ノート

福井県における $PM_{2.5}$ 高濃度時の挙動解明に関する研究
－平成 26～28 年度の県内調査結果と平成 22～26 年度県外データから－

林　辰治・安川聡浩

Behavior Explication at the Time of PM2.5 High Concentration in Fukui Prefecture
- Results of the Survey within the Prefecture from 2014 to 2016
and Data from the Prefecture from 2010 to 2014 -

Tatsuji HAYASHI, Akihiro YASUKAWA

１．はじめに

微小粒子状物質 $PM_{2.5}$ は、呼吸器や循環器疾患の原因となることが懸念されている。また、住民の $PM_{2.5}$ への関心も高くなっており、環境基準の超過もみられている。平成 25 年 3 月から高濃度時に県民への注意喚起が実施されることとなったが、現在その精度を高めることが必要とされている。今回、県内の多地点で $PM_{2.5}$ の長期モニタリングを行い、高濃度時の出現条件・要因を解析した。

本報では、平成 28 年度までの測定データをもとに、$PM_{2.5}$ 高濃度時の挙動について解析した結果を報告する。

２．調査方法

平成 25 年 3 月から 6 局体制で、平成 26 年 9 月から 9 局体制で自動測定機による常時監視調査（図 1）を行っている。

また、県外測定局の通年測定データについては国立環境研究所の環境数値データベース [1]から取得した。

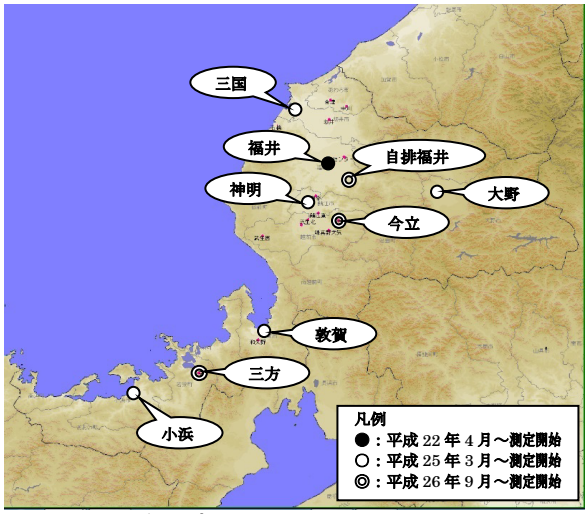


図１　$PM_{2.5}$ 通年測定局配置図

３．結果および考察

３．１　県内測定局の $PM_{2.5}$ 濃度

平成 26 年度は、県内 6 局全局で環境基準非達成となった（表 1）。また、平成 27 年度では県内 9 局のうち神明局と自排福井局で環境基準非達成となり、平成 28 年度では 9 局全局で環境基準達成となった。平成 26 年度～28 年度に注意喚起実施基準（日平均 70μg/m³）を超えた日はなかった。$PM_{2.5}$ 高濃度日（日平均値が 35μg/m³を超えた日）の出現日数も毎年減少している。

福井局と県内 8 局間の $PM_{2.5}$ 日平均値の順位相関係数は 0.879～0.975 と高いことから $PM_{2.5}$ は広域性が強い大気汚染物質といえる。

表１　県内測定局 $PM_{2.5}$ 日平均濃度[単位：μg/m³]

平成26年度　$PM_{2.5}$　日平均濃度　［単位：μg/m³］

	福井	三国	大野	神明	敦賀	小浜			
年平均	15.6	14.3	13.9	16.7	14.5	12.2			
日平均（98%ﾊﾟｰｾﾝﾀｲﾙ値）	39.2	37.9	35.2	37.8	38.1	35.6			
対福井局相関係数		0.969	0.955	0.982	0.940	0.921			
対福井局順位相関係数		0.945	0.943	0.975	0.919	0.879			
35overD（日）	14	13	8	13	15	8			
70overD（日）	0	0	0	0	0	0			

平成27年度　$PM_{2.5}$　日平均濃度　［単位：μg/m³］

	福井	三国	大野	神明	敦賀	小浜	今立	三方	自排福井
年平均	14.0	13.5	13.0	15.6	13.7	11.0	13.6	12.2	16.0
日平均（98%ﾊﾟｰｾﾝﾀｲﾙ値）	33.0	33.3	31.9	35.3	34.2	31.0	34.9	32.7	34.8
対福井局相関係数		0.966	0.951	0.978	0.941	0.920	0.966	0.911	0.987
対福井局順位相関係数		0.948	0.929	0.964	0.920	0.891	0.954	0.884	0.971
35overD（日）	6	3	4	8	6	4	7	3	7
70overD（日）	0	0	0	0	0	0	0	0	0

平成28年度　$PM_{2.5}$　日平均濃度　［単位：μg/m³］

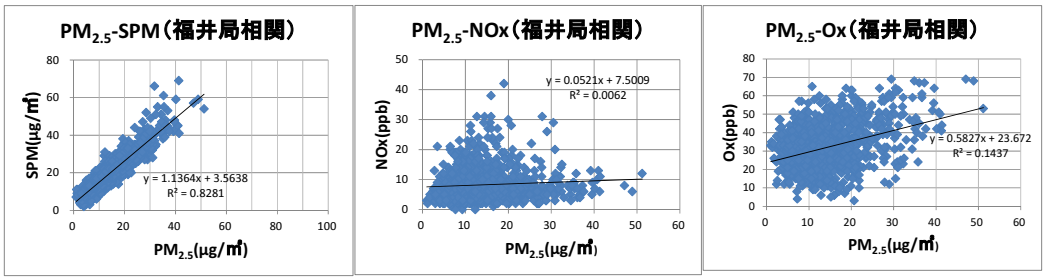
	福井	三国	大野	神明	敦賀	小浜	今立	三方	自排福井
年平均	12.0	12.1	11.8	13.5	12.2	12.0	12.2	11.4	14.6
日平均（98%ﾊﾟｰｾﾝﾀｲﾙ値）	29.0	28.0	27.3	29.7	28.4	29.3	29.0	27.6	30.7
対福井局相関係数		0.964	0.948	0.982	0.929	0.918	0.954	0.913	0.979
対福井局順位相関係数		0.945	0.921	0.971	0.918	0.890	0.934	0.892	0.965
35overD（日）	2	2	2	3	4	4	2	4	3
70overD（日）	0	0	0	0	0	0	0	0	0

※環境基準：年平均値が 15μg/m³ 以下であり、かつ、1 日平均値が 35μg/m³ 以下であること

※注意喚起のための暫定的な指針となる値：日平均値 70μg/m³

■　環境基準非達成

また、3 年間継続して測定した福井局での $PM_{2.5}$ と SPM、NOx、Ox の関係を図 2 に示す。$PM_{2.5}$－SPM 間には高い相関があったが、$PM_{2.5}$－NOx 間の相関は低かった。$PM_{2.5}$ の二次生成機構研究により関連性が示唆 [2]されている $PM_{2.5}$ と Ox についても、高い相関は見られなかった。福井局では、$PM_{2.5}$ の二次生成機構の影響は少ないと考えられる。



＜各相関係数＞
$PM_{2.5}$−SPM：r=0.91
$PM_{2.5}$−NOx：r=0.08
$PM_{2.5}$−Ox：r=0.38

図 2　平成 26～28 年度福井局　$PM_{2.5}$ と他の汚染物質との関係

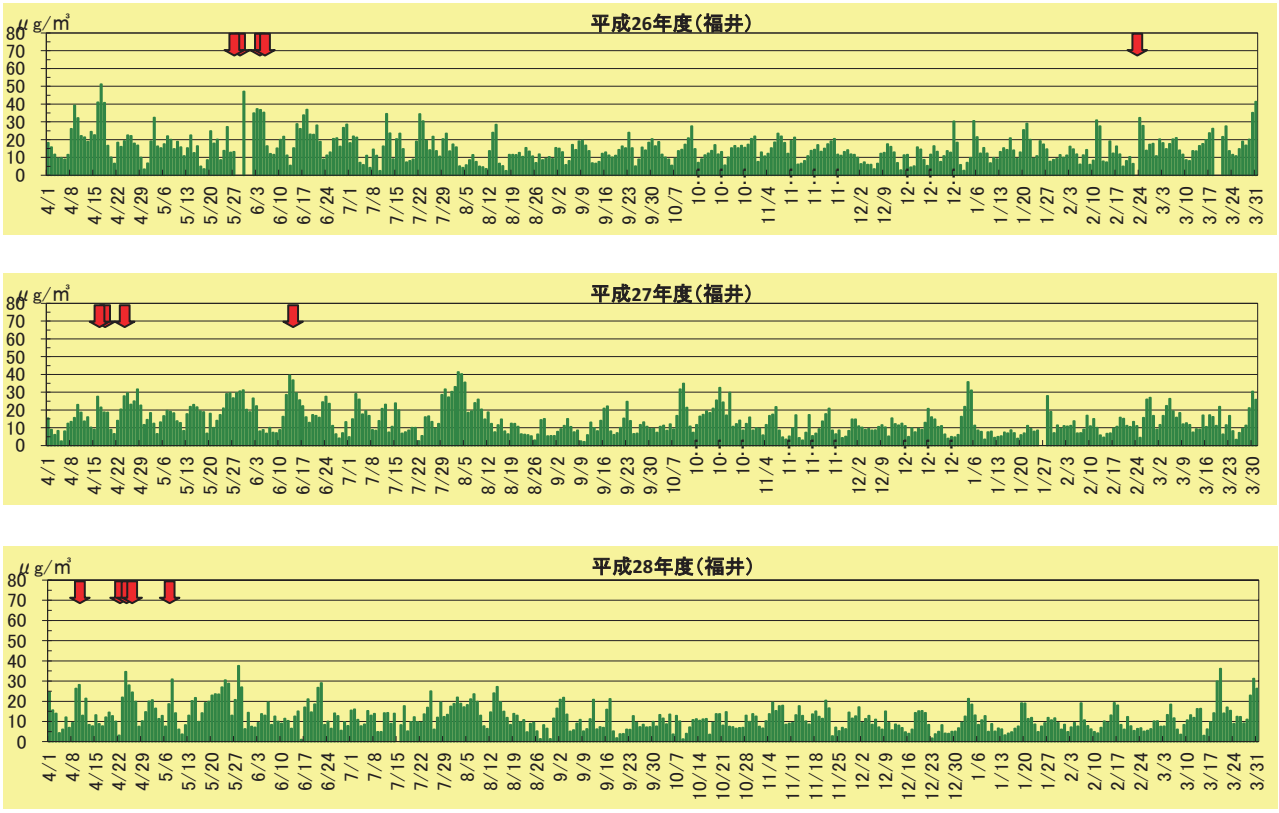


図 3　福井局の $PM_{2.5}$ 日平均値の年間変動（▮は黄砂観測日 [3)]）

3．2　$PM_{2.5}$ 日平均値の年間変動

図 3 に平成 26～28 年度の福井局の $PM_{2.5}$ 日平均値の年間変動を示した。

平成 26 年度～28 年度の特徴として、次の傾向が見られた。①黄砂日に高濃度となる率が高い②高濃度日は春季に多く見られ、平成 27 年度では夏季にも多く出現した③県内各地の測定局での日平均濃度の変動パターンが類似している。これらの傾向から県内の $PM_{2.5}$ は、東アジアもしくは北東アジアからの気塊の移流を受けていると考えられる。

3．3　高濃度日出現状況

表 2 に平成 26～28 年度の県内測定局の $PM_{2.5}$ の高濃度日出現状況を示した。

平成 26 年度の $PM_{2.5}$ 高濃度日の出現日数は 18 日間で、その内 15 日間で黄砂または煙霧が観測されている。平成 26 年度全体では黄砂は 5 日間観測され、その内 3 日間が高濃度日となった。高濃度日の内 13 日間で煙霧が観測された。

平成 27 年度の $PM_{2.5}$ 高濃度日の出現日数は、10 日間でその内 9 日間で黄砂または煙霧が観測されている。福井県において黄砂は 4 日間観測され、その内 1 日間が高濃度日となった。高濃度日の内 9 日間で煙霧が観測された。

平成 28 年度の $PM_{2.5}$ 高濃度日の出現日数は、5 日間で全て煙霧が観測され、その内 2 日間は黄砂が観測された。また、黄砂は高濃度日以外にも 3 日間観測された。

表 2　高濃度日の出現状況（平成 26～28 年度）

（μg/㎥）　黄砂観測：○　煙霧観測：●

年度	月日	福井局	三国局	神明局	大野局	敦賀局	小浜局	今立局	三方局	自排福井	福井気象台	敦賀測候所
26	H26. 4. 9	39. 2	36. 5				36. 0	未測	未測	未測		●
	H26. 4. 16	41. 0	37. 9	39. 3	40. 7	42. 5	35. 8				●	●
	H26. 4. 17	51. 2	52. 2	49. 3	53. 1	50. 2	47. 4				●	●
	H26. 4. 18	40. 7	40. 7	36. 9	37. 5	38. 1						●
	H26. 5. 29	39. 6	38. 6	38. 5							○	○
	H26. 5. 30	47. 1	45. 7	46. 6	39. 9	48. 9	46. 5					●
	H26. 5. 31	48. 9	51. 5	48. 1	43. 7	50. 9	48. 3				○	●
	H26. 6. 1	36. 1	36. 5	36. 5		36. 3	37. 3				○	
	H26. 6. 2			35. 1		39. 3						
	H26. 6. 3	37. 3	36. 7			35. 5						●
	H26. 6. 4	36. 7	39. 5	39. 8	36. 8	36. 4					●	●
	H26. 6. 5	35. 3										
	H26. 6. 15		35. 8			35. 1						●
	H26. 6. 18	36. 9		37. 4	39. 7	35. 2						●
	H26. 7. 22		36. 0	37. 8		35. 7					●	●
	H27. 2. 24					36. 1					●	●
	H27. 3. 30	35. 1		35. 9	35. 2	43. 1	36. 7				●	●
	H27. 3. 31	41. 4	40. 6	42. 2		38. 5	35. 6					
計	18日間											

（μg/㎥）　　黄砂観測：○　煙霧観測：●

年度	月日	福井局	三国局	神明局	大野局	敦賀局	小浜局	今立局	三方局	自排福井	福井気象台	敦賀測候所
27	H27. 4. 28					37. 0						●
	H27. 6. 13	39. 5	41. 0	40. 8		38. 1	36. 9	36. 6		40. 6	○	●
	H27. 6. 14	36. 7	40. 2	40. 5	36. 3			36. 7		37. 9		
	H27. 7. 30			35. 3				35. 7				●
	H27. 8. 2			38. 0	37. 3	39. 7	36. 2	39. 9	40. 9	36. 3		●
	H27. 8. 3	41. 3		45. 5	44. 8	46. 6	39. 1	48. 4	48. 2	44. 9	●	●
	H27. 8. 4	40. 2	37. 2	42. 0	41. 3	51. 3	42. 3	45. 8	50. 3	42. 7		●
	H27. 8. 5	35. 5		37. 1				36. 7		37. 8		●
	H27. 10. 10			38. 0		36. 6				38. 7		●
	H28. 1. 4	35. 8									●	●
計	10日間											
28	H28. 4. 24			39. 1	37. 4	42. 2	42. 3	39. 5	44. 8	37. 7	○	●
	H28. 4. 25					38. 0	36. 0		39. 9		○	●
	H28. 5. 8					45. 0	39. 0		41. 6		もや	●
	H28. 5. 28	37. 6	37. 9	36				35. 3		38. 6	もや	●
	H29. 3. 20	36. 1	37. 3	37. 4	35. 6	41. 2	39. 3		37. 6	37. 9	黄砂	●
計	5日間											

3．5　高濃度時の時間値の変動動向

過去（平成 22～26 年度）のデータ[1)]から高濃度時における福井局と県外局の時間値推移を比較することにより福井局と県外局の $PM_{2.5}$ 変動動向の関係について解析を行った。過去の高濃度時について後方流跡線解析[4)]を行ったところ、全の事例において後方流跡線が福井局に対して西から東に向かっていることが分かった（図 4）。また、これらの時期について、後方流跡線の西に位置する県外測定局（図 5）と福井局の $PM_{2.5}$ 時間値推移を比較したところ、$PM_{2.5}$ 濃度のピークが現れる時間に時間差があることが過去データ 30 件中 16 事例で確認できた（図 6～10）。このように、福井局の西に位置する県外測定局では、この時間差分、先行して濃度のピークが現れることから、県外測定局の測定データを監視の参考にすることにより、適切な注意喚起実施への判断情報の一要素になると考えられる。なお、風速データ[5)]（気象庁松江測候所）と測定局間距離から算出した気流移動時間は 16 事例中 10 事例で $PM_{2.5}$ ピーク時間差に近い値（誤差±10%以内）であった（表 3）。

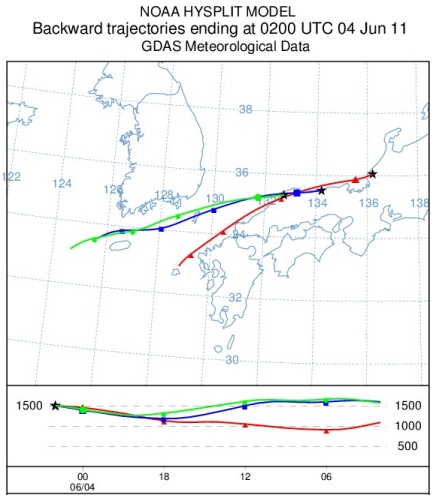


図 4　後方流跡線図

図 5　県外測定局位置図

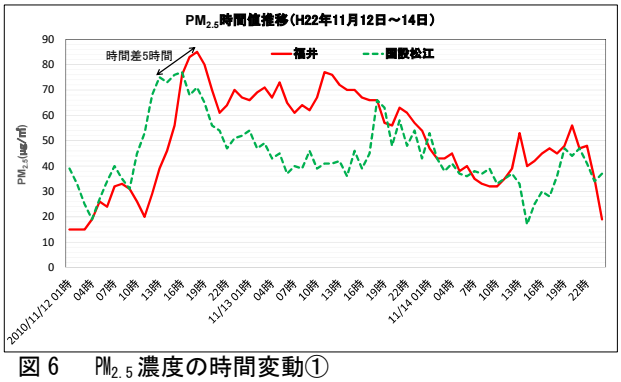


図 6　$PM_{2.5}$ 濃度の時間変動①

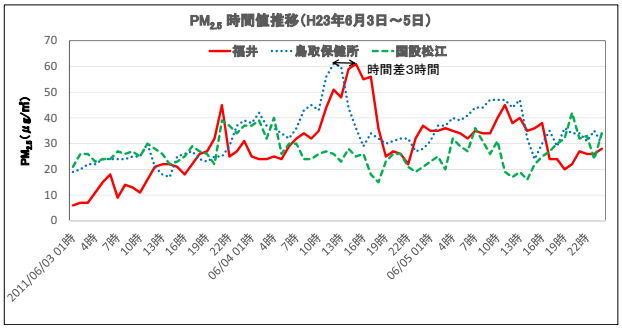


図 7　$PM_{2.5}$ 濃度の時間変動②

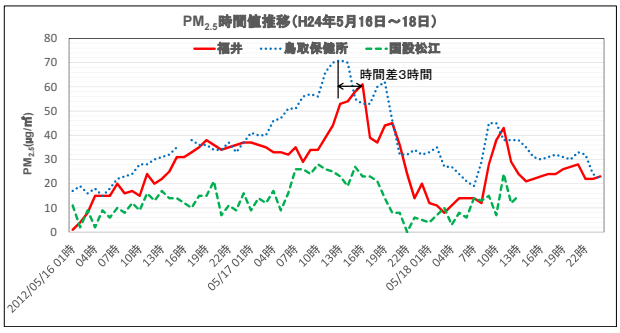


図 8　$PM_{2.5}$ 濃度の時間変動③

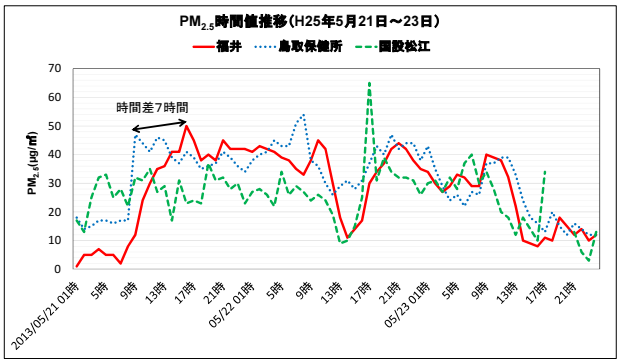


図 9　$PM_{2.5}$ 濃度の時間変動④

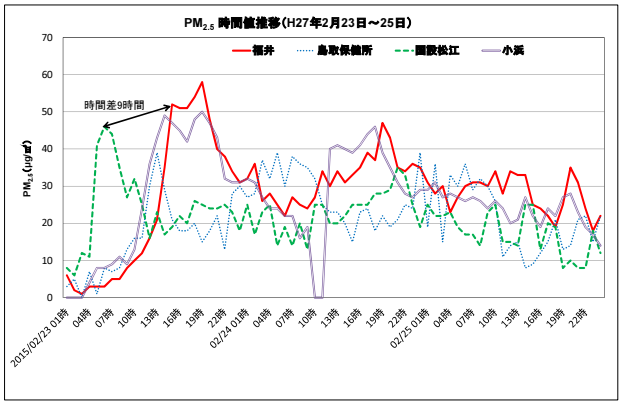


図 10　$PM_{2.5}$ 濃度の時間変動⑤

表 3　$PM_{2.5}$ ﾋﾟｰｸ時間差と気流移動時間との比較

気象庁松江測候所 高層風速測定日時	風速(m/s)	ピーク時間差 (h)	気流移動時間 ※距離×1000÷風速÷3600(h)	距離(Km)	誤差(%)
2010年　5月　3日 9時	18	5	4.6	297	9.1%
2010年 11月 12日 9時	18	5	4.6	297	9.1%
2011年　2月　4日 21時	12	5	6.9	297	−27.3%
2011年　5月　1日 21時	17	3	3.1	191	−3.9%
2011年　5月 13日 9時	19	4	4.3	297	−7.9%
2011年　6月　4日 9時	17	3	3.1	191	−3.9%
2012年　5月　9日 9時	5	12	10.6	191	13.1%
2012年　5月 17日 9時	17	3	3.1	191	−3.9%
2013年　3月　8日 9時	18	3	2.9	191	1.8%
2013年　5月 13日 9時	8	9	10.3	297	−12.7%
2013年　5月 21日 9時	7	7	7.6	191	−7.6%
2013年　9月 12日 9時	8	7	6.6	191	5.5%
2014年　4月　9日 9時	5	8	10.6	191	−24.6%
2014年　4月 17日 9時	6	15	13.8	297	9.1%
2014年　6月 14日 9時	6	12	13.8	297	−12.7%
2015年　2月 23日 9時	6	9	13.8	297	−34.5%

※福井局～鳥取保健所局間距離＝191Km
　福井局～国設松江局間距離＝297Km

4．まとめ

平成 26～28 年度の測定および解析結果から本県の $PM_{2.5}$ の実態について以下のことが分かった。
①平成 26 年度では 6 局全局において環境基準非達成、平成 27 年度では神明局と自排福井局において非達成、平成 28 年度では 9 局全局で達成となり、年々、高濃度日の出現は減ってきている。
②平成 26 年度から 28 年度では、高濃度日は春季に多く見られ、平成 27 年度では夏季にも多く出現した。また、高濃度が観測された 33 日間の内、29 日間で黄砂や煙霧が観測されている。
③福井局とその他県内 8 測定局間の $PM_{2.5}$ 日平均値の順位相関係数は 0.879～0.975 と高かったことから $PM_{2.5}$ は広域性が強い大気汚染物質といえる。
④$PM_{2.5}$－SPM 間には高い相関があったが、$PM_{2.5}$－NOx 間と $PM_{2.5}$－Ox 間については、高い相関は見られなかったことから福井局では、$PM_{2.5}$ の二次生成機構の影響は少ないと考えられる。

過去（平成 22～26 年度）のデータにより $PM_{2.5}$ 高濃度時における福井局と本県西側の県外局の $PM_{2.5}$ 時間値推移を比較したところ、約半数の事例において県外局で先行して $PM_{2.5}$ 濃度のピークが現れることが分かった。このことから県外測定局の測定データは、本県での $PM_{2.5}$ 濃度監視の参考になると考えられる。

参考文献

1) 国立環境研究所環境数値データベース
http://www.nies.go.jp/igreen/index.html

2) 東京都微小粒子状物質検討会報告書（平成23年7月、東京都微小粒子状物質検討会）

3) 気象庁ホームページ＞各種データ・資料＞地球環境・気候＞［地球環境のデータバンク］黄砂

4) NOAA（米国海洋大気圏局）HYSPLIT MODELより
http://ready.arl.noaa.gov/hypub-bin/trajtype.pl?runtype=archive

5) 気象庁ホームページ＞各種データ・資料＞過去の気象データ検索（高層）＞高層の気温、風など

ノート

福井県におけるヒト由来薬剤耐性菌の遺伝子解析と耐性遺伝子の伝播状況に関する研究

東方美保・岩﨑理美・外川佳奈・檀野由季子・
山本政弘・小木圭子・石畝　史・大村勝彦

Genetic Analysis of Clinically Isolated Drug-resistant Gram-Negative Bacilli and Investigation into Spread of Antimicrobial Resistance Genes in Fukui Prefecture

Miho TOHO, Satomi IWASAKI,Kana TOGAWA,Yukiko DANNO,
Masahiro YAMAMOTO,Keiko KOGI,Fubito ISHIGURO,Katsuhiko OMURA

１．はじめに

最初の抗菌薬であるペニシリンが、1928 年に発見され 1940 年代に実用化されてから、さまざまな耐性機構による薬剤耐性菌が出現し、社会的な問題となっている。中でもβ-ラクタマーゼはβ-ラクタム系抗菌薬を加水分解する酵素で、その産生により多剤耐性化する腸内細菌科細菌およびブドウ糖非発酵菌群などのグラム陰性桿菌が重要視されている[1)]。

β-ラクタマーゼについては、ペニシリナーゼ、第三世代セファロスポリンを分解する基質スペクトル拡張型β-ラクタマーゼ（Extended-Spectrum β-Lactamase：以下、ESBL）[2)]、AmpC 型β-ラクタマーゼ[3)]、カルバペネマーゼ[4)]等いろいろな種類が知られている[5-7)]。特にカルバペネマーゼは、セファロスポリン系抗菌薬やカルバペネム系抗菌薬を含む全てのβ-ラクタム系抗菌薬を分解するため、カルバペネマーゼ産生菌による感染症は治療が難航する傾向にある。海外においては、NDM 型[8)]や KPC 型[9)]等の新たなタイプのカルバペネマーゼ産生腸内細菌科細菌（carbapenemase-producing Enterobacteriaceae：CPE）の拡散が報告されており、国内における侵淫状況および検出動向が注目されている[10)]。さらに、プラスミド性の遺伝子による耐性獲得の可能性がある ESBL、AmpC 型β-ラクタマーゼ、カルバペネマーゼは、同一菌種間だけでなく菌種の違いを超えてその耐性遺伝子が伝播される可能性があり[7)]、その動向が警戒されている。

そこで、福井県内においてヒトから分離された薬剤耐性グラム陰性桿菌の複数の菌種について薬剤耐性状況を調査した。さらに、β-ラクタマーゼ遺伝子を検索し、薬剤耐性遺伝子の伝播状況を解析したので報告する。

２．方法

２．１　供試患者由来株

２．１．１　薬剤耐性菌

平成 25 年 4 月～平成 26 年 4 月に福井県内の協力医療機関から提供されたヒト由来薬剤耐性菌（サルモネラ属菌、大腸菌以外の菌種）187 株を薬剤感受性試験および薬剤耐性遺伝子検索の対象とした。また、平成 28 年 5 月～平成 29 年 3 月に、1 協力医療機関から提供された薬剤耐性菌 100 株について、β-ラクタマーゼ遺伝子をスクリーニング的に検索した。

２．１．２　サルモネラ属菌および大腸菌

平成 25 年 4 月～平成 29 年 2 月に、福井県内の協力医療機関から提供されたヒト由来のサルモネラ属菌 57 株および大腸菌 602 株について、血清型別を行い、解析対象とした。

２．２　方法

２．２．１　薬剤感受性試験

ドライプレート法による薬剤感受性試験は、ドライプレート‘栄研’（栄研化学）の DP33 または DP35 を使用し、添付文書に従って抗菌剤（17 剤または 19 剤）についての最少発育阻止濃度（minimum inhibitory consentration ：MIC）を測定した。

Kirby-Bauer（KB）法による薬剤感受性試験は、セフォタキシム（CTX）、シプロフロキサシン（CPFX）、ナリジクス酸（NA）、アンピシリン（ABPC）、テトラサイクリン（TC）、ストレプトマイシン（SM）、スルフィソキサゾール（Su）、ST 合剤（ST）、ゲンタマイシン（GM）、カナマイシン（KM）、クロラムフェニコール（CP）およびホスホマイシン（FOM）の 12 種類の薬剤感受性試験用ディスク（BBL）を使用して行った。

R（耐性）、I（中間）、S（感性）の判定は Clinical and Laboratory Standards Institute によるブレイクポイント規定文書 M100-S22[11)]に準拠した。

２．２．２　薬剤耐性遺伝子の検索

薬剤耐性遺伝子については、17 種類のβ-ラクタマーゼ遺伝子を 4 系統のマルチプレックス PCR 法により検出する中村らの方法[12)]で検索を行った（カルバペネマーゼ：IMP-1 型、IMP-2 型、VIM-2 型、KPC 型、NDM 型、GES 型の 6 種類、AmpC 型β-ラクタマーゼ：MOX 型、CIT 型、DHA 型、ACC 型、EBC 型、FOX 型の 6 種類、ESBL：CTX-M-1 group（以下、G）、CTX-M-2 G、CTX-M-9 G、TEM 型、SHV 型の 5 種類）。

２．２．３　β-ラクタマーゼ産生の確認

β-ラクタマーゼ遺伝子が PCR 法で陽性となった菌株について、国立感染症研究所による薬剤耐性菌研修会資料[13)]に準じてβ-ラクタマーゼ産生を確認した。すなわち、各種β-ラクタマーゼ阻害剤を用いたディスク法において、阻止円径の拡張が認められるかどうかにより、β-ラクタマーゼ産生の有無を判定した。またカルバペネマーゼ産生の確認には CarbaNP テストも実施した。

２．２．４　薬剤耐性遺伝子配列の確認

β-ラクタマーゼ産生菌である可能性が高い菌株について、国立感染症研究所病原体ゲノム解析研究センターに依

表１　セフタジジム（CAZ）に対するMIC

セフタジジム(CAZ)	>16	16	8	4	2	1	1>	計	R（耐性）	I（中間）	耐性率（%）
Klebsiella spp.		1			3	1	6	11	1	0	9.1
Enterobacter spp.	7	5	5	1	2		52	72	12	5	23.6
Serratia spp.							11	11	0	0	0.0
Citrobacter spp.	6		2	1			4	13	6	2	61.5
Morganella spp.	1	1	1				1	4	2	1	75.0
Proteus spp.							13	13	0	0	0.0
Pseudomonas aeruginosa	11	1	2	6	15	1	3	39	11	1	30.8
Stenotrophomonas maltophilia	8	4	4		2		2	20	8	4	60.0
Acinetobacter spp.				1				1	0	0	0.0
その他の非腸内細菌科細菌	1	1					1	3	1	1	66.7
	34	13	14	9	22	2	93	187	**41**	**14**	**29.4**

表２　セフェピム（CFPM）に対するMIC

セフェピム(CFPM)	>16	16	8	4	2	1	1>	計	R（耐性）	I（中間）	耐性率（%）
Klebsiella spp.	5			2	1		3	11	5	0	45.5
Enterobacter spp.			1	1	2		68	72	0	0	0.0
Serratia spp.							11	11	0	0	0.0
Citrobacter spp.	2				1		10	13	2	0	15.4
Morganella spp.					1		3	4	0	0	0.0
Proteus spp.							13	13	0	0	0.0
Pseudomonas aeruginosa	8	3	11	7	6	2	2	39	8	3	28.2
Stenotrophomonas maltophilia	14	2					4	–	–	–	–
Acinetobacter spp.		1						1	0	1	100.0
その他の非腸内細菌科細菌	1		1	1				3	1	0	33.3
	30	6	13	11	11	2	114	167	**16**	**4**	**12.0**

表３　イミペネム（IPM）に対するMIC

イミペネム(IPM)	>8	8	4	2	1	0.5	0.25	0.25>	計	R（耐性）	I（中間）	耐性率（%）
Klebsiella spp.							3	8	11	0	0	0.0
Enterobacter spp.				2	6	22	10	32	72	0	2	2.8
Serratia spp.					2	4		5	11	0	0	0.0
Citrobacter spp.						2		11	13	0	0	0.0
Morganella spp.			1	1	2				4	1	1	50.0
Proteus spp.			1	5	3			4	13	1	5	46.2
Pseudomonas aeruginosa	10	6	4	1	11	6		1	39	16	4	51.3
Stenotrophomonas maltophilia	16				1			2	–	–	–	–
Acinetobacter spp.	1								1	1	0	100.0
その他の非腸内細菌科細菌		1	1			1			3	0	1	33.3
	27	7	7	9	25	35	13	63	167	**19**	**13**	**19.2**

表４　メロペネム（MEPM）に対するMIC

メロペネム(MEPM)	>8	8	4	2	1	0.5	0.25	0.25>	計	R（耐性）	I（中間）	耐性率（%）
Klebsiella spp.								11	11	0	0	0.0
Enterobacter spp.						2	1	69	72	0	0	0.0
Serratia spp.								11	11	0	0	0.0
Citrobacter spp.				1		1		11	13	0	1	7.7
Morganella spp.								4	4	0	0	0.0
Proteus spp.								13	13	0	0	0.0
Pseudomonas aeruginosa	11	4	1	8	1	6		8	39	15	1	41.0
Stenotrophomonas maltophilia	15				1			4	–	–	–	–
Acinetobacter spp.	1								1	1	0	100.0
その他の非腸内細菌科細菌	1	1						1	3	1	1	66.7
	28	5	1	9	2	9	1	132	167	**17**	**3**	**12.0**

頼して次世代シークエンサー（Next Generation Sequencer：NGS）解析による網羅的遺伝子配列解析を実施し、薬剤耐性遺伝子配列が解読されるか確認した。

３．結果および考察

３．１　薬剤耐性菌株（サルモネラ属菌、大腸菌以外の菌種）の解析

３．１．１　ドライプレート法による薬剤感受性試験

β-ラクタム系抗菌薬に対するMIC測定結果を表1～4に示した。なお、抗菌薬に対する細菌の感受性は菌種により異なるため、R、I、Sの判定基準は菌種ごとに設定されている[11)]。菌種によっては、もともとその薬剤の作用部

位を持たず自然耐性である等、判定基準自体が設定されていない場合があり、その場合耐性度等を評価する母数から除いた。ドライプレート法においては、R または I と判定された場合に薬剤耐性株とみなした。

セフェム系薬剤については、セファロスポリン系第三世代のセフタジジム(CAZ)(表 1)では 55／187 株(29.4%)、セファロスポリン系第四世代のセフェピム（CFPM）（表 2）では 20／167 株（12.0%）と差がみられた。また、カルバペネム系薬剤については、イミペネム（IPM）（表 3）で 32／167 株（19.2%)、メロペネム（MEPM）（表 4）で 20／167 株（12.0%）と比較的割合が低かった。また、カルバペネム系薬剤耐性株の多くが *Pseudomonas aeruginosa* 等のブドウ糖非発酵菌群であり、腸内細菌科細菌は 11 株のみであった（表 3、4)。

３．１．２　β-ラクタマーゼ遺伝子の検出状況

17 種類の型のβ-ラクタマーゼ遺伝子を 4 系列のマルチ

表 5　カルバペネマーゼの遺伝子検査および産生検査

β-ラクタマーゼ遺伝子	検査数	カルバペネマーゼ							陽性数	うち産生テスト陽性
		IMP-1	IMP-2	VIM-2	NDM	GES	IMP-1, GES	IMP-2, NDM	計	
Klebsiella spp.	11								0	0
Enterobacter spp.	71	3	2	3	1			1	10	4
Serratia spp.	11								0	0
Citrobacter spp.	13					1			1	0
Morganella spp.	4								0	0
Proteus spp.	13				10				10	0
Pseudomonas aeruginosa	39						1		1	1
Stenotrophomonas maltophilia	19		2		1				3	2
Acinetobacter spp.	1								0	0
その他の非腸内細菌科細菌	3	1							1	1
	185	4	4	3	12	1	1	1	26	8

表 6 AmpC 型β-ラクタマーゼの遺伝子検査および産生検査

β-ラクタマーゼ遺伝子	検査数	AmpC						陽性数	うち産生テスト陽性
		EBC	CIT	DHA	FOX	CIT, FOX	MOX, CIT	計	
Klebsiella spp.	11	5		1				6	0
Enterobacter spp.	71	12			2			14	13
Serratia spp.	11	1						1	1
Citrobacter spp.	13		4		1	3		8	6
Morganella spp.	4			3				3	0
Proteus spp.	13							0	0
Pseudomonas aeruginosa	39	1						1	0
Stenotrophomonas maltophilia	19	1	14				1	16	0
Acinetobacter spp.	1		1					1	0
その他の非腸内細菌科細菌	3	1						1	0
	187	21	19	4	3	3	1	51	20

*ACCは全ての株で不検出

表 7 ESBL の遺伝子検査および産生検査

β-ラクタマーゼ遺伝子	検査数	CTX-M G			検査数	SHV	TEM	うち産生テスト陽性
		M-1 G	M-2 G	M-9 G				
Klebsiella spp.	11		4	3	10	2	3	7
Enterobacter spp.	71				65		3	0
Serratia spp.	11				11			0
Citrobacter spp.	13		2		8		3	0
Morganella spp.	4	1		1	3			1
Proteus spp.	13				13			0
Pseudomonas aeruginosa	39				36		1	0
Stenotrophomonas maltophilia	19				19	3	1	0
Acinetobacter spp.	1				1			0
その他の非腸内細菌科細菌	3				3			0
	185	1	6	4	169	5	11	8

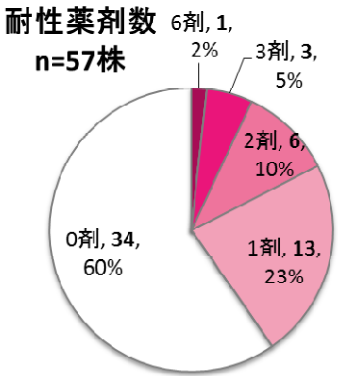


図１　サルモネラ属菌の薬剤耐性状況

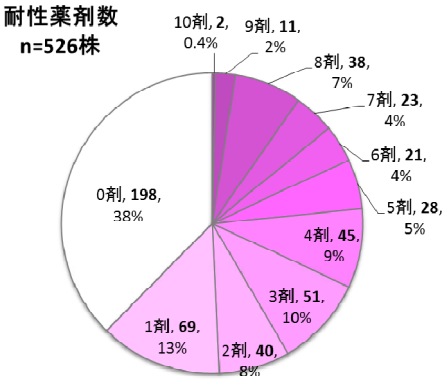


図２　大腸菌の薬剤耐性状況

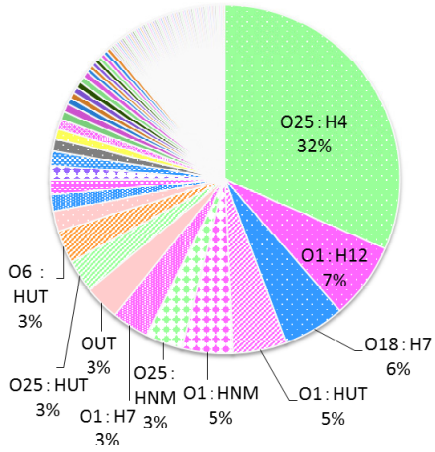


図３　大腸菌の血清型

プレックス PCR 法で検索したところ、表 5～7 のような検出結果となった。1 株で複数の種類の β-ラクタマーゼ遺伝子が陽性となる菌株が 22 株存在し、1 種類以上の型の β-ラクタマーゼ遺伝子が PCR 法で陽性となった菌株は 81 株であった。

３．１．３　β-ラクタマーゼ産生試験結果

PCR 法で β-ラクタマーゼ遺伝子陽性となった菌株について、各種酵素阻害剤を用いたディスク法および Carba NP test を実施して β-ラクタマーゼ酵素作用を確認したところ、PCR 法による薬剤耐性遺伝子検出結果から推定される性状と合致する菌株は 35 株であった。

性状が合致しなかった菌株で多くを占めたのは、そもそも耐性を示さない S（感性）の菌株であるため産生テスト

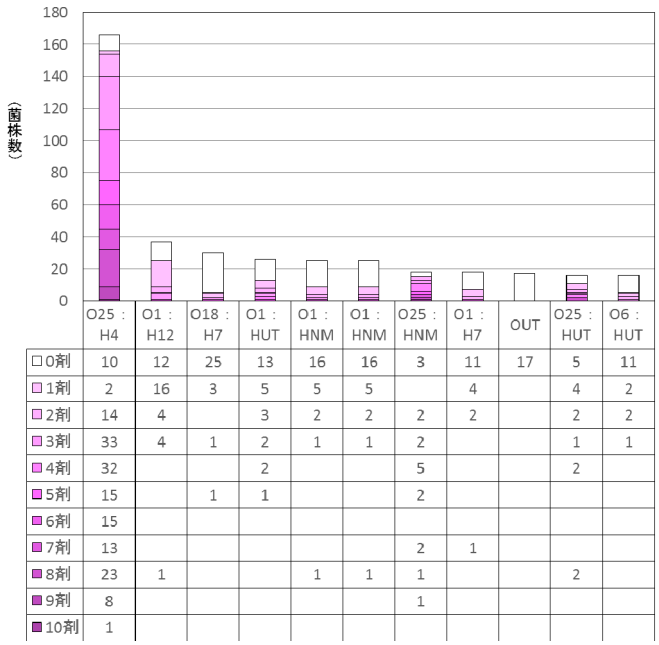


図４　主な血清型での薬剤耐性状況（大腸菌）

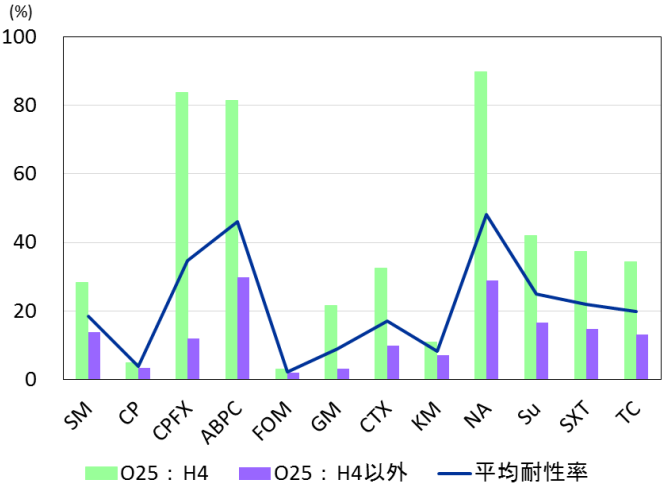


図５　大腸菌の薬剤別耐性率
（025:H4, 025:H4 以外の比較）

での阻止円拡張の判定が困難なケースであった。また、特定の菌種について特定の型の β-ラクタマーゼ遺伝子が過半数超の高率で陽性を示したが産生テストでは陰性となった組み合わせとして、*Proteus* spp.における NDM 型、*Stenotrophomonas maltophilia* における CIT 型等が挙げられる。これらは菌種ゲノム配列に特異的な偽陽性反応である可能性も考えられる。

３．２　サルモネラ属菌および大腸菌の解析

３．２．１　KB 法による薬剤感受性試験

KB 法による薬剤感受性試験に基づく薬剤耐性の判定においては、R（耐性）を薬剤耐性菌とし、I（中間）は感受性菌とみなした。

サルモネラ属菌は図 1 のとおり、耐性薬剤数が 1 剤以上である薬剤耐性菌は 40%であったが、その耐性薬剤数は 3 剤以下がほとんどで、4 剤以上は 1 株　(6 剤耐性)　のみだった。それに対し、大腸菌は薬剤耐性菌の占める割合が 62%と過半数を超え、また耐性薬剤数が 4 剤以上である株

は 31%に及ぶなど、多剤耐性の傾向がより強かった(図 2)。

薬剤感受性試験の対象とした大腸菌の血清型は図 3 のとおりであり、O25:H4 が 166 株と多く、32%を占めた。O1:H12、O18:H7、O1:HUT、O1:HNM 等が続き、主要 10 血清型でほぼ 70%に達する。これらの血清型別での薬剤耐性状況は図 4 のとおりで、特に O25:H4 の薬剤耐性度が高い傾向が見られた。平均耐性薬剤数でいえば、大腸菌全体では 2.5 剤となるのに対し、O25:H4 では 4.7 剤、O25:H4 以外では 1.5 剤となる。また、薬剤別の耐性率は図 5 のとおりで、特に CPFX、NA、GM、CTX、ABPC 等において O25:H4 と O25:H4 以外での耐性率の差が大きい傾向が見られた。

3．2．2 CTX-M 型 ESBL 遺伝子の PCR 法による検出（大腸菌）

薬剤感受性試験（KB 法）で CTX に耐性となった 90 株および医療機関で ESBL と判定された 123 株について、CTX-M 型 ESBL 遺伝子を group 別に検出するマルチプレックス PCR 法により検索した。その結果、CTX-M-1 G が 32 株、CTX-M-2 G が 14 株、CTX-M-9 G が 95 株で陽性となった。

3．3 NGS 解析による薬剤耐性遺伝子の検索および確認

β-ラクタマーゼ遺伝子が PCR 法で陽性となった 80 株について、NGS 解析による網羅的遺伝子配列解析を実施し、薬剤耐性遺伝子配列を検索した（表 8)。

β-ラクタマーゼ遺伝子としては、CTX-M 型が 53 株、TEM 型が 18 株、AmpC 型が 9 株、SHV 型が 6 株で確認できた。さらに、カルバペネマーゼである IMP-1 型が 2 株で確認できたが、水平伝播による拡散の危険性が高い腸内細菌科細菌でなく、*Pseudomonas monteilii* であった。結局、延べ 95 種類のβ-ラクタマーゼ遺伝子が確認された。

3．4 医療機関への検査結果フィードバック定期化の試み

平成 28 年 5 月～平成 29 年 3 月に 1 医療機関から提供された薬剤耐性菌の菌株 100 株について、17 種類の型のβ-ラクタマーゼ遺伝子を 4 系列のマルチプレックス PCR 法で検索した。その結果、延べ 112 種類の型のβ-ラクタマーゼ遺伝子が 80 株において陽性となった。なお、即時性を重視し、スクリーニング検査的な結果であると断ったうえで、早期に結果をフィードバックするべく、定期的な結果報告を心がけた。

3．5 考察

今回、福井県内の医療機関より提供を受けたヒト由来のグラム陰性桿菌菌株（平成 25 年 4 月～平成 26 年 4 月に収集）および大腸菌菌株（平成 25 年 4 月～平成 29 年 2 月に収集）について、薬剤耐性状況を解析し、薬剤耐性遺伝子のうち特にセフェム系薬剤およびカルバペネム系薬剤に耐性を獲得するβ-ラクタマーゼ遺伝子に焦点を絞って検索を行った。

その結果、最も警戒すべき CPE は確認されなかった。特に、“スーパー耐性菌”などと報道される海外由来の新たなタイプである NDM 型[8]や KPC 型[9]の伝播は確認されず、国内にすでに定着しているとされる IMP-1 型が、*Pseudomonas monteilii* で確認されたのみであった。

日本国内での CPE 確認の研究としては、平成 22 年 9～12 月に国立感染症研究所細菌第二部に送付された 153 株の薬剤耐性腸内細菌科細菌（カルバペネム系、フルオロキノロン系、アミノ配糖体系の 3 系統全てに R と判定された菌株)において、NDM-1 型が 2 株、KPC 型が 2 株、IMP-1 型が 72 株で確認され、CTX-M 型β-ラクタマーゼ遺伝子が 48 株で陽性だったとの報告[14]がある。さらに、その研究も含めての数字と考えられるが、平成 22 年～平成 26 年 11 月に国立感染症研究所細菌第二部に送付された外来型 CPE は、NDM 型が 25 株、KPC 型が 15 株、OXA-48 型が 2 株とされている[15]。これらの菌株が全国の医療機関から収集されていることを考慮すると、今回の調査対象菌株において外来型 CPE が確認されなかったのは妥当な結果ともいえる。

なお、カルバペネム耐性腸内細菌科細菌（ Carbapenem-Resistant Enterobacteriaceae : CRE）感染症は、感染症法に基づく感染症発生動向調査の 5 類全数把握疾患に平成 26 年 9 月 19 日に追加された。その届出基準は、今回の調査における耐性菌株の定義よりも厳しい条件で、今回解析対象とした菌株のうち届出対象に該当するのは 2 株程度と、それほど強い耐性を示す株は含まれていなかったともいえる。同様の調査としては愛媛県において、CRE 感染症届出患者由来菌株を解析したが CPE ではなく、薬剤耐性緑膿菌において IMP-1 型が 9 株確認され、また ESBL 産生菌として収集した菌株において AmpC 型β-ラクタマーゼ遺伝子が確認された報告[16]がある。

遺伝子検出に用いたマルチプレックス PCR 系については、多種類の遺伝子をまとめて解析可能であるが、偽陽性が見込まれる可能性も推定された。特定の菌種について、PCR 陽性であるがβ-ラクタマーゼ産生が陰性となる株が複数存在した。ただし、遺伝子として存在していても、発現等のプロセスに至らない場合も考えられる。また、特に AmpC 型β-ラクタマーゼ遺伝子については、染色体上に元々保有する菌種もある[3]。より詳細な遺伝子配列解読まで行わないとどのケースか確認できないこともあり、スクリーニング検査としての活用にとどめ、より確かな判定が必要な場合には増幅遺伝子配列の確認やβ-ラクタマーゼ産生の確認等を併用すべきと思われる。

結局、確認されたβ-ラクタマーゼ遺伝子については、

表 8 NGS 解析により確認したβ-ラクタマーゼ遺伝子

β-ラクタマーゼ遺伝子	NGS 解析菌株数	CTX-M型				SHV型	TEM型	AmpC型	カルバペネマーゼ	その他
		CTX-M-15	CTX-M-2	CTX-M-14	CTX-M-27					
Escherichia coli	48	4	1	12	27		15	1		3
Klebsiella spp.	7		4	1		6				1
Enterobacter spp.	11							4		
Citrobacter spp.	4		2				2	2		2
Morganella spp.	2			1			1	2		
Stenotrophomonas maltophilia	6		1							1
Pseudomonas spp.	2								2	
	80	4	8	14	27	6	18	9	2	7

菌種によって種類に偏りが見られ、腸内細菌科細菌の菌種を超えての水平伝播と考えられるような症例はあまり見いだせなかった。しかし、これまで福井県内でのヒト由来菌株について確認できていたのは、大腸菌においてのESBL 遺伝子だけであり [17-19]、他の 10 菌種において、CTX-M 型、SHV 型、TEM 型、AmpC 型等のβ-ラクタマーゼ遺伝子を確認できた意義は大きい。

大腸菌については、特に CTX-M 型 ESBL 遺伝子の拡散が問題となっており [20]、当センターにおいても平成 19 年以降ヒト由来株における検索を行ってきた [17-19]。今回、213 株中 141 株が CTX-M group 別 PCR で陽性となり、その割合は CTX-M-1 G が 22.7%、CTX-M-2 G が 9.9%、CTX-M-9 G が 67.4%であった。他の報告 [17-20] と比べるとやや CTX-M-2 G が少ないが、調査時期の違いによる可能性もある。4 剤以上の多剤耐性菌株 48 株について NGS 解析を行ったところ、*bla*$_{CTX-M-27}$、*bla*$_{TEM-1B}$、*bla*$_{CTX-M-14}$、*bla*$_{CTX-M-15}$ 等のβ-ラクタマーゼ遺伝子を延べ 63 種類確認できた。諸外国では同一クローンで病原性を有する CTX-M-15 型の血清型 O25 : H4[21] が、ヒトから高頻度に分離されていることから公衆衛生学的に注目されている。今回確認された *bla*$_{CTX-M-15}$ は 9 剤等の多剤耐性菌株での検出で、また MLST の型も ST131 であることが同時に判明し、NGS 解析の有用性を痛感した。

４．まとめ

平成 25 年 4 月～平成 26 年 4 月に福井県内の協力医療機関から提供されたヒト由来薬剤耐性菌（サルモネラ属菌、大腸菌以外の菌種） 187 株について、β-ラクタマーゼ産生菌を検索した。その結果、20 株において延べ 32 種類のβ-ラクタマーゼ遺伝子配列が確認された。カルバペネマーゼとしては *bla*$_{IMP-1}$ が 2 株確認されたが、腸内細菌科細菌ではなく、また海外由来の新たなタイプでもなかった。

また、平成 25 年 4 月～平成 29 年 2 月に、福井県内の協力医療機関から提供されたヒト由来のサルモネラ属菌 57 株および大腸菌 602 株について、薬剤感受性試験を行い、その薬剤耐性傾向を解析した。サルモネラ属菌については、薬剤耐性菌が占める割合は 40%で、比較的低かった。それに対し大腸菌は薬剤耐性菌の占める割合が 62%と過半数を超え、また耐性薬剤数が 4 剤以上である株が 31%を占めるなど、多剤耐性の傾向がより強かった。

大腸菌については、4 剤以上の多剤耐性菌株 48 株について NGS 解析を行ったところ、β-ラクタマーゼ遺伝子を延べ 63 種類確認できた。その中には、*bla*$_{CTX-M-15}$ 保有かつ ST131 の菌株が 4 株含まれていた。

謝辞

菌株提供にご協力いただきました、福井県内の医療機関（福井県済生会病院、福井勝山総合病院、市立敦賀病院、杉田玄白記念公立小浜病院、福井県立病院）の検査担当者の皆様にお礼申しあげます。また、NGS 解析を実施いただきました国立感染症研究所病原体ゲノム解析研究センター黒田誠先生に深謝いたします。

参考文献

1) 矢野寿一 他：海外における薬剤耐性グラム陰性桿菌の動向,日本化学療法学会雑誌, 59(1), 8-16(2011)
2) Zhao W. et al. : Epidemiology and Genetics of CTX-M Extended-Spectrum β-Lactamases in Gram-Negative Bacteria, Crit Rev Microbiol , 39(1) , 79-101(2013)
3) Jacoby G. : AmpC β-Lactamases, Crinical Microbiol Reviews, 22(1), 161-182(2009)
4) Queenan A. et al. : Carbapenemases : the Versatile β-Lactamases, Crinical Microbiology Reviews, 20(3), 440-458(2007)
5) 荒川宜親 : 広域β-ラクタム薬耐性に関与するβ-ラクタマーゼの特徴と遺伝的相関,日本臨床微生物学雑誌, 13(3), 150-161(2003)
6) Bush K. et al. : Updated Functional Classification of β-Lactamases, Antimicrob Agents Chemother, 54(3), 969-976(2010)
7) 荒川宜親 : β-ラクタマーゼの出現の歴史と世界的な動向,臨床と微生物, 42, 297-304(2015)
8) Yong D. et al. : Characterization of a New Metallo-β-Lactamase Gene Bla$_{NDM-1}$, and a Novel Erythromycin Esterase Gene Carried on a Unique Genetic Structure in Klebsiella Pneumoniae Sequence Type 14 from India, Antimicrob Agents Chemother, 53, 5046-5054(2009)
9) Yigit H. et al. : Novel Carbapenem-Hydrolyzing β-Lactamase, KPC-1, from a Carbapenem-Resistant Strain of Klebsiella Pneumoniae, Antimicrob Agents Chemother, 45, 1151-1161(2011)
10) 感染研感染症疫学センター : カルバペネム耐性腸内細菌科細菌感染症, IASR, 35, 281-282(2014)
11) Clinical and Laboratory Standards Institute, Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing ; Twenty-Second Informational Supplement, M100-S22, 32(3),(2012)
12) 中村彰宏 他 : 耐性遺伝子検出,臨床と微生物, 39, 591-599(2012)
13) 国立感染症研究所細菌第二部第一室 : 薬剤耐性菌研修会資料(2016)
14) 荒川宜親 他 : 我が国における新たな多剤耐性菌の実態に関する研究,厚生労働科学研究費補助金「新型薬剤耐性菌等に関する研究」平成 22 年度報告書, 11-27(2011)
15) 鈴木里和 他 : 外来型カルバペネマーゼ産生腸内細菌科細菌の検出状況, IASR, 35, 287-288(2014)
16) 仙波敬子 他 : 地研における薬剤耐性菌解析の取り組み,衛生微生物技術協議会第 36 回研究会講演抄録集, 28(2015)
17) 石畝史 他 : 福井県内における人および鶏肉由来基質特異性拡張型βラクタマーゼ産生大腸菌の分子疫学的解析,日獣会誌, 63, 883-887(2010)
18) 石畝史 他,鶏肉およびヒト由来 CTX-M 型基質特異性拡張型βラクタマーゼ産生大腸菌の分子疫学的解析, 福井県衛生研究センター年報, 9, 33-37(2011)
19) 石畝史 他 : ヒト由来 CTX-M 型基質特異性拡張型βラクタマーゼ産生大腸菌の性状, 福井県衛生環境研究センター年報, 10, 96-98(2012)
20) Suzuki S. et al. : Change in the Prevalence of Extended-Spectrum-β-lactamase-Producing Escherichia coli in Japan by Clonal Spread, J Antimicrob Chemother, ,63, 72-79(2009)
21) Nicolas-Chanoine M.H. et al. : Intercontinental Emer-gence of Escherichia coli Clone O25 : H4-ST131 Producing CTX-M-15, J Anitimicrob Chemother, 61, 273-281(2008)

ノート

福井県内に流通する蜂蜜および玄米中 ネオニコチノイド系農薬等の残留実態調査

平井知里・酒井康行・保月勇志・山岸　浩

Survey of Neonicotinoid Insecticides in Honey and Brown Rice in Fukui Prefecture

Chisato HIRAI, Yasuyuki SAKAI, Takeshi HOZUKI, Hiroshi YAMAGISHI

１．はじめに

ネオニコチノイド系農薬は有機リン系農薬の代替農薬として1990年代半ばから世界各国で使われ始めた農薬であるが、近年ミツバチなど花粉媒介昆虫への毒性が問題視されている[1-8]。カメムシ目、コウチュウ目など広範な害虫に有効で、また、残効性も高いことから、日本においても水稲、野菜、果樹等の殺虫剤として多用されている[9,10]。近年、野菜・果実における有機リン系農薬や有機塩素系農薬の検出が減少傾向にある一方で、ネオニコチノイド系農薬については検出率が増加しているとの報告[11]も見られ、本県においても、食品中の残留農薬に関する一層の安全性確保に向け、ネオニコチノイド系農薬等を含めた農薬検査項目の拡充が求められている。

当センターでは、県内に流通する食品中のネオニコチノイド系農薬等の残留実態を把握することを目的として、平成27年度に、蜂蜜および玄米を対象に、QuEChERS抽出と固相カートリッジ精製を組み合わせたSTQ法[12,13]によるネオニコチノイド系農薬および代謝物等16化合物の一斉分析法を検討し、前号で報告[14]している。今回、開発した一斉分析法を用いて、福井県内に流通する蜂蜜および玄米の残留実態調査を行ったので、その結果を報告する。

２．方法

２．１　試料

蜂蜜は、平成27年5月から平成28年8月に県内の量販店等で販売されていた国産蜂蜜を試料とした（表1）。

表１　試料の内訳（蜂蜜）

試料	蜜の種類	調査検体数
蜂蜜	百花	14
	アカシア	11
	ミカン	8
	リンゴ	5
	レンゲ	4
	クローバー	3
	トチ	3
	からす山椒	2
	菜の花	2
	ハゼ	2
	桜	1
	そば	1
	計	56

玄米は、平成26年9月から平成28年9月に行政検査検体として搬入された県内産水稲うるち玄米を、粉砕後、冷凍保存（-30℃）したものを試料とした（表2）。

表２　試料の内訳（玄米）

試料	生産年	品種	調査検体数
玄米	2014	コシヒカリ	9
		あきさかり	1
	2015	コシヒカリ	8
		あきさかり	1
		日本晴	1
	2016	コシヒカリ	6
		あきさかり	3
		ハナエチゼン	1
		計	30

２．２　調査対象農薬

アセタミプリド、イミダクロプリド、エチプロール、クロチアニジン、ジノテフラン、チアクロプリド、チアメトキサム、ニテンピラム（代謝物である2－[*N*－（6－クロロ－3－ピリジルメチル）－*N*－エチル]アミノ－2－メチルイミノ酢酸（以下、CPMA）および*N*－（6－クロロ－3－ピリジルメチル）－*N*－エチル－*N'*－メチルホルムアミジン（以下、CPMF）を含む）、フィプロニル、フロニカミド（代謝物であるN－（4－トリフルオロメチルニコチノイル）グリシン（以下、TFNG）および4－トリフルオロメチルニコチン酸（以下、TFNA）を含む）の計10農薬とした。

結果の算出に当たって、ニテンピラムは、ニテンピラム、CPMAおよびCPMFのそれぞれについて定量を行い、CPMAおよびCPMFについてはニテンピラムの含量に換算し、これらの和を分析値とした。なお、事前に行った試験法の妥当性評価においてCPMAおよびCPMFがガイドラインの目標値を満たさなかったこと等から、参考値として結果を示した。

また、フロニカミドは、玄米の調査結果においては、フロニカミド、TFNGおよびTFNAのそれぞれについて定量を行い、TFNGおよびTFNAについてはフロニカミドの含量に換算し、これらの和を分析値とした。蜂蜜の調査結果においては、基準に含まれる代謝物が異なることから、フロニカミドおよびTFNAをフロニカミドの含量に換算したものの和を分析値とし、参考値として結果を示した。

２．３　内部標準物質

アセタミプリド-d3、イミダクロプリド-d4、クロチアニジン-d3 およびチアメトキサム-d3

２．４　標準品

農薬標準品は和光純薬工業の残留農薬試験用標準品を、内部標準物質は Sigma-Aldrich Japan の分析用標準品を用いた。

２．５　装置および測定条件

粉砕機：シー・エム・ティ　TI-300
振とう機：タイテック　RECIPRO SHAKER SR-2W
遠心機：久保田製作所　5400
HPLC 装置：島津製作所　LC 20A
分析カラム：東ソー　TSKgel ODS-100V（2.0mmI.D.×150mm、粒子径 3μm）
移動相：（A 液）0.1%ギ酸水溶液、（B 液）0.1%ギ酸含有メタノール
グラジエント条件：B（%）; 10%（0min）-10%（1min）-40%（6min）-65%（12min）-95%（15min）-95%（20min）-10%（20.1min）-10%（27.1min）
流速：0.2mL/min、カラム温度：40℃、注入量：5μL
タンデム型質量分析計：SCIEX 製　3200QTRAP
イオン化法：ESI(＋)/(－)、イオンソース温度：500℃
プローブ電圧：5500/-4000（V）
化合物ごとの測定条件を表 3 に示す。

表 3　MRM トランジション

化合物名	RT (min)	ESI	定量イオン(*m/z*) Q1 > Q3
アセタミプリド	11.5	＋	223 > 126
イミダクロプリド	10.6	＋	256 > 209
エチプロール	17.1	＋	397 > 351
クロチアニジン	10.8	－	248 > 58
ジノテフラン	7.3	＋	203 > 129
チアクロプリド	12.5	＋	253 > 126
チアメトキサム	9.2	＋	292 > 211
ニテンピラム	7.9	＋	271 > 126
フィプロニル	17.9	－	435 > 330
フロニカミド	9.0	＋	230 > 203
CPMA	7.9	＋	256 > 126
CPMF	6.4	＋	212 > 126
TFNA	8.9	＋	192 > 148
TFNG	8.4	－	247 > 146
アセタミプリド_d3	11.5	＋	226 >126
イミダクロプリド_d4	10.6	＋	260 > 213
クロチアニジン_d3	10.8	－	251 > 58
チアメトキサム_d3	9.2	＋	295 > 214

２．６　試験溶液の調製

既報 [14]に従って試験溶液を調製した。スキームを図 1 に示す。

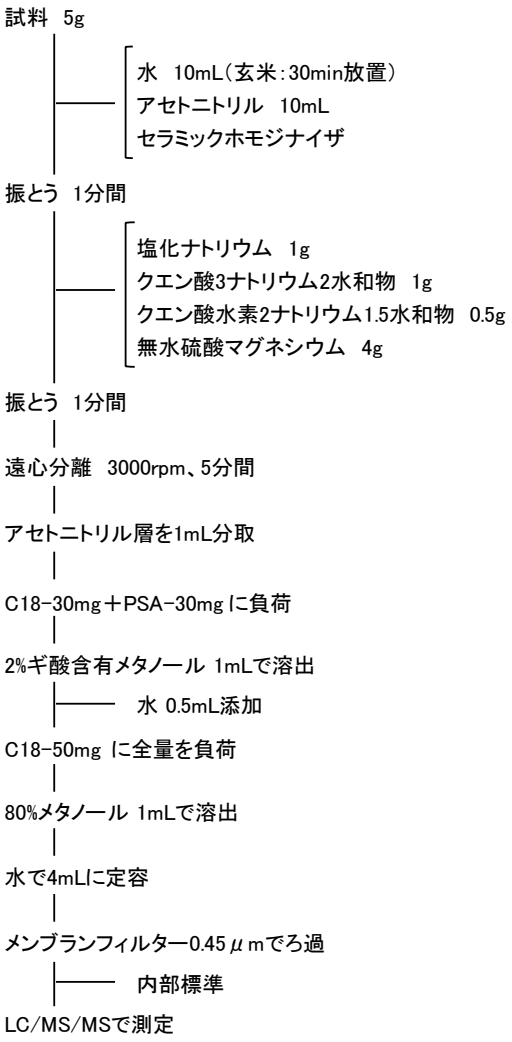


図 1　試験溶液の調製方法

２．７　定量

あらかじめ調査対象農薬が含まれていないことを確認した蜂蜜および玄米を、試料と同様に操作し、マトリックス溶液を得た。得られたマトリックス溶液で混合標準溶液を希釈し、0.5-25ng/mL のマトリックス標準溶液を調製した。

試験溶液およびマトリックス標準溶液に内部標準溶液を各 25ng/mL で添加した後、LC/MS/MS に注入し、得られたクロマトグラムのピーク面積から内部標準法により定量した。本法の定量限界は 0.01ppm である。

結果の算出に当たって、各調査試料については、まず、n=1 で試験を行い、そのうち、調査対象農薬が検出されたものについては n=3 で再試験を行った。検出検体については、さらに、当センターが行政検査において実施している残留農薬一斉分析法を用いて、蜂蜜では 244 農薬、玄米では 333 農薬の測定を行った。対象農薬は、既報 [15] 記載のとおりである。

３．結果および考察

３．１　市販蜂蜜の調査結果

蜂蜜 56 検体について調査した結果を表 4、5 に示した。調査した 56 検体中、農薬が検出されたのは 6 検体で、蜜の種類別に見ると、ミカン蜂蜜からの検出（検出率 62%）が多かった（図 2）。検出検体における残留濃度は、アセタミプリドが 0.02-0.14ppm（基準値 0.2ppm）、イミダクロプリドが nd-0.01ppm（基準値 0.01ppm）で、基準値を超えて検出された農薬はなかった。

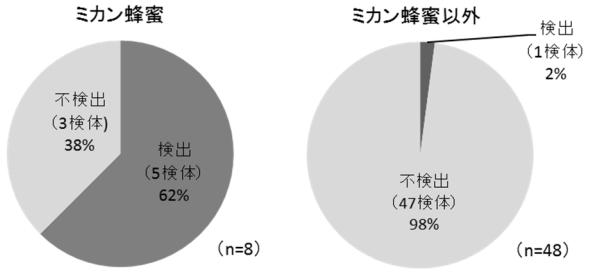


図 2　調査対象農薬の検出状況（蜜の種類別）

アセタミプリド（商品名：モスピラン　他）およびイミダクロプリド（商品名：アドマイヤー　他）は、それぞれ 1995 年、1992 年に農薬登録されたネオニコチノイド系殺虫剤で、高い浸透移行性を有する。柑橘栽培においては、ミカンハモグリガやアブラムシ類に対して高い防除効果を持つことから、苗木や春芽・夏芽伸長期に使用されることが多い。また、今回農薬が検出されたミカン蜂蜜 5 検体について、当センターで実施している残留農薬一斉分析法を用いて 244 農薬を測定したところ、果樹類の抗菌剤として使用されるクレソキシムメチルが 4 検体から検出された。これらのことから、今回ミカン蜂蜜において検出された 2 農薬は、ミカンの栽培時に使用された薬剤に由来し、果樹の花粉や花蜜、溢水等に残留していた農薬がミツバチを介して蜂蜜で検出されたものと推定された。

調査でミカン蜂蜜から検出されたアセタミプリドの最大値は 0.14ppm で、これは基準値の 7 割に相当する。農薬の使用方法や採蜜の時期によっては、さらに高濃度で検出される可能性もある。このことから、栽培時に農薬が使用される果樹等の花を蜜源とする蜂蜜については、今後、残留農薬の監視を強化していく必要があると思われる。

表 4　蜂蜜の調査結果

蜜の種類	調査検体数	検出検体数	検出濃度(ppm) アセタミプリド	イミダクロプリド	エチプロール	クロチアニジン	ジノテフラン	チアクロプリド	チアメトキサム	ニテンピラム※2	フィプロニル	フロニカミド※3
百花	14	0	nd※1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
アカシア	11	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
ミカン	8	5	nd-0.14	nd-0.01	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
リンゴ	5	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
レンゲ	4	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
クローバー	3	1	nd-0.09	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
トチ	3	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
からす山椒	2	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
菜の花	2	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
ハゼ	2	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
桜	1	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
そば	1	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
計	56	6	(検出率:11%)									

※1　定量限界(0.01ppm)未満を示す。
※2　ニテンピラム並びにCPMAおよびCPMFをニテンピラムの含量に換算したものの和。参考値。
※3　フロニカミドおよびTFNAをフロニカミドの含量に換算したものの和。参考値。

表 5　検出検体における農薬の検出状況

採蜜年	試料	蜜の種類（採蜜地）	検出農薬	検出濃度※1（ppm）	残留基準（ppm）	定量限界（ppm）	その他検出農薬※2
2015	a	ミカン（国内）	アセタミプリド	0.14 ± 0.005	0.2	0.01	
	b	ミカン（国内）	アセタミプリド	0.06 ± 0.005	0.2	0.01	クレソキシムメチル(0.02)
	c	ミカン（国内）	アセタミプリド	0.01 ± 0.001	0.2	0.01	クレソキシムメチル(0.02)
	d	ミカン（宮崎県）	アセタミプリド イミダクロプリド	0.02 ± 0.001 0.01 ± 0.001	0.2 0.01	0.01 0.01	クレソキシムメチル(0.01)
2016	e	ミカン（国内）	アセタミプリド	0.12 ± 0.003	0.2	0.01	クレソキシムメチル(0.01)
	f	クローバー（青森県）	アセタミプリド	0.09 ± 0.001	0.2	0.01	

※1　平均値±標準偏差(n=3)
※2　当センターで実施している農薬一斉分析により検出された農薬および検出濃度(ppm)

３．２　県内産玄米の調査結果

玄米 30 検体について調査した結果を表 6、7 に示した。調査した 30 検体中、17 検体からネオニコチノイド系農薬のクロチアニジンおよびジノテフラン、ならびにフェニルピラゾール系農薬のエチプロールが検出され、検出率は 57%であった。検出検体における残留濃度は、クロチアニジンが nd-0.06ppm（基準値 1ppm）、ジノテフランが nd-0.25ppm（基準値 2ppm）、エチプロールが nd-0.01ppm（基準値 0.2ppm）で、いずれも基準値を大きく下回っていた。

玄米についても、当センターの残留農薬一斉分析法を用いて 333 農薬を測定したところ、表 7 に示した農薬が検出された。いずれも水稲に適用がある農薬であり、検出濃度は基準値を下回っていた。

クロチアニジン（商品名：ダントツ　他）およびジノテフラン（商品名：スタークル、アルバリン　他）は、共に 2002 年に農薬登録された比較的新しいネオニコチノイド系殺虫剤で、稲作においては出穂期のカメムシ防除に使用されることが多い。両薬剤とも浸透移行性を有し、カメムシ類を中心とした広範な害虫に対し吸汁阻害効果を持つ。エチプロール（商品名：キラップ　他）は 2005 年に農薬登録されたフェニルピラゾール系農薬で、こちらもカメムシ類やウンカ類に高い活性を示す。ジノテフランは粉剤・水和剤等として航空防除や地上共同防除に使用されることも多く、近年、国内における出荷量が急速に伸びている。県内においても、水稲にこれらの薬剤が使用されていることから、調査で検出された 3 農薬は栽培時に使用された薬剤が穀粒に残留したものと思われる。

農薬別の検出率は、ジノテフランが 30 検体中、15 検体から検出され（検出率 50%）、最も高かった（図 3）。農林水産省が実施している農薬の残留状況調査結果 [16]においても、国内産玄米から同農薬が高率で検出されている。東京都の調査 [11]によれば、近年、野菜・果実における有機リン系農薬や有機塩素系農薬の検出が減少傾向にある中、ジノテフランをはじめとするネオニコチノイド系農薬については検出率が増加している。

表 6　玄米の調査結果

品種	調査検体数	検出検体数	検出濃度(ppm)									
			アセタミプリド	イミダクロプリド	エチプロール	クロチアニジン	ジノテフラン	チアクロプリド	チアメトキサム	ニテンピラム※2	フィプロニル	フロニカミド※3
コシヒカリ	23	15	nd※1	nd	nd	nd–0.06	nd–0.25	nd	nd	(nd)	nd	nd
あきさかり	5	1	nd	nd	nd	nd	nd–0.03	nd	nd	(nd)	nd	nd
ハナエチゼン	1	1	nd	nd	0.01	nd	0.05	nd	nd	(nd)	nd	nd
日本晴	1	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	nd
計	30	17	（検出率：57%）									

※1　定量限界（0.01ppm）未満を示す。
※2　ニテンピラム並びにCPMAおよびCPMFをニテンピラムの含量に換算したものの和。参考値。
※3　フロニカミド並びにTFNGおよびTFNAをフロニカミドの含量に換算したものの和。

表 7　検出検体における農薬の検出状況

生産年	試料	品種	検出農薬	検出濃度※1（ppm）	残留基準（ppm）	定量限界（ppm）	その他検出農薬※2
2014	A	コシヒカリ	ジノテフラン	0.17 ± 0.016	2	0.01	
	B	コシヒカリ	ジノテフラン	0.13 ± 0.011	2	0.01	フラメトピル(0.01)
	C	コシヒカリ	ジノテフラン	0.06 ± 0.003	2	0.01	
	D	コシヒカリ	ジノテフラン	0.06 ± 0.004	2	0.01	
2015	E	コシヒカリ	クロチアニジン	0.06 ± 0.001	1	0.01	
	F	コシヒカリ	ジノテフラン	0.25 ± 0.005	2	0.01	シラフルオフェン(0.02)、トリシクラゾール(0.12)
	G	コシヒカリ	ジノテフラン	0.16 ± 0.008	2	0.01	
	H	コシヒカリ	ジノテフラン	0.13 ± 0.008	2	0.01	シラフルオフェン(0.01)、トリシクラゾール(0.08)
	I	コシヒカリ	ジノテフラン	0.02 ± 0.001	2	0.01	
	J	コシヒカリ	ジノテフラン	0.02 ± 0.001	2	0.01	フラメトピル(0.01)
2016	K	コシヒカリ	クロチアニジン	0.04 ± 0.001	1	0.01	トリシクラゾール(0.14)
	L	コシヒカリ	ジノテフラン	0.07 ± 0.001	2	0.01	トリシクラゾール(0.04)
	M	コシヒカリ	ジノテフラン	0.03 ± 0.0003	2	0.01	
	N	コシヒカリ	ジノテフラン	0.03 ± 0.001	2	0.01	
	O	コシヒカリ	ジノテフラン	0.01 ± 0.001	2	0.01	フェリムゾン(0.03)、メトミノストロビン(0.04)
	P	あきさかり	ジノテフラン	0.03 ± 0.001	2	0.01	
	Q	ハナエチゼン	エチプロール ジノテフラン	0.01 ± 0.001 0.05 ± 0.0003	0.2 2	0.01 0.01	シラフルオフェン(0.01)、トリシクラゾール(0.02) ペンシクロン(0.04)

※1　平均値±標準偏差（n=3）
※2　当センターで実施している農薬一斉分析により検出された農薬および検出濃度（ppm）

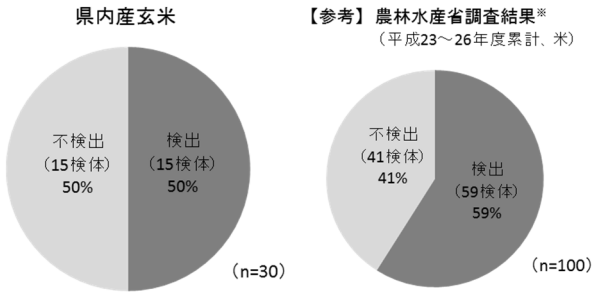


図３　玄米におけるジノテフラン検出状況
（※農林水産省「国内農産物における農薬の使用状況及び残留状況調査結果」より作成）

米は日本人の主食であり、日々の食生活において摂取量の多い食品のひとつである[17]。食品を介した農薬摂取量の推計[18]においても米が寄与する割合は大きい。精米による残留農薬の除去効果について検討した渡邉ら、坂らの報告[19,20]によれば、ジノテフランやクロチアニジン等の浸透性農薬は logPow の大きい他の農薬に比べ精米後の残存率が高いとされ、このことからも、米におけるネオニコチノイド系農薬等の残留状況調査は重要と言える。

今回の調査では、県内産玄米におけるネオニコチノイド系農薬等の残留濃度が低いことが確認され、県内においては、これらの農薬が適正な使用方法を守って使用されていると推定された。今後は、調査に用いた試験を行政検査に導入し、ネオニコチノイド系農薬等を含めた残留農薬の検査を実施していくことにより、県産米の安全性の確認に努めたいと考えている。

４．まとめ

平成 26 年 9 月から平成 28 年 9 月に福井県内に流通していた蜂蜜 56 検体、玄米 30 検体について、ネオニコチノイド系農薬等 10 農薬の残留実態調査を行った。その結果、蜂蜜についてはミカン蜂蜜等 6 検体からアセタミプリドおよびイミダクロプリドが検出された。玄米については、17 検体からクロチアニジン、ジノテフランおよびエチプロールが検出された。いずれの試料においても、基準値を超えて検出された農薬はなかった。

蜂蜜については、ミカン蜂蜜からアセタミプリドが高率で検出され（検出率 62%）、検出濃度も比較的高かった。これは、蜜源となる果樹において栽培時に使用された農薬に由来すると考えられ、今後、蜜源における農薬の使用状況に応じて残留農薬の監視を強化していく必要があると思われる。

参考文献

1) Henry M. et al. : A Common Pesticide Decreases Foraging Success and Survival in Honey Bees. *Science*, 336(6079), 348-350(2012)
2) Whitehorn P.R. et al. : Neonicotinoid Pesticide Reduces Bumble Bee Colony Growth and Queen Production. *Science*, 336(6079), 351-352 (2012)
3) Goulson D. : An Overview of the Environmental Risks Posed by Neonicotinoid Insecticides. Journal of Applied Ecology, 50, 977-987(2013)
4) Woodcock B.A. et al. : Impacts of Neonicotinoid Use on Long-term Population Changes in Wild Bees in England. Nature Commun. 2016 Aug 16;7:12459. DOI: 10.1038/ncomms12459(2016)
5) UNEP(2010)-UNEP Emerging Issues : Global Honey Bee Colony Disorder and Other Threats to Insect Pollinators. http://www.unep.org/dewa/Portals/67/pdf/Global_Bee_Colony_Disorder_and_Threats_insect_pollinators.pdf
6) (独)農研機構 畜産草地研究所 : 夏期に北日本水田地帯で発生が見られる巣箱周辺でのミツバチ斃死の原因について（2014.7.18 公表）http://www.naro.affrc.go.jp/publicity_report/press/laboratory/nilgs/053347.html
7) 農林水産省：平成 26 年度蜜蜂被害事例調査の結果と今後の対策について（2015.6 月公表）http://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_mitubati/honeybee_survey.html
8) 農林水産省 : 農薬による蜜蜂の危害を防止するための我が国の取組（2015.9 月改訂）http://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_mitubati/index.html
9) 日本植物防疫協会：農薬要覧 2015, (2015)
10) 日本植物防疫協会 : 農薬ハンドブック 2016 年版(2016)
11) 富澤早苗,大塚健治,田村康宏 他：国内産野菜・果実類中の残留農薬実態調査-平成 26 年度-,東京都健康安全研究センター研究年報, 66, 185-195,(2015)
12) 谷澤春奈,佐々野僚一,大関由利子:LC/MS/MS を用いた残留農薬の多成分迅速一斉分析法の検討,第 95 回食品衛生学会学術講演会講演要旨集, P39, A-21(2008)
13) Otake T. et al. : Proficiency Testing for Quantification of Pesticide Residues in Treated Brown Rice Samples: Comparison of Performance of Japanese Official Multiresidue, Modified QuEChERS, and QuEChERS Methods. Journal of AOAC International, 99(3), 821-829(2016)
14) 平井知里,山岸浩：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)
15) 福井県衛生環境研究センター年報, 15, Ⅱ業務報告(2014)
16) 農林水産省：国内産農産物における農薬の使用状況及び残留状況調査の結果について http://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_monitor.html
17) 厚生労働省：平成 17～19 年度の食品摂取頻度・摂取量調査の特別集計業務報告書
18) 厚生労働省：食品中の残留農薬等一日摂取量調査結果 http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryou/shokuhin/zanryu/index.html
19) 渡邉美奈恵,上野英二,梅村優子,市川義多加,戸塚昌子,棚橋高志,猪飼誉友,上山純,斎藤勲：愛知県内に流通する農産物中のネオニコチノイド系殺虫剤の実態調査,第 39 回農薬残留分析研究会講演要旨集, 231-236(2016)
20) 坂真智子,飯島和昭,西田真由美,狛由紀子,長谷川直美,佐藤清,加藤保博：加工および調理による米試料中残留農薬の濃度変化,食品衛生学雑誌, 49(3), 141-149(2008)

ノート

HBCD の溶出・分解試験について

山崎隆博・吉川昌範

Dissolution and Degradation Tests of Hexabromocyclododecane

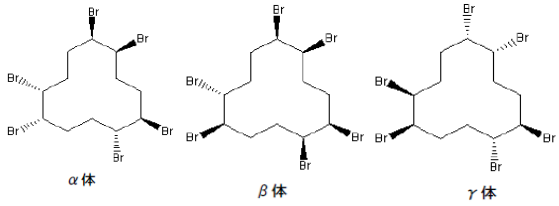
Takahiro YAMAZAKI, Masanori YOSHIKAWA

１．はじめに

ヘキサブロモシクロドデカン（HBCD：$C_{12}H_{18}Br_6$）は臭素系難燃剤として優れた性質から、毎年 3000 トン弱が樹脂製品・繊維製品などに使用されてきた。一方で POPs としての有害性に関する報告もあり、2013 年 5 月にストックホルム条約の規制対象物質、2014 年 5 月に化審法第一種特定化学物質に指定され、現在は原則的に製造・輸入が禁止されている。

これまでの研究で、福井県内河川の水質および底質中に、高濃度の HBCD が検出された。また、高濃度河川を対象に流域を区切った調査の結果、発生源と思われる事業所を推定できた。

HBCD の環境実態に関する研究事例は多いが、HBCD の溶出や分解についての知見に乏しいのが現状である。そこで平成 28 年度は、HBCD の底質から水質への移行に関する知見を得ることを目的として溶出試験を実施した。また、難分解性である HBCD の水質濃度を低減化する方法を検討するため、分解試験を実施した。



生物濃縮係数（BCF）	α体	β体	γ体
	3,390～16,100	3,350～8,950	479～2,030

図１ ヘキサブロモシクロドデカン（HBCD）の構造式

２．方法

２．１　溶出試験

過去の調査[1)]において高濃度の HBCD が検出された県内河川の底質を用いて、HBCD の溶出試験を実施した。

底質(乾泥)2.5g と純水 300ml をビーカーに入れ（アルミ箔で遮光)、マグネチックスターラーで底質が巻き上がらない程度に 24 時間攪拌した場合と、攪拌しない（静置）場合について試験した。24 時間攪拌した試料を、ろ過により水質試料と底質試料とに分離し、その際、底質試料は 20ml 程度の超純水で洗浄し、洗浄水を水質試料に加えた。

各試料中の HBCD（α、β、γ）について、過去に報告した分析法[2)]を用いて LC-MS/MS で測定し、異性体毎の溶出率を求めた。

なお、溶出率は、底質中と水質中の HBCD の合計量に対する水質中の HBCD の 割合から算出した。

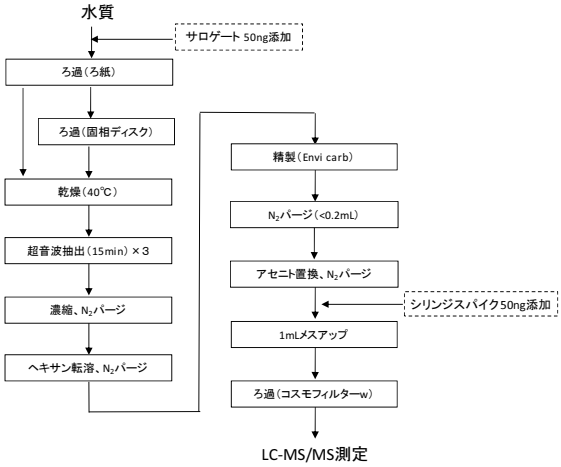


図２ 水質試料分析フロー

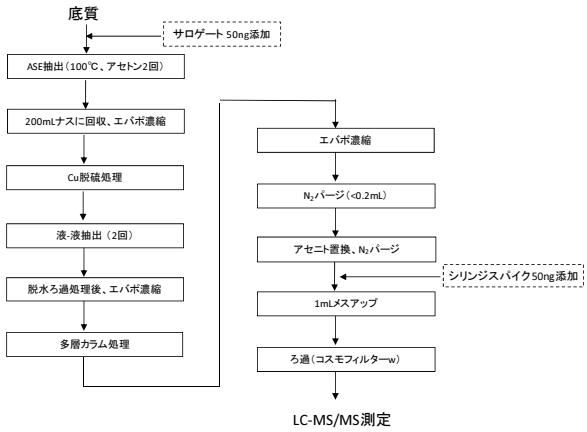


図３　底質試料分析フロー

２．２　分解試験

県内河川で採取した河川水 5L を紫外線オゾン分解装置（セン特殊光源㈱製　UZ1101G-34　光量：ランプから 5cm の距離で 120μW/cm²　ポンプ出力：8L/min）を用いて、分解試験を行った。分解試験開始時、15 分、30 分、45 分、60 分経過時に水を各 800mL 採取し、当該試料にサロゲートを 50ng 加えて、溶出試験の水質試料と同様の分析法により、LC-MS/MS で測定した。

今回の分解試験では、紫外線とオゾンによる分解効果を見るため、「紫外線+ばっ気」、「紫外線のみ」、「ばっ気のみ」の 3 条件で試験を行い、その結果を比較した。

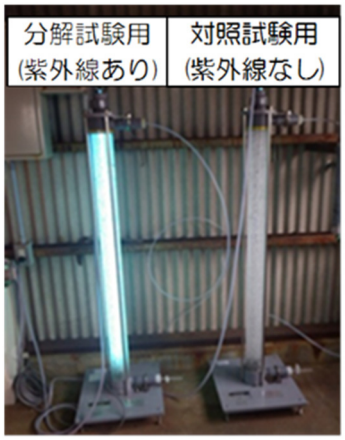


図 4 紫外線オゾン分解装置

3．結果と考察

3．1　溶出試験

溶出試験の結果を以下に示す。撹拌した場合（n=３）の溶出率の平均値は、α体 6.9%、β体 5.6%、γ体 4.3%であった。α体の溶出率が最も高く、次いでβ体、γ体と異性体毎に底質から水質への溶出率に差があった。また、撹拌しない場合（静置時）の結果（n=３）では、α体 2.9%、β体 3.1%、γ体 2.2%とγ体が最も溶出しにくいという結果であった。いずれの試験でも、底質から水質への HBCD の溶出が確認され、その割合は撹拌時の方が静置時に比べ大きかった。また、異性体別では撹拌時、静置時共にγ体が最も溶出されにくいという結果であった。

表 1 撹拌時の分析結果

n		α体	β体	γ体
1	水質(ng)	30.6	5.3	49.3
	底質(ng)	371.0	77.8	1050.3
	溶出率(%)	7.6	6.4	4.5
2	水質(ng)	26.1	4.9	45.5
	底質(ng)	323.7	83.1	1245.1
	溶出率(%)	7.5	5.6	3.5
3	水質(ng)	29.6	5.3	66.5
	底質(ng)	483.4	102.2	1262.4
	溶出率(%)	5.8	4.9	5.0

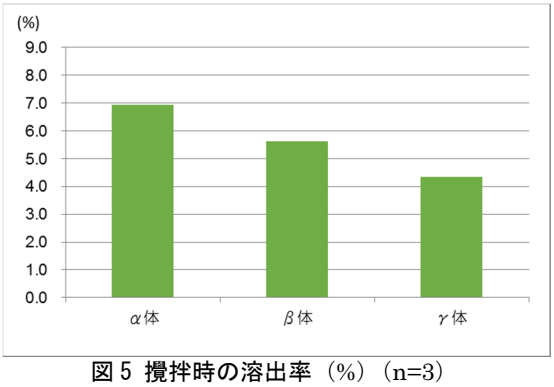


図 5 撹拌時の溶出率（%）（n=3）

表 2 静置時の分析結果

n		α体	β体	γ体
1	水質(ng)	15.4	3.6	50.7
	底質(ng)	354.6	75.1	1323.4
	溶出率(%)	4.2	4.6	3.7
2	水質(ng)	7.8	1.7	20.9
	底質(ng)	282.8	59.9	1300.5
	溶出率(%)	2.7	2.7	1.6
3	水質(ng)	5.3	1.3	15.9
	底質(ng)	299.5	63.2	1254.3
	溶出率(%)	1.7	2.1	1.3

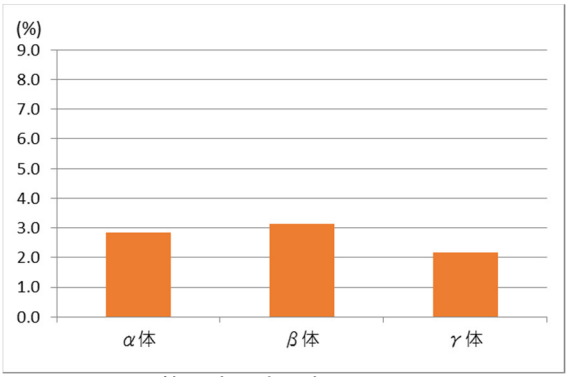


図 6 静置時の溶出率（%）（n=3）

当センターの過去の報告 [1]によると、福井県において HBCD が比較的高濃度で検出された地点における底質、水質中の HBCD 異性体比率は、底質中のα体が概ね 10%未満であったのに対し、水質中では 10%以上を占める河川が多かった。また、底質中のγ体は概ね 90%を超えていたのに対し、水質中のγ体は概ね 70%から 80%であった。(一般的な工業用 HBCD の組成比は、γ体が最も多く、α：10-13%、β：1-12%、γ：75-89%といわれている。)

福井県内の底質中の HBCD の異性体比は、水質の異性対比に比べγ体の割合が大きく、α体が溶出しやすく、γ体が溶出しにくいという試験結果と一致していた。このことから、今後、底質中の HBCD はα体がより減少することでγ体の割合が徐々に高くなっていくと推定される。

3．2　分解試験

分解試験の結果を表 3、図 7~図 9 に示す。いずれの条件でも 60 分間の分解試験において濃度の減少が見られた。

「紫外線＋ばっ気」では 60 分間で 70%以上の HBCD が減少し、「紫外線のみ」の試験でも 60 分間で 60%以上の HBCD が減少した。異性体別では、α体の減少率が最も大きく、次いでγ体、β体であった。また、「ばっ気のみ」でも、HBCD の減少がみられ、特にα体が約 30%減少した。これは、水質中に含まれる HBCD が、ばっ気により大気中に放出されたためと推測された。

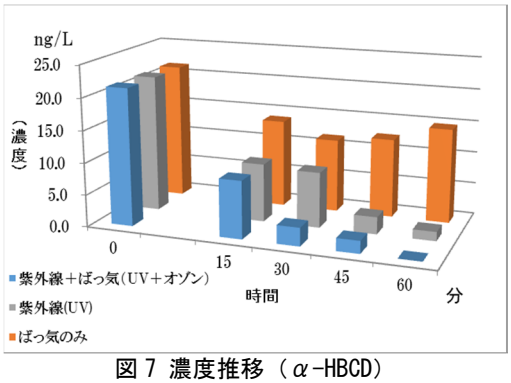


図 7 濃度推移（α-HBCD）

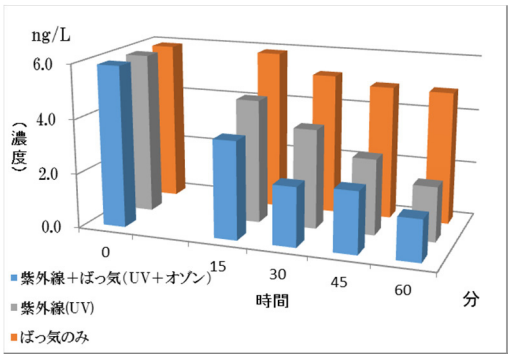


図 8 濃度推移（β-HBCD）

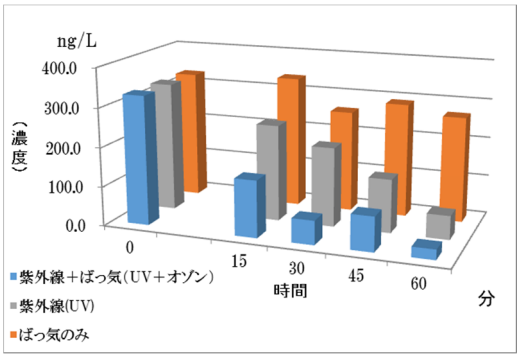


図 9 濃度推移（γ-HBCD）

4．まとめ

4．1　溶出試験

溶出試験では、撹拌時、静置時ともに HBCD の底質から水質への溶出が見られ、その割合は撹拌時の方が大きかった。また、異性体毎では、γ体が最も溶出されにくいという結果であった。今後、底質中の HBCD はα体が減少することでγ体の割合が徐々に高くなっていくものと推定される。

4．2　分解試験

水質中の HBCD は紫外線オゾン分解装置による 60 分間の試験で、「紫外線＋ばっ気」の場合で、70%以上減少した。また、「紫外線のみ」の試験でも 60%以上減少した。

HBCD の低減化に紫外線が有効であることが判明した。

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、「化学物質対策調査研究事業（平成 26～28 年度）」として実施したものであり、御協力を賜りました関係者の方々に感謝申し上げます。

参考文献

1) 三木崇 他：福井県内における HBCD の実態について（第 2 報）,福井県衛生環境研究センター年報, 14, 64-68(2015)
2) 三木崇 他：福井県内における HBCD の実態について, 福井県衛生環境研究センター年報, 13, 74-78(2014)

表 3　分解試験による HBCD 濃度（ng/L）

条件＼分解時間		0 分	15 分	30 分	45 分	60 分	60 分での減少率
α体	ばっ気＋紫外線（O_3+UV）	21.4	9.0	2.9	2.0	ND	100%
	紫外線(UV)	21.4	9.1	8.7	2.7	1.4	93.3%
	ばっ気	21.4	13.8	11.5	12.4	14.7	31.2%
β体	ばっ気＋紫外線（O_3+UV）	5.9	3.6	2.2	2.3	1.5	74.2%
	紫外線(UV)	5.9	4.5	3.7	2.8	2.0	66.2%
	ばっ気	5.9	5.9	5.2	4.9	4.9	17.8%
γ体	ばっ気＋紫外線（O_3+UV）	329.3	144.8	61.1	87.9	25.9	92.1%
	紫外線(UV)	329.3	245.2	201.3	135.8	60.4	81.7%
	ばっ気	329.3	336.8	259.1	290.4	268.4	18.5%