

# B 調 査 研 究

## I 研 究 成 果



# 宮城県内に生息するマダニ類のSFTSウイルス保有状況

## Surveillance of severe fever with thrombocytopenia syndrome virus in ticks in Miyagi Prefecture.

佐々木 美江 大槻 りつ子 神尾 彩楓\*1 坂上 亜希恵 植木 洋\*1  
 畠山 敬\*1

Mie SASAKI, Ritsuko OTSUKI, Sayaka KAMIO, Akie SAKAGAMI, Yo UEKI,  
 Takashi HATAKEYAMA

重症熱性血小板減少症候群（Severe Fever With Thrombocytopenia Syndrome : SFTS）の原因ウイルスであるSFTSウイルス（SFTSV）の県内での浸淫状況を把握するため、2018年5月から2020年12月にかけてマダニを採取しSFTSVの検出を行った。植生マダニは県内3か所の定点及び国定公園等で286個体を採取し、付着マダニは野生シカに付着していた96個体を採取した。採取した植生マダニを形態学的に分類した結果、ヒゲナガチマダニ、フタトゲチマダニ、オオトゲチマダニ、キチマダニ、ヤマトチマダニのチマダニ属5種が確認された。定点で採取した植生マダニ261個体のうち最も多かったのはフタトゲチマダニで全体の49.8%を占め、付着マダニはオオトゲチマダニが全体の95%以上を占めた。植生マダニは286個体221検体、付着マダニは96個体を対象にリアルタイムPCR法でSFTSV遺伝子の検出を行った結果、SFTSV遺伝子は検出されなかった。

キーワード：マダニ；重症熱性血小板減少症候群ウイルス；フタトゲチマダニ

Key words : Tick ; Severe fever with thrombocytopenia syndrome (SFTS) virus ; Haemaphysalis longicornis

### 1 はじめに

SFTSは、2011年に中国で初めて報告された新興ウイルス性出血熱で、2013年には日本及び韓国、2019年にはベトナムで患者が確認されている。国内の感染症発生动向調査において、これまでで患者596例、死亡例76例が報告<sup>1)</sup>されているが死亡数は自治体からの届出時点での集計のため致死率はより高いと考えられている。患者発生時期は5月から10月に多く、西日本を中心とした23府県で報告されており、人への感染はSFTSウイルス（SFTSV）を保有しているフタトゲチマダニ、タカサゴキラマダニ等のマダニによる咬刺及びSFTSVに感染した動物との接触で、生活圏にSFTSVが存在する地域は感染リスクが高くなる<sup>2)~4)</sup>。

宮城県内で患者は確認されていないが、2014年から2015年に実施した当センターの調査において気仙沼市内で捕獲したシカに吸着していたマダニ（ヒトツトゲマダニ1個体、ヤマトマダニ2個体）からSFTSV遺伝子を検出し、県内においてもSFTSに感染する可能性があることが明らかになった<sup>5)</sup>。

SFTSVへの感染を予防するためには、継続的にマダニ及び動物のSFTSV保有状況を把握するとともに、SFTSに関する情報及び感染症対策について発信していくことが重要であることから、県内のマダニのSFTSV保有状況を調査したので報告する。

### 2 対象および検査方法

#### 2.1 対象

2018年5月から2020年12月にかけて宮城県内で採取した植生マダニ及び付着マダニを対象とした。植生マダニは、旗ざり法により採取し、2014年の調査から1年を通してマダニが生息している3地点（A,B,C）を定点としたほか、県内の6市6町（気仙沼市、南三陸町、登米市、大崎市、加美町、石巻市、女川町、多賀城市、利府町、白石市、丸森町、七ヶ宿町）の国定公園等を採取地点とし、定点から261個体、国定公園等から25個体の計286個体を採取した。なお、定点では月1回採取を行った。付着マダニは、気仙沼地区、河北地区の猟友会の協力により野生シカに付着しているマダニ96個体が採取された。採取したマダニは形態学的に種を同定し、同一場所で採取した同種同性マダニについて、成ダニは1個体を1検体、若ダニ及び幼ダニは各々5個体程度を1検体としてSFTSV遺伝子の検出を行った。

#### 2.2 方法

##### 2.2.1 マダニの分類

採取したマダニは、顕微鏡下で幼ダニ、若ダニ、成ダニの3つの成長段階、さらに成ダニは雌雄を区別し、顎体部や棘の形や大きさで種を同定した。形態判別が困難な検体はミトコンドリア16SrRNAの塩基配列解析により種を同定した<sup>6)</sup>。

##### 2.2.2 SFTSV遺伝子の検出

植生マダニは286個体221検体、付着マダニは96個体96検体についてSFTSV遺伝子の検出を試みた。マダニ

\*1 前 保健環境センター

は、1検体ごとにあらかじめ ISOGEN II（ニッポン・ジーン）とビーズを入れたチューブ内で破碎後遠心分離を行い、遠心上清に p-Bromoanisole（和光純薬工業）を添加した。更に遠心した後、遠心上清にエタノール沈殿処理を行い、RNAを抽出した。RNA抽出後は、TaqManプローブによるリアルタイムPCRでSFTSV遺伝子の検出を行った<sup>7)</sup>。

### 3 結果

#### 3.1 マダニの種類

植生マダニについては、定点で採取した261個体のうち、フタトゲチマダニ130個体（49.8%）、ヒゲナガチマダニ73個体（28.0%）の2種が約80%を占めており、次にキチマダニ21個体（8.0%）、オオトゲチマダニ6個体（2.3%）、ヤマトチマダニ3個体（1.1%）の順で、判別不明が28個体（10.7%）であった（図1）。また、定点別のマダニの種類は、A地点ではヒゲナガチマダニが最も多く45.9%（62/135）、B地点ではフタトゲチマダニが70.5%（67/95）、C地点ではフタトゲチマダニ、キチマダニが51.6%（16/31）、38.7%（12/31）と採取場所により優占種の違いが確認された（表1）。さらに、A地点では2019年11月から2020年5月の期間にはヒゲナガチマダニが、5月から7月にはフタトゲチマダニが多く採取され、同じ採取場所でも採取時期によりマダニの優占種の違いがみられた（図2）。一方、県内の国定公園等23箇所のうち3市3町の8箇所からマダニを採取し分類した結果、ヒゲナガチマダニ5個体、フタトゲチマダニ4個体、種不明のマダニ16個体であった（表2、図3）。

付着マダニについては、採取された96個体のうちオオトゲチマダニが94.8%（91/96）を占めていた（図4）。

#### 3.2 SFTSV遺伝子の検出

採取した植生マダニ286個体のうち221検体、付着マダニ96個体96検体を対象として遺伝子検査を行った結果、SFTSV遺伝子は検出されなかった。

### 4 考察

過去に本県で実施したSFTSV調査では、2014年に気仙沼地区で採取した付着マダニからSFTSV遺伝子を検出しSFTSV保有マダニの生息には地域性があることを確認している<sup>5)</sup>。同時期にSFTSV国内分布調査を行った森川らも、宮城県内で抗体陽性のニホンジカ及びSFTSV遺伝子保有マダニを確認している<sup>8)</sup>。本調査では、過去の調査でSFTSV保有マダニが確認された地域を中心に調査を実施したが付着マダニからSFTSVは検出されなかった。加えて、付着マダニの種類は、オオトゲチマダニが95%以上を占め、ほかにヤマトチマダニ、ヒゲナガチマダニ、キチマダニのチマダニ種のみ採取され、過去に当所が実施した調査でSFTSV遺伝子が検出されたマダニ種は採取されなかった。

一方、植生マダニのSFTSV遺伝子陽性率は、患者が

報告されている自治体では1.0から26.5%<sup>9)10)</sup>、患者報告のない自治体では0%<sup>11)</sup>との報告がある。本県ではこれまでSFTSV患者の発生はなく、本調査では前回の調査<sup>5)</sup>と同様にSFTSVを保有している植生マダニは検出されなかった。また、採取された植生マダニの種類は、フタトゲチマダニ、ヒゲナガチマダニが全体の80%以上を占め、特にフタトゲチマダニは全体の約50%を占めていた。国内のSFTSV感染は、主にフタトゲチマダニやタカサゴキララマダニによって媒介されていること<sup>3)</sup>を考慮すると、植生マダニからはSFTSV遺伝子が検出されていないものの、SFTSV保有報告<sup>8)</sup>があるフタトゲチマダニが優占種である地点やフタトゲチマダニが季節により優占種となる地域もあることから、県内においてもSFTSVに感染するリスクがあると推察される。

SFTSV感染はマダニ間で垂直感染、水平感染するマダニサイクルとSFTSV保有マダニが非感染動物を吸血することによりウイルスが伝播される動物サイクルがあり<sup>3)</sup>、人へのSFTSV感染はマダニによる咬刺や飼育動物との接触により引き起こされる。感染対策の一環として、継続的に県内に生息しているマダニ及び野生動物、飼育動物のSFTSV保有状況を注視する必要があると考える。

### 5 謝辞

本調査を実施するに当たり技術指導いただきました国立感染症研究所獣医科学部 宇田晶彦先生、付着マダニの採取に御協力いただきました宮城県猟友会気仙沼支部、河北支部の皆様にご感謝申し上げます。

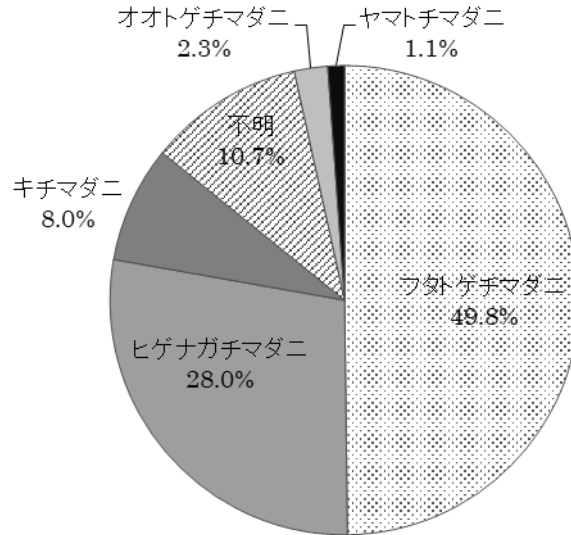


図1 定点で採取された植生マダニの種別割合 (n=261)

表1 定点別のマダニ種の採取状況

	ヒゲナガチマダニ	オオトゲチマダニ	ヤマトチマダニ	キチマダニ	フタトゲチマダニ	不明	計
A地点	62	4	1	6	47	15	135
B地点	10	2	2	3	67	11	95
C地点	1	0	0	12	16	2	31
計	73	6	3	21	130	28	261

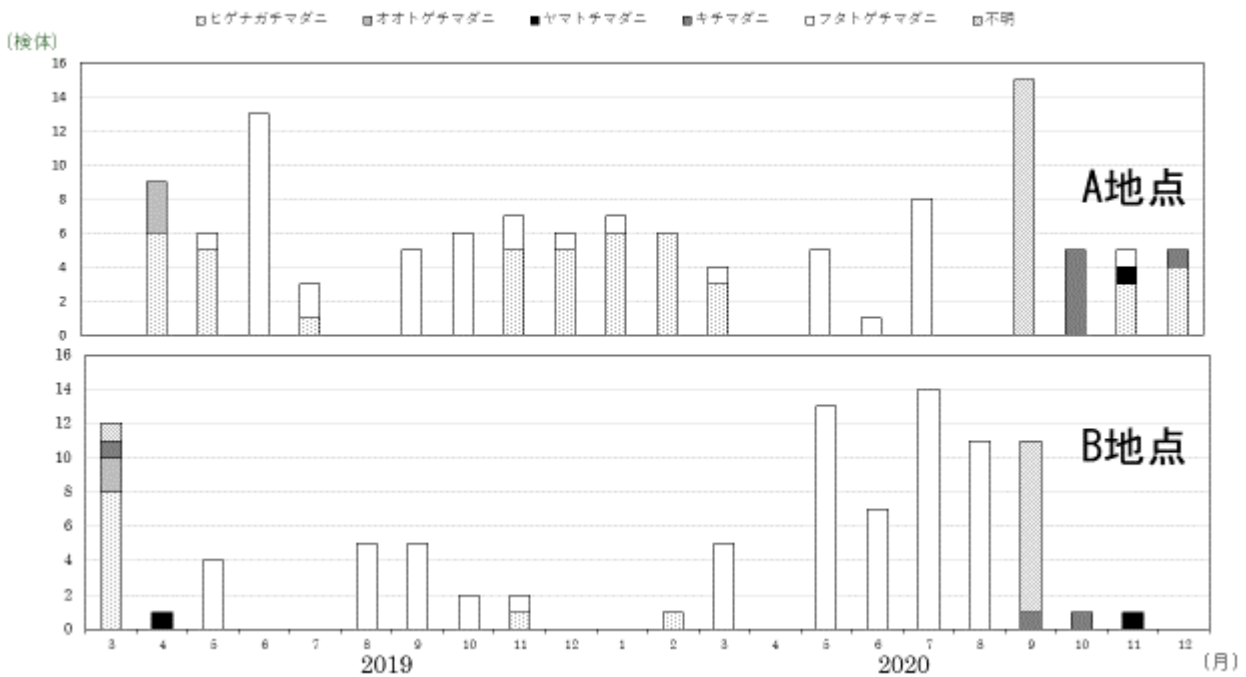


図2 定点別月別のマダニ種採取状況



## 参考文献

- 1) 国立感染症研究所：<https://www.niid.go.jp/niid/ja/sits/3143-sits.html> (2021年8月20日アクセス)
- 2) 国立感染症研究所：IASR, **40**, 111-112 (2019)
- 3) 高野愛, 前田健：獣医公衆衛生研究, **20**(2), 33-38 (2018)
- 4) 森川茂, 前田健：日本獣医師会雑誌, **71**, 475-478 (2018)
- 5) 木村俊介, 鈴木優子, 菅原直子, 佐々木美江, 植木洋, 渡邊節, 宇田晶彦, 川端 寛樹：宮城県保健環境センター年報, **34**, 43-46 (2016)
- 6) Takano A, Fujita H, Kadosawa T, Takahashi M, Yamaguchi T, Ishiguro F, Takada N, Yano Y, Oikawa Y, Honda T, Gokuden M, Tsunoda T, Tsurumi M, Ando S, Andoh M, Sata K, Kawabata H : *Med Entomol Zool*, **65**, 13-21 (2014)
- 7) Severe fever with thrombocytopenia syndrome ; SFTS Standard Operating Procedure/OneStep real-time RT-PCR SOP ver.3.2 (国立感染症研究所獣医科学部)
- 8) 国立感染症研究所：IASR, **37**, 50-51 (2016)
- 9) 石畝史, 宇田晶彦, 森川茂, 大村勝彦, 矢野泰弘, 高田伸弘：福井県衛生環境研究センター年報, **12**, 64-67 (2013)
- 10) 大迫英夫, 戸田純子, 酒井崇, 原田誠也：熊本県保健環境科学研究年報, **47**, 20-26 (2017)
- 11) 瀬戸順次, 東英生, 田中静佳, 小城伸晃, 中村夢奈, 池田辰也, 水田克巳：日本獣医師会雑誌, **73**, 517-524 (2020)

# 宮城県で分離された腸管出血性大腸菌のMLVA解析

## Multiple-Locus Variable-number tandem repeat Analysis of *Enterohemorrhagic Escherichia coli* Isolated in Miyagi Prefecture

山谷 聡子 水戸 愛 椎名 麻衣 渡邊 節 山口 友美  
佐藤 千鶴子 畠山 敬\*1

Satoko YAMAYA, Ai MITO, Mai SHIINA, Setsu WATANABE, Yumi YAMAGUCHI  
Chizuko SATO, Takashi HATAKEYAMA

2020年度宮城県で分離された腸管出血性大腸菌（以下、「EHEC」）86株のうち、O157 17株、O26 44株、O111 2株についてMLVA解析を行った。O157は12のMLVA型と6種類のコンプレックス、O26は13のMLVA型と1種類のコンプレックス、O111は1つのMLVA型にそれぞれ同定された。MLVA型が一致した株は同居家族からの分離株若しくは保育所内集団感染事例による株で、散発事例でMLVA型が一致する株はなかった。分離株が集団発生事例の一部かどうかの判断は、事例間の関連性など疫学情報も重要な要素であり、分子疫学解析と疫学情報を併せて結果の解釈を行うことが必要である。

キーワード：MLVA；腸管出血性大腸菌；PFGE；分子疫学解析

Key words：MLVA；*Enterohemorrhagic Escherichia coli*；PFGE；molecular epidemiology genotype

### 1 はじめに

平成30年（2018年）6月29日付け厚生労働省事務連絡「腸管出血性大腸菌による広域的な感染症・食中毒に関する調査について」により、EHECの遺伝子型別検査を反復配列多型解析法（Multiple-Locus Variable-number tandem repeat Analysis; 以下、「MLVA」）に統一化する方針が示された。これは、EHECによる広域的な食中毒・感染症事例の早期探知、関係部門間の連携及び情報共有等を目的としたものである。MLVA法による検査体制の整備が可能な都道府県等は、実施可能な血清型すなわちO157、O26、O111を実施し、検査体制を確保することとされた。そこで当センターは、2019年度からのMLVA検査対応を目指し検査体制の整備を行った。

MLVA法は、ゲノム上に散在する反復配列（リピート配列）に着目した方法で、反復配列の繰り返し部分が何回あるかを数値化し（リピート数）、菌株同士を比較する方法である。検査手順は、PCR法により対象となる遺伝子座を増幅し、得られた産物の大きさからリピート数を推定する。リピート数の解析にはシーケンサーを用い、各産物の大きさを計測することでリピート数を決定する。現在、国立感染症研究所（以下、「感染研」）で実施しているO157、O26、O111を対象としたMLVA法では17カ所の遺伝子座を使用しており、この17遺伝子座のリピート数の組み合わせで菌株同士を比較する。実際の菌株比較には、解析したリピート数により感染研から付与される「MLVA型」や、リピート数が1遺伝子

座異なる single locus variant（以下、「SLV」）など、関連性が推測される複数の型をまとめたコンプレックスを用いて比較する<sup>1)2)</sup>。

MLVA法の利点は、検体数に関係なく1件でも迅速に処理できることや、結果をリピート数で表すため結果の比較が簡便であることとされる。細菌性の食中毒事例や集団感染事例の原因解析では、感染源、食品や患者からの分離菌株の比較を迅速に行い、早期に原因探知することが重要であり、MLVA法は菌株同士をリピート数で比較するため、他機関との比較がしやすいなど、広域発生事例を迅速に探知するためには非常に有用である<sup>3)</sup>。

今回、2020年度に当センターで実施したMLVA法の結果等についてまとめ、MLVA法導入の効果についての検討及びパルスフィールドゲル電気泳動（以下、「PFGE」）との比較を行ったので報告する。

### 2 材料および方法

#### 2.1 材料

2020年4月から2021年3月まで当センターに搬入されたEHEC菌株及び分離株のうちO157 17株、O26 44株、O111 2株についてMLVA解析を行った。

#### 2.2 方法

##### 2.2.1 MLVA法

「腸管出血性大腸菌MLVAハンドブック（O157、O26、O111編）第1版 地方衛生研究所全国協議会 保健情報疫学学会マニュアル作成ワーキンググループ編」に準じて遺伝子型別を行った。サーマルサイクラーは

\*1 前 保健環境センター



SimpliAmp (applied biosystems), フラグメント解析を行うシーケンサーは SeqStudio (applied biosystems) を用いた。フラグメント解析ソフトは GeneMapper Software 6 (applied biosystems) を使用した。BinSet データは感染研から提供された SeqStudio 用データを設定した。PCR 反応試薬は Platinum MultiplexPCR Master Mix (Thermo Fisher Scientific) を使用した。また, BIONUMERICS Ver8.0 (Applied Maths) を用いて Minimum Spanning Tree (以下, 「MST」) 解析を行った。

2.2.2 P F G E 法

分離した EHEC 菌株は, 制限酵素 *Xba* I を用いた PFGE 法を実施した。CHEF MAPPER (BIO RAD) を用い, パルスタイム 2.2~54.2 秒, 電圧 6.0V/cm, 泳動時間 17 時間の条件で行った。データ解析は BIONUMERICS Ver8.0 (Applied Maths) を使用し, 解析は Dice 法 (最適化 0.0%, トレランス 1.0%), 系統樹作成は平均距離法 (UPGMA) により行った。

3 結果

3.1 MLVA 法

2020 年度に当センターで分離された EHEC 株は 86 株でそのうち O157 は 17 株, O26 は 44 株, O111 は 2 株だった。なおコンプレックス情報は 2021 年 3 月 31 日時点の情報である。

O157 の 17 株は 12 の MLVA 型が同定され, コンプレックスは 6 種類だった。内訳は, 20m0378 及び 20m0243 が 3 株でそれぞれ同居家族からの分離株, 19m0513 が同居家族から分離された 2 株, 20m0398, 20m0155, 20m0156, 20m0207, 20m0217, 20m0226, 20m0288, 20m0377 及び 20m0399 が各 1 株であった。このうち, 20m0378 と 20m0398 は同居家族から分離されたもので SLV であり, 宮城県分離株のみで構成されるコンプレックス 20c042 に含まれた。その他の 5 つのコンプレックスは各々が全国から分離された株を含む広域タイプだった。コンプレックスに含まれない広域タイプの MLVA 型は 20m0217 の 1 種類だった。その他, 1 株ずつ分離された 4 種類の型は散发事例だった (表 1)。

MST 解析では, 20c042 に含まれる 20m0378 と 20m0398 が SLV だったほか, 19m0513 と 20m0226 は SLV, 19m0513 と 20m0243 はリポート数が 2 遺伝子座異なる double locus variant (以下, 「DLV」) だった (図 1)。

O26 の 44 株は 13 の MLVA 型が同定され, コンプレックスは 1 種類だった。内訳は, 20m2094 が 25 株, 13m2168 及び 21m2003 が 4 株, 20m2081 が 2 株, 20m2101, 20m2102, 13m2123, 16m2153, 20m2044, 20m2050, 20m2054, 20m2058 及び 21m2007 が各 1 株だった。このうち, 20m2101 と 20m2102 は 20m2094 と SLV でありコンプレックス 20c209 に含まれた。この

コンプレックスに含まれた株は集団感染事例関連とその 2 次感染と考えられる家庭内感染の株だった。13m2168 は同居家族 4 人から分離された株で, コンプレックスに含まれない広域タイプであり 2021 年 3 月 31 日時点で全国 4 機関 11 株が分離されていた。21m2003 と 20m2081 はそれぞれ同居家族から分離された株で, MLVA 型が各々一致した。その他の 1 株ずつ分離された 7 種類の型は散发事例だった (表 2)。

MST 解析ではコンプレックス 20c209 に含まれる株同士は SLV だが, その他の県内分離株で SLV になるものはなかった。また, 13m2168 と 13m2123 は DLV となった (図 2)。

O111 の 2 株は同居家族 2 名から分離された株で, MLVA 型は 19m3027 となり一致した (表 3)。

表 1 2020 年度 O157 株 MLVA 解析結果 (検出数上位順)

MLVA 型	血清群	VT型	株数	コンプレックス
20m0378	O157	VT2	3	20c042
20m0398	O157	VT2	1	
20m0243	O157	VT1+VT2	3	20c028
19m0513	O157	VT1+VT2	2	20c030
20m0155	O157	VT2	1	20c046
20m0156	O157	VT1+VT2	1	20c018
20m0207	O157	VT1+VT2	1	20c026
20m0217	O157	VT1+VT2	1	—
20m0226	O157	VT1+VT2	1	
20m0288	O157	VT1+VT2	1	
20m0377	O157	VT2	1	
20m0399	O157	VT1+VT2	1	
合計			17	

表 2 2020 年度 O26 株 MLVA 解析結果 (検出数上位順)

MLVA型	血清群	VT型	株数	コンプレックス
20m2094	O26	VT1	25	20c209
20m2101	O26	VT1	1	
20m2102	O26	VT1	1	
13m2168	O26	VT1	4	—
21m2003	O26	VT1	4	—
20m2081	O26	VT1	2	—
13m2123	O26	VT1	1	
16m2153	O26	VT1	1	
20m2044	O26	VT1	1	
20m2050	O26	VT1	1	
20m2054	O26	VT1	1	
20m2058	O26	VT1	1	
21m2007	O26	VT1	1	
合計			44	

表 3 2020 年度 O111 株 MLVA 解析結果 (検出数上位順)

MLVA型	血清群	VT型	株数	コンプレックス
19m3027	O111	VT1	2	—
合計			2	

### 3.2 PFGE法

MLVA 型の一致した株について、PFGE 法の結果と比較した。

O157 の PFGE 解析では、分離された 17 株は 11 のバンドパターンに分けられた。このうち、20c042 に含まれる 4 株はバンドが全て一致した。20m0243 の 3 株は 2 種類のバンドパターンに分かれ 1 バンド違いで類似度 95.4% だった。19m0513 の 2 株は 2 バンド違いで類似度 94.4% だった。19m0513 と SLV だった 20m0226、DLV だった 20m0243 の 3 種類の MLVA 型は PFGE 法では 2 バンド以内の違いであり類似度 94.4% だった (図 3)。

O26 の PFGE 解析では、分離された株のうち 43 株について解析したところ (21m2007 は PFGE 未解析) 19 のバンドパターンに分けられた。このうち、コンプレックス 20c209 に含まれる 27 株は 4 バンド以内の違いで類似度 92.4%、13m2168 の 4 株は 1 バンド違いで類似度 97.6%、21m2003 の 4 株は 3 種類のバンドパターンに分かれ、それぞれ 1 バンド違いで類似度 96.6%、20m2081 の 2 株はバンドが全て一致した (図 4)。

O111 の 2 株の結果は、バンドが全て一致した。

## 4 考察

2020 年度、宮城県では EHEC を原因とする食中毒事例は発生しなかったため、分離された EHEC 株は散发事例、ヒト-ヒト感染によるものだった。

宮城県内分離株で MLVA 型が一致したものは、家族内の 2 次感染によるものか、保育所内集団感染事例によるものであり、散发事例で MLVA 型が一致した株はなかった。MLVA 型が一致した株についての PFGE 解析では、いずれの MLVA 型も類似度は 90% 以上でほぼ同一のバンドパターンを示していた。感染研の示す分類によると<sup>3)</sup>、疫学的関連がある事例内では MLVA 法において、株同士のリピート数が異なる部位が 0 の場合は「一致」、1 か所異なる SLV は「密接に関係」、2 か所異なる DLV は「関係する可能性がある」と解釈される。同様に PFGE 法においても、異なるバンドの数が 0 の場合は「一致」、2 から 3 バンド異なる場合は「密接に関係」、4 から 6 バンド異なる場合は「関係する可能性がある」と解釈される。これらのことから判断すると、宮城県で確認された家族内 2 次感染や集団感染などの同一事例内において、MLVA 法と PFGE 法の結果について、疫学的解釈はほぼ一致しているといえる。また、O157 のうち 19m0513 と 20m0226 は SLV、19m0513 と 20m0243 は DLV となり、分離時期は SLV の 2 株は 1 か月違い、DLV の 2 株は同一週に分離された株で分離株が集団発生の一部であることが示唆された。PFGE 法においてもこれら 3 種類の型は類似度 94.4% であった。しかし、それぞれが全く別の全国的なコンプレックスに含まれており、疫学情報等動向を注視していたが、現時点で共通感

染源の特定は無く広域食中毒事例等とは判断されていない。その他 20c018、20c026、20c046 の 3 種類のコンプレックスについても全国各地から分離された株で構成されており、広域発生事例疑いとして情報収集がなされていたが結果として、大規模な広域食中毒事例には至らなかった。また、O26 の 13m2168 についても、全国 4 機関で型が一致する株が 11 株分離されたが、それ以上の分離株の報告はなかった。これらの事例のように MLVA 法で関連性が示唆されていても、疫学情報と併せて判断すると、結果的に関連性が認められないとする事例も散見される。また、関連性のない株同士の MLVA 型が一致する場合も見られる。よって、分離株が集団発生の一部かどうかの結果の解釈は、分離時期や地域等疫学情報の結果を総合的に判断する必要があり、保健所等による疫学調査が必要不可欠であると考えられる。

これまでは、分子疫学解析の手法として主に PFGE 法等を行っていた。PFGE 法は菌株の識別能力が高く、汎用性があり、再現性も高い。一方で、手技が複雑で結果解析まで時間がかかることやバンドパターンを比較するため、結果の解釈には質の高い泳動像が求められ<sup>4)</sup>、他機関で実施した結果を比較することが困難な場合もある。一方、MLVA 法は PFGE 法と同等の解析能を持ち、迅速な多検体処理が可能で結果が各部位のリピート数で表されるため、他機関の検査結果と比較しやすい利点がある<sup>3)</sup>。そのため、今回 MLVA 法を導入したことにより検体受領から MLVA 型報告までの時間を大幅に短縮することができ、株同士の遺伝子型一致の判定を迅速に行うことが可能となった。また、他機関で分離された株との比較についても、菌株の遺伝子解析結果がほぼリアルタイムに全国で共有されるシステムが構築されており、当センターの分離株と関連する株が他県で分離された場合、即座に情報提供され、迅速な対応が可能になった。なお、課題として、結果判定には、波形の読み取りによるリピート数の決定が必須であり、波形解析に技量と熟練が必要である。そのため、当センターではピーク波形の読み落としを防ぐため、試薬等の見直しを行った。その結果、フラグメント解析時のピーク波形がより明瞭になり、解析の作業効率が上がり、迅速な結果報告に繋げることが可能となった。その他、精度管理へも参加し検査精度の向上に努めている。

平成 30 年以降、MLVA 法による検査体制の整備は全国的に進みつつあり、広域発生事例に対する、国・都道府県等の関係機関の連携・協力体制も強化されてきている。発生事例が広域的な感染症・食中毒の可能性の判断には、疫学情報の解析が必須である。疫学調査の早期着手には、迅速な検査結果の報告が必須であり、今後も関係機関と情報共有を図るとともに、MLVA 検査精度の向上と迅速な情報還元にも努めたい。

MLVA 法導入に当たり、御指導いただいた国立感染症

研究所細菌第一部泉谷秀昌先生をはじめ、関係各位に感謝申し上げます。

参考文献

1) 泉谷秀昌, 李憲一, 伊豫田淳, 大西真 : IASR, **42**, 96-97 (2021)

2) Izumiya H, *et al.*: Microbiol Immunol., **54**, 569-577 (2010)

3) 石原朋子, 泉谷秀昌, 伊豫田淳, 大西真 : IASR, **35**, 129-130(2014)

4) 泉谷秀昌 : 獣医公衆衛生研究, **20-2**, 6-11 (2018)

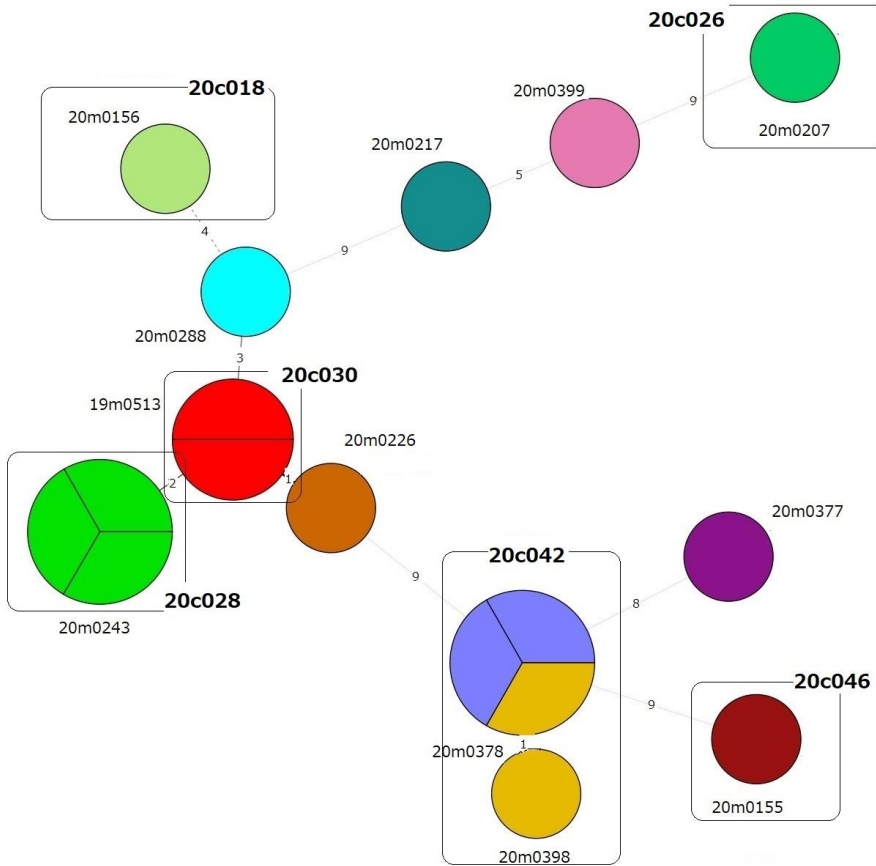


図1 O157分離株のMLVA型と関連性(MST)  
 ※円の大きさは分離株数に基づく。色別は検査依頼番号毎による。

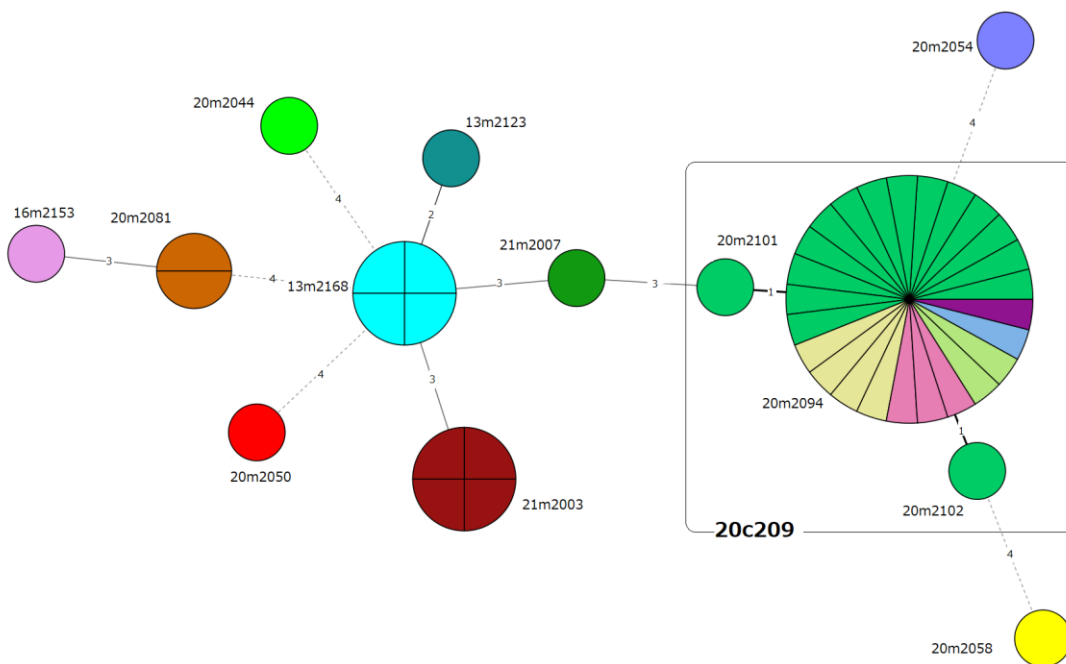


図2 O26分離株のMLVA型と関連性(MST)  
 ※円の大きさは分離株数に基づく。色別は検査依頼番号毎による。



# 宮城県における新型コロナウイルス感染症流行下の感染症発生動向

## Surveillance of Infectious Disease during the Pandemic Outbreak of Coronavirus Disease-2019 in Miyagi

後藤 郁男 大槻 りつ子 小林 妙子\*<sup>1</sup> 高橋 陽子\*<sup>2</sup> 畠山 敬\*<sup>1</sup>  
 Ikuo GOTO, Ritsuko OTSUKI, Taeko KOBAYASHI, Yoko TAKAHASHI,  
 Takashi HATAKEYAMA

宮城県内における、新型コロナウイルス感染症流行下の感染症発生動向に着目すると、これまでの流行状況とは大きく異なり、例年明らかに流行を繰り返す感染症に流行が認められなかった。特に飛沫感染や接触感染を主体とする感染症の減少が顕著であったことから、マスクの着用、手洗い、消毒、3密（密閉・密集・密接）を避ける、不要な外出を控えるといった県民の基本的な感染対策や行動変容が一定の効果を上げているものと推察された。しかしながら、今回の感染症発生動向の大きな変化については、ウイルス間の干渉現象や受診行動の変化など他の要因も考えられることから、感染症の発生動向について情報収集及び情報発信の必要性が再認識された。

キーワード：感染症発生動向；新型コロナウイルス感染症；感染経路

*Key words* : surveillance of infectious disease ; coronavirus disease-2019 ; routes of infection

### 1 はじめに

宮城県保健環境センター微生物部内に設置されている「宮城県・結核感染症情報センター（以下、「情報センター）」では、県内の感染症発生動向を取りまとめ、毎週「感染症発生動向調査週報」を発行し、ホームページに掲載あるいはメールを用いて県民や医療機関に対して情報提供を行っている。2020年2月からは新型コロナウイルス感染症についても患者報告数やSARS-CoV-2の検出状況を掲載して注意喚起を行ってきた。そのような状況下で、2020年の感染症の発生状況全体を振り返ると、過去のそれとは大きく異なっていた事が判明したので、その概要を報告する。

### 2 方法

#### 2.1 患者情報の収集

全数把握疾患は県内全ての医療機関より、定点把握疾患は小児科定点58機関、内科定点37機関、インフルエンザ定点94機関、眼科定点12機関、基幹定点12機関より報告を受け、各保健所が感染症発生動向調査（NESID）オンラインシステムに入力して収集した。

#### 2.2 患者数の集計

NESIDオンラインシステムにより国立感染症研究所より還元された情報を基に、情報センターの感染症発生動向調査支援システムにより集計した。

#### 2.3 患者数推移の解析

今回は、毎年明らかに患者報告が認められる定点把握11疾患及び全数把握2疾患について、感染症データ解析

ツールを用いて、患者数の年間の推移を解析し、2010年から2019年の10年平均及び全国の報告数と比較するためグラフ化した。

#### 2.4 感染経路別患者数の比較

各感染症を飛沫感染、接触感染、空気感染、経口感染及び環境飛沫感染に分類して、第15週以降における2020年の総患者数と10年平均の総患者数を比較解析した。

### 3 結果

#### 3.1 定点把握疾患

##### 3.1.1 インフルエンザ

2020年第2週の1定点当たり16.5人を最高に減少し、2020/21インフルエンザシーズンは第42週に1人の報告のみで、年末の流行はなかった（図1）。

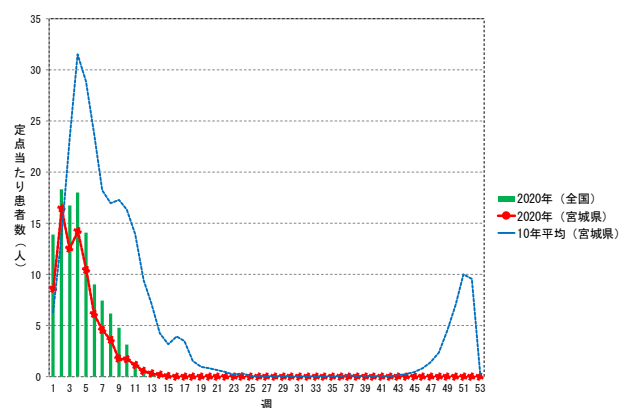


図1 インフルエンザ患者数の推移

\*1 前 保健環境センター

\*2 現 仙南保健福祉事務所

### 3.1.2 RSウイルス感染症

第2週から第11週に1定点当たり0.6人程度の報告があったが、秋期から冬期の流行はなかった（図2）。

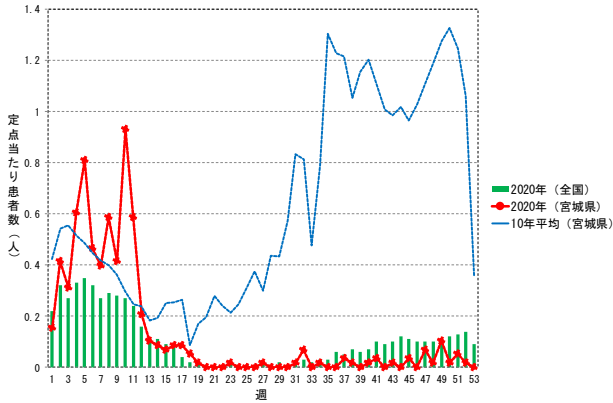


図2 RSウイルス感染症患者数の推移

### 3.1.3 咽頭結膜熱

第2週から第13週に1定点当たり0.4人程度の患者が見られたが、夏期の流行はなく、冬期の流行も顕著ではなかった（図3）。

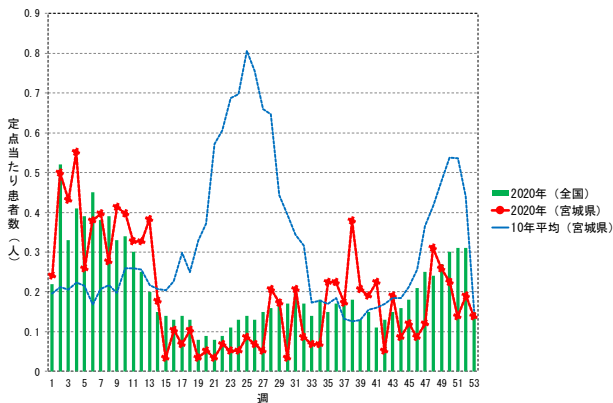


図3 咽頭結膜熱患者数の推移

### 3.1.4 A群溶血性レンサ球菌咽頭炎

第2週から第14週にかけて例年をやや上回る流行があったが、以降減少し、初夏及び冬期の流行はなかった（図4）。

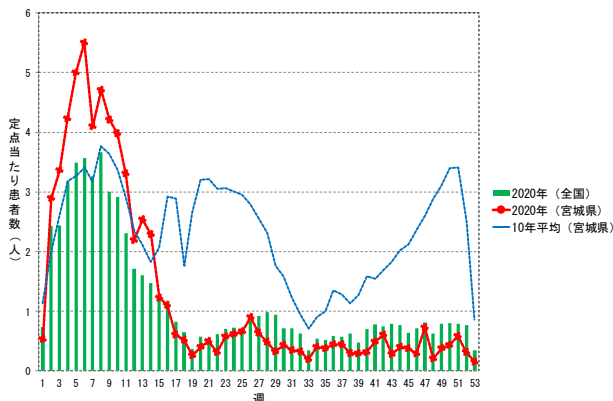


図4 A群溶血性レンサ球菌咽頭炎患者数の推移

### 3.1.5 感染性胃腸炎

第5週の1定点当たり8人をピークに漸減し、第14週以降定点当たり2人未満で推移し、初夏の流行は見られなかったが、冬期にかけて増加傾向があった（図5）。

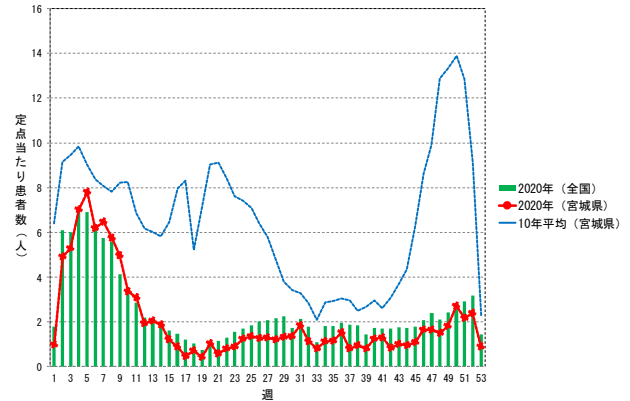


図5 感染性胃腸炎患者数の推移

### 3.1.6 水痘

第2週及び第4週を除き、1定点当たり0.5人以下と例年より少なく推移し、初夏及び冬期の流行はなかった（図6）。

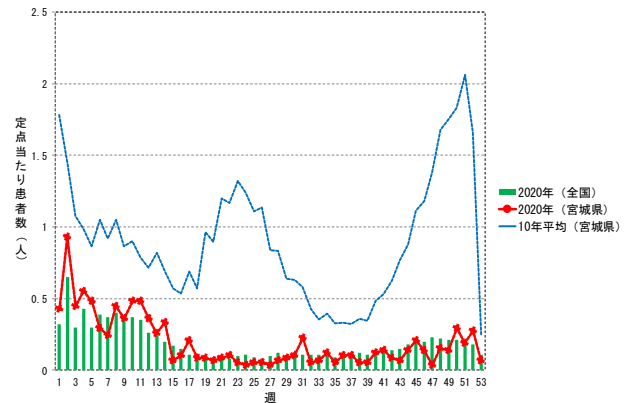


図6 水痘患者数の推移

### 3.1.7 手足口病

年間を通して1定点当たり0.5人未満で推移し、例年夏期に見られる流行は全くなかった（図7）。

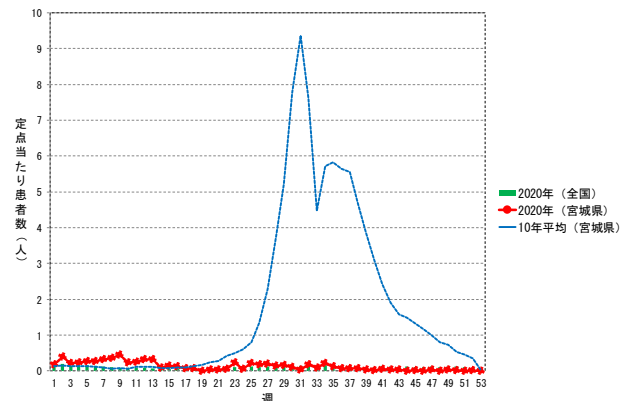


図7 手足口病患者数の推移

### 3.1.8 伝染性紅斑

第3週の1定点当たり0.3人をピークに漸減し、冬期の報告数増加は見られなかった(図8)。

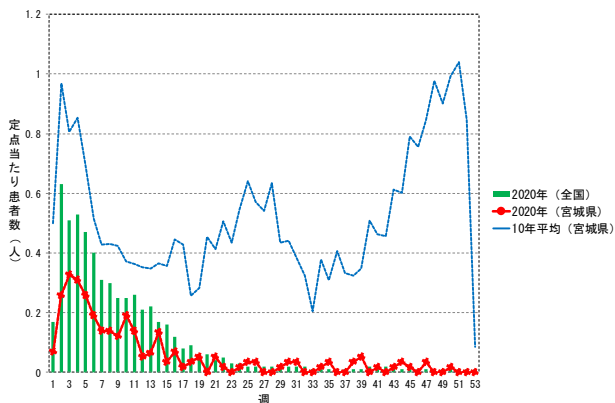


図8 伝染性紅斑患者数の推移

### 3.1.9 ヘルパンギーナ

例年夏期にみられる流行は全くなかった(図9)。

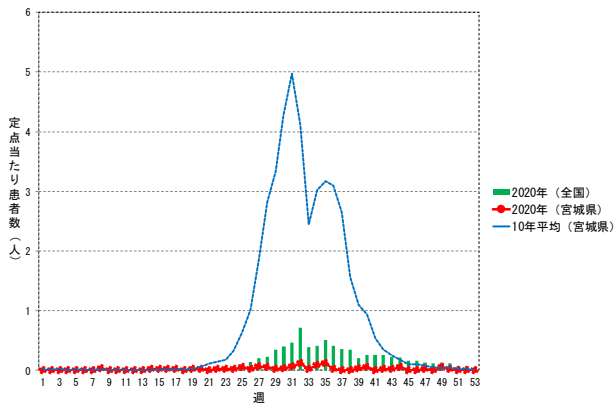


図9 ヘルパンギーナ患者数の推移

### 3.1.10 流行性耳下腺炎

明らかな流行期は無く年間を通じて患者が見られる疾患だが、2020年は1定点当たり約0.1人以下と例年より少なく推移した(図10)。

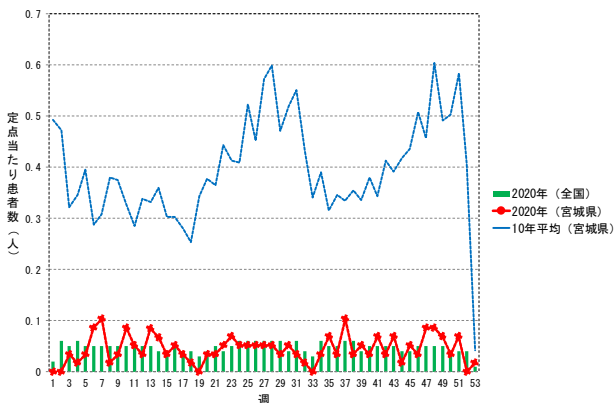


図10 流行性耳下腺炎患者数の推移

### 3.1.11 突発性発しん

年間を通して例年と同様の報告があった(図11)。

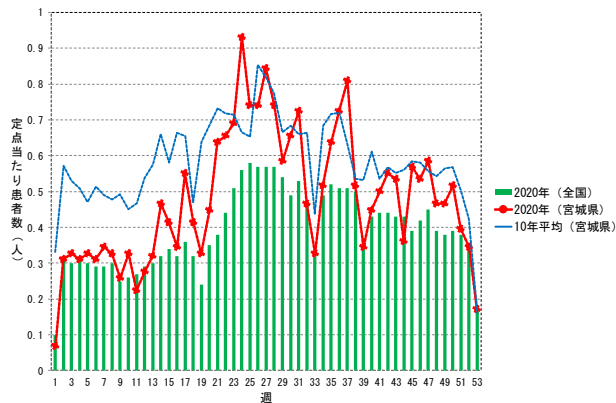


図11 突発性発しん患者数の推移

## 3.2 全数把握疾患

### 3.2.1 腸管出血性大腸菌感染症

例年100名以上の報告があり、2020年も107名の報告があった。また、夏期から秋期の報告が多く見られた(図12)。

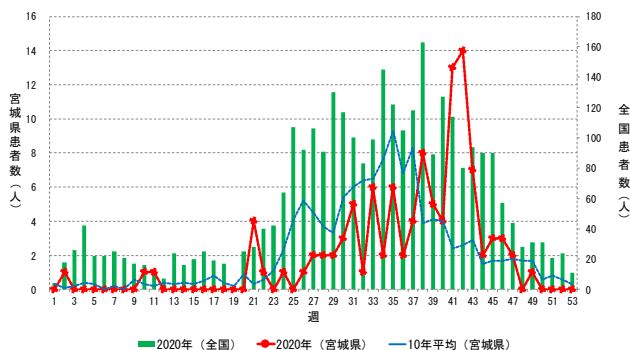


図12 腸管出血性大腸菌感染症患者数の推移

### 3.2.2 レジオネラ症

年によって報告数にばらつきがあるが、10年平均で年間37人であったのに対し、2020年は56人で、初夏から夏期及び秋期に多い傾向があった(図13)。

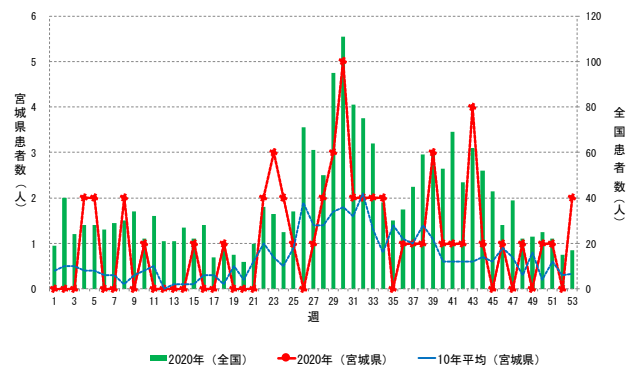


図13 レジオネラ症患者数の推移

### 3.3 感染経路別の患者数比較

多くの感染症が減少に転じた第15週以降の2020年の総患者数と10年平均の総患者数を比較し、感染経路別にその割合（2020年患者数／10年平均患者数）を表に示した。突発性発しんを除き、飛沫又は飛沫・接触感染は大きく減少した。さらに、接触・飛沫、空気・接触あるいは経口・飛沫感染は中程度に減少した。一方、経口感染の腸管出血性大腸菌感染症は横ばいで、環境飛沫から感染するとされるレジオネラ症は増加した。

表1 感染経路別患者数の比較

感染経路	疾患	割合 (%)
飛沫	伝染性紅斑	3.9
	突発性発しん	91.0
飛沫・接触	インフルエンザ	3.1
	RSウイルス感染症	5.4
	手足口病	3.2
	ヘルパンギーナ	2.5
	流行性耳下腺炎	11.0
接触・飛沫	咽頭結膜熱	38.6
	A群溶結性レンサ球菌咽頭炎	23.3
空気・接触	水痘	21.9
経口・飛沫	感染性胃腸炎	20.7
経口	腸管出血性大腸菌感染症	89.0
環境飛沫	レジオネラ症	148.3

## 4 考察

今回取り上げた定点把握11疾患のうち、突発性発しん以外はこれまで明らかな流行のピークが認められていたが、2020年は突発性発しんを除く10疾患は第15週（4月6日から4月12日）前後に患者数が減少し、顕著な流行がなかった。これは1999年より本調査開始後初めて経験する結果で、新型コロナウイルス感染症の流行が何らかの形で関与しているものと考えられる。その一つとして、感染症の感染経路が挙げられる。例えばRSウイルス感染症や伝染性紅斑といった飛沫感染する疾患は新型コロナウイルス感染症拡大とともに減少し、以降患者がほとんど見られなかった。さらに、咽頭結膜熱やA群溶血性レンサ球菌咽頭炎のように飛沫感染に加えて、接触によって拡大する感染症も患者報告が明らかに減少あるいは年間を通じてなかった。一方、食品や患者排泄物などの経口摂取によっても感染する感染性胃腸炎は過去と比較すると少ないものの、一定数の患者報告があり冬期に増加傾向も見られた。さらに全数把握疾患で、経口感染が主体である腸管出血性大腸菌感染症は例年と同様の報告数があり、季節性もみられた。また、環境中か

らの細菌感染で発症するレジオネラ症もほぼ例年並みの報告があった。これらの現象を勘案すると、マスクの着用、手洗い、消毒、3密（密閉・密集・密接）を避ける、不要な外出を控えるといった県民の基本的な感染対策や行動変容が一定の効果を上げていたものと推察できる。特に新型コロナウイルス感染症の流行を受けて国内で最初に「緊急事態宣言」が発出された4月7日が第15週に相当することからも県民の行動の変化が大きく影響していることが考えられる。小林と野口は国内の2020/2021年シーズンにおいて、インフルエンザワクチンの接種率がここ10年来ほとんど変わっていないにも関わらず、インフルエンザの罹患者数が例年の2000分の1に減少している主たる要因として、日本人の生活スタイルに古くから取り込まれているマスクの着用が大きく寄与していると報告している<sup>1)</sup>。この報告を基にすれば、インフルエンザにとどまらず、マスクにより飛沫感染を主体とする多くの疾患で、2020年に患者数が減少した可能性があると考えられる。なお、突発性発しんはヒトヘルペスウイルス6型及び7型による乳幼児の疾患で、マスクの着用が困難な乳幼児が保護者より感染するケースがあると考えられ、さらに、年ごとの報告数の変動が小さいことから小児科定点報告が安定的に運用されていることを示す指標となっている。2020年においても患者数が減少しなかったことから、感染症発生動向調査の精度が一定程度維持されていたことを示唆するとされている<sup>2)</sup>。

しかしながら、今回の感染症発生動向の大きな変化については、ウイルス間の干渉現象や受診行動の変化など他の要因も考慮しておく必要がある。

新型コロナウイルス感染症に対する対応が緊急の課題であるが、こうした新規感染症流行時における感染症全般の発生動向を調査し、データを蓄積することは、その後の感染症対策に活用できる重要な知見をもたらすと考えられるため、関係機関の協力の下、解析を継続して有用な情報発信を続けていく必要がある。

## 謝辞

本調査に御協力いただきました、県内各医療機関、仙台医療センターウイルスセンター、仙台市衛生研究所、県内各保健所及び宮城県保健福祉部疾病・感染症対策課の各位に深くお礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) Kobayashi K, Noguchi M : European journal of internal Medicine. Published online: July 01 (2021)
- 2) <特集>突発性発疹 2000～2020年：病原微生物検出情報, 41, 211 - 212 (2020)



# LC-MS/MS によるアカガイの麻痺性貝毒分析

## Analysis of paralytic shellfish toxins by LC-MS/MS in ark shell

新貝 達成 鈴木 優子 姉齒 健太郎 千葉 美子

Tatsunari SHINGAI, Yuko SUZUKI, Kentaro ANEHA, Yoshiko CHIBA

麻痺性貝毒により毒化したアカガイについて、LC-MS/MS を用いて麻痺性貝毒の分析を行ったところ、主に強毒成分の GTX1~4、弱毒成分の C1 のほか、C1,2 の代謝物である M トキシン 1,3,5 と推察されるピークが検出され、良好な定性性を示した。一方、各毒成分濃度に比毒性を乗じて算出した毒力値とマウス毒性試験法により得られた毒力値との間に明確な相関は認められず、マトリックスによるイオン化抑制や今回未検討の毒成分の影響等が考えられた。

キーワード：麻痺性貝毒；アカガイ；LC-MS/MS

Key words : paralytic shellfish toxins ; ark shell ; LC-MS/MS

### 1 はじめに

麻痺性貝毒(paralytic shellfish toxins:以下、「PSTs」)は主に *Alexandrium* 属などの有毒渦鞭毛藻が産生する神経毒で、これらによる二枚貝の毒化は、近年長期化する傾向があり、令和 2 年は、宮城県の一部の海域において、アカガイなどの主要水産物が 3 月に規制値(4MU/g)を超過して以降、12 月まで出荷自主規制が続くなど、水産業に甚大な被害を及ぼしている。

PSTs 分析の公定法であるマウス毒性試験法(以下、「MBA」)は、マウスの管理が煩雑で緊急時の対応が困難なことに加え、毒成分の構成比などのデータは得られない。また、動物愛護の観点からも問題視され、機器分析法などの代替法の開発が進められている。

今回、生活化学部では既報<sup>1,2,3)</sup>を参考にして、LC-MS/MS を用いて、毒化したアカガイの PSTs 分析を行ったので報告する。

### 2 実験方法

#### 2.1 試薬等

麻痺性貝毒成分の標準品 C1&2, dcGTX2&3, GTX1&4, GTX2&3, GTX5, GTX6 は、カナダ NRC 社製の認証標準物質を用いた。なお、PSTs 成分のうち最も比毒性が高い STX は、「化学兵器の禁止及び特定物質の規制に関する法律」により所持できないことから、STX の測定は実施しなかった(図 1)。標準品は 0.5mM 塩酸溶液で適宜希釈し、LC-MS/MS 最適条件検討用及び検量線用溶液とした。

その他の試薬類として、0.1N 塩酸は関東化学株式会社製容量分析用滴定液、酢酸アンモニウムは関東化学株式会社製特級、酢酸は富士フィルム和光純薬株式会社製液体クロマトグラフ用、n-ヘキサン 300 は関東化学株式会社製残留農薬試験用、ギ酸は富士フィルム和光純薬株式会社製 LC/MS 用、アセトニトリルは関東化学株式会社

製 LC/MS 用を使用した。

#### 2.2 試料

宮城県の石巻湾海域で、令和 2 年 6 月 9 日から 10 月 14 日に採取されたアカガイを宮城県漁業協同組合(以下、「県漁協」)から委託検査機関(一般財団法人日本食品検査仙台検査所)を通して入手した。入手した試料と同日・同地点で採取された試料は、宮城県又は県漁協による MBA を用いたモニタリング検査で 4~14MU/g の毒化が確認されている。

#### 2.3 試料溶液の調製

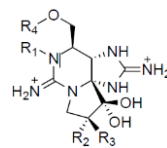
試料の抽出は公定法に準じて行った。すなわち、生鮮試料 10 個程度から可食部を採取、5 分間水切り後、均一化し、20 g をトルビーカーに正確に量り採り、20mL の 0.1 N 塩酸を加え、よく攪拌後、5N 塩酸で pH が 3.0 付近になるように調整した。次いで電気コンロ上で 5 分間静かに加温沸騰させた後、室温まで放冷し、再度 pH が 3.0 付近になるように調整して定容容器に移し、水を加えて 40mL に定容した。この溶液を遠心分離(3,000rpm×10min)し、上清をろ過したものを試料原液とした。その後、既報<sup>1,2,3)</sup>を参考に、機器分析用試料の調製を行った。すなわち、試料原液 3mL に 15mL の

毒成分	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	比毒性 (MU/μmol)
C1	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	CONHSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15
C2	H	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CONHSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	239
GTX1	OH	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	CONH <sub>2</sub>	2468
GTX2	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	CONH <sub>2</sub>	892
GTX3	H	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CONH <sub>2</sub>	1584
GTX4	OH	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CONH <sub>2</sub>	1803
GTX5	H	H	H	CONHSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	160
GTX6	OH	H	H	CONHSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	180
dcGTX2	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	H	1617
dcGTX3	H	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	1872
STX <sup>※</sup>	H	H	H	CONH <sub>2</sub>	2483

※STXは標準品の入手が困難なため測定対象外

図 1 測定対象とした PSTs 成分の構造式及び比毒性

(機器分析結果の毒力値への換算計算式：機器分析の MU/g 値=各毒成分濃度 μmol/g × 比毒性 MU/μmol)



ヘキサンを加え、よく攪拌した後、遠心分離(10,000rpm×5min)し、ヘキサン層を除去した。これを3回繰り返した後、ヘキサン層及び中間層を除いた最下層を精製用固相カラムに負荷し、その流出液約1mLを限外ろ過(7,500rpm×20min)した。そのろ液400μLを、あらかじめ0.25%酢酸入り20%アセトニトリル3mLと0.0028%アンモニア水6mLでコンディショニングした活性炭カートリッジに負荷した。700μLの水を負荷して洗浄した後、0.25%酢酸入り20%アセトニトリル2mLで溶出し、その溶出液をLC-MS/MS測定用試料溶液とした。

## 2.4 器具・機材

ろ紙はADVANTEC社製のNo.5C、精製用固相カラムはWaters社製Oasis PRiME HLB(3cc/60mgカートリッジ)、活性炭カートリッジはSupelco社製ENVI-Carb(0.5g/6mL)を、遠心式限外ろ過フィルターはメルクミリポア社製Amicom Ultra-4, 10,000NMWLを使用した。

## 2.5 装置及び測定条件

LC部はAgilent Technologies 1200 Infinity series、MS部はAB Sciex QTRAP4500 LC-MS/MS systemを使用した。測定条件(表1)及びMRM条件(表2)は既報<sup>1,2,3)</sup>を参考にしたほか、イオンソース及びMS内部パラメータの最適化を行い決定した。

表1 測定条件

カラム	TSKgel Amide-80 5μm 2.0mmI.D.×25cm
カラム温度	40°C
移動相	A: 0.2%HCOOH+2mM-CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> B: MeCN
グラジエント条件	(A:B)=0min(20:80)→8min(45:55)→18min(70:30) →20min(70:30)→22min(20:80)→37min(20:80)
流速	0.2mL/min
注入量	10μL
イオン化モード	ESI positive
Ionspray voltage	5,500V

表2 MRM条件

成分	定量イオン		定性イオン		MS内部パラメータ*			
	Q1(m/z)	Q3(m/z)	Q1(m/z)	Q3(m/z)	DP(V)	EP(V)	CE(V)	CXP(V)
C1	396	316	396	298	21	10	19	22
C2	396	298	396	316	1	10	25	28
GTX1	412	332	412	314	1	10	33	20
GTX2	396	316	396	298	21	10	19	22
GTX3	396	298	396	316	1	10	25	28
GTX4	412	314	412	332	1	10	31	10
GTX5	380	300	380	282	66	10	33	24
GTX6	396	316	396	298	21	10	19	22
dcGTX2	353	273	325	255	1	10	29	12
dcGTX3	353	255	353	273	1	10	27	22

\*定量イオンのみ抜粋

## 3 結果及び考察

毒化したアカガイを測定したところ、強毒成分のGTX1,2,3,4、弱毒成分のC1,2のほか、今回使用した標準品では同定できないが、既報<sup>4)</sup>よりC1,2の代謝物であるMトキシシン1,3,5(以下、M1,3,5)と推察されるピークが主に検出され、定性性は良好であった(図2)。

総毒成分濃度は6月10日に約1.2μg/gと最大値を示し、その後低下し、8月26日に約0.6μg/gと最小値を示したが、9月30日に約1.1μg/gと再び大きく上昇し、そ

の後緩やかに低下した(図3)。毒成分組成はいずれの試料もほぼ同様の傾向を示し、GTX2が約50%、次いでGTX3が約20%、GTX1が約10%、C1が約10%を占めた(図4)。

各毒成分濃度に比毒性を乗じて算出した毒力値とMBAにより得られた毒力値との間に明確な相関は認められなかった(図5)。M1,3,5については、標準品未発売のため定量はできないが、毒力は低いとの報告<sup>5)</sup>があり、相関性が低かった原因とは考え難い。

アカガイは通常の軟体動物とは異なり、血液中にヘム色素を持つエリスロクロリンを含むことが広く知られており<sup>6)</sup>、GTX1,4がヘムタンパクにより触媒され、速やかに還元されることでGTX2,3が主成分になったと推察される。更に還元反応が進むと最終的に最も安定的なSTXに変化するとされ、既報<sup>6)</sup>では、毒化期間の後半になるほどSTXの割合が増加したとの報告がある。今回、6月から10月の間に採取された試料を用いたが、本県の麻痺性貝毒による毒化のピークである春期を過ぎていたため、前述のとおりSTXの割合が増加していた可能性も考えられる。

また、今回のMBAのデータは、機器分析法で用いた試料と同日・同地点で採取された試料の宮城県又は県漁協によるモニタリング検査結果を参照しており、機器分析法とMBAで同一の試料ではないため、固体差も影響していると考えられ、今後は同一の試料を用いて機器分析とMBAの比較を行う必要がある。

今後は、報告例の多いホタテガイも用いて、品種による影響を評価するほか、MBAとの比較や妥当性評価を行い、機器分析法の確立を目指す。

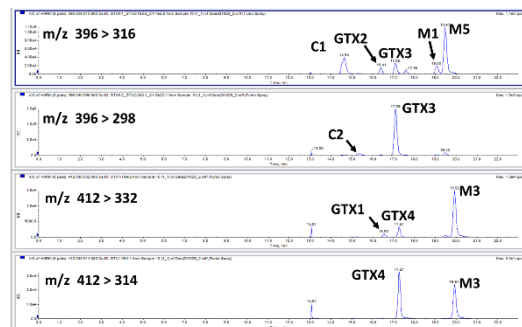


図2 毒化アカガイの代表的なMRMクロマトグラム

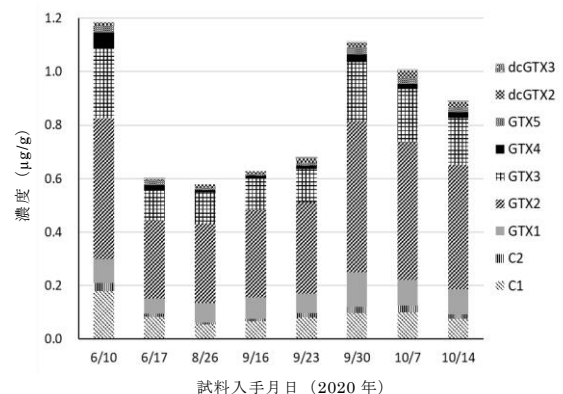


図3 アカガイ可食部中の毒成分濃度

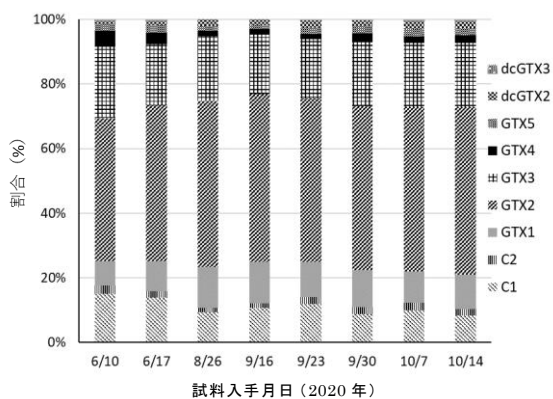


図 4 アカガイ可食部中の毒成分組成

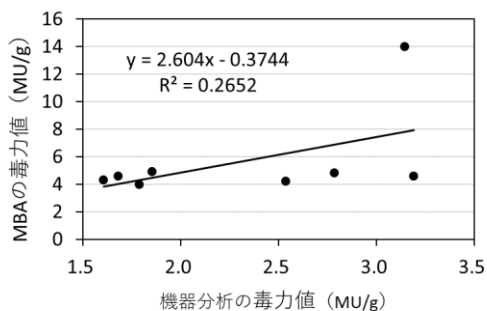


図 5 機器分析の毒力値と MBA の毒力値の相関性

#### 4 参考文献

- 1) Numano.S.et al.,Mar.Drugs,2019,17,653
- 2) Thomas K.M. et al.,Anal Bioanal Chem,2017,409,5675-5687
- 3) 仲谷正ら,第 47 回全国衛生化学技術協議会年会講演集,2010
- 4) 沼野聡ら,第 56 回全国衛生化学技術協議会年会講演集,2019
- 5) 沼野聡,岩手県環境保健研究センター年報第 18 号,2018
- 6) 山本圭吾ら,Nippon Suisan Gakkaishi 83(4),589-598(2017)

# 4層カラムを用いた二段階溶出による残留農薬分析法の検討

## ～LC分析農薬を対象として～

### Analysis Method of Pesticide Residue by Two Step Elution Using 4-phase Column ～For LC analysis pesticides～

姉齒 健太郎 新貝 達成 千葉 美子 大槻 良子

Kentaro ANEHA, Tatsunari SHINGAI, Yoshiko CHIBA, Ryoko OTSUKI

LC分析対象農薬の一斉分析法において、これまで採用してきた方法は感度の低さや試験液に色素等が溶出してしまうなどの問題があった。それらの問題点を改善すべく、4層カラムを用いた二段階溶出による精製法を検討した。精製後に濃縮操作の追加及び固相カラムにグラファイトカーボンを追加した。また同時に精製に最適な溶媒量を検討した。一部の試料から色素や脂肪酸の溶出が見られたが、その影響は小さく、アセトニトリル/トルエン(3:1)2.5mL、2%ギ酸アセトニトリル 2.5mLでの溶出で分析対象とした162農薬のうち、約90%の農薬で回収率70～120%を満たすことを確認した。

キーワード：残留農薬；一斉分析；液体クロマトグラフ四重極飛行時間型質量分析計

Key words：Pesticide Residue；STQ；QTOFMS

## 1 はじめに

LC-MS/MSによる農産物中の残留農薬検査は、厚生労働省から「LC/MSによる農薬等の一斉試験法I及びII(農産物)」(以下「通知法」)が通知されている。しかし、通知法は前処理に時間を要することから、これまで当所では操作がより簡便なSolid Phase Extraction Technique with QuEChERS method(STQ法：アイスティサイエンス(株))の変法を採用していた。この方法は溶出後の濃縮操作を必要としない分感度が低く、また、精製カラムにグラファイトカーボンを使用していなかったため、農産物の種類によっては試験液に色素が溶出してしまうなどの問題があった。

今回それらの問題点を改善するため、精製方法を検討したので報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 試料

表1に示す有機栽培もしくは農薬8割減栽培の試料を予冷式ドライアイス凍結粉碎法<sup>1)</sup>で処理した後、用いた。

### 2.2 分析対象農薬

富士フィルム和光純薬(株)製農薬混合標準液 PL-7-2, PL-8-1, PL-14-2, PL-15-1, PL-16-2, PL-17-2を使用

した。(168成分、165農薬のうち162農薬を対象。)

### 2.3 試薬等

試薬類はアセトニトリル300(残留農薬試験用；関東化学(株)製)、トルエン(残留農薬試験用；関東化学(株)製)、ギ酸(LC-MS用；富士フィルム和光純薬(株)製)を使用した。QuEChERS法試薬はQ-sep QuEChERS抽出塩(European EN 15662；RESTEK(株)製)を使用した。

固相カラムは、InertSep LSC C18/GC/SAX/PSA(100/50/100/100mg；ジーエルサイエンス(株)製カスタムメイド固相)(以下「4層カラム」)を使用した。

### 2.4 装置及び測定条件

装置及び測定条件を表2に示す。

### 2.5 試料溶液の調製

抽出方法は抽出フローの通りに行った(図1参照)。なお、ブルーベリーは5N-NaOHを適量添加して試料のpHを6～7とした後、抽出を行った。今回は精製効率を確認するため、抽出液に農薬標準液を抽出液中濃度12.5ppbになるように添加後、20mLに定容したものを抽出液とした。検討した精製方法を図2、従来の精製方法を図3に示す。精製に最適な溶媒量を検討するため、各試料の試料液1mLをコンディショニングした4層カラ

表1 使用した試料と試料区分

試料区分	試料
葉緑素を多く含む試料	ほうれんそう
硫黄化合物を含む試料	キャベツ
でん粉を多く含む試料	とうもろこし
果実	ブルーベリー

表2 装置及び測定条件

高速液体クロマトグラフ	SCIEX Exion LC/MS ADシステム
カラム	ACQUITY UPLC HSS T3 1.8µm 2.1×100mm(Waters(株)製)
移動層A	5mM酢酸アンモニウム水溶液
移動層B	5mM酢酸アンモニウム含有メタノール
グラジエント条件	B: 10%(0min)→50%(2min)→80%(11min)→98%(12.5min→14min)
流速	0.3mL/min
注入量	5µL
カラムオープン	40°C
質量分析計	SCIEX X500R QTOFシステム
イオン化法	ESI法
測定モード	IDA(Information Dependent Acquisition)

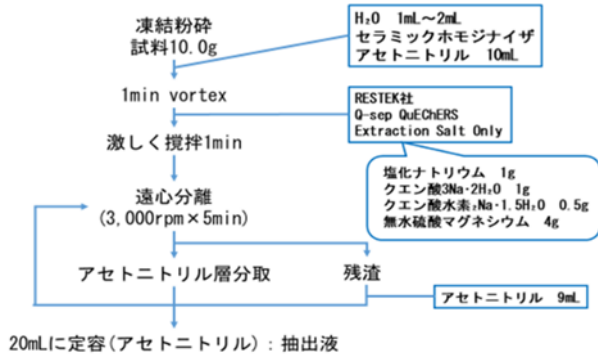


図1 抽出フロー

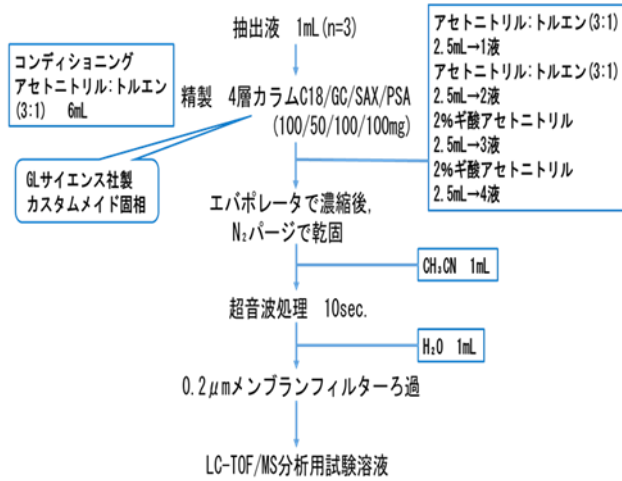


図2 検討した精製フロー

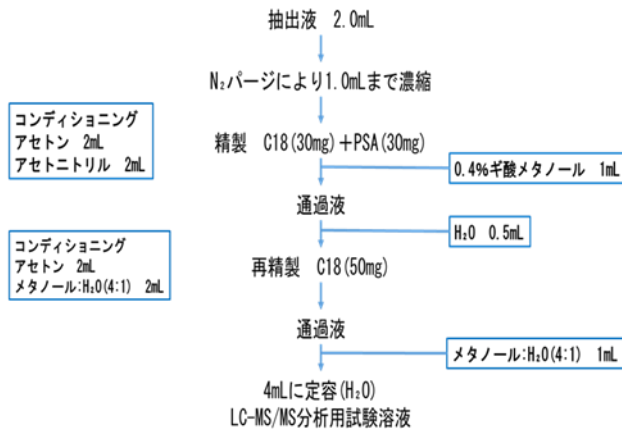


図3 従来の精製フロー

ムに通液し、アセトニトリル/トルエン(3:1)2.5mLで2回、(アセトニトリル/トルエン(3:1)による1回目の溶出液を1液、2回目の溶出液を2液)、2%ギ酸アセトニトリル2.5mLで2回(2%ギ酸アセトニトリルによる1回目の溶出液を3液、2回目の溶出液を4液)により溶出した。

### 3 結果

#### 3.1 精製後の溶出液

1液では色素の溶出は見られなかった。2液ではほうれんそうから色素の溶出が見られた(図4参照)。3液ではほうれんそうとブルーベリーから色素の溶出が見られ

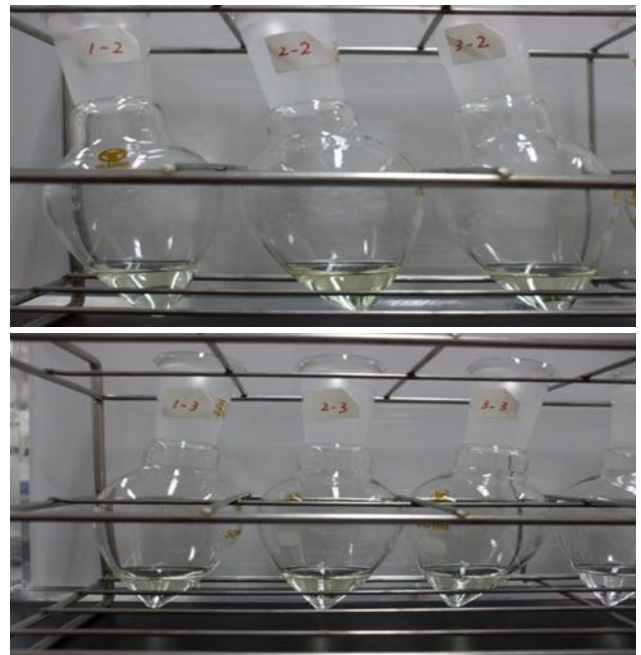


図4 ほうれんそうの溶出液  
(上段：2液，下段：3液)

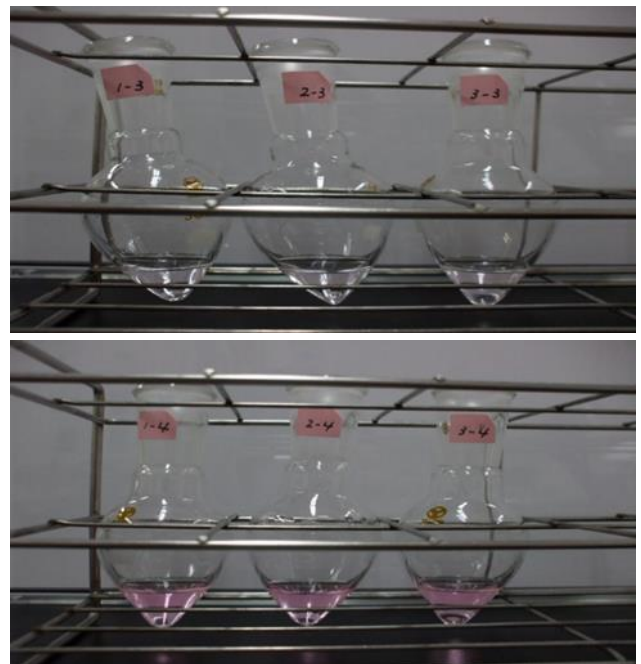


図5 ブルーベリーの溶出液  
(上段：3液，下段：4液)

た(図4及び図5参照)。4液ではブルーベリーから色素の溶出が顕著に見られた(図5参照)。全液を通してキャベツ及びとうもろこしでは色素の溶出は見られなかった。

#### 3.2 回収率

1液から4液の回収率の結果を表3に示す。(各試料(n=3)の平均より表作成。上段：回収率70~120%を満たした農薬数，下段：分析した農薬のうち、回収率70~120%を満たした農薬数の割合)

いずれの試料においても、大部分が1液及び3液から回収され、2液及び4液から回収される農薬はほとんど確認されなかった。また妥当性評価ガイドライン<sup>2)</sup>に示す真度等の目標値(回収率70~120%)を満足した農薬数を1液及び3液の合計と1液から4液の全液合計で比

較した結果を表4に示す。(上段：回収率70~120%を満たした農薬数, 下段：分析した対象農薬のうち, 回収率70~120%を満たした農薬数の割合)

162農薬のうち, 1液から4液の全液合計でほうれんそうでは93.2%(151農薬), キャベツでは92.6%(150農薬), とうもろこしでは98.1%(159農薬), ブルーベリーでは91.4%(148農薬)が回収率70~120%を満たした。一方で, 1液及び3液の合計でほうれんそうでは88.3%(143農薬), キャベツでは89.5%(145農薬), とうもろこしでは96.9%(157農薬), ブルーベリーでは87.7%(142農薬)が回収率70~120%を満たし, 1液から4液の全液合計と比較して回収率を満たす農薬数は多少減少するものの, 大きな差は見られなかった。

### 3.3 マトリックス

マトリックスの影響を確認するため, 各試料のブランクについてスキャン分析を行った。ポジティブモード測定では, 1液から4液いずれも農薬標準よりもアバンダンスが低かったものの, ほうれんそうの3液から農薬以外のピークが検出された。ネガティブモード測定では1液から4液全てでミスチン酸などの脂肪酸が検出された。またポジティブモード測定と同様にほうれんそうの3液から農薬以外のピークが検出された。検出された農薬以外のピークについてライブラリ検索を行ったものの, 脂肪酸以外に合致したものはなかった。LCにおいて脂肪酸のマトリックス効果はイオ

ン化抑制に働き, 見かけ上の回収率が低下するとされているが, 今回の結果では回収率は良好であり, 脂肪酸によるマトリックス効果の影響は少なかったと考えられる。

## 4 まとめ

4層カラムを用いた二段階溶出による残留農薬分析法を検討した結果, アセトニトリル/トルエン(3:1)2.5mL, 2%ギ酸アセトニトリル 2.5mLでの溶出で対象農薬の約90%を分析できることを確認した。脂肪酸や色素の溶出が見られた試料もあったが, 分析結果に大きく影響するほどのマトリックス効果は確認されなかった。ほうれんそうにおいても, 農薬以外のピークが検出されたものの, 回収率が著しく低下することはなかった。今後は抽出操作も含めて試験法を検討していく予定である。

## 5 参考文献

1) 株式会社アイスティサイエンス. “STQ法ガイドブック2021”

<http://www.aisti.co.jp/wp/wp-content/uploads/2021/07/stqguidebook2021.pdf>

2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について」(平成22年12月24日食安発1224第1号)

表3 各分画の回収率

	ポジティブモード測定(147農薬)				ネガティブモード測定(15農薬)				合計(162農薬)			
	1液	2液	3液	4液	1液	2液	3液	4液	1液	2液	3液	4液
ほうれんそう	98農薬 66.7%	1農薬 0.7%	33農薬 22.4%	0 0	4農薬 26.7%	0 0	6農薬 40.0%	0 0	102農薬 63.0%	1農薬 0.6%	39農薬 24.1%	0 0
キャベツ	100農薬 68.0%	1農薬 0.7%	32農薬 21.8%	1農薬 0.7%	4農薬 26.7%	0 0	10農薬 66.7%	0 0	104農薬 64.2%	1農薬 0.6%	42農薬 25.9%	1農薬 0.7%
とうもろこし	106農薬 72.1%	0 0	37農薬 25.2%	0 0	4農薬 26.7%	0 0	10農薬 66.7%	0 0	110農薬 67.9%	0 0	47農薬 29.0%	0 0
ブルーベリー	102農薬 69.4%	0 0	27農薬 18.4%	0 0	4農薬 26.7%	0 0	9農薬 60.0%	0 0	106農薬 65.4%	0 0	36農薬 22.2%	0 0

表4 回収率の比較

	ポジティブモード測定(147農薬)		ネガティブモード測定(15農薬)		合計(162農薬)	
	1液+3液	全液	1液+3液	全液	1液+3液	全液
ほうれんそう	132農薬 89.8%	140農薬 95.2%	11農薬 73.3%	11農薬 73.3%	143農薬 88.3%	151農薬 93.2%
キャベツ	131農薬 89.1%	136農薬 92.5%	14農薬 93.3%	14農薬 93.3%	145農薬 89.5%	150農薬 92.6%
とうもろこし	143農薬 97.3%	145農薬 98.6%	14農薬 93.3%	14農薬 93.3%	157農薬 96.9%	159農薬 98.1%
ブルーベリー	129農薬 87.8%	135農薬 91.8%	13農薬 86.7%	13農薬 86.7%	142農薬 87.7%	148農薬 91.4%

# マボヤの麻痺性貝毒分析法の検討

## Study of paralytic shellfish toxins analysis method of *Halocynthia roretzi*

千葉 美子 新貝 達成 鈴木 優子 他力 将\*<sup>1</sup> 田邊 徹\*<sup>1</sup>

Yoshiko CHIBA, Tatsunari SHINGAI, Yuko SUZUKI, Masaru TARIKI\*<sup>1</sup>, Toru TANABE\*<sup>1</sup>

ホタテガイを対象として確立した麻痺性貝毒の機器分析法を用い、マボヤへの適応性を検討した。マボヤを部位別にサンプリングし、精製後の試料溶液中マトリックスの測定値への影響を評価した。さらに、マボヤを可食部と中腸腺に分け、それぞれの試料で添加回収試験を実施した。その結果、麻痺性貝毒が蓄積するとされる肝臓における回収率は、C1, C2, GTX1, GTX2, GTX3, GTX4, GTX5 において 50-130%となり、活及び生鮮二枚貝のコーデックス規格における麻痺性貝毒の機器分析による検査法の性能基準を満足した。

キーワード：麻痺性貝毒；マボヤ；高速液体クロマトグラフ／質量分析計

Key words : paralytic shellfish toxins ; *Halocynthia roretzi* ; LC-MS/MS

### 1 はじめに

麻痺性貝毒 (paralytic shellfish toxins) (以下、「PSTs」) は、渦鞭毛藻プランクトンのうちアレキサンドリウム属などによって産生され、これを捕食したホタテガイやアサリなど二枚貝類が毒化することが知られている。PSTs による中毒症状は、摂取後 30 分程度で軽度の麻痺が始まり、麻痺が次第に全身に広がって最終的には呼吸麻痺により死亡することもあるなど、フグ毒の臨床症状に似ている<sup>1)</sup>。PSTs については、我が国では昭和 55 年 7 月に規制値を設け、マウス毒性試験法により規制値 (4MU/g) を超える貝類の販売等を禁止している。このため、近年では市販されている貝類による食中毒は報告されていない。

一方、マボヤは原索動物であるがプランクトンフィーダーのため、PSTs を蓄積して毒化し 1982 年には岩手県で発生した PSTs 食中毒事件の原因食品となっている<sup>2)</sup>。全国屈指の水産県である宮城県のマボヤ生産量は、全国 1 位で国内シェアの約 80% を占めているが、2020 年 5 月には、県の記録が残る 1992 年以降で初めて規制値を超える PSTs が検出され、約 40 日間の出荷自主規制を強いられた。そこで、県では毒化による出荷規制の長期化解消、検査体制強化及び安定出荷を図るため、監視海域を従来の 3 海域から 8 海域に細分化した経緯がある。

当所では、令和 2 年度から 3 か年計画で、「LC-MS/MS による麻痺性貝毒分析法の検討」をテーマとした調査研究を実施しており、ホタテガイの PSTs の成分分析を中心とした分析法の確立を目指している。

また、PSTs によるマボヤの毒化<sup>3)</sup>と毒の器官偏在性について、水産技術総合センターと共同研究を予定していることから、確立したホタテガイの PSTs 分析法のマボヤへの適応可能性について検討を行った。

### 2 方法

#### 2.1 試料

水産技術総合センターにおいて採取・解剖したマボヤの鰓、筋肉、腸、肝臓、腸管内容物をそれぞれ 10 個体分合わせてホモジナイズし、マトリックスの影響評価用試料とした。また、市内の小売店で販売されていたホタテガイ 5 枚及びマボヤ 5 個を購入し、PSTs による毒化が認められないことを確認した後、ホタテガイはそれぞれ中腸腺のみを切除して合わせ、ホモジナイズして試料とした。マボヤは、それぞれ肝臓部と筋肉部に取り分け、それぞれを合わせてホモジナイズして添加回収試験用試料とした。

#### 2.2 PSTs の分析

##### 2.2.1 抽出

PSTs の抽出は、公定法に準じた方法により実施した。すなわち、試料 5 g をトールピーカーに正確に量り採り、試料と同量の 0.1 N 塩酸を加え、よく攪拌後、5N 塩酸で pH が 3.0 付近になるように調整した。次いで電気コンロ上で 5 分間静かに加温沸騰させた後、室温になるまで放冷し、再度 pH が 3.0 付近になるように調整して定容容器に移し、水を加えて 10mL とした。この溶液を遠心分離し、上清をろ過して抽出液とした (図 1 参照)。

##### 2.2.2 精製

精製は、沼野ら<sup>4)</sup>及び Turner ら<sup>5)</sup>の方法を参考に実施した。抽出液 3mL を PP 製試験管に分取し、n-ヘキサン 6mL を加えて 15 秒間激しく振盪した。遠心分離後、上層の n-ヘキサンを取り除く操作を計 3 回繰り返し、最後に最下層の試料溶液を採取した。

試料溶液 2mL を Oasis PRiME HLB 3cc に負荷し、その溶出液を採取して限外ろ過し、そのろ液 400 $\mu$ L をあらかじめ 0.25% 酢酸含有 20% アセトニトリル 3mL と

\*1 水産技術総合センター

0.0028%アンモニア水 6mL でコンディショニングした ENVI-Carb 6mL に負荷した。700 $\mu$ L の水で洗浄した後、0.25%酢酸含有 20%アセトニトリル 2mL で溶出し、正確に 2mL に定容して機器分析用試料溶液（以下、「試験溶液」とした（図 1 参照）。

### 2.3 標準及び試薬

PSTs の標準品 N-Sulfocarbamoylgonyautoxin-2&3 (C1,C2), Gonyautoxin-1&4(GTX1,GTX4), Gonyautoxin-2&3(GTX2,GTX3), Decarbamoylgonyautoxin-2 &3(dcGTX2,dcGTX3), Gonyautoxin-5(GTX5), Gonyautoxin-6(GTX6)は、カナダ NRC 社製 CRM を用いた。その他の試薬類は、特級、残留農薬分析用、HPLC 用及び LC/MS 用を用途に応じて使い分けた。

### 2.4 器具・機材

ろ紙は ADVANTEC 社製の No.5C, カラムは Waters 社製 Oasis PRiME HLB (3cc/60mg) 及び Supelco 社製 ENVI-Carb (6mL/500mg) を、遠心式限外ろ過フィルターはメルクミリポア社製 Amicom Ultra-4, 10kDa を使用した。

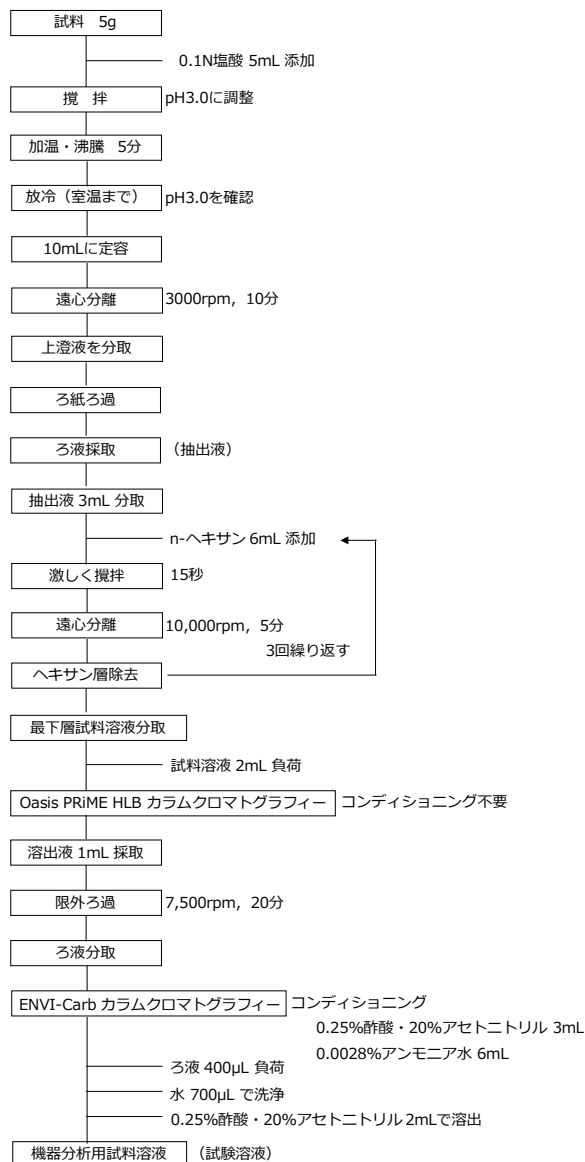


図 1 PSTs の抽出及び精製フロー

### 2.5 装置及び分析条件

LC 装置及び測定条件を表 1 に、MRM 条件を表 2 に示す。

## 3 結果及び考察

### 3.1 マトリックスの影響評価

マボヤの各器官から調製した試験溶液に、各標準液を表3の濃度になるように添加し、0.5mM塩酸で調製した標準液の面積値と比較した。鰓、筋肉及び腸の試験溶液は、全ての毒成分においてマトリックスによるイオン化抑制の影響を受けており、特に、腸におけるGTX1や筋肉におけるdcGTX3などでは、面積比が50%未満となっていた（図2参照）。

また、毒化期間中に採取した試料で、標準液未添加の肝臓及び腸管内容物の試験溶液では、希釈を行わない場合に非常に強いイオン化抑制が認められ、特に腸管内容物ではその影響が顕著であった。腸管内容物の主成分は、プランクトンなどを濾し取った消化後の糞であることから、多彩なマトリックスが含まれていると推測される。

そこで、マトリックス効果の解決策として希釈操作の有用性を検討した。各器官の試験溶液に希釈操作を加え、肝臓の試験溶液は20倍希釈時の濃度を、腸管内容物の試験溶液は50倍希釈時の濃度を100%として、原液及び

表 1 装置及び測定条件

LC 部	Agilent Technologies 1200 Infinity series
カラム	TOSOH TSKgel Amide-80 5 $\mu$ m 2.0mmI.D.x25cm
カラム温度	40 $^{\circ}$ C
移動相	A : 0.2% <chem>HCOOH</chem> · 2mM- <chem>CH3COONH4</chem> B : MeCN
グラジエント条件	(A:B) = 0min(20:80) → 8min(45:55) → 18min(70:30) → 20min(70:30) → 22min(20:80) → 37min(20:80)
流速	0.2mL/min
注入量	10 $\mu$ L
MS 部	AB Sciex QTRAP4500 LC-MS/MS system
イオン化モード	ESI positive
Ionspray voltage	5,500V
Heater gas temperature	500 $^{\circ}$ C
Collision gas	8psi
Curtain gas	10psi
Nebulizer gas(GS1)	70psi
Turbo Ionspray(GS2)	

表 2 MRM 条件

PST	Precursor ion(m/z)	Product ion(m/z)	DP(V)	EP(V)	CE(V)	CXP(V)
C1	396	316	21	10	19	22
	396	298	1	10	25	28
C2	396	298	1	10	25	28
	396	316	21	10	19	22
GTX1	412	332	1	10	33	20
	412	314	1	10	31	10
GTX2	396	316	21	10	19	22
	396	298	1	10	25	28
GTX3	396	298	1	10	25	28
	396	316	21	10	19	22
GTX4	412	314	1	10	31	10
	412	332	1	10	33	20
GTX5	380	300	66	10	33	24
	380	282	60	10	30	13
GTX6	396	316	21	10	19	22
	396	298	1	10	25	28
dcGTX2	353	273	1	10	29	12
	353	255	1	10	27	22
dcGTX3	353	255	1	10	27	22
	353	273	1	10	29	12



表3 添加濃度 (μmol/L)

C1	C2	GTX1	GTX2	GTX3	GTX4	GTX5	GTX6	dcGTX2	dcGTX3
0.567	0.1695	0.572	0.513	0.2175	0.18	0.268	0.132	0.5005	0.147

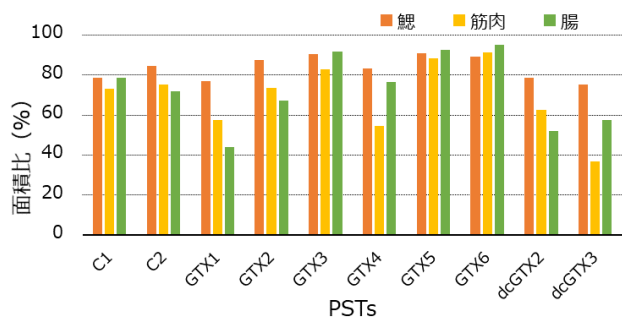


図2 各試料におけるマトリックスの影響

表4 肝臓、腸管内容物におけるマトリックスの影響 (濃度比%)

PSTs	対象部位 希釈倍率	肝臓			腸管内容物		
		×1	×10	×20	×1	×20	×50
C1		56	92	100	-	-	-
C2		73	94	100	27	99	100
GTX1		54	89	100	12	78	100
GTX2		55	88	100	-	-	-
GTX3		63	94	100	24	98	100
GTX4		30	90	100	11	99	100

10倍又は20倍希釈液の濃度を比較した(表4参照)。その結果、肝臓試験溶液では10倍、腸管内容物試験溶液でも20倍の希釈を行えばイオン化抑制の影響を回避でき、希釈操作が有用であることを確認した。

### 3.2 添加回収試験

「麻痺性貝毒の検査法の性能基準(活及び生鮮二枚貝のコーデックス規格: CODEX STAN 292-2008)」<sup>6)</sup>を参考に、添加回収試験を実施した。試料はマボヤの肝臓及び筋肉とし、比較対照としてホタテガイの中腸を用いた。各試料から抽出したそれぞれの抽出液に、各標準液を添加して10mLに定容した。その後、2.2.2 精製に示す方法で3人がそれぞれ精製し、試験溶液を調製した。

各毒成分のコーデックス規格と添加量を表5に示す。市販されている標準液濃度の都合により、GTX1は過剰添加、dcGTX3は過小添加となったが、適用範囲をおお

表5 CODEXの性能基準と添加量

毒成分	適用範囲 (mg/kg)	検出下限 (mg/kg)	定量下限 (mg/kg)	室間再現精度 RSD <sub>z</sub> (%)	回収率 (%)	添加量 (mg/kg)
C1	0.1 - 0.5	0.03	0.06	≤38	50 - 130	0.4312
C2	0.1 - 0.5	0.03	0.06	≤38	50 - 130	0.129
GTX1	0.05 - 0.2	0.01	0.02	≤44	50 - 130	0.2824
GTX2	0.1 - 0.5	0.03	0.06	≤38	50 - 130	0.3246
GTX3	0.1 - 0.5	0.03	0.06	≤38	50 - 130	0.1376
GTX4	0.05 - 0.2	0.01	0.02	≤44	50 - 130	0.0888
GTX5	0.1 - 0.5	0.03	0.06	≤38	50 - 130	0.1626
GTX6	0.1 - 0.5	0.03	0.06	≤38	50 - 130	-
dcGTX2	0.1 - 0.5	0.03	0.06	≤38	50 - 130	0.2822
dcGTX3	0.1 - 0.5	0.03	0.06	≤38	50 - 130	0.0828

むね満たしている。

性能基準のうち、検出下限値及び定量下限値については、事前の検討により全ての毒成分において性能基準を上回っていることを確認した。また、検量線の直線性に問題は無く、定量に支障はないと考えられた。

n=3で実施した添加回収試験の結果を、図3及び表6に示す。回収率の比較から、全ての試験溶液で強いイオン化抑制が確認され、マトリックスが大きく影響していることが示唆される結果となった。これは、精製操作による損失や毒成分の変換等も考慮する必要があるが、試験溶液を希釈せずに分析を行ったことに因るところが大きいと推測される。

既報によれば、貝毒成分はホタテガイでは中腸<sup>7)</sup>に、マボヤでは肝臓に蓄積される<sup>7)</sup>とされている。そこで、今回の検討対象であるマボヤについては、肝臓での測定値を重視して評価を行った。回収率は、ホタテガイ中腸と同等又はそれ以上となっており、dcGTX3の39%を除き、その他の毒成分では全て性能基準である50%を上回っていた。

しかし、FESA(欧州食品安全機関)では、毒力計算に用いるTEF(毒性等価係数)をGTX1は1.00、GTX2は0.4、GTX3は0.6、GTX4は0.7、GTX5は0.1、GTX6は0.1、C1は0、C2は0.1、C3は0、C4は0.1、dcGTX2は0.2、dcGTX3は0.4としており、TEFが比較的高値で、かつ回収率が低値であるdcGTX3やGTX4が検出された場合には、毒力値の成分別寄与率に影響を及ぼすことが想定される。そのため、正確な毒力値算出にはイオン化抑制を最小限に抑えることが重要となる。

そこで、ホタテガイの中腸と同様、マボヤも肝臓を試料として検査を実施し、肝臓に含まれる毒量から

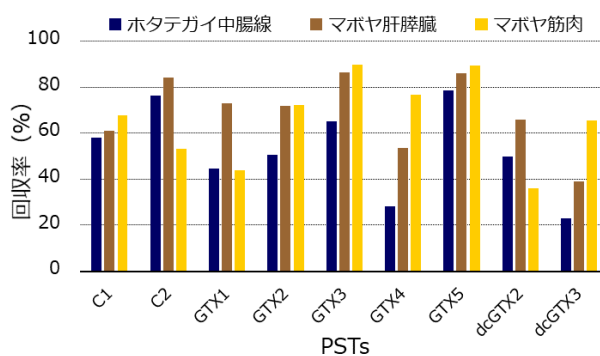


図3 回収率の比較

表6 性能評価結果

毒成分	ホタテ中腸		マボヤ肝臓		マボヤ筋肉	
	回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)
C1	57.9	5.3	61.1	1.2	67.7	6.8
C2	76.4	3.9	84.1	2.1	53.3	4.1
GTX1	44.7	2.8	72.8	4.0	43.9	2.9
GTX2	50.6	6.2	71.7	3.5	72.1	5.1
GTX3	65.0	1.7	86.3	1.4	89.6	1.5
GTX4	28.1	4.5	53.7	1.8	76.7	1.1
GTX5	78.6	2.0	85.9	1.7	89.2	1.5
dcGTX2	49.8	5.1	66.0	0.5	36.0	2.0
dcGTX3	22.9	1.6	39.0	0.9	65.5	1.5

肝臓を含む可食部に含まれる毒量を推定する方法により定量すれば、マトリックスの影響を受けずに分析できると考えられた。今回使用したマボヤの肝臓は、可食部全体に占める割合が約4%前後であったことから、少なくとも20倍まで希釈操作が見込め、イオン化抑制を十分に抑えることが可能になると思われる。

今後は、今回検討した内容を踏まえ、マボヤにおけるPSTsの分析法の実効性を担保するために、実際に毒化した試料を対象として、毒成分の偏在性や毒量の減衰を中心とした継続的な検討が必要と考える。

#### 4 まとめ

PSTsにより毒化したマボヤについて、機器分析により毒力値を定量する方法を検討した。マボヤを解剖により鰓、筋肉、腸、肝臓及び腸管内容物に分け、ホタテガイの中腸腺で確立した分析法について適応性を検討した。

その結果、抽出・精製のみでは機器分析時にマトリックスによるイオン化抑制作用の影響を受けるが、10～20倍の希釈操作を行うことにより影響を回避できる可能性が示唆された。また、抽出液に標準を添加することにより実施した添加回収試験において、ホタテガイの中腸腺と同等以上の回収率が得られ、CODEXが示すPSTsの検査法の性能基準を満たした。さらに、マトリックス効果を見逃さず程度まで試験溶液を希釈することにより、正確な機器分析が可能となった。

これらのことから、ホタテガイの中腸腺を対象として

検討・確立した分析法は、マボヤに対しても適応性があると考えられた。

#### 参考文献

- 1) 自然毒のリスクプロファイル：二枚貝：麻痺性貝毒，厚生労働省ホームページ
- 2) 村上りつ子，野口玉雄：麻痺性貝毒－最近の知見を中心に－，食品衛生学雑誌，Vol.41，No.1，1-10（2000）
- 3) 田邊徹，藤田海音，増田義男：2020年に宮城県沿岸で発生した麻痺性貝毒によるマボヤの毒化と毒の減衰特性，宮城水産研報，21，31-36（2021）
- 4) 沼野聡：LC-MS/MSを用いたホタテガイ中の麻痺性貝毒の分析について，第54回全国衛生化学技術協議会年会講演集，138-139
- 5) Dr. Andrew Turner, Mike Boundy, Dr. Tim Harwood : Determination of paralytic shellfish poisoning toxins and tetrodotoxin by UHPLC HILIC MS/MS Guidance Protocol v8 Sep 2018
- 6) 二枚貝等の貝毒のリスク管理に関するガイドライン：農林水産省 消費・安全局，農水産安全管理課，平成27年3月
- 7) Yuji NAGASHIMA, Tamao NOGUCHI, Junichi MARUYAMA, Shunichi KAMIMURA, Kanehisa HASHIMOTO : Occurrence of Paralytic Shellfish Poisons in an Ascidian *Holocynthia roretzi* , Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries, 50(2), 331-334 (1984)

# ディープラーニングを用いた 移動測定局におけるPM<sub>2.5</sub>濃度の予測

Prediction of PM<sub>2.5</sub> concentrations at mobile air quality monitoring stations using deep learning

太田 耕右\*<sup>1</sup> 大熊 一也 天野 直哉 佐久間 隆 三沢 松子

Kohsuke OHTA, Kazunari OOKUMA, Naoya AMANO, Takashi SAKUMA, Matsuko MISAWA

微小粒子状物質（以下、「PM<sub>2.5</sub>」）による呼吸器・循環器系への影響に関する懸念が近年高まっている。県民への早急な注意喚起の発令のため、濃度予測手法の確立が必要であると考えられるが、大気環境移動測定車による測定地点（多賀城及び七ヶ浜）においては測定データが少なく、予測を行なうためのデータ量が不足している。本研究では、AI（人工知能）技術の一種であるディープラーニングを用いて、両地点の周辺に位置する常時監視測定局のデータを基に作成した拡張データを学習させ、両地点における7日後のPM<sub>2.5</sub>濃度（1時間値）を予測した、その結果、AIに学習させるデータ（以下、「教師データ」）の種類によって異なる予測精度が得られた。特に、両地点の周辺に位置する測定局の過去のPM<sub>2.5</sub>若しくは浮遊粒子状物質（以下、「SPM」）の濃度データを学習させた場合により高い精度が得られ、両地点において、実測値と予測値の相関係数は約0.7となった。

キーワード：大気汚染常時監視；PM<sub>2.5</sub>予測；ディープラーニング；再帰型ニューラルネットワーク；拡張データ

Key words : Air pollution monitoring; Predictoin of PM<sub>2.5</sub>; Deep learning ;Recurrent neural network; Data augmentation

## 1 はじめに

PM<sub>2.5</sub>は代表的な大気汚染物質であり、呼吸器・循環器系疾患の発生率や死亡率を有意に増加させることが明らかになっている。そこで、県民への早急な注意喚起の発令や大気汚染の未然防止に向けて有用な情報を得るためにも、PM<sub>2.5</sub>濃度の予測は重要であると考えられる。

また近年、AI技術が環境分野においても活用されるようになってきている<sup>1,2)</sup>。環境分野におけるAIの活用は数十年前から試みられてきたが、情報工学分野以外の研究者が容易にAIを利用できる環境ではなく、また予測精度も十分ではなかったため、実用化は進まなかった。しかし最近では、家庭用の一般的なコンピュータに無料で高性能なAIを搭載できる環境が整ってきており、AIを用いて大気汚染物質の濃度予測を行う試みが報告されるようになった。

著者らはこれまで、ディープラーニングの一種である再帰型ニューラルネットワーク（以下、「RNN」）を用いて、塩釜保健所岩沼支所屋上にある常時監視測定局（岩沼局）の測定結果を教師データとして、同地点における1週間後の光化学オキシダント（以下、「Ox」）及びPM<sub>2.5</sub>濃度の予測に取り組んできた<sup>3-5)</sup>。

これらの研究においては、ある程度の予測精度（実測値と予測値との相関係数 $r$ が0.70以上）を確保するために、数年分の1時間値データが教師データとして必要であった。しかしながら、固定の測定局がない地域や、数

年分の教師データがない地点においても、濃度予測の必要性は生じてくる。



図1 大気環境移動測定車による測定イメージ

（2020年度撮影。なお、2017～2019年度は車種・測定項目が異なる）



図2 移動測定局（多賀城・七ヶ浜）及び周辺局（福室、塩釜）の位置関係

\*1 現 東部保健福祉事務所登米地域事務所

宮城県多賀城市及び七ヶ浜町においては、大気環境移動測定車(図1)を用いて、2017年度から図2に示す2地点(多賀城・七ヶ浜)において測定しているが、2017年度から2019年度においては測定期間は1年のうち4週間(1週間×4回)であった。このような測定データが少ない地点についても、濃度の予測が可能となれば、大気汚染常時監視体制の強化につながるため、予測手法の開発が必要と考えられる。

以上のことから、本研究では、取得可能なデータ量が限られる地点における大気汚染物質濃度の予測を目的とし、ディープラーニングを用いて多賀城市及び七ヶ浜町における7日後のPM<sub>2.5</sub>濃度(1時間値)の予測を試みた。

## 2 予測方法

一般的なAI技術の区分を図3に示すが、AI技術の一種である機械学習のうち、多層化した(複雑な)ニューラルネットワークを使用したものが「ディープラーニング」と呼ばれている。本研究では、教師データによる機械学習モデルの構築には、ディープラーニングのひとつであるRNNを用いた。RNNは、時系列データの予測を得意とする手法であり、気象、株価、顧客行動等の予測に幅広く活用されている。

図4にRNNの模式図を示す。通常のニューラルネットワークでは、ある層の出力は、次の層の入力に利用されるのみである。一方で、RNNでは出力の一部が「再帰的に」同じセルに戻る(図4中、隠れ層における赤色の矢印)。この結果、ある時点での入力、それ以降の出力に影響を及ぼし、結果として時系列データの処理を行うことができる。

開発環境についてはJupyter notebook (Python3.5)を使用し、RNNの実装においてはTensorFlow 1.2.1を使用した。PC構成はプロセッサにIntel Core i5、CPUに3.30GHz×2、メモリ4GBを搭載したものをを用いた。

予測地点は、図2における2地点(多賀城・七ヶ浜)とし、教師データとして2017年5月30日1時~2019年6月4日24時を使用し、Googleが提供するRNNを使用してディープラーニングを行った。

予測精度の評価には、大気環境移動測定車による測定日(表1)のうち2019年度分のデータを使用した。予測対象は1週間(168時間)後の多賀城又は七ヶ浜におけるPM<sub>2.5</sub>濃度(1時間値)とし、168時間前~現在までの連続データを用いて予測した。

教師データの種類については、PM<sub>2.5</sub>二次粒子の生成機構<sup>6)</sup>(図5)等を参考に、周辺の常時監視測定局(福室局及び塩釜局、図2参照)における長期欠測のないデータを選定し、以下のとおりとした。

- ①PM<sub>2.5</sub> [μg/m<sup>3</sup>] (多賀城又は七ヶ浜)
- ②Ox [ppb] (福室局)
- ③NOx [ppb] (福室局)
- ④PM<sub>2.5</sub> [μg/m<sup>3</sup>] (福室局)

- ⑤Ox [ppb] (塩釜局)
- ⑥NOx [ppb] (塩釜局)
- ⑦SPM [μg/m<sup>3</sup>] (塩釜局)
- ⑧遷移状態が生じない場合における気相中の分子同士の衝突による化学反応論<sup>7)</sup>における、反応速度定数の温度関数部分である $T^{0.5} \times \exp(-E/RT)$ (以下「K」という。)

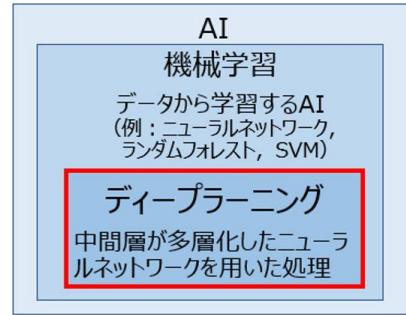
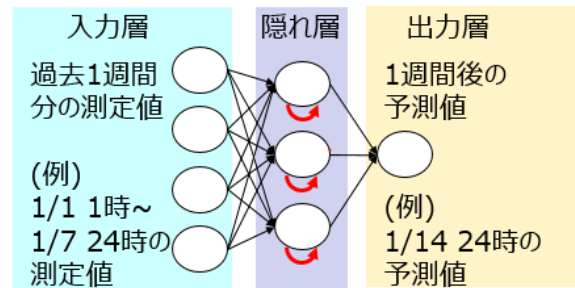


図3 AI技術の区分



※データの入出力はいずれもExcel形式

図4 RNNの模式図

表1 大気環境移動測定車による測定期間

	2017 (H29)年度	2018 (H30)年度	2019 (R元)年度
多賀城	6/6~6/12	6/19~6/25	6/20~6/26
	7/21~7/27	8/14~8/20	9/13~9/19
	10/20~10/26	10/11~10/17	11/12~11/18
七ヶ浜	1/26~2/1	2/13~2/19	2/11~2/17
	6/30~7/6	5/25~5/31	6/12~6/18
	7/13~7/19	8/23~8/29	9/21~9/27
	10/12~10/18	10/19~10/25	11/20~11/26
	2/15~2/21	2/21~2/27	2/19~2/25

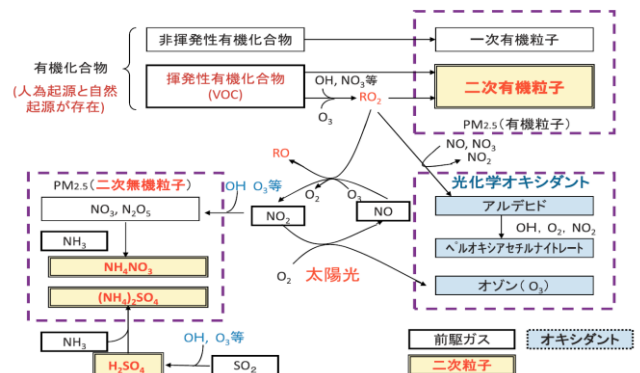


図5 PM<sub>2.5</sub>二次粒子の生成経路<sup>6)</sup>

⑧の補足として、衝突反応の模式図及び反応速度定数の式を図6に示す。ここで、Tの値は仙台管区気象台における気温[K], Rは気体定数[J/(K・mol)], Eは活性化エネルギー[J/mol]を表す。なお、PM<sub>2.5</sub>の生成反応に係るEの値については一般的に知られていないため、本研究ではNO<sub>x</sub>の酸化還元反応に係るEの値<sup>8)</sup>を参考に、E=200[kJ/mol]と仮定して各時間におけるTの値からKを計算した。

以上のうち少なくとも①PM<sub>2.5</sub>[μg/m<sup>3</sup>] (多賀城又は七ヶ浜)は教師データとして採用し、①に加えて②～⑧のいずれか又はすべてを教師データとした場合における、予測精度である実測値と予測値との相関係数(以下、「r」)の変化を調べた。

なお、教師データ(2017年5月30日1時～2018年12月31日24時)のうち大気環境移動測定車による測定が行われなかった期間における①PM<sub>2.5</sub>[μg/m<sup>3</sup>] (多賀城又は七ヶ浜)については、以下の方法で拡張データを作成し、教師データとした。

- 1) 大気環境移動測定車による測定期間(表1)のうち、教師データに使用されている2017及び2018年度の測定期間において、周辺局のうち最も欠測期間の少ない福室局のPM<sub>2.5</sub>濃度と、多賀城及び七ヶ浜におけるPM<sub>2.5</sub>濃度との回帰式(x:福室局のPM<sub>2.5</sub>濃度, y:多賀城又は七ヶ浜におけるPM<sub>2.5</sub>濃度, としたとき, y=ax+bにおける定数a,b)を求めた。なお、求められた回帰式は以下のとおりであった(図7, 8)。

$$\text{多賀城 PM}_{2.5} = 0.952 \times \text{福室 PM}_{2.5} + 1.2245$$

$$\text{七ヶ浜 PM}_{2.5} = 0.7332 \times \text{福室 PM}_{2.5} + 2.6808$$

- 2) 多賀城及び七ヶ浜のデータを用いてそれぞれ得られた回帰式を用いて、大気環境測定車による測定が行われなかった期間における多賀城及び七ヶ浜のPM<sub>2.5</sub>濃度を計算し、拡張データとした。

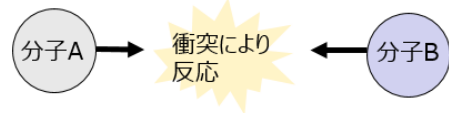
### 3 結果・考察

予測精度の指標であるrと、教師データの種類との関係を表2に示す。表2より、多賀城においては福室局のPM<sub>2.5</sub>を、七ヶ浜においては塩釜局のSPMを学習させた場合にrが最も高い値となり、実測値をある程度再現できたことが確認された(図9, 10)。

この理由としては、2017～2019年度において多賀城では西寄りの風、七ヶ浜では北寄りの風の頻度が高かったことから、風によるPM<sub>2.5</sub>及びSPMを含む大気の影響が影響すると推察された(図11)。

また、Kを教師データとして用いた場合にも比較的高いrの値となったため、PM<sub>2.5</sub>の生成機構には衝突反応が関連していると考えられる。

さらに、用意したデータ(2の①～⑧)をすべて教師データとした場合、rの値が最も小さくなった。このことから、ディープラーニングでは教師データの種類が多



反応速度定数

$$= \frac{\sigma(8k/\pi\mu)^{1/2}}{\text{定数}} \times (T)^{1/2} \exp(-E/RT)$$

Tの関数：以下Kと定義

σ: 反応断面積 k: ボルツマン定数  
 μ: 実効質量  
 T: 気温 R: 気体定数  
 E: 反応の活性化エネルギー  
 (ここでは200[kJ/mol]と仮定)

図6 気相分子同士の衝突反応の模式図<sup>7)</sup>

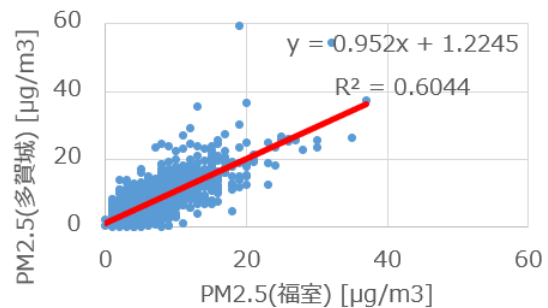


図7 2017～2018年度の測定期間における多賀城PM<sub>2.5</sub>と福室PM<sub>2.5</sub>の関係

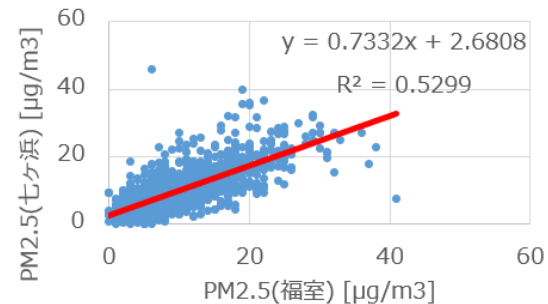


図8 2017～2018年度の測定期間における七ヶ浜PM<sub>2.5</sub>と福室PM<sub>2.5</sub>の関係

表2 教師データの種類とrとの関係

教師データの種類※	実測値と予測値との相関係数	
	多賀城	七ヶ浜
福室Ox	0.39	0.47
福室NOx	0.68	0.62
福室SO <sub>2</sub>	0.66	0.67
<b>福室PM<sub>2.5</sub></b>	<b>0.72</b>	0.26
塩釜Ox	0.46	0.48
塩釜NOx	0.67	0.60
<b>塩釜SPM</b>	0.65	<b>0.70</b>
K	0.71	0.66
すべて	0.22	0.13

※このほか、多賀城もしくは七ヶ浜のPM<sub>2.5</sub>(拡張データと実測データ)も合わせて教師データとして使用

いほど精度が向上するというわけではなく、関連度の高い物質を選定する必要があることが示唆された。

## 5 まとめ

本研究では、RNN を用いて移動測定局における 1 週間後の  $PM_{2.5}$  濃度の 1 時間値を予測した。結果、教師データが少ない場合でも、周辺局における測定データをもとに拡張データを作成しデータを補完すれば予測は可能であった。またこの方法は、光化学オキシダントといった他の物質の濃度予測にも適用できる可能性がある。

### 参考文献

- 1) 井上ら, 第 60 回大気環境学会年, 2019, P-144#.
- 2) 荒木ら, 第 60 回大気環境学会年, 2019, 2D0900.
- 3) 太田ら, 第 61 回大気環境学会年, 2020, O-L-009.
- 4) 太田耕右, 宮城県保健環境センター年報, 2020(38), p.43-46.
- 5) 太田ら, 第 46 回全国環境研協議会北海道・東北支部研究発表会, 2021.
- 6) 坂本和彦, 表面科学, 2015(36), p.141-143.
- 7) P. Atkins, アトキンス物理化学, 2009, p.935.
- 8) J. Nicholas, "Chemical kinetics", 1976.

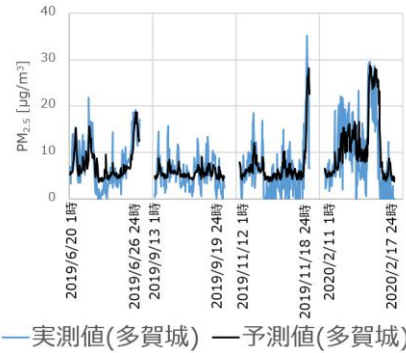


図 9 多賀城  $PM_{2.5}$  と福室  $PM_{2.5}$  を用いた場合の予測値と実測値

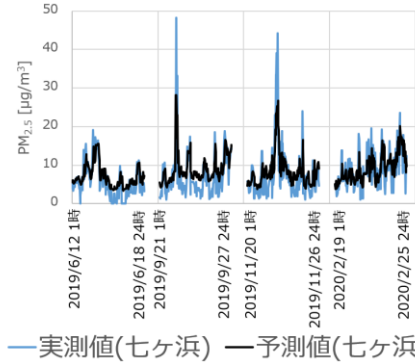
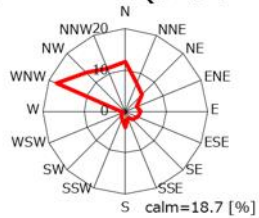


図 10 七ヶ浜  $PM_{2.5}$  と塩釜 SPM を用いた場合の予測値と実測値

### 風向頻度(多賀城)



### 風向頻度(七ヶ浜)

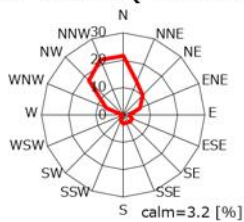


図 11 多賀城と七ヶ浜における風向頻度と位置関係

# 東北新幹線鉄道沿線地域における 振動レベル経年変化に関する一考察

Study on secular change of Vibration level around the Tohoku Shinkansen Railway

天野 直哉 大熊 一也 菊地 英男\*1 三沢 松子  
Naoya AMANO, Kazunari OOKUMA, Hideo KIKUCHI, Matsuko MISAWA

宮城県内の東北新幹線鉄道の沿線地域について、振動レベルの経年変化を調べたところ、大河原町金ヶ瀬地点において、2014年度に前年比較で12dB上昇し、その後も横ばい傾向にあることが確認された。この事象について、大河原の測定地点に近接し、軌道構造が同じである村田町沼辺地点と比較して検討した。両地点において、列車をE2型とE5型に分類した列車速度と振動レベルの比較や列車速度280km/hで分割した走行区分ごとの振動レベルの発生頻度の結果等から、列車速度280km/h以上のE5型の走行が関係していることが考えられた。

キーワード：新幹線鉄道；振動レベル

Key words : Shinkansen railway ; Vibration level

## 1 はじめに

本県では、東北新幹線鉄道の沿線地域について、振動レベルの暫定指針値の達成状況を把握するため、表1に示す11地点（仙台市を除く）を選定し、常時監視を行っている。経年変化を調べたところ、大河原町金ヶ瀬地点（以下、「大河原」）で測定した振動レベルに特異な状況が確認されたため、報告するものである。

表1 測定地点

No	住所	測線側軌道	環境基準類型
1	白石市旭町	上り側	I 類型
2	大河原町金ヶ瀬	上り側	II 類型
3	村田町沼辺	上り側	I 類型
4	柴田町成田	下り側	I 類型
5	名取市高館	上り側	II 類型
6	名取市田高	下り側	I 類型
7	大和町落合	下り側	I 類型
8	大崎市古川	下り側	I 類型
9	栗原市高清水	下り側	I 類型
10	栗原市志波姫	上り側	I 類型
11	栗原市金成	下り側	I 類型

## 2 測定・評価方法

振動レベルは、「環境保全上緊急を要する新幹線鉄道振動対策について（勧告）」（昭和51年3月12日環大特32号）に定める方法により、近接側軌道中心から25m地点において、鉛直方向の補正加速度レベルを用いて、連続する20本の列車の振動レベルを測定した。また、振動レベルの評価は測定した列車の振動レベル最大値の上位半数の算術平均とした。

なお、列車速度については、振動レベルを評価した列車の速度を算術平均して算出した。

## 3 結果・考察

2009年度から2019年度までの11年間（2011年度は東日本大震災のため未測定）を対象とした振動レベルの経年変化を図1に示す。

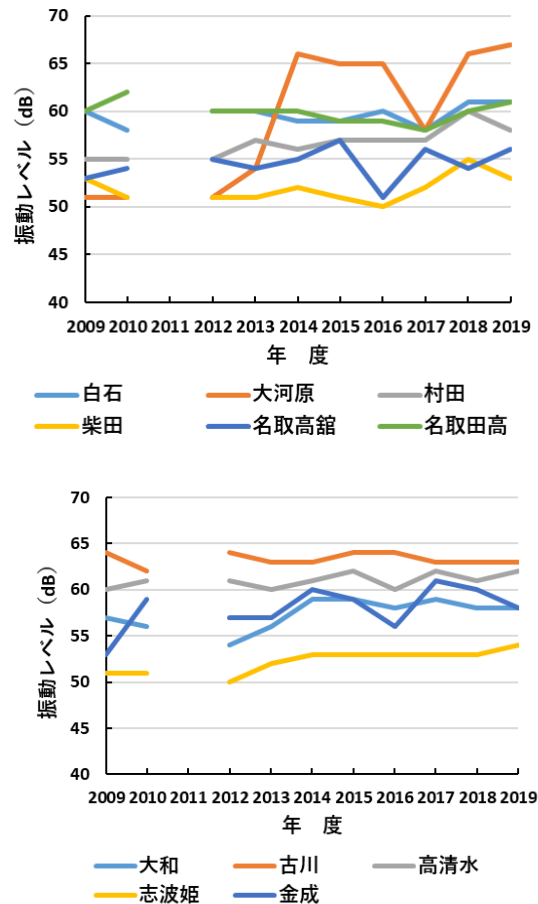


図1 振動レベルの経年変化

(上：仙台以南6地点 下：仙台以北5地点)

全体的には横ばい傾向であり、全地点で国が示す指針値70dBを満足していた。しかし、大河原は他の地点と

\*1 前 保健環境センター

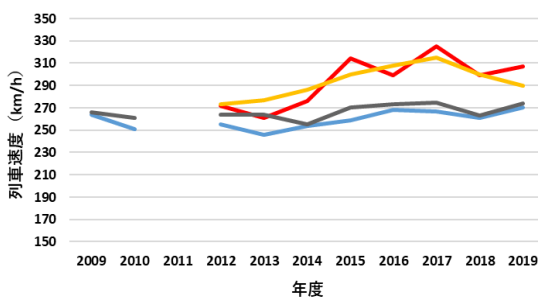
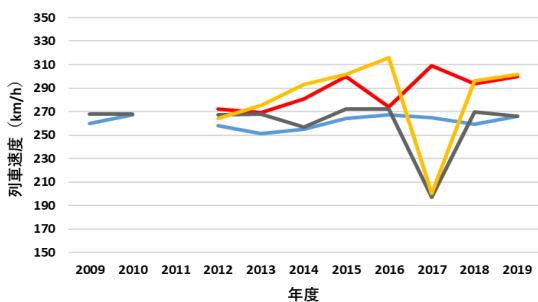
異なり、2014年度に12dB（前年比較）上昇し、その後も横ばい傾向にある。これは、2014年のダイヤ改正ですべての「はやぶさ」が320km/hでの運転となったことが影響していると考えられた。

この事象について原因を究明するため、大河原の測定地点に近接し、軌道構造が同じである村田町沼辺地点（以下、「村田」と）と比較することとした（表2）。なお、走行した列車を最高速度や車両構造が異なる二つに分類（E2型（E2, E2+E3）、E5型（E5, E5+E3, E5+E6））し、大河原の列車速度が通常の状態ではなかった2017年度のデータは比較から除外することとした。

表2 大河原と村田の比較

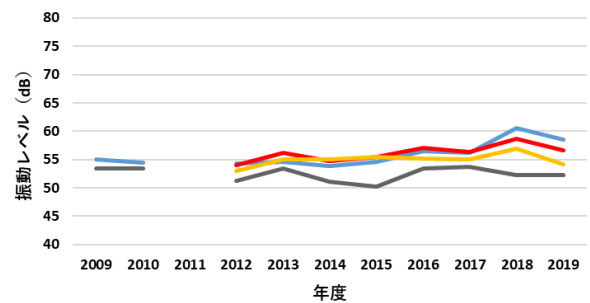
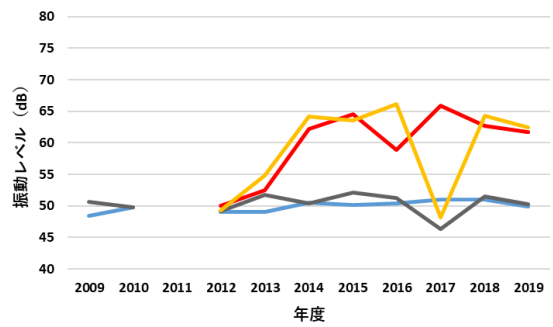
	大河原	村田
構造物の種類	PC桁高架橋	PC桁高架橋
軌道面の地上高	9.2m	6.7m
軌道の種類	バラスト	バラスト
防振対策	バラストマット	バラストマット
ピックアップの設置場所	土	土

列車速度は、大河原、村田で上り、下りのいずれも同じような傾向にあり、E2型はおおむね一定であるが、E5型は270km/hから320km/hの範囲で漸増傾向にあった（図2）。また、振動レベルについては、E2型は大河原、村田とも同じような傾向にあるものの、E5型は大河原で上り、下りとも2014年度から急激に上昇し、一方、村田では横ばい傾向を示し、両地点の振動レベルの推移の差にはE5型の走行が大きく関与している可能性が示唆された（図3）。



— 上り E2型 — 上り E5型 — 下り E2型 — 下り E5型

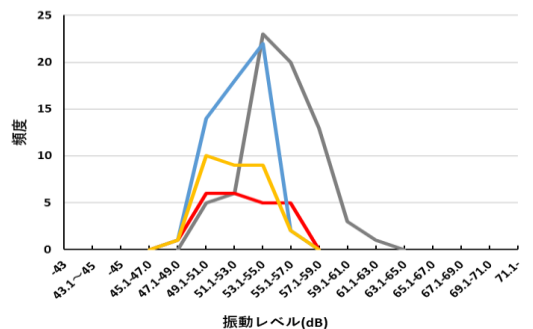
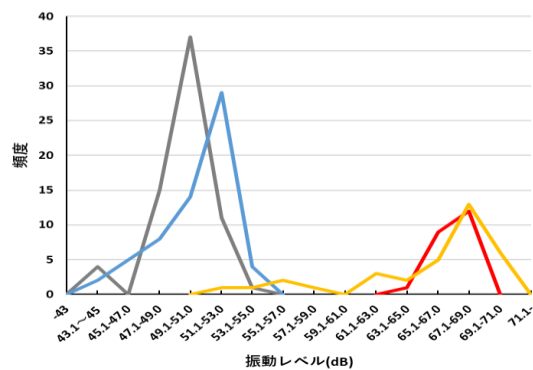
図2 列車速度の比較  
（上：大河原 下：村田）



— 上り E2型 — 上り E5型 — 下り E2型 — 下り E5系

図3 振動レベルの比較  
（上：大河原 下：村田）

次に、走行する列車の速度と振動レベルの関係を見るため、両地点の各年度の全測定データを列車の走行区ごとに、振動レベルの発生頻度について、E2型の営業最高速度（275km/h）を目安に列車速度280km/hで分割したものを図4に示す。



— 上り 280km/h未満 — 上り 280km/h以上  
— 下り 280km/h未満 — 下り 280km/h以上

図4 振動レベルの発生頻度  
（上：大河原 下：村田）



大河原は280km/h未満と以上とでピークが分離され、t検定 ( $p < 0.05$ ) を行ったところ、有意差が見られた。一方、村田ではピークが重なり、t検定 ( $p < 0.05$ ) を行っても、有意差は見られなかった。このことから、大河原の振動レベルが特異な推移をみせている原因は、列車速度が280km/h以上であるE5型の走行に起因している可能性が大きいと推察された。

さらに、両地点の振動レベルと列車速度の相関について、図5及び図6に示す。大河原の上りでは、280km/h未満では50dB付近、280km/h以上では65dB~70dBの間にデータの集団ができ、ほぼ一定値と見なせる状態であり、下りは280km/h未満が45dB~55dB、280km/h以上が60dB~70dBに集中しており、相関係数もそれぞれ0.7以上となっている。

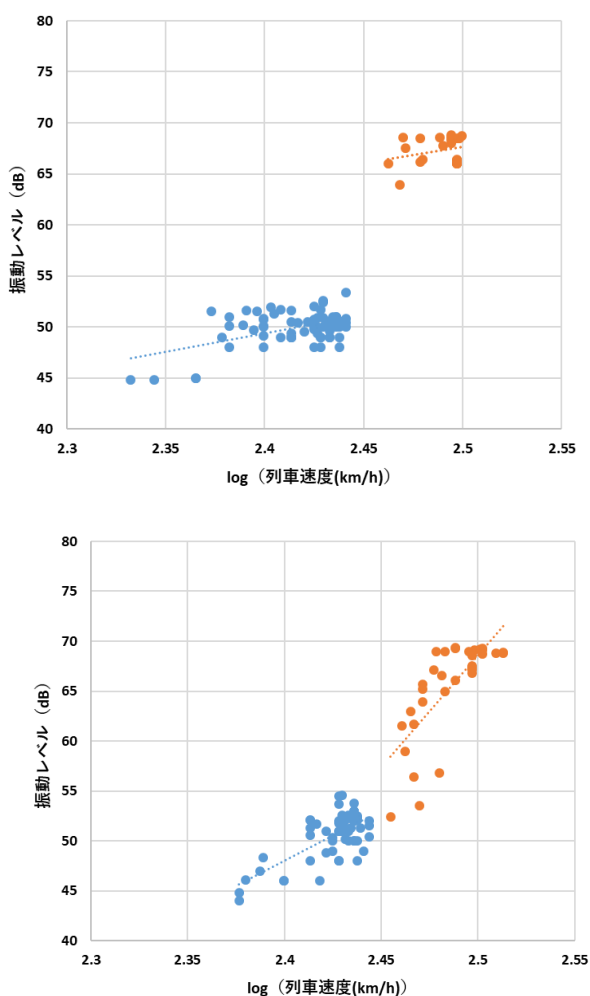


図5 大河原の振動レベルと列車速度の相関 (上：上り 下：下り)

しかし、村田においては速度による振動レベルの分離が明確ではなく、相関係数は上り0.4程度であり列車速度による振動レベルの増加はあまり見られないが、下りは相関係数が0.7と列車速度の上昇に伴い振動レベルの増加がみられる。

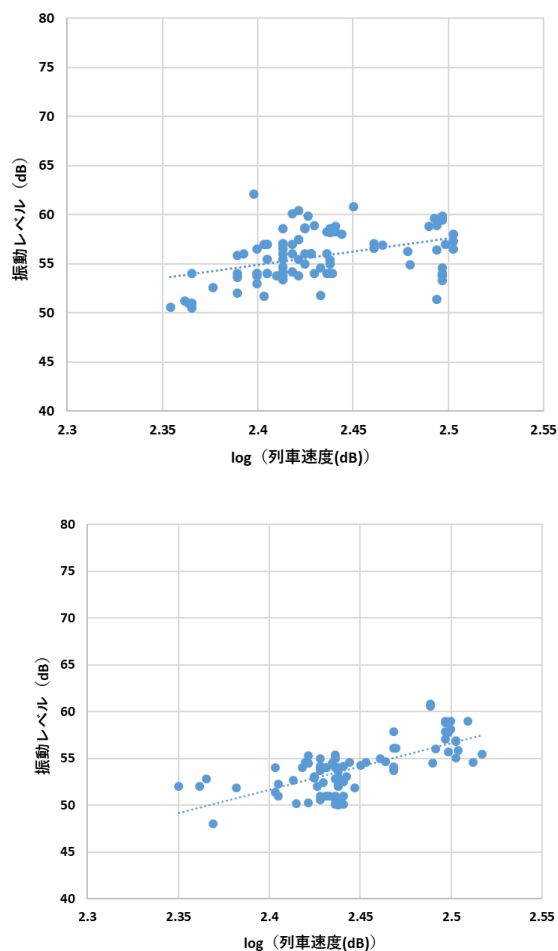


図6 村田の振動レベルと列車速度の相関 (上：上り 下：下り)

一般に、振動レベルが高くなる要因としては、新幹線の走行時に発生した振動がレール、枕木、バラスト等の軌道構造や高架橋と共振している場合、又は地上伝搬過程で共振している場合が考えられる。そのため、表層地盤について「宮城県地震地盤図作成調査報告書」(昭和60年3月宮城県)で確認をしたところ、大河原は腐植土を主とする地盤に、村田は腐植土を主とする地盤と岩盤の境界付近に位置するとされているが、いずれも腐植土を主とする地盤は共通しており、より詳細な現地のデータはなかったため、両者の大きな差までは確認できなかった。

#### 4 まとめ

北海道新幹線の整備延伸と走行列車のスピードアップによる所要時間の短縮を目指した取組が進められる中、今回の解析結果から、列車速度280km/h以上のE5型の走行が大河原での振動レベルの上昇に関係していることが考えられた。今後、その原因が列車と軌道の構造の影響によるものか、あるいは地質地盤に起因するものか、さらに調査を重ね、究明したいと考えている。

# 宮城県における大気中微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）成分分析結果

## The Results of PM<sub>2.5</sub> Component Analysis in Miyagi Prefecture

吉川 弓林 太田 耕右\*1 太田 栞 佐久間 隆 天野 直哉 大熊 一也 三沢 松子  
Yuri KIKKAWA, Kosuke OHTA, Shiori OHTA, Takashi SAKUMA,  
Naoya AMANO, Kazunari OOKUMA, Matuko MISAWA

近年、呼吸器・循環器への影響が懸念されている微小粒子状物質（以下「PM<sub>2.5</sub>」）に係る対策を検討するため、PM<sub>2.5</sub>の成分等の詳細な分析が必要とされている。今回、平成28年度から令和元年度までの質量濃度、イオン成分、無機元素、炭素成分、レボグルコサン及び令和元年度のコハク酸とピノン酸の分析結果について解析を行った結果、平成30年5月16日の石巻局PM<sub>2.5</sub>高値の要因は、Ca濃度が高く、後方流跡線解析で大陸由来と西日本由来の気流を確認したことから、大陸からの砂塵嵐の影響によるものと推察された。また、レボグルコサン濃度は名取自排局、石巻局ともに秋季及び冬季に高い傾向を示し、寒候期における有機粒子の要因となっていることが示された。

キーワード：PM<sub>2.5</sub>；二次生成；砂塵嵐；黄砂；バイオマス燃焼

Key words：particulate matter 2.5；secondary build；dust storm；yellow sand；biomass burning

## 1 はじめに

大気中の微小粒子状物質であるPM<sub>2.5</sub>は、非常に小さいため、肺の奥深くまで入りやすく、呼吸器系や循環器系への影響が懸念されている。

本県では、平成24年度から、名取自動車排出ガス測定局（以下、「名取自排局」）及び石巻一般環境測定局（以下、「石巻局」）において、大気汚染物質であるPM<sub>2.5</sub>の成分分析調査を行っているが、さらに詳しくPM<sub>2.5</sub>発生源の推測や寄与割合を把握するため、平成28年度からはバイオマス燃焼の指標とされるレボグルコサン、令和元年度からは、光化学反応由来のコハク酸及び植物由来であるピノン酸についても分析を開始した。

今回、平成28年度から令和元年度までのPM<sub>2.5</sub>成分調査結果について解析を行ったので報告する。

## 2 方法

### 2.1 調査地点及び調査期間

調査は、名取自排局及び石巻局（令和元年10月から石巻西局、以下同じ）の2地点で実施した。調査期間は、表1に示すとおり、季節毎に年4回、午前10時から翌日の午前10時まで24時間サンプリングを行った。

### 2.2 調査対象物質

質量濃度、炭素成分（有機炭素（OC）、元素状炭素（EC））、イオン成分（Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>）、無機元素（Na、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Sb、Ba、Pb）、レボグルコサン、コハク酸、ピノン酸（コハク酸及びピノン酸は令和元年度のみ）を対象とした。

### 2.3 試料採取方法

試料採取は、調査地点毎にFRM-2025i（Thermo Fisher Scientific）を2台使用し、PTFE及び石英フィルターを用い、流量16.7L/分で24時間行った。

表1 調査期間

年度	調査地点	春季	夏季	秋季	冬季
H28	名取		7/20～7/27 8/8～8/15	10/20～11/3	1/18～1/31
	石巻	5/10～5/23	7/20～8/3	10/20～10/21 10/29～11/3 11/5～11/10	1/18～2/1
H29	名取	5/10～5/24	7/19～8/2	10/19～11/1	1/18～1/31
	石巻		7/27～8/10	10/27～11/9	
H30	名取	5/9～5/23	7/19～8/2	10/18～11/1	1/17～1/31
	石巻				
R1	名取				1/15～1/29
	石巻	5/9～5/23	7/18～8/1	10/17～10/31	1/15～1/23 1/29～1/31 2/7～2/9

### 2.4 測定方法

分析方法は、「大気中微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）成分測定マニュアル」<sup>1)</sup>に準拠し、質量濃度、イオン成分（8成分）、無機元素（18成分）についてはPTFEフィルター捕集試料を、炭素成分、レボグルコサン、コハク酸、ピノン酸については石英フィルター捕集試料を用いて測定を行った。なお、名取自排局における平成30年度秋季

\*1 現 東部保健福祉事務所登米地域事務所

のイオン成分及び無機元素は、測定機器の不具合により欠測とした。

### 3 結果

#### 3.1 質量濃度

平成28年度から令和元年度までに採取したPM<sub>2.5</sub>の質量濃度は、名取自排局は1~27.9μg/m<sup>3</sup>、石巻局は0.8~40.1μg/m<sup>3</sup>で、質量濃度とOC濃度の推移はおおむね一致した(図1, 2)。

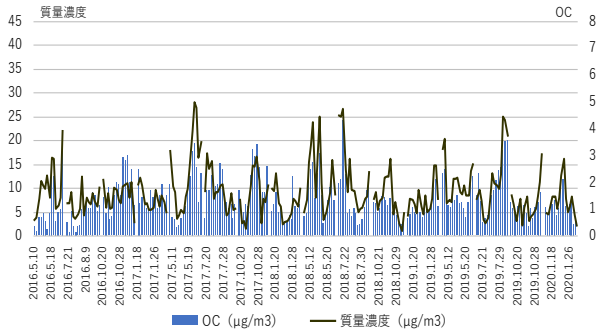


図1 平成28年度~令和元年度名取自排局PM<sub>2.5</sub>質量濃度及びOC濃度

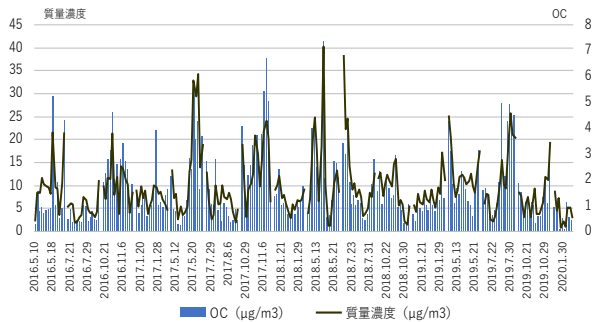


図2 平成28年度~令和元年度石巻局PM<sub>2.5</sub>質量濃度及びOC濃度

質量濃度は、平成30年5月16日の石巻(40.1μg/m<sup>3</sup>)で最も高い値を示し、構成する成分としてイオン成分(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) (図3)、無機元素(Na, Ca, K, Fe, Al) (図4)、OC, ECの濃度が高い結果がみられた(図5)。

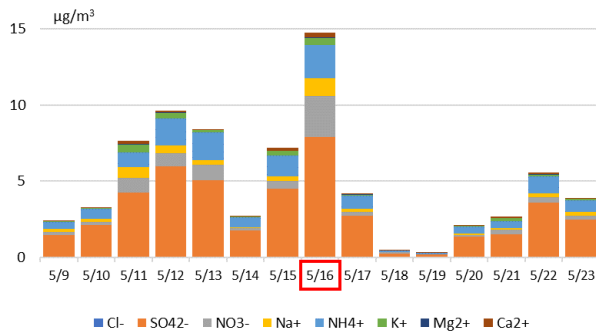


図3 平成30年度春季石巻局PM<sub>2.5</sub>成分中のイオン成分濃度

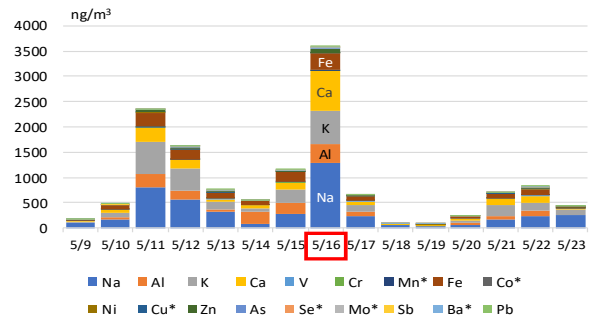


図4 平成30年度春季石巻局PM<sub>2.5</sub>成分中の無機元素濃度

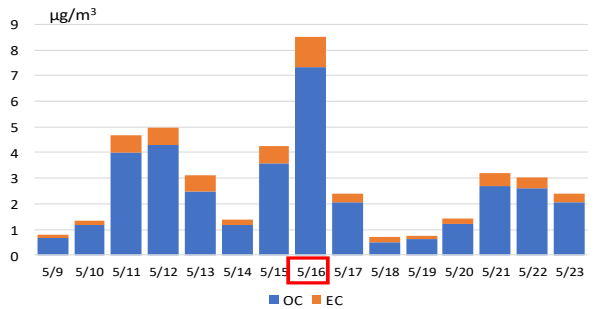


図5 平成30年度春季石巻局PM<sub>2.5</sub>成分中の炭素成分濃度

環境省の平成30年度黄砂飛来状況調査報告書によると、5月13日と5月15日にゴビ砂漠で砂塵嵐が発生し、後方流跡線解析により、新潟、富山、松江、長崎においてゴビ砂漠からの気流を示していたことを確認しており、5月14日から5月18日の5日間、複数の観測地点で煙霧が観測されている。煙霧は、5月14日には松江、5月15日には銚子及び佐賀、5月16日には津及び広島で観測されており、PM<sub>2.5</sub>が高値となった5月16日の後方流跡線解析(NOAA Hysplit model)で、大陸由来と西日本由来の気流を確認した(図6)。以上のことから、PM<sub>2.5</sub>濃度が高値となった要因は、大陸からの砂塵嵐の影響によるものと推察された。また、一般的にCaの含

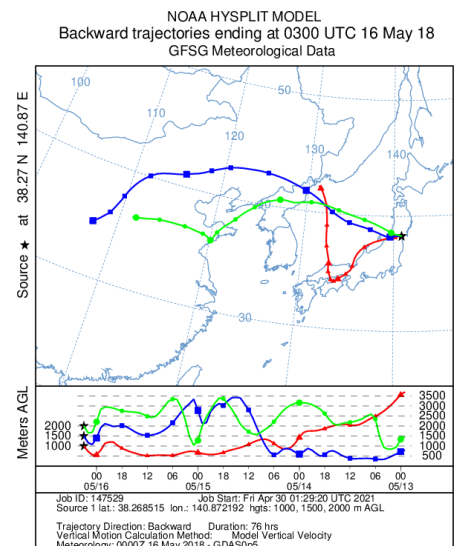


図6 平成30年5月16日後方流跡線解析結果

有量が高いことが黄砂粒子の特徴とされている<sup>2)</sup>が、5月16日のCa濃度は、平成30年度春季平均値の約6倍の値を示しており、大陸由来の気塊の影響を裏付けるものとなった。

### 3.2 イオン成分

イオン成分濃度の季節別平均値は、両局ともに春季及び夏季に高く、秋季及び冬季に低い傾向がみられた(図7, 8)。

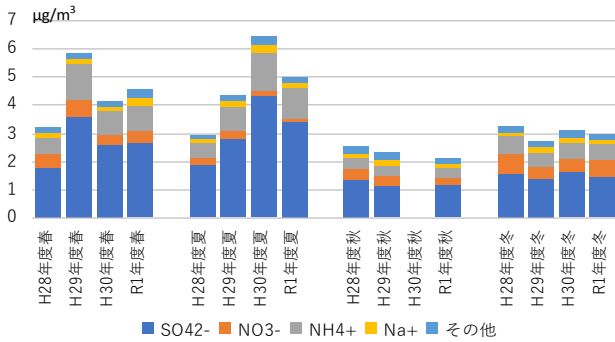


図7 平成28年度～令和元年度名取自排局PM<sub>2.5</sub>成分中のイオン成分濃度

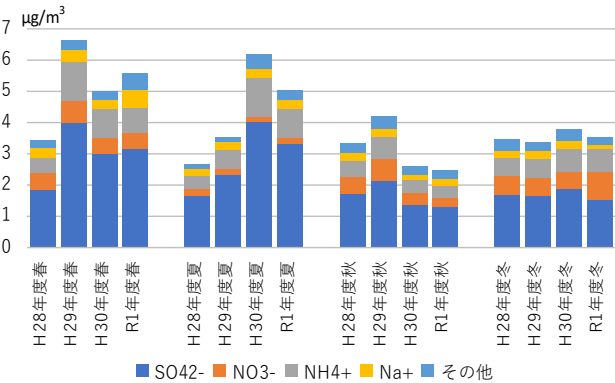


図8 平成28年度～令和元年度石巻局PM<sub>2.5</sub>成分中のイオン成分濃度

イオン成分の中では、両局ともSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の割合が最も高く名取自排局は47～68%、石巻局は43～66%を占めた。また、両局ともに、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>がイオン成分の大部分を占めていた。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>は推移が類似しており、硫酸アンモニウムとして存在していることが示唆された(図9, 10)。また、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度割合は、夏季に低く、冬季に高くなっていた。田中ら<sup>3)</sup>は、大気中のアンモニア、塩化水素、硝酸ガスは、低温では粒子状の塩として存在し、高温ではガスとして存在しやすいとしており、これにより季節的な特徴をみせたものと考えられた。

### 3.3 無機元素

無機元素濃度の季節別平均値は、両局とも春季に高く、石巻局の春季は、年々増加している(図11, 12)。元素

別濃度割合はNaが最も高く、名取自排局は26～50%、石巻局は29～60%を占めた。その次に割合が高い元素は、名取自排局ではFe、石巻局ではKと、地点間差がみられた。

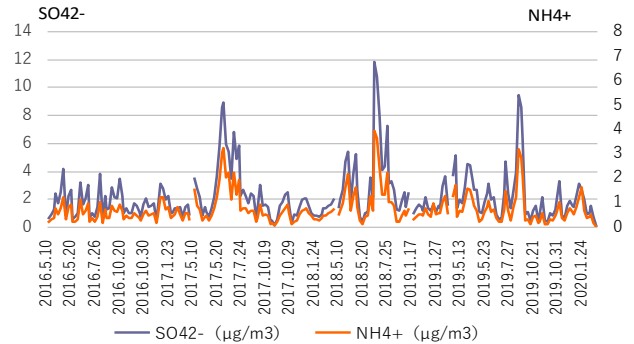


図9 平成28年度～令和元年度名取自排局PM<sub>2.5</sub>成分中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度

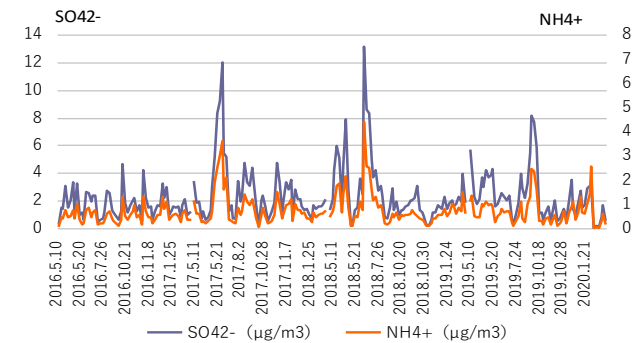


図10 平成28年度～令和元年度石巻局PM<sub>2.5</sub>成分中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度

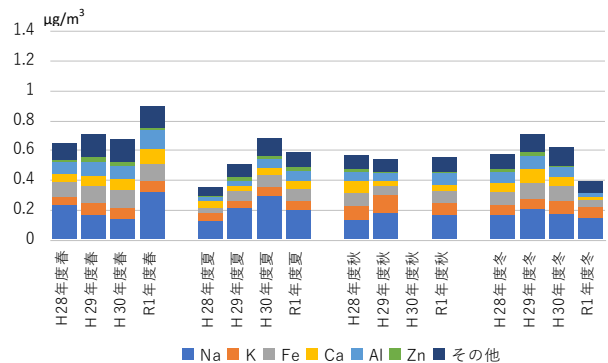


図11 平成28年度～令和元年度名取自排局PM<sub>2.5</sub>成分中の無機元素濃度

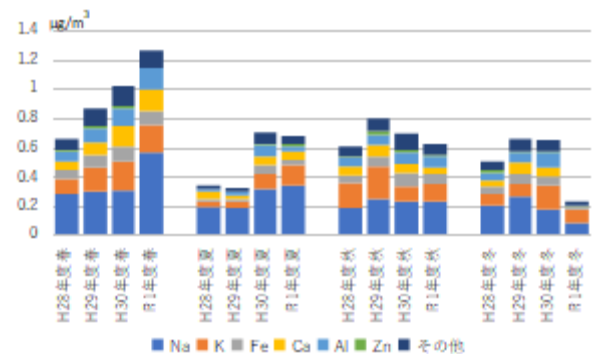


図12 平成28年度～令和元年度石巻局PM<sub>2.5</sub>成分中の無機元素濃度

### 3.4 炭素成分

OC濃度を季節別平均値でみたところ、石巻局の平成29年度秋季が最も高い値であった(図13)。

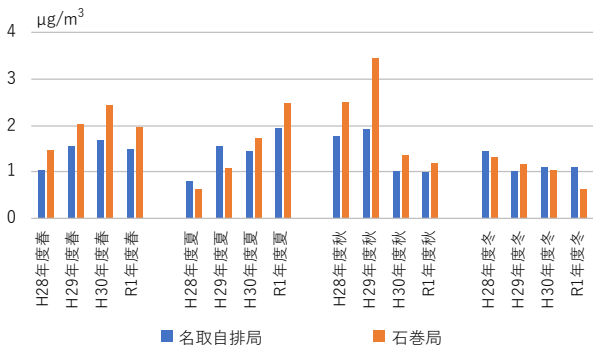
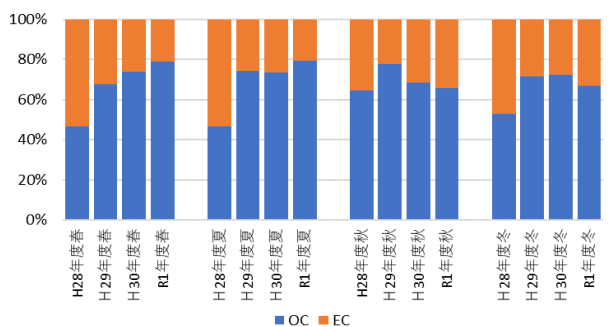


図13 平成28年度～令和元年度名取自排局及び石巻局PM<sub>2.5</sub>成分中のOC濃度

一般的に夏季は光化学反応によって生成された光化学オキシダントが大気中の揮発性有機化合物を酸化し、新たに粒子を生成する二次生成が起りやすいとされているが、両局とも、春季及び夏季に増加傾向であることから、二次生成による増加が寄与していると考えられた。

炭素成分中のOCとECとの割合では、OCがECより高く、名取自排局で47～79%、石巻局で52～96%を示した(図14、15)。



成分中の炭素成分濃度割合

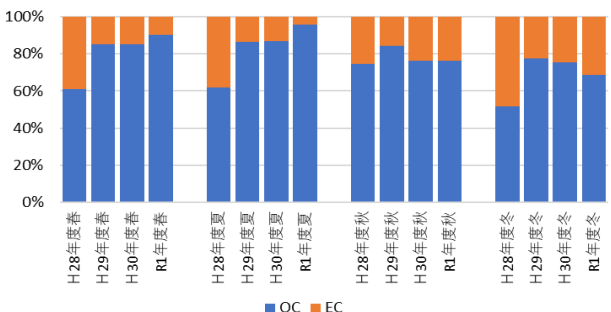


図15 平成28年度～令和元年度石巻局PM<sub>2.5</sub>成分中の炭素成分濃度割合

### 3.5 レボグルコサン

レボグルコサン濃度は、名取自排局、石巻局ともに

秋季及び冬季に高い傾向を示し(図16)、名取自排局冬季及び石巻局秋季・冬季のOC濃度と相関がみられたことから、寒候期における有機粒子の要因となっていることが示された(図17、18)。

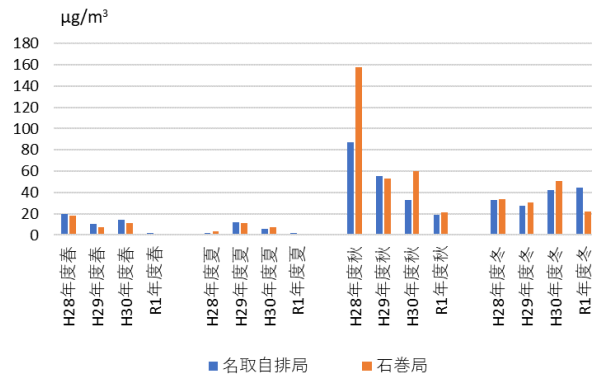


図16 平成28年度～令和元年度名取自排局及び石巻局PM<sub>2.5</sub>成分中のレボグルコサン濃度

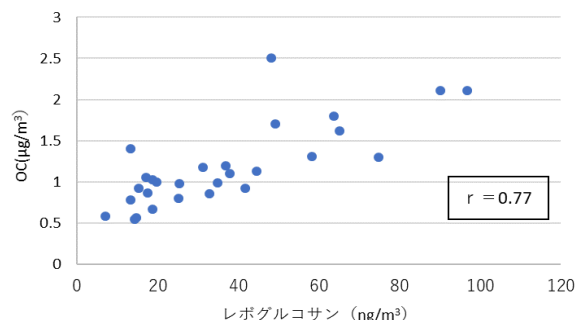


図17 平成28年度～令和元年度名取自排局冬季PM<sub>2.5</sub>成分中のOC濃度とレボグルコサン濃度分布

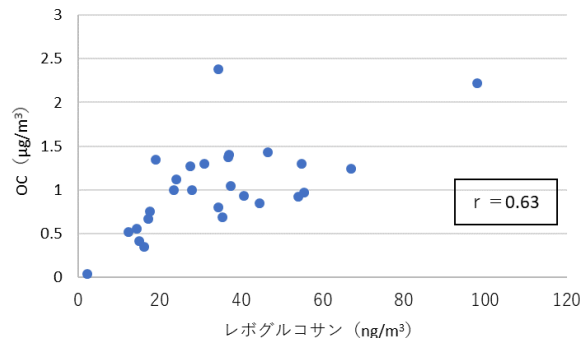


図18 平成28年度～令和元年度石巻局冬季PM<sub>2.5</sub>成分中のOC濃度とレボグルコサン濃度分布

また、名取自排局冬季、石巻局の秋季及び冬季においては、レボグルコサン濃度とK<sup>+</sup>濃度との間に高い相関がみられたことから、植物体に多く含まれるK<sup>+</sup>についても、レボグルコサン同様、バイオマス燃焼の指標となる可能性が示唆された(図19、20)。

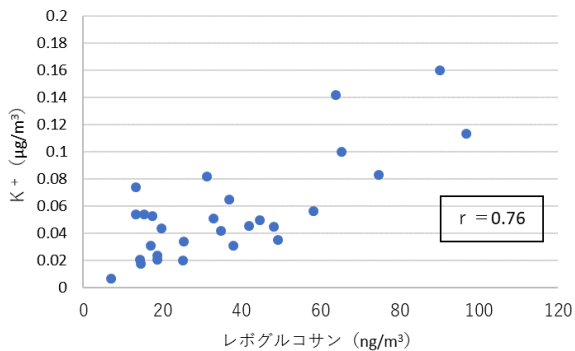


図 1 9 平成 2 8 年度～令和元年度名取自排局冬季 PM<sub>2.5</sub> 成分中の K<sup>+</sup> 濃度とレボグルコサン濃度分布

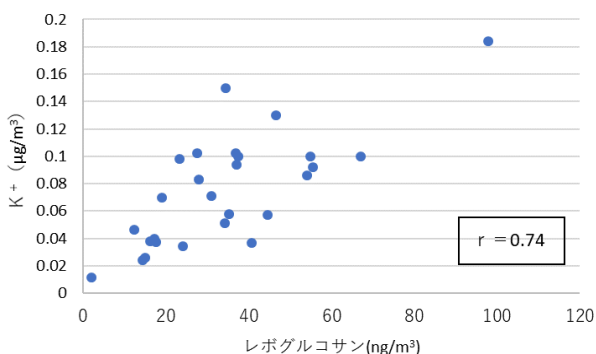


図 2 0 平成 2 8 年度～令和元年度石巻局冬季 PM<sub>2.5</sub> 成分中の K<sup>+</sup> 濃度とレボグルコサン濃度分布

### 3.6 コハク酸

令和元年度のコハク酸濃度の季節別平均値は、名取自排局、石巻局ともに、春季>冬季>秋季>夏季と春季に高い濃度を示し、最も低い濃度であった夏季との濃度比（春季/夏季）は、名取自排局で 6.2、石巻局で 8.8 と季節間差が顕著であった（図 21）。コハク酸は、光化学反応由来マーカーの一つとされ、その季節別平均値と名取自排局近傍の岩沼局のオキシダント濃度平均値に同様の動きがみられることから、オキシダントによる二次生成の影響が窺えた（図 22, 23）。

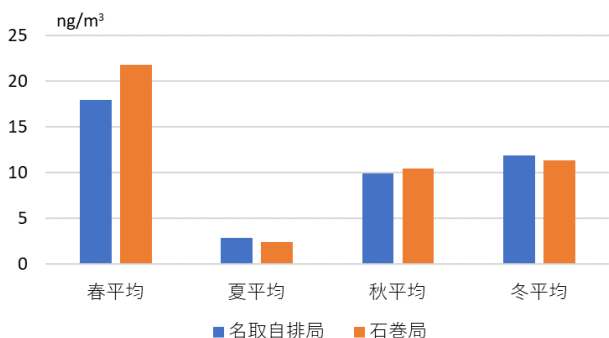


図 2 1 令和元年度名取自排局及び石巻局 PM<sub>2.5</sub> 成分中のコハク酸濃度

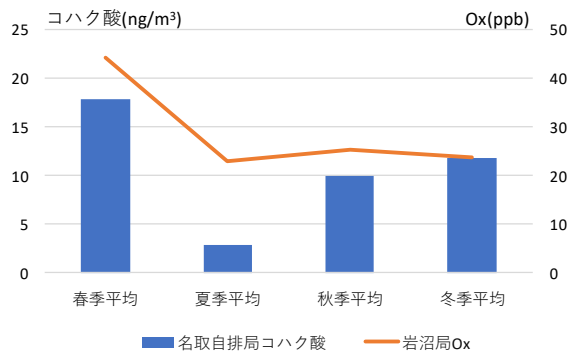


図 2 2 令和元年度名取自排局 PM<sub>2.5</sub> 成分中のコハク酸濃度と岩沼局の O<sub>x</sub> 濃度

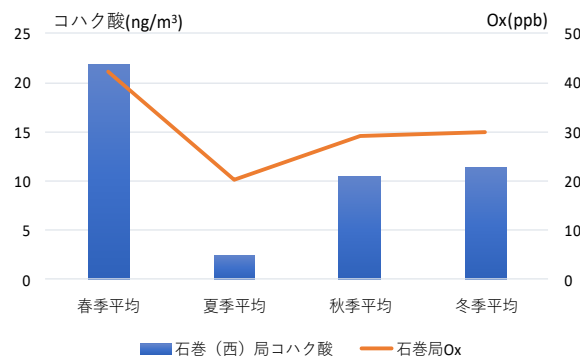


図 2 3 令和元年度石巻局 PM<sub>2.5</sub> 成分中のコハク酸濃度と石巻局の O<sub>x</sub> 濃度

### 3.7 ピノン酸

ピノン酸は一年を通じて検出され、令和元年度の季節別平均値は、名取自排局、石巻局ともに、春季>秋季>夏季>冬季と、春季に高く、冬季に低い濃度を示した（図 24）。

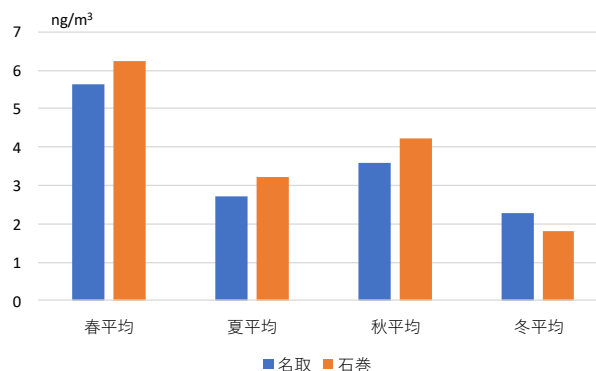


図 2 4 令和元年度名取自排局及び石巻局 PM<sub>2.5</sub> 成分中のピノン酸濃度

## 4 まとめ

平成 28 年度から令和元年度までの名取自排局及び石巻局における PM<sub>2.5</sub> 成分調査結果について解析を行った。

質量濃度は、両局とも OC 濃度の推移とおおむね一致した。質量濃度が最も高かった平成 30 年 5 月 16 日の石

巻局では、Ca濃度が平成30年度春季平均値の約6倍を示したこと、また、同年5月13日と5月15日にゴビ砂漠で砂塵が発生し、5月16日の後方流跡線解析で、大陸由来と西日本由来の気流を確認したことから、PM<sub>2.5</sub>高値の要因は、大陸からの砂塵嵐によるものと推察された。

両局ともに、イオン成分の割合が最も高く、春季及び夏季に高い傾向がみられた。また、イオン成分の中では、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の占める割合が最も高く、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と推移が類似していることから、硫酸アンモニウムとして存在していることが示唆された。

無機元素濃度の季節別平均値は、両局とも春季に高く、濃度割合は、Naが最も高かったが、Naの次に濃度割合が高い成分は、地点間差がみられ、名取自排局ではFe、石巻局ではKであった。

OC濃度は、両局とも春季及び夏季に増加傾向を示し、二次生成による増加が寄与していると考えられた。

レボグルコサン濃度は、両局とも秋季及び冬季に高い傾向を示しており、名取自排局冬季、石巻局の秋季及び冬季においては、OC濃度及びK<sup>+</sup>濃度と相関がみられたことから、レボグルコサンは寒候期における有機粒子の要因となっており、K<sup>+</sup>についても、レボグルコサン同様、バイオマス燃焼の指標となる可能性が示唆された。

コハク酸濃度は、季節別平均値が両局とも春季に高く、夏季に低い濃度を示し、季節間差が顕著であった。また、オキシダント濃度平均値と同様の動きがみられ、オキシダントによる二次生成の影響が窺われた。

ピノン酸は一年を通じて検出され、両局ともに春季に高く、冬季に低い濃度を示した。

#### 参考文献

- 1) 環境省：大気中微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）成分測定マニュアル
- 2) 環境省：黄砂とその健康影響について（2018年3月発行）
- 3) 田中茂ら：「大気中の塩化アンモニウムおよび硝酸アンモニウムの挙動とその解離平衡」，日本化学会誌，12号（1987）

# 宮城県内で発生した魚類へい死事例について

## Case of death from fish in Miyagi prefecture

後藤 つね子 吉岡 幸信\*1

Tsuneko GOTO, Yukinobu YOSHIOKA

宮城県内（仙台市を除く）で平成23年度から令和2年度に発生した魚類のへい死事例のうち、当所で水質検査を実施した17事例について取りまとめた。55検体が搬入され、原因が推定された事例は低水温2件、酸欠1件、金属の酸性毒性1件、高アルカリ1件、残留塩素1件であった。10年間の検査を実施した魚類へい死事例において、原因が推定されたのは6事例で、約65%が原因不明であった。

キーワード：魚類へい死；へい死原因

Key words：death from fish；case of death

### 1 はじめに

公共用水域における魚類のへい死や有害物質等の流出といった水質汚濁に係る事故（以下、「水質汚濁事故」）の発生にあつては、迅速な現地調査及び検体の分析により原因究明に努め、被害拡大を最小限に留めなければならない。当所では、原因究明のための水質調査が必要とされた場合、保健所等と分析項目を協議の上、各種分析を行っている。今回は、平成23年度から令和2年度までの10年間の状況を取りまとめたのでその概要を報告する。

### 2 魚類へい死等事故時の検査方法

宮城県では「魚類へい死及び水質事故発生時の対応に係る手引き（第2版）」を整備し、現場での初動時に活用している。死魚の様子、現場周辺の状況等から水質検査が必要な場合、分析項目を絞り込み、速やかに分析を行っている。環境基準等の項目の分析方法は、環境省告示第59号に準じて作成・承認された標準作業書により実施し、それ以外の項目はJISの測定方法を用いている。

### 3 へい死事例

当所で水質検査を実施した魚類へい死事件数を表1に示す。10年間で17件のへい死事件について水質検査を実施した。搬入された検体数は55検体、検査項目延べ件数は525項目、1事例での検体数は1~2検体が多いが、事例によっては詳細調査、経過調査、回復状況確認調査等により28検体の水質試験を実施した事例もあった。検査項目については1事例につき約10項目であった。

取りまとめ期間の魚類へい死の月別件数を図1に示す。

発生場所は河川7件、雨水調整池・ため池5件、農業用排水路5件であった。魚類へい死は年間を通じて発生しているが、夏期に水質検査を実施した件数は無かった。河川では年間を通して発生しており、農業用排水路では春と秋の農作業時期に見られた。

表1 魚類へい死事件数（検査実施分）

年度	魚類へい死事件数	検体数	分析項目数 (延べ件数)
H23	2	5	63
H24	6	9	66
H25	1	1	7
H26	1	2	12
H27	1	2	13
H28	3	3	24
H29	1	28	283
H30	0	—	—
R1	2	5	57
R2	0	—	—
計	17	55	525

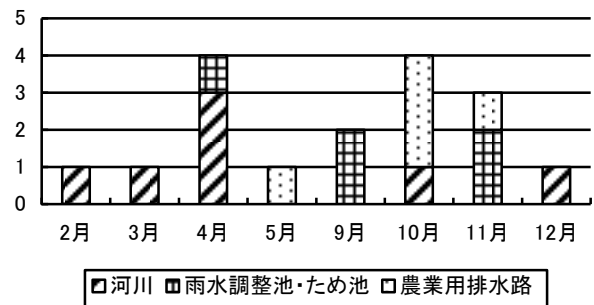


図1 魚類へい死における月別の発生件数（検査実施分）

平成23年度から令和2年までの水質分析を実施した魚類へい死事例の一覧を表2に示す。17事例のうちへい死原因が推定または判明したのは河川3件、雨水調整池・ため池3件で農業用排水路では全て原因不明であった。事例1及び3は現場確認時での水温は6℃程度であったが、低水温によるへい死が示唆された。水温低下が原因とされた事例1、3のへい死発見の7日前までの最高・最低気温を表3に示す。事例1は水深が浅い河川で氷点下6℃~8℃が続いている。事例3は山間部の農業用ため池で、氷点下が続い

\*1 現 北部保健福祉事務所栗原地域事務所



表 2 魚類へい死事例の一覧（検査実施分）

事例	発生年月	発生場所	へい死状況	分析結果	原因
1	H23.2	河川	ボラ幼魚 500 匹以上	環境基準値未満	低水温による死亡の可能性
2	H23.3	河川	ボラ 500 匹以上	環境基準値未満	不明
3	H24.4	農業用ため池	コイ, フナ 200 匹以上	環境基準値未満	凍結によるへい死の可能性
4	H24.4	河川	ボラ 1,000 匹以上	環境基準値未満	酸欠による可能性大
5	H24.4	河川	コイ, フナ数百匹	環境基準値未満	不明
6	H24.5	農業用排水路	コイ, フナ等数百匹	環境基準値未満	不明
7	H24.10	水路	ウグイ稚魚等 1,000 匹以上	環境基準値未満	不明
8	H24.11	防火用水池	コイ 1,000 匹程度	環境基準値未満	不明
9	H25.10	用排水路	小フナ, ザリガニ等 1,000 匹	環境基準値未満	不明
10	H26.11	用水路	どじょう 50 匹以上	環境基準値未満	不明
11	H27.10	用水路	オイカワ 50~60 匹等	環境基準値未満	不明
12	H28.4	河川	オイカワ等約 500 匹	環境基準値未満	不明
13	H28.9	雨水調整池	フナ約 1,000 匹	環境基準値未満	不明
14	H28.12	水路	ヘラブナ 30 匹	環境基準値未満	不明
15	H29.11	農業用ため池	コイ, フナ 50 匹程度	pH4.5 AL 4.1	AL 溶出による酸性毒性
16	R1.9	ため池	コイ 50 匹以上	pH12	高アルカリ
17	R1.10	河川	小魚等多数	残留塩素 10 (総残塩 13)	施設（タイヤ工場）次亜塩素酸ナトリウムの漏出

表 3 へい死発見の 7 日前までの最高・最低気温

	気温℃	7 日前	6 日前	5 日前	4 日前	3 日前	2 日前	1 日前	へい死発見日
事例 1	最高	3.0	0.2	1.4	1.3	3.0	5.3	6.8	1.6
	最低	-6.3	-6.7	-8.1	-8.0	-3.5	-5.5	0.7	-4.2
事例 3	最高	12.6	5.6	8.6	8.6	10.1	19.4	10.3	10.7
	最低	-2.8	-4.4	-1.3	-4.2	-5.6	3.0	4.5	-2.1

た後に急に気温が高くなっており、雪どけ水が流入し池が攪拌されたことがへい死に繋がったものと推察された。事例 4 は現場での簡易水質測定キットによる DO 測定で 0.5mg/L であったことから酸欠と判断された。事例 15 は第 33 回研究発表会で赤崎らが発表したとおり、魚類を使用したバイオアッセイ (AOD 試験) が原因究明の起点となった事例である。アルミニウムが酸性状態で毒性が増強され、魚類のへい死が発生した。また、流出元まで特定された。事例 16 は pH12 と高アルカリ性が原因であったが、高アルカリの原因は判明していない。事例 17 は残留塩素濃度 10mg/L がへい死原因であり、原因事業所から 200mg/L 次亜塩素酸ナトリウム 3,000m<sup>3</sup> が河川に流出したことが判明している。原因が判明されなかった用水路は採水時ほとんどの事例で水量が少ない、又は水の流れがない状況であった。また、へい死発見時に死魚の状態が腐敗していた事例もあり、原因不明の一因となっている。

#### 4 まとめ

10 年間の魚類へい死事件において検査を実施した 17 件の内、約 65% が原因不明であった。

へい死発見から通報までの時間が長い場合、死後数日を経ている場合は原因不明となることが多かった。特に河川では水流により原因物質が流れてしまうため、へい死発生から採水するまでの時間経過が原因究明に大きく左右する。一方、ため池では原因物質の流出が少なく、試料の追加採取も可能であることから、原因物質の判明する可能性が高い。また、水質汚濁事故は未知の物質による暴露が考えられるケースもあることから、AOD 試験を用いた検査手法が有効と考えられた。水質汚濁事故に係る検査においては、採水までの時間経過が重要なため、今後とも保健所等関係機関と連携しつつ、迅速な対応に努めていきたい。

# 特定化学物質検査棟におけるダイオキシン類検査

～20年の業務を振り返って～

## Dioxin inspection in the specific chemical substance inspection building

高橋 恵美 菱沼 早樹子 吉岡 幸信\*1

Emi TAKAHASHI, Sakiko HISHINUMA, Yukinobu YOSHIOKA

当センターの特定化学物質検査棟では、平成12年度から本格的にダイオキシン類検査を開始したが、令和2年度末に業務を終了することとなった。20年間の業務の概要と、平成12年度から令和2年度まで分析をした環境大気と公共用水域水質のダイオキシン類の分析結果についてまとめた。環境大気については環境基準を超えたことはなく、調査開始時に比べ大幅に低くなっている。公共用水域水質については、1地点が継続して基準を超えていること及び基準値超過の原因として過去に使用していた農薬の影響が確認されている。

キーワード：ダイオキシン類；環境大気；公共用水域水質

Key words : Dioxins ; Environmental atmosphere ; Water quality of public water bodies

### 1 はじめに

当センターの特定化学物質検査棟（以下、「検査棟」）では、平成11年（1999年）にダイオキシン類対策特別措置法が制定されたことを受け、平成12年度から本格的にダイオキシン類検査を開始した。20年間の長きにわたり分析を行ってきたが、建物・機器が老朽化したこと、民間の分析機関への外部委託が可能となったこともあり、令和2年度末に検査業務を終了することとなった。

終了するに当たり、20年間の業務を振り返るとともに、平成12年度から令和2年度まで検査した本県の環境大気と公共用水域水質中のダイオキシン類について分析結果をまとめた。

### 2 業務の概要

#### 2.1 立ち上げから検査体制の確立まで

本県では、環境汚染物質の一つとして社会的に問題となっていたダイオキシン類検査を開始するに当たり、平成10年度から検査棟の整備（施設の設計、分析技術者の養成、備品等の整備）を開始した。平成11年8月に検査棟が完成、その年から業務を一部開始し、平成12年度から4名体制で本格的に業務を開始した。

ダイオキシン類分析方法の習得から始まり、分析方法の確立、発生源推定等を行い、また、国立環境研究所、地方環境研究所など他機関と連携し、公定法の改訂に関わる等、より精度の高い検査法を探っていった。

#### 2.2 東日本大震災

平成23年3月11日に東日本大震災が発生し、本庁舎は倒壊のおそれもあり使用不能となったが、検査棟の建物については大きな被害はなかった。

主要測定機器である高分解能GC/MS、高速溶媒抽出装置は損壊を免れたものの、一部の設備がほぼ全壊したため、検査の再開は同年10月となった。

#### 2.3 震災後から現在

センターの内部精度管理体制の強化に合わせ、検査方法の改良や手順書等の整備、膨大なデータ処理業務の効率化を図った。

### 3 環境調査の概要

検査棟では環境大気、公共用水域水質、特定施設排水・排ガス、廃棄物焼却施設排ガス、産廃処分場水質のダイオキシン類検査を行っていたが（表1）、このうち環境大気と公共用水域水質のダイオキシン類について、モニタリン

表1 調査件数の推移

試料\年度	H11	H12	H13	H14	H15	H16	H17	H18	H19	H20	H21	H22	H23	H24	H25	H26	H27	H28	H29	H30	R1	R2	合計	
環境大気	4	32	32	36	32	32	32	18	10				10	10	10	11	10	10	10	10	10	10	10	329
一般環境 常時監視																								3
公共用水域水質		11		6	15	28	30	25	25	22	9	9	14	14	13	12	12	12	12	12	12	12	12	305
地下水			1	2																				3
公共用水域底質		11	1	17																				29
土壌																								0
行政検査			2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	25
煙道排ガス(産業系)																								
Dxn特措法特定施設排水		3	3	3	3	3		1	1	1	1	1			1	1	1	1	1	1	1	1	1	29
煙道排ガス(焼却炉)		17	17	12	11	11	11	12	12	13	10	10			10	10	10	10	10	10	10	10	10	226
廃棄物																	2							32
不法投棄調査								5	5	5														
竹の内地区最終処分場調査				2	7	15	14		5	7	12	28	33	28	28	28	21	28	28	28	28	28	28	396
環境省精度管理調査		2	1	1	2	2	2	1	1	1														13
自主検査		4	5	4	13	4	4	4	4	4	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	95
調査研究			34	30	51	31	32	32	37	30								1	1					279
合計	4	82	98	120	144	137	112	104	103	89	54	58	57	68	67	62	67	67	66	71	66	65	1,761	

\*1 現 北部保健福祉事務所栗原地域事務所

グ調査を開始した平成12年度から令和2年度までの調査結果をまとめた。

分析対象化合物は、ダイオキシン類のうち、毒性係数(TEF)を持つ29種類と、発生源・汚染源調査などに関わる異性体9種類(表2)である。

表2 発生源・汚染源調査に関わる異性体

異性体	由来
1,3,6,8-TeCDD	農薬 クロロニトロフェン (CNP)
1,3,7,9-TeCDD	
1,2,3,6,8-PeCDD	
2,4,6,8-TeCDF	
1,2,4,6,8-PeCDF	農薬 ペンタクロロフェノール (PCP) (OCDD)
1,2,4,6,8,9-HxCDF	
1,2,3,4,6,8,9-HpCDF (OCDD)	
1,2,3,8-TeCDD	
1,2,7,8-TeCDF	殺菌剤(トリクロサン)
	パルプ漂白

### 3.1 環境大気調査

平成17年度までは8地点(大河原, 塩竈, 石巻, 大崎, 栗原, 岩沼, 東松島, 気仙沼)を年4回調査していたが, 平成18年度以降は5地点について年2回(夏季と冬季)調査となったため, 平成12年度から令和2年度まで継続して調査を行った5地点(大河原, 塩竈, 石巻, 大崎, 栗原)(図1)を対象とした。

試料の採取はハイボリウムエアサンブラを使用し, 平成13年度までは24時間, 以降は7日間連続採取とし, 分析はダイオキシン類に係る大気環境マニュアルに基づき実施した。

なお, 石巻については, 平成30年に合同庁舎の移転に伴い測定地点が変更となっている。

### 3.2 公共用水域水質調査

毎年河川・湖沼の環境基準点でローリング調査をしているが, 平成25年度からはそのうちの8地点(迫川西前橋, 定川大橋, 鶴田川下志田橋, 高城川明神橋, 砂押川多賀城堰, 増田川毘沙門橋, 五間堀川矢ノ目橋, 伊豆沼出口)(図2)については環境基準(1pg-TEQ/L)超過対策調査地点として継続して調査を実施していることから, この8地点を対象とした。

平成20年度までは年複数回調査を行っていたが, 以降は年1回秋季の調査となった。なお, 採水は民間機関に委託し, JIS K0312 に準じて分析を実施した。



図1 環境大気  
サンプリング地点



図2 公共用水域水質  
サンプリング地点

## 4 結果・考察

### 4.1 環境大気

調査開始から全地点で環境基準(0.6pg-TEQ/m<sup>3</sup>)の超過はなく, 全国の調査結果と同様に, 調査開始から年々低下傾向が見られ, 最近では基準を大幅に下回っている(図3)。

これまでの結果から, 環境大気の実測濃度は夏に高く, 冬に低くなる傾向がある(図4)。

5地点のうち, 地点変更前は石巻の実測濃度が高値であったが, 地点変更後は低くなっている(図4)。

石巻は他地点よりコプラナーPCB(Co-PCBs)の割合が高い傾向があったが, 令和2年夏はポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)の割合が高かった(図4)。

石巻のCo-PCBsの実測濃度を比較したところ, 地点変更前は#118が約7割を占めていたが, 移転後は他の地点と同様に#77の割合が大きくなり, 明らかに組成比が異なっていた(図5)。

### 4.2 公共用水域水質

公共用水域水質については, 下志田橋が平成18年度から継続して環境基準を超えている(図6)。

また, 平成20年度から令和2年度までの平均では, 8地点中下志田橋と伊豆沼出口の2地点が環境基準を超過しており, 明神橋, 多賀城堰, 矢ノ目橋の3地点で環境基準の1/2を超過している(表3)。

実測濃度については, 全ての地点でPCDDsの濃度が約9割を占め(図7), 特にTeCDDs, OCDDの値が継続して高い傾向にある(図8)。伊豆沼出口についてはOCDDが最も割合が多く, それ以外の地点では, TeCDDsが一番多く検出されている。TeCDDsのうち一番多く検出されている異性体はどの地点も1,3,6,8-TeCDDで, この傾向はほとんど変化しておらず, 過去に使用されていた農薬のクロロニトロフェン(CNP)とペンタクロロフェノール(PCP)由来によるもので, 新たな汚染源はないと考えられる。

## 5 まとめ

過去20年の検査結果から, 県内の環境大気・公共用水域水質のダイオキシン類については, 調査開始時と比較して濃度は低下しており, また, 現時点において新しい汚染源はないと考えられる。今後も環境基準を超過している公共用水域水質地点調査を継続していくとともに発生源推定に重要な組成比の変化にも注視し, 新たな発生源を監視していく必要がある。

## 参考文献

- 1) 宮城県環境生活部環境対策課ホームページ
- 2) 加藤謙一ほか: ダイオキシン類の発生源推定に関する研究, 全国環境研究会誌 Vol.30 No.4 215-221 2005
- 3) 菱沼早樹子ほか: 環境大気中のダイオキシン類分析結果, 保健環境センター年報 2007
- 4) 石川文子ほか: 宮城県における公共用水域中のダイオキシン類分析結果, 保健環境センター年報 2014
- 5) 菱沼早樹子ほか: 宮城県における環境中のダイオキシン

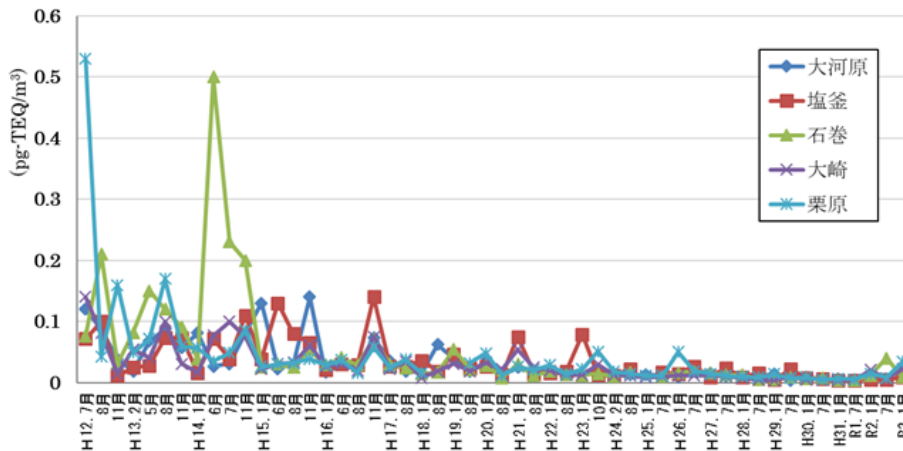


図3 環境大気中のダイオキシン類毒性等量の経年変化（平成12年～令和2年度）

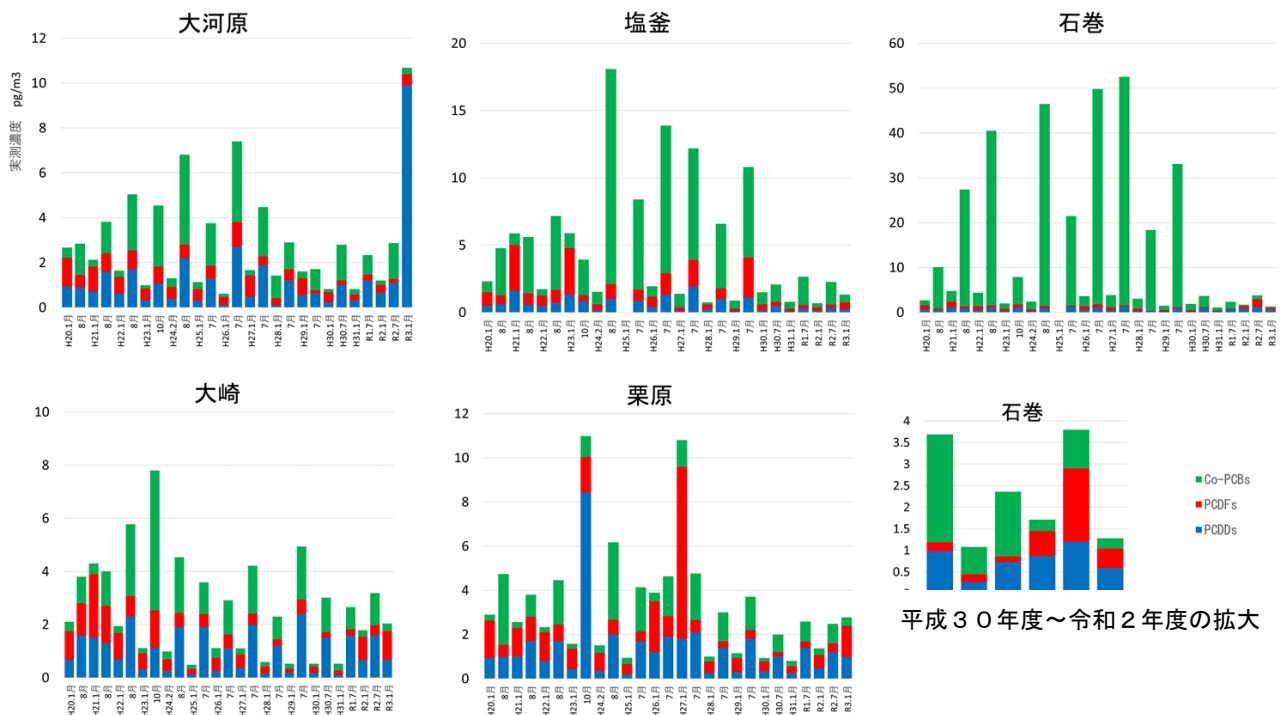


図4 環境大気 実測濃度の経年変化

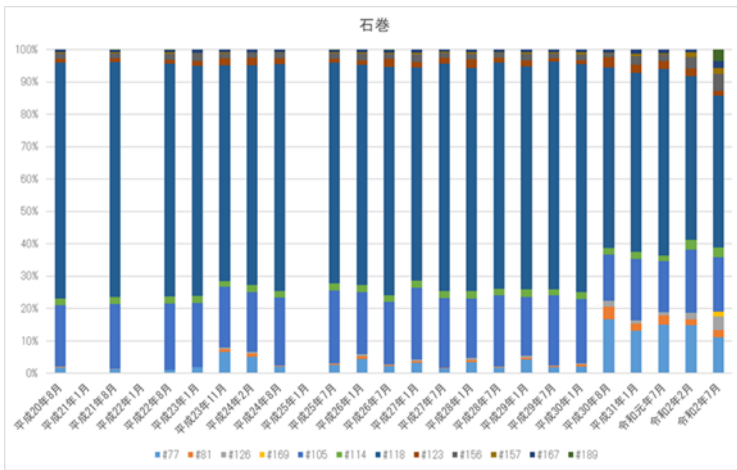


図5 Co-PCBs 実測濃度の組成比の変化（石巻）

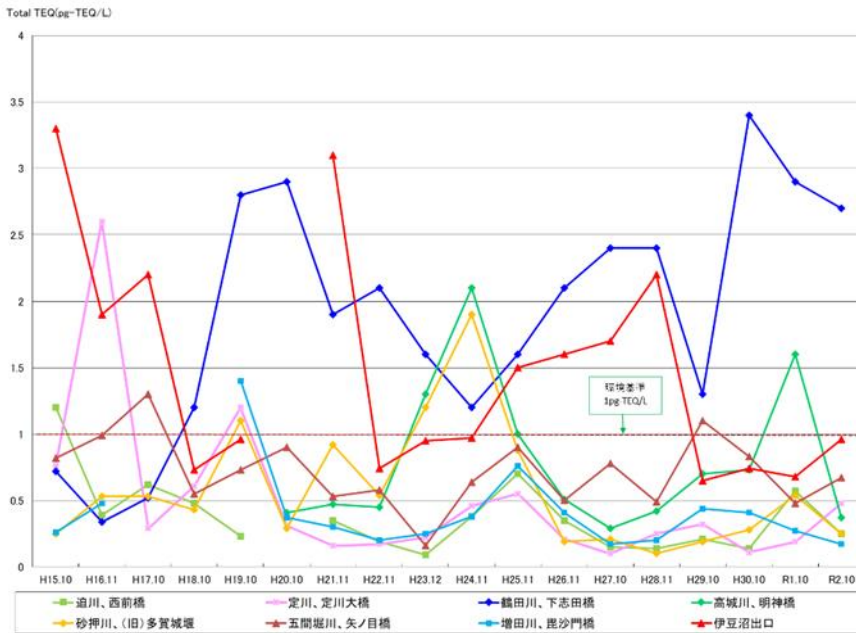


図6 公共用水域水質 毒性等量の経年変化

表3 平成20年度から令和2年度までの毒性等量と平均

調査地点\調査年月	(単位:pg-TEQ/L)													H20~R2平均
	H20.10	H21.11	H22.11	H23.12	H24.11	H25.11	H26.11	H27.10	H28.11	H29.10	H30.10	R1.10	R2.10	
迫川、西前橋	—	0.35	0.19	0.09	0.38	<b>0.70</b>	0.35	0.15	0.14	0.21	0.14	<b>0.57</b>	0.25	0.29
定川、定川大橋	0.31	0.16	0.17	0.22	0.46	<b>0.55</b>	0.21	0.1	0.25	0.32	0.11	0.19	0.48	0.27
鶴田川、下志田橋	<b>2.9</b>	<b>1.9</b>	<b>2.1</b>	<b>1.6</b>	<b>1.2</b>	<b>1.6</b>	<b>2.1</b>	<b>2.4</b>	<b>2.4</b>	<b>1.3</b>	<b>3.4</b>	<b>2.9</b>	<b>2.7</b>	<b>2.2</b>
高城川、明神橋	0.41	0.47	0.45	<b>1.3</b>	<b>2.1</b>	<b>1.0</b>	<b>0.51</b>	0.29	0.42	<b>0.70</b>	<b>0.73</b>	<b>1.6</b>	0.37	<b>0.80</b>
砂押川、多賀城堰	0.29	<b>0.92</b>	<b>0.54</b>	<b>1.2</b>	<b>1.9</b>	<b>0.88</b>	0.19	0.21	0.10	0.19	0.28	<b>0.54</b>	0.25	<b>0.58</b>
五間堀川、矢ノ目橋	<b>0.90</b>	<b>0.53</b>	<b>0.58</b>	0.16	<b>0.64</b>	<b>0.90</b>	<b>0.50</b>	<b>0.78</b>	0.49	<b>1.1</b>	<b>0.83</b>	0.48	<b>0.67</b>	<b>0.66</b>
増田川、毘沙門橋	0.37	0.30	0.20	0.25	0.38	<b>0.76</b>	0.41	0.17	0.20	0.44	0.41	0.27	0.17	0.33
伊豆沼出口	—	<b>3.1</b>	<b>0.74</b>	<b>0.95</b>	<b>0.97</b>	<b>1.5</b>	<b>1.6</b>	<b>1.7</b>	<b>2.2</b>	<b>0.65</b>	<b>0.74</b>	<b>0.68</b>	<b>0.96</b>	<b>1.3</b>

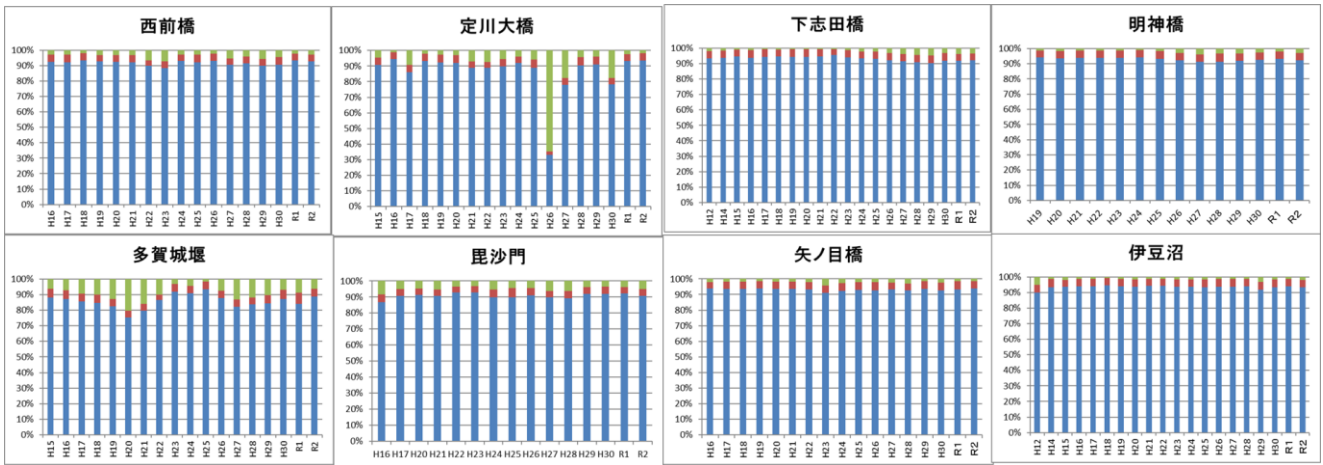


図7 ダイオキシン類の組成割合の推移（実測濃度）

■ Co-PCBs  
 ■ PCDFs  
 ■ PCDDs

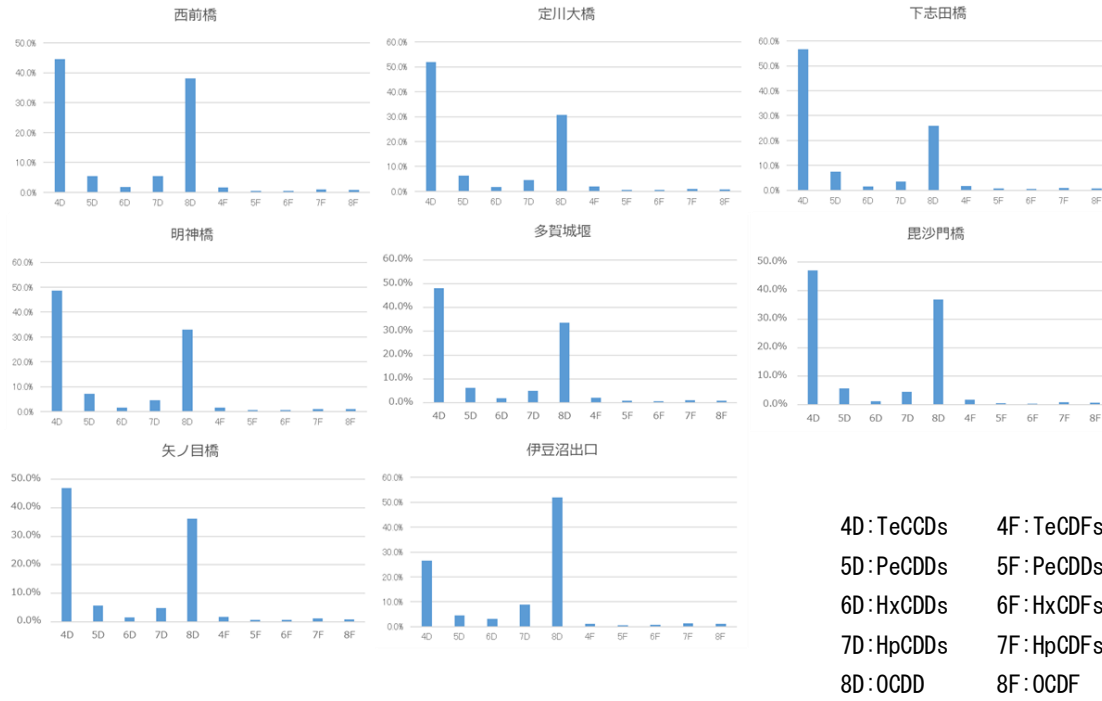


図8 PCDDs・PCDFs 同族体の割合

# 最終処分場の放流水等の水質の経年変化

Aged changes in water quality such as effluent from the Final disposal site of waste

萩原 晋太郎 吉岡 幸信\*1

Shintarou HAGIWARA, Yukinobu YOSHIOKA

平成元年度から令和 2 年度までの放流水等の分析記録等を時系列に表し、一般廃棄物処分場及び産業廃棄物処分場ごとに特徴ある埋立廃棄物処分場を分類し、埋立終了後の安定化状況について取りまとめた。今回の調査により、pH、BOD、アンモニア性窒素の経年変化の傾向を明らかにし、一部処分場においては、廃止基準における水質基準を満たしているものと考えられた。

キーワード：最終処分場；放流水；水質；経年変化

Key words：Final disposal site of waste；effluent；water quality；Aged changes

## 1 はじめに

宮城県内には埋立終了後長期間が経過している最終処分場及び埋立終了を迎える最終処分場が数多くある。

最終処分場の廃止基準は「一般廃棄物の最終処分場及び産業廃棄物の最終処分場に係る技術上の基準を定める省令」（昭和 52 年総理府・厚生省令第 1 号。以下「省令」）に加えて、当県の産業最終処分場の廃止については「産業廃棄物処理施設等の設置及び維持管理に関する指導要綱」で定めており、放流水等や発生ガス等についての廃止基準がある。

今回、当センターにある平成元年度から令和 2 年度までの放流水等の分析記録等を時系列に表し、埋立廃棄物処分場を分類し、埋立終了後の安定化状況について取りまとめたので報告する。

## 2 方法

今回、平成元年度から令和 2 年度の 32 年を対象とし、行政検査等で得られた放流水等のデータを時系列に表し、特徴ある最終処分場別の安定化状況について確認した。

廃棄物最終処分場安定化監視マニュアル<sup>1)</sup>において必ず行わなければならない分析項目のうち、pH、BOD、アンモニア性窒素の 3 項目について推移を調べた。加えて特徴ある処分場の項目としてホウ素を追加した。また、管理型最終処分場と安定型最終処分場では一部行政検査項目が異なるため、調査項目については表 1 のとおりとした。

なお、アンモニア性窒素及びホウ素については省令の改正により放流水に係る排水基準に追加された平成 14 年以降とした。

## 3 調査対象処分場

放流水等の性状は、埋め立てられた廃棄物の種類により異なることが分かっており、県内の一般廃棄物最終処

分場の主な埋立物は、焼却残渣及び不燃物である。県内の産業廃棄物最終処分場では、各処分場の分類に応じて、燃え殻、ばいじん及び安定 5 品目が埋め立てられている。

そこで、主な埋立物により最終処分場をタイプ別に表 2 のとおり分類した。

表 1 調査項目一覧

分類	一廃管理型	産廃安定型	産廃管理型
	pH	pH	pH
調査項目	BOD	BOD	BOD
	アンモニア性窒素		アンモニア性窒素
	ほう素		ほう素

表 2 各処分場の概要

項目	処分場 A	処分場 B	処分場 C	処分場 D	処分場 E
分類	一廃管理型	一廃管理型	産廃安定型	産廃安定型	産廃管理型
埋立物	焼却残渣	焼却残渣 破碎不燃物 し尿脱水汚泥	安定 5 品目	安定 5 品目	燃え殻 ばいじん 無機性汚泥
設置年	平成 8 年	平成 7 年	平成 2 年	昭和 62 年	昭和 38 年
埋立終了年	平成 23 年	平成 26 年	平成 17 年	平成 15 年	埋立中

## 4 調査結果

各処分場放流水等の水質項目の経年変化は以下のとおりである。

### (1) 処分場 A

pH は  $8.0 \pm 0.3$  で推移しており、BOD やアンモニア性窒素等については、大きな変動はなかった（図 1、図 2、図 3）。

### (2) 処分場 B

アンモニア性窒素濃度は、平成 14 年時 90mg/L 以上あったものの、平成 21 年以降 5mg/L 以下まで低下し以降維持していた（図 3）。

pH 及び BOD は、埋立開始後最初の行政検査において BOD は高い数値を示していた。pH においても 2 回の基

\*1 現 北部保健福祉事務所栗原地域事務所

準超過が見られたが、ここ 15 年間ほどは大きな変動は見られなかった（図 1、図 2）。

### (3) 処分場 C

BOD は、埋立開始直後高い数値を示したものの、埋立終了後は 6mg/L を下回っており、現在も低下傾向にある（図 2）。

pH は、単年度に基準を逸脱しており（図 1）、ほかに鉛が単年度に基準超過が見られた（図 5）。

### (4) 処分場 D

BOD については、処分場 C と同様に埋立時は高い数値を示したものの、埋立終了後は 5mg/L を下回っていた。また、pH 及び他の有害金属等も含め大きな変動は認められなかった（図 2）。

### (5) 処分場 E

処分場 E は石炭灰を埋め立てており、ホウ素が常時安定して検出される当県内でも珍しい施設である。

ホウ素は、平成 14 年以降 5mg/L 前後を維持しており、低下傾向はみられていない（図 4）。なお、ホウ素の排水基準値は 50mg/L であり、排水基準は十分に満たしている。pH は 8.0±0.2 の範囲内で安定しており、BOD 及びアンモニア性窒素等についても低い数値で安定している（図 1、図 2、図 3）。

## 5 まとめ

処分場 A は pH、BOD、アンモニア性窒素及び他の有害金属等と同様に大きな変動はなく、適切に維持管理がなされているものと考えられた。

処分場 B は、し尿脱水汚泥が原因と考えられる埋立初期に pH の基準逸脱が見られたが、その後安定し、埋立終了後は適切に維持管理されているものと考えられた。

処分場 C 及び D について、特に処分場 C の BOD は埋立開始直後高い数値を示した。これは、当時は認められていた有機性の物質が付着していたものと考えられた。その後の低下については、平成 10 年 6 月施行の廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令改正を契機に、受入物を改正内容に合わせた結果だと思われる。

また、これらの施設については被覆施設を持たない最終処分場であることから、埋立初期の高濃度については、降雨による「洗い出し作用」が主な要因の 1 つと考えられる。このことから pH、BOD 及びアンモニア性窒素については、今回の調査対象施設では、降雨による「洗い出し作用」により、有機物や窒素化合物は早い段階で除去されたものと考えられる。

今回の調査結果から処分場 C の pH 及び鉛が基準値を逸脱した原因は解明できなかったため、引き続き注視していく必要があると考えられた。

処分場 E については、石炭灰を埋め立てており、ホウ素は、毎年 5mg/L 前後検出している。ホウ素の排水基準値 50mg/L 以下であるものの、宮城県土壤自然由来重金属等バックグラウンドマップ<sup>2)</sup>によると、本県内のホウ

素は自然由来である可能性は少なく、今後の検出状況を注視していく必要があると考えられた。

pH 及び BOD については、安定しており、当該処分場についても適正に維持管理されているものと思われる。

今回の調査により、pH、BOD、アンモニア性窒素の経年変化の傾向を明らかにし、一部処分場においては、廃止基準における水質基準を満たしているものと考えられた。放流水等の水質の変化は埋め立てた廃棄物の種類により左右されるため、今後も調査データを蓄積し、その特徴について把握に努めたい。

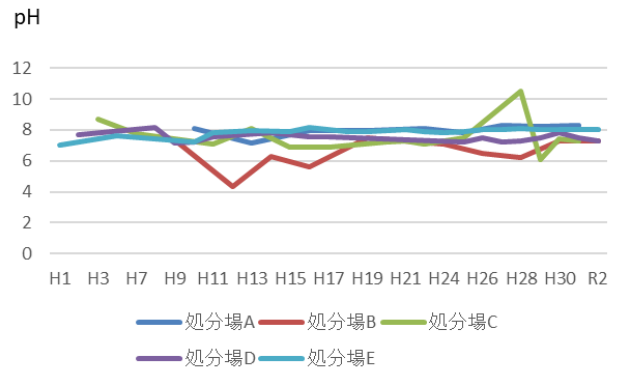


図 1 pH の経年変化

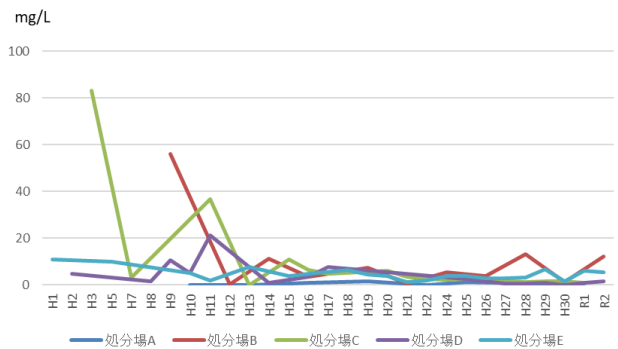


図 2 BOD の経年変化

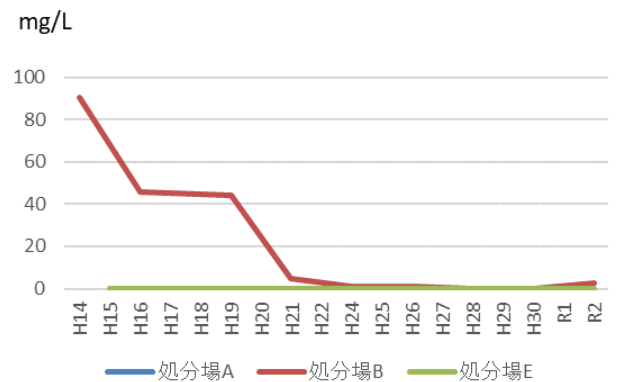


図 3 アンモニア性窒素の経年変化



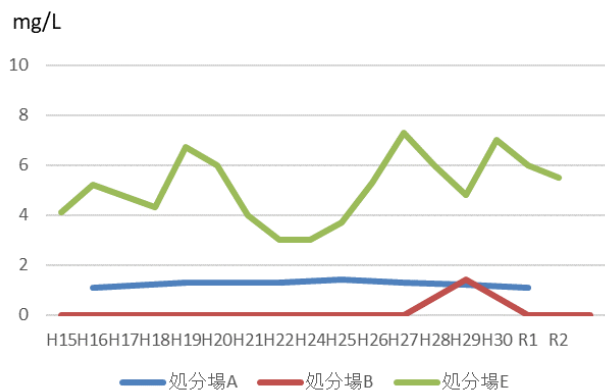


図4 ホウ素の経年変化

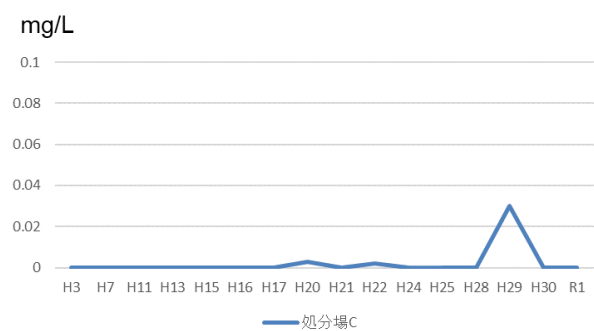


図5 鉛の経年変化（処分場C）

参考文献

- 1)環境庁：廃棄物最終処分場安定化監視マニュアル（平成11年）
- 2)土屋範芳ら(2009)，宮城県土壌自然由来重金属等バックグラウンドマップ

# 釜房ダム流域河川における汚濁負荷源に関する調査について

## Survey on pollution load sources in the river basin of Kamafusa dam

鈴木 ゆみ\*<sup>1</sup> 加藤 景輔 萩原晋太郎 吉岡 幸信\*<sup>2</sup>

Yumi SUZUKI, Keisuke KATO, Shintarou HAGIWARA, Yukinobu YOSHIOKA

宮城県では、釜房ダム貯水池湖沼水質保全計画として昭和 62 年より様々な水質改善事業を実施しており、本件はその一環として釜房ダムへ流入する河川の一つである北川における汚濁負荷源の調査を行ったものである。上流域から下流域にかけて春季と秋季に採水、分析を行い、汚濁負荷の動態について検討したところ、季節間での流量による差異、流域周辺の環境に由来すると思われる栄養塩濃度の動き等興味深いデータが得られた。釜房ダムにはほかにも流入河川が存在するため、今後も同様の調査を行い、汚濁負荷源の究明に努めていく。

キーワード：水質浄化；釜房ダム

Key words: Water purification; Kamahusa dam

### 1 はじめに

昭和 45 年に完成した釜房ダムは、宮城県仙台市の西方約 25km、一級河川名取川の支流碓石川に位置しており、湛水面積 3.9km<sup>2</sup>、有効貯水量 3,930 万 m<sup>3</sup>の多目的ダムである。昭和 62 年に湖沼水質保全特別措置法の指定を受けて以降、釜房ダム貯水池湖沼水質保全計画を策定し水質保全対策事業を総合的かつ計画的に実施しており、現在はその第 6 期に当たる<sup>1)</sup>。

本件は、同計画中に位置付けられた流域河川の汚濁負荷源に関する調査研究を推進するために、河川の水質を縦断的に測定し、季節間の差や上流域と下流域の差から汚濁負荷源の解明について検討を行ったものである。

### 2 調査概要

釜房ダムへの流入河川としては、太郎川、北川、前川の 3 河川がある。本件においては調査対象を北川として、上流域から下流域にかけて縦断的に図 1 のとおり 4 地点について調査を実施した。時期は、汚濁負荷源の一つとして考えられる水田からの農業排水の流入が多い春季(5 月)と流入が少ない秋季(11 月)とし、現場調査及び流量の測定、水質分析 (pH, COD, SS, T-N, T-P, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, PO<sub>4</sub>-P, TOC, EC) を行った。



図 1 調査地点

### 3 調査結果と考察

春季と秋季における現場調査及び流量測定、水質分析の結果は以下のとおりであった。(以下、採水地点については図 1 に付した番号で示す。)

流量は全調査地点で春季の方が多かった(図 2)。調査日以前の 10 日間の合計雨量が春季は 3.0mm、秋季は 11.0mm であることを考慮すると<sup>2)</sup>、今回の流量のデータには雨量は影響しておらず、春季における水田からの排水や山からの雪解け水の影響と考えられる。

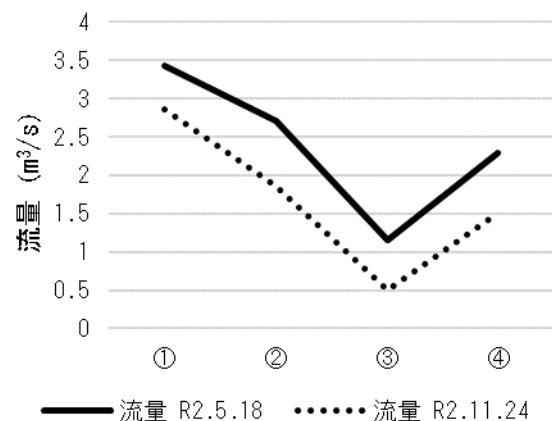


図 2 流量の比較

②野上太郎川 2 号橋(春季)で SS 濃度 (15mg/L, 他の調査地点は全て報告下限値未満 (<1mg/L)), T-P 濃度 (0.100mg/L, 他の調査地点は<0.040mg/L) が他の調査地点と比較して高く、また透視度が低値を示した(透視度 16 度, 他の調査地点は全て>50 度)(図 3, 4)。これは、春季の②野上太郎川 2 号橋での採水時のみ、付近の水田から農業排水が河川へ流れ込んでいたことが原因とみられる。ただし、下流の③内木戸橋においては当該項目の値が大きく減少していることから、燐分を含む懸濁物は直ちに川底へ沈降したものと推測された。

\*1 現 東部保健福祉事務所

\*2 現 北部保健福祉事務所栗原地域事務所

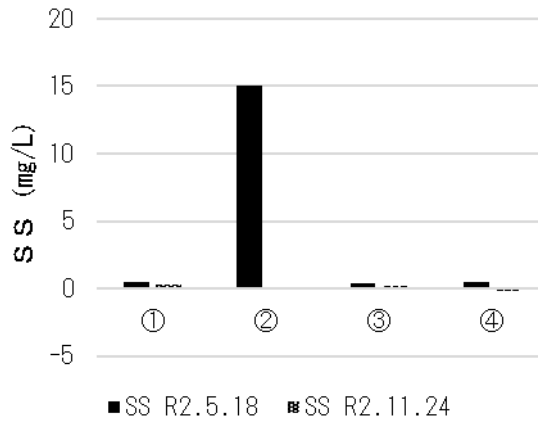


図3 浮遊物質 (SS) の比較

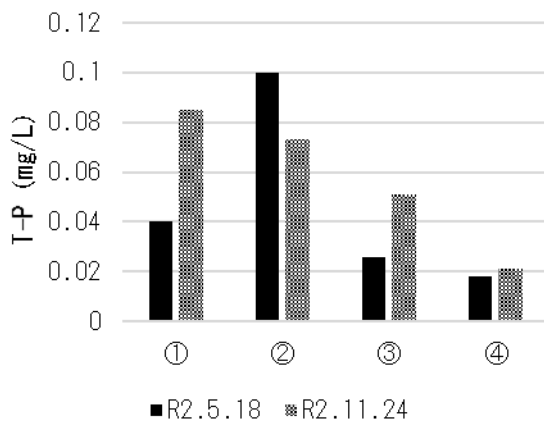


図4 全燐 (T-P) の比較

NH<sub>4</sub>-N 濃度は、図 5 に示すとおり①名乗橋で春季、秋季共に他の調査地点と比較して高濃度であった（春季：0.11mg/L、秋季 0.15mg/L、他の地点は報告下限値未満 (<0.05 mg/L)）。

一般的に NH<sub>4</sub>-N は生活排水や工場排水等により影響を受けるが、①名乗橋は周辺が山林に覆われる程の上流にあるため、付近に汚染源となる施設は少ない。

また、他の調査地点と比べて突出はしているものの、値そのものはそこまで大きくないことから自然由来の負荷も含め、更なる調査が必要である。

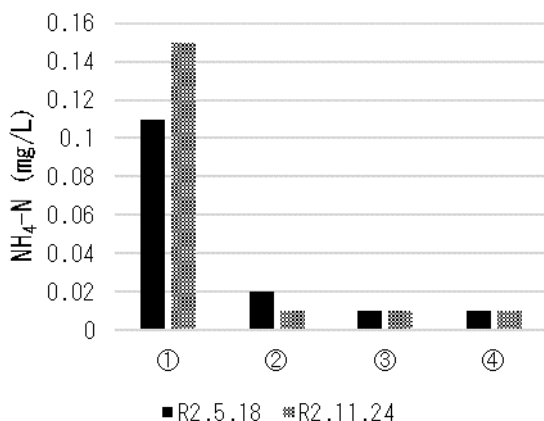


図5 アンモニア態窒素 (NH<sub>4</sub>-N) の比較

NO<sub>3</sub>-N 濃度は、春季、秋季共に下流の調査地点になるほど高濃度となった（図 6）。①-②間では、先述の NH<sub>4</sub>-N の硝化反応が進み NO<sub>2</sub>-N や NO<sub>3</sub>-N に変化したこと、②-③間では周辺に田畑が存在するため農業排水の流入によるもの、③-④間では川崎町の市街地を通るため生活排水の流入によるものと、複数の要因が考えられる。濃度の上昇幅で見ると、春秋ともに①-② > ③-④ > ②-③となり、上流の NH<sub>4</sub>-N 濃度の影響が比較的大きいものと思われる。

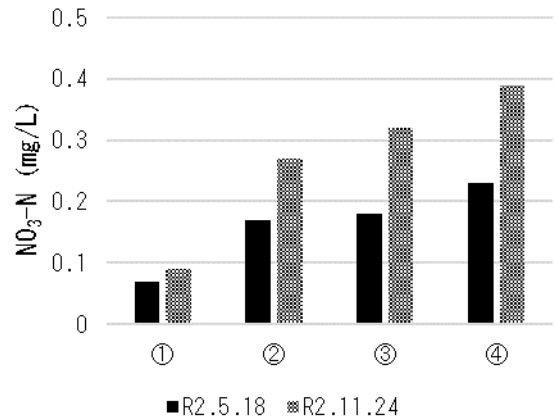


図6 硝酸態窒素 (NO<sub>3</sub>-N) の比較

PO<sub>4</sub>-P 濃度は、全調査地点で秋季の方が高値を示した（図 7）。先述の NO<sub>3</sub>-N 濃度ともども、春秋の流量の差（図 2）によるものと考えられる。

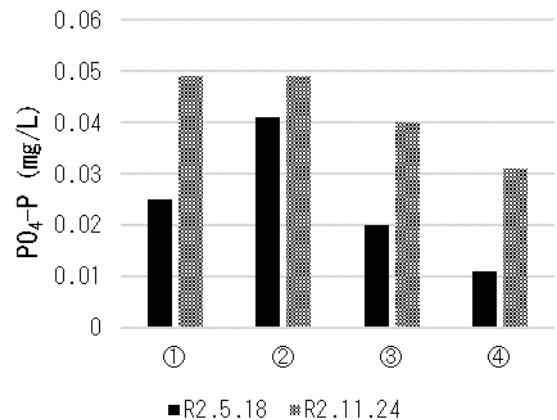


図7 燐酸態燐 (PO<sub>4</sub>-P) の比較

流量と各項目の濃度から計算した流入汚濁負荷量を図 8 から図 10 に示す。基本的に流量の多寡に依存し、秋季よりも春季の負荷量が全体的に高い結果となったが、①名乗橋での負荷量のみ、若干秋季の方が高かった。周辺の状況から農業排水や生活排水の影響はほぼなく、原因としては落葉等自然由来の影響が考えられる。

また、先述のとおり NO<sub>3</sub>-N 濃度は下流へ向かうに従って増加傾向、PO<sub>4</sub>-P 濃度は減少傾向であったことから、釜房ダムへの流入負荷としては燐分よりも窒素分の寄与が大きいことが負荷量の計算によってはっきりと示された。

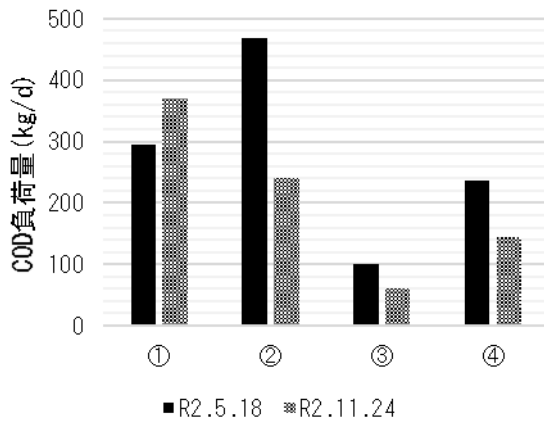


図8 COD負荷量の比較

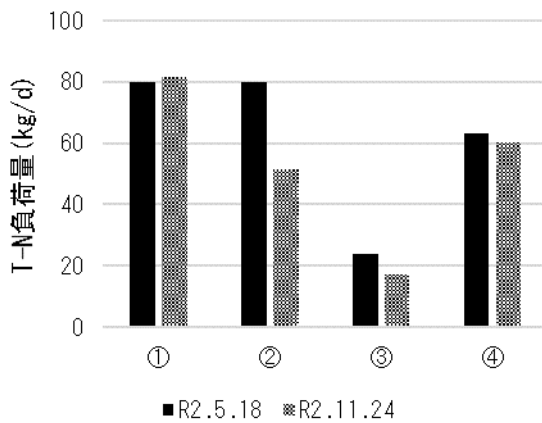


図9 全窒素負荷量の比較

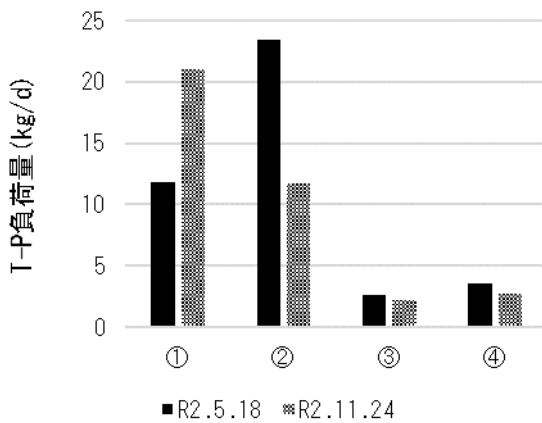


図10 全磷負荷量の比較

#### 4 まとめ

釜房ダムへの流入河川の一つ、北川にて汚濁負荷源の調査を行ったところ、季節による流量変化や流入する排水の影響がデータとして得られた。

今後は、周辺環境の調査を行い、データを集積すると共に、釜房ダムに流入する他の河川（太郎川、前川）においても同様の調査を実施し、釜房ダムの汚濁負荷源の究明に努めていく。

#### 参考

- 1) 宮城県 第6期釜房ダム貯水池湖沼水質保全計画 (<https://www.pref.miyagi.jp/soshiki/kankyo-t/6kikeikaku.html>)
- 2) 国土交通省 水文水質データ（水文水質観測所情報笹谷観測所 時間雨量月表） (<http://www1.river.go.jp/>)

# マイクロプラスチックへの農薬吸着及び劣化の挙動と 宮城県における現状に関する調査

## Survey on the behavior of pesticide adsorption and degradation on microplastics and the current situation in Miyagi Prefecture

太田 耕右\*1 新貝 達成 千葉 美子 下道 翔平  
Kosuke OHTA, Tastunari SHINGAI, Yoshiko CHIBA, Shohei Shitamichi

入り江及び海水浴場の海岸砂中からマイクロプラスチックを採取し、1回反射ATR（全反射測定法）によるフーリエ変換赤外分光光度計を用いた吸光度測定によりMPの組成分類を行った。ポリエチレン及びポリプロピレンに2種類の農薬をそれぞれ添加した人工海水に漬け一定期間振とう及び紫外線照射を行ったものを模擬試料とし、吸着した農薬をGC-MS/MSにより半定量した。海岸砂中から採取されたMPの組成を分析した結果、入り江において、海水浴場よりも個数、種類のいずれにおいても多くのMPが採取されたことから、海流や地形によって、漂着するMPの種類は異なり、入り組んだ場所である入り江の方がより多様なMPが漂着したと推察された。模擬試料の半定量については、化学物質の疎水性及び生物濃縮のしやすさの指標であるオクタノール/水分分配係数の値が高い農薬の方が吸着量が多い結果となったことから、疎水性が高い農薬ほどMPへ吸着しやすいと推察された。

キーワード：マイクロプラスチック；農薬

Key words：Microplastics；Pesticides

### 1 はじめに

近年、マイクロプラスチック（以下、「MP」）が引き起こす環境汚染が問題となっている。日本における一人当たりの使い捨てプラスチックごみの排出量は、国連環境計画の報告書によると米国に次いで世界第2位であることが明らかになった。環境省では「プラスチック資源循環戦略」を策定し海洋プラスチック対策等に重点的に取り組む方針としている。しかし、これらの取組は自治体の主導だけでは効果的な持続性のある活動には繋がりにくく、目標達成のためには県民や事業者の主体性が不可欠となる。

そこで、MPを題材として、主体的な行動を促せるような情報発信の方法を検討することを目的とした。特に科学的知見を盛り込んだ、より説得力のある普及啓発活動を行うため、自治体への聞き取り、大学の研究者による勉強会及び実験による知見の収集を行った。本発表では、実験に関する内容を報告する。

なお、本研究の実験は、放射光施設（Spring-8）で行う予定であったが、新型コロナウイルス感染症の影響によりSpring-8のビームラインのシフト数が例年の1/4に縮小され、利用許可が得られなかったため、代替案としてフーリエ変換赤外分光光度計（以下、「FT-IR」）を使用してデータ収集を行った。具体的には、海中でのMPの劣化を模擬して作製した試料（以下、「模擬試料」）を用いてMPへの農薬吸着等に係る知見を得るとともに、

県内において採取されたMP（以下、「実試料」）を分析し、その実態を把握した。

### 2 実験方法

#### 2.1 模擬試料の調製

ポリエチレン（以下、「PE」）及びポリプロピレン（以下、「PP」）の2種類のシートをそれぞれ直径5mmの円形に切断し、50mL容のガラス製バイアルにそれぞれ15片ずつ分取してPOPs農薬であるアルドリン（以下、「A」）またはヘキサクロロベンゼン（以下、「B」）をそれぞれ0.01ppm添加した人工海水を約30mL加えた。水平振とう器上にバイアルを並べ、海上の波を想定して約100rpmで30日間振とうを行い、同時に、紫外線ランプを用いて紫外線を照射した。照射時間は、無照射、3日間、10日間、30日間の4通りとした。振とう終了後、材料を取り出し、超純水で繰り返し洗浄後、乾燥し、模擬試料とした。

#### 2.2 実試料の調製

A町の入り江及び海水浴場の海岸砂中からMPを採取し、鈴木ら<sup>1)</sup>の手法を参考に前処理等を行った。

#### 2.3 模擬試料への農薬吸着の確認

模擬試料をn-ヘキサンに浸漬、混和後、模擬試料を除去した溶媒にN<sub>2</sub>ガスを吹き付け濃縮、乾固し、アセトン/ヘキサン（3/17）に再溶解した。これを試料溶液としてGC-MS/MS（ガスクロマトグラフ-質量分析計）により、農薬A及びBの半定量を行った。

\*1 現 東部保健福祉事務所登米地域事務所

## 2.4 実試料の組成の確認

1 回反射 ATR（全反射測定法）による FT-IR を用いて実試料の吸光度を測定した。得られたスペクトルをライブラリ検索し、MP の組成分類を行った。

## 3 実験結果・考察

模擬試料への農薬の吸着量と紫外線の照射時間との関係を図 1 に示す。図 1 により、紫外線の照射時間によらず、一定量の農薬が吸着したことが分かる。また、B よりも A において吸着量が多い結果となった。ここで、化学物質の疎水性及び生物濃縮しやすさの指標であるオクタノール/水分配係数（Log Pow）の値を比較すると、A では 7.4、B では 3.0 であったことから、農薬の疎水性が高いほど、MP へ吸着しやすいと推察される。

さらに、実試料の組成を分析した結果を図 2 に示す。入り江において、海水浴場よりも個数、種類のいずれにおいても多くの MP が採取されたことから、海流や地形によって、漂着する MP の種類は異なり、入り組んだ場所である入り江の方がより多様な MP が漂着したと推察される。

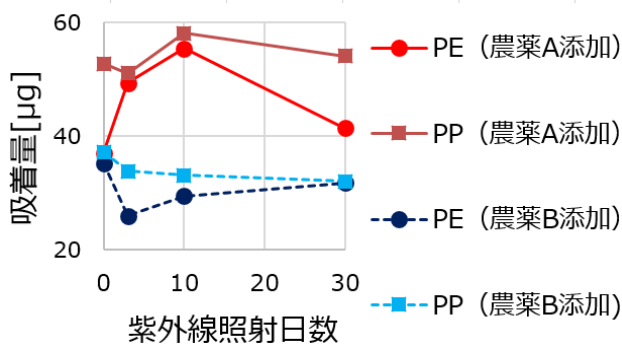


図 1 模擬試料への農薬吸着

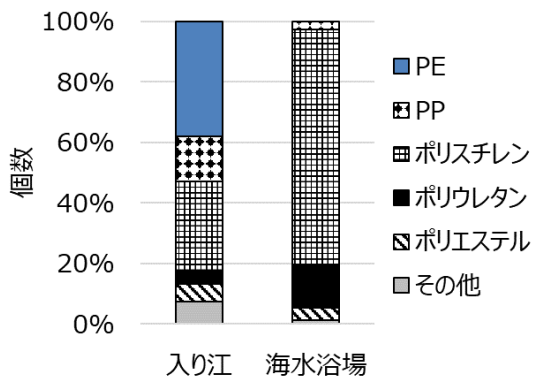


図 2 実試料の組成

## 4 まとめ

本研究を通して、MP の調査・分析方法を習得するとともに、宮城県における MP の現状についても把握することができた。

MP の生成には長い年月を要することから、その削減のためには長期的な視点が必要である。従って、幅広い年齢層へ普及啓発を行うため、出前講座のメニュー化、保健環境センター「夏休み環境学習教室」のテーマ化、環境情報だよりでの不特定多数への情報発信といった方法を現在検討中である。

なお本研究は、令和 2 年度環境生活部職員研修に基づく政策形成能力向上研修の一環として実施した。

## 5 参考文献

1) 海岸域におけるマイクロプラスチックの調査手法の確立. 静岡県環境衛生科学研究所環境科学部.