

## 北九州市における降下ばいじん測定と火山の噴煙の影響事例

北九州市保健環境研究所 坂寄 代志夫

### 1 はじめに

降下ばいじんは、大気中の粒子状物質のうち、重力、雨等によって降下するばいじん、粉じん等である<sup>1)</sup>。

降下ばいじんの測定は、デポジットゲージ等の採取装置を用いて試料を採取し、測定結果はトン/km<sup>2</sup>/月で示される。試料採取にあたり電源を必要とせず、分析方法も簡易であるため、公害問題が社会問題となっていた頃は大気汚染の指標の1つとして全国的に測定が実施されていたが、近年では最盛期の4分の1程度まで測定地点が減少している<sup>1)</sup>。

北九州市では、1959年からデポジットゲージ法による降下ばいじんの測定を実施しており、1965年度に測定地点によっては年平均値で80 t/km<sup>2</sup>/月を記録するするなど、激甚な公害を経験してきた。

今回、北九州市におけるこれまでの降下ばいじんの測定状況と、降下ばいじん中の不溶性成分量について、特異的に上昇が確認された事例の原因について考察を行ったので報告する。

### 2 北九州市における降下ばいじんの測定状況

#### (1) デポジットゲージ法による測定方法

図1に示すデポジットゲージを用いて1ヶ月間毎に雨水と合わせて降下ばいじん試料を採取、ろ過後ろ紙に残る不溶性成分量と、ろ液を蒸発乾固して残った溶解性成分量とに分けて計測し、合算して降下ばいじん量とする。

#### (2) 北九州市における降下ばいじんの測定地点

1959年から市内30地点で測定を開始し、測定地点の見直し等により、2002年度からは市内11地点で測定を実施してきた。(測定地点を図2に示す。)

#### (3) 北九州市における降下ばいじんの経年変化

降下ばいじん量の北九州市内全測定地点の年平均値の経年変化を図3に示す。1960～70年度までは23.6～16.5 t/km<sup>2</sup>/月と後年と比較して高い値で推移し、公害対策が進んだ70年代に劇的に改善した。以後は、緩やかに低減し、2022年度は3.3 t/km<sup>2</sup>/月となっている。

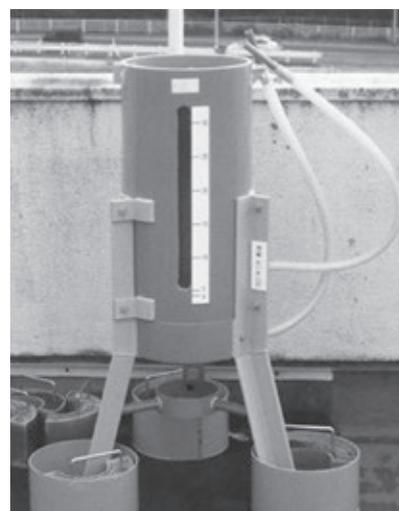


図1 デポジットゲージ



図2 北九州市の降下ばいじん測定地点

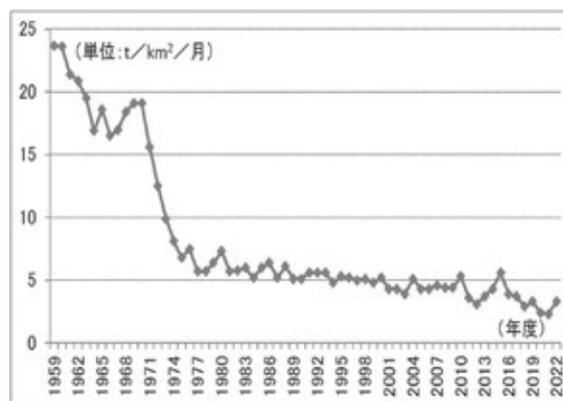


図3 北九州市の降下ばいじん量の経年変化

### 3 不溶解性成分量の特異的な濃度上昇事例

図4のとおり、2023年2月に道原浄水場の不溶解性成分量が当該年度の年平均値と比較して3倍近い $3.2\text{t}/\text{km}^2/\text{月}$ と高い値を示し、市内の他の地点においても同様の傾向だった。また、試料採取時の状況を確認すると、全地点で黒に近い濃い灰色の沈殿物が確認された。そこで、以下のとおり濃度上昇事例の原因を考察した。

### 4 考察

当該月の試料は、1月20日から2月20日までの期間に採取したもので、市内広範囲での影響であることから発生源は、近傍ではなく、遠隔地であることが考えられた。そこで、当該期間の北九州地域の後方流跡線を確認したところ、2月18日午前9時の上空500mの大気が2月16日から17日にかけて桜島上空を通過していたことが分かった。また、火山観測データ<sup>2)</sup>を確認すると、その期間は桜島の噴火活動も噴火や爆発が頻繁に観測されるなど活発だった。さらに、気象庁の八幡(北九州市八幡西区)のアメダス<sup>3)</sup>を確認すると、18日から19日にかけて降雨があったことも確認された。

以上から、桜島の噴煙が北九州地域に流れ込み、降雨により降下ばいじんとして観測されたものと示唆された。

### 5 まとめ

北九州市では、1959年より降下ばいじんの測定を継続している。1970年代に劇的に改善し、以後は微減傾向にあり、2022年度は北九州市平均 $3.3\text{t}/\text{km}^2/\text{月}$ となっている。

2023年2月における降下ばいじんの測定結果において、特異的に不溶解性成分量が上昇したが、この原因として桜島の噴煙の影響が示唆された。

### 6 参考文献

- 1) 環境省 令和3年度大気汚染状況報告書(2023) p122
- 2) 気象庁 火山観測データ [https://www.data.jma.go.jp/vois/data/tokyo/open-data/data\\_index.html](https://www.data.jma.go.jp/vois/data/tokyo/open-data/data_index.html)
- 3) 気象庁 過去の気象データ <https://www.data.jma.go.jp/stats/etrn/index.php>

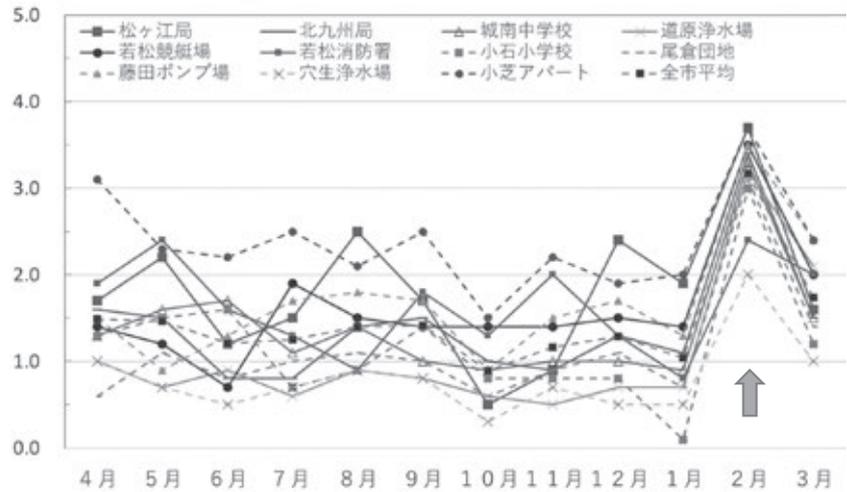


図4 2022年度の降下ばいじん中の月別不溶解性成分量( $\text{t}/\text{km}^2/\text{月}$ )

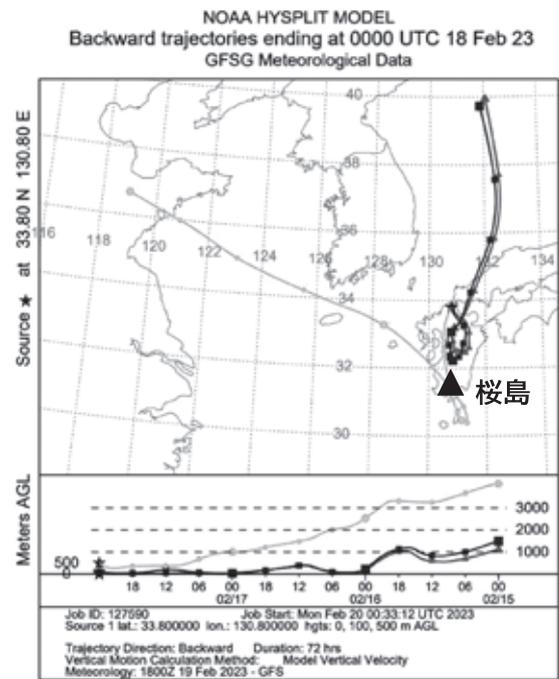


図5 2023年2月18日の後方流跡線

北九州市内河川におけるマイクロプラスチックの実態調査と考察

北九州市保健環境研究所 田中 哲博

1 はじめに

マイクロプラスチック(以下「MP」という。)とは、一般的に5mm未満のプラスチック片と定義されており<sup>1)</sup>、表面への有害物質の吸着や、生物による誤食等の問題点が指摘されている。このため近年では、MPによる海洋汚染の拡大や、生態系への影響が懸念されている<sup>2)</sup>。

2021年度より国立研究開発法人国立環境研究所(国環研)では、海洋プラスチック削減へ貢献することを目的として、国環研と地方環境研究所が共同して「河川プラスチックごみの排出実態把握と排出抑制対策に資する研究(Ⅱ型共同研究)」を実施してきた。当研究所では、北九州市を代表する河川である紫川において、河川水中のMP汚染の実態を把握するため調査を行い、過去の紫川や、少雨季と多雨季、ポンプ法とネット法による採取方法の違いによる調査結果への影響、MP組成などの違いを考察したので報告する。

2 調査方法

(1)調査対象河川

今回調査した紫川を図1に示す。紫川は、福智山を水源とし、上流にはます淵ダムがあり、田園地帯を流れ市街地を貫流して響灘に注ぐ、流路延長21.3km、流域面積113km<sup>2</sup>の北九州市内最大の二級河川である<sup>3)</sup>。調査は、上流の頂吉(かぐめよし)、中流域の桜橋、下流の紫川取水堰、河口に近い感潮域の勝山橋の4地点で、少雨季の2024年3~4月と多雨季の同年6月(表1)に実施した。

(2)試料採取方法

紫川では、「河川・湖沼マイクロプラスチック調査ガイドライン<sup>1)</sup>」(以下「ガイドライン」という。)で示されたネット法で採取するには十分な流速が得られない地点があったため、全地点を動力ポンプ及び水量計を使用して10m<sup>3</sup>採水し、ガイドラインに準拠した目開き0.3mmのプランクトンネット上にMPを捕集した。また、採取方法による違いを確認するため、流速が得られた紫川取水堰では、ネット法でも採取した。

(3)前処理方法

前処理はガイドラインに準拠して実施した。目開き0.1mmのネットでろ過し、残さを30%過酸化水素水で酸化分解処理した。その残さを5.3mol/Lよう化ナトリウム溶液で比重分離し、浮上したMP候補粒子をピンセットで採取した。

(4)試料の測定

MP候補粒子は、顕微鏡観察にて形状を確認しサイズを計測した後、FT/IRで赤外吸収スペクトルを測定し、装置付属のライブラリに加え、既製品から作成したライブラリと照合して樹脂の材質を同定した。

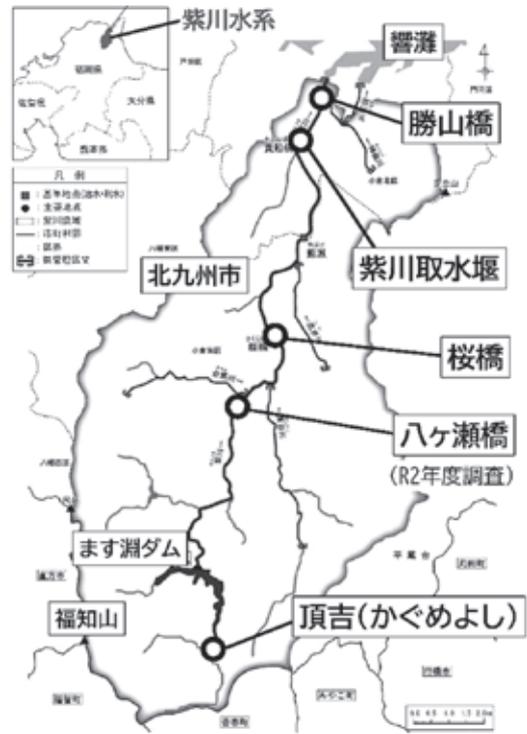


図1 調査地点 (福岡県紫川水系整備計画より)

表1 採水日(2024年)

採取地点	少雨季	多雨季
勝山橋	3.15	6.25
紫川取水堰	3.14	6.26
桜橋	4.16	6.25
頂吉	4.16	6.25

### 3 結果と考察

MPは各検体から0～2.9個/m<sup>3</sup>の個数密度で検出された。上流の頂吉では少雨季、多雨季ともMPは不検出であった。MPの種類としては、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリウレタン(PU)、ナイロン(PA)、アクリル(AC)、ポリスチレン(PS)、ポリ塩化ビニル(PVC)及びABS樹脂が同定された。

なおPEとPPの化合物は「PEPP」、同定が困難であった樹脂は「その他」とした。主に検出された種類はPE及びPPであり、両者の個数密度の合計は、少雨季の勝山橋を除く検体で、全個数密度の50%を超える割合を占めた。

#### (1) 少雨季及び多雨季の比較

少雨季と多雨季の比較を図2に示す(最上流の頂吉はMP不検出のため除く)。上流の桜橋では、少雨季(0.3)、多雨季(2.8個/m<sup>3</sup>)

と、個体密度に約10倍の差がみられた。同地点の種類としては、PEとPPに加え多雨季にはPAやPVC等も検出された。下流域の紫川取水堰では、両季の個数密度に大きな差はなく、PE、PP及びPETで概ね70%を占めた。最下流の勝山橋では多雨季に個体密度が高く、また種類も上流地点と同様にPE、PP及びPETに加え、多雨季にはACが検出されるなど、より多種が検出された。降雨で個体密度・種類が増加する理由としては、川底の巻き上げ等の影響が考えられる。

#### (2) 流下による個数密度の変化

図3に地点を上流～下流の順に並べて示す。多雨季では、水流増加による川底の巻き上げなどの降雨の影響が一様でないためか、流下にとまなう個数密度の上昇は明瞭ではなかった。一方で少雨季では、流下に伴って個数密度が増加する明瞭な傾向がみられた。

#### (3) 採取方法の比較

ポンプ法及びネット法の差の確認のため、紫川取水堰において両採取法で採取した結果を図4に示す。本調査では、同地点における個数密度は0.5～0.9個/m<sup>3</sup>と低く、また種類ごとの個数密度も0.1～0.3個/m<sup>3</sup>しか得られなかったため、採取法の比較は困難であったが、両採取法ではほぼ近い結果が得られた。

#### (4) 過去調査結果との比較

2020年11月に同河川で実施された調査結果(北九州市環境局<sup>4)</sup>)を図5に示す。なお同調査は1mm未満のサイズのMPも集計対象であったため、本調査(1mm～5mmが集計対象)との比較のために1mm未満のサイズのもの除外して図示した。図から明らかなように、検出された種類はPE、PP及びPETが大半を占めている傾向は本調査と同様であったが、個数密度が9.8個/m<sup>3</sup>(勝山橋)と、本調査での同地点の2.0～2.9個/m<sup>3</sup>より高かった。

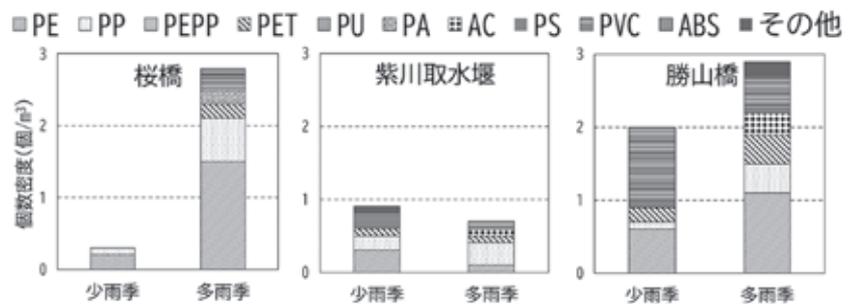


図2 少雨季と多雨季の個体密度比較

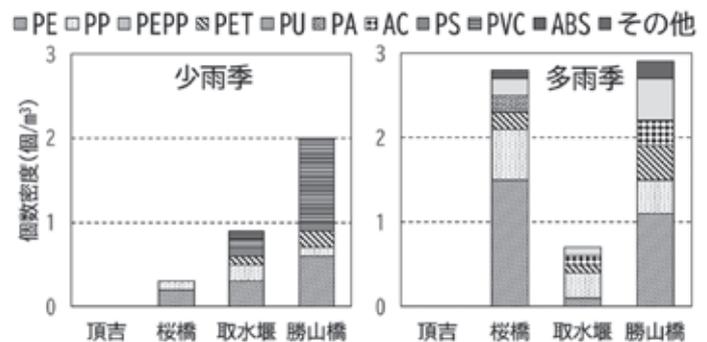


図3 流下による個体密度及び種類の変化

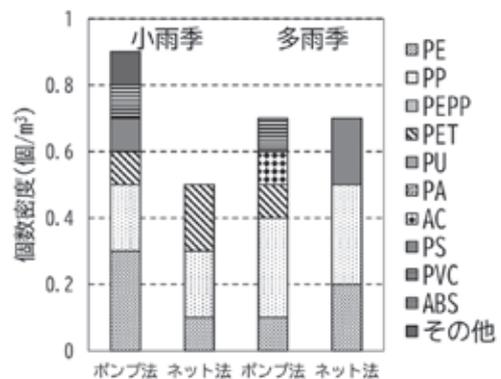


図4 採取方法の比較

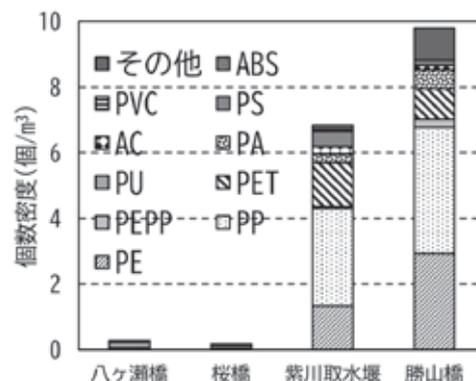


図5 過去調査(2020.11)の結果  
(大きさ1mm～5mmのもの)

次に、他都市の調査結果の例として、ガイドライン<sup>1)</sup>に排出量推計の元データとして掲示されている全国90地点の調査結果のうち、個数密度について地域毎にまとめて図6に示した。関東や近畿地域等では最大値が10個/m<sup>3</sup>を超える値が検出されるなど、全体的に高かった。平均値(折れ線)をみると、個数密度はいずれの地域も2~5個/m<sup>3</sup>であることから、本調査での値(3個/m<sup>3</sup>未満)は国内での事例と大きく離れた値ではないことがわかった。また本報では示していないが、検出されたMPの種類についても、報告されている多くの河川<sup>5)~8)</sup>で、主として同定された種類はPE及びPPであり、この点も本調査の結果と同様であった。

#### 4 まとめ

紫川の4地点において、少雨季(3~4月)と多雨季(6月)に調査を実施した。個数密度に劇的な違いはなかった。ポンプ法とネット法の採取方法の差異の確認には至らなかったが、本調査では大きな差はみられなかった。少雨季においては、流下にともない個数密度は増加した。2020年度調査と比較すると、2023~2024年度の本調査ではMPの個数密度が大幅に減少した。全国の他の河川との比較では、本市紫川でのMP個数密度は特に高い値ではないことがわかった。

#### 5 謝辞

今回の調査にあたり、助言及びFT/IRを使用させていただきました北九州市立大学国際環境工学部の宮脇崇准教授、山田百合子様、試料採取器具貸出、およびご助言をいただきましたII型共同研究「河川プラスチックごみの排出実態把握と排出抑制対策に資する研究」の関係者の皆様にお礼申し上げます。

#### 6 参考文献

- 1) 河川・湖沼マイクロプラスチック調査ガイドライン(<https://www.env.go.jp/content/900543325.pdf>)
- 2) 海洋プラスチック問題について(2018年7月)(<https://www.env.go.jp/council/03recycle/>【資料3】海洋プラスチック問題について.pdf)
- 3) 紫川水系河川整備計画(福岡県)([https://www.pref.fukuoka.lg.jp/uploaded/life/763007\\_62437635\\_misc.pdf](https://www.pref.fukuoka.lg.jp/uploaded/life/763007_62437635_misc.pdf))
- 4) 河川水中のマイクロプラスチック調査業務委託報告書(令和3年3月 北九州市環境局)
- 5) 愛知県内における河川マイクロプラスチック実態調査(<https://www.pref.aichi.jp/uploaded/attachment/563305.pdf>)
- 6) 河川におけるマイクロプラスチック実態把握調査の結果について(大阪府)(<https://www.pref.osaka.lg.jp/documents/1084/r6micropla.pdf>)
- 7) マイクロプラスチック調査報告書(横浜市)([https://www.city.yokohama.lg.jp/kurashi/sumai-kurashi/gomi-recycle/pla-taisaku/plastic\\_mondai.files/0018\\_20250220.pdf](https://www.city.yokohama.lg.jp/kurashi/sumai-kurashi/gomi-recycle/pla-taisaku/plastic_mondai.files/0018_20250220.pdf))
- 8) マイクロプラスチック調査結果について(熊本市)(<https://www.city.kumamoto.jp/kankyokiji00349100/index.html>)

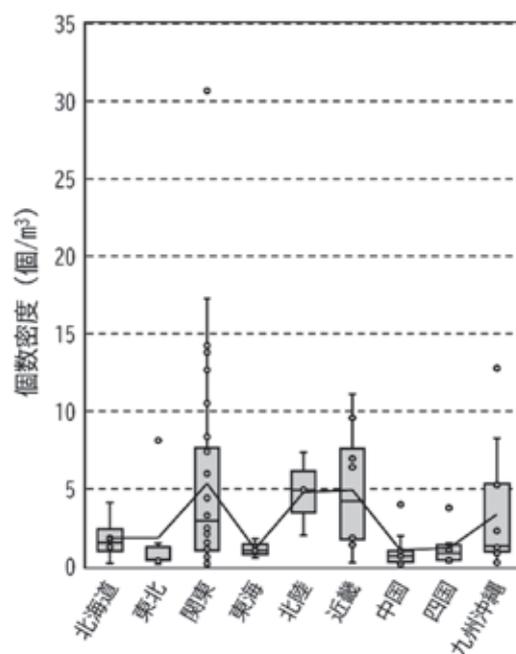


図6 全国調査(2020)との比較

グラフの棒の上端・下端は最大値・最小値、箱の上端・中央・下端：75%・50%・25%のパーセンタイル値をそれぞれ示す。四分位範囲の1.5倍を超えた値は外れ値として、最大値・最小値を超えて示した。また折れ線は平均値を結んだものである。なお東海地域(庄内川)の値(63.89個/m<sup>3</sup>)は本図には含めなかった。

ナツメグの過剰摂取による食中毒を想定した令和5年度九州ブロック模擬訓練について

北九州市保健環境研究所衛生化学部門 ○首藤 礼、野尻 まちこ、東 輝明、工藤 鋭、伊藤 聖恵

1 はじめに

令和5年度の九州ブロック模擬訓練の幹事を務めるにあたり、国内の症例は少ないもののいくつか事例のある、ナツメグの過剰摂取による食中毒を題材に取り上げた。ナツメグは、エレミシン及びミリスチンと呼ばれる成分を含み、これらが幻覚誘発作用を持つ物質へと代謝されることで、食中毒(動悸、嘔吐、四肢脱力感等)を引き起こすことが知られている。本訓練では、これらのうちエレミシンを同定及び定量することを目指し、検体、標準品及びシナリオを準備した。エレミシン分析に関しては文献が少なく、本市も測定したことのない物質であったことから、模擬訓練実施前にエレミシンのLC-MS/MS測定の実験条件、検体の均一性や試薬の安定性を検証したため報告する。

2 実験方法

1)試薬等 ナツメグ(粉状、インド産、販売：ヒマラヤ貿易)：市販品、乾燥ポテト：カルビー(株)製、エレミシン標準品：富士フィルム和光純薬(株)製、アセトニトリル：富士フィルム和光純薬(株)製LC-MS/MS用、エレミシン標準溶液：エレミシン標準品1gをアセトニトリルで100mLにした。

2)機器等 ミルサー：岩谷産業(株)製、ホモジナイザー：IKA分散機T18・ULTRA-TURRAX、LC-MS/MS：アジレント・テクノロジー(株) Agilent 1290HPLC/6460QQQ (LC-MS/MS)。

3)検体の調製 乾燥ポテト14gとナツメグ2gをミルサーで粉碎し、これにエレミシン標準溶液1.2mLを精製水で84mLにしたものを加え、振とう混合し、遮光タイプの50mL遠沈管に分取した。

4)エレミシンの分析 試料1gを65mLポリ遠沈管にとり、アセトニトリル25mL及び10mLを加え、IKAホモジナイザー 9,500rpm及び振とうで各1分間抽出し、遠心分離(3,000rpm、5min)後ガラス製ろ材付漏斗で濾過し50mLに定容後、0.2μmフィルタでろ過後LC-MS/MSで測定した。

5)LC-MS/MS測定条件 測定条件を表1に示す。

表1 LC-MS/MS条件

装置	Agilent 1290HPLC/6460QQQ					
カラム	Scherzo SMC18 3μm (150×4.6mm)					
移動相	A：0.1vol%ギ酸、B：0.1vol%ギ酸アセトニトリル					
グラディエント設定	B：40%(2分)→55%(10分)→100%(12分) ホストラン4分					
流速	1.0mL/分					
注入量	10μL	カラム温度		40℃		
イオン化	AJS ESI	キャピラリー電圧		2,000V		
イオン源	350℃	シースガス温度		400℃		
MRM条件	プリカーサ イオン (m/z)	プロダク トイオン (m/z)	フラグメ ンター (V)	コリジョン エネルギー (V)	加速 電圧 (V)	Polarity
定量イオン	209.3	168	80	9	4	Pos
確認イオン	209.3	153	80	21	4	Pos

3 結果と考察

1)検体調製法の検討

ナツメグを使用した食品としてマッシュポテトを想定し、検体の調製においては、均一化の容易さの点から乾燥ポテトを用いた。ナツメグの混合割合は、マッシュポテトの外観及び臭いからの違和感を考慮して2%相当とし、均一性を確認しながら混合した。またナツメグに含まれる中毒原因2成分のうちミリスチンについては、標準品が高価であったため、エレミシンのみを対象とした。なお、市販ナツメグ中のエレミシン濃度は想定より低かったため、検体にはエレミシン標準品を添加することで、喫食量200gのマッシュポテト中のエレミシン濃度を30mg相当とした。

2)LC-MS/MS測定条件の検討

MRM条件については、文献から得たエレミシンの主要イオンについて、測定条件最適化機能により、電圧等の変数を最適化した。LC条件のうち移動相については、A液：0.1%ギ酸水/B液：アセトニトリルで測定したところ高濃度(200ppb)付近で飽和傾向がみられたため、B液を0.1%ギ酸アセトニトリルにしたところ直線性が改善した。LCカラムについては、Imtakt社Scherzo(150mm長、内径4.6mm、粒径3μm)及びWaters社C18(100mm長、内径3mm、粒径1.7μm)を比較したところ、低濃度部分で直線性が良好であった前者を採用した(図1)。これにより5ppb～200ppbの範囲で、S/N≥10、R<sup>2</sup>=0.995以上の良好な直線性が確認された。

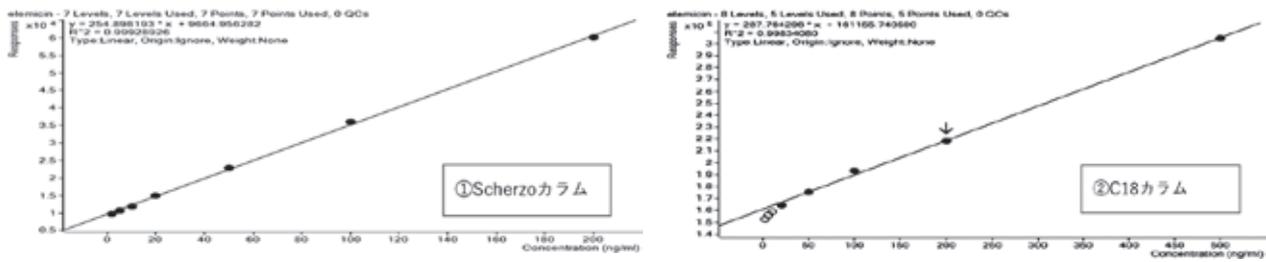


図1 分析カラムの検討

### 3)抽出方法の確認

検体からのエレミシンの抽出については、野菜等の作物中の農薬類の試験方法と同様のアセトニトリル抽出法を採用した(図2)。添加回収試験の結果、回収率99%、定量値のCV%は1.1% (添加濃度:エレミシン30mg/マッシュポテト200g、n=15)と良好であった。なお、当初、採取量を10gで実施したが回収率は良好であった(回収率106%、定量値のCV%は2.9% (添加濃度:同上、n=10))。

### 4)模擬訓練検体とエレミシン標準品の安定性

模擬訓練検体は、ミルサーで粉碎したものに標準品を添加することで調製し、エレミシン標準品は、エレミシン標準溶液をガラス製試験管に入れ、窒素気流下で溶媒除去することで準備した。検体は、ナツメグの影響を考慮し、ナツメグ無しの検体も試験した。これら模擬訓練の検体及び標準品について、エレミシン濃度の経時変化を調べたところ、調製直後、2週間後、1か月後ともに安定した結果が得られた(表2)。

## 4 まとめ

エレミシンについて、LC-MS/MSの測定条件を検討し、定量を行うことができた。模擬訓練では、測定条件に関する文献が少ない中、未知物質(エレミシン)を同定及び定量できるかを課題とし、九州ブロック管内のすべての地衛研でエレミシンの同定及び定量を行うことができた。ナツメグの過剰摂取による食中毒は、症例は少ないものの、手に入りやすい食材であるため、日本全国どこでも起こる可能性がある。ナツメグの過剰摂取が疑われる食中毒が発生したときに、この測定方法が活用されると幸いである。

### 参考文献

HPLC-Guided Isolation, Purification and Characterization of Phenylpropanoid and Phenolic Constituents of Nutmeg Kernel (*Myristica fragrans*), Natural Product Communications, 11,4483-488 (2016)

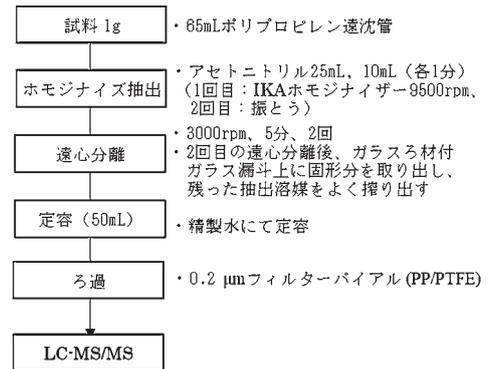


図2 抽出方法

表2 安定性試験結果

	模擬訓練検体		比較用 検体*	エレミシン 標準品
調製濃度	150 μg/g	10g	150 μg/g	100 μg/g
試料採取量	1g	10g	10g	-
回収率 (%)	直後	105 (n=1)	-	102 (n=2)
	2週間後	103 (n=2)	110 (n=2)	109 (n=2)
	1か月後	-	104 (n=2)	104 (n=2)

\* 比較用検体: ナツメグを含まない