加賀市	④	9.1	不明	加賀市	①	31.4	不明
9	小松市	③	44.6	浅井戸	小松市	④	22.2	不明	加賀市	①	28.3	浅井戸
10												
11												
12	加賀市	③	17.6	不明	加賀市	④	20.2	深井戸	加賀市	①	36.7	不明
13	加賀市	③	36.0	不明	加賀市	④	27.6	浅井戸	加賀市	①	22.7	不明
14	加賀市	③	24.3	不明	小松市	④	13.0	不明	小松市	①	23.1	深井戸
15	小松市	③	15.7	不明								
16	小松市	③	22.4	不明	小松市	④	13.3	不明	小松市	①	17.3	不明
17	小松市	③	12.2	不明	小松市	④	60.9	不明	小松市	①	32.5	深井戸
18	小松市	③	23.8	不明	小松市	④	14.2	不明	小松市	①	20.8	浅井戸
19	小松市	③	31.2	不明	小松市	④	28.8	不明	小松市	①	26.2	不明
20					能美市	③	35.5	不明				
21	能美市	③	31.0	不明	能美市	④	37.1	不明	能美市	①	20.0	深井戸
22	白山市	③	15.3	不明	白山市	④	17.5	深井戸				
23	白山市	③	15.5	不明	白山市	④	5.6	不明	能美市	①	15.1	浅井戸
24	白山市	③	13.5	浅井戸								
25	能美市	③	13.6	不明	能美市	④	50.4	深井戸	能美市	①	17.9	不明
26	能美市	③	18.6	浅井戸	能美市	④	15.6	不明	能美市	①	15.8	不明
27	白山市	③	7.3	不明	能美市	④	18.2	不明	白山市	①	14.2	不明
28	白山市	③	12.0	不明	川北町	④	28.7	深井戸	白山市	①	14.6	不明
29	白山市	③	20.1	不明	白山市	④	19.2	不明	白山市	①	20.0	不明
30	白山市	③	19.1	不明	白山市	④	23.8	深井戸	白山市	①	28.0	深井戸
31					白山市	④	22.1	不明	白山市	①	20.0	不明
32	白山市	③	22.9	不明	白山市	④	22.3	深井戸	白山市	①	25.4	深井戸
33		③			野々市市	④	26.9	不明	野々市市	①	27.7	深井戸
34					白山市	③	24.2	不明				
35	白山市	③	23.3	深井戸	白山市	④	24.8	深井戸	白山市	①	26.3	深井戸
36	野々市市	③	17.9	深井戸	野々市市	④	24.3	深井戸				
37												
38	内灘町	③	19.7	浅井戸								
39					内灘町	④	20.9	浅井戸	内灘町	①	21.2	不明
40	津幡町	③	40.1	深井戸	津幡町	④	49.2		津幡町	①	53.8	深井戸
41									津幡町	①	26.5	浅井戸
42	内灘町	③	18.0	浅井戸	内灘町	④	22.7	浅井戸	内灘町	①	17.1	不明
43	津幡町	③	52.9	浅井戸					津幡町	①	44.3	深井戸
44	かほく市	③	20.0	浅井戸								
45	かほく市	③	41.3	深井戸	かほく市	④	52.7	不明	かほく市	①	26.7	不明
46	かほく市	③	19.4	浅井戸	かほく市	④	20.5	不明	かほく市	①	20.2	不明
47	かほく市	③	39.7	深井戸	かほく市	④	23.2	浅井戸				
48	宝達志水町	③	24.7	不明								
49	宝達志水町	③	10.5	不明	宝達志水町	④	14.6	深井戸	宝達志水町	①	17.0	不明
50	宝達志水町	③	33.0	深井戸	宝達志水町	④	19.0	不明	宝達志水町	①	25.5	深井戸
51	羽咋市	③	22.9	不明	羽咋市	④	27.4	不明	羽咋市	①	27.0	不明
52					宝達志水町	④	44.5	浅井戸	宝達志水町	①	50.0	浅井戸
53	羽咋市	③	29.3	深井戸	羽咋市	④	22.9	不明	羽咋市	①	7.7	浅井戸
54	羽咋市	③	33.5	深井戸					羽咋市	①	28.4	不明
55	中能登町	③	26.5	不明	羽咋市	④	12.3	浅井戸	志賀町	①	22.3	不明
56	中能登町	③	19.3	不明	中能登町	④	22.6	浅井戸	中能登町	①	25.2	不明
57					志賀町	③	19.0	不明	志賀町	①	19.8	不明
58					志賀町	③	69.5	不明				
59	志賀町	③	26.7	浅井戸	志賀町	④	15.7	不明	志賀町	①	26.8	不明
60	志賀町	③	26.9	不明	志賀町	④	29.0	浅井戸				
61	七尾市	③	43.6	深井戸	中能登町	④	5.4	浅井戸	七尾市	①	38.9	不明
62					七尾市	④	34.4	不明	七尾市	①	43.7	不明
63	志賀町	③	9.6	不明	志賀町	④	19.0	浅井戸	志賀町	①	19.7	浅井戸
64	志賀町	③	36.9	不明	志賀町	④	8.9	不明	志賀町	①	18.1	浅井戸
65	七尾市	③	69.7	浅井戸					七尾市	①	69.1	浅井戸
66	七尾市	③	37.3	不明	七尾市	④	53.3	深井戸	七尾市	①	26.3	不明
67	七尾市	③	25.4	不明	七尾市	④	70.2	不明	七尾市	①	66.7	浅井戸
68					輪島市	④	50.9	不明	輪島市	①	29.4	浅井戸
69												
70	穴水町	③	22.6	不明	穴水町	④	10.4	浅井戸	穴水町	①	66.2	浅井戸
71	穴水町	③	58.0	不明	穴水町	④	81.6	深井戸	穴水町	①	48.9	浅井戸
72	穴水町	③	17.1	不明	穴水町	④	59.1	浅井戸				
73	輪島市	③	26.7	不明	輪島市	④	24.0	浅井戸	輪島市	①	22.9	浅井戸
74	能登町	③	45.6	深井戸	能登町	④	33.7	深井戸	能登町	①	44.1	不明
75					能登町	④	83.1	不明	能登町	①	11.4	浅井戸
76	輪島市	③	42.0	不明	輪島市	④	36.7	浅井戸	輪島市	①	28.3	不明
77	輪島市	③	23.2	不明	輪島市	④	40.2	浅井戸	輪島市	①	24.7	浅井戸
78	能登町	③	90.5	浅井戸	能登町	④	29.8	不明	能登町	①	13.1	浅井戸
79	輪島市	③	12.0	浅井戸	輪島市	④	13.9	浅井戸	輪島市	①	16.1	浅井戸
80	珠洲市	③	39.8	浅井戸	珠洲市	④	18.4	浅井戸	珠洲市	①	11.7	不明
81	輪島市	③	41.5	浅井戸	輪島市	④	45.2	浅井戸				
82									珠洲市	①	32.5	不明
83	珠洲市	③	27.2	浅井戸	珠洲市	④	67.5	浅井戸	珠洲市	①	49.2	不明
84	中能登町	③	13.6	不明	羽咋市	④	40.3	不明	羽咋市	①	10.0	不明
85	中能登町	③	15.7	不明	中能登町	④	30.1	浅井戸	中能登町	①	18.0	不明
86	七尾市	③	54.2	不明	七尾市	④	65.9	浅井戸	中能登町	①	81.5	不明
87	志賀町	③	15.3	不明					志賀町	①	35.6	浅井戸

: 溶性ケイ酸濃度 40mg/L 以上

表 2 溶性ケイ酸の濃度別検出状況

(井戸数)

溶性ケイ酸 濃度 (mg/L)	x<10				10≤x<20				20≤x<30				30≤x<40				40≤x			
	平成23 年度	平成24 年度	平成25 年度	合計	平成23 年度	平成24 年度	平成25 年度	合計	平成23 年度	平成24 年度	平成25 年度	合計	平成23 年度	平成24 年度	平成25 年度	合計	平成23 年度	平成24 年度	平成25 年度	合計
加賀市		2	1	3	7	1	4	12		3	2	5	1	1	2	4	1			1
小松市		1		1	3	3	2	8	3	2	3	8	1		1	2	1	1		2
能美市				0	2	2	3	7			1	1	1	2		3		1		1
白山市	1			1	4	2	2	8	3	5	5	13				0				0
川北町				0				0		1		1				0				0
野々市市				0	1			1		2	1	3				0				0
内灘町				0	2		1	3		2	1	3				0				0
津幡町				0				0			1	1				0	2	1	2	5
かほく市				0	1			1	1	2	2	5	1			1	1	1		2
宝達志水町				0	1	2	1	4	1		1	2	1			1		1	1	2
羽咋市			1	1		1	1	2	2	2	2	6	1			1		1		1
中能登町		1		1	3		1	4	1	1	1	3		1		1				0
志賀町	1	1		2	1	3	3	7	2	1	2	5	1		1	2		1		1
七尾市				0				0	1		1	2	1	1	1	3	3	3	4	10
穴水町				0	1	1		2	1			1				0	1	2	2	5
輪島市				0	1	1	1	3	2	1	4	7		1		1	2	3		5
能登町				0			2	2		1		1		1		1	2	1	1	4
珠洲市				0		1	1	2	1			1	1		1	2		1	1	2
合 計	2	5	2	9	27	17	22	66	18	23	27	68	9	7	6	22	13	17	11	41

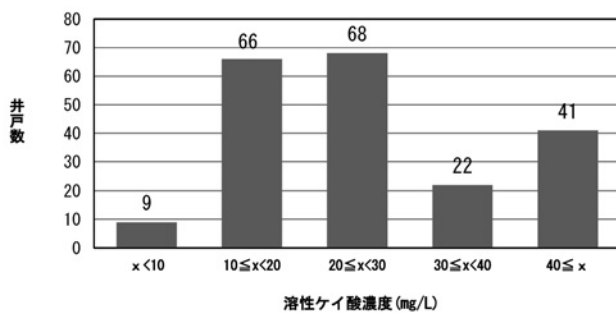


図 2 調査井戸における溶性ケイ酸濃度のヒストグラム

査を繰り返すローリング方式を用いて実施している。

2・2 調査項目

調査項目は、溶性ケイ酸である。

2・3 分析法

試料の分析は、上水試験法（日本水道協会，2001）のモリブテン黄による吸光光度法に準じ、分光光度計（日立製 U-2900 型）を用いて行った。

3 調査結果及び考察

平成 23 年度から 25 年度に概況調査を実施した 206 井中における溶性ケイ酸濃度の分析結果を表 1 に示した。分析結果より市町別における溶性ケイ酸の濃度別検出状況を表 2 に、調査井戸における溶性ケイ酸濃度のヒストグラムを図 2 に示した。

3・1 地下水中の溶性ケイ酸の濃度

図 2 より、調査井戸 206 井のうち溶性ケイ酸濃度が 10 mg/L 以上 30 mg/L 未満の範囲にあったものは 134 井であり、全体の 65% をしめた。溶性ケイ酸濃度の平均は 28.2 mg/L で、調査井戸のうち浅井戸は 65 井で平均 29.7 mg/L、深井戸は 32 井で平均 32.3 mg/L、浅深不明の井

戸は 109 井であった。また、最高値は、能登町のメッシュ 78 の 90.5 mg/L であった。

これまでに、地下水におけるケイ酸濃度データの蓄積はあまりないが、水道事業体が水道原水の分析結果をまとめた「水道統計水質編」のデータ（年平均値の 2001～2003 年 3 ヶ年平均）における地下水（深井戸 52 井、浅井戸 15 井、湧水 20 箇所、伏流水 6 箇所）の溶性ケイ酸濃度の平均は 40 mg/L 程度で浅井戸に比べ深井戸の濃度が高い傾向がみられたと報告されている⁴⁾。

本県の地下水における溶性ケイ酸濃度の平均は前述の結果に比べ低かったが、浅井戸に比べ深井戸の濃度が高い傾向は同様であった。

3・2 ケイ酸の起源

溶性ケイ酸濃度は、溶存態のケイ酸が多量に含まれる温泉水や地下水が接触する岩石の種類などに大きく影響される。前述の水道原水の地下水における溶性ケイ酸濃度の平均 40 mg/L は、本県の平均に比べ 10 mg/L 以上も高いことから、40 mg/L 以上の検出があった井戸の諸元を表 3 に、溶性ケイ酸濃度が 40 mg/L 以上の井戸が所在するメッシュを図 3 に示した。表 3 より、溶性ケイ酸濃度が 40 mg/L 以上の計 41 井の平均は 55.4 mg/L であった。そのうち 26 井が珪藻泥岩層が豊富な七尾湾沿岸や珠洲市、輪島市にあった。各市町における溶性ケイ酸濃度が 40 mg/L 以上の井戸数と溶性ケイ酸の起源と推定される近隣の温泉、地質及び岩石等の状況は次のとおりである。

(1) 加賀市

メッシュ 2 に 1 井ある。近隣には、加賀温泉があり近くを流れる大聖寺川の上流には、山代・山中温泉や石英

表 3 溶性ケイ酸が40mg/L以上検出された井戸の諸元

溶性ケイ酸が40mg/L以上の井戸				近隣の地質・温泉・粘土産地又は採石場・鉱山等				
所在 市町	市町内 井戸数	メッシュ	メッシュ 内井戸数	地 質	温 泉	粘土産地又は採石場	鉱山(廃坑も含む)	
加賀市	1	2	1	花房凝灰岩層 細壺泥岩層	加賀温泉	真砂（陶石） 塔尾町（溶結凝灰岩）	九谷鉱山*1(閃亜鉛鉱 黄銅鉱 方鉛鉱 バラ輝石 簾石 灰鉄輝石 柘榴石 珪灰石 方解石 石英)	
小松市	2	9	1	南郷層（砂・泥・礫層） 流紋岩質火砕岩	粟津温泉	分校（瓦粘土） 大杉町（凝灰岩） 滝ヶ原町（凝灰岩）	「クレ谷」那殿堂*1(オパール縞状流紋岩、瑪瑙） 五国寺鉱山*1(閃亜鉛鉱 黄銅鉱 黄鉄鉱 方鉛鉱 白鉛鉱 硫酸鉛鉱 プロシヤ銅鉱 紫水晶) 尾小屋鉱山*1(黄銅鉱 閃亜鉛鉱 硫化鉄鉱) 鍋戸鉱山*1(黄銅鉱 斑銅鉱 黄鉄鉱 孔雀石) 遊泉寺鉱山*1(黄銅鉱 斑銅鉱 黄鉄鉱 孔雀石)	
		17	1		木場温泉	花坂（陶石） 観音下町（凝灰岩）		
能美市	1	25	1	南郷層（砂・泥・礫層） 流紋岩質火砕岩	辰口温泉	服部・河合（陶石）	服部鉱山*1(石英 絹雲母 硫化鉄鉱 方解石） 河合鉱山（緑色凝灰岩、流紋岩、石英安山岩・ 鉱床のキャップロック状に珪化帯が発達）	
津幡町	5	40	3	卯辰山層 大桑層 高窪層（シルト層・砂質シルト層）	倉見温泉 上矢田温泉			
		43	2					
かほく市	2	45	2	吉倉泥岩層	七塚海浜温泉			
宝達志水町	2	52	2	聖川泥岩層	志乎・桜の里温泉			
志賀町	1	58	1	穴水層（安山岩質溶岩・火砕岩）	志賀の郷温泉	志賀町（瓦粘土）	沢口鉱山*1(珪孔雀石、乳白色オパール)	
羽咋市	1	84	1	高島礫岩層	千里浜温泉			
七尾市	10	61	1	赤浦層（砂岩）	和倉温泉	石崎町（珪藻土）		
		62	1	虫崎泥岩層				
		65	2	和倉泥岩層（珪藻泥岩）				
		66	1	小島層（石灰質シルト岩） 虫崎泥岩層		中島町田岸（安山岩）		
		67	2	浜田泥岩層 山戸田泥岩層（珪藻泥岩）				
		86	3	和倉泥岩層（珪藻泥岩）		奥原（珪藻土）		
輪島市	5	68	1	柳田層(玄武岩溶岩・デイサイト 質火砕岩（珪下木を多量に含む）)	輪島温泉	門前町剣地（安山岩）		
		76	1	上部縄文層 （砂岩・泥岩・礫岩（非海成））				
		77	1	穴水層(安山岩質溶岩・火砕岩)		塚田珪藻泥岩		
		81	2	南志見泥岩	白崎温泉			
穴水町	5	70	1	穴水層(安山岩質溶岩・火砕岩)	穴水真和園温泉 朱鷺の湯温泉	穴水（瓦粘土）		
		71	3	下部縄文層				
		72	1	（砂岩・泥岩・礫岩（非海成））				
能登町	4	74	2	デイサイト質火砕岩	縄文真脇温泉	上（安山岩）	瀬嵐鉱山(マンガン)	
		75	1	（珪下木を多量に含む）				
		78	1	穴水層(安山岩質溶岩・火砕岩)				
珠洲市	2	83	2	飯塚珪藻泥岩層 南志見泥岩層		正院町（珪藻土） 三崎（珪藻土）	杉山鉱山(珪藻土） 能登鉱山*1(銅・鉛・石膏)	

*1 廃坑

70％の陶石の産地がある³⁾。

（２）小松市

メッシュ 9, 17 に各 1 井で計 2 井ある。地質にケイ酸分を 70％前後含む流紋岩質火砕岩があり、近隣河川の上流には粟津温泉ほか陶石の産地³⁾や廃坑になってはいるが多く、の鉱山跡地がある²⁾。

（３）能美市

メッシュ 25 に 1 井ある。地質に流紋岩質火砕岩があり²⁾、近隣に辰口温泉や陶石の鉱山がある³⁾。

（４）津幡町

メッシュ 40 に 3 井、メッシュ 43 に 2 井で計 5 井ある。地層の卯辰山層の泥岩に珪藻化石、大桑層に貝化石がみられ²⁾、近隣に倉見温泉等の温泉がある。

（５）かほく市・宝達志水町・羽咋市・志賀町

メッシュ 45,52 に各 2 井、メッシュ 58,84 に各 1 井あり、近隣に温泉がある。

（６）七尾市

メッシュ 61,62,66 に各 1 井、メッシュ 65,67 に各 2 井、メッシュ 86 に 3 井で計 10 井ある。地質には、珪藻泥岩を含む和倉泥岩層、山戸田泥岩層があり、近隣にある和倉温泉は珪藻泥岩上に湧出している²⁾。

（７）輪島市

メッシュ 68,76,77 に各 1 井、メッシュ 81 に 2 井で計 5 井ある。地質には、ケイ酸分が 63～70％のデイサイト質火砕岩を含む柳田層、珪藻泥岩を含む南志見泥岩層、塚田泥岩層がある²⁾。近隣の温泉に輪島温泉等がある。

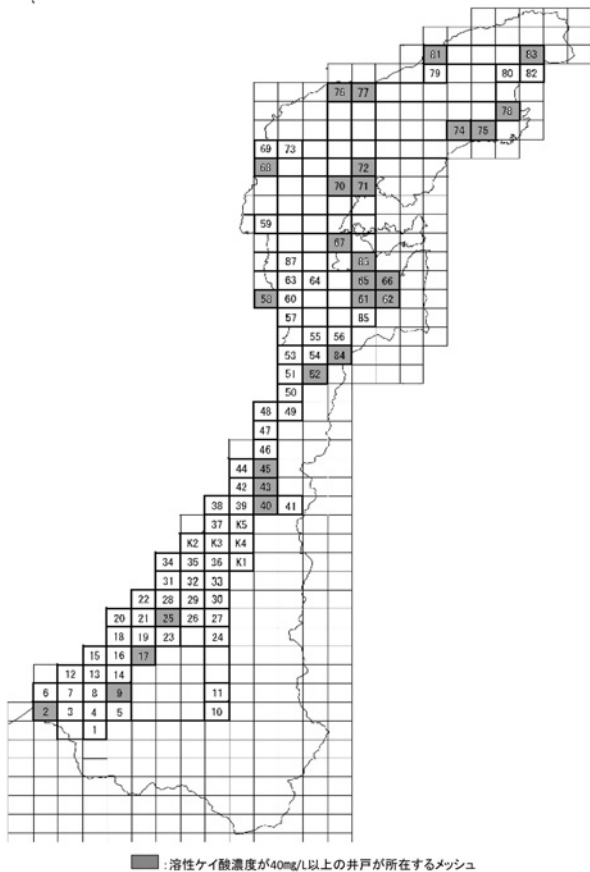


図 3 溶性ケイ酸濃度が40mg/L 以上の井戸が所在するメッシュ

(8) 穴水町

メッシュ 70,72 に各 1 井, メッシュ 71 に 3 井で計 5 井ある。近隣に朱鷺の湯温泉等がある。

(9) 能登町

メッシュ 75,78 に各 1 井, メッシュ 74 に 2 井で計 4 井ある。地質には, デイサイト質火砕岩があり²⁾, 近隣に縄文真脇温泉等がある。

(10) 珠洲市

メッシュ 83 に 2 井ある。地質は, 飯塚珪藻泥岩層で近隣に珪藻土の鉱山がある²⁾。

4 ま と め

(1) 平成 23 年度から 25 年度に概況調査を実施した井戸計 206 井中における溶性ケイ酸濃度の平均は, 水道事業体が水道原水の分析結果をまとめた「水道統計水質編」のデータ (年平均値の 2001~2003 年 3 ヶ年平均) における地下水の溶性ケイ酸濃度の平均より低かったが, 浅井戸に比べ深井戸の濃度が高い点では同様の傾向であった。

(2) 溶性ケイ酸濃度が 40 mg/L 以上の井戸のケイ酸の起源として近隣の温泉, 地質, 岩石について調べた結果, 加賀方面は, 陶石及び流紋岩質火砕岩等の影響が, 能登方面は, 飯塚珪藻泥岩層や和倉泥岩層など珪藻泥岩を多く含む地層の影響が考えられた。温泉については, ほとんどの井戸の近隣に湧出しているが, 特に和倉温泉は珪藻泥岩層上に湧出しており, 溶性ケイ酸濃度に大きく影響していると考えられた。

文 献

- 1) 原島 省: 陸水域におけるシリカ欠損と海域生態系の変質, 水環境学会誌, **26**, 621-625 (2003)
- 2) 鮎野義夫: 石川県地質誌, 26-37, 87-94, 石川県北陸地質研究所 (1993)
- 3) 杉浦精治: 石川県下の粘土鉱物事情, 粘土科学, **23**, 136-139 (1983)
- 4) 古米弘明, 山本晃一, 佐藤和明: ケイ酸その由来と行方, 27-36, 61-68, 技報堂出版株式会社 (2012)

〔資 料〕

石川県内の主要河川における未規制化学物質環境調査結果

—平成16～25年度の未規制化学物質環境調査のまとめ—

石川県保健環境センター 環境科学部 寺口 敦・吉本 高志・徳田 貴裕
翫 幹 夫

〔和文要旨〕

平成16年度から平成25年度に石川県内の主要7河川において、未規制化学物質計21物質を対象とした調査を実施した。その結果、検出下限値未満又は全国調査と比べて低濃度の物質が多かったが、犀川におけるディルドリン及びジベンジルエーテル、浅野川におけるo-トルイジン、羽咋川におけるフルオランテン等、高濃度で検出された物質も存在した。

キーワード：未規制化学物質，河川水

本稿は第29回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会において発表した 平成27年1月15日 三重県四日市市

1 はじめに

本県では、平成10年度から平成21年度まで環境基準が定まっていないものの環境ホルモン作用を示すおそれがあるとされた物質による環境汚染の実態調査のために「内分泌かく乱化学物質環境調査」¹⁾を実施してきた。平成22年度からは、対象物質を環境基準の定まっていない未規制化学物質全般に広げ、将来の規制に備える基礎資料の収集を図るために「未規制化学物質環境調査」²⁾を実施している。今回、これらの環境調査について、平成16年度から平成25年度までの過去10年間の結果をまとめたので、報告する。

2 調査方法

2・1 調査地点

石川県内の主要河川における未規制化学物質濃度を把握するため、公共用水域7河川を対象とした定常地点調査を実施した。定常地点調査において高濃度で検出された化学物質については、周囲の汚染状況を把握するため、調査地点の上流域及び下流域を対象に詳細地点調査を行った。定常地点調査の調査地点を図1に、詳細地点調査の

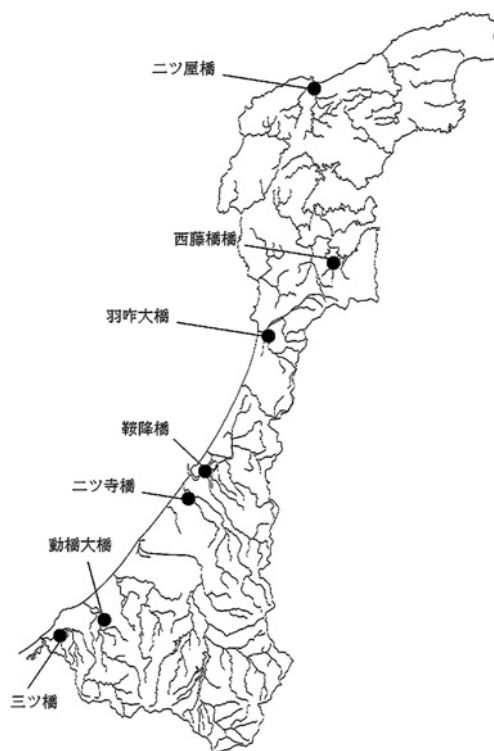


図1 定常地点調査の調査地点

Distribution of the Concentrations of Unregulated Chemicals in River Water Samples Collected in Ishikawa Prefecture. by TERAGUCHI Atsushi, YOSHIMOTO Takashi, TOKUDA Takahiro, ITOH Mikio (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : potential pollutants, river water

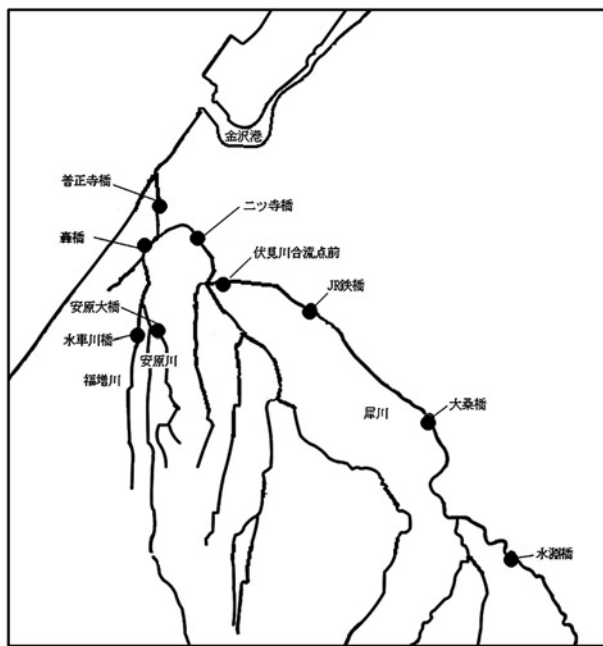


図2 詳細地点調査の調査地点

表1 水系，河川名及び調査地点

	水系	河川名	調査地点名
定常地点調査	大聖寺川	大聖寺川	三ッ橋
	新堀川	動橋川	動橋大橋
	大野川	浅野川	鞍降橋
	犀川	犀川	二ッ寺橋
	羽咋川	羽咋川	羽咋大橋
	御祓川	御祓川	西藤橋橋
詳細地点調査	河原田川	河原田川	二ッ屋橋
			普正寺橋
			二ッ寺橋
	犀川	犀川	伏見川合流点前
			JR 鉄橋
			大桑橋
			水淵橋
		安原川	轟橋
		福増川	安原大橋
		水車川橋	

表2 調査対象物質名と主な用途及び分析法

調査年度	物質名	主な用途	分析法
16	ポリ塩化ビフェニル類 (PCB)	熱媒体, ノンカーボン紙, 電気製品	
16～21	ノニルフェノール	界面活性剤の原料	
16～21	4- <i>t</i> -オクチルフェノール	界面活性剤の原料	
16～21	ビスフェノール A	樹脂の原料	
16, 17	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	プラスチックの可塑剤	
16, 17	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	樹脂の可塑剤, 合成潤滑剤の原料	
16, 17	ベンゾフェノン	医薬品の合成原料, 保香剤等	外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (平成10年10月, 環境庁)
16, 17	2,4-ジクロロフェノール	染料中間体	
18	ノニルフェノールモノエトキシレート	界面活性剤の原料	
18	ノニルフェノールジエトキシレート	界面活性剤の原料	
18	ノニルフェノキシ酢酸	非イオン界面活性剤の分解生成物	
18～20	4- <i>t</i> -ブチルフェノール	界面活性剤の原料	
18	マンゼブ	殺菌剤	農業等の環境残留実態調査分析法 (平成12年1月, 環境庁)
19, 20	ディルドリン	殺虫剤	モニタリング調査マニュアル (平成16年3月, 環境省)
19, 20	ジイソプロピルナフタレン	液晶ポリマーの原料	
22, 23	キノリン	農薬, 界面活性剤	平成18年度化学物質分析法開発調査結果報告書 (平成19年12月, 環境省)
22, 23	ジベンジルエーテル	染色キャリアー, 溶剤	
24	o-トルイジン	農薬, 界面活性剤	平成21年度化学物質分析法開発調査結果報告書 (平成22年10月, 環境省)
24	ブタン-2-オン=オキシム	皮張り防止剤, 硬化剤	平成20年度化学物質分析法開発調査結果報告書 (平成21年12月, 環境省)
25	アントラキノン	染料中間体, バルブ蒸解の添加剤	昭和62年度化学物質分析法開発調査結果報告書 (昭和63年5月, 環境庁)
25	フルオランテン	有機物質の不完全燃焼により生成	平成22年度化学物質分析法開発調査結果報告書 (平成23年10月, 環境省)

調査地点を図2に、水系、河川名及び調査地点名を表1に示す。

2・2 調査項目

調査を行った21物質の化学物質名、主な用途及び分析法を表2に示す。また、採取時の天候、気温、水温、pH、SSも併せて調査した。

3 調査結果

3・1 定常地点調査の結果

平成16年度から平成25年度までの調査の結果及び直近年度の全国調査³⁾⁻⁹⁾における濃度範囲と中央値を表3に示す。また、試料採取時のpHやSS等の測定結果を表4に示す。なお、平成20年度の浅野川(鞍降橋)については、河川改修工事により濁水が続いたため、調査を行わなかった。

(1) 大聖寺川 (三ツ橋)

大聖寺川では、12物質の化学物質が検出された。そのうち、ポリ塩化ビフェニル類、ノニルフェノール、ノニルフェノールジエトキシレート及びノニルフェノキシ酢酸が他の6河川より高濃度で検出された。

全国調査と比べると、ポリ塩化ビフェニル類、ノニルフェノール、ノニルフェノールジエトキシレート等の7物質は全国調査の中央値以上、最大値未満の濃度で検出されたが、中央値未満又は検出下限値未満であった調査年度もあった。ノニルフェノキシ酢酸、ディルドリン、o-トルイジン等の5物質は全国調査の最低値以上、中央値未満の濃度で検出された。

(2) 動橋川（動橋大橋）

動橋川では、6物質の化学物質が検出された。そのうち、2,4-ジクロロフェノールが他の6河川より高濃度で検出された。

表3 定常地点調査結果

対象化合物	調査 年度	大聖寺川 (三ッ橋)	動橋川 (動橋大橋)	犀川 (二ッ寺橋)	浅野川 (鞍降橋)	羽咋川 (羽咋大橋)	御祓川 (西藤橋)	河原田川 (二ッ屋橋)	全国調査における 検出濃度範囲 (括弧内は中央値)	調査時の 検出下限値	単位
ポリ塩化ビフェニル類 (PCB)	16	0.59	0.01	0.17	0.34	0.02	0.03	ND	0.14 ~ 4.4 (0.54) / 40 地点 ³⁾	0.01	ng/L
ノニルフェノール	16	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND ~ 6.4 (ND) / 75 地点 ³⁾	0.05	μg/L
	17	0.34	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
	18	0.09	ND	0.09	0.06	ND	0.06	0.08			
	19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
	20	ND	ND	ND	— *	ND	ND	ND			
4- <i>t</i> -オクチルフェノール	21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND ~ 0.15 (ND) / 75 地点 ³⁾	0.01	μg/L
	16	0.01	ND	0.06	0.01	0.01	ND	0.04			
	17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
	18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
	19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
ビスフェノール A	20	ND	ND	ND	— *	ND	ND	ND	ND ~ 0.92 (0.02) / 75 地点 ³⁾	0.01	μg/L
	21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
	16	0.02	0.02	0.67	0.03	ND	ND	ND			
	17	ND	ND	0.05	0.02	ND	0.04	ND			
	18	ND	ND	0.11	0.07	ND	0.02	0.01			
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND ~ 0.8 (ND) / 75 地点 ³⁾	0.3	μg/L
	20	0.01	0.01	0.08	— *	ND	0.02	ND			
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND ~ 0.8 (ND) / 75 地点 ³⁾	0.3	μg/L
	16	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
ベンゾフェノン	17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND / 75 地点 ³⁾	0.01	μg/L
	16	ND	ND	0.02	ND	ND	ND	ND			
2,4-ジクロロフェノール	17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND ~ 0.31 (ND) / 75 地点 ³⁾	0.01	μg/L
	16	ND	0.02	ND	ND	ND	ND	ND			
ノニルフェノールモノエトキシレート	17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND ~ 0.03 (ND) / 75 地点 ³⁾	0.01	μg/L
ノニルフェノールジエトキシレート	18	0.04	ND	0.05	0.04	ND	ND	ND	ND ~ 15 (ND) / 75 地点 ³⁾	0.03	μg/L
ノニルフェノールキナクサ酸	18	0.21	ND	0.08	0.06	ND	ND	ND	ND ~ 1.1 (ND) / 75 地点 ³⁾	0.03	μg/L
4- <i>t</i> -ブチルフェノール	18	0.11	ND	0.09	0.07	0.04	0.03	ND	ND ~ 12 (0.14) / 75 地点 ³⁾	0.03	μg/L
	19	ND	ND	0.04	0.02	ND	0.02	ND	ND ~ 1.1 (ND) / 75 地点 ³⁾	0.01	μg/L
	20	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND			
マンゼブ	21	ND	ND	ND	— *	ND	ND	ND	ND / 7 地点 ⁴⁾	0.2	μg/L
	18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
ディルドリン	19	17	8.2	91	76	38	33	7.6	3.1 ~ 750 (37) / 48 地点 ¹⁾⁻⁵⁾	0.3	pg/L
	20	3.4	12	49	— *	3.8	18	2.2			
ジイソプロピルナフタレン	19	ND	ND	9	8	ND	ND	ND	ND ~ 4.4 (ND) / 18 地点 ⁵⁾	1.0	ng/L
	20	ND	ND	3	— *	ND	ND	ND			
キノリン	22	2.0	ND	120	2.7	1.7	2.3	3.4	ND ~ 13 (3.3) / 7 地点 ⁵⁾	0.93	ng/L
	23	5.4	ND	3.2	2.3	4.0	ND	2.2			
ジベンジルエーテル	22	ND	ND	300	ND	ND	ND	ND	ND ~ 8.3 (ND) / 8 地点 ⁵⁾	5.0	ng/L
	23	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
o-トルイジン	24	1.4	ND	3.1	6.9	2.7	2.6	ND	ND ~ 8.0 (1.5) / 32 地点 ⁶⁾	0.29	ng/L
ブタン-2-オン=オキシム	24	16	ND	39	10	ND	ND	ND	ND ~ 520 (29) / 22 地点 ⁶⁾	6.0	ng/L
アントラキノン	25	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND ~ 140 (1.2) / 7 地点 ⁴⁾	5.0	ng/L
フルオランテン	25	0.17	0.28	0.62	1.0	2.3	0.23	0.33	0.17 ~ 3.2 (0.85) / 28 地点 ⁸⁾	0.069	ng/L

* 平成20年度の浅野川（鞍降橋）については、河川改修工事により濁水が続いたため未実施
NDは検出下限値未満を示す

表 4 定常地点調査の試料採取時の状況

年度 (平成)		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
大聖寺川 (三ツ橋)	採取日	8月25日	8月25日	8月31日	8月20日	8月15日	8月12日	8月9日	8月8日	9月19日	11月7日
	採取時刻	11:38	11:40	11:00	10:55	10:50	10:55	10:55	12:55	11:50	11:00
	天候	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	くもり
	気温 (°C)	29.7	31.7	29.9	32.3	30.4	33.6	34.7	34.2	27.9	20.8
	水温 (°C)	27.8	23.5	25.9	29.0	27.8	25.0	29.1	32.1	24.6	15.2
	pH	7.1	7.0	7.3	6.9	7.2	7.3	7.2	8.2	7.0	6.9
浮遊粒子状物質 (mg/L)		3	5	1	7	3	3	4	9	5	2
動橋川 (動橋大橋)	採取日	8月25日	8月25日	8月31日	8月27日	8月15日	8月12日	8月3日	8月2日	9月19日	11月7日
	採取時刻	11:05	11:10	10:30	10:50	12:15	11:50	11:45	13:00	11:10	10:20
	天候	晴れ	晴れ	晴れ	くもり	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	くもり
	気温 (°C)	29.7	32.3	29.0	33.6	34.2	32.5	35.2	33.3	30.1	20.0
	水温 (°C)	24.3	22.0	24.7	24.5	29.4	22.8	30.1	28.0	24.2	15.0
	pH	7.2	7.1	7.0	6.6	7.3	7.4	7.6	7.3	7.2	6.9
浮遊粒子状物質 (mg/L)		2	<1	<1	1	2	2	4	2	2	1
犀川 (二ツ寺橋)	採取日	8月26日	8月29日	8月30日	8月22日	8月6日	8月17日	8月17日	8月29日	9月14日	11月25日
	採取時刻	9:35	14:35	14:20	11:00	13:50	10:15	11:20	11:05	15:50	12:10
	天候	くもり	晴れ	くもり	小雨	晴れ	晴れ	くもり	晴れ	晴れ	くもり
	気温 (°C)	30.5	34.5	28.4	27.5	31.3	29.8	31.5	34.0	34.7	20.0
	水温 (°C)	24.5	25.0	25.2	25.2	27.2	23.8	23.8	23.0	26.8	12.3
	pH	7.4	7.2	7.3	6.9	7.6	7.6	7.5	7.4	7.6	6.9
浮遊粒子状物質 (mg/L)		14	2	7	14	6	4	6	6	2	7
浅野川 (鞍降橋)	採取日	8月25日	8月29日	8月30日	9月6日		8月17日	8月17日	8月29日	9月14日	11月25日
	採取時刻	9:25	15:10	13:50	11:20		9:30	10:15	12:35	15:10	11:40
	天候	晴れ	晴れ	くもり	くもり		晴れ	くもり	晴れ	晴れ	くもり
	気温 (°C)	29.2	34.5	30.0	32.0	未実施	27.0	30.7	32.0	30.6	20.5
	水温 (°C)	26.5	27.5	25.9	26.6		26.5	26.7	26.8	29.2	12.5
	pH	7.3	6.9	7.3	7.3		7.6	7.4	7.5	7.5	6.9
浮遊粒子状物質 (mg/L)		4	<1	1	4		6	14	4	4	5
羽咋川 (羽咋大橋)	採取日	8月26日	8月29日	8月30日	8月10日	8月13日	8月26日	8月6日	8月17日	9月13日	11月1日
	採取時刻	14:00	13:35	13:05	10:40	11:25	16:00	10:55	10:35	16:25	14:00
	天候	くもり	晴れ	くもり	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ
	気温 (°C)	26.8	32.8	30.0	33.4	35.4	31.9	35.1	34.0	31.8	18.4
	水温 (°C)	27.0	28.5	28.5	29.9	30.9	28.0	32.2	29.0	28.6	17.0
	pH	7.8	7.6	7.8	7.9	8.1	8.2	8.2	8.0	8.2	7.1
浮遊粒子状物質 (mg/L)		16	5	3	28	6	8	5	12	9	12
御祓川 (西藤橋)	採取日	8月26日	8月29日	8月30日	8月6日	8月11日	8月4日	8月4日	8月3日	9月13日	11月1日
	採取時刻	13:10	12:50	12:25	12:00	11:50	12:30	11:25	11:30	15:33	13:10
	天候	くもり	晴れ	くもり	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ
	気温 (°C)	27.3	30.0	30.0	34.0	33.7	30.3	35.8	34.1	31.7	20.9
	水温 (°C)	25.1	26.5	26.0	29.8	30.0	25.2	29.7	26.9	28.4	16.7
	pH	7.6	7.1	7.7	8.1	8.2	7.8	8.1	7.5	7.6	7.3
浮遊粒子状物質 (mg/L)		7	3	<1	8	11	1	3	5	4	3
河原田川 (二ツ屋橋)	採取日	8月26日	8月29日	8月30日	8月6日	7月31日	8月19日	8月11日	8月10日	9月13日	11月1日
	採取時刻	11:25	10:40	10:35	14:00	10:20	14:20	15:30	15:25	14:05	11:30
	天候	くもり	晴れ	くもり	くもり	小雨	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ
	気温 (°C)	28.7	31.5	27.0	34.0	28.2	31.8	33.5	34.5	31.5	17.9
	水温 (°C)	21.8	24.5	24.8	26.8	26.7	24.5	29.0	29.7	27.5	14.5
	pH	7.5	7.2	7.4	7.0	7.4	7.9	7.6	7.6	7.6	7.0
浮遊粒子状物質 (mg/L)		3	<1	<1	4	5	2	5	4	3	3

全国調査と比べると、ビスフェノール A、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル及び 2, 4-ジクロロフェノールは全国調査の中央値以上、最大値未満の濃度で検出されたが、中央値未満又は検出下限値未満であった調査年度もあった。ディルドリン及びフルオランテンは全国調査の最低値以上、中央値未満の濃度で検出された。ポリ塩化ビフェニル類は全国調査の最小値未満の濃度で検出された。

(3) 犀川 (二ツ寺橋)

犀川では、16 物質の化学物質が検出された。そのうち、4-t-オクチルフェノール、ビスフェノール A、ベンゾフェノン等の 10 物質が他の 6 河川より高濃度で検出

された。

全国調査と比べると、ジイソプロピルナフタレン、キノリン及びジベンジルエーテルは全国調査の最大値以上の濃度で検出されたが、翌年度の調査でジベンジルエーテルは検出下限値未満であった。ノニルフェノール、4-t-オクチルフェノール、ビスフェノール A 等の 10 物質は全国調査の中央値以上、最大値未満の濃度で検出されたが、中央値未満又は検出下限値未満であった調査年度もあった。ポリ塩化ビフェニル類、ノニルフェノキシ酢酸及びフルオランテンは全国調査の最小値以上、中央値未満の濃度で検出された。

(4) 浅野川（鞍降橋）

浅野川では、15物質の化学物質が検出された。そのうち、o-トルイジンが他の6河川より高濃度で検出された。

全国調査と比べると、ノニルフェノール、4-t-オクチルフェノール、o-トルイジン等の11物質は全国調査の中央値以上、最大値未満の濃度で検出されたが、中央値未満又は検出下限値未満であった調査年度もあった。ポリ塩化ビフェニル類、ノニルフェノキシ酢酸、キノリン及びブタン-2-オン＝オキシムは全国調査の最小値以上、中央値未満の濃度で検出された。

(5) 羽咋川（羽咋大橋）

羽咋川では、8物質の化学物質が検出された。そのうち、フルオランテンが他の6河川より高濃度で検出された。

全国調査と比べると、4-t-オクチルフェノール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フルオランテン等の6物質は全国調査の中央値以上、最大値未満の濃度で検出されたが、中央値未満又は検出下限値未満であった調査年度もあった。ノニルフェノキシ酢酸は全国調査の最小値

以上、中央値未満の濃度で検出された。ポリ塩化ビフェニル類は全国調査の最小値未満の濃度で検出された。

(6) 御祓川（西藤橋橋）

御祓川では、9物質の化学物質が検出されたが、他の6河川より高濃度で検出された化学物質はなかった。

全国調査と比べると、ノニルフェノール、ビスフェノールA、4-t-ブチルフェノール及びo-トルイジンは全国調査の中央値以上、最大値未満の濃度で検出されたが、中央値未満又は検出下限値未満であった調査年度もあった。ノニルフェノキシ酢酸、ディルドリン、キノリン及びフルオランテンは全国調査の最小値以上、中央値未満の濃度で検出された。ポリ塩化ビフェニル類は全国調査の最小値未満の濃度で検出された。

(7) 河原田川（二ツ屋橋）

河原田川では、7物質の化学物質が検出された。そのうち、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルが他の6河川より高濃度で検出された。

全国調査と比べると、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは全国調査の最大値と同じ濃度で検出されたが、翌年度の調査では検出下限値未満であった。ノニルフェノール、

表5 詳細地点調査結果と試料採取時の状況等

化学物質名	実施年度	犀川						安原川		福増川	
		水淵橋	大桑橋	JR 鉄橋	伏見川合流点前	二ツ寺橋	普正寺橋	轟橋	安原大橋	水車川橋	検出下限 単位
ディルドリン	21	試料中濃度	3.4	10	7.7	21	20	390	—	—	— 0.3 pg/L
		試料採取日	8月17日	8月17日	8月17日	8月17日	8月17日	8月17日			
		試料採取時刻	14:50	14:25	13:45	10:40	10:15	9:55			
		天気	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ			
		気温 (°C)	34.5	32.5	35.8	29.9	29.8	26.2			
		水温 (°C)	18.9	21.1	21.8	26.0	23.8	22.1			
		pH	7.6	8.1	8.4	7.6	7.6	7.4			
		浮遊粒子状物質 (mg/L)	2	3	3	2	4	3			
	22	試料中濃度	—	—	—	—	—	460	1,100	14	26 0.3 pg/L
		試料採取日					8月17日	8月17日	8月17日	8月17日	
		試料採取時刻					10:45	11:00	13:10	11:40	
		天気					くもり	くもり	晴れ	くもり	
		気温 (°C)					32.5	31.4	33.4	32.9	
		水温 (°C)					23.6	24.0	25.3	23.3	
		pH					7.3	7.4	8.2	8.0	
		浮遊粒子状物質 (mg/L)					7	11	28	37	
ジベンジルエーテル	23	試料中濃度	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5 ng/L
		試料採取日	8月30日	8月30日	8月30日	8月29日	8月29日	8月29日	8月29日	8月30日	8月30日
		試料採取時刻	10:25	10:50	11:15	10:40	11:05	11:35	11:22	11:50	12:00
		天気	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	晴れ	くもり	くもり
		気温 (°C)	30.8	30.9	32.8	29.1	34.0	30.0	29.3	30.5	30.5
		水温 (°C)	19.9	20.3	24.0	21.8	23.0	23.3	23.1	23.2	23.0
		pH	7.4	7.7	7.8	7.4	7.4	7.4	7.5	7.9	8.0
		浮遊粒子状物質 (mg/L)	9	8	4	4	6	9	15	19	23

NDは検出下限値未満を示す

4-*t*-オクチルフェノール及びキノリンは全国調査の中央値以上の濃度で検出されたが、中央値未満又は検出下限値未満であった調査年度もあった。ビスフェノールA、ディルドリン及びフルオランテンは全国調査の最小値以上、中央値未満の濃度で検出された。

3・2 詳細地点調査の結果

平成19年度及び平成20年度に二ツ寺橋において高濃度で検出されたディルドリン及び平成22年度に同地点において高濃度で検出されたジベンジルエーテルについて、詳細な濃度分布を把握するため、検出された地点とその上流域及び下流域の調査を行った。詳細地点調査の結果と、あわせて試料採取時のpHやSS等試料に関する諸元を表5に示す。

平成21年度の詳細地点調査では、水淵橋から二ツ寺橋まではそれぞれ同程度の濃度分布を示したが、二ツ寺橋の下流にある普正寺橋において高濃度のディルドリンが検出された。平成22年度の詳細地点調査では、同じ犀川水系であり、普正寺橋の上流にある犀川水系の轟橋（安原川）において普正寺橋より高濃度のディルドリンが検出されたが、轟橋の上流にある安原大橋（安原川）と水車川橋（福増川）の濃度は他の詳細調査地点と同レベルであった。以上のことからディルドリンは、安原大橋又は水車川橋から轟橋の間で犀川水系に供給されたと推定された。

平成23年度の詳細調査では、二ツ寺橋を含め全地点でジベンジルエーテルは検出下限値未満であったことから、平成22年度の調査結果は一過性の環境への負荷であったと推定される。

4 ま と め

平成16年度から平成25年度までの内分泌かく乱化学物質環境調査及び未規制化学物質環境調査をまとめた。その結果、検出下限値未満である物質が多く、検出濃度も全国調査に比べて低濃度である物質が多かったが、犀川（二ツ寺橋）におけるビスフェノールA、ディルドリン、ジイソプロピルナフタレン、キノリン及びジベンジルエーテル、浅野川（鞍降橋）におけるo-トルイジン、羽咋川（羽咋大橋）におけるフルオランテン等、高濃度で検出された物質もあった。

犀川水系における詳細調査では、普正寺橋（犀川）とその上流にある轟橋（安原川）においてディルドリンが高濃度で検出されたが、轟橋より上流にある安原大橋（安原川）及び水車川橋（福増川）では他の詳細調査地点と同レベルで検出されたことから、安原大橋又は水車川橋から轟橋の間でディルドリンが供給されたと推定された。

文 献

- 1) 石川県：平成16～21年度内分泌かく乱化学物質調査結果について、石川県ホームページ（平成26年8月15日現在URL；<http://www.pref.ishikawa.lg.jp/kankyo/annai/naibun>）
- 2) 石川県：平成22～25年度未規制化学物質環境調査結果について、石川県ホームページ（平成26年8月15日現在URL；<http://www.pref.ishikawa.lg.jp/kankyo/annai/naibun>）
- 3) 環境省環境保健部環境安全課：平成17年度版「化学物質と環境」（平成18年3月）
- 4) 環境省環境保健部環境安全課：平成19年度版「化学物質と環境」（平成20年3月）
- 5) 環境省環境保健部環境安全課：平成20年度版「化学物質と環境」（平成21年3月）
- 6) 環境省環境保健部環境安全課：平成21年度版「化学物質と環境」（平成22年3月）
- 7) 環境省環境保健部環境安全課：平成23年度版「化学物質と環境」（平成24年3月）
- 8) 環境省環境保健部環境安全課：平成24年度版「化学物質と環境」（平成25年3月）
- 9) 環境省水・大気環境局水環境課：平成16年度内分泌攪乱化学物質における環境実態調査結果（水環境）（平成18年3月）

〔資 料〕

石川県におけるフォールアウト調査（平成25年度）

石川県保健環境センター 環境科学部 東海林 寛 史・河 野 隆 史・小谷口久美子
宮 本 麻 美・横 山 暢・堅 田 勉

〔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、定時降水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、東京電力(株)福島第一原子力発電所事故を受けて3ヶ月毎の大気浮遊じんの核種分析を行った。分析の結果、定時降水や陸水、大気浮遊じん試料では人工放射性核種は検出されなかった。降下物試料ではセシウム-137が検出されたが、東京電力(株)福島第一原子力発電所事故以前の範囲内であった。試料の採取場所を変更した土壌では、セシウム-137は上層では従来と同程度で検出されたが、下層では従来より低い値となった。海産生物（フクラギ）からはセシウム-137がわずかに検出されたが従来と同程度であった。全ベータ線放射能及び空間放射線量率は従来と同程度であった。

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、昭和61年4月に起きたチェルノブイリ原子力発電所事故などもあり、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」として実施されている。石川県では昭和34年度から毎年実施している。

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とともに、東京電力(株)福島第一原子力発電所事故（以下「原発事故」という。）の影響を評価するため、平成24年度から空間放射線量率の測定地点に輪島市三井町、羽咋市大町、津幡町字中橋及び小松市下栗津町の4地点を、ゲルマニウム半導体検出器による核種分析試料に大気浮遊じん（金沢市太陽が丘）を追加した。ここでは平成25年度の原子力規制庁委託調査の結果（平成25年4月1日～平成26年3月31日）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ヶ月毎採取）、陸水（毎日採取）、陸水（年1回採取）、大気浮遊じん（3ヶ月毎採取）、土壌（表層土壌0～5cm、下層土壌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。なお、陸水（毎日採取）は毎日一定量（1.5L）の水道水を採取し3ヶ月分をまとめて1試料とした。また、大気浮遊じんは1ヶ月に3日分採取してこれを3ヶ月分すなわち9日分をまとめて1試料とした。

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、大気浮遊じん、土壌、農畜産物及び海産生物はゲルマニウム半導体検出器による核種分析を行った。空間放射線量率はモニタリングポストによる連続測定を行った。

Survey Data of Fall-out in Ishikawa Prefecture, April 2013 to March 2014.
by SHOJI Hirofumi, KAWANO Takafumi, KODANIGUCHI Kumiko, MIYAMOTO Asami, YOKOYAMA Mitsuru, and KATADA Tsutomu (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Fall-out, Environmental radioactivity

(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(日立アロカメディカル(株)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(U_3O_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(CANBERRA製)により80,000秒測定を行った。

(3) モニタリングポストによる空間放射線量率測定

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(日立アロカメディカル(株)製)により行った。

3 調査結果

3・1 定時降水の放射能測定

表1に定時降水中の全ベータ放射能測定結果を示す。採取試料数は148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8検体であった。これらの8検体についてガンマ線核種分析を行った結果、人工放射性核種は検出されなかった。

3・2 核種分析

(1) 降下物

表2に降下物試料中の核種分析結果を示す。平成23年に検出された原発事故起因と見られるセシウム-134

表1 定時降水中の全ベータ放射能測定結果

採取場所：金沢市太陽が丘

採取年月	降水量 (mm)	検出数/測定数	放射能濃度 (Bq/L)	月間降水量 (MBq/km ²)
H25年 4月	214.5	2/13	ND～9.8	199
5月	79.0	1/ 8	ND～11	5.4
6月	121.0	1/ 7	ND～5.5	8.3
7月	264.0	1/14	ND～4.3	11
8月	220.5	0/ 7	ND	ND
9月	396.0	1/ 9	ND～5.7	8.5
10月	311.0	0/13	ND	ND
11月	390.5	0/17	ND	ND
12月	155.0	1/17	ND～1.8	29
H26年 1月	26.5	0/12	ND	ND
2月	20.0	0/14	ND	ND
3月	179.0	1/17	ND～3.0	0.0
年間値	2,377.0	8 ^{*1} /148	ND～11	ND～199
H22～24年度の測定結果		15/340	ND～12	ND～41

ND：不検出(測定値が計数誤差の3倍を下回る場合)

*1：核種分析の結果、人工放射性核種は検出されなかった。

表2 降下物(1ヶ月毎採取)試料中の核種分析結果

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 ²)			
					ヨウ素-131	セシウム-134	セシウム-137 ^{*1}	その他の人工放射性核種
H25. 3.29	～	H25. 5. 1		214.5	ND	ND	0.054	なし
H25. 5. 1	～	H25. 5.31		79.0	ND	ND	ND	なし
H25. 5.31	～	H25. 6.28		121.0	ND	ND	ND	なし
H25. 6.28	～	H25. 7.31		264.0	ND	ND	ND	なし
H25. 7.31	～	H25. 8.30		220.5	ND	ND	ND	なし
H25. 8.30	～	H25. 9.30		396.0	ND	ND	0.034	なし
H25. 9.30	～	H25.10.31		311.0	ND	ND	ND	なし
H25.10.31	～	H25.11.29		390.5	ND	ND	ND	なし
H25.11.29	～	H25.12.27		155.0	ND	ND	ND	なし
H25.12.27	～	H26. 1.29		24.5	ND	ND	ND	なし
H26. 1.29	～	H26. 2.28		22.0	ND	ND	ND	なし
H26. 2.28	～	H26. 3.31		179.0	ND	ND	ND	なし
年間値				2,377.0	ND	ND	0.088	なし

ND：不検出(測定値が計数誤差の3倍を下回る場合)

*1：原発事故以前のセシウム-137の1ヶ月降下量はND～0.54MBq/km²(H20.4.1～H23.2.28)

は昨年度と同様に検出されなかった。セシウム-137の1ヶ月毎の降下量の範囲はND～0.054 MBq/km²、年間降下量は0.088 MBq/km²であり、原発事故以前の範囲内であった。

（２）陸水（毎日採取）

表３に陸水試料中の核種分析結果を示す。測定試料は４検体であり、いずれも人工放射性核種は検出されなかった。

（３）大気浮遊じん

表４に大気浮遊じん試料中の核種分析結果を示す。測定試料数は４検体であり、いずれも人工放射性核種は検出されなかった。

（４）牛乳試料中のヨウ素-131

表５に牛乳試料中のヨウ素-131濃度測定の結果を示す。牛乳からヨウ素-131は検出されなかった。

（５）その他の環境試料

表６に上記以外の環境試料中の核種分析結果を示す。

土壌については、セシウム-137が表層土壌（０～５cm）で21 Bq/kg 乾土と従来と同程度であったが、下層土壌（５～20cm）で13Bq/kg 乾土であり、過去の測定結果と比較して低くなった。これは、採取地点を同一敷地内であるが、別の場所に変更したためであると考えられる。フクラギでセシウム-137が0.11Bq/kg 生と検出されたが、原発事故後も特に高い値は検出されておらず従来と同程度であった。昨年度の調査でセシウム-137及びセシウム-134が検出された牛乳では、人工放射性核種は検出されず、原発事故の影響は見られなかった。その他の試料については検出下限値未満であった。

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の値はいずれの地点においても従来と同程度であった。

表３ 陸水（毎日採取）試料中の核種分析結果

採取場所：金沢市太陽が丘

採取期間 ^{*1} 年月日～年月日			核種別放射能降下量（mBq/L）			
			ヨウ素-131	セシウム-134	セシウム-137	その他の人工放射性核種
H25. 4. 1	～	H25. 6.28	ND	ND	ND	なし
H25. 7. 1	～	H25. 9.30	ND	ND	ND	なし
H25.10. 1	～	H25.12.27	ND	ND	ND	なし
H26. 1. 6	～	H26. 3.31	ND	ND	ND	なし
年間値			ND	ND	ND	なし

ND：不検出（測定値が計数誤差の３倍を下回る場合）

*1：毎日1.5Lの水道水を採取し、３ヶ月分をまとめて１試料とした。

表４ 大気浮遊じん試料中の核種分析結果

採取場所：金沢市太陽が丘

採取期間 年月日～年月日			吸引量 (m³)	核種別放射能降下量（mBq/m³）			
				ヨウ素-131	セシウム-134	セシウム-137	その他の人工放射性核種
H25. 4.10	～	H26. 6.26	10,442.5	ND	ND	ND	なし
H25. 7. 9	～	H25. 9.25	10,473.1	ND	ND	ND	なし
H25.10.21	～	H25.12.26	10,407.9	ND	ND	ND	なし
H26. 1. 8	～	H26. 3.28	10,753.4	ND	ND	ND	なし
年間値			42,076.9	ND	ND	ND	なし

ND：不検出（測定値が計数誤差の３倍を下回る場合）

表５ 牛乳試料中のヨウ素-131濃度測定結果

試料名	採取場所	採取年月日	検体数	ヨウ素-131		単位
				測定結果	H22～24年度の測定結果	
牛乳	羽咋郡宝達志水町坪山	H25.8.27	1	ND	ND	Bq/L

ND：不検出（測定値が計数誤差の３倍を下回る場合）

表 6 その他の環境試料中の核種分析結果

試料名	採取場所	採取年月日	セシウム-137		その他の人工 放射性核種	単位	
			測定結果	H22～24年度の 測定結果			
陸 水	上 水 (蛇口水)	金沢市太陽が丘	H25. 6.28	ND	ND	なし	mBq/L
土 壤	0～5 cm	金沢市末町	H25. 8.29	21	23～28	なし	Bq/kg 乾土
				1100	308～880	なし	MBq/km ²
	5～20 cm	金沢市末町	H25. 8.29	13	22～25	なし	Bq/kg 乾土
				1900	2350～3000	なし	MBq/km ²
精 米		河北郡津幡町潟端	H25. 9.23	ND	ND	なし	Bq/kg 生
牛 乳		羽咋郡宝達志水町坪山	H25. 8.27	ND	ND～0.12	なし	Bq/L
海産生物	ワ カ メ	加賀市橋立漁港	H25. 4.18	ND	ND	なし	Bq/kg 生
	サ ザ エ		H25. 7. 8	ND	ND～0.044	なし	
	フクラギ		H25.10. 7	0.11	0.10～0.11	なし	

ND：不検出（測定値が計数誤差の 3 倍を下回る場合）

表 7 空間放射線量率の測定結果

測定地点	測定結果		H22～H24年度 ^{*1} の測定結果	
	1 時間値 (nGy/h)	平均値 (nGy/h)	1 時間値 (nGy/h)	平均値 (nGy/h)
金沢市太陽が丘	47～ 94	50	19～104	48
輪島市三井町	24～ 80	31	18～105	30
羽咋市大町	59～120	66	54～125	65
津幡町字中橋	57～111	63	50～122	62
小松市下栗津町	45～140	54	39～118	54

*1：金沢市太陽が丘以外は H24 年度の測定結果

4 ま と め

平成 25 年度の石川県におけるフォールアウト調査の結果は、定時降水からは人工放射性核種は検出されなかった。降下物からセシウム-137 が検出されたが原発事故以前の範囲内であった。また、陸水（毎日採取）、大気浮遊じんから人工放射性核種は検出されなかった。

その他の環境試料中の核種分析の結果は、試料の採取場所を変更した土壌では、セシウム-137 は上層では従来と同程度で検出されたが、下層では従来より低い値となった。海産生物（フクラギ）からセシウム-137 がわずかに検出されたが従来と同程度であった。

全ベータ放射能及び空間放射線量率は従来と同程度であった。

〔抄 録〕

植物を用いた汚染土壌の環境修復について

石川県保健環境センター 環境科学部 井 上 和 幸・岡 田 真規子・深 山 敏 明

全国環境研会誌 38 (3),134-139

〔和文要旨〕

土壌汚染の事例が多い鉛およびヒ素に着目し，ファイトレメディエーションによるこれら有害物質の除去効率や植物による汚染原因物質の集積メカニズムについての研究を実施した。鉛またはヒ素の汚染土壌にカラシナ，ソバ，ヒマワリおよびライムギを生育した結果，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，ヒ素の集積濃度は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。ヒマワリによる鉛の部位別集積濃度を測定し，葉・茎ともに地上に近い部位に集積されるとの知見を得た。また，ライムギによるヒ素の結果では，穂や茎に比べて葉により多く集積されるとの知見を得た。

キーワード：ファイトレメディエーション，土壌汚染，鉛，ヒ素

〔抄 録〕

Concentrations of ^{137}Cs and ^{40}K in wild mushrooms collected in a forest on Noto Peninsula, Japan

Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **300(2)**, 707-717 (2014)

Akihiro Fujii¹⁾, Toshihiro Koura¹⁾, Takashi Yoshimoto¹⁾, Toshiyuki Kawabata¹⁾, Yoshinori Nakamura¹⁾, Keita Hamamichi¹⁾, Hitoshi Kakimoto^{1,*}, Yoshimune Yamada²⁾, Mitsuo Yoshioka³⁾, Masayoshi Yamamoto⁴⁾, Kazuichi Hayakawa⁵⁾

*) Corresponding author

Received: 23 July 2013 / Published online: 16 March 2014

Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2014

¹⁾Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science, 1-11 Taiyogaoka, Kanazawa 920-1154, Japan, ²⁾Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokuriku University, Ho-3 Kanagawa-machi, Kanazawa 920-1181, Japan, ³⁾Fukui University of Technology, 3-6-1 Gakuen, Fukui 910-8505, Japan, ⁴⁾Low Level Radioactivity Laboratory, Kanazawa University, Wake-machi, Nomi 923-1224, Japan, ⁵⁾Institute of Medical, Pharmaceutical and Health Sciences, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan

〔Abstract〕

A variety of wild mushrooms were collected in a forest on the Noto Peninsula, Japan, to determine the concentration of ^{137}Cs and ^{40}K . The wild mushroom species belong to the orders Agaricales and Aphyllophorales. The concentration of ^{137}Cs varied widely (1.4 - 4100 Bq/kg-dry weight) in mushrooms growing in soil. On the contrary, ^{137}Cs concentration levels were relatively low (1.9 - 20 Bq/kg-dry weight) in mushrooms growing on wood. The concentration of ^{40}K varied widely (12 - 2400 Bq/kg-dry weight) in contrast with several previous reports that suggest relatively constant ^{40}K levels in mushrooms. Unusually low concentrations of ^{40}K were observed in a few mushroom species that had very hard fruiting bodies with peculiar shapes. The mean and median of ^{137}Cs concentration in the present study were similar to those previously reported for Japanese mushrooms. Among the Agaricales mushrooms, Entolomataceae and Tricholomataceae families growing in soil had the highest concentration of ^{137}Cs . Among the Aphyllophorales mushrooms, Gomphaceae and Ramariaceae families growing in soil also had the highest ^{137}Cs concentrations. The concentrations of ^{137}Cs and stable Cs in mushroom samples were positively correlated. The concentration ratio of $^{137}\text{Cs}/\text{Cs}$ differed between Agaricales and Aphyllophorales mushrooms. The average $^{137}\text{Cs}/\text{Cs}$ ratio in mushrooms growing in soil was similar to that calculated for the top soil (< 5 cm deep) alone because the mycelia of the mushrooms were mainly distributed near the surface of the soil.

Key words : Wild mushroom, ^{137}Cs , ^{40}K , Soil substrate, Wood substrate, Agaricales, Aphyllophorales

石川県保健環境センター研究報告書投稿規定

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

1 編 集

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

2 編集委員会構成

編集委員会は所長を委員長とし、技監、次長、部長、副部長及び総務課長を委員とする。

委員長は、必要に応じ委員長代理を指名し、その職務を委任することができる。

3 投稿者の規定

投稿者は原則としてセンター職員とする。

4 報告書の内容

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

5 報告の種類

報告は、総説、報文、短報、資料及び抄録の5種類とする。投稿申込者は希望する投稿区分を示して申し込み、編集委員会が投稿区分を指定して投稿者に通知する。

1) 総 説

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

2) 報 文

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

3) 短 報

断片的な研究であっても、新しい事実で価値のあるデータを含む報告で、形式は報文に準じ、和文要旨及び英文タイトルを付記する。

4) 資 料

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

5) 抄 録

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

6 投 稿

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

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

表1 原稿の最大ページ数

原稿の種類	総 説	報 文	短 報	資 料	抄 録
ページ数	12	8	4	6	1

7 原稿の提出及び審査

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

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

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

8 査読員

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

1) 編集委員のうち、技監、技術総括次長、技術職の部長及び副部長

2) センター職員の中から編集委員会が選任し、編集委員長が委嘱した職員若干名。

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

9 校 正

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

10 その他

その他必要な事項は編集委員会で協議する。

この投稿規定は、昭和54年4月1日から適用する。

昭和57年4月1日一部改正

昭和62年7月1日一部改正

平成6年6月1日一部改正

平成10年7月2日一部改正

平成15年4月1日一部改正

平成16年4月1日一部改正

平成20年4月21日一部改正

平成21年3月2日一部改正

平成26年3月31日一部改正

平成26年4月8日一部改正

石川県保健環境センター研究報告書原稿執筆要領

研究報告書投稿規定第6項に基づく原稿執筆要領を、次のとおり定める。

〔はじめに〕

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

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

〔原稿の執筆〕

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

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

〔文 体〕

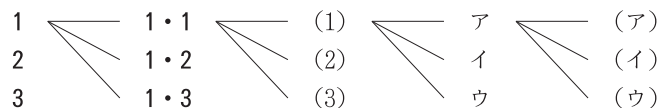
- 1 原稿は原則として新仮名遣い、新送り仮名、平仮名混じり国語文とし、簡潔で理解し易い表現にする。止むを得ぬ学術用語、地名、人名などのほかは常用漢字を用いる。
- 2 欧文はダブルスペースとする。

〔表題等〕

- 3 表題はなるべく短くまとめ、本文とは別の頁に書く。続報の場合は必ず副題を付ける。
- 4 表題又は副題の下に1行あけて所属名（部まで）と著者名を連記する。
- 5 総説、報文、短報及び資料には英文の表題、副題、著者名及び所属名を和文の下へ1行あけて記載する。
- 6 英文表題は、冠詞、前置詞、副詞、接続詞以外の単語の第1文字を大文字とする。
- 7 英文著者名及び所属名はイタリック体（斜体）とし、英文著者名は、ファミリーネームを先にすべて大文字で記載し、ファーストネームは頭文字のみを大文字とする。
- 8 総説、報文、資料、短報及び抄録には、報告の内容を的確に示す3～5語の和文または英文のキーワードを付記する。
- 9 総説、報文、短報及び資料には、和文要旨を付ける。要旨は表題、著者名の次に字数200～300字の範囲で記載し、本文を読まなくても内容の要点が理解できるように作成する。
- 10 報告の一部若しくは全部を学会等に発表した場合には、最下段に発表学会名、発表年月日及び開催地名を明記する。

〔本 文〕

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



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

- 14 ポイントシステムとその見出しはゴシック体とする。
- 15 文の書き出しは1字あける。行を改めるときも同じ。
- 16 句読点は「,」及び「。」、かっこは「()」を用いることとし、それぞれ1字に数える。ただし、句読点が行の頭に出る場合は、前の行の右欄外に書く。
- 17 数字は成語となっているもの以外はアラビア数字を用い、1こま2字とする。小数点、コンマ等の記号も数字に準じて記載する。
- 18 数量の単位は原則として国際単位系（SI単位）により、記号は国際的に慣用されているものを用いる。「リットル」は「L」（半角大文字）を用いる。特殊な記号は脚注に説明を加える。
- 19 物質名、術語等で慣用されているものはそれに従う。物質名には化学式を用いない。
- 20 生物名（和名）はカタカナ書きとし、その学名はイタリック体とする。
- 21 外国語の地名、人名は原則として欧語を用いる。

22 本文中の人名は姓のみとする。なお、人名が複数の場合は列記しないで、最初の人名のあとに「ら」を付け、年号は原則として省く。

23 用語を略記するときは、最初に必ず正式な名称を共に示す。

〔書体の指定〕

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

〔表と図〕

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

26 表や図は、それぞれ本文とは別の頁に書き、番号と表題を付ける。

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

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

29 表や図に用いる文字は書体を指定することができる。

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

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

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

33 図・表及び写真は原則として白黒とする。

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

〔引用文献〕

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

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

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

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

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

40 共著の場合は、原則として全員の姓名を記載する。

41 巻数は、ゴシック体にする。

通巻ページのあるものは、号を省略する。

ページは原則として通巻ページを記載する。

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

43 インターネット・ホームページを引用する場合は、掲載者 (機関) 名、ホームページ名、ホームページアドレス、参照年 (西暦) 月日を記載する。

〔謝辞と付記〕

44 謝辞は本文の最後に 1 行の余白をあけて書き出す。見出しは付けない。

45 付記は謝辞に引続き行を改めて記載する。見出しは付けない。

〔原稿の査読及び修正〕

46 原稿の査読は、原則として電子媒体を用いて行う。ただし、査読員から申し出があった場合は紙面によりこれを行う。

47 複数の査読員からの査読意見は、編集委員会事務局がこれを一括して投稿者に通知する。

48 投稿者は、査読員から修正意見を受けた場合、その指示に従って修正した原稿または修正できない旨とその理由を付した意見書を編集委員会事務局へ提出しなければならない。

49 複数の査読員間で大きな意見の相違があった場合は、当該査読員間で意見を調整の上、執筆者に通知する。

50 前項において当該査読員間で合意が得られなかった場合、及び査読員と執筆者との間での見解の相違により修正に関する合意が得られなかった場合は、編集委員会においてこれを調整し、その取り扱いを決定する。

石川県保健環境センター研究報告書（第51号）

平成 27 年 3 月 発 行

金沢市太陽が丘 1 丁目11番地（〒920-1154）

発 行 所 石川県保健環境センター

TEL (076) 229-2011

FAX (076) 229-1688

ホームページ： <http://www.pref.ishikawa.lg.jp/hokan/>

e-mail： hokan@pref.ishikawa.lg.jp
