

## 6 研究発表抄録

## 化学物質分析、環境モニタリングに関する国及び国内外の 大学等研究機関との連携

岩手県環境保健研究センター 岩渕 勝己  
第 23 回日本水環境学会シンポジウム日本水環境学会 50 周年記念特別講演会  
(WEB 2020.09.09)

Collaboration with Ministry of the Environment and Domestic and Foreign Research Institutes and Universities on Chemical substance Analysis and Environmental Monitoring, Katsumi IWABUCHI (Iwate Prefectural Research Institute for Environmental Sciences and Public Health)

岩手県環境保健研究センターは、2001 年（平成 13 年）に新設され、以来、「県民の健康といわての環境を守るための科学的・技術的拠点」として、日々の業務に取り組んでいる。

当センターでは、日常の行政検査を行いながら、様々な研究課題にも取り組んでおり、中でも、環境省からの委託事業である「化学物質環境実態調査」の一環で行っている「化学物質分析法開発調査」においては、様々な新規化学物質の分析法の開発を行ってきた。この中で開発に取り組んだ「有機フッ素化合物」は、当センターのその後の環境科学分野の研究の方向性に大きく影響を与えることとなった。この物質をきっかけに、国立環境研究所（国環研）、国内外の大学等と連携し、様々な共同研究を実施してきた。

## 複数の遺伝子型が検出されたサポウイルスの集団感染事例について

○高橋知子<sup>1)</sup> 藤森亜紀子<sup>1)</sup> 高橋雅輝<sup>1)</sup> 高木弘隆<sup>2)</sup> 岡智一郎<sup>2)</sup> 梶田弘子<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> 岩手県環境保健研究センター、<sup>2)</sup> 国立感染症研究所、<sup>3)</sup> 岩手県食肉衛生検査所  
第 61 回日本臨床ウイルス学会 (WEB 2020.10.2~10.31)

岩手県内で 2018 年に、同一地域の小学校と保育園 (各 1 施設) で同時期に約 1 か月にわたり腹痛、嘔吐、下痢を主訴とする胃腸炎の集団感染事例が発生した。2019 年にも同一保育園で同様の事例があった。有症者糞便について、まず RT-qPCR でノロウイルスを、次に RT-PCR でノロウイルス、エンテロウイルス、サポウイルス、パレコウイルス、アストロウイルス、アイチウイルス、A 群ロタウイルス、C 群ロタウイルス、アデノウイルスの検出を行った。サポウイルスについてはさらに遺伝子群別 multiplex RT-PCR および RT-qPCR も実施し、RT-PCR 増副産物のダイレクトシーケンスにより、ウイルス遺伝子配列を決定した。ノロウイルスは、小学校事例で 3 検体が GII 陽性となり、うち 2 検体ではサポウイルスも検出された。サポウイルスは、2018 年の小学校事例 (6/16 検体)、保育園事例 (8/12 検体)、2019 年の保育園事例 (5/5 検体) で陽性となり、小学校事例ではノロウイルス (GII.2) とサポウイルスが、保育園事例ではサポウイルスのみ検出された。検出されたサポウイルスの遺伝子型は、2018 年の小学校事例で、GI.2(1)、GII.3(2)、GV.1(4)、同年の保育園事例で、GI.2(2)、GII.3(1)、GIV.1(1)、GV.1(7)、2019 年の同保育園事例で GII.3(4)、GII.1(1)であった。同一検体から最大 3 つの遺伝子型のサポウイルスが検出された例もあった。サポウイルス陽性者の年齢は 1~10 歳、糞便中のサポウイルス核酸量は 1g あたり  $10^4 \sim 10^{10}$  コピーであった。いずれの事例も当初、有症者数と比較してウイルス陽性率が低かったが、RT-PCR に加えサポウイルスの遺伝子群別 multiplex RT-PCR の追加実施が、さらなる検出率向上と 3 事例すべての複数遺伝子型株の同定に寄与した。いずれの事例も感染源は不明であったが、多様なサポウイルス株による胃腸炎集団感染が同一地域に連続して発生していたことを捉えることができた稀な事例である。

## 岩手県内における新型コロナウイルス感染症の発生状況

岩渕香織

第 47 回岩手県立病院臨床検査学会（盛岡市 2020.10.31）

今年 1 月に中国湖北省武漢で新型コロナウイルス感染症(以降 COVID-19)の患者が報告されて以降、COVID-19 は瞬く間に世界中に広がり現在も感染は継続している。10 月 7 日現在、全世界の患者数は 35,814,815 人、死亡者数は 1,049,854 人となっている (Johns Hopkins University)。岩手県は全都道府県で最後まで「報告数 0」であったが、7 月 29 日 1 例目の患者の報告があり、第 40 週までの患者数は 24 名となっている。今回は、岩手県内の発生状況と、新型コロナウイルス (SARS-CoV-2) 検査法について述べる。

患者数 24 名の性別は男性 15 名、女性 9 名と男性が多い。年齢層別は、10 歳未満 2 名 (8.3%)、20 代 7 名 (29.2%)、30 代 2 名 (8.3%)、40 代 8 名 (33.4%)、50 代 2 名 (8.3%) 60 代 3 名 (12.5%) である。月別の報告数は、7 月 4 名、8 月 15 名、9 月 4 名、10 月 1 名である。感染経路が推定されているのは 22 名 (家族内感染 8 名、職場内感染 5 名、県外患者との接触 6 名、県外での感染 2 名、勤務中に患者と接触 1 名) である。なお、幸いなことに医療従事者や高齢者施設関係者からの報告はない。また、重症者はなく、9 月までに報告された 23 名がすでに退院している。

SARS-CoV-2 の検査診断には、現在、遺伝子検査、抗原検査が実施されている。当センターでの SARS-CoV-2 の検査は、国立感染症研究所の病原体検出マニュアルによる方法で行っている。検体から RNA を抽出し、遺伝子領域 2 か所を特異的に検出する TaqMan プローブを用いたリアルタイム one-step RT-PCR 法により同定している。検体は、バイオセーフティーレベル (BSL) 3 検査室で感染性をなくし、BSL2 検査室で RNA 抽出を行い、試薬調製のうえ、当該 RNA を添加しリアルタイム PCR 装置にセットし反応させる。なお、検査を確実にを行うため 2 名以上で実施している。

SARS-CoV-2 に特化した試薬が多数市販されており、当該試薬を検査に導入する検査機関が増えている。RNA 抽出が不要な試薬 (島津製作所:2019 新型コロナウイルス検出キット等) あるいは自動分析装置に組み込まれている試薬 (ベックマン・コールター: Xpert Xpress SARS-CoV-2 「セフィエド」等)、LAMP 法試薬 (栄研化学: Loopamp 新型コロナウイルス検出試薬) などが市販されている。LAMP 法は、反応時間が短い (35 分から 50 分程度) という利点があるが、偽陽性となる例が指摘されている。また、抗原検査については、無症状者に対しての使用は推奨されていないので注意が必要である。いかなる検査法においても原理や注意事項を確認し、検出感度や非特異反応の把握をしておくことが必要である。COVID-19 については研究開発され新しい知見が日々更新されることから、正しい情報を収集することも必要である。

インフルエンザのシーズンとなり、SARS-CoV-2 の検査が増えることが推測される。検査法や判定結果の疑問点がありましたら、ご遠慮なく当センター保健科学部 (019-656-5669) までお問い合わせください。

参考: 新型コロナウイルス感染症 (COVID-19) 病原体検査の指針第 1 版

## LC-MS/MS 及び TOF/MS によるチョウセンアサガオ食中毒の原因究明

○宮手公輔、中南真理子

第 57 回全国衛生化学技術協議会 年会 (WEB 2020. 11. 09-10)

## [目 的]

令和元年 10 月 16 日、県内でチョウセンアサガオの誤食による食中毒が疑われる事案が発生した。本事案では、患者宅の畑で採取したゴボウ様の植物根を使って鍋料理を作り、家族 5 人で喫食したところ、嘔吐、瞳孔散大、意識混濁等の症状が発現し 5 人全員が救急搬送され入院となった。10 月 18 日に発症者の居住地を所管する保健所から当センターに喫食残品等のアトロピン及びスコポラミンの試験依頼があった。

今般、保健所からの依頼検査と併せて、健康危機事案発生時の原因究明手法の検討を行うため、LC-TOF/MS を用いて両成分の推定を試みたことから、食中毒の分析事例と併せて報告する。

## [方 法]

## I LC-MS/MS による定量試験

## 1. 試薬および器具

アトロピン硫酸塩一水和物はナカライテスク製 (特級)、スコポラミン臭化水素酸塩三水和物は東京化成工業製、メタノールは関東化学製 (LC/MS 用) を使用した。

## 2. 検体

鍋の内容物 (食品残品) : 具と汁に分けて分析  
植物根 4 本 (食中毒発生家庭の台所に置かれていたもの) : 4 本それぞれを分析

## 3. 抽出方法

粉碎した試料 (5g~10g) を 50mL PP 試験管に採りメタノール 20mL を加え、11,000rpm で 1 分間ホモジナイズした後、遠心分離 (3,500rpm, 5min) し、上澄を 50mL メスフラスコに分取した。残渣にメタノール 20mL を加えて抽出操作を繰り返し、上澄を 50mL メスフラスコに合わせ入れてメタノ

ールで 50mL に定容した。この液 3mL を Captiva ND Lipids に採り、遠心ろ過 (3,000rpm, 3min) して適宜希釈したものを機器測定溶液とした。

## 4. LC-MS/MS 測定条件

機器測定条件を Table 1 に示す。

定量試験の試料中の濃度は、絶対検量線法で求めた。5-100ng/mL の範囲の 5 点で作成した混合標準液の検量線の  $r^2$  値は、アトロピン及びスコポラミン共に 0.999 であり良好な直線性が得られた。

## II LC-TOF/MS による成分推定分析

## 1. 検体及び抽出方法は I と同様とした。

## 2. LC-TOF/MS 測定方法

機器測定条件を Table 2 に、対象成分を Table 3 に示す。成分の推定は次の手順により行った。

- ① プリカーサイオンの XIC より各成分のピークを確認
- ② ①でピーク検出した成分の組成解析

Table 1. LC-MS/MS 測定条件

LC	機 器 : Agilent社製 HP1100			
	移 動 相 : A液…10mMギ酸アンモニウム、B液…MeOH			
	グラジエント : 0.min(95:5) → 2min(95:5) → 3min(70:30) → 20min(5:95) → 30min(0:100) → 40(0:100) → 40.1(95:5) → 50min(95:5)			
	流 速 : 0.200mL/min			
	カ ラ ム : Imtakt Scherzo SM-C18 150×2mm 3μm			
	カラム温度 : 40°C			
	試料注入量 : 5μL			
MS	機 器 : AB Sciex社製 API4000			
	イオン化方式 : ESI(+)			
	Ionspray voltage : 5500V			
	Ion source temp : 300°C			
	MRM 条件 :			
		化合物	Precursor ion	Product ion
		atropine	290.1	124.0
		scopolamine	304.0	138.0

Table 2. LC-TOF/MS 測定条件

LC	機 器 : AB Sciex社製 EXionLC AD
	※ その他分析条件はTable 1と同じ
MS	機 器 : AB Sciex社製 X500R
	イオン化方式 : ESI(+)
	Ionspray voltage : 5500V
	Ion source temp : 350°C
	測定モード : IDA
	測定範囲 : Precursor ion 100-1000 $m/z$ Product ion 50-1000 $m/z$

Table 3. LC-TOF/MS 分析対象 植物性自然毒標準品成分

成分	分子式	精密質量	成分	分子式	精密質量
1 lycorine	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub>	287.116	8 mesaconitine	C <sub>33</sub> H <sub>45</sub> NO <sub>11</sub>	631.299
2 scopolamine	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	303.147	9 hyaconitine	C <sub>33</sub> H <sub>45</sub> NO <sub>10</sub>	615.304
3 galanthamine	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	287.152	10 aconitine	C <sub>34</sub> H <sub>47</sub> NO <sub>11</sub>	645.315
4 atropine	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	289.168	11 jesaconitine	C <sub>33</sub> H <sub>45</sub> NO <sub>12</sub>	675.326
5 colchicine	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>6</sub>	399.168	12 alpha-solanine	C <sub>45</sub> H <sub>73</sub> NO <sub>15</sub>	867.498
6 galanthaminon	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>	301.131	13 alpha-chaconine	C <sub>45</sub> H <sub>73</sub> NO <sub>14</sub>	851.503
7 demecolcine	C <sub>21</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>5</sub>	371.173			

## [結果・考察]

### I LC-MS/MS による定量試験

添加回収試験結果を Table 3 に、試料中アトロピン及びスコポラミン濃度を Table 4 に示す。

アトロピン及びスコポラミンの最低中毒量は、それぞれ 70  $\mu$ g/kg 及び 14  $\mu$ g/kg と言われており、体重 50kg の人であればアトロピン 3,500  $\mu$ g、スコポラミン 700  $\mu$ g の摂取で中毒症状を発症する。有症者の正確な喫食量は不明であるが、今回の事案の鍋では 30g 程度の摂取でスコポラミンの最低中毒量を超える結果であった。

Table 4. 添加回収試験結果 (回収率% (CV%))

	atropine	scopolamine
ごぼう	86.3% (0.65%)	82.3% (2.2%)
とん汁	102.6% (5.2%)	87.9% (3.4%)

Table 5. 試料中アトロピン及びスコポラミン濃度 ( $\mu$ g/g)

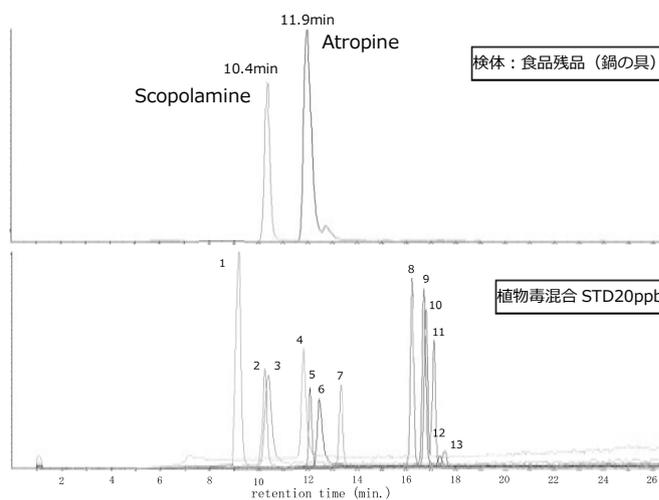
	atropine	scopolamine
具	38.5	26.3
汁	35.0	25.6
根 1	471	689
根 2	489	632
根 3	354	595
根 4	375	610

### II LC-TOF/MS による成分推定分析

#### ① プリカーサイオンの XIC によるピーク確認

全検体のプリカーサイオン XIC においてアトロピン及びスコポラミンの XIC にピークを検出した。なお、XIC によるピークの確認は、事前に標準品で検出できることを確認している Table 3 の成分について行ったが、全検体ともアトロピン及びスコポラミン以外の XIC にピークは検出されなかった。また、別に行った LC-MS/MS においても、全検体ともアトロピン及びスコポラミンのみ含有していることを確認している。

例として検体(具)及び Table 3 の自然毒混合標準溶液(20ppb)の分析の XIC を Fig. 1 に示す。



\* クロマトグラム中の番号は Table 5 の化合物を指す。 \* width 0.01 Da ( $\pm$ 0.005Da)

Fig. 1. TOF MS chromatograms (XIC of Precursor ion)

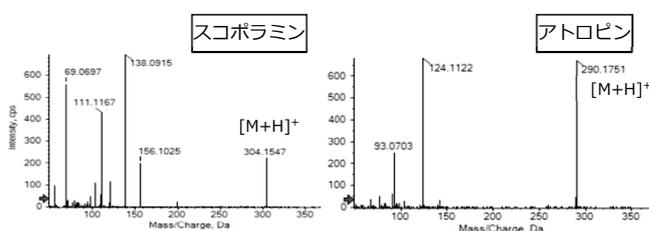


Fig. 2. MS/MS spectra

#### ② 成分の組成解析

IDA 分析で取得したアトロピン及びスコポラミンの MS/MS スペクトルを Fig. 2 に示す。

組成解析よりアトロピン及びスコポラミンの含有が推測された。

#### [まとめ]

LC-MS/MS による定量分析により、アトロピン及びスコポラミンの含有が認められたことから当該食中毒はチョウセンアサガオの誤食によるものと断定できた。

今回、初めて LC-TOF/MS による成分の推定を試みたところ、プリカーサイオンの精密質量と組成解析から各成分の含有可能性を察知することができた。健康危機事案発生時、LC-TOF/MS でスクリーニングすることで、早い段階で原因物質を推測できる可能性があり、今回、その有用性が確認できた。

今後、LC-TOF/MS を用いて他の食品(調理品)や成分での検証を進め、食中毒等の原因究明手法のひとつとして利用可能であるか更に検討していく。

## 二枚貝中に含有する麻痺性貝毒の類縁体に関する研究

○沼野 聡<sup>1,2</sup>、工藤 雄大<sup>2,3</sup>、長 由扶子<sup>2</sup>、山下 まり<sup>2</sup><sup>1</sup>岩手県環境保健研究センター, <sup>2</sup>東北大学大学院農学研究科, <sup>3</sup>東北大学学際科学フロンティア研究所

第 57 回全国衛生化学技術協議会 年会 (WEB 2020.11.09-10)

## 【目的】

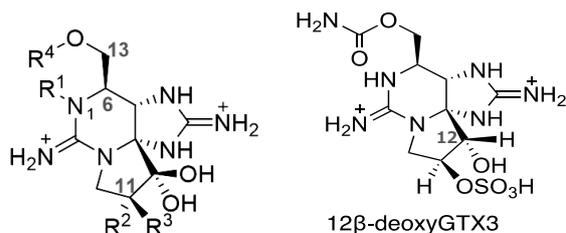
麻痺性貝毒 (paralytic shellfish toxins, PSTs) は、フグ毒の tetrodotoxin と同様に、神経や筋肉細胞に存在する電位依存性 Na<sup>+</sup>チャンネルを阻害する神経毒である。岩手県沿岸では、毎年春から秋にかけて PSTs を産生する有毒渦鞭毛藻 (*Alexandrium* 属) が発生し、二枚貝などのフィルターフィーダーの餌となり、毒化させることが知られている。近年、日本近海において、麻痺性貝毒の高毒化と長期化が問題となっているが、二枚貝の監視体制が整備されているため、流通した二枚貝による食中毒事例は稀なものとなっている。

国際的な PSTs の検査方法であるマウス毒性試験 (MBA, 単位:MU/g) は、抽出液に含有する毒成分を総合的に評価する手法であるため、各成分の詳細なデータを得ることが出来ない。

そこで、演者らは、先行研究<sup>1-2)</sup>を参考にして、LC-MS/MS を用いた PSTs 測定を検討し、主要成分 (Fig. 1) を一斉に分析可能であることを、第 54 回年会 (奈良, 2017 年) において発表した<sup>3)</sup>。さらに、減衰指標の候補として、我が国で未検討であった PSTs 代謝物 (Mtoxin, M1, 3, 5) について、第 56 回年会 (広島, 2019 年) において発表した<sup>4)</sup>。

LC-MS/MS による PSTs 測定は、迅速かつ正確な方法であり、現在世界的にバリデーションが進んでいる<sup>5)</sup>。しかし、市販の標準品で同定出来るピーク以外にも未同定の PSTs 関連化合物と思われる多くの成分の存在が示唆されている (Fig. 2)。

本発表では、これまで未同定だった PSTs の類縁体や代謝物について検証したので報告する。



化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	比毒性 (MU/μmol)
C1	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	C(O)NHSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15
C2	H	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C(O)NHSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	239
GTX1	OH	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	C(O)NH <sub>2</sub>	2468
GTX2	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	C(O)NH <sub>2</sub>	892
GTX3	H	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C(O)NH <sub>2</sub>	1584
GTX4	OH	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C(O)NH <sub>2</sub>	1803
GTX5	H	H	H	C(O)NHSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	160
GTX6	OH	H	H	C(O)NHSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	180
dcGTX2	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	H	1617
dcGTX3	H	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	1872
dcSTX	H	H	H	H	1274
STX (測定対象外)	H	H	H	C(O)NH <sub>2</sub>	2483

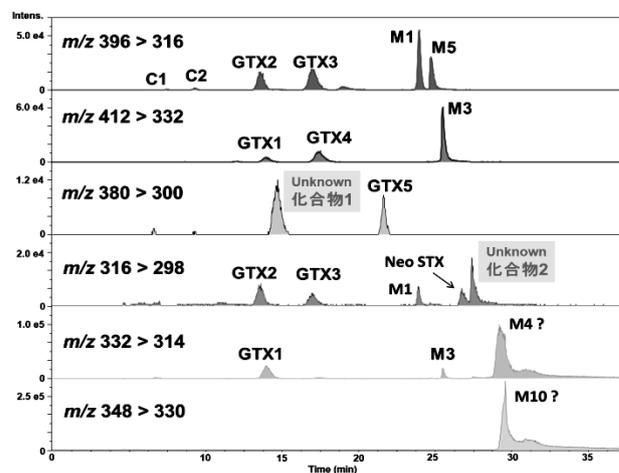
Fig. 1. 主要な PSTs の構造式および比毒性<sup>6)</sup>

Fig. 2. PSTs を含有する県産ホタテガイの分析例

## 【方法】

## 1. 試薬

PSTs 標準品は、カナダ NRC 社の C1-2、GTX1-4、GTX2-3、GTX5-6、dcGTX2-3、dcSTX を用いた。

## 2. 試料

試料は、岩手県産のホタテガイとアズマニシ

キ (2017年~2019年採取、県水産技術センターより提供) の中腸腺を既報<sup>3)</sup>に準じて抽出した。

### 3. 装置及び分析条件

既報<sup>3-4)</sup>の条件を用いた (Table 1)。

Table 1. 装置及び測定条件

LC:	Agilent 1100series
カラム:	TSKgel-Amide80 (150mm×2.0mm i.d., 2µm)
移動相:	(A) 0.05% HCOOH + 10mM CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> (B) MeCN
グラジエント条件:	Time (min) 0 11 20 24 26 30 31-40 B (%) 75 75 45 45 35 35 75
流速:	0.2 mL/min
注入量:	5 µL
MS:	ABSciex API4000
イオン化モード:	ESI positive

## 【結果】

### ① . 12β-deoxyGTX3 の同定

Fig. 2 の化合物 1 は、先行研究<sup>7)</sup>より 12β-deoxyGTX3 であると推測した。藍藻 *Anabaena circinalis* (TA04) から単離された C1&2 から化学誘導し、NMR で構造を確認したものを標準品とした。12α体と 12β体を判別するために、TOF-MS でカラムスイッチング法<sup>7)</sup>により測定した結果、ホタテガイは 12β-deoxyGTX3 を含有していることが分かった (Fig. 3)。二枚貝からの同定は、当研究が初めてである。

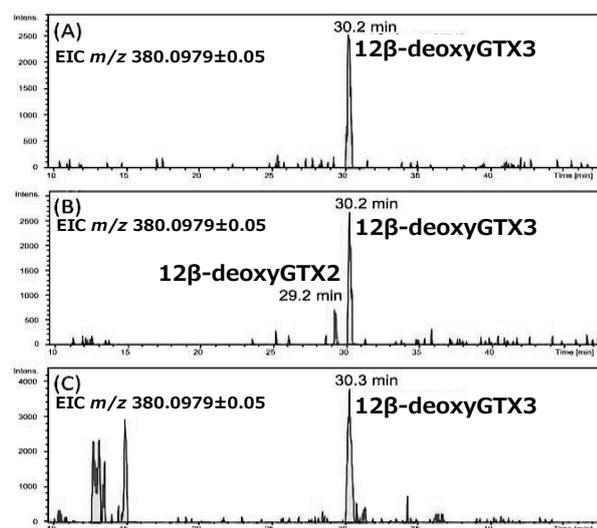


Fig. 3. ホタテガイ中の 12β-deoxyGTX3

(A : 12β-deoxyGTX3 標準品、B : 12α及びβ-deoxyGTX3 混合標準品、C : ホタテガイ)

また、ホタテガイと同じ海域で採取したアズマ

ニシキを Table 1 条件で測定し、12β-deoxyGTX3 の含有を確認した (Fig. 4)。

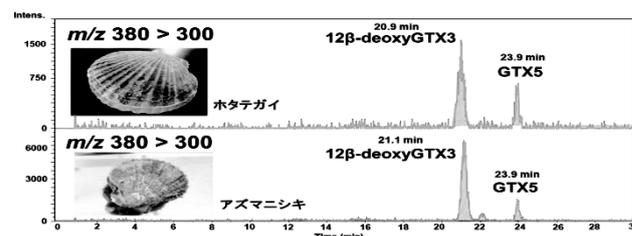


Fig. 4. アズマニシキ中の 12β-deoxyGTX3 の確認

### ② . M2 の同定

Fig. 2 の化合物 2 は、先行研究<sup>8)</sup>より M2 であると推測した。これまで演者らは、M1 と M3、M5 を単離し、NMR で構造を確認している。

今回は、渡邊らの方法<sup>9)</sup>を参考に、単離した M1 を 0.13M 塩酸条件下で加熱することで、13位末端スルホカルバモイル基の脱硫酸により、定性用の M2 標準品を調製した (Fig. 5)。

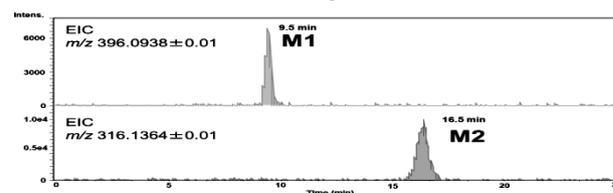


Fig. 5. M1 から M2 への変換試験 (TOF-MS を用いた isocratic 測定)

ホタテガイ抽出液を測定し、調製した標準品とリテンションタイムや MSMS パターンが一致したことから、化合物 2 を M2 であると同定した。

## 【まとめ】

LC-MS/MS を用いた PSTs 測定は、代謝物も含めて網羅的にデータを取得出来るメリットを有する。近年、他衛生研究所においても PSTs 研究が開始しており、当発表が未知ピークを同定していく際の参考となれば幸いである。

## 【参考文献】

- 1) Dell' Aversano, C. et al., *J. Chromatogr. A* **2005**, 1081, 190-201.
- 2) 仲谷 正, 第 47 回 全国衛生化学技術協議会 年会 講演集, **2010**
- 3) 沼野 聡, 第 54 回 全国衛生化学技術協議会 年会 講演集, **2017**
- 4) 沼野 聡, 第 56 回 全国衛生化学技術協議会 年会 講演集, **2019**
- 5) Turner, A. D. et al., *J. AOAC Int.* **2015**, 98, 609-621.
- 6) Oshima.Y. et al., *J. AOAC* **1995**, 78, 528-532.
- 7) Minowa.T, Cho.Y, Mari.Y. et al., *Toxins*, **2019**, 11, 539
- 8) Li, A. et al., *Food addit. Contam., Part A* **2012**, 29, 1455-1464.
- 9) Watanabe.R. et al., *Mar. Drugs*, **2011**, 9, 466-477

## 岩手県内光化学オキシダント濃度の長期的評価と地域内変動

○佐藤 卓<sup>1)</sup> 多田敬子<sup>2)</sup>

1) 岩手県環境保健研究センター

2) 盛岡広域振興局保健福祉環境部

第47回 環境保全・公害防止研究発表会(盛岡市 2020. 11. 19)

### 1 はじめに

本研究では、環境省が示している新指標である光化学オキシダント(以下、「Ox」という。)濃度に係る長期的評価により本県のOxの現況を解析するとともに、県内5つの監視地域の中でもかなり広い監視地域である盛岡・二戸地域及び沿岸地域におけるOx濃度の地域内変動について調査し、分析を行った。



図1 Ox監視地域(岩手県)

### 2 方法

#### (1) 新指標によるOx濃度の評価

Ox濃度の常時監視データ(昭和59年度～平成31年度)を利用し、新指標である「Ox濃度8時間値の日最高値の年間99パーセンタイル値の3年平均値」を算出し、長期的推移を検討した。

#### (2) 盛岡・二戸地域及び沿岸地域におけるOx濃度の地域内変動

盛岡・二戸地域において、現在Ox濃度を測定していない二戸市荷渡局にOx自動測定器(予備機)を設置して従局とし、平成28年4月から平成29年1月のデータを、

主局である盛岡市津志田局のデータと比較した。同様に、沿岸地域において、久慈市八日町局を従局とし、平成29年4月から12月のデータを、主局である宮古市横町局のデータと比較した。(測定局位置は図1を参照。)

#### ア Ox測定値の比較

調査対象地域において、それぞれ主局と従局の1時間値の日平均値及び日最大値について、測定月毎に濃度を比較した(paired T-test)。

#### イ 環境基準を超過した時間の比較

##### (ア) 環境基準超過時間数及び日数

Oxに係る環境基準(6時から20時の時間帯で、1時間値が60ppb以下であること。)を超過した時間がある月について、主局と従局の環境基準を超過した時間数及び日数を月毎に比較した( $\chi^2$ -test)。

##### (イ) 環境基準評価の適合状況

主局の環境基準評価が、従局の環境基準評価をどの程度正確に予測しているかを以下の項目により、解析した。

- ・感度: 実際に従局が基準超過した時間のうち、主局が基準超過した時間の割合
- ・特異度: 実際に従局が基準適合した時間のうち、主局が基準適合した時間数の割合
- ・基準超過の中率: 主局が基準超過した時間のうち、従局が基準超過した時間の割合
- ・基準適合の中率: 主局が基準適合した時間のうち、従局が基準適合した時間の割合

統計解析アプリケーションはR ver. 3. 8. 2を利用した。

#### ウ 気象データの比較

それぞれの局における気象平年値算定期間(1981年～2010年)の年間降水量、年平均気温及び年間日照時間を比較した(T-test)気象データは、アメダス4)を利用した。

### 3 結果と考察

#### (1) 新指標によるOx濃度の評価

岩手県及び全国各地域におけるOx新指標値の経年変化を図2に示す。岩手県においては、平成21年度に最大

値を示したが、その後横ばいの傾向にある。新指標値が日最高値の年間最高値を示していることに注目すると、本県の新指標値は全国と比較してかなり低濃度であること、また、本県では過去に「注意報」が発令されたことがないこと等をなどから、本県においては高濃度の0xによる影響は少ないと考えられる。

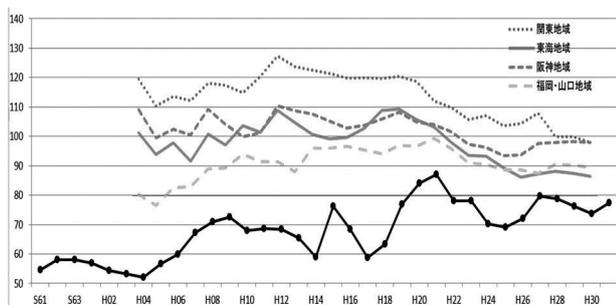


図2 岩手県及び全国の0x新指標値の経年変化

## (2) 盛岡・二戸地域及び沿岸地域における0x濃度の地域内変動

### ア 0x測定値の比較

盛岡・二戸地域（荷渡局と津志田局との比較）において、日平均値は6～9月及び1月、日最大値は5～9月及び12～1月に両局の0x測定値に有意な差が認められた。

沿岸地域（八日町と横町局の比較）において、日平均値は5～9月及び12月、日最大値は6～9月に両局の0x測定値に有意な差が認められた。

### イ 環境基準を超過した時間の比較

#### (ア) 環境基準超過時間数及び日数

盛岡・二戸地域では、環境基準超過時間数について4月と6月で有意な差が認められたが、環境基準超過日数では有意な差が認められた月はなかった。

沿岸地域では、環境基準超過時間数について5月と7月で有意な差が認められたが、環境基準超過日数では有意な差が認められた月はなかった。

#### (イ) 環境基準評価の適合状況

それぞれの地域の環境基準評価状況の感度、特異度、基準超過の中率及び基準適合的中率を表1に示す。

両地域とも特異度（従局が基準適合のときに主局が基準適合である割合）はそれぞれ96.9%及び99.2%と高いものの、感度（従局が基準超過のときに主局が基準超過である割合）はそれぞれ44.7%及び34.5%と低い値であった。これは、従局の基準超過を、主局のデータから正しく評価する割合が半分以下であることを示している。また、環境基準値（0x濃度60ppb）に注目し、環境基準を超過

または適合した時間数で主従両局を比較すると、両地域とも感度が50%以下と低く、主局の測定値で従局の環境基準超過・適合を判定することは難しいと考えられる。環境基準値が1時間値60ppb以下という比較的高い濃度であることから、両地域とも0x高濃度時には、主局よりも従局のほうが、より高濃度である時間が多いことが示唆された。

表1 環境基準評価の地域内変動

	盛岡・二戸地域	沿岸地域
感度	44.7%	34.5%
特異度	96.9%	99.2%
基準超過の中率	47.9%	76.5%
基準適合の中率	96.4%	95.5%

### ウ 気象データの比較

両地域とも、年間降水量、年平均気温及び年間日照時間いずれの値も両局間で有意な差が認められた。

## 4 まとめ

本県の0xの現況について、長期的評価指標により解析した結果、汚染状況はほぼ横ばいで推移していることがわかった。

盛岡・二戸地域及び沿岸地域において、複数の自動測定器を臨時に設置し、地域内変動を調査した結果、地域内の測定局間で測定値に有意な差が認められたこと、また、環境基準評価に差が認められたこと等から、新たな0x測定局の設置が必要と考えられた。

## 5 参考文献

- (1) 環境省，平成30年度大気汚染物質（有害大気汚染物質等を除く）に係る常時監視測定結果，<https://www.env.go.jp/air/osen/math30taikiosenjoyofull.pdf>，10（2019）
- (2) 環境省水・大気環境局大気環境課長通知，光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示すための指標に係る測定値の取り扱いについて，（2016）
- (3) 環境省水・大気環境局，大気常時監視マニュアル第6版 第2章 測定局，10（2010）
- (4) 板野泰之ら，ベイズ統計手法による都市大気オゾンの日内変動と季節変動の分離評価，大気環境学会誌，46：179-186，（2011）

## LC-MS/MS を用いた麻痺性貝毒分析

○沼野 聡<sup>1,2</sup>、加賀 克昌<sup>3</sup>、工藤 雄大<sup>2,4</sup>、山下 まり<sup>2</sup>

1 岩手県環境保健研究センター、2 東北大学大学院農学研究科、

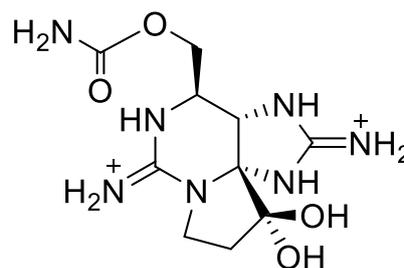
3 岩手県内水面水産技術センター、4 東北大学学際科学フロンティア研究所

令和 2 年度 全国食品衛生監視員 研修会 (WEB 2020. 11. 24-27)

令和 2 年度 漁場環境保全関係 研究開発推進会議 赤潮・貝毒部会 東日本貝毒分科会  
(仙台市 2020. 11. 24)

### 1. はじめに

麻痺性貝毒 (paralytic shellfish toxins, PSTs) は、電位依存性ナトリウムイオンチャネルを特異的に阻害する強力な神経毒である。サキシトキシン (STX, 1) を代表として、ゴニオトキシン (GTX) 類や C トキシン類など 50 種以上の類縁体が知られている。近年、日本近海において、貝類の高毒化や毒蓄積の長期化が問題となっている。しかし、現在、我が国の公定法はマウス毒性試験法であり、PSTs の上昇期および減衰期における各類縁体の詳細な経時変化は報告例が少ない。そこで、これまでに報告された PSTs の LC-MS/MS 法<sup>1-2)</sup> を改良し、PSTs の主要毒に加えて、PSTs の代謝物とされる M トキシン類<sup>3)</sup> も数種含めて分析することを目指した。本研究は、試験用に養殖されたホタテガイを用い、中腸腺の毒成分の経時的な組成比変化について知見を得ることを目的とした。



Saxitoxin (1)

### 2. 方法

PSTs 生産渦鞭毛藻 (*Alexandrium* 属) が発生する岩手県沿岸の海域で養殖されたホタテガイを、2017 年から 2018 年にかけて、定期的に採集した。検体から中腸腺のみを切り出し、希塩酸中加熱抽出した毒成分を、HILIC-MS/MS で定性および定量分析した。一部の類縁体は、高分解能 LC-TOF-MS で測定し、同定した。

### 3. 結果・考察

養殖ホタテガイに蓄積した毒成分の組成比は、これまで報告されているように GTX 類が全体の 8 割以上、C トキシン類が 2 割程度で構成されていた。PSTs の上昇期および減衰期における濃度変化は、C トキシン類よりも GTX 類の方が大きいことが分かった。また、M トキシン類と推定した成分は、PSTs の上昇期より複数観察され、C トキシン類の代謝物と考えられた。一方で、他の毒成分は、含有量が少ないことから、今後更に検証が必要と考えられた。

#### [References]

1. Dell' Aversano, C. *et al.*, *J. Chromatogr. A.* **2005**, 1081, 190-201.
2. Turner, A. D. *et al.*, *J. AOAC. Int.* **2015**, 98, 609-621.
3. Ding, D. *et al.*, *J. Agric. Food Chem.* **2017**, 65, 5494-5502.

## MF 法による環境水の大腸菌数測定において誤検出の恐れがある グラム陽性球菌について

山中 拓哉

令和 2 年度衛生・環境業務研究発表会（盛岡市 2021. 1. 28）

### 1 はじめに

公共用水域における糞便汚染の指標となる環境基準項目としては、大腸菌群数（最確数）が現在用いられているが、環境省はより適切に糞便汚染を捉えられる指標として大腸菌数を導入することを検討しており、平成 23 年に各自治体に対し、基準設定に必要なデータ収集の協力依頼についての通知を发出している。これ以降、専門委員会や自治体に関するアンケートを経て、基準の見直しに向けての動きが進行しているところである（表 1）。

表 1 環境基準の大腸菌数への変更へ向けての動き

日付	表題	内容
H23.3.24	平成23年3月24日付環水大水発第110324001号 「要測定指標の測定について」	各自治体に対し、大腸菌数測定に関するデータ収集を要請
H30.10.31	中央環境審議会水環境部会 生活環境項目環境基準専門委員会（第9回）	衛生指標としての大腸菌群数と大腸菌数について審議
R2.10.16	環境基準の見直しに係るアンケート	各自治体に対し、衛生指標見直しに関するアンケートを実施
R3.2月	中央環境審議会水環境部会 生活環境項目環境基準専門委員会（予定）	衛生指標としての大腸菌群数と大腸菌数について審議する予定

当所でも通知に記載された特定酵素基質寒天培地を用いたメンブランフィルター（MF）法による大腸菌数測定を実施している。本法において大腸菌は青色のコロニーとして検出されるが、検査において青色を呈するものの大腸菌ではないグラム陽性球菌からなる小型のコロニーが検出される事例がしばしば見られた。このようなコロニーの存在は大腸菌数の過剰報告へとつながる恐れがあるため、これらの菌株を分離し性状等についての解析を実施した。

### 2 実験方法

2017～20 年度に岩手県内の公共用水域（河川、海域、ダム）から採取された検水をポアサイズ 0.45μm のセルロース混合エステル MF でろ過し、特定酵素基質寒天培地上に貼付後、35℃で 22 時間培養した。所見より大腸菌でないことが疑われる小型の青色コロニーから菌を 29 菌株分離し、グラム染色、菌種同定および MF 上における増殖について解析を行った。本発表においては特定酵素基質寒天培地としてアガートリコロール（エルメックス）を使用した。他社製の培地においても同様の結果が得られる事を確認している。

### 3 結果

#### (1) 青色小コロニーの出現率

2017 年度に MF 法による大腸菌数検査を実施した河川水 772 検体を調査したところ、約 28%の 215 検体において、所見より大腸菌でないことが疑われる小型の青色コロニーが認められた。

#### (2) 分離菌株の解析

上記所見を示すコロニーから 29 菌株を分離したところ全て大腸菌ではなくグラム陽性球菌であった。

これらの菌株について同定キットを用いて解析した結果、25 株が *Staphylococcus* 属であり、環境中に常在する菌種であることが判明した（表2）。

### (3) 増殖における MF の影響

分離菌株 9 株について培地に貼付した MF 表面で培養したものと培地表面で培養したものの増殖状態を比較した。その結果、解析を行った全ての菌株において、MF 上での増殖促進が認められた（表2）。これに対し大腸菌、大腸菌群に関しては MF の有無は影響せず両方で同程度の増殖が見られた。

表2 選択分離培地上に発育した青色小コロニーから分離された菌株

検体採取日	種類	グラム陽性球菌	菌種*	MFによる増殖促進
H29.6.21	河川	○	<i>Staphylococcus xylosus</i>	○
H29.7.4	海域	○	<i>Staphylococcus hominis</i>	○
H29.7.19	河川	○	<i>Staphylococcus cohnii</i>	○
H29.9.6	河川	○	<i>Staphylococcus cohnii</i>	○
H29.11.8	河川	○	<i>Staphylococcus xylosus</i>	未実施
H29.11.28	海域	○	<i>Staphylococcus warneri</i>	未実施
H30.1.17	河川	○	<i>Staphylococcus cohnii</i>	未実施
H30.5.9	河川	○	<i>Staphylococcus warneri</i>	未実施
H30.5.9	河川	○	<i>Staphylococcus cohnii</i>	未実施
H30.5.15	ダム	○	<i>Staphylococcus warneri</i>	未実施
H30.6.20	河川	○	<i>Staphylococcus warneri</i>	未実施
H30.6.27	河川	○	<i>Staphylococcus cohnii</i>	未実施
H30.7.3	海域	○	<i>Staphylococcus saprophyticus</i>	未実施
H30.7.3	海域	○	<i>Staphylococcus warneri</i>	未実施
H30.7.3	海域	○	<i>Staphylococcus saprophyticus</i>	未実施
H30.7.4	河川	○	<i>Staphylococcus haemolyticus</i>	未実施
H30.7.18	河川	○	<i>Staphylococcus xylosus</i>	未実施
H30.7.18	河川	○	<i>Staphylococcus xylosus</i>	未実施
H30.7.18	河川	○	<i>Staphylococcus gallinarum</i>	未実施
H30.7.18	河川	○	<i>Staphylococcus xylosus</i>	未実施
H30.7.18	河川	○	<i>Staphylococcus cohnii</i>	未実施
H30.8.8	河川	○	<i>Staphylococcus cohnii</i>	未実施
H30.8.8	河川	○	<i>Staphylococcus xylosus</i>	未実施
R1.5.14	ダム	○	<i>Staphylococcus warneri</i>	未実施
R2.11.4	河川	○	同定不能	○
R2.11.4	河川	○	同定不能	○
R2.11.4	河川	○	<i>Aerococcus viridans</i>	○
R2.11.4	河川	○	同定不能	○
R2.11.4	河川	○	<i>Staphylococcus xylosus</i>	○

\*キット試薬（ID32スタファピ、N-IDテストSP-18）により同定

## 4 考察

MF 法による公共用水域の大腸菌数検査時にみられる青色小コロニーはグラム陽性球菌であることが判明した。本菌はトリコロール寒天培地において増殖抑制を受けたが、培地に貼付した MF 上で培養した場合は増殖が見られた。この原因としては培地に含まれるラウリル硫酸ナトリウムによるグラム陽性菌に対する増殖阻害効果が MF によって軽減されていることが考えられる。

グラム陽性球菌が大腸菌と誤判定された場合、大腸菌数の過剰報告につながる可能性があることから、本事例については検査法における問題点として環境基準の見直しに係るアンケート（表1）にて環境省に報告済である。

## ザリガニのへい死事故に係る水質検査事例について

浅沼英明

令和2年度衛生・環境業務研究発表会（盛岡市 2021.01.28）

全国環境研協議会研究集会第55回日本水環境学会年会併設集会（WEB 2021.03.12）

### 1 はじめに

魚類へい死や油膜の発生、着色などの水質異常・事故及び災害発生などの緊急時の調査においては、汚染の発生源や汚染物質が不明の場合、ヒトおよび環境への影響評価のため、できる限り多くの物質を測定し、環境中の濃度を把握する必要がある。こうした魚類へい死等水質事故において、その原因特定のために当センターが実施した分析事例について報告する。

### 2 事例の概要

令和2年9月に県南広域振興局管内において、農業用水路の白濁およびザリガニのへい死が確認された。住民が発見後、土地改良区および市への連絡を経て、県南広域振興局が対応した。事故発見現場で行ったpH測定およびパックテスト等（溶存酸素、アンモニウム態窒素、硝酸態窒素）の結果からは大きな異常は見られなかったが、ザリガニのへい死は広範囲に及んでいることが確認されたため、県南広域振興局から“農薬のスクリーニング”として検査依頼があったものである。

### 3 分析方法

本件では事故発見現場とその2 kmほど上流の2地点のサンプル及び参考として発見現場で土地改良区が採水したサンプルの3つが持ち込まれた。これらについて、GC/MSのAIQS-DB(AIQS-GC)とLC/MSのAIQS-DB(AIQS-LC)による農薬類の一斉分析を行った。AIQS-DB(Automated Identification and Quantification system with a Database)は、門上ら<sup>1)</sup>によって開発された多成分一斉分析手法である。試料測定時に標準物質を測定する代わりに、データベースに登録したマススペクトル・保持時間・検量線の情報を用いて対象物質の同定・半定量を行う。試料の前処理は、AIQS-GCとAIQS-LCのそれぞれについて、門上らの方法<sup>2)3)</sup>に準拠した。分析フローを図1に示す。

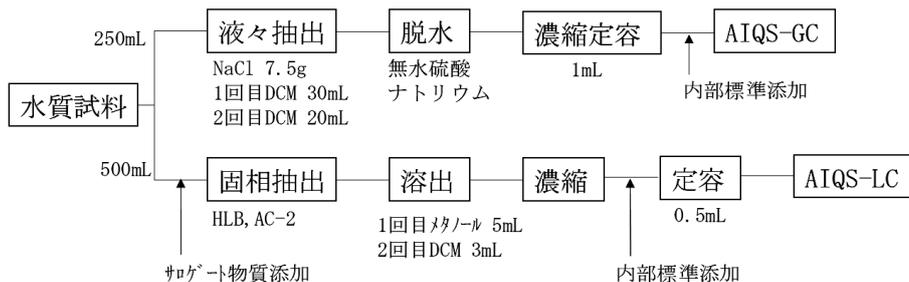


図1 AIQS-DBの測定フロー

### 4 結果と考察

#### 4-1 測定結果

測定結果を表1に示す。AIQS-GCでは、発見現場のサンプルからMSヒット率、QT比率およびRTの一致率が高くかつ濃度が0.10 µg/L以上の物質が7つ検出された。このうち、農薬成分のエトフェンプロックスおよびクロロタロニルが検出されたが、上流地点のサンプルにはいずれも検出されなかった。AIQS-LCでは、MSMSスペクトル、RTの一致率などから判定したところ、発見現場のサンプルからカルベンダジムが検出された。なお、上流域のサンプルからも微量に検出された。それぞれのクロマトグラムを図2及び3に示す。

表1 検出物質の濃度及び生物急性毒性濃度<sup>4)5)6)</sup>

(単位：μg/L)

検出項目	検出濃度			急性毒性濃度		
	発見現場	発見現場 (参考)	上流域	幼生アメリカザリガニ 96hLC <sub>50</sub>	材ミジンコ 48hEC <sub>50</sub>	コイ 96hLC <sub>50</sub>
エトフェンプロックス	0.81	42	検出なし	0.29	3,615	141
クロロタロニル	1.2	25	検出なし	-	110	80
カルベンダジム	2.6	11	0.002	-	350	>1000

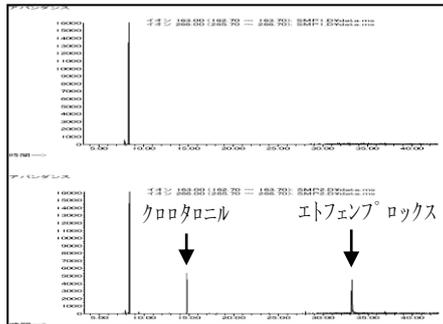


図2 AIQS-GCのEIC(m/z=163, 266)

上:上流地点、下:発見現場

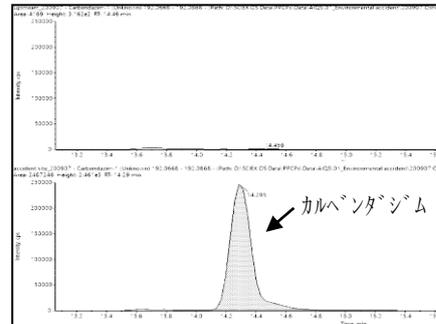


図3 AIQS-LCのEIC(m/z=192.07)

上:上流地点、下:発見現場

#### 4-2 検出物質の毒性等について

今回検出された農薬は、いずれも稲、果樹、野菜、芝などに適用される殺虫剤もしくは殺菌剤であった。特にエトフェンプロックスは、水稻-アメリカザリガニの輪作を行う際の使用により、アメリカザリガニに対して強い毒性を示すことが知られており、その影響を調査した論文<sup>4)</sup>が発表されている。これによると、幼生アメリカザリガニ96時間半数致死濃度(96hLC<sub>50</sub>)は0.29 μg/Lであり、発見現場の検出濃度はこれを上回る。発見現場(参考)では、甲殻類への影響を示すミジンコ類の48時間半数遊泳阻害濃度(48hEC<sub>50</sub>)である3.615 μg/Lを上回る濃度で検出された。このため、エトフェンプロックスが本件のザリガニのへい死の原因物質であったと考えられる。クロロタロニルとカルベンダジムについては、生物に影響を及ぼす濃度と比較して低濃度であったため、本件との関連性は低いと考えられた。

#### 5 まとめ

本件は、AIQS-GC及びAIQS-LCの両方を水質事故調査に適用した最初の事例である。AIQS-DBを用いたことで約2000物質の迅速な分析が可能となり、システムの緊急時における有効性が示された。今後、より多くの事例での使用により、活用の幅が広がることが期待される。

水質事故時の採水にあたっては、以下の点に留意していただくと、原因特定が容易になる。

- ・水質事故発生時の早急な採水
- ・水質事故地点のほか上流・下流・支流などの複数地点での採水
- ・水質事故対応キット内のすべての容器への採水

#### 参考文献

- 1) Kadokami K, K. Toda and K. Nakagawa (2005) *Journal of Chromatography A*, 1089, pp219-226
- 2) KADOKAMI K, D. JINYA and T. IWAMURA (2009) *Journal of environmental chemistry*, 19, 351-360
- 3) Kadokami K, Ueno (2019) *Journal of Analytical Chemistry* 91(12), 7749-7755
- 4) G. C. Barbee, M. J. stout (2009) *Pest Management Science*, 65, 1250-1256
- 5) 環境省 水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準の設定に関する資料
- 6) 環境省 水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準として環境大臣が定める基準の設定に関する資料

## 地下水常時監視における採水方法の検討

○鈴木ゆめ、伊藤朋子

令和2年度衛生・環境業務研究発表会（盛岡市 2021.1.28）

### 1. はじめに

当センターでは、地下水常時監視における鉛発生源推定の一環として、伸銅製給水用具（継手、バルブ等）の溶出影響を検討してきた。これまでの当センターの調査で、伸銅製給水用具から鉛を始めとした合金成分が溶出すること、地下水から検出された鉛の同位体比が、自然由来の同位体比とは異なり、工業製品を由来とする可能性が高いこと、多くの調査地点で給水用具等の溶出影響を受ける可能性があることなどを明らかにしてきた。今年度は、地下水中の鉛他、金属類濃度と水温及び鉛同位体比について、開栓直後からの濃度変化を観察し、地下水本来の水質を測定するための採水方法の最適化について検討を行ったので、報告する。

### 2. 調査方法

#### 2-1 試料

鉛が検出された概況調査地点1地点を対象とし、開栓直後から0、2、5、10、20、40、60、80、100 L 排出時の地下水を経時的に採取した。また、追加検討として、鉛が報告下限値未満である井戸に対し、蛇口付近に伸銅製給水用具を取り付けて、金属類の溶出パターンを確認した。

#### 2-2 鉛及び共存元素の定量分析

鉛及び共存元素の測定はICP-MS（Agilent 7700）で行い、試薬は電子工業用硝酸1.38及びスズ標準液（関東化学）、重金属類測定用標準液はXSTC-469（SPEX）、陽イオン混合標準III（富士フィルム和光）を使用した。なお、試料の酸分解は、できるだけ汚染を防ぐことを目的として、上記の硝酸を1%となるよう採取容器に直接添加し、2週間静置して行った。

#### 2-3 水温の測定

地下水温は、熱電対式のデジタル温度計により、採取のタイミングごとに現地で測定した。

#### 2-4 鉛同位体比の測定

鉛同位体比の測定は、座間味ら<sup>2)</sup>の方法を参考とし、ICP-MSで測定した。なお、同位体比の補正は、鉛同位体比測定用標準NMIJ CRM 3681-a（産総研）を用いて比較標準化法で行い、補正係数の校正は野々瀬ら<sup>3)</sup>の方法を参考に4試料毎に標準試料を測定して行った。

### 3. 結果と考察

#### 3-1 鉛及び共存元素と水温の挙動

鉛を検出した概況調査地点の、排出量ごとの

元素類及び水温の変化を図1及び図2に示す。

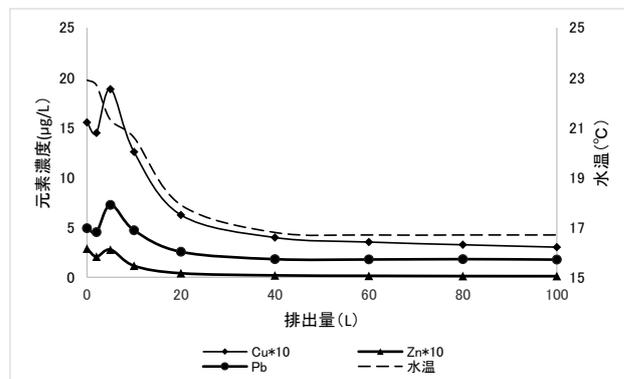


図1 概況調査地点における元素（Pb,Cu,Zn）と水温の変化（伸銅製給水用具の合金成分の元素）

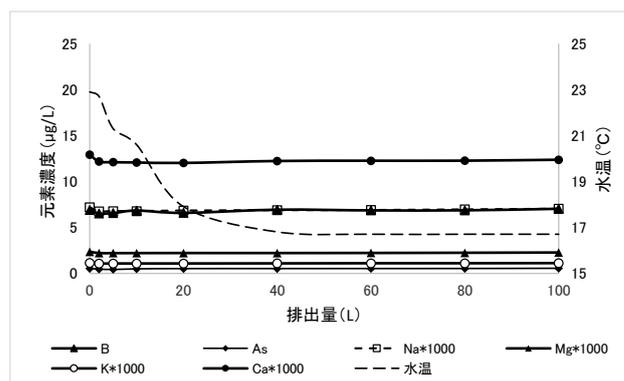


図2 概況調査地点における元素（B,As,Na,K,Ca,Mg）と水温の変化（給水用具の溶出影響のない元素）

地下水温は開栓直後から20 L 排出時まで高い値を示し、その後一定となった。採取時期が9月中旬であったため、外気で暖められた配管滞留水が排出され、次第に地下水本来の水温となっていく状況が観察されたものと考えられる。また、鉛、銅及び亜鉛など、給水用具から溶出する可能性のある元素類の濃度も、水温と同じ挙動を示した。一方、地下水に元々含まれ、給水用具等からあまり溶出しないナトリウム等は、開栓直後から100 L 排出時まで濃度変化がなかった。比較として、鉛を検出しない井戸に、試験的に伸銅製給水用具を取り付けて排出量ごとの元素の濃度変化を観察したところ、上記の概況調査地点と類似した挙動を示した（図4）。これらの結果から、伸銅製の給水用具など、鉛を含む製品が給水経路に設置されている場合、開栓直後の滞留水を含む地下水には、元々の水質に含まれる成分に、給水用具等から溶出した金属類が付加され、鉛を高濃度に

検出することが確認された。

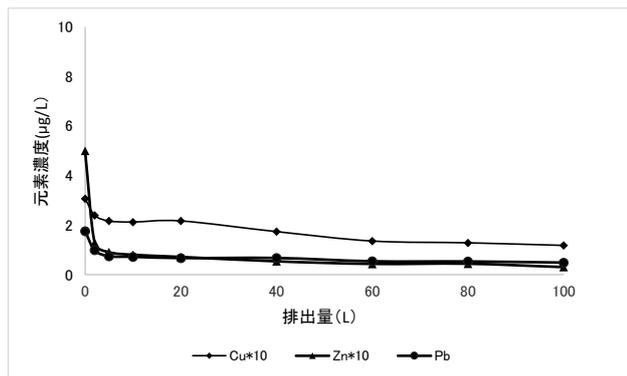


図3 鉛不検出の地下水に伸銅製給水用具を装着した場合の元素(Pb,Cu,Zn)の濃度変化

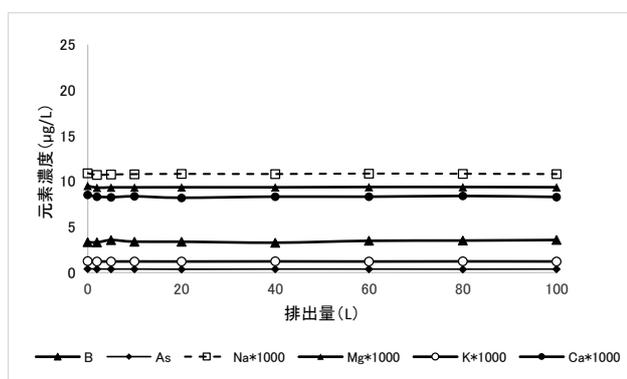


図4 鉛不検出の地下水に伸銅製給水用具を装着した場合の元素(B,As,Na,K,Ca,Mg)の濃度変化

### 3-2 鉛同位体比の挙動

調査を行った概況調査地点において、100 L 排出時の鉛濃度は 0.0018 mg/L であり、報告下限値 (0.002 mg/L) 未満となるものの、環境基準 (0.01 mg/L) の 1/10 を下回るレベルまでは到達しなかった。100 L 排出時の鉛の発生源を確認するため、鉛同位体比についても排出量ごとの変化を観察した。結果を図 5 に示す。

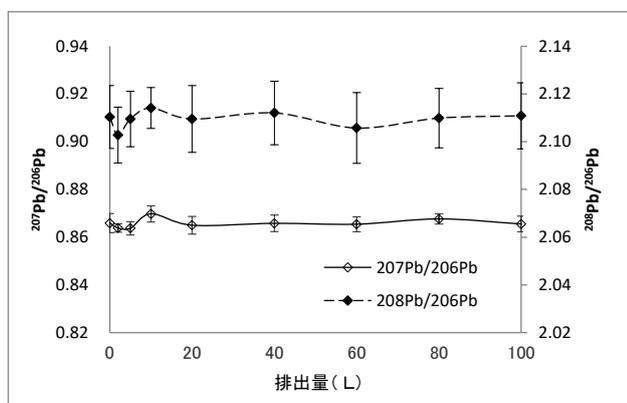


図5 鉛同位体比の継時変化(mean±SD)

どちらの同位体比も 0~5 L 排出時までの間でやや低いものの、どの時点でも、自然由来(日本固

有)の同位体比<sup>4)</sup>とは異なる分布を示した(図6)。

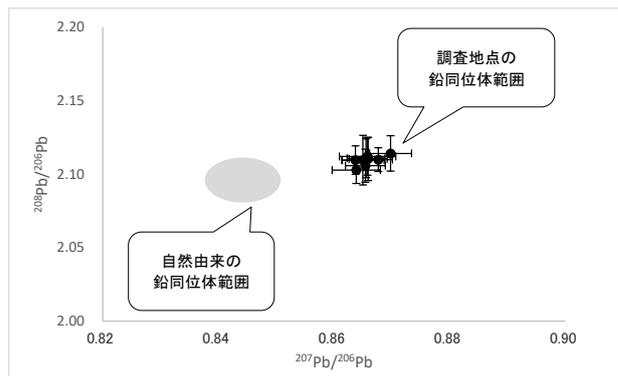


図6 調査地点と自然由来の鉛同位体比(mean±SD)

海外鉱石を使用する工業製品は、日本固有の鉛同位体比と異なる分布を示すことが知られている。また、この地点は周辺に鉛の汚染源となるような事業場等がなく、汚染井戸周辺地区調査でも鉛は報告下限値未満 (0.0007 mg/L) であった。このことから、この地域では、自然由来や事業場由来で地下水が汚染されている可能性は低いと考えられ、概況調査地点で 100 L 排出時でも検出する鉛は、給水用具等から微量に溶出しているものと推察される。

地下水常時監視では、蛇口を介して地下水を採取するため、検出した鉛が、地下水自体に含まれるのか、給水用具の溶出影響を受けているのか評価が難しい。今回の検討で、給水用具から溶出する金属類の濃度は、滞留水の排出とともに(完全にはないが)減少し、その挙動が水温と連動することが判明した。これまでも、地下水を採取する際は、滞留水を排出してから行うよう注意を促してきたが、調査地点ごとに配管長、配管径が異なるため、十分排出できているか確認が難しいという問題があった。水温のモニターであれば、どの調査地点でも適用可能であり、採水時期を確認する指標として非常に有効であると考えられる。

### 4. まとめ

鉛を検出した概況調査地点において、給水用具からの鉛の溶出影響を経時的に観察し、採水方法の最適化について検討を行った。その結果、地下水温をモニターし、水温が一定となった時点で採水を行うことで、溶出影響を最小化し、本来の地下水質に近い状態で採水できることが判明した。

### 参考文献

- 1) 伊藤朋子, 地下水重金属類測定における給水管及び給水用具の影響, 岩手県環境保健研究センター年報, 2018, 17, 116-117
- 2) 座間味佳孝, ICP/MS による地下水中の鉛同位体比分析法の検討, 沖縄県衛生環境研究所報, 2018, 52
- 3) 野々瀬菜穂子, 日置昭治, 倉橋正保, 久保田正明, 同位体機積/誘導結合プラズマ質量分析法による金属イオン濃度測定の国際比較, 分析化学, 1998, 47(4), 239-247
- 4) 吉永淳, 19~20 世紀にわが国で使用された含鉛おしろいに関する研究, コスモロジー研究所報告, 2015, 23, 173-175

## 学校で「性の多様性」について話をすること

○佐藤卓（環境保健研究センター） 對馬絵理（岩手県男女共同参画センター）  
令和2年度岩手県保健福祉環境行政セミナー（書面開催 2021.2.12）

演者は岩手県男女共同参画センターの依頼等で2018～2019年度に26件の出前講座を行い、そのうち21件において「性の多様性」について話をしてきた。今回、「性の多様性」に関する出前講座の概要と、出前講座を受けた生徒等の感想についてとりまとめた。

出前講座の対象は、約80%が中学生または高校生であった。「性の多様性」については以下の5項目の内容で講義を行った。①心の性、体の性及び恋愛対象の性の観点から、「性の多様性」について説明。②性の多様性の現状。③セクシュアルマイノリティの生きづらさ：セクシュアルマイノリティの中には自殺念慮が強い人が多く、また、自殺率も高いこと。④性の多様性を認めるということ：性指向や性自認はその人が生まれ持っている個性であり、少数派だからといって排除するものではないこと。多様性を認めることは社会にとって必要であること。⑤生徒自身が今からできること。

2019年度に出前講座を実施した学校から送付され、使用の許諾を得た生徒等の感想文のうち、LGBTに関する記述を含む感想文（108人分）について、特徴的な感想を抽出した。また、計量テキスト分析（KH Coder 3：共起ネットワーク）により、頻出語句間で相互に関連が強い語句群を抽出し、分析した。「LGBT」という言葉については、「初めて聞いた」（5人）から「ある程度内容を理解している」（8人）まで、様々な段階にあり、セクシュアルマイノリティに対する認知・理解は、十分とは言えないと思われる。また、ほとんどの生徒がLGBTの人たちを「認めたい」、「受け入れたい」と考えており、差別のない住みやすい社会をつくりたい等、生きづらい当事者を理解し、支えたいとの記述が多かった。一方、少数ではあるがセクシュアルマイノリティについては「全く理解ができず気持ちが悪い」との感想もあり、「性の多様性」の受け取り方もまた多様であった。頻出語句で最も関連度の高い語句群は、「LGBT」を中心に「知る」、「自分」、「性別」、「体」、「心」などを含んだ語句群であり、「LGBT」に関する知識を表すものと考えられた。次に「社会」、「多様性」、「認める」など当事者が住みやすい社会に関する語句群、また、「相手」、「気持ち」、「傷つく」、「聞く」など身近な当事者に対する思いを表す語句群等、7群に分類された。

中学校・高校における「性の多様性」に関する出前講座は、生徒等の「性の多様性」に関する理解を深め、差別のない社会の形成に貢献できるものと考えられた。今後とも、学校等の要請に応じ、積極的に出前講座を行い、生徒ひとりひとりが適切な行動をとれるよう支援していきたい。

## 環境残留医薬品等（PPCPs）の環境実態に関する共同研究

日本 岩手県環境保健研究センター 岩渕 勝己、吉田 敏裕  
兵庫県環境研究センター 松村 千里、羽賀 雄紀、梶 拓也  
国立環境研究所 山本 裕史  
韓国 釜山大学 OH Jeong-Eun  
国立環境科学院 PARK Kyung-hwa、KIM Kyung-tae、LEE Byeong-woo  
The 20th Japan-Korea GOM & Joint Symposium on POPs Research (WEB 2021.2.22-23)

<岩手県環境保健研究センター分の抜粋>

### 【目的と方法】

本研究は、PPCPs による環境汚染実態を明らかにするため、環境サンプルの多成分一斉分析を行い、地点間で比較することを目的とした。下水道放流水の流入する河川の2地点、下水道放流水の流入地点の上流と下流で、岩手と兵庫それぞれ温暖期及び寒冷期に各地点で1回ずつ採水した。分析及び解析には AIQS-LC を利用した。

### 【結果と考察】

ターゲットとした 516 種の化学物質のうち 84 種が検出された。すべての採水地点で、寒冷期よりも温暖期に多くの化学物質が検出された。検出された化学物質は、PPCPs が主要成分である地点が多かった。最高濃度で検出されたのは Sucralose であった。また、PPCPs が比較的高濃度で検出され、医薬品では Metformin、パーソナルケア製品では Distyrylbiphenyl Disulfonate が高濃度であった。寒冷期の下水道放流水流入後において高濃度で検出される物質が多かったが、農薬の Dinotefuran (殺虫剤) は、寒冷期に岩手の下水道放流水流入前で最も高濃度となっていた。温暖期に同程度の濃度の Dinotefuran が検出されている地点もあり、採水地点上流部の水田や畑、河川敷などにおける使用が影響していると考えられた。検出された化学物質濃度と予測無影響濃度 (PNEC) を比較したところ、今回 PNEC を確認できた 58 種のうち 3 種が超過していた。医薬品では、Azithromycin、Clarithromycin、農薬では、Carbendazim が超過しており、これらはすべて抗菌物質であった。Clarithromycin は、温暖期、寒冷期とも、岩手、兵庫双方の下水放流水流入後で超過、Azithromycin と Carbendazim は、寒冷期の岩手の下水放流水流入後で超過していた。Carbendazim は、本来は農薬であるが、農薬以外の抗菌剤用途として使用されることも多いため、下水放流水に比較的高濃度で含まれていたと推察される。

## LC-QTOF-MS を利用した自動同定・定量システム (AIQS-LC) による

### 河川水中化学物質の地点間比較

岩渕 勝己

第 55 回日本水環境学会年会 (WEB 2021.03.10-12)

Comparison of Chemicals in River Water between Sampling Sites by an Automated Identification and Quantification System using LC-QTOF-MS (AIQS-LC), by Katsumi IWABUCHI (Iwate Prefectural Research Inst. Environ. Sci. and Pub. Health)

水環境中には、非常に多種の化学物質が存在しているが、行政等によるモニタリングの対象は、環境基準等に定められた一部の化学物質が主体である。その他の化学物質については、水環境中の濃度等を包括的にモニタリングすることは困難であるのが現状である。AIQS-LC は、TOF-MS による精密質量分析とデータベース (以下 DB) によって、多成分一斉分析を行うシステムである。このシステムを利用することで、DB に含まれる化学物質のスクリーニングや半定量を、標準品を用いることなく行うことが可能である。本研究では、この AIQS-LC を利用して、県内河川から検出される化学物質を地点間で比較し、それぞれの差や由来等について検討した。

## LC-QTOF-MS を利用した自動同定・定量システム(AIQS-LC)の紹介と河川水中

### 化学物質への適用

岩手県環境保健研究センター 岩渕 勝己

岩手大学ソフトパス理工学総合研究センター環境科学・工学研究グループ勉強会  
(盛岡市 2021.03.17)

Automated Identification and Quantification System with a DataBase (AIQS-DB) は、北九州市立大学の門上名誉教授により開発されたシステムである。このシステムに、高速液体クロマトグラフ (LC) と飛行時間型質量分析装置 (TOF-MS) による精密質量分析を組み合わせた高極性化学物質の多成分一斉分析を行うシステムが、AIQS-LC である。この AIQS-LC を利用することで、データベース (以下 DB) に含まれる高極性化学物質のスクリーニングや半定量を、標準品を用いることなく行うことが可能である。DB には約 500 種の化学物質が登録されている。このシステムを河川水に適用し、河川水中に含まれる化学物質の多成分一斉分析を実施した。解析結果から、農耕地に由来する化学物質や下水道放流水に由来する化学物質などが明らかとなった。このシステムは、水質事故等で環境中に流出した化学物質をスクリーニングするのに応用が可能である。今年度県内で発生した水質事故で初めて適用させたところ、ガスクロマトグラフ (GC) による AIQS (AIQS-GC) と併用することで、原因物質をある程度特定することができた。AIQS-LC は、水環境中の化学物質のスクリーニングに大変有用であり、平常時等でも測定データさえ取得しておけば、後から DB に追加登録した化学物質でも、測定時点に存在していたかを過去に遡って探索 (レトロスペクティブ分析) することも可能である。

## 地下水質に対する給水管，給水用具からの鉛溶出影響

伊藤 朋子

第 55 回日本水環境学会年会 (WEB 2021.03.10-12)

岩手大学ソフトパス理工学総合研究センター環境科学・工学研究グループ勉強会 (盛岡市 2021.03.17)

Effect of Lead Elution from Water Supply Pipes and Equipments on Groundwater Quality, by Tomoko ITO (Iwate Prefectural Research Inst. Environ. Sci. and Pub. Health)

### 1. はじめに

岩手県では、毎年約 60 地点の新規井戸について地下水概況調査を実施している。概況調査で鉛が 2  $\mu\text{g/L}$  を超えた場合、汚染範囲の推定や原因究明のため、周辺調査を実施する。地下水試料は蛇口から採取するが、これまでの県の調査で、鉛管や給水用具に起因すると考えられる検出事例がいくつか確認されている。

本研究では、蛇口の開栓直後から 100 L 排出時までの、地下水中の元素濃度や鉛同位体比を観察し、給水用具等からの鉛溶出影響について検討したので報告する。

### 2. 実験方法

鉛を 5  $\mu\text{g/L}$  検出した概況調査地点において、一晚帯水した後 0, 2, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 L 排出時点毎に採水したものを試料とした。また、比較として、青銅製及び黄銅製の伸銅製給水用具各 4 種類を精製水に一晩浸漬し、浸出液試料を作成した。これらの試料は、ICP-MS (Agilent 7700) により元素濃度及び鉛同位体比を測定した。

なお、周辺状況の確認として、概況調査地点の周辺井戸 1 地点を同日採水し、鉛濃度を測定した。

### 3. 実験結果

#### 3-1 概況調査地点における元素濃度の変化

概況調査地点の元素類の濃度変化を図 1 に示す。

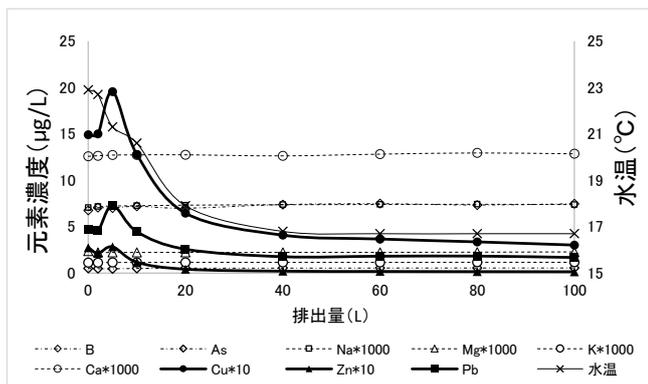


図 1 概況調査地点の排出量毎の元素濃度変化

概況調査地点では、鉛、銅、亜鉛が排出初期に高値を示し、40 L 以降一定濃度となった。また、その挙動は水温と連動していた。伸銅製給水用具の浸出液では、合金成分である銅、鉛、亜鉛が高濃度で検出された。

100 L 排出時の地下水の鉛濃度は 1.7  $\mu\text{g/L}$  となるものの、環境基準の 1/10 を超える値であった。一方、給水用具の溶出影響の少ないアルカリ金属やひ素などは、開栓直後から 100 L 排出時までほぼ濃度変化がなかった。

#### 3-2 概況調査地点と伸銅製給水用具の鉛同位体比

概況調査地点で、排出量毎に採取した地下水試料と伸銅製給水用具浸出液、比較として国内非汚染土壌中の鉛同位体比<sup>1)</sup>を図 2 に示す。

概況調査地点の鉛同位体比は、非汚染土壌の同位体比とは異なり、黄銅製給水用具に近い値となった。

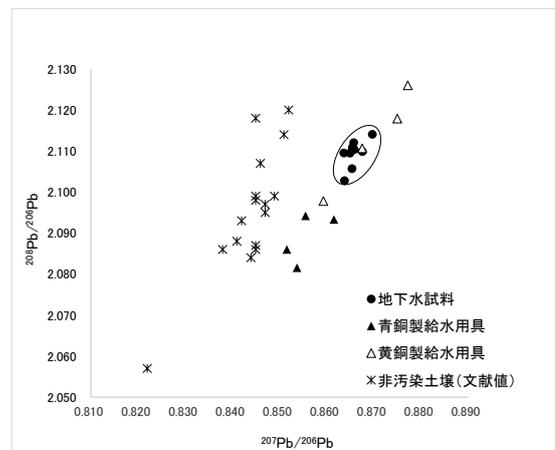


図 2 各種試料の鉛同位体比

#### 3-3 周辺井戸の鉛濃度

同一帯水層が水源と考えられる周辺井戸の鉛濃度は、0.7  $\mu\text{g/L}$  であった。

### 4. 考察

概況調査地点における元素濃度変化から、配管内で伸銅製給水用具に関連する元素が付加されているのが観察された。また、その鉛同位体比は、発生源が自然由来でないことを示唆していた。

概況調査地点の周辺には、人為的な汚染源となる事業場などが無い。また、周辺井戸の鉛濃度と比較し、概況調査地点では、100 L 排出時でも 2 倍以上高い値となっていた。

以上の結果から、この概況調査地点の鉛濃度は、配管内で給水用具等の溶出影響を受けたもので、配管滞留水を多量に排出した後でも、その影響を完全には排除できていなかったと推察される。

地下水概況調査では、住民宅の蛇口から採水を行うため、多くの地点で給水用具等の溶出影響を受ける可能性がある。これまで、周辺調査のみでは、鉛の発生源推定は難しかった。今回の検討が汚染原因究明の一助となり、より適切な行政措置や業務の効率化等に貢献できると考えている。

謝辞 本研究の実施にあたり、環境省 環境調査研修所の藤森英治主任教官にご助言をいただきました。ここに記して感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 丸茂ら, 2003. 資源地質 53(2), 125~146.