

洞海湾におけるイトゴカイを利用した汚泥浄化の試み

上田直子、田中和彦

堤裕昭 (熊本県立大学)、門谷茂 (北海道大学)

第31回九州衛生環境技術協議会 (福岡市)

平成17年10月

1 はじめに

北九州市の洞海湾は、1960年代には「死の海」と呼ばれるほど汚染の著しい海域であった。しかし、1970年代からの工場排水の規制や汚染底質の浚渫等が効を奏し、1983年にはクルマエビ漁が復活されるまでになった。当所が1989年から5カ年にわたって実施した洞海湾の生態系調査で、湾内に海洋生態系が再生していることが確認され、この湾が劇的な水質・底質改善をしていることがわかった。しかし、同時に、この湾では毎年高水温時には濃厚赤潮が発生し、夏季には湾奥部の海底で貧酸素水塊が形成され、その結果、底生動物の壊滅現象が起きていることも明らかとなった。

このような洞海湾の富栄養化を改善し、より多様性の高い生態系の再生をめざして、当所では1995年から湾内に優占的に出現する生物の機能を活用した環境修復技術の開発に取り組んでいる。その一つに、湾奥部に生息するイトゴカイ (*Capitella* sp. 1) を利用して海底に堆積した大量の有機汚泥を浄化する試みがある。イトゴカイは堆積物食の小型多毛類で、夏季に環境条件が悪化すると、他種より早く個体群が消滅する一方で、環境条件が回復すると再移民し、爆発的な増殖能力を発揮する特徴的な生活様式をもっている。また、イトゴカイの室内実験の結果から、イトゴカイの摂食や攪拌などの生物活性は、堆積物に含まれる有機物の分解や酸化を著しく促進することが明らかとなっている。

近年、このようなイトゴカイの特性を利用して、魚類養殖場直下の海底に堆積した有機汚泥の浄化が試みられ、その有効性が確認されている。ここでは、このイトゴカイによる汚泥浄化法が魚類養殖場だけでなく、洞海湾の湾奥部のような閉鎖性内湾の汚泥浄化にも有効性を発揮するかどうかを明らかにするために、1995年から1999年の約4カ年にわたって、湾奥部の定点にイトゴカイを大量散布し、海底環境の変化を追跡する実験を行ったので、その結果について報告する。

2 実験方法

イトゴカイの散布は、毎年冬季に、湾奥部の定点 (図1) にダイバーが潜水して行った。散布に用いたイトゴカイは実験前に定点で採集し、マリンバイオ (株) で大量飼育した。

定点では、毎月1回、水質および堆積物の物理化学的調査と底生動物群集の定量調査を行った。水質は多成分水質計STDOメーターを用いて、水深1mごとに水温、塩分およびDO濃度の測定を行った。堆積物はKK式コアサンプラーで採取し、AVS (Acid Volatile Sulphide) 濃度を検知管法により、全有機炭素 (TOC) 濃度をCN自動分析装置を用いて測定した。底生動物は、採取した堆積物を1mm目の篩でふるい、篩の上に残ったものについて種の同定および個体数、湿重量の計測を行った。イトゴカイについては、同じ試料をさらに0.125mm目の篩にかけてふるい、その上に残ったイトゴカイの個体数、湿重量の計測を行った。

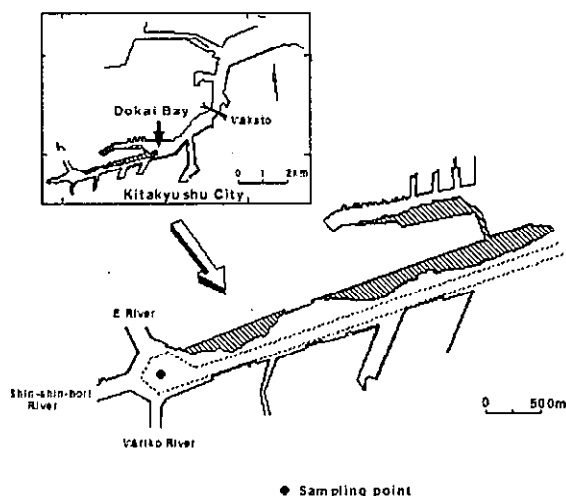


図1 実験地点

3 結果および考察

1995年9月の実験開始から1回目のイトゴカイ散布を行うまでの間、定点におけるイトゴカイの生息密度は最高で6,160個体/m²(1996年2月)であった(図2)。1回目の散布以降、イトゴカイの生息密度の年間最高値は次第に増加する傾向を示し、3回目の散布(1998年12月)後には19,840個体/m²(1999年4月)に達した。この値は、イトゴカイを散布する前の自然条件下における生息密度の最高値の約3倍に相当する。また、定点におけるイトゴカイの現存量(湿重量)も、散布前には年間最高値がわずかに9.9gWW/m²(1996年2月)であったが、3回目の散布(1998年12月)後には28.0gWW/m²(1999年3月)に達した。この値は、生息密度と同様に、自然条件下における現存量の最高値の約3倍となっていた。このことは、過去4年間にわたるイトゴカイの散布により、定点におけるイトゴカイの生息密度および現存量が飛躍的に増加したことを示している。

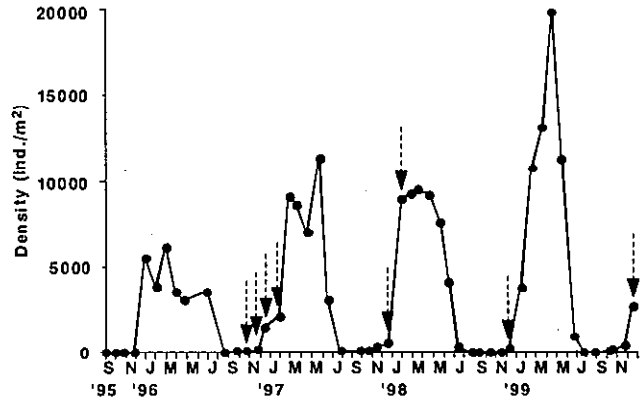


図2 イトゴカイの生息密度

定点における堆積物のAVS濃度をみると(図3)、イトゴカイ散布前には年間最高値が5.5mg/gDW(1996年10月)であったが、イトゴカイの散布開始以降、この値が次第に低下していく傾向がみられ、3回目の散布後には3.5mg/gDW(1999年10月)まで低下した。年間最低値も、イトゴカイ散布前の1996年には1.0mg/gDW(4月)であったが、1998年以降は0.5mg/gDW以下まで低下している。また、イトゴカイ散布前には、AVS濃度が3.0mg/gDW以上となる期間が8ヶ月間続いていたが、散布後はこの期間が急速に短縮し、1999年にはわずか1ヶ月間となっている。このように、イトゴカイの大量散布は堆積物の嫌気化のレベルを低下させるだけでなく、堆積物が極度に嫌気化する期間を短くする効果ももたらしていた。

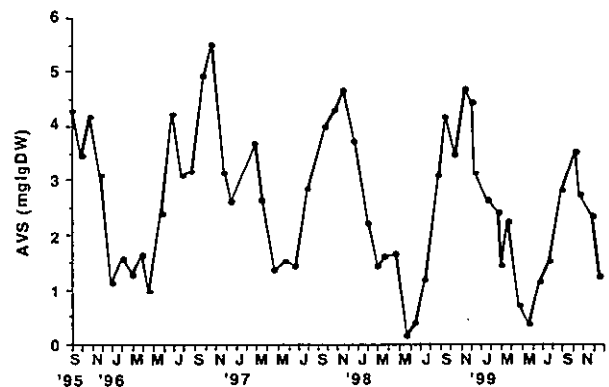


図3 堆積物のAVS濃度

イトゴカイの散布効果としてもう一つ注目すべきことは、定点では散布したイトゴカイの増加だけでなく、イトゴカイ以外の底生動物の生息密度および現存量も次第に増加する傾向がみられたことである。春季に定点で採集された底生動物の現存量の変化をみると、イトゴカイ散布前の1996年3月には9.3gWW/m²であったが、3回目の散布後の1999年3月には42gWW/m²と、散布前の約4.5倍の増加となっていた。これは、定点ではイトゴカイ以外の底生動物の優占種が、次第に大型の種に変化してきたためである。このことは、イトゴカイの大量散布によって堆積物の酸化をある程度促進すれば、その後は、散布したイトゴカイ以外の底生動物の幼生も次第に定着できるようになり、最終的にはイトゴカイの散布をしなくても海底生態系が回復していく可能性を示している。

今回の実験で、イトゴカイを利用した汚泥浄化法が閉鎖性内湾においても有効性を発揮することが確認された。今後は、この実験結果を踏まえて、イトゴカイの散布時期を早めることや、散布量の増加や散布面積を広げるなど、イトゴカイを短期間で爆発的に増殖させる方法を検討する予定である。発生源対策や他の環境修復技術も併せて実施することにより、今後、洞海湾で夏季に発生する貧酸素水塊の規模や期間が縮小すれば、この汚泥浄化法も今より一層有効性を増すと期待している。

ムラサキイガイを用いた環境修復技術の開発と市民参加の社会実験

上田直子、田中和彦、村田達海、山田眞知子

喜洲 淳哉、藤井 社央 (北九州市港湾空港局)

門谷茂 (北大院・水産)、柳哲雄 (九大応力研)、松井誠一 (九大院・農学)

平成17年度福岡市保健環境研究所調査研究発表会 (福岡市)

平成17年11月

1 はじめに

北九州市洞海湾のように、後背に工場や都市を抱えた閉鎖的な海域においては、赤潮の発生等の富栄養化が大きな問題となっている。当所で開発した環境修復技術である「付着性二枚貝を用いた海水又は淡水の水質浄化法」(H11.12 特許取得)の実用化を検討するため、平成14年1月に洞海湾に環境修復実証実験施設(図1)を設置した。平成16年までに施設を利用して実施した「水質浄化」、「回収した二枚貝の堆肥化」、「魚類蝸集効果」等の実験結果および平成17年に実施した本技術を用いた市民参加のための社会実験を報告する。

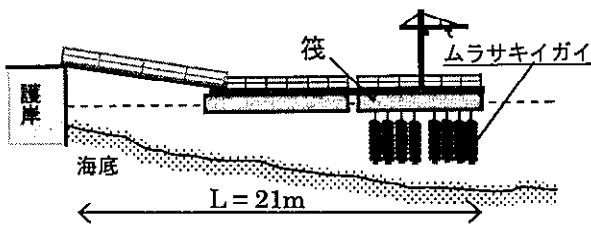


図1 環境修復実証実験施設

2 実験

2.1 水質浄化

水質浄化能を確認するため、赤潮の発生した平成15年8月4日に、施設下で6時から18時まで1時間毎に、水深50cm毎の水温、塩分等を多項目水質計(YSIナテック社6600)で測定した。

また、施設下と施設外(対照地点:施設から東西10m離れた地点)の3地点で2時間毎に水深0.5m, 1.2m, 2.0mの全窒素(TN)、無機三態窒素(DIN)、懸濁態有機窒素(PON)、全リン(TP)、リン酸態リン(PO_4-P)、懸濁態リン(PP)、化学的酸素要求量(COD)、浮遊物質(SS)、クロロフィルa(Chl. a)、ケイ酸態ケイ素($Si(OH)_4-Si$)等を測定した。

2.2 回収した二枚貝の堆肥化

平成15年8月11日に陸揚げ回収したムラサキイガイを街路樹等の剪定枝チップ(以下「チップ」)と混合し、堆肥化を試みた。イガイは破碎し

たものと、水洗後に破碎したものを用いて2種の堆肥を作成した。また、対照区としてチップのみ、さらにチップに硫酸アンモニウムを混合したものの2種を作成した。堆肥化は慣行法に習い定期的に切り返し及び給水を行い、期間中の外気温及び堆肥内温度を定期的に計測した。作成した4種の堆肥は、成分分析(肥料分、重金属類)及びコマツナ栽培試験を行なった。

2.3 施設の魚類蝸集効果

施設に蝸集する魚類調査として、平成15年4月から毎月1回、定期的に施設下、対照地点(施設から湾奥側に17m離れた地点)、護岸直下の3箇所でラインセンサス(6m往復)による魚類の潜水観察を行った。施設周辺では水中ビデオカメラによる行動観察と魚類採捕(アンドン型ネット、投網)も合わせて行った。採捕した魚類は餌生物調査のため、その場で速やかに解剖して内臓を取出しホルマリンで固定、消化管内容物を顕微鏡観察した。

3 結果および考察

3.1 水質浄化

調査日は干潮7時40分、満潮14時であった。図2に示すように、施設下の海水は8時前後に表層が高水温、低塩分となり、干潮時に湾奥部から海水が流入することが示唆された。

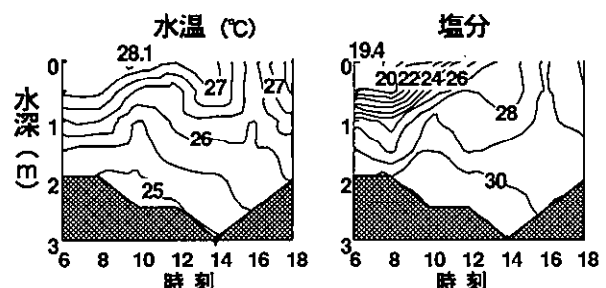


図2 施設下海水の水温と塩分の経時変化

また、施設下0.5m層ではChl. aが対照地点と比

べ9.6~62.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ と低かった(図3)。これは、施設内の表層から水深1mの範囲に垂下したロープに付着したムラサキイガイが、植物プランクトンを摂食したためと考えられた。この他、TP, SS, POC, PON, PPの濃度も施設下の方が対照地点より低い値であり、懸濁態物質に対して、ムラサキイガイによる水質浄化が示唆された。

なお、14時にTPやCODの値が上昇したのは、12時過ぎにムラサキイガイを捕食するために施設内に侵入したナルトビエイ(約70cm)の影響と推定される。

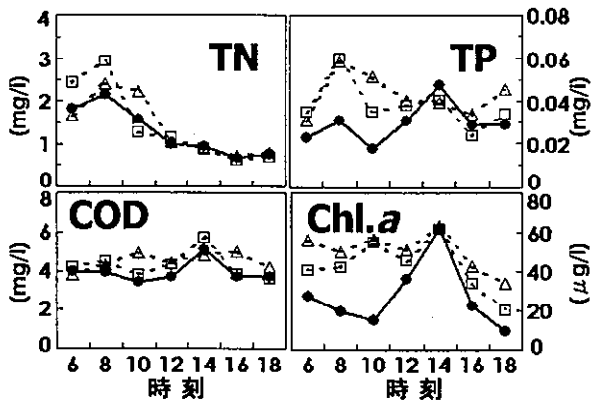


図3 施設下及び対照地点の水深0.5mにおける水質の経時変化

●, 施設下; □, 対照1; △, 対照2

3.2 回収した二枚貝の堆肥化

作成した2種類のムラサキイガイ堆肥及び硫酸添加堆肥は堆肥化2日目で堆肥内温度65℃以上となり速やかな堆肥化が可能であった。

表1に示したように、2種類のイガイ堆肥及び硫酸堆肥のいずれも炭素窒素比が20以下と低く分解が進んでおり、水洗イガイ堆肥は石灰分、腐植酸が高濃度であった。重金属類等の有害成分は、いずれの堆肥も肥料の公定規格を満たしており、堆肥使用上の問題はなかった。

表1 堆肥の成分分析結果

分析項目	単位	水洗イガイ堆肥	イガイ堆肥	硫酸堆肥	チップ堆肥	公定規格*
窒素全量	%	0.72	0.64	0.85	0.40	
リン酸	%	0.06	0.06	0.07	0.04	
加里	%	0.24	0.25	0.26	0.23	
炭素窒素比	-	17	20	18	38	
石灰全量	%	9.4	6.4	0.76	0.79	
水分含有量	%	54.0	58.9	61.9	65.0	
腐植酸	%	4.7	3.0	3.1	2.1	
ヒ素	$\mu\text{g/g-dry}$	1.0	1.5	0.2	0.5	50
カドミウム	$\mu\text{g/g-dry}$	0.5	0.5	0.4	0.5	5
鉛	$\mu\text{g/g-dry}$	6.4	9.3	6.3	7.2	100
水銀	$\mu\text{g/g-dry}$	0.030	0.024	0.032	0.042	2
N _o	%	0.22	0.25	0.021	0.027	
C _o	%	14.000	10	1.4	1.8	

*有害成分公定規格・肥料取締法(H12.2.28施行)

コマツナ栽培試験の結果(写真1)は、コマツナ収穫時の生体重平均が、水洗イガイ、イガイ、硫酸、チップのみの各堆肥で各々8.7g, 6.9g, 5.2g,

2.5g/本であり、イガイを用いた堆肥において明らかに肥料効果が見られ、堆肥として有効活用できることが分かった。

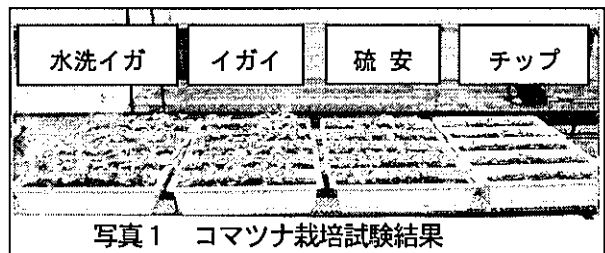


写真1 コマツナ栽培試験結果

3.3 施設の魚類蝟集効果

ラインセンサスの結果より、各月の平均出現魚種数は、施設下、対照地点、護岸直下で各々3.7種, 2.8種, 3.9種と大きな差はなかった。一方、施設下の平均出現個体数は74.7尾であり、他の2箇所(対照3.1尾, 護岸17.3尾)と比較して著しい魚類の蝟集が認められた。

施設では図4の月別出現魚種に示されるように、ウミタナゴ、メバルが通年で多数観察され、合計で27種を確認した。

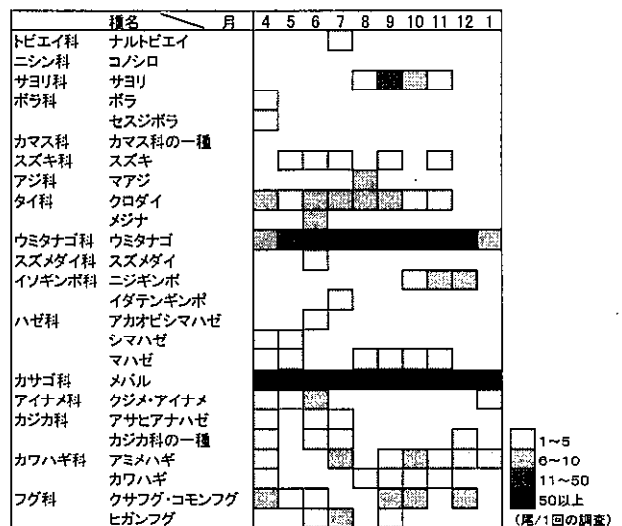


図4 施設下月別出現魚種

また、ウミタナゴ等の消化管内容物よりヨコエビ類、ワレカラ類、稚貝等が確認され、実際の摂餌行動も度々観察されたことから、施設は魚類の摂餌場所となり蝟集効果があることが分かった。

4 市民参加の社会実験

以上の実験結果をもとに本技術を「マイロープ・マイ堆肥」としてマニュアル化し、平成17年には、富栄養化した海域の水質浄化を市民参加で行う社会実験を行った。洞海湾に隣接する小学校を対象として、ロープの垂下、イガイによる水質浄化の学習、ロープの陸揚げ、堆肥作製、堆肥を使ったイチゴ栽培等を実施した。

標準物質不要の化学物質多成分一斉分析データベースについて

北九州市環境科学研究所アクア研究センター ○陣矢大助、門上希和夫

1 はじめに

食品中の残留農薬規制のプライオリティリスト制度への移行や、水道水水質管理項目の新規設定など、分析すべき化学物質の数は年々増加している。また地震や環境汚染事故・事件などの緊急時には、不特定多種の物質による環境汚染が生じることが予想され、そのような際には環境汚染の実態を迅速に把握することが求められる。このような背景から、食品や環境媒体中の化学物質を、より短時間で効率的にスクリーニングする技術の開発が喫緊の課題となっている。

そこで我々は、ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) メーカー 2 社と共同で、GC/MS で分析可能な多成分の化学物質を一斉に分析できるデータベース (GC 保持時間、マススペクトル及び検量線情報を含む) を開発した。開発したデータベースを用いれば、標準物質を使用することなく、短時間に約 700 物質 (平成 17 年 4 月現在) のスクリーニングを実施することができる。今回は、これらのうち西川計測 (株) 他と共同で開発した「GC/MSD 精度管理・相対定量ソフトウェア Naginata」について、技術の概要と実試料分析などへの応用例を報告する。

2 データベースの概要

GC/MS による定量分析では、装置の状態によって保持時間や応答値が異なるため、対象物質の標準品を測定することが不可欠である。しかしこのことは、GC/MS の状態を一定にすれば、測定都度標準物質の測定を行わなくても、対象物質の同定・定量が可能であることを示している。これを実現するため当技術では、①既存技術のリテンションタイム・ロッキング、②EPA625 クライテリアに基づく MS のチューニング、③システム・パフォーマンス・チェック溶液 (Naginata クライテリアサンプル溶液) の測定による装置状態評価を行い、装置性能を常に一定に保つ手法を取っている。これら状態評価のための操作はソフトウェアで自動化されており、データも総合的に管理される。

なお Naginata クライテリアサンプル溶液には、GC/MS の各部位の汚れや劣化状況を敏感に応答値に反映する農薬等 19 物質と、n-アルカン類 25 物質及び内標準 8 物質が含まれる。

3 データベース登録物質

当該データベースには、対象物質の同定・定量に必要なすべての情報 (物質名、保持時間、マススペクトル、定量イオン、対応の内標準物質、相対感度係数による検量線等) が登録されている。現在の登録物質数は、内標準 8 物質、農薬類約 240 物質を含む化学物質約 450 種である。

表 1 Naginata 用 GC/MS 測定条件

GC/MS :	Agilent 5973 GCMSD		
[GC]			
カラム :	HP-5MS, 30m x 0.25mm i.d., 0.25um film thickness		
注入口温度 :	250℃		
オープン温度 :	70℃ (2min) ? 25℃/min ? 150℃ (0min) ? 3℃/min ? 200℃ (0min) ? 8℃/min ? 280℃ (10min) ? 10℃/min ? 300℃		
トランスファーライン温度 :	280℃		
注入法 :	スプリットレス (パージオフ時間 : 2min)		
キャリアガス :	ヘリウム		
カラムヘッド圧 :	リテンションタイムロック設定 (クロルピリホスメチル=16.593min)		
[MS]			
イオン化法 :	EI	イオン源温度 : 230℃	四重極温度 : 150℃
SCAN 範囲	35~550 amu	SCAN 速度	0.35 sec/scan

4 標準溶液測定によるデータベースシステムの性能確認

データベースシステムの性能確認のため、農薬の標準溶液（関東 21 農薬標準溶液）を表 1 に示す GC/MS 条件で測定した例を示す。

1) 検出（同定）性能（保持時間及び MS スペクトル検出の精度）

クライテリアサンプル溶液を用いた装置状態評価（リテンションタイムロッキングを含む）を行った後、関東 21 農薬標準溶液を測定し、33 農薬について Naginata で自動同定・定量した。その結果各物質の保持時間は、設定値とのずれが最大 2.9 秒、平均 0.1 秒であり、十分な保持時間の固定化が図られていた。また MS スペクトルのデータベースとの一致率は、33 物質中 24 物質で 80% 以上を示しており、両者を用いることにより、全自動で対象物質を確実に同定できることが示された。このため数 100 物質の同定・定量に際しても、十分な省力化が図れることが分かった。

2) 複数機関・装置間での定量値の比較（データ提供：西川計測（株））

次に同じ関東 21 農薬標準溶液を複数の機関・装置で測定し、その定量結果を 33 農薬について比較した例を表 2 に示す。定量値に装置間である程度変動はあるものの、スクリーニング測定としては十分な精確性を有することが確認された。

3) 実試料測定

発表時に実試料測定例を報告する予定である。

表 2 関東 21 農薬標準溶液 0.2ppm の定量結果（標準溶液に内標準物質を添加したもの）

化合物名	LAB1(5973N)	LAB2(5973N)	LAB(5973i)	LAB4(5973A)	LAB5(5973i)	最大	最小
a-BHC	0.20	0.22	0.26	0.25	0.24	0.26	0.20
b-BHC	0.21	0.21	0.26	0.22	0.24	0.26	0.21
d-BHC	0.20	0.20	0.23	0.19	0.24	0.24	0.19
p,p'-DDE	0.22	0.22	0.27	0.24	0.20	0.27	0.20
アセチアリド	0.13	0.17	0.18	0.11	0.09	0.18	0.09
イソフェネス	0.21	0.21	0.27	0.14	0.19	0.27	0.14
イソプロカルブ	0.20	0.23	0.20	0.23	0.17	0.23	0.17
エチオフェンカルブ	0.20	0.26	0.20	0.18	0.15	0.26	0.15
エトプロホス	0.21	0.23	0.22	0.20	0.21	0.23	0.20
キナルホス	0.21	0.21	0.24	0.22	0.18	0.24	0.18
キメチオナート	0.20	0.20	0.19	0.17	0.19	0.20	0.17
クロルフェンピホス Z	0.21	0.22	0.27	0.20	0.20	0.27	0.20
ジクロルホス	0.19	0.23	0.23	0.19	0.21	0.23	0.19
ジメチルピホス	0.20	0.22	0.24	0.17	0.15	0.24	0.15
テニルクロール	0.20	0.19	0.27	0.24	0.18	0.27	0.18
テフルトリン	0.20	0.22	0.26	0.21	0.22	0.26	0.20
テルブホス	0.21	0.26	0.27	0.24	0.22	0.27	0.21
トルクロホスメチル	0.21	0.22	0.25	0.19	0.20	0.25	0.19
バクプロトラゾール	0.20	0.25	0.27	0.18	0.16	0.27	0.16
ピリタノール	0.14	0.24	0.28	0.18	0.13	0.28	0.13
ピリダベン	0.18	0.22	0.22	0.16	0.16	0.22	0.16
ピリミジフェン	0.17	0.26	0.20	0.10	0.15	0.26	0.10
ピリミホスメチル	0.20	0.27	0.26	0.23	0.17	0.27	0.17
ブチレート	0.22	0.21	0.23	0.25	0.20	0.25	0.20
フルシラゾール	0.18	0.21	0.26	0.16	0.17	0.26	0.16
フルラニル	0.23	0.23	0.26	0.19	0.20	0.26	0.19
プレチラクロール	0.22	0.22	0.27	0.22	0.21	0.27	0.21
ベンダイオカルブ	0.22	0.24	0.26	0.21	0.18	0.26	0.18
ホサロン	0.16	0.23	0.21	0.16	0.14	0.23	0.14
マラチオン	0.20	0.25	0.28	0.20	0.16	0.28	0.16
メチオカルブ	0.21	0.29	0.26	0.20	0.18	0.29	0.18
メフェナセト	0.19	0.21	0.22	0.16	0.17	0.22	0.16
レナシル	0.17	0.19	0.21	0.18	0.14	0.21	0.14

標準物質不要の化学物質一斉分析データベースを用いたモニタリング手法の検討

○陣矢 大助、門上希和夫

Development of Comprehensive Analytical Methods for Chemicals in Waters, Daisuke Jinya, Kiwao Kadokami (Kitakyushu City Institute of Env. Sci.)

1 はじめに

環境中化学物質によるヒトや生態系への影響を評価するためには、試料中に存在する全ての化学物質濃度を把握することが望ましい。そこで我々は GC/MS で測定可能な物質を対象に一斉分析データベース(760物質)を開発した。今回、開発したデータベースの性能を最大限に活かした包括的分析を行うための前処理法を検討したので報告する。

2 実験方法

1) モデル化合物の選定

データベースに登録した全物質を用いて検討を行うのは不可能であるため、疎水性・水溶解度・沸点・官能基及び分子量等を考慮し n-アルカン、ベンゼン類、ニトロ化合物、アミン類、フェノール類及び農薬类等87種を選定して「モデル化合物」とした(Fig1)。これらは分子量 89~444、logPow -0.7~10.08、水溶解度 7.6×10^{-6} ~ 1701g/L の物質である。これら物質の 50ug/ml アセトン溶液を調製して実験に供した。

2) 固相

今回はカートリッジ型固相について、比較検討を行った。検討した固相は、シリカ系固相として Waters 社 SepPak plus C18(以下 C18)、ポリマー系固相として同 PS-2、Oasis plus HLB(以下 HLB)、GL サイエンス社 Aquisis PLS-3(以下 PLS-3)、同 InertSep RP-1 及び昭和電工 Autoprep PS@Liq、また高極性物質用としての Waters 社 SepPak plus AC-2(以下 AC-2)の計7種である。固相のコンディショニングはジクロロメタン 5ml → アセトン 5ml → Milli-Q 水 10ml、溶出はアセトン 2ml + ジクロロメタン 3ml、また通水速度は 10ml/min、溶出速度は 1ml/min にそれぞれ統一して実験を行った。

3) 固相乾燥法

試料通水後の固相乾燥法により、回収率がどのように異なるかを N_2 吹付と遠心分離で比較した。固相は C18、HLB 及び AC-2 を用いた。モデル化合物を添加した 5%NaCl 水を各カートリッジ2本にそれぞれ通水し、一方は 30 分間の N_2 吹付にて、もう一方は遠心分離(3,000rpm, 10分)にて乾燥させ、溶出後少量の芒硝で脱水し、GC/MS-SIM で測定して回収率を比較した。

4) 固相保持能比較試験(添加回収試験)

各固相の保持能の相違を調べるため、モデル化合物を添加した 5%NaCl 水をガラス製注射筒で固相に通水し、次に 5%NaCl 水 1L を加圧型固相抽出装置にて通水した。30 分間の N_2 吹付乾燥後、溶出・脱水し、

GC/MS-SIM 測定した。

3 実験結果

1) 乾燥工程の回収率への影響

HLB 及び AC-2 では、遠心分離による脱水よりも N_2 吹付乾燥で回収率が高い傾向がみられた。この傾向は特に AC-2 に強かった。 N_2 吹付による乾燥では低沸点成分の揮散が懸念されたが、HLB 及び AC-2 では低沸点成分の回収率の顕著な低下はみられなかった。一方 C18 では、沸点との相関はみられないものの N_2 吹付けによる回収率の低下が散見された。

2) 固相保持能比較試験

5種のポリマー系固相はアルキルフェノール類やニトロベンゼン類等を中心に半数以上の物質で回収率 70%以上が得られた。特に HLB は他のポリマー系固相で回収率が低かった 2-ブトキシエタノール及びベンジルアルコール等で 80%以上の回収率を示し、保持能の違いが見られた。ヘプタノールやノナノール等の脂肪族アルコールは、用いた全ての固相で高い回収率を示したが、沸点が低く水溶性の高い 1,3-ジクロロ-2-プロパノールや e-カプロラクタム等は AC-2 にしか吸着されなかった。芳香族アミン類8種のうち、logPow が 2.0 以上の5種についてはポリマー系固相で高い回収率が得られたが、アニリン(logPow 0.8)については HLB のみが高い回収率を示した。また水溶性の高い m-フェニレンジアミン及び 2,6-ジアミノトルエンについては全固相で回収率が低く、フェノールは PLS-3 と HLB でのみ高い回収率を示す等の特徴的な差がみられた。

今後溶出溶媒やクリーンアップの検討を加え、GC/MS データベースの性能を活かした包括分析法を確立していく予定である。

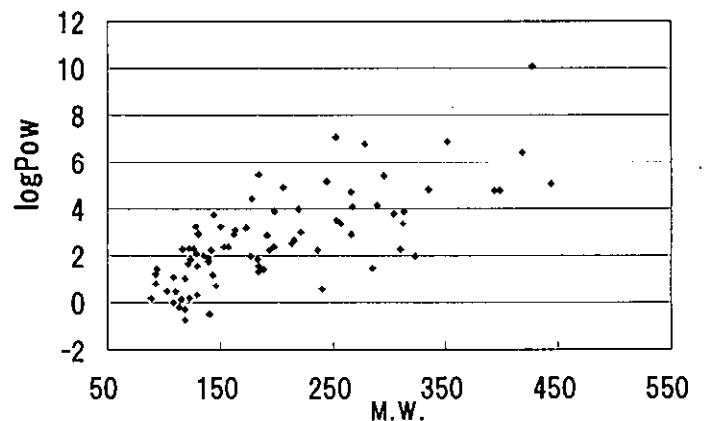


Fig.1 モデル化合物の分子量と logPow

標準物質不要の化学物質分析データベース

○門上希和夫, 榎田京子

福岡大学資源環境・環境制御システム研究所成果発表会 (北九州市)

平成17年4月

《はじめに》

水道水水質管理設定項目や残留農薬など分析が求められる化学物質の数は、年々増加している。また、地震などの緊急時や廃棄物の不法投棄などによる環境汚染事故・事件では、予想もしない物質による環境汚染が生じる可能性がある。その為、多数の化学物質を短時間に効率的にモニタリングする手法が求められている。我々は、ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) メーカー2社 (島津製作所及び西川計測) と共同で、それぞれの装置向けに、GC/MS で測定可能な化学物質を一斉に測定できるトリプルデータベース (GC 保持時間, マススペクトル及び検量線の3データベース) を開発した。開発したデータベースを用いれば、標準物質を用いることなく約700物質を1時間以内に測定することができる。本報告では、現時点での登録物質, データベースの性能を最大限に発揮させるための手法, 同定精度や定量精度など, データベースの性能, 使用法及び有用性について報告する。

《データベース登録物質》

データベースには、対象物質の同定・定量に必要な全ての情報 (コード, 物質名, 保持時間, マススペクトル, 定量イオン, 対応内標準, 検量線, 保持時間補正用 n-アルカン保持時間データ) が登録されている。現在の登録物質数は、672物質である。その内訳を表1に示す。

表1 データベース登録物質

区分	物質数
CH物質	160
含酸素物質	81
含窒素物質	85
含硫黄物質	8
含リン物質	6
農薬	332
合計	672

《測定 GC/MS 条件》

データベースの性能を最大限に発揮するには、データベース作成時と同一の GC/MS 条件で測定する必要がある。島津と西川計測のデータベースでは GC/MS 条件が異なるため、ここでは島津の測定条件を表2に示す。なお、同一の GC/MS 条件を用いれば、他の機種で測定したデータも処理可能である。

表2 島津用データベースの GC/MS 測定条件

GC/MS : 島津 GCMS-QP 2010
カラム : J&W DB-5 ms, 30 m X 0.25 mm i.d., 0.25 μ m
温度 カラム : 40 C (2分) - 8 C/分 - 310 C (5分), 注入口 : 250 C, トランスファーライン : 300 C, イオン源 : 200 C
注入法 : スプリットレス, 1分後パージ
キャリアガス : He, 線速度 : 40 cm/秒, 定流量モード
イオン化法 : EI, チューニング法 : ターゲットチューン (EPA method 625), スキャン範囲 : 33 ~ 600 amu, スキャン速度 : 0.3秒/スキャン

《GC/MS 性能評価標準による装置の性能評価と維持》

開発データベースを用いれば、試料の測定に先立ち行われる対象物質の測定 (検量線の作成や確認) が不要である。しかし、対象物質に代わり装置性能評価標準物質を測定して装置性能を評価すると共に、保持時間予測 (固定) のための情報を得る必要がある。もし、測定装置の性能が判定基準を満足しない場合は、必要に応じて対策を講じる。装置性能評価標準の内容や評価基準等の詳細は、会場で報告する。

《保持時間の精度と変動への対応》

データベースが利用できるかどうかは、誤検出 (第二種のエラー) をできるだけ少なくしつつ、誤不検出 (第一種のエラー) を確実に防止できるかにかかっている。その為に求められる最重要の性能は、保持時間の正確

な予測（固定）である。西川のデータベースでは、保持時間の再現性が立証されている既存技術のリテンションタイムロックを用いて保持時間を一定に保っている。一方、島津では n-アルカンを用いた新しい保持時間予測手法を採用している。そこで、採用した手法の予測精度について検討を行った。その結果、表 2 の GC 条件を満たせば、使用機種に拘わらず保持時間の予測精度は、実際の保持時間の±3 秒以内であることを確認した。保持時間を変動させる要因中で最も予測が困難な（実際には不可能）要因は、試料マトリックスの影響である。食品試料を GPC 処理したのみの抽出液に農薬を添加し、その保持時間を予測値と比較した結果、イソフェンホスオキソンやシプロコナゾールなど幾つかの農薬が、予測値と大きく異なった。多量のマトリックスを含む試料を測定する場合、これらのラベル化体を添加して、予測保持時間からのズレを調べることにより、確実な検出ができると考えられる。

《定量精度》

データベースの定量精度を確認するため、装置性能評価標準各 1 µg/ml を 4 ヶ月間にわたり 14 回測定した。その結果を表 3 に示すが、カラム等に不可逆的に吸着しやすいペンタクロロフェノールやベンジジン、及びイオン化効率が悪くピーク強度が非常に小さいトリニトロトルエンや 2,4-ジニトロアニリンなどの一部の物質を除くと、測定値の相対標準偏差は 20% 未満であった。

《装置検出限界》

データベース登録物質の検量線は、注入量として 10pg から 10ng まで 4 段階の濃度を設定して作成した。その結果、大半の物質において 10pg まで検量線を作成することができた。

《実試料への適用》

3 種の実試料（オレンジ、土壌及びゴルフ場周辺水）を用いてデータベースの性能を確認した。オレンジは、GPC 処理して得られた最終試料液に、土壌はシリカゲルカラムで分画した最終試料液に異性体を含む 56 種の農薬各 1µg をそれぞれ添加して測定後、同定及び定量性能を評価した。その結果を表 4 に示すが、マトリックス量が少ない土壌抽出液では、十分に正確な測定ができた。しかし、オレンジでは、添加量より相当大きな定量値の物質が存在し、分析精度も悪かった。原因としてマトリックスの多さが考えられ、正確な値を得るには、さらに精製操作が必要である。ゴルフ場周辺水は、固相抽出後、得られた試料液を直接測定し、他の GC/MS での測定結果と比較した。その結果、他の GC/MS で検出された基準農薬以外に未規制農薬も数物質検出され、多数の有害物質を一斉に測定できる開発データベースの有効性が確認された。また、北九州市周辺海域の底質抽出液を分析した結果、洞海湾から多数の物質（特に、多環芳香族炭化水素）が検出され、開発したデータベースを用いれば化学物質汚染の包括的な評価が可能であることも確認された。

以上から、開発データベースを用いることにより、多数の有害化学物質を短時間に低コストかつ省力的にスクリーニングすることができ、測定値も充分信頼できるレベルであることが分かった。今後、登録物質をさらに増やすと共に、他の機種においても開発データベースを利用できるよう検討を行う予定である。

表 3 定量精度 (1 µg/ml 溶液 を 1µl 注入)

物質	n	平均	RSD, %
Octanol	14	1.005	10.9
2,6-Dimethylphenol	14	0.981	10.8
2,6-Dimethylaniline	14	1.006	9.30
2,6-Dichlorophenol	14	0.934	10.4
Benzothiazole	14	0.952	5.59
2,4-Dichloroaniline	14	0.975	2.63
n-C ₁₅ H ₃₂	14	1.974	4.61
Tributylphosphate	14	0.943	13.4
2,4,6-Trinitrotoluene	14	0.817	29.0
Pentachlorophenol	14	0.827	32.7
Tris(2-chloroethyl)phosphate	14	0.873	15.6
Decafluorotriphenylphosphine	14	0.801	4.89
2,4-Dinitroaniline	14	0.517	46.5
n-C ₂₀ H ₄₂	14	1.078	9.98
Benzidine	14	0.592	39.8
trans-Nonachlor	14	0.992	19.6
Butyl benzylphthalate	14	0.956	9.83
4,4'-DDT	14	0.879	13.8
n-C ₂₄ H ₅₀	14	0.999	6.85

表 4 添加実試料の分析結果 µg

	オレンジ	土壌
最大	0.85	0.74
最小	2.77	1.53
平均	1.50	1.12
RSD, %	30.1	17.8

添加農薬：56 種，添加量：1µg

1 緒言

洞海湾などの化学物質汚染海域では、底生生物の生物相が貧弱であることが知られている。環境に放出された化学物質の大半は最終的に底質に堆積することから、貧弱な生物相の原因の一つに化学物質の影響が考えられる。そこで、本研究では GC/MS を用いた化学分析と、総括的な毒性評価ができるバイオアッセイ法を組み合わせて、実際の海域底質においてどのような化学物質が底生生物に悪影響を及ぼす可能性が高いかを検討した。

2 方法

2-1 発光 umu 試験

バイオアッセイ法としては、DNA 損傷によって誘導される SOS 反応を利用した変異原性短期間試験法の発光 umu 試験法を採用し、+S9 試験時のクエンチングによる発光量減少の対策を講じた中島らの改良法を用いた。得られた用量-反応 (Dose-response) 関係から近似曲線を求め、その傾きを変異原性強度とした。

2-2 発光 umu 試験の性能評価

代表的変異原性物質 (+S9 試験は 2-Aminoanthracene, Benzo(a)pyrene (B(a)P) を、-S9 試験は 2-(2-Furyl)-3-(5-nitro-2-furyl)acrylamide, 4-Nitroquinoline-N-oxide) を用いて発光 umu 試験の性能評価を行った。変異原性強度と検出限界 (対照溶媒の 2 倍の発光量を示す濃度) を求め、それぞれを Ames 試験法、従来の umu 試験法と比較して発光 umu 試験法の性能を評価した。

2-3 試料の調製

北九州市周辺の 3 海域 (瀬戸内海の西端に位置する周防灘, 日本海の響灘, 閉鎖性海域の洞海湾) の底質を採取し、試料とした。試料の調製は「緊急時における化学物質調査マニュアル」(環境庁) に準じて次のように行った。湿泥 100g をアセトンで抽出後、ジクロロメタンで再抽出し、脱水・脱硫して 10ml に濃縮した。この内 2ml を窒素ガスにて乾固させ、DMSO で 400 μ l に定容して発光 umu 試料とし、残りの一部を GC/MS 一斉分析に供した。

2-4 GC/MS 一斉化学分析

化学物質分析 (583 物質) は、粗抽出液をそのまま GC/MS に注入測定し、有害化学物質一斉分析用 GC/MS データベースを用いて同定・定量した。

3 結果及び考察

3-1 発光 umu 試験の性能評価

-S9 の 2 物質及び+S9 の 2 物質の試験結果は、共に Ames 試験法と比べて 2 物質間の変異原性強度の差が明確に示された。また、+S9, -S9 共に Ames 試験法及び従来の umu 試験法の結果と比べて感度が高く、特に変異原性強度の高い物質ほど感度の向上が見られた。

-S9 で変異原性を持つ 2 物質を混合したところ、感度は向上したものの相加効果は認められなかった。一方、+S9 で変異原性を持つ 2 物質を混合した場合は、相加効果が認められ感度も向上した。

3-2 底質試料の変異原性強度

各海域底質の変異原性強度を測定した結果, -S9 試験では変異原性が認められなかったものの, +S9 試験では全ての海域から Table1 に示す変異原性が検出された。各海域の変異原性強度は, 洞海湾>>響灘>周防灘の順であり, 洞海湾の変異原性強度は周防灘の約 300 倍, 響灘の約 100 倍であった。また, 洞海湾の変異原性強度は, B(a)P 濃度換算値で 126 $\mu\text{g/g dry}$ と高い強度を示した。

Table 1 各海域底質の変異原性強度

海域	変異原性強度 (count/g dry)	B(a)P 毒性換算値 ($\mu\text{g/g dry}$)
周防灘	21765	0.4
響灘	59633	1.1
洞海湾	6648536	126

3-3 底質試料の化学物質濃度

各海域における化学物質 (583 物質) 総濃度, 多環芳香族炭化水素 (PAH) 総濃度及び変異原性が報告されている PAH15 物質の濃度を Table2 に示す。検出濃度は, 変異原性強度と同様に洞海湾>>響灘>周防灘の順であった。また, いずれの海域, 特に洞海湾では化学物質総濃度の大半を PAH が占めていた。

Table 2 各海域底質の化学物質濃度 ($\mu\text{g/g dry}$)

海域	化学物質総濃度	PAH 総濃度	PAH(15 物質)濃度
周防灘	1.78	0.62	0.40
響灘	1.79	0.96	0.54
洞海湾	62.35	50.50	32.12

3-4 底質試料の変異原性総合評価

各海域の変異原性強度比と代表的な変異原性物質である B(a)P の濃度比を Table 3 に, また B(a)P 濃度と変異原性強度の B(a)P 換算値を Table 4 に示す。Table 3 から B(a)P と変異原性間には同様な傾向が見られ, 変異原性に寄与している物質は B(a)P と同種の発生源から排出された物質と考えられた。しかし, Table 4 に示したように実際の B(a)P 濃度は B(a)P 毒性換算値の数%であり, Table 2 に示した結果と合わせ, 変異原性には B(a)P 以外の多数の化学物質, 特に PAH が寄与していると考えられた。

Table 3 各海域の変異原性強度比と B(a)P 濃度比

海域	変異原性強度比	B(a)P 濃度比
周防灘	1	1
響灘	2.7	1.4
洞海湾	305	120

Table 4 各海域の B(a)P 毒性換算値と B(a)P 濃度

海域	B(a)P 毒性換算値 ($\mu\text{g/g dry}$)	B(a)P 濃度 ($\mu\text{g/g dry}$)
周防灘	0.4	0.034
響灘	1.1	0.047
洞海湾	126	4.1

4 まとめ

- 1) 発光 umu 試験法は, 簡便かつ短時間で結果が得られるにもかかわらず, Ames 試験法などの変異原性試験法とよく一致した結果を示し, 感度もよく, 物質間で明確な変異原性強度比較ができた。
- 2) 変異原性強度及び化学物質濃度は, 共に洞海湾>>響灘>周防灘の順であり, 特に変異原性と B(a)P など PAH 濃度には密接な関係があることが示された。しかし, B(a)P では全変異原性の数%しか説明できず, B(a)P 以外にも多数の変異原性物質が存在していることが示唆された。なお, 変異原性強度比と濃度比の一致から, 変異原性に寄与している物質は, B(a)P と同種の発生源から排出された物質群, 特に PAH であると考えられた。
- 3) 変異原性強度と化学物質濃度の関係が平行であることから, 化学物質濃度から試料の変異原性を予測することが可能であると考えられたが, 化学物質濃度では変異原性の一部しか説明できず, バイオアッセイの有効性が確認された。しかし, バイオアッセイでは原因物質の同定が不可能であるため, 環境試料の有害性評価にはバイオアッセイと化学分析の組み合わせが有用である。

謝辞: 発光 umu 試験法で使用した *salmonella typhirium* TL210 株は, (株)豊田中央研究所の今枝, 平井らから提供を受けた。記して感謝する。

北九州市における大気中化学物質の健康リスク評価

浜田雄介 (九工大生命体工), 門上希和夫, 棚田京子

第14回環境化学討論会 (大阪市)

1 緒言

化学物質は、人間の生活を便利に豊かにしてきたが、産業公害に代表されるように人間の健康を損なったことも事実である。現代生活を営むうえで化学物質に接触しないことは皆無であり、化学物質のリスクを理解し、それに適切に対応することが求められている。本研究ではPRTR 排出量データと濃度予測ソフトなどの公表データを用いて、北九州市を対象にベンゼンとホルムアルデヒドの発がんリスク評価を試みた。

2 方法

ベンゼンは一般環境大気、ホルムアルデヒドは室内空気をそれぞれ環境媒体とし、ともに吸入暴露による発がんリスク評価を行った。

(1) 毒性評価

両物質ともにIARC (国際がん研究機関) などにおいて「発がん性」があることが確認されている。用量・反応評価 (定量的評価) については、発がん性物質について用いられる閾値 (その用量以下では反応率がゼロである用量) がないという前提のもとで評価し、米国環境保護局 (US Environmental Protection Agency) のIRIS (Integrated Risk Information System) から得たユニットリスクを採用した。

(2) 暴露評価

① **ベンゼン**: PRTR 排出量データ (2002 年度) と AIST-ADMER ver.1.5 (独立行政法人 産業技術総合研究所)・METI-LIS ver.2.0 (経済産業省) を用いて、北九州市におけるベンゼン濃度分布予測を行い、市内4箇所の常時監視測定所の実測値と比較して予測値の妥当性を確認した。次に得られた濃度分布から、濃度の各階級における暴露人口を求めた。

② **ホルムアルデヒド**: 文献値のホルムアルデヒド濃度をもとに、Lisk Learning ver.1.0 (独立行政法人 産業技術総合研究所) を用いて生涯平均暴露濃度を算出した。

(3) リスク評価

① **ベンゼン**: 集合リスク法を用いた。即ち、ベンゼン濃度の各階級に吸入暴露によるベンゼンのユニットリスクの中央値を乗じ、その地域における生涯過剰発がんリスク(R_b)を求めた。(式(1))

$$R_b = UR \sum_i B_i \times P_i \dots \text{式(1)}$$

$$UR: 5.0 \times 10^{-5} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$$

$$B_i: i \text{ におけるベンゼン濃度 } (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

$$P_i: i \text{ における暴露人口 (人)}$$

② **ホルムアルデヒド**: 生涯平均暴露濃度とユニットリスクの積から生涯過剰発がんリスク(R_f)を求めた。(式(2))

$$R_f = UR \times Cl_{aji} \dots \text{式(2)}$$

$$UR: 1.3 \times 10^{-5} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$$

$$Cl_{aji}: \text{生涯平均暴露濃度 } (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

3 結果と考察

① **ベンゼン**: 2002 年度の北九州市内における年平均ベンゼン予測濃度を Fig. 1 に、実測値と予測値の比較結果 (年平均値) を Table 1 に示す。また、ベンゼンによる発がんリスクと暴露人口の結果を Fig. 2 に示す。

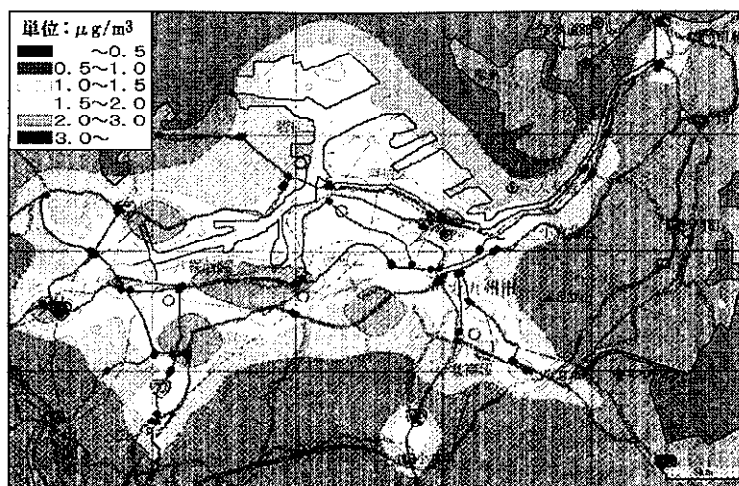


Fig.1 2002年度北九州市内における一般環境大気中のベンゼン濃度分布予測の結果

ベンゼン濃度は、排出量の約70%を占める移動体からの寄与が大きく Fig.1はそれを反映した結果となった。また、実測値との比較では、北九州観測局の7月と企救丘観測局を除くと良く一致した。企救丘観測局では、予測値が実測値を大きく下回ったが、この原因は観測局近傍に線源を設けなかったためと考えられる。以上から、公表されているデータやソフトを用いて環境大気中の有害化学物質濃度をほぼ正確に予測できることが確認された。Fig.2は、Fig.1のベンゼン濃度の各階級における暴露人口に吸入暴露によるベンゼンのユニットリスクの中央値を乗じたものである。この結果と式(1)より求めた一般環境大気の吸入暴露によるベンゼンの生涯過剰発がんリスクは、 11.1×10^{-6} となった。

② **ホルムアルデヒド**：室内空気を環境媒体とした吸入暴露によるホルムアルデヒドの生涯過剰発がんリスクを式(2)から計算した。結果をTable2に示すが、築年数が数ヶ月～30年における室内空気を環境媒体としたとき、生涯過剰発がんリスクは $112 \sim 113 \times 10^{-6}$ であった。

最後に、平均寿命を70年とした時のベンゼン及びホルムアルデヒドによる年間発がん増加数をTable3に示す。この結果から、室内空気の発がんリスクは、一般環境大気に比べてはるかに高い（約10倍）ことが確認された。その為、吸入暴露による健康リスクを低減するには、室内空気中の化学物質濃度を下げることが有効であり、24時間換気や定期的な換気を行う必要がある。

Table 1 実測値と予測値の比較 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

観測局	区分	年平均値
北九州	実測値	2.54
	予測値	1.81
企救丘	実測値	1.59
	予測値	0.30
若松	実測値	1.77
	予測値	1.80
西本町	実測値	2.92
	予測値	3.87

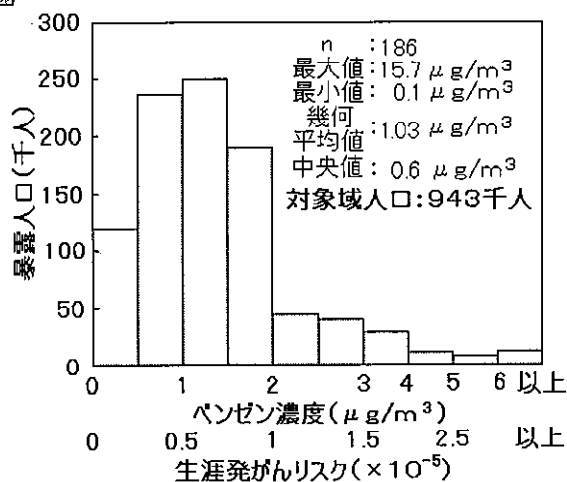


Fig.2 ベンゼンによる発がんリスクと暴露人口

Table2 室内空気中のホルムアルデヒドの生涯過剰発がんリスク

研究機関	東京都立衛生研究所	新潟県保健環境科学研究所
調査期間	2000～2001年	2001年7月～2003年3月
戸数	103	125
築年数	3ヶ月～30年	1ヶ月～32年
幾何平均値	31.8	31.6
日平均暴露濃度	21.2	21.1
年平均暴露濃度	20.3	20.2
生涯平均暴露濃度	8.7	8.6
生涯過剰発がんリスク	113×10^{-6}	112×10^{-6}

Table3 発がんリスクの比較(100万人中)

環境媒体	一般環境大気	室内空気
物質名	ベンゼン	ホルムアルデヒド
生涯過剰発がんリスク	11.1	113.4～114.8
年間発がん増加数	0.16	1.62～1.63

標準物質不要の有害化学物質同定・定量用 GC/MS データベース

門上希和夫, 陣矢大助, 種田克行 (島津製作所), 中川勝博 (島津製作所)

環境ホルモン学会第 8 回研究発表会 (東京都)

標準物質を用いずに環境や食品試料中の微量有害化学物質を同定・定量用する新発想の GC/MS データベースを報告する。データベースには、現在約 700 種の有害化学物質の GC 保持時間、マススペクトル及び検量線が登録されている。試料測定時に n-アルカンを測定し、その保持時間とデータベースに登録されている n-アルカンの保持時間から、試料測定時のデータベース登録化学物質の保持時間を予測する。予測保持時間と実際の保持時間との差は 3 秒未満であり、標準物質測定により得られる保持時間とほぼ同程度の精度で保持時間を予測できた。対象物質の同定は、この予測保持時間とデータベースに登録されたマススペクトルで行うため、標準物質の測定をしなくとも確実な同定が可能であった。対象物質の定量に関しては、GC/MS 性能評価標準を用いて GC のインレット、カラムおよびチューニング条件を調整することにより、従来法と比べて劣るものの真値 $\pm 20\%$ (相対標準偏差) の定量精度を得ることができた。また、登録物質の 90%以上を 100 pg 以下まで測定でき、実用上十分な検出感度であった。本データベースを用いた試料測定時間は 1 時間未満であり、簡単かつ短時間に 700 物質を同定・定量することができる。さらに、データベースには新規物質を簡単に追加登録可能であり、データベースを用いることにより、試料中の微量有害化学物質を効率的かつ低コストで分析できる。

1 はじめに

微量化学物質による環境や食品汚染への関心の高まりを受け、分析対象物質数が急増している。また、大規模火災などの緊急時には、迅速な環境の安全性評価が求められる。この様に、環境や食品の安全性を評価するには、基準の有無に拘わらずできるだけ多数の化学物質を測定することが望まれている。

有害化学物質の分析には、GC/MS が現在最も多く利用されているが、定量分析では、対象物質の標準品の測定が不可欠である。その主な理由として、測定時の GC/MS の状態により、保持時間や応答値が異なることが挙げられる。このことは、GC/MS の状態を常に一定にすれば、標準物質を測定せずとも対象物質の同定・定量が可能であることを示している。我々は、GC/MS の性能評価と対象物質の保持時間を予測するための手法を検討し、その結果を基に標準物質を使用せずに 600 種以上の化学物質を一斉に同定・定量できるデータベースを開発した。本報告では、保持時間の予測法、GC/MS の性能評価と性能維持法及びデータベースシステムの同定・定量性能を報告する。

2 実験

2.1 試薬

データベース登録物質及び GC/MS 性能評価物質は、市販の試薬及び混合標準液を用いた。対象物質の検量線は、0.01, 0.1, 1.0 及び 10 μg の対象物質を含む溶液に内標準混合液を加え、ヘキサンで 1ml とした。GC/MS 性能評価標準液も同様な方法で 1 $\mu\text{g/ml}$ ヘキサン溶液を調製した。

2.2 装置及び分析条件

GC/MS の測定条件(基準測定条件)は、発表時に示す。

2.3 データベースの構築

GC/MS を基準測定条件に設定した後、所定の方法で MS をチューニングした。次に、GC/MS 性能評価標準液を測定して n-アルカンの保持時間及び GC/MS の性能を確認した後、登録対象物質の検量線用標準液を測定した。データベースへ登録した情報は、物質名、保持時間、マススペクトル、内標準法による検量線、及び n-アルカンの保持時間などである。

2.4 試料の測定及び同定・定量法

GC/MS を基準測定条件に設定し、データベース作成時と同一の MS チューニングを行った後、GC/MS 性能評価標準液を測定して n-アルカンの保持時間及び GC/MS の性能を確認した。次に、試料処理液に内標準混合溶液を加え、測定した。試料測定時の対象物質の予測保持時間は、試料測定時の n-アルカンの保持時間とデータベースに登録された対象物質と n-アルカンの保持時間から計算した。

対象物質の同定は、予測保持時間を含む一定時間範囲に対象物質の定量イオンのピークが存在し、もし存在する場合は、そのピークのマススペクトルに登録マススペクトルが含まれるかリバースサーチで類似度を計算し、一定以上の類似度が得られた場合に対象物質が存在すると判定した。存在が確認された物質については、内標準とのピーク面積比を求め、データベースに登録された検量線から検出量を求めた。

3 結果と考察

3.1 性能評価標準物質による装置性能の評価と維持

GC/MS の同定・定量性能には、チューニング、カラムの汚れ・劣化、注入口の不活性度・汚れ、イオン源の状態、測定試料中のマトリックスなどが影響する。本データベースシステムでは、様々な物理化学的性質(低沸点から高沸点、低極性から高極性)を持つ多数の化学物質を測定対象としており、信頼できる同定・定量結果を得るには、装置をデータベース作成時と同一の性能に保つ必要がある。そこで、試料測定時に GC/MS 性能評価標準物質を測定して装置の性能を評価し、一定以上の性能を維持することとした。性能評価標準物質の種類や評価法は、文献や我々の経験を基に検討開発した。考案した GC/MS 性能評価標準物質、判定内容及び判定基準は発表時に示す。

3.2 保持時間の予測精度

我々が開発した保持時間の予測法は、相対保持指標を用いた方法である。即ち、一定の GC 条件で n-アルカン系列と対象物質を測定し、対象物質の保持時間とそれを挟む 2 つの n-アルカンの保持時間をデータベースと一緒に登録する。実際の試料測定時には、n-アルカン系列を測定し、その保持時間から対象物質の保持時間を予測する。

本法での予測精度をカラム及び機器(同一メーカー及び他メーカー)を替えて調べた結果、基準測定条件を満足する限り予測と実保持時間の差は、 $\pm 3\text{s}$ 以下であった。また、カラム長を短くした場合でも、線速度を 40cm/s とすれば正確に予測することができた。注入溶媒をヘキサンより高沸点の溶媒に変えた場合、保持時間の短い物質の予測が不正確になったが、同一溶媒で n-アルカンを測定すれば正確な予測ができた。

しかし、まれであるが新品のカラムで予測と実際の保持時間が $\pm 3\text{s}$ 以上異なる場合があった。この原因は、カラム内径や液相膜厚のバラツキのためと考えられるが、ペリレン-d12 の保持時間を基にしてカラム初期圧力を変える(1 秒遅延当たりカラム初期圧力を 0.669psi 上げる)ことで正確な予測ができた。

一方、精製が不十分な試料では、マトリックスの影響で特定の対象物質の保持時間が予測値より遅くなる場合があった。このような場合、サーチ範囲を広げるか、精製操作を追加する必要があるが、誤検出を防ぐためには精製の追加が望ましい。

3.3 同定性能

GC/MS において正確な同定を行うには、正確な保持時間と質の高いマススペクトルが必要である。しかし、環境や食品試料中の有害化学物質濃度は通常低く、質の高いマススペクトルが得られることはあまりない。本データベースシステムでは、正確な保持時間が予測でき、リバースサーチが利用できるため、質が悪いマススペクトルでも同定できる可能性がある。

一方、NIST が開発した Automated Mass Spectral Deconvolution & Identification System (AMDIS)は、最も高性能のマススペクトル検索システムとして知られている。そこで、種々の試料を対象に本システムと AMDIS の検索 (同定) 性能を比較した。なお、AMDIS では、本データベースに登録した物質の大半を登録したターゲット・データベース (但し、保持時間は未登録) を作成し、検索に使用した。また、両システムの検索パラメータは、共にデフォルト値を用いた。その結果を Table 1 に示す。

Table 1 本システムと AMDIS の同定性能の比較^a

Sample	Number of spiked chemicals	Detected number		Number of false negatives		Number of false positives	
		Database system	AMDIS	Database system	AMDIS	Database system	AMDIS
River water ^b	13	13	12	0	1	0	0
Soil ^c	56	56	51	0	5	0	1
Spinach ^d	150	117	82	33	68	0	4
Orange ^d	150	138	101	12	49	0	6
Sediment A ^e	88 ^f	57	33	32	59	1	4
Sediment B ^e	68 ^f	46	24	22	46	0	2

a: 両システムとも自動検索, b: 抽出液に lug を添加, c: 抽出液をシリカゲルクリーニングアップ後, lug を添加, d: 0.1ug を試料に添加後, 前処理実施, e: 抽出後, 脱硫酸処理のみ実施, f: 自動検索・同定後, マニュアル解析

添加量が多くマトリックスが比較的少ない河川水と土壌では、本システムは確実な同定ができたが、AMDIS では誤不検出・誤検出が数物質認められた。一方、添加量が少なく、多量のマトリックスを含む植物試料では、両システムとも添加物質の一部を同定できなかつた。しかし、誤不検出は AMDIS の方が 2~3 倍多かつた。同様に自動で底質抽出液の同定を行った場合も、多くの誤不検出が認められたが、その数は AMDIS が 2 倍程度多かつた。この結果から、本システムの同定能力は、AMDIS に比べて高いことが確認された。この理由は、検索の方向が AMDIS では TIC 上のピークからデータベース登録物質を探す方向であるのに対し、本システムは登録物質が TIC 上に存在するかを探すためである。即ち、AMDIS ではピークのスペクトルが不純である場合、類似度が低くなり同定されないのに対し、本システムではピークのマススペクトルが不純でもリバーサーチでの類似度が高くなることによる。さらに、本システムでは、対象物質が TIC 上に存在すれば、サーチ画面上の中央に定量イオンのピークが現れるため、マニュアル解析により物質の有無を判定できる。底質抽出液中の物質はその様にして同定したものである。以上から、本システムの同定能力は、AMDIS 以上と言える。

3.4 検出限界

本データベースの検量線は、大半の物質において 10pg まで作成することができ、実用上十分な感度であった。

3.5 定量性能

本システムの定量性能を評価するために、2つの実験を行った。最初は、複数のカラム及び複数の装置 (他メーカーを含む) を用いて GC/MS 性能評価標準を測定した。第二の実験では、実際の試料を用いて定量性能を評価した。第一の結果を Fig. 1 に示す。3 本のカラムを用いた測定では、カラム等に不可逆的に吸着しやすいペンタクロロフェノールやベンジジン、及びイオン化効率が悪いトリニトロトルエンや 2,4-ジニトロアニリンなどの一部の物質を除くと、測定値の相対標準偏差は 20% 未満であつ

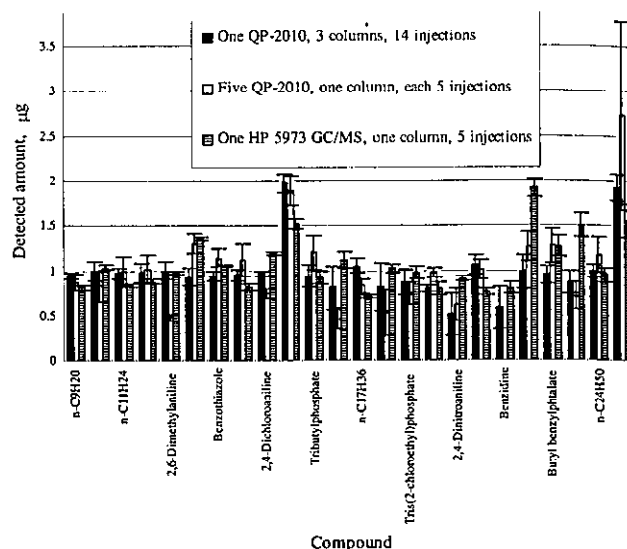


Fig. 1 カラム及び装置を変えた時の定量精度, 平均±SD

た。一方、複数の機器での測定結果では、ベンジジンのピークが全く出現せず、高炭素数の n-アルカンの定量値が大きくばらついた。この実験では、GC/MS 性能評価を行っていないため、このような結果が得られたものと考えられ、GC/MS 性能評価の重要性が改めて確認された。一方、他のメーカーの GC/MS で測定した場合でも、QP-2010 での測定値とほぼ同一の測定値が得られた。これは、両機器が同一のクライテリアを満足する MS チューニングを行ったことによるものと考えられる。

次に、実試料での定量性能を評価した第二の実験結果を Table 2 に示す。全ての試料において従来の内標準法に比べて若干劣るものの、まずまずの定量結果が得られた。

Table 2 実試料での定量性能

Sample ^a	Number of spiked chemicals	Spiked amount, µg	Detected number		Detected amount, µg			RSD, %
			Database system	Conventional internal standard method	Mean	Maximum	Minimum	
River water	13	1	13	-	0.86	1.2	0.37	26.5
Soil	56	1	56	-	1.14	1.53	0.61	20.3
Spinach ^b	150	0.1	143 ^c	147	0.096	0.41	0.007	53.5
Orange ^b	150	0.1	144 ^c	146	0.107	0.38	0.012	51.0

a: 試料は Table 1 と同じ, b: 従来法は他メーカーの機器で測定, c: 自動同定後, マニュアルで同定

以上から、同一の MS チューニング及び適正な GC/MS 性能評価を実施すれば、本データベースの定量精度は、従来の内標準法に比べて若干劣るものの、スクリーニングなどでは十分なレベルであることが確認された。さらに、他のメーカーの GC/MS でも良好な結果が得られたことから、今後機器の性能向上が進めば、使用機器を問わず真の標準物質フリーの分析が可能となるかもしれない。

謝辞: AMDIS のターゲット・データベースは、西川計測から提供を受けた。記して感謝する。

シュードモナス属細菌 TM15 株による有機ニトロ化合物の生分解

前田憲成 (九工大生命体工), 門上希和夫, 尾川博明 (九工大生命体工)

平成17年度火薬学会秋季大会 (北九州市)

平成17年11月

土壌環境中におけるシュードモナス属 TM15 株の TNT 火薬の生分解性

中村亮介 (九工大生命体工), 前田憲成 (九工大生命体工), 門上希和夫, 尾川博明 (九工大生命体工)

平成17年度火薬学会秋季大会 (北九州市)

平成17年11月

シュードモナス属細菌 TM15 株による 2, 4, 6-トリニトロトルエンの生分解経路の解明

永瀧伸明 (九工大生命体工), 前田憲成 (九工大生命体工), 門上希和夫, 尾川博明 (九工大生命体工)

平成17年度火薬学会秋季大会 (北九州市)

平成17年11月

**Biodegradation and detoxification of 2, 4, 6-trinitrotoluene by Pseudomonas sp. Strain
TM15**

T. Maeda (KIT), K. Kadokami, and H. I. Ogawa (KIT)

International Chemical Congress of Pacific Basin Societies

平成17年12月

論文・報告書

洞海湾における海藻の出現特性と富栄養度

山田真知子¹⁾、上田直子、花田喜文

¹⁾福岡女子大学

全国環境研会誌, Vol. 30, No. 4, 252-258 (2005)

高度成長時代に「死の海」となった洞海湾で、平成4年に水質改善後初めて海藻の植生調査を行なった。その結果、湾内全域で緑藻類が9種、褐藻類が8種、紅藻類が32種及び藍藻類は1種の計50種の海藻が繁茂していた。湾奥部では緑藻類のアオノリ類とシオグサ類、湾中央部では、シオグサ類とハネモ、若戸大橋下では褐藻類のワカメ、湾口部ではマクサやムカデノリなどの紅藻類が優占していた。海藻の出現状況から湾の水質をたどれば、明治・大正時代は富栄養域であったが、昭和8年には湾の約半分が腐水域となり、その後、腐水域はさらに広がったと推測される。平成4年の時点では湾奥部から若戸大橋下まで過栄養域、若戸大橋下から湾口部は弱過栄養域、湾口先端は富栄養域に改善されていた。

化学物質環境実態調査におけるLC/MSを用いた化学物質の分析法とその解説

花田喜文、樋口雅之¹⁾

¹⁾環境局環境経済部環境国際協力室

環境省環境保健部環境安全課, pp. 62-70, 77-94, 東京 (2006)

代表的な環境化学物質である農薬は、我が国および諸外国で広く使用されている。農薬の中には広範かつ多量に使用されているため、環境中における存在および残留性に関心が持たれ、環境汚染状況を調査する必要性が度々指摘されている物質も多い。また、「外因性内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について -環境ホルモン戦略SPEED'98-」においては、「内分泌攪乱作用を有すると疑われる物質」にあげ、環境モニタリングの必要性を述べている。さらに、2000年に告示した「特定化学物質の環境への排出量の把握及び管理の改善の促進に関する法律」(PRTR法)では、いくつかの農薬を第一種指定化学物質に指定し、環境汚染物質としての位置付けを明確にしている。

しかしながら、農薬の中には熱に不安定なため、そのままでは環境中の極微量化学物質のモニタリングに汎用されているGCやGC/MSでの分析は困難であるものがある。チオカーバメート系農薬は、その代表的なものであり、これらの分析法としては、酸分解し生成する二硫化炭素やエチレンジアミンを定量する方法、あるいは、ヨウ化メチルで誘導体化しHPLC-UVで定量する方法が野菜などの食品試料を対象に開発されている。しかしながら、これらの方法を環境試料の分析に適用した場合、前者は環境中にもともと存在している二硫化炭素あるいはエチレンジアミンとの分別の問題があり、後者は検出器の選択性及び感度の面で実際の環境試料には使用し難い。従って、現在までのところ環境モニタリングに有効と思われる分析法はなく、カーバメート系農薬に関する環境調査の実施例は少ない。一方、液体クロマトグラフィー/質量分析法(LC/MS)は、熱的に不安定な物質や難揮発性の物質などGC/MSで分析不可能な物質を分析する新しい検出法として期待されている。本研究では、様々な農薬を対象としてLC/MSで定量する方法を開発した。

平成17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)

一田亜希子¹⁾、花田喜文

¹⁾環境局環境監視部環境保全課

平成17年度環境省受託事業報告書

試料 IL 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、窒素ガスで濃縮した後、エレクトロスプレーイオン化法による正イオン検出 (pos-ESI) で LC/MS 分析を行うことによりチウラムを定量する。チウラムの LC/MS 分析では、pos-ESI が最も擬分子イオン (m/z 241) のピーク強度が強い。そのため、この検出条件で、分離カラム等測定条件の最適化について検討し、装置検出下限 (IDL) を試料換算濃度で 0.24 ng/L まで低減化することができた。しかしながらシングル型 LC/MS では、実際の環境試料においては、pos-ESI での m/z 241 検出は、夾雑物の影響を強く受けるため、分析法検出下限 (MDL) を目標下限値である 0.3 ng/L まで低減化することはできなかった。そこで、タンデム型 LC/MS について実験を行なった結果、2.4 ng/L の濃度のチウラムを精度良く検出可能であることが分かった。これにより、チウラムの高感度分析法の確立が可能となった。

北九州市における揮発性有機化合物 (VOC) 実態調査報告書

平成 18 年 3 月

北九州市における今後の揮発性有機化合物 (VOC) 削減及び光化学オキシダント対策への基礎データとして資することを目的として、沿道及び一般環境の 2 地点において VOC 成分 54 物質の環境濃度調査を行った。その結果、ほぼ全ての物質で道路沿道のほうが一般環境よりも高濃度で検出された。VOC 物質群別環境濃度構成比は、両地点ともに飽和炭化水素類が約 60%、不飽和炭化水素類が約 10%、芳香族炭化水素類が約 30% であった。また、北九州市で常時監視を行っている非メタン炭化水素 (NMHC) 測定結果との比較において、沿道大気では約 60% 以上の組成が明らかとなった。

これらの環境濃度調査結果について、成分毎の光化学反応性を考慮して米国 EPA で利用されている最大増加反応性 (MIR) を用いた重み付けを行い、その調査手法のバリデーションを行うとともに、光化学オキシダント生成能の観点から VOC 汚染の実態について調査した。

最も光化学オキシダント生成量が多いと推計された VOC は、沿道及び一般環境ともにトルエンであり、続いてプロペン、1-ブテンとなった。光化学オキシダント生成量の物質群別構成比は、両地点ともに飽和炭化水素類が約 30%、不飽和炭化水素類が約 30%、芳香族炭化水素類が約 40% と、環境濃度とは異なる構成比となった。北九州市での光化学オキシダントの生成には環境濃度の高い飽和炭化水素類よりも、光化学オキシダント生成量の大きいトルエンを始めとする芳香族炭化水素類及びプロペン、1-ブテン等の不飽和炭化水素類が重要な役割を果たしており、光化学オキシダント対策にはこれらの物質を優先的に削減することが効果的であることが明らかになった。

VOC 成分 54 物質のうち、光化学オキシダント生成高寄与成分として選定した 6 物質について発生量の推計を行ったところ、西本町地区における推計排出量は、移動発生源及び固定発生源ともにトルエン、ベンゼン、キシレンの 3 物質が大きな割合を占め、これら 3 物質の由来は事業所等の固定発生源が約 99% 以上とその多くを占めていることが推定され、光化学オキシダント対策には固定発生源でのこれらの排出量削減が効果的でありかつ重要であることが示された。

Identification of Chemical Substances in Industrial Wastes and Their Pyrolytic Decomposition Products

Seiichi Ishikawa, Yoshio Sakazaki, Yoshio Eguchi, Ryoji Suetomi, Etsuko Nakamura
Chemosphere, 59 (9), pp. 1343-1353 (2005)

In order to quantify the sources of chemical pollutants in the leachate from reclaimed wastes, chemical substances in 11 different types of industrial wastes were identified. Their elution behaviors were also investigated. Alkanes ($5.3\text{-}890\text{ ng g}^{-1}$), benzenes ($8.1\text{-}110\text{ ng g}^{-1}$), polyaromatic hydrocarbons (PAHs) ($3.2\text{-}560\text{ ng g}^{-1}$), alcohols, steroids, phenol (7.1 ng g^{-1}), ketones, furans ($190\text{-}210\text{ ng g}^{-1}$), phthalates ($8.9\text{-}560\text{ ng g}^{-1}$), benzoquinones, dibenzothiophene (190 ng g^{-1}), benthocarb (4.2 ng g^{-1}), sulfur, nitrile compounds, amino compounds, amido compounds, pyridines, quinolines ($1.8\text{-}15\text{ ng g}^{-1}$), isoquinolines, carbazoles, acridines, chlordanes ($1.5\text{-}1.6\text{ ng g}^{-1}$) and nonachlors ($1.1\text{-}1.6\text{ ng g}^{-1}$) were detected in 9 types of industrial wastes. The chemical substances detected in waste at the highest concentrations were alkanes, PAHs and phthalates. Water supply sludge, dust and brick garbage contained many kinds of chemical substances. The elution behaviors of specific chemical substances, COD and nutrients varied by characteristic and production process of each waste. Over 100 different compounds were detected in pyrolysis products including carbohydrate, carotynoid, amino acids, proteins, humic acids, lignin and combustion products.

パラコート、ジクワット、メラミン

石川精一

森田昌敏 (国立環境研究所), 石井康雄 (農業環境技術研究所), 岡本 拓 (広島県保健環境センター)
奥村為男 (大阪府環境情報センター), 彼谷邦光 (東北大学大学院環境科学研究科)
白石寛明 (国立環境研究所), 高橋保雄 (東京都立健康安全研究センター)
田辺顕子 (新潟県保健環境科学研究所), 福島 実 (大阪市立環境科学研究所)
藤森一男 (兵庫県立健康環境科学研究センター), 吉永 淳 (東京大学大学院新領域創成科学研究科)
要調査項目等調査マニュアル (水質, 底質, 水生生物)
環境省水環境部企画課, pp. 74-89 (2004)

平成 10 年に作成した要調査項目リストに基づき、高感度で高精度の測定方法を確立し、調査実施に当たってのマニュアル作りを行う。今回は、パラコート、ジクワット及びメラミンについてマニュアルを開発した。

パラコート、ジクワットについては、水試料 200 mL に 10 $\mu\text{g/mL}$ サロゲート混合標準液を正確に 10 μL 及び過塩素酸 0.2 mL を添加して十分混合後、ポリマー充填カートリッジを上部に装着した活性炭カートリ

ッジに加圧型固相抽出用定流量ポンプを用いて毎分 10 mL 以下で通液させる。ポリマー充填カートリッジは取り外し、固相抽出用バキュームマニホールドを用いて過塩素酸含有精製水 10 mL で活性炭カートリッジを洗浄後、バキュームマニホールドで約 10 秒間吸引して脱水する。溶出は、活性炭カートリッジ溶離液 50 mL を定流量ポンプを用いて毎分 5 mL で流して行い（バックフラッシュ法）、得られた溶出液を試料前処理液とする。試料前処理液をテフロン製ビーカーに移してホットプレート上（約 80℃）で乾固直前まで濃縮して冷却後、LC/MS 移動相を加えて 5 mL 定容とし、LC/MS で測定する。目標検出下限値は、それぞれ 0.04 µg/L、0.03 µg/L であった。

メラミンについては、水試料 250 mL を前段に ODS 系、後段にカーボン系を連結した 2 段の固相カートリッジに通水し、メラミンを吸着濃縮する。カーボン系カートリッジを精製水 10 mL で洗浄後、28%アンモニア水/クロロホルム/メチルアルコール（1：1：3）混合溶液 10 mL を用いてバックフラッシュ法で溶出し、試料前処理液とする。また、底質試料については、20 g を 50 mL 遠心分離管に取り、2.8%アンモニア水含有メチルアルコール 20 mL を加え、20 分間超音波抽出する。これを 2,500 rpm で 10 分間遠心分離後上澄液を分取する。この抽出操作をさらに 2 回繰り返す。抽出液を合わせ、ロータリーエバポレーターで濃縮後、精製水 100 mL を加える。これを 30 mL ずつのジクロロメタンで 2 回洗浄後、ODS 系カートリッジで洗浄したものを試料前処理液とする。各試料の前処理液をロータリーエバポレーター及び窒素ガスを吹き付けながら乾固し、冷却後アセトニトリル 1 mL を加えて LC/MS で測定する。目標検出下限値は、水質試料 0.02 µg/L、底質試料 5.6 µg/kg であった。

経年モニタリング・暴露量調査

石川精一

池田正之（京都大学名誉教授）、齋持堅志（岡山県環境保健センター）

小泉昭夫（京都大学大学院医学研究科）、柴田康行（国立環境研究所）、白石寛明（国立環境研究所）

杉森文夫（山階鳥類研究所）、瀬戸 博（東京都健康安全研究センター）

田中博之（水産総合研究センター瀬戸内海区水産研究所）、田辺信介（愛媛大学沿岸環境科学研究センター）

中澤裕之（星薬科大学薬品分析化学教室）、東敏昭（産業医科大学産業生態科学研究所）

堀口敏宏（国立環境研究所）、松井三郎（京都大学地球環境学大学院地球環境学地球親和技術学舎）

松本幸雄（国立環境研究所）、宮田秀明（摂南大学薬学部）

柳沢幸雄（東京大学大学院新領域創成科学研究科）

平成 16 年度版化学物質環境実態調査－化学物質と環境－

環境省環境保健部環境安全課，pp. 123-300（2005）

毎年、環境省環境保健部環境安全課が全国の環境研究所等に委託して実施している底質及び生物モニタリング結果と暴露量調査結果について、平成 15 年度の調査結果報告書（所謂「旧黒本」）を作成した。今

回は、モニタリング物質に有機スズ化合物の TBT 及び TPT を加え、暴露量調査としてオクタブロモジフェニルエーテル、*o*-クロロアニリン、1-クロロ-2,4-ジニトロベンゼン、2,4-ジニトロフェノール、フェノール、PFOS 及び PFOA について調査した。POP s 関連物質は今後も注意深く調査を行う。

高性能型酸化チタンを用いた水道水中有機物の光分解

谷崎定二, 橋本昭雄, 松岡靖史, 石川精一, 花田喜文, 門上希和夫, 篠原亮太
環境化学, 15 (4), 847-853 (2005)

水中における酸化チタン光分解反応の検討は、紫外線強度の急激な距離減衰及び環境水・排水中での共存物質による反応の妨害などから長らく実用化が進まず、一部を除いてパイロットスケールでの研究もあまり例がない。特に水道水や原水に対する検討では、オゾン処理と同様、ホルムアルデヒド濃度が反応に伴って上昇することが一部で報告されている。しかしながら、近年酸化チタンの素材そのものや反応器の改良が進み、水処理についても一定の範囲で実用化できる可能性が出てきている。

今回、高性能光触媒のひとつとして設計されたナノ構造型酸化チタン薄膜と、試験水が、乱流状態を維持できるよう高速で酸化チタンと十分接触できるような循環型反応器を用い、水道水中のトリハロメタン、TOX、TOC、及びホルムアルデヒドについての光分解を検討した。

水道水中の有機物は、無機イオンが含まれることやフミン酸等の有機物が含まれていることから、これまで、効率よく分解されるという報告が少なかったが、トリハロメタン、TOX 及び TOC について、比較的短い接触時間により分解できることが明らかとなった。また、AOP においてその発生が問題となるホルムアルデヒドについては、紫外線照射のみでは濃度が上昇するが、酸化チタンが共存すると濃度変化が見られなかった。オゾン処理や、一部の酸化チタン光分解処理では、ホルムアルデヒドが除去できないとの報告もあるが、本実験系では、有効に処理できたものと考えられた。

上水汚泥からの回収凝集剤の再利用

石川精一

EARTH LETTER, 9 (1), 27 Mar. (2006)

浄水場では、凝集剤（通常、硫酸バンドや PAC が使用される）を含んだ汚泥が発生します。この上水汚泥は、貯水池の水や河川水を処理しているため、比較的きれいな汚泥であり、また、大量に発生しています。本技術は、汚泥中の凝集剤を回収し、下水処理や食品廃水処理等廃水系の凝集剤として再利用を図

るものです。

脱水前の上水汚泥に硫酸等を加えて攪拌し、凝集剤を含む上澄み液を回収します。上澄み液は、新品の凝集剤とほぼ同一の性能を持つため、そのまま使用できます。上澄み液回収後の沈殿物は、アルカリで中和した後、通常の汚泥脱水を行い、廃棄処分するか土壌改良材等として使用されます。

通常の場合、下水や廃棄物処分場内水を処理した場合の有機汚濁成分（COD）や富栄養化成分（窒素やリン）の除去率は、新品の硫酸バンドやPACのそれを上回りました。特に、リンの除去効果に優れていました。また、農薬類及び農薬の分解物 117 種類（一部、水道法水質管理目標設定）のうち、硫酸バンドやPACの除去率を上回ったものは 87 種類（74.4%）で、本回収凝集剤は、農薬等の化学物質に対しても新品に比べて高い除去効果を示しています。

凝集剤の回収に要する薬剤（硫酸と水酸化ナトリウム）の費用は、新品の凝集剤を購入する場合と同等かあるいは安くなります。凝集剤は、あらゆる分野の用・廃水処理で使用されており、本回収凝集剤の利用分野は広いと考えられます。

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Ⅲ －研修と精度管理－

徳崎里美

堀川和美（福岡県保環研）、河野喜美子（宮崎県衛環研）、川内良介（福岡市保環研）
眞子純孝（佐賀県衛薬セ）、山口仁孝（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）、丸住美都里（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）

厚生労働科学研究費補助金（新興・再興感染症 研究事業「食品由来感染症の細菌学的疫学指標のデータベース化に関する研究」平成17年度総括・分担研究報告書（主任研究者 渡辺治雄），pp.168-185（2006）

平成17年10月に九州ブロックにおけるPFGE研修会を行った。前年に実施した研究内容について討論し、各機関でのPFGEの改善点や今後の方向性を確認しあった。またDNA解析法について研修を実施した。精度管理は2ステップで行い、良好なゲルイメージを得ることと各機関で保有する*S. branderup* H9812株の保存性の確認及びマーカーとしての適性を確認することを目的とした。Step1でPFGE条件検討を行い、Step2では、*S. branderup* H9812株のPFGE画像解析を行った。その結果、泳動距離やバンドのひずみ、DNA量や制限酵素消化反応時間の問題点を洗い出し、改善を行った。また各機関で保存された*S. branderup* H9812株は、保存性も良好で、マーカーとしても適性であることを確認した。

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レジオネラ属菌の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（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）
丸住美都里（熊本市環総研）、上野伸広（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「食品由来感染症の細菌学的疫学指標のデータベース化に関する研究」平成17年度総括・分担研究報告書（主任研究者 渡辺治雄），pp.196-216（2006）

レジオネラ属菌についてPFGEによる遺伝子解析法を有効活用するため、平成15、16年度に引き続き、標準菌株についての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2005年のレジオネラ属菌由来別検出状況を参加10機関から収集した。

標準菌株3株のPFGEパターンについて、それぞれの菌株で80%以上の類似性が見られたが、この結果は満足できるものではなかった。類似性が低くなった原因は、サイズマーカーとして使用した入ラダーの画像の不具合が多かったことによるものであると推定された。異なる機関間の画像を解析するためには、サイズマーカーは、比較の基礎となるものであることから検討を要する。今後、各機関で常に安定したPFGE画像を得るために、この問題も含め、方法の検討とともに、更なる技術的訓練が必要となる。

また各機関がPFGEを実施した分離株の総数は174株で、そのうち解析を実施した*Legionella* (*L. pneumophila* serogroup (SG) 143株、SG3 10株、SG4 6株、SG5 10株、及びSG6 20株のPFGEパターンの類似性については、一部に90%以上の高い類似性を示す株があったものの、概ね85%以下であった。すなわち、制限酵素 *Sfi* I を使用したPFGEパターンは、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、九州全体で5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、11血清型（その他に血清群不明あり）が確認された。

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

徳崎里美、藤田景清

堀川和美（福岡県保環研）、河野喜美子（宮崎県衛環研）、川内良介、尾崎延芳（福岡市保環研）
松雪星子、眞子純孝（佐賀県衛薬セ）、山口仁孝、山崎省吾（長崎県衛公研）
植木信介、東根秀明、海部春樹（長崎市保環試）、八尋俊輔、荒平雄二（熊本県保環科研）

丸住美都里（熊本市環総研）、緒方喜久代（大分県衛環研セ）、岡田美香（宮崎県衛環研）
上野伸広、中山浩一郎（鹿児島県環保セ）、久高潤（沖縄県衛環研）
村上光一、野田多美枝、濱崎光宏、石黒靖尚（福岡県環保研）

厚生労働科学研究費補助金（新興・再興感染症 研究事業「食品由来感染症の細菌学的疫学指標のデータベース化に関する研究」平成15-17年度総括・総合研究報告書（主任研究者 渡辺治雄），pp. 316-331（2006）

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に向けた基礎的研究について、九州地区12地方衛生研究所の参加により平成15年、16年、17年の3ヵ年間実施した。本研究は、PFGEの技術を一定水準で恒常的に維持するためにPFGE精度管理を行うこと、PFGEが実施可能な状態にある菌種を増やすために方法論等について検討すること及び食中毒及び感染性胃腸炎原因物質の臨床症状の特徴を把握することを目的とした。

3年間を通じて実施したPFGE精度管理では、新規PFGE法について研修を行い、不都合な点については各施設の現状にあった方法により改善され、各機関相互に比較可能なPFGE画像が得られるようになった。また、黄色ブドウ球菌、カンピロバクター、A群溶血レンサ球菌、レジオネラ属菌の4菌種についてのPFGE方法等について検討し、マニュアルを作成し緊急時に対応可能な状態にした。さらに食中毒及び感染性胃腸炎について原因物質（細菌及びウイルス）別に臨床症状の特徴を把握するため、各機関で原因物質が検出された有症者の症状について集計し、食品由来感染症の拡大防止・予防に関する取り組みに関する情報を提供した。

食中毒及び感染性胃腸炎の病原体と臨床症状

藤田景清

久高潤（沖縄県衛環研）、堀川和美（福岡県環保研）、瓜生佳世（福岡市環保研）
松雪星子（佐賀県衛環セ）丸住美都里（熊本市環総研）、緒方喜久代（大分県衛環研セ）
河野喜美子（宮崎県衛環研）山口仁孝、山崎省吾（長崎県衛公研）、中山浩一郎（鹿児島県環保セ）

厚生労働科学研究費補助金（新興・再興感染症 研究事業「食品由来感染症の細菌学的疫学指標のデータベース化に関する研究」平成15-17年度総括・総合研究報告書（主任研究者 渡辺治雄），pp. 332-346（2006）

食中毒及び感染性胃腸炎の潜伏時間と下痢、嘔吐、発熱、腹痛、頭痛等の臨床症状を集計し検討した。対象としたのは2000年1月から2004年12月までに九州10地区の衛生研究所管内で発生した646症例である。調査の結果、平均潜伏時間が最も短かったのは、*B. cereus*(0.8h)、次いで*S. aureus*(3.3hr)、*C. perfringens*(10.7hr)、*V. parahaemolyticus*(16.4hr)であった。血便を示す例は、STECと*Shigella*以外ではほとんどみられなかった。嘔吐の発現は高頻度群と低頻度群にはっきりと区別された。

今回の調査で各病原体による臨床症状の発現頻度を具体的な数値として示すことができたほか、潜伏時間、血便、嘔吐、発熱の4項目では、病原体別に特徴的な発現頻度を有することが判明した。今回の結果は、医療機関を受診するまでもない軽症者から入院をした重傷者、また幅広い年代が含まれることから、保健所や衛生研究所が集団食中毒等の原因調査を行う際の有用な資料になると思われた。

Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants

K. Kadokami, K. Tanada, K. Taneda (Shimadzu Corporation), and K. Nakagawa (Shimadzu Corporation)

J. Chromatogr. A, 1089, pp219-226, 2005.

Abstract

A novel gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS) database for identification and quantification of micropollutants in environmental and food samples is reported. GC retention times, calibration curves, and mass spectra of nearly 700 chemicals were registered in the database, and the GC retention times of registered chemicals in actual samples were predicted from the retention times of *n*-alkanes measured before sample analysis. Differences between predicted and actual retention times were less than 3 s, an accuracy that is nearly identical to that obtained by analysis of standard substances. After the retention times were predicted, a calibration file for the GC-MS instrument was created from the predicted retention times, calibration curves, and mass spectra of the registered chemicals. With the resulting calibration file, automated identification of all the chemicals in actual samples was possible without the use of standards, and the identification method was as reliable as conventional methods. When the GC inlet, column, and tuning conditions were adjusted using GC-MS performance check standards, relative standard deviations of 20% or less for determination values could be obtained. More than 90% of the chemicals in the database could be detected at a sensitivity sufficient for all practical purposes (100 pg or less). Because each chemical in the database, to which new substances can easily be added, can be determined in 1 h, micropollutants in samples can be analyzed efficiently and inexpensively.

環境試料中の 1, 2, 5, 6, 9, 10-ヘキサブロモシクロドデカンの分析

棚田京子, 門上希和夫

環境化学, 15, pp561-568, 2005.

要約

水質、底質、生物中のヘキサブロモシクロドデカンを GC/MS-EI 法により定量する方法を開発した。水質試料は固相抽出後、Florisil でクリーンアップして測定した。底質試料はアセトンで抽出後、硫酸洗浄と Florisil でクリーンアップ、又、生物試料はアセトニトリルで抽出し、脂質を除去して硫酸洗浄と Florisil 及び Silicagel でクリーンアップして測定した。添加回収結果は、水質試料で 77~88%、底質試料で 70%、生物試料で 75%であった。検出下限は、水質で $0.087 \mu\text{g}/\text{l}$ 、底質で $23 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、生物で $7.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ であった。

One-Step Isolation and Identification of Hydroxyamino-Dinitrotoluene, Unstable Products from 2, 4, 6-Trinitrotoluene Metabolites, with Tin-Layer Chromatography and Laser Time-of-Flight Mass Spectrometry

T. Maeda (KIT), N. Nagafuchi (KIT), A. Kubota (KIT), K. Kadokami, and H. I. Ogawa (KIT)

J. Chromatogr. Sci., 44, pp96-100, 2006.