

第3 調 査 研 究 業 績

(講演発表・論文・報告書)

講演発表表

空气中ダイオキシン類の迅速分析法の開発（続報）

花田喜文、末富良次、谷崎定二*、斉藤忠臣**、黒岩猛**

*北九州市環境局施設課、**九州テクノリサーチ

第15回 環境化学討論会（仙台市）

平成18年6月

【はじめに】

近年、廃棄物リサイクルの推進に伴い、これまで直接焼却・埋立されていた廃棄物が、一部有価物として保管されるようになった。このため、産業廃棄物保管施設等における堆積廃棄物等の火災や、ゴミ処理施設の爆発等、これまでになかった事故が発生しており、これに伴って高濃度のダイオキシン類が環境大気中に放出される可能性が指摘されている¹⁾。このため、事故時における同時多地点での環境調査に応用できるダイオキシン類の迅速測定手法が求められている。

演者らは前報において、排ガスにおける TEQ と、五塩素化ジベンゾフラン濃度が高い相関を示すことを見だし、これを指標異性体として測定することで排ガス中のダイオキシン類を迅速に推定する手法を開発した²⁾。

一方、環境大気中の 2,3,4,7,8-PeCDF 濃度と TEQ についても、高い相関が見られ³⁾、指標異性体として利用可能であるが、環境大気中の PeCDF 濃度は排ガスと比較してかなり低濃度であるため、試料採取量を増加するとともに、測定装置の感度の向上を図る必要がある。

そこで我々は、①固体吸着剤を用いて環境大気中の PeCDF を採取・濃縮し、②大容量注入装置を用いることで GC/MS の測定感度を向上させ、環境大気中の 2,3,4,7,8-PeCDF を簡易に採取定量し、TEQ を推定する手法を検討した。

また、本法によるダイオキシン類の TEQ を推定した結果と、公定法⁴⁾による同時分析結果を比較することにより実証を行ったので報告する。

【実験】

・試料採取、前処理及び測定

固体吸着剤（ジーエルサイエンス株式会社製 GL-lite3）20g 及び石英ウールをガラスカラムに充填して捕集管とし、流量計、小型吸引ポンプと接続して試料採取装置とした。試料採取装置の概念図を Fig.1、試料採取地点、試料採取量及び試料採取時の気象条件を Table1 に示す。

試料採取後、捕集管を直ちに実験室に持ち帰り、石英ウール及び固体吸着剤を取り出し、円筒ろ紙に移してトルエンソックスレー抽出を行った。抽出液に内標準として ¹³C-1,2,3,7,8-PeCDF を 100pg 添加後乾固寸前まで濃縮し、ヘキサンを 1mL を添加し多層シリカゲルカラムにより精製して、窒素気流下で 100 μL まで濃縮した。この 10 μL を、大容量注入装置付高分解能 GC/MS に導入し、2,3,4,7,8-PeCDF を定量した。大容量注入装置には、エス・ジー・イー・ジャパン株式会社製の SCLV を、高分解能 GC-MS には、日本電子株式会社製の JMS700 を用いた。

なお、本手法による前処理から定量結果出力までに要する時間は、最短で 24 時間であった。

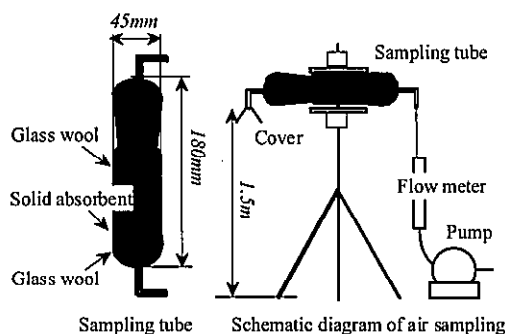


Fig. 1 The concept of air sampling system

The development of rapid analytical method for atmospheric dioxins (1). Teiji TANIZAKI: Kitakyushu City Environment Bureau, Yoshifumi HANADA, Ryoji SUETOMI; Kitakyushu City institute of Environmental Sciences, Shinike1-2-1, Tobata-ku, Kitakyushu, 804-0082, JAPAN, tel093-882-0333, fax093-871-2535 teiji_tanizaki01@mail2.city.kitakyushu.jp, Tadaomi SAITO and Takeshi KUROIWA: Kyushu Techno Research

Table 1 Sampling point, sampling volume, weather, air temperature and humidity

Sampling point	Sampling volume (m ³)	Date (2005)	Weather	Air temperature (̄C)	Humidity (%)
A	33.38	26th-27th, June	Fine	9.5	42
A	30.28	3rd-4th, February	Cloudy, occasional snow	7.9	39
A	36.31	8th-9th, February	Cloudy, occasional rain	18.2	84
A	32.64	14th-15th, February	Cloudy, occasional rain	8.8	73
B	30.27	14th-15th, February	Cloudy, occasional rain	10.5	73
B	35.65	14th-15th, February	Cloudy, occasional rain	10.5	73

A : Sampling point for general ambient air

B : Sampling point for ambient air, near industries

【結果と考察】

(1) 2,3,4,7,8-PeCDF 分析における分析法検出限界

本法を用いて2,3,4,7,8-PeCDFを分析した際の定量限界は、前述の試料採取条件において0.02pg/m³であった。これは、公定法による環境大気中のダイオキシン類分析の定量限界とほぼ同様な値であった。

(2) 破過試験

試料捕集管に2,3,4,7,8-PeCDFを6.0pg添加し、その後段にもう一本試料捕集管を接続して前述の捕集条件で24時間、36m³の空気を採取し、それぞれの捕集管に吸着されている2,3,4,7,8-PeCDFを分析した。このときの空気は、ダイオキシン類濃度が極力低減されているダイオキシン類分析室内の空気(活性炭+ヘパフィルタ濾過処理、2,3,4,7,8-PeCDF濃度<0.003pg/m³)を用いた。この結果、後段の試料捕集管からは2,3,4,7,8-PeCDFは検出されず、前段の捕集管からは5.9pgが検出された。以上の結果から、36m³の試料採取においては、特に破過は見られないものと考えられた。

(3) 公定法による環境大気中ダイオキシンの測定結果と本法により推定した結果の比較

環境大気中の2,3,4,7,8-PeCDFとTEQには、次のような一次近似式が成立する³⁾。

$$TEQ = 1.62 \times 2,3,4,7,8\text{-PeCDF 濃度} \cdots (1)$$

これを利用して、大気中のTEQを推定することができる。本法により定量した2,3,4,7,8-PeCDF濃度から推定した環境大気中のTEQと、公定法により同時採取して分析した結果をFig.2に示す。

環境大気中のダイオキシン類濃度は、今回の一連の測定では0.1pg-TEQ/m³以下であった。この範囲で公定法による測定結果と、本法による推定結果は良い一致を示しており、この時の相関係数R=0.96であった。この時の測定誤差は平均で6.5%と、公定法で求められている二重測定の許容基準⁴⁾を十分満足できた。

【まとめ】

固相吸着及び大容量注入を用いることで、環境大気中の2,3,4,7,8-PeCDFを迅速に定量する手法を開発した。本手法を利用して環境大気中のダイオキシン類のTEQを簡易に推定することが可能である。

引用文献)

- 1) 若倉正英:産業廃棄物処理施設の安全化に向けて、月刊廃棄物, 3, 22-24(2005)
- 2) 谷崎定二ほか:加熱脱着法を応用した排ガス中ダイオキシン類の迅速定量法の実証試験結果について、第13回環境化学討論会講演要旨集, 578-579(2004)
- 3) 谷崎定二:北九州市の平成13年度における環境大気中のダイオキシン類濃度の特性, 資源循環・環境制御システムに関する研究, 97-100(2003)
- 4) 環境省:ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル(2001)

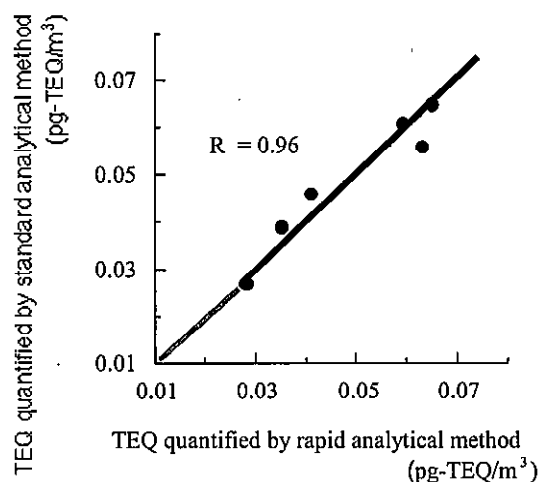


Fig.2 The correlation of analytical result quantified by the both rapid and standard analytical method

排ガス中ダイオキシン類の迅速分析法の開発

花田 喜文

第52回 全国大気汚染連絡協議会 (秋田市)

平成18年10月

1 はじめに

ダイオキシン類は、その毒性の強さから、欧米では“doomsday(最後の審判の日)chemical”と呼ばれるなど代表的な有害化学物質の一つである。しかも、廃棄物の燃焼など非意図的に生成された後、排ガス等と共に環境中に放出されるため、この物質による環境汚染が懸念されている。そのため、わが国においては、平成9年にダイオキシン類対策特別措置法が施行され、ダイオキシン類による被害を未然防止するための種々の対策が実施されている。

一方、ダイオキシン類は、非常に低い濃度でも人の健康や生態系に悪影響を及ぼすため、監視には、“ng(10⁹g)”あるいは“pg(10¹²g)”といった極微量濃度域の分析が要求される。このような極微量物質の分析は、抽出、濃縮、分離、精製、検出、解析といった何段階ものプロセスに従って行われるため、分析操作は煩雑となり、分析には多大な労力と時間が費やされる。結果として、測定数の不足など実態把握等に支障を生じる嫌いがある。そこで、環境省等は、効果的なダイオキシン類対策を講じるための簡易で迅速な分析法の開発を推進している。

このような状況を踏まえ、北九州市環境科学研究所では、平成13年度から産学官の共同研究でダイオキシン類迅速分析法の開発に取り組み、実用化に成功した。ここでは、開発した迅速分析法の理論及び操作手順並びに妥当性を検討した精度管理及び実証試験の結果について報告する。また、開発した迅速分析法を実際に適用した応用例についても合わせて報告する。

2 迅速分析法の理論及び操作手順

理論 ダイオキシン類の濃度は、個々の異性体に毒性等価係数(TEF)を乗じた総量(毒性当量: TEQ)で表される。このとき、排ガスにおいては、TEQ濃度がペンタクロロジベンゾフラン(PeCDF)の異性体濃度と高い相関を示すことが知られている^{1,2)}。また、パーティトラップやキャニスター分析など揮発性有機化合物の分析に汎用されている加熱脱着法は、分析の一連の操作を自動化しやすいため、迅速化に加え作業の無人化も可能とする分析技術である。本迅速分析法は、排ガス中のPeCDFを固相捕集し、加熱脱着法とGC/MS法を用いてPeCDFの異性体を定量した後、次式³⁾からダイオキシン類のTEQ濃度を算出する方法である。

$$(\text{式}) \text{ダイオキシン類濃度}[\text{ng-TEQ}/\text{m}^3] = 0.9871 \times 1,2,4,6,8\text{-}1,3,4,6,8\text{-PeCDF 濃度}[\text{ng}/\text{m}^3]$$

操作手順 排ガス試料50L程度を、窒素ガスを用いて310°Cで8時間コンディショニングした捕集管(TenaxTA管)に等速吸引した。排ガスを採取した捕集管を実験室に持ち帰り、窒素ガスでドライ・パーシ、捕集管内から水分等の無機成分を除去した後、加熱脱着法でPeCDFをガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)に導入した。GC-MSにおけるPeCDF異性体の定量は、¹³C-1,2,3,7,8-PeCDFを用いた内標準法で行った。迅速分析法の概要をFig.1に示す。なお、定量には、GCカラムから最初に溶出する1,2,4,6,8-PeCDFと1,3,4,6,8-PeCDFの合同ピークを用いた。

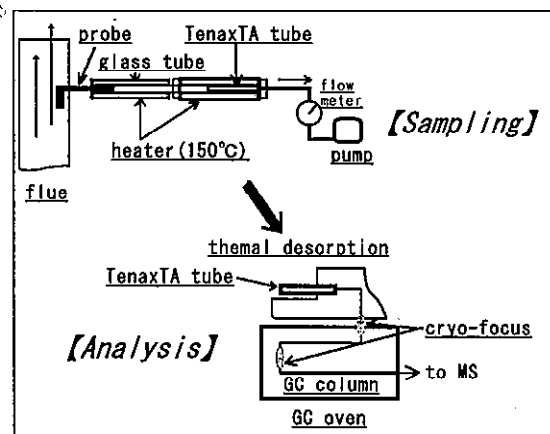


Fig. 1 Scheme of rapid analytical system

3 精度管理試験の結果

分析法の性能は、分析法の直線性と検出限界(MDL)で精度保証される。一般に、前者は検量線を指標として、後者は繰返し試験から統計的に推定したMDLを指標として評価することができる。

本迅速分析法の場合、検量線は0.02~2.0 ng-TEQ/m³の範囲で $r=0.9998$ と、良好な直線性を示した。また、検量線の相対標準偏差は6.7%であり、公定分析法のJIS K0311に定められている検量線の精度管理基準10%に適合していた。さらに、統計処

理から求めた MDL は、 0.003 ng-TEQ/m^3 に達し、新設施設の排出基準 0.1 ng-TEQ/m^3 以下の濃度でも十分評価できる性能を有していた。

4 実証試験の結果

実際に廃棄物焼却炉の排ガスを用いて、迅速分析法と公定分析法を比較する実証試験を行った。実験は、5つの廃棄物焼却炉についてのべ 13 回行った。結果を Fig. 2 に示す。

迅速分析法と公定分析法の結果を、公定分析法の精度管理に定められている二重測定で検証した。その結果、両者の差は 0～23.3%の範囲であり、精度管理基準の 30%を満す良好な結果であった。

以上の結果から、開発した迅速分析法は実際の排ガス測定に適用可能と判断された。

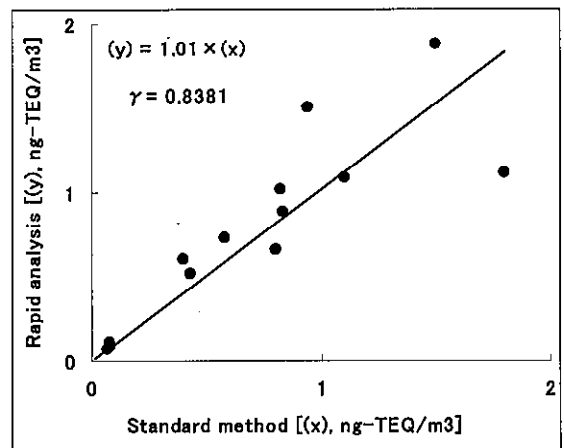


Fig. 2 Comparison of rapid analysis with standard method

5 適用例

バグフィルターやサイクロン式集じん機などの排ガス処理装置では、導入する排ガス温度がダイオキシン類の除去能力に影響を及ぼす場合がある。ある産業廃棄物焼却炉の適切な排ガス温度を決定する運転管理実験に、本迅速分析法を適用した。結果を Fig. 3 に示す。

迅速分析法の結果では、温度とともに排ガス中のダイオキシン類濃度は上昇し、 200°C で一定となった。この結果から、この焼却炉では、排ガス温度が低い方がダイオキシン類の排出を抑制できると考えられる。水分などの影響を考慮し、施設の運転管理条件における排ガス温度を 160°C に決定した。

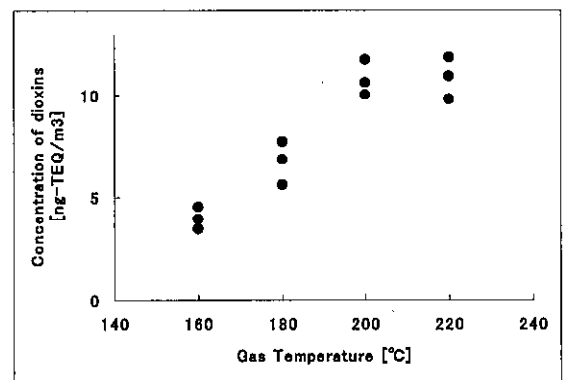


Fig. 3 Effect of gas temperature on dioxins scrubber

迅速分析法では、 160°C のダイオキシン類濃度は、 $3.5 \sim 4.5 \text{ ng-TEQ/m}^3$ であった。当該施設の運転管理条件を 160°C に決定した

後、公定分析法で排ガスを測定した結果は 4.5 ng-TEQ/m^3 であった。2の分析法の結果はほぼ一致しており、本迅速分析法が排ガスの温度変化によるダイオキシン類濃度の変化を適確に反映していることが証明された。

6 まとめ

迅速かつ効果的な行政対応を図るため、排ガス中ダイオキシン類の迅速分析法を開発した。この迅速分析法は、新設施設の排出基準 0.1 ng-TEQ/m^3 以下のダイオキシン類濃度でも十分評価できる性能を有していた。また、産業廃棄物焼却炉に適用した結果、温度による濃度変化を迅速かつ的確に把握でき、迅速分析法を用いることにより、ダイオキシン類の排出を削減する適切な運転管理条件を決定することができた。

引用文献

- 1) Matsueda, T., Tobiishi, K., Kuroiwa, T., Moriguchi, M., Hanada, Y., Ishiguro, Y. and Imasaka, T.: Investigation of target isomers as indicator for toxic equivalents quantity of dioxins and related compounds in fule gas, *Organohalogen Compounds*, **59**, 93-96. (2002)
- 2) 九州経済産業局, “平成 14 年度地域新生コンソーシアム研究開発事業「ダイオキシンのオンラインリアルタイム計測装置の開発」成果報告書”: 第 4-1 節 代替指標による毒性当量推定技術に関する検討, pp.58-67 (2003).

日本におけるギンブナ中のダイオキシン類蓄積量調査

○梶原葉子¹, 山田傑¹, 肥塚隆男¹, 門上希和夫²

(¹北九州市環境科学研究所, ²北九州市立大学大学院アクア研究センター)

第 15 回環境化学討論会 (仙台市) 平成 18 年 6 月

【はじめに】

ダイオキシン類によるリスクを評価するには水環境, 特に水生生物の汚染実態を把握することが重要である。しかし, 日本では海産魚に比べて淡水魚の調査例が少なく, 陸域の水生生物の汚染に関する情報が不足している。環境中のダイオキシン類は発生源の種類やその寄与割合により, その地域のダイオキシン類濃度や異性体組成に差があり, 水生生物においてもダイオキシン類の蓄積状況が異なると考えられる。そこで, 日本の淡水魚におけるダイオキシン類の汚染実態を解明するために, 代表的な地域においてギンブナ中のダイオキシン類蓄積量を調査したので報告する。

【方法】

調査地点として, 燃焼のダイオキシン類の影響が大きいと考えられる大都市, 農薬由来の影響が大きいと考えられる農業地域, その中間として中小都市及びリモート地の 4 分類を想定し, 14 地点を調査地点とした。平成 15 年から平成 17 年の秋期 (9 月~11 月) に各地点で 30 個体以上のギンブナ *Carassius auratus (gibelio) langsdorfii* (琵琶湖はニゴロブナ *Carassius carassius grandoculis*) を採取し, 筋肉部を等量混合後 1 試料として分析した。また, 併せて底質も採取して分析した。さらに産卵期の性差及び卵への移行の検討をするために, 北九州市の紫川において, ギンブナの産卵期である平成 15 年 4 月にオス 10 検体と産卵前のメス 20 検体を採取し, それぞれの筋肉混合試料及び卵混合試料を分析した。

ダイオキシン類の分析法は, 魚類については「食品中のダイオキシン類およびコプラナーPCBs の測定法暫定ガイドライン (厚生省 1999)」、底質は「ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル (環境庁 2000) に準拠して行った。

【結果及び考察】

(1) ギンブナ中のダイオキシン類濃度

ほ乳類の TEF を用いて計算した調査地点のギンブナ中のダイオキシン類濃度を図 1 に示す。ギンブナのダイオキシン類の TEQ 濃度は, 湿重量換算で 0.059~1.2pg-TEQ/g wet wt (平均: 0.57pg-TEQ/g wet wt), 脂肪換算では 7.0~81 pg-TEQ/g fat wt (平均: 48 pg-TEQ/g fat wt) であった。TEQ 濃度はリモート地では他より有意に低かったが, 大都市, 中小都市および農業地域ではグループによる差は見られなかった。

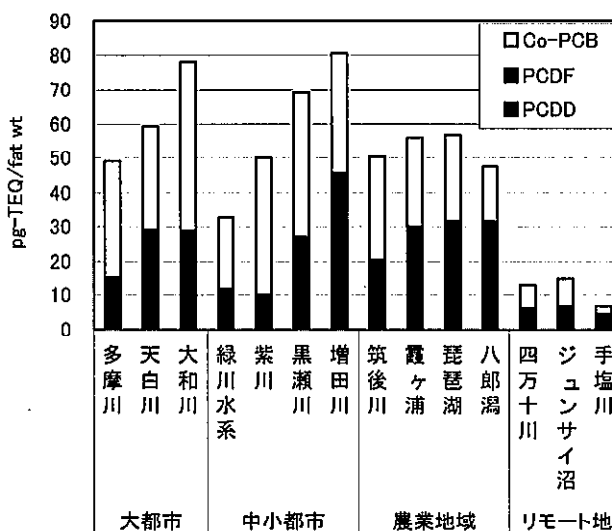


図 1 ギンブナ中のダイオキシン類濃度

Amount of dioxin accumulation in crucian in Japan

○Yoko KAJIWARA¹, Takashi YAMADA¹, Takao KOEZUKA¹, Kiwao KADOKAMI²

(¹Kitakyushu City Institute of Environmental Sciences, ²Aqua research center, The University of Kitakyushu, Shinike 1-2-1, Tobata-ku, Kitakyushu, 804-0082, TEL:093-882-0333, FAX:093-871-2535)

第 15 回環境化学討論会, 梶原 葉子, ポスター発表 (仙台; 2006 年)

(2) ギンブナ中の PCDD, PCDF, Co-PCB の同族体, 異性体組成

ギンブナ中の PCDD, PCDF の同族体組成を図 2 に示す。八郎潟と琵琶湖では, T4CDD が 70%以上と大きな割合を占め, 大都市域の多摩川, 大和川及び天白川では P5CDF の割合が高くなっていった。T4CDD 中の異性体組成は, 過去に除草剤として使用された CNP の不純物として含まれていた 1368-TCDD が, 大都市 3 地点と手塩川では 50%以下であったが, 他の地点では 60%以上を占めていた。特に, 八郎潟, 琵琶湖および霞ヶ浦では, 95%以上を占め, CNP の影響を強く受けていることが示唆された。

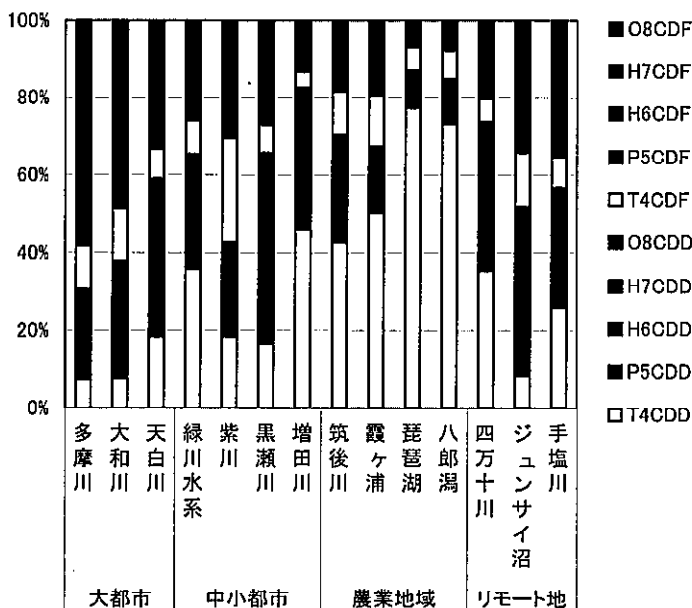


図 2 ギンブナ中のダイオキシン類同族体組成

一方, Co-PCB の異性体組成は PCDD や PCDF と異なり, 大きな地域差が認められず, PCB 製品の組成に類似していた。

(3) ギンブナ中のダイオキシン類濃度の性差及び卵への移行

繁殖期のオス, メス及びその卵のダイオキシン類濃度を表 1 に示す。表に示したようにオスの体内濃度はメスに比べて高く, 他の卵生動物と同様に母体から卵へのダイオキシン類の移行が原因で性差が生じていると考えられた。また, 分析した筋肉部の濃度が体全体の濃度と仮定して, 産卵によるダイオキシン類の移行を検討した結果, 母体中の 21%が 1 回の産卵で卵に移行していると考えられた。

表 1 繁殖期のギンブナのダイオキシン類濃度の性差

性	TEQ pg/g wet wt	TEQ pg/g fat wt	TEQ pg/ 個体
オス	1.21	83.7	257
メス	0.77	68.0	187
卵	1.95	40.1	50.7

(4) 底質からギンブナへの生物濃縮

ギンブナと底質中のダイオキシン類濃度を用いて BSAF (底質-生物蓄積係数) を求めた。PCDD/DF の BSAF は 2,3,7,8 体では 0.0018~1.7 (平均: 0.31) で塩素数の増加に伴って減少する傾向が見られたが, 非 2,3,7,8 体では BSAF が 0.0018~0.021 (平均: 0.011) と低く, 塩素数に伴う差は見られなかった。一方, Co-PCB の BSAF は 1.6~26 (平均: 18) と高く, 中でも Mono-ortho-Co-PCB の BSAF が高かったが, 塩素数に伴う差は見られなかった。同様な傾向は東京湾のスズキでも報告されているが¹¹⁾, スズキの BSAF は PCDD/DF で 0.002~12, Co-PCB で 22~283 とギンブナと比較すると一桁高い値であった。

【謝辞】本調査は環境省による「内分泌攪乱物質に関する日韓共同研究」の一環として, 国立環境研究所及び釜山大学と共同で行った。調査地点の選定に関しては大学, 関係自治体からご助言をいただいた。関係各位に謝意を表します。

【参考文献】 [1]W. Naito, J. Jin, Y. Kang, M. Yamamuro, S. Masunaga, J. Nakanishi, *Chemosphere*, 53,347-362,2003

海面埋立処分場を想定した硫化水素除去実験

○ 肥塚 隆男、山田 傑、井上 芳雄
 犬山 洋 (環境局環境保全課)
 第33回環境保全・公害防止研究発表会
 平成18年11月

1 はじめに

北九州市では、市内から排出される廃棄物（ごみ焼却灰約30%）を沿岸に整備した海面埋立処分場において処分している。海面埋立処分場では、海面を埋立護岸で囲い、その中に廃棄物を投棄するため、徐々に水域部分（以下、余水池）の面積は狭くなり、埋立末期には廃棄物から溶出した有機物の影響で余水池の水質が悪化する。特に夏季の成層期には、底部が嫌気性となり、硫酸塩還元菌の作用で硫化水素が発生して抑留される。その後、秋季の循環期に入ると抑留された硫化水素が埋立地外へ放出される可能性が高くなり、悪臭防止の面からも早急な対策が必要となる。

そこで、この硫化水素発生問題に対処するため、アルカリ剤及び酸化剤を用いた硫化水素除去・抑制方法を検討した。

2 実験

2.1 添加薬品の検討

硫化水素（全硫化物として10mg/l）を含む余水池の水を用いて、これを除去するための薬品の検討を行った。

使用薬品はアルカリ剤として水酸化ナトリウム及び水酸化カルシウム、酸化剤として過酸化水素及び次亜塩素酸ナトリウムを用いた。なお、薬品の添加量は、試料水50mlに各薬品をpH値及び酸化還元電位が平衡に達するまで滴下して、その滴定量から試料水1Lに対する薬品添加量を算出した。次に、広口ビンに試料水1Lを入れ、薬品を添加後密栓し、マグネチックスターラーで約5分攪拌した。これを一晩放置し全硫化物濃度（T-S）を図-1の装置により検知管で測定した。

2.2 硫化水素発生条件の検討

余水池から採取した底泥を用いて硫化水素発生条件を検討した。

採取した底泥2Lをデシケーターの底に敷き詰め、硫酸イオンが存在する余水池の水を7L入れ蓋をした。さらに、これと同条件で調整したデシケーターに栄養源として酢酸を10ml添加後、pH値

を中性付近まで上昇させた。これら2つの槽を用いて硫化水素生成の比較実験を行った。

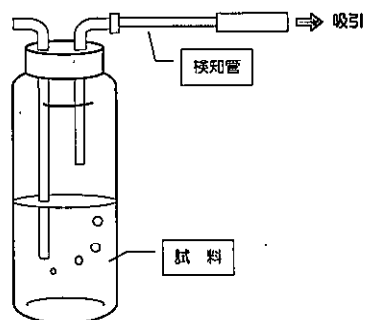


図-1 全硫化物測定方法

2.3 硫化水素除去実験

余水池で発生した硫化水素が大気中に放出される前に除去するため、実際池を想定した硫化水素除去実験を行った。

硫化水素発生条件の検討実験で硫化水素を生成させた3個のデシケーター中の試料水を混合し、試料水の全硫黄化物濃度を均一にした後、デシケーターに戻して一晩放置して浮遊物質を沈降させたものを実験に用いた。実際池の状況を再現するため攪拌は行わず、過酸化水素と水酸化カルシウムを用いて硫化水素除去実験を行った。また、薬品を添加しない層をコントロール(Cont)として、水中のT-S、検知管による水面直上の硫化水素濃度(H₂S)、酸化還元電位(ORP)、pH値を測定した。薬品の添加量は、添加薬品の検討時と同様にpH値及び酸化還元電位の変化により算出した。

3 結果及び考察

3.1 添加薬品の検討

pH値及び酸化還元電位の変化より求めた薬品添加量及び一晩放置後の水中のT-Sを表-1に示す。

その結果、今回の実験で用いた薬品すべてで、水中の全硫化物を除去することができた。

表-1 試料水1Lに対する薬品添加量

添加薬品	2M Ca(OH) ₂	1M NaOH	35% H ₂ O ₂	5% NaClO
添加量	7ml	7ml	0.5ml	3.5ml
T-S (mg/l)	ND	ND	ND	ND

ND: 0.2mg/l以下

しかし、実際池での適応を考慮すると、次亜塩素ナトリウムでは、有機塩素化合物等の有害物質の生成の可能性があり好ましくない。過酸化水素は、高濃度で添加しても埋立廃棄物からの有害物の溶出や生成は考えにくい。また、アルカリ剤として用いた水酸化カルシウムは、実際池に注入する場合には、水酸化ナトリウムと比べて取り扱い易い。よって、硫化水素除去実験で用いる薬品は、酸化剤として過酸化水素、アルカリ剤として水酸化カルシウムが最適であると判断した。

3.2 硫化水素発生条件

硫化水素発生時に余水池の底質調査を行ったが、底泥からの腐敗臭及び硫化水素臭は感じられなかった。これは、埋立廃棄物は焼却灰が約30%混入しているためpH値が高く、栄養源となる有機酸の不足で硫酸塩還元菌が活性できなかったためだと考えられる。

一方、硫化水素発生条件の検討結果では、底泥と余水池の水だけでは約1ヶ月放置したが硫化水素は生成されなかったが、酢酸を添加した槽では、一晩で硫化水素の生成が確認された。

以上のことから、本処分場では、底泥から溶出された有機物が、水域部分で硫酸塩還元菌の栄養源となり得る乳酸、プロピオン酸及び酢酸等の有機酸まで分解された後、硫化水素が生成されると推測された。

3.3 硫化水素除去実験

過酸化水素(35% 10ml)及び水酸化カルシウム(Dry10g)添加時の全硫黄化物及び硫化水素濃度の推移と酸化還元電位及びpH値の推移をそれぞれ図-2及び図-3に示す。

過酸化水素は、攪拌を行わなくても添加直後から自然に槽内に広がり、酸化還元電位は上昇して試料水中のTSは検出されなくなった。その後、酸化還元電位の低下とともに試料水中のTSは上昇したが、水面上でのH₂S濃度は不検出であった。さらに、8日後にはTSは検出されなくなり、約1ヶ月間放置したが、試料水中からTSは検出されることはなかった。

一方、水酸化カルシウム添加では、実際池の状況を考慮し槽内を攪拌しなかったこともあり、pH値の上昇は9に留まった。そのため、試料水中のTSを除去・抑制することはできず、H₂Sの放出はContと同程度で推移した。

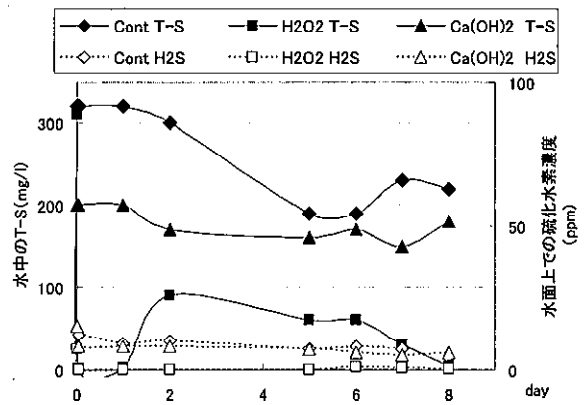


図-2 全硫黄化物及び硫化水素濃度の推移

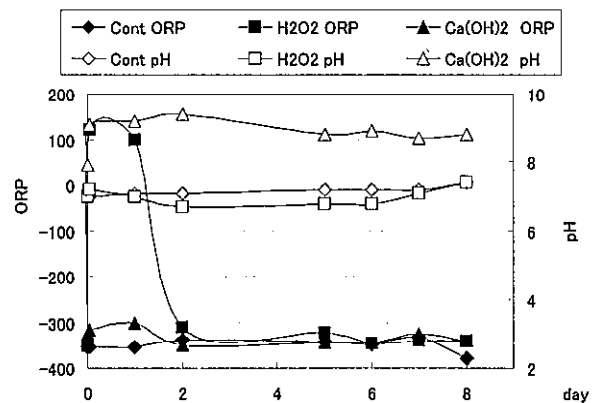


図-3 酸化還元電位及びpH値の推移

4 まとめ

- (1) 試料水中のTSを低減するには、過酸化水素の添加が有効であり、H₂Sの大気中への放出も防止できた。
- (2) アルカリ剤として添加した水酸化カルシウムは、添加するだけでは槽内のpH値の上昇は望めないと同時に、全硫黄化物の除去もできない。
- (3) 過酸化水素の最適添加量に関しては、酸化還元電位を測定することで算出可能であった。
- (4) 過酸化水素は、他の薬品に比べ高価であるが、硫化水素発生時の即効性のある対策として、有効である。
- (5) ベンチスケールの実験では、過酸化水素は自然に水中に拡散したため攪拌は不要であったが、実際池では、過酸化水素が塊となり十分拡散しない可能性があり、注入方法の検討が必要である。

農薬等のポジティブリスト化に伴う検査の精度管理に関する研究（第1報）

衛藤修一

住本建夫他（大阪府立公衆衛生研究所）

酒井 洋（新潟県保健環境科学研究所）

上野英二（愛知県衛生研究所）

田中敏嗣（神戸市環境保健研究所）

宇野正清（奈良県保健環境研究センター）

宇治田正則（和歌山県衛生研究所）

佐々木珠生（広島市衛生研究所）

堤 泰造（徳島県保健環境センター）

第43回全国衛生化学技術協議会年会（米子市）

平成18年11月

【目的】

農薬等のポジティブリスト制（平成18年5月29日施行）の施行に伴い、多くの検査項目について、的確な検査が要求され、その検査結果の信頼性確保が重要な課題となっている。現在、各検査機関では厚生労働省の示す個別分析法や一斉試験法に準拠した試験法や独自の検査標準作業書（SOP）を作成し、その試験法の真度、精度及び定量限界は各検査機関の判断により、検査を行っているのが現状である。そして内部精度管理により、検査の信頼性を確保しているが、その方法として、既知の農薬の濃度添加し、判定するのが一般的である。そのため、回収率にフレが認められた場合、真値に近づけるように修正され、SOPの評価が正確でない場合がある。そこで、当所も含めて9機関の地方衛生研究所の参加協力を得て、従来から重要性が指摘されている外部精度管理試験を用い、各検査機関のSOPの評価と信頼性確保のための要因等について、検討を行うことを目的とした。

【方法】

(1) 実施日程

年2回行った。1回目は、平成17年9月14日から10月11日、2回目は、平成17年11月22日から12月13日で実施した。

(2) 添加農薬

研究協力9機関が実施している農薬検査項目は、のべ197種類、そのうち共通する農薬は、23種類であった。1回目では、23種類のうちから10種類を、2回目では23種類全部を添加農薬指定リストとし、その中から3あるいは4種類の農薬を添加した。

(3) 精度管理用試料の調製

精度管理用の食材は、均質で大量に必要なことから、トマトジュースと野菜ジュースは、市販品を、レッドピーマンとジャガイモは、業務用の冷凍磨砕、マイクロペースト状食材（12～16kg）を試料として用いた。添加農薬は、和光純薬製残留農薬試験用を使用し、適宜アセトンで希釈した後、添加した。農薬添加試料と農薬無添加の対照試料を冷凍後、各研究協力機関に冷凍宅配便で送付した。

送付した試料の均質性については精度管理用試料15個から無作為に5個の容器を選び、それぞれ2回採取して測定を行った。また、添加濃度の安定性については、試料を送付してから1月後にn=5のサンプリングを行い、添加濃度が変動しないことを確認した。

(4) 検査方法

各検査機関の農薬検査標準作業書に従って、5回試行の実施を求めた。

(5) 結果の集計と評価方法

各機関から報告された定量値について、各々の検査項目ごとに有意水準5%で異常値の棄却検定を行った後、基本統計量、ヒストグラム、正規確率プロット、 \bar{X} -R 管理図、z-スコアを求め、機関内変動と機関間変動について客観的評価を行った。

【結果及び考察】

(1) 精度管理用試料の均質性及び安定性

調製した試料は、設定添加量の92-112%の定量値が得られ、試料調製方法の妥当性が確認された。試料の均質性は、 $n=5$ のサンプリングから2回づつ採取し、得られた定量値の一元配置分散分析の結果により確認した。試料を -20°C で1月保存した場合にも、定量値に大きな変動はなく、少なくとも検査期間(2-3週間)内の添加農薬の安定性は確認された。均質な市販品や冷凍マイクロペースト状の食材の使用と業務用ミキサー等の導入により、試料調製の方法を確立することができた。

(2) 外部精度管理試験の結果

各機関からの5回測定値の平均値について、異常値の有無の検定を(有意水準 5%)行ったが、棄却された値はなかった。全機関が添加された農薬の種類を全て正しく検出した。各検査項目の全体の平均値は良好な結果が得られたが、品質管理などに用いられている \bar{X} -R 管理図による方法と各機関における検査精度の相対的な判定に有効な Z スコアによる方法で評価したところ、適正域に入っていない機関が認められた。特に、 \bar{X} -R 管理図で 70-120%に入っていない機関が、野菜ジュースのクロルピリホス、シペルメトリンを除く農薬で多く認められた。R 管理図及び Z スコアにおいては、1機関が適正域に入っていないことが認められた。

(3) 要因分析

精度の違いを生じる要因を知るために、アンケート調査及び SOP からの主項目を投入し、データの絞り込みや分類による探索的データ分析の手法を用いて精度管理の傾向を調べたところ、アセトニトリルによる抽出回数や最終検液量・検量線濃度など GC への負荷の程度等が関与して精度に影響を及ぼしていた。つまり、各機関の SOP の違いと精度の違いとは関連しており、全て適正であった機関における試験法は、食品の農薬検査に推奨できる試験法としえる。これらの機関による研修や使用している SOP を参考することで、精度管理の向上に大きく寄与できるものと思われた。

【まとめ】

- (1) 9 地方衛生研究所による共同外部精度試験を、各検査機関の SOP による検査法で実施した。精度管理用試料はのべ 14 種類の農薬を添加した食品 4 種類を用い、5 回の測定値を求めた。
- (2) 精度管理用試料を調製し、添加農薬濃度の妥当性、均質性及び安定性について検討を行い、適正な試料を参加機関に提供した。
- (3) 全機関が添加された農薬の種類を全て正しく検出した。5 回測定値の平均値について、異常値の有無の検定を行ったが、棄却された値はなかった。各検査項目の全体の平均値は、良好な結果が得られたが、 \bar{X} -R 管理図による方法と検査精度の相対的な判定に有効な Z スコアによる方法で評価したところ、各検査項目で、 \bar{X} -R 管理図及び Z スコアで適正域に入っていない機関が認められた。
- (4) 探索的データ分析(ビジュアルデータマイニング)による要因分析の結果、アセトニトリルによる抽出回数、夾雑物除去方法、検量線濃度幅等、各検査機関の SOP の違いが精度に影響していると考えられた。
- (5) 内部精度管理では得られない、各機関の SOP の偏りや測定値の傾向が外部精度管理調査を実施したことにより得られた。

謝辞) 本研究は平成 17 年度厚生労働科学研究費補助金(食品の安心・安全確保推進研究事業)により行った。

論文・報告書

総説：環境化学分析を行うにあたって

～サンプリングと分析計画～

花田喜文

水環境学会誌, 第 29 巻, 第 5 号 (2006)

研究者が環境の汚染実態を把握しようとする場合、その成果は、研究者が水質や底質などの環境媒体中に含まれている汚染物質や他の化学種をどれだけ同定、定量できるかにかかっている。そのため、実績のある最新の分析技術を適切に使用することは、環境化学分析にとって重要である。一方、近年の分析技術の発展は、環境試料中の極低濃度の化学種の検出と大量のデータ処理を可能としたものの、検出限界の低減化は精度管理の問題を生じ、自動化された分析装置から発生する膨大なデータは、時として人間の処理能力を超えるような事態も引き起こしている。

実際のところ、環境試料を分析している現場では、最新の分析設備による過剰な分析が実施されていることが多い。一方で、少数ではあるが、綿密に計画された分析が効果の高い環境情報を提供している例もある。それゆえに、試料の採取から搬送、保存、分析及び分析結果の確定までの一連の作業手順を決定するサンプリングと分析計画は、得られた分析結果の信頼性を担保し、所期の目的を達成する上で最も重要である。よって、本稿では、サンプリングと分析計画を決めていく上での留意点と得られた分析結果の精度や妥当性を確認するための手法について議論する。

なお、議論に際しては、環境試料中の存在量が極微量なため、環境化学分析の中でも特に分析が難しいと言われている環境化学物質の分析を対象とする。

平成 18 年度化学物質分析法開発調査報告書

(テトラメチルチウラムジスルフィド)

梶原葉子、花田喜文

平成 18 年度環境省受託事業報告書

試料 1L にサロゲートを添加した後、固相抽出を行う。アセトニトリルで溶出し、窒素ガスで 5000 倍程度に濃縮した後、タンデム型の LC-MS 装置を用いて分析を行い、チウラムを定量する。目標とする分析法検出限界 (MDL) は、0.3 ng/L であったが、被検成分の低濃度領域における分解が確認されたため、本分析法の MDL は、目標値の 8 倍に相当する 2.4 ng/L に留まった。また、分解等を補正するため、被検成分の重水素置換体をサロゲートとして使用する方法を採用し、試料濃度 10 ng/L で実証試験を行った結果、サロゲート補正した回収率は 80% 程度得られたものの、絶対回収率は 30% 程度と低く、目標とする検出限界値を達成する高感度分析法の確立には至らなかった。

平成 18 年度化学物質分析法開発調査報告書（o-クロロトルエン）

三吉 洋介、肥塚隆男
平成 18 年度環境省受託事業報告書

環境省からの委託を受け、染料、農薬及び医薬中間体等として使用されている、環境水中の o-クロロトルエンの分析法開発を行った。この物質は、中沸点溶剤（沸点 159℃）のため、P&T-GC/MS を用いた。

その分析法は、バイアル中に満たされた水試料 44ml に内標準溶液（o-クロロトルエン d_4 ）を添加した後、P&T 装置に導入し、クライオフォーカス付 GC/MS - SIM 法（m/z 126）により o-クロロトルエンを定量する方法である。また、GC カラムに HP - 17MS を用いることで、オルト、メタ、パラのクロロトルエンの 3 つの異性体を分離することが可能となった。

本分析方法の検出下限（MDL）及び定量下限（MQL）は、それぞれ試料換算値で MDL : 0.581ng/l 及び MQL : 1.532ng/l であった。

ひびきの地区揮発性有機化合物（VOCs）実態調査報告書

福本真紀、肥塚隆男

北九州市内にある数箇所の大規模遊休地のうち、企業誘致を予定しているひびきの地区周辺の揮発性有機化合物 41 物質の大気環境の現状を把握することを目的として平成 18 年 3 月及び 19 年 9 月に調査を実施した。試料の採取地点は、「ひびきの地区」を中心として周辺 4 方向について行った。

その結果、平成 18 年 3 月の第 1 回目の調査では、採取時の天候が小雨であったこともあり、いずれの物質も基準値及び指針値を超過することなく低濃度であった。しかし、平成 19 年 9 月の第 2 回目の調査結果では、環境基準値及び指針値が設定されている 9 物質のうち、ベンゼンが 3 地点において基準値を超過した。また、その他の 8 物質については全ての地点で基準値以下であった。

平成 17 年度に市内 4 箇所（北九州、企救丘、若松、西本町）のベンゼンの測定結果の年間平均値と比較したところ、全ての地点でこれらの平均値を超過していた。

「オンサイト型環境汚染物質高感度迅速分析システムの開発」報告書

飯田義和、原口公子
平成 18 年度地域新生コンソーシアム研究開発事業成果報告書

九州経済局からの委託事業で、当所は本システムの実用化に際して、センサー分析値に対する各種共存物質の影響について調査した。ICP/MS により土壌試料中の 18 種類の金属類を一斉分析した結果、センサー分析の応答が目的物質である Hg と異なる特徴的な波長が試料に共存する Cr の影響と推測された。又、今後本システムを実用化するには、さまざまな土壌試料の共存金属類初め、油分などの有機物質やイオン成分の影響を調査する必要があることが判明した。

平成 18 年度 食品・添加物等規格基準に関する試験検査等について

(残留農薬一斉試験法の適用に関する研究)

山口理香、衛藤修一

平成 18 年度 厚生労働省受託事業

農薬等のポジティブリスト制度の施行に伴い、主に現在までに公定試験法が設定されていない複数の農薬について、既通知の GC/MS による一斉試験法の適用が可能かどうかを検討した。食品衛生法に基づく残留農薬基準が設定されている農薬のうちの 7 農薬について、検討を行った。

九州地区における食品由来感染症の拡大防止・予防に関する取り組み —IS-printing System に関する基礎的研究—

徳崎里美

堀川和美, 小野塚大介 (福岡県保環研), 河野喜美子 (宮崎県衛環研), 瓜生佳世 (福岡市保環研)
眞子純孝 (佐賀県衛薬セ), 山崎省吾 (長崎県衛公研), 植木信介 (長崎市保環試), 八尋俊輔 (熊本県保環科研)
杉谷和加奈 (熊本市環総研), 緒方喜久代 (大分県衛環研セ), 上野伸広 (鹿児島県環保セ)
久高潤 (沖縄県衛環研), 大岡唯祐, 林哲也 (宮崎大学医学部), 楠本正博 (東洋紡績)

厚生労働科学研究費補助金 (新興・再興感染症 研究事業「広域における食品由来感染症を迅速に探知するために必要な情報に関する研究」平成 18 年度総括・分担研究報告書 (主任研究者 寺嶋淳), pp. 195-209 (2007)

平成 18 年 9 月に九州ブロックにおける IS-printing System 研修会を行い、その原理及び技術について習得した。本年度は、IS-printing System を実用化するため、DNA 抽出条件、DNA ポリメラーゼ量や PCR 条件等について、最適条件の検討を行った。その結果に基づき、分離菌株についてその有用性を検討した。その結果、IS-printing System キットに含まれる primer set については、一部改良の必要性が認められた。また安定かつ多機関間でのデータ交換のためには、IS-printing System キット使用に関する手技について、各施設の PCR 機器等に応じた最適条件 (PCR サイクル数や DNA ポリメラーゼ濃度、泳動条件など) を検討するフローチャート式の詳しいマニュアルを作成する必要があることが示された。しかし IS-printing System を用いた解析は、PFGE 解析を実施する前のスクリーニングとして有望な方法であり、得られた結果は行政的還元し得るものと判断される。

レジオネラ属菌のPFGEの精度管理、及び九州各機関で検出された *Legionella pneumophila* serogroup 1のPFGEによる比較解析

徳崎里美

河野喜美子, 岡田美香 (宮崎県衛環研), 村上光一, 野田多美枝 (福岡県保環研), 眞子純孝 (佐賀県衛薬セ)
植木信介, 江原裕子 (長崎市保環試), 緒方喜久代 (大分県衛環研), 八尋俊輔 (熊本県保環科研)
杉谷和加奈, 松岡由美子 (熊本市環総研), 上野伸広, 久保園祥子 (鹿児島県環保セ), 久高潤 (沖縄県衛環研)

厚生労働科学研究費補助金 (新興・再興感染症 研究事業「広域における食品由来感染症を迅速に探知するために
必要な情報に関する研究」平成18年度総括・分担研究報告書 (主任研究者 寺嶋淳), pp. 210—218 (2007)

平成15、16、17年度に標準菌株を用いてPFGEの精度管理を実施したが、80%以上の相同性しかなく、満足できる結果ではなかった。この原因がサイズマーカーとしてλラダーを使用していたためと推測されたため、今年度はサイズマーカーとして *Salmonella* Braenderup H9812株を用い、PFGEの精度管理、及び各機関分離株についてのPFGE画像相同性比較を実施した。さらに平成18年のレジオネラ属菌由来別検出状況を参加機関から収集した。その結果、精度管理を実施した標準菌株3株のPFGEパターンは、6機関間で90%以上の相同性が見られ、λラダーを使った昨年度よりもよい結果が得られた。しかし40kb以下のバンドの検出がばらついたことにより、これ以上の相同性が得られなかった。従って、菌量の違いによるバンドの濃淡、画像取り込みの際の解像度の問題など技術的なことを今後も検討していく必要がある。また各機関でPFGEを実施した *Legionella pneumophila* serogroup (SG) 1分離株の総数は90株で、比較解析の結果、90%以上の高い相同性を示す株は、その由来が同一、又は関連があると推定される株であった。その他の由来の関連のない株では、概ね85%以下の相同性であり、このことから、制限酵素 *Sfi I* を使用したPFGEパターンは、由来が異なれば多型を示し、疫学指標としての有用性が示された。さらにレジオネラ属菌の検出状況調査の結果、吸収全体で7菌種 (その他に菌種不明あり) が検出され、そのうち *L. pneumophila* については、12血清型 (その他に血清群不明あり) が検出された。

保育所におけるナリジクス酸耐性 *Salmonella enteritidis* 食中毒事例

徳崎里美, 高橋正規, 北九州市保健所職員

病原微生物検出情報, 27(8), pp.195—196 (2006)

2004 (平成16) 年9月、市内の保育所において給食を原因とする *Salmonella enteritidis* (S. E) による食中毒が発生した。総患者数は98名、症状は下痢 (95名)、発熱 (72名) が主であった。給食32検体、給食施設及び調理員の手指等の拭き取り7検体について検査を行った結果、「鶏肉の春雨あえ」から S. E を検出した。また園児便は81検体中65検体、調理員便は3検体中2検体、保育士便27検体中8検体から S. E を検出した。薬剤感受性を検査した原因食品由来1株、調理員便由来1株、患者便由来6株はすべてナリジクス酸に耐性であり、フルオロキノロン系のノルフロキサシン、オフロキサシン、エノキサシンに対しても耐性であった。また国立感染症研究所細菌第一部でのファージ型別の結果は、すべて1型であった。さらに制限酵素 *Xba* I 及び *Bln* I による PFGE パターンもすべて同一であった。以上の細菌検査及び疫学調査から「鶏肉の春雨あえ」を原因食品と確定した。この献立に使用された鶏卵と鶏肉の加熱処理不足が考えられないことから、鶏卵由来の原因菌が調理段階で手指あるいは調理器具を汚染し、結果として原因食品を汚染したのではないかと考えられた。しかも鶏卵・鶏肉の残品、拭き取り検体からは S. E は検出されず、汚染の原因は特定できなかった。

An Outbreak of Nalidixic Acid-Resistant *Salmonella enterica* Serovar Enteritidis at a Nursery School in Kitakyushu City, Japan

Satomi Tokuzaki and Masaki Takahashi

Japanese Journal of Infectious Diseases, 60pp.60—61 (2007)

On September 2004, an outbreak of gastroenteritis occurred at a nursery school in Kitakyushu City. The total number of patients was 98, whose major symptoms were diarrhea (95 persons) and fever (72 persons). Because the lunch served at the nursery school was suspected as a source of infection, thirty-two stored portions of the lunches and 7 wipes of food-handlers' hands and cooking room were examined for bacteriological inspection. In conclusion, *Salmonella enterica* Serovar Enteritidis (SE) was detected from "chicken with Harusame (bean-jelly)", and SE was not detected from all wipes. Stool samples were collected from 81 children, 27 nurses and 3 food-handlers for examination. SE were detected from 65 children, 8 nurses and 2 food-handlers. Eight isolated strains (1 from food, 1 from food-handler, 6 from patients) were resistant to nalidixic acid and they were all susceptible to fluoroquinolones such as norfloxacin, ofloxacin, enoxacin. The phage type of all isolates was PT1. Moreover, 5 isolates were also analyzed by pulsed-field gel electrophoresis (PFGE), and the PFGE patterns digested with *Xba* I and *Bln* I were same for all 5 isolates. According to these biological examination and epidemiological research, "chicken with Harusame" was determined as a source of infection. Because both chicken's eggs and meat were heated enough during preparation, it seemed that SE was hard to survive. Therefore, it was suggested that SE included in the raw eggs infected food-handlers' hands or cooking utensils during preparation, which made the food contaminated secondly. However, SE was not detected from the stock of chicken's egg and meat remained and from all wipes, the mechanism of the infection could not be identified.

エコーウイルス 18 型の分離状況——北九州市

村瀬浩太郎, 吉川ひろみ, 山本康之
病原微生物検出情報, 27(6), 13 (2006)

2006年3月下旬から4月中旬に当所に送付された咽頭拭い液からエコーウイルス 18 型が5件分離された。臨床診断名は不明発疹症2件、無菌性髄膜炎1件、未記入2件で、いずれも発熱があり、年齢は1～4歳であった。ウイルス分離に用いた Hep-2、RD-18S、Vero 細胞のうち、5件とも RD-18S 細胞のみにエンテロウイルス様の CPE を認めた。同定は、デンカ生研のエンテロウイルス混合血清、単味血清及び国立感染症研究所より分与のエコーウイルスプール抗血清 (EP95) によった。これ以降、5月15日までの髄液1件、咽頭拭い液3件に、RD-18S のみにエンテロウイルス様 CPE を認めており、さらに無菌性髄膜炎の診断名で5月16日から30日の間に髄液が6件送付され、現在ウイルス分離を試みている状況である。無菌性髄膜炎の患者が増加傾向にあり、今後の動向に注意する必要がある。