

青森県環境保健センター 一年報

Annual Report
of
Aomori Prefectural Public Health and Environment Center

No.27 2016

青森県環境保健センター

は じ め に

昨年 11 月 17 日、18 日の両日、青森市で開催いたしました第 53 回全国衛生化学技術協議会年会につきましては、国立医薬品食品衛生研究所の皆様の御指導、並びに各地方衛生研究所の皆様の御協力により、300 名以上の方々の参加を得まして、成功裏に年会を終えることができました。改めまして、感謝、お礼を申し上げます。

青森県環境保健センターは、県民のニーズに的確に対応するため、衛生研究所、公害センター及び公害調査事務所を統合し、公衆衛生、公害等に関する試験検査、指導及び研究並びに情報の提供を総合的に推進するために、平成 2 年に設置されました。

さて、昨年 8 月と 9 月の国立感染症研究所による青森県内の調査により、デング熱やジカウイルス感染症を媒介するヒトスジシマカが県内に生息域を広げていることが明らかとなりました。そのため、同研究所では、「デング熱・チクングニア熱等蚊媒介感染症の対応・対策の手引き 地方公共団体向け」（平成 28 年 9 月 26 日改訂）で、それまで「ヒトスジシマカは、日本のほとんどの地域(秋田県及び岩手県以南)の都市部によく見られる」としていた記載を、「ヒトスジシマカは、北海道を除くほとんどの地域の都市部によく見られる」と改めました。当センターとしても、今後、ヒトスジシマカの生息域の拡大に関する対応が求められるものと考えています。

また、本県では、十和田湖の水質改善に向けた取組を推進するため、秋田県と共同で、行政、関係機関、事業者及び住民が実践すべき取組について「十和田湖水質・生態系改善行動指針」として取りまとめ、十和田湖水質保全対策等に取り組んでいます。当所では、秋田県と共同で十和田湖の湖心（定点）における水質調査を実施し、当所単独でも十和田湖に流入する 2 河川の水質調査を実施しています。同指針の水質の改善目標値として湖心における透明度(年間平均値)を 12m 以上としています。近年は、透明度の目標を達成できない状況が続いていましたが、平成 27 年度は 12.1m となり、目標を達成することができました。

当所では、今年度から、環境保全上及び保健衛生上の試験研究に対する職員の意欲及び研究能力の一層の向上を図るため、職員が自ら研究を企画し、実施することを支援する取組を始めました。今後は、当所の業務を、より多くの県民の皆様にご覧いただくための取組も進めていきたいと考えています。

なお、昨年度までは、職員が通常業務としての試験検査を行っている中から課題を見つけ出し、研究テーマとして取り組んだ調査研究の成果を研究報告として取りまとめて発行してまいりましたが、今年度からは、研究報告に当所の業務報告を加えて、新たに「青森県環境保健センター年報」として発行することとしました。御高覧のうえ皆様の率直な御意見をいただければ幸いです。

今後とも御指導、御支援を賜りますようお願いいたします。

平成 29 年 3 月

青森県環境保健センター
所 長 工 藤 真 哉

目 次

I 環境保健センターの概要

1 沿 革	1
2 組織、所掌事務及び職員配置	2
3 ISO/IEC17025 に基づく試験所認定	4

II 業務の概要（平成 27 年度実績）

1 微生物部	5
2 理化学部	9
3 公害部	13
4 研修等業務（所内研修会）	16
5 年間動向	17
1) 講師等派遣	17
2) 委員会、協議会等の委員	17
3) 平成 27 年度青森県環境生活部出先機関等職員研究発表会「あすをひらく」	17
4) 学会・研修会・講習会等出席状況	18

III 研究報告

1 報 文

2015/16 シーズンに発生したノロウイルスによる胃腸炎事例の遺伝子解析 坂 恭平 武差 愛美 菩提寺誉子 筒井 理華	20
記憶喪失性貝毒ドウモイ酸群の超高速液体クロマトグラフィーによる測定について 花石 竜治 山本 明美 中谷 実 佐藤 裕久	28
十二湖青池の呈色機構に関する研究(第一報) 花石 竜治 工藤 志保 野澤 直史 佐藤 裕久	36
青森県内における稲わら焼却による大気汚染状況 一五所川原第三中学校局と八戸小学校局での観測データの比較考察より— 対馬 典子 大坂 直人 葛西 正毅	53

2 ノート

青森県内の腸管出血性大腸菌感染症患者から分離された菌株の解析(2015 年) 武沼 浩子 前田千恵子	66
非負寄与を与える発生源探索によるケミカルマスバランス法 花石 竜治 佐藤 裕久	70
鉛のフレイム原子吸光分析におけるクロムの干渉効果 花石 竜治 佐藤 裕久	74
青森県における微小粒子状物質 (PM _{2.5}) 成分測定結果 工藤 香織 前田 寿哉 五十嵐飛鳥 葛西 正毅	78

IV 他誌投稿・学会等発表抄録	84
-----------------	----

CONTENS (Study Reports)

1 Original Articles

Genetic analysis of noroviruses responsible for gastroenteritis outbreaks in the 2015/16 season Kyohei Saka, Manami Musashi, Motoko Bodaiji, Rika Tsutsui	20
Measurements of domoic acids as amnesic shellfish poisons by means of ultra-high performance liquid chromatography Ryuji Hanaishi, Akemi Yamamoto, Minoru Nakaya, Hirohisa Sato	28
A study on coloration mechanism of Pond Aoike in the Juniko region (the 1st report) Ryuji Hanaishi, Shiho Kudo, Naofumi Nozawa, Hirohisa Sato	36
Air pollutants from rice straw incineration in Environmental Atmosphere in Aomori Prefecture -Comparative consideration of observed data from the Goshogawara Third Junior High School site and Hachinohe Elementary School site- Noriko Tsushima, Naoto Osaka, Masaki Kasai	53

2 Notes

Analysis of strains isolated from patients with enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> infection in Aomori Prefecture (2015) Hiroko Takenuma, Chieko Maeda	66
Chemical mass balance methods involving searching emission sources giving non-negative contributions Ryuji Hanaishi, Hirohisa Sato	70
Sensitization effects due to chromium in flame atomic absorption spectrophotometry of lead Ryuji Hanaishi, Hirohisa Sato	74
Results of component measurements on microfine particulate matter (PM _{2.5}) in Aomori Prefecture Kaori Kudo, Toshiya Maeda, Asuka Igarashi, Masaki Kasai	78

I 環境保健センターの概要

1 沿革

(1) 設置の目的

青森県環境保健センターは、県民のニーズに的確に対応するため、平成2年に衛生研究所、公害センター及び公害調査事務所を統合し、公衆衛生、公害等に関する試験検査、指導及び研究並びに情報の提供を総合的に推進するために設置されました。

(2) 沿革

【環境保健センター】

年 月 日	概 要
平成2年4月1日	青森県環境保健センター、青森県環境保健センター八戸公害事務所、青森県環境保健センター六ヶ所放射線監視局設置
平成12年4月1日	センター内に環境管理部新設、弘前市・八戸市・むつ市に環境管理事務所新設（八戸公害事務所廃止）
平成13年4月1日	センター内に青森県感染症情報センター設置
平成15年4月1日	組織改正により、環境管理部が青森環境管理事務所に、放射能部及び六ヶ所放射線監視局が青森県原子力センターに移行
平成19年4月1日	組織改正により、青森・弘前・八戸・むつ環境管理事務所が地域県民局に移行

【旧衛生研究所】

年 月 日	概 要
昭和24年6月1日	庶務係、細菌検査係、化学試験係、病理臨床試験係、食品検査係の5係制で発足
昭和29年7月1日	血液銀行係を加え6係制となる
昭和31年1月25日	青森県衛生研究所弘前出張所を設置する
昭和32年6月1日	青森県血液銀行設置に伴い衛生研究所弘前出張所及び血液銀行係を廃止する
昭和33年5月1日	処務規程の全面改正により、庶務係、試験検査係となる
昭和34年3月3日	試験検査係を細菌病理臨床試験係、化学食品検査係に改め3係制となる
昭和39年4月1日	庶務室、微生物科、理化学科の1室2科となる
昭和43年3月25日	青森県保健衛生センター合同庁舎完成し移転
昭和44年4月1日	公害科が新設され1室3科となる
昭和48年4月1日	室及び科制を課制に改める
昭和49年4月1日	公害調査事務所設置に伴い公害課は廃止される

【旧公害センター】

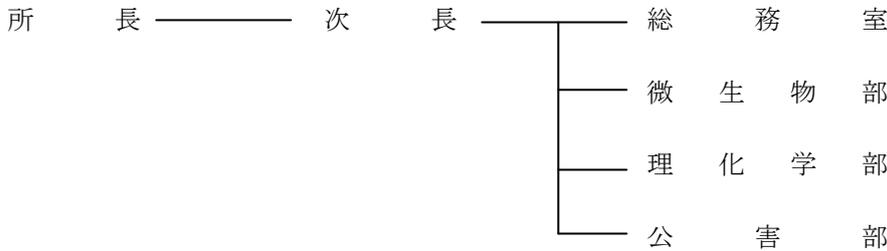
年 月 日	概 要
昭和46年4月1日	青森県公害センター開設

【旧公害調査事務所】

年 月 日	概 要
昭和49年4月1日	青森公害調査事務所開設 庶務課及び調査規制課の2課制が設けられ、調査規制課に大気係及び水質係が置かれる
昭和55年4月1日	組織改正により調査規制課が廃止され、大気課及び水質課が設けられ3課制となる
昭和56年4月1日	青森県公害調査事務所に名称変更となる
昭和57年10月1日	旧血液センターの庁舎を全面改修し、公害調査事務所の検査及び管理部門を移設した

2 組織、所掌事務及び職員の状況

(1) 組織



(2) 所掌事務

- ① 公害の防止その他の環境の保全（放射性物質に係るものを除く。）上必要な調査及び試験研究に関すること。
- ② 保健衛生上必要な試験研究に関すること。
- ③ 保健衛生に係る技術指導に関すること。

(3) 分掌事務

総務室

- ① 所の予算及び決算に関すること。
- ② 庁舎、公有財産及び備品等の管理並びにその他の庶務に関すること。
- ③ 所内各部の主管に属しない事務に関すること。

微生物部

- ① 病原微生物等の試験検査及び調査研究に関すること。
- ② 微生物学的健康危機に関すること。
- ③ 微生物学的試験及び検査の技術指導に関すること。
- ④ 感染症等に係る情報の収集、解析及び提供に関すること。
- ⑤ その他必要な試験検査及び調査研究に関すること。

理化学部

- ① 食品中の残留農薬、動物用医薬品、その他の化学物質等の試験検査及び調査研究に関すること。
- ② 毒劇物、医薬品、家庭用品等の試験検査及び調査研究に関すること。
- ③ 温泉、飲料水等の試験検査及び調査研究に関すること。
- ④ 理化学的試験の技術指導に関すること。
- ⑤ 毒劇物及び医薬品等の化学物質による健康危機に関すること。

⑥ その他必要な試験検査及び調査研究に関すること。

公害部

- ① 大気汚染、水質汚濁、土壌汚染、騒音、振動及び悪臭の防止に係る試験検査並びに調査研究に関すること。
- ② 微小粒子状物質（PM_{2.5}）及び有害化学物質等の試験検査並びに調査研究に関すること。
- ③ 廃棄物の処理に係る試験検査及び調査研究に関すること。
- ④ その他必要な試験検査及び調査研究に関すること。

(4) 職員の状況

(平成28年4月1日現在)

区分	課長級	副参事級	総括主幹級	総括研究管理員	主研究幹管理員	主任査研員	主技事師	主専門員	技師	技師	非常勤事務員	非常勤労務員	非常勤技術員	専任当直員(非常勤)	計
所長	1														1
次長		1													1
総務室			1		2				1	1				2	7
微生物部			1		2	4			1			3			11
理化学部				4	1			2	1			2			10
公害部				4	1	1						1			7
計	1	1	2	8	6	5	2	3	3	1	6	2	2		37

3 ISO/IEC17025 に基づく試験所認定

対 EU 輸出ホタテガイ生産海域のモニタリング検査に係るサンプリング、ホタテガイの麻痺性、下痢性及び記憶喪失性貝毒検査、ホタテガイのサルモネラ属菌及び大腸菌検査について、平成 15 年 3 月に試験所認定を取得しました。

平成 26 年度からは、下痢性貝毒検査については登録検査機関が行うことになり、認定範囲から外れましたが、平成 27 年 3 月に第 3 回 ISO/IEC17025 試験所認定更新が承認されました。

機関の名称	青森県環境保健センター
認定番号	RTL01290
初回認定日	2003年3月26日
認定範囲	M27 食品試験 M27. A1 食品・飼料・肥料 M27. A1. 11 自然毒 M27. A1. 11. 1 動物性自然毒 ・サンプリング ・ホタテガイの麻痺性貝毒検査 ・ホタテガイの記憶喪失性貝毒検査 M27. A1. 14 微生物 M27. A1. 14. 1 衛生指標菌 ・サンプリング M27. A1. 14. 1. B15. 1 ・ホタテガイの大腸菌検査 M27. A1. 14. 1. B15. 2 ・ホタテガイのサルモネラ属菌検査

Ⅱ 業務の概要(平成 27 年度実績)

1 微生物部

1.1 調査研究

(1) 感染症流行予測調査事業

厚生労働省感染症流行予測調査事業の一環として、環境水からのウイルス分離によるポリオ感染源調査及びブタにおける HI 抗体調査による日本脳炎感染源調査を実施している。

ア ポリオ感染源調査

平成 27 年度は 7 月から 12 月にかけて、青森市内下水処理施設から採水した下水処理前水 36 検体を対象にウイルス分離を実施した結果、コクサッキーウイルス B4 型 6 株、コクサッキーウイルス B5 型 7 株及びアデノウイルス 3 型 4 株が分離された。

イ 日本脳炎感染源調査

平成 27 年度は 7 月から 9 月にかけて、十和田食肉衛生検査所及び田舎館食肉衛生検査所で採血したブタの血液 140 検体を対象に HI 抗体調査を実施した結果、10 倍以上の抗体価を保有している日本脳炎陽性ブタは認められなかった。

(2) 感染症発生動向調査事業（ウイルス等・細菌等）

平成 11 年度から感染症法に基づき、県内の細菌・ウイルス・リケッチア・クラミジア等の病原体を把握するために感染症発生動向調査を実施しており、平成 27 年度においては次のとおり行った。

ア ウイルス・リケッチア・クラミジア

県内の医療機関が採取した材料 163 検体（糞便 21 検体、咽頭ぬぐい液 91 検体、髄液 25 検体、血液・血清 17 検体、尿 6 検体、その他 3 検体）からウイルス分離及び遺伝子検出を実施した結果は、次のとおりであった。

ウイルスの検出状況

疾患等	検出されたウイルス	検出株数
呼吸器関連	RSウイルス	4
	アデノウイルス 2 型	2
	インフルエンザウイルス AH 1 亜型	13
	インフルエンザウイルス B 型	1
	エンテロウイルス D68 型	1
	コクサッキーウイルス A 9 型	1
	コクサッキーウイルス B 5 型	2
	パラインフルエンザウイルス 1 型	2
	パラインフルエンザウイルス 3 型	2
	ヒトパレコウイルス 1 型	1
	ヒトボカウイルス	1
	ヒトメタニューモウイルス	4
	ライノウイルス	16
感染性胃腸炎関連	ノロウイルス G I 型	1
	ノロウイルス G II 型	3

疾患等	検出されたウイルス	検出株数
手足口病関連	コクサッキーウイルスA 6 型	2
	コクサッキーウイルスA16 型	2
	ヒトヘルペスウイルス 6 型	1
	ヒトヘルペスウイルス 7 型	2
ヘルパンギーナ関連	ライノウイルス	1
無菌性髄膜炎関連	コクサッキーウイルスB 5 型	1
	ヒトヘルペスウイルス 6 型	2
	ヒトヘルペスウイルス 7 型	2
	ライノウイルス	1
その他	エンテロウイルスD68 型	1
	ヒトヘルペスウイルス 6 型	3
	ヒトヘルペスウイルス 7 型	2
	ライノウイルス	8

イ 細菌等

県内の医療機関で、百日咳疑い患者から採取された気管吸引液 1 検体の遺伝子検査を実施した結果、百日咳菌陽性であった。

(3) 結核菌の VNTR

平成 24 年度から、県の結核対策の一つとして、VNTR 法による結核菌の遺伝子型別解析を行っている。平成 27 年度は 23 株について遺伝子解析を行った。

(4) 青森県病原微生物検出情報

平成 11 年度から 3 病原体（サルモネラ属菌、腸炎ビブリオ、カンピロバクター）の発生状況の把握を目的として県内の細菌検査施設を有する医療機関及び臨床検査センター10 施設から菌株及び検出情報の収集を実施している。平成 26 年 7 月から医療機関 1 施設を加え計 11 施設となった。また、情報収集対象とする病原体を 6 菌種（サルモネラ属菌、カンピロバクター、ビブリオ属菌、エルシニア、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌、基質拡張型β-ラクタマーゼ産生菌）とした。

ア 平成 27 年度は、提供を受けた検出情報及び気温等の環境情報を解析し、環境保健センターのホームページに週報として 53 回掲載した。

イ 収集した病原性菌株について血清型・薬剤感受性試験及び PFGE 遺伝子解析を実施し、その結果を関係機関に提供している。

(5) 厚生労働科学研究事業

平成 27 年度に研究事業として厚生労働科学研究班に参加した事業は、以下のとおりである。

ア 新型インフルエンザ等新興・再興感染症研究事業「病原体解析手法の高度化による効率的な食品由来感染症探知システムの構築に関する研究」

イ 新型インフルエンザ等新興・再興感染症研究事業「迅速・網羅的病原体ゲノム解析法を基盤とした感染症対策ネットワーク構築に関する研究」

ウ 食品の安心・安全確保推進研究事業「食品中の病原ウイルスの検出法に関する研究」

(6) 投稿原稿等

調査研究を通じて得られた成果・知見等で原稿執筆依頼があり、掲載されたものは以下のとおりである。

ア IASR（病原微生物検出情報）：エンテロウイルス D68 型が検出された麻痺症状を呈する小児症例を含む 2 症例—青森県（Vol. 37 p12-13 2016 年 1 月号）

(7) 研究報告等

調査研究を通じて得られた成果・知見等について、研究報告したものは以下のとおりである。

ア 厚生労働科学研究「地方衛生研究所における病原微生物検査の外部精度管理の導入と継続的実施のための事業体制の構築に関する研究」班との連携による精度管理に関する検討

- イ 病原体網羅遺伝子配列を基盤とした分子疫学解析および解析法の開発
- ウ 市販カキのノロウイルス等汚染実態調査

(8) 菌株の収集事業

県内で発生した食中毒事例等及び感染症事例から分離されたサルモネラ属菌、ビブリオ属菌、腸管出血性大腸菌（O157 等）、カンピロバクターについて、生化学的性状試験、血清学的試験等を行い保健所及び関係機関に対して情報提供を行っている。

(9) 感染症発生動向調査事業に係る青森県感染症発生情報

平成 13 年度から感染症患者の把握と予防啓発を目的に実施している。

平成 27 年度は、県内の感染症患者情報及び病原体検出情報を収集・分析し、その結果を週報として 53 回（インフルエンザ情報を適時掲載）、月報として 12 回、環境保健センターのホームページに掲載した。また、平成 26 年（1 月～12 月）の感染症発生動向調査事業報告書を作成し、ホームページに掲載するとともに関係機関に配付した。

1.2 試験検査

(1) ウイルス性食中毒等関連検査

ウイルス性食中毒及び感染症の続発防止並びに衛生指導を行うことを目的として県内保健所及び保健衛生課からの依頼により実施している。

平成 27 年度は、ウイルス性食中毒（疑いを含む）及び感染症集団胃腸炎事例が 20 事例あり、糞便 269 検体、吐物 2 検体、食品 124 検体、ふき取り 132 検体、計 527 検体について RT-PCR 法、リアルタイム PCR 法及びダイレクトシーケンス法により原因ウイルスの検索及び遺伝子解析を行った。

その結果、糞便 269 検体中ノロウイルス Genogroup I (G I 型) が 10 検体、ノロウイルス Genogroup II (G II 型) が 102 検体から検出された。吐物 2 検体、食品 124 検体及びふき取り 132 検体からウイルスは検出されなかった。

(2) 細菌等による食中毒等関連検査

細菌等による食中毒及び感染症の続発防止並びに衛生指導を行うことを目的として県内保健所及び保健衛生課からの依頼により実施している。

平成 27 年度は、ボツリヌス菌検査 6 検体（糞便 2、血液 1、血清 2、尿 1）の検査を行った。ボツリヌス菌については、6 検体すべて陰性であった。

(3) 対 EU 輸出ホタテガイ生産海域モニタリング調査

保健衛生課からの依頼により実施している。平成 27 年度は、平成 28 年 1 月から 3 月にかけて、6 定点（平内 2 定点、野辺地 2 定点、むつ、川内）で採取したホタテガイ合計 24 検体についてサルモネラ属菌及び大腸菌の検査を行った。その結果、すべて EU 向けホタテガイに関する衛生基準を満たしていた。

1.3 精度管理

平成 27 年度は一般財団法人食品薬品安全センター秦野研究所で実施しているサルモネラ属菌及び大腸菌に関する食品衛生外部精度管理に参加し、検査技能は適正であると判定された。

1.4 教育・指導

(1) 対 EU 輸出ホタテガイ生産海域のモニタリングに係るサンプリング者育成研修

保健衛生課からの依頼により、対 EU 輸出ホタテガイ生産海域のモニタリングに係るサンプリング者育成を目的に研修を実施しており、平成 27 年度はサンプリング者に指名された者に対して、ホタテガイの無菌的採取法について、講義と実演を行った。

(2) 病原体等の包装・運搬に係る研修

保健衛生課からの依頼により、包装・運搬責任者育成を目的に研修を実施しており、ゆうパックによる臨床検体等を送付する際の遵守事項について講義と実演を行っている。

(3) 衛生検査所に対する外部精度管理

医療薬務課からの依頼により、衛生検査所における精度管理の質的向上を図ることを目的に立入り検査を実施し、指導監督及び助言を行っている。

1.5 健康危機管理

高病原性鳥インフルエンザが、ヒトに感染することによる新型インフルエンザ出現に警戒し、検査技術の導入及び検査体制の整備を行っている。

業務実績総括表（平成 27 年度）

分類	部門	件数	項目数	検査総数
(1) ウイルス (行政検査)	① 感染症発生動向調査（ウイルス等）			
	・呼吸器関連ウイルス	58	15	870
	・麻しん関連ウイルス	3	5	15
	・風しん関連ウイルス	11	5	55
	・感染性胃腸炎関連ウイルス	5	7	35
	・手足口病関連ウイルス	8	10	80
	・ヘルパンギーナ関連ウイルス	1	10	10
	・無菌性髄膜炎関連ウイルス	19	6	114
	・その他のウイルス	58	13	754
	② ポリオ感染源調査	36	1	36
	③ 日本脳炎感染源調査	140	1	140
	④ ウイルス性食中毒等関連検査	527	5	2,635
	小 計			4,744
(2) 細菌等 (行政検査)	① 感染症発生動向調査（細菌等）			
	・百日咳菌	1	1	1
	② 結核菌VNTR	23	1	23
	③ 対EU輸出ホタテガイ生産海域のモニタリング検査	24	2	48
	④ 細菌等による食中毒等関連検査			
	・ボツリヌス菌	6	1	6
	⑤ 病原性菌株の収集	156	1	156
	⑥ 病原微生物検出情報（菌株）	42	1	42
	小 計			276
	合 計			5,020

2 理化学部

2.1 試験検査

(1) 有害物質等検査

ア 県産農産物の残留農薬検査

平成 18 年 5 月から、食品中に残留する農薬等へのポジティブリスト制度（農薬等が残留する食品の販売等を規制する制度）が施行され、農薬残留基準が定められていないものには一律基準（0.01ppm）が適用されることとなったことから、精密分析機器である GC/MS 及び LC/MS/MS を用いて分析を実施している。

平成 27 年度は次の 11 種 79 検体、1 検体当たり約 250 項目について検査を実施した。

トマト 8 検体（199 項目）、ピーマン 7 検体（171 項目）、ばれいしょ 8 検体（149 項目）、人参 6 検体（162 項目）、大根 8 検体（173 項目）、玄米 6 検体（129 項目）、ねぎ 10 検体（136 項目）、りんご 10 検体（173 項目）、長いも 6 検体（128 項目）、ほうれん草 5 検体（173 項目）、ごぼう 5 検体（158 項目）

その結果、トマト、ピーマン、人参、大根、玄米、ねぎ、りんご及びほうれん草からは下の表に示す農薬が検出されたが、いずれも基準値未満であった。ばれいしょ、長いも及びごぼうについては、すべての項目について定量下限未満であった。

検出農薬

作物名	検出農薬名（検出検体数）
トマト	アセタミプリド（1）、アゾキシストロビン（1）、シアゾファミド（1）、ペルメトリン（1）
ピーマン	アセタミプリド（1）、アゾキシストロビン（1）、イミダクロプリド（1）、ペルメトリン（1）、メトキシフェノジド（1）
人参	フェニトロチオン（1）
大根	オキサミル（2）
玄米	トリシクラゾール（2）、フェリムゾン（1）、フサライド（1）、フルトラニル（1）、プロモブチド（1）
ねぎ	エトフェンブロックス（1）、クレソキシムメチル（1）、トルフェンピラド（3）、ペルメトリン（2）
りんご	クロルピリホス（2）、シフルトリン（1）、シペルメトリン（6）、トリフロキシストロビン（3）、フェンプロパトリン（1）
ほうれん草	ダイアジノン（1）

イ 輸入農産物の残留農薬検査

県内に流通している輸入農産物の残留農薬検査を、1 検体当たり約 250 項目について実施した。平成 27 年度はレモン 3 検体（170 項目）及びオレンジ 3 検体（152 項目）について検査を実施した。下の表に示す農薬が検出されたが、いずれも基準値未満であった。

検出農薬

作物名	検出農薬名（検出検体数）
レモン	アゾキシストロビン（2）、イマザリル（2）、オルトフェニルフェノール（3）、クロルピリホス（1）、チアベンダゾール（2）、ピリプロキシフェン（1）
オレンジ	イマザリル（3）、カルバリル（1）、クロルピリホス（1）、チアベンダゾール（3）

ウ ホタテガイの有機スズ化合物検査

漁網防汚剤として使用されていた有機スズ化合物について継続的に調査している。平成 27 年度はホタテガイ 5 検体について実施した結果、ジブチルスズ化合物（2 検体）が検出されたが、定量下限程度の低い値であった。トリブチルスズ化合物、トリフェニルスズ化合物はすべて定量下限未満であった。

エ 魚介類中の PCB、水銀及びクロルデン類検査

県産魚介類の安全性を確保するため、暫定的規制値の定められている PCB、水銀及びシロアリ駆除剤であるクロルデン類（6 項目）について、継続的に調査しており、平成 27 年度は県産魚介類 5 検体（アイナメ、ゴマサバ、ヒラメ、マコガレイ）について実施した結果、水銀についてはすべての検体から検出（0.026～0.235ppm）されたが、いずれも暫定的規制値（0.4ppm）以下であった。PCB、クロルデン類については、すべてについて定量下限未満であった。

オ 流通貝の貝毒検査

下痢性及び麻痺性貝毒による食中毒を未然に防止するため、流通貝について貝毒検査を継続的に実施している。平成 27 年度はホタテガイ 12 検体（下痢性 7 検体、麻痺性 5 検体）について実施した結果、すべてについて定量下限未満であった。

カ りんごジュースのカビ毒検査

県産りんごジュースの安全性を確保するため、平成 17 年度から、カビ毒（パツリン）の検査を実施している。平成 27 年度は 12 検体について実施した結果、すべて基準値未満であった。

キ アレルギー物質検査

平成 27 年度は 40 検体（菓子 29 検体、穀類加工品 8 検体、そうざい 2 検体、魚肉練り製品 1 検体）の特定原材料 5 品目（小麦・そば・落花生・卵・乳）について検査を実施した。その結果、菓子 1 検体から乳が基準値を超えて検出された。

ク 清涼飲料水検査

土産品として売られている清涼飲料水の安全性を確保するため、鉛等の検査を実施している。

平成 27 年度は 8 検体について鉛、pH を検査した結果、鉛はすべてについて定量下限未満であった。

ケ 遺伝子組換え体検査

平成 27 年度は大豆穀粒 5 検体について遺伝子組換え体の混入率の検査を実施した結果、1 検体で遺伝子組換え体（Roundup Ready Soybean）の混入率が定量下限（0.1%）を超えたが基準値（5%）以下であった。

(2) 畜水産食品の残留有害物質モニタリング検査

畜水産食品の安全性を図るため、合成抗菌剤、抗生物質及び寄生虫駆除剤についての動物用医薬品検査を実施している。平成 27 年度は県内で収去された鶏卵 13 検体（27 項目）、牛乳 7 検体（37 項目）について検査を実施した結果、すべてについて定量下限未満であった。

(3) 対 EU 輸出ホタテガイ生産海域のモニタリング検査

「対 EU 輸出水産食品の取扱いについて」（平成 21 年厚生労働省・農林水産省・水産庁通知）及び同通知の別紙「対 EU 輸出水産食品の取扱要領」に基づき生産海域の監視を目的に、貝毒及び環境汚染物質について、陸奥湾産ホタテガイのモニタリング検査を実施している。

貝毒については、EU 向けホタテガイの採捕期間中に毎週実施しており、平成 27 年度は 1 月～3 月に 6 定点（平内 2 定点、野辺地 2 定点、むつ、川内）から採捕したホタテガイ 33 検体について、2 項目（麻痺性及び記憶喪失性貝毒）の検査を実施した結果、いずれも EU 向けホタテガイに係る基準を満たしていた。

環境汚染物質については、12 検体（6 定点・年 2 回（6 月、11 月））について、23 項目（PCB、塩素系農薬、クロルデン類、ベンゾ[a]ピレン、総水銀、カドミウム、ヒ素、鉛、クロム、ニッケル、銅、亜鉛、銀）の検査を実施した結果、総水銀、カドミウム及び亜鉛がすべての検体から、ヒ素及び銀が一部の検体から検出はされたが、いずれも EU 向けホタテガイに係る基準を満たしていた。

(4) 家庭用品の試買検査

昭和 55 年度から、「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」に基づく家庭用品の試買検査

を実施している。平成 27 年度は、家庭用洗剤 10 検体について容器試験、塩酸消費量（合計 4 項目）の検査を、繊維製品 10 検体についてはホルムアルデヒドの検査を実施した結果、すべての項目で規格に適合していた。

(5) 医薬品の収去検査

不良医薬品の製造及び流通を防止するため、医薬品等一斉監視指導において収去した医薬品の検査を実施している。平成 27 年度はアロプリノールの定量試験を 6 検体について実施した結果、すべて規格に適合していた。

2.2 精度管理調査

(1) 食品薬品安全センター秦野研究所による外部精度管理調査

平成 11 年度から一般財団法人食品薬品安全センター秦野研究所による食品衛生外部精度管理調査に参加している。

平成 27 年度は重金属（玄米のカドミウム）、残留農薬（かぼちゃペーストのチオベンカルブ、マラチオン、クロルピリホス、テルブホス、フルトリネート及びフルトラニルの 6 種農薬中 3 種）、残留動物用医薬品（鶏肉（むね）ペーストのスルファジミジン）、麻痺性貝毒（ホタテガイペースト）の 4 項目について実施した。いずれも結果は良好であった。

(2) 水道水質検査の外部精度管理調査

水道水質検査における分析精度及びデータの正確さを確保し、分析結果の信頼性を高めることを目的として保健衛生課の依頼により平成 11 年度から実施している。

平成 27 年度は、水質検査に従事する県内 5 施設を対象に、銅、鉛及びその化合物について外部精度管理調査を実施した。各施設のデータを Xbar-R 管理図により解析した結果、鉛については 1 施設が R 管理図で上部管理限界を超えたほかは管理限界内であった。

銅については、Xbar-R 管理図ですべて管理限界内であった。Z スコアによる評価はすべて良好であった。

2.3 試験所認定に係る維持管理事業

当所は平成 15 年 3 月に、ISO/IEC17025 試験所認定を取得し、認定の維持管理のため日本適合性認定協会（JAB）が実施する定期サーベイランス及び 4 年ごとの試験所認定登録更新審査を受けている。

平成 28 年 1 月に第 8 回技術サーベイランス現地審査を受け、基準に適合していることが認められた。
〔認定範囲：食品試験分野（麻痺性貝毒、記憶喪失性貝毒、大腸菌、サルモネラ属菌）〕

業務実績総括表（平成 27 年度）

分 類	部 門	事 業	件数	項目数
試験検査	(1)有害物質検査	①県産農産物の残留農薬検査※	79	12,624
		②輸入農産物の残留農薬検査※	6	966
		③ホタテガイの有機スズ化合物検査	5	15
		④魚介類のPCB、水銀、クロルデン類検査	5	40
		⑤流通貝の貝毒検査	12	12
		⑥りんごジュースのカビ毒検査	12	12
		⑦アレルギー物質検査	40	80
		⑧清涼飲料水検査	8	16
		⑨遺伝子組換え体検査	5	5
		小 計	172	13,770
	(2)畜水産食品の残留有害物質モニタリング検査	20	610	
	(3)対EU輸出ホタテガイ生産海域のモニタリング検査	①環境汚染物質検査	12	276
		②貝毒検査	33	66
		小 計	45	342
(4)家庭用品の試買検査	20	50		
(5)医薬品の収去検査	6	6		
合 計			263	14,778
精度管理調査	(1)外部精度管理調査（食品薬品安全センター）		5	8
	(2)水道水質検査の外部精度管理調査		5	10
	合 計		10	18

※1 検体当たり約 250 項目について検査を実施したが、各農産物について検査の妥当性が得られた項目についてのみ項目数に計上した。

3 公害部

3.1 大気関係

(1) 環境大気監視

弘前市2地点、八戸市5地点、黒石市1地点、五所川原市1地点、十和田市1地点、三沢市1地点、むつ市1地点、六ヶ所村1地点及び鱒ヶ沢町1地点の計14地点で大気中の二酸化硫黄(SO₂)、窒素酸化物(NO_x)、一酸化炭素(CO)、光化学オキシダント(O_x)、浮遊粒子状物質(SPM)、微小粒子状物質(PM_{2.5})、炭化水素(HC)について常時監視を実施した。これらのうち、環境基準が定められている6測定項目についての環境基準の達成状況は、下表のとおりであった。

測定項目	二酸化硫黄(SO ₂)					二酸化窒素(NO ₂)			一酸化炭素(CO)				
	有効測定	短期的評価		長期的評価		有効測定	適	否	有効測定	短期的評価		長期的評価	
		適	否	適	否					適	否	適	否
測定局数	5	5	0	5	0	13	13	0	2	2	0	2	0

測定項目	光化学オキシダント(O _x)		浮遊粒子状物質(SPM)					微小粒子状物質(PM _{2.5})				
	適	否	有効測定	短期的評価		長期的評価		有効測定	短期基準に関する評価		長期基準に関する評価	
				適	否	適	否		適	否	適	否
測定局数	0	5	13	8	5	13	0	4	4	0	4	0

(2) 稲わら焼却による大気汚染状況調査

五所川原市1地点において、稲わら焼却時のベンゾ[a]ピレン、アルデヒド類及び粉じんについて調査を実施した。また、弘前市2地点、五所川原市1地点及び黒石市1地点の計4地点において、大気汚染常時監視測定データ(浮遊粒子状物質(SPM)、二酸化窒素(NO₂)及び微小粒子状物質(PM_{2.5}))の評価を実施した。

(3) 酸性雨実態調査

降水成分の地域特性を明らかにし、今後の酸性雨対策に資することを目的として、青森市・鱒ヶ沢町各1地点において降水量、水素イオン濃度(pH)、電気伝導度(EC)及びイオン成分8項目の測定を実施した。

(4) 有害大気汚染物質調査

有害大気汚染物質による大気汚染の状況を把握するため、八戸市1地点において、ベンゼン等優先取組物質21物質について毎月1回の調査を行った結果、環境基準の設定されているジクロロメタン等4物質及び指針値が設定されているアクリロニトリル等9物質については、いずれも基準値及び指針値を下回っていた。

また、八戸地域における重金属類による大気汚染状況を把握するため、八戸市2地点において、ニッケル化合物についてローボリウムエアサンプラーによる通年調査を実施した結果、いずれも指針値を下回っていた。

(5) 微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定調査

県内における微小粒子状物質(PM_{2.5})の成分組成の割合や発生源の寄与割合などを把握するため、八戸市1地点において、質量濃度、イオン成分8項目、無機元素成分29項目、炭素成分3項目につい

て4季節各季2週間の調査を実施した。

(6) アスベスト調査

むつ市1地点において一般環境大気中のアスベスト濃度の測定を実施した。また、建築物解体現場等周辺地域11地点においてアスベスト濃度の測定を実施した結果、全ての地点で敷地境界規制基準内であった。なお、試料採取は各環境管理事務所が実施した。

3.2 水質関係

(1) 公共用水域・地下水の水質測定及びクロスチェック

公共用水域及び地下水の水質測定については外部分析機関に委託していることから、分析に関する精度を確保するため、外部分析機関とクロスチェックを実施した。

(2) 水浴場水質調査

県内18水浴場における水質調査（化学的酸素要求量(COD)、ふん便性大腸菌群数等）を外部分析機関に委託して実施していることから、分析の精度を確保するため試料分割法によるクロスチェックを2検体について実施した。

(3) 十和田湖水質保全事業

十和田湖の水質保全に資するため、秋田県と共同で十和田湖の湖心における水質調査を実施した。また、十和田湖に流入する2河川の水質調査を実施した。

(4) 排水基準監視クロスチェック

特定事業場排水の水質測定を外部分析機関に委託していることから、分析に関する精度を確保するため外部分析機関とクロスチェックを実施した。

3.3 騒音、振動関係

(1) 航空機騒音調査

八戸飛行場及び三沢飛行場周辺地域の航空機騒音の環境基準達成状況を把握するため、三沢市、十和田市、六戸町、五戸町及び六ヶ所村の各1地点並びに東北町の2地点で騒音調査を実施した結果、東北町1地点で環境基準を超過したが、その他の地点は環境基準を達成した。

(2) 新幹線騒音調査

新幹線騒音の環境基準達成状況を把握するため、七戸町の2地点で調査を実施した結果、いずれも環境基準を達成した。

3.4 その他

(1) 精度管理

環境省が実施する統一精度管理調査に参加し、大気試料1検体（対象項目：ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド）について分析した。また、全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部会が実施する酸性雨分析精度管理調査に参加し、模擬水質試料2検体（対象項目：水素イオン濃度(pH)、電気伝導度(EC)、硫酸イオン(SO₄²⁻)、硝酸イオン(NO₃⁻)、塩化物イオン(Cl⁻)、ナトリウムイオン(Na⁺)、カリウムイオン(K⁺)、カルシウムイオン(Ca²⁺)、マグネシウムイオン(Mg²⁺)、アンモニウムイオン(NH₄⁺)）について分析した。

(2) 行政依頼検査等

関係課から緊急の依頼を受けた水質事故・魚類へい死等に係る分析を実施した。

業務実績総括表（平成 27 年度）

分類	事業	業務	地点・検体数	項目数
大気	環境監視・調査	環境大気常時監視	14	63
		有害大気汚染物質モニタリング調査（委託）	(12)	(156)
		有害大気汚染物質モニタリング調査（毎月1回）	12	96
		有害大気汚染物質モニタリング調査（通年）	52	52
		微小粒子状物質（PM _{2.5} ）成分測定調査（委託）	(56)	(168)
		微小粒子状物質（PM _{2.5} ）成分測定調査	56	2,128
		酸性雨実態調査	78	858
		稲わら焼却による大気汚染調査	4	16
		アスベスト調査	25	96
水質	水質保全	十和田湖水質保全事業調査	18	270
		公共用水域、地下水等クロスチェック分析	15	19
		排水基準監視クロスチェック分析	2	2
騒音	騒音防止対策	新幹線騒音調査	2	24
		航空機騒音環境基準達成状況調査	7	98
その他	精度管理	統一精度管理調査	1	2
		酸性雨分析精度管理調査	2	60
	行政依頼検査等	魚類へい死・水質事故等	10	187

4 研修等業務（所内研修会）

実施日	研修名	対象者	研修内容	受講者	開催部名
隔月 1 回程度 (5 回)	微生物部セミナー	環境保健センター職員	微生物関係の知見の習得及び発表方法の習熟	43	微生物部
隔月 1 回程度 (4 回)	理化学部セミナー	環境保健センター職員	食品衛生 GLP 体制の理解、理化学分野の知見及び技術の習得	45	理化学部
隔月 1 回程度	公害部セミナー	環境保健センター職員	環境分野の知見及び技術の習得	50	公害部
2015/4/13	ISO 動物飼育管理研修	実験動物飼育に係る担当者	実験動物を飼育する上での注意点などの習得	7	理化学部
2015/4/14	ISO 及び GLP 検査検体受付新人研修	新規 ISO 及び GLP 検査受付担当者	検体受付の流れ、器具・機材の取扱、検体授受書の書き方等の習得	2	理化学部
2015/4/14	ISO ガラス体積計検証研修	新規 ISO 貝毒検査担当者	ISO 対象貝毒検査で使用するガラス体積計の検証方法の習得	2	理化学部
2015/4/14	ISO 分銅検証研修	新規 ISO 対象検査担当者	ワーキング分銅の検証方法の習得	1	理化学部
2015/4/23	ISO 新人業務担当者研修	ISO 業務担当者	ISO/IEC17025 の概要、試験所認定について	19	微生物部
2015/4/25 2015/4/28	ISO 温度計・湿度計検証の内部研修	新規 ISO 対象検査担当者	検査に係る温度計及び湿度計の検証方法の習得	6	理化学部
2015/5/21	ISO 検体採取担当者の内部研修	ホタテ採取員	ISO/IEC17025 の概要、検体採取員認証に必要な知識・技術の習得	保健衛生課等 24 名	保健衛生課
2015/6/3	ECD 研修会	GC 担当、ECD 操作担当者	放射線業務従事者教育・訓練	7	理化学部
2015/7/6	UPLC・LC/MS/MS 操作研修 (waters)	理化学部職員	UPLC, LC/MS/MS の原理、装置の構造、基本操作の習得	6	理化学部
2015/7/9	ISO マウスアッセイ研修	麻痺性貝毒検査担当者	麻痺性貝毒検査担当職員の知識及び技術習得（講師：国衛研）	9	理化学部
2015/12/9	ISO 検体受付研修	ISO 対象検査受付担当者	ISO 対象検査受付担当者の検査開始前実地研修	8	理化学部

5 年間動向

(1) 講師等派遣

なし

(2) 委員会、協議会等の委員

委嘱団体等の名称	委員の名称	委員派遣部 (職員氏名)	任 期
全国衛生化学技術協議会	理事	所長 (工藤 真哉)	平成27年度～平成29年度
	常任幹事	理化学部 (佐藤 裕久)	
全国環境研協議会	支部長理事 北海道・東北支部長	所長 (工藤 真哉)	平成27年度～平成28年度
青森県 (保健衛生課)	青森県感染症発生动向調査企画 委員会委員	所長 (工藤 真哉)	平成27年2月1日 ～平成29年1月31日
青森県 (医療薬務課)	青森県精度管理専門委員	微生物部 (筒井 理華)	平成27年12月25日 ～平成28年3月31日
青森市	青森市精度管理専門委員	理化学部 (佐藤 裕久)	平成26年4月1日 ～平成28年3月31日

(3) 平成27年度青森県環境生活部出先機関等職員研究発表会「あすをひらく」

開催日時：平成28年1月29日（金）13：50～17：00

開催場所：青森県環境保健センター2階大会議室

発 表 者		演 題 名
所 属	氏 名	
微生物部	対馬 典子	青森県内において過去5年間に分離されたサルモネラ症由来分離株の血清型と薬剤耐性
微生物部	筒井 理華	青森県におけるヒトメタニューモウイルスの分子疫学解析（2014）
理化学部	山本 明美	認証標準物質を使用した記憶喪失性貝毒検査に係る妥当性評価について
理化学部	中谷 実	麻痺性貝毒検査に係るポジティブコントロール（陽性対照品）の調製について
公害部	葛西 正毅	青森県における酸性沈着調査結果 ～平成17年度から平成25年度まで～
公害部	工藤 香織	十和田湖底質中の有機物及び栄養塩等について（平成4年度～平成26年度）
公害部	大坂 直人	青森県における微小粒子状物質（PM2.5）の観測結果について
弘前環境管理事務所	東 史浩	建設系廃棄物対策について
八戸環境管理事務所	木村 芳伸	八戸市臨海地域における産業廃棄物最終処分場の地下水水質について
原子力センター	福士 貴史	近川局における大気浮遊じん中の放射能測定値の低下について
原子力センター	赤石 新	表土採取地点（浜ノ平）における放射性セシウムの挙動について

※ 所属に微生物部、理化学部、公害部と記載されている発表者は、青森県環境保健センター職員

(4) 学会・研修会・講習会等出席状況

学会・研修会・講習会等の名称	対象者	開催地	開催月日	参加者
H27 病原体等の包装・運搬講習会	微生物部員	東京都	2015/5/18	1
厚生労働省科学研究「迅速・網羅の病原体ゲノム解析法を基盤とした感染症対策ネットワーク構築に関する研究」平成27年度第1回研究班会議	微生物部員	東京都	2015/6/11～12	1
第56回日本臨床ウイルス学会	微生物部員	岡山県	2015/6/12	1
第19回腸管出血性大腸菌感染症研究会	微生物部員	東京都	2015/7/9	1
第14回みちのくウイルス塾	微生物部員	仙台市	2015/7/18～19	1
衛生微生物技術協議会第35回研究会	微生物部員	仙台市	2015/7/22	2
弘前大学保健学科にてウイルス学的情報収集	微生物部員	弘前市	2015/9/10	1
平成27年度地方衛生研究所全国協議会北海道・東北・新潟支部微生物研究部会総会・研修会等	微生物部員	新潟県	2015/10/1～2	2
第64回日本感染症学会東日本地方会学術集会 第62回日本化学療法学会東日本支部総合同学会	微生物部員	札幌市	2015/10/21～23	1
第36回日本食品微生物学会	微生物部員	川崎市	2015/11/11	1
感染症法改正及び平成28年度感染症発生動向調査事業に関する担当者説明会	微生物部員	東京都	2015/12/22	1
第29回公衆衛生情報研究協議会及び研究会等	微生物部員	埼玉県	2016/1/27	1
平成27年度厚生労働科学研究費補助金 食品の安全確保推進研究事業「食品中の病原ウイルスの検出法に関する研究」研究班会議	微生物部員	東京都	2016/1/27～28	1
平成27年度希少感染症診断技術研修会	微生物部員	東京都	2016/2/17～18	2
「Beautiful and Healthy 松島」シンポジウム	微生物部員	宮城県	2016/2/19	1
仙台防災未来フォーラム2016	微生物部員	仙台市	2016/3/12	1
第55回(2015年度)日本感染性腸炎学会総会	微生物部員	東京都	2016/3/12～13	1
改正感染症法の施行に係る病原体検出情報システム操作説明会	微生物部員	東京都	2016/3/22	1
第109回日本食品衛生学会学術講演会	理化学部員	東京都	2015/5/14～15	2
平成27年度食品衛生検査施設信頼性確保部門責任者等研修会	理化学部員	東京都	2015/5/22	1
平成27年度地法衛生研究所全国協議会北海道・東北・新潟総会	理化学部員	札幌市	2015/7/2～3	1
平成27年度第1回GMP調査当局会議	理化学部員	東京都	2015/9/14	1
平成27年度地方衛生研究所全国協議会北海道・東北・新潟支部衛生化学研究部会総会	理化学部員	盛岡市	2015/10/8～9	2
第110回日本食品衛生学会学術講演会	理化学部員	京都市	2015/10/29～30	1
平成27年度指定薬物分析研修会議	理化学部員	東京都	2015/11/13	1
平成27年度地方衛生研究所全国協議会近畿支部自然毒部会研究発表会	理化学部員	和歌山市	2015/11/20	1
平成27年度貝毒分析研修会	理化学部員	横浜市	2015/11/24～27	1
東北ブロック水産業関係研究開発推進会議資源生産部会員毒研究分科会	理化学部員	仙台市	2015/11/30	1
第52回全国衛生化学技術協議会年会	理化学部員	静岡市	2015/12/3～4	3

平成 27 年地方衛生研究所全国協議会衛生理化学分野研修会	理化学部員	東京都	2016/2/10	1
食品科学研究のための基礎セミナー	理化学部員	津市	2016/2/13	1
平成 27 年度機器分析研修	公害部員	所沢市	2015/6/4～6/19	1
精度管理講習会(平成 27 年度全国環境研協議会北海道・東北支部研修・活動事業)	公害部員	秋田市	2015/10/15	1
平成 27 年度全国環境研協議会第 1 回理事会	所長	東京都	2015/5/29	1
平成 27 年度機器分析研修	公害部員	所沢市	2015/6/4～19	1
平成 27 年度全国環境研協議会北海道・東北支部総会	所長、公害部員	山形市	2015/6/11～12	2
大気環境学会関東支部講演会	公害部員	東京都	2015/6/12	1
平成 27 年度環境測定分析精度管理ブロック会議	公害部員	盛岡市	2015/7/15	1
平成 26 年度環境測定分析統一精度調査結果説明会	公害部員	東京都	2015/7/22	1
国立環境研究所シンポジウム	公害部員	つくば市	2015/7/24	1
全国環境研協議会騒音小委員会全体会議	公害部員	東京都	2015/9/9	1
第 56 回大気環境学会、全国環境研協議会大気環境学会年会併設特別集会	公害部員	東京都	2015/9/15～17	1
MS 分析技術基礎講習会	公害部員	東京都	2015/10/6	1
第 41 回全国環境研協議会北海道・東北支部研究連絡会議、精度管理講習会	公害部員	秋田市	2015/10/14	3
平成 27 年度環境大気常時監視技術講習会	公害部員	東京都	2015/11/16～17	1
平成 27 年度十和田湖環境保全会議	公害部員	十和田市	2015/11/17	3
平成 27 年度全国環境研協議会第 2 回理事会	所長	大阪市	2015/11/27	1
平成 27 年度水質分析研修	公害部員	所沢市	2015/12/3～18	1
第 44 回全国環境研協議会総会	所長	東京都	2016/2/1	1
平成 27 年度地方公共団体環境試験研究機関等所長会議	所長	東京都	2016/2/2	1
第 61 回日本水環境学会セミナー	公害部員	東京都	2016/2/8	1
平成 27 年度大気環境対策セミナー	公害部員	神戸市	2016/2/9	1
平成 27 年度全国環境研協議会北海道・東北支部酸性雨広域大気汚染調査研究専門部会	公害部員	郡山市	2016/2/17	1
第 35 回地方環境研究所と国立研究所との協力に関する検討会	公害部員	つくば市	2016/2/18	1
第 31 回全国環境研究所交流シンポジウム	公害部員	つくば市	2016/2/18～19	2
平成 27 年度十和田湖資源対策会議	公害部員	青森市	2016/3/2	2
平成 27 年度十和田湖水質・生態系会議	公害部員	青森市	2016/3/3	2
第 50 回日本水環境学会年会	公害部員	徳島市	2016/3/16～17	1

III 研究報告

1 報 文

2015/16 シーズンに発生したノロウイルスによる胃腸炎事例の遺伝子解析

坂 恭平 武差愛美 菩提寺誉子 筒井理華

2015 年 9 月～2016 年 8 月 (2015/16 シーズン) までに青森県内で発生した胃腸炎事例のうち、23 事例から検出されたノロウイルス(Norovirus、以下 NoV)の遺伝子解析を行った。その結果、2014 年に新規遺伝子型として報告された GII.17 が最も多く検出され (12 事例)、県内で流行していたことが判明した。GII.17 に次いで、GII.3 が検出され (8 事例)、GII.4 は、Sydney_2012 亜株のみが検出されたが、検出数は 3 事例に留まっていた。青森県における NoV の主要流行株は、2013/14 シーズンまでは GII.4 であったが、2014/15 シーズン以降は GII.17 に転じた。

Key words : Norovirus, GII.4 variant, GII.17, Molecular epidemiology

1. はじめに

NoV は、カリシウイルス科ノロウイルス属に属する約 7,500 塩基のプラス 1 本鎖 RNA をゲノムに持つウイルスである。NoV に感染すると、1～2 日の潜伏期間の後、嘔気、嘔吐、下痢を引き起こす。一般に症状は軽症で、特別な治療は必要とせずに軽快するが、まれに重症化する例もあり、老人や免疫力の低下した乳児では死亡例も報告されている¹⁾。また、症状が消失した後も感染者の便中に排出され、病後約 6 ヶ月にわたり NoV 遺伝子が検出された例もある²⁾。そのため症状が見られなくなっても引き続き二次感染に注意が必要である。

NoV の培養については、Ettayebi ら³⁾によって報告されたが、未だ一般的に確立されていないため、検出や分類の方法は、検体に含まれる遺伝子によるものがメインである。NoV 遺伝子は配列によって大きく遺伝子群 (Genogroup, G) I～V に分類される。ヒトに感染するのは GI と GII で、遺伝子型については、VP1 全長核酸配列に基づくもの (GI.1～9、GII.1～22) や、Capsid N/S 領域の核酸配列に基づくもの (GI/1～14、GII/1～19) の分類が一般的である⁴⁾。2015/16 シーズンより、スラッシュ区切りの遺伝子型表記をドット区切りの遺伝子型表記に切り替えることとなったため、本稿でもドット区切りによる表記 (GI.1～9、GII.1～22) を使用する。

今回、青森県内における 2013/14～2015/16 シーズ

ンの NoV による胃腸炎事例について、遺伝子解析を行い、発生動向及び流行型等を分子疫学的に検討したので報告する。

2. 材料と方法

2.1 検査材料

2015/16 シーズンに県内 (青森市を除く) で発生した NoV による胃腸炎事例 16 事例で環境保健センターで検査した 517 検体 (糞便 : 262、吐物 : 2、拭き取り : 126、食品 : 127) を用いた (表 1)。また、中核市に設置された青森市保健所管内で発生した 7 事例の NoV 陽性 32 検体の cDNA の分与を得て解析に用いた (表 2)。どちらについても感染地が県外であると推定される事例は除いた。

2.2 検査方法

1) ウイルス RNA の抽出・cDNA 合成・NoV 遺伝子の検出 (リアルタイム PCR)

「ノロウイルスの検出法について」(平成 15 年 11 月 5 日付食安監発第 1105001 号) に準じて行った。

2) 遺伝子解析

石川ら⁵⁾の方法に準じたダイレクトシーケンス法により NoV Capsid 領域の塩基配列を決定し (GI : 260 塩基、GII : 279 塩基)、得られた塩基配列を NoroNet の NoV 遺伝子型分類ツール (Norovirus Genotyping Tool Version 1.0) を用いて遺伝子型分類を行った。GII.4 及び GII.17 については、Kimura

2-parameter model を用いた Maximum-likelihood (ML) 法で系統樹を作成した。系統樹の信頼性の評価には bootstrap 法 (反復回数 1000) を用いた。標準株は片山ら⁴⁾及び松島ら⁶⁾に記載の株を使用した。

3. 結果

3.1 2015/16 シーズンに検出された遺伝子型

2015/16 シーズンに発生した NoV が検出された集団胃腸炎事例の概要を表 1 及び表 2 に示した。全 23 事例で、食中毒として行政的に断定された事例は、表 1 及び表 2 に黄色で示した 4 事例であった (事例番号 N1、N7、N13、aN6)。

発症者及び非発症者便 137 検体から NoV 遺伝子が検出されたが、吐物 2 検体、拭き取り 126 検体及び食品 127 検体からは検出されなかった。

遺伝子群別では、GI のみ検出されたものが 2 事例、GII のみ検出されたものが 20 事例、GI と GII の混合事例が 1 事例あった。NoV 陽性であった 23 事例 137 検体の遺伝子解析を行ったところ、すべての遺伝子型を同定することができた。遺伝子型別では、2 事例が GI.6、6 事例が GII.3、3 事例が GII.4、9 事例が GII.17、1 事例が GI.7 及び GII.17、2 事例が GII.3 及び GII.17 に分類された。

3.2 2015/16 シーズンに検出された GII.4 及び GII.17

青森県において、2013/14 シーズンまでは、GII.4 が主要流行株であった⁷⁾。2015/16 シーズンに青森県内で検出された GII.4 の詳細な解析のため、亜株の同定を行った。系統樹の分岐点に表示している数字は、bootstrap 値 (反復回数 1000) である。系統樹解析の結果、3 事例における GII.4 はすべて Sydney_2012 類似株に分類された (図 1)。

GII.17 は、2005 年以前も検出されていたが、2014 年 3 月に神奈川県川崎市で新規遺伝子型 GII.17 が検出された⁶⁾。既報の遺伝子型とは抗原性が異なるため、免疫を持たない集団による感染・流行の拡大が懸念された。2015/16 シーズンに青森県内で検出された GII.17 の詳細な解析のため、亜株の同定を行った。一つの事例において、同一遺伝子型であっても塩基配列が異なる GII.17 が検出されたものについては、配列名に割合を記載した (各事例番号_各事例内で塩基配列が同じであった検体数/各事例の NoV 陽性数)。なお、事例 N13 は、1/23 が 2 種類あったため、それぞれ 1/23-1、1/23-2 とした。系統樹解析の結果、混合事例を含む 12 事例における GII.17 はすべて川崎類似株に分類された (図 2)。

表 1 青森県内(青森市保健所管内を除く)で発生した NoV による胃腸炎事例 (2015/16 シーズン)

年度	事例番号	施設分類	発生年月日	検出病原体	遺伝子型	糞便		吐物		拭き取り		食品	
						陽性数	検査数	陽性数	検査数	陽性数	検査数	陽性数	検査数
H27	N1	保育園	H27.10.16	NoV GII	GII.3	10	13			0	3	0	24
	N2	老人福祉施設	H27.12.14	NoV GII	GII.3	1	1	0	1	0	4		
	N3	宿泊施設	H27.12.18	NoV GII	GII.3	10	32			0	5	0	4
	N4	保育園	H28.1.19	NoV GII	GII.4	8	11			0	5	0	12
	N5	葬儀会社	H28.2.1	NoV GII	GII.3	5	28	0	1	0	10	0	2
	N6	飲食店	H28.1.31	NoV GI、NoV GII	GI.7、GII.17	1	3			0	15	0	2
	N7	飲食店	H28.2.6	NoV GII	GII.4	7	8			0	11		
	N8	幼稚園	H28.2.16	NoV GII	GII.17	12	16			0	14	0	8
	N9	飲食店	H28.2.19	NoV GII	GII.17	1	1					0	1
	N10	老人福祉施設	H28.2.16	NoV GII	GII.17	2	15			0	8	0	9
	N11	老人福祉施設	H28.2.21	NoV GII	GII.17	7	23			0	10	0	33
	N12	老人福祉施設	H28.3.7	NoV GII	GII.17	3	5			0	8	0	9
	N13	飲食店	H28.3.19	NoV GII	GII.17	23	43			0	5	0	1
H28	N14	障害者支援施設	H28.4.12	NoV GII	GII.17	5	18			0	9	0	3
	N15	馬肉販売店	H28.4.26	NoV GII	GII.17	4	9						
	N16	自衛隊施設	H28.7.2	NoV GII	GII.3、GII.17	6	36			0	19	0	19
計						105	262	0	2	0	126	0	127

黄色 : 食中毒事例

表 2 青森市保健所管内で発生した NoV による胃腸炎事例 (2015/16 シーズン)

年度	事例番号	施設分類	発生年月日	検出病原体	遺伝子型	糞便		吐物		拭き取り		食品	
						陽性数	検査数	陽性数	検査数	陽性数	検査数	陽性数	検査数
H27	aN1	保育園	H27.12.4	NoV GII	GII.17	5	5			0	3		
	aN2	保育園	H27.12.8	NoV GII	GII.3	4	6						
	aN3	幼稚園	H27.12.14	NoV GII	GII.3、GII.17	3	3						
	aN4	小学校	H27.12.15	NoV GII	GII.3	4	4						
	aN5	障害者支援施設	H28.3.17	NoV GI	GI.6	4	4						
H28	aN6	飲食店	H28.4.19	NoV GI	GI.6	7	7						
	aN7	老人福祉施設	H28.5.13	NoV GII	GII.4	5	10						
計						32	39	0	0	0	3	0	0

黄色 : 食中毒事例

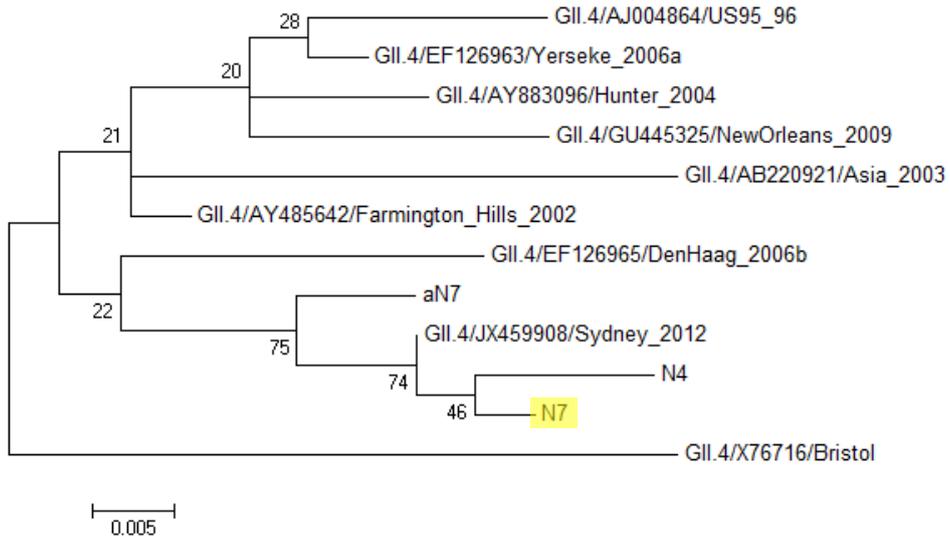


図 1 2015/16 シーズンに胃腸炎事例から検出された NoV GII. 4 の系統樹
配列名 : 表 1・2 の事例番号、黄色 : 食中毒事例



図 2 2015/16 シーズンに胃腸炎事例から検出された NoV GII. 17 の系統樹
配列名 : 表 1・2 の事例番号_各事例内で遺伝子配列が同じである検体数/各事例の NoV 陽性数
黄色 : 食中毒事例

3.3 青森県内の過去3シーズンのNoVの動向

2014年9月～2015年8月(2014/15シーズン)までに青森県内で発生した胃腸炎事例についても同様に解析を行った。遺伝子配列データが残っている2013/14シーズンも合わせて、2013年9月～2016年8月までの3シーズン(2013/14～2015/16シーズン)に青森県内で発生し、NoVが検出された胃腸炎事例について、遺伝子型毎に事例数をカウントした(県外感染は含まない)。これまで主要流行株とされていたGII.4の検出数は、2013/14シーズンの20事例をピークに、年々減少し、全国と同様の傾向であった⁴⁾(図3)。一方、この3シーズンで検出数が増加傾向にあるのはGII.17であり、2015/16シーズンには12事例から検出された(図3)。2015/16シーズンにおいて、検出数が最も多かったのはGII.17であったが、それに次いで多く検出されたのはGII.3であり、8事例から検出された。青森県内におけるGII.3は、2010/11シーズンを最後に検出されていなかった⁷⁾。

3.4 過去3シーズンに検出されたGII.4及びGII.17

GII.4の詳細な解析のため、図1の2015/16シーズンの3株に加え、遺伝子配列データが残っている2013/14シーズン(20株)、2014/15シーズン(14株)

のGII.4の亜株の同定を行った。なお、1つの事例内で塩基配列が異なるものについては、事例代表株として1つの配列だけを選んだ。系統樹解析の結果、36事例におけるGII.4はSydney_2012類似株、1事例におけるGII.4はDenHaag_2006b類似株に分類された(図4)。年月毎にカウントしたところ、秋～春にかけて発生しており、DenHaag_2006b類似株が検出されたのは2015年2月の事例であった(図5)。

GII.17についても同様に、図2の2015/16シーズンの12株に加え、遺伝子配列データが残っている2013/14シーズン(2株)、2014/15シーズン(11株)のGII.17の亜株の同定を行った。系統樹解析の結果、24事例におけるGII.17は川崎類似株の新規遺伝子型、1事例におけるGII.17は既報の旧遺伝子型に分類された(図6)。年月毎にカウントしたところ、冬季～春季にかけて発生しており、旧遺伝子型が検出されたのは2013年12月の事例であった(図7)。

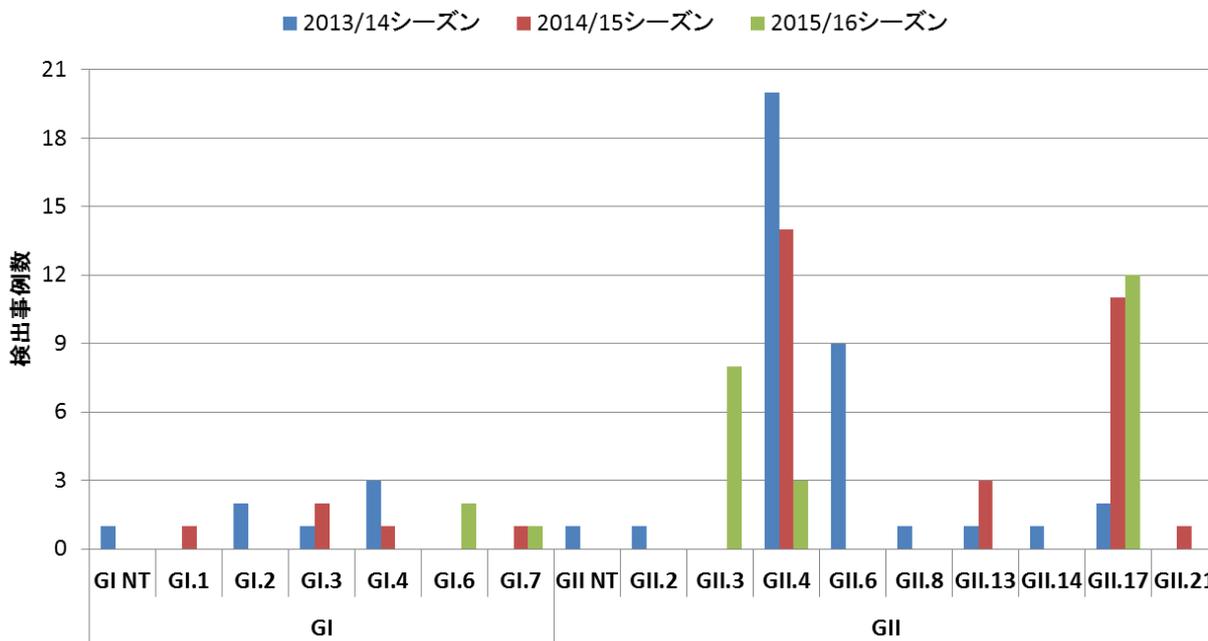


図3 青森県内(青森市保健所管内を含む)のNoVによる胃腸炎事例の遺伝子型別事例数(2013/14～2015/16シーズン)

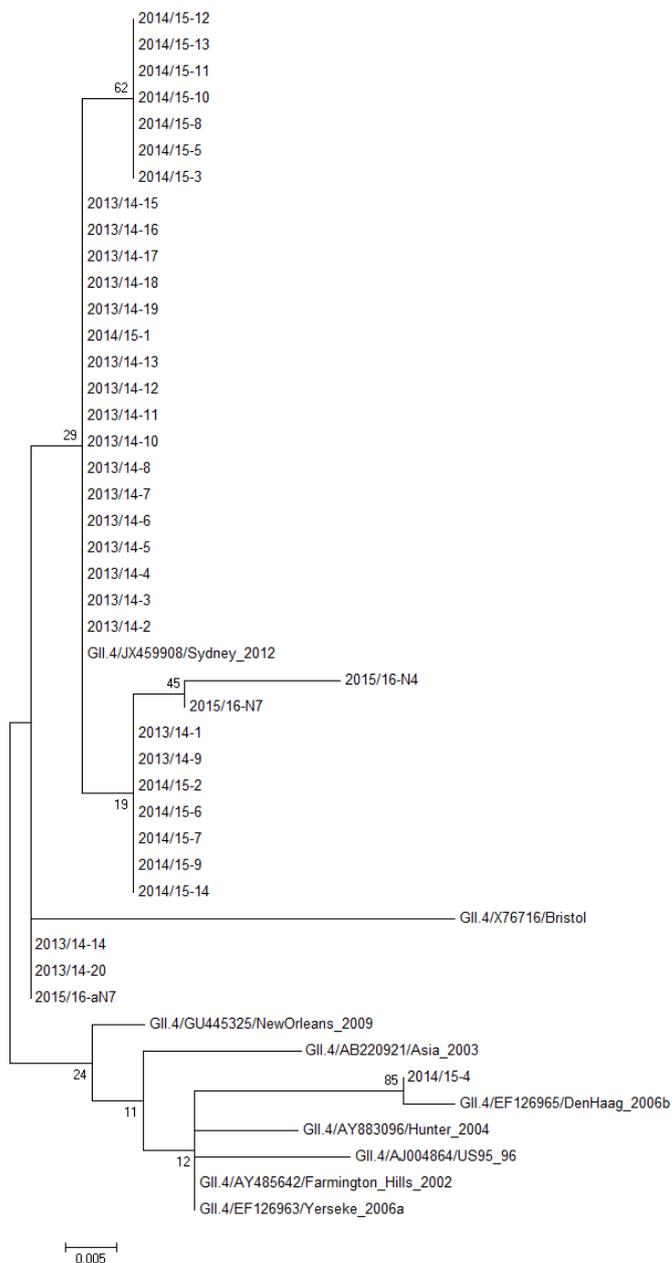


図4 2013/14～2015/16 シーズンに胃腸炎事例から検出された NoV GII.4 の系統樹

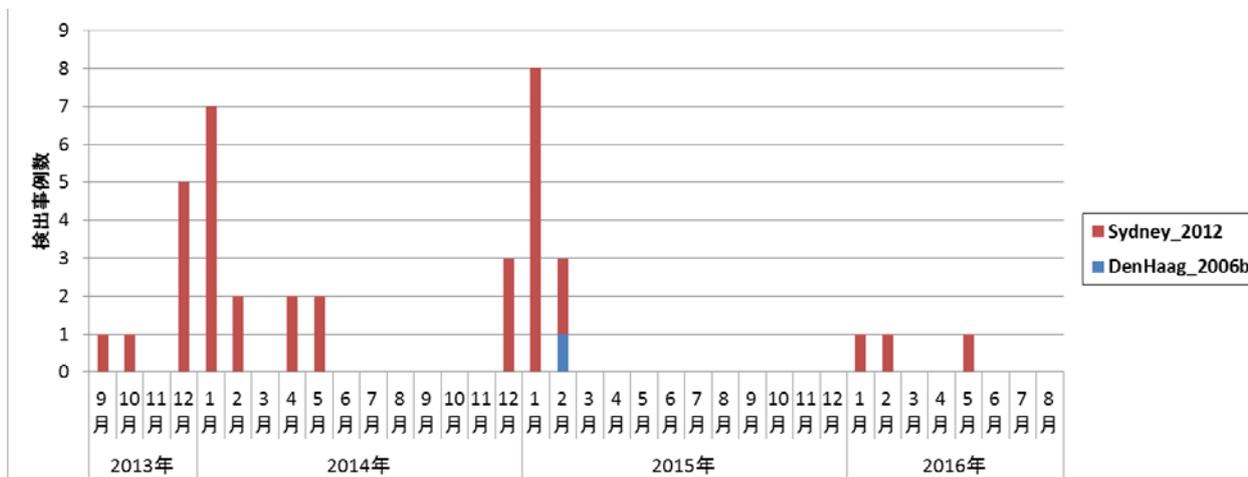


図5 2013/14～2015/16 シーズンにおける NoV GII.4 の年月別検出事例数

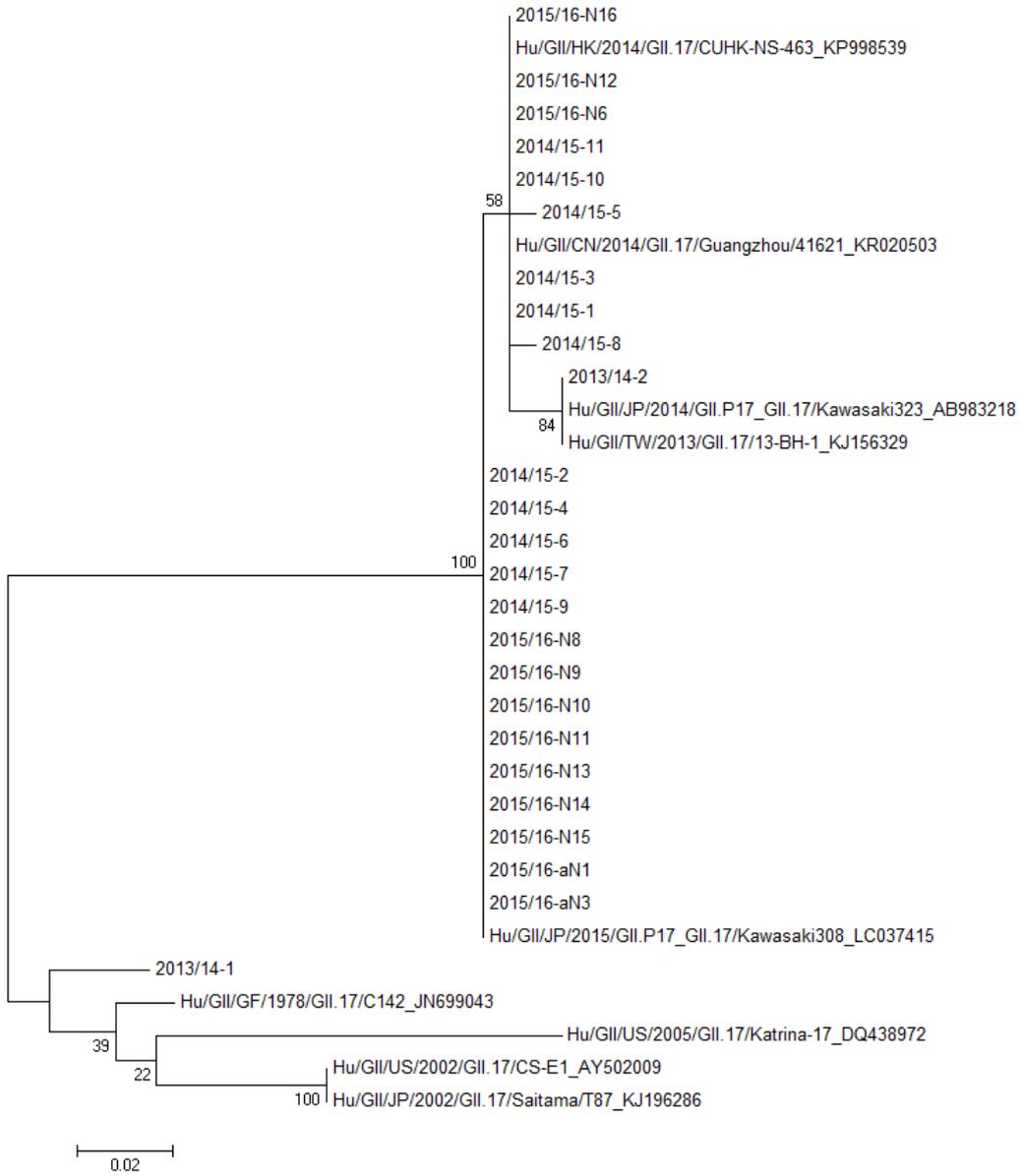


図 6 2013/14～2015/16 シーズンに胃腸炎事例から検出された NoV GII. 17 の系統樹

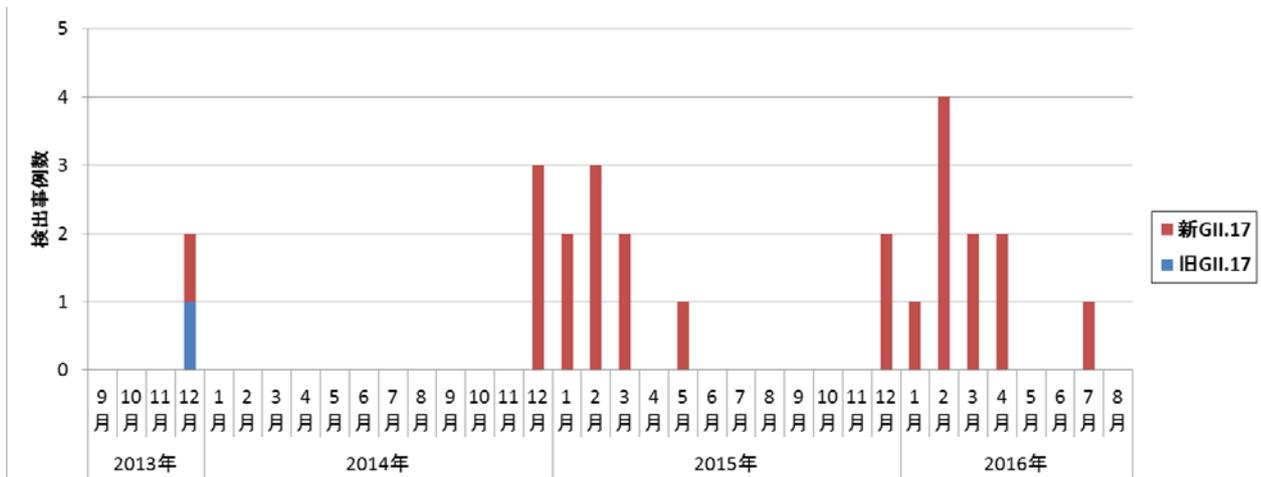


図 7 2013/14～2015/16 シーズンにおける NoV GII. 17 の年月別検出事例数

4. 考察

4.1 2015/16 シーズンに流行した遺伝子型

2015/16 シーズンは、2014/15 シーズンまでと異なり GII.17 の検出数が最も多く、12/23 事例と約半数を占めていた(表 1、表 2、図 3)。2015/16 シーズンに検出された GII.17 は、すべて新規遺伝子型に分類された(図 2)。GII.17 は青森県以外でも全国的に検出されており⁸⁾⁻¹⁰⁾、当初から懸念されたとおり、新規遺伝子型に対する免疫を持たない集団による感染・流行の拡大があったと考えられる。今後も流行が拡大し続けるのかどうか、動向に注意が必要である。

GII.17 に次いで検出数が多かったのは GII.3 であり、8/23 事例から検出された(表 1、表 2)。青森県において GII.3 が検出されたのは、2010/11 シーズン以来 5 年ぶりであった。また、保育園などにおける小児の間での流行が複数見られた(表 1、表 2)。過去に流行した時以降に生まれた GII.3 に対する免疫を持っていない小児が集団生活を始め、曝露に遭ったことが流行の原因の一つとして考えられる。流行が収まったと考えられる遺伝子型であっても再流行する可能性があるため、注視する必要がある。

青森県において、2014/15 シーズンまでの主要流行株は GII.4 であったが、2015/16 シーズンにおける GII.4 は 3/23 事例からしか検出されなかった(表 1、表 2、図 3)。なお、検出された GII.4 はすべて Sydney_2012 類似株であった(図 1)。青森県における GII.4 の流行は収まりつつあるとも考えられるが、全国的には未だに検出数が多く、オーストラリアでは GII.4 の新たな変異株も報告されており¹¹⁾、再流行の可能性が否定できない状況である。

4.2 過去 3 シーズンの NoV の動向

青森県において、以前までの主要流行株であった GII.4 は、2013/14 シーズンをピークに、この 3 シーズンで減少傾向を示した(図 3)。全国的に見ると、GII.4 は 2012/13 シーズンから 2014/15 シーズンにかけて減少傾向を示したが、2015/16 シーズンには再び検出数が増加した¹²⁾。GII.4 の亜株は、2011/12 シーズンまでは DenHaag_2006b 株が主要流行株であったが、2012/13 シーズンからは Sydney_2012 株に取って代わられた⁷⁾。Sydney_2012 株の流行後も、1 事例のみではあるが、DenHaag_2006b 株が検出されており(図 4、図 5)、過去の亜株の再流行も考えられるため、今後も注意が必要である。

検出数が減少傾向にあった GII.4 に代わり、過去 3 シーズンで増加傾向にあったのは、GII.17 及び GII.3 であった(図 3)。GII.17 の旧遺伝子型については、2013 年 12 月に 1 事例から検出されて以降、一度も

検出されていない(図 6、図 7)。全国的に見ると、GII.17 は青森県と同様の推移、GII.3 は青森県よりも 1 シーズン早く増加を示していた¹²⁾。GII.4 Sydney_2012 株のように 2~3 シーズンで流行が収まるのか、今後も流行が拡大するのか評価するためにも、検出された NoV については、遺伝子型の新旧も含めて同定していく必要があると考える。

NoV の遺伝子解析を行うことは、拡大防止や行政指導の観点からも重要である。また、調理従事者由来 NoV と発症者由来 NoV の比較は、食中毒の原因究明の正しい判断材料にもなる。特に、これまでに流行していた GII.4 や GII.17、今後流行が予想される GII.2¹³⁾⁻¹⁵⁾ については、遺伝子型だけでなく、亜株まで同定することが重要だと思われる。

5. まとめ

- 1) 青森県内で 2015/16 シーズンに発生した NoV による集団胃腸炎事例は 23 事例で、遺伝子群別では、GI のみが 2 事例、GII のみが 20 事例、GI と GII の混合事例が 1 事例であった。
- 2) 検出ウイルスの遺伝子型は、GII.17 が最も多く 12 事例から検出され、次いで GII.3 が 8 事例から検出された。これまで主要流行株であった GII.4 の検出は、3 事例のみであった。
- 3) 2015/16 シーズンに検出された GII.4 はすべて Sydney_2012 類似株、GII.17 はすべて新規遺伝子型に分類された。
- 4) 近年の青森県における NoV の検出は、GII.17 及び GII.3 が増加傾向、GII.4 が減少傾向であった。

文 献

- 1) 国立感染症研究所感染症疫学センター：感染症発生動向調査週報ノロウイルス感染症 2004 年第 11 号
- 2) 国立感染症研究所：感染後のノロウイルス排出期間および排出コピー数. 病原微生物検出情報, **28**(10), 286-288, 2007
- 3) Ettayebi K et al. : Replication of human noroviruses in stem cell-derived human enteroids. *Science*, **353**(6306), 1387-1393, 2015
- 4) 片山和彦ほか：ノーウォークウイルス(ノロウイルス)の遺伝子型 2015 年改訂版. 病原微生物検出情報, 2015
- 5) 石川和子ほか：ノロウイルス分子疫学解析(2006~2008). 青森県環境保健センター研究報告,**19**,8-14,2008
- 6) 松島勇紀ほか：新規遺伝子型ノロウイルス GII.P17-GII.17 の流行. 病原微生物検出情報, **36**(9),

175-178, 2015

7) 古川紗耶香ほか：2013/14 シーズンに発生したノロウイルスによる集団胃腸炎事例の遺伝子学的解析. 青森県環境保健センター研究報告, **25**, 18-25, 2015

8) 楠原一ほか：ノロウイルス GII.17 型の流行とその特徴について—三重県. 病原微生物検出情報, **36**(5), 91-92, 2015

9) 梅澤昌弘ほか：茨城県で過去 4 シーズンに検出されたノロウイルス遺伝子型 GII.17 の分子疫学. 病原微生物検出情報, **37**(9), 182-183, 2016

10) 古川英臣ほか：福岡市におけるノロウイルス (NoV) GII.17 の検出状況. 病原微生物検出情報, 2015

11) Bruggink L et al. : A norovirus intervariant GII.4 recombinant in Victoria, Australia, June 2016: the next

epidemic variant?. *Euro Surveill*, **21**(39), 2016

12) 国立感染症研究所感染症疫学センター：ノロウイルス検出状況. 感染症疫学センターホームページ

13) 植木洋ほか：宮城県内で流行しているノロウイルス (NoV) の遺伝子型について. 病原微生物検出情報, 2016

14) 坂本美砂子ほか：2016 年 9~11 月のノロウイルス感染集団発生事例について—千葉県. 病原微生物検出情報, 2016

15) 松島勇紀ほか：茨城県と川崎市における 2016/17 シーズンに検出されたヒトノロウイルス GII.P16-GII.2 の分子疫学. 病原微生物検出情報, 2016

Genetic analysis of noroviruses responsible for gastroenteritis outbreaks in the 2015/16 season

Kyohei Saka, Manami Musashi, Motoko Bodaiji, Rika Tsutsui

We conducted genetic analysis of norovirus (NoV) extracted from 23 cases of gastroenteritis occurring in Aomori Prefecture between September 2015 and August 2016 (the 2015/16 season). The results of analysis showed that GII.17, which was reported as a new genotype in 2014, was detected most frequently (12 cases), and caused epidemics in Aomori Prefecture. After GII.17, the next most frequent variant was GII.3 (8 cases). The only GII.4 detected was of the Sydney_2012 substrain, and only 3 cases of this variant were detected. Up to the 2013/14 season, the main epidemic variant of NoV in Aomori Prefecture was GII.4, but from the 2014/15 season onward, GII.17 became the main epidemic variant.

Key words: Norovirus, GII.4 variant, GII.17, Molecular epidemiology

記憶喪失性貝毒ドウモイ酸の超高速液体クロマトグラフィーによる測定について

花石竜治 山本明美 中谷 実 佐藤裕久

記憶喪失性貝毒のドウモイ酸について、超高速液体クロマトグラフィー (UPLC) 法の分析条件を検討した。UPLC 法では、従来の高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 法よりも、ドウモイ酸 (DA) とエピドウモイ酸 (epiDA) の分離度が若干劣っていた。UPLC クロマトグラム解析をした結果、UPLC 条件では DA ピークのテーリングが認められた。最後に、ホタテガイ試料への添加回収試験結果について、HPLC 法と UPLC 法 (使用カラム 3 種) とで有意差の検定を行ったところ、方法の違いによる結果の有意差はないという結論を得た。

Key words : amnesic shellfish poison, domoic acid, HPLC, UPLC

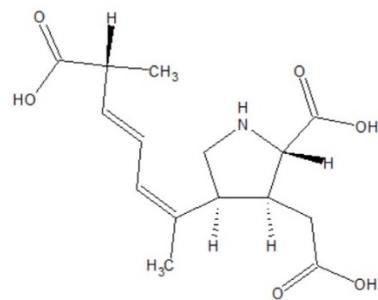
1. 緒言

二枚貝のうち、ホタテガイは、青森県陸奥湾の養殖漁業において重要な位置を占めている。

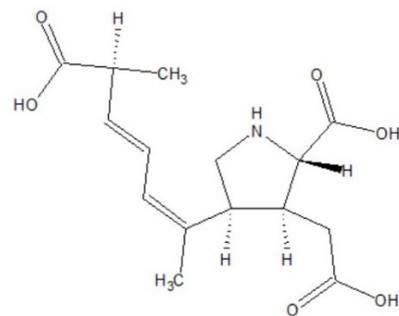
ドウモイ酸 (DA) とその異性体であるエピドウモイ酸 (epiDA) を主体とした記憶喪失性貝毒は、特に欧米で重要視されている二枚貝の貝毒である。青森県では EU にホタテガイを輸出するため、生産海域モニタリング検査を実施しており、当該検査についても ISO/IEC17025 試験所認定を取得して実施しているところである。

二枚貝の貝毒には、脂溶性貝毒、麻痺性貝毒、記憶喪失性貝毒などが含まれる。これらのうち、記憶喪失性貝毒は、陸奥湾産ホタテガイでは、これまで検出されたことはない。しかし近年、アメリカ合衆国西海岸では、毒化した貝の食餌により、アシカが中毒を起こすという問題が発生しており、記憶喪失性貝毒の本体である DA が、アシカの脳の海馬の機能を冒しているという最新の研究結果が公表された¹⁾。図 1 に DA と epiDA の分子構造式を示した。

当所では、本分析は、Hatfield 法²⁾を原法として、242 nm の光吸収による高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 法で実施してきた。近年、超高速液体クロマトグラフ (UPLC) 導入に伴い、分析時間を短縮するため、モニタリングの際に UPLC を使用するための検討を行ったので報告する。



(a) DA



(b) epiDA

図 1 DA 及び epiDA の分子構造式

2. 装置及び試薬

2.1 装置

HPLC 装置は、島津製作所社製 LC-VP を用い、カラムとして、資生堂製 CAPCELL PAK C18 UG120 ($\phi 4.6 \times 250$ mm) 粒径 $5 \mu\text{m}$ に、加えてガードカラムとして同社製 CAPCELL C18 UG120 ($\phi 4.0 \times 10$ mm) を用いた。

UPLC 装置は Waters 社製 ACQUITY UPLC H-Class を用い、カラムとして、同社製 ACQUITY UPLC BEH C18 1.7 μm (ϕ 2.1 \times 50 mm および 100 mm) (以下、BEH カラム 50 mm、100 mm と称する。) 及び同社製 ACQUITY UPLC CSH C18 1.7 μm (ϕ 2.1 \times 100 mm) (以下、CSH カラムと称する。) を用いた。

2.2 試薬及び試料

DA の検量線用の標準物質は、市販のカナダ NRC CRM-DA-g 溶液 (DA+epiDA として 103.3 \pm 2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$) を 10%アセトニトリルで適宜希釈して使用した。

DA 分析の陽性コントロールの認証標準物質としては、カナダ NRC CRM-ASP-Mus-d を用いた。

添加回収試験に用いる DA の標準溶液は、Sigma 社 Domoic acid で 1 バイアル全量を 10%アセトニトリルで溶解し、定容したものを使用し、分析時に定量した。

DA の抽出精製操作等に用いたメタノール及びアセトニトリルは HPLC 用、塩化ナトリウムは試薬特級で、HPLC 及び UPLC の移動相調製に使用したギ酸は LC/MS 用、トリフルオロ酢酸、ギ酸アンモニウム、アンモニア水は試薬特級、炭酸水素アンモニウムは試薬一級であり、いずれも和光純薬工業社製であった。

添加回収試験の検体は陸奥湾産ホタテガイの剥き身のホールボディを粗く粉砕したものを用了。

3. 方法

3.1 LC 分析用検液調製

方法は、山本らの既報³⁾に掲載されているので、ここでは概要のみ記す。

フードプロセッサーで粗く粉砕したホールボディの貝試料に、50%メタノールを加えてホモジナイズし、遠心分離して、上清を孔径 0.45 μm のフィルターでろ過し、コンディショニングしておいた SAX ミニカラム (Agilent 社製 Bond Elut LRC-SAX 500mg) に負荷し、0.1 mol/L NaCl (10%アセトニトリル溶液) で不純物を溶脱させ、1 mol/L NaCl (10%アセトニトリル溶液) により目的成分を溶離させて調製した。

HPLC 及び UPLC 測定により得られたクロマトグラムを評価すべく、上記により調製した Mus-d 抽出溶液を測定に供した。

添加回収試験は、2015 年度 (1 月~3 月) の青森県陸奥湾産ホタテガイ検体 (検体番号 278-13~278-33-1) に、DA の標準溶液を添加し、以後、無添加の試料と同様に、抽出、精製の操作を行って検液

を得て、機器分析に供した。

3.2 HPLC 分析条件

(1) HPLC における移動相

HPLC においては、0.1 v/v% のトリフルオロ酢酸を含んだ 10%アセトニトリルを用了。勾配法は用いず、単一条件 (isocratic) の移動相を用了。

(2) HPLC 条件

表 1 に HPLC 条件のうち主要なものを列記した。

表 1 HPLC 条件

流速	1 mL/min
カラム温度	40 $^{\circ}\text{C}$
検出法	吸光光度法
検出波長	242 nm
移動相	Isocratic
分析時間	20 min
試料注入量	20 μL

3.3 UPLC

(1) カラムの選択

UPLC においては、カラムとして、EU の SOP⁴⁾ に記載がある BEH カラム 50 mm を第一選択としたが、かつて UPLC 条件を isocratic 条件で検討した際に、CSH カラムが比較的、分離能が良好であったので、今回はそれも加えて検討した。

また UPLC 装置製作会社から UPLC 分析条件が公表されており、それも加えて検討した。この方法では 100 mm の BEH カラム使用であった。

(2) UPLC における移動相および分析条件

UPLC においては、移動相に勾配法を適用した。BEH カラム 50 mm では、EU の SOP⁴⁾ 記載の条件を適用し、CSH カラムでは、その条件を適宜改変して適用した。表 2 に移動相勾配の条件を記した。A 液が 30 mM ギ酸水溶液、B 液が 30 mM とするのギ酸を含んだ 95%アセトニトリルであった。

また BEH カラム 100 mm を用了ときの勾配法の条件を表 2(c)に示した。ここで、A 液は 50 mM のギ酸を含んだ 2 mM ギ酸アンモニウム水溶液であり、B 液は アセトニトリル：水：500 mM 炭酸水素アンモニウム：25%アンモニア水 =450：30.5：2：17.5 であった。

表 2 UPLC 条件一覧

(a) BEH カラム 50 mm 使用時

移動相勾配条件

時刻(min)	流速(mL/min)	A%	B%	勾配
init	0.4	95	5	6
0.30	0.4	95	5	6
2.50	0.4	60	40	6
2.51	0.4	95	5	6
3.00	0.4	95	5	-

UPLC 条件

流速	0.4 mL/min
カラム温度	35 °C
検出法	吸光光度法
検出波長	242 nm
移動相	Gradient
分析時間	4 min
試料注入量	5 µL

(b) CSH カラム使用時

移動相勾配条件

時刻(min)	流速(mL/min)	A%	B%	勾配
init	0.4	95	5	6
0.30	0.4	95	5	6
3.50	0.4	60	40	6
3.51	0.4	95	5	6
4.00	0.4	95	5	-

UPLC 条件

流速	0.4 mL/min
カラム温度	35 °C
検出法	吸光光度法
検出波長	242 nm
移動相	Gradient
分析時間	7 min
試料注入量	5 µL

(c) BEH カラム 100 mm 使用時

移動相勾配条件

時刻	流速(mL/min)	A%	B%	勾配
init	0.6	95	5	6
1.00	0.6	90	10	6
1.50	0.6	87	13	6
1.51	0.6	95	5	-

UPLC 条件

流速	0.6 mL/min
カラム温度	30 °C
検出法	吸光光度法
検出波長	242 nm
移動相	Gradient
分析時間	4 min
試料注入量	5 µL

4. 結果

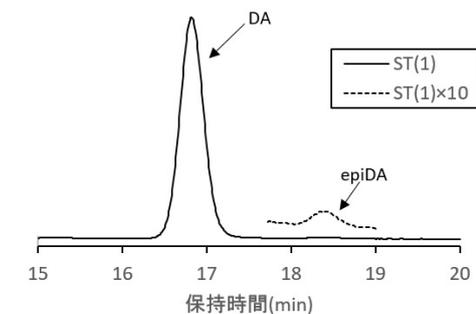
4.1 HPLC クロマトグラム

図 2(a) に、DA の標準溶液 ST(1) について、HPLC で得られたクロマトグラムの DA のピーク近傍を示す。また図 2(b) に、Mus-d の抽出液についてのクロマトグラムを示す。

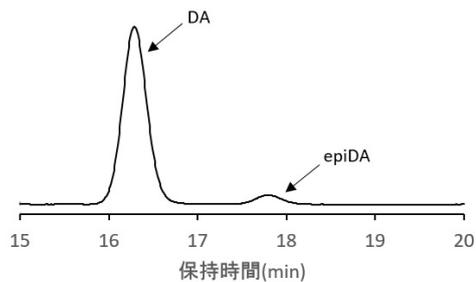
HPLC で、DA と epiDA のピークは完全に分離していた。

4.2 UPLC クロマトグラム

図 3、図 4 および図 5 に、それぞれ BEH カラム 50 mm、CSH カラム、BEH カラム 100 mm を用いた条件での標準溶液 (a) 及び Mus-d 抽出溶液 (b) のクロマトグラムを示す。

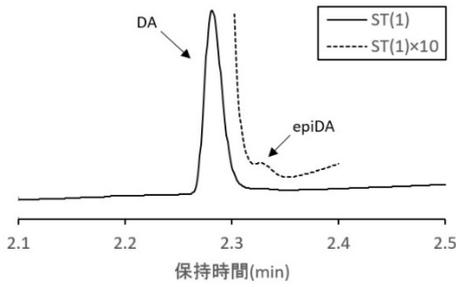


(a) 標準溶液

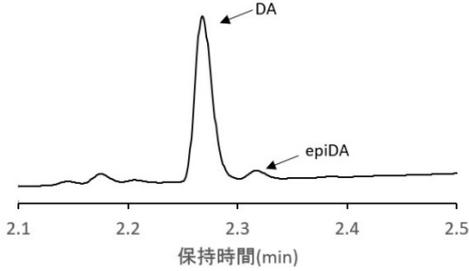


(b) Mus-d 抽出溶液 (5 倍希釈)

図 2 HPLC における DA のピーク形状

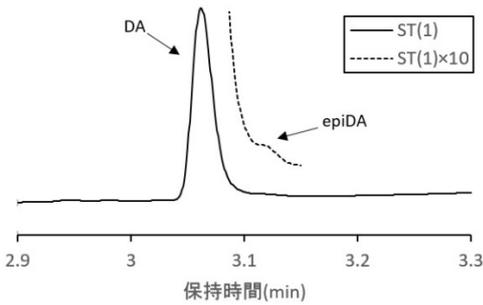


(a) 標準溶液

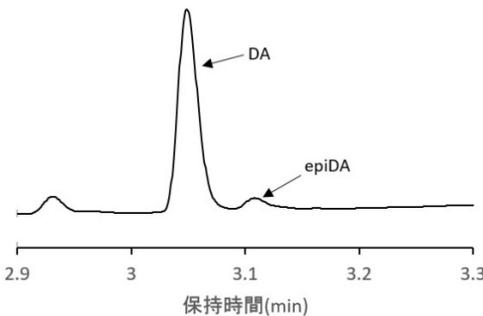


(b) Mus-d 抽出溶液 (5 倍希釈)

図 3 UPLC (BEH カラム 50 mm 使用時) における DA のピーク形状

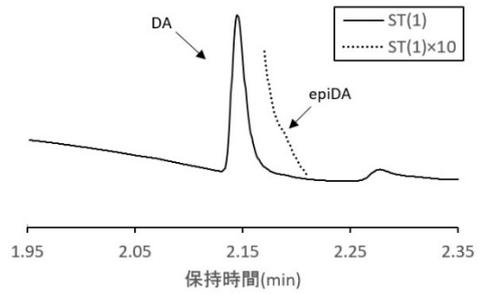


(a) 標準溶液

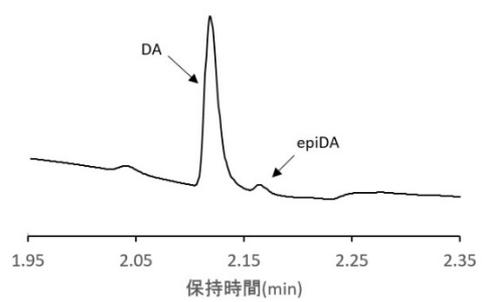


(b) Mus-d 抽出溶液 (5 倍希釈)

図 4 UPLC (CSH カラム使用時) における DA のピーク形状



(a) 標準溶液



(b) Mus-d 抽出溶液 (5 倍希釈)

図 5 UPLC (BEH カラム 100 mm 使用時) における DA のピーク形状

5. 考察

5.1 HPLC クロマトグラム解析による理論段数、分離度およびシンメトリー係数の算出

理論段数^{5), 6)} N とは、クロマトグラフィーにおいて、カラム等分離部の性能を示す指標である。

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma_t} \right)^2$$

ここで、 t_R はピークの保持時間、 σ_t は、ピークの半値全幅 W_h と次なる関係がある。

$$W_h = 2.355\sigma_t$$

また、分離度^{5), 6)} R_S は、二つのピークの保持時間差 Δt と、二つのピークの半値全幅 W_1 、 W_2 と次なる関係がある。

$$R_S = \frac{1.18\Delta t}{W_1 + W_2}$$

さらに、シンメトリー係数⁶⁾ S とは、ピーク高さの $1/20$ の高さにおけるピーク幅を $W_{0.05h}$ 、 $W_{0.05h}$ のピーク幅をピーク頂点から横軸へ下ろした垂線で 2

分したピーク立上りの距離を f とすると

$$S = \frac{W_{0.05h}}{2f}$$

と定義され、 $S > 1$ であればテーリング、 $S = 1$ であれば左右対称なガウス分布ピークである。

上記により、HPLC および UPLC の 3 条件における理論段数と分離度、シンメトリー係数をクロマトグラムから求め、次の表 3 を得る。

表 3 HPLC 測定における理論段数と分離度

(a) HPLC						
	t_R (min)	W_h (min)	σ_t (min)	理論段数 N	分離度 R_s	シンメトリー係数 S
DA	16.29	0.305	0.1295	15800	2.82	1.08
epiDA	17.79	0.322	0.1366	17000		1.21
(b) UPLC BEHカラム 50 mm						
	t_R (min)	W_h (min)	σ_t (min)	理論段数 N	分離度 R_s	シンメトリー係数 S
DA	2.27	0.017	0.0071	103000	1.79	1.38
epiDA	2.32	0.016	0.0067	118000		—
(c) UPLC CSHカラム						
	t_R (min)	W_h (min)	σ_t (min)	理論段数 N	分離度 R_s	シンメトリー係数 S
DA	3.05	0.020	0.0085	129000	2.42	1.31
epiDA	3.12	0.015	0.0064	240000		—
(d) UPLC BEHカラム 100 mm						
	t_R (min)	W_h (min)	σ_t (min)	理論段数 N	分離度 R_s	シンメトリー係数 S
DA	2.12	0.013	0.0057	140000	2.17	1.67
epiDA	2.17	0.013	0.0053	167000		—

結果の項で示したクロマトグラムから分かるように、HPLC では、標準溶液を使用した場合でも、DA と epiDA はほぼ完全に分離していた。

表 3 により、UPLC では、HPLC に比べて 10 倍程度の理論段数であったが、DA と epiDA の分離度は HPLC のほうがよく、特に EU の方法である、カラム BEH 使用では、分離度が劣っていた。

また、BEH カラム 100 mm では、シンメトリー係数が高く、ピークのテーリングが著しいことが分かる。

5.2 ホタテガイ試料への標準品添加の測定値についての UPLC 結果の HPLC 結果との比較

これら 2 系統の測定値の比較を行うことは、実際の検体で、2 手法による結果に有意差があるかないかの議論につながる。

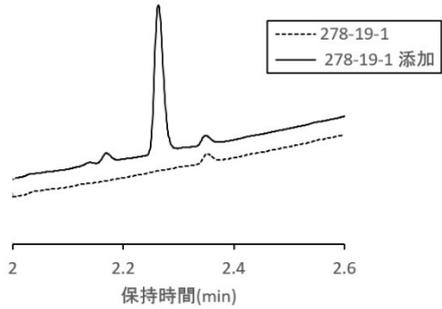
方法としては、 x に一つの方法の回収率を取り、 y にもう一つの方法の回収率を取って、回帰直線 $y = ax + b$ を計算し、その傾き a が 1、切片 b が 0 と有意に異なるかを検定するものである⁷⁾。すなわち、最小二乗法による回帰計算により得られた回帰直線の傾き、切片の 95% 信頼区間を求め、この間に 1, 0 がそれぞれ入るかどうかを検討する。

表 4 に、検討した測定結果の組み合わせと検定の結果を示した。検討した全ての組み合わせにおいて、傾き a の 95% 信頼区間内に傾き 1 が、切片 b の 95% 信頼区間内に切片 0 が入り、全ての手法の組み合わせの間で有意差がないことが判明した。

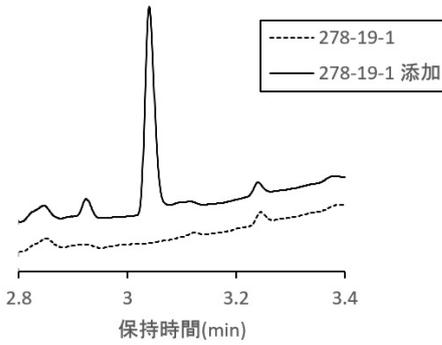
5.3 UPLC 法での使用カラムの選択

表 4(b), (d) および (f) により、CSH カラムは UPLC 測定において、有意差はないが高めの分析値

を与えることが分かった。この原因を精査すべく、クロマトグラムのうち、特に目立って回収率の高かった 278-19-1 への添加と、278-33-1 への添加の 2 例について、BEH カラム、CSH カラムを使用した場合のクロマトグラムをそれぞれ図 6、図 7 に示す。

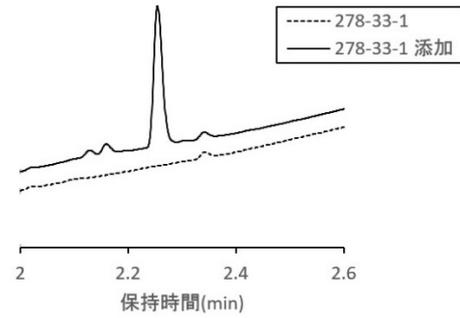


(a) BEH カラム使用時

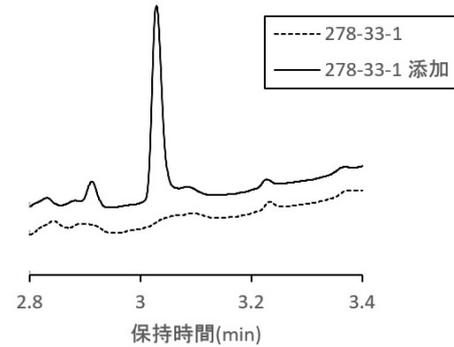


(b) CSH カラム使用時

図 6 検体 278-19-1 への添加の 2 例



(a) BEH カラム使用時



(b) CSH カラム使用時

図 7 検体 278-33-1 への添加の 2 例

図 6 及び 7 から、CSH カラムを使用した場合、DA 等のピーク近傍が、標準品を添加していないときも、乱れたクロマトグラムになっていることが分かる。BEH カラムではそのような現象はなく、原因は不明である。少なくとも汚染が原因ではないことは、連続自動分析における無添加と添加の間に挟んだ空試験のクロマトグラムにそのようなピークがないことから分かる。

5.2 の項で述べたように、BEH と CSH のカラムでは、後者が比較的分離能に優れており、その使用が望ましい側面もあるが、実際の検体分析への応用の見地からは、弱点を有するとも考えられる。

なお、EU の SOP⁴⁾ では、BEH カラム 50 mm を使用する条件が記述されており、BEH カラムの使用で問題ないと考えられた。また、分離度が多少劣っても、文献⁸⁾ に述べられているように、DA と epiDA は 242 nm においてモル吸光係数が同一であることから、ピークを合算し、DA+epiDA の面積値として処理した方がむしろ簡潔であるとの指摘もある。

表 4 測定結果の組み合わせと検定の結果 (上段は回収率%、下段は解析結果を示す。)

(a) HPLC vs. UPLC BEH 50 mm			(d) UPLC BEH 50 mm vs. UPLC CSH		
項目名称	HPLC	UPLC BEH 50	項目名称	UPLC BEH 50	UPLC CSH
Add to 278-13	86.5	89.3	Add to 278-13	89.3	89.8
Add to 278-19-1	86.7	88.7	Add to 278-19-1	88.7	96.5
Add to 278-21-1	75.3	77.5	Add to 278-21-1	77.5	81.8
Add to 278-27-1	74.2	78.8	Add to 278-27-1	78.8	81.8
Add to 278-33-1	77.4	78.6	Add to 278-33-1	78.6	101.4
	<i>b</i>	<i>a</i>		<i>b</i>	<i>a</i>
係数	7.55	0.94	係数	51.71	0.47
標準誤差	9.43	0.12	標準誤差	67.39	0.81
下限 95%	-22.45	0.56	下限 95%	-162.75	-2.12
上限 95%	37.56	1.31	上限 95%	266.16	3.06

(b) HPLC vs. UPLC CSH			(e) UPLC BEH 50 mm vs. UPLC BEH 100 mm		
項目名称	HPLC	UPLC CSH	項目名称	UPLC BEH 50 mm	UPLC BEH 100 mm
Add to 278-13	86.5	89.8	Add to 278-13	89.3	97.4
Add to 278-19-1	86.7	96.5	Add to 278-19-1	88.7	96.6
Add to 278-21-1	75.3	81.8	Add to 278-21-1	77.5	85.5
Add to 278-27-1	74.2	81.8	Add to 278-27-1	78.8	85.0
Add to 278-33-1	77.4	101.4	Add to 278-33-1	78.6	87.1
	<i>b</i>	<i>a</i>		<i>b</i>	<i>a</i>
係数	37.67	0.66	係数	5.06	1.03
標準誤差	58.58	0.73	標準誤差	7.07	0.09
下限 95%	-148.76	-1.67	下限 95%	-17.43	0.76
上限 95%	224.10	2.98	上限 95%	27.54	1.30

(c) HPLC vs. UPLC BEH 100 mm			(f) UPLC CSH vs. UPLC BEH 100 mm		
項目名称	HPLC	UPLC BEH 100 mm	項目名称	UPLC CSH	UPLC BEH 100 mm
Add to 278-13	86.5	97.4	Add to 278-13	89.8	97.4
Add to 278-19-1	86.7	96.6	Add to 278-19-1	96.5	96.6
Add to 278-21-1	75.3	85.5	Add to 278-21-1	81.8	85.5
Add to 278-27-1	74.2	85.0	Add to 278-27-1	81.8	85.0
Add to 278-33-1	77.4	87.1	Add to 278-33-1	101.4	87.1
	<i>b</i>	<i>a</i>		<i>b</i>	<i>a</i>
係数	10.55	1.00	係数	65.16	0.28
標準誤差	4.08	0.05	標準誤差	33.69	0.37
下限 95%	-2.43	0.83	下限 95%	-42.06	-0.91
上限 95%	23.53	1.16	上限 95%	172.38	1.46

6. 結語

記憶喪失性貝毒のドウモイ酸の分析法について、UPLC 法の分析条件を検討した。その結果、

- (1) UPLC 法では、従来の HPLC 法よりも、DA と epiDA の分離度が若干劣っていた。
- (2) UPLC クロマトグラム解析により、UPLC 条件では DA ピークが非対称で、シンメトリー係数が 1 を超え、テーリングが認められた。
- (3) ホタテガイ試料への添加回収試験結果について、HPLC 法と UPLC 法 (使用カラム 3 種) とで有意差の検定を行ったところ、有意差はないという結論を得た。よって、UPLC 法は従来法の代替手法として利用可能と考えられた。

- (4) ホタテガイ試料への添加回収試験における UPLC 法の CSH カラム使用時に、BEH カラム使用時よりもやや高い回収率を与えることがあった。そのときのクロマトグラムを検証したところ、無添加の検液でもクロマトグラムが乱れる現象が認められた。この原因は不明である。
- (5) UPLC 法において CSH カラムを使用する分離度は BEH カラム使用時より若干高くなるが、上述の (3) 及び (4) から、検体分析では BEH カラムを用いるべきと結論された。

以上が、ドウモイ酸の UPLC 測定の検討で得られた結論である。

文 献

- 1) Cook, P. F. et al.: Algal toxin impairs sea lion memory and hippocampal connectivity, with implications for strandings. *Science online*, 14, Dec, 2015.
- 2) Hatfield, C. L. et al.: Salt clean-up procedure for the determination of domoic acid by HPLC. *Natural Toxins*, **2**, 206-211 (1994).
- 3) 山本明美他: ホタテ貝のドゥモイ酸添加回収率における性差. 青森県環境保健センター研究報告, **18**, 13-17 (2007).
- 4) European Union Reference Laboratory for Marine Biotoxins: Standard Operating Procedure for determination of domoic acid (ASP toxins) in molluscs by UPLC-MS, ver 1. Feb 2010.
- 5) 松下至: 液体クロマトグラフィーを使いこなす—その基礎と計算力. 技報堂出版, 東京 (2013).
- 6) 日本工業標準調査会審議: 日本工業規格 高速液体クロマトグラフィー通則 JIS K0124. 日本規格協会, 東京 (2011).
- 7) 宗森信訳, Miller, J. C. et al.: データのとり方とまとめ方—分析化学のための統計学. 共立出版, 東京 (1991).
- 8) European Union Reference Laboratory for Marine Biotoxins: EU-Harmonised Standard Operating Procedure for determination of domoic acid in shellfish and finfish by RP-HPLC using UV detection, ver 1. Jun 2008.

Measurements of domoic acids as amnesic shellfish poisons by means of ultra-high performance liquid chromatography

Ryuji Hanaishi, Akemi Yamamoto, Minoru Nakaya, Hirohisa Sato

Analysis conditions of an ultra-high performance liquid chromatography, UPLC, for amnesic shellfish poisons, domoic acids, were examined. Resolutions on UPLC between domoic acid (DA) and epi-domoic acid (epiDA) were somewhat inferior to those obtained by HPLC. Analyses of UPLC chromatograms showed tailing of DA peaks. Finally, we made significant difference tests for the results of recovery rates in spiked scallop samples, between HPLC method and UPLC method with 3 types of columns, and concluded that there were no significant differences between these methods.

Key words: amnesic shellfish poison, domoic acid, HPLC, UPLC

十二湖青池の呈色機構に関する研究 (第一報)

花石竜治 工藤志保 野澤直史 佐藤裕久

青森県西部白神山地山麓に位置する十二湖青池の呈色機構について研究した。赤・緑・青色の3色カラーセンサーを湖内に沈めて測光を行い、また水質の化学分析を行った。光測定結果を、センサーの分光感度特性と水そのものの可視領域の吸収スペクトルから解釈したところ、赤色光の減衰比として、実測値と理論値が一致した。化学分析結果としては、溶存酸素の過飽和はなく、また可視領域に光吸収を与えうる遷移金属元素や陰イオンは認められなかった。よって青池の青色は、溶質や懸濁物が原因ではなく、水そのものの赤色光の吸収が主な原因と考えられた。さらに光の挙動に関して若干の仮定を行い、色彩工学の立場で、水の吸収スペクトルから青池の色を再現する試みも行った。

Key words : Aoike Pond, blue, water, absorption of light, coloration mechanism

1. 緒言

世界遺産白神山地山麓の十二湖の青池（あおいけ、図1¹⁾に地図を示す。）は独特の青色を呈する。この色の原因は、観光客などに対しては科学的に未解決のものと紹介されている。

青池の呈色機構に関する研究は、2008年に高松らが報告したものがあつた。その結論には「青池の青色呈色は水の吸収機構を基調とし、ケイ酸塩鉱物微粒子によるレイリー散乱機構が関与していると結論された」とある²⁾。その後、近年では福島大学の研究者が、福島県の五色沼湖沼群との比較の観点から青池を調査し、懸濁微粒子が微量であり、透明度が極めて高いことを報告している³⁾。

青池の陸水学的研究は、著者が把握しているもので最も古いものは、1935年の吉村による水温と透明度の研究に遡る⁴⁾。その結論では、青池の湖水は湧水由来で、しかも湖底から水面まで 9.0～10.3 °C でほぼ一定の水温で保たれているとされている。その後、1986年の工藤らの研究⁵⁾では、「夏（1985年8月～9月）の調査にもかかわらず、表層水で12.0 °C」とある。青池の周囲はブナ林で、地質学的には新生代第三紀中新世の十二湖凝灰岩が岩盤となっており、十二湖凝灰岩は白～明灰白色の色を呈する^{6),7)}という。

近年の陸水学的アプローチによる研究には、三上らのもの^{8),9)}があり、1992年の報告⁸⁾では、青池の透明度 8.8 m（全透）とあり、2002年の報

告⁹⁾では、十二湖湖沼群一般の性質としてアルカリ度が高いことが述べられている。

さて、一般に我が国の湖沼の色の問題については、例えば摩周湖の研究例¹⁰⁾や、福島県の五色沼の報告例^{3),11)}、近年では北海道美瑛町「青い池」の報告¹²⁾がある。また、本格的な色彩工学の議論をしたものに、北海道オンネトーの呈色機構の報告¹³⁾がある。

本研究は、青池の呈色機構を光物理と物理化学、分析化学の立場から考察することを目的とした。研究の基本的着眼点は、本論文の第一著者である花石が個人的に2014年から行ってきたもの^{14),15)}を踏襲するが、本報告では、測定システムとデータ解析方法を改良して、また新たに実験室での化学分析を加え、物理と化学の双方の見地から、研究を行った結果を述べる。

研究の方針について簡単に記す。色の問題は、厳密には分光器を用いて観測するものである。しかし、本研究は、高価な分光器を使用する本格的調査の前段階で、手掛かりを得るための調査であり、入手容易で安価な3色のカラーセンサーを、近年、著しく進歩しているマイコンボードで制御することによって、青池における3色の光強度を測定した。さらにその結果について、既報¹⁶⁾の可視領域の水の吸収スペクトルを用い、センサーの分光感度特性から解釈した。

調査対象として、青池とそれに隣接する鶏頭場

ノ池（けとばのいけ、図2¹⁾ 参照）を選び、特に後者は青くないことから、青池との比較のために水質の採取および化学分析を行った。

化学分析は、pH、EC（電気伝導率）、SS（懸濁物質）といった基本項目から、DO（溶存酸素）、アルカリ度に加えて、ICP-MS法による微量金属元

素分析、原子吸光法による高濃度金属元素分析と、イオンクロマトグラフィーによる陰イオン分析を行って、可視領域に光吸収を与える溶質の測定をした。

最後に、文献値¹⁶⁾の水の吸収スペクトルから、青池における呈色の再現を試みた。



図1 青池の位置



図2 青池と鶏頭場ノ池の位置関係（図1の拡大図）

2. 方法

2.1 光強度測定

(1) カラーセンサー部のハードとソフト

カラーセンサーとして、浜松ホトニクス社のS9706を用いた。このセンサーは赤、緑、青の色の光の波長にこれら3種の素子それぞれ感度極大があり、よって三つの色の測光を行うことができるものである。センサーは光強度に対して一次関数的な出力をすることを技術資料¹⁷⁾から確認した。技術資料¹⁷⁾には各色素子の分光感度特性曲線が示されており、これを後述する光強度計算に供した。

センサーは、防水のため、小型のガラス板を無色のエポキシ樹脂を薄く塗布して接着し、さらに出力ケーブルとの接続部を、エポキシ樹脂および自己融着テープ、熱収縮チューブで防水した。入

出力は汎用のLANケーブルを使用し、これによってセンサー一部を釣り竿から吊り下げ湖内に沈めた。図3に試作した装置のセンサー部の画像を示す。

湖面直上における太陽光強度の、水中での光減衰を観測することが目的だったので、センサー受光部は真上方向に向くようにした。光強度センサーを垂下しているLANケーブルに目盛りを付して、展望台の上から双眼鏡による目視で、センサー受光部の深度を測定できるようにした。

LANケーブルで沈めたセンサー部からマイコンボード (Arduino UNO) を介してノート PC と USB により接続した。センサー部入出力は Arduino プログラミングとマイクロソフト社表計算ソフト Excel の VBA マクロプログラミングにより行った^{18), 19)}。図4に PC 上のアプリケーションの Excel からセンサーまでの入出力の概念図を示し

た。

実際の測定では、図4の構成でシステムを動作させ、沈めた時及び湖面直上において、ExcelマクロからArduino制御をし、データ採取のプログラムを走らせ、ノートPC画面に1秒ごとに光強度を送信し、Excel VBAコードを通じてExcel画面に表示させ、その関数とグラフ機能で観測値を求めた。データは連続した10個の測定値を採取した。図5にデータ採取のプログラミングで動作したPCの画面の概観を示す。このシステムをノートPCで動作させることにより、現地でセンサーを沈めながらデータを解析することを可能にした。



図3 試作したセンサー部の画像

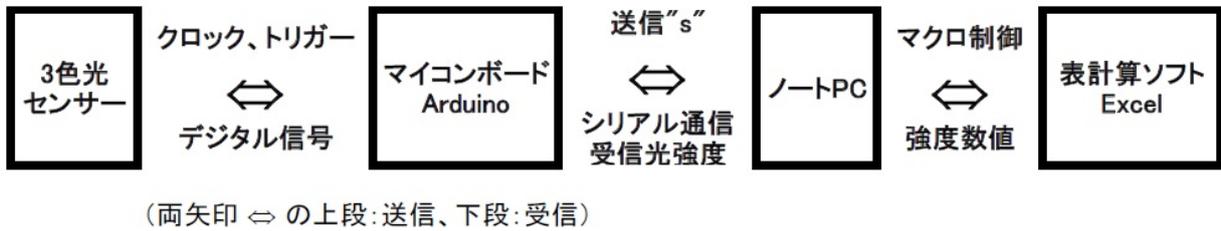


図4 PCによるカラーセンサー制御の概念図

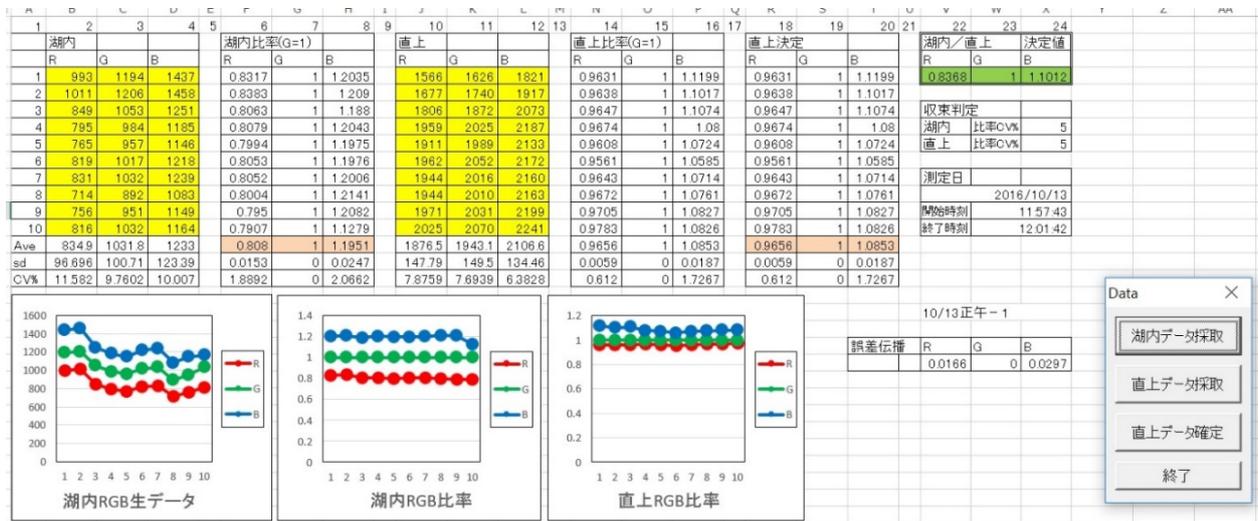


図5 Arduinoの制御によるExcelでの光強度観測画面

(2) 3色別測光とその結果の表現について

3色別の光強度の比率の算出は次のようにして行った。

R_{obs} , G_{obs} , B_{obs} : 湖内での光強度観測値
 R_U , G_U , B_U : 湖面直上での光強度観測値
 (R, G, B はそれぞれ赤、緑、青)

とすると、求める光強度の比率は

$$R:G:B = \frac{R_{obs}}{R_U} : \frac{G_{obs}}{G_U} : \frac{B_{obs}}{B_U} \quad \dots(1)$$

となる。図5にも表記があるように、測定・解析では、 $G=1$ と統一してデータを取り扱っている。こ

これは後述の図18に示すように青池の湖底での反射・透過光のスペクトルから、緑色光と青色光は湖水による吸収が弱いことから、緑色光の強さを1として、比率で議論した。また結果からではあるが、G/Bの比率は常に約1.0であり、前述の仮定は正しいと考えられる。

光減衰の強度比を比率で議論するのは、直射光とそれの湖内での減衰を測定するもので、赤緑青の光のデータ採取はほぼ同時に行う一方、3色セットのデータは1秒毎に計測するので、光強度に揺らぎがあった場合、比を取るにより共通因子を

相殺させ精度良いデータを得ることを目指した。

(3) センサーの感度の角度依存性とセンサーの傾き、太陽高度の傾きとの関係

技術資料¹⁷⁾には、「指向性」という表現で感度の角度依存性が記載されており、赤・緑・青色の3色に感度を持つ素子がほぼ同一の感度指向性を持っていることが確認できる。図6に技術資料¹⁷⁾記載の「指向性」のデータを示す。

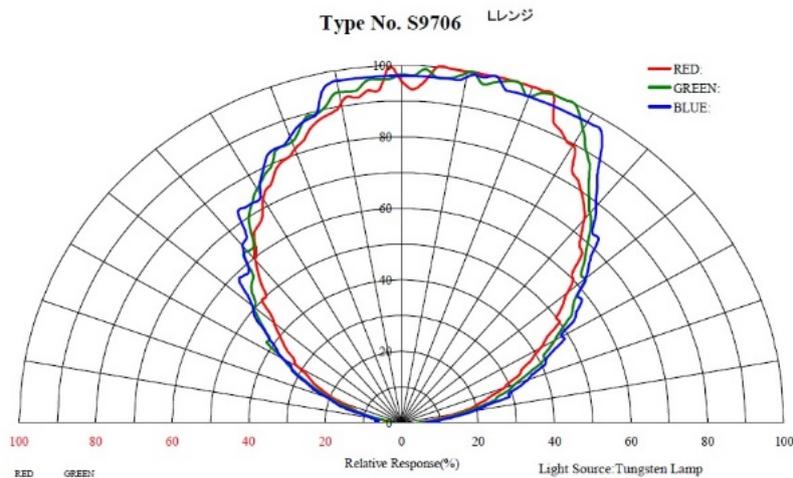


図6 センサーS9706の感度の「指向性」(技術資料から)

センサーは微小な基板の上に搭載されており、赤緑青の3色の素子が並列している。センサー基板に垂直に光が入射すれば、その光束を最大強度の光束の強度(Ψ とする。)で測定できるが、図7に示したセンサーの傾き ϕ と太陽高度 θ により、センサーが光束として感知できる光強度 Ψ' は

$$\Psi' = \Psi \sin(\theta + \phi)$$

となると考えられる。

図6に示したように、センサー感度の角度依存性には、3色の色の違いによる相違は概ねないことから、この $\sin(\theta + \phi)$ の因子は、湖内(分子)および湖面直上(分母)それぞれについて、3色の光については同一の因子となると仮定できる。よって(1)式の各項の分母と分子に、分母と分子で異なっても赤緑青色の光強度に同じ因子として乗せられ、(1)式では各項で同じ因子になることから、

比を取ると相殺すると考えられる。センサー部が簡便な構成のため、比を取るにより議論を可能にしている。

また、図7では、太陽高度の湖内光路長に及ぼす影響についても図示しているが、それについて若干述べる。

太陽高度を θ としたとき、LANケーブルが垂直に垂下されていると仮定すれば、湖内光路長はLANケーブルを沈めた深さに $1/\sin\theta$ の因子を乗じたものとなる。吸光係数に湖内光路長を乗じ、 \log_{e10} で除したものに負号を乗じたものの10のべき乗が、光強度比になり、非線形の要素となつて、光強度比を変化させ、この因子は比を取っても相殺しないので、強度比の理論計算の際には、この湖内光路長だけを考慮すればよいことになる。これについては後述(図13)する。

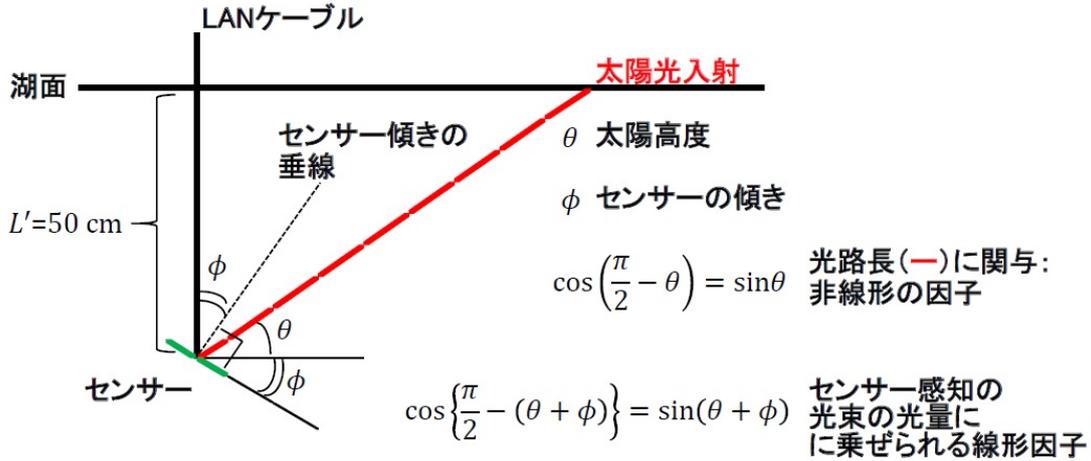


図7 センサーの傾き、太陽高度によるセンサー感知の光量の変化の概念図

2.2 調査日と検体採取

青池についての光測定調査は 2016年7月21日、8月29日、10月12日～13日に行った。天候は前二者でそれぞれ薄曇り、晴れ、10月12日は薄曇り、13日は曇り時々晴れ一時雨であった。10月12日～13日の調査は、現地での朝夕の光測定も行うことを目的とした。

水質検体採取は10月13日に行った。ICP-MS用水質検体採取を、青池においては展望台直下から、鶏頭場ノ池においては西岸から、採水瓶に直接採取した。一般項目用の水質検体採取は、青池においては展望台からポリバケツを垂下して採取し、鶏頭場ノ池においては西岸で採取した。鶏頭場ノ池西岸における採取地点の緯度経度は、北緯40.5623°、東経139.9838°(世界測地系)であった。

1回の測定で、LANケーブルを沈めた深さ50cmで、3セットの湖内および湖面直上での測定値を得たが、10月13日朝の光調査では、時雨模様の降雨があり、2セットのみのデータ採取であった。

2.3 溶質、懸濁物の分析

特記のない項目はJIS K0102に基づき測定した。

(1) ICP-MS法による微量金属元素分析

採水は、5%硝酸に浸漬し超純水で洗浄したポリ瓶に、湖岸から表層水を直に採取することによって行った。

採水した検体は、採取当日、100 mLにつき、超純粋グレードの硝酸 5 mL をマイクロピペットで加えて混和し、ICP-MS 分析に供した。なお、金属元素分析においては、ろ過をするか否かの選択

肢があるが、元素濃度を測るという目的であり、懸濁物も 1 万℃のプラズマに導入され計測されることから、今回はろ過をせずに硝酸を添加して分析に供した。

ICP-MS 測定標準溶液は分析の標的となる元素を含む SPEX 社の混合標準溶液を希釈して用いた。内標準物質としてのロジウム標準溶液は和光純薬工業社製の市販品を使用して調製した。定量は相対検量線法により、測定元素は結果の項に記した。

(2) 原子吸光分析によるアルカリ金属およびアルカリ土類金属元素分析

高濃度で存在するアルカリ金属およびアルカリ土類金属元素(ナトリウム、カリウム、マグネシウムおよびカルシウム)は、フレイム原子吸光法で定量した。マグネシウム及びカルシウムは、塩化ランタンを添加して分析した。また、ICP-MS 分析と同様、試料はろ過をせずに分析した。

フレイム原子吸光分析は、Perkin Elmer社製 AAnalyst200 を用いて、アセチレン-空気炎により、和光純薬工業社製の標準溶液による検量線法によった。

(3) イオンクロマトグラフィーによる陰イオン分析

塩化物イオン、硝酸イオンおよび硫酸イオンについて行った。水質検体を 0.2 μm 孔径のメンブランフィルターでろ過し、分析に供した。

分析装置は島津製作所社製の電気伝導度検出装置CDD-6Aを検出器とした同社製の液体クロマトグラフ装置Class-VPを用いた。使用カラムは同社

製SHIM-PACK IC-A3、ガードカラムは同社製SHIM-PACK IC-GA3であった。移動相は、組成として、8 mmol/L p-ヒドロキシ安息香酸、3.2 mmol/L 2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-2,2',2''-ニトリロトリエタノールおよび50 mmol/L ホウ酸を含む水溶液で、流速1.2 mL/minであった。標準溶液は、和光純薬工業社製を用いた。

(4) アルカリ度測定

JIS K0400-15-10²⁰⁾に基づき、「全アルカリ度」を測定した。炭酸イオンおよび炭酸水素イオンなどが重要な因子となることから、ポリ瓶に検水を満たし、気液分配の起こらない条件で輸送し、即日分析を行った。

3. 結果

3.1 青池の色の概観

図8に下記に現地の青池と鶏頭場ノ池の画像を示す。

図8から、太陽高度が高い時期時刻においては、

青池は鮮やかな明るい青色を呈し、太陽高度が低くなると群青色を経て暗青色の色を呈するようになることが分かる。

図8(e),(f)から、青池においては太陽高度が低い10月の朝(9時前後)および正午前後では、湖面反射光も展望台で観測された。

また図8(g)から、青池に隣接する鶏頭場ノ池は青色を呈さず、緑から黄土色の色を呈することが分かる。

3.2 光強度測定結果

カラーセンサーの出力値から求めた青池湖内での光強度比は±で表した標準偏差の誤差を伴った結果であり、表1および表2に示した。

3.3 水質調査結果

(1) 基本項目およびアルカリ度、溶存酸素濃度

表3に結果を示した。表3には2002年に三上らが報告⁹⁾した測定値を併記した。

表1 青池の光強度(相対値)の測定結果(時刻:正午前後)。±は誤差の標準偏差を示す。

年月日	項目	R	G	B
2016/7/21	算術平均値	0.86±0.16	1	1.0±0.05
	中央値	0.93±0.009	1	0.96±0.007
2016/8/29	算術平均値	0.88±0.05	1	1.0±0.006
	中央値	0.88±0.006	1	1.0±0.004
2016/10/13	算術平均値	0.84±0.03	1	1.1±0.02
	中央値	0.84±0.02	1	1.1±0.03

表2 青池の朝夕の光強度(相対値)の測定結果。±は誤差の標準偏差を示す。

年月日	項目	R	G	B
2016/10/12 (夕)	算術平均値	0.84±0.03	1	0.98±0.05
	中央値	0.84±0.01	1	0.94±0.01
2016/10/13 (朝)	算術平均値	0.89±0.01	1	0.99±0.03
	中央値	0.88±0.004	1	0.97±0.004

図9にSS測定(1Lをろ過)後のガラス繊維ろ紙の画像を示す。鶏頭場ノ池のろ紙に黄土色の懸濁粒子が付着していることが明らかである。

表3 青池等湖水の基本項目とアルカリ度測定結果

項目名	青池		鶏頭場ノ池	
	本調 査	三上 ら	本調 査	三上 ら
水温(°C)	9.5	—	15.5	—
pH	7.4	7.2	7.7	8.3
EC(μS/cm、 25°C換算値)	146	199	162	169
SS(mg/L)	<0.1	—	3.4	—
アルカリ度 (meq/L)	1.13	1.46	1.15	1.20
DO(mg/L)	8.9	—	9.2	—
DO飽和率%	80	—	95	—



(a) 2016年7月21日 11:42 太陽高度 69.85°



(b) 2016年8月29日 11:43 太陽高度 58.67°



(c) 2016年10月12日 14:41 太陽高度 23.75°



(d) 2016年10月12日 15:35 太陽高度 16.35°



(e) 2016年10月13日 9:19 太陽高度 34.69°



(f) 2016年10月13日 11:53 太陽高度 40.94°



(g) 2016年10月13日 10:55 鶏頭場ノ池

図8 2016年調査時における青池および鶏頭場ノ池の概観



図9 SS測定後のガラス繊維ろ紙。左が青池、右が鶏頭場ノ池の検体をろ過した残渣

(2) 金属元素

表4に結果を示した。

表4 青池等湖水中の元素濃度 (μg/L)

原子番号	元素	青池	鶏頭場ノ池
3	Li	1.5	1.1
4	Be	<0.1	<0.1
11	Na	16100	13600
12	Mg	5740	4930
13	Al	3.1	76.8
19	K	798	837
20	Ca	15500	15400
23	V	1.0	1.4
24	Cr	0.2	0.1
25	Mn	<0.1	3.5
26	Fe	0.9	34.9
27	Co	<0.1	<0.1
28	Ni	0.2	0.1
29	Cu	<0.1	<0.1
30	Zn	0.3	<0.1
31	Ga	<0.1	<0.1
33	As	0.4	0.3
34	Se	<0.1	<0.1
37	Rb	1.1	1.2
38	Sr	55.7	51.8
47	Ag	<0.1	<0.1
48	Cd	<0.1	<0.1
49	In	<0.1	<0.1
55	Cs	<0.1	<0.1
56	Ba	0.5	2.6
81	Tl	<0.1	<0.1
82	Pb	<0.1	<0.1
83	Bi	<0.1	<0.1
90	Th	<0.1	<0.1
92	U	<0.1	<0.1

(3) 陰イオン分析結果

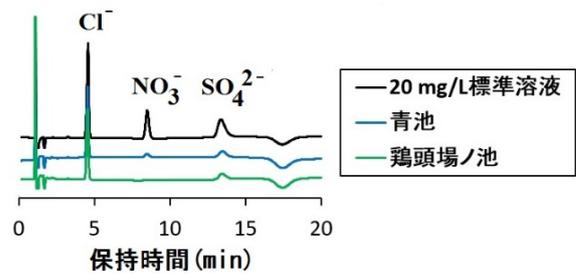
表5 に定量した陰イオン分析結果を示す。

表5 青池等湖水の陰イオン濃度 (mg/L)

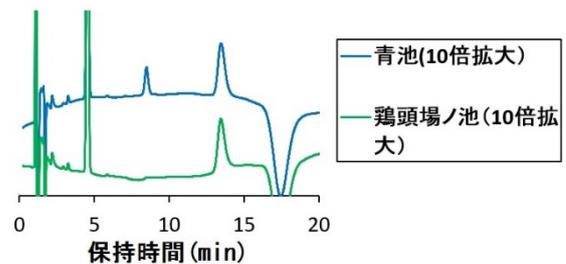
項目	青池	鶏頭場ノ池
Cl ⁻	14.4	14.2
NO ₃ ⁻	2.1	<1.0
SO ₄ ²⁻	5.8	6.0

図10 にイオンクロマトグラムを示す。青色が青池検体の、緑色が鶏頭場ノ池検体の、黒色が混合標準溶液のクロマトグラムである。上段は概観図、下段は検体のクロマトグラムで縦軸のスケールを拡大している。

拡大図 (図10(b)) で明らかなように、定量を行った3種の陰イオン以外は、保持時間2.2分および3.3分に、青池、鶏頭場ノ池双方で、塩化物イオン強度 (ピーク高さ) の100分の1程度の強度のピークが認められた。その強さ以上の目立ったピークは認められなかった。



(a) イオンクロマトグラム



(b) (a)の縦軸拡大図

図10 青池、鶏頭場ノ池湖水のイオンクロマトグラム

4. 考察

4.1 水質一般について

文献⁸⁾に記述されているように、青池は全透で、透明度が極めて高いと考えられている。このことは近年の研究³⁾によっても指摘されている。これを直截的に示すのが、一般項目のSS (懸濁物質)の濃度である。青池では定量下限値未満であったが、近接する鶏頭場ノ池では 3.4 mg/L で

あり、両者の著しい水質の違いを反映していると解釈できる。

青池および鶏頭場ノ池の湖水のアルカリ度は、青森県内の陸水の中で最も酸緩衝能が高い範疇に入るといふ 2002年の報告値⁹⁾と大差はなかった。青池および鶏頭場ノ池は、酸性雨などのpH低下要因の影響を受けにくいと言える。

4.2 金属元素濃度

図11に青池と鶏頭場ノ池湖水中の金属元素濃度を、周期表上に対数プロットした。色を付けている柱が測定した元素で、柱の高さは濃度の対数の相対値を表す。

青池および鶏頭場ノ池湖水中の金属元素濃度を、十和田湖²¹⁾、琵琶湖²²⁾と比較したのが表6である。

青池の湖水で隣接する鶏頭場ノ池の湖水に比べて、際だって濃度が高い(判断基準として2倍を超えるもの)元素は Zn だけで、Al, Mn, Fe, Ba が鶏頭場ノ池より低かった。鶏頭場ノ池の Al と Fe については、SS の成分とも考えられる。福島県の五色沼の呈色原因がケイ酸アルミニウムとされている^{3), 11), 12)}が、鶏頭場ノ池は青色の呈色はなく、SS が 3.4 mg/L あったことから、懸濁している鉱物粒子による可能性も考えられる。

また、青池の湖水は、火山性の十和田湖に比べて、Li, Na, K, Fe, Zn, As, Rb, Ba が低濃度であった。また表の濃度比の項には現れていないが、十和田湖で検出された Ga, Cs, Pb が青池では検出されなかった。Pb については、十和田湖は周辺の旧鉱山の影響を受けたものと考えられ、青池はそのような影響がないと思われる。また琵琶湖に比べると青池では、K, Fe, Ni, As, Ba が低濃度で、Li, Mg, V, Cr が高濃度という結果であった。

青池湖水中の遷移金属元素(d-d 遷移等ではしばしば可視光吸収を示す。)の濃度は極めて低く、呈色の原因にはならないと判断された。

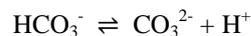
4.3 溶存酸素濃度および陰イオン濃度、イオンバランス

青池湖水の溶存酸素飽和率は80%で、決して過飽和ではなく、「青い色は酸素濃度が高いから」

という俗説は否定された。

図10の青池湖水のイオンクロマトグラムから、塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンが主要構成陰イオンと判断された。これらの陰イオンは、光の可視領域に光吸収を起こさないことから、青色呈色の原因ではないと考えられる。また、保持時間2.2分および3.3分の、塩化物イオンの強度(高さ)の100分の1程度の強度のピークは、青池と鶏頭場ノ池双方で同じ程度の強度で観測されたものであり、青池独特の化学成分ではないことから、青池の呈色機構には関与していないものと考えられる。ただし、これらのピークはその保持時間から有機酸イオンの可能性もある。青池と鶏頭場ノ池の水質について、有色溶存有機物を測定することは、両者の水質の比較を網羅的に行う上で有用と考えられ、今後の課題である。

アルカリ度については、文献²⁰⁾にその寄与する陰イオンが記述されており、その主要なものは炭酸イオンと炭酸水素イオンである。青池、鶏頭場ノ池双方で、湖水がpH=7~8程度であることと、炭酸水素イオンの酸塩基平衡が



$$K_a = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

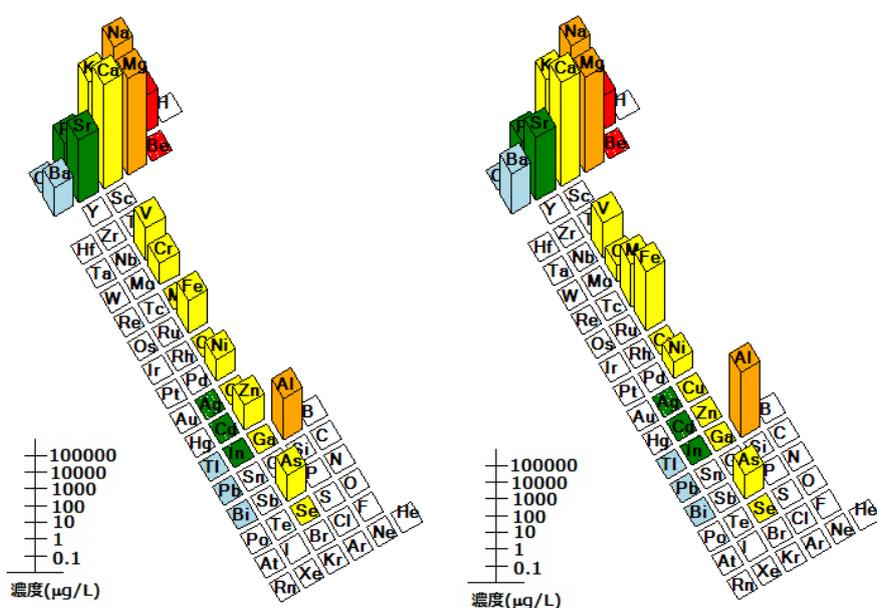
$$\text{p}K_a=10.3$$

である²³⁾ことから、青池を例にしてpH=7.4から計算すると、

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \doteq 10^{-3}$$

であり、ほとんどが炭酸水素イオンとして存在する。よってアルカリ度(meq/L)は、炭酸水素イオン濃度(mmol/L)と読み替えた。

金属イオン、陰イオンの濃度と極限モル電導率^{23), 24)}から表7を得てEC(電気伝導率)が再現された。ECの説明度は、青池で110.1%、鶏頭場ノ池で93.6%であり、良好に説明できた。



(a) 青池 (b) 鶏頭場ノ池

図11 青池および鶏頭場ノ池湖水の金属元素濃度の周期表プロット

表6 青池と鶏頭場ノ池、十和田湖、琵琶湖との湖水中金属元素濃度の比較 (濃度単位 : µg/L)

	青池	鶏頭場ノ池	十和田湖	琵琶湖	濃度比 Ratio		
	A	K	T	B	A/K	A/T	A/B
3 Li	1.5	1.1	13	0.382	1.36	0.12	3.93
4 Be	<0.1	<0.1	<0.1	0.00041			
11 Na	16100	13600	34000	9300	1.18	0.47	1.73
12 Mg	5740	4930	3000	2490	1.16	1.91	2.31
13 Al	3.1	76.8	3	2.953	0.04	1.03	1.05
19 K	798	837	1700	1630	0.95	0.47	0.49
20 Ca	15500	15400	9000	13500	1.01	1.72	1.15
23 V	1.0	1.4	1.2	0.144	0.71	0.83	6.94
24 Cr	0.2	0.1	<0.5	0.0447	2.00		4.47
25 Mn	<0.1	3.5	0.5	0.0379	<0.03		
26 Fe	0.9	34.9	46	350	0.03	0.02	0.00
27 Co	<0.1	<0.1	<0.1	0.0384			
28 Ni	0.2	0.1	0.3	0.423	2.00	0.67	0.47
29 Cu	<0.1	<0.1	<1	0.718			
30 Zn	0.3	<0.1	15	0.304	>3.0	0.02	0.99
31 Ga	<0.1	<0.1	0.31	0.596			
33 As	0.4	0.3	4.7	0.836	1.33	0.09	0.48
34 Se	<0.1	<0.1	<0.1	0.12			
37 Rb	1.1	1.2	4.2	1.44	0.92	0.26	0.76
38 Sr	55.7	51.8	49	41.7	1.08	1.14	1.34
47 Ag	<0.1	<0.1	<0.1	0.00488			
48 Cd	<0.1	<0.1	<0.1	0.00251			
49 In	<0.1	<0.1	—	0.00047			
55 Cs	<0.1	<0.1	0.24	0.00454			
56 Ba	0.5	2.6	6.4	5.37	0.19	0.08	0.09
81 Tl	<0.1	<0.1	0.07	0.00345			
82 Pb	<0.1	<0.1	1.7	0.0782			
83 Bi	<0.1	<0.1	<0.1	0.00021			
90 Th	<0.1	<0.1	<0.1	0.00003			
92 U	<0.1	<0.1	<0.02	0.0235			

Ratio>2
Ratio<0.5

表7 青池および鶏頭場ノ池の湖水のイオン濃度からの電気伝導率の再現

(a) 青池

陽イオン	mg/L	mol/L	$\lambda_{\infty}(\text{Sm}^2\text{mol}^{-1})$	$\kappa(\mu\text{S}/\text{cm})$
H ⁺		3.981E-08	0.03498	0.0
Na ⁺	16.1	0.0007	0.005011	35.1
K ⁺	0.798	2.046E-05	0.00735	1.5
Mg ²⁺	5.74	0.0002362	0.005306	12.5
Ca ²⁺	15.5	0.0003875	0.00595	23.1
Al ³⁺	0.0031	1.148E-07	0.0061	0.0
合計				72.2

陰イオン	mg/L	mol/L	$\lambda_{\infty}(\text{Sm}^2\text{mol}^{-1})$	$\kappa(\mu\text{S}/\text{cm})$
OH ⁻		2.512E-07	0.01986	0.0
Cl ⁻	14.4	0.0004062	0.007635	31.0
NO ₃ ⁻	2.14	3.451E-05	0.00714	2.5
SO ₄ ²⁻	5.86	6.1E-05	0.008	4.9
HCO ₃ ⁻		0.00113	0.00445	50.3
合計				88.7

陽イオン+陰イオン($\mu\text{S}/\text{cm}$)				160.9
EC($\mu\text{S}/\text{cm}$)				146.1
説明度%				110.1

(b) 鶏頭場ノ池

陽イオン	mg/L	mol/L	$\lambda_{\infty}(\text{Sm}^2\text{mol}^{-1})$	$\kappa(\mu\text{S}/\text{cm})$
H ⁺		1.995E-08	0.03498	0.0
Na ⁺	13.6	0.0005913	0.005011	29.6
K ⁺	0.837	2.146E-05	0.00735	1.6
Mg ²⁺	4.93	0.0002029	0.005306	10.8
Ca ²⁺	15.4	0.000385	0.00595	22.9
Al ³⁺	0.0768	2.844E-06	0.0061	0.2
合計				65.1

陰イオン	mg/L	mol/L	$\lambda_{\infty}(\text{Sm}^2\text{mol}^{-1})$	$\kappa(\mu\text{S}/\text{cm})$
OH ⁻		5.012E-07	0.01986	0.1
Cl ⁻	14.2	0.0004006	0.007635	30.6
NO ₃ ⁻	0	0	0.00714	0.0
SO ₄ ²⁻	6.04	6.287E-05	0.008	5.0
HCO ₃ ⁻		0.00115	0.00445	51.2
合計				86.9

陽イオン+陰イオン($\mu\text{S}/\text{cm}$)				151.9
EC($\mu\text{S}/\text{cm}$)				162.3
説明度%				93.6

4.4 溶質および懸濁物質濃度の青池と鶏頭場ノ池の相違点

4.1~4.3で考察したように、青池と鶏頭場ノ池とで、水質が明確に異なった点は、SS、DO、硝酸イオン、アルミニウム、マンガン、鉄、亜鉛、バリウムであった。

これらのうち、亜鉛を除く金属は青池のほうが低濃度で、また、DOは青池のほうが飽和率が低く、SSも青池で定量下限値未満であった。

亜鉛は典型元素で、2価陽イオンZn²⁺はd¹⁰であり、配位子場のd電子が関与する呈色には寄与しない。

DOについては、青池は飽和率80%で、鶏頭場ノ池が飽和率95%であり、青池のほうが飽和率が低く、このことと青池湖水が湧水由来ということは、何らかの関係を示唆する。

硝酸イオンについては、鶏頭場ノ池で不検出であったが、これについては、温帯~冷帯の二循環湖では、栄養塩類として植物プランクトンに摂取されるため、夏から秋にかけて光合成が行われる浅い層で低濃度化する現象があるとされており、県内では十和田湖での報告例がある²⁵⁾。前述のように、硝酸イオンは可視領域に光吸収を持たない。

以上から、今回調査した範囲の溶質や懸濁物質で、青池の呈色に寄与する化学種は存在しないということが結論された。

4.5 水分子の性質としての赤色光吸収について

文献¹⁶⁾から、水の可視から近赤外領域での吸収スペクトルを描画すると図12になる。

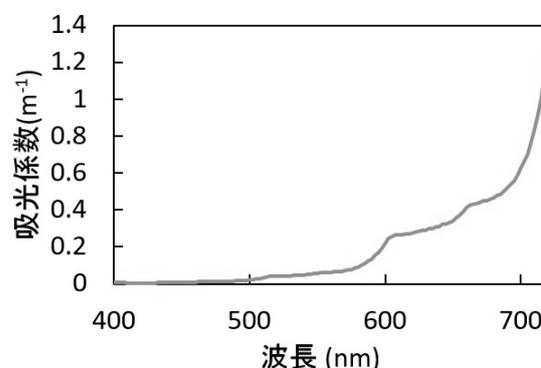


図12 水の可視~近赤外領域の光吸収スペクトル

水の振動吸収については、文献²⁶⁾に記述があり、また、上述のグラフの基となる吸光係数を求めた文献¹⁶⁾にも記述があるので、ここではそれを簡単に述べるに留める。

本来、物質の色とは、可視領域の光の吸収・反射などにより決まり、そのほとんどは分子やイオンなどの光による電子状態の遷移が原因である。しかし、図12に示した水の可視領域の光吸収は、本来、光による基本的な遷移が原子間の振動準位のものであり、振動光学の言葉で「倍音」「結合音」といった、振動の高エネルギーの遷移によるものとされている。水分子の基本的な振動遷移

は赤外領域に現れるが、その高エネルギーの遷移は、近赤外領域から可視領域にも現れる。これは水分子の基本的な振動遷移の強度が極めて強く、高エネルギーの遷移にも強度をある程度与えることも関係しているとされ、水に独特の分光学的性質である。本格的な議論は、量子化学を基礎とした物理化学の分野の振動分光学^{27), 28)}によるものであり、ここでは割愛し、現象論として、水の吸収スペクトルを示すに留める。

4.6 カラーセンサーが出力する光強度の積分値の比率

波長 λ における吸光度の関数を $A(\lambda)$ 、センサー素子の相対感度を $T(\lambda)$ とすると、吸光度は光減衰の対数であるから、センサーが出力する各色での光強度の積分強度の比率 S ($0 \leq S \leq 1$) は相対感度で規格化して、

$$S = \frac{\int 10^{-A(\lambda)} T(\lambda) d\lambda}{\int T(\lambda) d\lambda} \quad \dots(2)$$

で与えられる。

ここで、

$$A(\lambda) = \frac{a_\lambda L}{\log_e 10} = \frac{a_\lambda L}{2.303}$$

であり、 a_λ は吸光係数(m^{-1})、 L は光路長(m)である。実際の測定では、LANケーブルを垂直に垂下したとき、センサーが受光する太陽光に太陽高度の影響が出る。LANケーブルを沈めた深さを L' とし、太陽高度を θ とすると、実際の湖内光路長は

$$L = \frac{L'}{\sin\theta}$$

となる。図13に太陽高度の影響を示した。

4.7 光吸収強度の理論的推定方法

文献¹⁶⁾による水の可視吸収のスペクトルと、今回用いた光センサーの感度特性から、(2)式に基づき、積分に台形公式を用いて、センサーの検出

する光吸収強度を計算した。3色センサーについて、技術資料¹⁷⁾の分光感度曲線(図14)から、相対感度の分光特性の近似を表8(図15)に示すように取った。図16に技術資料¹⁷⁾から設定した赤色カラーセンサーの相対感度と水の吸光係数¹⁶⁾を示す。

太陽高度の考慮は、文献²⁹⁾を参考に、測定日時と青池の緯度経度から求めて行った。

なお、ここでの仮定は、青池の湖水に、可視領域に光吸収のある溶質の分子やイオンが、水そのもの以外に存在しないということであり、あるいは光散乱をもたらす懸濁物が存在しないということである。言うなれば、青池という器に可視領域に光吸収および散乱を示す溶質や懸濁物がないと仮定しての解析である。このように仮定する理由は、前述の化学分析の結果からであり、青池の透明度が高く全透で、その原因として、緒言の項で述べたように、また水質採取による化学分析で明らかのように、懸濁物が極めて少ない湧水が湖水となっていることが考えられるからである。懸濁物等が呈色原因である福島県の五色沼、北海道の青い池やオンネトーの呈色機構へのアプローチとは逆であることに注意されたい。

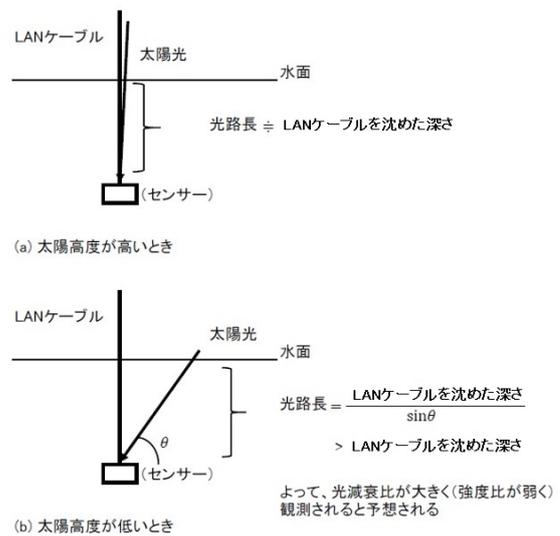


図13 センサーへの光路長に対する太陽高度の影響

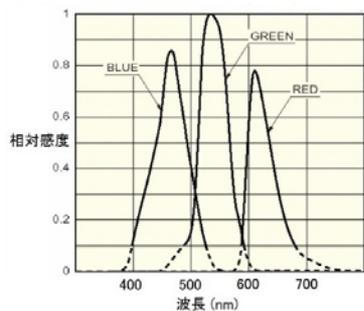


図14 3色光センサーの分光感度特性（技術資料から）

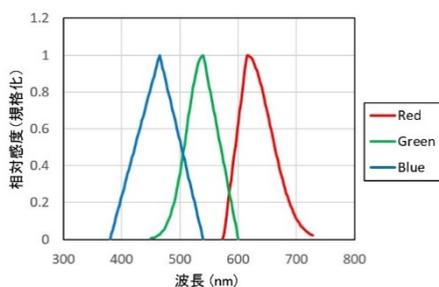


図15 光強度理論値の計算で仮定した分光感度特性

4.8 計算結果

LANケーブルを沈めた深さ 50 cm では、表10と表11に示した実測値と理論値になった。

正午前後の光測定結果では（表10）、理論値の比 $R/G=0.82\sim 0.87$ であり、結果の項で述べた測定値の比 $R/G=0.84\sim 0.88$ が完全に説明できた。ここでの理論値の誤差とは、LANケーブルを沈めた深さに ± 10 cmの誤差があると仮定して算出したものである。

表11に朝夕の結果（10月）と理論値を示しているが、朝夕の太陽高度が低いことの効果（図13）が結果として出ていない。状況を考察するために、光強度の比ではなく、絶対値を表示したのが図17である。図17には、太陽高度が高い7月21日（測定時で 68.74度）の測定値を併記している。7月21日には薄曇りであったため、10月の測定結果との単純な比較は困難であるが、湖面直上と湖内での結果の比較は可能と考えられる。

10月の光強度の絶対値は、朝夕は正午に比べて弱くなっており、太陽高度の低下が影響していると解釈できる。またさらに湖内の光強度は湖面直上での光強度の3分の1から半分程度となっていることが分かる。この現象は、太陽光の入射角が低くなり、湖面における反射が大きい可能性がある。しかし、もし太陽光の入射を観測しているのなら

ば、湖内光路長が長くなり、赤色光の強度比が弱くなるはずと考えられるが、表11に示した結果では必ずしも、そうとは肯定できない。青池の観測地点の真上には、ブナの木が何本かあり、木漏れ日があり、また、青池は周囲を崖に囲まれているという湖盆形態から、10月の夕方の太陽高度 18.69度では、太陽光は湖面に直接入射しなかった可能性もある。それに比べて、太陽高度の高い7月の測定時（太陽高度68.74度）では、湖面直上と湖内における緑色光の強度はほぼ同じであった。今回試作した簡単な構造のセンサー部は、太陽高度が高い場合には有用だが、それが低い場合には理論値から乖離した結果を与える可能性があるとも言えるものであり、今回の試作品の限界の可能性はある。

ともあれ、7月、8月および10月の正午の測定結果においては、水分子そのものの性質である赤色光吸収を仮定しての理論値と測定値が一致したことから、青池の湖水が青色に見える主要因として、湖水の水分子の本来の性質である赤色の光吸収が寄与していると推定できた。

よって、前項で仮定した、水以外の分子やイオンである溶質や懸濁物の影響を無視することにより、測定結果が完全に説明されるということである。ただし、より客観的で詳細な議論は、3色カラーセンサーの限界でもあり、例えば、光吸収と散乱を分光的に観測するといった、摩周湖における観測の例¹⁰⁾のように、分光器を備えた機器の使用によってなされるべきと考えられ、今後の課題である。

表8 3色カラーセンサーの分光感度特性の仮定

(a) 赤	
中心波長	615 nm
短波長側	直線：傾き 0.0246 nm ⁻¹
長波長側	ガウス関数：標準偏差 40.7 nm
(b) 緑	
中心波長	540 nm
短波長側	ガウス関数：標準偏差 28.0 nm
長波長側	直線：傾き -0.0167 nm ⁻¹
(c) 青	
中心波長	465 nm
短波長側	直線：傾き 0.0118 nm ⁻¹
長波長側	直線：傾き -0.0133 nm ⁻¹

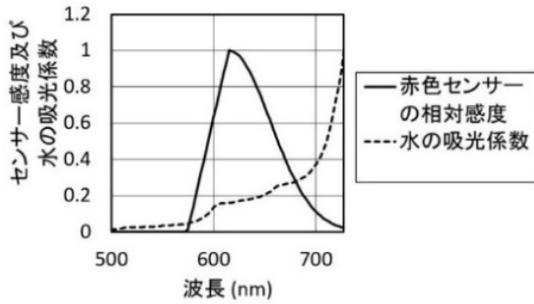


図16 赤色センサーの仮定相対感度と水の吸光係数（双方とも相対値）

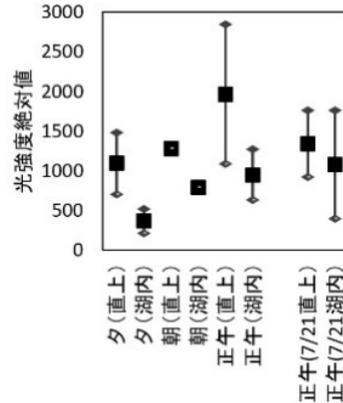


図 17 10月12日～13日の朝夕および正午、7月21日の正午の測定時の緑色光の、湖面直上および湖内での測定値（光強度絶対値）。縦棒は標準偏差を示す。

表 9 青池の光強度（相対値）の測定結果（時刻：正午前後）と理論値。±は誤差の標準偏差を示す。

年月日	項目	R	G	B	太陽高度 θ (deg)
2016/7/21	算術平均値	0.86±0.16	1	1.0±0.05	—
	理論値	0.87±0.02	1	1.0±0.004	68.74
2016/8/29	算術平均値	0.88±0.05	1	1.0±0.006	—
	理論値	0.85±0.03	1	1.0±0.004	57.62
2016/10/13	算術平均値	0.84±0.03	1	1.1±0.02	—
	理論値	0.82±0.03	1	1.0±0.006	40.94

表10 青池の朝夕の光強度（相対値）の測定結果と理論値。±は誤差の標準偏差を示す。

年月日	項目	R	G	B	太陽高度 θ (deg)
2016/10/12 (夕)	算術平均値	0.84±0.03	1	0.98±0.05	—
	理論値	0.67±0.03	1	1.1±0.007	18.69
2016/10/13 (朝)	算術平均値	0.89±0.01	1	0.99±0.03	—
	理論値	0.79±0.03	1	1.0±0.005	35.30

4.9 水の可視光吸収スペクトルからの青池の青色の再現の試み

青池の青色呈色には、上述のように赤色光の減衰が寄与していると考えられるが、より明確に記せば、青池に入射した白色光が、赤色光の減衰を経て、湖底反射等により、上向きの補色としての青色光を観測者に見させていると考察できる。

現地調査を行って初めて分かることは、春から夏にかけてはとりわけ青色が鮮やかで、展望台から湖底が見えるということである。湖底は白色であり、緒言の項で述べたように、十二湖凝灰岩である可能性がある。

ここで、光の散乱については、青池においては、透明度が極めて高く全透であることから、寄与は小さいと考えられる。分光反射については、全世界的にリモートセンシングのための研究が行われており、海洋の珊瑚礁における分光反射について報告³⁰⁾があるが、凝灰岩の分光反射は、今後の

研究課題である。

さて、文献¹⁶⁾のスペクトルに表された吸光係数に、入射と反射としての光路長の往復の、最大水深の9mの2倍である18mを乗じて、無次元の吸光度とし $\log_e 10 = 2.303$ で除し、負の符号を付して、10のべき乗を取り、光の透過率を求めた。この結果を図18に示す。

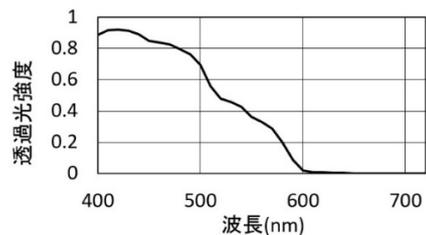


図18 青池の湖底からの反射光の分光特性

次いで、上記スペクトルと、文献²³⁾掲載の色彩工学で用いられる国際照明委員会(CIE)のXYZ

表色系の等色関数 $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ から、色度を表す値を含む x, y, z を求めた。計算式³¹⁾は光源としての日光が白色光、湖底が白色と仮定し、波長 λ における反射光強度を $P(\lambda)$ としたときに

$$X = \int \bar{x}P(\lambda) d\lambda$$

$$Y = \int \bar{y}P(\lambda) d\lambda$$

$$Z = \int \bar{z}P(\lambda) d\lambda$$

で、積分は波長 380 nmから720 nm まで10 nm 間隔で計算した。これらにより次式で求められる x, y が色度に関与しているとされている：

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}$$

計算結果は $x=0.178, y=0.222$ であった。これを図19の xy 色度図に○で示し、○内の色を拡大表示して図20を得た。

以上、水そのものの光吸収スペクトルから、青池の呈色を再現できた。図20に示した青色は、湖底に垂直に進入し、白色の湖底で垂直に反射した光を表すと仮定して得たものである。実際の青池の図8(a)に示すような太陽高度が高い時の呈色と様相が類似していると考えられた。

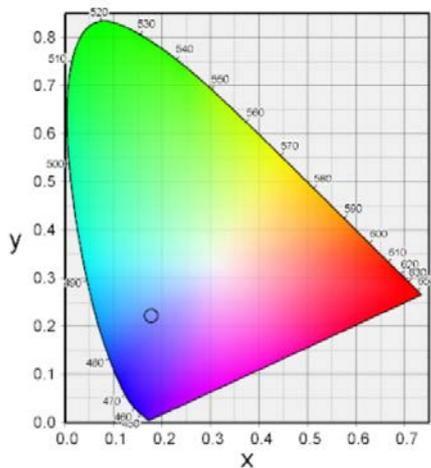


図19 青池湖底反射光の色度図上プロット
(○印が青池湖底反射光の色度、プロット外周の数値は相当する光の波長 (nm))



図20 光吸収スペクトルから算出した青池の湖底反射光の色調

5. 結語

- 1) 太陽高度が高い時期時刻においては、青池は鮮やかな明るい青色を呈し、太陽高度が低くなると群青色を経て暗青色の色を呈するようになることが分かった。
- 2) 定量的に調査するため、青池の湖水中に3色カラーセンサーを垂下し、色別の光強度を観測した。カラーセンサーの分光感度特性と可視領域での水の吸収スペクトルから試算したところ、青池の湖水の青色の原因として、赤色光の減衰が、完全に、湖水の水分子自身が持つ光吸収特性として説明された。
- 3) 水質の基本項目分析とともに、遷移金属元素を含む金属元素分析、陰イオン分析を行った結果、可視領域に光の吸収をもたらす溶質は検出されなかった。このことと、青池湖水の透明度が高く、懸濁物質が希薄であることから、青色の呈色原因は、溶質や懸濁物によるものではないと結論された。ただし、有色溶存有機物については、今回は研究の対象にできなかったため、今後は、青池と鶏頭場ノ池水質の紫外可視分光法(UV-Vis)による測定を行い、結果を比較し、溶質についての議論を網羅することが望ましいものと考えられる。
- 4) 水の可視光吸収スペクトル文献値から、色彩工学の見地により、青池における透過反射光の青色呈色を再現することができた。

以上により、十二湖青池の青色の原因は、今回の調査範囲では、水分子そのものの性質である赤色光吸収由来と結論された。

謝辞

本研究を進めるに当たり、国立研究開発法人 国立環境研究所 環境計測研究センター 基盤計測化学研究室 田中 敦 室長から、貴重な御指導をいただいたことを深く感謝申し上げます。

文献

- 1) 国土地理院25000分の1地形図「十二湖」.

- 2)高松信樹他:津軽十二湖青池の呈色機構に関する一考察.日本陸水学会要旨集,3C21,2008.
- 3)高貝慶隆他:五色沼湖沼群の青色要因の調査を目的とする日本各地の青色湖沼との共通点と相違点.磐梯朝日自然環境保全研究所 福島大学共生システム理工学類 2014年度報告書,155-162,2014.
- 4)吉村信吉:津軽十二湖の水温,透明度(2) 津軽十二湖研究(2).地理学評論,11,31-48,1935.
- 5)工藤精一他:津軽十二湖の水質の現状.青森県公害調査事務所所報,8,78-83,1986.
- 6)青森県史編さん自然部会編:青森県史 自然編地学.青森県,青森,2001.
- 7)青森県地学教育研究会編著:青森の自然をたずねて 新訂版 日曜の地学-2.築地書館,東京,2003.
- 8)三上一他:青森県の湖沼(I).青森県環境保健センター研究報告,3,50-59,1992.
- 9)三上一他:青森県における陸水の酸中和能について.青森県環境保健センター研究報告,13,22-31,2002.
- 10)田中敦他:クロロフィル,濁度,光減衰係数の係留観測により推定した摩周湖透明度の年間変動.日本陸水学会要旨集,P032,2010.
- 11)「五色沼湖沼群案内」(福島大学)
<http://www.sss.fukushima-u.ac.jp/bandai-asahi-project/12100501.html>.
(2017年1月現在アクセス可能)
- 12)高貝慶隆他:湖面の青色色彩に関する五色沼と北海道美瑛町青い池の化学的類似性と相違性について.共生のシステム:磐梯朝日遷移プロジェクト,14,80-87,2014.
- 13)尾山洋一他:酸性湖沼オンネトーの呈色要因.日本陸水学会要旨集,P001,2008.
- 14)花石竜治:白神山地の青池の色に関する研究(第1報).第2回日本水環境学会東北支部研究発表会,仙台,2015.
- 15)花石竜治:白神山地近傍の十二湖青池の色に関する研究(第2報).第3回日本水環境学会東北支部研究発表会,仙台,2016.
- 16)Pope, C. L. et al.: Absorption spectrum (380-700 nm) of pure water. II. Integrating cavity measurements. *Appl. Opt.*,36,8710-8723,1997.
- 17)浜松ホトニクス: S9706 技術資料.2008.
- 18)鈴木哲哉:ボクのArduino工作ノート.ラトルズ,東京,2013.
- 19)大川義邦:お手軽マイコンボードArduinoとセンサで計測&解析.CQ出版,東京,2012.
- 20)JIS K0400-15-10 水質-アルカリ度の測定.
- 21)花石竜治他:十和田湖水質中の元素分析結果—ICP-MS法による分析結果を中心として—.青森県環境保健センター研究報告,21,55-57,2010.
- 22)Holland, G. et al.: Plasma source mass spectrometry-Application and emerging technologies-. 105-111,The Royal Society of Chemistry,UK,2003.
- 23)国立天文台編:理科年表 平成28年.丸善,東京 2015.
- 24)日本化学会編:化学便覧 改訂2版 基礎編II.丸善,東京,1975.
- 25)花石竜治他:十和田湖定点における水深8層の硝酸性窒素の挙動.青森県環境保健センター研究報告,18,18-21,2007.
- 26)Braun, C. L. et al.: Why Is Water Blue?. *J. Chem. Edu.*,70,612-614,1993.
- 27)中川一朗:振動分光学 日本分光学会測定法シリーズ16.学会出版センター,東京,1987.
- 28)尾崎幸洋:近赤外分光法 分光法シリーズ 第2巻,講談社,東京,2015.
- 29)<http://keisan.casio.jp/has10/SpecExec.cgi?id=system/2006/1185781259>
(2017年1月現在アクセス可能)
- 30)Miyazaki, T. et al.: Measuring the spectral signatures of coral reefs. *Digest. International Geoscience and Remote Sensing Symposium*, 2,693-695,1993.
- 31)大田登:色彩工学 第2版.東京電機大学出版局,東京,2001.

A study on coloration mechanism of Aoike Pond in the Juniko region (the 1st report)

Ryuji Hanaishi, Shiho Kudo, Naofumi Nozawa, Hirohisa Sato

A coloration mechanism of Aoike Pond, that is located in the foot of Shirakami Mountains in western Aomori Prefecture, has been investigated. The authors launched 3 color sensors, that were capable of measuring red, green and blue lights, into the pond in order to measure the lights, and chemically analyzed the water quality. The measurement results of lights have been interpreted in terms both of spectral sensitivities of the sensors and of absorption spectrum of water in visible region, and decay ratios of red lights observed gave good agreement with ratios obtained by theoretical calculations. On the results of chemical analyses of the pond water, no supersaturation of dissolved oxygen were observed, and neither transition metals nor anions, that were possible to absorb lights in the visible region, turned out to be recognized. Therefore, the blue color of Aoike Pond is thought to come neither from solutes nor suspended solids but from absorption of red light by water itself. Furthermore, assuming a few about optical behavior of light, we have tried reproducing the color of Aoike Pond by using absorption spectrum of water from the points of view of color engineering.

Key words: Aoike Pond, blue, water, absorption of light, coloring mechanism

青森県内における稲わら焼却による大気汚染状況 —五所川原第三中学校局と八戸小学校局での観測データの比較考察より—

対馬典子 大坂直人 葛西正毅

五所川原第三中学校局と八戸小学校局における有機化合物等測定結果及び大気汚染常時監視データの一連の考察を行った結果、五所川原第三中学校局の 10 月期については稲わら焼却の影響に起因する大気質であると推察されたが、近年では稲わら焼却率の減少と相まって、稲わら焼却時における SPM、NO₂ 濃度のレベルの低下傾向が見受けられた。

Key words : benzo[a]pyrene , aldehydes , nitrogen dioxide , suspended particulate matter , rice straw incineration , continuous monitoring , correlation coefficient

1. はじめに

稲わらの焼却は県全体としては減少傾向にあるが(平成 27 年度の水稲作付面積に対する焼却面積の割合は 1.2%¹⁾)、津軽地方では、稲刈り、脱穀が終わった後に出る稲わらを依然として焼却している地域もあり、毎年 9~10 月に集中する稲わら焼却時の煙による健康への影響や交通障害等が懸念されている。県では、昭和 50 年代に、五所川原地区を中心としてわら焼き時の環境大気調査を実施し²⁻³⁾、平成 18 年度からは、稲わら焼却が行われている五所川原市を中心とした津軽地方の大気環境への影響を毎年調査しており、浮遊粒子状物質や窒素酸化物等の濃度が高い値を示している。

大気汚染常時監視測定データによると、平成 16 年度以降浮遊粒子状物質 (SPM) の短期的評価である 1 時間値が 0.20 mg/m³ 以下の超過時間数が多いのは五所川原・黒石地域であり、稲わら焼却が原因であると推察されている⁴⁾。また、平成 25 年度及び平成 26 年度の微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の観測結果の解析からも、9 月及び 10 月における五所川原第三中学校局 (以下「五三中局」と略す) の値は、他測定局に比べ高い傾向が見られ、また、短期基準である 1 日平均値 35 µg/m³ 以下の超過日には周辺で稲わら焼却による煙及び焼却臭が確認されたことから、原因の一つとして、稲わら焼却による影響が考えられている⁵⁾。

今回、稲わら焼却調査を実施している五三中局を対象に、有機化合物及び大気汚染常時監視デー

タを基に、データの基本的な特徴について考察を行ったので報告する。

2. 方法

2.1 調査解析地点

稲わら焼却調査として有機化合物調査及び大気汚染常時監視を実施している五三中局を図 1 に示す。

また、五三中局の比較対象地点として稲わら焼却による影響がないと考えられ、有害大気汚染物質モニタリングに係る有機化合物データ及び大気汚染常時監視局データを有している八戸小学校局 (以下「八小局」と略す) におけるデータを用いた。

属性としては 2 地点ともに一般環境大気測定局であり、八小局については気象条件等により臨海工業地帯等の影響を受け、五三中局については広範囲にわたり水田に囲まれている。



図 1 調査解析地点

表1 平成28年10月実施 有機化合物等測定結果 (五三中局)

区分	平成28年度稲わら焼却による大気汚染状況調査		(参考)平成28年度有害大気汚染物質モニタリング調査(速報値)		
調査地点	五所川原第三中学校局		八戸小学校局		
調査番号	①	②	-		
調査日時	10/15 10:40 ~ 10/16 10:40	10/16 10:45 ~ 10/17 10:45	10/4 11:15 ~ 10/5 11:15		
調査項目	天候	快晴	曇	晴れ	
	主風向(気象庁電子観測室データより)	SE	SE	WNW	
	稲わら焼却の状況	設置時	焼却臭なし。煙なし。	焼却臭なし。煙なし。	-
		回収時	焼却臭なし。煙なし。	弱い焼却臭あり。煙なし。	-
	ベンゾ[a]ピレン (ng/m ³)	0.30	0.47	0.074	
	ホルムアルデヒド (μg/m ³)	1.5	3.5	1.3	
	アセトアルデヒド (μg/m ³)	1.7	3.6	1.3	
粉じん濃度 (μg/m ³)	27	53	36		

2. 2 五三中局における有機化合物等測定

例年、五三中局において、10月の稲わら焼却が著しく行われていると予想される日を選んで、スポット的に有機化合物等の測定を実施している。

なお、平成18~24年度は12時間サンプリング、平成25~28年度は24時間サンプリングでの平均濃度である。

2. 3 解析期間

有機化合物等測定データについては五三中局では平成18~28年度の10月実施分38サンプルを、八小局では大気汚染防止法に基づき実施している月1回の有害大気汚染物質モニタリング調査データのうち平成23~27年度の通年分(アルデヒド類とベンゾ[a]ピレンの採取日が異なる月は除外)49サンプルを対象とした。

大気汚染常時監視測定データについては平成18~28年度分の中で適宜対象とした。

2. 4 解析対象項目

ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドは合成原料として製造されるほか、燃焼過程によって生成されることが、また、ベンゾ[a]ピレンは木材の燃焼、剪定くずや農業廃棄物などのバイオマスの不完全な燃焼、自動車や航空機の排ガスなどで発生することが知られている。

大気汚染常時監視測定については、SPM及び二酸化窒素(NO₂)、有機化合物等測定については、ベンゾ[a]ピレン、アルデヒド類及び粉じん濃度とした。

なお、平成28年度分の大気汚染常時監視データ及び有害大気モニタリングデータ(八小局分)については速報値である。

3 結果と考察

3. 1 五三中局の稲わら焼却時における有機化合物等測定結果

表1に、五三中局において平成28年10月に実施した有機化合物等測定結果を示した。調査を行った2日間(24時間毎の測定、平成28年10月15日(土)11時~10月17日(月)11時まで)のうち、10月16日~17日のベンゾ[a]ピレン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及び粉じんの濃度は、八小局の測定値と比べ約1.5~6.4倍の高い値を示した。五三中局の周辺では、10月17日の13時(回収時)に稲わら焼却による弱い焼却臭を確認している。

また、図2に五三中局での稲わら焼却による大気汚染物質濃度調査時(10月)における平成18~28年度の有機化合物濃度推移を示す。なお、年度毎に平均値を算出した。

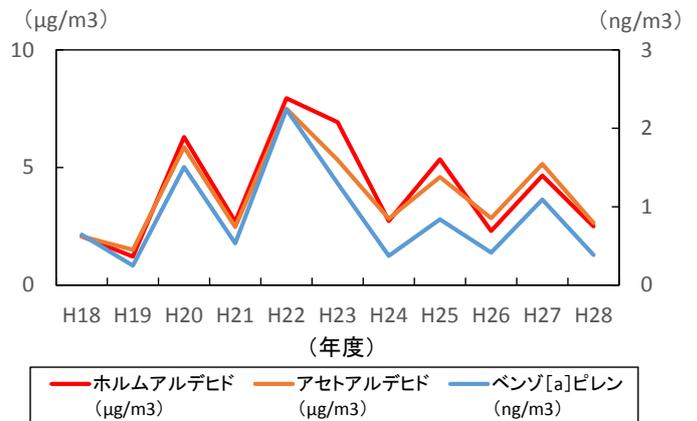


図2 五三中局での10月時有機化合物濃度推移 (平成18~28年度の年平均値)

大気中濃度については、稲わら焼却状況、風速、風向などの気象条件にも左右される。平成18～28年度における五三中局での稲わら焼却による大気汚染物質濃度調査時の濃度レベルは、年平均値で、ホルムアルデヒド1.2～8.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アセトアルデヒド1.5～7.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ そしてベンゾ[a]ピレン0.25～2.2 ng/m^3 であった。

3.2 八小局における環境大気中のアルデヒド類及びベンゾ[a]ピレン濃度の経年変化

本県では、大気汚染防止法に基づき平成9年10月から青森市2地点（堤小学校、県庁前）及び八戸市2地点（八戸小、根岸小）において有害大気汚染物質モニタリング調査を開始し、途中、青森市の中核市移行に伴う地点数の変更を経て、平成28年12月末現在、八小局で調査を実施している。それらの過去データについて、八小局での平成12～27年度のアルデヒド類及びベンゾ[a]ピレンの調査結果から、環境大気中濃度年平均値の経年変化を示した（図3～5）。

アルデヒド類については、全国平均よりも低いレベルで漸減傾向で推移し、アセトアルデヒドが年平均値で1.0～2.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （月平均値で0.11～6.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、ホルムアルデヒドが1.3～2.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （月平均値で0.35～9.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）の範囲で変動していた。

平成13～25年の期間に、日本国内の一般環境、固定発生源周辺、沿道モニタリングの全地点で測定されたベンゾ[a]ピレン濃度は、一般環境2.2 $\times 10^{-5}$ ～7.6 ng/m^3 、固定発生源7.0 $\times 10^{-6}$ ～22 ng/m^3 、沿道2.7 $\times 10^{-5}$ ～7.1 ng/m^3 の範囲で変動していたと報告されているが⁶⁾、八小局のベンゾ[a]ピレン濃度については、全国平均とほぼ同程度で漸減傾向で推移し、年平均値0.13～0.78 ng/m^3 （月平均値で9.6 $\times 10^{-3}$ ～5.0 ng/m^3 ）の範囲で変動していた（図5）。なお、石塚ら⁷⁾によると、昭和53年に実施した八戸市内6地点（1月、5月、8月、11月）の大気中ベンゾ[a]ピレン濃度の年平均値は2 ng/m^3 であり、当時と比較すると今現在の濃度レベルは約10分の1に減少している。

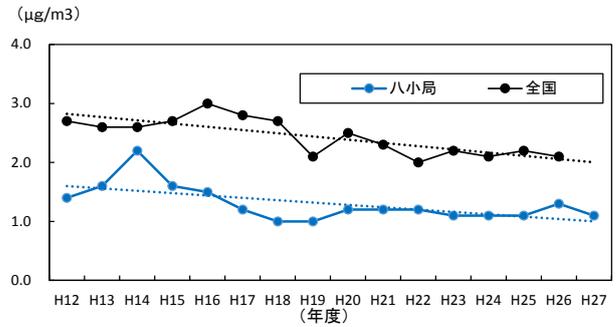


図3 八小局におけるアセトアルデヒド年平均値推移

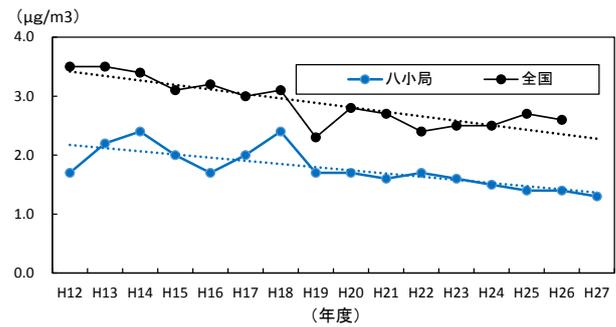


図4 八小局におけるホルムアルデヒド年平均値推移

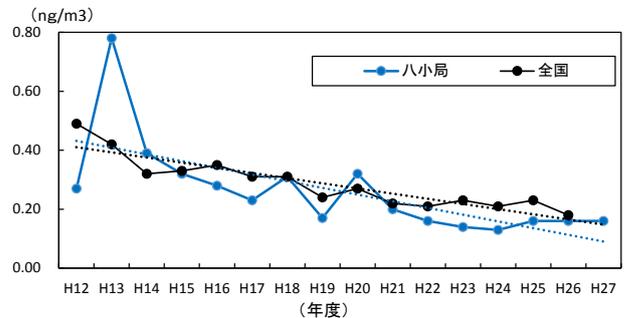


図5 八小局におけるベンゾ[a]ピレン年平均値推移

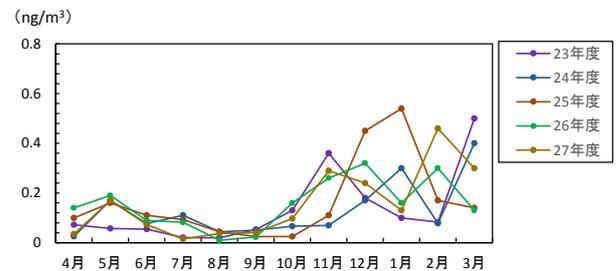


図6 八小局におけるベンゾ[a]ピレン月別推移

3. 3 ベンゾ[a]ピレン濃度の季節変動について

全国的にベンゾ[a]ピレン濃度は秋～冬季にかけて高濃度、夏季に低濃度になる季節変動をしつつ、経年的に減少する傾向が認められている⁶⁾。

図 6 に平成 23～27 年度における八小局のベンゾ[a]ピレン濃度の月別推移を示した。その結果、春から夏にかけて低濃度で推移し、23 年度を除いては秋から冬にかけて上昇傾向があった。日本全国でモニタリングされたベンゾ[a]ピレン濃度のトレンド解析結果より、一般環境、固定発生源、沿道に分類したすべての属性共に、ベンゾ[a]ピレン濃度は秋～冬にかけて高く、夏季に低くなる季節変動をしつつ、減少する傾向が認められている⁶⁾、八小局においても同様の傾向であった(図 5、6)。このことは、三重県の報告同様⁸⁾、10～3 月は気温が低く暖房等の化石燃料の燃焼が多くなることや、冬季に大気が安定することによりベンゾ[a]ピレン濃度が上昇し、逆に 4～9 月の気温の高い時期は化石燃料の燃焼が少ないことや紫外線などによる光化学反応で分解されてベンゾ[a]ピレン濃度が減少すると考えられる。

3. 4 大気汚染常時監視測定結果

(1) SPM

図 7 に五三中局における平成 28 年 10 月の SPM 濃度(1 時間値)の推移を示した。10/16、10/19 に 2 つのピークが観測されている。特に 10/19 のピーク時には稲わらスモッグの出現が顕著に観測された。なお、グラフ上、①、②のスパンについては、表 1 における平成 28 年 10 月の調査番号の調査日時に対応している。

次に、この 2 つのピークを呈した 10/16 および 10/19 について、SPM 及び NO₂ 濃度の 1 時間値推移を図 8 に示した。五三中局では、10/16 については、SPM 濃度の上昇時に NO₂ 濃度も上昇する相関がみられ、稲わら焼却による影響が考えられた。10/19 については、NO₂ のピークを 1 時間程度の遅延で SPM が追いかけてピークを形成しているように見受けられた。

SPM 濃度は、短期環境基準値(1 時間値が 0.2 mg/m³ 以下)の超過は見られなかった。

図 9 に五三中局および八小局における SPM 濃度の年度別 1 時間値の月間平均値の季節変動を示した。五三中局については年度による濃度レベルにややばらつきが見られ、平成 23～25 年度の濃度レベルは年間を通じて平成 26～27 年度の濃度レベルよりも高い傾向にあった。一方、八小局においては年度毎の濃度レベルはほぼ同程度であった。

また、SPM 濃度が特に 11～12 月にかけて上昇することは全国的な傾向としてよく知られており、その原因として主に気象的要因が指摘されている⁹⁻¹⁰⁾が、八小局の SPM 濃度の季節変動パターンは、春から夏にかけてやや高くなり、秋から冬にかけて低くなる傾向を示した。

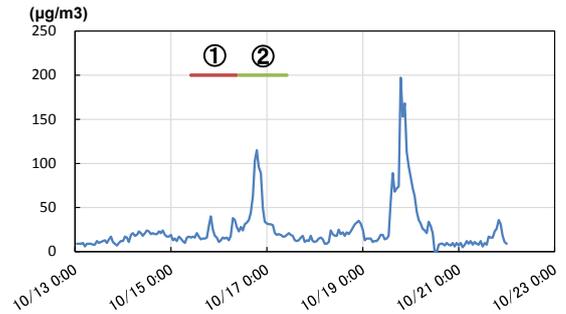


図 7 五三中局における SPM 濃度ピーク (平成 28 年 10 月)

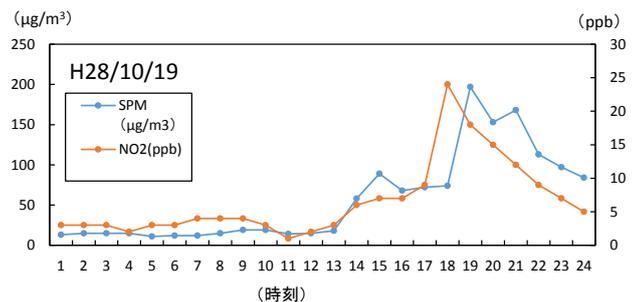
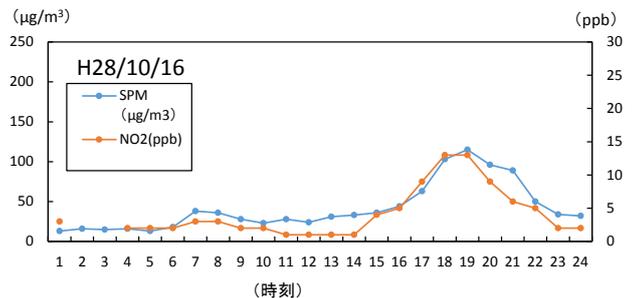


図 8 五三中局における SPM 濃度ピーク時の SPM および NO₂ 濃度の 1 時間値推移 (平成 28 年 10 月)

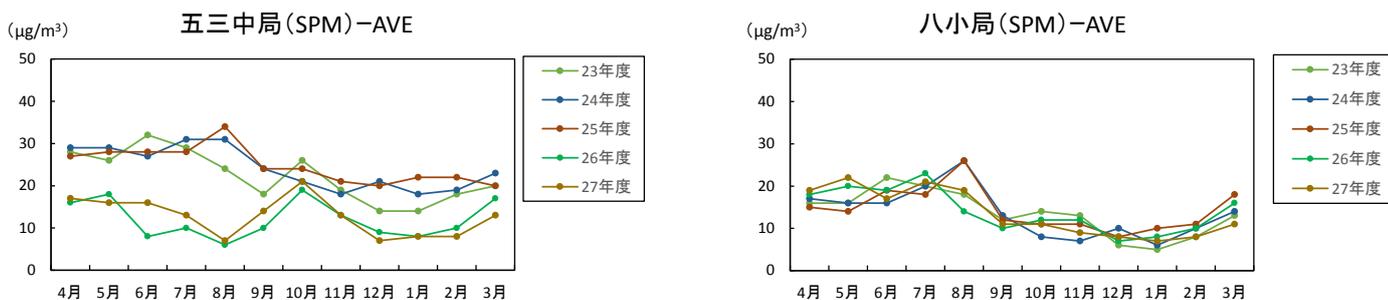


図 9 SPM 年度別 1 時間値の月間平均値の季節変動 (平均値) (五三中局・八小局)

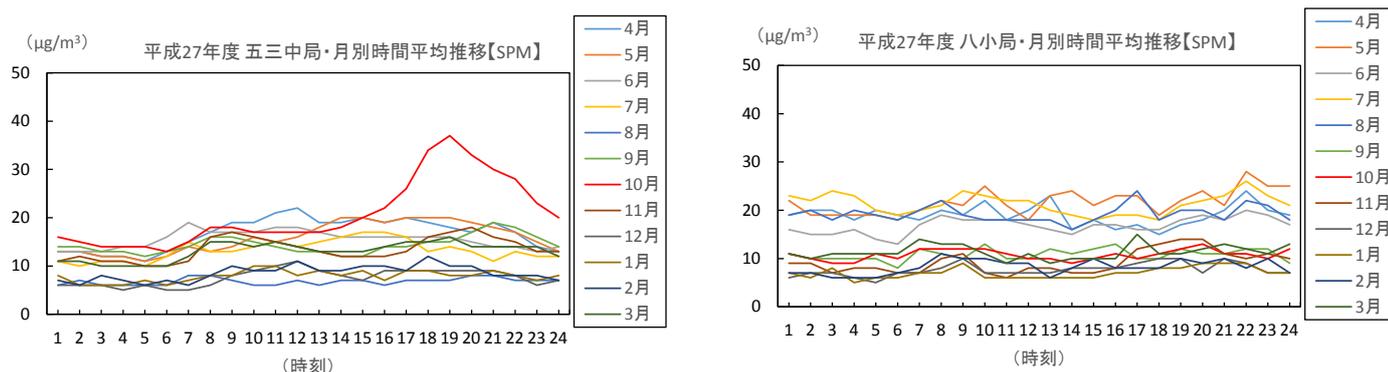


図 10 SPM 月別各時刻の 1 時間値の月平均値の推移 (平成 27 年度五三中局・八小局)

図 10 に平成 27 年度の月別の五三中局および八小局における SPM 濃度の各時刻の 1 時間値の月平均値の推移を示した。五三中局については 10 月に 16 時頃から上昇をはじめ、19 時をピークとし、23 時頃には低減する濃度変化が観測されているが、その他の月においては時刻による顕著な濃度レベルの違いは確認されなかった。一方、八小局についてはどの月も時刻による顕著な濃度レベルの違いは確認されなかった。

図 11 に五三中局における SPM 濃度の年度別各時刻の 1 時間値の 10 月平均値の推移を示した。年度により濃度レベルの差はあるが、19 時をピークとした濃度上昇パターンは同様であった。また、近年ではピークが小さくなる傾向が見られた。

なお、五三中局では、SPM 計の故障のため、平成 28 年 9 月 1 日 1:00～10 月 7 日 16:00 まで欠測となった。

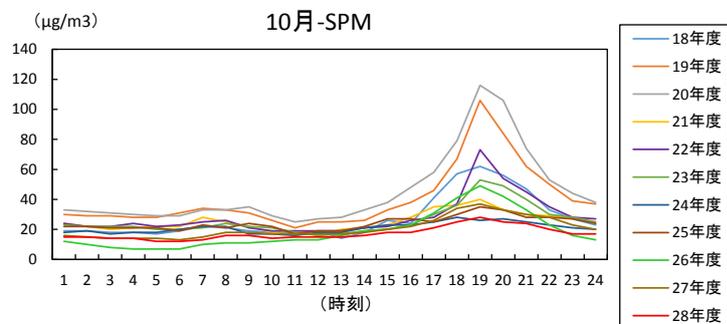


図 11 SPM 年度別各時刻の 1 時間値の 10 月平均値の推移 (五三中局)

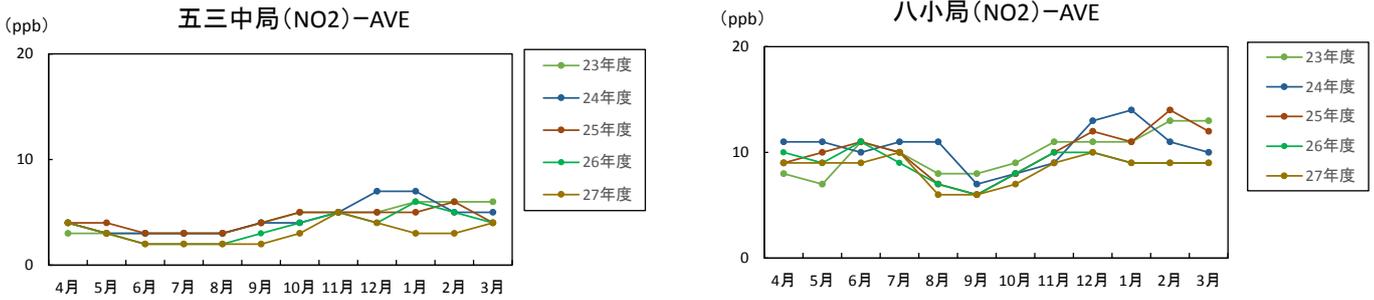


図 12 NO₂ 年度別 1 時間値の月間平均値の季節変動 (平均値) (五三中局・八小局)

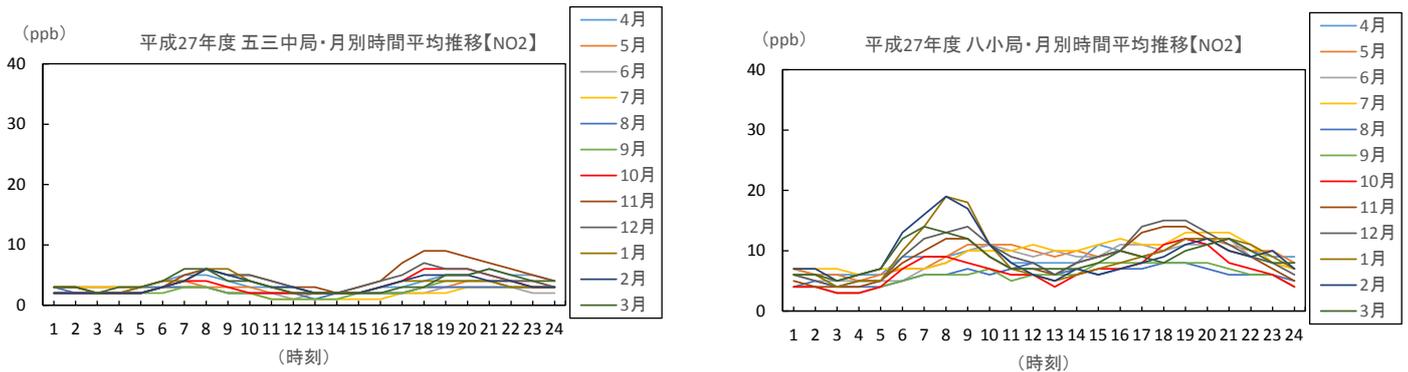


図 13 NO₂ 月別各時刻の 1 時間値の月平均値の推移 (平成 27 年度五三中局・八小局)

(2) NO₂

平成 28 年 10 月の五三中局における NO₂ 濃度は、環境基準値 (1 時間値の 1 日平均値が 40ppb から 60ppb までのゾーン内又はそれ以下であること。) の超過はみられなかった。

関東地方において一般環境大気中の NO_x、粉じんなどの濃度は初冬に 1 年中で最も濃度が高くなるといわれている¹⁰⁾。

図 12 に五三中局及び八小局における NO₂ 濃度の年度別 1 時間値の月間平均値の季節変動を示した。五三中局については、八小局と比べ低い濃度レベルで推移していた。また、五三中局については秋から冬にかけて濃度上昇するといった一般的な傾向と一致し、一方、八小局については 8 月から 10 月にかけて低下傾向が見られた。

図 13 に平成 27 年度の月別五三中局及び八小局における NO₂ 濃度の各時刻の 1 時間値の月平均値の推移を示した。五三中局については 10~12 月に 7~8 時及び 19 時をピークとした若干の濃度上昇が観測された。一方、八小局についても 12~1 月に 7~8 時及び 19 時をピークとした濃度上昇が観測された。

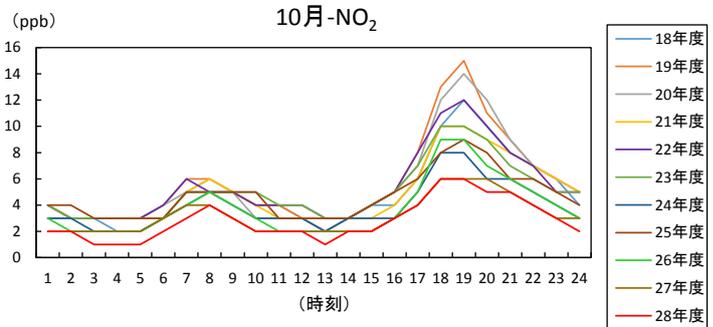


図 14 NO₂ 年度別各時刻の 1 時間値の 10 月平均値の推移 (五三中局)

図 14 に五三中局における NO₂ 濃度の年度別の各時刻の 1 時間値の 10 月平均値の推移を示した。年度により濃度レベルの差はあるが、7~8 時及び 19 時をピークとした濃度上昇パターンは同様であった。また、近年ではピークが小さくなる傾向が見られた。

表2 五三中局における基礎統計量 (n=38)

	平均	最大	最小	標準偏差	変動係数CV(%)
ベンゾ[a]ピレン(ng/m ³)	0.89	4.9	0.037	1.0	116
ホルムアルデヒド(μg/m ³)	4.0	18	0.81	3.6	90
アセトアルデヒド(μg/m ³)	3.8	15	0.97	2.8	75
粉じん濃度(μg/m ³)	58	200	12	40	68
NO ₂ (ppb)	6.0	14	2.1	2.3	38
SPM(μg/m ³)	47	153	14	32	69

表3 八小局における基礎統計量 (n=49)

	平均	最大	最小	標準偏差	変動係数CV(%)
ベンゾ[a]ピレン(ng/m ³)	0.16	0.54	0.020	0.13	83
ホルムアルデヒド(μg/m ³)	1.4	2.7	0.44	0.58	41
アセトアルデヒド(μg/m ³)	1.2	3.1	0.41	0.52	45
粉じん濃度(μg/m ³)	37	82	11	19	51
NO ₂ (ppb)	10.4	29	4.4	5.2	50
SPM(μg/m ³)	12.9	34	2.7	8.2	63

稲わらスモッグの出現は気象状況に大きく左右される。雨天時は刈りとり作業も焼却も行われずスモッグの出現もなく、強風時も汚染物質は拡散されるが、日本列島が広く移動性高気圧に覆われ、等圧線の間隔も開き、晴天が続いた日は、放射冷却による接地逆転層が形成される。大気汚染と逆転層とは関係が強く、逆転層では大気は上方に拡散せず安定な状態となるため、逆転層が形成される時間帯と焼却の時間帯が一致すると汚染濃度が高まり、稲わらスモッグが出現しやすい¹¹⁾。

富山らのつくば市における野焼き発生時間の時間分布調査によると¹²⁾、野焼き件数の日別変動については、降雨日前日に件数が増える傾向が認められたが、このことは、降雨時は野焼きを実施しにくいこと、その前に焼却しようとする、降雨時に鎮火が期待できることが理由として考えられること、また、降雨後2～3日では露地が乾燥しておらず野焼きに適さないため件数が少ない日が続くと考えられている。

平成28年10月期は、降雨日が多く、稲わらが乾く前に雨が降るなど稲わら焼却に適さない日が多かったため、結果としてSPM等濃度上昇の顕著なピークは2日の観測にとどまったものと考えられる(図7)。

3.5 環境大気中6項目濃度統計量

五三中局のデータ(n=38)と八小局のデータ(n=49)との比較を行う目的で多変量解析(単相関解析、主成分分析)による考察を行うにあたり、環境大気中6項目(ベンゾ[a]ピレン、アルデヒド類、粉じん濃度、SPM、NO₂)の濃度の統計量を表2、3に示す。なお、NO₂、SPM濃度については、有機化合物等の調査日時と同時刻の常時監視測定データを用いた。

五三中局における変動係数は38～116%で、大きい順にベンゾ[a]ピレン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、SPM、粉じん濃度、NO₂となっており、NO₂は6項目の中で最も変動係数が小さかった。

一方、八小局における変動係数は41～83%で、五三中局ほどの項目間のひらきはなかった。変動係数が最も大きい項目は、五三中局同様ベンゾ[a]ピレンであった。

五三中局のベンゾ[a]ピレン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びSPMの平均値については八小局の最大値よりも高く、粉じん量の平均値については八小局の平均値よりも高く、稲わら焼却の影響を受けているものと推測された。一方、NO₂については八小局の平均値よりも低く、他の5項目と異なった大小関係を示した。

ベンゾ[a]ピレンは低濃度で推移するが、6項目中では変動係数が最も大きい。

3.6 単相関解析

6項目（ベンゾ[a]ピレン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、粉じん濃度、SPM、NO₂）のデータの基本的特徴及び各々の相関を見るため、単相関解析を行った（図16、17、表4、5参照）。五三中局ではNO₂を除く5項目のそれぞれについて相関係数（R）が0.831~0.966であり、決定係数（R²）が0.6を超えて高い。一方、八小局では粉じん濃度とSPMの相関係数が0.901である以外は概して低く、ことにベンゾ[a]ピレンとのホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、粉じん濃度、SPM間の相関は非常に低いものであった。

3.7 五三中局における風向頻度との相関

五三中局における6項目（ベンゾ[a]ピレン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、粉じん濃度、SPM、NO₂）濃度と風向頻度の相関を図15に示した。NO₂を除く5項目については、NW系を中心に正の相関を示し、NO₂については、NE系を中心に正の相関を示し、3.6で前述した結果同様、NO₂とNO₂を除く項目群とは異なった挙動を示し、NO₂とその他5項目の変動要因は異なることが推察された。

3.8 五三中局（11年間）、八小局（5年間）の観測データにおける主成分分析

主成分分析（以下「PCA」と略す）とは、互いに相関のある多種類の特性値の情報を少数個の総合的な特性値に集約する方法として用いられている手法である。

今回、八小局、五三中局の地点毎の濃度変動要因を把握する目的でPCAを行った。なお、6項目（ベンゾ[a]ピレン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、粉じん濃度、SPM、NO₂）について、五三中局は38サンプル、八小局は49サンプルを用いた。また、各変数の単位の違いやスケールの違いから、相関係数行列の固有値から求めた。

地点毎に6項目についてPCAを行った結果を表6及び図18に示す。

五三中局では、第1主成分（Z1）の寄与率は84%、第2主成分（Z2）の寄与率は11%で、Z2までの累積寄与率は95%であった。（表6）。Z1については、すべての変数の主成分負荷量が正の符号をもち、また、NO₂を除く5項目の負荷量が0.9以上と極めて高く、総合的な影響の程度を示す指標と推察された。

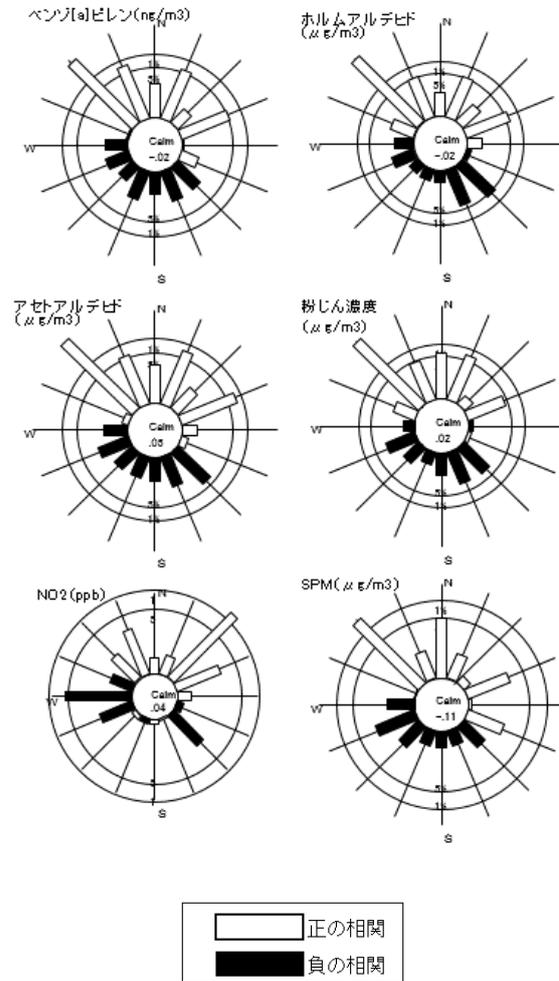


図15 汚染物質と風向頻度の相関

Z2についてはNO₂の負荷量とその他項目の負荷量の符号が逆になっており、NO₂の濃度変動要因と他項目の変動要因の2つの要因を反映しているものと推察された。

八小局では、Z1の寄与率は62%、Z2の寄与率は22%で、Z2までの累積寄与率は84%であった。Z1については、ベンゾ[a]ピレンの負荷量が高いが他の5項目に比べて低かった。Z2については、ベンゾ[a]ピレンの負荷量が高く、他項目の負荷量についてもバラツキがみられることから、自動車排ガスなど多くの変動要因が影響しているものと推察された。

また、両局とも寄与率はZ1で62~84%、Z2で11~22%であり、濃度変動の要因をZ2までで84~95%の説明がなされた。

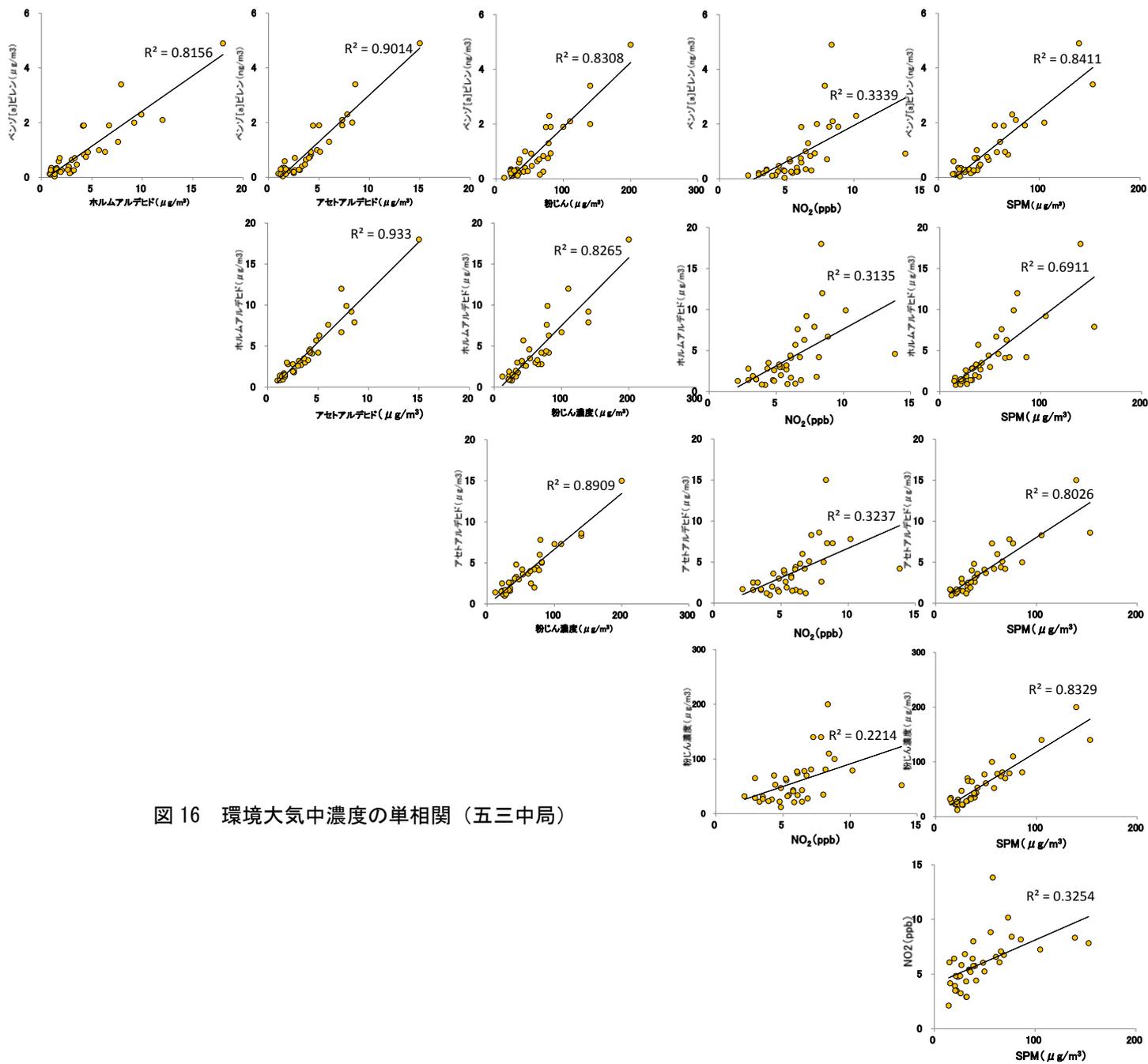


図 16 環境大気中濃度の単相関 (五三中局)

表 4 単相関行列 (五三中局、n=38)

* : 5%有意(>0.320)

** : 1%有意(>0.413)

	ベンゾ[a]ピレン (ng/m ³)	ホルムアルデヒド ^o (μg/m ³)	アセトアルデヒド ^o (μg/m ³)	粉じん濃度 (μg/m ³)	NO ₂ (ppb)	SPM (μg/m ³)
ベンゾ[a]ピレン (ng/m ³)	1	0.903**	0.949**	0.911**	0.578**	0.917**
ホルムアルデヒド (μg/m ³)		1	0.966**	0.909**	0.560**	0.831**
アセトアルデヒド (μg/m ³)			1	0.944**	0.569**	0.896**
粉じん濃度 (μg/m ³)				1	0.471**	0.913**
NO ₂ (ppb)					1	0.570**
SPM (μg/m ³)						1

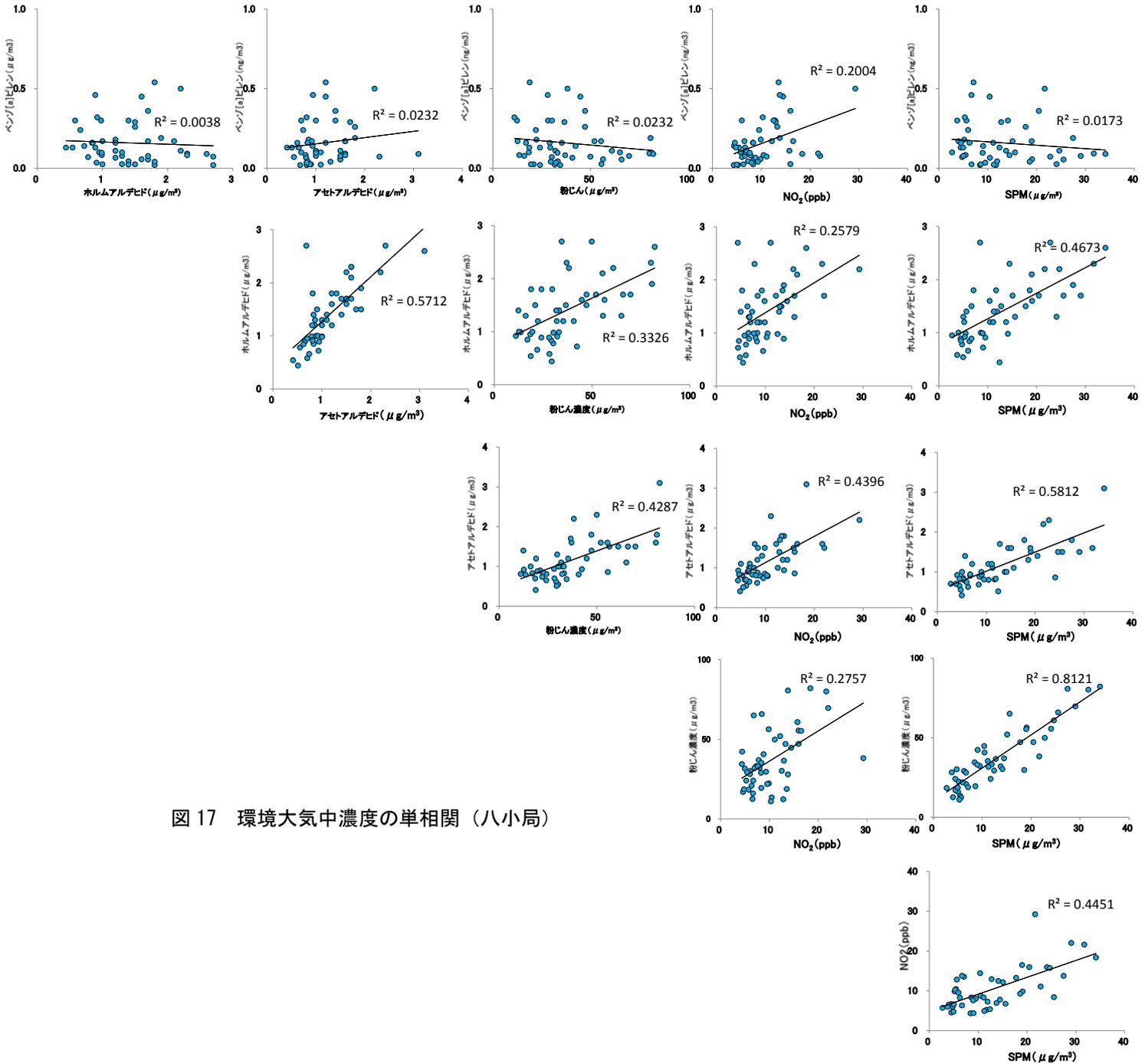


図17 環境大気中濃度の単相関 (八小局)

表5 単相関行列 (八小局、n=49)

* : 5%有意(>0.282)

** : 1%有意(>0.365)

	ベンゾ[a]ピレン (ng/m ³)	ホルムアルデヒド ² (μg/m ³)	アセトアルデヒド ² (μg/m ³)	粉じん濃度 (μg/m ³)	NO ₂ (ppb)	SPM (μg/m ³)
ベンゾ[a]ピレン (ng/m ³)	1	-0.062	0.152	-0.152	0.448**	-0.131
ホルムアルデヒド (μg/m ³)		1	0.756**	0.577**	0.508**	0.684**
アセトアルデヒド (μg/m ³)			1	0.655**	0.663**	0.762**
粉じん濃度 (μg/m ³)				1	0.525**	0.901**
NO ₂ (ppb)					1	0.667**
SPM(μg/m ³)						1

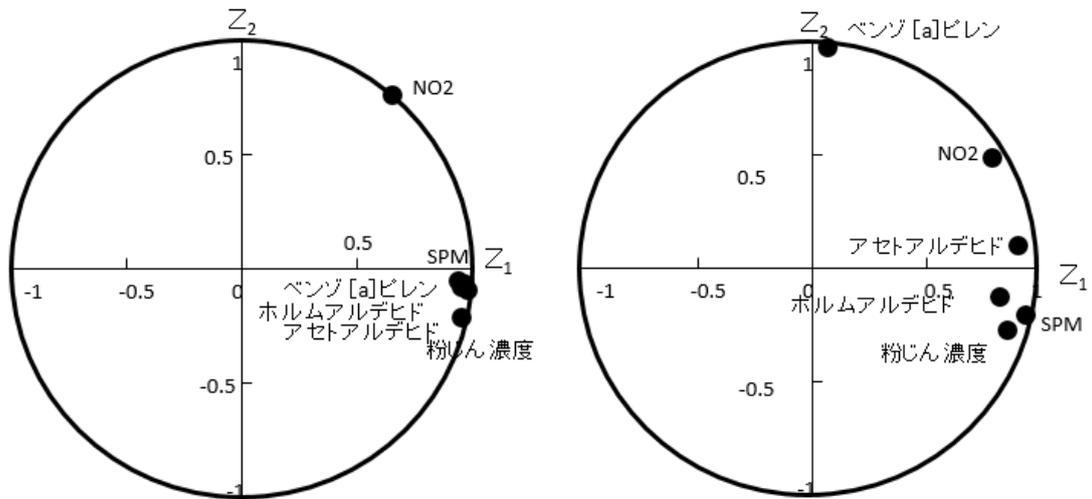


図 18 主成分分析の負荷量散布図 (左 : 五三中局、右 : 八小局)

表 6 主成分分析の固有値・寄与率表、固有ベクトル、主成分負荷量 (左 : 五三中局、右 : 八小局)

固有値・寄与率表

成分	主成分 1	主成分 2	主成分 3
固有値	5.031	0.64	0.184
寄与率 (%)	83.86	10.66	3.06
累積寄与率	83.86	94.52	97.58

固有値・寄与率表

成分	主成分 1	主成分 2	主成分 3
固有値	3.698	1.318	0.505
寄与率 (%)	61.63	21.96	8.42
累積寄与率	61.63	83.59	92.01

固有ベクトル

変数名	主成分 1	主成分 2	主成分 3
ベンゾ[a]ピレン (ng/m^3)	0.432	-0.083	0.123
ホルムアルデヒド ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.424	-0.105	-0.63
アセトアルデヒド ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.437	-0.12	-0.266
粉じん濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.425	-0.266	0.083
NO2 (ppb)	0.292	0.944	-0.016
SPM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.42	-0.071	0.714

固有ベクトル

変数名	主成分 1	主成分 2	主成分 3
ベンゾ[a]ピレン (ng/m^3)	0.035	0.845	-0.024
ホルムアルデヒド ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.425	-0.111	0.718
アセトアルデヒド ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.467	0.088	0.324
粉じん濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.444	-0.241	-0.486
NO2 (ppb)	0.407	0.42	-0.236
SPM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.487	-0.18	-0.295

主成分負荷量

変数名	主成分 1	主成分 2	主成分 3
ベンゾ[a]ピレン (ng/m^3)	0.968	-0.066	0.053
ホルムアルデヒド ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.952	-0.084	-0.27
アセトアルデヒド ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.981	-0.096	-0.114
粉じん濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.953	-0.213	0.036
NO2 (ppb)	0.654	0.755	-0.007
SPM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.943	-0.056	0.306

主成分負荷量

変数名	主成分 1	主成分 2	主成分 3
ベンゾ[a]ピレン (ng/m^3)	0.068	0.97	-0.017
ホルムアルデヒド ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.817	-0.127	0.511
アセトアルデヒド ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.897	0.101	0.23
粉じん濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.854	-0.277	-0.345
NO2 (ppb)	0.783	0.482	-0.168
SPM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.936	-0.207	-0.21

4 まとめ

五三中局と八小局における有機化合物調査及び大気汚染常時監視データの基本的な考察より、以下のことがわかった。

・五三中局における 10 月の SPM 濃度の 1 時間値は 16 時頃から上昇をはじめ、19～20 時頃にピークとなり、焼却の終了と汚染物質の拡散とともに、23 時頃には低減している。

・五三中局では、近年の稲わら焼却率の減少と相まって稲わら焼却時における SPM、NO₂ 濃度のレベルの低下傾向が見受けられた。

・五三中局及び八小局の SPM、NO₂、ベンゾ[a]ピレン、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド及び粉じん濃度の 6 項目についての単相関解析の結果、五三中局では NO₂ を除く 5 項目それぞれについての相関は良好であった。

・五三中局における風向頻度と 6 項目の濃度との相関は、NO₂ を除き同様の相関を示し、類似の発生源である可能性を示唆した。

・6 項目についての主成分分析の結果、五三中局の稲わら焼却期のデータと八小局の通年データに関する主成分負荷量の比較から、五三中局の 10 月期については稲わら焼却の影響に起因する大気質であると推察された。

・大気汚染常時監視データ（ことに SPM）は、ベンゾ[a]ピレン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、粉じん濃度と、良好な正の相関にあり、稲わら焼却を視野に入れての大気汚染状況については、今後、自動測定機により十分に監視できることがわかった。

5 おわりに

「青森県稲わらの有効利用の促進及び焼却防止に関する条例（平成 22 年 6 月 25 日、青森県条例第 33 号）」（農林水産部）の施行以降、稲わら焼却が顕著に行われていると考えられる 10 月期の特には SPM 濃度に関し、近年ではレベルの低下傾向が見受けられ、農業者が稲わらの有効利用に努め、焼却しない方向になってきている効果の一端とも推察できる。

稲わらの焼却は県全体としては減少傾向にあるが、津軽地方では未だ焼却している地域もあることから、今後も自動測定機により大気汚染物質の濃度レベルの推移を注視したい。

文 献

- 1)平成 28 年度稲わら有効利用の促進及び焼却防止対策連絡会議資料（平成 28 年 7 月 14 日、青森県農林水産部食の安全・安心推進課）
- 2)橋本康孝, 他:「ワラ焼き」の環境大気について. 青森県公害調査事務所報,2,27-37,1977.
- 3)鎌田啓一:「わら焼き」の環境大気について—第Ⅱ報 自動連続測定機による結果への一考察. 青森県公害調査事務所報, 3, 19-22, 1979.
- 4)渡部陽一, 他: 大気汚染常時監視測定項目の経年変化について. 青森県環境保健センター研究報告,23,23-25,2012.
- 5)大坂直人: 青森県における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の観測結果について (第 1 報). 青森県環境保健センター研究報告,26,24-29,2015.
- 6)猪股弥生, 他: 2000～2013 年の日本における大気中ベンゾ[a]ピレン濃度の経年変動—トレンド解析—. 大気環境学会誌,51(2),111-122,2016.
- 7)石塚伸一, 他: 八戸市における大気中のベンゾ[a]ピレン. 青森県公害センター,4,28-35,1979.
- 8)佐来栄治, 他: 三重県におけるベンゾ (a) ピレンの状況について. 三重保環研年報,15,73-78,2013.
- 9)岩本真二, 他: 清浄地域における浮遊粉じん濃度に及ぼす稲わら焼きと火山の影響—福岡県における事例解析—. 大気汚染学会誌,27(3),142-152,1992.
- 10)水野建樹, 他: 関東平野において初冬に粉じんが極めて高濃度になる気象条件について. 大気汚染学会誌,25(2),143-154,1990.
- 11)福崎紀夫: 稲わら焼却にともなう大気汚染について. 新潟県理化学技術職員協議会,1981-4,新潟理化学 Vol.7,37-42.
- 12)富山一, 他: つくば市における野焼き発生の時間分布調査. 第 57 回大気環境学会年会講演要旨集,392,平成 28 年.

Air pollutants from rice straw incineration in Environmental Atmosphere
in Aomori Prefecture
-Comparative consideration of observed data from the Goshogawara Third Junior High School site
and Hachinohe Elementary School site-

Noriko Tsushima, Naoto Osaka, Masaki Kasai

From measurements of substances such as organic compounds and investigations into the data from continuous monitoring of atmospheric pollution at the Goshogawara Third Junior High School site and Hachinohe Elementary School site, it was thought that the air quality in the October period at the Goshogawara Third Junior High School site was due to rice straw incineration, but we found that in recent years, with the decrease in the ratio of incinerated rice straw, the SPM and NO₂ concentration levels when rice straw is incinerated have been tending to decrease.

Key words: benzo[a]pyrene, aldehydes, nitrogen dioxide, suspended particulate matter, rice straw incineration, continuous monitoring, correlation coefficient

2 ノ ー ト

青森県内の腸管出血性大腸菌感染症患者から分離された菌株の解析 (2015年)

武沼浩子 前田千恵子

2015年に青森県内で届出のあった腸管出血性大腸菌 (Enterohemorrhagic *E.coli*、以下EHEC) 感染症患者は、47人であった。集団感染事例では、反復配列多型解析法 (multiple-locus variable-number tandem-repeat analysis) (以下MLVA法) による解析結果とパルスフィールドゲル電気泳動法 (以下PFGE法) 又はISprinting System (以下IS法) による解析結果は概ね一致した。家族内感染5事例では、4事例でMLVA法による解析結果とPFGE法又はIS法による解析結果が一致し、1事例では一致しなかった。

当所に搬入された48株の薬剤感受性試験ではCPDX、CAZ、CTX、IPMの4薬剤に感受性であった。

Key Words : EHEC, IS printing System, PFGE

1. はじめに

EHEC感染症は、感染症法において3類全数報告対象疾患であり、ベロ毒素を産生するEHECによる全身性疾患である。症状は、腹痛、水様性下痢および血便であり、嘔吐や高熱を伴うこともある。

さらにベロ毒素産生による溶血性貧血、急性腎不全を発症し、溶血性尿毒症症候群 (Hemolytic Uremic Syndrome、以下HUS) を引き起こした場合、小児や高齢者では致命症となることがある。

大腸菌の薬剤耐性については、第三セフェム系薬剤を分解する基質拡張型 β -ラクタマーゼ (Extended Spectrum beta(β) Lactamase、以下ESBL) を産生する菌が全国的に増加傾向にあり、多剤耐性菌が問題となっている²⁻⁶⁾。

2. 目的

青森県内で発生したEHEC感染症の実態を把握することを目的として、分離された菌株の遺伝子学的解析及び薬剤感受性試験を行った。

3. 方法

3.1 供試株

2015年に青森県内で届出のあったEHEC患者

は47人であった。そのうち、保健所等から当所に搬入されたヒト由来45株及び集団感染施設で飼育していた動物由来3株を用いた。ヒト由来45株の内訳は、集団感染事例由来20株、家族内感染事例由来が13株、散发事例由来の12株である。

3.2 血清型別

搬入された48株全てについて、病原大腸菌免疫血清「生研」(デンカ生研) を使用し、O型別およびH型別を行った。

3.3 MLVA法による解析

搬入された48株のうち、O血清型がO157であるもの35株、O26であるもの4株、O111であるもの7株の合計46株を国立感染症研究所に依頼した。

3.4 IS法による解析

ヒト由来45株のうちO血清型O157である患者由来33株及び動物由来3株の計36株のIS法は、IS printing System (東洋紡) キットを使用して行った。判定は、増幅産物の有無を目視で確認し、有りの場合は1、無しの場合は0として算出した。また、IS法の結果は、福岡県保健環境研究所江藤の方法 IS-printing Analyzer O157 Ver2.3 ソフトを使用し、コード変換により解析

した。

3.5 PFGE 法による解析

ヒト由来45株のうち集団事例の初発患者由来2株及び家族内感染由来7株並びに集団感染施設で飼育していた動物由来3株のPFGE法を行った。制限酵素はXbaIを用い、プラグ用アガロースは1% Seakem Gold Agarose、PFGE装置はBio-Rad社CHEF DRⅢ、泳動条件は、6.0V、パルスタイム2.2～54.2sec、泳動時間19時間、使用バッファー0.5×TBE、バッファー温度14℃により実施した。

3.6 薬剤感受性試験

搬入された48株全てについて行った。薬剤感受性試験は、NCCLS法の規格に準拠した一濃度ディスク法(Kirby-Bauer法:BD社製)により行った。菌液はMacFarland 0.5に調整しMueller-Hinton agar(MHA)培地に塗布し、35℃の好氣的条件下で16～24時間培養した。供試薬剤は、第三セフェム系のCefpodoxime(CPDX)、Ceftadizime(CAZ)、Cefotaxime(CTX)、カルバペネム系Imipenem(IPM)を使用した。

4. 結果

1)表1に家族内感染事例5事例と散発事例3事例を示した。

・家族内感染事例①:3人の家族から分離された血清型(毒素型)O26:H11(VT1)3株は、MLVA法による解析結果とPFGE法による解析結果が一致した。

・家族内感染事例②:4人の家族から分離された血清型(毒素型)O111:H11-(VT1)4株は、MLVA法による解析結果とPFGE法による解析結果が一致した。

・家族内感染事例③:2人の家族から分離された血清型(毒素型)O157:H7(VT2)2株は、MLVA法による解析結果とIS法による解析結果が一致した。

・家族内感染事例④:2人の家族から分離された血清型(毒素型)O111:H-(VT1&VT2)2株は、MLVA法による解析結果が一致した。

・家族内感染事例⑤:2人の家族から分離された血清型(毒素型)O157:H7(VT1&VT2)2株は、MLVA法による解析結果は不一致であったが、IS法による解析結果が一致した(表1)。

・表1に示した散発事例3株のうち、散発事例①の1株(15007)が、家族内感染事例⑤由来2株とIS法による解析結果は一致したが、MLVA法による解析結果は不一致であった(表1の中の茶色部分)。

・表1に示した散発事例3株のうち、同じ市内の有症患者2人から分離された菌株(株番号15046、15047)は、MLVA法による解析結果とIS法による解析結果が一致した(表1の中の黄緑色部分)。

2)表2に集団感染事例1例と散発事例1例のIS法の結果を示した。

・集団感染事例の患者20人から分離された血清型(毒素型)O157:H7(VT2)20株と同じ血清型(毒素)の菌株が、施設内で飼育されている動物から分離された。ヒト由来20株と動物由来3株を合わせた23株のうち、ヒト由来17株と動物由来3株がそれぞれMLVA法による解析結果が完全一致又は1ローカス違いで、IS法による解析結果は一致した。

初発の患者でHUS発症者が1人認められた。

・表2に示した散発事例9株(O157)のうち、集団感染事例と同一のIS型を示した株が1株(株番号15048:表2の中の水色部分)認められた。

3)薬剤感受性試験を実施した48株は全てCPDX、CAZ、CTX、IPMの4薬剤に感受性であった。

表1 家族感染事例及び散発事例

	株番号	血清型別	MLVA型	PFGE型	IS型(O157のみ)
家族内感染事例①	15006	O26:H11	15m2079	A	
	15009	O26:H11	15m2079	A	
	15008	O26:H11	15m2079	A	
家族内感染事例②	15013	O111:H-	15m3018	B	
	15010	O111:H-	15m3018	B	
	15011	O111:H-	15m3018	B	
家族内感染事例③	15012	O111:H-	15m3018	B	
	15016	O157:H7	15m0136		22019031337
	15015	O157:H7	15m0136		22019031337
家族内感染事例④	15041	O111:H-	15m3017		
	15044	O111:H-	15m3017		
家族内感染事例⑤	15043	O157:H7	15m0143		57867500491
	15045	O157:H7	14m0112		57867500491
散発事例①	15007	O157:H7	15m0144		57867500491
散発事例②	15046	O157:H7	15m0262		65653169099
散発事例③	15047	O157:H7	15m0262		65653169099

表2 IS プリンティング結果 (血清型別 O157)

株番号	10進数コード	事例の種類	1st set	2nd set
15018	21762920771	集団感染事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15019	21762920771	集団感染事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15020	21762920771	集団事例(動物1)	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15021	21762920771	集団事例(動物2)	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15022	21762920771	集団事例(動物3)	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15023	21762920771	集団感染事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15024	21762920771	集団感染事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15025	21762920771	集団感染事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15026	21762920771	集団感染事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15027	21762920771	集団感染事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15028	21762920771	集団感染事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15029	21762920771	集団感染事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15030	21762920771	集団感染事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15031	21762920771	集団感染事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15032	21762920771	集団感染事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15033	21762920771	集団感染事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15034	21762920771	集団感染事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15035	21762920771	集団感染事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15036	21762920771	集団感染事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15037	21762920771	集団感染事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15038	21762920771	集団感染事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15039	21762920771	集団感染事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15040	21762920771	集団感染事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15015	22019031337	家族内感染 ③	1 0 0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 0 0 1 1 1 1	1 1 0 1 1 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 1 0 1 0 1 0
15016	22019031337	家族内感染 ③	1 0 0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 0 0 1 1 1 1	1 1 0 1 1 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 1 0 1 0 1 0
15043	57867500491	家族内感染 ⑤	1 1 0 1 0 0 1 1 1 1 0 1 1 1 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 1 1 1 1 1 0 1 0 1 1
15045	57867500491	家族内感染 ⑤	1 1 0 1 0 0 1 1 1 1 0 1 1 1 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 1 1 1 1 1 1 0 1 0 1 1
15007	57867500491	散発事例	1 1 0 1 0 0 1 1 1 1 0 1 1 1 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 1 1 1 1 1 0 1 0 1 1
15017	23508810187	散発事例	1 1 0 1 0 0 1 1 1 1 0 1 1 1 1 1 1 1	0 1 1 1 0 0 1 0 0 1 1 1 1 1 0 1 0 1 0
15042	65384741835	散発事例	1 1 0 1 0 0 1 1 1 1 0 1 1 1 1 1 1 1	0 1 1 1 0 0 1 0 0 1 1 1 1 0 0 1 1 1 1
15046	65653169099	散発事例	1 1 0 1 0 0 1 1 1 1 0 1 1 0 1 1 1 1	0 1 1 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 1 1 1 1
15047	65653169099	散発事例	1 1 0 1 0 0 1 1 1 1 0 1 1 0 1 1 1 1	0 1 1 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 1 1 1 1
15048	21762920771	散発事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 0 1 1 1 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 1 0
15050	22299728195	散発事例	1 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0 1 1 0 1 1 0 1	0 1 0 1 0 0 1 0 0 0 1 1 0 0 1 0 1 0 1 0
15051	56643812046	散発事例	0 1 1 1 0 0 1 1 0 1 0 1 1 1 1 1 1 1	0 1 1 1 0 0 0 0 0 0 0 1 1 0 0 1 0 1 1 1
15052	65384676296	散発事例	0 0 0 1 0 0 1 1 1 1 0 1 1 1 1 1 0 1	0 1 1 1 0 0 1 0 0 1 1 1 1 0 0 1 1 1 1 1

5. まとめ

2015年に青森県内で届出のあったEHEC感染症患者は、47人であった。患者から分離された菌株のうち、ヒト由来45株と集団感染があった施設で飼育されていた動物から分離された3株計48株が当所に搬入された。

事例の種類は、集団感染が1事例、家族内感染が5事例、散発事例が12事例であった。搬入されたヒト由来45株の血清型の内訳はO157:H7が33株、O111:H—が7株、O26:H11が4株、O型別不明が1株、動物由来O157:H7が3株であった。

集団感染事例では、MLVA法による解析結果とPFGE法の解析結果又はIS法による解析結果は概ね一致した。

EHECの遺伝子解析の結果、家族内感染事例⑤と散発事例①ではMLVA法による解析結果は不一致であったが、IS法による解析結果は一致した。散発事例②と散発事例③の2事例ではMLVA法による解析結果とIS法による解析結果が一致した。

これまで、個別の事例ごとの疫学調査は実施しているが、複数の事例が関連している可能性を考慮した疫学調査は実施していないと思われる。EHEC感染症のまん延防止のため、遺伝子解析の結果も踏まえ、当センターとしては、疫学調査の実施に当たっては、個別の事例ごとの調査だけでなく、複数の事例が関連している可能性を考慮した、事例横断的な調査が必要であるとの認識を関係機関に持っていただくための取組が必要と考える。

文 献

- 1) 石原朋子ほか：腸管出血性大腸菌の分子型別、病原微生物検出情報IASR Vol. 35p. 129-130:2014年5月号
- 2) 筒井敦子ほか：JANISデータからみた薬剤耐性菌の分離状況と薬剤耐性菌による感染症の発生状況、病原微生物検出情報IASR Vol. 32p. 3-4:2011年1月号
- 3) 松下秀ほか：食品由来大腸菌におけるフルオロキノロン系薬剤耐性菌および基質特異性拡張型βラクタマーゼ産生菌の動向、モダンメディア 54:10-17, 2008
- 4) 石井良和ほか：基質特異性拡張型βラクタマーゼ(ESBL)産生菌、モダンメディア53:8-14, 20075) 石井良和ほか：基質特異性拡張型βラクタマーゼ(ESBL)産生菌、モダンメディア53:8-14, 2007
- 5) 中村竜也ほか：Extended spectrum β-lactamase産生Escherichia coli及びKlebsiella pneumoniaeの各種抗菌薬に対する薬剤感受性について、THE JAPANESE JOURNAL OF ANTIMIOTICS, 1-10, 2005
- 6) 石井良和ほか：家畜および食肉から分離されるESBL産生菌、THE CHEMICAL TIMES 216:9-12, 2010

非負寄与を与える発生源探索によるケミカルマスバランス法

花石竜治 佐藤裕久

リセプターモデルの中の発生源寄与解析手法であるケミカルマスバランス法のうち、広く使用されている有効分散最小二乗法について、物理的に解釈不能な負の発生源寄与を与えない「非負寄与を与える発生源探索」機能を備えた計算コードを作成した。解析対象として本邦の底質に対する農薬不純物中のダイオキシン類の影響の問題を取り上げ、上記手法を適用したところ、併せてコードした「非負拘束有効分散最小二乗法」、従来の「負の寄与の発生源除去」と、「非負寄与を与える発生源探索」の決定係数の最適化での検索の3法が同等の結果を与えた。一方、「非負寄与を与える発生源探索」のうち、残差平方和最小の条件で探索したところ、他の「負の寄与の発生源除去」等の結果と異なる結果を与えた。

Key words : chemical mass balance, effective variance, non-negatively fitting, least squares

1. 緒言

ケミカルマスバランス法 (CMB) は、リセプターモデルにおいて、発生源寄与と推定を行う一法である。CMB 計算手法の中で、有効分散最小二乗法 (EVLSQ) はよく用いられ、発生源側の測定誤差と、環境側の測定誤差の両方を考慮できる点で有利である。この方法は、J. G. Watson らのグループにより進展¹⁾がなされ、計算ソフトの最新バージョンが現在では CMB8.2 として、米国環境保護局 (USEPA) の公式のアプリケーションとして頒布されている²⁾。

さて、EVLSQ 法は、他の方法と同様に、物理的に解釈不可能な、負の発生源寄与を算出することがある、という欠点を持っている。そのため、計算方法としては、CMB 計算の過程で負の寄与の発生源を逐次、除去していくという機能があり、この方法は CMB8 でも適用されている。

ところで、C. L. Lawson and R. J. Hanson の教科書³⁾に非負拘束最小二乗法 (NNLSQ) の記述がある。

D. Wang らは、NNLSQ 法を CMB に使用したと報告している⁴⁾。しかし、その報告では、測定値の誤差の考慮が環境データにはなされているが、発生源データにはなされていない。それ以後、不等式で拘束される最小二乗法の CMB 法への積極的応用例は報告されていない。

一方、本邦の統計数学者のグループが、ベイズ統計に基づいて、関数関係解析を行い、それによる CMB 法を開発した⁵⁻⁸⁾。これはリセプターモデルの

研究の範囲を広げる、将来的に有望な方法としての可能性を持つと考えられる。しかし、ここでも発生源データの誤差は考慮されていない。現代の精度管理主流の時代にあつて、環境データはもちろん、発生源データも測定誤差の考慮が必須であろう。また、コンピュータ技術の発達した現代においては複雑な計算も可能になっており、橋本らが指摘している⁹⁾ように、何らかの新しい CMB 計算手法が提案されるべきと思われる。

本論文では、従来の EVLSQ 法の範疇に入り、決して新規な方法ではないが、その中の BestFit という最適発生源検索機能を非負寄与発生源の選択に用いた計算例を紹介する。

2. 方法

2.1 アルゴリズム

原典の CMB8 コードは EVLSQ 法を使用しているが、これを市販の表計算ソフトであるマイクロソフト社の Excel の Visual Basic for Application (VBA) マクロに書き換えたものを元にコーディングした。この CMB8 の書き換え版は、著者と早狩によるもの¹⁰⁾で、CMB8J と名付けて無償頒布してきた¹¹⁾。今回は、この CMB8J の機能を拡張した。

発生源の取捨選択は、すでに公表している CMB8J における、最適発生源の選択の原理と同一である。すなわち、発生源の選択を 1、非選択を 0 として、二進数で選択状態を表し、これを十進数で表記して、

コード上で管理し、EVLSQ 計算を各選択状態について行い、結果の指標をソートし、事後評価で最も良好な発生源の組み合わせを得るものである。表 1 に発生源が 6 個あるときの例を示した。

表 1 発生源の取捨選択と二進数、十進数

発生源	A	B	C	D	E	F
選択・非選択	選択	非	選択	非	選択	選択
フラッグ	1	0	1	0	1	1
二進数表記	101011					
十進数表記	=2 ⁵ ×1+2 ⁴ ×0+2 ³ ×1+2 ² ×0+2 ¹ ×1+2 ⁰ ×1					
対応十進数	43					

この発生源選択状態の管理方法により、発生源の取捨選択状態を整数で管理できている。

さて、事後評価すべき指標であるが、3 つの指標を用意した。すなわち、決定係数 r^2 を最大にする非負寄与の発生源探索、残差平方和 χ^2 および自由度で重みを付けた χ^2 を最小にする非負寄与の発生源探索である。とくに χ^2 については、

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(C_i - \sum_j a_{ij} S_j)^2}{\sigma_{ci}^2 + \sum_j \sigma_{aij}^2 S_j^2}$$

である。ここに、 a_{ij} は発生源 j の化学種 i の濃度、 C_i は環境データの化学種 i の濃度、 S_j は、発生源 j の寄与とする。 C_i の誤差の標準偏差を σ_{ci} とし、 a_{ij} の誤差の標準偏差を σ_{aij} と仮定する。

残差平方和 χ^2 をフィッティングの自由度（化学種数－発生源数）で除したものが、自由度で重みを付けた χ^2 である。

図 1 に、CMB8J の入力促進ダイアログを示した。

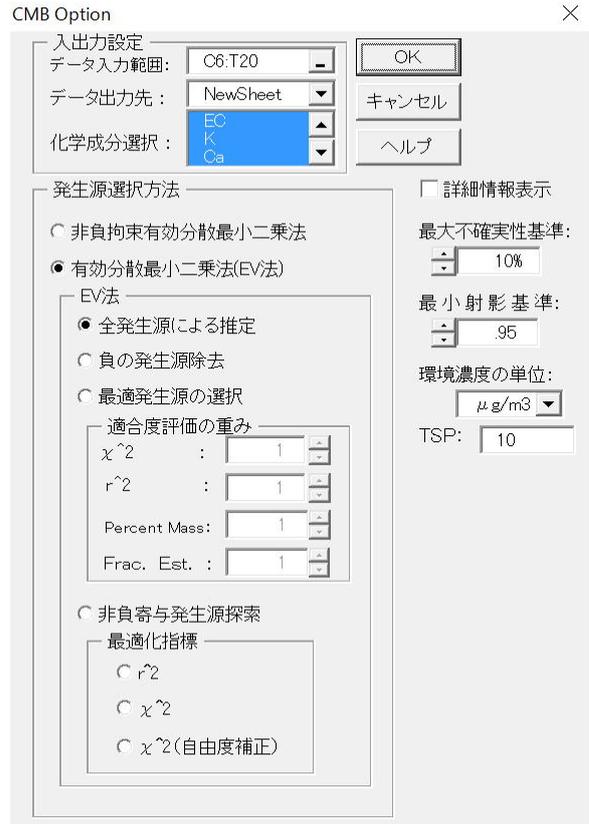


図 1 CMB8J の入力促進ダイアログ

2.2 非負拘束有効分散最小二乗法について

図 1 のダイアログでは、選択すべき計算手法として、「非負拘束有効分散最小二乗法」というものがある。これについて若干の説明をしておく。

緒言の項でも述べたように、最小二乗法には、非負拘束最小二乗法 (NNLSQ) という一法があり、古くから知られているところである。これを、EVLSQ 法と組み合わせたものが、「非負拘束有効分散最小二乗法」である。

EVLSQ 法は繰り返し計算によって発生源寄与を求め、その収束可能性は J. G. Watson らの研究¹⁾で証明されている。他方、CMB8J で採用している NNLSQ 法は、非負拘束法の中でも、回帰分析の用語で "active methods" という方法の一つであり、有限回の繰り返し計算で収束解が得られることが分かっている¹²⁾。

ここに紹介するのみに留めたのは、この方法が EVLSQ 法に付属している「負の寄与の発生源除去」法とは原理的に異なるものであるが、発生源プロファイルの中に深刻な多重共線性がある場合以外は、一般的に解析計算が同じ結果を与えることが多く、全くの新規かつ有力な計算法ではないという理由からである。

「非負拘束有効分散最小二乗法」のアルゴリズム

については、単純な NNLSQ 法と EVLSQ 法の組み合わせであるので、ここでは説明を割愛する。

2.3 CMB 計算における「寄与」について

CMB8J 以後のバージョンでの注意点が一つある。原典の CMB8 では、発生源データを mg/kg 単位、環境データを $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 単位で記述し、寄与の次元は $(\mu\text{g}/\text{m}^3)/(\text{mg}/\text{kg})$ であった。しかし、CMB8J では、プロファイルフィッティングという観点での使用も考慮し、環境データが仮に大気中濃度であっても、TSP (全粉じん濃度) で除算し、環境データを mg/kg 単位の換算して、それにより CMB 計算の内部処理を行ってきた。CMB8J ver.2.0 からの最新版¹¹⁾では、とくに注意すべき点として、寄与の次元が $(\text{mg}/\text{kg})/(\text{mg}/\text{kg})$ 、すなわち無次元になっていることである。これにより、mass balance の観点から与えられる "unknown" としての寄与を整合性よく、ワークシートの中で扱えるようにしている。

2.4 ダイオキシン類問題への応用

ここでは適用事例として、ダイオキシン類問題への応用を取り上げる。ダイオキシン類の発生源としては、過去には、ばい煙なども問題視されていたが、規制法の整備により、この15年ほどで、格段に環境濃度が低下している。

ここでは、発生源側が過去の農薬で、環境データが海底底質のダイオキシン類問題の場合を取り上げる。ダイオキシン類問題への CMB 法の応用はいくつか既報^{5-6, 8-9)}がある。底質における高濃度の OCDD (八塩素化ジベンゾジオキシン) と OCDF (八塩素化ジベンゾフラン) の例では、燃焼などではなく、農薬不純物による可能性が大きいとも言われている。

農薬におけるダイオキシン類異性体のプロファイルは、文献値¹³⁾を用いた。2,3,7,8-塩素化体のポリ塩素化ジベンゾジオキシン (PCDD) とポリ塩素化ジベンゾフラン (PCDF) の17種類の農薬中の含有量を発生源プロファイルとして使用した。ターゲットとした環境データは、2008年の東京湾の st.5 における底質中のダイオキシン類のデータであった。このデータは、東京都環境局のウェブサイト¹⁴⁾から引用した。

表2に、発生源データと、環境データの表を示した。誤差の標準偏差は記載していないが、それは文献¹³⁾に記載がなかったからであり、今回の計算では測定濃度の5%と仮定した。

3. 結果および考察

3.1 6法による結果の比較

表3に、EVLSQ法の2法、NNLSQ-EVLSQ法および非負寄与を与える発生源探索の3指標での計算結果を示した。

3.2 6法の比較

全ての発生源による“ALL”モードでは、負の発生源寄与が現れている。また、「負の寄与の発生源除去」(DeIMと表記)、NNLSQ-EVLSQ法(NNSLQと表記)および「非負寄与の発生源探索」(NNと表記)の r^2 を最大化する方法(NN- r^2 と表記)で同等の結果が出ている。注目すべき差異は、これら3法の非負寄与を求める方法の結果と、NN- χ^2 法(「非負寄与の発生源探索」で自由度補正をしないもの、および自由度補正をしたものの残差平方和最小の発生源探索)との間のものである。

「負の寄与の発生源除去」(DeIM)と「非負拘束有効分散最小二乗法」(NNLSQ-EVLSQ)は、この事例では同一結果を与えている。

両者のアルゴリズムの中で、理解しやすく明確に異なる点を挙げれば、「負の寄与の発生源除去」では不可逆的に発生源を除去していくという点である。

これらに加えて、非負の寄与を与えながら決定係数 r^2 を最大にする発生源の組み合わせが同一の結果を与えたことは、上記3つの解析法が、この事例の場合、適切な非負解を与えている証左とも考えられる。

一方、「非負寄与の発生源探索」である NN- χ^2 および NN- r^2 (自由度補正) が異なった非負解を与えた理由は、現在では不明であり、今後、多数のモデルを検討することにより、洞察を深化させていきたい。

4. 結語

「非負寄与の発生源探索」の計算アルゴリズムをコードして、CMB8J に追加して機能させた。

事例として、海底底質中のダイオキシン類問題への応用を試みた。その結果、「非負寄与の発生源探索」での決定係数の最適化が、従来の「負の寄与の発生源除去」法および非負拘束有効分散最小二乗法と同一の結果(非負解)を与えた。一方、「非負寄与の発生源探索」法である NN- χ^2 および NN- r^2 (自由度補正) が異なった非負解を与えた。

表2 解析に用いたダイオキシン類のデータ

Species	Concentrations of emission sources (mg/kg)												Environment(ng/kg)
	PCP1967	PCP1970	PCP1971	PCPUK	CNP1978	CNP1983	CNP1986	CNP1987	CNP1989	NIP1967	TPN1973	TPN1993	Measured
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.
2378-TeCDD	0	0	0	0.0019	0.0051	0	0	0	0	0.00083	0	0	1.2
12378-PeCDD	0.0058	0	0	0.011	0.73	0.34	0.0019	0.00062	0.00027	0.000064	0.0000023	0.0000033	2.7
123478-HxCDD	0.0081	0.0022	0.0077	0.13	0.02	0.028	0	0.000023	0	0	0	0	4
123678-HxCDD	0.87	0.0046	0.12	0.0095	0.48	0.3	0.065	0.00054	0.0014	0.000027	0.0000051	0	9.9
123789-HxCDD	0.038	0	0.0046	0.008	0.17	0.13	0.024	0.00023	0.00052	0	0	0	7.9
1234678-HpCDD	58	0.29	3.1	0.38	0.13	0.075	0.0072	0.00019	0.00025	0.00004	0.00003	0.000034	200
OCDD	5800	34	12	1.8	0	0.0016	0.00061	0	0.00083	0.00014	0.00021	0.0002	3700
2378-TeCDF	0.015	0	0	0.0012	0.0048	0	0.0001	0.000015	0.000023	0.00033	0.00001	0.0000042	4.9
12378-PeCDF	0.0039	0.0038	0.0079	0.005	0.012	0	0	0.000038	0.000078	0.000054	0.000011	0.0000053	6.2
23478-PeCDF	0.0014	0.0018	0	0.0028	0.043	0	0	0.00004	0.000029	0.000012	0.000006	0.0000054	5.1
123478-HxCDF	0.2	0.11	0.091	0.011	0.002	0	0	0	0	0	0.00001	0.000006	11
123678-HxCDF	0.031	0.018	0.033	0.004	0.0098	0	0.0055	0.000027	0.00016	0	0.0000071	0.000006	7.7
123789-HxCDF	0	0	0.0026	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.7
234678-HxCDF	0.014	0.0085	0.012	0.0061	0.82	0.25	0.0028	0.00027	0.00028	0	0.0000055	0.0000066	9.7
1234678-HpCDF	4.6	0.64	0.96	0.052	0.018	0.0098	0.00042	0	0.000024	0	0.00014	0.000038	61
1234789-HpCDF	0.6	0.28	0.26	0.0053	0	0.0002	0.000024	0	0	0	0.0000075	0	8.5
OCDF	47	4.4	3	0.081	0	0.00063	0.00011	0	0	0	0.024	0.0027	170

表3 EVLSQ法での発生源寄与計算結果(寄与率%)

方法	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
ALL	0.0001	-0.0020	0.0066	0.0035	0.0007	-0.0011	0.0027	-0.7051	0.9837	1.2698	-13.2230	111.6641
DelM	0.0013		0.1382	0.0812	0.0010				20.4703	38.8539		40.4540
NNLSQ	0.0013	0.0000	0.1383	0.0812	0.0010	0.0000	0.0000	0.0000	20.5075	38.8578	0.0000	40.4129
NN-r ²	0.0013		0.1382	0.0812	0.0010				20.4703	38.8539		40.4540
NN-χ ²				8.7673						91.2327		
NN-χ ² (自由度補正)				8.7673						91.2327		

文献

1)Watson, J. G. et al.:The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model.*Atom. Environ.*,**18**,1347-1355(1984).
 2)https://www3.epa.gov/scram001/receptor_cmb.htm
 (2016年12月現在アクセス可能)
 3)Lawson, C. L. et al.:Solving Least Squares Problems.Prentice-Hall,New Jersey(1974).
 4) Wang, D. et al.:The use of constrained least-squares to solve the chemical mass balance problem.*Atom. Environ.*,**23**, 2143-2150(1989).
 5) 柏木宜久他:関数関係解析による Chemical Mass Balance.応用統計学,**31**, 59-74(2002).
 6) 鈴木貴博他:関数関係解析によるケミカルマスバランス法を用いたダイオキシン類の発生源寄与率推定法に関する検討.環境化学,**16**,437-448(2006).
 7)Kashiwagi, N.:Chemical mass balance when an unknown source exists.*Environmetrics*,**15**,777-796(2004).
 8) 柏木宜久他:環境汚染に対する未確認発生源の寄与率の推定. 統計数理,**54**,123-146(2006).
 9) 橋本俊次他:ケミカルマスバランス法による環境汚染物質に対する発生源寄与率の推定.ぶんせき,**144**-151(2014).
 10) 早狩進他:環境データ解析用表計算マクロの紹介と解析例(II)—CMB法解析マクロ—. 大気環境学会誌, **36**, 39-45(2001).
 11)<http://rhanaiishi.world.coocan.jp/>

(2016年12月現在、アクセス可能)
 12)Chen, D.et al.:Nonnegativity constraints in numerical analysis. in: *Symposium on the Birth of Numerical Analysis*, Leuven Belgium(2007).
 13)Masunaga, S. et al.:Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations.*Chemosphere*,**44**,873-885(2001).
 14)<http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/chemical/chemical/dioxin/result/index.html>
 (2016年12月現在アクセス可能)

鉛のフレイム原子吸光分析におけるクロムの干渉効果

花石竜治 佐藤裕久

ホタテガイ重金属分析における鉛のフレイム原子吸光分析(FAAS)で異常回収率を与える現象について、クロムの共存による干渉効果を検討した。Cr(3+)、Cr(6+)が、ともに鉛の分析値を増感させた。その程度はCr(3+) < Cr(6+)であり、また過塩素酸および基質(マトリクス)を含む抽出溶液が、標準溶液に比べて効果を強く受けた。今後のホタテガイ重金属分析のあり方としては、FAASと電気加熱原子吸光分析を併用し、元素に応じて使い分けるという方向で進めるべきとの判断を確認した。

Key words : flame atomic absorption spectrometry, lead, chromium, sensitization effect

1. 緒言

当所では、青森県陸奥湾内の養殖漁業によるホタテガイ出荷品の安全・安心の確保のため、生産海域モニタリング調査を実施しており、ニッケル、鉛、亜鉛、カドミウム、銅、クロム、銀、ヒ素、水銀の重金属類の検査をしている。

当所の標準作業手順書(SOP)では、これらのうちヒ素および水銀以外の重金属元素は、前処理が同じで、基本的にフレイム原子吸光分析(FAAS)を行い、一部の元素(鉛およびクロム)は、電気加熱原子吸光法(ETAAS)によって分析を行っている。

クロムについては、筆者らの既報¹⁾にあるように、FAAS法では前処理に使用する過塩素酸の影響を受けるが、その酸による処理は基質の溶解・分解のために必須なものであるゆえに、定量法をFAAS法からETAAS法へ切り替えて、分析を行っている。

また鉛については、当所における担当の前任者の結果では、FAAS法による分析結果は異常回収率を示したので、分析法をETAAS法へ切り替えることとし、2015年に改定したSOPでは、分析法をETAAS法へ切り替えた。さらにETAAS法でも、検量線法は回収率不良で使用できず、パラジウムマトリクス修飾剤を使用しても有効でなく、結局、標準添加法を採用している。このため、労力と時間、消耗品費用が負担になっているという欠点がある。

このような経緯があり、今回、FAAS法による鉛分析におけるクロムの共存による効果について検討を行ったので報告する。

2. 方法

2.1 装置および試薬等

使用したFAAS装置は、Perkin Elmer社製AAAnalyst200であった。

鉛標準液、六価クロム標準液、硝酸(有害金属分析用および特級)、過塩素酸(有害金属分析用)、硫酸(特級)は、和光純薬工業社製を用いた。三価クロムを含むクロムミョウバンはAlfa Aesar社製を用いた。

抽出溶液用のホタテガイは、陸奥湾産ホタテガイの可食部をフードカッターで粉砕したものをを用いた。なお使用したホタテガイ検体は、別の検査で鉛およびクロムは不検出(定量下限未満)であることを確認している。

2.2 鉛を含むホタテガイ抽出溶液の調製

図1にホタテガイ重金属分析の前処理フローを示す。鉛の添加濃度が試験検液で0.5 mg/Lとなるように調製した。なお、ホタテガイ試料秤取り量は10 gとした。

2.3 クロム添加溶液の調製

クロムミョウバンCrK(SO₄)₂・12H₂Oを水に溶かして1000 mgCr/L溶液を調製し、希釈して、最後に硝酸(3+97)ベースで0.5 mg/L溶液を調製し、Cr³⁺溶液とした。

また、2.1の六価クロム標準溶液を希釈して最後に硝酸(3+97)ベースで0.5 mgCr/L溶液を調製し、Cr⁶⁺溶液とした。

前項で得た抽出溶液3 mLに、0.5 mg/L Cr³⁺溶液(硝酸(3+97)ベース)を3 mL加えて攪拌し、Cr³⁺添

加溶液とした。また同様に抽出溶液 3 mL に 0.5 mg/L Cr⁶⁺ 溶液(硝酸(3+97)ベース)を 3 mL 加えて攪拌し、Cr⁶⁺ 添加溶液とした。

この操作を添加溶液の代わりに、0.5 mg/L Pb 標準溶液(硝酸(3+97)ベース) 3 mL に対して、同様に行い、標準溶液に対する Cr³⁺、Cr⁶⁺ 添加溶液を調製した。

なお、当所の SOP では、ホタテガイ検体の重金属分析における添加回収試験の鉛、クロム添加量は、ホタテガイ 10 g に対して、それぞれ 25 µg であり、これを 50 mL に定容するので、0.5 mg/L である。したがって、今回の実験の鉛およびクロムの混合液は、SOP 条件の半分の濃度になっているということである。

2.4 FAAS 条件

アセチレン-空気炎、測定波長 283.3 nm、バックグラウンド補正は重水素ランプ補正法で行い、3 回の繰り返し測定の平均値を使用した。検量線は、鉛標準液を硝酸(3+97)で希釈し、0.1~1 mgPb/L の範囲の標準溶液で測定し、直線として作成した。

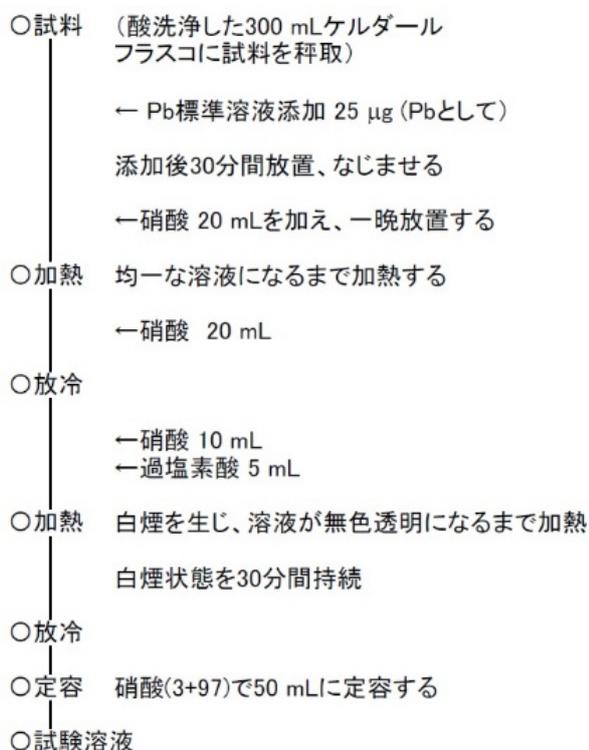


図1 ホタテガイ重金属分析の前処理フロー

3. 結果

3.1 鉛の FAAS 分析における共存クロムの効果

回収率は、クロムを添加しなかったものは 0.5 mg/L を基準に、クロムを添加したものは 0.25 mg/L

を基準に計算した。表 1 に結果を記す。なお、run の番号の小さいものから大きなものへの順番で測定をした。

表 1 から判明したことは、

- 1) 抽出溶液は過塩素酸を含むが、回収率が 100% に近いことから、回収率に対する過塩素酸の効果は、クロムの FAAS 分析の場合(約 200% の回収率)¹⁾と違って、存在しない。
- 2) 抽出溶液に対する、クロムの添加による増感効果は $Cr^{3+} < Cr^{6+}$ である。
- 3) クロムによる増感効果は、その溶液を FAAS で噴霧した後も継続する(メモリー効果)。
- 4) クロムによる増感効果は、鉛の標準溶液についても現れるが、ホタテガイ抽出溶液に比べて増感効果は低い。

表 1 鉛分析におけるクロムの増感効果
(a) ホタテガイ抽出溶液

run		回収率%	増感率%
1	抽出溶液	98.5	-1.5
2	標準 0.5 mg/L	101.5	1.5
3	抽出溶液+Cr ³⁺	130.6	30.6
4	標準 0.5 mg/L	115.5	15.5
5	抽出溶液+Cr ⁶⁺	162.6	62.6
6	標準 0.5 mg/L	129.4	29.4

(b) 0.5 mgPb/L 標準溶液

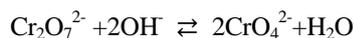
run		回収率%	増感率%
1	標準 0.5 mg/L	97.2	-2.8
2	標準+Cr ³⁺	116.6	16.6
3	標準+Cr ⁶⁺	128.2	28.2
4	標準 0.5 mg/L	114.8	14.8

4. 考察

4.1 クロム酸塩の生成の可能性

ヒ素および水銀以外の 7 元素について、その存在形態を考察すると、標準溶液の硝酸(3+97)中においては、クロムが二クロム酸イオン Cr₂O₇²⁻ のオキソ陰イオンとして存在するほかは、すべて水和陽イオンとして存在すると考えられる。これらのうち、Cr₂O₇²⁻ と難溶解性塩を生成するのは鉛と銀が考えられる。文献²⁾から、クロム酸鉛 PbCrO₄ の溶解度積 $K_{sp}=1.8 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ である。なお、二クロム酸イオンとクロム酸イオン CrO₄²⁻ は、次なる平衡をな

すものであり、クロムの酸化数 (+6) の変化はない。



実験系での鉛および六価クロム混合溶液中の鉛のモル濃度は 1.21×10^{-6} mol/L、クロム酸イオン (換算) のモル濃度は 4.80×10^{-6} mol/L であった。

実験系での難溶性塩の生成を検討すると、

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = 5.81 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^2 > K_{sp}$$

したがって、クロム酸鉛については、添加条件においては、難溶性塩が析出する条件であることが分かる。この現象は、FAAS の炎の中で、噴霧溶液から水分が揮発し、濃縮されるにしたがって高濃度化すると考えられることから、混合溶液以上に塩の生成が促進される可能性もあると考えられる。

ただし、後述するように、FAAS のアセチレン炎は還元的雰囲気であることから、高酸化状態のクロムを含む難溶性塩の生成の効果があるとは明言できない。

また、過塩素酸を含まない鉛標準溶液へのクロムの添加では、増感率が、過塩素酸を含む抽出溶液よりも低かった。これは炎の中の化学反応に過塩素酸も関与していることを示唆すると考えられる。

4.2 FAAS 分析条件における金属原子の挙動

FAAS 法はその名の示すとおり、炎の中でイオンを原子化して、その吸光度を測定する原理である。金属イオンは一般的に陽イオンであり、アセチレン炎などのフレームは還元的雰囲気では電子を与えられ原子化するとされている。

炎の中の化学反応は、現代の最新の化学を以てしても未解明の分野であることから、実験結果としての現象を記述するに留め、小論は避ける。

4.3 SOP 記載の添加回収試験と今回の実験条件との違い

SOP 記載の添加回収試験では、酸処理を行う前に重金属標準溶液を添加し、30 分間なじませてから酸を加える。今回の実験では、鉛は酸を加える前に添加したものの、クロムは酸処理後の添加であった。これは SOP の方法との違いであった。

このことは留意すべきであって、硝酸・過塩素酸分解では高濃度の酸を使用し、さらに最後に過塩素酸白煙処理を行うことから、高温および高い酸濃度での処理もなされる。高濃度の酸溶液では、溶解度

積や酸化還元電位といった、希薄溶液での理論が成り立たない。

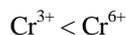
実験的には、著者の前報¹⁾によれば、硝酸・過塩素酸分解の条件で、 Cr^{6+} が部分的に Cr^{3+} に変化するという知見も得られている。

今回の実験は必ずしも、SOP 記載の添加回収試験の条件とは完全には一致しない。しかし、上述の酸処理条件でのクロムの挙動と、最低限の Cr^{3+} の混在でも、今回の結果では増感効果があることから、鉛分析におけるクロムの効果の一端を知るためには有用と考えられる。

5. 結語

鉛の FAAS 分析におけるクロムの共存効果を実験によって示した。その結果、

1) Cr^{3+} 、 Cr^{6+} の双方が、鉛の測定値に増感効果を与えた。その程度は



であった。

2) 過塩素酸を含む抽出溶液と、含まない標準溶液とに対して、それぞれにクロムを添加した溶液を測定した結果、前者が後者よりも増感効果を大きく受けた。

これらはホタテガイの鉛分析における基本的な知見と考えられる。

6. 今後のホタテガイ重金属分析の添加回収試験のあり方について

筆者らの既報¹⁾によりホタテガイ重金属分析においてクロムについては FAAS 法が適用困難であることが分かっている。また、本報告で述べたように、今回、鉛とクロムの共存条件では、鉛の FAAS 法が異常回収率を与えることが判明した。

鉛、クロムの双方がモニタリング重金属元素として重要であること、これらを 2 系統に分けて酸分解、添加回収試験などを行うことは、検体数とケルダール分解法による当所の現在の方法との双方の事情で、必要な労力が倍増することから避けるべきであり、やはり、酸分解は 1 系統にして、対象元素により、分析法として FAAS 法と ETAAS 法とを使い分け、これらの問題に対処すべきと考える。これは、当所における食品中の重金属分析の SOP に記述した判断を改めて確認するものである。

文 献

- 1)花石竜治他:重金属のフレイム原子吸光分析における酸の増感効果について—クロム/硝酸/過塩素酸の系を中心に—.青森県環境保健センター研究報告,**26**,20-24(2015).
- 2)日本化学会編:化学便覧 基礎編Ⅱ改訂2版.丸善,東京(1975).

青森県における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定結果

工藤香織 前田寿哉 五十嵐飛鳥¹ 葛西正毅

青森県における PM_{2.5} の質量濃度や成分組成の割合、季節変動等を把握するため、平成 26、27 年度に県内の一般環境 1 地点において PM_{2.5} の成分測定を実施した結果、質量濃度の年平均値は、平成 26 年度が 14.9μg/m³、平成 27 年度が 14.1μg/m³ であり、いずれも平成 26 年度の全国平均値 (14.3μg/m³)¹⁾ と同程度であった。成分組成の主要な項目である有機炭素 (OC)、硫酸イオン (SO₄²⁻)、アンモニウムイオン (NH₄⁺) の濃度は、平成 26 年度、平成 27 年度ともに夏季において最も高くなっていた。また、通年 (4 季) の成分濃度とその割合は、平成 26 年度、平成 27 年度ともに、平成 26 年度の全国平均値と同程度であった。

Key words : PM_{2.5}, component measurements

1. はじめに

微小粒子状物質 (以下「PM_{2.5}」という。) は、直径 2.5μm 以下の小さな粒子で、様々な成分からなり、呼吸器の奥深くまで入りやすいことなどから、人への健康影響が懸念されている。

青森県では、大気汚染防止法第 22 条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準及び PM_{2.5} の成分分析ガイドラインに基づき、県内における PM_{2.5} の質量濃度や成分組成の割合、季節変動等を把握するため、平成 26 年度から県内の一般環境 1 地点において、PM_{2.5} の成分測定を開始した。

今回、平成 26 年度及び平成 27 年度における測定結果を取りまとめたので報告する。

2. 調査概要

2.1 調査地点及び調査期間

調査は、図 1 に示す八戸市内の根岸小学校一般環境大気測定局 (以下「根岸小学校局」という。) 1 地点において、表 1 に示す春夏秋冬の 4 季節、各季 2 週間程度実施した。

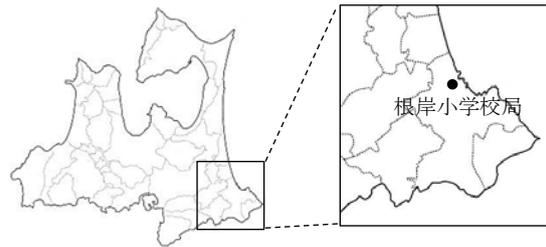


図 1 調査地点

表 1 調査期間

	平成 26 年度	平成 27 年度
春季	6 月 19 日～ 7 月 2 日	5 月 7 日～ 5 月 20 日
夏季	7 月 23 日～ 8 月 5 日	7 月 23 日～ 8 月 5 日
秋季	10 月 23 日～ 11 月 5 日	10 月 21 日～ 11 月 3 日
冬季	1 月 21 日～ 2 月 3 日	1 月 21 日～ 2 月 4 日*

*1 月 22 日を除く

2.2 試料採取方法

試料採取は、ムラタ計測器サービス (株) 製スリットジェットエアサンプラ (MCAS-SJ-A1) を使用し、30 L/min で 24 時間 (0 時～24 時) 採取した。

当該機器は 1 台に独立した 2 経路が備わっており、イオン成分及び炭素成分測定用石英繊維フィルタ (PALL 製 2500QAT-UP φ47mm) と無機元素成分測定用 PTFE フィルタ (PALL 製 Teflo φ47mm) を各経路にセットし、同時に採取を行った。

採取後のフィルタは、サンプラ内で最長 6 日間保管した後回収し、分析まで冷凍保存した。

1 原子力センター

2.3 分析方法

(1) 質量濃度

平成 26 年度は、自動測定機（(株)堀場製作所製 APDA-3750A）の値を用いた。平成 27 年度は、PTFE フィルタを用いた標準測定法により質量濃度を求めた。フィルタの秤量にはウルトラマイクロ天秤（メトラー・トレド(株)製 XP2U）を使用した。

(2) イオン成分

イオン成分 8 項目（Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺）は、石英繊維フィルタの 1/2 を超純水 20mL で 20 分間超音波抽出し、イオンクロマトグラフ（Thermo Scientific DIONEX 製 ICS-1600）で測定した。

(3) 無機元素成分

無機元素成分 29 項目（Na、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Mo、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Sm、Hf、W、Ta、Th、Pb）は、PTFE フィルタを圧力容器を用いて酸分解（硝酸 5mL、ふっ化水素酸 2mL、過酸化水素 1mL）し、ICP-MS（Agilent 製 7500cx）で測定した。

(4) 炭素成分

炭素成分 2 項目（有機炭素、元素状炭素）は、石英繊維フィルタを用い、測定はサーマルオプティカル・リフレクタンス法を基本として外部委託により行った。

2.4 解析方法

解析には、成分濃度が「質量濃度 > (イオン成分 + 炭素成分)」の関係を満たしている測定値のみを用いた。また、成分濃度については、主要な項目である有機炭素 (OC)、元素状炭素 (EC)、塩化物イオン (Cl⁻)、硝酸イオン (NO₃⁻)、硫酸イオン (SO₄²⁻)、アンモニウムイオン (NH₄⁺)、無機陽イオン (Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺の合計) 及びその他 (質量濃度と主要項目の濃度合計との差。無機元素成分を含む。) に区分し集計した。検出下限値未満の測定値は 0 として扱い、欠測項目については集計から除外した。

3. 結果と考察

3.1 質量濃度

平成 26 年度及び平成 27 年度の根岸小学校局における質量濃度測定結果を表 2 に示した。

通年における平均値は、平成 26 年度が 14.9μg/m³、平成 27 年度が 14.1μg/m³ であり、いずれも平成 26 年度の全国平均値 (14.3μg/m³)¹⁾ と同程度であった。

また、季節別の平均値をみると、平成 26 年度は夏季における平均値が 21.6μg/m³ で最も高く、調査

期間 14 日間のうち、短期基準 (1 日平均値が 35μg/m³ 以下) の超過は 2 日間みられ、7 月 29 日に 47.0μg/m³、7 月 30 日に 42.3μg/m³ が観測された。

平成 27 年度は、春季及び夏季における平均値が 17.8μg/m³ で最も高くなったが、両調査期間中に短期基準を超過した日はみられなかった。

一方、冬季における平均値は、平成 26 年度が 9.6μg/m³、平成 27 年度が 7.6μg/m³ であり、両年度とも冬季において最も低くなった。

表 2 質量濃度測定結果 (単位: μg/m³)

年度	時期	平均 (最小~最大)	35 μg/m ³ ・日を超えた日数 (日)
H26 [*]	春季	12.8 (7.2~22.1)	0
	夏季	21.6 (5.0~47.0)	2
	秋季	15.3 (8.9~28.8)	0
	冬季	9.6 (3.2~22.8)	0
	通年	14.9 (3.2~47.0)	2
H27	春季	17.8 (9.1~25.9)	0
	夏季	17.8 (10.5~25.2)	0
	秋季	13.1 (6.6~23.6)	0
	冬季	7.6 (2.1~12.4)	0
	通年	14.1 (2.1~25.9)	0
H26 全国	通年	14.3 (一般環境 102 地点の年平均)	

※平成 26 年度は自動測定機による値

3.2 成分濃度

(1) 日別成分濃度

平成 26 年度及び平成 27 年度の根岸小学校局における日別成分濃度を図 2~5 及び図 6~9 に示した。

平成 26 年度に短期基準を超過した 7 月 29 日及び 7 月 30 日の成分濃度をみると、7 月 29 日は OC 濃度が 17.0μg/m³、その他の濃度が 23.0μg/m³ で、両項目の合計値は 40.0μg/m³ となり、質量濃度 (47.0μg/m³) の約 85% を占め、7 月 30 日は OC 濃度が 15.0μg/m³、その他の濃度が 20.5μg/m³ で、両項目の合計値は 35.5μg/m³ となり、質量濃度 (42.3μg/m³) の約 84% を占めていた (図 3)。

7 月 29、30 日の両日に質量濃度が高くなった要因として、「OC」及び「その他」の 2 項目の寄与が大きいと考えられる。なお、その他の項目には無機元素成分が含まれるが、無機元素成分濃度の合計値 (Na、K、Ca を除く。) は、7 月 29 日が約 0.5μg/m³、7 月 30 日が約 0.7μg/m³ で両日も低く、その他の濃度が高くなった要因としては、測定項目以外の成分の影響があったものと推察される。

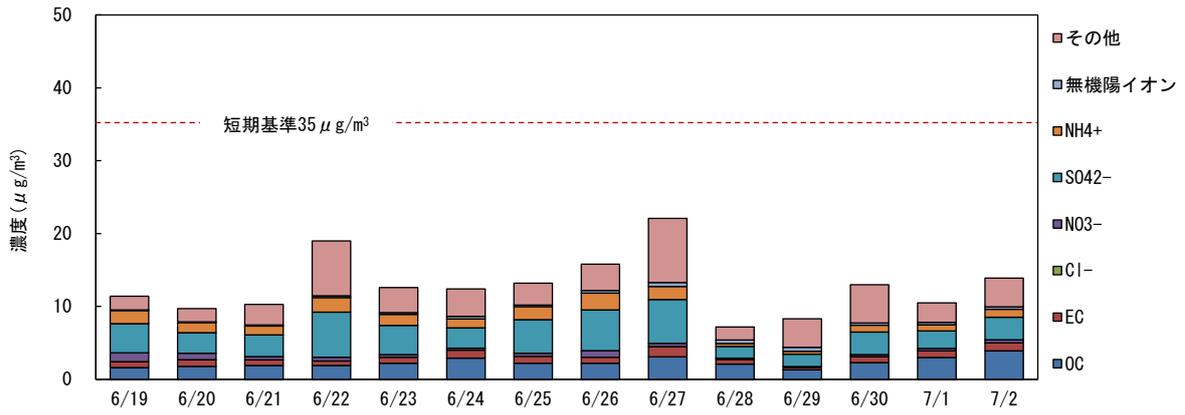


図 2 日別成分濃度 (平成 26 年度春季)

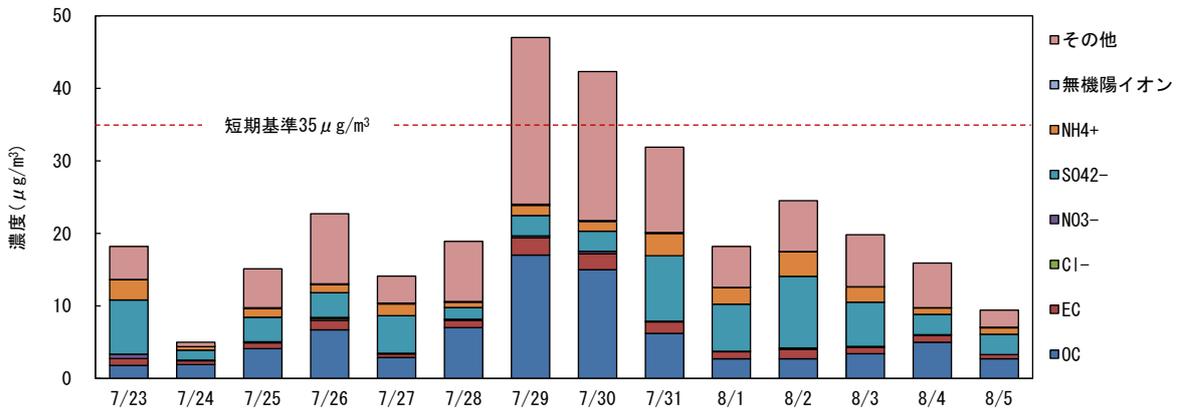


図 3 日別成分濃度 (平成 26 年度夏季)

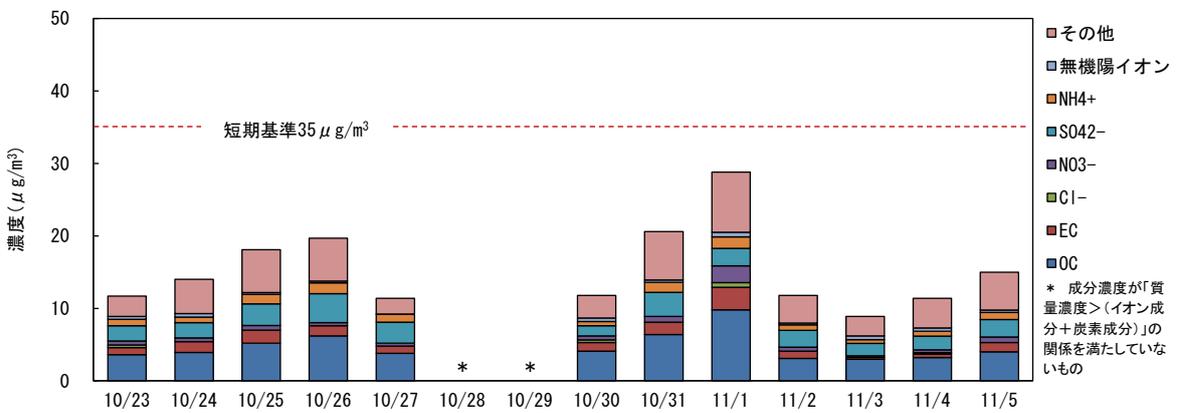


図 4 日別成分濃度 (平成 26 年度秋季)

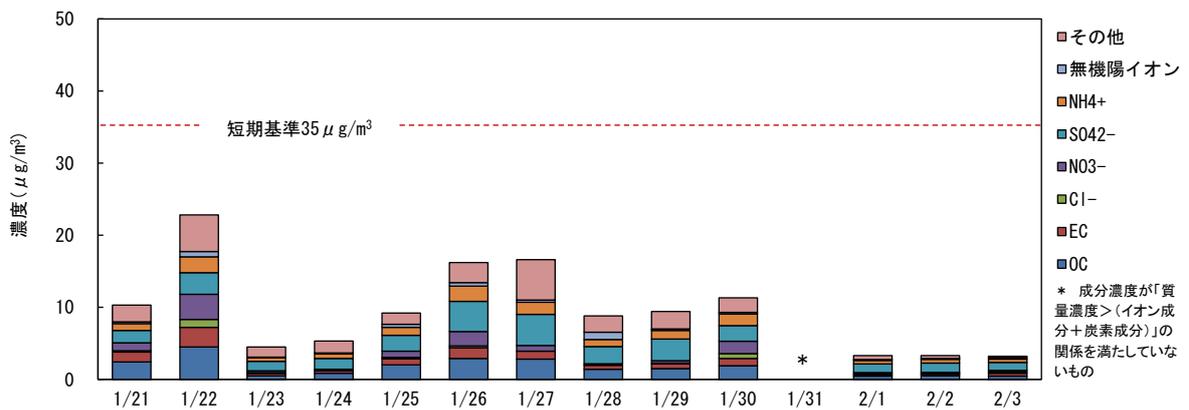


図 5 日別成分濃度 (平成 26 年度冬季)

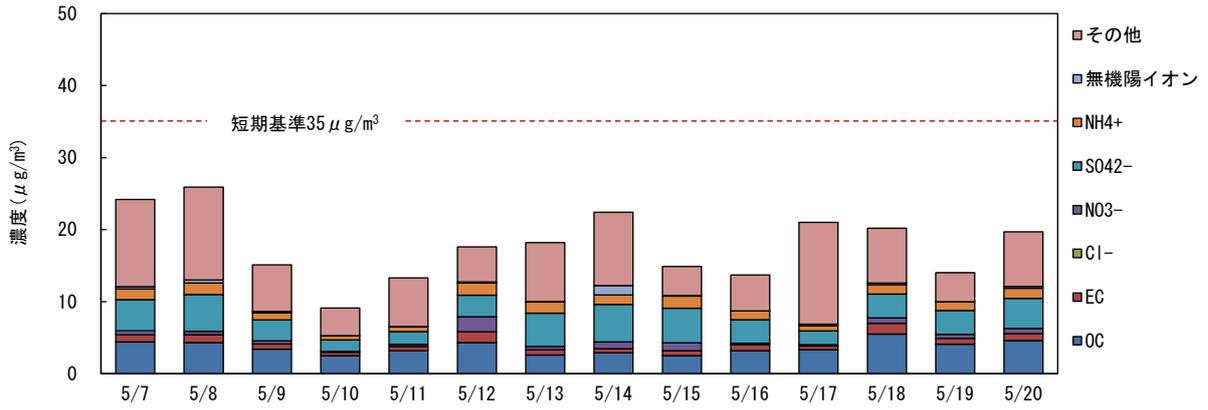


図6 日別成分濃度 (平成27年度春季)

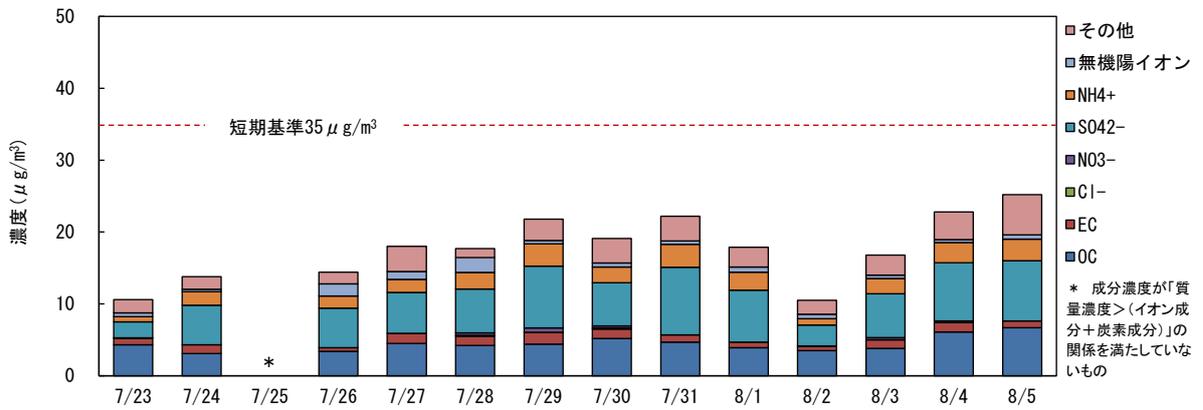


図7 日別成分濃度 (平成27年度夏季)

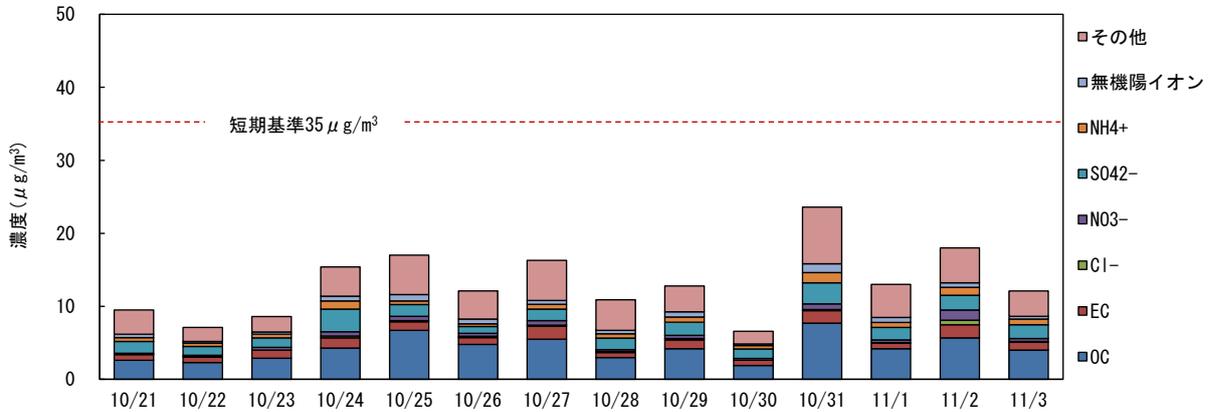


図8 日別成分濃度 (平成27年度秋季)

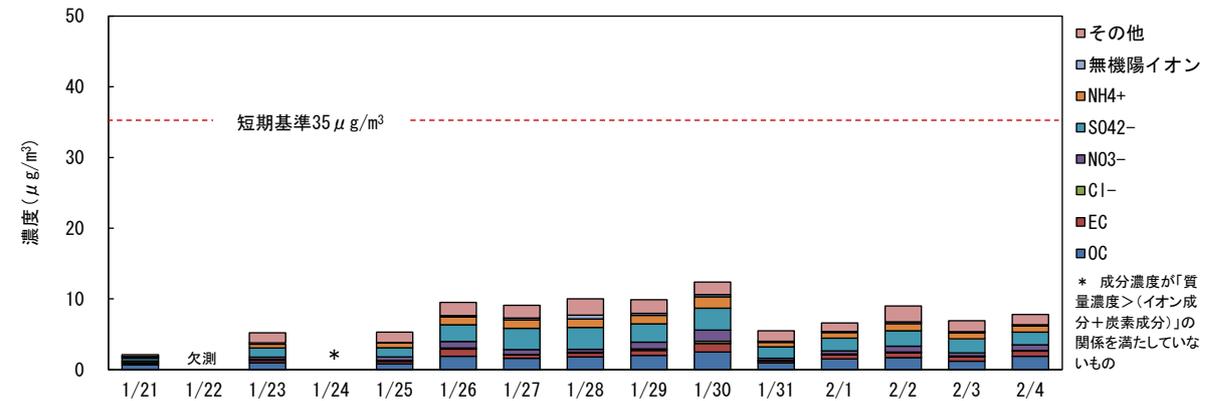


図9 日別成分濃度 (平成27年度冬季)

(2) 季節別成分濃度

平成 26 年度及び平成 27 年度の根岸小学校局における季節別成分濃度を図 10 及び図 11 に示した。

その他の項目を除き、OC、SO₄²⁻ が主要な成分であり、次いで NH₄⁺、EC の順で、これら 4 項目の通年における合計値は質量濃度全体の約 62~64% を占めていた。

OC、SO₄²⁻ 及び NH₄⁺ の濃度は、平成 26 年度、平成 27 年度ともに夏季において最も高くなっており、一方、OC 濃度は冬季に最も低く、SO₄²⁻ 及び NH₄⁺ 濃度は秋季及び冬季において低い傾向がみられた。また、EC 濃度は、平成 26 年度、平成 27 年度ともに季節変動は小さく、四季を通して、通年の濃度(平成 26 年度:1.0µg/m³、平成 27 年度:0.9µg/m³)と概ね同程度で推移していた。

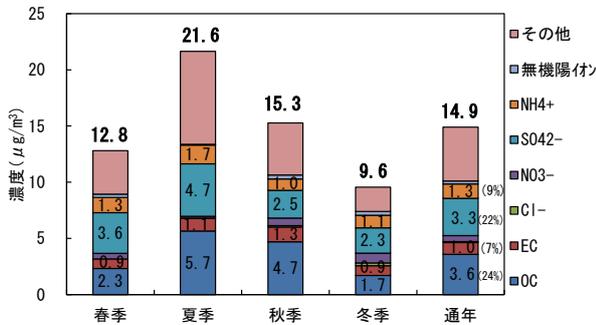


図 10 季節別成分濃度(平成 26 年度)

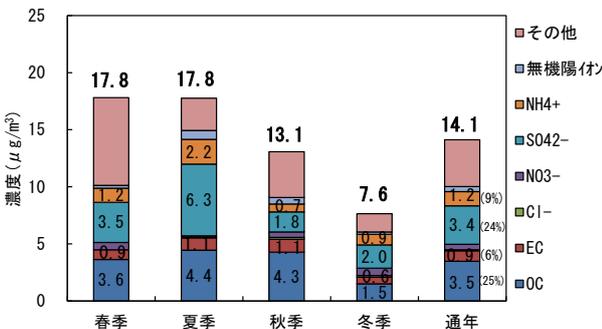


図 11 季節別成分濃度(平成 27 年度)

(3) 全国の成分測定結果との比較

PM_{2.5} の成分測定は全国 47 都道府県で実施されており、平成 26 年度の一般環境 102 地点における年平均の質量濃度と成分割合¹⁾から求めた成分濃度(平成 26 年度全国平均値)と根岸小学校局における通年の成分濃度を図 12 に、成分割合を図 13 に示した。

根岸小学校局における通年の成分濃度とその割合は、平成 26 年度、平成 27 年度ともに、平成 26 年度全国平均値と概ね同程度であった。

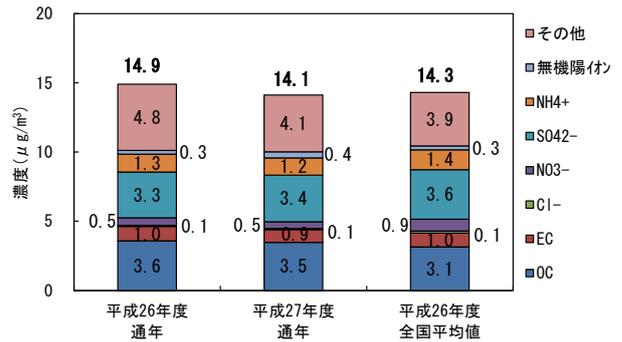


図 12 成分濃度

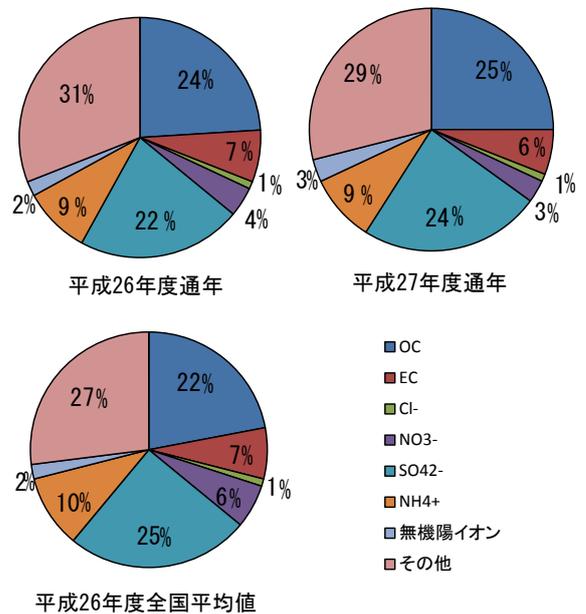


図 13 成分割合

4. まとめ

平成 26 年度及び平成 27 年度の根岸小学校局における PM_{2.5} 成分測定結果は、以下のとおりであった。

- 1) 質量濃度の年平均値は、平成 26 年度が 14.9µg/m³、平成 27 年度が 14.1µg/m³ であり、いずれも平成 26 年度の全国平均値(14.3µg/m³)と同程度であった。また、質量濃度の季節別平均値は、平成 26 年度では夏季が 21.6µg/m³ で最も高く、冬季が 9.6µg/m³ で最も低くなっていた。また、平成 27 年度では春季及び夏季が 17.8µg/m³ で最も高く、冬季が 7.6µg/m³ で最も低くなっていた。
- 2) 平成 26 年度に短期基準を超過した 7 月 29 日及び 7 月 30 日の成分濃度をみると、両日とも OC 及びその他の濃度が高く、両項目の合計値は質量濃度の約 84~85% を占めていた。
- 3) その他の項目を除き、OC、SO₄²⁻ が PM_{2.5} の主要な成分であり、次いで NH₄⁺、EC の順で、これら

4 項目の通年における合計値は質量濃度全体の約 62～64%を占めていた。また、OC、SO₄²⁻ 及び NH₄⁺ の濃度は夏季に最も高くなっており、一方で OC 濃度は冬季に最も低く、SO₄²⁻ 及び NH₄⁺ 濃度は秋季及び冬季において低い傾向がみられた。EC 濃度は四季を通して概ね同程度で推移しており、季節変動は小さかった。

4)通年の成分濃度とその割合は、平成 26 年度、平成 27 年度ともに、平成 26 年度の全国平均値と同程度であった。

文 献

- 1) 環境省：平成 26 年度大気汚染状況について
- 2) 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

IV 他誌投稿・学会等発表抄録

他誌投稿抄録

Genetic analyses of the fusion protein genes in human parainfluenza virus types 1 and 3 among patients with acute respiratory infections in Eastern Japan from 2011 to 2015.

Tsutsui R¹, Tsukagoshi H², Nagasawa K³, Takahashi M⁴, Matsushima Y⁵, Ryo A⁶, Kuroda M⁷, Takami H⁸, Kimura H⁹. : Journal of Medical Microbiology. 2017 Jan 20. doi: 10.1099/jmm.0.000431.

PURPOSE: To genetically explore the fusion protein gene (F) in human parainfluenza virus type 1 (HPIV1) and type 3 (HPIV3) strains, we analyzed them in the patients with acute respiratory infections (ARI) in Eastern Japan from 2011 to 2015. **METHODOLOGY:** We constructed phylogenetic trees based on the HPIV and HPIV3 F gene using the maximum likelihood method and conducted p-distance, and selective pressure analyses. We also predicted the linear epitopes of the protein in the prototype strains. Furthermore, we mapped the amino acid substitutions of the proteins. **Results/Key findings:** Nineteen strains of HPIV1 and 53 strains of HPIV3 were detected among the clinical ARI cases. The phylogenetic trees indicated that the HPIV1 and HPIV3 strains were classified into clusters II and III, and cluster C, respectively. The p-distance values of the HPIV1 and HPIV3 F genes were <0.03. Two positive selection sites were inferred in the HPIV1 (aa8 and aa10), and one positive selection site was inferred in the HPIV3 (aa108); but over 10 negative selection sites were inferred. Four epitopes were predicted for the HPIV1 prototype strains, while five epitopes were predicted for the HPIV3 prototype strain. A positive selection site (aa108), or the HPIV3 F protein was involved in the predicted epitope. Additionally, we found that an amino acid substitution (R73K) in the LC76627 HPIV3 strain presumably may affect the resistance to neutralization by antibodies. **CONCLUSION:** The F gene of the HPIV1 and HPIV3 were relatively well conserved in the Eastern part of Japan during the investigation period.

1 Aomori Prefecture Public Health and Environment Center Department of Pathologic Analysis, Division of Medical Life Sciences, Hirosaki University Graduate

School of Health Sciences. 2 Gunma Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences. 3 National Institute of Infectious Diseases. 4 Institute for Environmental sciences and public health of Iwate prefecture. 5 Division of Virology, Kawasaki City Institute for Public Health. 6 Department of Microbiology, Yokohama City University Graduate School of Medicine. 7 Pathogen Genomics Center, National Institute of Infectious Diseases. 8 Department of Pathologic Analysis, Division of Medical Life Sciences, Hirosaki University Graduate School of Health Sciences. 9 National Institute of Infectious Diseases.

学会等発表抄録

2015/16 シーズンに発生したノロウイルスによる胃腸炎事例の遺伝子解析

坂恭平、武差愛美、菩提寺誉子、筒井理華：第29回東北食中毒研究会，2016.9.21（仙台市）

2015年9月から2016年8月まで（2015/16シーズン）に、青森県内で発生した胃腸炎事例から検出されたノロウイルスについて分子疫学的解析を行った。

青森県におけるノロウイルスは、GII.3、GII.4 Sydney_2012、新規遺伝子型 GII.17 が流行していると考えられた。GII.3は全国での増加から1年遅れて、青森県で検出されている。GII.4は青森県では減少傾向にあるが、全国では主流である。GII.17は全国と同様に、青森県でも増加傾向にある。

青森県内で発生したノロウイルスによる胃腸炎事例の遺伝子解析（2015/16シーズン）

坂恭平、武差愛美、菩提寺誉子、筒井理華：2016年度青森県保健医療福祉研究発表会，2016.12.17（青森市）

2015年9月～2016年8月（2015/16シーズン）に青森県内で発生した NoV による胃腸炎事例について、遺伝子学的解析を行い、発生動向及び流行型の分子疫学的検討を行った。青森県において、2015/16シーズンに発生した NoV による胃腸炎事例の遺伝子解析の結果、GII.17 が最も多く検出され、次いで GII.3 が検出された。GII.4 の亜株は、2011/12 シーズン以前は DenHaag_2006b、2012/13

シーズン以降は Sydney_2012 が主要流行株として県内全域に広く蔓延していることが推察されたが、2014/15 シーズン以降は検出が減少した。NoV の遺伝子解析を行うことは、食中毒と断定する科学的根拠となり、拡大防止や行政指導の観点から重要である。

青森県内で 2015 年に分離されたサルモネラ由来菌株の血清型と薬剤耐性

武差愛美、武沼浩子、高橋洋平、工藤真哉：2016 年度青森県保健医療福祉研究発表会，2016.12.17（青森市）

2015 年に本県において分離されたサルモネラ属菌の種類と薬剤耐性菌の検出状況を把握することを目的とした。2015 年は、全国のサルモネラ属菌の血清型別は *S. Enteritidis* の検出率が高かったが、本県においては *S. O4 : i : -* の検出率が高かった。*S. Typhimurium* の単相変異型とされる *S. O4 : i : -* は、人及び家畜のサルモネラ症の原因菌として世界的に増加傾向にあり、国内でも本菌の増加が指摘されている。今後も、疫学情報とあわせて本血清型の推移を注視していく必要がある。

記憶喪失性貝毒ドウモイ酸の超高速液体クロマトグラフィーによる測定について

花石竜治、山本明美、中谷 実、佐藤裕久：第 53 回全国衛生化学技術協議会年会，2016.11.17-18（青森市）

ドウモイ酸(DA)について、超高速液体クロマトグラフィー (UPLC) 法の分析条件を検討した。UPLC 法では、従来の高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 法より、DA とエピドウモイ酸の分離度が若干劣り、UPLC クロマトグラムでは、DA ピークのテーリングが認められた。ホタテガイ試料への添加回収試験結果について、HPLC 法と UPLC 法（使用カラム 3 種）とで有意差の検定を行ったところ、方法の違いによる結果の有意差はないとの結論を得た。

白神山地近傍の十二湖青池の色に関する研究（第 3 報）

花石竜治、工藤志保、佐藤裕久：第 9 回廃棄物資源循環学会東北支部・第 4 回日本水環境学会東北支部合同研究発表会，2017.2.11（仙台市）

青森県西部白神山地近傍に位置する青池の呈色機構について研究した。3 色カラーセンサーによる光測定結果の赤色光の減衰比として、実測値と

理論値が一致した。化学分析結果では、溶存酸素の過飽和はなく、また可視領域に光吸収を与えうる遷移金属元素や陰イオンは認められなかった。これらのことから青池の青色は、水分子の性質である赤色光の吸収が主な原因と考えられた。さらに光の挙動に関して色彩工学の立場で、水の吸収スペクトルから青池の色を再現する試みも行った。

編 集 者

工藤真哉 蝦名 章（研究報告部会長） 佐々木真一
大野譲治 佐藤裕久 野澤直史
山本明美 葛西正毅 武差愛美

青森県環境保健センター年報

（平成 28 年度）

平成 29 年 3 月発行

編 集 青森県環境保健センター

発 行 〒030-8566 青森市東造道 1-1-1

電 話(017)736-5411 FAX(017)736-5419

メールアドレス KANKYOSENTA@pref.aomori.lg.jp

ホームページ <http://www.pref.aomori.lg.jp/soshiki/kankyo/kankyosenta/center-home.html>
