

# 福井県におけるコロナウイルスの検出

五十嵐映子・佐藤かおり・酒井妙子・東方美保

Detection of Human Coronavirus in Fukui Prefecture

Eiko IGARASHI, Kaori SATO, Taeko SAKAI, Miho TOHO

## 1. はじめに

2003年に中国でアウトブレイクをおこした SARS (Severe Acute Respiratory Syndrome)、2011年に中東で新たに確認された MERS (Middle East Respiratory Syndrome coronavirus) はコロナウイルス科に属するコロナウイルス (以下「HCoV」) の一種である。ヒトに感染する HCoV として HCoV-OC43、HCoV-229E、HCoV-HKU1、HCoV-NL63 が報告されている。

HCoV 感染症は普通感冒の 15～35% を占める<sup>1)</sup>といわれている。症状はインフルエンザのように高熱・悪寒・関節痛などの強い全身症状になることはなく、鼻汁やくしゃみを伴う微熱程度にとどまることが多い<sup>2)</sup>。5歳ごろまでにほとんどのヒトが感染するといわれている<sup>3)</sup>。

福井県ではこれまで呼吸器感染症におけるウイルスサーベイランスとして、インフルエンザウイルス、Respiratory Syncytial ウイルス (HRSV)、ヒトメタニューモウイルス、ライノウイルス、アデノウイルスおよびボカウイルス (HBoV) の検索を主に実施してきたが、約 5 割の検体において起因ウイルスが特定されていない<sup>4)</sup>。

2010～2013 年の国内における呼吸器ウイルスの検出状況において、コロナウイルスが占める割合は 0.4% であった<sup>5)</sup>。HCoV についての調査を行っている機関は少なく、HCoV による呼吸器感染症の実態は不明な点が多い。

県内の呼吸器感染症への HCoV の関与を把握するため新たに HCoV の検索を実施したのでその結果を報告する。

## 2. 方法

### 2. 1 検査材料

2013 年 1 月～2016 年 12 月に県内の医療機関を受診し、上気道炎、下気道炎等の呼吸器感染症を呈した患者から採取された咽頭拭い液、鼻汁および鼻腔拭い液等 1,631 検体を試験に供した。

年別の供試検体数は 2013 年は 276 検体、2014 年は 490 検体、2015 年は 501 検体、2016 年は 364 検体であった。供試検体の患者年齢は 0 歳から 93 歳 (平均: 3.5±7.5 歳、中央値: 1.8 歳) であった (表 1)。

表 1 年齢別供試検体数

| 年齢 (歳)   | 0   | 1   | 2   | 3   | 4   | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11～20 | 21～60 | 60以上 | 不明 |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|-------|-------|------|----|
| 検体数 (検体) | 360 | 514 | 254 | 160 | 100 | 69 | 44 | 34 | 18 | 18 | 7  | 23    | 14    | 11   | 5  |

### 2. 2 検査方法

#### 2. 2. 1 遺伝子検索

臨床検体を 3,000rpm で 10 分遠心し、QIAamp Viral RNA Mini Kit (QIAGEN) を用いてウイルス遺伝子を抽出した。Primescript RT reagent kit (Takara Bio) を用いて逆転写反応を行い、229E<sup>6)</sup>、OC43<sup>6)</sup>、NL63<sup>7)</sup>および HKU1<sup>8)</sup>について ExTaq (Takara Bio) を用いた PCR 法により遺伝子の検索を実施した。

#### 2. 2. 2 遺伝子型の同定

遺伝子の増幅が確認された検体の増幅産物を MinElute PCR purification kit (QIAGEN) を用いて精製し、BigDye Terminator v3.1 Cycle Sequencing Kit (Applied Biosystems) を用いてサイクルシーケンス反応を実施した。BigDye X Terminator® Purification Kit (Applied Biosystems) を用いて精製し、ABI PRISM 3130 Genetic Analyzer (Applied Biosystems) を用いてシーケンス解析を実施した。決定した塩基配列の BLAST 検索により遺伝子型を同定した。

#### 2. 2. 3 疫学解析

HCoV が検出された患者情報を用いて、検体採取月、患者年齢および診断名について解析を実施した。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 検出状況

供試検体 1,631 検体のうち 30 検体から HCoV が検出され、検出率は 1.8% であった。呼吸器検体からのコロナウイルスの検出率は山形県では 7.6%<sup>5)</sup>、イギリスでは 2.3%<sup>8)</sup>と報告されているが、本県における検出率はそれらより低かった。

表 2 検出状況

| 月     | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | total |
|-------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|-------|
| 2013  | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0  | 0  | 1  | 2     |
| 2014  | 0 | 1 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0  | 0  | 4  | 12    |
| 2015  | 6 | 6 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0  | 0  | 1  | 15    |
| 2016  | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0  | 1  | 0  | 1     |
| total | 6 | 7 | 4 | 2 | 3 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0  | 1  | 6  | 30    |

(例)

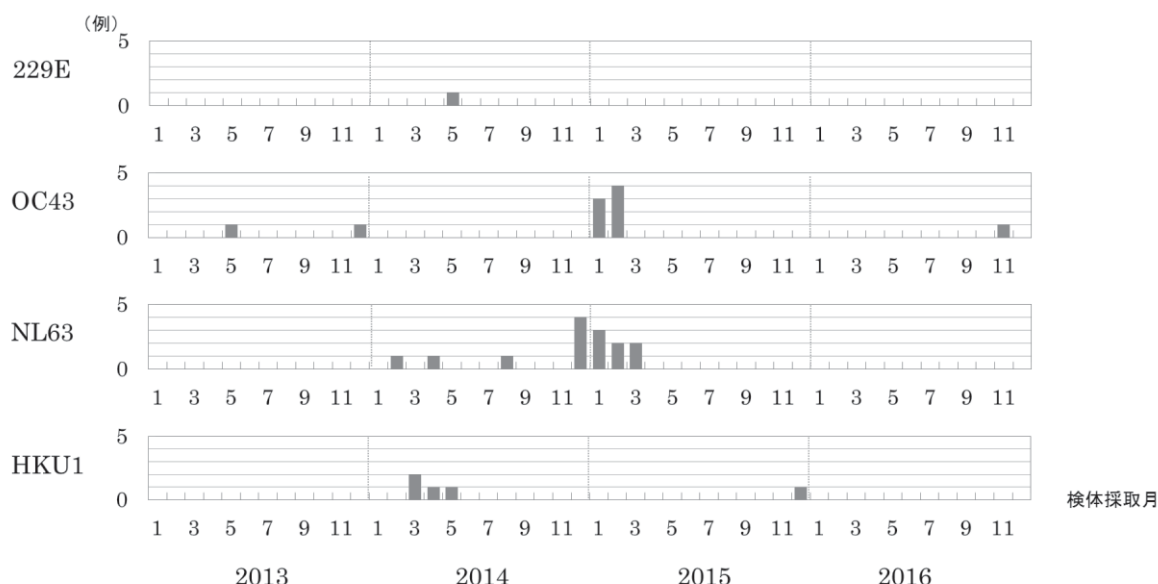


図1 遺伝子型別検出状況

HCoV は1～5、8、11 および12月に検出され、特に1～3月および12月の冬に多く検出された。HCoV は年間を通じて検出されるが、主に冬に流行すると報告<sup>5)</sup>されており、本県においても主に冬に流行がみられた。

また、全ての年において HCoV が検出され、特に2014 および2015年に多く検出された。年による流行の偏りがみられた(表2)。

### 3.2 遺伝子型の同定

HCoV が検出された30例のうち、1例が229E、10例がOC43、14例がNL63型および5例がHKU1であった。HCoV の検出はOC43、NL63、HKU1、229Eの順で多いとの報告<sup>8),9)</sup>もあるが、本県ではNL63が最も多く検出された。

OC43 は2013、2015および2016年に検出され、1、2、5、11および12月に検出された。NL63 は2014および2015年に検出され、1～4、8および12月に検出された。HKU1 は2014年3～5月および2015年12月に検出された(図1)。

山形県において229Eは春に多く検出されていたが、他の遺伝子型に比べ検出率は低くその実態については不明な点が多い<sup>5)</sup>。今回の調査においても1例(3.3%)のみの検出であり、解析を実施するには不十分であった。

OC43は2013年1～4月に三重県<sup>10)</sup>および山形県<sup>5)</sup>において流行がみられたが、本県では2013年には5月と12月に1例ずつ検出されたのみで流行はみられなかった。2015年1～2月には9例検出され、当県において流行がみられた。山形県においても2015年1～4月に流行がみられた<sup>11)</sup>。全国でも2014年12月～2015年4月のOC43の検出件数が多かった<sup>9)</sup>ことから、この時期は全国的にOC43が流行していたと考えられる。

NL63は2014年12月～2015年3月に11例検出され、流行がみられた。山形県においても2015年2～5月<sup>12)</sup>に流行がみられた。

HKU1は山形県において2010年と2012年に流行し、周期性がみられた<sup>5)</sup>。本県では2014年に流行が見られたが、その他の年では2015年に1例あるのみで周期性はみられなかった。

流行の季節性もしくは周期性がみられる遺伝子型もあるが、実態については不明な点が多い。

### 3.3 HCoV 陽性者の年齢

HCoV 陽性者の年齢は0～5、7および22歳であった(平均 $2.9 \pm 4.0$ 歳)。30例のうち28例は5歳以下の乳幼児からの検出であった。0歳児は約3割、1歳児は約3割、2歳児は約1割、3歳児は約1割を占めていた。小児の患者年齢の平均は $2.3 \pm 1.8$ 歳であった。HCoVと同様に5歳までにほとんどが感染するといわれている<sup>2)</sup>HBov(1.4 $\pm$ 0.8歳)に比べ高かった<sup>13)</sup>。

遺伝子型別にみると、229Eは1歳児、HKU1は0～3歳児、NL63は0～5、7歳児および22歳の成人、OC43は0～3および5歳時から検出された(図2)。HKU1が検出された0歳児の月齢は4、5か月、OC43は3、4、6、11か月、NL63は10か月であり、低年齢層からも検出された。

三重県においてHCoVが検出された患者の約6割は0～2歳児で、生後1か月の乳児からも検出された<sup>10)</sup>。山形県において2016年6月に見られた流行では0-1歳児からの検出が多かった<sup>12)</sup>。

これらのことからHCoVも小児における呼吸器感染症に関与していることが示唆された。

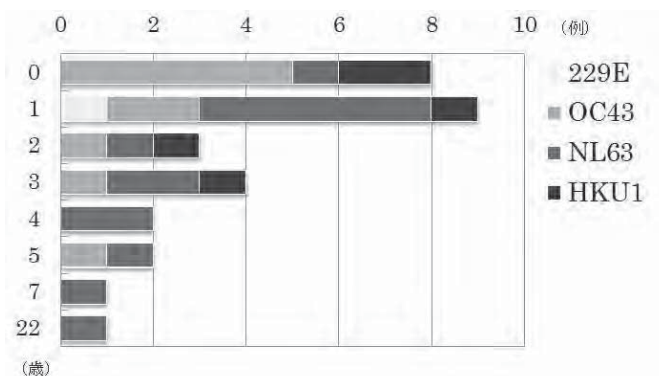


図2 年齢分布

### 3. 4 HCoV 陽性者の臨床診断名

HCoV 陽性者の臨床診断名について解析したところ、30 例のうち 17 例は上気道炎、13 例は下気道炎を呈していた (図 3)。2010～2011 年に新潟県で検出された HCoV 17 例では下気道炎 (4 例) より上気道炎 (13 例) を呈している割合が高かった<sup>14)</sup>。本県でも下気道炎より上気道炎から HCoV が検出される割合が高かった。

遺伝子型別にみると、229E の 1 例は上気道炎を呈した患者からの検出であった。OC43 は 10 例のうち 6 例は上気道炎、4 例は下気道炎検体からの検出であった。NL63 は 14 例のうち 8 例は上気道炎、6 例は下気道炎検体からの検出であった。HKU1 は 5 例のうち 2 例は上気道炎、3 例は下気道炎検体からの検出であった。

OC43 が検出され下気道炎を呈していた 4 例の患者年齢は全て 0 歳児であり、OC43 は低年齢の乳幼児において重症化がみられた。

HCoV は軽症の呼吸器感染症の原因ウイルスの一つとして知られているが、NL63 はクループに關与し<sup>15)</sup>、OC43 は呼吸器症状で入院した児から多く検出された<sup>16)</sup>との報告もあり、この二つの遺伝子型が重症化に深く關与していると考えられている。

今回の調査において NL63、OC43 および HKU1 が下気道炎検体から検出され、HCoV の呼吸器感染症の重症化への關与が示唆された。

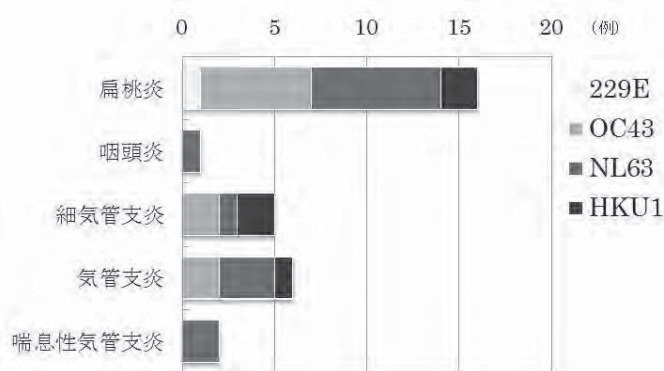


図 3 臨床診断名

## 4. まとめ

2013 年から 2017 年に福井県内の呼吸器感染症を呈した患者から採取された咽頭拭い液等を用いて HCoV 検出を試みたところ、供試検体 1,631 検体中 30 検体から検出された。これまで福井県内における HCoV の浸潤状況は不明であったが、県内においても小児の呼吸器感染症に關与していることが示唆された。

HCoV は軽症の呼吸器感染症の原因ウイルスの一つとして知られているが、重症化への關与も示唆された。呼吸器感染症について、流行の季節性や重症化については依然として不明な点も多いため、更なる疫学情報等の蓄積が必要である。

## 謝辞

検体の採取の御協力を賜りました各健康福祉センター、医療機関の方々に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) Li W. et al. : The S proteins of human coronavirus NL63 and severe acute respiratory syndrome coronavirus bind overlapping regions of ACE2, *Virology*, **2**, 367-374(2007)
- 2) 田代眞人 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)
- 3) 松山州徳: 中東呼吸器症候群 (MERS) コロナウイルス感染症, *モダンメディア*, **60**(4), 137-142(2014)
- 4) 中村雅子 他: サーベイランスにおける呼吸器感染症からのウイルス検出(2010 年度), 福井県衛生環境研究センター年報, **9**, 93-96 (2010)
- 5) Matoba Y. et al. : Detection of the Human Coronavirus 229E, HKU1, NL63, and OC43 between 2010 and 2013 in Yamagata, Japan, *Jpn. I. Infect. Dis.*, **68**,138-141(2015)
- 6) Vabret A. et al. : Direct diagnosis of human respiratory coronaviruses 229E and OC43 by the polymerase chain reaction, *J. Virological Methods*, **97**,59-66 (2001)
- 7) Vabret A. et al. : Human Coronavirus NL63, France, *Emer. Infect. Dis.*, **11**, 1225-1229(2005)
- 8) Guant E.R. et al. : Epidemiology and clinical presentations of the four human coronaviruses 229E, HKU1, NL63, and OC43 detected over 3 years using a novel multiplex real-time PCR method, *J. Clin. Microbiol.*, **48**, 2940-2947(2010)
- 9) IASR 病原微生物検出情報 : <https://www.niid.go.jp/niid/images/iasr/archive/2016/virus/inf11116.pdf>
- 10) 矢野拓弥 他: 三重県における急性呼吸器症状を呈した小児から検出されたコロナウイルス (HCoV-OC43), *感染症学雑誌*, **88**(5), 708-710(2015)
- 11) Matoba Y. et al. : An outbreak of Human Coronavirus OC43 during the 2014-2015 influenza Season in Yamagata, Japan, *Jpn. I. Infect. Dis.*, **68**, 442-445(2015)
- 12) Matoba Y. et al. : Trends of Human Coronaviruses in Yamagata, Japan in 2015-2016 Focusing on the OC43 Outbreak of June 2016, *Jpn. I. Infect. Dis.*, **71**, 167-169(2018)
- 13) 平野映子 他: 福井県におけるボカウイルスの検出, 福井県衛生環境研究センター年報, **12**, 72-75(2013)
- 14) Kon M. et al. : Detection of human coronavirus NL63 and OC43 in children with acute respiratory infections in Niigata, Japan, between 2010 and 2011, *Jpn. I. Infect. Dis.*, **65**, 270-272(2012)
- 15) 鶴岡洋子 他: 気管挿管を要した、ヒトコロナウイルス NL63 による重症クループ症候群の一例, *小児感染免疫*, **29**(1), 61-66(2017)
- 16) Epidemiology and clinical characteristics of human coronaviruses OC43, 229E, NL63, and HKU1: a study of hospitalized children with acute respiratory tract infection in Guangzhou, China, *Eur. J. Microbiol. Infect. Dis.*, **37**, 353-369(2018)

# フザリウムトキシナー斉分析法の検討（第2報）

酒井康行・小西伊久江

Study of Simultaneous Analysis Method for Fusarium Toxin (2nd Report)

Yasuyuki SAKAI, Ikue KONISHI

## 1. はじめに

フザリウムトキシナーは、フザリウム属のかびが産生するかび毒の総称である。ヒトや動物が摂取すると、下痢、嘔吐等の消化器症状や免疫抑制等を起こすことが知られている<sup>1,2)</sup>。汚染食品は小麦、大麦、トウモロコシ等の穀類に多く、わが国では地理的要因から比較的高濃度の汚染が報告されている<sup>3,4)</sup>。

そこで、本県では県内産穀類を対象とした汚染実態調査を実施することとし、その前段としてLC-MS/MSを用いたフザリウムトキシナー斉分析法の検討を開始した。昨年は、LC-MS/MSの測定条件（分析カラム、移動相、イオン化条件、MRM トランジション等）について最適化した後、機器定量限界および検量線の範囲・直線性について評価した<sup>5)</sup>。今回は、LC-MS/MSで測定する検液を得るための前処理法（試料の抽出、精製等）について検討を行ったので、その結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2. 1 対象化合物

デオキシニバレノール、ニバレノール、3-アセチルデオキシニバレノール、15-アセチルデオキシニバレノール、フザレノン-X、HT-2 トキシナー、T-2 トキシナー、ジアセトキシシルペノール、ゼアラレノン（以下、それぞれ「DON」、「NIV」、「3-AcDON」、「15-AcDON」、「FUX」、「HT-2」、「T-2」、「DAS」および「ZEN」という。）

### 2. 2 試薬等

かび毒標準品：富士フィルム和光純薬社製またはMerck社製の標準物質を使用した。

かび毒混合標準液：各かび毒標準物質を1.0mg ずつ量り取り、アセトニトリルで正確に10mLとして100ppm単体標準液を調製した。次に、この単体標準液を1mL ずつ正確に量り取り、アセトニトリルで正確に10mLとして10ppm 混合標準液を調製した。

内部標準品：ベルカロール、ゼアラレノン（以下、それぞれ「VEL」、「ZAN」という。）は富士フィルム和光純薬社製の内部標準物質を使用した。<sup>13</sup>C-デオキシニバレノール（以下、「<sup>13</sup>C-DON」という。）はBiopure社製の25ppmアセトニトリル標準液を使用した。

内部混合標準液：各内部標準物質を5.0mg ずつ量り取り、アセトニトリルで正確に50mLとして、100ppm単体内部標準液を調製した。次に、この単体内部標準液25μLおよび25ppm<sup>13</sup>C-DON標準液100μLを量り取り、アセトニトリルで250μLとして、10ppm 混合内部標準液を調製した。

使用溶媒等：アセトニトリル、メタノール、超純水および酢酸アンモニウムは、富士フィルム和光純薬社製の液体クロマトグラフ用またはLC/MS用を使用した。

### 2. 3 機材等

多機能カラム：Romer社製のMultiSep226、MultiSep227、Mycospin400、GLサイエンス社製のInertSep VRA-1、InertSep VRA-3、昭和電工社製のAutoprep MF-T1500、Merck社製のSupelTox AflaZea、SupelTox Tricho、Agilent社製のBondElut Mycotoxinを用いた。

追加精製カラム：GLサイエンス社製のInertSep PLR、Agilent社製のCaptiva EMR-Lipid、Merck社製のZ-Sepを用いた。

### 2. 4 装置および測定条件

装置：液体クロマトグラフ質量分析計 Prominence 20A/3200Q TRAP（島津製作所/Sciex）、カラム：CAPCELL CORE ADME 粒子径2.7μm、2.1mm i.d.×150mm（資生堂）、移動相：A液5mM酢酸アンモニウム水溶液、B液5mM酢酸アンモニウム含有メタノール、グラジエント条件：B液10%(0min)→90%(15min)→90%(20min)、流速：0.2mL/min、カラム温度：40℃、注入量：5μL、MRM条件：表1のとおり。

上記条件で、検量線用標準液および検液を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絶対検量線法または内部標準法により定量した。内部標準物質は、検液中濃度で100ng/mLとなるよう添加した。

表1 各化合物のMRM トランジション

| イオン化  | ESI Positive (+) |          |         |         |         |
|-------|------------------|----------|---------|---------|---------|
| 化合物名  | 3-AcDON          | 15-AcNIV | FUX     | HT-2    | T-2     |
| 定量イオン | 339>231          | 356>321  | 372>355 | 442>263 | 484>305 |
| 確認イオン | 339>203          | 356>137  | 372>247 | 442>215 | 484>185 |

| イオン化  | ESI Negative (-) |         |        |                     |
|-------|------------------|---------|--------|---------------------|
| 化合物名  | DON              | NIV     | VEL    | <sup>13</sup> C-DON |
| 定量イオン | 371>281          | 355>295 | 325>59 | 370>310             |
| 確認イオン | 371>311          | 355>265 | なし     | 370>279             |

| イオン化  | ESI Positive (+) |         |         |         |
|-------|------------------|---------|---------|---------|
| 化合物名  | DAS              | VEL     | ZEN     | ZAN     |
| 定量イオン | 384>307          | 284>267 | 319>187 | 321>303 |
| 確認イオン | 384>229          | 284>249 | 319>283 | 321>189 |

## 3. 結果および考察

### 3. 1 試験法の試行

かび毒分析の前処理法には、イムノアフィニティーカラムを利用する方法と多機能カラムを利用する方法の2種類が多く報告されている<sup>6,7,8)</sup>。前者は目的成分をカラムに保持させ、夾雑物を洗い流してから目的成分を溶出させる保持型またはキャッチ&リリース型と呼ばれるカラムで、保持機構として抗原抗体反応を利用している。精製効果が高い反面、多成分分析には向いておらず、費用も高いのが特徴である。一方、後者は目的成分を保持させず、夾雑物のみ保持させる通過型またはパススルー型と呼ばれるカ

ラムで、逆相、順相、イオン交換樹脂等による複合的な保持機構により夾雑物を保持する。精製効果は比較的低いが、多成分分析が可能であり、費用も抑えることができるため、多機能カラムを選択した。

先行研究を参考にして、大麦試料における添加回収試験を実施した(図1)<sup>9)</sup>。試料には、はったい粉(麦焦がし)、大麦うどん、麦茶を用いた。検量線用標準液は、かび毒混合標準液をアセトニトリルで希釈した溶媒標準液と、各ブランク試料を図1に従って処理した検液に標準液を添加した、いわゆるマトリックス標準液を用い、絶対検量線法により定量した。

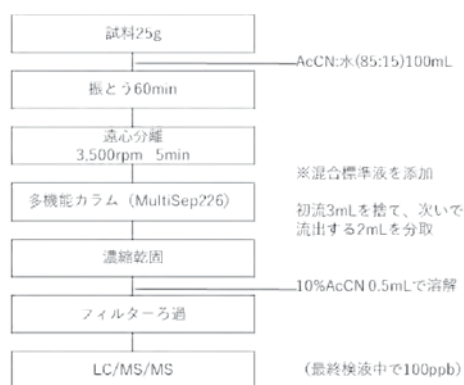


図1 検討した前処理法

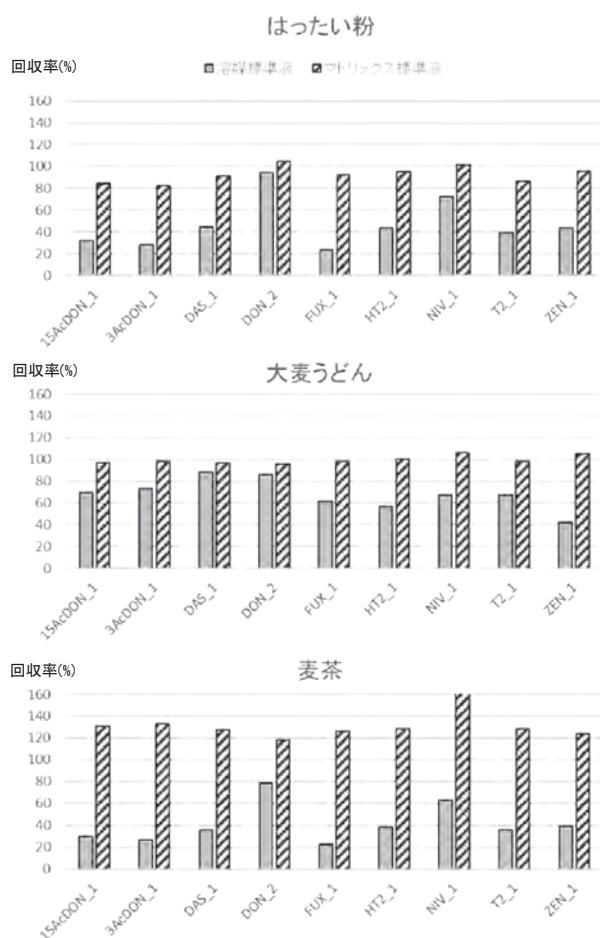


図2 大麦試料における添加回収試験

結果を図2に示す。溶媒標準液による定量結果では、添加した試料によって回収率は大きく異なり、大麦うどんでは40~90%であったのに対し、はったい粉や麦茶では20%~90%と不良であった。一方、マトリックス標準液による定量結果では、いずれの試料においても回収率は80%~130%程度となり、一部の化合物を除いて良好な結果が得られた。

今後、予定している汚染実態調査では幅広い試料を対象に調査する予定である。そのためには、マトリックス標準液による定量は大変手間であり、また、ブランク試料の入手にも困難を要することから、溶媒標準液での定量を目指して、マトリックス効果対策について検討した。

### 3.2 マトリックス効果の対策

マトリックス効果とは、マトリックスの影響により感度の減少または増加が起こる現象を指し、一義的な対策として検液の希釈またはマトリックスの除去が有効とされている。

#### 3.2.1 検液の希釈

図1に従って処理した麦茶検液を10%アセトニトリルで段階的に希釈した後、かび毒混合標準液を添加したマトリックス標準液と、同濃度の溶媒標準液のカウント数を比較することによって希釈の効果を確認した。

結果は、図3のとおり。Negativeモードで測定するDONおよびNIVは希釈倍率に因らず、マトリックス標準液と溶媒標準液のカウント数が同程度となった。一方、Positiveモードで測定する化合物については、マトリックス標準液のカウント数は溶媒標準液に比べて低かったが、希釈倍率が高くなるほど溶媒標準液のカウント数に近づき、最終的に100倍希釈で同等となることがわかった。

以上のことから、マトリックス効果による干渉はPositiveモードでのみ起こり、今回のケースでは100倍程度希釈することによって低減化できることがわかった。ただし、前回の検討によって機器定量限界(IQL)はDON、NIV、3-AcDON、15-AcDON、FUX、ZENが10ng/mL、HT-2、T-2、DASが1ng/mLであることがわかっているため、検液の希釈を採用した場合、方法定量限界(MQL)はIQLの100倍程度となり、実際の穀類等における汚染濃度レベルに比べて相当高くなることから、採用できないことが明らかとなった。

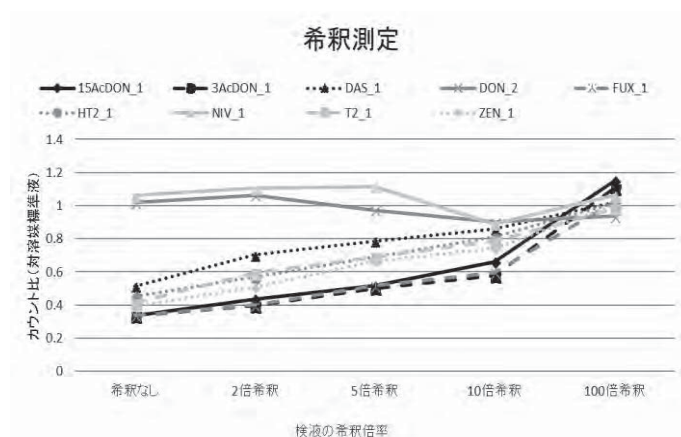


図3 検液の希釈

### 3. 2. 2 マトリックスの除去

使用する多機能カラムの選定を行うため、図 1 の MultiSep 226 を表 2 のカラムに代えて、はったい粉における添加回収試験を実施した。なお、スピン型カラムである MycoSpin400 については、抽出液 1mL をカラムに負荷した後、遠心分離 (10,000rpm、1min) してから、上清 0.4mL を分取した。濃縮乾固後、10%アセトニトリル 0.1mL で溶解したものをフィルターろ過し、検液とした。

表 2 検討に使用した多機能カラム

| メーカー     | 名称                 | 逆相 | イオン | 活性炭 | 順相 |
|----------|--------------------|----|-----|-----|----|
| GL サイエンス | InertSep VRA-1     | ○  | ○   |     |    |
|          | InertSep VRA-3     | ○  | ○   |     |    |
| Romer    | MultiSep226        | ○  | ○   |     | ○  |
|          | MultiSep227        |    | ○   | ○   | ○  |
|          | MycoSpin400        | ?  | ?   | ?   | ?  |
| 昭和電工     | Autoprep MF-T1500  |    | ○   | ○   | ○  |
| Merck    | SupelTox AflaZea   | ?  | ?   | ?   | ?  |
|          | SupelTox Tricho    | ?  | ?   | ?   | ?  |
| Agilent  | BondElut Mycotoxin |    |     |     | ○  |

結果は、図 4 のとおり。MultiSep 226 に比べて、MultiSep 227、Autoprep MF-T1500、SupelTox AflaZea の回収率は ZEN を除いて全体的に良くなった。しかし、ZEN は固相に含まれる活性炭に吸着したと見られ、全く回収できなかった。その他のカラムについては、MultiSep 226 と同等またはそれ以下の結果となったことから、引き続き、MultiSep 226 を用いることにした。

次に、MultiSep 226 と組み合わせて使用する精製カラムの検討を行った。先の結果から、逆相系を強化することにより回収率が向上すると考え、脂質除去カラムについて検討した (表 3)。MultiSep 226 で処理した後、さらに精製カラムに負荷し、流出液を分取して以後同様に操作した。

表 3 検討に使用した追加精製カラム

| メーカー     | 名称           | 材質               | 原理             |
|----------|--------------|------------------|----------------|
| GL サイエンス | InertSep PLR | 二酸化チタン           | リン酸基-二酸化チタンの吸着 |
| Agilent  | EMR          | ジソシアネートホリオール共重合体 | サイズ除去、疎水相互作用   |
| Merck    | Z-Sep        | シリカゲル修飾ジルコニア     | ルイス酸塩基相互作用     |

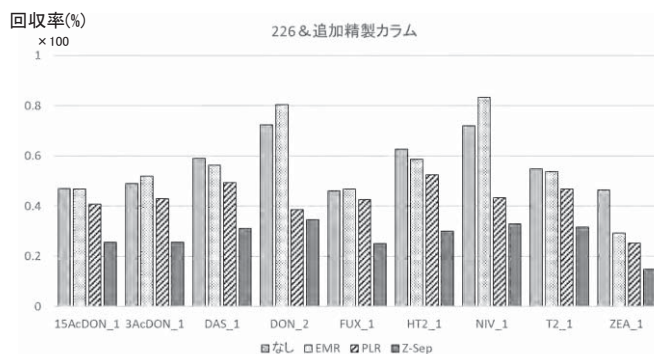


図 5 追加精製カラムの選定

結果を図 5 に示す。追加精製しない場合に比べて、同等またはそれ以下の結果となり、精製カラムの有効性は確認できなかった。ただし、その後の検討により、EMR については、負荷した検液中アセトニトリル濃度 (85%) が適当ではなく、50%~75%程度とした場合には、いずれの対象化合物も吸着することなく脂質、色素等を除去できることがわかったため、今後さらに検討したいと考えている。

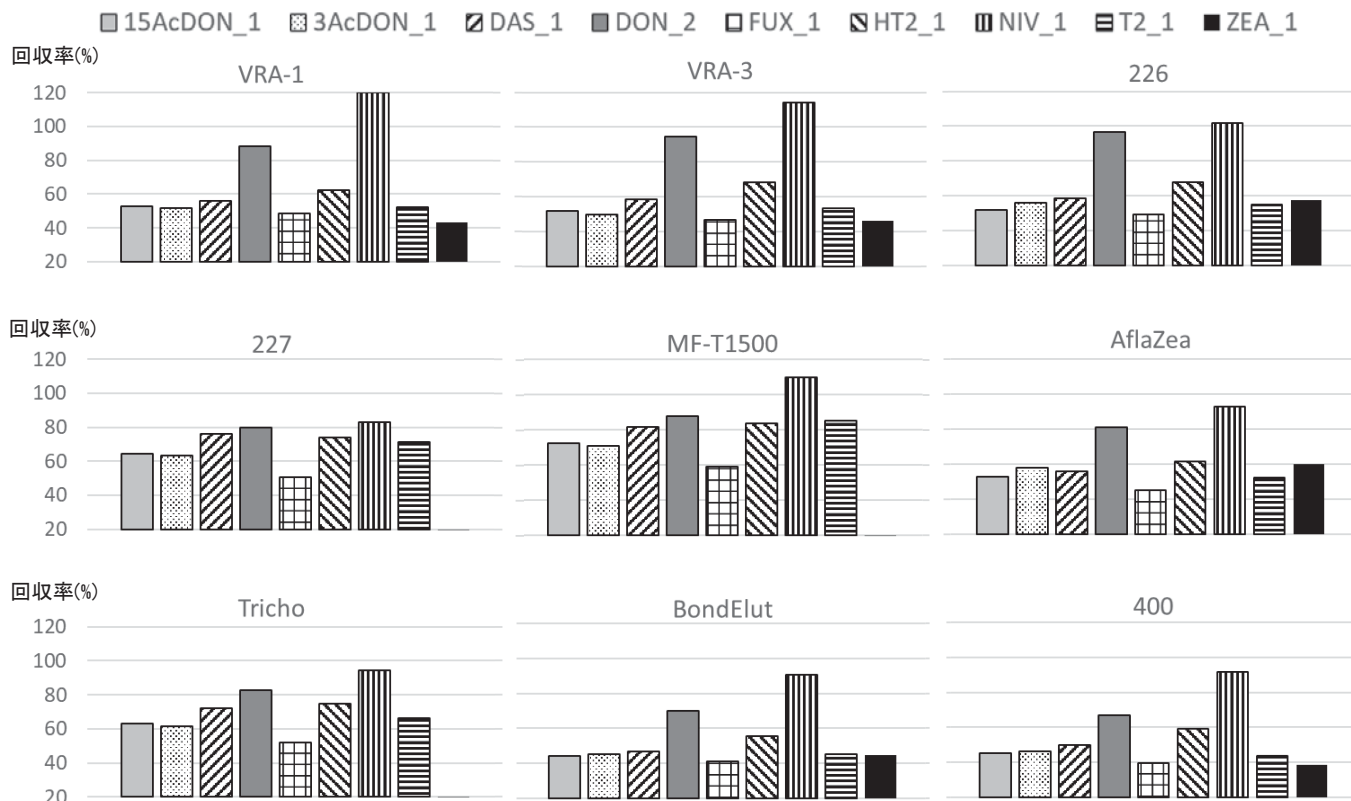


図 4 多機能カラムの選定

### 3. 3 マトリックス効果の補正

検液の希釈およびマトリックスの除去では良い結果が得られなかったため、次にマトリックス効果を補正する方法について検討した。

補正には、一般的に(1)内部標準法による定量、(2)標準添加法による定量、(3)マトリックス検量線を用いた定量が用いられる。標準添加法やマトリックス検量線による定量は、検量線用標準液と検液のマトリックスをマッチングさせる必要があり、すなわち検液ごとに検量線用標準液を作成しなければならず、先述したように大変に手間である。

そこで、内部標準法での定量を試みた。内部標準法では、対象化合物と性状が類似した内部標準物質を選択することが重要であるため、標準液および検液中における各化合物のレスポンス変化を確認し、内部標準物質の割り当てについて検討した(図6)。

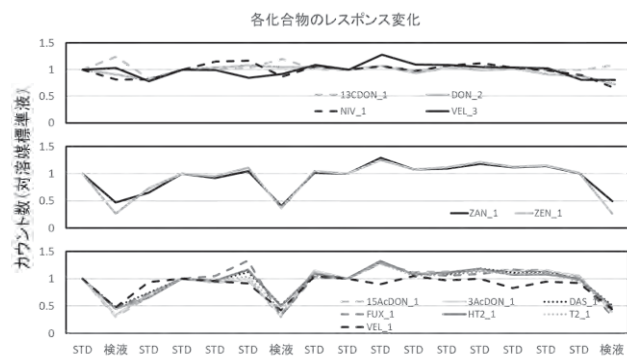


図6 内部標準物質の割り当て

Negativeモードでは、内部標準物質として<sup>13</sup>C-DONとNIVを検討し、いずれも対象化合物と同様の挙動を示したことから、内部標準物質として適当であると判断した。ただし、DONの安定性同位体である<sup>13</sup>C-DONは非常に高価であるため、価格面を考慮してVELを選択した。Positiveモードでは、内部標準物質としてZENにはZANを、トリコテセン系にはVELを検討した。Negativeモードとは異なり、標準液と検液中での明らかなレスポンス変化が確認できたが、いずれも対象化合物と同様の挙動を示したことから、内部標準物質として適当と判断した。

次に、選択した内部標準物質を用いた内部標準法と従来の溶媒標準液による絶対検量線法での定量結果を比較するため、はったい粉における添加回収試験(n=3)を実施した(図7)。絶対検量線法では回収率が30~110%であったのに対し、内部標準法では70~120%と大幅に改善した。個別では、Negativeモードで測定するDON、NIVの回収率にはほぼ差はなかったが、Positiveモードで測定する化合物には大幅な改善効果があった。この結果は、3.2.1の内容と一致した。

以上のことから、Negativeモードでは溶媒標準液による絶対検量線法により定量を行い、PositiveモードではVELまたはZENを内部標準物質に用いた内部標準法により定量を行うことで、マトリックス効果による影響を比較的受けずに、定量できる可能性が確認できた。今後は、添加回収試験を繰り返して行い、定量の精確性が確認できた場合には、汚染実態調査を開始する予定である。

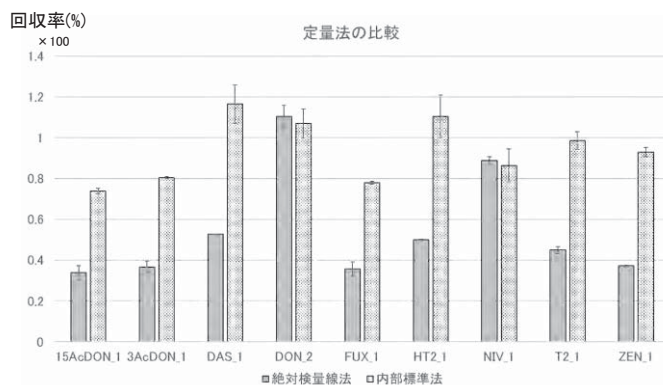


図7 絶対検量線法と内部標準法

## 4. まとめ

大麦試料を用いた添加回収試験では、マトリックス効果により回収率が低減する化合物があった。対策として、検液の希釈、マトリックスの除去について検討したが、有効な改善策とはならなかった。そこで、内部標準法による補正を検討した結果、VELおよびZANが内部標準物質として適当であり、絶対検量線法と内部標準法で実試料における添加回収試験の結果を比較したところ、Negativeモードで測定するDON、NIVはほぼ同等であったが、Positiveモードで測定する化合物には大幅な改善効果があった。

今後は、Negativeモードは絶対検量線法で、PositiveモードはVELおよびZENを内部標準物質とする内部標準法を用いて、添加回収試験を繰り返して行い、定量の精確性を確認した上で、県内産穀類における汚染実態調査を開始する予定である。

## 参考文献

- 1) 小西良子 他：食品衛生検査指針理化学編 2015 第6章 5.マイコトキシン,562-647,公益社団法人日本食品衛生協会,東京(2015)
- 2) 永山敏廣 他：衛生試験法・注解 2015 2.2 天然有毒物質試験法,287-305,金原出版株式会社,東京(2015)
- 3) 芳澤宅實：厚生労働科学研究費補助金厚生労働特別研究事業 平成13年度研究報告書(主任研究者 熊谷進)「食品中のかび毒のリスクアセスメントに関する研究」,98-113(2001)
- 4) 熊谷進：厚生労働科学研究費補助金厚生労働特別研究事業 平成14年度研究報告書(主任研究者 熊谷進)「小麦等のデオキシニバレノールに係る規格基準設定のための緊急調査研究」,6-9(2002)
- 5) 酒井康行 他：福井県衛生環境研究センター年報,15,72-77(2016)
- 6) 青山幸二 他：食品衛生学雑誌,53(3),152-156(2012)
- 7) Yoshinari et al.: Journal of Agricultural and Food Chemistry, 62(5),1174-1180(2014)
- 8) 平成20年4月1日付け19消安第14729号農林水産省消費・安全局長通知「飼料分析基準の制定について」(平成28年12月22日一部改正)
- 9) 平成14年5月21日付け食発第0521001号 厚生労働省医薬局食品保健部長通知「小麦のデオキシニバレノールに係る暫定的な基準値の設定について」(平成15年7月17日一部改正)

# 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

山崎隆博・吉川昌範

Distribution of Phosphate Ester Flame Retardants in River Water in Fukui.

Takahiro YAMAZAKI, Masanori YOSHIKAWA

## 1. はじめに

リン酸エステル系難燃剤は、臭素系難燃剤ヘキサブロモシクロドデカン（HBCD： $C_{12}H_{18}Br_6$ ）が平成 26 年 3 月に化審法により規制されたことから、その代替物質として使用が増加してきている。また、神経毒性が指摘されている物質であり、かつ難分解性の物質もあるため、環境や健康への影響が懸念されている。

リン酸エステル系難燃剤は、近年注目され始めた物質であり、河川を対象とした調査を行った実績は全国的にみてもほとんどない。本県では、これまでの研究において河川水や底質から HBCD が比較的高濃度で検出されていることもあり、その代替物質であるリン酸エステル系難燃剤による水環境中への影響が懸念される。

このことから、表 1 のリン酸エステル系難燃剤 9 物質を対象としたリン酸エステルの多成分同時分析法を確立し、福井県内の 30 河川 32 地点の河川水を対象としたリン酸エステル系難燃剤の実態把握を行った。

表 1 対象としたリン酸エステル 9 物質

- |                       |                           |
|-----------------------|---------------------------|
| ① リン酸トリエチル            | ⑥ リン酸トリフェニル               |
| ② リン酸トリプロピル           | ⑦ リン酸トリス(2-ブトキシエチル)       |
| ③ リン酸トリブチル            | ⑧ リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) |
| ④ リン酸トリス(2-クロロエチル)    | ⑨ リン酸トリクレジル               |
| ⑤ リン酸トリス(2-クロロイソプロピル) |                           |

## 2. 方法

### 2. 1 試料前処理方法

試料の前処理方法は、国立環境研究所の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」で例示された方法を参考に、通水量を変更して分析した。試料の前処理フローを図 1 に示す。

水試料 200mL を三角フラスコに入れ、サロゲート溶液を 10  $\mu$ L 添加した。その水試料をアセトン 20mL、超純水 10mL でコンディショニングした固相カートリッジ（OASIS-HLB-Plus）に、コンセンレーターを用い通水した。通水後、超純水約 20mL を追加し洗浄した。洗浄後、カートリッジを取り外し、注射器を使用して水を抜き、遠心分離（3000rpm、10min）した後、窒素気流で乾燥した。乾燥後、アセトン 8mL を使用し、バックフラッシュ法で溶出した溶液を窒素吹き付け装置により乾固直前まで濃縮し、メタノールで 1mL までメスアップした。これをシリンジフィルター（MILLIPORE Millex-LG）でろ過し、分析試料とした。

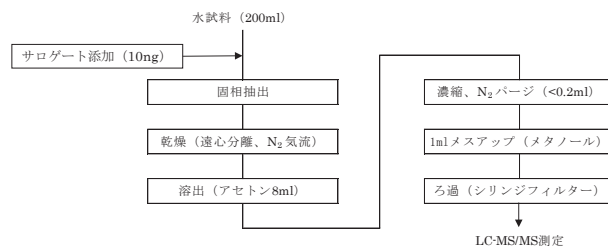


図 1 試料の前処理フロー

### 2. 2 分析条件

分析対象のリン酸エステルのプロダクトイオン、サロゲートのプロダクトイオン、LC-MS/MS の分析条件をそれぞれ表 2、表 3、表 4 に示す。LC-MS/MS の分析条件は、アジレントテクノロジー株式会社滝埜らの方法<sup>1)</sup>を参考にした。滝埜らの方法を使用したところ、ピークの分離がうまくいかなかったため、A 相 B 相の割合等を検討した。

表 2 リン酸エステルのプロダクトイオン

|                         | プリカーサー | プロダクト |
|-------------------------|--------|-------|
| リン酸トリエチル                | 183    | 99    |
| リン酸トリプロピル               | 225    | 99    |
| リン酸トリブチル                | 267    | 99    |
| リン酸トリス(2-クロロエチル)        | 285    | 63    |
| リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)     | 327.3  | 99    |
| リン酸トリフェニル               | 327.5  | 152   |
| リン酸トリス(2-ブトキシエチル)       | 420    | 321   |
| リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) | 431    | 99    |
| リン酸トリクレジル               | 369    | 91    |

表 3 サロゲート (d-体) のプロダクトイオン

|                         | プリカーサー | プロダクト |
|-------------------------|--------|-------|
| リン酸トリエチル                | 198    | 102   |
| リン酸トリプロピル               | 246    | 102   |
| リン酸トリブチル                | 294    | 102   |
| リン酸トリス(2-クロロエチル)        | 297    | 67    |
| リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)     | 345    | 102   |
| リン酸トリフェニル               | 342    | 82    |
| リン酸トリス(2-ブトキシエチル)       | 433    | 330   |
| リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) | 446    | 102   |
| リン酸トリクレジル               | 390    | 98    |

表 4 LC-MS/MS の分析条件

|       |                                                                                       |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 装置    | (株) 島津製作所製 LC-MS/MS LP-8050                                                           |
| カラム   | CORETECS™ (φ2.1 mm×100 mm、粒径1.6 μm)                                                   |
| 移動相   | A : 0.1%ギ酸 B : メタノール<br>0 → 5 min A : 70% B : 30%<br>5 → 30 min A : 70→0% B : 30→100% |
| 流速    | 0.2 mL/min                                                                            |
| カラム温度 | 40 ℃                                                                                  |
| 試料注入量 | 20 μL                                                                                 |

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 分析条件の検討

##### 3. 1. 1 LC-MS/MS 条件の検討

検討前の条件（移動相 B の初期割合 10%、5 分後からの上昇率 3%/min）では図 2 のとおりピークが分離できなかったため、表 4 のとおり条件を変更（移動相 B の初期割合 30%、5 分後からの上昇率 2.8%/min）したところ、図 3 のとおりピークが分離した。

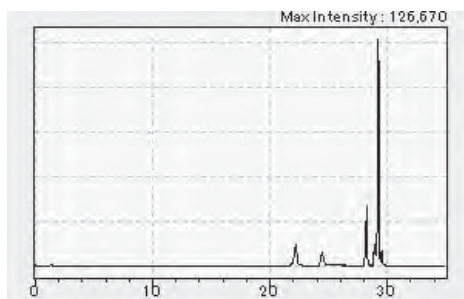


図 2 検討前のピーク

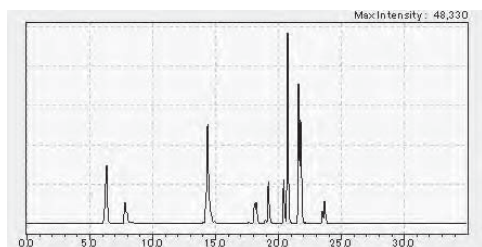


図 3 検討後のピーク

##### 3. 1. 2 添加回収試験

添加回収試験を行った結果（試料数 n=4）を表 5 に示す。回収率は 81～118%であり、許容範囲の目安 70～120 %の範囲内に収まっていた。

表 5 添加回収試験結果

|                           | 回収率 [%] |
|---------------------------|---------|
| ① リン酸トリエチル                | 101～117 |
| ② リン酸トリプロピル               | 81～116  |
| ③ リン酸トリブチル                | 109～117 |
| ④ リン酸トリス(2-クロロエチル)        | 90～99   |
| ⑤ リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)     | 99～117  |
| ⑥ リン酸トリフェニル               | 97～118  |
| ⑦ リン酸トリス(2-ブトキシエチル)       | 91～102  |
| ⑧ リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) | 89～106  |
| ⑨ リン酸トリクレジル               | 95～108  |

#### 3. 1. 3 検出下限値

標準混合溶液の繰り返し測定により算出した検出下限値、定量下限値を表 6 に示す。9 物質の検出下限値の範囲は、河川水濃度で 0.20～3.5ng/L であった。

表 6 検出下限値、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 リン酸トリス(2-クロロエチル)        | 3.5    | 12    |
| ⑤ リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)     | 0.45   | 1.5   |
| ⑥ リン酸トリフェニル               | 0.75   | 2.5   |
| ⑦ リン酸トリス(2-ブトキシエチル)       | 0.85   | 2.9   |
| ⑧ リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) | 0.90   | 3.0   |
| ⑨ リン酸トリクレジル               | 0.20   | 0.75  |

#### 3. 2 河川水調査結果

調査対象地点は図 4 の 30 河川 32 地点とし、秋（平成 29 年 10～11 月）および冬（平成 30 年 2～3 月）に実施した（冬は護岸工事のため 1 地点欠測）。その結果、県内河川からはリン酸トリプロピルを除く 8 物質が検出された（図 5）。また、2 回の調査で濃度が最も高かった物質はリン酸トリブチルであり、その濃度は 870 ng/L であった。

そこで、リン酸エステル系難燃剤が検出される河川に特徴があるのかを調査した。リン酸エステル系難燃剤は、HBCD の代替物質として使用量が増加しているといわれていることから、県内河川で HBCD 濃度が高かった河川におけるリン酸エステルの検出頻度についてまとめた。その結果が表 7,8 である。

リン酸トリブチルは、他の物質と比べ比較的高濃度で検出された物質であり、繊維関連事業所の寄与が推定される HBCD が高濃度で検出された河川 6 地点のうち 5 地点で検出されていることから、事業所からの排水が排出源の一つである可能性が示唆された。

リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)は HBCD ではほとんど検出されなかった嶺南の河川でも検出され、HBCD の代替以外の用途の排出源があることが示唆された。



図 4 調査対象地点

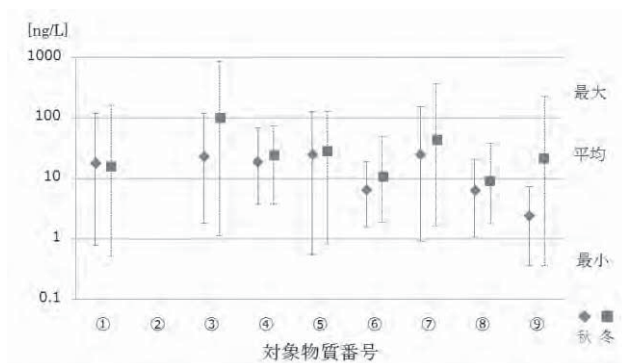


図5 分析結果(濃度範囲)

表7 県内河川検出状況(秋季)

|                          | 検出地点数<br>(32地点) | HBCD濃度の高い<br>河川(6地点) |
|--------------------------|-----------------|----------------------|
|                          |                 | 検出地点数                |
| ①リン酸トリエチル                | 9               | 5                    |
| ②リン酸トリプロピル               | 0               | 0                    |
| ③リン酸トリブチル                | 17              | 5                    |
| ④リン酸トリス(2-クロロエチル)        | 12              | 4                    |
| ⑤リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)     | 26              | 6                    |
| ⑥リン酸トリフェニル               | 22              | 2                    |
| ⑦リン酸トリス(2-ブトキシエチル)       | 14              | 5                    |
| ⑧リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) | 14              | 5                    |
| ⑨リン酸トリクレジル               | 12              | 1                    |

表8 県内河川検出状況(冬季)

|                          | 検出地点数<br>(31地点) | HBCD濃度の高い<br>河川(6地点) |
|--------------------------|-----------------|----------------------|
|                          |                 | 検出地点数                |
| ①リン酸トリエチル                | 22              | 6                    |
| ②リン酸トリプロピル               | 0               | 0                    |
| ③リン酸トリブチル                | 13              | 5                    |
| ④リン酸トリス(2-クロロエチル)        | 18              | 4                    |
| ⑤リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)     | 29              | 5                    |
| ⑥リン酸トリフェニル               | 13              | 3                    |
| ⑦リン酸トリス(2-ブトキシエチル)       | 25              | 5                    |
| ⑧リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) | 7               | 4                    |
| ⑨リン酸トリクレジル               | 21              | 5                    |

## 4. まとめ

リン酸エステル系難燃剤の多成分同時分析を行うため、先行研究をもとに分析条件を検討したところ、移動相の初期割合や流速を変更することにより、リン酸エステル系難燃剤9物質を対象とした多成分同時分析法を確立した。

河川水調査では、県内30河川32地点を対象に、リン酸エステル系難燃剤の概況を調査した結果、リン酸トリプロピルを除く8種類の物質が検出された。

今後は、県内河川の季節変動を把握するため、春と夏に採水を行うとともに、高濃度河川や特徴が見受けられた河川の詳細調査を行い主要な発生源の推定を行う。

また、リン酸エステル系難燃剤の環境への影響を低減させることを目的として、排水処理技術の検討を行っていく予定である。

## 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29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) 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,環境化学討論会要旨集(2017)

# 揚水返送循環方式による最終処分場安定化促進基礎技術開発（第2報）

田中宏和・中村大充・磯部友護<sup>\*1</sup>・椿 雅俊<sup>\*2</sup>・香村一夫<sup>\*3</sup>

Development of Basic System Aiming at Stabilization of Waste Landfill  
by Pumping Circulation of Leachate (Part 2)

Hirokazu TANAKA, Masamitsu NAKAMURA, Yugo ISOBE<sup>\*1</sup>,  
Masatoshi TSUBAKI<sup>\*2</sup>, Kazuo KAMURA<sup>\*3</sup>

## 1. はじめに

多種多様な廃棄物が埋め立てられる管理型最終処分場の埋立層内は、物理・化学・生物的に不均質な状態である。埋立物成分の相違だけでなく、その物理的形状や強度は透水性や透気性を変化させる。加えて、廃棄物層の厚みや保有水の水位は、地表からの大気侵入の障害となる。そのため、埋立地全体が様に安定化することはない。しかし、処分場を廃止するためには、埋立地全体の環境汚染リスクの低減化と安全性を確認することが重要である。したがって、処分場の早期廃止のためには、安定化が遅延している部分を把握し、何らかの方法によって、その部分の安定化を促進させると効率的であると考えられる。

埋立層内部の状態把握については、各種物理探査を利用した研究が進んでいる<sup>1-10)</sup>。一方、安定化促進技術としては循環式準好気埋立システム（福岡方式）が世界的に最も有名であり、既に国内の多くの処分場で導入されている<sup>11-15)</sup>。この方法は集排水管やガス抜き管内の温度差による空気対流を利用した技術である。そのため、処分場の設計時には導入を決定しなければならない。つまり、埋立地全体を対象とした安定化促進技術であり、局部を対象とし、埋立終了後に追加的に施工可能な技術ではない。また、その原理上、海面埋立処分場等の保有水水位が高い処分場には適用できない。

本研究では、埋め立てが終了し、保有水の水位が高い処分場に適用可能である、局所的な安定化促進技術の開発を目指している。具体的には、保有水を地上に揚水し、それを透水性が高い最終覆土に給水させることで、埋立層内の停滞している部分の保有水を強制的に循環移動させる。この効果により、塩類洗い出しを促進させるとともに、溶存酸素が供給されることによる有機物の分解促進効果も期待している。2012～2013年には実験規模の揚水循環システムを用いた現場実証試験を行い、その効果については過去に報告した<sup>16,17)</sup>。今回、異なる埋立地において、再検証試験を行った。

## 2. 方法

### 2.1 試験用揚水循環システムの構造

揚水循環システムは揚水部、導水部および給水部で構成される。揚水部の構造を図1に示した。塩分や硫化水素ガ

スによる腐食予防と、浮遊物質による閉塞対策のため、揚水方法は浄化槽によく用いられるエアリフト方式を採用した。本試験の揚水井としては、地下深さ4mの観測井を利用した。この観測井は最下部1mのみがストレーナー構造となっている。揚水管は塩化ビニル製水道管（VP25）を用い、最下部から0.5mの位置に送気管を設置した。地上部は1.55mの高さで容積約20Lのタンクに接続した。タンクは上部を大気開放し、エアリフトに用いた空気を排出する構造とし、タンク内から浸出水が出る高さは地表から1.1mとした。送気には最高圧力0.3MPa、送気量20L min<sup>-1</sup>（0.2MPa時）のダイヤフラム式小型コンプレッサーを使用し、電力は多結晶太陽電池モジュール、高サイクル密閉型バッテリーおよび正弦波インバータを使った自作の電源装置から供給した。送気は間欠運転とし、タイミングと時間はタイマーにて制御した。揚水井には投げ込み式の水圧計と電気伝導率（EC）計を設置した。

導水部は塩化ビニル製水道管（VP25）を用い、最終覆土上に敷設した。平面図を図2に示す。導水長は約20mとし、揚水部から5m付近にエア抜き管を設置した。前回試験では全長107mの導水に成功しているが<sup>16,17)</sup>、本試験では試験区画面積が小さいため導水長を短くした。本実験システムの導水管内流速を6L min<sup>-1</sup>と仮定すると、ウェストン公式によれば350m以上の導水が可能である<sup>16,18)</sup>。

給水部は導水管を地中方向に90°曲げ、GL-0.2mの深さまで最終覆土に埋設した。試験区画の最終覆土には砂質土が使われ、2009年に計測した覆土厚は1.3m、透水係数は $3.11 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ である。

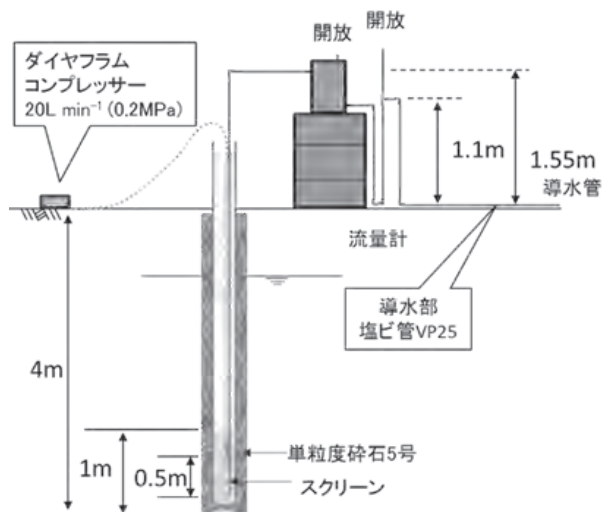


図1 揚水部概略図

<sup>\*1</sup> 埼玉県環境科学国際センター

<sup>\*2</sup> 東急建設株式会社

<sup>\*3</sup> 早稲田大学

## 2. 2 試験方法

試験期間は 2016 年 3 月 16 日～2017 年 1 月 31 日とした。しかし、2016 年 8 月 17 日～9 月 9 日と 10 月 27 日～11 月 4 日は他の調査のために揚水循環システムの運転を休止した。運転前に揚水井の集水能力を調査したところ、井戸内滞留水を全て揚水した後に元の水位まで回復するには 24 時間以上かかることが分かった。このことから、今回の試験に用いる揚水井は前回試験の揚水井に比べて集水能力が著しく低いことが判明したため、揚水間隔は前回試験よりも少ない、1 日当たり 5 分間 1 回のみとした。

試験期間中の 2016 年 10 月 26 日に図 2 の破線で示した測線で試験区画の比抵抗探査を実施し、揚水井と注水地点付近の埋立廃棄物層内の比抵抗断面図を得た。計測はダイポール・ダイポール法を用い、電極間隔は 1 m とした。

### 3. 結果と考察

### 3. 1 揚水量と揚水井の水位変化

揚水量の積算値を図3に示した。実験システムの運転開始と終了時期を縦実線で示した。試験期間中の積算揚水量は約 2.0 m<sup>3</sup> であり、試験期間の日間平均が約 6.3 L、1 回あたりの平均揚水量が約 6.9 L であった。前回試験は 71 日間の運転で約 62 m<sup>3</sup> を導水したため<sup>16,17)</sup>、前回試験に対する本試験の積算揚水量は約 3.2 %、1 日当たり揚水量は約 0.7 % であり、著しく少ない。

揚水井の水位と、揚水井から約 15 m 離れた地点にある観測井の水深の変化を図 4 に示した。なお、図に示した水深の値は井戸内の水位計を起点とした水位である。見かけ上では観測井の水深が揚水井よりも深くなっているが、実際に GL からの保有水水位を表しているわけではない。

揚水井の水深は運転開始前が約 2 m であったが、運転開始後は約 1.2 m まで低下し、運転期間中はほぼ毎日、約 1 m の水位変動があった。この水位変動は揚水循環システムの運転に伴うものであり、ポンプの停止時間（約 24 時間）では揚水井の水位が十分に回復できていないことが分かる。このことから、運転期間中の揚水井内と保有水の間には水位差があり、周辺の保有水が揚水井に集まる力が働いていたと考えられる。また、ポンプ運転開始前における水位（変動幅の最高点）の変化が観測井の水位変化と類似していることから、揚水井の集水能力が保有水水位の影響を受けていることが示唆された。

### 3. 2 揚水井内滞留水の EC 変化

揚水井内滞留水の EC の経時変化を図 5 に示した。縦破線は後述する比抵抗探査の実施日を示している。運転開始後から 8 月までは低下傾向を示したが、8 月 17 日～9 月 9 日の運転休止期間に上昇し、運転再開後から 9 月末までは低下した。その後は上昇に転じ、12 月以降は低下するなど、経過時間に対して複雑な変動を示した。この変化は、揚水井に集水される保有水の EC 変化に由来すると考えられる。

毎回の揚水により発生する EC 変化幅は 12 月頃以降に大きくなった。この原因は、試験を実施した北陸地方においては冬季の日射量が少なく、かつ、降水量が多いために浸透水量が増加し<sup>19,20)</sup>、塩分の少ない保有水が揚水井に集水されやすくなることが影響していると考えられる。この EC 変化幅の季節的な増減挙動は前回試験でも確認されている<sup>16,17)</sup>。

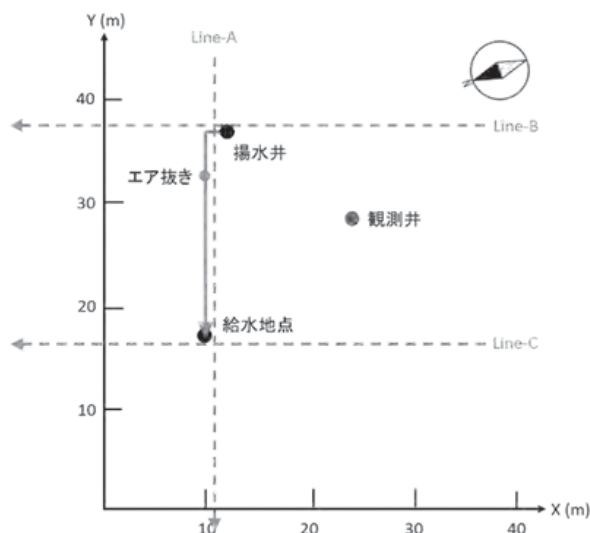


図2 導水平面図

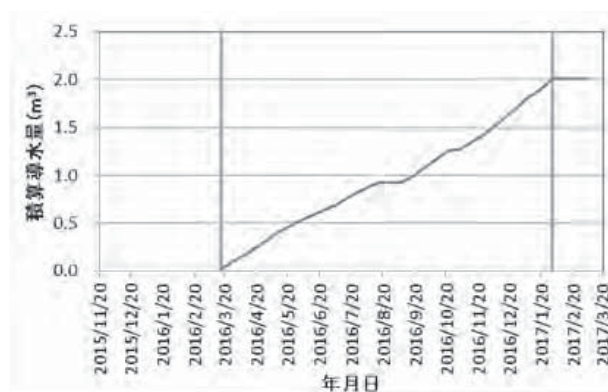


図3 累積揚水量

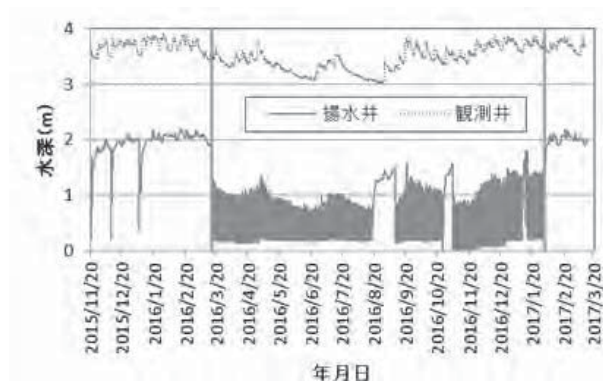


図4 揚水井と観測井の水位経時変化

### 3. 3 埋立層内の比抵抗の変化

試験区画の比抵抗断面図を図 6 に示した。比較のため、2014 年に実施した調査結果も併せて示した。

Line-A (2016)の揚水井付近に着目すると、揚水井のストレナーがある深度 4 m 付近の比抵抗が低く、特に右側は2014年に比べて低下している。Line-B (2016)においても、揚水井付近の深度 4 m の比抵抗が周囲に比べて低く、2014

年の比抵抗断面図とは明らかに異なる。これらのことから、比抵抗探査を実施した頃の揚水井には EC の高い保有水が集水していたと考えられ、図 5 の EC 変化と整合的である。

Line-A (2016) の給水部付近に着目すると、表層部の比抵抗が 2014 年に比べて低いことが分かる。これは、毎日の給水により最終覆土の含水率が増加していることが要因と推察される。しかし、Line-C (2016) では表層部における比抵抗の低下は確認できなかった。

深層部においては、Line-A (2016) では給水地点の深度 2 ～ 4 m の比抵抗が周縁に比べて特異的に高い結果が得られた。Line-C (2016) においても深度 1 ～ 3 m 付近の比抵抗が高かったが、Line-A (2016) に比べてその範囲は小さい。給水地点下部における比抵抗の上昇は前回試験でも確認しており<sup>16,17)</sup>、塩類洗い出しが促進された影響による可能性が高い。上述したとおり、比抵抗探査を行った時期の循環水の EC は高いことから、比抵抗上昇ゾーンの存在は矛盾する結果にも思える。しかし、今回の試験は前回試験に比べて循環水量が少ないため、深層部における比抵抗の低下は、それまでの EC が低い（塩分濃度が低い）期間の効果によるものと推察される。また、Line-A と Line-C の給水地点付近の比抵抗断面図の相違は、最終覆土層と埋立廃棄物層に循環保有水が一樣に浸透していないことを示しており、層内の不均質性による透水性の相違が原因と考えられた。

#### 4. まとめ

管理型最終処分場において実験規模の揚水循環システムを用い、安定化促進効果を検証した。揚水循環システムを約 1 年間運転したが、装置の故障や配管の閉塞などではなく順調に稼動し、メンテナンスも不要であった。

今回の試験は前回試験に比べて集水能力が低い揚水井を用い、揚水循環水量が著しく少ない条件で実施した。すなわち、塩類洗い出しが進行しにくいと推察される難透水性部における効果の検証を実施したことになる。揚水井内滞留水の季節的な EC 変化や試験区画の比抵抗断面図は前回試験とほぼ同様な結果が得られた。つまり、揚水部では周縁からの保有水の移動が示唆され、給水部では塩類洗い出しの促進効果が示された。

今回の試験においては、難透水性部に揚水井を設置することにより、停滞する保有水を移動させている可能性が示唆されたことは意義深い。一方、給水部においては循環水が透水性の高い部分に優先して浸透し、透水性の低い部分には浸透しにくいことが確認された。これらのことから、揚水循環システムを効率的に活用するには、安定化の遅延部に揚水井を設置し、給水部は安定化が比較的進んだ場所を選定することが有効と考えられる。本システムの構造は簡易あり、揚水井設置費用を除いたイニシャルコストは安価である。また、エアリフトを連続して行う必要がないため、複数箇所の揚水のタイミングをずらせば 1 台のコンプレッサーを複数の揚水に用いることも可能である。

これまで、塩類洗い出し効果を主に検証試験を実施してきたが、今後は有機物分解に及ぼす効果の検証を進めていきたいと考えている。

#### 謝辞

本研究は、特別電源所在県科学技術振興事業「跡地利用

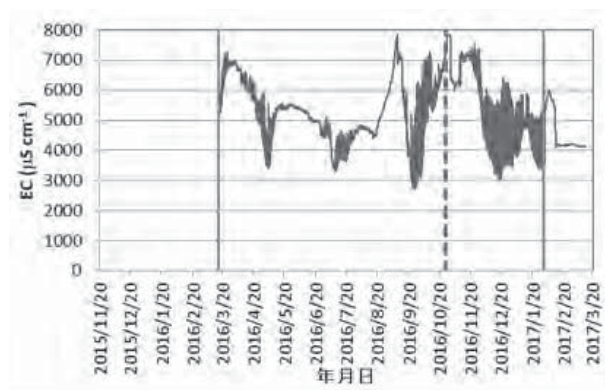


図 5 揚水井内滞留水の EC 経時変化

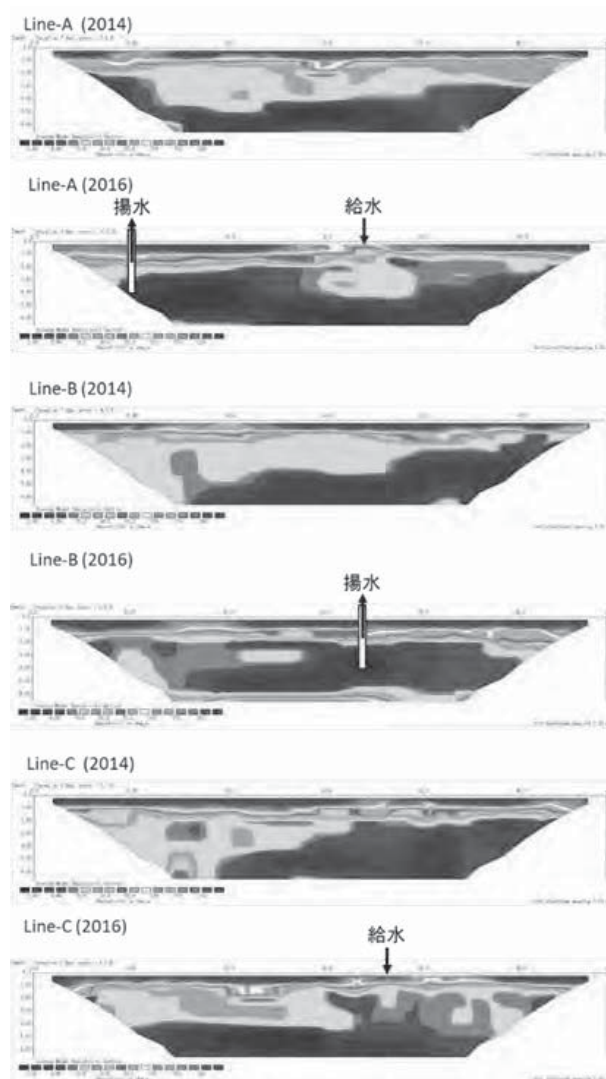


図 6 試験区画の比抵抗断面図

された最終処分場における安定化に関する研究」の一部である。調査に御協力いただきました関係者の方々に感謝します。

## 参考文献

- 1) 遠藤和人, 山田直之, 杉本芳博: 時系列比抵抗探査による最終処分場の内水探索, 第 15 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 1255-1257(2004)
- 2) Kamura Kazuo, Hara Yu, Bulent Inac, Yamada Masato, Inoue Yuzo, Ono Yusaku: Effectiveness of resistivity monitoring for interpreting temporal changes in landfill properties, *Journal of material cycles and waste management*, 7(2), 66-70(2005)
- 3) 栗原正憲, 大石修, 佐藤賢治: 電気・電磁探査による最終処分場モニタリングの有効性検, 第 19 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 753-755(2008)
- 4) 福井博, 高橋通正, 坂本広美, 辻祥代, 三村春雄: 電気探査技術の活用による廃棄物最終処分場の安定化判定に関する研究, 神奈川県環境科学センター業務報告 2010 年版, 77-82(2010)
- 5) Kamura Kazuo, Okuno Manami, Sakurama Toshinori, Wakabayashi Kyoko, Oyama Kenya, Tanaka Hirokazu: Metal enrichment processes and exploration of enriched zones in landfill sites, *Proceedings of ISWA World Congress* (ISBN978-3-200-03229-3), Electronic file(2013)
- 6) Kamura Kazuo, Ito Takahiro, Yokose Ryuji, Kurokawa Masahiro, Takeuchi Mutsuo, Tanaka, Hirokazu: Exploration of metal-enriched zones in landfills, *Proceedings of IWWG-ARB2015*, 123-128(2015)
- 7) 黒田雅裕, 横瀬隆司, 田中宏和, 竹内睦雄, 香村一夫: 様々な電気探査法による廃棄物埋立層内部状態の可視化, 物理探査学会第 133 回学術講演会論文集, 1-4(2015)
- 8) 黒田雅裕, 横瀬隆司, 高橋光馬, 田中宏和, 竹内睦雄, 香村一夫: 電気探査比抵抗法による廃棄物埋立層内の水みち探索, 物理探査学会第 134 回学術講演会論文集, 195-198(2016)
- 9) 田中宏和, 山田正人, 香村一夫: 最終処分場モニタリング技術の現状と課題, 廃棄物資源循環学会誌, 27(1), 27-38(2016)
- 10) 香村一夫, 黒川雅裕, 横瀬隆司, 伊藤貴宏, 竹内睦雄, 田中宏和: 比抵抗法による廃棄物層内水みち探査法の開発とその有効性, 物理探査 69(3), 173-183(2016)
- 11) 花嶋正孝: 21 世紀に求められる最終処分場の全体像(特集 最終処分場技術の最前線・安全, 共生, 循環がキーワード), 資源環境対策, 36(14), 1222-1225(2000)
- 12) 元村隆一: 準好気性埋立の現状と今後の展望(特集/循環型社会における最終処分場の方向), 都市清掃, 58(268), 544-550(2005)
- 13) 松藤敏彦: 欧米における埋立地安定化促進戦略と日本の埋立技術(特集 これからの最終処分場・現状・最新動向から跡地利用まで), 月刊廃棄物, 32(11), 17-21(2006)
- 14) 『環境ビジネス』: 入門廃棄物道場 vol.6 進化する管理型最終処分場「準好気性埋立て構造」, 77, 86-92(2008)
- 15) 立藤綾子, 平田修: 準好気性埋立構造(福岡方式) 海外へー国際的な可能性ー, 廃棄物資源循環学会誌, 20(6), 308-313(2009)
- 16) 田中宏和, 椿雅俊, 磯部友護, 大石修: 揚水返送循環方式による最終処分場安定化促進基礎技術開発, 福井県衛生環境研究センター年報, 12, 80-83(2013)
- 17) 田中宏和, 椿雅俊, 磯部友護, 大石修, 藤井直幸, 大家清紀, 石垣智基, 遠藤和人, 山田正人, 香村一夫: 揚水返送循環方式による最終処分場安定化促進技術の基礎研究, 第 24 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, 501-502(2013)
- 18) 水理計算の岸知識・17 章管との摩擦によって失われる力: <<http://suidoubox.net/suiribasic17.html>> 2014.06.16 閲覧
- 19) 田中宏和, 松井亮, 大家清紀, 石垣智基, 遠藤和人, 山田正人, 香村一夫: 砂質最終覆土の水分量変化挙動, 第 36 回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集, 291-293(2015)
- 20) 田中宏和, 松井亮: 透水性覆土中の水分変化挙動, 福井県衛生環境研究センター年報, 13, 63-66(2014)