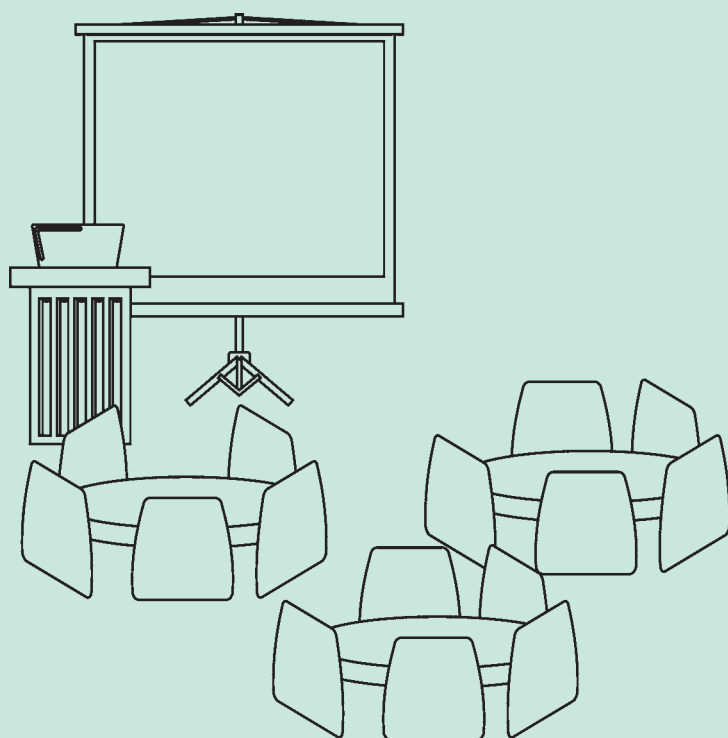


3 そ の 他



1 国際協力

当研究所では、昭和61年度から主に(独)国際協力機構(JICA)の国際研修員を受け入れている。

研修内容は、主に環境分析と保健検査の実習である。

令和3年度については、下記のとおり食品安全行政コースがオンデマンド方式で開催された。

表1 国際研修

実施期日	研修コース名	研修員人数
10～12月	食品安全行政コース	7名

2 技術研修

当研究所では、市内外の公的研究機関などを対象に職務に関連した様々な技術研修を行っている。令和3年度はインターンシップ研修を行う予定であったが、コロナ禍のため受け入れを中止した。

3 講師派遣

当研究所では、他機関における講演会や学習会等への講師派遣を行っている。令和3年度は1件で、表2のとおりである。

表2 講師派遣

期日	講義内容	依頼機関	人数
12/24	食品中の化学物質	北九州市立年長者 研修大学校「周望 学舎」	35名

4 視察・施設見学

当研究所では、国や他の自治体職員の視察や、学校や市民の学習会における施設見学を受け入れている。

5 会議・学会・研修会への参加

令和3年度は表3のとおりである。

表3 会議・学会・研修会への参加

開催日		会 議 等 の 名 称	開催地等
管理部門・総合	5/12	令和3年度地方衛生研究所全国協議会第1回理事会・総務委員会	W E B
	6/4	令和3年度地方衛生研究所全国協議会臨時総会	W E B
	7/29	令和3年度地方衛生研究所全国協議会九州支部総会及び全国環境研協議会九州支部総会	書 面
	9/1	令和3年度地方衛生研究所全国協議会第1回地域ブロック会議	W E B
	9/2～3	令和3年度指定都市衛生研究所長会議	書 面
	11/18	令和3年度地方衛生研究所全国協議会第2回理事会・総務委員会	W E B
	12/7	令和3年度全国環境研協議会第2回理事会	W E B
	12/9	令和3年度地方衛生研究所全国協議会第2回地域ブロック会議	W E B
	12/20	令和3年度第72回地方衛生研究所全国協議会総会	W E B
	2/3	第50回全国環境研協議会総会及び令和3年度地方公共団体環境試験研究機関等所長会議	W E B
環境部門	4/28	河川プラスチックごみ対策研究会合(Ⅱ型共同研究)	W E B
	6/1	全国環境研協議会第1回理事会	W E B
	9/14	令和3年度 大気環境モデリング分科会 年会 講演年会	W E B
	9/29	令和3年度精度管理九州ブロック会議	W E B
	11/2	PM2.5成分分析データ詳細解析グループ会合(Ⅱ型共同研究)	W E B
	11/16	河川プラスチックごみ対策研究会合(Ⅱ型共同研究)試料採取デモ	太宰府市
	11/18～19	第48回環境保全・公害防止研究発表会	W E B
	1/17～18	令和3年度化学物質環境実態調査環境科学セミナー	W E B
	2/16～17	第37回全国環境研究所交流シンポジウム	W E B
	2/25	大気汚染シミュレーション支援システム講習会	W E B
	3/18	第56回日本水環境学会年会併設研究集会	W E B
衛生化学部門	7/16～2/8	食品衛生検査施設信頼性確保部門責任者等研修会	W E B
	7/16	令和3年度第1回分析班会議(全国油症治療研究班会議)	福岡市
	10/7	第47回九州衛生環境技術協議会(衛生化学分科会)	W E B
	11/5	地方衛生研究所全国協議会近畿支部自然毒部会	W E B
	11/25～26	第58回全国衛生化学技術協議会年会	W E B
	1/20	令和3年度第2回分析班会議(全国油症治療研究班会議)	福岡市
	1/21	衛生理化学分野研修会	W E B
	2/2	実験動物管理者等研修会	W E B
	2/25	令和3年度地方衛生研究所九州ブロック模擬訓練検討会	W E B
微生物部門	5/15～6/14	第70回日本医学検査学会	W E B
	6/30～7/1	衛生微生物技術協議会第42回研究会	W E B
	10/22	令和3年度地域レファレンスセンター連絡会議	W E B
	11/25	令和3年度地方衛生研究所地域専門家会議(九州ブロック)	福岡県
	1/24～25	令和3年度検査機関に対する検査能力・精度管理等の向上を目的とした講習会	W E B
	1/26～27	第35回公衆衛生情報研究協議会総会	W E B
	2/17～18	令和3年度希少感染症診断技術研修会	W E B

第3 講 演 発 表



水質事故・苦情に係る検査依頼への対応力向上の取り組み

環境部門 池田 隆史

1 はじめに

保健環境研究所では、水質事故や苦情(油流出、白濁等)発生時に環境監視部門や河川管理者等(以下「検査依頼者」という。)から依頼を受け、水質検査を実施している(図1)。

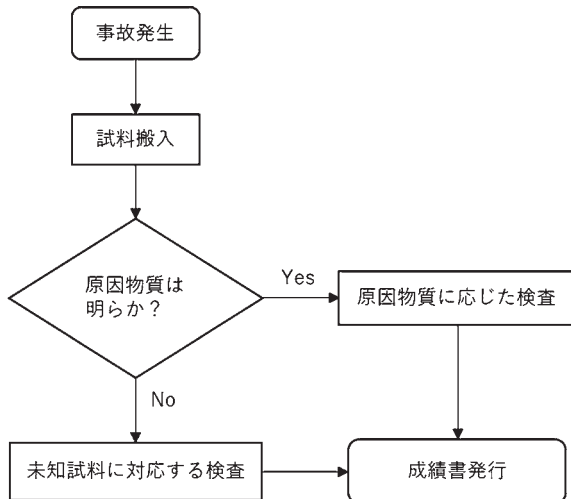


図1 検査依頼への対応フロー

事故や苦情の原因物質が不明である、いわゆる「未知試料」については、(1) ICP/MSによる重金属類(排水基準項目)の定量分析、(2) GC/MSによる農薬等化学物質の定性・半定量分析(NAGINATA)を実施している(図1中の「未知試料に対応する検査」)。

この場合、試料採取地点の基準適合性や有害性を確認できる点で有意義であるが、事故や苦情の原因につながる情報が十分に得られない場合もある。

市民の安全性の確認に加え、検査依頼者は、検査結果を含む諸情報を基に事故原因者を特定し、行政指導等を行なう場合があり、原因の特定につながり得る情報を提供することは重要である。

そこで、未知試料に対応する検査を実施する際に原因の特定につながり得る情報を効果的に入手するために、現行の検査方法を精査・拡充するとともに、苦情事案に関する必要な検査体制を整備した。また、今回整備した実施手順に従い、新たな視点で過去のデータを解析した結果、若干の知見を得たのであわせて報告する。

2 実施内容

(1) 他地環研の対応状況の整理

「河川」、「白濁」、「苦情」等の単語でインターネットを検索した。該当する地環研の報告書のうち、水質事故や苦情発生時の対応について詳細に記載されていた報告書を抽出し、内容を整理した^{1)~7)}。原因物質を判断する際に参考となる情報を以下に記載する。

ア 白濁原因候補製品及び元素

元素	Ca	Mg	Ca、S	Na	Zn、Ti
主な製品	コンクリート	苦土肥料	石灰硫黄合剤	入浴剤	水性塗料

イ 水性塗料について

チタンとともにHS-GC/MSでテキサノール(造膜助剤)が検出される事例あり。

ウ 土砂等について

カルシウム、マグネシウム、ケイ素等土砂に含まれる成分が検出される事例あり。

エ 赤色汚濁について

鉄分が原因と推測した事例やマンガン由来と推測した事例あり。

オ 油流出(黒色油)の場合

HPLCでベンゾ[a]ピレンを高濃度で検出し、コールタールを原因と判定した事例あり。

カ 動植物油について

誘導体のGC/MS測定により同定した事例あり。誘導体化を避ける簡便な判別法として、HS-GC/MSでヘキサナール等のカルボニル化合物を検出する方法の提案あり。また、ヘキサン抽出GC/MS測定により乳化剤を検出し、原因特定を支持した事例あり。

キ 油膜について

鉄細菌の活動の結果発生した酸化鉄被膜の誤認事例あり。

(2) 当所で実施する検査内容の整理

上記(1)の情報を基に、当所で実施する検査内容をまとめた(表1)。

現在実施している(1) ICP/MSによる重金属類(排水基準項目)の定量分析、(2) GC/MSによる農薬等化学物質の定性・半定量分析(NAGINATA)に加え、下表に記載する機器を使用した検査が実施可能であると考え、機器やソフトウェアの取扱手順書を作成した。

表1 未知試料に対応する検査時に今後実施する検査内容

機器種類	実施内容	目的
GC/MS	ライブラリ検索の実施	化学物質の検出(農薬等)
HS-GC/MS	ライブラリ検索の実施	化学物質の検出(塗料の添加剤等)
ICP/MS	定性・半定量分析の実施	金属の検出(塗料等)
SEM-EDS	外観の観察、定性	金属の検出(塗料等)

(3) 過去データの解析

上記(2)の検査の有用性を確認するため、過去の河川白濁事案の際にGC/MSで測定したTICクロマトグラムを解析した。

ア 事案の概要

令和元年度に発生した河川白濁事案。重金属類は定量下限(排水基準の1/100)程度の値であり、GC/MSでも特徴的な化学物質は検出されなかった。なお、環境監視部門の調査により、河川近傍の塗装業者が誤って塗材を流出させていたことが後に判明している。

イ 方法

TICクロマトグラムを解析用ソフト「MassHunter Unknowns Analysis」でデコンボリューションし、NIST20ライブラリと照合した。なお、デコンボリューションとは複雑な混合物から1つの信号を抽出するアルゴリズムであり、複雑な夾雑成分中のピーク検出に応用されている⁸⁾。

ウ 結果

一致ファクタが95以上の化合物のうち、コンポーネント面積が大きな化合物は溶剤、インキ溶剤等として用いられる物質であった。表2に一致ファクタが95以上且つコンポーネント面積が上位の3化合物を示す。

表2 TICクロマトグラム解析結果

化合物名	一致ファクタ	コンポーネント面積	主な用途
2-(2-ブトキシエトキシ)-エタノール	98.2	104,484,571	溶剤
2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール	97.0	61,527,907	インキ溶剤、可塑剤原料
ジプロピレングリコール	95.4	15,878,500	印刷インキ原料、作動油

検量線を作成していないため、定量性については正確に言及することはできない。しかし、コンポーネント面積値の結果から、当該試料には溶剤、インキ溶剤等が多く含まれている可能性が示唆された。

当該事案ではSEM-EDSによりチタンが観測されていたため、TICクロマトグラムの新たな解析結果と合わせることで、「塗料が白濁原因である可能性が高い」と環境監視部門に報告でき、原因者の特定に寄与できていた可能性が示された。

3 まとめ

原因物質不明の検査依頼では、検査依頼者が原因者を特定し、再発防止策を講じることができるよう、原因の特定につながり得る情報を提供することは重要である。今回、原因の特定につながり得る情報を効果的に入手するために必要な検査体制を整備した。

また、過去に測定したGC/MSのTICクロマトグラムを改めて解析した結果、今回整備した実施手順の有用性が示された。

4 参考文献

- 1) 京都府保環研年報 第63号(2018) 35-39
- 2) 京都府保環研年報 第65号(2020) 31-33
- 3) 宮崎県衛生環境研究所年報 第24号(平成24年度) 92-96
- 4) 福岡市保健環境研究所報 第33号(平成19年度) 69-73
- 5) 横浜市環境科学研究所報(2018) 12-16
- 6) 岡山県環境保健センター年報(2006) 25-29
- 7) 神奈川県環境科学センター研究報告(2007) 54-59
- 8) アジレント・テクノロジー株式会社アプリケーションノート(2019), 5994-0916JAJP

HPLC-ICP/MSによる大気粉じん中の六価クロム化合物の測定について

環境部門 ○岡田 真由、谷崎 定二

1 概要

大気粉じん中のクロム化合物の存在形態は、主として三価クロム化合物及び六価クロム化合物(以下、六価クロム)である。六価クロムは発がん性等の健康影響が特に問題視されており、大気汚染防止法における有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質のうち優先取組物質であることから、環境大気における濃度の実態把握は重要である。

有害大気汚染物質測定方法マニュアル(以下、有害大気マニュアル)では、平成30年3月に大気粉じん中のクロムの形態別測定方法が追加されており、分析法としてイオンクロマトグラフ-ICP/MS法及びイオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法が指定された¹⁾。他自治体ではすでに大気粉じん中の六価クロムの測定を開始しているところもあるが、本市では現在のところ実施していない。

今回、HPLC-ICP/MSを整備し、強アニオン交換機能を有するHPLCカラムを採用してイオンクロマトグラフ-ICP/MSと同等の機能を持たせ、大気粉じん中のクロムの形態別測定を検討した。その結果、有害大気マニュアルで要求する精度管理(操作ブランク及び目標定量下限値)について満足できることが明らかとなった。

また、同法により保健環境研究所屋上で採取した大気粉じん中の六価クロム濃度を測定したので併せて報告する。

2 装置及び分析操作

測定装置には、Agilent LC1200 及びAgilent ICP/MS7800を用いた。

HPLCはイオンクロマトグラフの構造に近づけるため、配管等の金属と溶離液が接触する部分をできるだけ樹脂のパーツに置き換えた。気液分離には標準の同軸ネブライザーを用いHPLCカラム出口の配管を接続してICP/MS側に試料を導入して測定した。分析条件を表1に示す。

表1 分析条件²⁾

HPLC条件	HPLC	Agilent LC1200series
	カラム	Agilent社製 Bio SAX, NP5, 4.6×50mm
	溶離液	30mM硝酸アンモニウム5mMEDTA (pH7) (アイソクラティック)
	流速	0.4ml/min
ICP/MS条件	注入量	100 μ L
	ICP-MS	Agilent ICP/MS7800
	キャリアガス流量	1.03L/min
	サンプリング位置	10mm
	試料導入	ネブライザー
	測定質量数	m/z 52
	コリジョンモード	He 3.5mL/min

なお、標準液には市販の重クロム酸カリウム (K_2CrO_7) 溶液を適宜希釈して使用した。この分析条件に従って標準液 (5.0ng/mL) を測定した際のクロマトグラムを図1に示す。併せて0.1～5.0ng/mLの範囲での検量線を図2に示す。クロマトグラムにおいては、特段の妨害は見られず、検量線も良好な直線性を示した。

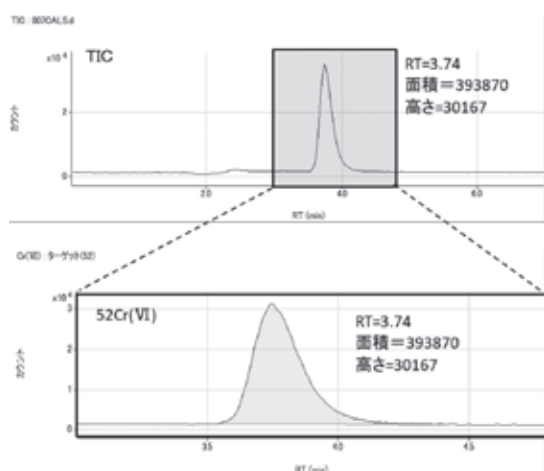


図1 標準液のHPLC-ICP/MSクロマトグラム

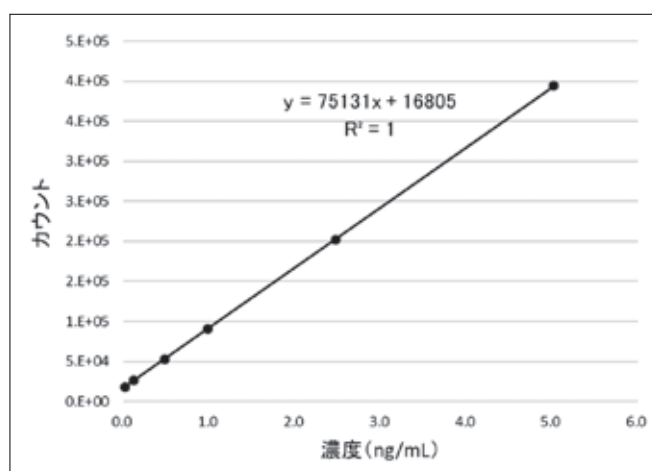


図2 検量線(0.1～5.0ng/ml)

3 分析精度の確認

有害大気マニュアルの分析精度を満足しているか確認するため、HPLC-ICP/MSによる六価クロムの測定における操作ブランク及び定量下限について検討した。

3.1 操作ブランク試験

直径47mmの5Cろ紙を酸洗浄した後、0.12mol/L炭酸水素ナトリウムを含浸したもの(以下、アルカリ含浸フィルタ)を用意した。これを有害大気マニュアルに従って、超純水5mLを用いて超音波抽出しクロマトディスクでろ過しHPLC-ICP/MSにより測定して操作ブランクとした。この操作を5回繰り返した結果、平均値は0.016ng/m³(大気試料7.2m³換算)であった。有害大気マニュアルに規定する操作ブランクの目標値は0.04ng/m³であり、目標値よりも十分小さいことを確認した。

3.2 定量下限値の確認

3.1の操作ブランク試験の標準偏差から求めた定量下限値は0.047ng/m³(検出下限値 0.014ng/m³)となった。有害大気マニュアルに規定する目標定量下限値は0.08ng/m³でありこれを満足できることを確認した。なお、検量線の最低濃度の標準液を5回定量した結果の標準偏差から求めた定量下限値は、0.041ng/m³であった。以上のことから、今回検討した分析法は有害大気マニュアルが要求する分析精度を満足できることが分かった。

4 測定

4.1 サンプルング

保健環境研究所(戸畑)屋上において、冷凍保存したアルカリ含浸フィルタを用い、大気試料を5検体サンプルングした。

表2に試料採取日、当日の天気、平均気温及び吸引量を示す。吸引速度は5L/minで、試料採取時間は概ね午前11時～翌日午前11時の24時間であった。

なお、平均気温は気象庁のHPで八幡の気温を参照した。

4.2 分析

サンプルングに用いたアルカリ含浸フィルタを前処理し、HPLC-ICP/MSにより測定した。

測定結果を表3に示すが、検出下限値(0.014ng/m³)未満～0.84ng/m³の濃度であった。このうち、令和4年1月6日の測定結果は0.84ng/m³と、EPAの10⁻⁵リスクレベル基準(0.8ng/m³)を超過していた。図3に、この試料のHPLC-ICP/MSクロマトグラムを示すが、特に妨害・ノイズも見られず支障なく測定できた。

なお、大気粉じん中の六価クロム濃度を測定している他自治体の測定結果と比較すると、福岡市0.028～0.19ng/m³⁴⁾、川崎市0.16～1.0ng/m³⁵⁾(令和2年度)と濃度レベルは同程度であった。

5 まとめ

HPLC-ICP/MSを用いた六価クロムの分析を検討した。今回検討した分析法は、有害大気マニュアルの分析精度を満足していることを確認した。また、保健環境研究所屋上で採取した大気試料を5検体測定した結果、六価クロムは検出下限値未満～0.84ng/m³の濃度であった。

6 文献

- 1) 環境省 有害大気汚染物質測定マニュアル 大気粉じん中の六価クロム化合物測定方法(アルカリ含浸フィルタ捕集-イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法)(平成30年3月作成)
- 2) Agilent Technologies 六価クロム化合物測定方法としての高速液体クロマトグラフ-誘導結合プラズマ質量分析法, アプリケーションノート, LC-201902WN-001, 2019
- 3) 気象庁 過去の気象データ検索 <https://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php?>
- 4) 福岡市 福岡市大気測定結果報告書 令和2年度(2020年度)版, p97-100, 2021
- 5) 川崎市 HP「大気汚染物質の環境モニタリングの測定結果」(令和4年4月1日閲覧)
<https://www.city.kawasaki.jp/300/page/0000121169.html>

表2 試料採取日

採取日	天気	平均気温(℃) ³⁾	吸引量(m ³)
R3.12.23	晴れ	10.4	7.1998
R4.1.4	晴れ/曇り	7.9	7.1999
R4.1.5	曇り/雨	7.2	7.1998
R4.1.6	晴れ/曇り	8.1	7.1997
R4.1.11	みぞれ/曇り	4.8	7.2002

表3 測定結果

採取日	Cr(VI)(ng/m ³)
R3.12.23	0.11
R4.1.4	0.044
R4.1.5	0.14
R4.1.6	0.84
R4.1.11	ND

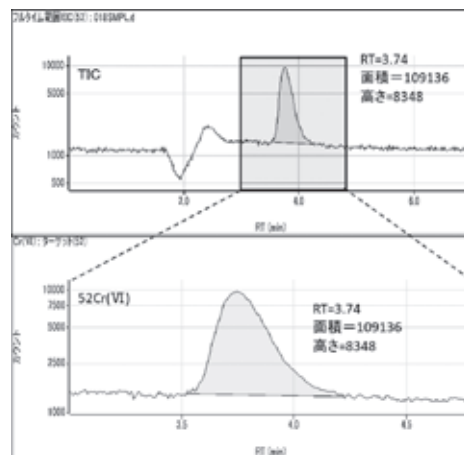


図3 試料のHPLC-ICP/MSクロマトグラム

LC/MS/MS による植物性自然毒の一斉分析法の検討

北九州市保健環境研究所 城戸 康子

1 はじめに

植物の中には体内に毒成分(以下「植物性自然毒」)を持つものが数多く知られている。これら植物性自然毒による食中毒は、平成23年から令和2年の10年間に全国で190件発生し、患者数793人、死亡者は14人に上っている¹⁾。

今後も様々な種類の植物性自然毒食中毒の発生が予想されるため、緊急時の食中毒に対応できるよう、LC/MS/MSによる植物性自然毒の一斉分析法を検討した。また、「加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の迅速検出法」²⁾に基づき性能評価を実施した結果、良好な結果が得られたので報告する。

2 方法

2.1 分析対象項目

厚労省の過去10年間の有毒植物による食中毒発生状況を参考に、事件数が多く、当所で標準品を所持している植物性自然毒を中心に以下の13項目を分析対象として選定した。()内に主な有毒植物名を示す。

コルヒチン(イヌサフラン)、ソラニン、チャコニン(ジャガイモ)、リコリン、ガランタミン(スイセン・ヒガンバナ)、アトロピン、スコポラミン(チョウセンアサガオ)、アナバシン(キダチタバコ)、アコニチン、メサコニチン(トリカブト)、ベラトリン(バイケイソウ)、アミグダリン(ウメ・アンズ)、コンバトキシシン(スズラン)

2.2 試料

実試料にはスイセン(葉・球根・花部)、ヒガンバナ(葉・球根部)及び10日ほど日光を当てて緑化が確認できたジャガイモA(皮の緑化部分と非緑化部分及び中心部)と40日ほど日光を当てたが緑化が確認できなかったジャガイモB(皮の芽付き部分と芽のない部分及び中心部)を用いた。

添加回収試験には、市販のレトルトカレーを試料として用いた。

2.3 前処理

実試料については、検体1gを遠沈管に採り、メタノールを加え、ホモジナイズ後、遠心分離し、吸引ろ過にて得られたろ液を希釈し、LC/MS/MS用試験溶液とした。

添加回収試験用のレトルトカレーについては、検体1gに各植物毒を20 μ g/gとなるように添加し、実試料と同様に処理して得られたろ液を3パターンの方法で精製し、LC/MS/MS用試験溶液とした。精製法を図1に示す。

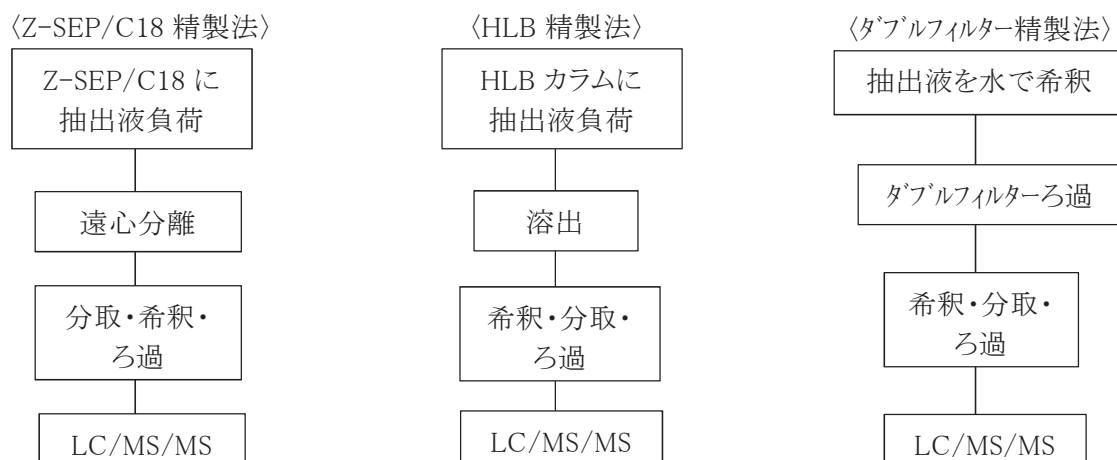


図1 試験溶液の精製法

2.4 分析条件

分析装置:Agilent 1290HPLC/6460QQQ

〈LC 条件〉

カラム:AQUITY UPLC BEH C18 1.7 μ m (2.1 $\times$ 100mm) (Waters)

移動相:A)0.1vol%ギ酸及び 2mM ギ酸アンモニウム溶液 B)メタノール

グラディエント設定:B:5%→95%(8分) ポストラン 3分

流速:0.20mL/分 注入量:3 μ L カラムオープン温度:40℃

〈MS 測定条件〉

イオン化モード:ESI+, ESI- イオン源ガス温度:300℃、シースガス温度:400℃、キャピラリー電圧:4,000V

3 結果

スイセンのすべての部分からリコリン及びガランタミンを検出した。球根からは、リコリン 157 μ g/g、ガランタミン 3.3 μ g/g、葉からはリコリン 289 μ g/g、ガランタミン 8.8 μ g/g を検出した。

ヒガンバナの球根からは、リコリン 395 μ g/g、ガランタミン 52 μ g/g、葉からはリコリン 217 μ g/g、ガランタミン 28 μ g/g を検出した。

また、ジャガイモについては、A と B どちらからもすべての部分からソラニン及びチャコニンを検出し、皮部からはチャコニン 265~429 μ g/g、ソラニン 163~342 μ g/g を検出した。特に緑化部分や芽が付いた部分からの検出量が多かった。いずれの試料も既報と近い検出値を示した。

次に、レトルトカレーでの添加回収試験の結果を図2に示す。

試料は3併行で抽出し、添加した植物性自然毒標準品の濃度に対する回収率の平均値とRSDを評価した。

その結果、3パターンすべての精製法において、13種類すべての成分の回収率が77~116%、RSDが0.3~20%となり、性能評価の目標値(回収率50~200%、RSD30%以内)を満足した。

3パターンの内、操作がより簡便で回収率及びRSD値が最も良好であったZ-SEP/C18精製法を当所のSOPに採用した。

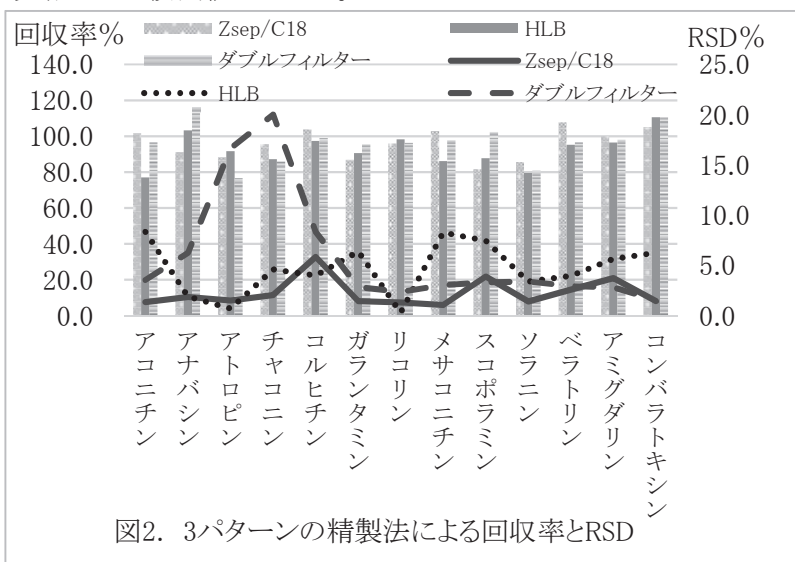


図2. 3パターンの精製法による回収率とRSD

4 考察

添加回収試験の結果及び実試料を用いた試験結果より、今回の分析法の有用性が示され、加工食品中に有毒植物が含まれている検体での分析も可能となった。この分析法では、抽出から定性まで1時間程度で分析でき、植物性自然毒による食中毒が疑われる場合に食品残品から迅速な分析が可能であると考えられる。今後は、今回の成分以外の植物性自然毒についても追加検証を行い、食中毒発生時の体制強化を図りたい。

参考文献

1) 厚生労働省 HP: 過去10年間の有毒植物による食中毒発生状況

https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/yuudoku/index_00001.html

2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課. 加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の迅速検出法について. 事務連絡, 平成25年3月26日