

第3 論文・報告書・講演発表

日本におけるギンブナ (*Carassius auratus (gibelio) langsdorffii*) 中の 有機塩素系農薬類蓄積状況

岩村幸美^{1)*}, 梶原葉子²⁾, 陣矢大助¹⁾, 門上希和夫³⁾

¹⁾ 北九州市立大学アクア研究センター (〒808-0135 福岡県北九州市若松区ひびきの1番1号)

²⁾ 北九州市環境科学研究所 (〒804-0082 福岡県北九州市戸畑区新池1丁目2番1号)

³⁾ 北九州市立大学国際環境工学部 (〒808-0135 福岡県北九州市若松区ひびきの1番1号)

環境化学、第21巻、第1号 (2011)

日本全国14地点の淡水域からギンブナ (*Carassius auratus (gibelio) langsdorffii*) を採取し、ストックホルム条約で規制される DDT, クロルデン等の有機塩素系農薬類 (OCPs) の蓄積量調査を行った。

全地点で OCPs が検出され、日本の淡水域における広範囲にわたる OCPs の残留が明らかとなった。

ギンブナ筋肉中 OCPs 総濃度は湿重量当たり 0.98~18ng/g, 脂肪重量当たり 120~1,600ng/g であり、大都市, 中小都市, 農業地域, リモート地の順で高かった。

物質群別では DDTs 及び CHLs が高割合で蓄積していた。ギンブナの脂肪重量当たりの OCPs 濃度及びギンブナを採取した地点の底質中 OCPs 濃度 (TOC 当たり) を用いて底質-生物濃縮係数 (BSAF) を算出したところ、ギンブナ中に高濃度で蓄積していたクロルデン類, *p,p'*-DDE の BSAF が高く、比較的生物濃縮されにくい HCH 類, *p,p'*-DDT 及びアルドリンが低値を示した。

産卵期において、ギンブナ筋肉中の湿重量当たりの OCPs 濃度はオスよりもメスの方が低く、卵への移行によると考えられた。

メス筋肉中の OCPs 濃度が体全体の濃度と等しいと仮定して算出した母体における卵塊中 OCPs の存在率は 21~37% であり、ダイオキシン類と同等またはやや高かった。

光化学オキシダント生成への非メタン炭化水素の寄与に関する研究
(平成 20～22 年度)

要 約

近年、全国的に光化学オキシダント（O_x）の上昇が言われており、本市においても平成 19 年に光化学スモッグ注意報が 10 年ぶりに発令された。

その時の O_x 高濃度現象は、大陸からの移流と思われる広域的な O_x 濃度の上昇が起こっており、大陸からの移流分及び市内での生成分の割合が注目されている。

そこで、O_x 生成に寄与すると考えられる非メタン炭化水素（NMHC 炭素数 3～11 の 55 物質）について、本市の環境濃度の把握を行い、O_x 濃度との関係について検討した。

まず、本市での地域間比較（一般環境大気測定局：3 局 北九州 企救丘 若松、自動車排出ガス測定局：2 局 門司 西本町）では、検出された主な物質は、各調査地点ともトルエン、プロパン、ブタンの上位 3 物質で約 40% を占め、ベンゼン、ペンタン、エチルベンゼン及びウンデカン等上位 10 物質で、全体の約 70% を占めていた。検出された物質の総和を比較すると、自動車排出ガス測定局の西本町が一番高く、郊外の企救丘が一番低く、その他はほとんど同等であった。また、CMB 法を用い発生源寄与を推定したところ、近くに給油所（GS）がある門司や西本町でガソリン蒸気の寄与が多く、自動車排出ガスの寄与は 5 局とも約 40% を占めていた。

北九州と西本町において、平成 16 年度に実施した調査結果と今調査で検出された物質の総和を比較すると、年々濃度は低くなり、分類毎では飽和炭化水素類に比べ芳香族炭化水素類の占める割合が概ね多くなっていた。

次に、一般環境大気測定局の北九州において、夜（21 時～翌 6 時）と昼（9～18 時）の比較調査を平成 20 年 7 月から平成 21 年 4 月まで実施し、平成 21 年 5 月からは朝（6～11 時）と昼（11～18 時）の比較調査を実施した。その結果、各調査日による濃度変動は、夜間ではほとんど変化がないものの、朝・昼間は最大で 5 倍程度変動していた。また、CMB 法を用い発生源寄与を見ると、夜間は天然ガスや LP ガスの占める割合が多く、朝・昼間は自動車排出ガスの寄与が多くなっていた。

各調査期間における O_x 濃度値の朝 6～9 時の値とその日の日最大値との差を O_x 増加分とすると、春季では約 50ppb、夏・秋季は約 30ppb、冬季は約 20ppb であった。

そこで、O_x 増加分が多くなる平成 21・22 年の春季に、O_x 生成に寄与する NMHC の特定を試みた。期間中市外からの移流の影響が少ないと思われる日を解析すると、飽和炭化水素類では i-ブタン、ブタン、i-ペンタン、ペンタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、デカン、

ウンデカン、不飽和炭化水素類ではプロピレン、1-ブテン、芳香族炭化水素類では1,2,4-トリメチルベンゼンなどが寄与したと考えられる。なお、芳香族炭化水素類のトルエン、エチルベンゼン、キシレンは朝と昼の濃度変動が大きく、どの程度光化学反応に寄与したか特定できなかった。

さらに、光化学反応性の指標である最大増加反応性（MIR）を用い、夜又は朝方に検出された物質濃度からO_x生成量を推計した値と、その日の実際のO_x日最大値と比較すると、春季のみ実際の日最大値の方が高く、少なくともその推計値との差が、移流の影響の一部と考えられる。

近年のO_x高濃度現象は、大陸からの移流と思われる広域的なO_x濃度の上昇が起こっているが、市内での生成O_x濃度の割合も注目されている。そこで、常時監視データのNMHC濃度からO_x濃度を推計し、昼における市内で生成されるO_x濃度の当該地域分を推定する方法を考案した。

その方法は、常時監視データのNMHC濃度（6～9時）から市内でのO_x最大生成量を推計し、実際のその日のO_x増加分と比較することにより、市内での生成分と市外からの移流分とを推定することが可能と考えられる。

平成22年度「洞海湾の付着動物における移入種の出現状況」調査報告書

平成23年3月

要約

船体付着やバラスト水により非意図的に拡散し、在来種との競合や駆逐、交雑による遺伝的攪乱などのさまざまな影響が懸念されている付着動物の移入種について洞海湾における出現状況の調査を行ったところ、次の結果が得られた。

- ① 今回の調査で洞海湾において 86 種の付着動物が出現し、そのうち 7 種が移入種であった。
- ② 過去の調査と比べて、移入種の種類数 (10 種→7 種)、湿重量 (6,100 g→767 g)、全付着動物重量に占める割合 (70.8%→56.2%) いずれも減少した。
- ③ 中でも、過去の調査で大量に出現していたムラサキイガイが大きく減少した (湿重量 : 3,877 g→80 g、個体数 : 2,899→335) が、生息環境の変化 (栄養塩類の減少、水温上昇など) が影響しているものと考えられる。
- ④ ほとんどの移入種が過去の調査に比べ減少 (0~1/3) したが、タテジマフジツボはほとんど変化がなく、また、ヨーロッパフジツボが今回はじめて出現した。これらの出現状況については今後も注意が必要と考えられる。
- ⑤ 熱帯原産の種の生息拡大は認められなかった。

GC/MS による大気中トリエチルアミンの分析

○寺師朗子 (北九州市環境科学研究所)

【はじめに】

トリエチルアミン (以下TEA) は「有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質」として選定された234物質の中の一つで、主な用途は医薬品、染料中間体、ゴム薬品、農薬 (除草剤)、界面活性剤、塗料等である¹⁾。無色揮発性の液体で、トリメチルアミンと同様の腐敗魚臭を有する。環境中TEAの分析法としては水質及び底質の分析法が報告されているが²⁾、環境大気中の分析法や濃度レベルの報告は少ない。そこで、今回、固相カートリッジを用いた捕集、溶媒抽出、GC/MS-SIM測定による環境大気中のTEAの微量分析法を検討したので報告する。

【方法】

「化学物質実態調査実施の手引き (平成 20 年度版)」³⁾に従って分析方法の検討・確認 (GC/MS 測定条件の最適化、試料捕集及び抽出方法の検討、MDL 及び MQL の測定・算出、添加回収試験、試料保存性試験、実際試料の測定等) を行った。内標準物質には TEA-d₁₅ を用い、添加回収試験、試料保存性試験は TEA100ng を添加して実施した。

【結果と考察】

(1) GC/MS 測定条件の最適化

GC カラムを検討した結果、DB-1 (30m×0.32mm×3.0μm) に炭酸ナトリウム処理 (炭酸ナトリウム飽和メタノールを GC 注入し通常の昇温) したものが最も感度よく測定できることが分かった。処理をしない場合、低濃度 (50ng/mL 程度以下) が検出されない場合や、実際試料で (マトリクスの影響により) TEA 及び内標準ともにピークが出ないといった現象が見られた (Figure 1 参照)。また、カラムの膜厚が薄いとテーリングが大きかった。TEA は溶媒によって、標準物質の保持時間やピーク形状が異なり、メタノール-酢酸エチル (1 : 1) で最も感度良く測定できた。GC/MS 条件を Table 1 に示す。

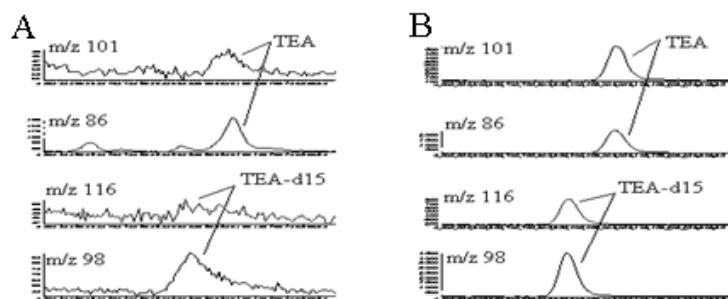


Figure 1 Chromatograms of an air sample spiked with 100ng TEA using (A) non-treated column and (B) Na₂CO₃ treated column

Table 1 GC/MS conditions

GC/MS: Agilent 6890/5973
carrier gas: He
column: DB-1(0.32mm x 30m x 3.0μm)
pre-treated with 1μL Na ₂ CO ₃ /MeOH
oven temp: 40°C(1min)→10°C/min→100°C
→30°C/min→280°C(1min)
injection temp: 150°C
injection volume: 1μL
injection method: splitless (1min)
interface temp: 230°C
ion source temp: 230°C
ionization method: EI
monitor ions: m/z 101 and 86 for TEA,
m/z 116 for IS (TEA-d ₁₅)

(2) 試料捕集及び抽出方法の検討

捕集剤を検討した結果、TEA はシリカゲルや活性炭系の捕集剤には吸着が強いため溶出が困難であるが、Sep-Pak Plus C8 を用いて Backflush 抽出することにより、少量の溶媒で抽出できることが分

かった。抽出溶媒はメタノールでも良いが、上述の GC/MS 測定における感度の面からメタノール-酢酸エチル (1:1) とした。(1)及び(2)の検討結果から分析方法は Figure 2 のとおりとした。

(3) 分析法の評価

IDL、MDL、MQL 及び添加回収試験の結果を Table 2 に示す。なお、TEA は環境中で塩の形で存在していることが考えられることから、TEA 塩酸塩を TEA と同様の条件で GC/MS 分析したところ TEA として検出されることが分ったため (Figure 3)、TEA 塩酸塩についても添加回収試験を行った。

Table 2 Method evaluation

	IDL (ng/mL)	MDL (ng/m ³)	MQL (ng/m ³)	recovery (%)
TEA	2.3 (n=7)	8.0 (n=7)	21(n=7)	89.1(n=9)
TEA hydrochloride	-	-	-	95.5(n=2)

(4) 試料保存性試験

TEA を添加し大気試料を捕集した Sep-Pak Plus C8 カートリッジ、及びメタノール-酢酸エチル (1:1) で抽出した試験液について、それぞれ常温及び冷蔵保存の場合の保存性を確認した。(Tables 3 and 4)

Table 3 Storage test of TEA (Sep-Pak Plus C8)

storage time	none	1 week	2 weeks	1 month	2 months
stored at room temperature	100	99.3	100	88.4	78.4
stored under refrigeration	100	-	-	-	88.3

Table 4 Storage test of TEA (eluate)

storage time	none	1 week	2 weeks	5 weeks
stored at room temperature	100	102	96.0	90.3
stored under refrigeration	100	94.6	98.7	95.1

(5) 実際試料の測定

北九州市内の一般大気観測局 (戸畑観測局) 及び自動車排ガス測定局 (西本町測定局) において大気試料を採取し本分析法により測定したところ、戸畑で nd (8 ng/m³未満) ~27 ng/m³ (24 回のうち 3 回検出)、西本町で nd~35 ng/m³ (4 回のうち 1 回検出) の TEA が検出された。Figure 4 に測定例を示す。

【結論】

本分析法により、大気中の TEA を定量下限 21 ng/m³で定量することができ、環境大気中の濃度レベルを把握できると考えられる。ただし、定量値には一部の塩 (TEA 塩酸塩等) が含まれる。

【参考文献】

- 1) 国立環境研究所化学物質データベース (<http://db-out.nies.go.jp/kis-plus/>)
- 2) 平成 2 年度化学物質分析法開発調査報告書 p.1-9
- 3) 化学物質実態調査実施の手引き (平成 20 年度版)

※ 本研究は平成 20、21 年度環境省化学物質環境実態調査の一環として実施したものである。

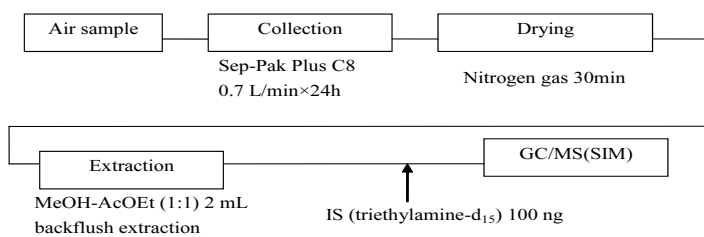


Figure 2 Flowchart of Triethylamine analysis

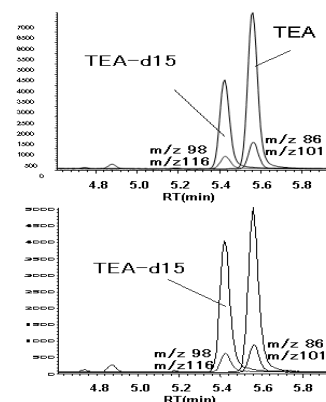


Figure 3. Chromatograms obtained by injecting TEA (upper) and TEA hydrochloride (lower)

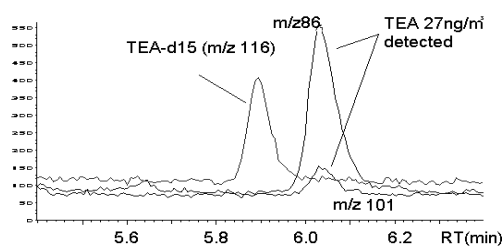


Figure 4 Chromatogram of an air sample collected at Tobata on February 22-23, 2010

Supelclean Sulfoxide における PCB 異性体の溶出挙動

○船越 康嗣¹, 岩村 幸美², 梶原 葉子³, 門上 希和夫⁴, 金子 敏郎⁵

(¹川重テクノロジー, ²北九大アクア, ³北九州市環科研, ⁴北九大国環工, ⁵シグマアルドリッチジャパン)

第 19 回環境化学討論会 ポスター発表 平成 22 年 6 月 (名古屋市)

【はじめに】

主にトランス用の絶縁油として使用されている JIS C 2320 1 種の絶縁油から PCB を選択的に分離する手法として、ジメチルスルホキシド (以下、DMSO とする)¹⁾ を使用した分配抽出方法が既知である。しかしながら、DMSO 分配は抽出効率が悪く、絶縁油成分と高塩素体 PCB との分離に問題を有する。また、分液ロートを使うことによるコンタミネーションなども危惧される。そこで、筆者らは、シリカゲルに 2 級アミン塩酸塩及びスルホキシド基を化学結合させたディスポーザブルな Supelclean Sulfoxide (SUPELCO)²⁻⁶⁾ を使用した、より簡便な分離方法を検討した。その結果、PCB 全異性体の溶出挙動について、若干の知見を得たので報告する。

【方法】

Supelclean Sulfoxide (6g/20mL, 以下、SPC-S とする) に 20mL のアセトンを下流させ水分を除いた後、40mL の n-ヘキサンで置換を行った。次に、既知濃度の全 PCB 異性体 (AccuStandard 製 M-1668A-0.01X SET を混合調整したもの) を添加し、40mL の n-ヘキサンで溶出させた。なお、40mL の n-ヘキサンは、0~10mL, 10~11mL, 11~12mL, 12~17mL, 17~22mL, 22~27mL, 27~32mL, 32~33mL, 33~34mL 並びに 34~40mL の 10 分画に分けた。さらに、10 画分の試料にクリンアップスパイクを添加し、HRGC/HRMS (micromass 製 AutospecUltima) にて HT8-PCB カラムで分離可能な全異性体の溶出挙動を確認した。

【結果と考察】

40mL の n-ヘキサンで溶出した結果、SPC-S からの PCB 全異性体回収率は、55~125%であった。回収率の悪い異性体については、溶出溶媒量の不足が考えられることから、追加試験として溶媒量を 60mL まで増加させた検討を行った。その結果、全ての異性体において 80%以上の良好な回収を得ることが出来た。

また、Table 1 に各 n-ヘキサン溶出フラクションにおいて、溶出が最大値を示した異性体を溶出し易い順に示した。Table 1 から、Deca~Octa 体などの高塩素異性体が比較的早く溶出する傾向が確認された。なお、DMSO 分配抽出においても特異的に高塩素異性体の回収率低下現象が確認されることから、SPC-S においても同様の挙動が示唆された。さらに、片側のベンゼン環に塩素を持たない異性体

PCB elution profile on Supelclean Sulfoxide SPE

Koji FUNAKOSHI¹, Tomomi IWAMURA², Yoko KAJIWARA³, Kiwao KADOKAMI⁴, Toshiro KANEKO⁵

1 KAWASAKI TECHNOLOGY CO., Ltd., 1-1 Kawasaki-cho, Akashi, Hyogo 673-8666 Japan, Tel +81-78-921-1673, Fax +81-78-921-1604

2 Aqua Research Center, The University of Kitakyushu

3 Kitakyushu City Institute of Environmental Sciences

4 The University of Kitakyushu

5 Sigma Aldrich Japan

Table 1. PCBs eluted in each fraction

12~17mL	#159/#25/#175/ #204/#207/#209/ #208/#121/#30/ #197/#155/#23/ #29/#184/#201/ #14/#188/#111/ #148/#7/#154/ #9/#68/#65, #75/	#137/#73/#17/ #205/#24/#21/ #160/#118/#106/ #185/#144/#140/ #124/#109, #107/ #76/#58/ #87, #115/#150/ #149, #139/#66/	#13, #12/#64/ #11/#94/#158/ #83/#142/#127/ #15/#85/#189/ #190/#186/ #102, #93, #98, #95/#22/#176/ #156/#20, #33/ #60/#130/#70/ #179/#138/#145/ #135/#171/#195/ #59/#152/#51/ #91/#79/#42/ #164, #163/#55/ #71/#131/#177/	#143/#44/#78/ #35/#81/ 27~32mL #120, #110/#122/ #41/#16/#19/ #134/#174/#53/ #173/#129/#170/ #45/#157/#37/ #105/#56/#89/ #136/ 34~40mL #84/#82/#96/ #54/#128/#46 #132/#40/#126 #169/#77/
17~22mL	#101/#74/#114/ #8, #5/#80/#181/ #180/#123/#166/ #39/#147/#167/ #72/#36/#63/ #49/#38/#172/ #200/#191/#43/ #52, #69/#162/	22~27mL #88/#104/#113/ #18/ #86, #117, #97/ #194/#4/#32/ #125, #116/#193/ #27/#141/#151/		

や2,4-位、3,5-位、2,3,5-位、2,4,5-位並びに2,4,6-位の様に隣り合う塩素を持たない異性体の溶出が早くなる傾向にあった。一方、溶出が遅くなる塩素置換位置として、2,3-位、3,4-位、2,3,4-位、3,4,5-位の様に隣り合う位置に塩素を有するもの及び2,6-位や2,3,6-位の異性体が確認された。また、別試験として、ポリクロロベンゼンについて SPC-S の HPLC 用カラムを使用した溶出挙動確認を行った結果、同様に塩素が隣り合う位置に置換された異性体の溶出遅延傾向が確認された。以上のことから、ベンゼン環上の塩素原子の置換位置に偏りがあり分極している異性体について、SPC-S との相互作用が増加する傾向にあると推察した。

【結論】

DMSO 分配抽出は、作業が煩雑であり安定した回収を得るためには、作業者の熟練を必要とする。しかしながら、PCB 分析には、簡易定量法がマニュアル化されるなどにより、測定の高スループット化が望まれている。こうした背景から、取り扱いが簡便で、高い再現性が期待できる SPC-S を用いて PCB の溶出挙動を確認した。検討の結果、溶出の早いものとして、高塩素体、片側のベンゼン環に塩素を持たない異性体、2,4-位、3,5-位、2,3,5-位、2,4,5-位及び2,4,6-位に塩素置換された異性体が認められた。一方、溶出の遅いものとして、2,3-位、3,4-位、2,3,4-位並びに3,4,5-位に塩素置換された異性体が確認された。さらに、ポリクロロベンゼンにおける検討についても、塩素が隣り合う異性体の溶出遅延傾向が確認され、PCB の挙動特性を支持する結果が得られた。

【参考文献】

- 1) 高菅卓三ら；環境化学, Vol.5, pp.647-675 ; 1995
- 2) 金子敏郎ら；第 16 回環境化学討論会要旨集, pp.818-819 ; 2007
- 3) Masahiko NUMATA ら；Journal of Chromatography A, Vol.120, pp.68-75 ; 2008
- 4) 金子敏郎ら；第 17 回環境化学討論会要旨集, pp.422-423 ; 2008
- 5) 船越康嗣ら；第 17 回環境化学討論会要旨集, pp.430-431 ; 2008
- 6) 船越康嗣ら；環境と測定技術, No.11, Vol.36, pp.13-22 ; 2009

全国 16 都道府県の河川水における遺伝毒性について

○影山志保¹、中島大介¹、白石不二雄¹、鎌田 亮¹、永洞真一郎²、高橋 悟³、郷右近順子⁴、東海林香代⁵、田子 博⁶、小口文子⁷、今津佳子⁸、山守英明⁹、宮尻久美¹⁰、北本寛明¹¹、畠山恵介¹²、岡山安幸¹³、末吉恵子¹⁴、門上希和夫¹⁵、笹井勝章¹⁶、沢辺昭義¹⁶、後藤純雄¹⁷、白石寛明¹、鈴木規之¹(国環研¹、北海道環科研²、岩手県環保研セ³、宮城県環保セ⁴、山形県環科研⁵、群馬県衛環研⁶、長野県環保研⁷、静岡県環衛研⁸、名古屋市環科研⁹、京都府環保研¹⁰、兵庫県環研セ¹¹、鳥取県環衛研¹²、北九州市環科研¹³、鹿児島県環保セ¹⁴、北九州市立大¹⁵、近畿大¹⁶、麻布大¹⁷)

【はじめに】環境中の化学物質は発生源や挙動が複雑であるため、その成分や個々の毒性に関しては不明な点が多い。このことから我々は、曝露リスク等を総合的に把握することを目的として、河川水の遺伝毒性を評価することを試みた。そこで本研究では、全国 16 都道府県の河川水試料について発光 *umu* 試験を用いて遺伝毒性評価を行ったので報告する。

【方法】試料水の採集：試料水は全国 16 都道府県（北海道、岩手県、宮城県、山形県、群馬県、長野県、茨城県、東京都、静岡県、愛知県、京都府、兵庫県、奈良県、鳥取県、福岡県、鹿児島県）で 2008 年に 106 試料、2009 年に 110 試料採取した。試料水はポリタンク、冷蔵宅配便で国環研に搬送した。

試料水の前処理：試料水 1 ℓに酢酸-水-メタノール (1:9:90, v/v) 10m ℓを添加し、ガラス繊維濾紙で吸引濾過して SS 分を除去した。得られた濾液を予めメタノールでコンディショニングした C18FF ディスク (3M 製) に通し、メタノールで溶出した。これを窒素ガスで乾固させて固相抽出試料とした。

発光 *umu* 試験法：発光 *umu* 試験は TG 培地を用いて前培養した *S. typhimurium* TL210 株を同培地で希釈し、OD = 0.2 に調整した。黒色 96 穴プレート上で自動希釈装置 (NSP-7000R, ATTO) を用いて公比 2 で試料を段階希釈した。これに等量の菌液を加え、良く混合した後 30°C で静置培養した。反応開始後 240 分における発光量をルミネッセンスリーダー (JNR AB2100, ATTO) を用いて測定した。発光量は 1 ウェルあたり 1 秒の積算値とした。各試料の比活性値は陽性対照 (-S9mix は 4NQO、+S9mix は BaP) に対する換算値として表した。

【結果と考察】Fig.1 及び Fig.2 には全国 16 都道府県の河川水の発光 *umu* 試験結果を示した。2008 年及び 2009 年の両年とも遺伝毒性で陽性を示し、平均値を超えた活性を示した地点について、-S9mix 条件下での結果を Fig.1 に、+S9mix 条件下でも結果を Fig.2 に示した。-S9mix 条件下で両年とも陽性を示した地点は、北海道星が浦川、東京都神田川、目黒川、隅田川及び多摩川、京都府桂川、奈良県大和川、そして兵庫県の左門殿川、猪名川及び明石川であった。一方、+S9mix 条件下で両年とも活性を示した地点は東京都墨田川、神田川、目黒川、多摩川、静岡県の馬込川、沼川、愛知県庄内川、

Genotoxicity of river waters in 16 prefectures around Japan

Shiho KAGEYAMA*, Daisuke NAKAJIMA, Fujio SHIRAIISHI, Ryo Kamata, Shin-ichiro NAGAHORA, Satoru TAKAHASHI, Kayo TOKAIRIN, Takashi SAKUMA, Hiroshi TAGO, Fumiko Oguchi, Yoshiko IMADU, Hideaki YAMAMORI, Kumi MIYAJIRI, Hiroaki KITAMOTO, Keisuke HATAKEYAMA, Yasukaki OKAYAMA, Keiko SUEYOSHI, Kiwao KADOKAMI, Katsuaki SASAI, Akiyoshi SAWABE, Sumio GOTO, Hiroaki SHIRAIISHI, Noriyuki SUZUKI

*National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, TEL 029-850-2186, FAX 029-850-2849, E-mail: Shiho.kageyama@nies.go.jp

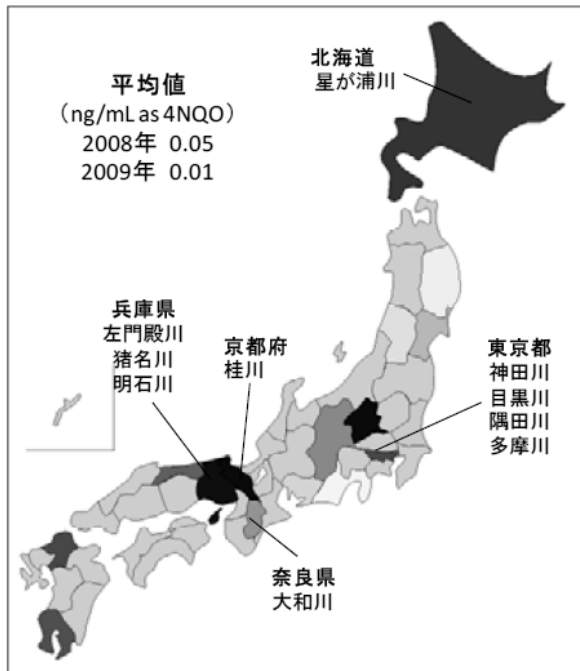


Fig.1 -S9mix条件下で活性を示した地点(2年間)

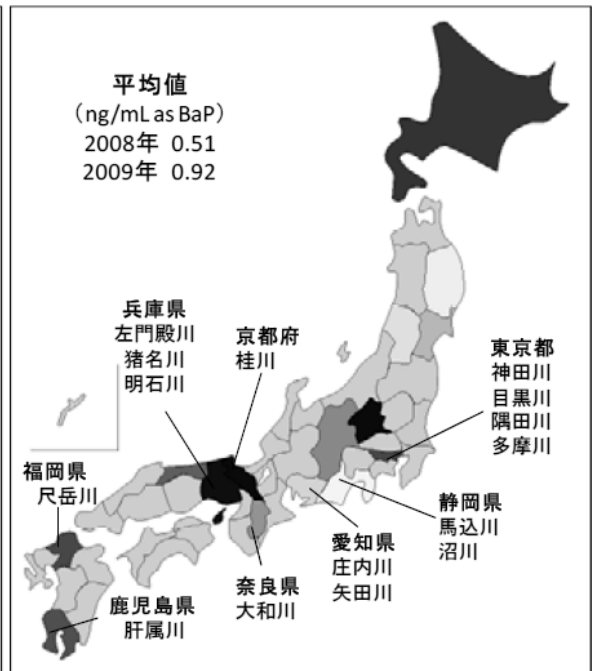


Fig.2 +S9mix条件下で活性を示した地点(2年間)

谷田川、京都府桂川、奈良県の大和川、福岡県尺岳川、鹿児島県の肝属川であった。何れの河川も、サンプリング地点周辺に工場や工業団地が存在したり、下水放流水、下水処理場放流水、生コン排水などの流入が考えられる地点であった。Table 1 には、変異原性が知られている代表的な化学物質の幾つかについて、発光 *umu* 試験法及び Ames 試験法で試験した結果について示した。Ames 試験における活性強度順と発光 *umu* 試験の活性強度順とは一致しないものの、試験した何れの化合物についても、陽性を示した。このように遺伝毒性物質は、遺伝情報に異常を起こして発がんイニシエーターとして作用することが知られており、変異原性を持つ場合が多い。従って上記調査で陽性を示した河川試料は、遺伝毒性だけでなく変異原性を示す可能性があり、その活性レベルのリスク評価やその要因物質の把握等を進めてゆく必要があると思われた。

Table 1 代表的な伝毒性物質に対する発光*umu* 試験とAmes試験による応答

-S9mix	Chemicals	Abbreviation	Lum. <i>umu</i>	<i>umu</i> -test	Ames test (revertant/mg)	
			Intensity by 4NQO	β -galactosidase activity	TA98	TA100
	4-Nitroquinoline	4NQO	1.0	21.4	330	2,300
	1-Nitropyrene	1NP	3.4	10.5	1,100	310
	Acridine ICR-191	ICR191	4.6	13.1	82	120
	N-Ethyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidine	ENNG	30	6.0	10	200
	2-(2-Furyl)-3-(5-nitro-2-furyl)acrylamide	AF2	1,000	21.9	1,900	21,000
	Mitomycin C	MMC	1,200	13.8	K	1,400
K: growth inhibition						
+S9mix	Chemicals	Abbreviation	Lum. <i>umu</i>	<i>umu</i> -test	Ames test (revertant/mg)	
			Intensity by BaP	β -galactosidase activity	TA98	TA100
	Quercetin	Que	0.2	negative	9.0	110
	Benzo[a]pyrene	BaP	1.0	6.0	50	130
	3-Amino-1-methyl-5H-pyrido[4,3-b]indole	Trp-p-2	140	9.3	29,000	620
	2-Amino-3,8-dimethylimidazo[4,5-f]quinoline	MeIQx	240	12.0	69,000	2,100
	3-amino-1,4-dimethyl-5H-pyrido[4,3-b]indole	Trp-p-1	240	13.2	420	51
	2-Aminoanthracene	2AA	1,300	15.0	540	590
	2-Amino-3,4-dimethylimidazo[4,5-f]quinoline	MeIQ	6,600	18.5	6,400	22,000
	2-Amino-3-methylimidazo[4,5-f]quinoline	IQ	7,600	10.4	4,500	4,200

光化学オキシダント生成に寄与する非メタン炭化水素の朝昼比較調査

第 51 回大気環境学会年会 (H22. 9. 8~10 大阪大学) 永富 孝則

【はじめに】

近年、全国的に光化学オキシダント（以下、 O_x ）の上昇傾向がいわれており、本市においても平成 19 年に光化学スモッグ注意報が 10 年ぶりに発令され、その後連続して発令された。そこで、その原因物質の一つである非メタン炭化水素（以下、NMHC）について、平成 20 年 7 月から本市の中心にある北九州観測局（一般環境大気測定局）において調査を開始した。

その中で O_x と NMHC 及び窒素酸化物（以下、 NO_x ）の常時監視データを参考に、NMHC 及び NO_x のピークが認められる“朝”と、 O_x のピークが認められる“昼”に NMHC の環境濃度を測定し、 O_x 高濃度現象の要因が市内での発生によるものか、大陸からの移流によるものかを調査したので報告する。

【調査方法】

北九州観測局は北 500m、西 50m、南 230m に幹線道路があり、そこを走行する車両からの排出ガス等の影響があり、通勤時間帯の朝 8 時ごろに NMHC 及び NO_x のピークが認められ、13 時以降に O_x のピークが認められる。そこで、朝の調査時間を 6 時～11 時、昼の調査時間を 11 時～18 時に決定し、調査月は平成 21 年 5 月、8 月、11 月、平成 22 年 2 月とし、それぞれ 5 日間行った。なお、測定は有害大気汚染物質モニタリングと同じ容器（キャニスター）を用いた減圧採取法で行い、対象物質としては GC-MS で一斉に測定できる 55 物質（炭素数 3～11 の NMHC）とした。

【結果と考察】

各月に検出された物質濃度の総和（月平均）を、図 1 に示す。検出された主な物質は朝昼及び月に別なく、炭素数の少ないプロパン、ブタン、ペンタン、中程度の 2-メチルペンタン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、炭素数の多い 1,2,4-トリメチルベンゼン、デカン、ウンデカン等であった。各月とも比較的高濃度で検出されたトルエン、プロパン、ブタン、ペンタン、ベンゼン及びエチルベンゼン等上位 10 物質で、全体の約 70～80% を占めていた。各調査日による濃度変動は、連続した日でも約 1.5～4 倍と変動幅が大きく、同じ日の朝と昼との濃度変動は一部の調査日を除いて変動幅は少なくなっていた。朝と昼の濃度を比較すると、各月ともおおむね朝に比べ昼は低くなっているものの、8・11 月は連続した日でも濃度及び朝昼の組成パターンが大幅に変化していた。

今回検出された NMHC 濃度を常時監視データと同じ単位 ppmC に換算し、常時監視データとの相関を見ると、図 2 に示すとおり有意な相関を示しており、換算した値は常時監視データの 45% を占め（全平均）、常時監視で測定される NMHC のうち 45% の組成が明らかとなった。

次に、光化学反応性の指標である最大増加反応性 (MIR) を用い、各調査日の朝に検出された各物質の濃度から O_x 生成量を推計した値と、その日の O_x 日最大値を図 3 に示す。この推計値を見ると図 1 で示した実際の測定濃度の構成比と異なり、光化学反応性の高い不飽和炭化水素類や芳香族炭化水素類の占める割合が多くなっていた。また、実際の O_x 濃度の日最大値と比べると、8 月から 2 月は実際の O_x 濃度のほうが低く、5 月のみ推計値を越えており、少なくともその推計値との差が大陸からの移流分の一部と考えられる。（硫酸イオン濃度及び後方流跡線とも一致）

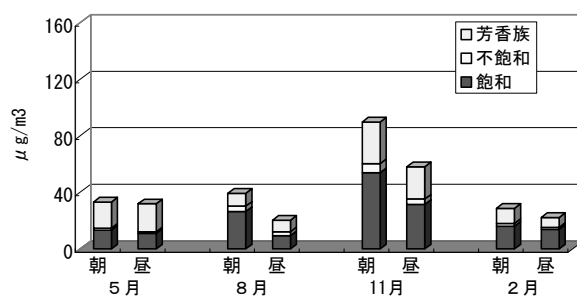


図 1 各月に検出された物質の総和

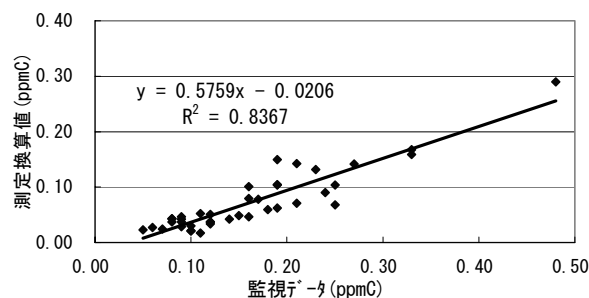


図 2 換算値と監視データとの相関

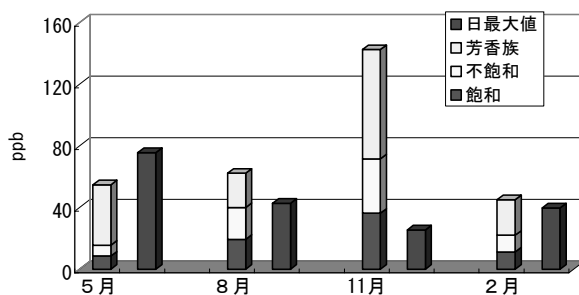


図 3 朝の O_x 推計値と O_x 日最大値

**COMPARISON OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS LEVELS IN FRESHWATER FISH
(CRUCIAN CARP) BETWEEN KOREA AND JAPAN**

Jeong GH¹, Kadokami K², Iwamura T², Kajiwara Y³, Choi, K⁴, Joo CH⁵

¹Pusan National University, Geumjeong-gu Jangjeon-dong San-30, Busan 609-735, Republic of Korea; ²The University of Kitakyushu, Kitakyushu, Japan; ³Kitakyushu City Institute of environmental Sciences, Kitakyushu, Japan; ⁴National Institute of Environmental Research, Seo-gu Gyungseo-dong, Incheon 404-708, Republic of Korea; ⁵Environmental Management Co. Seo-gu Gyungseo-dong, Incheon 404-170, Republic of Korea

Introduction

An ongoing nationwide project monitoring persistent organic pollutants (POPs) that was initiated by the Ministry of Environment of Korea and Japan has been carried out in both countries since 2000. Crucian carp was selected as a representative freshwater fish because it is widespread, easy to collect as a proper size and sufficiently numerous in both Korea and Japan to be sampled and be representative of the bioaccumulation of POPs. This study determined and compared the levels of various POPs including polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs), DDTs, chlordanes, drins, heptachlors, hexachlorobenzene (HCB), mirex and hexachlorocyclohexanes (HCHs). The aims of this project were to compare the concentrations and accumulation profiles of POPs in freshwater fish in both countries and determine the causes of difference between sampling sites and both countries.

Materials and Methods

The crucian carp in this study were collected at 16 sites in Korea and 14 sites in Japan from major rivers, lakes, a pond and a wetland in autumn from 2002 to 2004 in Korea and from 2003 to 2005 in Japan. The sampling sites are reported elsewhere.^{1,2} The edible tissue of crucian carp was separated and stored at below -20°C before analysis. The analysis procedures for PCDDs, PCDFs and DL-PCBs were described previously.^{1,2} Analysis of organochlorine pesticides (OCPs), DDTs, chlordanes, drins, heptachlors, HCB and HCHs, in Korea was determined simultaneously using a general analysis procedure for OCPs. Briefly, twenty gram of tissues were homogenized with 50 ng of an internal standard in 60 ml of hexane:acetone (2:1, v:v) mixture and centrifuged for 10 minutes at 3,000 rpm. A liquid-liquid extraction for pre-treatment was performed with hexane, and then dehydration with anhydrous sodium sulfate, hexane-acetonitrile partition and rotary evaporation for concentration. The extract was eluted through 10 g Florisil with hexane, 4% diethyl ether/hexane, and 15% diethyl ether/hexane. The final volume was concentrated to 1 ml using a rotary evaporator and finally by purging an ultra pure nitrogen gas. The peak was identified by the accurate retention time of each standard and finally confirmed using an Agilent 6890 GC/5973N MSD system. In Japan, analysis of OCPs was carried out in accordance with the Ministry of the Environment's POPs Monitoring Manual. Surrogate substances (¹³C labeled compounds) were added to a 20-g sample, acetone was added, and after shaking and centrifugation, the supernatant liquid was collected and the residue Soxhlet-extracted for more than 6 hours using 300 ml of dichloromethane. Sodium chloride solution (5%) was added to the resulting extract and the organic layer was collected. After dehydrating and changing the solvent to hexane, the extracts were cleaned up with Florisil column. Measurements were taken using high resolution GC/MS ($\geq 10,000$).

Results and Discussion:

The total TEQ concentrations of dioxins ranged from 0.059 (Teshio River) to 1.17 (Masuda River) pg TEQ g⁻¹ wet wt in Japan and from 0.089 (Damyang dam) to 1.91 (Koomi) pg TEQ g⁻¹ wet wt in Korea. Table 1 lists the average values. The PCDDs concentration was much higher in Japan (0.019±0.16 pg TEQ g⁻¹ wet wt) than in Korea (0.023±0.039 pg TEQ g⁻¹ wet wt). The PCDFs concentration was slightly lower in Japan but the DL-PCBs concentration was similar. Therefore, the higher total TEQ of Japan versus Korea was attributed mainly to their higher PCDDs concentration. As shown in Fig. 1, the proportions of PCDDs, PCDFs and DL-PCBs were, respectively, 34%, 13% and 53% in Japan and 6%, 26% and 68% in Korea. The predominance of DL-PCBs over PCDDs or PCDFs was the

same in both countries. The main difference was the relative distribution of PCDDs and PCDFs. The proportion of PCDDs was approximately 2.6 times larger than that of PCDFs in Japan, whereas the proportion of PCDFs was approximately 4.5 times larger than that of PCDDs in Korea. This suggests that the sources of dioxins in both countries were somewhat different. PCDDs were reported to be impurities in herbicides, pentachlorophenol and chloronitrofen.^{3,4} PCDFs with lower levels of chlorine atoms are formed during combustion processes. Almost all of the PCDFs found in crucian carp in Korea were tetra- or penta-CDFs (2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF and 2,3,4,7,8-PeCDF). Therefore, the accumulation of PCDDs and PCDFs in crucian carp collected from major rivers, lakes and a pond in Japan was primarily due to the use of herbicides, whereas the contribution from combustion was the major pathway of dioxins in Korea.

Table 2 summarizes the OCPs concentrations in crucian carp collected from Korea and Japan. Since the detection frequencies of pesticides in Korea was quite low, ranging from zero to 19 among 48 determinations, the average concentration of each pesticide is given by assuming a value below the detection limit to be zero. Therefore, the mean values reported here are the so-called lower-bound values. Mirex was not listed as a pesticide in Korea because it has never been imported and used, and the concentration of Mirex in Japan was also extremely low, i.e. the upper-bound of the 95% confidence limit was only 5 pg g⁻¹ wet wt. Heptachlors is the only compound of which the accumulation level in crucian carp was higher in Korea than in Japan. However, detection frequency of heptachlor was much lower in Korea (only three among 48 determinations). At least five or more groups of pesticides listed in Table 2 were over the detection limit at all the 14 sampling sites in Japan, whereas only three pesticides (DDTs, chlordanes and heptachlors) were over the detection limit at two or more sites of the 16 sites determined in Korea. DDTs showed an exceptionally high detection frequency in 2004 in Korea. The p,p'-DDE, metabolites of p,p'-DDT, was found over the detection limit at all the sampling sites except for the Bokha-stream in 2004. Table 3 lists the more detailed concentrations of pesticides in crucian carp. The total DDTs were derived mainly from the concentrations of p,p'-DDE in both countries. The proportions of p,p'-DDE to the total DDTs were almost 80% or higher at most sites. In Korea, p,p'-DDT and p,p'-DDD were only once found to be over the detection limit, in 2002 at Bokha-stream. The other contribution to the total DDTs are exclusively the presence of p,p'-DDE. However, in Japan, p,p'-DDD was detected at all the sampling sites and the proportions to the total DDTs ranged from approximately 5% to 22%. The higher total DDTs levels in Japan than that in Korea are due mainly to the remarkably higher consumption rate and longer period of use, as shown in Table 5.

The concentration and detection frequency of chlordanes were much higher in Japan. Chlordanes were found at every sampling site in Japan and the concentration ranged from 0.084 to 10.5 ng g⁻¹ wet wt. with a mean of 4.0±3.5 ng g⁻¹ wet wt. However in Korea, chlordanes were found over the detection limit only nine times among 48 determinations with a concentration range of <DL-2.2 ng g⁻¹ wet wt, and a mean 0.42±0.91 ng g⁻¹ wet wt. The large difference in chlordanes concentrations in crucian carp may be due to the difference in consumption rate and period

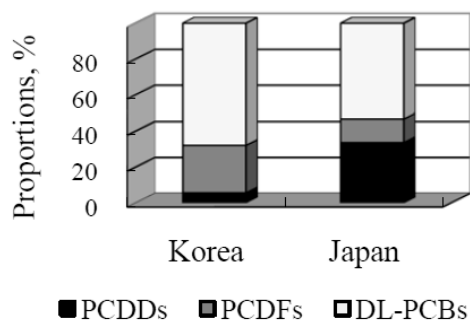


Fig. 1. Proportions of PCDDs, PCDFs and DL-PCBs to the total TEQ in crucian carp from Korea and Japan

Table 1. Summary of dioxins concentrations in crucian carp, pg TEQ g⁻¹ wet wt.

Item	Japan		Korea	
	Mean	Stdev.	Mean	Stdev.
PCDDs	0.19	0.16	0.023	0.039
PCDFs	0.074	0.045	0.11	0.21
DL-PCBs	0.30	0.16	0.28	0.22
Total	0.57	0.32	0.41	0.45

Table 2. Summary of pesticides concentrations in crucian carp, ng g⁻¹ wet wt.

Compounds	JAPAN				KOREA			
	Mean*	Stdev.	Range	Detection frequency /14	Mean*	Stdev.	Range	Detection frequency /48
DDTs	2.6	2.2	0.073-8.9	14	1.6	1.3	0.23-3.2	19
Chlordanes	4.0	3.5	0.084-10.5	14	0.42	0.91	<DL-2.2	9
Drins	0.36	0.31	0.036-1.1	14	0	0	<DL	0
Heptachlors	0.047	0.060	<DL-0.21	12	0.20	0.62	<DL-1.9	3
HCB	0.53	1.4	<DL-5.5	13	0	0	<DL	0
HCHs	0.36	0.62	0.010-2.4	14	0	0	<DL	0

DDT: p,p'- & o,p'-DDT, p,p'- & o,p'-DDE, p,p'- & o,p'-DDD; **Chlordanes:** trans- & cis-chlordane, trans- & cis-nonachlor, oxychlordane; **Drins:** aldrin, endrin, dieldrin; **Heptachlor:** heptachlor, trans- & cis-heptachlor epoxide; **HCHs:** α -, β -, γ - % δ -HCH; **DL:** detection limit; *: The values below the detection limit were considered as zero.

Table 3. Site-specific concentrations of persistent organic pollutants in crucian carp at each site (Summed for three years, ng g⁻¹ wet wt.)

Country	Site	DDTs	Chlordanes	Drins	Heptachlor	HCB	HCH
JAPAN	Tama R	3.9	7.7	0.55	-	5.5	0.095
	Tenpaku R	1.8	9.5	0.56	0.14	0.080	0.024
	Yamato R	3.0	10.5	0.57	0.21	-	0.55
	Masuda R	2.0	4.3	0.61	0.065	0.22	0.25
	Kurose R	2.4	3.6	0.16	0.037	0.070	0.12
	Murasake R	2.7	4.8	0.29	0.052	0.37	0.46
	Midori R	1.4	7.0	1.1	0.061	0.27	0.56
	Hachiro-gata	2.7	0.90	0.61	0.044	0.17	2.4
	Kasumigaura L	0.74	0.41	0.047	0.013	0.087	0.093
	Lake Biwa	8.9	2.2	0.12	-	0.081	0.25
	Chikugo R	4.5	4.0	0.27	0.015	0.13	0.10
	Teshio R	.073	0.084	0.036	0.004	0.029	0.093
	Junsai-numa P	1.6	0.24	0.083	0.019	0.064	0.067
	Shimanto R	0.68	1.0	0.052	-	0.30	0.010
KOREA	Uiam D	0.52	-	-	-	-	-
	Bokha S	1.8	0.10	-	2.4	-	-
	Kyungan S	2.8	-	-	-	-	-
	Koomi	1.4	-	-	-	-	-
	Nam R	3.7	-	-	-	-	-
	Nakdong E	1.1	-	-	-	-	-
	Dacheong D	0.70	-	-	-	-	-
	Booyeo	0.58	3.0	-	0.80	-	-
	Damyang D	2.6	0.10	-	-	-	-
	Najoo	3.2	-	-	-	-	-
	Oncheon S	0.46	1.2	-	-	-	-
	Myungchon	0.54	-	-	-	-	-
	Yangyang	0.23	2.2	-	-	-	-
	Hadong	0.23	-	-	-	-	-
	Kangnung	4.3	0.10	-	-	-	-
	Joonam W	0.70	-	-	-	-	-

-: Below the detection limit; R: river, L: lake, P: pond, S: stream, D: dam, W: wetland

of service in both countries. However, these data are not available in Korea. The consumption of chlordanes in Japan (16,900 ton) is relatively larger compared to other pesticides used in both countries and the period of service of this pesticide was nearly 36 years in Japan (1950-86). The predominant species of chlordane was trans-nonachlor in both countries. The proportion of trans-nonachlor to the total chlordanes in Japan was 42% followed by cis-chlordane 34%, trans-chlordane 21% and oxychlordane 4%. In Korea, trans-nonachlor accounted for 77% of the total chlordanes followed by trans-chlordane (14%) and cis-chlordane (9%).

Drins include aldrin, endrin and dieldrin. No drins were found over the detection limit in Korea during 2002-2004. In Japan, drins were detected at all the 14 sampling sites with concentrations ranging from 0.036 to 1.1 ng g⁻¹ wet wt. and a mean of 0.36±0.31 ng g⁻¹ wet wt. As shown in Table 5, the consumption rate of drins in Japan was 5,714 tons and that of in Korea was only 147 tons. The period of service of drins in Japan is also much longer (1954-1980) than that in Korea (1962-1972). These two factors, consumption rate and period of service, may lead to a difference in the levels of drins accumulation in crucian carp in both countries. The predominant species in drins was dieldrin, which accounted for approximately 94% of drins. The accumulation profiles of HCB and HCHs were similar to that of drins. No species of HCB and HCHs were found over the detection limit in Korea, but were detected at almost all of the sampling sites in Japan. This also may be due to the difference in consumption rate of these pesticides in both countries. The consumption rate of heptachlor in Korea and Japan were similar even though it is slightly higher in Japan.

The results suggest that the difference in the accumulation profiles of organochlorine pesticides in Korea and Japan are caused mainly by the previous use of these pesticides, i.e., the consumption rate and period of service.

Table 4. Comparison of the predominant compound among organochlorine pesticides in crucian carp

Group	Japan	Korea
DDTs	p,p'-DDE	p,p'-DDE
Chlordanes	trans-Nonachlor	trans-Nonachlor
Drins	Dieldrin	None (<DL)
Heptachlors	cis-Heptachlor epoxide	trans-Heptachlor epoxide
HCHs	β-HCH	None (<DL)

Table 5. Consumption rate of organochlorine pesticides in Korea and Japan

Compound	Production and/or import volume, ton		Period of service	
	Japan	Korea*	Japan	Korea
DDTs	156,256	1,064	1947-1981	1949-1971
Chlordanes	16,900	No data	1950-1986	No data
Drins	5,714	147	1954-1980	1962-1972
Heptachlors	1,500	597	1957-1986	1962-1979
HCB	?(4,000/year)	1,946	-1972	1953-1979
Mirex	0	0	Not used	Not used
HCHs	389,000	No data	1948-1971	No data

*Source: Lee SR. (1982); *Korean J. Food Si. Technol.* 14: 82-94

Acknowledgements

This project was supported by the Ministry of Environment of Korea and Japan. We gratefully acknowledge their financial support.

References

1. Jeong GH, Kim HJ, Moon JY, Jeon SK, Joo CH, Choi K, Chang YS. (2009); *Chemosphere* 75: 1221-1225
2. Kajiwara Y, Kashiwagi N, Kadokami K. (2007); *Chemosphere* 69: 1177-1187
3. Sakurai T, Suzuki T, Masunaga S, Nakanishi J. (1998); *Chemosphere* 37: 2211-2224
4. Masunaga S, Takasuga T, Nakanishi J. (2001); *Chemosphere* 44: 873-885

大気中の微小粒子状物質(PM_{2.5})の調査について

第36回九州衛生環境技術協議会 平成22年10月 佐賀市
北九州市環境科学研究所 ○久保田昌嗣、廣瀬純子

1 はじめに

大気中の浮遊粒子状物質(SPM)のうち、粒径 2.5 μm 以下の微小粒子(PM_{2.5})は、人への健康影響が特に懸念されており、米国では早くから環境基準値が設定されている。わが国では、昨年9月に「1年平均値が 15 μg/m³以下であり、かつ、1日平均値が 35 μg/m³以下であること」と環境基準値が設定されたばかりである。PM_{2.5}の質量濃度や成分分析については、いくつかの地環研では早くから研究が行われているが、まだまだデータ量が少ない状況である。そこで、当研究所では、昨年12月からPM_{2.5}及びその成分分析について検討を開始したので、これまでに得られた知見について報告する。

2 調査方法

(1) 調査方法

PM_{2.5} サンプラーLV-250(柴田科学(株)製)を用い、フィルターは、PM_{2.5} 用としてテフロンフィルター(ワットマン製)、PM_{10-2.5} 用としてグラスファイバーフィルター(アドバンテック東洋(株)製)を使用し、質量濃度の測定には、ベーシックプラス天びん BP211D(ザルトリウス(株)製)を用いた。サンプリング及び質量濃度の測定は、「大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})測定方法暫定マニュアル改訂版(平成19年7月)」に準拠して行った。

イオン成分(13物質)の測定は、PM_{2.5} 用テフロンフィルター1/2枚を用い、20mLの超純水中で10分間超音波抽出し、イオンクロマトグラフィー(Dionex, ICS-1000)で測定を行った。

重金属(25物質)の測定は、PM_{2.5} 用テフロンフィルター1/2枚を用い、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」の前処理を簡素化した方法(マイクロウェーブ酸分解1回)で行った後、ICP-MS(Agilent 7500ce)で測定を行った。

(2) 調査地点

PM_{2.5} サンプラーは、本市戸畑区にある当研究所の2階ベランダに設置し、SPM等のデータは、当研究所(5階)の屋上に設置している一般環境大気測定局のデータを用いた。

(3) 調査期間

平成21年12月から平成22年6月までの154日

3 結果と考察

(1) PM_{2.5}の質量濃度の変化

PM_{2.5}の経日変化のグラフを図1に示す。昨年12月から6月までの154日分の測定ではあるが、PM_{2.5}の質量濃度平均値は 20 μg/m³と年平均値 15 μg/m³を超過している。日平均 35 μg/m³を超過した日数も 16日となっており、年平均、日平均ともに環境基準を達成できない見込みとなっている。また、100 μg/m³を超過した日が2日(3月20日及び5月20日)あるが、両日も黄砂の影響と考えられる

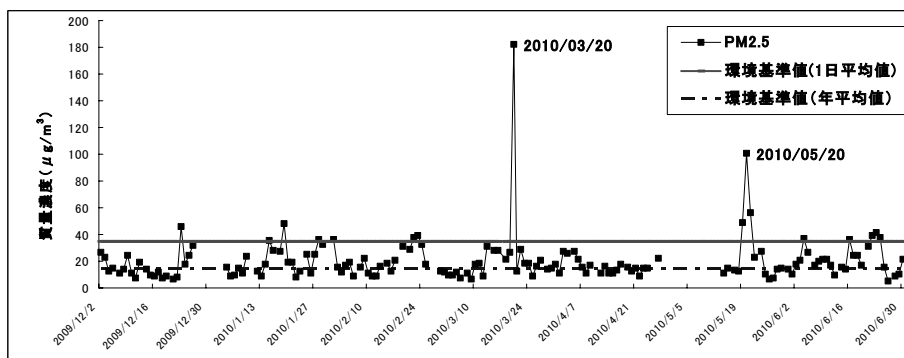


図1 PM_{2.5}の経日変化

(2) PM_{2.5}、PM_{10-2.5}とSPMとの相関

PM_{2.5}とSPMとは有意な相関を示し(図2)、SPM濃度に占めるPM_{2.5}の割合(PM_{2.5}/SPM)の平均値は0.809となった。PM_{10-2.5}とSPMとの相関は低く(図3)、SPM濃度に占めるPM_{10-2.5}の割合(PM_{10-2.5}/SPM)の平均値は0.636となった。

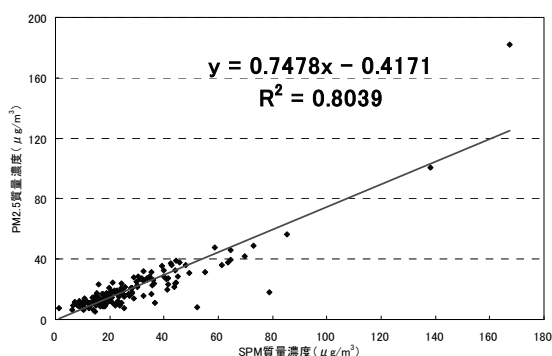


図2 PM_{2.5}とSPMの相関

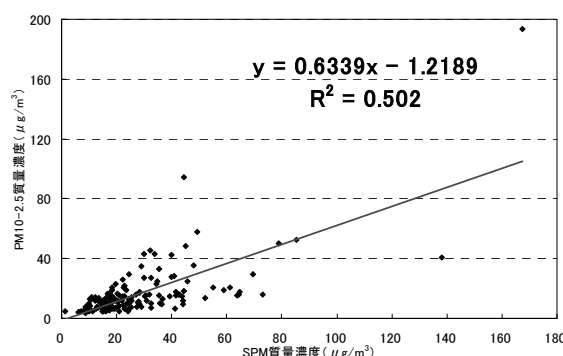


図3 PM_{10-2.5}とSPMの相関

(3) PM_{2.5}中に含まれるイオン成分

3月2日～3月31日の26検体について、PM_{2.5}中に含まれるイオン成分の最大・最小・平均濃度を表2に示す。今回の3月に関しては、PM_{2.5}の総重量に対するイオン成分の割合は31%であり、陰イオンではSO₄²⁻が最も多く18%(陰イオンの75%)、陽イオンではNH₄⁺が最も多く6.2%(陽イオンの67%)を占めた。主要成分は、このほかNO₃⁻、Na⁺、Ca²⁺で、他の成分はほとんど検出されなかった。

表2 PM_{2.5}とPM_{2.5}中のイオン成分 (H22年3月 測定日数26日)

	PM _{2.5}	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Ca ²⁺
最大値	182.1	ND	0.9	ND	ND	5.2	ND	10	ND	1.5	3.0	0.4	0.49	5.8
最小値	6.7	ND	ND	ND	ND	0.18	ND	1.1	ND	ND	0.32	ND	ND	ND
平均値	23.0	ND	ND	ND	ND	1.2	ND	4.0	ND	0.20	1.4	ND	ND	0.37
検出下限	0.8	0.08	0.1	0.07	0.07	0.08	0.3	0.2	0.008	0.08	0.03	0.1	0.08	0.03
PM _{2.5} 総重量に対する割合%	—	—	—	—	—	5.1	—	18	—	0.87	6.2	—	—	1.6

(4) PM_{2.5}中に含まれる重金属類

11月26日～12月12日の11検体について、測定した結果、Be、Tl、Th、Uを除く21物質(Na、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Ag、Cd、Sb、Ba、Pb)を検出し、大阪府報告書¹⁾と同様に4物質が比較的高濃度で検出された(Na:749～0.00 ng/m³、Fe:566～118 ng/m³、Zn:427～18.7 ng/m³、K:349～56.5 ng/m³)。

4 今後の予定

今回、PM_{2.5}質量濃度や成分分析を開始するにあたり、事前準備として検討を行う必要があるため、便宜的に研究所にPM_{2.5}サンプラーを設置したが、今後、常時監視データと比較が可能な場所へ移動させて測定を実施するとともに、PM_{2.5}のイオン成分及び重金属等を測定する予定である。

参考文献 1)大阪府 微小粒子状物質(PM_{2.5})実態調査結果報告書 平成20年3月

日本におけるギンブナ中のポリ塩化ビフェニル、ポリ臭素化ジフェニルエーテル
及びヘキサブロモシクロドデカン蓄積量調査

岩村 幸美・梶原 葉子*・陣矢 大助・門上 希和夫**

北九州市立大学アクア研究センター, 北九州市環境科学研究所*, 北九州市立大学国際環境工学部**

tiwamura@env.kitakyu-u.ac.jp

Accumulation levels of polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers and
hexabromocyclododecanes in crucian carp in Japan

Tomomi IWAMURA, Yoko KAJIWARA*, Daisuke JINYA, Kiwao KADOKAMI**

Aqua research center, The university of Kitakyushu

Kitakyushu city institute of environmental sciences*

Faculty of environmental engineering, The university of Kitakyushu**

Hibikino 1-1, Wakamatsu, Kitakyushu, Fukuoka, 808-0135, Japan

2010年 日韓環境化学シンポジウム 平成22年11月(ソウル特別市、韓国)

Abstract

Polychlorinated biphenyls (PCBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hexabromocyclododecanes (HBCDs) were determined in crucian carps (*Carassius auratus (gibelio) langsdorffii*) collected during 2003-2005 from 14 sites, located in large cities, small cities, agricultural areas and remote areas in Japan. The concentration of Σ PCBs, Σ PBDEs and Σ HBCDs in muscle of crucian carps ranged from 51 to 2,700 ng/g, 2.4 to 160 ng/g and 5.7 to 15,000 ng/g lipid weight, respectively. In present study, residue levels of target compounds in remote areas were relatively low compared with other sites. Among PCB analyzed, penta- and hexachlorinated biphenyls were dominant and #153, #138 and #118 were principal congeners. The predominant PBDE congener was BDE-47 followed by BDE-100, BDE-28, BDE-154 and BDE-49. α -HBCD was the predominant isomer of HBCDs except for in large cities and 2 of small cities where γ -HBCD was abundant. PBDEs and HBCDs had similar spatial distributions that showed high concentrations in urban areas.

Key words: PCB, brominated flame retardant, PBDE, HBCD, freshwater fish, residue level

Contribution of Benzo[a]pyrene to Mutagenicity in Ambient Air Collected at 11 Sites in Japan.

Daisuke Nakajima¹, Shiho Kageyama¹, Ryo Kamata¹, Fujio Shiraishi¹, Shinichiro Nagahora², Takashi Sakuma³, Eiji Watanabe⁴, Kimiyo Kumagai⁵, Yoshiko Imazu⁶, Fumikazu Ikemori⁷, Astushi Yoshida⁸, Yasuyuki Okayama⁹, Norihito Chaya¹⁰, Kiyomi Ohmori¹¹, Kiwao Kadokami¹², Hirofumi Yajima¹³, Qing Yue Wang¹⁴, Sumio Goto¹⁵, Hriouaki Shiraishi¹ and Noriyuki Suzuki¹
¹Natl. Inst. Environ. Studies; ²Hokkaido Pref.; ³Miyagi Pref.; ⁴Yamagata Pref.; ⁵Gunma Pref.; ⁶Shizuoka Pref.; ⁷Nagoya City; ⁸Tottori Pref.; ⁹Kitakyushu City; ¹⁰Kagoshima Pref.; ¹¹Kanagawa Pref.; ¹²Univ. Kitakyushu; ¹³Tokyo Univ. Sci.; ¹⁴Saitama Univ.; ¹⁵Azabu Univ.

The mutagenicity of ambient air collected using a high-volume air sampler with PUF in summer and winter at eleven sites (Hokkaido, Miyagi, Gunma, Ibaraki, Tokyo, Kanagawa, Shizuoka, Tottori, Fukuoka, and Kagoshima prefectures) in Japan was evaluated by the microsuspension method using TA98 and TA100 strains. The contribution rate of BaP to atmospheric mutagenicity was estimated from the concentration of BaP and its mutagenic potential. The contribution in TA100 (+S9) tended to be higher than that in TA98 (+S9). The contribution in winter was higher than that in summer. In any case, the contribution rate of BaP was 1% or less. Moreover, the correlation was not shown between the BaP concentration and mutagenicity. Therefore, the presence of the mutagen whose contribution is larger than BaP was suggested.

国内 11 地点における大気中ベンゾ[a]ピレンの変異原性への寄与率

○中島大介¹、影山志保¹、鎌田 亮¹、白石不二雄¹、永洞真一郎²、佐久間隆³、渡邊英治⁴、熊谷貴美代⁵、今津佳子⁶、池盛文数⁷、吉田篤史⁸、岡山安幸⁹、茶屋典仁¹⁰、大森清美¹¹、門上希和夫¹²、矢島博文¹³、王 青躍¹⁴、後藤純雄¹⁵、白石寛明¹、鈴木規之¹
¹国立環境研究所、²北海道環科研、³宮城県保環セ、⁴山形県環科研セ、⁵群馬県衛環研、⁶静岡県環衛科研、⁷名古屋市環科研、⁸鳥取県衛環研、⁹北九州市環科研、¹⁰鹿児島県保環セ、¹¹神奈川県衛研、¹²北九州市立大、¹³東京理科大、¹⁴埼玉大、¹⁵麻布大

全国 11 地点（北海道、宮城、山形、群馬、茨城、東京、神奈川、静岡、鳥取、福岡、鹿児島）で、2007 年から 2009 年にかけて夏季および冬季の計 4 回、各 4 日間ずつ大気一斉モニタリングを実施した。モニタリングにはハイボリウムエアサンプラーを用い、同時採取した大気粉じん（フィルター抽出物）およびガス状成分（ポリウレタンフォーム（PUF）抽出物）について、TA98 株及び TA100 株におけるマイクロサスペンション法により変異原性を調べた。大気中のベンゾ[a]ピレン（BaP）濃度とその変異原ポテンシャルから大気中変異原性に対する BaP の寄与率を求めたところ、TA100 (+S9) は TA98 (+S9) より概ね高く、冬季は夏季よりも高い傾向があった。いずれの場合も最大で 1% 以下と小さく、また日間変動における BaP と変異原性の相関も認められず、より寄与の大きい変異原の探索が必要と考えられた。

Seasonal variation of tumor-promoting potential of airborne particulate and gaseous matter at ten places in Japan

Kiyomi Ohmori¹, Youhei Sato², Daisuke Nakajima³, Shiho Kageyama³, Fujio Shiraishi³, Shinichiro Nagahora⁴, Takashi Sakuma⁵, Yoshimi Ohtani⁶, Wataru Kawai⁷, Atsushi Yoshida⁸, Kimiko Haraguchi⁹, Masahito Yoshidome¹⁰, Hirofumi Yajima¹¹, Sumio Goto²

¹ Kanagawa Pref. Inst. Public Health; ² Azabu Univ.; ³ Natl. Inst. Environ. Studies; ⁴ Hokkaido Inst. Environ. Sci.; ⁵ Miyagi Pref. Inst. Public Health & Environ.; ⁶ Gunma Pref. Inst. Public Health & Environ. Sci.; ⁷ Shizuoka Inst. Environ. & Hygiene; ⁸ Tottori Pref. Inst. Public Health & Environ. Sci.; ⁹ Kitakyushu City Inst. Environ. Sci.; ¹⁰ Kagoshima Pref. Inst. Environ. Res. & Public Health; ¹¹ Tokyo Univ. of Sci.

The tumor-promoting potential of samples collected from total suspended particulates and gaseous matter using a high-volume air sampler in summer, winter and spring at ten places (Sapporo, Sendai, Maebashi, Tsukuba, Shinjuku, Sagami-hara, Shizuoka, Touhaku, Kitakyushu, and Kagoshima cities) in Japan was evaluated by cell transformation assay using Bhas 42 cells. We report the seasonal variation of tumor-promoting potential of the samples and discuss the importance of the promoting potential based on the analysis results.

全国 10 地点における大気浮遊粉じん及びガス状成分の発がんプロモーション活性の季節変動

○大森清美¹、佐藤洋平²、中島大介³、影山志保³、白石不二雄³、永洞真一郎⁴、佐久間隆⁵、大谷仁己⁶、河合渉⁷、吉田篤史⁸、原口公子⁹、吉留雅仁¹⁰、矢島博文¹¹、後藤純雄²

¹ 神奈川県衛研、² 麻布大、³ 国立環境研、⁴ 北海道環科研、⁵ 宮城県保環セ、⁶ 群馬県衛環研、⁷ 静岡県環衛研、⁸ 鳥取県衛環研、⁹ 北九州市環科研、¹⁰ 鹿児島県保環セ、¹¹ 東京理科大学

全国 10 地点（札幌市、仙台市、前橋市、つくば市、新宿区、相模原市、静岡市、東伯市、北九州市、鹿児島市）において、夏季、冬季および春季にハイボリュームエアサンプラーを用いて同時採取された大気浮遊粉じんとガス状成分について、Bhas42 細胞を用いた形質転換試験法により、発がんプロモーション活性を測定した。その結果、大気容量あたりの浮遊粉じんについては、冬季は東日本（札幌市、仙台市、前橋市、つくば市、新宿区、相模原市、静岡市）で活性が高く、西日本（東伯市、北九州市、鹿児島市）では、溶媒対照群のフォーカス数の 2 倍未満であり陰性となった。春季は、すべての地点で陽性の結果となり、とくに札幌と北九州は活性が高かった。夏季は、東伯市、北九州市が陰性であり、顕著な地域差は認められなかった。これらの結果について、各種分析データをもとにプロモーション活性の要因を考察する。

トリエチルアミン（大気）の分析

トリエチルアミン(大気)の分析

北九州市環境科学研究所
寺師 朗子

トリエチルアミン

CCN(CC)CC

分子量: 101.2
融点: -115℃
沸点: 89.5℃
蒸気圧: 7.2kPa (20℃)
水溶解度: 17g/100mL
LogPow: 1.45

用途
輸送、中間物、洗剤等、殺虫剤殺菌剤等、接着剤、希釈剤、その他添加剤、樹脂用添加剤、電池、蓄電池、その他電子材料等製品

トリエチルアミン(大気)

分析フローチャート

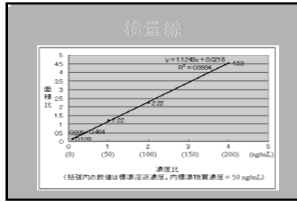
```

    graph LR
      A[大気試料] --> B[固相カートリッジに固相]
      B --> C[乾燥]
      C --> D[GCMS-MSD]
      D --> E[抽出]
      E --> F[検量表]
      E --> G[バックフラッシュ]
  
```

抽出液: 1.1 mL
バックフラッシュ: トリエチルアミン 100ng

分析条件

GCMS 装置: Agilent 6890-5973
分析カラム: DB-1 (0.32mm×30m×3.0μm)
カラム温度: 40℃ (3分) → 15℃ (分) → 100℃ → 30℃ (分) → 230℃ (1分)
柱入口温度: 150℃
柱流量: 1 mL
柱入口流量: スプリットレス (1分)
カラム流速: 230℃
イオン源温度: 230℃
イオン化方式: EI
検定モード: SIM
モニタリングイオン: トリエチルアミン 101 (定量), 86 (検出)
トリエチルアミン d15: 116 (検出)



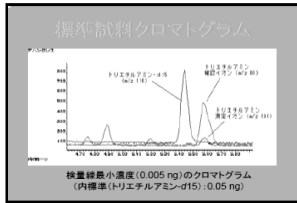
IDL (MRL)

物質名	IDL (μg/L)	検出濃度 (μg/L)	IDL 訂正検出濃度 (μg/L)
トリエチルアミン (μg/L)	2.3	1	4.6

物質名	検出濃度 (μg/L)	検出濃度 (μg/m ³)	検出濃度 (μg/m ³)
トリエチルアミン	1	2	8.0

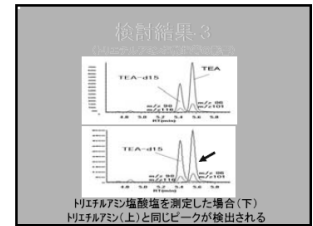
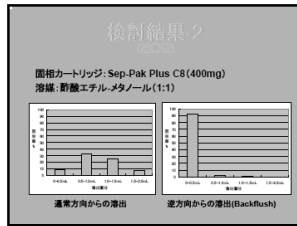
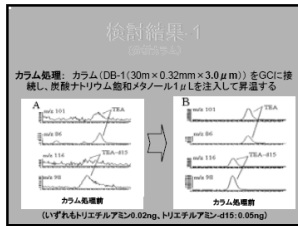
操作ブランク、添加回収試験

試料	試料量 (μL)	添加量 (ng)	検出量 (ng)	回収率 (%)
大気 (DB-1 0.32mm×30m×3.0μm)	1,000	100	93.2	93.2
大気 (DB-1 0.32mm×30m×3.0μm)	1,000	100	87.1	87.1
平均回収率: 90%				90%
大気 (DB-1 0.32mm×30m×3.0μm)	1,000	100	95.4	95.4
大気 (DB-1 0.32mm×30m×3.0μm)	1,000	100	89.6	89.6
平均回収率: 92%				92%
大気 (DB-1 0.32mm×30m×3.0μm)	1,000	100	76.1	76.1
大気 (DB-1 0.32mm×30m×3.0μm)	1,000	100	89.7	89.7
平均回収率: 82%				82%
大気 (DB-1 0.32mm×30m×3.0μm)	1,000	100	85.5	85.5
大気 (DB-1 0.32mm×30m×3.0μm)	1,000	100	89.4	89.4
平均回収率: 86%				86%



分析上のポイント

- 標準液の調製、カートリッジからの溶出は酢酸エチル-メタノール(1:1)を用いる(粘度が変わるため)
- 分析カラムは標準3.0μm以上のものを脱触媒トリウム処理(カラムをGCに接続し炭酸ナトリウム飽和メタノール1μLを注入して昇温して使用する)
- トリエチルアミン塩酸塩等も本分析法でトリエチルアミンとして定量される
- 実試料を分析したあとは、マトリックスを追い出すため280℃程度まで昇温する



検討結果 4

試料液における保存性

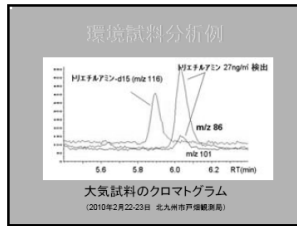
項目	1週間後	2週間後	3週間後
抽出	100	102	96.0
冷蔵	100	94.6	98.7

※トリエチルアミン検出量は100ng、塩析効率を100として表示

捕集管における保存性

項目	1週間後	2週間後	1ヶ月後	2ヶ月後
抽出	100	99.3	100	88.4
冷蔵	100	—	—	88.3

※トリエチルアミン検出量は100ng、塩析効率を100として表示



まとめ

- 本分析法により、大気中のトリエチルアミンを定量下限21 ng/m³で定量することが可能である
- ただし、定量値には一部の塩(トリエチルアミン塩酸塩等)が含まれる
- 北九州市内の観測局において大気試料を採取し、本分析法により測定したところ、ND (8 ng/m³未満) ~ 35 ng/m³のトリエチルアミンが検出された。

日本における淡水魚中のポリ塩化ビフェニル(PCBs)、ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)及びヘキサブロモシクロデカン(HBCDs)蓄積量調査

○岩村幸美¹, 梶原葉子², 陣矢大助¹, 門上希和夫³

(¹北九州市大・アクア研セ, ²北九州市・環科研, ³北九州市大・国環工)

Nationwide study of PCBs, PBDEs and HBCDs in freshwater fish in Japan, by Tomomi IWAMURA¹, Yoko KAJIWARA², Daisuke JINYA¹ and Kiwao KADOKAMI¹(Univ. of Kitakyushu, ²Kitakyushu City Inst. of Environ. Sci.)

第 45 回日本水環境学会年会 誌上発表 平成 23 年 3 月

1. はじめに

化学物質は、人間活動に不可欠な一方で、ヒトの健康や生態系に影響を与えるものがあり、その存在状況を把握することは重要な課題である。今回は、日本の淡水域における残留性有機汚染物質(POPs)の汚染実態を明らかにする目的で、日本全国に分布し、養殖や放流の影響が少ないギンブナ(*Carassius auratus (gibelio) langsdorffii*)を用いて PCBs(1~10 塩化物, 209 種)、PBDEs(1~10 臭化物, 種)及び HBCDs(α ~ ϵ 体, 5 種)の蓄積量調査を行った結果を報告する。

2. 調査方法

日本全国の淡水域 14 地点(Fig.1)を選定し、大都市、中小都市、農業地域及びリモート地に分類した。2003 年から 2005 年の秋期に体長 20~30cm のギンブナ(琵琶湖のみニゴロブナ, *Carassius carassius grandoculis*)を 1 地点当たり 20~30 尾採取し、筋肉部を等量混合して 1 検体とした。PCBs 及び PBDEs の前処理は化学物質分析法開発調査報告書(環境省、平成 14~16 年度)を参考に実施し、高分解能 GC/MS(JEOL JMS-700)で測定した。HBCDs は、アセトンで高速溶媒抽出後、硫酸シリカゲルカラム及びスルホキシドカラムで精製し、メタノールに転溶して LC/MS/MS(Agilent 6460)を用いて測定した。

3. 結果及び考察

3.1 濃度レベル

PCBs、PBDEs 及び HBCDs の脂肪質量当たりの濃度及び地域分布を Fig.2 に示す。全調査地点の中央値は、PCBs>HBCDs>PBDEs の順であった。地域別では、PCBs は中小都市で、PBDEs 及び HBCDs は都市部において蓄積量が高かった。リモート地ではいずれの物質も低い濃度であった。HBCDs が顕著に高濃度であった 2 地点を除くと、臭素系難燃剤の PBDEs と HBCDs は類似した地域分布を示した。

3.2 主要異性体

ギンブナ筋肉中の PCBs の主要異性体は#153(2,2',4,4',5,5'-HxCB)、#138(2,2',3,4,4',5'-HxCB)及び#118(2,3',4,4',5'-PeCB)であった。PBDEs では、BDE-47(2,2',4,4'-TeBDE)が主に蓄積されていた。HBCDs は、 α -HBCD または γ -HBCD が卓越していた。HBCD の工業製品中には γ -HBCD が高割合で含まれることから、 γ -HBCD が高寄与率を示した地点は、何らかの工業的な発生源の影響を受けていると考えられる。

【謝辞】

本調査は、環境省による「POPs 及び関連物質等に関する日韓共同研究」の一環として国立環境研究所、釜山大学と共同で行った。また、調査地点の選定に当たり、大学及び関係自治体からご助言をいただいた。記して深謝いたします。

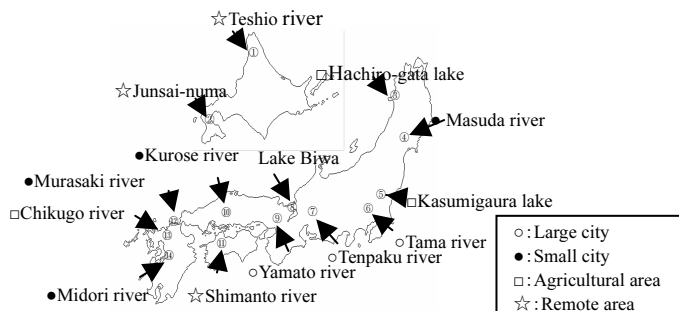


Fig.1 Location of sampling sites

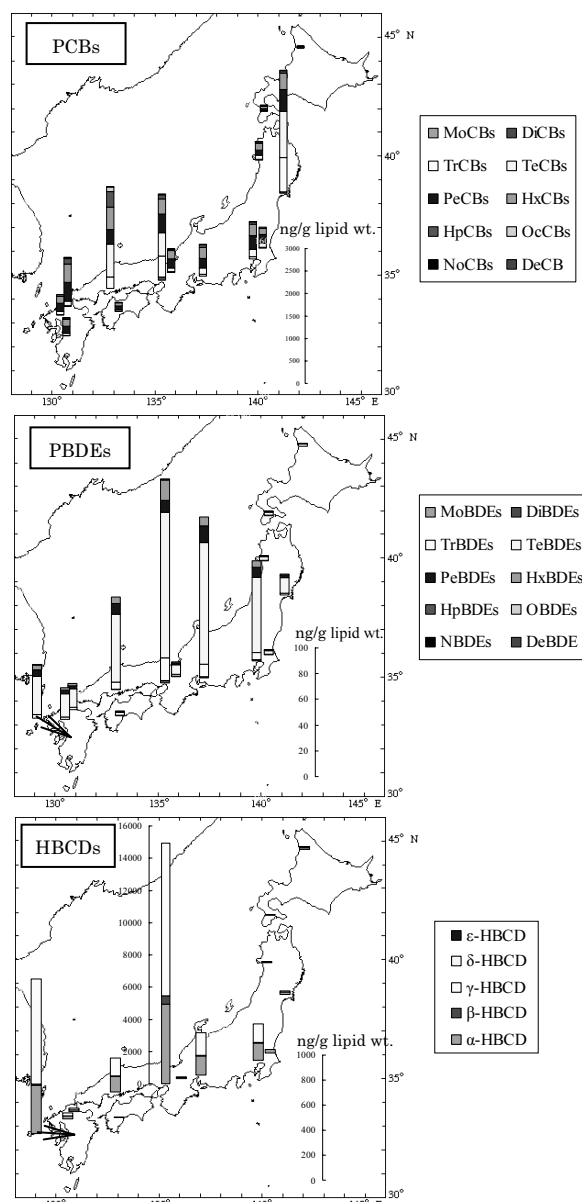


Fig.2 Concentrations of PCBs, PBDEs and HBCDs in crucian carps

アレルギー様食中毒の発生解明への試み ～食品中不揮発性腐敗アミン生成シミュレーション試験～

平成 22 年度北九州市保健福祉研究発表会

環境局環境科学研究所環境研究課

苗床江理 徳崎健史 森下正人 津村周作 山口理香

1 はじめに

昨年度の市内保育所 3ヶ所同時発生アレルギー様食中毒事件をきっかけとして開発した「LC/MS によるヒスタミン迅速測定法」について前回報告した。

今年度は前回報告法を、①試験液溶媒、分析カラム等検討の試行を重ね、②前処理時間を更に半減化させ、③昨年度法の課題であった回収率を改善させた(表 1 参照)。更に④測定対象をヒスタミンだけでなく、アレルギー様症状を助長させる¹⁾カダベリン、チラミン、プトレシンを加えた「4種不揮発性腐敗アミン迅速一斉法」として発展させた。分析フローは図 1 のとおり。

今回、アレルギー様食中毒の発生メカニズム解明の一助とするために、この「不揮発性腐敗アミン迅速一斉法」を活用し、食品 30℃下における不揮発性腐敗アミン生成シミュレーション試験を行った。得られた結果について報告する。

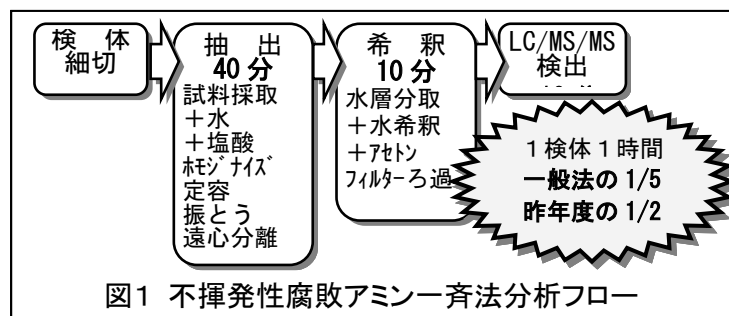
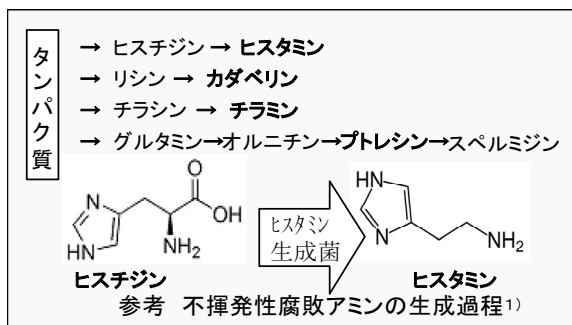


表 1 回収率%(下段:マトリックス補正值)

	ヒスタミン	カダベリン	チラミン	プトレシン
まぐろ	101 (106)	114 (106)	104 (91)	118 (106)
さば	100 (106)	109 (104)	102 (97)	128 (98)
あじ	90 (108)	114 (100)	107 (92)	149 (98)
塩さば	105 (113)	112 (110)	113 (101)	126 (113)
あじ開き	91 (104)	112 (107)	117 (107)	183 (118)

2 不揮発性腐敗アミン生成シミュレーション試験実施内容

- ①概要 ミンチ状に細切した食品を 30℃恒温における不揮発性腐敗アミン濃度の経日変化を測定し、食中毒発生の可能性を有するレベルに達するか考察するもの
- ②試供食品 まぐろ、さば、あじ、塩さば、あじ開きの 5 種
- ③恒温温度 30℃ なお、乾燥を防ぐため、食品はアルミカップとビニールパックで密閉状態にした
- ④期 間 あじとあじ開きは 3 日間
まぐろ、さば、塩さばは 4 日間
- ⑤実施時期 12 月

表 2 発症ヒスタミン濃度²⁾

100 mg/100g以上	食中毒の可能性大 重篤症状
10~100 mg/100g	食中毒の可能性有 軽~中程度症状
5~10 mg/100g	感受性高グループで 食中毒の可能性有
5 mg/100g以下	安全域

3 結果と考察

3-1 食中毒主要原因ヒスタミンの生成濃度

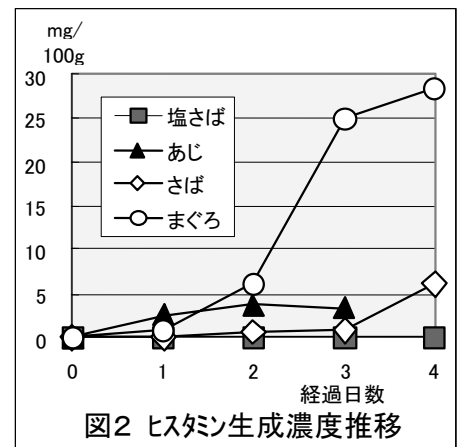
試験最高値は、まぐろ 4 日目の 28mg/100g であり、食中毒の可能性を有する濃度であった(図 2、表 2 参照)。あじとさばでは 5mg/100g 程度のヒスタミンを検出した。

まぐろ、あじ、さばには、ヒスタミン原料となるヒスチジン量を十分量含有していると推定されるが、食中

毒事例で頻繁に報告される 100mg/100g 以上のヒスタミンは今回検出しなかった。

市販鮮魚から中温ヒスタミン生成菌(至適 30~37℃)は主に夏季に検出され、低温生成菌(至適 20℃)は周年高頻度検出されるとの報告がある³⁾。この生成菌の特性を考慮すると、今回の試験設定を、①実施時期を夏季に、もしくは②恒温温度を 20℃に、③試供食品を生成菌多数出現が見込まれる未冷凍の鮮魚に、④試供食品に敢えて生成菌塗布した食品にしていたならば、食中毒発生シミュレーションとしては、より現実的な結果が得られたのではと推定した。

また、塩サバとあじ開きでは未検出であった。その原因は、生成菌には好塩性種もあるが、塩蔵品塩濃度がヒスタミン生成許容濃度を超えていたためと推定した。

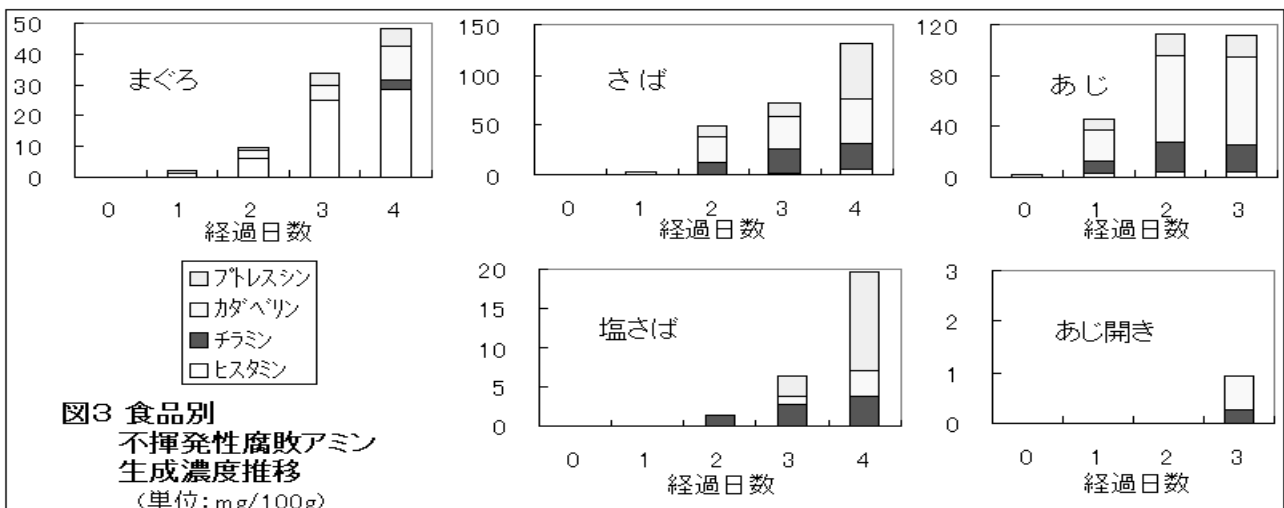


3-2 不揮発性腐敗アミン4種の生成濃度

食品別に 4 種の不揮発性腐敗アミンの生成濃度推移(図 3)から、4 種合計濃度は、さば(4 日目 132mg/100g)、あじ(3 日目 111mg/100g)、まぐろ(4 日目 49mg/100g)の順に高く検出した。まぐろの主要成分がヒスタミン(3 日目ヒスタミン比率 73%)に対し、さばとあじの 3 日目のヒスタミン比率 1%と 0%と、非常に低かった。

実際に、カダベリン等が検出されながらヒスタミン未検出のアレルギー様食中毒事例も稀に報告されることから、今回のさばとあじの場合でも食中毒発生の可能性が疑われるが、その毒性や健康影響の情報は僅かです。その判断は困難であった。

また、塩サバとあじ開きについては微量検出にすぎなかった。その原因は先述同様に、塩蔵品塩濃度がヒスタミン生成許容濃度を超えていたためと推定した。



4 今後 アレルギー様食中毒発生を解明するために

今回実際に食中毒発生シミュレーション試験を行い、冬季の恒温 30℃における食品中不揮発性腐敗アミン生成の傾向の知見は得られた。しかし、食中毒発生を解明するには不十分であり、試験時期や温度、試供食品等の設定を変えて試行を重ねる必要がある。更に、不揮発性腐敗アミンの原料となるヒスチジンなど遊離アミノ酸濃度の減衰追跡試験や生成菌検出の培養試験も行えると総合的に解明できるであろう。機会があれば挑戦してみたいと考える。

出典 1) 衛生試験法・注解 2005,p180,(2005) 2) 登田ら,国立衛研報,127,p31-38(2009)
3) 藤井,食品安全の事典,p209-212,(2009)

血液疾患患者からのオセルタミビル耐性新型インフルエンザウイルス A/H1N1pdm について—北九州市

村瀬 浩太郎 河辺 直美 梨田 実

病原微生物検出情報 (Vol. 31 p. 140-141: 2010 年 5 月号)

(<http://idsc.nih.go.jp/iasr/31/363/pr3631.html>)

北九州市では、2010 年 2 月に血液疾患患者から分離されたオセルタミビル耐性新型インフルエンザウイルス (A/H1N1pdm) の検出についてその概要を報告する。

血液疾患患者は、2009 年 12 月下旬に入院後、2010 年 1 月初旬に、発熱があり、タミフルを内服したが、翌日のインフルエンザ簡易診断キット A (+) であり、症状の変化は見られなかった。10 日後も発熱が持続していたため、咽頭拭い液を採取し、リアルタイム PCR を行った結果、A/H1N1pdm を検出した。この咽頭拭い液を MDCK に接種し、3 代継代したが、ウイルス分離には至らなかった。2 月初旬にサイトメガロウイルス肺炎の悪化に伴い呼吸不全となり、簡易診断キット A (-) であったが、気管吸引液からリアルタイム PCR により A/H1N1pdm を検出した。気管吸引液からウイルスが分離され、感染研から配付された 2009/10 シーズン抗原性解析用抗体キットを用いた HI 試験により、抗 A/California/7/2009pdm (ホモ価 2,560) に対して HI 価 1,280、他の抗血清に対して <10 であり、A/H1N1pdm と同定された。

さらに分離したウイルスの NA 遺伝子の部分塩基配列を解析し、オセルタミビル耐性マーカー H275Y を検出した。分離株を感染研に送付し、オセルタミビルおよびザナミビルに対する薬剤感受性試験を行った結果、ザナミビルに対しては感受性を保持していたが、オセルタミビルに対する感受性は著しく低下していることが確認された。

そこで、1 月初旬に採取した咽頭拭い液 (タミフル内服 10 日後) についても、NA 遺伝子の部分塩基配列を解析したところ、同様にオセルタミビル耐性マーカー H275Y を検出した。この咽頭拭い液から増幅された NA 遺伝子と 2 月初旬に分離されたウイルスの NA 遺伝子には、共に N248D の置換があり、別の個所にも両者共通の塩基配列の置換 (903 番目 A から G、915 番目 T から C) が確認された。これらのことから、血液疾患により免疫機能が低下していた患者体内で発生した可能性がある耐性株が、1 ヶ月以上も持続感染していたと考えられた。市内では、3 月末現在まで、この他に耐性株は分離されていない。

オセルタミビル耐性新型インフルエンザウイルス A/H1N1pdm 分離事例について

第 36 回九州衛生環境技術協議会 平成 22 年 10 月 佐賀市
北九州市環境科学研究所 ○梨田 実、村瀬浩太郎、河辺直美

1 はじめに

北九州市では、平成 21 年 5 月に新型インフルエンザ (A/H1N1pdm) 検査開始後、A/H1N1pdm の検出はリアルタイム PCR でのみ実施していたが、9 月 29 日以降、感染症サーベイランスの病原体定点からの検体については、ウイルス分離も実施し、平成 22 年 3 月末までに 19 株を分離した。また、病原体定点とは別に、重症化、死亡例の検体から 4 株 (うち、3 株は同一者から分離) を分離した。

これらの分離した A/H1N1pdm 23 株について、オセルタミビル耐性マーカー検査を実施した結果、死亡例 (血液疾患患者) の検体からオセルタミビル耐性 A/H1N1pdm を検出したので、その概要を報告する。

2 患者の概要

この血液疾患患者は、平成 21 年 12 月下旬に治療のため市内医療機関に入院後、平成 22 年 1 月初旬に、発熱があり、オセルタミビルを内服したが、症状の変化は見られず (翌日のインフルエンザ簡易診断キット A (+))、10 日後も 39℃ の発熱が持続していた。なお、新型インフルエンザワクチンの接種は行っていない。

2 月初旬にサイトメガロウイルスの感染が確認され、6 日後、肺炎の悪化に伴い呼吸不全となり、人工呼吸器を装着した。翌日の簡易診断キット検査では A (-) であった。人工呼吸器装着の 4 日後、容態悪化により死亡が確認された。

3 検査結果および考察

(1) リアルタイム PCR 検査およびウイルス分離

オセルタミビル内服 10 日後に咽頭拭い液①を採取し、リアルタイム PCR 検査の結果、A/H1N1pdm を検出した。この咽頭拭い液①を MDCK に接種し、3 代継代したが、ウイルス分離には至らなかった。

人工呼吸器装着日に、気管吸引液①、翌日に気管吸引液②と咽頭拭い液②を採取し、リアルタイム PCR 検査の結果、この 3 検体も同様に A/H1N1pdm を検出した。MDCK に接種したところ、3 検体とも継代 2 代目でウイルスが分離された。分離ウイルスについて感染研から配付された 2009/10 シーズン抗原性解析用抗体キットと 0.6% 七面鳥血球を用いた HI 試験を行い、すべて A/H1N1pdm と同定された。

(2) 抗原性解析

血液疾患患者から分離したウイルスについて、ワクチン株の A/California/07/2009pdm に対する抗原性を比較した。解析の結果、ワクチン株に対して 4 倍以内の抗原変異に収まっており、抗原性は類似していた。

表 1 HI 試験による抗原性解析

株名	抗血清	
	Brisbane/59/2007 (H1N1)	California/07/2009 (H1N1) pdm
Brisbane/59/2007 (H1N1)	640	<10
California/07/2009 (H1N1) pdm	<10	2560
A/北九州/4/2010 (気管吸引液①)	<10	1280
A/北九州/5/2010 (気管吸引液②)	<10	640
A/北九州/6/2010 (咽頭拭い液②)	<10	2560

(3) オセルタミビル耐性マーカー検索

血液疾患患者から分離したウイルス 3 株について、NA 遺伝子の部分塩基配列を「新型インフルエンザ薬剤耐性サーベイランス A/H1N1pdm-NA 遺伝子解析実験プロトコール」(感染研)に従って決定し、オセルタミビル耐性マーカー H275Y の有無を検索した結果、すべて耐性マーカー H275Y を持っていた。

そこで、気管吸引液①からの分離株 (A/北九州/4/2010) を感染研に送付し、オセルタミビルおよびザナミビルに対する薬剤感受性試験を行った結果、ザナミビルに対しては感受性を保持していたが、オセルタミビルに対しては約 240 倍感受性が低下していることが確認された。

A/H1N1pdm を検出した咽頭拭い液① (オセルタミビル内服 10 日後) からウイルスは分離できなかったが、オセルタミビル感受性を有していたことも考えられたため、咽頭拭い液①から増幅した NA 遺伝子の部分塩基配列を解析したところ、同様にオセルタミビル耐性マーカー H275Y を検出した。

これらの結果から、血液疾患により免疫機能が低下していた患者体内で耐性株が発生した可能性があり、耐性株に約 1 ヶ月も持続感染していたと考えられた。

国内で検出されたオセルタミビル耐性株は、ほとんどが散发例であり、その大半がオセルタミビル治療投与または予防投与中に検出されており¹⁾、²⁾、今回の事例も同様の状況であった。また、国内での A/H1N1pdm の薬剤耐性株検出状況から、季節性 A/H1N1 耐性株と異なり、ヒト-ヒト間で感染が拡大する性質は獲得しておらず、地域的な広がりも生じていない¹⁾、²⁾。市内でも、周囲へのオセルタミビル耐性を疑う感染も確認されていない。

さらに、詳しく解析した結果、咽頭拭い液①から増幅された NA 遺伝子と 2 月初旬に分離されたウイルスの NA 遺伝子には、共に N248D の置換があり、別の個所にも両者共通の塩基配列の置換 (903 番目 A から G、915 番目 T から C: アミノ酸は置換なし) が確認された。このような NA 遺伝子の数塩基の置換は、感受性株での例³⁾と同様、抗原性に影響する変異ではなかった。

感染研に送付した耐性株 (A/北九州/4/2010) の NA 遺伝子系統樹解析 (感染研) の結果、国内で分離された株と同様に A/California/07/2009pdm 株が入る同一のグループに分類され、遺伝的に均一であることが示された²⁾。

4 まとめ

オセルタミビル投与後の検体しか採取していないため、投与前の感受性の有無は確認できなかったが、血液疾患により免疫機能が低下していた患者体内で発生した可能性がある耐性株が、約 1 ヶ月も持続感染していたことが確認された。

今回の事例も、国内でのオセルタミビル耐性株の検出事例と同様にオセルタミビル治療投与または予防投与中に検出され、周囲への感染は確認されなかった。

耐性株の NA 遺伝子の塩基配列を比較した結果、塩基の置換が確認されたが、ワクチン株が入る同一のグループに分類され、遺伝的に均一であり、抗原性も類似していた。

薬剤の選択圧による耐性株の発生とは別に、季節性 A/H1N1 耐性株と A/H1N1pdm との間で遺伝子交雑が起これば、感染が拡大する性質を持った A/H1N1pdm 耐性株発生の可能性があり、今後も薬剤耐性株の発生状況に注意する必要がある。

引用文献

- 1) 新型インフルエンザ (A/H1N1) オセルタミビル耐性株 (H275Y) の国内発生状況 [第 1 報] IASR Vol. 31 No. 2 p. 49-53 (2010)
- 2) 新型インフルエンザ (A/H1N1) オセルタミビル耐性株 (H275Y) の国内発生状況 [第 2 報] IASR Vol. 31 No. 6 p. 22-27 (2010)
- 3) 新型インフルエンザウイルスの遺伝子解析による薬剤耐性株の検討 青森県環境保健センター研究報告 Vol. 20 18-21 (2009)

第 1111070 A 号

北九州市環境科学研究所報

第 3 8 号

〒804-0082

北九州市戸畑区新池一丁目 2 番 1 号

北九州市環境科学研究所

電話 (093) 882-0333 **FAX** (093) 871-2535

e-Mail kan-kenyuu@city.kitakyushu.lg.jp



Green Frontier
環境モデル都市
北九州市