

第 35 回 研究 発表 会  
要 旨 集

令和 2 年 3 月 4 日

宮城県保健環境センター

# 第35回保健環境センター研究発表会 プログラム

日 時 令和2年3月4日(金) 10:00から16:10まで

場 所 保健環境センター(大会議室)

日 程

- |   |          |                   |             |
|---|----------|-------------------|-------------|
| 1 | 開 会      |                   | 10:00       |
| 2 | 挨 拶      | 保健環境センター所長        |             |
| 3 | 研究発表     |                   |             |
|   | セッションI   | 1 ~ 2             | 10:05~11:00 |
|   | セッションII  | 3 ~ 5             | 11:05~12:00 |
|   | 昼食・休憩    |                   | 12:00~13:00 |
|   | セッションIII | 6 ~ 8             | 13:00~13:50 |
|   | セッションIV  | 9 ~ 11            | 13:55~14:45 |
|   | 休憩       |                   | 14:45~14:55 |
|   | セッションV   | 12 ~ 15           | 14:55~16:05 |
| 4 | 講 評      | 保健環境センター副所長兼水環境部長 |             |
| 5 | 閉 会      |                   | 16:10       |

=== 研究発表 ===

(○：発表者)

セッションⅠ 座長：畠山微生物部長

10:05 ~ 11:00

- 1 次世代放射光施設の効果的な利活用を探る取り組み  
政策形成能力向上研修 大気環境部 ○太田 耕右  
企画総務部 横関 万喜子 鈴木 李奈 微生物部 植木 洋 坂上 亜希恵  
生活化学部 千葉 美子 新貝 達成 大気環境部 高橋 美玲  
水環境部 河田 美香 下道 翔平
- 2 県内における水銀の環境・食品・人体の汚染状況調査  
プロジェクト研究 ○松本 啓 副所長兼水環境部長  
企画総務部 鈴木 李奈 生活化学部 ○鈴木 優子 千葉 美子 大槻 良子  
大気環境部 ○佐久間 隆 太田 栞 佐藤 健一  
水環境部 ○赤崎 千香子 後藤 つね子

セッションⅡ 座長：大槻生活化学部長

11:05 ~ 12:00

- 3 LC-MS/MSによる調理品中の植物性自然毒一斉分析法の確立  
生活化学部 ○大内 亜沙子 佐藤 直樹 千葉 美子 大槻 良子
- 4 畜肉食品における残留農薬一斉分析法の妥当性評価  
生活化学部 ○佐藤 智子 大内 亜沙子 佐々木 多栄子 千葉 美子 大槻 良子
- 5 GC-MS/MSによる簡便かつ高感度な残留農薬一斉分析法の検討  
生活化学部 ○新貝 達成 大内 亜沙子 阿部 美和 千葉 美子 大槻 良子

( 昼 食 ・ 休 憩 )

=== 研究発表 ===

セッションⅢ 座長：畠山微生物部長

13:00 ~ 13:50

- 6 食品に由来する腸内細菌科細菌の薬剤耐性化に関する研究  
微生物部 ○佐藤 千鶴子 神尾 彩楓 小林 妙子 渡邊 節 山谷 聡子 畠山 敬
- 7 宮城県内のイヌ・ネコにおけるマダニ媒介性感染症ウイルスの抗体保有状況について  
微生物部 ○大槻 りつ子 坂上 亜希恵 佐々木 美江 植木 洋 畠山 敬  
土井 敬一<sup>※1</sup> 宮崎 麻由<sup>※1</sup>  
※1 動物愛護センター
- 8 環境中からの腸炎ビブリオの検出状況について  
微生物部 ○有田 富和 木村 葉子 山口 友美 後藤 郁男 高橋 陽子 畠山 敬

=== 研 究 発 表 ===

セッションⅣ 座長：松本副所長兼水環境部長

13:55 ～ 14:45

- 9 県内の廃棄物最終処分場立入に伴う水質検査の状況調査  
水環境部 ○萩原 晋太郎 松本 啓
- 10 宮城県における工場・事業場排水行政検査の状況調査  
水環境部 ○下道 翔平 後藤 つね子 松本 啓
- 11 伊豆沼における植生管理による水質改善効果について  
水環境部 ○加藤 景輔 鈴木 ゆみ 松本 啓

( 休 憩 )

=== 研 究 発 表 ===

セッションⅤ 座長：佐藤大気環境部長

14:55 ～ 16:05

- 12 機械学習による大気汚染物質濃度の予測  
大気環境部 ○太田 耕右
- 13 宮城県内における大気中アルデヒド濃度の季節変動  
大気環境部 ○高橋 美玲
- 14 石巻一般環境大気測定局における1973～2019年の大気汚染物質濃度測定結果  
大気環境部 ○栗野 尚弥
- 15 レボグルコサンと有機酸の一斉分析についての検討  
大気環境部 ○福原 郁子 佐久間 隆

# 発 表 要 旨



# 1 次世代放射光施設の効果的な利活用を探る取り組み

～マイクロプラスチックの分析を例として～

企画総務部 横関 万喜子 鈴木 李奈 微生物部 植木 洋 坂上 亜希恵  
生活化学部 千葉 美子 新貝 達成 大気環境部 高橋 美玲 ○太田 耕右  
水環境部 河田 美香 下道 翔平

## 1 はじめに

平成30年7月、「次世代放射光施設」が東北大学青葉山新キャンパス内に設置されることが決定し、令和5年に稼働予定となっている。この施設は官民地域パートナーシップにより整備されており、昨年度からは公設試験研究機関との連携体制構築に向けた取り組みが始まっている。

また、一部の機関では、すでに企業と連携して研究や製品開発に既存の放射光施設を利用するトライアルユース事業も実施されている。

しかし、放射光による物質の詳細な分析は、環境生活部が所管する分野において環境調査や食品検査分野への応用が想定されるものの、未知な部分が多く本県においては全く検討されていないのが現状である。

これらの背景を踏まえ、放射光についての知識を習得するとともに活用事例を収集し、環境生活部内各分野における多様な利活用の可能性を模索して稼働後の利活用の方向性を検討することを目的とした政策形成能力向上研修を実施した。その研修の一端として、実際に放射光を用いたマイクロプラスチック（以下「MP」という。）の分析を実施したので、成果について報告する。

## 2 放射光について

### 2.1 放射光の原理

光速近くまで加速された電子または陽電子が磁場中で円運動すると、軌道の接線方向に電磁波（光）を放出する。この現象をシンクロトロン放射といい、このとき放出される電磁波を放射光という（図1）。

### 2.2 放射光の特徴

現時点で、世界最高性能の放射光を生み出すことができる大型放射光施設のSPring-8（兵庫県）では、遠赤外からガンマ線に至る幅広い波長域で白色放射光を得ることができる。

放射光の特徴として、①極めて明るい、②細く絞られ広がりにくい、③X線から赤外線までの広い波

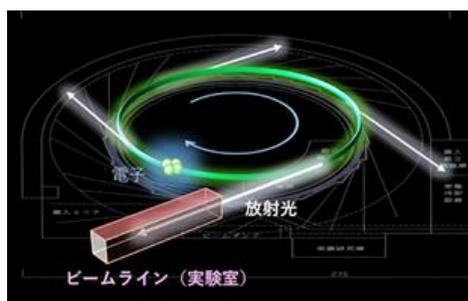


図1 次世代放射光施設のイメージ  
(東北大学・多元研・放射光産学連携準備室)

長域を含む、④偏光している、⑤短いパルス光を繰り返す、などが挙げられる。

### 2.3 放射光の利用

放射光施設は現在、医学系分野や産業技術開発において重要な役割を果たしている。環境生活分野での活用例としては、アスベスト分析において「放射光粉末回折」により従来法と比べて検出限界が2桁近く向上し、検査時間の大幅な短縮も可能であることが明らかになっている。

## 3 課題の選定

研修の一環として実施した次世代放射光施設に係る特別講演会や勉強会を経て、実際に放射光分析を体験するためのテーマについて検討した。その結果、近年世界的に問題となり日本でも環境省を始めとした様々な機関が調査に取り組んでいる海洋中のMPを対象とすることとし、模擬試料と実試料におけるプラスチックの材質別分類に加え、残留性有機汚染物質（POPs 農薬）の吸着状況の確認も併せて行うこととした。

## 4 方法

### 4.1 MP 模擬試料の作成

#### (1) 材料及び試薬

模擬試料の材料のうち、PE（ユニパック）、PP（ディスプレイシリンジ）、PS（発泡スチロール）は、表面に意図的に傷をつけ細切した。また、ペレット状のPP（純品）は、表面に傷のみをつけて材料とした。

人工海水は、ナプコリミテッド社製インスタントオーシャンを用法に従い調製した。アルドリン及びヘキサクロロベンゼンは、AccuStandard Inc.の標準品を適宜溶解、希釈し、人工海水に0.01ppmとなるよう添加した。アセトン、n-ヘキサンは残留農薬分析用を、その他の試薬類は特級を使用した。

#### (2) 方法

50mL容のガラス製バイアルに、上記材料をそれぞれ約20片ずつ分取し、ブランク（無添加人工海水）、A（アルドリン添加人工海水）、B（ヘキサクロロベンゼン添加人工海水）、A+B（アルドリン及びヘキサクロロベンゼン添加人工海水）を各30mL加えた。次に、水平振とう器上にバイアルを並べ、海上の波を想定して100rpmで振とうを行った。10日後材料を取り出し、超純水で繰り返し洗浄後、1昼夜乾燥して模擬試料とした。

#### (3) 農薬吸着の確認

模擬試料をn-ヘキサンに浸漬、混和後、材料を除去した。その溶媒にN<sub>2</sub>ガスを吹き付け濃縮、乾固後、アセトン/ヘキサン（3/17）に再溶解した。これを試

料溶液として GC-MS/MS により測定し、農薬 A (アルドリン) 及び農薬 B (ヘキサクロロベンゼン) の半定量を行った。その結果、ブランクからはいずれの農薬も検出されず、他の模擬試料からは吸着させたとおりの農薬が検出された。これにより、ブランクを除く模擬試料への農薬吸着を確認した。

#### 4.2 分析機器

- (1) GC-MS/MS : Agilent Technologies 社製 7890B (GC 部), 7000C (MS/MS 部)
- (2) FT-IR : SHIMADZU 社製 IRAffinity-1S (デモ機)
- (3) 放射光 FT-IR : SPring-8

#### 4.3 MP の採取

- (1) 採取地点  
七ヶ浜 : 海岸及び入り江
- (2) 採取及び分離方法  
鈴木ら<sup>1)</sup> の手法を参考に図 2 のとおり実施した。

### 5 結果及び考察

#### 5.1 プラスチックの材質別分類及び吸着農薬の確認

##### (1) FT-IR による分析

模擬試料及び採取した MP を MicromATR で測定した。得られたスペクトルをライブラリ検索し、プラスチックの材質別分類を行うとともに表面に吸着した農薬も分析した。模擬試料において唯一違いが認められた PP (ディスポシリンジ及び純品) のブランク、A, B, A+B のスペクトルのうち、A 及び A+B で 1530cm<sup>-1</sup> 付近に異質な吸収が観測されたが、農薬 A のスペクトルとは一致しなかった (図 3)。このことから、FT-IR ではプラスチックの材質別分類は可能であるが、農薬吸着の確認は不可能と考えられた。また、そのピークは下向きの「透過率」として現れるため、濃度に比例せず定量性がないという課題もある。

なお、海岸で採取した MP については、異物及び加熱劣化プラスチックのライブラリを使用することで、プラスチックの材質別分類及び劣化の状況、付着した塩類の分析も可能であった。

##### (2) 放射光 FT-IR による分析

放射光 FT-IR により、模擬試料の分析を行った。図 4 に示すとおり、PP (純品) の測定において、FT-IR

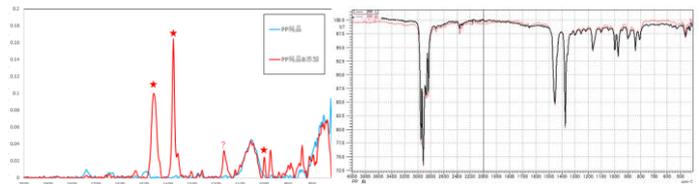


図 4 放射光 FT-IR FT-IR  
図 4 PP (純品) に付着した農薬 B のスペクトル比較

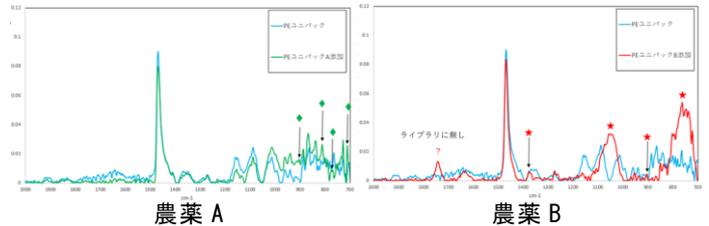


図 5 農薬 A 農薬 B  
図 5 PE (ユニパック) に付着した農薬 A 及び農薬 B

表 1 農薬吸着の観察結果

模擬試料	農薬 A	農薬 B	農薬 A + 農薬 B
PE (ユニパック)	○	○	AO BO
PP (ディスポシリンジ)	—	—	—
PS (発泡スチロール)	—	×	A— B×
PP (純品)	×	○	A× BO

○ : 農薬ライブラリと一致したピークあり    × : 検出できず  
— : 農薬と材質のピークが重複していたため判別できず

では不可能であった農薬 B の吸着を確認できた。放射光 FT-IR は「吸光度」による検出のため、定量も可能であると考えられた。また、PE (ユニパック) では、農薬 A、農薬 B のいずれも確認でき (図 5, 表 1)、さらに、プラスチック表面の傷の有無は農薬の吸着に影響しないことがわかった。

一方、他試料では、農薬と材質のピーク重複により検出不可能のものもあった。原因として、PS (発泡スチロール) では観察時の加圧により試料が変形して表面を分析できなかったこと、PP (純品) では GC-MS/MS での農薬 A の検出濃度が他試料と比較して約 1/10 の低濃度であったことから、吸着量が影響しているものと推察された。

### 6 まとめ

次世代放射光施設の利活用について、様々な研修及び実験を通して検討した。環境生活部の施策に関連する利用法として MP に着目し、吸着させた農薬の分析を実施したところ、「放射光は微量物質の検出と微細領域の分析に適している」ことを改めて認識することができた。以上のことから、放射光は、施策に対する科学的な根拠や背景の裏付けに加え、施策の有効性を検証するツールの一つとして十分活用できるものと期待される。

なお、放射光の利用は、ユーザーと分析分野の専門家の連携が基本とされていることから、この研修で築かれたリレーションシップを絶やすことのないよう、今後も継続的な活動が必要である。

#### 参考文献

- 1) 海岸域におけるマイクロプラスチックの調査手法の確立. 静岡県環境衛生科学研究所環境科学部

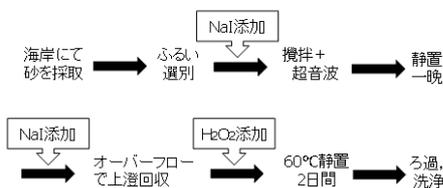


図 2 MP の採取から分離まで

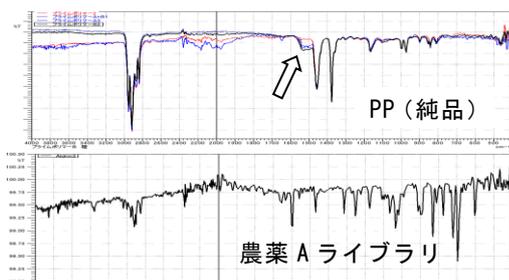


図 3 FT-IR 分析によるスペクトル

## 2 県内における水銀の環境・食品・人体の汚染状況調査

副所長兼水環境部長 ○松本 啓

企画総務部 鈴木 李奈 生活化学部 ○鈴木 優子 千葉 美子 大槻 良子

大気環境部 ○佐久間 隆 太田 栞 佐藤 健一

水環境部 ○赤崎 千香子 後藤 つね子

### 1 はじめに

水銀は4大公害病の内2件の原因物質であり、公害対策上看過できない物質である。近年、人為的汚染による大気中の水銀濃度が増大しており、平成29年に水俣条約が発効された。この水俣条約を踏まえ、国では、水銀汚染防止法の制定等を行い、水銀の供給から廃棄までのサイクル全体での対策に取り組んでいる。このことから、現在は地球的規模での人為的水銀汚染が最も進んだ時期と考えられる。

県では従来、環境基準点における水質の水銀濃度、大気環境測定局における大気環境中の水銀濃度を測定しているが、このような状況を踏まえ、平成30年度及び令和元年度に、火力発電所等周辺を含む一般環境での大気、水質、底質等の総合的な環境調査を実施した。

さらに、主に県内で水揚げされ流通するマグロ等の魚介類や、その加工品の水銀濃度を測定するとともに、毛髪を使用して人体中の水銀濃度を調査したので、報告する。

### 2 方法

#### 2.1 一般環境（大気）

##### (1) 調査地点

平成30年度：石巻局、岩沼局、山元局、保健環境センター

令和元年度：築館局、大和局、松島局、保健環境センター

##### (2) 調査時期

平成30年度及び令和元年度の四半期毎に1回調査を実施した。

##### (3) 調査方法

環境省が示す有害大気汚染物質測定方法等マニュアルの「大気中の水銀の測定方法」に準拠した。

#### 2.2 一般環境（水質・底質）

##### (1) 調査地点

###### ○定点

平成30年度：蛇田新橋、分派水門、坂元橋、保健環境センター

令和元年度：昔川橋、大橋、愛宕橋、新田大橋

###### ○定点以外

平成30年度：中里新橋、大街道新橋、きのした橋、志引橋、花山ダム上流、久保橋

令和元年度：伊豆沼入口、伊豆沼出口、西前橋、下志田橋、中埴橋、定川橋、明神新橋、定川大橋、明神橋、多賀城堰、毘沙門橋、矢ノ目橋、八ッ入橋

##### (2) 調査時期

定点については、平成30年度及び令和元年度の四半期毎に1回調査を実施し、定点以外については、平成30年11及び令和元年10月から12月において、実施した。

##### (3) 調査方法

水質：環境省告示第59号付表2総水銀の測定方法

底質：底質調査方法の総水銀の測定方法

#### 2.3 魚介類及び魚介類加工品

県内で市販されている魚介類とその加工品類の総水銀含有量を調査し、食事による摂取量と耐容摂取量を比較する。

試料は、卸売市場または小売店で購入した魚介類13魚種70検体、缶詰等の加工品12検体（7原料魚種）とした。分析方法は、総水銀は還元気化-原子吸光測定法により、さらに、総水銀濃度が暫定的規制値を超過した検体については、フェニル誘導体化-GC/MS測定法<sup>1)</sup>変法によりメチル水銀の分析を行った。

#### 2.4 毛髪

水銀曝露の指標とされる毛髪総水銀濃度を測定する。毛髪は、同意を得て提供された68検体（男性31、女性37）を試料とした。分析は、2.3と同様の方法で行った。併せて、年齢、魚の摂取頻度等のアンケート調査を実施した。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 一般環境（大気）

各地点における濃度平均値の範囲は、 $1.3 \text{ ng/m}^3$ ～ $1.5 \text{ ng/m}^3$ であり、局地的な高濃度事例は見られなかった（表1）。また、健康リスクの低減を図るために設定された有害大気汚染物質の指針値（ $40 \text{ ng/m}^3$ ）より大幅に低い値であった。さらに、毎月別の地点で実施している有害大気汚染物質モニタリング測定結果（各地点の平均値 $1.4 \text{ ng/m}^3$ ～ $1.5 \text{ ng/m}^3$ ）と同じ程度の濃度レベルにあることから、特定の発生源等からの影響は少なかったと推察された。

#### 3.2 一般環境（水質・底質）

水質については、全ての調査地点で環境基準値（ $0.0005 \text{ mg/L}$ ）未満であった。

一方、底質については微量ではあったが定点4地点から検出され、多少の地点差が見られたことから、調査地点を追加し、調査を行った。比較的濃度が高かった蛇田新橋周辺、分派水門周辺で追跡調査を行った結果、底質の濃度が高い範囲は一部であることが解ったが、その要因は判明しなかった。

調査した定点7地点の底質の濃度は、底質暫定除去基準値（ $25 \text{ mg/kg}$ ）より大幅に低く、年間を通して、

同程度であった(表2)。

### 3.3 魚介類及び魚介類加工品

魚介類の水銀の暫定的規制値は、総水銀として0.4ppm、メチル水銀として0.3ppm(水銀換算)であるが、暫定的規制値を超過した魚は、全て規制値適用外の魚種であり、厚生労働省から妊婦へ注意喚起されている魚種と一致した(表3)。また、最近5ヶ年の国民健康・栄養調査による東北地方の摂取量と、メチル水銀のリスク評価から算出された「妊婦が注意すべき魚介類の種類とその摂取量の目安」<sup>2)</sup>を比較し、通常一般的な摂食を通して健康への影響が懸念されるようなレベルではないことを確認した。

### 3.4 毛髪

毛髪中総水銀濃度は、女性は日本人の平均レベルを中心として正規分布となり、安全レベル(5ppm)を超えた検体はなかった。一方、男性はこれまでの報告例<sup>3)</sup>同様、約13%の検体が安全レベルの目安を超えていたが、一般集団の最大無作用量(5%のリスクで成人に神経学的障害が現れるレベル:50ppm)<sup>4)</sup>を遥かに下回っていた。

なお、アンケート調査の質問項目と毛髪中総水銀濃度の関係を解析したが、因子間での有意な差は見いだせなかった。

## 4 まとめ

県内の一般環境については、全地点で指針値又は基準値を満たしており、季節間変動も見られなかったことから、特定の発生源等からの影響は少なかった。

たと推察された。

また、魚介類及びその加工品並びに毛髪の水銀濃度は、これまでの国等の報告例とほぼ同程度であった。

しかし、気仙沼、塩竈など日本有数の水揚げ港を有する県としては、昨今の石炭等化石燃料の使用状況を考慮すると、今後も環境モニタリングを継続し、結果に応じて柔軟に対応していくべきと考えられた。

### 参考文献

- 1) Takahiro W., Hiroyuki K., Rieko M., Tomoko H., Koichi A., Reiko T. Performance Evaluation of an Improved GC-MS Method to Quantify Methylmercury in Fish. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (Food Hyg. Saf. Sci), 56, 69-76(2015)
- 2) これからママになるあなたへ. 厚生労働省
- 3) 国立水俣病総合研究センターHP  
<http://www.nimd.go.jp/>
- 4) 監訳: 山口誠哉, 藤木素士, 翻訳: 国立水俣病研究センター. IPCS (国際化学物質安全計画) 環境保健クライテリア 101, メチル水銀, 世界保健機関, ジュネーブ (1990)

表1 大気中水銀濃度測定結果

年度	地点名	試料数	平均 (ng/m <sup>3</sup> )	濃度範囲 (ng/m <sup>3</sup> )
H30	石巻局	3	1.3	1.2~1.4
	岩沼局	3	1.5	1.4~1.5
	山元局	3	1.3	1.2~1.4
	保健環境センター	2	1.3	1.3~1.3
R1	築館局	4	1.4	1.4~1.4
	大和局	4	1.4	1.3~1.5
	松島局	4	1.4	1.3~1.5
	保健環境センター	4	1.4	1.4~1.5

表2 底質中水銀濃度測定結果

年度	地点名	試料数	底質総水銀濃度範囲 (mg/kg)
H30	蛇田新橋(石巻局)	4	0.20~0.27
	分派水門(岩沼局)	4	0.11~0.25
	坂元橋(山元局)	4	0.01
	新田大橋(保健環境センター)	4	0.02~0.03
R1	昔川橋(築館局)	3	<0.01
	大橋(大和局)	3	0.01~0.05
	愛宕橋(松島局)	3	~0.01
	新田大橋(保健環境センター)	3	0.02~0.03

表3 魚介類中総水銀濃度及びメチル水銀濃度(全測定結果の一部抜粋)

分類	種名	検体数	総水銀濃度(mg/kg)	検体数	メチル水銀濃度(mg/kg)	規制値適用	注意喚起
魚類	キンキ	2	0.17 ~ 0.28				
魚類	サケ	2	0.018 ~ 0.022				
魚類	マアナゴ	2	0.036 ~ 0.040				
魚類	マンボウ	2	0.039 ~ 0.040				○
魚類	ネズミザメ(心臓)	2	0.26 ~ 0.29				
クジラ	イワシクジラ	2	0.07 ~ 0.085				
クジラ	ナガスクジラ	2	0.20				
クジラ	ミンククジラ	4	0.018 ~ 0.32				
水産動物	ズワイガニ	2	0.029 ~ 0.054				
魚類	キンメダイ	10	0.29 ~ 1.56	9	0.377 ~ 1.34		○
魚類	クロマグロ	4	0.30 ~ 0.63	3	0.365 ~ 0.448		○
魚類	ビンナガ	11	0.52 ~ 1.4	11	0.443 ~ 1.05		
魚類	メカジキ	10	0.72 ~ 3.3	10	0.647 ~ 3.13		○
魚類	メバチマグロ	6	0.67 ~ 1.2	6	0.611 ~ 0.998		○
魚類	ネズミザメ	4	0.34 ~ 0.97	1	0.968		

# 3 LC-MS/MS による調理品中の植物性自然毒一斉分析法の確立

生活化学部 ○大内 亜沙子 佐藤 直樹 千葉 美子 大槻 良子

## 1 はじめに

有毒植物の誤食による食中毒は、全国的に増加傾向にある。事件発生時の迅速対応をめざし、当部では既報<sup>1)</sup>において、調理品にも適用できる LC-MS/MS による植物性自然毒の多成分一斉分析法について検討を行った。その結果、標準品を用いた分析で 14 成分(脱脂実施時は 12 成分)について定性が可能であることを確認した。

今回、実際の有毒植物及びその調理品を対象とし、検討した分析法の有効性を確認したので報告する。

## 2 方法

### 2.1 試料

イヌサフラン、スイセン、チョウセンアサガオ、トリカブト、バイケイソウ、ヨウシュヤマゴボウ(いずれも県内採取)、緑変ジャガイモ

### 2.2 標準品

コルヒチン、リコリン、ガランタミン、アトロピン、スコポラミン、アコニチン、メサコニチン、ヒバコニチン、シクロパミン、ベラトラミン、プロトベラトリン A、ジェルビン、フィトラッカゲニン、 $\alpha$ -ソラニン、 $\alpha$ -チャコニン(いずれも市販品)

### 2.3 精製用固相

HLB : Oasis PRiME HLB 6cc/200mg (Waters)

Z-Sep : supel Que Z-Sep 2mL Tube (Sigma-Aldrich)

### 2.4 使用機器

LC : Agilent Technologies 1200 infinity series

MS/MS : AB SCIEX QTRAP4500

### 2.5 有毒植物の分析

イヌサフラン、スイセン、トリカブト、チョウセンアサガオ、バイケイソウ、ヨウシュヤマゴボウ各 2.0g を図のとおり操作(いずれも脱脂なし)し、得られた試験溶液を適宜希釈し分析を実施した。

### 2.6 有毒植物調理品の分析

イヌサフラン、スイセン、トリカブトの調理品(おひたし、卵とじ、天ぷら) 2.0g を図のとおり操作(天ぷらのみ脱脂あり)し、分析を実施した。また、おひたしについてはゆで汁 100mL を試料とし HLB を用いて精製を行い、毒成分の移行の有無についても確認した。緑変ジャガイモについては粉ふきいもを作成し、同様に操作(脱脂なし)及び分析を行った。

## 3 結果

### 3.1 有毒植物の分析

イヌサフラン、スイセン、トリカブト、チョウセンアサガオから毒成分を検出した。一方、バイケイソウ及びヨウシュヤマゴボウからは毒成分が検出されなかった。

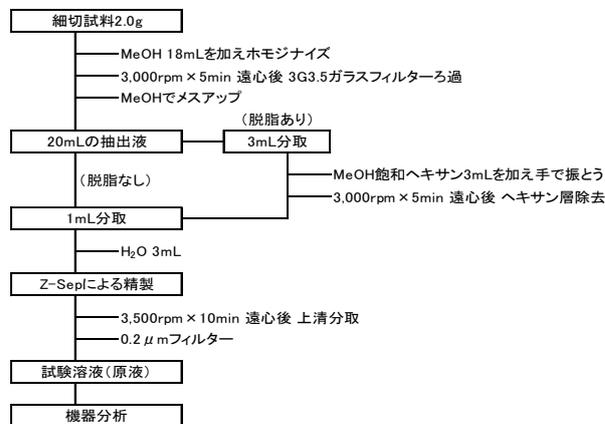


図 試料溶液の調製方法

### 3.2 有毒植物調理品の分析

イヌサフラン、スイセン、トリカブト調理品の測定結果を表に示す。いずれの調理品からも毒成分が検出され、おひたしのゆで汁や卵とじの卵部分への毒成分の移行も確認できた。また、緑変ジャガイモの粉ふきいもについても毒成分を検出した。

表 有毒植物調理品測定結果

植物名	成分名	測定結果 (µg/g)					
		調理内容					
		生 (n=1)	おひたし (n=3)	卵とじ (n=3)	天ぷら (n=3)	卵とじの卵部分 (n=1)	ゆで汁 (n=1)
イヌサフラン	コルヒチン	50	15	37	23	2.0	64
	ガランタミン	15	7.0	7.7	11	0.058	0.10
スイセン	リコリン	51	37	34	46	0.65	0.92
	アコニチン	1.3	0.94	4.2	0.33	0.044	0.96
トリカブト	ヒバコニチン	0.96	1.7	3.2	0.23	0.14	0.93
	メサコニチン	16	12	22	2.3	0.67	3.3

## 4 まとめ及び考察

有毒植物およびその調理品について、LC-MS/MS による一斉分析法により毒成分の定性を行った。採取した植物のうち、バイケイソウ及びヨウシュヤマゴボウについては、分析対象とした毒成分が検出されなかった。有毒植物の毒成分の含量や含有割合については、品種や採取地、採取時期、生育状況等により差があることが報告されている。そのため、これらの植物の採取時点においては、分析対象とした毒成分を含有していなかったと推察された。

イヌサフラン、スイセン、トリカブト、緑変ジャガイモについては、調理品からも毒成分の分離及び定性が可能であることを確認した。これにより、本分析法は有毒植物による食中毒発生時の迅速な原因特定のための一助となるものと考えられる。

### 参考文献

1) 大内ら, 宮城県保健環境センター年報 (第 37 号 2019 p. 64)

# 4 畜肉食品における残留農薬一斉分析法の妥当性評価

生活化学部 ○佐藤 智子 大内 亜沙子 佐々木 多栄子  
千葉 美子 大槻 良子

## 1 はじめに

畜産物における残留農薬検査は、厚生労働省から「GC/MS による農薬等の一斉試験法(畜水産物)」<sup>1)</sup>(以下「通知法」という。)が通知されている。これまでに我々は、通知法と比較して試料の精製をより効率化した分析法を検討し、豚肉を対象とした妥当性評価では10農薬(異性体・代謝物を含む19成分)で「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価のガイドライン」(以下「ガイドライン」といふ)の目標値を満たした<sup>2)</sup>。

今回、確立した分析法を用い、豚肉(ロース部位)及び畜肉加工食品(冷凍ギョウザ, 冷凍ハンバーグ)を対象として、119農薬(異性体・代謝物を含む138成分)に拡大して妥当性評価を行ったので報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 試料

フードプロセッサーにより細切した豚肉(ロース部位)および畜肉加工食品(冷凍ギョウザ, 冷凍ハンバーグ)。

### 2.2 対象農薬

林純薬工業株式会社農薬混合標準溶液(PL2005農薬 GC/MS Mix I, II, III)及び個別調製した農薬のうち、当所で測定可能であった119農薬。

### 2.3 試験溶液の調製

豚ロースはビーズ式細胞・組織破碎装置を、畜肉加工食品はバイオトロンを用いてホモジナイズを行って抽出し、ケイソウ土カラムおよびSAX/PSAカラムにより精製を行った(図1)。

### 2.4 装置

GC部: BRUKER社製451-GC, MS/MS部: BRUKER社製SCION TQ, カラム: Agilent Technologies社製VF-5ms(0.25mm. i. d. ×30m)を用い、注入量は2μLとした。

### 2.5 妥当性評価

分析者3名が1日1回(2併行), 2日間の枝分かれ試験を行った。添加濃度は、ポジティブリスト制度における一律基準である0.01ppmとした。試験結果はガイドラインに従って、選択性, 真度, 併行精度, 室内精度を評価した。

## 3 結果および考察

妥当性評価の結果は、対象とした119農薬のうちガイドラインの目標値である真度70~120%, 併行精度25%未満, 室内精度30%未満を満たした農薬数は、豚ロースで100農薬, 冷凍ギョウザで99農薬, 冷凍ハンバーグで109農薬であった。

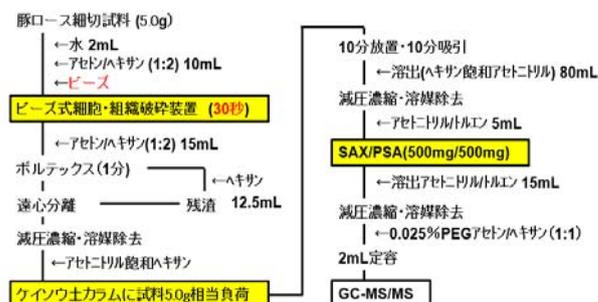


図1 調製フロー

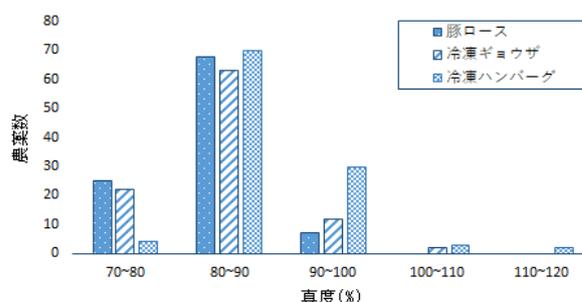


図2 各真度(%)における農薬数の内訳

次に目標値を満たした農薬について、それぞれの食品の各真度(%)における農薬数の内訳を図2に示した。全ての食品で、真度80~90%の範囲に119農薬の5割以上の農薬が入っていた。また、冷凍ハンバーグでは3割の農薬が90~120%の範囲であり、全体的に他の食品と比べて真度が高めに出る傾向が認められたことから、マトリックス効果によるイオン化促進の影響が考えられた。

## 4 まとめ

今回、豚ロース, 冷凍ギョウザおよび冷凍ハンバーグについて119農薬を対象として妥当性評価を行った。豚ロースと冷凍ギョウザで8割以上, 冷凍ハンバーグでは9割以上の農薬で、ガイドラインに示された真度・精度の目標値を満たす結果が得られたことから、当所のGC-MS/MSによる豚肉の残留農薬一斉分析法は、畜肉加工食品についても適用可能と判断された。

## 参考文献

- 1)平成17年1月24日食安発第0124001号 厚生労働省医薬食品局食品安全全部長通知
- 2)畜肉を対象とした有機塩素系農薬分析法の検討 戸澤ら 宮城県保健環境センター年報 第37号2019

# 5 GC-MS/MS による簡便かつ高感度な残留農薬一斉分析法の検討

生活化学部 ○新貝 達成 大内 亜沙子 阿部 美和 千葉 美子  
大槻 良子

## 1 はじめに

これまで、当所では、農産物中の残留農薬一斉分析法として STQ (Solid Phase Extraction Technique with QuEChERS method) (以下「従来法」という。)を採用してきた。従来法は、厚生労働省の通知法と比較して簡便かつ迅速そして安価であるなど、多くのメリットを持つ方法であるが、精製工程で複数の固相カートリッジを使用するなど操作が煩雑なため、妥当性評価ガイドライン (以下「ガイドライン」という。)に示す真度等の目標値を満足できない農薬種も多く、課題となっていた。

今回、STQ 法のベースを維持しながら、より簡便かつ高感度な分析方法 (以下「改良法」という。)を検討したので報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 試料 (試料区分)

- ・さといも (でんぷんを多く含む試料)
- ・いんげん, ほうれんそう (葉緑素を多く含む試料)
- ・ブルーベリー, キウイ, オレンジ, りんご (果実)

### 2.2 対象農薬

富士フィルム和光純薬(株)製農薬混合標準液 PL-1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 13 (改良法の検討で使用) 及び林純薬工業(株)製農薬混合標準液 PL2005 農薬 GC/MS Mix I, II, III, IV, V, VI, VII (従来法の検討で使用) に共通して含まれる 205 農薬 (213 成分)

### 2.3 妥当性評価

分析者 1 名が 1 日 1 回 (2 併行), 5 日間の枝分かれ試験を行った。対象農薬の添加濃度は、ポジティブリスト制度の一律基準である 0.01ppm に設定した。試験結果の評価は、ガイドラインに従って行った。

### 2.4 分析機器 (GC-MS/MS)

Agilent Technologies 社製 7890 (GC 部), 7000C (MS/MS 部) を用いた。

### 2.5 試料溶液の調製方法

改良法の試料溶液調製方法を図 1 に示す

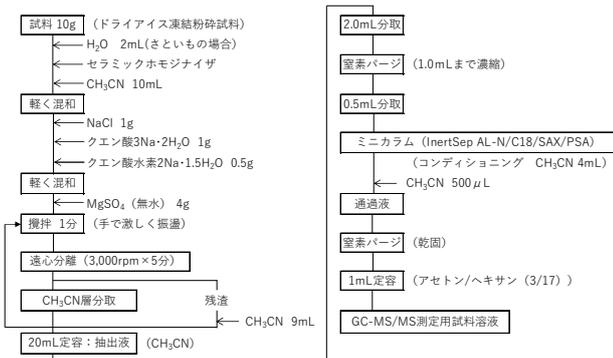


図 1 試料溶液調製方法

## 2.6 分析法の主な変更点

分析法の主な変更点を表 1 に示す。

表 1 分析法の主な変更点

変更項目	改良法	従来法
カラム	AL-N/C18/SAX/PSA (100/200/100/100mg)	C18(30mg) PLS3(20mg) PSA(30mg) SAX(30mg)*
最終液量	1mL (試料0.5g相当/mL)	250µL (試料2g相当/mL)
疑似マトリックス (PEG) 添加方法	分析時に自動添加 (サンドイッチ注入)	試料溶液調製時に 手動添加
試料液注入量	15µL + 0.01%PEG 5µL	5µL (0.025%PEG含む)

※オレンジ (柑橘類) の場合

## 3 結果および考察

妥当性評価の結果を図 2 に示す。

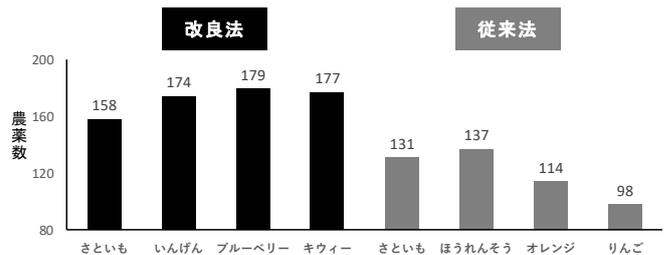


図 2 ガイドライン目標値を満たした農薬数

でんぷんを多く含む試料であるさといもについて、ガイドライン目標値 (真度 70~120%, 併行精度 < 25%, 室内精度 < 30%) を満たした農薬数は、従来法では 131 農薬に対し、改良法では 158 農薬 (いずれも 205 農薬中) と増加した。葉緑素を多く含む試料及び果実においても、従来法と比較して改良法では、ガイドライン目標値を満たした農薬数が増加した。この要因として、従来法は複数の固相カートリッジを使用して精製操作を行うのに対し、改良法は 4 層ミニカラムを一回通過させるのみの非常に簡便な操作であり、対象農薬のロスが少なかったと推測される。

試料溶液の調製について、従来法は 2 人で約 60 分要していたのに対し、改良法では 1 人で約 60 分と大幅に迅速・簡便化された。

## 4 まとめ

今回、STQ 法をベースに、分析方法の改良を検討した結果、いずれの試料区分においてもガイドライン目標値を満たす農薬数が増加した。改良法は効率的かつ検出率の高い方法であることから、SOP の改訂を行った。

今後は、今回検討に用いなかった農産食品で妥当性評価を行っていく予定である。

# 6 食品に由来する腸内細菌科細菌の薬剤耐性化に関する研究

微生物部 ○佐藤 千鶴子 神尾 彩楓 小林 妙子 渡邊 節 山谷 聡子  
 畠山 敬

## 1 はじめに

薬剤耐性菌の世界的な拡大が社会的問題となり、2015年世界保健機関(WHO)総会でグローバルアクションプランが採択された。それに基づき我が国においても、ワンヘルスアプローチ(ヒト、動物、食品及び環境等の垣根を越えた調査の必要性)という視点に立った薬剤耐性(AMR)対策アクションプランを2016年に策定し推進している。

微生物部では、市中における薬剤耐性腸内細菌科細菌の保菌状況調査において、 $\beta$ -ラクタマーゼ遺伝子を持つ耐性菌が、約13.6%のヒト腸内に存在することを過去の研究で確認している。このことから、食汚染とヒト保菌との関連性を明らかにするために、食品に由来する腸内細菌科細菌を分離し、当該細菌の薬剤耐性化に関する調査および $\beta$ -ラクタム系薬剤耐性遺伝子の検出を行なったので報告する。

## 2 材料および方法

### 2.1 材料

2017年から2018年度の収去検査検体2,178件および県内流通食品115件の計2,293件を調査対象とした。また、県内流通食品の中から調理済み(Ready To Eat: RTE)食品と生肉(豚肉、鶏肉)を買上げ、調査を実施した。

### 2.2 分離同定

行政検査において、腸内細菌科細菌の標菌となる乳糖分解性およびガス産生性のグラム陰性無芽胞桿菌を分離の対象とした。

すなわち、10倍希釈した検体をダーラム管入り2倍濃度BGLB培地10mLに等量接種後 $35.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ で $48 \pm 3$ 時間培養し、ダーラム管内にガスが認められた場合に、その1白金耳をEMB平板培地に画線塗抹し $35.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 、 $24 \pm 2$ 時間培養した。培地に発生した定型または非定型集落を1~2個釣菌しLB培地に移植し $35.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 、 $48 \pm 3$ 時間培養後、培地が黄変しダーラム管にガス発生を認めたものを腸内細菌科細菌陽性とし、BBLクリスタル同定キットおよび生化学性状により菌名を決定した。

### 2.3 薬剤感受性スクリーニング試験

菌名が確定した320株について、平成30年度厚生労働科学研究「食品由来薬剤耐性菌のサーベランスのための研究」のプロトコールに従い、薬剤感受性スクリーニング試験を行なった。試験には、アンピシリン(ABPC)、セフォキシチン(CFX)、セフトキシム(CTX)、セフトジチム(CAZ)、イミペネム(IPM)、メロペネム(MEPM)、ナリジクス酸

(NA)、ノルフロキサシン(NFLX)、シプロフロキサシン(CPFX)、ゲンタマイシン(GM)、カナマイシン(KM)、アミカシン(AMK)、ストレプトマイシン(SM)、テトラサイクリン(TC)、クロラムフェニコール(CP)、ST合剤(ST)、ホスホマイシン(FOM)の17種類の感受性ディスクを使用し、ディスクの阻止円直径を計測し耐性の有無を確認した。

### 2.4 $\beta$ -ラクタマーゼ産生性の確認

国立感染症研究所が公開している病原体検出マニュアル「薬剤耐性菌検査法」に準じて、各阻害剤(メルカプト酢酸ナトリウム、ボロン酸、クロキサシリン、クラブラン酸)を用いディスク拡散法により確認を行なった。

### 2.5 耐性遺伝子の検出

カルバペネマーゼ遺伝子(IMP型、NDM型、KPC型、OXA-48型、VIM型、GES型)、基質特異性 $\beta$ -ラクタマーゼ(ESBL)遺伝子(CTX-M-1group、CTX-M-2group、CTX-M-9group)およびAmpC $\beta$ -ラクタマーゼ遺伝子(MOX型、CIT型、DHA型、ACC型、EBC型、FOX型)の有無についてPCR法により確認した。

## 3 結果

本研究では、食品2,293件を調査し300件から腸内細菌科細菌320株を分離同定した。収去検体で検出率が高かったのは漬物(40.4%)、生食用鮮魚介類(34.2%)、未加熱弁当・そうざい(30.2%)であった。買上げ検体では、カットサラダ(68.8%)、おむすび(68.8%)、お寿司(41.7%)とRTE食品であっても高率に腸内細菌科細菌が分離された。また、生肉については、収去検体、買上げ検体ともに検出率は50%を超えていた。

薬剤感受性スクリーニング検査では、320株中284株が1剤以上の薬剤に耐性を示した。このうち $\beta$ -ラクタム系薬剤のCTX、CAZ、IPM、MEMいずれかに耐性を示した4株について精査したところ、*E. coli*(生鶏肉由来)と*Enterbacter cloacae*(加熱そうざい由来)の2株が、AmpC $\beta$ -ラクタマーゼ産生性を示し、耐性遺伝子の種類は、*E. coli*がCIT型、*E. cloacae*がEBC型であった。

## 4 まとめ

今回の調査では収去等県内流通食品から高率に腸内細菌科細菌を分離した。そのうち2株から $\beta$ -ラクタマーゼ耐性遺伝子を検出しており、食品における薬剤耐性菌の存在が明らかとなった。

## 7 宮城県内のイヌ・ネコにおける

### マダニ媒介性感染症ウイルスの抗体保有状況について

微生物部 ○大槻 りつ子 坂上 亜希恵 佐々木 美江 植木 洋  
島山 敬

動物愛護センター 土井 敬一 宮崎 麻由

#### 1 はじめに

重症熱性血小板減少症候群 (Severe Fever with Thrombocytopenia Syndrome : SFTS, 以下 SFTS), ダニ媒介脳炎 (Tick-borne encephalitis : TBE, 以下 TBE) はマダニ媒介性の感染症であり, 前者は SFTS ウイルス (以下 SFTSV), 後者はダニ媒介脳炎ウイルス (以下 TBEV) を原因とする。

SFTS は, 2011 年の中国の研究者らによって初めて報告された新興感染症であり, 国内では 2013 年 1 月以降, 498 例の患者発生が報告され, うち 70 例の死亡が確認されている (2020 年 1 月 29 日時点)。

患者の推定感染地域は, 西日本が中心であるが, そのエリアは徐々に中日本にまで拡大しつつある。ヒトへの感染経路は, マダニの刺傷による他, SFTSV に感染し発症した動物 (イヌやネコ) に咬まれたり, 直接触れることで飼い主や獣医療関係者に感染する事例が確認されており, 大きな問題になりつつある。

TBE は, 国内では 1993 年に初めて北海道渡島地方で患者が報告され, その後 2016~2018 年に道南から道北にかけて死亡例を含む 4 例の患者が報告されている。主な自然宿主はげっ歯類とマダニで, 北海道と西日本を中心に TBEV もしくは TBEV 近縁のウイルスに対する抗体を保有している野生動物が確認されており, ウイルスの流行巣が存在している可能性が示唆されている。

そこで, これらのマダニ媒介性病原体の侵淫状況の把握を目的として, 動物愛護センターへ搬入されたイヌ・ネコと家庭で飼育されているイヌ・ネコを対象とし, SFTSV と TBEV それぞれに対する抗体保有状況を調査した。

#### 2 材料・方法

##### 2.1 材料

対象は, 2019 年 1 月から 2019 年 11 月までの間に, 動物愛護センターへ搬入されたイヌ・ネコの血液 (イヌ 16 検体, ネコ 37 検体) と, 2020 年 2 月に県内動物病院から提供された家庭で飼育されているイヌ・ネコの血液 (イヌ 16 検体, ネコ 11 検体) を用いた。

##### 2.2 方法

###### 2.2.1 血液の前処理

イヌおよびネコの血液を 3,000rpm10 分間遠心分離し, 得られた血清は検査を行うまで  $-20^{\circ}\text{C}$  で保存した。検査時に血清を滅菌したリン酸緩衝食塩水 (PBS) で 10 倍希釈後,  $56^{\circ}\text{C}$  30 分間で非働化した。非働化した血清を, 5%Blocking -One/PBS-T で 10 倍希釈し, 血清の 100 倍希釈液とし ELISA 検査に供した。

###### 2.2.2 間接酵素免疫測定法 (ELISA 法) 検査

SFTSV 抗体検出は SFTSV 感染細胞を抗原とした。SFTSV-IgG ELISA 法, TBEV 抗体検出は好井らが開発した Strep-SP ELISA 法を用い, SFTS 抗原及び MOCK 抗原は国立感染症研究所獣医学部, Strep-SPs は北海道大学大学院獣医学研究院から分与されたものを使用した。二次抗体には Immuno Pure Protein A/G Peroxidase (Thermo Fisher Scientific), 発色試薬には ABTS (Roche) を用い, 以下の方法で抗体を測定した。

- 1) 抗原をプレートに分注,  $4^{\circ}\text{C}$  一晚静置し固相化
- 2) 100 倍希釈した血清を  $37^{\circ}\text{C}$  1 時間反応
- 3) 二次抗体と  $37^{\circ}\text{C}$  1 時間反応
- 4) 発色試薬で  $37^{\circ}\text{C}$  30 分間反応後, 405nm で吸光度を測定

#### 3 結果および考察

SFTS は, 動物愛護センターと, 県内動物病院から提供されたイヌ 32 検体, ネコ 48 検体の検査を行ったところ, すべての検体から SFTSV 抗体は検出されなかった。流行地である西日本で行われた SFTSV 抗体保有率の調査結果では, 野良ネコで 0.7%, 飼育犬で 4%, 野外飼育犬で 9.1%<sup>1)</sup> となっており, それらと比較して低い結果となった。イヌ・ネコにおける SFTS の発生はこれまで, 西日本に限られている

(2019 年 4 月末日現在) が, 野生動物においては, 関東地方でシカにおける SFTSV 抗体保有率が 10%以上の地域が存在することが報告されている。県内では, 国立感染症研究所の調査により SFTSV 抗体陽性の野生のシカが確認されているほか, 我々が行った調査でも, シカに吸着していたマダニから SFTSV 遺伝子が検出されており, その存在は明らかである。

また, TBE については動物愛護センターから提供されたイヌ 18 検体, ネコ 35 検体を対象に検査を行った結果, すべての検体から TBEV 抗体は検出されなかった。

SFTS, TBE はいずれもヒトでの致死率が非常に高く, 県内で発生する可能性が考えられることから, 今後も継続して調査を行い, 当該ウイルスの流行の様子について注視していきたい。

#### 4 謝辞

本調査にあたり, 御協力いただいた国立感染症研究所獣医学部の前田健部長, 木村昌伸主任研究官, 長崎大学 感染症共同研究拠点 好井健太郎教授に感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 病原微生物検出情報 40 : 116-120, 2019

## 8 環境中からの腸炎ビブリオの検出状況について

微生物部 ○有田 富和 木村 葉子 山口 友美 後藤 郁男  
高橋 陽子 畠山 敬

### 1 はじめに

腸炎ビブリオは、今から70年前に大阪で発生した大規模食中毒の原因として日本で発見された好塩性細菌で、特に汽水域の海水や海泥中に広く分布しており、魚介類を生食する習慣のある地域で食品衛生上の問題となっている。これまでに知られている腸炎ビブリオ食中毒事例の汚染源はほとんどが鮮魚介類であるが、冷却等に用いた海水や器具を介した二次汚染による事例も発生している。

腸炎ビブリオの主な病原因子は耐熱性溶血毒(TDH)とその類似毒素(TRH)であり、食中毒患者から分離される腸炎ビブリオはTDHやTRHを産生する病原性株である。それに対し、環境あるいは食品から分離される株の多くは非病原性菌であり、病原性株は腸炎ビブリオ全体の1%程度といわれているが、腸炎ビブリオは至適条件下で約10分に1回という極めて速い速度で増殖するため、特に夏場における食品の温度管理が重要となる。

平成13年に生食用鮮魚介類の成分規格として、腸炎ビブリオ菌数が1gあたり100個を超えないことが定められ、製造から流通までの低温管理がさらに徹底されたことにより、腸炎ビブリオを原因とする食中毒事例は激減した。しかし、我々や他県の調査からも、海域の腸炎ビブリオが消失したわけではないことが示されており、今後も海域の汚染状況を継続的に把握し続ける必要があると考える。

今回、数十年ぶりに沿岸の腸炎ビブリオ調査地点を変更したため、その影響と、試行的に周辺生物の汚染状況を調査した。また、県内で分離された下痢症患者由来株の精査を行ったので報告する。

### 2 材料及び方法

#### 2.1 材料

4月から12月まで毎月1回、県中部を流れる河川の河口付近の干潟に本年度から設定した定点より、海水及び海泥を採取した。干潟周辺に生息する野生生物等については、同時に定点の周辺で採捕した。下痢症患者由来の菌株は、宮城県医師会より提供を受けた。

#### 2.2 方法

PCR-MPN法で腸炎ビブリオの菌数及び毒素遺伝子陽性の菌数を定量し、菌陽性の場合には平板培地で分離を行った。分離した環境由来菌及び医療機関から提供を受けた患者由来菌株は、毒素遺伝子の検出、各種生化学性状及び血清型別の精査を常法により行った。

### 3 結果

#### 3.1 海水・海泥中の腸炎ビブリオの動態

海水中の腸炎ビブリオは、各年とも6月前後から11月ごろまで検出され、特に7～9月の高水温期に海水1mlあたり $10^2$ ～ $10^3$ 程度と最も多くなった。海泥についても同様に夏期に多く、1gあたり $10^3$ ～ $10^4$ 個であった。TDHあるいはTRH遺伝子陽性菌の割合は、腸炎ビブリオ菌数全体の数%であった。

#### 3.2 野生生物の汚染状況

定点周辺に生息する野生生物について予備的な調査を実施したところ、二枚貝、カニ及び水鳥の排泄物から腸炎ビブリオが検出された。二枚貝は7月からの調査となったが、その菌数は海泥に近いものであり、8月と9月の検体からは毒素遺伝子も検出された。

#### 3.3 患者由来株の性状と血清型別

患者由来の9菌株からは、全て毒素遺伝子が検出された。血清型の内訳は、O3:K6が5株、それ以外が4株であった。

### 4 考察

震災復興に関わる工事のため、数十年ぶりに腸炎ビブリオの調査地点を変更したが、この変更による明確な影響は認められなかった。病原遺伝子を持つ菌の割合は、TDH陽性が1%未満、TRH陽性を含めても数%と、過去の様々な調査結果と一致するものであった。二枚貝の汚染も確認され、沿岸環境の腸炎ビブリオ汚染状況は10年前とあまり変わらないことが示された。これらの結果と腸炎ビブリオの室温での増殖速度を併せて考えると、夏期には数時間の室温放置で食中毒が生じうることを示しており、今後も環境調査、事業者への指導、県民への啓発を続けていくことの重要性が再確認された。

かつて9割程度を占めた患者由来株の血清型であるO3:K6は、患者の減少と併せて減っており、血清型の多様化が進んでいることが明らかとなった。これらは在来株の抗原遺伝子の変異や、輸入海産物・海外渡航により持ち込まれたものと思われる。今後も新たな流行株の出現に備え、その動向を注視していく必要があると考えられた。

### 謝辞

貴重な病原性腸炎ビブリオ菌株を分与頂きました、宮城県医師会健康センターの皆様には感謝いたします。

# 9 県内の廃棄物最終処分場立入に伴う水質検査の状況調査

水環境部 ○萩原 晋太郎 松本 啓

## 1 はじめに

廃棄物の処理及び清掃に関する法律によって、最終処分場の放流水等に水質基準が設けられている。

そのため、宮城県では行政検査によって基準の遵守状況の確認を実施してきた。

今回、平成20年度から令和元年度までの蓄積データを基に、水質基準を超過した最終処分場を中心にデータ解析を試みたので報告する。なお、平成23年度は東日本大震災の影響により最終処分場の採水及び水質検査は実施していない。

## 2 方法

水質検査項目は、一般廃棄物の最終処分場及び産業廃棄物の最終処分場に係る技術上の基準を定める省令「別表第一」及び「別表第二」に基づいて実施した。

採水については、一般廃棄物処分場については概ね隔年で放流水を採水している。産業廃棄物処分場については原則毎年放流水又は浸透水を採水している。

評価方法については、施設ごとの比較、基準値超過の有無及び分析項目間の関連を確認した。

## 3 結果と考察

対象施設はのべ162施設、分析数は5645項目である。

水質基準の超過が確認された最終処分場は、計5施設5項目であった。多くの処分場は基準を満たしており適正に管理されていることが確認された。

基準超過が確認された5施設（一般廃棄物最終処分場2施設、産業廃棄物最終処分場3施設）については以下のとおりである。

### 3.1 一般廃棄物最終処分場の結果

A処分場では平成29年度に、B処分場では平成25年度にカドミウム及びその化合物（以下「カドミウム」という。）が基準超過した。

他の一般廃棄物最終処分場と比較し、2施設は共に電気伝導度が高く、カドミウム溶出量との関連性が疑われた。

重金属の溶出との関連性が考えられるpHは、2施設ともpH6.8から7.5の範囲に収まっており、関連性は確認できなかった。

### 3.2 産業廃棄物最終処分場の結果

C処分場は、平成26年度にpHが基準超過したが、中和槽内の装置の故障が原因だったとの報告を受けている。

D処分場は安定型最終処分場で、平成29年度に鉛が基準超過した。浸透水が対象だったため、基準項目外の浮遊物質量（以下「SS」という。）が高い数値

を示しており、鉛とSSとの関連性が疑われた。

E処分場では、平成26年度に鉛が基準超過した。E処分場も浸透水であるが、SSは、平均的な値であり、他の要因も考えられた。

また、D処分場及びE処分場の共通点として、基準値内ではあるが、毎年砒素が検出されていた。そのため、pHとの関連性を確認してみたが、確認できなかった。砒素検出の原因について、周辺土壌由来との関連性を検討したが、宮城県土壌自然由来重金属等バックグラウンドマップから、両処分場周辺のバックグラウンドが高いということも確認されなかった<sup>1)</sup>。

### 3.3 考察

5施設において水質基準の超過が確認されたが、単年度のみ基準超過であり、複数年に渡り基準超過している施設は無かった。県内の最終処分場については、適正に管理されているが、今後とも引き続き各施設の状況を注視していく必要があると考えられる。

## 4 反省点及び今後の展開

A処分場のカドミウム基準超過については、平成28年度に基準値が変更された結果、平成29年度に基準超過となったが、平成27年度についても新基準値に対応させると基準超過となることから、基準値変更等の際には、過去の数値についても確認し、早期に関係部門へ情報をフィードバックすることで未然防止が可能だったものと考えられる。

今後は、経年的な視点で測定結果に対しても注目しておくことが重要であると認識させられた。

今回の蓄積データ解析を通して、各処分場の特性について十分な情報を持っていないことが分かった。

今後は、このような情報を踏まえ水質分析結果から基準超過原因の把握の一助となるような情報発信を目指したいと考える。

今後はより一層循環型社会推進課と県内各保健所と連携して情報共有を図り、さらなる行政指導の一助となる情報を提供することを目標としたい。

## 参考文献

- 1) 土屋範芳ら(2009), 宮城県土壌自然由来重金属等バックグラウンドマップ

# 10 宮城県における工場・事業場排水行政検査の状況調査

水環境部 ○下道 翔平 後藤 つね子 松本 啓

## 1 はじめに

工場・事業場からの排水には、水質汚濁防止法及び宮城県公害防止条例によって排水基準が設けられている。宮城県では、行政検査によって基準の遵守状況を確認し、水環境の保全に努めている。本調査では、宮城県内の工場・事業場排水行政検査の成績を過去に遡って解析したので報告する。

## 2 調査

平成 22 年度から令和元年度までに実施した宮城県内の工場・事業場排水検査を、各市町村、分析項目、業種など様々な視点から解析した。対象の工場・事業場排水検査件数は 2469 件であり、その内 146 件が排水基準を超過していた。

## 3 調査結果

### 3.1 市町村別調査

行政検査件数に対する基準超過割合は、各市町村で概ね 10%前後であった。また、市町村ごとの分析検体数では、白石市、栗原市、大崎市、加美町、石巻市、登米市、気仙沼市がそれぞれ 100 件を超えており、特に規制対象となる工場・事業場が多い市町であると考えられた。

### 3.2 年度別調査

分析検体数は毎年 250 件前後あり、そのうち基準超過件数は毎年 10~20 件発生していた。年度ごとの基準超過率は、毎年 6%程度で推移しており、年度間で大きな変動は見られなかった。(図 1)

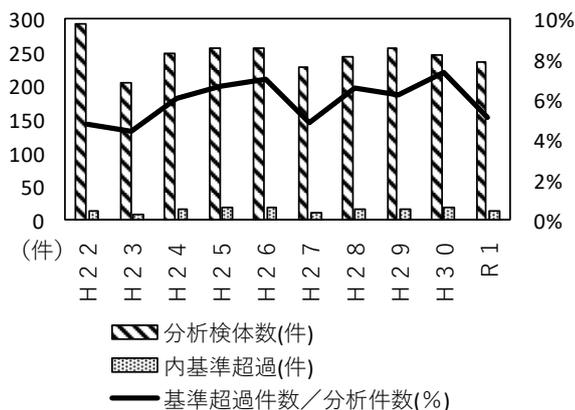


図 1 年度別分析件数・基準超過件数

### 3.3 分析項目別調査

基準超過のあった分析項目は、pH, BOD, COD, SS, 総窒素量, 総リン量, 亜鉛, 溶解性鉄, 鉛, 砒素, 窒素各態, ふっ素, ほう素, ノルマルヘキサン抽出物質であり、その中でも件数が特に多い項目は、pH, BOD, SS であった。それぞれで基準超過が特に多か

った業種は、pH が「旅館業」や「し尿処理施設」、BOD が「水産食料品製造業」や「酸又はアルカリ表面処理施設」、「し尿処理施設」、SS が「畜産農業」や「水産食料品製造業」、「豆腐・煮豆製造業」であった。

### 3.4 業種別基準超過件数

業種別の基準超過件数では、「畜産農業」、「水産食料品製造業」、「酸又はアルカリ表面処理施設」、「し尿処理施設」の基準超過件数が極めて多く、次いで「豆腐・煮豆製造業」、「旅館業」が多かった。

「酸又はアルカリ表面処理施設」を除いてすべて宮城県内で事業場数の多い業種であり、事業場数に比例して基準超過件数も多い傾向にあると考えられた。「酸又はアルカリ表面処理施設」は他業種と比較して宮城県内の事業場数に対する基準超過件数が多かった。

### 3.5 業種別の基準超過の傾向

複数回の基準超過があった事業場について、業種ごとの単回・複数回基準超過事業場数の内訳をみると、「豆腐・煮豆製造業」、「冷凍調理食品製造業」、「合成樹脂製造業」、「ガラス製品製造業」、「酸又はアルカリ表面処理施設」、「下水道終末処理施設」について、複数回基準超過の割合が高い傾向がみられた。

### 3.6 基準超過件数における単回・複数の内訳

基準超過発生事業場数のうち、77%は単回の基準超過で抑えられていた。(図 2)

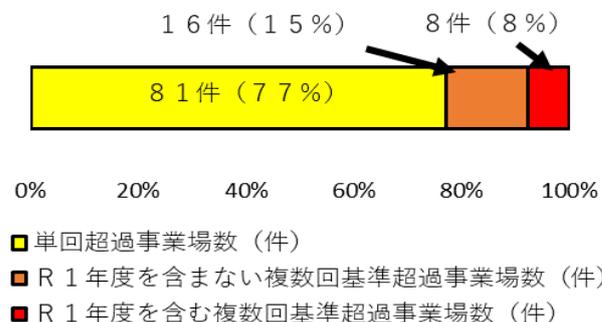


図 2 基準超過件数における単回・複数の内訳

## 4 まとめ

宮城県内でも、特に監視が必要な工場・事業場の分布に地域差が認められた。また、工場・事業場の業種によって、排水管理の難しさや超過しやすい分析項目の傾向があることが認められた。今後も、行政検査の成績を蓄積して傾向を確認することで、工場・事業場の監視・指導の一助となる知見が得られるものと考えられた。

# 1 1 伊豆沼における植生管理による水質改善効果について

水環境部 ○加藤 景輔 鈴木 ゆみ 松本 啓

## 1 はじめに

宮城県の栗原市及び登米市に跨る伊豆沼は、全国的にも有数な渡り鳥の飛来地であり、隣接する内沼とともに国の天然記念物に指定されている。また水鳥の生息地として国際的に重要な湿地であり、ラムサール条約に登録されている。

伊豆沼の長期にわたる懸案事項の一つに、全国的に見ても水質が悪いことが挙げられる。特に近年は指標となる項目の成績が悪く、伊豆沼の水質改善は喫緊の課題として捉えられている。

「伊豆沼・内沼自然再生全体構想」に基づき、宮城県が策定した実施計画のうち、当所が環境対策課とともに平成28年度より取り組んでいる事業として、沼に繁茂しているハスの刈払いによる水質改善効果について検証している。今年度も新たな刈払区を設けその改善効果について調査を行った。

## 2 調査方法

伊豆沼の南東部に新たな刈払区を設定し、ハスの繁茂が始まる7月と、繁茂期となる9月に、あらかじめ設定した複数のポイントの表層及び底層の水を採取し、pH、浮遊物質量、溶存酸素濃度（以下「DO」という。）等の分析を行い、水質改善効果の評価を行った。

## 3 結果と考察

本報告では、ハスの刈払いによる水質改善効果の指標の一つであるDOに着目し報告を行うものとする。

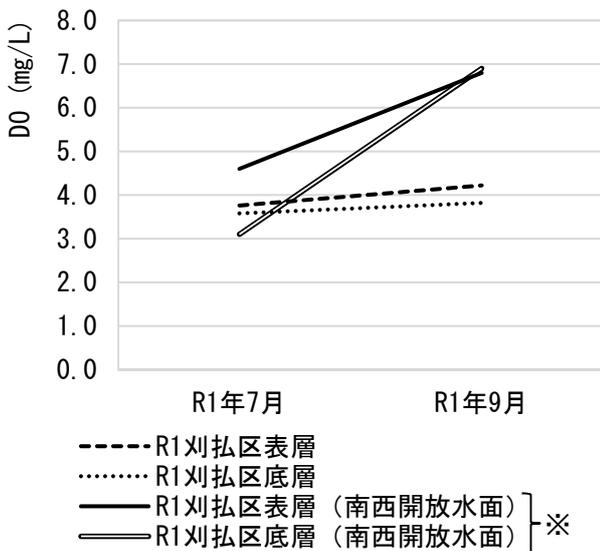


図1 令和元年度刈払区のDO推移  
(※は県が委託し(株)建築環境研究所が実施したもの。)

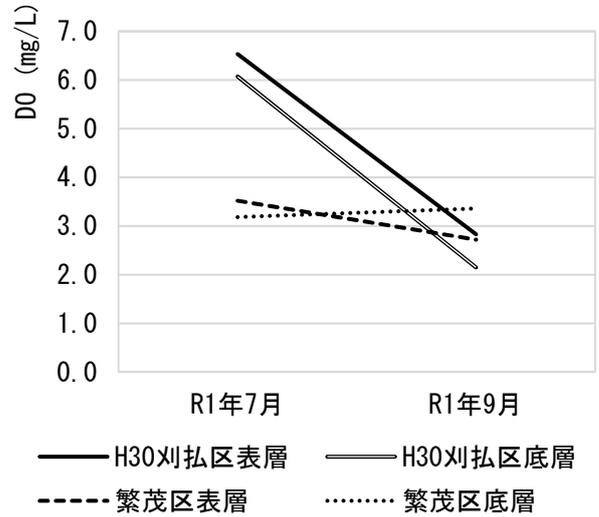


図2 平成30年度刈払区のDO推移

今年度の刈払区についてDOの推移を図1に示す。当初に設定した刈払区中央の採水箇所は9月にハスが再度繁茂しており、DOの改善は見られなかった。一方、刈払区中央からやや南西側の開放水面を維持していた箇所におけるDOの測定値は9月時点ではっきりと向上していた。

また、昨年度にハスの刈払いを行った区域における今年度のDOの推移を図2に示す。7月時点では平成30年度刈払区は開放水面となっており、DOは高い値を示した。即ち、年度を跨いでの水質改善効果が確認できた。一方で、9月にはハスではなくヒシが繁茂し水面を覆っており、溶存酸素濃度はハスの繁茂区と同等のレベルまで低下していた。

以上のことから、繁茂期より以前にハスの刈払いによって開放水面を確保することにより、その後1年間DOが向上し、水質改善効果を確認できた。しかし、ハスを刈払った区域はその後ヒシなどの浮葉植物が占有し、再びDOの低下を招くため、継続的な植生管理が必要である。

沈水性植物の群落がほぼ消失している現在の伊豆沼において、溶存酸素の主な供給源は植物プランクトンの光合成であるが、その増殖は沼内の水の濁りの一因となっている。将来的に、植生管理によるDOの維持がなされ、植物プランクトンを消費する生物らの生育環境が整ってゆけば、DOを維持しつつ、植物プランクトン由来の汚濁も解消していく可能性がある。よって今後も、伊豆沼の水環境の改善に向けた取り組みとして、植生管理と水質モニタリングを継続していく必要がある。

## 1 2 機械学習による大気汚染物質濃度の予測

大気環境部 ○太田 耕右

### 1 はじめに

近年、微小粒子状物質（以下「PM<sub>2.5</sub>」という。）による呼吸器・循環器系への影響が懸念されている。このため、高濃度警報等の早急な発令のため、PM<sub>2.5</sub>濃度予測手法の確立が必要であると考えられる。しかし、一般利用されている Venus や Sprintars では、広い地域における 6 日後までの予測が限界とされている。

本研究では、ピンポイントな地点における 7 日後の PM<sub>2.5</sub>濃度（1 時間値）を機械学習により予測することを目的とし、加えて、予測精度の向上を試みた。

### 2 予測方法

予測地点は、欠測データが少ないことから岩沼一般大気環境測定局（以下「岩沼局」という。）とした。教師データとして 2016 年 1 月 1 日 1 時～2018 年 12 月 31 日 24 時を使用し、独自に改良した再帰的ニューラルネットワーク（RNN）によりモデルを構築した。予測精度の評価には、2019 年 1 月 1 日 1 時～12 月 31 日 24 時までのデータを使用した。予測対象は 1 週間（168 時間）後の PM<sub>2.5</sub>濃度とし、168 時間前～現在までの連続データを用いて予測した。

使用するデータについては、PM<sub>2.5</sub>の生成機構<sup>1)</sup>および遷移状態が生じない場合における気相中の分子同士の衝突による化学反応論<sup>2)</sup>を参考に、PM<sub>2.5</sub>、非メタン炭化水素（以下「NMHC」という。）、光化学オキシダント（以下「Ox」という。）、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>、気温 T、および反応速度定数のうち気温 T の関数部分である  $T^{0.5} \times \exp(-E/RT)$ （以下「K」という。）とした。ここで、R は気体定数、E は活性化エネルギーである。なお、PM<sub>2.5</sub>の生成反応に係る E の値については一般的に知られていないため、本研究では NO<sub>x</sub>の酸化還元反応に係る E の値<sup>3)</sup>を参考に、E=200 [kJ/mol]と仮定して各時間における T の値から k を計算し、RNN に学習させた。

### 3 予測結果

使用するデータの種類の、予測精度の指標である相関係数 r との関係を図 1 に示す。PM<sub>2.5</sub>に SO<sub>2</sub>もしくは K を加えた場合、相関係数 r が 0.8 以上となり、高い相関となった。一方、想定されるデータ 7 種類を全て使用した場合、r は 0.48 となった。

次に、K と PM<sub>2.5</sub>を用いた場合及び、データを 7 種類使用した場合の予測値を実測値（正解データ）と並

べて時系列表示した結果を図 2 に示す。

また、K と PM<sub>2.5</sub>を用いた予測誤差の平均値は 2.5 [μg/m<sup>3</sup>]であり、誤差の 95%信頼区間は 0.16～7.2 [μg/m<sup>3</sup>]であった。

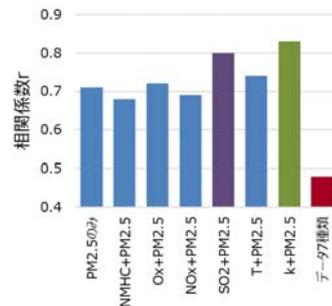


図 1 使用データの種類の予測精度の関係

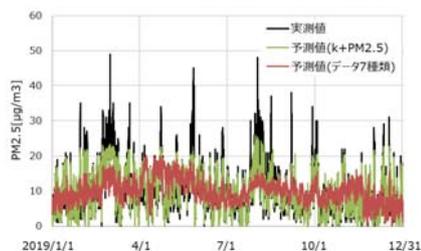


図 2 予測値と実測値の時系列表示

### 4 考察

K もしくは SO<sub>2</sub>のみを用いた予測値が高精度となった理由は、PM<sub>2.5</sub>の生成機構には衝突反応が関連していることと、宮城県の PM<sub>2.5</sub>成分のうち主要なものは SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>である<sup>4)</sup>ためと推察される。

なお、相関係数については、1 時間値を用いた既報<sup>5)</sup>では 0.53、1 か月平均値を用いた既報<sup>6)</sup>は 0.87 であった。予測手法や期間および使用データが異なるため単純比較は難しいものの、1 か月平均値を用いた方が突発的な濃度上昇が少ない分、高精度となり得ると推察されるが、本研究における予測では 1 か月平均値を用いた結果に近い精度を得ることができた。

### 参考文献

- 1) 坂本和彦. 表面科学, 2015, 36(3), p. 141-143.
- 2) アトキンス物理化学, p. 935.
- 3) J. Nicholas, “Chemical kinetics”, Harper&Row, New York(1976).
- 4) 佐藤ら, 宮城県保健環境センター年報, 2014, p. 45.
- 5) 井上ら, 2019年大気環境学会年会 ポスター発表 P-144#.
- 6) 荒木ら, 2019年大気環境学会年会 口頭発表 2D0900.

# 1 3 宮城県内における大気中アルデヒド濃度の季節変動

大気環境部

○高橋 美玲

## 1 はじめに

平成8年の大気汚染防止法改正に伴い、地方公共団体は有害大気汚染物質による大気汚染状況の把握に努めなければならないと定められ、本県では平成9年10月から、揮発性有機化合物(VOCs)、アルデヒド類、酸化エチレン、ベンゾ[a]ピレン、水銀、重金属類についてモニタリング調査を実施している。

今般、平成26年度～30年度の5年間のアルデヒド類(アセトアルデヒド及びホルムアルデヒド)濃度に関して、季節変動及び他の有害大気汚染物質や大気汚染常時監視データとの相関について解析を行った。

## 2 方法

### 2.1 調査地点

- ①塩釜一般環境大気測定局(塩釜:H26-H30)
- ②仙南保健福祉事務所屋上(大河原:H27, 29)
- ③古川Ⅱ一般環境大気測定局(古川:H26, 28, 30)
- ④名取自動車排出ガス測定局(名取自:H26-H30)

### 2.2 試料採取頻度, 採取時間, 採取及び測定方法

「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」<sup>1)</sup>に従って、月1回24時間採取し、測定を実施した(n=1)。

### 2.3 解析項目

- a. 気温(全地点)
- b. ベンゼン及び1,3-ブタジエン(塩釜, 名取自)
- c. 窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)及びオキシダント(O<sub>3</sub>)(塩釜)

### 2.4 解析に用いた値について

ベンゼン及び1,3-ブタジエンは、同時期に採取しGC/MS AERO法により測定した値をそのまま採用した。気温(気象庁HP<sup>2)</sup>上から引用)及びNO<sub>x</sub>は、各測定日(24時間)の平均値とした。O<sub>3</sub>は、各測定日における早朝5時の値を当日の最高値から引き、2日間分を平均したものをO<sub>3</sub>濃度とした<sup>3)</sup>。

## 3 結果・考察

### 3.1 気温との関係

アルデヒド類は、全体的に気温が高くなる夏期に高濃度になり、秋期～冬期に低濃度になる傾向を示した。

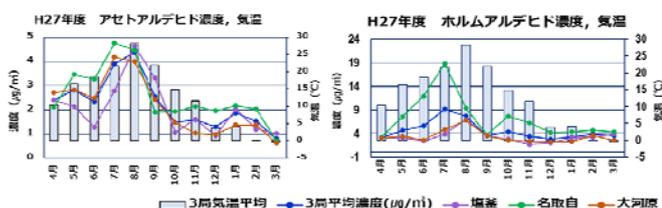


図1 アルデヒド類濃度の季節変動(H27年度)

特に、平成27年度では、塩釜及び名取において、アセトアルデヒド濃度と気温との間に比較的高い正の相関(塩釜:0.76, 名取:0.73)が認められた。(図1)

### 3.2 ベンゼン及び1,3-ブタジエンとの関係

両物質は、全体的に夏に低濃度・冬に高濃度の傾向を示した。また、塩釜のアセトアルデヒドに対して中程度の正の相関(0.34~0.72)が認められた年度もあったが、塩釜のホルムアルデヒド(-0.23~0.56)、名取自のアルデヒド類(-0.36~0.43)に対しての相関はほとんど認められなかった。

### 3.3 NO<sub>x</sub> 及び O<sub>3</sub> との関係

NO<sub>x</sub> は、ベンゼン及び1,3-ブタジエンと同様、夏に低濃度・冬に高濃度の傾向を示した。アセトアルデヒドに対して中程度の正の相関(0.34~0.66)が認められた年度もあったが、ホルムアルデヒドに対しては全く相関がなかった(-0.07~0.22)。

O<sub>3</sub> は、春～夏にかけて高濃度・冬期に低濃度の傾向を示し、中～高程度の正の相関を示した(図2)。

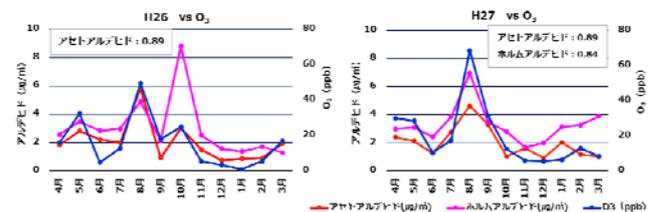


図2 アルデヒド類濃度とO<sub>3</sub>の関係

## 4 考察

アルデヒド類の濃度変化には、ディーゼル車などの一次排出源が影響するとされているが、気温やO<sub>3</sub>といった光化学反応による二次的な生成も関与していることが推察された。

なお、月1回、各地点n=1の測定データには、日内変動や同じ月内の日差間変動、分析時の誤差が大きく影響すると予測されるため、他の大気汚染物質や大気汚染常時監視データとの解析に限界があると考えられた。したがって、より詳細かつ実態にそった動向を捉えるためには、O<sub>3</sub>予報発令日を狙っての採取や、同地点での2重測定、1週間の連続測定、同一日内での時間区分測定<sup>4)</sup>などの検討も視野に入れることが必要であると考えられる。

## 参考文献

- 1) 環境省, 平成23年3月改訂
- 2) 気象庁 <http://www.jma.go.jp/jma/index.html>
- 3) 小山ら, 三重県保環研年報, 2008, p. 36-40
- 4) 阪本ら, 三重県保環研年報, 2018, p. 68-76

# 1 4 石巻一般環境大気測定局における 1973～2019年の大気汚染物質濃度測定結果

大気環境部 ○栗野 尚弥

## 1 はじめに

石巻一般環境大気測定局(以下、「石巻局」という。)は大気汚染防止法 22 条に基づき、石巻市役所蛇田支所において 1973 年から順次 SO<sub>2</sub>、Ox、NO、NO<sub>2</sub>、SPM、PM<sub>2.5</sub> の常時監視を実施してきた。今般、蛇田支所の解体に伴い、2019 年 10 月に石巻市立青葉中学校敷地内へ石巻西一般大気測定局(以下「石巻西局」という。)として移設した。そこで、今後運用する石巻西局の測定値と比較するために、長年の石巻局における測定結果についてとりまとめたので、大気汚染物質濃度その他の特徴について報告する。

## 2 方法

### 2.1 比較対象局及び検討方法

比較対象局は県内の測定局のうち、仙台市設置局を除く一般環境大気測定局 16 局(以下「県測定局」という。)とした。月変動は月平均値の中央値を月平均値とした。相関の検証としては 2006 年 1 月以降の 1 時間値から相関係数を算出した。

### 2.2 気象データ

2016 年 10 月～2019 年 9 月の気象庁 HP (<http://www.jma.go.jp/jma/index.htm>) のデータを使用した。

## 3 結果・考察

### 3.1 年平均

SO<sub>2</sub> は、測定開始以降減少傾向で推移し、2000 年頃から一定の濃度で推移した(図 1)。Ox は微増傾向にあった。NO、NO<sub>2</sub> 及び SPM は減少傾向であり、ここ数年は横ばいであった。これらの変動は県測定局平均(以下「県平均」という。)と同様である。PM<sub>2.5</sub> は県平均より高めに推移した。

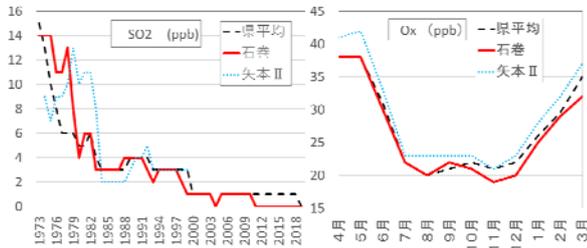


図 1 年平均 SO<sub>2</sub> 図 2 月変動 Ox

### 3.2 月変動

SO<sub>2</sub> は年間を通し一定の濃度で推移した。Ox は 4、5 月に高濃度となり、7～12 月に低く推移した(図 2)。NO は 12 月にピークとなり、4～9 月は低く推移した。NO<sub>2</sub> は 11～12 月にピークになり、5～9 月に低く推移した。SPM は 5～9 月に高く推移し、1 月に最も低くなった。PM<sub>2.5</sub> は 9～2 月に低く、3～8 月に高めに推

移した。どの測定項目も県平均同様の推移を示した。

### 3.3 測定項目別の県測定局との相関

表 1 各測定局との相関

	SO <sub>2</sub>	Ox	NO	NO <sub>2</sub>	SPM	PM <sub>2.5</sub>
強い正の相関 相関係数 0.7-1.0		矢本Ⅱ、 古川Ⅱ、迫、 塩釜、松島、 利府、大和、 築館、気仙沼、 岩沼				矢本Ⅱ、迫、 大和、古川Ⅱ、 気仙沼、築館、 国設麓岳
中程度の正の相関 相関係数 0.4-0.7	国設麓岳	丸森、柴田、 白石、山元、 国設麓岳	矢本Ⅱ、利府、 塩釜、迫、 松島、岩沼、 大和	矢本Ⅱ、塩釜、 迫、利府、 松島、古川Ⅱ、 岩沼、大和、 気仙沼、 国設麓岳、 柴田、築館、 白石	塩釜、利府、 気仙沼、 矢本Ⅱ、松島、 岩沼、古川Ⅱ、 柴田、丸森、 山元、築館、 大和、迫、 白石、 国設麓岳	白石、岩沼
弱い正の相関 相関係数 0.2-0.4	岩沼、古川Ⅱ、 山元、気仙沼、 丸森		柴田、築館、 古川Ⅱ、山元、 白石、気仙沼、 国設麓岳	山元、丸森		
ほとんど 関係がない 相関係数 0-0.2	柴田、塩釜		丸森		塩釜	

Ox と PM<sub>2.5</sub> はほぼ全ての県測定局と中程度以上の正の相関があった。これは長時間大気中に残留し、広範囲で影響を及ぼすためと考えられた。NO<sub>2</sub> 及び SPM はほぼ全ての県測定局と中程度の正の相関があった。NO 及び SO<sub>2</sub> は全県測定局と中程度以下の正の相関があった。これは短時間で OH ラジカル等と反応し、大気中から減少するためと考えられた。

また、Ox、NO、NO<sub>2</sub> 及び PM<sub>2.5</sub> において石巻局に最も近い、矢本Ⅱ一般環境大気測定局(以下、「矢本Ⅱ局」という。)と最も相関係数が大きく、SPM は 4 番目に相関係数が大きかった。

### 3.4 気象

風が強いという特徴があり、風向については、4～9 月は夜間に西北西～北風、日中に南東～南風、10～3 月は 1 日を通し西北西～北風の影響を受ける。矢本Ⅱ局のある東松島も同様の傾向を示した。

## 4 まとめ

SO<sub>2</sub>、Ox、NO、NO<sub>2</sub> 及び SPM は年平均及び月変動ともに同程度に推移し、PM<sub>2.5</sub> は年平均値において県平均より高い値を示した。

相関係数は、矢本Ⅱ局と最も大きく、石巻局と石巻西局の測定値の変動に関しては矢本Ⅱ局の測定値を比較対象として検討出来ると考えられる。

石巻市及び東松島市の風向風速は類似しており、移設後も大きな風向変化の影響なく測定が継続されると考えられる。しかし南西方向への移設により、石巻港付近の発生源との距離が約 1.5km と近くなり、発生源テレメート工場が風上の南東～西南西側に位置することになる。これにより、特に 4～9 月の日中の発生源の影響度が変化すると考えられ、今後石巻西局の測定値を注視していきたい。

# 15 レボグルコサンと有機酸の一斉分析についての検討

大気環境部 ○福原 郁子 佐久間 隆

## 1 はじめに

大気汚染物質である微小粒子状物質（以下「PM<sub>2.5</sub>」という。）の効果的な対策のため、PM<sub>2.5</sub>の成分等の詳細な分析が必要とされている。特に有機粒子に関して挙動や発生源寄与について十分な知見が得られていないことからその解明が課題となっている。そこで今回、詳しい発生源の推測や寄与割合の把握につなげる目的で、有用なマーカーである光化学反応由来のコハク酸及び植物由来のピノン酸の2種の有機酸と平成29年度から分析しているバイオマス燃焼時の指標とされるレボグルコサンが同時に分析できる一斉分析法を検討したので報告する。

## 2 一斉分析方法の検討

### 2.1 分析対象物質

コハク酸、ピノン酸、レボグルコサンを分析対象物質とし、各々の内部標準物質としてコハク酸 d<sub>4</sub>、ケトピン酸、レボグルコサン d<sub>7</sub> を使用した。

### 2.2 GC/MS 分析検討

分析対象の標準物質（98%以上）をそれぞれアセトニトリルで溶解した標準溶液（1 mg/mL）を作製し、平成29年度に報告した1%TMCS含有BSTFA+ピリジンを用いて誘導体化するレボグルコサン分析法（以下「既報」という。）で分析し、各物質の保持時間やMSスペクトルの確認等GC/MS分析条件を検討した。

### 2.3 誘導体化の検討

過去に採取した試料の残存試料を利用して混合標準液を添加抽出し、加熱時間、加熱温度、誘導体化試薬量、を変化させ、最適な誘導体化条件を検討した。

## 3 結果

### 3.1 GC/MS 分析条件

各標準溶液及び混合標準溶液を分析した結果、何れの物質も分離したピークが得られたため、表1・表2のようにGC/MS分析条件を設定した。

なお表1において既報では検出法をScan法としていたが、コハク酸とピノン酸の感度が低いため、Scan/SIM法に変更した。

表1 GC/MS条件

装置	GCMS-QP2010Ultora (島津)
カラム	DB-5MS(Agilent J&W) (内径0.18 mm,長さ20 m,膜厚0.18 μm)
カラム温度	60°C(2min)→(5°C/min)→200°C(2min) →(27°C/min)→300°C(7min)
注入	スプリットレス(注入時間1min), 1 μL, 270°C
キャリアガス	ヘリウム(流速約1mL/min)
イオン源	EI法, 70eV, 230°C
測定方法	Scan / SIM 検出法

表2 MS設定

測定物質(誘導体化物)	定量イオン	保持時間	測定物質(誘導体化物)	定量イオン	保持時間
コハク酸	247	14.22	コハク酸-d <sub>4</sub>	251	14.15
ピノン酸	171	19.51	ケトピン酸	239	18.89
レボグルコサン	333	23.55	レボグルコサン-d <sub>7</sub>	339	23.48

### 3.2 誘導体化条件の設定

図1に誘導体化の検討結果を示す。誘導体化試薬量を検討したところ、1%TMCS含有BSTFA 30 μL+ピリジン 10 μLの条件下でクロマトピーク面積が最大であった。以上から最も効率の良い誘導体化条件は試薬量1%TMCS含有BSTFA 30 μL+ピリジン 10 μL, 加熱温度75°C, 加熱時間2時間であった。

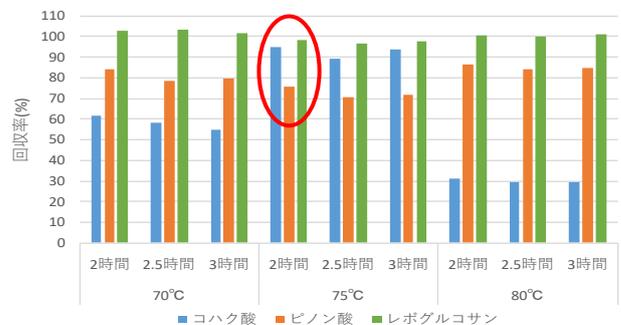
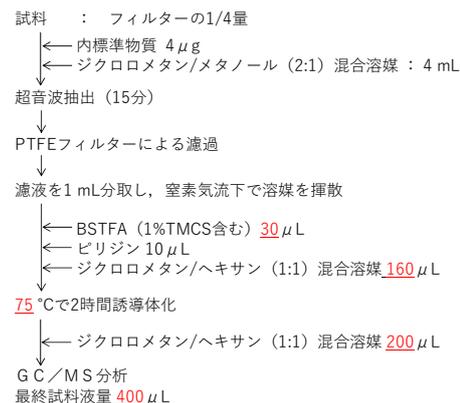


図1 誘導体化加熱温度加熱時間の検討

### 3.3 抽出フローの変更

誘導体化条件の検討結果から、図2のとおり既報の抽出フローについて下線箇所を変更した。



BSTFA: N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド  
TMCS: クロロトリメチルシラン

図2 抽出フロー

## 4 まとめ

抽出フローを変更した結果、コハク酸、ピノン酸、レボグルコサンの添加回収率は各々95%、76%、98%となった。また、検出下限値が各々1.4 ng/m<sup>3</sup>、0.49 ng/m<sup>3</sup>、0.39 ng/m<sup>3</sup>とごく微量で検出できることから適切な分析法が得られたと考えられる。