

平成 29 年度に福井県の集団発生事例から検出された ノロウイルスの遺伝子解析

酒井妙子・佐藤かおり・五十嵐映子・東方美保

Genetic Analysis of Noroviruses Detected from Outbreaks in Fukui Prefecture in 2017/2018

Taeko SAKAI, Kaori SATO, Eiko IGARASHI, Miho TOHO

1. はじめに

ノロウイルス（以下 NoV）は、カリシウイルス科に属し、ノーウォークウイルス種を唯一の種として持つ¹⁾エンベロープを持たない約 7,600 塩基のプラス 1 本鎖 RNA ウイルスである²⁾。また、NoV は主に糞口感染により、嘔吐、下痢、腹痛および発熱等を発症する。さらに、感染経路が多種多様で、汚染食品の喫食や、調理従事者を介した食中毒およびヒト-ヒト感染による感染症の集団発生原因となることが知られている^{3),4)}。

NoV には 5 つ（I～V）の Genogroup があり、その中の Genogroup I（以下 GI）、Genogroup II（以下 GII）および Genogroup IV がヒトを宿主とすることが知られているが、GI、GI による感染が主である³⁾。さらに、GI は 9、GI は 22 の遺伝子型が報告されている^{5),6)}。中でも遺伝子型 GII.4 の検出率は、世界的に高いことが報告されており、胃腸炎の大流行に関与することがある^{7),9)}。過去に胃腸炎が大流行した平成 18 年度冬期（平成 18 年 10 月～19 年 1 月）および平成 24 年度冬期（平成 24 年 10 月～25 年 1 月）には GII.4 の変異株が出現しており、その関連性が指摘されている^{10),11)}。福井県においても、GI 変異株出現時には胃腸炎が大流行した^{12),13)}。一方、平成 26 年 12 月には神奈川県川崎市において GI.17 におけるキメラウイルスが検出され¹⁴⁾、それ以降全国的に検出されるようになった¹⁵⁾。このように、NoV の流行動態の把握は、公衆衛生において非常に重要であり、これまでも NoV の検査および遺伝子解析を実施してきた^{12),13)}。

本報では、平成 29 年度に福井県内で発生した集団発生事例および県外での関連調査事例を含め当センターにおいて検査を実施した事例から検出された NoV について報告する。

2. 方法

2. 1 検査材料

平成 29 年度（平成 29 年 4 月～30 年 3 月）に当センターへ行政検査依頼があった急性胃腸炎集団発生 11 事例 126 検体を対象とした。検体の種類は、有症者由来の糞便または吐物 52 検体、調理従事者および施設職員等由来糞便 41 検体、ふきとり 20 検体、食品 5 検体であった。

2. 2 検査方法

糞便および吐物は滅菌水で 10% 乳剤とし、8,500×g、10 分間冷却遠心後の上清を試料とした。ふきとり検体に

ついてはふきとりした綿棒を滅菌水 1mL で洗い出し、8,500×g、10 分間冷却遠心後の上清を試料とした。前処理後の試料から厚生労働省通知¹⁶⁾に準じ、RNA 抽出、DNase 処理および逆転写反応を実施し、cDNA を合成した。その後、糞便・吐物はリアルタイム PCR 法で、ふきとりは PCR 産物を用いた nested リアルタイム PCR 法を実施した。食品については厚生労働省通知¹⁶⁾に準じパンソルビントラップ法を実施した。リアルタイム PCR 装置は、Step One Plus Real-Time PCR System（Applied Biosystems）を使用した。

NoV 陽性と判定した検体については、Kojima ら¹⁷⁾の方法に準じダイレクトシーケンス法により Capsid 領域（GI：295nt、GI：282nt）の塩基配列を決定し、相同性解析および系統解析を実施した。シーケンス装置は、ABI PRISM 3130 Genetic Analyzer（Applied Biosystems）を使用した。データの解析は、MEGA（Molecular Evolutionary Gene Analysis）ver. 6.0 プログラム¹⁸⁾を使用し、最尤法（ML 法）により系統樹を作成した。系統樹評価のため 1,000 回のブートストラップを実施した。各遺伝子型の標準株は、ノロウイルスサイエンティフィックコミッティー（以下 NoV S.C.）が推奨する株を使用した^{5),6)}。

3. 結果

調査対象の集団発生 11 事例 126 検体のうち、表 1 のとおり 9 事例 42 検体（有症者 37 検体、従事者 5 検体）で GI または GI が検出された。また、ふきとり 20 検体、食品 5 検体からは NoV は検出されなかった。

Capsid 領域の遺伝子解析において、検出塩基配列を比較したところ、各事例ごとに 99.3～100% の相同性を示した。福井県内に発生施設があり食中毒事件となった事例番号 22902 では、有症者と調理従事者由来の配列が 99% 以上一致していた。発生施設は飲食店（3 事例）が最も多く、次いで学生・子供食堂（2 事例）が多かった（表 1）。

検出された NoV の塩基配列について、各事例の代表株を用いて系統樹解析を実施したところ、GI.3、GI.4 および GI.17 の 3 種類の遺伝子型が確認された（図 1、2）。遺伝子型別の検出頻度を比較すると、GI.17 が 5 事例（55.6%）で最も多く、次いで GI.4 が 3 事例（33.3%）であった（図 1）。

平成 29 年度に複数回検出された遺伝子型の Capsid 領域における塩基配列の相同性は、GI.4 は 98.6%、GI.17 は 97.5% であり、非常に高い相同性を示した（図 2）。

表 1 NoV が陽性となった事例

事例番号	初発患者 発生年月日	発生地域	発生施設	推定感染経路	有症者	調理従事者等	食品	ふきとりその他	検出した 遺伝子型	代表株名
					陽性数/検査数	陽性数/検査数	陽性数/検査数	陽性数/検査数		
22902	2017.5.4	福井	飲食店	従業員を介する 食中毒 (事件報告)	5 / 6	4 / 8	/	0 / 11	G II.17	Fukui/22902F12/H29-5
22904	2017.6.11	福井	飲食店	不明	1 / 3	/	/	/	G II.17	Fukui/22904F3/H29-6
22905	2017.8.22	丹南	不明	ヒト-ヒト感染	3 / 3	/	/	/	G II.17	Fukui/22905T1/H29-8
22906	2017.12.10	福井	量販店	不明	3 / 3	/	/	/	GI.3	Fukui/22906F1/H29-10
22907	2017.12.	県外	学生食堂	従業員を介する 食中毒 (事件報告)	1 / 1	/	/	/	G II.4	Fukui/22907S1/H29-12
22908	2017.12.30	坂井	旅館	ヒト-ヒト感染	5 / 7	0 / 26	/	0 / 2	G II.4	Fukui/22908S3/H29-12
22909	2018.1.10	福井	子供食堂	ヒト-ヒト感染	5 / 6	/	/	/	G II.4	Fukui/22909F1/H30-1
22910	2018.1.24	二州	保育園	ヒト-ヒト感染	13 / 14	1 / 5	0 / 5	0 / 7	G II.17	Fukui/22910N1/H30-1
22911	2018.2.16	県外	飲食店	不明	1 / 1	/	/	/	G II.17	Fukui/22911S1/H30-2

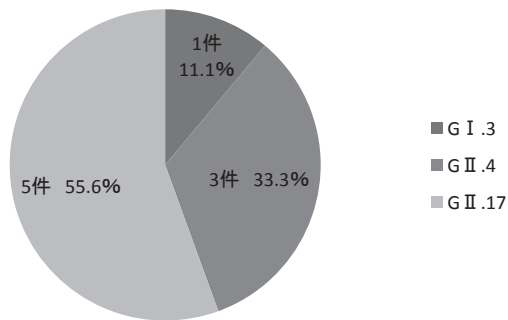


図 1 検出された NoV の遺伝子型

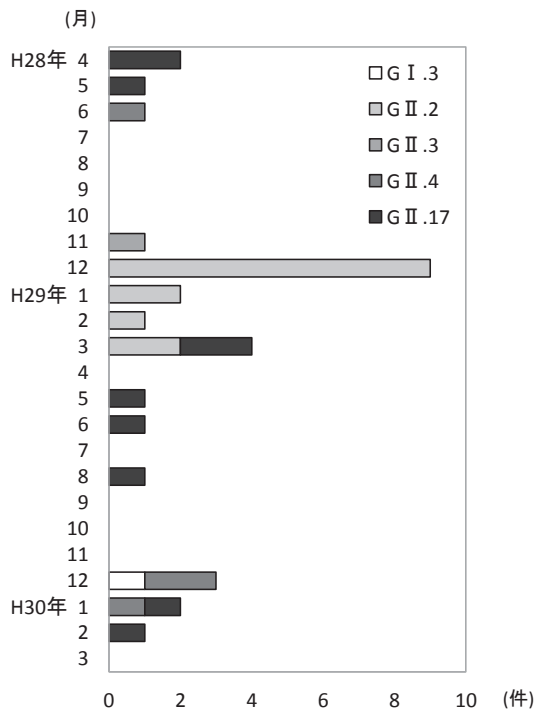


図 3 発生月別 NoV 検出事例数

発生月別では、12 月（3 事例）が最も多く、1 月（2 事例）など NoV 流行期にあたる冬季に多かった（表 1、図 3）。

遺伝子型別にみると、平成 29 年 5 月から 6 月には平成 28 年 3 月に引き続き 2 事例から G II.17 が検出されたが、G II.2 は検出されなかった。平成 29 年 12 月には 1 事例から G I.3、2 事例から G II.4、平成 30 年 1 月には G II.4 と G II.17 がそれぞれ 1 事例、2 月には G II.17 が 1 事例から検出された。

平成 28 年 12 月から平成 29 年 3 月に流行の主流であった G II.2 は平成 29 年度には検出されなかった。

4. 考察

NoV の感染経路は多種多様であり、集団発生の原因になることも報告されている^{3),4)}。集団発生事例として検査依頼のあった 11 事例のうち 9 事例から NoV が検出され、そのうちの 2 事例が食中毒事件となった（事例番号:22902、22907）。その他の胃腸炎ウイルスが検出された事例として、平成 29 年度には A 群ロタウイルスによる食中毒事例が 1 件発生した。

また、食中毒事件にはならなかったが、ヒト - ヒト感染が感染経路と推定された事例も 4 事例あり、NoV の予防対策は重要であると考えられる。

Capsid 領域における遺伝子解析の結果、平成 29 年度は G I.3、G II.4 および G II.17 の 3 種類の遺伝子型が検出された。

G I.3 は、平成 29 年 12 月に検出された。福井県において集団発生事例からの G I の検出は平成 27 年 3 月以来 2 年ぶりであった。福井県内の散発事例において平成 29 年度に G I は検出されず、小児における流行は見られなかった。

G II.4 は、平成 29 年 12 月から平成 30 年 1 月にかけて 3 事例から検出された。胃腸炎の小児散発例において G II.4 は常に主要な遺伝子型であり¹⁹⁾、本県でも 2017/18 シーズンにおける小児散発例からの NoV 検出割合は G II.4 が最も多かった²⁰⁾。事例番号 22909 では、子供食堂参加者が通う小学校の児童が先行発症していたとの情報もあり、小児感染事例との関連も考えられる。

G II.17 は、平成 29 年 5 月から 8 月までの 3 事例と平成 30 年 1 月から 2 月にかけての 2 事例で検出された。福井県内において G II.17 は平成 29 年 3 月から集団発生事例において検出が続いた²¹⁾。

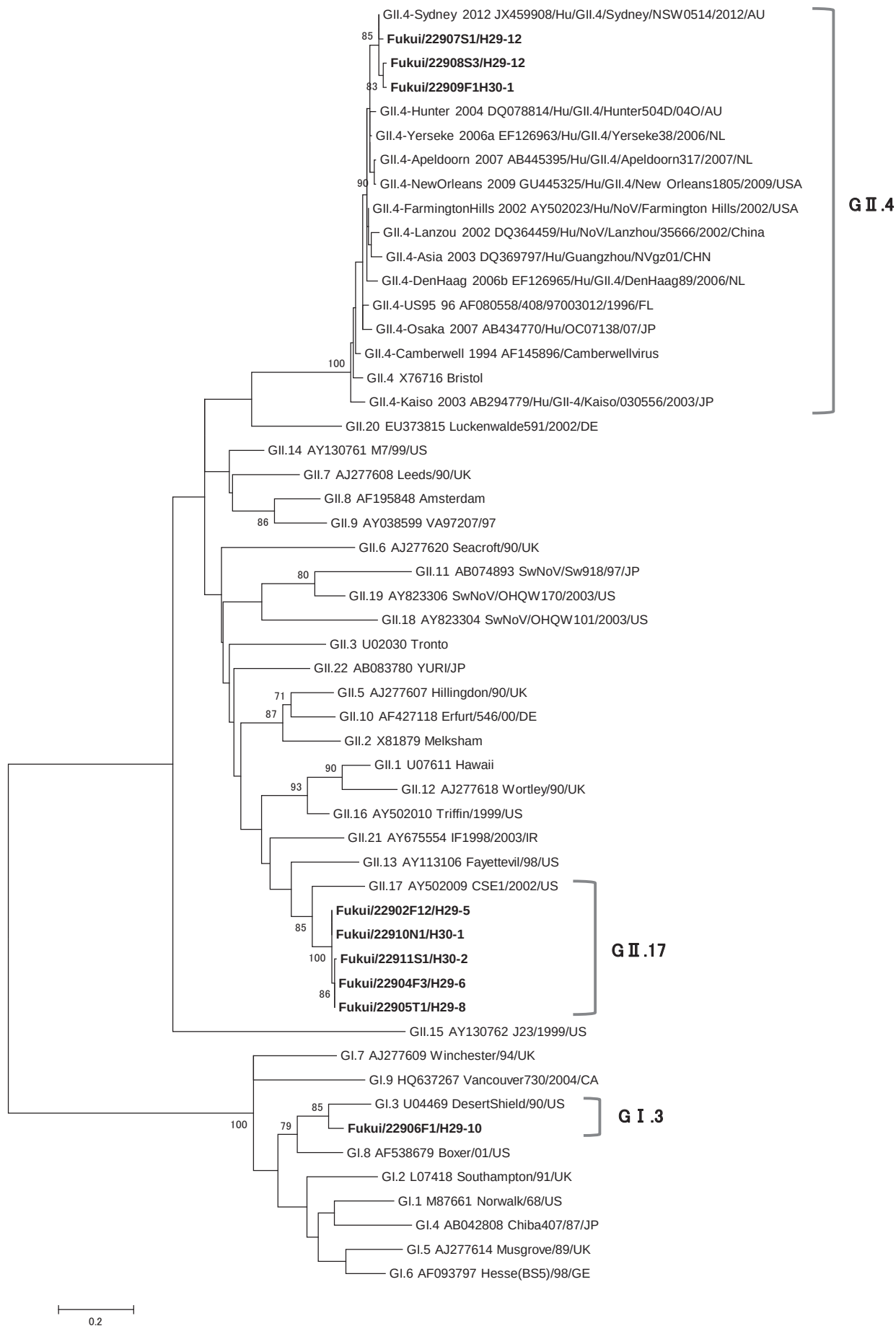


図2 Genogroup I、Genogroup II の系統樹解析

5. まとめ

平成 29 年度に検査した急性胃腸炎集団発生 11 事例 126 検体のうち、9 事例 42 検体から NoV を検出した。遺伝子解析を実施したところ、3 種類の遺伝子型 (G I .3、G II .4、G II .17) が検出され、遺伝子型の変遷が見られた。

NoV に対する防御反応は遺伝子型特異的であるため²²⁾、今後も NoV の遺伝子型の変遷に注視する必要があると考えられる。

謝辞

疫学等の情報収集および検体の搬入を御担当された健康福祉センター、福井県健康福祉部医薬食品・衛生課、健康増進課の関係各位に深謝いたします。

参考文献

- 1) 武田直和 他：カリシウイルスの命名変更について，IASR., **24**, 311-312(2003)
- 2) 片山和彦：胃腸炎関連カリシウイルス（ノロウイルス、サポウイルス）総論，IASR., **24**, 312-314(2003)
- 3) 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（2011）
- 4) 丸山務 他：つけない・うつさない・持ち込まない ノロウイルス現場対策 その感染症と食中毒，幸書房（2006）
- 5) 片山和彦：ノーウォークウイルス（ノロウイルス）の遺伝子型 2014 年版，IASR., **35**, 173-175(2014)
- 6) Kroneman A. et al. : Proposal for a unified norovirus nomenclature and genotyping., Arch. Virol., **158**, 2059-2068(2013)
- 7) Siebenga J.J. et al. : Epochal Evolution of GGII.4 Norovirus Capsid Proteins from 1995 to 2006., J. Virol., **81**, 9932-9941(2007)
- 8) Vega E. et al. : Novel surveillance network for norovirus gastroenteritis outbreaks, United States., Emerg. Infect. Dis., **17**, 1389-1395(2011).
- 9) J. van Beek et al. : Indications for worldwide increased norovirus activity associated with emergence of a new variant of genotype II.4, late 2012., Eurosurveillance., **18**, 03 Jan(2013).
- 10) 本村和嗣 他：ノロウイルスのゲノム解析と流行発生のしくみ，感染症誌，**86**, 563-568(2012)
- 11) 田村務 他：ノロウイルス G II /4 の新しい変異株の遺伝子解析と全国における検出状況，IASR., **33**, 333-334(2012)
- 12) 東方美保 他：平成 14～18 年度に福井県で検出されたノロウイルスの遺伝子解析，福井県衛生環境研究センター年報，**5**, 60-72(2006)
- 13) 小和田和誠 他：平成 22～24 年度に福井県の集団発生事例から検出されたノロウイルスの遺伝子解析，福井県衛生環境研究センター年報，**11**, 58-62(2012)
- 14) Matsushima Y. et al. : Genetic analyses of G II .17 norovirus strains in diarrheal disease outbreaks from December 2014 to March 2015 in Japan reveal a novel polymerase sequence and amino acid substitutions in the capsid region., Eurosurveillance, **20**, 02 Jul (2015).
- 15) 国立感染症研究所感染症疫学センター：都道府県別ノロウイルス G II 遺伝子型検出状況報告 2015/16&2016/17 シーズン
https://www.niid.go.jp/niid/images/iasr/rapid/noro/160920/noro201617_170126.gif
- 16) 厚生労働省医薬局食品安全部監視安全課長通知：「ノロウイルスの検出法について」の一部改正について，食安監発第 1022 第 1 号，平成 25 年 10 月 22 日
- 17) Kojima S. et al. : Genogroup-specific PCR primers for detection of Norwalk-like viruses, J. Virol. Methods., **100**, 107-114(2002)
- 18) Tamura K. et al. : Molecular Evolutionary Genetics Analysis Version 6.0., Mol. Biol. Evol. **30**, 2725-2729 (2013)
- 19) 左近直美 他：ノロウイルスの流行と遺伝子型，日本食品微生物学会雑誌，**33**, 97-106(2016)
- 20) 国立感染症研究所感染症疫学センター：都道府県別ノロウイルス G II 遺伝子型検出状況報告 2016/17&2017/18 シーズン(6 月 13 日現在)
https://www.niid.go.jp/niid/images/iasr/rapid/noro/160920/norogm1617_180613.gif
- 21) 酒井妙子 他：平成 28 年度に福井県の集団発生事例から検出されたノロウイルスの遺伝子解析，福井県衛生環境研究センター年報，**15**, 63-67(2016)
- 22) Ryder R. W. et al. : Evidence of immunity induced by naturally acquired rotavirus and Norwalk virus infection on two remote Panamanian islands., J. Infect. Dis., **151**, 99-105(1985)

2017/18 シーズンの福井県のインフルエンザ

佐藤かおり・酒井妙子・五十嵐映子

Epidemiological Studies of Influenza in Fukui Prefecture in 2017/18 Season

Kaori SATO, Taeko SAKAI, Eiko IGARASHI

1. はじめに

インフルエンザの感染者は例年 1,000 万人、死亡者は 1 万人と推定されており、社会生活に与える影響は大きい。

インフルエンザウイルスには A、B、C、D の 4 つの型があるが、このうち A 型および B 型は、毎年のように大きな流行を引き起こしている^{1,2)}。

当センターでは毎シーズン、県内の患者から採取された検体を用いてインフルエンザウイルスの分離、型の同定および薬剤耐性サーベイランス等の性状解析を行っている。本報では、2017/18 シーズン（以下「今シーズン」）のインフルエンザの流行状況について、これらの結果をまとめたので報告する。

2. 調査方法

2. 1 調査期間

2017 年 9 月～2018 年 5 月

2. 2 患者発生状況調査

インフルエンザ様疾患発生報告数については、県内の 32 の定点医療機関（小児科および内科）から報告のあったインフルエンザ（鳥インフルエンザを除く）の患者情報について、感染症サーベイランスシステム（National Epidemiological Surveillance of Infectious Diseases: NESID）内の感染症発生動向調査システムの数値を用いて集計した。

インフルエンザ様疾患の集団発生については、福井県健康増進課感染症対策グループからの公表に基づき、集計を行った。

2. 3 検査材料

県内 5 医療機関（嶺北 3 機関、嶺南 2 機関）でインフルエンザ様疾患患者から採取された 135 検体（135 名）を用いた。その内訳は、鼻汁 101 検体、咽頭拭い液 30 検体、その他 4 検体であった。

2. 4 ウイルス分離および同定

ウイルス分離は MDCK 細胞を用い、既報³⁾に準じて実施した。細胞変性効果が見られた培養上清は、0.75%モット血球を用いて赤血球凝集（HA）試験を実施した。

同定および抗原解析には、国立感染症研究所から分与された抗血清（A/Singapore/GP1908/2015（H1N1）pdm09、A/Hong Kong/4801/2014（H3N2）、B/Phuket/3073/2013（山形系統）、B/Texas/2/2013（ビクトリア系統））を用いて赤血球凝集阻止（HI）試験を実施した。

2. 5 ウイルス遺伝子検査

HA価が十分に上がらず HI 試験を実施できない場合は MDCK 細胞の培養上清を、ウイルス分離陰性および非流行期検体の場合は臨床検体を材料として、それぞれリアルタイム RT-PCR 法によりウイルス遺伝子を検索した。RNA 抽出には QIAamp Viral RNA Mini Kit（QIAGEN）を用いた。

「インフルエンザ診断マニュアル（第 3 版）」⁴⁾に準じ、A 型については A 型インフルエンザウイルス共通の M 遺伝子および A（H1N1）pdm09（以下「AH1pdm」）、A（H3N2）（以下「AH3」）の HA 遺伝子、B 型については B 型インフルエンザウイルス共通の NS 遺伝子、B 型山形系統（以下「B（山形）」）および B 型ビクトリア系統（以下「B（Vic）」）の HA 遺伝子の計 6 種類の遺伝子の検索を、リアルタイム RT-PCR 法により実施した。

リアルタイム RT-PCR 法には、QuantiTect Probe RT-PCR Kit（QIAGEN）、機器は Step One Plus Real-Time PCR System（Applied Biosystems）を使用した。

2. 6 薬剤耐性株サーベイランス

AH1pdm の分離株について、国立感染症研究所の「A/H1N1pdm09 H275Y 耐性株検出法実験プロトコール（2011 年 8 月 ver.2）」に準じ、TaqMan RT-PCR 法を用いてオセルタミビルおよびペラミビル耐性株に特徴的な NA 遺伝子上の H275Y 耐性マーカー検査を実施した。

TaqMan RT-PCR 法には、QuantiTect Virus Kit（QIAGEN）を用い、機器は Step One Plus Real-Time PCR System を使用した。

3. 結果および考察

3. 1 患者発生状況

3. 1. 1 インフルエンザ様疾患患者発生報告

感染症発生動向調査における定点あたりのインフルエンザ様疾患の患者報告数を図 1（福井県：2013 年第 36 週～2018 年第 22 週）、図 2（全国と福井県：2017 年第 36 週～2018 年第 22 週）および図 3（嶺北と嶺南：2017 年第 36 週～2018 年第 22 週）に示した。

定点当たり患者報告数は、2017 年第 37 週に 1.09 人/定点となり流行開始指標値（1.0 人/定点）を上回ったが、第 38 週～42 週は 1.0 人/定点を下回り、第 43 週に 2.50 人/定点となり本格的な流行期に入った。2017 年第 52 週には 16.47 人/定点となり、流行発生注意報の基準値（10.0 人/定点）を超え、注意報が発令され、2018 年第 4 週に今シーズンのピーク（53.34 人/定点）に達した。第 13 週に 10.0 人/定点を下回り、第 18 週に 1.0 人/定点以下となりインフルエンザの流行は終息した。

全国ではピーク時の定点あたりの患者報告数が感染症法施行開始の 1999 年 4 月以降最高となったが⁵⁾、本県では過去最高とならず 8 番目であった。

また本県では 2018 年第 6～8 週の患者数が全国に比べ少なく、その傾向がより嶺北で顕著であった。嶺北では 2 月に記録的大雪にみまわれ、休校や自宅待機などの措置がとられ、医療機関でも休診や受診控えが起きていた。このことが第 6～8 週の患者報告数の減少として表れたと考えられる。

今シーズンの累積患者数は 13,340 人であった。年齢階層別割合を図 4 に示した。年齢階層別では、例年同様 5～9 歳（33%）が最も多く、次いで 0～4 歳（22%）、10～19 歳（20%）の順であった。今シーズンは 19 歳以下が 75%を占めた。

3. 1. 2 インフルエンザ様疾患集団発生報告

インフルエンザ様疾患の集団発生状況を図 5（施設数および患者数）に示した。今シーズンの初発は 2017 年第 43 週、ピークは 2017 年第 4 週（施設数：67 件、患者数：752 人）であった。集団発生施設数は 330 件、総患者数 3,147 人、総欠席者数 2,778 人であった。施設別では、小学校（246 件）が最も多く、次いで中学校（44 件）、高校（27 件）と続いた。今シーズンは 2016/17 シーズン（以下「昨シーズン」）⁶⁾と同時期に初発およびピークを迎え、2018 年第 20 週をもって調査を終了した。集団発生においても、大雪の影響により 2018 年第 6～8 週の発生報告数が少なかったと考えられる。

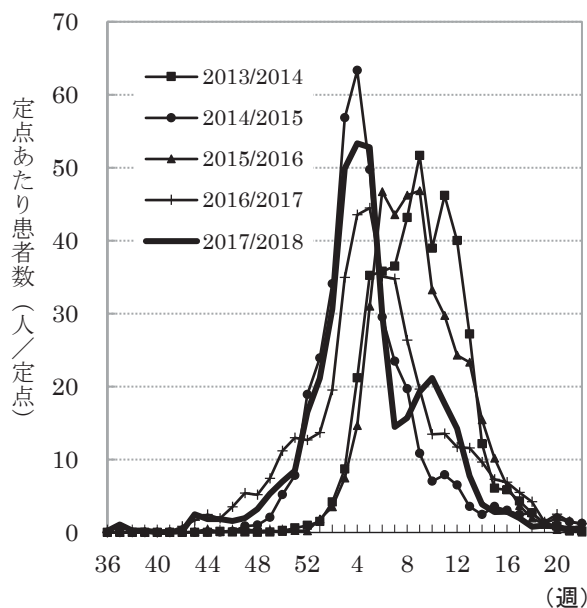


図 1 インフルエンザ様疾患患者報告数（シーズン別）

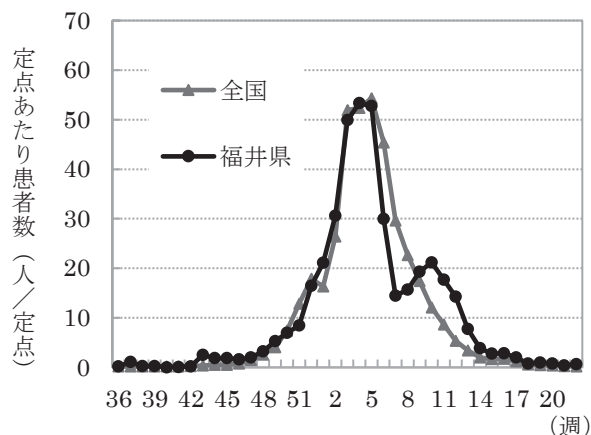


図 2 インフルエンザ様疾患患者報告数（全国と福井県）

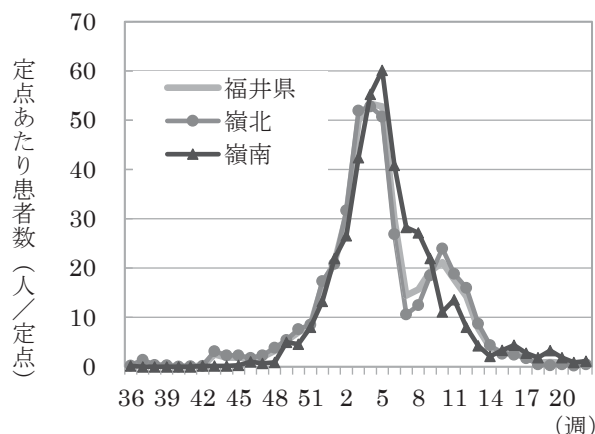


図 3 インフルエンザ様疾患患者報告数（嶺北と嶺南）

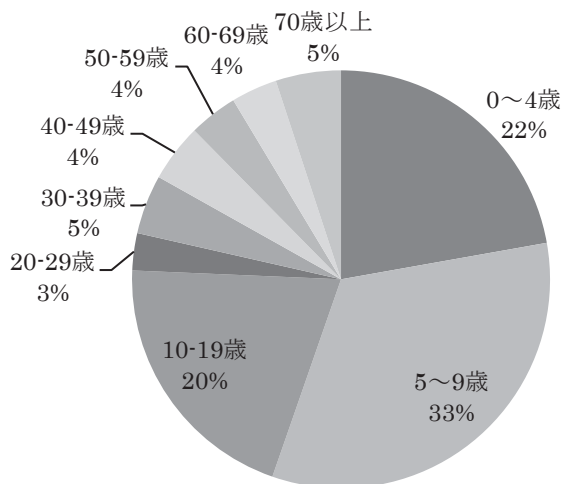


図 4 年齢階層別割合

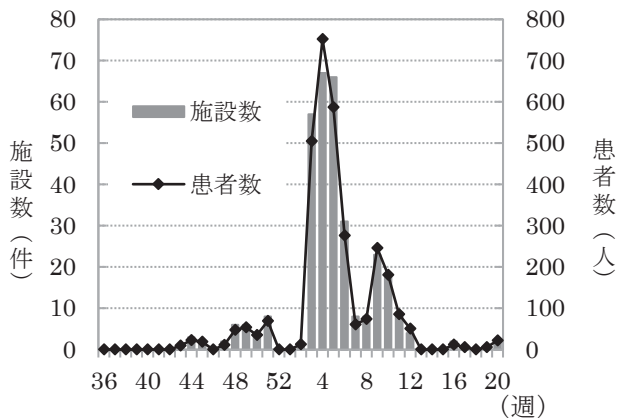


図5 インフルエンザ様疾患集団発生状況
(施設数および患者数)

3. 2 病原体検出および性状把握

3. 2. 1 ウイルス分離および同定

供試検体 135 検体から 104 株 (77.0%) のインフルエンザウイルスが分離された。分離株について培養上清を用いて HA 試験を実施したところ、104 株中 88 株は HA 価が十分に上がったため、HI 試験を実施した。

HI 試験により 88 株中 15 株は AH1pdm、3 株は AH3、64 株は B (山形)、6 株は B (Vic) と同定された。

3. 2. 2 分離ウイルスの抗原性状

分離ウイルスの抗原性状を表 1 に示す。

(1) AH1pdm

ワクチン株である A/Singapore/GP1908/2015 のホモ価 1280 に対し、分離株の HI 価は 1280 (1 株)、2560 (8 株) および 5120 (6 株) であった。分離株の HI 価は全てホモ価の 4 倍以内でありワクチン株と抗原性が類似していた。

(2) AH3

ワクチン株である A/Hong Kong/4801/2014 のホモ価 2560 に対し、分離株の HI 価は 80 (1 株)、160 (1 株) および 320 (1 株) であった。分離株の HI 価は全てホモ価の 8 倍以上でありワクチン株と抗原性に相違が見られた。

(3) B (山形)

ワクチン株である B/Phuket/3073/2013 のホモ価 160 に対し、分離株の HI 価は 40 (1 株)、80 (18 株)、160 (37 株) および 320 (8 株) であった。分離株の HI 価は全てホモ価の 4 倍以内でありワクチン株と抗原性が類似していた。

(4) B (Vic)

ワクチン株である B/Texas/2/2013 のホモ価 320 に対し、分離株の HI 価は 640 (2 株) および 1280 (4 株) であった。分離株の HI 価は全てホモ価の 4 倍以内でありワクチン株と抗原性が類似していた。

表 1 分離ウイルスの抗原性状

AH1pdm				
HI 価				分離数
A/Singapore /GP1908/2015	A/Hong Kong /4801/2014	B/Phuket/ /3073/2013	B/Texas /2/2013	
1280	<10	<10	<10	1
2560	<10	<10	<10	8
5120	<10	<10	<10	6
PCR で同定				0
計				15

AH3				
HI 価				分離数
A/Singapore /GP1908/2015	A/Hong Kong /4801/2014	B/Phuket/ /3073/2013	B/Texas /2/2013	
<10	80	<10	<10	1
<10	160	<10	<10	1
<10	320	<10	<10	1
PCR で同定				16
計				19

B (山形)				
HI 価				分離数
A/Singapore /GP1908/2015	A/Hong Kong /4801/2014	B/Phuket/ /3073/2013	B/Texas /2/2013	
<10	<10	40	<10	1
<10	<10	80	<10	18
<10	<10	160	<10	37
<10	<10	320	<10	8
PCR で同定				0
計				64

B (Vic)				
HI 価				分離数
A/Singapore /GP1908/2015	A/Hong Kong /4801/2014	B/Phuket/ /3073/2013	B/Texas /2/2013	
<10	<10	<10	640	2
<10	<10	<10	1280	4
PCR で同定				0
計				6

ホモ価				
1280	2560	160	320	

3. 2. 3 ウイルス遺伝子検索

HA 価が十分に上がらず HI 試験を実施できなかった 16 株について、細胞培養上清を用いてリアルタイム RT-PCR 法にてウイルス遺伝子を検索したところ全て AH3 であった。

分離陰性および非流行期検体であった 31 検体について、臨床検体を用いてウイルス遺伝子を検索したところ、AH3 が 12 検体および陰性が 19 検体であった。

3. 2. 4 ウイルス検出状況

インフルエンザウイルスの検出状況を検体採取週別に図 6 に示した。今シーズンは AH1pdm 15 件 (12.9%)、AH3 31 件 (26.7%)、B (山形) 64 件 (55.2%) および B (Vic) 6 件 (5.2%) が検出された。

昨シーズンの流行の主流は AH3 であった⁶⁾が、今シーズンの流行の主流は B (山形) および AH3 であった。AH1pdm は 2017 年第 37、40、43、49、50、52、2018 年第 1～3、6、9 および 15 週に採取された検体から検出された。AH3 は 2017 年第 47～49、2018 年第 2～9、11 および 14～21 週に採取された検体から検出された。B (山形) は 2017 年第 45、47～52、2018 年第 1～14 および 16 週に採取された検体から検出された。B (Vic) は 2017 年第 49、51、2018 年第 1、3 および 4 週に採取された検体から検出された。

本県の今シーズンの検出状況は全国同様⁵⁾、B 型の検出増加が例年に比べ早く、A 型と B 型が同時期に流行した。

本県では、B型の検出数は全体の約6割を占め、A型を上回った。中でもB（山形）はシーズン当初から検出され、全体の約半数を占めた。A型はシーズン当初AH1pdmが検出されていたが、2018年第2週以降はAH3型が多くを占め最終的にAH1pdmを上回った。

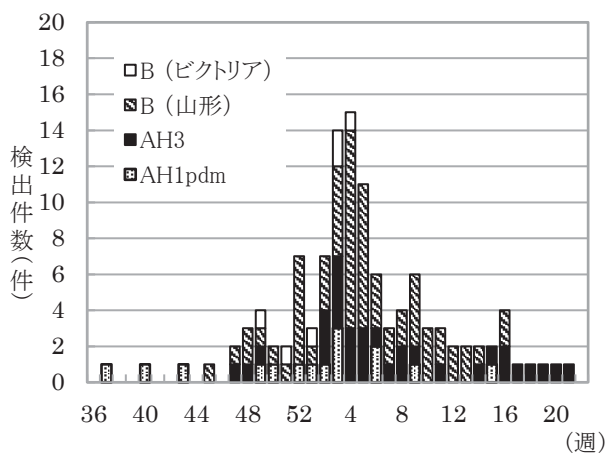


図6 検体採取週別検出状況

3. 2. 5 薬剤耐性サーベイランス

今シーズンに分離されたAH1pdm 15株について薬剤耐性マーカー検査を実施した。H275Y および H275H/Y（HとYの混合ウイルス）は検出されなかった。

4. まとめ

本県における2017/18シーズンのインフルエンザウイルス患者報告数の立ち上がりおよびピークは昨シーズンと同時期であったが、終息時期は早かった。また、2月の記録的大雪による影響がみられた。

患者年齢は例年通り0～19歳の占める割合が高く、集団発生は小学校での発生が多かった。

本県におけるインフルエンザウイルスの検出では、B型の検出増加が例年より早く、A型とB型が同時期に流行し、B（山形）（55.2%）とAH3（26.7%）が主流となった。分離されたAH1pdm株から薬剤耐性マーカーは検出されなかった。

謝辞

検体採取に御協力いただきました各健康福祉センターおよび医療機関の皆様に深謝いたします。

参考文献

- 1) 押谷仁：新型インフルエンザと鳥インフルエンザ，臨床と微生物，**41**，55-58(2014)
- 2) 杉田繁夫：インフルエンザのウイルス学的特徴，臨床と微生物，**44**，3-12(2017)
- 3) 中村雅子 他：2002/03シーズンの福井県のインフルエンザ，福井県衛生環境研究センター年報，**1**，126-131(2003)
- 4) 国立感染症研究所：インフルエンザ診断マニュアル（第3版）

<http://www.niid.go.jp/niid/images/lab-manual/Influenza2014.pdf>

- 5) 国立感染症研究所・厚生労働省結核感染症課：今冬のインフルエンザについて（2017/18シーズン）

<https://www.niid.go.jp/niid/images/idsc/disease/influenza/udoco1718.pdf>

- 6) 佐藤かおり 他：2016/17シーズンの福井県のインフルエンザ，福井県衛生環境研究センター年報，**15**，68-71(2016)

福井県における平成 27～29 年の浴槽水中レジオネラ属菌の検出状況

児玉 佳・外川 佳奈・岩崎 理美・小木 圭子・東方 美保

Detection of *Legionella* Species from Bath Water in 2015 to 2017 in Fukui Prefecture

Kei KODAMA Kana TOGAWA Satomi IWASAKI Keko KOGI Miho TOHO

1. はじめに

レジオネラ・ニューモフィラ (*Legionella pneumophila*) を代表とするレジオネラ属菌は、土壌や川など自然環境に広く生息する細菌であり、私たちの身の回りでは循環式浴槽や冷却塔などにも広く生息している。これらの環境から発生したエアロゾルや粉じんと一緒に吸入されたレジオネラ属菌が肺胞マクロファージで増殖し（細胞内寄生性）、レジオネラ症を引き起こす。

レジオネラ症は高齢者や免疫機能が低下している人にみられる、日和見感染症の 1 つであり、近年全国的に増加傾向にある（図 1）。福井県の報告数も年によって増減を繰り返しているが、増加の傾向が見られる。

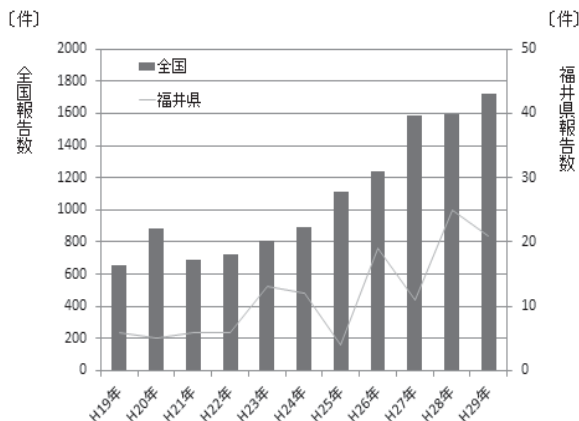


図 1 レジオネラ症発生状況の年次推移

日本においては、平成 27 年 5 月に岩手県の入浴施設で 12 名が感染し、1 名が死亡した事例¹⁾や、平成 29 年 3 月に広島県の入浴施設で 57 名が感染し、1 名が死亡する集団感染事例²⁾など、入浴施設が感染源とされるレジオネラ症の集団発生が多くみられる。

福井県では入浴施設におけるレジオネラ症の発生予防対策として、平成 19 年 7 月から「旅館営業法施行条例」および「福井県公衆浴場基準条例」を改正し、「浴槽設備の衛生管理に関する基準」や「水質基準および定期的な水質検査の実施」を定めており、基本的に年 1 回以上の浴槽水の自主検査を各施設に求めている。また、一部の施設については、浴槽水の行政検査を行ってきた。そこで今回、平成 27～29 年に旅館および公衆浴場等の入浴施設から採取した浴槽水について、行政検査として行ったレジオネラ属菌検査の結果を取りまとめたので報告する。

2. 方法

2. 1 検査材料

平成 27 年 8 月～平成 29 年 9 月に福井県嶺北地区の旅館および公衆浴場において採水した浴槽水 92 検体を検査材料とした。採取施設の選定は、「自主検査未実施である」、「基準値を超えたことがある」、「利用者が多い」等の条件への適合を検討し、生活衛生主管課である医薬食品・衛生課が行った。

残留塩素濃度測定およびチオ硫酸ナトリウム入り滅菌採水瓶への採水は各管轄健康福祉センターが実施し、採水当日中速やかに当センターに搬入され、その日のうちに分離培養検査に供した。

検体数は、平成 27 年は 30 検体、28 年は 30 検体、29 年は 32 検体であった。

2. 2 浴槽水の濃縮および分離培養

レジオネラ属菌の検査は、「新版レジオネラ症防止指針」³⁾（～平成 27 年）および「第 3 版レジオネラ症防止指針」⁴⁾（平成 28 年～）に基づいて実施した。

すなわち、浴槽水 500mL をメンブレンフィルター（～平成 27 年：ニトロセルロース製、平成 28 年～：ポリカーボネート製、直径 47mm、孔径 0.2μm）を用いたろ過濃縮法で 100 倍濃縮した。その濃縮液を 50℃で 20 分間（または 30 分間）熱処理を行い、100μL 分を WYO-α 寒天培地（栄研化学）に塗布し、湿潤箱に入れ 37℃で 7 日間培養した。

2. 3 同定および菌数測定

レジオネラ属菌の同定については、灰白色・湿潤性かつ斜光法でカットモザイク様の形態が観察されるレジオネラ属菌様コロニーについて培養 3～7 日目に釣菌し、血液寒天培地（栄研化学）と B-CYEα 寒天培地（栄研化学）に培養した。2 日後に B-CYEα 寒天培地のみに発育したコロニーのうち、グラム陰性の桿菌で、PCR 法⁵⁾によりレジオネラ属菌 5SrRNA 遺伝子が陽性となった菌をレジオネラ属菌、また、*L. pneumophila* mip (macrophage infectivity potentiator) 遺伝子が陽性となった菌を *L. pneumophila* と同定した。さらに、レジオネラ免疫血清（デンカ生研）を用いて血清型別試験を行い、血清群を決定した。

レジオネラ属菌と同定されたコロニー数をもって浴槽水 100mL 当たりのレジオネラ属菌数に換算し、10CFU 以上を陽性とした。ただし、発育したコロニー数が 10 個以上のときは 10～20 コロニーを再分離・同定し、そのレジオネラ属菌の割合をもって、全レジオネラ属菌数を算定した。培地上にレジオネラ属菌様コロニーを認めない場合の菌数は、10CFU/100mL 未満とした。

3. 結果および考察

3. 1 レジオネラ属菌

平成 27 年から 29 年に採取した計 92 検体のうち、レジオネラ属菌が検出されたのは、平成 27 年が 9/30 検体（陽性率 30.0%）、平成 28 年が 15/30 検体（陽性率 50.0%）、平成 29 年が 11/32 検体（陽性率 34.4%）で、計 35 検体であった。3 年間を通しての陽性率は 38.0%であった（表 1）。それに対し、過去の検出状況（表 2）では、各年の陽性率は 5.5～26.4%（平均 16.3%）であった⁶⁾。このように、平成 27～29 年のレジオネラ属菌の陽性率は、平成 20～26 年に比べほぼ倍増した。その背景としては、平成 20～26 年の採水対象施設の選択は各管轄健康福祉センターに任せられており、その選定基準は統一されていなかったが、平成 27 年からは自主検査結果の提出を求め、より管理不徹底な可能性の高い施設を優先的に検査するようになったためと考えられる。

表 1 平成 27～29 年のレジオネラ属菌検出状況

年	H27	H28	H29	計
検体数	30	30	32	92
陽性数	9	15	11	35
陽性率 (%)	30.0	50.0	34.4	38.0

表 2 平成 20～26 年のレジオネラ属菌検出状況

年	H20	H21	H22	H23	H24	H25	H26	計
検体数	78	91	86	110	67	71	68	571
陽性数	14	24	17	6	11	8	13	93
陽性率 (%)	17.9	26.4	19.8	5.5	16.4	11.3	19.1	16.3

検査実施機関

平成 20～23 年：福井健康福祉センター

平成 24～26 年：衛生環境研究センター

検査を実施した 92 検体について旅館および公衆浴場に分類し陽性率を比較したところ、陽性率はそれぞれ 42.6%と 25.0%となり、旅館での陽性率が高かった（表 3）。陽性となった旅館は、比較的小規模の施設が多い傾向がみられた。検査対象となった選定根拠としても、公衆浴場は利用人数が多いという施設がほとんどであったが、旅館は自主検査が未実施、基準値超過があったため等という施設が多かった。

表 3 旅館と公衆浴場における陽性率

	旅館	公衆浴場	計
検体数	68	24	92
陽性数	29	6	35
陽性率 (%)	42.6	25.0	—

また、検出菌数の分布は図 2 のとおりで、年による変動はそれほどみられなかったが、平成 29 年は 10^4 CFU/100

mL を超える検体はなかった。3 年間での最大値は、56,000CFU/100mL であった（平均 2,880CFU/100mL）。

また 3 年間を通しての陽性検体に占める割合は、 $10 \sim 10^2$ CFU/100mL が 14/35 検体（40.0%）、 $10^2 \sim 10^3$ CFU/100mL が 10/35 検体（28.6%）、 $10^3 \sim 10^4$ CFU/100mL が 8/35 検体（22.9%）、 $10^4 \sim 10^5$ CFU/100mL が 3/35 検体（8.6%）で、レジオネラ属菌陽性検体の約 7 割が 1,000CFU/100mL 未満であった。

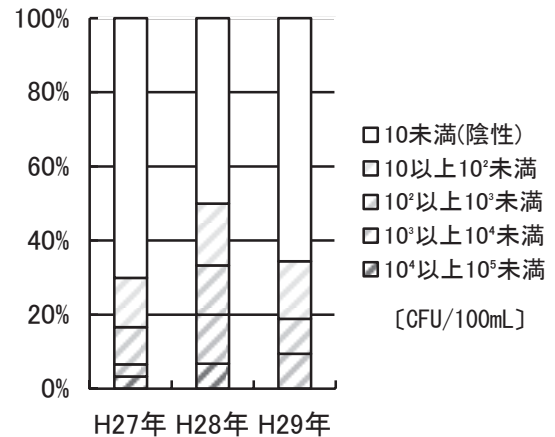


図 2 年別レジオネラ属菌の検出菌数割合

レジオネラ属菌陽性となった 35 検体由来の菌株は、全て PCR 法により *L. pneumophila* と同定された。これらの菌株について、血清群の決定を行ったところ図 3 のとおりであった。最も多かったのが *L. pneumophila* 血清群 (serum group: 以下 SG) 1 (13 株) であり、次いで SG5 (11 株)、SG6 (9 株) と続いた。なお、同一検体から複数の血清群が検出されたのは、15 検体（42.9%）であった。

レジオネラ属菌の血清型は 70 種類以上存在するが⁷⁾、全国的にレジオネラ症患者から分離される菌株の約 8 割が *L. pneumophila* SG1 である⁸⁾。これは、医療機関で繁用されるレジオネラの尿中抗原検出の迅速キットで検出できる対象が、原則的に SG1 であるためと考えられる。また、温泉水や循環式浴槽からは SG5 および SG6 の分離頻度が高く（15～20%）、次いで SG1 の順であるという報告があり⁹⁾、今回の検出結果もほぼ同様の傾向を示した。その詳細は不明であるが、浴槽水はそれらの血清群が生息しやすい環境であることが考えられる。

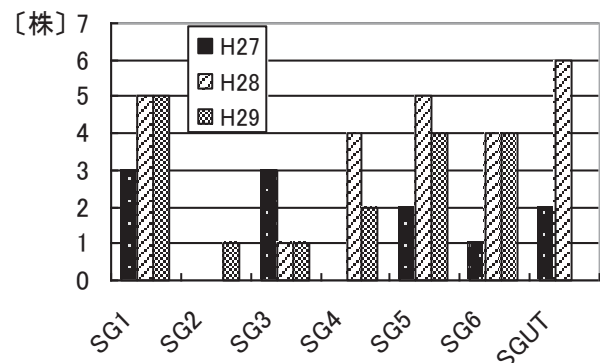


図 3 年別 *L. pneumophila* の血清群検出状況

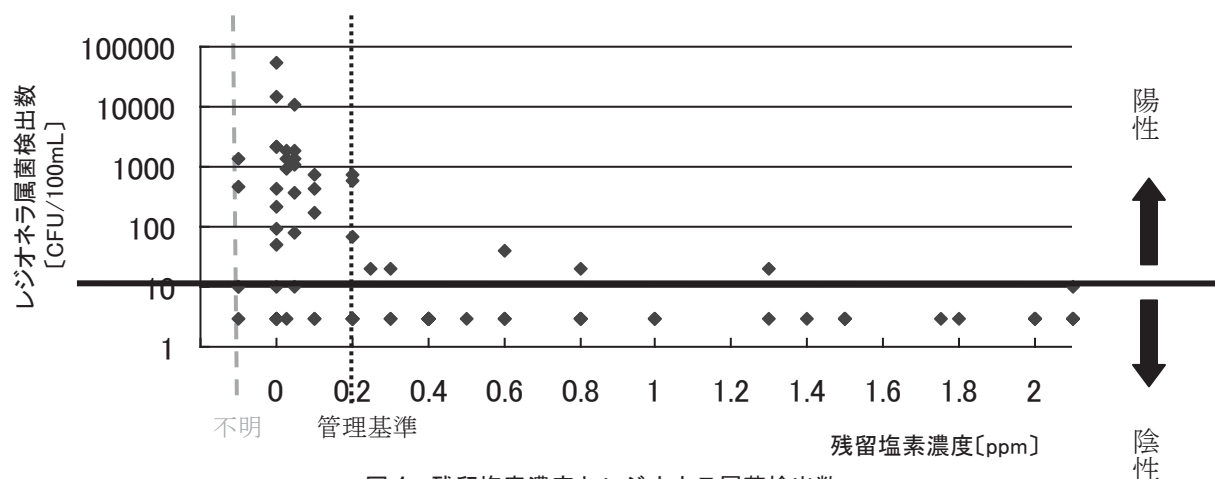


図4 残留塩素濃度とレジオネラ属菌検出数

3. 2 残留塩素濃度とレジオネラ属菌の検出状況

浴槽水の残留塩素濃度は、0.2～0.4ppm で維持することが推奨されている。検査を実施した 92 検体の残留塩素濃度の管理状況については、表 4 のとおりであり、推奨されている 0.2～0.4ppm の検体が 25/92 検体 (27.2%)、0.2ppm 未満の検体が 30/92 検体 (32.6%) であった。

さらに、レジオネラ属菌の検出状況と浴槽水の残留塩素濃度の関係について検討を行った。

残留塩素濃度が 0.2ppm 未満であった 30 検体中 22 検体 (73.3%) は、レジオネラ属菌が陽性であった。また 0.2ppm 以上の 57 検体中 48 検体 (84.2%) は、レジオネラ属菌が陰性であった (図 4)。残留塩素濃度が推奨値未満であったときにレジオネラ属菌の陽性率が高いこと、残留塩素濃度が推奨値以上の濃度のときには陰性率が高いことより、レジオネラ属菌に対する塩素消毒の効果が確認された。

表 4 残留塩素濃度

残留塩素濃度 (ppm)	H27	H28	H29	計	%
<0.2	10	12	8	30	32.6
0.2 ≤ ≤0.4	10	3	12	25	27.2
0.4 < ≤1.0	1	4	5	10	10.9
1.0 <	9	7	6	22	23.9
不明	0	4	1	5	5.43
計	30	30	32	92	—

レジオネラ症の予防には、レジオネラ属菌に暴露される機会を減少させること、つまりレジオネラ属菌の増殖を防ぐことが重要である。福井県では入浴施設におけるレジオネラ症の発生予防対策として浴槽水の消毒は塩素系薬剤の使用が推奨されており、1 週間に 1 回以上行うことと定められている。また、残留塩素濃度は 0.2～0.4ppm を維持すること、最大 1.0ppm を超えないことが望ましいとされている。

今回、残留塩素濃度が 1.0ppm 以上の検体が全体の 23.9% (22/92 検体) であったが、高濃度であってもレジオネラ属菌が陽性となった検体も見られた。残留塩素濃度を高濃度にした場合でも、浴槽の清掃が不十分であったり、配管等の清掃を行っていない施設では、バイオフィルムの

形成によって、消毒効果が見られない場合がある。そのため、レジオネラ属菌が陽性となった施設については、消毒および清掃を十分に行うように注意を促す必要があると考えられた。

今後も浴槽水におけるレジオネラ属菌の調査を行い、実態を把握していきたい。

謝辞

本検査に際し、対象施設の選定、検体採取および搬入等を担当された医薬食品・衛生課および健康福祉センターの関係各位に深謝いたします。

参考文献

- 1) 盛岡市保健所保健予防課・生活衛生課：入浴施設におけるレジオネラ症の集団発生, (2015)
(<http://www.city.morioka.iwate.jp/kenkou/kenko/kansen/1016936/1006594.html>)
- 2) 廿日市環境政策課：県内施設でのレジオネラ症の集団発生, (2017)
(<https://www.city.hatsukaichi.hiroshima.jp/soshiki/30/27919.html>)
- 3) 財団法人ビル管理教育センター：新版レジオネラ症防止指針, (1994)
- 4) 財団法人ビル管理教育センター：第 3 版レジオネラ症防止指針, 28-36(2009)
- 5) 国立感染症研究所：全国地方衛生研究所, 病原体検出マニュアル, 平成 15 年度改訂版
- 6) 山岸麗子他：福井県における浴用水中のレジオネラ属菌の検出状況, 福井県衛生環境研究センター年報, 12, 105-107(2013)
- 7) 東京都感染症情報センター：レジオネラ症, (2015)
(<http://idsc.tokyo-eiken.go.jp/diseases/legionella/>)
- 8) 倉文明：レジオネラ症とは, (2014)
(<https://www.niid.go.jp/niid/ja/kansennohanashi/530-legionella.html>)
- 9) 公益財団法人日本建築衛生管理教育センター：第 4 版レジオネラ症防止指針, 14(2017)

福井県における光化学オキシダント濃度の推移について ーポテンシャルオゾン濃度と新指標を用いてー

森 英倫

Transitions of photochemical oxidant concentration in Fukui Prefecture
- Using potential ozone concentration and a new index -

Hidemichi MORI

1. はじめに

光化学オキシダント（以下「 O_x 」という。）については、その原因である二酸化窒素（以下「 NO_2 」という。）および揮発性有機化合物の削減対策が実施されたにも関わらず、全国的に顕著な改善が見られないことから、環境省においては平成 23 年度に光化学オキシダント調査検討会を設置し、多角的な解析による現象の解明、環境改善効果を適切に示す指標づくりおよびシミュレーションによる解析等を行っている。

このような状況を踏まえ、「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）¹⁾（以下「25 年度報告書」という。）をもとにポテンシャルオゾン（以下「 PO 」という。）を用いて当県における O_x の状況について整理、解析を行うとともに、25 年度報告書において提案され、平成 26 年 9 月 26 日付けで環境省から通知²⁾（以下「26 年通知」という。）のあった O_x の環境改善効果を適切に示すための指標（以下「新指標」という。）を用いて、当県の状況について評価を行った。

2. 方法

2. 1 測定地点

解析、評価に使用した O_x 、 NO_2 および窒素酸化物（以下「 NO_x 」という。）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、平成 14 年度以降平成 28 年度まで継続して O_x と NO_2 を測定している 13 測定局のうち、平成元年度以降の各年度において測定している測定局の全ての地点の一般環境測定局のデータを用いた。測定局の位置を表 1 および図 1 に示す。



図 1 測定局の位置

表 1 測定局の位置

局名	所在地
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
福井	福井市豊島 2 丁目
センター	福井市原目町
神明	鯖江市水落町
武生	越前市平出
敦賀	敦賀市松栄町
金津	あわら市市姫 2 丁目
大野	大野市水落町
今立	越前市定友
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

2. 2 測定方法

(1) O_x : 吸光光度法、紫外線吸収法

O_x の測定は、測定局に応じて平成 12 年度から順次、吸光光度法から紫外線吸収法に切り替えられているが、「大気環境常時監視マニュアル（第 6 版）平成 22 年 3 月環境省」³⁾（以下「マニュアル」という。）に「一般に、環境大気の測定では、この方法（紫外線吸収法）で得られたオゾン濃度をもって光化学オキシダント濃度としてよい。」と記載されているとおり、いずれの測定法による 1 時間値も「 O_x 」として評価した。なお、平成 19 年度以降、全ての測定局において紫外線吸収法に切り替えられている。

また、平成 21 年度のマニュアルの改正において、 O_x の校正法が切り替えられたが、25 年度報告書のとおり濃度補正は行わない。

(2) NO_2 、 NO_x : 吸光光度法、化学発光法

NO_2 および NO の測定は、測定局に応じて平成 13 年度から順次、吸光光度法から化学発光法に切り替えられている。なお、平成 18 年度以降、全ての測定局において化学発光法に切り替えられている。

(3) 非メタン炭化水素（以下「 $NMHC$ 」という。）：ガスクロマトグラフ法

2. 3 データ処理方法

(1) PO 濃度の算出

PO 濃度 $[PO]$ の算出方法は、 O_x 濃度（オゾン濃度） $[O_3]$ 、 NO_2 濃度 $[NO_2]$ 、 NO_x 濃度 $[NO_x]$ を用いて 25 年度報告書の次式のとおりとした。

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

α は、平成 25 年度報告書のとおり、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) 新指標の算出

新指標は、26 年通知に基づき、次のとおり算出した。

- ・ 光化学オキシダント濃度の 8 時間の移動平均値（8 時間値）を算出する。
 - ・ 8 時間値から日最高を算出する。
 - ・ 8 時間値の日最高値の年間 99 パーセンタイル値を年間代表値として算出する。
 - ・ 年間代表値を 3 年平均する。
- また、測定値の取り扱いについては、平成 28 年 2 月 17 日付けの環境省からの通知⁴⁾に基づき、次のとおりとした。
- ・ 当該時刻を含む前 8 時間のうち 6 時間以上測定された場合を有効とする。
 - ・ 8 時間値の欠測が 1 日（24 時間）のうち 4 時間を超える場合、当該日は算出対象としない。
 - ・ 年間 99 パーセンタイル値の算出においては、日最高 8 時間値の有効測定日数が 250 日に満たない場合、当該年度は算出対象としない。
 - ・ 当該年度を含む前 3 年分の日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値が有効である場合のみ算出する。
 - ・ 4 月 1 日の 8 時間値には、前年度の測定値（3 月 31 日分）を含む。

(3) 県内統計値の算出

25 年度報告書のとおり、1 時間値を基礎とした統計処理（年平均値、昼間の平均値等）においては、県の統計値（平均値、最高値等）を算出後に 3 年移動平均値を算出し、8 時間値を基礎とした統計処理（8 時間値（移動平均）の最高値、新指標等）においては、測定局ごとの 3 年移動平均値を算出後に県の統計値（平均値、最高値等）を算出した。

(4) 季節別濃度の算出

季節別濃度は、25 年度報告書のとおり春季は 4・5 月、夏季は 7・8 月として算出した。

3. 結果および考察

3. 1 0x の経年変化

3. 1. 1 0x の平均濃度の経年変化

昼間（5～20 時）の平均値の年平均値の県内平均値の経年変化を図 2 に示す。これによると、当県においても平成 25 年度報告書で示されている関東、東海、阪神、九州の各地域と同様に、長年にわたって上昇傾向にあることが明確に確認できる。なお、年度と 0x 濃度の相関を求めたところ、年度当たり 0.36ppb 上昇していることがわかる。

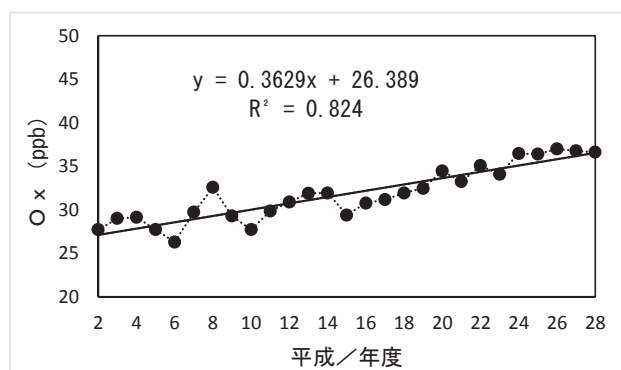


図 2 0x の昼間の平均値の年平均値の県内平均値の経年変化

3. 1. 2 0x の平均濃度の 3 年移動平均による推移

昼間の平均値の年平均値の県内平均値の 3 年移動平均による推移を図 3 に示す。これによると、当県においても平成 25 年度報告書で示されている各地域と同様に、年々変動の傾向が軽減され、長期的な平均濃度の上昇がより明瞭に確認できる。

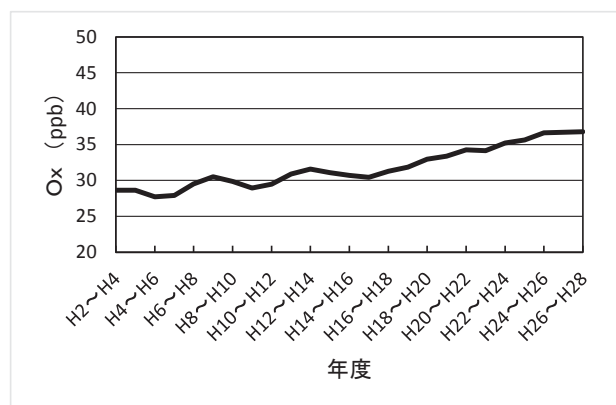


図 3 0x の昼間の平均値の年平均値の県内平均値の推移（3 年移動平均）

3. 2 0x の平均濃度のランク別測定局数の推移

3. 2. 1 0x の濃度ランク別測定局数比率の推移

昼間の平均値の年平均値の県内平均値の 3 年移動平均値の濃度ランク別測定局数比率の推移を図 4 に示す。これによると、20ppb 未満のランクの局数比率の出現はなく、平成 11～13 年度から 25ppb 以上 30ppb 未満の局数比率は減少し、平成 18～20 年度から 30ppb 未満の局数比率の出現はなくなっている。また、平成 17～19 年度から 35ppb 以上の局数比率の増加がみられる。25ppb 以上 30ppb 未満の局数比率の減少および 35ppb 以上の局数比率の増加の傾向は、平成 25 年度報告書で示されている九州地域に類似している。

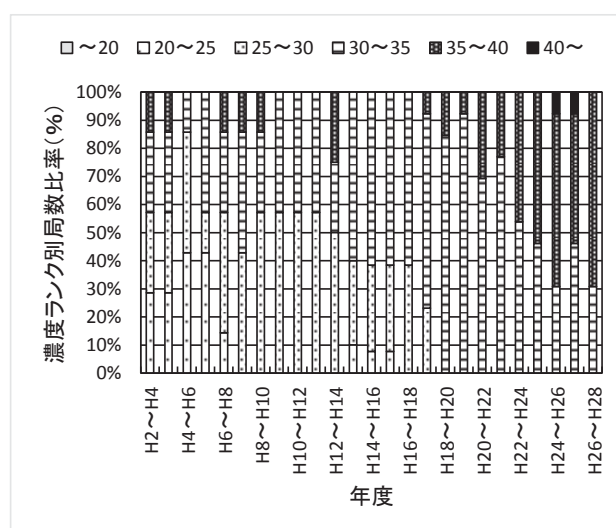


図 4 0x の昼間の平均値の年平均値の 3 年移動平均値の濃度ランク別測定局数比率の推移

3. 2. 2 0x の濃度別測定局数比率の度数分布の推移

昼間の平均値の年平均値の 3 年移動平均値の濃度ランク別測定局数比率の度数分布の推移を図 5 に示す。これに

よると、平成 25 年度報告書で示されている関東・東海地域と同様に、経年的に最も測定局数比率の高い濃度ランクが高い濃度へシフトし、かつ測定局比率も高くなっている。

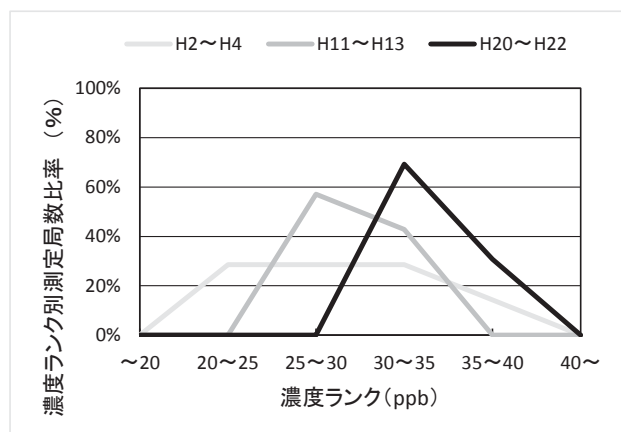


図 5 O_x の昼間の平均値の年平均値の 3 年移動平均値の濃度ランク別測定局数比率の度数分布の推移

3. 3 P₀ を用いた評価

3. 3. 1 P₀ の平均濃度の経年変化

昼間の平均値の年平均値の県内平均値の経年変化を図 6 に示す。これによると、緩やかな上昇傾向が認められる。なお、年度と P₀ 濃度の相関を求めたところ、O_x ほど相関はよくないものの年度当たり 0.16ppb 上昇しており、O_x の上昇率 0.34ppb と比較して小さい。

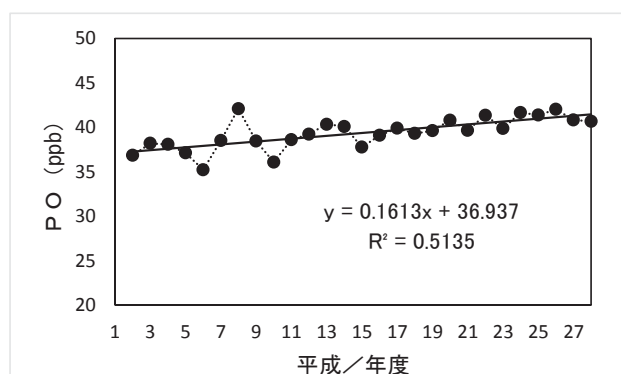


図 6 P₀ の昼間の平均値の年平均値の県内平均値の経年変化

3. 3. 2 P₀ の平均濃度の 3 年移動平均による推移

昼間の平均値の年平均値の県内平均値の 3 年移動平均による推移を図 7 に示す。これによると、緩やかな上昇傾向が認められるが、O_x と比べて上昇の程度は小さく、O_x 濃度の長期上昇には、NO によるタイトレーション効果の低下の影響が示唆される。ただし、平成 25 年度報告書で示されている九州地域以外の関東、東海、阪神の各地域の「横ばいからやや低下する傾向」とは異なり、当県においては、地域内生成または他地域からの移流により実質的に O_x 濃度が増加していると考えられる。

3. 3. 3 O_x と P₀ の変化量

昼間の平均値の年平均値の県内平均値の 3 年移動平均値の H20~22 と H11~13 との濃度の差を図 8 に示す。これによると、ΔO_x は 3.4ppb 上昇し、ΔP₀ は 2.2ppb 上

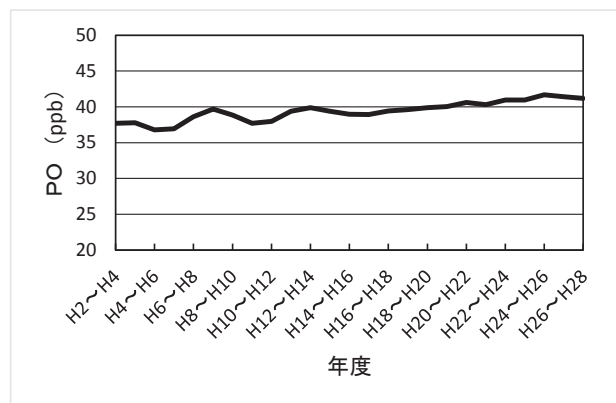


図 7 P₀ の昼間の平均値の年平均値の県内平均値の推移 (3 年移動平均)

昇している。ΔO_x に比べ ΔP₀ が小さく、タイトレーション効果の低下による影響が認められるが、ΔO_x と ΔP₀ の差は、平成 25 年度報告書で示されている九州地域と同程度であり、NO によるタイトレーション効果の低下による影響は、関東、東海、阪神の各地域より小さいことが示唆される。

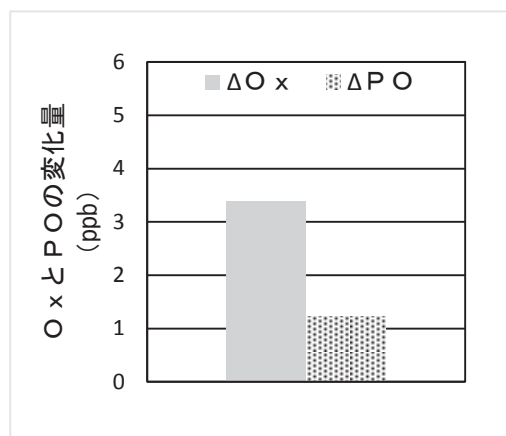


図 8 O_x と P₀ の昼間の平均値の年平均値の県内平均値の 3 年移動平均値の変化量 (H20~22 と H11~13 との差)

3. 3. 4 P₀ の平均濃度のランク別測定局数の推移

3. 3. 4. 1 P₀ の濃度ランク別測定局数比率の推移

昼間の平均値の年平均値の県内平均値の 3 年移動平均値の濃度ランク別測定局数比率の推移を図 9 に示す。これによると、30ppb 未満および 50ppb 以上のランクの局数比率の出現はなく、平成 6~8 年度から 30ppb 以上 35ppb 未満の局数比率の出現はなくなり、平成 16~18 年度ごろから 40ppb 以上の局数比率の増加がみられ、平成 23~25 年度ごろから初めて 45ppb 以上の局数比率が出現している。平成 25 年度報告書で示されている各地域と比較して、当県は、濃度ランクは全般的に小さいが、九州地域以外の関東、東海、阪神の各地域の高濃度ランクが横ばいから減少傾向にあることと異なり、増加傾向がみられる。

3. 3. 4. 2 P₀ の濃度別測定局数比率の度数分布の推移

昼間の平均値の年平均値の 3 年移動平均値の濃度ランク別測定局数比率の度数分布の推移を図 10 に示す。これによると、平成 2~4 年度と比較して平成 11~13 年度お

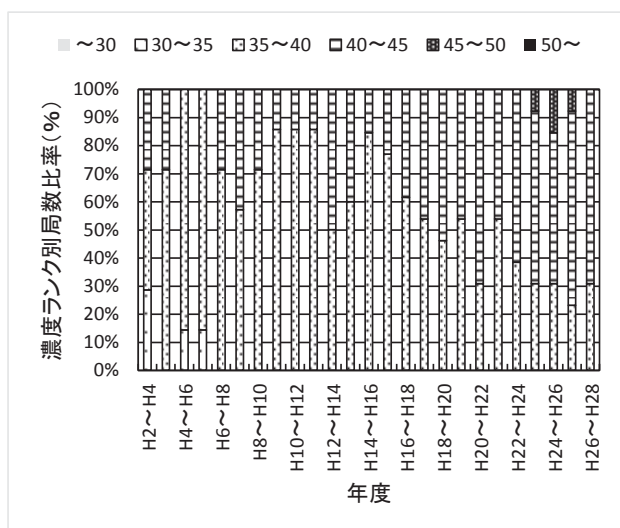


図9 POの昼間の平均値の年平均値の3年移動平均値の濃度ランク別測定局数比率の推移

よび平成20～22年度は最も局数比率の多い濃度ランクが高い濃度へシフトし、かつ測定局比率も高くなっている。ただし、平成25年度報告書で示されている各地域と比較して、当県は、最も局数比率の多い濃度ランクが5ppb程度小さい。

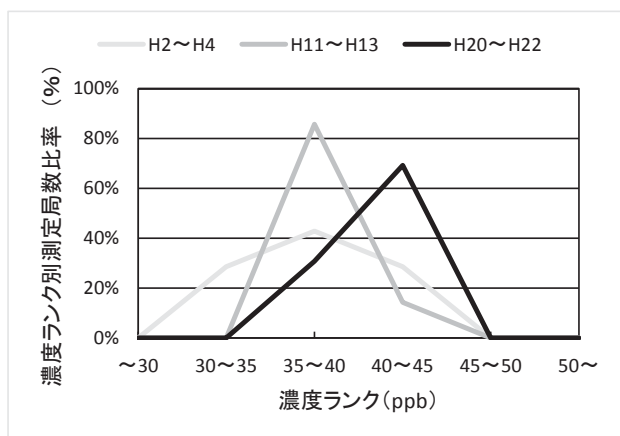


図10 POの昼間の平均値の年平均値の3年移動平均値の濃度ランク別測定局数比率の度数分布の推移

3.3.5 季節別OxとPOの平均濃度の推移

3.3.5.1 春季と夏季のOxとPOの平均濃度の推移

春季と夏季の昼間の平均値の年平均値の県内平均値の3年移動平均値の推移を図11に示す。これによると、Ox濃度、PO濃度ともに春季は夏季と比べて高く、夏季のPO濃度は近年概ね横ばいで推移しているが、春季・夏季のOx濃度および春季のPO濃度は緩やかに上昇している。また、春季の上昇傾向は、POに比べOxが大きい。これらのことから、夏季のOx平均濃度の長期上昇には、NOによるタイトレーション効果の低下による影響が示唆される。春季においては、実質的にOx濃度の増加が起因していると考えられる。

3.3.5.2 春季・夏季のOxとPOの変化量

春季と夏季の昼間の平均値の年平均値の県内平均値の3年移動平均値のH20～22とH11～13との濃度の差を図

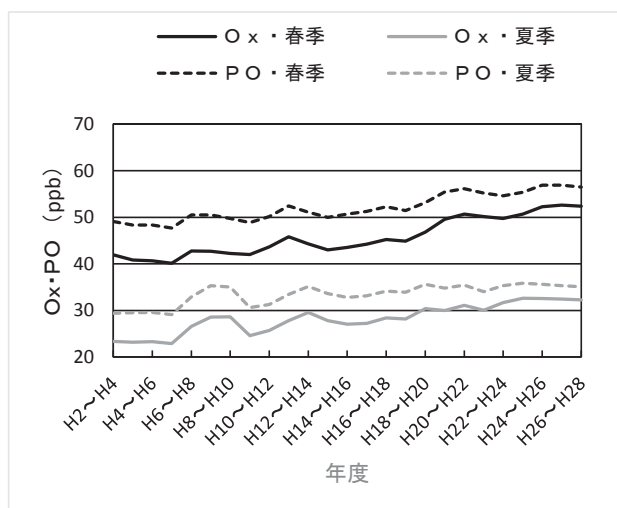


図11 春季と夏季のOxとPOの昼間の平均値の年平均値の県内平均値の3年移動平均値の推移

12に示す。これによると、春季、夏季のいずれもOx、POの変化量はともに増加しているが、春季の方が増加量が大きく、また、POに比べてOxの方が増加量が大きい。これは、平成25年度報告書で示されている各地域と同様である。平成25年度報告書では、平均濃度の長期上昇の要因のうち、越境汚染は春季に卓越し、地域内のOx生成は夏季に卓越すると考えられるとされており、特に、春季については、大陸に近い西日本で ΔO_x と ΔPO がともに大きくなっているが、当県の状況は九州地域に類似しており、越境汚染の影響が示唆される。

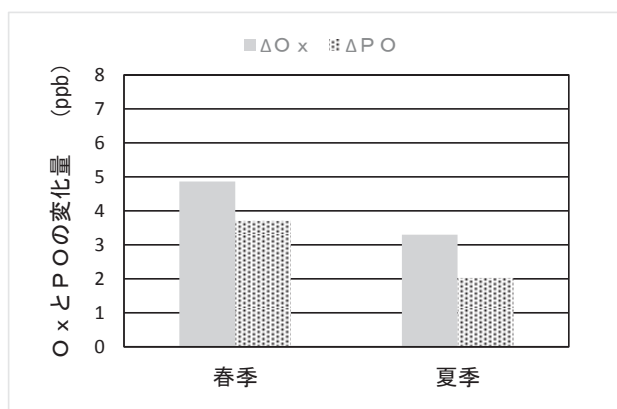


図12 春季と夏季のOxとPOの昼間の平均値の年平均値の県内平均値の3年移動平均値の変化量(H20～22とH11～13との差)

3.3.6 高濃度域のPOの推移

3.3.6.1 POの日最高8時間値の年間99パーセンタイル値の推移

日最高8時間値の年間99パーセンタイル値の3年移動平均値の県内最高値の推移を図13に、県内平均値の推移を図14に示す。これによると、県内最高値、県内平均値ともに緩やかに上昇している。これは、平成25年度報告書で示されている各地域の最高値が近年低下傾向にあることと異なり、今後の動向について注視する必要がある。県内平均値の推移については、東海、阪神、九州の各地域の平均値が上昇傾向にあることと同様である。特に、九州地域の平均値の上昇傾向と類似している。

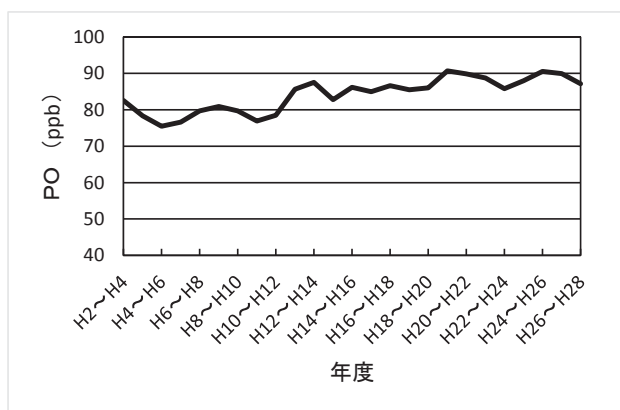


図 13 PO の日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値の 3 年移動平均値の県内最高値の推移

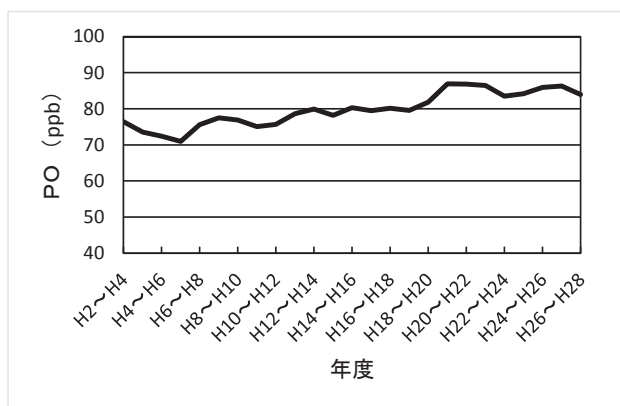


図 14 PO の日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値の 3 年移動平均値の県内平均値の推移

3. 3. 6. 2 PO の日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値の濃度のランク別測定局数の推移

3. 3. 6. 2. 1 PO の濃度ランク別測定局数比率の推移

日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値の 3 年移動平均値の濃度ランク別測定局数比率の推移を図 15 に示す。これによると、平成 11～13 年度ごろから 85ppb 以上のランクの局数比率が出現し、平成 19～21 年度および平成 24～26 年度において 90ppb 以上のランクの局数比率が出現している。しかし、平成 25 年度報告書で示されている九州地域と同様に 100ppb 以上のランクの局数比率は出現していない。

3. 3. 6. 2. 2 PO の濃度ランク別測定局比率の度数分布の推移

日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値の 3 年移動平均値の濃度ランク別測定局比率の度数分布の推移を図 16 に示す。これによると、平成 2～4 年度と比較して平成 11～13 年度および平成 20～22 年度は最も局数比率の多い濃度ランクが高い濃度へシフトしている。この傾向は、平成 25 年度報告書で示されている各地域に比較して、シフト幅が大きい。

3. 4 0x 等と前駆体物質濃度の関係

3. 4. 1 前駆体物質濃度の経年変化

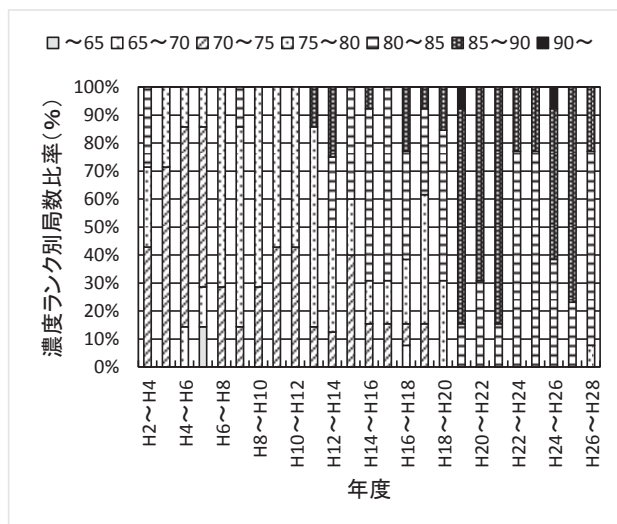


図 15 PO の日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値の 3 年移動平均値の濃度ランク別測定局数比率の推移

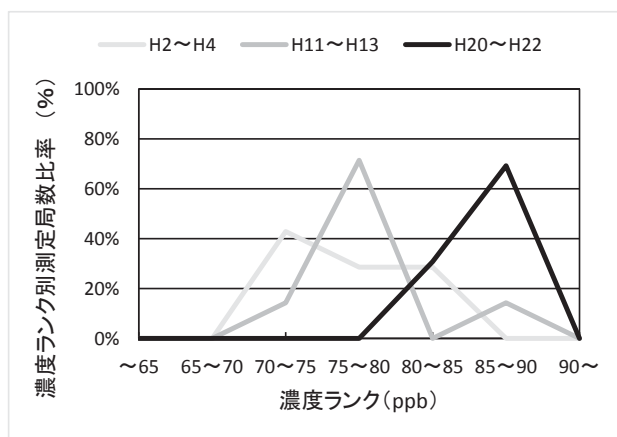


図 16 PO の日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値の 3 年移動平均値の濃度ランク別測定局比率の度数分布の推移

3. 4. 1. 1 NOx の平均濃度の経年変化

年平均値の県内平均値の経年変化を図 17 に示す。これによると、当県においては平成 12 年度までは横ばいであったが、その後、低下した。平成 25 年度報告書で示されている各地域と濃度の低下の年度はやや前後しているが、その傾向は同様である。なお、年度と NOx 濃度の相関を求めたところ、年度当たり 0.52ppb 低下していることがわかる。

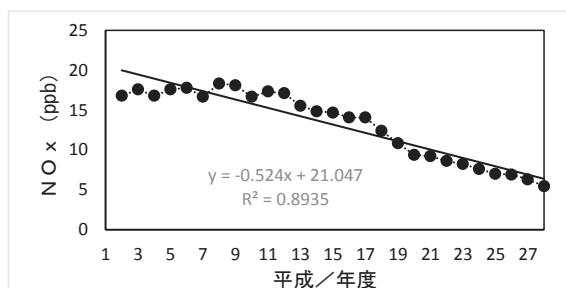


図 17 NO₂ の平均値の年平均値の県内平均値の経年変化

3. 4. 1. 2 NMHC の平均濃度の経年変化

年平均値の県内平均値の経年変化を図 18 に示す。これによると、当県においても平成 25 年度報告書で示されている各地域と同様に、経年的に濃度が低下する傾向がみられた。なお、年度と NMHC 濃度の相関を求めたところ、年度当たり 3.8ppbC 低下していることがわかる。

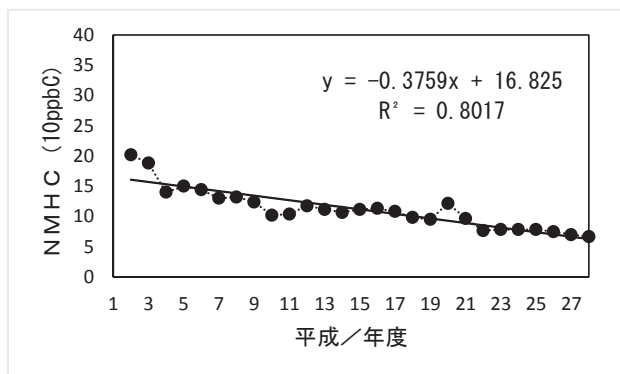


図 18 NMHC の平均値の年平均値の県内平均値の経年変化

3. 4. 2 前駆体物質と Ox 等の濃度変化

NOx 濃度、NMHC 濃度（年平均値）と Ox 濃度（昼間の平均値）の関係（3 年平均、H2～4 からの濃度差）を図 19 に示す。これによると、Ox 濃度は平成 15～17 年ごろまで徐々に上昇し、その後、上昇の傾きが大きくなった。PO 濃度は Ox 濃度と同様に徐々に上昇し、平成 15～17 年以降も徐々に上昇している。これにより、平成 16～18 年度以降に両者の差がみられるようになり、これ以降、その差は広がった。

一方、前駆体物質の NOx 濃度は、平成 9～11 年ごろまで横ばいとなっていたが、その後は低下がみられた。NMHC 濃度は、平成 9～11 年度まで低下がみられ、その後、平成 19～21 年まで横ばいであったが、それ以降再び低下がみられた。

これらの傾向は、平成 25 年度報告書で示されている関東・東海・阪神の各地域と同様に、Ox 濃度と PO 濃度の変化量の差が生じ始めた時期は、NOx 濃度の低下が始まった時期と概ね一致しており、当県の場合、その時期は平成 9～11 年度ごろであった。

また、平成 11～13 年度ごろから NOx の濃度低下が NMHC の濃度低下より大きくなり、この結果、VOC/NOx 比が増加した。平成 25 年度報告書で示されている多くの地域は平成 13～15 年度ごろから VOC/NOx 比が増加しており、その時期はやや異なるが傾向は類似している。

3. 5 新指標による Ox 濃度の評価

3. 5. 1 新指標による Ox 濃度の推移

新指標（日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値の 3 年移動平均値）による Ox 濃度の県内最高値の推移を図 20 に、県内平均値の推移を図 21 に示す。これによると、図 13、図 14 による PO 濃度と同様に、県内最高値、県内平均値ともに緩やかに上昇している。これは、平成 25 年度報告書で示されている関東、東海、阪神の各地域の最高値が平成 17～19 年度ごろ以降、九州地域の最高値が平成 19～21 年度ごろ以降、低下傾向であることと異なり、今後の動向について注視する必要がある。県内平均値の推移

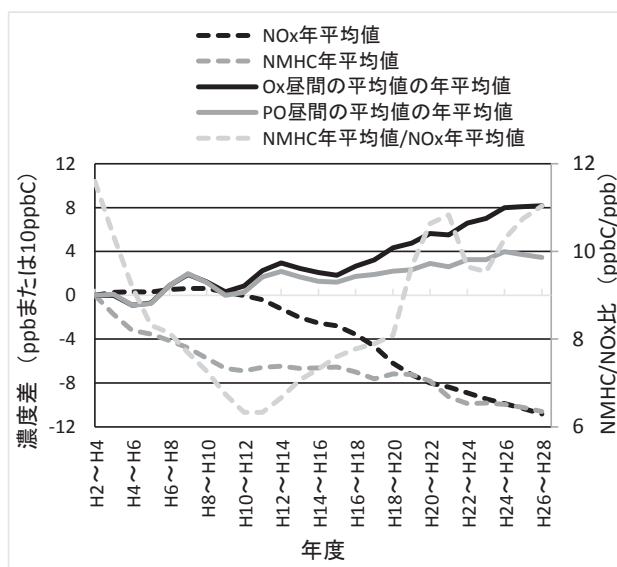


図 19 NOx・NMHC（年平均値）と Ox・PO（昼間の平均値）の関係（3 年平均、H2～4 からの濃度差）

については、関東以外の東海、阪神、九州の各地域の平均値が上昇傾向であることと同様である。また、全国の新指標による域内最高値の経年変化の計算例⁹⁾における北陸地方（新潟県、富山県、石川県、福井県）が横ばいであることも異なる。

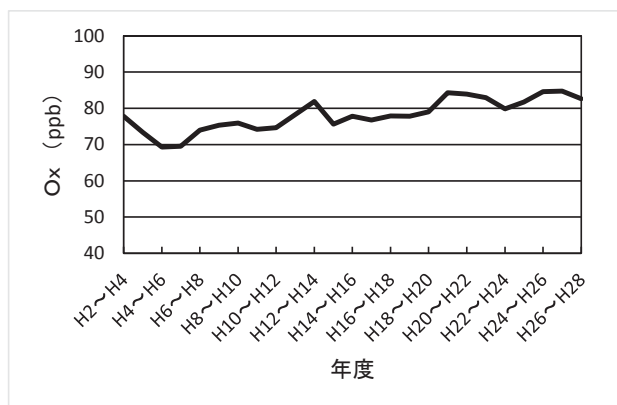


図 20 新指標による Ox の県内最高値の推移

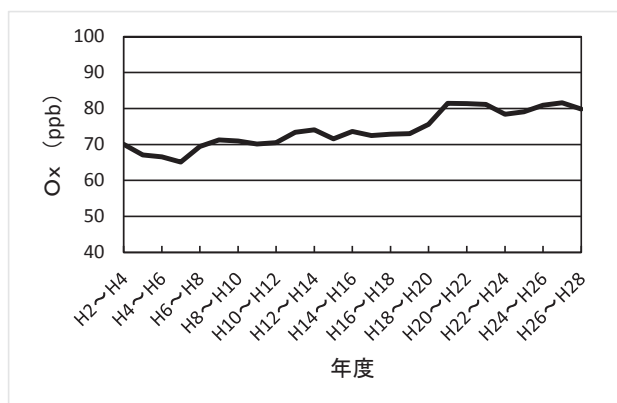


図 21 新指標による Ox の県内平均値の推移

3. 5. 2 新指標による Ox の濃度ランク別測定局数比率の推移

新指標による濃度ランク別測定局数比率の推移を図 22 に示す。これによると、平成 6～8 年度ごろから 65ppb 以下のランクの局数比率が、平成 19～21 年度ごろから 75ppb 以下のランクの局数比率が出現しなくなり、平成 19～21 年度ごろから 80ppb を超えるランクの局数比率が頻繁に出現している。しかし、平成 25 年度報告書で示されている各地域のように、90ppb を超えるランクの局数比率は出現していない。

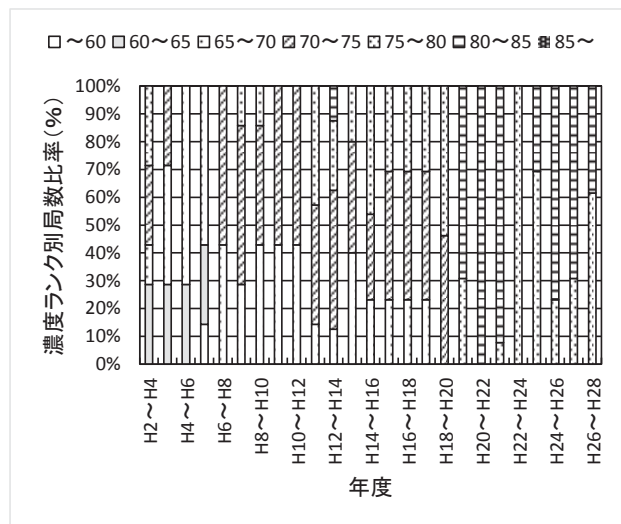


図 22 新指標による Ox の濃度ランク別測定局数比率の推移

3. 5. 3 新指標による Ox の濃度ランク別測定局比率の度数分布の推移

新指標による濃度ランク別測定局比率の度数分布の推移を図 23 に示す。これによると、平成 2～4 年度と比較して平成 11～13 年度および平成 20～22 年度は最も局数比率の多い濃度ランクが高い濃度へシフトしている。この傾向は、平成 25 年度報告書で示されている九州地域以外の関東、東海、阪神の各地域と比較して、シフト幅が大きい。

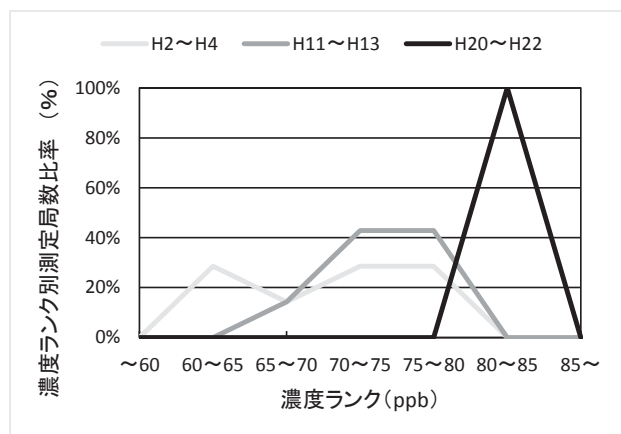


図 23 新指標による濃度ランク別測定局比率の度数分布の推移

4. まとめ

当県における Ox の前駆物質である NOx 濃度、NMHC 濃度は、全国状況と同様に長年にわたって減少傾向にあるが、Ox 濃度は、長年にわたって上昇傾向にあり、PO も緩やかな上昇傾向が認められる。

PO を用いた解析により、当県の Ox 濃度の長期にわたる上昇傾向は、「タイトレーション効果の低下」の影響が示唆され、特に夏季について顕著であるが、春季においては越境汚染の影響が大きいと考えられる。

また、PO の日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値の県内最高値は緩やかな上昇傾向にあり、関東、東海、阪神、九州の各地域の最高値が近年低下傾向にあることと異なる。

さらに、新指標を用いた解析により、新指標についても県内最高値は緩やかな上昇傾向にあり、関東、東海、阪神、九州の各地域の最高値が低下傾向であることと異なる。

これらについては、今後の動向に注視する必要がある。

なお、今回の解析に使用した PO の統計データを表 2 に、新指標算出のための各年度における日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値を表 3 に示す。

参考文献

- 1) 「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）
- 2) 「光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示すための指標（中間とりまとめ）について」（平成 26 年 9 月 26 日 環水大大発第 1409262 号、各都道府県・大気汚染防止法政令市大気環境環境担当部（局）長あて環境省水・大気環境局大気環境課長通知）
- 3) 環境省：環境大気常時監視マニュアル 第 6 版（2010）
- 4) 「光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示すための指標に係る測定値の取り扱いについて」（平成 28 年 2 月 17 日付け環水大大発第 1602171 号、環境省水・大気環境局大気環境課長から各都道府県・大気汚染防止法政令市大気環境担当部（局）長あて通知）
- 5) 平成 27 年度第 3 回光化学オキシダント調査検討会参考資料 6
(http://www.env.go.jp/air/osen/pc_oxidant/conf/chosa/h27_03.html)

表 2 P0 の統計データ

(1) 昼間の平均値の年平均値

(単位：ppb)

測定局名\年度	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12	H13	H14	H15
三国	40	44	40	39	38	40	43	41	37	39	40	41	41	38
坂井	40	39	38	36	35	40	43	39	37	40	39	37	38	38
福井	38	36	40	37	36	35	39	38	36	39	36	37	39	36
センター	31	37	36	37	35	40	42	37	36	37	38	37	39	36
神明	34	36	37	35	30	35	42	36	34	37	37	41	39	36
武生	33	34	37	35	34	39	40	37	33	37	40	42	40	37
敦賀	42	41	39	40	38	42	46	42	39	42	40	43	45	41
金津													39	39
大野												40	39	36
今立													38	35
和久野											44	43	44	41
三方													41	38
小浜												42	41	39

測定局名\年度	H16	H17	H18	H19	H20	H21	H22	H23	H24	H25	H26	H27	H28
三国	39	41	40	41	39	40	43	41	42	41	44	42	41
坂井	41	42	40	40	39	37	41	40	40	41	43	42	42
福井	38	37	39	42	43	42	42	40	41	41	43	41	41
センター	38	38	37	39	40	40	41	38	42	41	41	41	40
神明	40	40	41	40	40	39	40	40	39	40	42	41	42
武生	38	39	39	38	40	41	41	38	40	38	40	39	39
敦賀	42	43	42	40	44	42	44	43	46	45	45	44	43
金津	40	40	41	40	41	39	42	40	44	42	42	38	40
大野	38	38	37	36	38	36	39	38	38	38	40	39	37
今立	34	36	37	35	38	37	39	36	39	40	37	37	36
和久野	41	44	43	43	43	47	43	43	47	46	45	45	44
三方	39	42	36	39	42	36	43	41	43	43	43	42	42
小浜	39	38	39	40	42	40	41	39	40	41	41	41	41

(2) 日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値

(単位：ppb)

測定局名\年度	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12	H13	H14	H15
三国	78	90	80	65	75	73	82	80	68	74	78	76	74	70
坂井	79	74	81	64	73	71	85	75	71	84	81	73	76	72
福井	78	65	77	68	72	71	73	74	72	73	74	74	69	73
センター	69	73	70	70	73	70	87	77	73	81	79	77	78	70
神明	81	74	76	66	61	68	87	78	74	76	77	84	81	75
武生	73	64	78	75	72	74	82	76	65	76	91	90	80	74
敦賀	88	84	73	76	78	76	85	81	68	79	74	79	90	76
金津													82	78
大野												89	80	79
今立													89	74
和久野											93	82	87	79
三方													85	72
小浜												81	81	77

測定局名\年度	H16	H17	H18	H19	H20	H21	H22	H23	H24	H25	H26	H27	H28
三国	77	74	71	78	81	88	84	85	81	88	91	82	77
坂井	81	81	72	82	78	89	84	83	84	83	91	86	79
福井	78	60	71	85	87	95	84	86	86	88	98	84	79
センター	80	76	70	85	83	91	85	82	83	84	90	85	79
神明	90	85	84	87	83	91	81	84	82	89	92	87	82
武生	87	79	76	84	84	93	85	84	81	86	84	83	77
敦賀	89	79	79	79	91	94	83	89	85	87	89	85	78
金津	85	83	77	90	85	89	80	82	84	82	82	80	73
大野	86	76	74	84	86	87	83	84	82	84	89	84	79
今立	87	82	83	84	84	91	87	85	80	87	85	86	81
和久野	93	84	81	83	94	95	81	89	86	89	91	86	78
三方	90	83	82	87	86	95	84	80	81	85	90	83	79
小浜	88	78	77	77	84	96	84	80	82	82	88	82	79

表 3 新指標算出のための日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値

(単位 : ppb)

測定局名\年度	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12	H13	H14	H15
三国	76	85	73	62	72	69	78	76	63	72	75	74	70	64
坂井	77	72	77	62	69	67	76	71	65	82	76	68	72	66
福井	67	58	66	58	65	63	68	67	66	67	69	64	63	69
センター	63	69	64	64	71	68	84	75	69	79	76	72	67	62
神明	74	70	73	62	57	59	80	74	67	71	71	78	79	69
武生	66	58	71	66	65	63	71	72	59	70	84	80	72	67
敦賀	83	69	63	69	71	68	75	75	60	73	67	75	82	67
金津													78	71
大野												79	74	70
今立													83	70
和久野											89	76	81	70
三方													82	68
小浜												72	74	71

測定局名\年度	H16	H17	H18	H19	H20	H21	H22	H23	H24	H25	H26	H27	H28
三国	73	68	67	74	78	84	79	79	76	79	87	79	74
坂井	74	74	67	78	76	85	81	78	79	79	88	83	78
福井	71	60	65	81	79	87	80	77	80	83	91	81	76
センター	73	67	64	81	79	87	76	79	78	79	86	81	75
神明	84	77	73	84	80	88	78	79	77	82	87	83	78
武生	75	71	71	80	79	87	78	77	78	81	79	79	72
敦賀	84	71	69	73	80	88	77	80	82	79	82	79	74
金津	79	75	70	85	83	85	77	78	78	77	79	82	72
大野	76	71	70	75	80	84	79	79	78	79	85	80	73
今立	79	78	75	79	81	88	77	81	78	84	82	83	74
和久野	81	75	71	78	83	88	75	83	81	82	84	81	74
三方	84	76	73	80	81	91	80	78	78	79	86	77	77
小浜	78	69	68	67	76	87	78	75	78	79	81	78	76

大気汚染監視テレメータシステムの更新 ー第7世代システムー

安川聡浩・吉川昌範

Update of the Air Pollution Telemetry System
- To the Seventh Generation System -

Akihiro YASUKAWA, Masanori YOSHIKAWA

1. はじめに

福井県では、大気汚染防止法に規定された大気汚染常時監視を適切に実施するために、昭和 49 年度に大気汚染監視テレメータシステム（以下「システム」という。）を導入した。その後、技術の進展に合わせて、逐次、設備を充実し、光化学スモッグ発生時の緊急対応や収集データの解析等にシステムを活用してきた^{1-5,8)}。また、全国の自治体に先駆け、インターネット等を活用したリアルタイムでの大気汚染情報の提供を行ってきた^{6,7)}。

平成 30 年 3 月、親局装置の保守契約期間(5 年間)の満了や、親局サーバの OS のサポート終了への対応、親局装置の老朽化、自動測定機のデジタル化への対応などのため、「第 7 世代」へとシステムを更新したので、その内容について報告する。

なお、システムの世代呼称については、親局装置の変遷に着目して行っている。

2. 新システムの特徴

2. 1 新システムの概要

今回のシステム更新は、主に親局装置を更新した。子局装置については、10 年の耐用年数を見込んでいるため、今回は更新対象としなかった。また、新システムの機能や構成、通信方式は、基本的に前世代⁸⁾を踏襲した。

主要な機能としては、前世代と同じく「データ収集系機能」「データ処理系機能」「緊急通報系機能」「Web 公開系機能」とした。システム構成は、「データ収集サーバ（常

用系・予備系）」「Web サーバ」「メールサーバ」「データベースサーバ」「カメラ管理サーバ」「DNS サーバ」「NTP サーバ」「クライアント端末」「プリンタ」等からなる。通信方式は、光回線（一部測定局は ADSL 回線・ISDN 回線）を用いた VPN（Virtual Private Network）方式を用いている（図 1）。

今回のシステム更新での主な変更点を、次に説明する。

2. 2 自動測定機のデジタル化への対応

自動測定機の信頼性向上のため、テレメーター自動測定機間の信号伝送をこれまでのアナログ信号からデジタル信号へ変更すること（以下「デジタル化」という。）を内容とする、「環境大気自動測定機のテレメータ取り合いの共通仕様」（以下「共通仕様」という。）が、平成 26 年 3 月に国から示された。

このデジタル化に対応するため、今回のシステム更新では、親局装置はデジタル化対応機に更新し、また、子局装置はソフトウェアを改造することでデジタル化に対応した。ただし、現時点では、自動測定機が「デジタル化対応機」と「非対応機」の両方混在しているため、これまでのアナログ信号にも対応するようにしている。今後、更新する自動測定機から順次、デジタル接続に切り替えていく。

2. 3 ホームページの表示速度の向上

インターネットのホームページによる各種測定データの表示処理に時間がかかることや、平成 26 年 2 月の PM_{2.5} 注意喚起において、県民からのアクセスが集中し、ホームページの閲覧が困難な事態が発生したことに対応するた

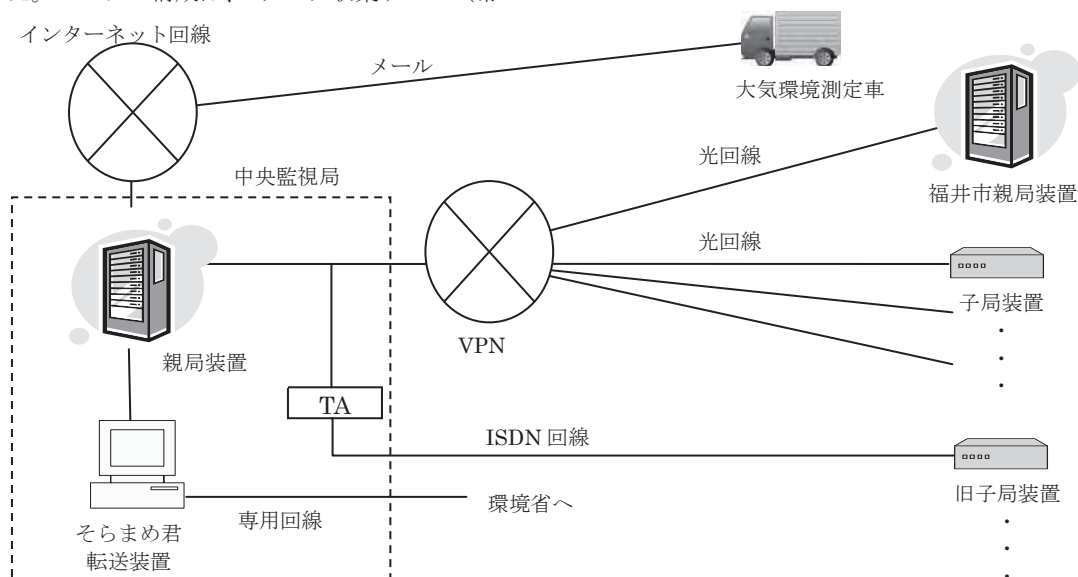


図1 システム構成図（概要図）

め、ホームページの表示速度の向上を図った。

具体的には、一部サーバの記憶装置を、これまでの「ハードディスク（HDD）」から、より応答速度の速い「ソリッドステートドライブ（SSD）」に変更したり、ホームページの回線の通信速度を向上させたりした。

そのほか、ホームページでよく利用される項目へアクセスをし易くするよう、トップページのリニューアルを行った（図 2）。



図 2 福井県大気汚染情報（トップページ）
(<http://www.erc.pref.fukui.jp/tm/>)

2. 4 福井市の中核市移行への対応

平成 31 年 4 月に、福井市が中核市へ移行予定である。これに伴い、福井市内における大気汚染常時監視業務が福井市に移管されるが、「光化学オキシダント注意報等発令」や「PM_{2.5}注意喚起」の業務は県に残る。

これらの業務を的確に実施するため、これまでの福井市の測定局のデータを 1 時間毎にメールで受信する方式から、県のシステムの親局と福井市のシステムの親局とを直接ネットワーク接続し、1 分毎の測定値をリアルタイムに把握できるように変更した。

3. まとめ

大気汚染監視テレメータシステムによる大気汚染常時監視を適切に実施するため、システムの更新を行い、平成 30 年 4 月から稼働を開始した。

今回の更新に当たっては、①最新 OS への更新、②自動測定機のデジタル化への対応、③ホームページの表示速度の向上、④福井市の中核市移行への対応について重点的に対応を行った。

参考文献

- 1) 八幡仁志他：福井県大気汚染監視テレメータシステム高度化について、福井県公害センター年報，**18**, 126-134(1988)
- 2) 山田克則他：観測局テレメータ装置のインテリジェント化、福井県公害センター年報，**20**, 171-175(1990)
- 3) 八幡仁志他：福井県大気汚染監視テレメータシステムの高度化について、福井県環境センター年報，**24**, 93-100(1994)
- 4) 山田克則他：第 4 世代大気汚染監視テレメータシステムの導入、福井県環境科学センター年報，**30**, 70-74(2000)
- 5) 山田克則他：大気汚染監視テレメータシステムの充実について、福井県衛生環境研究センター，**6**, 85-87(2007)
- 6) 山田克則他：コンピュータ通信による環境情報の提供、福井県環境科学センター年報，**22**, 34-40(1992)
- 7) 山田克則他：コンピュータ通信による環境情報の提供（第 9 報）、福井県環境科学センター年報，**30**, 27-32(2000)
- 8) 谷口佳文他：大気汚染監視テレメータシステムの更新ー第 6 世代システムへー、福井県衛生環境研究センター年報，**12**, 133-135(2013)

PM_{2.5}成分の日内変動調査について

岡 恭子・藤田大介・竹内靖子・吉川昌範

Day Fluctuation of PM_{2.5} Component

Kyoko OKA, Daisuke FUJITA, Yasuko TAKEUCHI, Masanori YOSHIKAWA

1. はじめに

PM_{2.5}の発生については、様々な発生源が考えられるが、一つに、大気中の化学物質の光化学反応による生成がある。

光化学反応が起こりやすい昼間は、大気中のガス状汚染物質からの光化学反応による二次生成によって、PM_{2.5}濃度が高くなる可能性があると考え、昼間と夜間に分けてPM_{2.5}濃度および成分を測定し、考察を行った。

2. 方法

2. 1 調査日および調査地点

調査は、市街地である福井局（大気汚染常時監視福井観測局：福井市豊島 2-5-26）で実施した。また、日射量データは福井局近くにある福井地方気象台のデータを使用した。（図1）



図1 測定地点

調査期間を表1に示す。光化学反応は、気温が高く、日射量が多いほど活性化すると考え、主に夏季（8月、9月）に行った。また、1度、春季にも行った。

光化学反応が活性化するとと思われる昼間を6:00～18:00、夜間を18:00～6:00として、12時間サンプリングを、7日間連続で行った。

また、H29年8月19日の6:00から22日の6:00までの間は、光化学反応の前駆物質となるとと思われる揮発性有機化合物(VOCs)の調査もあわせて行った。

2. 2 採取および分析法

PM_{2.5}の成分分析手法は環境省の「大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアル」²⁾に準拠した（炭素成分は

IMPROVE 条件）。

VOCsの調査は、環境省の「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」²⁾に準拠し、パッシブサンプラーを用いた容器（キャニスター）採取—GC/MS法で実施した。分析対象物質は、住友精化株式会社のHAPs-J52（有害大気汚染物質測定用標準ガス）、PAMS-J58（光化学スモッグモニタリングステーション用）の97種とした。

表1 調査期間

H26 夏季	H26. 9.22(月)6:00～ 9.29(月)6:00
H27 夏季	H27. 8. 8(土) 6:00～ 8.15(土) 6:00
H28 春季	H28. 3.29(火) 6:00～ 4. 5(火) 6:00
H28 夏季	H28. 8.10(水) 6:00～ 8.17(水) 6:00
H29 夏季	H29. 8.15(火) 6:00～ 8.22(火) 6:00

3. 結果および考察

3. 1 自動測定機との比較

福井局におけるPM_{2.5}常時監視データ（自動測定機：HORIBA APDA-3750A、1時間値の12時間平均値）と成分分析の質量濃度とを比較した。その結果を図2に示す。全体的に自動測定機の方が、濃度が高く、特に昼間の方がより高めの傾向にあったが、よい相関関係にあった。

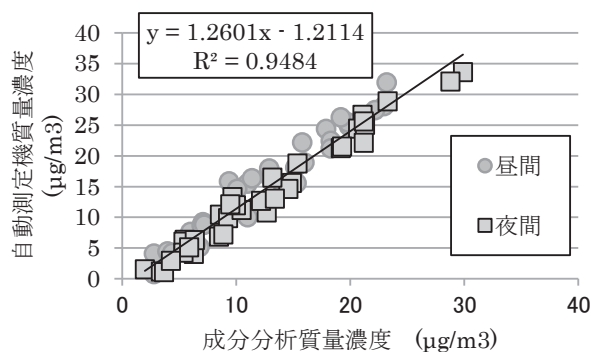


図2 自動測定機と成分分析の質量濃度の関係

3. 2 成分濃度と成分組成

PM_{2.5}の主成分の分析結果（濃度と成分組成）を図3に示す。また、主に光化学反応によって生成する物質として、光化学オキシダント(Ox)があり、その主成分はオゾンである。そこで、福井局のオゾン濃度（自動測定機：東亜 DKK GUX-253、GUX-313B(2016年3月に機種変更)）も併せて示した。

オゾン濃度は、昼間高く夜間低くなる傾向にあったが、PM_{2.5}では、顕著にそのような傾向がみられた成分はなかった。

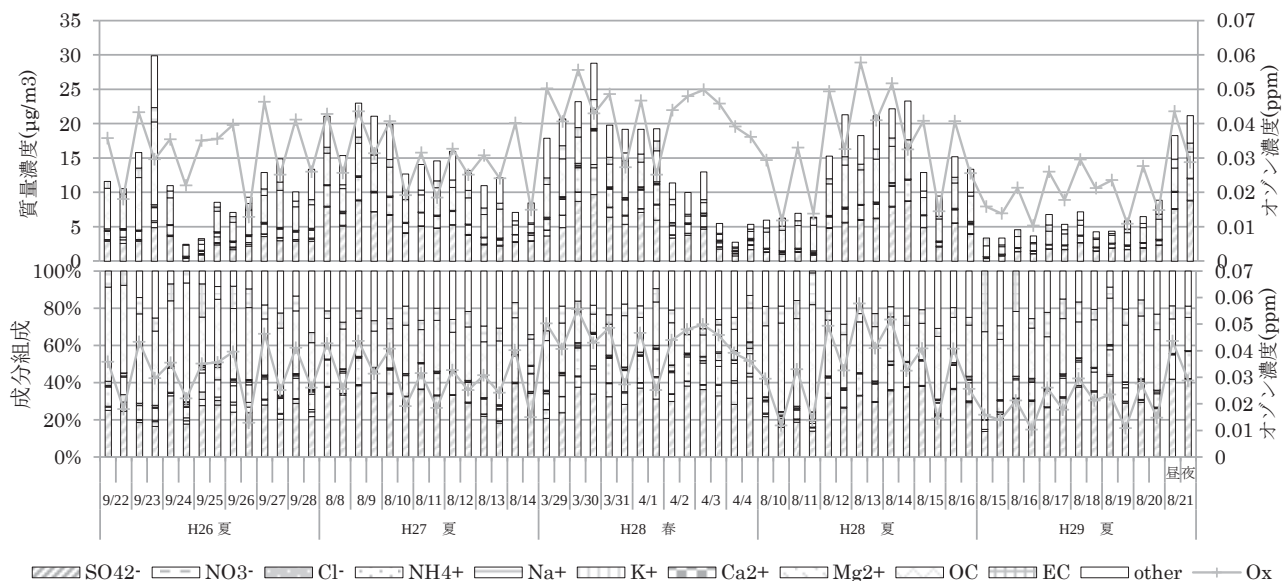


図3 調査期間中のPM_{2.5}中の主成分濃度と組成

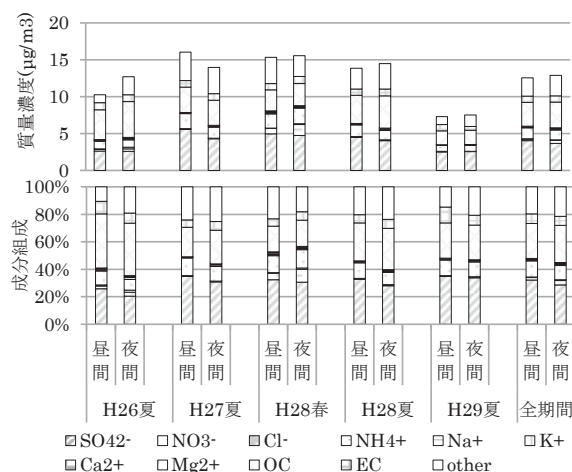


図4 PM_{2.5}中の平均主成分濃度と組成

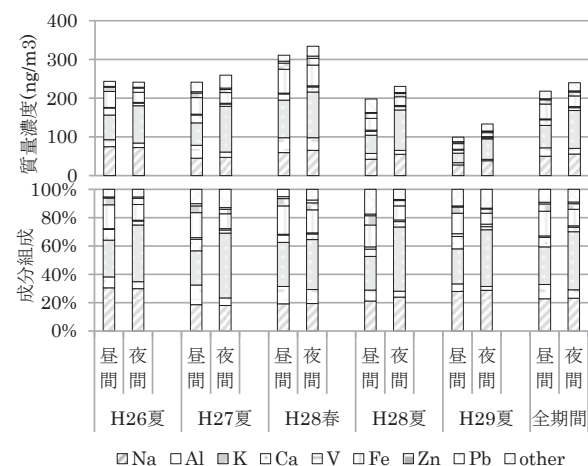


図5 PM_{2.5}中の平均無機元素成分濃度と組成

図4、5に、各調査期間と全調査期間のPM_{2.5}の主成分と無機元素成分の昼間と夜間の平均濃度と組成を示す。

質量濃度は、昼間の方が高い傾向にはなかった。

硫酸イオンは、濃度も組成比も昼間の方が夜間よりもやや高い傾向にあったが、大きな差はみられなかった。降雨が大気中濃度に影響を及ぼすことから、その影響を除くため無降雨時における平均濃度・組成も算出して比較したが、傾向は変わらなかった。

無機元素成分では、夜間にカリウム(K)が高い傾向にあった。また、春季調査時よりも、夏季調査時の方が昼夜のカリウム濃度差が大きかった。カリウムは、廃棄物焼却や野焼きの指標成分とされている。また、火薬に使用される硝酸カリウムの成分である。夏季の夜間に高濃度になった場合が多かったことから、花火の影響の可能性があることも考えられた。硝酸も夜間に高濃度になる傾向にあったが、春季の方が昼夜の濃度差が大きかった。硝酸は、気温が低い方が粒子化しやすいため、気温が低くなる春季や夜間に高濃度であったと考えられる³⁾。

3.3 日射量との関係

日射量が二次生成に関係すると考えられることから、各昼間の成分濃度と、福井局近くの福井気象台の全天日射量との相関係数を求めた。その結果、有機炭素成分(OC)濃度との相関係数は0.5で日射量が多いほどOC濃度が高い傾向にあった(図6)。

PM_{2.5}中のOCと日射量の相関関係は、日射量によって光化学反応が強くなることや、日射量がOCの前駆物質となる植物起源VOCsの発生量に影響を及ぼすことなどが考えられるが、ばらつきが大きく明確ではなかった。

3.4 風向との関係

昼夜における風向の影響を検討した。福井局は、図1に示すとおり、北側で日本海に面する福井平野内にある。図7に、調査期間中の風配図(1時間の最頻値)を示す。昼間は主に北よりの風が、夜間は主に南よりの風が多いため、

PM_{2.5}の昼夜における質量濃度や成分組成の差は、風向による影響も受けていたと考えられた。

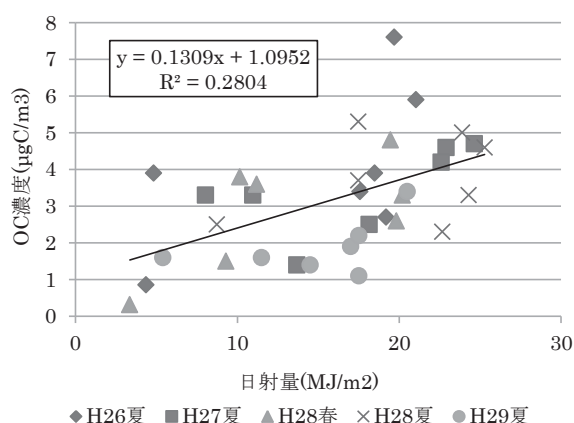


図6 日射量とOC濃度との関係

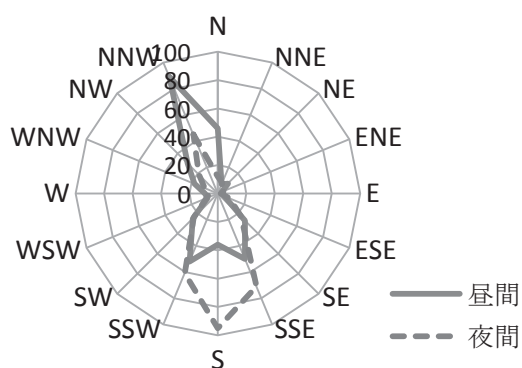


図7 調査期間中の風向

3.5 VOCs との関係

調査期間中は、VOCsの中でも、エタン、イソブタン、トルエンの濃度が高かった。この3物質の濃度と、福井局の非メタン炭化水素濃度（自動測定機：ラウンドサイエンス AG-205、1時間値の12時間平均値）を図8に示す。また、図9に、全97種の合計濃度(TVOCs)と、PM_{2.5}質量濃度、OC濃度を示す。

VOCsは、夜間に高く昼間に低い傾向にある物質が多かった。夜間は、混合層高度が低くなる、風速が弱くなるなど、気象の要因でVOCsが高濃度になることが報告されている⁴⁾。実際に、調査期間中の平均値は、昼：2.1m/s、夜1.2m/sであり、夜間は拡散による希釈が起こりにくかったと考えられる。このような中で、PM_{2.5}中のOC濃度や質量濃度との相関がみられそうな物質はなかった。

4. まとめ

福井局（市街地）において、昼間と夜間別のPM_{2.5}の成分分析を行った。硫酸イオンは濃度も組成比も昼間の方が夜間よりもやや高い傾向にあったが、大きな差はみられなかった。また、無降雨時の平均濃度・組成についても同様の傾向にあった。

昼夜別のPM_{2.5}濃度・組成は、日射量の差による光化学

反応の差だけでなく、風向等の気象条件も複雑に関係してくるため、二次生成の影響がみえにくかったと考えられた。

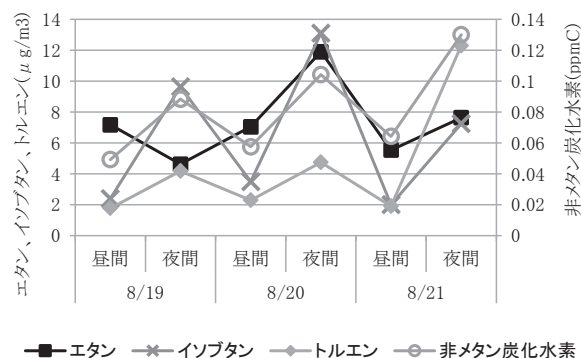


図8 VOCs高濃度物質の推移

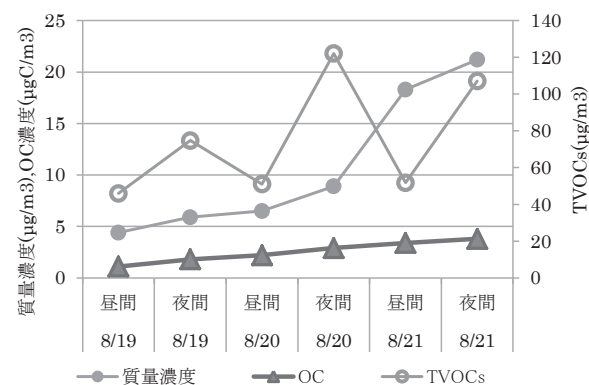


図9 VOCsとPM_{2.5}の関係

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) 環境省：大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分測定マニュアル（平成24年4月）
- 2) 環境省：有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成23年3月）
- 3) 岡恭子 他：福井県におけるPM_{2.5}成分組成の地域特性について、福井県衛生環境研究センター年報，14，69-74(2015)
- 4) 内田悠太 他：東京都における夏・冬季の揮発性有機化合物濃度変動について，東京都環境科学研究所年報，43-50,(2012)

環境水中のノニルフェノール分析上の問題点

熊谷 宏之

Problems on the Analysis of 4-Nonylphenol in Environmental Water

Hiroyuki KUMAGAI

1. はじめに

ノニルフェノール（以下、NP と示す。）は、直鎖のノニル基、または分岐ノニル基がフェノール環に結合した環式有機化合物であり、ノニル基の分枝の違いおよび置換位置の違いにより理論上 211 の異性体が存在する¹⁾。NP は、非イオン界面活性剤であるノニルフェノールエトキシレート（NPnEO）の合成原料などとして使用され、水環境中に検出される NP は、NP が排出されたものと、NPnEO として排出されたものが分解過程を経て副生成したものとがある^{2,3)}。

NP は、魚類に対して GHS 急性毒性有害区分 I に相当する強い有害性を有し¹⁾、メダカに対し内分泌攪乱作用を有することが強く推察されているが^{4,5)}、2012 年 8 月に環境基本法に基づく「水質汚濁に係る生活環境の保全に関する環境基準」のうち、「水生生物の保全に係る環境基準」の項目に追加された。環境基準値は、水域・類型別に 0.6 ~ 2 $\mu\text{g/L}$ とされ、当県においても水域類型の指定に向け、当センターでは河川と湖沼において 30 地点で年 2 回水質調査を行っている。

NP の測定方法は、環境省告示第 59 号（告示第 127 号による改正）の付表 11 に公定法として示されており、JIS K 0450-60-10⁶⁾に準拠した方法である。この方法は、主成分である分岐型の 4-ノニルフェノール（4-NP）の 13 種類の異性体濃度を求め、その和を NP の濃度とするものである。また、付表 11 の備考には、測定方法の定量下限を 0.06 $\mu\text{g/L}$ と示している。しかし、当センターにおいては、平成 25（2013）年度の調査開始から、その目標定量下限値（0.06 $\mu\text{g/L}$ ）を報告下限値とするのは、精度管理上は妥当性を欠き困難であると評価していた。

そこで、従来の前処理操作のメソッドを見直すとともに、各種ブランク試験などを行い、問題点の把握と課題解決に当たった。その結果、平成 29（2017）年度においては、定量下限値が 0.06 $\mu\text{g/L}$ を満足でき、いくつかの分析上の問題点が確認できたので報告する。

2. 実験方法

2. 1 分析操作法

分析操作のフローを図 1 に示す。

従来の前処理操作においては、付表 11 のとおり濃縮は 1000 倍としていたが、平成 29 年度は、最終濃縮量を 0.5mL から 0.1mL に見直し濃縮は 5000 倍とした。

また、固相カラムからの溶出は、市川ら⁷⁾や藤川ら⁸⁾が報告しているとおり、アセトンからジクロロメタンに見直し、転溶操作を省略した。実験室内でのジクロロメタンの使用は、揮発性有機化合物（VOC）測定に悪影響を及ぼすおそれがあることや、人体への有害性なども懸念される

ため、従来はアセトンからヘキサンに転溶していた。しかし、付表 11 のとおり最終検液をジクロロメタン溶液とした。

さらに、既報⁹⁾では GC-MS/MS 法においてクリーンアップ操作は省略できるとしていたが、抽出液が着色し夾雑物が多いとみられる試料は、クリーンアップ操作を行うことを原則とした。なお、付表 11 のシリカゲルカラムクロマトグラフの作成は多大な労力を要することから、市川ら⁹⁾の報告に倣い、市販のシリカゲルカートリッジを用いた。

2. 2 試薬

4-NP 標準液は、100 mg/L アセトン溶液であるノニルフェノール異性体混合物（和光純薬工業㈱、環境分析用）、4-NP サロゲート溶液は、10 mg/L アセトン溶液である 4-（3,6-ジメチル-3-ヘプチル）フェノール-¹³C₆ 標準液（関東化学㈱、環境分析用）、4-NP 内標準液（シリンジスパイク溶液）は、1000mg/L ジクロロメタン溶液である 4-n-ノニルフェノール-d₄ 標準品（ジーエルサイエンス㈱）を用いた。

この 3 種類の標準原液を中間濃度に調製し、検量線作成用標準液を調製した。濃度系列は、サロゲートとシリンジスパイクの濃度が 100 $\mu\text{g/L}$ に対して、4-NP の濃度が 10、20、50、100、200、400、1000 $\mu\text{g/L}$ となるよう 2mL バイアル内に約 1mL として段階的に希釈調製した。

アセトン、ジクロロメタンなどの溶媒は、残留農薬 PCB 試験用（和光純薬工業㈱または関東化学㈱）を用いた。

2. 3 GC-MS/MS 分析条件

GC-MS/MS は Agilent Technologies 7000C を使い、多重反応モニタリング（MRM）モードで測定した。分析条件を表 1 に、各対象物質のモニターイオンを表 2 に示す。

2. 4 各種ブランク試験（固相カラム等の比較試験）

ジーエルサイエンス㈱製の 3 種類の固相カラム（PLS-2、PLS-3、PLS-3 GLASS）を用い、図 1 の分析操作法に準じて測定した。ただし、ろ過とクリーンアップ操作は省略した。固相カラム間でブランク値などを比較して、以降の実験で使用する固相カラムを決定した。

また、精製用のシリカゲルカートリッジ（Inert Sep SI（500mg/6mL））のほか、脱水用のドライカートリッジ（Inert Sep Slim-J Dry 1.4g）などを用いて、各種ブランク試験を行った。サロゲートを添加し、ジクロロメタンで溶出させブランク値を確認した。

2. 5 定量下限値（MQL）の算出

超純水に標準液を添加し、図 1 の分析操作を 6 回繰り返して分析方法の定量下限値（MQL）を算出した。なお、最終濃縮液（0.1mL 定容）における 4-NP の設定濃度が 50 $\mu\text{g/L}$ となるよう標準液を添加した。

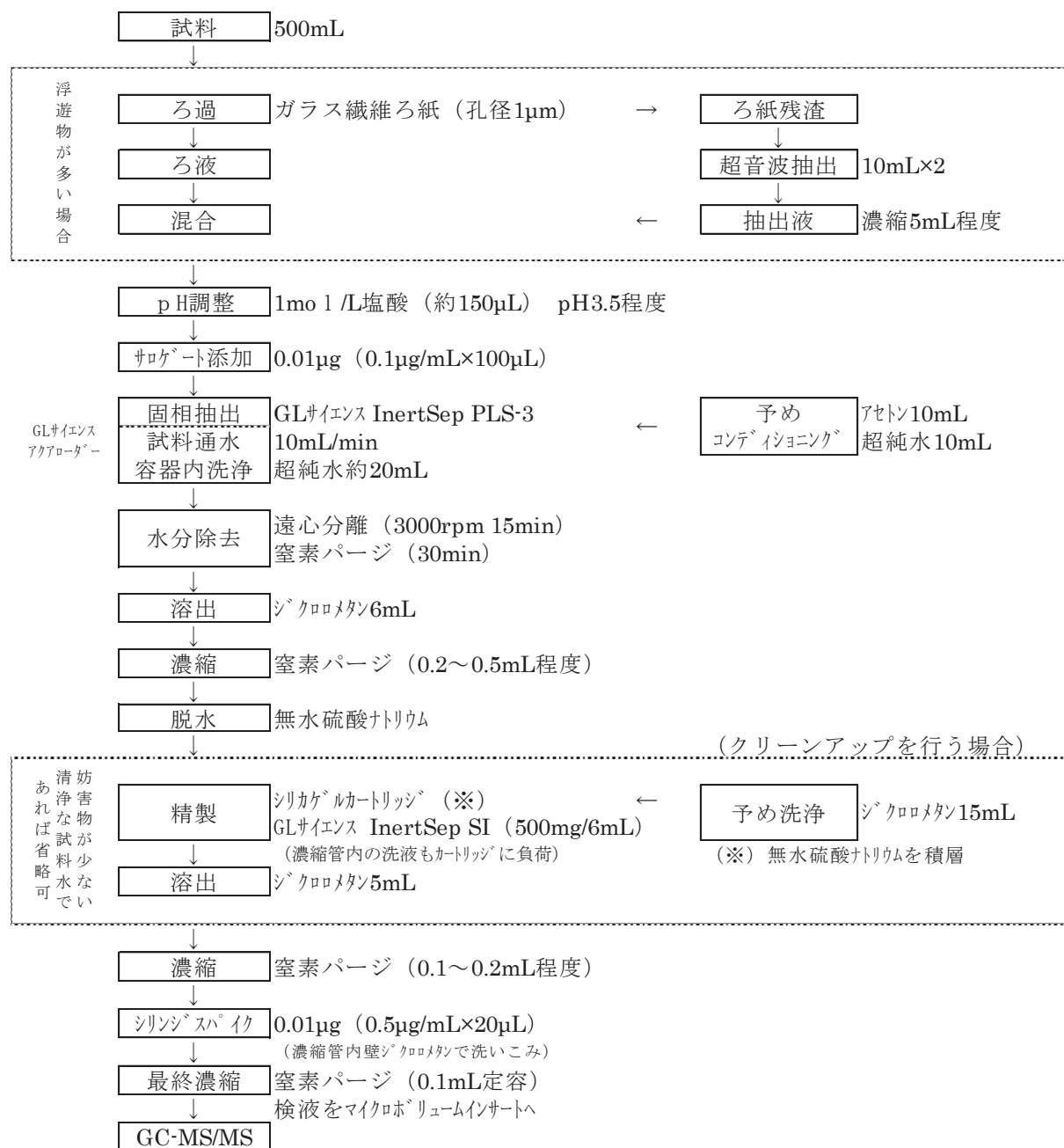


図1 分析操作フロー

表1 GC-MS/MS 分析条件

system :	GC-MS/MS Agilent Technologies 7000C
Column :	Agilent J&W GC Columns VF-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
Col. Temp :	50°C (1 min. hold) - 8°C/min. - 280°C
Carrier Gas :	He 1.2 mL/min. (Constant Flow)
Injection :	Splitless 1 min., 280°C
Detection :	MS MRM
Interface Temp. :	280°C
Injection Vol. :	2 μL
ion source :	280°C

表2 GC-MS/MS モニターイオン

化合物名	トランジション (Target)	トランジション (Qual.)
4-NP01	121 → 77	121 → 103
4-NP02	135 → 107	135 → 77
4-NP03	135 → 107	135 → 77
4-NP04	149 → 107	149 → 55
4-NP05	135 → 107	135 → 77
4-NP06	149 → 107	149 → 55
4-NP07	135 → 107	135 → 77
4-NP08	163 → 107	163 → 121
4-NP09	149 → 107	149 → 55
4-NP10	163 → 107	163 → 121
4-NP11	135 → 107	135 → 77
4-NP12	191 → 121	191 → 107
4-NP13	149 → 107	149 → 55
Surr.	155 → 113	155 → 127
I.S.	111 → 80	224 → 111

備考 4-NP01~13 は、4-NP の各異性体番号を表す

2. 6 試料の保存方法の違いによる比較試験

県内中小河川で4-NPが検出されやすい1地点を試験の対象とした。2017年8月に採水し、ガラス瓶にそのまま冷蔵保存した試料と、ステンレス缶に冷凍保存した試料を採取から約3ヵ月後に分析し、その濃度を比較した。

3. 結果および考察

3. 1 各種ブランク試験の結果

3. 1. 1 固相カラムの比較試験

ジーエルサイエンス(株)製の3種類の固相カラム(PLS-2、PLS-3、PLS-3 GLASS)を用いてブランク値を比較した。ブランク試験(分析方法から試料濃度換算)の結果は表3に示すとおり、固相カラム間で差はほとんど認められず、ブランク値(13異性体の和)は $0.01\mu\text{g/L}$ 程度であった。その値は無視できるレベルではないが、生物特Aの環境基準値($0.6\mu\text{g/L}$)の10分の1は十分下回っており、小西ら¹⁰⁾が報告したブランク試験の結果(PLS-3では $0.022\pm 0.001\mu\text{g/L}$)と比べても下回っていた。また、個々の異性体をみると、後で述べる定量下限値(MQL)未満がMQLと同等であった。なお、ガラス製の固相カラムでは自動固相抽出装置(ジーエルサイエンス(株)製アクアローダー)の使用に当たり操作上の難点があった。このため、抽出操作の容易さなど総合的に考慮し、以降の試験においては、従来の標準作業手順どおりPLS-3を用いることとした。

表3 各固相カラムのブランク試験結果

固相カラム	NP濃度 ($\mu\text{g/L}$)	サロゲート 回収率(%)
PLS-2	0.010	67
PLS-3	0.011	68
PLS-3 GLASS	0.010	62

3. 1. 2 ブランク値の変動

超純水とPLS-3を用い、5検体(1~2検体を3バッチ)のブランク試験を2回(2017年6月、10月)に時期を分けて行った。その結果は表4のとおりであり、2回とも全ての検体で目標定量下限値($0.06\mu\text{g/L}$)の5分の1を下回っており、2回目(10月)の方がブランク値およびばらつきとも良好となった。

表4 PLS-3のブランク値の変動 (単位: $\mu\text{g/L}$)

検体	6月	10月
BL-1	0.009	0.004
BL-2	0.008	0.003
BL-3	0.007	0.004
BL-4	0.007	0.005
BL-5	0.012	0.005
平均	0.009	0.004
標準偏差	0.002	0.001

3. 1. 3 その他ブランク試験

精製用のシリカゲルカートリッジ(Inert Sep SI (500mg/6mL))、脱水用のドライカートリッジ(Inert Sep Slim-J Dry 1.4g)について、ブランク試験した結果を表5に示す。この結果から、これらのカートリッジをジクロロメタンで適切に洗浄して用いれば問題ないとみら

れる。しかし、溶媒洗浄しなかったドライカートリッジでは、試料濃度換算で目標定量下限値($0.06\mu\text{g/L}$)の2分の1程度のブランク値が検出された。これは、操作ブランク全体に与える影響が大きく、目標定量下限値($0.06\mu\text{g/L}$)を満足できないおそれが考えられた。

表5 各種カートリッジ等のブランク試験結果

各種カートリッジ	NP濃度 ($\mu\text{g/L}$)	サロゲート 回収率(%)
①Inert Sep SI (洗浄有り)	0.005	85
②Inert Sep Slim-J Dry (洗浄有り)	0.004	104
③Inert Sep Slim-J Dry (洗浄無し)	0.027	93
④PLS-3_slim+Slim-J Dry (洗浄有り)	0.011	74
⑤PLS-3_slim+Slim-J Dry (洗浄無し)	0.045	77

次に、固相カラムのPLS-3をスリムタイプにしたものを用い、ジクロロメタン逆流溶出時にドライカートリッジを連結させてブランク試験を行った。ドライカートリッジを溶媒洗浄しなかった試験では、試料濃度換算で目標定量下限値($0.06\mu\text{g/L}$)の2分の1を超えるブランク値が検出された(表5の⑤)。一方、溶媒洗浄した試験では、目標定量下限値($0.06\mu\text{g/L}$)の5分の1と低減しており(表5の④)、PLS-3を用いた同時期(10月)のブランク試験と比べ2倍程度高いが、6月のブランク試験と同程度であった。また、サロゲートの回収率は50%以上を満足しており、固相カラムとドライカートリッジを連結させる方法は有効ではないかとみられる。しかし、操作工程は減らせるものの、検体数が多すぎる場合は逆に煩雑な面もあるほか、バックフラッシュ(逆流)で溶出させることは妨害成分を溶出させやすくするデメリットも考えられる。したがって、実際の環境水試料を用いるなどさらに試験数を増やして検証する必要があると考え、今後の課題とした。

3. 2 分析方法の定量下限値(MQL)

超純水に標準液(最終検液の濃度を $50\mu\text{g/L}$ に設定)を添加し、分析操作を6回繰り返す、得られた分析値を試料濃度に換算して標準偏差(σ)を求め、 σ を10倍して定量下限値(MQL)を求めた。

表6 定量下限値(MQL) (単位: $\mu\text{g/L}$)

	定量下限値 (MQL)	目標 定量下限値
NP01	0.001	0.003
NP02	0.004	0.008
NP03	0.005	0.01
NP04	0.001	0.003
NP05	0.002	0.005
NP06	0.0005	0.004
NP07	0.0009	0.004
NP08	0.0009	0.003
NP09	0.001	0.004
NP10	0.0009	0.003
NP11	0.003	0.006
NP12	0.0006	0.003
NP13	0.0008	0.004
4NP(total)	0.02	0.06

表6に示すとおり、定量下限値(MQL)は、各異性体 $0.0005\sim 0.005\mu\text{g/L}$ 、NP合計として $0.02\mu\text{g/L}$ と算出された。また、ブランク試験(5回繰り返す)の結果からも

同様に求めたところ、NP 合計の MQL は同程度であった。この試験結果は、目標定量下限値（ $0.06 \mu\text{g/L}$ ）を満足しており、各異性体の報告下限値を MQL の 2～3 倍程度に設定し、報告下限値を $0.06 \mu\text{g/L}$ にすることができた。

この結果を踏まえれば、試料量を半分の 250mL とするか、もしくは、サロゲートの添加量を 2 倍にして濃縮量を $200 \mu\text{L}$ とする方法でも差し支えないとみられた。実際、県内中小河川の一部試料では、各異性体とサロゲートとの感度比が 5000 倍濃縮で検量線範囲を超えるものもあり、このような試料では濃縮率を 2500 倍にする方が適当であった。なお、過去のデータをみると、ブランク値が必ずしも十分に低減できていない分析データもみられた。これは、固相カラムのロットによる影響や溶媒洗浄の不足による汚染などが考えられる。公定法の 1000 倍濃縮（試料量 500mL 、濃縮 0.5mL ）の方法では、検液のブランク値が標準液の低濃度領域（ $10\sim 50 \mu\text{g/L}$ ）を十分下回り、その精度（ばらつき）が良好でなければ、目標定量下限値（ $0.06 \mu\text{g/L}$ ）が満足できなくなるおそれがある。MQL は、ブランク値やその変動リスクなどを考慮しており、固相カラムやガラス器具などはアセトン等での洗浄を丁寧に行うことが重要と考えられる。

今回の MQL 算出は、全ての異性体が定量下限値付近（ $S/N=10$ 程度）となるようにして標準液を添加した試験ではない。標準液の各異性体濃度組成はそれぞれ異なり、組成比が最小の NP12 が定量可能となるような最低濃度に合わせて添加したものである。もし、13 種の異性体全てについて、 $S/N=10$ 程度となるような試験を行おうとすれば、数段階の添加濃度において繰り返し操作を行うことが必要となる。これは、現実的にかなり困難を伴う膨大な作業量となってしまう。

3. 3 GC/MS/MS 測定による感度変動と回収率異常

GC/MS/MS 測定において、標準液濃度系列、河川水試料、標準液中間濃度（差し込み試験）、河川水試料の順にサンプルを測定した。その感度（レスポンス）の結果について、一部分を抜粋し表 7 に示す。

表 7 感度変動による回収率異常の例

サンプル	サロゲート (CS)	シリジスパイク (RS)	レスポンス比 (CS/RS)
5_標準液（ $200\mu\text{g/L}$ ）	725164	319202	2.27
14_河川水試料-K	1867733	1859658	1.00
22_標準液（ $200\mu\text{g/L}$ ）	2081878	1739810	1.20

差し込み試験の標準液では、最初に注入した標準液濃度系列に比べ、感度がかかなり増大して変動し、サロゲートとシリジスパイクの感度比としては 2 分の 1 程度（回収率として 50% 程度）となる異常がみられた。

いくつかの河川水試料については、最初の標準液濃度系列を基に算出した場合、回収率は 50% を大きく下回る結果もみられた。しかし、差し込み試験した標準液を基に回収率を算出したところ、50% 以上と改善するものもみられ、最初の回収率は正確性を欠くものと判断された。

なお、河川水試料のシリジスパイクの感度を見ると、最初に注入した標準液濃度系列に比べ著しく高く、試料の後に注入した差し込み試験（標準液中間濃度）との比較では同程度であった。また、標準液のクロマトグラムをみると、シリジスパイクがかかなりテーリングする現象が確認された。ちなみに、回収率異常の現象は認められたものの、差し込み試験の測定対象異性体とサロゲートとの感度比

は、検量線作成時に比べ $\pm 20\%$ 以内の変動であり、相対感度としては許容範囲内であった。

このように、試料溶液と標準溶液とで MS 応答が異なることによる回収率異常の現象は、試料マトリックスの影響によるものと考えられる。つまり、GC/MS/MS 系内の活性点が回収率異常を引き起こしていると考えられる。最初に注入した標準溶液は測定対象物質が活性点に吸着されるのに対して、試料注入後は、マトリックスが活性点をコーティングするため、吸着が抑制され多量の測定対象物質が検出されることだと推察される。

マトリックス効果による回収率異常の対策として、最初に標準液濃度系列を注入する前に、マトリックスを含む試料を注入して活性点をマスクする方法（起爆注入）が効果的と考え、この対策を講じたところ、改善が認められた。他の対策として、ポリエチレングリコールのような擬似マトリックスを標準液に添加することなども考えられるが、長所や短所を整理し、より効果的な対策を今後講じていく必要がある。

3. 4 試料の保存方法の違いによる濃度差

2017 年 6 月に採取した河川水について、冷蔵保存しておいた 2 地点の試料を約 1 ヶ月後に前処理から再分析した。その結果、最初の分析結果に比べ、2 試料とも半分以下に濃度が低下し再現性が認められなかった。当該 2 試料は報告下限値（ $0.06 \mu\text{g/L}$ ）以上で最初は検出されたが、サロゲートの回収率が 50% をかなり下回っていたため再分析したものである。しかし、再現性がみられない原因として、回収率の影響もあると考えたが、それだけで説明できるものか疑問が生じた。

このため、2017 年 8 月の追試験では、6 月に疑義が生じたものと同一地点の試料を採取し、試料の保存方法を変えて比較した。試料採取から約 3 ヶ月後に分析した NP 濃度（13 異性体の和）の結果を表 8 に示す。

表 8 試料の保存方法と NP 濃度（単位： $\mu\text{g/L}$ ）

	冷蔵	冷蔵 (塩酸添加)	冷凍
NP01	0.0013	0.0008	0.0047
NP02	0.002	0.002	0.005
NP03	0.006	0.007	0.008
NP04	0.0025	0.0021	0.0063
NP05	<0.0009	<0.0009	0.0019
NP06	0.0016	0.0014	0.0048
NP07	0.002	0.0013	0.004
NP08	0.0013	0.0009	0.0031
NP09	0.0027	0.0022	0.0069
NP10	0.0011	0.0007	0.0027
NP11	<0.001	<0.001	0.003
NP12	<0.0002	<0.0002	0.0006
NP13	0.0007	0.0005	0.0022
4NP(total)	0.0212	0.0189	0.0532

注）検出下限値未満の異性体はゼロとして合計した。

これをみると、保存方法が冷凍（一晩で解凍）と冷蔵では 2 倍以上の濃度差が生じ、冷蔵の方が低くなった。また、固相抽出の際に試料水に塩酸を添加して pH3.5 程度に調製するが、予め冷蔵保存の試料に塩酸を添加しても、単に冷蔵したものと同程度の濃度となっており、冷凍と比べ明らかに低くなっていた。

NP は一般的には生物難分解性であるとみられており、公定法の付表 11 において、試料の保存方法や前処理開始の期限などに関する記載はない。しかし、微生物分解による環境中からの消失に関する報告¹¹⁻¹⁴⁾や NP を分解可能な微生物が河川底質やウキクサ存在下の環境水から分離されたとの報告^{15,16)}などもみられる。さらに、今回の試験結果では、データ数は少ないものの、試料の保存方法の違いによって濃度差が認められ、微生物分解の影響を受ける可能性が示唆された。個々の試料の特性により微生物分解の進行は一様ではないことも考えられるが、もし、再分析を行う必要性が生じた場合、冷蔵保存に一定期間の保存効果がなければ、再分析する意味がなくなる。

なお、各河川と湖沼で 30 検体を年 2 回採水しているが、速やかに分析することは現実的に困難である。現在の実験設備や人員では、多検体を他の分析項目（農薬類や NP 以外の水生生物保全に係る化学物質等）と同時並行的に試験する能力など備わっていない。また、全ての試料を冷凍保存できるスペースもない。今後、分析の信頼性と効率性をどのように両立していくのか、課題となる。

3. 5 クリーンアップの効果

クリーンアップ操作を省略した試料のうち、中小河川の一部で NP07 のピーク同定が困難となり、そのまま自動アサインすると NP07 が報告下限値以上で定量されるケースが生じた。標準液と比べ僅かにリテンションタイムにズレが認められたが、クオリファイア比 (T/Q 比) は許容範囲内であった。この試料についてクリーンアップ操作を行い GC/MS/MS 測定したところ、図 2 のとおり妨害ピークが消失し支障なく同定することが可能となった。

したがって、GC/MS/MS 測定であっても、一部の中小河川についてはクリーンアップ操作により妨害成分を除去する必要があると、精製操作の省略は必ずしも適当でないことが確認された。

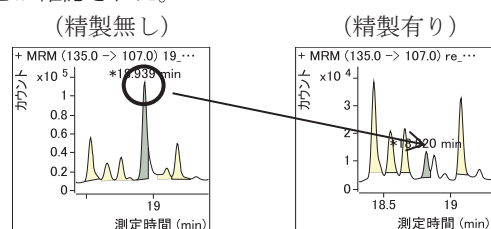


図 2 クリーンアップによる妨害ピークの消失

4. まとめ

河川水等の 4-NP 分析において、公定法の目標定量下限値 ($0.06 \mu\text{g/L}$) を満足するため、従来の前処理操作方法を見直し、各種の試験検討を行った。

その結果、分析方法の定量下限値 (MQL) を $0.06 \mu\text{g/L}$ 以下にするには、濃縮率を公定法の 1000 倍から 2500 倍以上に見直すことが適当とみられ、ガラス器具や固相カラム等の洗浄などを適切に行いブランク値の低減に努めることが重要と考えられた。このようなブランクリスクなどを考慮すれば、目標定量下限値を $0.06 \mu\text{g/L}$ とするのが公定法として妥当かやや疑問の余地もある。

また、他に分析上の問題点も確認された。GC-MS/MS 測定においては、マトリックス効果による回収率異常に注意する必要があると、標準液の注入前に試料を予め注入する

などの対策が必要であった。さらに、長期保存試料については保存方法 (冷蔵、冷凍) の違いから濃度差が確認され、単に冷蔵保存だけでは微生物分解の影響を受ける可能性が考えられた。

参考文献

- 1) 一般財団法人化学物質評価研究機構：CERI 有害性評価書 <http://www.cerij.or.jp>
- 2) 磯部友彦、高田秀重：水環境中におけるノニルフェノールの挙動と環境影響、水環境学会誌、203-208(2001)
- 3) W.Gigger, P.H.Brunner, W.Schaffner: Science, 225, 623, 1984.
- 4) 環境省：化学物質の内分泌かく乱作用に関する環境省の今後の対応方針について -ExTEND2016- (平成 28 年 6 月)
- 5) 環境庁環境保健部環境安全課：ノニルフェノールが魚類に与える内分泌攪乱作用の試験結果に関する報告、平成 13 年度第 1 回内分泌攪乱化学物質問題検討会資料 (2001)
- 6) 日本工業規格：JIS K0450-60-10:2007 工業用水・工場排水中の 4-ノニルフェノールの異性体別試験方法 (2007)
- 7) 市川智宏 他：環境水中ノニルフェノールの測定方法に関する検討、愛知県環境調査センター所報、43, 9-6(2015)
- 8) 藤川和浩 他：ノニルフェノールの分析法の検討、福岡県保健環境研究所年報、41, 97-100(2014)
- 9) 松井亮：河川水中のノニルフェノール分析方法の検討、福井県衛生環境研究センター年報、13, 85-86(2014)
- 10) 小西浩之 他：飲料水中のノニルフェノール分析法の検討、東京都健康安全研究センター研究年報、57, 319-323(2006)
- 11) Ekelund R., Granmo A., Magnusson K., Berggren M.: Biodegradation of 4-nonylphenol in seawater and sediment, Environ. Pollut., 79, 59-61(1993)
- 12) Topp E., Starratt A.: Rapid mineralization of the endocrine-disrupting chemical 4-nonylphenol in soil. Environ Toxicol Chem 19, 313-318(2000)
- 13) Fujii K., Urano N., Kimura S., Nomura Y., Karube I.: Microbial degradation of nonylphenol in some aquatic environments, Fisheries Sci., 66, 44-48(2000)
- 14) Zhang Y., Sei K., Toyama T., Ike M., Zhang J., Yang M., Kamagata Y.: Changes of catabolic genes and microbial community structures during biodegradation of nonylphenol ethoxylates and nonylphenol in natural water microcosms, Biochem. Eng. J., 39, 288-296(2008)
- 15) de Vries Y.P., Takahara Y., Ikunaga Y., Ushiba Y., Hasegawa M., Kasahara Y., Shimomura H., Hayashi S., Hirai Y., Ohta H.: Organic nutrient-dependent degradation of branched nonylphenol by *Sphingomonas* sp. YT isolated from a river sediment sample, Microb. Environ., 16, 240-249(2001)
- 16) 池道彦 他：ウキクサ根圏におけるノニルフェノールの微生物分解—分解菌の分離とその特徴—、環境技術、Vol.38, No.9(2009)