

第3 講演発表



PM_{2.5}成分分析結果～北九州市での特徴について～

北九州市保健環境研究所 山口新一

1 はじめに

平成27年度から2年間分の微小粒子状物質（PM_{2.5}）の成分分析について、主要成分における大気中の濃度等の結果について報告すると共に、それらの結果から推測できる本市でのPM_{2.5}成分の特徴や今後の取組みを報告する。

2 調査方法

- (1) 試料採取期間：平成27年度～28年度迄の2年間、年4回、各季節14日連続で実施。
- (2) 試料採取場所：大気常時監視測定局 北九州局（局舎屋上）（北九州市小倉北区井堀二丁目）
- (3) 試料採取方法：試料採取装置は、PM_{2.5}サンプラー（柴田科学㈱製LV-250R）2台を用い、各々石英繊維フィルタ（PALL社製、2500QAT-UP）（イオン成分及び炭素成分用）及びサポートリング付きPTFE製フィルタ（Whatman社製）（無機元素成分用）を使用。吸引流速は16.7L/min、採取時間は午前10時～翌朝の9時迄の23時間とした。

なお、質量濃度は大気常時監視のデータを使用した。

- (4) 調査対象成分他：以下の成分を対象とした。

■イオン成分・・・硝酸イオン（NO₃⁻）、硫酸イオン（SO₄²⁻）、アンモニウムイオン（NH₄⁺）等8成分

■無機元素成分・・・Na, Al, K, Ca, Fe, Zn等29成分

■炭素成分・・・有機炭素（OC）及び元素炭素（EC）

何れの成分も「大気中微小粒子物質（PM_{2.5}）成分測定マニュアル」（環境省通知）に従い分析を実施。

3 結果と考察

3.1 PM_{2.5}質量濃度と成分濃度及びその割合

各年度季節毎のPM_{2.5}質量濃度及び成分濃度を図1に、各年度の四季平均値の成分割合を図2に示す。

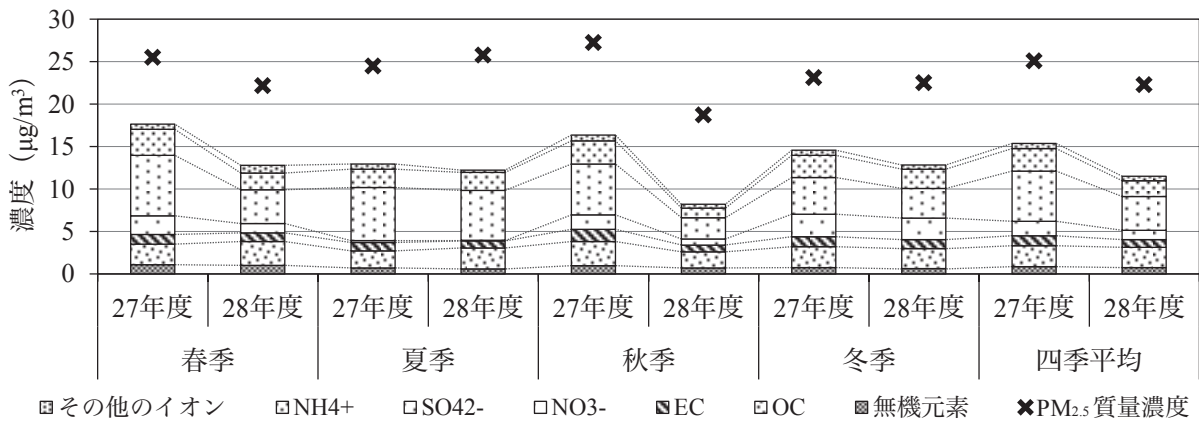


図1 各年度の各季節のPM_{2.5}質量濃度と成分濃度

3.1.1 質量濃度

質量濃度の四季平均値は、平成27年度が25.1 µg/m³、28年度が22.3 µg/m³と若干28年度の方が低かった。これは通年の平均値ではないが参考として環境基準値と比較すると、長期基準値である年平均値（15 µg/m³）を超過した。

各季節の質量濃度は、27年度は秋季が最も高く（27.3 µg/m³）、冬季が最も低かった。（23.1 µg/m³）一方、28年度では夏季が最も高く（25.8 µg/m³）、秋季が最も低かった。（18.7 µg/m³）

3.1.2 成分濃度とその割合

年間を通じて、各季節ともSO₄²⁻、NH₄⁺の濃度が高かった。また、NO₃⁻については、夏季に低く冬季に高くなった。これらの傾向は他地域でも報告されているが、本市でも同様の傾向を示した。

27～28年度四季平均値の各成分の構成割合はSO₄²⁻（21%）、NH₄⁺（10%）、OC（10%）、NO₃⁻（6%）の順に

高かった。

これを全国の傾向と比較すると、27年度PM_{2.5}成分分析結果の全国平均¹⁾では、SO₄²⁻ (28～35%)、NH₄⁺ (12%)、OC (15～20%)、NO₃⁻ (3～6%) とNO₃⁻がほぼ同じ割合であった以外、本市の割合は全国の平均より低かった。

一方、本市ではその他の割合 (43%) が全国平均 (22～28%) に比べてかなり高かった。

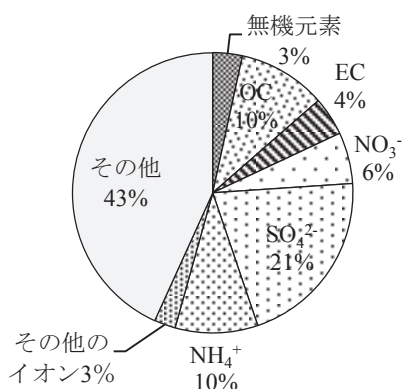


図2 PM_{2.5}成分割合 (27～28年度四季平均値)

3.2 他地域との比較

本市のPM_{2.5}成分濃度が他地域と比べてどのような違いがあるのかを把握するため、県内他3地域との間で、イオン成分 (NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺) 及び無機元素成分 (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn) の濃度²⁾の比較を行った。図3にイオン成分の濃度、図4に無機元素成分の濃度を示した。

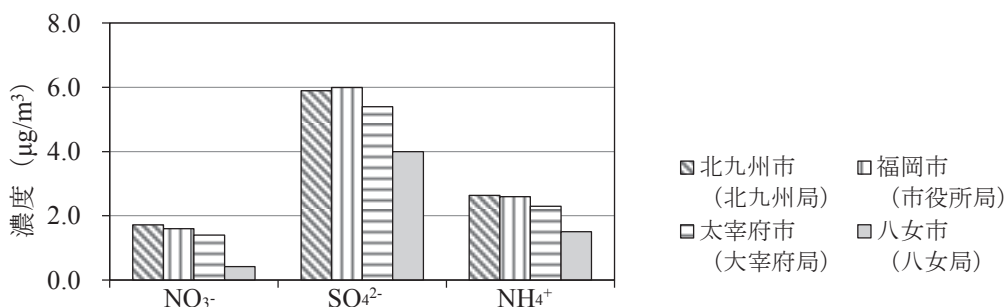


図3 各地域のイオン成分濃度 (27年度四季平均値)

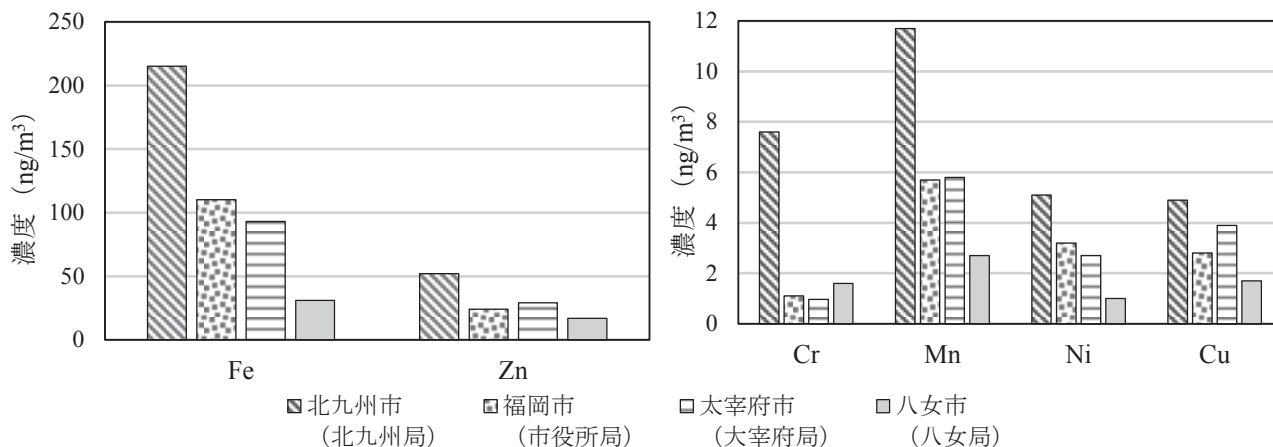


図4 各地域のPM_{2.5}無機元素成分 (Cr, Mn, Fe, Ni, Zn,Cu) 濃度 (27年度四季平均値)

イオン成分については、若干のばらつきはあるものの、本市と比較を行った他地域との間で、大きな違いは見られなかった。

一方、無機元素成分 (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn) では、本市は最も高い濃度を示した。

PM_{2.5}の発生源に関しては、越境汚染と地域汚染の2パターンの発生源を考慮する必要があるが、これらの元素の濃度が高いのは鉄鋼工業の発生源の影響を受けている可能性が推測された。(一般に鉄鋼工業の発生源の指標成分として次の無機元素が上げられる。Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn)³⁾

3.3 PM_{2.5}質量濃度が高濃度となった日 (35 μg/m³以上) の各成分濃度

図5には高濃度日とそれ以外の日の各成分濃度、図6には成分割合を示した。

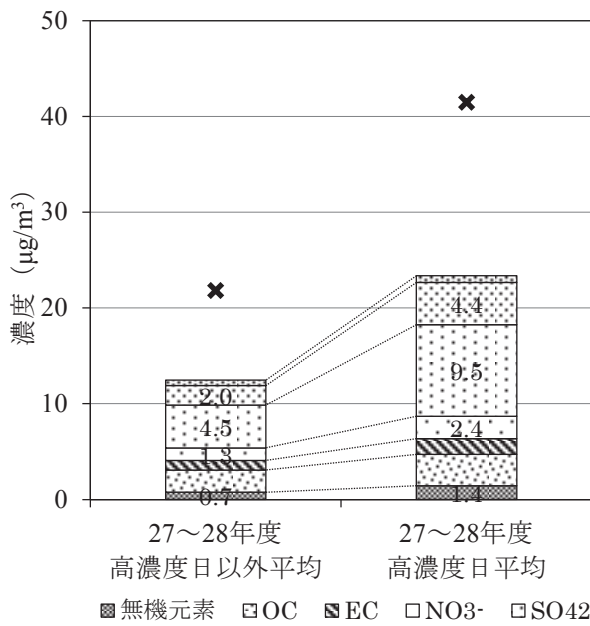


図5 PM_{2.5}質量濃度の高濃度日とそれ以外の日の成分濃度

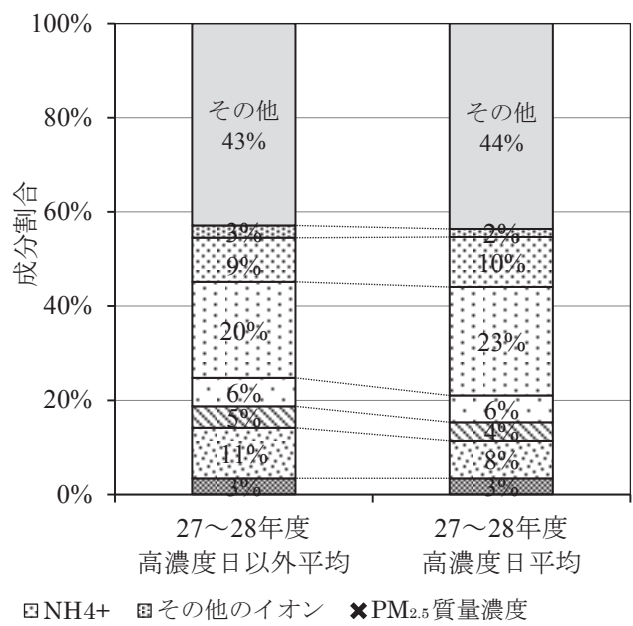


図6 PM_{2.5}質量濃度の高濃度日とそれ以外の日の成分割合

高濃度日以外の日と高濃度日の成分濃度の平均値を比較したところ、SO₄²⁻及びNH₄⁺の濃度が2.1倍、無機元素が1.9倍、NO₃⁻が1.8倍となった他、他の全ての成分で濃度の上昇(1.2～1.6倍)が見られた。

各成分の構成割合は、高濃度日以外の日と高濃度日では、SO₄²⁻の割合が20から23%に増加し、OCが11から8%に減少した以外はほとんど同じ割合であった。

なお、今回の調査期間中煙霧、黄砂などの特徴的な気象が観測された日があったが、これらの気象条件がPM_{2.5}の質量濃度の上昇の一原因とも考えられる。

3.4 特徴的な気象日の状況

図7に特徴的な気象日である黄砂観測日のPM_{2.5}質量濃度と成分濃度を示した。なお、黄砂日のデータが少ないため、過去及び今年度のデータも引用した。

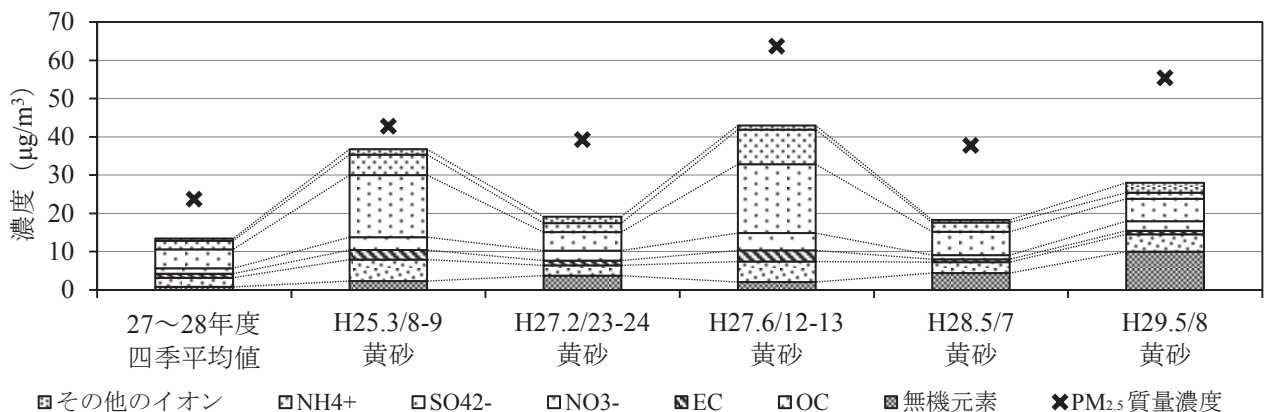


図7 黄砂観測日のPM_{2.5}質量濃度と成分濃度

PM_{2.5}質量濃度は37.8～63.7 μg/m³と、27～28年度の四季平均値(23.7 μg/m³)と比べ高かった。各成分濃度を27～28年度の四季平均値と比較すると黄砂観測日では無機元素成分の濃度が高くなり、これは他地域の傾向と一致した。元素別ではNa, Al, K, Mn, Fe, Zn, As, Pbなど多くの元素で高濃度となった。それ以外の成分では一定の傾向は見られなかった。

4 まとめと今後の取組み

結論として次のようなことが言える。

- ・本市のPM_{2.5}の成分濃度は四季を通じてSO₄²⁻、NH₄⁺が高く、更に冬季ではNO₃⁻も高い。
- ・無機元素成分は、鉄鋼工業の発生源の指標であるMn, Fe, Zn等の濃度が高い。
- ・質量濃度が高濃度になる日では、高濃度以外の日と比べ各成分の濃度が上昇するが、構成割合はSO₄²⁻の割合が上昇、OCの割合が減少する以外はほぼ同じである。
- ・黄砂観測日では無機元素の濃度上昇が見られたが、他の成分では一定の傾向は見られなかった。

今後は各季節の成分分析や国立環境研究所と全国地方環境研究所との共同研究（Ⅱ型研究）に引続き取組むと共に、新たにハイボリウムエアサンプラを用いたPM_{2.5}の化学物質調査（北九州市立大学藍川研究室との共同研究）に取り組むなど、PM_{2.5}の汚染源の解明につながる調査研究を実施して行く。

（参考文献）

- 1) 平成27年度 大気汚染の状況，平成29年3月28日環境省発表資料p45
- 2) 県内他3地域のデータは福岡県のホームページより引用。
- 3) 大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分測定マニュアルの策定について，平成24年4月19日環境省通知，無機元素の多元素同時測定法p18

クレオソート油を含有する家庭用木材防腐剤に含有する
ジベンゾ[a,h]アントラセン等試験法の改良

○苗床江理、野村義夫、森永葉子、久保田正嗣
（北九州市保健環境研究所）

【目的】

クレオソート油は、コールタールを蒸留して得られるもので、芳香族炭化水素や多環芳香族炭化水素、タール酸類など多種類の物質を含有している¹⁾。

当所において、クレオソート油含有の家庭用木材防腐剤中のジベンゾ[a,h]アントラセン等の公定法(平成16年6月15日厚生労働省令第104号)により試験したところ、クレオソート油由来の共雑物質によりGC/MS測定の定量が困難となった事例が生じたため、追加精製などの検討を行った。

今回、基準が設定されている公定法をベースに、簡易な改良によりGC/MS測定が可能となった事例を報告する。

【方法】

1 試料

市内で試買したクレオソート油含有の家庭用木材防腐剤

2 装置及び測定条件

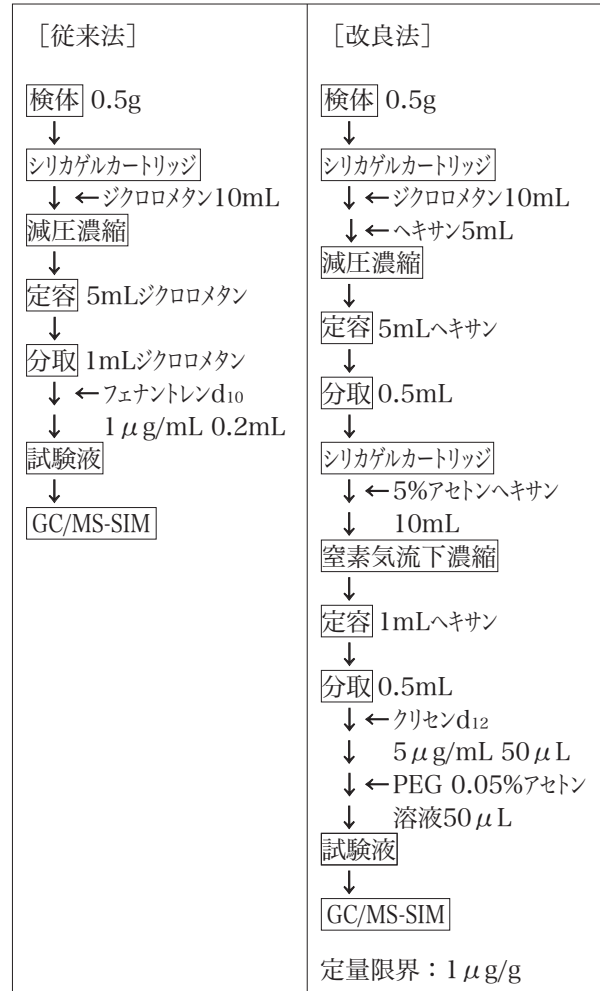
GC/MS:Agilent 6890N/5973MSD
カラム:AgilentJ&W HP-5ms 30m×0.25m×250μm
注入口温度:250°C トランスファーライン温度:280°C
カラム温度:60°C(2min)→25°C/min→300°C(10min)
キャリアガス流量:1.0mL/min
注入方法:スプリットレス(1min) 注入量:1μL
イオン化法:EI 70eV イオン源温度:250°C
測定方法:SIM
モニターイオン:下表のとおり

化合物名	RT:min	定量	確認
ジベンゾ[a,h]アントラセン	16.37	278	276
ベンゾ[a]アントラセン	12.09	228	226
ベンゾ[a]ピレン	14.00	252	250
クリセン-d ₁₂	12.11	240	-

3 試薬等

標準品:ジベンゾ[a,h]アントラセン、ベンゾ[a]アントラセン、ベンゾ[a]ピレン いずれもAccuStandard社製
内部標準原液:クリセン-d₁₂(4mg/mL ジクロロメタン溶液) AccuStandard社製
ポリエチレングリコール(PEG):PEG 300 東京化成工業社製
シリカゲルカートリッジ:Sep-Pak Plus Silica Watars社製
各種溶媒:残留農薬試験用

4 試験溶液の調整



【結果及び考察】

1 追加精製の検討

ジベンゾ[a,h]アントラセン等対象3物質はシリカゲルカラムから1~5%アセトンヘキサンの画分に溶出するとの陣矢らの報告²⁾から、追加精製として5%アセトンヘキサン-シリカゲルカートリッジ法を採用し、色素などの共雑物質を除去できるようになった。なお、今回10mL溶出を採用したが、5mLでも充分可能と確認済みである。

ここで、GC/MS-SCAN TICクロマトグラム(図1)から、改良法において、公定法と比較して共雑物が低減したものの、GC/MSイオン源の保全のためには、更に精製を検討する必要と確認した。

2 内部標準物質の検討

公定法において、内部標準物質としてアセナフテン

-d₁₀、フェナントレン-d₁₀及びクリセン-d₁₂等を用いることができるとされ、これまで当所はフェナントレン-d₁₀を採用していた。

追加精製した試験液にフェナントレン-d₁₀を添加したが、共雑物質の影響を受けて見かけ上のピーク面積が小さくなり、対象3物質の回収率は200%以上にもなり、フェナントレン-d₁₀は内部標準物質としては不適合であると判明した。アセナフテン-d₁₀の保持時間では、共雑物質の影響をより大きく受けるものであった。そこで、内部標準物質をクリセン-d₁₂に変更したところ、クリセン-d₁₂とベンゾ[a]アントラセンと保持時間が近いもののGC/MS-SIM測定において、支障は無かった。

3 試料液中マトリックスの効果低減化の検討

試料液中の共雑物質によるマトリックス効果と思われるピークの立ち上がりが見られた。

標準液のマトリックスとして定量に影響を与えないPEG300³⁾を採用し、試料液と標準液共に0.05% PEG300アセトン溶液の添加を試みたところ、下表のとおり平均回収率(n=5)の改善が見られた。

表 PEG共注入による回収率の改善

化合物名	PEG添加 平均回収率	PEG無添加 平均回収率
ジベンゾ[a,h]アントラセン	116.4%	135.1%
ベンゾ[a]アントラセン	110.2%	102.7%
ベンゾ[a]ピレン	117.8%	121.6%

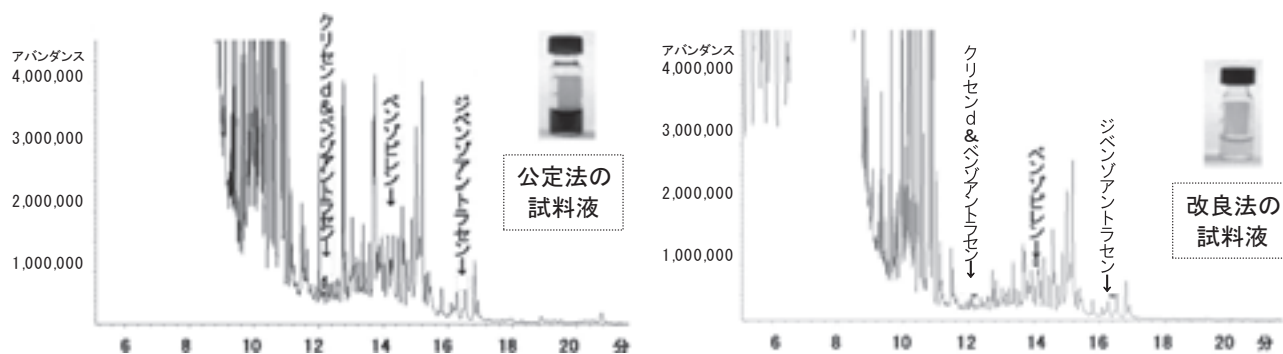


図1 GC/MS-SCAN TICクロマトグラムと試料液の色

【まとめ】

共雑物質の多い検体であっても、公定法をベースに必要な最小限の追加工程で、GC/MS-SIM定量が出来るように改良できた。しかしながら、GC/MSイオン源保全のためには、更に精製の検討が必要である。

【文献】

- 1) 五十嵐良明ら：クレオソート油およびクレオソート油処理木材の試験法について，第41回全国衛生化学技術協議会 208-209,2004
- 2) 陣矢大助ら：底質・土壤中揮発性化学物質の一斉分析法の検討，第7回環境化学討論会講演要旨集
- 3) 株式会社アイスティサイエンス：マトリックス効果による異常回収率の対策について～ PEG共注入による対策～，技術資料



巻貝食中毒事件発生！ ～理化学試験の現場から～

保健環境研究所 衛生化学部門
○苗床江理 久保田昌嗣 森永葉子

1 はじめに

平成29年9月に発生した食中毒事件について、原因物質の特定のために、未経験の理化学試験法に取り組んだ現場の状況や今後に向けての試験法整備等について報告する。

2 食中毒事件の概要

平成29年9月26日、午前4時半頃、夫婦で中央卸売市場にて巻貝を購入し、6時半頃、自ら調理し喫食（二人で6個）。8時頃、めまい、物が二重に見える、おう吐、手の痺れ等の症状を呈し救急搬送された。二人を診察した医師は、巻貝喫食によるテトラミンの中毒症状であると診断した。



テトラミンは、エゾバイ科などの巻貝の「だ液腺」に含まれる神経毒の一種で、加熱調理では分解されない。そのため、「だ液腺」は除去し、水洗いしなければならない。しかし、この「だ液腺」は肉の中にくい込み分かりにくいため、この巻貝に慣れてない人はテトラミン食中毒を惹き起こしやすくなる。なお、このテトラミン食中毒は回復が早く死亡例はない。全国的には数件程度 毎年発生している。

3 原因物質の特定（事件当時）

当日(26日)午後、保健所からテトラミン試験についての口頭依頼があった。

保健環境研究所にとってテトラミン試験自体が未経験であったため、先ず試験法の文献調査を行い、標準品の有無や測定機器の状態確認などを行った。

不運なことに測定機器LCMSMSの故障が判明し、メーカーと協議し、急遽、部品を取り寄せて対応することになった。

翌日(27日)には、厚労省例示法で前処理を行い、定性結果を速報として報告した。

3日目(28日)には、検量線などの測定条件が整い、定量結果を報告した。

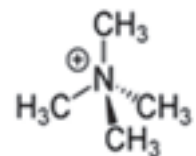
表1 保健環境研究所対応

26日	保健所からのテトラミン試験の口頭依頼 試験法の文献調査 検体搬入（調理残品と未調理巻貝） 検体処理（殻割りなど） 測定機器LCMSMSの調整 LCMSMS故障が判明
27日	取り寄せ部品でLCMSMS測定が可能に前処理 LCMSMS測定（定性） テトラミン検出
28日	検量線領域や試料希釈濃度などの検証 LCMSMS測定（定量） テトラミン濃度報告

4 今後に備えた試験法の改良

食中毒事件発生当時は、厚生労働省例示法に従い、試験を実施した。

しかしながら、3カ月後に試験を再現した際に、厚労省例示法に幾つか問題があることが判明した。そこで今回、それらの問題の解決と緊急時に迅速対応できるようにするため、試験法の改良について検討した。



テトラミン
(テトラメチルアンモニウムイオン)

4.1 LCMSMS測定条件の検討

9月時点では、厚労省例示法のLCMSMSカラム条件で、保持時間4.2分にシャープなテトラミンピークが検出できていた(図1上段参照)が、3カ月後の12月では、大きなテーリングが見られ、再現性も悪く使用できない状態になった(図1中段参照)。これは、カラム保存時に残存溶離液の酸性成分によるカラム分子構造の開裂が原因と推測された。

そこで今回、逆相カラムを選択し、保持時間1.9分であるものの、再現性良く検出できるように改良した(図1下段参照)。

また、10分から5分サイクルと測定時間も半減できた。

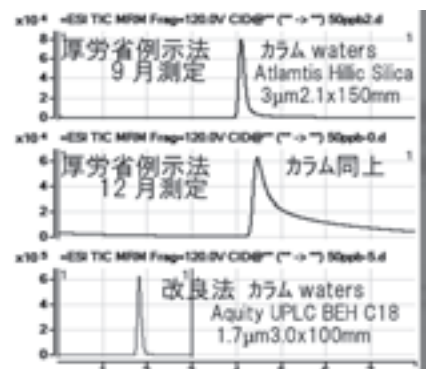


図1 標準品 LCMSMS クロマトグラム

4.2 前処理方法の検討

厚労省例示法では、遠心式限外ろ過の遠心力不足によるろ過不十分などの問題があった。

そこで表2のように改良した。

主な改良点は、次のとおり。

- ① 希釈だけで十分と判断し、遠心式限外ろ過の操作を除外した。
- ② 複数の希釈操作をPP遠沈管による1回とし、使用器具種などを削減した。

改良法の利点は、次のとおり。

- ① 前処理所要時間の半減
早い!
 - ② 使用器具の半減
準備も片づけも簡単!
 - ③ 良好な試験精度
結果もバッチリ!

表2 操作フロー比較

厚労省例示法		改良法	
試料 2g	←メタノール25mL(2回目20mL)	試料 2g	←メタノール25mL(2回目20mL)
ホモジナイズ 3分(2回目は不要)		ホモジナイズ 1分(2回目は不要)	
超音波抽出 15分(2回目同様)		超音波抽出 15分(2回目同様)	
遠心分離 2500rpm10分(2回目同様)		遠心分離 3000rpm5分(2回目同様)	
定容 メタノールで50mL		定容 メタノールで50mL	
ろ過 PTFE0.45μm		希釈 50%メタノールで1000倍に	
希釈 50%メタノールで10倍に		フィルターバイアルろ過 PTFE0.2μm	
遠心式限外ろ過 3500rpm30分		試験溶液	
希釈 50%メタノールで100倍に			
試験溶液			
所要時間	2検体で約3時間 6検体で約5時間	所要時間	2検体で約1.5時間 6検体で約2.5時間
試験精度	平均回収率 79.3% (n=3, サザエ) 変動係数 2.0%	試験精度	平均回収率 83.0% (n=3, サザエ) 変動係数 1.8%

5 検体巻貝のテトラミン濃度

3カ月冷凍保存していた検体の試験結果を表4に示した。持込み巻貝では、だ液腺を含めた身に、およそ400-500μg/gのテトラミンを検出した。個体当たりでは、小さいもので11mg大きいもので30mgのテトラミンを検出した。

持込み調理残品は、醤油などで煮詰めたもので、濃度は570μg/gとやや濃縮していたと推測された。

二人で6個喫食とあるので各々70mg程度摂取したとすると、数十mgで発症（日本中毒情報センター）とあり、食中毒を発症するに十分な量であったと推測された。

表4 持込み巻貝や調理残品のテトラミン濃度

殻付き重量	殻抜き重量	濃度	個体当たり	備考
50g程度	平均23g	460μg/g	11mg	12個体分
60g-80g	平均38g	490μg/g	19mg	10個体分
124g	75g	410μg/g	31mg	1個体分
125g	80g	370μg/g	30mg	1個体分
持込調理残品	42g	570μg/g	24mg	1個体分

6 まとめ

食中毒事件発生当時、測定機器故障トラブルを抱えつつも、厚労省例示試験法で対応できた。

そして今回、その試験法を精度良くより迅速に対応できるものに改良できた。

今後更に、測定機器の管理を徹底し、緊急時試験体制をより完全なものに高めてゆきたい。