

B 調 査 研 究

I 研 究 成 果

宮城県におけるマダニの生息および病原体保有状況

Surveillance of tick distribution and tick-borne pathogens in Miyagi Prefecture.

佐々木 美江 大槻 りつ子 坂上 亜希恵 植木 洋*¹
畠山 敬*¹ 山木 紀彦

Mie SASAKI, Ritsuko OTSUKI, Akie SAKAGAMI, Yo UEKI,
Takashi HATAKEYAMA, Norihiko YAMAKI

病原体を保有するマダニに刺咬されることで感染するマダニ媒介感染症は公衆衛生上大きな問題となる。2018年からの調査⁶⁾及び本調査により気仙沼・河北地区の野生シカではチマダニ類、丸森地区の野生イノシシではチマダニ類に加えてマダニ類が付着していることが確認され、この地域のマダニ生息分布が明らかとなった。マダニ種では県内で初めてタカサゴキララマダニが確認され、タカサゴキララマダニからはヒトへの病原性を示す *Rickettsia tamurae* 遺伝子が検出された。また、イヌ付着イスカチマダニから極東紅斑熱リケッチア遺伝子が検出されたことから、過去の感染地域やその周辺で極東紅斑熱リケッチア保有のイスカチマダニが定着している可能性も考えられる。今後も継続的にマダニ種及び病原体保有マダニの動向に注意する必要がある。

キーワード：タカサゴキララマダニ；イスカチマダニ；極東紅斑熱リケッチア

Key words: *Amblyomma testudinarium*; *Haemaphysalis concinna*; *Rickettsia heilongjiangensis*

1 はじめに

重症熱性血小板減少症候群（Severe Fever with Thrombocytopenia Syndrome：SFTS）及び日本紅斑熱、ライム病は、病原体を保有するマダニに刺咬されることで感染するマダニ媒介感染症で公衆衛生上大きな問題となる。

2019年12月の新型コロナウイルス感染症の発生により行動変容が進み、感染症発生動向調査におけるインフルエンザウイルス、ノロウイルスなどの患者の報告数は減少している¹⁾²⁾。その一方、SFTSは年間約100症例が継続して報告され、日本紅斑熱の患者報告数は年々増加している³⁾。特にSFTSは致死率10～30%の疾患⁴⁾のため、マダニに刺咬される機会の多い狩猟者や山菜を採取する人は注意が必要である。

これまで宮城県ではSFTS患者の報告はないが、2014年から2015年に木村ら⁵⁾が行った調査では県内に生息しているシカに付着したマダニからSFTSウイルス（SFTSV）遺伝子、ライム病群 *Borrelia* 及び回帰熱群 *Borrelia* 遺伝子を検出し、県内で感染する可能性を示唆した。さらに、調査後の状況を確認するために、我々は2018年から2020年に採取した気仙沼地区及び河北地区に生息する植生マダニ、付着マダニのマダニの分類及びSFTSV遺伝子保有調査を行った⁶⁾。

今回、気仙沼・河北地区と同時期に、丸森地区及び県動物愛護センター等の県施設で採取されたマダニについて、マダニの分類及びSFTSV遺伝子保有状況調査を実施した。加えて、気仙沼・河北地区、丸森地区、県施設

で採取したマダニについて、日本紅斑熱、ライム病及び回帰熱の病原体保有調査を行ったので報告する。

2 対象及び検査方法

2.1 対象

マダニの採取は、2019年9月から2021年3月に実施した。マダニの分類及びSFTSV遺伝子の検出には、丸森地区で採取した野生イノシシ付着マダニ114個体、県動物愛護センター等の県施設で保護したイヌ・ネコ付着マダニ11個体を対象とした。日本紅斑熱及びライム病、回帰熱は、病原体である紅斑熱リケッチア遺伝子、*Borrelia* 属細菌遺伝子について、気仙沼・河北地区、丸森地区、県施設で採取されたマダニ221個体を対象に検出した。

2.2 方法

2.2.1 マダニの分類

マダニの採取は、猟友会及び県施設に依頼した。猟友会では有害駆除等の目的で捕獲したシカ、イノシシに付着した成マダニを1頭から5個体を目安に採取された。県施設では保護したイヌ、ネコから採取された。採取されたマダニは検査まで凍結保管した。

採取されたマダニは1検体ごとにあらかじめISOGEN II（ニッポン・ジーン）とビーズを入れたチューブ内で破碎後遠心分離を行い、遠心上清に p-Bromoanisole（富士フィルム和光純薬株式会社）を添加した。更に遠心した後、遠心上清にエタノール沈殿処理を行い、RNAを抽出した。RNA抽出後は、抽出RNAを鋳型とした SuperScript VILO cDNA Synthesis Kit（invitrogen）の逆転写反応によりcDNAを合成し、Takanoら⁷⁾の方

*1 前 保健環境センター

表 1 病原体遺伝子検出に用いたプライマー・プローブ

病原体	検査法	標的領域	Primer (Probe)	塩基配列 [5'-3']	参考文献
SFTSV	リアルタイムPCR	S segment	SFTSV-S3-237s SFTSV-S3-400a SFTSV-S2-317	GCAACAAGATCGTCAAGGCATC TGCTGCAGCACATGTCCAAGTGG FAM-CTGGTTGAGAGGGCA-MGB	8)
紅斑熱リ ケッチア	PCR	<i>gltA</i>	<i>gltA</i> -Fc <i>gltA</i> -Rc	CGAACTTACCGCTATTAGAATG CTTTAAGAGCGATAGCTTCAAG	9)
<i>Borrelia</i> 属 細菌	リアルタイムPCR	16S rRNA gene	16s-F 16s-R LD PF	GCTGTAAACGATGCACACTTGGT GGCGGCACACTTAACACGTTAG FAM - TTCGGTACTAACTTTTAGTTAA - MGB VIC - CGGTACTAACCTTTTCGATTA - MGB	10)
	PCR	<i>flaB</i>	BflaPAD BflaPDU BflaPBU BflaPCR	GATCARGCWCAAYATAACCAWATGCA AGATTCAAGTCTGTTTTGGAAAGC GCTGAAGAGCTTGAATGCAACC TGATCAGTTATCATTCTAATAGCA	11)

法によりミトコンドリア16SrRNAの塩基配列解析により種を同定した。

2.2.2 マダニからの病原体遺伝子の検出

病原体遺伝子の検出には、2.2.1で精製したRNA及びcDNAを使用した。SFTSV遺伝子の検出には、紅斑熱リケッチア及び*Borrelia*遺伝子の検出にはcDNAを用い、プライマー及びプローブを表1に示した。

2.2.2.1 SFTSV遺伝子

既報⁸⁾に準じてTaqManプローブによるリアルタイムPCRでSFTSV遺伝子の検出を行った。

2.2.3 紅斑熱リケッチア遺伝子

Gaowaら⁹⁾の方法に準じTAKARA Ex Taq Hot Start Version (TAKARA) を用いたconventional PCR法を行い、増幅産物が認められた検体はPCR反応に用いたプライマーを用いてサイクルシーケンス反応を行った。さらに、ダイレクトシーケンス法を用いて遺伝子配列を決定し、BLAST (<https://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>)による相同性検索によりリケッチア属の同定を行った。MEGA7¹⁰⁾を用いて近隣結合法 (NJ法) による分子系統樹解析を行った。

2.2.4 *Borrelia*属細菌遺伝子の検出

Barbour ら¹¹⁾の方法に準じて MGB probe をいた Multiplex real-time PCR でライム病群ボレリア及び回帰熱群ボレリア遺伝子を検出した。増幅曲線が認められた検体は、conventional PCR 法¹²⁾により 1stPCR 及び 2ndPCR を実施し、2ndPCR と同じプライマーを使用したダイレクトシーケンシングを実施し、得られた塩基配列を MEGA7 でアライメント及び BLAST で相同性解析することでボレリア属を同定した。

3 結 果

3.1 マダニの分類

丸森地区のイノシシ付着マダニは、キチマダニが82.5%(94/114)を占め、タカサゴキララマダニ5.3%(6/114)、ヤマトマダニ6.1%(7/114)であった(図1)。一方、県施設で採取されたマダニは、イノシシ付着マダニと同

様にキチマダニ、ヤマトマダニが採取されたほか、イスカチマダニ、シュルツェマダニであった(表2)。

3.2 SFTSV遺伝子

丸森地区で採取されたイノシシ付着マダニ114個体、県施設で採取された11個体を対象として遺伝子検査を行った結果、SFTSV遺伝子は検出されなかった。

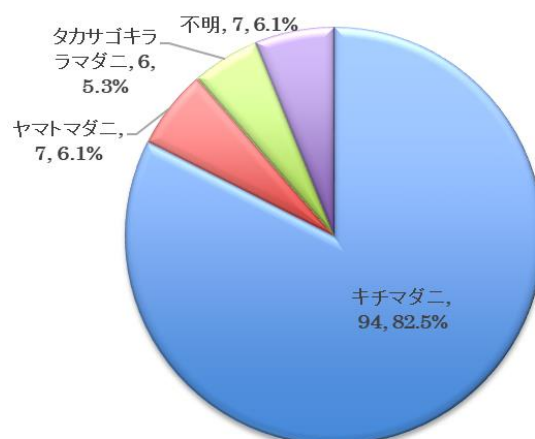


図1 丸森地区のイノシシ付着マダニ種
(数字は個体数、種構成割合)

表2 県施設で採取されたマダニ種

動物種	マダニ種	個体数	紅斑熱	Borrelia
イヌ	キチマダニ	2	0	0
	フタトゲチマダニ	2	0	0
	イスカチマダニ	1	1	0
	ヤマトマダニ	2	0	0
	不明	1	0	0
ネコ	ヤマトマダニ	2	1	0
	シュルツェマダニ	1	0	0
計		11	2	0

3.3 紅斑熱リケッチア遺伝子

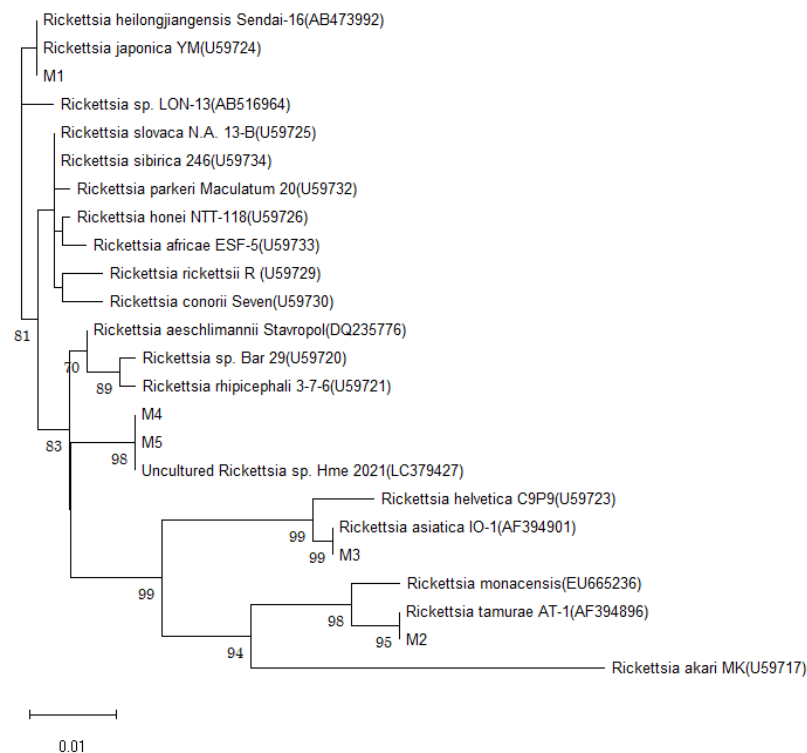
気仙沼・河北・丸森地区及び県施設で採取したマダニ221個体のうち5個体(2.3%)から紅斑熱リケッチア遺伝子が検出された。マダニ種別では、イスカチマダニ1個体(1/1, 100%)、タカサゴキララマダニ1個体(1/6, 16.7%)、ヤマトマダニ1個体(1/11, 9.1%)オオトゲチマダニ2個体(2/91, 2.2%)であった(表3)。

表3 マダニ種別の紅斑熱リケッチア及び *Borrelia* 属細菌遺伝子検出率

マダニ種	検体数(件)	紅斑熱リケッチア		<i>Borrelia</i> 属	
		遺伝子検出(件)	検出率(%)	遺伝子検出(件)	検出率(%)
ヒゲナガチマダニ	1	0	0.0	0	0.0
オオトゲチマダニ	91	2	2.2	1	1.1
ヤマトチマダニ	1	0	0.0	0	0.0
キチマダニ	98	0	0.0	1	1.0
フタトゲチマダニ	2	0	0.0	0	0.0
イスカチマダニ	1	1	100.0	0	0.0
ヤマトマダニ	11	1	9.1	0	0.0
シュルツェマダニ	1	0	0.0	0	0.0
タカサゴキラマダニ	6	1	16.7	0	0.0
不明	9	0	0.0	0	0.0
計	221	5	2.3	2.0	0.9

表4 検出されたリケッチア属

マダニ種	動物種	リケッチア属
イスカチマダニ (M1-H.concinna)	イヌ	<i>Rickettsia heilongjiangensis</i>
タカサゴキラマダニ (M2-A.testudinarium)	イノシシ	<i>Rickettsia tamurae</i>
ヤマトマダニ (M3-Iovalus)	ネコ	<i>Rickettsia asiatica</i>
オオトゲチマダニ (M4-H.megaspিনosa)	シカ	<i>Rickettsia conorii</i>
オオトゲチマダニ (M5-H.megaspিনosa)	シカ	<i>Rickettsia conorii</i>

図2 紅斑熱リケッチア遺伝子系統樹 (*gltA* 遺伝子 537nt)

NJ 法 (Kimura 2-parameter method).

Bootstrap values. (1,000 replicates; values less than 70% were not shown.)

極東紅斑熱リケッチア (*Rickettsia heilongjiangensis*) はイヌ付着のイスカチマダニから、*Rickettsia tamurae* はイノシシ付着のタカサゴキラマダニから検出され (表4)、検出された*R. heilongjiangensis* (図2のM1) は、*R. heilongjiangensis* Sendai-16(AB473922)と99%以上の高い相同性を示した。

3.4 *Borrelia*属細菌遺伝子

*Borrelia*属遺伝子は、オオトゲチマダニ1個体、キチマダニ1個体の計2個体から検出された。遺伝子解析の結果、2個体からはいずれも*Borrelia* spが検出され、ライム病*Borrelia*及び回帰熱*Borrelia*は検出されなかった (表4)。

4 考 察

2018年からの調査⁶⁾及び本調査により気仙沼・河北地区の野生シカではチマダニ類、丸森地区の野生イノシシではチマダニ類及びマダニ類が採取され、この地域のマダニ生息分布が明らかとなった (図3)。瀬戸らの報告¹³⁾では山形県内のシカからヤマトマダニ、イノシシからキチマダニを採取している。気仙沼・河北地区は野生シカからマダニ類は採取されなかったことから、地域によるマダニ種構成の違いと考えられた。その一方、丸森地区は山形県と同様のマダニ種構成であった。丸森地区は蔵王連峰から連なる山や川に囲まれている地域であるため、イノシシが県を越えて移動している可能性が考えられた。加えて、丸森地区ではこれまで確認されていなかったタカサゴキラマダニが県内で初めて確認された¹⁴⁾。タカサゴキラマダニは、国内では関東地方以南に分布する大型種でイノシシなどの大・中型哺乳類を嗜好する¹⁵⁾。イノシシは分布域を関東・東北地方に拡大し¹⁶⁾、福島第一原子力発電所事故の影響でこの地域のイノシシ等の野生動物が急増¹⁷⁾していることから、イノシシとともに移動したタカサゴキラマダニが県南部の丸森地区で確認されたと推察される。また、採取されたタカサゴキラマダニから*R. tamurae*が検出されている。タカサゴキラマダニはヒト刺咬例が多く、*R. tamurae*を高率に保有しSFTSVとの関連も報告¹⁵⁾されていることから、県内においてもヒトへの感染リスクは高く、狩猟や山菜採りなどでマダニ生息域に近づく場合には注意が必要と考える。さらに、イヌ付着イスカチマダニからは*R. heilongjiangensis*が検出された。2008年に仙台市内で極東紅斑熱患者が確認された後に実施した環境調査ではイスカチマダニから*R. heilongjiangensis*が分離¹⁸⁾されている。本調査において仙台市近郊の公園を散歩しているイヌに付着したマダニから*R. heilongjiangensis*が検出された。本調査で得られた塩基配列が99%以上の相同性を示していることから過去の感染地域やその周辺で極東紅斑熱リケッチア保有のイスカチマダニが定着している可能性も否定できない。今後も病原体を保有したタカサゴキラマダニ及びイカチマダニが県内に定着したか、追跡していく必要があると考える。

過去の調査^{5) 19)}でSFTSV遺伝子保有マダニと抗体陽性のニホンジカが確認されているが、本調査ではマダニからSFTSV遺伝子は検出されていない。一時的に検出されたものか確認するためにも、定期的な検査を行う必要があると考えられた。

本調査では、県内で初めてタカサゴキラマダニが採取され、更に*R. heilongjiangensis*、*R. tamurae*の病原体も確認されたことから、今後も継続的にマダニ種及び病原体保有マダニの動向に注意する必要がある。

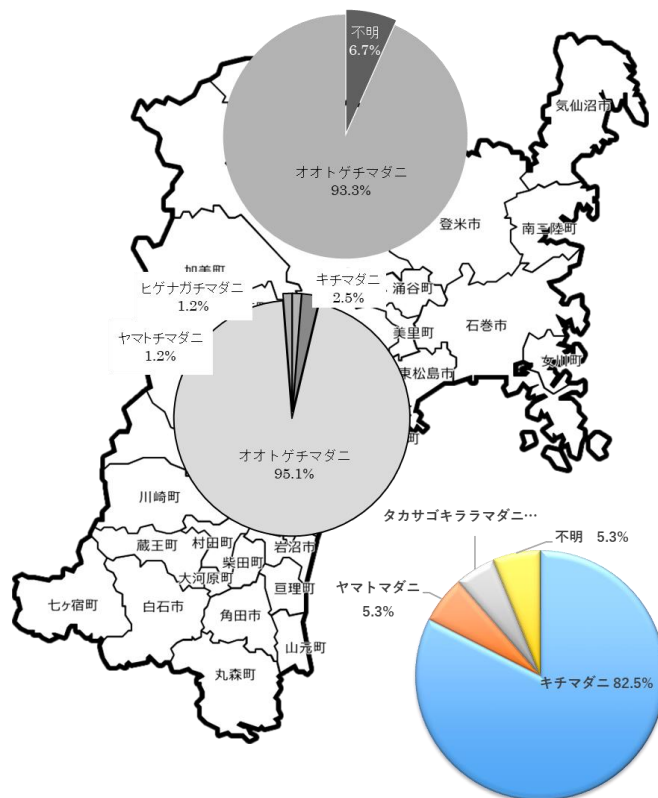


図3 定点別のマダニ種の採取状況

5 謝 辞

本調査を実施するに当たり技術指導いただきました国立感染症研究所獣医科学部 宇田晶彦先生及び付着マダニの採取に御協力いただきました宮城県猟友会気仙沼支部、河北支部、丸森支部並びに関係機関の皆様に感謝申し上げます。

6 参考文献

- 国立感染症研究所：IASR, 42, 230-232 (2021)
- 国立感染症研究所：<https://www.niid.go.jp/niid/images/idsc/disease/influ/fludoko2022.pdf> (2022年9月1日アクセス)
- 国立感染症研究所：<https://www.niid.go.jp/niid/ja/sfts/sfts-idwrs/7415-sfts-nesid.html> (2022年9月1日アクセス)

- 4) 国立感染症研究所：IASR, 41, 133-135 (2020)
- 5) 木村俊介, 鈴木優子, 菅原直子, 佐々木美江, 植木洋, 渡邊節, 宇田晶彦, 川端寛樹：宮城県保健環境センター年報, 34, 43-46 (2016)
- 6) 佐々木美江, 大槻りつ子, 神尾彩楓, 坂上亜希恵, 植木洋, 畠山敬：宮城県保健環境センター年報, 39, 68-72 (2020)
- 7) Takano A, Fujita H, Kadosawa T, Takahashi M, Yamaguchi T, Ishiguro F, Takada N, Yano Y, Oikawa Y, Honda T, Gokuden M, Tsunoda T, Tsurumi M, Ando S, Andoh M, Sata K, Kawabata H: *Med Entomol Zool*, 65, 13-21 (2014)
- 8) Severe fever with thrombocytopenia syndrome ; SFTS Standard Operating Procedure/OneStep real-time RT-PCR SOP ver.3.2 (国立感染症研究所獣医科学部)
- 9) Gaowa, Ohashi N, Aochi M, Wuritu, Wu D, Yoshikawa Y, Kawamori F, Honda T, Fujita H, Takada N, Oikawa Y, Kawabata H, Ando S, Kishimoto T: *Emerg Infect Dis*, 19, 338-340 (2013)
- 10) Kumar S, Stecher G, Tamura K: *Molecular Biology and Evolution*, 33, 1870-1874 (2016)
- 11) Barbour AG, Bunikis J, Travinsky B, Hoen AG, Diuk-Wasser MA, Fish D, Tsao JI : Niche partitioning of *Borrelia burgdorferi* and *Borrelia miyamotoi* in the same tick vector and mammalian reservoir species, *Am J Trop Med Hyg*, 81, 1120-1131 (2009)
- 12) Takano A, Goka K, Une Y, Shimada Y, Fujita H, Shiino T, Watanabe H, Kawabata H : Isolation and characterization of a novel *Borrelia* group of tick-borne borreliae from imported reptiles and their associated ticks, *Environ Microbiol*, 12, 134-146 (2010)
- 13) 瀬戸順次, 東英生, 田中静佳, 小城伸晃, 中村夢奈, 池田辰也, 水田克巳：日本獣医師会雑誌, 73, 517
- 14) 藤田博巳, 高田信弘：医ダニ学図鑑, 193 (2019)
- 15) 高田信弘, 藤田博巳：医ダニ学図鑑, 122 (2019)
- 16) 環境省： <https://www.env.go.jp/content/900517069.pdf> (2022年9月1日アクセス)
- 17) 環境省： <https://www.env.go.jp/nature/choju/effort/effort10/effort10.html> (2022年9月1日アクセス)
- 18) 国立感染症研究所：IASR, 31, 136-137 (2010)
国立感染症研究所：IASR, 37, 50-51 (2016)

過去 15 年に県内で分離された赤痢菌の薬剤耐性状況

Drug-resistance Distribution of *Shigella* Isolated from Domestic and Imported Cases from 2006 to 2021 in Miyagi

水戸 愛 矢崎 知子 山口 友美 後藤 郁男 山木 紀彦

Ai MITO, Tomoko YAZAKI, Yumi YAMAGUCHI, Ikuo GOTO, Norihiko YAMAKI

2006 年 10 月から 2021 年 9 月までの 15 年間に、宮城県内（仙台市を除く）で分離された赤痢菌 20 株（国内由来 7 株、海外渡航者による輸入事例由来 13 株）を対象として薬剤耐性状況の調査を行った。薬剤耐性遺伝子は 17 株から検出された。第 3 世代セファロスポリン系薬剤に耐性を示す腸内細菌科細菌が 20 株中 4 株分離され、基質特異性 β -ラクタマーゼ（extended-spectrum β -lactamase; ESBL）を対象に PCR 法を実施した。さらに、ESBL 遺伝子に関してシーケンス解析を実施し、CTX-M-15 型（4 株：20%）が検出された。今後の県内における赤痢菌の薬剤耐性状況に注視する必要があると考えられる。

キーワード：赤痢菌；基質特異性拡張型 β ラクタマーゼ；最小発育阻止濃度；薬剤耐性

Key words: *Shigella*; extended-spectrum β -lactamase (ESBL); MIC; Drug-resistance

1 はじめに

赤痢菌は、感染症法において 3 類感染症に分類される細菌性赤痢の起原因菌である。細菌性赤痢は経口感染症で、汚染された物からヒトへ感染し、発熱、下痢、腹痛、粘血便、しぶり腹（テネズムス）等の症状を呈する。海外渡航者が汚染された水や食品を摂取し、発症するケースが多いものの、国内でも感染する場合もある。

1980 年以降、従来の抗菌薬が効かない薬剤耐性菌の出現が問題となっている。感染した菌に適した抗菌薬を投与しても効果が期待できず、治療薬の選択肢が限られる。

赤痢菌の薬剤耐性に関しては、以前からスルファメトキサゾール/トリメトプリム (ST) 耐性株が多いことが知られているが、近年になって基質特異性拡張型 β ラクタマーゼ (ESBL) 産生株¹⁾やニューキノロン系薬剤への耐性株²⁾の存在が報告されている。そこで本研究では、2006 年から 2021 年までの 15 年間に宮城県内で分離された菌を用いて、薬剤耐性状況について調査したので、報告する。

2 材料及び方法

2.1 材 料

2006 年 10 月から 2021 年 9 月までの 15 年間に、宮城県内（仙台市を除く）で分離された赤痢菌 20 株（国内由来 7 株、海外渡航者による輸入事例由来 13 株）を対象とした。

2.2 薬剤感受性試験

薬剤感受性試験は、米国臨床検査標準委員会 (CLSI: Clinical and Laboratory Standards Institute) に基づき、微量液体希釈法（ドライプレート DP41（栄研化学）: 21 薬剤）を用いて最小発育阻止濃度 (MIC: $\mu\text{g/mL}$) を測定した。供試薬剤は、ピペラシリン (PIPC)、アンピシリン (ABPC)、ホスホマイシン (FOM)、タゾバ

クタム・ピペラシリン (TAZ/PIPC)、スルバクタム・アンピシリン (S/A)、ミノサイクリン (MINO)、セファゾリン (CEZ)、セフトリアキソン (CTRX)、セフトジジム (CAZ)、セフメタゾール (CMZ)、セフボドキシム (CPDX)、ゲンタマイシン (GM)、アミカシン (AMK)、スルファメトキサゾール・トリメトプリム (ST)、セフォチアム (CTM)、セフェピム (CFPM)、フロモキシセフ (FMOX)、イミペネム (IPM)、レボフロキサシン (LVFX)、メロペネム (MEPM)、アズトレオナム (AZT) の計 21 薬剤を用いた。さらに、ST については E-test（バイオメリュー・ジャパン）による MIC の測定も実施した。

2.3 ESBL 産生性の確認

薬剤感受性試験で CTRX 及び CPDX 耐性であった株については、ESBL 産生を疑い、クラブラン酸阻害試験を実施し、ESBL 産生性の有無を確認した。

2.4 薬剤耐性遺伝子の検出

ESBL 遺伝子として TEM 型、SHV 型、CTX-M-1group、CTX-M-2group、CTX-M-9group の検出を PCR 法により実施した。また、スルホンアミド耐性遺伝子として *sul1* 及び *sul2*³⁾、トリメトプリム耐性遺伝子として *dfrA1*、*dfrA5*、*dfrA7*、*dfrA12*、*dfrA13*、*dfrA14*、*dfrA15*、*dfrA16* 及び *dfrA17*⁴⁾ を対象にグループごとに PCR 法による検出を行った。これらは文献 4 より一部改変した（表 1）。

2.5 薬剤耐性遺伝子の解析

dfrA 遺伝子が検出された菌株については、シーケンスで解析し、耐性遺伝子型を決定した。

ESBL 遺伝子が検出された菌株については、ESBL 遺伝子全長を決定するためのプライマー（表 2）を group ごとに設計し、ダイレクトシーケンス法により塩基配列を解析した。

表 1 トリメトプリム耐性遺伝子に対するプライマー

プライマー名	検出可能な遺伝子	塩基配列 (5' - 3')
<i>dfrA1</i> -group_F	<i>dfrA1</i> , <i>dfrA5</i> , <i>dfrA15</i> ,	GTGAACTATCAC TAATGG
<i>dfrA1</i> -group_R	<i>dfrA16</i>	AATTGGAAAACGG TZTAAA
<i>dfrA7</i> -group_F	<i>dfrA7</i> , <i>dfrA17</i>	TTGAAAATTTTCAT TGATTT
<i>dfrA7</i> -group_R		AATCGGAAAAAAG GTTTAGA
<i>dfrA12</i> -group_F	<i>dfrA12</i> , <i>dfrA13</i>	GGTGAGCAGAAGA TTTTTCGC
<i>dfrA12</i> -group_R		AACCCCTTCTCCG CAGTGGGAG
<i>dfrA14</i> -group_F	<i>dfrA14</i>	GAGCAGCTACTTT TTAAAGC
<i>dfrA14</i> -group_R		AATTGGGAAAAAG GTTTAAA

表 2 シークエンス解析用プライマー

プライマー名	塩基配列 (5' - 3')
CTX-M1-seq_F	TTGTTGTTAWTTCGTMTCTTCCAGA
CTX-M1-seq_R	TATGGCCTGGTATGCGCAAG
TEM-1-seq_F	TCCGCTCATGAGACAATAACCC
TEM-1-seq_R	GGAACGAAAACCTCACGTTAAGGG

3 結 果

3.1 耐性菌出現状況

薬剤感受性試験を実施した 20 株中、何らかの薬剤に対し耐性を示した株は 19 株 (95%) であった。図 1 に耐性薬剤パターン別株数を示した。このうち、1 剤に対してのみ耐性であった株は 10 株 (ST8 株と ABPC2 株)、2 剤 (ABPC/ST) に耐性であった株は 2 株、4 剤が 3 パターン (PIPC/ABPC/GM/ST, PIPC/ABPC/CEZ/ST, ABPC/CEZ/ST/LVFX) 3 株、9 剤 (PIPC/ABPC/CEZ/GM/ST/CTRX/CPDX/CFPM/AZT) が 1 株、10 剤が 1 パターン (PIPC/ABPC/CEZ/GM/ST/CAZ/CTRX/CPDX/CFPM/AZT) 3 株であった。

図 2 に薬剤ごとの耐性菌出現状況を示した。ST への耐性が最も多く 17 株 (85%)、ABPC が 11 株 (55%)、PIPC 及び CEZ がそれぞれ 6 株 (30%)、GM が 5 株 (25%) であった。CTRX、CPDX、CTM 及び AZT に耐性であった株が 4 株 (20%) 確認されたが、この 4 株は前述した 9 剤耐性株 (1 株) 及び 10 剤耐性株 (3 株) であった。また、ニューキノロン系薬剤である LVFX に耐性を示す株が 1 株確認された。

3.2 ESBL 産生性の確認と遺伝子解析結果

表 3 に示したように、第 3 セファロスポリン系薬剤で

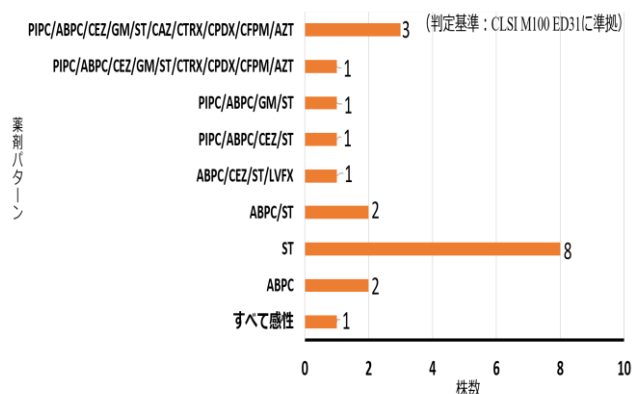


図 1 耐性薬剤パターン別株数

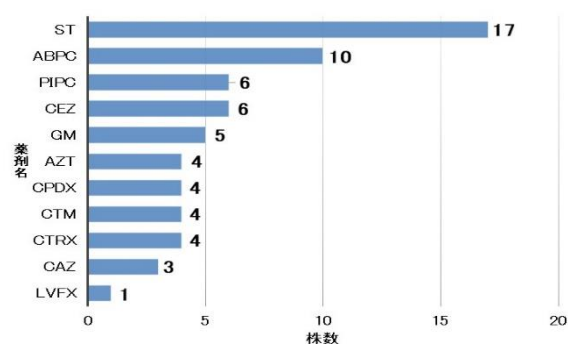


図 2 薬剤ごとの耐性菌出現状況

ある CTRX 及び CPDX 耐性であった 4 株 (No.7,8,11,12) については、ESBL 産生を疑い、クラブラン酸阻害試験を実施したところ、阻害を認めたため、ESBL 産生菌 (CTX-M 型) であると推測された。PCR 法により ESBL 遺伝子を検出したところ、4 株とも TEM 及び CTX-M-1group 遺伝子の増幅が確認された。さらに、塩基配列データを解析した結果、遺伝子型は 4 株全て TEM-1 及び CTX-M-15 であった。

3.3 ST 耐性遺伝子解析結果

スルホンアミド耐性遺伝子については、20 株中 14 株で *sul2* が検出された。残りの 6 株は *sul1*, *sul2* ともに検出されなかった。トリメトプリム耐性遺伝子については、*dfrA1* のみが 9 株、*dfrA1* 及び *dfrA12* 保有株が 3 株であった。その他の 8 株では、今回検査の対象としたトリメトプリム耐性遺伝子 9 種は検出されなかった。

3.4 MIC 値の結果

ST に対する MIC 値は、ドライプレート (DP) を用いた微量液体希釈法では 17 株が 76/4µg/mL 以上と検出上限値であった。残り 3 株は 9.5/0.5µg/mL 以下であった。一方、E-test では検出上限値 (608/32µg/mL) の株が 14 株、7.22/0.38 ~ 14.25/0.75µg/mL の株が 3 株、0.437/0.023 ~ 0.893/0.047µg/mL の株が 3 株あった。

表 3 分離菌株の薬剤耐性遺伝子解析結果

No.	菌種	耐性 遺伝子	bla	薬剤耐性	ST 合剤における MIC 値 (μg/mL)		渡航先
					E-test	DP	
1	<i>S. flexneri</i> 6	<i>sul2</i> , <i>dfrA1</i>		ST	>608/32	≥76/4	なし
2	<i>S. sonnei</i>	<i>sul2</i> , <i>dfrA1</i>		ST	>608/32	≥76/4	ベトナム
3	<i>S. sonnei</i>	<i>sul2</i> , <i>dfrA1</i>		ST	>608/32	≥76/4	インド・ネパール・ バングラデシュ
4	<i>S. sonnei</i>	<i>sul2</i> , <i>dfrA1</i> , <i>dfrA12</i>		ST, PIPC, ABPC, GM	>608/32	≥76/4	中国
5	<i>S. sonnei</i>	<i>sul2</i>		ST, ABPC	>608/32	≥76/4	エクアドル
6	<i>S. boydii</i> 4	<i>sul2</i>		ST, PIPC, ABPC, CEZ	>608/32	≥76/4	中国
7	<i>S. sonnei</i>	<i>sul2</i> , <i>dfrA1</i> , <i>dfrA12</i>	CTX-M-15, TEM1	ST, PIPC, ABPC, CEZ, GM, CTRX, CAZ, CPDX, CFPM, AZT	>608/32	≥76/4	なし
8	<i>S. sonnei</i>	<i>sul2</i> , <i>dfrA1</i> , <i>dfrA12</i>	CTX-M-15, TEM1	ST, PIPC, ABPC, CEZ, GM, CTRX, CAZ, CPDX, CFPM, AZT	>608/32	≥76/4	なし
9	<i>S. flexneri</i> 2a	<i>sul2</i> , <i>dfrA1</i>		ST, ABPC, CEZ, LVFX	>608/32	≥76/4	インド
10	<i>S. sonnei</i>	-		ABPC	0.893/0.047	≤9.5/0.5	インドネシア
11	<i>S. sonnei</i>	<i>dfrA1</i>	CTX-M-15, TEM1	ST, PIPC, ABPC, CEZ, GM, CTRX, CPDX, CFPM, AZT	9.5/0.5	≥76/4	トルコ
12	<i>S. sonnei</i>	<i>dfrA1</i>	CTX-M-15, TEM1	ST, PIPC, ABPC, CEZ, GM, CTRX, CAZ, CPDX, CFPM, AZT	14.25/0.75	≥76/4	トルコ
13	<i>S. sonnei</i>	<i>sul2</i> , <i>dfrA1</i>		ST	>608/32	≥76/4	インドネシア
14	<i>S. sonnei</i>	<i>sul2</i> , <i>dfrA1</i>		ST	>608/32	≥76/4	ベトナム
15	<i>S. flexneri</i> 4	-		ABPC	0.437/0.023	≤9.5/0.5	中国
16	<i>S. boydii</i> 1	<i>dfrA1</i>		ST	7.22/0.38	≥76/4	なし
17	<i>S. flexneri</i> 2a	<i>sul2</i>		ST, ABPC	>608/32	≥76/4	なし
18	<i>S. sonnei</i>	<i>sul2</i>		ST	>608/32	≥76/4	なし
19	<i>S. sonnei</i>	<i>sul2</i>		ST	>608/32	≥76/4	なし
20	<i>S. flexneri</i> 4a	-		-	0.893/0.047	≤9.5/0.5	数年前にミャンマー

3.5 ST 耐性遺伝子と MIC 値の関係

ST に対する耐性遺伝子パターンは、① *sul2* のみ (5 株: No.5,6,17,18,19) , ② *sul2*&*dfrA1* (6 株: No.1,2,3,9,13,14) , ③ *sul2*, *dfrA1*&*dfrA12* (3 株: No.4,7,8) , ④ *dfrA1* のみ (3 株: No.11,12,16) 及び⑤ *sul*, *dfrA* とも検出なし (3 株: No.10,15,20) であった。

このパターン別に、DP と E-test による薬剤感受性試験の結果を比較すると、*sul2* を保有する株 (①, ②, ③) では DP, E-test とともに耐性、検出なしの株 (⑤) ではいずれも感性という判定となり、両者とも DP と E-test の判定結果は一致していた。また、⑤の E-test での MIC 値は、1.9/0.1 μg/mL 未満と感性と判定される値 (38/2 μg/mL 以下) の中でも低い値であった。

一方、*sul2* を保有せず *dfrA1* のみを保有する株 (④) では、DP で耐性と判定されたのに対し、E-test での判定は感性となり、判定結果が乖離していた。これらの E-test

の MIC 値は 1.9/0.1~19/1 μg/mL であり、⑤の MIC 値より高値となる傾向がみられた。

4 考 察

今回調査した結果、薬剤別の耐性率では、ST に対する耐性株が最も多く 85% で、これは文献⁵⁾の 84%~85% とほぼ同様の傾向がみられたが、ABPC では 55% と文献⁵⁾の 34.1%~42.3% に比べ高めの結果であった。

ST 耐性株については、DP による微量液体希釈法と、E-test の両方で薬剤感受性試験を実施し、対象耐性遺伝子も併せて調査した。DP 法は、測定範囲がブレイクポイント付近の 3 濃度のみと限定的であるが、E-test は測定範囲がより広域であるという特徴がある。両者の結果はおおむね一致していたが、一部で判定が異なるものもあった。E-test で感性となった 6 株のうち、3 株 (No.11,12,16) が DP では耐性と判定された。この 3 株

の E-test における MIC 値は 7.22/0.38 ～ 14.25/0.75 μ g/mL であり、DP と E-test の両方で感性和判定された株での E-test の MIC 値 (0.437/0.023 ～ 0.893/0.047 μ g/mL) より 10 倍高値であった。

また、耐性遺伝子検出の有無について比較したところ、DP と E-test の両方で耐性と判定された株は、全て *sul2* 遺伝子を保有していた。一方、両方で判定が異なった株は *dfra1* 遺伝子を保有していたが、*sul2* 遺伝子は保有していなかった。このことから、*sul2* 等のスルホンアミド耐性遺伝子を持たず、トリメトプリム耐性遺伝子を保有している株では、DP では耐性と判定されても E-test では感性和判定される可能性が示唆された。

今回、CTX-M-15 型の赤痢菌株が 4 株検出された。4 株のうち 2 株の ESBL 産生菌は、同じ海外旅行ツアー参加者 2 名から検出され、海外渡航者による輸入事例である。薬剤感受性試験の結果から、同一の薬剤に対し耐性と判定され、同一の耐性遺伝子を保有することから 2 株の共通性が再確認された。残りの 2 株中 1 株は、飲食店チェーンの同一セントラルキッチンで調理された食品が共通と判明しており、CTX-M-15 型の ESBL 分離株が他県でも検出²⁾され、同一事例であり関連性を改めて確認できた。もう 1 株は、飲食店チェーンの利用は確認できていないが、発症時期や検出菌種が一致しており、薬剤感受性試験の結果や耐性遺伝子の検出状況からも、関連性が極めて高いと考えられた。

また、ニューキノロン系薬剤耐性を保有する 1 株が検出され、治療薬の第一選択薬剤へ耐性を示したことから更なる精査・監視が必要と考えられる。

世界保健機関 (WHO) では、2022 年 3 月に欧州地域の少なくとも 9 か国から、広範囲薬剤耐性 *S.sonnei* 感染を含む *S.sonnei* 感染の追加症例報告⁶⁾があった。英国から他国への伝播の可能性と薬剤耐性 *S.sonnei* の蔓延が懸念されている。新型コロナウイルス感染症の流行により、渡航制限下にあったにも関わらず、9 か国で感染報告が相次いでいることから、今後海外渡航制限緩和により、更なる感染拡大の恐れがある。したがって、県内における赤痢菌の菌種、薬剤耐性状況を継続して注視し、今後も調査していく必要があると思われる。

5 謝 辞

赤痢菌の分与をしていただいた県内医療機関及び保健所の皆様に深謝いたします。

6 参考文献

- 1) 河村真保ら：東京健安研セ年報，59，41-46，2008
- 2) 瀬戸順次，稲毛稔：感染症学雑誌，86，608-609(2012)
- 3) M.Vrints:Journal Of Clinical Microbiology,47, 1379-1385,(2009)
- 4) Margarita M.Navia:Diagnostic Microbiology and Infections Disease,46,295-298(2003)
- 5) IDWR 2002 年第 8 号
<https://www.niid.go.jp/niid/ja/kansennohanashi/406-dysentery-intro.html> (2022 年 7 月 4 日アクセス)
- 6) 厚生労働省検疫所 FORTH
https://www.forth.go.jp/topics/20220329_00001.html (2022 年 7 月 4 日アクセス)

県内に流通する農作物のネオニコチノイド系農薬の実態調査

Survey of Neonicotinoid Pesticide Residues in Crops Distributed in Miyagi Prefecture

阿部 美和 姉齒 健太朗 新貝 達成 千葉 美子
Miwa ABE, Kentaro ANEHA, Tatsunari SHINGAI, Yoshiko CHIBA,
大内 亜沙子 近藤 光恵
Asako OUCHI, Mitsue KONDO

ネオニコチノイド系農薬の一斉分析法を検討した。妥当性を確認後、流通農産物を買上げ、農薬の残留実態を調査した。調査検体 40 検体中 12 検体から 4 種類のネオニコチノイド系農薬が検出されたが、いずれも残留基準値内であった。調査検体 40 件のうち国産品 29 件中 11 件から、輸入品 11 件中 1 件から農薬が検出された。検出率は国産品 38%、輸入品 9%であった。

キーワード：ネオニコチノイド系農薬；一斉分析；実態調査

Key words：Neonicotinoid Pesticide；Simultaneous Analysis；survey

1 はじめに

ネオニコチノイド系農薬は、昆虫の神経伝達を阻害する殺虫剤で、残効性が高く人畜への安全性が高いとされ¹⁾²⁾、現在、アセタミプリド、イミダクロプリド、クロチアニジン、ジノテフラン、チアクロプリド、チアメトキサム、ニテンピラムの7種類の農薬が農林水産省に登録されている。ネオニコチノイド系農薬は広く使用されているが、ミツバチの大量死との関連やヒトの発達神経毒性の可能性が示唆され³⁾、国際的には使用を控える動きがある。一方、国内では食品衛生法の残留基準値は海外と比較して高い。また、平成30年の農薬取締法の改正に伴い、登録済農薬の定期的再評価制度が導入され、令和3年度にネオニコチノイド系農薬5種類も再評価が実施されている。

前回は水を抽出溶媒として用いる荻野ら⁴⁾の方法を参考としたネオニコチノイド系農薬一斉分析法について報告した⁵⁾。今回はこの方法を一部変更し、妥当性評価を実施した。その後、宮城県内に流通する農産品及び農産加工品を買上げ、残留ネオニコチノイド系農薬の実態調査を行ったので報告する。

2 方法

2.1 試料

妥当性評価はキャベツ、トマト、ぶどう及びほうれんそうについて行った。宮城県内に流通した農産物の買上げは令和3年6月16日から7月14日までに行い、アスパラガス、トマト、ぶどう、ブロッコリー及びほうれんそうの5種類31検体を調査した。アスパラガス、ぶどう、ブロッコリーでは国産品と輸入品を、トマト、ほうれんそうでは国産品のみを調査した。農産加工品（ぶどうジュース）は令和3年3月19日から6月16日まで買上げを実施した計40検体について調査を行った。

2.2 標準品

アセタミプリド、イミダクロプリド、クロチアニジン、ジノテフラン、チアクロプリド、チアメトキサム、ニテンピラム、CPMAの各標準品、ネオニコチノイド系農薬混合標準液（CPMF含む）は富士フイルム和光純薬を用いた。

CPMAを除く標準品9種類をそれぞれアセトニトリルに溶解し、1000 μ g/mLの標準原液を調製した。CPMAは標準品を水に溶解し、1000 μ g/mLの標準原液を調製した。CPMA以外の各農薬標準原液を混合し、メタノールで100 μ g/mLに調製したものを9種混合標準液とし、メタノールで適宜希釈して使用した。CPMA標準原液は水で適宜希釈して使用した。

妥当性評価には原末から調製した標準液を使用した。ニテンピラムの代謝物CPMA及びCPMFの標準品を入手できず、妥当性評価を実施できなかった。

なお、買上げ品調査時はCPMA標準品を入手し、またCPMFを含む混合標準液を使用することで参考値としてニテンピラムを定量した。

2.3 試薬等

アセトニトリル（関東化学（株）LC/MS用）、メタノール（関東化学（株）LC/MS用）、アセトン（関東化学（株）残留農薬試験・PCB試験用(300倍濃縮)）、ヘキサン（関東化学（株）残留農薬試験・PCB試験用(300倍濃縮)）、ギ酸（富士フイルム和光純薬（株）LC/MS用）、酢酸アンモニウム（関東化学（株）特級）を使用した。また精製用カラムはInertSep GC/PSA 500mg/500mg/6mL（ジーエルサイエンス（株））を使用した。

2.4 装置及び測定条件

装置及び測定条件を表1に示す。MRM条件は既報⁵⁾を参照願いたい。

表1

HPLC							
装置	Agilent Technologies 1260 Infinity series						
分析カラム	L-column2 ODS 2.1×100mm, 粒子2μm						
移動相	A液：0.1%酢酸・5mM酢酸アンモニウム水溶液						
	B液：アセトニトリル						
	min	0	1	14	19	19.01	30
グラジエント	A %	90	90	5	5	90	90
	B %	10	10	95	95	10	10
カラム温度	40℃						
流量	0.2mL/min						
注入量	10μL						
MS/MS							
装置	AB SCIEX QTRAP4500						
イオン化法	ESI(+)						
IS	4500(V)						
TEM	500(℃)						

2.5 試料溶液の調製

農産品はドライアイスを用いて凍結粉碎し、ぶどうジュースは十分に混和して用いた。検体5.0 gを秤量し、水25mLを加え30分間振とうした後、2500rpmで20分間遠心分離した。上清をろ過（No.5A，アドバンテック）してろ液を採取した。沈渣に水15mLを加え10分間振とう後、同様にろ液を採取し、ろ紙上の残渣を水で洗浄し、水で50mLに定容したものを出出液とした（図1）。抽出液を正確に2mL分取し、アセトニトリル10mLを加え混和した。ヘキサン、アセトン、アセトニトリルでコンディショニングしたInertSep GC/PSA に、この混和液全量を負荷し、通過液を採取した。さらにアセトニトリル8mLで溶出し、溶出液を採取した。これらを合わせて40℃以下で減圧濃縮、窒素吹き付け乾固を行った後、20%メタノールで溶解、4mLに定容し、これをLC-MS/MS試験溶液とした（図2）。

妥当性評価は、試料中濃度がそれぞれ0.1ppm及び0.01ppmになるよう標準希釈液を添加して行った。

ニテンピラムは代謝物の妥当性評価を実施できなかったので実態調査は参考値扱いとした。

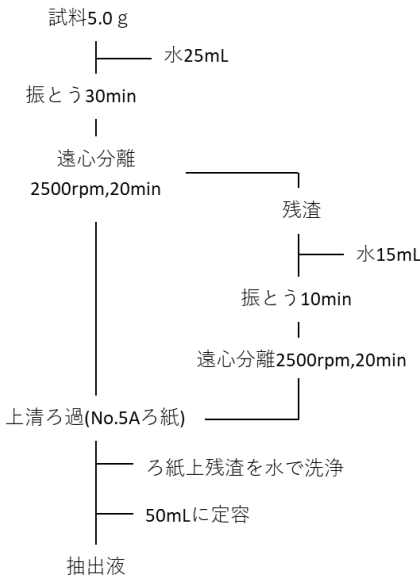


図1 抽出フロー図

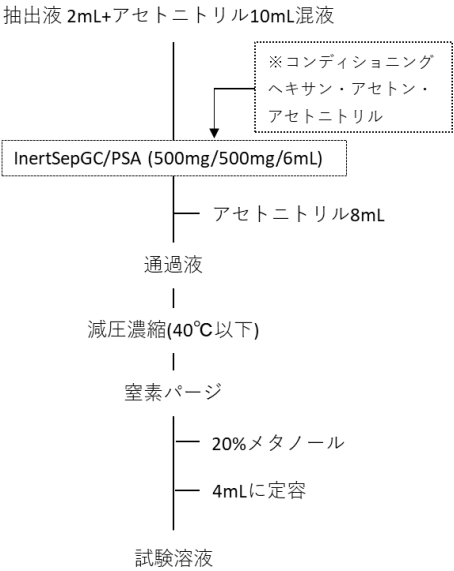


図2 精製フロー図

3 結果

3.1 妥当性評価

試料中濃度0.01ppmの添加回収試験では、真度は66～96%，併行精度は0.8～9.1%，室内精度は3.7～15.3%でキャベツのクロチアニジンの真度以外は妥当性評価ガイドライン⁶⁾の目標値を満たした。0.1ppmの添加回収試験では、真度は76～92%，併行精度は1.5～7.0%，室内精度は3.1～14.4%で妥当性評価ガイドラインの目標値を満たした。（表2）

3.2 買上げ品調査

買上げ品調査では、いずれの検体からも食品衛生法の残留基準値又は一律基準値を超過して検出する農薬はなかった。検出状況を表3に、検出濃度を表4に示す。

ブロッコリーはネオニコチノイド系農薬を検出しなかった。アスパラガスは7検体中1検体からニテンピラム、トマトは5検体中1検体からジノテフラン、ぶどうは8検体中2検体からイミダクロプリドとジノテフランを検出した。ほうれんそうは5検体中4検体からイミダクロプリド、クロチアニジン、ジノテフランを検出した。ぶどうジュースは9検体中4検体からクロチアニジンとジノテフランを検出した。ほうれんそうとぶどうジュースは、それぞれ1検体から2農薬を検出した。

農産品からの検出は、国産品が25検体中7検体、輸入品が6検体中1検体で、31検体中8検体だった。農産加工品は、国産品の4検体全てから農薬が検出され、輸入品5検体から農薬は検出されなかった。

農薬の検出は、全体で12/40(30.0%)検体、国産品では11/29(37.9%)検体、輸入品では1/11(9.1%)検体であった（図3）。

検出農薬は4種類14件で、最も多く検出された農薬はジノテフランが5件で35.7%だった。農産品ではイミダクロプリドが、農産加工品ではクロチアニジンが最も多く検出された（図4）。

表 2 妥当性評価結果

0.01ppm	キャベツ			トマト			ぶどう			ほうれんそう		
	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
ガイドライン目標値	70～120	25>	30>	70～120	25>	30>	70～120	25>	30>	70～120	25>	30>
アセタミプリド	81	5.3	10.7	79	3.4	15.1	92	3.8	6.0	86	3.0	4.5
イミダクロプリド	77	5.0	9.8	74	4.0	9.6	85	3.2	5.0	90	3.5	8.7
クロチアニジン	66	8.7	13.8	88	4.8	11.2	96	9.1	9.9	86	4.1	15.3
ジノテフラン	73	4.6	11.6	76	2.5	13.5	88	3.5	3.7	82	3.8	9.0
チアクロプリド	80	5.9	9.4	83	3.1	7.5	87	1.9	4.2	83	2.5	6.7
チアメトキサム	78	4.7	9.7	83	3.0	6.1	86	3.5	6.7	86	0.8	9.0
ニテンピラム	79	4.2	5.8	82	5.2	8.6	87	3.6	5.1	86	1.7	4.8
0.1ppm	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
	70～120	15>	20>	70～120	15>	20>	70～120	15>	20>	70～120	15>	20>
アセタミプリド	83	5.0	10.9	85	4.8	11.4	92	3.1	3.1	87	2.6	3.7
イミダクロプリド	83	4.8	14.4	84	3.9	11.1	89	3.1	3.2	88	3.9	5.5
クロチアニジン	76	6.4	10.9	86	5.1	14.2	92	5.3	7.0	86	7.0	12.1
ジノテフラン	82	2.6	10.9	85	2.8	14.2	92	5.1	5.8	92	4.2	4.7
チアクロプリド	82	3.5	11.1	84	2.3	10.6	89	3.5	3.7	87	2.6	3.3
チアメトキサム	82	6.2	11.6	85	1.9	9.5	91	4.1	4.5	90	1.5	3.7
ニテンピラム	81	1.9	9.8	83	2.9	9.4	89	3.9	4.0	90	3.4	4.3

表 3 買上げ品調査結果

	検体数	検出検体数	アセタミプリド	イミダクロプリド	クロチアニジン	ジノテフラン	チアクロプリド	チアメトキサム	ニテンピラム
アスパラガス	7	1	0	0	0	0	0	0	1※1
国産	5	1	0	0	0	0	0	0	1※1
輸入	2	0	0	0	0	0	0	0	0
トマト	5	1	0	0	0	1	0	0	0
ぶどう	8	2	0	1	0	1	0	0	0
国産	5	1	0	0	0	1	0	0	0
輸入	3	1	0	1	0	0	0	0	0
ブロッコリー	6	0	0	0	0	0	0	0	0
国産	5	0	0	0	0	0	0	0	0
輸入	1	0	0	0	0	0	0	0	0
ほうれんそう	5	4※2	0	3	1	1	0	0	0
小計	31	8	0	4	1	3	0	0	1
国産	25	7	0	3	1	3	0	0	1
輸入	6	1	0	1	0	0	0	0	0
ぶどうジュース	9	4※2	0	0	3	2	0	0	0
国産	4	4※2	0	0	3	2	0	0	0
輸入	5	0	0	0	0	0	0	0	0
合計	40	12	0	4	4	5	0	0	1
国産	29	11	0	3	4	5	0	0	1
輸入	11	1	0	1	0	0	0	0	0

定量下限値0.01ppm

※1 ニテンピラムの定量値は参考値 ※2 複数農薬検出

表 4 残留農薬検出濃度

試料	国産輸入	農薬名	濃度(ppm)	基準値(ppm)
アスパラガス	国産	ニテンピラム	0.06*	2
トマト	国産	ジノテフラン	0.06	2
ぶどう	国産	ジノテフラン	0.02	15
	輸入	イミダクロプリド	0.03	3
ほうれんそう	国産	イミダクロプリド	0.03, 0.03, 0.23	15
		クロチアニジン	0.05	40
		ジノテフラン	0.35	15
ぶどうジュース	国産	クロチアニジン	0.01, 0.01, 0.03	5
		ジノテフラン	0.02, 0.05	15

※ ニテンピラムの定量値は参考値

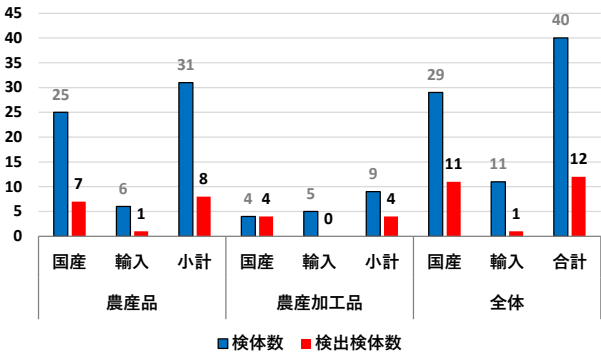


図 3 農薬検出検体数

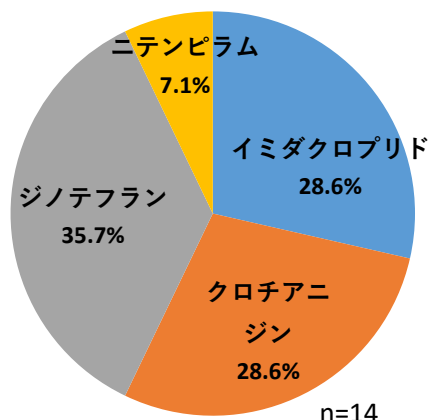


図 4 検出農薬

4 まとめ

今回の調査では 5 種類の農産品のうち 4 種類の農産品と 1 種類の農産加工品からネオニコチノイド系農薬が検出された。

調査検体 40 検体中 12 検体から 4 種類のネオニコチノイド系農薬が検出され、国産品の検出率は輸入品に比べて高いことが分かった。また検出濃度は 0.01ppm～0.35ppm で、基準値を超えて検出されたものはなかった。

以上のことから、農産品の種類の違いによる差はある

ものの、ネオニコチノイド系農薬が日本では広く使用されていることが分かった。また輸入品の検体数は少ないものの、検出数は 1 件で、今回調査を行った国ではネオニコチノイド系農薬の使用を抑制していることが示唆された。

5 参考文献

- 1) 米山慎吾，安東和彦，都築司幸編：「農薬便覧」第 10 版（2004 年）（農山漁村文化協会）
- 2) 我が国における農薬がトンボ類及び野生ハナバチ類に与える影響について（平成 29 年 11 月 農薬の昆虫類への影響に関する検討会）
- 3) EFSA, Scientific Opinion on the developmental neurotoxicity potential of acetamiprid and imidacloprid : EFSA Journal 2013;11(12):3471
- 4) 荻野知美，岩船敬，渡邊栄喜：平成 23 年度 農薬の検査技術に関する調査研究報告 農林水産消費安全技術センター
(<https://www.acis.famirc.go.jp/acis/chouken/chouken/chouken2011.htm>)
- 5) 阿部美和，大内亜沙子，千葉美子，大槻良子：宮城県保健環境センター年報，**38**，59-61（2020）
- 6) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について」（平成 22 年 12 月 24 日食安発 1224 第 1 号）

LC-MS/MS を用いたホタテガイとアカガイの麻痺性貝毒分析について

Analysis of paralytic shellfish toxins by LC-MS/MS in ark shell

新貝 達成 姉齒 健太朗 千葉 美子 近藤 光恵

Tatsunari SHINGAI, Kentaro ANEHA, Yoshiko CHIBA, Mitsue KONDO

麻痺性貝毒により毒化したホタテガイとアカガイを対象に、機器分析と MBA の毒力値の比較を行った。機器分析に供した試料と同一日、同一地点で採取された試料の MBA のモニタリング検査結果を参照した結果、2 法の毒力値は強い相関を示したが、「機器分析値<MBA 値」の傾向が認められ、標準品未販売のため当所で測定できない毒成分の影響等が示唆された。個体差等の影響を排除するため、機器分析に供した試料と同一試料を MBA に供し、毒力値を比較した結果、2 法は非常に強い相関を示し、2 法の毒力値はほぼ一致した。また、アカガイについて、標準品未販売毒成分を含めた分析を依頼した結果、STX 等の含有が確認された。

キーワード：麻痺性貝毒；ホタテガイ；アカガイ；LC-MS/MS；MBA

Key words : paralytic shellfish toxins ; scallop ; ark shell ; LC-MS/MS ; MBA

1 はじめに

麻痺性貝毒 (paralytic shellfish toxins : 以下、「PSTs」) とは、有毒プランクトン (*Alexandrium* 属) が産生する神経毒であり、二枚貝類は、これらのプランクトンを捕食することで毒化する。宮城県では、近年、毎年のように貝毒が発生しており、養殖業に甚大な被害を及ぼしている。

PSTs 分析の公定法であるマウス毒性試験法 (以下、「MBA」) は、マウスの管理が煩雑で緊急時の対応が困難なことに加え、毒成分の構成比などのデータは得られない。また、動物福祉の観点からも問題視され、機器分析法などの代替法の開発が進められている。

本研究は、LC-MS/MSを用いた分析法 (以下、「機器分析法」) を確立するため令和2年度から検討を行ってきた。令和2年度は、主に分析条件等を検討し、検討した条件で毒化したアカガイの試行的な分析を行った。令和3年度は、アカガイに加え、毒化したホタテガイも用いて、機器分析法とMBAの比較検討を行ったので報告する。

2 実験方法

2.1 試薬等

ゴニオトキシン 1&4(GTX1,GTX4), ゴニオトキシン 2&3(GTX2,GTX3), ゴニオトキシン 5(GTX5), デカルバモイルゴニオトキシン 2&3(dcGTX2,dcGTX3), C トキシン 1&2(C1,C2)の各標準品はカナダ NRC 社製を用いた。その他の試薬類は既報¹⁾のものを用いた。

2.2 試料

試料の採取地点を図1に示す。ホタテガイは、宮城県北部海域の7地点 (A~G) で2021年4月~9月に、アカガイは、宮城県南部海域の3地点 (H~J) で2021年4月~6月に各々おおむね1週間ごとに採取されたものを用いた。ホタテガイは1検体当たり10枚程度、アカガイは1検体当たり8~20個体を使用した。

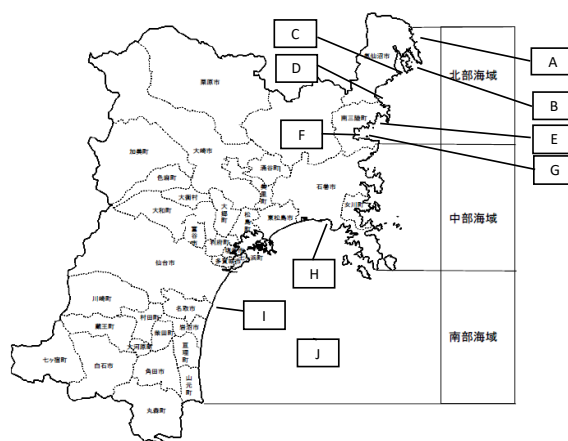


図1 試料の採取地点

2.3 装置と分析条件

装置、分析条件とMRM条件は既報¹⁾の条件とした。

2.4 試験液調製法

ホタテガイは中腸腺を、アカガイはむき身全体をホモジナイザーで均質化した。次に、MBAの公定法に準じて調製した抽出液を、沼野ら²⁾の方法に一部変更を加えた方法で精製し、試験液とした。試験液調製フローを図2に示す。

2.5 機器分析の毒力値と毒成分濃度

機器分析の毒力値は、大島³⁾が報告した比毒性を用いて次式により求めた。

$$\text{総毒力値 (MU/g)} = \sum [\text{各毒成分濃度 (検出量) nmol/g} \times \text{比毒性 MU/}\mu\text{mol}]$$

なお、ホタテガイについては、中腸腺1g相当の値に中腸腺/むき身の重量比を乗じ、むき身1g当たりの値に換算した。

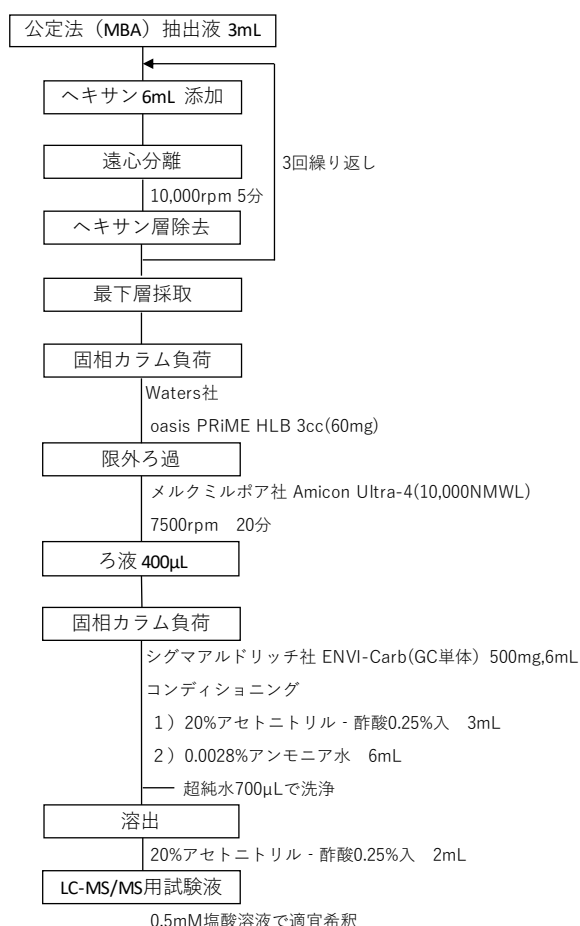


図2 試験液調製フロー

2.6 機器分析とMBAの毒力値の比較

2.6.1 機器分析とモニタリングMBAの毒力値の比較

機器分析に供した試料と同一日、同一地点で採取された試料の宮城県及び宮城県漁業協同組合が実施したMBAのモニタリング検査結果（以下、「モニタリングMBA」）を参照し、機器分析とMBAの比較を行った。

2.6.2 機器分析とMBA同一試料の毒力値の比較

機器分析とモニタリングMBAの比較では、試料の個体差や2法で抽出液を調製する試験所が異なることによる差が生じる可能性があるため、機器分析とMBAに全く同一の試料を用いて比較を行った。すなわち機器分析に供した抽出液の一部をMBA検査に供した。MBA検査は登録検査機関に委託した。試料は、ホタテガイ、アカガイ共に2021年4月～5月に採取した試料の一部を用いた。

2.7 標準品未販売毒成分を含めた分析

当所で測定した9毒成分のほか、標準品未販売のため当所で測定できない3毒成分、サキシトキシン（以下、「STX」）、ネオサキシトキシン（以下、「NEO」）及びデカルバモイルサキシトキシン（以下、「dcSTX」）を含めた計12毒成分の分析を（国研）水産研究・教育機構水産技術研究所（以下、「水産機構」）に依頼した。

試料は、アカガイを使用し、2021年4月～6月及び2020年6月～10月に採取された試料の一部を用いた。

抽出液の調製は当所で行い、それ以降の操作は水産機構が行った。

3 結果と考察

3.1 毒成分濃度と組成

ホタテガイの毒成分濃度の結果を図3に示す。採取地点によりピーク時期や毒成分の蓄積の程度が異なる傾向を示した。採取地点毎の最高値について、4月28日に地点B、Fで各々42nmol/g、33nmol/g、5月11日に地点A、C、Gで各々54nmol/g、9.6nmol/g、28nmol/g、6月8日に地点Dで12nmol/gの最高値を示した。

アカガイの毒成分濃度の結果を図4に示す。4月6日に地点Hで最高値17nmol/gを示した。地点Iは、4月～6月期間においては1.5nmol/g前後で推移した。

ホタテガイの毒成分組成の結果を図5に示す。毒化のピーク時はいずれの地点もGTX1、GTX2の順に割合が高く、各々32～40%、17～33%を占めた。減毒するに従いGTX1、GTX4の割合が減少し、GTX2の割合が増加した。9月に採取した試料はGTX2の割合が40～52%に達した。

アカガイの毒成分組成の結果を図6に示す。4月6日にGTX2、C1が各々約25%ずつを占め、その後減毒するに従い、GTX2の割合が若干増加し、GTX1の割合が若干減少したが、ホタテガイと比較すると顕著な変化は認められなかった。ホタテガイは6月以降に毒成分組成の大きな変化が起こっている。今回、アカガイの採取期間は4月～6月であり、毒成分組成の変換が進行する前であったことが考えられる。

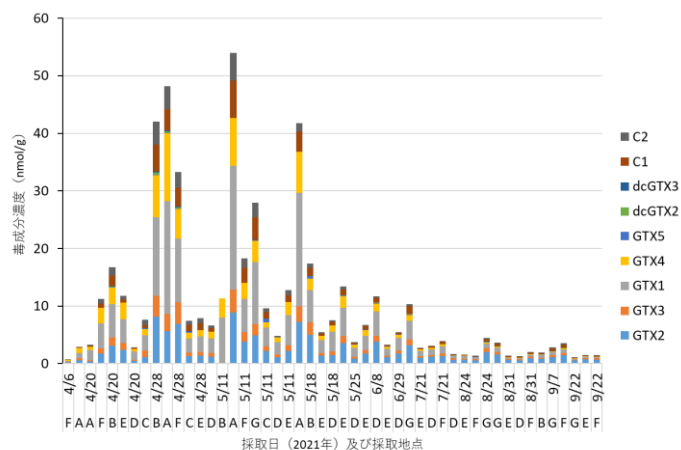


図3 ホタテガイの毒成分濃度

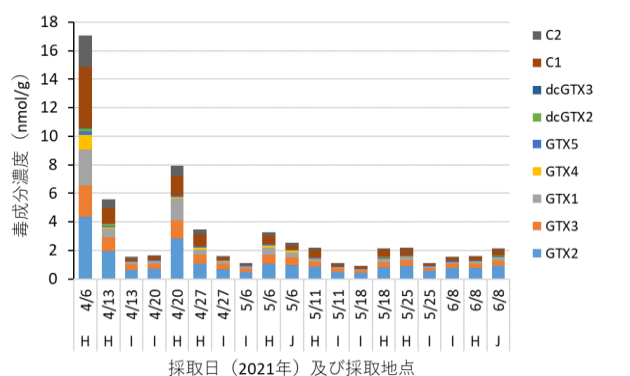


図4 アカガイの毒成分濃度

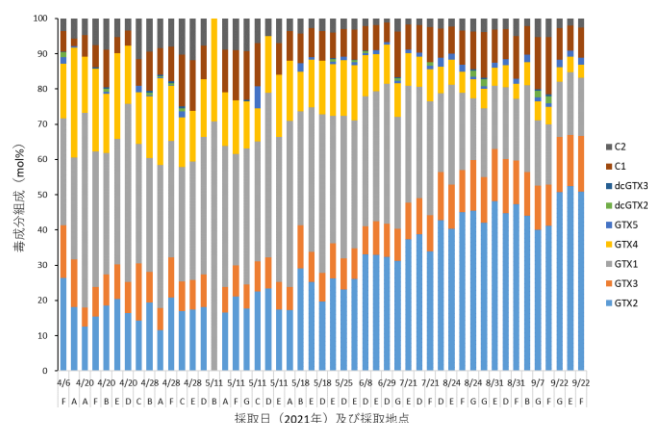


図5 ホタテガイの毒成分組成

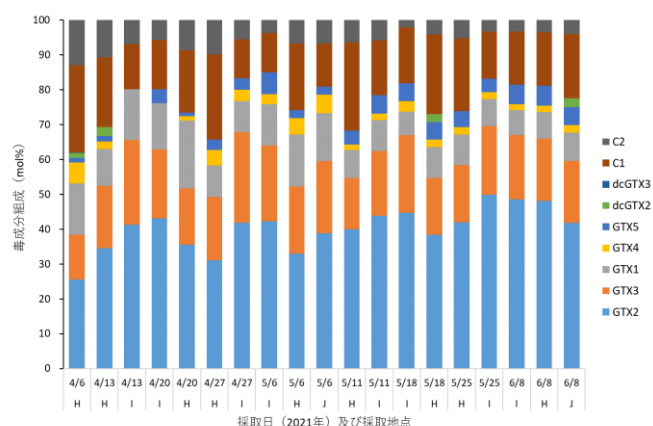


図6 アカガイの毒成分組成

3.2 機器分析とMBAの毒力値の比較

3.2.1 機器分析とモニタリングMBAの毒力値の比較

機器分析とモニタリングMBAの毒力値の比較結果を図7に示す。ホタテガイ、アカガイそれぞれ $r=0.925$, $r=0.945$ の相関性が認められた。2法による毒力値を比較すると、ホタテガイは49検体中46検体が、アカガイは19検体いずれも「機器分析値<MBA値」であり、標準品未販売毒成分の影響等が考えられた。

3.2.2 機器分析とMBA同一試料の毒力値の比較

機器分析とMBA同一試料の毒力値の比較結果を図8に示す。ホタテガイは $r=0.985$, アカガイは $r=0.998$ の相関性が認められた。2法による毒力値を比較すると、ホタテガイは5検体中4検体が「機器分析値<MBA値」であったが、2法の毒力値は近似し、アカガイは機器分析値とMBA値がほぼ一致した。

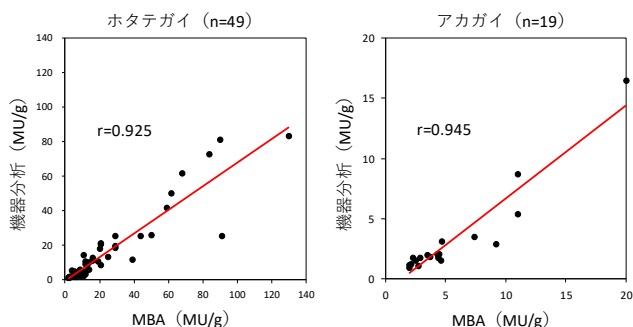


図7 機器分析とモニタリングMBAの毒力値の比較

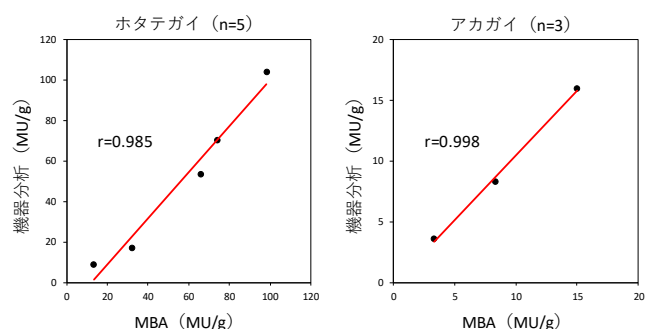


図8 機器分析とMBA同一試料の毒力値の比較

3.3 標準品未販売毒成分を含めた分析

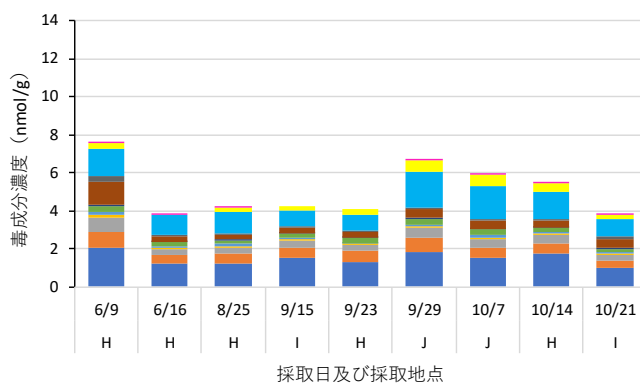
3.3.1 毒成分濃度と毒成分組成

アカガイの標準品未販売毒成分を含めた毒成分濃度の結果を図9に示す。全14検体中、STXは14検体、NEOは11検体、dcSTXは9検体で検出された。毒成分組成の結果を図10に示す。2020年の試料は、STXが19~29%の構成比を占めた。特に、9月29日、10月7日に採取された試料は、STXが最も高い構成比を占めた。2021年の試料は、STXが10~17%の構成比を占めた。

3.3.1 機器分析とモニタリングMBAの毒力値の比較

機器分析とモニタリングMBAの標準品未販売毒成分を含めた毒力値の比較結果を図11に示す。2020年は $r=0.521$, 2021年は $r=0.933$ の相関性が認められた。2020年は9検体中7検体が、2021年は5検体中4検体が「機器分析値>MBA値」であった。

2020年



2021年

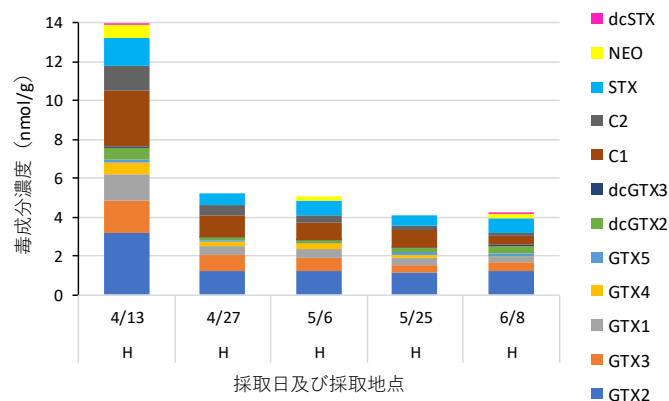


図9 アカガイの標準品未販売毒成分を含めた毒成分濃度

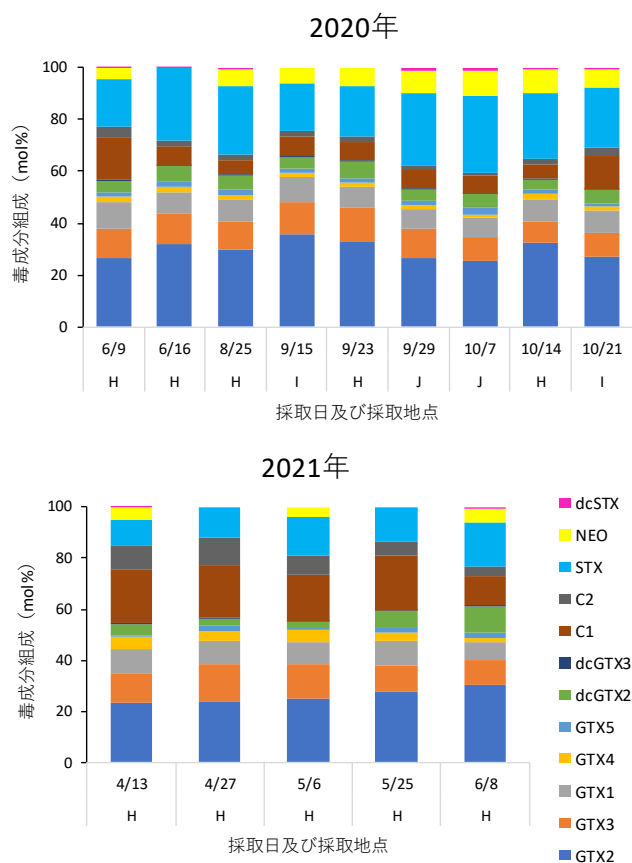


図 10 アカガイの標準品未販売毒成分を含めた毒成分組成

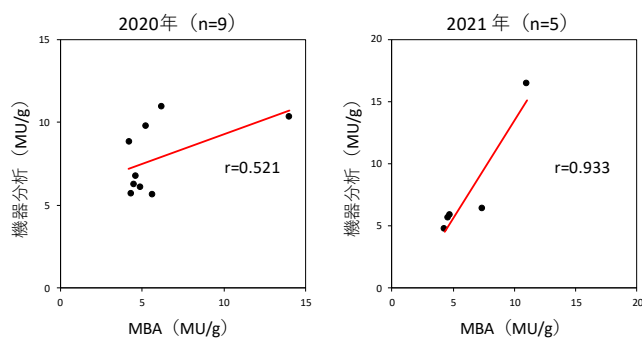


図 11 機器分析とモニタリング MBA の標準品未販売毒成分を含めた毒力値の比較

4 まとめ

機器分析と MBA 同一試料の比較では、サンプル数は少ないものの、非常に強い相関が認められた。また、機器分析と MBA の毒力値は近似し、機器分析の有効性が示された。

今後、当該方法でデータ数を蓄積し、機器分析法の確立を目指す。

5 謝辞

本研究を行うに当たり、試料の提供に御協力いただきました宮城県漁業協同組合及び日本食品検査仙台検査所の御担当者様には、この場を借りて御礼申し上げます。また、標準品未販売毒成分を含めた分析をしていただきました水産研究・教育機構水産技術研究所の渡邊龍一博士に深く感謝の意を表します。

6 参考文献

- 1) 新貝達成ら, 宮城県保健環境センター年報第 39 号, 2021,43.
- 2) Numano, S.*et al.*, *Mar.Drugs*, 2019, 17, 653.
- 3) Oshima, Y, *JAOAC Int*, 1995, 78, 528.

新幹線走行に伴う振動レベル上昇の原因調査結果

Results of investigation into the cause of the increase in vibration level due to Shinkansen running

天野 直哉 大熊 一也 菊地 英男*¹ 三沢 松子
Naoya AMANO, Kazunari OOKUMA, Hideo KIKUCHI, Matsuko MISAWA

宮城県内の東北新幹線鉄道の沿線地域について、振動レベルの経年変化を調べたところ、大河原町金ヶ瀬地点において、2014年度に上昇し、その後は横ばい傾向にあることが確認された。要因として、列車速度280km/h以上のE5系、E6系の走行に起因している可能性が高く、走行時に発生した振動とレール等の軌道構造や高架橋との共振、又は地上伝搬過程での共振の関与が示唆された¹⁾ことを受け、更なる原因を究明するため、追加調査を行った。

追加調査結果から、近年の列車速度の上昇により、地盤条件によっては、3.15Hz付近の低い周波数帯域の振動が卓越することがわかった。2014年度以降の新幹線鉄道振動調査でみられた大河原における振動レベル上昇の原因は、地盤の影響である可能性が高いものと推察された。

キーワード：新幹線；振動レベル

Key words : Shinkansen ; Vibration level

1 はじめに

本県では、東北新幹線鉄道の沿線地域について、振動レベルの暫定指針値の達成状況を把握するため、表1に示す11地点（仙台市を除く。）を選定し、年に1回測定を行っている。経年変化を調べたところ、大河原町金ヶ瀬地点（以下、「大河原」）において、2014年度に前年度と比較して12dB上昇の66dBを示し、その後は65～67dB（減速運転の影響のあった2017年を除く。）で推移し、横ばい傾向にあることが確認された。要因として、列車速度280km/h以上のE5系、E6系の走行に起因している可能性が高く、走行時に発生した振動とレール等の軌道構造や高架橋との共振、又は地上伝搬過程での共振の関与が示唆された¹⁾ことを受け、更なる原因を究明するため、追加調査を行った。

表1 測定地点

No	住所	測線側 軌道	管理 キロ程	環境基 準類型
1	白石市旭町	上り側	285.8	I 類型
2	大河原町 金ヶ瀬	上り側	295.9	II 類型
3	村田町沼辺	上り側	298.4	I 類型
4	柴田町成田	下り側	301.7	I 類型
5	名取市高館	上り側	315.2	II 類型
6	名取市田高	下り側	316.4	I 類型
7	大和町落合	下り側	347.9	I 類型
8	大崎市古川	下り側	367.8	I 類型
9	栗原市 高清水	下り側	374.4	I 類型
10	栗原市 志波姫	上り側	387.6	I 類型
11	栗原市金成	下り側	397.3	I 類型

2 測定・評価方法

調査地点は、大河原のほかに、軌道構造が同じで地盤構造のみが異なる村田町沼辺地点（以下、「村田」）及び軌道の種類等が異なる栗原市金成地点（以下、「金成」）とし（表2）、近接側軌道中心から6.25m、12.5m、25m、50m地点における鉛直方向の振動レベルを測定した。測定データについて、時定数は630ms、分析値は列車通過時のバンドマックス値として、1/3オクターブバンド分析を行った。評価については、各地点の近接側（以下、「測定側」）の振動レベルを採用した。

表2 調査地点

地点	大河原	村田	金成
構造物の種類	PC桁高架橋	PC桁高架橋	PC桁高架橋
軌道の種類	バラスト	バラスト	スラブ
ピックアップの設置場所	土	土	舗装道路
表層地盤 ²⁾	腐植土を主とする地盤	腐植土を主とする地盤と岩盤の境界付近	—

3 結果・考察

大河原、村田及び金成の測定側軌道中心から6.25m、12.5m、25m、50mにおける走行時の振動レベル平均値を表3に示す。軌道中心からの距離ごとに、振動レベルの傾向を見ると、25m地点を除き、金成が最も大きい値を示している。次いで50m地点を除いて大河原が大きい値を示している。

*1 前 保健環境センター

表 3 各地点における測定側軌道中心からの距離ごとの振動レベル平均値

測定点	項目	軌道中心からの距離 (m)				列車速度 (km/h)
		6.25	12.5	25	50	
大河原	振動レベル (dB)	61	57	57	46	284
	データ数	13	13	13	13	13
村田	振動レベル (dB)	56	55	53	48	283
	データ数	16	16	16	16	16
金成	振動レベル (dB)	63	58	56	51	291
	データ数	14	14	14	14	14

各地点の車両形式ごとの振動レベルの平均値と測定側軌道中心からの距離の関係を図 1 に示す。

村田と金成では、距離の対数と振動レベルはほぼ直線的な減衰関係であったが、大河原では、車両形式の違いにより減衰関係が異なっていた。特に、列車速度の速い E5 系+E6 系では、6.25~25m までの減衰はほとんどなく、25m から 50m 間の減衰が 17dB と大きかった。

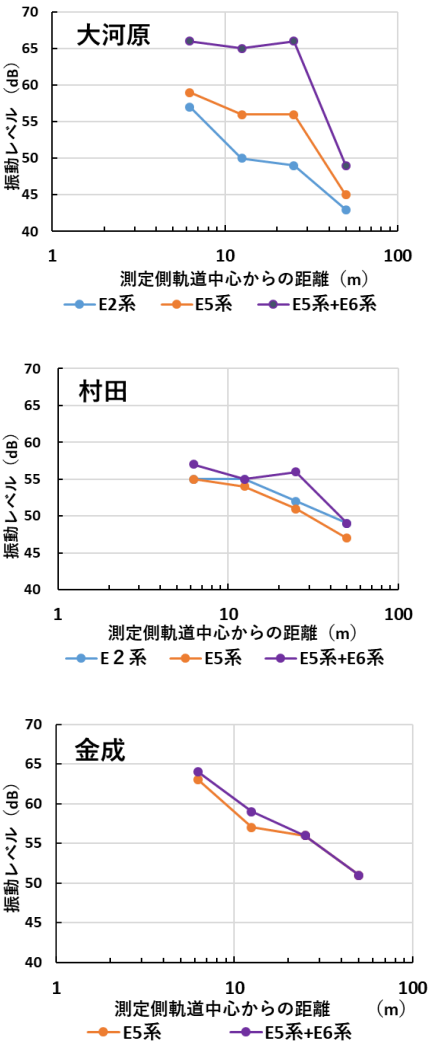


図 1 各地点の車両形式毎の振動レベル距離減衰

次に、各地点において、車両形式ごとに 1/3 オクターブバンド周波数分析をした。車両形式の E5 系は、列車速度の違いにより周波数構成が異なると考えられたことから、280km/h 未満と 280km/h 以上に 2 区分し、E5 系 280km/h 以上の 25m における各地点の結果を図 2 に示す。

大河原での主要な周波数は、3.15Hz、10Hz、25Hz であり、10Hz と 25Hz 付近は村田と金成においても観測されたことから、列車の走行（車両長 25m 及び軸距 2.5m の繰り返し）に伴うものと推察される³⁾。

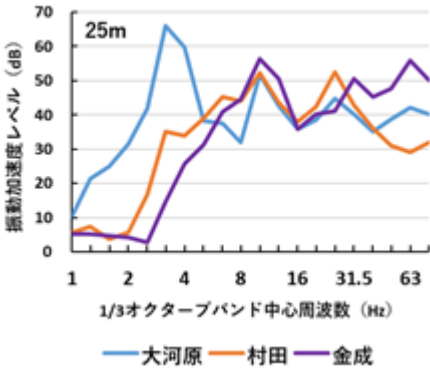


図 2 E5 系の 280 Km/h 以上 25m での各地点の結果

3.15Hz の卓越周波数は、軌道構造等が同じである村田では生じていないため、大河原特有の現象と思われる、村田と大きく異なるのは地盤であることから、地盤の固有振動数が大きく関与していると考えられた²⁾。そこで、大河原の地盤について調べたところ、新幹線鉄道建設時における軌道直下の地質図によると、地表から約 10m は有機質土、その下部約 4m は粘土・シルト、更にその下部約 4m は礫で、最下部は岩盤であることが判明した。これらの層のうち軟弱地盤である有機質土と粘土・シルトを一体の層（約 14m）として考え、下式⁴⁾を用いて、大河原の固有振動数を計算した。

$$f_0 = V / 4H$$

f_0 : 固有振動数 (Hz)
 V : 横波の伝搬速度 (m/s)
 H : 地盤の厚さ (m)

ここで、横波の伝搬速度を 150m、地盤の厚さ 14m とすると、固有振動数が約 3Hz と算出され、大河原の卓越周波数 3.15Hz とおおむね一致した結果が得られた。地盤の厚さ等が異なる可能性があるため、周波数に若干の変動はあると思われることを考慮しても、地盤が大きく関与していることが裏付けられた。

したがって、列車速度の上昇により、3.15Hz 付近の振動が大きく発生し、地盤の固有振動数付近の周波数と共振することによって、振動レベルが上昇しているものと考えられる。

次に、走行する列車の速度と振動レベルの関係をみるため、大河原の 6.25m における車両形式ごとの結果を図 3 に示す。大河原で卓越している 3.15Hz 付近は、列車速度 280km/h 以上では 280km/h 未満と比較して、約 20dB 上昇しており、280km/h 以上の速い速度での走行が 3.15Hz の卓越に大きく影響していることが判明した。

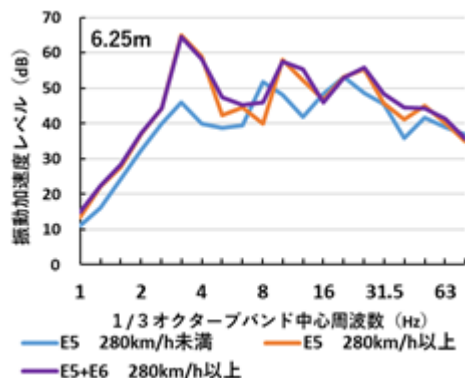


図 3 大河原の 6.25m における車両形式毎の結果

ここで、測定点ごとに、列車速度を 280km/h 未満と 280km/h 以上の 2 区分とし、6.25m から 50m 地点までの推計式を作成した。なお、作成に当たっては、列車速度が 280km/h 未満のデータについては列車速度を 270km/h、また 280km/h 以上については 300km/h とし、振動レベルについては列車速度区分ごとに軌道中心からの距離ごとに得られたデータの平均値を用いて基準化した。作成した推計式を基に、25m における大河原と村田について、列車速度と振動レベルの関係を図 4 に示す。図中 280km/h 付近で直線が途切れているが、これは推計式が 280km/h 未満と 280km/h 以上で異なることを意味している。

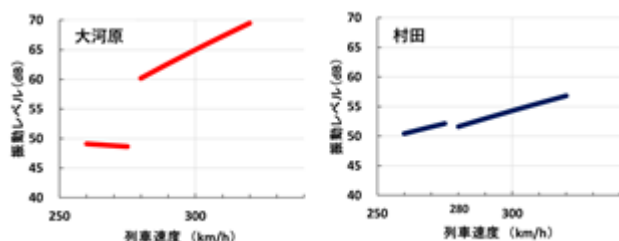


図 4 推計式に基づく 25m における列車速度と振動レベルの関係（左：大河原 右：村田）

大河原については、280km/h 以上になると急激に振動レベルが上昇しており、今後、列車速度が上昇した場合に、振動レベルも大きく影響を受ける可能性がある。一方、村田では、ほぼ直線的に増加しており、列車速度上昇の影響は限定的であると考えられる。

4 まとめ

今回の追加調査結果から、近年の列車速度の上昇により、地盤条件によっては、3.15Hz 付近の低い周波数帯域の振動が卓越することがわかった。2014 年度以降の新幹線鉄道振動調査で見られた大河原における振動レベル上昇の原因は、地盤の影響である可能性が高いものと推察された。

5 参考文献

- 1) 天野ら, 第 36 回宮城県保健環境センター研究発表会要旨集, 2021, p.8.
- 2) 宮城県地震地盤図作成調査報告書 (昭和 60 年 3 月 宮城県)
- 3) 横山ら, 新幹線高速走行時の地盤振動特性と速度依存性評価法, 2006, p.25.
- 4) 新・公害防止の技術と法規 2018, p.543.

宮城県におけるPM_{2.5}中のレボグルコサンと有機酸の解析

Analysis of levoglucosan and organic acids in PM_{2.5} in Miyagi Prefecture

吉川 弓林 太田 葉 菱沼 早樹子 佐久間 隆
天野 直哉 大熊 一也 三沢 松子

Yuri KIKKAWA, Shiori OHTA, Sakiko HISHINUMA, Takashi SAKUMA,
Naoya AMANO, Kazunari OOKUMA, Matsuko MISAWA

呼吸器・循環器への影響が懸念されている微小粒子状物質（以下、「PM_{2.5}」）のより詳細な発生源寄与割合の把握に繋げるため、バイオマス燃焼マーカーであるレボグルコサンや光化学反応のマーカーである有機酸等の成分分析及びデータ解析を行った。名取自動車排出ガス測定局（以下、「名取自排局」）及び石巻一般環境測定局（以下、「石巻局」）における令和元年度から令和3年度までの分析結果を用いてPMF解析を行ったところ、採取地点ごとにそれぞれ特徴が見られ、名取自排局では道路交通が一年を通じて高く、一方、石巻局では生物起源二次有機粒子、二次生成硫酸塩、海塩粒子が比較的高い割合を占めた。また、両局ともに春季は生物起源二次有機粒子、夏季は海塩粒子、秋季及び冬季はバイオマス燃焼の占める割合が高く、季節により特徴が見られた。

キーワード：PM_{2.5}；バイオマス燃焼；PMF解析

Key words : particulate matter 2.5 ; biomass combustion ; Positive Matrix Factor Analysis

1 はじめに

PM_{2.5}は粒径が非常に小さく、肺の奥まで入り込みやすいため、呼吸器及び循環器への影響が懸念されており、効果的なPM_{2.5}対策の検討のため、PM_{2.5}の成分等の詳細な分析が必要とされている。

本県では、平成24年度からPM_{2.5}の成分分析を行っているが、より詳細な発生源の推測や寄与割合の把握に繋げるため、平成28年度から表1に示す成分を順次追加しており、令和2年度からは有機炭素の代表的マーカーのうち8成分の一斉分析を実施している。今回、平成28年度から令和3年度までの名取自排局及び石巻局（令和2年10月から石巻西局に移設）におけるPM_{2.5}の成分分析結果の解析を行ったので報告する。

表1 PM_{2.5}の成分分析実施状況

	平成24年度	平成28年度	令和元年度	令和2年度
質量濃度 炭素成分				
イオン成分 無機元素	○	○	○	○
水溶性有機炭素				
レボグルコサン	—	○	●	●
コハク酸 ビノン酸	—	—	●	●
リンゴ酸 マレイン酸				
アゼライン酸 スベライン酸 マンノサン	—	—	—	●

※●は、一斉分析成分

2 方法

2.1 調査地点及び調査期間

調査は、名取自排局及び石巻局の2地点で実施した。調査期間は、表2に示すとおりで、季節ごとに年4回、午前10時から翌日の午前10時まで24時間サンプリングを行った。

表2 調査期間

年度	調査地点	春季	夏季	秋季	冬季
H28	名取		7/20～7/27 8/8～8/15	10/20～11/3	1/18～1/31
	石巻	5/10～5/23	7/20～8/3	10/20～10/21 10/29～11/3 11/5～11/10	1/18～2/1
H29	名取	5/10～5/24	7/19～8/2	10/19～11/1	1/18～1/31
	石巻		7/27～8/10	10/27～11/9	
H30	名取	5/9～5/23	7/19～8/2	10/18～11/1	1/17～1/31
R1	名取				1/15～1/29
	石巻	5/9～5/23	7/18～8/1	10/17～10/31	1/15～1/23 1/29～1/31 2/7～2/9
R2	名取		7/23～8/7	10/21～11/5	1/21～2/5
	石巻	5/13～5/28	7/23～7/24, 7/29～8/12	10/28～11/12	1/20～2/4
R3	名取	5/13～5/27	7/22～8/4	10/21～10/23, 10/25～11/7	1/20～2/3
	石巻	5/13～5/14, 5/20～6/1	7/26～8/8	10/21～11/3	

2.2 調査対象物質

質量濃度、炭素成分（有機炭素（OC）、元素炭素（EC））、イオン成分（ Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ）、無機元素（Na、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Sb、Ba、Pb）、レボグルコサン、コハク酸*1、ピノン酸*1、マンノサン*2を対象とした（*1：令和元年度～令和3年度のみ、*2：令和2年度～令和3年度のみ）。

2.3 試料採取方法

試料採取は、調査地点ごとに FRM-2025i（Thermo Fisher Scientific）を2台使用し、PTFE及び石英フィルターを用い、流量16.7L/分で24時間行った。

2.4 測定方法

レボグルコサン、コハク酸、ピノン酸、マンノサンについては分析条件の検討を行い、図1の抽出法及び表3のGC/MS分析条件により一斉分析法で測定した。その他の成分については、「大気中微小粒子状物質（ $\text{PM}_{2.5}$ ）成分測定マニュアル」¹⁾に準拠した。

質量濃度、イオン成分（8成分）、無機元素（18成分）についてはPTFEフィルター捕集試料を、炭素成分、レボグルコサン、コハク酸、ピノン酸、マンノサンについては石英フィルター捕集試料を用いて分析を行った。なお、名取自排局における平成30年度秋季のイオン成分及び無機元素は、測定機器の不具合により欠測とした。

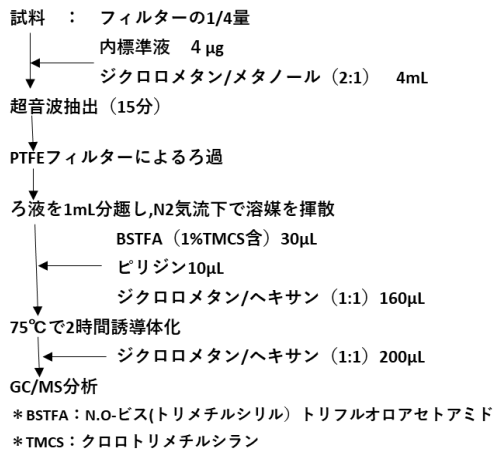


図1 GC/MS一斉分析法抽出法

表3 GC/MS分析条件

装置	GCMS-QP2010Ultora (島津)
カラム	DB-5MS(Agilent J&W) (内径0.18 mm,長さ20 m,膜厚0.18 μm)
カラム温度	60℃(2 min)→(5℃/min)→200℃(2 min) →(27℃/min)→300℃(7 min)
注入	スプリットレス(注入時間1 min), 1 μL , 270℃
キャリアーガス	ヘリウム(流速約1 mL/min)
イオン源	EI法, 70 eV, 230℃
測定方法	Scan/SIM検出法

3 結果

3.1 質量濃度

平成28年度から令和3年度までに採取した $\text{PM}_{2.5}$ の質量濃度は、名取自排局が0.9～27.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で平均値は8.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、石巻局が0.8～40.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で平均値は9.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と、自動車排出ガス測定局である名取自排局よりも、一般環境測定局である石巻局の方が高い値であった（図2）。

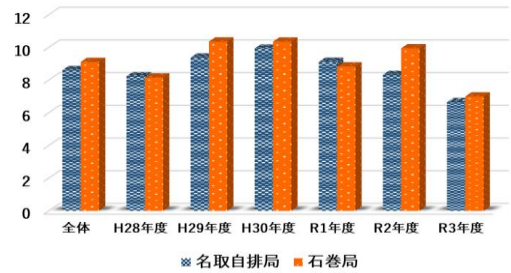


図2 名取自排局及び石巻局における $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）（平成28年度～令和3年度）

3.2 レボグルコサン及びマンノサン

バイオマス燃焼の指標となるレボグルコサン及びマンノサン濃度は、両局ともに秋季及び冬季に高く、質量濃度に占める割合も大きかった（図3、4）。また、レボグルコサン/マンノサン比（以下、「L/M」）は、両局ともに秋季は高く（>10）、冬季は低い値（<10）であった（図5）。

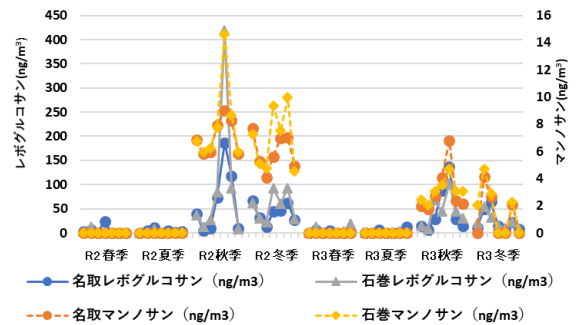


図3 名取自排局及び石巻局における $\text{PM}_{2.5}$ 成分中レボグルコサン濃度とマンノサン濃度（平成28年度～令和3年度）

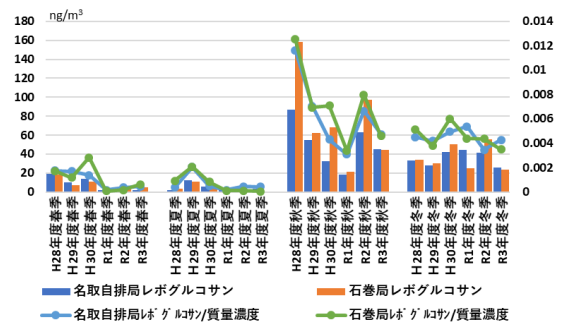


図4 名取自排局及び石巻局における $\text{PM}_{2.5}$ 成分中レボグルコサン濃度と質量濃度（平成28年度～令和3年度）

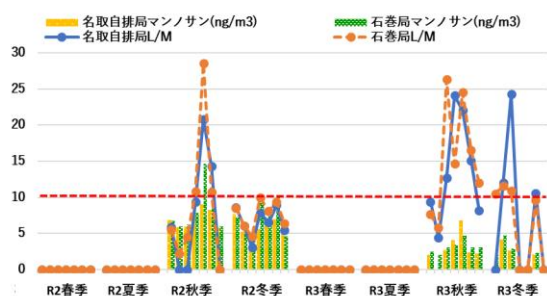


図 5 名取自排局及び石巻局におけるPM_{2.5}成分中マンノサン濃度とL/M（令和2年度～令和3年度）

広葉樹及び作物残渣の燃焼でL/Mは高くなる(>10)²⁾との報告があることから、秋季は収穫後の稲わらや落葉、その他のバイオマス燃焼の影響を受けている可能性が示唆された。

一方、後方流跡線解析では、冬季に中国東北部からの移流が見られたこと（図6）、また、両局ともに秋季及び冬季は内陸寄りの風（図7、8）となっていることから越境汚染の可能性も考え、広域汚染の指標となるPb及びAsとレボグルコサンの相関を確認した結果、 R^2 は0.07～0.19と、両局とも低い結果であった（図9、10）。

上記の結果を踏まえ、秋季及び冬季のレボグルコサン濃度を平日と休日に分けて比較したところ、両局とも冬季においては差が見られなかったが、秋季においては名取自排局の平日の中央値が31ng/m³、休日の中央値が37ng/m³、石巻局の平日の中央値が41ng/m³、休日の中央値が58ng/m³と、休日の方が高い結果となった（図11）。これは、平日より人手が確保しやすい休日に、農作物の野外焼却を行うことが背景にあるのではないかと推察された。

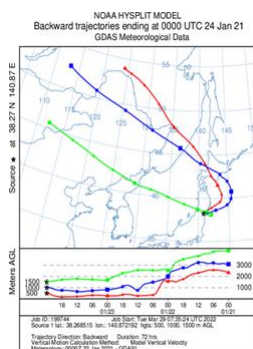


図 6 令和3年1月24日後方流跡線解析

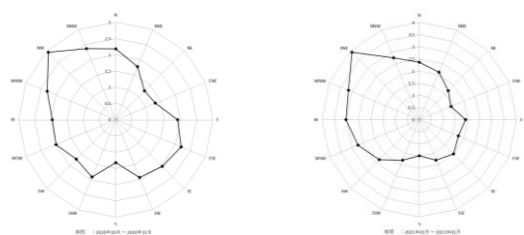


図 7 令和2年度10～11月及び1～2月における岩沼局風向別風速（m/s）

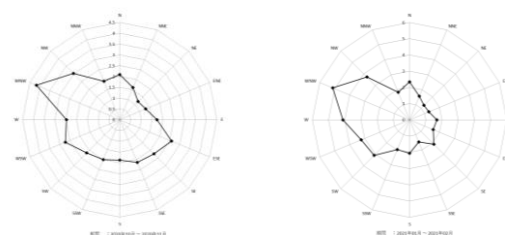


図 8 令和2年度10～11月及び1～2月における石巻西局風向別風速（m/s）

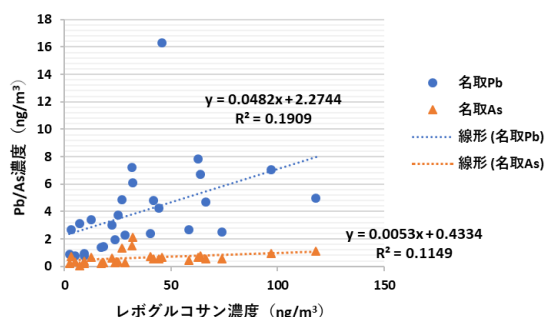


図 9 令和元年度～令和2年度秋季及び冬季における名取自排局のレボグルコサン濃度とPb、As濃度

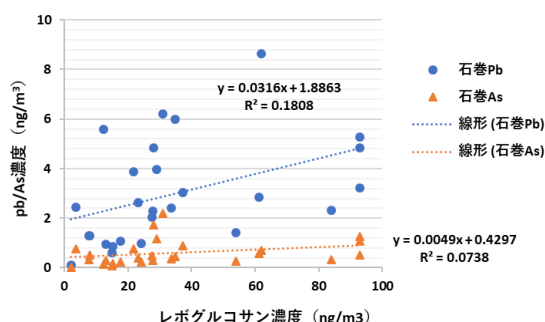


図 10 令和元年度～令和2年度秋季及び冬季における石巻西局のレボグルコサン濃度とPb、As濃度

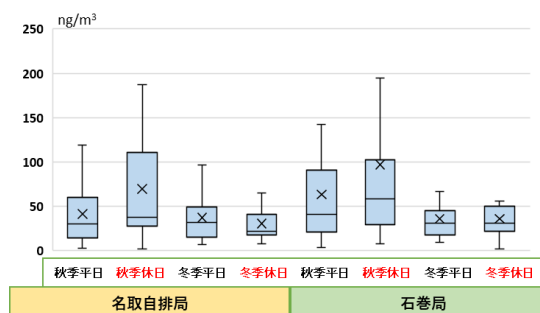


図 11 名取自排局及び石巻局における平日・休日別レボグルコサン濃度（平成28年度～令和3年度）

3.3 コハク酸及びピノン酸

光化学反応の指標となるコハク酸濃度とオキシダント濃度の令和元年度から令和3年度までの季節別平均値は、両局とも春季が最も高い値であった（図12、13）。

植物由来二次有機粒子の指標であるピノン酸は、両局ともに春季に高く、冬季に低い値であり、一年を通して検出された。これは、ピノン酸が、主に広葉樹を起源とする α -ピネンから二次生成されることが要因のひとつと考えられる（図14）。

コハク酸、ピノン酸ともに春季に高い値を示したことから、オキシダント濃度との比較を行ったが、両成分ともに相関は見られなかった（図15～18）。

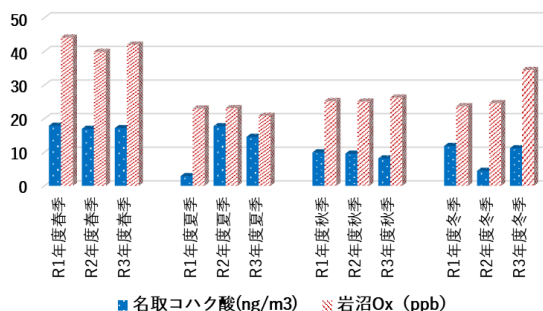


図12 名取自排局におけるコハク酸濃度及びオキシダント濃度季節別平均値（令和元年度～令和3年度）

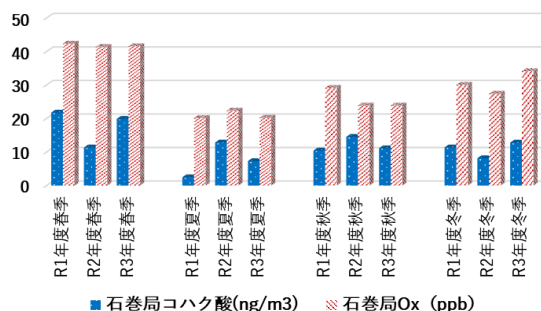


図13 石巻局におけるコハク酸濃度及びオキシダント濃度季節別平均値（令和元年度～令和3年度）

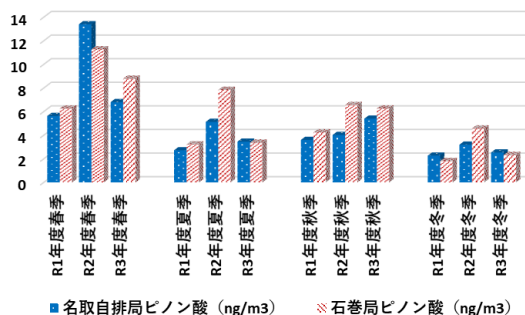


図14 名取自排局及び石巻局におけるピノン酸濃度（令和元年度～令和3年度）

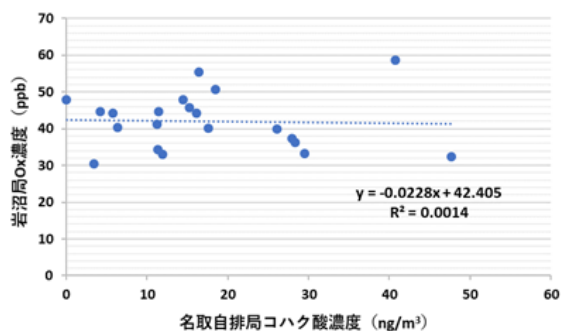


図15 令和元年度～令和3年度の春季における名取自排局のコハク酸濃度及び岩沼局のオキシダント濃度

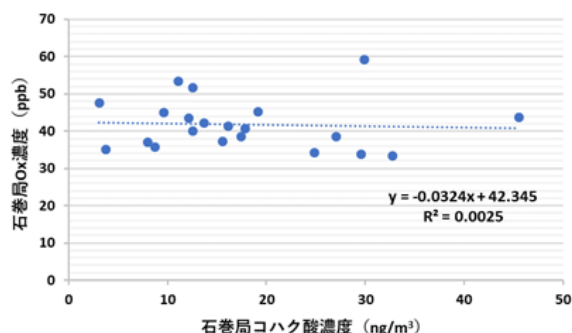


図16 令和元年度～令和3年度の春季における石巻局のコハク酸濃度及びオキシダント濃度

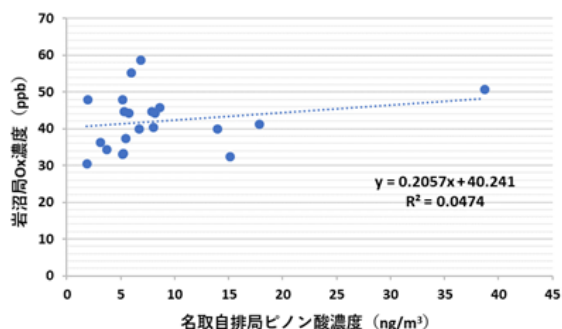


図17 令和元年度～令和3年度の春季における名取自排局のピノン酸濃度と岩沼局におけるオキシダント濃度

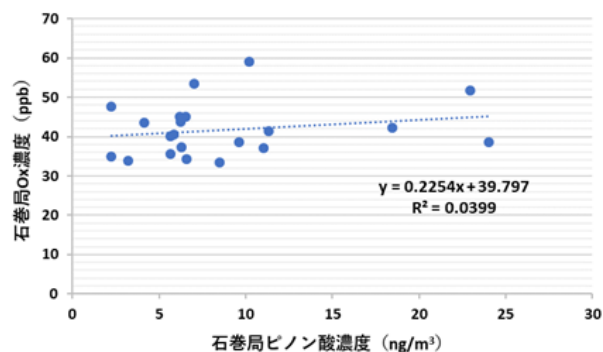


図18 令和元年度～令和3年度の春季における石巻局のピノン酸濃度及びオキシダント濃度

3.4 その他の有機酸

一斉分析法による検出下限値は、リンゴ酸 4.0ng/m³、マレイン酸 5.5ng/m³、アゼライン酸 7.2ng/m³、スベライン酸 6.7ng/m³で、令和 2 年度から令和 3 年度までの検出下限値以上の割合は、リンゴ酸が名取自排局で 34%、石巻局で 30%、アゼライン酸が石巻局で 5.4%であり、マレイン酸、スベリン酸、及び名取自排局のアゼライン酸は、全て検出下限値未満であった（表 4）。

表 4 名取自排局及び石巻西局における有機酸の検出下限値以上の割合（令和 2 年度～令和 3 年度）

	名取自排局	石巻局
リンゴ酸	34	30
マレイン酸	0	0
アゼライン酸	0	5.4
スベリン酸	0	0

3.5 PMF 解析結果

多数組の観測データを用い、主要発生源（影響因子）に分解する手法である Positive Matrix Factorization（以下、「PMF」）解析を表 5 の解析条件により行い、各因子の寄与割合を推定した。

平成 28 年度から令和 3 年度までのイオン成分、無機元素、炭素成分（従来項目）の分析結果を用いて PMF 解析を行った結果、発生源として 5 因子が推定された（図 19）が、Bootstrap 法による統計的妥当性の検証では、100 回計算を行った場合のマッチングの当てはまりが 91～99 回という結果であった（表 6）。

一方、従来項目にレボグルコサン、コハク酸、ピノン酸を分析データに加えた、令和元年度から令和 3 年度までの分析結果を用いて PMF 解析を行ったところ、発生源として 6 因子が推定され（図 20）、Bootstrap 法においても、マッチングの当てはまりが 100 回の計算中 95～100 回と、従来項目のみの場合よりも良好な結果が得られた（表 7）。

新たにレボグルコサン、コハク酸、ピノン酸の分析結果を加えることで、より詳細な発生源の推定が可能となり、その有効性を確認することができた。

PMF 解析により得られた 6 つの因子の割当と指標となった成分を表 8 に示す。令和元年度から令和 3 年度の PMF 解析結果からは採取地点ごとにそれぞれ特徴が見られ、名取自排局では道路交通が一年を通じて高く、一方、石巻局では生物起源二次有機粒子、二次生成硫酸塩、海塩粒子が比較的高い割合を占めた（図 21、22）。また、両局ともに春季は生物起源二次有機粒子、夏季は海塩粒子、秋季及び冬季はバイオマス燃焼の占める割合が高く、季節により特徴が見られた。

表 5 PMF 解析条件

解析ソフト	EPA PMF5.0
解析データの抽出	・イオンバランス（0.7～1.3） ・マスキロージャーモデル（0.7～1.3） ・検出下限値未満のデータが20%を超える成分を除外
対象期間及び解析データ数	・平成28年度～令和3年度：20成分、247データ ・令和元年度～令和3年度：23成分、127データ
解析対象成分	質量濃度、OC、EC、Cl ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、NO ₃ ⁻ 、Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、K ⁺ 、Mg ²⁺ 、Ca ²⁺ 、Al、V、Mn、Fe、Sb、Ba、Pb、As、Mo、レボグルコサン [*] 、コハク酸 [*] 、ピノン酸 [*] （*：令和元年度～令和3年度のみ）

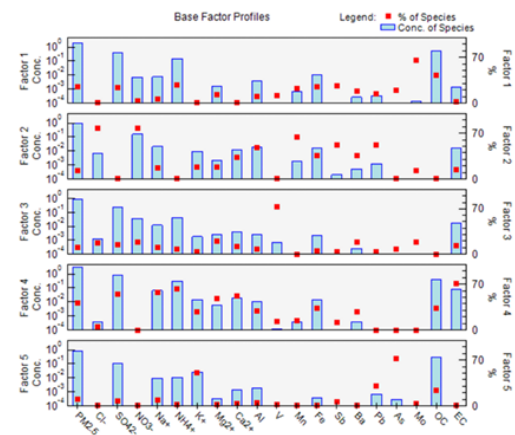


図 19 平成 28 年度～令和 3 年度因子別成分濃度及び成分割合①（従来項目のみ）

表 6 平成 28 年度～令和 3 年度データでの Bootstrap 法による検証結果①（従来項目のみ）

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Unmapped
Boot Factor 1	93	5	0	0	2	0
Boot Factor 2	0	95	0	0	5	0
Boot Factor 3	1	1	98	0	0	0
Boot Factor 4	0	1	0	99	0	0
Boot Factor 5	4	5	0	0	91	0

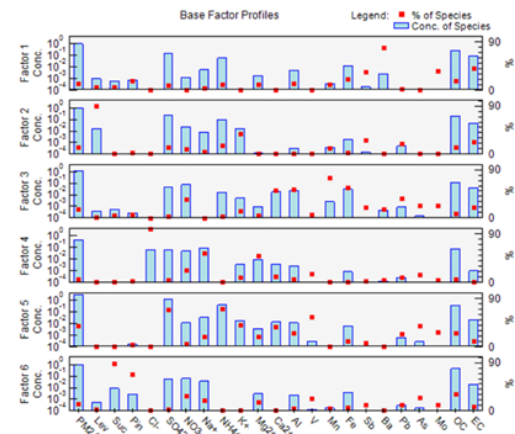


図 20 令和元年度～令和 3 年度因子別成分濃度及び成分割合②（従来項目＋レボグルコサン等追加）

表 7 令和元年度～令和 3 年度データでの Boot strap 法による検証結果②

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Unmapped
Boot Factor 1	96	0	1	0	0	3	0
Boot Factor 2	0	100	0	0	0	0	0
Boot Factor 3	0	0	95	0	3	2	0
Boot Factor 4	0	0	0	100	0	0	0
Boot Factor 5	0	0	0	0	96	4	0
Boot Factor 6	0	0	0	0	1	99	0

表 8 令和元年度～令和 3 年度 P M F 解析結果の推定因子と指標成分

因子名	推定因子	指標成分
Facter1	道路交通	EC, Sb
Facter2	バイオマス燃焼	レボグルコサン, K ⁺
Facter3	土壌	Fe, Al, Ca ²⁺
Facter4	海塩粒子	Na ⁺ , Cl ⁻ , Mg ²⁺
Facter5	二次生成硫酸塩	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺
Facter6	生物起源二次生成有機粒子	ピノン散

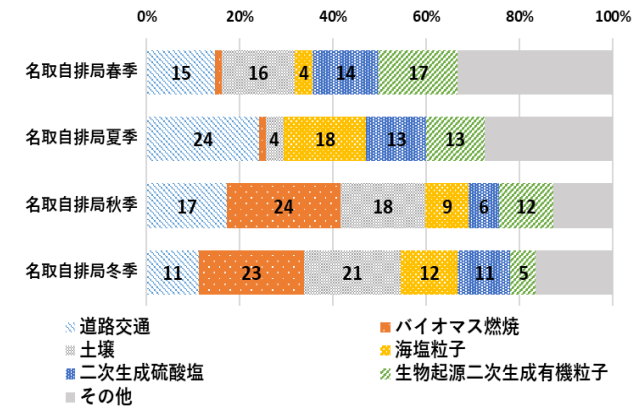


図 2 1 令和元年度～令和 3 年度データでの名取自排局 P M_{2.5} 寄与割合

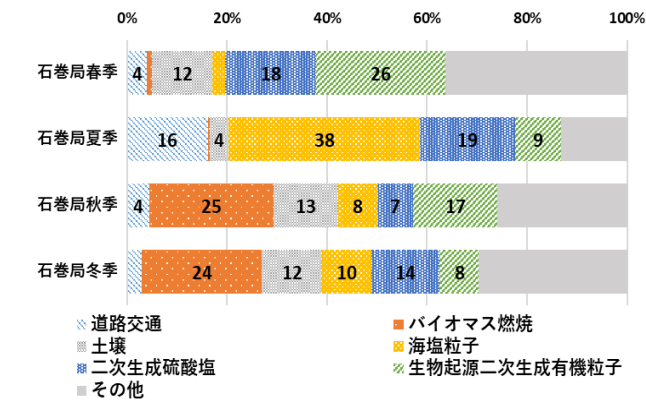


図 2 2 令和元年度～令和 3 年度データでの石巻局 P M_{2.5} 寄与割合

4 まとめ

平成 28 年度から令和 3 年度までの名取自排局及び石巻局における PM_{2.5} 成分分析結果の解析を行ったところ、両局ともにレボグルコサン及びマンノサン濃度は秋季及び冬季に高く、その中でも秋季は、収穫後の稲わらや落葉、その他のバイオマス燃焼の影響を受けている可能性が示唆された。

令和元年度から令和 3 年度の PM_{2.5} 成分分析結果を用いた PMF 解析では、自動車排出ガス測定局である名取自排局と、一般環境大気測定局である石巻局とでは、それぞれ特徴的な寄与割合となり、また、両局ともに季節ごとに特徴があることが確認できた。

PMF 解析では、従来の分析項目（イオン成分、無機元素、炭素成分）にレボグルコサン、コハク酸、ピノン酸を追加することで、より詳細な発生源寄与割合の推定が可能となったことから、今後、PM_{2.5} の削減に繋がる施策の検討のための基礎データとなることが期待できる。

5 参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局大気環境課長，自動車環境対策課長通知「大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分測定マニュアルの策定について」（平成 24 年 4 月 19 日環水大大発 120419002 号，環水大自発第 120419001 号）
- 2) Cheng, Y., Engling, G., He, K. B., Duan, F. K., Ma, Y. L., Du, Z. y., Liu, J. M., Zheng, M., Weber, R. J.: Biomass burning contribution to Beijing aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 7765-7781 (2013)

機械学習を用いた

移動測定局における光化学オキシダント濃度の予測

Prediction of photochemical oxidant concentrations at mobile air quality monitoring stations using machine learning

小川 武 大熊 一也 天野 直哉 佐久間 隆 太田 耕右*¹ 三沢 松子
Takeshi OGAWA, Kazunari OOKUMA, Naoya AMANO, Takashi SAKUMA, Kohsuke OHTA,
Matsuko MISAWA

県民への早急な光化学オキシダント注意報・警報の発令のための濃度予測手法の確立が必要であり、ピンポイントな地点における7日後以降の濃度を予測する手法として本研究では、AI（人工知能）技術の一種である機械学習（ディープラーニング）を試みた。連続的な実測データが十分でない場合の例として、移動車による多賀城市及び七ヶ浜町のOx測定値及び近隣に位置する常時監視測定局（塩釜局）のOx測定値を基に作成した拡張データを学習させ、両地点の7日後のOx濃度（1時間値）を予測した結果、両地点の測定期間の実測値と予測値の相関係数は、多賀城市で0.843（四半期ごとでは0.818～0.883）、七ヶ浜町で0.907（四半期ごとでは0.874～0.915）と高い精度が得られた。

キーワード：大気汚染常時監視；光化学オキシダント予測；ディープラーニング；再帰型ニューラルネットワーク；拡張データ

Key words : Air pollution monitoring; Predictoin of photochemical; Deep learning ;Recurrent neural network; Data augmentation

1 はじめに

光化学オキシダント（以下、「Ox」）は代表的な大気汚染物質の一つであり、いわゆる光化学スモッグの原因とされる。Oxは強い酸化力をもち、高濃度になると眼や喉への刺激、呼吸器への影響を及ぼすほか、農作物等への影響も懸念されている。このため、高濃度警報等の早急な発令に備え、Ox濃度予測手法の確立が必要であると考えられる。しかし、一般的に利用されているVENUSやSPRINTARSでは、6日後までの広い地域における面的な予測が限界とされている。

一方、宮城県では、平成29年度から大気環境移動測定車（以下、「移動車」）を用いて、固定局のない多賀城市及び七ヶ浜町においても測定を実施しているが、測定期間は1年のうち4週間に限られている（表1）。

表1 大気環境移動測定車による測定期間

	2017年度	2018年度	2019年度
多賀城	6/6～6/12	6/19～6/25	6/20～6/26
	7/21～7/27	8/14～8/20	9/13～9/19
	10/20～10/26	10/11～10/17	11/12～11/18
	1/26～2/1	2/13～2/19	2/11～2/17
七ヶ浜	6/30～7/6	5/25～5/31	6/12～6/18
	7/13～7/19	8/23～8/29	9/21～9/27
	10/12～10/18	10/19～10/25	11/20～11/26
	2/15～2/21	2/21～2/27	2/19～2/25

本研究では、取得可能なデータ量が限られる地点における大気汚染物質濃度の予測を目的とし、前報¹⁾の

PM_{2.5}濃度につき、機械学習（ディープラーニング）を用いて多賀城市及び七ヶ浜町における7日後のOx濃度（1時間値）の予測を試みた。



図1 多賀城市、七ヶ浜町及びその周辺測定局の位置関係

2 予測方法

予測地点は、図1における2地点（多賀城、七ヶ浜）とした。教師データとしては、表1に示す期間の移動車実測値及び近隣の塩釜局のOx濃度のほか、移動車で測定していない期間については、塩釜局のOx濃度と多賀城又は七ヶ浜の移動車でのOx実測値との回帰式を求め、その回帰式から算出した拡張データを使用し、独自に改良した再帰的ニューラルネットワーク（RNN）によりモデルを構築²⁾した。

移動車による測定期間（表1）のうち、教師データに使用した2017及び2018年度の測定期間において、周辺局のうち塩釜局のOx濃度と、多賀城及び七ヶ浜にお

*1 現 東部保健福祉事務所登米地域事務所

ける O_x 濃度との回帰式 ($y=ax+b$) を下記のとおりに求めた。(図 2, 3)

$$O_x(\text{多賀城}) = 0.9733 \times O_x(\text{塩釜}) - 0.0987$$

$$O_x(\text{七ヶ浜}) = 0.9894 \times O_x(\text{塩釜}) - 0.8241$$

x : 塩釜局の O_x 濃度,

y : 多賀城または七ヶ浜における O_x 濃度

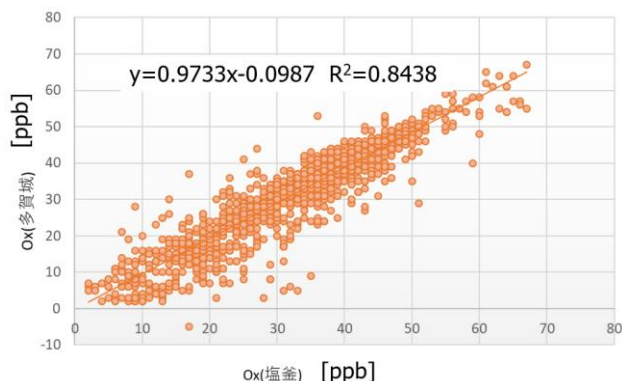


図 2 2017～2018 年度の測定期間における塩釜局 O_x と多賀城 O_x の関係

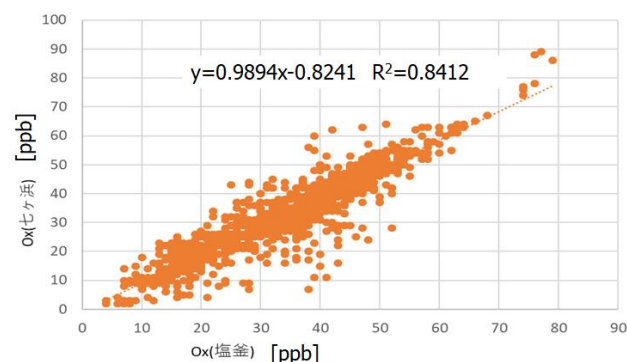


図 3 2017～2018 年度の測定期間における塩釜局 O_x と七ヶ浜 O_x の関係

多賀城及び七ヶ浜のデータを用いてそれぞれ得られた回帰式を用いて、移動車による測定が行われなかった期間における両地点の O_x 濃度を算出し、拡張データとした。

予測精度の評価には、表 1 に示した 2019 年度の期間に移動車で測定された O_x データを使用した。予測対象は 1 週間 (168 時間) 後の O_x 濃度とし、168 時間前～現在までの連続データを用いて予測した。

3 結果・考察

予測値と実測値の比較を図 4 に、相関係数を表 2 に示す。

多賀城及び七ヶ浜の両地点において、予測値と実測値の相関係数 r が 0.8 以上の精度の良い結果が得られ、固定局のない地域や取得可能なデータ量が限られる地点においても、地理的に近い地点のデータを基に拡張データを作成し、教師データとして用いることにより、実測値に近い精度で予測し、再現できることが確認された。

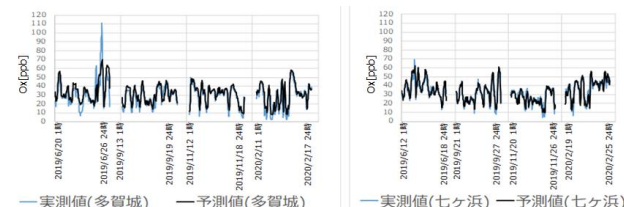


図 4 予測値と実測値の時系列表示

表 2 2019 年度の多賀城及び七ヶ浜の予測値と実測値の相関係数 r の比較

相関係数 r	2019年6月	2019年9月	2019年11月	2020年2月	2019年度
多賀城	0.821	0.818	0.883	0.858	0.843
七ヶ浜	0.874	0.915	0.908	0.876	0.907

相関係数での比較では、多賀城よりも七ヶ浜の方がやや精度の高い結果となった。この理由としては、既報¹⁾で $PM_{2.5}$ の予測を行った場合の結果と同様に、図 5 に示すとおり 2017～2019 年度において多賀城では西寄りの風、七ヶ浜では北寄りの風の頻度が高かったことから、風による塩釜局からの O_x の移動の影響が多賀城よりも七ヶ浜の方が大きかったためと推察される。

風向頻度(多賀城)



風向頻度(七ヶ浜)

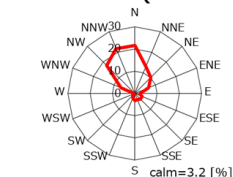


図 5 移動車の測定期間における、多賀城及び七ヶ浜の風向頻度と塩釜、多賀城及び七ヶ浜の位置

4 まとめ

本研究では、多賀城及び七ヶ浜における 7 日後の O_x 濃度の予測を試みたところ、両地点ともに予測値と実測値の相関係数に精度の良い結果が得られた。

O_x 濃度の予測においては $PM_{2.5}$ 濃度の予測と同様に、固定局のない地域や取得可能なデータ量が限られる地点においても、地理的に近い地点のデータを基に拡張データを作成し、教師データとして用いることにより、実測値に近い精度で予測し、再現できることが確認された。

5 参考文献

- 1) 太田ら, 宮城県保健環境センター年報, 2021
- 2) 太田ら, 第61回大気環境学会年会, 2020, O-L-009

公共用水域におけるネオニコチノイド系殺虫剤の調査

Investigation of Neonicotinoid Insecticides in Public Water Areas

岩田 睦^{*1} 下道 翔平 高橋 恵美 後藤 つね子 藤原 成明
Mutsumi IWATA, Syouhei SITAMITI, Emi TAKAHASHI, Tsuneko GOTOU,
Shigeaki FUJIWARA

令和 2 年度及び 3 年度に県内の公共用水域における水質、底質及び抽水植物等のネオニコチノイド系殺虫剤の環境実態調査を行った。ネオニコチノイド系殺虫剤のうち 6 化合物及びフィプロニルが県内の環境水中から検出された。また、公共用水域の底質や抽水植物にもネオニコチノイド系化合物が含まれていた。

キーワード：公共用水域；ネオニコチノイド系殺虫剤

Key words : public water bodies ; neonicotinoid insecticide

1 はじめに

ネオニコチノイド系殺虫剤はニコチン性アセチルコリン受容体に作用する農薬の総称である。特定の害虫のみに対して効果を示す選択性が高く、従来の農薬に比べて人畜への毒性が低いことから、農作物に広く使用されている。一方、浸透移行性が高く残効性を有する¹⁾ことから、環境中への移行が懸念されている。

当所は令和 2 年度及び 3 年度に県内の公共用水域における水質、底質及び抽水植物等の環境実態調査を行い、その状況を取りまとめたので報告する。

2 方法

2.1 調査対象物質

ネオニコチノイド系殺虫剤（ジノテフラン、ニテンピラム、クロチアニジン、チアメトキサム、アセタミプリド、イミダクロプリド、チアクロプリド）及び同様の浸透移行性を持つフィプロニルの計 8 化合物

2.2 試薬等

標準品：PL 農薬混合標準溶液（8 種類混合）ネオニコチノイド系（林純薬工業㈱）…調査対象物質が各 20 μ g/mL ずつ混合されているもの。

サロゲート内標準品：PL 農薬サロゲート混合標準溶液Ⅶ（7 種類混合）ネオニコチノイド系-Ⅱ（林純薬工業）…調査対象物質のうちネオニコチノイド系殺虫剤 7 化合物の重水素置換体が各 10 μ g/mL ずつ混合されているもの。

その他：アセトニトリル（関東化学㈱LC/MS 用），メタノール（関東化学㈱残留農薬試験・PCB 試験用（5000 倍）及び LC/MS 用），アセトン（関東化学㈱残留農薬試験・PCB 試験用（5000 倍）），酢酸アンモニウム（関東化学㈱）

2.3 分析方法：水質

分析フローチャートは図 1 のとおりである。アセトニトリルで 1mg/L に希釈したサロゲート内標準液を 10 μ L 添加した試料 200mL を、アセトン 8mL と超純水 10mL でコンディショニングした固相（Inertsep Pharma FF（500mg/6mL）（ジールサイエンス㈱製））にコンセントレーターで 10mL/分通水し、目的物質を保持させた。通水した固相を 10 分間 3,000rpm で遠心脱水及び 10 分間窒素吹付で乾燥後、アセトン 8mL でコンディショニングしたクリーンアップ固相（Inertsep GC（150mg/3mL）（ジールサイエンス㈱製））を連結し、アセトン 8mL で溶出した。溶出液を窒素吹付で 0.25mL 以下まで濃縮し、50%メタノール水溶液で 1mL に定容後、LC-MS/MS で測定した。

なお、検量線はアセトニトリルで 1mg/L に希釈した標準品を、50%メタノール水溶液で 0.01mg/L～0.1mg/L の 4 点で調製し、それら各 1mL に 1mg/L に希釈したサロゲート内標準液を各 10 μ L 添加して、LC-MS/MS で測定後のピーク面積を用いて作成した。相関係数（r）はいずれも 0.995 以上の良好な結果であった。

添加回収試験はアセトニトリルで 1mg/L に希釈した標準液を試料に 40～70 μ L 添加し、平均回収率は 101～112%と良好な結果であった。

LC-MS/MS 条件は、伊東らの方法²⁾に準じて行い、フィプロニルのサロゲートはチアメトキサム-d₃ で代用した。

*1 現 気仙沼保健福祉事務所

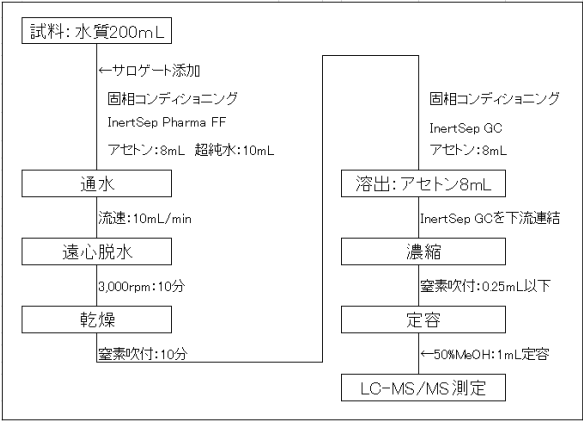


図1 分析フローチャート（水質）

2.4 調査地点

令和2年度の調査地点は図2のとおりである。県内(仙台市を除く。)の公共用水域環境基準点から選出した7地点において、5月から11月の間、各4回水質調査を行った。

令和3年度は、令和2年度の調査地点のうち、調査期間中の調査対象物質積算値が最も高かった上位2地点(②西前橋：計809ng/L、①伊豆沼出口：計437ng/L)と、フィプロニルの検出値が環境省の水域の生活環境動植物の被害防止に係る農薬登録基準(以下「基準値」)の約45%であった1地点(③及川橋：11ng/L(6月4日))の計3地点で、4～10月の毎月に水質調査を継続することとした。

また継続調査地点の流域にある4地点で、1～3回の追加調査を行った。(伊豆沼入口(荒川)8月16日、9月13日、10月18日、スワン橋(荒川：伊豆沼入口上流)8月16日、照越川橋(照越川：伊豆沼入口上流)8月16日、若石大橋(迫川上流)8月16日、9月13日、10月18日)

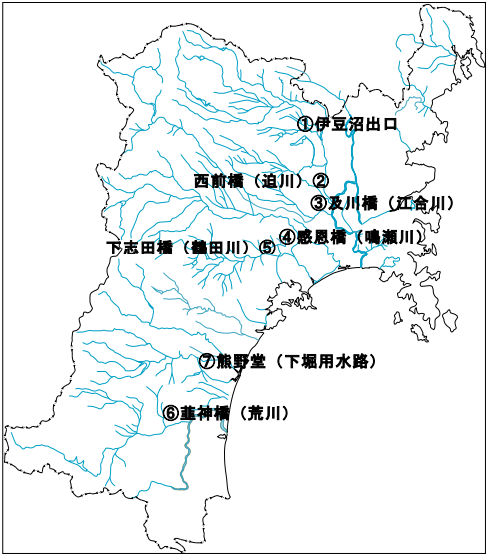


図2 調査地点図

2.5 令和2年度調査結果

令和2年度の水質調査結果を表1に示す。ジノテフラン、クロチアニジン、チアメトキサム、イミダクロプリ

ド、フィプロニルはいずれの地点でも検出された。これら化合物の検出濃度、検出時期は農薬使用時期のピークに沿って検出されていたが、伊豆沼出口での化合物は使用時期から数か月遅れて検出された。

表1 令和2年度水質調査結果

化合物	検出率 (%)	最大値 (ng/L)	最大値 検出年月	基準値* (ng/L)
ジノテフラン	100	258	R2.5	12,000
ニテンピラム	—	—	—	11,000
クロチアニジン	86	178	R2.10	2,800
チアメトキサム	61	413	R2.6	3,500
アセタミプリド	—	—	—	2,500
イミダクロプリド	61	21	R2.6	1,900
チアクロプリド	—	—	—	3,600
フィプロニル	18	11	R2.6	24

*令和4年2月16日改正時点

2.6 令和3年度調査結果（水質）

令和3年度の水質調査結果を表2に示す。いずれの化合物も基準値を下回っていた。なお、フィプロニルは令和2年度は複数の調査地点で検出されたが、令和3年度は全ての調査地点で不検出であった。

検出率が最も高かった化合物はジノテフラン、第2位はチアメトキサム、第3位はクロチアニジンであった。検出値が最大の化合物はジノテフラン、第2位はクロチアニジン、第3位はチアメトキサムであった。これらの化合物は、県内のネオニコチノイド系殺虫剤の出荷量の上位3位と重複していた³⁾。また、ジノテフラン及びクロチアニジンは、調査地点5地点中4地点において、8月に通年の最大値を検出した。ジノテフランやクロチアニジンを含む薬剤の適用病害虫は多岐にわたり、カメムシ類にも適用される。県では水稻のカメムシ類の薬剤防除適期を穂揃期とその7～10日後の2回としており、令和3年度の穂揃期は8月7日であった⁴⁾。ジノテフラン及びクロチアニジンの最大値を検出した時期は、カメムシ類防除の薬剤適用の時期と同じ夏季であった。

表2 令和3年度水質調査結果

化合物	検出率 (%)	最大値 (ng/L)	最大値 検出年月	基準値* (ng/L)
ジノテフラン	100	989	R3.8	12,000
ニテンピラム	3	0.4	R3.9	11,000
クロチアニジン	86	908	R3.8	2,800
チアメトキサム	93	494	R3.6	3,500
アセタミプリド	72	5.4	R3.7	2,500
イミダクロプリド	79	17	R3.5	1,900
チアクロプリド	—	—	—	3,600
フィプロニル	—	—	—	24

*令和4年2月16日改正時点

また、②西前橋のチアメトキサムの検出値平均が175ng/Lと、他の調査地点より1～2桁高かった。

2.7 底質及び抽水植物の分析・結果

令和3年度の継続調査地点のうち、③及川橋で4～7月に底質調査を実施した。底質の前処理手順は図3のとおりで、中山らの方法⁵⁾に準じて行った。

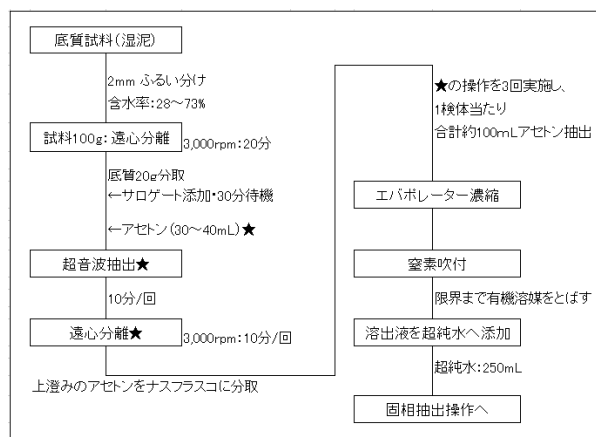


図3 前処理フローチャート（底質）

抽水植物は、③及川橋で5～7月にイネ科の植物を採取し、図4のとおり前処理した。

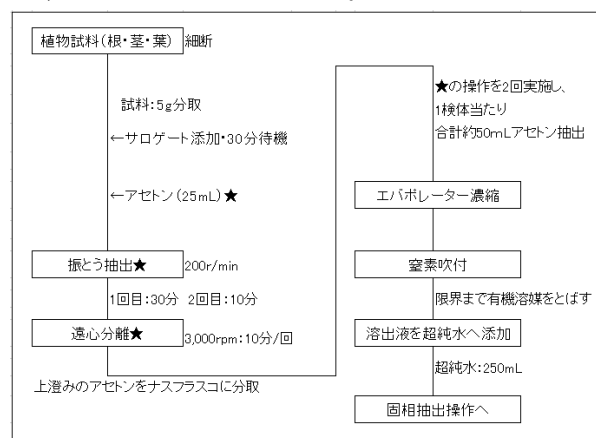


図4 前処理フローチャート（植物）

前処理した底質及び植物の溶出液は、図1のとおり固相通液した後、LC-MS/MSで分析した。

底質調査結果を表3に示す。検出された化合物はジノテフラン、クロチアニジン、イミダクロプリドで、最大値は5月のクロチアニジン（78ng/kg）であった。

表3 底質調査結果 (ng/kg)

化合物	R3.4.12	R3.5.24	R3.6.21	R3.7.19
ジノテフラン	9.3	29	30	13
ニテンピラム	—	—	—	—
クロチアニジン	27	78	66	11
チアメトキサム	—	—	—	—
アセタミプリド	—	—	—	—
イミダクロプリド	—	23	23	3.4
チアクロプリド	—	—	—	—
フィプロニル	—	—	—	—

植物調査結果を表4に示す。植物は5～7月を分析した結果、ニテンピラム、クロチアニジン、チアメトキサム、イミダクロプリドが検出された。植物の添加回収率は88～108%であったが、フィプロニルのみ70%未満（5～47%以下）であったため、ネオニコチノイド系化合物とフィプロニルの同時分析は、本手法では成立に至らなかった。

また、チアメトキサムはピーク形状が大きく二股に分かれており、分離の精度向上には更なる検討を要することが伺えた。

表4 植物調査結果 (ng/kg)

化合物	R3.5.24	R3.6.21	R3.7.19
ジノテフラン	—	—	—
ニテンピラム	4,300	—	—
クロチアニジン	—	47	120
チアメトキサム	9,300	—	—
アセタミプリド	—	—	—
イミダクロプリド	—	280	310
チアクロプリド	—	—	—
フィプロニル	—	—	—

チアメトキサムは最大検出値は5月の9,300ng/kgであった。抽水植物から検出されたチアメトキサムの値は、植物食品の最低基準（パイナップル：0.01ppm（食品の残留農薬基準（公益財団法人 日本食品化学研究振興財団）より低い数値であった。

以上から、公共用水域の底質や植物からネオニコチノイド系化合物が検出されたこと、抽水植物のネオニコチノイド系化合物の検出値は、食品の残留農薬基準値より低かったことが確認された。

3 まとめ

ネオニコチノイド系殺虫剤のうち6化合物及びフィプロニルは県内の環境水中から検出された。検出率や検出値が高い化合物は、県内のネオニコチノイド系殺虫剤の出荷量の上位と重複し、主に夏季に高い検出値を示す傾向が見られた。

また、公共用水域の底質や抽水植物にもネオニコチノイド系化合物が含まれていた。

4 謝辞

Ⅱ型共同研究「高リスクが懸念される微量化学物質の実態解明に関する研究」参加機関の方々から御指導・御助言・情報を賜りましたことに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 我が国における農薬がトンボ類及び野生ハナバチ類に与える影響について（平成29年11月農薬の昆虫類への影響に関する検討会）
- 2) 伊東優介，藤田一樹，鈴木義浩，江原均，井上雄一：川崎市内水環境中におけるネオニコチノイド系農薬等の実態調査結果（2016～2018年度）（川崎市環境総合研究所年報，p63-69，2019）
- 3) 一般社団法人日本植物防疫協会：農薬要覧 2020年版
- 4) 宮城県農政部みやぎ米推進課：令和3年度産水稻の出穂状況について（8月10日現在）（令和3年8月11日報道発表資料）
- 5) 中山駿一，三島聡子：底質中のネオニコチノイドの分析法（神奈川県環境科学センター研究報告 No.41（2018）p37-41）

公共用水域水質測定結果における
河川の基準超過（健康項目）の推移について
Changes in Exceeding environmental standards for rivers
related to human health protection

今井 よしこ 藤原 成明
Yoshiko IMAI, Shigeaki FUJIWARA

平成 20 年度から令和 2 年度までの公共用水域水質測定結果¹⁾²⁾のうち、県内の河川で環境基準の健康項目が基準超過した地点の濃度の推移をとりまとめた。奥羽山麓等で、ふっ素、砒素、ほう素、鉛等の基準超過が頻繁に見られ、平成 20 年 6 月の岩手・宮城内陸地震（震度 6 弱）が要因となった可能性が考えられる濃度の一時的な上昇も見られた。文献や鉛川湧水調査によると、超過の原因は温泉地帯や鉱山地帯に由来する自然汚濁とされている。「宮城県土壌自然由来重金属等バックグラウンドマップ（平成 21 年宮城県環境対策課・東北大学大学院環境科学研究科）（以下、「バックグラウンドマップ」）」でも、県内の土壌からの砒素や鉛の溶出量が、環境基準値より高い地点があることが記載されており、今回の報告内容と矛盾しないものであった。

キーワード：河川；環境基準超過；健康項目；
Key words：Rivers；Exceeding environmental standards；related to human health protection

1 はじめに

公共用水域の河川の水質の測定は、水質汚濁防止法に基づき、昭和 46 年度から各都道府県が定める測定計画に従って毎年実施されている。

そのうち、砒素や鉛といった「人の健康の保護に関する項目（以下、「健康項目」）」は、現在 27 項目であり、健康項目に係る環境基準値は、全国の公共用水域に適用される。

今回は、平成 20 年度以降の測定結果のうち、県内の河川で健康項目が基準超過した地点について、濃度の推移をとりまとめたので、その概要を報告する。

2 県内の健康項目の基準値超過状況

平成 20 年度から令和 2 年度までの 13 年間で、県内では毎年約 142 地点で水質測定をし、地点の年間平均値が環境基準値を超過したのは、5 地点であった（表 1、図 1）。

表 1 環境基準値超過地点と超過回数

地点名	カウ ドミ	鉛	水銀	砒素	ふっ 素	ほう 素
鳴子ダム流入部 (江合川上流)			3	11	1	9
五輪原橋 (鉛川)	3	8			13	
久保橋 (鉛川)	6	2			13	
碁石川合流前				4		
神山橋 (大川下流)				1		

特に、鳴子ダム流入部と鉛川の五輪原橋及び久保橋で、基準超過が頻繁に見られ、五輪原橋と久保橋では基準超過の項目も同じであった。

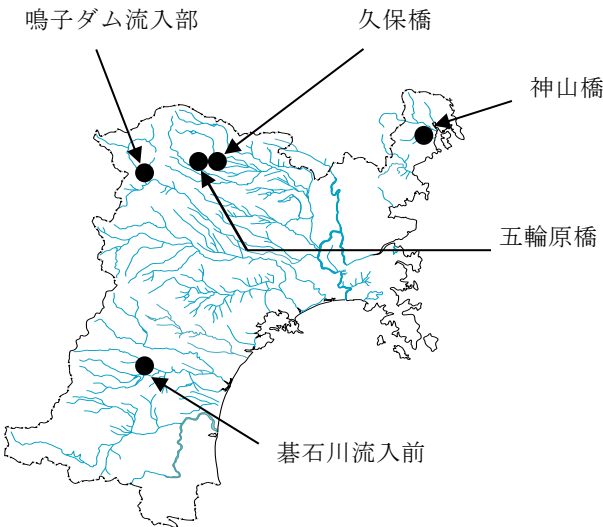


図 1 基準超過地点の位置

3 鳴子ダム流入部の濃度推移

鳴子ダム流入部の砒素濃度の推移で、平成 22 年度から 24 年度までの大きなピークは、上流にある鬼首地熱発電所内での地下からの爆発的な蒸気噴出が原因と考えられ、それ以外の年も基準超過で推移している（図 2）。この地域では、平成 20 年の岩手・宮城内陸地震で震度 6 弱、平成 23 年の東日本大震災で震度 5 強の揺れがあり、その影響を受けて爆発的な蒸気噴出があった可能性がある。鳴子ダム流入部のほう素濃度についても、砒素と同様の傾向が見られた（図 3）。

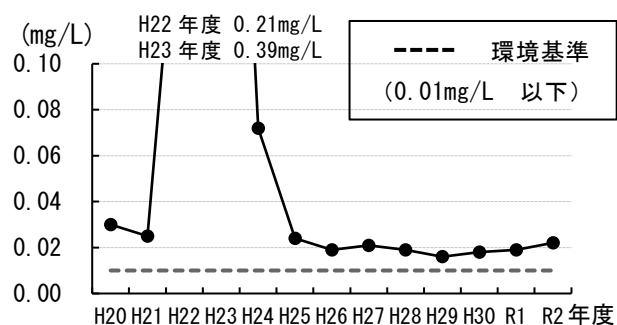


図2 砒素濃度の推移（鳴子ダム流入部）

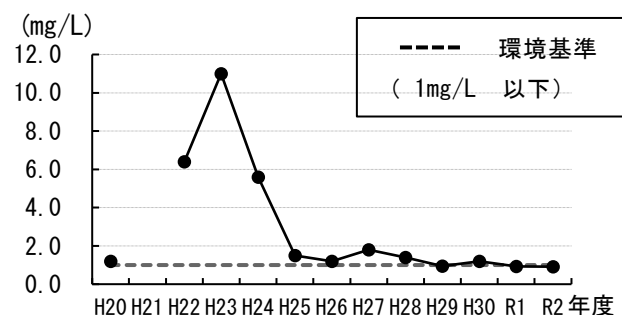


図3 ほう素濃度の推移（鳴子ダム流入部）

4 五輪原橋及び久保橋（鉛川）の濃度推移

五輪原橋のふっ素濃度は基準超過が続き、平成20年の岩手・宮城内陸地震（震度6弱）後に、その影響と思われる濃度上昇が見られ、その後、減少傾向が見られた（図4）。五輪原橋の下流にある久保橋のほう素濃度も同様の傾向が見られた（図5）。

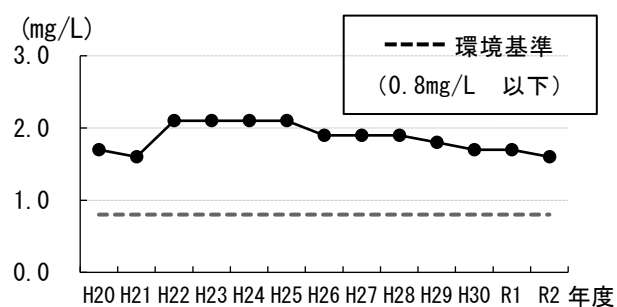


図4 ふっ素濃度の推移（五輪原橋）

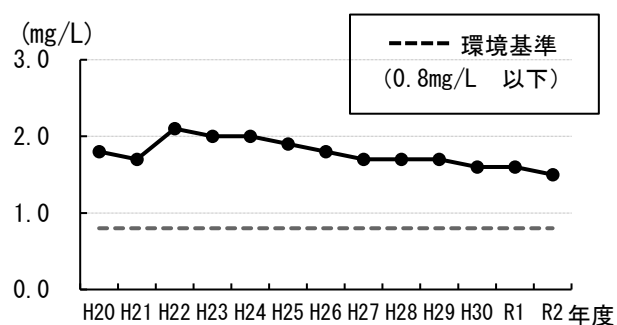


図5 ほう素濃度の推移（久保橋）

五輪原橋の鉛濃度は、平成20年の岩手・宮城内陸地震及び平成23年の東日本大震災（震度5強）後に上昇が見られ、その後減少し、平成26年度から28年度、平成30年度、令和2年度には基準値を下回った（図6）。

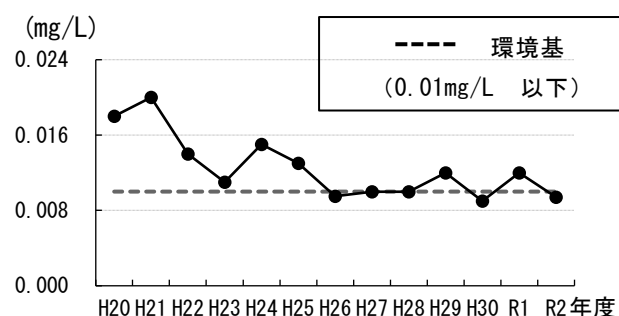


図6 鉛濃度の推移（五輪原橋）

5 まとめ

県内では、奥羽山麓等でふっ素、砒素、ほう素、鉛等の基準超過が頻繁に見られた。鳴子ダム流入部の基準超過の原因は、温泉地帯の地質由来とされ、鳴子ダム流入部上流には、地熱発電所が立地するなど、特に活動が活発な地域である³⁾。温泉蒸気の爆発的噴出により、砒素やほう素が一時的に高くなる事例があった。

鉛川の五輪原橋及び久保橋地点は、9世紀に発見され、20世紀前半には日本有数の鉛及び亜鉛の鉱山であった細倉鉱山があった地域であり、鉛川の川床・川岸では鉛を高濃度に含む湧水が出ていることが確認されている⁴⁾⁵⁾。また、基準超過の原因は、鉱山地帯に由来する自然汚濁とされている。

東北大学大学院環境科学研究科が県内127地点の土壌を採取し分析した結果をまとめた「バックグラウンドマップ」⁶⁾にも、土壌からの砒素や鉛の溶出量が、環境基準よりも高い地点があると記載されており、今回の報告内容と矛盾しないものであった。

6 参考文献

- 1) 環境省：公共用水域水質測定結果
- 2) 宮城県：公共用水域及び地下水の水質測定結果報告書
- 3) 野口喜三雄ら、「宮城県鳴子温泉群および鬼頭温泉のヒ素含量」, 温泉科学19,1,40(1968)
- 4) 清野茂ら, 「鉛川湧水調査結果」, 宮城県保健環境センター年報 23,88(2005)
- 5) 清野茂ら, 「鉛川湧水調査結果（第2報）」, 宮城県保健環境センター年報,24,105(2006)
- 6) 土屋範芳ら, 宮城県土壌自然由来重金属等バックグラウンドマップ(2009)

