

1. 調査研究

- (1) 高齢者施設におけるインフルエンザワクチンの感染防御効果の検証 (第2報)
—2004/2005 シーズン—
中村雅子・東方美保・松本和男・堀川武夫・飯田和質
- (2) 未規制発生源からのダイオキシン類流入河川における汚染機構について
—年間濃度変動と各汚染源寄与割合の推定—
熊谷宏之・藤井幸雄・神戸真暁

2. ノート

- (1) 医療機関におけるアデノウイルス 37 型と 8 型による流行性角結膜炎の発生
中村雅子・東方美保・松本和男・堀川武夫・山岸善也
- (2) 水処理施設の維持管理における低コスト処理技術の研究 (I)
--- 生物処理法、凝集沈殿法、活性炭吸着法 の検討---
宇都宮高栄 松井利夫
- (3) 天然素材を用いる河川水質浄化の研究 (第3報)
—福井県産ゼオライト質凝灰岩の水質浄化能について—
坊 栄二・宇都宮高栄・加藤賢二
- (4) 湖沼底質の改善技術に関する研究 (第1報)
加藤賢二・青木啓子・松崎賢

3. 資料

- (1) 1996 年～2005 年の福井県における腸管出血性大腸菌(EHEC)感染症発生状況
石畝 史・京田芳人・村田 健・前田央子・中村雅子・村岡道夫
浅田恒夫・望月典郎・堀川武夫
- (2) 2005/2006 シーズンの福井県のインフルエンザ
中村 雅子・東方 美保・松本 和男・堀川 武夫
- (3) 福井県内の水道水源水質調査
田中宏和・田中博義・橋 治廣
- (4) LC/MS を用いたチウラムの測定方法の検討
松井利夫

高齢者施設におけるインフルエンザワクチンの 感染防御効果の検証 (第2報) —2004/2005 シーズン—

中村 雅子・東方 美保・松本 和男・堀川 武夫・飯田和質*1

Immune Responses and Protective Efficacy of Influenza Vaccine among Elderly Persons
Living in the Community (2)—2004/2005 Season—

Masako NAKAMURA, Miho TOHO, Kazuo MATSUMOTO, Takeo HORIKAWA, Kazutada IIDA*1

県内の高齢者施設において、2003/2004 シーズンに続き、高齢者と職員を対象として、インフルエンザワクチン接種状況、抗体価の推移および感染の実態を調査した。当該シーズンのワクチン接種率は入居者 82.3%、職員 76.7%であり、ワクチン接種により獲得した抗体価は、高齢者は職員に比較して低かった。また、施設内でインフルエンザ様疾患の流行があり、22名がB型インフルエンザに罹患した。ワクチン接種では抗体価が上昇しなかった人でも感染後には抗体価が上昇した。シーケンスの結果から、この流行は同一の感染原によるものと推定され、感染が拡大したのは職員の媒介である可能性が高かった。

1 はじめに

インフルエンザは毎年冬季に流行を繰り返す感染症のひとつで、特に高齢者では重症の経過をとる傾向が認められ、一般成人に比べて肺炎を合併する率が高い¹⁾ことも知られている。

今日の高齢化社会にあって、老人福祉施設など高齢者が集団生活をする場での効果的なインフルエンザ対策が必要であり、予防接種法改正(2001年)により高齢者のインフルエンザ予防接種が定期予防接種となって以来、多くの高齢者施設などでワクチン接種が行われている。

しかし、免疫機能が低下した高齢者がどの程度の期間感染防御抗体価を維持できるかは明らかでなく、高齢者のワクチン接種後の抗体価の推移や、感染防御機能の解明などこれからの課題である。

本研究は、法改正後の県内高齢者施設におけるワクチン接種状況、高齢者の抗体産生機能および感染の実態を調査し、感染防御の各種要因を解明することにより、高齢者にとってのより安全で効果的な予防法をさぐる基礎資料を得ることを目的として行った。なお、この研究は平成15年度からの3年間の調査であり、1年目の2003/2004シーズン(以下、「前シーズン」)は施設内でインフルエンザ患者発生がなく、二次刺激がない状態での抗体価推移のデータが得られた²⁾。2004/2005シーズン(以下、「今シーズン」)は前シーズンとは異なり施設内でインフルエンザ流行が起これ、感染者についての調査も行ったので、その結果を併せて報告する。

2 調査対象と調査方法

2.1 調査対象

前シーズンと同じ高齢者施設1施設で調査を行った。今シーズンの調査開始時には入居者96名(男13、女83)、デイケア利用者59名(男19、女40)、職員60名(男7、女53)であった。平均年齢は入居者86.6才、デイケア利用者82.4才、職員41.2才であり、入居者の平均要介護度は3.0であった。

検体採取およびアンケートを行うにあたって、本人と家族に調査の趣旨を説明し、同意が得られた場合のみ対象とした。

2.2 ワクチン接種

2004年11月中旬から下旬にかけ、希望者に対しインフルエンザワクチンを1回(0.5cc)接種した。使用したのはインフルエンザHAワクチン「生研」(デンカ生研株)であり、A/New Caledonia/20/99(H1N1)株(Aソ連型)、A/Wyoming/3/2003(H3N2)株(A香港型)およびB/Shanghai/361/2002株を、各々30 μ g以上含有している。

2.3 基礎調査

調査協力者171名(入居者99、デイケア利用者1、職員71)に対し、年齢、性別、基礎疾患の有無、体質、インフルエンザ予防のため心がけていること、本年および昨年のワクチン接種状況(接種の有無、接種日、接種回数、副作用の有無)についてアンケートを行った。なお、本人が記入できない場合は家族が回答した。

2.4 ワクチン接種者の抗体価測定

以下の記述に当たっては、入居者とデイケア利用者を併せて、「高齢者」と記載する。

ワクチン接種した126名(高齢者80、職員46)のうち採血の同意が得られた101名(高齢者59、職員42)を対象とした。検体採取時期はワクチン接種前(以下、「接種前」)、

*1) 丹生ケアセンター ひまわり荘

接種2週間後(以下、「接種後」)、インフルエンザ流行シーズン終了後(以下、「シーズン後」)、および2005/2006シーズン前(以下、「次シーズン前」)の4回である。

抗体価の測定は既報²⁾に準じて行ったが、血球は0.75%モルモット血球を用い、診断用抗原には今シーズンのワクチン株であるA/New Caledonia/20/99(H1N1)、A/Wyoming/3/2003(H3N2)およびB/Shanghai/361/2002の各不活化ウイルス抗原を用いた。

2.5 インフルエンザ感染者の調査

シーズン中に発生したインフルエンザ様疾患の患者に対し、臨床経過を調査し、鼻腔ぬぐい液の検査(迅速診断キットおよびウイルス分離)、ペア血清のHI抗体価および特異的IgA抗体価を測定した。

なお、インフルエンザ様疾患の症状は、1)突然の発症、2)38度以上の発熱、3)上気道炎症、4)全身倦怠感の4項目を満たすものとした。

ウイルス分離は定法³⁾に従って行ない、同定には今シーズンのサーベイランス用の抗A/Moscow/13/98(H1N1)、抗A/New Caledonia/20/99(H1N1)、抗A/Wyoming/3/2003(H3N2)、抗B/Johannesburg/5/99、抗B/Brisbane/32/2002(以上国立感染症研究所分与)および抗B/Shanghai/361/2002(デンカ生研(株))を用いた。

HI抗体価測定に用いた抗原は、ワクチン株(A/New Caledonia/20/99(H1N1)、A/Wyoming/03/2003(H3N2)およびB/Shanghai/361/2002)に同じ山形系の抗B/Johannesburg/5/99を加えた。

特異的IgA抗体価は、国立感染症研究所分与のB/Shanghai/361/2002株を孵化鶏卵で増殖し、精製後5μg/mlに調整したものを抗原として、ELISA法で測定した。被検検体の測定値を、標準とした検体の測定値で除した値をELISA値とした。

2.6 インフルエンザ流行の実態調査

2004年12月27日から2005年5月6日まで、2週間毎に10回、毎回約50名の鼻腔拭い液を採取し、既報²⁾に準じて行った。迅速診断キットはキャピリアFluA,B(日本ベクトン・デッキンソン(株))を用いた。

3 結果

3.1 基礎調査

アンケートおよびそれを補足するための施設の調査により、基礎疾患の有無を調査した。

入居者については、93名中認知症が37名、脳梗塞・脳出血などが30名、高血圧などの循環器系疾患が20名、骨折・腰椎症などが17名、胃潰瘍などの消化器系疾患が10名、糖尿病が6名、気管支炎などの呼吸器系疾患が5名、腎不全などの泌尿器系疾患が4名などであった。なお、複数の疾患を有するものも多かった。

職員は、59名中高血圧1名、糖尿病1名であった。

3.2 ワクチン接種の状況

前シーズンのワクチン接種率は、入居者81.3%、職員89.8%であったが、今シーズンは、入居者82.3%、職員76.7%と、職員の接種率が低下していた。ワクチン接種に

よる副反応は、職員7名(15.2%)に発赤またはかゆみなどの症状があったが、発熱などの全身反応は認められなかった。なお、入居者に副作用が認められたものはいなかった。

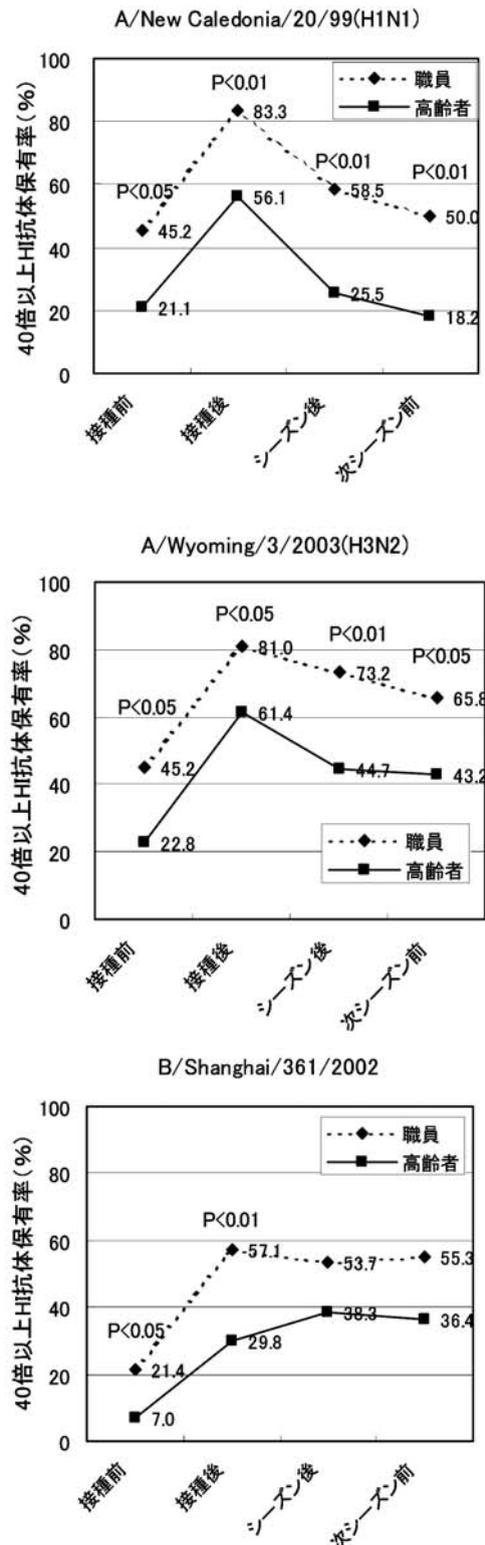


図1 ワクチン株に対する40倍以上HI抗体保有率

3. 3 ワクチン接種者の HI 抗体価測定

3. 3. 1 40 倍以上の抗体保有率の比較

ワクチン株3種類に対する40倍以上の抗体保有率を図1に示す。

A/New Caledonia/20/99(H1N1)については、ワクチン接種前は、高齢者が21.4%(12/57)、職員が45.2%(19/42)、ワクチン接種後は、高齢者が56.1%(32/57)、職員が83.3%(35/42)、シーズン終了後は、高齢者が25.5%(12/47)、職員が58.5%(24/41)、次シーズン前は、高齢者が18.2%(8/44)、職員が50.5%(18/38)であった。いずれも高齢者は職員に比べて抗体保有率は有意に低かった(ワクチン接種前は $P<0.05$ 、ワクチン接種後、シーズン終了後および次シーズン前は $P<0.01$)。

A/Wyoming/3/2003(H3N2)については、ワクチン接種前は、高齢者が22.8%(13/57)、職員が45.2%(19/42)、ワクチン接種後は、高齢者が61.4%(35/57)、職員が81.0%(34/42)、シーズン終了後は高齢者が44.7%(21/47)、職員73.2%(30/41)、次シーズン前は、高齢者が43.2%(19/44)、職員が65.8%(25/38)であった。いずれも高齢者は職員に比べて抗体保有率は有意に低かった(ワクチン接種前、ワクチン接種後および次シーズン前は $P<0.05$ 、シーズン終了後は $P<0.01$)。

B/Shanghai/361/2002 については、ワクチン接種前は、高齢者が7.0%(4/57)、職員が21.4%(9/42)、ワクチン接種後は、高齢者が29.8%(17/57)、職員が57.1%(24/42)であり、いずれも高齢者は職員に比べて有意に低かった(ワクチン接種前は $P<0.05$ 、ワクチン接種後は $P<0.01$)。シーズン終了後は、高齢者が38.3%(18/47)、職員が53.7%(22/41)、次シーズン前は、高齢者が36.4%(16/44)、職員が55.3%(21/38)であり、いずれも高齢者の方が低かったが、有意差はなかった。

このシーズン中に、施設内でB/Shanghai/361/2002によるインフルエンザの患者が複数発生した。シーズン終了後の抗体保有率をみると、職員はワクチン接種後に比べてわずかに低下したが、高齢者はワクチン接種後よりも上昇していた。また、職員・高齢者とも次シーズン前まではほぼそのままの抗体保有率を維持していた。

3. 3. 2 幾何平均抗体価の比較

抗体価の幾何平均値を図2に示す。

なお、HI抗体価10倍以下は5として算出した。

A/New Caledonia/20/99(H1N1)については、ワクチン接種前は、高齢者が13.2、職員が30.7、ワクチン接種後は、高齢者が31.7、職員が66.7、シーズン終了後は、高齢者が16.8、職員が46.6、次シーズン前は、高齢者が13.1、職員が36.3と、いずれの時点でも高齢者は職員に比べて有意に低かった(いずれも $P<0.01$)。

A/Wyoming/3/2003(H3N2)については、ワクチン接種前は、高齢者が14.2、職員が22.1、ワクチン接種後は、高齢者が37.2、職員が59.4、シーズン終了後は、高齢者が22.5、職員が44.3、次シーズン前は、高齢者が20.3、職員が37.2と、A/New Caledonia/20/99(H1N1)とほぼ同様の傾向で、いずれの時点でも高齢者は職員に比べて低かった(接種前および次シーズン前は $P<0.05$ 、シーズン後は $P<0.01$)。

B/Shanghai/361/2002 については、ワクチン接種前は、

高齢者が7.5、職員が13.7、ワクチン接種後は、高齢者が15.3、職員が33.4であり、いずれも高齢者は職員に比べて有意に低かった($P<0.01$)。

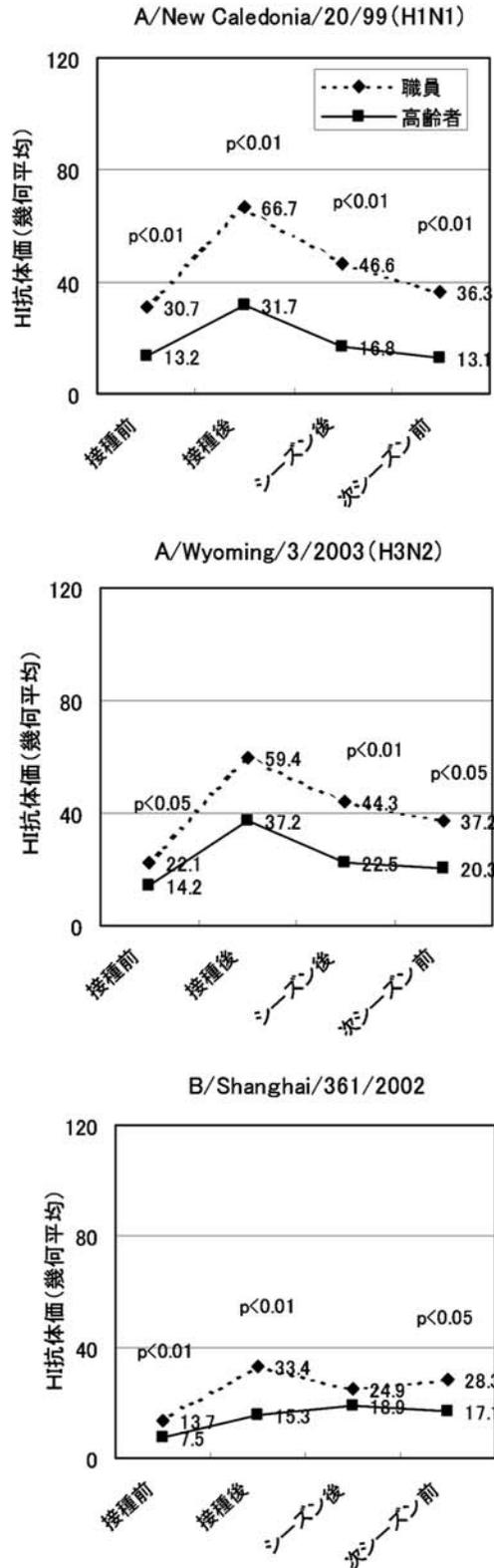


図2 ワクチン株に対する平均抗体価

また、シーズン中のワクチン類似株の流行を反映して、シーズン終了後の抗体価は、高齢者はむしろ上昇して18.9となり、職員の24.9と有意差はなかった。しかし、次シーズン前は、高齢者は17.1、職員が28.3であり、やはり高齢者の方が有意に低かった ($P<0.05$)。

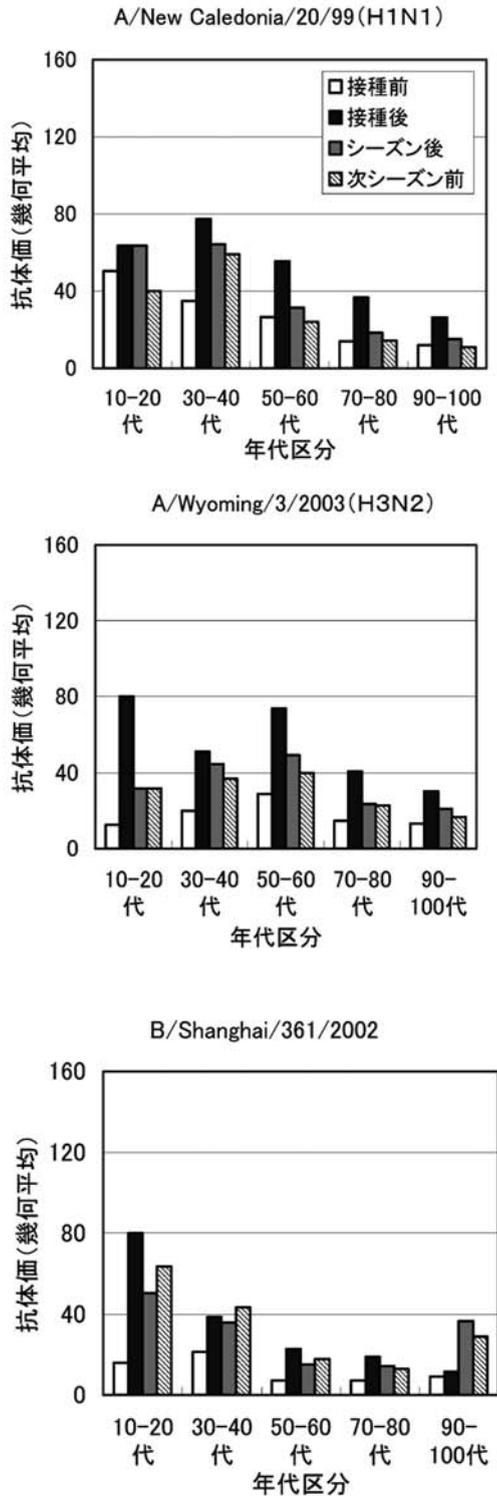


図3 ワクチン株に対する年代別平均抗体価

図3に、平均抗体価を年代別に比較した。各年代の人数は、10-20代3名、30-40代20名、50-60代17名、70-80代39名、90-100代21名であった。

A/New Caledonia/20/99(H1N1)については、ワクチン接種前は、10-20代が最も高かったが、ワクチン接種後・シーズン後・次シーズン前は、30-40代が高かった。

A/Wyoming/3/2003(H3N2)については、どの時期においても、50-60代以上がやや高い傾向にあったが、ワクチン接種後は10-20代が高くなった。

B/Shanghai/361/2002については、接種前は各年代とも低かった。接種後は10-20代では上昇したが、50-60代以上はほとんど上昇しなかった。なお、感染者の多かった90-100代ではシーズン後に顕著に上昇した。

抗体価がいずれも20倍未満であった人は高齢者に6名おり、70才代1名、80才代2名、90才代1名、100才代2名であったが、共通する基礎疾患はなかった。

なお、抗体価が前シーズンに比較して全体的に低値となっているのは、使用した血球が異なる(前シーズンはニワトリ血球、今シーズンはモルモット血球)ことの影響が考えられる。

3.4 インフルエンザ感染者の調査

3月上旬から中旬にかけて施設内でインフルエンザ様疾患の流行があった。

初発は3月5日、C棟に入居している90才女性であり、この後、C棟で複数の患者が発生し、施設として感染拡大防止に努めたにもかかわらず、3日後には遮断していたA棟、B棟に感染が広がっていった(図4)。

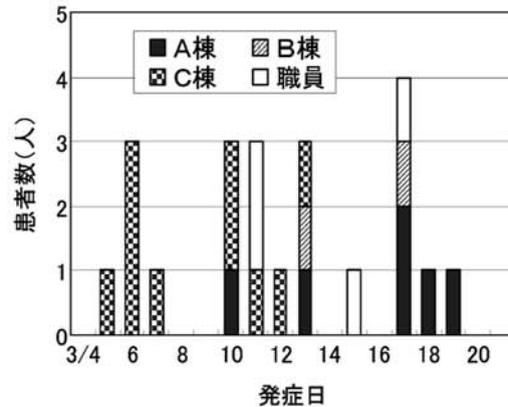


図4 患者発生状況

表1 インフルエンザ様疾患患者発生時の調査

	陽性数/検査数(人数)	総合判定
迅速診断キット	B型 14/34名 (疑陽性2) A型 1/34名	山形系B型感染 22/34名 A香港型感染 1/34名
ウイルス分離	山形系B型 17/33名	
抗体検査*	山形系B型 19/26名 A香港型 1/26名	

*)ペア血清で4倍以上の抗体価上昇を陽性とした

表2 検査結果の一例(患者X)

氏名	発症日	迅速診断キット		ウイルス分離								血清抗体価								特異性			
		検査日	結果	採取日	H1タイプ	A/Moscow/13/98 (H1N1)	A/New Caledonia /20/99(H1N1)	A/Wyoming/3/2003 (H3N2)	B/Johannesburg/5/99	B/Shanghai/361/2002	B/Brisbane/32/2002	採血日		A/New Caledonia/20/99 (H1N1)		A/Wyoming/3 /2003(H3N2)		B/Shanghai /361/2002			B/Johannesburg /5/99		
												急性期 (A)	回復期 (C)	A	C	A	C	A	C		A	C	
X	2005/3/6	3/7	-	3/7	B	<10	<10	<10	1280	80	<10	3/8	3/24	20	40	80	80	20	320	<10	80	B型感染	
		3/8	B	3/8	B	<10	<10	<10	1280	80	<10												
				3/8	B	<10	<10	<10	1280	40	<10												

(ホモ価 1280 80)

表3 分離株の抗原性状

HI価						分離数
A/Moscow /13/98 (H1N1)	A/New Caledonia /20/99 (H1N1)	A/Wyoming /3/2003 (H3N2)	B/Johannesburg /5/99	B/Shanghai /361/2002	B/Brisbane /32/2002	
<10	<10	<10	640	40	<10	2
<10	<10	<10		80	<10	4
<10	<10	<10	1280	40	<10	13
<10	<10	<10		80	<10	5
計						24

(ホモ価)1280 320 2560 1280 80 640

そこで、感染が疑われた34名(高齢者28、職員6)の検査を行った。検査は、臨床での迅速診断キットによる検査と、ウイルス分離およびペア血清による抗体検査を行ない、総合的に判定した。その結果、23名(高齢者18、職員5)がインフルエンザ感染と診断された(表1)。このうち22名がB型、1名がA香港型であった。B型感染者22名のうち17名(高齢者13、職員4)はワクチン接種者であった。

表2に検査結果の一例を、表3に分離されたB型の株24株(ウイルスが分離されたのは17名であるが、複数回検査を行なった人がいるため)の抗原性状を示す。分離されたB型の株は、すべて山形系統のB/Shanghai/361/2002とB/Johannesburg/5/99に対しホモ価と同価か1管の差であり、ワクチン株であるB/Shanghai/361/2002と類似株と考えられた。

初期のC棟での発生と、その後のA・B棟での発生の関連性を検討するため、分離株を比較して感染経路の推定を行った。すなわちHA領域の遺伝子の一部をRT-PCR法により増幅し、ダイレクトシークエンス法により塩基配列を決定した。その結果、施設の有症者(入所者)から分離された16株はすべて99.7~100.0%の相同性を有していた。このウイルスは、この時期県内で流行していた6株のB型インフルエンザウイルスと比較すると、塩基配列が2箇所異なっており、この施設での流行は施設内の同一の感染源から感染が拡大したものと推定された。

これに対し、不顕性感染であった職員1名の株は他の患者の株とは3カ所の塩基配列が異なり、県内流行株のうちの1株と完全に一致した。このことからこの職員だけは施設の外で感染したと考えられた。

ワクチン接種者で感染した者の抗体価の変動を図5に示す。HI抗体価をみると、ワクチン接種後40倍以上の抗体価を有していたものは15名(うち職員3名)中わずか3名(うち職員2名)であったのに対し、感染後の回復期には14名(うち職員3名)であった。しかも160~640倍とワクチン接種では得られない高い抗体価を示すものが多かった。一方、感染してもほとんど抗体価の上昇がみられない者も1名いた。特異的IgA抗体価を見てもHI抗体価とほぼ同様の推移を示した。

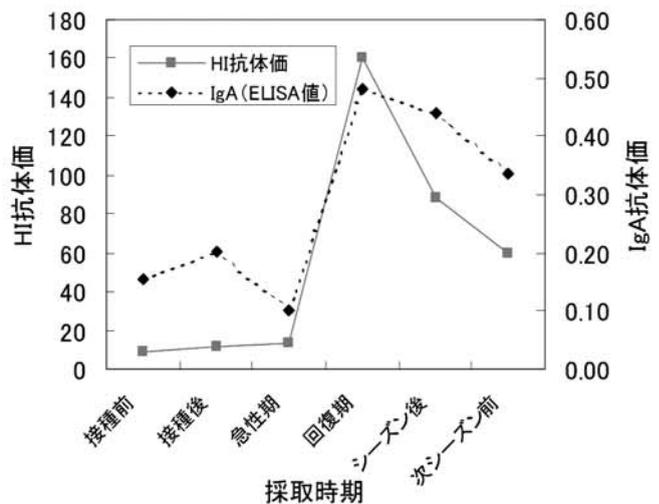


図5 感染者の抗体価変動(平均)

3. 5 インフルエンザ流行の実態調査

上述の流行期に、延べ499検体について、迅速診断キットとウイルス分離によりインフルエンザ流行の実態調査を行ったところ、陽性が3検体検出された(表4)。

このうち2名(高齢者)については、その後インフルエンザ様症状が顕著に現れたため、感染者として扱った。残る1名(職員)は、自覚症状がなく、不顕性感染と考えられた。

表4 インフルエンザ流行の実態調査

	検体採取日	迅速診断キット		ウイルス分離	
		検査数	結果	検査数	結果
1	2004/12/27	0		50	全て陰性
2	2005/1/11	0		50	全て陰性
3	1/25	0		50	全て陰性
4	2/8	6	全て陰性	51	全て陰性
5	2/22	9	全て陰性	50	全て陰性
6	3/7	7	1検体陽性	50	2検体陽性
7	3/23	5	全て陰性	48	1検体陽性
8	4/5	2	全て陰性	50	全て陰性
9	4/19	4	全て陰性	50	全て陰性
10	5/6	2	全て陰性	50	全て陰性
合計		35		499	

4 考 察

高齢者に対するインフルエンザワクチンの効果についての国外事例を見ると、施設入所高齢者では肺炎やインフルエンザの入院リスクを0.4~0.5に、死亡リスクを0.2に減ずるとされ⁴⁾、その重要性はすでに高く評価されている。一方、国内でも神谷らによる厚生科学研究班の研究⁵⁾などで高齢者に対する死亡防止効果が80%と報告されている。

しかし、その効果を血清抗体反応で見ると、高齢者は若年者に比して不良であることが指摘されている^{6) 7)}。国内で高齢者へのワクチンが1回接種になってからの報告では、高齢者は十分な抗体価が得られないとする報告が多い^{8) ~ 10)}。また、小島原ら¹¹⁾は十分な抗体価が得られても経時的に消退する可能性があるとしている。

我々の調査結果では、高齢者と職員を比較した場合、2シーズンのどのワクチン株に対しても、程度の差はあれ高齢者の抗体価が常に低く、ワクチン接種直後はある程度の抗体を獲得していても、シーズンの終わり頃には接種前のレベルまで下がってしまうことが多かった。

また、ワクチン接種により獲得する抗体価は、ウイルス株やそれまでの流行状況などによって大きく異なることが報告されており¹²⁾、我々の調査結果でも同様であった。前シーズンの我々の調査結果²⁾では、特にビクトリア系のB型に対する抗体上昇が悪かった。なお、今シーズンのB型ワクチン株は昨シーズンとは異なる山形系統の株であり、前シーズンほど悪くはなかったが、やはりA型よりは劣った。

さて、近年、インフルエンザの流行は長期化する傾向に

あり、特に高齢者に対しては抗体価が低下してくるシーズン終わり頃には、感染防止に十分な注意が必要である。また、B型に対しては抗体価上昇が悪いうえに、遅れた時期に流行が起こることが多いので特に慎重な対応が望まれる。さらに、ワクチン接種の時期を早くしすぎないように考慮するとか、2回接種を視野に入れた対策が必要と思われる。

ワクチンの実際の効果を患者発生状況から見ると、前シーズンは主にA香港型が県内で流行したが、当該施設ではワクチン接種により職員・高齢者ともほとんどの人がA香港型ウイルスに対して40倍以上の抗体価を獲得しており、感染者を出さずに済んだ。今シーズンは近年では珍しくB型が主流の流行であり、流行時期も遅く、この施設でもワクチン接種をしていたにもかかわらず十分な抗体価が獲得できていなかったため集団感染が起こった。

このように、ワクチン接種は効果もあるが、その効果は流行するウイルスの種類や時期等に左右され、特に高齢者では持続性が悪いなどの限界もあるので、ワクチン接種のみに頼るのは危険である。

また、今シーズンは、全国的に山形系のB型の流行があり、福井県嶺北地方では山形系B型とA香港型のインフルエンザウイルスが分離された。なお、患者発生は2月上旬の第5週から増加し、例年より1ヶ月以上遅い3月上旬の第10週がピークであり、患者数は例年と比較してかなり多かった¹³⁾。

このような状況の中、当該施設においても3月上旬から中旬にかけてB型のワクチン類似株によるインフルエンザ流行があり、22名の罹患者を出した。初発患者の感染経路は明らかではないが、迅速診断キットによる検査で感染初期の検体が陰性であったため、初期対応が遅れ、感染が広まった。なお、迅速診断キットの感度に関しては、発病初期とB型は検出率が低い傾向にある¹⁴⁾。また、ワクチン接種者は迅速診断キットが陰性になることがあるとの報告^{15) 16)}もある。今回の感染者の調査でも、ウイルス分離が陽性でも迅速診断キットでは陰性のケースが他にもあった。このように、臨床現場での迅速診断キットの使用には注意が必要である。

感染者の抗体価の推移をみると、HI抗体価・IgA抗体価ともに、ワクチン接種では抗体価が上昇しなかった人でも感染後には十分な抗体価上昇がみられた。これは、自然感染とワクチン接種とでは免疫応答システムが異なること、ワクチンに含まれる抗原量が限られること、感染は二次刺激であったことなどが要因と考えられる。

後から感染が拡大したA棟・B棟の流行は、施設外から持ち込まれたウイルスの可能性も否定できないが、面会者等にインフルエンザ様症状のあるものはなく、またシーケンスの結果からも同一の感染原によるものと推定された。また、C棟とA棟・B棟の間は徘徊等防止のため入居者の往来は遮断されているので、感染が拡大したのは職員の媒介である可能性が高い。マスク、手洗い、うがいなど一般的な感染防止策を講じてはいたが、患者発生時には慌しく完全な防御が難しいのかもしれない。

また、職員の中に1名ではあるが、不顕性感染者が見つかっている。この不顕性感染者は発見された時期が遅く、分離されたウイルスも施設内の感染者の株とは異なっており、感染拡大には関与していないとみられるが、職員が不顕性感染者となった場合には感染を拡大してしまう危険性

が大きい。従って、高齢者施設内でのインフルエンザ流行を防ぐには、高齢者自身へのワクチン接種よりも職員のワクチン接種の方が重要との報告さえあり¹⁷⁾、患者発生時あるいは流行時に特に職員は十分な注意が必要である。

今回の調査結果から、インフルエンザ対策には、ワクチン接種を行った上でその限界を認識しつつ、感染者の的確な把握や日頃の感染症予防対策の徹底など施設全体でのきめ細かな取り組みが重要と考えられた。木村ら¹⁸⁾も、予防接種のみでなく、キットによる迅速診断、抗ウイルス剤による治療の3段階への対策により高齢者施設でのインフルエンザ対策に成果をあげることができると報告している。

なお、当該施設では、インフルエンザ施設内感染予防の手引き(厚生労働省)¹⁹⁾を基にしながら、今回の研究で得られた知見を取り入れ、施設独自の実施可能なマニュアルを策定・実践していく予定である。

5 まとめ

1. ワクチンにより獲得した抗体価とその持続性はウイルス抗原の種類により差があったが、高齢者は職員に比較すると、抗体保有率や平均抗体価が低かった。
2. 施設内でB型インフルエンザの流行があり、ワクチン接種では抗体価が上昇しなかった人でも感染後には抗体価が上昇した。感染が拡大したのは職員の媒介である可能性が高かった。
3. インフルエンザ対策には、ワクチン接種を行った上でその限界を認識しつつ、感染者の的確な把握や日頃の感染症予防対策の徹底など施設全体でのきめ細かな取り組みが重要と考えられた。

6 謝 辞

この調査にご協力いただいた丹生ケアセンターひまわり荘の職員および関係者の方々に深謝いたします。

参考文献

- 1) 池松秀之、柏木征三郎：高齢者におけるインフルエンザワクチンの効果と安全性，日本臨床，55，2751-2757(1997)
- 2) 中村雅子他：高齢者施設におけるインフルエンザワクチンの感染防御効果の検証(第1報) - 2003/2004シーズン、福井県衛生環境研究センター年報，3，78-83(2004)
- 3) 地方衛生研究所全国協議会および国立感染症研究所：病原体検出マニュアル，インフルエンザ(2003)
- 4) 廣田良夫：インフルエンザワクチン接種の動向，臨床と微生物，29，171-174(2002)
- 5) 神谷齋他：インフルエンザワクチンの効果に関する研究，総合研究報告書(平成9-11年度)厚生省厚生科学研究報告
- 6) 多屋馨子：ワクチンによるインフルエンザの予防，総合臨床，54，279-287(2005)
- 7) 加地正英他：高齢神経疾患患者へのインフルエンザワクチン接種，感染症学雑誌，76，63-268(2002)
- 7) 予防接種に関する検討会中間報告書：厚生労働省健康局結核感染症課(2005)
- 8) 岡成寛他：老健施設でのインフルエンザワクチン1回接種前後の抗体価の変化，日本医事新報，4148，28-30(2003)
- 9) 千屋誠造他：ある老人福祉施設におけるインフルエンザワクチン接種と予防効果，高知衛研報，49，25-29(2003)
- 10) 木村三生夫他：最新のインフルエンザ対策，臨床とウイルス - 予防、診断、治療，32，251-265(2004)
- 11) 小島原典子：HI 価の推移からみたインフルエンザワクチンの有効性，医学のあゆみ，211，1088-1089(2004)
- 12) 村山直也：高齢者におけるインフルエンザワクチン接種後の抗体変動と副反応，感染症学雑誌，74，30-36(2000)
- 13) 中村雅子他：2004/2005 シーズンの福井県のインフルエンザ，福井県衛生環境研究センター年報，3，182-188(2004)
- 14) 三田村敬子：インフルエンザの診断と治療 - 臨床症例のウイルス排泄からの考察 - ，ウイルス，56，109-116(2006)
- 15) 西村秀一：日本医事新報，4087，91-92(2002)
- 16) 高平好美：日本医事新報，4242，27-32(2005)
- 17) J.Potter et al. : Influenza Vaccination of Health Care Workers in Long-Term-Care Hospitals Reduces the Mortality of Elderly Patients, J.Infect.Dis. , 175, 1-6(1997)
- 18) 木村三生夫他：高齢者におけるインフルエンザワクチン接種の効果に関する研究，臨床とウイルス，27，138-153(1999)
- 19) インフルエンザ施設内感染予防の手引き(平成18年2月改訂版)：厚生労働省健康局結核感染症課

未規制発生源からのダイオキシン類流入河川における 汚染機構について

一年間濃度変動と各汚染源寄与割合の推定

熊谷宏之・藤井幸雄・神戸真暁

Yearly Change of Concentration on the River of Dioxins from
Unregulated Generation Source in Law in Fukui

Hiroyuki KUMAGAI, Yukio FUJII, Tadaaki KANBE

これまで、福井県内の一部河川でダイオキシン類が高濃度で検出される要因として、事業場系未規制発生源（染色排水）の関与を指摘してきたが、平成 17 年度は、染色排水が流入する中小河川で詳細に調査して年間濃度変動を把握した。その結果、染色排水が濃度上昇に寄与するケースが非灌漑期で顕著に認められ、4 年連続で環境基準を超過した馬渡川下流における染色由来の汚染寄与割合は、毒性等量（TEQ）ベースで灌漑期では 50% を下回るものの、非灌漑期では 60～80% 程度と試算され、時期によって農業由来の汚染寄与割合と逆転することが確認された。

1 はじめに

福井県では、これまで本県特有の事業場系未規制発生源（染色排水）や過去に使用された農薬（CNP、PCP）由来^{1,2)}によって、一部の河川ではダイオキシン類濃度が高くなる傾向が認められ、環境基準超過の要因となる可能性があることを指摘した³⁻⁶⁾。また、同時に特異的な異性体組成が認められる特殊な染色系水試料を取り扱うにあたっては、さまざまな分析上の問題点も確認され、毒性等量（TEQ）濃度の精度確保を図るための注意点などについても併せて報告してきた^{3,4)}。

しかしながら、これまでの調査は年 2～3 回のため、特に流入負荷変動が大きく汚染源の影響を受けやすい中小河川では正確な年間評価が困難であり、年間を通して染色系未規制発生源がどの程度寄与しているかなど、汚染状況を十分把握できているとは言い難い面があった。

そこで今回、染色排水が流入する中小河川で詳細な調査を行い、特に今回の調査を含めて 4 年連続で環境基準を超過している馬渡川を中心に、年間濃度変動や染色系未規制発生源の寄与割合などを把握したので報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点

染色排水が流入する九頭竜川水系の中小河川のうち、過去にダイオキシン類が比較的高濃度で検出されている 4 河川を対象とし、特に馬渡川と磯部川を中心に、上流、農業（水田）排水路、中流（染色排水流入前）、下流（染色排水流入後）で、冬季降雪時を除く年 4～11 回水質調査（一部、日内変動調査も含む。）を行った。調査地点のイメージは図 1 に示すとおりである。

また、同採水地点で年 1 回の底質調査と、同地域内の 2 地点で年 4 回の大気調査も行った。

<調査地点>

①大気（2 地点、年 4 回）

福井局、衛生環境研究センター

②水質（4 河川 12 地点、年 4～11 回）

馬渡川（上流；経田排水 7 号合流点、農業排水路；灯明寺川明新小学校付近、中流；明新歩道橋下、下流；末端（黒丸新橋））

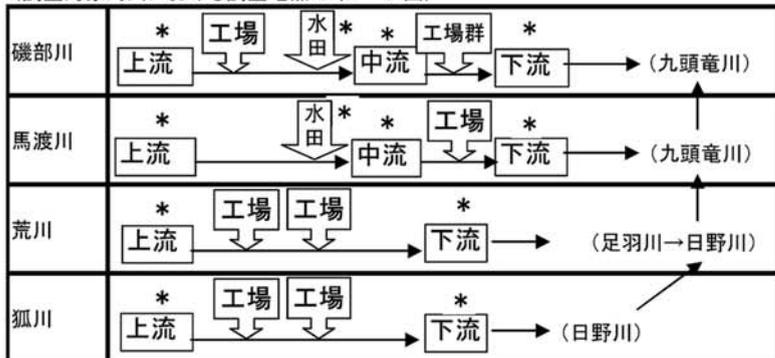
磯部川（上流；染色排水流入前、農業排水路；千本木橋前、中流；松木橋付近、下流；安沢橋）

荒川（上流；東今泉橋、下流；水門（吉野橋））



図 1 調査地点(位置関係)

(調査対象河川における調査地点のイメージ図)



(備考) * の地点で調査

表1 分析前処理操作の概略

媒体	試料量	抽出	精製・分画操作
大気	1000m ³	QMF：ソックスサーム (トルエン抽出) PUF：アセトンソックスレー抽出	(PUF:液液抽出 (ヘキサン-水)) →多層シリカゲルクロマトグラフラフィー →活性炭HPLC (Fr2:Co-PCB, Fr3:DD/DF)
河川水質	24~27L	固相抽出→ソックスサーム (トルエン抽出)	(硫酸処理) →多層シリカゲルクロマトグラフラフィー→活性炭分散シリカゲル クロマトグラフラフィー (Fr2:mono-PCB, Fr3:non-PCB, DD/DF)
河川底質	40g	トルエンソックスレー抽出	(硫酸処理) →多層シリカゲルクロマトグラフラフィー→活性炭分散シリカゲル クロマトグラフラフィー (Fr2:mono-PCB, Fr3:non-PCB, DD/DF)

表2 HRGC-HRMSの測定条件

ガスクロマトグラフ		Agilent HP6890			
質量分析装置		JEOL JMS700D			
測定対象物質		TeCDDs,TeCDFs PeCDDs,PeCDFs HxCDDs,HxCDFs	PCDDs (4~8Cl) PCDFs (4~8Cl) <4 ^ク ルビ ^ン ク>	PCDDs (4~8Cl) PCDFs (4~8Cl) <5 ^ク ルビ ^ン ク>	PCDDs (4~8Cl) PCDFs (4~8Cl) <5 ^ク ルビ ^ン ク>
GC条件	使用カラム	Supelco製 SP-2331 長さ 60m 内径 0.32mm 膜厚 0.20 μ m	J&W製 DB-17 長さ 30m 内径 0.32mm 膜厚 0.25 μ m	関東化学 HT8-PCB 長さ 60m 内径 0.25mm 膜厚 -	Inventx RH12ms 長さ 60m 内径 0.25mm 膜厚 -
	オープン温度	140°C(1.5min) ↓10°C/min 200°C(0min) ↓2.5°C/min 255°C(30min)	120°C(1.5min) ↓20°C/min 160°C(0min) ↓3°C/min 280°C(12min)	100°C(1.5min) ↓20°C/min 180°C(0min) ↓2°C/min 240°C(0min) ↓4°C/min 320°C(7min)	130°C(1.5min) ↓15°C/min 210°C(0min) ↓3°C/min 310°C(0min) ↓5°C/min 320°C(17min)
	キャリアガス流量 (He)	1.8ml/min (Constant Flow)	1.5ml/min (Constant Flow)	1.5ml/min (Constant Flow)	180kPa (Constant Pressure)
	注入量	1 or 2 μ l	1 μ l	1 μ l	1 μ l
	注入口温度	260°C	280°C	290°C	300°C
	注入方式	スプリットレス	スプリットレス	スプリットレス	スプリットレス
MS条件		分解能10000以上、イオン化電圧38eV、イオン化電流500 μ A、SIM測定			

狐川 (上流；木田橋通交差付近、下流；狐橋)

- ③底質 (4河川12地点、年1回)
水質と同地点

2. 2 測定方法

環境媒体ごとの測定マニュアル (環境省通知) ^{7,8)} および JIS K 0312 ⁹⁾ に準拠し、試料採取、前処理操作、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計 (HRGC-HRMS) による測定を行った。表1に分析前処理操作の概略を、表2にHRGC-HRMSの測定条件を示した。

従前 ⁵⁾の方法と異なる点については、前処理操作のうち、分画は大気試料以外すべて活性炭分散シリカゲルで行った。また、HRGC-HRMSでは、概ね従前 ⁵⁾と同じであるが、特に染色排水が流入する下流地点においては、GCカラムにRH-12msを追加し、これまで採水地点によっては同定・定量にやや難があった異性体(1,2,3,7,8-PeCDF、#123、#126)の精度向上を図るなど、4種類のGCカラム(SP-2331、DB-17、HT8-PCB、RH-12ms)でクロスチェックを行い、一層の分析精度の確保に努めた。

3 結果および考察

3. 1 ダイオキシン類濃度 (TEQ濃度)

大気、底質については、すべて環境基準を下回っていた。しかし、水質については、馬渡川 (中流) で 1.1pg-TEQ/L、馬渡川 (下流) で 1.2 pg-TEQ/L、狐川 (下流) で 1.4 pg-TEQ/L (いずれも年平均値) となり、環境基準を超過した。

なお、代掻き、田植え時の最高濃度データを年間評価の対象として不適当と考えて除外すると、馬渡川 (中流) では 0.60pg-TEQ/L、狐川 (下流) では 0.46pg-TEQ/L と環境基準以下となったが、馬渡川 (下流) では 1.1 pg-TEQ/L と 4月下旬データの有無に関係なく環境基準を超過した。

分析結果の詳細は表3のとおりである。

3. 2 河川の汚染機構

3. 2. 1 年間濃度推移

馬渡川と磯部川におけるダイオキシン類濃度 (TEQ) の年間推移を図2に示す。2河川とも、灌漑期では中流と下流は同濃度レベルか、中流の方が濃度が高くなるケースもみられるが、非灌漑期では中流より下流の方がすべて濃度が高くなっている。特に馬渡川では、代かき時 (4月下旬) の最高濃度データを除外しても、年間評価で 1.1

表3 ダイオキシン類分析結果(水質、底質、大気)

調査河川	地点	水質												底質	
		4月	4月-2	5月	6月	7月	8月	9月	10月	10月-2	11月	12月	2月	年平均	(6,7月)
磯部川	上流			0.84	0.45	0.35		0.16						0.45	10
	農排			0.69	0.40	0.093		0.11						0.32	10
	中流	0.29		0.73	0.47	0.33	0.69	0.14	0.12		0.13	0.15	0.34	20	
	下流	0.59		0.72	0.50	0.32	0.43	0.23	0.24		0.53	0.99	0.51	1.7	
馬渡川	上流			0.24	0.46	0.31		0.15					0.29	9.5	
	農排			0.57	0.67	1.9		0.63					0.94	87	
	中流	0.29	6.0	0.64	0.97	0.76	0.96	0.49	0.63	0.23	0.64	0.36	1.1	7.4	
	下流	0.75	2.7	0.64	0.76	0.94	1.4	1.6	1.1	0.91	1.1	1.4	1.2	17	
荒川	上流			0.47		0.15			0.10		0.13		0.21	0.21	
	下流			0.60		0.39			0.14		0.21		0.34	1.3	
狐川	上流			0.53		1.0			0.29		0.23		0.51	13	
	下流			4.4		0.97			0.19		0.23		1.4	7.6	
大気	福井局	0.034					0.042		0.040			0.027	0.036	—	
	衛環研C	0.045					0.035		0.058			0.040	0.045	—	

(注1)単位は、水質の場合pg-TEQ/L、底質の場合pg-TEQ/g、大気の場合pg-TEQ/m³
 (注2)10月-2と11月の馬渡川および磯部川のデータは日内変動調査の平均値を記載(下記参照)

○日内変動調査

河川	地点	10月28日			11月9日		11月17日		11月18日
		9:00	13:00	17:00	9:00	15:00	15:30	9:30	
馬渡川	中流	0.24	0.27	0.18	0.90	0.38			
	下流	1.2	0.86	0.67	1.1	1.0			
	磯部川	中流	0.14	0.12					
	下流	0.62	0.44						

<参考>河川水のSS濃度(mg/L)および底質の含水率(%)と強熱減量(%)

調査河川	地点	水質(SS:mg/L)												底質	
		4月	4月-2	5月	6月	7月	8月	9月	10月	10月-2	11月	12月	2月	含水率(%)	強熱減量(%)
磯部川	上流			20	11	10		5						30.3	2.3
	農排			21	12	2		<1						31.8	9.3
	中流	13		19	16	18	21	18	6		3.3	6	66.1	7.1	
	下流	16		17	20	13	10	10	8		10.9	12	31.2	2.5	
馬渡川	上流			5	9	5		11						39.5	2.4
	農排			10	8	13		8						64.4	3.6
	中流	4	26	8	7	12	17	13	27	4,15,4	12,4	4	28.9	2.0	
	下流	16	28	16	20	19	35	42	28	21,19,17	21,23	27	43.1	15.8	
荒川	上流			10		5			2		4		53.8	7.9	
	下流			28		16			2		4		28.8	2.5	
狐川	上流			23		44			10		7		41.6	6.7	
	下流			192		27			4		6		36.5	4.5	

pg-TEQ/Lと環境基準を超過し、個々のデータの半数が環境基準値を超えている。CNP由来の指標でもある1,3,6,8-TeCDDなどの異性体濃度は、各月とも下流は中流に比べて概ね同レベル以下となっており、異性体によっては染色排水による希釈効果もあるとみられるが、トータル的には染色排水が濃度上昇に寄与しているケースが多くみられ、特に非灌漑期で顕著に認められる。

3.2.2 各汚染源寄与割合の推定

(1) 馬渡川

環境基準を超過した馬渡川において、中流および下流地点の濃度から染色排水由来の汚染負荷割合を推定してみた。染色由来の寄与がないと推察される異性体について、下流で濃度上昇が認められない場合は染色排水以外の影響はないものとし、一部で算定上無視できないレベルの濃度上昇や低下が認められる場合は、中流から下流地点到達(約1km区間)までに、底質からの巻き上がり、浮遊物質(SS)の沈降や他の流入水等による濃度変化があるとして、排水合流直前地点におけるトータルTEQ濃度を中流地点の濃度組成から補正した。河川流量に対する染色排水量の割合を約20%程度と仮定した場合¹⁰⁾、TEQベースでの染色排水の汚染負荷割合は、4月下旬～8月は50%を下回るが、代掻き前の4月と9月～2月は60～80%程度

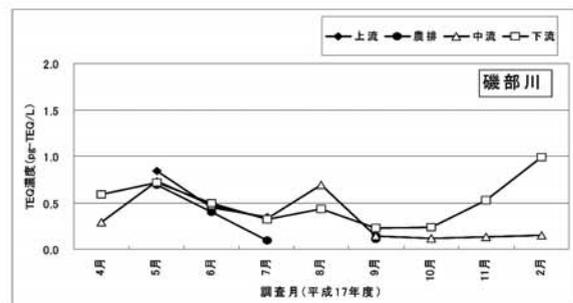
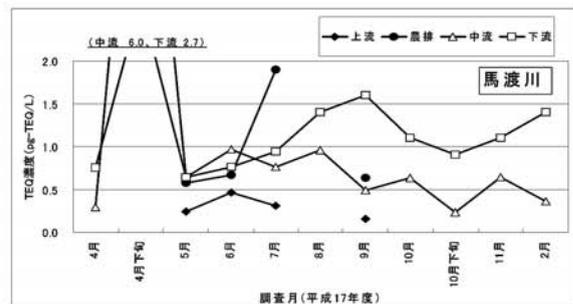


図2 河川中のダイオキシン類濃度推移(平成17年度:馬渡川、磯部川)

になると試算された。次に、上流～中流までは染色排水由来特有の特異的な同族体・異性体組成パターンは認められないことから、農業および燃焼由来が主な汚染源とみられ、2,3,4,7,8-PeCDFはすべて燃焼由来と仮定し、当センター屋上で調査した降下物の濃度組成を考慮して、図3に示すように各汚染源のTEQベースでの寄与割合を試算した。ちなみに、大気濃度の組成を考慮しても同程度の試算結果となった。以上の試算結果をもとに、下流地点における各汚染源からのTEQベースでの寄与割合を試算すると図4のとおりとなり、灌漑期では農業由来が、非灌漑期では染色由来が大きなウエートを占めていると考えられる。

また、下流地点における主要異性体の構成比を図5に示すが、この汚染源指標となる異性体の構成割合は、前述で試算した各汚染寄与割合の推察結果(図4)の傾向と比較的一致しており、その推察結果の妥当性が示唆される。

(2) 磯部川、荒川、狐川

馬渡川以外の3河川について、馬渡川と同様な試算方法で汚染寄与割合を算定するには、かなり無理があるが、参考までに試算した。

染色由来分のTEQベースでの汚染寄与割合を概算すると、磯部川下流地点では、灌漑期で10～20%程度、非灌漑期で50～80%程度と、馬渡川と同様の傾向がみられた。また、年4回調査した荒川下流においては20～40%程度、狐川下流においては10～20%程度と50%を下回った。ただし、実測ベースでみると、馬渡川と磯部川はTEQベースと同様の傾向がみられるものの、荒川と狐川では、特に非灌漑期で大きく異なる点もみられ、逆に実測ベースでは染色由来が50%を超えるのではないかとみられた。

馬渡川は、流路延長も4.2kmと短く、調査した中流と下流間に県内最大の繊維染色工場が1工場ある単純な系であり、汚染寄与割合の算定が比較的容易である。しかし、磯部川では、上流と中流間で染色排水の流入が一部みられるなど単純ではなく、上流と下流のみで調査した荒川と狐川は、染色排水の流入地点から下流調査地点までかなりの距離があり、異性体濃度組成もかなり変化している可能性がある。したがって、馬渡川以外の3河川については、調

査地点をさらに細分化するか、別の試算方法を考える必要がある。

前報⁵⁾で、染色由来の異性体濃度組成が必ずしも一様でない面があることから、ケミカルバランス法(CMB法)¹⁾など統計的手法を用いて発生源寄与率を推定することには限界があるのではないかと述べた。しかし、柏木ら¹²⁾がCMB法による発生源寄与率の推定方法として、未確認発生源分を算定でききる方法を開発しており、これによって染色由来分を算定できるものか興味を持たれる。

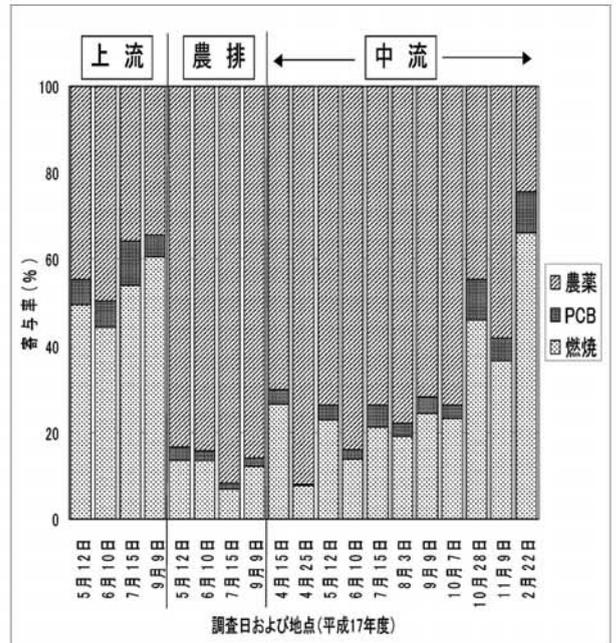


図3 馬渡川上流～中流における各汚染源寄与の推定結果 (TEQベース)

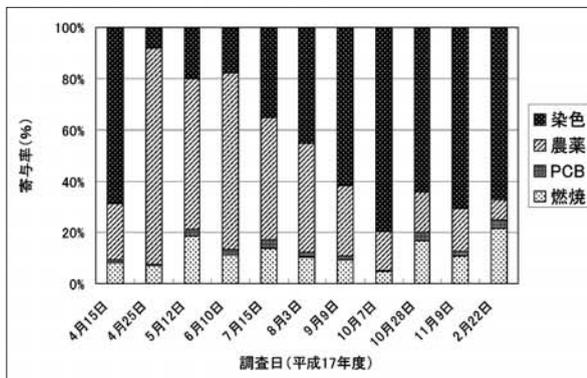


図4 馬渡川下流における各汚染源寄与の推定結果 (TEQベース)

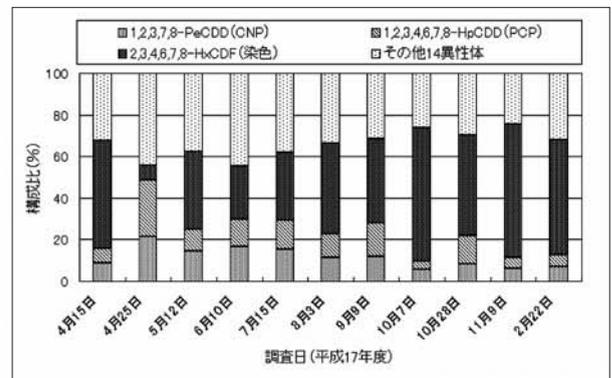


図5 馬渡川下流における主要異性体の構成比 (TEQベース)

3.2.3 日内変動

馬渡川においては10月と11月に、磯部川においては11月に日内変動調査(1日に2~3回採取)を行ったが、このうち馬渡川の10月の日内変動調査に着目した。中流と下流の同族体組成を図6に、農薬(CNP、PCP)および染色由来と指標とみられる中流と下流の主な異性体濃度比を表4に示す。図6をみると、中流では組成パターンにほとんど違いがないのに対し、下流では最も濃度が高かった9時時点だけ組成パターンが異なり、PCP由来にやや類似した構成となっている。しかし、農薬由来(CNP、PCP由来)の指標となるいくつかの異性体について、中流と下流の濃度比(下流/中流)を比較すると、表4に示すように9時時点においては、1,2,3,4,6,7,8-HpCDDが8.7、OCDDが14と濃度比が大きくなるのに対し、その他の異性体では1.5~2.5程度であることから、中流~下流間でPCP由来の影響を受けたとは言いがたい。むしろ、HpCDDとOCDDの濃度が比較的高い染色排水の流入があったものと推察される。これと類似した結果は前報^{5,6)}でも指摘しており、染色排水では濃度組成に大きな変動が生じる可能性を示したものと見える。

3.2.4 汚染メカニズムと今後の対策

上流~下流地点における年間濃度変動や各汚染寄与割合の推定結果などから、環境基準を超過した馬渡川では以下のような汚染メカニズムが考えられる。

- ①農薬由来の影響については、代掻き、田植え時の一過性のデータを除けば、農薬由来のみで環境基準を超過する可能性は低いと考えられる。しかし、農薬由来と燃焼由来によって全国平均濃度(平成16年度環境省集計;河川0.25 pg-TEQ/L)¹³⁾を常に上回る水準にあると考えられる。
- ②染色排水からの影響については、合流直前地点より高濃度で1pg-TEQ/L以上の染色排水が流入しているケースが比較的多いのではないかと推察され、最高5pg-TEQ/L程度と逆算される。これは、平成15年度に磯部川と荒川流域の2事業所で調査した排水濃度と同レベルであり、当該事業所には適用されないが、排水基準(10 pg-TEQ/L)は概ね下回るのではないかと推察される。しかし、合流直前までの河川水質濃度レベルと河川流量では希釈しきれないものと考えられる。
- ③農業排水路の底質濃度が87 pg-TEQ/gと比較的高く、水田土壌を調査した他の報告^{14,15)}でも平均数十pg-TEQ/gで検出されることから、水田土壌そのものの影響を顕著に受けている可能性は否定できない。馬渡川では水深も比較的浅いため、水質は底質からの巻上げの影響を受けやすいと考えられる。
なお、下流での底質濃度は農業排水路に比べやや低く、下流における底質の異性体組成は水質ほど顕著に染色由来パターンを示さない。したがって、水田土壌粒子などとは異なり、染色由来では水中に分散した状態でさらに下流へ流下しやすいのではないかと推察される。
今後の対策として、以下のことが考えられる。
- ①導水による河川流量の確保で染色排水の流量割合を約10%程度にし、さらに合流直前の濃度を0.5pg-TEQ/L以下にできれば、仮に染色排水の濃度が5 pg-TEQ/Lであっても、合流後の下流地点は1 pg-TEQ/L以下と試算できる。しかし、流量確保は濃度を下げるだけで汚染負荷を低減させる根本的な対策とはならない。

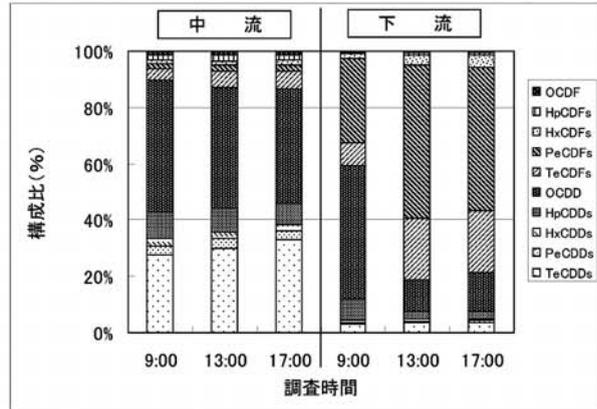


図6 馬渡川(中流、下流)における同族体構成比(日内変動調査;10月28日)

表4 馬渡川における中流と下流の異性体濃度比(10月日内変動調査)

	汚染源	異性体	TEF	濃度比(下流/中流)		
				9:00	13:00	17:00
TeCDD	CNP	1368	—	1.53	1.06	0.83
		1379	—	1.81	1.19	0.97
TeCDF	CNP	2468	—	1.63	1.06	0.89
PeCDD	CNP	12468, 12479	—	1.92	1.60	1.24
		12368	—	1.74	1.32	1.16
		12379	—	1.89	1.53	1.21
		12378	1	1.67	1.75	1.67
PeCDF	CNP	12468	—	2.17	2.01	1.59
HxCDF	PCP	124689	—	2.45	1.71	1.44
HpCDD	PCP	1234678	0.01	8.71	2.78	2.39
HpCDF	PCP	1234689	—	2.68	1.87	1.78
OCDD	PCP	12346789	0.0001	13.8	2.30	2.48
TeCDF	染色	1368	—	400	329	337
PeCDF	染色	13678	—	1307	1373	797
HxCDF	染色	123479	—	212	524	424
		234678	0.1	52.2	35.5	48.8

(注)検出下限未満は検出下限の1/2として算出

- ②農薬由来対策としては、凝集剤を用いて水田土壌からの流出を抑制させる報告例¹⁶⁾もみられるが、実用性に疑問もある。今後、微生物分解などが実用的になればとも期待するが、現時点では、面源汚染対策は難しい。
- ③現時点では、点源汚染対策として、染色排水からのダイオキシン類を低減させることが最も効果的と考えられる。十分に低減できれば逆に染色排水が希釈効果となって河川水中のダイオキシン類濃度を低下してくれる側面もあるだろう。

このためには、染色排水からのダイオキシン類の生成・排出機構を解明する必要があり、平成18年度から本格的に調査研究に取り組む。解明できれば、原材料や染色工程の見直しなどによって低減化の道が開けるのではないかと考えられる。

4 まとめ

今回、染色排水が流入する九頭竜川水系の中小河川のう

ち、4河川を対象に詳細に調査を行い、環境基準を超過した馬渡川を中心に、各汚染源からの汚染寄与割合を試算するなど解析を行った。その結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 馬渡川と磯部川の調査結果をみると、灌漑期では、中流と下流は同濃度レベルもしくは中流の方が濃度が高くなるケースもみられるが、非灌漑期では、下流の方がすべて濃度が高くなっている。
- (2) 特に馬渡川では、年間評価で中流 1.1pg-TEQ/L および下流 1.2pg-TEQ/L と環境基準を超過した。なお、代掻き時(4月下旬)の最高濃度データを除外すると、中流は 0.60pg-TEQ/L と環境基準以下となるが、下流は 1.1pg-TEQ/L と変化なく環境基準超過であり、下流では染色系未規制発生源が濃度上昇に寄与しているケースが多くみられる。
- (3) また、馬渡川では、河川流量に対する染色排水量の割合を約 20%と仮定した場合、TEQ ベースでの染色排水の汚染負荷割合は、4月下旬～8月は 50%を下回るが、9月～2月は 60～80%程度になると試算され、灌漑期と非灌漑期で農薬由来の汚染負荷割合と逆転することが確認された。

参考文献

- 1) 益永茂樹他：農薬のダイオキシン不純物，廃棄物学会誌，13(5)，247-254 (2002)
- 2) 清家伸康他：水田土壤中ダイオキシン類の起源と推移，環境化学，13(1)，pp.117-131 (2003)
- 3) 熊谷宏之他：未規制発生源からのダイオキシン類による河川への影響について—特異的な異性体組成と染色系未規制発生源との関係—，福井県衛生環境研究センター年報，2，88-97 (2003)
- 4) 熊谷宏之他：福井県内の河川におけるダイオキシン類組成の特徴と汚染由来について—特異的な異性体組成と未規制発生源との関係—，第 13 回環境化学討論会講演要旨集，608-609 (2004)
- 5) 熊谷宏之他：山間部および高濃度水域におけるダイオキシン類の汚染実態と特徴—汚染由来の推定と都市部および沿岸部との比較—，福井県衛生環境研究センター年報，3，93-107 (2004)
- 6) 熊谷宏之他：福井県における未規制発生源からのダイオキシン類による河川水への影響度について，第 14 回環境化学討論会講演要旨集，36-37 (2005)
- 7) 環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室大気環境課：ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル (平成 13 年 8 月)
- 8) 環境庁水質保全局水質管理課：ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル (平成 12 年 3 月)
- 9) 日本工業規格：JIS K0312 工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナー PCB の測定方法 (1999) (2005.6.20 改正)
- 10) 福井県：馬渡川水質保全計画，平成 8 年 3 月
- 11) 柏木宣久他：関数関係解析による Chemical Mass Balance，応用統計学，Vol.31，No.1，59-74 (2002)
- 12) 柏木宣久他：環境汚染に対する未確認発生源の寄与率の推定，第 15 回環境化学討論会講演要集，254-255
- 13) 環境省：平成 16 年度ダイオキシン類に係る環境調査結果，平成 17 年 11 月
- 14) 環境省：水田等農用地を中心としたダイオキシン類の排出実態調査結果，平成 14 年 12 月
- 15) 加藤陽一他：水田土壤中のダイオキシン類残留量及び流出量の推計，第 15 回環境化学討論会講演要集，18-19
- 16) 牧野知之他：凝集剤による水田からのダイオキシン類の放出抑制，第 13 回環境化学討論会講演要集，250-25

医療機関におけるアデノウイルス 37 型と 8 型による 流行性角結膜炎の発生

中村 雅子・東方 美保・松本 和男・堀川 武夫・山岸 善也¹⁾

An Outbreak of Epidemic Keratoconjunctivitis Caused by Adenovirus Type 37 and 8
at one Ophthalmological Clinic

Masako NAKAMURA, Miho TOHO, Kazuo MATSUMOTO, Takeo HORIKAWA, Zenya YAMAGISI

1 はじめに

流行性角結膜炎 (Epidemic Keratoconjunctivitis: 以下 EKC) は結膜の充血と浮腫、眼瞼の腫脹、眼脂を伴う急性結膜炎で、角膜実質の表層に時として長期にわたる点状の混濁を起こす¹⁾。病因となるのはアデノウイルス 8 型、19 型、37 型などの D 群のアデノウイルス (以下 Ad) である。以前は眼科医や医療従事者などの手を介した接触感染が多く見られたが、現在では、職場、病院、家庭内などの人が濃密に接触する場所での流行的発生も見られる²⁾。その強い感染性により院内感染を引き起こし診療機能を麻痺させてしまうばかりでなく、時に社会問題に発展する場合もある³⁾。

EKC は 5 類感染症として感染症発生動向調査の対象疾患になっており、福井県では定点を定め病原体検査も行っているが、眼科定点は嶺北地方に 3ヶ所あるのみであり狭い地域での流行をとらえることは難しい。

今回、1 医療機関から EKC の患者が多発しているとの情報提供があり、検体の提供を得て Ad の検出、同定および Ad37 分離株のゲノムタイピングを行ったのでその結果を報告する。

2 調査と方法

2.1 材料

2004 年 8 月から 9 月にかけて、福井市内のある医療機関で採取された患者 12 名の結膜拭い液 12 検体を材料とした。患者の診断名は流行性角結膜炎 11 名、咽頭結膜熱 1 名であり、いずれも医療機関で行った迅速診断 (アデノチェック) で陽性～強陽性を示した。

臨床症状は流行性角結膜炎の患者は角結膜炎の他、リンパ節腫脹および咽頭痛であり、咽頭結膜熱の患者は結膜炎、咽頭痛および発熱であった。

2.2 Ad の検出および同定

Ad の検出および同定には、遺伝子検出法と培養細胞を用いたウイルス分離-中和試験とを併用した。

遺伝子検出法は、DNA Extractor Kit (和光) を用いて DNA を抽出して、Ad 型特異的 PCR 法と PCR-RFLP 法を行った。Ad 型特異的 PCR 法のプライマーは、病原体検出マニュアル⁴⁾に記載された Ad8 と Ad37 を検出する (表 1) を使用した。PCR-RFLP 法は加瀬ら⁵⁾の方法に

従った。すなわち PCR 法により Ad の共通領域を増幅し⁶⁾、その産物を *Hae* III、*Rsa* I、*Hpa* II の 3 種類の制限酵素で切断してそのパターンを比較することにより血清型別を行った。

ウイルス分離は CaCo-2、HEp-2、VERO-E6、MRC-5 の 4 種類の細胞を用い、1 週間ずつ少なくとも 3 代培養した。Ad 様の CPE が現れたものについて、国立感染症研究所分与の抗血清を用い中和試験を実施した。

表 1 型別 PCR で使用したプライマー

名称	増幅位置	塩基配列	増幅サイズ
Ad8F	482-506	5'-TTTATCAAATAATggTggAAATATA-3'	382bp
Ad8R	846-869	5'-TgACATAATTgAATTTTgATTTTCg-3'	
Ad37F	264-291	5'-CTACTgATAAAAACTTgAgCTTgC-3'	672bp
Ad37R	916-936	5'-TgACTCCTggCTgATCAggTT-3'	

2.3 Ad37 分離株のゲノムタイピング

Ad37 分離株について DNA を抽出し、RFLP 法を実施してゲノムタイピングを行った。

DNA 抽出は超遠心法によりアデノウイルス粒子を集めた後、常法に従って行った。RFLP 法には *Bam*HI、*Bgl*I、*Bgl*II、*Eco*R I、*Hind*III、*Sac*I、*Sma*I、*Xho*I、*Sal*I の 9 種類の制限酵素を用いた。各酵素の使用説明書に従い反応液を作成し、それに抽出した DNA 1.0 μl を加え至適温度で 1 夜反応させた。電気泳動は TAE buffer を用いて 1.0% Agarose gel にて 2hr 泳動し、SYBR Green I で染色した。

3 結果

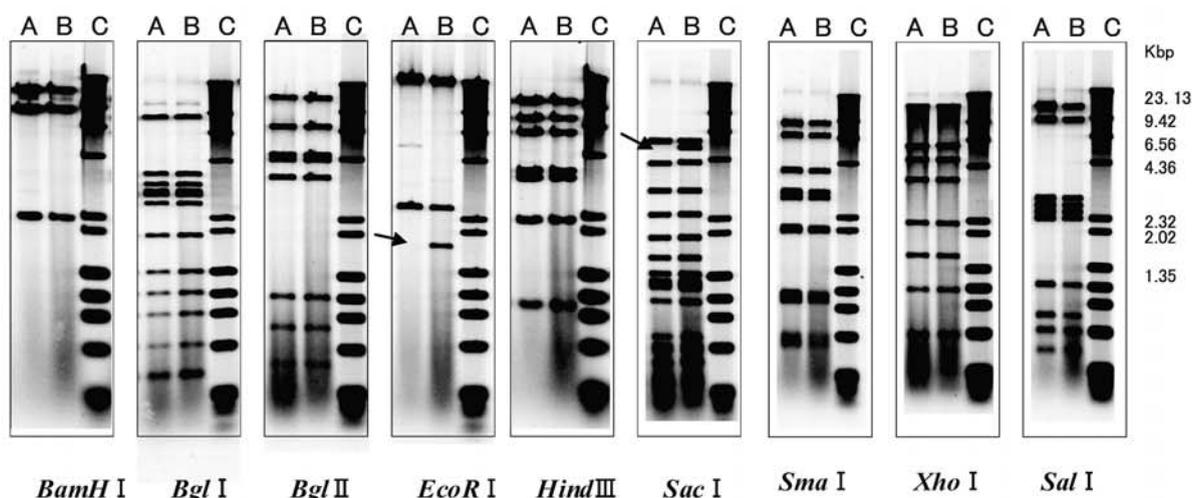
3.1 患者発生状況

検体を採取した 12 名の患者の発生状況を図 1 に、それぞれの患者の通院状況を表 2 に示す。最初から EKC で来院した患者 (患者 No.4, 5, 7, 9, 10, 12) と、最初は他の疾患で通院していてその後 EKC を発症した患者 (患者 No.1, 2, 3, 6, 8, 11) の 2 つのグループがあった。前者には学齢期の子どもも含まれており、学校など地域で感染したものであろう。一方、後者は通院中に何らかの原因で Ad に感染し、EKC を発症した可能性がある。

今回調査できた中で最も発生が早い患者は患者 1 であるが、この患者も通院中に EKC を発症している。しかし、この患者の前に EKC の患者が来院していたかどうかは不明であり、発端者を特定することはできなかった。

1) 山岸眼科クリニック

図2 Ad37 分離株の制限酵素切断パターン



LaneA : 代表分離株
 LaneB : Ad37 prototype
 LaneC : Markers(λ /HindIII- ϕ × 174/HaeIII)

切断パターンが標準株と異なる変異株であった。有賀らの報告¹⁰⁾によると、このような株はD10と分類されており、札幌市において1999年および2001年に検出されているが、その後の分離報告は見当たらない。

今回の流行には地域や職場で感染しEKC発病後に来院した患者と、他の疾患で通院中にEKCに感染したことが疑われる患者が混在していた。

通院中に発症したグループは6名中4名が18日前後に発症していた。この4名はいずれも発症前の8月10日前後に来院しており、Adの潜伏期が5~14日であることを考慮すると、この際に感染した可能性が高い。このなかにはAd37が検出された患者とAd8が検出された患者があり、この時期には院内でAd37とAd8の両方のウイルスに感染する機会があったと思われる。

EKCなどのアデノウイルス性結膜炎は院内感染を引き起こす例が多い¹¹⁾。この医院では日頃から感染予防対策に気を配っており、EKCの患者と他の患者とは治療場所を分け、点眼薬なども別のもを使用している。従事者の手指の消毒なども徹底している。この期間に医療従事者で症状のあるものはみられず、また感染者数もそれほど多くはなかったことから、今回の感染は医療従事者の手指を介してではなく、待合室などでの患者同士の接触により広がったと思われる。

この医院では、地域流行を察知すると通常の感染予防対策(表4)に加え、ロビーやトイレなどの消毒も毎日実施し、雑誌類も置かないようにするなどの強化体制をとることになっていた(表5)。しかし、この時期に近接する別の医療機関においてもEKCの患者が発生していたとの情報はあったものの、今回の流行は狭い範囲にとどまっていたと思われ、福井県の感染症発生動向調査における報告患者数の増加ではとらえることができなかった。よって今回は地域流行を探知することができず、強化体制に移行するのが遅れ感染の広がりを招いたが、こ

の体制に移行してからは新たな患者発生はみられなくなった。

この事例から院内感染防止に常に注意を払っていても、地域流行が起こった場合には待合室などで感染する可能性があることが示唆された。医療機関としては綿密な情報収集を行って患者の発生をいち早くとらえ、地域流行の兆しがあればより徹底した拡大防止策を講ずる必要がある。

表4 日常の院内感染対策

1. ドアの開閉は自動ドアとする。
2. 患者が接触するカーテン・暗幕などをつけない。
3. 診察室の入室時に手指消毒の徹底
(スタッフの指示)。
4. 診察あるいは検査後の医療スタッフの手洗いと手指消毒の励行。
5. 診察室などの定期的清拭とアルコール消毒
(椅子、スリット台、机など)
6. ロビー、トイレなどの定期的清拭とアルコール消毒(ドアノブ、蛇口、スリッパ、雑誌、椅子、カウンターなど)

表5 地域流行発生時の対策

1. 診察室、ロビー、トイレなどの消毒(表4-5, 6)を毎日業務終了後に行う。
2. ロビーに雑誌、パンフ類を置かない。
3. 目の充血患者には医師は使い捨て手袋使用。点眼などの治療は別の場所で行う。
4. 患者からの金銭や診察券などの取り扱い注意。
5. 受付係の手指消毒の徹底。

参考文献

- 1) 山崎修道他：感染症予防必携, 376-377, (財)日本公衆衛生協会, 1999
- 2) 国立感染症研究所感染症情報センター：感染症の話, 感染症発生動向調査速報, 29, 2002
- 3) 薄井紀夫：ウイルス性結膜炎ガイドライン（院内感染対策）, 日本眼科学会誌, 107(1), 27-32(2003)
- 4) 地方衛生研究所全国協議会・国立感染症研究所：アデノウイルス性結膜炎の検査、診断マニュアル
- 5) 加瀬哲男他：あたらしい眼科, 10(1), 91-95(1993)
- 6) Allard A. et al : Polymerase chain reaction for detection of adenoviruses in stool samples. , J.Clin..Microbiol., 28, 2659-2667(1990)
- 7) 太箸全孝他：名古屋市で分離されたアデノウイルス 37 型のゲノムタイプと病原性, 感染症学雑誌, 71, 724-729(1997)
- 8) Mamoru N.et al : Genome Types of Adenovirus Type 19 and 37 Isolated From Patients With Conjunctivitis in Hiroshima City, J.Med.Virol., 26, 15-22(1988)
- 9) 菊地正幸他：札幌市で分離されたアデノウイルス 19 および 37 型の制限酵素切断によるゲノムタイプの解析, 札幌市衛研年報, 26, 47-53(1999)
- 10) Toshihide A.et al : Five New Genome Types of Adenovirus Type 37 Caused Epidemic Keratoconjunctivitis in Sapporo, Japan, for More Than 10 Years, J.Clin..Microbiol., 43, 726-732(2005)
- 11) 田川義継他：アデノウイルス結膜炎の院内感染に関する全国大学病院アンケート結果, 日眼会誌, 107, 402(2003)

水処理施設の維持管理における低コスト処理技術の研究 (I)

---- 生物処理法、凝集沈殿法、活性炭吸着法 の検討 ----

宇都宮高栄 松井利夫

Studies of the Low-cost maintenance management method in Waste Water treatment facilities
 ---Comparison between microorganism processing method, cohesion precipitation method
 and activated carbon adsorption method ---

Takae UTSUNOMIYA Toshio MATSUI

1 はじめに

内分泌攪乱作用を有するおそれがあるビスフェノール A (BPA)は全国の水環境において 0.01 未満～1.4 $\mu\text{g/l}$ の濃度で検出されている。福井県が 1999 年度に行った河川調査結果では 0.01 未満～0.50 $\mu\text{g/l}$ ¹⁾であり、2004～2005 年にかけての調査²⁾では、磯部川で 0.02～0.23 $\mu\text{g/l}$ 、木の芽川で 0.001 未満～3.3 $\mu\text{g/l}$ であった。

一方、環境省の「魚類を用いた生態系への内分泌攪乱作用に関する試験結果について(案) 2004 年」によると、ビスフェノール A の最大無作用濃度(NOEC)は、247 $\mu\text{g/l}$ (フルライフサイクル試験) ～470 $\mu\text{g/l}$ (パーシャルライフサイクル試験)とされており、上記の検出濃度では生物の生殖等に影響を与える可能性は低いと推測される。

一方、ビスフェノール A は廃棄物埋立地浸出水から ppm オーダーで検出されることも報告され、プラスチック分解物や塩化ビニルに添加された安定剤の溶出などが原因と考えられている³⁾。

そこで、ビスフェノール A についてよりコストの小さい除去方法を検討することとした。

平成 17 年度は、生物処理、凝集沈殿処理および活性炭吸着処理の 3 方法について、ジャーテストにより有効性を試験したので報告する。

2 実験方法

2.1 生物処理法とバッチ式活性炭吸着法 (写真 1)

生物処理法としては、接触酸化ろ床(浸漬ろ床)法を採用した。生物相を形成させる担体として 850℃焼成スギ炭と表面に炭素を担持させたゼオライト炭を用い、河川水に馴致させた後、前報⁴⁾⁵⁾同様、有機物(カロリーメイト)を加えて表面に生物膜を形成させた。馴致時および試験時は、室温 25℃で、蛍光灯照明(1440 lux)のもと、エアポンプ(0.1～0.20/min)で曝気した。

2 週間かけて生物相を形成させた後、湿重 100g の担体を 20 水槽の中に入れ、BPA 初期濃度が 5ppm になるよう BPA を添加し、BPA の濃度減少を測定した。

バッチ式活性炭吸着法では、活性炭に生物膜を形成させずに曝気し、上記の生物処理法と同様に、BPA の吸着試験を行った。なお、供試材は湿重量 102g の活性炭(フタムラ化学 CW-130A)を用いた。

また、表 1 に示す素材を生物相形成の担体とし(以下、「炭素系担体」と呼ぶ)、上記同様に湿重量 100g を用い、河川水を添加して 40 日以上馴致したのち BPA を添加し、濃度減少を測定した。

2.2 凝集沈殿法 (写真 2)

凝集剤としてポリ塩化アルミニウム(水澤化学工業 H-PAC)を用い、6 連式攪拌機(ヤマト MG600H)の回転速度を調整し、ジャーテストを実施した。

試験水として SS22ppm の模擬河川水に BPA を 1.6ppm となるよう添加し、各ビーカーに 200ml を分取したのち、PAC を添加した。150rpm 急速攪拌を 5 分、40rpm 緩速攪拌を 15 分したのち、30 分静置し、BPA 濃度を測定した。

2.3 循環式活性炭吸着法 (写真 3)

湿重量 106g の活性炭をガラスカラム(20mm Φ × 350mm)に入れ、50 水槽に BPA を ppm レベルで添加する。水槽とカラムをシリコンチューブでつなぎ、チューブポンプ(東京理化工機 鞆 RP-1000 型)により水を 130 /hour で循環させ、BPA の濃度減少を測定した。なお、完全に吸着されたときは、吸着飽和するまで BPA を追加した。

2.4 BPA の分析

試料水はフィルター(ADVANTEC PTFE 0.45 μm)でろ過したのち、HPLC 法(Waters 2695,2475FLD, 2996PDA,2487UVD, カラム (Atlantis dC18 3 μm 2.1mm × 150mm 40℃ 溶出液(水:アセトニトリル=95:5) 0.3ml/min)、または GC/MS 法(島津 QP2010 JIS K0450-10-10 準拠)で測定した。

3 結果

3.1 生物処理法とバッチ式活性炭吸着法

Run1のあと、試料水のBPA濃度がゼロとなったので、4日間経過後、再びBPAを5ppmになるよう添加し、Run2を実施した。その結果を図1に示す。

Run1、Run2のいずれの場合も活性炭では速やかに、またスギ炭とゼオライト炭も良好なBPA濃度減少傾向を示した。

Run2の終了後、2ヶ月間曝気を継続したところ、活性炭には藍藻類が発生したので、活性炭に生物膜が形成されたとみなし(以下、「生物活性炭」と呼ぶ)、BPAを添加してRun3を実施した。

Ref(コントロール)を除いて、いずれも濃度減少が認められ、特に生物活性炭では顕著であった。

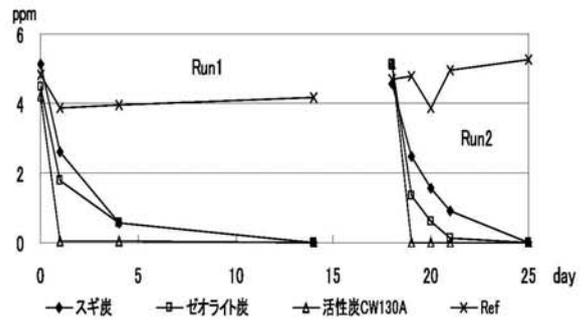


図1 生物処理または活性炭吸着によるビスフェノールAの濃度減少

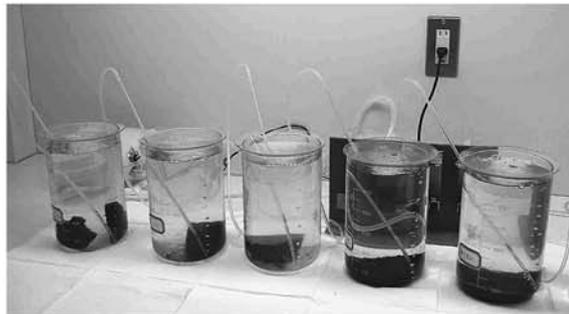


写真1 生物処理法とバッチ式活性炭吸着法の水槽

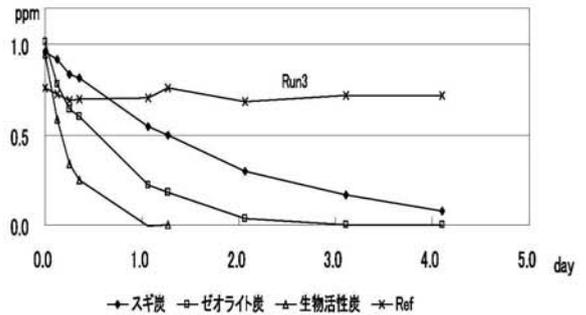


図2 生物木炭(活性炭)によるビスフェノールAの濃度減少



写真2 凝集沈殿ジャーテスト

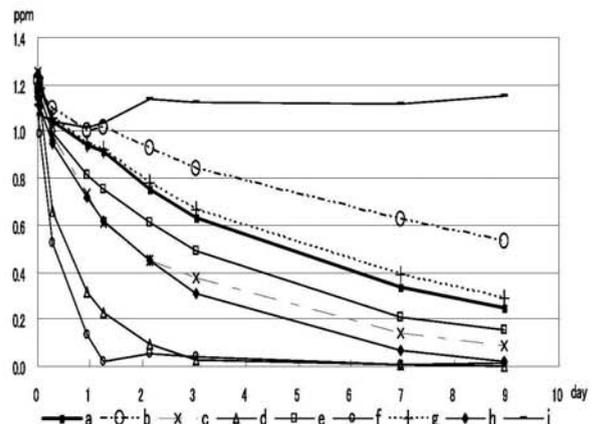


図3 生物を付着させた炭素系担体の性能比較試験 (BPA濃度減少)

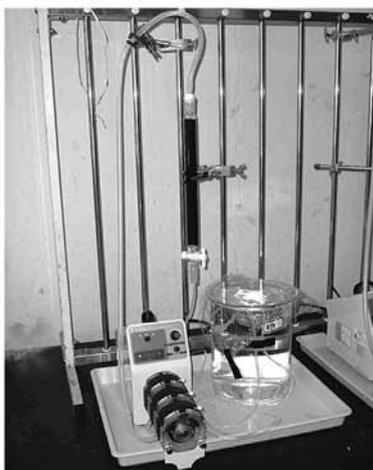


写真3 循環式吸着試験

表1 性能比較試験に供した生物を付着させた炭素系担体

図3凡例	担体名	性状の説明
a	ノロ炭	株イワタ製で、スギ炭1~2cm片状をセメントノロで固めたもので空隙がある。
b	カーボンコンクリート	岡野コンクリート製で、木炭をコンクリートで固めたもので空隙はない。
c	パーク炭	大野市森林組合製のパーク細粒炭(A炭 ~5mm)を、更に350℃で2時間改質したもの。
d	活性炭CW130A	フタムラ化学製製の破砕活性炭 CW130A
e	ゼオライト炭	アイサ商事製で、ゼオライト表面に有機物を付けて炭化したもの。
f	粒状活性炭	関東化学製 size 3.35~4.75mmの粒状活性炭
g	輪切リスギ炭	K氏が焼成した炭を、850℃で2時間改質したもの。
h	スギ炭	自作のスギ炭で、850℃焼成したもの。
i	(なし)	参照 Ref

次に、表1の各種炭素系担体の性能比較を行った。その結果、図3のとおり、100gを使用した場合、活性炭系のf粒状活性炭とd破砕炭が良く、bカーボンコンクリートが比較的劣っていた。

表2 凝集沈殿(ポリ塩化アルミニウム)によるBPAの減少 (ppm)

	pH5	pH6	pH7	pH8
ref	1.60	1.60	1.61	1.61
2ppm	1.60	1.60	1.61	1.60
10ppm	1.60	1.61	1.61	1.61
50ppm	1.59	1.60	1.60	1.61

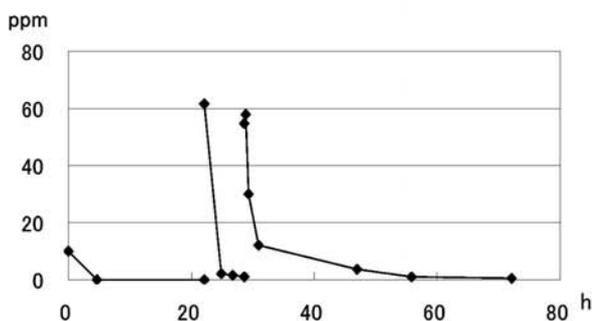


図4 タンク模擬排水(BPA)の濃度推移

3.2 凝集沈殿法

実験は PAC 濃度で 0, 2ppm, 10ppm, 50ppm、pH レベルで 5, 6, 7, 8 の各 4 段階で試験した。

表 2 に示すとおり、BPA の濃度差はなく、PAC による凝集効果は見られなかった。

3.3 循環型活性炭吸着法

50タンクへのBPA添加量は、1回目が50mgで10ppmのBPAはすべて吸着された。次いで2回目に250mgを添加しBPAはすべて吸着された。BPAの水に対する溶解は120ppm程度であるため、3回目は4時間の間に900mg添加して溶解し(BPAの総添加量は合計1200mg)、BPAを吸着させた。3回にわたる吸着によるBPA濃度減少を図4に示した。

3回目のBPA追加で、56~72時間後の濃度は0.84~0.32ppmと1日間以上継続してBPAが検出されたので、吸着実験を終了した。

4 考察

4.1 生物処理法とバッチ式活性炭吸着法

生物を付着させた担体については、いずれもBPA浄化性能を確認した。ゼオライト炭については、図1,2でスギ炭よりも良好な性能を示していたにもかかわらず、図3では逆転していた。これは、ゼオライト表面に被覆されている炭素の吸着力が吸着飽和に到り、浄化力が落ちてきたためと推測した。また、図3で示した生物を付着した炭素系担体はいずれも浄化能力があると思われた

が、20ℓ水槽での9日程度の短期的な性能比較であり長期間使用の試験でないこと、また、セメントやゼオライトが重量の大部分を占める担体なども一律に100g重量で比較していることなどから、性能比較は長期間のプラント試験により判断すべきと考える。

4.2 凝集沈殿法

いずれの条件でも、BPAに対する除去効果は認められなかった。

4.3 循環型活性炭吸着法

3.1の図1に示すとおり、活性炭吸着法は生物処理法よりもBPAの浄化速度が大きかった。図4においては72時間後の濃度は0.32ppmであり、1日で模擬排水を浄化することはできなかった。すなわち、この時点で、吸着性能がほぼ限界に到達し、106gの活性炭は1200mgのBPAで吸着飽和に達したと考えた。なお、活性炭の湿重量の約1%重量のBPAを吸着したと思われる。

5 結論

- ①生物処理法として接触酸化ろ床法を用い、スギ炭、ゼオライト炭、その他炭素系担体でBPAを浄化することを確認した。
- ②凝集沈殿処理法(PAC)ではBPA除去の効果は無かった。
- ③活性炭吸着処理法は生物処理法や凝集沈殿処理法よりも浄化速度が速かった。また、活性炭は湿重量の約1%の重量のBPAを吸着した。

参考文献

- 1) 福井県 環境ホルモン実態調査業務報告書
平成11年12月
- 2) 村岡道夫 他 ; 福井県衛生環境研究センター年報,3,123-125,(2004)
- 3) 国立環境研究所 1994~97
http://www.nies.go.jp/seika/gaiyou/a23_98/2-6-2.html
- 4) 宇都宮高栄 他 : 福井県衛生環境研究センター年報,2,107-110,(2003)
- 5) 宇都宮高栄 他 : 福井県衛生環境研究センター年報,3,160-165,(2004)

天然素材を用いる河川水質浄化の研究 (第3報)

—福井県産ゼオライト質凝灰岩の水質浄化能について—

坊 栄二・宇都宮高栄・加藤賢二

Studies of the River Purification by Natural Materials (3)
-Ability of Purifying Water by Zeoliticuff of Fukui -

Eiji BOH, Takae UTSUNOMIYA, Kenji KATOH

1 はじめに

県内の一部の小河川や湖沼では依然として水質汚濁が改善されていない。また、河川や水路での木炭等の天然素材の水質浄化への利用については多くの報告¹⁾²⁾があるが、定量的な事例はあまり見られない。そこで、平成15年度から、県内産素材を活用するとの観点で、県内産の木炭とゼオライトについて、水質の浄化能力および浄化機構を検討している。

第1報・第2報では、県内産の間伐材から焼成した木炭について水質浄化能の検討を行った³⁾⁴⁾。今回、県内で産出されるゼオライト質凝灰岩について、水質汚濁物質の吸着効果等を検討した。このうち、アンモニウムイオンとリン酸イオンの吸着効果等を検討した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 材料

アンモニウムイオンとリン酸イオンの吸着試験をするに当たり、福井市川西地区で産出されるゼオライト質凝灰岩(以下、ゼオライトと記す)と、それを酸・アルカリ等で化学処理したものをを用いた。

2.1.1 粒径別ゼオライト

福井市川西地区で産出されるゼオライトを粒径ごとに分別したものについて、アイサ商事株式会社から提供を受けた。試験に用いたゼオライトの粒径は、粉末(0.8mm以下)、0.8~1.3mm、1.5~2.5mm、8mm、10mmの5種類である。

2.1.2 化学処理ゼオライト

次の方法によりゼオライトの化学処理を試みた。

(1)酸処理

ゼオライト(1.5mm~2.5mm径)100gずつ入れた300mlビーカー3個に、それぞれ3Nの濃度に調整した塩酸、硝酸、硫酸を200ml添加し、ガラス棒で時々攪拌しながら24時間、静置した。中性になるまで水洗浄した後、105℃の熱風乾燥機で乾燥した。

(2)アルカリ処理

粉末ゼオライト10gずつ入れた100ml耐熱加圧ビン3本に、各々3.5N-NaOH60mlを添加しガラス棒で攪拌した後、定温乾燥機を用いて、それぞれ①140℃、②180℃、③220℃で24時間、加熱した。放冷した後、水洗し、遠心分離機(3000回転、10min)にかけ、上澄みを捨てた。この洗浄操作を5~6回繰り返した後、40℃の熱風乾燥機で乾燥した。

(3)塩化カルシウム処理

粉末、1.5~2.5mm、10mmの3種類のゼオライト100gを入れた500mlネジ口ビン3本に、それぞれCaCl₂水溶液(10%)300mlを入れ、横型振とう機で幅5cm、毎分100回で24時間、振とうした。その後、試料を静置し、上澄みを捨てた。この洗浄操作を3回繰り返した後、40℃の熱風乾燥機で乾燥した。

(4)高分子皮膜処理

粉末、1.5~2.5mm、10mmの3種類のゼオライトと、対照として海砂(敦賀市松原海岸の砂を水洗いしたもの)各20gを入れた100mlビーカー4個に、それぞれ下水汚泥脱水用の高分子溶液(ダイヤニトリックス(株)製ダイヤブロックKP1200B、0.1%)100mlを入れ、攪拌子を用いて6時間攪拌した。その後、蒸発皿に移し換え、100℃のウォーターバスの上に水面に接しないように載せ、水分を蒸発させた後、40℃の熱風乾燥機で乾燥した。

2.2 物理特性試験および陽イオン交換容量測定

粒径別ゼオライト(無処理)3種類と酸・アルカリ処理等により化学処理したゼオライト5種類のあわせて8種類について、細孔分布、比表面積、真密度測定、および、陽イオン交換容量を測定した。

細孔分布、比表面積測定は、試料0.3gを標準セルに採り、90℃で1時間、300℃で10時間以上、脱ガス処理した後、島津マイクロメリテックスASAP-2400およびASAP-2010で測定した。また、真密度測定は、105℃で10時間乾燥した後、マイクロメリテックス社製マルチポリアム密度計で測定した。なお、これら3項目の測定は(株)島津テクノリサーチに委託した。

陽イオン交換容量は、日本土壤学会編「土壌・水質及び植物体分析方法」16.陽イオン交換容量の測定法に準じて測定した。

2.3 吸着試験

和光製アンモニウムイオン標準液およびリン酸イオン標準液(いずれも1000mg/l)を混合し、NH₄-Nとして30mg/l、PO₄-Pとして10mg/lとなるように純水で希釈した液を試験液とした。

ゼオライトを粒径別に10gと試験液500mlをそれぞれ、500mlネジ口試薬ビンに入れ、横型振とう機で、幅5cm、毎分100回で24時間、振とうした。約10分間静置した後、0.45μmのカートリッジフィルターでろ過した。時間経過をみるため、途中1、2、6時間後にも試験液を20mlずつ抜き取り、同様にろ過した後、アルケム社製の窒素・リン自動分析装置でアンモニウムイオンとリン酸イオン濃度を測定した。

ゼオライトを化学処理した後の吸着試験についても同様の方法で試験を行い、24時間後の残存濃度を測定した。

3. 結果および考察

3.1 物理特性試験および陽イオン交換容量測定結果

表1に、細孔分布、比表面積測定、真密度測定、物理特性試験結果と陽イオン交換容量（CEC）を示した。

表1 ゼオライトの物理特性試験およびCEC測定結果

	細孔容積			平均細孔直径 Å	比表面積 m ² /g	真密度 g/cm ³	CEC me/100g
	10-3000Å	<10Å	全細孔容積				
	mL/g	mL/g	mL/g				
無処理(粉末)	0.087	0.084	0.171	29	235	2.29	91.4
無処理(1.5-2.5mm)	0.065	0.100	0.165	24	277	2.26	81.1
無処理(10mm)	0.044	0.093	0.137	21	256	-	54.0
アルカリ処理(140°C・粉末)	0.048	0.003	0.051	117	17	2.42	28.6
アルカリ処理(180°C・粉末)	0.038	0.002	0.040	151	11	2.33	21.4
塩化カルシウム浸漬(粉末)	0.081	0.078	0.159	28	224	2.23	101.2
高分子皮膜処理(粉末)	0.080	0.071	0.151	29	205	-	102.8
3N-HCl(1.5-2.5mm)	0.058	0.126	0.184	21	346	2.22	83.9

天然ゼオライトのCECは産地によりバラつきがある。良質なものは150me/100g前後である⁵⁾が、今回試験に供したゼオライトは54.0~91.4me/100gと、やや低い値を示した。

粉末、1.5-2.5mm、10mmの粒径別に見ると、粒径が大きくなるにしたがいCECは小さい値を示した。また、粒径が大きくなるにしたがい10~3000Åの細孔容積が小さくなる傾向がみられたが、10Å未満の細孔容積と比表面積についてはほとんど変化が見られなかった。

アルカリ処理した場合、10~3000Åの細孔容積が半減するとともに、10Å以下の細孔容積が激減した。これに伴い平均細孔直径が大きくなり、比表面積が小さくなった。その結果、CECもかなり小さな値を示した。

酸処理(3N-HCl)では、10Å以下の細孔容積がやや増加するとともに、比表面積も増加したが、CECについてはほとんど変化が見られなかった。

これら8種類のゼオライト全体について、CECと細孔容積との相関をみると、10Å未満の細孔容積との相関係数が0.742に対し、10-3000Åの細孔容積との相関係数が0.894とやや高い値を示した。(図1)

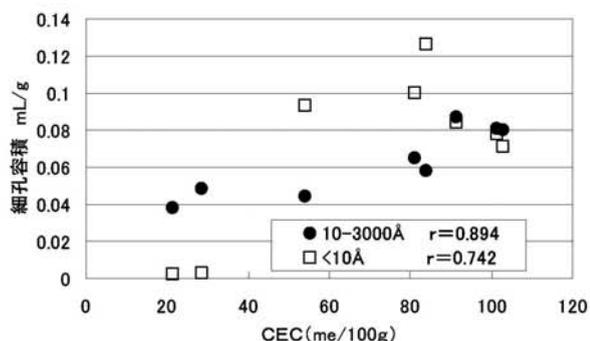


図1 細孔容積とCECの相関

次に、電子顕微鏡（SEM）で観察した結果を、図2-1~図2-3に示した。図2-1は、天然の福井県産ゼオライトで、ところどころに針状の結晶が見られた。図2-2は、図2-1のゼオライトを酸（3N-HCl）で処理したもので、ところどころに針状結晶が見られるが、図2-3のアルカリ

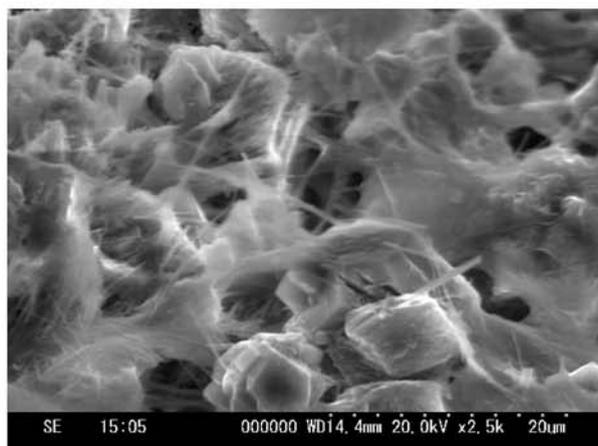


図2-1 ゼオライト質凝灰岩(無処理)

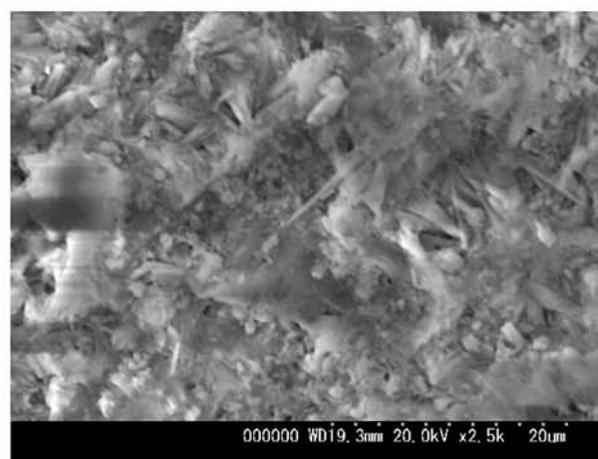


図2-2 酸処理したゼオライト質凝灰岩

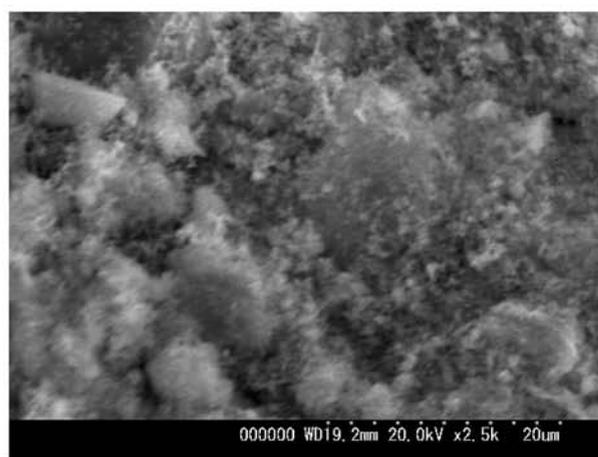


図2-3 アルカリ処理したゼオライト質凝灰岩

処理（NaOH,180°C）したものについては、針状結晶が見られなかった。

3.2 粒径別吸着試験結果

アンモニウムイオンとリン酸イオンの吸着能について、ゼオライトの粒径別に試験した結果を図3、図4に示す。なお、試験液の濃度はNH₄-Nとして30mg/l、PO₄-Pとして10mg/lである。

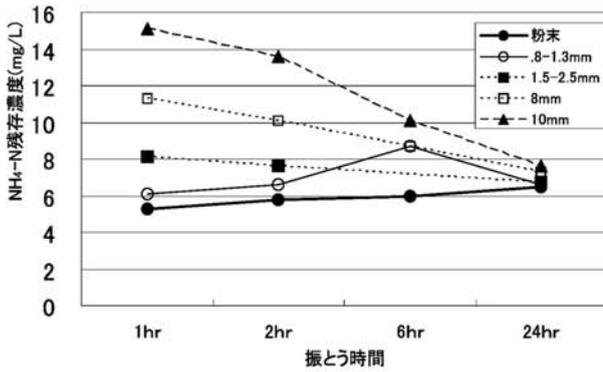


図3 アンモニウムイオン吸着能

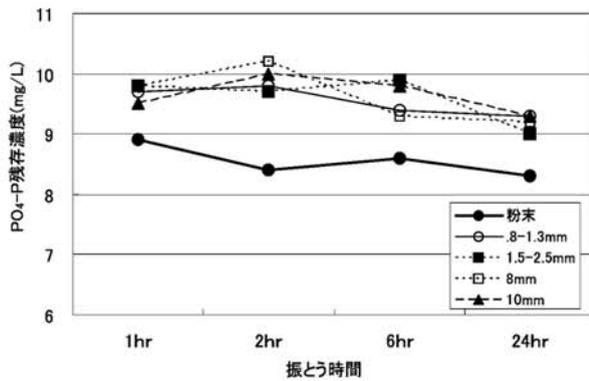


図4 リン酸イオン吸着能

アンモニウムイオンについては、振とうを開始して1時間後に、粒径による吸着の差が顕著に現れ、粒径が小さいほど、吸着量が大きかった。その後、振とう時間が長くなるにしたがい粒径による差が小さくなり、振とう24時間後では、全ての粒径でほぼ同じ吸着量（ゼオライト1gあたりNH₄-Nとして1.2mg）を示した。

一方、リン酸イオンについては、粉末で他の粒径よりもやや残存濃度が低下したが、アンモニウムイオンに比べ吸着量は少なかった。また、振とう時間を長くしても吸着量の増加はほとんど認められなかった。24時間後のPO₄-Pの吸着量は、粉末でゼオライト1gあたり0.085mg、粉末以外では約0.04mgであった。

3.3 化学処理後の吸着試験結果

3.3.1 酸処理

塩酸、硝酸、硫酸のいずれの酸で処理した場合も、無処理に比べ、アンモニウムイオンの吸着量がやや低下したものの、リン酸イオンについては吸着量が増加した。リン酸イオンの吸着量が増加した理由としては、酸処理により、ゼオライト中のFeやAl、Caなどが表面に露出し、リン酸イオンをより多く吸着したためと考えられる。

3.3.2 アルカリ処理

140℃、180℃、220℃のいずれの温度でアルカリ処理した場合も、無処理の時に比べ、アンモニウムイオン、リン酸イオンとも吸着量が低下した。

反応性のよい非晶質シリカ成分は、アルミン酸ソーダを添加し、強アルカリ溶液中で水熱反応によりゼオライトが合成されることが知られている。今回実験でゼオライト量

の増加による性能向上を試みたが、洗浄・中和の過程で微粒子分であるゼオライト鉱物が流出したものと推定され、CEC等の低下をみた。

CECの低下にあわせアンモニウムイオンの吸着量も低下した。CECとアンモニウムイオン吸着量について相関関係があると認められた(図7)。

また、リン酸イオンの除去能力についてはアルカリ処理によって逆に大幅な性能低下をみた。

これは、アロフェンに代表されるように火山灰などはリン酸吸収係数の高い土質であり、アルカリ処理によりリン酸吸収能が低下したことによると考えられる。

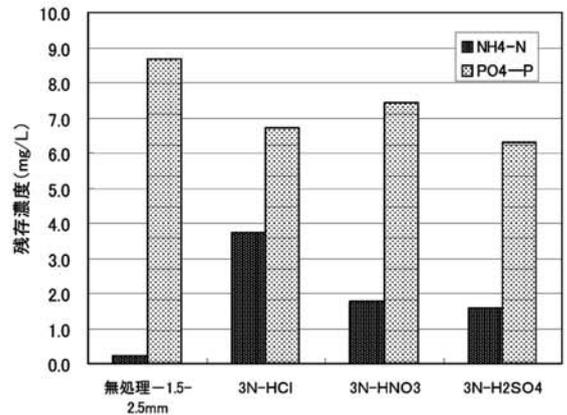


図5 酸処理によるNH₄-N, PO₄-Pの吸着量の変化

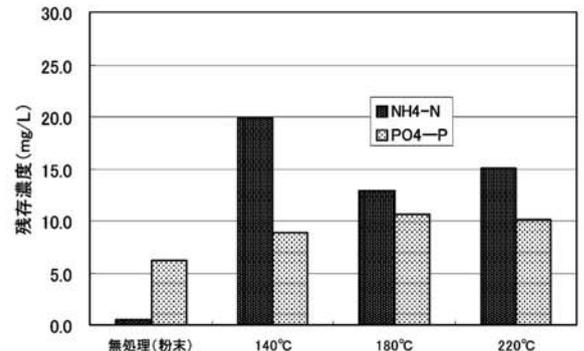


図6 アルカリによるNH₄-N, PO₄-Pの吸着量の変化

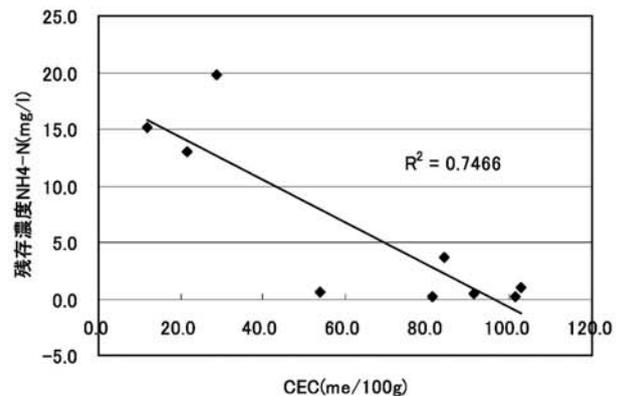


図7 NH₄-N吸着能とCECの相関関係

3. 3. 3 カルシウム処理

塩化カルシウム処理した結果、粉末状ゼオライトでリン酸イオンの吸着量の増加が見られたものの、1.5・2.5mmおよび10mmについては無処理の場合との差は確認できなかった。

3. 3. 4 高分子凝集剤皮膜処理

粉末、1.5・2.5mm、10mmゼオライトとも高分子皮膜によるアンモニウムイオン、リン酸イオンの吸着効果の顕著な差は確認できなかった。なお、参考として試験した高分子凝集剤を皮膜した海砂では、アンモニウムイオン、リン酸イオンとも吸着効果が見られなかった。

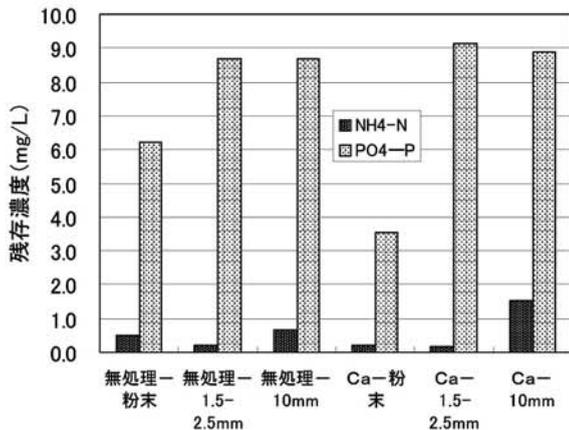


図8 塩化カルシウム浸漬処理によるNH₄-N、PO₄-Pの吸着量の変化

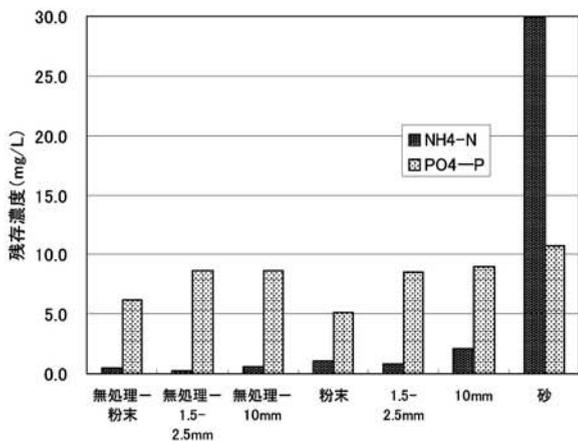


図9 高分子凝集剤皮膜法によるNH₄-N、PO₄-Pの吸着量の変化

4 まとめ

福井市川西地区で産出されるゼオライト質凝灰岩について、アンモニウムイオンとリン酸イオンの吸着効果等を検討した。

- (1) 今回試験に供したゼオライトのCECは54.0～91.4me/100gと、やや低い値を示し、特に、粒径が大きくなるにしたがい小さい値を示した。
- (2) 24時間振とう後のゼオライト1gあたりのリン酸イオ

ンの吸着量は、0.04～0.085mgと低い値であったが、アンモニウムイオンの吸着量はNH₄-Nとして1.2mgと高い値を示した。

- (3) ゼオライトを酸処理した場合、無処理に比べ、アンモニウムイオンの吸着量が低下したものの、リン酸イオンについては吸着量が増加した。なお、本報の方法でアルカリ処理した場合、アンモニウムイオンおよびリン酸イオンのいずれも吸着量が低下した。

5 謝辞

本研究を行うにあたり、ゼオライト材料を快く提供いただいたアイサ商事(株)、また、CECの測定の指導をいただいた県農業試験場生産環境部平井部長を始め土壤・環境研究Gの方々に感謝いたします。

参考文献

- 1) 村上光正：環境用水浄化実例集(2)、パワー社(1996)
- 2) 鹿野厚子 ほか：木炭を用いた水質浄化に関する研究、岩手県林業技術センター研究報告書、No11、2003
- 3) 宇都宮高栄 ほか：天然素材を用いる河川水質浄化の研究(I)―木炭材の性能比較試験結果―、福井県衛生環境研究センター年報、2、pp107-110、2003。
- 4) 宇都宮高栄 ほか：天然素材を用いる河川水質浄化の研究(II)―スギ炭の焼成条件と性状・性能について―、福井県衛生環境研究センター年報、3、pp160-165、2004。
- 5) 原伸宜、高橋浩：ゼオライト―基礎と応用―、講談社(1975)
- 6) 松中照夫：土壤学の基礎、(社)農山漁村文化協会(2003)

湖沼底質の改善技術に関する研究 (第1報)

加藤賢二・青木啓子・松崎賢

The research on the improvement technology of lake sediment (1)

Kenji KATO, Keiko AOKI, Masaru MATUZAKI

1 はじめに

湖沼などの閉鎖性水域における窒素・磷の増加は水の富栄養化を引き起こし、有毒アオコの発生など環境悪化の原因となっている。この窒素・磷は生活排水等による外部流入だけでなく、底泥に由来する分も無視できない。すなわち、底泥には多量の窒素・磷が蓄積されており、底層部から窒素・磷が溶出し、負荷源となりうる。

そこで、底泥からの窒素・磷の溶出状況を把握するため、三方湖の底質を用いて、室内での溶出試験を実施した。

この結果、三方湖や久々子湖など浅い湖沼では底質からの栄養塩類の溶出が水質悪化に大きく寄与していること、栄養塩のうち磷が「制限因子」となること、底質温度や溶存酸素量などが窒素・磷の溶出速度に影響を及ぼすことが分かった^{1) 2)}。

そこで、湖沼の水質改善を図ることを目的として、底質からの磷の溶出を抑制する技術について研究を行った。

2 調査方法

2.1 調査地点および調査時期

図1に採泥地点を示した。

なお、溶出試験には、平成17年4月から11月にかけて採泥した試料を用いた。

2.2 採泥方法

離合社製の不攪乱柱状採泥器を用いた。

2.3 測定方法

底質調査法に準拠し、磷については、JIS 0102のモリブデンブルー吸光光度法による。

2.4 溶出量試験

図2に溶出量速度試験に用いた容器の形状と条件を示した。

実験に供した泥は、泥の表層から深さ5cmまでをコアとして採取したものを混合し、試験容器に湿重量6.0g分取した。上層水は、イオン交換水を窒素ガスでパージしたものを気泡が入らないように加え振とう混合後、30℃で静置した¹⁾。

溶出量の測定にあつては、上層水を1.0μのグラスファイバーフィルターでろ過後、分析に供した。なお、経時変化の測定は、同系列のものを複数個作成し、抜き取り方式で行った。

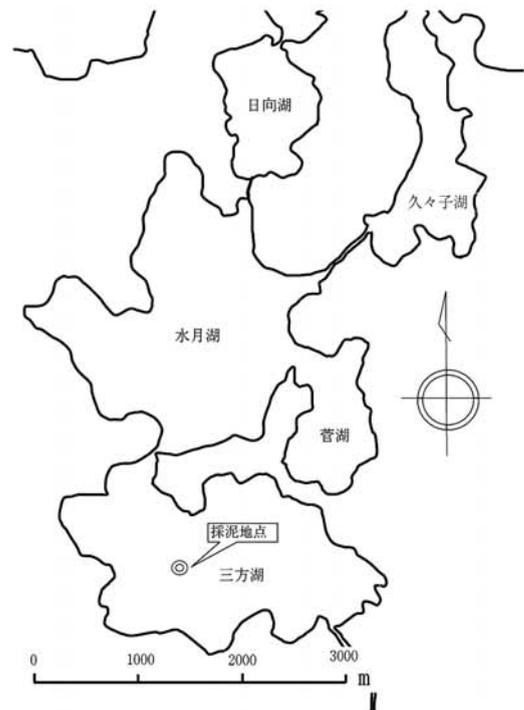


図1 三方湖における採泥地点



図2 溶出量試験に用いた容器の形状と条件
* : 100ml ガラス製フラン瓶
湿泥重量=6.0g

3 結果と考察

3.1 底質改善剤候補物質の化学種の選定

底質改善剤候補物質の化学種の選定は、カルシウムおよびマグネシウムの酸化物、塩としては炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物と水酸化物を対象にした。また、市販の底質改善剤のUD650（水酸化マグネシウム系）および、天然鉱物のモルデナイトや石炭火力発電所のフライアッシュとクリンカアッシュについても実施した。

候補物質の化学種は、2.4に示した方法により調整したフラン瓶に、静置4日後の上層水に水溶液または懸濁水として添加して、試験スタートとした。また、添加量は、底質に含まれる燐含有量に対して、5倍当量のカルシウムまたはマグネシウムの量とした。

結果を図3に示した。

カルシウム塩・マグネシウム塩とも、硝酸塩に最も溶出抑制効果が認められた。さらに、上層水では、コントロールと比較して透明度が非常に良かった。

ついで効果が認められた塩化物や硫酸塩は、硝酸塩と同様、水溶性の塩であり、効果はあるものの硝酸塩には及ばなかった。

水に難溶性の水酸化物、酸化物、モルデナイト、フライアッシュ、クリンカアッシュの燐への抑制効果はむしろマイナスで、水酸化物、酸化物の上層水中のpHは高かった。

上層水中のpHは、カルシウムやマグネシウムの塩化物、硫酸塩、硝酸塩とモルデナイト、フライアッシュ、クリンカアッシュについては調査期間中6.7~8.1で推移した。炭酸塩や水酸化物系では添加後3日目で8.7~9.7まで上昇し、徐々に低下するものの73日目で7.5~8.4と比較的高めに推移した。

また、水酸化マグネシウムの場合は、高pHで（9以上）燐の抑制効果が認められるとの報告³⁾もあるが、自然系ではpHコントロールが困難であること、高pHに維持するには多量の水酸化マグネシウムが必要となるなど、燐の抑制効果のある物質としては不適当と判断した。

3.2 底質改善剤の効果量

3.1と同様の手法により、カルシウムおよびマグネシウムの硝酸塩の量を、底質中の燐量に対して0.01~5倍当量分添加し、燐の溶出量を求めた。

結果を図4に示した。

この結果、カルシウムおよびマグネシウムとも、同様の傾向を示した。

また、5倍当量では60日以上効果が、当量でも30日程度の抑制効果が見られた。

コストを考慮するとカルシウム塩の採用が最適と思われた。

3.3 底質改善剤添加後の底質の変化

3.1および3.2の一連の試験の中、硝酸塩系の場合のみ、底質の色が灰黒色から褐色に変化した。

これは、硝酸塩系の試料においては、硝酸によって二価の鉄が酸化され、燐は燐酸第二鉄の形態をとって不溶化が生じたと考えられた。

4 まとめ

底質改善剤として、カルシウムやマグネシウムの硝酸塩が底質中の燐溶出を抑制する効果が大きいことがわかった。さらに、底質改善剤の添加により、水質の見た目も

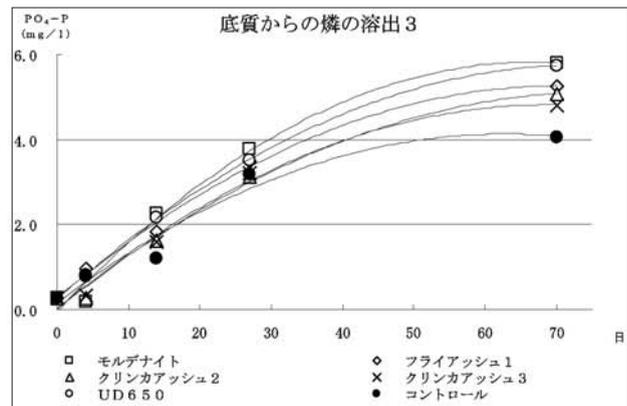
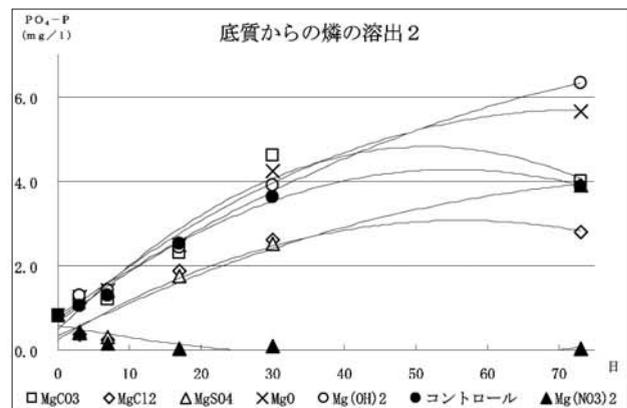
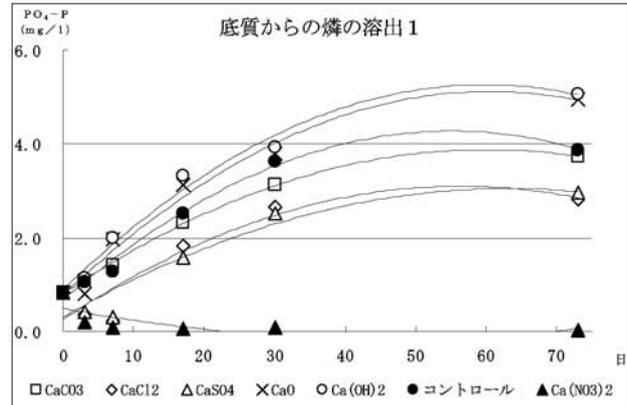


図3 底質改善剤候補物質添加による燐の溶出抑制

改善され、pHの変化も伴わないことがわかった。

しかし、硝酸塩の添加は、湖沼水質にとって富栄養化の原因である窒素の増加にもなりうること、酸化還元反応が生態系に及ぼす影響について不明な部分も多く、硝酸塩の環境影響をいかに少なく、また磷の溶出抑制効果をいかに持続させるかについて検討していく必要がある。

5 謝辞

本研究にあたり、ご指導をいただいた国立環境研究所の稲森悠平室長および同研究室の方々に対して感謝いたします。

参考文献

- 1) 加藤賢二他：底泥からの窒素・磷の室内での溶出試験，福井県衛生環境研究センター年報，2，p p.116-118,2003
- 2) 加藤賢二他：底泥からの窒素・磷の室内での溶出試験，福井県衛生環境研究センター年報，3，p p.168-170,2004
- 3) 出光隆、板山朋聡他：水酸化マグネシウムによる湖沼底質浄化の効果解析、第37回日本水環境学会年会講演集、1-B-15-3

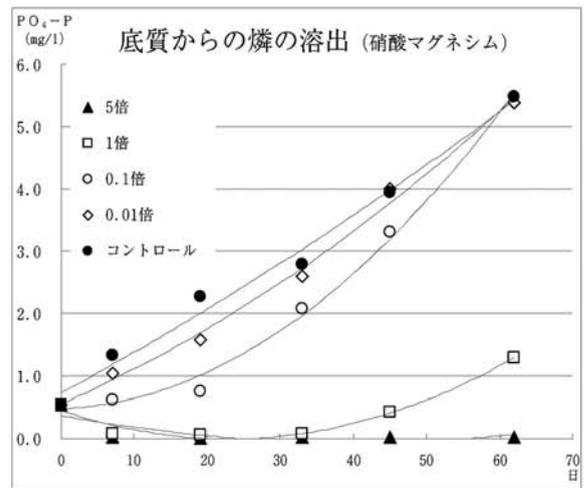
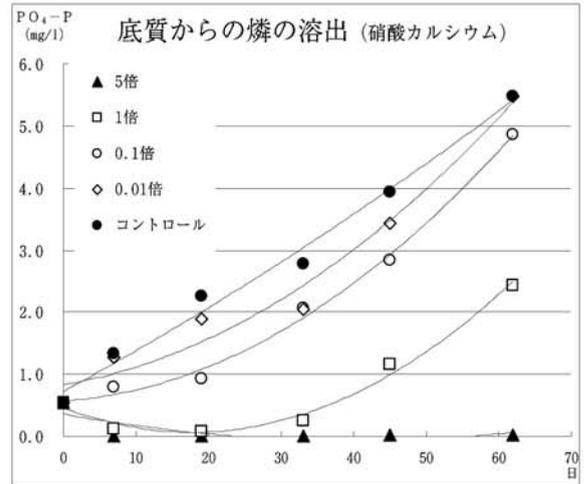


図4 底質改善剤の効果量

1996年～2005年の福井県における腸管出血性大腸菌(EHEC)感染症発生状況

石畝 史・京田芳人*1・村田 健*2・前田央子*3・中村雅子
村岡道夫・浅田恒夫・望月典郎*4・堀川武夫

Epidemiological Study of Enterohemorrhagic *Escherichia coli* Infection in 1996 to 2005

Fubito ISHIGURO, Yoshito KYOTA, Takeshi MURATA, Chikako MAEDA, Masako NAKAMURA
Michio MURAOKA, Tsuneo ASADA, Michio MOCHIZUKI, Takeo HORIKAWA

1 はじめに

わが国における腸管出血性大腸菌(EHEC) O157 (以下、O157と略す)は、1985年1月に、保存していた下痢患者糞便の廻り調査で、1984年8月発症の兄弟の事例から検出したのが最初である。その後、O157による食中毒・感染症は1990年埼玉県幼稚園で最初に発生して以来、1995年までに少なくとも8事例が報告されていた¹⁾。1996年に入り、5月にO157による集団食中毒が岡山県の小学校で発生したのを機に、全国的な集団および散発事例が発生した。福井県でも1989年に下痢症患者からO157が分離されており、1996年からは全国と同様にO157の他にO26およびO111などを含め毎年10名以上の患者あるいは保菌者が確認されるようになり、2003年にはdiffuse outbreakも発生した²⁾。本稿では過去10年間のEHEC感染症発生状況について、菌株および患者の両面からまとめた。

2. 材料および方法

2.1 材料

2.1.1 EHEC O157 菌株

1996年～2005年に福井県の医療機関で分離され、当センターに搬入されたO157の165株およびO26、O111など37株。

2.1.2 糞便

1996年～2005年に当センターに搬入された患者濃厚接触者(以下、接触者と略す)の730検体、患者が通園する保育園園児および職員の393検体、および患者の会社同僚の50検体(表1)。

2.2 方法

2.2.1

糞便はCT-SMACに塗抹するとともにノボピオシン加mEC培地で42℃18時間培養後、免疫磁気ビーズ処理しCT-SMACに塗抹し、以下は定法のとおり実施した。

2.2.2

医療機関からの送付株および当センターで分離した接触者由来株は、次の性状を調べた。

1) *stx* 産生型 PCR法による³⁾

2) 薬剤感受性 KB法により実施し、使用薬剤はアンピシリン(ABPC)、テトラサイクリン(TC)、ストレプトマイシン(SM)、シプロフロキサシン、カナマイシン、セフトキシム、クロラムフェニコール、ST合剤、ゲンタマイシン、ホスホマイシン、ナリジクス酸、トリメトプリムの12剤である(2003年からはトリメトプリムに代わって、スルフィゾキサゾールを使用した)。

3) パルスフィールドゲル電気泳動(以下、PFGE) 国立感染症研究所の方法⁴⁾に基づき、制限酵素はXba Iを使用。

3 結果

3.1 接触者等の糞便

表1のとおり、接触者についてみるとO157は610名中64名(10.5%)、O26などは120名中13名(10.8%)から分離された。図1のとおり、検出された全体のそれぞれ約1/4は接触者から分離されたことになる。一方、保育園関係および会社同僚からは全く分離されなかった。

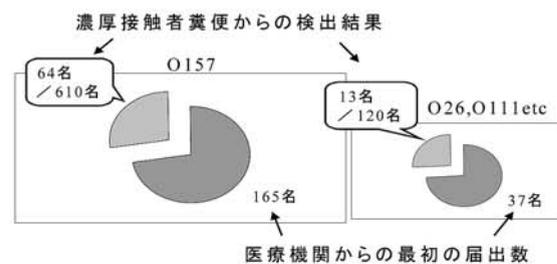


図1 医療機関からの届出患者数および濃厚接触者の糞便からの検出状況

3.2 EHECの年別の分離数および血清型

表1および図2のとおり年別に分離数をみると、1996～1998年は11～14名であったが、1999年には31名、2001年には10年間で最も多い67名の患者あるいは保菌者が確認され、その後は約20～40名確認されている。

EHECの血清型は表2のとおり12種類確認でき、計283株分離された。最も多かったのはO157:H7で224株分離され、その検出頻度は78.8%(HNMも併せると80.9%)であり、次いでO26:H11が37株(13.1%)であった。

*1自然保護センター *2原子力環境監視センター *3丹南健康福祉センター *4食品安全・衛生課

表1 濃厚接触者等の糞便からの検出状況

年	O157				O26, O111etc		
	届出数1)	濃厚接触2)	保育園3)	会社同僚	届出数1)	濃厚接触2)	保育園3)
1996	9	1/22	0/13	0/29	2	0/12	
1997	5	4/27	0/137		2	0/7	0/74
1998	10	1/31			3	0/11	
1999	18	10/58 4)			3	0/5	
2000	13	0/41 5)			4	0/16	
2001	43	18/154	0/26		5	1/15	
2002	17	10/114	0/36	0/21	2	4/7	0/38
2003	14	5/55	0/2		4	3/17	0/28
2004	23	10/68	0/17		7	3/19	0/6
2005	13	5/40	0/16		5	2/11	
計	165	64/610	0/247	0/50	37	13/120	0/146

1)医療機関からの患者発生届出数 2)濃厚接触者(主に家族)
 3)患者の通園する保育園の園児および保育士
 4)当センター検査分 8/21、医療機関検査分 2/37 5)すべて医療機関で検査

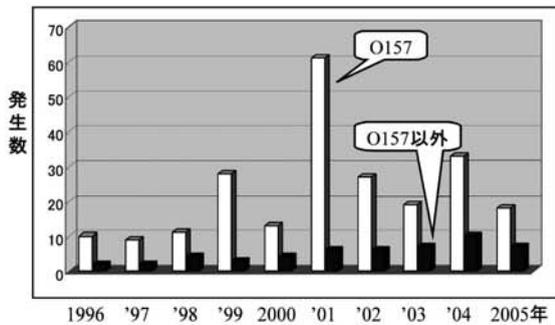


図2 福井県における腸管出血性大腸菌感染症発生状況

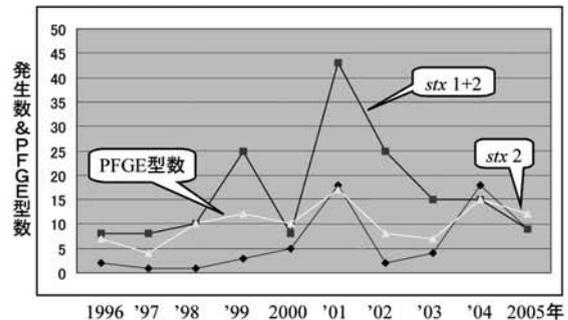


図3 腸管出血性大腸菌O157感染症発生状況およびPFGE型数

表2 福井県で確認された腸管出血性大腸菌の血清型 1996年～2005年

血清型	stx 1	stx 2	stx 1+2	計
O157:H7		61	162	223
O157:HNM		4	2	6
O26:H11	34	3		37
O26:HNM	2		2	4
O111:HNM	2			2
O111:HUT	3			3
O28ac:HNM		1		1
O63:H6		1		1
O91:HNM	1			1
O114:HUT		1		1
O121:H19		3		3
O128:H2	1			1
計	43	74	166	283

3. 3 年別におけるO157のstx遺伝子型別およびPFGE型別検出状況

表3および図3のとおりstx遺伝子(以下、stxと略す)型は2003年まではstx1+2型の方が多かったが、2004年は逆にstx2型の方は多くなり、2005年は同数であった。10年間通してみると、O157はstx2型が61株(27.5%)、stx1+2型が168株(72.5%)で、stx1型は全くなかった。

一方、O26およびO111はstx1型が95.7%(44/46株)を占めた。PFGE型数は最も少ない1997年で4 type、最も多い2001年で17 typeであった。1999年は28株のうち半数の14株が同一のPFGE型を示した。2001年は59株のうち46株(78.0%)は5種類、2002年は27株のうち20株(74.1%)は4種類のPFGE型に分類された。

3. 4 薬剤感受性

表4のとおり事例別の代表株における薬剤感受性は、O157では109株中18株(16.5%)が、O26などでは25株中11株(44.0%)がいずれかの薬剤に耐性を示した。O157の薬剤耐性パターンは表5に示すとおり様々なパターンを示し、2剤以上に耐性を示す株が14株(12.8%)あり、そのうちABPC・SM・TCの3剤耐性が最も多いパターンであった。2005年にはNA耐性株が1株確認された。O26はABPCおよびSMなどの1~2剤に耐性を示す株のみであったが、2000年にKM耐性株、さらに2005年にFOMに中間の感受性を示す株が確認された。O111では2004年にABPC・TC・Su・KM・NAの5剤に耐性を示す株が確認された。

表3 腸管出血性大腸菌O157発生状況

年	O157:H7		O157:HNM		PFGE 型数	代表的なPFGE型2)				
	stx 2	stx 1+2	stx 2	stx 1+2		A	B	C	D	E
1996	2(1)1)	8(6)			7	2	2			
1997	1(1)	8(5)			4	6				
1998	1(1)	10(9)			10	2				
1999	3(3)	25(16)			12	14	5	2		
2000	5(5)	8(8)			10	3	1			
2001	18(11)	41(26)		2(1)	17	11	10	9	9	7
2002	2(2)	25(17)			8	9	4	4	3	
2003	4(3)	15(7)			7	2	5	2	2	
2004	18(8)	15(9)			15	5	4	4	3	2
2005	7(4)	7(6)	2(1)	2(1)	12	4	2	2		

1)()内は家族別の事例数を示す 2)A~Eは年により異なるが、イタリック体の型は同一で、全国では2001~2003年に検出されている。

表4 EHECの事例別における薬剤感受性試験成績

年	O157		O26,O111 etc		計(%)
	耐性数/供試数	耐性数/供試数	耐性数/供試数	耐性数/供試数	
1999	4/19	0/2			4/21 (19.0)
2000	1/13	3/4			4/17 (23.5)
2001	3/37	1/2			4/39 (10.3)
2002	2/13	2/3			4/15 (25.0)
2003	1/10	0/4			1/14 (7.1)
2004	4/17	3/5			7/22 (31.8)
2005	3/10	2/5			5/15 (33.3)
計	18/109(16.5)	11/25(44.0)			28/134 (20.9)

表5 EHEC O157の事例別における薬剤耐性パターン

耐性パターン	株数
ABPC SM TC CP	1
ABPC SM TC Su	1
ABPC SM Su SXT	1
ABPC SM TC	5
ABPC SM Su	2
SM TC Su	1
SM TC GM	1
ABPC SM Su	1
SM TC	1
ABPC	1
NA*	1
ABPC(I)**	1
SM(I)	1
*阻止円内にコロニーを認める	18

** (I)中間の感受性を示す。

3. 5 O157 患者の症状等

O157 感染症における男女別の有症者数、血便症状および溶血性尿毒症症候群 (hemolytic uremic syndrome : HUS) 発症者数を表6に示す。症状の有無および血便症状において男女差は認められなかったが、HUS 発症者は5名すべて女性であった。HUS 発症者については、この他に O157 が分離されなかったために届出されなかった1事例 (7歳女児) もあった。

表6 EHEC O157感染症における男女別の有症者数、血便症状およびHUS発症者数

	有		無	
	男性	女性	男性	女性
症状の有無	89名	84名	27名	29名
血便1)	45名	46名		
HUS発症2)	0	5名		

1)有症者の中で血便を呈した患者数

2)有症者の中でHUSを発症した患者数

3. 6 O157 における年齢区分別の発症者数等

図4のとおり、O157 における年齢区分別の発症率は9歳以下では90.4%(75/83名)、70歳以上では91.7%(11/12名)とともに90%を超え、10~29歳でも84.3%(43/51名)であった。一方、30~49歳では45.0%(18/40名)であった。血便を呈したのは70歳以上が66.7%(8/12名)で、次いで0~4歳の53.7%(22/41名)、60歳代の52.4%(11/21名)、5~9歳の45.2%(19/42名)であった。

3. 7 O26 における年齢区分別の発症者数等

図5のとおり、O26の患者数および保菌者48名中36名(75.0%)は19歳以下であり、発症率も83.3%(30/36名)と高く、0~4歳では45%(9/20名)が血便症状を呈した。

4 考察

EHEC 感染症発生時の接触者糞便検査において、O157 およびO157以外の血清型のいずれも10%台の検出率であった。一方、県外の保育園ではヒト-ヒト感染事例^{5,6)}が多くみられる中で、福井県では幸いにも患者が通園する保育園の園児等からは全く検出されなかった。年別の発生率(患者&保菌者)をみると、福井県は2001年において都道府県別の人口10万人当たりの発生率が全国で4位となり特筆すべき年であった。その発生状況および原因などについては既報²⁾のとおりである。

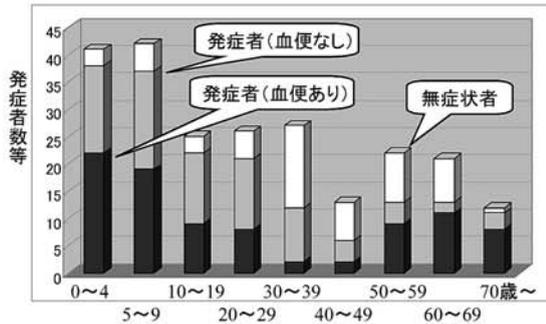


図4 腸管出血性大腸菌O157感染症における
年齢区分別の発症者数および無症状者数

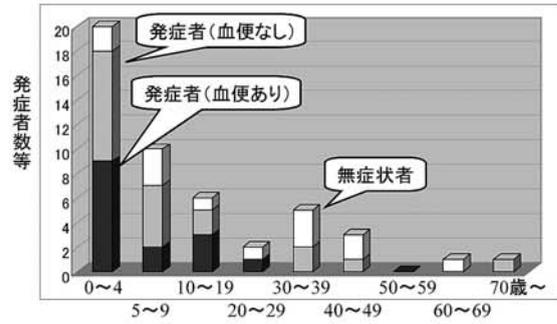


図5 腸管出血性大腸菌O26,O111などの感染症における
年齢区分別の発症者数および無症状者数

EHECの血清型についてみると、O157の検出頻度は80.9%であったが、表1および図2のとおり近年その割合は徐々に低下しつつあり、2004~2005年の全国におけるそれは64.7% (2190/3384株)であった⁶⁾。稀な血清型はO28ac:HNMなど6種類検出されたが、2004~2005年の全国では46種類も確認されている⁶⁾。O157のstx型についてみると、全国と同様にstx1+2型が多く検出されたが、2004年からはstx2型が増加しつつある。stx1型については2004~2005年に全国では0.97% (33/3384株)と僅かながら検出されているものの、福井県では2004年まで全く検出されていなかった。ところが、2005年8月に2医療機関において志賀毒素1単独産生株が3株検出されたことから、志賀毒素2産生量とstx2のバリエーションの関係について調べた。その結果、それらの株はstx1+stx2_{vha}遺伝子保有株で、逆受け身ラテックス凝集反応による志賀毒素2の産生量が低力価を示すことが分かった⁷⁾。

PFGE型は同じ型が複数年にわたって検出されることは稀であるが、表3のイタリック体で示した2001年と2003年のA型は同じ型(国立感染症研究所ではtype A; IIa IIa I)を示し、全国では2001~2003年に検出された⁸⁾。一方、2003年に全国で広域において分離された10種類のPFGE型のうち、5種類が福井県でも検出されていた⁸⁾。また、2005年9月に検出された1株(感染研 type No. 112)の型は、全国では2004年と2005年に分離されていた⁶⁾。

薬剤感受性についてみるとO157は16.5%が12剤のうちいずれかに耐性を示し、群馬県における1997~2003年の分離株で確認された23.7%と有意差はなかった⁹⁾。また、多剤耐性株は12.8%であり、群馬県の12.4%とほぼ同率であった。O26およびO111では治療薬として使用されることの多いFOMに中間の感受性を示す株あるいはKMに耐性を示す株が確認され、国内でもO26:H11においてFOMおよびKM耐性株が報告¹⁰⁾されていることから、今後の動向に警戒をする必要がある。

患者の症状等についてみると、血便の発症者の男女差はなかったものの、HUSにまで至ったのは4~73歳の女性(5名)ばかりであったのは注目された。出血性大腸炎を起こ

したもののうち、10~30%は下痢の発症後5~7日頃HUSを併発するとされるが¹¹⁾、今回の集計では血便の発症者の5.5% (5/91名)がHUSに至り、5名中2名は発症後5~6日目にHUSを発症していた(他の3名は発症日が不明)。年齢区分別の有症者の割合は全国の状況と同様に若年齢層と高齢者で高く⁶⁾、5歳以下の血便の割合は福井県では51.0% (26/51名)、2003年の全国の場合は36.6% (82/224名)⁸⁾と有意が認められた(P<0.1)。

5 まとめ

1996~2005年にEHEC O157が229株、O26が41株、O111が5株およびその他の稀な血清型が6種類8株、合計283株分離された。接触者の糞便検体の約11%からEHECが検出され、全分離数の28.2% (77/283株)を占めた。薬剤感受性成績ではO157においてNA耐性株、O26およびO111においてKM耐性株などが確認された。O157患者のうち血便発症者に男女差はなかったが、HUS発症の5名はすべて女性であった。

6 謝辞

検体の採取および搬入、あるいは疫学等の情報収集を担当され、本稿作成に必要な情報をご提供いただきました関係健康福祉センター、健康増進課、食品安全・衛生課各位に深謝します。

参考文献

- 1) 甲斐明美:腸管出血性大腸菌O157食中毒とその発生要因, 日本食品微生物学会誌, 15, 91-95(1998)
- 2) 石畝 史他:続発した腸管出血性大腸菌O157感染症への対応, 福井県衛生環境研究センター年報, 第3巻, 176-181(2005)
- 3) 小林一寛:腸管出血性大腸菌の同定法 2. PCR法, 臨床検査, 36, 1334-1338(1992)

- 4) 国立感染症研究所細菌部. 腸管出血性大腸菌 O157 の検出・解析等の技術研修マニュアル. 17-27 (1997)
- 5) 感染症情報センター: <特集>腸管出血性大腸菌感染症 2005 年 5 月現在, 病原微生物検出情報, 26, 137-138 (2005)
- 6) 感染症情報センター: <特集>腸管出血性大腸菌感染症 2006 年 5 月現在, 病原微生物検出情報, 27, 141-142 (2006)
- 7) 石畝 史他: 志賀毒素産生量が低い傾向を示す *stx1* ならびに *stx2vha* 遺伝子保有 enterohemorrhagic *Escherichia coli*, 感染症学雑誌, 80, 124-125(2006)
- 8) 感染症情報センター: <特集>腸管出血性大腸菌感染症 2004 年 5 月現在, 病原微生物検出情報, 25, 141 (2004)
- 9) 黒澤 肇他: 群馬県における腸管出血性大腸菌の検出状況と薬剤耐性について, 群馬県衛生環境研究所年報, 第 36 号, 45-47(2004)
- 10) 近 真理奈: 下痢症患者から分離された cefotaxime 耐性志賀毒素産生性大腸菌 O26:H11 について, 感染症学雑誌, 79, 161-168(2005)
- 11) 城 宏輔: 腸管出血性大腸菌感染症, 臨床と微生物, 29, 506-508(2002)

2005/2006シーズンの福井県のインフルエンザ

中村 雅子・東方 美保・松本 和男・堀川 武夫

Epidemiological Studies of Influenza in Fukui Prefecture in 2005/2006 Season

Masako NAKAMURA, Miho TOHO, Kazuo MATSUMOTO, Takeo HORIKAWA

1 はじめに

インフルエンザは毎年冬季を中心に流行を繰り返し、例年国民の5~15%程度が罹患している感染症である¹⁾。

2003年以来、H5N1 亜型インフルエンザウイルスによる高病原性鳥インフルエンザがアジア各国で流行し、ヨーロッパ諸国へも拡散の兆候を見せている。このウイルスは鳥に対して高い致死率を示すのみならず、ヒトに対しても高い死亡率を示している²⁾。

現在のところヒトからヒトへ効率よく伝播するにはいたっていないが、最近トルコでヒトから分離されたウイルスは、ヒト型レセプターを認識でき、かつヒトの呼吸器で増殖しやすい性質を持っていたことが報告された³⁾。このように事態は次第に深刻化しており、いつパンデミックを引き起こすようになるかわからないというのが多くの専門家の一致した意見である。

新たな変異ウイルスの発生阻止、ヒト-ヒト感染の拡大防止、感染の封じ込め等の目的のためには、全国の自治体および公衆衛生機関による迅速で統一された積極的疫学調査の実施が必要不可欠である¹⁾。その根底にあるのがサーベイランスであり、国際会議でも学会でも、インフルエンザパンデミックを含む新興再興感染症対策の筆頭項目として「サーベイランスの充実と強化」が常に挙げられる⁴⁾。

当センターでも、毎年県内の集団発生事例および散发事例の病原体分離と抗原性状の試験を行っており、この結果は国立感染症研究所（以下、「感染研」）に送られ、インフルエンザの流行予測およびワクチン株選定の資料となっている。

今シーズンの福井県のインフルエンザの流行状況を、流行シーズン前の感染症流行予測調査（インフルエンザ抗体保有状況調査）の結果と併せて報告する。

2 材料と方法

2.1 集団発生事例および散发事例の調査

2.1.1 調査期間

平成17年12月~平成18年4月

2.1.2 材料

県内の各施設で発生した集団発生事例のうち、各健康福祉センターで採取した患者うがい液（7事例48検体）およ

び同患者対血清（3事例12検体）を試料とし、うがい液はウイルス分離に、対血清はHI（赤血球凝集抑制）抗体価の測定に用いた。

また、当センターが独自に依頼した福井市（2機関）および敦賀市（1機関）の小児科からは、散发患者の咽頭または鼻腔拭い液を115検体採取し、ウイルス分離に用いた。

その他に、鳥インフルエンザ流行地域への渡航歴を有する患者の検体2検体につき、ウイルス分離とH5遺伝子の検索を行った。

また、必要に応じ、RT-PCR法により遺伝子の検出を行った。

2.1.3 ウイルスの分離と同定

MDCK細胞浮遊培養法⁵⁾で行った。

細胞変性効果(CPE)と赤血球凝集能(HA価)を指標にし、2代継代後、CPEもしくはHA価陰性の場合、分離陰性とした。分離したインフルエンザウイルスは0.75%モルモット血球を用い、HI（赤血球凝集抑制）試験により同定した。

抗血清は、感染研分与の抗A/New Caledonia/20/99(H1N1)、抗A/NewYork/55/2004(H3N2)、抗B/Shanghai/361/2002、各フェレット感染血清および抗B/Brisbane/32/2002羊高度免疫血清を用い、常法に従ってRDE処理をし、HI試験に用いる血球で吸収した後試験に用いた。

2.1.4 ウイルス遺伝子の検索

MDCK培養細胞上清液から、TRIZOL-LS（一部はViral RNA Mini Kit (QIAGEN)）を用いてRNAを抽出し、プライマーは感染研マニュアルの方法⁵⁾に従い、Access Quick RT-PCR (Promega)を用いて行った。

2.1.5 血清検査

対血清はRDE処理および血球による吸収操作の後、0.75%モルモット血球を用いてHI抗体価をWHO推奨法で測定した。診断用抗原には感染研分与のA/New Caledonia/20/99(H1N1)、A/NewYork/55/2004(H3N2)、B/Shanghai/361/2002、B/Brisbane/32/02各不活化ウイルス抗原を用いた。結果は8倍以上のHI抗体価上昇をもって陽性とした。

2.2 感染症流行予測調査

2. 2. 1 調査期間
平成 17 年 8 月～9 月

2. 2. 2 検体

健康福祉センターを通じて県内の 2 医療機関に血液採取を依頼した。各年齢群(0-4、5-9、10-14、15-19、20-29、30-39、40-49、50-59 および 60 歳以上)につき約 25 検体づつ合計 209 検体であった。

これらの血液は 3000rpm、15 分遠心分離し、得られた血清を検査に供した。

2. 2. 3 検査

診断用抗原には A/New Caledonia/20/99(H1N1)、A/New York/55/2004(H3N2)、B/Shanghai/361/2002 (以上デンカ生研(株))、B/Hawaii/13/2004 (感染研分与) の各不活化ウイルス抗原を用いた。血清は RDE 処理および血球による吸収操作の後、A/New Caledonia/20/99 (H1N1)、B/Shanghai/361/2002 および B/Hawaii/13/2004 については 0.5%ニワトリ血球を、A/New York/55/2004 (H3N2) については 0.5%ガチョウ血球を用いて HI 抗体価を WHO 推奨法で測定した。

3 結果

3. 1 検査成績

3. 1. 1 集団発生事例

各健康福祉センター管内で発生した事例の検査結果を表 1 に示した。7 事例中 5 事例から A 香港型、1 事例から A ソ連型のインフルエンザウイルスが分離された。

対血清の血清学的検査は、No.2 については検査を行った 7 名全員が A/NewYork/55/2004(H3N2)抗原に対し有意な抗体価上昇を示し、ウイルス分離の結果と一致した。しか

し、No.5 および No.6 の事例については明確な結果を得られなかった。

No.7 はかぜ様疾患とのことで検査を行ったが、ウイルス分離は全例陰性であり、RT-PCR の結果も同様であった。症状は鼻汁・せきなどが主であり、急な高熱、全身症状などインフルエンザが疑われる症例はなかった。また、医療機関などで明確にインフルエンザとの診断を受けた症例もなく、おそらく他の原因によるものと考えられる。この No.7 の事例を除けば、ウイルス分離率は 77%であった。

3. 1. 2 ウイルス分離状況

前述の集団発生事例を含む 165 検体のウイルス分離状況を図 1 に示す。インフルエンザウイルスが分離されたのは 122 検体であり、その内訳は A ソ連型が 39 検体(32.0%)、A 香港型が 81 検体(66.4%)、B 型が 2 検体(1.6%)であった。B 型はビクトリア系であった。(感染研によると、全国のデータでは第 12 週までの検体で A ソ連型が 21.7%、A 香港型が 76.2%、B 型が 2.1%であった¹⁾。)

なお、鳥インフルエンザ流行地域への渡航歴を有する患者の検体 2 検体からも A 香港型のウイルスが分離された。H1、H3、H5 各特異的プライマーを用いた RT-PCR 法でも H3 遺伝子が確認された。

インフルエンザウイルスがはじめて分離されたのは、嶺北地方の 2005 年第 47 週に採取された検体からで A 香港型であった。嶺北地方ではその後第 51 週に A ソ連型が分離され、以後 2006 年第 1 週から第 15 週まで A ソ連型と A 香港型の両方が分離された。中でも前半は A 香港型が、後半は A ソ連型が中心であった。分離数は A 香港型が 62 株で A ソ連型が 27 株であった。

表1 インフルエンザ様疾患集団発生事例でのウイルス分離・血清検査結果

No.	採取月日	検体数	ウイルス分離・同定 (RT-PCR法による検出を含む)			対血清検査			
			AH1	AH3	B	A/ New Caledonia /20/99 (H1N1)	A/New York /55/2004 (H3N2)	B/Shanghai /361/2002	B/Brisbane /32/2002
1. H小学校(福井)	1月16日	2	1			NS ²⁾			
2. S小学校(鯖江)	1月16日	9		7		0/7 ¹⁾	7/7	0/7	0/7
3. M小学校(勝山)	1月16日	9		5		NS			
4. N小学校(坂井)	1月17日	9		9		NS			
5. I小学校(若狭)	1月17日	5		3		0/3	1/3	0/3	0/3
6. O小学校(武生)	1月24日	5		5		0/2	0/2	0/2	0/2
7. Y小学校(大野)	1月26日	9				NS			
計		48	1	29	0				

1)分母:検査した患者数、分子:回復期にHI価8倍以上の有意差を示した患者数

2)NS:サンプルなし

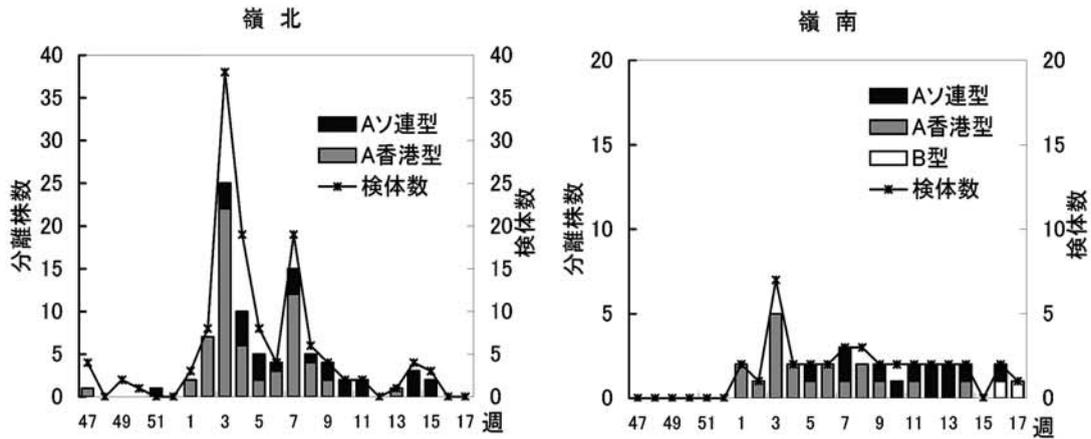


図1 小児科定点でのウイルス分離状況

嶺南地方では第1週にA香港型が分離されたのが最初であった。以後A香港型は第1週から第14週まで、Aソ連型はそれより遅れて第5週から第16週まで分離された。嶺北地方で分離されなかったB型が第16週と第17週に分離された。分離数はA香港型が19株、Aソ連型が12株、B型が2株であった。

3. 1. 3 分離ウイルスの抗原性状

各分離ウイルス（集団発生を含む）の抗原性状を表2に示した。

表2 分離されたウイルスの抗原性状

AH1型	HI価				分離数
	A/New Caledonia /20/99 (H1N1)	A/New York /55/2004 (H3N2)	B/Shanghai /361/2002	B/Brisbane /32/2002	
	320	<10	<10	<10	2
	640	<10	<10	<10	18
	1280	<10	<10	<10	15
	2560	<10	<10	<10	4
	計				39

AH3型	HI価				分離数
	A/New Caledonia /20/99 (H1N1)	A/New York /55/2004 (H3N2)	B/Shanghai /361/2002	B/Brisbane /32/2002	
	<10	640	<10	<10	1
	<10	1280	<10	<10	19
	<10	2560	<10	<10	40
	<10	5120	<10	<10	20
	<10	10240	<10	<10	1
	計				81

B型	HI価				分離数
	A/New Caledonia /20/99 (H1N1)	A/New York /55/2004 (H3N2)	B/Shanghai /361/2002	B/Brisbane /32/2002	
	<10	<10	<10	2560	2
	計				2

(ホモ価) 1280 5120 640 2560

Aソ連型の株は抗 A/New Caledonia/20/99(H1N1)に対して、ほとんどがHI価がホモ価と等価か2倍以内であったが、14倍の変異株が2株あった。A香港型の株は抗 A/NewYork/55/2004(H3N2)に対してホモ価と等価か2倍以内の株が61株(75.3%)、4倍以上の変異株が20株(24.7%)であった。8倍の変異株も1株分離された。B型の2株はB/Brisbane/32/02に対してホモ価と等価であった。

3. 1. 4 抗体保有状況

感染症流行予測調査の結果を図2に示す。抗体保有率はHI抗体価1:40以上と1:80以上を指標とした。

Aソ連型の A/New Caledonia/20/99 (H1N1) は、今シーズンを含めて6シーズン連続のワクチン使用株である。1:40以上の抗体保有率は15-19歳で88%と高く、5-9歳、10-14歳および20歳代では50%以上である。これらの年代では1:80以上の抗体保有率も40%以上であるが、他の年齢群では1:40以上の抗体保有率が20%前後とかなり低くなっている。

A香港型の A/New York/55/2004 (H3N2) は今シーズン変更になったワクチン使用株である。1:40以上の抗体保有率は5-9歳群、10-14歳群および15-19歳群で80%以上と学齢期で高く、20歳代では59%であるが、0-4歳および30歳代以上の年齢群では40%以下である。

山形系B型の B/Shanghai/361/2002 は昨シーズンに引き続きのワクチン使用株である。1:40以上の抗体保有率は15-19歳群で88%、20-29歳群で78%と高く、次いで5-9歳が56%、10-14歳が53%である。(ただしこれらの年齢群でも1:80以上の抗体保有率はそれほど高くない。) 0-4歳および30歳代以上の群では40%以下である。

B/Brisbane/32/2002 はビクトリア系のB型の株であり、今シーズンのワクチンには含まれていない。1:40以上の抗体保有率は30歳代で40%、20歳代で34%であり、その他の各年齢群では20%以下とかなり低い。

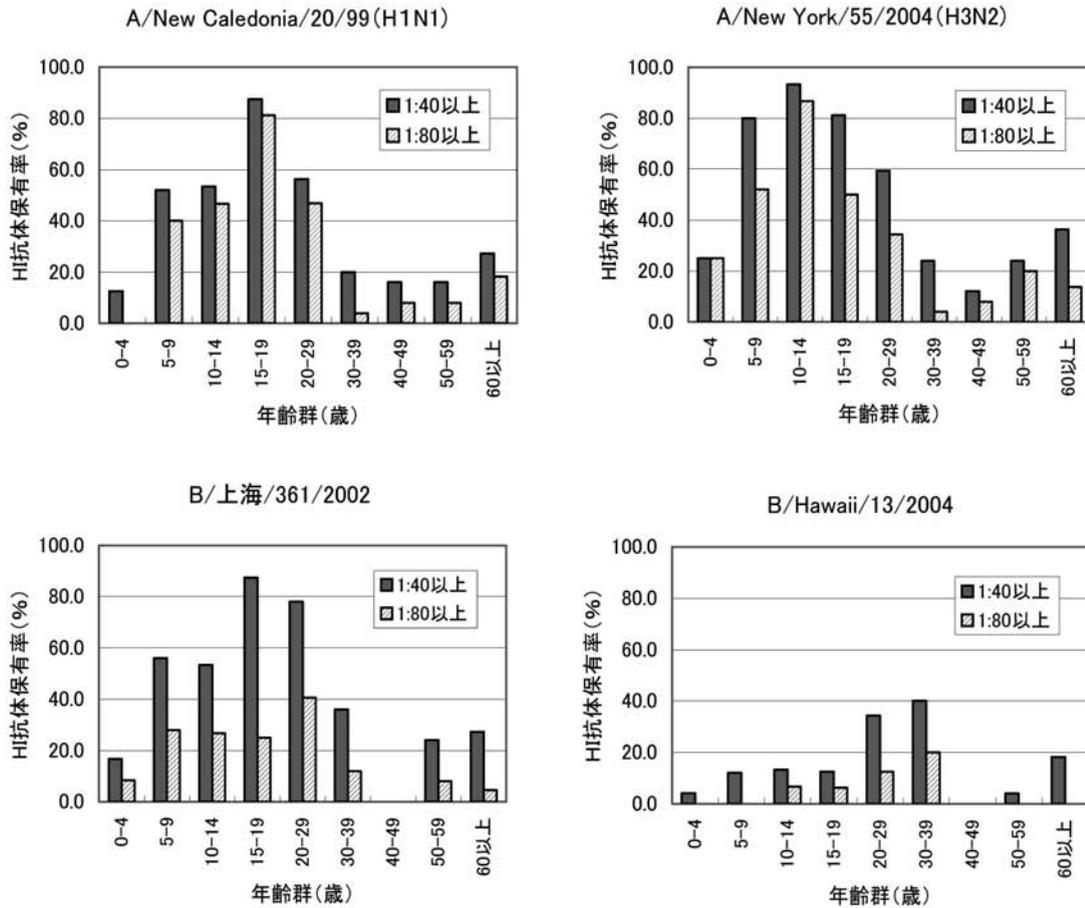


図2 インフルエンザ抗体保有状況

3. 2 患者発生状況

3. 2. 1 インフルエンザ様疾患集団発生報告

県内の幼稚園・小学校・中学校・高等学校でのインフルエンザ様疾患による学級・学年・学校閉鎖数(教育委員会の協力を得て健康増進課で集計)を嶺北・嶺南地域に分けて図3に示した。

今シーズンの集団発生の初発は平成18年1月16日(第3週)であり、嶺北地方の3ヶ所の小学校で発生した。福井市春山小学校と勝山市村岡小学校は学級閉鎖(春山小学校は対象となる在籍者数32名中患者数24名うち欠席者数18名、村岡小学校は在籍者数22名中患者数11名うち欠席者数9名)に、越前町城崎小学校は学年閉鎖(在籍者数27名中患者数14名うち欠席者数14名)になった。

嶺南地方の初発も同じ第3週の平成18年1月17日、小浜市今富小学校が学級閉鎖(対象となる在籍者数30名中患者数15名うち欠席者数8名)となった。

嶺北地方ではその後急激に増加し、第4週の18件および第5週の19件あたりがピークとなり、第9週までに合計53件の発生があった。嶺南地方は発生件数が少なく、第8週までに合計8件であった。

全県では集団発生施設数は61施設、総患者数1,527人、

総欠席者数925名であり、流行規模は昨年と比較すると施設数、患者数ともに同程度であった(図4)。発生のピークは、B型主流であった昨シーズンは第9週とかなり遅かったが、今シーズンは例年通りの第4週から第5週であった。また、この集計外となるが、5月後半の第21週に大野市陽明中学校で学級閉鎖(在籍者数59名中患者数23名うち欠席者数17名)があった。

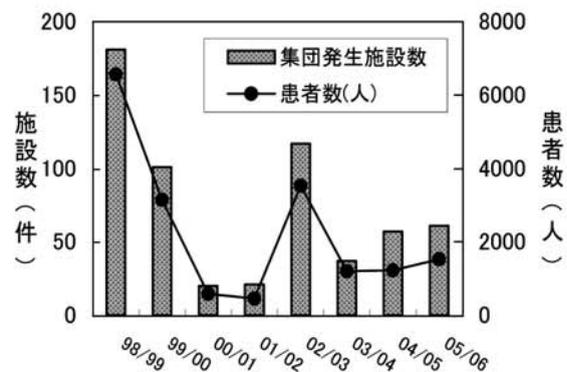


図4 集団発生の経年変化

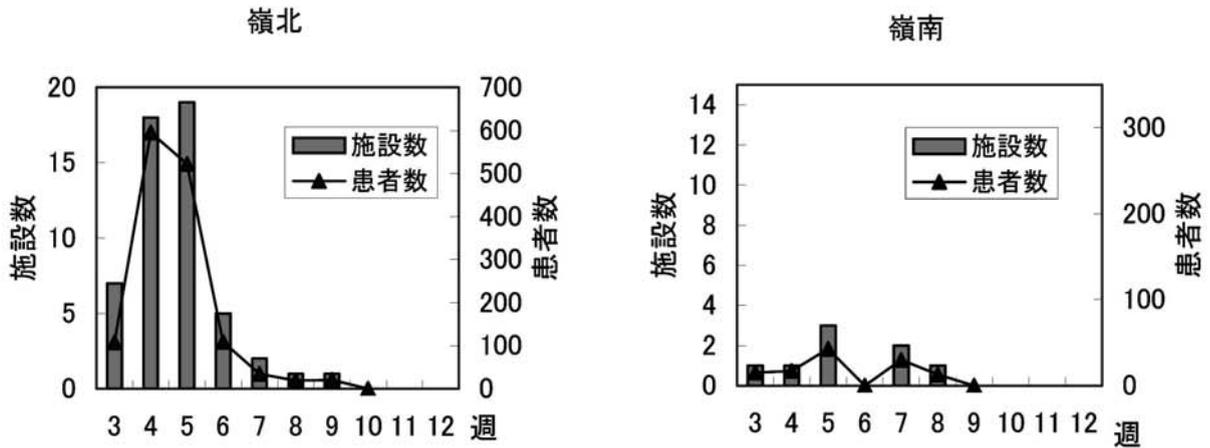


図3 学校等での集団発生の状況

3. 2. 2 感染症発生動向調査

① 全県

県内の32の定点医療機関(小児科定点およびインフルエンザ定点)からの報告をもとにした患者発生動向調査における定点あたりのインフルエンザ様疾患の患者数を図5に示す。患者報告は平成17年10月17日から始まる第42週から主に福井健康福祉センター管内でみられたが、しばらくは患者数の増加はなく12月下旬の第52週にはじめて定点あたり1人以上になった。その後年明けの第1週から急激に増加し、1月上旬の第4週にピークに達した。その後は概ね順調に減少し、4月上旬の第14週に定点あたり1人以下となったが、それ以降も第22週までは0.2~0.9人/定点の患者報告があった。

ピーク時の患者数は昨シーズン(82.7人/定点)の約3分の2の58.3人/定点であった。累積患者数は昨シーズン14,573人に対し8,638人(第27週現在)となった。患者発生数が1位を占めた週は昨シーズンと同じ7週間(第3週~9週)であった。

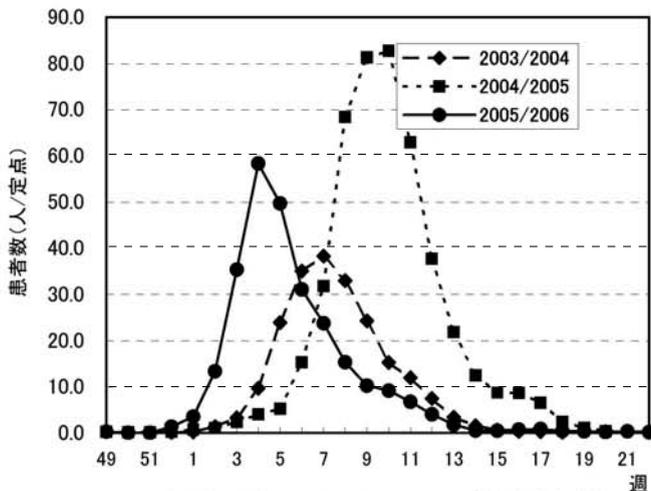


図5 発生動向調査におけるインフルエンザ様疾患患者数(全県)第49週~第22週

② 地域別(嶺北・嶺南)

患者発生動向調査の報告数を嶺北(25定点)、嶺南(7定点)に分けて図6に示す。

嶺北は初発が10月中旬の第42週と非常に早かったがその後第52週まで患者数の増加はなかった。その後急激に増加し、ピーク時の第4週には66.1人/定点となった。その後は8週までは急激に、それ以降は緩やかに減少し第14週で定点あたり1人未満となった。19週以降の患者報告は主に奥越地方によるものであった。嶺南は初発は嶺北よりも2か月以上遅い第1週であったが、ピークは嶺北と同じ第4週であり30.7人/定点であった。その後は順調に減少し、第14週で定点あたり1人未満となった。

ピーク時における患者数を比較すると、嶺北は嶺南の約2倍であった。

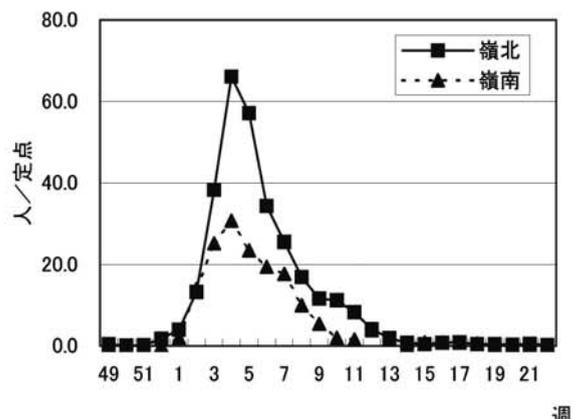


図6 定点あたり患者数(地域別)第49週~第22週

③ 年齢階層

患者数を、その年齢および受診した週に区分して集計した(図7)。累積患者数は5~9才が最も多く、ついで0~4才、10~19才であった。ピークの時期は各年齢層とも第4~5週であった。

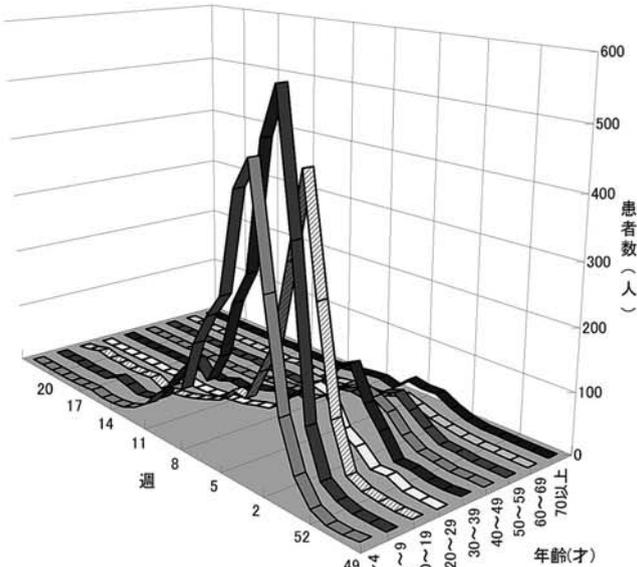


図7 年齢階層別受診患者数
第49週~第22週

4 考察

今シーズンは嶺北地方、嶺南地方ともにAソ連型とA香港型の両方がシーズンを通して分離されたが、どちらかという前半はA香港型、後半はAソ連型の流行であった。また、B型ビクトリア系の株がシーズン後半にごく少数分離された(表3)。

学校などでの集団発生は第3週から第5週に集中して起こり、調査を行った6事例中5事例がA香港型によるものであった。

表3 過去9シーズンに県内で検出されたインフルエンザウイルス

シーズン	検出されたウイルス型	
1997/1998	A香港型	
1998/1999	A香港型	B型(山形系とビクトリア系)
1999/2000	Aソ連型	A香港型
2000/2001	Aソ連型	A香港型 B型(主流は山形系)
2001/2002	Aソ連型	A香港型 B型(主流はビクトリア系)
2002/2003		A香港型 B型(主流はビクトリア系)
2003/2004		A香港型 B型(主流は山形系)
2004/2005	Aソ連型	A香港型 B型(主流は山形系)
2005/2006	Aソ連型	A香港型 B型(ビクトリア系がごく少数)

患者報告は10月上旬の早い時期に始まったがしばらくは患者数の増加はなかった。この傾向は昨シーズンも同様であった。また、4月上旬に流行はいったん収束したと思われたが、その後も少数の患者報告があり、27週現在でもゼロにはなっていない。4月から5月にかけての患者は後述のとおり、B型の遅い小流行によるものと推測される。近年ほとんどの医療機関で迅速診断キットが使用されており、それまではインフルエンザと診断されなかった患者も検査によりインフルエンザと確定診断されるようになってきたことも患者報告の時期が長く続く一因であろう。

流行規模は昨年より少し小さかったが、他県と比較すると本県は昨シーズンに引き続き比較的流行規模が大きかった¹⁾。この傾向がこれからも続くようであればその要因がどこにあるか調査する必要があるであろう。

Aソ連型は昨シーズンは本県では主に嶺南地方で分離されたが⁶⁾、全国的には分離された県は少数で、特に西日本では6株以上分離されているのは本県と岡山県のみであった。しかし今シーズンはほとんどの県で分離されている⁷⁾。県内の分離株の抗原性状は、ワクチン株であるA/New Caledonia/20/99(H1N1)に対しほとんどホモ価と等価か2倍以内の変異であった。全国的には昨シーズンは大半がワクチン類似株であった⁸⁾のに対し、今シーズンはホモ価と4倍以上の変異株が増えているとのことである。

A香港型は県内では10シーズンつづけての流行となった。A香港型は昨シーズンは全国的にワクチン株のA/Wyoming/03/2003(H3N2)から4倍以上の抗原変異を示す株が20%以上を占めていたことから、今シーズンのワクチン株はA/NewYork/55/2004(H3N2)に変更になった⁹⁾。A/Wyoming/03/2003(H3N2)とA/NewYork/55/2004(H3N2)は抗体の交叉反応性は低いと考えられており、福井県のシーズン前の抗体調査の結果では、ほとんどの年齢群で昨年度よりも抗体保有率が低かった。県内で分離されたウイルスはA/NewYork/55/2004(H3N2)株に対して4倍以上の変異株が約4分の1であった。

B型は昨シーズンは大きな流行となったが、今シーズンは4月中旬まで分離されなかった。抗体調査でも昨シーズンの流行株である山形系の株に対してはほとんどの年齢群でこれまでに高く高い抗体保有率を示しており、今シーズンはこのままB型の流行はないのではないかとと思われる。この傾向は全国的にも同様であり4月上旬まではB型の分離はごく少数であったが、4月中旬以降になってから分離数が増え、山口県、埼玉県などで集団発生も相次いだ^{10~11)}。本県でもこのころ嶺南地方で2株分離されたが、嶺北地方では分離されなかった。5月下旬に奥越地方の中学校で集団風邪の発生があり、医療機関からの情報ではB型インフルエンザであるとのことであったが、検体搬入がなく当センターでは確認できなかった。今シーズンの分離株は全国的にビクトリア系の報告が多く、横浜市の地域流行で分離されたウイルスは、来シーズンのWHOワクチン推奨株であるB/Malaysia/2506/2004に近縁なウイルスであ

った^{1,2)}。B型はA型の流行が終息した頃に流行することが多いが、このように遅い時期に各地で集団発生を起こすことはあまり例がない。このような非流行期のインフルエンザウイルスの動向は次のシーズンの流行予測に重要であり、ビクトリア系のB型に対する抗体保有率は非常に低い状態なので、注意を要する。

2005年には沖縄県で夏季にA香港型の流行があり、注意報が発令されるまでになった^{1,3)}。奈良県では7～8月にA香港型の施設内流行があり^{1,4)}、他にも夏季のインフルエンザウイルスの分離が相次いだ。これらのことや本年の流行を考えると、これまで冬期に限っていたインフルエンザの流行形態に変化があるように思われる。非流行期にも気を緩めることなく監視を継続していきたい。

5 まとめ

2005/2006シーズンの福井県のインフルエンザは、大流行であった昨年と比較すると集団発生の施設数および患者数では同程度であったが、散発例も含めた累積患者数は約3分の2の規模であった。5月下旬に集団発生が起こるなど、患者発生はかなり長期間続いた。嶺北地方、嶺南地方ともにAソ連型とA香港型のインフルエンザウイルスが主に分離され、ビクトリア系のB型がシーズン終わりに嶺南地方で少数分離された。

参考文献

- 1) 安井良則、岡部信彦：通常のインフルエンザの発生動向および鳥インフルエンザにおける疫学調査について、ウイルス, 56, 67-76(2006)
- 2) 真瀬昌司、河岡義裕：最近日本で分離された鳥インフルエンザウイルス, ウイルス, 55, 231-238(2005)
- 3) 小田切孝人：高病原性 H5N1 鳥インフルエンザと新型インフルエンザに備えた事前準備と国際協力, ウイルス, 56, 77-84(2006)
- 4) 岡部信彦：インフルエンザの発生動向(サーベイランス), 感染症学雑誌, 80, 59-63(2006)
- 5) 地方衛生研究所全国協議会および国立感染症研究所：病原体検出マニュアル, インフルエンザ(2003)
- 6) 中村雅子他：2004/2005シーズンの福井県のインフルエンザ, 福井県衛生環境研究センター年報, 3, 182-188(2004)
- 7) 国立感染症研究所：2005/2006シーズン都道府県別インフルエンザウイルス分離・検出報告状況, 感染症情報センターホームページ(2006,7,18現在)
- 8) 国立感染症研究所ウイルス第3部第1室：2004/05シーズンのインフルエンザウイルス流行株の解析, 病原微生物検出情報, 26, 289-293(2005)
- 9) 国立感染症研究所ウイルス第3部：平成17年度(2005/06シーズン)のインフルエンザワクチン株の選定結果, 病原微生物検出情報, 26, 270-272(2005)
- 10) 戸田昌一他：2005/06シーズン後半におけるB型インフルエンザウイルスの集団発生, 病原微生物検出情報, 27, 150-151(2006)
- 11) 島田慎一他：B型インフルエンザウイルスによる中学校における集団発生—埼玉県, 病原微生物検出情報, 27, 151(2006)
- 12) 川上千春他：2006年4月～5月におけるB型インフルエンザの地域流行—横浜市, 病原微生物検出情報, 27, 152-153(2006)
- 13) 平良勝也他：夏季におけるAH3型インフルエンザウイルスの流行—沖縄県, 病原微生物検出情報, 26, 243-244(2005)
- 14) 井上ゆみ子他：夏季に発生したAH3型インフルエンザウイルスの施設内流行—奈良県, 病原微生物検出情報, 26, 244-245(2005)

福井県内の水道水源水質調査

田中宏和・田中博義・橋 治廣

Water Quality Monitoring on the Source of Water Supply in Fukui Prefecture

Hirokazu TANAKA, Hiroyoshi TANAKA, Haruhiro TACHIBANA

1 はじめに

水道は重要なライフラインであり、衛生的で快適な生活環境には欠くことのできない公共施設である。我が国の水道普及率は1980年には90%を超え、2004年には97%に達している¹⁾。ほぼ全ての国民が水道水を利用できるようになったが、一方、化学物質による環境汚染への懸念や健康志向の高まりなどを背景に、より高品質な水道水の供給サービスが求められている。

我が国の水道水質基準は水道法第4条に基づく省令により定められているが、その時々科学的知見の集積に基づく改正が行われてきた。

特に平成4年には大幅な見直しが行われ、水質基準はそれまでの26項目から46項目に拡大した。さらに厚生省通知により、水質基準を補完するものとして快適水質項目13項目と監視項目26項目が設定された。快適水質項目は質の高い水道水の供給を目指す目標値を定めたものであり、監視項目は水道水の安全性確保のための指針値を定めたものである。監視項目は後に、亜硝酸性窒素や農薬類、ダイオキシン類等が追加され、35項目まで拡大した。

平成15年にも大きな改正があり、水質基準項目は50項目(9項目削除、13項目追加)となった。また、これに伴

い快適水質項目や監視項目が廃止され、水質管理上留意すべき項目として水質管理目標設定項目27項目(農薬類101種類を1項目とした場合)と要検討項目40項目が定められた²⁾。

水質基準等の改正を受け、福井県では安全な水道水を供給することを目的とした福井県水道水質管理計画(平成6年1月)を策定し、主要水系と代表的な地下水源について監視している^{3,4)}。

今回、平成7年度から平成15年度までの監視項目に関するモニタリング結果を整理し、得られた知見について報告する。

2 調査方法

2.1 調査水源

福井県水道水質管理計画に定めた12水源について調査した。その内訳は河川水4水源(A~D)と地下水8水源(E~L)である。

2.2 調査時期と頻度

検査は原則として春期(5~6月)と秋期(11~12月)の年2回実施した。ただし、平成14年度は7月と3月に実施している。

表1 検査回数と指針値超過回数(*)

No.	水源名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	検査対象
1	トランス-1,2-ジクロロエチレン	18	18	17	18	18	18	18	10	18	18	18	18	原水
2	トルエン	18	18	17	18	18	18	18	10	18	18	18	18	原水
3	キシレン	18	18	17	18	18	18	18	10	18	18	18	18	原水
4	p-ジクロロベンゼン	18	18	17	18	18	18	18	10	18	18	18	18	原水
5	1,2-ジクロロプロパン	18	18	17	18	18	18	18	10	18	18	18	18	原水
6	フタル酸ジエチルヘキシル	18	18	17	18	18	18	18	10	18	18	18	18	原水
7	ニッケル	18	18	17	18	18	18	18	10	18	18	18	18	原水
8	アンチモン	18	18	17	18	18	18	18	10	18	18	18	18	原水
9	ほう素	18	17	17	17	18	17	18	10	18(2)	18	17	17	原水
10	モリブデン	18	18	17	18	18	18	18	10	18	18	18	18	原水
12	亜硝酸性窒素	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	原水
15	ホルムアルデヒド	18	18	16	18	2	18	18	18	18	18	18	18	浄水
16	ジクロロ酢酸	18	18	16(2)	18	2	18	18	18	18	18	18	18	浄水
17	トリクロロ酢酸	18	18	16	18	2	18	18	18	18	18	18	18	浄水
18	ジクロロアセトニトリル	18	18	16	18	2	18	18	18	18	18	18	18	浄水
19	抱水クララル	18	18	16	18	2	18	18	18	18	18	18	18	浄水
20	イソキサチオン	18	18	17	18	18	18	18	10	18	18	18	18	原水
21	ダイアジノン	18	18	17	18	18	18	18	10	18	18	18	18	原水
22	フェントロチオン	18	18	17	18	18	18	18	10	18	18	18	18	原水
23	インプロチオラン	18	18	17	18	18	18	18	10	18	18	18	18	原水
24	クロタロニル	18	18	17	18	18	18	18	10	18	18	18	18	原水
25	プロピザミド	18	18	17	18	18	18	18	10	18	18	18	18	原水
26	ジクロロボス	18	18	17	18	18	18	18	10	18	18	18	18	原水
27	フェノカルブ	18	18	17	18	18	18	18	10	18	18	18	18	原水
28	クロロニトロフェン	18	18	17	18	18	18	18	10	18	18	18	18	原水
29	イプロベンホス	18	18	17	18	18	18	18	10	18	18	18	18	原水
30	EPN	18	18	17	18	18	18	18	10	18	18	18	18	原水
31	ペンタゾン	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	原水
32	カルボフラン	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	原水
33	2,4-ジクロロフェノキシ酢酸	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	原水
34	トリクロビル	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	原水
	アンモニア性窒素	4	4	4	4	—	—	—	—	—	—	—	—	原水
	BOD	18	18	17	18	—	—	—	—	—	—	—	—	原水
	COD	18	18	17	18	—	—	—	—	—	—	—	—	原水
	紫外線(UV)吸光度	18	18	17	18	—	—	—	—	—	—	—	—	原水
	浮遊物質(SS)	18	18	17	18	—	—	—	—	—	—	—	—	原水
	侵食性遊離炭酸	18	18	17	18	—	—	—	—	—	—	—	—	原水
	全窒素	18	18	17	18	—	—	—	—	—	—	—	—	原水
	全リン	18	18	17	18	—	—	—	—	—	—	—	—	原水
	総トリハロメタン	18	18	16	18	—	—	—	—	—	—	—	—	浄水

※:()内は指針値超過回数

2.3 水質検査項目と対象検体

主な水質検査項目は監視項目のうち、ウラン、二酸化塩素、亜塩素酸イオン、ダイオキシン類を除く31項目である。

各項目の検査回数を表1に示した。亜硝酸性窒素、ペンタゾン、カルボフラン、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸、トリクロピルは後に追加された項目であるためデータ数が少ない。

検査対象は原則として水源における水道原水としたが、ホルムアルデヒド、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジクロロアセトニトリル、抱水クロラールについては消毒副生成物であるため塩素処理後の浄水を検査対象とした。

なお、河川水源については、平成4年厚生省通知衛水第265号に基づき、アンモニア性窒素、生物化学的酸素要求量(BOD)、化学的酸素要求量(COD)、紫外線(UV)吸光度、浮遊物質(SS)、侵食性遊離炭酸、全窒素、全りん、総トリハロメタンも検査した。そのうち、総トリハロメタンは浄水、それ以外については原水が検査対象である。

2.4 検査方法

監視項目の検査方法は厚生省通知に、それ以外は上水試験方法1993年版等に準拠した⁵⁾。

3 結果と考察

検査結果が指針値を超過した回数を表1に示す。監視項目5836データ中4データのみ指針値を超過していた。その内訳は、河川水でジクロロ酢酸が2回、地下水でほう素が2回である。

総検査回数に占める検出率を表2に、平均値を表3に示す。平均値の計算方法は上水試験方法解説編2001年版に基づき、定量下限未満のデータは濃度0として計算し、数字の丸め方は日本工業規格JIS Z 8401に従った⁶⁾。

一般有機化学物質(1~6)についてはフタル酸ジエチルヘキシルを除く5項目について、全ての水源で検出されなかった。フタル酸ジエチルヘキシルは地下水3水源で検出されたが、検出率は最高で17%と低く、平均値は定量下限値未満であった。

金属類(7~10)については、ニッケル、アンチモン、モリブデンについての検出率は最高で17%と低く、検出された濃度も低いため平均値は全て定量下限値未満となった。

一方、ほう素については地下水源すべてで検出され、特にI井戸では検出率が89%、平均値も0.51mg/lと他の水源に比べて高値である。指針値超過も18回の検査で2回確認された。H井戸は検出率が50%であるものの、最高濃度が0.1mg/lであり、平均値も低い。どちらも産業由来による汚染とは考えにくく、地質由来と考えられる。

硝酸性窒素(12)についてはほとんどの水源で検出されているが、特に河川水での検出率が高い。河川水は自然由来の窒素に加えて、農業、生活排水、産業由来の窒素を含むことが多いが、検出された濃度は低く、濃度上昇傾向も見られていない。

消毒副生成物(15~19)に関しては、全ての地下水源について検出されなかった。河川においてはD川ではほとんど検出されないものの、それ以外の河川では主にジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、抱水クロラールが検出された。特にC川のジクロロ酢酸は16回の検査で2回指針値を超過した。

農薬類(20~34)に関しては、ペンタゾン以外についてはほとんど検出されなかった。検出されたペンタゾンの濃度は指針値に比べてかなり低い。

監視項目以外の項目について、4河川の平均値を比較すると、C川のBOD、COD、紫外線(UV)吸光度が高く、他河川に比べて有機物が多いことが分かった。また、総トリハロメタンも他の河川に比べて高い。

表2 定量下限値に対する検出率(※)

No.	水源名	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)	F (%)	G (%)	H (%)	I (%)	J (%)	K (%)	L (%)	定量下限 (mg/l)
1	トランス-1,2-ジクロロエチレン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.004
2	トルエン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.06
3	キシレン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.04
4	p-ジクロロベンゼン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03
5	1,2-ジクロロプロパン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.006
6	フタル酸ジエチルヘキシル	0	0	0	0	0	0	0	0	6	17	6	0	0.006
7	ニッケル	6	0	0	11	11	0	0	10	0	11	0	0	0.005
8	アンチモン	17	0	0	0	11	6	0	0	6	0	0	0	0.0002
9	ほう素	22	0	0	0	22	12	6	50	89	11	6	6	0.02
10	モリブデン	6	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0.007
12	亜硝酸性窒素	90	80	60	50	70	10	10	20	20	10	0	10	0.001
15	ホルムアルデヒド	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.008
16	ジクロロ酢酸	39	11	44	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.004
17	トリクロロ酢酸	44	44	56	11	0	6	0	0	0	0	0	0	0.004
18	ジクロロアセトニトリル	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.008
19	抱水クロラール	22	6	44	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.003
20	イソキサチオン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0008
21	ダイアジノン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0005
22	フェニトロチオン	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0003
23	イソプロチオラン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.004
24	クロタロニル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.004
25	プロピザミド	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0008
26	ジクロボス	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.001
27	フェノカルブ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.002
28	クロルニトロフェン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0001
29	イプロベンホス	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0008
30	EPN	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0006
31	ペンタゾン	38	0	0	0	0	25	50	13	50	0	25	25	0.00001
32	カルボフラン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0005
33	2,4-ジクロロフェノキシ酢酸	0	0	0	0	13	0	0	0	0	0	0	13	0.00002
34	トリクロピル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00002
	アンモニア性窒素	100	75	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02
	BOD	67	50	82	61	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5
	COD	94	89	94	83	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5
	浮遊物質(SS)	94	100	82	78	—	—	—	—	—	—	—	—	1
	全窒素	94	94	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1
	全りん	28	28	35	28	—	—	—	—	—	—	—	—	0.05
	総トリハロメタン	100	100	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—	0.001

※:検出とは、定量下限値以上のデータを意味する

表3 平均値

No.	水源名	A (mg/l)	B (mg/l)	C (mg/l)	D (mg/l)	E (mg/l)	F (mg/l)	G (mg/l)	H (mg/l)	I (mg/l)	J (mg/l)	K (mg/l)	L (mg/l)	指針値 (mg/l)
1	トランス-1,2-ジクロロエチレン	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	≦0.04
2	トルエン	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	≦0.6
3	キシレン	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	≦0.4
4	p-ジクロロベンゼン	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	≦0.3
5	1,2-ジクロロプロパン	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	≦0.06
6	フタル酸ジエチルヘキシル	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	≦0.06
7	ニッケル	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	≦0.01
8	アンチモン	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	≦0.002
9	ほう素	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.04	0.51	<0.02	<0.02	<0.02	≦1.0
10	モリブデン	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	≦0.07
12	亜硝酸性窒素	0.005	0.004	0.002	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	≦0.05
15	ホルムアルデヒド	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	≦0.08
16	ジクロロ酢酸	<0.004	<0.004	0.005	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	≦0.02
17	トリクロロ酢酸	<0.004	<0.004	0.007	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	≦0.3
18	ジクロロアセトリル	<0.002	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	≦0.08
19	抱水クローラル	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	≦0.03
20	イソキサチオン	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	≦0.008
21	ダイアジノン	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	≦0.005
22	フェニトロチオン	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	≦0.003
23	イソプロチオラン	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	≦0.04
24	クロロタロニル	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	≦0.05
25	プロピザミド	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	≦0.008
26	ジクロロボス	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	≦0.008
27	フェノバルブ	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	≦0.03
28	クロロニトロフェン	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	≦0.005
29	イプロベンホス	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	<0.0008	≦0.008
30	EPN	<0.0006	<0.0006	<0.0006	<0.0006	<0.0006	<0.0006	<0.0006	<0.0006	<0.0006	<0.0006	<0.0006	<0.0006	≦0.006
31	ベンタゾン	0.00008	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.00007	0.00005	0.00010	<0.00001	<0.00001	0.00010	≦0.2
32	カルボフラン	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	≦0.005
33	2,4-ジクロロフェノキシ酢酸	<0.00002	<0.00002	<0.00002	<0.00002	<0.00002	<0.00002	<0.00002	<0.00002	<0.00002	<0.00002	<0.00002	<0.00002	≦0.03
34	トリクロビル	<0.00002	<0.00002	<0.00002	<0.00002	<0.00002	<0.00002	<0.00002	<0.00002	<0.00002	<0.00002	<0.00002	<0.00002	≦0.006
	アンモニア性窒素	0.03	<0.02	0.02	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	BOD	0.7	0.6	1.3	0.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	COD	1.8	1.9	3.0	1.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	紫外線(UV)吸光度	0.035	0.037	0.060	0.022	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	浮遊物質(SS)	4	5	4	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	侵食性遊離炭酸	2.3	1.9	2.5	1.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	全窒素	0.54	0.47	0.88	0.59	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	全リン	0.013	0.004	0.012	0.014	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	総トリハロメタン	0.023	0.022	0.033	0.014	—	—	—	—	—	—	—	—	—

一般にフミン質を含む原水を塩素処理すると有機塩素化合物を生成することが知られている。フミン質は枯葉などの有機質が生物分解した結果生じる、最終分解産物に近い安定な有機物である。C川の水源にフミン質を多く含むことが、総トリハロメタンやジクロロ酢酸濃度が高い原因と考えられる。

フミン質の毒性は確認されていないが、塩素と結合して生成されるクロロホルムなどの消毒副生成物には発がん性を有するものがある。ただし、C川の総トリハロメタンの検査結果はいずれも水質基準である 0.1mg/l 未満であり、健康に影響を及ぼす濃度には達していない^{7,8)}。

4 まとめ

- ・ 監視項目 5836 データ中、指針値を超過したものは4データのみで、ほう素とジクロロ酢酸であった。
- ・ ほう素は地質由来と考えられる。
- ・ ジクロロ酢酸の指針値超過は、河川水中の有機物濃度が高いことが原因と考えられる。
- ・ ほう素とジクロロ酢酸は水質基準項目に設定されており、適切な水質管理が要求される。
- ・ 上記以外の金属類や一般有機化学物質、農薬類はほとんど検出されず、全項目において水質悪化の兆候は確認されない。

参考文献

- 1) 眞柄泰基, 水源で何が起きているか, 水環境学会誌, 28, 289(2005)
- 2) 松田和久, 水道水質基準の見直し等を踏まえた今後の

水道事業体の水質管理について, 水環境学会誌, 27, 24-30(2004)

- 3) 福井県, 福井県水道水質管理計画, (1994)
- 4) 福井県, 福井県水道水質管理計画, (2004)
- 5) 日本水道協会, 上水試験方法 1993年版, (1993)
- 6) 日本水道協会, 上水試験方法解説編 2001年版, 47-54(2001)
- 7) 日本水道協会, 上水試験方法解説編 2001年版, 668-673(2001)
- 8) 丹保寛仁・小笠原紘一, 浄水の技術, 6, 203-206, 技報堂出版株式会社, (1992)

LC/MS を用いたチウラムの測定方法の検討

Study of analysis of Thiuram by LC/MS

松井 利夫

Toshio MATSUI

LC/MSによる環境水中のチウラムの簡易な測定方法の確立を目的とした。イオン化法(ESI法)による感度を検討し、コーン電圧などの最適条件、機器検出感度、変動係数などを求めた。その結果、イオン化はESI(正イオンモード)での最適コーン電圧は15V(アセトニトリル:水=50:50)であった。蒸留水または河川水を液液抽出した試料、もしくは固相抽出後アセトニトリル溶出した試料を本法で分析した結果、液液抽出の回収率は95%、固相抽出の回収率は85%であり、装置検出下限値は0.2 μg/Lで、400倍濃縮した場合の検出下限値は、0.0005 μg/Lであった。河川水に応用したところ、全て不検出(0.0028 μg/L以下)であった。

1 はじめに

チウラムはジチオカルバメート系の殺菌剤で、チオベンカルブやシマジンチなどと同様に水質汚濁に係わる環境基準項目(環境基準 チウラム:0.006mg/L)に含まれ、忌避剤、ゴムの加硫促進剤としても用いられる。

近年、LC/MS(液体クロマトグラフィー/質量分析計)による分析¹⁾²⁾³⁾は、難揮発性、高極性、熱不安定化合物を分析対象とし、有機金属、フェノキシ酢酸やカルバメート農薬などの極性化合物の分析に適していることがわかった。

従来のチウラムなどの農薬の分析⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾にはHPLC(UV)などが主に用いられてきたが、排水・廃水などを液液もしくは固相抽出した試験液には未知の不純物を含み、着色していることから、分析に支障をきたしたが、最近、LC/MSを用いたチウラムを含む農薬分析⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾などの分析例が多数報告されるようになり、汎用性が高く、簡便で、高感度微量分析法として、環境科学分野での応用範囲が広がりつつある。

しかしながら、機種による測定条件の違いやGC/MSと異なり、最適測定条件の設定も容易でないこと、さらには、データベース化も進んでいないといった短所も知られている。

そこで、化学物質の分析条件をどのようにして決定したらよいかを考えるため、代表的な農薬であるチウラムを対象物質として、LC/MSの最適分析条件の検討を行った。

2 実験方法

2.1 対象化学物質と溶媒等の試薬

チウラム(Thiuram: Tetramethyl thioperoxy dicarbonamide, Tetramethylthiuram disulfide, $C_{16}H_{12}N_2S_4$, MW=240.4)は和光純薬工業社製を、アセトニトリル、アセトン、ジクロロメタン、ヘキサン、酢酸エチルなどの有機溶媒は、関東化学社製(LC/MS用もしくは同等品)を用いた。また、固相抽出は、GLサイエンスPLS-3を使用した。

2.2 使用機器とその操作条件

LC/MSの本体(測定機器)は、WATERSのHPLC本体(2695) separation module alliance、検出器、2996 Photodiode array detector、micromassZQ2000(質量検出器)である。

LCでの分離条件の検討、並びに、MSにおけるイオン化(ESI法またはAPCI法)を用い、コーン電圧などの最適条件を求め、カラム(ポリメタクリル系中極性ゲル)を用い、SIMで定量した。表1にLCおよびMSの測定条件を示す。

表1 LC/MSによるチウラムの測定条件

HPLC	カラム	GOLF-Pak HR(3 μm) 2.0 × 150mm (Waters)
	移動相	H ₂ O : アセトニトリル = 50 : 50
	流速	0.2-0.5ml/min
	注入量	10-20 μl
MS	イオン化法	ESI(Positive)
	モニターイオン(m/z)	= 241
	コーン電圧	15 volt
	Capillary voltage	3.5kV
	Desolvation gas	N ₂ 350 L/h
	Cone gas	50 L/h
	Desolvation gas temp	350 °C
	Ion source temp	100 °C

2. 3 前処理操作

(1) 液液抽出法

水試料(100ml)を有機溶媒にジクロロメタン[もしくはヘキサン-酢酸エチル混合液(1:1)]を用いて、抽出し、脱水後、濃縮(1ml)とした。(図1)

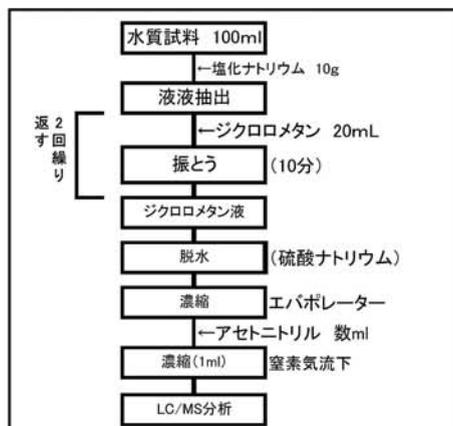


図1 液・液抽出操作

(2) 固相抽出法

固相抽出条件は、水試料(400ml)にEDTA-2Naを加え、pH3.5とした後、コンディショニング済の固相に10-20ml/minで通水し、遠心分離後、窒素気流下で十分に乾燥し、アセトニトリル5mlで溶出後、濃縮(1ml)した。(図2)

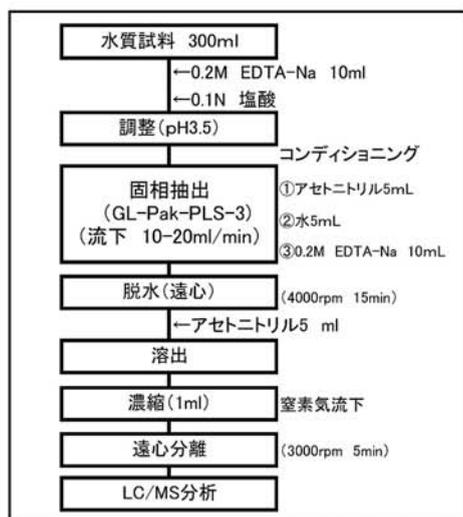


図2 固相抽出操作

2. 4 測定機器感度および回収率、変動係数

検量線を作成し、低濃度域の標準液を7回測定し、変動係数を求め、IDLおよびMDLを算出し、次に精製水に標準液を添加し、液液抽出による添加回収試験、再現性試験を行った。

2. 5 水質試料(河川水)の定量分析

水質試料として、本県内の河川・湖沼を用い、

水中のチウラムを定量分析した。

3 結果と考察

LC/MSにおけるマススペクトルを観察するには、シリンジで直接標準液をMS部(プローブ)に注入する「インフュージョン」法と、分析用カラムを接続しないで、LC本体注入部から標準液を移動相とともに流す「フローインジェクション」法がある。

本実験では、API(大気圧イオン化法)のうち、ESI(エレクトロスプレーイオン化法)およびAPCI(大気圧化学イオン化法)におけるチウラムのイオン化をみたところ、ESI(positive)のみでイオン化し、測定できたが、APCI(positive, negative)およびESI(negative)ではイオン化せず、分析できなかった。このことから、チウラムは移動相で電離しやすい化合物と考えられた。

以下に、ESI(positiveイオンモード)での分析検討結果を示す。

3. 1 マススペクトルとコーン電圧の検討

(1) マススペクトルについて

チウラム標準液(アセトニトリル中)を「フローインジェクション」法にて、移動相の組成を水-アセトニトリル系または水-メタノール系とし、流速0.2ml/minとし、コーン電圧を変可させて、感度とマススペクトルを観察した。

この結果、アセトニトリル100%では、感度が極端に低く、殆ど検出されなかった。アセトニトリル割合を下げると感度は上昇したが、マススペクトルに大きな変化は認められなかった。マススペクトルから、241.0(m/z)に強いピークが認められたので、これをモニターイオンとした。図3に最適条件におけるマススペクトルを示した。

移動相を噴霧し、その霧滴からイオン種を電氣的に引き抜く方法(ESIモード)で、プロトン付加イオンの擬分子イオン[M+1]の241.0のm/zが観察されたことから、プロトン付加しやすいことがわかった。一般に、アミノ基などの官能基を持つとプロトンが付加しやすくなり、[M+1]が生成するといわれ

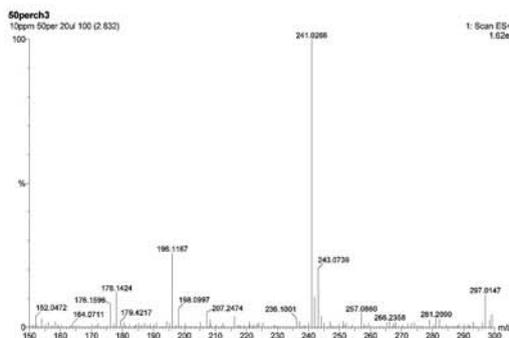


図3 チウラムのマススペクトル(ESI(+))

ているので、この場合も、チウラムの2級アミンが関係していると示唆された。

(2) コーン電圧と移動相溶媒の関係

イオン化は、コーン電圧 (もしくはドリフト電圧) に強く影響される。つまり、生成イオンを MS 部に引き込む電圧 (イオン化電圧) が低いと引く込みが弱くなって、感度が低下し、逆に高いとイオンのフラグメンテーション (但し、ESI では起こりにくいといわれている) が起こり、感度が低くなる。ESI でのイオン化は、噴霧された移動相の液滴を熱することで、その表面積を小さくし、イオン蒸発を促進させることが必要であるので、霧化での温度条件も重要であるが、本実験では、デフォルト値である 350℃ (Desolvation 温度) を採用した。

ところで、LC/MS の分析条件を検討する場合、事前に LC での分離条件をある程度把握しておく必要がある。これまでの検討結果から、移動相の有機溶媒はメタノールもしくはアセトニトリルと水との混合溶媒とした。

ESI(positive)で、241.0 (m/z: モニターイオン) が最も強くなるような条件を水-アセトニトリル系および水-メタノール系における溶媒系で検討したところ、アセトニトリル 100%では、殆ど検出されなかったが、メタノール 100%ではかなりの感度が認められた。このことは、メタノールがプロトン付加しやすい溶媒であることで、説明できる。

いずれの溶媒系でも、コーン電圧が 10-15V のとき概ね最大感度となり、有機溶媒の組成比が下がるに伴い、増感効果が認められた。これらの結果を

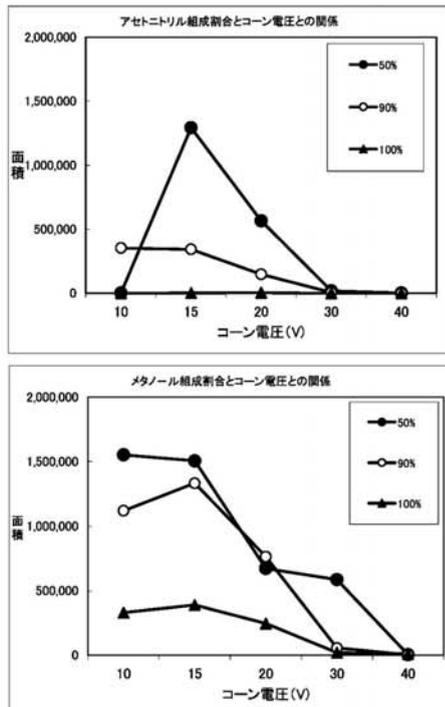


図4 溶媒とコーン電圧との関係

4に示した。分析条件は 10mg/L 10ul 注入であった。

以上の結果から、LC 分離での溶媒組成比をアセトニトリル：水=50：50 とし、コーン電圧は 15V を最適分析条件とした。その他の MS 条件について、イオン生成に必要な電圧の「キャピラリー電圧」はデフォルト値 3.5 kV とし、ソースブロックを過熱することで、溶媒の蒸発を促進させる「ソース温度」はデフォルト値 150℃ とした。脱溶媒ガス流量と温度は、デフォルト値の N2：50、350ml/H、350℃としたが、この温度は移動相組成と流量で変化するが、流量が多いときや水が多いときは温度を高くすることが一般的であると言われている。

3. 2 LC 分離条件の検討

移動相 (アセトニトリル系、メタノール系) の違いとチウラムの溶出時間との関係を調べた。

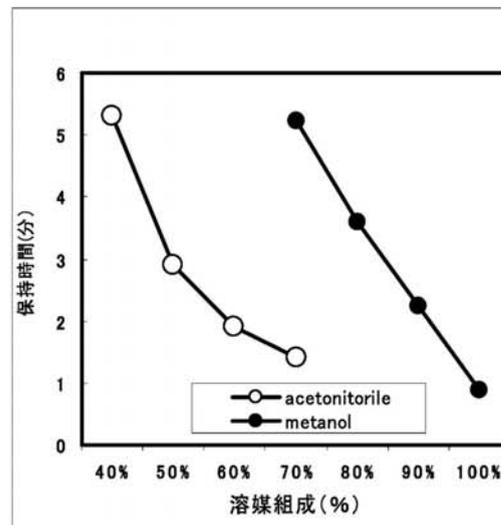


図5 溶媒組成と保持時間との関係

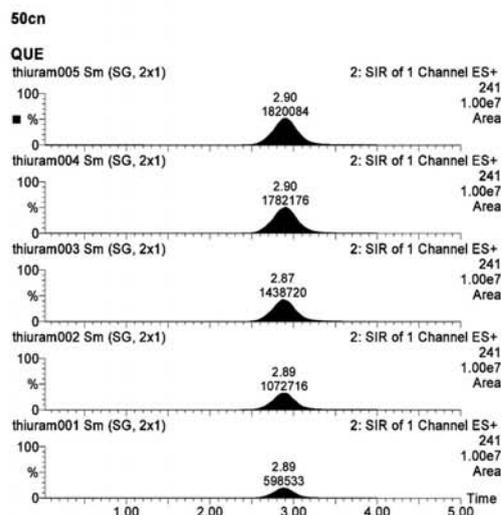


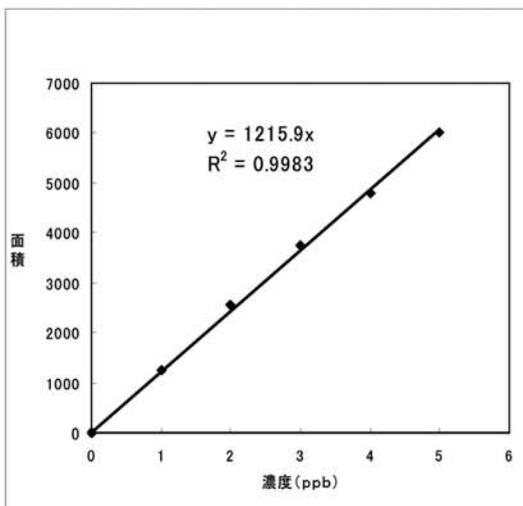
図6 標準系列 (10-50 μg/l) のクロマトグラム

アセトニトリル：水=50：50の混合溶媒での保持時間は、約2.9分であった。(図5)この条件での標準系列(10~50mg/L)の代表的なクロマトグラムを図6に示した。

3.3 回収率、検量線、感度、検出下限の検討

液液抽出操作で、精製水100mlに標準液を濃度0.1mg/Lになるように添加し、ジクロロメタンもしくはヘキサン-酢酸エチル混液での抽出操作後の回収率は95%、変動係数は、3.7%であった。固相抽出¹³⁾¹⁴⁾による回収率は85%、変動係数は4.9%であった。

検量線を作成した。検量線範囲は、2~200 μ g/Lであった。図7に示した。また、低濃度0.04 μ g/Lを6回繰り返して測定した結果、変動係数は3.7%であった。



また、1 μ g/L注入量10 μ Lの繰り返し精度(7回)のCV(%)は、7.8%であった。このことから、1 μ g/L \times 0.078% \times 3倍=0.2 μ g/L(機器検出限界IDL)であった。定量下限値は0.8 μ g/Lであった。また、400倍濃縮における操作定量下限は、0.0005 μ g/Lであった。

また、LC/MSとHPLC(UV, PDA)における定量感度の比較を試みたところ、0.04 μ g/L標準液を5 μ L注入した場合のそれぞれの面積は、約51,887,000であり、概ね1,400倍の感度の差が確認された。

3.4 水試料(河川、湖沼)のチウラム調査

河川・湖沼水を400倍濃縮した場合は、0.0028 μ g/Lの検出下限値となり、河川水調査やゴルフ場農薬調査において、環境基準が0.006mg/Lであることから、十分に測定可能であることが確認できた。

図1のmethodに従って、調査したところ、すべての検体で不検出であった。

4 まとめ

LC/MSによる環境水中のチウラムの簡易な測定方法の確立を目的とした。イオン化法は、ESI

(positive)でのみ感度があり、コーン電圧などの最適条件の検討し、その結果、最適コーン電圧は15V(アセトニトリル：水=50：50)であった。

精製水または河川水を液液抽出した試料、もしくは固相抽出後アセトニトリル溶出した試料を本法で適用した結果、蒸留水での回収率は98%であり、機器検出下限値が0.2 μ g/L、400倍濃縮した場合の検出下限値は、0.0005 μ g/Lであった。

また、排水などの汚れら検体で、液液抽出や固相抽出後のアセトニトリル液が着色していた場合などでは、本法では分析可能であった。

参考文献

- 1) LC/MS研究会：LC/MSの環境化学分析への応用、全国公害研究会誌、25(3)、2-28、2000.
- 2) LC/MSを用いた化学物質分析法開発マニュアル環境庁環境保健部環境安全課、(2000)
- 3) 田辺顕子、川田邦明：環境水中の農薬および関連化合物の分析、全国環境研究会誌、28(4)、17-22、2003.
- 4) 環境水質分析マニュアル：環境省水質保全局、平成5年.
- 5) 農薬の環境残留実態調査分析法(水質編) 環境庁水質保全局 土壤農薬課 p17-21、平成10年.
- 6) JIS K 0128(2000) 用水・排水中の農薬試験方法、123-125.
- 7) ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針、環境庁水質保全局長通知、平成2年5月.
- 8) 近藤秀治：LC/MSによる化学物質分析方法の基礎的検討、北海道環境科学研究センター所報、28、2001、118-120、2001.
- 9) 滝埜昌彦、代島茂樹、山口憲治、他：液体クロマトグラフィー/エレクトロスプレーイオン化質量分析法による河川水中農薬の一斉分析、Bunseki KAGAKU(分析化学)、309-317、2001.
- 10) Waters LC/MS application notes：AMDJ007.
- 11) 中原優子：LC/MSによるゴルフ場農薬の一斉分析方法の検討、熊本県保健環境科学研究所報、32、p77-80、2002.
- 12) 中原優子：LC/MSによるゴルフ場農薬の一斉分析方法の検討(第2報)、熊本県保健環境科学研究所報、33、p87-90、2003.
- 13) Tanabe, A. Mitobe, H., Kawata, K., et al: New monitoring system for ninety pesticides and related compounds in river water by solid phase extraction with determination by gas chromatography/mass spectrometry. J AOAC int 83, 61-77 2000.
- 14) Tanabe, A. Mitobe, H., Kawata, K., et al: Seasonal and spatial studies on pesticide residues in surface water of the Shinano river in Japan. J. Agri. Food Chem., 49, 3847-3852, 2001.