

福井県における流行性角結膜炎患者由来 アデノウイルスの遺伝子解析

佐藤かおり・酒井妙子・五十嵐映子・東方美保

Molecular Epidemiology of Human Adenoviruses Associated with Epidemic Keratoconjunctivitis
in Fukui Prefecture

Kaori SATO, Taeko SAKAI, Eiko IGARASHI, Miho TOHO

1. はじめに

ヒトアデノウイルス（以下「HAdV」）は正 20 面体構造をとる 2 本鎖 DNA ウイルスであり、呼吸器疾患や眼疾患、消化器疾患等多様な臨床症状を引き起こす¹⁾。

HAdV は A～G までの 7 種に分類され、さらに 80 種以上の型に分類されており、51 型までは中和反応により規定された血清型として、52 型以降は全塩基配列により規定された遺伝子型として報告されている。そのため、中和反応のみで型同定をすることは困難であり、中和反応の抗原性を規定しているとされるヘキソン領域の遺伝子配列決定による型別が必要となっている。また、近年ヘキソン領域だけでなくファイバー領域やペントン領域も中和抗原性に関与することや、種内の異なる型間での組換え型が報告されていることから、ペントン、ヘキソンおよびファイバーの 3 領域の部分配列による型別が推奨されている²⁾。

本報では、2013～2017 年に福井県において流行性角結膜炎（以下「EKC」）の患者由来検体から検出された HAdV の遺伝子型の推移と、組換え型が多く報告されている D 種 HAdV についての 3 領域解析による遺伝子型別結果を報告する。

2. 方法

2. 1 検査材料

2013 年 1 月～2017 年 12 月に県内の 2 医療機関において EKC 患者から採取された結膜拭い液 104 検体を試験に供した。

年別の検体数は 2013 年 4 検体、2014 年 26 検体、2015 年 36 検体、2016 年 25 検体、2017 年 13 検体であった。

2. 2 検査方法

2. 2. 1 HAdV の検索

結膜拭い液を 3,000rpm で 10 分間遠心した上清を用いて遺伝子検出による HAdV の検索を行った。遺伝子検出は QIAamp Viral RNA Mini Kit (QIAGEN) を用いて DNA を抽出後、「咽頭結膜熱・流行性角結膜炎 検査, 診断マニュアル (第 3 版)」³⁾ に準じ、ヘキソン C4 領域の一部を PCR 法により増幅し、目的とする増幅産物を精製後、ダイレクトシーケンス法により塩基配列を決定した。遺伝子型別は MEGA ver.6.0⁴⁾ を用いた NJ 法による系統樹解析により行った。

2. 2. 2 D 種 HAdV についての組換え型検索

A549 細胞を用いたウイルス分離により分離された D 種 HAdV を対象とし、QIAamp Viral RNA Mini Kit

(QIAGEN) を用いて DNA を抽出後、「咽頭結膜熱・流行性角結膜炎 検査, 診断マニュアル (第 3 版)」³⁾ に準じ、ペントン、ヘキソンおよびファイバー領域の一部を PCR 法により増幅し、目的とする増幅産物を精製後、ダイレクトシーケンス法により塩基配列を決定した。

ペントン領域 約 273bp、ヘキソン領域 約 532bp およびファイバー領域 約 450bp における型別は MEGA ver.6.0⁴⁾ を用いた NJ 法による系統樹解析により行った。

3. 結果および考察

3. 1 HAdV の検索

供試検体 104 検体全例から HAdV が検出された。内訳は 1 型 1 件 (1%)、3 型 17 件 (16%)、4 型 9 件 (9%)、8 型 2 件 (2%)、37 型 18 件 (17%)、53 型 4 件 (4%)、54 型 32 件 (31%)、56 型 3 件 (3%)、64 型 18 件 (17%) であり、54 型、37 型、64 型、3 型の割合が多かった (図 1)。

年別にみると、2013 年は 8 型、2014 年は 4 型、2015 年は 54 型、2016 年は 64 型、2017 年は 54 型の検出率が高かった。8 型は 2014 年以降に検出されていないのに対し、54 型は 2014 年以降に検出されるようになり、2015 年に検出率が急増していた。54 型は 2015 年に全国的に急増し、以降 8 型に替わり EKC の主要病原体となっているが²⁾、福井県においても同様の傾向を示した (図 1)。2016 年は全国的には 54 型の検出率が高かった⁵⁾が、福井県では 64 型の検出率が高かった。

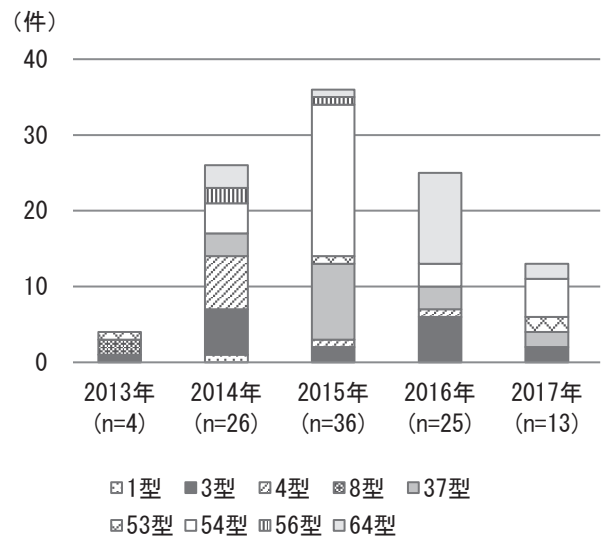


図 1 HAdV の検出状況

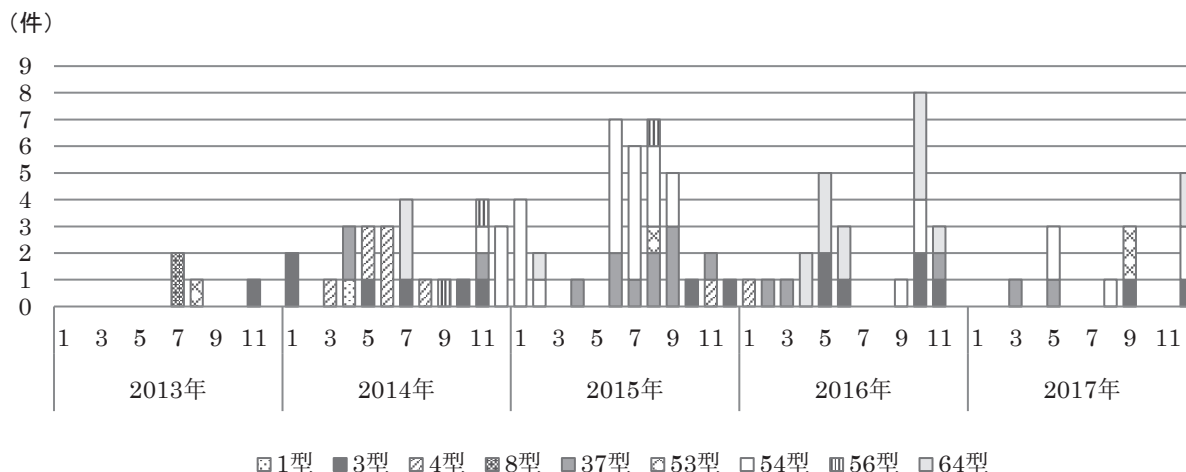


図2 月別検出状況

EKCは例年5～8月に多いが、2015～2018年は秋以降も報告数が増加していると言われており²⁾、当調査においても近年は5～8月に加え、秋以降にも検体が搬入される傾向がみられた。

年により流行する遺伝子型は異なり、その推移に季節性や周期性は見られなかった(図2)。

3. 2 D種 HAdV についての組換え型検索

D種のHAdV76株についてペントン、ヘキソンおよびファイバーの3領域における系統樹解析を実施したところ図3～5のとおりであった。

ペントン、ヘキソンおよびファイバーが何型に近いかによって遺伝子型(POHOFO)と表記すると、その内訳は8型(P8H8F8)が2株、37型(P37H37F37)が18株、53型(P37H22F8)が4株、54型(P54H54F8)が31株、56型(P56H56F9)が3株、64型(P22H19F37)が18株であった。すなわち、ヘキソンC4領域のみを用いた型別により53型、54型、56型および64型と型別されていた株が、実際に組換え型であることが確認された。

また、3領域における型別の結果はヘキソンC4領域を用いた型別の結果と同様であった。

4. まとめ

2013年～2017年の5年間にEKC患者の検体から検出されたHAdVは、9種類の遺伝子型に型別された。検出されたHAdVはD種が全体の約70%を占め、特に54型の占める割合が高かった。近年では1年を通して検体が搬入されているが、検出された型に周期性はなく、年により流行する型は変化していた。

D種HAdVについて3領域における型別を行ったところ、組換え型と報告されていた53型、54型、56型および64型を実際に確認することができた。

その一方、今回解析対象とした分離株は全て既報の型であり、新たな組換え株を見出すことはできなかった。しかし、新型の出現は大規模流行に繋がるため今後も調査が必要である。

謝辞

検体の採取および搬入にご協力いただきました健康福祉センターおよび医療機関の皆様へ深謝いたします。

参考文献

- 1) 田代真人 他：ウイルス感染症の検査・診断スタンダード，羊土社，東京(2011)
- 2) 藤本嗣人 他：アデノウイルス感染症 2008～2017年6月，IASR, **38**,133-147 (2017)
- 3) 国立感染症研究所：咽頭結膜熱・流行性角結膜炎 検査，診断マニュアル (第3版)
<https://www.niid.go.jp/niid/images/lab-manual/adenov3.pdf>
- 4) Tamura K.et al. : Molecular Evolutionary Genetics Analysis version 6.0., Mol Biol Evol, **30**, 2725-2729(2013)
- 5) IASR 病原微生物検出情報：
<http://www.niid.go.jp/niid/images/iasr/arc/gv/2017/dat a2017.41j.pdf>

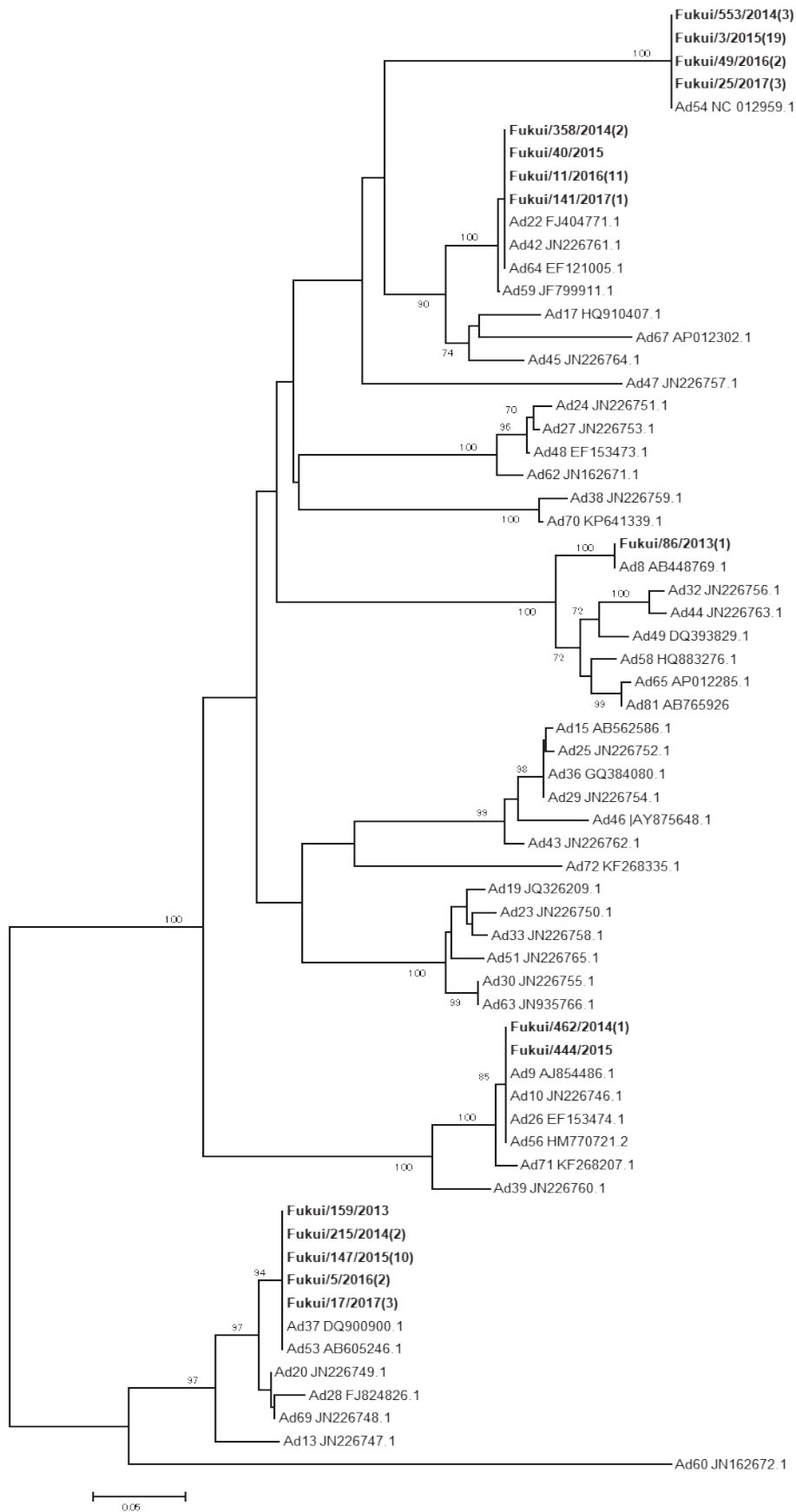


図3 ペントン領域 (273bp) における系統樹 (NJ法)

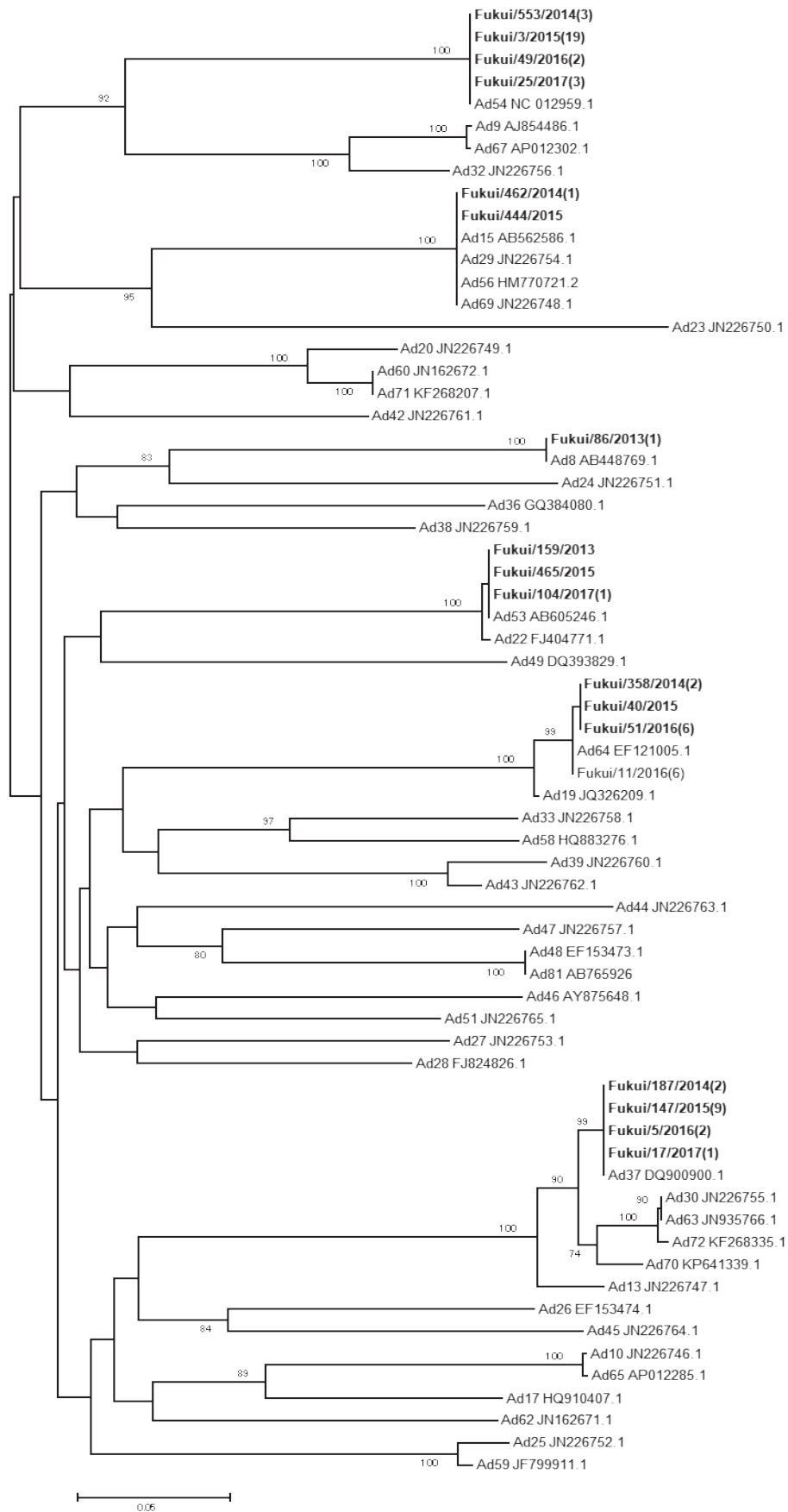


図4 ヘキソン領域 (532bp) における系統樹 (NJ法)

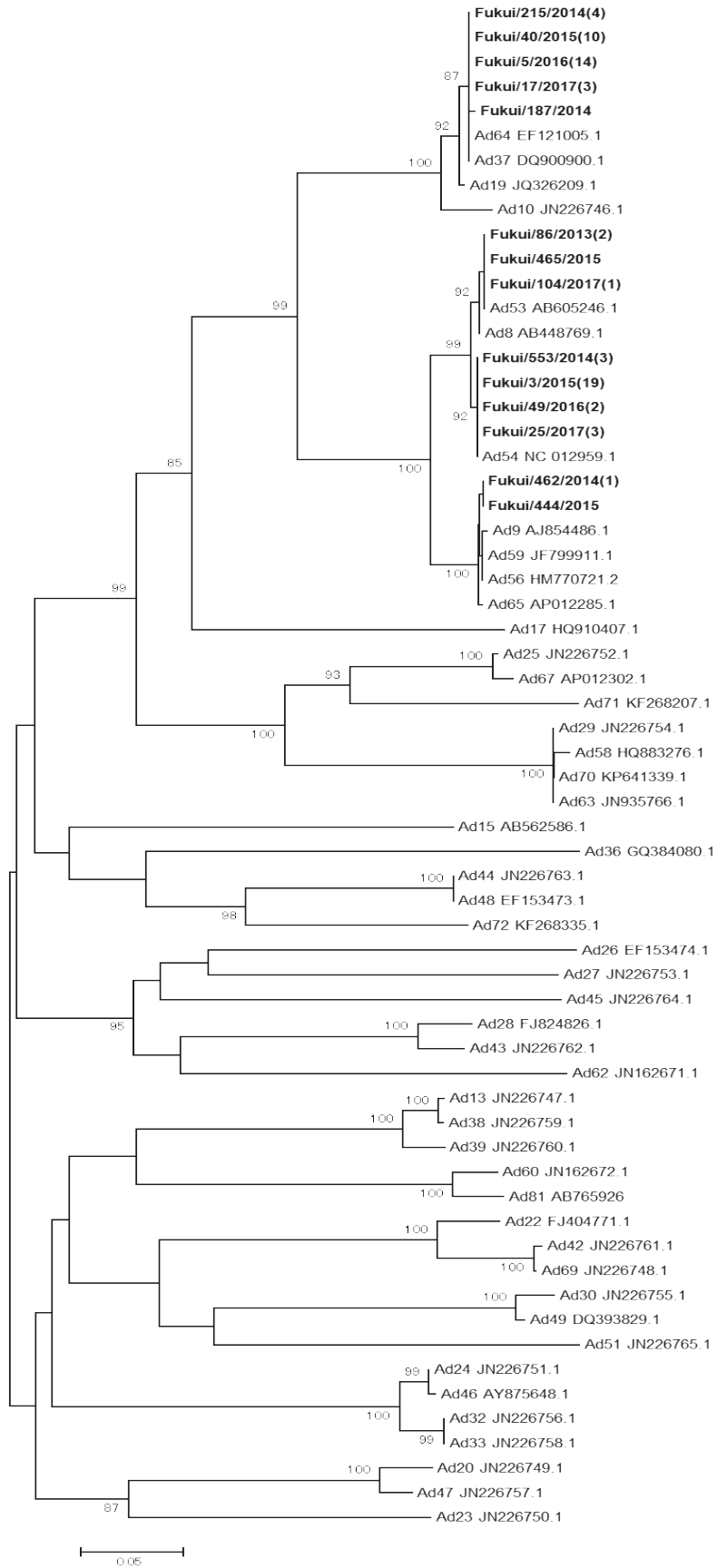


図5 ファイバー領域 (450bp) における系統樹 (NJ 法)

毒キノコによる食中毒の検査体制の構築

野田拓史

Development of Method for Food Poisoning Causing Toxic Mushrooms

Takumi NODA

1. はじめに

毒キノコによる食中毒は、自然毒の中では国内で最も多い食中毒であり、多くは食用キノコに酷似していることによる誤食が原因である。そのため、厚生労働省では、「リスクプロファイル」を作成し注意喚起している。ツキヨタケ、クサウラボニタケおよびカキシメジは誤食されることの多い毒キノコであり、わが国におけるキノコによる食中毒の半数以上を引き起こしている¹⁾。キノコによる食中毒は、症状別に消化器障害型、神経障害型および原形質毒性型の3タイプに大別され、時に重篤な症状を起し死に至る場合もある²⁾。したがって、患者が喫食したキノコ種の迅速な同定が求められる。従来、キノコの鑑別は、形態学的特徴に基づいて同定されており、高度な専門知識を持ったキノコの専門家でなければ鑑別は困難である。また、残された喫食物が調理加工されたものや細断されたもの場合は観察による鑑別が困難となる。

そこで、食中毒発生時に迅速かつ高精度に鑑別可能な方法として、遺伝子検査法について検討した。今回の検討では、ツキヨタケ (*Omphalotus japonicus*) およびカキシメジ (*Tricholoma ustale*) の2種を対象とした。

2. 実験方法

2.1 試料

福井県内で自然採取したキノコ9検体を使用した。詳細は表1のとおり。ツキヨタケ③および④は凍結乾燥したもの、その他は生の状態で細断したものを使用するまで-20℃以下で冷凍保存した。なお、各キノコは、専門家の形態学的観察により同定されたものである。

表1 使用したキノコ

	採取年月日	採取場所
ツキヨタケ①	2017. 10. 10	福井県内
ツキヨタケ②	2018. 10. 14	越前町
ツキヨタケ③	2003. 10. 30	大野市
ツキヨタケ④	2003. 11. 5	池田町
カキシメジ①	2018. 10. 14	越前町
カキシメジ②	2018. 10. 21	おおい町
ヘビキノコモドキ	2018. 9. 27	福井市
チャツムタケ	2018. 10. 21	おおい町
ドクベニタケ	2018. 10. 25	福井市

2.2 DNA抽出

湿試料2g、凍結乾燥試料0.4gを以下の2つの方法を用いてDNAを抽出した。

抽出法①：Genomic-Tip20/G (QIAGEN) を用いて、試料を「アレルギー物質を含む食品の検査方法について」(平成22年9月10日付け消食表第286号消費者庁通知、最終改正平成26年3月26日)に従い操作しDNA抽出液

を得た。

抽出法②：DNeasy Plant Mini Kit (QIAGEN) を用いて、試料を「安全性未審査の組換えDNA技術応用食品の検査方法について」(平成24年11月16日付け食発第1116第3号厚生労働省通知、最終改正平成30年7月9日)に従い操作しDNA抽出液を得た。

得られたDNA抽出液中のDNA濃度を超微量分光光度計NanoDrop2000 (Thermo Fisher Scientific) を用いて測定した。260nmの吸光度が1のときの濃度を50ng/μLとし、測定して得られた吸光度からDNA濃度を算出した。DNA濃度を滅菌蒸留水で20ng/μLに調製し、PCR反応に用いた。

2.3 PCR反応

得られたDNA抽出液を鋳型とし、ユニバーサルプライマーまたは種特異的なプライマー(表2)を用いてPCRを行った。PCR反応液は、全量を25μL (AmpliTaq Gold DNA Polymerase (Thermo Fisher Scientific) 0.625unit、MgCl₂ 1.5mM、dNTPs 0.2mM、各プライマー0.2μM、DNA抽出液2.5μL)とした。反応条件は、95℃で10分間保った後、95℃30秒間、60℃30秒間、72℃1分間を1サイクルとして35サイクルを行った後、72℃で5分間保ち4℃で保存した。サーマルサイクラーは、GeneAmp PCR System 9700 (Applied Biosystems) を用いた。

得られたPCR産物をAgilent 2100 バイオアナライザ (Agilent Technologies) により電気泳動した。電気泳動に用いる試薬等はDNA1000キット (Agilent Technologies) を使用した。

表2 使用したプライマー

Targeted species	Name	Length(bp)	Sequence(5'-3')
Universal	ITS1	19	TCCGTAGGTGAACCTGCGG
	ITS2	20	GCTGCGTTCTTCATCGATGC
<i>O. japonicus</i>	OJSP-F	19	GTGCACGTTTCCTTCAAT
	OJSP-R	20	AGAATCATCAACAGAGCTGC
<i>T. ustale</i>	TUSP-F	22	TAGTAGGGACCTCTGTTGCCTT
	TUSP-R	25	AACCTCCAATTAAAGCTGCTTCAC

3. 結果および考察

3.1 DNA抽出法の検討

市販されているDNA抽出キットであるGenomic-Tip20/GとDNeasy Plant Mini Kitを用いた2つの方法を検討した。それぞれの方法で表1に示すキノコ9検体からDNA抽出を行ったところ、抽出法①ではツキヨタケ②およびチャツムタケから十分量のDNAを抽出できなかった。一方、抽出法②では、全ての検体から十分量のDNAを抽出することができた。

今回使用した2種類のDNA抽出キットの大きな違いは、精製の際に使用する固相カラムである。Genomic-Tip20/Gはイオン交換樹脂タイプ、DNeasy Plant Mini Kitはシリカゲル膜タイプとされている。詳しい原因は不明だが、キ

ノコに含まれる様々な成分が固相カラムに影響した可能性があると考えられる。抽出法②では今回用いた9検体全てからDNAを抽出できたが、キノコによってはDNAを抽出できないことも示唆される。そのため、さらに検体数を増やして検討するとともに、別のDNA抽出法についても検討していきたい。

なお、後のPCR反応には抽出法②で得られたDNA抽出液を用いた。

3. 2 ITS領域の検出

ITS (Internal transcribed spacer) 領域は、真核生物のリボソームDNAにおいて18S、5.8S、28Sの各リボソームRNAをコードする遺伝子の間に存在する領域である。この領域は変異が大きく、コピー数が多くて解析が容易であるなどの理由から、キノコの分類・同定にも広く活用されている³⁾。

この領域をユニバーサルプライマー (ITS1/ITS2) を用い、表1に示す9検体のキノコから得たDNA抽出液を鋳型としてPCR反応を行い、電気泳動によりバンドの有無を確認した。その結果、9検体すべてからバンドが検出された (図1)。このことから、用いたDNA抽出液にITS領域を含むキノコのDNAが存在することを確認でき、これを内部コントロールとして利用可能であると考えられた。

電気泳動の結果の中でバンドが複数検出されたものがあった。これは、キノコを自然採取した後洗わずに実験に使用したため、他の生物のDNAが混入したことが原因と考えられる。

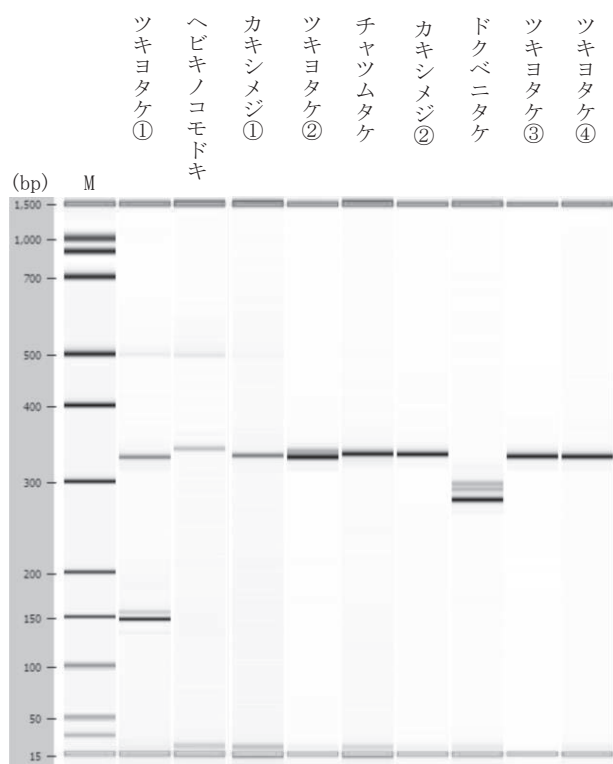


図1 ITS領域のPCR産物

3. 3 ツキヨタケの検出

ITS領域に認められるツキヨタケ特異的遺伝子を標的

としたプライマーとして OJSP-F/OJSP-R が報告されている⁴⁾。このプライマーを用いてPCR反応を行い、電気泳動によりバンドの有無を確認した。その結果、ツキヨタケ4検体すべてから単一のバンドが検出され、他のキノコ5検体からはバンドが検出されなかった (図2)。このことから、プライマー (OJSP-F/OJSP-R) のツキヨタケに対する特異性が確認された。また、バンドのサイズは理論値が107bpであり、今回確認できたバンドのサイズと一致した。

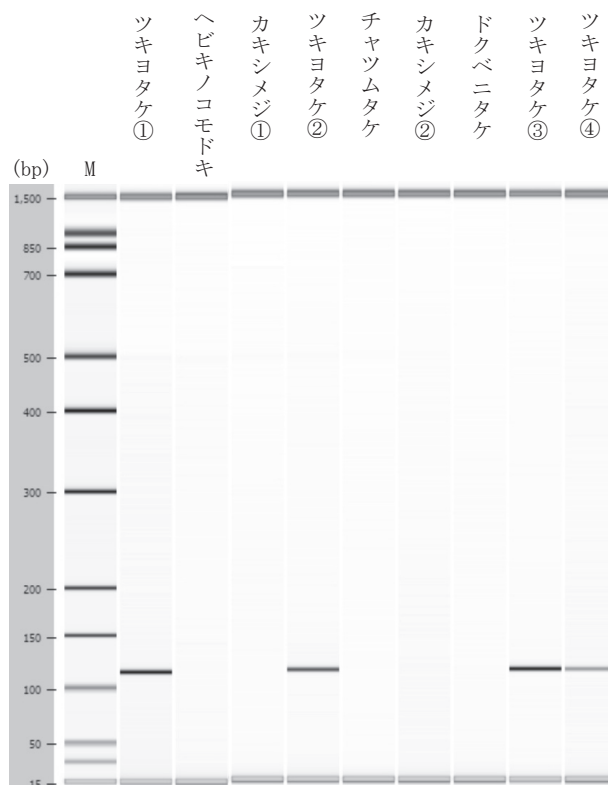


図2 ツキヨタケ特異的遺伝子のPCR産物

3. 4 カキシメジの検出

ツキヨタケと同様に、ITS領域に認められるカキシメジ特異的遺伝子を標的としたプライマーとして TUSP-F/TUSP-Rが報告されている⁴⁾。このプライマーを用いてPCR反応を行い、電気泳動によりバンドの有無を確認した。その結果、カキシメジ2検体すべてから単一のバンドが検出され、他のキノコ7検体からはバンドが検出されなかった (図3)。このことからプライマー (TUSP-F/TUSP-R) のカキシメジに対する特異性が確認された。また、バンドのサイズは理論値が80bpであり、今回確認できたバンドのサイズと一致した。

4. まとめ

DNA抽出キットである Genomic-Tip20/G および DNeasy Plant Mini Kit を用いた方法によりキノコからDNAを抽出することができたが、Genomic-Tip20/G を用いた方法では一部DNAを抽出できないキノコがあった。このことから、検査体制を構築するにあたりDNA抽出法を複数持つことは重要と考え、さらに別の方法について検討し

ていきたい。また、国内で食中毒事例の多いツキヨタケとカキシメジについて、種特異的プライマーを用いたPCR、電気泳動により高精度に鑑別できることが分かった。

今後は、ニガクリタケやスギヒラタケなどの別種の毒キノコや、焼く・煮るなどの調理加工された検体について、同様の方法で鑑別可能か検討する予定である。

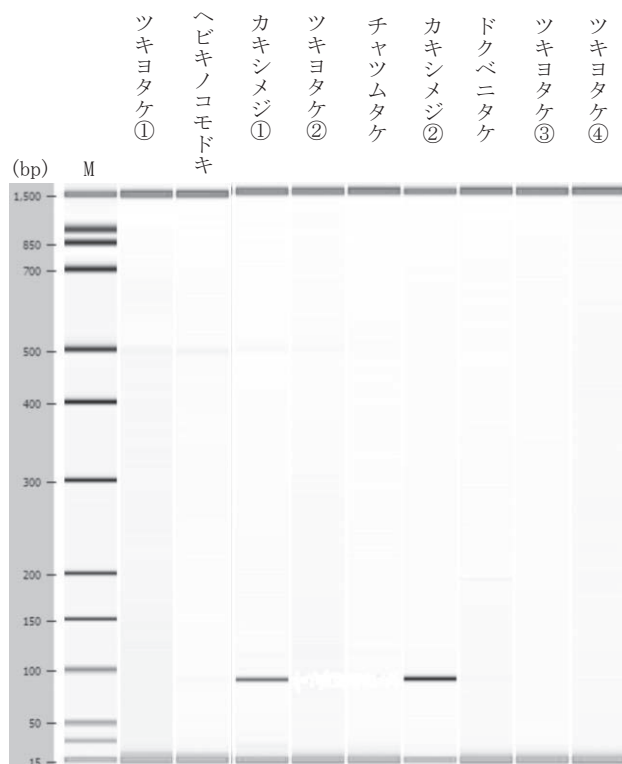


図3 カキシメジ特異的遺伝子のPCR産物

参考文献

- 1) 登田美桜 他：わが国における自然毒による食中毒事例の傾向（平成元年～22年），食品衛生学雑誌，**53**(2),105-120(2012)
- 2) 山浦由郎：キノコ中毒における最近の動向と今後の課題，食品衛生学雑誌，**51**(6),319-324(2010)
- 3) 須原弘登：分子生物学的手法を利用した木材腐朽担子菌の検出及び分類，木材保存，**30**(5),192-203(2004)
- 4) Maeta et al：DNA authentication of cooked mushrooms, Mushroom Science and Biotechnology, **16**(3), 123-128(2008)

福井県におけるオキシダント高濃度予測手法の構築

安川聡浩・西澤憲彰

Building of High Oxidant Concentration Forecasting method in Fukui Prefecture.

Akihiro YASUKAWA, Noriaki NISHIZAWA

1. はじめに

光化学オキシダントは、目や喉などへの刺激があるため、大気汚染防止法第23条の規定に基づく緊急時の措置の対象となっている。福井県では、オキシダントに係る緊急時における知事のとるべき措置等について「福井県光化学オキシダント対応マニュアル」を定めている。このマニュアルでは、オキシダント濃度が一定の値に達したとき、県や市町の関係職員に対して予告を行い、注意報発令に備えることになっているが、急激な濃度上昇や担当者の不在などで、発令に向けた準備態勢構築が遅れることが懸念されている。そこで福井県独自のオキシダント高濃度予測手法を確立することで、予告や注意報発令に向けた準備体制を速やかに構築することが可能となり、円滑な注意報発令につながることとなる。

そこで、越境汚染による高濃度が顕著になり始めた平成14年度以降29年度までの期間において、オキシダント濃度が予告の値である90ppb以上の濃度となった日およびその前日について解析を行い、平成30年度のデータを用いて検証を実施した。

2. 方法

2.1 予測に用いるデータ

予測に用いたオキシダント、二酸化窒素および窒素酸化物のデータは、大気汚染防止法第22条第1項に基づき県が実施した常時監視の結果であって、一般環境測定局のデータを用いた。なお、二酸化窒素および窒素酸化物のデータは、対象地域が全県および嶺北については福井局、嶺南地域については敦賀局のものを用いた。また、風向、風速、気温については、対象地域が全県および嶺北については福井地方気象台、嶺南については敦賀測候所のものを用いた。測定局の位置を表1および図1に示す。

2.2 予測手法の構築手順

予測手法の構築は、次の手順で行った。

- (1) オキシダント濃度の1時間値が予告の値である90ppbを地域ごとに1局でも超えた日を高濃度日とする。
- (2) 地域は、地形および気象の状況から、嶺北および嶺南の区分とする(表1・図1参照)。
- (3) 平成14～30年度の月別の高濃度日の出現度数から、一定のデータ数が確保される4月、5月、6月について、月別の予測手法を検討する(表2、図2参照)。
- (4) オキシダントは、光化学反応によって生成されるものであることから、当日昼の天気(晴、曇、雨)を

表1 測定局等の位置

地域	測定局等名	所在地	
全 県	嶺 北	福井地方気象台・福井	福井市豊島
		三国	坂井市三国町山岸
		金津	あわら市市姫2丁目
		坂井	坂井市坂井町上新庄
		センター	福井市原目町
	嶺 南	大野	大野市水落町
		神明	鯖江市水落町
		武生	越前市平出
		今立	越前市定友
		嶺 南	敦賀気象観測所・敦賀
和久野	敦賀市新和町		
三方	若狭町中央		
小浜	小浜市千種1丁目		



図1 測定局等の位置

予測条件として選定する。

- (5) オキシダント濃度に影響を及ぼすと考えられる項目を用いて重回帰分析を実施し、天気以外の予測に用いる項目を選定する。
- (6) 選定された項目ごとに、地域別の度数分布を確認し、高濃度日の出現度数から予測に用いる閾値を設定する。
- (7) 予測に用いる項目および閾値から予測手法を設定し、平成14～29年度の高濃度日のデータをあてはめ、実施に高濃度日と予測された割合を算出する。

(8)同様に平成 30 年度の高濃度日とならなかった日のデータをあてはめ、高濃度日と予測された割合を算出する。

表 2 高濃度日の出現状況

月	高濃度出現日数(日)	割合(%)
3	2	1.4
4	20	14.2
5	63	44.7
6	32	22.7
7	10	7.1
8	10	7.1
9	3	2.1
10	1	0.7
計	141	100.0

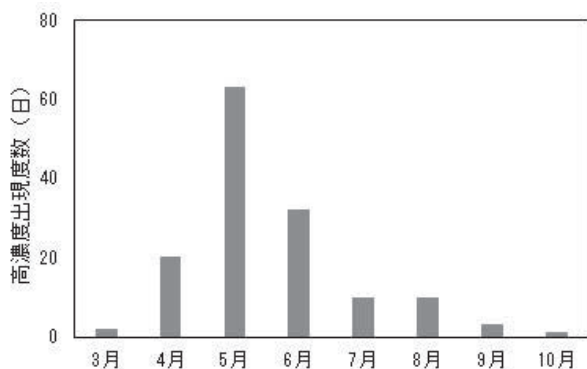


図 2 高濃度日の出現状況

3. 結果と考察

3. 1 重回帰分析結果の検討

オキシダント濃度に影響を及ぼすと考えられる次の項目について、次式により重回帰分析を実施した。

$$\text{重回帰式 } Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + \dots + c$$

(Y: 目的変数、X: 説明変数、b: 偏回帰変数、c: 定数)

目的変数: オキシダント日最高濃度

説明変数: 天気、気圧配置、風向風速、気温、

ポテンシャルオゾン濃度 PO

$$(PO = O_x + NO_2 - 0.1NO_x)$$

O_x: オキシダント濃度 (ppb)

NO₂: 二酸化窒素濃度 (ppb)

NO: 一酸化窒素濃度 (ppb)

なお、気象データについては、天気予報で入手可能な項目とした。

嶺北と嶺南に分けて重回帰分析を行った結果(重相関係数 嶺北: 0.7972、嶺南: 0.7345)、オキシダント濃度に影響を及ぼす因子として、当日の最高気温と最低気温の差(P-値 嶺北: 1.11×10^{-4} 、嶺南: 1.64×10^{-3})、当日午前9時の風向(P-値 嶺北: 2.49×10^{-16} 、嶺南: 2.66×10^{-4})および前日のポテンシャルオゾン濃度の最大値(P-値 嶺北: 2.49×10^{-16} 、嶺南: 2.66×10^{-4})が抽出され、これらの項目について検討した。

また、平成 29 年 3 月に環境省が「光化学オキシダント調査検討報告書」¹⁾を公表し、NO 濃度や VOC 濃度がオキシダント濃度(長期トレンド)に影響を及ぼすとの新たな知見が得られたことから、これらの因子についても検討した。

3. 2 予測に用いる閾値の設定

3. 2. 1 最高気温と最低気温の差

図 3 にオキシダント高濃度日における最高気温と最低気温の差の出現頻度を示す。

オキシダント高濃度日における最高気温と最低気温の差については、嶺北・嶺南とも、「8℃以上」で出現頻度が多い。

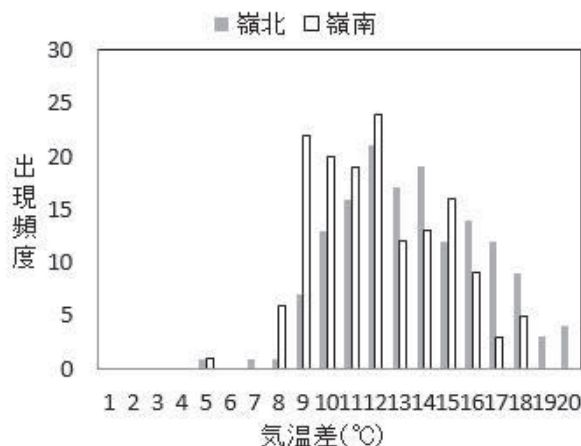


図 3 オキシダント高濃度日における最高気温と最低気温の差

3. 2. 2 風向

図 4 にオキシダント高濃度日の午前9時における風向の出現頻度を示す。

オキシダント高濃度日の午前9時における風向は、嶺北・嶺南ともほとんどが南風を中心とした「南よりの風(南東~南~南西)」で出現頻度が多い。

3. 2. 3 ポテンシャルオゾン濃度

図 5 にオキシダント高濃度日の前日におけるポテンシャルオゾン濃度の最大値の出現頻度を示す。

オキシダント高濃度日の前日のポテンシャルオゾン濃度の最大値については、重回帰分析では相関がみられたが、40ppb から 120ppb の範囲でほぼ正規分布となっており、特に高い方に偏っている傾向はなく、閾値は設定できない。

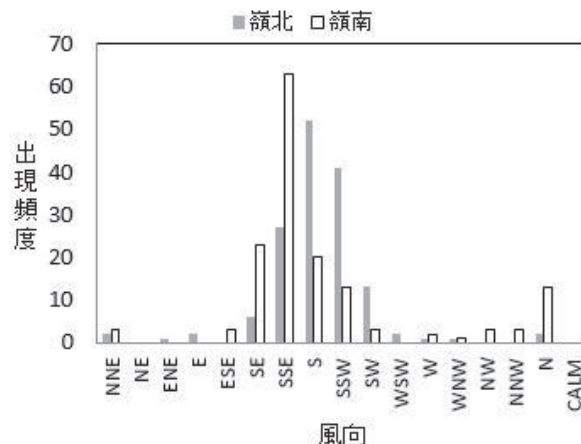


図 4 オキシダント高濃度日における風向

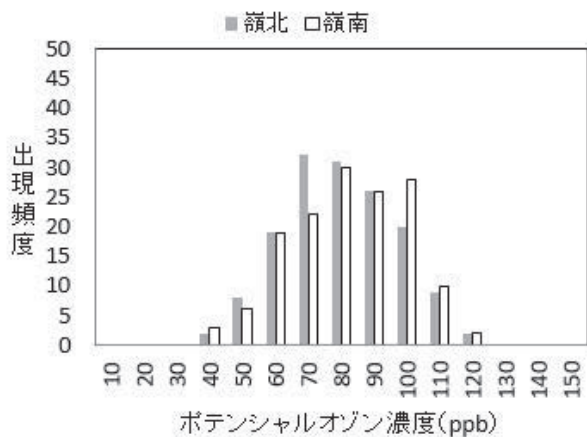


図5 オキシダント高濃度日の前日におけるポテンシャルオゾン濃度の最大値

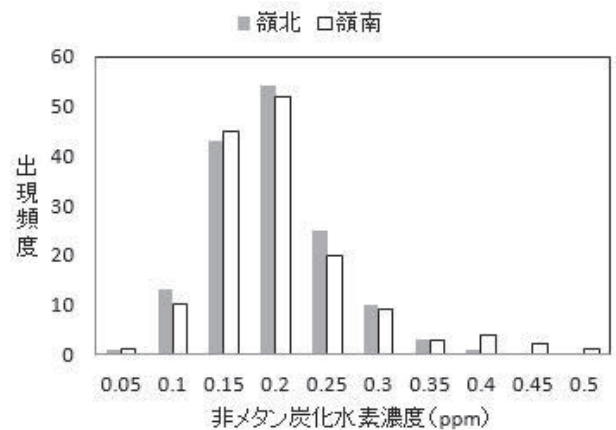


図7 オキシダント高濃度日の前日における一酸化窒素濃度の最大値

3. 2. 4 一酸化窒素濃度

図6にオキシダント高濃度日の前日におけるポテンシャルオゾン濃度の最大値の出現頻度を示す。

NO濃度については、「タイトレーション効果」で、オキシダント濃度に影響している。福井県ではオキシダント高濃度日において、NOが低濃度であることは明らかであるが、NOの低濃度時にオキシダント濃度も低濃度であることが多く、閾値は設定できない。

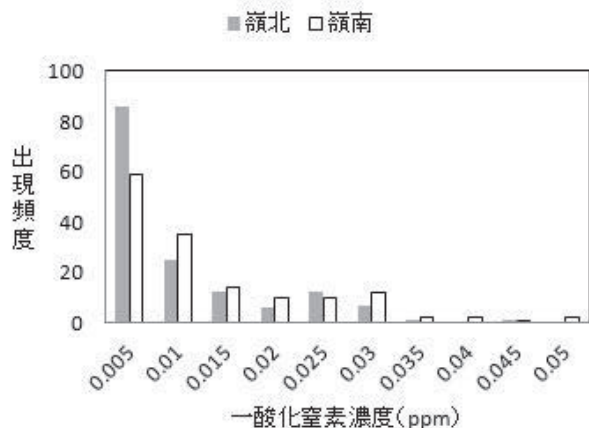


図6 オキシダント高濃度日の前日における一酸化窒素濃度の最大値

3. 2. 5 非メタン炭化水素濃度

図7にオキシダント高濃度日の前日における非メタン炭化水素濃度の最大値の出現頻度を示す。

NMHC濃度については、オキシダントの原因物質とされているが、短期的な影響ではないため、特に高い方に偏っている傾向はなく、閾値は設定できない。

3. 3 予測手法の設定

以上により、高濃度日となる予測手法として、次の3条件を設定し、その検証を行った。

- ①当日の天候：晴れ
- ②当日の最高気温と最低気温の差：8℃以上
- ③当日9時の風向：南よりの風（南東～南～南西）

3. 3. 1 過去の高濃度日で予測した結果（地域別）

平成14年度から平成30年度までのデータを用いて、この条件で地域別に高濃度日にあてはめたところ、

- ・全県：約75%
- ・嶺北：約77%
- ・嶺南：約65%

が高濃度日と予測できた。

3. 3. 2 過去の高濃度日で予測した結果（月別）

平成14年度から平成30年度までのデータを用いて、この条件で月別に高濃度日にあてはめたところ、

- ・全年：約75%
- ・4月：約100%
- ・5月：約68%
- ・5月：約91%

が高濃度日と予測できた。

3. 3. 3 平成30年度の高濃度日とならなかった日で検証した結果（地域別）

平成30年度の4月～9月・3月のデータを用いて、この条件で地域別に高濃度とならなかった日にあてはめたところ、

- ・全県：約38%
- ・嶺北：約38%
- ・嶺南：約21%

が高濃度日と予測された。なお、1～2月、10～12月は、平成14年度から平成30年度までに高濃度となった日が多かったことから除外した。

3. 3. 4 平成30年度の高濃度日とならなかった日で検証した結果（月別）

平成30年度の4月～9月・3月のデータを用いて、この条件で月別に高濃度とならなかった日にあてはめたところ、

- ・全期：約37%
- ・4月：約40%
- ・5月：約30%
- ・6月：約33%

が高濃度日と予測された。

3. 4 考察

当県で別途実施している「福井県における越境大気汚染の解明に関する研究」により、当県の大気環境においても、国外、県外からの移流による影響が示唆されている。

オキシダントについても、これらの起因による割合の変化により発生条件が多様化していると考えられ、統計的な手法によりいろいろな種類の発生条件を設定することは困難である。

しかしながら、今回構築した予測手法を用いて、県や市町の関係機関の職員がオキシダント注意報の予告に備えることは、高濃度とならないことが4割程度生じたとしても有効であると考えられる。

4. まとめ

平成19年度から平成29年度の過去の高濃度日のデータをもとに、オキシダント日最高濃度との相関が強い気象条件因子を重回帰分析により抽出した結果、当日の天候が「晴れ」、当日の最高気温と最低気温の差が8℃以上、当日の午前中の風向きが「南寄りの風」の3条件を高濃度日となる条件とし、予測手法を構築した。

平成14年度から平成30年度までの高濃度日について、予測モデルの検証を行ったところ、全県で約75%、嶺北で約77%、嶺南で約65%が適合した。4月～6月の月別では、4月は100%、5月は約68%、6月は約91%が適合した。

一方で、平成30年度の4月～9月・3月の高濃度とならなかった日について予測モデルをあてはめて検証したところ、全県で約38%が高濃度日となった。

今回構築した予測手法を用いて、県や市町の関係機関の職員がオキシダント注意報の予告に備えることは、高濃度とならないことが4割程度生じたとしても有効であると考えられる。

参考文献

- 1) 「光化学オキシダント調査検討会報告書」(平成29年3月光化学オキシダント調査検討会)

オキシダントの濃度分布に関する解析 — 二州地区における高濃度事例（令和元年 5 月 25 日）について —

安川聡浩・森 英倫

Research on the Distribution of Oxidant Concentration
— An Incident at Nishu Area on May 25, 2019

Akihiro YASUKAWA, Hidemichi MORI

1. はじめに

光化学オキシダントは、目や喉などへの刺激があるため、大気汚染防止法第 23 条の規定に基づく緊急時の措置の対象となっている。福井県では、これまでに昭和 53（1978）年に 1 回、平成 2（1990）年に 3 回および平成 14（2002）年に 1 回の計 5 回オキシダントの注意報を発令したが、今回、17 年ぶりとなるオキシダント注意報を令和元（2019）年 5 月 25 日に発令した（令和元年の事例を含むこれまでの福井県におけるオキシダント注意報の発令状況を表 1 に示す。）。これら事例については、これまでの当センター所報において、原因等の解析を報告してきた^{1)~4)}。

そこで、今回のオキシダント注意報の発令に至った当日の状況等について解析した結果を報告する。

2. 方法

2. 1 データ

解析に用いたオキシダント（以下「O_x」という。）のデータは、注意報発令の根拠となった大気汚染防止法第 22 条第 1 項に基づき県が実施している常時監視測定局における測定結果を用いた。同様に、風向、風速、二酸化硫黄（以下「SO₂」という。）、一酸化窒素（以下「NO」という。）、二酸化窒素（以下「NO₂」という。）、浮遊粒子状物

質（以下「SPM」という。）、微小粒子状物質（以下「PM_{2.5}」という。）、非メタン炭化水素（以下「NMHC」という。）、温度および湿度のデータは、常時監視測定局における測定結果を用いた。なお、今回の注意報発令の対象地域は二州地域であったため、常時監視測定局のうち、二州地域にある和久野局、敦賀局および三方局のデータを用い、必要に応じ、参考までに若狭地域の小浜局のデータを用いた。測定局の位置を図 1 および表 2 に示す。



図 1 測定局の位置

表 1 これまでの福井県におけるオキシダント注意報の発令状況

発令年 (西暦)	昭和 53 年 (1978)	平成 2 年 (1990)			平成 14 年 (2002)			令和元年 (2019)
発令地域	敦賀地域	敦賀地域			二州地域 (敦賀市・旧三方郡)			二州地域
発令日	6 月 5 日	4 月 11 日	5 月 10 日	6 月 19 日	6 月 10 日			5 月 25 日
発令時刻	15:10	13:00	15:50	15:50	16:40			17:50
解除時刻	16:45	19:20	18:40	17:40	18:20			19:30
120ppb 以上の濃度が観測された測定局 (所在地)	中郷局 (敦賀市道の口)	中郷局 (敦賀市道の口)			敦賀局 (敦賀市松栄町)	和久野局 (敦賀市新和町)	三方局 (旧三方町中央)	和久野局 (敦賀市新和町)
1 時間値最高濃度 (時刻)	128ppb (15 時)	140ppb (16・17 時)	157ppb (16 時)	129ppb (15・16 時)	128ppb (17 時)	125ppb (16・17 時)	121ppb (17 時)	125ppb (18 時)
被害状況	—	なし	なし	なし	子供 4 人と大人 2 人が目やのどに異常を訴えたが、洗顔やうがいで回復した。			なし

表 2 測定局の位置

地域	局名	所在地
二州	敦賀	敦賀市松栄町
	和久野	敦賀市新和町
	三方	若狭町中央
若狭	小浜	小浜市千種 1 丁目

2. 2 ポテンシャルオゾン濃度の算出

ポテンシャルオゾン（以下「PO」という。）濃度[PO]の算出方法は、Ox 濃度（オゾン濃度）[O₃]、NO₂ 濃度[NO₂]、NOx 濃度[NOx]を用いて「光化学オキシダント調査検討会報告書」（平成 26 年 3 月光化学オキシダント調査検討会）⁵⁾ の次式のとおりとした。

$$[PO] = [O_3] + [NO_2] - \alpha \times [NOx]$$

α は、同報告書のとおり、日本で推定されてきた一般的な値である「0.1」を使用した。

2. 3 後方流跡線解析

後方流跡線解析は、Wang⁶⁾ らが開発した流跡線解析用ツール「TrajStat1.2.2.6」を用い、次の条件で行った。

- ・ 時間方向 後方
- ・ 開始地点 大気汚染常時監視測定局 和久野局
- ・ 絶対高度 500m

3. 結果および考察

3. 1 当日等の状況

3. 1. 1 Ox

図 2 に和久野局、敦賀局および三方局の Ox 濃度の経時変化を示す。二州地域にオキシダント注意報が発令された

令和元年 5 月 25 日（土）の 3 日前から Ox の日最高値が上昇傾向を続け、25 日に和久野局において日最高値が 120ppb を超えた。なお、翌 26 日には、100ppb 程度に減少した。

25 日当日は、和久野局で Ox 濃度が 10 時に 90ppb を超え、徐々に上昇傾向を続け、15 時に 100ppb を超えた。16 時には 100ppb と横ばいになったが、17 時に 122ppb に急増し、その後も上昇傾向が認められ、17 時 50 分に注意報が発令された。18 時には 125ppb となったが、その後減少し、19 時に 104ppb となり、19 時 30 分に注意報が解除された。

25 日当日は、関東（茨城県、栃木県、群馬県、埼玉県、千葉県、東京都）、中部（三重県）、近畿（滋賀県、京都府、大阪府、兵庫県）、中国（島根県、岡山県）、四国（香川県、愛媛県）、九州（大分県、宮崎県）の広い範囲で Ox 注意報が発令されている。

3. 1. 2 PO

図 3 に和久野局の Ox 濃度と PO 濃度の経時変化を示す。PO 濃度についても Ox 濃度とほぼ同様に推移し、PO 濃度の日最高値が 25 日の 3 日前から上昇傾向を続け、26 日には減少した。Ox 濃度と PO 濃度の傾向が極めて一致していることから、NO によるタイトレーション効果の影響が小さいと考えられる。

3. 1. 3 気象

図 4 に当日 15 時の天気図⁷⁾ を示す。概況は、日本付近は引き続き広く高気圧に覆われて晴れ。暖かい空気の流入と強い日差しにより各地で気温が上昇し、全国の 140 地点で最高気温が 5 月の観測史上 1 位となった。また、大分県で今シーズン全国初の猛暑日となった。

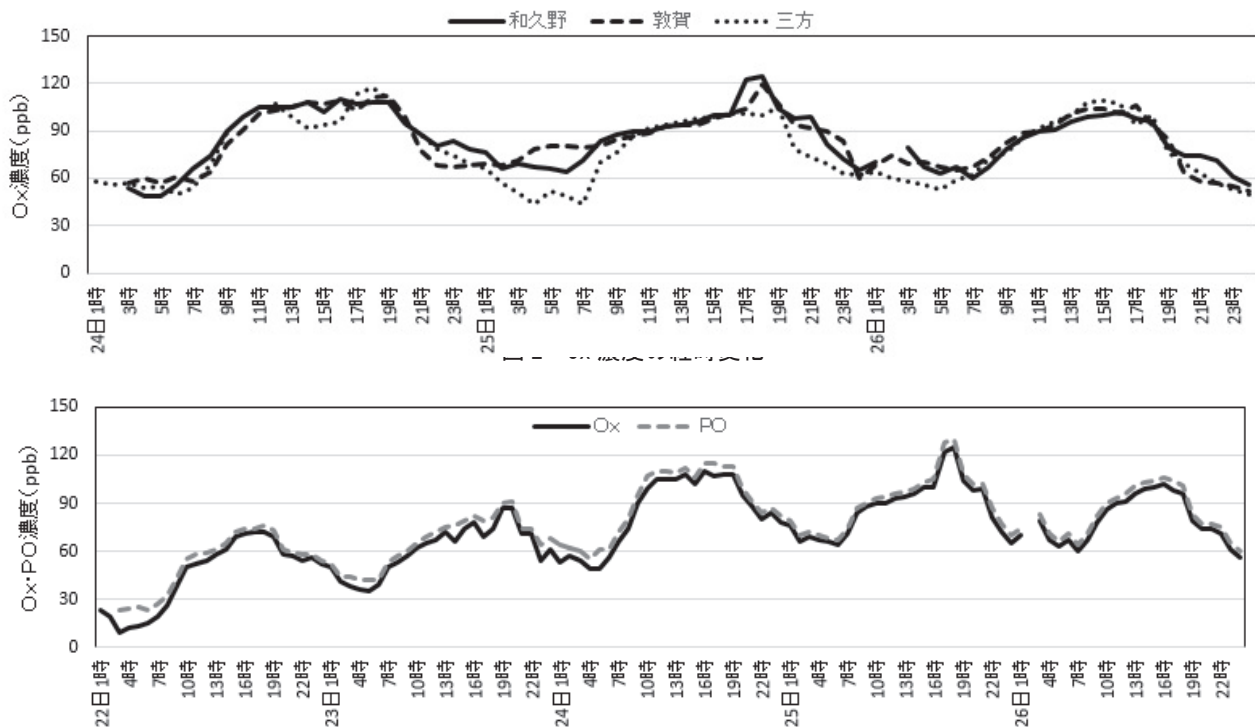


図 3 Ox 濃度と PO 濃度の経時変化

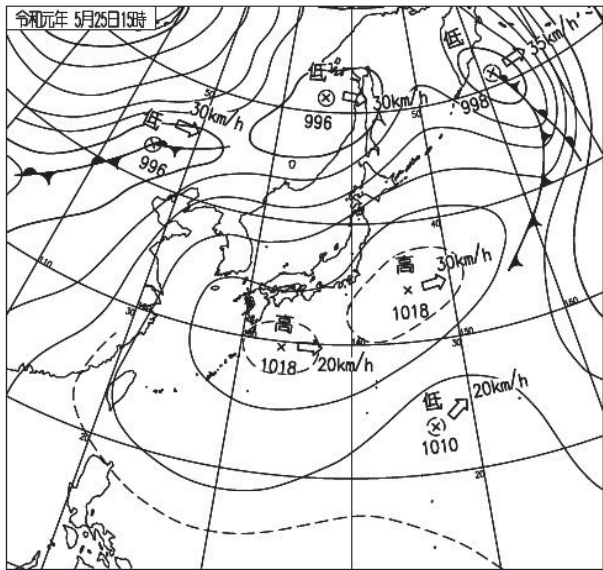


図4 令和元年5月25日15時の天気図

福井県は、3日連続の快晴となり、敦賀市の最高気温は33.2℃、最低気温は16.4℃、平均気温は24.4℃、平均湿度48%、最大風速7.4m/s、南東の風、日照時間12.9時間であった。

3. 1. 4 風向・風速

図5(1)(2)にOx濃度と風向・風速の関係を示す。Ox濃度が上昇する9時から15時までの間は、敦賀局は南東系の風、和久野局は東系の風が卓越していた。両局ともに16時は北系の風、17時は和久野局が東南東、敦賀局が北西、18時、19時は和久野局が南系の風、敦賀局が北系の風であり、17時から19時にかけて空気塊がゆれながら停滞していたことが考えられる。

また、図6にOx濃度と風速の経時変化を示す。Ox濃度が上昇する9時から15時までの間は、敦賀局、和久野局ともに風速は4m/s程度であるが、15時から19時にかけて急激に風速が減少している。したがって、この間、Oxの拡散が抑えられ、気塊が停滞していたことが考えられる。

また、19時から風速が強くなり、Ox濃度が減少している。

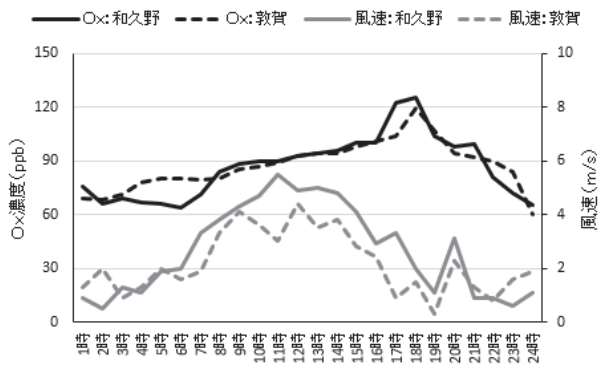


図6 Ox濃度と風速の経時変化

3. 1. 5 SO₂

図7に当日の敦賀市内の測定局のOx濃度とSO₂濃度の経時変化を示す。特に関係は認められない。

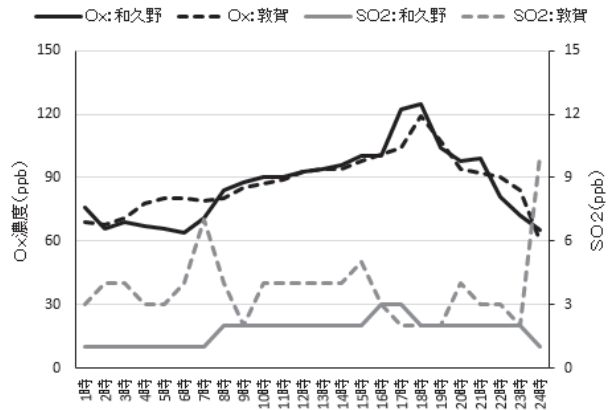


図7 Ox濃度とSO₂濃度の経時変化

3. 1. 6 NO・NO₂

図8に当日の敦賀市内の測定局のOx濃度とNO濃度・NO₂濃度の経時変化を示す。NO濃度は、1日中0ppbであり、タイトレーション効果を考慮すれば、Ox濃度の上昇の原因の一つと考えられる。NO₂濃度については、特にOx濃度との関係は認められない。

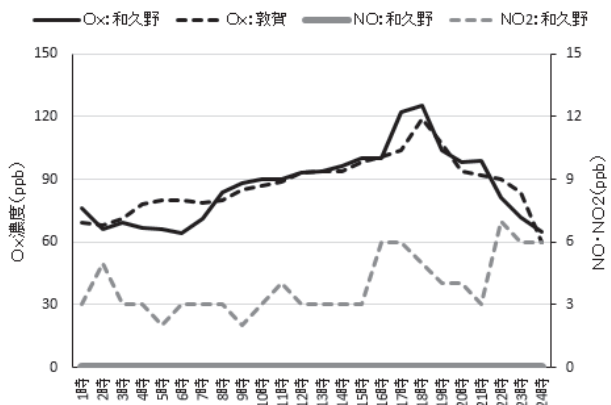


図8 Ox濃度とNO濃度・NO₂濃度の経時変化

3. 1. 7 SPM

図9に当日の敦賀市内の測定局のOx濃度とSPM濃度の経時変化を示す。昼間の増加傾向は、一致している。

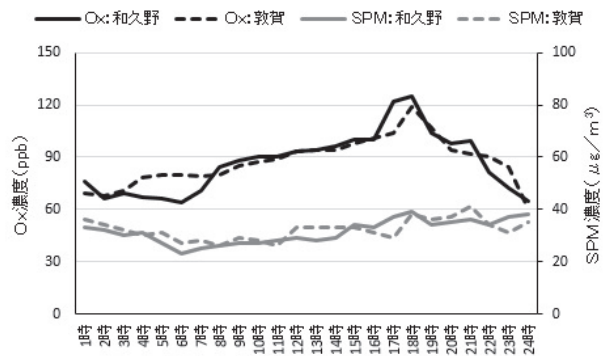
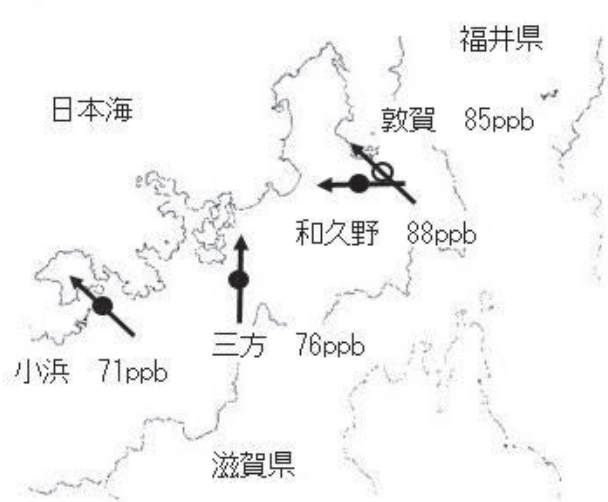


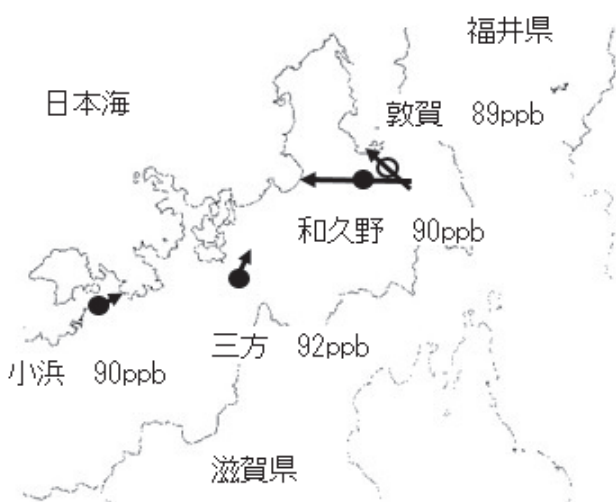
図9 Ox濃度とSPM濃度の経時変化



9時



10時



11時



12時



13時



14時

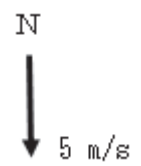


図 5 (1) O_x 濃度と風向・風速の関係

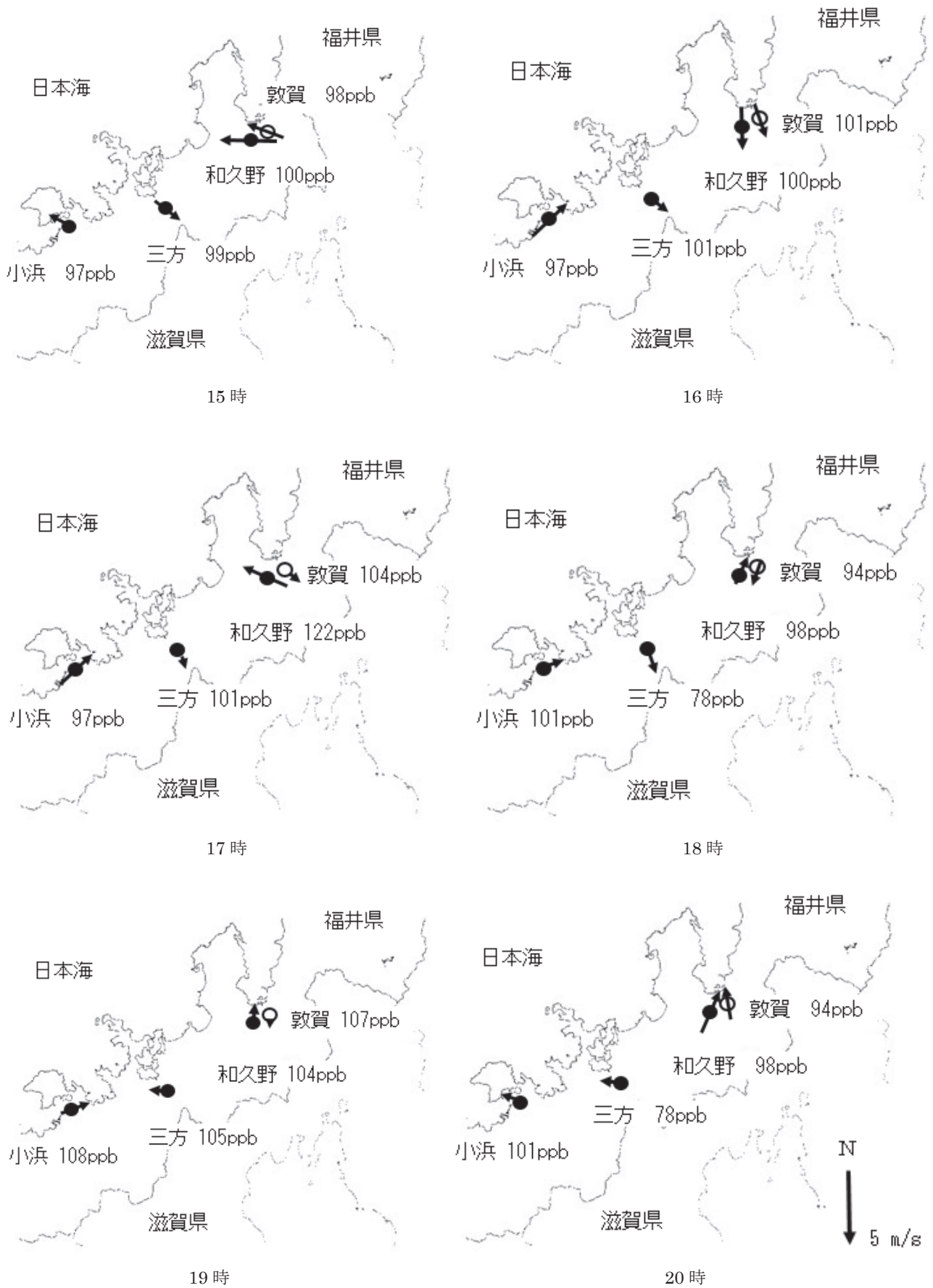


図 5(2) O₃ 濃度と風向・風速の関係

3. 1. 8 PM_{2.5}

図 10 に当日の敦賀市内の測定局の O_x 濃度と PM_{2.5} 濃度の経時変化を示す。SPM と同様に、昼間の増加傾向は一致している。

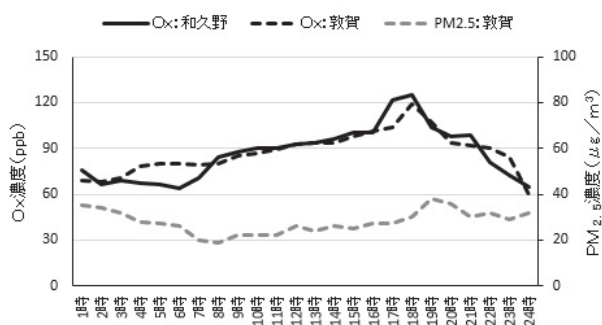


図 10 O_x 濃度と PM_{2.5} 濃度の経時変化

3. 1. 9 NMHC

図 11 に当日の敦賀市内の測定局の O_x 濃度と NMHC 濃度の経時変化を示す。特に関係は認められない。

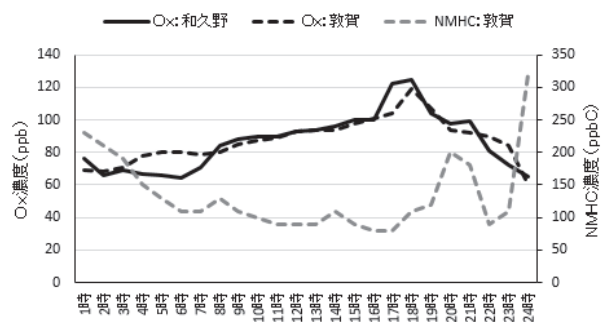


図 11 O_x 濃度と NMHC 濃度の経時変化

3. 1. 10 温度

図 12 に当日の敦賀市内の測定局の O_x 濃度と温度の経時変化を示す。昼間は、温度の上昇に伴い、O_x 濃度も増加している。

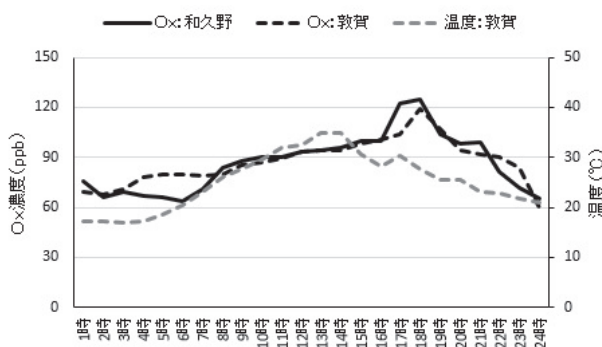


図 12 O_x 濃度と温度の経時変化

3. 1. 11 湿度

図 13 に当日の敦賀市内の測定局の O_x 濃度と湿度の経時変化を示す。昼間は、湿度の減少に伴い、O_x 濃度は増加している。

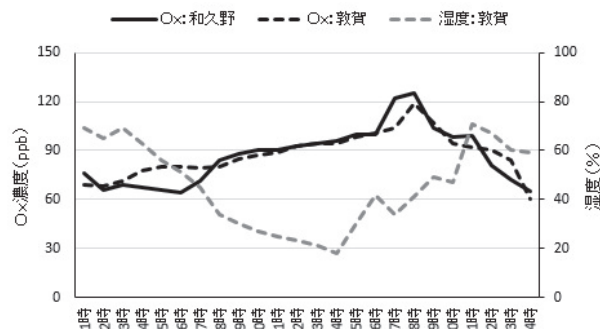


図 13 O_x 濃度と湿度の経時変化

3. 1. 12 後方流跡線解析

図 14 に当日の和久野局の後方流跡線解析の結果を示す。この結果、高濃度の O_x をもたらした気流は、前日、前々日に O_x が高濃度となった中国、四国地方を通過しており、潜在的に O_x のポテンシャルが高かったと考えられる。

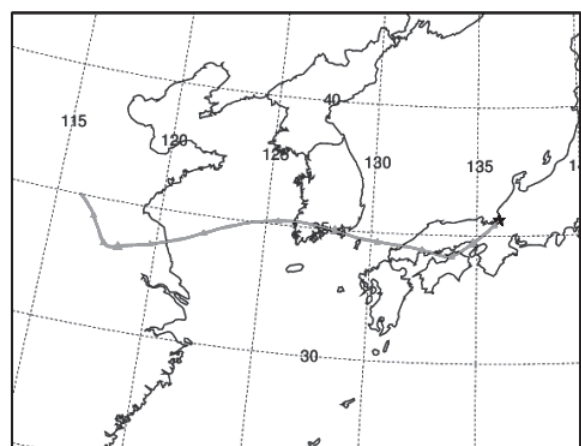


図 14 後方流跡線解析の結果

3. 2 考察

当日、気象庁予報部から次の内容の全般スモッグ気象情報（光化学オキシダント）が発表された。

「関東甲信地方、北陸地方、東海地方、近畿地方、中国地方、四国地方、九州北部地方では、今日（25日）は晴れて日射が強く、最高気温は30度以上まで上がる所が多い見込みです。

このため、今日（25日）昼過ぎから夜のはじめ頃にかけて、光化学スモッグの発生しやすい気象状態となるでしょう。」

実際に、数日前から移動性高気圧の東への緩やかな移動に伴い、O_x の原因物質の大陸からの移流を招いたこと、晴天が続き、PO 濃度が上昇傾向にあったこと、当日は、移動性高気圧に覆われ、雲が少なく紫外線が入りやすい状況にあったこと、日中の気温が5月にしては非常に高かったこと、O_x 濃度の最大値に近い時間帯では風速が3m/s程度以下と弱く汚染物質が拡散しにくいことなどの気象条件が重なって、光化学オキシダント濃度が高くなったと考えられる。

また、併せて、NO 濃度が低く、タイトレーション効果による O_x 濃度の減少が抑えられたことが考えられる。

なお、福井県におけるオキシダント高濃度予測手法の構築⁸⁾による予測手法として、次の3条件が設定されている。

- ①当日の天候：晴
 - ②当日の最高気温と最低気温の差：8℃以上
 - ③当日9時の風向：南よりの風（南東～南～南西）
- 当日に状況をあてはめたところ、次のとおりOxの高濃度の条件に該当した。
- ①当日の天候：晴
 - ②当日の最高気温と最低気温の差：前日夜の予想で、最高33℃、最低15℃であり、差は18℃
 - ③当日9時の風向：敦賀局で南西

4. まとめ

福井県では、令和元（2019）年5月25日に17年ぶりにオキシダント注意報を発令した

そこで、オキシダント注意報の発令に至った状況等について解析したところ、数日前から移動性高気圧型の東への緩やかな移動に伴い、Oxの原因物質の大陸からの移流を招いたこと、晴天が続き、PO濃度が上昇傾向にあったこと、当日は、移動性高気圧型に覆われ、雲が少なく紫外線が入りやすい状況にあったこと、日中の気温が5月にしては非常に高かったこと、Ox濃度の最大値に近い時間帯では風速が3m/s程度以下と弱く汚染物質が拡散しにくいことなどの気象条件が重なって、光化学オキシダント濃度が高くなったと考えられる。

なお、当日は、福井県におけるオキシダント高濃度予測手法におけるOxの高濃度の条件に該当した。

参考文献

- 1) 酒井信行ほか：8.オキシダント濃度上昇時の気象条件について（第3報）、福井県公害センター年報, 8, 163-170, 1978.
- 2) 正通寛治ほか：2. 光化学スモッグ注意報発令時における高濃度出現要因の検討、福井県公害センター年報, 19, 70-95, 1989.
- 3) 正通寛治ほか：1.光化学スモッグ注意報発令時の高濃度出現要因について—平成2年6月19日の事例—、福井県環境センター年報, 20, 77-89, 1990.
- 4) 山田克則ほか：光化学オキシダントの濃度分布に関する解析（第2報）—二州地区における高濃度事例（2002年6月10日）について—、福井県衛生環境研究センター年報, 2, 67-73, 2003.
- 5) 「光化学オキシダント調査検討会報告書」（平成29年年3月光化学オキシダント調査検討会）
- 6) Ya-Qiang Wang et al : TrajStat: GIS-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data(2009)
- 7) 過去の天気図（気象庁ホームページ）
(<http://www.data.jma.go.jp/fed/yoho/wxchart/quickmonthly.html>)
- 8) 安川聡浩ほか：福井県におけるオキシダント高濃度予測手法の構築、福井県衛生環境研究センター年報, 17, 60-63, 2018.

福井県におけるネオニコチノイド系農薬の実態調査

竹内靖子・西澤憲彰

Survey of Pesticide Concentrations, Including Neonicotinoids,
in Fukui Prefecture

Yasuko TAKEUCHI, Noriaki NISHIZAWA

1. はじめに

ネオニコチノイド系農薬は、1990年代から使用されてきた神経毒性の殺虫剤であり、残効性に優れているため効果が長期間続き、また、水に溶けやすく浸透移行性も高いため殺虫成分が根や種子などから植物全体に移行していく、という特徴を持つ。このため、万能な農薬として現在も広く使われているが、近年、ミツバチが減少する原因物質として疑われてきており、EU諸国など使用を規制する国もでてきている。

日本でもネオニコチノイド系農薬との関連が疑われるミツバチへの死やトンボの減少が報告されており、生態系への影響が懸念されている中で、水環境中からの検出事例が報告されている。そこで今回、福井県内における汚染実態を調査するため、分析方法を確立し河川水中濃度の測定を行い、農薬出荷量等から検出要因を考察した。

2. 方法

2.1 調査対象化合物

ジノテフラン、ニテンピラム、チアメトキサム、イミダクロプリド、クロチアニジン、アセタミプリド、チアクロプリド、フィプロニル

2.2 標準物質および内部標準物質

林純薬製 PL 農薬混合標準溶液（8種類混合）ネオニコチノイド系 各成分 20 µg/mL アセトニトリル溶液、林純薬製 PL 農薬サロゲート混合標準溶液Ⅶ（7種類混合）ネオニコチノイド系・Ⅱ 各成分 10 µg/mL アセトニトリル溶液

2.3 分析方法

河川水 200 mL にサロゲート混合標準液 10 µL 添加し、アセトン 10 mL、メタノール 5 mL、超純水 5 mL でコンディショニングした固相カートリッジ（Waters 製 OASIS-HLB plus LP）に 10 mL/min で通水した。通水した固相カートリッジは遠心分離および窒素通気により乾燥後、アセトン 5 mL、メタノール 5 mL で溶出した。溶出溶液は、窒素で乾固寸前まで濃縮後、50%メタノール水溶液で 1 mL までメスアップし、液体クロマトグラフータンデム型質量分析計（以下、LC/MS/MS という。）で測定した。前処理フローを図 1 に示す。

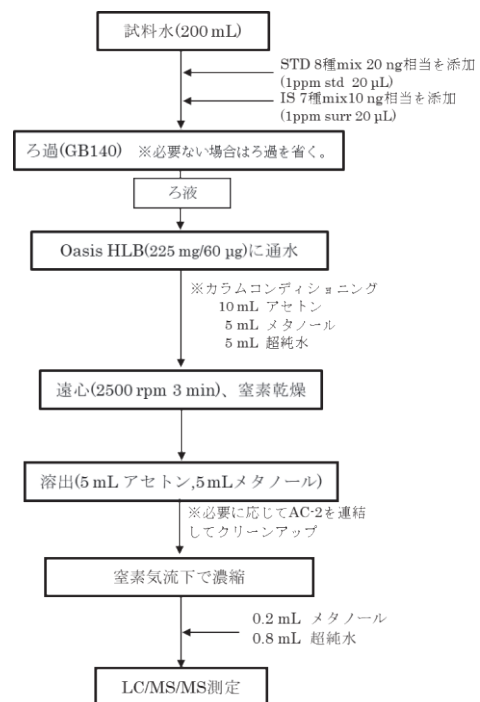


図 1 河川水の前処理フロー

2.4 調査地点

調査地点の選定に当たり、平成 29 年 8 月と 10 月に水稲栽培の盛んな坂井地区および奥越地区において、公共用水域監視地点から各 4 地点（図 2）を選定し、事前調査を行った。調査結果を図 3 に示す。坂井地区は奥越地区に比べ、高濃度のネオニコチノイド系農薬が検出されたため、本調査は坂井地区から図 4 に示す 5 地点（九頭竜川本川 2 地点、九頭竜川支川 3 地点）を選定した。調査期間は、平成 30 年 4 月から 11 月までとし、毎月 1 回採水した。また、九頭竜川本川地点（三国大橋）については、負荷量算出のため 7 月および 8 月に流量を測定した。



図2 事前調査地点

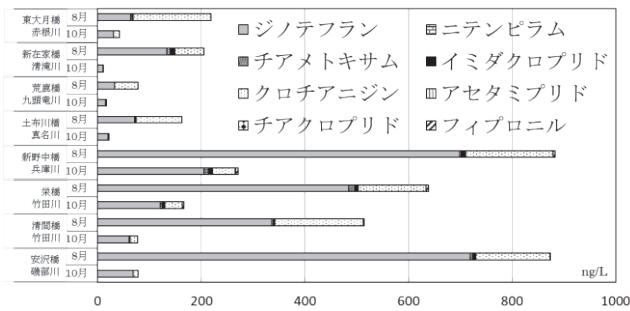


図3 事前調査の結果 (H29. 8月、10月)



図4 本調査5地点

3. 結果と考察

3.1 分析方法の確立

対象化合物8種類について、LC/MS/MS (Shimadzu 社製 LCMS-8050) を用いた一斉分析を検討した。

LC 条件は、先行事例⁹⁾等を参考にカラム、グラジエーション条件等を選定し、MS/MS 条件は、Shimadzu 社製 LCMS-8050 の最適化プログラムを用いて各化合物のMRM 条件を選定した。決定した測定条件を表1に示す。

検量線は、0.5 ppb から 40 ppb の範囲で作成し、決定係数 0.997~0.999、添加回収試験結果 95~118 % と良好であった。なお、全ての検量点の乖離率、S/N は良好であることを確認した。結果を表2に示す。

表1 LC/MS/MS 条件

LC			
Column	ZORBAX Eclipse Plus Phenyl-Hexyl Rapid	Resoutior	
	φ2.1×50 mm, 1.8 μm		
Mobile phase	A : 0.1% CH ₂ -O ₂ - H ₂ O B : 0.1% CH ₂ -O ₂ - MeOH		
Flow rate	0.3 ml/min		
Column oven temp	40 °C		
Injection volume	3 μL		
Gradient condition	A : 80 % (0 min) → 80 % (2 min) → 55 % (6 min) → 0 % (7.5 min) → 0 % (12 min) → 80 % (12.1 min) → 80 % (14.5 min)		
MS/MS			
Ionization	ESI(+/-)		
Polarity mode	+ 4.00 kv/- 3.00 kv		
Scan type	MRM		
DL temp	250 °C		
Heater temp	400 °C		
Nebulizer gas	3 L/h		
Heater gas	10 L/h		
m/z	ブリーカーサーイオン > プロダクトイオン		
ネイティブ/サロゲート	定量用	確認用	サロゲート
Dinotefuran/d3	203.10 > 100.15	203.10 > 129.05	206.10 > 132.05
Nitenpyram/d3	271.10 > 56.15	271.10 > 224.90	274.10 > 228.15
Thiamethoxam/d3	292.00 > 211.10	292.00 > 180.95	295.00 > 213.95
Imidacloprid/d4	256.05 > 208.95	256.05 > 175.00	260.05 > 179.25
Clothianidin/d3	250.00 > 132.00	250.00 > 168.95	253.00 > 171.95
Acetamiprid/d3	223.05 > 126.05	-	226.05 > 126.00
Thiacroprid/d4	253.00 > 126.10	-	257.00 > 126.10
Fipronil/	434.90 > 330.10	-	295.00 > 213.95

フィプロニルのサロゲートはチアメトキサム-d3で代用した。

表2 下限値等および添加回収試験結果

化合物名	Dinotefuran	Nitenpyram	Thiamethoxam	Clothianidin
検量線最低濃度 μg/L	0.5	0.5	0.5	0.5
決定計数R ²	0.9997	0.9986	0.9996	0.9993
試料換算検出下限値 ng/L	1.55	0.53	0.82	0.76
試料換算定量下限値 ng/L	3.99	1.36	2.11	1.95
添加回収 %	112	111	118	98
化合物名	Imidacloprid	Acetamiprid	Thiacroprid	Fipronil
検量線最低濃度 μg/L	0.5	0.5	0.5	0.5
決定計数R ²	0.9972	0.998	0.9995	0.999
試料換算検出下限値 ng/L	0.68	0.39	0.22	0.29
試料換算定量下限値 ng/L	1.75	1.01	0.57	0.74
添加回収 %	111	110	114	95

3.2 検出状況と農業出荷量、使用量との関連性

全ての地点において、ジノテフラン、クロチアニジン、チアメトキサム、イミダクロプリドの順で検出頻度、濃度が高く、ニテンピラムは検出されなかった。アセタミプリド、チアクロプリド、フィプロニルは、検出されたが、前述の4物質と比べて濃度は低かった。結果の概要を表3に示す。

地点毎にみると、支川は本川に比較して高い濃度で検出される傾向にあり、近辺の水稻栽培等の影響をより受けていることが考えられた。また8月が高濃度であったこと、ジノテフラン、クロチアニジンの検出頻度が高かったことは、全地点に共通していた(図5-1~5)。

表3 月毎の検出頻度と物質毎の最大最小値

	検出頻度 (検出数/地点数)									MAX	MIN
	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	ng/L		
ジノテフラン	5/5	4/4	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	270	10
ニテンピラム	0/5	0/4	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	ND	ND
チアメトキサム	3/5	4/4	5/5	5/5	5/5	4/5	5/5	5/5	5/5	76	ND
クロチアニジン	5/5	4/4	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	130	2.3
イミダクロプリド	5/5	4/4	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	4/5	5/5	55	ND
アセタミプリド	0/5	1/4	1/5	2/5	5/5	2/5	3/5	0/5	0/5	1.2	ND
チアクロプリド	0/5	3/4	2/5	1/5	5/5	0/5	0/5	0/5	0/5	1.2	ND
フィプロニル	3/5	4/4	5/5	5/5	5/5	3/5	3/5	1/5	5/5	4.5	ND

※5月は長屋橋が欠測

■ ジノテフラン
■ チアメトキサム
■ イミダクロプリド
■ チアクロプリド
■ ニテンピラム
■ クロチアニジン
■ アセタミプリド
■ フィプロニル

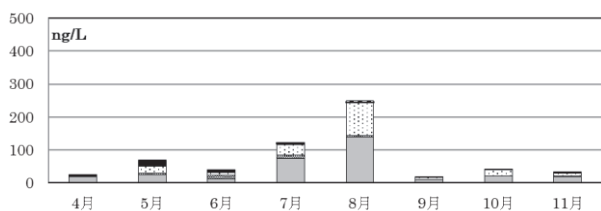


図5-1 三国大橋_九頭竜川の検出状況

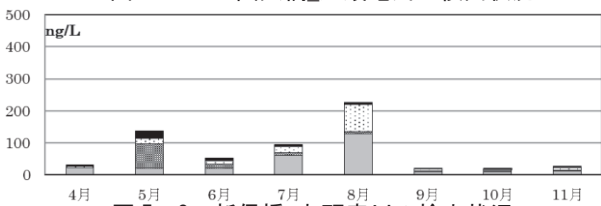


図5-2 新保橋_九頭竜川の検出状況

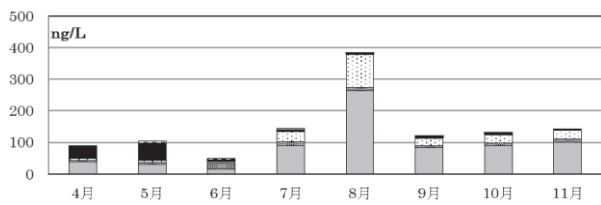


図5-3 新野中橋_兵庫川の検出状況

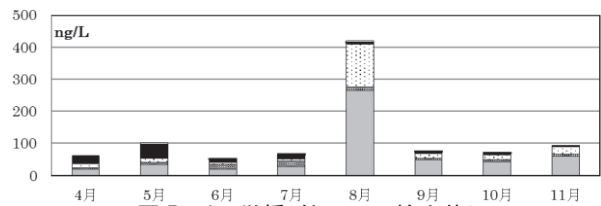


図5-4 栄橋_竹田川の検出状況

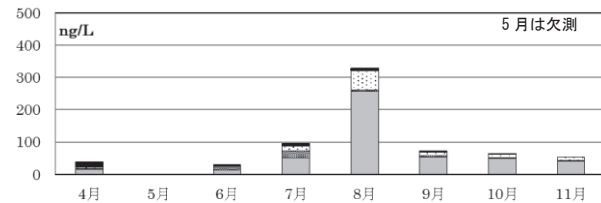


図5-5 長屋橋_田島川の検出状況

今回の検出状況は、福井県の原単位農薬出荷量 (図6)²⁾ と類似しており、H24年度からH28年度の福井県内の年平均出荷量と、今回調査した4月から11月の5地点の月平均濃度に相関 ($R^2=0.98$) が認められた (図7)。

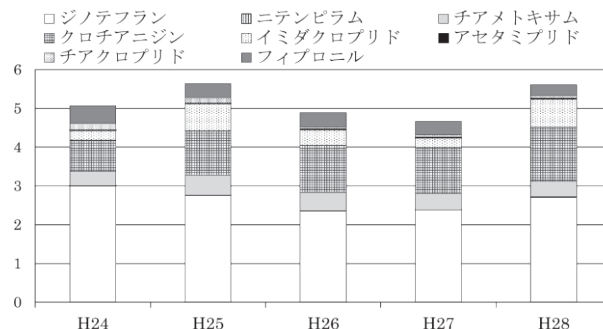


図6 福井県の原単位年間農薬出荷量 (H24-28)

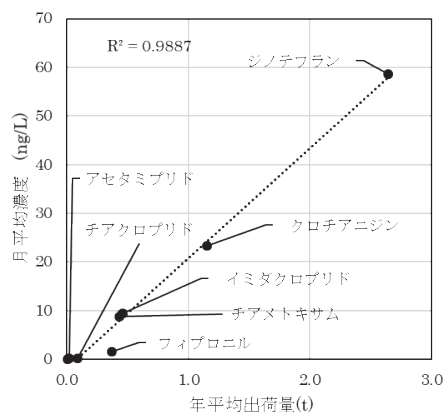


図7 原単位年平均農薬出荷量と月平均濃度との相関

ただし、フィプロニルについては、年平均農薬出荷量に対して月平均濃度がやや低めであった。フィプロニルは、他のネオニコチノイド系農薬より毒性が強いため水稲では育苗期に施用する方法でのみ使用が認められており、坂井地区においても育苗期に苗箱施薬 (防除剤) として使用実績がある。このため、フィプロニル含有の農薬は河川へ流出しにくく、年平均農薬出荷量に対して濃度が低くなったと考えられる。

福井県内のPRTR^{※1)} (化学物質排出移動量届出制度) データによると、フィプロニルは届出排出量の実績はなく、届出外排出量^{※2)}のみであった。届出外排出量の内訳は、農薬 (田) が大部分を占めており、殺虫剤 (業務用シロアリ駆除、家庭医用不快害虫用) はわずかであった (図8、9)。このことから、フィプロニルの検出状況は水稲栽培における農薬の使用方法によるところが大きいと考えられる。

※1 PRTR (Pollutant Release and Transfer Register) とは、有害性のある多種多様な化学物質が、どのような発生源から、どれくらい環境中に排出されたか、あるいは廃棄物に含まれて事業所の外に運び出されたかというデータを把握し、集計し、公表する仕組み。フィプロニルは、PRTRの対象化学物質である第一種指定化学物質に指定されている。

※2 PRTR制度で届出が義務付けられている対象事業者から届けられた排出量以外の環境への排出量で、想定される主要な排出源を対象に国が推計している。

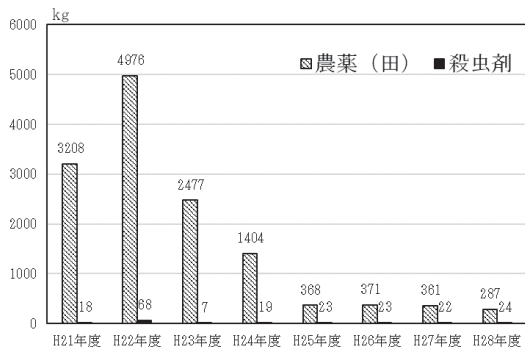


図8 排出源別フィプロニルの届出外排出量推計の推移

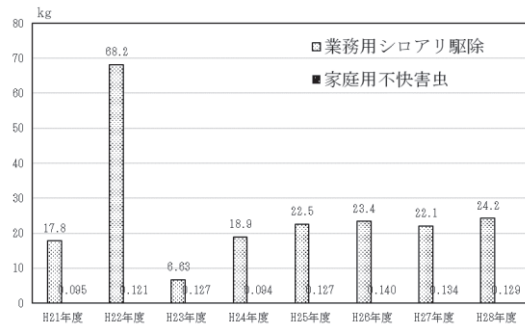


図9 殺虫剤に係るフィプロニルの届出外排出量推計結果の内訳

また、化合物毎の全地点平均値に経月変動のあった化合物について図10-1~3に示した。ジノテフラン、クロチアニジンの濃度が7月から8月にかけて上昇しているのは、稲収穫前に使用する同化合物含有の防除剤が影響していると考えられた(図10-1)。

チアメトキサムの濃度が5月から8月に上昇しているのは、野菜や果樹に使用する同化合物含有の殺虫剤が影響していると考えられ(図10-2)、イミダクロプリドが4月から5月にかけて上昇しているのは、種蒔時(稲)に使用する同化合物含有の粉衣剤が影響していると考えられた(図10-3)。なお、農薬の使用状況等に関する情報は、JA花咲ふくいから提供いただいた。

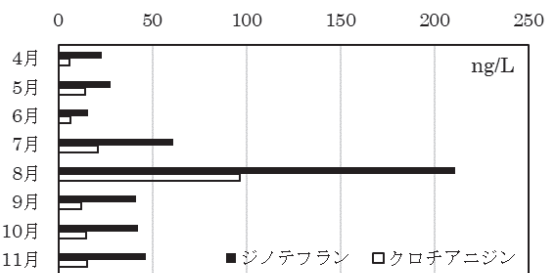


図10-1 ジノテフラン、クロチアニジンの検出状況

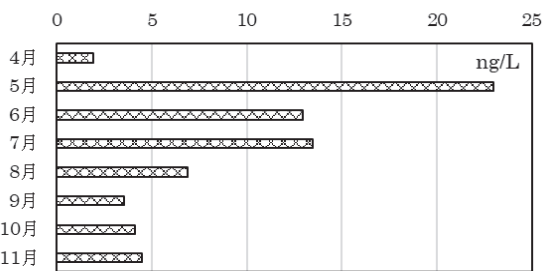


図10-2 チアメトキサムの検出状況

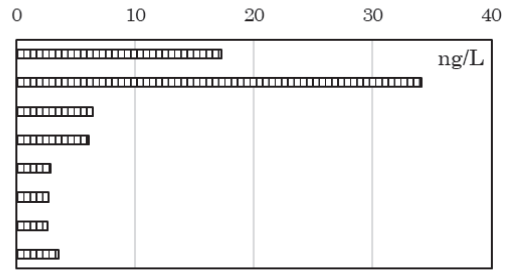


図10-3 イミダクロプリドの検出状況

アセタミプリド、チアクロプリド、フィプロニルの全地点平均値は、顕著な経月変動は見られなかった(図9-4~6)。

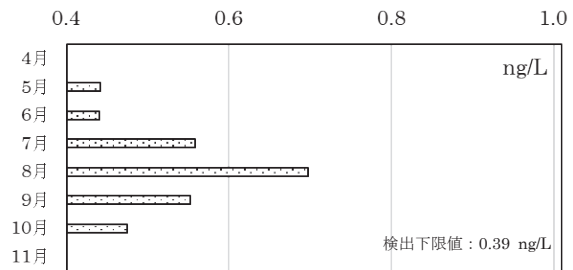


図10-4 アセタミプリドの検出状況

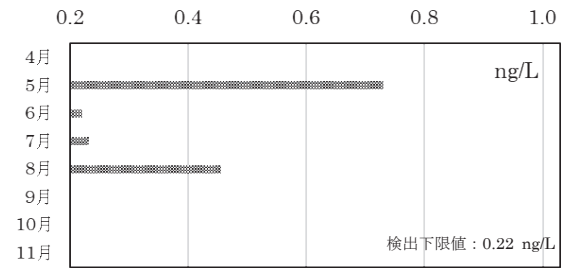


図10-5 チアクロプリドの検出状況

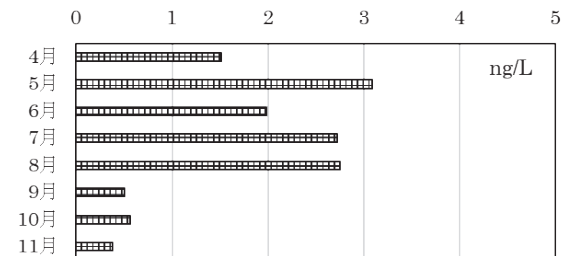


図10-6 フィプロニルの検出状況

参考までに、濃度の比較的濃度の高かった7月、8月のジノテフランおよびクロチアニジンについて、九頭竜川本川の三国大橋における負荷量を算出した(表4)。

表4 三国大橋の7月、8月の負荷量

		7月	8月
ジノテフラン	流量 (m ³ /日)	17,363,484	11,247,012
	濃度 (µg/m ³)	74	140
	負荷量 (g/日)	1293	1575
クロチアニジン	濃度 (µg/m ³)	31	98
	負荷量 (g/日)	541	1102

3.3 評価基準値との比較

今回調査した河川濃度は全て、水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準値³⁾は下回っていたが、Morrissey⁴⁾らの提案する水生無脊椎動物群に対する影響を回避する

ための閾値と比較したところ、短期基準（200 ng/L）、または、長期基準（35 ng/L）で超過する地点、時期が認められた。詳細を表5に示す。

表5 評価基準値との比較

	超過地点（ア；三国大橋 イ；新保橋 ウ；新野中橋 エ；栄橋 オ；長屋橋）									超過検体数／総検体数	
	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	短期基準	長期基準	
ジノテフラン	ウ	エ	—	ア,イ,エ,オ	ア,イ,ウ,エ,オ (ウ,エ,オ)	ウ,エ,オ	ウ,エ,オ	—	3/39	17/39	
ニテンピラム	—	—	—	—	—	—	—	—	0/39	0/39	
チアメトキサム	—	イ	—	—	—	—	—	—	0/39	1/39	
クロチアニジン	—	—	—	—	ア,イ,ウ,エ,オ	—	—	—	0/39	5/39	
イミダクロプリド	ウ	ウ,エ	—	—	—	—	—	—	0/39	3/39	
アセタミプリド	—	—	—	—	—	—	—	—	0/39	0/39	
チアクロプリド	—	—	—	—	—	—	—	—	0/39	0/39	
フィプロニル	—	—	—	—	—	—	—	—	0/39	0/39	

() 内は短期基準を超過した地点、() 外は長期基準を超過した地点

4. まとめ

全ての地点において、ジノテフランおよびクロチアニジンの検出頻度が高く、ニテンピラムは検出されなかった。今回の検出状況は、福井県の原体別農薬出荷量と類似しており、年平均出荷量と月平均濃度に高い相関 ($R^2=0.98$) が見られた。フィプロニルの月平均濃度が年平均出荷量に対して低かったのは、同化合物含有の農薬の使用方法が、育苗期での施用（苗箱施薬）のみに制限されているため、河川への流出が抑えられたと考えられた。

ジノテフラン、クロチアニジンの濃度が7月から8月にかけて上昇しているのは、稲収穫前に使用されている同化合物含有の防除剤が影響していると考えられた。

チアメトキサムの濃度が5月から8月にかけて上昇しているのは、果樹や野菜に使用されている同化合物含有の殺虫剤が影響していると考えられた。

イミダクロプリドの濃度が4月から5月にかけて上昇しているのは、種蒔時に使用されている同化合物含有の粉衣剤が影響していると考えられた。

今回調査した河川濃度は全て、水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準値は下回っていた。

これらの濃度を、Morrissey らの提案する水生無脊椎動物群に対する影響を回避するための閾値と比較したところ、短期基準（200 ng/L）、または、長期基準（35 ng/L）で超過する地点、時期が認められた。

謝辞

II型共同研究「高リスクが懸念される微量化学物質の実態解明に関する研究」参加機関の方々のご指導を賜りましたことを感謝します。

参考文献

- 1) 平井知里 他:QuEChERS法を用いた蜂蜜および玄米中ネオニコチノイド系農薬等の一斉分析法の検討, 福井県衛生環境研究センター年報, **14**, 32-39(2015)
- 2) 国立環境研究所 農薬データベース
- 3) 環境省 水産動植物の被害防止に係る農薬登録基準として環境大臣が定める基準の設定に関する資料
- 4) Christy A. Morrissey et al:Environmental International,**74**,291-303(2015)

福井県内の河川におけるリン酸エステル系難燃剤の実態について (第2報)

川村恭平・西澤憲彰

Distribution of Phosphate Ester Flame Retardants in River Water in Fukui.(2)

Kyohei KAWAMURA, Noriaki NISHIZAWA

1. はじめに

リン酸エステル系難燃剤 (PFRs) は、防災などを目的として、繊維製品や生活用品などに幅広く使用されている¹⁾。これら PFRs は、臭素系難燃剤の規制等により、代替物質として使用量が増加している。本県では、これまでの研究において 2014 年に規制された臭素系難燃剤 (HBCD) が河川から高濃度で検出されており²⁾、その代替物質の一つである PFRs の使用量増加に伴う水環境への影響が懸念される。このことから、県内 30 河川で PFRs 9 物質を対象に調査を実施した。その結果、多種の PFRs を検出し、物質ごとの検出傾向や濃度傾向などを把握したので報告する。

2. 方法

2. 1 調査対象物質

既存の報告^{3,4)}をもとに、難燃剤としての使用が示唆され、県内河川から検出される可能性のある 9 物質を選定した。表 1 に調査対象物質を示す。

表 1 調査対象物質

対象物質番号	名称 略称：化学式	水溶解度 (mg/l)	オクタノール/水分分配係数 log Pow
①	リン酸トリエチル TEP : OP(OC ₂ H ₅) ₃	120,000	0.09
②	リン酸トリプロピル TPP : OP(OC ₃ H ₇) ₃	-	-
③	リン酸トリブチル TBP : OP(OC ₄ H ₉) ₃	6,000	4.00
④	リン酸トリフェニル TPhP : OP(OC ₆ H ₅) ₃	1.9	4.63
⑤	リン酸トリクレジル TCP : OP(OC ₆ H ₄ CH ₃) ₃	0.36	5.1
⑥	リン酸トリス (2-ブトキシエチル) TBXP : OP(OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉) ₃	1,100	3.76
⑦	リン酸トリス (2-クロロエチル) TCEP : OP(OCH ₂ CH ₂ Cl) ₃	8,300	1.7
⑧	リン酸トリス (2-クロロプロピル) TCPP : OP(OCH(CH ₃)(CH ₂ Cl)) ₃	1,300	2.75
⑨	リン酸トリス (1,3-ジクロロプロピル) TDCPP : OP(OCH(CH ₂ Cl) ₂) ₃	100	3.76

注 1) 水溶解度とオクタノール/水分分配係数の数値は文献 5)による。

2. 2 調査対象河川と調査年月

2. 2. 1 概況調査

県内の様々な業種からの影響を把握するため、水濁法に基づく環境基準点等 32 地点 (30 河川) を対象に、秋季 (平成 29 年 10~12 月)、冬季 (平成 30 年 1~3 月)、春季 (平成 30 年 4~6 月)、夏季 (平成 30 年 7~9 月) の季節毎に各 1 回ずつ調査を実施した。なお、採水は、

比較的晴天が続き、天候の安定している日に実施した。冬季の地点番号 9 の吉野瀬川については、河川工事のため欠測とした。概況調査地点図を図 1 に、概況調査地点名を表 2 に示す。



図 1 概況調査地点図

表 2 概況調査地点名

地点番号	河川名	地点名	地点番号	河川名	地点名
1	大納川	末端	17	八ヶ川	高江橋
2	清滝川	新在家橋	18	磯部川	安澤橋
3	赤根川	東大月橋	19	田島川	長屋橋
4	真名川	土布子橋	20	竹田川	清間橋
5	九頭竜川	荒鹿橋	21	兵庫川	新野中橋
6	五領川	熊堂橋	22	竹田川	栄橋
7	馬渡川	末端	23	木の芽川	木の芽橋
8	日野川	豊橋	24	深川	木の芽橋
9	吉野瀬川	高見橋	25	笙の川	三島橋
10	鞍谷川	浮橋	26	二夜の川	末端
11	穴田川	榎木橋	27	井の口川	豊橋
12	黒津川	水門	28	井の口川	穴地藏橋
13	浅水川	天神橋	29	耳川	和田橋
14	狐川	狐橋	30	北川	新道大橋
15	荒川	水門	31	北川	鳥羽川末端
16	底喰川	西野橋	32	南川	湯岡橋

2. 2. 2 詳細調査

(1) 追加調査

概況調査において高濃度で検出された PFRs の推移を把握するため、比較的高濃度の PFRs が検出された 10 地点 (10 河川) を対象に、平成 30 年 11 月、平成 31 年 1 月および 3 月に追加調査を実施した。なお採水は、比較的晴天が続き、天候の安定している日に実施した。追加調査地点名と高濃度対象物質を表 3 に示す。

表 3 追加調査地点名

地点番号	河川名	地点名	高濃度対象物質番号
5	九頭竜川	荒鹿橋	⑤、⑨
6	五領川	熊堂橋	⑨
7	馬渡川	末端	①、③、④
9	吉野瀬川	高見橋	⑤
10	鞍谷川	浮橋	⑤
12	黒津川	水門	①、⑤
13	浅水川	天神橋	①、⑥、⑧
17	八ヶ川	高江橋	⑧
23	木の芽川	木の芽橋	⑧
26	二夜の川	末端	⑦

(2) 負荷源調査

概況調査において高濃度で検出された PFRs の負荷源を推定するため、追加調査地点 10 地点の上流 1~3 地点を対象に、平成 31 年 3 月の追加調査と同一日に負荷源調査を実施した。

2. 3 分析方法

(1) 試薬

- ・混合標準原液：有機リン系難燃剤 9 種類混合標準溶液 (100µg/mL) (林純薬工業株)
- ・混合標準液：混合標準原液を 1mL 取り、メタノールで希釈して 100mL とした。(1.0µg/mL)
- ・混合内部標準原液：有機リン系難燃剤 9 種類 (ラベル体) 混合標準溶液 (100µg/mL) (林純薬工業株)
- ・混合内部標準液：混合内部標準原液を 1mL 取り、メタノールで希釈して 100mL とした。(1.0µg/mL)
- ・固相カートリッジ：Oasis HLB Plus LP Extraction Cartridge (Waters)
- ・シリンジフィルター：Millex®-LG (Merck)
- ・アセトン：残留農薬試験・PCB 試験用 (5,000 倍濃縮) (関東化学株)
- ・メタノール：残留農薬試験・PCB 試験用 (5,000 倍濃縮) (関東化学株)

(2) 装置

- ・高速液体クロマトグラフ：Nexera X2 シリーズ (株)島津製作所
- ・高速液体クロマトグラフ質量分析計：LCMS-8050 (株)島津製作所

(3) 前処理方法

前処理のフローチャートを図 2 に示す。水質試料 200mL をガラス容器に量り取りサロゲート標準溶液 (10ng) を添加する。この試料溶液を固相カートリッジ

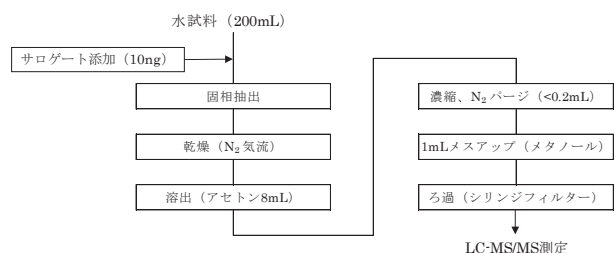


図 2 前処理のフローチャート

に通水した後、シリンジにより間隙水を除去し、さらに窒素ガスを通して十分に乾燥する。乾燥後、アセトン 8mL で抽出し、窒素気流下で 0.2mL 程度まで濃縮する。メタノールで 1mL に定容し、試験液とする。

(4) 測定方法

既存の報告⁶⁾を参考に、移動相の溶媒割合等の条件を変更し⁷⁾、LC-MS/MS 装置を用いて測定を行った。LC-MS/MS 装置の測定条件を表 4 に示す。また、同測定条件における PFRs の検出下限値と定量下限値を表 5 に示す。

表 4 LC-MS/MS の測定条件

LC 装置	(株)島津製作所製 Nexera X2シリーズ
カラム	CORETECS™ (φ2.1 mm×100 mm、粒径1.6 µm)
カラム温度	40℃
流速	0.2 mL/min
移動相	A : 0.1%ギ酸 B : メタノール 0 ~ 5 min A : 70% B : 30% 5 ~ 30 min A : 70→0% B : 30→100%
試料注入量	20 µL
MS 装置	(株)島津製作所製 LCMS-8050
イオン源	ESI(+)
測定モード	MRM

表 5 PFRs の検出下限値と定量下限値

	[ng/L]	
	検出下限値	定量下限値
① リン酸トリエチル	0.30	0.95
② リン酸トリプロピル	0.55	1.8
③ リン酸トリブチル	0.40	1.4
④ リン酸トリフェニル	0.75	2.5
⑤ リン酸トリクレジル	0.20	0.75
⑥ リン酸トリス (2-プトキシエチル)	0.85	2.9
⑦ リン酸トリス (2-クロロエチル)	3.5	12
⑧ リン酸トリス (2-クロロプロピル)	0.45	1.5
⑨ リン酸トリス (1,3-ジクロロプロピル)	0.90	3.0

3. 結果および考察

3. 1 概況調査

(1) 検出頻度

① 対象物質ごとの検出率

図 3 に、対象物質ごとの検出検体数を示す。②リン酸トリプロピルを除く 8 物質を検出し、県内河川中における存在が認められた。検出率 (検出検体数/調査検体数) は、⑧リン酸トリス (2-クロロイソプロピル) が 92%と 1 番高く、次いで⑤リン酸トリクレジルが 65%、①リン酸トリエチルが 63%と高かった。日本難燃剤協会の報告書⁸⁾には、②リン酸トリプロピルは「世界市場において生産、流通実績がない」、⑦リン酸トリス (2-クロロエチル) は⑧リン酸トリス (2-クロロプロピル) への切り替えが進んでいると記述がある。本調査結果においても上記と矛盾のない傾向が見られており、社会的な影響も PFRs の検出率に影響していることが推察された。

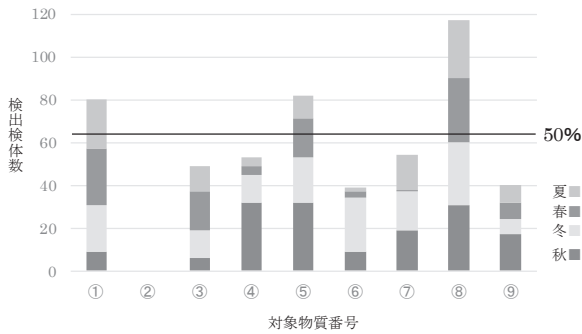


図3 対象物質ごとの検出検体数

②季節ごとの検出傾向

図4に、季節ごとの各対象物質の検出地点数と福井地方気象台における降水量を示す。対象物質の中には同じ検出傾向を示すのがみられ、化学構造が類似している①③、④⑤および⑧⑨で同じ傾向がみられた。また、化学構造が類似したものの同士の比較では、水溶性の高い物質ほど検出地点数が多い傾向にあった。この他、降水量と関係性が示唆されるものもあり、対象物質の①③については降水量と負の相関 ($R^2: 0.64$ 、 0.92)、⑦については正の相関 ($R^2: 0.88$) がみられた。PFRsの排出源は、工場等の特定汚染源が予想される一方⁹⁾、道路上堆積物や家庭用製品などからも検出されており^{5,9)}、非特定汚染源としても存在していると推測されている。事実、PFRsは、水系への流出が降雨に依存しており、降雨時において対象物質①③④⑤⑥⑦の濃度が上昇し、非特定汚染源の性質を示すことが報告されている^{4,5,10)}。本調査においては、対象物質④⑤の秋冬春、対象物質⑦に降水量の増減と類似の検出傾向がみられた。福島ら⁵⁾は水系に流入するPFRsは、底泥汚染の実態から、「雨水の流入と流量の増加による底泥表層の攪乱と巻き上げが濃度の上昇に原因している」と述べている。概況調査は、全ての調査地点において天候が安定した非降雨時に採水していることから、降雨時に伴う直接流の掃流力による流出はほとんどないと考えられる。このことから、水溶性が低く懸濁物質に吸着し易いと考えられる対象物質④⑤については、河川流量の増加による底泥表層の攪乱と巻き上げの影響を受けていると推察した。対象物質⑦については、水溶性が高いにもかかわらず、降水量の増減と類似の検出傾向がみられており、特有の要因があると推察した。対象物質①③については、水溶性が比較的高く、基底流または中間流によって比較的一定量の流出となっているため、降雨が希釈効果として働いたものと推察した。この他、物質個々にも特徴的な検出傾向がみられており、対象物質④⑤の夏と対象物質⑥の冬で降水量の傾向との逸脱がみられた。対象物質④⑤の夏については、降水量の傾向とは異なり、検出地点数の低下が見られた。河合は、アリール系の④リン酸トリフェニルと⑤リン酸トリクレジルは生物分解性があり、温度の違いでは、15℃よりも30℃の方が分解され易いと報告している¹¹⁾。福井地方気象台における季節ごとの月平均気温をみると、秋冬春夏の順に11、4、19、27℃となり、夏季は気温が最も高く分解されやすい条件にあったことがわかった。対象物質④⑤の夏の検出地点数が降水量の傾向と異なり低かった理由は、気温

が高かったことによる生分解の促進が原因であると推察した。対象物質⑥の冬については、降水量の傾向とは異なり、検出地点数の増加がみられた。河合ら¹²⁾は淀川下流における月ごとの濃度変化を報告しているが、この報告によると対象物質⑥の濃度は11月が最も高く、次いで12月が高くなる傾向であり、本季節傾向と類似の傾向が見られた。また、冬季に高い傾向が見られたことから、気温に関連した用途を調べたところ、対象物質⑥の用途に「合成ゴム用耐寒可塑剤」があることが確認された¹³⁾。この他、一般環境中における道路上堆積物において、対象物質⑥が比較的高濃度で検出されたという報告も確認した⁵⁾。対象物質⑥の冬の検出地

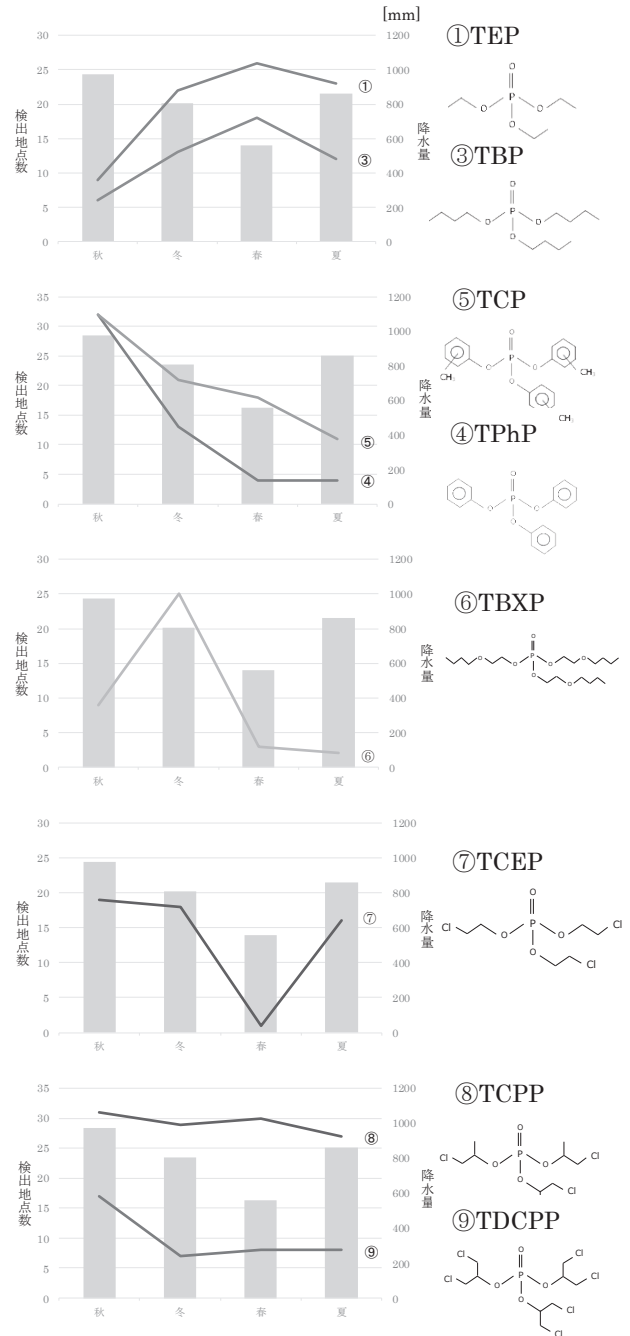


図4 季節ごとの各対象物質の検出地点数と福井地方気象台における降水量

点数が降水量の傾向と異なり高かった理由は、全国的にも同じ季節使用傾向があり、冬季において広域的に野外使用が顕著となる合成ゴム製品であるスノータイヤが負荷源の一つになっていると推察した。

(2) 検出濃度

図5に、対象物質ごとの各季節における濃度範囲を示す。また、表6に、概況調査における濃度範囲と平成30年度以前における環境省の「化学物質環境実態調査結果」に基づく水質試料の濃度範囲および「化学物質の環境リスク初期評価」に基づく予測無影響濃度（PNEC）を示す。本概況調査では、②リン酸トリプロピルを除く8物質を検出し、濃度範囲は1~1,000ng/L程度であった。化学物質環境実態調査との比較では、同実態調査で不検出であった対象物質①④⑤⑧⑨についても本概況調査で検出しており、比較的多種のPFRsが県内河川水に存在していることが明らかとなった。また、PNECとの比較では、5地点において⑤リン酸トリクレジル濃度がPNECを超過し水生生物への影響が懸念されたが、その他の物質についてはPNECを下回っており、全体的にみて水生生物への影響は低いと考えられた。

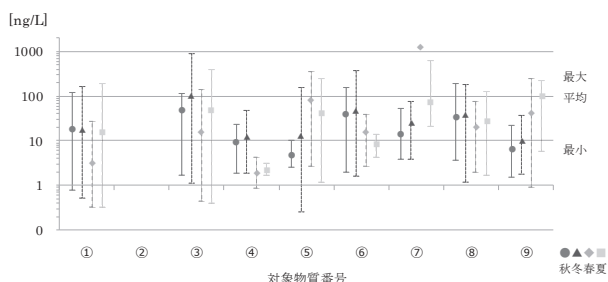


図5 対象物質ごとの各季節における濃度範囲

表6 概況調査における濃度範囲と環境省の化学物質環境実態調査結果（水質）および予測無影響濃度（PNEC）

対象物質	概況調査 (濃度範囲)	環境省実態調査 (濃度範囲)	PNEC
① TEP	ND~110	ND	-
② TPP	ND	-	-
③ TBP	ND~870	ND~560	21,000
④ TPhP	ND~49	ND	3,000
⑤ TCP	ND~360	ND	150
⑥ TBXP	ND~370	ND~2,800	-
⑦ TCEP	ND~1,200	ND~1,200	100,000
⑧ TCPP	ND~190	ND	-
⑨ TDCPP	ND~250	ND	-

注1) 環境省実態調査（濃度範囲）の数値は、文献14)による。

注2) PNECの数値は、文献15,16)による。

(3) 濃度分布

図6に、対象物質ごとの各季節における濃度分布（箱ひげ図）を示す。また、表7に、濃度分布における各対象物質の統計データを示す。全体的な傾向としては、第1から第2四分位点の範囲が狭く、数十ng/Lの低濃度側に頻度が偏る傾向がみられた。また、中央値については、①③④⑥⑧の5物質で秋に高く、春に低くなる傾向がみられ、季節ごとの降水量（図4）と正の相関（ R^2 : 0.52~0.70）がみられた。降雨により河川中の化学物質濃度が上昇する現象は非点源的な汚染形態からの負荷の特徴の一つであり¹⁷⁾、各物質の濃度分布における上下ひげの先端までの間（正規分布の98%）に位置する結果は非点源的な汚染源による影響が大きいことが示唆された。またこのことから、分布から高濃度側に外れる内境界点以上の結果（外れ値）については、非点源的な汚染源からの影響は小さく、特定汚染源による影響が大きい可能性が示唆された。対象物質⑤⑦については、既報⁴⁾および季節ごとの検出傾向において降水との関係が示唆されたことから非点源的な汚染形態を持つことが予想されるが、本調査では降水量と負の相関がみられた。この理由については、濃度分布における中央値は検出検体数よりも比較的特定汚染源の影響を受けやすいことから、降水量が少なく濃度の低い非点源的な汚染形態からの検出数が減るにつれ、濃度の高い特定汚染源の影響を大きく受けたと推察された。その他、水溶性の高い対象物質①③においては、検出傾向では降水量と負の相関がみられるが、濃度分布の中央値では正の相関がみられる特徴的な傾向もみられた。降水量と全く相関がみられなかった対象物質⑨については、季節ごとの検出傾向から特に降水量の多い秋に非点源的な汚染源による影響がみられると予想したが、濃度分布からその傾向はみられなかった。福島⁵⁾も、対象物質⑨については、降雨時において他

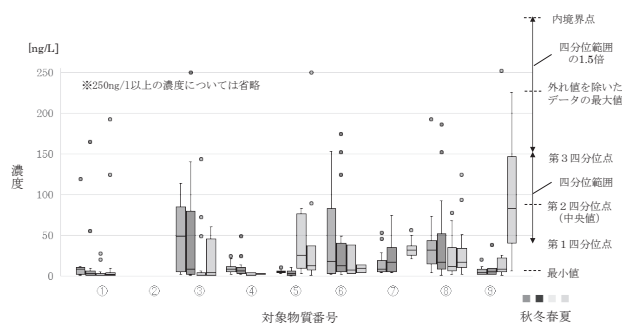


図6 対象物質ごとの各季節における濃度分布

表7 濃度分布における各対象物質の統計データ

対象物質	歪度	中央値	四分位範囲	内境界点範囲	降水量との決定係数 (R^2)
① TEP	4.1	2.0	4.3	ND~12	0.56 (+)
② TPP	-	-	-	-	-
③ TBP	4.8	3.5	43	ND~110	0.52 (+)
④ TPhP	2.8	6.8	7.4	ND~22	0.58 (+)
⑤ TCP	3.8	5.8	9.2	ND~26	0.72 (-)
⑥ TBXP	2.8	14	27	ND~71	0.58 (+)
⑦ TCEP	5.7	22	28	ND~76	0.85 (-)
⑧ TCPP	2.7	19	30	ND~85	0.70 (+)
⑨ TDCPP	2.7	6.3	22	ND~57	0.03 (+)

の PFRs とは異なり希釈による濃度の低下がみられると報告しており、「晴雨天かかわらず定常的な負荷があることを示している」と述べている。対象物質⑨については、降水量と関係性がみられないことおよび福島からの報告から、非点源的な汚染源からの影響よりも特定の汚染源からの影響を強く受けていると推察した。

(4) 採取地点ごとの濃度

図 7 に、各季節における採取地点ごとの濃度を示す。ほとんどの採取地点で、各対象物質の濃度が ND~数十 ng/L の間に収まっており安定した結果が得られているが、いくつかの地点では 100ng/L を超える濃度が検出されており、比較的同一地点で高濃度となる傾向がみられた。

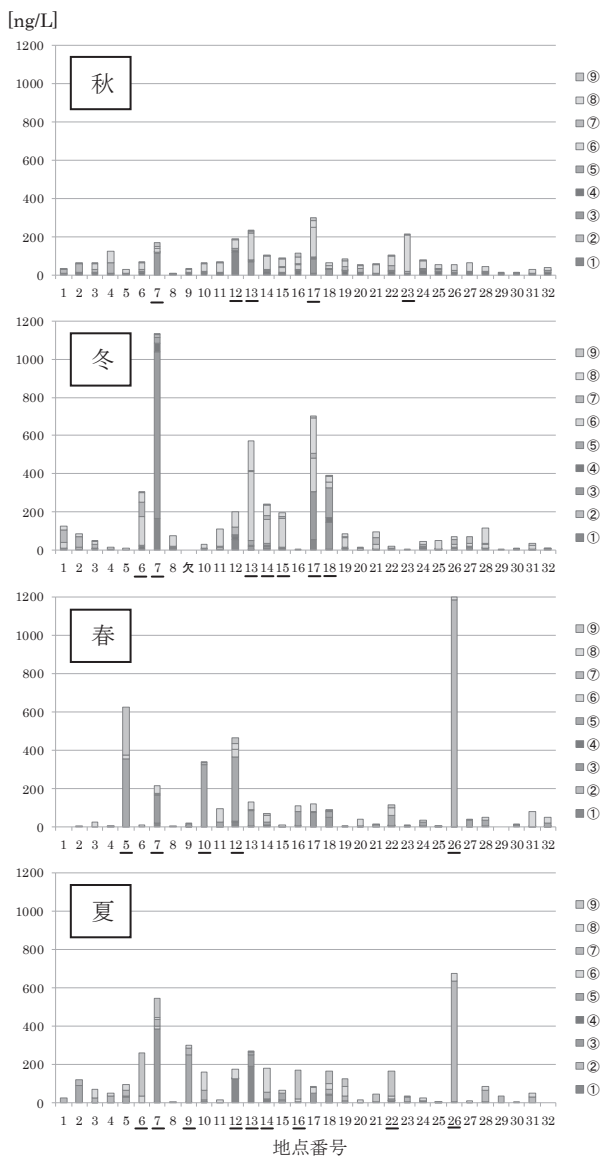


図 7 各季節における採取地点ごとの濃度

(5) 対象物質ごとの季節変動

図 8 に、対象物質ごとの各地点における季節変動を示す。全体的に図 6 の濃度分布における中央値の季節変動と同じ傾向を示す地点が多くみられたが、100ng/L 以上の比較的高濃度の地点では他の地点と傾向の異なる季節が多く見られた。中でも特徴的だった地点は対象物質⑦の地点 26 で、春と夏に他地点と比較して 11 倍以上の濃度差が確認され、地点 26 固有の負荷源の存在が示唆された。

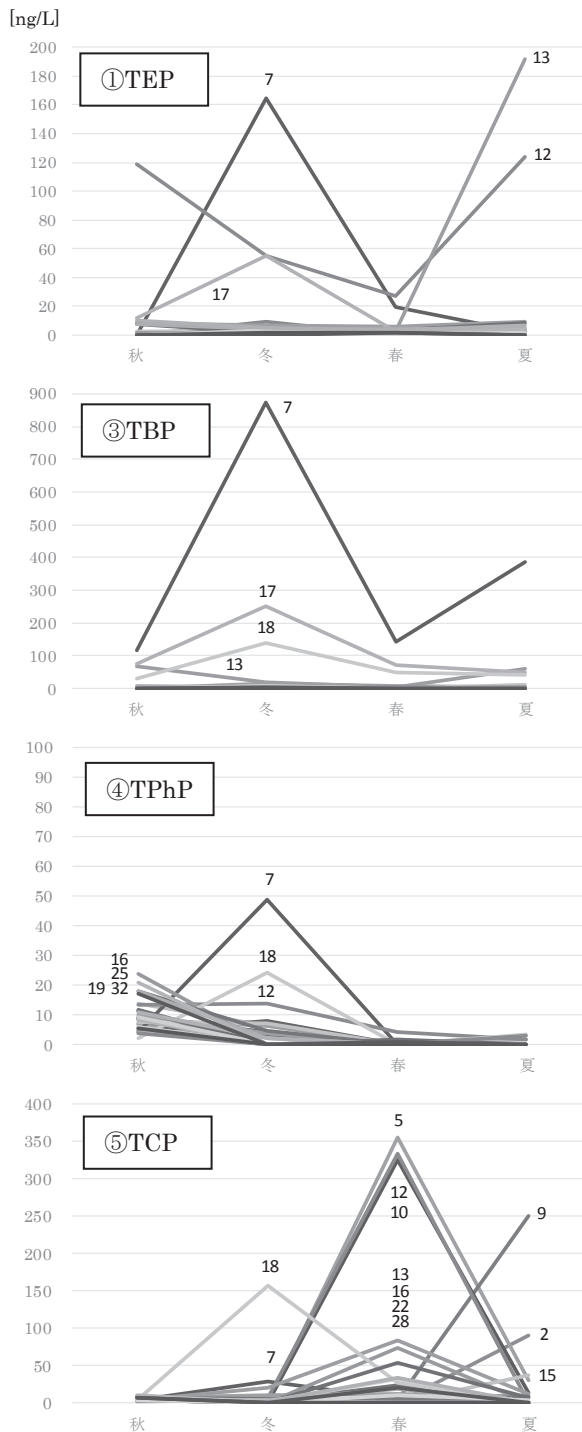


図 8 対象物質ごとの各地点における季節変動

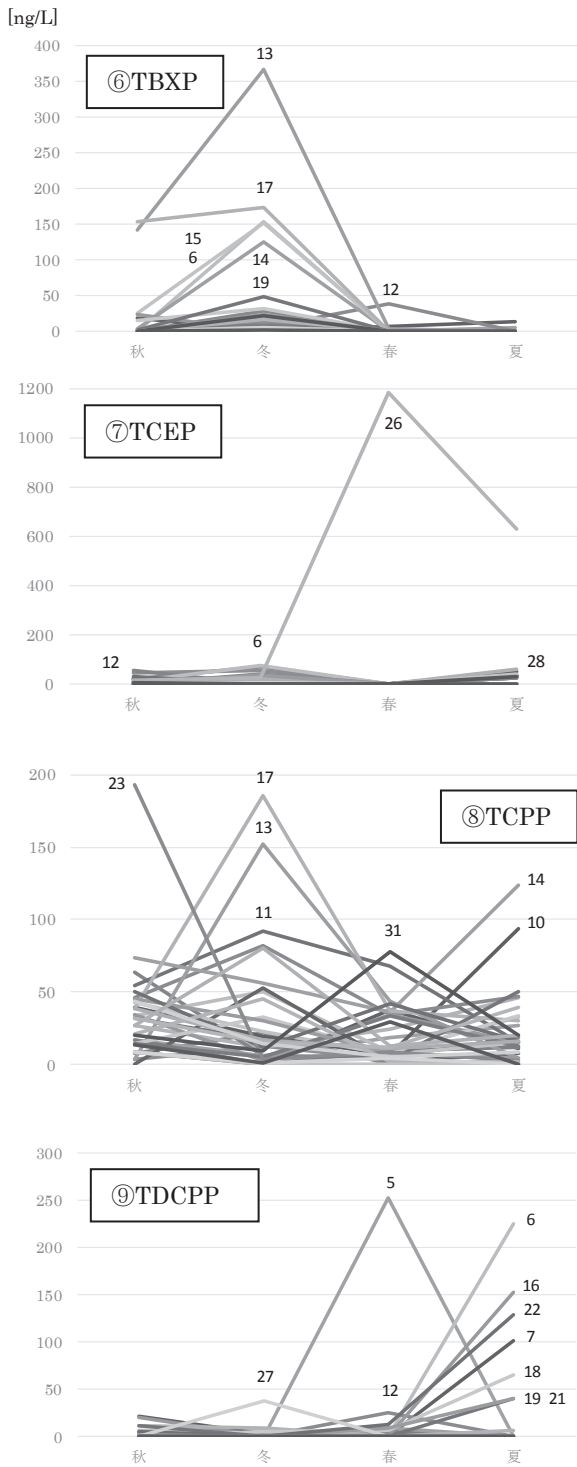


図8 対象物質ごとの各地点における季節変動 (続き)

3.2 詳細調査

(1) 追加調査

図9に、追加調査地点における対象物質の濃度変動を示す。概況調査において高濃度で検出された対象物質は、追加調査でも比較的高濃度で検出され易い傾向にあった。特に地点9の対象物質⑤、地点12の象物質①、地点13の対象物質①⑧、地点17の対象物質⑥は、概況調査よりも高い濃度で検出された。この他、地点7と12では新たに高濃度の物質が検出され、地点7では対象物質⑤⑥、

地点12では対象物質⑥が高濃度で検出された。概況調査において春と夏に他地点と比較して11倍以上の濃度差が検出された地点26の⑦リン酸トリス(2-クロロエチル)については、経時的に濃度が低下しており、人為的な負荷量の減少である可能性が考えられた。

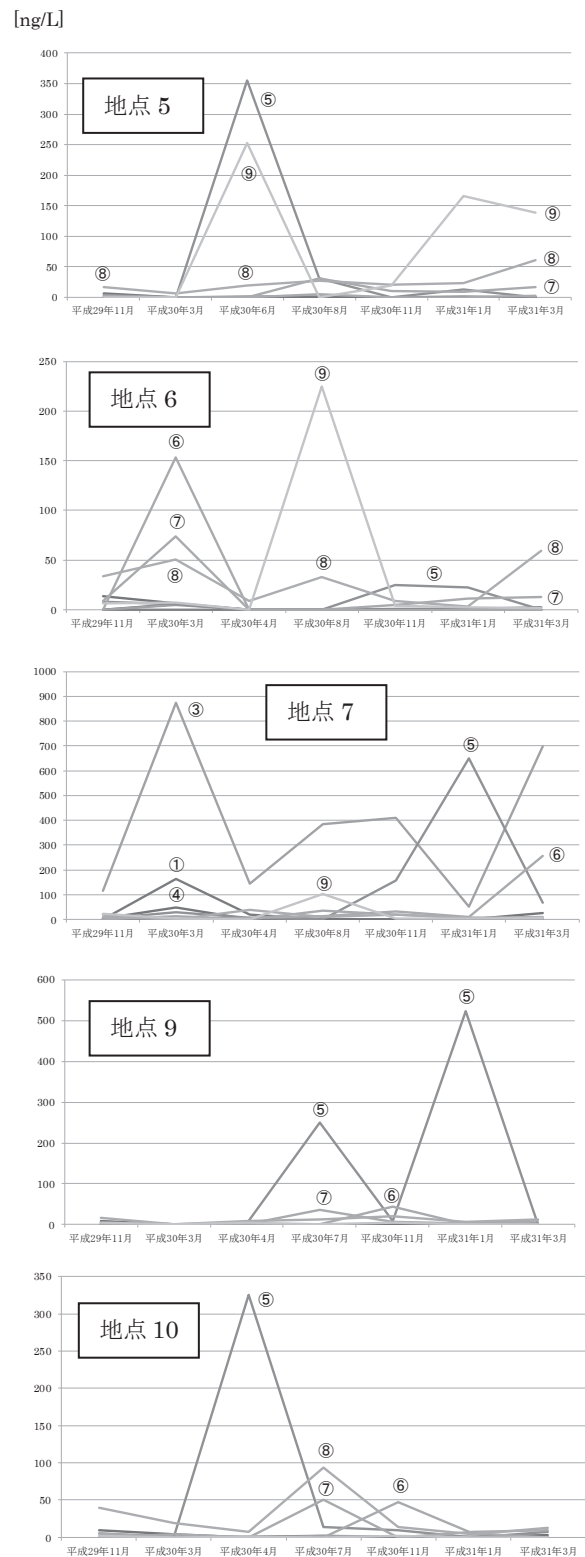


図9 追加調査地点における対象物質の濃度変動

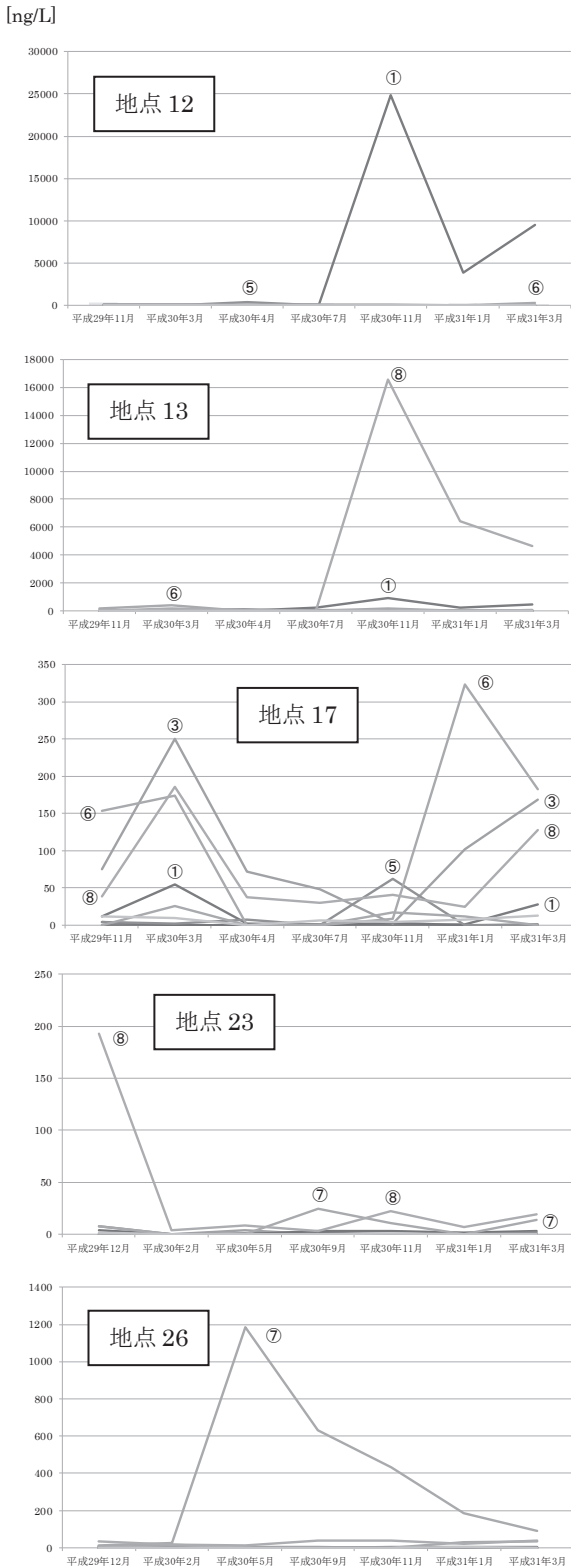


図9 追加調査地点における対象物質の濃度変動(続き)

(2) 負荷源調査

① 地点5・九頭竜川・荒鹿橋

図10に、荒鹿橋上流における負荷源調査の結果を示す。対象物質⑤については、全調査地点で不検出のため、負荷源を推定することができず、一過性の強い負荷源であることが推測された。対象物質⑨については、

荒鹿橋のみ比較的高濃度(140ng/L)が検出されていることから、主要負荷源は荒鹿橋から勝山橋の間に存在することが推定された。荒鹿橋から勝山橋の間には複数事業所および下水処理場が位置しており、荒鹿橋における⑨リン酸トリス(1,3-ジクロロプロピル)の濃度は、特定汚染源からの負荷が寄与しているものと推察された。



図10 荒鹿橋上流における負荷源調査結果

※棒グラフにおける濃度軸は、すべての地点において左端の濃度軸に統一している。
(以下詳細調査地点についても同様とする。)

② 地点6・五領川・熊堂橋

図11に、熊堂橋上流における負荷源調査の結果を示す。対象物質⑤については、全調査地点で不検出のため、負荷源を推定することができず、一過性の強い負荷源であることが推測された。

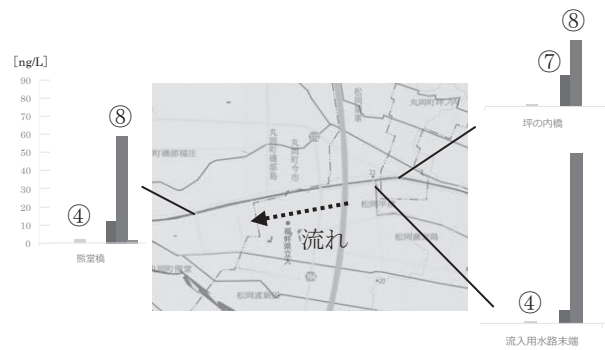


図11 熊堂橋上流における負荷源調査結果

③ 地点7・馬渡川・末端

図12に、馬渡川末端上流における負荷源調査の結果を示す。対象物質①については、馬渡北橋の濃度(2.4ng/L)が最も高く馬渡北橋から馬渡橋の間に負荷源が存在する可能性があるが、馬渡橋からも同程度の濃度(2.0ng/L)が検出されており、複数の負荷源の存在が示唆された。対象物質③については、末端のみ比較的高濃度(700ng/L)が検出されていることから、主要負荷源は末端から馬渡北橋の間に存在することが推定された。対象物質④については、末端の濃度(26ng/L)が最も高く末端から馬渡北橋の間に負荷源が存在する可能性があるが、馬渡北橋および馬渡橋からも同程度の濃度(8.3, 9.9ng/L)が検出されており、複数の負荷源の存在が示唆された。この他、上記高濃度対象物質以外の物質⑥についても、末端のみ比較的高濃度(260ng/L)が検出されており、主要負荷源は末端から馬渡北橋の間に存在することが推定された。馬渡川末端から馬渡北橋の間には繊維関連事業所が位置しており、馬渡川末端における③リン酸トリブチル

および⑥リン酸トリス (2-ブトキシエチル) の濃度は、特定汚染源からの負荷が大きく寄与しているものと推察された。



図 12 馬渡川末端上流における負荷源調査結果

④ 地点 9・吉野瀬川・高見橋

図 13 に、高見橋上流における負荷源調査の結果を示す。対象物質⑤については、家久大橋のみ検出 (4.1ng/L) されており、家久大橋から吉野瀬橋近傍の間に負荷源の存在が示唆された。

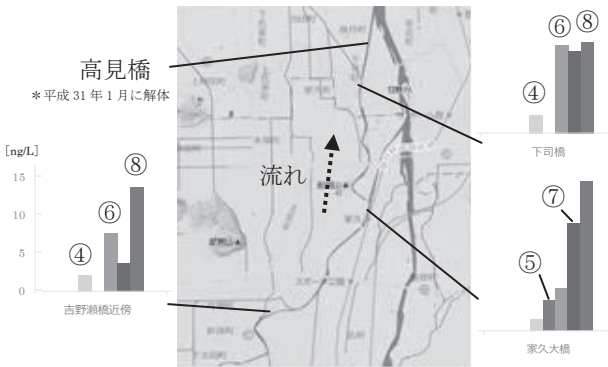


図 13 高見橋上流における負荷源調査結果

⑤ 地点 10・鞍谷川・浮橋

図 14 に、浮橋上流における負荷源調査の結果を示す。対象物質⑤については、橋 1 の濃度 (24ng/L) が最も高く橋 1 から橋 2 の間に負荷源の存在が示唆された。

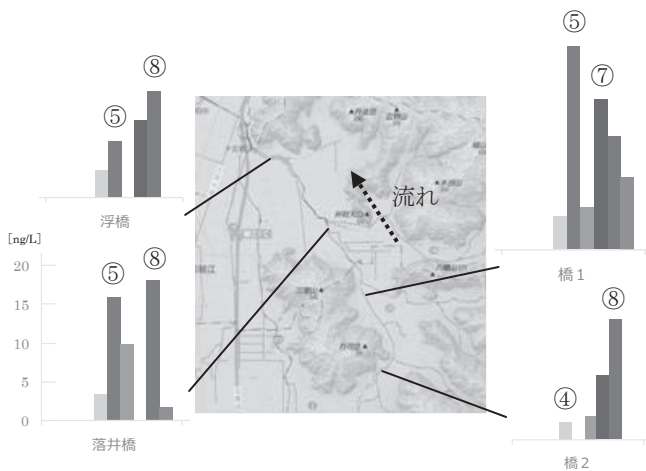


図 14 浮橋上流における負荷源調査結果

⑥ 地点 12・黒津川・水門

図 15 に、黒津川水門上流における負荷源調査の結果を示す。対象物質①については、水門のみ比較的高濃度 (9,500ng/L) が検出されていることから、主要負荷源は水門から橋 1 の間に存在することが推定された。対象物質⑤については、橋 1 の濃度 (24ng/L) が最も高く橋 1 の上流に負荷源の存在が示唆された。この他、上記高濃度対象物質以外の物質⑥についても、水門のみ比較的高濃度 (230ng/L) が検出されており、主要負荷源は水門から橋 1 の間に存在することが推定された。水門から橋 1 の間には繊維関連事業所が位置しており、黒津川水門における①リン酸トリエチルおよび⑥リン酸トリス (2-ブトキシエチル) の濃度は、特定汚染源からの負荷が大きく寄与しているものと推察された。



図 15 黒津川水門上流における負荷源調査結果

⑦ 地点 13・浅水川・天神橋

図 16 に、天神橋上流における負荷源調査の結果を示す。対象物質①については、天神橋のみ比較的高濃度 (470ng/L) が検出されていることから、主要負荷源は天神橋から 8 号道路橋の間に存在することが推定された。対象物質⑥については、天神橋の濃度 (41ng/L) が最も高いことから天神橋から 8 号道路橋の間に負荷源の存在が示唆された。上記 2 物質については、同日の黒津川水門の調査で天神橋の濃度を超える高濃度 (①: 9,500ng/L、②: 230 ng/L) が検出されていることから、黒津川からの負荷であることが示唆された。対象物質⑧については、天神橋のみ比較的高濃度 (4,600ng/L) が検出されていることから、主要負荷源は天神橋から 8 号道路橋の間に存在することが推定された。



図 16 天神橋上流における負荷源調査結果

⑧ 地点 17・八ヶ川・高江橋

図 17 に、高江橋上流における負荷源調査の結果を示す。対象物質⑧については、流入用水路末端および北川流入地点で検出されていることから複数の負荷源の存在が示唆されるが、流入用水路末端の濃度(570ng/L)が最も高く比較的高濃度が検出されたことから、流入用水路末端の上流に主要負荷源が存在することが推定された。その他、上記高濃度対象物質以外の物質⑥についても、高江橋および流入用水路末端で比較的高濃度(130、570ng/L)が検出されており、主要負荷源は流入用水路末端の上流に存在することが推定された。流入用水路末端の上流には工業団地が位置しており、高江橋における⑥リン酸トリス(2-ブトキシエチル)および⑧リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)の濃度は、特定汚染源からの負荷が大きく寄与しているものと推察された。



図 17 高江橋上流における負荷源調査結果

⑨ 地点 23・木の芽川・木の芽橋

図 18 に、木の芽橋上流における負荷源調査の結果を示す。対象物質⑧については、木の芽橋の濃度(19ng/L)が最も高く木の芽橋から中村橋の間に負荷源が存在する可能性があるが、中村橋および第三木の芽橋からも同程度の濃度(11、13ng/L)が検出されており、複数の負荷源の存在が示唆された。

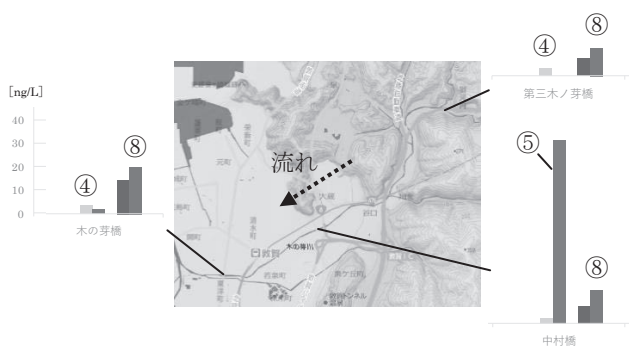


図 18 木の芽橋上流における負荷源調査結果

⑩ 地点 26・二夜の川・末端

図 19 に、二夜の川末端上流における負荷源調査の結果を示す。対象物質⑦については、末端および地点 1 で検出されていることから複数の負荷源が存在する可能性があるが、末端で比較的高濃度(89ng/L)が検出されたことから、主要負荷源は末端から地点 1 の間に存在することが推定された。末端から地点 1 の間には

繊維関連事業所が位置しており、末端における⑦リン酸トリス(2-クロロエチル)の濃度は、特定汚染源からの負荷が大きく寄与しているものと推察された。



図 19 二夜の川末端上流における負荷源調査結果

4. まとめ

(1) 概況調査

リン酸エステル系難燃剤(PFRs)の使用量増加に伴う水環境への影響が懸念されるため、県内主要河川(環境基準点等 32 地点)において概況調査を実施した。その結果、対象 9 物質中 8 物質を検出(濃度範囲 1~1,000ng/L 程度)し、県内河川水中における存在が認められた。

概況調査における季節ごとの検出傾向の比較では、化学構造が類似している物質で同じ検出傾向がみられ、水溶性の高い物質ほど検出検体数が多い傾向にあった。また降水量と相関がみられる物質もあり、降雨等気象条件が検出率に影響を与えていることが推察された。

概況調査における濃度分布の比較では、5 物質において季節ごとの降水量と相関がみられ、濃度分布(箱ひげ図)におけるひげの先端までの間に位置する結果は、非点源的な汚染源による影響が大きいことが示唆された。

(2) 詳細調査

概況調査において高濃度で検出された PFRs の推移および負荷源を把握するため、比較的高濃度の PFRs が検出された 10 地点(10 河川)を対象に追加調査および負荷源調査を実施した。

その結果、概況調査において高濃度で検出された対象物質は同じ地点で比較的高濃度で検出されやすく、上記 10 地点中 5 地点において、特定汚染源の寄与が推察された。

謝辞

本研究は、文部科学省の「特別電源所在県科学技術振興事業費補助金」により「化学物質対策調査研究事業」として実施した。調査に御協力を賜りました関係者の皆様にお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 西沢仁, 武田邦彦: 難燃材料活用便覧, テクノネット社, 千葉(2002)
- 2) 三木崇, 吉川昌範: 福井県衛生環境研究センター年報, **13**, 74-78(2015)
- 3) 斎藤育江 他: 有機リン酸トリエステル類の室内及び外気濃度測定, エアロゾル研究, **16**(3), 209-216(2001)
- 4) 嶋津治希 他: 黒瀬川流域における有機リン酸トリエステルの挙動と濃度予想, 環境工学研究論文集, **38**, 227-237(2001)
- 5) 福島実 他: 有機リン酸トリエステル類の水環境中での動態, 水環境学会誌, **19**(9), 8-15(1996)
- 6) 滝埜昌彦 他: 直接注入-LC-MS/MS法を用いた環境中リン酸エステル系難燃剤の分析, 第26回環境化学討論会講演要旨集, P-028(2017)
- 7) 山崎隆博, 吉川昌範: 福井県衛生環境研究センター年報, **16**, 57-59(2018)
- 8) 日本難燃剤協会 リン部会: リン酸エステル系難燃剤・可塑剤のヒト健康リスク評価に関する報告書(2006)
- 9) 中杉修身: 有機リン酸トリエステルの種類・使用状況と水環境への流出過程, 水環境学会誌, **19**(9), 2-7(2016)
- 10) 曹慶鎮 他: 黒瀬川流域における TCP (リン酸トリクレシル) 異性体の濃度変動と汚染源, 水環境学会誌, **19**(12), 38-46(1996)
- 11) 河合真一郎: 有機リン酸トリエステルの水中細菌による分解と毒性, 水環境学会誌, **19**(9), 16-23(1996)
- 12) 河合真一郎 他: 河川および港湾域の水中と底泥中の細菌による有機リン化合物の分解, 環境技術, **23**(2), 18-23(1994)
- 13) 2018年版 16918の化学商品, 化学工業日報社, 東京(2018)
- 14) 環境省 環境保健部 環境安全課: 平成30年度版 化学物質と環境(2019)
- 15) 環境省 環境保健部 環境リスク評価室: 化学物質の環境リスク評価 第1巻(2002)
- 16) 環境省 環境保健部 環境リスク評価室: 化学物質の環境リスク評価 第4巻(2005)
- 17) 環境省 水・大気環境局 水環境課: 非特定汚染源対策の推進に係るガイドライン (第二版) (2014)

福井県の湖沼における有機物の 新たな指標による評価と浄化に関する研究（第1報）

保月勇志・桑野暁・三田村啓太・上嶋明子・大久保香澄・熊谷宏之

Study on Estimating Total Organic Carbon in Lake Mikata and Lake Kitagata, and Water Purification.

Takeshi HOZUKI

Satoru KUWANO, Keita MITAMURA, Akiko UEJIMA, Kasumi OKUBO, Hiroyuki KUMAGAI

1. はじめに

三方五湖および北潟湖では、これまで、流域の下水道整備、底泥の浚渫などの負荷削減や湖水浄化を行ってきたが、有機物指標のCOD（化学的酸素要求量）や栄養塩の全窒素および全リンは、未だ上流域で基準を達成できていない。また近年は、三方湖において、アオコの発生抑制およびヒシの大繁殖など従来とは異なる事象が確認されている²⁾。

従来から湖沼の環境基準項目のうち有機物指標として設定されているCODは、過マンガン酸カリウムの酸化力の弱さや、加熱条件に由来する不正確性から有機物量の正確な把握が困難とされてきた。近年、正確な有機物量把握のためTOC（全有機体炭素）測定が活用され、水道法にも適用されるようになった。TOC測定は、機器分析法であり、無機炭素を除去した後に燃焼管において、CODやBODでは酸化できない全ての有機物を酸化できる方法であるため、正確な有機物量の把握に適していると考えられている。

本報では、三方湖および北潟湖の湖水や流入河川を用いて、各種有機物指標の比較・評価を行い、また、溶存態・懸濁態の分別や、様々な分析項目から推察される有機物や栄養塩などの挙動について考察する。

さらに、三方湖流域において平成12年から供用されている下水道に着目し、下水処理水の影響を調査した。

2. 実験方法

2. 1 対象湖沼の概要

2. 1. 1 三方湖の概要

若狭町に位置する三方湖は、面積3.56 km²、平均水深1.3 mの浅い淡水湖であり、汽水湖の久々子湖、菅湖および水月湖の最上流に位置する穏やかな湖である。水の流れは、潮汐による水月湖からの流出入と河川からの流入があり、はず川が最も大きな流入河川である。若狭町の4箇所の下水处理場の排水が、河川を経由または直接、三方湖に流入する。

2. 1. 2 北潟湖の概要

あわら市に位置する北潟湖は、面積2.14 km²、平均水深2.1 mの汽水湖である。北湖で大聖寺川と合流し海へと接続しており、水門の開閉により海水の流入を制御している。観音川が流入する中湖や、下流の北湖は水の交換があるが、南湖では流入がほとんどなく水が停滞しやすい。

2. 2 有機物指標の比較と湖水調査の方法

2. 2. 1 概要

各湖沼の表層および下層ならびに流域河川について、

2018年4月から2019年2月まで隔月毎に採水し、分析を行った。表層は、船上から直接採水し、下層については、万能採水器（宮本理研工業株式会社製）によって採水した。試料をろ紙によりろ過したものを溶存態とした。

また、懸濁態のサイズを推定するために、メンブレンフィルターを用いた分画を行った。

2. 2. 2 調査地点および調査日

2. 2. 2. 1 三方湖

調査地点：三方湖東部、はず川（上口橋）（図1）

調査日：2018/4/19、6/4、8/2、10/4、12/20、2019/2/7

2. 2. 2. 2 北潟湖

調査地点：北潟湖湖心、観音川（崎田橋）（図1）

調査日：2018/4/17、6/4、8/3、10/18、12/6、2019/2/8

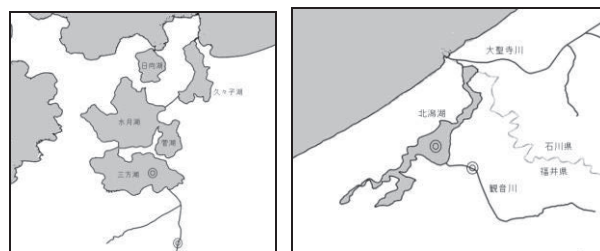


図1 調査地点

2. 2. 3 分析方法

2. 2. 3. 1 TOC

TOC測定は、JIS K 0102 22.2(2016)に基づき、燃焼酸化-赤外線式TOC自動計測法を用いた。TOC計（株式会社日本分光社製 TOC-VCSH）に供給した試料に、酸を加えてpH2以下とし、通気して無機炭素を除去した後、一定量をキャリアガスとともに高温の燃焼管に送り、二酸化炭素に変換した後、非分散型赤外線ガス分析計で測定した。

2. 2. 3. 2 COD、BOD、全窒素、全リン、pH、DO

昭和46年環境庁告示第59号に基づく方法により測定した。

2. 2. 3. 3 吸光度

株式会社日本分光社製 V-760により測定した。

2. 2. 3. 4 クロロフィル

湖沼環境調査指針9.5.12.1に基づき測定した。

2. 2. 3. 5 鉄

上水試験方法に基づき測定した。

2. 2. 3. 6 マンガン

JIS K0102(2016)に基づき測定した。

2. 2. 3. 7 ろ過

アドバンテック社製 GS-25 を使用し、減圧ろ過により行った。

2. 2. 3. 8 フィルター分画

フィルター分画は、試料を3種の孔径のフィルター(100 μm :メルク社製 ナイロンネットフィルター、5 μm 、0.1 μm :メルク社製 デュラポア)で減圧ろ過し、3種のろ液およびろ過なし試料を測定し、それぞれの測定値の差分から各画分の濃度を算出した(図2)。

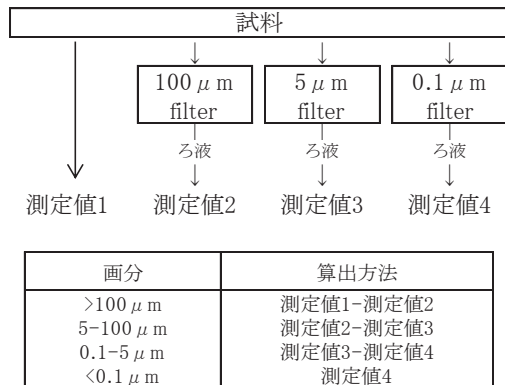


図2 フィルター分画の操作フロー

2. 3 三方湖負荷源調査

2. 3. 1 概要

負荷源調査は、下水処理施設の排水(滅菌処理前)および排出先の河川水の分析を行い、負荷量を算出した。

2. 3. 2 調査地点および調査日

調査地点: 下水処理施設4施設(表1)、はず川(はず川橋)、中山川(山脇橋)、別所川(河口付近)(各河川と下水処理場の位置関係は、図3のとおりである。下水処理場AおよびBの処理水ははず川へ、また下水処理場Cの処理水は中山川へ排水している。下水処理場Dの処理水は直接湖へ放流している。)

調査日: 2018/7/20、2019/1/24

2. 3. 3 分析方法

2. 2. 3の方法に準じて測定した。

表1 三方湖流域の汚水処理施設

	対象定住人口(人)	平均排水量($\text{m}^3/\text{日}$)	種別	放流先
下水処理場A	395	159	農業集落排水施設	はず川
下水処理場B	1,898	1,099	農業集落排水施設	はず川
下水処理場C	3,430	1,391	公共用下水道	中山川
下水処理場D	451	280	農業集落排水施設	三方湖

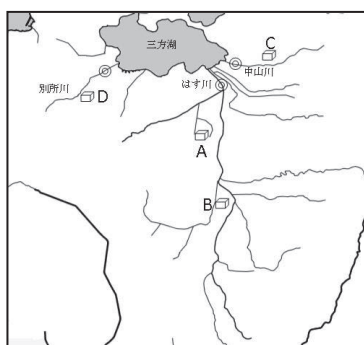


図3 負荷源調査地点

3. 結果および考察

本調査結果の測定値等の詳細は、文末の表2および表3に示し、解析結果を以下に示す。

3. 1 有機物指標の比較

三方湖東部および北潟湖湖心の表層水における各有機物指標(TOC、COD、BOD)の測定値および測定値に対する溶存態の寄与割合を図4に示す。

いずれの有機物指標も夏季に高くなり、冬季に低くなる傾向があった。この傾向は、三方湖東部の表層水において顕著であった。各有機物指標間の相関は、TOCとCODは強く(三方湖:R 0.989、北潟湖:R 0.964)、TOCとBODは比較的弱かった(三方湖:R 0.911、北潟湖:R 0.657)。

また、各有機物指標の溶存態の寄与割合をみると、TOCおよびCODは5~9割程度であるのに対し、BODは、2~4割程度と少なく、BODは懸濁態の影響を受けやすいことがわかった。三方湖と北潟湖の場合、懸濁態は主にプランクトンや底泥の巻き上がりで構成されていることから、これらがBODに作用すると考えられた。

また、TOCの測定値から求めた理論酸素要求量(TOC $\times 2.67$)とCODおよびBODの測定値を比較し、酸化度を求めたところ、CODは5割程度、BODは2割程度しか酸化できていないことがわかった(図5)。D-COD(溶存態COD)は、5割程度の酸化度であり、ろ過を行わないCODの酸化度と同程度であるが、試料間のばらつきが小さかった。また、図よりいずれの湖水と河川のプロットも同一直線状に乗ることが確認でき、CODによる易分解性有機物の存在割合はいずれも同程度と推察される。

以上をまとめると、CODは、TOCと強い相関関係を持つが、酸化できる有機物は5割程度であること、また河川・湖沼間でその割合が変わらないことがわかった。またBODはTOCと比較的弱い相関関係であり、酸化できる有機物は2割程度しかなく、懸濁態の影響を受けやすいことがわかった。

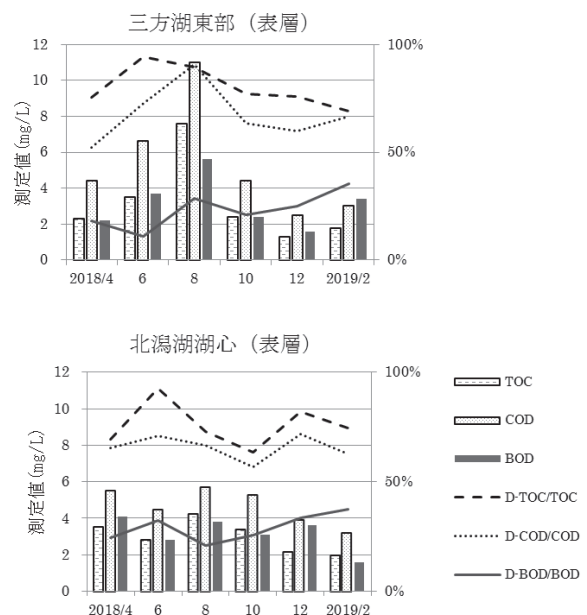


図4 各有機物指標による測定結果。

棒グラフは、TOC、CODおよびBODの測定値であり、折れ線グラフは溶存態が測定値に寄与する割合である。

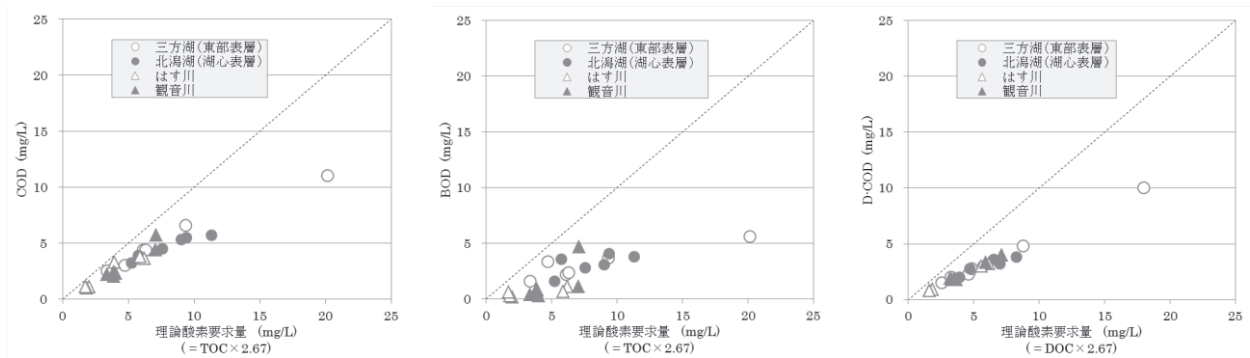


図5 有機物指標 (COD, BOD) と理論酸素要求量の比較

図中の白抜きマーカーは三方湖(東部表層)、黒塗りマーカーは北潟湖(湖心表層)、丸マーカーは湖水であり、三角マーカーは河川水を示す。理論酸素要求量は、TOCを正確な有機物量と仮定し、有機物が完全に酸化した場合の理論的な酸素要求量である(理論酸素要求量=2.67×TOC)。

3. 2 湖水調査 (流入河川と湖水の関係)

3. 2. 1 三方湖とはす川

図6の三方湖の流入河川と湖水との関係を見ると、湖水中の有機物量は、平時は流入河川の有機物量と連動しているが、8月に湖水のみ著しく高濃度となった。これは、内部生産(主に植物プランクトンの光合成)による炭素固定の影響と考えられ、2001年以降大規模な発生が確認されていなかったアオコが調査年に発生した影響も大きいと考えられる。また、河川中の全窒素は一年を通して概ね一定であるが、湖水は、夏季に河川より高濃度となり、冬季に河川より低濃度となる。これは、夏季には藍藻による窒素固定、一時的な河川増水や底泥からの溶出による窒素供給、冬季には細菌による脱窒が強く作用していることが考えられる。実際に、8月は窒素固定能を有する³⁾藍藻類 *Dolichospermum mucosum* が優占種として確認されている。全磷は概ね河川中濃度と湖水中濃度が連動しており、夏季に高く、冬季に低い傾向がある。

湖沼における全窒素および全磷の環境基準(IV類型 T-N:0.6 mg/L、T-P:0.05 mg/L)と照らし合わせると、全窒素は、夏季の藍藻による窒素固定や他からの窒素分供給、また全磷は主に河川からの流入が、環境基準を超える要因となることが考えられる。

また、三方湖は、一年を通して温度および塩分で躍層の

形成は確認されなかったが、窒素、磷、SS、鉄、マンガンおよびクロロフィルは、一年を通して、下層が若干高い傾向にあった(図7)。また、8月は鉄とマンガンが下層で非常に高くなった。これは、アオコの発生により表層がpH9.4と塩基性となったため、金属イオンがコロイド化し下層に沈下したものと考えられ、表層には溶存態鉄や溶存態マンガンがほとんど存在していなかった。

3. 2. 2 北潟湖と観音川

北潟湖は、有機物、全窒素および全磷の変動が、湖水・河川間で類似しており、有機物量と全磷は1年を通して湖水が流入河川より高濃度であるが、全窒素は湖水が流入河川より低濃度となる(図6)。このことから北潟湖では、炭素固定や、脱窒が定常的に行われており、また磷は生物態に貯蓄され海洋への流出を抑えていることが推測される。また、溶存態磷は、湖水と河川との間でほぼ同濃度で推移することから、溶存態の磷が栄養塩として利用されていない可能性も示唆される。

また、北潟湖は、一年を通して温度および塩分で躍層の形成は確認されなかったが、SS、鉄、マンガンおよびクロロフィルは、一年を通して、下層が高い傾向にあった。6月にクロロフィルが下層で高かった際は、窒素、磷、SSも併せて下層で高くなっていた(図7)。

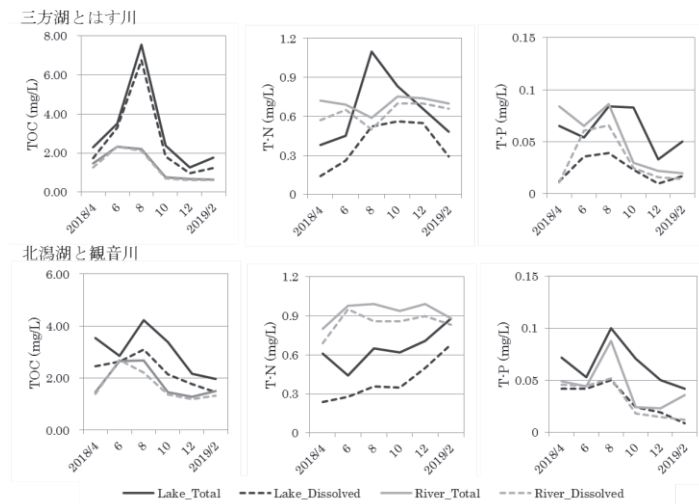


図6 表層水と、流入河川の隔月変動

黒線が湖沼水、灰線が流入河川水、実線が Total 測定値、破線が溶存態の測定値である。

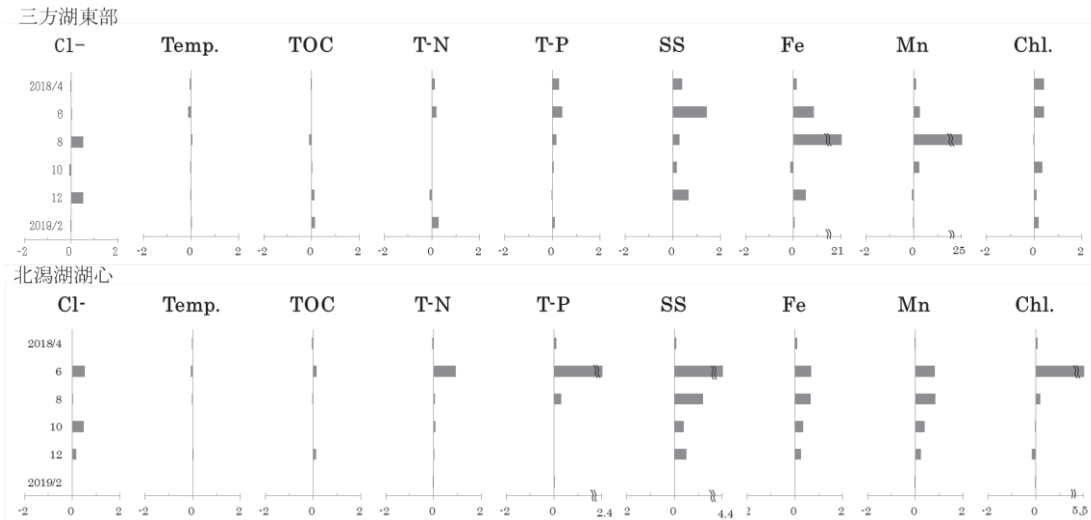


図7 表層と下層の測定値の乖離

横軸は、表層と下層の測定値が乖離している程度を示す値である。{=(下層測定値-上層測定値)/上層測定値}。ゼロ値は上層と下層の測定値が同値であることを示し、正值は下層の方が高く、負値は表層の方が高いことを示す。

3. 2. 3 フィルター分画試験

8月の試料の窒素、リンについては懸濁態としての存在割合が高かったことから、窒素とリンの存在形態を詳細に把握するため、孔径が異なるフィルターによるサイズ分画を行った。

図8に、試験の結果を示す。窒素は、概ね、河川中では主に0.1 μm 以下の溶存態として、湖水中では主に0.1 μm 以上の粒子態として確認された。一方、リンは河川、湖水ともに多くが粒子態として確認された。

窒素は、湖水中では特に5-100 μm の粒子態として多く検出されたが、三方湖と北潟湖において顕著であった。これは多くの植物プランクトンの粒子径と一致する⁴⁾。

リンは、観音川では5-100 μm の粒子態が、はず川では

0.1-5 μm の粒子態が多く検出した。なお、0.1-5 μm は多くの細菌やピコプランクトンの粒子径と一致する⁵⁾。湖内は、河川と比較すると特に5-100 μm の粒子状リンが多く検出され、水が停滞しやすいポイント（北潟湖南部、三方湖）で顕著であった。

以上のことから、河川中に多くが溶存態として存在する窒素は、湖内では主に植物プランクトンとして蓄積されること、またリンは、河川、湖水ともに細菌・ピコプランクトンを含む粒子態として存在し、水の停滞しやすい場所では主に植物プランクトンとして蓄積されることが推測された。

なお、今回は、環境基準を超過しやすい8月の試料を対象に試験したが、他の季節では異なる結果が得られることも考えられる。

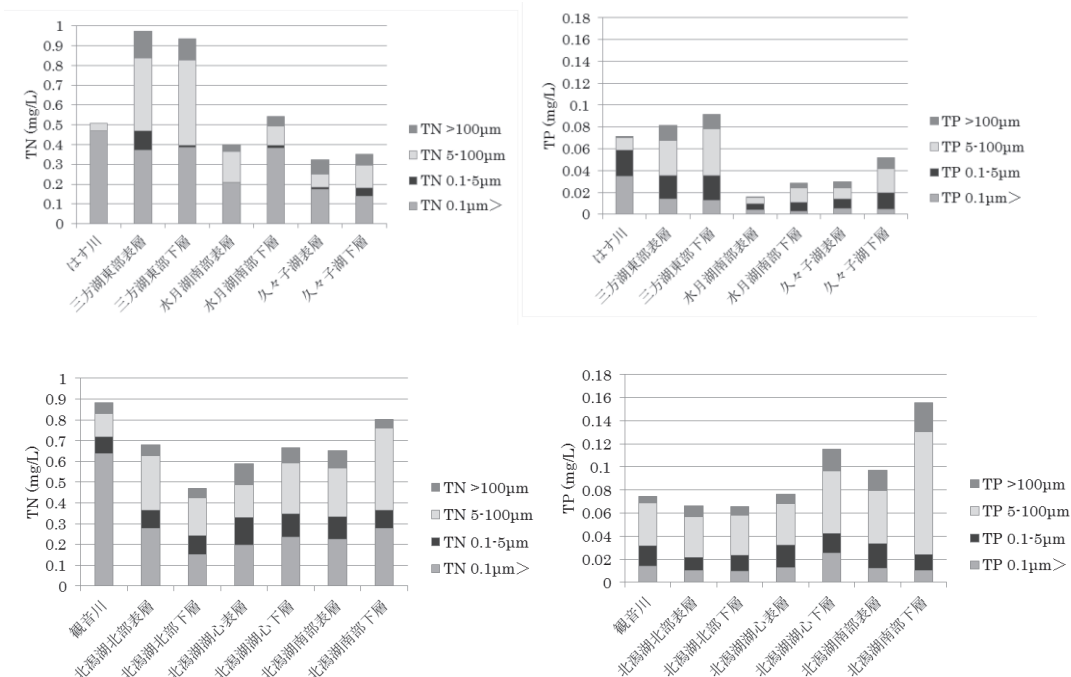


図8 フィルター分画試験結果

3. 3 三方湖における負荷源調査

三方湖へ流入する河川のうち 3 河川および流域の下水処理場 4 施設について、有機物 (TOC)、窒素、燐の負荷量について調査した結果を図 9 に示す。有機物と栄養塩 (窒素および燐) について、三方湖流域の 3 河川を比較すると、はす川の流入負荷量が最も大きく、3 河川合計量の 9 割以上を占めていた。この割合は夏季、冬季で変わらなかった。また、下水処理場 4 施設の負荷量の合算値は、流入 3 河川の合算値に対し、炭素は 1 %、窒素は 1~5 %、燐は 2 %程度と小さかった。したがって、河川中の有機物や栄養塩は他からの負荷を強く受けていることがわかる。このことから、河川中の有機物の起源を推定するために、吸光度を測定し、DOC との比を確認したところ、河川中の UV260/DOC は、27~36 程度であった。田畑や山林の土壌由来は、23~58⁶⁾と報告されていることから、河川中の多くの有機物は、田畑や山林の土壌由来の可能性が高いと推察される。

4. まとめ

湖水および河川水を測定対象として TOC、COD、BOD を比較したところ、TOC/COD の相関は強く、TOC/BOD の相関が比較的弱いこと、また、COD は有機物量の 5 割程度、BOD は 2 割程度しか捉えていないことがわかった。さらに BOD の測定値は、プランクトン等の懸濁態に作用されやすいことがわかった。

流入河川と湖水の関係を見ると、概ね、有機物と燐は湖水の方が高く、窒素は流入河川の方が高かった。しかし、三方湖の 8 月は有機物量が極端に湖水で高くなるとともに窒素量も流入河川より高くなったことから、藍藻類による有機物固定および窒素固定が示唆された。また、8 月は鉄およびマンガンが下層で高くなる現象を確認できた。

8 月の試料については、フィルター分画試験を行い、窒

素および燐の存在形態について調査した。河川と湖水間での存在形態の違いを指摘し、湖内での植物プランクトンとしての蓄積を推測した。

また、三方湖流域の下水処理場を対象とした負荷量調査においては、下水処理排水が三方湖へ及ぼす影響が軽微なことが確認されるとともに、河川中の有機物は田畑や山林由来である可能性も示唆された。

謝辞

本研究は、文部科学省「特別電源所在県科学技術振興事業費補助金」により実施したものです。ご協力をいただいた関係者の方々に深謝します。

参考文献

- 1) 福井県: 環境白書(資料編) (2018)
- 2) Nishihiro J, Kato Y, Yoshida T, Washitani I.: Heterogeneous distribution of a floating-leaved plant, *Trapa japonica*, in Lake Mikata, Japan, is determined by limitations on seed dispersal and harmful salinity levels, *Ecol Res* 29:981-989(2014)
- 3) van Gorkom H. J., and M. Donze: Localization of nitrogen fixation in *Anabaena*, *Nature* 234:231-232 (1971)
- 4) Omori M., Ikeda T.: *Methods in Marine Zooplankton Ecology*. Malabar, Krieger Publishing Company. (1992)
- 5) Levin P. A. & Angert E. R.: Small but mighty: Cell size and bacteria. *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.* 7, a019216 (2015)
- 6) 国立環境研究所: 湖沼において増大する難分解性有機物の発生原因と影響評価に関する研究. 国立環境研究所特別研究報告(2001)

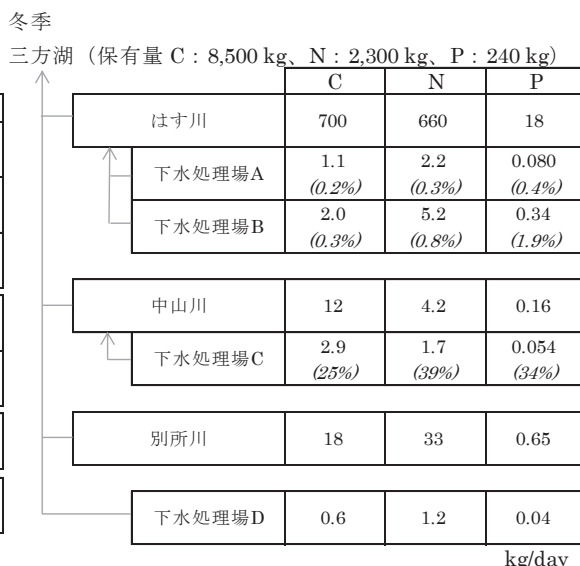
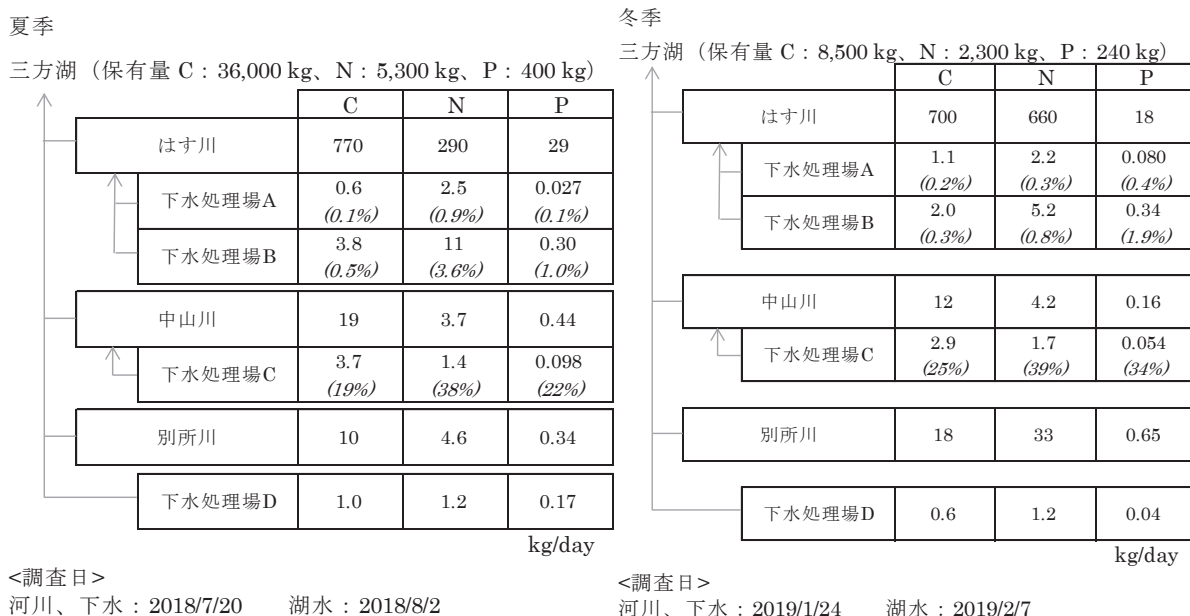


図 9 流域河川および下水処理場の負荷量

表中の括弧内は流入河川に対する負荷割合を示す。湖の保有量は、三方湖東部の測定値に保有水量を掛けた概算値である。

表2 湖沼調査結果

	三方湖、はす川																									
	TOC (mg/L)	DOC (mg/L)	COD (mg/L)	D-COD (mg/L)	BOD (mg/L)	D-BOD (mg/L)	TN (mg/L)	D-TN (mg/L)	TP (mg/L)	D-TP (mg/L)	吸光度 220nm	SS (mg/L)	pH	Fe (mg/L)	D-Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	D-Mn (mg/L)	Chlorophyll (mg/L)	Caro. (mg/L)	O2 (mg/L)	Cl- (mg/L)					
										260nm	360nm							a	b	c						
三方湖 (東部)	4月	2.3	1.7	4.4	2.3	2.2	0.4	0.38	0.14	0.065	0.063	0.038	18	8.0	0.88	0.04	0.10	0.037	26	19	1.6	5.7	26	10.3	153	
	6月	3.5	3.2	6.6	4.8	3.7	0.4	0.45	0.26	0.038	0.111	0.061	0.007	7	8.8	0.35	0.04	0.093	36	26	2	7.4	37	10.3	20	
	8月	7.5	6.7	11	10	5.6	1.6	1.1	0.32	0.084	0.187	0.109	0.020	14	9.4	0.01	0.00	0.004	81	76	0.3	5.2	41	12.3	47	
	10月	2.3	1.8	4.4	2.8	2.4	0.5	0.83	0.56	0.063	0.182	0.069	0.019	18	7.8	1.2	0.14	0.18	37	29	3.1	5	22	6.84	118	
	12月	1.2	0.9	2.5	1.5	1.6	0.4	0.66	0.35	0.033	0.156	0.028	0.005	3	7.7	0.27	0.06	0.072	40	15	2.4	3.1	13	10.9	195	
	2月	1.7	1.2	3.0	2.0	3.4	1.2	0.48	0.29	0.050	0.030	0.030	0.005	10	7.8	0.65	0.06	0.049	42	29	2.5	10	31	12.1	215	
三方湖 (東部)	4月	2.2	1.7	5.1	2.4	2.4	0.7	0.43	0.25	0.083	0.064	0.035	25	7.9	1.0	0.04	0.11	0.037	37	25	2.5	9.1	35	10.3	147	
	6月	3.5	3.4	7.8	5.0	3.9	1.0	0.54	0.24	0.077	0.107	0.055	0.001	17	8.5	0.66	0.04	0.12	0.010	51	38	2.9	10	47	8.93	21
	8月	6.8	6.6	12	9.7	5.1	1.3	1.1	0.48	0.099	0.183	0.108	0.019	18	8.9	0.33	0.01	0.093	80	70	2.4	7.6	39	9.56	71	
	10月	2.4	1.7	4.7	2.8	1.9	0.4	0.84	0.59	0.088	0.191	0.077	0.029	21	7.7	1.0	0.14	0.22	121	50	38	4.8	6.5	29	6.78	108
	12月	1.4	1.0	2.8	1.7	1.7	0.5	0.80	0.46	0.032	0.136	0.027	0.005	5	7.6	0.41	0.05	0.067	22	16	2.5	3.5	14	11	299	
	2月	1.4	1.2	3.3	1.8	0.8	0.0	0.72	0.57	0.084	0.111	0.180	0.033	0.009	7.1	1.3	0.14	0.10	0.055	10	7.1	1.3	2.4	8.2	9.73	14
はす川	4月	2.3	2.3	3.6	3.2	1.1	0.1	0.69	0.65	0.065	0.223	0.060	0.000	-	6.7	0.34	0.20	0.025	0.038	4.9	2.6	0.6	1.6	4.1	8.23	17
	6月	2.2	2.1	3.8	3.0	0.7	0.3	0.59	0.50	0.086	0.200	0.072	0.010	-	7.1	0.44	0.23	0.090	0.076	6.7	3.6	0.6	2.4	4.9	8.03	16
	8月	0.7	0.7	1.1	0.9	0.2	0.3	0.75	0.70	0.030	0.225	0.023	0.007	-	6.5	0.23	0.05	0.036	0.028	1.7	0.4	0.2	1	2.1	9.09	13
	10月	0.6	0.6	1.0	0.8	0.3	0.2	0.74	0.70	0.022	0.194	0.020	0.004	-	6.8	0.21	0.08	0.053	0.044	2	0.5	0.4	1.1	2.5	10.7	14
	12月	0.6	0.6	1.1	0.8	0.6	0.2	0.70	0.66	0.020	0.171	0.017	0.003	-	6.3	0.23	0.08	0.042	0.041	4.6	1.7	0.6	2.3	3.8	11.5	13
	2月	1.5	1.3	2.3	1.9	0.3	0.4	0.88	0.83	0.036	0.244	0.049	0.010	-	6.9	1.14	0.29	0.099	0.098	5.2	1.6	0.8	2.7	5.6	12.2	26

	北潟湖、観音川																										
	TOC (mg/L)	DOC (mg/L)	COD (mg/L)	D-COD (mg/L)	BOD (mg/L)	D-BOD (mg/L)	TN (mg/L)	D-TN (mg/L)	TP (mg/L)	D-TP (mg/L)	吸光度 220nm	SS (mg/L)	pH	Fe (mg/L)	D-Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	D-Mn (mg/L)	Chlorophyll (mg/L)	Caro. (mg/L)	O2 (mg/L)	Cl- (mg/L)						
										260nm	360nm							a	b	c							
北潟湖 (湖心)	4月	3.5	2.4	5.5	3.6	4.1	1.0	0.61	0.24	0.072	0.121	0.019	12	9.2	0.37	0.07	0.04	0.004	87	70	0.2	16	75	12.6	98		
	6月	2.8	2.6	4.5	3.2	2.8	0.9	0.44	0.28	0.063	0.123	0.066	0.012	5	9.0	0.17	0.03	0.085	0.016	23	14	1.6	7.3	21	10.4	556	
	8月	4.2	3.0	6	4	3.8	0.8	0.7	0.36	0.100	0.152	0.083	0.017	5	9.4	0.76	0.19	0.238	0.042	55	42	2	10	42	10.4	786	
	10月	3.3	2.1	5.3	3.0	3.1	0.8	0.62	0.35	0.071	0.146	0.062	0.015	10	8.5	0.4	0.04	0.18	0.06	46	35	1.4	9.8	34	9.54	840	
	12月	2.1	1.7	3.9	2.8	3.6	1.2	0.71	0.50	0.050	0.133	0.034	0.005	2	8.0	0.24	0.03	0.346	0.369	57	37	1.5	18	45	9.75	2794	
	2月	1.9	1.4	3.2	2.0	1.6	0.6	0.88	0.68	0.042	0.195	0.030	0.005	9	7.3	0.54	0.05	0.094	0.080	38	25	1.7	10	24	11.8	1040	
北潟湖 (湖心)	4月	3.3	2.4	5.8	3.7	4.0	1.2	0.58	0.28	0.080	0.126	0.075	0.019	13	9.1	0.4	0.09	0.04	0.004	94	74	0.3	18	75	12.2	98	
	6月	3.2	2.8	8.0	4.0	3.6	0.7	0.85	0.27	0.180	0.123	0.065	0.010	27	8.5	0.29	0.04	0.15	0.063	150	120	4.8	28	110	9.79	844	
	8月	4.1	3.0	6	3.7	3.7	0.7	0.7	0.40	0.130	0.150	0.083	0.017	11	9.3	1.25	0.22	0.439	0.229	65	50	2.5	12	48	8.55	810	
	10月	3.3	2.1	5.2	3.1	2.7	0.7	0.67	0.32	0.072	0.141	0.055	0.008	14	8.2	0.5	0.03	0.25	0.059	45	35	1.2	8.7	33	8.03	1244	
	12月	2.4	1.8	3.8	2.7	3.2	1.4	0.74	0.51	0.050	0.146	0.039	0.006	3	7.8	0.30	0.03	0.425	0.435	47	31	1.5	14	38	8.76	3289	
	2月	1.9	1.3	3.2	2.0	1.6	0.3	0.86	0.65	0.043	0.193	0.030	0.005	9	7.2	0.54	0.06	0.092	0.078	37	24	1.8	11	24	11.8	1042	
観音川	4月	1.4	1.3	2.4	1.8	0.9	0.4	0.80	0.69	0.049	0.278	0.094	0.031	-	7.0	0.8	0.32	0.06	0.056	7.3	2.4	1.1	3.7	6	10.7	18	
	6月	2.6	2.6	4.4	4.0	1.1	0.6	0.98	0.95	0.044	0.341	0.101	0.015	-	6.9	1.00	0.57	0.091	0.120	6.1	2.1	0.9	3	5.6	8.61	20	
	8月	2.6	2.2	5.7	3.3	4.7	1.5	0.99	0.86	0.088	0.301	0.090	0.022	-	6.9	0.38	0.19	0.057	0.074	79	55	1.5	8.9	58	7.2	24	
	10月	1.4	1.3	2.0	1.8	0.4	0.2	0.94	0.86	0.024	0.18	0.306	0.055	0.012	-	6.8	0.38	0.23	0.059	0.055	3.4	0.8	0.4	2	3.6	9.59	20
	12月	1.2	1.2	2.2	1.9	0.4	0.2	0.99	0.90	0.023	0.15	0.300	0.059	0.012	-	7.0	0.78	0.34	0.107	0.102	4.3	1.4	0.6	2.2	4.5	10.4	19
	2月	1.5	1.3	2.3	1.9	0.3	0.4	0.88	0.83	0.036	0.212	0.244	0.049	0.010	-	6.9	1.14	0.29	0.099	0.098	5.2	1.6	0.8	2.7	5.6	12.2	26

表3 三方湖流域における負荷量調査結果

	夏季：2018.7.20	TOC	DOC	COD	D-COD	BOD	D-BOD	TN	D-TN	TP	D-TP	吸光度			SS	pH	流量 (m ³ /日)
		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	220nm	260nm	390nm	(mg/L)		
下水処理場A		3.8	3.5	6.7	5.7	4.1	-	16	14	0.17	0.039	0.310	0.065	0.017	6	7.1	159
下水処理場B		3.4	3.0	7.9	5.0	7.9	-	9.6	8.5	0.27	0.013	0.262	0.055	0.016	11	6.6	1,099
下水処理場C		2.6	2.6	4.1	4.2	0.9	-	1.0	0.91	0.071	0.061	0.306	0.061	0.014	<1	7.0	1,391
下水処理場D		3.5	3.1	6.9	4.9	11	-	4.2	3.9	0.59	0.21	0.404	0.075	0.021	10	7.1	280
はずり川		1.5	1.3	2.0	0.9	0.6	0.4	0.56	0.54	0.058	0.043	0.192	0.042	0.007	3.5	7.2	510,000
中山川		2.4	2.2	3.5	3.1	0.5	0.5	0.47	0.40	0.056	0.053	0.209	0.091	0.019	<1	7.9	7,800
別所川		1.0	1.1	0.8	0.4	0.8	0.6	0.46	0.42	0.034	0.031	0.149	0.027	0.007	<1	8.5	10,000

	冬季：2019.1.24	TOC	DOC	COD	D-COD	BOD	D-BOD	TN	D-TN	TP	D-TP	吸光度			SS	pH	流量 (m ³ /日)
		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	220nm	260nm	390nm	(mg/L)		
下水処理場A		6.7	6.4	13	10	6.5	2.6	14	12	0.50	0.18	0.215	0.066	0.012	19	7.0	159
下水処理場B		1.8	1.6	5.2	2.8	9.3	0.9	4.7	4.6	0.31	0.030	0.170	0.026	0.004	7	7.0	1,099
下水処理場C		2.0	2.0	3.7	3.5	1.0	0.7	1.2	1.2	0.039	0.033	0.314	0.041	0.006	<1	6.9	1,391
下水処理場D		2.1	2.0	4.8	3.7	2.8	0.5	4.4	4.0	0.13	0.031	0.210	0.039	0.006	2	6.9	280
はずり川		0.7	0.6	1.3	1.0	0.9	0.1	0.66	0.67	0.018	0.012	0.186	0.023	0.005	1.0	7.0	1,000,000
中山川		1.2	1.1	2.0	1.8	0.3	0.4	0.45	0.42	0.017	0.010	0.146	0.041	0.008	<1	6.9	9,400
別所川		0.4	0.4	0.8	0.6	0.1	0.1	0.92	0.89	0.018	0.014	0.239	0.014	0.003	<1	7.2	36,000