
石川県保健環境センター研究報告書

第 6 2 号

(令和6年度)

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



2 0 2 5

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6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1報、資料9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8年3月

石川県保健環境センター所長 廣 田 雅 彦

目 次

(報 文)

石川県における下水中の薬剤耐性菌の実態調査	緩詰 沙耶ほか	… (1 - 6)
-----------------------------	---------	------------

(資 料)

石川県における侵襲性肺炎球菌感染症起因菌の血清型分布 - 2020 ~ 2024年度 -	中村 幸子ほか	… (7 - 10)
石川県におけるインフルエンザの流行状況 - 2024/25シーズン -	城座 美夏ほか	… (11 - 16)
環境試料中におけるタイヤ含有酸化防止剤6PPD及び その酸化生成物6PPD-キノンの分析方法の検討	宮田 朋子ほか	… (17 - 21)
大気中のアセタミプリドの分析法の検討	下田 啓介ほか	… (22 - 26)
石川県におけるひ素による地下水汚染状況 (2019年度~ 2024年度)	深山 敏明ほか	… (27 - 30)
石川県における環境放射能水準調査 (2024年度)	堂野 翔悟ほか	… (31 - 35)
CsI (TI) シンチレーション検出器及びNaI (TI) シンチレーション検出器を用いた 空間線量率計の測定結果比較	堂野 翔悟ほか	… (36 - 39)
七尾南湾における底質の汚濁の状況	金曾 将弘ほか	… (40 - 43)
溶媒抽出による有機燐化合物の測定方法の検討	金曾 将弘	… (44 - 54)

(抄 録)

石川県内における地下水ひ素汚染のプロセスの推定	牧野 雅英ほか	… (55 - 55)
石川県保健環境センター研究報告書投稿規定		(56 - 57)
石川県保健環境センター研究報告書原稿執筆要領		(58 - 59)

〔報 文〕

石川県における下水中の薬剤耐性菌の実態調査

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

緩 詰 沙 耶・城 座 美 夏・吉 川 美 彩
中 村 幸 子・倉 本 早 苗・北 川 恵 美 子

〔和文要旨〕

市中における薬剤耐性菌の実態を把握するため、県内の下水処理場（5 処理区）における下水中の ESBL 産生菌、CRE 及び VRE の調査を行った。CTX-M 型 ESBL 産生大腸菌は、5 処理区から継続して検出され、保有遺伝子の割合が先行研究の患者由来株と同様の傾向であったことから、本菌は市中に広がっていることが示唆された。CPE は、NDM 型を保有する株が 1 処理区から、GES 型を保有する株が 4 処理区から検出された。また、VRE は *vanB* 保有株が 2 処理区から検出された。NDM 型 CPE は、近年、病原体サーベイランスにおいて県内で複数検出されているが、GES 型 CPE と VRE は、県内での検出がないことから、今後も市中における薬剤耐性菌の監視を行う必要がある。

キーワード：下水、薬剤耐性菌、カルバペネム耐性腸内細菌目細菌（CRE）

基質特異性拡張型 β -ラクタマーゼ（ESBL）産生菌、バンコマイシン耐性腸球菌（VRE）

1 はじめに

近年、薬剤耐性菌の増加は国際的に大きな問題となっており、ヒトや動物を含む包括的な対策が求められている。こうした認識のもと、2015 年の世界保健総会で「薬剤耐性に関するグローバルアクションプラン」が採択され、日本でも 2016 年に「薬剤耐性（AMR）対策アクションプラン」が策定された。耐性菌は院内感染にとどまらず、市中感染にも広がっており、医療機関だけでなく地域全体での総合的な感染対策が必要とされている。

そうした背景から当センターでは、既報¹⁾のとおり平成 30 年度から令和 3 年度に県内の医療機関の患者、健康者及び食品（鶏肉）から分離された基質特異性拡張型 β -ラクタマーゼ（ESBL）産生菌及びカルバペネム耐性腸内細菌目細菌（CRE）を対象に薬剤耐性遺伝子の保有状況について調査した（以下「先行研究」という。）。その結果、医療機関の患者と食品における薬剤耐性遺伝

子の保有状況やその関係性は概ね把握できた。しかしながら、健康者については検体数が少なく、市中における潜在的な耐性菌の実態把握は十分に行えなかった。

そこで、市中における薬剤耐性菌の実態を把握するため、県内の下水処理場の流入水（以下「下水」という。）を用いて、先行研究の対象である ESBL 産生菌及び CRE に加え、国内外で増加傾向にあるバンコマイシン耐性腸球菌（VRE）について調査を行ったので報告する。

2 材料と方法

2・1 供試試料

県内 3 つの地区（A、B、C 地区）から選定した下水処理場（5 処理区：A-1、B-1、B-2、C-1、C-2）にて、令和 4 年 6 月から 6 年 4 月の間、概ね 3 ヶ月に 1 回の頻度で採取した下水 38 試料（B-1、B-2 は令和 6 年 4 月欠測）を検査に供した。なお、処理区ごとの定住人口及び試料数は表 1 に示す。

Survey on the Prevalence of Antimicrobial Resistant Bacteria in Sewage in Ishikawa Prefecture. by YURUZUME Saya, SHIROZA Mika, YOSHIKAWA Misa, NAKAMURA Sachiko, KURAMOTO Sanae and KITAGAWA Emiko (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Sewage, Antimicrobial Resistant Bacteria, Carbapenem-resistant Enterobacteriaceae, Extended-Spectrum β Lactamase Producing Bacteria, Vancomycin-Resistant Enterococci

表 1 対象下水処理区と試料数

処理区	定住人口 (千人)	試料数
A-1	151	8
B-1	7	7
B-2	19	7
C-1	11	8
C-2	67	8

2・2 試料の前処理及び希釈倍率の決定

(1) 試料の前処理

試料200mLを4℃, 3000rpm, 30分間遠心分離した後、上清を除去し得られた沈査にリン酸緩衝液を加え2mLの試料原液とした。

(2) 試料原液の希釈倍率の決定

第1回目の調査で採取した試料を用いて作製した試料原液をリン酸緩衝液で段階的に希釈し10倍希釈系列(10⁻¹~10⁻⁴)を作製し、それぞれ後述の各選択培地に塗布、培養した。各希釈系列での培地上のコロニーの発育状況の確認及び薬剤耐性菌の検索を行い、対象とする薬剤耐性菌の検出効率のよい希釈倍率を決定し、以後の調査における使用希釈液とした。

2・3 対象とする薬剤耐性菌

(1) ESBL 産生菌

ESBL 産生菌は、2000年以降、急激に増加しているが、その理由として CTX-M型遺伝子を保有する大腸菌の関与が示唆されている²⁾。このことから、CTX-M型遺伝子を保有するESBL 産生大腸菌(以下「CTX-M型ESBL 産生菌大腸菌」という。)に着目して調査を実施した。

(2) CRE

CREの中でも、カルバペネマーゼ産生腸内細菌目細菌(CPE)は、カルバペネマーゼ遺伝子をプラスミドなどの可動性遺伝子上に保有するため、菌種を越えて薬剤耐性を伝播させることから、院内感染対策上も区別し、注意を要することとされている³⁾。このことから、CPEに着目して調査を実施した。

(3) VRE

VREのバンコマイシン耐性遺伝子のうち、*vanA*と*vanB*は接合等で異なる菌種間に伝播しうるため、臨床問題にされている⁴⁾。このことから*vanA*、*vanB*を保有するVREに着目して調査を実施した。

2・4 CTX-M型ESBL 産生大腸菌の検出

(1) 分離方法

2・2で作製した10⁻³及び10⁻⁴希釈液0.1mLをクロモアガー ESBL培地(関東化学社製)及びクロモアガーマSuper CARBA培地(関東化学社製)にそれぞれコンラージ棒で塗布し、37℃で24時間培養した。各培地に発育したコロニーのうち、青色及び藤色のコロニーをす

べて釣菌し、それらについて、グラム染色、オキシダーゼ試験、ブドウ糖発酵能を確認し、腸内細菌目細菌の性状(グラム陰性桿菌、オキシダーゼ陰性、ブドウ糖発酵性)を示すコロニーをESBL 産生菌疑い株とした。

(2) CTX-M型遺伝子の検出

ESBL 産生菌疑い株について、既報⁵⁾に従い、PCRによりCTX-M型遺伝子(CTX-M-1 group, CTX-M-2 group, CTX-M-9 group, CTX-M-8/25 group)を検出した。

(3) 大腸菌の同定

CTX-M型遺伝子保有株について、大腸菌の同定を、PCRにて大腸菌に特異的な遺伝子である*uspA*遺伝子の検出⁶⁾により行った。

2・5 CPEの検出

(1) 分離方法

2・4(1)で腸内細菌目細菌の性状を示したコロニーをCPE疑い株とした。

(2) カルバペネマーゼ遺伝子の検出及び型別

CPE疑い株について、既報⁷⁾及び国立感染症研究所病原体検出マニュアル⁸⁾(以下「マニュアル」という。)に従い、PCRによりカルバペネマーゼ遺伝子(IMP型、NDM型、KPC型、OXA-48型、VIM型、GES型)を検出した。なお、GES型β-ラクタマーゼは一部の亜型がカルバペネマーゼであり⁹⁾、カルバペネマーゼか否かの判定には塩基配列の確認が必要である。GES型を含む遺伝子については、マニュアルに従い、シークエンス解析により塩基配列を確認し、型別を行った。

(3) 菌種の同定

検出されたCPEについてrapid ID 32E(バイオメリュー・ジャパン社製)を用いて菌種を同定した。なお、GES型遺伝子を保有するCPE(以下「GES型CPE」という。)においては多数分離されたことから、処理区ごとに、上記(1)の分離培地上のコロニーの色調や形状をもとに菌種等が偏らないように選定した10~11株、計41株について同定した。

(4) カルバペネマーゼ産生性確認試験

GES型CPEのうち(3)で菌種を同定した41株について、マニュアルに従い、modified Carbapenem Inactivation Method (mCIM)及びCarbaNPテストによるカルバペネマーゼ産生性確認試験を実施した。

(5) 薬剤感受性試験

(4)同様に41株について、米国臨床検査標準化協会(Clinical and Laboratory Standard Institute: CLSI)の実施基準¹⁰⁾に従い、ディスク拡散法により、センシディスク(ベクトン・ディッキンソン社製)を用いて薬剤感受性試験を実施した。薬剤感受性試験の供試薬剤はCRE感染症届出基準(令和7年4月6日までの旧届出基準、以下同じ)の指標薬剤であるメロベネム、イミベ

ネム, セフメタゾールとした。

2・6 VREの検出

(1) 分離方法

2・2で作製した 10^{-1} 及び 10^{-2} 希釈液0.1mLをクロモアガー VRE培地(関東化学社製)に、 10^{-2} 及び 10^{-3} 希釈液0.1mLをVRES寒天培地(極東製薬社製)にそれぞれコンラージ棒で塗布し、35~37℃で24~48時間培養した。クロモアガー VRE培地に発育したコロニーのうち藤色のコロニー、VRES寒天培地に発育したコロニーのうち周囲が黒変したコロニーすべてを釣菌し、それらについて、グラム染色、カタラーゼ試験を実施し、腸球菌の性状(グラム陽性球菌、カタラーゼ陰性)を示すコロニーをVRE疑い株とした。

(2) バンコマイシン耐性遺伝子の検出

VRE疑い株について、マニュアルに従い、PCRによりバンコマイシン耐性遺伝子(*vanA*, *vanB*)を検出した。

(3) 菌種の同定

バンコマイシン耐性遺伝子保有株について、マニュアルに従い、PCRにて*Enterococcus faecium*(以下、*E. faecium*)と*Enterococcus faecalis*の同定を行った。

3 成 績

3・1 CTX-M型ESBL産生大腸菌の検出状況

CTX-M型ESBL産生大腸菌は各処理区ですべての試料から検出された(図1)。処理区ごとのCTX-M型ESBL産生菌のうち、大腸菌の割合は、処理区A-1で91.6%(155株中142株)、B-1で88%(92株中81株)、B-2で38.2%(395株中151株)、C-1で89.7%(116株中104株)、C-2で69.2%(146株中101株)であり、処理区B-2を除いてCTX-M型ESBL産生菌の多くは大腸菌であった。

また、CTX-M型ESBL産生大腸菌の保有する遺伝子の割合は、いずれの処理区でもCTX-M-9 groupが最も高く、次いでCTX-M-1 groupであった(図1)。

3・2 CPEの検出状況

NDM型遺伝子を保有するCPE(以下「NDM型CPE」という。)及びGES型CPEが以下のとおり検出された。

(1) NDM型CPE

処理区A-1において、令和4年9月に採取した試料からNDM型CPEが1株検出された。菌種は大腸菌であり、保有する遺伝子の型別は bla_{NDM-5} であった。

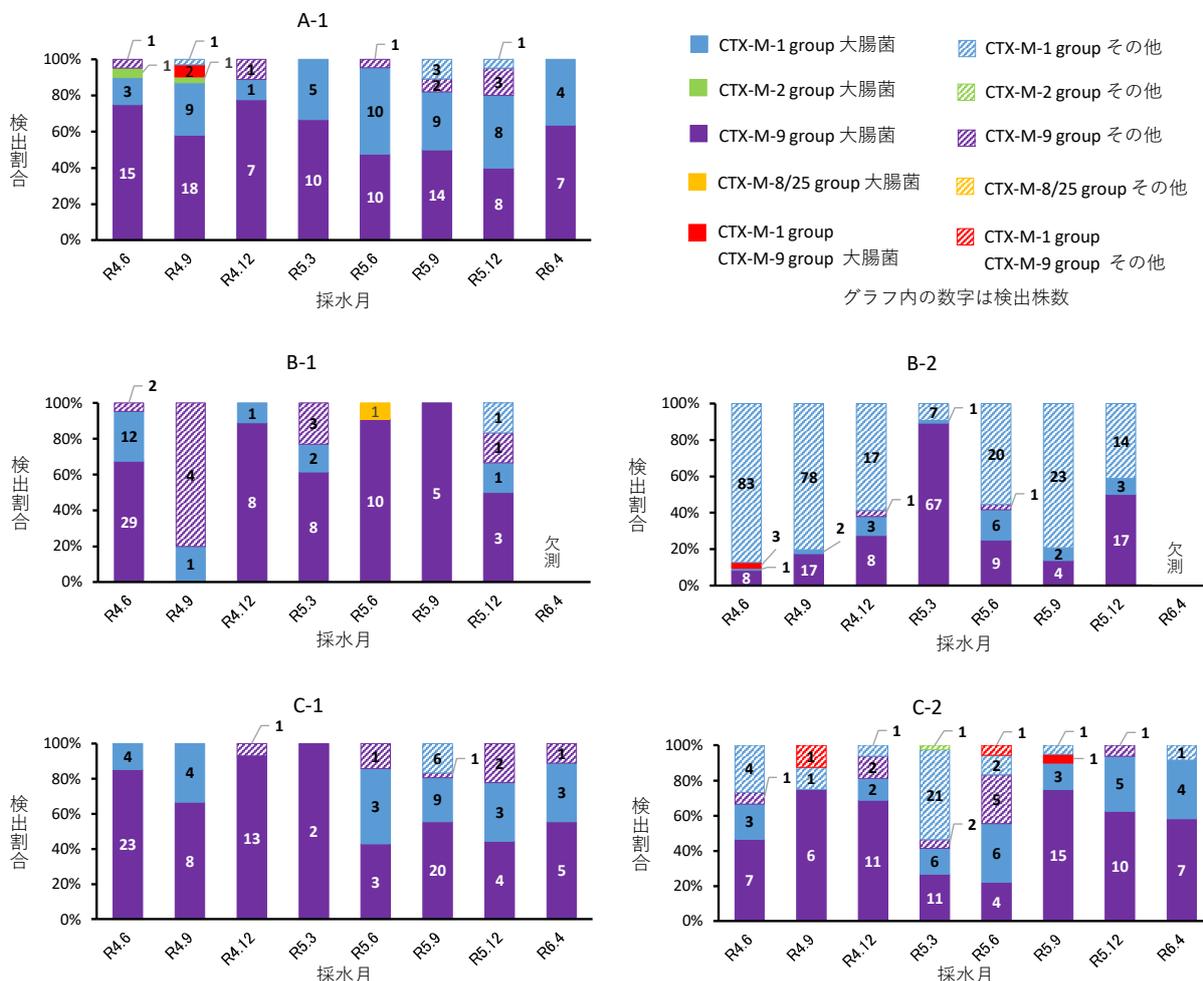


図1 CTX-M型ESBL産生菌の検出状況

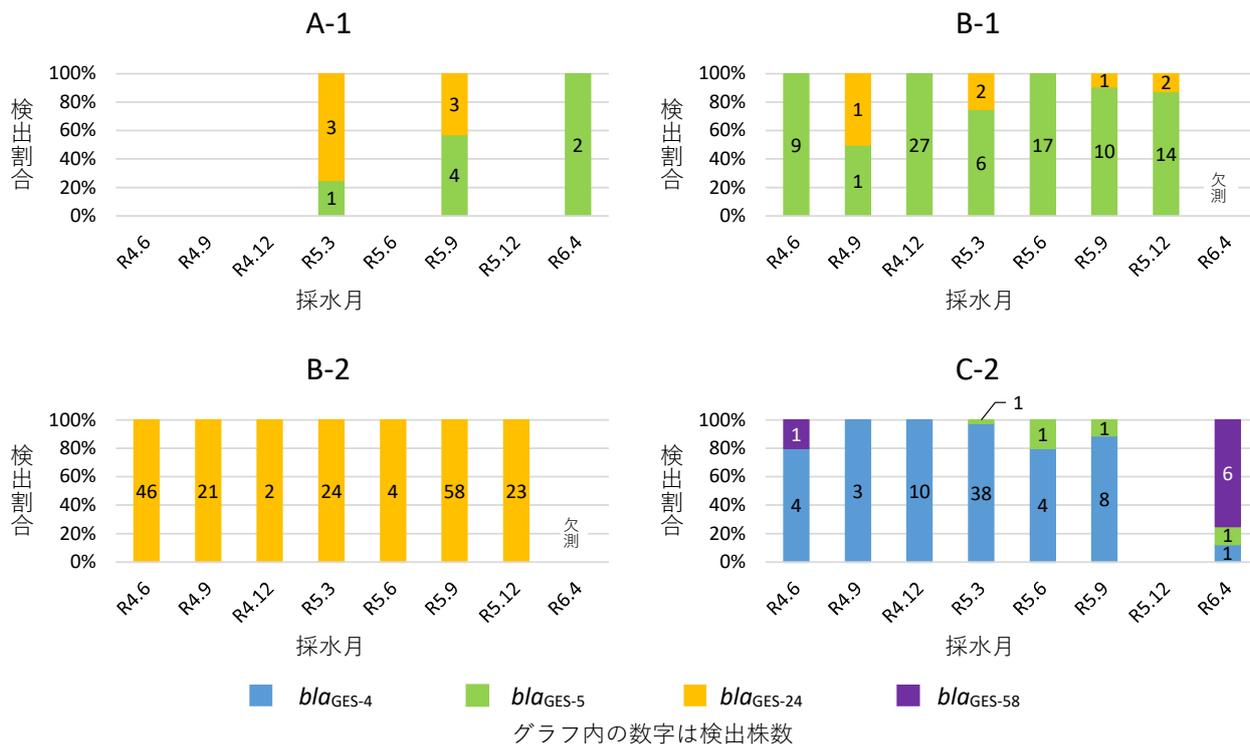


図2 GES型CPEの検出状況

(2) GES型CPE

GES型CPEの検出状況を図2に示す。

処理区C-1を除く4処理区でGES型CPEが検出された。処理区B-1及びB-2では全ての試料から、C-2は8試料中7試料から、A-1は8試料中3試料から検出された。遺伝子の型別は*bla*_{GES-4}、*bla*_{GES-5}、*bla*_{GES-24}、*bla*_{GES-58}であり、いずれもカルバペナーゼであった。

型別割合は処理区によって偏りがみられ、B-2は全て*bla*_{GES-24}、B-1では*bla*_{GES-5}、C-2では*bla*_{GES-4}の割合が高かった。

GES型CPEの一部(41株)について菌種の同定を行った結果、*Klebsiella pneumoniae* (25株)、*Klebsiella oxytoca* (12株)、*Citrobacter freundii* (2株)、*Raoultella ornithinolytica* (1株)、*Raoultella terrigena* (1株)であった(表2)。加えて、カルバペナーゼ産生性確認試験を実施した結果、mCIMでは41株中25株が陽性、CarbaNPテストでは陽性を示した株はなく、10株が判定保留、31株が陰性であった(表3)。また、薬剤感受性試験においてはメロペネム耐性が41株中10株、イミペネム耐性が41株中7株であり、感染症法におけるCRE感染症届出基準(メロペネムの感受性ディスクの阻止円直径が22mm以下、またはイミペネムの感受性ディスクの阻止円直径が22mm以下かつセフメタゾールの感受性ディスクの阻止円直径が12mm以下)と照合した結果、41株中15株(36.6%)が届出基準を満たしていなかった(表4)。なお、上記の菌種、カル

バペネマーゼ産生性、薬剤感受性とGES型の種類について比較したところ、特徴的な関連性は認められなかった(表2~4)。

3・3 VREの検出状況

処理区A-1において令和5年3月採水の試料から、C-2において令和5年6月採水の試料から*vanB*保有株が検出され、B-1、B-2、C-1からは検出されなかった(表

表2 GES型CPEの菌種

菌種	<i>bla</i> _{GES-4}	<i>bla</i> _{GES-5}	<i>bla</i> _{GES-24}	<i>bla</i> _{GES-58}	合計
<i>K.pneumoniae</i>	5	6	12	2	25
<i>K.oxytoca</i>	1	8	1	2	12
<i>C.frendii</i>			2		2
<i>R.ornithinolytica</i>			1		1
<i>R.terrigona</i>			1		1
合計	6	14	17	4	41

表3 GES型CPEのmCIM及びCarbaNPテストの判定結果

GES型	mCIM			CarbaNP		
	+	±	-	+	±	-
<i>bla</i> _{GES-4}	5	1			1	5
<i>bla</i> _{GES-5}	10	3	1		4	10
<i>bla</i> _{GES-24}	10	2	5		5	12
<i>bla</i> _{GES-58}		3	1			4
合計	25	9	7	0	10	31

数字は菌株数

表 4 GES型CPEの薬剤感受性

GES型	メロペネム			イミペネム			セフトラゾール			CRE感染症届出基準	
	R	I	S	R	I	S	R	I	S	届出基準を 満たす	届出基準を 満たさない
<i>bla</i> _{GES-4}		5	1		4	2	5	1		5	1
<i>bla</i> _{GES-5}	3	4	7	1	4	9	6	7	1	9	5
<i>bla</i> _{GES-24}	7	3	7	6	6	5	9	3	5	11	6
<i>bla</i> _{GES-58}			4		1	3	4			1	3
合計	10	12	19	7	15	19	24	11	6	26	15

R：耐性、I：中間、S：感性 数字は菌株数

表 5 VREの検出状況

処理区	採水月							
	R4.6	R4.9	R4.12	R5.3	R5.6	R5.9	R5.12	R6.4
A-1	—	—	—	<i>vanB</i> (1)	—	—	—	—
B-1	—	—	—	—	—	—	—	欠測
B-2	—	—	—	—	—	—	—	欠測
C-1	—	—	—	—	—	—	—	—
C-2	—	—	—	—	<i>vanB</i> (5)	—	—	—

—：不検出、()：検出株数

5)。なお、*vanB* 保有株が検出されたA-1及びC-2は対象処理区のうち定住人口の多い2処理区であった。また、2試料から検出された*vanB* 保有の6株について、菌種の同定を行ったところいずれも*E. faecium*であった。

4 考 察

(1) CTX-M型ESBL産生大腸菌の検出状況

先行研究で実施した、医療機関の患者から分離されたESBL産生菌の調査結果¹⁾では、CTX-M型ESBL産生大腸菌の保有する遺伝子はCTX-M-9 groupが最も多く、次いでCTX-M-1 groupが多く検出された。

本研究では、すべての処理区においてCTX-M型ESBL産生大腸菌の保有する遺伝子はCTX-M-9 group, CTX-M-1 groupの順に多く検出されており、医療機関の患者由来株の結果と同様であった。また、すべての処理区で継続して検出されたことから、CTX-M型ESBL産生大腸菌が既に市中に広がっていることが示唆された。

(2) CPEの検出状況

国内のCRE病原体サーベイランスにおいて検出されたカルバペネマーゼ遺伝子の大部分を占めるのはIMP型であるが、年々NDM型等の海外型カルバペネマーゼ遺伝子の検出が増加している³⁾。特に、NDM型CPEは分離患者に明確な海外渡航歴のない国内例の増加が顕著であり、国内伝播の拡大の可能性が指摘されている³⁾。また、県内のCRE病原体サーベイランスにおいても複数株の検出がみられている¹¹⁾。本研究でも定住人口の多い処理区A-1でNDM型CPE (*bla*_{NDM-5}) が1株検出さ

れた。

一方、C-1を除く4処理区で多数の検出がみられたGES型CPEは、CRE病原体サーベイランスにおいて、これまでに県内での検出はなく¹¹⁾、臨床分離株とは異なる結果であった。下水からのGES型CPEの検出は他県の調査でも報告¹²⁾¹³⁾されており、下水調査としては共通した結果であった。GES型カルバペネマーゼはカルバペネマーゼ活性が弱く、GES型CPEではmCIMやCarbaNPテスト陽性率が低かったとの報告¹⁴⁾があり、本研究で解析した41株では、CarbaNPテストは陽性を示す株はなく、mCIMも陰性となる株があり、本県でも同様の傾向がみられた。薬剤感受性試験においても約4割がCRE感染症届出基準を満たしていなかったことから、薬剤感受性試験やカルバペネマーゼ産生性確認試験のみではGES型CPEは検出が困難な可能性が考えられる。しかしながら、このことだけでは、臨床分離株から検出の少ないGES型CPEが下水から高頻度に検出されたことは説明がつかず、詳細は不明であった。よって、今後も下水を用いた調査を継続して市中におけるCPEの監視を行うとともに、患者の発生動向も注視する必要があると考える。

(3) VREの検出状況

VREの多くはバンコマイシンのみならず、ペニシリンやアミノグリコシド系抗生物質にも高度耐性であり、重大な感染症を引き起こす原因菌として問題視されている薬剤耐性菌の1つである。我が国においては、欧米諸国に比べVREの分離頻度は低いものの、現在は全国的

に増加傾向にある⁴⁾。本県において、VRE感染症の届出は令和元年に1件の届出があったのを最後に、以降の届出はない(令和7年8月現在)が、本研究では調査対象のうち、定住人口の多い処理区A-1, C-2から*vanB*保有株が検出されたことから、CPE同様、VREについても市中における監視及び患者の発生動向に注視が必要である。

5 ま と め

- (1) CTX-M型ESBL産生大腸菌の保有する遺伝子の割合は、いずれの処理区でもCTX-M-9 groupが最も多く、次いでCTX-M-1 groupであり、先行研究の医療機関の患者から分離された株と同様の傾向であった。また、すべての処理区から継続して検出されたことから、CTX-M型ESBL産生大腸菌が市中に広がっていることが示唆された。
- (2) CPEは、近年全国及び県内で検出が増加している海外型カルバペネマーゼ遺伝子のNDM型を保有する株が検出された。また、GES型を保有するCPEが4処理区で検出され、臨床分離株と異なる傾向がみられたことから、今後も調査を継続し監視していく必要がある。
- (3) VREは、2処理区から*vanB*保有*E. faecium*が検出された。近年、県内でのVRE感染症の届出はないが、全国では増加傾向にあり、今後も調査を継続し監視していく必要がある。

本研究の実施にあたり、下水試料の採取にご協力いただいた関係機関の皆様へ深謝いたします。

文 献

- 1) 北川恵美子, 城座美夏, 木村恵梨子, 児玉洋江, 谷村陸美, 塩本高之: 石川県における薬剤耐性菌の保有状況の把握, 石川県保健環境センター研究報告書, **59**, 1-7 (2022)
- 2) Olesen, B., Frimodt-Moller, J., Leihof, R., Struve, C., Johnston, B., Hansen, D.S., Scheutz, F., Krogfelt, K. A., Kuskowski, M.A., Clabots, C., Johnson, J.R. : Temporal Trends in Antimicrobial Resistance and Virulence-Associated Traits within the *Escherichia coli* Sequence Type 131 Clonal Group and Its H30 and H30-Rx Subclones, 1968 to 2012, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, **58**, 6886-6895 (2014)
- 3) 国立感染症研究所: 病原微生物検出情報(月報), **46**, 23-24 (2025)
- 4) 国立感染症研究所: 病原微生物検出情報(月報), **42**, 156-167 (2021)
- 5) Le, Q.P., Ueda, S., Nguyen, T.N.H., Dao, T.

- V.K., Hoang, T.A.V., Tran, T.T.N., Hirai, I., Nakayama, T., Kawahara, R., Do, T.H., Vien, Q.M., Yamamoto, Y.: Characteristics of Extended-Spectrum β -Lactamase-Producing *Escherichia coli* in Retail Meats and Shrimp at a Local Market in Vietnam, *Foodborne Pathogens and Disease* **12** (8), 719-725 (2015)
- 6) 鈴木祥広, 西山正晃, 糠澤桂, 石井聡: 下水処理水が流入する小河川における大腸菌の調査, 水環境学会誌 *Journal of Japan Society on Water Environment*, **41** (2), 19-26 (2018)
- 7) Watahiki, M., Kawahara, R., Suzuki, M., Aoki, M., Uchida, K., Matsumoto, Y., Kumagai, Y., Noda, M., Masuda, K., Fukuda, C., Harada, S., Senba, K., Suzuki, M., Matsui, M., Suzuki, S., Shibayama, K., Shinomiya, H.: Single-Tube Multiplex Polymerase Chain Reaction for the Detection of Genes Encoding Enterobacteriaceae Carbapenemase, *Japanese Journal of Infectious Diseases*, **73** (2), 166-172 (2020)
- 8) 国立感染症研究所: 病原体検出マニュアル 薬剤耐性菌, R2.6月改訂版 Ver2.0
- 9) Bontron, S., Poirel, L., Nordmann, P. : In Vitro Prediction of the Evolution of GES-1 β -Lactamase Hydrolytic Activity, *Antimicrob Agents Chemother*, **59**, 1664-1670 (2015).
- 10) 日本臨床微生物学会国際委員会: 日本語版「抗菌薬感受性検査のための標準法-第26版(M100-S26)», 41-47 (2016)
- 11) 石川県感染症情報センター: カルバペネム耐性腸内細菌目細菌の薬剤耐性遺伝子保有状況, <https://www.pref.ishikawa.lg.jp/hokan/kansenjoho/documents/carbapenem.html>, 2025年7月31日
- 12) 野田万希子: 下水処理場流入水中から検出されるカルバペネマーゼ産生性腸内細菌科細菌の実態調査, 公益財団法人大同生命厚生事業団地域保健福祉研究助成研究報告書, 平成30年度
- 13) 山口友美, 水戸愛, 工藤剛, 矢崎知子, 山本紀彦: 下水等に流入する腸内細菌科細菌の薬剤耐性化に関する研究, 宮崎県保健環境センター年報, **41**, 40-45 (2023)
- 14) Kim, H.S., Kim, J.O., Lee, J.E., Park, K.G., Lee, H. K., Kim, S.-Y., Min, S.-J., Kim, J., Park, Y.-J. : Performance of a novel fluorogenic assay for detection of carbapenemase-producing Enterobacteriaceae from bacterial colonies and directly from positive blood cultures, *Journal of Clinical Microbiology*, **58**(1), e01026-19 (2020)

〔資料〕

石川県における侵襲性肺炎球菌感染症起因菌の血清型分布

— 2020～2024年度 —

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

中村 幸子・城座 美夏・吉川 美彩
緩 詰 沙耶・倉本 早苗

〔和文要旨〕

小児並びに高齢者に対する肺炎球菌ワクチンの効果を評価するため、国の感染症流行予測調査事業として、侵襲性肺炎球菌感染症（IPD）由来菌の血清型別調査が実施されており、本県では2020年度より参加している。2020～2024年度に石川県で届出されたIPD症例の血清型別調査の結果、小児の定期接種対象であった1～9歳はワクチン接種の効果が示唆されたが、高齢者の定期接種対象であった60歳以上については、接種歴不明が多く評価が困難であった。一方、成人において、小児におけるPCV13接種による集団予防効果が推測された。2024年度以降小児ワクチンに対し使用可能な血清型が追加されたこと等から今後も同調査の血清型分布に注視が必要である。

キーワード：侵襲性肺炎球菌感染症、血清型分布、肺炎球菌ワクチン

1 はじめに

肺炎球菌 (*Streptococcus pneumoniae*) は小児、成人に肺炎や中耳炎などを引き起こす一方で、血液中に侵入すると髄膜炎、敗血症、菌血症を伴う肺炎などの重篤な侵襲性肺炎球菌感染症 (invasive pneumococcal disease: 以下、IPD) を引き起こす。IPDは2013年4月に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」という。) に基づく五類感染症 (全数把握疾患) に位置付けられ、特に小児と高齢者ではIPDを含め重症化リスクが高いことから、2013年以降順

次、予防接種法に基づく定期接種が開始された。

肺炎球菌は、その表層にある莢膜多糖体の抗原性の違いにより100種類以上の血清型に分類され、ワクチンに含まれる血清型の肺炎球菌による感染症は、定期接種により予防可能な疾病となっている¹⁾²⁾。

肺炎球菌ワクチンには23価肺炎球菌莢膜多糖体ワクチン (PPSV23)、13価肺炎球菌結合型ワクチン (PCV13)、15価肺炎球菌結合型ワクチン (PCV15)、20価肺炎球菌結合型ワクチン (PCV20) 等があり、それぞれ接種対象年齢毎に、回数や種類等が定められている³⁾。表1に定期接種の変遷、表2に各ワクチンの含有血清型を示す。

表1 肺炎球菌感染症に対する定期接種の変遷

小児に対する定期接種の変遷		高齢者に対する定期接種の変遷	
2010年11月	ワクチン接種緊急促進基金事業が開始 (PCV7)		
2013年4月	定期接種開始 (PCV7)		
11月	定期接種に用いるワクチンをPCV13に切り替え	2014年10月	定期接種開始 (PPSV23)
2024年4月	定期接種に用いるワクチンにPCV15を追加	2024年3月	経過措置の終了
10月	定期接種に用いるワクチンにPCV20を追加		

Serotype distribution of invasive pneumococcal disease isorate in Ishikawa prefecture. by NAKAMURA Sachiko, SHIROZA Mika, YOSHIKAWA Misa, YURUZUME Saya and KURAMOTO Sanae (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Invasive pneumococcal disease, Serotype distribution, Pneumococcal vaccines

表2 肺炎球菌感染症に対するワクチン含有血清型

含まれる血清型	1	2	3	4	5	6A	6B	7F	8	9N	9V	10A	11A	12F	14	15B	17F	18C	19A	19F	20	22F	23F	33F	
PCV7				○			○				○				○			○		○				○	
PCV13	○		○	○	○	○	○	○			○				○			○	○	○				○	
PCV15	○		○	○	○	○	○	○			○				○			○	○	○			○	○	○
PCV20	○		○	○	○	○	○	○	○		○	○	○	○	○	○		○	○	○			○	○	○
PPSV23	○	○	○	○	○		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

小児に対する肺炎球菌ワクチンは、2010年11月からワクチン接種緊急促進基金事業⁴⁾として、2013年4月からは、2か月齢以上5歳未満を対象（接種スケジュール：12～15か月齢までに4回）とする定期接種（PCV7）として位置づけられた。その後、ワクチン非含有血清型肺炎球菌による小児のIPD罹患率の増加が確認された⁵⁾⁶⁾ため、ワクチンに含まれる血清型を順次追加する対策が取られた。2013年11月には定期接種に用いるワクチンがPCV13に切り替わり、さらに2024年からはPCV15、PCV20が追加された。

高齢者に対しては、2014年10月から定期接種（PPSV23）が開始され、2024年3月までは、各年度において70歳から5歳毎の年齢も対象とする経過措置がとられた。

感染症流行予測調査事業は、予防接種法に基づき、予防接種事業の効果的な運用を図り、総合的に疾病の流行を予測するとともにワクチンの効果を検証することを目的とし実施されている。肺炎球菌感染症は2013年度からその対象感染症に加わっており、IPD症例から分離された肺炎球菌の血清型別調査を実施している。

本報では、本県がこの調査に参加した2020年度から2024年度までの5年間の調査結果を集計し、考察したので報告する。

2 対象と方法

2・1 調査対象者と供試菌株

2020年4月～2025年3月に感染症法に基づき医療機関からIPDとして届出された92人の患者を調査対象とし、患者から分離された肺炎球菌92株を供試菌株とした。

調査対象者の年齢群別人数は表3の通りである。0歳および10～29歳の届出がなかったことから、1～9歳（IPD届出時点で小児の定期接種の対象）、30～59歳（定期接種の非対象）、60歳以上（高齢者の定期接種の対象）の3つの年齢階層に分け集計した。なお、調査対象者の年齢、ワクチン接種履歴等は届出票により把握した。

2・2 肺炎球菌株の血清型別方法

供試菌株の血清型別は感染症流行予測調査事業検査術式（令和元年度版）⁷⁾に基づきMultiplex PCRにて実施

表3 調査対象者の年齢群別人数

年齢群	人数
0歳	0
1-4歳	21
5-9歳	3
10-19歳	0
20-29歳	0
30-39歳	3
40-49歳	3
50-59歳	3
60-69歳	11
70-79歳	27
80-89歳	20
90歳-	1
計	92

し、型別不能であった株については、国立感染症研究所における膨化法⁸⁾の結果をもって確定した。

3 結果

年齢階層ごとに、供試菌株の血清型と対象者の接種歴を比較した結果を表4に示す。また、小児の定期接種ワクチンについては、接種できるワクチンの種類が変遷していることから、1～9歳については、ワクチン接種歴の内訳を表5に示す。

3・1 年齢階層：1～9歳（24人）

24株の血清型の内訳は多い順に35B型が4株、10A型及び15C型が各3株、15B型、23A型及び24B型が各2株等、14種類であった。24株中22株（91.7%）がPCV13非含有血清型であり、そのうちPCV20に含まれる血清型は6株（27.3%）であった。

24人中1人を除く23人（95.8%）にワクチン接種歴があった。ワクチン接種歴の内訳は、PCV7 4回接種が1人、PCV13 4回接種が17人、PCV13 3回接種が4人、PCV13 1回+PCV15 2回が1人であった（表5）。

なお、PCV13含有血清型が検出された2人のうち1人は3回、もう1人は4回のPCV13接種歴があった。

3・2 年齢階層：30～59歳（9人）

9株の血清型は8種類であり、PCV13含有血清型は

表 4 供試菌株の血清型と対象者のワクチン接種歴

1-9歳

検出された血清型	件数	小計	ワクチン接種歴			検出された血清型を含むワクチン※					
			あり	なし	不明	PCV 7	PCV 13	PCV 15	PCV 20	PPSV 23	
3	1	2 (8.3%)	1			○	○	○	○		
19A	1		1			○	○	○	○		
10A	3	22 (91.7%)	3					○	○	○	
15B	2		2					○	○	○	
33F	1		1						○	○	
7C	1		1								
13	1		1								
15A	1		1								
15C	3		2	1							
23A	2		2								
24B	2		2								
24F	1		1								
35B	4		4								
35F	1		1								
合計			24	23	1						
				(95.8%)	(4.1%)						

30-59歳

検出された血清型	件数	小計	ワクチン接種歴			検出された血清型を含むワクチン				
			あり	なし	不明	PCV 7	PCV 13	PCV 15	PCV 20	PPSV 23
19A	1	1 (11.1%)	1			○	○	○	○	
10A	2	8 (88.9%)	1	1				○	○	○
22F	1		1					○	○	
16F	1		1							
23A	1		1							
24B	1		1		1					
31	1		1							
35F	1		1							
計			9	7	2					
			(77.8%)	(22.2%)						

60歳以上

検出された血清型	件数	小計	ワクチン接種歴			検出された血清型を含むワクチン※				
			あり	なし	不明	PCV 7	PCV 13	PCV 15	PCV 20	PPSV 23
6B	1	29 (49.2%)		1		○	○	○	○	○
23F	1		1			○	○	○	○	○
3	8		2	6			○	○	○	○
19A	1		1				○	○	○	○
19F	2		1	1			○	○	○	○
10A	6		6					○	○	○
11A	1		1						○	○
15B	5		5					○	○	○
22F	3		2	1					○	○
33F	1		1						○	○
6A	1		1		1		○	○	○	○
6C	2		2							
7C	3		2	1						
15A	3		1	2						
15C	2		1	1						
23A	3	1	2							
23B	2	1	1							
24B	3	1	2							
24F	1	1								
29	1	1								
31	1	1								
34	1	1		1						
35B	6	2	1	3						
37B	1	1								
計		59	4	17	38					
			(6.8%)	(28.8%)	(64.4%)					

※網掛は当該年齢中に定期接種対象となるワクチンの種類

表 5 1~9歳のワクチン接種歴内訳

ワクチン接種歴					計
あり	ワクチン回数	ワクチン種類	なし	不明	
23 (95.8)	4回	PCV7	1	1 (4.2)	0 (0)
		PCV13			
	3回	PCV13	1		
	PCV13 1回+PCV15 2回				

1株 (11.1%) であった。PCV13非含有血清型 (8株) のうちPCV20に含まれる血清型は3株 (37.5%) であった。

対象者は全てワクチン接種歴なし或いは不明であった。

3・3 年齢階層：60歳以上 (59人)

59株の血清型の内訳は、多い順に3型が8株, 10A型,

35B型が各6株, 15B型が5株等, 24種類に及んだ。このうち, PPSV23含有血清型は, 29株 (49.2%) であり, PCV13含有血清型は14株 (23.7%) であった。また, PCV13非含有血清型 (45株) のうちPCV20には含まれる血清型は16株 (35.6%) であった。

ワクチン接種歴の内訳は, 接種歴あり4人 (6.8%),

なし17人(28.8%)、不明38人(64.4%)であった。接種歴ありの4人のうち3人はPPSV23接種であり、残り1人は接種したワクチンの種類が不明であった。

PPSV23を接種した3人から検出された肺炎球菌はPPSV23非含有血清型であったが、接種ワクチンの種類が不明であった1人からはPPSV23含有血清型が検出された。

4 考 察

本県の1～9歳の小児IPD患者から検出されたPCV13非含有血清型は91.7%と高く、2022年度の国の感染症流行予測調査報告書¹⁾同様(98.2%)、ワクチン接種の効果と推察された。

60歳以上では接種歴不明者が多く、ワクチン接種の効果に対する評価は困難であった。PPSV23接種の効果をもっと評価するためには、成人のワクチン接種歴の把握が課題と思われた。

PCV13含有血清型(3型, 19A型)が検出された小児2人には3回以上のワクチン接種歴があり、このことはワクチンを接種しても含有血清型菌に感染することが一定程度起きうることを示唆している。一方、60歳以上でワクチン接種歴ありの1人からもPPSV23含有血清型が検出されたが、接種したワクチンの種類が分からないため、評価は困難であった。

成人(30～59歳, 60歳以上)において、PCV13ワクチン含有血清型の割合は30～59歳で11.1%、60歳以上で23.7%と比較的少なかった。国の感染症流行予測調査報告書¹⁾では、成人におけるPCV13含有血清型は2015年度46.3%から徐々に低下し、20%代で推移していることから、小児のPCV13接種による成人に対する集団予防効果が推測されており、本県の結果においても同様のことがうかがえる。

一方、PCV13非含有血清型のうち、2024年度から小児の定期接種に導入されたPCV20に含まれる血清型はいずれの年齢階層にも存在したことから、今後の同調査結果における血清別分布の変化に注目したい。

5 ま と め

(1) 2020～2024年度に石川県で届出されたIPD症例のうち、1～9歳においてはPCV13ワクチンの定期接

種の効果を示唆されたが、60歳以上の高齢者については、接種歴不明が多く評価が困難であった。

- (2) 成人(30～59歳, 60歳以上)において、PCV13含有血清型の患者が比較的少なかったことから、国の感染症流行予測調査報告書¹⁾同様、小児のPCV13接種による成人に対する集団予防効果がうかがえた。
- (3) 2024年度から小児定期接種にPCV20が加わったことから、今後の同調査結果における血清型分布の変化に注目したい。

文 献

- 1) 国立健康危機管理機構, 流行予測調査報告書, <https://id-info.jih.go.jp/surveillance/nesvpd/report/2022/11.pdf>, (2025年4月30日)
- 2) 厚生労働省, 予防接種・ワクチン情報, https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/kenkou/kekkaku-kansenshou/yobou-sesshu/index.html, (2025年4月30日)
- 3) 一般社団法人 日本ワクチン産業協会: 予防接種に関するQ & A集2024, 79-98 (2024)
- 4) 厚生労働省健康局長・厚生労働省医薬商品局長連名通知 健発1126第10号 薬食発1126第3号, 平成22年11月26日: 子宮頸がん等ワクチン接種緊急促進事業の実施について
- 5) 砂川富正, 上月愛瑠, 福住宗久, 高橋琢理: 2013-2017年における侵襲性肺炎球菌感染症の感染症発生動向調査の解析, 厚生労働科学研究費補助金分担報告書
- 6) 菅秀, 石黒信久, 細矢光亮, 石和田稔彦, 小田慈, 藤枝幹也, 岡田賢司, 西順一郎, 張慶哲, 常彬: 小児侵襲性肺炎球菌感染症(IPD)の発生動向及び起炎菌血清型変化の解析, 病原微生物検出情報月報, **44**, 11-12 (2023)
- 7) 厚生労働省健康局結核感染症課 国立感染症研究所感染症流行予測調査事業委員会: 感染症流行予測調査事業検査術式, 令和元年度版, 67-73
- 8) 常彬, 大西真, 朴貞玉, 明田幸宏: 莢膜膨化法と遺伝子増幅法による肺炎球菌の血清型決定, 病原微生物検出情報月報 **34** (3), 67-68 (2013)

〔資 料〕

石川県におけるインフルエンザの流行状況

— 2024/25 シーズン —

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

城 座 美 夏・木 村 恵 梨 子・上 田 陽 子
小 橋 奈 緒・児 玉 洋 江

〔和文要旨〕

2024/25 シーズンの患者報告数は、過去5シーズンのうちで流行が認められたシーズンと比較すると、2019/20 シーズンに次いで少なく、また、警報解除の時期は最も早かった。遺伝子検査の結果、主要な型は前半が AH1pdm09 亜型で、後半に AH3 亜型の割合が増加しており、全国と同様な状況であった。今シーズンから始まった生ワクチンの接種後患者から採取された4検体のうち3件から野生株が検出された。分離した株の一部について HA 遺伝子を解析した結果、国内同シーズン流行株と同一クレードに属していた。また、AH1pdm09 亜型検体では、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：季節性インフルエンザウイルス、2024/25 シーズン、感染症発生動向調査事業、
弱毒生インフルエンザワクチン

1 はじめに

当センターでは、1981年より開始し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、インフルエンザ及びインフルエンザ様疾患の患者（以下「インフルエンザ患者等」という。）の一部を対象にインフルエンザウイルスに関する病原体検査を実施してきた。

2025年4月7日から急性呼吸器感染症（ARI）が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上の5類感染症に位置づけられ、インフルエンザもこれに含めたARIサーベイランスが開始された。

これ以降、2024/25 シーズン（以下「今シーズン」という。）はARI患者からのインフルエンザウイルスの遺伝子検出、分離・同定等の病原体検査を実施することとなった。なお、得られた結果については、従前のおり

県ホームページ¹⁾での公表や、県内関係機関および国立健康危機管理研究機構 国立感染症研究所（以下「感染研」という。）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。

インフルエンザのワクチンは、これまで国内では不活化ワクチンが接種に用いられてきたが、2023年3月に経鼻弱毒生インフルエンザワクチン（以下「生ワクチン」という。）が薬事承認され²⁾、今シーズンから2種類のワクチンが用いられるようになった。生ワクチンは、粘膜免疫を誘導することで高い感染防御効果が期待されるが²⁾、不活化ワクチンと異なり、弱毒化したウイルスを原材料として作られるため、接種後一定期間はまれにインフルエンザを発症したり、遺伝子検査でワクチン由来のウイルスが検出されることがある。そのため、今シーズンから、生ワクチン接種後に発症した患者から検出さ

Prevalence of Influenza in Ishikawa Prefecture during the 2024–25 season. by SHIROZA Mika, KIMURA Eriko, UEDA Yoko, KOBASHI Nao and KODAMA Hiroe (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Seasonal Influenza Virus, 2024/25 Influenza Season,
National Epidemiological Surveillance of Infectious Diseases Program,
Live Attenuated Influenza Vaccine

表 1 石川県感染症発生動向調査事業 定点医療機関数内訳

定点	期間	定点数	内訳	
			小児科	内科
インフルエンザ定点	～ 2025年4月6日	48	29	19
急性呼吸器感染症定点	2025年4月7日～2025年6月1日	48	29	19
	2025年6月2日～	47	28	19

れたウイルスについては、野生株か生ワクチン由来株かの鑑別を実施している。

本報では今シーズンの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。

2 材料と方法

2・1 調査期間

調査期間は、感染研と同様に、2024年第36週（9月2～8日）から2025年第35週（8月25～31日）までをシーズンの区切りとした。

2・2 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

石川県感染症発生動向調査事業における、指定届出医療機関（以下「定点」という。）からのインフルエンザ患者報告により患者発生状況を把握した。なお、定点数は、2025年6月1日までは48か所（小児科29か所、内科19か所）、2025年6月2日以降は47か所（小児科28か所、内科19か所）である（表1）。

2・3 ウイルス検査

(1) 検体の採取

ア ARIサーベイランス開始前（2025年4月6日まで）
 定点のうち検体等を提出する指定提出医療機関（以下「病原体定点」という。）5か所（小児科3か所、内科2か所）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96検体を検査対象とした。

検体は、原則、流行期（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）は1機関あたり週1検体以上、それ以外の非流行期は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2024年第46週から2025年第15週までを流行期とし、検体を収集した。

イ ARIサーベイランス開始後（2025年4月7日から）
 病原体定点5か所を受診したARI患者から採取され

た咽頭ぬぐい液計393検体を検査対象とした。検体は、原則、週はじめから数えて第2営業日に受診したはじめての5人のARI患者から採取した。

(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
 (ア) ARIサーベイランス開始前

TaqMan Probeを用いたリアルタイムRT-PCR法を行い、以下に示す4種のウイルスの赤血球凝集素遺伝子（HA遺伝子）同時検出を行った。

- ・ A (H1N1) pdm09ウイルス（AH1pdm09亜型）
- ・ A (H3N2)ウイルス（AH3亜型）
- ・ B型山形系統ウイルス（B型山形）
- ・ B型ビクトリア系統ウイルス（B型ビクトリア）

(イ) ARIサーベイランス開始後

TaqMan Probeを用いたリアルタイムRT-PCR法を行い、ARI起因ウイルスの一斉検索によりスクリーニングを行った。A型またはB型インフルエンザウイルス遺伝子が検出された検体について、(ア)と同様にA型の場合は亜型、B型の場合は系統の同定を行った。

なお、(ア)、(イ)いずれにおいても、リアルタイムRT-PCR法は、7500FastまたはQuantStudio 5（いずれもThermo Fisher社製）を使用し、RNAの抽出にはQIAamp Viral RNA Mini Kit(QIAGEN社製)を用いた。(ア)はインフルエンザ診断マニュアル（第5版）（以下、診断マニュアル）³⁾に従い実施し、(イ)のスクリーニングは急性呼吸器感染症サーベイランス遺伝子検査マニュアル（第1版）⁴⁾に従い実施した。

イ インフルエンザウイルス生ワクチン由来株の鑑別

2・3(2)アにおいてインフルエンザウイルスが検出された検体のうち、生ワクチン接種後に発症した患者から採取された検体については、HA遺伝子領域の塩基配列について解析を行った。RT-PCR法により対象株の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) 11を用い、近隣結合法（neighbor-joining method）により系統樹解析を実施し、生ワクチン由来あるいは野生株の判定を行った。なお、解析に用いた株の塩基配列情報は、The Global Initiative on Sharing All Influenza Data⁵⁾から入手した。今シーズンの生ワクチン製造株は、A/ノルウェー/31694/2022

(AH1pdm09亜型), A/タイ/8/2022 (AH3亜型), B/オーストリア/1359417/2021 (B型ビクトリア) の計3株である⁶⁾。

ウ 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、トリピン添加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 (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、感染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の抗血清との赤血球凝集抑制試験 (HI試験) により行った。

同定用キットに含まれる株は、A/ビクトリア/4897/2022 (AH1pdm09亜型), A/タイ/8/2022 (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。

エ 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イと同様に系統樹解析を実施した。

オ 薬剤耐性インフルエンザウイルスの検索

感染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、遺伝子検査でAH1pdm09亜型が検出された臨床検体を対象とし、薬剤耐性遺伝子の検索を実施した。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変異の検出を行い、薬剤耐性変異を調べた。

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2024年10月29日 (第44週) に報告のあった1施設、8人であった。その後、2025年第4週 (1月20~26日) の20施設、330人をピークとし、2025年第16週 (4月14~20日) まで断続的に発生は続いた (図1)。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84施設、1,485人となり、過去5シーズンのうち流行が認められた2019/20, 2022/23, 2023/24シーズンと比較した結果、最も少なかった⁷⁻⁹⁾。

(2) インフルエンザ患者発生状況

定点あたりのインフルエンザ患者報告数は、2024年第46週 (11月11~17日) に流行開始の目安となる1.0

を超えた後、2025年第2週 (1月6~12日) にピークを迎え (定点あたり患者報告数46.52)、その後減少し、2025年第6週 (2月3~9日) に警報解除レベルとなった。今シーズンの累計患者報告数 (11,700人) は過去5シーズンのうち流行が認められた2019/20, 2022/23, 2023/24シーズンと比較すると、2019/20シーズン (11,201人) に次いで少なく、また、警報解除の時期は最も早かった⁷⁻⁹⁾ (図2)。

3・2 ウイルス検査

(1) 遺伝子検出結果

ARIサーベイランス開始前に病原体定点から提出された96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、89検体からインフルエンザウイルス遺伝子が検出された。またARIサーベイランス開始後に提出された393検体についてスクリーニングを実施した結果、4検体からインフルエンザウイルス遺伝子が検出された。

これらのうち、生ワクチン接種後に発症した患者から採取されたのは全4検体であり、検出ウイルスおよび由来の内訳を表2に示した。検出されたウイルス9件のうち、3件が野生株 (全てAH1pdm09亜型)、1件が生ワクチン由来株 (AH3亜型) で、5件はウイルス量が少なく鑑別不能であった。前述したとおり、生ワクチンの使

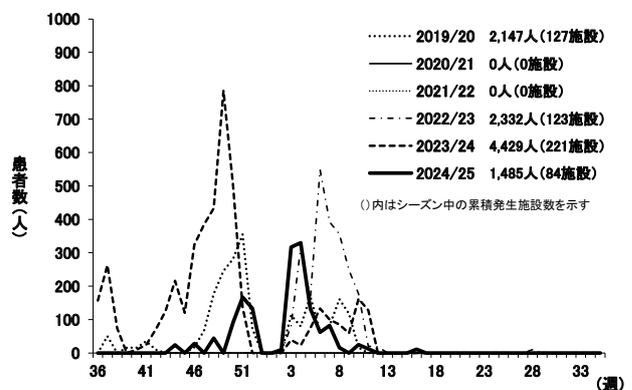


図1 集団かぜ患者数 (2019/20 ~ 2024/25 シーズン)

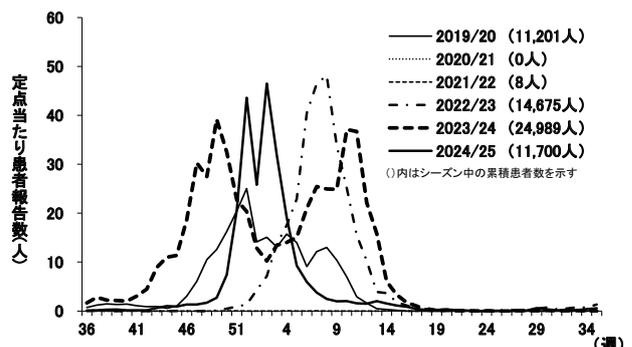


図2 感染症発生動向調査事業におけるインフルエンザ患者発生状況 (2019/20 ~ 2024/25 シーズン)

表2 生ワクチン接種後発症患者検体由来内訳

検体No.	検体提出週	検出ウイルス	由来	生ワクチン接種日	発病日	検体採取日
1	2024年第49週	AH3亜型	ワクチン株	2024年11月30日	2024年12月1日	2024年12月2日
		B型ビクトリア	鑑別不能			
2	2024年第51週	AH1pdm09亜型	野生株	2024年12月14日	2024年12月15日	2024年12月16日
		AH3亜型	鑑別不能			
3	2024年第52週	B型ビクトリア	鑑別不能	2024年12月2日	2024年12月21日	2024年12月21日
		AH1pdm09亜型	野生株			
4	2024年第52週	AH1pdm09亜型	野生株	2024年12月20日	2024年12月23日	2024年12月23日
		AH3亜型	鑑別不能			
		B型ビクトリア	鑑別不能			

表3 分離ウイルスのHI試験結果

抗血清 (ホモ価)	AH1pdm09亜型 (n=36)			AH3亜型 (n=19)			B型ビクトリア系統 (n=6)		
	A/ビクトリア/4897/2022 (1,280)			A/タイ/8/2022 (5,120)			B/オーストリア/1359417/2021 (5,120)		
HI価	2,560	1株	(2.8%)	10,240	2株	(10.5%)	2,560	1株	(16.7%)
	1,280	6株	(16.7%)	5,120	5株	(26.3%)	1,280	5株	(83.3%)
	640	21株	(58.3%)	2,560	8株	(42.1%)			
	320	5株	(13.9%)	1,280	3株	(15.8%)			
	160	3株	(8.3%)	640	1株	(5.3%)			

用は今シーズンから開始されたため、生ワクチン接種後に発症した患者からのインフルエンザウイルス検出報告例は全国的にも少なく、今後も注視していく必要がある。

検出されたウイルスの型および亜型別の検体数(割合)を集計した。なお、生ワクチン接種後に発症した患者の検体のうち、生ワクチン由来および鑑別不能であった6件は除外した。その結果、AH1pdm09亜型が62検体(67.4%)、AH3亜型が24検体(26.1%)、B型ビクトリアが6検体(6.5%)であり、B型山形は検出されなかった。亜型検出割合は全国と同様の傾向が見られた¹⁰⁾。

検体提出週別に検出状況を見ると、AH1pdm09亜型は2024年第43週(10月21~27日)から2025年第29週(7月14~20日)まで、AH3亜型は2024年第51週(12月16~22日)から2025年第15週(4月7~13日)まで、B型ビクトリアは2025年第10週(3月3~9日)から2025年第33週(8月11~17日)まで検出された。(図3)。

過去5シーズンのうち流行が認められた3シーズンにおけるA型ウイルスの亜型別の流行状況については、2019/20シーズンはAH1pdm09亜型が主流⁷⁾、2022/23シーズンは大部分がAH3亜型、2023/24シーズンはAH1pdm09亜型、AH3亜型がほぼ同数流行した⁸⁻⁹⁾。今シーズンは主要な亜型が前半はAH1pdm09亜型であったが、後半はAH3亜型の割合が増加し、全国と同様の傾向であった¹⁰⁾。B型ウイルスについては、B型山形は

検出されず、B型ビクトリアが検出されたが、2023/24シーズンに比べ、検出された検体数が少なく、流行状況は全国と同様であった¹⁰⁾。

(2) 分離および型別結果

ARIサーベイランス開始前に病原体定点から提出された96検体およびARIサーベイランス開始後に提出された検体のうちインフルエンザウイルス遺伝子が検出された4検体について分離培養検査を実施した。その結果、合わせて61検体(61.0%)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、

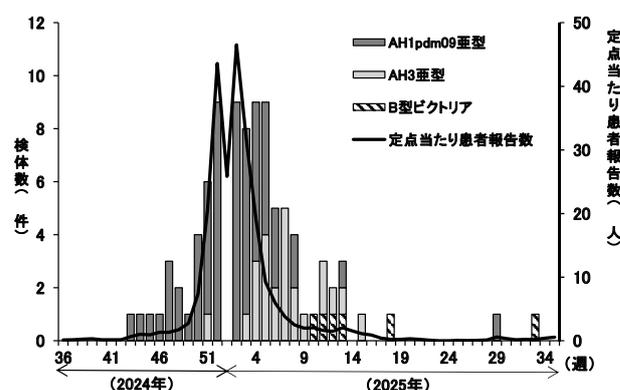


図3 インフルエンザウイルス亜型別検出状況(検体提出週別)

AH1pdm09 亜型 が 36 株 (59.0 %), AH3 亜型 が 19 株 (31.1 %), B 型 ビクトリア が 6 株 (9.8 %) で あ っ た。

分離されたウイルスの同定用キット抗血清に対する HI 価は, AH1pdm09 亜型 36 株 が 160~2,560 (ホモ価 1,280), AH3 亜型 19 株 が 640~10,240 (ホモ価 5,120), B 型 ビクトリア 6 株 が 1,280~2,560 (ホモ価 5,120) で あ っ た (表 3)。

(3) HA 遺伝子部分塩基配列の解析
分離培養検査により分離されたインフルエンザウイルス 61 株のうち, 6 株 (AH1pdm09 亜型, AH3 亜型, B 型 ビクトリア 各 2 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。

今シーズンにおける AH1pdm09 亜型の国内流行株は, HA 遺伝子系統樹のクレード 6B.1A.5a.2a (新クレード名: C.1) (共通アミノ酸置換: K54Q, A186T, Q189E, K308R) 内の 6B.1A.5a.2a.9 (= C.1.9) (T120A, K169Q) またはサブクレード 6B.1A.5a.2a.1 (= D) (T216A) に属しており¹¹⁾, 今回解析した 2 株はそれぞれ C.1.9 および C.1.9 からさらに派生した C.1.9.3 (S83P, I510T) に属していた (図 4)。

今シーズンにおける AH3 亜型の国内流行株は, クレード 2a (= G.1) (H156S) に属しており¹¹⁾, 今回解析した 2 株中 1 株は G.1 から派生した J.2 (N122D, K276E), もう 1 株は J.2 からさらに派生した J.2.2 (S124N) に属していた (図 5)。

今シーズンにおける B 型 ビクトリアの国内流行株は, クレード V1A.3 (= A.3) (K136E + 3 アミノ酸欠損 (162~164 番目のアミノ酸)) 中の V1A.3a.2 (= C) (A127T, P144L, K203R) に属している¹¹⁾。今回解析した 2 株中 1 株は C から派生した C.5.6 (D129N), もう 1 株は同様に C から派生した C.5.7 (E183K, E128G) に属していた (図 6)。

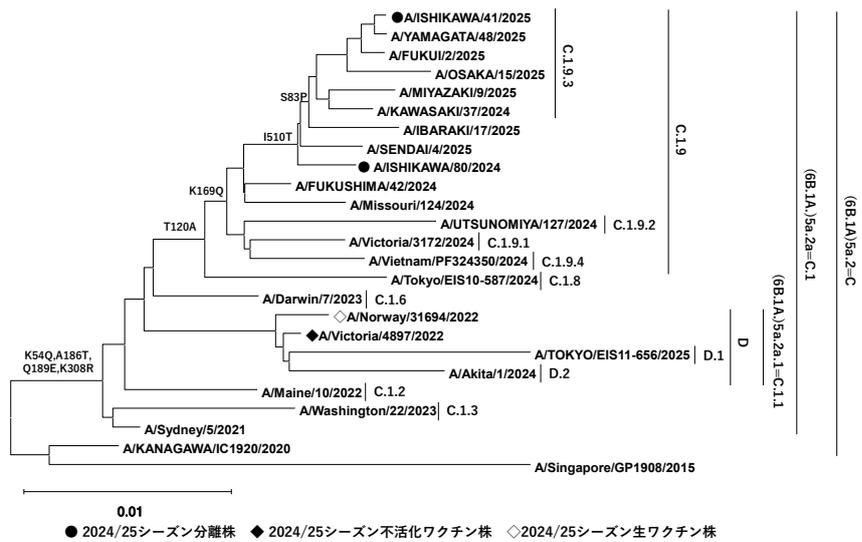


図 4 AH1pdm09 ウイルス HA 遺伝子分子系統樹

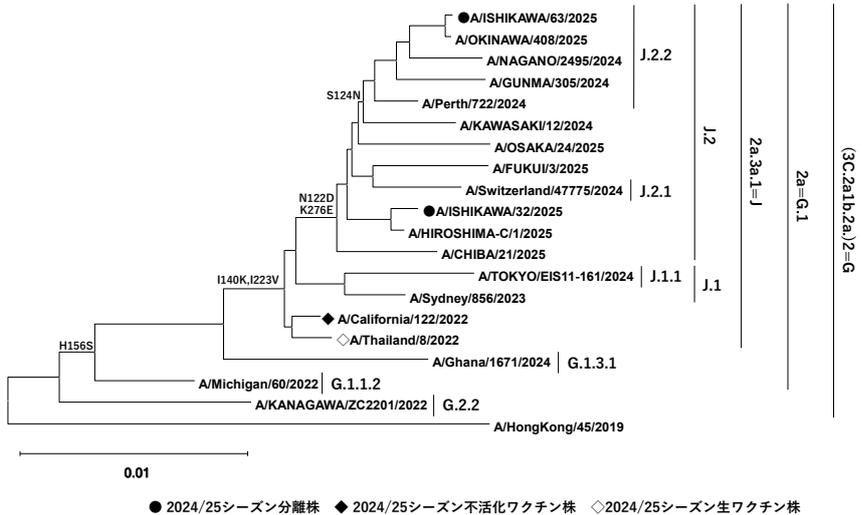


図 5 AH3 亜型ウイルス HA 遺伝子分子系統樹

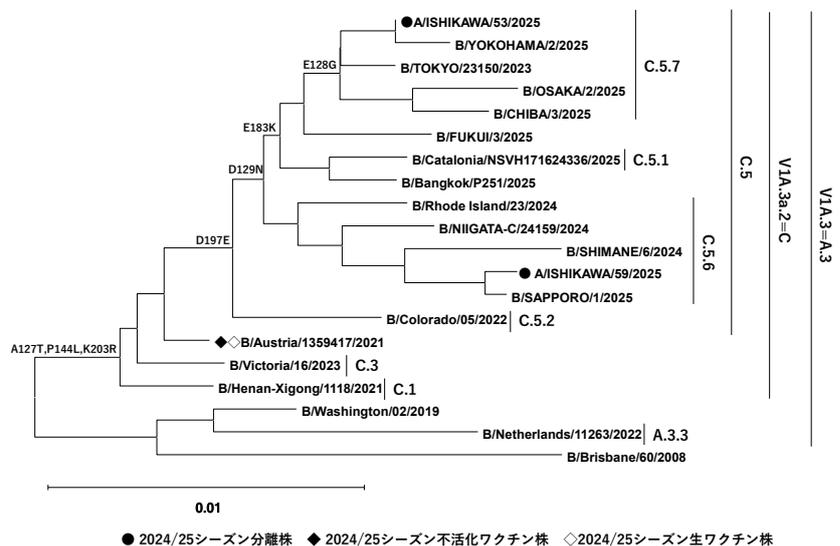


図 6 B 型 ビクトリア 系統ウイルス HA 遺伝子分子系統樹

(4) 薬剤耐性インフルエンザウイルスの検索

遺伝子検査でAH1pdm09亜型が検出された62検体について、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、57検体について変異を有する株は検出されなかった。残り5検体については、ウイルス量が少なく判定不能であった。また、全国では1,848株のAH1pdm09亜型についてH275Y変異の検索が実施されており、変異を有する株が13株検出されたことが報告されている¹²⁾。

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、AH1pdm09亜型717株のうち2株（0.3%）、AH3亜型179株のうち2株（1.1%）が耐性変異を有していたと報告している¹²⁾。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、その動向を把握する必要があると考えられた。

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2019/20、2022/23、2023/24シーズンと比較した結果、集団かぜの発生施設数および患者数の合計は最も少なかった。また、感染症発生動向調査事業における患者報告数は、過去5シーズンのうちで流行が認められたシーズンと比較すると、2019/20シーズンに次いで少なく、警報解除の時期は最も早かった。
- (2) 生ワクチン接種後に発症した患者から採取されたのは4検体で、ウイルス9件が検出された。このうち、由来の鑑別が可能であった4件の内訳は、AH1pdm09亜型3件は野生株、AH3亜型1件は生ワクチン由来株であった。生ワクチン接種後に発症した患者からのインフルエンザウイルス検出報告例は全国的にも少なく、今後も注視していく必要がある。
- (3) 今シーズンの本県における亜型別の流行状況は、主要な亜型が前半はAH1pdm09亜型、後半はAH3亜型の割合が増加しており、B型山形は検出されず、B型ビクトリアの検出は2023/24シーズンに比べ少なかったことから、全国と同様の状況であった。
- (4) HA 遺伝子を解析した結果、AH1pdm09亜型2株はC.1.9およびC.1.9.3に、AH3亜型2株はJ.2およびJ.2.2に、B型ビクトリア2株はC.5.6およびC5.7に属し、いずれの株も国内流行株と同一クレードに属していた。
- (5) 遺伝子検査でAH1pdm09亜型が検出された62検体中57検体については、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は認められなかった。

文 献

- 1) 石川県の感染症発生動向調査（石川県感染症情報センター），<https://www.pref.ishikawa.lg.jp/hokan/kansenjoho/index.html>
- 2) 厚生労働省，厚生科学審議会（予防接種・ワクチン分科会 予防接種基本方針部会 ワクチン評価に関する小委員会），https://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/shingi-kousei_284965.html，2025年7月31日
- 3) 国立感染症研究所：インフルエンザ診断マニュアル（第5版）（2023）
- 4) 国立感染症研究所：急性呼吸器感染症サーベイランス遺伝子検査マニュアル（第1版）（2025）
- 5) The Global Initiative on Sharing All Influenza Data，<http://platform.gisaid.org>
- 6) 第一三共株式会社，フルミスト点鼻液 製品ホームページ，https://www.medicalcommunity.jp/products/druginfo/flumist_intranasal_spray，2025年7月31日
- 7) 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）
- 8) 小橋奈緒，木村恵梨子，成相絵里，中村幸子，児玉洋江，中澤柁哉：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研究報告書，60，54-58（2023）
- 9) 小橋奈緒，城座美夏，木村恵梨子，成相絵里，児玉洋江：石川県におけるインフルエンザの流行状況（2023/24シーズン），石川県保健環境センター研究報告書，61，36-40（2024）
- 10) 国立健康危機管理研究機構 国立感染症研究所，インフルエンザウイルス分離・検出速報，<https://id-info.jihs.go.jp/surveillance/iasr/graphdata/020/index.html>，2025年7月31日
- 11) 国立健康危機管理研究機構 国立感染症研究所，インフルエンザウイルス流行株 抗原性解析と遺伝子系統樹，<https://id-info.jihs.go.jp/surveillance/idss/inful/antigen-phylogeny/index.html>，2025年7月3日
- 12) 国立健康危機管理研究機構 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://id-info.jihs.go.jp/surveillance/idss/inful/report/index.html>，2025年7月2日

〔資 料〕

環境試料中におけるタイヤ含有酸化防止剤 6PPD 及び その酸化生成物 6PPD-キノンの分析方法の検討

石川県保健環境センター 環境科学部 宮田 朋子・森杉 侑紀・下田 啓介
河本 公威

〔和文要旨〕

6PPD 及び 6PPD-キノンについて、環境リスク評価や将来の規制に備える基礎資料とすることを目的として、県内の環境中における実態調査を行うにあたり分析方法を検討した。平成 16 年度化学物質分析法開発調査報告書（以下「白本」という。）に記載されている分析方法を改良することにより、大気試料では前処理に要する時間を短縮し、水質試料では回収率が改善した。また、大気試料及び水質試料における分析方法の検出下限値と定量下限値は、白本の分析方法と同程度かそれより低い値であった。添加回収率は、70～120%の範囲内であり良好な結果であった。本分析方法を用いれば環境試料中の実態調査に適用できると考えられた。

キーワード：6PPD, 6PPD-Q, タイヤ摩耗粉, 大気粉じん, 河川水

本稿の一部は以下で発表した。

第 40 回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会 2026 年 1 月 22 日 兵庫県神戸市

1 はじめに

6PPD (*N*-(1, 3-ジメチルブチル)-*N*' フェニル-*p*-フェニレンジアミン) は、タイヤゴムの添加剤であり、ゴムの硬化を防止し、柔軟性を維持するために不可欠な物質である。タイヤは道路との摩擦により摩耗粉が発生し、さらに、タイヤ摩耗粉に含まれる 6PPD は環境中で酸化されて、6PPD-キノン (6PPD-Q) を生成すると考えられている。6PPD-Q は、2021 年に北米西海岸の河川に遡上するギンザケの大量死を引き起こした原因物質として発見され¹⁾、新たな環境汚染物質として懸念されている。

また、タイヤ摩耗粉はマイクロプラスチックという側面も持っており、環境中に排出されるマイクロプラスチックのうち、約半分がタイヤ摩耗粉によるものという

報告²⁾や、海洋中のマイクロプラスチック発生源の 28% がタイヤ由来との報告³⁾がある。タイヤ摩耗粉は環境中のマイクロプラスチックの主要な発生源となっていることから、添加剤から生成する 6PPD-Q の環境への影響は大きいと考えられる。

環境省では、「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」の指定化学物質の指定や、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」の優先評価化学物質のリスク評価等を行うため、化学物質環境実態調査（以下「黒本調査」という。）として一般環境中における化学物質の残留状況を毎年調査している。平成 17 年度黒本調査の初期環境調査⁴⁾では、6PPD のみを対象として全国で調査が実施されたものの、水質は 4 地点中全ての地点で検出されず、また、大気は 13 地点中 8 地点で検出されているのみで調査範囲

Analytical Method of Tire Rubber Antioxidant 6PPD and its Transformation Product 6PPD-Quinone in Environmental Samples. by MIYATA Tomoko, MORISUGI Yuki, SIMODA Keisuke and KAWAMOTO Tomotake (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : 6PPD, 6PPD-Q, Tire Wear Particles, Atmospheric particulate matter, River water

は極めて限定的であり，国内における環境水や6PPD-Qの実態調査の事例は少ない。そこで，環境リスク評価や将来の規制に備える基礎資料とすることを目的として，6PPD及び6PPD-Qについて県内の環境中における実態調査を行うこととし，分析方法を検討したので報告する。

2 材料と方法

2・1 試料

分析方法検討のため，大気試料は県内に設置された大気測定局にて，ハイボリュームエアサンプラー（紀本電子工業社製または柴田科学社製）を用い，流量1200～1300L/minで24時間，石英繊維ろ紙（2500QAT-UP，PALL社製）に捕集した大気粉じんを用いた。

また，水質試料は比較的晴天が続き水質が安定している県内の河川で採水した河川水を用いた。

2・2 対象物質

対象物質は6PPD及び6PPD-Qとした。サロゲート内標準物質として6PPD-Q-¹³C₆を用いた。

2・3 標準品及び試薬

(1) 標準品

6PPDはAccuStandard社製を，6PPD-Q及び6PPD-Q-¹³C₆はCambridge Isotope Laboratories社製100 μg/mLアセトニトリル溶液を用いた。

6PPD10mgを正確に量り取り，アセトニトリル10mLに溶解し，1000mg/Lの標準原液を作製した。

6PPD-Q-¹³C₆の標準品をアセトニトリルで希釈し1.0 μg/mLのサロゲート内標準液を調製した。

6PPDの標準原液と6PPD-Qの標準品をアセトニトリルで順次希釈し，0.50～100ng/mLの検量線用混合標準液を調製した。また，各濃度の検量線用混合標準液には，6PPD-Q-¹³C₆が20ng/mLの濃度になるようにサロゲート内標準液を添加した。

(2) 試薬

アセトニトリル及びメタノールは関東化学社製のLC/MS用を，ジクロロメタンは富士フィルム和光純薬社製の残留農薬試験・PCB試験用（5000倍濃縮）を，ヘキサンは関東化学社製の残留農薬試験・PCB試験用（5000倍濃縮）を，ギ酸は関東化学社製のHPLC用を，精製水はメルク社製Elix Essential UV 5及びMilli-Q Advatage A10により調製したのものを用いた。

固相抽出カートリッジはWaters社製のOasis HLB（225mg）（以下「HLB」という。）を用いた。

2・4 分析方法

分析方法は6PPDを対象とした平成16年度化学物質分析法開発調査報告書⁵⁾（以下「白本」という。）に記載されている分析方法に準拠した。

(1) 前処理方法

ア 大気試料

大気試料は石英繊維ろ紙（有効捕集面積402.5cm²）の一部（10cm²，流量1300L/minで24時間に捕集した場合，吸引量として46.5m³相当）を切り出し約5mm角に裁断した後，10mLのねじ口試験管に入れ，サロゲート内標準液（1.0 μg/mL）を20 μL添加後，アセトニトリル4mLを加えた。栓を閉め20分間超音波抽出し，遠心分離（3000rpm，10分間）後，抽出液を濃縮管に移した。次に，再度ろ紙にヘキサソ：ジクロロメタン（1：1）4mLを加えて同様の操作を繰り返し，抽出液を先の濃縮管に移しアセトニトリル抽出液と合わせた。さらに，40℃以下の窒素気流下で約0.2mLまで濃縮し，アセトニトリルで1mLに定容後，孔径0.2 μmのメンブレンフィルターでろ過し試験液とした。

イ 水質試料

水質試料200mLにサロゲート内標準液（1.0 μg/mL）を20 μL添加し，十分混合した後，メタノール15mL，精製水20mLでコンディショニングしたHLBに10mL/minの速さで通水した。次に，HLBを精製水10mLで洗浄後，遠心分離（3000rpm，10分間）し，さらに，窒素通気により完全に固相中の水分を除去した。これをメタノール7mLで溶出し，40℃以下の窒素気流下で約0.2mLまで濃縮し，アセトニトリルで1mLに定容後，孔径0.2

表1 LC/MS/MS 測定条件（LC及びMS条件）

LC	
LC機種	Waters Alliance 2695
カラム	化学物質評価研究機構製 L-カラム ODS 2.1mm × 50mm, 3 μm
移動相	A : 0.1% ギ酸水溶液 B : 0.1% ギ酸-アセトニトリル溶液 0～1min A : B = 95 : 5 1～7min A : 95 → 0 B : 5 → 100 linear gradient 7～15min A : B = 0 : 100 15～15.1min A : 0 → 95 B : 100 → 5 linear gradient 15.1～25min A : B = 95 : 5
カラム流量	0.2mL/min
カラム温度	40℃
試料注入量	10 μL
MS	
MS機種	Waters Quattro micro API
キャピラリー電圧	3.0kV
ソース温度	120℃
デゾルベーション温度	450℃
コーンガス量	50L/Hr
デゾルベーション流量	500L/Hr
イオン化法	ESI-Positive
測定モード	SRM

表2 LC/MS/MS測定条件（コーン電圧、モニターイオン及びコリジョン電圧）

対象物質	保持時間 (min)	コーン電圧 (V)	モニターイオン（コリジョン電圧）	
			定量	定性
6PPD	8.73	25	269 > 184 (25eV)	269 > 107 (65eV)
6PPD-Q	10.62	35	299 > 241 (40eV)	299 > 187 (40eV)
6PPD-Q- ¹³ C ₆	10.62	35	305 > 247 (40eV)	305 > 193 (40eV)

表3 IDLの算出結果

対象物質	注入液濃度 (ng/mL)	最終液量 (mL)	IDL (ng/mL)	大気試料		水質試料	
				試料量 (m ³)	IDL 試料換算値 (ng/m ³)	試料量 (L)	IDL 試料換算値 (ng/L)
6PPD	0.5	1	0.068* (0.20)	46.5	0.0015 (0.014)	0.2	0.34 (0.20)
6PPD-Q	0.5	1	0.11*	46.5	0.0024	0.2	0.55

括弧内の数値は白本に記載された値を示す。

* : $IDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

t(n-1, 0.05) : 危険率5%、自由度n-1のt値（片側） n=7の場合は1.9432

σ_{n-1} : IDL算出のための測定値の標本標準偏差

μ mのメンブレンフィルターでろ過し試験液とした。

(2) 高速液体クロマトグラフ質量分析計（LC/MS/MS）測定

2・4(1)の試験液を表1及び表2の測定条件で測定し、サロゲート法により試験液中の濃度を求めた。

3 結果と考察

3・1 装置検出下限値

LC/MS/MSにより最低濃度の検量線用標準液の繰り返し測定（n=7）を行い、化学物質環境実態調査実施の手引き⁶⁾（以下「手引き」という。）に従い、装置検出下限値（IDL）を算出した（表3）。いずれの対象物質も白本に記載されているIDLと同程度かそれより低い値であった。

3・2 分析方法の検討

(1) 大気試料

白本の分析方法では、テフロンろ紙に内標準物質を添加しジクロロメタンを加え、20分間超音波抽出後、48時間以上37℃に保持して抽出することとなっている。この方法ではLC/MS/MS測定までの前処理全体としては3日間必要となる。

そこで、Zhangら⁷⁾の方法の抽出溶媒を参考とし、1回目はアセトニトリル、2回目はジクロロメタン：ヘキサン（1:1）を用いることとした。これらの溶媒を石英繊維ろ紙に加えそれぞれ20分間超音波抽出し、遠心分離後溶媒を分取した。本分析方法では、抽出に要する時間を48時間以上から約90分間に短縮することが出来た。

また、本分析方法では、内標準物質として白本の分析

方法で用いられているフタル酸ジ（2-エチルヘキシル）の安定同位体（DEHP-*d*₄）と、サロゲート内標準物質として6PPD-Qの安定同位体（6PPD-Q-¹³C₆）を用いて検討した。DEHP-*d*₄を内標準物質としてサロゲート内標準の回収率を算出すると、120%を超過し手引きに示された50～120%の範囲内を満たさない試料が多くみられた。そのため、内標準物質にDEHP-*d*₄を用いず、サロゲート内標準物質のみで対象物質の濃度及びサロゲート内標準の回収率を算出することとした。

今後、本県で実施している有害大気汚染物質調査で用いている石英繊維ろ紙を試料とするため、今回の分析方法の検討では、白本で用いられているテフロンろ紙ではなく石英繊維ろ紙を用いたが、操作ブランクからは対象物質は不検出であった。

(2) 水質試料

白本の分析方法では、固相抽出カートリッジにAgilent社製のBond Elut Jr.NEXUS（200mg）（以下「NEXUS」という。）を使用しており、水質試料をNEXUSに通水後、窒素通気により水分を除去しアセトンで溶出することとなっている。今回、まず白本に準拠した方法で添加回収試験を行ったところ、6PPD-Qの回収率は100%であったが、6PPDの回収率は22%と低かった（どちらも、サロゲート法により補正した回収率）。

そこで、固相抽出カートリッジの溶出条件について検討を行った。固相抽出カートリッジにはNEXUSと、同じくポリマー系充填剤のHLBを用いた。そして、白本の分析方法では内標準物質にDEHP-*d*₄を用い固相抽出カートリッジから溶出後に添加しているが、本分析方法

では、大気試料と同様の理由でサロゲート内標準物質として6PPD-Q-¹³C₆のみを用い、試料に添加し同様に前処理を行うこととした。

水質試料200mLに対象物質を各20ng添加し、2・4(1)イに従い前処理を行った。溶出溶媒にメタノールとアセトニトリルを用い、窒素通気により水分を除去した固相抽出カートリッジからそれぞれ2mL毎に分画して溶出させた。ただし、最初の溶出は固相抽出カートリッジに溶媒が1mL程度残るため、負荷する溶媒量を3mLとした。溶出した分画液は窒素気流下で濃縮し、アセトニトリルで1mLに定容後、ろ過し試験液とした。

分画液の回収率を図1に示す。図1の回収率はサロゲート法で補正していない値であり、各分画の回収率を積算した値である。アセトニトリル溶出では6PDD-Q及び6PPD-Q-¹³C₆の9mLまでの回収率は、NEXUSで70%未満であり、HLBでは全く回収されなかった。しかし、メタノール溶出ではどちらの固相抽出カートリッジも7mLまでの回収率は、全ての対象物質で79%～95%と良好であった。

そこで、NEXUSよりも背圧が小さく操作性が良いHLBを選択し、メタノール7mLで溶出することとした。また、固相抽出カートリッジのコンディショニングは溶出量の2倍以上の量(15mL)とし、精製水を用いた操作ブランク試験は、全ての対象物質で検出下限値未満であった。

また、白本の場合は水質試料をアンモニア水でpH10に調製し、固相抽出カートリッジに通水することとなっているが、pH10とpH無調製の添加回収率を比較したところ、pHによる影響はみられず、どちらも対象物質の添加回収率は70～120%の範囲であり良好であったため、pH調整を行わずに分析に供することとした。

(3) LC/MS/MS測定

白本の分析方法は、イオン化法としてAPCI(大気圧

化学イオン化)法を用いているが、本分析方法では、ESI(エレクトロスプレーイオン化)法に変更した。また、イオン化法を変更したことに伴い、移動相を水とアセトニトリルから、0.1%ギ酸/水と0.1%ギ酸/アセトニトリルに変更した。

LC/MS/MS測定条件のうち、モニターイオン・キャピラリー電圧・コーン電圧・コリジョン電圧については、個々の標準溶液でインフュージョン分析により最適化した。

3・3 分析方法の検出下限値と定量下限値

大気試料は定量下限値付近の濃度で検出された試料を用いて、水質試料は定量下限値付近の濃度を添加した試料を用いて、繰り返し操作(n=7)を行い、手引きに従い、分析方法の検出下限値(MDL)と定量下限値(MQL)を算出した(表4)。

6PPD及び6PPD-Qのどちらも白本に記載されているMDL及びMQLと同程度かそれより低い値であった。

3・4 添加回収試験

大気試料の添加回収試験の方法は、手引きでは対象物質をろ紙に添加し、採取流量で所定量の大気を採取し、測定に供することとされている。一方、白本では、標準物質を有機溶剤に溶解して捕集材に添加する手引きの方法では、試料採取中に6PPDが分解したことにより回収されなかったとしており、さらに、標準溶液の代わりに道路粉じんを用いた結果、良好な回収率が得られたとしている。しかし、今回、各対象物質が値付けされた道路粉じん試料が入手できなかったため、簡易的に採取後の石英繊維ろ紙10cm²(46.5ml相当)に直接、標準溶液で各対象物質を10ng添加し、2・4(1)アの方法で添加回収試験(n=3)を行い、回収率、変動係数を算出した(表5)。回収率は、全ての対象物質で70～120%の範囲内であり良好であった。変動係数は、6PPDで10.7%、6PPD-Qで1.0%であった。

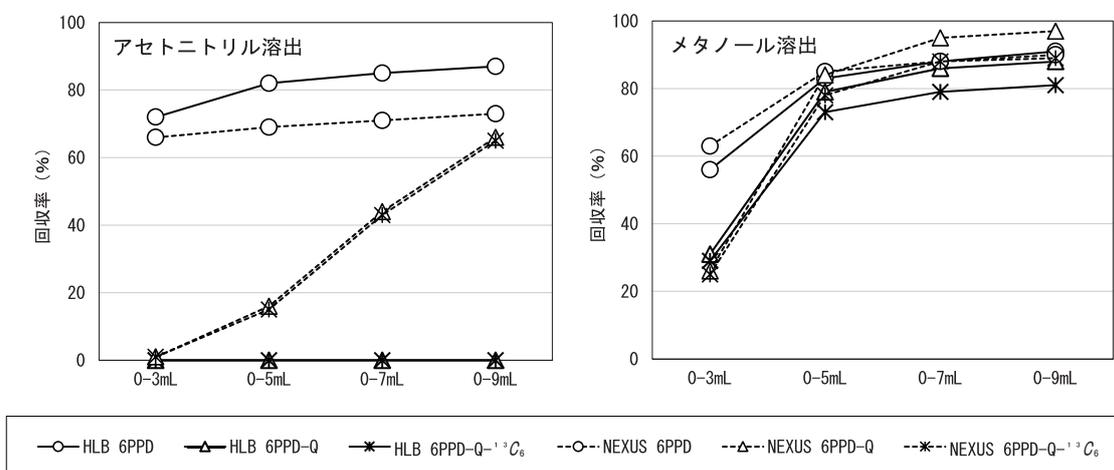


図1 固相抽出カートリッジからの溶出条件の検討

表 4 MDL 及び MQL の算出結果

対象物質	大気試料					水質試料				
	試料量 (m ³)	最終液量 (mL)	試料濃度 (ng/m ³)	MDL 試料換算値 (ng/m ³)	MQL 試料換算値 (ng/m ³)	試料量 (L)	標準添加量 (ng)	最終液量 (mL)	MDL 試料換算値 (ng/L)	MQL 試料換算値 (ng/L)
6PPD	46.5	1	0.0138	0.0044* (0.02)	0.011* (0.07)	0.2	0.50	1	0.24* (0.3)	0.61* (1.1)
6PPD-Q	46.5	1	0.0155	0.0050*	0.013*	0.2	0.50	1	0.40*	1.0*

括弧内の数値は白本に記載された値を示す。

* : MDL=t(n-1, 0.05) × σ_{n-1, M} × 2 MQL= σ_{n-1, M} × 10

t(n-1, 0.05) : 危険率 5%、自由度 n-1 の t 値 (片側) n=7 の場合は 1.9432

σ_{n-1, M} : MDL 算出のための測定値の標本標準偏差

表 5 添加回収試験結果

対象物質	大気試料 (10ng 添加)			水質試料 (10ng 添加)		
	試料量 (m ³)	回収率 (%)	変動係数 (%)	試料量 (L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
6PPD	46.5	101	10.7	0.2	105	4.4
6PPD-Q	46.5	94	1.0	0.2	95	3.4

また、水質試料 200mL に各対象物質を 10ng 添加し、2・4(1)イの方法で添加回収試験 (n=5) を行い、回収率、変動係数を算出した (表 5)。回収率は、全ての対象物質で 70~120% の範囲内であり良好であった。変動係数は、6PPD で 4.4%、6PPD-Q で 3.4% であった。

本分析方法を用いれば、環境試料中の実態調査に適用できると考えられた。

4 ま と め

6PPD 及び 6PPD-Q について、環境リスク評価や将来の規制に備える基礎資料とすることを目的として、県内の環境中における実態調査を行うにあたり分析方法を検討し、次の結果が得られた。

- (1) 本分析方法の IDL は、白本に記載されている IDL と同程度かそれより低い値であった。
- (2) 白本の分析方法を改良することにより、大気試料では前処理に要する時間を短縮し、水質試料では回収率が改善した。
- (3) 本分析方法の大気試料及び水質試料における MDL, MQL は、白本に記載されている MDL, MQL と同程度かそれより低い値であった。
- (4) 大気試料及び水質試料における添加回収率は、70~120% の範囲内であり良好な結果であった。
大気試料及び水質試料の分析方法を確立し、本分析方法を用いれば環境試料中の実態調査に適用できると考えられた。

文 献

1) Z.Tian, H.Zhao, K T.Peter, M.Gonzalez, J.Wetzel,

C.Wu, X.Hu, J.Pratt, E.Mudrock, R.Hettinger, A.E.Cortina, R.G.Biswas, F.V. C.Kock, R.Soong, A.Jenne, B.Du, F.Hou, H.He, R.Lundeen, A.Gilbreath, R.Sutton, N.L.Scholz, J.W.Davis, M.C.Dodd, A.Simpson, J.K.Mcintyre, E.P.Kolodziej: A ubiquitous tire rubber-derived chemical induces acute mortality in coho salmon, *Science*, **371**, 185-189 (2021)

2) Morten W.Ryberg, Alexis Laurent, Michael Hauschild : Mapping of Global Plastics Value Chain and Plastics Losses to the Environment, With a Particular Focus on Marine Environment 国連環境計画 (2018)

3) Boucher, J.and Friot, D.:Primary Microplastics in the Oceans, A Global Evaluation of Sources.Gland, Switzerland, IUCN. (2017)

4) 環境省環境保健部環境安全課 : 平成 18 年度版化学物質と環境, 平成 19 年 3 月

5) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課 : 平成 16 年度化学物質分析法開発調査報告書, 平成 17 年 3 月

6) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課 : 化学物質環境実態調査実施の手引き (令和 2 年度版), 令和 3 年 3 月

7) Y.Zhang, C.Xu, W.Zhang, Z.Qi, Y.Song, L.Zhu, C. Dong, J.Chen, and Z.Cai : *p*-Phenylenediamine Antioxidants in PM_{2.5} : The Underestimated Urban Air Pollutants, *Environ.Sci. Technol.* **56**, 6914-6921 (2022)

〔資料〕

大気中のアセタミプリドの分析法の検討

石川県保健環境センター 環境科学部 下田 啓介・森杉 侑紀・河本 公威
宮田 朋子

〔和文要旨〕

ネオニコチノイド系農薬アセタミプリドについて、松くい虫防除等での散布を想定し、操作性を重視した大気試料分析法の検討を行った。固相抽出カートリッジにはSep-Pak PS Airを用い、アセトン溶出し、窒素ガス吹付け濃縮とした。

ガスクロマトグラフ質量分析装置及び熱イオン化検出器付きガスクロマトグラフ分析装置で測定を行ったところ、検出下限値はヒトへの影響を確認する上で十分な精度を確保し、添加回収試験結果は化学物質環境実態調査実施の手引きの許容範囲を満足した。なお、前者はマトリックス効果対策のため操作が煩雑であり、後者の方が使いやすかった。本分析法を用いれば、アセタミプリドの大気中濃度の把握に適用できると考えられた。

キーワード：アセタミプリド，大気中濃度，農薬，松くい虫被害

1 はじめに

松くい虫被害（マツ材線虫病）は依然として我が国最大の森林病虫害であり、北海道を除く46都府県で発生が確認されており、全国の被害量は近年減少傾向であったものの、2023年度は12年ぶりに増加した¹⁾。発生メカニズムは、北米原産で明治以降に侵入したマツノザイセンチュウ（線虫）がマツの樹体内で活動することにより、通水障害を起こしてマツが衰弱・枯死する。衰弱・枯死したマツから別の健全なマツへは、マツノマダラカミキリが媒介するため、松くい虫被害の防除にはマツノマダラカミキリを駆除する農薬散布が有効とされている。

ネオニコチノイド系殺虫剤であるアセタミプリドは、他のネオニコチノイド系殺虫剤に比べミツバチやマルハナバチに対する影響が小さいとされており²⁾、国内では1995年に初回登録された³⁾。これまで松くい虫防除で主に使われていた1961年初回登録⁴⁾の有機リン系殺虫剤フェニトロチオンと比較すると、許容一日摂取量（ADI）がフェニトロチオンでは0.0049mg/kg体重/日⁴⁾なのに

対し、アセタミプリドでは0.071mg/kg体重/日³⁾となっているように、ヒトへの毒性が低いと考えられている。また、2018年の農薬取締法改正⁵⁾により再評価制度が導入されたことから、有機リン系のような旧来の農薬は今後登録失効する可能性もあって転換が進んでおり、本県においても今後、アセタミプリドの使用が拡がると考えられる。当センターではこれまで、松くい虫防除に係る農薬散布時の大気中濃度について、「航空防除農薬の気中濃度の測定方法」⁶⁾に基づき測定を実施しているが、フェニトロチオンは調査実績があるものの、アセタミプリドについては経験がなかった。

アセタミプリドの分析法としては、当該物質が環境省の定める「水環境保全に向けた取組のための要調査項目リスト」⁷⁾に含まれており、環境水について分析法マニュアル⁸⁾があるほか、上水では「水道水質管理目標設定項目の検査方法」⁹⁾に記載がある。また、農産物・畜産物に関しては「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法」¹⁰⁾があるものの、大気については定められていない。そこで、アセタ

Analytical Method of Acetamiprid in Atmospheric Samples. by SIMODA Keisuke, MORISUGI Yuki, KAWAMOTO Tomotake and MIYATA Tomoko (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Acetamiprid, Atmospheric Concentration, Pesticide, Pine Wilt Disease

ミプリド散布に際して大気中濃度を測定できる体制を整えるため、上記の分析法を参考にしつつ、捕集条件、前処理方法及び分析機器について検討を行った。

2 材料と方法

2・1 対象物質

対象物質は、アセタミプリドとした。内標準物質として、「水質管理目標設定項目の検査方法」⁹⁾を参考に、9-プロモアントラセンを用いた。

2・2 標準品及び試薬

(1) 標準品

アセタミプリドは富士フィルム和光純薬製の残留農薬試験用を用いた。9-プロモアントラセンは富士フィルム和光純薬製の環境分析用を用いた。

標準原液は、アセタミプリド10mgを正確に秤りとり、アセトン10mLに溶解して1000mg/Lとした。

内標準液は、9-プロモアントラセン10mgを正確に秤りとり、アセトン10mLに溶解して1000mg/Lとした後、1 μ g/mLまでアセトンで希釈した。

検量線用標準液は、アセタミプリドの標準原液をアセトンで順次希釈し、5～200ng/mLの検量線用標準液を作製した。

(2) 試薬

アセトンは関東化学製の残留農薬試験・PCB試験用(5000倍濃縮)を、ポリエチレングリコール200は富士フィルム和光純薬製の和光一級(平均分子量180～200)を用いた。

固相抽出カートリッジは、Waters製のSep-Pak PS Air(以下「PS Air」という。)を用いた。また、固相抽出カートリッジの検討のためWaters製のSep-pak Silica(690mg)(以下「Silica」という。)、Sep-pak PS-2(265mg)(以下「PS-2」という。)及びOasis HLB(225mg)(以下「HLB」という。)を用いた。

添加回収試験時に使用した石英綿は、富士フィルム和光純薬製(径:1～6 μ m)を用いた。

2・3 試験方法

(1) 試料捕集機器及び捕集条件

試料捕集機器はミニポンプ(MP- Σ 100HN II, 柴田科学製)を用いた。

大気試料の採取は、あらかじめアセトン10mLで洗浄し窒素ガスを1時間以上通気して乾燥させたPS Airをミニポンプに装着し、流量1.5L/minで、「航空防除農薬の気中濃度の測定方法」⁶⁾を参考に1時間捕集した。なお、添加回収試験では、「化学物質環境実態調査実施の手引き」¹¹⁾(以下「手引き」という。)に従い、固相抽出カートリッジの吸入口に石英綿を少量詰め、そこに標準液を添加して1時間捕集した。

(2) 前処理方法

大気捕集後の固相抽出カートリッジをガラス製シリンジに接続し、アセトン5mLを注ぎ入れ、自然流下でガラス製濃縮管に溶出させた。これを窒素吹付で濃縮し、アセトンで1mLに定容し、試験液とした。

(3) 測定機器及び測定条件

ガスクロマトグラフ質量分析装置(以下、GC-MSという。)及び熱イオン化検出器付きガスクロマトグラフ分析装置(以下、GC-FTDという。)を用い、表1の測定条件で測定した。ただし、GC-MS測定時は内標準物質及び疑似マトリックスを添加することとし、試験液と検量線用標準液それぞれに、1 μ g/mLの9-プロモアントラセンを10 μ L(10ng)、2%のポリエチレングリコールを10 μ L(200 μ g)添加し、測定に供した。

表 1-1 測定条件 (GC-FTD)

GC	
GC機種	島津製作所 GC-2010 plus
カラム	Agilent DB-1MS 30m \times 0.32mm, 0.25 μ m
カラム温度	70°C (2min) \rightarrow 20°C/min \rightarrow 280°C (8min)
注入口温度	260°C
注入法	スプリットレス (パージ開始時間 2min)
ヘッド圧	キャリアーガス: He (50kPa)
試料注入量	1 μ L
FTD	
温度	280°C
メイクアップ流量	27.5 mL/min
H ₂ 流量	1.5 mL/min
Air流量	145 mL/min

表 1-2 測定条件 (GC-MS)

GC	
GC機種	Agilent 7890B
カラム	Agilent DB-5MS 30m \times 0.25mm, 0.25 μ m
カラム温度	50°C (1min) \rightarrow 20°C/min \rightarrow 310°C (6min)
注入口温度	250°C
注入法	スプリットレス (パージ開始時間 1min)
ヘッド圧	キャリアーガス: He (1.0 mL/min)
インターフェース温度	280°C
試料注入量	1 μ L
MS	
MS機種	日本電子 JMS-Q1500MS
イオン源温度	250°C
イオン化電圧	70eV
イオン化電流	50 μ A
イオン化法	EI
検出モード	SIM
モニターイオン	152 (定量用), 126 (確認用)
(内標準物質)	256 (定量用), 176 (確認用)

表2 固相抽出カートリッジからの回収率

Sep-pak Silica long		Sep-pak PS-2		Oasis HLB		Sep-Pak PS Air	
82%	83%	110%	88%	101%	108%	102%	111%

(添加量 100 ng, n=2)

3 結果と考察

3・1 固相抽出カートリッジの選択

Silica, PS-2, HLB及びPS Air 4種の固相抽出カートリッジについて検討した。Silicaはこれまでフェニトロチオンの分析に用いており、他の3種についてはアセタミプリドの調査事例^{12,13)}があることから、候補とした。また、抽出溶媒については、「水質管理目標設定項目の検査方法」⁹⁾ではジクロロメタンが用いられているが、労働安全衛生法における特定化学物質であることから、大気の調査事例¹²⁾で用いられたアセトンを選択した。これらのカートリッジに標準液 (10 μg/mL) を10 μL (100ng) 直接添加して30分間静置し、アセトン10mLで溶出後、窒素吹付で濃縮し、アセトンで1mLに定容し、試験液とした (n=2)。操作ブランクはいずれからも不検出であり、回収率は表2の通りであった。Silicaは他のカートリッジより回収率が悪く、PS-2は他のカートリッジより回収率にばらつきが見られたほか、洗浄や溶出時の流下速度が遅く、操作性が悪かった。HLBとPS Airで良好な回収率が得られたが、HLBではミニポンプに装着した際に抵抗が大きく、流速が設定値の1.5L/minまで上がらずに1.2~1.3L/min程度となったため、本分析法ではPS Airを選択することとした。

3・2 溶出溶媒量の検討

標準液 (10 μg/mL) を10 μL (100ng) PS Airに負荷して30分間静置した後、大気を1時間捕集した。捕集後のPS Airについて、アセトンで溶出溶媒として溶出パターンを調査した (n=2)。溶出液はそれぞれ2mL毎に分画した。ただし、最初はPS Airに溶媒が約1mL残るため、負荷する溶媒量を3mLとした。溶出した分画液は、窒素吹付で濃縮後、アセトンで1mLに定容し、

試験液とした。各分画液の回収率を算出したところ、0~3mLは98%、3~5mLは9%、5mL以降は回収されなかったため、溶出溶媒量は5mLとした。また、洗浄は溶出量の2倍量 (10mL) とし、操作ブランクを確認したところ、不検出であった。

3・3 GC-MS測定時のマトリックス効果対策

GC-MS測定において検量線を作成したところ、曲線になっており (R²=0.9878) (図1)、マトリックス効果が考えられた。そこで、代表的な疑似マトリックスであるポリエチレングリコール¹⁴⁾を添加し測定したところ、直線性が向上した (R²=0.9983)。また、感度についても、S/N比3以上でピークとして捉えることのできる最低濃度が、無添加では10~20ng/mL程度であったが、ポリエチレングリコールを添加したことにより、5~10ng/mL程度まで上昇した。よって、検量線の直線性を保ち、最低濃度を低くするために、GC-MS測定時にはポリエチレングリコールを添加することとした。

3・4 装置検出下限値

GC-FTD及びGC-MSを用いて、手引きに従い、最低濃度の検量線用標準液の繰り返し測定 (n=7) を行い、装置検出下限値 (IDL) を算出した (表3)。IDLは、大気試料換算値で、GC-FTD測定では16ng/m³、GC-MS測定では13ng/m³であった。

3・5 分析方法の検出下限値と定量下限値

GC-FTD及びGC-MSを用いて、手引きに従い、定量下限値付近の濃度を添加した試料で繰り返し操作 (n=7) を行い、分析方法の検出下限値 (MDL) と分析方法の定量下限値 (MQL) を算出した (表4)。MDLは、GC-FTD測定では20ng/m³、GC-MS測定では13ng/m³であった。MQLは、GC-FTD測定では51ng/m³、GC-MS測定では32ng/m³であった。これらの値について、林野庁がア

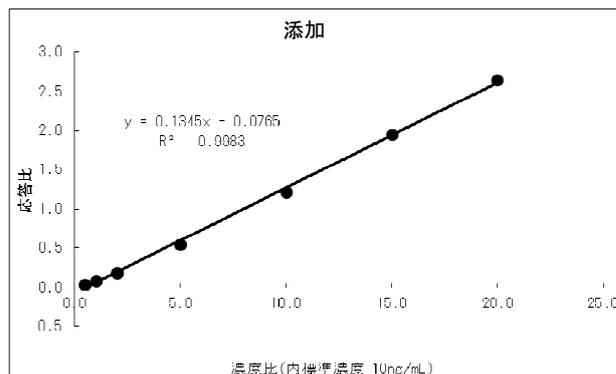
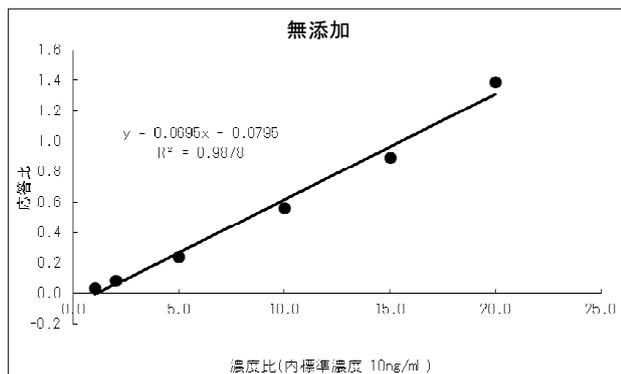


図1 ポリエチレングリコールの添加の有無による検量線の変化

表 3 IDLの算出結果

使用機器	注入液濃度 (ng/mL)	最終液量 (mL)	IDL* (ng/mL)	試料量 (m ³)	IDL 試料換算値 (ng/m ³)
GC-FTD	10	1	1.5	0.090	16
GC-MS	5	1	1.2	0.090	13

*: $IDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

t(n-1, 0.05): 危険率5%、自由度n-1のt値(片側) n=7の場合は1.9432

σ_{n-1} : IDL算出のための測定値の標本標準偏差

表 4 MDL及びMQLの算出結果

使用機器	最終液量 (mL)	試料量 (m ³)	試料濃度 (ng/m ³)	MDL 試料換算値* (ng/m ³)	MQL 試料換算値* (ng/m ³)
GC-FTD	1	0.090	111	20	51
GC-MS	1	0.090	111	13	32

*: $MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

$MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

t(n-1, 0.05): 危険率5%、自由度n-1のt値(片側) n=7の場合は1.9432

σ_{n-1} : MDL算出のための測定値の標本標準偏差

表 5 添加回収試験結果

使用機器	試験数	試料量 (m ³)	添加量 (ng)	回収率 (%)	変動係数 (%)
GC-FTD	3	0.090	50	90	3.2
GC-MS	5	0.090	50	87	2.0

セタミプリドの許容一日摂取量 (ADI) から算出した数値が0.024mg / m³である¹⁵⁾ことから、ヒトへの影響を確認する上で十分な精度を確保できていると示された。

3・6 添加回収試験

手引きに従い添加回収試験を行った(表5)。MDLの30倍程度となるよう対象物質50ngを固相抽出カートリッジに添加した後、当センターの屋上で大気を採取し、GC-FTD及びGC-MSにより測定した。回収率は、GC-FTD測定では90%、GC-MS測定では87%となり、手引きに記載の許容範囲70~120%を満足する結果となった。また、変動係数は、GC-FTD測定では3.2%、GC-MS測定では2.0%であった。

本分析法においては、GC-FTD測定とGC-MS測定どちらも良好な結果が得られた。ただし、GC-MS測定では9-プロモアントラセンとポリエチレングリコールを添加する分、操作が煩雑となり、また、ポリエチレングリコールによって分析装置に汚れが蓄積しやすいことなど、効率性・操作性の面で、GC-MS測定よりGC-FTDでの測定の方が使いやすいと考えられた。なお、今回検討しなかったLC-MS/MS測定について、より精度よく分析できると考えられるため、今後、検討していきたい。

4 ま と め

ネオニコチノイド系農薬アセタミプリドについて、松くい虫防除等での散布を想定し、操作性を重視した大気試料の分析法を検討し、次の結果を得た。

- (1) 4種の固相抽出カートリッジのうち、添加回収試験結果と操作性の良いPS Airを用いることとした。また、前処理方法は、大気を捕集後、アセトン5mLで自然流下にて溶出し、窒素ガス吹付け濃縮する方法とした。
- (2) 本分析法のMDLは、ヒトへの影響を確認する上で十分な精度を確保しており、また、添加回収試験結果は、手引きの許容範囲を満足した。
- (3) GC-MS測定の場合、検量線の直線性を保ち、最低濃度を低くするため、ポリエチレングリコールの添加が必要であったことから、効率性・操作性の面で、GC-MS測定よりGC-FTDでの測定の方が使いやすいと考えられた。

本分析法を用いれば、今後アセタミプリド散布時の大気中濃度の把握に適用できると考えられる。

文 献

- 1) 林野庁森林整備部研究指導課：令和5年度森林病害

- 虫被害の概要，政府統計の総合窓口（e-stat）森林病虫害被害量，2024年12月6日
- 2) 岩佐孝男：モスピラン（アセタミプリド）のミツバチに対する低毒性機構，農薬時代，**190**, 30-36（2008）
 - 3) 食品安全委員会：農薬評価書 アセタミプリド（第3版），2014年12月
 - 4) 食品安全委員会：農薬・動物用医薬品評価書 フェニトロチオン（第3版），2023年11月
 - 5) 農薬取締法の一部を改正する法律（平成30年法律第53号），平成30年6月15日
 - 6) 環境庁水質保全局：航空防除農薬環境影響評価検討会報告書 参考資料12航空防除農薬の気中濃度の測定方法，平成9年12月
 - 7) 環境省水・大気環境局水環境課：「水環境保全に向けた取組のための要調査項目リスト」の改訂について，平成26年3月31日
 - 8) 環境省水・大気環境局水環境課：AIQS-GCによるスクリーニング分析法暫定マニュアル，令和5年3月
 - 9) 環境省水・大気環境局環境管理課：水質管理目標設定項目の検査方法，令和7年3月26日
 - 10) 厚生労働省医薬食品局食品安全部：食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について，平成17年1月24日
 - 11) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き（令和2年度版），令和3年3月
 - 12) 市川有二郎，盛山充，本山直樹：群馬県で松林にスパウターを用いて散布されたアセタミプリド液剤の飛散状況，日本農薬学会誌，**33**(3)，281-288（2008）
 - 13) 佐藤学，上村仁，小坂浩司，浅見真理，鎌田素之：神奈川県相模川流域における河川水及び水道水のネオニコチノイド系農薬等の実態調査，水環境学会誌，**39**(5)，153-162（2016）
 - 14) 株式会社島津製作所分析計測事業部：GC/MS/MSを用いた残留農薬分析におけるマトリックス効果対策の検討，Application News No.279A（A改訂版），2023年3月
 - 15) 林野庁：松くい虫被害対策にかかる自然環境等影響調査について，平成30年4月

〔資料〕

石川県におけるひ素による地下水汚染状況 (2019年度～2024年度)

石川県保健環境センター 環境科学部
深山 敏明・西下 昌志・岡田 真規子
吉田 秀一

〔和文要旨〕

2024年度現在、石川県内でひ素汚染が発見されている井戸について、近年の汚染状況の概要を調べた。汚染の発見された井戸数は、2021年度に増加し、その後は横ばい傾向であった。また2024年度のひ素濃度が2019～2023年度までのひ素濃度の平均値から標準偏差の3倍の範囲外であったのは5井で、すべてが同一メッシュ内であった。汚染が発見された井戸は、通常の項目に加え、鉄イオン、硫酸イオン、アルカリ度の変動を注視していく必要があると考える。また、当該メッシュ内では令和6年能登半島地震で液状化による噴砂などの被害があり、これによる水質変化の可能性も考えられた。今後、ひ素濃度と併せてその他の水質変動を把握した上で、定期調査の測定頻度も見直し効率化を図るのが望ましいと考える。

キーワード：ひ素汚染、地下水汚染、地下水質モニタリング

1 はじめに

本県では、毎年、水質汚濁防止法（昭和45年法律第138号）第15条及び16条の規定に基づき、「石川県水質測定計画」を作成して、県内全域の地下水質の概況を把握する概況調査を年1回行い、汚染が発見された場合には汚染範囲を確認する汚染井戸周辺地区調査を実施した上で、確認された汚染の状況を継続的に監視する定期モニタリング調査（以下、「定期調査」という。）を夏、冬各1回実施している。ひ素による汚染井戸数は、2019～2023年度の概況調査で新たに8井増加し、2024年度現在では35井となっており、近年、地下水のひ素の汚染が顕在化する傾向がみられる¹⁾²⁾。

本報では、近年の地下水のひ素汚染について概要を把握するため、2019～2024年度におけるひ素による地下水汚染の傾向を調べ、今後のモニタリングの参考として若干の考察を行ったので報告する。

2 方 法

2・1 調査の概要と調査井戸

石川県水質測定計画に従い、概況調査では県内を4kmメッシュに区分し、さらにこのメッシュを2kmメッシュに4分割した区域内において調査井戸を選定した（図1）。なお、概況調査は調査区域を毎年順次変えるローリング方式を用いて実施し、新たな汚染が発見された場合は汚染井戸周辺地区調査を実施して汚染が確認された井戸を定期調査の調査井戸としている。

本報では、ひ素が環境基準を超過し、2019～2024年度に定期調査を行っている井戸（以下、「対象井戸」という。）を対象とした。

2・2 調査項目

調査項目は、対象井戸における水温、水素イオン濃度指数(pH)、電気伝導率(EC)及びひ素の計4項目である。

2・3 分析法

試料の分析は、環境庁告示³⁾及び日本産業規格K0102(2018)に準じ、ひ素は「ICP-MS法」(Agilent社製7700x)、

Trends of Groundwater Pollution by Arsenic in Ishikawa Prefecture during 2019-2024. by MIYAMA Toshiaki, NISHISHITA masashi, OKADA makiko, and YOSHIDA syuichi (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Arsenic Contamination, Groundwater Pollution, Groundwater Quality Monitoring

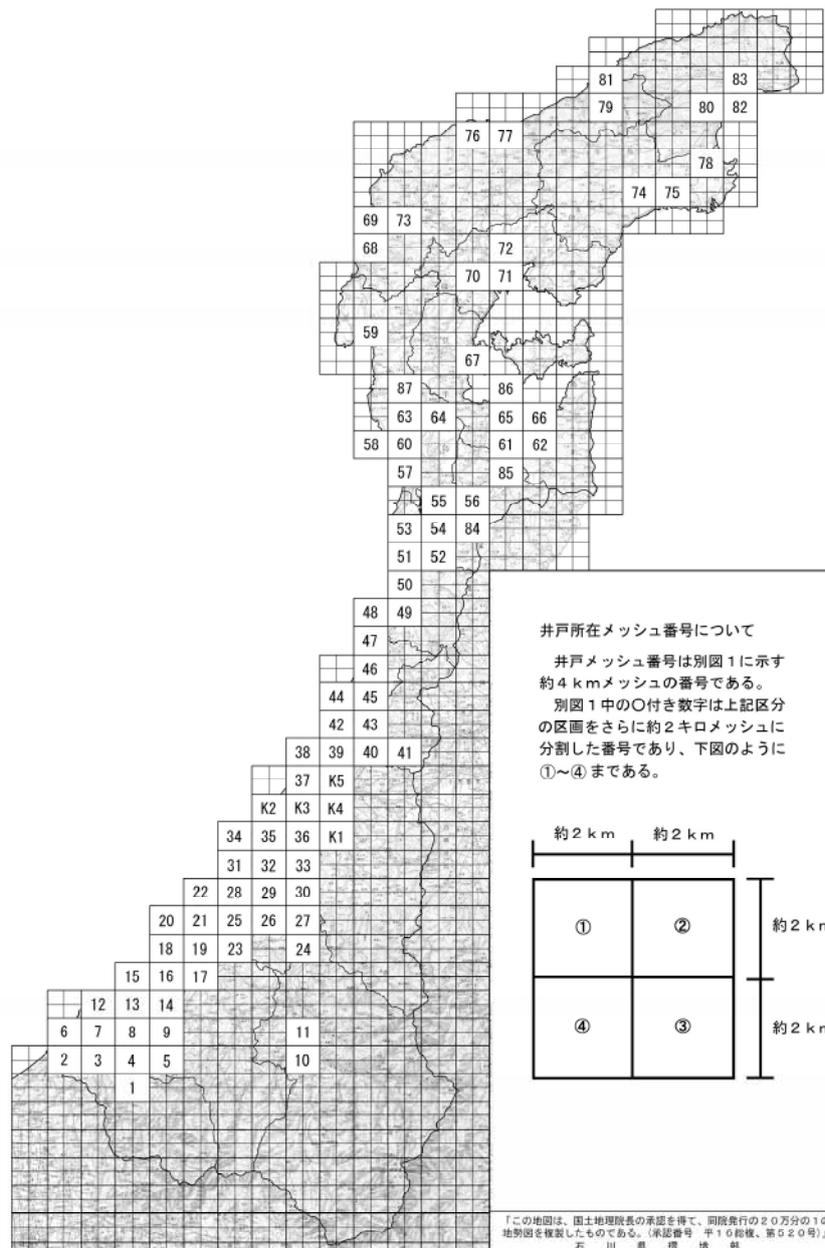


図1 概況調査区図

またpH, ECはガラス電極法で行った。

3 結 果

3・1 近年のひ素の環境基準値超過井戸数

図2に、ひ素の環境基準値(0.01mg/L)超過が確認された井戸数の推移(2019～2024年度)を示した。

県全体で見ると、2021年度に羽咋市で新たな基準超過井戸が多数確認されたことなど、2023年夏まで増加傾向であった。2024年度は、令和6年能登半島地震(以下、「地震」という。)で甚大な被害があり輪島市、珠洲市、穴水町、能登町で採水ができなかった井戸があったため、これらの地域で基準超過が確認された井戸の数は減少となった。その他の地域は横ばいであった。

3・2 令和6年能登半島地震(2024年1月)前後の比較

地震前後の変化を確認する目的で、地震前の2019～2023年度(以下、「過去5年」という。)の結果と地震後の2024年度のひ素濃度を比較した。地震の影響で採水ができなかった輪島市、珠洲市、穴水町及び能登町の計7井、2024年度から調査を始めた4井を除いた計24井について、過去5年の定期調査結果の平均値から標準偏差の±3倍の範囲(以下、「3σの範囲」という。)を算出し、2024年度の測定値がこれ以内に入っているかを調べた結果を図3に示す。2024年度の定期調査結果が2回とも過去5年の3σの範囲内であったのは計19井であった。1回以上範囲外であったNo.14, 15(いずれも羽咋市釜屋町), 16, 19(いずれも羽咋市大川町)及び

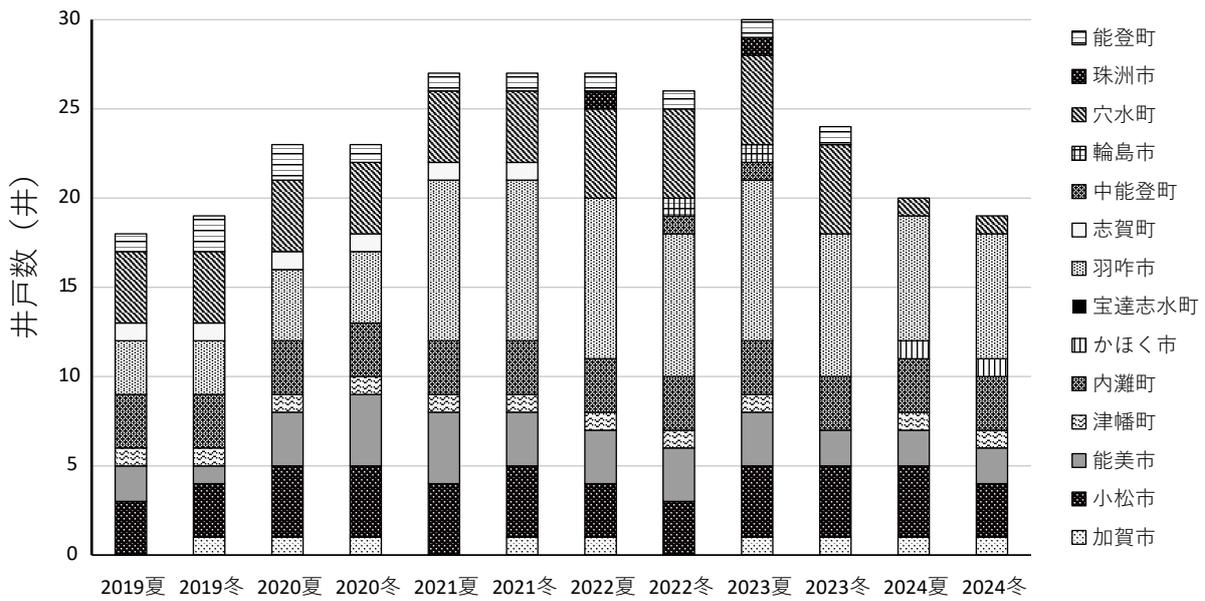


図2 ひ素が環境基準を超過した井戸数

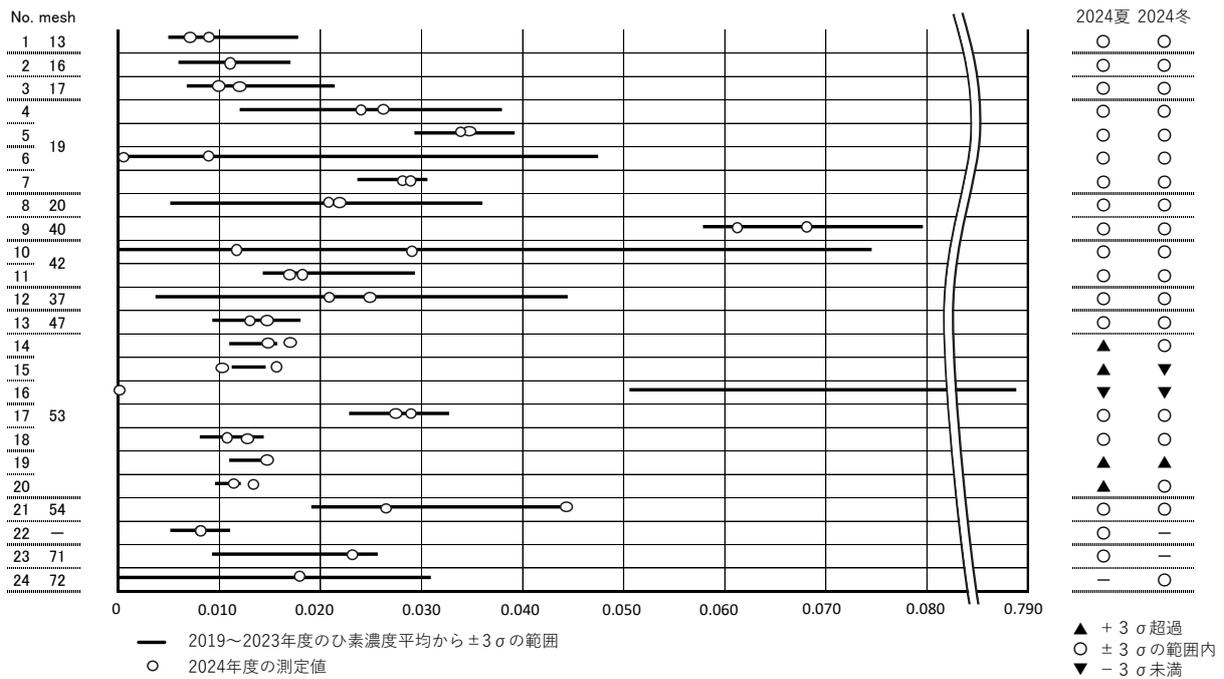


図3 2019～2023年度までの地下水中ひ素濃度平均から3σの範囲と2024年度測定値との比較

20(羽咋市羽咋町)の5井は、すべて図1に示すメッシュ53内であった。なお、No.16については、過去5年にひ素を検出していたが2024年度は2回とも不検出であった。

なお、No.22(輪島市滝又町)、No.23(穴水町緑が丘)及びNo.24(穴水町七海)については、2回の定期調査のうち1回は採水ができず、残りの1回は3σの範囲内であった。

4 考 察

(1) 過去5年の範囲を超えた井戸についての考察

過去5年の3σの範囲を超えた対象井戸5井がすべてメッシュ53内であったことを受け、この水質の変化について考察を行ってみた。

この地域は、1976～1980年の邑知潟低地の地下水調査の結果によれば、地下水位にはかんがい期の上昇や降雨の多少による変化は現れず、人為的な揚水によって大きく降下し、農業用地下水の採取の時期及び量とよく相関し、その変化の幅は浅層部では少なく、深層部で大きいとの知見があった⁴⁾。よって、この地域における地下水質変動は、農業用地下水の採取が主たる要因となって

いると推察された。灌漑用地下水の大量汲み上げによる大気中酸素の地下浸透が酸化条件をつくる場合もありうるとの知見もあり⁵⁾、地下水の揚水と汚染との関連について注視していく必要があると考える。

次に、地震の影響については、この地域が砂丘の裾に接する旧河道の造成地であったことから、至るところに墳砂が確認されるなど液状化の被害があったと報告されている⁶⁾。地下水位が高く、砂質堆積物からなるような土地では、地震に伴って液状化が発生することがある⁷⁾。液状化とは、地下水が存在する状態で地震が起こると、緩詰な砂質土のかみあわせが外されて、粒子は周辺の間隙水に放出され浮いたような状態になり、水のおよそ2倍の重さを持つ流体のような挙動を示すというものである⁸⁾。液状化層の支持力の低下・喪失・流動の影響により、表土層には噴砂・噴石および亀裂・段差・ずれ・落ち込み・沈下・隆起・傾斜などの地盤変状が発生するといわれており⁹⁾、地中の間隙水が土壌とともに攪拌され、通常とは異なる水質変化が起こりうると思われる。

これまでの知見から、この地域のひ素は酸化プロセスにより溶出して5価のひ酸の形で存在していることがわかっていて。当センターにおいては、酸化還元電位、鉄イオン、硫酸イオン、アルカリ度を指標としてひ素の濃度変化メカニズムの解明を行った結果、これらの指標がひ素濃度や化学形の手がかりとなるという一定の知見を得ており¹⁰⁾、汚染が発見された場合は、これらの項目を追加して測定し、変動を注視していく必要があると考える。なお、2024年度の結果では、No.16のひ素が定量下限値未満となったが、pHのアルカリ性から中性への低下及び塩濃度の目安となる電気伝導率の低下を確認している。

なお、液状化による被害が大きかった内灘町西荒屋及びかほく市大崎については、対象井戸がなかったため、本報においてはこれらの地域の水質変化についての知見は得られなかった。

(2) 今後の定期モニタリング

井戸の汚染が自然由来と考えられる場合は、汚染の除去等が困難であることから、現状としては、飲用井戸として利用しないなどの対策となり、その上で、引き続き汚染状況の監視を行うことになる。その結果、監視対象の井戸が増加してしまうという問題がある。環境省の地下水モニタリングの手引きによれば、定期モニタリングの測定頻度について「地下水を飲用に用いていない地域や汚染項目の濃度変動が小さい場合など、測定計画に具体的に根拠を示したうえで複数年に1回の測定とすることができる」との記載がある¹¹⁾。効率的なモニタリングのためには、汚染物質の濃度変動を把握した上で、今後、測定頻度なども検討していくことが望ましいと考える。

5 ま と め

- (1) 過去5年におけるひ素の地下水汚染の環境基準超過件数は、2023年度まで増加傾向であった。2024年度は、地震のため輪島市、珠洲市で採水ができなかった井戸があったことから減少となった。
- (2) 過去5年までのひ素濃度と、2024年度のひ素濃度を比較したところ、過去5年の3 σ の範囲を超えたのは24井のうち5井で、すべてメッシュ53内であり、この地域では液状化による被害があった。
- (3) ひ素汚染井戸が発見された場合は、通常のモニタリング項目に追加して、鉄イオン、硫酸イオン、アルカリ度の測定を行い、これらの変動について注視していく必要があると考える。
- (4) 定期調査の効率化のために、汚染物質の濃度変動を把握した上で、今後、測定頻度なども検討していくことが望ましいと考える。

文 献

- 1) 石川県：令和元年度公共用水域及び地下水の水質測定結果報告書、97-119 (2020)
- 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、97-118 (2024)
- 3) 環境省：環水管第189号水質保全局長通知 (1989)
- 4) 農業用地下水研究グループ「日本の地下水」編集委員会：日本の地下水、株式会社地球社 (1986)
- 5) 赤井純治：地下水ひ素汚染メカニズム解明への地球微生物学・鉱物学の意義と重要性：アジア3地域の研究事例、地球環境、22 (1)、35-44 (2017)
- 6) 若松加寿江：令和6年能登半島地震による液状化発生地域の土地条件と液状化履歴、日本地震工学会、https://www.jaee.gr.jp/jp/wp-content/uploads/2024/01/20240101noto_wakamatsu.pdf 2024.7.30 参照
- 7) 海津正倫編：沖積低地の地形環境学、61、古今書院 (2012)
- 8) 石原研而：地盤の液状化 発生原理と予測・影響・対策、(株)朝倉書店 (2017)
- 9) 常田賢一：令和6年能登半島地震における地盤流動に関する現地調査からの考察—地盤流動特性と地盤流動対策の概念—、LRRRI技術資料、2、1-17 (2024)
- 10) 牧野雅英、野口邦雅、吉田秀一、堅田勉、佐藤航、安田能生弘：石川県内における地下水汚染プロセスの推定、石川県保健環境センター研究報告書 61、31-35 (2024)
- 11) 環境省水・大気環境局地下水・地盤環境室：地下水水質モニタリングの手引き (2008)

〔資 料〕

石川県における環境放射能水準調査 (2024年度)

石川県保健環境センター 環境科学部 堂野 翔悟・吉本 高志
石川県危機管理部 危機対策課 鳥屋子 やまと

〔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実施した。

定時降水中の全ベータ放射能測定では、人工放射性核種は検出されず、直近3か年の調査結果と同様であった。環境試料中のガンマ線放出核種分析については、土壌表層(0~5cm)及び海産生物(フクラギ)からセシウム-137が検出されたが、いずれも直近3か年の測定結果と同程度であった。空間放射線量率の測定結果は直近3か年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

環境放射能水準調査は、1954年(昭和29年)のピキニ環礁における核爆発実験を契機として、国、地方公共団体の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)のチョルノーピリ原子力発電所事故や2011年(平成23年)の東京電力(株)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、現在では原子力規制庁の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、環境試料中のガンマ線放出核種分析、空間放射線量率の測定を行っている。

本報では2024年度(令和6年度)環境放射能水準調査の結果(2024年4月1日~2025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、定時採取の降水(以下「定時降水」と

いう)、降下物、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。各試料の採取地点、空間放射線量率の測定地点及び採取方法等を表1に示す。なお、空間放射線量率の測定地点のうち、能美市和木町については、2024年2月に調査を開始した。

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、検出された場合、ゲルマニウム半導体検出器及び波高分析器によるガンマ線放出核種分析を行った。

降下物、陸水、大気浮遊じん、土壌、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及び波高分析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。

いずれも放射能測定法シリーズ¹⁾³⁾に基づき行った。

(1) 全ベータ放射能測定

ベータ線自動測定装置(DS-PA218153 セイコーEG & G(株)製)により測定時間3,600秒で測定を行った。

Environmental Radioactivity Level in Ishikawa Prefecture, April 2024 to March 2025.

by DONO Shogo, YOSHIMOTO Takashi (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science), TOYANAGO Yamato (Emergency Policy Division, Crisis Management Department, Ishikawa Prefecture)

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

表1 試料の採取地点及び空間放射線量率の測定地点並びに方法

試料名		採取地点 測定地点	採取方法等
環 境	定時降水	当センター	ステンバケツにより，原則24時間採取（通年）
	降下物		大型水盤により，1か月間採取（通年）
	陸水 上水 (蛇口水)		給水栓から採取（年1回）
	大気浮遊じん		ハイボリウムエアサンプラーにより，月に3日採取 (原則，上・中・下旬から各々1日(24時間)) 測定は3ヶ月分(9試料)をまとめて1試料とした
試	土壌 0～5cm 5～20cm	金沢市末町	採土器で採取（年1回）
料	農畜産物 精米 牛乳	河北郡津幡町潟端 河北郡内灘町湖西	農家から購入（年1回）
	海産生物 ワカメ サザエ フクラギ	加賀市沿岸海域	県漁協から購入（年1回）
空間放射線量率		当センター (金沢市太陽が丘) 輪島市三井町洲衛 河北郡津幡町中橋 小松市下栗津町 能美市和気町*	各モニタリングポストによる連続測定

*: 2024年2月から測定開始

表2 定時降水中の全ベータ放射能測定結果

採取地点：当センター（金沢市太陽が丘）						
採取年月	降水量 (mm)	検出数/測定数	放射能濃度 (Bq/L)	月間降水量 (MBq/km ²)		
2024年	4月	151.0	0/10	ND	ND	
	5月	214.5	0/10	ND	ND	
	6月	116.5	0/8	ND	ND	
	7月	348.0	0/15	ND	ND	
	8月	38.0	0/6	ND	ND	
	9月	176.0	0/6	ND	ND	
	10月	209.5	0/10	ND	ND	
	11月	260.0	0/11	ND	ND	
	12月	201.5	0/18	ND	ND	
	2025年	1月	225.0	0/17	ND	ND
		2月	141.0	0/17	ND	ND
		3月	102.0	1*/12	ND～4.7* ²	ND～7* ²
年間値	2,183.0	1/140	ND～4.7	ND～7		
2021～2023年度の測定結果		5/426	ND～6.1	ND～48		

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。

*²：放射能濃度の検出下限値 4.3 (Bq/L) 月間降水量の検出下限値 6.5 (MBq/km²)

測定値の計数誤差については，バックグラウンドの計数誤差と試料の計数誤差から算出した。なお試料測定の都度，バックグラウンド測定を行っている。

(2) ガンマ線放出核種分析

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。また 2022 年 9 月 9 日に 200,000 秒でバックグラウンド測定を行った。

(3) 空間放射線量率測定

NaI (TI) シンチレーション検出器 (MAR-5700B アロカ (株) 製) を用いた。

3 調査結果

3・1 定時降水中の全ベータ放射能測定

表 2 に定時降水中の全ベータ放射能測定結果を示す。測定試料は 140 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）は検出されず、

直近 3 か年の調査結果⁴⁾⁻⁶⁾と同様であった。

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

表 3 降下物試料中のガンマ線放出核種分析結果

採取地点：当センター（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 (検出下限値)	セシウム-134 (検出下限値)	セシウム-137 (検出下限値)	その他の人工 放射性核種
2024年3月30日～2024年4月30日	151.0	ND	ND	ND	ND
4月30日～5月31日	214.5	ND	ND	ND	ND
5月31日～6月28日	116.5	ND	ND	ND	ND
6月28日～7月31日	348.0	ND	ND	ND	ND
7月31日～8月30日	38.0	ND	ND	ND	ND
8月30日～9月30日	176.0	ND	ND	ND	ND
9月30日～10月31日	209.5	ND	ND	ND	ND
10月31日～11月28日	260.0	ND	ND	ND	ND
11月28日～12月27日	201.5	ND	ND	ND	ND
12月27日～2025年1月31日	225.0	ND	ND	ND	ND
2025年1月31日～2月28日	141.0	ND	ND	ND	ND
2月28日～3月28日	102.0	ND	ND	ND	ND
年間値		ND (0.31～1.4)	ND (0.033～0.052)	ND (0.032～0.050)	ND
2021～2023年度の測定結果		ND (0.22～0.94)	ND (0.037～0.048)	ND～0.047 (0.029～0.039)	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ガンマ線放出核種分析結果

採取地点：当センター（金沢市太陽が丘）

採取月日	吸引量 (m ³)	核種別放射性物質濃度 (mBq/m ³)			
		ヨウ素-131 (検出下限値)	セシウム-134 (検出下限値)	セシウム-137 (検出下限値)	その他の人工 放射性核種
2024年4月 8,18,24日	10,590.1	ND	ND	ND	ND
5月 7,16,27日					
6月 5,17,26日					
7月 8,17,29日	10,590.6	ND	ND	ND	ND
8月 8,22,28日					
9月 4,23,25日					
10月 9,15,29日	10,678.6	ND	ND	ND	ND
11月 5,19,26日					
12月 5,16,23日					
2025年1月 14,20,27日	13,472.5	ND	ND	ND	ND
2月 5,19,26日					
3月 6,18,24日					
年間値		ND (0.013～0.048)	ND (0.012～0.064)	ND (0.011～0.019)	ND
2021～2023年度の測定結果		ND (0.013～0.10)	ND (0.012～0.014)	ND (0.011～0.013)	ND

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

表5 その他の環境試料中のガンマ線放出核種分析結果

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 (検出下限値)	2021～2023年度の 測定結果 (検出下限値)	測定結果	2021～2023年度の 測定結果		
陸水	上水 (蛇口水)	2024年6月5日	ND (0.19)	ND (0.17～0.35)	ND	ND	mBq/L
土壌	0～5cm	2024年8月27日	1.5 (0.76)	1.1～2.3 (0.54～0.67)	ND	ND	Bq/kg 乾土
	5～20cm		ND (0.69)	ND (0.53～0.73)	ND	ND	
農畜産物	精米	2024年9月7日	ND (0.050)	ND (0.05～0.47)	ND	ND	Bq/kg 生
	牛乳	2024年8月27日	ND (0.052)	ND (0.047～0.052)	ND	ND	Bq/L
海産生物	ワカメ	2024年4月19日	ND (0.056)	ND (0.53～0.63)	ND	ND	Bq/kg 生
	サザエ	2024年7月22日	ND (0.049)	ND～0.040 (0.029～0.034)	ND	ND	
	フクラギ	2024年10月15日	0.095 (0.023)	0.097～0.13 (0.024～0.025)	ND	ND	

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

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1.5Bq/kg乾土、下層（5～20cm）で不検出であり、直近3か年の測定結果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。

海産生物については、セシウム-137がフクラギで0.095Bq/kg生、検出され、直近3か年の測定結果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。

陸水、農畜産物（精米、牛乳）及びその他の海産生物（ワカメ、サザエ）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13～119nGy/hの範囲であり、いずれの地点も直近3か年の測定結果⁴⁾⁻⁶⁾と同程度であった。

4 まとめ

2024年度（令和6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。

定時降水中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ず、直近3か年の調査結果⁴⁾⁻⁶⁾と同様であった。

環境試料中のガンマ線放出核種分析において、土壌表層及び海産生物（フクラギ）からセシウム-137が検出されたが、いずれも直近3か年の測定結果⁴⁾⁻⁶⁾と同程度であった。その他の環境試料（降下物、大気浮遊じん、

表6 空間放射線量率の測定結果

測定地点	測定結果		2021～2023年度の測定結果	
	1時間値*1 (nGy/h)	平均値 (nGy/h)	1時間値*1 (nGy/h)	平均値 (nGy/h)
当センター（金沢市太陽が丘）	18～115	45	32～109	49～50
輪島市三井町洲衛	13～65	26	16～101	29～31
河北郡津幡町中橋	36～113	57	40～130	62
小松市下栗津町	24～119	48	33～153	54
能美市和気町*2	20～92	39	-	-

*1：測定された10分値6個の平均値を1時間値としている。

*2：2024年2月から測定開始

陸水, 農畜産物 (精米, 牛乳) 及び海産生物 (ワカメ, サザエ)) 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結果は直近 3 か年の測定結果⁴⁾⁻⁶⁾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, 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)
- 5) 鳥屋子やまと, 小林浩美, 岡田真規子, 吉本高志, 内田賢吾: 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研究報告書, **60**, 84-87 (2023)
- 6) 林志穂, 鳥屋子やまと, 岡田真規子, 吉本高志, : 石川県における環境放射能水準調査 (2023 年度), 石川県保健環境センター研究報告書, **61**, 61-64 (2024)

〔資料〕

CsI (Tl) シンチレーション検出器及びNaI (Tl) シンチレーション検出器を用いた空間線量率計の測定結果比較

石川県保健環境センター 環境科学部 堂野 翔悟・吉本 高志
石川県危機管理部 危機対策課 鳥屋子 やまと

〔和文要旨〕

本県では、2021年度に環境放射線測定局に高線量率計としてCsI (Tl) シンチレーション検出器を整備した。この検出器の性能を評価するために、既設のNaI (Tl) シンチレーション検出器の測定結果と比較した。その結果、CsI (Tl) シンチレーション検出器は、NaI (Tl) シンチレーション検出器に比べ7割程度とやや低い値を示したが、変動状況はNaI検出器と同様の挙動を示した。また、ガンマ線エネルギースペクトルを解析することで、線量率の変動の原因を特定することが可能であった。

キーワード：空間線量率, CsI (Tl) シンチレーション検出器, NaI (Tl) シンチレーション検出器

1 はじめに

石川県では、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。）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）。各観測局には、平常時における低線量域（バックグラウンドから10 μ Gy/hまで）を測定する低線量率計と緊急時における高線量域（10 μ Gy/hから10mGy/hまで）を測定する高線量率計を併設している。

これまで、低線量率計としてNaI (Tl) シンチレーション検出器（以下「NaI検出器」という。）、高線量率計として電離箱検出器が主に使用されてきたが、近年、小型で安価という特徴があるCsI (Tl) シンチレーション検出器（以下「CsI検出器」という。）が平常時及び緊急時モニタリングにおける線量率計として使用することが新たに認められた¹⁾⁻³⁾。これを受け、本県では、2019年度にCsI検出器を用いた走行サーベイシステムを整備

し、その特性調査を行い⁴⁾。2021年度に、観測局のうち志賀局、赤住局、直海局、五里峠局、福浦局、熊野局、風無局、土川局及び大津局の9局（以下「EPZ局」という。）において、高線量率計として電離箱検出器からCsI検出器に変更した。導入したCsI検出器は、低線量域用と高線量域用の2種類のCsI結晶を用いることにより、低線量域から高線量域まで測定可能となっており、今後、低線量率計としての可能性も期待される。

本報では、EPZ局に導入したCsI検出器による低線量域の測定結果と既設の低線量率計のNaI検出器による測定結果を比較し、平常時モニタリングで使用可能か調査を行ったので報告する。

2 方 法

2・1 測定地点

今回測定を行ったEPZ局の設置場所を図1に示す。CsI検出器、NaI検出器及び気象観測装置は、同じ敷地内に設置した。参考に、志賀局における設置状況を図2に示す。

Comparison of Dose Rates Measured with CsI (Tl) Scintillation Detector and NaI (Tl) Scintillation Detector.

by DONO Shogo, YOSHIMOTO Takashi (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science), TOYANAGO Yamato (Emergency Policy Division, Crisis Management Department, Ishikawa Prefecture)

Key words : Dose Rate, CsI (Tl) scintillation detector, NaI (Tl) scintillation detector

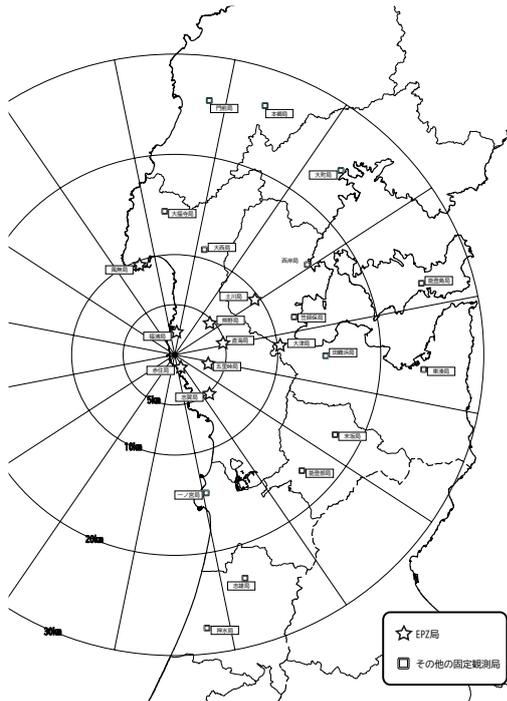


図 1 環境放射線観測局配置図

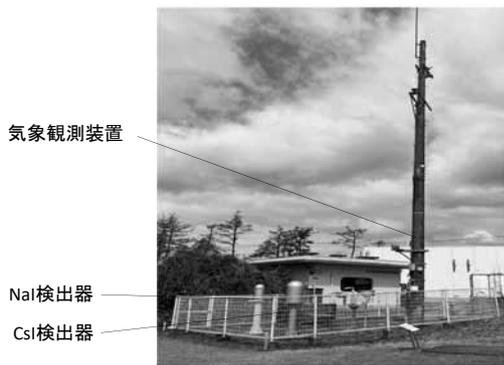


図 2 CsI検出器とNaI検出器の設置状況 (志賀局)

2・2 測定方法

本県におけるCsI検出器及びNaI検出器の仕様を表1に示す。本報では、CsI検出器の低線量域の測定結果をNaI検出器の測定結果と比較した。

測定間隔は1分間毎で、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、こ

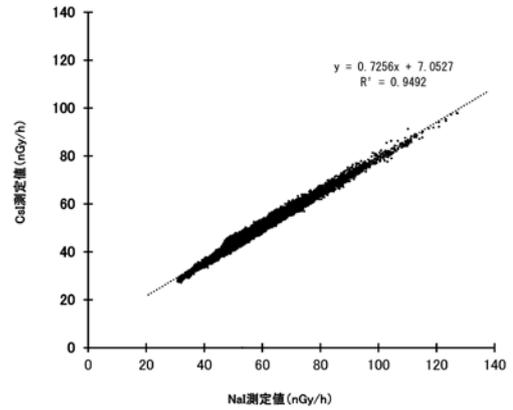


図 3 CsI検出器及びNaI検出器による測定値の散布図 (志賀局)

の10分値を用いて解析を行った。

また、両検出器の、ガンマ線エネルギースペクトルを収集し、比較を行った。

2・2 調査期間

調査期間は、2022年4月1日から2025年3月31日までの期間とした。なお、測定機器の保守点検等で欠測となった期間を解析から除外した。

3 結果と考察

3・1 測定値の比較

NaI検出器とCsI検出器の測定値の関係を図3に示す。図3から、回帰直線の傾きは0.7256となり、CsI検出器はNaI検出器に比べて7割程度の測定値を示すことが判った。これは、NaI検出器の結晶が円柱、CsI検出器の結晶が直方体であるため、結晶の形による方向特性の違いにより、生じたと考えられる。

降水や積雪による遮蔽効果を確認するため、積雪深が測定可能である、志賀局のNaI検出器及びCsI検出器による線量率の変動状況を図4に示す。図4から、CsI検出器の変動状況は、降水による線量率の上昇及び積雪の遮へいによる線量率の低下を含め、NaI検出器と同様の挙動を示していることが確認できた。なお、全てのEPZ局で同様の比較を行い、同様の結果が得られることを確認した。

表 1 CsI検出器及びNaI検出器の仕様

		CsI	NaI
製作会社		松浦電弘社	アロカ
検出部の結晶サイズ	低線量域	38 × 38 × 25 mm	3inch φ × 3inch
	高線量域	6 × 6 × 6 mm	
測定範囲 (μ Gy/h)	低線量域	0.01 ~ 200	0.01 ~ 20
	高線量域	200 ~ 10000	
測定エネルギー範囲 (keV)		45 ~ 3000	50 ~ 3000
温度補償範囲 (℃)		-10 ~ 40	-10 ~ 40
分解能 (137Cs)		8%	10%以下

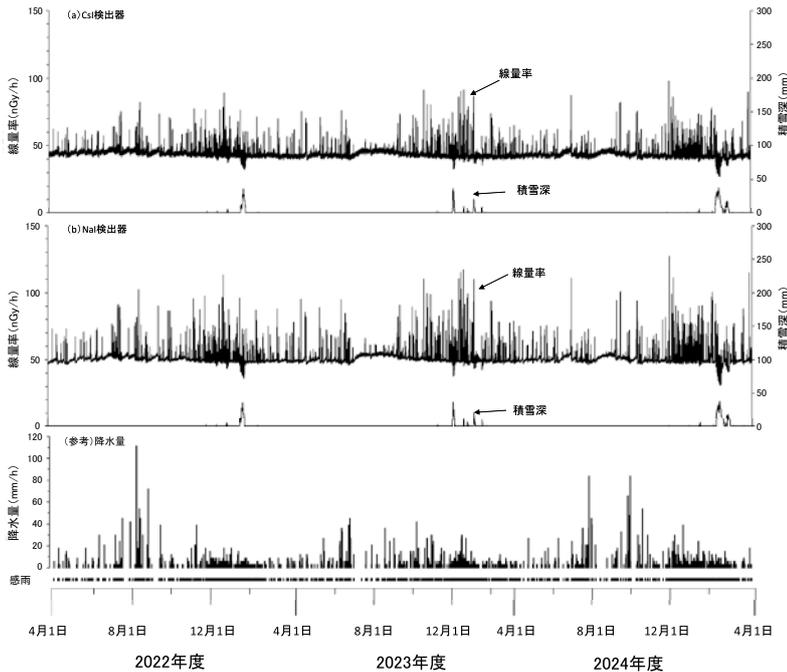


図4 Csl 検出器と NaI 検出器の線量率の変動

表2 EPZ局 NaI 検出器と Csl 検出器の回帰直線の傾き及び切片

	傾き	切片
志賀局	0.7256	7.0527
赤住局	0.7066	9.6389
直海局	0.6716	14.1870
五里峠局	0.7358	6.9120
福浦局	0.7015	7.8029
熊野局	0.6952	11.5271
風無局	0.6653	10.9204
土川局	0.7041	8.8042
大津局	0.6859	9.0511

EPZ局の回帰直線の傾きおよび切片を表2に示す。EPZ局では、傾き0.6653～0.7358、切片は6.9120～14.1870であった。

3・2 ガンマ線エネルギースペクトルの比較

CsI検出器は、NaI検出器と同様にガンマ線エネルギースペクトル（以下「スペクトル」という。）を取得可能である。線量率変動の要因調査において、スペクトルは要因を特定するための重要な情報であるため、両検出器のスペクトルの比較を行い、性能を調査した。

(1) 降雨時のスペクトル

平常時におけるスペクトルの一例として、志賀局における降雨がない時（2024年11月20日12時20分）のスペクトル及び線量率（同日6～18時）を図5に、降雨がある時（2024年11月23日12:20（調査期間の最高値を示した時刻））のスペクトル及び線量率、降水量（同日6～18時）を図6に示す。

降雨のない時及び降雨時のCsI検出器スペクトルは、NaI検出器のスペクトルと同様の变化を示した。降雨のない時のスペクトルの比較では、CsI検出器のスペクトルでも、自然放射性核種であるカリウム-40によるピークが確認できた。また、降雨時では、降雨によって地表面に降下するラドンの子孫核種である鉛-214及びビスマス-214のスペクトルのピーク面積が増大し、降雨による線量率の上昇の要因が確認できた。

なお、NaI検出器に比べてCsI検出器のカウント数が少ないのは、CsI結晶の大きさがNaI結晶よりも小さいためである。

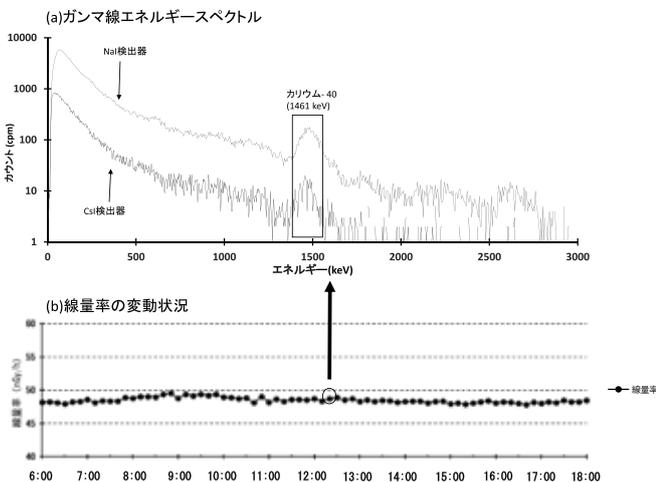


図5 降雨がない時の両検出器によるガンマ線エネルギースペクトル及び線量率の変動状況（2024年11月20日12:20 志賀局）

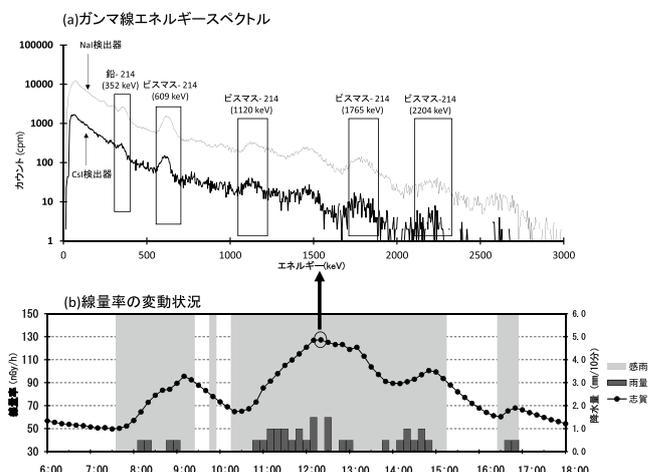


図6 降雨時の両検出器によるガンマ線スペクトル及び線量率の変動状況（2024年11月23日12:20 志賀局）

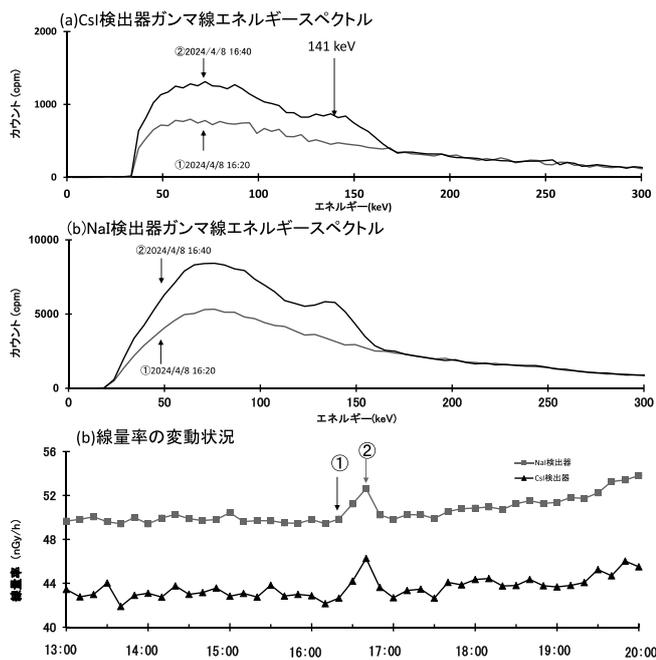


図7 核医学診断用RI (テクネチウム-99) 被投与者接近時の両検出器によるガンマ線エネルギースペクトルと線量率の変動状況 (2024年4月8日 風無局)

(2) 核医学診断用RI被投与者接近時のスペクトル

2024年4月8日16時40分に風無局でNaI検出器により核医学診断用RI (テクネチウム-99m) 被投与者の接近の影響による線量率の上昇が確認された。上記の時間及び線量率の上昇がなかった時間 (同日16時20分) のCsI検出器及びNaI検出器のスペクトル及び線量率 (同日13~20時) の変化を図7に示す。CsI検出器の線量率は42.2 nGy/hから46.3 nGy/hに上昇し, NaI検出器の線量率は49.85 nGy/hから52.62 nGy/hに上昇した。テクネチウム-99mの光子エネルギーである141keV付近のピーク面積が大きくなり, NaI検出器と同様の挙動を

示した。結晶の大きさによるピーク面積の差は見られたが, CsI検出器によるスペクトルの解析でも, 線量率上昇の要因の特定が可能と考えられた。

CsI検出器の線量率及びスペクトルは, NaI検出器と同様の挙動を示し, 線量率の上昇の要因を特定することが可能であった。

4 ま と め

- (1) CsI検出器はNaI検出器に比べて7割程度の測定値を示した。
- (2) 平常時の線量率, 降雨時の線量率の上昇, 積雪の地面の遮蔽による線量率の低下において, CsI検出器とNaI検出器は, 同様の挙動を示した。
- (3) 降雨がない時, 降雨時のスペクトルを比較し, NaI検出器と同様, CsI検出器でも, 自然放射性核種のピークが確認できた, 核医学診断用RI (テクネチウム-99m) 被投与者接近時のCsI検出器のスペクトルを確認し, 線量率の上昇の要因を確認することができた。

文 献

- 1) 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月改訂)
- 2) 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): 原子力規制庁監視情報課 (平成30年4月4日制定, 令和3年12月21日改訂)
- 3) 緊急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): 原子力規制庁監視情報課 (平成26年1月29日制定, 令和6年3月21日改訂)
- 4) 河野隆史, 鳥屋子やまと, 井上和幸, 吉本高志, 岡田真規子, 内田賢吾: KURAMA-IIの特性調査, 石川県保健環境センター研究報告書, 58, 96-100 (2021)

〔資料〕

七尾南湾における底質の汚濁の状況

石川県生活環境部 環境政策課 金曾 将弘・加藤 真美
石川県保健環境センター 環境科学部 玉井 徹
手取川水道事務所 原田 由美子

〔和文要旨〕

七尾南湾中央部において水質鉛直分布及び底質の調査を実施した。水質鉛直分布を確認したところ、水温及び塩分躍層の形成、並びに底層付近における溶存酸素の低下及びクロロフィルa濃度の上昇が確認された。底質調査の結果を底質改良事業実施指針に基づき評価すると、底質は汚染の始まりかかった泥という判定となった。また、調査により得られた炭素と窒素の比から、七尾南湾中央部における底質の有機物の主たる供給源は植物プランクトンに由来すると推定された。

キーワード：鉛直分布, 底質, 底層溶存酸素, 有機汚濁

本稿の一部は以下で発表した。

令和6年度日本水環境学会中部支部研究発表会 2024年12月13日 愛知県

1 はじめに

当センターでは地方環境研究所と国立環境研究所が共同で実施しているⅡ型共同研究「沿岸海域における新水質環境基準としての底層溶存酸素（貧酸素水塊）と気候変動の及ぼす影響把握に関する研究（2020-2022）」に参加した。当該共同研究で、夏季に七尾湾内の各地点において鉛直方向の水質変化を測定したところ、底層付近で溶存酸素（DO）の低下が確認された¹⁾。

国立環境研究所の研究²⁾によれば、貧酸素水塊の主な要因としては（1）底泥による溶存酸素消費、（2）水塊中の有機物の分解に伴う溶存酸素消費、（3）成層強化による鉛直混合阻害による表層からの溶存酸素供給の低下、があるとされているが、同所が東京湾を対象海域として実施した研究では、「貧酸素水塊形成のために底泥の酸素消費が大きな要因として挙げられる」²⁾とされている。このことを踏まえ、上記の研究課題に引き続き実施

されているⅡ型共同研究「海域における気候変動と貧酸素水塊（DO）/有機物（COD）/栄養塩に係る物質循環との関係に関する研究（2023-2025）」の一環として、七尾湾の南湾中央部における底層DO低下の要因を検討するため、底質の有機汚濁の状況について調査したので報告する。

2 方 法

2・1 調査地点

調査地点は石川県水質測定計画³⁾に定められた環境基準地点のうち、閉鎖性水域である七尾南湾中央部とした。位置を図1に示す。

2・2 試料採取及び分析方法

底質試料は底層DOが最も低下すると考えられる夏季に、エクマンバージ型採泥器を用いて採取し、分析に供するまでの間、約5℃の冷蔵庫にて保存した。試料の採取年月日を表1に、分析項目及び方法を表2に示す。

Bottom Sediment Quality in the South Nanao Bay. by KANESO Masahiro, KATO Mami (Environmental Policy Division, Living and Environment Department, Ishikawa prefecture), TAMAI Toru (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science), and HARADA Yumiko (Tedorigawa Waterworks Office)

Key words : Vertical Distribution, Bottom Sediment, Bottom Layer Dissolved Oxygen, Organic Pollution



図 1 測定地点位置図
(地理院地図に情報を追記して掲載)

また、採泥時の水質の状況について把握するため、多項目水質計による測定を採泥と同時に実施した。なお、既報¹⁾と同様に、多項目水質計による測定値のうち、濁度が100を超えた水深で深のデータは着底による底質の巻き上がりの影響が懸念されるため結果から除外した。

3 結果と考察

3・1 水質鉛直分布

七尾南湾中央部における水質鉛直分布の調査結果を図2に示す。2023年と2024年の両調査のほか、参考として既報¹⁾に記載の2020年8月及び9月の結果を付す。

水温・塩分については、2020年8月の調査では水深2~3m付近に躍層が形成されており、同年9月の調査では鉛直方向にほぼ一様であった。2023年の調査では明確な変曲点がなく、深くなるにつれて緩やかに変化した。2024年の調査では水深6~7m付近に躍層の形成がみられた。なお、横山ら⁶⁾が東京湾内湾で実施した調査においては、「毎年夏季に形成される水温躍層と、降雨等による陸域からの淡水流入で形成される塩分躍層が、DOの低下に影響を与えている」とされており、七尾湾における躍層と底層DOの関係についても、今後のデータの蓄積を踏まえた検討が必要であろう。

DOについては、2020年8月及び9月の調査と同様、底層付近でDOの低下が確認されたが、2023年及び2024年の調査では底層付近での低下幅は小さく、底層までのDOはすべて4 mg/L以上であった。

表 1 試料採取日

地点名	採取日
七尾南湾中央部	2023/7/25
	2024/7/24

表 2 各項目の分析方法

項目	分析方法
水温	多項目水質計 (HACH社製 Hydrolab DataSonde DX5) により測定
塩分	
溶存酸素 (DO)	
クロロフィル a (Chl a)	
粒度分布	底質調査方法 ⁴⁾ II-4.3
乾燥減量	底質調査方法 ⁴⁾ II-4.1
強熱減量	底質調査方法 ⁴⁾ II-4.2
化学的酸素要求量 (COD)	底質調査方法 ⁴⁾ II-4.7
全硫化物 (T-S)	底質調査方法 ⁴⁾ II-4.6
全炭素 (T-C)	CNコーダー法 (土壌養分分析法 ⁵⁾ 9.5)
全窒素 (T-N)	CNコーダー法 (土壌養分分析法 ⁵⁾ 9.5)
全リン (T-P)	底質調査方法 ⁴⁾ II-4.9.1

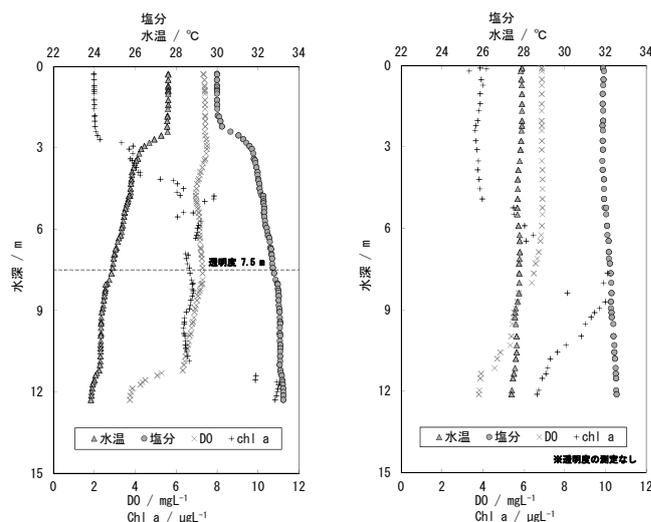


図2-1 南湾中央部における水質鉛直分布 (2020. 8)

図2-2 南湾中央部における水質鉛直分布 (2020. 9)

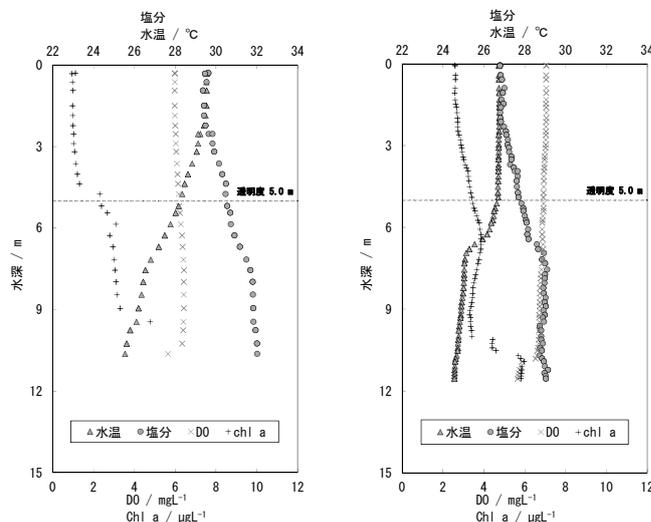


図2-3 南湾中央部における水質鉛直分布 (2023. 7)

図2-4 南湾中央部における水質鉛直分布 (2024. 7)

図 2

クロロフィルa (Chl a) については、2020年8月の調査では水深3～5 mにかけて濃度が上昇し、11 m付近までおよそ一定となったのち、底層付近で再度上昇していた。同年9月の調査では水深5～8 mにかけて濃度が上昇したのち、底層に向かうにつれ減少していた。2023年の調査では水深4～5 mにかけて濃度が上昇し、9.5 m付近で最大となった。2024年の調査では水深2～6 mにかけて濃度が緩やかに上昇し、9 m付近まで値が低下した後、底層付近で顕著に上昇した。Chl aの値が大きく変化する水深と透明度は必ずしも一致しなかった。

3・2 底質調査結果

七尾南湾中央部における底質調査結果を表3に示す。臭気は腐敗性臭気であり、乾燥減量が72.6～76.8%と

大きく、泥分が80～93%を占めておりヘドロ様であった。

表3の結果を踏まえ、七尾南湾中央部における有機汚濁の状況について検討した。和野ら⁷⁾は、底質の有機汚濁に関する既往の評価基準として、東京都と水産資源保護協会が作成した4つの事例を紹介している。各評価基準について、和野らの記載を基に評価した結果を表4に示す。2023年調査結果では6点評価法及び8点調査法で除去対象、水産用水基準では汚染泥、底質改良事業実施指針では汚染の始まりかかった泥という判定となった。また、2024年調査結果では8点評価法で除去対象、水産用水基準及び底質改良事業実施指針では汚染の始まりかかった泥という判定となった。

更に、七尾南湾中央部における底質の有機物の供給源

表3 底質調査結果

項目	単位	七尾南湾中央部	
		2023	2024
色		緑黒	暗緑黒
臭気		(中) 腐敗性臭気	(微) 腐敗性臭気
粒度分布			
粗砂分 (0.425 ~ mm)	%	1	5
細砂分 (0.075 ~ 0.425 mm)	%	6	15
泥分 (0 ~ 0.075 mm)	%	93	80
乾燥減量	%	76.8	72.6
強熱減量	%	12.7	12.4
化学的酸素要求量 (COD)	mg/g 乾泥	32	25
全硫化物 (T-S)	mg/g 乾泥	0.60	0.51
全炭素 (T-C)	mg/g 乾泥	26	24
全窒素 (T-N)	mg/g 乾泥	2.6	2.4
全リン (T-P)	mg/g 乾泥	0.54	0.54

表4 底質評価結果

項目	七尾南湾中央部		評価 (概略)
	2023	2024	
6点評価法	8	5	6点以上で除去対象
8点評価法	19	18	8点以上で除去対象
水産用水基準	汚染泥	汚染の始まりかかった泥	COD > 30 mg/g 又は T-S > 1 mg/g : 汚染泥 COD ≤ 20 mg/L かつ T-S ≤ 0.2 mg/g : 正常泥 それ以外 : 汚染の始まりかかった泥
底質改良事業実施指針	0.5	0.2	0以上 : 汚染の始まりかかった泥 1以上 : 汚染泥

注) 定量下限値未満の値は分析値を用いて計算した。

表5 有機物のC/N比

由来	C/N比	文献
陸上高等植物	25 ~ 500	Hedges, 1986
海藻	23 ~ 43	Duarte, 1992 ; Kennedy et al., 2004
植物プランクトン	5 ~ 15	Redfield et al., 1963 ; Duarte, 1992

について検討した。武邊ら⁸⁾は植物が生産する有機物の C/N 比 (有機炭素/全窒素モル比) は陸上高等植物、海藻、植物プランクトンで表 5 のとおり異なることを指摘し、島根県中海安来港の堆積物中の有機物について、その C/N 比から植物プランクトンが供給源であると推定している。既報¹⁾においても、七尾湾内では Chla が底層付近で増加する傾向がみられており、この Chla で示される植物プランクトンが底質の有機物の供給源となっていると考えた。全炭素のうち、炭酸塩鉱物等の無機物に由来する炭素は十分少ないと仮定し、全炭素を全有機炭素とみなして七尾南湾中央部の底質における C/N 比を調べたところ、11~12 であった。表 5 に掲げる知見を基にすると、七尾南湾中央部における有機物の主たる供給源は植物プランクトンに由来すると推定された。

4 ま と め

七尾南湾中央部において水質鉛直分布及び底質の調査を実施し、次の結果を得た。

(1) 水温及び塩分躍層の形成、並びに底層付近における DO の低下及び Chl a 濃度の上昇が確認された。

(2) 底質改良事業実施指針に基づくと、底質は汚染の始まりかかった泥という判定となった。

(3) 底質の有機物の主たる供給源は植物プランクトンに由来すると推定された。

調査にあたり、国立環境研究所主幹研究員 牧 秀明 氏におかれましては機材の貸与等にご協力を賜りました。厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 金曾将弘, 堅田勉, 前田空人, 重吉祐生, 原田由美子: 石川県沿岸海域公共用水域環境基準点における栄養塩類と COD に関連する有機物項目について (第 4 報), 地方公共団体環境研究機関等と国立環境研究所との共同研究 (II 型) 「沿岸海域における新水質環境基準としての底層溶存酸素 (貧酸素水塊) と気候変動の及ぼす影響把握に関する研究」報告書, 58-77 (2024)
- 2) 国立環境研究所 編集委員会 編: 貧酸素水塊の形成機構と生物への影響評価に関する研究 (特別研究), 独立行政法人 国立環境研究所 (2020)
- 3) 石川県: 令和 5 年度水質測定計画 (2023)
- 4) 環境省水・大気環境局: 平成 24 年 環水大水発第 120725002 号 底質調査方法 (2012)
- 5) 土壤養分分析法 (土壤養分測定法委員会 編), 139-147, 養賢堂 (1970)
- 6) 横山智子, 飯村晃: 水質鉛直分布調査による東京湾内湾の底層溶存酸素量の中長期変動, 水環境学会誌, **45**, 239-244 (2022)
- 7) 和野信市, 榛澤芳雄, 長尾義三, 近藤健雄, 寺中啓一郎, 古谷純一: 生物多様性を考慮した海底環境評価手法, 日本沿岸域学会論文集, **9**, 17-29 (1997)
- 8) 武邊勝道, 大屋誠, 三村耕一, 杉谷健一郎, 山本銅志, 亀谷均, 高田龍一, 吉田英一: 中海安来港内の有機物に富む堆積物 (ヘドロ) とその間隙水の化学組成, 名古屋大学博物館報告, **22**, 19-29 (2006)

〔資料〕

溶媒抽出による有機燐化合物の測定方法の検討

石川県生活環境部 環境政策課 金 曾 将 弘

〔和文要旨〕

排水を対象とした溶媒抽出による有機燐化合物の測定方法について、抽出操作と濃縮操作の観点から、酢酸エチル、ヘキサン、ベンゼン及びジクロロメタン溶媒を比較検討した。酢酸エチルについては、メチルジメトンが分解するため測定を行うことは困難であると考えられた。抽出操作については、ベンゼン、ジクロロメタンに比べ、ヘキサンではメチルジメトンが有機層に分配されにくかった。濃縮操作については、メチルジメトンの回収率に影響を及ぼす要因について更なる検討が必要であると考えられた。ジクロロメタンでは、添加回収試験を実施したところ、改正前の告示の測定方法に比べて少量の溶媒で十分な抽出が可能であった。

キーワード：溶媒抽出、安定性、分配係数、濃縮、メチルジメトン

本稿の一部は以下で発表した。

第59回日本水環境学会年会 2025年3月17～19日 北海道

1 はじめに

有機燐化合物（パラチオン、メチルパラチオン、メチルジメトン及びEPNに限る。以下同様）については、「排水基準を定める省令」（昭和46年6月21日付総令第35号）により、1 mg/Lの排水基準が設定されている。その測定方法については、「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」（昭和49年9月30日付環告第64号。以下「告示」という。）の付表一において、溶媒抽出による方法が示されており、その概略は図1のとおりであった（以下「旧法」という。）。また、当該告示については令和7年3月31日付環境省告示第36号により改正され、日本産業規格K0102-4 7.2.1及び7.2.3に定める方法（以下「新法」という。）となっている。

抽出に用いる有機燐溶媒については、旧法ではヘキサンによるほか、備考において「ヘキサンの代わりにベンゼン又はジクロロメタンを用いることができる」とされて

おり、新法ではヘキサン又は10%クロロホルム含有ヘキサンを用いることとされている。このうち、ヘキサン抽出については、メチルジメトンの回収率が低いことが知られており、門松¹⁾はヘキサンを用いて旧法により操作を行った場合、抽出段階及び濃縮段階におけるメチルジメトンの回収率がそれぞれ28.5%及び0%となったことを報告している。また、下水試験方法²⁾には、有機燐化合物の測定について「ヘキサンによる抽出では、メチルジメトンの抽出率が低いので、酢酸エチル（ベンゼン又はジクロロメタン）を用いるのが良い」との記載がある。10%クロロホルム含有ヘキサンについては、蔵楽ら³⁾の報告によれば、2回抽出したときのメチルジメトンの回収率は平均で77.8%と、同条件でヘキサン抽出した場合の23%と比べると高いものの、必ずしも良好とは言いきれない。

今回、排水中の有機燐化合物のより効率的な測定方法の検討のため、旧法に記載のあるヘキサン、ベンゼン及びジクロロメタンと、下水試験方法に記載のある酢酸エ

A Study on the Measurement of Organic Phosphorus Compounds (Parathion, Methylparathion, Methyl Demeton and EPN) by Solvent Extraction. by KANESO Masahiro (Environmental Policy Division, Living and Environment Department, Ishikawa Prefecture)

Key words : Solvent Extraction, Stability, Partition Coefficient, Concentration, Methyl Demeton

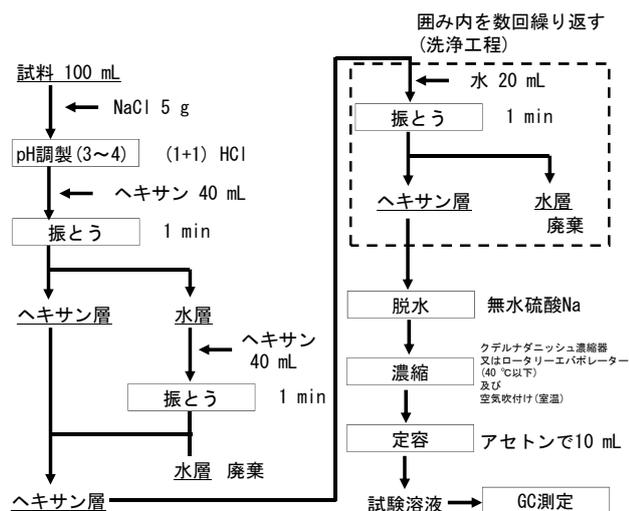


図 1 有機燐化合物の測定方法 (旧法)

チルについて、有機燐化合物の分配係数を求めることなどにより抽出操作を検討した。また、これに加えて濃縮操作における回収率を確認し、これらを踏まえて測定方法について検討したので報告する。なお、新法で規定されている 10%クロロホルム含有ヘキサンについては、

分液操作中にクロロホルムが水層に移動し濃度が変動する影響により、条件検討が難しいことから、蔵楽らが実験により得た回収率と各有機溶媒の理論的な回収率を比較することとした。

2 方 法

2・1 試薬

試薬は表 1 に示されるものを用いた。

2・2 対象物質

有機燐化合物 (パラチオン, メチルパラチオン, メチルジメトン及びEPN) とした。

2・3 検討対象とする有機溶媒

酢酸エチル, ヘキサン, ジクロロメタン及びベンゼンとした。

2・4 GC-FPD 測定条件

有機燐化合物の測定は, GC-FPD (P フィルタ) によった。測定条件は表 2 のとおりとした。

2・5 検量線

検量線については, 高濃度域は 0.05, 0.1, 0.5, 1 mg/L の 4 点, 低濃度域は 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 mg/L の 4 点

表 1 試薬等

名称	メーカー	型番	備考
超純水	ADVANTEC(株) Thermo scientific(株)	RFD240NC Genpure UV-TOC xCAD plus	前処理 (蒸留) } 前処理後精製し使用 精製
塩化ナトリウム	富士フイルム和光純薬(株)	199-10015	残留農薬・PCB 試験用
塩酸	富士フイルム和光純薬(株)	081-03475	有害金属測定用
硫酸ナトリウム	富士フイルム和光純薬(株)	197-07125	残留農薬・PCB 試験用
混合標準原液	富士フイルム和光純薬(株)	159-01483	有機燐化合物各 1 mg/mL, トルエン溶液
酢酸エチル	富士フイルム和光純薬(株)	052-06981	残留農薬・PCB 試験用
ヘキサン	富士フイルム和光純薬(株)	083-07911	残留農薬・PCB 試験用
ベンゼン	富士フイルム和光純薬(株)	028-14751	残留農薬・PCB 試験用
ジクロロメタン	富士フイルム和光純薬(株)	043-28451	残留農薬・PCB 試験用

表 2 GC-FPD の測定条件

GC 条件	
GC	(株)島津製作所 GC-2010Plus
カラム	Agilent社製 J&W DB-5 30 m × 0.53 mm, 膜厚 1.50 μm
注入方式	スプリットレス (サンプリング時間 1 min)
注入量	1.0 μL
キャリアガス	He
制御モード	線速度 (79.2 cm/sec)
気化室温度	270 °C
オープン温度	150 °C - 20 °C /min - 230 °C (20 min)
FPD 条件	
検出器温度	270 °C
水素ガス	62.5 mL/min
空気	90 mL/min

とした。検量線溶液は、各有機溶媒又は各水飽和有機溶媒で1 mg/Lに混合標準原液を希釈し、水飽和有機溶媒の場合は無水硫酸ナトリウムにより脱水を行った後、各有機溶媒で希釈しGC-FPD測定に供した。有機溶媒の場合は脱水を行わず各有機溶媒で希釈しGC-FPD測定に供した。なお、添加に用いた液と検量線溶液を同一として回収率を精度よく測定するため、検量線は、添加した溶液が水飽和有機溶媒の場合は当該水飽和有機溶媒を、添加した溶液が水飽和でない有機溶媒の場合は当該有機溶媒を希釈して調製した。

2・6 測定方法

(1) 有機燐化合物の安定性の確認

ア 水飽和有機溶媒による検量線溶液の安定性確認

水飽和有機溶媒中における有機燐化合物の安定性の確認が必要であった物質について、濃度の経時変化を確認した。有機溶媒100 mLを200 mL分液漏斗にとり、超純水10 mLを加えて10分間振とうした後、透明になるまで静置したのち水層を取り除き、水飽和有機溶媒を調製した。混合標準原液50 µLを水飽和有機溶媒で50 mLに定容して各有機燐化合物の1 mg/L溶液とし、その約6 mLを無水硫酸ナトリウム3 gで脱水した後、これを1つのバイアルに詰め連続的に51回（約24時間）GC-FPD測定を実施し、クロマトグラフのピーク面積値の時間変化を確認した。なお、各溶液の調製からの時間は調製時の時刻とGCに注入した時刻の差分により求めた。

イ 水飽和していない有機溶媒による検量線溶液の安定性確認

安定性の確認が必要であった有機溶媒について、混合標準原液50 µLを各有機溶媒で50 mLに定容して各有機燐化合物の1 mg/L溶液とした。先の方法と同様に連続的に51回GC-FPD測定を実施し、ピーク面積値の時間変化を確認した。

(2) 分配係数の測定（抽出操作における回収率）

抽出条件について検討するため、JIS Z7260-107（分配係数（1-オクタノール/水）の測定-フラスコ振とう法）（2000）を準用し、各有機溶媒について分配係数の測定を実施した。具体的な測定条件は表3のとおりとした。水層については、旧法及び新法の抽出操作を想定し塩化ナトリウムを添加してpH調製を実施したものと、図1に示す洗浄操作を想定し超純水で実施したものを留意した。また、pH調製については、旧法において3～4と幅があることから、3.0、3.5又は4.0の3種類について検討した。検量線は、分配操作に用いた標準液（溶媒は各水飽和有機溶媒）から調製し、高濃度域で測定した。

(3) 濃縮操作における回収率

旧法におけるロータリーエバポレータ及び窒素吹き付けによる濃縮操作全体において課題がないか検討するため、旧法に沿った操作を実施し、回収率を確認した。混合標準原液を各有機溶媒で希釈して各1 mg/Lの標準液を調製し、この標準液10 mLをホールピペットによりナスフラスコへ分取した。（添加量：10 ng）メスシリ

表3 分配係数の測定条件

溶液調製の条件	
水飽和有機溶媒の作成	有機溶媒300mLを500mL分液漏斗にとり、超純水30mLを加えて10分間振とう。透明になるまで静置して有機層を使用。
有機溶媒飽和水（NaCl有）の作成	超純水400mLを500mL分液漏斗にとり、塩化ナトリウム20gを添加。有機溶媒40mLを加えて10分間振とう。透明になるまで静置して水層を使用。
有機溶媒飽和水（NaCl無）の作成	超純水50mLを100mL分液漏斗にとり、有機溶媒5mLを加えて10分間振とう。透明になるまで静置して水層を使用。
有機層の作成	混合標準原液200µLを水飽和有機溶媒で200mLに希釈し使用。（希釈後濃度：各成分1mg/L）
水層の作成	有機溶媒飽和水（NaCl有）約100mLを（1+200）塩酸を用いてpH3.0、3.5、又は4.0に調製し使用。若しくは有機溶媒飽和水（NaCl無）をそのまま使用。
分配操作の条件	
有機層と水層の体積	公定法の体積比に近づけて設定。 有機層3mLに対し、水層1.5mL、3.0mL、6.0mLの3通りについて、n=2の平行試験（計6本）
分配容器	10mL比色管
平衡化方法	試験管を3秒/1往復の速度で180度回転させる操作を手動により5分間実施 その後、20℃の水浴に約1時間静置して平衡化
遠心分離	なし（容器破損のおそれのため）
濃度の測定	有機層：約2mLをパスツールピペットで分取し、無水硫酸ナトリウム1gで脱水後、GC-FPDにより測定。 水層：添加した全量から、上記測定結果を用いて計算した有機層中の量を引いて算出。
数値の処理	分配係数の計算は0.001mg/Lを下限值として扱い、それ以下の端数処理は分析機器によった。 有機層の濃度が添加濃度（1mg/L）を超えた場合は、添加濃度により計算した。

ンダーを用いて各有機溶媒 70 mL を加えたのち、40 °C (ジクロロメタンは 30 °C) の水浴につけロータリーエバポレータで 4 mL 以下まで濃縮した。各有機溶媒で約 2 mL × 2 回濃縮管に洗いこみ、窒素を吹き付けて約 0.5 mL とした後、各有機溶媒で 10 mL に定容して GC-FPD 測定を行った。それぞれ n = 5 の平行試験を行い、回収率を確認した。検量線は、添加に用いた標準液 (溶媒は各有機溶媒) から調製し、高濃度域で測定した。旧法及び新法では、濃縮後の定容はアセトンにより行うこととされているが、添加に用いた液と検量線溶液を同一として回収率を精度よく測定するため、アセトンではなく各種有機溶媒にて定容した。

また、濃縮する過程において、有機燐化合物の散逸が見られる場合、ロータリーエバポレータの圧力を変更して濃縮する追試験を実施した。設定圧力は 250, 220, 190, 160, 130 hPa の 5 段階とし、各圧力に対して n = 1 の試験を 2 回独立に実施した。なお、追試験の前に機材の更新があり、前段の試験時には濃縮時の正確な圧力は不明であったが、追試験時には正確な圧力制御が可能となった。その他の実験条件は先と同様とした。

3 結果と考察

3・1 有機燐化合物の安定性の確認

(1) 水飽和有機溶媒による検量線溶液の安定性確認

水飽和有機溶媒の検量線を作成したところ、酢酸エチルでは他の溶媒と同じ保持時間 (以下、RT とする) にメチルジメトンのピークが出現せず、検量線を作成できなかった。確認したところ、水飽和酢酸エチル溶媒では他の溶媒と比較し、図 2 に示す通り、RT が約 1.4 分のところにピーク (以下、このピークの示すものを化合物 A とする) が出現し、RT 約 3.4 分にあるメチルジメトンのピークが現れなかった。このことから水飽和酢酸エチル中でのメチルジメトンの分解が疑われたため、水飽

和酢酸エチル中におけるメチルジメトンの濃度を経時的に確認した。なお、化合物 A については、別途 GC-MS (SCAN) を用いた定性分析を行ったが、同定に至らなかった。

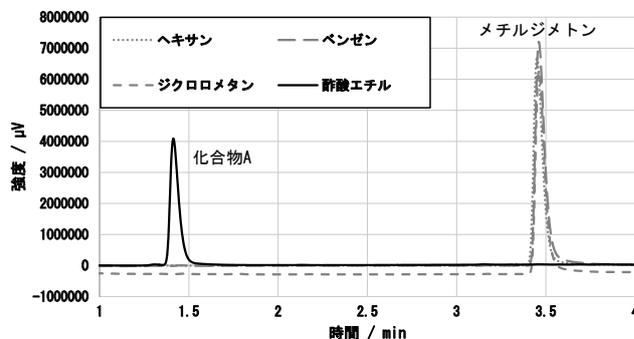


図 2 各水飽和有機溶媒による検量線溶液 (1 mg/L) の GC チャート

水飽和酢酸エチルにより希釈して調製した標準溶液に脱水操作を行ったものを、GC-FPD 測定により測定して得られたクロマトグラムのピーク面積値の時間変化を図 3 に示す。約 4 時間でメチルジメトンの面積値は測定開始時の約 1% となり、速やかに分解されることが示された。図 4 に示される調製直後から調製後 3 時間までの GC チャートのとおり、メチルジメトンのピークが減少し化合物 A のピークが増加していくことが見て取れる。面積値に対して自然対数を底とした対数プロットをとると、6.4 時間までは図 3 のとおりほぼ直線を示し、一次反動的に減少していることが確認された。この直線の傾きは毎時 1.03 であったことから、半減期は $\ln(2)/(1.03/h) = 0.67 h = 40 \text{ min}$ と推定された。

実際に酢酸エチルを用いて溶媒抽出を行った場合には水飽和溶媒となるので、水飽和酢酸エチルにより調整したこの標準溶液と同様、分解が進むと考えられる。実際の分析操作では、検体数にもよるものの、経験的には溶

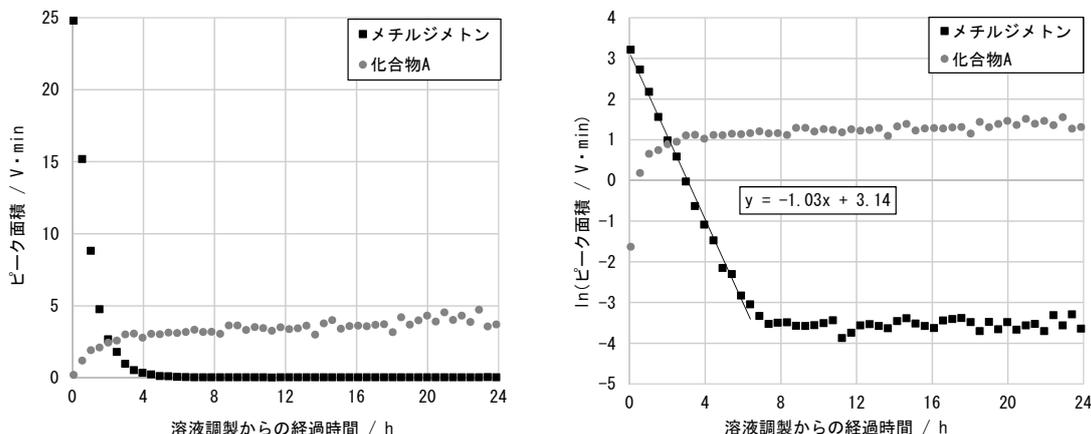


図 3 水飽和酢酸エチルにおけるメチルジメトンのピーク面積の時間変化 (左: 面積, 右: 面積の対数値)

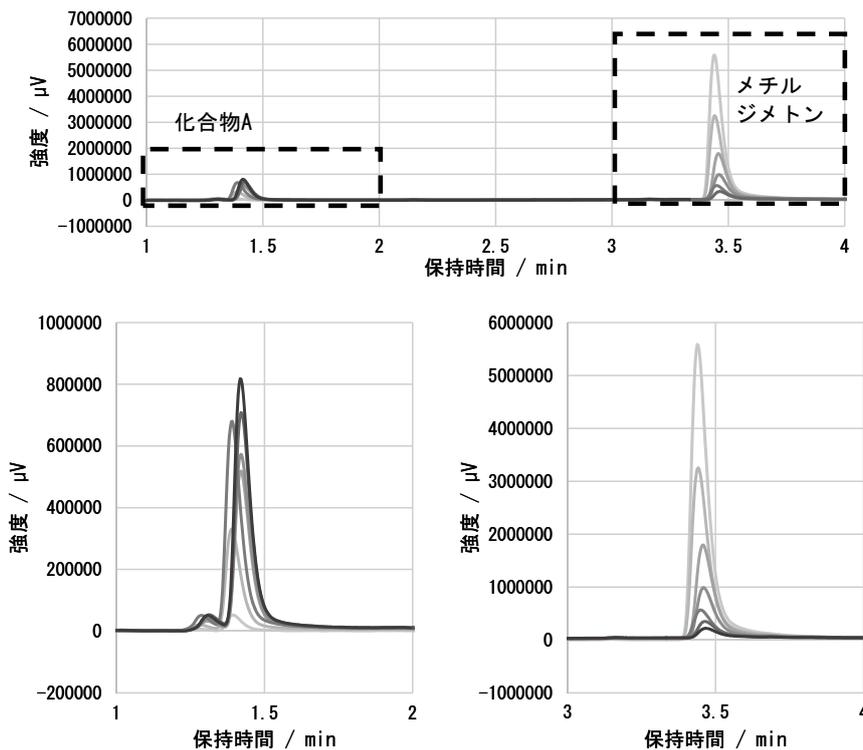


図4 ガスクロマトグラフのチャートの時間変化
(薄 (調製直後) → 濃 (調製後3時間経過) に向かって時間変化)

媒抽出等から測定を開始するまでにおおむね4時間以上を要するため、1.6%程度まで分解が進むものと考えられた。

また、分解によって生成すると考えられる化合物Aを測定することにより、誘導体化法としてメチルジメトンを計測する方法も考えられるが、化合物Aへの転換率などについて考える必要があることから、今回の検討では除外することとした。

(2) 水飽和していない有機溶媒による検量線溶液の安定性確認

水飽和していない酢酸エチル中においてもメチルジメトンが分解するかを確認するため、水飽和していない酢

酸エチルで希釈し調製した標準溶液を、GC-FPD測定により測定した。得られたクロマトグラムピーク面積値の時間変化を図5に示す。概ね4時間後にメチルジメトンの面積値は測定開始時の約79%になるまで減少した後、変動率が変わり24時間後まで緩やかに減少しており、水飽和していない酢酸エチル中においてもメチルジメトンの分解が確認された。4点検量を仮定すると、検量線の測定には30 min × 4点 = 120 minが必要であり、水飽和していない酢酸エチルによる検量線の測定でも、濃度変動による影響があることが示唆された。

なお、無水硫酸ナトリウムを加えたにもかかわらず水飽和していない場合としている場合で反応速度が大きく

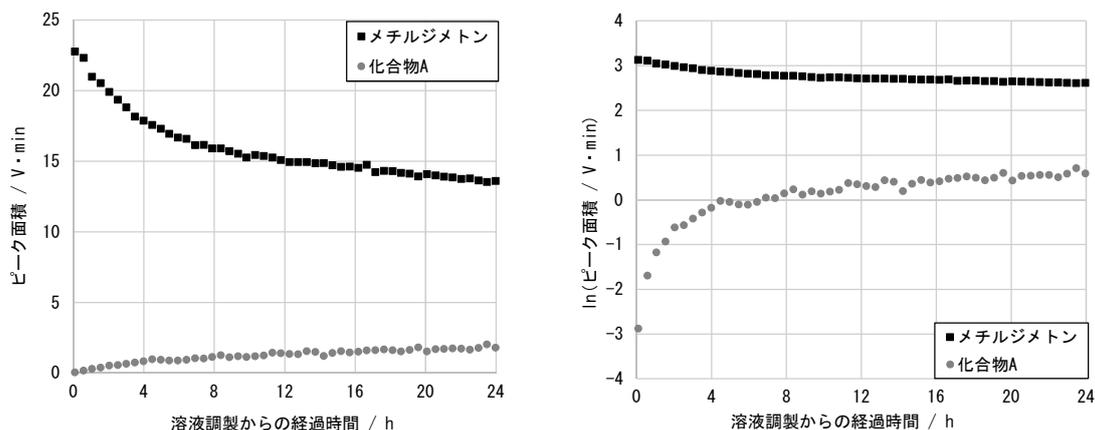


図5 水飽和していない酢酸エチルにおけるメチルジメトンのピーク面積の時間変化 (左: 面積、右: 面積の対数値)

異なるが、尾花ら⁴⁾が行った実験では、含水酢酸エチル 30 mL に無水硫酸ナトリウムを添加したとき、添加量が 15 g 以上で 25 % 程度の水分濃度の減少が認められたが、それ以上加えても減少の増強は認められなかったとしており、脱水操作後においても有機溶媒中に水分が含まれることが、反応速度が異なった要因である可能性が考えられた。

3・2 ヘキサン

(1) 分配係数の測定

分配係数の測定結果を表 4 に示す。メチルパラチオン、パラチオン及び、EPN においては分配係数がそれぞれ 0.0057 ~ 0.011, 0.0035 ~ 0.010 及び 0.00075 ~ 0.0053 となり、ほぼ全量が有機層に分配された。一方、メチルジメトンは pH 調製を行った場合で 0.54 ~ 0.60, pH 調製

表 4 分配係数の測定結果 (ヘキサン)

項目名	pH	溶媒量 (mL)	水量 (mL)	溶媒中濃度 (µg/mL)	水中濃度 (µg/mL)	分配係数 (水/溶媒)	分配係数 (平均)	項目名	pH	溶媒量 (mL)	水量 (mL)	溶媒中濃度 (µg/mL)	水中濃度 (µg/mL)	分配係数 (水/溶媒)	分配係数 (平均)
メチルジメトン	3	3	1.5	0.748	0.504	0.67	0.57	パラチオン	3	3	1.5	0.994	0.012	0.012	0.010
		3	1.5	0.739	0.522	0.71				3	1.5	0.993	0.014	0.014	
		3	3	0.666	0.334	0.50				3	3	0.992	0.008	0.0081	
		3	3	0.657	0.343	0.52				3	3	0.983	0.017	0.017	
		3	6	0.496	0.252	0.51				3	6	0.985	0.007	0.0076	
		3	6	0.488	0.256	0.52				3	6	0.993	0.003	0.0035	
	3.5	3	1.5	0.782	0.436	0.56	0.54	3.5	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0093	
		3	1.5	0.791	0.418	0.53			3	1.5	0.990	0.020	0.020		
		3	3	0.621	0.379	0.61			3	3	0.987	0.013	0.013		
		3	3	0.692	0.308	0.45			3	3	0.986	0.014	0.014		
		3	6	0.481	0.260	0.54			3	6	0.985	0.007	0.0076		
		3	6	0.462	0.269	0.58			3	6	0.999	0.001	0.0005		
	4	3	1.5	0.805	0.390	0.48	0.60	4	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0056	
		3	1.5	0.781	0.438	0.56			3	1.5	0.998	0.004	0.0040		
		3	3	0.603	0.397	0.66			3	3	0.993	0.007	0.0070		
		3	3	0.623	0.377	0.61			3	3	0.987	0.013	0.013		
		3	6	0.401	0.300	0.75			3	6	0.983	0.009	0.0086		
		3	6	0.473	0.264	0.56			3	6	0.998	0.001	0.0010		
	調製なし	3	1.5	0.543	0.914	1.7	1.1	調製なし	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0035	
		3	1.5	0.692	0.616	0.89			3	1.5	1.000	0.000	0.0000		
		3	3	0.522	0.478	0.92			3	3	0.995	0.005	0.0050		
3		3	0.549	0.451	0.82	3			3	0.998	0.002	0.0020			
3		6	0.355	0.323	0.91	3			6	0.984	0.008	0.0081			
3		6	0.290	0.355	1.2	3			6	0.988	0.006	0.0061			
メチルパラチオン	3	3	1.5	0.994	0.012	0.012	0.011	EPN	3	3	1.5	0.997	0.006	0.0060	0.0040
		3	1.5	0.992	0.016	0.016				3	1.5	0.997	0.006	0.0060	
		3	3	0.991	0.009	0.0091				3	3	1.000	0.000	0.0000	
		3	3	0.985	0.015	0.015				3	3	0.994	0.006	0.0060	
		3	6	0.981	0.009	0.0097				3	6	0.988	0.006	0.0061	
		3	6	0.987	0.007	0.0066				3	6	1.000	0.000	0.0000	
	3.5	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0080	3.5	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0059	
		3	1.5	0.995	0.010	0.010			3	1.5	0.991	0.018	0.018		
		3	3	0.986	0.014	0.014			3	3	0.991	0.009	0.0091		
		3	3	0.990	0.010	0.010			3	3	0.992	0.008	0.0081		
		3	6	0.981	0.009	0.0097			3	6	1.000	0.000	0.0000		
		3	6	0.992	0.004	0.0040			3	6	1.000	0.000	0.0000		
	4	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0072	4	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0023	
		3	1.5	0.997	0.006	0.0060			3	1.5	0.997	0.006	0.0060		
		3	3	0.992	0.008	0.0081			3	3	1.000	0.000	0.0000		
		3	3	0.986	0.014	0.014			3	3	0.992	0.008	0.0081		
		3	6	0.979	0.011	0.011			3	6	1.000	0.000	0.0000		
		3	6	0.992	0.004	0.0040			3	6	1.000	0.000	0.0000		
	調製なし	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0057	調製なし	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.00075	
		3	1.5	1.000	0.000	0.0000			3	1.5	1.000	0.000	0.0000		
		3	3	0.993	0.007	0.0070			3	3	1.000	0.000	0.0000		
3		3	0.996	0.004	0.0040	3			3	1.000	0.000	0.0000			
3		6	0.977	0.012	0.012	3			6	0.995	0.003	0.0025			
3		6	0.978	0.011	0.011	3			6	0.996	0.002	0.0020			

を行っていない場合で1.1と、水層にも一定量の成分が分配される結果となった。

旧法では、試料100 mLに対し、ヘキサン40 mLで2回抽出した後、水20 mLで複数回洗浄することとなっている。洗浄回数を2回と仮定し、今回得られた分配係数をもとに、抽出操作又は洗浄操作に使用する有機溶媒量及び水量から抽出操作におけるメチルジメトンの理論的な収率について計算した。1回抽出した時の回収率Rと有機溶媒層の体積、水層の体積及び分配係数の関係は次式で計算できる。

R : 回収率 P : 分配係数
 X_o : 有機層の物質質量 X_w : 水層の物質質量 X_{total} : 全物質質量
 C_o : 有機層の濃度 C_w : 水層の濃度
 V_o : 有機層の体積 V_w : 水層の体積

$$R = \frac{X_o}{X_{total}} = \frac{X_o}{X_o + X_w} = \frac{C_o V_o}{C_o V_o + C_w V_w} = \frac{V_o}{V_o + \frac{C_w}{C_o} V_w} = \frac{V_o}{V_o + P V_w} \quad \dots(1)$$

これを踏まえると、有機溶媒で2回抽出し、それを合わせたものを水で2回洗浄するときの全体の回収率は、

R_{total} : 操作全体の回収率
 P_e : 抽出工程の分配係数
 V_{oe} : 抽出工程に使用する有機層の体積
 V_{we} : 抽出工程に使用する水層の体積
 P_w : 抽出工程の分配係数
 V_{ow} : 洗浄工程に使用する有機層の体積
 V_{ww} : 洗浄工程に使用する水層の体積

$$R_{total} = \left[\frac{V_{oe}}{V_{oe} + P_e V_{we}} + \left(1 - \frac{V_{oe}}{V_{oe} + P_e V_{we}} \right) \frac{V_{oe}}{V_{oe} + P_e V_{we}} \right] \left(\frac{V_{ow}}{V_{ow} + P_w V_{ww}} \right)^2$$

抽出1回目の回収分
抽出1回目の未回収分
抽出2回目の回収分
洗浄2回の回収分

$$= \frac{V_{oe}(V_{oe} + 2P_e V_{we})}{(V_{oe} + P_e V_{we})^2} \left(\frac{V_{ow}}{V_{ow} + P_w V_{ww}} \right)^2 \quad \dots(2)$$

で計算できる。この式により計算した回収率の推定値を表5に示す。(ただし、水への有機溶媒の溶け込みなどによる体積変化は無視した。)旧法により操作した場合には抽出操作及び洗浄操作による回収率が約42%となると推定された。JIS K0102-4(工業用水・工場排水試験方法-第4部:有機物)解説⁵⁾によれば、「ヘキサンによるメチルジメトンの溶媒抽出率が約41%と低い」とされている。JIS解説の正確な測定条件は不明ではあるが、仮に旧法と同様の条件で溶媒抽出を行っているとするれば、今回の分配係数はこの結果と概ね整合しているものと考えられた。また、抽出操作に使用するヘキサン

量を100 mL×2回、洗浄操作に使用する水量を5 mL×2回にすることで、抽出操作及び洗浄操作における回収率を約83%にすることが可能であると推定された。

(2) 濃縮における回収率

濃縮操作における回収率を表6に示す。表6のとおり、メチルパラチオン、パラチオン、EPNの回収率は98~99%であった一方、メチルジメトンの回収率は88%と他の3成分に比べて低い結果であった。

メチルジメトンのみ回収率が低いことから、濃縮操作における散逸が疑われたため、ロータリーエバポレータの圧力を変更して濃縮する追試験を行い最適な条件が得られるかを検討した。なお、機材更新前の前述の試験では正確な圧力が不明であったため、ヘキサンの30℃

表5 抽出操作におけるメチルジメトンの回収率 (ヘキサン, 推定値)

		回収率 (%)			
		抽出に使用するヘキサン量 (mL)			
		40	60	80	100
洗浄に使用する水量 (mL)	20	42	56	65	71
	15	46	60	69	75
	10	52	65	73	79
	5	59	71	78	83

※試料100mLをpH3.5に調製し、抽出・洗浄を各2回実施した場合

表6 濃縮操作における回収率 (ヘキサン)

回収率 (%)				
検体番号	メチルジメトン	メチルパラチオン	パラチオン	EPN
1	88	98	99	98
2	85	97	98	98
3	84	97	97	97
4	93	99	99	99
5	89	99	100	100
平均	88	98	99	98

表7 ロータリーエバポレータの設定圧力等がメチルジメトンの回収率に及ぼす影響

	設定圧力 (hPa)	メチルジメトン 回収率 (%)	(参考)平均揮散速度 (g/min)
1回目	250	38	7.1
	220	22	8.4
	190	78	9.8
	160	1.9	10.9
	130	52	10.3
2回目	250	5.0	6.5
	220	5.0	8.3
	190	4.8	9.8
	160	5.9	10.0
	130	5.0	10.5

※平均揮散速度は、濃縮前後の容器の重量差を減圧開始から終了までの時間で除して算出した。

の蒸気圧である 250 hPa (Williamham, C.B ら⁶⁾) の値を用いて Antoine 式により計算) を上限とし, そこから 30 hPa 刻みで 5 点を取った。(ナスフラスコ内では気化熱による冷却があるため, 水浴温度より一定程度低い温度の蒸気圧を用いた。)

2 回試験を行った結果を表 7 に示す。表 7 に示すとおり, 圧力制御とは無相関かつ, 低い回収率となり, 再

現性も得られなかった。門松¹⁾ は濃縮段階におけるメチルジメトンの回収率について, ヘキサンのみでは回収率が 0% となる一方, アセトンを加えると改善すると報告しているが, そこでは「結果の再現性は不十分で溶液組成以外の要因も考えられる」との記載がある。実験条件は異なるものの, 門松と同様, 本研究においても再現性は悪かった。追試験前ではメチルジメトンにおいて 88%

表 8 分配係数の測定結果 (ベンゼン)

項目名	pH	溶媒量 (mL)	水量 (mL)	溶媒中濃度 (μg/mL)	水中濃度 (μg/mL)	分配係数 (水/溶媒)	分配係数 (平均)	項目名	pH	溶媒量 (mL)	水量 (mL)	溶媒中濃度 (μg/mL)	水中濃度 (μg/mL)	分配係数 (水/溶媒)	分配係数 (平均)	
メチルジメトン	3	3	1.5	0.979	0.042	0.043	0.031	バラチオン	3	3	1.5	0.987	0.026	0.026	0.016	
		3	1.5	0.983	0.034	0.035				3	1.5	0.993	0.014	0.014		
		3	3	0.973	0.027	0.028				3	3	0.990	0.010	0.010		
		3	3	0.968	0.032	0.033				3	3	0.978	0.022	0.022		
		3	6	0.955	0.023	0.024				3	6	0.977	0.012	0.012		
		3	6	0.951	0.025	0.026				3	6	0.977	0.012	0.012		
		3.5	3	1.5	0.989	0.022				0.022	0.027	3.5	3	1.5		0.999
	3.5	3	1.5	0.986	0.028	0.028	0.027	3	1.5	0.993	0.014	0.014				
		3	3	0.972	0.028	0.029		3	3	0.990	0.010	0.010				
		3	3	0.966	0.034	0.035		3	3	0.980	0.020	0.020				
		3	6	0.959	0.021	0.021		3	6	0.980	0.010	0.010				
		3	6	0.955	0.023	0.024		3	6	0.978	0.011	0.011				
		4	3	1.5	0.994	0.012		0.012	0.023	4	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.012
		4	3	1.5	0.993	0.014		0.014	0.023	3	1.5	1.000	0.000	0.0000		
	3		3	0.971	0.029	0.030	3	3		0.978	0.022	0.022				
	3		3	0.966	0.034	0.035	3	3		0.972	0.028	0.029				
	3		6	0.961	0.020	0.020	3	6		0.983	0.009	0.0086				
	3		6	0.950	0.025	0.026	3	6		0.975	0.013	0.013				
	調製なし		3	1.5	0.998	0.004	0.0040	0.023		調製なし	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0087
	調製なし	3	1.5	0.993	0.014	0.014	0.023	3	1.5	1.000	0.000	0.0000				
		3	3	0.969	0.031	0.032		3	3	0.992	0.008	0.0081				
3		3	0.970	0.030	0.031	3		3	0.984	0.016	0.016					
3		6	0.950	0.025	0.026	3		6	0.979	0.011	0.011					
3		6	0.944	0.028	0.030	3		6	0.967	0.017	0.017					
メチルバラチオン		3	3	1.5	0.983	0.034		0.035	0.021	EPN	3	3	1.5	0.981	0.038	0.039
3	1.5		0.988	0.024	0.024	3	1.5	0.981	0.038			0.039				
3	3		0.987	0.013	0.013	3	3	0.986	0.014			0.014				
3	3		0.976	0.024	0.025	3	3	0.980	0.020			0.020				
3	6		0.973	0.014	0.014	3	6	0.971	0.015			0.015				
3	6		0.972	0.014	0.014	3	6	0.970	0.015			0.015				
3.5	3		1.5	0.995	0.010	0.010	0.014	3.5	3			1.5	0.994	0.012	0.012	0.016
3.5	3	1.5	0.990	0.020	0.020	0.014	3	1.5	0.997	0.006	0.0060					
	3	3	0.989	0.011	0.011		3	3	0.978	0.022	0.022					
	3	3	0.979	0.021	0.021		3	3	0.973	0.027	0.028					
	3	6	0.981	0.009	0.0097		3	6	0.974	0.013	0.013					
	3	6	0.977	0.012	0.012		3	6	0.972	0.014	0.014					
	4	3	1.5	1.000	0.000		0.0000	0.012	4	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.016	
	4	3	1.5	0.999	0.002		0.0020	0.012	3	1.5	1.000	0.000	0.0000			
3		3	0.978	0.022	0.022	3	3		0.973	0.027	0.028					
3		3	0.974	0.026	0.027	3	3		0.965	0.035	0.036					
3		6	0.981	0.009	0.0097	3	6		0.979	0.011	0.011					
3		6	0.974	0.013	0.013	3	6		0.964	0.018	0.019					
調製なし		3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0095		調製なし	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.011	
調製なし	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0095	3	1.5	1.000	0.000	0.0000					
	3	3	0.990	0.010	0.010		3	3	0.989	0.011	0.011					
	3	3	0.983	0.017	0.017		3	3	0.979	0.021	0.021					
	3	6	0.976	0.012	0.012		3	6	0.975	0.013	0.013					
	3	6	0.967	0.017	0.017		3	6	0.961	0.020	0.020					

の回収率が得られていることを鑑みれば、効果的な条件設定により良好な回収率を得ることできる可能性はあるものの、旧法及び新法に従ってヘキサン抽出を行うためには、濃縮操作における回収率に影響を及ぼす主要因がロータリーエバポレータと窒素吹き付けのいずれの操作にあるのかなど、更なる検討が必要であると考えられた。

表9 濃縮操作における回収率（ベンゼン）

検体番号	回収率(%)			
	メチルジメトン	メチルパラチオン	パラチオン	EPN
1	99	99	99	98
2	96	97	97	96
3	95	99	100	101
4	94	99	99	99
5	101	100	100	98
平均	97	99	99	98

表10 分配係数の測定結果（ジクロロメタン）

項目名	pH	溶媒量 (mL)	水量 (mL)	溶媒中濃度 (µg/mL)	水中濃度 (µg/mL)	分配係数 (水/溶媒)	分配係数 (平均)	項目名	pH	溶媒量 (mL)	水量 (mL)	溶媒中濃度 (µg/mL)	水中濃度 (µg/mL)	分配係数 (水/溶媒)	分配係数 (平均)
メチルジメトン	3	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.015	パラチオン	3	3	1.5	0.996	0.008	0.0080	0.026
		3	1.5	0.981	0.038	0.039				3	1.5	0.962	0.076	0.079	
		3	3	1.000	0.000	0.0000				3	3	1.000	0.000	0.0000	
		3	3	1.000	0.000	0.0000				3	3	1.000	0.000	0.0000	
		3	6	0.909	0.046	0.050				3	6	0.883	0.059	0.066	
		3	6	1.000	0.000	0.0000				3	6	0.998	0.001	0.0010	
	3.5	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.015		3.5	3	1.5	0.990	0.020	0.020	0.028
		3	1.5	0.980	0.040	0.041				3	1.5	0.963	0.074	0.077	
		3	3	1.000	0.000	0.0000				3	3	0.998	0.002	0.0020	
		3	3	1.000	0.000	0.0000				3	3	0.992	0.008	0.0081	
		3	6	1.000	0.000	0.0000				3	6	1.000	0.000	0.0000	
		3	6	0.915	0.043	0.046				3	6	0.895	0.053	0.059	
	4	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0079		4	3	1.5	0.995	0.010	0.010	0.023
		3	1.5	1.000	0.000	0.0000				3	1.5	0.991	0.018	0.018	
		3	3	0.993	0.007	0.0070				3	3	0.973	0.027	0.028	
		3	3	0.997	0.003	0.0030				3	3	0.970	0.030	0.031	
		3	6	0.931	0.035	0.037				3	6	0.908	0.046	0.051	
		3	6	1.000	0.000	0.0000				3	6	1.000	0.000	0.0000	
調製なし	3	1.5	0.998	0.004	0.0040	0.013	調製なし	3	1.5	0.994	0.012	0.012	0.025		
	3	1.5	1.000	0.000	0.0000			3	1.5	1.000	0.000	0.0000			
	3	3	0.975	0.025	0.026			3	3	0.953	0.047	0.049			
	3	3	0.988	0.012	0.012			3	3	0.961	0.039	0.041			
	3	6	0.930	0.035	0.038			3	6	0.910	0.045	0.049			
	3	6	1.000	0.000	0.0000			3	6	1.000	0.000	0.0000			
メチルパラチオン	3	3	1.5	0.988	0.024	0.024	0.025	EPN	3	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.019
		3	1.5	0.971	0.058	0.060				3	1.5	0.975	0.050	0.051	
		3	3	1.000	0.000	0.0000				3	3	1.000	0.000	0.0000	
		3	3	1.000	0.000	0.0000				3	3	1.000	0.000	0.0000	
		3	6	0.881	0.060	0.068				3	6	0.889	0.056	0.062	
		3	6	1.000	0.000	0.0000				3	6	1.000	0.000	0.0000	
	3.5	3	1.5	0.997	0.006	0.0060	0.022		3.5	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.015
		3	1.5	0.974	0.052	0.053				3	1.5	0.982	0.036	0.037	
		3	3	1.000	0.000	0.0000				3	3	1.000	0.000	0.0000	
		3	3	0.989	0.011	0.011				3	3	1.000	0.000	0.0000	
		3	6	1.000	0.000	0.0000				3	6	1.000	0.000	0.0000	
		3	6	0.892	0.054	0.061				3	6	0.900	0.050	0.056	
	4	3	1.5	0.989	0.022	0.022	0.021		4	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.014
		3	1.5	0.997	0.006	0.0060				3	1.5	1.000	0.000	0.0000	
		3	3	0.986	0.014	0.014				3	3	0.976	0.024	0.025	
		3	3	0.963	0.037	0.038				3	3	0.982	0.018	0.018	
		3	6	0.917	0.041	0.045				3	6	0.919	0.041	0.044	
		3	6	1.000	0.000	0.0000				3	6	1.000	0.000	0.0000	
調製なし	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.021	調製なし	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.018		
	3	1.5	1.000	0.000	0.0000			3	1.5	1.000	0.000	0.0000			
	3	3	0.963	0.037	0.038			3	3	0.961	0.039	0.041			
	3	3	0.968	0.032	0.033			3	3	0.972	0.028	0.029			
	3	6	0.907	0.047	0.051			3	6	0.924	0.038	0.041			
	3	6	0.998	0.001	0.0010			3	6	1.000	0.000	0.0000			

3・3 ベンゼン

(1) 分配係数の測定

分配係数の測定結果を表 8 に示す。ヘキサンの場合とは異なり、いずれの成分も分配係数は 0.0087～0.031 となりほぼ全量が有機層に分配される結果となった。

(2) 濃縮における回収

濃縮操作における回収率を表 9 に示す。各成分の回収率は 97～99% の範囲にあった。

3・4 ジクロロメタン

(1) 分配係数の測定

分配係数の測定結果を表 10 に示す。ヘキサンの場合とは異なり、いずれの成分も分配係数は 0.0079～0.026 となりほぼ全量が有機層に分配される結果となった。

(2) 濃縮における回収率

濃縮操作における回収率を表 11 に示す。各成分の回収率は 96～97% の範囲にあった。5 検体中 1 検体で回収率が低くなったが、ヘキサンの場合とは異なり、この検体では 4 成分のいずれも回収率が低めであったことから、揮散ではなく洗いこみの不足などが原因として考えられた。

表 11 濃縮操作における回収率 (ジクロロメタン)

検体番号	回収率 (%)			
	メチルジメトン	メチルパラチオン	パラチオン	EPN
1	100	101	101	102
2	100	101	102	102
3	95	95	95	95
4	98	99	98	98
5	88	88	89	89
平均	96	97	97	97

3・5 測定方法の検討

(1) 測定方法の検討

これまでの結果を踏まえて、有機燐化合物の測定方法について検討した。

まず、必要な定量下限値を検討した。有機燐化合物の排水基準値は 1 mg/L であるが、このうち EPN については、「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について (通知)」（令和 2 年 5 月 28 日付環水大発第 2005281 号及び環水大土発第 2005282 号）において、要監視項目として公共用水域に 0.006 mg/L の指針値が設定されている。排水がこの指針値を満たしているかどうか判別できることが望ましいと考えたこと、また、他の 3 成分も仮に同等の毒性があると考えれば、この指針値と同じ濃度まで測定する必要があると考えたことから、各成分について 0.006 mg/L を測定できることを目指すこととした。

3.1 節の結果から、酢酸エチルを用いた抽出についてはメチルジメトンの分解が早く困難であると考えられた。

また、3.2 節の結果から、メチルジメトンのヘキサンを用いた抽出については濃縮過程における回収率の再現性が悪いことから、濃縮せずに行う必要があると考えられた。さらに、分配係数の測定結果から回収率を 80% にするには、試料 100 mL に対しヘキサン 200 mL で抽出する必要があり、濃縮をしない場合に定量下限値 0.006 mg/L (試料換算値) を測定するには少なくとも GC-FPD 測定で最終検液として 0.003 mg/L を測定する必要がある。最も感度の悪い EPN では、0.05 mg/L に対する S/N 比は 76 程度 (ヘキサンの場合) であることから、0.003 mg/L に対する S/N 比は 5 程度と計算され、装置定量下限値の観点から、定量は難しいものと考えられた。

10% クロロホルム含有ヘキサンについては、蔵楽らの実験結果と、同様に実施した場合の理論的な計算結果を比較することとした。蔵楽らの実験では、試料 200 mL を pH 4 以下に調製し、有機溶媒 40 mL で 2 回抽出した後、純水 20 mL で 2 回洗浄し、KD 濃縮器で 5 mL に濃縮して FPD で測定する。この操作を 10% クロロホルム含有ヘキサンで実施したときの実測値 (蔵楽らの結果) と、今回得られた分配係数と濃縮操作での回収率を用いて、有機溶媒にヘキサン、ベンゼン及びジクロロメタンにより同様の操作を行ったときの回収率を計算した結果を表 12 に示す。ベンゼン、ジクロロメタンの方が 10% クロロホルム含有ヘキサンに比べ、メチルジメトンの抽出効率が良いことが示唆された。

また、3.3 節及び 3.4 節の結果を踏まえると、各成分について有機溶媒量と水量の体積比を 1:2 として 1 回抽出することでほとんどの場合に 90% 以上の有機燐化合物が抽出できていることから、抽出に使用するジクロロメタン又はベンゼンは旧法で規定されている有機溶媒量 (試料 100 mL に対し有機溶媒量 40 mL × 2 回) に比べて少量でよいものと考えられた。

ベンゼンとジクロロメタンを比較したところ、試料から複数回抽出する場合においては、有機層が水層の下に来るジクロロメタンの方が水層の移し替えが不要で操作が簡便であると考えられた。ジクロロメタンについて得

表 12 10% クロロホルム含有ヘキサンと各有機溶媒のメチルジメトンの抽出効率の比較

有機溶媒	文献値	計算値 (※)
10% クロロホルム含有ヘキサン	78	—
ヘキサン	23	25
ベンゼン	—	95
ジクロロメタン	—	95

※試料 200 mL を pH 3.5 に調製し、抽出・洗浄を各 2 回実施した場合

(KD 濃縮器による濃縮とロータリーエバポレータによる濃縮の回収率は同等と仮定した。)

られた分配係数を利用し、抽出操作の回収率を計算すると、試料 100 mL に対してジクロロメタン 5 mL で 2 回抽出し、洗浄工程をなくすことで 4 成分の回収率が 87～97% になると推定された。この場合、濃縮率は 10 倍となるため、定量下限値 0.006 mg/L (試料換算値) としたときに、GC-FPD 測定で最終検液として 0.06 mg/L が測定できればよく、ジクロロメタンで測定した各有機燐化合物 0.01 mg/L の検量線溶液の S/N 比が 11～33 の範囲にあることから、装置定量下限値の観点としては問題がないものと考えられた。

以上を踏まえ、図 6 のような測定方法が効率的であると考えられた。なお、水による洗浄については FPD 検出器の選択性が高いことから夾雑物による誤同定のリスクは低いものと考え除外したが、実試料において 4 成分と同じ RT に大きなピークがみられるなどの場合についてはこの測定方法に追加で水による洗浄を実施するのが良いと思われる。

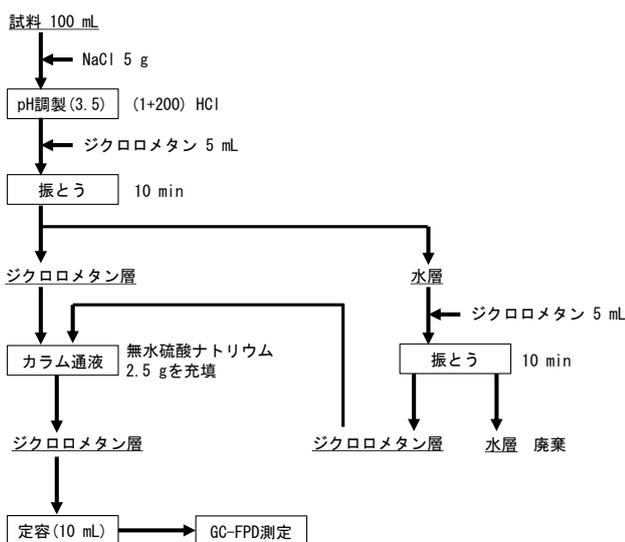


図 6 少量のジクロロメタンによる測定方法

(2) 添加回収試験

図 6 の測定方法について、超純水に対して試料換算値で 0.005 mg/L となるように有機燐化合物を添加して回収試験を行い、測定方法の検証を行った。検量線は水飽和していない有機溶媒で希釈した溶液で調整し、低濃度域で測定した。

添加回収試験 (n = 5) の結果を表 13 に示す。各成分とも回収率は 91～103% の範囲にあり、良好な結果が得られた。このことから、図 7 に示される測定方法により、旧法に比べて少量の有機溶媒で十分な抽出が可能であると考えられる。今後は、方法定量下限値が十分であるか等の検討を行う必要がある。

表 13 検討した測定方法による添加回収試験の結果

	平均回収率 (%)
メチルジメトン	103
メチルパラチオン	100
パラチオン	98
EPN	91

4 ま と め

排水を対象とした溶媒抽出による有機燐化合物の測定方法について、抽出操作と濃縮操作の観点から比較検討し、次の結果を得た。

- (1) 酢酸エチルについては、メチルジメトンが分解するため測定を行うことは困難であると考えられた。
- (2) 抽出操作については、ベンゼン、ジクロロメタンに比べ、ヘキサンではメチルジメトンが有機層に分配されにくい。
- (3) 濃縮操作については、メチルジメトンの回収率に影響を及ぼす要因について更なる検討が必要であると考えられた。
- (4) ジクロロメタンでは、添加回収試験を実施したところ、旧法に比べて少量の溶媒で有機燐化合物の十分な抽出が可能であった。

文 献

- 1) 門松久美子：排水中の「有機燐化合物」の検査における回収率の改善について、横須賀市健康安全科学センター年報, 18, 64-65 (2015)
- 2) 公益社団法人 日本下水道協会：下水試験方法 上巻 - 2012年版 -, 403-414 (2012)
- 3) 蔵楽正邦, 大倉与三郎：4種の有機リン農薬のガスクロマトグラフィーによる同時分析, 分析化学, 25, 11, 790-794 (1976)
- 4) 液-液分配抽出後の含水溶媒に対する無水硫酸ナトリウムの吸水効果, 食衛誌, 42, 2, 148-153 (2001)
- 5) 日本規格協会 編集：JIS K0102-4 工業用水・工場排水試験方法 - 第4部：有機物 解説, 解4 (2024)
- 6) Charles B. Willingham, William J. Taylor, Joan M. Pignocco, and Frederick D. Rossini：VAPOR PRESSURES AND BOILING POINTS OF SOME PARAFFIN, ALKYL CYCLOPENTANE, ALKYL CYCLOHEXANE, AND ALKYL BENZENE HYDROCARBONS, Journal of Research of National Bureau of Standards, 35, 219-244 (1945)

〔抄 録〕

石川県内における地下水ひ素汚染のプロセスの推定

石川県保健環境センター 環境科学部 牧野 雅英・野口 邦雅・西下 昌志
石川県石川中央保健福祉センター 深山 敏明
安田 能生弘

キーワード：地下水，ひ素，3価及び5価のひ素，汚染のプロセス，堆積物及び堆積岩

全国環境研会誌, 49(3), 57-64, (2024)

石川県における自然由来による地下水ひ素汚染のプロセスを推定するため、ひ素汚染が見られる井戸を対象に水質調査を実施し、特に、ひ素の価数別分離測定を行った。その結果、調査した34井のうちAs(Ⅲ)が優勢なものは15井、As(V)が優勢なものは16井、優勢の判別がつかないものが3井であった。As(Ⅲ)が優勢の15井については県南部に、As(V)が優勢の16井については県北部に集中していた。トリリニアダイアグラムを作成し水質組成を分類した結果、地下水の水質組成にひ素汚染による特異性はなく、ひ素汚染との関連性はないものと考えられた。今回の調査により、本県における地下水ひ素汚染については「還元」又は「酸化」プロセスであることを推定することができた。本県の地下水ひ素汚染のプロセスが地域により異なる傾向があることが明らかとなった。

石川県保健環境センター研究報告書投稿規定

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

1 編集

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

2 編集委員会構成

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

委員長は、必要に応じ委員長代理を指名し、その職務を委任することができる。

3 投稿者の規定

投稿者は原則としてセンター職員とする。

4 報告書の内容

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

5 報告の種類

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

1) 総説

複数年にわたる連続した研究報告を総合的にまとめたもの、複数の部門で行われた研究報告を総合的にまとめたもの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〕

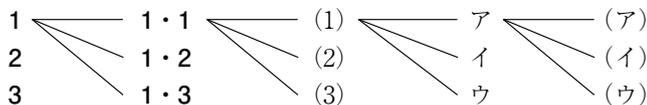
- 1 原稿は原則として新仮名遣い、新送り仮名、平仮名混じり国語文とし、簡潔で理解し易い表現にする。止むを得ぬ学術用語、地名、人名などのほかは常用漢字を用いる。
- 2 欧文はダブルスペースとする。

〔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 8 cm (半ページ幅) 又は 16.6 cm (全ページ幅) とするが、特に大きさを指定したいときは、表や図の原稿の右下に刷り上りの大きさを朱書する。

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記載し (頭文字を大文字)、ファーストネームは頭文字のみ大文字で記載する。

(例) Ishikawa, T., Kanazawa, H.,

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62号）

令和8年3月発行

金沢市太陽が丘1丁目11番地（〒920-1154）

発行所 石川県保健環境センター

TEL (076) 229-2011

FAX (076) 229-1688

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

e-mail：hokan@pref.ishikawa.lg.jp
