
石川県保健環境センター研究報告書

第 60 号

(令和4年度)

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



2 0 2 3

石川県保健環境センター

はじめに

石川県保健環境センターは、石川県の公衆衛生分野及び生活環境分野における科学的・技術的中核機関として、専門的な知識及び技術を必要とする試験検査を行うなど、県民の健康を守るために様々な取り組みを実施しております。

調査研究事業では、こうした機能をより一層強化していくために、懸念される健康被害や環境問題などに関する調査や、試験検査の効率性や迅速性、正確性を高めるための研究などを進めております。

このたびの研究報告書は、令和4年度に当センターが取り組んだ研究の成果をまとめたものです。

本報告書には、報文2報をはじめ、短報4報、資料10報を掲載しました。

こうした研究成果は、当センターの財産であると同時に、他の機関においても有用な情報として、参考にしていただけるものと考えており、本冊子のほかホームページ上にも掲載しております。関係者の皆様には、是非、ご活用いただくとともに、忌憚のないご意見等を頂戴できれば幸いです。

今後ともご指導賜りますよう、よろしくお願い申し上げます。

令和5年12月

石川県保健環境センター所長 瀬戸 裕之

目 次

(報 文)

下水放流水中のPPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products) の実態と 公共用水域への影響	下田 啓介ほか	… (1 - 5)
石川県における空間放射線量率の時間的・地域的変動についての解析 (第3報) - 降雨と空間放射線量率の増加についての事例解析 -	吉本 高志ほか	… (6 - 15)

(短 報)

HPLCによる食品中の保存料および甘味料の一斉分析法の検討	小澤 祐子ほか	… (16 - 20)
河北潟の沿岸透明度向上技術の検討 (第2報) - 透明度変動要因及び懸濁物質の詳細調査 -	金曾 将弘ほか	… (21 - 26)
石川県内の地下水中に含まれる価数別無機ヒ素濃度及び鉄濃度の関係	佐藤 航ほか	… (27 - 32)
降下物、大気浮遊じん中のベリリウム-7及び鉛-210の変動と挙動 (第5報) - 大気浮遊じん中濃度と時間降水量 -	内田 賢吾ほか	… (33 - 38)

(資 料)

航空機騒音データ解析処理の一部自動化の試み	深山 敏明ほか	… (39 - 44)
石川県の医薬品等試験検査における品質管理監督システム	金戸 恵子ほか	… (45 - 49)
石川県におけるカルバペネム耐性腸内細菌目細菌感染症の発生状況 (2022年度)	城座 美夏ほか	… (50 - 53)
石川県におけるインフルエンザの流行状況 - 2022/23シーズン -	小橋 奈緒ほか	… (54 - 58)
石川県保健環境センターにおける新型コロナウイルスの検査対応	中村 幸子ほか	… (59 - 64)
LC-MS/MSを用いた植物性自然毒の一斉分析	竹田 正美ほか	… (65 - 69)
pHの統計解析方法の検討	金曾 将弘	… (70 - 74)
海水のpH測定方法の事例研究	金曾 将弘ほか	… (75 - 77)
GC-MS更新に係る課題と対策 - VOC分析における水素キャリアガスの使用及び ノニルフェノール分析におけるキャピラリーカラムバックフラッシュの使用 -	安田能生弘	… (78 - 83)
石川県における環境放射能水準調査 (2022年度)	鳥屋子やまとほか	… (84 - 87)
石川県保健環境センター研究報告書投稿規定		(88 - 89)
石川県保健環境センター研究報告書原稿執筆要領		(90 - 91)

〔報 文〕

下水放流水中の PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products) の実態と公共用水域への影響

石川県保健環境センター 環境科学部 下田 啓介・河本 公威・野口 邦雅
石川県健康福祉部 薬事衛生課 徳田 貴裕

〔和文要旨〕

県内 3 か所の下水処理場の放流水及び放流先の 3 河川を対象に、PPCPs 21 物質の実態調査を行った。下水処理場の放流水からは高い濃度で PPCPs 19 物質が検出され、また、河川水の調査では、放流地点の上流側に比べ、下流側で高濃度であり、下水処理場の放流水の影響が明らかとなった。下水処理場の放流地点の河川下流では、MEC/PNEC が 1 以上となる PPCPs があり、下水処理場の放流先の河川については、詳細な評価を行う候補として考えられる。

キーワード：PPCPs, 下水処理場放流水, 季節変動, 生体リスク初期評価, PNEC (予測無影響濃度)

本報の一部は以下で発表した。

第50回環境保全・公害防止研究発表会 2023年11月17日 鳥取県

1 はじめに

近年、ヒトや動物用の医薬品、化粧品やシャンプー等の日用品に由来する化学物質 (Pharmaceuticals and Personal Care Products. 以下、「PPCPs」という。) が環境中から検出されており、環境影響が懸念されている。

そこで、本県内の公共用水域における PPCPs の実態を把握するため、2020 年度に、環境省が実施する化学物質環境実態調査において全国で検出例のあった PPCPs (抗生物質 5 物質) を対象に実態調査及び詳細調査¹⁾を実施した。翌 2021 年度には、国立環境研究所との II 型共同研究「LC-MS/MS による分析を通じた生活由来物質のリスク解明に関する研究 (2019～2021 年

度)」において調査対象となった PPCPs (医薬品等 18 物質) を対象に実態調査²⁾を実施した。これらの調査結果から生体リスク初期評価³⁾を行ったところ、本県内の一部の河川においてクラリスロマイシン及びロキシシロマイシンが予測無影響濃度 (以下、「PNEC」という。) を超過しており、その原因として下水処理場の放流水の影響が示唆された。

今回、下水処理場の放流水中の PPCPs 濃度の実態及び河川への影響を明らかにするため、本県内の下水処理場の放流水及び放流先の河川水 (下水処理場の放流地点の上流及び下流) を調査したので、その結果を報告する。

Survey on PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products) in Sewage Treatment Plant Effluent and River Water. by SHIMODA Keisuke, KAWAMOTO Tomotake and NOGUCHI Kunimasa (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science), TOKUDA Takahiro (Pharmaceuticals/Hygiene Division, Health and Welfare Department, Ishikawa Prefecture)

Key words : PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products), Sewage Treatment Plant Effluent, Seasonal Variation, Initial Ecological Risk Assessment, PNEC (Predicted No Effect Concentration)

2 調査方法

2.1 調査地点と調査期間

(1) 調査地点

本県内の都市部を処理区域とする比較的規模の大きい3か所の下水処理場（A、B及びC下水処理場）の放流水を調査した。これらの下水処理場の計画日最大汚水量は2万m³以上（2021年3月31日現在）で、処理方法はいずれも標準活性汚泥法となっている。また、放流先の3河川（a、b及びc川）を対象に、放流地点の上流及び下流の河川水を調査した。調査地点の概要を図1に示す。

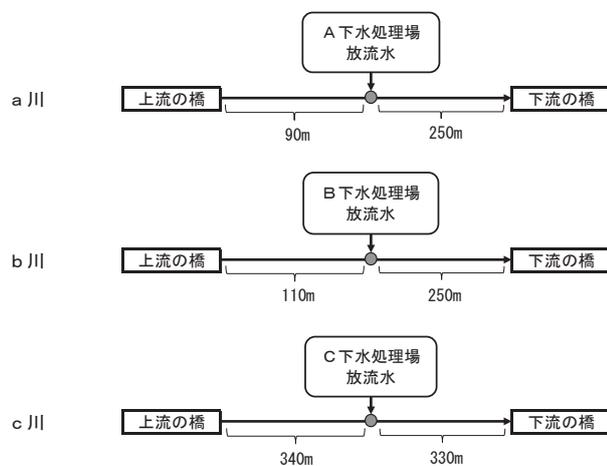


図1 調査地点の概要

(2) 調査期間

春季（2022年4月）、夏季（2022年7月）、秋季（2022年10月）及び冬季（2023年1月）の年4回調査した。

2.2 調査対象物質

2020年度及び2021年度の調査で対象とした全21物質、①スルピリド（抗精神病薬）、②カルバマゼピン（抗てんかん薬）、③ジクロフェナク（抗炎症剤）、④イルベサルタン、⑤オルメサルタン、⑥カンデサルタン、⑦テルミサルタン、⑧バルサルタン、⑨ロサルタン（以上、血圧降下剤）、⑩クロタミトン（鎮痒剤）、⑪エピナスチン、⑫ケトチフェン、⑬ジフェンヒドラミン、⑭フェキソフェナジン（以上、抗ヒスタミン薬）、⑮エリスロマイシン、⑯クラリスロマイシン、⑰ロキシスロマイシン、⑱リンコマイシン、⑲クリンダマイシン、⑳トリメトプリム（以上、抗生物質）、㉑DEET（昆虫忌避剤）について、本調査でも対象とした。なお、⑮エリスロマイシンは、エリスロマイシンAを主成分として、エリスロマイシンB（5%以下）及びC（5%以下）の3種の混合物である⁴⁾。本調査では、平成25年度化学物質分析法開発調査報告書⁵⁾に従い、エリスロマイシンA及びBの2物質を合計し、エリスロマイシンとして評価した。

2.3 分析方法

⑮エリスロマイシン、⑰ロキシスロマイシン、⑱リンコマイシン及び⑲クリンダマイシンの4物質については、2020年度調査の既報¹⁾に準じて、それ以外の17物質については2021年度調査の既報²⁾に準じて分析した。

3 結果と考察

3.1 PPCPsの検出状況

(1) 放流水及び河川水のPPCPs濃度（年平均値）

PPCPsの調査結果（年平均値）を表1に示す。なお、検出下限値未満のデータは0ng/Lとして年平均値を算出した。また、調査した年4回すべて検出下限値未満の場合に「n.d.」と標記した。参考に、PPCPsの検出下限値¹⁾²⁾を表2に示す。

下水処理場の放流水では、A下水処理場は18物質、B下水処理場は19物質、C下水処理場は19物質が検出された。各PPCPsの濃度レベルは数十～数千ng/Lと幅はあるが、これまでの公共用水域の調査結果¹⁾²⁾と比較して、いずれのPPCPsともかなり高い濃度で検出された。なお、3下水処理場の放流水を比較すると、いずれのPPCPsも概ね同レベルであった。

河川上流では、a川は8物質、b川は11物質、c川は14物質が検出されたが、いずれの河川も検出下限値に近い低い濃度レベルであった。河川上流においてPPCPsが検出される原因については、集落排水処理施設や浄化槽等からの放流水の影響が考えられる。

河川下流では、a川は18物質、b川は18物質、c川は19物質が検出され、河川上流と比較して検出される物質数は多かった。また、いずれの河川も比較的高い濃度で検出されており、下水処理場の放流地点から近傍（300m程度）の河川下流では、下水処理場の放流水の影響を大きく受けていることが明らかとなった。

(2) 放流水中のPPCPs濃度の季節変動

各季節における放流水中のPPCPs濃度を図2に示す。

各PPCPsの結果から、季節変動が見られる物質と季節変動があまり見られない物質がある。季節変動が見られる物質は、⑥カンデサルタン、⑧バルサルタン、⑨ロサルタン、⑩クロタミトン、⑪エピナスチン、⑬ジフェンヒドラミン、⑭フェキソフェナジン、⑯クラリスロマイシン、⑰ロキシスロマイシン、⑳トリメトプリム及び㉑DEETの11物質であった。また、前述の11物質とも、3か所の下水処理場における季節変動はほぼ同様の傾向を示していた。

⑥カンデサルタン、⑧バルサルタン及び⑨ロサルタンの季節変動については、規則性は見られなかった。この3物質は血圧降下剤であり、季節による使用量の変動は考えにくく、季節変動の原因は不明である。

表1 PPCPsの調査結果 (年平均値)

(ng/L)

PPCPs	河川上流			放流水			河川下流		
	a川	b川	c川	A下水処理場	B下水処理場	C下水処理場	a川	b川	c川
① スルピリド	2.1	4.2	12	660	640	590	100	46	82
② カルバマゼピン	n.d.	1.6	2.6	55	45	41	7.9	4.7	7.9
③ ジクロフェナク	n.d.	2.1	4.5	140	110	120	17	10	16
④ イルベサルタン	1.2	0.6	0.9	740	570	540	100	36	69
⑤ オルメサルタン	n.d.	n.d.	4.3	1,300	1,400	1,300	190	110	200
⑥ カンデサルタン	2.5	4.5	2.8	1,100	1,900	2,200	160	58	370
⑦ テルミサルタン	1.0	1.7	8.5	1,800	1,900	1,800	280	130	280
⑧ バルサルタン	n.d.	1.9	8.3	810	1,900	1,900	140	120	290
⑨ ロサルタン	n.d.	n.d.	n.d.	150	220	180	24	13	29
⑩ クロタミトン	3.1	10	28	1,100	1,100	1,000	190	84	160
⑪ エピナスチン	n.d.	n.d.	0.8	210	210	200	26	19	16
⑫ ケトチフェン	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
⑬ ジフェンヒドラミン	4.5	0.5	4.2	770	980	1,000	86	16	80
⑭ フェキソフェナジン	n.d.	n.d.	7.2	4,100	3,600	3,700	550	290	410
⑮ エリスロマイシン	n.d.	n.d.	n.d.	180	130	120	23	8.4	21
⑯ クラリスロマイシン	n.d.	n.d.	n.d.	440	430	410	88	22	92
⑰ ロキシスロマイシン	n.d.	n.d.	n.d.	410	120	200	56	4.0	27
⑱ リンコマイシン	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
⑲ クリンダマイシン	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	18	13	n.d.	n.d.	3.2
⑳ トリメトプリム	0.3	0.9	0.6	42	66	73	13	7.2	14
㉑ DEET	5.3	16	8.4	650	360	410	75	47	28
検出された物質数	8	11	14	18	19	19	18	18	19

■ : 1,000ng/L以上 □ : 100ng/L以上1,000ng/L未満

備考: 各測定値が検出下限値未満の場合は0として年平均値を計算した。
調査した年4回すべて検出下限値の場合にn.d.と標記している。
年平均値は検出下限値を下回る場合がある。

表2 PPCPsの検出下限値 (MDL)

調査対象物質	MDL (ng/L)	調査対象物質	MDL (ng/L)
① スルピリド	1.2	⑫ ケトチフェン	0.85
② カルバマゼピン	0.78	⑬ ジフェンヒドラミン	0.89
③ ジクロフェナク	1.5	⑭ フェキソフェナジン	5.5
④ イルベサルタン	1.1	⑮ エリスロマイシンA	4.9
⑤ オルメサルタン	7.5	エリスロマイシンB	6.9
⑥ カンデサルタン	5.9	⑯ クラリスロマイシン	1.0
⑦ テルミサルタン	1.5	⑰ ロキシスロマイシン	6.5
⑧ バルサルタン	4.2	⑱ リンコマイシン	5.0
⑨ ロサルタン	1.4	⑲ クリンダマイシン	6.2
⑩ クロタミトン	1.8	⑳ トリメトプリム	0.81
⑪ エピナスチン	2.5	㉑ DEET	1.7

⑩クロタミトンは冬季及び春季に高くなる傾向が見られた。これは鎮痒剤であり、乾燥肌が起きやすい季節においてその使用量が増加する影響と考えられる。

⑪エピナスチン及び⑭フェキソフェナジンは春季に高くなる傾向が見られた。これら2物質は鎮静作用が少なく眠気が少ない第二世代の抗ヒスタミン薬であり⁶⁾、花粉症の治療薬として広く使用されていることから、春季の花粉症の流行に伴う使用量の増加が影響しているものと考えられる。

⑬ジフェンヒドラミンは夏季及び秋季に高くなる傾向

が見られた。これは眠気をもたらす第一世代の抗ヒスタミン薬であるが、この季節変動の原因は不明である。

⑯クラリスロマイシン、⑰ロキシスロマイシン及び⑳トリメトプリムは冬季及び春季に高くなる傾向が見られた。これら3物質は抗生物質であり、冬季から春季はインフルエンザ等の季節性感染症が広く流行し、細菌の混合感染による肺炎、気管支炎などの合併症に対する治療に抗生物質が使用される⁷⁾影響と考えられる。

㉑DEETは夏季及び秋季に高くなる傾向が見られた。これは昆虫忌避剤であり、蚊等の昆虫が多く発生する季節においてその使用量が増加する影響と考えられる。

上述以外の検出された8物質については、明確な季節変動が見られなかった。

3・2 生体リスク初期評価

各PPCPsの年平均値の結果を基に、環境省のガイドライン³⁾に示す生態リスク初期評価を実施した。この評価は、予測環境中濃度(以下、「PEC」という。)と、PNECとの比較により、次の①～③の3段階で判定を行うこととなっている。なお、本調査ではPECの代わりに環境中濃度(以下、「MEC」という。)とした。

- ① PEC/PNECが0.1未満の場合
現時点では作業は必要ないと考えられる。
- ② PEC/PNECが0.1以上1未満の場合

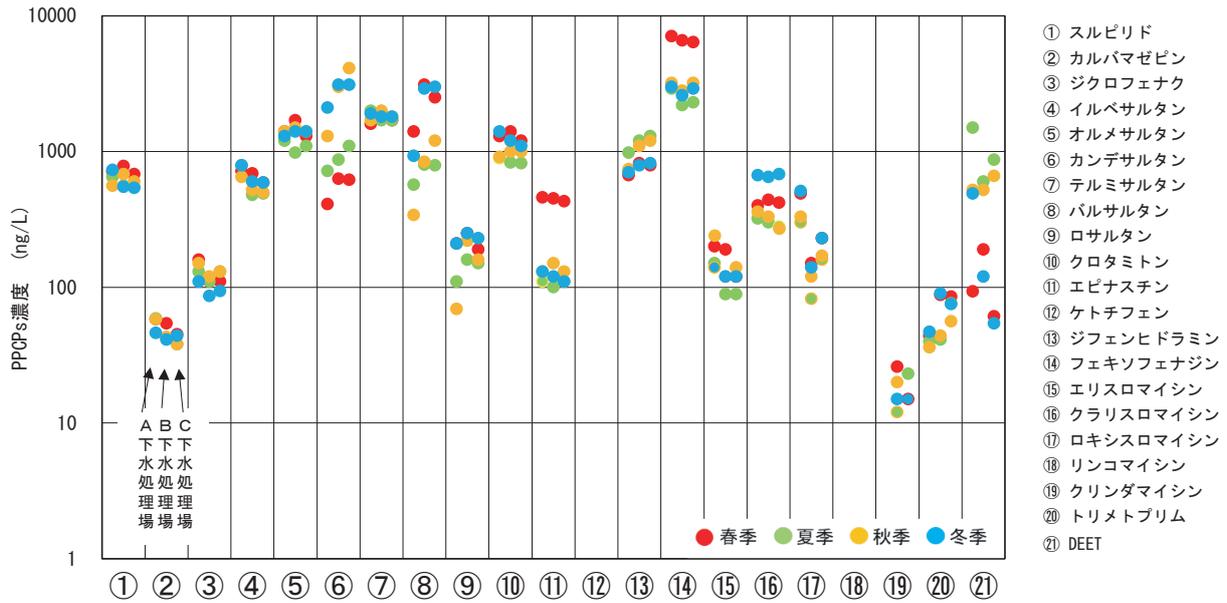


図2 各季節における放流水中のPPCPs濃度

情報収集に努める必要があると考えられる。

③ PEC/PNECが1以上の場合
 詳細な評価を行う候補と考えられる。

表3に年平均値の結果をMECとしてMEC/PNECを求めた結果を示す。PNECは環境省の「化学物質の環境リスク評価」^(3), 8-10)及び環境研究推進費終了研究成果報告書「国内における生活由来化学物質による環境リスク解

明と処理技術の開発」⁽¹¹⁾でまとめられたものを用いた。なお、⑲クリンダマイシンについては、現時点においてPNECを確認することができなかったことから、生体リスク評価を行わなかった。

河川上流では、3河川とも評価を行った20物質すべてにおいて0.1未満であった。

河川下流では、3河川とも⑯クラリスロマイシンが1

表3 生体リスク初期評価

PPCPs	予測無影響濃度 (PNEC) (ng/L)	環境中濃度 (MEC) / 予測無影響濃度 (PNEC)												
		河川上流			放流水 (参考)			河川下流						
		a川	b川	c川	A下水処理場	B下水処理場	C下水処理場	a川	b川	c川				
① スルピリド	100,000	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
② カルバマゼピン	250	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.2	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
③ ジクロフェナク	1,100	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
④ イルベサルタン	32,000	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
⑤ オルメサルタン	2,200,000	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
⑥ カンデサルタン	1,000,000	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
⑦ テルミサルタン	1,600	<0.1	<0.1	<0.1	1.1	1.2	1.1	0.2	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
⑧ バルサルタン	240,000	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
⑨ ロサルタン	320,000	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
⑩ クロタミトン	21,000	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
⑪ エピナスチン	21,800	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
⑫ ケトチフェン	2,200	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
⑬ ジフェンヒドラミン	880	<0.1	<0.1	<0.1	0.9	1.1	1.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
⑭ フェキシソフェナジン	300,000	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
⑮ エリスロマイシン	200	<0.1	<0.1	<0.1	0.9	0.7	0.6	0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
⑯ クラリスロマイシン	20	<0.1	<0.1	<0.1	22	22	21	4.4	1.1	4.6	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
⑰ ロキシスロマイシン	100	<0.1	<0.1	<0.1	4.1	1.2	2.0	0.6	<0.1	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
⑱ リンコマイシン	140	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
⑲ クリンダマイシン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
⑳ トリメトプリム	31,200	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
㉑ DEET	5,200	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

■ : 1以上 ■ : 0.1以上1未満

以上であった。また、⑦テルミサルタン、⑮エリスロマイシン及び⑰ロキシスロマイシンが a 川、c 川において、⑬ジフェンヒドラミンが a 川において、0.1 以上 1 未満であった。いずれの河川下流においても、MEC/PNEC が 1 以上となる PPCPs が見られたことから、下水処理場近傍の河川下流については詳細な評価を行う候補として考えられる。

なお、放流水は環境水でないため評価対象ではないものの、本評価法に当てはめると、3 下水処理場の放流水すべてで MEC/PNEC が 1 以上となる PPCPs 3～4 物質が見られた。

4 ま と め

- (1) 本県内の 3 か所の下水処理場の放流水及び放流先の 3 河川を対象に、21 種類の PPCPs の実態を調査した。
- (2) 下水処理場の放流水からは、多くの PPCPs が高濃度で検出された。また、河川下流で検出される PPCPs は、河川上流に比べ濃度が高く、下水処理場の放流水の影響が明らかとなった。
- (3) 放流水中の PPCPs 濃度に季節変動が見られる物質と、季節変動があまり見られない物質があった。
- (4) いずれの河川も、下水処理場の放流地点の下流側で MEC/PNEC が 1 以上となる PPCPs が見られたことから、下水処理場の放流先となる河川については、詳細な評価を行う候補として考えられる。

文 献

- 1) 宮田朋子, 高田啓子, 徳田貴裕, 安田能生弘: 石川県内の公共用水域における PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products) の実態調査 (第 1 報), 石川県保健環境センター研究報告書, 58, 21-27 (2021)

- 2) 徳田貴裕, 宮田朋子, 安田能生弘, 柿澤隆一: 石川県内の公共用水域における PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products) の実態調査 (2021 年), 石川県保健環境センター研究報告書, 59, 66-71 (2022)
- 3) 環境省環境保健部環境リスク評価室: 化学物質の環境リスク評価第 19 巻, 令和 3 年 3 月
- 4) 医薬・生活衛生局生活衛生・食品安全部基準審査課残留農薬等基準審査室: 薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会農薬・動物用医薬品部会資料 (平成 28 年 5 月 27 日), <https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumuka/0000168399.pdf>, 令和 3 年 8 月
- 5) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課: 平成 25 年度化学物質分析法開発調査報告書, 平成 26 年 3 月
- 6) 公益社団法人日本薬学会, 健康豆知識>眠くなりにくい花粉症のくすり 副作用を防ぐ工夫, <https://www.pharm.or.jp/mame/20160102.shtml>, 2023.7
- 7) 一般社団法人愛知県薬剤師会, 薬事情報センター>病気とくすり>15. インフルエンザ, <https://www.apha.jp/medicine.room/entry-3679.html>
- 8) 環境省環境保健部環境リスク評価室: 化学物質の環境リスク評価第 16 巻, 平成 30 年 3 月
- 9) 環境省環境保健部環境リスク評価室: 化学物質の環境リスク評価第 17 巻, 平成 31 年 3 月
- 10) 環境省環境保健部環境リスク評価室: 化学物質の環境リスク評価第 18 巻, 令和 2 年 3 月
- 11) 環境研究推進費終了研究成果報告書, 5-1954 国内における生活由来化学物質による環境リスク解明と処理技術の開発 (JPMEERF20195054) 令和元年度～令和 3 年度, 令和 4 年 5 月

〔報 文〕

石川県における空間放射線量率の時間的・地域的変動についての解析 (第3報)

－降雨と空間放射線量率の増加についての事例解析－

石川県保健環境センター 環境科学部 吉本 高志
石川県危機管理監室 危機対策課 内田 賢吾

〔和文要旨〕

2020年6月14日7:00から22:00に観測された、空間放射線量率の変動状況と雨雲の移動状況との関係及び空間放射線量率の増加量と降水量の関係について解析した。空間放射線量率が増加した地点と雨雲の移動には概ね対応が見られた。空間放射線量率の増加量と降水量の関係については、概ね比例関係が見られたが、回帰直線の傾きは時間帯によって異なっていた。このことは、降水中のラドン子孫核種濃度が各時間帯によって異なっていたことを示唆していると考えられた。

キーワード：空間放射線量率，時間的変動，地域的変動，降水量，ラドン子孫核種

1 はじめに

本県では、志賀原子力発電所（以下「発電所」という。）周辺30km圏内の24地点に環境放射線観測局（以下「観測局」という。）及び71地点に簡易局を設置し、環境中のガンマ線による空間放射線量率（以下「線量率」という。）の常時監視を行っている（図1）。なお、各観測局では降水量等の気象要素も併せて測定している。

線量率は、降雨によって上昇することが知られているが、これは主に、地中に存在するウラン系列（ウラン-238）やトリウム系列（トリウム-232）から大気中に放出されたラドンの壊変により生成されたラドン子孫核種が降雨によって地表面に降下してくるためである¹⁾。

「平常時モニタリングについて（原子力災害対策指針補足参考資料）」²⁾では、発電所からの予期しない人工放射性物質や放射線の放出があった場合、周辺環境への影響の評価に資する観点から、平常時における線量率の変動状況を整理し把握しておくことが必要とされている。そこで本研究では、本県における平常時モニタリング結

果の評価に資することを目的に、降雨等の気象状況と線量率の変動について時間的・地域的な観点から解析を行っている。

第1報³⁾では、線量率の年最大値（4月から翌年3月まで）は、11月から2月に多く観測され、5月から10月にはほとんど観測されていないこと等を報告した。第2報⁴⁾では、降雨による線量率の増加量が異なる要因について、後方流跡線解析と気象状況を比較し、増加要因のメカニズムについて考察した。

これまでの線量率のモニタリングにおいて、降雨時における線量率の変動に地点間で時間差があることや変動の大きさに差があることを確認している。これは降雨をもたらした雨雲の移動や降水量と関係があると考えられる。そこで本報では、2020年度に観測した事例における線量率の変動状況と降雨状況を地点間で比較し、線量率の増加量と降水量、雨雲の移動状況との関係について解析したので、その結果について報告する。

A Study on Temporal and Regional Variations of Dose Rate in Ishikawa Prefecture (3rd Report)
-Case Study on Relation between Precipitation Amount and Increase of Dose Rate-. by YOSHIMOTO
Takashi (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and
Environmental Science) and UCHIDA Kengo (Emergency Policy Division, Office of the Superintendent
for Crisis Management, Ishikawa Prefecture)

Key words : Dose Rate, Temporal Variation, Regional Variation, Precipitation, Radon Progeny

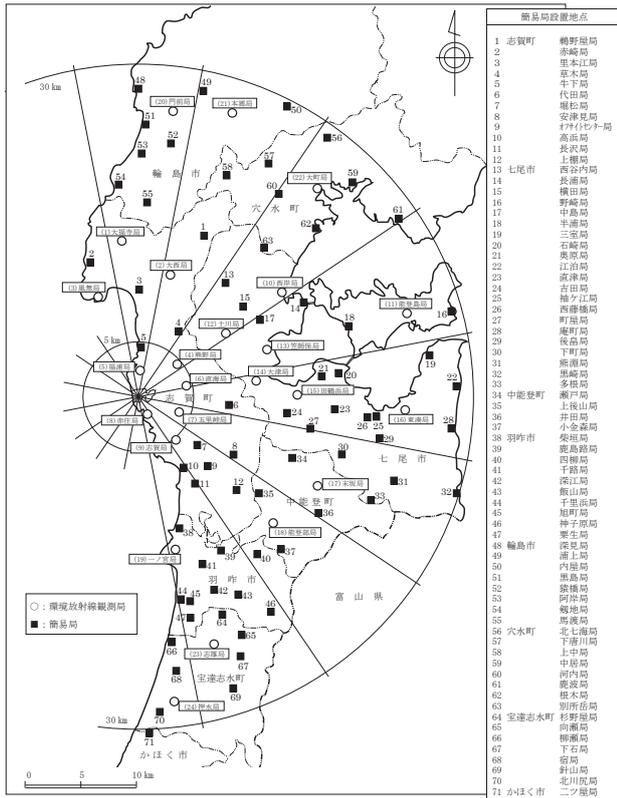


図1 環境放射線観測局及び簡易局設置地点

2 方法

2.1 測定

測定に使用した線量率計、雨量計及び感雨計の仕様を表1に示す。測定間隔は1分間毎であり、連続する1分値10個の平均から正10分値（以下「10分値」という。）を算出している。本報では、この10分値を用いて解析を行った。

表1 線量率計、雨量計及び感雨計の仕様と測定項目

(a) 観測局		
線量率計	型式	アロカ株式会社製 ASM-R22-21553&B
	検出器	3"φ×3" NaI(Tl)シンチレーション検出器
	検出器の位置	地上1.8m
	測定エネルギー範囲	50keV～3MeV
	測定項目	線量率、ガンマ線スペクトル、計数率、通過率
雨量計	発信器型式	光進電気工業株式会社製 RT-1030 又は小笠原計器株式会社製 RS-102-N1-H
	測定方法	温水加温受水口-転倒升方式 又はパイプヒータ付転倒升方式
	分解能	0.5mm
感雨計	発信器型式	光進電気工業株式会社製 TRW-011 又は小笠原計器株式会社製 NS-100
	測定方法	電極間抵抗変化方式
(b) 簡易局		
線量率計	型式	日立アロカメディカル株式会社製 MAR-1561C 又は株式会社日立製作所製 MAR-5700
	検出器	2"φ×2" NaI(Tl)シンチレーション検出器
	検出器の位置	地上1.0m
	測定エネルギー範囲	50keV～3MeV
	測定項目	線量率、ガンマ線スペクトル、計数率

2.2 気象データ

雨雲レーダーによる降水強度分布図及び天気図については、日本気象協会 Web サイト⁵⁾より入手した。本報では、降水強度分布の空間的变化を雨雲の動きとした。

2.3 解析の方法

2020年6月14日7:00から22:00の観測事例について解析した。

計95地点の観測局及び簡易局のうち、西岸局、能登島局、上中局、中居局、河内局、鹿波局及び根木局の計7地点で2020年度における線量率の年最大値がこの期間に観測されており、年最大値がほとんど観測されない6月であったことから解析の対象とした。年最大値を観測した地点の位置と観測した時刻を図2に示す。年最大値を観測した地点は、七尾湾北湾周辺の地点であり、観測した時刻は11:10から11:40であった。

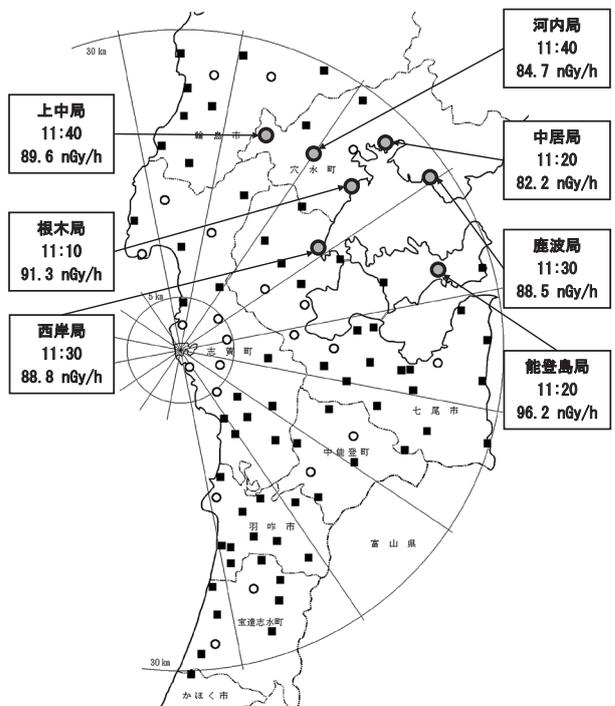


図2 2020年度における線量率の年最大値を観測した地点と時刻

観測事例における線量率と2020年度の各観測局及び各簡易局における線量率の年平均値との差を線量率増加量とし、降水強度分布図による雨雲の移動との関係を解析するとともに、各観測局における降水量との関係について解析した。

3 結果と考察

3.1 雨雲の移動と線量率増加量の変動状況

各地点における線量率増加量の最大値と最大値を観測した時刻を表2に示す。95地点のうち80地点で、10:00から12:00の間に最大値を観測した。

各観測局の線量率増加量の変動状況を図3に示す。線

表2 2020年6月14日7:00から22:00における線量率増加量の最大値を観測した時刻と最大値

地点	最大値を 観測した時刻	最大値 (nGy/h)	地点	最大値を 観測した時刻	最大値 (nGy/h)	地点	最大値を 観測した時刻	最大値 (nGy/h)
堀松局	10:20	36.0	熊野局	11:20	54.7	深見局	11:30	34.3
神子原局	10:20	30.8	風無局	11:20	33.8	黒島局	11:30	47.5
志賀局	10:30	41.2	大西局	11:20	44.9	猿橋局	11:30	34.7
高浜局	10:30	25.4	笠師保局	11:20	49.1	北七海局	11:30	47.9
オフサイトセンター局	10:30	35.6	能登島局	11:20	49.0	別所岳局	11:30	60.0
四柳局	10:30	17.8	里本江局	11:20	51.9	門前局	11:40	45.2
安津見局	10:30	31.2	代田局	11:20	33.5	本郷局	11:40	40.5
千里浜局	10:30	22.0	吉田局	11:20	41.3	袖ヶ江局	11:40	27.4
押水局	10:40	32.2	劔地局	11:20	37.7	井田局	11:40	25.7
石崎局	10:40	31.1	草木局	11:20	50.8	浦上局	11:40	30.5
二ツ屋局	10:40	22.3	牛下局	11:20	41.5	内屋局	11:40	36.4
旭町局	10:40	19.5	長沢局	11:20	30.8	黒崎局	11:40	18.1
赤住局	10:50	33.9	上棚局	11:20	31.1	阿岸局	11:40	32.9
大福寺局	10:50	38.4	長浦局	11:20	51.7	上中局	11:40	51.4
一ノ宮局	10:50	36.3	江泊局	11:20	30.1	河内局	11:40	45.6
深江局	10:50	26.7	瀬戸局	11:20	29.7	下唐川局	12:00	41.4
庵町局	10:50	22.2	馬渡局	11:20	46.7	熊淵局	12:30	14.7
柴垣局	10:50	27.2	中居局	11:20	49.2	飯山局	15:50	27.6
鹿島路局	10:50	28.5	五里峠局	11:30	49.2	粟生局	16:00	26.3
千路局	10:50	26.0	土川局	11:30	55.6	小金森局	16:20	19.8
末坂局	11:00	32.8	大津局	11:30	40.5	後島局	16:30	27.1
奥原局	11:00	29.0	西岸局	11:30	48.7	志雄局	18:50	31.6
上後山局	11:00	25.4	田鶴浜局	11:30	35.2	柳瀬局	18:50	34.0
東湊局	11:10	23.1	中島局	11:30	50.2	杉野屋局	18:50	20.8
大町局	11:10	45.7	直津局	11:30	36.7	向瀬局	18:50	26.7
西谷内局	11:10	45.1	下町局	11:30	31.9	宿局	18:50	30.4
赤崎局	11:10	42.5	鹿波局	11:30	42.0	北川尻局	18:50	14.6
半浦局	11:10	35.1	鶴野屋局	11:30	49.2	能登部局	19:00	25.6
三室局	11:10	24.9	横田局	11:30	50.5	下石局	19:00	28.7
根木局	11:10	56.8	野崎局	11:30	41.7	針山局	19:00	40.9
直海局	11:20	42.9	西藤橋局	11:30	25.9	多根局	19:10	30.9
福浦局	11:20	53.9	町屋局	11:30	30.6			

量率増加量の変動は、概ね9:00から12:00、14:00から17:00及び18:00から20:00の間にそれぞれピークを持つ変動であった。

雨雲の動きと線量率増加量の変動状況の関係を見るため、1時間毎に各地点の線量率増加量の10分値の最大値を5段階に分けて地点図にプロットし、雨雲レーダーによる降水強度分布図と比較した(図4から図7)。図中の赤丸は、その時間に線量率増加量の最大値が観測された地点である。

8:00から12:00にかけて、雨雲が西から能登半島に接近、通過していくにつれて線量率増加量は大きくなり、10:00から11:00の間に23地点で、11:00から12:00の間に57地点でそれぞれ最大値を観測した。また、この時間帯では、南部の地点よりも中部及び北部の地点の方が、線量率増加量が大きかった。その後、12:00から14:00まで時間の経過とともに、線量率増加量は小さくなっていった。

14:00から15:00の間に中部から北部で、15:00から16:00の間に北部と南部で、16:00から17:00の間に南

部でそれぞれ強い降雨が観測され、対応する地点で線量率の増加が観測されたが、10:00から12:00に観測された線量率の増加量よりも小さかった。

17:00から南部の地点で降水量の増加とともに線量率増加量の増加が観測され、18:00から20:00の間に南部の10地点で最大値を観測した。

今回の事例においては、線量率が増加した地点と雨雲の移動には概ね対応が見られた。しかし、図4から図7を見ると、線量率増加量と降水量は必ずしも対応していなかった。

3・2 降水量と線量率増加量の関係

降雨による線量率の増加は、その時点の降雨による線量率増加に、その時点以前の線量率増加の減衰後に残った分を足し合わせたものとなっている。そのため、線量率増加量と降水量を比較する際は、その時点以前の線量率増加の減衰後に残った分を除外しなければならない。そこで、降水量と線量率増加量の関係を解析するため、既報で報告した方法⁶⁾を用いて、その時点の降雨による

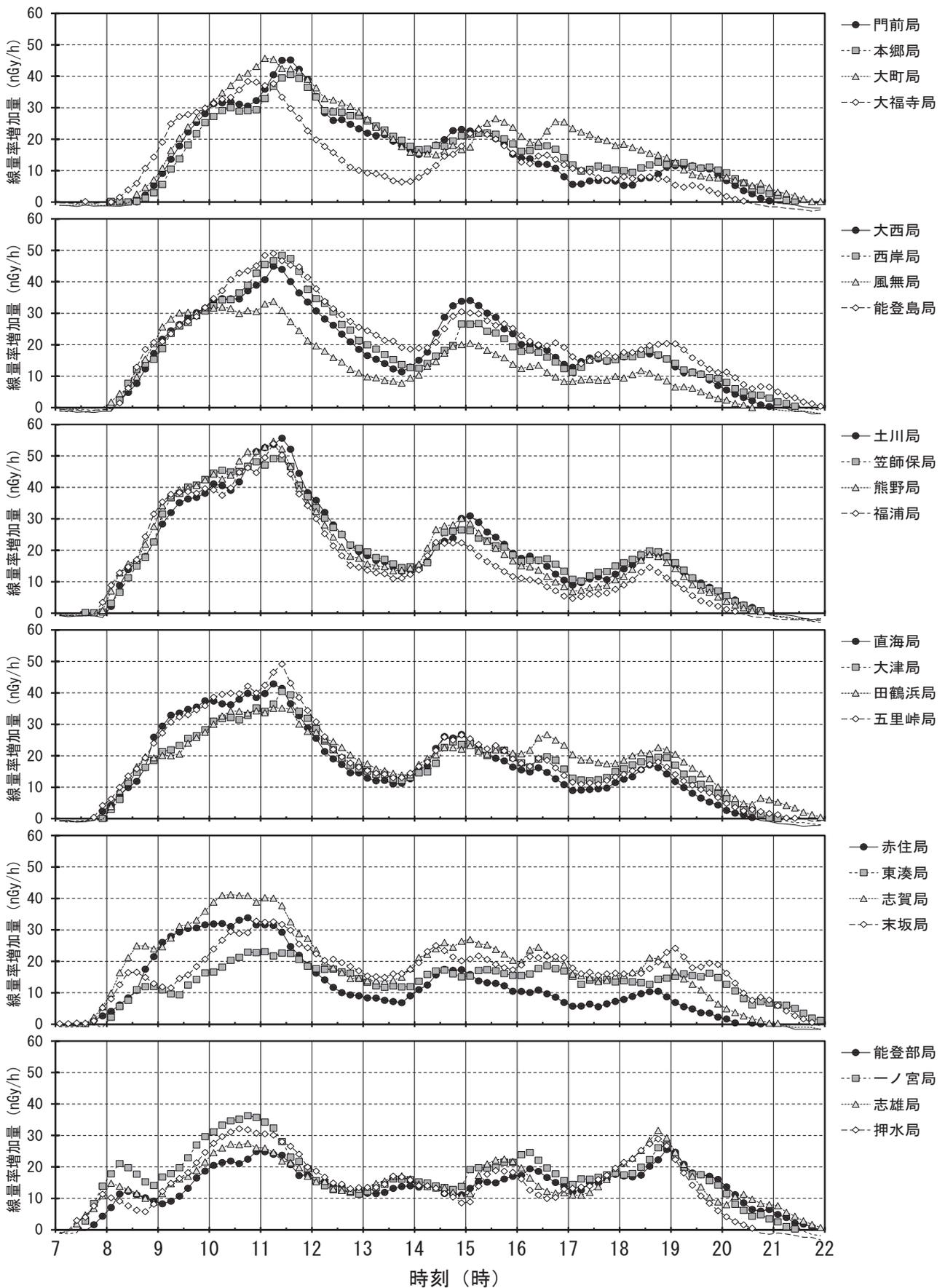


図3 2020年6月14日における観測局の線量率増加量の変動状況

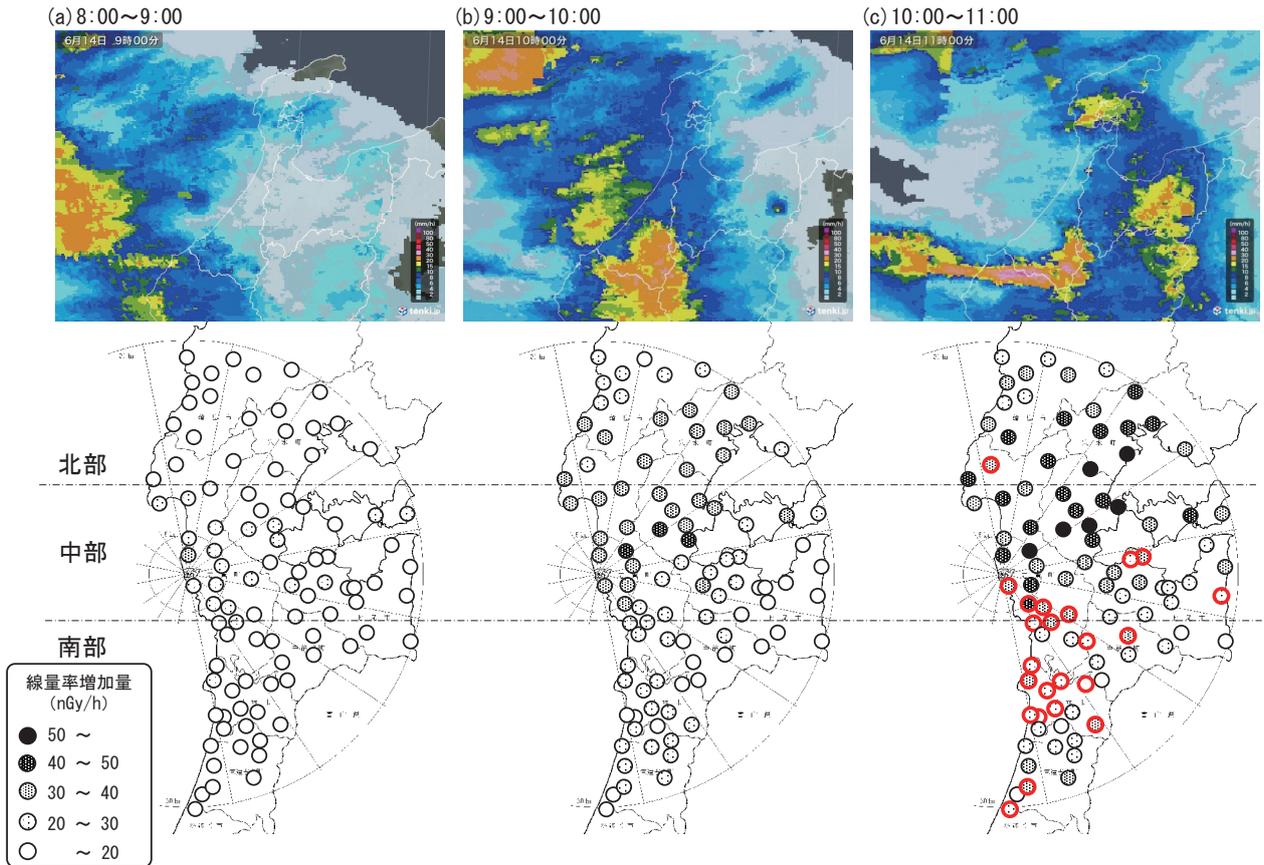


図4 2020年6月14日8:00から11:00の線量率増加量の10分値の1時間毎の最大値と降水強度分布

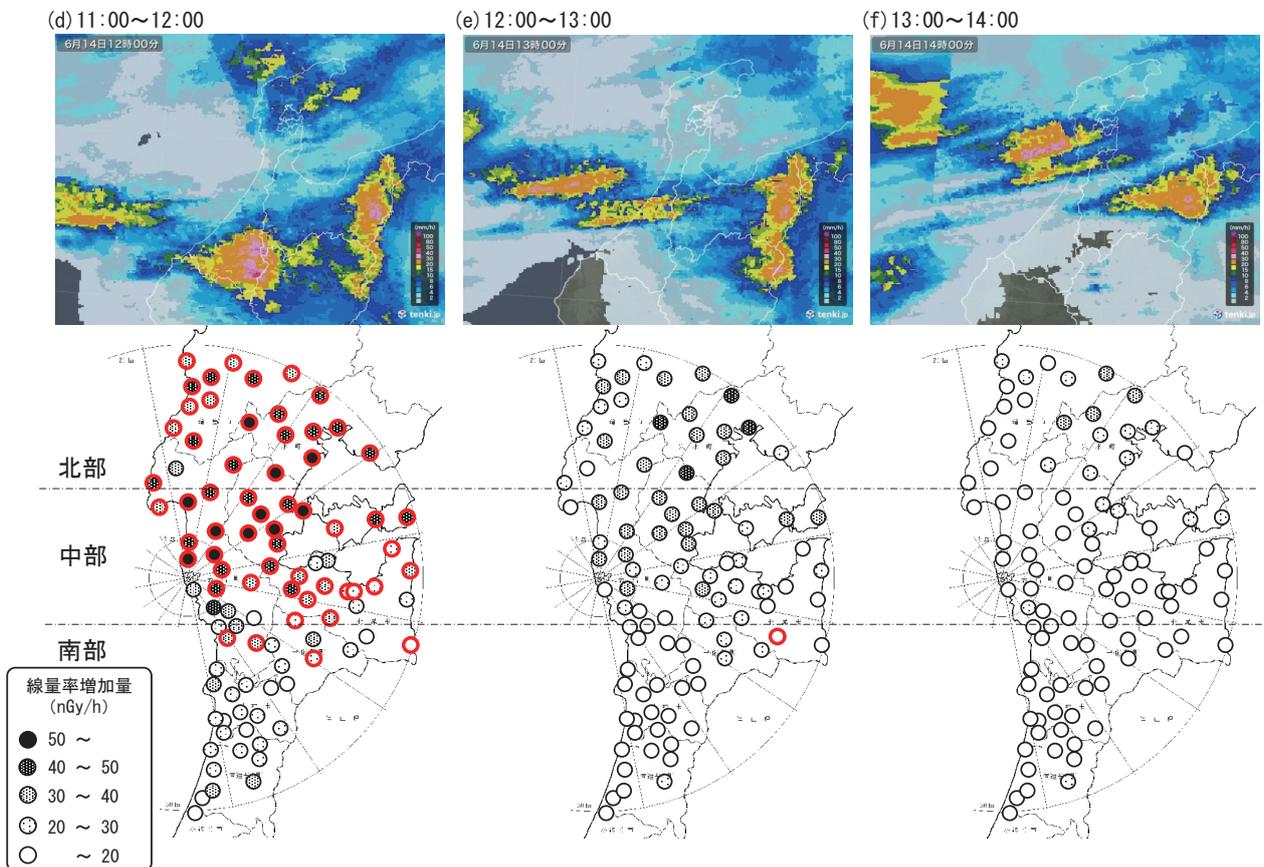


図5 2020年6月14日11:00から14:00の線量率増加量の10分値の1時間毎の最大値と降水強度分布

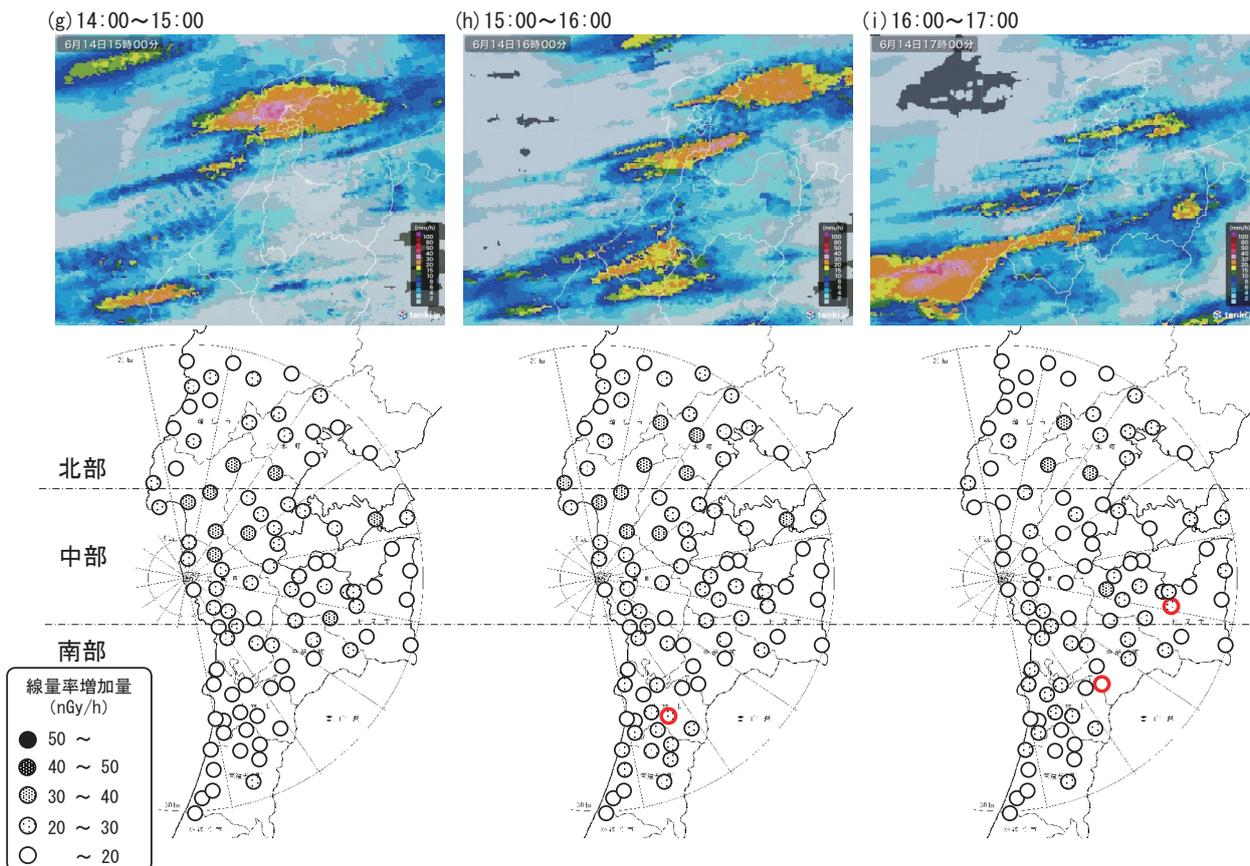


図6 2020年6月14日14:00から17:00の線量率増加量の10分値の1時間毎の最大値と降水強度分布

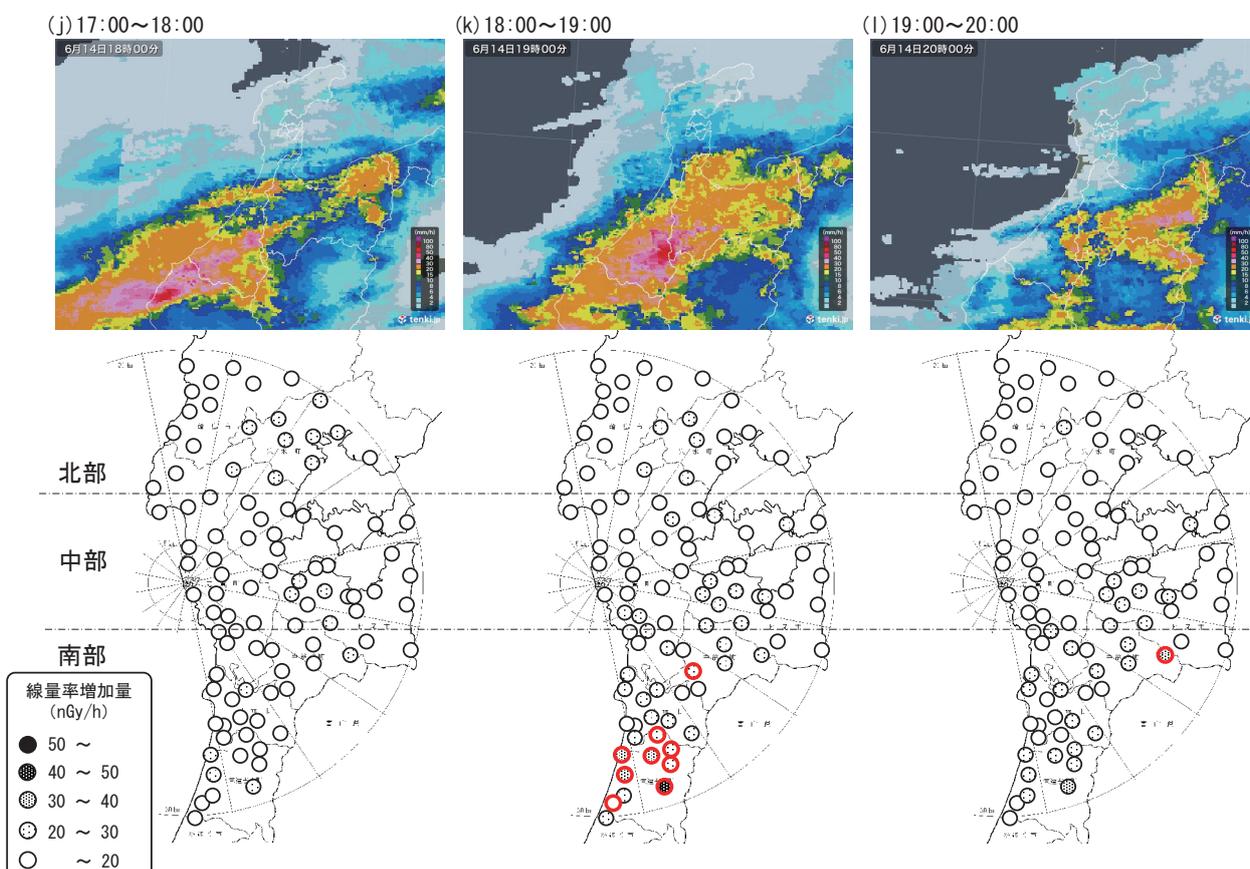


図7 2020年6月14日17:00から20:00の線量率増加量の10分値の1時間毎の最大値と降水強度分布

線量率増加量（以下「単位線量率増加量」という。）を算出した。本報では、単位線量率増加量の算出にあたっては、大気中でラドン-222、ポロニウム-218、鉛-214及びビスマス-214が放射平衡となっている状態でラドン-222以外の核種が雲粒に捕獲され雨滴となって地表に落下し沈着すると仮定した。その上で、雲粒に捕獲された直後の場合（ポロニウム-218/鉛-214 = 1.00、ビスマス-214/鉛-214 = 1.00）と捕獲後に鉛-214及びビスマス-214が新たな放射平衡となった場合（ポロニウム-218/鉛-214 = 0.00、ビスマス-214/鉛-214 = 3.88）のそれぞれについて単位線量率増加量を計算し、それらの平均値を解析に用いた。単位線量率増加量を正1時間毎に積算し（以下、「1時間単位線量率増加量」という。）、1時間降水量と比較した。1時間単位線量率増加量（nGy/h）と1時間降水量（mm）の変動を図8に示す。図8において、折れ線グラフは1時間単位線量率増加量（左軸）、棒グラフは1時間降水量（右軸）である。1時間単位線量率増加量の変動は、概ね10:00から12:00、14:00から16:00及び18:00から20:00にピークとなる傾向であり、10:00から12:00のピークが最も大きくなった。

線量率増加量の変動にピークが見られた10:00から12:00、14:00から16:00及び18:00から20:00における、今回解析したすべての観測局の1時間単位線量率増加量と1時間降水量の散布図を図9に示す。いずれの時間帯も、1時間降水量が大きいほど1時間単位線量率増加量も大きくなり、概ね比例関係にあることが判った。このことから、同一時間帯において地点間で線量率増加量に違いが見られたのは、降水量の違いによるものであると考えられた。

回帰直線の傾きは、10:00から12:00では約1.9、14:00から16:00では約0.65、18:00から20:00では約4.1となり各時間帯によって異なっていた。これは、降水中のラドン子孫核種濃度が時間帯によって異なっていたことを示唆している。

6月14日の気象状況については、「石川県の気象概況令和2年6月」⁷⁾によると、梅雨前線が北上し、温かく湿った空気の影響で大気の状態が不安定となったため、大雨となったとされている。

6月14日9:00から21:00までの天気図を図10に示す。9:00に能登半島の南西にあった梅雨前線が北上し、12:00頃に能登半島を通過、15:00までに能登半島の北に移動し、18:00に能登半島北西にあった梅雨前線が21:00までに寒冷前線となり能登半島南東に移動した。

降水中のラドン子孫核種濃度が時間帯によって異なった原因は不明であるが、12:00頃の梅雨前線の能登半島通過前後及び18:00から21:00の間の寒冷前線の通過前後でそれぞれ回帰直線の傾きが変わったことから、前線

の通過により入れ替わった気塊中のラドン子孫核種濃度が異なっていた可能性が考えられた⁸⁾。また、時間帯によって1時間単位線量率増加量に違いが見られたのは、降水量の違いに加え、降水中のラドン子孫核種濃度の違いによるものであると考えられた。

4 まとめ

2020年6月14日7:00から22:00に観測された事象について、線量率の変動状況と雨雲の移動状況との関係性及び線量率の増加量と降水量の関係について解析した。

今回の事例においては、線量率が増加した地点と雨雲の移動は概ね対応が見られた。

線量率増加量と降水量の関係については、1時間降水量が大きいほど1時間単位線量率増加量も大きくなっていたが、その割合は時間帯によって異なっていた。このことは、降水中のラドン子孫核種濃度が時間帯によって異なっていたことを示唆している。降水中のラドン子孫核種濃度が時間帯によって異なった原因は不明であるが、前線の通過により入れ替わった気塊中のラドン子孫核種濃度が異なっていた可能性が考えられた。

文 献

- 1) ラドン族調査研究委員会：大気中のラドン族と環境放射能、187-195、社団法人日本原子力学会（1985）
- 2) 原子力規制庁監視情報課：平常時モニタリングについて（原子力災害対策指針補足参考資料）、平成30年4月4日（令和3年12月21日 改訂）
- 3) 吉本高志、鶴谷亮太、内田賢吾：石川県における空間放射線量率の時間的・地域的変動についての解析、石川県保健環境センター研究報告書、57、23-30（2020）
- 4) 吉本高志、内田賢吾：石川県における空間放射線量率の時間的・地域的変動についての解析（第2報）－後方流跡線解析による事例解析－、石川県保健環境センター研究報告書、58、34-42（2021）
- 5) 日本気象協会、過去の天気、<https://tenki.jp/past/>、（参照2022-04-01）
- 6) 吉本高志、内田賢吾：降雨による空間線量率の変動についての考察、石川県保健環境センター研究報告書、58、28-33（2021）
- 7) 金沢地方気象台：石川県の気象概況（令和2年6月）
- 8) 内田賢吾、河野隆史、宮竹智代、鶴谷亮太、吉本高志、内川慎互、川畑俊之：降下物、大気浮遊じん中のベリリウム-7及び鉛-210の変動と挙動（第2報）－短時間の変動－、石川県保健環境センター研究報告書、57、65-71（2020）

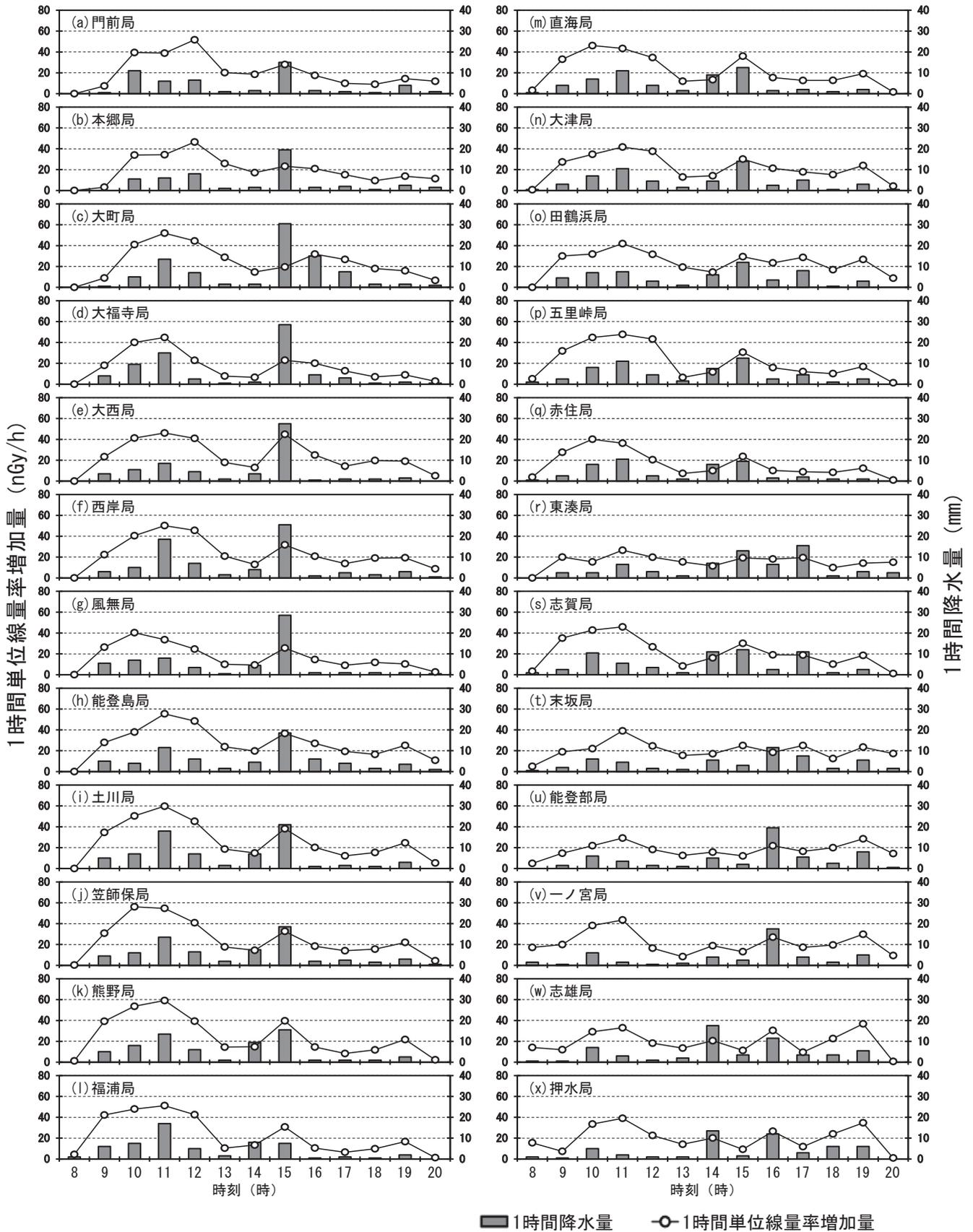


図8 2020年6月14日における各観測局の1時間単位線量率増加量と1時間降水量の変動

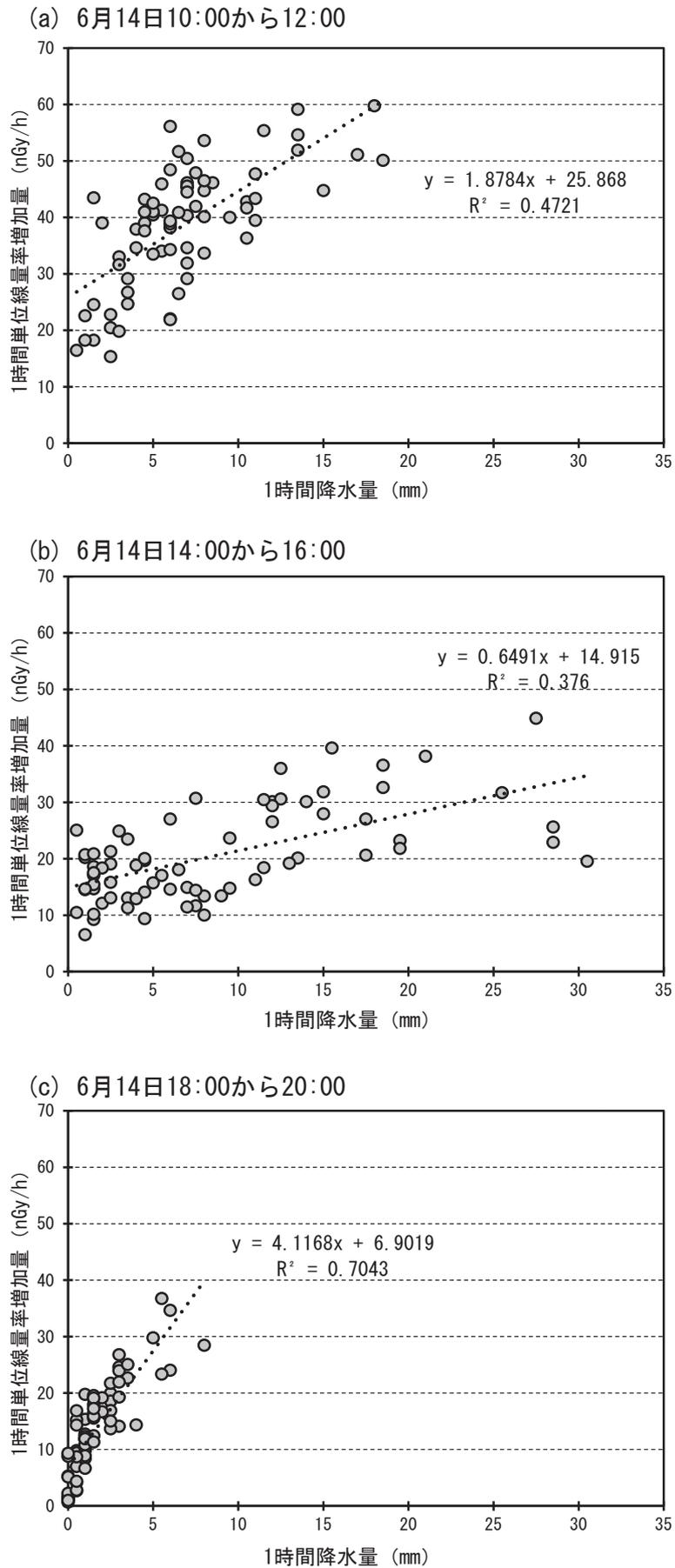
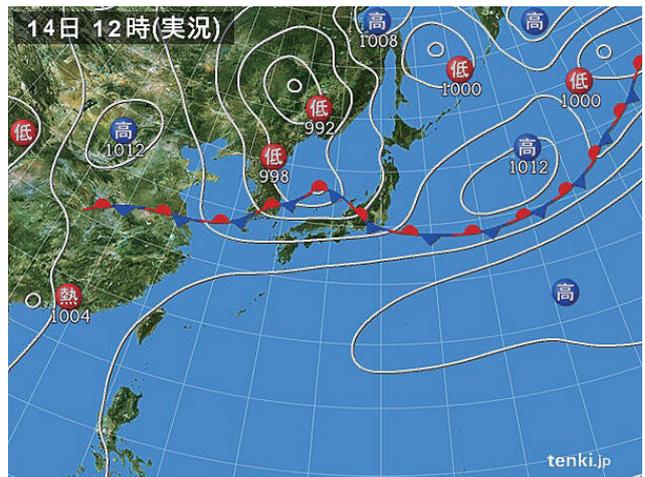


図9 1時間単位線量率増加量と1時間降水量の関係

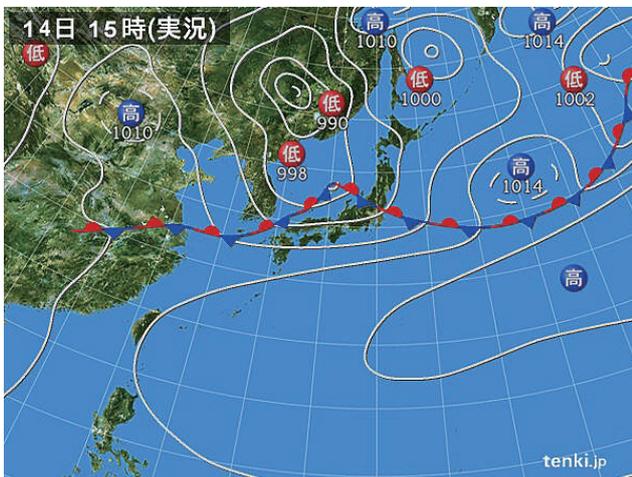
(a) 9:00



(b) 12:00



(c) 15:00



(d) 18:00



(e) 21:00



図 10 2020年 6月 14日 9:00 から 21:00 までの天気図

〔短 報〕

HPLCによる食品中の保存料および甘味料の一斉分析法の検討

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

小澤 祐子・寺沢 蓉子・石本 聖
吉村 瑞江

〔和文要旨〕

保存料9成分および甘味料2成分について、QuEChERS法を用いた同時抽出およびHPLCによる一斉分析法の検討を行った。強酸性物質である甘味料を効率よく抽出するために、アセトニトリルに水および酸を加えて抽出効率を比較した結果、0.4%ギ酸溶液を添加することで十分な回収率が得られた。分析にはフェニルカラムを用い、0.1%ギ酸とアセトニトリル/メタノール（1：1）のグラジエント条件によりHPLCで測定した。本法により、たくあん漬け、清涼飲料水、しょう油、ロースハム、ビスケットの5食品について添加回収試験を行ったところ、全ての成分で回収率は72.2～104.2%、RSDは0.1～4.1%と良好な結果を得ることができた。

キーワード：保存料，甘味料，一斉分析，高速液体クロマトグラフ

1 はじめに

食品添加物は、食品の製造過程または食品の加工・保存の目的で使用され、近年では食品の製造・流通に欠かせないものになっている。本県では、食品衛生監視指導計画に基づき、県内に流通する加工食品を収去し、使用基準¹⁾への適合性のほか、食品表示との整合性を確認している。

当センターでの食品添加物検査は、保存料、着色料、甘味料、発色剤、酸化防止剤、防ばい剤等の食品添加物の種類ごとに「第2版 食品中の食品添加物分析法」²⁾（以下、通知分析法）に準拠した分析法を用いて個別に行っている。また、収去検査における検査依頼項目が複数の食品添加物の種類にまたがることも多く、1検体につき複数の分析法を用いる必要がある。一方、当センターで日常的に行っている食品添加物検査では液体クロマトグラフ（HPLC）を用いた分析法が多数を占めており、同時に検査できる項目が限られているため、検査が煩雑になっている。検査の効率化のためには、複数の食品添加物を同時に検査できる分析法の確立が望まれる。

食品添加物の中でも、保存料と甘味料は使用可能な食品が共通の場合が多いことから、これらの同時分析により検査の効率化が可能となる。

今回、保存料9成分と甘味料2成分についてQuEChERS法を用いて同時抽出し、HPLCによる一斉分析法を検討したのでその概要を報告する。

2 材料と方法

2.1 試料

既報³⁾の集計をもとに、収去検査で検体数の多かった漬物、清涼飲料水およびしょう油、保存料の対象外使用事例があった菓子、保存料の使用率が高かった食肉製品の5種類を対象食品とした。

添加回収試験には、分析対象添加物の表示がない、たくあん漬け、清涼飲料水、しょう油、ロースハムおよびビスケットを用いた。

2.2 分析対象添加物

アセスルファムカリウム（以下AK）、サッカリンナトリウム（Sa-Na）、安息香酸（BA）、ソルビン酸（SoA）、デヒドロ酢酸（DHA）、パラオキシ安息香酸エステル類

Study of Simultaneous Determination of Preservatives and Sweeteners in Foods by HPLC. by OZAWA Yuko, TERASAWA Yoko, ISHIMOTO Takashi and YOSHIMURA Mizue (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Preservative, Sweetener, Simultaneous Determination, HPLC

(PHBA-Es：パラオキシ安息香酸イソブチル (PHBA-iBu), パラオキシ安息香酸イソプロピル (PHBA-iPr), パラオキシ安息香酸エチル (PHBA-Et), パラオキシ安息香酸ブチル (PHBA-Bu), パラオキシ安息香酸プロピル (PHBA-Pr), パラオキシ安息香酸メチル (PHBA-Me)) の11成分を分析対象とした。

2・3 試薬等

標準品は, AK (純度98.0%以上, 生化学用), Sa-Na 二水和物 (純度99.0%以上, 特級), BA (純度99.5%以上, 特級), SoA (純度98.0%以上, 特級), PHBA-Et (純度99.0%以上, 特級), PHBA-Me (純度99.0%以上, 特級) は富士フィルム和光純薬(株)製を用いた。PHBA-Bu (純度99.0%以上, 特級), PHBA-Pr (純度99.0%以上, 特級) は関東化学(株)製を用いた。DHA (純度98.0%以上), PHBA-iBu (純度99.0%以上), PHBA-iPr (純度99.0%以上) は東京化成(株)製を用いた。

有機溶媒については高速液体クロマトグラフ用を使用した。その他試薬は試薬特級を使用した。水は超純水 (Milli-Q 水) を使用した。

2・4 標準溶液の調製

標準原液 (40mg/mL) は各標準品を秤量し, メタノールで溶解して調製した。また, AKおよびSa-Naは50%メタノールで溶解し調製した。なお, Sa-Naの標準原液は溶液1mLあたり47mgのSa-Na二水和物を秤量して調製した。

各標準原液を合わせとりメタノールで希釈して表1に示す濃度 (混合標準溶液中の各化合物の濃度は, 本表に示す濃度の比率によるものとし, 以下AKの濃度のみを示す) の混合標準溶液を調製した。

混合標準溶液を10%アセトニトリルで希釈し, 0.1~10μg/mLの検量線用標準溶液を調製した。

2・5 装置

HPLCはAgilent製1260 Infinityを, 遠心分離機は(株)久保田製作所製テーブルトップ遠心機8500を, ホモジナイザーはIKA製ULTRA-TURRAX T25 Basicを用いた。

2・6 測定条件

分析カラム: Restek製Raptor Biphenyl (内径2.1mm, 長さ100mm, 粒子径2.7μm), カラム温度: 30℃, 移動相: A; 0.1%ギ酸溶液, B; アセトニトリル/メタノール (1:1), グラジエント条件: B3% (0分)-B60% (10分)-B60% (20分)-B3% (20.01分)-B3% (30

表 1 分析対象添加物

用途	略記	添加物名	濃度 (mg/mL)
甘味料	AK	アセスルファムカリウム	4
	Sa-Na	サッカリンナトリウム	
	BA	安息香酸	4
	SoA	ソルビン酸	
	DHA	デヒドロ酢酸	
保存料	PHBA-iBu	パラオキシ安息香酸イソブチル	2
	PHBA-iPr	パラオキシ安息香酸イソプロピル	
	PHBA-Et	パラオキシ安息香酸エチル	
	PHBA-Bu	パラオキシ安息香酸ブチル	
	PHBA-Pr	パラオキシ安息香酸プロピル	
	PHBA-Me	パラオキシ安息香酸メチル	

分), 流速: 0.3mL/min, 注入量: 5μL, 測定波長: 235nm (AK, Sa-Na, BA), 254nm (SoA, PHBA-Es), 310nm (DHA), 妨害ピークが認められた場合の参考波長: 254nm (AK), 励起230nm, 蛍光415nm (Sa-Na)

2・7 試験溶液の調製

固体試料は, フードプロセッサーで細切して均一化し, 5gを50mL容PP製遠沈管にとり, 図1(a)に示す方法で試験溶液を調製した。液体試料は, 混和後5g (しょう油は5mL)を50mL容PP製遠沈管にとり, 図1(b)に示す方法で試験溶液を調製した。

3 結果と考察

3・1 測定条件の検討

通知分析法ではAK, Sa-Naの測定には順相系カラム, 保存料の測定には逆相系カラムを用いている。これらすべてを一斉に分析するには逆相系カラムを用いることが

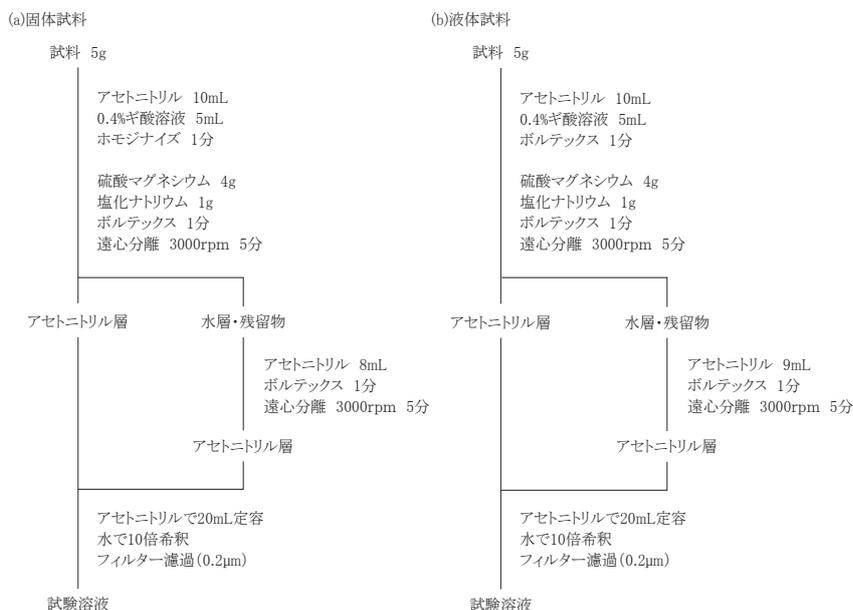


図 1 試験溶液の調製

適当と考えられた。また、使用基準に違反し行政処分の対象となる場合にはLC-MS/MSによる確認が必要とされることから、移動相はLC-MS/MSへ移行可能となるよう揮発性の酸または塩の使用について検討を行った。

はじめに、逆相系カラムのうち一般的に用いられているODSカラムを選択したが、AKとSa-Naについては良好な保持を得られなかった。鶴田ら⁹⁾は π 電子相互作用を持つフェニルカラムを用いることでAKとSa-Naの保持が向上したと報告している。そこでフェニルカラムであるジーエルサイエンス製Inertsil Ph-3、Agilent製Poroshell 120 Phenyl-Hexyl、Restek製Raptor Biphenylを比較検討した結果、AKとSa-Naの保持が最も良好であったRaptor Biphenylを選択した。

次に、Raptor Biphenylカラムを用いて移動相条件を検討した。酸性化合物を保持させるため、ギ酸-メタノール系を選択したところ、PHBA-iPrとPHBA-Pr、PHBA-iBuとPHBA-Buの構造異性体同士の分離は良好であったが、SoAとBAの分離が困難であった。一方、移動相溶媒にアセトニトリルを用いると、SoAとBAの分離は向上したが、構造異性体は完全に分離できなかった。そこで、移動相溶媒にアセトニトリル-メタノール混液を用いたところ、SoAとBA、PHBA-Esともに良好な分離を得ることができた。ギ酸濃度や溶媒混合比を検討した結果、0.1%ギ酸とアセトニトリル-メタノール(1:1)のグラジエント分析により、11成分をベースライン分離しつつ、すべての成分を12分で溶出することができた。

測定にはフォトダイオードアレイ検出器(PDA)を用い、波長は各成分の極大吸収に近い235nm(AK, Sa-Na, BA)、254nm(SoA, PHBA-Es)および310nm(DHA)の3波長に設定した。また、保持時間の短いAKとSa-Naは食品由来の夾雑ピークの影響を受けやすいことから、妨害ピークにより定量が困難な場合、AKについては254nm、Sa-Naについては蛍光検出器を用い励起波長230nm、蛍光波長415nmで測定することとした。

以上の条件により、当初3グループに分けて測定していた保存料9成分および甘味料2成分を同時に測定することが可能となり、分析時間が大幅に短縮された。

3・2 試料溶媒の検討

HPLC測定では、試料溶媒の組成や注入量がピーク形状に影響することがある。当初、20%アセトニトリルで標準溶液を調製し測定していたが、保持時間の短いAKにショルダーピークが生じたことから、試料溶媒の組成について検討を行った。10%アセトニトリルで標準溶液を希釈し測定したところピーク形状が改善したことから、試料溶媒は10%アセトニトリルとすることとした。

3・3 抽出条件の検討

保存料と甘味料を同時に抽出する方法として、透析法⁴⁾⁵⁾や直接抽出法⁶⁾¹⁰⁾が報告されている。しかしながら、透析法は抽出に長時間を要し、低分子の食品夾雑物も透析膜を通過するため食品の種類によっては追加精製が必要となる。また、直接抽出法は溶媒使用量が多く、溶媒濃縮や固相抽出による精製などの操作が煩雑である。

一方、五十嵐ら¹¹⁾は6種甘味料および10種保存料についてQuEChERS法を用いた一斉抽出法を検討し、良好な結果が得られたと報告している。そこで、同報を参考に、保存料および甘味料を同時抽出する方法について検討を行った。

11成分を添加した水5gを試料とし、アセトニトリル10mLを加えて1分間激しく混和し、これに塩析剤として硫酸マグネシウム4gおよび塩化ナトリウム1gを加えて1分間混和した後、遠心分離してアセトニトリル層を採った。水層および残留物にアセトニトリル9mLを加え1分間混和した後、遠心分離してアセトニトリル層を採った。得られたアセトニトリル層を合わせ、アセトニトリルを加えて20mLに定容したものを抽出液とし、水で10倍希釈して測定溶液とした。その結果、回収率は保存料9成分でいずれも97.4~103.9%と良好であったが、AKで92.0%、Sa-Naで88.9%とやや低かった(表2)。

表2 ギ酸溶液添加による抽出効率の比較

ギ酸濃度	回収率(%)				
	AK	Sa-Na	保存料9成分		
			平均	最小値	最大値
ギ酸溶液添加なし	92.0	88.9	99.2	97.4	103.9
0.1%	93.7	97.1	99.4	98.1	100.2
0.2%	94.9	99.2	99.9	99.1	101.0
0.4%	96.3	98.9	100.1	99.4	101.2

そこで、強酸性物質であるAK、Sa-Naの回収率を改善するため、アセトニトリルに水を加えて抽出溶媒の極性を高めること、酸を添加して水層のpHを低下させることの2点について検討を行った。上述の水を試料とした添加回収試験において、1回目の抽出時に0.1%、0.2%または0.4%ギ酸溶液を各5mL加えて同様に操作したところ、表2に示すように甘味料の回収率が向上した。ギ酸濃度については、検討した濃度範囲で最も回収率が良好であった0.4%とすることとした。

なお、抽出の方法については、QuEChERS法では一般的に振とう法が用いられているが、PP製50mL遠沈管に適応した振とう機を保有していないことから、液体試料はボルテックスミキサーでの混合、固体試料はホモジナイズ法で行うこととした。

3・4 添加回収試験

5種類の対象食品に、試料中濃度が0.2g/kgになるよ

表 3 添加回収試験結果

	たくあん漬け		清涼飲料水		しょう油		ロースハム		ビスケット	
	回収率(%)	RSD(%)								
AK	90.3	0.8	96.3	2.9	88.0	2.1	84.9	3.2	75.7	0.3
Sa-Na	93.1	1.1	101.6	4.1	92.4	1.3	76.3	2.9	72.2	0.1
BA	91.7	1.1	100.2	3.7	98.5	0.5	100.4	3.5	99.3	0.6
SoA	90.6	1.0	99.5	4.0	100.3	0.6	99.6	3.5	99.1	0.4
DHA	91.9	1.1	98.8	3.5	104.2	0.7	98.9	3.4	98.1	0.6
PHBA-iBu	89.9	1.3	97.1	4.0	97.3	0.4	97.3	3.2	95.8	0.7
PHBA-iPr	90.5	0.8	99.0	3.7	98.6	1.5	99.3	3.4	98.6	0.7
PHBA-Et	90.4	0.9	98.2	2.6	98.8	0.5	99.4	3.1	98.7	1.0
PHBA-Bu	89.9	0.5	96.5	3.4	96.8	0.7	97.2	2.8	95.4	0.3
PHBA-Pr	89.4	1.2	98.2	3.5	101.8	0.8	102.5	3.4	97.3	0.3
PHBA-Me	90.4	1.4	99.6	3.3	99.7	2.6	102.1	3.8	98.2	0.7

うに標準溶液を添加し添加回収試験 (n = 3) を行った。なお、ビスケットについては、試料の 2 倍量の水を加えて浸潤させたのち、抽出操作を行った。

その結果、表 3 に示すように回収率は 72.2~104.2%、RSD は 0.1~4.1% と良好な結果を得ることができた。なお、ビスケットの AK については、ブランク試料の保持時間にネガティブピークが認められたため、254nm で測定し回収率を算出した。それ以外の食品では分析の支障となるピークは認められなかった。

食品別では、たくあん漬けの回収率が 11 成分で 89.4~93.1% と他の食品に比べてやや低い傾向が見られた。成分別では、AK がビスケットで 75.7%、Sa-Na がロースハムで 76.3%、ビスケットで 72.2% と他の成分より低かった。このことから、固体試料についてはアセトニトリルと水の比率やギ酸濃度など抽出条件を改良する必要があると思われた。

4 まとめ

保存料 9 成分および甘味料 2 成分について、QuEChERS 法を用いた同時抽出および HPLC による一斉分析法の検討を行った。

強酸性物質である甘味料を効率よく抽出するために、アセトニトリルに水および酸を加えて抽出効率を比較した結果、0.4% ギ酸溶液を添加することで十分な回収率が得られた。

分析に逆相系のフェニルカラムを用いることで、0.1% ギ酸とアセトニトリル-メタノール (1:1) のグラジエント条件により 11 成分を同時に測定することが可能となった。

検討した方法を用いて、たくあん漬け、清涼飲料水、しょう油、ロースハム、ビスケットの 5 食品について添加回収試験を行ったところ、全ての成分で回収率は 72.2~104.2%、RSD は 0.1~4.1% と良好な結果を得ることができた。

本法は、従来の水蒸気蒸留法、透析法に比べ操作が簡便であり、多検体の同時処理も可能であることから、食品添加物検査の効率化に有効な手法であると考えられる。

文 献

- 1) 厚生省告示第 370 号：食品、添加物等の規格基準、昭和 34 年 12 月 28 日
- 2) 厚生省生活衛生局食品化学課長通知：食品中の食品添加物分析法について、平成 12 年 3 月 30 日付け衛化第 15 号
- 3) 寺沢蓉子, 吉村瑞江, 西森健：石川県における収去食品中の食品添加物の検査状況 (2017 年度~2021 年度), 石川県保健環境センター研究報告書, **59**, 55-58 (2022)
- 4) 麻生花苗, 武田亮, 林由美, 森崎澄江, 長谷川昭生：LC/MS/MS による食品中の保存料及び甘味料の一斉分析, 大分県衛生環境研究センター年報, **39**, 41-47 (2011)
- 5) 澤崎加奈恵, 平井知里, 山岸浩：透析および固相抽出による食品中の保存料および甘味料の分析, 福井県衛生環境研究センター年報, **14**, 40-44 (2015)
- 6) 中尾朱美, 藤本喬：パラオキシ安息香酸エステル類と保存料及び甘味料の系統的分析法の検討, 福岡市保健環境研究所報, **28**, 148-151 (2002)
- 7) 多田裕之, 永井宏幸, 白木康一, 出屋敷喜宏：炭酸水素ナトリウム水溶液抽出による食品中の保存料, 甘味料の分析, 岐阜県保健環境研究所報, **15**, 6-12 (2007)
- 8) 氏家愛子, 長谷部洋, 千葉美子, 柳田則明：食品中 7 種の保存料およびサッカリンの HPLC による一斉分析と LC/MS/MS による同定, 食品衛生学雑誌, **48** (6), 163-169 (2007)
- 9) 鶴田小百合, 坂本智徳, 赤木浩一：固相抽出-LC-MS/MS 法による食品中の甘味料 12 種および保存料

- 9種の一斉分析, 食品衛生学雑誌, **54**(3), 204-212 (2013)
- 10) 岡部亮, 平間祐志, 竹脇優太郎, 青柳光敏: LC-MS/MSを用いた食品中の甘味料及び保存料の多成分一斉分析法, 北海道立衛生研究所報, **71**, 37-43 (2021)
- 11) 五十嵐友希, 佐々木隆宏, 森川麻里, 山嶋裕季子, 牛山慶子, 貞升友紀, 小林千種: QuEChERS法を用いた食品中食品添加物の一斉抽出法に関する検討 1~6種甘味料・10種保存料~, 第117回日本食品衛生学会学術講演会講演要旨集, 41 (2021)

〔短 報〕

河北潟の沿岸透明度向上技術の検討 (第 2 報)

— 透明度変動要因及び懸濁物質の詳細調査 —

石川県保健環境センター 環境科学部 金 曾 将 弘・中山 哲 彦 (退職)・堅 田 勉
石川県土木部都市計画課生活排水対策室 佐 藤 航・重 吉 祐 生・原 田 由 美 子
前 田 空 人 (退職)

〔和文要旨〕

河北潟における透明度の変動要因について検討を進めた結果、河北潟では有色溶存有機物の影響は小さく、植物プランクトン以外の懸濁物質が透明度に影響を及ぼしている可能性が高いことが分かった。また、懸濁物質の性状等について詳細に調べたところ、粒子径の大きいものが透視度に影響しており、夏季と冬季で沈降特性が異なることや、河北潟中央地点と東部承水路中流及び下流の懸濁態金属の組成比は季節ごとに似た挙動を示すことが分かった。

キーワード：河北潟，沿岸透明度，懸濁物質

本稿の一部は

- ・令和 3 年度日本水環境学会中部支部研究発表会(2021 年 12 月 紙上開催)
- ・第 50 回 環境保全・公害防止研究発表会(2023 年 11 月 鳥取県)において発表した。

1 はじめに

平成 27 年の中央環境審議会において、「沿岸透明度を地域において設定する目標とする。」との答申¹⁾がなされた。これを踏まえ、当センターでは、令和元年度から河北潟における透明度向上技術の検討に着手した。

河北潟の透明度については、令和 4 年度の県の調査²⁾では河北潟中央及び大根布放水路前で 0.3～0.8 m、森下川河口地先で >0.3～>0.6 m と、沿岸透明度の目標設定ガイドライン³⁾に示す日常的親水に係る目標値の目安(水浴：1 m 以上、眺望：1.5 m 以上)に比べて低い現状にある。

透明度低下の典型的な要因としては、

(1)植物プランクトン

(2)土粒子等の植物プランクトン以外の懸濁物質(トリプトン)

(3)有色溶存有機物(CDOM)

による光の透過遮蔽がある⁴⁾とされている。そのため、河北潟の透明度の向上技術の検討にあたっては、いずれの要因による影響が大きいかをまず調べる必要がある。

第一報⁵⁾で、河北潟及びその流入河川で懸濁物質と透明度に関する実態調査を実施し、河北潟の透明度については、無機態の懸濁物質との相関が大きいことを明らかにした。本報では、CDOMによる透明度への影響を検討したほか、懸濁物質の性状等の詳細調査を行ったので、報告する。

An Examination to Improve Water Transparency at Kahokugata Lagoon (Second Report) by KANESO Masahiro, NAKAYAMA Tetsuhiko (Retired), KATADA Tsutomu, SATO Wataru, SHIGEYOSHI Yuki and HARADA Yumiko (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science), MAEDA Sorato (Retired) (Water Drainage Solutions Office, City Planning Division, Public Works Department, Ishikawa Prefecture)

Key words : Kahokugata Lagoon, Transparency, Suspended Solids

2 調査方法

2・1 調査地点及び試料採取

調査地点を図1に示す。第一報⁵⁾と同様、宇ノ気川(St.1:宇ノ気川橋)、能瀬川(St.2:浦能瀬橋)、津幡川(St.3:住ノ江橋)の流入河川3地点、東部承水路の上流(St.4:宇ノ気川河口付近)、中流(St.5:湖北大橋)、下流(St.6:湖南大橋)の3地点、及び河北潟(St.7:河北潟中央)の1地点、計7地点に、河北潟への流入河川として、金腐川(St.8:金腐川橋)、森下川(St.9:森本大橋)の計2地点を新たに加え合計9地点とした。なお、St.4については、2020年2月以降は、採取位置を河口付近から揚水機場護岸に変更したほか、森下川については、全ての試料採取時に上流で河川工事が行われていた。

また、表層水はバケツを用いて、底層水は底から約50 cm(水面から1.5~2.2 m)の高さの水をハイロート採水器を用いて採取した。

測定方法は表1のとおりとした。なお、採水当日に測定を行わない場合には約5℃の冷蔵室にて試料を保存した。

2・2 透明度の変動要因の調査

(1) 表層水におけるCDOMの影響

2021年度の5月(春季)、7月(夏季)、11月(秋季)、2月(冬季)に各1回、St.1~9の計9地点で採取した表層

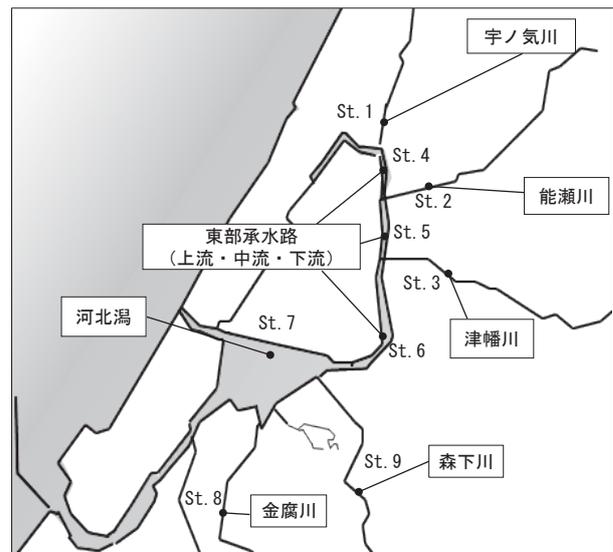


図1 調査地点

水を試料として、懸濁物質以外(CDOM等)による透明度への影響を調査した。各試料を、Millipore社製AP40 glass filterによりろ過し、試料原液及びそのろ液の濁度及び色度を測定した。なお、St.7の試料については透視度も測定した。

(2) 底層水における変動要因

2019年度の1月を除く各月1回の計11回、St.7河北潟中央で採取した表層水及び底層水を試料として、懸濁

表1 各項目の分析方法

分析項目	分析方法
透視度	JIS K0102 9 透視度(30 cm透視度計)、参考(100 cm透視度計)
透明度	上水試験方法(2011) II-3 5.1 透明度法(セッキヤ円板)
濁度	カオリン濁度標準液を使用して、上水試験方法(2011) II-3 6.3 透過光測定法(吸光光度計:HITACHI U-2900)に準じて測定
色度	上水試験方法(2011) II-3 3.3 透過光測定法(吸光光度計:HITACHI U-2900)
真の色度	遠心分離機(久保田製作所 テーブルトップ遠心機8100)を用いて3000 rpmで10分間遠心分離した後、上澄み液を色度の方法により測定
浮遊物質質量(SS)	ろ紙にガラス繊維ろ紙(Millipore AP40)を用い、昭和46年環境庁告示第59号付表9に準じて測定
有機態SS	下水試験方法(上巻)(2012) 第2編 第1章 第12節 付 浮遊物質質量の強熱減量(1)ガラス繊維ろ紙法(SS測定後のろ紙を使用)
無機態SS	SSと有機態SSの差分
粒子状有機炭素(POC)	SS測定後のろ紙を、炭素・窒素同時定量装置(Yanaco CNコーダー MT-700Mark2)により測定
溶存性有機炭素(DOC)	試料ろ液をJIS K0102 22.2 燃焼酸化-赤外線方式TOC自動計測法により測定(TOC計:Shimadzu TOC-V)
金属	試料50 mLに硝酸2.5 mLを加え、95℃で420分煮沸(SCP SCIENCE Digi PREP MS)。超純水で10 mLに定容し、ICP発光分光法(Agilent 5110 ICP-OES)により測定
溶存態金属	SS測定後のろ液を金属の測定方法により測定
懸濁態金属	金属と溶存態金属の差分
クロロフィルa(Chl a)	セルロース混合エステルメンブレン(MF-Millipore、孔径0.45 μm)でろ過後、ろ紙を90%アセトン10 mL中でスターラー攪拌30分、超音波処理5分、4℃抽出2時間、10,000 rpmで30分間遠心分離(日立製作所製CR21N)し、上澄みを上水試験方法(2001)IV-4 27.2に準じて測定(吸光光度計:HITACHI U-2900)
クロロフィルb(Chl b)	
クロロフィルc(Chl c)	
粒度分布	JIS R1629レーザー回折・散乱光法(粒度分布計:HORIBA LA-300)

注) JIS: 日本産業規格

物質等の鉛直方向の分布について調査した。

Chl a, Chl b 及び Chl c は 7 月～3 月の計 8 回, DOC については 5 月～3 月の計 10 回測定した。そのほか, 有機態 SS, 無機態 SS, POC, 濁度, 真の色度は計 11 回測定した。

2・3 懸濁物質の詳細調査

河北潟の透明度に影響を及ぼしている可能性が高い懸濁物質の性状等を調査した。

(1) 粒度別試験

2022 年 7 月(夏季)及び 2023 年 2 月(冬季)に St.7 河北潟中央で採取した表層水を試料として, 懸濁物質の粒子径による透明度への影響を検討した。

試料を粒子保持能の異なるろ紙に通水したろ液を作成し, 透視度, 濁度, 色度を測定した。ろ紙は cytiva 社製 whatman ろ紙 41 番(20-25 μm), 1 番(11 μm), 540 番(8 μm), 44 番(3 μm), (括弧内は粒子保持能)及び Merck Millipore 社製 AP40 glass filter(公称孔径 0.7 μm)を 105℃で 2 時間加熱したものを使用した。

(2) 沈降試験

2020 年 9 月(夏季)及び 2021 年 2 月(冬季)に St.7 河北潟中央で採取した表層水を試料として, 懸濁物質の沈降特性を調査した。

2L の共栓付きメスシリンダー(内径 8.5 cm)を複数本用意し, それぞれに試料を 2 L 分取し, 振り交えて均一に懸濁させ, 静置した。一定時間ごとにそれぞれのメスシリンダーの上層水(水面からの高さ約 4.8 cm 分, 約 270 mL)をアスピレーターにより吸引して, SS, 粒度分布を測定した。

(3) 金属組成調査

2021 年度の 5 月(春季), 7 月(夏季), 11 月(秋季), 2 月(冬季)に各 1 回, St.1～9 の計 9 地点で採取した表層水を試料とし, 懸濁態の金属濃度を測定した。項目はアルミニウム(Al, 測定波長 396.152 nm), 鉄(Fe, 同 238.204 nm), マンガン(Mn, 同 257.61 nm)とし組成比

を求めた。

3 結果と考察

3・1 透明度の変動要因

(1) 表層水における CDOM の影響

ろ過前後での濁度, 色度の測定結果を表 2 に示す。各地点の季節ごとの濁度の平均値は, 原液では 6.1～16 度であったものが 0.1～1.1 度に, 各地点の色度の平均値は, 原液では 30～136 であったものが 6.9～24 度になり, 濁度, 色度ともに大きく向上した。

また, St.7 河北潟中央における透視度も, 図 2 のとおりいずれの季節においても定量上限値を超過(>100 cm)し, 大きく向上した。

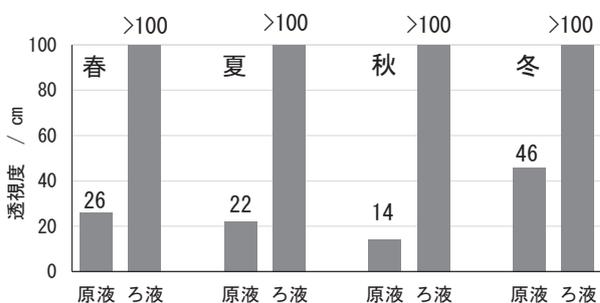


図 2 河北潟中央における原液及びろ液の透視度

第一報⁵⁾の調査データからは, 透明度と濁度の間には負の相関が, 透明度と透視度の間には正の相関がみられた。このことと, ろ過による懸濁物質の除去によって濁度の減少及び透視度の増加が確認されたことから, 河北潟における透明度低下の要因として, 懸濁物質以外の物質(CDOM等)による影響は小さいと推定される。また, 第一報⁵⁾で言及したとおり, 河北潟の透明度については植物プランクトンと関連する有機態 SS との相関は小さいこと(相関係数 R = -0.01)から, 懸濁物質のうち特にトリプトンが影響を及ぼしている可能性が高いことが示唆された。

表 2 ろ過前後での濁度及び色度の変化

採水日		春(5/18)				夏(7/12)				秋(11/12)				冬(2/28)			
項目	採取地点	濁度		色度		濁度		色度		濁度		色度		濁度		色度	
		原液	ろ液	原液	ろ液	原液	ろ液	原液	ろ液	原液	ろ液	原液	ろ液	原液	ろ液	原液	ろ液
宇ノ気川	宇ノ気川橋	8.7	0.2	51	15	8.4	1.4	47	22	12	<0.1	180	24	2.6	0.2	19	7.8
能瀬川	浦能瀬橋	12	0.4	53	14	10	1.3	50	16	17	0.1	>200	23	3.6	0.2	21	6.1
津幡川	住ノ江橋	9.3	0.1	36	11	6.0	1.0	34	15	11	<0.1	160	31	3.7	0.2	19	5.3
承水路	上流(岸)	9.2	0.1	54	14	31	2.7	110	18	9.4	<0.1	130	13	6.6	0.3	33	8.4
承水路	中流	17	0.4	62	17	18	1.0	71	16	8.7	0.1	130	28	12	0.3	58	9.6
承水路	下流	24	1.0	92	19	12	0.7	52	14	8.8	0.1	140	31	11	0.2	48	8.0
河北潟	河北潟中央	16	0.1	65	11	19	0.6	70	11	8.3	0.2	130	30	10	0.2	47	7.9
金腐川	金腐川橋	12	<0.1	45	9.3	2.6	0.5	19	12	5.5	<0.1	82	17	1.5	<0.1	11	4.9
森下川	森本大橋	34	0.5	92	13	5.9	0.4	25	9.3	4.9	<0.1	74	20	4.1	0.1	17	4.1
平均		16	0.3	61	14	13	1.1	53	15	9.5	0.1	136	24	6.1	0.2	30	6.9

注) 定量下限値未満の値は定量下限値, 定量上限値超過の値は定量上限値として平均を計算した。

(2) 底層水における変動要因

St.7河北潟中央における各項目の表層と底層の関係を図3にそれぞれ示す。

DOC, 濁度, 真の色度, Chl a, Chl b, Chl cについては一定の相関がみられた($R^2 = 0.75 \sim 0.98$)。一方, 有機態SS, 無機態SS, POCでは表層と底層との相関は弱かった($R^2 = 0.10 \sim 0.33$)。

DOCが表層, 底層ともにはほぼ同じ濃度であったことから, CDOMを含む溶存態の物質については上下層間で大きな差はないものと推定される。

また, Chl a, Chl b, 及びChl cは表層で高く底層で低い傾向がみられた。この結果から, 植物プランクトンは底層に比べて表層に多く分布する傾向にあると推定される。

有機態SS, 無機態SS, POCの相関は弱く規則性は見られなかったが, 無機態SSについては全体的に底層の濃度が高い傾向が見られたことから, トリプトンは底層の方が多いと推定される。

前節では, 表層水の透明度に関してトリプトンが影響を及ぼしている可能性が高いことを示した。底層水について考えると, 底層では表層に比べてトリプトンが多く, 植物プランクトン及びCDOMは同程度又は少ない傾向にあると推定されたことから, 底層水の透明度についても, トリプトンが影響を及ぼしている可能性が高いと推定される。

3・2 懸濁物質の詳細調査

(1) 粒度別試験

透視度の変化を図4に示す。ろ過をしない原液では夏季, 冬季ともに40 cm程度であったが, 夏季は<25 μm , 冬季は<11 μm のろ液で透視度が100 cmを超えた。粒度分布計を用いて原液を測定したところ, 夏季における>25 μm の粒子の体積割合は約30%, 冬季における>11 μm の粒子の体積割合は約50%であった。

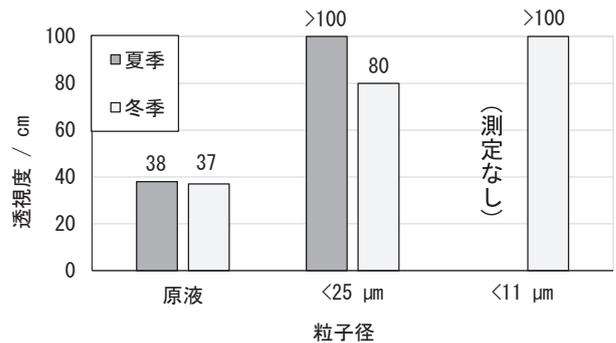


図4 ろ過による透視度の変化

次に, 濁度, 色度の測定結果を図5及び図6に示す。濁度, 色度ともに夏季の<8 μm のろ液で<11 μm のろ液より値が上昇しているものの, 夏季, 冬季ともに大きな粒子の除去により濁度及び色度が低下する傾向にあった。特に原液と<25 μm の濁度の差についてみると, 夏季では11度から3.1度に, 冬季では41度から20度に低

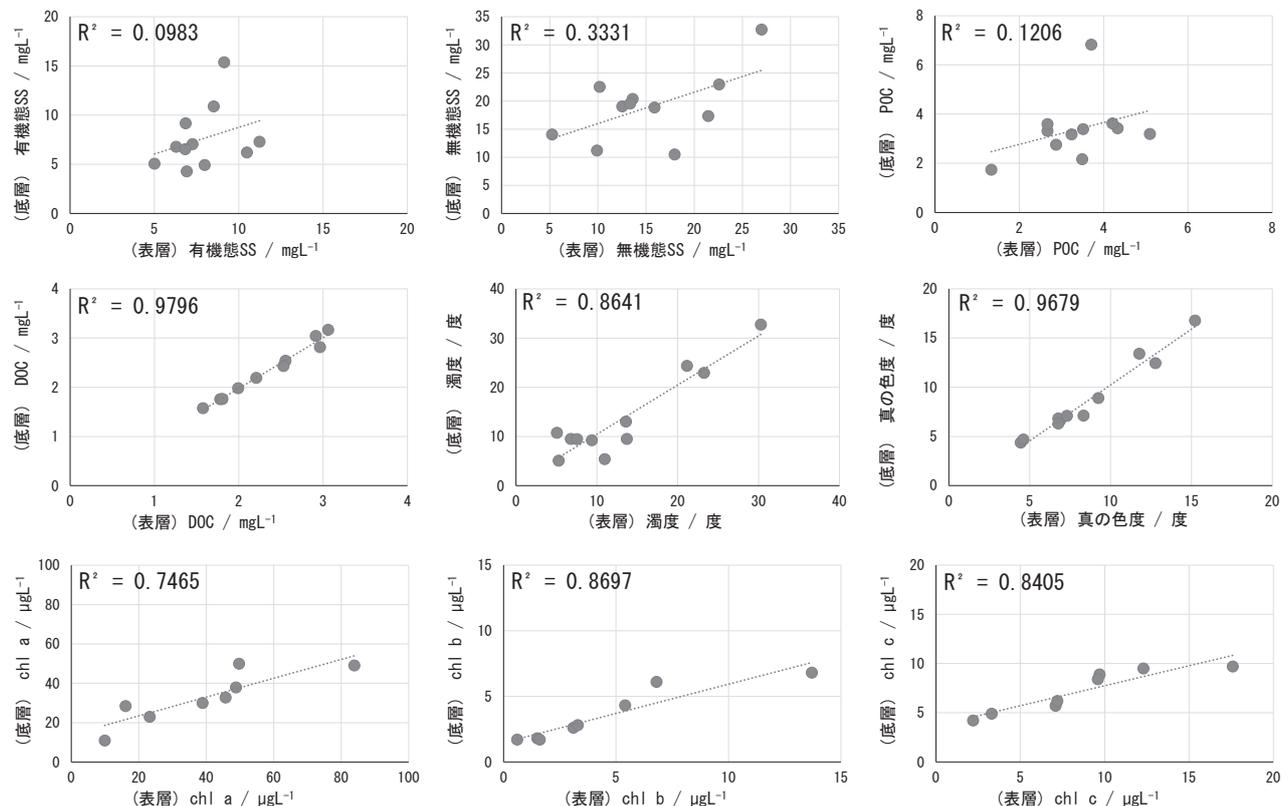


図3 St.7 河北潟中央における各項目の表層と底層の関係

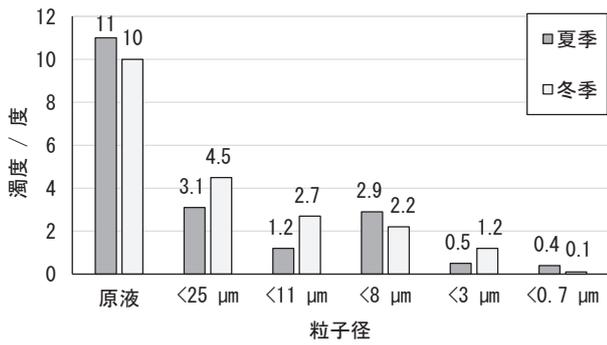


図 5 ろ過による濁度の変化

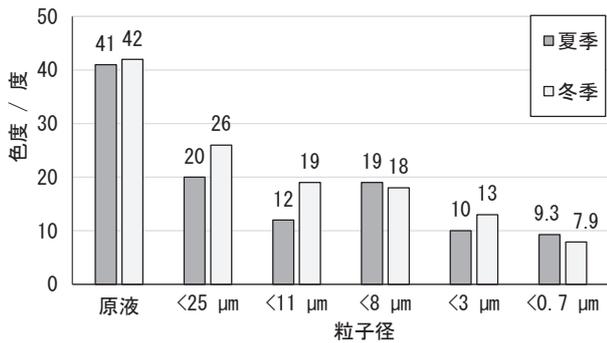


図 6 ろ過による色度の変化

下し、これより小さな粒子を除去したときに比べて低下幅は大きかった。

これらのことと、前述の透明度と濁度、透明度と透視度の相関関係から、懸濁物質のうち相対的に粒子径の大きいものが透明度に影響を及ぼしており、粒子径の小さいもの影 響は小さいと推定される。

(2) 沈降試験

夏季及び冬季の試料について、SSの経時変化を図7に示す。夏季、冬季ともに静置後2時間前後までは速やかに減少し、その後、減少速度は緩やかになった。このことから、SSの組成は一定ではなく、沈降しやすい成分と沈降しにくい成分が混在していることが推定される。

次に、粒度分布について、冬季の試料について、粒子径を横軸、体積を基準とした頻度を縦軸に取り、粒子径ごとの分布の経時変化を図8に示す。時間経過に伴って

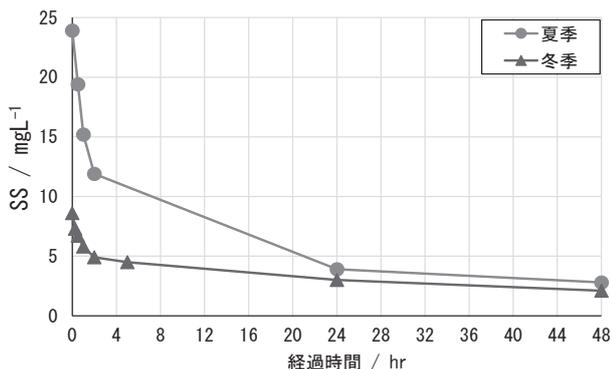


図 7 SSの経時変化

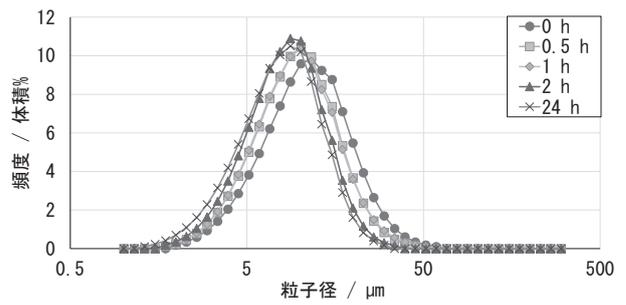


図 8 粒度分布の経時変化(冬季)

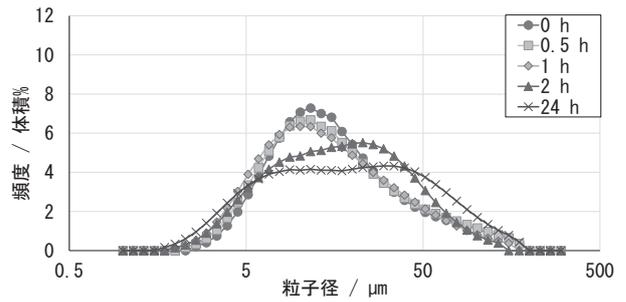


図 9 粒度分布の経時変化(夏季)

径の小さな粒子の割合が増加しており、大きな粒子から順に沈降していると推定される。一方、夏季の試料について、冬季と同様に経時変化を図9に示す。冬季の試料とは異なり、時間経過に伴って径50 μm前後の粒子の割合の増加が見られた。冬季とは異なり、粒子径の大きなものが沈降しにくい結果となっている。その原因としては凝集による粒子径の変化や粒子密度の違いが考えられるが、詳細については不明である。

(3) 組成調査

懸濁態金属のうち、Fe、Al、Mnについて、Fe/Al比とMn/Al比の季節別の分布を図10に示す。河北潟中央と他の地点における組成比を比較したとき、東部承水路の3地点、中でも下流と中流は季節ごとに似た挙動を示したが、流入河川については組成比に明確な関連性は見られなかった。

4 まとめ

河北潟における透明度の変動要因等について調査し、以下の結果を得た。

- ・表層水ではCDOMの透視度への影響は小さく、第一報⁵⁾の結果から、トリプトンが透明度に影響を及ぼしている可能性が高い。
- ・底層水においても主にトリプトンが透明度に影響を与えていると推定される。
- ・河北潟の表層水では懸濁物質のうち、粒子径の大きいものが透明度に影響していると推定される。
- ・河北潟の表層水中の粒子の沈降特性について、夏季は粒子径の大きなものが相対的に沈降しにくく、冬季は

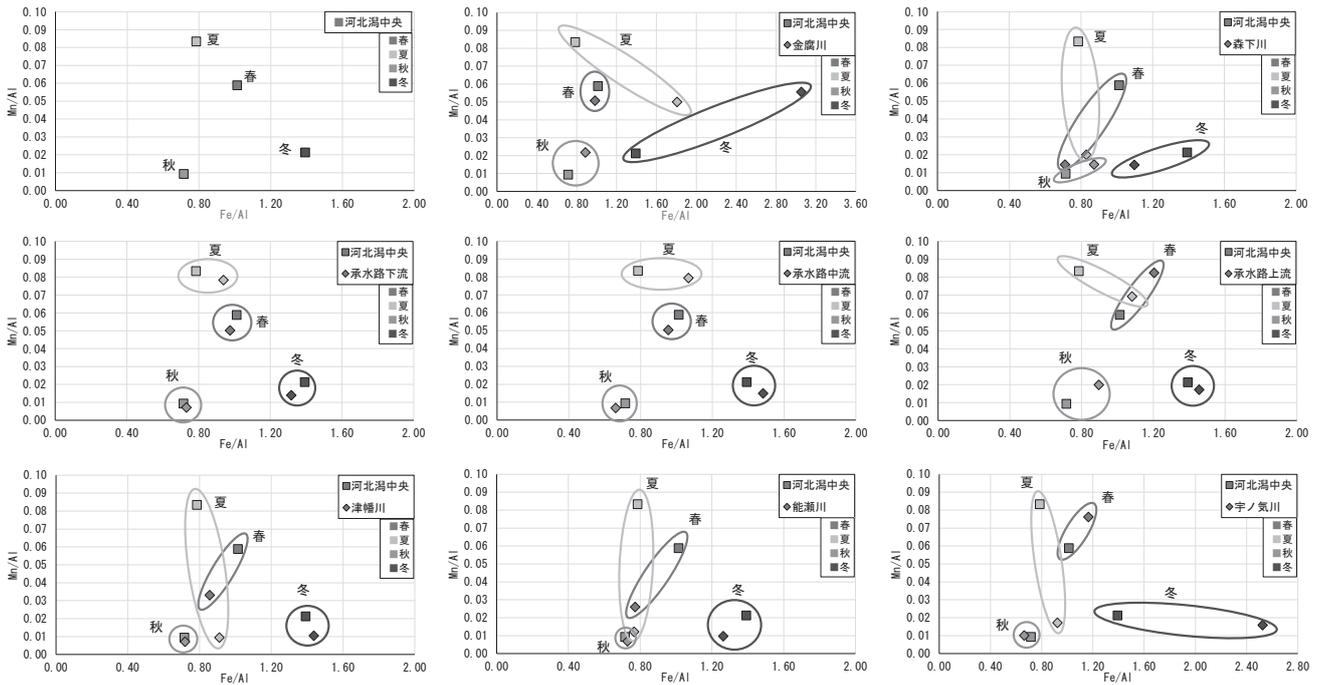


図10 各河川と河北潟中央の季節別懸濁態金属組成比(Mn/Al, Fe/Al)

粒子径の大きなものが相対的に沈降しやすい。

・河北潟中央地点と東部承水路中流及び下流の懸濁態金属の組成比は季節ごとに似た挙動を示した。

文 献

- 1) 中央環境審議会:水質汚濁に係る生活環境の保全に関する環境基準の見直しについて(答申)(2015)
- 2) 石川県: 令和4年度公共用水域及び地下水の水質測定結果報告書(2023)
- 3) 環境省 水・大気環境局 水環境課: 沿岸透明度の目標設定ガイドライン(2018)
- 4) 環境省 水・大気環境局 水環境課: 湖沼の底層溶存酸素量及び沿岸透明度に関する水質保全対策の手引き(2020)
- 5) 前田空人, 原田由美子, 中山哲彦, 安田能生弘, 里見良二, 堅田勉: 河北潟沿岸透明度向上技術の検討(第1報), 石川県保健環境センター研究報告書, 57, 1-7(2020)

〔短 報〕

石川県内の地下水中に含まれる価数別無機ひ素濃度及び鉄濃度の関係

石川県保健環境センター 環境科学部 佐藤 航・野口 邦雅・吉田 秀一
健康・食品安全科学部 牧野 雅英・安田 能生弘
石本 聖

〔和文要旨〕

既報のとおり当センターの野口らは、陰イオン交換樹脂カートリッジを用いた固相抽出法により、無機ひ素を価数別 (As(Ⅲ)及びAs(V)) に分離し、それらの濃度を定量することができた。

しかしながら、一部の検体において回収されないひ素が見られたため、鉄の影響を検証したところ、一般的に水酸化鉄(Ⅲ)存在下ではひ素と共沈を生じるため、ひ素の回収率が低下することが分かった。

また、地下水中の鉄濃度及び酸化還元電位を測定し、価数別ひ素濃度との関係を考察したところ、As(Ⅲ)優勢地点で「水酸化鉄還元分解型」の、As(V)優勢地点で「水酸化鉄脱着型」のひ素溶出が起きている可能性があることが推察された。

キーワード：地下水、無機ひ素、陰イオン交換樹脂、無機鉄、ひ素吸着、酸化還元電位

本報の一部は以下で発表した。

第37回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会

2023年1月(紙上開催)

1 はじめに

本県では、水質汚濁防止法に基づき県内の地下水水質の常時監視を毎年実施しており、その結果、ひ素について環境基準値を超過する井戸が多く見られている¹⁾。

その原因については、井戸周辺に発生源となるひ素を取り扱う施設がないことなどから、自然由来によるものと考えられているが、その詳細は分かっていない。

これまで、当センターの野口らは地下水中の無機ひ素の価数(3価の亜ひ酸(以下、「As(Ⅲ)」という。))及び5価のひ酸(以下、「As(V)」という。))に着目し、これらを分離定量する方法を検討した²⁾。当手法(以下、従来法という。)は図1に示すとおり、水溶液のpHを

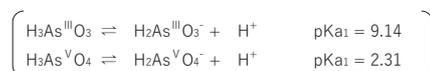
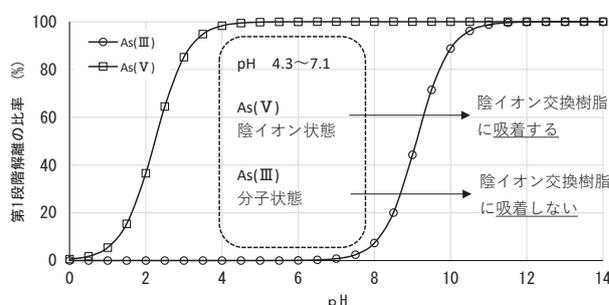


図1 pHに対する無機ひ素の価数別分離率

中性付近にすることで、ひ素の化学的な形態(陰イオン状態もしくは分子状態)をコントロールしたのち、陰イ

Relation between Inorganic Arsenic and Iron Concentrations by Valence in Groundwater at Ishikawa Prefecture. by SATOU Wataru, NOGUCHI Kunimasa, YOSHIDA Shuichi, MAKINO Masahide, and YASUDA Nobuhiro (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science) and ISHIMOTO Takashi(Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words :Groundwater, Inorganic Arsenic, Anion Exchange Resin, Inorganic Iron, Arsenic Adsorption, Oxidation-Reduction Potential

オン交換樹脂カートリッジを用いた固相抽出法により、無機ひ素を価数別に分離定量するものであった。この手法では、大部分の検体において、地下水ひ素濃度を価数別に分離定量することを可能にしたものの、一部の検体においては、回収されないひ素が見られた ($As(\text{total}) > As(\text{III}) + As(\text{V})$)。

この原因のひとつとして、一般的にひ素は水酸化鉄(III)に吸着し共沈しやすい³⁾ため、水酸化鉄(III)の沈殿が含まれる試料を陰イオン交換樹脂カートリッジに通液すると、ひ素は水酸化鉄(III)に吸着されたまま固相カートリッジ内に残留し、溶出されないのではないかと考えた。

そこで今回、3価鉄(以下、「Fe(III)」という。)が従来法に与える影響を検証するため、ひ素標準試料にFe(III)標準試料を添加し、固相抽出試験を実施した。

また、地下水ひ素汚染には水中の鉄が密接に関与すると考えられていることから、県内のひ素汚染井戸について、地下水中の価数別鉄濃度(2価鉄(以下、「Fe(II)」という。)、Fe(III))及び全鉄(以下、「Fe(total)」という。)を調べ価数別ひ素濃度との関係を考察したので報告する。

2 材料と方法

2.1 試薬等

(1) 標準試料

As(III)標準試料は富士フィルム和光純薬株式会社製のひ素標準液(As100) [As100mg/L] を、As(V)標準試料は関東化学株式会社製のひ素(V)標準原液(As100) [As100mg/L] を、Fe(III)標準試料は富士フィルム和光純薬株式会社製の鉄標準液(Fe1000) [Fe1000mg/L] を使用した。

(2) 試薬

水酸化ナトリウム、酢酸アンモニウム、1,10-フェナントロリン-水和物は富士フィルム和光純薬株式会社製の試薬特級を、酢酸は同社製の精密分析用、濃硝酸、濃塩酸、塩化ヒドロキシルアンモニウムは同社製の有害金属測定用を使用した。

2.2 Fe(III)共存下でのひ素添加回収試験

Fe(III)が従来法に与える影響を検証するため、ひ素標準試料にFe(III)標準試料を添加し、固相抽出試験を実施した。

まず、As(III)及びAs(V)の標準試料を用いて、ひ素濃度が0.01mg/Lになるよう100mLビーカーにて価数別の試料を調製した。次に溶液中のFe(III)濃度が1, 5, 10mg/LになるようFe(III)標準試料を添加し、合計6種類の溶液を調製した。その後0.1N-水酸化ナトリウム溶液(調整用として0.1N-酢酸溶液も使用した)を用いて溶液のpHを約7に調整した。

このときpHが高くなるにつれ、溶液が透明から褐色に変わり徐々に水酸化鉄(III)が生成している様子が見られたため、pH調整後、1時間室温で放置したものを試料とした。

6種類の溶液について、図2に示す方法に従い固相抽出操作を実施した。従来法に加えて、0.1N-硝酸溶液を通液後に、0.5N-硝酸溶液を通液し残留確認を行った(回収液3)。さらにカートリッジを取り外して常温で保管しておき、1週間後に再度0.5N-硝酸溶液を通液し残留確認を行った(回収液4)。

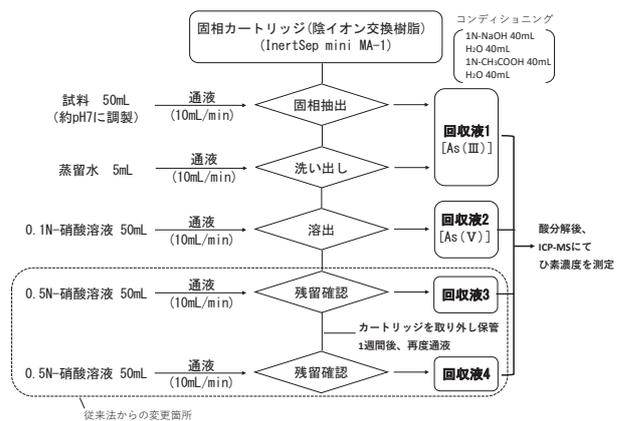


図2 固相抽出操作フロー図(従来法からの変更箇所を含む)

それぞれの回収液に酸濃度が5%となるように濃硝酸を添加後、加熱・濃縮し、ICP-MSによりAs(III)、As(V)濃度を、ICP-OESによりFe(III)濃度を測定した。

2.3 ひ素汚染井戸の価数別ひ素濃度と鉄濃度

(1) 対象井戸

県内のひ素汚染井戸として、2021年度に実施した地下水定期モニタリング調査(ひ素)対象の31井及び2021年度に新たに汚染が見つかった3井の計34井を対象とした。

(2) 価数別鉄濃度の測定

Fe(II)濃度は、上水試験方法に規定するフェナントロリン吸光光度法⁴⁾により定量した。なお、時間経過によりFe(II)が空気酸化されるおそれがあるため、現地地下水採取直後に発色操作を実施し、帰所後に吸光度を測定した。

また、試料50mLに濃硝酸を0.5mL添加し、加熱・濃縮した後、50mLに定容し、ICP-OESによりFe(total)濃度(Fe(II) + Fe(III))を測定した。

(3) 価数別ひ素濃度の測定

As(III)及びAs(V)濃度は、従来法により測定した。

また、As(total)濃度は、試料50mLに濃硝酸を0.5mL添加し、加熱・濃縮した後、50mLに定容し、ICP-MSにより測定した。

(4) 酸化還元電位の測定

アズワン株式会社製のペン型ORP計 ORP70を用いて測定した。なお、時間経過により酸化還元電位(以下、「ORP」という。)が変化するおそれがあるため、現地地下水採取直後に測定を行った。

3 結果と考察

3・1 Fe(III)共存下でのひ素添加回収試験における回収率

標準試料を用いたAs(III)及びAs(V)並びにFe(III)の回収状況を表1に示す。なお、回収率に関しては分画回収率(各操作段階での回収率)及び累計回収率(各操作段階までの回収率の合計)で示している。

表1 各回収液におけるひ素及び鉄の回収率

As(III) 0.01mg/L						As(V) 0.01mg/L					
Fe(III) 1mg/L		As回収率		Fe回収率		Fe(III) 1mg/L		As回収率		Fe回収率	
分画	累計	分画	累計	分画	累計	分画	累計	分画	累計	分画	累計
回収液1	69	69	53	53	8.4	8.4	8.6	8.6	8.4	8.4	8.6
回収液2	25	94	28	81	69	78	67	75	69	78	67
回収液3	7.0	101	15	96	18	96	20	95	18	96	20
回収液4	1.9	103	12	108	4.2	100	7.5	102	4.2	100	7.5

As(III) 5mg/L						As(V) 5mg/L					
Fe(III) 5mg/L		As回収率		Fe回収率		Fe(III) 5mg/L		As回収率		Fe回収率	
分画	累計	分画	累計	分画	累計	分画	累計	分画	累計	分画	累計
回収液1	11	11	11	11	1.9	1.9	1.0	1.0	1.9	1.9	1.0
回収液2	62	73	60	71	93	95	91	92	93	95	91
回収液3	19	92	20	91	8.5	103	8.2	100	8.5	103	8.2
回収液4	5.5	98	16	107	0.9	104	1.5	102	0.9	104	1.5

As(III) 10mg/L						As(V) 10mg/L					
Fe(III) 10mg/L		As回収率		Fe回収率		Fe(III) 10mg/L		As回収率		Fe回収率	
分画	累計	分画	累計	分画	累計	分画	累計	分画	累計	分画	累計
回収液1	6.7	6.7	4.3	4.3	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
回収液2	86	93	83	87	78	79	85	85	78	79	85
回収液3	7.3	100	7.7	95	17	96	14	99	17	96	14
回収液4	1.4	102	2.0	97	1.6	98	1.1	100	1.6	98	1.1

<参考>

As(III) なし						As(V) なし					
Fe(III) なし		As回収率		Fe回収率		Fe(III) なし		As回収率		Fe回収率	
分画	累計	分画	累計	分画	累計	分画	累計	分画	累計	分画	累計
回収液1	98	98	-	-	3.0	3.0	-	-	3.0	3.0	-
回収液2	2.0	100	-	-	95	98	-	-	95	98	-

As(III)に関して、Fe(III)非存在下においては回収液1にほぼ全量回収されていたのに対し、Fe(III)を添加すると回収率が低下した。回収液1における回収率は、Fe(III)添加量が1mg/Lでは69%、5mg/Lでは11%、10mg/Lでは6.7%となり、5mg/L以上では回収率が大幅に低下することが分かった。

As(V)に関して、Fe(III)非存在下においては回収液2にほぼ全量回収されていたのに対し、Fe(III)を添加するとこちらも回収率が低下した。Fe(III)添加量が10mg/Lでは回収率が79%となり2割ほどの低下となった。

なお、すべての試料に関して、従来法より高濃度の

0.5N-硝酸溶液を用いたことで、回収液3及び4にひ素がほぼ全量回収された。

また、本固相抽出操作の状態の変化として、ピーカー内に生成した水酸化鉄(III)の沈殿がピーカーに残らないよう十分に洗い出しを行ったところ、一部試料(As(III)-Fe(III)濃度1mg/Lの組み合わせ)を除いて固相カートリッジ内に水酸化鉄(III)の褐色沈殿が残り、通過した溶液は透明になった。その後、硝酸溶液を通液することで、カートリッジ内の褐色沈殿は溶出し、溶液は無色から褐色になった。

このことより、ひ素が水酸化鉄(III)と共沈してカートリッジ内に水酸化鉄(III)と共に残留したと考え、As(III)及びAs(V)とFe(III)の累計回収率の相関関係を調べた(図3)。

この結果、全ての条件において、As(III)及びAs(V)とFe(III)の累計回収率に非常に強い相関があることが判明した。つまり、水酸化鉄(III)はAs(III)及びAs(V)と共沈してカートリッジ内に残留する。そしてこれらは硝酸により同時に溶出する。その溶出率にも相関があり、固相中で一般的な鉄とひ素の共沈を生じていることが分かった。

3・2 ひ素汚染井戸における価数別ひ素濃度と鉄濃度の関係

ひ素汚染井戸(34井)における価数別ひ素濃度及び鉄濃度並びにORPの結果を表2に示す。

As(III)の割合が70%以上の地点をAs(III)優勢地点、As(V)の割合が70%以上の地点をAs(V)優勢地点とし、それぞれの位置を地図上にプロットしたものを図4に示す。図4から、概ね県南部はAs(III)が優勢、県北部はAs(V)が優勢であり、汚染井戸のAsの価数には明確な地域差があることが判明した。

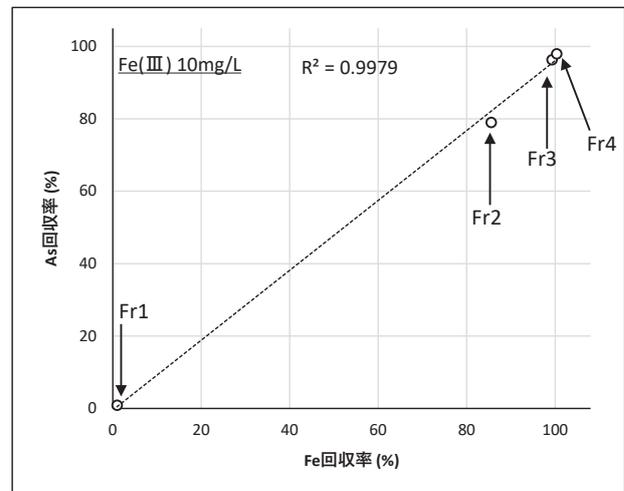
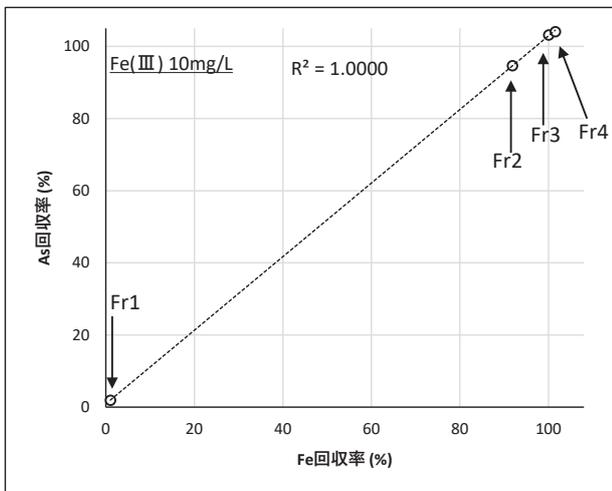
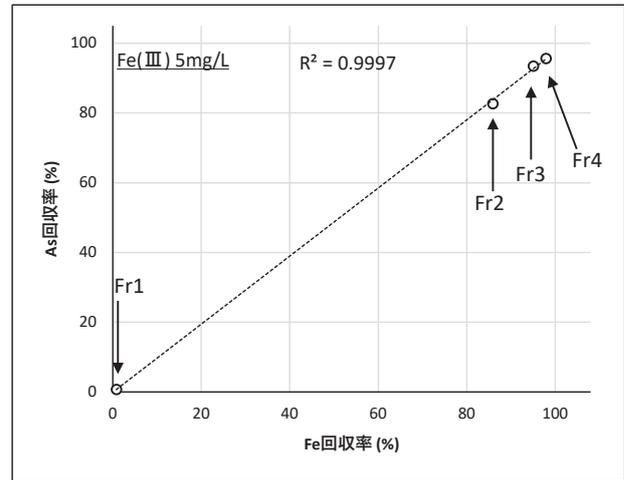
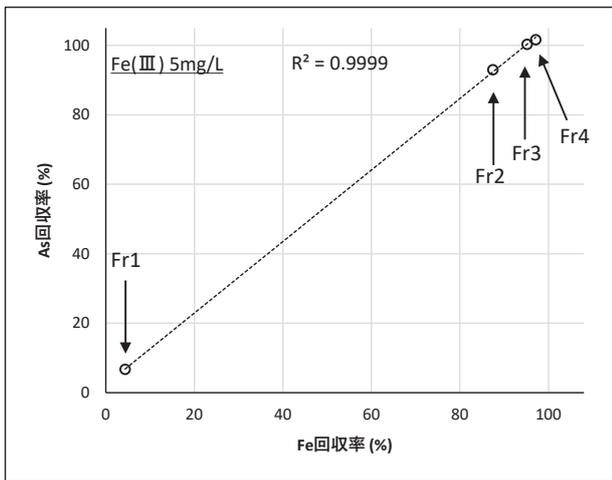
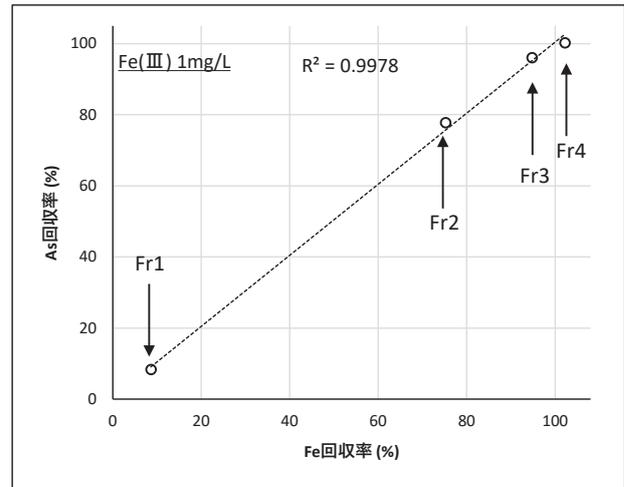
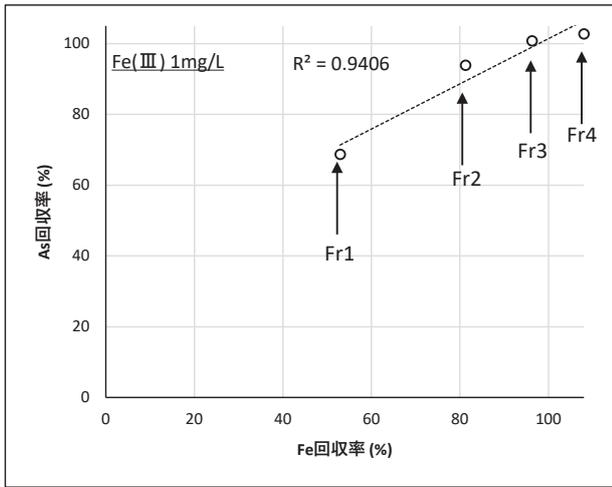
次に各井戸のFe(total)濃度とORPについて、一部地点を除き、As(III)優勢地点においてはFe(total)濃度が高く、ORPがマイナス(還元状態)の傾向がある一方、As(V)優勢地点においては、Fe(total)濃度は低濃度あるいは検出されず、ORPがプラス(酸化状態)の傾向があることが判明した(表2)。

以上より、一部を除きAs(III)優勢地点では地下水が還元状態となっており、ひ素と同時に鉄が溶出している可能性が考えられた。また、As(V)優勢地点では地下水が酸化状態となっており、鉄の溶出は起こっていないことが示唆された。

自然由来の地下水ひ素汚染のメカニズムについては、これまでに様々な研究がなされており、例えば、水酸化鉄鉱物に吸着したひ素が、地下水水質の変化によって溶出するメカニズム(「水酸化鉄還元分解型」、「水酸化鉄脱着型」など)が知られている⁵⁾。

As(Ⅲ)

As(Ⅴ)



※Fr (Fraction) : 操作時点番号を表す (回収液1~4)

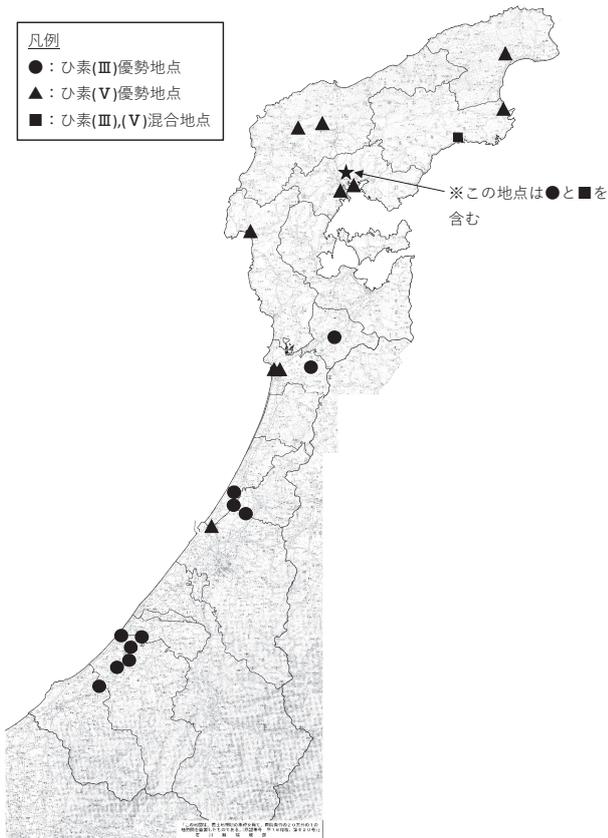
図3 ひ素及び鉄回収率の相関図

表 2 ひ素汚染井戸 (34井) のひ素濃度及び鉄濃度

2021年12月調査及び2022年12月調査 (2022年調査の地点名：中能登1, 珠洲1, 穴水5)																	As及びFe:mg/L,As(Ⅲ)%,As(V)%:%,ORP:mV			
地点名 ^{*1}	小松1	小松2	小松3	小松4	加賀1	能美1	能美2	能美3	能美4	津幡1	内灘1	内灘2	内灘3	羽咋1	羽咋2	羽咋3	羽咋4			
As(Ⅲ)	0.029	0.032	0.012	0.006	0.010	0.008	0.027	0.013	0.022	0.068	0.020	0.014	<0.001	<0.001	0.005	<0.001	0.002			
As(V)	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.004	0.005	0.002	0.003	0.026	0.013	0.009	0.47	0.022			
As(total) ^{**2}	0.030	0.034	0.014	0.011	0.012	0.009	0.028	0.013	0.026	0.072	0.024	0.016	0.025	0.013	0.014	0.46	0.025			
As(Ⅲ)% ^{**3}	95	95	87	92	84	86	93	95	86	93	93	84	0	0	35	0	7.6			
As(V)% ^{**3}	4.9	5.3	13	8.1	16	14	6.6	5.1	14	7.2	7.0	16	100	100	65	100	92			
Fe(Ⅱ)	1.8	3.3	7.8	8.7	<0.03	21	21	19	0.18	1.3	4.1	0.28	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03			
Fe(Ⅲ)	2.9	2.2	5.2	7.3	1.0	7.0	5.0	1.0	0.09	2.7	2.2	0.57	0.03	<0.03	<0.03	0.03	0.36			
Fe(total)	4.7	5.5	13	16	1.0	28	26	20	0.27	4.0	6.3	0.85	0.03	<0.03	<0.03	0.03	0.36			
ORP	-72	-115	-64	-26	138	-64	-53	-59	66	-25	-1	-12	27	200	121	260	205			

地点名 ^{*1}	羽咋5	羽咋6	羽咋7	羽咋8	羽咋9	志賀1	中能登1	輪島1	輪島2	珠洲1	穴水1	穴水2	穴水3	穴水4	穴水5	能登1	能登2
As(Ⅲ)	0.002	<0.001	0.002	<0.001	0.026	<0.001	0.012	<0.001	<0.001	<0.001	0.009	0.008	0.016	<0.001	<0.001	<0.001	0.006
As(V)	0.010	0.013	0.011	0.011	0.003	0.014	<0.001	0.007	0.010	0.010	0.005	0.011	0.001	0.011	0.016	0.008	0.008
As(total) ^{**2}	0.012	0.013	0.014	0.011	0.029	0.014	0.012	0.007	0.010	0.010	0.014	0.022	0.018	0.012	0.017	0.008	0.014
As(Ⅲ)% ^{**3}	14	0	17	0	90	0	100	0	0	0	64	41	93	0	0	0	42
As(V)% ^{**3}	86	100	83	100	10	100	0	100	100	100	36	59	7.0	100	100	100	58
Fe(Ⅱ)	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	5.3	<0.03	15	<0.03	<0.03	<0.03	0.62	0.19	4.7	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Fe(Ⅲ)	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	1.4	<0.03	0.12	<0.03	0.27	0.67	1.7	<0.03	0.14	0.03	0.04
Fe(total)	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	5.3	<0.03	16	<0.03	0.12	<0.03	0.89	0.86	6.4	<0.03	0.14	0.03	0.04
ORP	205	206	207	458	-43	400	-92	257	198	194	169	133	-53	34	153	185	159

※1 As(Ⅲ)%が70以上の地点は太字, As(V)%が70以上の地点は斜字としている。
 ※2 一部回収されないひ素があるため, As(Ⅲ) + As(V) = As(total)とならない地点がある。
 ※3 $As(Ⅲ)\% = 100 \times As(Ⅲ) / (As(Ⅲ) + As(V))$, $As(V)\% = 100 \times As(V) / (As(Ⅲ) + As(V))$



※プロットは2km四方に1つとしたため, 1プロット中に複数の調査地点が存在する場合があります, プロット数と調査地点数は異なる

図 4 対象ひ素汚染井戸個数別位置図

「水酸化鉄還元分解型」は, 還元状態の深層地下水において水酸化鉄鉱物が還元分解し, この際に吸着していたひ素が脱離するというタイプである。

一方, 「水酸化鉄脱着型」は, 地下水質が中性から弱アルカリ性に変化した場合, プラスに帯電している水酸化鉄鉱物の表面電荷が弱くなり, 電気化学的に吸着していたひ素が脱離し地下水に溶出するというタイプである。

本調査結果は, ひ素汚染機構における「水酸化鉄還元分解型」において, ひ素の溶出が水酸化鉄鉱物の還元分解により起こることや, 「水酸化鉄脱着型」において, 電気化学的にひ素のみが溶出することに矛盾を生じない。

以上から, 石川県内におけるAs(Ⅲ)優勢地点では「水酸化鉄還元分解型」の, As(V)優勢地点で「水酸化鉄脱着型」のひ素溶出が起きている可能性が考えられる。

なお, 3.1の結果を考慮すれば, Fe(Ⅲ)が5mg/L以上の地点(本調査においては, 全ての地点が還元状態)について従来法を用いると, ひ素の回収率低下が見られると考えられたが, 実際は一部の地点を除いて回収率の低下は見られなかった。

この理由については以下のとおり考察した。

地下水が還元状態(ORPがマイナス)の検体(例えば小松1など)は, 採水直後は沈殿が確認できないことから, Fe(Ⅲ)は溶存状態であると考えられる。これは, 汲み上げ前は地下水が貧酸素状態であるため, 水酸化鉄(Ⅲ)の沈殿が生成しにくいことが要因と思われる。この検体を放置すると溶液中に酸素が溶け込み, 水酸化鉄(Ⅲ)の沈殿が生じる。

よって採水後直ちに固相抽出操作を行えば, 水酸化鉄(Ⅲ)による妨害を受けないが, 操作を行うまでに時間を要すると, 生成した水酸化鉄(Ⅲ)がひ素を吸着し回収率

が低下すると考えられる。

実際に、回収率の低下が見られなかった一部の検体（小松1，能美2）を常温で保管し5か月後に観察したところ、多量の水酸化鉄(Ⅲ)の沈殿が確認された。これらについて従来法を用いてひ素濃度を測定したところ、回収率の低下が見られた（表3）。

表3 時間経過によるひ素回収率の変化

※濃度：mg/L，回収率：%

		2022.5実施(5か月後)		2021.12実施(採水直後)	
	濃度	累計回収率	濃度	累計回収率	
小松1					
回収液1	<0.001	0.4	0.029	99	
回収液2	0.015	52	0.002	104	
能美2					
回収液1	<0.001	0.3	0.026	93	
回収液2	0.003	12	0.002	100	

今後は、ORP，pH，溶存酸素，主要陽イオン・陰イオン等，様々な水質データについて解析を行い，地下水ひ素汚染機構についてより詳細に考察を行う予定としている。

4 まとめ

(1) Fe(Ⅲ)共存下でのひ素添加回収試験の結果より，水酸化鉄(Ⅲ)存在下で従来法を実施するとAsの回収率が低下することが判明した。

また，一般的に水酸化鉄(Ⅲ)存在下ではAs(Ⅲ)及びAs(V)と共沈を生じるため，固相中においてAsとFeが同じ挙動を示しているということが判明した。

(2) 県内の地下水ひ素汚染に関して，As(Ⅲ)優勢地点においては「水酸化鉄還元分解型」のひ素溶出が，As(V)優勢地点においては「水酸化鉄脱着型」のひ素溶出が起きている可能性があることが推察された。

文 献

- 1) 石川県：令和3年度公共用水域及び地下水の水質測定結果報告書，97-120，石川県生活環境部環境政策課（2022）
- 2) 野口邦雅，吉田秀一，石本聖，牧野雅英：固相抽出法による地下水中無機ひ素化合物の価数別分離測定，石川県保健環境センター研究報告書，59，22-26（2022）
- 3) 産業環境管理協会：五訂 公害防止の技術と法規（水質編），258-260（1995）
- 4) 日本水道協会：上水試験方法 2020年版 II．一般理化学・無機物編，476-477（2021）
- 5) 島田允堯：自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質：ヒ素，応用地質技術年報，No.29，31-58（2009）

〔短 報〕

降下物、大気浮遊じん中のベリリウム-7及び鉛-210の変動と挙動 (第 5 報)

— 大気浮遊じん中濃度と時間降水量 —

石川県危機管理監室原子力安全対策室 内田 賢 吾
石川県保健環境センター 環境科学部 鳥屋子やまと
石川県危機管理監室消防保安課 井上 和 幸

〔和文要旨〕

当センターの屋上で採取した大気浮遊じん中のベリリウム-7及び鉛-210濃度と時間降水量との関係を検討した。その結果、時間降水量が増加すると大気浮遊じん中濃度が低下し、ウォッシュアウトの傾向が見られた。降水による大気浮遊じんの洗浄が明瞭な月と不明瞭な月があり、季節毎の気象に影響を与える気団の起源が関係していると考えられた。降水の有無による鉛-210/ベリリウム-7の比較から、ベリリウム-7と鉛-210の洗浄に違いが見られ、大気浮遊じん中で異なった状態で存在する可能性が考えられた。

キーワード：大気浮遊じん、降水量、ベリリウム-7、鉛-210、ウォッシュアウト

1 はじめに

本県では、「志賀原子力発電所周辺の安全確保及び環境保全に関する協定書」に基づき、1990年7月から志賀原子力発電所周辺の環境放射線監視において、降水等により地表面にもたらされる雨水・塵等を「降下物」として、また、大気中に含まれる塵を「大気浮遊じん」として放射能の測定を行っている¹⁾²⁾。

加えて、2018年度から原子力発電所事故時の人工放射性核種の大気沈着プロセス解明の参考とするため、大気浮遊じん及び降下物に含まれる自然放射性核種のベリリウム-7及び鉛-210に着目し、その変動と挙動について解析・調査を行っている。

第1報³⁾では、降下物及び大気浮遊じんの測定結果より、ベリリウム-7及び鉛-210の降下量は12月～2月に多く、大気浮遊じん中のベリリウム-7及び鉛-210の濃

度は2月～3月、10月～11月に高いこと、この原因は日本列島に影響を与えている気団や季節風の影響によると考えられることを報告した。

第2報⁴⁾では、数時間の降下物及び大気浮遊じんの調査結果から、降水、前線の通過、空気塊の動き等の気象状況の変化が降下物中及び大気浮遊じん中のベリリウム-7及び鉛-210の濃度に与える影響について考察した。

第3報⁵⁾では、3～4日間毎に採取した降下物及び大気浮遊じんの調査結果のうち、降水が観測されなかった期間の沈着量をもとに、降下物中の乾性沈着量及び湿性沈着量の割合を検討した。

第4報⁶⁾では降水量と降下量の関係について、降水量の増加に伴って降下量も増加するなど3グループに分けられ、増加の度合いや傾向が季節によって異なることを報告した。

本報では、降水と大気浮遊じんの関係について第3報

Variation and Behavior of Beryllium-7 and Lead-210 in Fallout and Airborne Dust (5th. Report) –Radioactivity in Airborne Dust and Hourly Precipitation–. by UCHIDA Kengo (Atomic Power Safety Policy Division, Office of Superintendent for Crisis Management, Ishikawa Prefecture), TOYANAGO Yamato (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science) and INOUE Kazuyuki (Fire Fighting and Public Safety Division, Office of Superintendent for Crisis Management, Ishikawa Prefecture)

Key words : Airborne Dust, Precipitation, Beryllium-7, Lead-210, Washout

及び第4報で示した降水による大気浮遊じん中のベリリウム-7及び鉛-210の洗浄（雲底下洗浄（ウオッシュアウト）⁶⁾）について検討を行ったので報告する。

2 調査方法

2.1 調査対象

(1) 大気浮遊じん

大気浮遊じんは、当センター（金沢市太陽が丘）B棟屋上においてハイボリウムエアサンプラー（紀本電子工業(株)製120SL）を用い、流速1,200L/minで、ろ紙（Advantec製GB-100）上に採取した。

(2) 降水量

降水量は、当センター屋上に設置されている気象観測装置（光進電気工業製）の観測データを用いた。試料を採取した期間中の降水量の積算値を採取した時間で除し、1時間あたりの降水量（mm/h）（以下、「時間降水量」という。）として算出した。

2.2 調査期間

2020年4月3日から2023年3月31日までの3年間で、週2回、3～4日間毎（主に、月曜から金曜と、金曜から月曜まで（以下、「試料採取期間」という。)) 採取を行った。

2.3 測定方法

(1) 試料の調製

大気浮遊じんを採取したろ紙は6.5cm×5.5cmに折り畳み、アクリル製測定容器に詰め、測定試料とした。

(2) 放射能分析（ガンマ線核種分析）

ガンマ線核種分析の方法は、放射能測定法シリーズ⁷⁾に準じた方法とし、ゲルマニウム半導体検出器（SEIKO EG&G製GEM-C7080-LB-C-HJ-S、相対効率45%程度、分解能2keV未満、鉛-210などの低エネルギーガンマ線測定可能）を用い、測定時間は80,000秒とした。測定結果については、採取開始から採取終了までの中間日時で半減期の補正を行った。

3 結果と考察

3.1 大気浮遊じん中ベリリウム-7及び鉛-210濃度と時間降水量

(1) 大気浮遊じん中ベリリウム-7及び鉛-210濃度と時間降水量の推移

月毎の大気浮遊じん中ベリリウム-7及び鉛-210濃度の平均値と時間降水量を表1に示す。あわせて、2013年度～2019年度まで7年間の大気浮遊じん中のベリリウム-7及び鉛-210濃度の平均値³⁾及びこの平均値に対する今回の調査結果の放射能比を示す。月毎の比がほぼ1前後で推移しており、今回調査を行った3年間は2013年度～2019年度までの7年間と同様の変動であったと考えられる。

大気浮遊じん中ベリリウム-7及び鉛-210濃度と時間降水量の推移（2020年4月～2023年3月）を図1に示す。ベリリウム-7、鉛-210とも、7月～8月に濃度が低い傾向であった。この傾向は、第1報の結果と同様であり、日本列島に影響を与えている低緯度の海洋性気団（小笠原気団、赤道気団）が支配的となるためと考えられる。また、第1報で観測された3月～5月、10月～11月に高緯度の大陸性気団（シベリア気団）の影響により高く

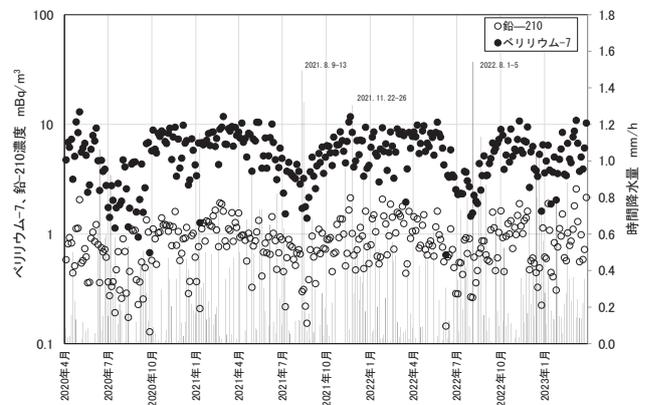


図1 ベリリウム-7及び鉛-210濃度と時間降水量

表1 ベリリウム-7、鉛-210濃度と時間降水量

試料採取期間数	ベリリウム-7							鉛-210					時間降水量				
	平均値 A	標準偏差	最高値	最低値	2013-2019 B 平均値	比A/B	平均値 C	標準偏差	最高値	最低値	2013-2019 D 平均値	比C/D	平均値	標準偏差	最大値	最小値	
	mBq/m ³		mBq/m ³		mm/h	mm/h	mm/h	mm/h									
4月	26	6.26	1.68	9.43	2.71	6.03	1.04	0.89	0.30	1.50	0.33	0.93	0.96	0.212	0.265	0.97	0.00
5月	27	5.97	2.15	11.0	2.04	5.86	1.02	0.86	0.37	2.06	0.36	0.88	0.98	0.128	0.220	0.74	0.00
6月	25	3.86	1.99	8.62	0.50	4.12	0.94	0.72	0.29	1.44	0.14	0.88	0.81	0.249	0.301	1.06	0.00
7月	27	2.21	0.80	3.84	0.94	2.36	0.94	0.55	0.24	0.93	0.19	0.59	0.92	0.290	0.298	0.92	0.00
8月	27	2.31	1.03	4.29	0.71	2.60	0.89	0.57	0.29	1.10	0.15	0.73	0.78	0.369	0.497	1.54	0.00
9月	25	4.01	1.69	7.38	0.55	4.23	0.95	0.78	0.39	1.63	0.13	0.79	0.98	0.197	0.199	0.69	0.00
10月	26	5.68	1.32	7.75	3.43	5.36	1.06	0.98	0.27	1.41	0.45	0.94	1.04	0.090	0.130	0.52	0.00
11月	27	5.71	1.99	9.59	2.18	5.35	1.07	1.10	0.45	2.14	0.47	0.94	1.17	0.292	0.322	1.31	0.00
12月	26	4.68	1.77	8.92	1.39	4.62	1.01	0.74	0.33	1.62	0.22	0.77	0.95	0.467	0.307	1.06	0.00
1月	26	4.45	1.72	7.23	1.06	4.66	0.96	0.97	0.48	2.08	0.21	0.93	1.05	0.307	0.283	1.15	0.01
2月	24	5.50	1.94	10.2	2.49	5.24	1.05	1.20	0.43	1.92	0.57	1.05	1.14	0.278	0.258	0.88	0.00
3月	25	6.04	1.80	8.31	1.51	5.86	1.03	1.20	0.53	2.57	0.44	1.22	0.98	0.143	0.153	0.47	0.00

なる傾向についても同様であった。

時間降水量との関係では、時間降水量が最も大きかったのは2021年と2022年の8月で約1.5mm/hが観測されている。夏季は海洋性気団の影響により大気浮遊じん中濃度が低く、降水によるウォッシュアウトの影響でさらに濃度が低くなると思われたが、最低値とはならなかった。最低値となったのは両核種とも2020年9月や2022年6月で、その際の時間降水量は0.3~0.5mm/hと平均的な値であった。図1からは降水による大気浮遊じん中の両核種のウォッシュアウトの傾向は明瞭に見ることができなかった。

2021年1月や2023年1月には降雪の影響と考えられる濃度の低下が観測された。両期間ともベリリウム-7と鉛-210の濃度低下の状況は異なっており、鉛-210の方が長期間、濃度の低下が継続する傾向となった。これは積雪により鉛-210の供給源である地面からのラドン-222の放出が遮られたことが原因と考えられた。

(2) 散布図による比較

大気浮遊じん中ベリリウム-7及び鉛-210濃度と時間降水量との関係を年度毎の月平均値の散布図として図2に示す。図では、第1報で大気浮遊じん中濃度と月間降

水量の関係から検討した2グループに分け、線形近似により求めた近似式も示した。

第1報及び西尾ら⁸⁾と同様、7月~8月を除き時間降水量の増加に伴い大気浮遊じん中濃度が低下するウォッシュアウトの傾向が見られる結果となった。

9月~6月のデータのうち、近似式から外れたデータに年月を示したが、6月、9月の一部は7月~8月のグループに近い値を示すものが見られた。この原因として、年による気団の入れ代わり時期のずれによる可能性が考えられた。また、2023年1月が7月~8月のグループに近い結果となったが、原因は分からなかった。

試料ごとの大気浮遊じん中ベリリウム-7及び鉛-210濃度と時間降水量の関係を散布図として図3に示す。試料は3~4日間毎の採取による調査であるため、結果にばらつきはあるが、ベリリウム-7及び鉛-210とも、時間降水量が大きくなると濃度が低下し、ウォッシュアウトの傾向が認められた。ばらつきは時間降水量が小さい時ほど大きく、例えば、降水がない(0mm/h)時では、ベリリウム-7、鉛-210とも最低値と最高値の濃度幅は10倍程度となった。

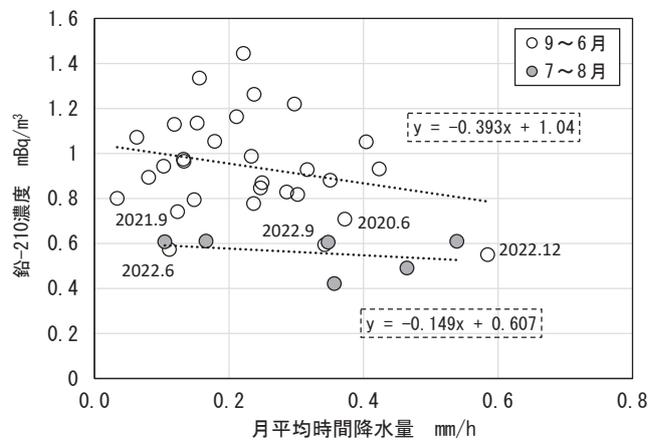
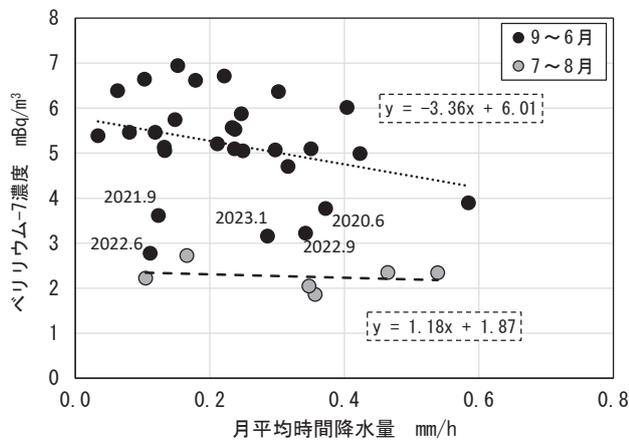


図2 ベリリウム-7及び鉛-210濃度と月平均時間降水量
※ 9~6月、7~8月の2グループ³⁾で比較。

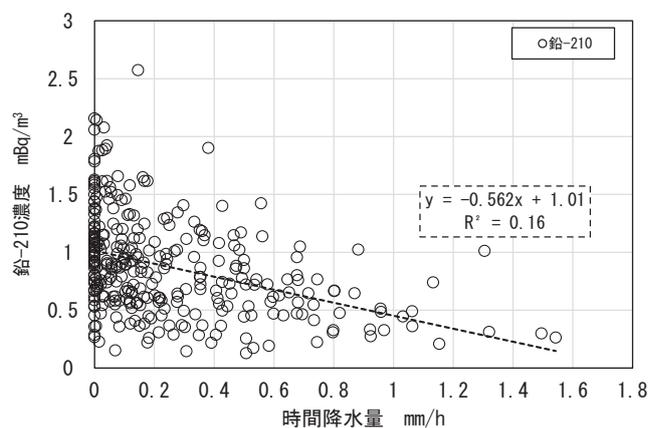
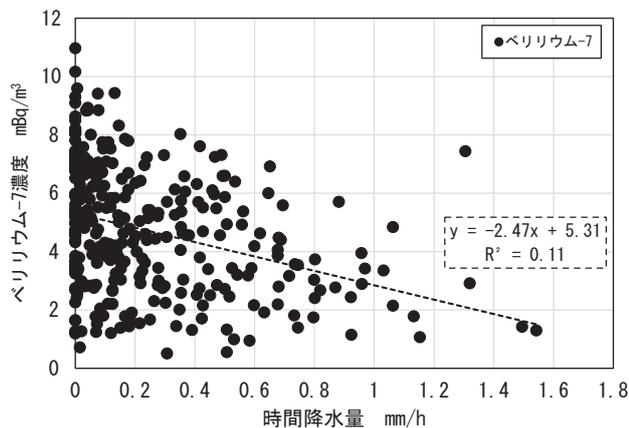


図3 ベリリウム-7及び鉛-210濃度と時間降水量の関係

3・2 降水による大気浮遊じんの洗浄

(1) 月毎の大気浮遊じん中ベリリウム-7及び鉛-210濃度と時間降水量の関係

3・1(2)の3～4日間毎の短期間の調査では、時間降水量の増加と大気浮遊じん中濃度の低下との明確な関係が見出せなかった。そこで、大気浮遊じん中ベリリウム-7及び鉛-210濃度は同様の季節変動がある³⁾ことから、月毎のベリリウム-7及び鉛-210濃度と時間降水量の関係について検討を行った。

ウォッシュアウトにより時間降水量が大きくなると洗浄効果によって大気浮遊じん中濃度が低下すると予想されることから、2020年4月から2023年3月のベリリウム-7及び鉛-210濃度の調査結果と時間降水量の関係について月別に散布図を作成し、近似式を求めた。近似式の傾きの絶対値が降水量1mm/hの洗浄量(以下、「洗浄率」とする。)、切片が時間降水量0mm/hの時の濃度(洗浄前の大気浮遊じん中濃度)と考えられる。求めた傾き、切片及び相関係数を表2に示す。

月毎に分けて検討を行ったが、ばらつきは大きかった。ばらつきが小さい、すなわち相関係数が最も大きかったのは鉛-210の4月分で相関係数が0.698であった。ばらつきが大きく、すなわち相関係数が最も小さかったのはベリリウム-7の8月分で相関係数が0.076であった。例示として両者の散布図を図4に示す。

図4に見られるように相関係数が最も大きい鉛-210の4月分については、時間降水量の増加に伴い大気浮遊じん中濃度が低下する傾向が見られた。相関係数が最も小さいベリリウム-7の8月分については、濃度と時間降水量にまったく関係がなく、降水の影響をほとんど受けないような結果であった。

洗浄率及び相関係数の関係を図5に示す。ベリリウム-7と鉛-210で若干違いはあるが傾向は同様であり、洗浄率は1月～5月、9月～10月に大きく、7月～8月は小さかった。相関係数は1月～4月、9月に大きく、8月に小さかった。

表2 月毎のベリリウム-7及び鉛-210濃度と時間降水量の関係から得た近似式パラメータ(2020.4～2023.3)

	ベリリウム-7(月別)					鉛-210(月別)					鉛-210/ベリリウム-7		
	傾き	切片E	決定係数	相関係数	平均値G mBq/m ³	傾き	切片F	決定係数	相関係数	平均値H mBq/m ³	降水無観測時 (切片から算出) F/E	降水観測時 H/G	洗浄率 (F-H)/(E-G)
4月	-3.92	7.09	0.384	0.619	5.86	-0.78	1.06	0.487	0.698	0.78	0.15	0.13	0.22
5月	-3.38	6.32	0.087	0.294	5.31	-0.65	0.93	0.105	0.325	0.75	0.15	0.14	0.19
6月	-1.66	4.28	0.063	0.251	3.48	-0.38	0.81	0.149	0.386	0.66	0.19	0.19	0.19
7月	-0.83	2.45	0.095	0.308	2.07	-0.26	0.62	0.103	0.322	0.53	0.25	0.25	0.25
8月	-0.16	2.36	0.006	0.076	2.27	-0.16	0.63	0.070	0.264	0.51	0.27	0.22	1.19
9月	-3.23	4.65	0.144	0.379	3.75	-1.21	1.01	0.377	0.614	0.66	0.22	0.18	0.39
10月	-2.40	5.90	0.056	0.236	5.89	-0.65	1.04	0.099	0.315	0.98	0.18	0.17	8.09
11月	-1.73	6.21	0.078	0.280	5.71	-0.74	1.32	0.285	0.534	1.10	0.21	0.19	0.43
12月	-2.23	5.57	0.150	0.387	4.68	-0.42	0.90	0.154	0.393	0.74	0.16	0.16	0.19
1月	-2.80	5.30	0.208	0.456	4.45	-0.77	1.21	0.209	0.457	0.97	0.23	0.22	0.28
2月	-3.55	6.49	0.224	0.474	5.33	-0.94	1.46	0.319	0.565	1.19	0.22	0.22	0.23
3月	-4.28	6.65	0.133	0.364	5.71	-1.60	1.43	0.218	0.467	1.08	0.21	0.19	0.37
平均	-2.51	5.27	0.14	0.344	4.54	-0.71	1.03	0.21	0.44	0.83	0.20	0.19	1.00
最大	-0.16	7.09	0.38	0.619	5.89	-0.16	1.46	0.49	0.70	1.19	0.27	0.25	8.09
最小	-4.28	2.36	0.01	0.076	2.07	-1.60	0.62	0.07	0.26	0.51	0.15	0.13	0.19

切片：降水量0mm/hの大気中濃度 傾きの絶対値：降水量1mm/hの洗浄量
G,H：降水観測時の平均値

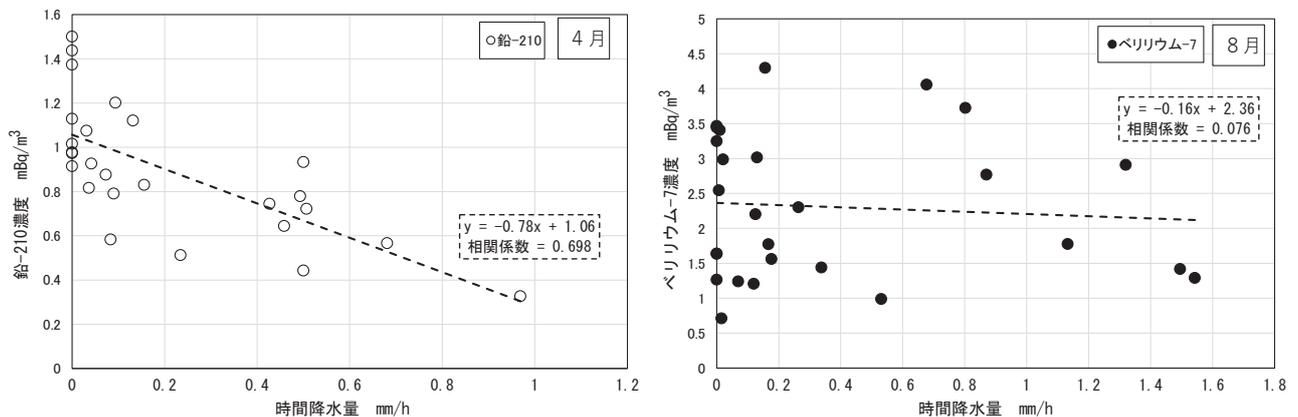


図4 ベリリウム-7及び鉛-210濃度と時間降水量(例：相関係数が最大と最小の月)

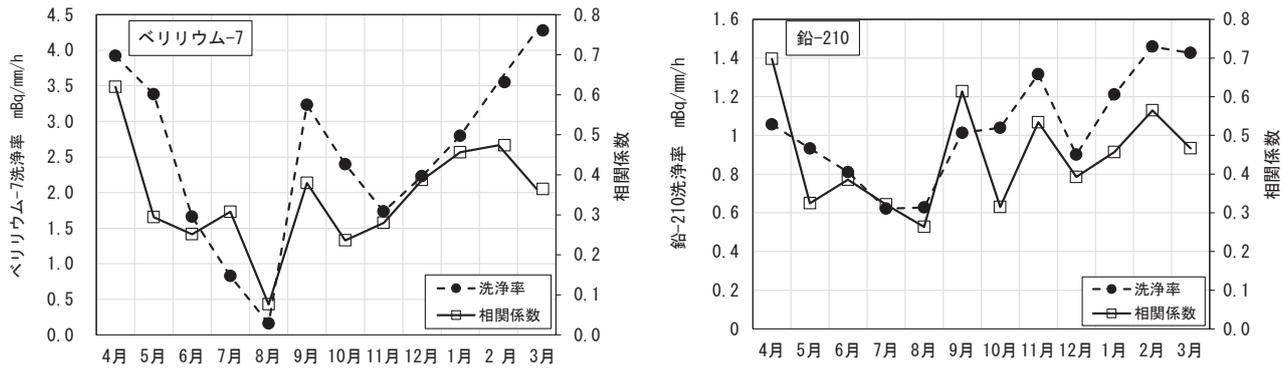


図 5 降水による洗浄率と近似式から求めた相関係数

(2) 洗浄率の違い

降水による大気浮遊じんの洗浄は、降水の粒径やダストの粒径・量などが関係すると言われている⁹⁾。

(1) に示した洗浄率が大きくかつ相関係数が大きい月(1月～4月)は降水による大気浮遊じんの洗浄が明瞭であることを意味している。この時期は第1報のとおり大陸性気団の影響を受け、大陸から黄砂のような土壌粒子やダストなどが継続的に供給される時期であり、大気中に粒子が多く存在することから、降水による洗浄が明瞭になり、降水による洗浄の影響が判別しやすくなったものと考えられた。

一方、相関係数が小さくかつ洗浄率が小さい月(8月)は洗浄にばらつきが見られていること、すなわち降水の粒径やダストの粒径・量などにばらつきがある可能性が考えられた。当該時期はベリリウム-7及び鉛-210の濃度が低い海洋性気団の影響を受ける時期であり、大陸性気団とは異なりダストの供給も少なく、さらに本県に至るまでの間に洗浄の影響を受け、ばらつきが出た可能性があると考えられた。

3.3 ベリリウム-7及び鉛-210の洗浄の違い

表2の時間降水量0mm/hの時(切片から算出。以下、「降水無観測時」という。)の大気浮遊じん中濃度(切片E, F)と降水観測時の大気浮遊じん中濃度の平均値(G, H)の差は降水による洗浄分を表すものと考えられる。それらの結果から、洗浄分の鉛-210/ベリリウム-7放射能比を求め、降水による洗浄について検討を行った。

その結果、降水無観測時の大気浮遊じん中の鉛-210/ベリリウム-7放射能比(F/E)は0.15～0.27(平均0.20)、降水観測時の大気浮遊じん中放射能比(H/G)は0.13～0.25(平均0.19)、洗浄分の放射能比((F-H)/(E-G))は0.19～8.09(平均1.00)となり、洗浄分の放射能比 \geq 降水無観測時の放射能比 \geq 降水観測時の放射能比となった。

大気浮遊じん中でベリリウム-7と鉛-210の存在状態が同じ場合、3者の放射能比は同じになると考えられるが、実際には6月、7月を除き洗浄分の放射能比が最も

大きくなった。このことから、降水によりベリリウム-7よりも鉛-210の方が洗浄の影響を受けていることが示唆された。第3報でも両核種の乾性沈着速度を求めているが、ベリリウム-7よりも鉛-210の方が乾性沈着速度が大きく、両核種で差がある結果となった。

鉛-210は地面から放出されるラドン-222が壊変した自然放射性核種であり、ベリリウム-7は成層圏下部や対流圏上部で生成される宇宙線生成核種であることから、両核種が付着する大気浮遊じんの粒径が異なる可能性があることなど、起源の違いにより、大気浮遊じん中での存在状態が異なり、洗浄の影響に違いが見られる結果となったと考えられた。

4 まとめ

当センター屋上において、2020年4月～2023年3月、大気浮遊じんを週2回採取し、ベリリウム-7及び鉛-210濃度と時間降水量の関係について検討した。

- (1) 時間降水量増加に伴い、大気浮遊じん中ベリリウム-7及び鉛-210濃度が低下し、ウオッシュアウトの傾向が見られた。
- (2) 月毎の大気浮遊じん中ベリリウム-7及び鉛-210濃度と時間降水量の関係から、近似式を求め、降水による洗浄率及び相関係数を求めた。これらの関係から降水による大気浮遊じんの洗浄が明瞭な月と不明瞭な月があることが分かった。
- (3) 降水による大気浮遊じんの洗浄率に季節変動が見られたことから、季節毎に影響を与える気団の起源が関係していることが考えられた。
- (4) 大気浮遊じん中鉛-210/ベリリウム-7放射能比から、ベリリウム-7と鉛-210で降水による洗浄の影響に違いが見られ、大気浮遊じん中で異なった状態で存在する可能性が考えられた。

原子力発電所事故時の人工放射性核種の大気沈着プロセスの検討を目的に、大気浮遊じん及び降下物に含まれるベリリウム-7及び鉛-210に着目して、その変動と挙

動について解析・調査を開始した。

実際には、第2報で見られたように大気の移動、大気の降水への暴露履歴、試料採取期間中の降水の降り方など、降水の大気浮遊じんへの影響をどう導き出すべきか課題が大きいと考えられた。今回、降水による大気浮遊じんへの影響から、季節毎の気象に影響を与える気団が海洋性・大陸性などの起源の違いによって、降水による洗浄効果が異なることが分かった。また、第1報から本報までの調査を通して、降水に対する降下物と大気浮遊じんの挙動の違いなどは分かったものの、検討・考慮すべき課題も多く、当初目的の達成には至らなかった。

現在も福島第一原子力発電所周辺においては、人工放射性物質の分布・蓄積状況や移行などの調査によって、その挙動等の研究が行われている。今後は、これら研究の進捗を注視し、新たな知見等が見出されれば検討を進めたいと考えている。

文 献

- 1) 石川県, 志賀町, 北陸電力: 志賀原子力発電所周辺環境放射線監視結果報告書(平成2年度~令和2年度)
- 2) 石川県, 志賀町, 北陸電力: 志賀原子力発電所周辺環境放射線監視年度計画(平成2年度~令和2年度)
- 3) 内田賢吾, 宮竹智代, 河野隆史, 小林浩美, 鶴谷亮太, 山口麻美, 吉本高志: 降下物, 大気浮遊じん中のベリリウム-7及び鉛-210の変動と挙動(第1報), 石川県保健環境センター研究報告書, 57, 8-18(2020)
- 4) 内田賢吾, 河野隆史, 宮竹智代, 鶴谷亮太, 吉本高志, 内川慎互, 川畑俊之: 降下物, 大気浮遊じん中のベリリウム-7及び鉛-210の変動と挙動(第2報), 石川県保健環境センター研究報告書, 57, 65-71(2020)
- 5) 井上和幸, 鳥屋子やまと, 岡田真規子, 内田賢吾: 降下物, 大気浮遊じん中のベリリウム-7及び鉛-210の変動と挙動(第3報), 石川県保健環境センター研究報告書, 58, 43-51(2021)
- 6) 内田賢吾, 鳥屋子やまと, 岡田真規子, 井上和幸: 降下物, 大気浮遊じん中のベリリウム-7及び鉛-210の変動と挙動(第4報), 石川県保健環境センター研究報告書, 59, 39-44(2022)
- 7) 原子力規制庁: 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, 放射能測定法シリーズ7(平成2年改訂)
- 8) 西尾宗馬, 草野祐也, 百島則幸: 熊本市におけるBe-7及びPb-210の季節変化と除去過程について, Proceedings of the Fourth Workshop on Environmental Radioactivity, 95-100(2003)
- 9) 藤田慎一, 三浦和彦, 大河内博, 速水洋, 松田和秀, 櫻井達也: 越境大気汚染の物理と化学, 2訂版, 157-162, 成山堂書店(2021)

〔資 料〕

航空機騒音データ解析処理の一部自動化の試み

石川県保健環境センター 企画情報部 深山 敏明・金戸 恵子

〔和文要旨〕

小松基地周辺の航空機騒音対策の基礎資料とするため、国、石川県、小松市等が共同で航空機騒音の測定を実施している。当センターでは、年間で約27万件、220ファイルに及ぶ測定データの解析処理を行っており、Excelでの手動操作による処理の省力化が課題であった。

今般、この解析処理手順を見直し、手動操作での処理の一部をExcelのマクロ機能やWindowsコマンドを用いて自動化し、PCのキーボードやマウスの操作数の削減や、処理時間短縮等の業務効率化が実現できた。一方、自動化に伴い、解析処理のブラックボックス化や、データへのコメント入力の軽微な相違によって、意図していない自動処理が行われるなど新たな課題が発生したため、マニュアルの作成と、自動処理の改良やコメント入力ルールの明確化などの対応を行った。

キーワード：業務効率化、Excelのマクロ機能による自動処理、Windowsコマンドによる自動処理

1 はじめに

小松基地周辺の航空機騒音対策の基礎資料とするため、国、本県、小松市、加賀市及び能美市（以下「各測定主体」という。）が共同して航空機騒音測定を実施している¹⁾。航空機などの騒音が発生すると、その都度騒音計が自動的に測定を行い、発生時間、騒音の大きさ、ベクトルなど一連の情報を騒音データ（以下「データ」という。）として保存する。各測定主体が測定したデータは、当センターに集約され表計算ソフトExcelを用いて解析処理を行っており、Excelでのコピーやオートフィルタなどの手動操作の省力化が課題であった。

今般、この解析処理の手順を見直し、Excelの手動操作により行っていた処理の一部について、Excelのマクロ機能（以下「Excelマクロ」という。）やWindows OS標準のコマンド機能（以下「Windowsコマンド」という。）を用いて自動化し、解析処理の業務効率化を図ったのでその概要を報告する。

2 方 法

2・1 対象としたデータ

本報告では、2022年4月から2023年3月の間に、小松基地周辺計25地点で測定した全てのデータを対象とした。地点毎、月毎のデータ数は表1のとおりである。年間のデータ数は約27万個で、地点毎、月毎に1つのファイルとして処理を行っており、年間のファイル数は220となる。

なお、使用機器や測定方法等の詳細は、「小松基地周辺の騒音対策」に掲載されている「令和4年度航空機騒音調査」¹⁾のとおりである。

2・2 使用機器、OS及びソフトウェア

騒音計で測定され記録された実音の再生やベクトルの確認及びデータのテキストファイル出力には、リオン株式会社製の航空機騒音管理ソフトウェアAS-51を用いた。出力したテキストファイルの解析処理には、事務用PC（NEC製 Versapro, PC-VKL23EZG3, Intel® Core™ i3-7020U CPU @ 2.30GHz, メモリ16GB, SSD 120GB）,

Experimental Partial Automation for Aircraft Noise Data Analysis Processing, by MIYAMA Toshiaki and KANETO keiko (Information Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Operational Efficiency Improvement, Automation with Macro Function of Excel, Automation with Windows Command

表1 航空機騒音測定データ数 (2022年度)

測定主体	地点No.	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	3月	合計	平均
国	1	790	696	810	561	440	915	774	510	355	544	652		
	2	1,066	1,038	1,104	1,894	788	1,234	1,246	924	693	813	827		
	3	242	112	155	101	85	211	215	216	124	195	172		
	4	71	73	78	54	51	139	113	110	138	108	76		
	5	190	250	265	237	190	114	217	242	283	249	225		
県	13	1,759	1,689	2,117	1,521	1,533	5,880	1,931	2,024	10,651	4,847	2,059		
	26		615		474		687		440		809			
	27	882		684		859		820		2,243		856		
	29		707		558		415		337		710			
	30	298		549		477		489		2,445		380		
	31	-		2,149		1,003		1,278		6,790		1,116		
	33		429		798		2,180		597		3,180			
小松市	11	2,007	1,815	1,903	2,244	3,158	2,626	1,977	2,026	2,426	1,490	1,720		
	12	733	653	758	663	666	1,217	927	572	1,584	889	827		
	14	673	503	796	505	452	1,088	484	392	1,136	831	424		
	15	730	621	546	639	558	1,019	701	573	647	1,053	630		
	16	1,184	1,347	1,757	1,225	1,157	1,720	1,665	1,381	1,835	2,588	2,172		
	17	1,848	1,395	2,014	1,367	1,362	2,153	1,743	1,368	6,859	2,831	1,720		
	18	1,538	1,488	1,458	1,071	1,039	1,927	1,340	1,194	4,142	2,587	1,346		
	19	1,878	1,659	1,901	1,396	1,380	1,863	1,469	2,009	4,023	2,367	1,798		
	20	2,332	2,147	2,496	1,927	2,113	2,786	2,447	2,022	4,209	3,085	2,147		
	加賀市	21		452		244		1,087		550		-		
22		866		816		817		1,023		507		303		
能美市	23	1,403		1,436		1,682		965		1,902		1,396		
	24		817		567		1,133		889		730			
月計		18,131	16,337	21,380	15,199	18,256	27,781	19,259	16,374	51,399	27,997	18,894	274,982	24,998

- 1) データ数は、航空機騒音データ及び暗騒音データの数である。
- 2) 2月は、騒音計の点検のため測定を実施していない。
- 3) 「-」は、欠測を示す。
- 4) ■ は、自動化の効果の検証に用いたデータである。

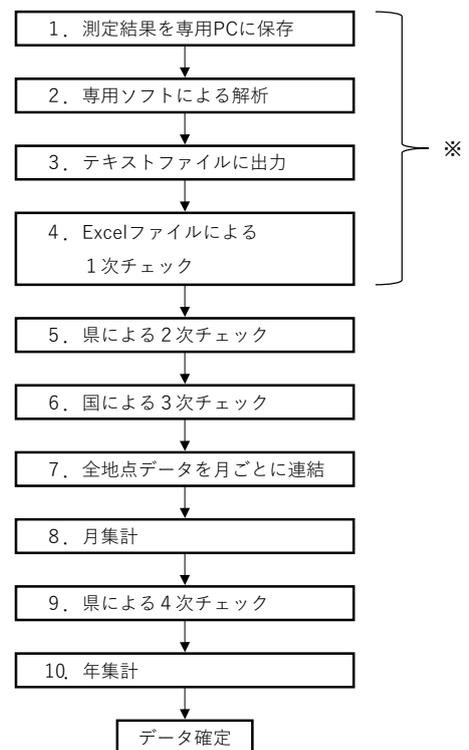
OSはWindows10 Pro (64bit) バージョン22H2, ソフトウェアはMicrosoft Excel 2016を用いた。

2・3 自動化の対象とする工程

図1に解析処理のフローを示す。業務改善を行う際に業務内容を見える化して体系整理した「棚卸表」を作成するという手法²⁾³⁾を参考として、図1の処理フローから表2のとおり棚卸表を作成した。宇宙航空研究開発機構が作成した「ヒューマンファクタ分析ハンドブック」の「7.2.12機械化・自動化」の項によれば⁴⁾、「典型例」, 「作業形態」などのカテゴリにおいて「できれば自動化がよい」にあてはまることを「推奨される自動化の条件」としている(表3)。これを参考として、表2に示した各工程が表3の「できれば自動化がよい」にあてはまるか検討した結果、表2での処理の分類の項目が「データの加工・修正」である工程4(県測定データ処理), 工程5及び7を自動化する工程として選択した。

2・4 自動化するツールの選択

表4に示す自動化するツール⁵⁾の中から「必要なITスキル」がシステム開発のような高度なものでなく、「導入期間」が「短」, 「導入コスト」が「小(標準機能で実



※ 各測定主体で実施

図1 航空機騒音データ解析処理のフロー

表 2 解析処理の棚卸表

工程No.	実施者	処理の分類	処理内容	処理の詳細	ファイル形式
1	各測定主体	専用ソフト使用*	専用ソフトで生データを収集	専用ソフトのオフライン収集機能	バイナリ
2	各測定主体	専用ソフト使用*	専用ソフトによる解析	専用ソフトの航空機騒音自動識別機能及び実音再生・方向ベクトル表示	バイナリ
3	各測定主体	専用ソフト使用*	テキスト形式でファイル出力	専用ソフトのファイル出力機能を用いて1か月毎に出力	テキスト (タブ区切り)
4	各測定主体	データ加工・修正	Excel変換し、データ1次チェック	Excelひな形ファイルを用いて整理	Excelブック
5	県	データ加工・修正	2次チェック	Excelオートフィルタ機能を用いて確認	Excelブック
6	国	-	3次チェック	飛行記録と照合	Excelブック
7	県	データ加工・修正	全地点データを月毎に連結	Excelのコピー、ペースト機能を用いて整理**	Excelブック**
8	県	データ自動集計	月集計	Excelひな形ファイルに月データを貼付けし、セルに保存されている数式により自動集計	Excelブック
9	県	データ自動集計	4次チェック	Excelグラフにより異常データの確認	Excelブック
10	県	データ自動集計	年集計	月集計ファイルから年集計ファイルに数式で引用しセルに保存されている数式により自動集計	Excelブック

* 騒音計付属のパッケージソフト「航空機騒音管理ソフトウェアAS-51」の使用方法に従って処理を行うもの

** 改良法ではWindowsコマンドによる自動化で連結するため、ファイル形式をCSV形式(カンマ区切り)とした

表 3 推奨される自動化の条件⁴⁾

カテゴリ	できれば自動化がよい	計算支援にとどめる
典型例	定型操作	トラブル対応
作業への姿勢	ムラなく不変	挑戦的
作業形態	ルーチンワーク	問題解決的作業
記述可能性	作業内容が記述可能	代表例のみ可能
教育方法	網羅的に教育可能 再生的な教育訓練ができる	基本のみ教育可能 例題的な教育訓練しかできない
求められる判断	照合的判断 違いの検出が大事	診断的な判断 違いの識別が大事
全体的な性格	仕事としての範囲が閉じている	仕事の範囲が開いている

表 4 自動化ツールの比較

ツール	必要なITスキル	導入期間	導入コスト	自動化の難易
Windowsコマンド	Windowsコマンドの基礎知識	短(数日~数週間)	小(Windowsの標準機能で実現可能)	比較的容易
表計算ソフトの マクロ機能	マクロ作成のプログラミング能力	短(数日~数週間)	小(表計算ソフトの標準機能で実現可能)	比較的容易
RPA	シナリオ作成能力	短~中(数週間~数か月)	小~中(ライセンス数量やシナリオ作成を内製するかどうかによって異なる)	やや容易
業務システム	システム開発能力 (設計、プログラミング等)	長(大規模な内容だと1年以上)	大(開発費やデータ等の移行が必要)	極めて困難

「自治体におけるRPA導入ガイドブック(2021,総務省)」を参考に編集

装可能)」の条件を満たすものを選択し、Excelマクロ及びWindowsコマンドを用いることとした。特に表2に示す工程4, 5, 7はいずれもExcel上での操作であることから、自動化するツールとしては基本的にExcelマクロを用いることとした。

2・5 自動化の手順

2・3で自動化することとした工程を表5に示すとおり細分化し一工程毎にマクロを構成するVBAコードを作

成した。処理フローからVBAコードへの書き換えの例として、図2に工程5-5の場合を示す。図2の左に示すフローの操作から、実際の操作をVBAコードで記録するExcelのマクロ記録機能や市販のVBAコード文例集⁶⁾などを参考としてVBAコードに書き換えた。作成したExcelマクロを正しい処理結果が得られるまで動作確認及びデバッグを繰り返し、最終的に図2の右に示すVBAコードとした。

表5 自動化する解析処理の棚卸表（細分化）

工程No.	作業シート等	処理内容	手順	担当	自動化可否
4-1	「元データ」	テキスト形式のデータをシートに取り込み	データ>外部データの取り込み>テキストファイルでファイル指定	各測定主体ごと	○ (県測定分)
4-2	「元データ」	国、市データのコメント入力	各測定主体担当者が、実音とベクトルを確認し識別結果を入力	国、市	×
5-1	「編集」	集計に使用するデータを抽出し年月日時分秒のセルを分割	「元データ」シートのデータを「編集」シートに式で紐付けし、年月日時分秒は「元データ」シートから時刻関数を用いて抽出	県	○
5-2	「編集」 →「センターチェック」	識別結果及び各測定主体コメント入力欄の追加	「編集」シートのデータの値を「センターチェック」シートに貼付、コメント欄の追加、不要な行の削除	県	○
5-3	「センターチェック」	備考欄に「注意レベル以上」「夜間早朝」「継続時間短」コメントの追加	「センターチェック」シートでオートフィルタを用いて抽出し入力	県	○
5-4	「センターチェック」	県データのコメント入力	県担当者が、実音とベクトルを確認し識別結果を入力	県	×
5-5	「センターチェック」 →「無効データ」 「要確認」「チェック用」	各データのコメント等でデータを振り分けシート作成	「センターチェック」シートからオートフィルタを用いて該当データを抽出し、各シートにコピー	県	○
7-1	「チェック用」 →CSV形式ファイル	「チェック用」シートをそれぞれCSVファイル化	各ファイルからシートをコピーし1ファイルに集約し、各シート上のデータをCSVファイルとして保存（※自動処理7-2の前処理）	県	○
7-2	CSV形式ファイルを 1つに統合	1か月分（計20の測定地点）のデータを1つのファイル（シート）に統合	Windowsコマンドにより各ファイルのデータをコピーし1ファイル（シート）に連結	県	○

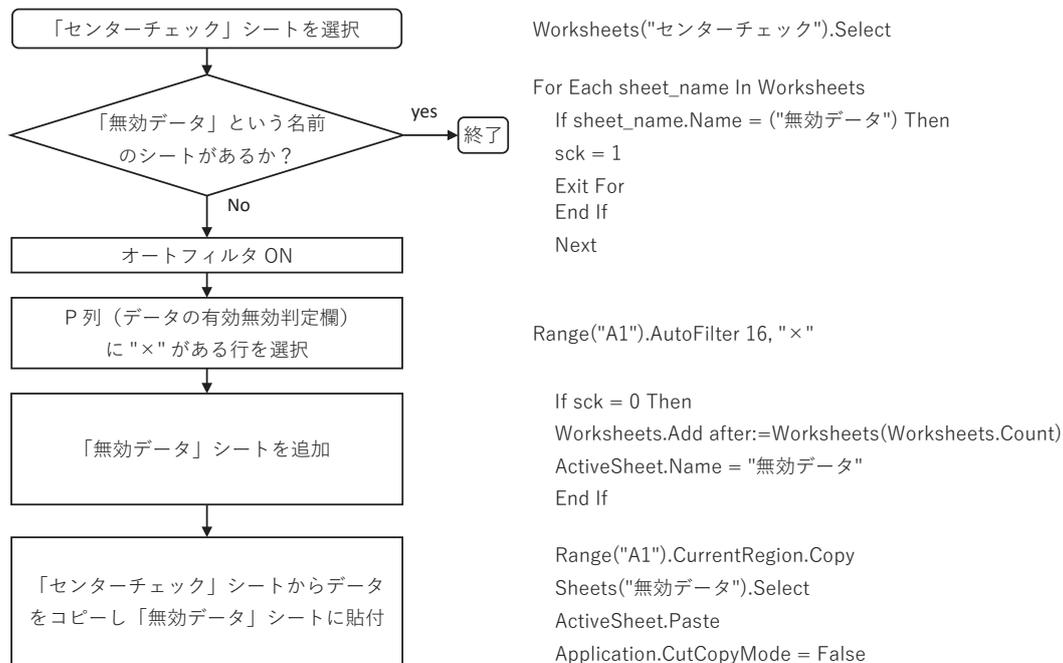


図2 処理フローからVBAコードへの書き換えの例（工程5-5から）

また、細分化した各工程のうち連続した工程が一連の処理となるよう、作成したVBAコードを連結した。工程4、5については、図3に示すように国及び市測定データと県測定データとで処理工程が異なるため、国及び市測定データの処理では工程5-1～5-3及び5-5を連結し「国・市工程5」、県測定データの処理では工程4-1及び5-1～5-3を連結し「県工程4+5」とした。連結後、正しい処理結果が得られるまで動作確認及びデバッグを繰り返した。

工程7における複数のExcelファイル間でのデータのコピー及び貼付操作についてはExcelマクロによる自動化が困難であったため、工程7-1としてExcelシート上

のデータをCSVファイルとして保存する工程を追加し、工程7-2として、Windowsコマンドを記述したバッチファイルでCSVファイルを連結する方法により自動化した。

なお、工程4-2及び工程5-4については、処理内容が「コメント入力」であることから、自動化を図ることができない工程であった。

2・6 自動化の効果の検証

自動化の効果を検証するため、手動操作による従来法と処理を自動化した改良法の各工程に要した操作数及び処理時間の比較を行った。

検証には、データの処理単位である1か月分のデータ

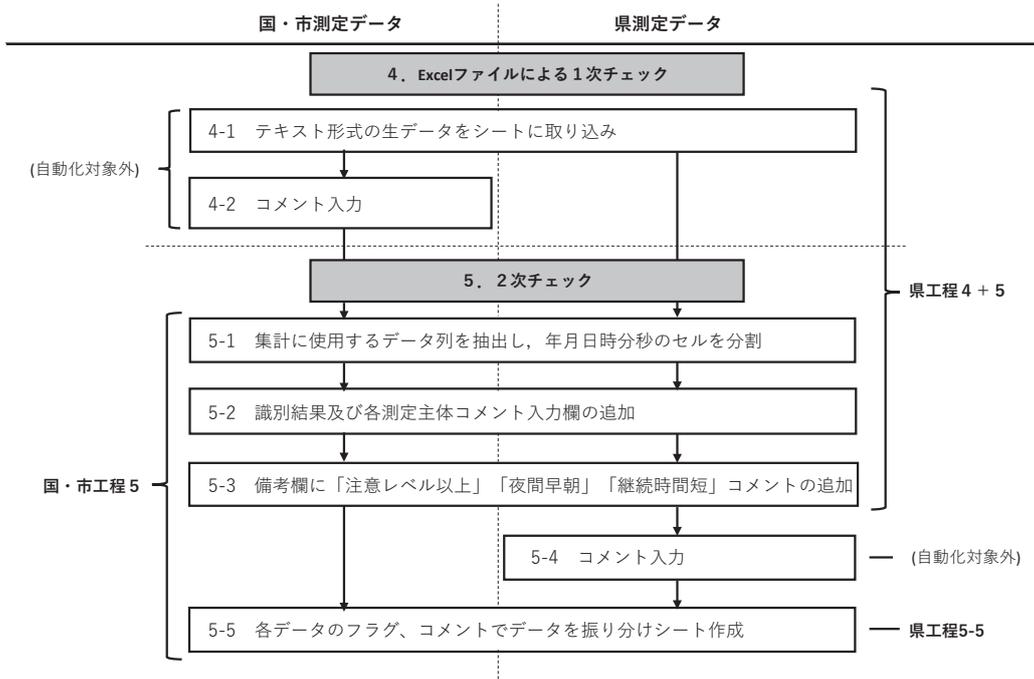


図 3 航空機騒音データ解析処理のフロー（工程 4 及び 5，詳細）

のうち、月平均のデータ数に最も近かった2022年6月のデータを用いた（表1）。

操作数については、処理動作を行った時のキーボードの打鍵数とマウスのクリック数をカウントして合計した。処理時間は、従来法及び改良法（Windowsコマンド）では処理時間をストップウォッチで実測して、改良法（Excelマクロ）では動作後に処理時間を画面表示するマクロを追加して計測した。

3 結果と考察

3.1 自動化の効果の検証結果

(1) 操作数

従来法及び改良法による各工程の操作数を図4に示す。処理を自動化したすべての工程で操作数を削減できた。自動化した工程による1か月あたりの操作数は、従来法は3,063回に対して改良法では776回、年間では33,693回に対して8,536回と約25,000回の操作数の削減となった。また、これに加えて、手動操作に起因するヒューマンエラーの削減も期待できると考えられた。

(2) 処理時間

従来法及び改良法による各工程の処理時間を図5に示す。1か月分の県測定データ（4ファイル）の処理時間は、県工程4+5では従来法、改良法のどちらも約20分であった。そこで、改良法の県工程4+5についてさらに細分化した工程の処理時間を計測したところ、工程5-2のチェック用シート作成において不要な行の削除に計15分を要しており、この工程に改善の余地があると考えられた。また、県工程5-5では従来法の約20分に対し、

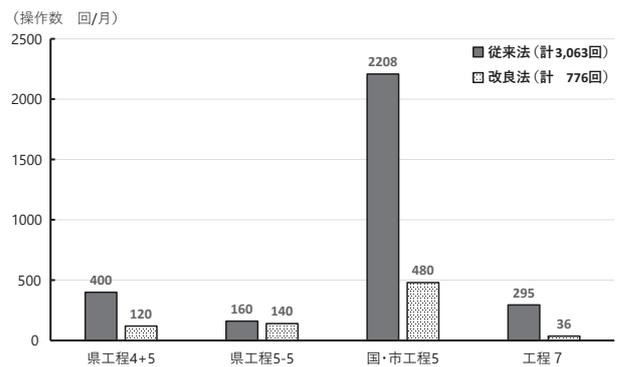


図 4 従来法及び改良法の操作数の比較

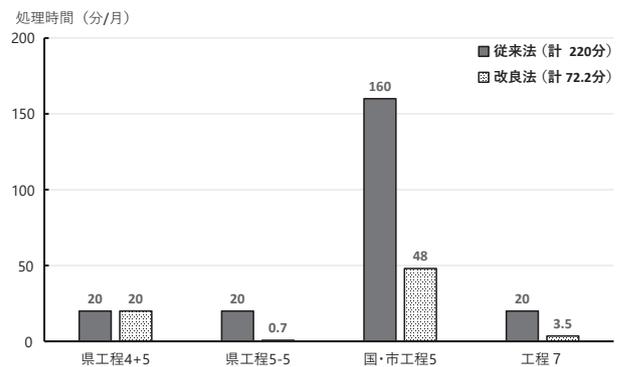


図 5 従来法及び改良法の処理時間の比較

改良法では約0.7分に短縮された。1か月分の国及び市測定データ（16ファイル）の処理時間は、国・市工程5で約160分から約48分に短縮された。工程7の自動化にあたり、Excelシート上のデータをCSVファイルとして保存する工程7-1を追加したことで処理時間が約3分増加したが、工程7-2は処理時間約1.5秒であり、工程

7 全体では約20分から約3分半に短縮できた。

1 か月分のデータ（20ファイル）の処理について自動化した工程による処理時間は約220分から約70分に、年間11か月分（220ファイル）のデータでは約40時間から約13時間となり、年間で合計約27時間の短縮が見込まれた。

3・2 自動化によって生じた課題への対応

自動化によって新たな課題が生じたので対応を行った。

一つは、県担当者が処理内容を把握できなくなる「ブラックボックス化」⁷⁾である。県担当者が異動等により交代した場合、処理の詳細を理解するのに時間を要し、場合によっては自動処理の理解を断念して手動操作に戻ってしまうことも考えられる。そこで、予備知識がない状態から処理内容を理解できるよう、自動化した内容と操作手順を詳細に記載したマニュアルを作成した。

二つめは、意図していない自動処理が行われる場合が見られたことである。自動処理では、特に国・市工程4-2において、表6に示すような「表記揺れ」⁸⁾や、表7に示すような各測定主体担当者の思い込みや自己判断による入力ルールの変更により、自動処理で意図しない結果になる場合が散見された。そこで「表記揺れ」や自己判断等による入力ルールの変更のうち軽微な場合は、これらが許容できるような自動処理の改良やコメントの入力制限による定型化で対応した。これらの対応によっても自動処理が正しく行われない場合は、再度データへのコメント入力ルールを周知して明確化するなどの対策を講じた。

表6 表記揺れの例

表記揺れの例	内容
「.」（全角）「.」（半角）	全角、半角
○（記号） ○（漢数字）	類似文字
「雷」 「カミナリ」	文字種類相違
「継続時間短」 「継続時間短い」 「継続時間が短い」	表記方法相違

表7 思い込みや自己判断によるルール変更の例

入力ルール	ルール変更の例
「*」又は「 」(空欄)	「○」又は「×」
「ベクトル確認により有効」	「ベクトル確認により有効・夜間早朝」 (入力すべき項目にメモを追記)

今後の課題としては、自動処理を継続して行えるよう、各測定主体担当者に対してはデータ処理内容の理解深化の促進、自動処理についてはコメントの入力制限やExcelマクロの許容性拡張の両面から対策を講じていく必要があると考えられた。

4 まとめ

- (1) 航空機騒音データ解析処理の手順を見直し、手順の一部をExcelマクロ又はWindows コマンドを用いて自動化した。
- (2) 自動化により、年間で約25,000回の操作数の削減が見込まれ、手入力に起因するヒューマンエラーの削減も期待できると考えられた。また、年間で約27時間の処理時間短縮が見込まれた。
- (3) 自動化によって生じた課題のうち「ブラックボックス化」に対しては、県担当者が処理内容を理解するための詳細マニュアルを作成した。
- (4) 意図していない自動処理が行われる場合、手入力の「表記揺れ」や各測定主体担当者の自己判断による入力ルールの変更がその原因であった。そこで、表記揺れやルール変更を許容できるよう自動処理の改良や入力制限による定型化、又は各測定主体担当者へのデータへのコメント入力ルールの明確化で対応した。
- (5) 今後の課題としては、自動処理が継続できるよう、各測定主体担当者に対してはデータ処理内容の理解深化の促進、自動処理についてはExcelマクロの改良等の両面から対策を講じていく必要があると考えられた。

文 献

- 1) 石川県生活環境部：小松基地周辺の騒音対策（2023）
- 2) 日本能率協会コンサルティング：はじめの1冊！オフィスの業務改善がすぐできる本、28-29、日本能率協会マネジメントセンター（2015）
- 3) 日本能率協会コンサルティング：6ステップで職場が変わる！業務改善ハンドブック、56-62、日本能率協会マネジメントセンター（2016）
- 4) 宇宙航空研究開発機構：ヒューマンファクタ分析ハンドブック（2017）
※次の原著が入手不能のため4)から二次引用
行待武生：ヒューマンエラー防止活動標準テキスト I - PSF 管理（再発防止編）- Ver.1、PSF マネジメント研究会、日本能率協会（2004）
- 5) 総務省：自治体におけるRPA 導入ガイドブック（2021）
- 6) 田中亨：ExcelVBA 逆引き辞典パーフェクト第3版、(株)翔泳社（2019）
- 7) 下條信輔：ブラックボックス化する現代、32-33、(株)日本評論社（2017）
- 8) 村田吉徳：数万件の汚いエクセルデータに困っている人のためのExcel多量データクレンジング、86-87、(株)秀和システム（2019）

〔資 料〕

石川県の医薬品等試験検査における品質管理監督システム

石川県保健環境センター 企画情報部 金戸 恵子・深山 敏明

〔和文要旨〕

当センターは、2013年1月に医薬品等試験検査の公的認定試験検査機関に認定され、2012年度から2022年度までの11年間に医薬品等116検体の検査を行っている。

この間の職員の業務担当年数については約3分の2の職員が3年以内に異動しており、定期的な人事異動があっても技術レベルを維持できるよう教育訓練等の充実が重要である。

定期的な自己点検やマネジメントレビューの実施、薬事衛生課やPMDA等の調査当局による要件確認等を通して、今後とも、よりよい品質管理監督システムとなるよう努めたい。

キーワード：医薬品、公的認定試験検査機関、PIC/S

1 はじめに

当センターは、県内に流通する医薬品及び医薬部外品（以下「医薬品等」という。）の品質確保を目的として、石川県健康福祉部薬事衛生課（以下「薬事衛生課」という。）が、医薬品、医療機器等の品質、有効性及び安全性の確保等に関する法律（昭和35年法律第145号）第69条第6項の規定に基づき収去、その他の事業等により採取し、又は入手（以下「収去等」という。）した医薬品等の試験検査を実施している。

医薬品の国際的流通が進む中、日本は2012年3月にGMP査察の国際的協調の枠組みである医薬品査察協定及び医薬品査察共同スキーム（Pharmaceutical Inspection Convention and Pharmaceutical Inspection Co-operation Scheme、以下「PIC/S」という。）に加盟申請を行い、2014年7月に厚生労働省、独立行政法人医薬品医療機器総合機構（以下「PMDA」という。）及び各都道府県薬務主管課を対象として45番目の調査当局として承認された¹⁾。

厚生労働省は、PIC/Sへの加盟申請にあたり、医薬品等のGMP調査の体制や業務の要領を整理し、厚生労働省医薬食品局監視指導・麻薬対策課長通知「GMP調査

要領の制定について」（平成24年2月16日付け薬食監麻発第0216第7号）²⁾を発出している。この通知には、GMP調査当局は要領の別添2に定められた要件を満たす試験検査機関を公的試験検査機関として認定した上で、収去等した医薬品等の試験検査を依頼するよう求められている。

当センターでは以前から薬事衛生課が収去等した医薬品等の試験検査を実施していたが、この要件に適合するため2012年9月に必要な手順書等の整備を開始し、2013年1月にGMP調査当局である薬事衛生課の確認を受け公的認定試験検査機関に認定された。その後も毎年センター内での自己点検を実施するとともに、薬事衛生課による登録要件の確認を受けており、2019年1月にはPMDAによるGMP調査体制の確認調査を受けた。

今般、公的認定試験検査機関として認定を受けてから10年余が経過したことから、当センターの医薬品等試験検査体制について、企画情報部が事務局を担当する信頼性保証部門の業務を中心に取組状況と課題等についてまとめたので、以下に報告する。

2 方 法

当センターでは、公的認定試験検査機関が行う医薬品

Quality Management System of Pharmaceutical Testing in Ishikawa Prefecture. by KANEKO Keiko and MIYAMA Toshiaki (Information Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Pharmaceuticals, Official Medicines Control Laboratories, PIC/S

等の試験検査に係る品質管理監督システム全体の構成を明確にした文書として、表1の項目からなる品質マニュアルを作成している。この項目に基づき業務内容を取りまとめることとした。また、薬事衛生課やPMDAによる外部監査の結果についてもまとめた。

対象期間は、薬事衛生課の認定を受けた2012年度から2022年度の11年間とした。

表1 当センターの品質マニュアル(項目)

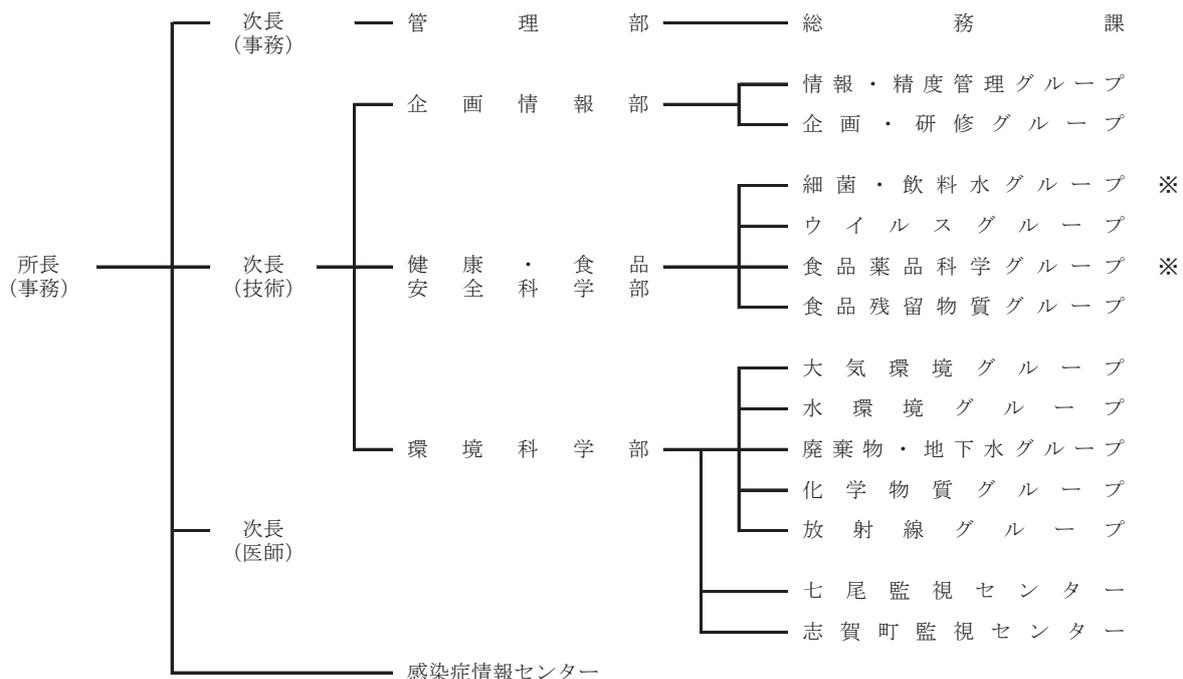
1 目的	11 試験検査
2 適用範囲	(※規格外試験検査結果の処置を含む)
3 定義	12 試験検査の成績の発行
4 所長の責任	13 試験法の妥当性確認
5 組織・責任	14 変更の管理
6 管理体制	15 逸脱の管理
7 職員(※教育訓練を含む)	16 苦情等の処理
8 施設及び構造設備	17 自己点検
9 手順書等	18 文書及び記録の管理
10 取り決め	19 公的試験検査の計画的な実施
	20 マネジメントレビュー

3 結 果

3・1 組織・管理体制

(1) 組織・責任及び管理体制

当センターは、管理部、企画情報部、健康・食品安全科学部、環境科学部からなっており(図1)、公的認定試験検査機関の組織としては、所長を組織の長として、試験検査部門と信頼性保証部門からなる図2の体制となっている。



※は医薬品検査担当

図1 当センターの組織図

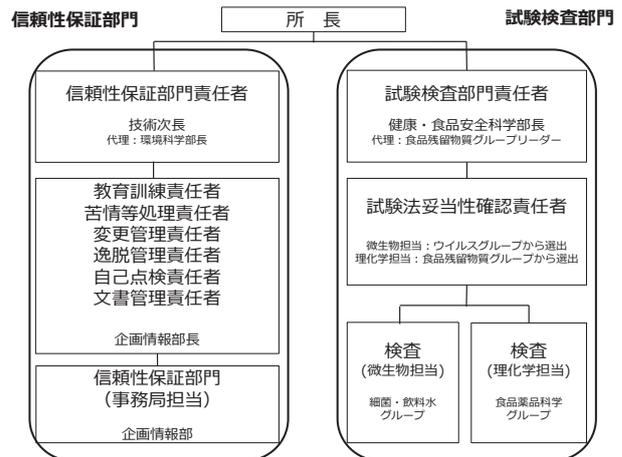


図2 当センターの公的認定試験検査機関の組織体制図

試験検査部門では健康・食品安全科学部長を試験検査部門責任者とし、細菌・飲料水グループが微生物検査を、食品薬品科学グループが理化学検査を行っている。また、試験検査部門責任者の代理者には、食品残留物質グループリーダーを選任している。試験検査の実施にあたっては事前に試験法の妥当性確認を行う必要があるが、試験法妥当性確認責任者を微生物検査についてはウイルスグループから、理化学検査については食品残留物質グループから各々選出している。

一方、信頼性保証部門は、試験検査データの信頼性を確保するため、試験検査部門とは独立している必要がある。

当センターでは食品衛生法に係る収去品の検査も実施

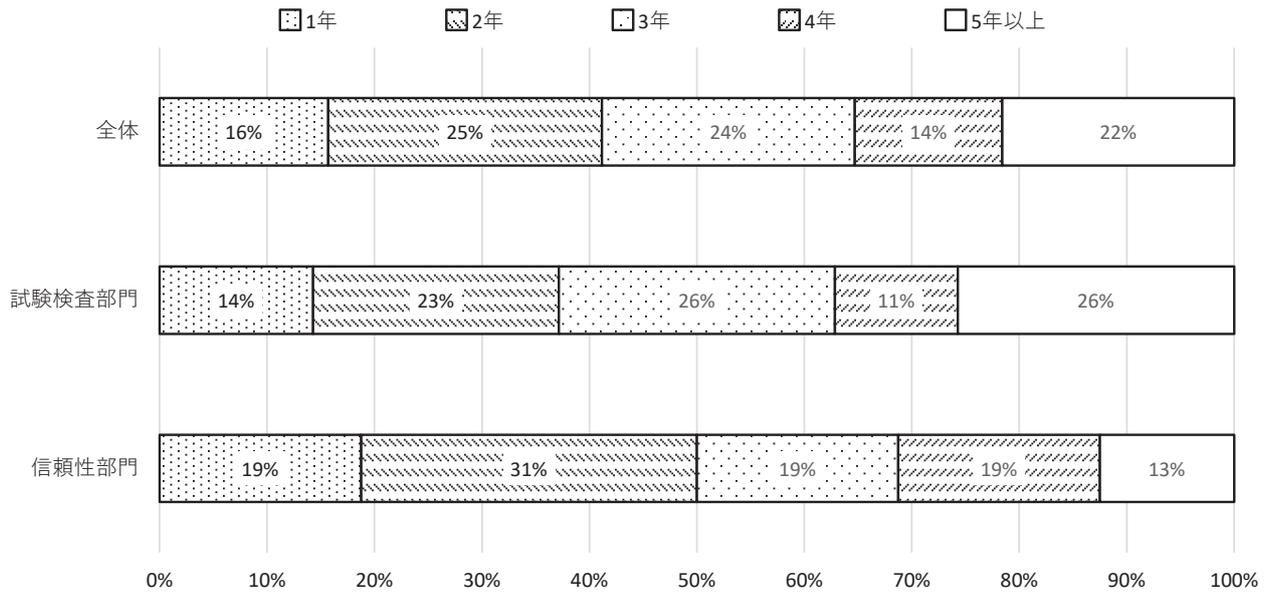


図 3 業務担当年数 (2012年度～2022年度)

しており、1997年4月に整備した食品検査等業務管理 (GLP) 体制に準じて信頼性保証部門の事務局を企画情報部に置いている。信頼性保証部門責任者は技術次長が担うこととし、教育訓練、苦情等処理、変更管理、逸脱管理、自己点検及び文書管理の各責任者は企画情報部長、信頼性保証部門責任者の代理者は環境科学部長とし、信頼性保証部門の担当を医薬品等の検査を行わない者とする事で試験検査部門とは独立した組織となっている。

(2) 職員

当センターは薬事衛生課から医薬品等の試験検査を受託している立場であり、職員には専門的な知識や技術が要求される。一方で県の出先機関であり定期的な人事異動は免れないため、医薬品等の試験検査等に従事する職員の業務担当年数について調べた。ここでは、2012年度から2022年度の11年間について、各部門における業務担当の延べ年数を業務担当年数とした。

その結果は図3のとおりで、試験検査部門では63%、信頼性保証部門では69%、全体では65%が業務担当年数が3年以内であった。当センターの医薬品等試験検査を担当する職員の約3分の2は3年以内に異動していたことが分かった。

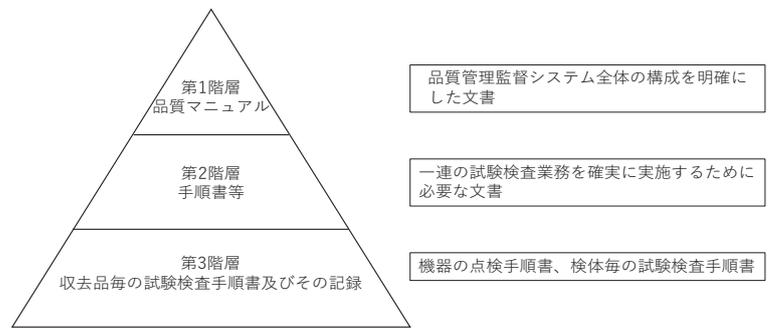


図 4 当センターの品質管理監督システムの文書体系

(3) 手順書等

当センターの品質管理監督システムの文書体系を図4に示す。

階層別の手順書数は、第1階層が1つ、第2階層が18、第3階層が60となっている(2022年度末現在)。また、第3階層の内訳は、理化学部門が50(うち、機器関係9、試験検査手順書41)、微生物部門が10(うち、機器関係3、試験検査手順書7)であり、第3階層の手順書は国や県が指定した品目の医薬品等の検査を行うため作成したものがほとんどである。

3・2 試験検査の状況

医薬品等の試験検査実施状況を表2に示す。2012年度からの11年間で、国指定品目を74検体、県指定品目を42検体の合計116検体の検査を行っており、国指定

表 2 年度毎の医薬品等の試験検査実施状況

(単位: 検体数)

項目	分類	2012年度	2013年度	2014年度	2015年度	2016年度	2017年度	2018年度	2019年度	2020年度	2021年度	2022年度	合計 (%)
国指定品目	理化学	9	8	7	4	6	6	8	16	5	3	2	74 (63%)
	理化学	2	4	3	3	3	3	2	1	2	2	0	25 (22%)
県指定品目	微生物	2	3	2	2	2	2	0	1	1	1	1	17 (15%)
合計		13	15	12	9	11	11	10	18	8	6	3	116 (100%)

表3 教育訓練(全体研修会)の実施状況

年度	主 な 内 容	講師		方 法	確 認 テ ス ト
		センター職員	外部		
2013	分析法バリデーション	○		DVD視聴	
2014	分析法バリデーション	○		DVD視聴	
2015	超入門GMP基礎セミナー	○		DVD視聴	
2016	PIC/S GMPガイドライン、天びんの基礎知識・管理方法		○	講義	有
2017	無菌試験、メンブランフィルタ、超純水製造装置の取扱い バリデーションの必要性、無菌医薬品の製造管理・品質管理	○	○	講義/デモンストレーション DVD視聴	有
2018	データインテグリティの対応に向けての取組み、pHセミナー データインテグリティについて	○	○	講義/デモンストレーション 講義	有
2019	天びんの基礎知識・管理方法、PIC/S GMPガイドライン		○	講義	有
2020	バリデーション、超純水・純水の最新技術と使い方のポイント 食品試験のためのISO/IEC 17025:2017規格の解説と適用のポイント	○	○	講義/Webセミナー視聴 Webセミナー視聴	
2021	当センターの医薬品試験検査体制、天びんの基礎知識・管理方法	○	○	講義/Webを使った研修	有
2022	当センターの医薬品試験検査体制、pHセミナー	○	○	講義/Webを使った研修	有

品目が全体の63%超を占めた。

部門別にみると、理化学は99検体、微生物は17検体であり、理化学が全体の85%であった。また、年度別の検体数では、2019年度が最も多く18検体、2022年度が最も少なく3検体であった。

3・3 信頼性保証業務の状況

(1) 教育訓練

職員が業務を実施する上で必要な知識、技能及び問題解決能力を習得し、適切に業務を遂行することを目的に手順書を定め、教育訓練を実施している。このうち全体研修会の実施状況を表3に示す。

(2) 変更の管理

施設、設備、試験方法、手順書、記録様式等を変更する場合の対応について手順書に定めている。

対象期間中に変更管理が43件あり、2018年度はPMDAの調査が行われたため、手順書等の見直しを行ったことにより15件と最も多く、一方で全くない年度もあった。

(3) 逸脱の管理

試験検査設備・機器、試薬、試験検査手順等に関わる事項において発生した逸脱の対応について手順書に定めている。対象期間中、逸脱の実績はなかった。

なお、試験検査手順からの逸脱内容が、秤量ミス、メスアップミス等の軽微な場合は逸脱連絡書の発行を省略できる手順としている。

(4) 苦情等の処理

公的試験検査業務及び発行した試験成績書に関する委託者(調査当局)からの苦情及び不服等(以下「苦情等」という。)を受けた場合の対応について手順書に定めている。対象期間中、委託者からの苦情等はなかった。

なお、試験検査部門責任者から委託者への調査結果の報告は、原則として、苦情等を受け付けた日から14日以内としている。

(5) 自己点検

品質管理監督システムの要件及び手順書等の遵守状況を自己点検により確認し是正するため、手順書を定めている。

対象期間中の自己点検による改善要望事項は26件であり、2017年度は翌年度にPMDAの調査が予定されていたため5件と最も多く、一方で全くない年度もあった。内容については、試験記録や成績書の記載に関するものが9件と最も多く、担当者等の明確化が5件、教育訓練やマネジメントレビューに関するものが3件と続いた。

自己点検は、業務内容を共有し引き継いでいけるように、例年試験検査部門の理化学検査、微生物検査、信頼性保証部門の三者で、自ら実施した業務以外を点検する方法で行ってきた。しかし、点検に時間がかかり、議論する時間が十分でないようにも見受けられたので、2022年度は従来の方法を変更し、1つの担当だけを点検の対象に絞って実施した。

(6) 文書及び記録の管理

関連した文書及び記録を適切に管理することを目的に手順書を定めている。

手順書の原本は所定の棚に保管し、手順書原本の電子ファイルは改ざん防止のため共有フォルダではなく企画情報部内の所定のフォルダで管理している。

(7) マネジメントレビュー

公的試験検査業務が品質マニュアルに定める品質管理監督システムに則り適切に運営されていることを所長が評価するため、手順書を定めている。

対象期間中の指示事項は5件で、2015年度が4件と最も多かった。内容としては、試験記録の記載に関するものが2件で、担当者等の明確化、手順書の管理、マネジメントレビューが各1件であった。

(8) 規格外試験検査結果の処置

規格外試験検査結果(以下「OOS」という。)となる

結果の取扱いの基準と再試験の実施基準を手順書に定めている。対象期間中、OOSの実績はなかった。

3・4 外部監査

(1) 薬事衛生課による要件確認

当センターは、毎年度ごとに、公的認定試験検査機関の要件への適合の確認を薬事衛生課に求めて、調査を受けている。これまで、文書による改善要請はないが、記録の訂正方法の統一、無菌試験区域に入る際の更衣手順の文書化、教育訓練の習熟度判定の実施、変更管理時の教育訓練の必要性評価と記録の保存等について口頭で指導があり、順次改善を行った。

(2) PMDAによるGMP調査体制の確認調査

2019年1月にPMDAの調査があり、①利益相反の確認対象に所長を含めること、②手順書の改訂に際しては教育訓練を実施し、その記録を残すこと、③手順書の副本の管理方法を規定することが望ましい、④マネジメントレビューの代替措置を行う場合の留意点について指摘等があり、手順書の改訂等により対応した。

4 考 察

(1) 業務担当年数

当センターの職員の業務担当年数については、先に述べたところであるが、香取³⁾はGMP査察官について、「地方公務員の場合約3年に一度人事異動があり、経験を長年にわたって積むことが困難な事情があり、これらを克服して査察レベルが維持できるシステム/制度を作る必要がある。」と報告している。当センターは、GMP調査権者から医薬品等の試験検査を受託している立場にあるが、GMP査察官同様に、定期的な人事異動があっても技術レベルを維持できるよう、教育訓練等の充実が重要である。

(2) 教育訓練

教育訓練については、当初、当センター職員が講師となり、DVDを視聴する方法で実施していたが、その後はインハウスセミナー形式で外部講師に依頼する方法も取り入れている。また、2020年のコロナ禍以降、感染予防対策等の観点からWebセミナーが普及し、当センターにおいても環境を整備したことで外部講師にWebセミナーを依頼することが可能となり、研修メニューの選択の幅が広がった。全体研修会の内容としては、GMP全般から天びんの基礎知識、超純水の使い方のポイント、pHセミナーと様々であるが、当センターは理化学と微生物の両方の試験を実施していることから共通するテーマの選定に苦慮しており、今後はどのような形で行っていくか工夫する必要がある。

しかし、教育訓練として当センターが独自に実施でき

る内容には限界があるため、国等が主催する医薬品等試験検査に関する研修会の実施、各地方衛生研究所が情報交換を行う機会を設けること等により教育訓練の場が広まることが望まれる。

(3) 自己点検

自己点検では、これまで文書による改善要請はないが、記録の不備や記載漏れ等があり、これらについて改善を行った。自己点検の実施方法としては、2022年度は従来の方法を変更し、1つの担当だけに点検の対象を絞って実施した。例年よりも活発な意見交換があったので、このような方法も有効であると考えられる。自己点検を単なる点検に終わらせるのではなく、手順書等をより一層理解する機会となるよう、方法を検討していきたい。

定期的な自己点検やマネジメントレビューの実施、調査当局による要件確認等を通して、今後とも、よりよい品質管理監督システムとなるよう努めていきたい。

5 ま と め

- (1) 2012年度から2022年度までの11年間で、国指定品目を74検体、県指定品目を42検体の合計116検体の医薬品等の検査を行った。
- (2) 2012年度から11年間の職員の業務担当年数を調査したところ、約3分の2の職員は3年以内に異動しており、定期的な人事異動があっても技術レベルを維持できるよう、教育訓練等の充実が重要である。国等が主催する医薬品等試験検査に関する研修会の実施、各地方衛生研究所が情報交換を行う機会を設けること等により教育訓練の場が広まることが望まれる。
- (3) 自己点検では、これまで文書による改善要請はないが、記録の不備や記載もれ等があり、改善を行った。自己点検が手順書等をより一層理解する機会となるよう、方法を検討していきたい。
- (4) 定期的な自己点検やマネジメントレビューの実施、調査当局による要件確認等を通して、今後とも、よりよい品質管理監督システムとなるよう努めたい。

文 献

- 1) 厚生労働省、医薬品査察協定・医薬品査察協同スキーム (PIC/S) 加盟の承認について、<https://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/0000046256.html>, (2023年7月12日)
- 2) 厚生労働省医薬食品局監視指導・麻薬対策課長通知薬食監麻発第0216第7号：GMP調査要領の制定について、平成24年2月16日
- 3) 香取典子：日本のPIC/S加盟と薬事行政へのインパクト、薬剤学、74(6)、414-421 (2014)

〔資料〕

石川県におけるカルバペネム耐性腸内細菌目細菌感染症の発生状況（2022年度）

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

城座 美夏・緩 詰 沙耶・吉川 美彩
北川 恵美子

〔和文要旨〕

2022年度において、石川県に届出されたCRE感染症の発生状況及び患者から分離された菌株のカルバペネマーゼ産生性を調べた。28株について、菌種は*K.aerogenes*の割合が高く、CPE検出率は低かった。*K.aerogenes*分離事例が多いことがCPE検出率の低さの一因と推測され、今後も菌種とCPE検出率の関係性について、全国の動向と併せて注視していきたい。また、検出したCPE2株はそれぞれ海外型カルバペネマーゼ遺伝子 (bla_{NDM-1} , bla_{NDM-5}) を保有していた。どちらも90日以内の海外渡航歴のない患者から検出されたことから、引き続きカルバペネマーゼ遺伝子保有状況やその推移を監視する必要がある。

キーワード：感染症，薬剤耐性菌，カルバペネム耐性腸内細菌目細菌，カルバペネマーゼ

1 はじめに

カルバペネム耐性腸内細菌目細菌（以下、CRE）感染症は、「感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律」（以下、感染症法）において5類全数把握対象感染症であり、診断した医師は届出の義務がある。本感染症は、メロペネム（以下、MEPM）等のカルバペネム系抗菌薬及び広域β-ラクタム剤に対して耐性を示す腸内細菌目細菌による感染症の総称である。

腸内細菌目細菌におけるカルバペネム耐性機序は、カルバペネマーゼ産生性の有無により2つに大別され¹⁾、カルバペネマーゼを産生している場合は、カルバペネマーゼ産生腸内細菌目細菌（以下、CPE）と呼ぶ。CPEはほとんどのβ-ラクタム剤を加水分解するカルバペネマーゼを産生することから、β-ラクタム剤に汎耐性となることが多い¹⁾。また、カルバペネマーゼ産生に寄与するカルバペネマーゼ遺伝子はプラスミド上に存在すること

が多く、菌種を越えて水平伝播しうる¹⁾。そのため、院内感染のリスクになると考えられており、CREがCPEであるか否かを確認することが重要である。

当センターでは、2017年3月に発出された厚生労働省健康局結核感染症課長通知²⁾（以下、通知）に基づき、CRE感染症の届出があった際はカルバペネマーゼ産生性等の試験検査を実施している。本報では、2022年度の石川県（以下、本県）におけるCRE感染症患者発生状況と、患者由来株を対象に実施したカルバペネマーゼ産生性等の検査結果について報告する。

なお、カルバペネム耐性腸内細菌目細菌感染症は、国際的な分類学上の変更を踏まえ、2023年5月26日付けの感染症法施行規則の一部改正により³⁾、カルバペネム耐性腸内細菌科細菌感染症から当該感染症に名称が変更された。

Prevalence of Carbapenem-resistant *Enterobacteriales* Infections in Ishikawa Prefecture from April 2022 to March 2023. by SHIROZA Mika, YURUZUME Saya, YOSHIKAWA Misa and KITAGAWA Emiko (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Infectious Disease, Antimicrobial Resistant Bacteria, Carbapenem-resistant *Enterobacteriales*, Carbapenemase

2 材料と方法

2・1 CRE 感染症の発生状況

2022年4月～2023年3月の1年間に、感染症法に基づき本県に届出されたCRE感染症29事例に対し、菌種名、患者の症状、分離された検体、90日以内の海外渡航歴について集計した。菌種名に関し、*Enterobacter aerogenes*で届出されていた事例については、2017年に国際原核生物分類命名委員会において菌名が変更されたことに伴い、*Klebsiella aerogenes*（以下、*K. aerogenes*）として集計した。

2・2 CRE の検査

2・1で届出された事例から分離され、通知に基づき搬入されたCRE28株を供試菌株とした。

(1) βラクタマーゼ産生性の確認（以下、阻害試験）

下記ア、イ、ウについて国立感染症研究所病原体検出マニュアル⁴⁾（以下、マニュアル）に従い実施した。

ア KPC型カルバペネマーゼ産生性のスクリーニング
MEPMディスクに3-アミノフェニルボロン酸（以下、APB）を添加し、阻止円の拡張（原則5mm以上）が見られたものを陽性とした。

イ クロキサシリン（以下、MCIPC）を用いたAmpC β-ラクタマーゼ産生性の確認

APBはKPC型カルバペネマーゼの他にAmpC β-ラクタマーゼも阻害することから⁴⁾、阻害試験アにおいて、APBで阻害が認められた株を対象とし、マニュアルに従い実施した。セフメタゾールディスクにMCIPCを添加し、阻止円の拡張（原則5mm以上）が見られたものを陽性とした。

ウ メタロ-β-ラクタマーゼ（以下、MBL）産生性のスクリーニング

MEPM及びセフトジジムディスクとメルカプト酢酸ナトリウム（以下、SMA）ディスクを使用し、いずれかの抗菌薬ディスクとSMAディスクの中心を結ぶ線に対して垂直方向の阻止円径拡張が見られたものを陽性とした。

(2) modified Carbapenem Inactivation Method（以下、mCIM）

カルバペネマーゼによるMEPM分解に伴ったMEPMディスクの抗菌作用低下を利用したカルバペネマーゼ産生性の確認をマニュアルに従い実施した。判定基準を図1に示す。阻止円径及び阻止円内部コロニーの有無から判定した。

(3) Carba NPテスト

mCIM陽性又は判定保留となった株を対象とした。カルバペネマーゼによるイミペネム分解に伴った溶液のpH変化による色調変化を利用したカルバペネマーゼ産

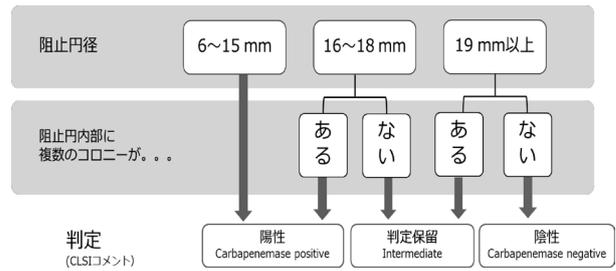


図1 mCIM判定基準

引用元：国立感染症研究所 病原体検出マニュアル
薬剤耐性菌（令和2年6月改訂版Ver2.0）

生性の確認をマニュアルに従い実施した。反応開始後120分以内に黄変したものを陽性、弱い黄変がみられたものを判定保留とした。

(4) PCR法によるカルバペネマーゼ遺伝子の検出

マニュアルに従い、カルバペネマーゼ遺伝子（IMP-1型、IMP-2型、NDM型、KPC型、OXA-48型、VIM型、GES型）の検出を試みた。

(5) シークエンス解析によるカルバペネマーゼ遺伝子の型別

(4)にてNDM型遺伝子を検出した株について、マニュアルに従い実施したシークエンス解析により遺伝子配列を確認し、カルバペネマーゼ遺伝子の型別を行った。

3 結果

3・1 CRE 感染症の発生状況

2022年4月～2023年3月の期間に届出があった29事例について表1に示す。

症状別では、尿路感染症のみが12例、肺炎のみが4例、胆管炎のみが3例、気管支炎のみ、術後創のみ、腹膜炎のみ、敗血症のみ、尿道カテーテル関連膀胱炎のみ、尿路感染症・菌血症、尿路感染症・敗血症、腹膜炎・腹腔内腫瘍、尿路感染症・肺炎、菌血症・胆管炎が各1例であった。分離検体別では、尿が13例、血液が5例、喀痰、膿が各3例、胆汁、吸引痰が各2例、血液・尿が1例であった。届出菌種別では、*K. aerogenes*が16例（55.2%）、*Enterobacter cloacae* complexが3例（10.3%）、*Serratia marcescens*、*Escherichia coli*、*Citrobacter braakii*が各2例（6.9%）、*Enterobacter sp.*、*Klebsiella pneumoniae*、*Citrobacter freundii* complex、*Klebsiella ozaenae*が各1例（3.5%）であった。

90日以内の海外渡航歴がある事例はなかった。

3・2 CRE の検査

検査の結果について表1に示す。事例番号4については菌株の搬入がなかったため、供試菌株数は計28株であった。

(1) 阻害試験

APBによる阻害を受けた株が2株（事例番号7及び

表 1 CRE 感染症の発生状況及び検査結果 (2022年度)

事例番号	届出菌種名	症状	検体	90日以内の海外渡航歴	阻害試験 ^{*1,2}	mCIM	CarbaNP テスト	カルバペネマーゼ遺伝子	備考
1	<i>Klebsiella aerogenes</i>	気管支炎	喀痰	無	-	-	n.t.	-	
2	<i>Klebsiella aerogenes</i>	尿路感染症	血液	無	-	判定保留	-	-	
3	<i>Klebsiella aerogenes</i>	尿路感染症、菌血症	血液、尿	無	-	-	n.t.	-	
4	<i>Serratia marcescens</i>	尿路感染症	尿	無	実施なし	実施なし	実施なし	実施なし	搬入なし
5	<i>Klebsiella aerogenes</i>	尿路感染症	尿	無	-	-	n.t.	-	
6	<i>Klebsiella aerogenes</i>	尿路感染症	尿	無	-	-	n.t.	-	
7	<i>Klebsiella aerogenes</i>	術後創	膿	無	APB, MCIPC	-	n.t.	-	
8	<i>Klebsiella aerogenes</i>	尿路感染症	尿	無	-	-	n.t.	-	
9	<i>Klebsiella aerogenes</i>	胆管炎	血液	無	-	-	n.t.	-	
10	<i>Klebsiella aerogenes</i>	尿路感染症	尿	無	-	-	n.t.	-	
11	<i>Klebsiella aerogenes</i>	胆管炎	胆汁	無	-	-	n.t.	-	
12	<i>Enterobacter cloacae</i> complex	尿路感染症	尿	無	-	-	n.t.	-	
13	<i>Escherichia coli</i>	尿路感染症	尿	無	-	-	n.t.	-	
14	<i>Klebsiella aerogenes</i>	腹膜炎	膿	無	-	-	n.t.	-	
15	<i>Klebsiella aerogenes</i>	尿路感染症、敗血症	血液	無	-	-	n.t.	-	
16	<i>Citrobacter braakii</i>	敗血症	血液	無	-	-	n.t.	-	
17	<i>Klebsiella aerogenes</i>	尿路感染症	尿	無	-	-	n.t.	-	
18	<i>Enterobacter</i> sp.	肺炎	吸引痰	無	-	-	n.t.	-	
19	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	肺炎	吸引痰	無	-	-	n.t.	-	
20	<i>Serratia marcescens</i>	尿路感染症	尿	無	APB, MCIPC	-	n.t.	-	
21	<i>Citrobacter freundii</i> complex	肺炎	喀痰	無	-	-	n.t.	-	
22	<i>Klebsiella ozaenae</i>	胆管炎	胆汁	無	-	-	n.t.	-	
23	<i>Enterobacter cloacae</i> complex	尿道カテーテル関連膀胱炎	尿	無	-	-	n.t.	-	
24	<i>Klebsiella aerogenes</i>	尿路感染症	尿	無	-	-	n.t.	-	
25	<i>Enterobacter cloacae</i> complex	肺炎	喀痰	無	-	-	n.t.	-	
26	<i>Citrobacter braakii</i>	腹膜炎、腹腔内膿瘍	膿	無	SMA	+	判定保留	<i>bla</i> _{NDM-1}	
27	<i>Escherichia coli</i>	尿路感染症、肺炎	尿	無	SMA	+	判定保留	<i>bla</i> _{NDM-5}	
28	<i>Klebsiella aerogenes</i>	菌血症、胆管炎	血液	無	-	-	n.t.	-	
29	<i>Klebsiella aerogenes</i>	尿路感染症	尿	無	-	-	n.t.	-	

+ : 陽性, - : 陰性, n.t. : 未実施

※1 : 阻害試験にて陽性と判定したものについてその阻害剤名を記載

※2 : MCIPCを用いた阻害試験はAPBで阻害が認められた株のみ実施

20) 検出され、これらはMCIPCによる阻害も受けていたことから、2株ともAmpC βラクタマーゼ産生性が推測された。

事例番号26及び27では、SMAのみで阻害が認められた。

残りの24株については、APBとSMAいずれにおいても阻害は認められなかった。

(2) mCIM

陽性は2株(事例番号26及び27)であり、カルバペネマーゼ産生性が示唆された。

事例番号2において、判定保留であった。

残りの25株については、全て陰性であった。

(3) Carba NP テスト

mCIMが陽性であった事例番号26及び27についてCarba NP テストは判定保留であった。この2株は前述のとおりSMAにて阻害が認められた株であり、MBL産生菌であると推測された。

mCIMが判定保留であった事例番号2についてCarba NP テストは陰性であり、カルバペネマーゼ産生性は認めなかった。

(4) PCR法によるカルバペネマーゼ遺伝子の検出

事例番号26及び27からカルバペネマーゼ遺伝子を検出し、遺伝子型はNDM型であった。残り26株からは今回検出を試みた7種のカルバペネマーゼ遺伝子は検出されなかった。

(5) シークエンス解析によるカルバペネマーゼ遺伝子の型別

NDM型が検出された2株についてシークエンス解析を行ったところ、事例番号26は*bla*_{NDM-1}、事例番号27は*bla*_{NDM-5}であった。

4 考 察

2022年度におけるCRE感染症の届出数は29事例で、2021年度(22事例)⁵⁾、2020年度(21事例)⁶⁾よりも増加した。また、*K. aerogenes*を起因菌とする事例の割合は55.2%であり、2021年度の報告⁵⁾(77.3%)同様、国内サーベイランスの報告⁷⁾⁸⁾(以下、国内の報告)(2019年: 40.7%, 2020年: 43.4%)より高い割合を示した。

一方、2022年度はCPEの検出が2事例あり、CREとして搬入された菌株中のCPEの割合は7.1%と国内の報

告(2019年:16.5%, 2020年:17.4%)に比べ低かった。

既報で述べたとおり⁵⁾, 本県では*K. aerogenes*の分離事例が多いことが⁵⁾⁶⁾⁹⁾, CPE検出率の低さの一因と推測された。今後も菌種とCPE検出率の関係性について, 全国の動向と併せて注視していきたい。

検出したCPEの2株はどちらも主に海外で広がっているNDM型遺伝子保有株であり, 2017年の通知に基づきCREの検査を開始して以降, *bla*_{NDM-5}は2例目⁹⁾, *bla*_{NDM-1}は初の検出であった。海外型カルバペネマーゼ遺伝子保有株は, カルバペネムのみならず他の抗菌薬にも耐性を示す場合が多く, 感染対策上注意が必要である¹⁾。また, 海外型のNDM型遺伝子が検出された患者2名については, 90日以内の海外渡航歴がなく, 国内で感染したものと推測された。国内の報告においても海外渡航歴がない患者より検出される割合が増加しており⁸⁾, 地域への定着及び拡散が懸念されることから, 引き続きカルバペネマーゼ遺伝子保有状況やその推移を監視する必要がある。

5 まとめ

- (1) 2022年度のCRE感染症の届出数は29事例で, 2021年度よりも増加し, 国内の報告に比べ*K. aerogenes*を起因菌とする割合が高かった。
- (2) 2022年度はCPEの検出が2事例あり, CREとして搬入された菌株中のCPEの割合は7.1%で国内の報告に比べ低かった。本県では2018年度より*K. aerogenes*の分離事例が多いことが, CPE検出率の低さの一因と推測された。今後も菌種とCPE検出率の関係性について, 全国の動向と併せて注視していきたい。
- (3) 90日以内の海外渡航歴がない患者から, 海外型カルバペネマーゼ遺伝子であるNDM型遺伝子(*bla*_{NDM-1}, *bla*_{NDM-5})保有株が検出された。国内の報告においても海外渡航歴がない患者からの検出が増加していることから, 引き続きカルバペネマーゼ遺伝子保有状況やその推移を監視する必要がある。

文 献

- 1) 国立感染症研究所: 病原微生物検出情報(月報), 40, 17-27(2019)
- 2) 厚生労働省健康局結核感染症課長通知健感発0328第4号: カルバペネム耐性腸内細菌科細菌(CRE)感染症等に係る試験検査の実施について, 平成29年3月28日
- 3) 厚生労働省令第七十九号: 感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律等の一部を改正する法律の施行に伴う厚生労働省関係省令の整備等に関する省令(感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律施行規則の一部改正), 令和5年5月26日
- 4) 国立感染症研究所: 病原体検出マニュアル 薬剤耐性菌, 令和2年6月改訂版Ver.2.0
- 5) 城座美夏, 児玉洋江, 谷村睦美: 石川県におけるカルバペネム耐性腸内細菌科細菌感染症の発生状況(2021年度), 石川県保健環境センター研究報告書, 59, 45-48(2022)
- 6) 城座美夏, 塩本高之, 児玉洋江, 谷村睦美: 石川県におけるカルバペネム耐性腸内細菌科細菌感染症の発生状況-2020年度-, 石川県保健環境センター研究報告書, 58, 63-66(2021)
- 7) 国立感染症研究所: 病原微生物検出情報(月報), 42, 123-124(2021)
- 8) 国立感染症研究所: 病原微生物検出情報(月報), 43, 215-216(2022)
- 9) 塩本高之, 児玉洋江, 木村恵梨子, 谷村睦美: 石川県におけるカルバペネム耐性腸内細菌科細菌感染症の発生状況について-2018年度及び2019年度-, 石川県保健環境センター研究報告書, 57, 44-47(2020)

〔資料〕

石川県におけるインフルエンザの流行状況

— 2022/23 シーズン —

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部
能登中部保健福祉センター

小橋 奈緒・木村 恵梨子・成相 絵里
中村 幸子・見玉 洋江
中澤 柁哉

〔和文要旨〕

2022/23シーズンは過去5シーズンと比較すると、流行がなかった2020/21, 2021/22シーズンを除き、集団かぜ発生施設数は最も少なく、集団かぜ患者数および感染症発生動向調査事業のインフルエンザ累積患者数は、2019/20シーズンに次いで少なかった。病原体定点から提出された132検体について実施した遺伝子検査では、AH1pdm09亜型が1検体、AH3亜型が118検体、B型ビクトリアが1検体から検出され、分離培養検査ではAH1pdm09亜型が1株、AH3亜型が103株、B型ビクトリアが1株分離された。7株のHA遺伝子を解析した結果、国内同シーズン流行株と同クレードに属し、類似していた。また、分離したAH1pdm09亜型1株には、ノイラミニダーゼ阻害薬に対する耐性変異H275Yは認められなかった。

キーワード：インフルエンザウイルス、患者発生状況、系統樹解析

1 はじめに

当センターでは、1981年より開始された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（インフルエンザ様疾患を含む）患者（以下、インフルエンザ患者等）からのインフルエンザウイルスの遺伝子検出、分離・同定等の検査を実施している。また、得られた結果は県ホームページでの公表や、県内関係機関および国立感染症研究所（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2022/23シーズン（以下、今シーズン）の石川県（以下、本県）におけるインフルエンザの流行状況と検出および分離されたウイルスの性状解析結果等について報告する。なお、シーズンの区切りは感染研にあわ

せ、例年と同様に第36週から翌年の第35週までとした。

2 材料と方法

2・1 患者発生状況

(1) 集団かぜ患者発生状況

県健康推進課が実施している学校などを対象とした「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か所（小児科29か所、内科19か所）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) 検体の採取

Prevalence of Influenza in Ishikawa Prefecture during the 2022-23 season. by KOBASHI Nao, KIMURA Eriko, NARIAI Eri, NAKAMURA Sachiko and KODAMA Hiroe (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science), NAKAZAWA Masaya (Noto Chubu Health and Welfare Center of Ishikawa Prefecture)

Key words : Influenza Virus, Occurrence Status of Patients, Phylogenetic Tree Analysis

前述48か所の医療機関のうち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患者等から採取された咽頭ぬぐい液または鼻腔ぬぐい液の計132検体を検査対象とした。

検体採取期間は2022年第36週(9月5日~11日)から2023年第35週(8月28日~9月3日)とした。

また, 検体は, 原則, 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を超えてから, 1.0を下回るまで(以下, 流行期)は1機関あたり週1検体以上, それ以外の期間(非流行期)は1機関あたり月1検体以上採取することとなっており, 今シーズンは2022年第52週から2023年第16週までを流行期とし, 検体を収集した。

(2) 検査方法

ア インフルエンザウイルスの遺伝子検出および同定
インフルエンザウイルスの遺伝子検出および同定は, TaqMan Probeを用いたリアルタイム RT-PCR法により, A型ウイルスのM遺伝子および亜型(A(H1N1)pdm09ウイルス(以下, AH1pdm09亜型), A(H3N2)ウイルス(以下, AH3亜型))ならびにB型ウイルス2系統(山形系統ウイルス(以下, B型山形), ビクトリア系統ウイルス(以下, B型ビクトリア))の赤血球凝集素遺伝子(以下, HA遺伝子)同時検出により行った。

リアルタイム RT-PCR法は7500FastおよびQuantStudio 5(いずれもThermo Fisher社製)を使用し, インフルエンザ診断マニュアル(第4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社製)を用いた。

イ インフルエンザウイルスの分離および同定

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・亜型別の同定は, 培養上清の赤血球凝集価(以下, 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, 感染症研より分与された今シーズンの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)の抗血清との赤血球凝集抑制試験(以下, HI試験)によった。

同定用キットに含まれる株は, 今シーズンのワクチン株であるA/ビクトリア/1/2020(AH1pdm09亜型), A/ダーウィン/9/2021(AH3亜型), B/プーケット/3073/2013(B型山形), B/オーストリア/1359417/2021(B型ビクトリア)の計4株であり, 抗血清は上記各ワクチン株に対するウサギ免疫血清である。

また, 培養上清のHA価が8未満の検体については, 分離ウイルスの増殖確認および型・亜型別の同定を, ア

と同様にインフルエンザウイルスの遺伝子検出法により行った。

ウ HA遺伝子部分塩基配列の解析

各亜型ウイルスが分離された検体の一部を無作為に抽出し, 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。すなわち, RT-PCR法により分離株のHA遺伝子全長を増幅し, ダイレクトシーケンス法により塩基配列を決定し, Molecular Evolutionary Genetics Analysis(MEGA)10を用い, 近隣結合法(neighbor-joining method)により系統樹解析を実施した。なお, 解析に用いた株の塩基配列情報は, The Global Initiative on Sharing All Influenza Data³⁾から入手した。

エ 薬剤耐性インフルエンザウイルスの検索

感染症研による抗インフルエンザ薬剤耐性株サーベイランス事業に基づき, 分離したAH1pdm09亜型について薬剤耐性遺伝子の検索を実施した。すなわち, 2種類の異なる蛍光色素(FAM:耐性株Y275, VIC:感受性株H275)で標識されたTaqMan Probeを用いたリアルタイム RT-PCR法を行い, Allele Discrimination解析によるノイラミニダーゼ遺伝子のH275Y変異の検出を行った。

3 結果と考察

3・1 患者発生状況

(1) 集団かぜ患者発生状況

今シーズンの集団かぜの初発は2023年1月17日(第3週)に報告のあった3施設, 43人であった。その後, 2023年第6週(2月6日~12日)の26施設, 549人をピークとし, 第12週(3月20日~26日)まで断続的に発生は続いた(図1)。なお, 初発の報告日は, 過去5シーズンのうちで流行が認められた2017/18, 2018/19, 2019/20シーズンと比較し, 最も遅かった⁴⁾⁻⁶⁾。また, 最終的に今シーズンの集団かぜ発生施設数および患者数の合計は123施設, 2,332人となり, 過去5シーズン中, 発生施設数は最も少なく, 患者数は2019/20シーズンに

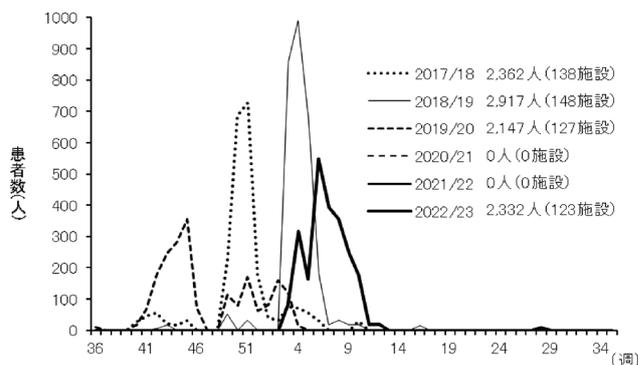


図1 集団かぜ患者数(2017/18~2022/23シーズン)

次いで少なかった⁴⁾⁻⁶⁾。

(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定点あたりのインフルエンザ患者報告数は、2022年第52週（12月26日～1月1日）に流行開始の目安となる1.0を超え、2023年第8週（2月20日～26日）をピーク（定点あたり患者報告数48.17）に、その後減少した（図2）。ピーク時における定点あたりの患者報告数および累積患者報告数（14,675人）について、過去5シーズンのうちで流行が認められた2017/18、2018/19、2019/20シーズンと比較すると、いずれも2019/20シーズンに次いで低かった⁴⁾⁻⁶⁾。

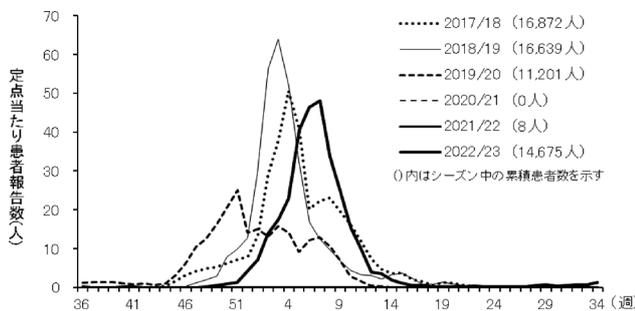


図2 感染症発生動向調査事業におけるインフルエンザ患者発生状況（2017/18～2022/23シーズン）

3・2 ウイルス検査

(1) 遺伝子検出結果

各病原体定点から提出された132検体についてインフルエンザウイルス遺伝子検査を実施した結果、120検体（90.9%）からインフルエンザウイルス遺伝子が検出された。検出されたウイルスの型および亜型別の検体数（割合）は、AH1pdm09亜型が1検体（0.8%）、AH3亜型が118検体（98.3%）、B型ビクトリアが1検体（0.8%）であり、B型山形は検出されなかった。全国的にも同様の傾向が見られた⁷⁾。

検体提出週別に検出状況をみると、AH3亜型は2023年第1週（1月2日～8日）に提出された1検体から検出されて以降2023年第34週（8月21日～27日）まで検出が続いた（図3）。また、AH1pdm09亜型は2023年第26週（6月26日～7月2日）に1件検出され、B型ビクトリアは2023年第11週（3月13日～19日）に1件検出された（図3）。

亜型別に過去5シーズンの流行状況を比較すると、A型ウイルスについては、2017/18シーズンと2018/19シーズンは時期により検出割合は異なるもののAH1pdm09亜型、AH3亜型がほぼ同数流行し、2019/20シーズンはAH1pdm09亜型が主流であった⁴⁾⁻⁶⁾。2020/21シーズン、2021/22シーズンは流行を認めず、今シーズンはAH3亜型がほぼ全てであった。B型ウイルスについては、

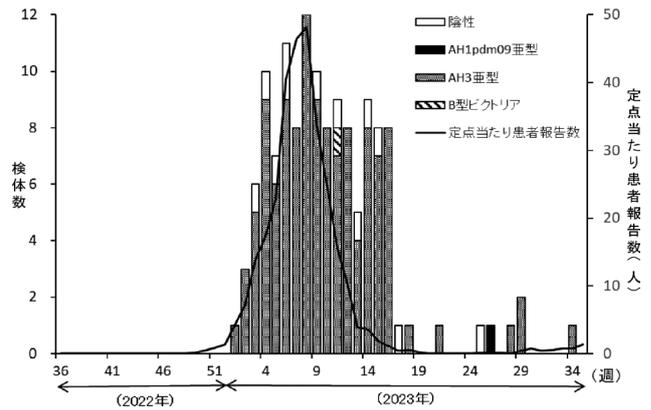


図3 インフルエンザウイルス亜型別検出状況（検体提出週別）

2017/18シーズンはB型山形のみが検出され⁴⁾、その検出数はA型ウイルスよりも多く、シーズン全体で最多であった。2018/19シーズンと2019/20シーズンおよび今シーズンは、B型ビクトリアのみが検出されたが⁵⁾⁶⁾、中でも今シーズンの検出数は1例のみであった。これらは全国と同様の流行状況であった⁷⁾。

インフルエンザウイルス遺伝子が検出されなかった12検体については、呼吸器感染症起因ウイルスであるアデノウイルス、RSウイルス、エンテロウイルス、ヒトコロナウイルス、ヒトパレコウイルス、ヒトメタニューモウイルス、ヒトボカウイルス、パラインフルエンザウイルス、C型インフルエンザウイルスについて遺伝子検査を実施した。その結果、エンテロウイルスの1つであるライノウイルス遺伝子およびコクサッキーウイルス遺伝子、ヒトコロナウイルス遺伝子がそれぞれ3検体から、RSウイルス遺伝子、パラインフルエンザウイルス遺伝子がそれぞれ1検体から検出された。なお1検体から複数のウイルス遺伝子が検出された検体は2検体あった。3検体からはいずれのウイルス遺伝子も検出されなかった。

(2) 分離および型別結果

提出された132検体について分離培養検査を実施した。その結果、105検体（79.5%）からインフルエンザウイルスが分離された。

分離されたウイルスの型および亜型別の株数は、AH1pdm09亜型が1株（1.0%）、AH3亜型が103株（98.1%）、B型ビクトリアが1株（1.0%）であった。また、分離したAH3亜型のうち、赤血球凝集活性が低く、HI試験が実施できなかった1株については、培養上清の遺伝子検出法により亜型鑑別を行った。

分離されたウイルスのうち、HA価が8以上でありHI試験が実施できた検体の、同定用キット抗血清に対するHI価は、AH1pdm09亜型1株が2,560（ホモ価2,560）、AH3亜型102株が320～5,120（ホモ価1,280）、B型ビクトリア1株が2,560（ホモ価640）であった（表1）。な

表 1 分離ウイルスの HI 試験結果

	AH1pdm09 亜型 (n=1)		AH3 亜型 (n=102)		B 型ビクトリア系統 (n=1)	
抗血清 (ホモ価)	A/ビクトリア/1/2020 (2,560)		A/ダーウィン/9/2021 (1,280)		B/オーストリア/1359417/2021 (640)	
	2,560	1 株 (100%)	5,120	1 株 (1.0%)	2,560	1 株 (100%)
HI 価			2,560	5 株 (4.9%)		
			1,280	34 株 (33.3%)		
			640	54 株 (52.9%)		
			320	8 株 (7.8%)		

お HI 試験による抗原性解析では、一般にワクチン株との HI 価の差が 8 倍以上で変異株とされるが、同定に使用しているキット抗血清はウサギ感染血清であり、わずかな抗原性変化は捉えられない可能性が指摘されている。

そのため、感染研では、詳細な抗原性解析として AH1pdm09 亜型と B 型ではフェレット感染血清を用いた HI 試験を、AH3 亜型では中和試験を実施している。今シーズンは、感染研からの依頼に基づき、本県から 5 株 (全て AH3 亜型、HI 価は 640~1280) を送付し解析が行われた。その結果、5 株ともワクチン株と抗原的に類似していたことが報告されている。

(3) HA 遺伝子部分塩基配列の解析

分離されたインフルエンザウイルス 105 株のうち、7 株 (AH1pdm09 亜型: 1 株, AH3 亜型: 5 株, B 型ビクトリア: 1 株) について、インフルエンザウイルス HA 遺伝子の塩基配列を決定し、系統樹解析を行った。なお、AH3 亜型の 5 株については、感染研に送付した株と同一である。

解析の結果、AH1pdm09 亜型 1 株はクレード 6B.1A.5a.2 (共通アミノ酸置換: K130N, N156K, L161I, V250A, E506D) 内のサブクレード 6B.1A.5a.2a.1 (P137S, K142R, E224A, D260E, T277A, E356D, I418V, N451H) に属していた (図 4)。

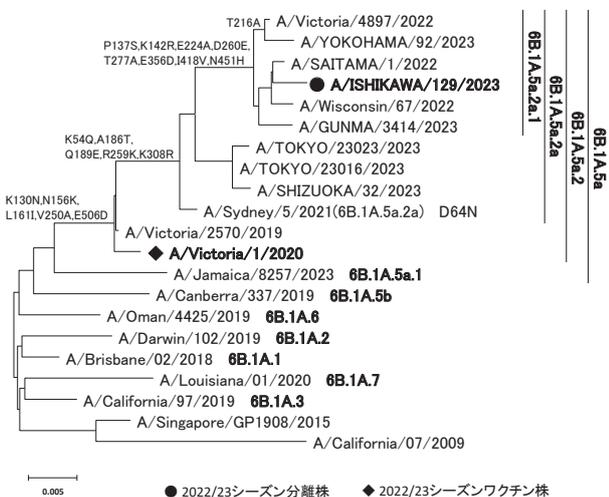


図 4 AH1pdm09 ウイルス HA 遺伝子分子系統樹

AH3 亜型 5 株は全て、クレード 3C.2a1b.2a.2 (Y159N, T160I, L164Q, G186D, D190N, F193S, Y195F) 内のサブクレード 3C.2a1b.2a.2b (E50K, F79V, I140K) に属していた (図 5)。

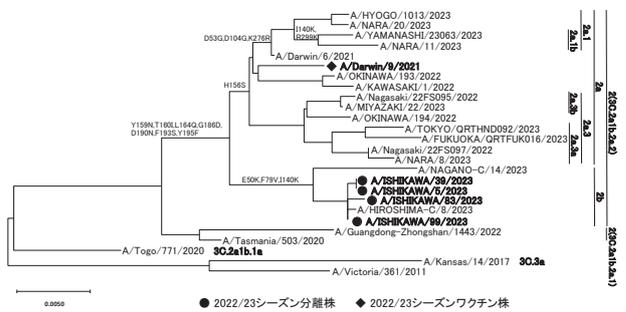


図 5 AH3 亜型ウイルス HA 遺伝子分子系統樹

B 型ビクトリア 1 株は V1A.3 (K136E+3 アミノ酸欠損 (162~164 番目のアミノ酸)) 内に派生した V1A.3a (N150K, G184E, N197D, R279K) からさらに分岐した V1A.3a.2 (A127T, P144L, K203R) に属し、D197E を有するグループに属していた (図 6)。

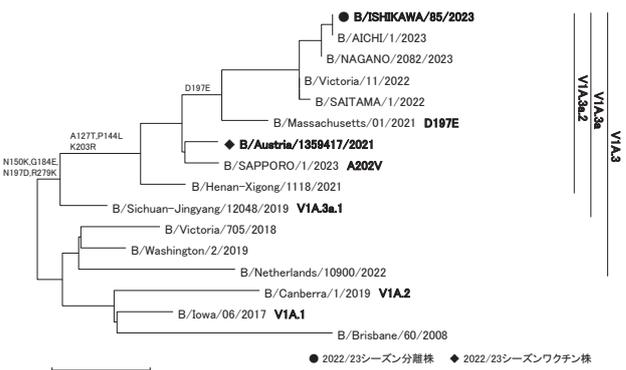


図 6 B 型ビクトリア系統ウイルス HA 遺伝子分子系統樹

なお、今回我々が解析した株はいずれも、今シーズン国内で流行した株と同じクレードに属しており、類似していた⁸⁾。

(4) 薬剤耐性インフルエンザウイルスの検索

分離した AH1pdm09 亜型 1 株について、ノイラミニダーゼ阻害薬 (オセルタミビル, ペラミビル) に対する耐性変異 H275Y を検索した結果、変異を有する株は検

出されなかった。また、全国でも53株のAH1pdm09亜型についてH275Y変異の検索が実施されているが、変異を有する株は検出されなかったことが報告されている⁹⁾。

一方、感染研は、全国から収集したインフルエンザ株について、キャップ依存性エンドヌクレアーゼ阻害薬（ゾフルーザ）に対する耐性について解析した結果、AH3亜型476株のうち7株（1.5%）が耐性変異を有していたと報告している⁹⁾。なお、7株のうち4株は薬剤未投与の患者検体から分離された株であった。また、本県から送付したAH3亜型5株についてはエンドヌクレアーゼ阻害薬変異は認められなかった⁹⁾。

以上のことから、今後も薬剤耐性インフルエンザウイルスの検索を継続し、薬剤耐性株が分離された患者の薬剤投与歴と併せて、その動向を把握する必要があると考える。

4 ま と め

- (1) 今シーズンの本県における集団かぜ患者発生状況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患者発生状況を、過去5シーズンのうちで流行が認められた2017/18, 2018/19, 2019/20シーズンと比較した結果、集団かぜの流行開始時期は最も遅く、発生施設数は最も少なかった。また、集団かぜ患者数および感染症発生動向調査事業における累積患者報告数は2019/20シーズンに次いで少なかった。
- (2) 今シーズンの本県における亜型別の流行状況は、ほぼAH3亜型であり、AH1pdm09亜型およびB型ビクトリアの検出は各1株のみと、ごくわずかであった。また、B型山形は検出されなかった。
- (3) HA遺伝子を解析した結果、AH1pdm09亜型1株は6B.1A.5a.2a.1に、AH3亜型5株は全て3C.2a1b.2a.2bに、B型ビクトリア1株はV1A.3a.2に属した。また、いずれの株も国内流行株と同じクレードに属しており、

類似していた。

- (4) 分離したAH1pdm09亜型1株については、ノイラミニダーゼ阻害薬（オセルタミビル、ペラミビル）に対する耐性変異H275Yを有していなかった。

文 献

- 1) 国立感染症研究所：インフルエンザ診断マニュアル（第4版）（2018）
- 2) 国立感染症研究所，厚生労働省：今冬のインフルエンザについて（2021/22シーズン），令和4年8月19日
- 3) The Global Initiative on Sharing All Influenza Data, <http://platform.gisaid.org>
- 4) 成相絵里，中澤柁哉，児玉洋江，倉本早苗：石川県におけるインフルエンザの流行状況（2017/18シーズン），石川県保健環境センター研究報告書，55，47-51（2018）
- 5) 中村幸子，中澤柁哉，成相絵里，倉本早苗：石川県におけるインフルエンザの流行状況（2018/19シーズン），石川県保健環境センター研究報告書，56，49-54（2019）
- 6) 中村幸子，中澤柁哉，成相絵里，倉本早苗：石川県におけるインフルエンザの流行状況（2019/20シーズン），石川県保健環境センター研究報告書，57，48-51（2020）
- 7) 国立感染症研究所，インフルエンザウイルス分離・検出状況，<https://www.niid.go.jp/niid/ja/iasr-inf.html>，2023年9月19日
- 8) 国立感染症研究所，インフルエンザウイルス抗原性・系統樹解析，<https://www.niid.go.jp/niid/ja/flu-antigen-phylogeny.html>，2023年6月29日
- 9) 国立感染症研究所，抗インフルエンザ薬耐性株サーベイランス，<https://www.niid.go.jp/niid/ja/influr-resist.html>，2023年8月21日

〔資料〕

石川県保健環境センターにおける新型コロナウイルスの検査対応

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

能登中部保健福祉センター

中村 幸子・木村 恵梨子・成相 絵里
小橋 奈緒・児玉 洋江・倉本 早苗
中澤 柁哉

〔和文要旨〕

当センターでは、COVID-19発生当初よりSARS-CoV-2検査を実施し、感染状況が変化する中、その役割は新規感染者の探知からクラスター対応へと変遷した。検査件数は、第4波で1,257件/週と最大となり、第1波～第8波に計26,013件実施した。また、県内への変異株の流入を探知するため、第3波～第6波に、変異株スクリーニング検査を行ったが、新たな変異株に置き換わる度に、検査方法についても新たな対応が求められた。N501Y変異株スクリーニング検査計950件、L452R変異株スクリーニング検査計782件を実施した。全ゲノム解析については第5波から開始し、計3,850件の解析を行い、本県における変異株発生状況の迅速な把握、クラスター内での状況の推定等に寄与した。

キーワード：新型コロナウイルス感染症、新型コロナウイルス遺伝子検査、
変異株スクリーニング検査、全ゲノム解析

1 はじめに

新型コロナウイルス感染症(以下、COVID-19)は、咳、高熱、肺炎等を主症状とする新興感染症であり、新型コロナウイルス(以下、SARS-CoV-2)が原因病原体である。2019年12月に中国湖北省武漢市で世界初の患者が確認され、2020年1月以降、世界的に感染が拡大した。日本では同年1月15日に最初の感染者が確認され、2020年2月1日から感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律(以下、感染症法)に基づく指定感染症に¹⁾、2021年2月13日からは新型インフルエンザ等感染症に位置付けられ²⁾、2023年5月8日に5類感染症の定点把握対象疾患に位置付けられる³⁾まで、2類感染症相当の対応がとられた。この間、様々な変異株が世界各国で確認され、大きな流行を引き起こした。

本県では2020年2月21日に最初の感染者が確認され、

2023年5月7日までに283,326人の感染者が確認された⁴⁾。

当センターでは、発生当初から感染症法に基づき、(1)新型コロナウイルス遺伝子検査(以下、SARS-CoV-2検査)を実施した。また、国の通知に基づいた県健康推進課からの要請(以下、国の要請)により(2)変異株スクリーニング検査および(3)次世代シーケンサー(以下、NGS)を用いた新型コロナウイルス全ゲノム解析(以下、全ゲノム解析)を実施した。

本稿では、COVID-19発生当初から5類感染症に移行する2023年5月7日までの当センターにおけるこれら(1)～(3)の検査対応、検査件数等について、本県の流行と比して報告する。

Summary of COVID-19 Testing at Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science. by NAKAMURA Sachiko, KIMURA Eriko, NARIAI Eri, KOBASHI Nao, KODAMA Hiroe and KURAMOTO Sanae (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science), NAKAZAWA Masaya (Noto Chubu Health and Welfare Center of Ishikawa Prefecture)

Key words : COVID-19, Detection of SARS-CoV-2, Variant Screening Test, Whole Genome Analysis

2 対象と方法

2.1 集計対象期間

集計期間は、当センターに初めてSARS-CoV-2検査の依頼があった2020年2月15日から、5類感染症に移行する2023年5月7日までとした。

集計は原則週単位で行い、本県の感染者の推移（図1）をもとに、便宜上第1波から第8波までに分けた（表1）。

2.2 集計対象検査

(1) SARS-CoV-2検査実施数

当センターにて、感染症法に基づき保健所長が感染を疑う者（濃厚接触者等含む）の検体について、リアルタイムPCRで実施した検査数を集計した。発生初期は、同一人から複数検体が提出されることもあったが、1件として集計した。また、感染者の陰性確認のための検査も集計対象とした。

その他、変異株スクリーニング検査、全ゲノム解析を

表1 石川県におけるCOVID-19流行期間

	期 間	
第1波	2020年第7週 (2020/2/10～16)	～ 2020年第25週 (2020/6/15～21)
第2波	2020年第26週 (2020/6/22～28)	～ 2020年第40週 (2020/9/28～10/4)
第3波	2020年第41週 (2020/10/5～11)	～ 2021年第9週 (2021/3/1～7)
第4波	2021年第10週 (2021/3/8～14)	～ 2021年第25週 (2021/6/21～27)
第5波	2021年第26週 (2021/6/28～7/4)	～ 2022年第48週 (2021/11/29～12/5)
第6波	2021年第49週 (2021/12/6～12)	～ 2022年第25週 (2022/6/20～26)
第7波	2022年第26週 (2022/6/27～7/3)	～ 2022年第40週 (2022/10/3～9)
第8波	2022年第41週 (2022/10/10～16)	～ 2023年第18週 (2023/5/1～7)

行うためには、Threshold cycle（以下、Ct値）⁵⁾⁶⁾の確認が必要であり、これらも集計対象とした。

(2) 変異株スクリーニング検査実施数

世界各国で様々な変異株が確認されたことを受け、国の要請⁷⁾により、本県における変異株の発生状況をいち早く把握し対策を講じることを目的に、変異株のスクリーニング検査を実施した。検査はSARS-CoV-2のスパイクタンパク上のアミノ酸変異をリアルタイムPCRで検出を行うものであり、アルファ株探知を主目的としたN501Y変異株スクリーニング検査、デルタ株とオミクロン株の探知を目的としたL452R変異株スクリーニング検査について件数を集計した。

検体として、当センターが行ったSARS-CoV-2検査で陽性となった臨床検体の残余液、民間検査機関等でSARS-CoV-2検査を行って陽性となった一部の臨床検体の残余液を用いた。

(3) 全ゲノム解析実施数

国の要請⁸⁾により、新たな変異株発生の早期探知のために実施したNGSによる全ゲノム解析件数を集計した。全ゲノム解析には数日から1週間程度を要するため、解析結果報告日で集計した。

検体として、(2)と同様に当センターが行ったSARS-CoV-2検査で陽性となった臨床検体の残余液、民間検査機関等でSARS-CoV-2検査を行って陽性となった一部の臨床検体の残余液を用いた。

3 結 果

発生当初から、2023年5月7日までの間に、国の要請が次々に発出される中、当センターが担う検査対応等も大きく変化した（表2）。

各検査の各波における変遷、件数等は以下のとおりである。

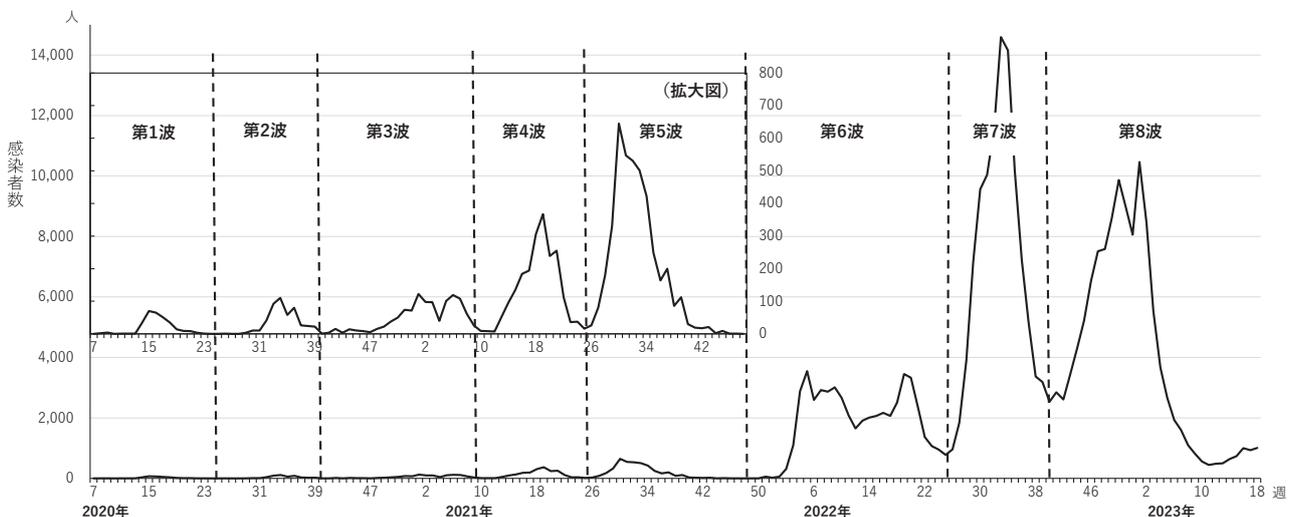


図1 石川県における新型コロナウイルス感染者数の推移

表 2 当センターの新型コロナウイルス検査対応等の変遷

年	月 日	当センターの体制等	月 日	国および石川県の対応等
第 1 波	2020 1.24～	検査体制準備	1.24	感染研法マニュアル確定
	1.30	コンベンショナルPCR検査体制整備		
	1.31	リアルタイムPCR検査体制整備 (ターゲット遺伝子：2か所)		
	2.15	最初検査依頼	2.1	「指定感染症」および「検疫感染症」に指定 (感染症法改正)
	2.21	最初の陽性検体を確認	2.21	【県】最初の感染者を確認
	2.26	リアルタイムPCR検査の運用変更 (ターゲット遺伝子：1か所)		
	3月	検査体制強化のための機器整備 ・リアルタイムPCR装置増設(2台→4台) ・高速冷却遠心機増設(1台→4台) ・自動核酸抽出装置導入(1台)	3.6	PCR検査が保険適用
	5月中旬	核酸抽出不要の検査試薬へ変更	4.9 4月中旬	【県】ドライブスルー方式の検体採取開始 【県】感染者の陰性確認(行政検査)を金沢市保健所等に委託
			5.13 5.29	抗原検査が保険適用 感染者の陰性確認不要
	第 2 波			6.8
			6月下旬	【県】検査体制の変更 帰国者接触者外来(平日)：民間検査機関 PCR検体採取センター：金沢市保健所 クラスター対応：当センター
9月		機器整備(全自動核酸抽出増幅装置導入)	9.7	【県】新型コロナウイルス感染症の検査に関する集合契約の締結
第 3 波	2021 2.10	変異株スクリーニング検査(N501Y)開始	2.5	変異株スクリーニング検査の実施と検体提出を要請
	5.11	感染研よりNGS(Nanopore MinION)貸与	2.13	感染症法上「新型インフルエンザ等感染症」に位置付け
第 4 波	5.17-19	感染研NGS研修(WEB)受講		
	6.2	変異株スクリーニング検査(L452R)開始		
第 5 波	7.15	NGS研修(富山県衛生研究所)受講		
	8.1	NGS解析開始		
第 6 波	2022 3月	変異株スクリーニング検査終了		
	3.10	NGS(illumina iSeq100)導入	3.30	【県】積極的疫学調査の取扱いの変更
	3.23-25	感染研NGS研修受講		
第 7 波	5月	illumina iSeq100稼働		
			9.26	発生届の対象を限定
第 8 波	2023		5.8	感染症法上「5類感染症の定点把握対象疾患」に位置付け

【県】：石川県の対応

3・1 SARS-CoV-2検査(図2(1))

(1) 第1波

当センターでは、2020年1月24日に国立感染症研究所(以下、感染研)より示された2019-nCoV検査マニュアルVer.1に基づき、同年1月30日にコンベンショナルPCR法、翌31日にはリアルタイムPCR法による検査体制を整備した。

初めて検査依頼があったのは2020年2月15日であり、同年2月21日に陽性例が検出され、本県で最初の感染者が確認された。

検体数の増加を見据えて2020年3月にリアルタイムPCR装置や自動核酸抽出装置、高速冷却遠心機等を増設し、検査体制を強化した。2020年第14週(3月30日～4月5日)頃からクラスターの発生等による感染者の

増加に伴い⁹⁾検査件数も急増し、第17週(4月20日～26日)には633件の検査を実施した。同年5月中旬からは、核酸抽出不要の検査試薬を使用することで、検査効率を向上し、期間中3,169件の検査を実施した。

一方、県は検査体制強化のため2020年4月に仮設テントでのドライブスルー方式の検体採取を開始し(後の「いしかわPCR検体採取センター」)、4月中旬には行政検査のうち陰性確認(2020年5月29日に終了)を金沢市保健所等に委託した。

(2) 第2波

県は6月下旬には、「いしかわPCR検体採取センター」の検査を金沢市保健所へ、平日の行政検査を民間検査機関等へ委託した。これにより、当センターの役割は、休日を含めたクラスター発生時の濃厚接触者等に係る緊急

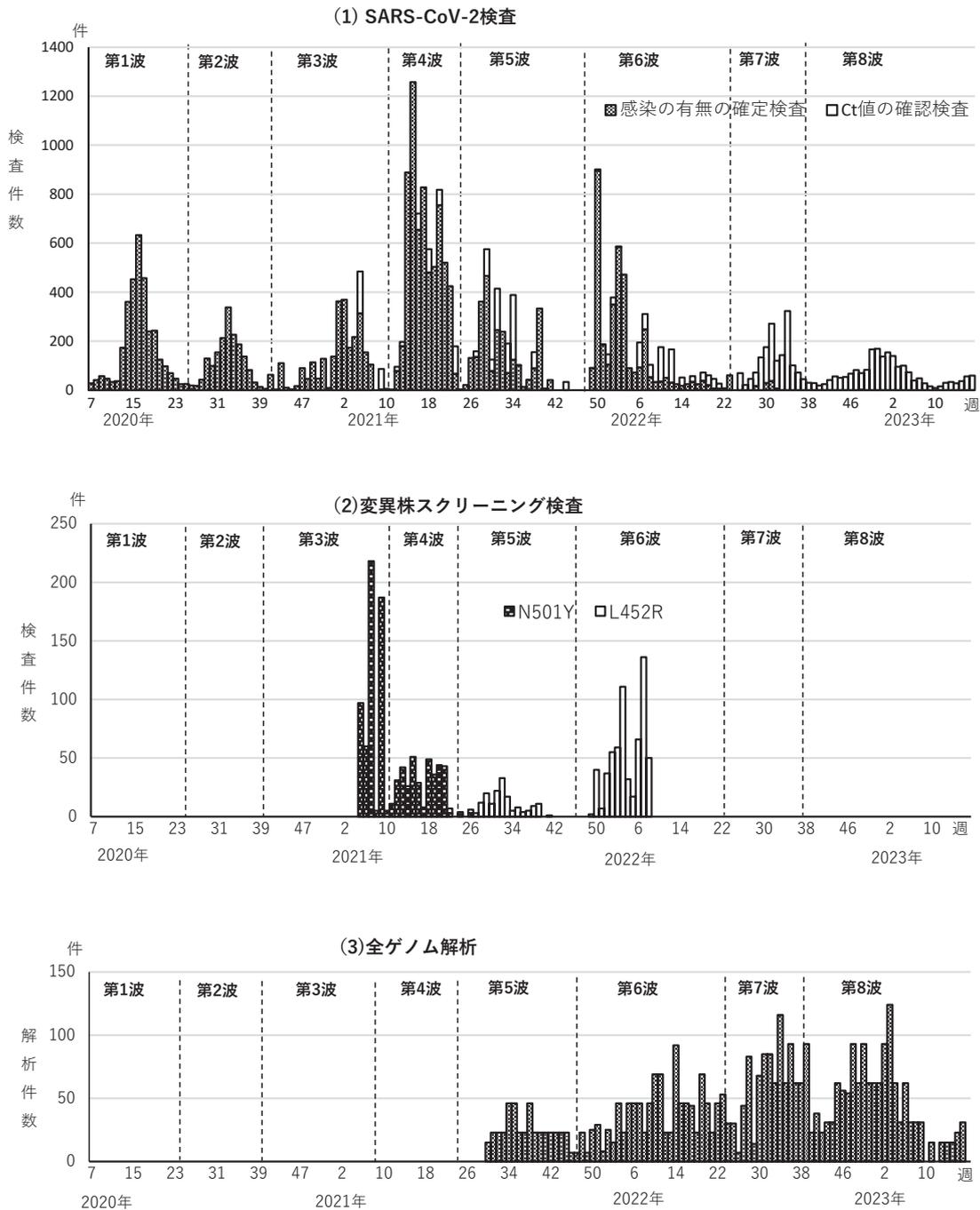


図2 当センターで実施した新型コロナウイルス検査件数の推移

検査へと移行した。

また、2020年9月には遺伝子抽出からリアルタイムPCRまでを全自動で行う全自動核酸抽出増幅装置を新たに導入し、より一層の検査強化を図った。

第1波同様、感染者の増加に伴い検査件数も増加し、期間中1,715件検査を実施した。

(3) 第3波

第1波、2波同様、クラスターの発生と感染者の増加に伴い検査件数も増加し、期間中2,646件の検査を実施した。このうちCt値確認を目的とした検査は171件(6.5%)であったが、これはアルファ株探知を主目的と

した変異株スクリーニング検査を実施するために民間検査機関等から搬入された検体である。

(4) 第4波

第4波では、学校関係の大きなクラスター発生⁹⁾等、クラスターが多数発生し、検査件数が多かった。1週間当たりの検査数は全ての期間中最多(1,257件)となり、また、1日当たりの検査数も最多(373件)となった。第4波では計7,105件の検査を実施し、このうちCt値確認を目的とした検査は465件(6.5%)であった。

(5) 第5波

計3,331件の検査を実施した。このうちCt値確認を目

的とした検査は835件(25.1%)であった

(3) 第6波

県は、オミクロン株の流行により感染者が急増したことから、国の通知¹⁰⁾に基づき、2022年3月30日より、重症化リスクが高い入院医療機関や高齢者施設等について重点的に積極的疫学調査を行うことし、学校や家族内での積極的疫学調査は行わないこととした。そのため、当センターへのクラスター対応の検査依頼が激減し、感染者数に比して検査件数は少なくなった。当センターが実施するSARS-CoV-2検査は、全ゲノム解析実施を行うために搬入された検体のCt値の確認が主な目的となった。第6波では、計4,415件のSARS-CoV-2検査を実施し、このうちCt値確認を目的とした検査は778件(17.6%)であった。

(7) 第7波

計1,652件のSARS-CoV-2検査を実施した。このうちCt値確認を目的とした検査は1,562(94.6%)件と大半を占めた。

(8) 第8波

計1,980件のSARS-CoV-2検査を実施したが、すべてCt値確認を目的とした検査であった。

第1波から第8波までに計26,013件のSARS-CoV-2検査を実施した。

3・2 変異株スクリーニング検査(図2(2))

(1) 第3波

2021年2月10日からアルファ株の探知を主目的としたN501Y変異株スクリーニング検査を始め、期間中に380件実施した。

(2) 第4波

N501Y変異株スクリーニング検査を567件実施した。また、2021年6月2日からはデルタ株の探知を目的としてL452R変異株スクリーニング検査を6件実施した。

(3) 第5波

N501Y変異株スクリーニング検査を3件、L452R変異株スクリーニングを164件実施した。なお、N501Y変異株スクリーニング検査は2021年27週に、L452R変異株スクリーニングは2021年42週に終了した。

(4) 第6波

2021年第50週からオミクロン株の探知を目的としたL452R変異株スクリーニング検査を再開し、612件実施し2022年第9週に終了した。

第3波から第6波にかけてN501Y変異株スクリーニング検査計950件、L452R変異株スクリーニング検査計782件を実施した。

3・4 全ゲノム解析(図2(3))

当初は国の要請¹¹⁾により、全ゲノム解析を行うために、SARS-CoV-2検査で陽性となった検体の抽出液を感染

研へ送付していたが、第5波から当センターで全ゲノム解析を実施した。

(1) 第5波

2021年5月に国から貸与されたMinION Mk1C(Oxford Nanopore社製)を用いて、同年8月から当センターにて全ゲノム解析を開始した。

2021年8月1日から466件の解析を行い、1週間で最大46件を実施した。

(2) 第6波

2022年3月に新たに導入したiSeq100(illumina社製)を同年5月より稼働させたことにより、全ゲノム解析の実施体制が強化された。期間中、1,117件の解析を行い、1週間で最大92件の解析を行った。

(3) 第7波

期間中959件の解析を行い、1週間で最大116件の解析を行った。

(4) 第8波

期間中1,308件について解析を行い、1週間で最大124件の解析を行った。

第5波から第8波までに計3,850件の解析を行った。

4 考 察

4・1 SARS-CoV-2検査

COVID-19発生当初、県内でSARS-CoV-2検査が実施可能な機関は当センターのみであり、休日も含め連日SARS-CoV-2検査の対応に当たった。休日の検査対応では、健康・食品安全科学部の他グループのほか、環境科学部の協力を得た。また、成績書発行や検体採取に必要な資材の準備等についてはセンターを挙げて対応することにより、遅滞なく検査を実施することが可能となり、県内の感染症対策に貢献できたと考える。

第2波以降、民間検査機関や医療機関等で検査が実施可能となったものの、大規模なクラスター対応により検査件数は第4波で最多となった。しかしながら、機器の増設や検査効率の向上によって、即日の結果報告が可能となり、クラスター発生時における感染症対策に寄与した。

第6波以降は、積極的疫学調査の対象が高齢者施設等に絞られたことや、医療機関でのSARS-CoV-2検査が普及したこと等から、全ゲノム解析の為に搬入された検体のCt値確認が主な目的となっていった。

4・2 変異株スクリーニング検査

世界的に流行するSARS-CoV-2の系統が、アルファ株、デルタ株、オミクロン株と新たな変異株に置き換わる度に、スクリーニング検査方法についても新たな対応が求められた。

変異株スクリーニング検査にはSARS-CoV-2検査で

使用するリアルタイムPCR装置を用いるが、多数の検体が搬入された際には、増設された機器を効率よく運用するように工夫を要した。

4・3 全ゲノム解析

第5波以降、新たな変異株を迅速に探知するため、自治体主体で全ゲノム解析を実施することが求められ、当センターにおいても全ゲノム解析を実施することとなった。全ゲノム解析の開始に当たっては、感染研のWeb研修にて検体処理等の技術習得をしたほか、富山県衛生研究所にてデータ解析に関する研修を受講し、新しい技術を遅延なく導入することができた。

当センターにて全ゲノム解析を実施することにより、変異株発生状況の迅速な把握が可能となった。加えて、第5波・第6波では、患者間の変異状況を表すハプロタイプネットワーク図を作成し、関係機関に還元したことで、感染経路やクラスター内の伝播状況を推定することが可能となり、感染症対策に寄与した。

4 まとめ

感染状況が変化中、国の要請により当センターが担う検査対応等も変遷した。

(1) SARS-CoV-2検査

当センターの役割は、新規感染者の探知から濃厚接触者等を含めたクラスター対応へと変遷した。週当たりの検査件数は1,257件と第4波で最大となり、第1波～第8波に計26,013件実施した。

(2) 変異株スクリーニング検査

第3波～第6波に検査を実施したが、新たな変異株に置き換わる度に、スクリーニング検査方法についても新たな対応が求められた。N501Y変異株スクリーニング検査計950件、L452R変異株スクリーニング検査計782件を実施した。

(3) 全ゲノム解析

第5波から当センターでの解析を開始し計3,850件の解析を行った。本県の変異株発生状況の迅速な把握に加え、感染経路や、クラスター内の伝播状況を推定することに寄与した。

3年以上の長きにわたる検査対応の中、技術的なご指導をいただいた国立感染症研究所および富山県衛生研究所の皆様へ深謝いたします。また、検体搬入について関係機関との調整にご尽力をいただいた本庁および各保健所の皆様へ深謝いたします。

文 献

- 1) 厚生労働省健康局長通知 健発0128第5号：新型コロナウイルス感染症を指定感染症として定める等の政令等の施行について（施行通知），令和2年1月28日
- 2) 厚生労働省健康局長通知 健発0203第2号：感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律等の改正について（新型インフルエンザ等対策特別措置法等の一部を改正する法律関係），令和3年2月3日
- 3) 厚生労働省健康局長通知 健発0428第5号：感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律施行規則の一部を改正する省令及び新型コロナウイルス感染症のまん延を防止するため新型インフルエンザ等対策特別措置法第四十五条第二項の規定による要請を行うことが特に必要な施設等を廃止する件の公布について，令和5年4月28日
- 4) 厚生労働省，オープンデータ，<https://www.mhlw.go.jp/stf/covid-19/open-data.html>，2023年7月15日
- 5) 蜂巢友嗣，門倉圭佑，吉田智也，太田茉莉，藤沼裕希，西嶋陽奈，追立のり子，小川貴史，平良雅克，竹村明浩，佐藤重：患者病日とリアルタイムPCR Ct値の相関について，病原微生物検出情報（月報），41，117-118（2020）
- 6) 中澤柁哉，中藤未来，成相絵里，中村幸子，倉本早苗，金戸恵子，広川達也，谷内江昭宏：石川県における新型コロナウイルス感染症の発生状況について，病原微生物検出情報（月報），41，148-149（2020）
- 7) 厚生労働省健康局結核感染症課長通知 健感発0205第4号：新型インフルエンザ感染症の積極的疫学調査における検体提出等について（要請），令和3年2月5日
- 8) 厚生労働省健康局結核感染症課長通知 健感発0205第4号：新型コロナウイルス感染症の積極的疫学調査における検体提出等について（要請），令和3年8月19日一部改訂
- 9) 木村恵梨子，中澤柁哉，中野未来，小橋奈緒，成相絵里，中村幸子，倉本早苗：石川県における新型コロナウイルス感染症（COVID-19）発生および検査状況，石川県保健環境センター研究報告書，58，10-15（2021）
- 10) 厚生労働省新型コロナウイルス感染症対策推進本部通知 事務連絡，B.1.1.529系統（オミクロン株）が主流である間の当該株の特徴を踏まえた感染者の発生場所毎の濃厚接触者の特定及び行動制限並びに積極的疫学調査の実施について，令和4年3月16日
- 11) 厚生労働省健康局結核感染症課長通知 健感発0316第3号：新型コロナウイルス感染症における積極的疫学調査について（協力依頼），令和2年3月16日

〔資料〕

LC-MS/MSを用いた植物性自然毒の一斉分析

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部 竹田 正美・小澤 祐子・山森 泰大
石川県健康福祉部 健康推進課 松 榮 美希

〔和文要旨〕

植物性自然毒による食中毒発生時、迅速に原因植物を究明するため、誤食による食中毒の発生件数が多い6植物が含有する14種類の有毒成分を対象として、LC-MS/MSを用いた一斉分析法の検討を行った。調理食品を用いて添加回収試験を実施したところ、回収率、精度ともに良好な結果が得られ、本法が緊急時の迅速分析法として有効であると考えられた。また、本法を用いて、イヌサフラン、グロリオサ、ジャガイモ、スイセン、バイケイソウについて有毒成分の含有量の測定を行い、植物性自然毒による食中毒発生時に参考となるデータが得られた。

キーワード：植物性自然毒、一斉分析、LC-MS/MS

1 はじめに

有毒植物の誤食による食中毒は、全国的に発生しており毎年死亡事例も報告されている¹⁾。植物性自然毒が原因と疑われる食中毒発生時には迅速な原因植物の特定が求められるが、植物の形態による鑑別には熟練した知識を要し、調理等により原形をとどめていないため判別できない場合もある。

そこで、植物性自然毒が原因と疑われる食中毒発生時に、植物や調理残品中の有毒成分を迅速に検出し原因植物を特定するため、LC-MS/MSを用いた植物性自然毒の一斉分析法の検討を行った。また、この方法を用いて、誤食による食中毒事例が多い5植物について有毒成分の含有量を調査したので、その結果を併せて報告する。

2 材料と方法

2.1 試料

(1) 添加回収試験

ホウレンソウのお浸し：ホウレンソウを沸騰させた水1Lで約1分茹でて調整した。

ニラと卵の炒め物：フライパンに油5gをひいて加熱後、

ニラ100gと卵100gを加え炒めて調整した。

(2) 有毒植物

イヌサフラン(葉、球根)、グロリオサ(球根)、ジャガイモ、スイセン(葉、鱗茎)、バイケイソウ(葉の塩づけ)

2.2 分析対象成分

食中毒事例が多い6植物¹⁾に含有され、標準物質が入手できた14成分を対象とした(表1)。

表1 有毒植物と分析対象成分

有毒植物名	成分名
イヌサフラン	コルヒチン
グロリオサ	デメコルシン
ジャガイモ	α -ソラニン
	α -チャコニン
スイセン	ガラタミン
	リコリン
トリカブト	アコニチン
	ジュサコニチン
	ヒパコニチン
	メサコニチン
バイケイソウ	ジェルピン
	プロトベラトリンA
	プロトベラトリンB
	ベラトラミン

Simultaneous Analysis of Phytotoxins by LC-MS/MS. by TAKEDA Masami, OZAWA Yuko, YAMAMORI Yasuhiro (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science), MATSUE Miki (Health Promotion Division, Health and Welfare Department, Ishikawa Prefecture)

Key words : Phytotoxin, Simultaneous Analysis, LC-MS/MS

2・3 試薬等

アコニチン、ジェサコニチン、ヒパコニチンおよびメサコニチンの標準品として、ブシジエステルアルカロイド混合標準物質（富士フィルム和光純薬(株)製）を使用した。プロトベラトリンBの標準液は岐阜県保健環境研究所から譲渡されたものを使用した。その他の標準品は、富士フィルム和光純薬(株)、Sigma-Aldrich、東京化成工業(株)または関東化学(株)製を使用した。

抽出に使用したメタノールはHPLC用、LC移動相に使用したメタノールおよびギ酸はLC-MS用、その他の試薬は特級（全て富士フィルム和光純薬(株)製）を用いた。水は、超純水を使用した。

精製にはAgilent Technologies社製のCaptiva EMR-Lipid (3mL, 300mg)を使用した。メンブレンフィルターはSartorius製Minisart RC4 0.2μmを用いた。

2・4 標準溶液の調製

ブシジエステルアルカロイド混合標準物質0.35mgをアセトニトリル5mLに溶解し標準原液とした（アコニチン10μg/mL、ジェサコニチン10μg/mL、ヒパコニチン30μg/mL、メサコニチン20μg/mL）。その他標準品は、メタノールで溶解して標準原液を調製した。これら標準原液を混合しメタノールで希釈して各1μg/mL（ヒパコニチン3μg/mL、メサコニチン2μg/mL）の混合標準液を調製した。

検量線用標準溶液は混合標準液を0.2%（w/v）トリクロロ酢酸含有8%（v/v）メタノール溶液で適時希釈して調製した。

2・5 装置および測定条件

液体クロマトグラフはAgilent製1260 Infinityを、質量分析計はAgilent製6460 Triple Quad LC/MSDを使

用し、測定条件は表2および表3に示した。

表2 LC-MS/MS測定条件

カラム	Agilent製 Poroshell 120 EC-C18 (内径2.1mm, 長さ100mm, 粒径2.7μm)
カラム温度	40℃
移動相	A : 0.1%ギ酸含有5mmol/L酢酸アンモニウム水溶液 B : メタノール
流量	0.3mL/min
グラジエント条件	B : 2%(0-2min)→60%(5min)→90%(11-12min)→2%(12.01-20min)
注入量	5μL
イオン化法	ESI ポジティブ
ドライガス	N ₂ , 300℃, 10mL/min
ネブライザー	N ₂ , 50psi
シースガス	N ₂ , 200℃, 11mL/min
キャピラリー電圧	3000V
測定モード	MRM (多重反応モニタリング)

2・6 試験溶液の調製

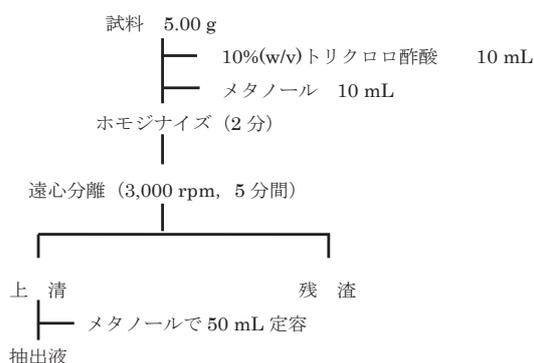
南谷らの報告²⁾を参考に図1に示す方法で行った。

試料5.00gを50mLのポリプロピレン製遠沈管にはかりとり、10%（w/v）トリクロロ酢酸溶液10mLおよびメタノール10mLを加えて2分間ホモジナイズした後、遠心分離（3,000rpm, 5分間）し、上清を採りメタノールで50mLに定容した。ガラス製の遠沈管にセットしたCaptiva EMR-Lipidに抽出液2mLを負荷し、2,500rpmで1分間遠心分離し、溶出液は廃棄した。さらに抽出液1mLを負荷し、同様に遠心分離して得られた溶出液を採り、水を加えて10mLに定容し、0.2μmメンブレンフィルターでろ過したものを試験溶液とした。

表3 保持時間およびMRM条件

成分名	保持時間 (分)	フラグメン ター電圧 (V)	プリカーサ イオン (m/z)	定量イオン		確認イオン	
				プロダクト イオン (m/z)	コリジョン エネルギー (V)	プロダクト イオン (m/z)	コリジョン エネルギー (V)
リコリン	3.26	170	288.1	147.0	29	119.0	41
ガランタミン	3.75	130	288.2	213.0	21	198.0	33
デメコルシン	6.11	120	372.2	340.1	13	310.0	21
プロトベラトリンB	6.99	250	810.4	792.3	49	658.3	58
コルヒチン	7.08	170	400.2	358.1	21	310.1	25
α-チャコニン	7.34	270	852.5	98.1	114	398.4	90
α-ソラニン	7.34	380	868.5	98.1	102	398.3	90
メサコニチン	7.34	210	632.3	572.2	33	354.1	49
ジェルビン	7.36	210	426.3	114.1	37	109.1	41
ヒパコニチン	7.49	170	616.3	556.2	33	338.1	45
プロトベラトリンA	7.53	250	794.4	776.3	45	658.3	50
アコニチン	7.54	250	646.3	586.2	37	368.2	49
ベラトラミン	7.62	170	410.3	295.1	33	84.2	37
ジェサコニチン	7.63	210	676.3	135.0	55	616.3	37

抽出



精製

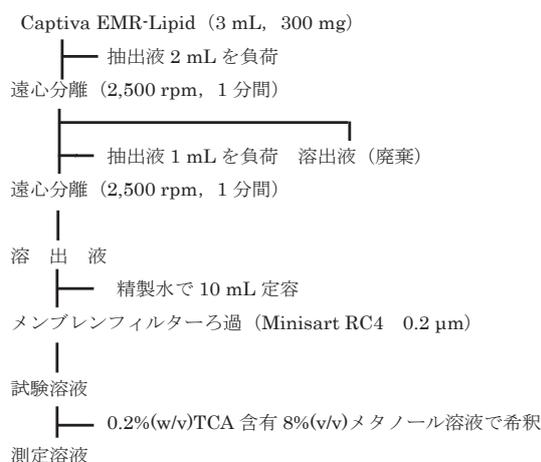


図 1 試験法フロー

2・7 添加回収試験

ホウレンソウのお浸しとニラと卵の炒め物に、表 4 に示した 8 成分を試料中濃度が $1 \mu\text{g/g}$ となるように添加し、5 併行で試験を実施した。

本分析は、食中毒発生時に迅速に有毒成分を検出することを目的とするため、「加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の迅速検出法」³⁾の評価基準を参考に目標値を、回収率は 50～200%，併行精度 (RSD%) は 30% 未満とした。

2・8 有毒植物中の有毒成分含有量

誤食による食中毒の発生件数が多く、検体が入手できた 5 植物 (イヌサフラン、グロリオサ、ジャガイモ、スイセン、バイケイソウ) について図 1 に示す方法に従って試験溶液を調整し LC-MS/MS で有毒成分を測定した。

3 結果と考察

3・1 LC-MS/MS測定条件の検討

対象成分の MRM 条件は、機器付属の最適化ソフト MassHunter Optimizer により最適化した。プロダクトイオンのうちもっとも感度が高いものを定量用、次を確認用とした。

LC 条件について、緊急時に迅速に対応できるよう当

表 4 添加回収試験結果

成分名	ホウレンソウのお浸し		ニラと卵の炒め物	
	回収率 (%)	併行精度 (RSD%)	回収率 (%)	併行精度 (RSD%)
コルヒチン	83.5	4.2	80.9	0.6
α -ソラニン	121.6	6.0	120.0	2.5
α -チャコニン	86.9	2.6	86.0	1.6
ガラントミン	80.7	3.3	85.2	0.8
リコリン	79.5	2.8	80.5	0.9
ジェルビン	70.5	2.4	71.4	3.3
プロトベラトリン A	82.4	1.4	74.7	3.1
ベラトラミン	75.0	1.5	74.0	1.9

センターで通常残留農薬分析に使用している分析カラムおよび移動相を用いて検討を行った。その結果、図 2 に示すように、分析時間が 20 分間で 14 成分について良好な分離とピーク形状が得られた。

3・2 添加回収試験

添加回収試験の結果を表 4 に示す。回収率は 70.5～121.6%，併行精度 (RSD%) 0.6～6.0% で、評価基準を満たし良好な結果となった。

本法は調理品にも適用可能で、前処理に要する時間も、1 時間程度と緊急時の迅速分析法として有効であると考えられる。

3・3 植物中の有毒成分含有量

植物性自然毒が疑われる食中毒が発生した際の参考とするため、誤食による食中毒が多い植物について、含有する有毒成分を測定した。各植物から検出された成分とその量を表 5 に示す。

(1) イヌサフラン、グロリオサ

イヌサフランとグロリオサはいずれもイヌサフラン科の園芸植物で、有毒成分としてコルヒチンやデメコルシンを含有しており、過去 10 年間 (2013～2022) にこれらの植物が原因の食中毒で併せて 15 名が死亡している¹⁾。ヒトの最小致死量は体重 50kg の場合、コルヒチンは 4.3mg 程度⁴⁾ で、コルヒチンより弱いデメコルシンも毒性があるとされている。

当センターで栽培したイヌサフランからコルヒチンとデメコルシンが検出され、葉約 80g、球根約 20g に最小致死量のコルヒチンを含有していた。また、市販のグロリオサの球根についてはデメコルシンは検出されなかったが、球根約 5g に最小致死量相当のコルヒチンが含有していた。

イヌサフランとグロリオサは、いずれも通常の喫食量でも致死量に達する有毒成分を含有している可能性があり誤食により、死亡する危険性が高いと考えられる。

(2) ジャガイモ

ジャガイモには、ソラニンやチャコニンなどのグリコアルカロイドが含まれており、そのうち 3～8 割が皮の

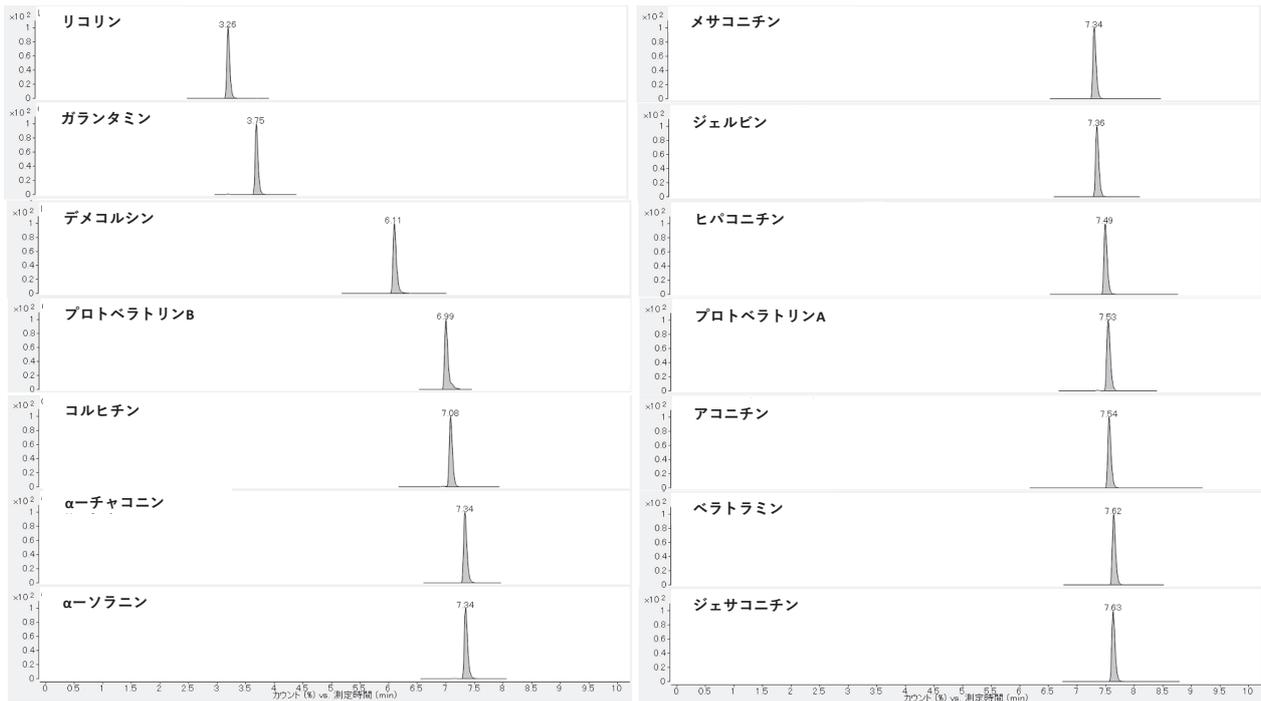


図2 14成分のクロマトグラム (ヒバコニチン30ng/mL, メサコニチン20ng/mL, 他10ng/mL)

表5 各植物に含まれる有毒成分

試料		成分名 (含有量 (μg/g))		参考
植物名	部位			
イヌサフラン	葉	コルヒチン (51.3)	デメコルシン (47.0)	
	球根	コルヒチン (219.7)	デメコルシン (230.8)	球根重量 37.2g/個
	球根	コルヒチン (201.2)	デメコルシン (245.9)	球根重量 14.9g/個
グロリオサ	球根	コルヒチン (1014.5)	デメコルシン (ND)	球根重量 11.6g/個
	球根	コルヒチン (813.0)	デメコルシン (ND)	球根重量 12.9g/個
ジャガイモ (メークイン)	皮層部*1	α-ソラニン (267.6)	α-チャコニン (227.6)	
	髄質部*2	α-ソラニン (19.1)	α-チャコニン (20.6)	
ジャガイモ (きたかむい)	皮層部*1	α-ソラニン (93.0)	α-チャコニン (136.7)	
	髄質部*2	α-ソラニン (2.4)	α-チャコニン (1.9)	
ニホンスイセン	葉	ガランタミン (3.5)	リコリン (24.5)	
	鱗茎	ガランタミン (1.2)	リコリン (180.1)	
ラップスイセン	葉	ガランタミン (29.7)	リコリン (ND)	
	鱗茎	ガランタミン (100.6)	リコリン (2.5)	
バイケイソウ	葉	プロトベラトリン A (27.9)	ジェルビン (ND)	
		プロトベラトリン B (505.6)	ベラトラミン (ND)	

ND: 1 μg/g未満

*1 皮層部: 約1mmの厚さでむいた皮の部分

*2 髄質部: 皮層部を除いた部分

周辺にあるとされている⁵⁾。

市販されているジャガイモについて調べたところ、品種により含有量に差があったが、いずれの品種においても皮層部(約1mmの厚さでむいた皮)にα-ソラニンとα-チャコニンが高濃度に含まれ、髄質部(皮層部を除いた部分)にはわずかにしか含まれていなかった。

ジャガイモによる食中毒の多くは学校などでの自家栽培によるもので、ソラニン類を多く含む緑化したジャガイモや未成熟な小型のジャガイモの喫食を避けるだけで

なく、芽や皮層部を喫食しないよう注意する必要があると考えられる。

(3) スイセン

スイセンはヒガンバナアルカロイドの一種であるリコリンとガランタミンを含有しているが、品種により含有する成分が異なるという報告⁶⁾がある。

当センターで栽培した2種類のスイセンの葉と鱗茎に含まれる成分を比較すると、ニホンスイセンはリコリン、ラップスイセンはガランタミンの含有量が多かった。ま

た、いずれのスイセンも葉に比べ鱗茎の方が有毒成分を高濃度に含有していた。今回調べたスイセンは2品種だけであるが、スイセンの誤食事例が発生した際は、品種により含有成分が異なることを考慮する必要があると思われる。

(4) バイケイソウ

バイケイソウの有毒成分はプロトベラトリン、ジェルビン、ベラトラミンなどのベラトルムアルカロイドとされているが⁷⁾、過去に発生した、北海道の食中毒事例⁸⁾ではジェルビンと11-デオキシジェルビン、本県の事例⁹⁾ではプロトベラトリンAとBが検出されており、自生地により含有する成分が異なっていた。

県内で採取されたバイケイソウの葉の塩づけから、プロトベラトリンAおよびBが検出されたが他の成分は検出されなかった。県内で自生するバイケイソウには神経毒作用が強いプロトベラトリンが多く含まれており、誤食により重篤な症状を呈するおそがあることから注意喚起が必要と思われる。

4 まとめ

(1) 植物性自然毒の誤食による食中毒発生時、迅速に原因植物を究明するため検査法の検討を行った。

食中毒の発生件数が多い6植物が含有する14種類の有毒成分について、LC-MS/MSを用いて分析時間が20分間で測定できた。検討した方法で調理食品(ホウレンソウのお浸し、ニラと卵の炒め物)を用いて添加回収試験を実施し、回収率、精度ともに良好な結果が得られた。本法は調理品にも適用可能で、前処理に要する時間も1時間程度と緊急時の迅速分析法として有効な方法であると考えられる。

(2) 検討した方法を用いて、誤食による食中毒の発生件数が多い5植物(イヌサフラン、グロリオサ、ジャガイモ、スイセン、バイケイソウ)について有毒成分の含有量を測定した。

スイセンは品種により含有する有毒成分が異なっていることや、県内に自生するバイケイソウはプロトベ

ラトリンを含有しているなど、有毒植物による食中毒が発生した際に参考となるデータが得られた。

文 献

- 1) 厚生労働省：有毒植物による食中毒に注意しましょう，https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/yyudoku/index.html (2023年7月25日)
- 2) 南谷臣昭：植物性自然毒の多成分同時分析法の開発，令和2年度厚生労働科学研究費補助金食品の安全確保推進研究事業 植物性自然毒による食中毒対策の基盤整備のための研究 研究分担報告書 (2021)
- 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全基準審査課事務連絡：加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の迅速検出法について，平成25年3月26日
- 4) 厚生労働省：自然毒のリスクプロファイル：高等植物：イヌサフラン，<https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/0000058791.html> (2023年7月25日)
- 5) 農林水産省：食品に含まれるソラニンやチャコニン，<https://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/solanine/ganyuu/ganyu.html> (2023年7月25日)
- 6) 山本敬男，小泉美樹，小林浩：山梨県内で採取されたスイセンとその調理品に含まれるリコリン及びガラントミン測定法の検討と含有量の特徴，山梨県衛生環境研究所年報，**63**，31-35 (2019)
- 7) 厚生労働省：自然毒のリスクプロファイル：高等植物：バイケイソウ，<https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/0000079821.html> (2023年7月25日)
- 8) 高橋正幸，藤本啓，武内伸治，佐藤正幸，小島弘幸：道内における植物性自然毒による食中毒事例(平成28年)，北海道立衛生研究所報，**67**，99-102 (2017)
- 9) 大久保圭祐：バイケイソウによる食中毒，食品衛生学雑誌，**62**(2)，39-40 (2021)

〔資料〕

pHの統計解析方法の検討

石川県保健環境センター 環境科学部 金 曾 将 弘

〔和文要旨〕

水素イオン濃度指数 (pH) は水の性状の指標として用いられており、その定義は水素イオン活量 (a_{H}) を用いるものとガラス電極計によるものがある。ガラス電極計のpHから a_{H} を計算する場合を考えると、pHの平均値はガラス電極pH計に発生する起電力の平均値に対応する値であり、 a_{H} の平均値は活量係数が1とみなせる緩衝作用のない希薄溶液において溶液を等量混合した時の水素イオン活量の値である。pHと a_{H} の変換にあたっては、pHの平均をとってから a_{H} に変換した値と a_{H} に変換してから平均をとった値は異なることや、端数処理後の値から計算される統計値がサンプル母集団の統計値には必ずしも一致しないことに留意する必要がある。

キーワード：pH, 水素イオン活量, 統計解析, 分布関数, 平均

1 はじめに

水素イオン濃度指数 (pH) は水の基本的な性状を示すものとして河川の水質調査等に広く利用されている。しかしながら、年平均値の取り方などその統計解析の方法については統一的な方法が必ずしも見当たらないのが現状である。国の酸性雨調査の解析¹⁾では「pHは H^+ 濃度の降水量重みつき平均値のpH換算値を(中略)月間及び年間についてそれぞれ算出した」としている。一方、水質汚濁防止法に基づく公共用水域の水質常時監視では、pHの平均値について重みづけ等の特別の規定はなく、他の項目と同様「平均値の計算に当たっては、有効数字を2桁までとし、その下の桁を四捨五入する。」²⁾が適用されているものと思われる。

通常、pHの測定方法は標準液による校正を行いガラス電極法により行われている。この方法により観測されたpHに対する数値解析の方法については、公共用水域の水質常時監視のようにpHのまま解析を行う方法と、酸性雨調査のように常用対数をとって符号を逆転した a_{H} に変換して行う方法の2つに大別される。この両者の方法については、例えば玉置ら³⁾が雨水における実データをもとに比較検討しているが、両者の統計値の意味等

について詳細に検討した資料はあまり確認できない。

今回、このpH及び a_{H} に対する統計解析について簡単ではあるものの考察を行ったので、報告する。

2 考 察

(1) 測定方法・定義

pHの測定については様々な方法が用いられており、IUPACではpHを $\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}}$ (a_{H} は水素イオンの活量)と定義している。測定方法としてはHarned cellと呼ばれる電池にBates-Guggenheimの慣用式を適用して、一次標準液を不確かさのある値として決定する⁴⁾。この標準液を利用して、すべてのpHの観測値を不確かさを持った値として順次評価していく。

一方JIS K0211 (分析化学用語 (基礎部門)) (2013)では、pHは「水素イオン活量の逆数の常用対数」とされているものの、注釈として「概念上の定義で実測できない値である」としており、実際の測定ではJIS Z8802を参照するものとしている。JIS Z8802:2011 (pH測定方法)では、pHは「…pH標準液のpH値を基準とし、ガラス電極pH計によって測定される起電力から求められる値」とされている。これは測定の結果によって得られる値をpHと名付けており、その実態が水素イオン活

A Theoretical Discussion on the Statistical Analysis of pH. by KANESO Masahiro (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : pH, Activity of Hydrogen Ion, Statistical Analysis, Distribution Function, Average

量と対応しているかを問題としていない。

JIS Z8802の定義による pH 値は濃度 0.1mol/L 以下, pH3 ~ 10の緩衝液については水素イオン活量によって定義される pH 値と ± 0.02の範囲で一致すると考えられている⁵⁾。しかしながら, 海水や工場排水などこの前提を満たさない液は多く, 実際にガラス電極法によって計測された pH が水素イオン活量とどう結びついているかは不明な点も多いと考えられる。

以下ではガラス電極法により観測された pH を, 水素イオン活量と理論的に結び付くものではない観測値であることを明示的にして「pH^{obs}」と記載し, 水素イオン活量「a_H^{obs}」を, pH^{obs}を pH = -log₁₀ a_Hの関係式に代入して得られる pH^{obs} = -log₁₀(a_H^{obs})の関係式により定義する。

(2) 平均値

まず, pH^{obs}についてみる。簡単のため, 以下では温度及び内部液の濃度などの変動は無視できるものとする。pH^{obs}はガラス電極 pH 計によって測定される起電力から計算される値であり, 物理的には対象溶液, 参照電極, 内部液, ガラス電極など特定の構成の機器により発生する起電力に対応する値である。

これをもとに考えると, pH^{obs}の平均値はこの起電力が平均的にどの程度の値であるか, ということを意味している。注意すべき点として, pH は溶液の混合と直接対応しないことが挙げられる。すなわち, pH8.00の液と pH7.00の液を等量混合しても, pH7.50にはならない。pH^{obs}の平均値は溶液の混合とは対応しないため, 最頻値・中央値等によってサンプルの母集団を評価する方が良い場合もあると思われる。

次に, a_H^{obs}についてみると, 定義は pH^{obs} = -log₁₀(a_H^{obs})であり, その物理的意味については上述のとおり一定の条件を満たす場合に概ね理論的な水素イオン活量と一致する量である。

このことから a_H^{obs}の平均値について考えると, 活量係数が 1 とみなせるような希薄溶液であって緩衝作用のない場合には, 各溶液を等量混合した溶液の a_Hに対応する。

(3) 観測値の分布

観測誤差について考えると, pH^{obs}は直接的な観測値である起電力 V に対して, 温度等で決まる定数 A, B を用いて pH^{obs} = A × V + B と線形の関係にある。仮に観測値 V の偶然誤差が正規分布に従うとき, この線形性から pH^{obs}についても誤差は正規分布に従う。pH^{obs}の分布が

$$f(pH^{obs}) = N(\mu_{pH}, \sigma_{pH}^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{pH}^2}} \exp\left[-\frac{(pH^{obs} - \mu_{pH})^2}{2\sigma_{pH}^2}\right] \dots (1)$$

であらわされる平均 μ_{pH}, 標準偏差 σ_{pH} を持つ正規分布 f(pH^{obs}) となると, a_H^{obs} の分布関数 g(a_H^{obs}) は

$$g(a_H^{obs}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{pH}^2 \times \ln 10 \times a_H^{obs}}} \exp\left[-\frac{(\log_{10} a_H^{obs} + \mu_{pH})^2}{2\sigma_{pH}^2}\right] \dots (2)$$

となり, 正規分布しない。つまり, a_H^{obs} に対して正規分布を仮定する誤差解析を行うことは控えるべきである。

(4) 観測値の取り扱い

次に, 観測値の取り扱いについて考える。JIS K0102 (工場排水試験方法) (2019) では pH は 3 回測定 of 平均値として算出するとしており, 自明ではあるが, 平均値をとってから変換した値と, a_H^{obs} に変換してから平均値をとった値は異なる。

同一サンプルに対する複数回測定のうち, 個々の値の記録がない場合の適切な変換を考える。ある同一の検体に対して複数回 pH^{obs} の測定を行って得られる分布関数 f が, 上と同様平均 μ_{pH}, 標準偏差 σ_{pH} の正規分布である式 (1) に従うと仮定する。この時, a_H^{obs} = 10^{-pH^{obs}} の期待値 E[a_H^{obs}] について考えると, 定義から

$$\begin{aligned} E[a_H^{obs}] &= \int_{-\infty}^{\infty} 10^{-pH^{obs}} f(pH^{obs}) dpH^{obs} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{10^{-x}}{\sqrt{2\pi\sigma_{pH}^2}} \exp\left[-\frac{(x - \mu_{pH})^2}{2\sigma_{pH}^2}\right] dx \quad \dots (3) \end{aligned}$$

となる。この積分結果から, E[a_H^{obs}] ≠ 10^{-E[pH^{obs}]}}, 書き換えると E[pH^{obs}] ≠ -log₁₀(E[a_H^{obs}]) である。このことから上述のとおり, 同一溶液で pH^{obs} を複数回観測した平均値を関係式 pH^{obs} = -log₁₀(a_H^{obs}) で変換した値は, a_H^{obs} の平均値と一致しない。つまり同一溶液で複数回観測した結果を平均した pH^{obs} をそのまま変換するのは誤りであり, 各観測値を先に a_H^{obs} に変換した後で平均した値か, 又は, 観測した pH^{obs} の平均と不偏分散から推定される μ_{pH} 及び σ_{pH} を用いて式 (3) の積分を数値的に解いて得られる E[a_H^{obs}] を統計解析には用いるべきである。しかし, 通常の公表データでは標準偏差 σ_{pH} は記録されておらず, 実際にはこの操作は難しいと思われる。

ところで, σ_{pH} → 0 の極限では f(pH^{obs}) = N(μ_{pH}, σ_{pH}) → δ(pH^{obs} - μ_{pH}) が成立する (ここで, N(μ, σ) は平均 μ, 標準偏差 σ の正規分布, δ は Dirac のデルタ関数) ので, 式 (3) は

$$\begin{aligned} E[a_H^{obs}] &= \int_{-\infty}^{\infty} 10^{-pH^{obs}} f(pH^{obs}) dpH^{obs} \\ &\rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} 10^{-pH^{obs}} \delta(pH^{obs} - \mu_{pH}) dpH^{obs} \quad (\sigma_{pH} \rightarrow 0) \\ &= 10^{-\mu_{pH}} \\ &= 10^{-E[pH^{obs}]} \quad \dots (4) \end{aligned}$$

のように変形できて, E[a_H^{obs}] = 10^{-E[pH^{obs}]}} が成立する。すなわち, pH^{obs} の標準偏差 σ_{pH} が十分小さいとみなせる場合は, E[a_H^{obs}] = 10^{-E[pH^{obs}]}} による単純な変換が成立

する。実際の溶液について考えると、JIS K0102（工場排水試験方法）（2019）ではpHの測定値が±0.1（緩衝性の低い試料では±0.2）で一致した測定値を平均することとされており、溶液によってはこの程度の標準偏差 σ_{pH} を持つと考えられるため、この近似が本当に成立するかは、各測定対象に応じて検討する必要がある。

(5) 離散化処理（端数処理）

次に、測定結果の離散化処理に伴う問題について述べる。通常記録・管理される値は pH^{obs} として0.1又は0.01刻みの一定間隔で端数処理して離散化された形になっている。端数処理については、複数の考え方があるが、例えば水質汚濁防止法に基づく公共用水域の水質常時監視においては、小数第2位を四捨五入するものとされている⁴⁾。

連続な確率変数 X の平均値 $E(X)$ と、 X に対し（四捨五入や切り捨てなどの）離散化変換 R を作用させた $R(X)$ の平均値 $E(R(X))$ は一般的には一致しない。つまり、複数のサンプルからなる集団に対して、四捨五入や切り捨てなどの端数処理後の値から計算される平均値は、サンプル母集団の平均には必ずしも一致しない。例えば切り捨て処理を行った値の平均値はもとの値の平均値に比べて低くなることは明らかである。分散等についても同様であり、サンプルの数を増やしても離散化に伴う誤差の問題は解決しないと思われる。

実際の例として pH^{obs} の側で端数処理を行う場合について考える。 a_H^{obs} が $1.1 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-7}$ の間で、 0.1×10^{-8} 刻みで一様分布する90個のサンプル集団（以下、この値を真の値という。）を測定して、上述の公共用水域の水質常時監視の方法に基づき数値処理を行うことを考える。例えば $a_H^{obs} = 5.00 \times 10^{-8}$ のサンプルは、 $-\log_{10}(a_H^{obs}) = 7.301 \dots$ であるから、小数第2位を四捨五入して pH^{obs} は7.3として記録される。ここで、 $10^{-7.3} = 5.01 \dots \times 10^{-8}$ であるから、 pH^{obs} として端数処理を行って記録された値を a_H^{obs} に戻した値は、真の値から 0.01×10^{-8} だけずれが生じる。（以下、四捨五入後の pH^{obs} に対して $10^{-pH^{obs}}$ により求めた値を記録値という。）この変換と端数処理に伴う数値のずれの関係を図1に示す。図のとおり、記録値の間隔は pH^{obs} とは違って等間隔でなく、また a_H^{obs} の値の区間は点によ

て大きく異なるため、真の値から作る分布と記録値から作る分布は違いが生じる。図2にこの90サンプルについて a_H^{obs} で分けけた場合のヒストグラムを示す。刻み幅は 0.1×10^{-8} とした。真の値から作る分布は一様分布であるが、記録値から作る分布では形状が歪んでいる。

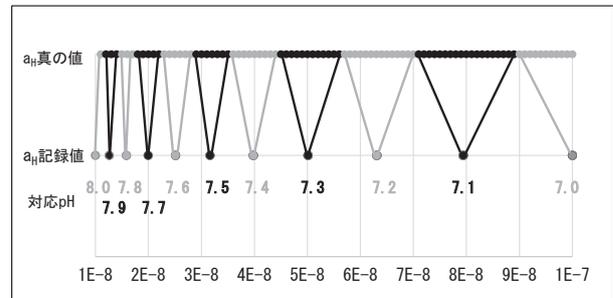


図1 真の値と記録値の対応関係

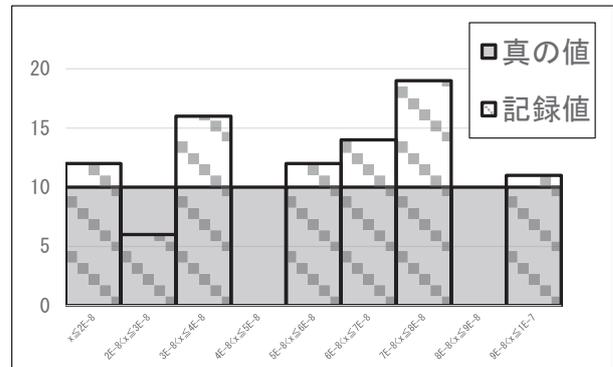


図2 真の値と記録値の分布

表1に真の値と記録値とで各種の統計値がどの程度変化するかを示す。特に分散では5.7%，中央値では9.7%の乖離が真の値と記録値との間で生じており、 pH^{obs} として記録されている結果をそのまま戻した場合には一定の影響がある。参考までに、このサンプル集団に対する pH^{obs} の統計値を四捨五入前後で比較したものを合わせて表1に示す。このサンプル集団の場合、端数処理に伴う誤差は a_H^{obs} に比べて pH^{obs} のほうが小さいが、この誤差は母集団の分布関数の形状に依存すると考えられ、 a_H^{obs} の誤差が pH^{obs} に比べて常に大きくなるかは判然としない。しかしながら、記録値の間隔が等間隔ではない a_H^{obs} に比べて、等間隔となる pH^{obs} の方が分布の歪みは

表1 真の値と記録値における統計値の比較及び誤差

	a_H			pH		
	真の値	記録値	記録値/真の値	四捨五入前	四捨五入後	四捨五入後/四捨五入前
相加平均	5.550E-8	5.577E-8	100.5%	7.318E+0	7.318E+0	100.0%
相乗平均	4.812E-8	4.811E-8	100.0%	7.313E+0	7.313E+0	100.0%
標本分散	6.749E-16	7.132E-16	105.7%	6.322E-2	6.546E-2	103.6%
中央値	5.550E-8	5.012E-8	90.3%	7.256E+0	7.300E+0	100.6%
最頻値	-	7.943E-8	-	-	7.100E+0	-

小さく、誤差は小さいことが多いのではないかと推察する。

この誤差に対するアプローチについてはいくつかの方法が考えられる。1つは pH^{obs} の端数処理に対応する範囲において $a_{\text{H}}^{\text{obs}}$ の分布を仮定し、その平均値を使用する方法である。 $a_{\text{H}}^{\text{obs}}$ の分布を一様分布と仮定し、 pH^{obs} に対して四捨五入の端数処理を行う場合における対応表を表 2 に示す。例えば $\text{pH}7.5$ と記録された結果があった場合、実際の詳細な観測値は $\text{pH}7.45 \sim 7.55$ の範囲にあったと考えられる。これに対応する $a_{\text{H}}^{\text{obs}}$ の範囲は $2.82 \times 10^{-8} \sim 3.55 \times 10^{-8}$ の範囲であるので、その平均値である 3.18×10^{-8} を使用して統計解析を行う。しかし、この方法では分布の形状は歪んだままであるため、大きな改善は期待しにくいと考えられる。別のアプローチとしては、 pH^{obs} の端数処理に対応する範囲において a_{H} の分布を仮定し、乱数を使用してその範囲の値を分布に従う形で生成する方法が考えられる。この方法については仮定した分布の形状を再現して種々の統計値を計算できるが、乱数の初期値依存性や計算結果の取束性について別途議論が必要であろう。

表 2 記録された pH から a_{H} への変換例

記録された pH	対応する pH 範囲	対応する a_{H} (mol/L) 範囲	区間平均値 (mol/L)
8.0	8.05 ~ 7.95	8.912509.E-9 ~ 1.122018.E-8	1.006635.E-8
7.9	7.95 ~ 7.85	1.122018.E-8 ~ 1.412538.E-8	1.267278.E-8
7.8	7.85 ~ 7.75	1.412538.E-8 ~ 1.778279.E-8	1.595408.E-8
7.7	7.75 ~ 7.65	1.778279.E-8 ~ 2.238721.E-8	2.008500.E-8
7.6	7.65 ~ 7.55	2.238721.E-8 ~ 2.818383.E-8	2.528552.E-8
7.5	7.55 ~ 7.45	2.818383.E-8 ~ 3.548134.E-8	3.183258.E-8
7.4	7.45 ~ 7.35	3.548134.E-8 ~ 4.466836.E-8	4.007485.E-8
7.3	7.35 ~ 7.25	4.466836.E-8 ~ 5.623413.E-8	5.045125.E-8
7.2	7.25 ~ 7.15	5.623413.E-8 ~ 7.079458.E-8	6.351436.E-8
7.1	7.15 ~ 7.05	7.079458.E-8 ~ 8.912509.E-8	7.995984.E-8
7.0	7.05 ~ 6.95	8.912509.E-8 ~ 1.122018.E-7	1.006635.E-7

(6) 実際の解析への適用

最後に、実際の解析にあたって pH^{obs} と $a_{\text{H}}^{\text{obs}}$ のどちらを使用すべきかを検討する。これまで述べたとおり、 $a_{\text{H}}^{\text{obs}}$ は希薄溶液では混合という観点を持つものの、 pH^{obs}

に比べて(3)式による変換が必要となる。 pH^{obs} のみが記録されている場合について考えると、溶液の混合が意味を持つような場合(例: 1回の降雨に対する雨水の解析)には $a_{\text{H}}^{\text{obs}}$ を使用することが良いと考える。液の性状の変化に重点が置かれる場合(例: ある地域における河川水の経年変化)には、標準偏差を要する(3)式の変換が不要な、 pH^{obs} で解析を行う方が良いと考える。

最後に、本文の概要を表 3 にまとめる。

3 まとめ

- (1) ガラス電極 pH 計によって観測された pH^{obs} を、 $\text{pH}^{\text{obs}} = -\log_{10}(a_{\text{H}}^{\text{obs}})$ によって変換した値 $a_{\text{H}}^{\text{obs}}$ は、必ずしも水素イオン活量とみなせるわけではない。
- (2) pH^{obs} の平均値はガラス電極 pH 計に発生する起電力の平均値に対応する値であり、 $a_{\text{H}}^{\text{obs}}$ の平均値は緩衝作用がなく、かつ活量係数が 1 とみなせる希薄溶液において溶液を等量混合した時の水素イオン濃度の値である。
- (3) 同一サンプルに対して複数回測定を行ったとき、 pH^{obs} の平均をとってから変換した値と、 $a_{\text{H}}^{\text{obs}}$ に変換してから平均をとった値は異なる。 pH^{obs} の平均と分散から $a_{\text{H}}^{\text{obs}}$ を求める場合は、式(3)を数値積分する。
- (4) 複数のサンプルからなる集団に対して、四捨五入や切り捨てなどの端数処理後の値から計算される統計値は、サンプル母集団の統計値には必ずしも一致しない。
- (5) 溶液の混合が意味を持つような場合には $a_{\text{H}}^{\text{obs}}$ を、液の性状の変化に重点を置いて解析を行う場合は pH^{obs} を解析に使用するのが良いと考える。

文 献

- 1) 環境省: 令和 3 年度国内モニタリングデータの取りまとめ, <https://www.env.go.jp/content/000109961.pdf>, 2023年10月17日閲覧
- 2) 環境省水・大気環境局長通知環水企第92号: 環境基本法に基づく環境基準の水域類型の指定及び水質汚濁防止法に基づく常時監視等の処理基準について、平

表 3 pH^{obs} と $a_{\text{H}}^{\text{obs}}$ の比較

	pH^{obs}	$a_{\text{H}}^{\text{obs}}$
定義	ガラス電極 pH 計によって測定される起電力から計算される値	$\text{pH}^{\text{obs}} = -\log_{10}(a_{\text{H}}^{\text{obs}})$
物理的意味	ガラス電極 pH 計によって発生する起電力	一定条件を満たすとき、水素イオン活量
相加平均値の意味	起電力の平均に対応する値	一定条件を満たすとき、溶液を等量混合した時の水素イオン濃度
観測値の分布 (同一サンプル)	起電力の偶然誤差が正規分布に従うとき、式(1)の形 (正規分布である)	起電力の偶然誤差が正規分布に従うとき、式(2)の形 (正規分布でない)
平均値の計算方法 (同一サンプル)	複数回測定を行ったとき、その pH の平均値	複数回測定を行ったとき、その pH を変換したものの平均値又は式(3)の数値積分により計算される値
記録値の間隔	通常一定間隔	pH^{obs} が一定間隔の時、一定間隔にならない
端数処理による統計値への影響	あり	あり
解析対象の適用範囲(例)	液の性状の変化に重点を置く場合	溶液の混合が意味を持つような場合

成13年5月31日（令和3年10月7日改正）

- 3) 玉置元則, 平木隆年: わが国各地における雨水pHの年平均値 (1), 環境技術, **15**, 188-192 (1986)
- 4) J.G.Frey et al.: (独) 産業技術総合研究所計量標準総合センター訳 IUPAC 物理化学で用いられる量・単位・記号 第3版, 90-91, 講談社 (2009) Web版

(https://unit.aist.go.jp/nmij/public/report/others/pdf/iupac_green_book_jp.pdf/) 2023年8月8日閲覧

- 5) 日本規格協会 編: JIS使い方シリーズ 詳解 工場排水試験方法 [JIS K 0102:2019] 改訂6版, 68, 日本規格協会 (2019)

〔資 料〕

海水の pH 測定方法の事例研究

石川県保健環境センター 環境科学部 金 曾 将 弘・堅 田 勉・原 田 由 美 子

〔和文要旨〕

実験室に持ち帰って海水の pH 測定を行う場合において、輸送時の保冷の有無、試料採取から測定までの所要時間、測定時の水温の 3 点の影響を検討した。微生物等による試料の変性作用を検討するため、保冷輸送又は常温輸送した場合の違いを調査したところ、保冷の有無による影響は軽微であった。また、遠方に試料を輸送して測定を行うことを想定して翌日に測定を行ったが、当日の測定結果との差は軽微であった。測定時の水温については、温度が概ね 11℃ 異なると、pH は 0.1 異なることが分かった。

キーワード：海水、pH、測定温度、輸送方法、採水から測定までの時間

1 はじめに

海水の pH 測定については、海洋観測指針¹⁾では

- ・採水した試料は、直ちに実験室内に入れ、室温に慣らす
- ・測定は採水後 2 時間以内に行うことが望ましい
- ・25℃、1 気圧で測定した値を報告する

とされている。しかし採水条件によっては指針のとおり測定を行うことが難しい場合もあり、試料を瓶に詰め実験室に持ち帰り測定を行うなどの対応が考えられる。この場合には採取から搬入、測定までに相応の時間を必要とし、時間経過による試料への影響について検討が必要である。今回、実験室に持ち帰って海水の pH 測定を行う場合において、輸送時の保冷の有無、試料採取から測定までの所要時間、測定時の水温の 3 点の影響について検討したので報告する。

2 調査方法

2・1 試料採取

令和 5 年 (2023 年) 3 月 22 日に、北陸電力(株)の委託を受けた日本海環境サービス(株)が、志賀町沖の表 1

表 1 試料採取地点の位置情報

地点名	緯 度	経 度
D 6	37° 03.484'	136° 42.901'
D 9	37° 04.297'	136° 42.901'
E 9	37° 04.297'	136° 42.566'

注：緯度、経度は世界測地系により記載

に示す各地点の表層より 1L の高密度ポリエチレン (HDPE) 製の瓶に各 5 本採取した。試料を詰めた瓶 (以下、単に瓶という) を、赤住漁港にて譲り受けた。

2・2 試料の輸送

各地点の 5 本の瓶のうち、各 2 本をクーラーボックスにて保冷し、残り 3 本を常温で実験室 (石川県保健環境センター) まで輸送した。

当日の気温については、気象庁のデータ²⁾によると採取地点付近 (志賀町) が 21.4℃ (12 時)、実験室が所在する金沢市が 21.9℃ (13 時) であった。

2・3 試料採取から測定までの時間

保冷輸送した 2 本の瓶のうち、1 本の瓶については実験室に到着後 5℃にて保存し翌日に測定を行った。残り 1 本の瓶と常温輸送した 3 本の瓶の試料については、当

A Case Study on the Measurement of Seawater pH. by KANESO Masahiro, KATADA Tsutomu and HARADA Yumiko (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Seawater, pH, Temperature on Measurement, Means of Transportation, Time Required from Water Sampling to Measurement

日に測定を実施した。採水から測定までの時間は約4.5～7.5時間であった。試料は採取から測定までの間、移し替えずにHDPE製の瓶でそのまま保存した。輸送・測定条件について、表2にまとめる。

表2 輸送・測定条件一覧

ID	輸送条件	測定日	測定時の水温
1	保冷	当日	20℃
2	保冷	翌日	20℃
3	常温	当日	20℃
4	常温	当日	25℃
5	常温	当日	30℃

2・4 測定方法

pHの測定には㈱堀場製作所製pHメータF-54及び同社製スタンダード ToupH電極9615S-10Dを使用した。校正は富士フィルム和光純薬(株)製の中性りん酸塩pH標準液、フタル酸塩pH標準液及びほう酸塩pH標準液を使用し、各日1回測定前に常温にて行った。校正液の水温は採水当日が21.3～21.5℃、翌日が20.8～20.9℃であった。測定時の水温以外はJIS K0102 工場排水試験方法³⁾に準じて実施した。また、pHの報告桁数は「環境基本法に基づく水質環境基準の類型指定及び水質汚濁防止法に基づく常時監視等の処理基準」(平成13年5月31日付け環水企第92号)⁴⁾において平均値の小数第2位を四捨五入し小数第1位までとすることとされていることから、当該処理を行ったものを報告値とした。

測定時の水温については、表2のとおり、常温輸送した3本の瓶についてはそれぞれ20℃、25℃、30℃の水浴、保冷輸送した瓶については室温に近い20℃の水浴に瓶の大部分を浸漬させて水温を調整した後、ビーカーに分取してpHを測定した。

3 結果と考察

3・1 輸送時の保冷の有無による影響

微生物等による試料の変性の影響を検討するため、保冷輸送した場合と、常温輸送した場合の違いを調査した。輸送時の保冷の有無が試料のpHに及ぼす影響を表3に示す。保冷輸送した場合と常温輸送した場合のpHの差は最大0.012であり、違いは報告桁数である小数第一位の値が1変動する値(以下、最小変動幅)の0.1以下であった。今回の調査では輸送時の気温は約20℃であったが、気温が低くなれば影響はより小さくなると推定されることから、輸送中の気温がこれ以下であれば、輸送条件の違いがpHに及ぼす影響は軽微であると考えられる。

今回の調査では採水地点から実験室までの距離の都合により海洋観測指針で望ましいとされる2時間以内の測定はできていないが、

・本節の調査結果から、生物作用によるpHへの影響は

表3 輸送時の保冷の有無がpH測定に及ぼす影響

ID 輸送条件 測定日	1 保冷 当日		3 常温 当日			
	pH	測定時の 水温(℃)	pH	測定時の 水温(℃)		
D6 地点	1回目	8.165	20.7	1回目	8.163	20.8
	2回目	8.166	20.6	2回目	8.173	20.4
	3回目	8.164	20.6	3回目	8.172	20.5
	平均値	8.165		平均値	8.169	
	報告値	8.2		報告値	8.2	
D9 地点	1回目	8.158	20.8	1回目	8.156	20.7
	2回目	8.157	20.6	2回目	8.166	20.6
	3回目	8.153	20.6	3回目	8.166	20.6
	平均値	8.156		平均値	8.163	
	報告値	8.2		報告値	8.2	
E9 地点	1回目	8.162	20.8	1回目	8.180	20.6
	2回目	8.166	20.5	2回目	8.176	20.4
	3回目	8.167	20.5	3回目	8.176	20.4
	平均値	8.165		平均値	8.177	
	報告値	8.2		報告値	8.2	
3 地点平均	平均値	8.162		平均値	8.166	
	報告値	8.2		報告値	8.2	

数時間程度の時間スケールでは大きくないと推定されること

・測定対象は、嫌気的環境の可能性のある底層水ではなく、空気と直接接触している表層水であり、空気酸化や気体の溶解込みによる急激なpHの変化は考えにくいこと

から、採水直後から室温に慣らし、2時間以内に測定した場合と大きな違いはないものと推察する。

3・2 試料採取から測定までの所要時間による影響

瓶を遠方に輸送し測定を行うことを想定して、当日に測定した場合と翌日に測定した場合の違いを調査した。試料採取から測定までの時間が試料のpHに及ぼす影響を表4に示す。当日測定の場合と翌日測定の場合のpH

表4 試料採取から測定までの所要時間がpH測定に及ぼす影響

ID 輸送条件 測定日	1 保冷 当日		2 保冷 翌日			
	pH	測定時の 水温(℃)	pH	測定時の 水温(℃)		
D6 地点	1回目	8.165	20.7	1回目	8.177	20.9
	2回目	8.166	20.6	2回目	8.178	20.8
	3回目	8.164	20.6	3回目	8.179	20.7
	平均値	8.165		平均値	8.178	
	報告値	8.2		報告値	8.2	
D9 地点	1回目	8.158	20.8	1回目	8.173	20.6
	2回目	8.157	20.6	2回目	8.171	20.6
	3回目	8.153	20.6	3回目	8.170	20.8
	平均値	8.156		平均値	8.171	
	報告値	8.2		報告値	8.2	
E9 地点	1回目	8.162	20.8	1回目	8.180	20.7
	2回目	8.166	20.5	2回目	8.178	20.7
	3回目	8.167	20.5	3回目	8.175	20.8
	平均値	8.165		平均値	8.178	
	報告値	8.2		報告値	8.2	
3 地点平均	平均値	8.162		平均値	8.177	
	報告値	8.2		報告値	8.2	

の差は最大0.015であり、違いは最小変動幅の0.1以下であった。このことから、瓶を宅配便等で保冷輸送し、遠方にある実験室で翌日に測定を行っても pH に及ぼす影響は軽微であると考えられる。

3・3 測定時の水温による影響

海洋観測指針では、室温において測定した場合には温度補正をして報告することとされているため、本水域における試料温度 1℃あたりの pH 変化（温度係数）を調べた。測定時の水温が試料の pH に及ぼす影響を表 5 及び図 1 に示す。D6, D9, E9 地点における温度係数はそれぞれ -0.0080/℃, -0.0090/℃, -0.0095/℃であり、3 地点の平均値は -0.0088/℃であった。既報⁵⁾では温度係数は -0.0114 ± 0.0010 とされており、今回の調査結果はこれよりわずかに小さかった。

表 5 測定時の水温が pH 測定に及ぼす影響

ID 輸送条件 測定日	3 常温 当日		4 常温 当日		5 常温 当日				
	pH	測定時の 水温(℃)	pH	測定時の 水温(℃)	pH	測定時の 水温(℃)			
D6 地点	1 回目	8.163	20.8	1 回目	8.138	24.3	1 回目	8.100	27.9
	2 回目	8.173	20.4	2 回目	8.135	24.4	2 回目	8.111	28.4
	3 回目	8.172	20.5	3 回目	8.134	24.5	3 回目	8.111	28.6
	平均値	8.169		平均値	8.136		平均値	8.107	
	報告値	8.2		報告値	8.1		報告値	8.1	
D9 地点	1 回目	8.156	20.7	1 回目	8.134	24.4	1 回目	8.093	28.9
	2 回目	8.166	20.6	2 回目	8.128	24.4	2 回目	8.086	29.2
	3 回目	8.166	20.6	3 回目	8.129	24.5	3 回目	8.082	29.2
	平均値	8.163		平均値	8.130		平均値	8.087	
	報告値	8.2		報告値	8.1		報告値	8.1	
E9 地点	1 回目	8.180	20.6	1 回目	8.138	24.5	1 回目	8.104	28.6
	2 回目	8.176	20.4	2 回目	8.138	24.5	2 回目	8.098	28.7
	3 回目	8.176	20.4	3 回目	8.139	24.5	3 回目	8.095	28.8
	平均値	8.177		平均値	8.138		平均値	8.099	
	報告値	8.2		報告値	8.1		報告値	8.1	
3 地点平均	平均値	8.166		平均値	8.137		平均値	8.099	
	報告値	8.2		報告値	8.1		報告値	8.1	

今回の調査では、温度係数の平均は -0.0088/℃であり、このことから水温が 11℃異なれば、pH が最小変動幅である 0.1 変動する。また、温度係数の標本標準偏差は 0.0006/℃であり、温度補正を行う場合、サンプルによる違いが及ぼす影響は小さいとみられる。

4 まとめ

(1) 輸送時の保冷の有無による影響

気温が約 20℃の本調査において、輸送時の保冷の有無が pH に及ぼす影響は軽微であった。

(2) 試料採取から測定までの所要時間による影響

保冷して輸送、保管を行えば、翌日に pH 測定を行っても影響は軽微であった。

(3) 測定時の水温による影響

測定時の水温による試料の pH への影響を検討したところ、調査水域の海水における pH の温度係数の平均は

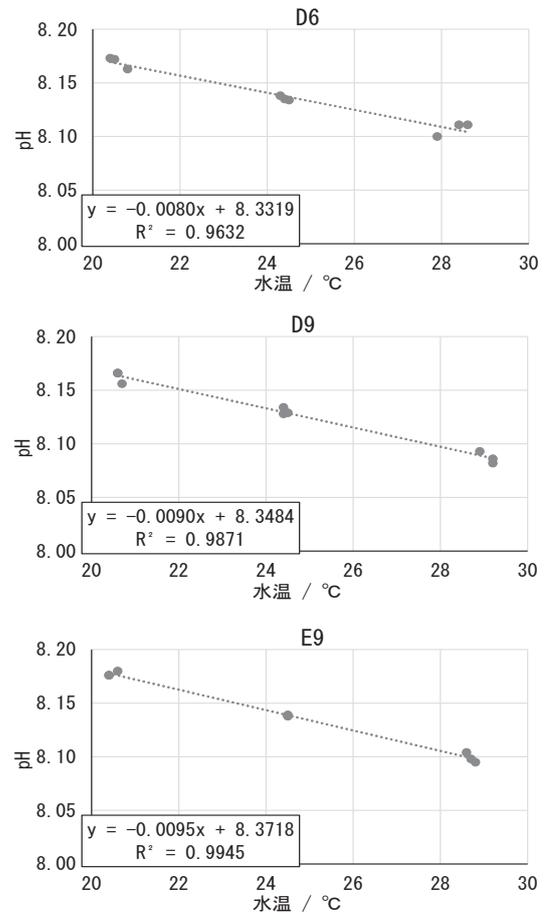


図 1 測定時の水温が pH 測定に及ぼす影響

-0.0088/℃であり、測定時の試料の水温が概ね 11℃上がると pH が 0.1 下がることが分かった。

本調査にあたり、北陸電力(株)及び日本海環境サービス(株)の皆様方には試料の提供にご協力いただきました。厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 気象庁：海洋観測指針（第 1 部）（1999）
- 2) 気象庁：過去の気象データ・ダウンロード, <https://www.data.jma.go.jp/risk/obsdl/index.php>, 2023 年 8 月 16 日閲覧
- 3) 日本工業標準調査会 審議：工場排水水試験方法 JIS K 0102（2019）
- 4) 環境省水・大気環境局長：平成 13 年 5 月 31 日付け環水企第 92 号 環境基本法に基づく環境基準の水域類型の指定及び水質汚濁防止法に基づく常時監視等の処理基準 令和 3 年 10 月 7 日改正（2001）
- 5) Joris M. Gieskes: Effect of temperature on the pH of seawater, *Limnol. Oceanogr.*, 14, 679-685（1969）

〔資料〕

GC-MS 更新に係る課題と対策

— VOC分析における水素キャリアガスの使用及び

ノニルフェノール分析におけるキャピラリーカラムバックフラッシュの使用—

石川県保健環境センター 環境科学部 安田 能生弘

〔和文要旨〕

GC-MS更新にあたり、昨今のヘリウムの供給不足及びノニルフェノール分析における課題と対策を検討した。VOC分析では水素キャリアガスの使用、ノニルフェノール分析ではヘリウムと窒素のキャリアガス切替スイッチ、マトリックス対策としてのキャピラリーカラムバックフラッシュ及び異性体の組成比を求めるとFIDの導入を行い、いずれも目的どおりの結果を得ることができた。

キーワード：水素キャリアガス、キャピラリーカラムバックフラッシュ、ディーンズスイッチ

1 はじめに

ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）にはキャリアガスとしてヘリウムの使用が一般的であるが、近年、ヘリウムの供給不足の影響により、当センターにおいても価格の高騰や納期の遅れが顕在化してきている。今回、GC-MSの更新に伴い、ヘリウムの使用量削減対策を行い、また、これまでの分析に係る課題の対策を併せて実施したので、その内容及び検討結果について報告する。

2 課題と対策

2.1 課題

(1) 揮発性有機化合物（VOC）分析における使用ガス
ア キャリアガス

更新前のGC-MSでは、キャリアガスとしてヘリウムのみを使用しており、分析待機時は手でヘリウムの流量を必要最小限に下げる対策を講じていたが、ヘリウム使用量の削減は限界となっていた。

イ 試料導入装置で使用するガス

試料導入装置にはパーミアントラップを使用しており、装置内で使うパーミアントラップにヘリウムを使用していたことから、地下水など年間で約200検体の分析に47Lポ

ンベで2、3本のヘリウムを使用していた。

(2) ノニルフェノール分析

ア キャリアガス

VOC分析と同様に、キャリアガスにヘリウムを使用しており、分析待機時のヘリウム消費量の削減が困難であった。

イ マトリックス効果

これまでノニルフェノール分析に使用していたGC-MSでは、繰り返しの分析によってキャピラリーカラム内に汚染物質が蓄積し、マトリックス効果によるクロマトグラムのピークの強度低下やブロード化があった。一例として、内標準（*p-n*-ノニルフェノール_d₄）のSIMクロマトグラムを図1に示す。1検体目（上）に比べ58検体目（下）に分析したクロマトグラムでは、ピークの強度低下と共にテーリングが生じている。このため、マトリックス効果対策として、分析用キャピラリーカラムの前にガードカラムをつけて、試料約30検体の分析ごとにガードカラムの先端を切断していた。

ウ ガスクロマトグラフ水素炎イオン検出器（GC-FID）

ノニルフェノール標準物質の異性体の組成比を求めるとGC-FIDを使用していたが、GC-MSと異なるメーカーであったためカラム流量等について同一条件下で分

Issues and Measures for GC-MS Replacement -Using of Hydrogen Carrier Gas in VOC Analysis and Using Capillary Column Backflush in Nonylphenol Analysis-. by YASUDA Nobuhiro (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Hydrogen Carrier Gas, Capillary Column Backflush, Deans Switch

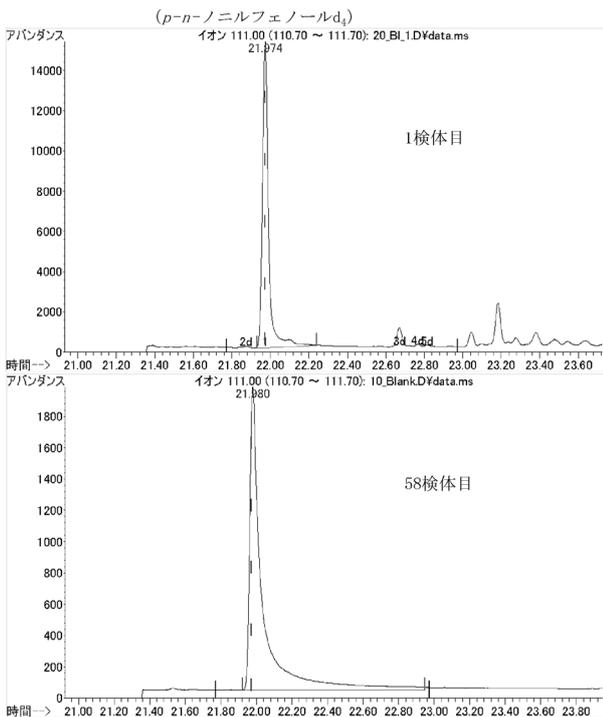


図 1 従来GC-MS使用時の内標準ピークの経時変化

析を行うことができず、クロマトグラフのピーク同定が困難であった。

2・2 対策

GC-MSの更新にあたっては、前述した課題を解決するため、以下の対策を行った。

(1) VOC分析における使用ガス

ア キャリアガス

キャリアガスについては、水素の使用を可能とし、水素の供給は水素ガス発生装置で行うこととした。ただし、現在の日本産業規格K0125:2016「用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法」(JIS K0125) 5.2.1.2 i) では、キャリアガス (JIS K0125の文中ではキャリアーガスと表記) についてはヘリウム又は窒素によるとされているため、キャリアガスにヘリウムも使用できるように三方弁での切り替え式とした。

イ 試料導入装置で使用するガス

更新前のGC-MSの試料導入装置はパージアンドトラップ式であった。キャリアガスとして水素を使用する場合には、パージアンドトラップ式よりもヘッドスペース式での使用実績が比較的豊富であることから、試料導入装置はヘッドスペース式に変更し、装置内で使用するバイアル加压ガスについては窒素とした。

(2) ノニルフェノール分析

ア キャリアガス

ノニルフェノール分析においては感度を確保するためにキャリアガスはヘリウムとし、キャリアガス切替スイッチを導入して、分析終了後、自動的に窒素へ切り替える

ことでヘリウムの消費を抑えることとした。

イ マトリックス効果対策

前述のとおり、ノニルフェノール分析におけるマトリックス効果は、ガードカラムの先端部分の切断により解消することから、ガードカラムを含むキャピラリーカラムの入口付近の汚染が原因と考えられる。この汚染を除去する方法として、ポストラン時にキャリアガスを逆流させるキャピラリーカラムバックフラッシュ (バックフラッシュ) が有効と考えられることから、バックフラッシュを行う装置を導入した。

ウ 水素炎イオン検出器 (FID) の追加

GC-MSとGC-FIDにおける分析をカラム流量等同一条件下で行えるように、今回更新するGC-MSのガスクロマトグラフ (GC) の検出器にFIDを加えることとした。FIDの燃焼ガス、メイクアップガスには、前述のVOC分析における使用ガスである水素、窒素を使用し、助燃ガスとして空気を追加した。

なお、MSとFIDの切り替え装置として、前述のバックフラッシュを行う機能を併せ持つディーンズスイッチを導入した。ディーンズスイッチとは、流路内にバルブ等を用いることなく、キャピラリーカラムとディーンズスイッチへ送られるガスの圧力制御のみで流路を切り替えることができる装置であり、サンプルと接するキャピラリーカラム以外の部位を最小限に抑えられ、また、デッドボリュームを最小限に抑えられる特徴がある。

3 機器の更新と検討結果

3・1 機器構成

更新した機器の構成を表1に示す。また、VOC分析時の機器構成図を図2に、ノニルフェノール分析時の機器構成図を図3に示す。

表 1 機器の構成

装置名	機種名
水素ガス発生装置	Peak Scientific Precision Hydrogen Trace 250
ヘッドスペースサンブラ	Agilent Technologies 8697
自動液体サンブラ	Agilent Technologies 7693A
GC	Agilent Technologies 8890 (・注入口2個 ・ディーンズスイッチ ・キャリアガス切替スイッチ (フロント注入口・ディーンズスイッチ))
FID	
MS	Agilent Technologies 5977C

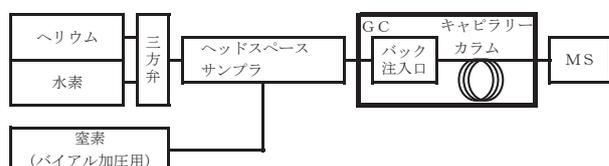


図 2 VOC分析時の機器構成

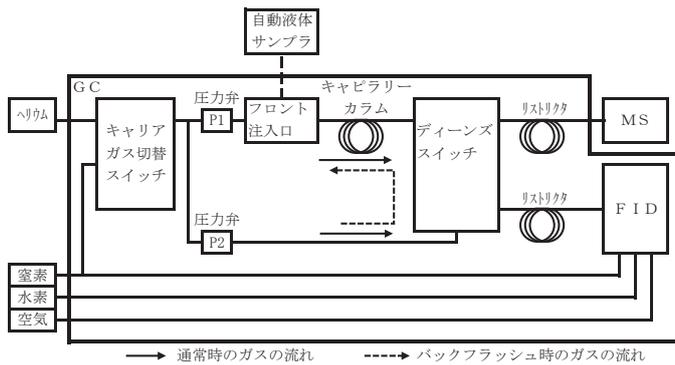


図3 ノニルフェノール分析時の機器構成

3・2 検討結果

(1) VOC分析におけるキャリアガス

キャリアガスに水素を用いるにあたり検出下限値 (IDL), 定量下限値 (IQL) 及び変動係数 (CV) についてヘリウムを用いた場合と比較・検討した。

ア 分析条件

キャリアガスに水素及びヘリウムを使った場合の昇温等の分析条件について高桑らの文献¹⁾を参考に設定した。分析条件を表2に示す。

表2 VOC分析条件

キャリアガス	水素	ヘリウム
ヘッドスペース		
オープン温度	80℃	
ループ温度	80℃	
トランスファライン温度	150℃	
バイアル加压ガス	窒素	
バイアル平衡化時間	30min	
バイアル容量	20mL	
ループ容量	1 mL	
試料量	10mL + 塩化ナトリウム 3g	
GC		
注入口温度	150℃	
注入方式	パルスドスプリット	
スプリット比	15 : 1	
注入パルス圧	35psi (0.4min)	35psi (1min)
カラム	Agilent Technologies CP7410 Select Volatiles	
カラム寸法	25m x 200µm x 1.12µm	
昇温条件	40℃ (1min) - 5℃/min - 65℃ - 10℃/min - 100℃ - 30℃/min - 200℃ (2min)	
キャリアガス制御方式	定流量	
カラム流量	0.75mL/min	1 mL/min
ポストラン温度	220℃ (3min)	
ポストラン流量	1 mL/min	1.3mL/min
MS		
トランスファライン温度	200℃	
イオン源温度	250℃	
四重極温度	180℃	
測定モード	SIM	

イ 試薬

標準品は関東化学(株)の揮発性有機化合物標準原液 XII (26種混合) [ベンゼン, ブロモジクロロメタン, トリ

ブロモメタン (プロモホルム), tert-ブチルメチルエーテル, 四塩化炭素, クロロエチレン, クロロホルム, ジプロモクロロメタン, 1,4-ジクロロベンゼン (*p*-ジクロロベンゼン), 1,2-ジクロロエタン, 1,1-ジクロロエチレン, *cis*-1,2-ジクロロエチレン, *trans*-1,2-ジクロロエチレン, ジクロロメタン, 1,2-ジクロロプロパン, *cis*-1,3-ジクロロプロペン, *trans*-1,3-ジクロロプロペン, テトラクロロエチレン, トルエン, 1,1,1-トリクロロエタン, 1,1,2-トリクロロエチレン, トリクロロエチレン, *o*-キシレン, *m*-キシレン, *p*-キシレン各0.1mg/mL (= 0.01%), 1,4-ジオキサン 1mg/mL (= 0.1%) メタノール溶液], 内部標準品は関東化学(株)の内部標準混合原液 5 (VOC分析用) [フルオロベンゼン, 4-プロモフルオロベンゼン各1mg/mL, 1,4-ジオキサン-d₈ 8mg/mL メタノール溶液], 及びジーエルサイエンス(株)のクロロエチレン (塩化ビニルモノマー)-d₃標準液 [0.1mg/mL メタノール溶液]を用いた。

ウ IDL, IQL及びCVの検討

キャリアガスごとに, 標準試料濃度0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10µg/L (1,4-ジオキサンは2, 5, 10, 20, 50, 100µg/L), 内標準濃度5µg/L (1,4-ジオキサン-d₈は40µg/L), 重み付けを1/xとした直線検量線を作成し, 濃度0.2µg/L (1,4-ジオキサンは2µg/L) の混合標準液を繰り返し10回分析してIDL (3σ), IQL (10σ) 及びCVを求めた。

結果を表3に示す。なお, *m*-キシレンと*p*-キシレンのピークは重なっており, *m*-, *p*-キシレンの混合物として定量した。1,4-ジオキサンを除いた各化合物のIQLの最大値は水素, ヘリウムともに0.16µg/L, 1,4-ジオキサンについては, 水素で0.72µg/L, ヘリウムで0.66µg/L, また, CVの最大値は水素で7.0%, ヘリウムで5.5%であった。IDL, IQL及びCVについて, ヘリウムと水素を比較すると, ヘリウムの方が良かったものの, 大きな差は見られなかった。また, JIS K0125 5.2.1表3によれば, 定量範囲は0.2~100µg/L (1,4-ジオキサン5~50µg/L), 変動係数 (JIS K0125では繰り返し分析精度) 10~20%であり, いずれのキャリアガスにおいてもJISに示された条件をクリアしていた。

キャリアガスへの水素の使用については, JISや水質汚濁に係る環境基準で定める公定法では現在のところ認められていない。しかし, 水道法第20条に基づく水質検査では, 厚生労働省通知³⁾で, 「ヘリウムガス以外の水素ガス等をキャリアーガスとして使用することは差し支えない。」とされている。また, 環境省が行う令和5年度の環境測定分析統一管理調査⁴⁾ではVOCの調査において「(前略)ヘリウム以外の代替ガス (水素, 窒素)

表 3 各化合物の設定イオン及びリテンションタイム並びに変動係数及び下限値

キャリアガス	水 素						ヘリウム			
	定量イオン (m/z)	参照イオン (m/z)	測定時間 (min)	IDL ($\mu\text{g/L}$)	IQL ($\mu\text{g/L}$)	CV (%)	測定時間 (min)	IDL ($\mu\text{g/L}$)	IQL ($\mu\text{g/L}$)	CV (%)
クロロエチレン	62	64	1.409	0.01	0.04	1.8	1.803	0.00	0.01	0.4
1,1-ジクロロエチレン	96	61	2.934	0.01	0.04	1.9	3.454	0.01	0.04	1.4
ジクロロメタン	84	86	3.497	0.02	0.08	3.8	4.096	0.04	0.13	5.0
tert-ブチルメチルエーテル	73	57	3.783	0.02	0.06	2.7	4.430	0.02	0.08	3.0
trans-1,2-ジクロロエチレン	96	61	3.794	0.01	0.03	1.2	4.440	0.01	0.03	1.2
cis-1,2-ジクロロエチレン	96	61	5.040	0.01	0.03	1.1	5.872	0.02	0.05	2.0
クロロホルム	83	85	5.440	0.01	0.04	1.7	6.320	0.02	0.06	2.1
1,1,1-トリクロロエタン	97	99	5.688	0.01	0.03	1.3	6.602	0.01	0.02	0.8
四塩化炭素	117	119	5.905	0.01	0.04	2.0	6.828	0.01	0.03	1.2
ベンゼン	78	77	6.197	0.01	0.04	2.1	7.132	0.01	0.03	1.2
1,2-ジクロロエタン	62	64	6.262	0.02	0.07	3.0	7.192	0.04	0.13	4.9
トリクロロエチレン	130	132	7.131	0.02	0.06	3.5	8.087	0.01	0.03	1.1
1,2-ジクロロプロパン	63	62	7.464	0.03	0.10	4.2	8.428	0.02	0.07	2.6
1,4-ジオキサン	88	58	7.631	0.21	0.72	3.9	8.591	0.20	0.66	3.6
プロモジクロロメタン	83	85	7.845	0.02	0.06	2.6	8.808	0.02	0.07	2.6
cis-1,3-ジクロロプロペン	75	110	8.510	0.01	0.03	1.4	9.483	0.02	0.05	2.2
トルエン	91	92	8.958	0.01	0.02	1.1	9.921	0.01	0.02	0.8
trans-1,3-ジクロロプロペン	75	110	9.326	0.01	0.05	2.6	10.220	0.02	0.08	3.0
1,1,2-トリクロロエタン	97	83	9.572	0.05	0.16	7.0	10.424	0.05	0.16	5.2
テトラクロロエチレン	166	129	9.729	0.01	0.04	1.8	10.563	0.01	0.03	0.9
ジブロモクロロメタン	129	127	10.048	0.02	0.07	4.4	10.830	0.04	0.13	4.7
m-, p-キシレン	91	106	10.940	0.04	0.13	3.7	11.621	0.02	0.08	1.2
o-キシレン	91	106	11.298	0.02	0.05	2.7	11.958	0.01	0.04	1.1
プロモホルム	173	176	11.466	0.03	0.10	3.8	12.121	0.04	0.15	5.5
p-ジクロロベンゼン	146	148	12.624	0.02	0.07	3.8	13.245	0.01	0.02	0.9

の使用を可とする。また、代替ガスによる一斉分析の際の感度確認等も調査目的とするため（後略）」とされている。

(2) ノニルフェノール分析

ア キャリアガス

キャリアガス切替スイッチを導入し、キャリアガスに窒素を用いるメソッドを分析シーケンスの最後に sleep メソッドとして加えることで、分析終了後、自動的にキャリアガスがヘリウムから窒素に切り替わるようにした。機器設置時の調整に加え、1年分の検体数に相当するノニルフェノール150検体余りを分析してヘリウムの使用量は、47Lボンベの2割程度であった。VOC分析のキャリアガスの水素への変更と併せると、ヘリウムの使用量は5年で47Lボンベ1本程度とすることができ、更新前にVOC分析だけで年間に47Lボンベで2、3本のヘリウムを使用していたことに比べて9割以上のヘリウム使用量の削減が見込まれる。

イ マトリックス効果対策

バックフラッシュやMSとFIDの切り替えのためにディーンズスイッチを導入したが、ディーンズスイッチとMSやFIDをつなぐキャピラリーカラム（リストリクタ）の寸法やディーンズスイッチへ送るガスの圧力などを決定するために経験が必要である。そのため、機器設

置時に既存の分析条件²⁾を参照の上、メーカーエンジニアにリストリクタの接続や分析条件の設定を依頼した。分析条件を表4に示す。

表 4 ノニルフェノール分析条件

キャリアガス	ヘリウム
GC	
試料量	1 μL
注入口温度	280 $^{\circ}\text{C}$
注入方式	スプリットレス
カラム	Agilent Technologies HP-5ms UI
カラム寸法	30m x 250 μm x 0.25 μm
リストリクタ (MS) 寸法	1.76m x 150 μm x 0 μm
リストリクタ (FID) 寸法	0.5m x 150 μm x 0 μm
オープン昇温条件	70 $^{\circ}\text{C}$ (0min) - 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - 230 $^{\circ}\text{C}$ (2min)
キャリアガス制御方式	定圧
カラム圧力	21.015psi
リストリクタ (MS) 圧力	6.436 psi
カラム流量 (初期)	1.5mL/min
ポストラン	
オープン温度	300 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)
カラム圧力	2psi
リストリクタ (MS) 圧力	40psi
カラム流量	約 -2mL/min
MS	
トランスファライン温度	230 $^{\circ}\text{C}$
イオン源温度	280 $^{\circ}\text{C}$
四重極温度	150 $^{\circ}\text{C}$
測定モード	SIM

バックフラッシュ使用時の内標準のSIMクロマトグラムを図4に示す。1検体目（上）と158検体目（下）に分析したクロマトグラムを比較すると、ピークの強度低下やテーリングは見られず、バックフラッシュによるマトリックス効果対策は有効であった。

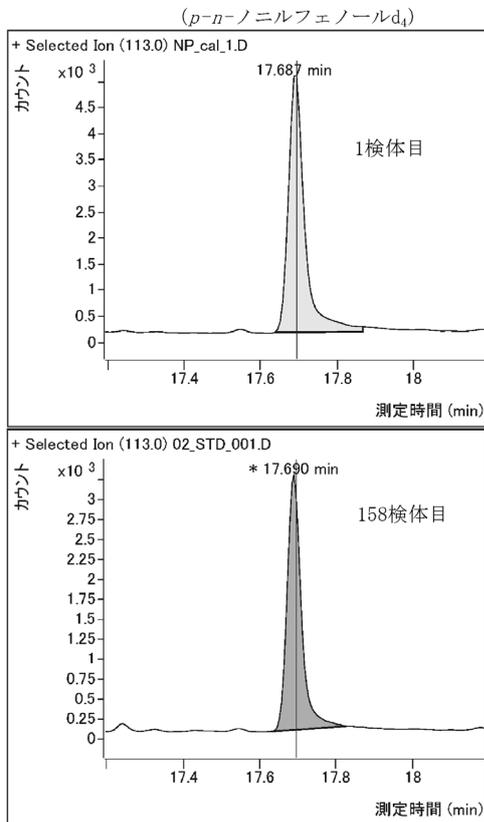


図4 バックフラッシュ使用時の内標準ピークの経時変化

ウ GC-FIDによる分析

ディーンズスイッチを切り替えることで、GC-MSと同じカラム流量・昇温条件でGC-FIDによるノニルフェノールの分析が可能となった。ノニルフェノール100 mg/Lのクロマトグラムを図5に示す。GC-FIDとGC-MSとで、ノニルフェノールの異性体のピークが同じ測定時間で検出されており、異性体のピーク同定が簡単に行えるようになった。

4 まとめ

(1) VOC分析

VOC分析において、キャリアガスとしてヘリウムに替えて水素を使用した場合でも、分析に十分な検出下限値、定量下限値及び変動係数であり、ヘリウムを使用せずに分析することができた。

(2) ノニルフェノール分析

ノニルフェノール分析においては分析待機中にキャリアガスを窒素に切り替えることでヘリウム使用量を削減することができた。VOC分析のキャリアガスを水素とすれば、ヘリウムの使用量は更新前に比べて9割以上の削減が見込まれる。

バックフラッシュによるマトリックス効果対策が有効であることが明らかとなった。また、GC-FIDによる分析がGC-MSと同一条件で可能となり、ノニルフェノールの異性体のピーク同定が簡単にできるようになった。

文 献

- 1) アジレント・テクノロジー株式会社 高桑裕史, 中

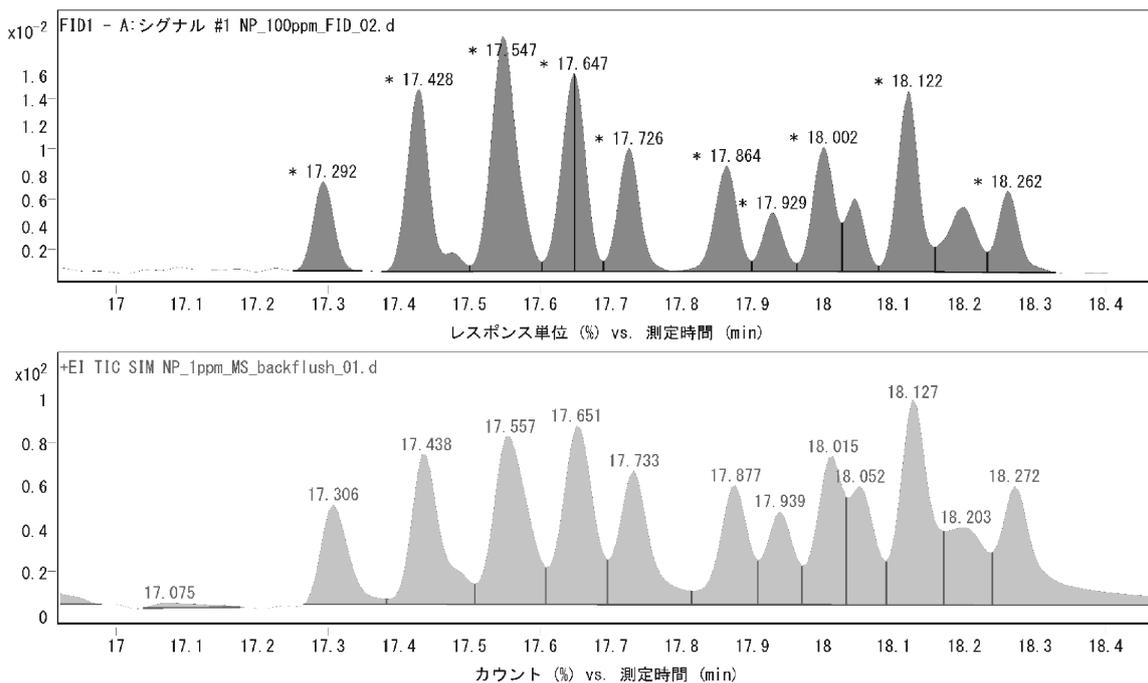


図5 ノニルフェノールのFID(上)とMS(下)のクロマトグラム

- 村李, 大塚剛史: “ヘッドスペース-GC/MSによる水道水の VOC 分析における水素キャリアガスの適用”, https://ee-net.ne.jp/ms/sympo22/pdf/MS02_takakuwa.pdf, (参照 2023-01-16)
- 2) アジレント・テクノロジー株式会社: “7890B GC/5977A MSD によるノニルフェノールの分析”, <https://www.chem-agilent.com/appnote/pdf/GC-MS-201312AZ-001.pdf>, (参照 2022-05-20)
- 3) 「分析用ヘリウムガスの供給不足への対応について」(令和 4 年 5 月 13 日厚生労働省医薬・生活衛生局水道課 事務連絡)
- 4) 環境省: “令和 5 年度に実施する調査”, <https://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/recruit/pdf/searchR05.pdf> (参照 2023-08-10)

〔資料〕

石川県における環境放射能水準調査（2022年度）

石川県保健環境センター 環境科学部

鳥屋子やまと・小林 浩美・岡田 真規子

吉本 高志

石川県危機管理監室 原子力安全対策室

内田 賢吾

〔和文要旨〕

石川県における環境放射能の水準を把握するため、定時降水中の全ベータ放射能調査、ゲルマニウム半導体検出器による環境試料中のガンマ線放出核種分析及びモニタリングポストによる空間放射線量率の測定を実施した。

定時降水中の全ベータ放射能は、過去3年間の測定結果と同程度であった。環境試料中のガンマ線放出核種分析において、降下物、土壌表層及び海産生物（フクラギ、サザエ）からセシウム-137が検出されたが、いずれも過去の測定結果と同程度であった。また、空間放射線量率の測定結果は過去の測定結果と同程度であった。

キーワード：フォールアウト、環境放射能、環境放射能水準調査

1 はじめに

本調査は、1954年（昭和29年）のビキニ環礁における核爆発実験を契機に、関係行政機関による放射性降下物の調査として開始された。その後、1986年（昭和61年）のチョルノービリ原子力発電所事故や2011年（平成23年）の東京電力㈱福島第一原子力発電所事故もあり、継続的な環境放射能調査の必要性から、現在では「環境放射能水準調査」として、原子力規制庁委託により全都道府県で実施されている。

石川県においては、1959年（昭和34年）から本調査に参画し、定時降水中の全ベータ放射能測定、ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線放出核種分析、モニタリングポストによる空間放射線量率の測定を行っている。本報では2022年度（令和4年度）環境放射能水準調査の結果（2022年4月1日～2023年3月31日）をまとめた。

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（以下「定時降水」という。）、大型水盤による降下物（1か月毎採取）、陸水、大気浮遊じん、土壌（表層0～5cm、下層5～20cm）、農畜産物（精米、牛乳）、海産生物（ワカメ、サザエ、フクラギ）及び空間放射線量率である。大気浮遊じんについては、1か月につき3日間採取し、これを3か月分（9日間採取）まとめたものを1試料とした。各試料の採取地点、各空間放射線量率の測定地点を表1に示す。

2・2 測定方法

定時降水については、全ベータ放射能測定を行い、そのうち測定値が計数誤差の3倍を上回る試料について、ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線放出核種分析を行った。環境試料（降下物、陸水、大気浮遊じん、土

Environmental Radioactivity Level in Ishikawa Prefecture, April 2022 to March 2023.
by TOYANAGO Yamato, KOBAYASHI Hiromi, OKADA Makiko, YOSHIMOTO Takashi
(Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science) and UCHIDA Kengo (Atomic Power Safety Policy Division, Office of Superintendent for Crisis Management, Ishikawa Prefecture)

Key words : Fall-out, Environmental Radioactivity, Environmental Radioactivity Level

表 1 試料の採取地点, 測定地点

試料名		採取地点 測定地点
定時降水		
降下物		
陸水	上水 (蛇口水)	金沢市太陽が丘
環境試料		
大気浮遊じん		
土壌	0～5 cm 5～20cm	金沢市末町
農畜産物		
	精米	河北郡津幡町潟端
	牛乳	羽咋郡宝達志水町坪山
海産生物		
	ワカメ	
	サザエ	加賀市橋立漁港
	フクラギ	
空間放射線量率		
		金沢市太陽が丘 輪島市三井町洲衛 羽咋市大町 河北郡津幡町中橋 小松市下粟津町

壤, 農畜産物及び海産生物) については, ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線放出核種分析を行った。空間放射線量率については, モニタリングポストによる連続測定を行い, 1 時間値で評価した。

(1) 全ベータ放射能測定

放射能測定法シリーズ¹⁾に基づき, ベータ線自動測定装置 (DS-PA218153 セイコー EG & G(株)製) を用いた。校正線源には, 八酸化三ウラン (U₃O₈, 500dps) を使用した。

(2) ガンマ線放出核種分析

放射能測定法シリーズ²⁾に基づき, ゲルマニウム半導体検出器 (GC-4518 ミリオンテクノロジーズ・キャンベラ(株)製) 及び波高分析器 (DSA1000 ミリオンテクノロジーズ・キャンベラ(株)製) により測定時間 80,000 秒で測定を行った。

(3) モニタリングポストによる空間放射線量率測定

放射能測定法シリーズ³⁾に基づき, モニタリングポスト (NaI(Tl) シンチレーション検出器 MAR-22 (株)日立製作所製) を用いた。

3 調査結果

3・1 定時降水中の放射能測定

表 2 に定時降水中の全ベータ放射能測定結果を示す。測定試料数は 138 試料で, 全ベータ放射能測定により検出されたものは, 1 試料であった。この 1 試料についてガンマ線放出核種分析を行った結果, 宇宙線生成核種のベリリウム-7 が検出されたが, 人工放射性核種 (ヨウ素-131, セシウム-134, セシウム-137 など) は検出されなかった。

表 2 定時降水中の全ベータ放射能測定結果

採取年月	降水量 (mm)	検出数/測定数	採取地点: 金沢市太陽が丘	
			放射能濃度 (Bq/L)	月間降水量 (MBq/km ²)
2022年 4月	97.0	0/7	ND	ND
5月	116.0	1*/6	ND~4.2	13
6月	73.0	0/10	ND	ND
7月	251.5	0/11	ND	ND
8月	352.0	0/11	ND	ND
9月	168.0	0/11	ND	ND
10月	108.0	0/8	ND	ND
11月	142.5	0/13	ND	ND
12月	440.0	0/20	ND	ND
2023年 1月	281.5	0/17	ND	ND
2月	161.0	0/14	ND	ND
3月	137.0	0/10	ND	ND
年間値		1/138	ND~4.2	ND~13
2019~2021年度の測定結果		6/429	ND~6.0	ND~47

ND: 不検出 (測定値が計数誤差の 3 倍を下回る場合)

*: ガンマ線放出核種分析の結果, ベリリウム-7 が検出されたが, 人工放射性核種は検出されなかった。

3・2 環境試料中 (定時降水を除く) のガンマ線放出核種分析

(1) 降下物

表 3 に降下物中のガンマ線放出核種分析結果を示す。測定試料数は 12 試料で, いずれも人工放射性核種は検出されなかった。

(2) 大気浮遊じん

表 4 に大気浮遊じん中のガンマ線放出核種分析結果を示す。測定試料数は 4 試料で, いずれも人工放射性核種は検出されなかった。

(3) その他の環境試料

表 5 に上記以外の環境試料中のガンマ線放出核種分析結果を示す。

土壌については, セシウム-137 が表層 (0~5cm) で 1.4Bq/kg 乾土, 下層 (5~20cm) で不検出であり, 過去の測定結果⁴⁾⁻⁶⁾と比較して同程度であった。セシウム-137 以外の人工放射性核種は検出されなかった。

海産生物試料については, フクラギでセシウム-137 が 0.13Bq/kg 生, サザエでセシウム-137 が 0.040Bq/kg 生検出された。フクラギは過去の測定結果⁴⁾⁻⁶⁾と比較して同程度であり, サザエについて過去 3 年間は不検出であったため, 直近で検出された 2017 年度 (平成 29 年度) の測定結果⁷⁾ (0.042Bq/kg 生) と比較して同程度であった。セシウム-137 以外の人工放射性核種は検出されなかった。

陸水, 農畜産物 (精米, 牛乳) 及びその他の海産生物 (ワカメ) については, 人工放射性核種は検出されなかった。

3・3 空間放射線量率

表 6 に空間放射線量率の測定結果を示す。県内 5 地点の線量率は 19~109nGy/h の範囲であり, いずれの地点も過去の測定結果⁴⁾⁻⁶⁾と同程度であった。

表3 降下物(1か月毎採取)試料中の核種分析結果

採取地点：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	その他の 人工放射性核種
2022. 3. 31～2022. 4. 28	97.0	ND	ND	ND	ND
2022. 4. 28～2022. 5. 31	116.0	ND	ND	ND	ND
2022. 5. 31～2022. 6. 30	73.0	ND	ND	ND	ND
2022. 6. 30～2022. 7. 29	251.5	ND	ND	ND	ND
2022. 7. 29～2022. 8. 31	352.0	ND	ND	ND	ND
2022. 8. 31～2022. 9. 30	168.0	ND	ND	ND	ND
2022. 9. 30～2022. 10. 31	108.0	ND	ND	ND	ND
2022. 10. 31～2022. 11. 30	142.5	ND	ND	ND	ND
2022. 11. 30～2022. 12. 28	440.0	ND	ND	ND	ND
2022. 12. 28～2023. 1. 31	281.5	ND	ND	ND	ND
2023. 1. 31～2023. 2. 28	161.0	ND	ND	ND	ND
2023. 2. 28～2023. 3. 30	137.0	ND	ND	ND	ND
年間値		ND	ND	ND	ND
2019～2021年度の測定結果		ND	ND	ND～0.056	ND

ND：不検出(測定値が計数誤差の3倍を下回る場合)

表4 大気浮遊じん試料中の核種分析結果

採取地点：金沢市太陽が丘

採取期間* 年月日～年月日	吸引量 (m ³)	核種別放射性物質濃度 (mBq/m ³)			
		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
2022. 4. 5～2022. 6. 21	10,542.2	ND	ND	ND	ND
2022. 7. 5～2022. 9. 21	10,605.0	ND	ND	ND	ND
2022.10. 3～2022.12.20	10,483.9	ND	ND	ND	ND
2023. 1.11～2023. 3.23	10,490.8	ND	ND	ND	ND
年間値		ND	ND	ND	ND
2019～2021年度の測定結果		ND	ND	ND	ND

ND：不検出(測定値が計数誤差の3倍を下回る場合)

*：1か月につき3日間採取し、これを3か月分(9日間採取)まとめたものを1検体とした。

表6 空間放射線量率の測定結果

測定地点	測定結果		2019～2021年度の 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	32～98	49	26～87	49～50
輪島市三井町洲衛	19～78	30	15～98	29～31
羽咋市大町	43～107	60	32～118	60～61
河北郡津幡町中橋	40～102	62	33～112	61～62
小松市下栗津町	33～109	54	33～153	54

*：測定された10分値6個の平均値を1時間値としている。

表5 その他の環境試料中の核種分析結果

試料名	採取年月日	セシウム-137		その他人工放射性核種		単位
		測定結果	2019～2021年度の 測定結果	測定結果	2019～2021年度の 測定結果	
陸水	上水 (蛇口水)	2022. 6. 2	ND	ND	ND	mBq/L
土壌	0～5 cm	2022. 7. 7	1.4	1.1～18	ND	Bq/kg乾土
	5～20cm	2022. 7. 7	ND	ND～17	ND	
精米		2022. 9. 11	ND	ND	ND	Bq/kg生
牛乳		2022. 8. 30	ND	ND	ND	Bq/L
海産生物	ワカメ	2022. 4. 18	ND	ND	ND	Bq/kg生
	サザエ	2022. 7. 1	0.040	ND	ND	
	フクラギ	2022. 10. 10	0.13	0.097～0.12	ND	

ND：不検出(測定値が計数誤差の3倍を下回る場合)

4 まとめ

2022年度(令和4年度)の石川県における環境放射能水準調査として、定時降水中の全ベータ放射能測定、環境試料中のガンマ線放出核種分析及び空間放射線量率の測定を行った。

定時降水の全ベータ放射能測定において、1試料でベリリウム-7が検出されたが、人工放射性核種は検出されなかった。

環境試料中のガンマ線放出核種分析において、降下物、土壌表層及び海産生物(フクラギ、サザエ)からセシウム-137が検出されたが、いずれも過去の測定結果と同

程度であった。その他の環境試料（大気浮遊じん，陸水，農畜産物（精米，牛乳）及び海産生物（ワカメ））からは，人工放射性核種は検出されなかった。

空間放射線量率の測定では，県内 5 地点の線量率は 19～109nGy/h の範囲であり，全ての測定地点で過去の測定結果と同程度であった。

文 献

- 1) 原子力規制庁：放射能測定法シリーズ 1 全ベータ放射能測定法（昭和 51 年 9 月）
- 2) 原子力規制庁：放射能測定法シリーズ 7 ゲルマニウム半導体検出器による γ 線スペクトロメトリー（令和 2 年 9 月）
- 3) 原子力規制庁：放射能測定法シリーズ 17 連続モニタによる環境 γ 線測定法（平成 29 年 12 月）
- 4) 小林浩美，山口麻美，宮竹智代，山岸喜信，河野隆史，内田賢吾：石川県における環境放射能水準調査（令和元年度），石川県保健環境センター研究報告書，57，76-78（2020）
- 5) 鳥屋子やまと，岡田真規子，井上和幸，山岸喜信，河野隆史，内田賢吾：石川県における環境放射能水準調査（令和 2 年度），石川県保健環境センター研究報告書，58，92-95（2021）
- 6) 小林浩美，岡田真規子，鳥屋子やまと，吉本高志，内田賢吾：石川県における環境放射能水準調査（2021 年度），石川県保健環境センター研究報告書，59，76-79（2022）
- 7) 宮竹智代，山岸喜信，河野隆史，小浦利弘，中谷光：石川県における環境放射能水準調査（平成 29 年度），石川県保健環境センター研究報告書，55，75-77（2018）

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 編集委員会の構成

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又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〕

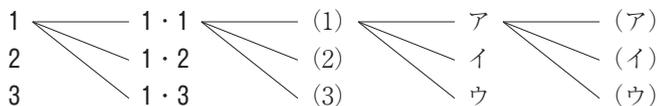
- 1 原稿は原則として新仮名遣い、新送り仮名、平仮名混じり国語文とし、簡潔で理解し易い表現にする。止むを得ぬ学術用語、地名、人名などのほかは常用漢字を用いる。
- 2 欧文はダブルスペースとする。

〔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、短報、資料及び抄録には、報告の内容を的確に示す3~5語の和文又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。

24 倫理審査を受けた場合は、材料と方法の項に倫理審査委員会の名称及び承認年月日を明記する。

〔書体の指定〕

25 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〕

26 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。

27 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。

28 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。

29 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。

30 表や図に用いる文字は書体を指定することができる。

31 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。

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

33 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。

34 図・表及び写真は原則として白黒とする。

35 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〕

36 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。

37 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。

38 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。

39 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。

40 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)

41 共著の場合は、原則として全員の姓名を記載する。

42 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。

43 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。

44 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〕

45 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。

46 付記は謝辞に引き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〕

47 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。

48 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。

49 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又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。

50 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。

51 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60号）

令和5年12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：<https://www.pref.ishikawa.lg.jp/hokan/>

e-mail：hokan@pref.ishikawa.lg.jp
