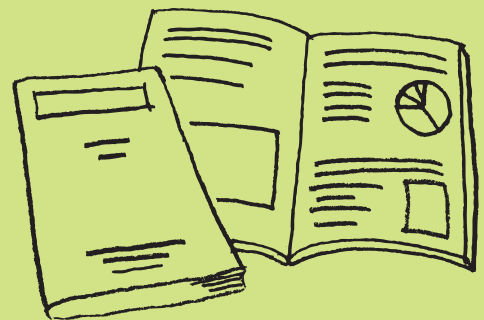


第3 講 演 発 表



粉塵や懸濁物の検鏡等による緊急依頼分析への対応事例の紹介
～響灘ビオトープ謎の粉じん事案及び市内河川の白濁事故への対応～

北九州市保健環境研究所 ○谷崎定二、山口新一

1 はじめに

粉じんなどの固形物について、光学または電子顕微鏡により、外形や成分などの情報を得ることで、その正体を推定することは、公害苦情や事故などの原因にアプローチするうえで重要である。

粉じんを集めて、GC/MS、ICP/MS及びLC/MSを用いて溶出試験や成分試験を行い、測定できる限りの項目の濃度データを集積してもその粉じんの正体解明には至らないが、外形を一目見れば何の粉じんか明らかな場合も多いからである。

今回、市民の苦情や要望により、保健環境研究所で調査を行い、検鏡により原因や正体が判明した二件の事案について報告する。

2 響灘ビオトープ謎の粉じん事案

2.1 事案の概要

響灘ビオトープは、平成24年、北九州市の響灘処分場跡地を整備して開設した日本最大級のビオトープである。生息する生物種は鳥類237種、植物284種、水生昆虫60種が確認されているほか、多くの絶滅危惧種が生息する生物の楽園である。

本年7月7日午前8時ごろ、同ビオトープの指定管理者が場内を巡回点検した際、見学ポイントの一つである見晴し台東側の草地で、植物に灰色の粉じんが付着している状況を確認した。

当該粉じんは、20～50cmの円状または楕円状に付着し、これが100m×50mの範囲にわたって複数箇所点状に点在しているというものであった。

響灘ビオトープは、北九州エコタウンの西の端に位置しており、世界有数のタイヤメーカーの工場や、大規模な石炭コークス工場、非鉄金属のスクラップ工場など、様々な事業所が付近に林立しており、工場に由来する粉じんが降下する可能性はある。このため、施設管理者である環境局では、当該粉じんの由来を明らかにするため、粉じんが付着した植物の一部を採取し、当所に検鏡を依頼してきたものである。



Fig.1 響灘ビオトープ 見晴し台

2.2 粉じんの状況

Fig. 2 に、サンプルの外観写真及び現場写真を示す。サンプルの植物はオヒシバで、主に根元に粉じんが付着していた。指定管理者によると、粉じんは植物の種類を選択して付着しているわけではないとのことであった。また、粉じんは白い大きな粉じんと微細な黒い粉じんの2種類があり、サンプルを動かすと黒い粉じんが飛散した。

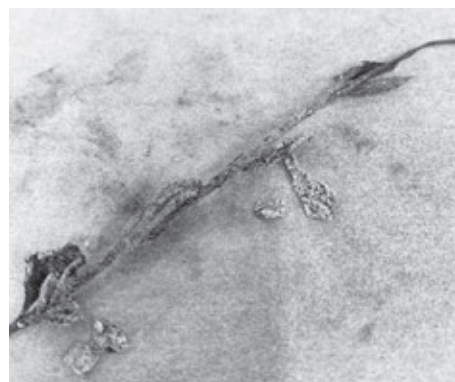


Fig.2 試料(一部)外観

2.3 粉じんの検鏡結果

Fig.3に、当該サンプルの一部を切り取り、光学顕微鏡による写真を示す。白い粉じんは直径約0.2mmの丸い形をしており、一様に破損していた。また、白い粉じんの周りには、黒い粉じんが隙間なく付着しており、一部は白い粉じんの中にも入り込んでいることが確認された。

Fig. 4に、当該の白い粉じんの電子顕微鏡写真(150倍)を示す。中央と左斜め下に見られる丸い袋状のものが、白い粉じんである。白い粉じんは薄皮で構成されており、破れている様子が確認できた。また、袋の奥のほうにラグビーボール状の粒子が入っており、周囲は無数の同型粒子が付着していることが分かった。

Fig. 5に黒い粉じんの電子顕微鏡写真(1,000倍)を示す。当該の粉じんは長径約15 μ m、短径約10 μ mのラグビーボール状の規則的な形状をしており、口が開いたものと閉じているものが見られた。また、顆粒状の小さな粒子が塊となったものも見られたが、これは白い粉じんが破れたものが更に崩壊したものと思われる。

2.4 粉じんの特定

上記の検鏡結果より、黒色の粉じんは、微細ながら同一形状・サイズであることから、生物に由来するものであり、そのサイズから孢子の一種であると考えられた。一方、白色の粉じんは、黒色の粉じんと比べると非常に大きなサイズであり、内部に黒色の粉じんが取まっていた形跡から、孢子嚢であると考えられた。

サンプルの状況は、孢子嚢がいずれも外に向かって破れており、孢子が外部に放出されたあと、枯れて乾燥したものであり、黒い孢子と白い孢子嚢が混合して灰色を呈したものと結論付けた。

なお、孢子サイズおよび孢子嚢の特徴から、当該生物は、粘菌の一種と考えられた。

以上のことから、検鏡により、当該粉じんは工場に由来するものではなく、生物由来であることが分かった。

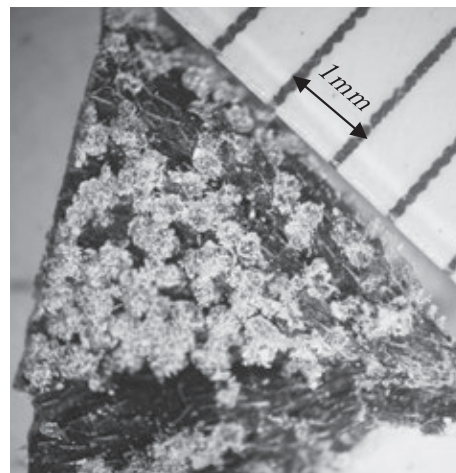


Fig.3 粉じんの光学顕微鏡写真

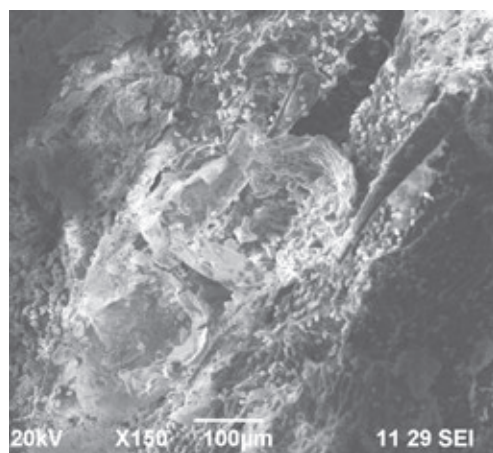


Fig.4 粉じんの電顕写真(150倍)

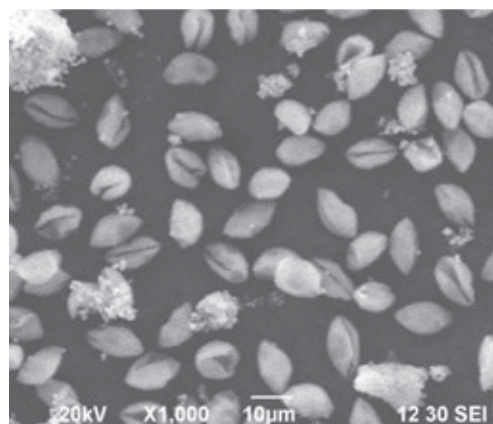


Fig.5 粉じんの電顕写真(1,000倍)

3 市内河川の白濁事故

3.1 事故概要及び行政部局の対応

本市の南西部を流れる河川Cは、流域に親水公園が整備されるなど、市民に愛される河川であるとともに、その下流に水源を抱える地域の重要な一級河川である。

同河川には、東側より河川Bが合流しており、さらに河川B上流では河川Aが合流している。本年7月9日、市内の河川A・河川B合流点付近を河川管理部の緊急工事業者がパトロールしていたところ、広範囲に河川水が白濁している事を確認した。

連絡を受けた公害担当部局（環境局環境監視課）では、水道部局に連絡し、現場河川水を採水して、パックテストによりフェノール、シアン及び六価クロムについて水質の簡易検査を行うとともに、河川A・Bの合流点の河川水を採水し、保健環境研究所に持ち込み、調査を依頼した。

保健環境研究所ではこれに対応し、GC/MS及びICP/MSを用いたサンプル中の化学物質及び重金属類についての緊急検査と併せ、ガラス繊維濾紙により懸濁物質をろ過・乾燥して採取し、電子顕微鏡による検鏡とEDS（エネルギー分散型X線分光器）による成分分析を行った。

一方、水道部局は当該河川が水源に近いことから、河川水を採水しグッピーによるバイオアッセイに供して毒性を確認した。

また、環境監視課では、排出元の特定のため河川管理部と連携して現場周辺の雨水側溝等の調査を開始した。



Fig.6 現場外観

3.2 河川水の水質

Table 1 に環境監視課、水道部局で実施した水質検査の結果を示す。

サンプルは強い白濁を呈していたが、pHがやや高いものの、バイオアッセイの結果から、急性毒性は特に無いものと考えられた。

また、フェノール、シアン、六価クロムはいずれも不検出であり、これらの有害物質による健康影響の心配はないと考えられた。

Table 2 に当所で実施した化学物質及び重金属類、併せて964物質についての水質試験で検出された物質を示す。

河川Aのサンプルからは、特に化学物質や、通常河川水に含まれる濃度以上の重金属は検出されなかった。河川B・Cの合流点では、ごく微量であるが、包材添加材のステアリルアルコールやセチルアルコール、長鎖のアルカンが検出された。また、通常の河川水よりも高い濃度で亜鉛が検出された。

Table 1 水質試験の結果

項目	河川A	河川B・C 合流点
外観	強く白濁	
バイオアッセイ	—	異常行動なし
pH	9.0 - 9.5	—
フェノール	不検出	—
シアン	不検出	—
六価クロム	不検出	—

Table 2 水質(化学物質・重金属)試験の結果(mg/L)

項目		河川A	B・C 合流点
重金属類	ヒ素	0.002	0.003
	亜鉛	ND	0.14
	鉄	1.0	0.2
	マンガン	0.3	ND
	エイコサン	ND	0.00050
化学物質	オクタデカン	ND	0.0014
	ステアリルアルコール	ND	0.009
	セチルアルコール	ND	0.005
	ノナデカン	ND	0.0010
	フェノール	ND	0.00056
	ヘプタデカン	ND	0.0013

3.3 懸濁物質の検鏡結果

Fig. 7に、サンプル中の懸濁物質の電顕写真(1,000倍)を示す。粉末を集める際、濾紙に使用したガラス繊維が混入したため、繊維状のものも映っているが、数 μm レベルの微粒子が塊になっていることが分かった。

Fig. 8にEDSを用いて懸濁物質を定性分析した結果を示す。重金属成分のうち、通常の土壌では検出されないチタンやアルミニウムが多く検出された。また、サンプルの水質検査で検出された亜鉛についても微量ながら確認された。

これらの金属類は、酸化物がいずれも白色の顔料として利用され、特に酸化チタンは、水中に高分散させる技術が確立している。このため、河川の広範囲で白濁したものと考えられる。

これらの金属酸化物は、いずれも天然中に見られるほか、酸化アルミは浄水処理工程で、また酸化チタンは化粧品の材料として使用されており、特に人体への健康影響への懸念はないと思われた。

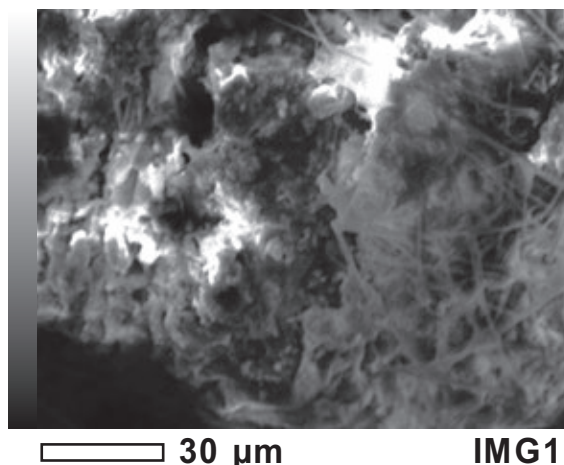


Fig. 7 懸濁物質の電顕写真(1,000倍)

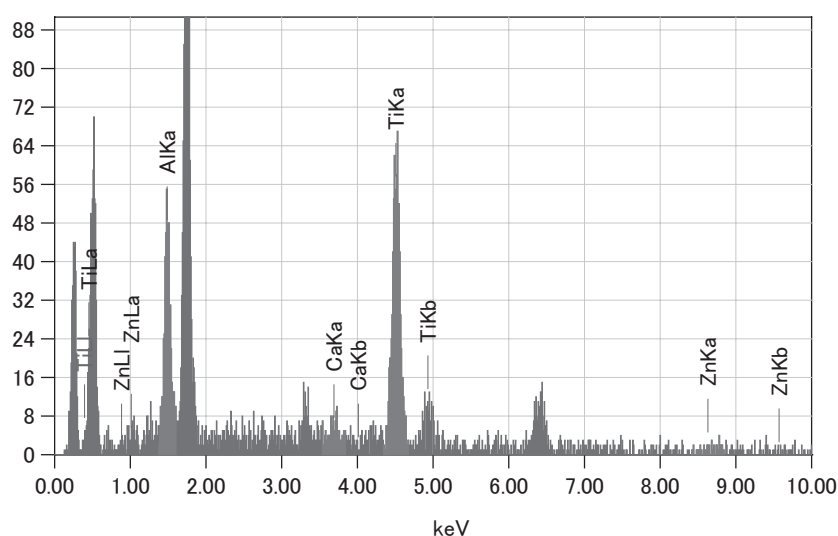


Fig. 8 EDSによる懸濁物質の定性分析結果

3.4 事故処理の概要

河川管理部局は、当該河川に接続する雨水側溝を調査し、白濁の発生源を特定した。発生源は河川A流域に事業所を構える塗装業者であった。

環境監視課と産業廃棄物担当部局(不法投棄の疑いあるため)では、当該事業所に立ち入り、本件についてヒアリングしたところ、当該業者が倉庫の片づけ中、保管していたペンキ缶の底が錆びており、内容物が少しずつこぼれていたため、作業場内の手洗い場に置いていたところ、内容物が流出して雨水側溝を経由し、河川に流れ込み、今回の事態を引き起こしたことが分かった。

環境監視課と産業廃棄物担当部局では、当該業者を嚴重注意の上、作業方法を改善し、二度と同様な事故を起こさないよう指導し、本件終了とした。

なお、河川の白濁は事故発生から3日後には消失しており、その後の市民苦情も見られなかった。

AIQS-DBを用いたPM_{2.5}中の化学物質ターゲットスクリーニング調査

北九州市保健環境研究所 ○佐藤拓、中村悦子、岡田真由
北九州市上下水道局水質管理課 佐藤健司
北九州市立大学環境技術研究所 門上希和夫

【はじめに】

大気中の微小粒子状物質（PM_{2.5}）については、呼吸器系や循環器系に健康影響を及ぼすことが懸念されるため、発生源解明等の目的で成分分析（イオン成分、無機元素成分、炭素成分等）が全国において実施されている。一方、PM_{2.5}に含まれる化学物質に関する調査は、成分分析の対象でないことや高度な分析技術が必要であることから非常に限られており、その存在実態は明らかになっていない。

そこで、本研究ではPM_{2.5}中の化学物質の実態把握を目的として、我々が開発した2種の自動同定・定量データベースシステム（AIQS-DB）を用い、1,461種類の化学物質スクリーニング調査を実施した。本発表ではGC/MS測定対象972物質の調査結果を報告する。

【調査の概要及び測定方法】

調査対象物質：規制対象物質、農薬及び環境中から検出事例のある化学物質等をほぼ網羅した972種類を対象とした（Table 1）。

調査地点：北九州市保健環境研究所屋上（北九州市戸畑区新池）

調査期間及び試料：平成29年11月から平成30年8月にかけてほぼ毎月採取した12試料。

試料の採取法及び前処理方法：環境省「大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分測定マニュアル」を参考に、PM_{2.5}分粒装置付ハイボリウムエアサンプラに石英繊維製フィルター（8×10インチ）をセットし、流量1,000L/分で24時間試料を採取。フィルターの半分をジクロロメタン50mlで20分間超音波抽出後、全量を窒素気流下で濃縮、ヘキサン転溶して最終液量を1mlとし、内標準溶液（島津GLC 560294）を加えてGC/MS/MSの測定試料とした。

分析条件：GC/MS/MSの測定条件をTable 2に示す。AIQS-GCを用いScan測定データを解析し、データベースに登録された保持時間とマススペクトルの類似度から同定を行い、登録検量線から定量を行った。また、有機塩素系農薬やPCBsなどのPOPsはSRM測定した。

Table 1 Target Substances

Substance classification		Number
Chemicals consisting of C and H	Aliphatic, PAHs, PCBs, Others	190
Chemicals consisting of C,H and O	Phenols, Others	160
Chemicals containing N	Aromatic amines, Nitro compounds, Others	113
Pesticides	Insecticide, Herbicide, etc	453
Others	PPCPs, Chemicals containing P	56
Total		972

Table 2 GC/MS/MS Conditions

GC/MS/MS	Shimadzu GCMS-TQ8040
Column	DB-5ms(30m×0.25mm, i.d.; film 0.25µm)
Column oven	40°C (1min)–8°C /min–310°C (4min)
Temp.	Injection:250°C ,Interface:300°C , Ion source:200°C
Measurement	TIM :45-600u/scan, 0.3s/scan,SRM

Survey of micro-pollutants in PM_{2.5} by target screening methods using AIQS-DB

Hiroshi Sato¹, Kenji Sato², Etsuko Nakamura¹, Mayu Okada¹, Kiwao Kadokami³

(¹ Kitakyushu Inst. Health and Environ. Sci., ² Kitakyushu Water and Sewer Bur., ³ Univ. Kitakyushu)

【結果と考察】

試料12検体の分析結果をFigure 1に示す。12回の調査を通じて脂肪族化合物やPAHsなど合計103種類の化学物質が検出された。燃料に含まれるn-アルカンや可塑剤として使用されるフタル酸エステルなど一般的に広く利用されている物質が比較的に高濃度で検出された。さらにPAHsは28物質と分類した物質群の中で最も多く検出された。一方、農薬類はほとんど検出されなかったが、クロルデン類やヘキサクロロベンゼンといったPOPsが検出下限値未満ではあるが確認された。これらの検出濃度は極微量であったことから健康リスクは低いものと思われる。

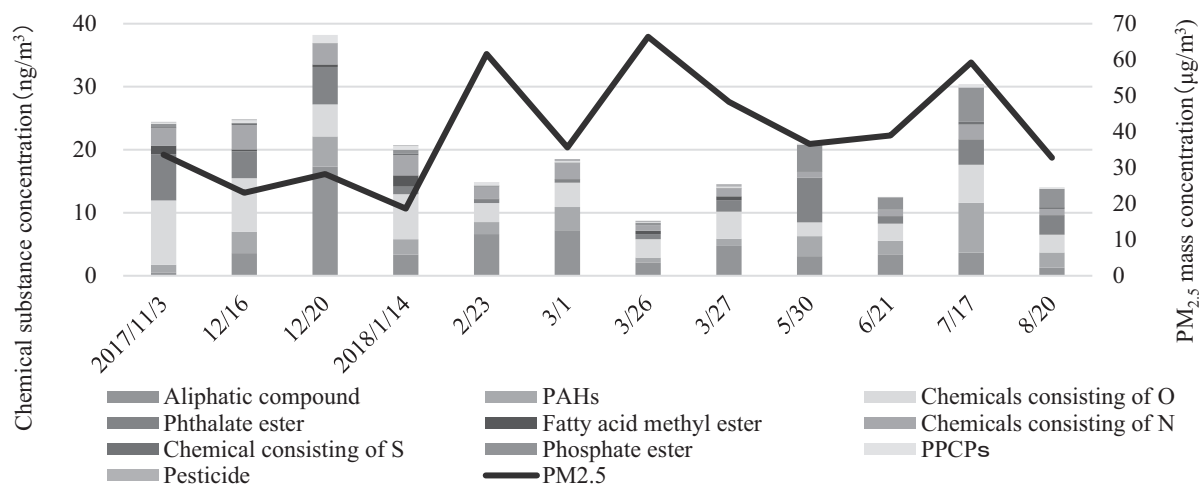


Figure 1 Detected concentrations of each chemical group and PM 2.5 mass

次にPAHs組成比から、その発生源の推定を試みた。PAHsの発生源推定に関してはいくつかの報告がある¹⁾が、本研究ではFluorantheneとPyreneの組成比 (Flu/ (Flu+Pyr))、Indeno (1,2,3-cd) pyreneとBenzo (ghi) peryleneの組成比 (Idp/ (Idp+BgPe)) を用いて解析した (Table 3)。その結果、期間を通じて (Flu/ (Flu+Pyr)) は >0.5、(Idp/ (Idp+BgPe)) は 0.45 ~ 0.55 の範囲にあり、ともにバイオマス及び石炭燃焼由来の可能性が高いことが示唆された。

さらにPAHs濃度と気温との関係について考察した。大気粒子中のPAHs濃度は、一般的に夏季よりも冬季に高くなる傾向がある。これは、冬季に燃料使用量が多くなり、大気中に放出され拡散するPAHsが増えることやPAHsの昇華性が夏季よりも冬季のほうが低いことなどから考えられる。しかし、本調査では、これらの定説と異なり、季節(気温)と相関が見られない結果であった。

【謝辞】

試料採取にご協力いただいた北九州市立大学の藍川昌秀教授に感謝いたします。

【参考文献】

1) 宮脇 崇ほか：福岡県保健環境研究所年報 43 (2016) 59-64.

Table 3 Estimation of origin by PAHs composition ratio

Source	Flu/(Flu+Pyr)	Idp/(Idp+BgPe)
petroleum(volatilize)	<0.40	<0.20
petroleum(combustion)	0.40-0.50	0.20-0.50
biomass and coal combustion	>0.50	>0.50
range of composition ratio	0.57-0.65	0.45-0.55
average	0.62	0.51
source identification	biomass and coal combustion	biomass and coal combustion

AIQS-DBを用いたPM_{2.5}中の化学物質ターゲットスクリーニング調査

北九州市保健環境研究所 ○佐藤拓、濱田一志、山口新一
北九州市立大学環境技術研究所 門上希和夫

1 はじめに

大気中の微小粒子状物質(PM_{2.5})については、呼吸器系や循環器系に及ぼす健康影響が懸念されるため、発生源解明等の目的で成分分析(イオン成分、無機元素成分、炭素成分等)が全国において実施されている。

一方、PM_{2.5}に含まれる化学物質に関する調査は、成分分析の対象でないことや高度な分析技術が必要であることから非常に限られており、その存在実態は明らかになっていない。

そこで、本研究ではPM_{2.5}中の化学物質の実態把握を目的として、我々が開発したGC/MS用とLC/MS用の自動同定・定量データベースシステム(AIQS-DB)を用い、PM_{2.5}に含まれる1,325種類の化学物質スクリーニング調査を実施した。本発表では、LC/MS測定対象484物質の調査結果を報告する。

2 調査の概要及び測定方法

(1) 調査対象物質

調査対象物質を表1に示す。農薬、医薬品及びパーソナルケア製品(PPCPs)など484種類の難揮発性化学物質を対象とした。

(2) 調査地点

北九州市保健環境研究所屋上(北九州市戸畑区新池)

(3) 調査期間及び試料数

2017年11月から2018年11月にかけて、概ね月1回程度、計14試料を採取した。

(4) 試料の採取及び前処理方法

環境省の「大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアル」を参考にして行った。

ア PM_{2.5}分粒装置付のハイボリウムエアサンプラに石英繊維製フィルター(8×10インチ)をセットし、流量1,000L/分で24時間試料を採取した。

イ フィルターの半分をメタノール50mlで20分間超音波抽出後、全量を窒素気流下で濃縮して最終液量を0.5mlとした。これに内標準溶液(イマザリル-d5等の混合溶液)を加えてLC/QTOF-MSの測定試料とした。また、試料採取前後のフィルターの重量を測定し、PM_{2.5}の質量濃度を算出した。

また、試料採取前後のフィルターの重量を測定し、PM_{2.5}の質量濃度を算出した。

(5) 分析条件

LC/QTOF-MSの測定条件を表2に示す。AIQS-DBを用い、プレカーサーイオン及び2種のプロダクトイオンの精密質量、それらのイオン強度比、プロダクトイオンのマススペクトル、保持時間などを用いて同定を行い、登録検量線から定量を行った。

表1 調査対象物質

物質分類		物質数
農薬類	殺虫剤、殺菌剤等	296
PPCPs	抗生物質、鎮痛剤、紫外線吸収剤等	174
化学薬品	腐蝕防止剤等	10
その他	アルカロイド等	4
合計		484

表2 LC/QTOF-MSの測定条件

装置	SCIEX X500R QTOF system
カラム	GLScience ODS-4 HP (150mm,2.1mm,3μm)
カラム温度	40℃
流量	0.3mL/min
移動相	A:5mM CH ₃ COONH ₄ in H ₂ O B:5mM CH ₃ COONH ₄ in CH ₃ OH
グラジエント	(95:5) 0min→(5:95) 30min-40min →(95:5) 40.01min-50min
注入量	2 μL
イオン化法	ESI-positive
測定方法	SWATH® (Scan, SRM)

3 結果と考察

調査結果概要を表3、試料毎の検出物質数を表4に示す。調査期間を通じて、49種類の物質が検出された。一試料から検出された物質数は7～27種類とばらつきが見られた。7～9月に採取した試料において多くの物質が検出されたが、その内訳として農薬類が多く検出されていることが確認された。

検出濃度は非常に低く、同時に測定した半揮発性化学物質と比較¹⁾しても1/100～1/1000の濃度レベルとなっていた。

次に物質分類ごとの検出物質数及び濃度範囲を表5に示す。

総検出物質数49種類のうち38種類が農薬類であったが、検出濃度はいずれも低濃度であった。農薬類のうち、14試料全てから検出された物質は、プロポキスル及びカルベンダジムの2物質であった。

農薬類は、農作物の育成を保護する目的で使用されるため、一般的に農作物の栽培が盛んな春から秋にかけて多く使用され、使用される種類もほとんどが殺虫剤、除草剤と言われている。しかしながら、今回の調査期間中の全試料から検出された農薬2物質は、衛生害虫用殺虫剤（ゴキブリ駆除用）の成分であるプロポキスルと家庭用防カビ剤の成分であるカルベンダジムであった。これらは、一般家庭において広く使用されていると推測されることから、全調査期間を通じて検出されたものと推察される。

PPCPsでは、ヒト用紫外線吸収剤（UVフィルター）として使用されているEHMC（メトキシケイヒ酸エチルヘキシル）、ベンゾフェノン-3及びオクトクリレンが検出された。特にEHMCは、調査期間中の半数以上の試料から検出された。これらの物質は様々な化粧品等に配合されているため、多くの試料から検出されたものと考えられる。

その他物質として、ニコチン代謝物であるコチニンも全14試料から検出された。

4 まとめ

北九州市域におけるPM2.5中の難揮発性化学物質(484種類)の調査を行ったところ、低濃度ではあったがプロポキスル(殺虫剤)、カルベンダジム(殺菌剤)、EHMC (UVフィルター)、コチニン(ニコチン代謝物)など、一般家庭や日常生活由来と推測される物質が検出された。

5 謝辞

試料採取にご協力いただいた北九州市立大学の藍川教授に感謝いたします。

(引用文献)

1) 第28回環境化学討論会要旨集(2019) 309-310

表3 調査結果概要

調査期間	2017.11～2018.11
試料数	14
検出物質数	7-27
総検出物質数	49
総検出濃度、ng/m ³	0.034-0.35

表4 試料毎の検出物質数

	農薬類	PPCPs	化学薬品	その他	合計数
2017.11.3	6	4	2	1	13
2017.12.16	2	3	2	1	8
2017.12.20	4	2	2	1	9
2018.1.14	5	3	2	1	11
2018.2.23	5	2	0	0	7
2018.3.1	7	2	0	0	9
2018.3.26	9	2	0	0	11
2018.3.27	9	1	0	0	10
2018.5.30	7	2	2	0	11
2018.7.17	11	4	2	0	17
2018.8.20	13	5	2	0	20
2018.9.5	19	6	2	0	27
2018.10.16	8	4	2	0	14
2018.11.4	5	4	2	0	11

表5 検出物質数及び濃度範囲

物質分類	検出物質数	検出濃度(ng/m ³)
農薬類	38	0.000035～0.056
PPCPs	8	0.000035～0.044
化学薬品	2	0.000035～0.0056
その他	1	0.000035～0.0077
合計	49	0.000035～0.056