

第3章 調査研究・報告

第1節 原 著

水中のリモネン系・石油系溶剤分析方法の検討及び河川水・廃水の実態調査

荒堀康史・兎本文昭

Determination of *d*-limonene and hydrocarbon solvent in water, and the survey of river and waste water

Yasushi ARAHORI・Fumiaki UMOTO

ドライクリーニング等で用いられる溶剤のうち、石油系溶剤や近年増加しているリモネン系溶剤については、排水基準や水質に係る環境基準が無いこともあって環境中の動向は把握されていない。しかし、水生生物に対しては毒性があるとの報告もあるため、測定方法の検討及び環境試料の測定を行った。測定はヘッドスペースGC/MSを用いることにより、定量下限値0.0001～0.0002mg/Lより可能であった。この方法を用いて排水や河川水の測定を行った結果、事業所の排水中から石油系溶剤を最大7.3mg/L、*d*-リモネンを最大0.049mg/L検出した。なお、河川水については、現時点では検出しなかった。

緒 言

ドライクリーニング用の溶剤として、従来は洗浄力に優れたテトラクロロエチレン（パークレン）やトリクロロエチレン（トリクレン）といった塩素系の溶剤が用いられてきた。しかしながらこれらの溶剤には毒性^{1, 2)}があり、不適切な取り扱いにより作業者の健康被害や地下水汚染等を引き起こした事例があり、この対策として環境面でも排水基準が設定されるに至っている。現在では、これらの物質と比較すると比重やKB値の点で洗浄力については不利であるが、一般に毒性が低く衣類に優しいと言われ、排水基準も設定されていない石油系の溶剤（クリーニングソルベント）が広く普及している。また、最近ではオレンジオイルの成分であるリモネンを使用している事を前面に出している事業者もあり、用いる溶剤の多様化が進んでいる。

ところがこれらの溶剤の環境中での動向については、環境基準等が設定されていない事もあって、ほとんど解明されていない。また、今まで大規模な環境汚染が無かった事や天然成分を前面に出している事もあり、環境面での注目は低い。しかし、石油系溶剤やリモネンは水生生物への毒性が強い³⁻⁶⁾事から生態系への影響を考慮すると、現在の動向を把握しておく必要があると考える。今回は、煩雑な前処理が不要で揮発性成分の高感度の分析が可能なヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法を用いて分析を行った。

方 法

1. 対象物質

調査対象とした物質を表1に示す。塩素系の溶剤として、テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンを、石油系クリーニング用溶剤としては、溶剤の性質及び分析結果⁷⁾より、ノナン、デカン、ウンデカンが主成分と思われるので、これらの成分を、リモネン系溶剤として*d*-リモネンを対象とした。

2. 試薬

ノナン、デカン、ウンデカンの標準品はC5-9及びC10-14混合標準品（東京化成工業株式会社製）、*d*-リモネンは和光一級、メタノールは残留農薬試験用5000、*p*-ブロモフルオロベンゼン及びフルオロベンゼン、塩化ナトリウムは水質試験用（以上和光純薬工業社製）を用いた。

3. 装置

1) GC/MS

株式会社島津製作所社製 QP-2010Plus を用いた。

2) ヘッドスペースオートサンプラー

Perkin Elmer 社製 Turbo Matrix HS-40 を用いた。

4. 測定条件

1) GCの条件

気化室温度：200℃

カラム：Restek社製 Rtx-624

60m×0.32mmID

1.8μm film

表1 調査対象物質

物質名	化学式	融点[°C]	沸点[°C]	密度	KB値 ^{8, 9)}	区分
テトラクロロエチレン ¹⁾	CCl ₂ =CCl ₂	-22	121	1.6230 (20)	90	塩素系
トリクロロエチレン ²⁾	CHCl=CCl ₂	-84.8	86.9	1.4559 (25)	130	〃
ジクロロメタン(参考)	CH ₂ Cl ₂	-95	39.75	1.3255 (20)	136	〃
ノナン ^{1 0)}	C ₉ H ₂₀	-53.53	150.798	0.71763 (20)	34 ~ 39 ^{*1}	石油系
デカン ^{1 0)}	C ₁₀ H ₂₂	-29.673	174.123	0.73005 (20)		〃
ウンデカン ^{1 0)}	C ₁₁ H ₂₄	-25.6	195.88	0.74017 (20)		〃
<i>d</i> -リモネン ⁶⁾	C ₁₀ H ₁₆	-74.35	175.5 ~ 176	0.8411 (20)	67	リモネン系

※1 石油系としての値

表2 各物質の保持時間と定量イオン

物質名	保持時間[min]	定量イオン[m/z]	確認イオン[m/z]
テトラクロロエチレン	10.305	166	164
トリクロロエチレン	7.956	130	132
<i>d</i> -リモネン	14.926	68	93
ノナン	11.717	57	85,71
デカン	13.771	57	71,85
ウンデカン	15.690	57	71,85
フルオロベンゼン	7.536	96	70
<i>p</i> -ブロモフルオロベンゼン	13.359	174	176

カラム温度：40°C (1min) → 10°C / min
→ 230°C (5min)

2) MSの条件

インターフェース温度：230°C

イオン源温度：200°C

イオン化電圧：70eV

イオン化電流：60μA

イオン化法：EI

検出モード：SIM

測定イオン：表2に示す

3) ヘッドスペースの条件

加圧時間：1min

引き上げ時間：0min

保温時間：30min

ニードル温度：100°C

トランスファ温度：150°C

HSキャリアガス圧力：150kPa

5. 界面活性剤の影響

クリーニングでは油性の汚れについては溶剤の溶解

力で落とせるが、水溶性の汚れに対しては溶剤だけでは洗浄効果を発揮出来ない。このため溶剤に界面活性剤を添加するケースがある。また、水洗いも行っておりその場合にも界面活性剤を使用している。そのため、排水中に界面活性剤が含まれている事が予想されるが、これが気液平衡を利用しているヘッドスペース法では妨害となる可能性がある。この影響について検討するため、市販の洗濯用洗剤を用いてその影響を確認した。洗剤の標準使用量を0.7g/Lとして、標準濃度及び5倍希釈、25倍希釈、125倍希釈の溶液に各成分を2μg/Lとなるよう添加して、検討を行った。この洗剤の界面活性剤の成分は、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸エステルナトリウム及びポリオキシエチレンアルキルエーテルである。また、ヘッドスペース法では塩析が行われる事が多いが、界面活性剤がある状態での塩析についても検討した。

6. 内部標準物質の検討

夾雑物の影響を補正するには、サロゲート物質を用いる事が望ましいが、サロゲート物質の有無等実用面

で困難な場合も想定される。また、標準添加法を用いる方法もあるが、測定試料数が多くなるため、多検体測定時にスループットが低下する問題がある。このため、一般的に用いられている内部標準物質を用いることについて検討した。

7. 定量下限値について¹¹⁾

各物質の定量下限値は、環境省総合政策局環境保健部環境安全課より示された平成20年度環境省化学物質環境実態調査の方法を参考に、S/N比が10前後となる0.00003mg/Lの濃度でn=7の条件で行った。

8. 実試料の測定

県内5箇所のクリーニング事業所排水の測定を行った。また、奈良県の人口密集地を流域とする大和川流域について、環境基準点21地点の内16地点の測定を行った。

結 果

各物質の界面活性剤の影響及び塩析の効果についての添加回収試験結果を表3に示した。

d-リモネンについては、界面活性剤の無いブランク水に添加した場合は、塩析を行った方が高感度で測定

可能であるが、界面活性剤の濃度が標準濃度の5倍希釈程度で回収率が大きく低下し、標準濃度では40%程度の回収率となった。一方塩析を行わない場合は、5倍希釈でも良好な回収率が得られ、標準濃度でも60%以上の回収率が得られた。

ノナン・デカン・ウンデカンといった石油系溶剤は類似した傾向を示し、特に炭素鎖が長いデカン及びウンデカンでは塩析を行わない場合は界面活性剤濃度が標準の25倍希釈程度での回収率がそれぞれ82.1%及び72.4%であるのに対して、塩析を行った場合には125倍希釈でも回収率は77.2%及び70.8%、25倍希釈ではそれぞれ44.6%及び48.5%となり、塩析を行う事により界面活性剤の影響を大きく受ける結果となった。塩析を行わない場合でも界面活性剤濃度が5倍希釈程度になると回収率は50%程度に低下し、標準濃度ではデカンはほとんど回収されなくなった。

続いて内部標準物質について検討を行った結果であるが、*p*-プロモフルオロベンゼンを用いた結果を表4に、フルオロベンゼンを用いた結果を表5に示した。

界面活性剤の濃度が高いと影響を大きく受ける*d*-リモネン及びノナン・デカン・ウンデカンについて*p*-

表3 各物質の界面活性剤による回収率の変化（絶対検量線法）

[%]

物質名	界面活性剤の濃度（塩析を行わなかった場合）				界面活性剤の濃度（塩析を行った場合）			
	標準濃度	5倍希釈	25倍希釈	125倍希釈	標準濃度	5倍希釈	25倍希釈	125倍希釈
テトラクロロエチレン	72.8	102.9	92.0	94.7	72.2	102.9	92.0	94.7
トリクロロエチレン	74.6	101.7	95.1	90.4	79.0	108.2	93.9	94.8
<i>d</i> -リモネン	63.2	97.2	94.1	91.5	39.4	60.5	82.7	98.1
ノナン	38.0	75.2	92.0	92.7	24.2	34.9	70.9	90.8
デカン	1.2	54.8	82.1	87.6	0	0	44.6	77.2
ウンデカン	33.5	49.6	72.4	85.5	19.3	17.4	48.5	70.8

表4 各物質の界面活性剤による回収率の変化（*p*-プロモフルオロベンゼンを内部標準とした場合）

[%]

物質名	界面活性剤の濃度（塩析を行わなかった場合）				界面活性剤の濃度（塩析を行った場合）			
	標準濃度	5倍希釈	25倍希釈	125倍希釈	標準濃度	5倍希釈	25倍希釈	125倍希釈
テトラクロロエチレン	77.7	88.8	97.2	98.8	82.3	90.4	97.2	98.8
トリクロロエチレン	79.7	88.9	97.9	97.6	90.5	95.2	99.3	99.0
<i>d</i> -リモネン	67.3	85.4	96.8	98.5	42.8	51.7	86.9	102.5
ノナン	40.8	66.1	94.7	99.9	25.3	27.3	74.1	94.7
デカン	16.3	43.3	85.7	97.6	0	0	45.4	80.2
ウンデカン	36.2	43.5	74.7	92.3	21.3	8.4	49.8	73.2

表5 各物質の界面活性剤による回収率の変化（フルオロベンゼンを内部標準とした場合）

〔%〕

物質名	界面活性剤の濃度(塩析を行わなかった場合)				界面活性剤の濃度(塩析を行った場合)			
	標準濃度	5倍希釈	25倍希釈	125倍希釈	標準濃度	5倍希釈	25倍希釈	125倍希釈
テトラクロロエチレン	86.3	96.9	98.1	97.4	81.8	93.3	96.9	97.2
トリクロロエチレン	88.7	97.2	98.6	96.9	90.1	98.4	99.0	97.4
<i>d</i> -リモネン	74.6	93.0	97.5	97.8	41.9	52.8	86.5	100.9
ノナン	45.1	72.0	95.3	99.2	24.1	27.3	73.5	92.9
デカン	22.3	50.7	86.5	96.5	0	0	43.3	76.8
ウンデカン	40.2	47.5	75.2	91.6	19.7	7.8	48.6	70.9

表6 事業所排水中の各溶剤濃度

単位：〔mg/L〕

測定物質	A事業所	B事業所	C事業所	D事業所	E事業所
テトラクロロエチレン	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0007	<0.0001
トリクロロエチレン	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0031	0.0007
<i>d</i> -リモネン	0.016	0.0019	0.013	0.010	0.049
ノナン	0.0002	0.20	0.0016	0.104	0.062
デカン	<0.0002	7.3	0.037	1.2	0.26
ウンデカン	0.0003	2.5	0.019	2.0	0.031

ロモフルオロベンゼンとフルオロベンゼンを用いた場合の回収率を比較したが、界面活性剤濃度が125倍希釈の場合は若干の回収率の向上が見られたが、標準濃度や5倍希釈といった濃度が高い場合は、回収率は向上せず内部標準物質を用いても補正出来ないことがわかった。

定量下限値については、環境省の化学物質実態調査の手引き¹⁰⁾に準拠した方法を用いたところ、デカン以外の物質は0.0001mg/L、デカンは0.0002mg/Lが得られた。

実試料の測定についてであるが、対象とした5クリーニング事業所の排水を測定した結果を表6に示す。排水基準値のあるテトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンに関しては、基準値を大きく下回る濃度で、溶剤の適正管理がなされているか、使用していない事が推測された。*d*-リモネンに関しては、対象とした5事業所全てで検出され、濃度は0.0019mg/Lから0.049mg/Lの範囲であった。また、石油系溶剤についても対象とした全ての事業所から検出された。濃度範囲は幅広く、デカンについては定量下限値未満から最高7.3mg/Lの範囲で検出された。ノナンはデカンのおよそ一桁低い濃度で検出され、ウンデカンは0.0003mg/Lから2.5mg/Lの濃度範囲でデカンに近い

値が検出された。

大和川流域について調査を行った地点を図1に示した。調査した全ての地点での調査対象物質濃度は、定量下限値未満であった。

考 察

各物質の測定条件の検討で、*d*-リモネン及び石油系

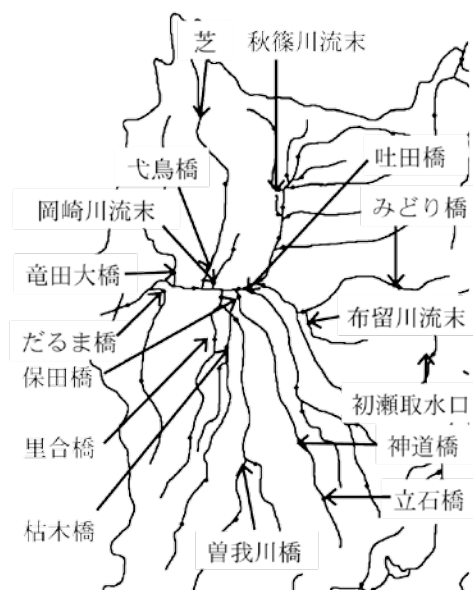


図1 大和川流域の調査地点

の物質については、界面活性剤濃度が高い場合に回収率低下が見られ、塩析を行った場合は特に顕著であった。この理由として、長鎖アルキル基を持つ界面活性剤との親和性により、石油系の物質はヘッドスペースの操作で気相に移行しにくくなっている事が考えられた。そのため、試料の性状によっては標準添加法で測定する必要があった。一方塩素系の物質は高濃度の界面活性剤が存在すると回収率が低下するが、5倍希釈程度で影響を受けなくなり、塩析による回収率の低下も見られなかった。

事業所排水の分析結果では、A事業所の排水では*d*-リモネンの濃度のみが高かったが、B～E事業所排水では石油系溶剤の濃度も高い結果となった。B～E事業所では、石油系と*d*-リモネンを併用している可能性がある。また、石油系溶剤の各成分の比率は、デカンの比率が最も高いがノナンやウンデカンとの比は相違があった。この理由として、溶剤の銘柄や使用方法が違うことが考えられた。*d*-リモネンの使用については、積極的に広報している事業者もあるが、今回対象とした事業者の内、ホームページを確認出来た事業者については、リモネン使用について記載されていなかった。このことから、リモネンの使用については、積極的に広報はしていないが使用している事業者が多い事が予想された。

毒性評価については、*d*-リモネンの人体への影響は小さいが、水生生物に対しては高い毒性を示す報告がある⁶⁾。しかし、ミジンコに対する急性毒性LC₅₀が最小で0.42mg/Lであるが、この値と比べても現時点で検出している範囲は十分小さいため、現在までに調査を行った地点については、この物質に関しては水生生物に重大な影響を与えるとは考えにくい。また、石油系溶剤については、ノナン³⁾についてはデータが少なく判定が困難であるが、デカン⁴⁾についてはラットの経口毒性LD₅₀が5000mg/kg以上、ウンデカン⁵⁾につい

ては2000mg/kg以上となっており、比較的毒性は低いと言える。但し水生生物に対しては、デカンのオオミジンコに対する48時間EC₅₀が0.029mg/Lであることから、高濃度で排出されている事業所付近では、放流先河川で十分な希釈がなされる必要がある。この影響については、環境基準点での測定で検出されていない事から、現時点ではこれらの地点では影響は現れていないと言える。

文 献

- 1) "初期リスク評価シリーズ80 テトラクロロエチレン"独立行政法人製品評価技術基盤機構, 16-57 (2007)
- 2) "初期リスク評価シリーズ87 トリクロロエチレン"独立行政法人製品評価技術基盤機構, 15-48 (2007)
- 3) 中央労働災害防止協会安全衛生情報センター:
<http://www.jaish.gr.or.jp/anzen/gdms/0888.html>
- 4) 中央労働災害防止協会安全衛生情報センター:
<http://www.jaish.gr.or.jp/anzen/gdms/124-18-5.html>
- 5) 中央労働災害防止協会安全衛生情報センター:
<http://www.jaish.gr.or.jp/anzen/gdms/1120-21-4.html>
- 6) IPCS UNEP/ILO/WHO, Concise International Chemical Assessment Document No.5 Limonene (1998)
- 7) 田代拓, 藤代和也, 松野康二, 他:産衛誌, 41, 24-29 (1999)
- 8) 大阪府クリーニング生活衛生同業組合:http://www.oc929.net/library/yozaizai_test/yozaizai.pdf
- 9) 化学大辞典編集委員会:化学大辞典2, 286 (1961)
- 10) 化学大辞典編集委員会:化学大辞典9, 127 (1961)
- 11) 化学物質実態調査の手引き (平成20年度版), 76 (2009), 環境省総合政策局環境保健部環境安全課

奈良県内河川の有機フッ素化合物濃度実態調査（第一報）

荒堀康史・浅野勝佳・兔本文昭

A Survey of Perfluorinated Organic Compounds
in the Rivers of Nara Prefecture (1st Report)

Yasushi ARAHORI・Katsuyoshi ASANO・Fumiaki UMOTO

奈良県内河川の有機フッ素化合物濃度の測定を行った。県北部を流域とする大和川では、PFOA濃度7～140ng/Lを検出した。一方、大和川支流に位置する飛鳥川について詳細調査を行ったところ、PFOA及びPFHxAの濃度が急激に上昇する地点があり、この汚染の状況よりPFOAから代替物質のPFHxAへの移行が進んでいる事が示唆された。ペルフルオロスルホン酸類についてもPFOAと同様にPFOSからPFBSへと移行が進んでいる傾向が見られた。なお、県南部を流域とする新宮川では、本調査では検出されなかった。

緒 言

ペルフルオロオクタン酸(PFOA) やペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS) に代表される有機フッ素化合物は、フッ素樹脂製造時の添加剤や撥水・撥油剤、界面活性剤、難燃剤その他半導体関係やメッキ、医療機器や電気電子部品といった幅広い用途がある。しかしこれらの化合物は難分解性・生体蓄積性があること、さらに毒性についても幾つかの報告¹⁻³⁾もされている物質であり、環境中への残留が問題になっている。このことについて、国立環境研究所と地方環境研究所等との共同研究等、国内でも詳細な調査⁴⁻⁸⁾が行われており、各地域での環境実態が明らかになりつつある。

PFOSとその塩が、2009年に残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs条約)の第4回締結国会議で新規対象物質リスト(付属書B)に追加され、我が国でも2010年に化学物質の審査および製造等の規制に関する法律で第一種特定化学物質に指定された。また、ペルフルオロドデカン酸をはじめとする炭素鎖の長い物質についても、同法の監視化学物質に指定されている等、規制が係りつつある。

本研究では、奈良県内の有機フッ素化合物による環境汚染実態を把握するため、県内河川水の調査を行った。また、最近では規制に対応するため、PFOA、PFOSの代替物質として炭素鎖の長さが違う同族体を使用する動きがあることから、これらの物質についても調査した。

方 法

1. 対象物質

調査対象とした有機フッ素化合物を表1に示す。

2. 試薬

ペルフルオロオクタン酸及びその同族体、ペルフルオロオクタンスルホン酸及びその同族体はCUS-PFC-MXA及びCUS-LPFOSを、それぞれの物質の¹³Cラベル化体はCUS-M8PFOS及びCUS-MPFC-MXA混合標準品(以上WELINGTON LABORATORIES社製)、メタノールはLC/MS用、アンモニア水は試薬特級、酢酸アンモニウムはHPLC用、アセトニトリルはLC/MS用、超純水はLC/MS用、固相抽出カートリッジはPFC-II(以上和光純薬工業株式会社製)を用いた。

3. 前処理方法^{9, 10)}

試料水1000mLに内部標準物質を添加した後、予めコンディショニングした固相カートリッジに毎分10mLの速度で通水した。固相カートリッジを窒素ガス吹きつけにより乾燥後、0.1%アンモニア含有メタノール5mLで溶出した。この溶液を窒素ガス吹きつけにより1mLに濃縮して試験溶液とした。

4. 装置

LC/MS/MSはHPLC部がWaters社製Alliance2695、質量分析計がApplied Biosystems社製API-3000を用いた。

5. 測定条件

HPLC及び質量分析計の条件を表2, 3に示す。モニタリングイオンについては表1に示した。

表1 調査対象物質及びモニターイオン

化合物	モニターイオン		内部標準物質	モニターイオン		
	プレカーサ	プロダクト		プレカーサ	プロダクト	
	イオン [m/z]	イオン [m/z]		イオン [m/z]	イオン [m/z]	
1 PFHxA	Perfluoro-n-hexanoic acid	313	269	M5PFHxA	318	273
2 PFHpA	Perfluoro-n-heptanoic acid	363	319	M4PFHpA	367	322
3 PFOA	Perfluoro-n-octanoic acid	413	369	M8PFOA	421	376
4 PFNA	Perfluoro-n-nonanoic acid	463	419	M9PFNA	472	427
5 PFDA	Perfluoro-n-decanoic acid	513	469	M6PFDA	519	474
6 PFUdA	Perfluoro-n-undecanoic acid	563	519	M7PFUdA	570	525
7 PFDoA	Perfluoro-n-dodecanoic acid	613	569	MPFDoA	615	570
8 PFTrDA	Perfluoro-n-tridecanoic acid	663	619			
9 PFTeDA	Perfluoro-n-tetradecanoic acid	713	669			
10 PFHxDA	Perfluoro-n-hecadecanoic acid	813	769			
11 PFOA	Perfluoro-n-octadecanoic acid	913	869			
12 PFBS	Perfluoro-1-butanefulfonate	299	99			
13 PFHxS	Perfluoro-1-hexanesulfonate	399	99	M3PFHxS	402	99
14 PFHpS	Perfluoro-1-heptanesulfonate	449	99			
15 PFOS	Perfluoro-1-octanesulfonate	499	99	M8PFOS	507	99
16 i-PFNS	Perfluoro-7-methyloctanesulfonate	549	99			
17 PFDS	Perfluoro-1-decanesulfonate	599	99			

表2 HPLCの条件

カラム	Inertsil ODS-4 GL Science株式会社製 2.1mmID×150mm 3 μm
移動相A	10mM 酢酸アンモニウム
移動相B	アセトニトリル
	0→0.1分 A:80%,B:20% curve 1
	0.1→3.0分 A:80→50%,B:20→50% curve 6
	3.0→10.0分 A:50→20%,B:50→80% curve 6
	10.0→19.0分 A:20%,B:80% curve 1
	19.0→27.0分 A:80%,B:20% curve 1
流速	0.2mL/分
カラム温度	40℃
注入量	20 μL

表3 質量分析計の条件

イオン化モード	ESI Negative
Nebulizer Gas	14
Curtain Gas	10
Collision Gas	4
Ion Spray Voltage	-4000
Temperature	500

6. 試料

1) 大和川水系調査

2011年6月に大和川水系 10地点の調査を行った。一部地点については、同年12月にも再調査を行った。調査地点は図1に示す①から⑩の10地点である。

2) 飛鳥川調査

2011年8月に大和川支流の飛鳥川について詳細調査を行った。調査地点は図2に示す⑱から㉔の7地点である。

3) 紀の川水系

2012年1月に紀の川水系の調査を行った。調査地点は図1に示す⑪から⑮の5地点である。

4) 新宮川水系

2012年1月に新宮川水系の調査を行った。調査地点は図1に示す⑯から㉑の3地点である。

5) 雨水

2011年11月及び2012年1月に当センター（奈良県奈良市）で降雨を採取して調査を行った。



図1 調査地点

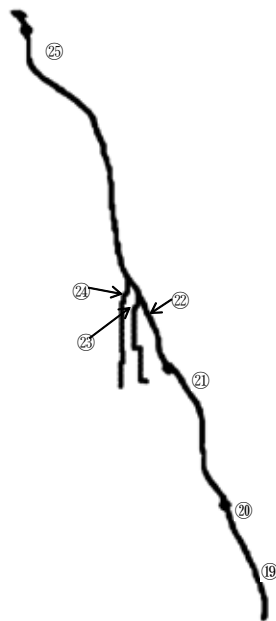


図2 飛鳥川の調査地点

結 果

1. 大和川水系

測定結果を表4に示す。PFOAは全ての地点で検出し、その濃度範囲は7~140ng/Lであった。他にPFHxA, PFHpA, PFNA, PFUdAも各地点で検出し、その最大濃度はそれぞれ220, 14, 31, 4ng/Lで

あった。スルホン酸については、PFOSは1ng/L未満~9ng/Lの濃度範囲であった。この中で、甘檜橋と保田橋は飛鳥川の上流と下流であるが、濃度差が大きく、この流域に汚染源があると思われたので、測定地点を増やして詳細調査を行った。また、芝と打合橋についてはPFOAの濃度がそれぞれ110ng/L及び140ng/Lと高濃度で検出したため、季節を変えて追跡調査を行った。追跡調査の結果、芝と打合橋それぞれのPFOAの濃度は93ng/L及び27ng/Lとなり、芝の濃度変化は小さかったが打合橋の濃度は大きく低下した。

2. 飛鳥川

飛鳥川の測定結果を表4に示す。上流から辿っていくと、橿原市中心近くの高橋ではその上流の甘檜橋と比べてPFOS濃度が1ng/Lから5ng/Lへと上昇した。また、屋就川及び中の橋川という二つの支流が合流する直前の山田橋及び二つの支流の流末では、PFOA及びPFHxA濃度がそれぞれ山田橋で63ng/L及び120ng/L、屋就川流末で81ng/Lと320ng/L、中の橋川流末では74ng/Lと1190ng/Lとなり、山田橋上流である高橋の8ng/Lと7ng/Lに比較して急激に上昇した。また、PFBSについても高橋では検出しなかったが、この三地点ではそれぞれ11ng/L, 11ng/L及び9ng/L検出した。

3. 紀の川

紀の川については、上流の大迫ダム及び楯井不動橋では検出しなかった。支流や中流ではPFHxAからPFOAといった炭素鎖の短いカルボン酸類を中心として1~7ng/Lの濃度で検出した。スルホン酸類はいずれの地点でも検出しなかった。

4. 新宮川

新宮川については、現時点ではカルボン酸及びスルホン酸双方の同族体も含めて検出しなかった。

5. 雨水

雨水については、11月の試料でPFNAを1ng/L検出した以外は、カルボン酸類及びスルホン酸類の同族体も含めて検出しなかった。

考 察

大和川流域については他の河川と比較すると全体的に濃度が高い結果となった。この流域は下水道の普及が進んではいるが、未供用の地区にも住宅・事業所が多いためその影響を受けている可能性が考えられる。高濃度で検出したため、季節を変えて行った地点については、芝地点は変化が少ないため、恒常的に流出していることが示された。一方、打合橋では季節変動が大きかったため、一時的な汚染若しくは変動が大きい

表4 河川水及び雨水の有機フッ素化合物濃度

	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTtDA	PFToDA	PFHxDA	PFODA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	i-PFNS	PFDS
①芝※1	6	10	110	16	<1	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	2	-	<1
②弋鳥橋	6	3	32	18	2	3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	6	-	<1
③西紀橋	9	6	40	31	2	3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	-	9	-	<1
④秋篠川流末	12	12	45	20	2	4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	6	-	<1
⑤打合橋※1	11	14	140	18	3	3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	-	5	-	<1
⑥上吐田	6	5	17	17	2	3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	2	-	<1
⑦出口橋	3	2	7	18	1	4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	<1	-	<1
⑧吐田橋	4	4	39	14	2	2	<1	<1	<1	<1	<1	3	<1	-	<1	-	<1
⑨甘樫橋※1	9	2	6	10	<1	2	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	-	1	-	<1
⑩保田橋※1	220	4	56	18	2	3	<1	<1	<1	<1	<1	8	<1	-	3	-	<1
⑪大迫ダム	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
⑫橋井不動橋	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
⑬津風呂川流末	4	2	7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
⑭馬佐川流末	3	1	4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
⑮千石橋	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
⑯北山大橋	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
⑰小口橋	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
⑱西の川流末	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
⑲玉藻橋	7	3	4	19	<1	2	<1	<1	<1	<1	<1	5	<1	<1	<1	<1	<1
⑳甘樫橋※2	9	2	6	10	<1	2	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	1	<1	<1
㉑高橋	7	10	8	25	2	4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5	<1	<1
㉒山田橋	120	7	63	31	3	4	<1	<1	<1	<1	<1	11	<1	<1	5	<1	<1
㉓屋敷川流末	320	11	81	20	3	4	<1	<1	<1	<1	<1	11	<1	<1	4	<1	<1
㉔中の橋川流末	1190	18	74	16	3	4	<1	<1	<1	<1	<1	9	<1	<1	4	<1	<1
㉕保田橋※2	650	17	68	18	3	4	<1	<1	<1	<1	<1	13	<1	<1	4	<1	<1
①芝※3	4	6	93	8	<1	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	<1	<1
②打合橋※3	11	7	27	18	2	3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3	<1	<1
雨水(11月)	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
雨水(1月)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

※1 ①芝・⑤打合橋・⑨甘樫橋・⑩保田橋は6月調査分、※2 ②甘樫橋・⑤保田橋は8月調査分、※3 ①芝・⑤打合橋は12月調査分

発生源があると考えられた。

飛鳥川の詳細調査で、濃度が急上昇した地点である山田橋・屋敷川流末・中の橋川流末及び保田橋では、PFOA濃度も高いがPFHxA濃度がそれぞれ120, 320, 1190, 650ng/Lと他の地点と比較して濃度が著しく高く、PFOA濃度よりも高いことが特徴である。スルホン酸類についても、PFOSの濃度は4~5ng/Lと他の地点と同程度であるが、他の地点では検出の少ないPFBSの濃度が9~13ng/Lと高くなった。これは規制対象となりつつある炭素鎖の長さが8であるPFOA、PFOSから炭素鎖の短い物質であるPFHxAやPFBSに切り替えが進んでいることが示唆された。

このように、有機フッ素化合物を高濃度で検出する地点についても、PFHxAやPFBSの濃度が高い地点とPFOA濃度が高い地点があることがわかった。この汚染の傾向の違いは、前者は規制に対応する形で意図的にこれらの物質を使用しているが、後者はこの動きが見られず、排出源から意図せずに流出している可能性があった。このことから前者は規制の対象となった場合、発生源が明確で対策を施せる可能性が高いが、後者は発生源の特定や対策に困難が予想された。

紀の川水系については、下水道普及率は低いものの、河川の水量に対して汚染源が少なく、本流では濃度が低いことから水質への影響が少ないと思われた。新宮川水系も同様の理由で濃度が低く、現時点では汚染は確認されなかった。

雨水中の濃度が低かったことから、今回の調査では雨水が河川水中の有機フッ素化合物供給源とは考えにくい。しかし、大気中の粉塵からの検出事例の報告³⁾もあることから、地域や条件によっては雨水に含まれる可能性もあると思われた。

謝 辞

本研究は、平成23年度地方公共団体環境研究機関等と国立環境研究所との共同研究「有機フッ素化合物の環境実態調査と排出源の把握について」の一環として実施したものであり、関係者の皆様に感謝致します。

文 献

- 1) Andrew M. Seacat, Peter J. Thomford, Kris J.Hansen, et al:TOXICOLOGICAL SCIENCES, **68**, 249-264 (2002)
- 2) EPA:The Toxicity of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) (2009)
- 3) 豊島めぐみ：上原記念生命科学財団研究報告集, **22** (2008)
- 4) 上堀美智子, 清水武憲, 大山浩司：大阪府環境農林水産総合研究所研究報告, **4**, 1-8 (2011)
- 5) 竹峰秀祐, 吉田光方子, 松村千里, 他：兵庫県環境研究センター紀要, **1**, 12-18 (2009)
- 6) 津田泰三, 井上亜紀子, 居川俊弘, 他：環境化学, **20**, 259-263 (2010)
- 7) 西野貴裕, 藤波浩美, 小俣貴寛, 他：東京都環境科学研究所年報, 3-9 (2009)
- 8) 柴田康行, 他：国立環境研究所特別研究報告 有機フッ素化合物等POPs様汚染物質の発生源評価・対策並びに汚染実態解明のための基盤技術開発に関する研究 (2006)
- 9) 環境省水・大気環境局水環境課：要調査項目等調査マニュアル, 58-66 (2008)
- 10) 磯部充久, 柿本真之, 大木加奈子, 他：さいたま市健康科学研究センター年報, **10**, 97-100 (2010)

第3章 調査研究・報告

第2節 報 告

奈良県におけるPM_{2.5}中のイオン成分及び金属成分の状況について

浅野勝佳・小川里恵・陰地義樹・仲澤喜代重

Measurements of Inorganic Ions and Elements of PM_{2.5} in Nara

Katsuyoshi ASANO・Rie OGAWA・Yosiki ONJI and Kiyoshige NAKAZAWA

緒言

H21年に微小粒子状物質（PM_{2.5}）に係る環境基準が告示され、H22年には大気の常時監視に係る事務処理基準が改正された。その事務処理基準によるとPM_{2.5}質量濃度の測定だけでなく成分分析も規定された。これは、PM_{2.5}対策推進のために、一刻も早い全国的なPM_{2.5}成分分析の開始が必要とされているからである。よって、国では遅くもH25年度までに成分分析の実施体制を整備することとしている。奈良県ではH23年度からH25年度にかけてPM_{2.5}成分分析体制を整えて行く予定である。

今回は、その前段の予備調査として、H23年11月に連続15日間のPM_{2.5}成分分析をイオン成分と金属成分について行ったので、その結果を報告する。また、今回の調査期間中に2回の高濃度事例を観測したので、大気汚染測定局（天理局）のデータとも併せ、今回のPM_{2.5}高濃度時の大気成分の特徴についても紹介する。

方法

1. 調査期間及び調査地点

1) 調査期間

調査期間は、H23年11月7日（月）から11月21日（月）の連続15日間行った。

2) 調査地点

奈良県保健環境研究センター屋外階段地上5m（奈良市大森町57-6）で行った。周辺は商業、住宅混在地域であり、東西に交通量の多い幹線道路が存在した。また、大気汚染測定局における大気データは、天理局（天理市丹波市町180）のものを使用した。

2. 試料採取法

試料採取に用いたサンプラーは、4チャンネル×2系統サンプリング可能な柴田科学株式会社製のスーパーサスS/SASS型を用いた。流量は6.7L/minで24時間捕集を行った。サンプリングフィルターは、47mmφの東京ダイレック株式会社製サポートリング付きTeflo

（PTFE製）を用いた。今回の試料採取は、1回のサンプリングにつき、2系統で同時にサンプリングを行い、2系統とも同じフィルターを用い2重測定形式で行った。

3. 分析方法

1) イオン成分

イオン成分は、H19年7月に示されたPM_{2.5}成分測定暫定マニュアル¹⁾のイオンクロマトグラフ法に準じて測定を行った。試料採取したサンプリングフィルターをセラミックカッターを用い1/2にカットした後、エタノール100μLで親水処理し、15mLの超純水を用い30分間超音波抽出を行った。その後、0.20μmのPTFEフィルターで濾過して試料溶液とした。分析に使用した機器は、電気的サプレッサーを備えたDIONEX社製Model DX320を用いた。詳細な分析条件を表1に示した。測定対象成分は、陽イオン成分がNa⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺の5成分、陰イオン成分がCl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻の5成分を測定した。

表1 イオンクロマトグラフ測定条件

装置	: Dionex社製ModelDx320
検出器	: 電気伝導度検出器(EC)
陽イオン測定条件	
カラム	: Dionex社製IonPac CS12A(4×250mm)
ガードカラム	: Dionex社製IonPac CG12A(4×50mm)
溶離液	: 15mmol/リタンスルホン酸
流量	: 1.0mL/min
注入量	: 50μL
陰イオン測定条件	
カラム	: Dionex社製IonPac AS12A(4×200mm)
ガードカラム	: Dionex社製IonPac AG12A(4×50mm)
溶離液	: 2.7mmol/L炭酸ナトリウム/0.6mmol/L炭酸水素ナトリウム
流量	: 1.5mL/min
注入量	: 50μL

2) 金属成分

金属成分は、イオン成分と同じく暫定マニュアル¹⁾に従い多元素同時測定法（ICP-MS法）により行った。試料採取したサンプリングフィルターをセラミックカッターを用い1/2にカットし、さらにサポートリ

ング部分を切除後、試料採取フィルター部分のみをTFT製のマイクロウェーブ分解容器に入れ、フッ化水素酸3mL、硝酸6mL、過塩素酸1mLで分解を行った。マイクロウェーブ分解装置はアクタック社製スピードウェーブ4を用いた。最高温度215℃で20分間分解を行った。金属成分の測定にはAgilent社製Model7500ceを用いた。詳細な分析条件を表2に示した。測定対象の金属成分は、メルク株式会社製ICP-MS Quality Control Sample 2の標準試料を用い20成分を測定した。

表2 金属成分分析条件

マイクロウェーブ昇温条件		
	Rate	hold
165℃	10℃/min	5min
190℃	5℃/min	5min
215℃	5℃/min	20min

ICP-MS条件	
装置	Agilent社製Model7500ce
RFパワー	: 1500W
プラズマガス流量	: 15L/min
キャリアーガス流量	: 0.8L/min
メイクアップガス流量	: 0.25L/min
Heガス流量	: 4mL/min
(Heコリジョンモード)	

結 果

1. イオン成分の結果

今回測定したイオン成分の結果を図1に示した。検出定量されたイオン成分は、 NH_4^+ と NO_3^- 、 SO_4^{2-} であった。 NH_4^+ の検出濃度は、平均 $1.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ (最小 $0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大 $6.3\mu\text{g}/\text{m}^3$)であり、2重測定の変動幅は、平均4.0%(最小0.1%、最大13%)であった。 NO_3^- の検出濃度は、平均 $1.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ (最小 $0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大 $3.8\mu\text{g}/\text{m}^3$)であり、2重測定の変動幅は、平均11%(最小0.1%、最大34%)であった。 SO_4^{2-} の検出濃度は、平均 $3.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ (最小 $0.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大 $15\mu\text{g}/\text{m}^3$)であり、2重測定の変動幅は、平均6.1%(最小0.1%、最大13%)であった。イオン成分の測定において、低濃度領域では、2重測定の変動幅も若干大きくなる傾向にあったが、概ね良好な結果と考えられた。さらに、イオンバランスを見るため、今回検出した陽イオン(ΣC)及び陰イオン(ΣA)をイオン当量(mEq/L)で比較した。比較は($\Sigma\text{C}/\Sigma\text{A}$)(%)にて計算した。その結果、15日間のうち4日間が100%より小さく、その平均が95.3%、11日間が100%より大きく、その平均が108%となっ

た。100%より小さい時は、未検出の陽イオンの存在か、 NH_4^+ の変化及び消失、もしくは NO_3^- 及び SO_4^{2-} の過剰な検出を示している。今回の調査では、負の検出回数が少ないこと、また、その平均が95.7%と小さいことから、この場合のイオンバランスは十分にとれていると考えられた。しかし、100%以上の場合は、逆に未検出の陰イオンの存在か NO_3^- 及び SO_4^{2-} の変化及び消失が考えられた。今回の調査では、若干ではあるが、一般的に指摘されるアーティファクト²⁾の可能性も見られる結果となった。

今回の調査では、14日(Mon)と18日(Fri)に高濃度イベントの発生が見られた。この両日は、イオン成分の合計で $23\mu\text{g}/\text{m}^3$ (14日Mon)と $17\mu\text{g}/\text{m}^3$ (18日Fri)となった。14日の SO_4^{2-} 濃度は $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 NO_3^- は $1.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 NH_4^+ は $6.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。18日の SO_4^{2-} 濃度は $8.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 NO_3^- は $3.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 NH_4^+ は $4.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。14日においては、イオン成分だけでPM_{2.5}の環境基準(質量濃度)年平均 $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過していることがわかった。さらに、PM_{2.5}中に占めるイオン成分の比率は、だいたい50%程度であるという報告³⁾があることから、14日と18日はPM_{2.5}環境基準(質量濃度)の日最大値が $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えている可能性も示唆された。また、この両日において、 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ をモル比で見ると14日(Mon)が0.2、18日(Fri)が0.7と異なり、両日のイベント発生状況の相違が示唆された。今回の調査から、高濃度イベント時の解析を通じ、その発生源対策を行う必要があることがわかった。

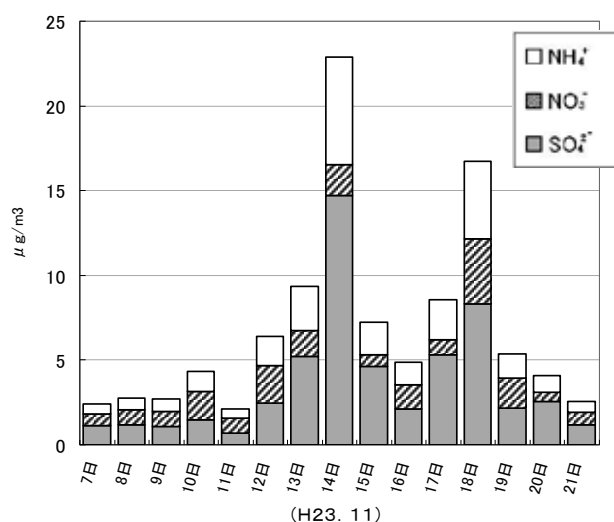


図1 調査期間中におけるイオン成分の推移

2. 金属成分の結果

今回測定した金属20成分において、測定試料から検出しなかった成分や、2重測定やBlank測定で十分な精度を保てなかった成分を除いたMg, V, Mn,

As, Sb, Pbの6成分を調査対象とした。その結果を1軸にMg, Mn, Pb, 2軸にV, As, Sbをとり図2に示した。また、調査対象とした成分の2重測定における各成分の変動率の平均がVで最小の14%, Asで最大の25%であった。Asの変動率が大きかったのは、低濃度サンプルにおける変動が影響していると考えられる。

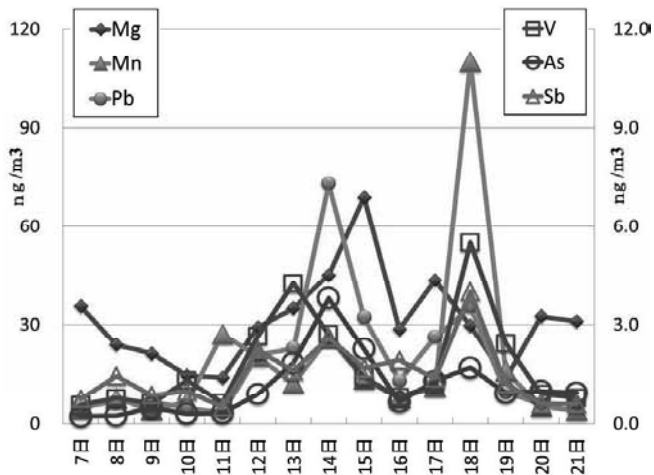


図2 調査期間中における金属成分の推移

金属成分の調査においても、イオン成分と同様に14日 (Mon) 付近と18日 (Fri) に高濃度イベントの発生が見られ、この両日を比較すると14日 (Mon) は、Pb (73ng/m³), As (3.8ng/m³) が調査期間の最高値となり、18日 (Fri) は、V (5.5ng/m³), Mn (110ng/m³), Sb (4.0ng/m³) が最高値となった。さらに、Mgに関しては12日～18日にかけて、高い傾向を示した。この結果を表3に示した。

表3 調査期間中における金属成分濃度

	(ng/m ³)					
	Mg	V	Mn	As	Sb	Pb
11月7日 (Mon)	36	0.6	4.4	0.2	0.7	5.2
11月8日 (Tue)	24	0.8	7.5	0.2	1.4	6.5
11月9日 (Wed)	21	0.6	4.1	0.5	0.9	6.6
11月10日 (Thu)	15	1.3	6.6	0.3	1.0	4.8
11月11日 (Fri)	14	0.6	27	0.3	0.5	3.2
11月12日 (Sat)	29	2.6	20	0.9	2.2	21
11月13日 (Sun)	35	4.2	12	1.8	1.6	23
11月14日 (Mon)	45	2.7	26	3.8	2.6	73
11月15日 (Tue)	69	1.4	14	2.3	1.7	32
11月16日 (Wed)	29	0.8	7.7	0.7	1.9	13
11月17日 (Thu)	43	1.2	11	1.3	1.4	26
11月18日 (Fri)	30	5.5	110	1.7	4.0	35
11月19日 (Sat)	14	2.4	16	0.9	1.2	9.4
11月20日 (Sun)	33	0.9	5.1	1.0	0.6	6.0
11月21日 (Mon)	31	0.8	4.0	0.9	0.6	5.8

以上のことから期間を通しての金属成分間の相関をみると、今回の調査では、サンプル数は少ないがPb

とAs (0.95:単相関), VとSb (0.80:単相関) の相関が非常に高いことがわかった。さらにイオン成分と金属成分を合わせて見ると、SO₄²⁻とPb (0.97:単相関), NO₃⁻とSb (0.86:単相関) の相関が非常に高いことがわかった。その結果の散布図を図3に示した。

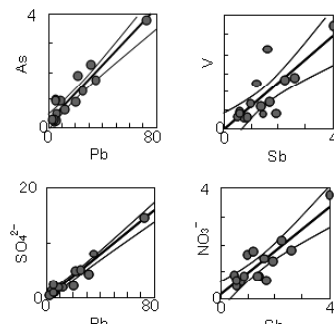


図3 相関の高い成分の散布図

3. 高濃度イベント時の気象状況

高濃度が観測された11月14日と18日の気象状況を風配図で図4に示した。14日は北西及び西北西の風が優勢であった。また、18日は北よりの風が優勢であった。

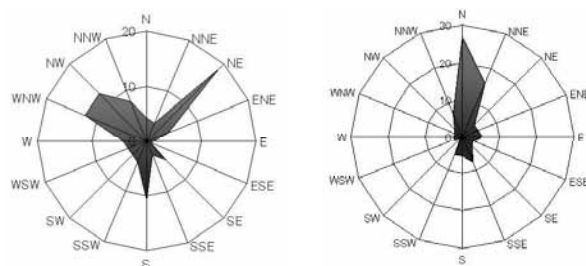


図4 風配図 (左が14日, 右が18日)

さらに、この両日に関して米国海洋大気局 (NOAA) が開発した流跡線解析プログラム (HYSPPLIT⁴⁾) を用いて後方流跡線解析をおこなった。その結果を図5に示した。14日に関しては、起点高度を200mから1500mまで変化させても、ほぼ同じ流跡線解析の結果となり、中国大陸からの気塊の影響が推測された。しか

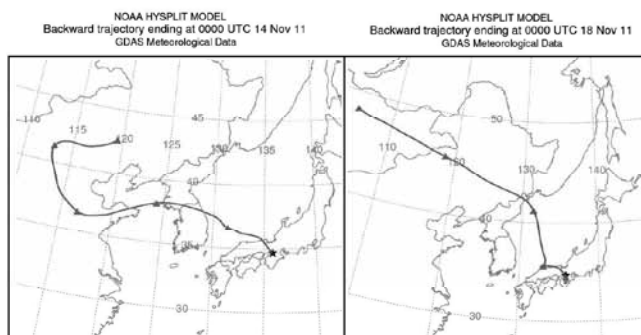


図5 後方流跡線解析 (左が14日, 右が18日)
起点: 奈良市大森町 (東経135° 82' 北緯34° 68') 高度:1000m

し、18日に関しては、流跡解析で起点日前日にとぐろを巻く様相もあり、一様に判断しかねる結果となった。

4. 大気汚染測定局データとの関係

今回の調査期間における大気汚染測定局（天理局）のガス状成分の観測値を表4に示した。天理局は、観測成分が一番多く、成分分析（イオン成分及び金属）の試料採取地点から南に11kmに位置した。

表4 大気汚染測定局（天理局）の観測値

	SO ₂ ppm	NO ppm	NO ₂ ppm	OX ppm	NMHC ppmC
11月7日 (MON)	0.0018	0.0010	0.008	0.020	0.14
11月8日 (TUE)	0.0021	0.0049	0.010	0.018	0.15
11月9日 (WED)	0.0018	0.0026	0.011	0.017	0.14
11月10日 (THU)	0.0019	0.0028	0.016	0.016	0.17
11月11日 (FRI)	0.0011	0.0070	0.015	0.007	0.21
11月12日 (SAT)	0.0020	0.0032	0.012	0.015	0.22
11月13日 (SUN)	0.0029	0.0017	0.012	0.019	0.17
11月14日 (MON)	0.0038	0.0014	0.016	0.021	0.17
11月15日 (TUE)	0.0020	0.0015	0.010	0.025	0.12
11月16日 (WED)	0.0019	0.0091	0.014	0.017	0.19
11月17日 (THU)	0.0035	0.0041	0.017	0.019	0.19
11月18日 (FRI)	0.0026	0.0164	0.029	0.003	0.40
11月19日 (SAT)	0.0010	0.0080	0.018	0.007	0.22
11月20日 (SUN)	0.0020	0.0004	0.009	0.024	0.11
11月21日 (MON)	0.0016	0.0025	0.013	0.017	0.14

この大気汚染測定局の観測値も、14日と18日にイベントの発生が見られた。しかし、PM_{2.5}のSO₄²⁻が高かった14日は、ガス状成分であるSO₂濃度が最大であったもののPM_{2.5}ほどの大きな濃度変動は見られなかった。このことから、14日に関してはPM_{2.5}のような粒子状物質と大気汚染測定局で観測しているガス状物質との相違が見られる結果となった。18日は、PM_{2.5}のNO₃⁻が高かったが、同じくガス状成分であるNO及びNO₂も最大であった。NOは反応が速く⁵⁾長距離移流による影響が比較的少ない物質であることから、18日のイベントに関しては、比較的近場に発生源があることが推測された。また、18日は非メタン炭化水素（NMHC）濃度も高く、ガス状物質がPM_{2.5}に及ぼす影響も推測される結果となった。

考 察

PM_{2.5}成分分析の予備調査として、今回の調査をおこなったが、その結果、イオン成分分析においては精度管理上の問題がないこと、金属成分に関しては、Blank操作で調査に影響を与える濃度で出現する元素や、2重測定で変動の大きな元素の存在がわかった。これら問題の元素の中には排出源調査等で、たびたび利用される元素もあり、今後、金属成分分析においては、この問題を解決する必要があると考えられた。ま

た、今回の調査に用いたサンプリング装置は、サンプリング流量が6.7L/minであり、24時間サンプリングでは、サンプル量が10m³にも満たず、感度を向上させるには不利な状況であった。さらに低流量によるフィルター面でのガス状物質の吸着化や、粒子状で吸着していた成分の再揮散等の問題も知られ、検討すべき課題は多いと考えられた。次に、今回の調査から、イオン成分と金属成分を同時に見ると高濃度イベント発生日において、14日（Mon）は長距離移流による硫酸アンモニウム + (Pb, As)、18日（Fri）は短距離移流による硝酸アンモニウム + (V, Mn, Sb) を起源とするイベント発生の可能性が考えられた。

奈良県では、大気汚染問題に関しては、比較的問題視されない現状ではあるが、今回の15日間の連続サンプリングで観測された2つの高濃度イベントは、非常に興味を持たれるところであり、さらなる状況の把握に努め、十分なデータの蓄積により各種解析手法を用いた発生源解析に繋げたいと考える。

文 献

- 1) 環境省水・大気環境局：平成19年7月大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）測定方法暫定マニュアル
- 2) 松本光夫，植田直樹，小野泰美：奈良県保健環境センター年報，**32**, 39-46 (1997)
- 3) 例えば、東京都微小粒子状物質検討会平成23年7月報告書
- 4) NOAA:NOAA ARL HYSPLIT MODEL <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>
- 5) ROSS D S, GU C L, HENDRY D G, *Am. Chem. Soc. Natl. Meet Div. Environ. Chem.*, **22**, 167-196 (1982)

食品に関する苦情事例（平成23年度）

城山二郎・木本聖子・森居京美・山本圭吾

Case Studies on Complaints against Foods, Apr. 2011-Mar. 2012

Jirou SHIROYAMA・Seiko KIMOTO・Kyomi MORII and Keigo YAMAMOTO

緒 言

近年、輸入冷凍餃子事件、産地や消費期限の偽装表示など食品に関する事件が多発したため、県民の食の安全・安心への関心が急速に高まり、保健所への食に関する相談や苦情が急増している。この様な現状に対応するため、平成21年度にフーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）、平成22年度に蛍光X線分析装置を整備し、本県の新しい異物検査体制が平成23年度からスタートした。

平成23年度に本センターに搬入された検体数は12検体で、異物混入が5検体ともっとも多く、異臭に伴うものが2検体であった。

本報では、平成23年度に検査依頼された苦情事例から、今後の参考資料となる異物混入事例について報告する。

1. チリソースに混入していた異物

1) 試料

チリソース（ビン詰め）に混入していたホッチキス針様異物

2) 苦情概要

スーパーでパスタとチリソース（ビン詰め）他を購入し、3回目の喫食中に口内の上部に何かが刺さった。口から取り出してみると、ホッチキス針と形状が似ている金属製の異物であった。

調理方法は、パスタをゆで、竹製のザルで湯きりをし、皿にのせた後ソースをかけただけである。苦情者はホッチキス針のような物は使用しておらず、ソースの入ったビンは冷蔵庫内で蓋をした状態で保存していた。苦情者は輸入元の会社に連絡し、調査結果を受け取ったが、その内容に納得できず当該品を保健所に持ち込んだ。

3) 検査方法及び結果

異物は写真1のようにホッチキス針の様な形状で、錆と思われる腐食生成物に覆われていた。

次に腐食生成物およびそれを除去した箇所につい

て蛍光X線分析を行った。その結果、腐食生成物の金属組成はFe99%、Zn1%、腐食生成物を除去した箇所はFe89%、Zn11%であった。また、対照品として市販されている二種類のホッチキス針を測定した結果、Fe68%、Zn32%とFe52%、Zn48%であった。

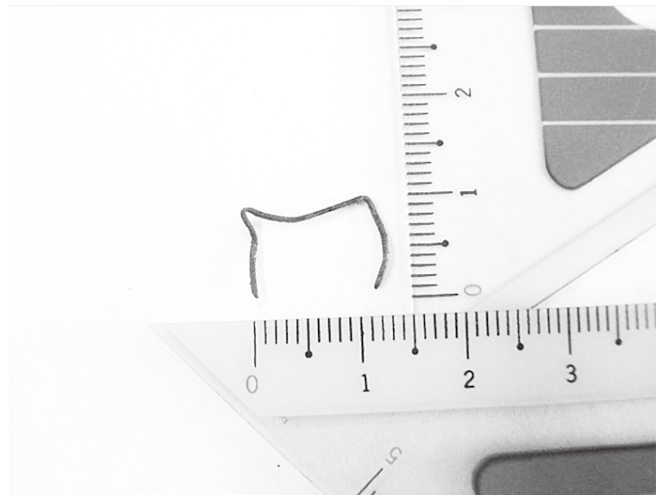


写真1 チリソースに混入していた異物

4) 考察

異物及び市販されているホッチキス針からFeとZn以外の金属は検出されなかった。国内でホッチキス針を販売している企業に問い合わせた所、異物のようなサイズの針は国内では販売していない、使用している主な金属はFeとZnであるが、その組成については公表できないとの回答を得た。

分析結果と企業からの回答から、異物はホッチキス針の可能性が高く、腐食生成物は鉄錆であることが分かったが、混入時期の特定には至らなかった。

2. 食パンに混入していた異物

1) 試料

食パン中の黒色異物

2) 苦情概要

スーパーで購入し、冷凍保存していた食パンを喫食中、パン中に黒い異物を発見した。苦情者は購入店に

連絡し、店から焦げの可能性が高いことの説明および謝罪を受けたが、納得せず保健所に持ち込んだ。

3) 検査方法および結果

異物の形状は写真2のように炭化したパンの様で、内部も同様であった。

対照として店舗から採取したパンの焦げと異物について赤外吸収スペクトルを測定した。対照品の赤外吸収スペクトル(図1)と異物の赤外吸収スペクトル(図2)を比較したところ酷似していた。

さらに蛍光X線分析を行った結果、パンの焦げからCa, Cl, K, P及びSを検出し、異物からも同種の金属を検出した。

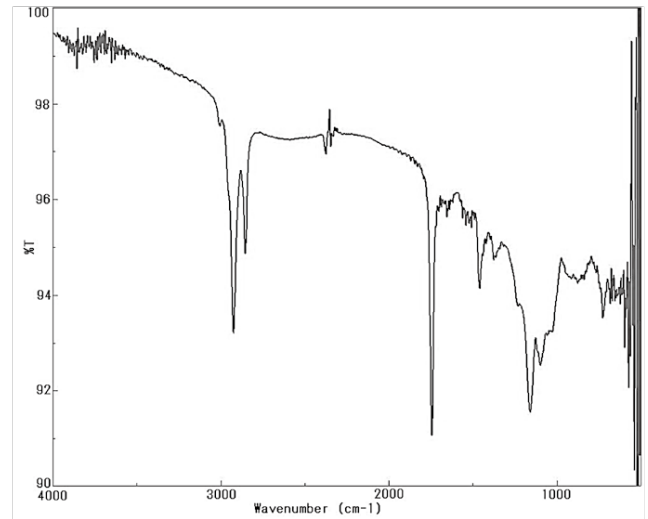


図2 異物の赤外吸収スペクトル

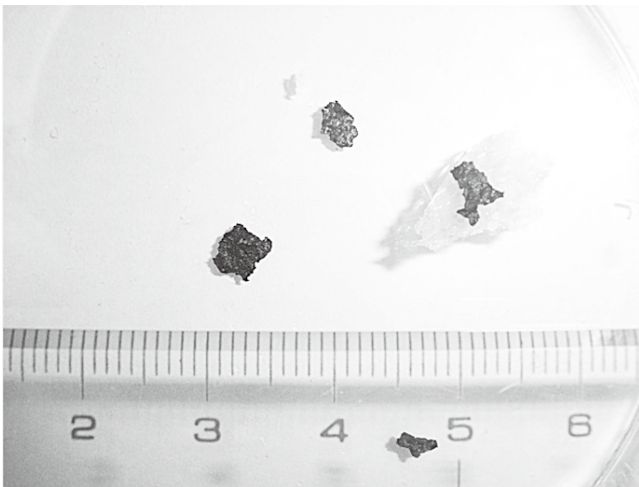


写真2 食パン中の異物

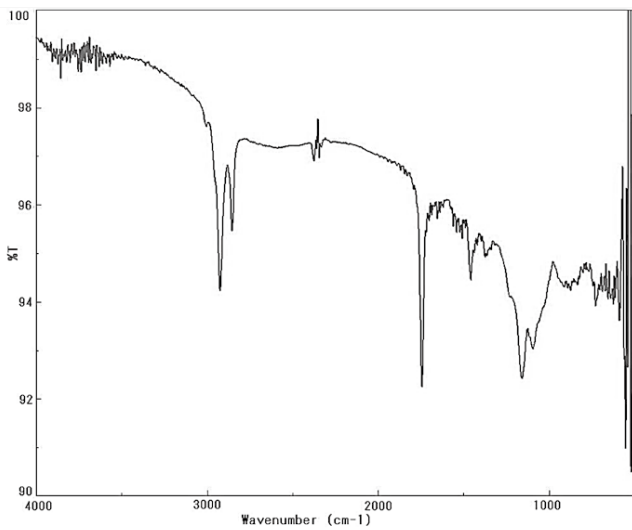


図1 パンの焦げの赤外吸収スペクトル

4) 考察

異物の赤外吸収スペクトルが、対照品であるパンの焦げの赤外吸収スペクトルと酷似しており、かつ同種の金属を検出したことから苦情品は製造時にできたパンの焦げが何らかの原因でパン中に混入した

と推察された。

3. 餅の中に混入していた異物

1) 試料

餅中の樹脂様異物

2) 苦情概要

餅10個を購入し、その中の一つから喫食中に異物を発見した。苦情者は爪ではないかと販売店に問い合わせたが、製造所は別にあり原因が不明なため保健所に持ち込んだ。

3) 検査方法および結果

異物を形状観察で確認すると、クリーム色で表面は樹脂のような光沢のある面(写真3)があり、繊維が付着し(写真4)、透明な粒子が多数固まっている箇所(写真5)が観察された。

対照として、アクリル製付け爪と人爪に対して赤外吸収スペクトルを測定した。異物の赤外吸収スペクトルはアクリル製付け爪と人爪とは一致せず、歯の治療に使用される樹脂ポリメタクリル酸メチル(PMMA)の赤外吸収スペクトルと類似していた。

4) 考察

歯の治療には金属や樹脂が広く使用されているが、樹脂は金属と比較して強度が高くないため飲食中に欠けることがある。

今回の異物の観察から内側に歯の治療に使用されたと思われる細い繊維が付着し、透明な粒子が多数見られたこと、外側と思われる面には光沢があり、さらに大きさや形状から、異物は苦情者の歯を補修した樹脂が喫食中に取れたものと推察された。¹⁾

まとめ

1) ホッチキス針様異物は、ホッチキス針であると思



写真3 異物の光沢部分

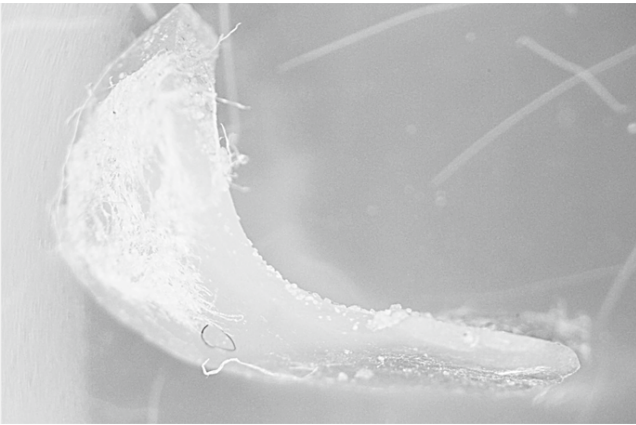


写真4 異物の繊維部分

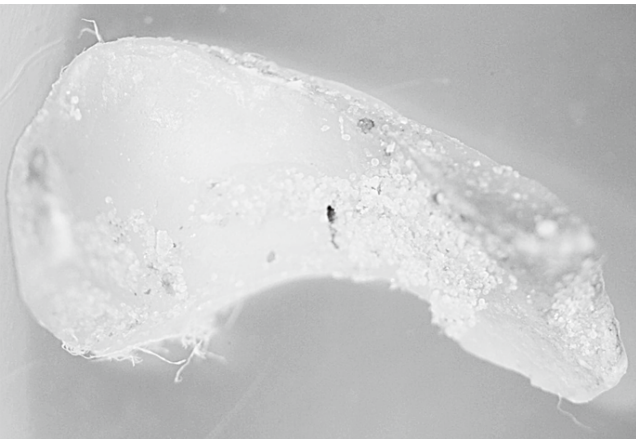


写真5 異物の結晶部分

- われるが、混入時期の特定までは至らなかった。
- 2) 黒色異物は製造時にできたパンの焦げであり、何らかの原因でパン中に混入したと考えられた。
 - 3) 喫食中に出てきた異物は、形態観察および赤外吸収スペクトルから歯の治療に使用されている樹脂の可能性が高く、喫食中に歯から剥がれたものと思われる。

なお、本調査は消費生活センターならびに各保健所と協力して行ったものである。

参考文献

- 1) 田口信夫, 下井俊子, 観公子, 牛山博文: 東京都健康安全研究センター研究年報, **61**, 273-279, 2010

ポジティブリスト制度施行後の奈良県内に流通する農産物中の残留農薬調査

山下浩一

Investigation of Pesticide Residues in Agricultural Products
in Nara Prefecture after The Japanese Positive List System

Hirokazu YAMASHITA

緒 言

平成18年5月29日に食品衛生法が改正され、農薬等ポジティブリスト制度が施行された。そして、従来の農薬の基準値以外に、それまでに規制がなかった農薬と食品の組み合わせにおいても、0.01ppmの一律基準、あるいは暫定基準が設定された。そのため、この制度に対応すべくほぼ毎年農薬検査項目の見直しを行ってきたが、一律基準等の設定により、食品衛生法違反食品が増加することが懸念された。そこで今回、平成18年度から22年度までの5年間の収去検査結果を集計し、検出頻度の高い農薬、農薬検出率の高い農産物および違反事例についてまとめ、ポジティブリスト制度施行以前との比較を行ったので報告する。

方 法

1. 使用データ

平成18年5月から平成23年3月までに奈良県内で収去された農産物513検体（国産品442、輸入品71）の検査結果を使用した。

2. 検査対象農薬

農産物については、平成18年度以降、原則的に毎年116項目の農薬を測定しているが、ポジティブリスト制度に対応するため、ほぼ毎年20項目前後の入れ替えを行っている。そのため、この5年間でのべ166項目を測定したことになり、これらの総項目を表1に示す。

3. ポジティブリスト制度施行以前との比較

今回まとめた結果を、平成10年度から平成17年度までの農作物524検体についてまとめた集計結果¹⁾と比較した。

結果及び考察

1. 残留農薬の検出率

平成18年度から22年度までの5年間に収去された

農産物513検体のうち、検査対象農薬が検出された検体の検出率を表2に示す。全体の17.9%から何らかの農薬が検出された。このうち、国内産全体では16.5%、輸入品全体では26.8%の検出率であった。農産物の分類別では、輸入果実類の検出率が最も高く、65.4%であった。次いで、国産果実類が26.1%と高かった。国産野菜類と輸入野菜類の検出率は、それぞれ、10.8%、4.4%であった。全体の検出率をポジティブリスト制度施行以前と比較すると、平成10年度から平成17年度までが16.6%であったことから、1.3%の上昇が見られた。中でも、輸入果実類の検出率が大きく上昇したことが確認された。

次に、検査対象農薬項目数と検出項目数および項目検出率を表3に示す。項目検出率は農産物全体で0.22%であり、国産品は0.21%、輸入品は0.30%であった。農産物の分類別では、検体の検出率同様、輸入果実類が最も高く、0.66%であった。平成10年度から平成17年度までと比較すると、輸入果実類の検出率が大きく上昇したものの、全体的に項目検出率が減少した。全体的な項目検出率の減少は、測定農薬数が増加したために検出されない項目数の割合が上昇したためであると考えられる。

2. 検出された農薬

検査対象農薬166項目のうち、この5年間で検出されたのは28農薬（約17%）であり、のべ数で表すと118項目であった。検出された農薬の検出頻度と作物名を表4に示す。殺虫剤では、クロルピリホスが最も多く検出され、以下、メチダチオン、EPN、テブフェンピラドの順であった。殺菌剤では、プロシミドンが最も多く検出され、以下、クレソキシムメチル、ピテルタノール、ミクロブタニルの順であった。殺虫剤は、主に柑橘類、柿、リンゴなどの果実類や、春菊、ネギなどの葉菜類から多く検出された。一方、殺菌剤は、主にイチゴ、梅などの果実類や、トマト、キュウリな

どの果菜類から多く検出された。なお、今回は殺虫剤と殺菌剤のみの検出で、除草剤等は検出されなかった。

検出されたのべ118項目のうち、5農薬のべ12項目は平成18年度以降に入れ替えによって検査に加えた農薬であった。このことから、検査項目の見直しが全体的な検出率の向上に寄与したものと考えられた。

3. 残留基準値を超過した事例

検出された農薬のうち、食品衛生法の残留基準値を超過した事例を表5に示す。ポジティブリスト制度施行後の5年間に、5検体のべ6項目で基準値を超過する違反が発生した。基準超過した検体は全て奈良県産の野菜であり、殺虫剤の濃度が基準値を超過する事例であった。また、5検体のうち、3検体は一律基準の超過であり、ポジティブリスト制度施行以前では違反とならなかった事例であることがわかった。総検体数に対する基準超過した検体数の割合（違反率）は1.0%となり、ポジティブリスト制度施行以前の8年間の違反率が0.2%であった¹⁾ことと比較すると、同制度施行により違反率が5倍に上昇したと考えられる。一律基準の超過は、本来残留しないはずの農薬が残留していることを意味しており、違反を防ぐためには農薬の適正な使用が必要不可欠であると考えられる。

今後は、以上の結果をもとに、他府県の検査結果も参考にしながら検査項目の見直しを継続して行い、残留農薬の監視に努めたい。

まとめ

ポジティブリスト制度施行後の奈良県内に流通する農産物中の残留農薬検査結果を集計したところ、以下のことがわかった。

1. 全体の17.9%から何らかの農薬が検出された。
2. ポジティブリスト制度施行以前と比較すると、農薬の検出率が1.3%上昇した。
3. 検出された農薬は28種類のべ118項目であり、そのうち、5種類のべ12項目は、平成18年度以降に検査に加えた農薬であった。
4. 残留基準値を超過した事例は5検体のべ6項目であり、ポジティブリスト制度施行以前と比較すると、違反率が5倍に上昇した。

文 献

- 1) 伊吹幸代，他：奈良県内に残留する農作物の残留農薬調査，奈良県保健環境研究センター年報，40，77-81（2005）

表1 検査対象農薬

用途	農 薬 名	項目数
殺虫剤	EPN、XMC、アルドリン及びディルドリン、イザゾホス、イソキサチオン、イソフェンホス、エチオン、エディフェンホス、エトプロホス、エトリムホス、エンドリン、カズサホス、キナルホス、クロルピリホス、クロルピリホスメチル、クロルフェナピル、クロルフェンビンホス、クロルベンジレート、サリチオン、シアノフェンホス、シアノホス、ジクロフェンチオン、ジクロルボス、ジコホール、シハロトリン、シフルトリン、シベルメトリン、ジメチルビンホス、ジメトエート、スルプロホス、ダイアジノン、チオメトン、テトラクロルビンホス、テトラジホン、テブフェンピラド、テフルトリン、テルブホス、トリアゾホス、トルフェンピラド、パラチオン、パラチオンメチル、ピフェントリン、ピラクロホス、ピリダフェンチオン、ピリダベン、ピリプロキシフェン、ピリミホスメチル、フェナミホス、フェントロチオン、フェノチオカルブ、フェノトリン、フェンスルホチオン、フェンチオン、フェントエート、フェンバレレート、フェンプロバトリン、プロプロフェジン、フルアクリピリム、プロチオホス、プロバホス、プロバルギット、プロフェノホス、プロボキシル、プロモプロピレート、プロモホス、ペルメトリン、ペンディメタリン、ホサロン、ホスチアゼート、ホスファミドン、ホスメット、ホルモチオン、ホレート、マラチオン、メチダチオン、メキシクロール	76
殺菌剤	TCMTB、イソプロチオラン、イプロベンホス、オキサジキシル、カルボキシシン、キントゼン、クレソキシムメチル、ジエトフェンカルブ、ジクロラン、ジフェノコナゾール、シプロコナゾール、チフルザミド、テクナゼン、テブコナゾール、トリアジメノール、トリフロキシストロビン、トルクロホスメチル、ニトロタールイソプロピル、ピテルタノール、ピラゾホス、ピリフェノックス、ピンクロゾリン、フェナリモル、フェンアミドン、フェンコナゾール、フェンプロビモルフ、フサライド、ブピリメート、フルキンコナゾール、フルトラニル、フルトリアホール、プロシミドン、プロピコナゾール、ヘキサコナゾール、ペナラキシル、ペンコナゾール、ミクロブタニル、メプロニル	38
除草剤	アザコナゾール、アセトクロール、アトラジン、アメトリン、アラクロール、エスプロカルブ、エトフメセート、オキサジアゾン、オキシフルオルフェン、カルフェントラゾンエチル、キノクラミン、クロマゾン、クロルタールジメチル、クロルプロファミン、シアナジン、ジクロホップメチル、ジフェナミド、ジメタメトリン、シメトリン、ジメビペレート、ターバシル、チオベンカルブ、テルブトリン、トリアレート、トリフルラリン、ナプロパミド、ノルフルラジン、ピフェノックス、ピペロホス、ピラフルフェンエチル、ピリプチカルブ、ピリミノバックメチル、プタミホス、フラムプロップメチル、フルミオキサジン、フルミクロラックペンチル、プレチラクロール、プロバクロール、プロバジン、プロバニル、プロビザミド、プロマシル、プロメトリン、プロモブチド、ヘキサジノン、ベンフルラリン、メラクロール、メフェナセツト	48
その他	トリブホス、パクロブトラゾール、ベノキサコール、メフェンピルジエチル	4
計		166

表2 残留農薬検査における検体数と検出検体数

		H18 ~ H22			H10 ~ H17
		検査数	検出数	検出率(%)	検出率(%)
農産物総数		513	92	17.9	16.6
国産	総数	442	73	16.5	16.5
	野菜類	277	30	10.8	9.2
	果実類	165	43	26.1	36.0
輸入	総数	71	19	26.8	16.8
	野菜類	45	2	4.4	14.0
	果実類	26	17	65.4	15.6

表3 残留農薬検査における検査項目数と検出項目数

		H18 ~ H22			H10 ~ H17
		検査項目数	検出項目数	項目検出率(%)	項目検出率(%)
農産物総数		54185	118	0.22	0.33
国産	総数	47173	97	0.21	0.30
	野菜類	30116	36	0.12	0.15
	果実類	17057	61	0.36	0.71
輸入	総数	7012	21	0.30	0.54
	野菜類	4284	3	0.07	0.57
	果実類	2728	18	0.66	0.28

表4 検出農薬の検出頻度と作物名

用途	検出農薬	検出総数	野菜類		果実類		作物名
			国産	輸入	国産	輸入	
殺虫剤	クロルピリホス	16		1		15	柑橘類, バナナ, オクラ
	メチダチオン	7			5	2	柑橘類, キウイ
	EPN	6	6				シロナ, フダンソウ, 春菊, ネギ, キャベツ
	テブフェンピラド	4			4		柿, イチゴ, 柑橘類
	シベルメトリン	3	2		1		大根葉, 柿, ホウレンソウ
	クロルフェナピル	3	2		1		リンゴ, ナス, 水菜
	フェンプロパトリン	2			2		リンゴ
	ベルメトリン	2	2				ネギ
	イソキサチオン	2	2				シロナ, フダンソウ
	プロチオホス	2			2		柿
	ダイアジノン	2	2				春菊, カブの葉
	プロプロフェジン	2	1		1		柿, トマト
	フェントロチオン	2	1		1		キャベツ, 梨
	シハロトリン	1			1		柿
	トルフェンピラド	1	1				ナス
	ホサロン	1	1				茶
	フェントエート	1	1				春菊
	テフルトリン	1	1				小松菜
フェンバレレート	1	1				キャベツ	
	小計	59					
殺菌剤	プロシミドン	17	7	1	9		トマト, イチゴ, キュウリ, ニンニクの芽, キャベツ, パプリカ
	クレソキシムメチル	14	2		12		梅, イチゴ, ナス, ニラ, リンゴ, 梨
	ピテルタノール	10			10		梅, イチゴ
	ミクロブタニル	6			6		イチゴ
	ジフェノコナゾール	5			5		柿, 梅
	ジエトフェンカルブ	4	3	1			トマト, パプリカ
	フェナリモル	1			1		イチゴ
	オキサジキシル	1	1				シロナ
	フェンプロナゾール	1				1	グレープフルーツ
	小計	59					
	総計	118					

表5 残留基準値を超過した事例

検査年度	作物	産地	検出項目	検出値 (ppm)	基準値 (ppm)
H19	しろな	国産	EPN	0.08	0.01 (一律基準)
			イソキサチオン	0.20	0.1
H20	ふだんそう	国産	EPN	0.17	0.01 (一律基準)
H21	かぶの葉	国産	ダイアジノン	1.4	0.1
H22	ねぎ	国産	EPN	1.3	0.1
H22	春菊	国産	EPN	1.5	0.01 (一律基準)

奈良県における細菌性食中毒原因検査について：2011年度

橋田みさを・琴原優輝・松井恵梨子・田邊純子

Investigation of Bacterialness Food Poisoning Outbreaks in Nara Prefecture, 2011

Misao HASHIDA・Yuki KOTOHARA・Eriko MATSUI and Sumiko TANABE

緒 言

2011年度には、富山県などの焼肉チェーン店においてユッケを原因食とした腸管出血性大腸菌O111による集団食中毒事件が発生し¹⁾、これを機に生食用食肉の規格基準が設定され平成23年10月1日から施行された²⁾。さらに平成24年7月からは生食用牛肝臓について販売を禁止する旨の通知が厚生労働省から出された³⁾。当県においても食の安全のため様々な啓発は行われており、2011年度は腸管出血性大腸菌O157による食中毒は起こらなかったものの、カンピロバクターによる食中毒は依然発生している。今回、県内の細菌性食中毒発生状況を把握するため、2011年度の行政検査についてまとめたので報告する。

方 法

1. 検体

食中毒疑い事例及び有症苦情事例の行政検査依頼もとづき、その原因究明のために搬入された患者の便や吐物、従事者の便や手指のふき取り、食品の残食や検食、原材料、施設のふき取りなど関連材料について細菌検査を実施した。

2. 検査方法 (表1)

対象菌種に応じた増菌培地及び分離培地を使用して培養を行った。該当コロニーが出現した場合は、分離後それぞれの常法に従い生化学性状の確認及びPCR法による病原遺伝子や毒素遺伝子の確認を実施して同定した。また、必要に応じて、血清型別試験、コアグラゼ型別試験、薬剤感受性試験などを実施した。

結果及び考察

2011年度に食中毒等行政検査(表2)として依頼された検査数は48件であり、前年度(44件)⁴⁾よりやや多かった。ヒト由来の患者便、吐物、従事者便などの検体数は172件(85.6%)、食品由来の残食、検食及び施設のふき取りなどの検体数は29件(14.4%)で合計201件と前年度(272件)より大幅に減少した。しかしながらヒト由来検体の検査項目数は1,175件(95.8%)、食品由来の検査項目数は52件(4.2%)で合計1,227件と前年度(920件)より大幅に増加していた。これは、原因施設を県内の施設と疑った事例が少なかったため、食品由来検査などの依頼が減少したためと考えられる。

また、検体数が減少したにもかかわらず項目数が大

表1 検査対象菌及び使用培地

対象菌種	増菌培地	分離培地
ウエルシュ菌	チオグリコレート(食品等)	カナマイシン加CW卵黄寒天
黄色ブドウ球菌	7.5%NaCl及び1%ピルビン酸Na加TSB(食品等)	X-SA 卵黄加マンニット食塩(食品等)
カンピロバクター	プレストン	CCDA寒天
サルモネラ属菌	セレナイト・シスチン BPW(食品等)、TT(食品等)、RV(食品等)	SS-エクストラ、DHL MLCB(食品等)、クロモアガーサルモネラ(食品等)
赤痢菌		SS-エクストラ、DHL
セレウス菌		NGKG
腸炎ビブリオ	アルカリペプトン水	TCBS
腸管出血性大腸菌O157	ノボピオシン加mEC	CT-SMAC クロモアガーO157(食品等)
病原性大腸菌	EC(食品等)	DHL X-MG(食品等)

表2 2011年度食中毒等行政検査

事例 番号	依頼 番号	月日	区分	保健所	検体数			項目数			検出菌
					人由来	食品由来	合計	人由来	食品由来	合計	
1	1	4月2日	食中毒	郡山	16	0	16	144	0	144	<i>C.perfringens</i>
2	2	4月13日	食中毒	郡山	2	0	2	18	0	18	<i>C.jejuni</i>
3	3	4月12日	食中毒	郡山	2	0	2	18	0	18	
4	4	4月15日	食中毒	桜井	16	0	16	32	0	32	<i>C.jejuni</i>
	5	4月18日	食中毒	桜井	5	3	8	5	3	8	<i>C.jejuni</i>
5	6	5月2日	食中毒	郡山	3	0	3	12	0	12	
	7	5月2日	食中毒	郡山	0	5	5	0	10	10	
6	8	5月10日	食中毒	葛城	1	0	1	1	0	1	
7	9	6月6日	食中毒	郡山	1	0	1	9	0	9	
8	10	6月8日	食中毒	桜井	1	0	1	9	0	9	
9	11	6月9日	食中毒	郡山	1	0	1	9	0	9	<i>C.jejuni</i>
10	12	6月13日	有症苦情	桜井	0	2	2	0	4	4	
11	13	6月28日	食中毒	郡山	3	0	3	19	0	19	<i>C.jejuni</i>
12	14	7月15日	食中毒	郡山	8	0	8	72	0	72	<i>C.coli, S.aureus</i>
	15	7月15日	食中毒	郡山	0	7	7	0	9	9	
13	16	7月27日	食中毒	桜井	4	1	5	14	2	16	<i>S.aureus</i>
14	17	8月3日	食中毒	郡山	5	0	5	20	0	20	
15	18	8月5日	食中毒	郡山	1	0	1	9	0	9	
	19	8月5日	食中毒	桜井	4	0	4	36	0	36	<i>S.Litchfield</i>
16	20	8月8日	食中毒	郡山	6	0	6	12	0	12	
17	21	8月9日	食中毒	郡山	1	0	1	9	0	9	
18	22	8月16日	食中毒	郡山	1	0	1	9	0	9	
19	23	8月19日	食中毒	桜井	5	0	5	45	0	45	
20	24	8月24日	有症苦情	桜井	0	1	1	0	4	4	
21	25	8月25日	食中毒	郡山	2	0	2	18	0	18	
	26	8月25日	食中毒	桜井	1	0	1	9	0	9	
22	27	9月2日	食中毒	郡山	4	0	4	28	0	28	<i>C.coli</i>
23	28	9月8日	食中毒	郡山	4	0	4	36	0	36	<i>S.Enteritidis</i>
	29	9月9日	食中毒	桜井	2	0	2	18	0	18	<i>S.Enteritidis</i>
24	30	9月20日	食中毒	桜井	15	10	25	75	20	95	<i>C.jejuni</i>
	31	9月20日	食中毒	桜井	2	0	2	10	0	10	<i>C.jejuni</i>
	32	9月17日	食中毒	吉野	1	0	1	5	0	5	
	33	9月20日	食中毒	内吉野	1	0	1	5	0	5	<i>C.jejuni</i>
25	34	9月20日	食中毒	桜井	3	0	3	27	0	27	
26	35	10月13日	食中毒	郡山	3	0	3	27	0	27	
27	36	11月12日	食中毒	郡山	1	0	1	9	0	9	
28	37	12月7日	食中毒	郡山	2	0	2	18	0	18	
29	38	1月12日	食中毒	桜井	8	0	8	72	0	72	
30	39	1月14日	食中毒	郡山	11	0	11	88	0	88	
31	40	1月27日	食中毒	郡山	1	0	1	9	0	9	
32	41	2月2日	食中毒	郡山	1	0	1	9	0	9	
33	42	2月20日	食中毒	桜井	9	0	9	81	0	81	
34	43	2月22日	食中毒	桜井	2	0	2	18	0	18	
35	44	3月3日	食中毒	郡山	2	0	2	18	0	18	
36	45	3月6日	食中毒	郡山	1	0	1	3	0	3	
37	46	3月20日	食中毒	桜井	1	0	1	9	0	9	
	47	3月20日	食中毒	郡山	7	0	7	63	0	63	
38	48	3月31日	食中毒	桜井	2	0	2	18	0	18	
合計					172	29	201	1,175	52	1,227	

幅に増加した要因は、食中毒の発生が他府県にまたがり広域になってきたため、検査依頼項目の絞込みがされなくなってきたためと考えられる。

検出・同定した細菌は16件あり、カンピロバクターが10件（62.5%）で半数以上を占め、内訳は*C.jejuni*が8件、*C.coli*が2件であった。サルモネラ属菌は3件（18.7%）検出し、その内訳は*S.Enteritidis*が2件、*S.Litchfield*が1件であった。その他に黄色ブドウ球菌を2件、ウエルシュ菌を1件検出した。検出した細菌は14件がヒト由来便からで、食品からは生レバーからの*C.jejuni*が1件とちらし寿司からの黄色ブドウ球菌が1件のみであり、ふき取りなどからは検出されなかった。

これら事例のうち、食中毒事件として報告された事例は事例番号24（表2）の1件のみで、3保健所から検体が搬入された。検査の結果、患者便11件のうち6件からカンピロバクターを検出したが、調理従事者便8件及び食品由来検体10件からの検出はなかった。

また食中毒事件にはならなかったが、事例番号13においては、患者に激しい嘔吐などの症状があったにも関わらず、嘔吐物や便から細菌の検出を認めなかった。しかしながら残食であるちらし寿司からは黄色ブドウ球菌の検出を多数認め（ $2.8 \times 10^7/g$ ）、分離した菌はエンテロトキシンA遺伝子を保有しておりコアグラゼ型はⅦ型であった。更に食品検体などからエンテロトキシンの検出を行ったところ、残食のちらし寿司においてエンテロトキシンAを確認した。

有症苦情検査としては、異味・異臭があるとして牛乳と干しかれの搬入があった。牛乳については食品

衛生法に基づいて細菌数及び大腸菌群の検査を実施した結果、細菌数は $3.5 \times 10^8/g$ 、大腸菌群は陰性であった。干しかれいについては、食品衛生検査指針に準じて検査を実施した結果、細菌数は $2.4 \times 10^7/g$ 、食中毒菌は検出を認めなかった。2事例とも健康被害はなかった。

まとめ

食中毒等行政検査については、検体数は前年度より減少したが、依頼件数はやや増加し項目数は大幅に増加した。検出菌については例年通りカンピロバクターが最も多く、サルモネラ属菌や黄色ブドウ球菌も認められた。これらは患者便からだけでなく食品からも検出しており、引き続き食品の衛生管理に対する注意喚起が必要と考えられた。

今後も食中毒原因検査で原因菌を明らかにし、引き続きデータを集積し解析することで、食品衛生の向上に寄与することが出来ると考えている。

文 献

- 1) 国立感染症研究所 厚生労働省健康局結核感染症課：病原微生物検出情報，**33** (5)，119-120，2012
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 食安発0912第7号：“食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件について”（平成23年9月12日）
- 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 食安発0409第3号：“生食用牛肝臓の取扱いについて”（平成24年4月9日）
- 4) 橋田みさを：奈良県保健環境研究センター年報，**45**，65-69（2010）

奈良県におけるノロウイルス胃腸炎集団発生について — 2005/2006～2010/2011シーズン —

米田正樹・浦西洋輔・井上ゆみ子・岡山明子・北堀吉映

Outbreaks of Gastroenteritis Caused by Norovirus in Nara Prefecture
during the 2005-to-2006 and 2010-to-2011 Seasons

Masaki YONEDA, Yousuke URANISHI, Yumiko INOUE, Akiko OKAYAMA and Yoshiteru KITAHORI

緒 言

ノロウイルス (Norovirus, 以下NoV) は、冬季に多く発生がみられるウイルス性急性胃腸炎の主な原因ウイルスである。当センターにおいても冬季に行政依頼検査が集中し、保育園、小学校、老人福祉施設等で原因病原体としてNoVを検出してきた(図1)。NoVは飛沫感染や経口感染によりヒトの小腸で増殖し、吐物や糞便とともに排泄される。患者から排泄されたNoVが、手指やドアノブ等を介してヒトからヒトへ感染する。また、NoVは加熱不十分な二枚貝やウイルスに汚染された食品の喫食により引き起こされる食中毒の原因ウイルスとしても知られている。NoVは遺伝子学的多様性に富むことから、その感染予防には幅広い疫学的知見の蓄積が不可欠である。

当センターでは奈良県におけるNoVの流行状況を詳細に把握するため、食中毒および集団感染事例を対象とし、NoVの遺伝子学的、疫学的解析を継続的に実施している。今回、2010/2011シーズンに発生した事例について解析を行った結果、新たに得られた知見について報告する。

対象事例

2010年9月から2011年8月の間に当センターにおいて県内が発生源である食中毒(有症苦情を含む)事例および集団感染事例で調査を実施した43事例のうちNoVを検出した37事例を対象事例とした。

方 法

QIAamp Viral RNA Mini Kit (QIAGEN) を用い添付のプロトコールに従って10%糞便懸濁上清140 μ lからウイルスRNAを抽出し、プライマーCOG1F/G1-SKRおよびCOG2F/G2-SKR¹⁾を用いたRT-PCR法によりNoV遺伝子キャプシド領域の増幅を行った。得られた遺伝子増幅産物について、ダイレクトシーケンスにより塩基配列を決定し、Kageyamaら²⁾及びKatayamaら³⁾の遺伝子型番号に従って遺伝子型分類を行った。またG II/4に分類された株についてはP2ドメインをプライマーG II-5a/G II-2Ra⁴⁾で増幅し、決定した塩基配列についてクラスター解析を実施した。

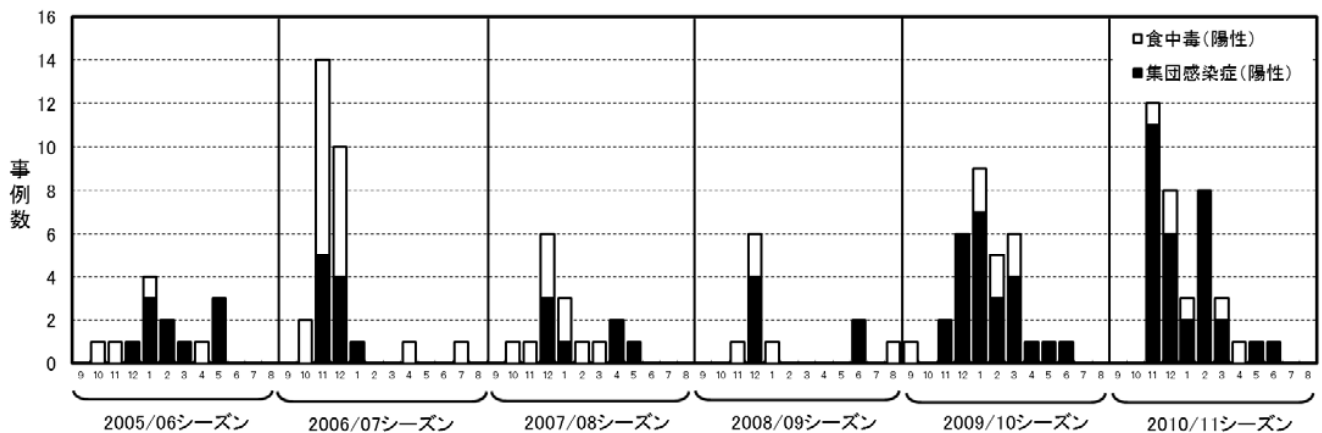


図1 ノロウイルスによる食中毒・集団感染症事例数 (当センター検出事例数)

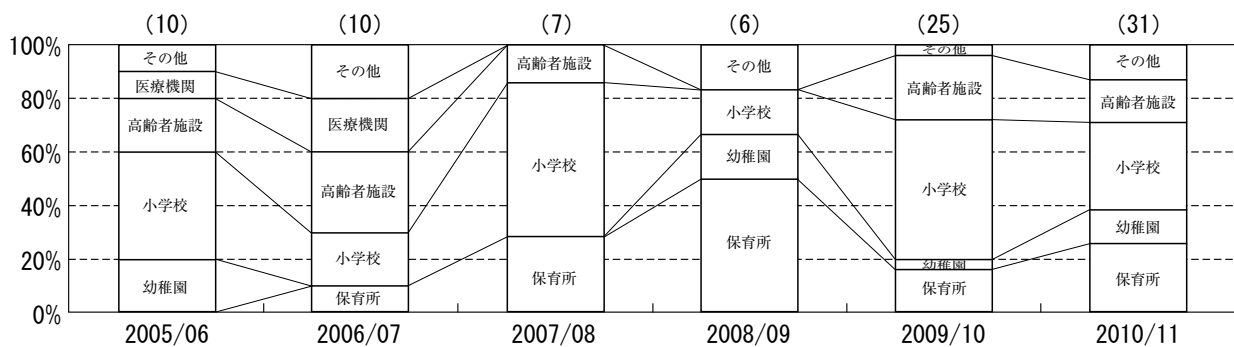


図2 ノロウイルスによる集団感染症事例の発生施設別内訳

図上段の（ ）内の数字は事例総数を示す

表1 集団感染症市町村別発生状況（当センター検出分）

発生地	05/06	06/07	07/08	08/09	09/10	10/11	合計
宇陀市	3	0	0	0	5	3	11
広陵町	1	1	1	0	1	6	10
生駒市	0	0	1	4	3	0	8
葛城市	0	2	0	0	1	5	8
天理市	0	0	1	1	3	2	7
大和高田市	0	1	0	0	2	1	4
大和郡山市	0	0	0	0	1	3	4
斑鳩町	1	0	1	0	1	1	4
上牧町	0	0	1	0	1	2	4
その他	5	6	2	1	7	8	29
合計	10	10	7	6	25	31	89

結果と考察

1. NoVによる食中毒・集団感染症の発生状況

食中毒・集団感染症の検体採取月別発生状況は、2010年11月：12事例、12月：8事例、2011年1月：3事例、2月：8事例、3月：3事例、4月：1事例、5月：1事例、6月：1事例であった。2010/2011シーズンは11月から3月にかけての発生が34事例と92%を占め、2009/2010シーズン同様、11月から1月に明確な発生ピークが見られた。

食中毒事例数は、2009/2010シーズンが7事例、2010/2011シーズンは6事例と昨シーズンとほぼ同数であった。しかし、集団感染症事例は2009/2010シーズンは25事例であったのに対し2010/2011シーズンは31事例と増加した。図1に示したように、過去6シーズンにおいても近年は集団感染症事例が増加していることが明らかとなった。

集団感染症事例31事例について発生施設別に区分すると、保育所：8事例（27%）、幼稚園：4事例（13%）、

小学校：10事例（32%）、介護老人保健施設等の高齢者施設：5事例（17%）、その他：4事例（13%）と、2010/2011シーズンも2009/2010シーズンに引き続き小学校での発生が特徴的であったがその比率はやや低下した（図2）。

2005/2006シーズンから2010/2011シーズンまでの6シーズン間に発生した集団感染事例について発生地域を市町村別に区分した結果を表1に示した。調査した6シーズンに渡って継続的に発生した地域は存在せず、発生地が移り変わっていることが確認できた。この現象はウイルス特有の発生様式をあらわした結果と考えられ、一度集団感染事例が発生すると、当該施設への指導のみならず、広域的に注意喚起の必要性があると示唆された。

2. 遺伝子型解析

2010/2011シーズンに検出したNoVの遺伝子型を表2に示した。全37事例の内訳は、GIによるものが4事例（11%）、GIIによるものが33事例（89%）とGIIに

表2 検出されたノロウイルスの遺伝子型 (2010/2011シーズン)

	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	合計
G I /1						1							1
G I /4			2										2
G I /8						1							1
G II /2					1	1	1						3
G II /3			7	3		1			1				12
G II /4			3	3	1	3		1					11
G II /7						1	1						2
G II /12							1						1
G II /13										1			1
G II (Genotype未同定)				2	1								3
合計	0	0	12	8	3	8	3	1	1	1	0	0	37

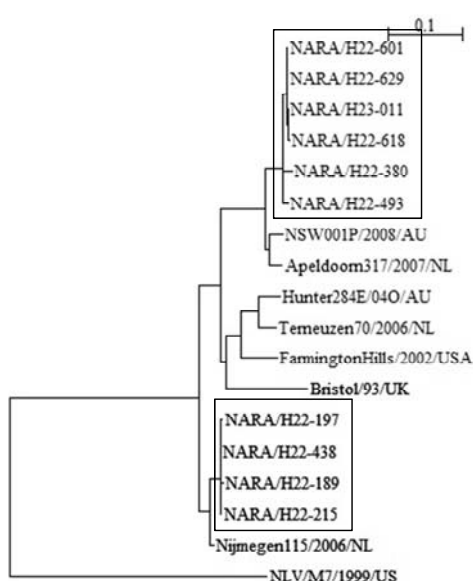


図3 G II /4株のP2サブドメイン領域の塩基配列を用いた系統樹

よるものが圧倒的優位であった。ダイレクトシーケンスによる遺伝子解析が可能であった34事例のうち、G IIの内訳はG II /3が12事例 (32%) と最も検出頻度が高く、次いでG II /4が11事例 (32%) となった。

2009/2010シーズン最も出現率の高かったG II /2は3事例 (9%) に留まり、継続的な流行には至らなかった。一方、2010/2011シーズンはG II /3が新たに流行し、今後の発生動向には注意が必要であると考えられた。また、過去に大規模な流行を繰り返す、特に近年では2006/2007シーズンに2006b亜株による大流行を引き起こした⁵⁾ G II /4は、2010/2011シーズンにおいても流行が確認され、依然として他の遺伝子型より出現率の高い状態を維持していた。

さらに、G II /4株については変異に富むといわれるP2領域を含む可変領域の遺伝子解析を実施した。解

析が可能であった10株についてクラスター解析を行った (図3)。その結果、4株はNijmegen115/2006NL株と同じクラスターに分類され、2006/2007シーズン以降2006b亜株の流行が継続していると考えられた。G II /4については2008/2009シーズンに新しい亜株である2008a亜株が報告されている⁶⁾。今回の解析結果からは、6株がNSW001P/2008/AU株と同じクラスターに分類され、奈良県内でも新しい亜株の流行があったと考えられた。

本県におけるNoVの流行状況を詳細に把握するため、今後ともNoVの新しい遺伝子型の出現と、G II /4の新亜株の発生動向に注意を払う必要があると考えられる。将来にわたって調査を継続しデータを蓄積することは、長期的な発生動向をとらえるために必要である。さらに、今後はNoV流行の解析に関して遺伝子情報に偏った現状を逸し、多角的な解析を行うために、各種の統計データを組み合わせることが重要であると考えている。

文 献

- 1) 厚生労働省医薬食品安全部監視安全課長通知食安監発第1105001号「ノロウイルスの検出法について」、平成15年11月5日
- 2) Kageyama T, *et al.*: *J. Clin. Microbiol.*, **42**, 2988-2995, (2004)
- 3) 国立感染症研究所感染症情報センターホームページ：ノロウイルスの遺伝子型 (<http://idsc.nih.gov.jp/pathogen/refer/noro-kaisetu1.html>)
- 4) 吉澄志磨, 他：北海道立衛生研究所所報, **57**, 91-95, (2007)
- 5) 国立感染症研究所, 厚生労働省健康局結核感染症課：病原微生物検出情報, **31** (11), 369, (2010)
- 6) Motomura K, *et al.*: *J. Virol.*, **84**, 8085-8097, (2010)