

III 調查報告

2010/2011年シーズンの札幌市におけるインフルエンザの 流行状況およびオセルタミビル耐性サーベイランスについて

菊地正幸 佐藤寛子 扇谷陽子 伊藤はるみ 高橋広夫 三觜 雄

1. はじめに

札幌市においては、病原体情報を収集するため、市内医療機関（病原体検査定点）の協力のもとにウイルス分離を行っている。それらのウイルスの分離成績を基に、2010/2011年シーズンの札幌市におけるインフルエンザの流行状況について報告する。また、日本はオセルタミビル（商品名タミフル）の使用量が多く、オセルタミビル耐性ウイルス株の発生状況を把握することは重要である。そこで、当所で分離されたA型インフルエンザウイルス(H1N1)2009のオセルタミビル耐性の発生状況について報告する。

2. 方法

2-1 材料

2010年10月から2011年5月までの間に、市内医療機関（小児科 10定点、内科 4定点）を受診した患者から採取された咽頭拭い液等合計586検体（小児科558検体、内科28検体）をウイルス分離の検査材料とした。

2-2 ウイルス分離

検査材料をMDCK細胞（イヌ腎臓由来株化細胞）に接種し、33°Cで培養した。同時にアデノウイルス等の他の呼吸器疾患原因ウイルスの分離を目的として検体をKB、RD-18S細胞等に接種し、36°Cで培養した。継代は3代まで実施した。細胞変性効果（cytopathogenic effect : CPE）陽性を確認し、一定のHA（hemagglutination）価を示した分離株について型別同定を行った。

2-3 ウイルスの同定

インフルエンザウイルスの同定には、国立感染症

研究所（以下、感染研）分与のフェレット感染抗血清および家兎高度免疫血清を使用した。分離ウイルスのHI（hemagglutination inhibition）試験は、0.75%モルモット赤血球および0.5%七面鳥赤血球を用い、マイクロタイター法により実施した。

アデノウイルスはKB細胞でCPEを確認した後、中和法により血清型別を行った。血清型別には、感染研分与の抗血清およびデンカ生研製アデノウイルス抗血清を使用した。

エンテロウイルスはKB、RD-18SまたはVero細胞等でCPEを確認後、感染研分与の抗血清およびデンカ生研製エンテロウイルス抗血清を使用して中和法により同定した。

ヘルペスウイルスはRD-18S細胞でCPEを確認後、ヘルペス（1・2）FA試薬「生研」（デンカ生研）による蛍光抗体法により型別した。

2-4 インフルエンザウイルスの同定・検査に使用した抗血清

A/California/7/2009(H1N1)pdm

A/Brisbane/59/2007 (H1N1)

A/Victoria/210/2009 (H3N2)

B/ Brisbane /60/2008

B/Bangladesh/3333/2007

2-5 オセルタミビル耐性試験

インフルエンザウイルス（H1N1）2009と同定されたウイルス培養上清を滅菌蒸留水を用いて10倍希釈して、感染研から示された「H1N1pdm オセルタミビル耐性株検出法 実験プロトコール（2010年11月 ver. 1）」に準じて、2種類の異なる蛍光色素で標識されたTaqMan Probeを用いたOne-step RT-PCRによ

り、ノイラミニダーゼ (NA) 遺伝子についてオセルタミビル耐性株の耐性マーカーであるH275Y変異の有無を確認した。変異が確認された分離株については、感染研で薬剤感受性試験を実施した。

3. 結果

3-1 ウイルス分離・検出状況

2010/2011年シーズンの札幌市のサーベイランス検体におけるインフルエンザウイルスの初分離は、2010年10月7日(第40週)採取の咽頭拭い液3検体から分離したA香港型インフルエンザウイルス(AH3)であった。その後、A香港型インフルエンザウイルス(AH3)は、2010年48週(11/29~12/5)に18株分離されたのをピークに第51週(12/20~12/26)から2011年第3週(1/17~1/23)まで一桁の分離数で推移していたが、第5週(1/31~2/6)に13株に増加した。最終的に2011年第19週(5/9~5/15)に1株検出されるまで長期間継続して分離され、シーズン合計173株分離された。

B型インフルエンザウイルスは、A香港型インフルエンザウイルス(AH3)の分離数が増加し始めた2010年11月25日(第47週)に採取された咽頭拭い液から初めて分離された。翌週に1株分離された後、2011年第4週(1/24~1/30)に5株分離されるまで分離されなかった。第4週以降は第22週(5/30~6/5)に1株分離されるまで合計73株分離された。

A型インフルエンザウイルス(H1N1)2009は、2010年第50週(12/13~12/19)に採取された咽頭拭い液から初めて2株分離された。その後、年明けの第1週(1/3~1/9)に再び分離されてから分離数が増加し、第3週および第4週にそれぞれ24株分離されたのをピークに第16週(4/18~4/24)に1株検出されるまで合計102株分離された(図1、表1)。

2010年10月から2011年5月までに上記のインフルエンザウイルス以外には、アデノウイルス14株、エンテロウイルス4株、単純ヘルペスウイルス1型1株が分離された(表1)。Aソ連型インフルエンザウイルス(AH1)は分離されなかった。

表1 小児科・内科病原体定点の検体からのウイルス分離・検出状況

検体採取年月	2010/10	11	12	2011/1	2	3	4	5	合計
分離ウイルス / 検体数	36	72	84	139	103	81	34	37	586
Influenza A(H1)2009			2	71	23	5	1		102
Influenza A(H3)	9	26	50	29	30	25	3	1	173
Influenza B		2		5	13	19	19	15	73
Adeno 1			6	1					7
Adeno 2	1					2			3
Adeno 3	1			1				1	3
Adeno 5			1						1
Coxsackie A10								1	1
Coxsackie B4			1						1
Echo 3		1							1
Polio 1	1								1
Herpes simplex 1					1				1

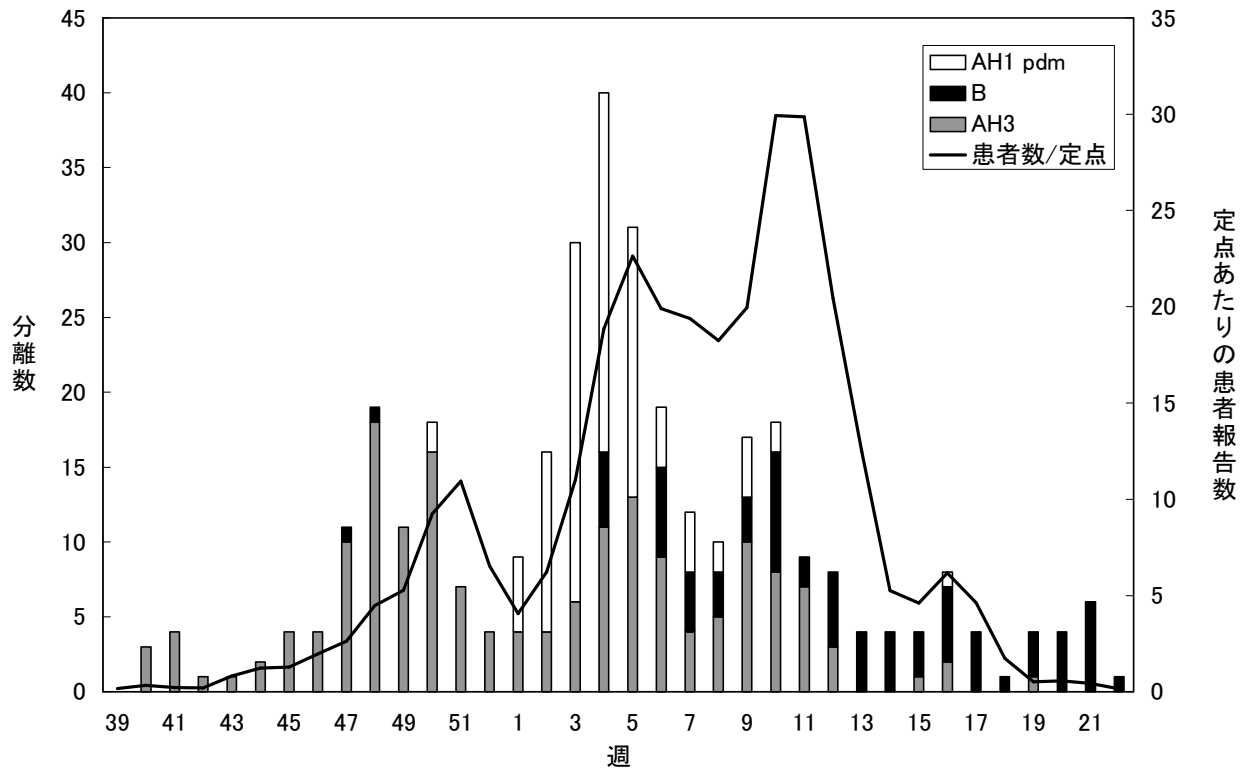


図1 週別インフルエンザ患者報告数とインフルエンザウイルス分離・検出数

3-2 分離ウイルスの性状

表2に2010/2011シーズンインフルエンザサーベイランスキットに含まれる抗血清のHI抗体価と分離されたインフルエンザウイルスの代表的な株についてHI価を示す。今シーズンに分離されたA香港型インフルエンザウイルス (AH3) は、ワクチン株であるA/Victoria/210/2009 (H3N2) 抗血清(ホモ価2560)に対してHI価は160~1280と幅があった。

73株分離されたB型ウイルスのうち72株は、B/Victoria/2/87に代表されるビクトリア系統に属

するB/Brisbane /60/2008類似株であり、そのうち1株は抗血清 (ホモ価1280) に対してHI価80を示し、それ以外の株のHI価は320~2560と幅があった。

B型ウイルス1株は、B/Yamagata/16/88に代表される山形系統に属するB/Bangladesh/3333/2007 (ホモ価1280) に対してHI価1280を示した。

A型インフルエンザウイルス (H1N1) 2009 分離株については、A/California/7/2009 (H1N1) pdm 抗血清 (ホモ価 1280) に対し HI 価 640~2560 を示した。

表 2 2010/2011 シーズンにおけるインフルエンザウイルス分離株の性状

抗原	抗血清に対する HI 価					
	抗血清	A/ California/ 7/2009	A/ Brisbane/ 59/2007	A/ Victoria/ 210/2009	B/ Brisbane/ 60/2008	B/ Bangladesh/ 3333/2007
A/California/7/2009 (H1N1pdm)		1280	<10	<10	<10	<10
A/Brisbane/59/2007 (H1N1)		<10	1280	<10	<10	<10
A/Victoria/210/2009 (H3N2)		<10	<10	2560	<10	<10
B/Brisbane /3/2007		<10	<10	<10	1280	10
B/Bangladesh/3333/2007		<10	<10	<10	20	1280
A/札幌/115/2010 (H1pdm)		1280	<10	<10	<10	<10
A/札幌/19/2011 (H1pdm)		2560	<10	<10	<10	<10
A/札幌/47/2010 (H3)		<10	<10	160	<10	<10
A/札幌/80/2010 (H3)		<10	<10	1280	<10	<10
B/札幌/15/2010		<10	<10	<10	640	20
B/札幌/41/2011		<10	<10	<10	80	10
B/札幌/34/2011		<10	<10	<10	80	1280

3-3 オセルタミビル耐性試験結果

A型インフルエンザウイルス (H1N1) 2009が分離された分離株88株について、TaqMan Probeを用いた One-step RT-PCRにより、オセルタミビル耐性株の耐性マーカーであるNAタンパク質の275番目のアミノ酸がヒスチジンからチロシンへ変異 (H275Y) の有無を確認した。その結果、1株についてNA遺伝子のH275Y変異が確認され、さらにNA遺伝子の部分領域の塩基配列を決定したところ、同様にH275Y変異が確認された。また、この分離株を感染研に送付して抗ウイルス薬感受性試験を実施したところ、オセルタミビルおよびペラミビル (商品名ラピアクタ) に対して感受性が著しく低下していることが確認された。一方、ザナミビル (商品名リレンザ) およびラニナミビル (商品名イナビル) に対しては感受性を保持していた。また、感染研分与の家兎免疫血清 (抗A/California/7/2009 (H1N1)pdm) を用いた HI試験を実施した結果、これらオセルタミビル耐性株は感受性株と同様に抗原性はワクチン株である

A/California/7/2009 (H1N1)pdmに類似していた。

オセルタミビル耐性株が分離された検体は、2011年1月14日に採取されたインフルエンザ定点医療機関において採取された。この患者は、1月12日に発熱 (38.5℃)、咳、咽頭痛、痰および鼻水の症状があり、14日に市内医療機関を受診しザナミビルを処方されたが、オセルタミビルの服用の有無や患者周辺の流行状況等の情報は得られなかった。その後、患者周辺地域でのオセルタミビル無効例は確認されなかった。

4. まとめ

2010/2011年シーズンの札幌市におけるインフルエンザの患者報告は、第44週 (11/1~11/7) に定点あたり患者数が1.0を超え、その後、患者報告数は徐々に増加して、第51週 (12/20~12/26) には10を超えたが、翌週から減少に転じた。年が明けて2011年第2週 (1/10~1/16) から再び患者報告数は増加し、第5週 (1/31~2/6) に22を超え、その後

20程度で推移していたが、第10週(3/7~3/13)と第11週(3/14~3/20)に約30とピークとなった。その後、患者報告数は徐々に減少に転じ、第14週(4/4~4/10)には定点あたり患者数が10未満に、第19週(5/9~5/15)には1未満となり、以降低いレベルで推移した(図1)。

インフルエンザウイルスについては、流行初期にはA香港型インフルエンザウイルス(AH3)が主流であり、流行のピーク時にはA香港型インフルエンザウイルス(AH3)に加えてA型インフルエンザウイルス(H1N1)2009とB型インフルエンザウイルスが混合流行していたと思われる。シーズン後半には、A香港型インフルエンザウイルス(AH3)とA型インフルエンザウイルス(H1N1)2009が減少したが、B型インフルエンザウイルスは継続的に分離され主流株となった。分離されたウイルス型別の比率は、A香港型インフルエンザウイルス(AH3)が49.7%と半数近く分離され、次いで、A型インフルエンザウイルス(H1N1)2009が29.3%、B型ウイルスが21.0%であった。

今シーズンは、A香港型インフルエンザウイルス(AH3)が2010年10月に初分離され、それ以降12月にピークを迎え、2011年3月まで継続して分離され、最終的には5月まで分離された。2011年1月からはA型インフルエンザウイルス(H1N1)2009の分離数が急増した。また、2011年1月末からはB型も分離され、5月末まで継続して分離された。これらの患者報告数およびウイルス分離の動向から、2010年内における患者数のピークはA香港型インフルエンザウイルス(AH3)によるものであり、2011年に入ってからA型インフルエンザウイルス(H1N1)2009とB型インフルエンザウイルスが加わった混合流行であったと考えられる。

今シーズン分離されたA香港型インフルエンザウイルス(AH3)については、ワクチン株であるA/Victoria/210/2009(H3N2)抗血清(ホモ価2560)に対してHI価は160~1280と幅があり、ワクチン株と抗

原性が異なるウイルスが混在していた可能性があると思われる

A型インフルエンザウイルス(H1N1)2009は、ワクチン株であるA/California/7/2009(H1N1)pdm抗血清(ホモ価1280)に対してHI価は640~2560を示して、抗原性が大きく変わる株は無かった。

分離されたB型ウイルスの大部分(73株中72株)は、B/Victoria/2/87に代表されるビクトリア系統に属するB/Brisbane/60/2008類似株であり、そのうち1株は抗血清(ホモ価1280)に対してHI価80を示し、それ以外の株のHI価は320~2560と幅があった。

残りのB型ウイルス分離株1株については、B/Yamagata/16/88に代表される山形系統に属するB/Bangladesh/3333/2007(ホモ価1280)に対してHI価1280を示した。

2008/2009シーズン以降、日本では季節性Aソ連型インフルエンザウイルス(AH1)のオセルタミビル耐性株の出現頻度が急激に上昇し、札幌市でも解析した全ての分離株でオセルタミビル耐性を示す変異が確認された¹⁾。2009年にメキシコ、アメリカで発生したA型インフルエンザウイルス(H1N1)2009は、日本を含む世界各国に感染が広がり、以前からオセルタミビルの使用量が世界的にも多く、医療機関における患者の治療方針や治療効果に対して大きな影響があることから、耐性株の発生状況を把握して情報を公開・提供することが重要となっている。

札幌市における昨シーズンのオセルタミビル耐性ウイルスの発生頻度は0.58%であった¹⁾。今シーズンについては、A型インフルエンザウイルス(H1N1)2009分離株88株を解析したところ1株のオセルタミビル耐性ウイルスが確認され、発生頻度は1.1%であった。全国的には、オセルタミビル耐性株の出現頻度は2.1%(78/3748)であり、地域的な広がりには生じていない。(2011年9月5日現在)²⁾。

インフルエンザウイルスの分離やその抗原性などの性状を明らかにすることは、インフルエンザの

流行状況の把握、流行予測およびワクチン株の選定などの流行予防対策に役立てることが可能であり、また、薬剤耐性ウイルスのサーベイランスは、患者の治療を含めた感染症対策に重要である。さらには新たな新型ウイルス対策の一環としても、インフルエンザの発生動向に注意を払い、監視を続けることが重要である。

5. 文 献

- 1) 菊地正幸, 村椿絵美, 扇谷陽子他: 札幌市における新型インフルエンザウイルスのオセルタミビル耐性サーベイランス, 札幌市衛生研究所年報, 37, 111-113, 2010
- 2) 全国地方衛生研究所, 国立感染症研究所インフルエンザウイルス研究センター第一室: 2009年5月~2011年における抗インフルエンザ薬耐性株 (A/H1N1pdm09) 検出情報 (<http://idsc.nih.go.jp/iasr/influ.html>)

札幌市における結核菌北京型株について

廣地 敬 坂本裕美子 大西麻実 伊藤はるみ 高橋広夫 三觜 雄

1. はじめに

札幌市の結核菌分子疫学解析は、結核予防対策の一環で集団発生時における同一感染源の特定など疫学調査及び接触者検診の充実を図ることを目的に1999年3月から「札幌市結核菌遺伝子分析事業」として当所と札幌市保健所および市内の医療機関2施設と共同で行われている。

供試菌株は、協力医療機関で対象者に検査説明をして同意書に署名の得られたものだけを保健所が回収し当所に搬入され検査を実施している。

スタート当初は結核菌由来の挿入配列 IS6110 をプローブとした制限酵素断片長多型 (Restriction fragment length polymorphism) RFLP 法¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾で解析を行っていたが2008年から菌量も少なく短時間に結果が得られデータベース化が容易な VNTR 法 (Variable Numbers of Tandem Repeats) に変更し現在に至っている。

VNTR 法は(財)結核予防会結核研究所が報告した JATA(12)-VNTR 分析法⁷⁾で解析した。

また、同一のパターンになった場合は、QUB18、QUB11a、ETR A、QUB3232、VNTR3820、VNTR4120 を追加して解析し結果報告している。

今回は最近の研究で結核菌の進化、適応、系統分布等の報告⁸⁾があり、その中でわが国で分離される結核菌全体の7~8割を占めるといわれる結核菌北京型株の耐性菌等が問題になっていることから札幌市の北京型株、非北京型株の状況を調査したので報告する。

2. 方法

2-1 北京型・非北京型株の識別

Warren⁹⁾らの方法で実施した。

primer は、set 1, TTCAACCATCGCCGCTCTAC and CACCCTCTACTCTGCGCTTTG;set2, ACCGAGCTGATCAAACCC G and ATGGCACGGCCGACCTGAATGAACC;set 3, GATCGC TTGTTCTCAGTGCAG and CGAAGGAGTACCACGTGGAG;set 4, GGTGCGAGATTGAGGTTCCC and TCTACCTGCAGTCGCTT GTGC を用いた。

PCR は TaKaRa TP600、電気泳動は QIAxcel System Type S で High Resolution Gel Cartridge を用い OM1600 10s Method、Alignment Marker 15bp/3kb で実施した。

Primer set 1、set 2 共に陽性であった株を北京型株、Primer set 3、set 4 共に陽性であった株を非北京型株とした。

2-2 供試菌株

市内の協力医療機関2施設で検査協力で同意がえられた患者から分離された2008年から2011年までの197株を用いた。

事例については保健所の疫学調査結果とすり合わせ検討した1999年から2009年までの19例46株を用いた。

再発例は2001年から2003年までの2例4株を用いた。

多剤耐性菌は、当所が保有し三種病原体として届出している1999年から2002年までの5株を用いた。

3. 結果

2008年から2011年までの197株のうち北京型株は141株で残りの56株は非北京型株で、北京型株の割合は71.6%であった。

同一感染事例は19例46株中1、3、6、8、9、11、

12、13、16、17、19 の 11 例 27 株が北京型株で約 58%であった(表 1)。

再発例は 2001 年から 2003 年までの 2 例で 1 例が北京型株、1 例が非北京型株であった(表 2)。

多剤耐性菌は 1999 年から 2002 年までの 5 株全てが北京型株であった(表 3)。

4. 考 察

札幌市の北京型株の割合は、71.6%で千葉県、大阪市、神戸市等の都市部の報告より低く岡山県、沖縄県とほぼ同じ割合であり、結核罹患率の低い地域は北京型株の割合も若干低いことが伺える結果であった。

同一感染事例は、19 例中 11 例が北京型株によるものが約 58%であり全菌株の割合 71.6%より低い優勢な結果であった。

再発例では、2 例と少なかったため北京型株が多い結果とはならなかった。

また、多剤耐性菌 5 株は全て北京型株で他の報告のように耐性菌で北京型株の割合が高いことが裏付けられた結果であった。

文献

- 1) 高橋光良：呼吸器疾患・結核 17, 43-57 1996
- 2) Herman PWM, Van Soolingen D, Dale JW et al: Insertion element IS986 from Mycobacterium tuberculosis: a useful tool for diagnosis and epidemiology of tuberculosis, J Clin Microbiol, 28, 2051-2058, 1990
- 3) 川合常明他：結核菌の制限酵素多型分類；第一報：札幌市衛研年報 27, 52-56, 2000
- 4) 川合常明他：結核菌の制限酵素多型分類；第二報：札幌市衛研年報 28, 53-57, 2001
- 5) 川合常明他：結核菌の制限酵素多型分類；第三報：札幌市衛研年報 30, 47-52, 2003
- 6) 川合常明他：結核菌の制限酵素多型分類；第四報：札幌市衛研年報 31, 73-78, 2004
- 7) 前田伸司他：Kekkaku 83(10), 673-678, 2008
- 8) 岩本朋忠：Kekkaku 84(12), 755-759, 2009
- 9) Warren, R. M., . . ., American Journal Respiratory Critical Care Medicine 169, 610-614, 2004

表 1.過去の事例

事例	検体No	J01	J02	J03	J04	J05	J06	J07	J08	J09	J10	J11	J12	1982	2163a	2165	3820	4120	3822	年	備考
1	75	3	3	3	4	7	3	7	5	5	7	2	5	11	8	4	11	10	10	1999	病院関連
	a131	3	3	3	4	7	3	7	5	5	7	2	5	11	8	4	12	10	10	1999	
	a130	3	3	3	4	7	3	7	5	5	7	2	5	11	8	4	12	10	10	1999	
2	24	2	3	1	3	3	2	4	4	3	12	5	3	6	2	3	5	2	5	1999	家族 祖母孫
	69	2	3	1	3	3	2	4	4	3	12	5	3	6	2	3	5	2	5	1999	
3	41	4	1	3	2	7	4	7	4	5	7	8	5	11	9	4	14	13	12	1999	家族 親子
	146	4	1	3	2	7	4	7	4	5	7	8	5	11	9	4	14	13	12	2001	
4	85	2	3	1	3	4	2	4	4	3	12	3	3	6	2	3	5	2	5	2000	夫婦
	86	2	3	1	3	4	2	4	4	3	12	3	3	6	2	3	5	2	5	2000	
5	94	2	3	1	3	4	2	5	4	4	10	4	3	6	2	3	5	2	5	2000	家族
	104	2	3	1	3	4	2	5	4	5	10	4	3	6	2	3	5	2	5	2000	
6	127	4	3	3	3	2	3	6	4	3	7	7	4	9	8	4	16	12	13	2000	義兄弟
	145	4	3	3	3	2	3	6	4	3	7	7	4	9	8	4	13	7	13	2001	
7	137	2	3	2	3	2	4	5	2	2	9	9	3	3	4	2	6	3	5	2001	学校
	221	2	3	2	3	2	4	5	2	2	9	9	3	3	4	2	6	3	5	2002	
8	139	4	1	3	2	6	4	7	4	5	8	8	5	11	9	4	11	13	15	2001	知人
	228	4	1	3	2	6	4	7	4	5	8	8	5	11	9	4	11	13	15	2002	
9	210	4	1	3	2	6	4	7	4	5	7	8	5	11	9	4	13	11	15	2001	家族親子
	253	4	1	3	2	6	4	7	4	5	7	8	5	11	9	4	13	11	15	2002	
10	256	2	5	2	1	2	3	1	2	3	8	8	5	8	7	3	8	4	5	2002	病院関連
	266	2	5	2	1	2	3	1	2	3	8	8	5	8	7	3	8	4	5	2002	
11	264	4	1	2	2	6	4	7	4	5	7	8	5	11	7	4	13	10	17	2002	夫婦
	271	4	1	2	2	6	4	7	4	5	7	8	5	11	7	4	15	8	17	2002	
12	334	1	3	3	3	7	3	7	4	5	7	8	5	11	8	4	15	5	19	2003	家族
	424	1	3	3	3	7	3	7	4	5	7	8	5	11	8	4	14	5	12	2005	
13	420	4	3	3	3	3	3	8	4	2	4	8	4	7	8	4	15	12	12	2005	夫婦
	423	4	3	3	3	3	3	8	4	2	4	8	4	7	7	4	15	12	14	2005	
14	425	2	3	2	3	2	4	5	2	2	9	9	3	3	4	2	6	3	5	2005	病院関連
	441	2	3	2	3	2	4	5	2	2	9	9	3	3	4	2	6	3	5	2006	
	449	2	3	2	3	2	5	5	2	2	9	9	3	3	4	2	6	3	5	2006	
	501	2	3	2	3	2	4	5	2	2	9	9	3	3	4	2	6	3	5	2008	
15	443	4	6	3	2	12	3	7	4	4	10	8	2	6	9	5	11	3	10	2006	家族
	444	4	6	3	2	12	3	7	4	4	10	8	2	6	9	5	11	3	10	2006	
16	445	4	1	3	2	7	4	7	4	5	7	8	5	11	19	4	14	11	22	2006	施設内感染
	447	4	1	3	2	7	4	7	4	5	7	8	5	11	19	4	14	11	22	2006	
17	451	4	3	4	3	5	3	5	4	5	7	8	3	9	19	4	11	9	14	2006	病院関連
	452	4	3	4	3	5	3	5	4	5	7	8	3	9	19	4	11	9	14	2006	
	464	4	3	4	3	5	3	5	4	5	7	8	3	9	19	4	11	9	14	2007	
18	488	2	3	1	3	4	2	5	4	3	9	5	3	6	2	3	5	2	5	2008	病院関連
	489	2	3	1	3	3	2	5	4	3	9	5	3	6	2	3	5	2	5	2008	
	490	2	3	1	3	3	2	5	4	3	9	5	3	6	2	3	5	2	5	2008	
19	491	4	1	3	2	7	4	7	4	5	7	8	5	11	9	4	13	12	15	2009	病院関連
	498	4	1	3	2	7	4	7	4	5	7	8	5	11	9	4	13	12	14	2009	
	512	4	1	3	2	7	4	7	4	5	7	8	5	11	9	4	14	15	16	2009	
	542	4	1	3	2	7	4	7	4	5	7	8	5	11	9	4	14	14	16	2009	
	582	4	1	3	2	7	4	7	4	5	7	8	5	11	9	4	15	15	15	2010	

表 2.再発例

検体	J01	J02	J03	J04	J05	J06	J07	J08	J09	J10	J11	J12	1982	2163a	2165	3820	4120	3232	年
199	2	2	2	4	3	2	5	4	3	7	8	3	6	19	3	5	3	14	2001
298	2	2	2	4	3	2	5	4	3	7	8	3	6	18	3	5	3	14	2003

検体	J01	J02	J03	J04	J05	J06	J07	J08	J09	J10	J11	J12	1982	2163a	2165	3820	4120	3232	年
241	4	1	3	2	6	4	7	4	5	8	8	5	11	9	4	11	13	16	2002
332	4	1	3	2	6	4	7	4	5	8	8	5	11	9	4	11	13	16	2003

表 3.多剤耐性菌

番号	検体	J01	J02	J03	J04	J05	J06	J07	J08	J09	J10	J11	J12	1982	2163a	2165	3820	4120	3232	年
1	19	4	1	3	2	7	4	7	4	4	7	8	4	14	8	3	19	3	31	1999
2	72	4	3	4	3	6	3	6	4	4	7	10	3	10	7	3	19	11	24	2000
3	100	4	1	3	2	7	6	7	4	4	7	8	7	1	8	3	19	16	22	2000
4	110	4	3	2	3	3	3	6	4	4	6	8	3	16	5	3	7	20	34	2000
5	251	2	3	3	2	5	3	5	2	4	7	8	4	21	30	3	8	7	6	2002

2010 年度「食品添加物一日摂取量調査」ソルビン酸・安息香酸測定結果

細木伸泰 畠山久史 武口 裕 水嶋好清 三觜 雄

1. 緒 言

マーケットバスケット方式による「食品添加物一日摂取量調査」は、日本人が日常の食生活を通して摂取する食品添加物の量を推定するため、厚生労働省が中心となり、1982 年から継続的に行われている。

当所は調査開始時から本事業に参加し、各種の食品添加物を分析してきた。現在、全国 6 地方衛生研究所と国立医薬品食品衛生研究所で分担して調査を行っており、最近では 2002-2005 年度の 4 年間で 61 項目の添加物についての調査が終了した。

2010 年度は、2009 年度に小児（1～6 歳）を対象に調査した添加物を、成人（20 歳以上）の喫食量に基づいて改めて調査した。当所では保存料のソルビン酸及び安息香酸を担当した。2010 年度の参加研究機関及び調査項目を表 1 に示す。

2. 方 法

2-1 調査期間

試料の購入：2010 年 10 月

試料の発送：2010 年 11 月

試料の分析：2010 年 12 月～2011 年 2 月

2-2 試料調製

試料の調製は厚生労働省が定めた食品添加物マーケットバスケット方式に従って行った。マーケットバスケット方式とは、わが国の平均的な食生活を反映していると考えられる食品を購入し、いくつかの食品群に分類して群ごとに混合した試料を分析して食品添加物の含有量を求め、その結果に喫食量を乗じて摂取量を求める手法である¹⁾。本調査では、約 330 品目の食品を 8 つの食品群に分類して試料調製及び測定を行った。食品群別分類、食品数、品目数及び喫食量を表 2 に示す。

表 1 参加研究機関及び分担項目

参加機関	分担項目
札幌市衛生研究所	ソルビン酸、安息香酸
仙台市衛生研究所	プロピレングリコール
東京都健康安全研究センター	アセスルファミカリウム
香川県環境保健研究センター	サッカリンナトリウム
長崎市保健環境試験所	リン酸化合物(縮合リン酸、オルトリン酸)
沖縄県衛生環境研究所	アナトー色素
国立医薬品食品衛生研究所	タール色素

表 2 食品群別分類、食品・品目数及び喫食量

群番号	食品数	品目数	喫食量(g)
第 1 群 調味嗜好飲料	37	76	703.9
第 2 群 穀類	29	41	111.3
第 3 群 いも類、豆類、種実類	26	28	101.3
第 4 群 魚介類、肉類、卵類	32	49	63.3
第 5 群 油脂類、乳類	21	35	44.5
第 6 群 砂糖類、菓子類	27	51	23.5
第 7 群 果実類、野菜類、海藻類	29	33	28.5
第 8 群 特定保健用食品	4	11	12.8
合 計	205	324	1089.0

まず、市内のスーパーにて食品喫食量リストに基づき食品を購入した。これらの食品から、成人の喫食量に基づく採取量を採取し、8つの食品群毎にまとめた。1群と8群はそのまま、2群から7群については等量の水を加え、ホモジナイザーを用いて均質化し、食品群別試料（以下、群別試料）とした。群別試料は指定のプラスチック容器に充填した後凍結し、冷凍宅配便で参加研究機関に送付した。国立医薬品食品衛生研究所を除く5機関で同様に調製したもの及び当所調製分を合わせて48の群別試料（8群×6機関分）を調査に供した。また、調査対象となっている添加物表示がある食品は、個別に含有量を測定するため、別途分析必要量を購入して個別食品試料（以下、個別試料）とし、各分析機関に送付した。ソルビン酸の個別試料は35品目、安息香酸の個別試料は9品目であった。

2-3 測定

ソルビン酸及び安息香酸の分析方法は、平成22年5月28日付け厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長通知（食安基発0528第3号）で定める試験法に基づき、水蒸気蒸留法により抽出精製後、高速液体クロマトグラフ（以下、HPLC）で定量した。

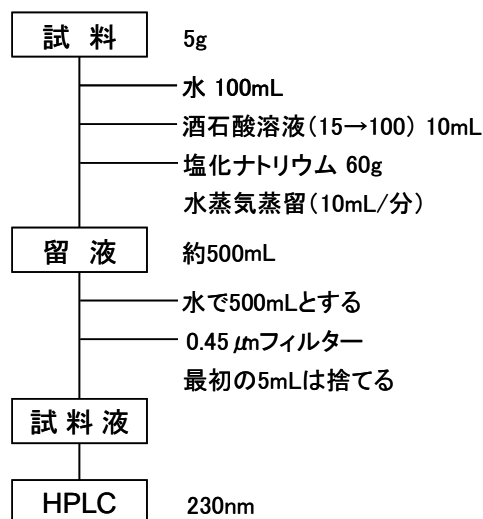


図1 分析フロー図

分析フロー図を図1に、HPLCの装置及び分析条件を表3に示す。測定は群別試料、個別試料について3回併行で行った。また、当所で調製した各群別試料にソルビン酸及び安息香酸を100μg添加し、3回併行で添加回収試験を行った。

測定に先立ち、JIS HPLC 通則に従ってソルビン酸及び安息香酸の機器の検出下限を求め、その値から本試験における試料の検出下限を算出した。また、同通則に従い検出下限の5倍を定量下限とした。

3. 結果

3-1 検出下限及び定量下限

ソルビン酸及び安息香酸の標準溶液を表3の条件により測定した。標準品の代表的なクロマトグラムを図2に示す。ソルビン酸及び安息香酸の検出下限はそれぞれ0.004μg/mL、0.009μg/mLと求められた。この値を試料中濃度に換算し、本試験における試料の検出下限及び定量下限を求めたところ表4のようになった。なお、2群から7群の試料については、水により実試料が2倍希釈された状態であることから、検出下限及び定量下限は希釈を行わない1群及び8群の値の2倍となっている。

表3 HPLCの装置及び分析条件

装置	Waters 社製 Alliance
カラム	Tskgel ODS-100V (4.6×150mm, 5μm)
移動相	メタノール・水・0.2mol/Lリン酸 緩衝液(pH4.0) (36:59:5)
流量	1.0mL/分
カラム温度	40°C
検出波長	230nm
注入量	20μL

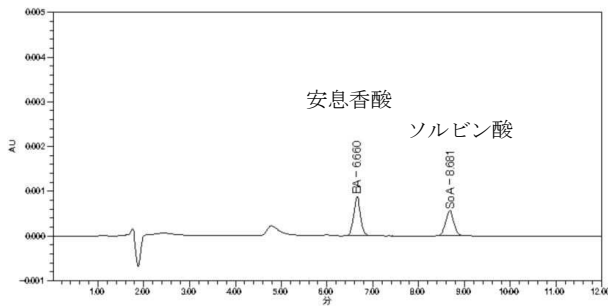


図2 標準品 (0.1 μg/mL) のクロマトグラム

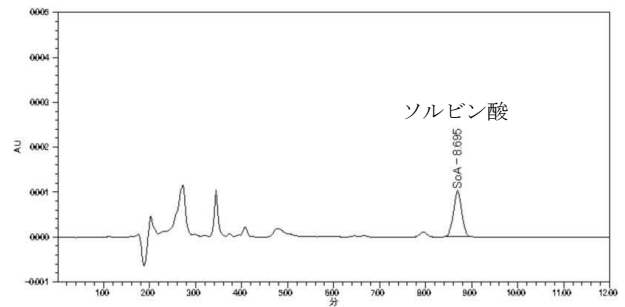


図3 群別試料 (札幌4群) のクロマトグラム

表4 検出下限及び定量下限

物質名	食品群	検出下限 (μg/g)	定量下限 (μg/g)
ソルビン酸	1,8群	0.4	2
	2-7群	0.8	4
安息香酸	1,8群	0.9	4.5
	2-7群	1.8	9

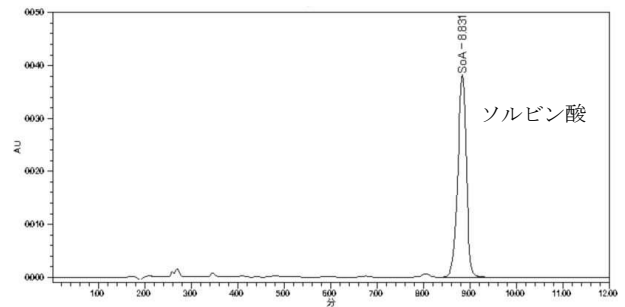


図4 個別試料 (たくあん漬) のクロマトグラム

3-2 添加回収試験

ソルビン酸及び安息香酸の添加回収試験 (3回併行) の結果を表5に示す。各群別試料の平均回収率はソルビン酸が 89.0~104.0%、安息香酸が 99.0~113.8%となり、良好な結果が得られた。

表5 群別試料の添加回収率 (n=3)

食品群	平均回収率 (%)	
	ソルビン酸	安息香酸
第1群	89.0	100.3
第2群	99.5	109.1
第3群	100.8	113.8
第4群	93.9	107.9
第5群	102.2	105.8
第6群	104.0	99.0
第7群	103.1	103.4
第8群	98.7	107.2

3-3 群別試料及び個別試料の測定結果

群別試料及び個別試料の代表的なクロマトグラムを図3及び図4に示す。

(1) ソルビン酸測定結果

群別試料のソルビン酸含有量を表6に、これに各食品群の総喫食量に乗じて算出した一日総摂取量を表7に示す。個別試料の測定により得られた各食品のソルビン酸含有量を表8に示す。個別食品の含有量にそれぞれの食品の喫食量を乗じ、群毎に合計して算出した一日総摂取量を表9に示す。

(2) 安息香酸測定結果

群別試料の安息香酸含有量を表10に、これに各食品群の総喫食量に乗じて算出した一日総摂取量を表11に示す。個別試料の測定により得られた各食品の安息香酸含有量を表12に示す。個別食品の含有量にそれぞれの食品の喫食量を乗じ、群毎に合計して算出した一日総摂取量を表13に示す。

表6 群別試料のソルビン酸含有量 (単位: $\mu\text{g/g}$)

機関名	食品群							
	1 調味嗜好飲料	2 穀類	3 いも類・豆類・種実類	4 魚介類・肉類・卵類	5 油脂類・乳類	6 砂糖類・菓子類	7 果実類・野菜類・海藻類	8 特定保健用食品
札幌市	ND	ND	ND	39.78	ND	ND	9.28	ND
仙台市	ND	ND	ND	25.70	ND	ND	ND	ND
東京都	ND	ND	ND	31.65	ND	18.39	50.40	ND
香川県	ND	9.10	36.48	193.60	ND	ND	93.69	ND
長崎市	ND	ND	36.42	28.48	ND	ND	42.69	ND
沖縄県	ND	ND	25.43	53.62	ND	13.74	ND	ND
平均値	ND	1.52	16.39	62.14	ND	5.35	32.68	ND

ND: 定量下限(1, 8群: $2.0 \mu\text{g/g}$, 2~7群: $4.0 \mu\text{g/g}$) 未満

表7 群別試料の含有量より算出したソルビン酸一日総摂取量 (単位: $\text{mg}/\text{人}/\text{日}$)

機関名	食品群								総摂取量
	1 調味嗜好飲料	2 穀類	3 いも類・豆類・種実類	4 魚介類・肉類・卵類	5 油脂類・乳類	6 砂糖類・菓子類	7 果実類・野菜類・海藻類	8 特定保健用食品	
札幌市	—	—	—	2.519	—	—	0.264	—	2.784
仙台市	—	—	—	1.628	—	—	—	—	1.628
東京都	—	—	—	2.005	—	0.432	1.434	—	3.871
香川県	—	1.012	3.695	12.264	—	—	2.666	—	19.636
長崎市	—	—	3.689	1.804	—	—	1.215	—	6.707
沖縄県	—	—	2.575	3.397	—	0.323	—	—	6.295
平均値	—	0.169	1.660	3.936	—	0.126	0.930	—	6.820

—: 混合群試料中の含有量が定量下限未満であったため摂取量が0mgとなるもの

表8 個別試料のソルビン酸含有量

機関名	食品群	食品名	含有量 ($\mu\text{g/g}$)	機関名	食品群	食品名	含有量 ($\mu\text{g/g}$)
札幌	第4群	惣菜・その他(魚類)	27.68	長崎	第1群	白ワイン	158.41
		ソーセージ類	1516.62			第3群	みそ
	第7群	きゅうり(ぬかみそ漬)	179.40		第4群		ソーセージ類
仙台	第1群	赤ワイン	141.35	第7群		たかな漬	183.33
		白ワイン	139.45		干し大根(たくあん漬)	413.86	
	第4群	惣菜・その他(魚類)	342.89	沖縄	第1群	白ワイン	154.78
	ソーセージ類	855.30	第3群		みそ	593.79	
東京	第4群	ソーセージ類	1274.79	第4群	ソーセージ類		1417.00
	第6群	デニッシュペストリー	312.42				
	第7群	たかな漬	244.48	第5群	マーガリン類	256.80	
		干し大根(たくあん漬)	361.66	第6群	まんじゅう(蒸し)	540.81	
香川	第2群	菓子パン	456.70				
		第3群	煮豆	390.87			
	惣菜・おかず豆・豆製品類		283.88				
	第4群		さつま揚げ	1524.28			
		焼き竹輪	1278.91				
		蒸しかまぼこ	1058.30				
		ソーセージ類	825.63				
			804.64				
	第7群	たかな漬	239.75				
		かぶ(塩漬)	438.88				
		干し大根(たくあん漬)	689.72				
		しょうが(酢漬)	307.81				
		のり佃煮	632.79				

表9 個別試料の含有量より算出したソルビン酸一日総摂取量 (単位: mg/人/日)

機関名	食品群								総摂取量
	1 調味嗜好飲料	2 穀類	3 いも類・豆類・種実類	4 魚介類・肉類・卵類	5 油脂類・乳類	6 砂糖類・菓子類	7 果実類・野菜類・海藻類	8 特定保健用食品	
札幌市	—	—	—	2.332	—	—	0.419	—	2.752
仙台市	0.248	—	—	1.396	—	—	—	—	1.643
東京都	—	—	—	1.955	—	0.383	1.359	—	3.697
香川県	—	0.837	3.645	13.690	—	—	3.239	—	21.411
長崎市	0.081	—	3.755	1.974	—	—	1.524	—	7.333
沖縄県	0.079	—	2.573	4.269	0.090	0.388	—	—	7.399
平均値	0.068	0.140	1.662	4.269	0.015	0.129	1.090	—	7.372

—: 対象となる個別食品がなかったため、摂取量が0mgとなるもの

表10 群別試料の安息香酸含有量 (単位: μ g/g)

機関名	食品群							
	1 調味嗜好飲料	2 穀類	3 いも類・豆類・種実類	4 魚介類・肉類・卵類	5 油脂類・乳類	6 砂糖類・菓子類	7 果実類・野菜類・海藻類	8 特定保健用食品
札幌市	ND	ND	ND	ND	10.28	ND	ND	ND
仙台市	ND	ND	ND	ND	10.06	ND	ND	ND
東京都	ND	ND	ND	ND	11.25	ND	ND	ND
香川県	ND	ND	ND	ND	9.01	ND	ND	ND
長崎市	6.44	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
沖縄県	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均値	1.07	ND	ND	ND	6.77	ND	ND	ND

ND: 定量下限(1, 8群: 4.5μ g/g, 2~7群: 9.0μ g/g) 未満

表11 群別試料の含有量より算出した安息香酸一日総摂取量 (単位: mg/人/日)

機関名	食品群								総摂取量
	1 調味嗜好飲料	2 穀類	3 いも類・豆類・種実類	4 魚介類・肉類・卵類	5 油脂類・乳類	6 砂糖類・菓子類	7 果実類・野菜類・海藻類	8 特定保健用食品	
札幌市	—	—	—	—	0.457	—	—	—	0.457
仙台市	—	—	—	—	0.448	—	—	—	0.448
東京都	—	—	—	—	0.501	—	—	—	0.501
香川県	—	—	—	—	0.401	—	—	—	0.401
長崎市	4.531	—	—	—	—	—	—	—	4.531
沖縄県	—	—	—	—	—	—	—	—	—
平均値	0.755	—	—	—	0.301	—	—	—	1.056

—: 混合群試料中の含有量が定量下限未満であったため摂取量が0mgとなるもの

表12 個別試料の安息香酸含有量

機関名	食品群	食品名	含有量 (μ g/g)	機関名	食品群	食品名	含有量 (μ g/g)
仙台	第1群	サイダー	144.73	長崎	第1群	しょうゆ	424.76
東京	第1群	炭酸飲料果実色	140.42			サイダー	109.99
			269.64	沖縄	第1群	サイダー	150.17
						炭酸飲料果実色	273.29
香川	第1群	炭酸飲料果実色	263.74		第2群	葱葉・ごはん	16.47

表 13 個別試料の含有量より算出した安息香酸一日総摂取量（単位：mg/人/日）

機関名	食品群								総摂取量
	1 調味嗜好飲料	2 穀類	3 いも類・豆類・種実類	4 魚介類・肉類・卵類	5 油脂類・乳類	6 砂糖類・菓子類	7 果実類・野菜類・海藻類	8 特定保健用食品	
札幌市	—	—	—	—	—	—	—	—	—
仙台市	0.266	—	—	—	—	—	—	—	0.266
東京都	0.809	—	—	—	—	—	—	—	0.809
香川県	0.520	—	—	—	—	—	—	—	0.520
長崎市	2.864	—	—	—	—	—	—	—	2.864
沖縄県	0.815	0.014	—	—	—	—	—	—	0.829
平均値	0.879	0.002	—	—	—	—	—	—	0.881

—：対象となる個別食品がなかったため、摂取量が0mgとなるもの

4. 考 察

4-1 ソルビン酸について

ソルビン酸の一日総摂取量は、群別試料からは 6.820mg/人/日、個別食品からは 7.372mg/人/日と求められ、ほぼ同程度の値であった。

ソルビン酸の個別試料は1群から7群に含まれたが、8群にはなかった。個別試料の機関別内訳は、香川が13品目と最も多く、札幌が3品目と最も少なかった。

個別試料が含まれる群別試料は1群から7群で19検体であり、そのうち15検体からソルビン酸が検出されたが、残りの4検体からはソルビン酸が検出されなかった。これは試料調製時の希釈によってソルビン酸濃度が定量下限未満となったためだと考えられる。また、個別試料が含まれない群別試料からソルビン酸は検出されなかった。

ソルビン酸摂取量の群別寄与率では、4群が57.7%（3.936mg/人/日）と非常に大きかった。4群の個別試料では札幌市購入のソーセージ類で1516.62μg/g、香川県購入のさつま揚げで1524.28μg/gなど、ソーセージ類や練りもので高濃度のソルビン酸が検出された。

成人の体重を50kgとして、JECFAによるソルビン酸グループADI²⁾（0-25mg/kg体重/日）と比較すると、ソルビン酸の一日総摂取量はADIの0.55%に相当し、安全性上問題ない摂取量であると考えられる。

4-2 安息香酸について

安息香酸の一日総摂取量は、群別試料からは1.056mg/人/日、個別食品からは0.881mg/人/日と求められ、群別試料の方が高かった。

安息香酸の個別試料は、1群に含まれるものが8品目、2群に含まれるものが1品目であった。

個別試料が含まれる群別試料は、1群5検体、2群1検体の合計6検体であり、そのうち長崎市が調製した1群試料のみから安息香酸が検出されたが、残りの5検体からは検出されなかった。これは試料調製時の希釈によって安息香酸濃度が定量下限未満となったためだと考えられる。

また、個別試料を含まない群別試料では5群試料（札幌市、仙台市、東京都、香川県調製）から安息香酸が検出されたが、これは乳類等に含まれる天然根によると考えられる³⁾。

個別試料では、長崎市購入のしょうゆ（1群）で424.76μg/g、沖縄県購入の炭酸飲料（1群）で273.29μg/gなど、高濃度の安息香酸が検出された。個別食品のほとんどが炭酸飲料やサイダー等であった。

成人の体重を50kgとして、JECFAによる安息香酸グループADI²⁾（0-5mg/kg体重/日）と比較すると、安息香酸の一日総摂取量（20歳以上）はADIの0.42%に相当し、安全性上問題ない摂取量であると考えられる。

5. 結 語

成人（20歳以上）のソルビン酸及び安息香酸の一日総摂取量は、6.820mg/人/日、1.056mg/人/日であった。これらは体重50kgあたりのADIの0.55%、0.42%に相当し、安全性上問題ない摂取量であると考えられる。

ソルビン酸の一日総摂取量では、個別食品から求めた値と群別試料から求めた値がほぼ同程度であった。また、4群による寄与率が50%以上と非常に大きかった。

安息香酸の一日総摂取量では、個別食品から求めた値に比べて群別試料から求めた値の方が高くな

ったが、これは乳類等に含まれる天然根によると考えられる。

6. 文 献

- 1) 食品添加物研究会編：あなたが食べている食品添加物 総合版（本編・資料編），3-5，日本食品添加物協会，2001
- 2) 国立医薬品食品衛生研究所：食品添加物 ADI 関連情報データベース，http://www.nihs.go.jp/hse/food-info/food_add/
- 3) 日本薬学会編：乳等試験法・注解（改訂第2版），306-308，金原出版株式会社，1999

札幌市における臭素化ダイオキシン類の基礎調査

吉田 勤 鈴木恵子 三上 篤*1 水嶋好清 三笥 雄

1. 緒 言

臭素化ダイオキシン類は、塩素化ダイオキシン類（ポリ塩素化ジベンゾ-パラ-ジオキシン (PCDDs) またはポリ塩素化ジベンゾフラン (PCDFs)）の塩素がすべて臭素に置換した化合物で、現時点において国際的な毒性評価は定まっていないが、国際化学物質安全性計画 (IPCS) の環境保健クライテリアにおいて、塩素化ダイオキシン類に用いられている毒性等価係数 (TEF) を、臭素化ダイオキシン類に暫定的に適用することが提案されていることから、塩素化ダイオキシン類と同等の毒性を有する可能性が考えられ、環境省では排出実態等の調査を実施している。

そこで、当市においても臭素化ダイオキシン類の分析法を検討し、さらに保存されている検体等を測定し、当市における環境中の濃度の推測を行ったので報告する。

2. 方 法

2-1 試薬

臭素化ダイオキシン類の標準品は、CIL 社製の P BDD/F Sampling spike、PBDD/F Cleanup spike、P BDD/F Syringe spike、PBDD/F Calibration Solutions CS1-CS7 を使用した。

アセトン、ヘキサン、活性炭分散シリカゲルリバースカラムは関東化学 (株) のダイオキシン類分析用を用いた。

トルエン、ジクロロメタン、ノナン、無水硫酸ナトリウム、多層カラム各種シリカゲルは和光純薬工業 (株) のダイオキシン類分析用を用いた。

2-2 分析条件の検討

試料の前処理条件及び GC/MS 条件は、「ポリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン及びポリブロモジベンゾフランの暫定調査方法¹⁾」(以下、暫定調査法)を参考に検討した。

2-3 実試料の測定

大気試料は、2010 年 6 月に北 1 条局で採取した。

土壌試料は 2008 年 10 月に東米里小中学校、札幌北中学校、東部水再生プラザの 3 箇所、塩素化ダイオキシン類の検査用に採取し、保存してあった試料を使用した。

河川底質試料は 2009 年 8 月に豊平川中沼付近、新川第一新川橋、伏籠川茨戸橋の 3 箇所、塩素化ダイオキシン類の検査用に採取し、保存してあった試料を使用した。

札幌市における採取地点の位置を図 1 に示す。

3. 結果及び考察

3-1 GC/MS 条件の検討について

測定対象物質は塩素化ダイオキシン類と同様、4～8 臭素体のジオキシン及びフランとした。モニターイオンは表 1 のとおりである。

塩素化ダイオキシン類と同様、4～6 臭素体、7、8 臭素体の 2 つのグループに分けて分析方法を検討した。

カラムの種類、GC 条件及び MS 条件は暫定調査法にならった。

暫定調査法を検討してみたところ、7、8 臭素体の分析について問題が見られた。モニターイオンで最大の質量数を有するのはラベル化体の 8 臭素体

*1 札幌市環境局環境対策課

のジオキシンであり、その精密質量数(M+8)⁺は 827.3686 である。一方、当所で使用している質量分析計では、加速電圧を 10kV で測定している従来の方法では測定可能な質量数の最大は 832 である。ロックマス方式の測定法では、モニターイオンをロックマスではさみこんで測定しており、この場合ロックマスは 831 をモニターする必要がある。しかし、831 は分析範囲の限界に近いので、毎回安定してロックマスピークをモニターできない場合がある。そこで加速電圧を 9.5kV まで下げて分析を行うこととした。検討した MS 条件を表 2 に示す。

標準品による測定で、すべての同族体について、ピークを確認することができ、他のピークと十分に分離することができた。しかし、7、8 臭素体のシリンジスパイク用ラベル体は販売されておらず、別の物質でシリンジスパイクに適する物質を探るか、シリンジスパイク用ラベル体のある 6 臭素体を含めた、6~8 臭素体の同時分析法を開発する必要があった。そこで、福岡県保健環境研究所の安武らの報告²⁾で、1 種類のカラムを用いて、臭素系の各種有機化合物の測定が可能となる方法を報告しており、これを参考にして 6~8 臭素体の同時分析法を検討し、すべてのピークをモニターすることが可能となった。検討した GC 条件は表 3 のとおりである。

3-2 前処理条件の検討

前処理条件は暫定調査法によった。分析フローを図 2 に示す。クリーンアップ操作の組み合わせは多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー及び活性炭シリカゲルクロマトグラフィーとした。また、土壌及び底質試料等有機物が多く含まれる試料では、必要に応じて硫酸処理を行った。

多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー及び活性炭シリカゲルクロマトグラフィーについて、標準品を用いて添加回収試験を行った。多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーでは、ヘキサンのみの抽出では溶出しなかったため、ジクロロメタンを加え、その加える量を変えて、回収率を観察した。体積分率で 6%加えると安定して回収できることがわ

かった。結果を表 4 に示す。

活性炭シリカゲルクロマトグラフィーでは、トルエンによる第 3 画分のみから検出され、第 1、2 画分から不検出であることを確認した。

3-3 当市における測定結果

対象は大気、土壌、底質とし、試料採取に関する情報を表 5 に示す。環境水は塩素化ダイオキシン類の過去の測定結果で、検出下限値に近い低い値が多かったため対象外とした。

検量線情報は表 6-1、6-2 に、測定結果を表 7-1~7-3 に示す。

クリーンアップスパイクの回収率を表 8 に示すが、特に底質試料で回収率がよくなかった。これは、有機物が多い試料であるため、複数回多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を行ったことにより、ロスした可能性が考えられる。今後さらなる検討が必要であるが、硫酸処理の回数を増やして、多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を減らした方がよりよい回収率が得られると推測される。

また、検査室内の紫外線の除去が不十分な可能性があり、硫酸処理など長時間を要するものは遮光に十分に注意を払う必要がある。

4. まとめ

塩素化ダイオキシン類と同様に、臭素化ダイオキシン類の環境中でのモニタリング調査が可能となった。

同じ地点での、塩素化ダイオキシン類の過去 5 年間の値は表 9 のとおりであり、塩素化ダイオキシン類より低い傾向が見られた。

5. 文献

- 1) 環境省水・大気環境局総務課ダイオキシン対策室：ポリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン及びポリブロモジベンゾフランの暫定調査方法，2007
- 2) 安武大輔，芦塚由紀，中川礼子他：食品中の臭素化ダイオキシン類，臭素化ジフェニルエーテ

ル及び臭素化ビフェニルの分析が可能なキャピ
 ラリーカラムの検討, 第19 回環境化学討論会講
 演要旨集, 370-371, 2010



図1 試料採取地点

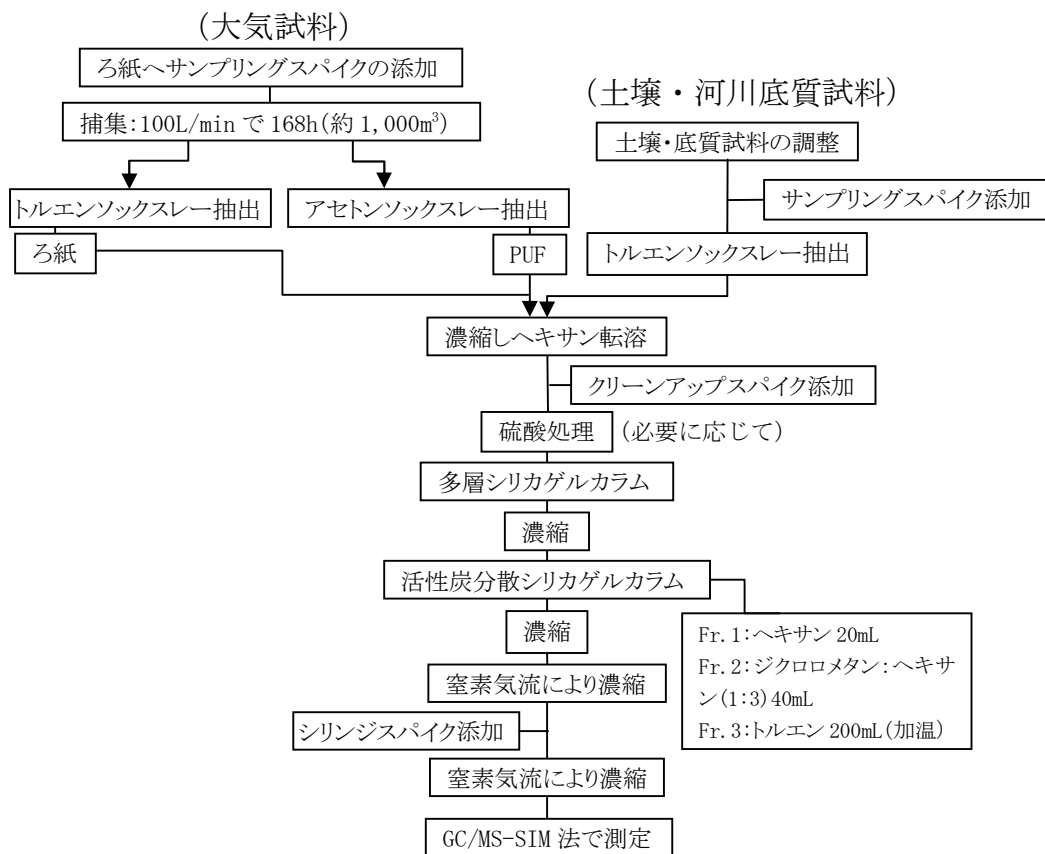


図2 分析フロー図

表1 モニターイオン

	モニターイオン	確認イオン
TeBDD	499.6904	497.6924
PeBDD	577.6009	579.5989
HxBDD	657.5094	655.5114
HpBDD	735.4199	737.4179
OBDD	815.3284	813.3304
TeBDF	483.6955	481.6975
PeBDF	561.6060	563.6039
HxBDF	641.5145	639.5165
HpBDF	719.4250	721.4230
OBDF	799.3335	797.3355
¹³ C-TeBDD	511.7307	509.7327
¹³ C-PeBDD	589.6412	591.6391
¹³ C-HxBDD	669.5496	667.5517
¹³ C-OBDD	827.3686	825.3706
¹³ C-TeBDF	495.7357	493.7378
¹³ C-PeBDF	573.6462	575.6442
¹³ C-HxBDF	653.5547	651.5568
¹³ C-HpBDF	731.4651	733.4631
¹³ C-OBDF	811.3736	809.3756

表2 MS条件

機種	JMS700D(JEOL)
イオン化エネルギー	38eV
イオン化電流	600 μA
分解能	>10000
加速電圧	9.5kV
イオン化室温度	280°C

表3 GC条件

	機種	Agilent 6890 Plus(Agilent Technologies)
	ガスフローモード	コンスタントフローモード
456PBDD/DFs	使用カラム	DB-17HT(J&W社製) 内径 0.32mm、長さ 60m、膜厚 0.15um
	昇温条件	150°C(2min)→(15°C/min)→190°C→(5°C/min)→ 280°C(30min)→(10°C/min)→310°C(10min)
	注入口温度	240°C
	試料注入量	1μL
	キャリアーガス流量	1.5mL
678PBDD/DFs	使用カラム	DB-5(J&W社製) 内径 0.25mm、長さ 30m、膜厚 0.10um
	昇温条件	130°C→(20°C/min)→240°C→(5°C/min)→320°C(7.5min)
	注入口温度	280°C
	試料注入量	1μL
	キャリアーガス流量	1.5mL

※456PBDD/DFs は TeBDD、PeBDD、HxBDD、TeBDF、PeBDF、HxBDF のすべての同族体を指し、678PBDD/DFs は HxBDD、HpBDD、OBDD、HxBDF、HpBDF、OBDF のすべての同族体を指す。

表4 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーでの抽出溶媒中のジクロロメタンの濃度別回収率

ヘキサン中のジクロロメタンの濃度		4(%)	6(%)	8(%)
¹³ C-TeBDD	2378	2.3	115.3	118.6
¹³ C-PeBDD	12378	5.7	101.5	109.3
¹³ C-HxBDD	123478	—	110.2	108.9
¹³ C-HxBDD	123678	—	107.4	109.4
¹³ C-TeBDF	2378	1.4	120.7	115.3
¹³ C-PeBDF	23478	—	101.7	99.6
¹³ C-HxBDF	123478	6.0	98.0	104.3 (%)

表5 試料採取場所情報

大気	採取場所	北1条局		
	住所	中央区北1条西2丁目		
	採取日時	平成22年6月15日～22日		
	平均気温	20.1℃		
	平均湿度	77%		
	平均気圧	1002.6hPa		
土壌	採取場所	札幌北中学校 グラウンド中央	東米里小中学校 グラウンド中央	東部水再生プラザ ゲートボール場中央
	住所	東区東苗穂10条3丁目	白石区東米里2124番地	白石区東米里2172番地
	採取日時	平成20年10月23日		
	気温	17.7℃	17.3℃	17.5℃
	湿度	44.7%	56.8%	60.4%
	外観	砂壤土(LS)	植土壌(GL)	砂土壌(LS)
	河川底質	採取場所	伏籠川 茨戸橋	新川 第一新川橋
住所		北区東茨戸2条1丁目付近	手稲区手稲山口265番地付近	東区中沼町45番地付近
採取日時		平成21年8月5日		
気温		25.0℃	25.0℃	22.5℃
水温		23.0℃	21.5℃	18.3℃
外観		黒色でヘドロ状	黒色でヘドロ状	暗灰色、砂、泥臭

表6-1 検量線の濃度列

		CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6
TeBDD	2378	0.1	0.4	2	10	20	40
PeBDD	12378	0.2	0.8	4	20	40	80
HxBDD	123478	0.75	3	15	75	150	300
HxBDD	123678	0.75	3	15	75	150	300
HxBDD	123789	0.75	3	15	75	150	300
OBDD		1	4	20	100	200	400
TeBDF	2378	0.5	2	10	50	100	200
TeBDF	2468	0.5	2	10	50	100	200
PeBDF	12378	0.5	2	10	50	100	200
PeBDF	23478	0.5	2	10	50	100	200
HxBDF	123478	0.75	3	15	75	150	300
HpBDF	123678	0.75	3	15	75	150	300
OBDF		1	4	20	100	200	400
¹³ C-TeBDD	2378	10	10	10	10	10	10
¹³ C-PeBDD	12378	20	20	20	20	20	20
¹³ C-HxBDD	123478	75	75	75	75	75	75
¹³ C-HxBDD	123678	75	75	75	75	75	75
¹³ C-HxBDD	123789	100	100	100	100	100	100
¹³ C-OBDD		225	225	225	225	225	225
¹³ C-TeBDF	2378	40	40	40	40	40	40
¹³ C-TeBDF	2468	40	40	40	40	40	40
¹³ C-PeBDF	12378	40	40	40	40	40	40
¹³ C-PeBDF	23478	40	40	40	40	40	40
¹³ C-HxBDF	123478	40	40	40	40	40	40
¹³ C-HpBDF	1234678	100	100	100	100	100	100
¹³ C-OBDF		225	225	225	225	225	225 (ng/mL)

※検量線は濃度調製済みの標準品を使用しており、各濃度にCS〇という名称が付けられている。

表6-2 検量線の切片、傾き、相関係数及び相対感度係数

		モニターイオン	検量線	相関係数(R ²)	相対感度係数(RRF)	
PBDD	2378	497.6924	y = 0.6844 x +27618	0.9999	1.1480	
		499.6904	y = 0.9751 x +6662	0.9999	1.1351	
	12378	577.6009	y = 1.0561 x +18692	0.9996	1.0621	
		579.5989	y = 1.0306 x +28416	0.9996	1.0790	
	123478	655.5114	y = 0.8763 x +28700	0.9999	0.9035	
		657.5094	y = 1.1066 x +149434	0.9997	1.1401	
	123678	655.5114	y = 0.8759 x -145933	0.9998	0.8797	
		657.5094	y = 1.0940 x -37305	0.9999	1.1047	
	123789	655.5114	y = 0.5940 x -50327	0.9997	0.6102	
		657.5094	y = 0.7634 x -203139	0.9996	0.7433	
	12346789	815.3284	y = 1.0500 x +100837	0.9998	0.6668	
		817.3264	y = 0.8145 x +85929	0.9997	0.9903	
	PBDF	2378	481.6975	y = 0.6443 x +26705	0.9998	0.6689
			483.6955	y = 0.9652 x +5427022	0.9999	0.9875
2468		481.6975	y = 0.6603 x -10544	0.9996	0.9546	
		483.6955	y = 0.8843 x +592928	0.9979	0.9466	
12378		561.606	y = 0.9261 x +145087	0.9998	1.0032	
		573.6462	y = 0.9145 x +141008	0.9997	0.9915	
23478		561.606	y = 0.9570 x +122446	0.9999	0.7388	
		573.6462	y = 0.9370 x +203659	0.9998	0.9646	
123478		639.5165	y = 0.7094 x +191490	0.9998	0.9487	
		641.5145	y = 0.8803 x +697527	0.9991	0.9110	
1234678		719.425	y = 0.9128 x +67526	0.9993	1.0796	
		721.432	y = 0.8802 x +72550	0.9997	0.8552	
12346789		797.3355	y = 0.8662 x -62088	0.9998	0.8865	
		799.3335	y = 1.0442 x -200485	0.9998	1.0548	

表7-1 大気の測定結果

			実測濃度 (pg/m ³)	TEF	pg-TEQ/m ³ ND=LOD/2
北 1 条 局	TeBDD	2378	0.0046	1	0.0046
	PeBDD	12378	ND	1	0.0017
	HxBDD	123478	ND	0.1	0.00065
		123678	ND	0.1	0.00075
		123789	ND	0.1	0.00024
	TeBDF	2378	0.012	0.1	0.0012
		2468	0.074	0	0
	PeBDF	12378	ND	0.03	0.000066
		23478	ND	0.3	0.000465
	HxBDF	123478	0.098	0.1	0.0098
	HpBDF	1234678	0.29	0.001	0.00029
	OBDD	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	OBDF	12346789	0.24	0.0003	0.000072
	合計 (pg-TEQ/m ³)				
北 1 条 局	TeBDD	2378	ND	1	0.0021
	PeBDD	12378	ND	1	0.0017
	HxBDD	123478	ND	0.1	0.00065
		123678	ND	0.1	0.00075
		123789	ND	0.1	0.00024
	TeBDF	2378	0.0096	0.1	0.00096
		2468	0.098	0	0
	PeBDF	12378	ND	0.03	0.000066
		23478	ND	0.3	0.000465
	HxBDF	123478	0.081	0.1	0.0081
	HpBDF	1234678	0.44	0.001	0.00044
	OBDD	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	OBDF	12346789	0.18	0.0003	0.000054
	合計 (pg-TEQ/m ³)				

※北1条局では二重測定を行った。

表7-2 土壌の測定結果

		実測濃度 (pg/g)	TEF	pg-TEQ/g ND=LOD/2	
東米里 小中学校	TeBDD	2378	ND	1	0.0021
	PeBDD	12378	ND	1	0.0017
	HxBDD	123478	ND	0.1	0.00065
		123678	ND	0.1	0.00075
		123789	ND	0.1	0.00024
	TeBDF	2378	ND	0.1	0.000185
		2468	0.29	0	0
	PeBDF	12378	ND	0.03	0.000066
		23478	ND	0.3	0.000465
	HxBDF	123478	0.43	0.1	0.043
	HpBDF	1234678	ND	0.001	0.0000021
	OBDD	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	OBDF	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	合計(pg-TEQ/g)				0.049
札幌北 中学校	TeBDD	2378	0.094	1	0.094
	PeBDD	12378	ND	1	0.0017
	HxBDD	123478	ND	0.1	0.00065
		123678	ND	0.1	0.00075
		123789	ND	0.1	0.00024
	TeBDF	2378	ND	0.1	0.000185
		2468	ND	0	0
	PeBDF	12378	ND	0.03	0.000066
		23478	ND	0.3	0.000465
	HxBDF	123478	ND	0.1	0.00026
	HpBDF	1234678	ND	0.001	0.0000021
	OBDD	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	OBDF	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	合計(pg-TEQ/g)				0.098
東部水 再生プ ラザ	TeBDD	2378	0.12	1	0.12
	PeBDD	12378	ND	1	0.0017
	HxBDD	123478	ND	0.1	0.00065
		123678	ND	0.1	0.00075
		123789	ND	0.1	0.00024
	TeBDF	2378	ND	0.1	0.000185
		2468	ND	0	0
	PeBDF	12378	ND	0.03	0.000066
		23478	ND	0.3	0.000465
	HxBDF	123478	ND	0.1	0.00026
	HpBDF	1234678	ND	0.001	0.0000021
	OBDD	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	OBDF	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	合計(pg-TEQ/g)				0.124

表7-3 河川底質の測定結果

		実測濃度 (pg/g)	TEF	pg-TEQ/g ND=LOD/2	
豊平川 中沼付 近	TeBDD	2378	0.068	1	0.068
	PeBDD	12378	ND	1	0.0017
	HxBDD	123478	ND	0.1	0.00065
		123678	ND	0.1	0.00075
		123789	0.28	0.1	0.028
	TeBDF	2378	ND	0.1	0.000185
		2468	0.43	0	0
	PeBDF	12378	ND	0.03	0.000066
		23478	ND	0.3	0.000465
	HxBDF	123478	ND	0.1	0.00026
	HpBDF	1234678	ND	0.001	0.0000021
	OBDD	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	OBDF	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	合計(pg-TEQ/g)				0.100
新川第 一新川 橋	TeBDD	2378	ND	1	0.0021
	PeBDD	12378	ND	1	0.0017
	HxBDD	123478	ND	0.1	0.00065
		123678	ND	0.1	0.00075
		123789	ND	0.1	0.00024
	TeBDF	2378	0.32	0.1	0.032
		2468	4.8	0	0
	PeBDF	12378	ND	0.03	0.000066
		23478	0.35	0.3	0.105
	HxBDF	123478	5.7	0.1	0.57
	HpBDF	1234678	0.05	0.001	0.00005
	OBDD	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	OBDF	12346789	0.5	0.0003	0.00015
	合計(pg-TEQ/g)				0.713
伏籠川 茨戸橋	TeBDD	2378	0.087	1	0.087
	PeBDD	12378	ND	1	0.0017
	HxBDD	123478	ND	0.1	0.00065
		123678	ND	0.1	0.00075
		123789	ND	0.1	0.00024
	TeBDF	2378	0.23	0.1	0.023
		2468	3.3	0	0
	PeBDF	12378	0.28	0.03	0.0084
		23478	ND	0.3	0.000465
	HxBDF	123478	7.3	0.1	0.73
	HpBDF	1234678	0.057	0.001	0.000057
	OBDD	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	OBDF	12346789	1.4	0.0003	0.00042
	合計(pg-TEQ/g)				0.853

表8 各検体のクリーンアップスパイクの回収率

		大気		土壌			河川底質		
		北1条局-1	北1条局-2	東米里	札幌北	東部	豊平川	新川	伏籠川
¹³ C-TeBDD	2378	104.1	77.4	83.6	78.1	87.1	70.0	97.3	104.7
¹³ C-PeBDD	12378	90.6	79.8	99.0	89.8	101.7	82.0	90.0	76.4
¹³ C-HxBDD	123478	87.4	71.3	74.3	72.8	70.6	62.6	36.1	28.6
¹³ C-HxBDD	123678	89.0	67.6	67.8	81.5	77.7	62.8	37.0	38.9
¹³ C-TeBDF	2468	75.9	51.2	85.1	91.0	116.8	83.8	111.6	116.0
¹³ C-TeBDF	2378	99.0	82.3	78.9	83.6	86.5	72.4	82.0	84.3
¹³ C-PeBDF	23478	84.6	70.9	44.7	67.3	73.2	67.7	55.3	55.9
¹³ C-HxBDF	123478	82.3	70.0	126.3	155.7	160.2	122.1	64.0	38.4

(%)

表9 過去5年の塩素化ダイオキシン類の毒性等量

大気	北1条局		H22	H21	H20	H19	H18	平均
		春	0.034	0.049	0.070	0.15	0.028	0.066
夏	0.085	0.079	0.10	0.18	0.075	0.10		
秋	0.027	0.031	0.042	0.068	0.21	0.076		
冬	0.027	0.019	0.023	0.059	0.053	0.036		
平均	0.043	0.045	0.059	0.11	0.092	0.070		

(pg-TEQ/m³)

河川底質		H22	H21	H20	H19	H18	平均
		新川	1.4	1.1	1.4	1.0	0.97
伏籠川	4.8	4.6	5.0	6.7	7.2	5.7	
豊平川	0.22	0.10	0.17	0.16	0.18	0.17	

土壌		H22	H21	H20	H19	H18	平均
		札幌北中学校	0.0030	0.0024	0.0081	-	-
東米里小中学校	0.25	0.21	0.90	-	-	0.45	
東部水再生プラザ	0.00	0.00	0.0029	-	-	0.0010	

(pg-TEQ/g)

穴の川底質調査結果について

藤沼政憲 折原智明 南部佳弘 水嶋好清 三觜 雄

1. はじめに

市内にある、旧A鉱山鉱滓堆積場の周辺河川である穴の川は延長 9.4km、流域面積は 8.9km²の一級河川である。

この堆積場の周辺への影響調査として、年4回穴の川の水質検査を行っているが、過去からの測定結果では、鉄・マンガン(溶解性)に高い傾向が見られている。

そのため、穴の川の堆積場上流から下流域および最終的に流れ込む豊平川本流の底質への影響を調べるため、この調査を行った。

2. 河川水質状況

2008～2011年の穴の川の水質測定結果を見ると、溶解性鉄が堆積場中間点で平均 1.3mg/l、下流地点で平均 0.9mg/l である(図1)。

また、溶解性マンガンは堆積場中間点で平均 1.4mg/l、下流地点で平均 2.0mg/l となっている(図2)。

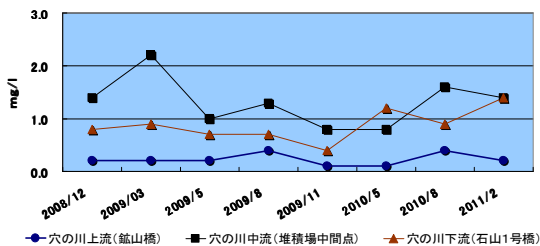


図1 溶解性鉄

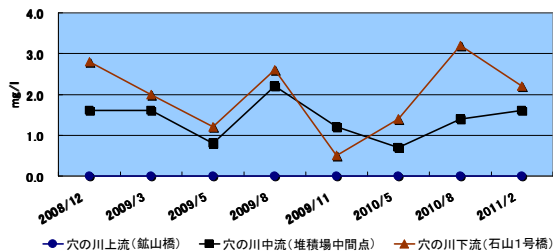


図2 溶解性マンガン

3. 方法

3-1 調査年月日

試料採取年月日：平成 22 年 8 月 23 日

天候：雨

3-2 調査地点

穴の川の4地点およびその影響を見るため、豊平川本流の穴の川合流前・合流後を含む豊平川本流5地点の計10地点について、採泥し調査を実施した(図3)。

なお、穴の川においては、上流域は川幅の狭い河川(図4)であり、堆積場からの中流以降は、コンクリートの三面張りの河川(図5)となっている。

(1) 穴の川

- ① 豊羽橋、② 鉱山橋、③ 堆積場中間点
- ④ 最下流(豊平川合流前)

(2) 豊平川

- ⑤ 石山橋(合流前)、⑥ 穴の川合流前
- ⑦ 穴の川合流後、⑧ 石山大橋
- ⑨ 川沿公園 ⑩ 藻南橋



図3 調査地点図



図4 ①豊羽橋

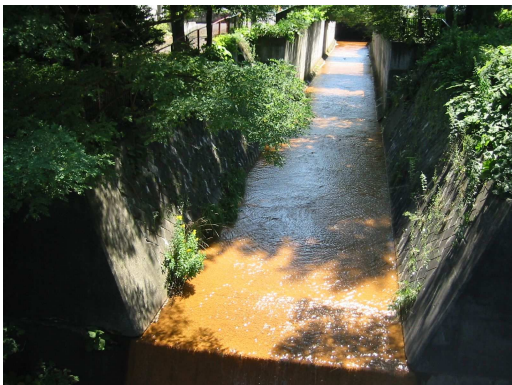


図5 ④最下流域

3-3 調査項目

試験については、採泥した河川底質について全含有試験および溶出試験を行った。全含有・溶出試験の測定項目は、下記のとおりである。カドミウム(Cd)、鉛(Pb)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、クロム(Cr)、ヒ素(As)、ホウ素(B)

3-4 試料の調製

- (1) 全含有試験：乾燥試料（採取した底質試料を試験室内で2～3日風乾し、110℃で2時間乾燥した後、2mmのふるいを通し、乾燥試料とした。）
- (2) 溶出試験：湿試料（採取した底質試料を2mmのふるいを通し、上澄液を捨て湿試料とした。）

3-5 試料の前処理

平成13年、環境省水環境部水環境管理課報告「底質調査方法」に準じ行った。

(1) 全含有試験

圧力容器法（マイクロウェーブを使用）により乾燥試料を分解し、測定試料とした。

(2) 溶出試験

純水により、湿試料を4時間振とうし、溶出試験液とした。

3-6 試験液の測定

ICP発光分光分析装置を用い、測定を行った。

4. 結果及び考察

穴の川底質含有試験結果では、汚染のないと思われる上流地点に比べ、堆積場中間点でCdが、最下流ではPb、Zn、Fe、Mnが高く、特にMnが顕著に高い値を示していた。

Cu、Cr、As、Bについては、穴の川・豊平川を含め各調査地点で含有量に大きな差は見られなかった（図6）。

豊平川本流への影響では、穴の川合流前と合流後地点の全含有量を比較して見ると、Zn(191→430mg/kg)とMn(792→1,320mg/kg)が高い結果であったが、その他の元素では大きな差は、見られず、堆積場の浸出水などによる豊平川底質への大きな影響はないものと思われた（表1）。

溶出試験の結果では、穴の川最下流地点で全含有量に対し、Fe以外の元素の溶出量が低い結果であった。これは、最下流地点では他地点に比べ有機物が多い（強熱減量が高い）ため、有機物に付着・吸着されているのが原因ではないかと思われた（表2）。

また、調査地点全体の溶出率では、乾燥試料の全含有量に対し、0.0～4.7%の範囲にあり、溶出率は低い結果であった（表3）。

なお、全国主要河川の底質重金属調査結果¹⁾（1975年）と今回調査を行った、穴の川・豊平川の平均値を比べると概ね同程度の含有量であった（表4）。

表1 穴の川・豊平川底質全含有試験結果

水系	調査地点	強熱減量(%)	Cd	Pb	Cu	Zn	Fe	Mn	Cr	As	B
穴の川	1 豊羽橋	2.9	0.13	7.1	12.9	140	36,600	746	37.0	7.7	21.5
	2 釜山橋	2.9	0.32	18.4	13.2	201	34,000	664	59.1	6.7	21.7
	3 堆積場中間点	2.6	6.0	24.1	16.4	598	58,800	592	55.6	16.5	20.1
	4 穴の川最下流	9.4	1.7	30.7	15.6	758	72,000	15,900	62.6	14.6	32.5
豊平川	5 石山橋(合流前)	2.9	0.26	9.7	15.8	137	33,700	614	37.1	18.3	24.9
	6 穴の川合流前	3.4	0.30	11.1	13.0	191	42,500	792	47.2	16.0	17.3
	7 穴の川合流後	3.3	0.63	15.8	16.3	430	43,700	1,320	65.3	14.8	19.1
	8 石山大橋	3.0	0.33	10.3	14.6	167	39,600	1,300	42.5	25.0	21.1
	9 川沿公園	3.0	0.27	8.6	15.2	164	31,900	749	24.4	12.3	19.3
	10 藻南橋	2.1	0.23	8.1	14.7	148	67,400	818	52.9	11.8	15.5
2009豊平川底質調査より(中央値)		2.7	0.22	19.0	17.4	134	34,200	721	23.0	23.1	19.9
土対法含有量基準(mg/kg)		-	150	150	-	-	-	-	(VI) 250	150	4000

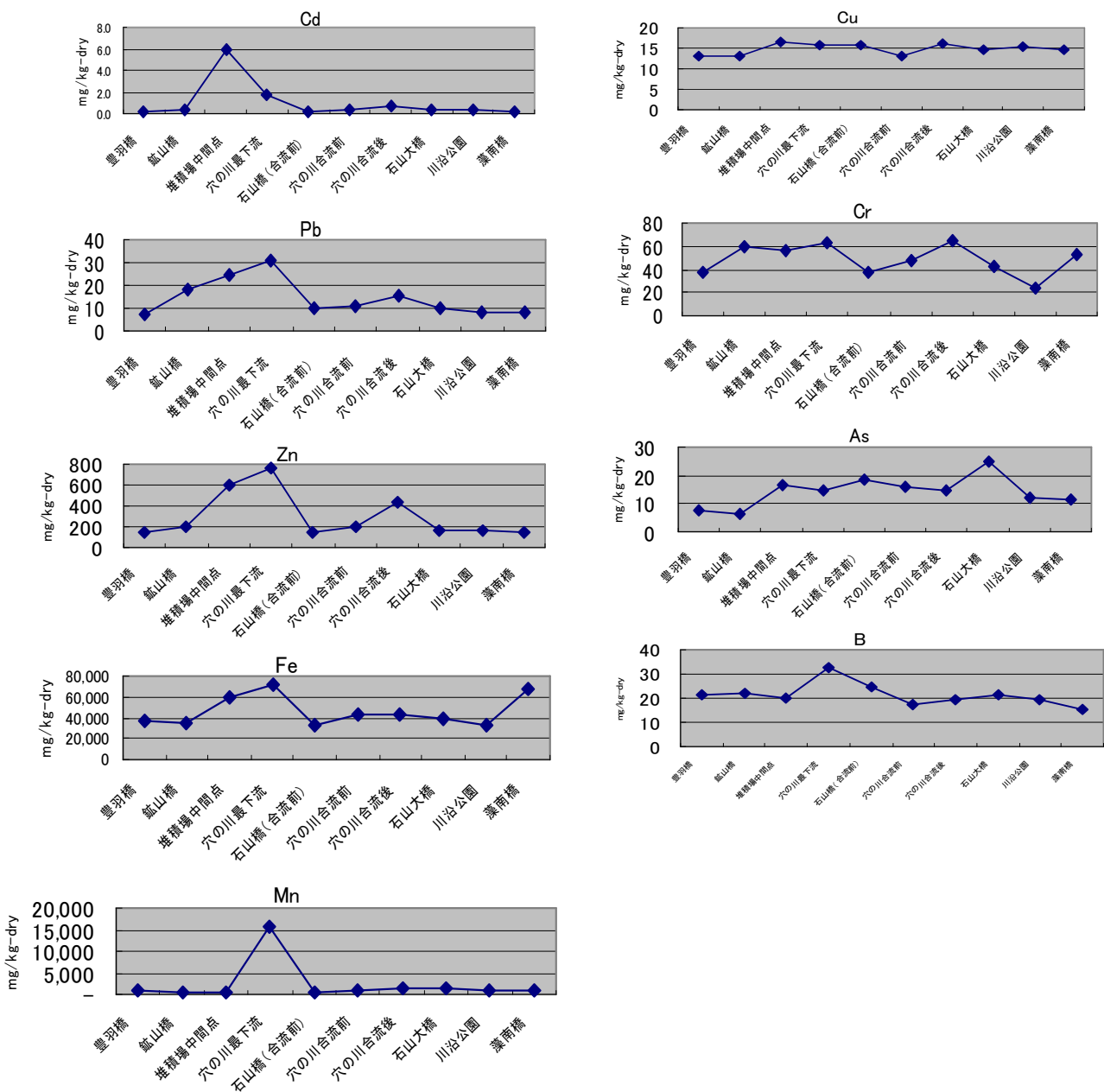


図6 全含有量(元素別)測定結果

表2 穴の川・豊平川底質溶出試験

		(mg/l)								
水系	調査地点	Cd	Pb	Cu	Zn	Fe	Mn	Cr	As	B
穴の川	1 豊羽橋	<0.001	<0.005	0.012	0.057	6.6	0.60	0.008	0.004	<0.01
	2 鉦山橋	<0.001	0.012	0.012	0.079	6.6	0.48	0.007	0.005	<0.01
	3 堆積場中間点	0.007	<0.005	0.005	0.632	0.09	0.66	<0.003	<0.001	<0.01
	4 穴の川最下流	<0.001	<0.005	0.004	0.006	0.65	0.06	<0.003	<0.001	<0.01
豊平川	5 石山橋(合流前)	<0.001	<0.005	0.008	0.044	6.1	0.25	0.008	0.010	0.01
	6 穴の川合流前	<0.001	<0.005	0.008	0.090	6.5	0.52	0.008	0.018	0.01
	7 穴の川合流後	<0.001	0.010	0.011	0.226	9.2	0.82	0.010	0.021	0.01
	8 石山大橋	<0.001	<0.005	0.008	0.065	4.9	0.64	0.007	0.016	0.01
	9 川沿公園	<0.001	<0.005	0.008	0.049	4.3	0.39	0.006	0.010	0.01
	10 藻南橋	<0.001	<0.005	0.009	0.039	4.7	0.33	0.005	0.008	<0.01
環境基準値(mg/l)		0.01	0.01	—	0.03*	—	—	0.05(VI)	0.01	1.0

※ 環境基準値は、溶出試験測定値の参考として載せたものである

* 生物の保全に関する環境基準

表3 溶出率 (単位乾重量当り 溶出量/含有量)

		(%)								
水系	調査地点	Cd	Pb	Cu	Zn	Fe	Mn	Cr	As	B
穴の川	1 豊羽橋	0.0	0.0	3.1	1.4	0.6	2.7	0.7	1.7	0.0
	2 鉦山橋	0.0	2.2	3.0	1.3	0.6	2.4	0.4	2.5	0.0
	3 堆積場中間点	0.0	0.0	1.0	3.5	0.0	3.7	0.0	0.0	0.0
	4 穴の川最下流	0.0	0.0	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
豊平川	5 石山橋(合流前)	0.0	0.0	1.7	1.1	0.6	1.4	0.7	1.8	1.3
	6 穴の川合流前	0.0	0.0	2.1	1.6	0.5	2.2	0.6	3.8	1.9
	7 穴の川合流後	0.0	2.1	2.2	1.8	0.7	2.1	0.5	4.7	1.7
	8 石山大橋	0.0	0.0	1.8	1.3	0.4	1.6	0.5	2.1	1.6
	9 川沿公園	0.0	0.0	1.8	1.0	0.4	1.7	0.8	2.7	1.7
	10 藻南橋	0.0	0.0	2.0	0.9	0.2	1.3	0.3	2.3	0.0

表4 全国主要河川の河口付近の底質重金属調査

	(mg/kg)		
	全国93地点 の平均値	穴の川 (4地点平均値)	豊平川 (6地点平均値)
Cd	0.94	2.0	0.34
Pb	25.7	20.1	10.6
Cu	47.1	14.5	14.9
Zn	177	425	206
Cr	49.5	53.6	44.9

5. まとめ

- (1) 穴の川の全含有量試験では、堆積場の影響のない地点として行った上流地点（豊羽橋・鉦山橋）に比べ、堆積場中間点で Cd が、最下流地点で Pb・Zn・Fe・Mn が高い結果であった。

しかし、水による溶出試験では、最下流地点の溶出濃度は逆に低くなっており、これは、有機物との結合・吸着（最下流地点では、強熱減量率が高い）・生物への同化などの影響によるものではないかと思われる。

- (2) 豊平川への影響では、豊平川底質の穴の川合流前と合流後の全含有量で比較して見ると、合流直後で Zn と Mn が2倍前後の増加が見られたが、他の元素では大きな増加はなく、豊平川本流への多大な影響はないものと思われた。

- (3) 溶出試験の結果を、環境基準値と比較してみると、Zn と As が環境基準を超える結果となったが、これは純水による溶出試験（4時間振とう）であり、融雪期・大雨などの増水時に底質の巻き上げなどにより、生じる可能性が示唆された。

6. 引用文献

- 1) 柴原真理子, 山崎理恵子, 西田和夫: 河川底質土の重金属分布 (第3報) 全国主要河川の河口付近の底質土の重金属分布, 衛生化学, 21(4), 173-182, 1975