

# 第26回保健環境センター研究発表会 プログラム

日 時 平成20年3月7日(金) 9:00~16:30

場 所 保健環境センター 大会議室

日 程

1.開 会 9:00

あいさつ

2.研究発表

演 題 1~10 9:15~11:45

昼食・休憩 11:45~13:00

演 題 11~23 13:00~16:30

3.閉 会 16:30

---

発表方法等

- 1.発表時間は、発表10分、質疑5分、合計15分です。
- 2.次の演者及び座長は、指定の席で待機願います。

=== 研究発表 ===

発表者

セッション 座長：佐々木久雄

9:15 ~ 10:30

1. アミラーゼを用いたカキからのノロウイルス濃縮法の検討  
微生物部 庄司美加 佐藤千鶴子 佐藤由紀 植木洋 上村弘 沖村容子 齋藤紀行
2. ブタからのインフルエンザウイルスの分離（第2報）  
微生物部 佐藤由紀 庄司美加 後藤郁男 植木洋 佐藤千鶴子 上村弘 沖村容子  
齋藤紀行
3. 平成19年度の腸管出血性大腸菌（EHEC）感染症事例  
微生物部 矢崎知子 佐々木美江 後藤郁男 畠山敬 渡邊節 谷津壽郎 齋藤紀行
4. 宮城県内の河川等における薬剤耐性菌の検出  
微生物部 佐々木美江 矢崎知子 後藤郁男 畠山敬 渡邊節 谷津壽郎 齋藤紀行
5. 芽物野菜等の細菌学的汚染状況調査  
微生物部 小林妙子 高橋恵美 佐々木ひとえ 加藤浩之 渡邊節 菅原優子  
谷津壽郎 齋藤紀行

セッション 座長：加賀谷秀樹

10:30 ~ 11:45

6. アレルギー物質を含む食品の分析について - 魚肉練製品中の小麦タンパクの分析 -  
生活化学部 山口友美 清野陽子 佐藤勤
7. オンライン固相抽出 - LC/MS/MSによる残留動物用医薬品の一斉分析  
生活化学部 遠藤美砂子 佐藤勤
8. GC/MS/MSによる残留農薬の一斉分析  
生活化学部 氏家愛子 長谷部洋 佐藤勤
9. 環境試料中のPCB全異性体分析  
環境化学部 岩澤理奈 中村朋之 菱沼早樹子 鈴木滋 齋藤善則
10. 鉛川水系において酵母ツーハイブリッドアッセイ法に高感受性を示す物質の同定法  
環境化学部 鈴木滋 岩澤理奈 中村朋之 菱沼早樹子 高橋紀世子 齋藤善則  
水環境部 阿部郁子 赤崎千香子 郷右近順子 大金仁一 佐々木久雄

=== 昼食・休憩 === 11:45 ~ 13:00

セッション 座長：中村栄一 13:00 ~ 14:00

11. 女川原子力発電所前面海域において検出された放射性ヨウ素 131 の放出源の検討について

原子力センター 木村昭裕 面川和信\* 島影裕徳 高橋正人

伊藤節男 石川陽一 佐藤博明

(\* 現 竹の内産廃処分場対策室)

12. 環境試料中の放射性ストロンチウムの濃度調査 ( 2 )

原子力センター 伊藤節男 石川陽一 佐藤博明

13. 大気汚染測定局における浮遊粒子状物質濃度の長期変動

大気環境部 高橋誠幸 木立博 仁平明 加賀谷秀樹

14. 酸性雨自動測定に基づく事例解析 ( 3 )

大気環境部 仁平明 木立博 高橋誠幸 加賀谷秀樹

セッション 座長：新垣康秀 14:00 ~ 15:00

15. P R T R データに基づく大気中ベンゼン濃度の推定

大気環境部 小室健一 木立博 佐久間隆 小泉俊一 北村洋子 仁平明

木戸一博 加賀谷秀樹

16. 石巻地区における大気中多環芳香族炭化水素類調査

大気環境部 佐久間隆 小泉俊一 北村洋子 木戸一博 加賀谷秀樹

環境化学部 菱沼早樹子 鈴木滋

17. 宮城県における P M 2 . 5 調査結果 ( 炭素成分及び金属成分 ) ( 第 2 報 )

大気環境部 木戸一博 佐久間隆 小泉俊一 北村洋子 加賀谷秀樹

18. グリーン製品の L C A 手法の研究 - トイレtp紙を事例として -

大気環境部 加賀谷秀樹 小泉俊一

企画情報部 中村栄一

=== 休 憩 === 15:00 ~ 15:15

セッション 座長：齋藤善則

15:15 ~ 16:30

19. 環境技術実証モデル事業「閉鎖性海域（松島湾）における水環境改善」について

水環境部 萩原晋太郎 小山孝昭 佐々木久雄

20. 周辺環境も含めた畜舎排水調査事例について

水環境部 赤崎千香子 郷右近順子 阿部郁子 大金仁一 佐々木久雄  
仙南保健所環境公害班

21. 伊豆沼・内沼の水生植物による水環境回復

水環境部 渡部正弘 萩原晋太郎 佐々木久雄

22. 鉛川水質監視調査結果 - 平成14～18年度のまとめから -

水環境部 清野茂 小山孝昭 佐々木久雄  
栗原保健所 大庭和彦  
環境対策課 四十物良一  
東北大学 藤巻宏和

23. 効果的な環境学習実践のための調査研究（第1報）

水環境部 小山孝昭 佐々木久雄  
企画情報部 佐々木俊行

# 1. アミラーゼを用いたカキからのノロウイルス濃縮法の検討

微生物部 庄司美加 佐藤千鶴子 佐藤由紀 植木 洋  
上村 弘 沖村容子 齋藤紀行

## 1. はじめに

本県では安全なカキを提供するため、Norovirus(NoV)を取り込んだカキの浄化法の開発や、迅速な NoV 検査法の確立に取り組んでいる。一般に、カキ養殖海域などの自然界では、カキから検出される NoV 量は少量であることが多い。そのため迅速で高感度な NoV 検査法の開発が望まれている。

これまでに我々はカキからの NoV 抽出法として、公定法の超遠心法と比較して迅速性に優れている細胞破碎法を開発した。

一方、検出感度については、カキ中腸腺からの NoV 抽出に、前処理としてアミラーゼ (AM) を加えることで改善されるとする報告 (野田ら) がある。

そこで今回、細胞破碎法の前処理として AM を用いた NoV 濃縮・抽出効果について検討したので報告する。

## 2. 方法

### 1)自然汚染カキの作成

下水処理水を受容している S 川に、2007 年 10 月下旬にカキを垂下し汚染カキを作成した。検体は 2007 年 11 月、12 月にそれぞれ 1 回、2008 年 1 月に 2 回採取し、計 77 個体とした。

### 2)ウイルスの濃縮およびウイルス遺伝子の定量

カキ採取後、77 個体について、1 個体ずつ中腸腺を摘出し、AM 処理群 (AM 群、n = 38) と非処理群 (対照群、n = 39) に分け検査を行った。AM 処理は中腸腺に アミラーゼを 2.5mg/ml の割合で加え、37℃ に 2 時間静置後破碎し、ウイルス RNA の抽出を行った。なお、対照群については AM 処理を実施しなかった。AM 群、対照群について、それぞれ NoV の genogroup(G) 群と G 群の定量 PCR を行った。また、NoV 遺伝子の定量は公定法に従った。

### 3)濃縮・抽出効果の判定

AM 群と対照群から得られた個々の定量値をカキ中腸腺 1g の NoV 遺伝子数に換算後、Mann-Whitney の U 検定により有意差を検定した。

## 3. 結果と考察

表 1 に処理の違いによる定量結果と二群の検定結果を示す。中腸腺 1g 当たりの NoV 遺伝子数の平均値は AM 群 5,432 コピー、対照群は 3,707 コピーであった。同じく遺伝子群別では、G 群は AM 群で 4,519 コピー、対照群で 3,195 コピー、G 群では AM 群 913 コピー、対照群 512 コピーであった。さらに、Mann-Whitney の U 検定を用いて、2 群の差を検定した結果、NoV 遺伝子数では、AM 群と対照群の間には差 (p=0.055) が認められた。遺伝子群別では、G 群は差が認められなかったが、G 群では 2 群間に差 (p<0.01) が確認された。

表 1 . 処理の違いによる NoV 遺伝子定量結果と 2 群の検定結果

	検体数 n	NoV 遺伝子数 [コピー/g]	G 遺伝子数 [コピー/g]	G 遺伝子数 [コピー/g]
AM 群	38	5,432	4,519	913
対照群	39	3,707	3,195	512
U 検定の p-値		p = 0.055	p = 0.10	p < 0.01

今回の実験より、カキからの NoV 濃縮・抽出法として AM 処理の有効性が示された。しかし、従来法より多くの処理時間を要することから、今後更なる改善が必要と考える。

## 2. ブタからのインフルエンザウイルスの分離(第2報)

微生物部 佐藤由紀 庄司美加 後藤郁男 植木 洋  
佐藤千鶴子 上村弘 沖村容子 齋藤紀行

[はじめに]

インフルエンザウイルス(A型)は、ヒトをはじめ水鳥、家禽、ブタなど多くの動物に感染するため、最近では人獣共通感染症として認められつつある。特にブタの呼吸器上皮細胞はトリ由来及びヒト由来のどちらのウイルスにも結合するレセプターを持っているため、ブタがトリ、ヒト両方のウイルスに同時に感染した場合、ブタの感染細胞内で遺伝子再結合が起こり新しいウイルスができる可能性がある。このようなことから、ブタは新型インフルエンザウイルス出現の担い手として注目されている。

厚生労働省は「感染症流行予測調査事業」の中で、平成17年度から新型インフルエンザウイルスの出現監視を目的としたブタ鼻腔拭い液からのウイルス分離による感染源調査を開始した。宮城県は昨年度からこの事業に参加し、インフルエンザウイルスの分離を実施した結果、昨年度は3検体、今年度は2検体からウイルスを分離した。そこでこの5件のウイルス株の関連性を精査し、併せて同地域のヒトから分離されたウイルス株との関連性についても検討したので第2報として報告する。

[対象および検査方法]

対象は栗原保健所管内の養豚施設で飼育された6ヶ月齢のブタの鼻腔拭い液で、6月から10月の5ヶ月間に毎月20件前後の検体を採取し、総検体数100件とした。ウイルスの分離方法は「感染症流行予測調査事業術式」に準じた。すなわちMDC K細胞を用いてマイクロプレート法で、細胞変性効果(CPE:cytopathic effect)の有無にかかわらず2代目まで細胞培養を行い、0.5%七面鳥血球で赤血球凝集反応を実施した。CPEが認められ、赤血球凝集反応陽性を示した検体については、国立感染症研究所から指定された抗血清3種と2006-2007シーズンに配布されたヒトAH1亜型1種及び昨シーズン以前のヒトAH3亜型抗血清4種を用い、赤血球凝集抑制試験(HI:hemagglutinin inhibition test)を行った。さらにHA(hemagglutinin)の亜型及びNA(neuraminidase)の亜型についてはHAとNAをコードするウイルス遺伝子の一部をRT-PCRで増幅し、ダイレクトシークエンスにより確認した。

[結果および考察]

検体100件のうち、7月に採取した1検体と9月に採取した1検体にCPEが認められ、この培養上清について赤血球凝集反応で凝集を確認した。昨年度分離した3株も含めてHI試験を行った結果、国立感染症研究所から配布されたブタ及びトリ抗血清に対するHI価と2006-2007シーズンのヒトAH1亜型に対するHI価は<10だった。しかし、今シーズンのAH3亜型とそれ以前に配布されたヒトAH3亜型4種についてHI価を測定した結果、5株ともA/Hiroshima/52/2005に対しては10から160、A/NewYork/55/2004に対しては40から160のHI価を示したが、2003年以前のAH3亜型に対しては全て<10だった。このことより、ブタから分離した5株の抗原性はヒト由来インフルエンザ株に近く、中でも2004年以降の株に近縁であることが推測された。一方、亜型を確認する目的でRT-PCRを行った結果、今年度の2株も共にH3N2で、この2株のHA領域354bpの塩基配列の同一性は100%一致した。また、この2株と昨年度ブタから分離された3株について同様に解析した結果、アミノ酸配列の同一性は95.8%であった。この分子疫学的解析では、昨年度と今年度のブタから分離されたインフルエンザウイルスは、互いに異なったクラスターを形成し、また同地域のヒトから分離された株とも明らかに遺伝子型が異なっていた。しかし詳細についてはさらにHA、NA領域の精査が必要と考えられる。

今年度ブタから分離されたインフルエンザウイルスも昨年度の分離株と同様に、流行が危惧されているH5などの新型ではなかったが、2年連続して分離されたことからブタの間にインフルエンザウイルスが存在することは明らかになり、県民の健康を守る上で監視の継続と強化が再確認された。

最後に、今回の調査に協力していただきました食肉衛生検査所、登米家畜保健衛生所、栗原保健所の方々に深く感謝いたします。

### 3. 平成 19 年度の腸管出血性大腸菌 (EHEC) 感染症事例

微生物部 矢崎知子 佐々木美江 後藤郁男 畠山敬  
渡邊 節 谷津壽郎 齋藤紀行

#### 1. はじめに

県内の腸管出血性大腸菌(EHEC)感染症の発生は、平成 16 年度を除き年間 20 件程度で推移していたが、本年度は 12 月末までに集団発生 5 事例を含む 96 件が発生した。そこで、我々は本年度起こった集団発生事例の疫学調査に分離株の遺伝子解析結果を加味して、これらの事例を検証した。今回、特異的な 3 事例を報告する。

#### 2. 代表的な集団発生事例と遺伝子型解析

**事例 1**：同一の簡易水道を利用している集落に、20 日間で 3 名の EHEC(O121 VT2)感染者が発生した。パルスフィールドゲル電気泳動(PFGE)法による遺伝子解析では、感染者から検出された 3 株は 97%の相同性があり、同一感染源であることが示唆された。感染者宅の簡易水道水を検査した結果、ベロ毒素 VT2 を有する大腸菌(OUT: HNM)が検出された。水と感染者から検出された菌株とは血清型が異なるため直接的な原因とは断定できなかった。しかし、集落で使用されていた簡易水道水は大腸菌の集団感染を起こしうる危険な状態であったことが明らかになり、本事例の感染源が水であった可能性が示唆された。

**事例 2**：仕出し弁当が O157 集団感染の原因となった食中毒事例であった。弁当製造従事者、弁当購入先の事業所や社員寮などからほぼ同時期に複数の EHEC(O157 VT1,2)感染者が発生した。弁当製造従事者も当該弁当を摂食しており、弁当からも O157 が分離されたことから、当事例は弁当による O157 食中毒事件と断定された。弁当を摂食していない従業員や家族からも O157 が検出されたが、これらは、弁当を摂食し感染した者からの職場内・家庭内でのヒトからヒトへの二次感染によるものと考えられた。PFGE 解析では、弁当を摂食した感染者由来の 13 株、感染者の家族(弁当摂食無し)2 株、弁当を摂食していない従業員由来の 1 株および仕出し弁当から検出された菌株は全て遺伝子タイプが 100%一致した。このことは、この事例が同一由来の菌が原因の食中毒として発生し、感染者の家族等弁当摂食歴のない者にまで拡大したことを示している。

**事例 3**：託児所で O26 感染症が発生した。発熱・下

痢等の症状を呈した乳幼児は初発の患者を含め 3 名であったが、検便の結果、無症状の乳幼児 1 名と家族 5 名から EHEC (O26 VT1)が検出された。この事例の PFGE 解析では、初発・続発の乳児、家族から検出された株は 90%以上の相同性が見られ(図 1)、託児施設と家庭内での集団感染と思われた。

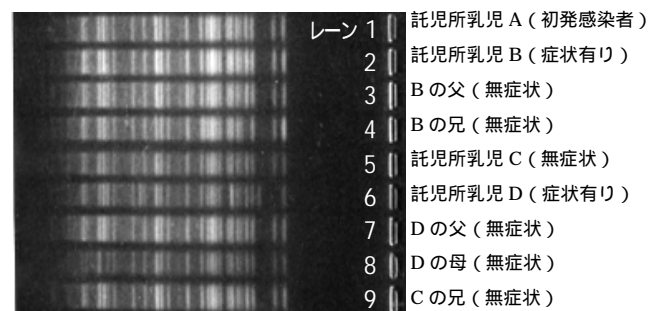


図 1 事例 3 の PFGE パターン

#### 3. 考察

EHEC は微量の菌でも感染が成立するため、ヒトからヒトへの伝播が容易であり、少数菌で汚染された食品が感染源にもなりうる。感染の拡大を防ぐためには、感染者のみならず、接触者・保菌者の早期発見が重要である。

予防としての感染症対策では、発生原因の究明が不可欠である。各事例の感染源や感染経路が解明されれば、その後の感染症予防対策に大きく貢献する。

今回我々は EHEC の集団発生事例に対して、通常実施する血清型別試験、病原因子確認試験、薬剤感受性試験に加え PFGE による遺伝子解析を行い、菌株間の遺伝子パターンを比較しその相同性を調査した。これらのデータに保健所の疫学調査による情報を加え更に検証を行った結果、いくつかの EHEC 集団事例で感染源、感染経路の推定が可能となった。

PFGE 法による遺伝子解析は多くの細菌感染症に応用が可能であり、今後 EHEC のみならず他の感染症に対しても積極的に行い県民の感染症予防に役立てていきたいと考える。

#### 謝辞

本報告にあたり実地調査・資料提供にご協力戴いた塩釜・登米・仙南保健所の皆様に深く感謝いたします。

## 4. 宮城県内の河川等における薬剤耐性菌の検出

微生物部

佐々木美江 矢崎知子 後藤郁男 畠山 敬  
渡邊 節 谷津壽郎 齋藤紀行

### 1. はじめに

抗菌剤は、感染症の治療薬として不可欠な薬剤であるが、継続的な使用のため多くの薬剤耐性菌が出現した。事実、医療現場においては、バンコマイシン耐性腸球菌やESBL産生菌、多剤耐性緑膿菌などによる院内感染の報告がある。更に、抗菌剤は、畜産・水産業などにおいて家畜・養殖魚の感染症予防あるいは成長促進を目的として大量投与され、その年間使用量は医療用の約2.5倍(約1300トン)にも及ぶとされている。

昨年12月、人や家畜から排泄されたと考えられる医薬品類が河川から検出されたとの報告があった。この報告は社会的な問題として大きく報じられたが、国内において抗菌剤を含む医薬品類の環境中の分布状況についての報告は少ない。そこで、宮城県内の河川に生息する細菌への抗菌剤の影響および薬剤耐性のある病原性細菌(腸内細菌、腸球菌、緑膿菌)の検出を試みたので報告する。

### 2. 調査方法

#### 2.1. 採水時期と採水地点

平成19年10月から12月にかけて県南部および県北部の河川流域を対象に実施した。県南部は、初回の調査として白石川の起点となる峯々地区の濁川、滑津地区の白石川から阿武隈川までの8ヶ所、2回目の調査では、汚染原因を特定するために濁川から白石川に合流する間の5ヶ所の各地点から採水した。県北部は岩谷沢、王城寺地区の花川から鳴瀬川までの間の5ヶ所、田川上流から下流までの間の4ヶ所から採水した。

#### 2.2. 大腸菌等を指標とした河川の汚染状況

糞便汚染の指標となる大腸菌群、大腸菌のMPN値をコリラート「アスカ」QTトレイを用いて測定した。

#### 2.3. 薬剤耐性菌出現率および菌の検出

畜産で汎用されているアンピシリン(ABPC)、クロラムフェニコール(CP)、カナマイシン(KM)、オキシテトラサイクリン(OTC)の4薬剤を、耐性菌検出の供試薬剤とした。薬剤はNOCLSに基づき中間耐性濃度 ABPC 16 µg/ml、CP 16 µg/ml、KM 32 µg/ml、OTC 8 µg/ml に調整し、各薬剤を含む培地(含薬平板)をそれぞれ作成した。この含薬平板に発育した菌を薬剤耐性菌、35℃で非選択培地に発育する通性嫌気性菌を一般細菌として実験を行っ

た。

採水した河川水は、含薬平板と薬剤を含まない平板(対照平板)に接種し、35℃、48時間培養した。薬剤耐性菌出現率は、含薬平板で発育したコロニー数を対照平板の発育コロニー数で除して求めた。なお、薬剤耐性菌検出の効率化を考慮して対象菌別に培地を選択した。すなわち、一般細菌の検出にはミューラーヒントン寒天培地、腸内細菌はマッコンキー寒天培地、腸球菌はEF培地、緑膿菌はセトリミド培地を用いた。分離された菌株は、寒天平板希釈法に準じて発育濃度を測定し、一部の菌株について簡易キットを用いて同定した。

### 3. 結果および考察

大腸菌・大腸菌群は、県南部・県北部の河川とも上流ではMPN値30以下と低く、中流から下流にかけて高くなる傾向がみられた。いずれの河川も最上流地点より上流には住宅が存在せず、中流から下流にかけて住宅や農家、畜舎などが広く点在しているため、これらが影響したものと考えられた。更に採水地点をしぼって調査した結果、畜産が盛んな地域を通過する河川で大腸菌、大腸菌群のMPN値が高くなることが確認された。

薬剤耐性菌を県南部の上流から下流に向かって調査したところ、大腸菌・大腸菌群と同様に上流から下流に行くにしたがって耐性菌の出現率が高くなった。耐性菌出現率が、ある地点を境に高くなったことから、この地域にある養魚場や畜産団地の排水が影響したものと考えられた。一方、県北部では最上流地点から下流にかけて耐性菌が高率に出現した。最上流地点より上流には、汚染の可能性のある施設は存在しないため、この要因については不明である。

今回、分離された一般細菌では、ABPC耐性菌の検出率が高く、次いでKM、CP、OTC耐性菌が検出される傾向が見られた。更に、腸内細菌(*Enterobacter*、*Morganella*など)ではABPC、腸球菌ではKM、*Pseudomonas*属菌ではABPC、OTCに耐性を示す菌が存在した。

腸球菌、緑膿菌は臨床で多剤耐性菌として問題となっているため、これらの菌の環境における動態には今後も注意が必要であると考えられる。更に薬剤の種類を増やし薬剤耐性菌の分布状況を調査したい。



## 5. 芽物野菜等の細菌学的汚染状況調査

微生物部 小林妙子 高橋恵美 佐々木ひとえ 加藤浩之  
渡邊 節 菅原優子 谷津壽郎 齋藤紀行

### 1. はじめに

近年、世界各国で生鮮果実や野菜の消費量が増加し、これらによる食中毒発生が報告されていることから2003年コーデックス委員会において「生鮮果実・野菜衛生管理規範」が採択され、衛生的な栽培管理は国際的な関心事となっている。国内でも日本施設園芸協会から1996年に「かいわれ大根生産衛生管理マニュアル」が、1999年に「水耕栽培の衛生管理ガイド」が発行されている。

平成17、18年度の厚生労働省が実施した食品の食中毒菌汚染実態調査では、特に、みつば、もやしで大腸菌の汚染率(20~30%)が高く、カイワレやアルファルファからも大腸菌が10%程度検出されている。

そこで、加熱工程のない生食用野菜類、主に芽物野菜について、一般細菌および食中毒菌等細菌の汚染状況を把握する目的で調査を行ったので報告する。

### 2. 材料および方法

#### 2.1 調査期間および対象

平成18年5月から平成19年10月までの期間に、市販の生食用野菜類のうち芽物野菜等スプラウト78検体、葉物野菜24検体および生野菜10検体の計112検体(平成18年度56検体、平成19年度56検体)を検査対象とした。

#### 2.2 方法

検査項目は一般細菌数、サルモネラ属菌、大腸菌、黄色ブドウ球菌、セレウス菌およびリステリア属菌について検査を実施した。検査方法は検体25g(リステリア属菌は10g)を秤量し、等量の増菌培地(mEC, EEM, BPW)を加え、1分間手揉みし2倍乳剤としこれを被検液とした。被検液について、一般細菌数はBPWを用い標準寒天平板法で37℃, 48時間培養後菌数を算定し、大腸菌およびサルモネラ属菌は、mECより5種類の平板培地(SS, DHL, X-Sal, 加エガ-リステリア, XMG)を用い、直接及び増菌法により菌分離を行った。またmEC培養液についてPCR法で各病原遺伝子(腸管出血性大腸菌VT, サルモネラ菌エンテロトキシン, サルモネラ菌invA)の検出を行った。黄色ブドウ球菌は卵黄加マンニット食塩培地で分離を行い、同定後エンテロトキシン産生試験を実施した。セレウス菌はNGKG培地で分離同定後下痢毒及び嘔吐毒産生試験を実施した。またリステリア属菌はharf-Fraser培地で10倍乳剤とし、2段階増菌培養後3種類の平板培地(加エガ-リステリア, PALCAM, Oxford)で菌分離を行った。生食用野菜から分離した菌は、簡易同定キット(BBLクリスタル, インテグラム, API)を用いて菌の同定を実施した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 一般細菌数

市販の芽物野菜類112検体についての一般細菌数汚染状況は、芽物野菜等スプラウトすべてが $10^7 \sim 10^8$ cfu/gと高い値を示し、葉物野菜、生野菜では $10^4 \sim 10^6$ cfu/gであった。

#### 3.2 大腸菌およびサルモネラ属菌

112検体のうちカイワレ大根等11検体から大腸菌13株が分離された。分離株の血清型は、O18が7株、O136が2株、O8, O26, O91, O114がそれぞれ1株ずつ検出された。なお病原遺伝子(VT, LT, ST, aggR, eaeA, EAST)についてはすべて陰性であった。一方、サルモネラ属菌は検出されなかった。

#### 3.3 その他の食中毒病原菌

黄色ブドウ球菌は56検体中ベビールッコラ1検体およびクレソン1検体から*Staphylococcus aureus*(エンテロトキシンC産生)が検出され、セレウス菌は56検体中カイワレ大根等23検体から下痢毒陽性*Bacillus cereus*(嘔吐毒はすべて陰性)が検出された。またグリーンリーフ1検体からリステリア属菌(*Listeria ivanovii*)が検出された。

平成16年の本県におけるグリーンサラダによるサルモネラ食中毒事件や、平成8年堺市のカイワレ大根によるO157食中毒事件など、生食用野菜を原因とする食中毒事件が発生している。今回の汚染状況調査においてはサルモネラ属菌や病原性のある大腸菌は検出されなかったが、一般細菌数の多いものあるいは食中毒の原因となる黄色ブドウ球菌やセレウス菌が検出された。現在、生食用野菜の衛生基準は示されていないが、多量の一般細菌数あるいは食中毒菌を保有している芽物野菜等があることから、今後も調査を継続し実態把握と衛生基準の作成に努めたい。

## 6. アレルギー物質を含む食品の分析について

### - 魚肉練製品中の小麦タンパクの分析 -

生活化学部

山口友美 清野陽子 佐藤 勤

#### 1. はじめに

食物アレルギーによる健康危害の発生を防止する観点から、卵、乳、小麦、そば及び落花生の5品目が特定原材料として定められ、平成14年4月から特定原材料を含む加工食品に対して表示が義務付けられた。さらに、平成14年11月にはアレルギー物質を含む食品の検査方法が通知された。

これに伴い、宮城県では平成16年度から卵および乳についてアレルギー物質を含む食品の検査を開始した。平成17年度にはそばを追加、さらに今年度は小麦を追加し、現在4品目について検査を実施している。小麦は宮城県内で製造された魚肉練製品を中心に分析を行っているが、小麦に関する表示が様々であったため、小麦表示の有無と分析値の関係について検討を行い、若干の知見を得たので報告する。

#### 2. 方法

##### 2.1 試料

平成18～19年度に保存料等の収去検査終了後、凍結保存されていた魚肉練製品53件（小麦表示あり:25件、表示なし:28件）を試料とした。小麦表示があるもののうち、表示内容が「小麦澱粉」であるものが18件、「原材料の一部に小麦を含む」と表記されているものが7件であった。

##### 2.2 試薬

###### (1) ELISA法

単一抗原認識抗体を用いたモリナガ FASPEK 小麦測定キット（グリアジン）（Mキット）および複合抗原認識抗体を用いた日本ハム株式会社製 FASTKIT エライザ Ver. 小麦（Nキット）を使用した。

###### (2) PCR法

DNA抽出はイオン交換樹脂タイプキット法（QIAGEN Genomic-tip 20/G（G-tip））で行い、PCR反応にはオリエンタル酵母㈱社製アレルギーチェッカー「小麦」を用いた。

##### 2.3 スクリーニング検査（ELISA法）

通知法に従い、MおよびNキットを用いてELISA法による定量検査を以下の方法で行った。

フードプロセッサで均質化した調製試料1gに検体抽出液19mlを加え、室温で一晩振とう抽出した。この抽出試料を3,000×gで20分間遠心分離後、上清をろ紙でろ過して試料溶液とし、各キットで測定した。

##### 2.4 確認検査（PCR法）

スクリーニング検査で両キットともに小麦タンパクが検出された試料20件（表示あり:10件、表示なし:10件）についてはPCR法による定性検査を行った。

均質化した調製試料からG-tipを用いてDNAを抽出し、20ng/μlの濃度に調製して通知法に従いPCR法を行った。

#### 3. 結果および考察

##### 3.1 小麦表示がある試料

ELISA法では、25件のうち3件がM、Nキットともに小麦タンパク量が20μg/g以上であった。それ以外の22件は両キットとも3.6μg/g以下の低い値であった。PCR法では、実施した10件のうち陽性が8件、陰性が2件であった（表1）。

表1 小麦表示がある試料の検査結果

No.	ELISA法(μg/g)		PCR法
	Mキット	Nキット	
A-1	1.5	0.5	+
A-2	1.5	0.6	+
A-3	3.5	3.6	+
A-4	0.8	0.4	+
A-5	>20.0	>20.0	+
A-6	1.6	0.4	+
A-7	1.7	2.5	-
A-8	2.5	1.7	-
A-9	>20.0	>20.0	+
A-10	>20.0	>20.0	+

ELISA法で20μg/g以上であった3件はPCR法でもすべて陽性であったが、小麦表示があってもタンパク量が微量しか検出できない試料や、PCR法でバンドが確認できない試料もあった。その原因として、小麦澱粉中にはタンパク量が少ない（食品成分表で0.2%）こと、Nキットでは一部の小麦澱粉で偽陰性を示す可能性があること、製造の過程でタンパクやDNAが分解されている可能性があることなどが考えられた。

##### 3.2 小麦表示がない試料

ELISA法では28件のうち、1件が両キットともに20μg/g以上であったが、他の27件は両キットとも10μg/g未満であった。PCR法では実施した10件のうち、ELISA法で20μg/g以上であった1件のみが陽性で、それ以外の9件はすべて陰性であった（表2）。

陽性であった1件は小麦表示のあるNo.A-9と製造所が同じであり、表示漏れの可能性が考えられた。

表2 小麦表示がない試料の検査結果

No.	ELISA法(μg/g)		PCR法
	Mキット	Nキット	
B-1	2.3	2.6	-
B-2	0.4	0.5	-
B-3	8.6	2.4	-
B-4	3.0	2.2	-
B-5	2.9	1.7	-
B-6	0.8	0.4	-
B-7	>20.0	>20.0	+
B-8	1.3	0.8	-
B-9	0.8	0.4	-
B-10	1.7	1.0	-

# 7. オンライン固相抽出ーLC/MS/MS による

## 残留動物用医薬品の一斉分析

生活化学部 ○遠藤美砂子 佐藤 勤

### 1. 目的

平成18年度からポジティブリスト制が施行され、動物用医薬品については約250医薬品に暫定基準等が設定された。これにより迅速に多くの医薬品を検査することが必要になるとともに、定量値を求めることが要求されるようになった。前回、オンライン固相抽出ーLC/MS/MS 分析を導入することで、検査医薬品数を増加(63 医薬品)させるとともに、前処理の簡素化を図ることができた<sup>1)</sup>。今回、さらなる検査医薬品数の増加(110 医薬品)を図るとともに、試料として魚介類、はちみつを追加して検討した結果について報告する。

### 2. 方法

試料は宮城県内で市販または生産されている鶏卵、鶏肉、豚肉、牛肉、エビ、銀鮭およびはちみつを用いた。試料前処理は、鶏卵、鶏肉、豚肉、牛肉、エビ、銀鮭については、アセトニトリル/メタノール(4:1)による抽出法を、はちみつは水で2倍希釈した。LCはAgilent社製1100シリーズを用い、オンライン固相抽出カラムには Waters 社製 Oasis HLB (2.1×20 mm, 25 μm) を、分析カラムには Agilent 社製 ZORBAX SB-Aq (2.1×50 mm, 3.5 μm) を用いた。試料注入量は 10 μl、カラム温度は 40℃、移動相は 0.1 %ギ酸とアセトニトリルのグラジェント溶出とした。MS/MSはApplied Biosystems社製API3000を用いた。イオン化はエレクトロスプレーによるポジティブモード (POS) ならびにネガティブモード (NEG) で行い、multiple reaction monitoring 測定により定量した。Dwell time の制限から、LC/MS/MS 分析は 3 系列 (POS 2 系列, NEG 1 系列) で行った。

### 3. 結果

検量線はほとんどの医薬品で、25~150 pg の範囲で直線性を示し、相関係数は 0.9 以上であった。また、検出下限値 (S/N=3) は試料換算で、0.005~0.02ppm であった。添加回収試験の結果は表1に示した。オラキンドックス、ホキシム、ロキシムは本分析法で分析することはできなかった。また、マラカイトグリーンとロイコマラカイトグリーンは、告示試験法の検出下限値 (0.002ppm) を得られなかった。テトラサイクリン、クロルテトラサイクリン、オキシテトラサイクリンは、アセトニトリル/メタノール抽出法では、十分な回収率が得られなかったが、水で希釈するだけで測定することができるはちみつでは、良好な回収率が得られた。その他の化合物は、試料の種類により異なるものの、おおむね良好な回収率が得られた。スクリーニング分析による許容条件を回収率 60~140%、相対標準偏差 20%以内とした場合、本法により82~96物質の残留動物用医薬品の検査を行うことが可能となった。市販試料 28 検体(鶏卵 6, 鶏肉 6, 豚肉 5, 牛肉 5, エビ 1, 銀鮭 4, はちみつ 1) について本法による分析を行ったところ、対象医薬品は検出されなかった。本分析条件のみで判定不能な疑似ピーク等も検出されなかった。

1)遠藤美砂子, 柳田則明:分析化学, 56, 317-326(2007)

表1 添加回収試験結果(n=3~5, 20ng/g添加)

医薬品名	回収率 (%)						
	鶏卵	鶏肉	豚肉	牛肉	エビ	サケ	はちみつ
2-アセチルアミノ-ニトロチアゾール	91.5	97.5	120.3	73.8	79.7	77.9	97.8
クロルシロン	84.5	84.8	104.5	81.7	91.0	78.7	89.9
クロキサシリン	7.5	92.2	92.1	100.8	78.3	95.2	113.2
ジクラシリン	84.8	51.5	89.7	88.2	112.0	80.3	98.8
ジフルンシロン	88.5	85.5	85.3	74.9	103.3	98.9	89.2
エトキシム	95.3	102.7	101.9	96.3	100.7	96.3	97.2
クロルフェニコール	95.5	98.8	103.0	98.8	90.7	87.2	97.4
モネシリン	120.5	78.0	110.4	88.8	114.0	78.2	113.2
ナイカルビジン	77.0	42.8	—	48.7	85.0	90.5	90.4
ニフルメチレンヒドロキシム	—	27.7	—	78.8	141.0	49.9	101.4
オラシリン	—	57.7	89.7	74.0	112.7	—	108.2
ベンジルペニシリン	—	98.2	108.3	93.3	83.3	85.9	—
フェノキシチルペニシリン	—	97.2	100.8	94.8	78.7	84.8	103.0
スルファモイルダブリン	98.3	99.1	88.0	—	92.7	—	—
サリチル酸	123.3	73.8	92.1	88.2	111.7	70.1	118.8
スルファニトリン	83.5	51.2	87.2	55.3	80.0	73.5	112.8
トルフェナム酸	95.3	88.4	88.4	83.4	90.3	73.0	98.8
チアンフェニコール	96.5	92.9	91.8	97.8	108.7	117.3	103.8
パーニアマイシン	28.5	73.7	98.9	81.5	77.7	—	91.4
アルベンダゾール代謝物	78.3	94.0	81.0	82.2	83.3	83.5	78.2
アンピシリン	—	88.1	81.3	71.4	81.7	71.5	—
アザペロン	87.0	91.8	84.5	80.9	73.7	81.0	89.8
クロピドゲル	92.3	81.7	91.7	97.8	81.7	98.3	100.0
シプロフロキサシリン	81.0	92.3	98.9	105.7	89.7	89.4	81.8
クロルシロサイクリン	7.8	43.8	37.8	27.8	29.3	48.8	100.0
ジアラジン	78.0	89.3	77.7	85.9	82.0	88.8	78.0
ジブチルサキシネット	83.8	89.9	85.4	88.5	48.0	77.1	73.8
ジフロキサシリン	83.0	88.5	84.8	85.8	81.0	92.1	99.4
ダノフロキサシリン	77.5	82.1	83.7	92.1	81.7	94.9	83.0
ダイアジン	77.0	88.7	72.7	89.9	82.3	88.8	94.0
エンロフロキサシリン	75.8	92.1	96.2	94.8	98.7	97.2	88.0
フルアピロン	80.5	84.9	85.7	47.5	77.0	47.8	97.8
イソキサゾラム	82.3	108.2	113.3	99.5	38.3	—	—
ネキサシリン	71.5	23.7	48.1	37.8	48.0	87.0	99.2
レバニチル	79.0	93.8	96.5	88.0	72.3	92.1	81.0
マルボフロキサシリン	89.0	73.3	78.0	85.8	81.7	100.1	83.8
モランテル	98.5	104.8	88.9	88.1	83.7	100.5	90.0
メロキシム	76.3	79.9	70.7	84.1	73.7	80.5	93.8
メロキサシリン	88.3	90.9	108.3	113.7	73.7	93.2	90.0
ネオスビラマイシン	89.8	88.8	88.4	55.1	53.7	114.8	77.2
オフロキサシリン	78.0	102.7	103.9	100.9	83.3	97.1	83.0
オフロキサシリン	82.3	78.4	98.2	87.4	89.7	110.0	99.8
オキサトリアジン	84.8	87.8	72.8	78.8	75.3	94.8	78.8
オキシテトラサイクリン	5.0	40.8	38.2	58.9	32.0	54.4	90.0
プロボキサシリン	83.5	73.9	87.0	74.5	90.0	83.9	103.2
ピペロニルプロトキシド	72.5	78.9	98.8	82.4	93.3	82.0	90.2
ピランテル	90.0	97.3	83.0	89.5	71.7	98.8	83.4
プロペタホス	—	38.7	88.7	71.4	89.3	57.8	92.8
ピリタミ	89.8	78.2	77.3	83.4	85.3	75.4	90.4
スルファチオキサシリン	79.0	78.1	81.1	79.8	75.3	77.5	97.8
スルファジメチン	85.3	72.8	87.1	98.8	90.0	81.9	98.0
スルファドキシリン	82.5	83.5	85.8	98.7	98.0	81.8	103.0
スルファジアジン	75.5	83.0	84.2	81.0	79.3	83.3	94.4
スルファジアニジン	78.3	84.2	72.1	75.1	77.0	82.5	90.8
スルファモノキシリン	90.3	88.9	80.0	88.0	89.3	91.2	93.4
スルファオキシビリダジン	48.5	83.9	84.9	78.3	79.3	77.1	88.8
スルファオキサシリン	83.3	79.9	83.3	85.7	82.7	78.2	82.8
スルファピリジン	79.8	85.8	88.5	88.5	77.3	80.2	87.8
スビラマイシン	88.3	87.5	48.8	28.1	39.3	77.7	87.2
セフトロキサシリン	82.3	88.1	73.8	104.3	71.0	89.5	94.0
スルファチアゾール	75.0	89.1	81.4	83.8	73.0	82.4	100.2
セフトロキサシリン	87.3	81.1	85.9	79.0	81.3	97.5	98.8
チアベンダゾール	82.5	77.8	89.1	74.3	78.7	83.1	79.8
テトラサイクリン	4.0	54.3	55.3	87.8	40.3	82.5	97.8
トリクロホルム	—	108.0	95.9	99.8	—	—	—
トリクロホルム	90.5	89.7	85.7	82.9	88.3	92.3	80.8
トリクロホルム	78.3	88.4	73.8	91.4	84.7	81.9	101.0
オキサシリン	84.3	78.7	81.5	85.5	70.0	82.3	94.8
オキサシリン	102.5	89.3	79.4	79.0	90.3	81.2	101.0
ジフロキサシリン	99.3	38.8	49.7	54.2	79.0	87.2	104.8
ジキサシリン	99.5	71.8	82.1	98.2	84.7	88.8	127.4
エブリキサシリン	107.5	72.9	91.5	82.8	85.0	77.1	123.0
エリスロマイシン	88.0	73.8	93.5	87.8	79.0	89.8	100.8
エトキシム	—	72.4	74.7	54.1	—	—	—
エトキシム	72.0	57.3	81.9	84.8	84.3	89.3	94.8
フェブカルブ	91.3	87.3	78.2	85.5	87.0	81.2	98.8
フルベンダゾール	98.0	71.7	77.8	83.3	90.0	80.2	102.0
フルメチル	55.8	54.7	89.0	87.3	102.7	82.3	92.8
フルメチル	89.8	74.4	94.2	88.2	85.3	88.3	99.8
フルメチル	82.5	81.8	85.9	81.1	81.3	96.7	97.8
ヒドロコルチゾン	79.3	74.0	84.7	81.8	79.3	79.1	99.0
フロキサシリン	80.8	88.1	87.5	—	74.7	83.2	—
ロイコマラカイトグリーン	—	—	—	—	—	—	—
メブベンダゾール	98.8	72.4	78.2	81.9	89.0	82.0	103.8
マラカイトグリーン	—	72.3	88.8	—	114.3	—	—
メブベンダゾール	—	72.3	88.8	—	114.3	—	—
メブベンダゾール	83.0	47.4	55.7	38.7	81.3	88.4	95.0
ナリシキサシリン	87.8	70.0	92.4	88.9	84.3	82.0	93.0
ノボキシム	50.5	88.9	80.0	71.2	103.3	80.7	87.8
オキシベンダゾール	97.8	77.8	88.1	79.8	98.7	83.5	101.8
オレファンマイシン	78.0	82.3	81.0	100.4	82.0	92.4	101.2
オラキンドックス	—	—	—	—	—	—	—
オキサシリン	75.5	78.1	79.3	98.7	96.3	88.7	102.2
オキサシリン	2.0	80.2	99.1	114.3	75.0	83.3	93.4
ピロキサシリン	57.0	88.8	79.0	89.4	88.7	78.0	93.4
ピロキサシリン	—	—	—	—	—	—	—
ロベニジン	88.0	82.4	88.8	82.7	81.7	88.9	98.2
リファキシリン	—	71.0	84.9	121.0	229.7	180.3	94.8
ロキサシリン	38.8	20.8	25.5	—	—	—	—
スルファベンズアザ	75.5	88.4	85.0	84.9	79.0	81.1	117.0
スルファクロルビリダジン	79.5	70.8	77.5	77.9	78.3	78.1	94.2
スルファジメチン	99.5	78.9	85.9	78.5	82.3	88.1	103.0
スルファピリジン	82.0	88.8	88.9	78.8	73.7	75.4	92.4
スルファピリジン	88.8	82.5	84.4	78.1	81.7	87.9	103.8
スルファピリジン	75.8	74.8	74.5	88.9	81.7	83.9	113.4
スルファピリジン	77.0	88.1	78.0	79.8	84.0	80.1	102.8
チアムリン	89.3	79.3	89.4	80.0	84.7	90.8	103.8
チルメシリン	111.3	94.4	118.0	118.0	91.7	131.3	101.0
チロホス	87.8	38.8	40.2	52.0	77.0	59.2	98.8
タイロシリン	72.3	37.1	50.3	37.2	50.0	77.3	102.0

## 8. GC/MS/MS による残留農薬の一斉分析

生活化学部 氏家愛子 長谷部洋 佐藤 勤

### 1. はじめに

平成18年5月にポジティブリスト制度が施行され約800農薬等(農薬:595)に残留基準が設定された。これに対応すべく当所では、平成16年から漸次分析対象農薬数の拡大を図り、今年度は野菜・果実20品目について329農薬(異性体等含356)を対象に分析を実施し、276~314農薬(回収率60%~140%)の定量を行った。

一方、昨年11月に残留農薬等に関する試験法の妥当性ガイドラインが制定され、真度(回収率)が70%~120%である試験法を使用することとされた。現行法で行政検査と並行して実施した野菜・果実20品目の添加回収試験(n=1)の結果をもとに、ガイドラインによる回収率70%~120%を適用した場合、定量可能農薬数は、GC/MSで148~226、LC/MS/MSとの合計で191~293農薬となり大幅に減少する。

そこで、現在GC/MS測定において生じるマトリックス(Mt)による妨害を最小限にし、測定精度を上げることを目的としてGC/MS/MS-MRM(Multiple Reaction Monitoring)による一斉分析法定量法の改良を検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料

H19年度に行政検査を実施した野菜・果実のうち、春菊、りんご、レタス、日本なしおよびほうれん草を使用した。

#### 2.2 装置

- ・GC/MS: Agilent社製 6890/5973 inert
- ・GC/MS/MS: Varian社製 1200,8400 Autosampler

#### 2.3 GC/MS/MS 測定条件

・GC条件: カラム; DB-5Ms(0.25mm i.d. x 30m, 膜厚0.25 $\mu$ m), オープン温度; 70 (2min) 25 /min 150 (0) 3 /min 200 (0) 8 /min 280 (10), 流速; 1.5mL/min, 注入口温度; 180, パルスドスプリットレス注入; 40psi, 注入量; 2 $\mu$ L

・MS/MS条件: GC/MS測定対象農薬263種(異性体等含)のGC/MS/MS-MRM分析条件を最適化してプリカーサーイオン、プロダクトイオン、コリジョンエネルギーを決定し、定量イオン、確認イオンを各1個設定した。原則として同じプリカーサーイオンを使用した。Dwell Timeにより1セグメントにグルーピングする農薬数が制限されるため2分析メソッドを作製した。

#### 2.4 試料溶液調整

試料20gにSTD200ng添加し現行法の調整法で調整した試料溶液(アセトニトリル抽出濃縮 Carbograph+SAX/PSA精製濃縮2mLアセトン溶解 GC/MS試料溶液)をアセトンで5倍に希釈し

GC/MS/MS試料溶液とした。検量線は品目毎の1/2Mtで0,10,20,50,100ng/mLを調整して定量を行った。

### 3. 結果

現行法試料溶液のGC/MS-SCAN-TICにおいて、Mtによる妨害ピークが大きく出ている春菊およびりんご、比較的妨害ピークが小さいレタス、日本なしおよびほうれん草の添加回収試料溶液をGC/MS/MS-MRMにより定量しGC/MS-SCAN、-SIM測定による値と比較した。春菊では妨害ピークが大きく検出された保持時間(RT:21~25分)にRTを持つ農薬について両法の値を精査した結果、試料溶液中に抽出されているものの、Mtの妨害によりGC/MSでは定量できなかった28農薬を、GC/MS/MS測定により70~120%の回収率で定量することができた(例示:RT21分~25分、図中点線内)。同様に、糖の多い果実類のりんごについては7農薬、日本なしは5農薬の追加定量を可能にした。

GC/MS/MS-MRM法の定量下限値は試料溶液で20ng/mL、検出下限値は10ng/mLであった。特に、シフルトリン等ピレスロイド系農薬はRTが遅くGC/MS測定ではMtによる感度低下が著しいが、GC/MS/MS-MRM測定では10ng/mLでS/N>3の良好な感度を得ることができた。メトブレンは最適化で求めた条件のいずれを使用してもピークが消失して定量不能であった。

### 4. まとめ

GC/MS/MS-MRM一斉分析法の定量下限値はGC/MS測定の1/5であり、現行法の試料溶液の希釈によりMtを1/5にすることが可能であった。また、選択性のあるプリカーサーイオン>プロダクトイオンを使用することにより、Mtによる妨害を回避できなかったGC/MS測定での定量を改善することができる有効な方法であることが確認できた。

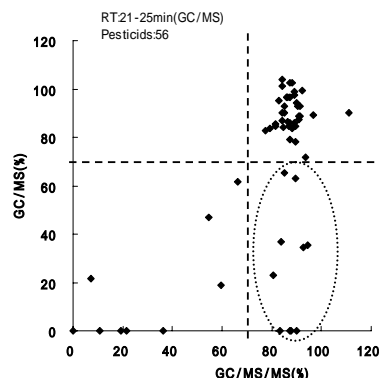


図3 GC/MS/MSおよびGC/MSの測定値の比較 (しゅんぎく添加回収試験, 試料換算:0.01ppm)

# 9. 環境試料中のPCB全異性体分析

環境化学部

岩澤理奈 中村朋之 菱沼早樹子 鈴木 滋  
高藤善則

## 1. はじめに

我々は平成14年度からダイオキシン類のうち、PCDD/DF類について4塩素化物以上の全異性体分析を行ってきた。一方、PCB類はCo-PCB類と呼ばれる14種類の異性体のみ測定を実施してきたが、発生源解明のためにはPCDD/DF類と同様、全異性体分析の実施が必要であると考えられた。

そのため、209種類のPCB全異性体を精確に回収、定量することを目的として、測定系に高分解能GC/MSを使用し、多層シリカゲルクロマト及びアルミナカラムクロマトグラフィを組み合わせた精製方法を確立した<sup>1)</sup>。

今回、確立した手法を用い、県内環境大気試料、排ガス試料、PCB製品(KC-300~600)を対象に分析を実施し、試料中の異性体パターンを明らかにした結果、若干の知見を得たので報告する。

## 2. 方法

### 1) 調査対象試料

環境大気試料：平成15~18年(8月及び1月)に県内5地点(大河原町、大崎市、塩竈市、東松島市、石巻市)で採取した計28試料

排ガス試料：平成16年に採取したN事業所(名取市)及びI事業所(石巻市)

PCB製品：KC-300, 400, 500, 600及びこれらKC製品を等量混合したもの

### 2) 分析及び測定機器条件

既報に従った<sup>1)</sup>。

## 3. 結果、考察

大気試料について石巻地点以外の各地点では2~5塩素化体の濃度が高い類似した異性体パターンが得られた。これら地点の代表として大河原における同族体分布の結果を図1に示した。一方、石巻では他地点と比較して高塩素側にシフトしたパターンを示した(図2)。

夏季(8月)と冬季(1月)を比較すると、総PCB濃度に占める3~5塩素化体PCBの割合が夏季で高く、気温上昇に伴う揮発が原因の一つと推察された。一方、1~2塩素化体の割合は、冬季が夏季と比較して高かった。PCBの揮発が温度に依存することを考慮すると、物理化学的に逆転した現象が起きていることが示唆された。この原因として、試料採取における捕集剤からの破過が推察された。

石巻においては、環境大気中のダイオキシン類濃度の測定を開始した平成13年度よりCo-PCB類の濃度が他地点と比較して高く、固定発生源の存在が疑われていた。今回、Co-PCB類の異性体パターンが類似しているI事業所についてPCBの全異性体分析を実施したところ、廃棄物焼却炉であるN事業所とは異なり、PCB製品に見られる特徴的な異性体が発見された(図3及び4)。I事業所の異性体パターンはPCB製品を分析した結果(図5)に示すKC-400やKC-500

に類似した結果を呈していた。

今後、多変量解析等により今回分析したデータについてキャラクターゼーションを行った上で、統計的手法を用いた発生源の解析を行う予定である。

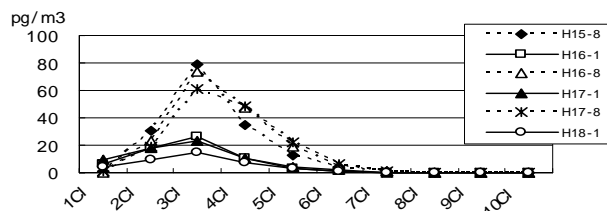


図1 大河原大気

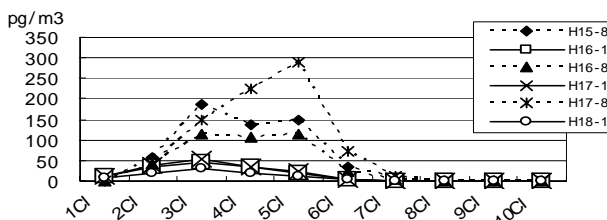


図2 石巻大気

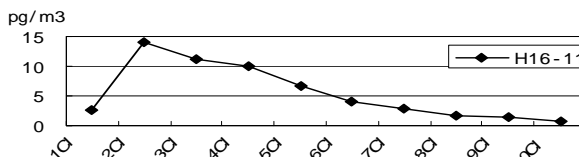


図3 . N事業所

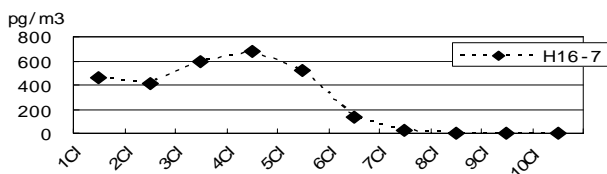


図4 . I事業所

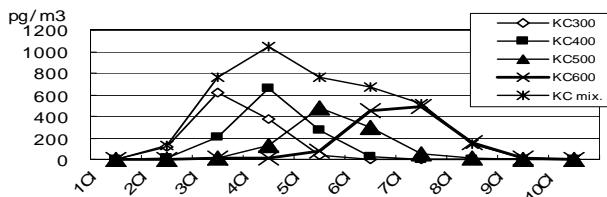


図5 . PCB製品

## 参考文献

1) 鈴木ら：宮城県保健環境センター年報, 25, p.142 (2007)

# 10. 鉛川水系において酵母ツーハイブリッドアッセイ法に高感受性を示す物質の同定法

環境化学部 鈴木滋 岩澤理奈 中村朋之 菱沼早樹子  
 高橋紀世子 斎藤善則  
 水環境部 阿部郁子 赤崎千香子 郷右近順子  
 大金仁一 佐々木久雄

## 1. はじめに

宮城県では、2003年度から内分泌かく乱作用を有する化学物質のスクリーニング法として酵母ツーハイブリッドアッセイ法を用い県内河川等の調査を行ってきた。その結果鉛川流域において、メダカのエストロゲン受容体遺伝子組込酵母に対して高エストロゲン作用を示す事例が認められた。これまでの調査により、流域に立地する事業場からの放流水が原因である可能性が高かったため<sup>1)~3)</sup>、この事業場の放流水を用い原因物質の検討を行い、若干の知見を得たので報告する。

## 2. 方法

### 1) 試料

2007年4月13日、鉛川流域事業場の放流水約60Lを褐色のガロン瓶に採取し試料とした。

### 2) 粗抽出液の調製

試料のガロン瓶(約3L)1本あたり約10mlの濃塩酸を加え1夜放置後、C-18の固相ディスク(3M社製Empore™2315(FE))を2枚使用)を通す。固相ディスクを風乾後、高速溶媒抽出装置を用いアセトン1,500psi、150で抽出し、濃縮、脱水後n-ヘキサンに転溶し粗抽出液とした。

### 3) 酸性、中性、塩基性画分の分画

10L相当分の粗抽出液をn-ヘキサン100mlに溶解し、図1に示した方法で処理を行い、酸性、中性、塩基性画分を得た。

### 4) 酸性、中性画分のシリカゲル処理

実験3)の酸性、中性画分の8L相当量の濃縮液をシリカゲルカラムに付した。内径15mmのガラスカラムにシリカゲル5gをn-ヘキサンを用い湿式充填し、これに試料を添加した。その後n-ヘキサン、10%ジクロロメタン/n-ヘキサン、30%ジクロロメタン/n-ヘキサン、60%ジクロロメタン/n-ヘキサン、ジクロロメタン、メタノールを各々100mlずつ流した後、各画分を濃縮し、バイオアッセイやGC/MS測定に付した。

### 5) 酵母ツーハイブリッドアッセイ

前報<sup>1)~3)</sup>と同様に行った。

## 3. 結果、考察

図1の分画成分について、そのエストロゲン作用を調べたところ、表1に示すようにメダカ(mER)で活性の約7割が酸性画分、約3割が中性画分との結果となった。さらに酸性画分と中性画分についてシリカゲル処理を行ったところ、表2のように酸性画分では画分に、中性画分では画分と

画分に活性が認められ、活性物質として最低3種の化合物の存在が示唆された。酸性の画分についてGC/MS測定により活性成分を検索したところ、クミルフェノールや4-ベンジルフェノールが検出され、両者で放流水の活性の約1割を占める結果となった。以上より、本件での原因物質は複数存在している可能性が大きく、非常に困難な事例であることが判明したが、検討は今後も継続する必要があると思われる。

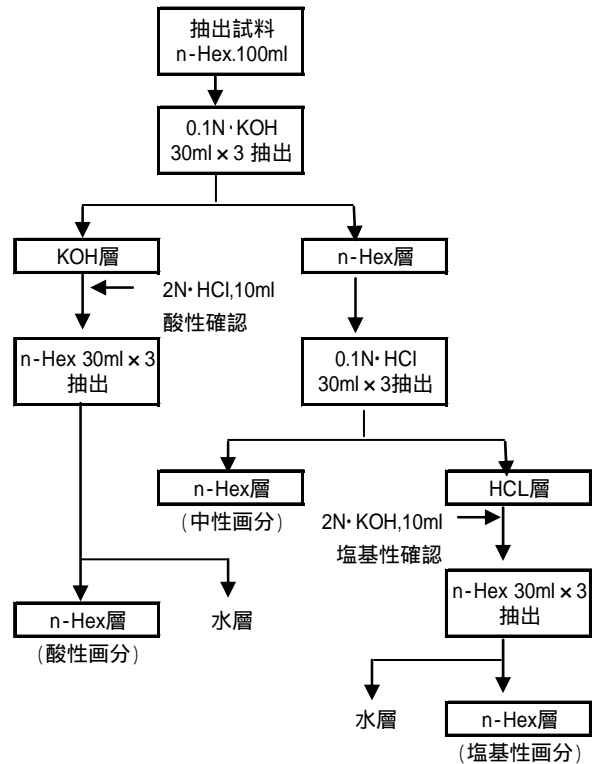


図1 酸性、中性、塩基性成分の分画フローチャート

表1 各画分のバイオアッセイ結果(-S9)

画分	mER	hER	YTOX
	ppt as E2	ppt as E2	IC50(C.R.)
酸性画分	40.6	1.2	毒性なし
中性画分	19.5	0.5	毒性なし
塩基性画分	ND	ND	毒性なし
試料液	83.9	1.6	86.2

表2 酸性、中性画分のシリカゲル後のバイオアッセイ結果(-S9)

酸性画分	mER	hER	中性画分	mER	hER
	ppt as E2	ppt as E2		ppt as E2	ppt as E2
.n-Hex	ND	ND	.n-Hex	ND	ND
.10%	ND	ND	.10%	3.7	ND
.30%	ND	ND	.30%	ND	ND
.60%	16.8	0.7	.60%	5.7	ND
.DCM	21.9	0.8	.DCM	1.6	ND
.MeOH	1.2	ND	.MeOH	ND	ND

### <参考文献>

- 1) 阿部ら：宮城県保健環境センター第24回研究発表会要旨 p26
- 2) 大金ら：宮城県保健環境センター第25回研究発表会要旨 p12
- 3) 阿部ら：宮城県保健環境センター年報 25, 98-102, 2007



# 11. 女川原子力発電所前面海域において検出された放射性ヨウ素 131 の放出源の検討について

原子力センター 木村昭裕 面川和信\* 島影裕徳 高橋正人  
伊藤節男 石川陽一 佐藤博明  
(\* 現 竹の内産廃処分場対策室)

## 緒 論

2006年7月に女川原子力発電所前面海域で採取した海藻の「あらめ」から、人工放射性物質のヨウ素131(半減期8日)が微量検出された。ヨウ素131は、原子力発電所内にも存在する核種である。このため、女川原子力発電所からの放出の可能性も含め、その放出源や分布状況等を確認するため、東北電力と合同で調査を行った。その結果、発電所からの放出の可能性は極めて低いことを昨年度の発表会で報告した。

本発表会では、「あらめ」におけるヨウ素131濃度に関してその後実施した広域調査結果及びヨウ素131の放出源について検討した結果について報告する。

## 調査方法

女川原子力発電所の前面海域、周辺海域及び対照海域の環境試料を採取した(図1)。採取した海産生物などの試料をその種類や測定目的に応じて、未処理あるいは粉碎、乾燥、灰化等の処理をした後に、ゲルマニウム半導体検出器で放射能を測定した。また、ヨウ素131の放出源について、文献等を調査するとともに簡易な拡散モデルによる検討も行った。

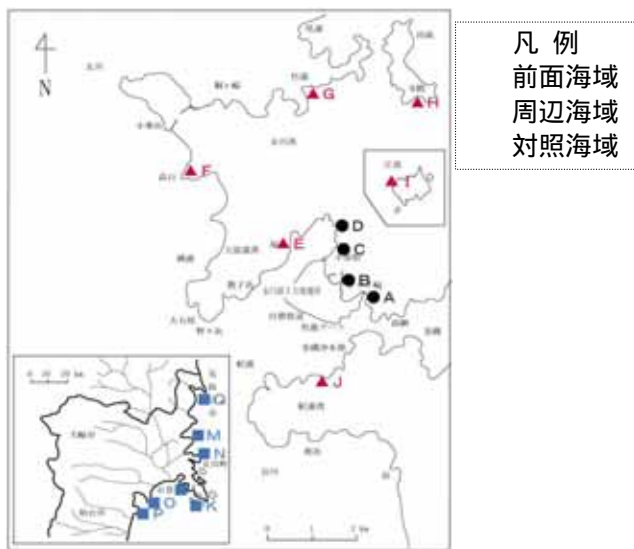


図1 試料採取地点

## 調査結果

種々の環境試料を調査したところ、ヨウ素131は濃縮係数が高い「あらめ」から検出されたものの、海水やヨウ素の濃縮係数が低い魚介類等からは検出されなかった。図2に「あらめ」の調査結果を示す。ヨウ素131は半減期が短いにもかかわらず、2006年7月から2007年10月まで前面海域(印)、周辺海域(印)、及び発電所から直線距離で10数km以上離れた対照海域(印)で断

続的に検出されており、継続した供給源があることを示している。

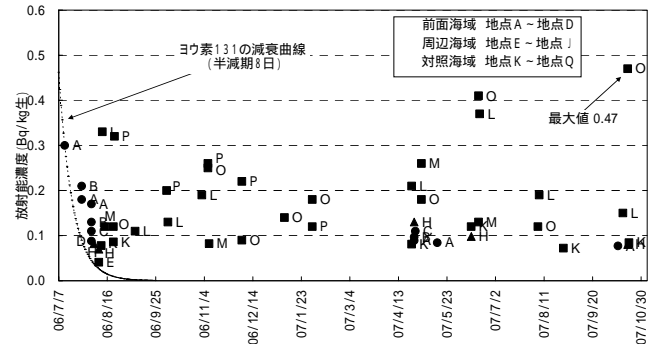


図2 あらめ中のヨウ素131濃度の経時変動

昨年度報告したとおり、検出されたヨウ素131の放射能濃度は、仮に、原子力発電所の原子炉水中のヨウ素131が全量放出され生物濃縮されたとしても説明できないものであり、さらに、原子炉水にヨウ素131より高濃度に存在するコバルト60等の他の核種は検出されなかったことなどから、今回の「あらめ」中のヨウ素131が発電所から放出された可能性は極めて低いと推定された。

文献等の調査から、ヨウ素131は近年医薬品としての出荷量が増加していることがわかった。これらは、甲状腺がん及び甲状腺機能亢進症の治療及び検査に用いられている。披投与患者の管理区域からの退出基準は体内残留量500MBq以下と定められていて、甲状腺機能亢進症の治療では、患者は即日退出できることになる。これらの患者から尿などとしてヨウ素131が排出された場合について、IAEAの放射能拡散モデルに基づいて計算を行うと、「あらめ」に検出される可能性が十分にあることがわかった。県外の下水処理場の汚泥や放流水からは、医薬品に使われる他の放射性核種とともにヨウ素131が検出された例も報告されている。以上のことから、今回「あらめ」から検出されたヨウ素131は放射性医薬品に起因するものと考えるのが妥当であると思われる。

## 結 語

海藻の「あらめ」に検出されたヨウ素131は、女川原子力発電所に起因するものではなく、医療用ヨウ素131が環境中に流出し、「あらめ」に濃縮されたものと推定された。海藻の中でも「あらめ」のヨウ素濃縮係数が顕著に高いため、広範な環境中にヨウ素131の影響が及んでいることが明らかとなった。このような状況下では、今後も発電所前面海域においてヨウ素131が検出される可能性があることから、発電所起因の有無を迅速に判断できるようにするため、今回の調査を踏まえて自治体と施設者との間で定めた測定基本計画を変更する予定である。

## 12. 環境試料中の放射性ストロンチウムの濃度調査 (2)

原子力センター 伊藤節男 石川陽一 佐藤博明

### 1 はじめに

女川原子力発電所周辺の種々の海産物試料から、主に過去の核実験が起因と考えられるわずかな量の放射性ストロンチウム( $^{90}\text{Sr}$ , 半減期 28.78 年)がしばしば検出されている。しかし、近年はその濃度が低くなってきているため、分析値が妥当か否かの判断が困難になっている。このため、2005 年度の本発表会において、精度のよい分析値が得られる大量試料を用いた  $^{90}\text{Sr}$  の分析結果を報告した。

海産物試料中の  $^{90}\text{Sr}$  濃度には海水中の  $^{90}\text{Sr}$  濃度が反映されるが、海水中の  $^{90}\text{Sr}$  濃度は、河川水の流入や海洋での  $^{90}\text{Sr}$  濃度の高い水塊の水平または鉛直方向の移動によって影響を受けると言われている。そのため、海産物試料中の  $^{90}\text{Sr}$  濃度を議論していくためには、海水中の  $^{90}\text{Sr}$  濃度の分布を把握しておく必要がある。本報告では、県内沿岸の数地点において海水中の  $^{90}\text{Sr}$  濃度を測定し、その分布を調査したので報告する。

### 2 方法

気仙沼湾、女川町小屋取地先、石巻市鮫浦湾、石巻市渡波沿岸等の海域において海水を採取した。予備的な試験の結果、分析に用いる海水の量は 40 リットル程度で、最終的な Sr ( $^{90}\text{Sr}$  を含む) 回収量は 200mg 以上を目標とする必要があることが分かった。海水には多量の塩分が存在し、Sr と化学的性質が類似した多量の Mg, Ca と、微量ながら Ba, Ra も含まれているので、公定法である放射性ストロンチウム分析法(平成 15 年 4 訂文部科学省)に準じ、濾過 大型カラムで粗分離 小型カラムで精製 ミルキングという方法を採用した。放射能測定は、ミルキングで生成した  $^{90}\text{Sr}$  の娘核種である  $^{90}\text{Y}$  の線をアロカ株式会社製低バックグラウンド放射能測定器(LBC-4202)で行い、採水日に遡って半減期補正した。なお、大型カラム、小型カラムとも陽イオン交換樹脂 DOWEX50WX8(100-200mesh)を充填した。

安定 Sr 分析は、原子吸光分析装置(日立 Z-5010)を用いて標準添加法で行った。

### 3 結果及び考察

2006 年度に 3 地点の 3 試料を、2007 年度には更に範囲を広げて採取し分析を行った(一部測定中)。今回得られた結果を表 1 及び図に示したが、経年的な減少傾向に合致するものであり、その分布は、牡鹿半島の北側海域の海水に比べ、南側海域の海水中の  $^{90}\text{Sr}$  濃度が若干高い傾向が見られ、さらに福島県沖や岩手県沖の  $^{90}\text{Sr}$  濃度(表 2)と比較しても、広くその傾向があるように思われる。

今後は、継続的に各地点での海水の調査を行い、また、あわせて海産物試料の大量試料による分析を行い、沿岸海域での  $^{90}\text{Sr}$  濃度の分布や濃度変化を把握する予定である。

表 1 2006-2007 年の宮城県沿岸海水中の  $^{90}\text{Sr}$  濃度

	$^{90}\text{Sr}$ 濃度(mBq/L)		
	最小	平均	最大
牡鹿半島北側(4試料)	1.1	1.15	1.2
牡鹿半島南側(2試料)	1.4	1.55	1.7

表 2 2001-2005 年の岩手県と福島県における沿岸海水中的  $^{90}\text{Sr}$  濃度

	$^{90}\text{Sr}$ 濃度(mBq/L)		
	最小	平均	最大
岩手県	1	1.25	1.5
福島県	0.95	1.5	3

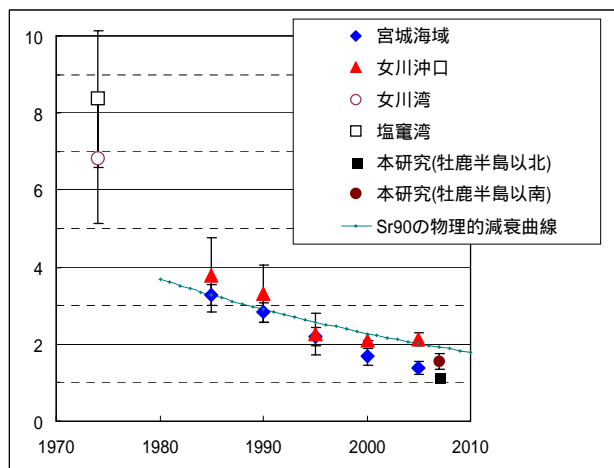


図 宮城県海域での海水中の  $^{90}\text{Sr}$  濃度の経年変化<sup>1)</sup>  
(5 年毎に平均をとり図示している)

文献 1) 文部科学省 環境放射線データベース



# 13. 大気汚染測定局における

## 浮遊粒子状物質濃度の長期変動

大気環境部 高橋誠幸 木立 博 仁平 明  
加賀谷秀樹

### 1 はじめに

本県の大気環境は概ね良好な状態であるが、 $O_x$ 、SPM 及び  $NO_2$  については、一部地域でなお改善を要する状況にある。そこで、大気汚染測定局に線吸収法の SPM 計が導入された昭和 59 年度から平成 17 年度までの 22 年間の測定結果から、SPM について環境基準の達成状況等を整理し本県の現状と傾向を検討した。

### 2 SPM 濃度及び環境基準の達成率の経年変化

環境局及び自排局における SPM 濃度の経年変化は、全局平均値で緩やかな減少傾向にある。環境基準の達成率の経年変化は、短期的評価(1 時間値または 1 時間値の 1 日平均値)が環境局・自排局ともに大まかには上昇傾向にある。長期的評価(年度単位の評価)は自排局で変動が大きく、環境局では殆どの年度で 90%以上達成していた。

しかし、平成 10 年度は 80%とやや低下し、平成 14 年度は 30%と極端に低下していた。平成 14 年度は仙台管区気象台の黄砂観測日の濃度ピークによる非達成であり、黄砂の影響が原因であった。

対象年度・対象局のベースにすると、22 年間で環境局は延べ 553 局・年であり自排局は 124 局・年である。うち、長期的評価の非達成は環境局が 37 局・年で 7%であり自排局は 39 局・年で 31%であった。

環境局について非達成の内容は(1)2%除外値のみ非達成は無く(2)2 日以上連続のみ非達成は 36 局・年(7%)であり、内訳は 21 局・年(4%)が平成 14 年 4 月 10~11 日の黄砂の影響であり、7 局・年(1%)が平成 10 年 4 月 20~22 日の濃度ピークにより、8 局・年(1%)は単年度で 1 局ずつであった。また、(3) 2%除外値と 2 日以上連続の両方で非達成は 1 局・年だけであった。環境局について非達成の時期は 3 月下旬~4 月下旬が 30 局・年(5%)と 7 月中旬~9 月中旬が 7 局・年(1%)の 2 タイプに分かれ、前者は 77%が黄砂の影響であった。

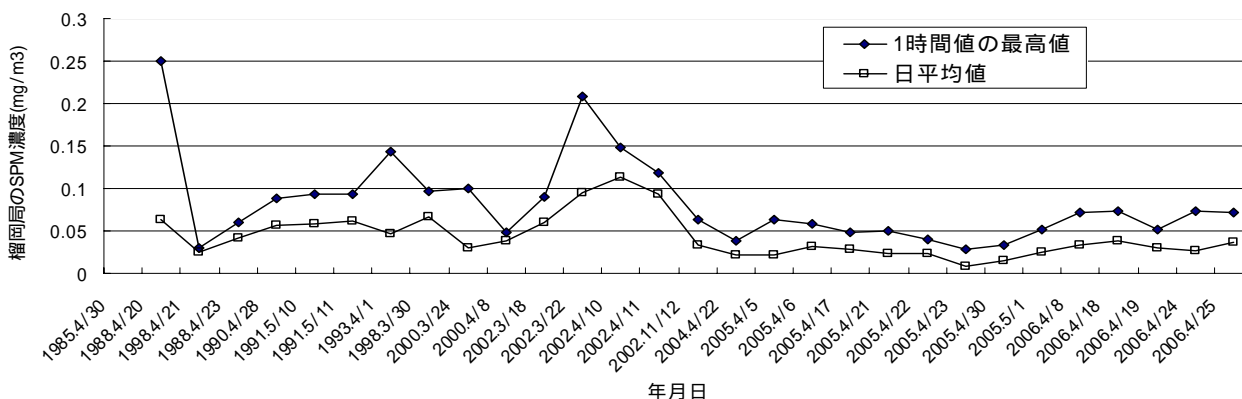
次に、自排局について非達成の内容は(1)2%除外値のみ非達成は 1 局・年だけであり(2)2 日以上連続のみ非達成は 18 局・年(15%)であり、内訳は 7 局・年(6%)が平成 14 年 4 月 10~11 日の黄砂の影響であり、5 局・年(4%)が平成 10 年 4 月 20~23 日の濃度ピークによるものであった。また、(3) 2%除外値と 2 日以上連続の両方で非達成は 20 局・年(16%)であった。自排局について非達成の時期は 1 月を除く各月にわたっていて、7 月中旬~9 月上旬は週 5 日ほどで他の月と比べて多くなっていた。

環境局と自排局が共に 7 月中旬~9 月中旬近辺で長期的評価の非達成が多くなっていた。これは自然起源の海風により飛散する海塩粒子の影響が考えられた。一般的に海風の高さは 500~700m の場合が多く、海風のおよぶ範囲は陸上約 10km といわれ、粒子径は  $10\mu m$  付近を中心に分布している。しかし、環境局で非達成であった 7 月中旬~9 月中旬の 7 局・年について、同じ年月日に自排局でも非達成であった事例は少なく影響は少なかった。

### 3 仙台管区気象台における仙台の地点での黄砂の観測

仙台の地点での黄砂の観測は 22 年間のうち 11 年あり延べ 30 日であった。うち、2 日連続と 3 日連続が計 8 回で延べ 17 日あり、環境局における長期的評価の非達成へ影響したものは平成 14 年 4 月 10~11 日の 1 例だけであった。日本へ輸送される黄砂の粒径は概ね  $100\mu m$  以下で、粒径の分布は  $4\mu m$  付近にピークを持つといわれており、一方 SPM は粒径  $10\mu m$  以下を測定する。仙台管区気象台の直近に榴岡環境局があるので、黄砂観測日の SPM 濃度を検討した。概ね、1 時間値の最高値は年間のその半分程度の濃度であり、日平均値は年間の 2%除外値の 6 割程度、また年平均値の 2 倍程度の濃度であった。

仙台管区気象台における黄砂観測日と榴岡局の SPM 濃度(mg/m3)



# 14. 酸性雨自動測定に基づく事例解析(3)

大気環境部 仁平 明 木立 博 高橋誠幸  
加賀谷秀樹

## 1. はじめに

0.5mm 降水毎に pH、EC を連続測定する酸性雨自動測定結果について、降水の汚染度及び中和度を評価するための指標として pH、EC の関数である汚染導電率 ECp と水素イオン比 rH を導入し、大気常時監視データ等と関連付けた事例解析を行っているところである。これまでやませのときや追加的な汚染が生じたときの低 pH 出現、また、黄砂が飛来したとき及び海塩粒子の影響が顕著な降水の解析事例を報告してきた。本報では引き続き温暖前線性の霧雨における低 pH 出現並びに冬型の気圧配置による降水について事例解析する。

## 2. 方法

### 2.1 解析データ

保健環境センター(以下「センター局」という。)における平成19年度酸性雨自動測定結果。

### 2.2 評価指標

降水の汚染度の指標として  $ECp = EC - \kappa_H[H^+]$ 、中和度の指標として  $rH = 2 \kappa_0[H^+] / (ECp + \kappa_0[H^+])$  を用いた。ここで、 $[H^+]$  と  $\kappa_H (= 0.03498 \text{Sm}^2/\text{eq})$  は水素イオン当量濃度とその極限当量電導度、 $\kappa_0 (= 0.00672 \text{Sm}^2/\text{eq})$  は定数で  $H^+$  以外のイオン成分の極限当量電導度の代表値である。

## 3. 結果と考察

### 3.1 温暖前線性の霧雨による低 pH 出現事例

センター局では 2007 年 7 月 2 日に梅雨前線上の低気圧が近畿地方から関東南岸へ進んだときの降雨で、1.0mm 目に pH3.96 を記録した。このときは温暖前線前面の三陸から関東沿岸にかけて低い雲が形成され、降雨初期は降雨強度の小さい霧雨であった。雲低下の気温成層は安定状態で、センター局に近い鶴谷大気常時測定局においては降り始めと同時に  $NO_2$  及び SPM が増加するなど、汚染物質は拡散しにくく濃度は高まった。 $SO_2$  等の酸化性物質は霧雨の雲水に取り込まれて pH は低下、 $NO_2$  は気温が低く  $HNO_3$  ガスへの反応が進まずに  $NO_2$  の状態で大気中に残存、SPM は降雨強度が小さいため一部しか取り込まれず中和は顕著でなかったと解釈される。

気圧配置はやませのときと異なるが、三陸沿岸にはやませと同様に雲が低いとこにできていた。図1は 2007 年 7~9 月における 1 降雨当たりの最小 pH と  $SO_4^{2-}$  エアロゾル化学天気図から求めた仙台上空の最大濃度の関係である。やませ及び三陸沖に低い雲が形成されたときを区別して図示したが、これらの雨の pH は他に比べて低い。雲が低く大気は安定化したことにより、地域から排出された汚染物質の拡散は弱く、濃度の高い状態で雲水に影響することが pH 低下の主因と考えられ、これを「低雲効果」と呼ぶことにする。

### 3.2 冬型の気圧配置による降水事例

2007 年 11 月 21~22 日は西高東低の冬型の気圧配置となり、みぞれまたは雪が降った。高度 500m 以上で 10m/s 以上の強い W 寄りの風が吹き、日本海側から太平洋側に雪雲が流れ込んでいた。このような状況下でセンター局では pH6.00 以上、 $rH0.02$  以下で中和が著しかった。化学天気図によれば地表への影響はなかったものの上空には黄砂が飛来しており、これが中和要因になったと思われる。昨冬観測された冬型の気圧配置によるみぞれまたは雪のときは黄砂の影響はなかったが、ほとんどが pH5.00 以上で低下現象は認められていない。日本海側の地域では冬季に大陸の影響により pH が低下するといわれる。冬型の気圧配置による典型的な天気は、シベリアからの寒気の吹き出しによって日本海上に奥羽山脈を越えられない低い雪雲が形成され、日本海側は雪、太平洋側は晴である。このような場合と降雪が太平洋側に及ぶ場合では、同じ気圧配置でも酸性化メカニズムの異なることが示唆される。仮説として日本海側にだけ雪が降るときは低雲効果が働き、地域汚染の影響によって酸性化が進行する過程が成立するか、検討に値するのではないかと考えている。

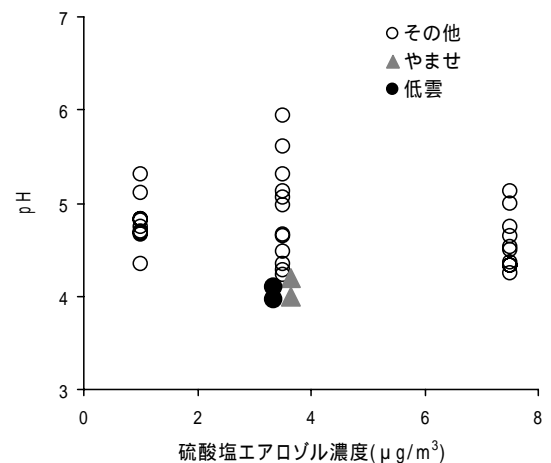


図1 1降水当たりの最小pHと化学天気図による硫酸塩エアロゾル最大濃度との関係 (センター局、2007年7~9月、総降水量0.5mmを除く)

# 15. PRTRデータに基づく大気中ベンゼン濃度の推定

大気環境部 小室健一 木立博 佐久間隆 小泉俊一  
北村洋子 仁平明 木戸一博 加賀谷秀樹

## 1. はじめに

「有害大気汚染物質モニタリング事業」で、宮城県として3～4箇所の定点で測定を実施している。しかし、定点測定は限られた範囲の状況を把握しているにすぎず、全ての地域の濃度を把握するには現実的に困難であることから、広範囲の地域における環境濃度を推定することが望まれていた。そこで、PRTR データを基に大気拡散モデルを利用してベンゼンの環境濃度を推定し、実測データとの比較検討及びモデルの実用性の検討を行った。

## 2. 対象地域

シミュレーション対象エリアとして、ベンゼンの環境濃度が測定されている地点(宮城県4,仙台市4,国2)及びベンゼンの排出量が多いと思われた12地域を選定した(図1)。

## 3. 解析方法

独立行政法人産業技術総合研究所で開発された暴露・リスク評価大気拡散モデル(AIST-ADMER Ver.2)を用いて、ベンゼンの年平均値の分布を100mメッシュの解像度で推定した。シミュレーションは、自動車のコールドスタート時増分の配分方法により、3ケース(ケース1:全量を車の所在地に、ケース2:1/2を車の所在地・1/2を道路に、ケース3:全量を道路に)について行った。

発生源データは平成17年度PRTR調査結果、気象データは平成17年アメダス年報を用いた。PRTRの排出量データのうち、届出以外の非点源排出量については宮城県全体での排出量として公表されているので、平成17年交通センサス・空間データ基盤・平成17年国勢調査・平成13年事業所企業統計等により、宮城県全域について、100mメッシュ単位でベンゼン排出量を推定し、モデルへの入力データとした。

また、米国環境保護局のIRISによるユニットリスクの中央値を用いて、リスク評価を試みた。暴露人口については、平成17年国勢調査小地域(町丁・字)集計データを用いて面積配分により、100mメッシュ単位での人口を推定した。

## 4. 結果と考察

図2にケース2のシミュレーション結果を示すが、計算値(バックグラウンド濃度 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を加算:清浄地域の観測値から設定)の観測値に対する再現性は概ね良好であり、ベンゼンの環境濃度の推定に有効で対策の必要性を判断する一助となると思われた。なお、今回の計算では、対象地域(仙台市を除く)において、環境基準値 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える地域はなかったが、大河原町～柴田町の国道4号線沿い、白石市の東北自動車道と4号線の平行する地域、及び一部事業所周辺で環境基準値に近い地域があることが予想された。但し、事業所については、詳細な排出位置や排出条件が不明であるため、一律な仮想条件で計算を行ったので、今後検討を要する。

また、対象地域(仙台市を除く)は、100mメッシュ数約6万4千、人口約59万人であり、一般環境大気の吸入暴露によるベンゼンの生涯発ガンリスクは、 $5 \times 10^{-6}$ (ケース3)～ $6 \times 10^{-6}$ (ケース1)と計算された。

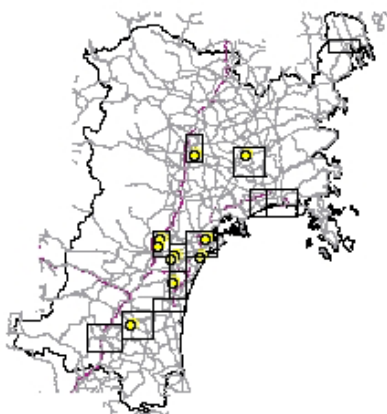


図1 観測地点と対象地域

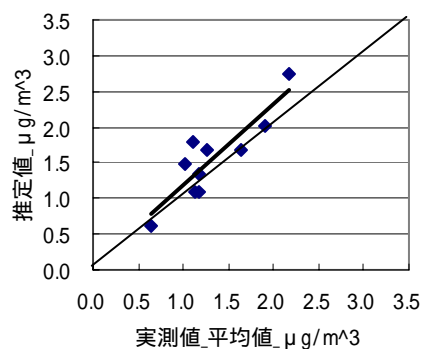


図2 実測値(3カ年平均)との比較

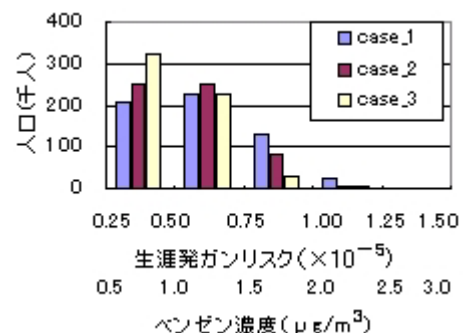


図3 ベンゼンによる発ガンリスクと人口分布

# 16. 石巻地区における大気中多環芳香族炭化水素類調査

大気環境部 佐久間隆 小泉俊一 北村洋子 木戸一博  
加賀谷秀樹

環境化学部 菱沼早樹子 鈴木 滋

## 1 はじめに

多環芳香族炭化水素類（PAHs）は、化石燃料・動植物由来物質などの有機物が燃焼したとき生成されて大気中に放出される主要な大気汚染物質の一つであり、ガス状あるいは微少粒子に付着して存在していることが知られている。大気中ではベンゼン環が2～6環のものが検出され、発癌性や変異原性を有するベンゾ[a]ピレンなど4環以上のものは粉じん中に多く存在することから、これまでの環境大気中調査では粉じん中PAHs濃度測定を主に行ってきた。しかし、近年総PAHsの約40%が植物の燃焼に由来することや、ガス状で存在するPAHsが総PAHsの9割を占めることなどが明らかとなっており、環境中のPAHsの挙動を把握するためには粒子状だけでなくガス状成分のPAHs測定も重要となってきた。今回石巻地区において、粒子状PAHs及びガス状PAHsを捕集することにより、大気中PAHsの濃度分布等が把握できたので報告する。

## 2 調査方法

### 2.1 調査地点

石巻地区内3地点で、その概要を表1及び図1に示した。

表1 調査地点の概要

地点名	地区	備考
S高校	石巻市南境	屋上
K高校	石巻市貞山3丁目	屋上
沿道	石巻市重吉	臨港道路釜北線沿道



図1 調査地点

### 2.2 調査期間、測定頻度

平成19年8月に、一週間連続サンプリングを実施した。

### 2.3 試料採取及び分析法

環境省編「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」及び「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」を参考にした。石英繊維ろ紙（QFF）の後方にポリウレタンフォーム（PUF）を2個、さらにバックアップ吸着材として活性炭素繊維フェルト（ACF）1枚を取り付け、ハイボリュームエアースンプラを用いて、流速100L/分で一週間大気を吸引捕集した。捕集したろ紙及びACFはトルエンを用い、PUFはアセトンを用い高速溶媒抽出装置で抽出した。粗抽出液はヘキサンに転溶した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィ（充填量3g程度）によりクリーンアップを行いトルエンに転溶後、GC/MSで測定した。対象としたPAHsはベンゼン環が2～6環の17種とした。

## 3 結果

各地点の捕集材別調査結果を図2に示した。QFFで捕集されたもの（粒子状PAHs）は、各地点で2環から6環のPAHsが捕集され、沿道で最も濃度が高かった。PUFで捕集されたもの（ガス状PAHs）は、3環のPAHsが最も濃度が高く、次いで4環、2環の順であった。ACFで捕集されたもの（ガス状PAHs）は、PUFで捕集できなかったものであり、2環及び3環のPAHsが高濃度に検出された。また各地点ともに、粒子状PAHsと比較しガス状PAHsの割合は高く全体の94%以上であり、大阪府の調査結果とほぼ同じであった。

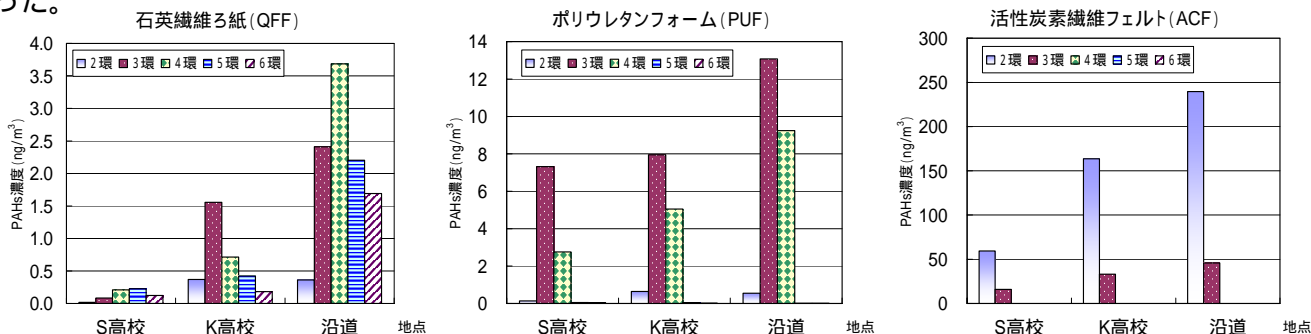


図2 各地点の捕集材別測定結果



# 17. 宮城県における PM2.5 調査結果(炭素成分及び金属成分)

## (第2報)

大気環境部 木戸一博 佐久間隆 小泉俊一 北村洋子  
加賀谷秀樹

### 1 はじめに

粒径 2.5  $\mu\text{m}$  以下の微小粒子状物質 (PM2.5) の組成や発生源寄与率を明らかにするため、名取自動車排ガス測定局 (以下名取自排と略) と古川自動車排ガス測定局 (以下古川自排と略) において、浮遊粒子状物質の採取を行い、粒径分布や元素状炭素 (以下 EC と略) と有機炭素 (以下 OC と略) 及び金属成分の調査を行った。さらに、炭素成分や金属成分濃度を用いて CMB 法 (Chemical Mass Balance 法) により微小粒子状物質への自動車排ガス等の発生源寄与率を推定したので報告する。

### 2 方法

#### (1) 調査期間及び調査地点

調査は平成 18 年 4 月から平成 19 年 3 月にかけて毎月 1 回、名取自排と古川自排の 2 地点で実施した。

#### (2) 調査方法

浮遊粒子状物質の捕集は、ローポリウムアンダーセンエアサンプラ - (柴田科学社製 AN-200) を用いた。捕集用ろ紙は石英ろ紙 (Pallflex2500QAST) を用い、28.3L/min の空気吸引量で 2 週間捕集した。

#### (3) 分析方法

炭素成分の分析は CHN コーダ (MT-5 型柳本製作所製) で分析し、600 の He 雰囲気中で加熱処理したときに揮発する炭素を OC、850 の He 雰囲気中で燃焼した残りの炭素を EC とした。元素組成分析は粒子励起 X 線分析法 (PIXE 法) により行った。

### 3 結果と考察

#### (1) 全粒子状物質濃度 (TSP 濃度) と粒径分布

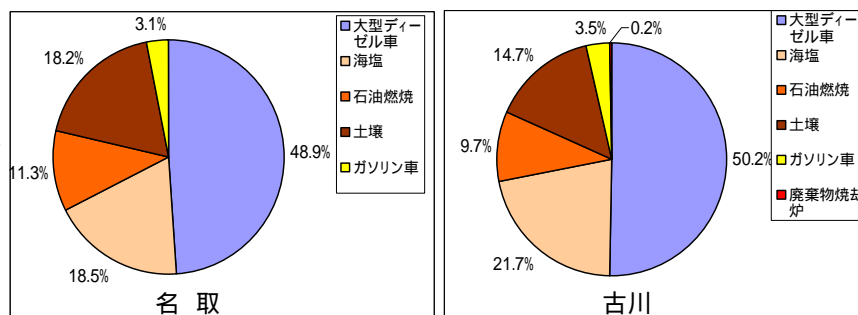
名取自排と古川自排の TSP 濃度 (全粒子状物質濃度) の平均は  $41.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $46.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  とほぼ同じ値であった。また TSP の粒径分布は名取・古川自排ともに  $0.5 \mu\text{m}$  及び  $5 \mu\text{m}$  付近にピークをもつ 2 山型を示した。PM2.5 濃度の平均は名取自排が  $16.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、古川自排が  $16.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  とほぼ同じ値を示した。PM2.5 濃度は名取・笹岳自排ともに TSP 濃度の約 4 割を占めていた。

#### (2) PM2.5 に含まれる EC・OC 濃度

PM2.5 に含まれる炭素成分濃度を測定した結果、EC 濃度の平均は名取自排が  $4.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  で古川自排は  $4.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  とほぼ同じ値であった。OC 濃度の平均は名取自排が  $2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  で古川自排は  $2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と EC と同様に名取自排と古川自排とでほぼ同じ値を示した。また、全 EC に占める PM2.5 中の EC の割合は、名取が 66% で古川は 70% であった。また、全 OC に占める PM2.5 中の OC の割合は名取・古川自排ともに約 50% であり、名取・古川自排で PM2.5 に含まれる炭素成分の割合がほぼ同じであることが明らかとなった。

#### (3) 発生源寄与率の推定

微小粒子中の炭素成分及び金属成分を元に CMB 解析を用いて発生源寄与率の推定を行い、結果を図に示した。名取自排、古川自排ともにディーゼル車の寄与率が大きく、微小粒子への自動車排ガスの影響が大きいことが明らかとなった。



名取・古川自動車排ガス測定局における微小粒子状物質への発生源寄与率

# 18. グリーン製品のLCA手法の研究

## - トイレtpペーパーを事例として -

大気環境部 加賀谷秀樹 小泉俊一  
企画情報部 中村栄一

### 1 はじめに

本県では、平成13年度からグリーン購入法に基づき環境物品等の調達を推進してきた。平成18年3月策定の新しい環境基本計画においては、環境と経済との相互向上を目指し、「グリーン購入」の取り組みを促進することとしており、これに基づき「グリーン購入促進条例」を制定している。このグリーン購入の有効性を容易に認識してもらうには、製品の持つ環境負荷を目に見える形で示したり、グリーン購入の環境負荷低減効果を示してやる必要があり、宮城県グリーン製品である「トイレtpペーパー」を対象にライフサイクルアセスメント(LCA)手法の事例研究を行ったものである。

### 2 グリーン製品のLCA事例研究

#### (1)対象物品

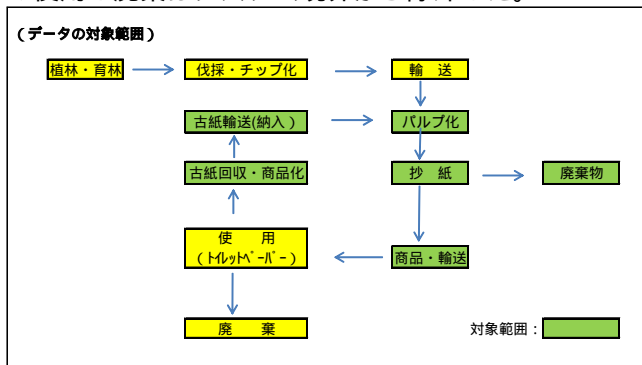
宮城県グリーン製品；「トイレtpペーパー」

#### (2)LCAの概要

上記製品を製造している県外2社の製紙会社について、アンケート調査及び現地調査を行い、古紙回収、製造、商品輸送、廃棄物に係るエネルギー使用量などから、環境負荷項目として、CO<sub>2</sub>,SO<sub>x</sub>,NO<sub>x</sub>,ばいじん、BOD(or COD)の算定を行った。

#### (3)LCAの対象範囲

本報告の対象範囲は下図のとおりであり、LCAのシステム境界といえる。対象製品のトイレtpペーパーは原材料が全て古紙であることから、新生材の原料調達、製品の使用と廃棄はシステム境界から除外した。



#### (4)LCAの結果と考察

##### LC-CO<sub>2</sub>

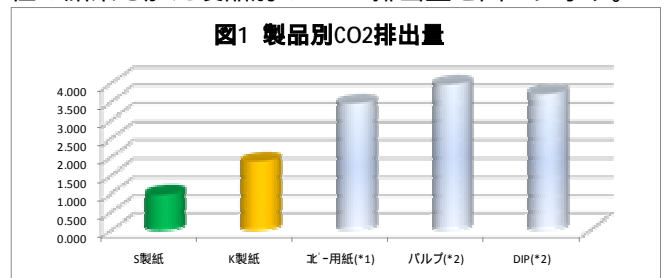
表1 トイレtpペーパーに係るLCAの結果(CO<sub>2</sub>) (単位:CO<sub>2</sub>トン/製品1トン)

LCA工程	S製紙	K製紙	北用紙(*1)	パルプ(*2)	DIP(*2)
原料調達段階	0.012	0.008	0.173	-	-
製造段階(パルプ、抄紙)	0.728	1.679	2.565	-	-
商品販売段階	0.044	0.022	0.046	-	-
原料回収段階(*3)	0.019	0.019	0.013	-	-
焼却・再資源化・埋立等	0.172	0.143	0.661	-	-
合計	0.975	1.871	3.458	3.970	3.724

\*1)北用紙のLCA(株)リコー  
\*2)上質紙のLCA-非木材パルプと古紙パルプの比較評価(科学技術振興財団)中澤克仁ほか  
\*3)財)古紙再生促進センター:紙のリサイクルに係る環境負荷データの収集およびライフサイクルアセスメントに係る調査報告書、平成17年3月

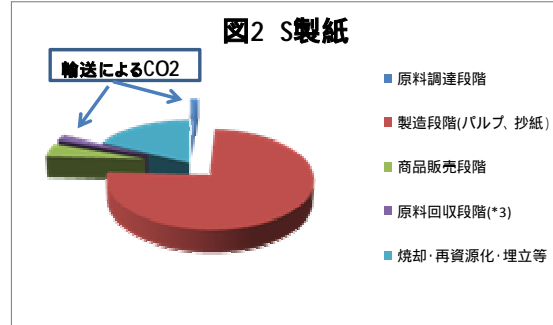
2006年のS製紙、K製紙のトイレtpペーパーのCO<sub>2</sub>に関するLCA解析結果を表1に示す。両社とも比較対象の北用紙の3.458tに比べ、1t当たりCO<sub>2</sub>排出量がそれぞれ0.975t、1.871tと低い数値となった。これは

「製造段階」のCO<sub>2</sub>と「焼却・再資源化・埋立等」のCO<sub>2</sub>が小さいことによるが、「都市ガス」「パーク」という良質燃料を用い、さらにエネルギー効率もよいものと考えられる。参考までにトイレtpペーパー(S製紙、K製紙)北用紙、パルプ、DIP(再生パルプ)の文献値の結果も加え製品別のCO<sub>2</sub>排出量を図1に示す。



#### 遠距離輸送に伴うCO<sub>2</sub>の影響

トイレtpペーパーの原材料として、県内産古紙を50%以上使用するように義務づけているため製造元への古紙の回収・輸送に伴うCO<sub>2</sub>の負荷増大が懸念されたが、図2に示すように製造段階の負荷が大きく、遠距離輸送によるCO<sub>2</sub>負荷はS製紙の場合でも10%以下であった。



#### LC-その他

表2にCO<sub>2</sub>のほかSO<sub>x</sub>,NO<sub>x</sub>,ばいじん、BOD,CODについて算定した。その他の環境負荷項目も北用紙の結果と比べ概ね良好であった。

表2 LCA結果(その他の項目)、製品1t当たり

製紙会社名	S製紙	K製紙	コピー用紙(*2)
CO <sub>2</sub> (kg)	975.0	1,871.0	3,458.0
SO <sub>x</sub> (kg)	1.3	1.8	26.6
NO <sub>x</sub> (kg)	3.8	8.9	7.1
ばいじん(kg)	0.0	3.1	0.4
BOD(kg)	-	15.2	-
COD(kg)	11.7	-	7.7

### 3 まとめ

トイレtpペーパーのLCAについては全国的に実施事例が殆ど見あたらず、今回のLCA解析結果は一つの参考事例になると思われる。本製品は古紙を使用したLCA的にも環境への負荷が少ない製品であり、大いにグリーン購入すべきであるといえる。なお、グリーン購入のCO<sub>2</sub>削減効果については、別途簡易計算できるHPを開設することとしている。

# 19. 環境技術実証モデル事業「閉鎖性海域(松島湾)における水環境改善」について

水環境部

萩原晋太郎 小山孝昭 佐々木久雄

## 1. はじめに

松島湾の水質を改善するために、今まで様々な事業(松島湾リフレッシュ事業・海藻活用水質浄化事業)を行ってきた。上記の事業では水質改善のみならず、生態系の復活を目指していたが、今回そのことが評価され、環境省による環境技術実証モデル事業の閉鎖性海域における水環境改善技術分野に本県が選定され、今年度、松島湾にて実証試験を実施中である。その事業の内容と試験経過について報告する。

環境技術実証モデル事業とは、適用可能な段階にありながら客観的な評価が行われていないため普及していない技術を第三者が客観的に実証し、環境技術・環境保全・環境産業の分野で活用されることを目的としている。今回は第三者機関として宮城県が選定され、アカモク藻場の再生技術を募集したところ、3企業の応募があり、それらの技術を客観的に確認することを目的としている。

## 2. 調査期間及び方法

2007年7月～2008年6月にかけて調査を実施する予定で進行しているが、2月までの状況について報告する。松島湾内の実験場(J1・J2・J3)において、各企業の持ち込んだ技術をもって、アカモクを成長させていき、その造成藻場の生育状況を約1回/1ヶ月調査した。調査方法は潜水による目視観察、および方形区(1m×1m)の坪刈採集にてアカモクなど大型藻類や葉上生物を採集し室内にて種の同定、種別湿重量・個体数等の計測を行なった。

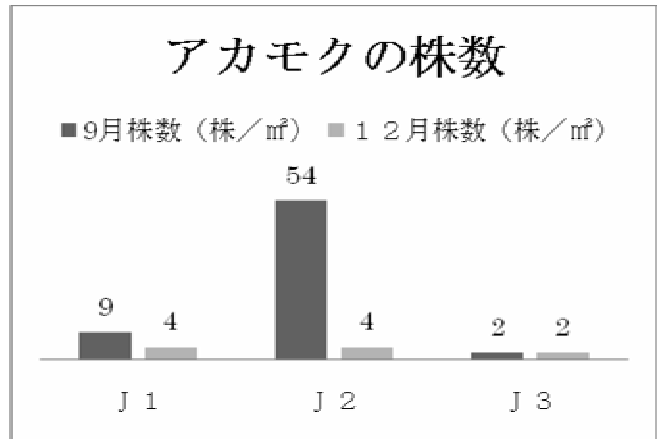
## 3. 各技術の紹介

- 1) 発芽させた種苗を糸に絡めて、ロープにその糸をはさみ込む方法で、汎用資材を使用しており簡便な造成を目的としている。
- 2) 木を炭素化したプレートの表面に種をランダムに撒く方法で、次年度も自然再生産が可能としている。
- 3) 生物分解性のあるロープを1m方形に成形し、栽培施設である程度成長させたアカモクをそのロープに取り付ける方法で、適度な密度を保てるとしている。

## 4. 結果及び考察

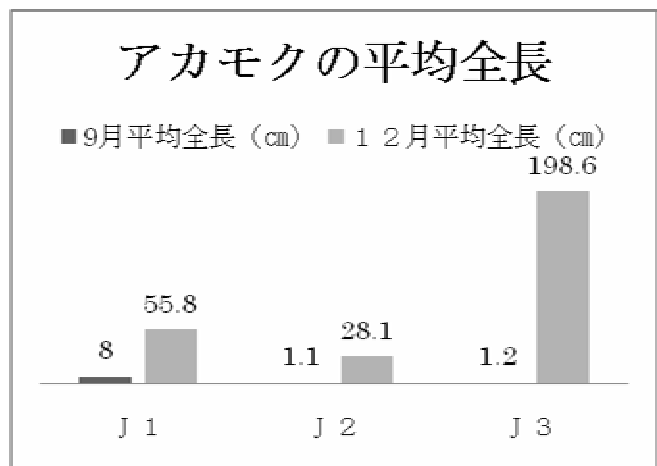
### 1) アカモクの株数

非常に多くのアカモクの幼株を植付けたにも関わらず、3企業とも株数の減少は著しい。台風の影響などで脱落した株も多かったと思われる。



### 2) アカモクの平均全長

J3のみが突出して2mの成長を記録している。J3の株数が少ないことから密度効果が働いているとも考えられる。



### 3) 葉上生物

ヨコエビ類などが豊富に存在しており、多様な生態系の存在が確認できる。

## 5. まとめ

アカモクは、松島湾内では春～初夏の水温の上昇とともに急激に成長して、中には全長5m以上に達するものもある。この実証事業の評価基準を5kg/㎡としており12月の観察でJ3の全長が突出しているが、7月まで事業を継続する予定で、当初期待された効果が得られると考えている。

## 20. 周辺環境も含めた畜舎排水調査事例について

水環境部 赤崎千香子 郷右近順子 阿部郁子 大金仁一  
佐々木久雄  
仙南保健所環境公害班

### 1. はじめに

事業場Aは平成19年3月に糞尿の不適正処理により、水質汚濁防止法に基づく行政処分がなされた。事業場Aは平成2年に事業を開始したが、平成5年より悪臭と水質汚濁に係る苦情の申立てが周辺住民からなされている。事業場排水の基準超過が疑われ、6月に仙南保健所から当該事業場排水処理施設の機能検査及び周辺環境調査に係る技術支援要請が行われた。今回は降雨時に事業場排水が周辺に流出しているのではないかと住民不安解消のため、晴天時と降雨時に行った周辺環境調査の結果を主に報告する。

### 2. 方法

調査時期 平成19年6月20日(晴天時)  
平成19年7月30日(降雨時)  
調査地点 周辺環境 8地点(沢水と工場排水)  
調査項目 pH, BOD, ATU-BOD, SS, 全窒素, アンモニア性窒素, 亜硝酸性窒素, 硝酸性窒素, 全りん, りん酸態りん, 塩素イオン, 大腸菌群数

### 3. 結果及び考察

晴天時(6/20)の調査結果を表1に、降雨時(7/30)の調査結果を表2に示す。

#### <事業所の上流側について>

事業所の上流側に位置するNo1南側沢, No2北側沢, No3取水沢の結果を比較すると、晴天時、降雨時共にNo3に比べ、No1, No2の窒素関連項目の値が高い。これは事業場AがNo1の上流に糞尿を不適正処理したという事実と一致する。しかしそれ以外にも、No2の上流にも汚染源があると想定される。No3は汚染源の影響がないきれいな水であるともいえる。事業場Aはこの水を豚の飲料水として利用している。

#### <事業所工場排水について>

No5敷地境界出口のBODについては、硝化作用を抑制した状態のBODも測定した。この結果、窒素化合物の硝化に酸素が消費されたことから、No5には硝化細菌が存在すると思われる。また、No4からNo5に至るまでに、硝化細菌による窒素の酸化が進んでいることが判明した。

#### <事業所の下流側について>

各態窒素の値から、No5敷地境界出口からNo7南・北沢合流後に至るまでにさらに環境中で窒素の酸化が進んでいる。

No3, No7を比較すると、No7の窒素関係の値が高くなっており、事業所排水は約1.4km離れたNo7の水質にまで影響を及ぼしている可能性がある。

#### <降雨時の周辺への影響について>

晴天時に対し、降雨時の測定結果を比較すると、全窒素, 全りんは減少, その他pH, BOD, SSはそれほど変わらない。これより、周辺住民が心配しているような、降雨による事業所排水の周辺への流出は少ないと考えられる。しかし、降雨時には汚染源の影響のないNo3でも1桁程度の大腸菌群数の増加が認められたため、水道水源に利用する場合には十分な注意が必要である。

#### <まとめ>

このように、事業所排水だけでなく、その周辺の環境調査を併せて行うことで、住民の不安解消や汚染源の存在を明らかにできるものと考えられる。

図1 調査地点

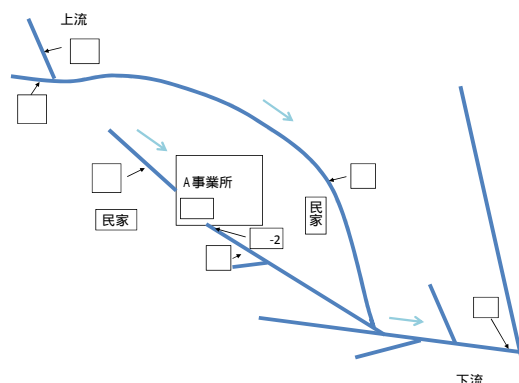


表1 晴天時(6/20)調査結果

検体No.		No.1	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
採水場所		南側沢	取水沢	工場出口	敷地境界出口	橋の下	南・北沢合流後
項目							
pH		6.9	7	8.2	7.7	7.5	7.5
BOD	mg/l	2.2	<0.5	7.6	42	2.8	1.4
ATU-BOD	mg/l	-	-	-	2	-	-
SS	mg/l	55	3	3	6	22	2
窒素類	全窒素	3.8	0.66	49	12	2.6	5.2
	アンモニア性窒素	0.27	0.02	36	6.3	0.62	0.48
	亜硝酸性窒素	0.56	0.005	11	0.39	0.12	0.092
	硝酸性窒素	2.1	0.14	2	3.9	1.1	4.2
りん類	全りん	0.67	0.059	5.6	1.8	0.97	0.52
	りん酸態りん	0.24	0.029	5.6	1.6	0.9	0.52
塩素イオン	mg/l	6.5	1.9	34	12	4	7
大腸菌群数	MPN/100ml	2,400	220	(1100)	2,800	4,900	950

表2 降雨時(7/30)調査結果

検体No.		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.5-2	No.6	No.7
採水場所		南側沢	北側沢	取水沢	工場出口	敷地境界出口	敷地境界出口(追加)	橋の下	南・北沢合流後
項目									
pH		7.2	7	7.4	8.3	7.8	7.7	7.5	7.7
BOD	mg/l	1	<0.5	<0.5	8	11	11	2	0.9
ATU-BOD	mg/l	-	-	-	-	1.9	1.4	-	-
SS	mg/l	3	1	1	3	6	5	8	2
窒素類	全窒素	2.8	5.7	0.33	27	13	13	4.1	3.7
	アンモニア性窒素	0.19	0.12	0.02	22	6.3	7.3	0.46	0.09
	亜硝酸性窒素	0.056	0.015	0.005	0.31	0.17	0.18	0.084	0.089
	硝酸性窒素	1.8	5.6	0.24	1.3	3.7	4.1	2.7	3.3
りん類	全りん	0.14	0.039	0.018	2	0.83	0.83	0.33	0.18
	りん酸態りん	0.069	0.028	0.014	1.6	0.62	0.72	0.16	0.16
大腸菌群数	MPN/100ml	18,000	3,300	4,900	(160,000)	(92,000)	(28,000)	24,000	4,600

大腸菌群数は工場排水には適用されないため( )書き。



## 21. 伊豆沼・内沼の水生植物による水環境回復

水環境部 渡部正弘 萩原晋太郎 佐々木久雄

### 1. はじめに

県北部に位置する伊豆沼・内沼は湖水が滞留し、水質汚濁と浅底化が問題となっている。これまで流入負荷削減化対策等がいくつか実施されているが、環境省が公表した「COD でみた湖沼の水質下位水域」において平成 15, 16, 17, 18 年度と 4 年連続で全国ワースト 2 位となっている。汚濁負荷のうち約 25% は内部負荷であるという報告もあり内部生産を抑制するため沼に生息する水生植物に着目した。これまでヒシの室内実験を実施し水中からの栄養塩吸収能力が大きいことがわかったが、今年度は伊豆沼において主要水生植物の詳細な分布調査を実施したので、沼全体の植物の存在量と栄養塩の関係について考察する。

### 2. 方法

伊豆沼に 200m のメッシュを設定し、GPS で位置確認のうえ船上において数人の調査員により目視で各メッシュ内の水面における各水生植物の占める割合（植被率）を調べた。ハスについては群落の周縁部を航行し GPS の緯度経度により群落境界位置を地図上に記録した。

### 3. 結果と考察

近年の伊豆沼の主要水生植物は浮葉植物のヒシ、アサザ、ガガブタ、抽水植物のハスである。平成 10 年 8 月の大雨でハスがほとんどなくなったが、ここ数年は夏の台風による大雨もなかったためハスが急増している。

今年度の分布調査結果を図 1 に示す。伊豆沼全体での植被率の合計はハスが半分近く、ヒシは 2 割弱でアサザ、ガガブタは 1 割以下であった。また、沈水植物は沿岸域にわずかに見られただけであった。

これまでの底質栄養塩溶出及び水生植物吸収試験で、ヒシは底質から溶出した栄養塩を速やかに体全体から吸収することがわかっている。伊豆沼出口での水質データにおい

て、夏に底質からの栄養塩の溶出が大きいと考えられるのにもかかわらず、水中の無機態栄養塩濃度やクロロフィル a が少なくなっていることは、ヒシ等の浮葉植物による水中からの栄養塩の吸収が寄与しているためと推測される。

一方、伊豆沼・内沼はラムサール条約湖沼であり水生植物の保護は必要であるが、その賢明な利用のための適正管理は必要であると考えられている。水中の栄養塩吸収の優れているヒシ等浮葉植物や沈水植物については、植被率の高くなっている抽水植物ハスの一部と序々に置き換わる状態を整えるためある程度水生植物の管理を行っていく必要があると考える。これらの浮葉・沈水植物を増やしていくには、沼への流入負荷を減らすと共に外部からの導水を行い透明度の改善を図っていくことが重要である。

また、水生植物は水中の小動物等の隠れ場所ともなり、その群落の増加は生物多様性にも寄与するものと思われる。

このように、水生植物の活用による水質浄化は「環境にやさしい方法」と考えられる。今後、生態系に配慮した水生植物の配置を行っていくことが肝要である。

### 4. まとめ

ヒシ等の水生植物は、内部負荷の大きな原因となっている底質から水中に溶出する栄養塩を吸収し、水環境改善に効果的であると思われる。

今後、これらの水生植物の特性を考慮し、浄化能力を十分発揮できるよう適正に配置する等の取り組みが、伊豆沼の水環境回復につながるものと考えられる。

### 5. 謝辞

水生植物調査にご協力いただいた伊豆沼・内沼環境財団の方々に感謝いたします。

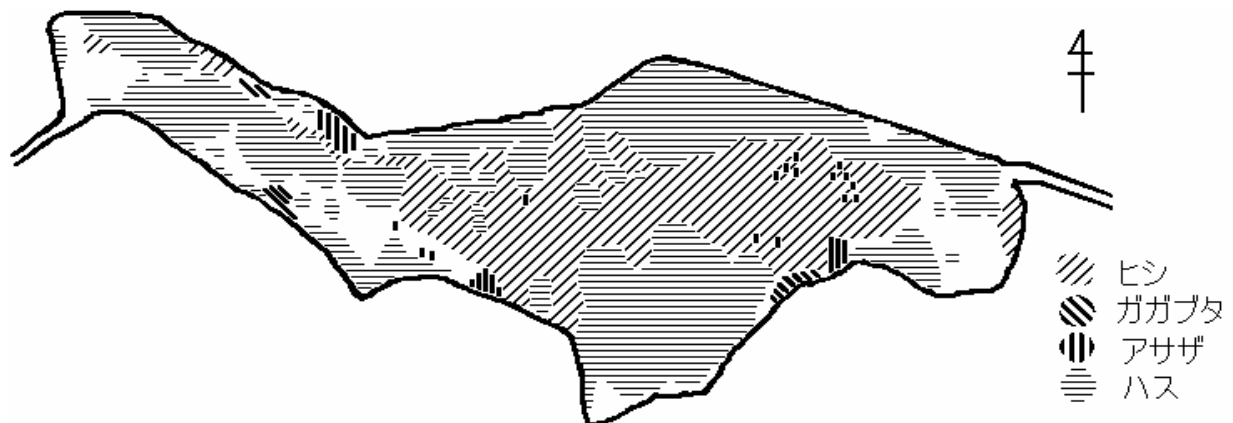


図1 伊豆沼の水生植物分布 (H19.8)

## 2.2. 鉛川水質監視調査結果

### - 平成14～18年度のまとめから -

水環境部  
栗原保健所  
環境対策課  
東北大学

清野 茂 小山孝昭 佐々木久雄  
大庭和彦  
四十物良一  
藤巻宏和

#### 1 背景と目的

宮城県北西部に位置する鉛川は北上川水系二迫川支流であり、約 1,200 年前に開発された国内屈指の鉛・亜鉛を産出した細倉鉱山(S62 年3月閉山)地帯を流れる。鉛川右岸は農用地土壌汚染対策地域(H3年 1 月一部解除)で、その原因は鉱山活動や露頭など地質由来の自然汚染と考えられている<sup>1)</sup>。

鉛川へ流入する坑排水の水質は坑廃水処理の高度化により改善されたものの、鉛川最下流では鉛が環境基準(0.01mg/L)を超過することがある。

平成 14 年5月に鉱山の放流水水質改ざん事件などの問題が発生し、栗原市(旧鶯沢町)・県・事業者(細倉鉱山を含む5社)の3者間で公害防止協定が締結された(H14 年9月)。その後も送泥管破損事故(H15 年1月)などが発生した。

そこで、県は平成 14 年度から5ケ年間、坑廃水処理施設やその周辺調査などの鉛川流域に関する種々な水質調査を実施した。本研究会の第23回<sup>2)</sup>では14年度から3ケ年間の湧水調査結果概要を報告し、第25回<sup>3)</sup>では湧水の水質特性と発生機構を明らかにした。今回は、5ケ年間における種々な水質調査データを解析し、鉛川の水質特性を検討したので報告する。

#### 2 調査概要

**2.1 調査方法** 調査は **精密調査**:各年4回(6・8・10・12月)鉛川及び二迫川の13～18ヶ所の定点で実施し、坑排水及びたい積場処理水を含む299検体 **通日調査**:各年1回鉛川(2～3ヶ所の定点)で午前11時から24時間後までの4時間毎に実施 **湧水調査**:鉛川上流から二迫川合流点までの約5.6kmについて56ヶ所で湧水調査を実施し、河床堆積物調査や堆積物の溶出試験も行った **周辺調査**:各年の精密調査時に鉛川及び二迫川の支川の計16地点で実施 **坑廃水処理工程調査**:14年度と18年度に坑廃水処理工程中の15～17工程水の調査である。

**2.2 測定項目及び測定方法** 測定項目はpH、ORP、EC、アルカリ度(0.01M 硫酸滴定法)、陽イオン・陰イオン(イオンクロマトグラフ法)、Pb・Cd・Zn の重金属類(原子吸光光度法)、Al・SiO<sub>2</sub>(オートアナライザー法)などであり、15項目成分で検討した。なお、現地では水温や流量を測定した。

#### 3 結果及び考察

**3.1 精密調査**:鉛川の水質は特異的で、鉛川最下流と本流の二迫川(新橋)を対比するとCd・Pb・Zn・Al・Fが著しく高く、SO<sub>4</sub>・Ca・Mg・Na・Kも高い。Cd・Pb・Znを除くと、鉛川の水質は坑排水及びたい積場処理水の水質を反映している。Pb・Cd・Znは河床堆積物中の脈石や鉱物から溶出する自然由来である。鉛川の河川水の重金属濃度は低下傾向にあり、坑廃水処理などの改善効果が現れていると考えられる。坑排水及びたい積場処理水中にはPb・Cd・Znは平成14年10月以来未検出であり、鉛川最下流でPbは環境基準超過することがあるものの、Cdは超過しなくなっている。Fは坑排水及びたい積場処理水中に数mg/L含有し、その原因は脈石の螢石(CaF<sub>2</sub>)が溶解するためである。鉛川最下流では環境基準(0.8mg/L)を超過している。

**3.2 通日調査**:流量・濃度に大きな変動は認められず、夜間における異常水質もなかった。

**3.3 湧水調査**:湧水の半数以上は河床湧水で、河床堆積物が埋積するハイポレックゾーン(河床間隙水域、略してHZ)を河川水や浅い地下水が出入りする水(略してHZ水)と露頭湧水に大別される。HZ水中の高濃度重金属類は、周辺井戸や地下水中に重金属類は未検出であるから、河川水や浅い地下水がHZ中の脈石や鉱物などとの接触により溶出し河川へ流出する発生機構によると推定された。

**3.4 周辺調査**:支川の富士沢・柳沢が鉱山の西部・東北部に当たり浸透水を集水するため重金属濃度は高い。その他の地点は水質異常を認めなかった。

**3.5 坑廃水処理工程調査**:坑廃水処理により、Cd・Pb・Znはほとんど除去されるが、Fは放流水中に2～3mg/L存在する。SO<sub>4</sub>・Fは坑内水由来、Ca・Mg・Na・Alは水処理剤に起因することが判明した。

#### 4 まとめ

鉛川の水質は自然由来の汚染があるものの、坑廃水処理などによる改善効果が現れている。

鉱山地帯の流域における特異的な水質特性は、鉱山地帯の水環境と流域住民の共生のための基礎となる知見の一つと考えられる。

#### 参考文献

- 1)宮城県(2007):平成19年度宮城県環境白書
- 2)小山ら(2005):第23回研究発表会要旨集
- 3)清野ら(2007):第25回研究発表会要旨集

## 23. 効果的な環境学習実践のための調査研究(第1報)

水環境部 小山孝昭 佐々木久雄  
企画情報部 佐々木俊行

### 1 はじめに

本県の環境教育の推進に関しては、平成3年3月に「宮城県環境教育基本方針」が策定され、また平成7年4月には「宮城県環境基本条例」(平成7年宮城県条例第16号)が施行されており環境教育施策を推進してきた。しかし、近年の環境教育に対する環境課題の国際化や社会構造の急激な変化への対応等の社会的要請に的確に対処するため平成18年3月に「宮城県環境教育基本方針」が改訂され、特に効果的な環境学習の実践手法、評価等が求められている。

水環境部では、環境学習に対する理念・考え方の普及啓発や自発的な環境保全活動の活性化を通して、深刻化・多様化する環境問題に対する理解を促進し「持続可能な社会づくり」に向けて、「地域環境力」の向上、あらゆる場での人材育成、ネットワークの形成などの推進に寄与するため「効果的な環境学習の実践のための調査研究」を2カ年計画で実施している。環境学習を実践する際の効果的な学習方法として体験型学習等の具体的な手法や、評価、情報の収集及び提供について、研究の一環として水環境部で今まで蓄積したデータ、技術を活用した環境修復型学習の推進を目標として支援を行った。今回は女川町立女川第四中学校の事例について概要を報告する。

### 2 環境学習の内容

女川第四中学校は、宮城県の牡鹿半島の北側で、東北電力女川原子力発電所の手前5kmほどの場所にあり、在校生16名の学校である。この地域は、浜が多いので五部浦地区と言われている。この学校では地域研究等各種学習活動を積極的に取り入れその中に環境学習も含まれている。

#### (1) 構成及び年間計画

女川第四中学校の環境学習では中学校、大学、県、企業、PTA、漁協等が連携して取り組んでおり、年度ごとに学習テーマを決めてそのテーマに沿った年間の学習計画を作成して進めている。なお、H19年度は「五部浦

湾～豊かな海の森づくり」～磯焼けとウニをテーマとして取り組んでいる。

#### (2) 学習内容

学習は知識と実践をバランスよく取り入れるように考えており、講師も東北大学、東京海洋大学の先生や企業担当者、食品等新商品開発者、県担当者等と多彩で多様な角度からの講話内容となっている。また、実習では磯焼け等の実態の観察やアカモク、ウニ等の実験材料の採取の時には地元漁協・父兄等の協力を得て参加者の安全の確保については十分に配慮して実施している。アカモクの養殖実験では当センター及び有識者の指導で生徒が採種方法や基床への種の散布作業について体験した。ウニの食性実験では東北大学の女川海洋生態フィールドセンターの施設を借りて同センターの職員の指導を受けて生徒が定期的にウニの重量等の測定を行っていた。

### 3 結果と考察

学習の成果について、校内では文化祭の際や環境学習の時間に発表し、特に環境学習の時間では大学の先生等から実験の結果に対する考え方や着眼点について指導助言もあり内容はレベルの高いものになっている。又、環境学習の実施回数が重なるにつれ生徒から講義や実習の内容について、数多く質問が提起されるようになり環境学習に対する積極的な姿勢が顕著になった。

### 4 まとめ

環境学習により、自分たちの生活している環境についてよく考え、その結果自分の将来について進学等積極的な選択することができるようになった生徒もいた。このような生徒が今後地域に戻れば健全な生態系の再生において持続的な活動が可能になるものと期待される。環境学習の効果として人間そのものに効果があったと評価できるが磯焼けが解消されたとか生態系が豊かになったなど直接環境の修復が成果として認められるような客観的な評価方法の確立を目指していきたい。