

6 研究発表抄録

自動同定・定量システム(AIQS)による岩手県内河川のターゲットスクリーニング

Target screening of rivers in Iwate prefecture by automatic identification and quantification system (AIQS)

○伊藤朋子¹, 岩渕勝己,² 高橋律久³

(¹岩手県環境保健研究センター, ²岩手県大船渡保健福祉環境センター, ³岩手県環境生活部資源循環推進課)

○ITO Tomoko (Iwate Prefectural Research Inst. Environ. Sci. and Pub. Health), IWABUCHI Katsumi (Health,Welfare and Environ.Center Ofunato Branch), TAKAHASHI Norihisa (Resources and Recycling Division, Department of Environment and Residential Life, Iwate Prefectural Government)

¹e-mail : tm-itou@pref.iwate.jp

【はじめに】

人の活動により、水環境中には多様な化学物質が排出され、水域生態系への影響が懸念されている。これら化学物質のリスク評価のためには、なるべく多くの物質について環境残留実態を把握する必要があり、網羅的な検出のため、様々なスクリーニング分析法が検討されている。本研究では、岩手県内の河川について自動同定・定量システム(AIQS-GC 及び AIQS-LC)を活用したターゲットスクリーニング分析を行い、環境での挙動に留意が必要な物質の検索を行ったので、これを報告する。

【方法】

(1) 調査地点

幅広く化学物質の残留実態を把握するため、畜産、農業、工業及び下水道放流水の流入など、流域の背景が異なる河川4地点について、2021年5月～2022年1月の間に、シーズンごとの採水を行った。採水地点の概要を表1に示す。

表 1 採水地点の概要

採水地点	流域の土地利用状況、排水の流入等
A	畜産（乳牛）・牧草地
B	農地（水田）・住宅地
C	下水道放流水流入・農地（水田）
D	工場排水流入・農地（水田）

(2) AIQS-DB による分析

前処理を含む測定条件は門上らの方法^{1),2)}に準拠した。水質試料 500mL にリン酸緩衝液 (pH 7.0) を添加し、タンデム固相 (Waters PS-2・AC-2(GC)及び HLB・AC-2 (LC)) による抽出を行った。その後、AIQS-GC(Agilent 6890/5975,西川計測 NAGINATA2 ver.2.03.02)及び AIQS-LC(SCIEX X500R QTOFMS)で、ターゲットスクリーニング分析を実施した。AIQS-DB の登録物質数は、農薬、PPCPs、工業薬品及びその他環境汚染物質等、約 1500 物質である。

【結果と考察】

各地点で検出された物質群と検出数を表2に、検出濃度の合計を図1に示す。最も化学物質を検出したのは下水道放流水が流入するC地点で、約120物質が検出され、物質群としては医薬品類が多数検出された。また、平均検出濃度合計では、下水道放流水流入下のC地点及び工場排水流入下のD地点が高く、水環境への化学物質の主要な負荷源となっていることが推察された。

C地点の平均検出濃度上位30物質を表3に示す。この地点では、Palmitic acid, Stearic acid 及び Sucralose などが多量に検出され、パーソナルケア製品や食品として使用されたものが、生活排水として環境中に排出されていると考えられる。検出物質でMEC/PNECが1を超えたのは、Clarithromycin, Levofloxacin, Azithromycin、また、1~0.1のものはRoxithromycin, Ketoprofen 及び Erythromycin であった。Clarithromycin などの抗菌剤については、PNECだけでなく、薬剤耐性対策の面からも、環境中で

の挙動に注意が必要な物質群であると考えられる。工場排水が流入する D 地点では、防錆剤の 1H-Benzotriazole,4-&5-Methyl-1H-benzotriazole の濃度が高く、自動車製造業関連工場の排水が流入していることを反映しているものと推察された。

また、農薬については、農地(水田)を流下してくる B,D 地点で、水稻防除に使用する Isoprothiolane, Bromobutide, Diuron, Simetryn, Dinotefuran などが検出されたが、下水道放流水が流入する C 地点では、木材等の工業系防腐剤として使用される Carbendazim や Tebuconazole, Thiabendazole が検出されるのが特徴的であった。岩手県で過去に発生した魚類へい死事故では、農薬が原因物質であることが多かったが、今回の調査で多数の農薬類について、平常時濃度レベルが判明したことから、事故時の比較データとして活用できると考えている。なお、今回の調査では、Bromobutide が 4.1 µg/L、Isoprothiolane が 6.9 µg/L と最も高い値を示したが、それぞれの登録保留基準 480 及び 920µg/L より十分低い濃度であった。

表 2 検出物質数

Group	A	B	C*	D
Pesticides	4	37	25	30
Industrial chemicals	15	15	19	15
Pharmaceuticals	6	20	58	15
Personal care products	4	7	9	7
Consumer products	2	3	4	3
Others	0	2	4	5
Total	31	84	119	75

*Site C は春季以外測定

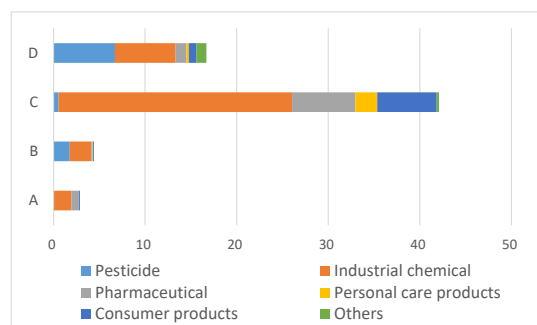


図 1 地点ごと平均検出濃度合計 (µg/L)

表 3 C 地点における平均検出濃度上位 30 物質の一覧

No.	検出物質	検出濃度 平均 µg/L	No.	検出物質	検出濃度 平均 µg/L
1	Palmitic acid	15	16	Merphos	0.19
2	Stearic acid	7.5	17	Tris(2-chloro- isopropyl)phosphate	0.19
3	Sucralose	5.8	18	Bezafibrate	0.18
4	Distyrylbiphenyl disulfonate (FB351)	2.1	19	1H-Benzotriazole	0.18
5	Fexofenadine	1.8	20	Tris(2-Chloroethyl)phosphate	0.18
6	Metformin	1.4	21	Atenolol	0.15
7	Cresyl Diphenyl Phosphate 2 (CDP 2)	0.76	22	Ionox100	0.15
8	Fluorescent brightener 71 (FB71)	0.62	23	Epinastine	0.15
9	Diphenhydramine	0.61	24	Disopyramide	0.15
10	Sulpiride	0.48	25	Diethyltoluamide(DEET)	0.13
11	Oleamide	0.37	26	Bromobutide	0.13
12	Steamide	0.33	27	Levofloxacin/Ofloxacin	0.12
13	Lauryl alcohol	0.28	28	Tributyl O-Acetylcitrate (ATBC)	0.12
14	Lidocaine base	0.28	29	Tetraglyme	0.12
15	Clarithromycin	0.20	30	Ethylhexyl methoxycinnamate	0.12

【まとめ】

AIQS-DB を活用したターゲットスクリーニング分析で、岩手県内河川の化学物質検索を行った。採水地点としては下水道放流水の流入河川と、工場排水の流入河川において検出物質数、検出濃度が高かった。また、下水道放流水の流入直下では抗菌剤を中心とした医薬品が PNEC を超過する結果となり、水域への影響について注意が必要な物質群であると考えられた。

【謝辞】

本研究を実施するにあたり、北九州市立大学門上希和夫名誉教授より AIQS-LC データベースのご提供と技術指導を頂きました。ここに記して感謝申し上げます。

【参考文献】

- 1) Jinya, D.; Iwamura, T.; Kadokami, K. Anal. Sci. 2013, 29, 483–486.
- 2) Kadokami, K.; Ueno, D. Anal. Chem. 2019, 91(12), 7749–7755.

化学物質分析法開発に関する基礎的研究 (6)

Fundamental studies on the development of chemical analysis (6)

○菊池一馬¹, 高橋律久¹, 折原智明², 木原敏博², 長谷川瞳³, 平生進吾³, 小野純子⁴, 浦西洋輔⁵, 吉野共広⁶, 八木正博⁶, 飛石和太⁷

(¹岩手県環境研セ, ²札幌市衛研, ³名古屋市環科セ, ⁴大阪府環農水研, ⁵奈良県景環セ, ⁶神戸市健科研, ⁷福岡県保環研)

Kazuma KIKUCHI, Norihisa TAKAHASHI (Res. Inst. Env. Sci. Pub. Health Iwate Pref.), Tomoaki ORIHARA, Satohiro KIHARA (Sapporo City Inst. Pub. Health), Hitomi HASEGAWA, Shingo HIRAO (Nagoya City Env. Sci. Res. Inst.), Junko ONO (Res. Inst. Env. Agric. Fish., Osaka Pref.), Yosuke URANISHI (Nara Pref. Inst. Landscape. Env.), Tomohiro YOSHINO, Masahiro YAGI (Kobe Inst. Health), Kazuhiro TOBIISHI (Fukuoka Inst. Health Env. Sci.)

¹e-mail : kazuma-kikuchi@pref.iwate.jp

【はじめに】

確立した測定法が無い環境中化学物質について、LC/MS 及び GC/MS 等の適用可能性を検討した。本報は環境省委託化学物質分析法開発における検討等で得られた主な知見を取りまとめたものである。

【方法】

水質試料中の(1)アミオダロン、(2)1,2-ビス(2-クロロフェニル)ヒドラジン(以下「BCPH」)(3)アトルバスタチンの分析法を検討した。

【結果と考察】

(1) 水質試料中のアミオダロンの分析法

[概要] 抗不整脈薬であるアミオダロンの水質試料における分析方法を検討した。

[方法] 定量採水した水質試料にギ酸を加え酸性にした後、サロゲート物質を添加し、全量を固相カートリッジ(Waters製 tC2)に通水する。その後、採水瓶を精製水で洗浄し、洗液を固相カートリッジに通水する。さらに採水瓶をメタノールで洗浄し、洗液を精製水で希釈してから固相カートリッジに通水する。1%ギ酸メタノールで固相カートリッジから溶出・定容したものを試験液とし、LC/MS/MS-SRM(ESI+)にて分析する。

[結果] 容器に吸着しやすい物質であったが、試料溶液を酸性にし、容器を洗い込みし全量分析する方法とすることで分析が可能となった。本法のMDLは0.0035 µg/Lであり、添加回収試験による回収率は86%(河川水、CV値6.9%)及び96%(海水、CV値15%)であった。なお、本法を用いて岩手県内の環境水を測定したところ、河川水(豊沢川)及び海水(大船渡湾)においてアミオダロンは検出されなかった(<0.0035 µg/L)。

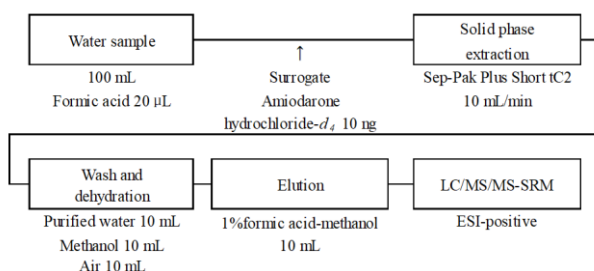


Fig.1 Flowchart of determination method of Amiodarone

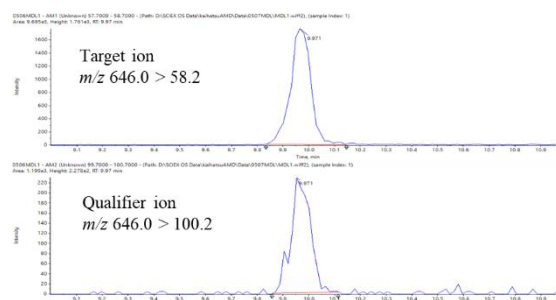


fig.2 SRM chromatogram of MDL sample (0.020 µg/L in river water)

(2) 水質試料中のBCPHの分析法

[概要]染料原料や医薬品原料であるBCPHの水質試料における分析方法を検討した。

[方法]あらかじめアセトニトリルを添加した採水瓶に水質試料を定量採水し、精製水を加え、固相カートリッジ（昭和電工製 Autoprep® PS@Liq）に通水する。その後、精製水／アセトニトリル（7：3）、精製水、メタノールで採水瓶を順次洗浄し、それぞれの洗液を順に固相カートリッジに通水する。さらにアセトニトリルで採水瓶を洗浄し、洗液で固相カートリッジから溶出・定容したものを試験液とし、LC/MS/MS-SRM(ESI+)にて分析する。

[結果]保存時間による濃度減少が起きやすい物質であったが、採水瓶にアセトニトリルを添加しておくことで改善した。また、LCの移動相にギ酸アンモニウム等の緩衝液を用いると面積値が著しく減少するなど、注意点の多い物質であったが分析方法を確立することができた。

本法のMDLは0.0029 µg/Lであり、添加回収試験による回収率は94%（河川水、CV値4.1%）及び95%（海水、CV値6.5%）であった。なお、本法を用いて岩手県内の環境水を測定したところ、河川水（豊沢川）及び海水（大船渡湾）においてBCPHは検出されなかった（< 0.0029 µg/L）。

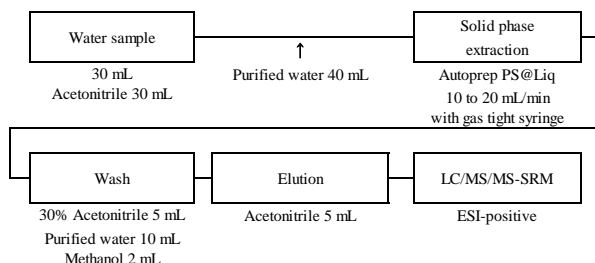


Fig.3 Flowchart of determination method of 1,2-Bis(2-chlorophenyl)hydrazine

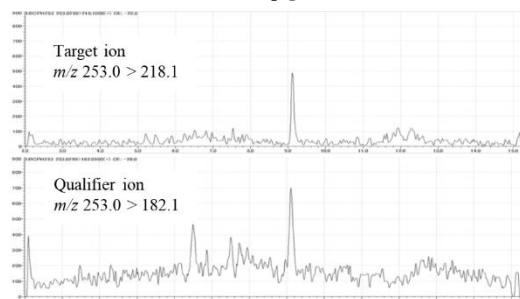


fig.4 SRM chromatogram of MDL sample (0.010 µg/L in sea water)

(3) 水質試料中のアトルバスタチンの分析法

[概要]高脂血症用剤であるアトルバスタチンの水質試料における分析方法を検討した。

[方法]水質試料にサロゲートを添加し、固相カートリッジ(Waters製 HLB)に通水する。その後、精製水／メタノール（7：3）を固相カートリッジに通水する。メタノールで固相カートリッジから溶出・定容したものを試験液とし、LC/MS/MS-SRM(ESI+)にて分析する。

[結果]本法のMDLは0.0012 µg/Lであり、添加回収試験による回収率は92%（河川水、CV値6.8%）及び98%（海水、CV値3.5%）であった。なお、本法を用いて岩手県内の環境水を測定したところ、上流に下水処理場等の大きな発生源が無い地点の河川水及び海水からはアトルバスタチンは検出されなかったが、下水処理場の下流の河川水からは0.049 µg/Lのアトルバスタチンが検出された。

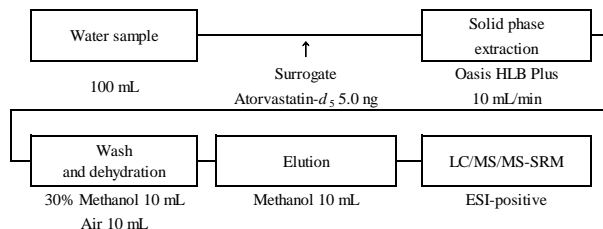


Fig.5 Flowchart of determination method of Atorvastatin

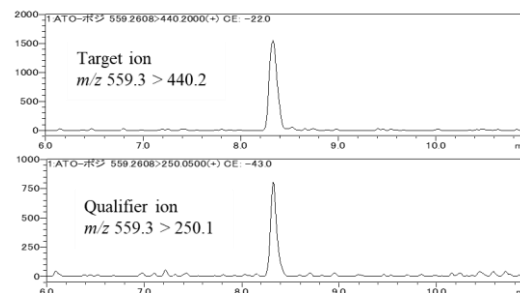


fig.6 SRM chromatogram of MDL sample (0.0050 µg/L in river water)

「岩手県におけるヘア・トラップ法を用いたツキノワグマの生息数推定」

Estimation of population densities of Asiatic black bear by the hair-trapping method in Iwate Prefecture

○鞍懸重和¹・山内貴義²

¹岩手県環境保健研究センター・²岩手大学農学部

本発表では岩手県全域を対象にしたヘア・トラップ法によるツキノワグマの生息数推定結果を報告し、同様の手法で実施された10年間の結果と比較検討した。2018年は北奥羽地域個体群(OU)に142基のヘア・トラップを設置し、2019年は北上高地地域個体群南部地域(KS)に137基、そして2020年は北上高地地域個体群北部地域(KN)に136基設置した。6月上旬から2週間間隔で4回体毛を回収した。個体識別には6種類のマイクロサテライト座位を、雌雄判別にはアメロゲニン座位を指標にした。個体数密度の推定は空間明示標識再捕獲最尤法(Efford 2004)を用いた。生息密度はOUでは中央値0.47頭/km²、KSでは0.33頭/km²、KNでは0.23頭/km²であった。10年前と比較してOUは中央値が微増傾向であったが、KSとKNでは大きな変化は見られなかった。最尤法のモデル選択では、行動圏中心での体毛採取確率に性別、そして体毛採取回数やトラップハッピー又はシャイへの効果、行動圏距離に性別の変数をいれたfullモデルが6回中5回選択された。このことからこれらの変数が本手法の個体数推定において有用であると考えられた。この結果をもとに岩手県全域の生息数を3700頭と推定し、第5次ツキノワグマ管理計画における個体数管理の設定に活用されている。

(565文字)

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¹⁾ 高橋雅輝¹⁾ 高木弘隆²⁾ 岡智一郎²⁾)

1) 岩手県環境保健研究センター、2) 国立感染症研究所、

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。非学会員共同研究者：藤森亜紀子、岩手県食肉衛生検査所 梶田弘子

茹で卵中のジデシルジメチルアンモニウムクロリド分析法の検討

○後藤吉乃、宮手公輔
(岩手県環境保健研究センター)

【目的】

四級アンモニウムの陽イオン性界面活性剤であるジデシルジメチルアンモニウムクロリド（以下、「DDAC」という。）は、動物用医薬品として鶏体や鶏舎、機械器具などの消毒等のほか、食品製造加工施設内の殺菌消毒等に広く使用される殺菌消毒剤である。

当該成分は、食品添加物としての指定はなく、食品の製造加工工程での使用が認められていないが、平成 25 年度に県内で、惣菜製造業者が味付け茹で卵表面へのかびの発生を防ぐことを目的に、茹で汁に DDAC を添加し茹で卵を製造するという指定外添加物使用違反の事例が発生した。当時、保健所からの検査依頼があったものの、当所では DDAC 分析法を確立していないため、試験実施を断念している。

改めて、保健所から同様の違反事例疑いによる試験実施の要請があったことから、茹で卵に含まれる DDAC の検査法を再検討し妥当性評価試験を行ったのでその概要を報告する。

【方法】

1. LC-MS/MS 測定条件の検討

装置は、LC 部：Shimadzu 社製 LC-20AD、MS/MS 部：Sciex 社製 Triple Quad 5500 を用いた。

MS/MS 測定条件の検討のため、塩化ジデシルジメチルアンモニウム標準品 (Dr. Ehrenstorfer) をメタノールに溶解して 1,000 µg/mL としたものを標準原液とし、標準原液を 10 mM ギ酸アンモニウム及びアセトニトリル (1 : 1) で適宜希釈したものを用いてインフュージョン及び FIA により MRM 及びイオン化部条件を最適化した。

LC の条件検討は、分析カラムに ODS とイオン

交換基を持つマルチモードカラムの SM-C18 (2 mm×150 mm, 3 µm) (Imtakt) を用い、移動相にギ酸アンモニウム水溶液とアセトニトリルでのグラジエント条件の検討を行った。ギ酸アンモニウム濃度は 10、20 及び 50 mM で検討した。

2. 前処理法の検討

抽出溶媒の検討として、DDAC 添加試料を用意し、0.2%アンモニア水、2%ギ酸含有メタノール、メタノール及び 0.2%アンモニア含有メタノールの各溶媒で抽出して予備試験を行った。

精製工程は、DDAC は四級アンモニウムカチオンとして溶液中で正帯電していることから、弱陽イオン交換カラムである OASIS WCX (150 mg/6 cc) での精製を検討した。また、簡易的な前処理法として抽出液を限外ろ過膜 (50 k) 又は 0.45 µm メンブレンフィルターでろ過のみを行った試験液の検討も行った。

3. 妥当性評価試験

妥当性評価試験は、厚生労働省通知「妥当性評価ガイドライン」¹⁾に従い試験を実施した。すなわち、1 試験当たり非添加試料 (n=1)、定量下限値相当添加試料 (0.01 µg/g, n=2) 及び鶏卵の残留基準値相当添加試料 (0.05 µg/g, n=2) の試験を行い、これを 5 回繰り返した。

試料は、県内で購入した鶏卵を沸騰水浴中で 10 分間茹で、殻を剥いて粉碎均一化したものを用いた。各試験は、分取した試料 5 g に標準溶液を添加し、30 分間放置後、2 において検討した手順に従って操作した。検量線用標準溶液は、2%ギ酸含有メタノールを用いて 0.5 - 20 ng/mL 標準溶液の 6 点を調製した。

LC-MS/MS の測定結果から選択性、真度 (回収

率)、併行精度、室内精度により評価した。

[結果及び考察]

1. LC-MS/MS 測定条件の検討

検討の結果、LC-MS/MS 測定条件を Table. 1 のとおりとした。移動相のギ酸アンモニウムの濃度検討は、高濃度にすることでよりシャープなピークが得られたが、50 mM では室温下でギ酸アンモニウム溶液層とアセトニトリル層が分離したためギ酸アンモニウムの最適な濃度を 20 mM とした。

2. 前処理法の検討

抽出溶媒の検討では、0.2%アンモニア水及び2%ギ酸含有メタノールで遠心分離後に上清が懸濁したため、WCX カラム、限外ろ過膜及びメンブレンフィルターのうちいずれも目詰りのため通液が困難であった。

次に、メタノール抽出液及び0.2%アンモニア含有メタノール抽出液をそれぞれ WCX 精製、限外ろ過膜処理、メンブレンフィルター処理した試験液を検討したところ、限外ろ過膜処理及びメンブレンフィルター処理した試験液はカロテノイド類の黄色い着色があるとともに、MS Scan 分析において DDAC の溶出時間前後に夾雑物とみられる大きなピークを確認したため検討から除外した。WCX 処理の試験液では着色はなく、MS Scan 分析でも夾雑物のピークが確認されなかった。最終的にメタノール又は0.2%アンモニア含有メタノールで抽出し、WCX 精製した試験液の回収率はそれぞれ約 50%及び約 100%であったことから、前処理は0.2%アンモニア含有メタノール抽出及び WCX カラム精製とすることが最良と考え、Fig. 1 の試験手順で実施した。

3. 妥当性評価試験

非添加試料については、妨害ピークは認められなかった。また、添加試料のピークは S/N \geq 10 であることを確認した。真度 (回収率)、併行精度、室内精度の結果は Table. 2 に示すとおりで、いずれも妥当性評価ガイドラインの判定基準を

満たした。

[まとめ]

茹で卵に含まれる DDAC を測定するための検査法を検討し妥当性評価試験を行った結果、良好な結果が得られた。

[参考文献]

- 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知
「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について」(平成 22 年 12 月 24 日食安発 1224 第 1 号)

Table. 1 LC-MS/MS 測定条件

装置	LC : Shimadzu LC-20AD MS : Sciex Triple Quad 5500
カラム	Intakt scherzo SM-C18 (2 mm \times 150 mm, 3 μ m)
移動相	A液...20 mMギ酸アンモニウム水溶液 B液...20 mMギ酸アンモニウム含有80%アセトニトリル
グラジエント条件(B液%)	0 min(5%) \rightarrow 7 min(100%) \rightarrow 15min(100%) \rightarrow 16 min(5%) \rightarrow 20 min(5%)
カラム温度	40 $^{\circ}$ C
流速	0.4 mL/min
注入量	5 μ L
イオン化モード	ESI (+)
Spray voltage(V)	4500 (V)
MRM条件	326.4 > 186.2

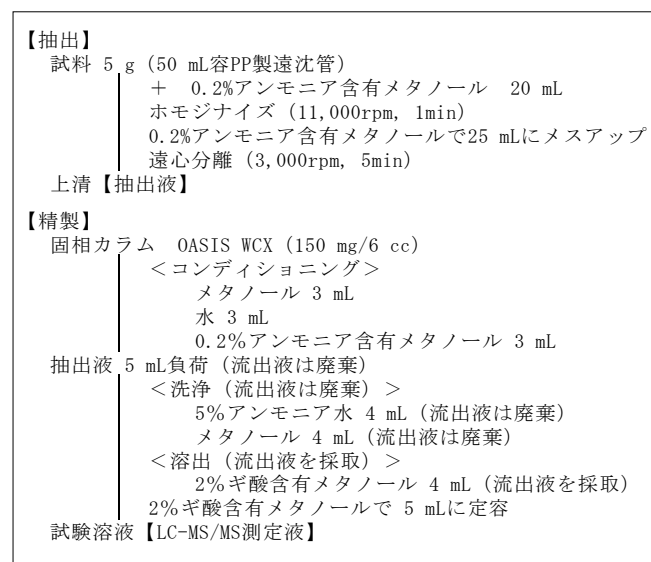


Fig.1 抽出及び精製方法

Table. 2 妥当性評価試験結果

試料中濃度 (μ g/g)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
0.01	79.0	3.4	7.2
0.05	84.9	7.2	9.1

AIQS-LCによる下水処理水の残留医薬品検索と ゼオライト処理による除去特性の検討

○伊藤 朋子^{1,*}・高橋 律久¹・岩渕 勝己¹・笹本 誠²・石川 奈緒³・伊藤 歩⁴

¹非会員 岩手県環境保健研究センター(〒020-0857 岩手県盛岡市北飯岡 1-11-16), E-mail: tm-itou@pref.iwate.jp

²非会員 岩手大学工学部 技術室(〒020-8551 岩手県盛岡市上田 4-3-5)

³正会員 岩手大学准教授 理工学部システム創成工学科(〒020-8551 岩手県盛岡市上田 4-3-5)

⁴正会員 岩手大学教授 理工学部システム創成工学科(〒020-0021 岩手県盛岡市上田 4-3-5)

近年、人の暮らしから環境中に放出される医薬品や生活関連物質（PPCPs）による水域生態系への影響が懸念され、リスク把握のための環境調査が行われている。環境中に残留するPPCPsなどの多様な化学物質を網羅的かつ効率的に測定するため、門上らは標準物質を用いず約500物質の同定・半定量を可能とするLC-QTOFMS用自動同定・定量システム(AIQS-LC)を開発した。

本研究では、LC-QTOFMS(SCIEX X500R)とAIQS-LCを活用し、下水処理水に残留する医薬品を検索するとともに、医薬品の環境負荷低減を目的として、ゼオライトによる水処理を検討した。

下水処理水のAIQS-LC測定で、高血圧治療薬や抗菌剤をはじめとした約50種の医薬品が検出された。また、ゼオライトによる水処理では、アミンを持つマクロライド系抗菌剤が高率で除去できる一方で、スルホンアミドや芳香族アミンを持つ医薬品の除去率が低いことを確認した。

Key Words : PPCPs, LC-QTOFMS, AIQS-LC, target screening, wastewater treatment

県内 2 地点の微小粒子状物質 (PM2.5) 成分分析結果について

岩手県環境保健研究センター

○木登梢 千崎則正 門脇日和 畠山幸大 菊池一馬

1 はじめに

微小粒子状物質（以下、「PM2.5」）とは、大気中に浮遊している粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の粒子のことで、非常に小さいため肺の奥深くまで入りやすく、呼吸器系や循環器系への健康影響が懸念されており、平成21年に環境基準が定められている。自治体は大気汚染防止法に基づきPM2.5の常時監視及び成分分析を行うこととされており、本県では現在、10地点において質量濃度の常時監視、2地点において成分分析を実施している。今回、令和元年度から令和3年度にかけて実施した県内2地点のPM2.5成分分析結果について解析を行ったので報告する。

2 方法

巣子局（滝沢市）及び三反田局（一関市）の2地点にて、表1のとおり季節毎に2週間、午前0時から24時間、サンプラー（Thermo社製FRM2025i型）を用いPTFE及び石英フィルターに試料を捕集した。分析は「大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアル」（環境省）¹⁾に準拠して行い、質量濃度、イオン成分（ Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 及び Mg^{2+} ）、炭素成分（有機炭素（OC）及び元素炭素（EC））及び無機元素成分（Na、Al、K、Ca、Sc、V、Cr、Fe、Ni、Zn、As、Sb及びPb）を測定した。

表1 調査期間

年度	春季	夏季	秋季	冬季
R1	5/8~5/21	7/19~8/1	10/17~10/30	1/16~1/29
R2	5/13~5/26	7/22~8/4	10/20~11/2	1/21~2/3
R3	5/12~5/25	7/20~8/2	10/20~11/2	1/19~2/1

3 結果と考察

(1) PM2.5 濃度及び主要成分

両地点のPM2.5質量濃度範囲は、巣子局 $1.0\sim 25.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、三反田局 $1.3\sim 23.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、調査期間別の平均濃度は、両地点とも

に令和2年度春季が低く令和2年度冬季が高かった（図1）。両地点の質量濃度及び主要成分（OC、EC、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ ）の相関は相関係数 $r=0.7$ 以上と強く、また調査を実施した3か年の平均成分組成はどの季節も概ね同程度であり（図2）、両地点は同様の発生源による広域的な汚染の影響を強く受けていると考えられた。成分組成は、両地点ともに、春季及び夏季は SO_4^{2-} 、秋季は炭素成分、冬季は NO_3^- の割合が他の季節に比べて高くなっており、季節による特徴がみられた。ECについては、全季節で巣子局より三反田局の方が、組成割合が高く、また、巣子局より三反田局の濃度が高い日が多かった（図3）。周辺に固定発生源及び移動発生源が少ない巣子局に対し、三反田局は国道4号線沿いに位置しており、自動車排気の影響が観測された結果と考えられた。

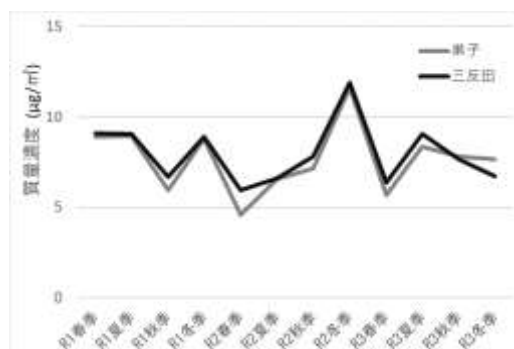


図1 PM2.5 質量濃度の推移（調査期間別）

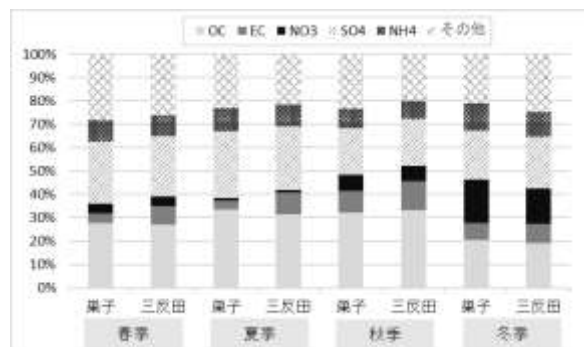


図2 PM2.5 成分組成（3年平均、季節別）

(2) 主要成分以外のイオン成分

イオン成分のうち Cl^- 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の濃度について、両地点の相関は $r=0.7$ 以上と強く、これらの成分は、主要成分と同様に広域的な汚染の影響を受けていると推察された。その一方で、 K^+ の相関はやや弱く、巣子局より三反田局の濃度が高い日が多くあり、三反田局では地域発生源による K^+ の上乘せがあると考えられた (図4)。

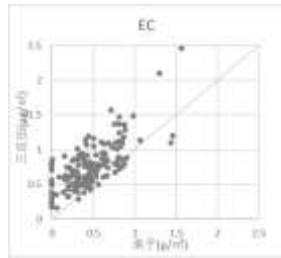


図3 両地点の EC 濃度

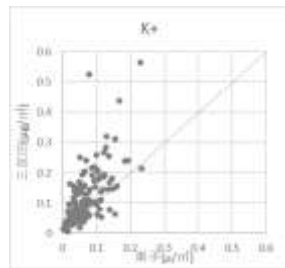


図4 両地点の K^+ 濃度

(3) 無機元素成分

炭素成分及びイオン成分は K^+ を除き全ての成分で両地点の相関が強かったのに対し、無機元素成分については、相関が $r=0.7$ 以上であったのは V 、 Fe 、 As の3元素のみであり、各成分の濃度に地点間差が見られた。全調査期間の平均成分濃度について、三反田局ではブレーキ粉塵 (Fe 、 Sb)、タイヤ粉塵 (Zn)、石油燃焼 (Ni 、 V) の指標成分が巣子局に比べて高く、EC と同様に沿道に位置する影響が反映されていた。また、無機元素2成分の相関を求めたところ、両地点ともに Ni と V 、巣子局は Pb と As 、三反田局は K と Zn の相関が強く、それぞれ石油燃焼 (Ni 、 V)、石炭燃焼 (Pb 、 As)、廃棄物燃焼 (K 、 Zn) の指標であることから、巣子局は石油燃焼及び石炭燃焼、三反田局は石油燃焼及び廃棄物燃焼の影響を受けている可能性が考えられた。また、大陸からの越境汚染の影響を判断する指標として用いられている Pb/Zn 比 (調査期間別平均値) を算出したところ、巣子局 $0.16\sim 0.37$ 、三反田局 $0.19\sim 0.40$ であり、国内起源の場合 $0.2\sim 0.3$ 程度、大陸起源の場合は $0.5\sim 0.6$ 程度と推定されている²⁾ことから、調査期間における両地点の $\text{PM}_{2.5}$ は越境汚染の影響を強く

は受けていないと思われた。

例年 V 濃度は、春季や夏季に高い傾向があったが、令和2年度以降は、年間を通して低い値で推移していた (図5)。新型コロナウイルス感染症拡大に伴う経済低迷や輸送量減少等で石油消費量が減少したことが一因として考えられる。石炭燃焼の指標である As については同様の傾向はみられなかった。

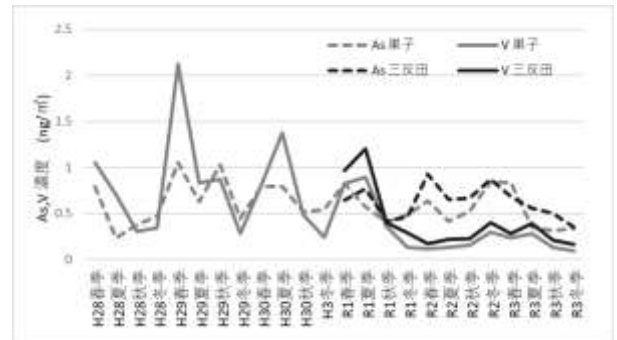


図5 As 及び V 濃度の推移

4 まとめ

県内2地点の $\text{PM}_{2.5}$ について、同様の発生源による広域汚染の影響を強く受けていることが示唆された。越境汚染の指標 (Pb/Zn 比) から、調査期間における両地点の $\text{PM}_{2.5}$ は越境汚染の影響を強くは受けていないと思われたが、発生源の特定までは至らなかった。無機元素成分の相関から、両地点の $\text{PM}_{2.5}$ は共通して石油燃焼由来の影響を強く受けている可能性が考えられた。三反田局においては、自動車排気、ブレーキ粉塵、タイヤ粉塵、石油燃焼等を起源とする成分濃度のほか、 K^+ 濃度が巣子局に比べて高い等、地域発生源の影響も受けていることが示唆された。また、両地点ともに令和2年度以降は V 濃度が年間を通して低く推移しており、新型コロナウイルス感染症拡大に伴う石油消費量減少の影響があったものと考えられる。

<参考文献>

- 1) 環境省：”大気中微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) 成分測定マニュアル 無機元素測定法 第2版”，2019年5月
- 2) 日置正ほか：松山，大阪，つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析，大気環境学会誌，44，91-101(2009)

LC-PDA-MSを用いた保存料および甘味料の一斉分析に係る検討

環境保健研究センター 衛生科学部 今野 鈴子

1 目的

当センターの衛生科学部では、保存料、甘味料、酸化防止剤、着色料の4種類の食品添加物検査を実施している。このうち、保存料については、ソルビン酸(SOA)、安息香酸(BA)、パラオキシ安息香酸エステル類(同エチル(PHBA-Et)、同イソプロピル(PHBA-iPr)、同プロピル(PHBA-Pr)、同イソブチル(PHBA-iBu)、同ブチル(PHBA-Bu))の3項目7物質、甘味料については、サイクラミン酸(CYC)1項目の検査を実施している。

しかし、食品に使用される食品添加物の種類は多く、また、全国的には、輸入食品を中心に食品添加物の使用基準違反が報告されていることから、食の安全安心の確保のため、当センターにおける食品添加物の検査体制を充実させていく必要がある。

このため、保存料と甘味料の測定対象物質の拡充を目的として、LC-PDA-MSを用いた保存料および甘味料の一斉分析に係る検討を行ったので、その内容について報告する。

2 方法

(1) 標準溶液を用いた保存料および甘味料の一斉分析条件の検討

新たに測定対象とすることを検討したのは、保存料2物質(パラオキシ安息香酸メチル(PHBA-Mt)、デヒドロ酢酸(DHA))と甘味料4物質(サッカリン(SAC)、アセスルファムカリウム(AK)、スクラロース(SUC)、ズルチン(DU))の計6物質である。新たに検討する保存料2物質および甘味料4物質と、これまでに検査を実施している保存料7物質および甘味料1物質と合わせて、計14物質の標準物質を80%メタノールに溶解したものを標準溶液とし、LC-PDA-MSによる一斉分析条件の検討を行った。分析条件は図1に示したとおり。

【LC】機器: Waters ACQUITY UPLC H-class plus
 移動相: (A液)0.025%ギ酸 (B液)MeOH
 グラジエント: (B液) 0分(20%)→8分(50%)→17分(60%)→17.1分(90%)
 →21分(90%)→21.1分(20%)→26分(20%)
 流速: 0.25mL/分
 カラム: ACQUITY UPLC BEH C18 (2.1×100mm, 1.7 μm)
 カラム温度: 40℃ 注入量: 3 μL

【PDA】取り込み波長: 190~400nm
 解析波長: SOA 260nm, BA 230nm, PHBA類 255nm, DHA 307nm,
 SAC 200nm, AK 225nm, DU 235nm

【MS】機器: Waters ACQUITY QDa
 イオン化モード: ESI(-)
 プローブ温度: 200℃ キャピラリー電圧: 0.8kV

SIR条件	m/z	イオン電圧
CYC	178	20 V
SUC	397	20 V

図1 LC-PDA-MS条件

試料 (固体試料10g)

- 透析液(80%MeOH)20mL加える
- 10分間振とう
- 透析膜内に移す
- 200mLメスシリンダーに吊るす

透析液で200mLとする

- 室温、20時間(スターラーで攪拌)

透析外液

- 0.20 μmメンブレンフィルターでろ過
- 1.5mLガラス製HPLCバイアルに封入

LC-PDA-MS測定

図2 透析法の手順

(2) 食品を用いた添加回収試験

現在、保存料の試験法として採用している透析法(図2)を用いて、保存料と甘味料を同時に検査できるか検討を行った。試験対象とする食品は、これまで保存料および甘味料の収去検査において多数収去されている品目(たくあん漬、しょうゆ、黄もも缶、プロセスチーズ、ウインナー)を選定した。

選定した食品に、保存料および甘味料14物質の標準物質を添加し、透析法による添加回収試験を行った。標準物質は、透析液中濃度で2.5 μg/mL(感度の低いBA、DHAは5.0 μg/mL)となるように添加し、図1に示した分析条件により測定を行った。

3 結果

(1) 標準溶液を用いた保存料および甘味料の一斉分析条件の検討

LC-PDA で測定可能な保存料9物質と甘味料3物質(SAC、AK、DU)について、0.5、1.0、2.5、5.0、7.5、10.0 μ g/mL の6濃度 (BA、DHA は2倍の濃度) で検量線の直線性を確認したところ $r^2=0.999\sim 1.000$ と良好であった。また、吸収波長を持たないため PDA で測定できず、MS で測定した CYC、SUC の2物質について、0.5、1.0、2.5、5.0 μ g/mL の4濃度での検量線の直線性はいずれも $r^2=0.998$ と良好であった。

これにより、検討した14物質全てを同時に分析可能な条件を見出した。

(2) 食品を用いた添加回収試験

添加回収試験の結果は表1のとおりであった。結果は、妥当性評価ガイドライン¹⁾を参考に回収率70~120%、併行精度10%未満の目標値を設定して評価した。

たくあん漬、もも缶、チーズ、ウインナーの4品目では、保存料9物質の回収率が93.7~110.1%、併行精度が1.7~4.6%、甘味料3物質(CYC、SUC、DU)の回収率が87.8~119.1%、併行精度が1.7~4.4%と目標値を満たした。しかし、甘味料2物質(SAC、AK)については、たくあん漬以外の4品目で回収率の目標値を満たさなかった。これはLCにおける溶出時間が早く、夾雑ピークとの分離が不十分だったためと考えられる。

また、しょうゆについては、他の食品よりも回収率が低い傾向にあった。このため、固相抽出カラムである Oasis HLB を用いて透析外液を精製する手法を試みたが、回収率の向上は見られなかった。

表1 添加回収試験結果

		回収率 (%)					併行精度 (%)				
		しょうゆ	たくあん	黄もも缶	チーズ	ウインナー	しょうゆ	たくあん	黄もも缶	チーズ	ウインナー
保存料	SOA	78.6	103.0	100.8	106.0	96.9	0.7	3.7	4.3	1.9	1.8
	BA	102.8	103.1	100.8	108.1	110.1	0.7	3.8	4.4	2.0	1.8
	PHBA-Et	78.3	102.8	100.8	107.3	106.6	1.8	3.5	4.1	2.0	2.3
	PHBA-iPr	70.4	100.9	100.5	105.2	106.3	2.3	3.6	4.3	1.9	1.8
	PHBA-Pr	73.5	101.5	101.3	105.7	106.7	2.2	3.6	4.2	2.0	1.8
	PHBA-iBu	67.5	99.5	99.7	103.1	105.1	5.9	3.5	3.9	2.1	1.7
	PHBA-Bu	71.3	100.2	100.0	103.2	103.0	2.5	3.6	4.2	2.0	1.9
	PHBA-Mt	83.5	105.1	103.9	107.0	109.5	1.3	3.8	4.4	1.7	1.7
	DHA	52.2	103.7	99.7	100.0	93.7	0.9	3.9	4.6	1.8	2.5
甘味料	DU	108.0	103.8	102.4	106.4	106.3	1.4	3.8	4.4	1.7	1.8
	CYC	61.6	118.1	117.5	113.3	111.1	1.0	3.5	4.3	1.7	1.7
	SAC	145.4	114.9	79.3	61.2	60.8	2.2	3.9	3.6	2.6	1.1
	AK	42.3	114.8	55.1	28.4	26.7	1.5	3.9	6.4	2.8	2.2
	SUC	31.3	119.1	110.3	87.8	96.3	3.7	3.2	4.3	2.3	2.1

※ 67.5 は回収率の目標値を満たさなかったもの。

4 まとめ

現在、保存料の試験法として採用している透析法を用いて、保存料および甘味料を一斉分析することにより、保存料9物質と甘味料3物質(CYC、SUC、DU)を同時に検査できる可能性があることがわかった。

今後、回収率の目標値を満たさなかった甘味料2物質(SAC、AK)が目標値を満たすような分析条件を再検討するとともに、他の食品よりも回収率が低い傾向にあったしょうゆについて精製工程を再検討し、食品収去検査において、保存料および甘味料を同時に検査できるよう検討を続けたい。

参考文献

- 1) 農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン (平成22年12月24日食安発1224第1号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知別添)

残留農薬検査における前処理方法の検討

環境保健研究センター 衛生科学部 ○川村あさひ 後藤吉乃

1 はじめに

当センターの残留農薬検査における前処理方法は、厚生労働省が定める通知試験法¹⁾により実施しているが、この試験法の他に、株式会社アイスティサイエンスが開発したSTQ法

(Solid Phase Extraction Technique with QuEChERS method) が知られている。

STQ法は、簡便で迅速性等に優れた手法であるため、この試験法を採用することにより、有機溶媒使用量の削減や分析時間の短縮による業務の効率化を図ることができる。

STQ法を採用するためには、「妥当性評価ガイドライン²⁾」に基づき、適正な結果を出せる試験法であるのか、妥当性を評価する必要がある。当センターの残留農薬検査は、GC-MS/MS及びLC-MS/MSで測定をしていることから、STQ法の妥当性を評価するには、GC-MS/MSで測定するSTQ GC-B法及びLC-MS/MSで測定するSTQ LC法の両方を評価する必要がある。今般、STQ GC-B法の妥当性評価が完了したので、その概要を報告する。

2 方法

(1) 妥当性評価及び添加回収試験の方法

試験対象の農薬は、現在収去で検査している60項目の他に、96項目を追加し、合計156項目とした。

代表的な食品として10品目を選定し、妥当性評価を実施し、それ以外の品目(これまでに検査対象としてこなかった品目を含む)については、添加回収試験を行った(表1)。

品目毎に、試験対象である農薬を含まない試料(ブランク試料)に試験対象の農薬を添加した試料(添加試料)を調製し、STQ GC-B法に従い試験を行った。

妥当性評価は1日1回(2併行)、5日間の試験を、添加回収試験は1日1回(5併行)の試験を実施し、その結果から、選択性、真度(回収率)、精度及び定量限界の性能パラメータを求め、それぞれの目標値に適合しているかを確認した。

表1 試験別の対象品目

	対象品目数	対象品目
妥当性評価	代表食品 10品目	ほうれんそう、きゃべつ、えだまめ、きゅうり、じゃがいも、トマト、なす、ピーマン、りんご、オレンジ
添加回収試験	収去対象 12品目	レタス、アスパラガス、はくさい、しゅんぎく、さやいんげん、さやえんどう、こまつな、ぶどう、なし、バナナ、グレープフルーツ、パイナップル
	収去対象外 5品目	だいこん、にんじん、とうもろこし、かぼちゃ、かき

(2) 試験方法

STQ法の検査フローを図1に示す。

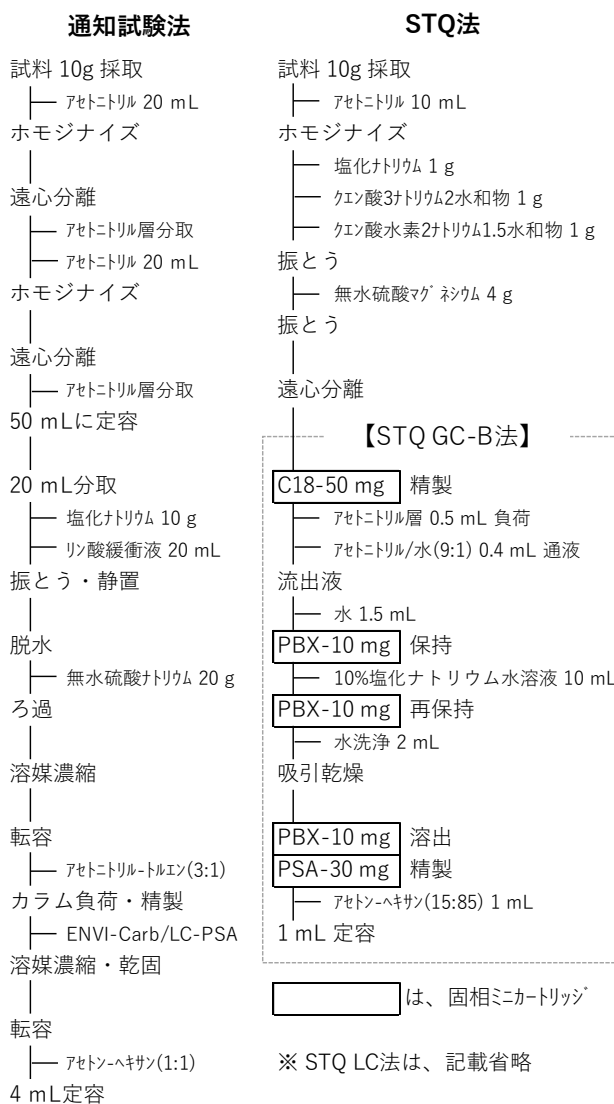


図1 試験法別の検査フロー

3 結果

(1) 妥当性評価

妥当性評価の結果を図2に示す。

代表的な食品として選定した10品目の妥当性が確認された農薬は94/156項目で、その内訳は、収去項目40/60項目、収去項目以外54/96項目となった。

オレンジは他の品目と比べて不適合となる項目が多くなった。

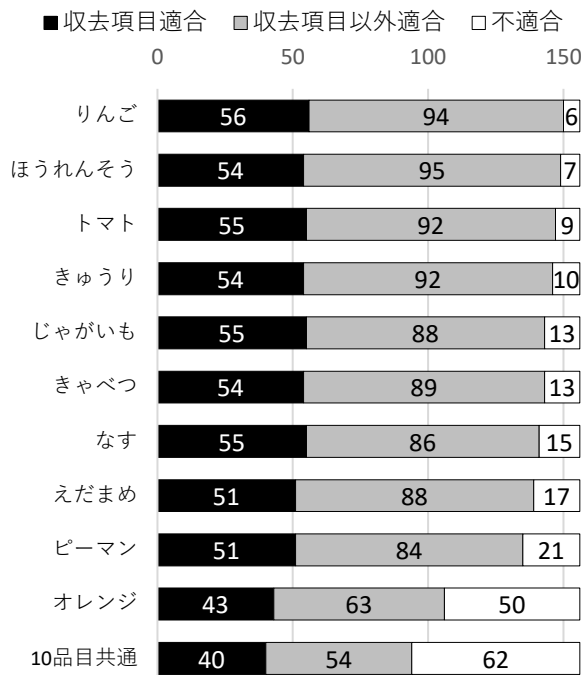


図2 妥当性評価結果

(2) 添加回収試験

添加回収試験を行った17品目について、

3(1)で妥当性が確認された農薬94項目のうち、不適合となった項目数を表2に示す。

グレープフルーツ以外の16品目（収去対象外の5品目を含む。）については、不適合となる項目が少なく良好な結果が得られた。

グレープフルーツは、妥当性評価を行ったオレンジ同様、不適合となる項目が多くなった。

表2 添加回収試験結果

品目	不適合項目数
レタス、はくさい、しゅんぎく、こまつな、パイナップル、だいこん、にんじん、とうもろこし、かぼちゃ、かき	0
アスパラガス、さやいんげん、さやえんどう、ぶどう、なし、バナナ	1
グレープフルーツ	6

4 まとめ

本研究の結果、STQ法でも、多くの農薬成分の定量が可能であることが示された。

オレンジとグレープフルーツは他の品目と比べて不適合となる項目が多かったが、これは柑橘類に含まれるフラボノイド類などの夾雑成分の影響と推定される。STQ法の特徴として、このような成分を取り除くための固相ミニカートリッジを追加して試験を行うこともできるため、今後その実施も検討していきたい。

現在の収去項目のうち3分の1が妥当性評価で不適合となったため、STQ法を採用する場合は、農薬の使用実態や違反事例等を考慮しながら、項目の入れ替えを行う必要がある。

現在、LC-MS/MSを用いたSTQ LC法の妥当性評価を実施しているところであり、総合的な結果が良好であれば残留農薬検査実施標準作業書を改定し、STQ法にて残留農薬検査を実施していくこととしたい。

また、他の農産物についても添加回収試験を実施し、検査対象品目を拡充することで、本県の食の安全を支えるために必要な試験検査体制の充実強化を図っていくこととする。

(参考文献)

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について」(平成17年1月24日付け食安発第0124001号)
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について」(平成22年12月24日付け食安発1224第1号)

生活習慣病予防支援システムに伴う生活習慣アンケート調査の協力率向上と効果的活用に向けた取組

○並岡亜希子 平野春菜 田中久美子 高橋知子（環境保健研究センター）

I はじめに

当センターでは、生活習慣病予防対策に資することを目的として、平成16年度から児童生徒の生活習慣の実態を把握するため、「生活習慣病予防支援システムに伴う生活習慣アンケート調査」を実施している。本調査は、県内小学校・中学校、義務教育学校、高等学校（以下「対象校」という。）の協力のもとに実施しているが、調査協力率に減少傾向が見られ、協力率の向上が課題となっている（図1）。

今回、協力率向上及び調査の効果的活用に向けた取組を進めるための基礎資料を得ることを目的に、本調査協力に係る実態調査を行ったので、その結果と今後の取組について報告する。

II 実態調査の方法

(1) 調査対象及び期間

県内公立小学校(287校)、中学校(145校)、高等学校(64校)を対象とし、令和4年1月27日から同年3月4日まで実施。

(2) 調査方法

対象校あての令和4年度生活習慣アンケート調査協力依頼通知に調査用紙を同封し、FAX又はメールにて回答を得た。

(3) 調査内容

- ①令和4年度調査への協力の可否
- ②令和4年度調査に協力できない理由
- ③調査を活用した取組の有無及び取組内容

III 結果

回答率は、小学校93.7%、中学校95.9%、高等学校96.9%であった。

(1)令和4年度調査への協力の意向は「協力する」が小学校64.5%、中学校57.9%、高等学校79.7%であった。また、対象校の児童生徒数別

の協力率は、小学校及び中学校では、児童生徒数が多くなるにつれて低い傾向が見られた。

(2)調査に協力できない理由は、小学校「同様の調査あり」(13/25校)、中学校「入力作業の負担」「多忙・対応困難」(各7/23校)、高校「入力作業の負担」(2/4校)が最も多かった。

(3)調査を活用した取組があると回答した学校の割合は、小学校32.6%、中学校33.3%、高等学校33.3%であった。取組内容は、会議資料(学校保健委員会等)46.7%が最も多く、次いで保健指導31.4%、情報提供(保健だより等)29.5%であった。

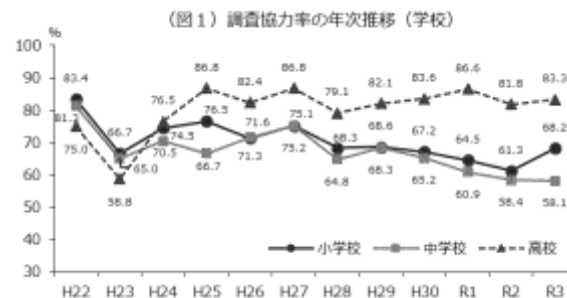
IV 今後の取組の方向性

(1)調査に協力できない理由として、「入力作業の負担」「多忙・対応困難」があることから、調査の負担軽減を図るため、調査方法を見直し、オンライン調査の導入を検討する。

(2)調査を活用した取組がある割合は、およそ3割であったことから、調査結果の効果的活用に向けて、学校で活用しやすい情報還元を検討し、進めていく。

V まとめ

今回の調査結果や日々寄せられるニーズ、状況の変化に対応するとともに、本庁や保健所、関係機関との連携を図りながら、学校及び地域における生活習慣病予防の取組を支援するためのデータ分析、情報発信等の取組をより一層進めていきたい。



東日本大震災後の岩手県における海浜性希少植物の消失リスクの推移

○小山田智彰・鞍懸重和・千崎則正（岩手県環境保健研究センター）

1. はじめに

東日本大震災津波が発生した2011年の調査では、津波によって消失した「海浜性希少植物（以下、希少植物）」は、砂浜・礫浜を自生地とするものが多く、消失した希少植物の生育基盤の改変の大きさと個体数の減少には正の相関がみられた¹⁾。これらの結果から、海浜性植物の消失・減少はその生育地である砂浜・礫浜が流出したことにより引き起こされたと考えられた。東日本大震災から11年が経過し、その後の状況にも変化があることから、震災5年後となる2016年から、いわてレッドデータブック（IRDB）に記載されている希少植物を中心に、再度残存調査及び消失リスク評価を行った。ここでは震災後の希少植物の消失傾向と消失リスクの推移を報告するとともに、2011年からの継続した調査で得られた、希少植物の確認事例や消失事例を報告する。また、調査結果から消失率と消失リスク合計得点（以下、合計得点）の関係をモデル化し、現在の岩手県における消失リスクの高い地点を抽出するとともに、これらの地点の今後の保全措置について検討した。

2. 方法

調査は、2016年及び2019～22年の5月から9月に、IRDB記載植物を対象とした16～34地域の希少植物21種が生育する地点（以下、調査地点）について実施した（図1）。特に2016年調査開始時の対象種13種16地域27調査地点を長期観測地点とした。調査地点の踏査時に、希少植物の有無、個体数を記録し、「自生地消失リスク評価表」を用いて、「繁殖」、「立地」、「採集」、「個体数」、「自然災害の影響」、「生育基盤の変化」の6項目を5段階で評価し、得点が高いほど消失リスクが高い種として評価した。

希少植物の消失傾向は、長期観測地点での2016～19年までの3ヵ年の消失率と2019～22年の消失率を、フィッシャーの正確確率検定で比較した。

希少植物の消失リスクの推移は、全調査地点及び長期観測地点について、年ごとの合計得点の平均値を算出した。また、2016年と19年、及び2019年と22年の両年で生存が確認された長期観測地点について、合計得点をウィルコクソンの符号付順位検定でそれぞれ比較した。

消失率と合計得点の関係は、全調査地点のデータを用い、調査年の希少植物の有無を目的変数に、前年度の合計得点及び海岸タイプ（砂浜・礫浜、河口・塩性湿地、崖錐・磯）を説明変数に、誤差分布を2項分布とした、一般化線形モデルにより解析した。



図1 調査地（2022年34地域75地点）

3. 結果

1) 希少植物の確認と消失事例

2011年は、東日本大震災が発生する前に確認していた希少植物情報を中心に対象種の生息確認調査を実施した。沿岸北部の調査では、洋野町の角の浜において確認したオオアカバナが岩手県初確認となり、いわてレッドデータブックに新たな絶滅危惧種として掲載された²⁾。

宮古市の太田浜に自生しているエゾオグルマは、津波によって激減した。2011年の調査時に掘り出さ

れたエゾオグルマ 14 個体を見つけたため、自生地付近に植え戻すなどの保全策を実施したが、その後の台風や高潮による移植地の土壌浸食が確認され、2019 年に発生した台風 19 号によって、移植地を含む砂浜が破壊され消失した^{3, 4)}。

2) 消失リスク評価

2016～19 年の消失率は 8.3%で、2019～22 年の消失率は 16.7%であり、有意な差はなかった。

合計得点の平均値の推移は、全調査地点においても、長期観測地点においても 2016 年で最も高く、その後減少傾向が見られた (図 2)。また、長期観測地点の合計得点は、2016 年が 2019 年より有意に高く、2019 年と 2021 年に有意な差は見られなかった。

消失率と合計得点の関係は、説明変数に合計得点のモデルが選択され、係数は正の効果で有意であった。このモデルでは、合計得点が 15 点以上から消失リスクが高まる傾向が見られた (図 3)。この中で、角の浜と久慈川河口のオオアカバナ、織笠川河口のエゾツルキンバイ、吉里吉里海岸のエゾノコウボウムギの合計得点が高く、消失が危惧された (図 2)。

4. 考察

1) 希少植物の確認と消失事例

本調査は、大震災の発生前から岩手県沿岸部で確認していた希少植物の被害状況を把握するために始めたものである。2011 年の調査では、震災前に確認されていた自生箇所の破壊状況と対象植物の残存調査を行った結果、本県では過去に記録のなかったオオアカバナの確認に至った。エゾオグルマは、津波の被害を受けて移植等の保全措置を実施し、生存を確認した中での消失であることから、この結果を踏まえ、今後の保護策に活かすことが重要と考える。

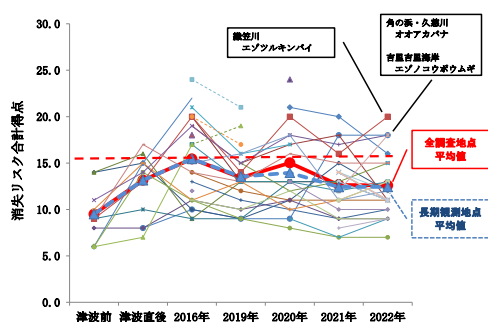


図 2 各調査地点の消失リスク得点の推移

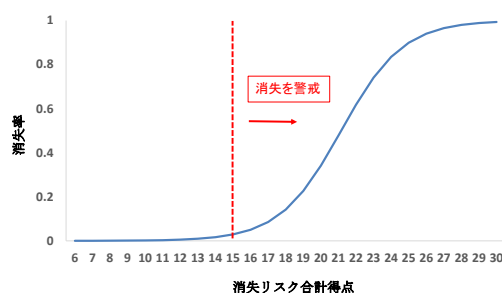


図 3 消失リスク合計得点と消失率の関係

2) 消失リスク評価

震災 5 年後からの 3 年と、その後 3 年の希少植物の消失率は 10%前後と変化がなく、合計得点は 2016 年をピークに緩やかな減少傾向が見られた。これは震災復興の工事の減少や、震災後の自然災害の影響で、予め生育基盤が脆弱な地点や個体数の少ない地点が消失し、安定した生息地が残り、消失リスクの低下に繋がったものと思われる。一方で、合計得点が 15 点を超えた希少植物は複数地点存在することから、消失リスク評価の結果を注視してその対象植物の消失リスクを低減させることが重要となる。

解析では、種、地域間の効果を同程度と仮定しており、今後これらを考慮することが課題となる。

東日本大震災から 11 年が経過しても希少植物の消失は散見していることから、今後は、自生地が少なく個体数の減少が顕著な希少植物を対象にした「生息域外保全⁵⁾」も検討していく必要がある。

引用文献

- 1) 小山田智彰, 鞍懸重和, 新井隆介, 山内貴義, 片山千賀志 (2012) 東日本大震災の津波による岩手県における海浜性植物の消滅. 薬用植物研究 34 (1), 37-48.
- 2) 岩手県環境生活部自然保護課 (2014) いわてレッドデータブック.
- 3) 小山田智彰, 鞍懸重和, 千崎則正 (2020) 岩手県における東日本大震災津波の影響調査: 海浜性希少植物の動態. 全国環境研会誌 45 (4), 33-38.
- 4) 小山田智彰 (2021) <特集>東日本大震災から 10 年を経過して～国環研及び被災 3 県の環境研の取組～. 全国環境研会誌 46 (4), 150-153.
- 5) 環境省 (2009) 絶滅のおそれのある野生動植物種の生息域外保全に関する基本方針.

災害時の化学物質漏洩と自動同定定量システムによる環境モニタリング

伊藤 朋子 Tomoko Ito 岩手県環境保健研究センター 環境科学部 上席専門研究員

【概要】

地震や津波、豪雨などの自然災害で、化学物質の漏洩事故が度々発生している。災害時の化学物質リスク管理では、なるべく多くの物質を迅速に測定する必要があり、環境分野では自動同定定量システムが活用されている。セミナーでは、同システムによる東日本大震災時の環境測定事例や、近年の測定技術の進展について紹介する。

同位体比を用いた地下水中の鉛発生源寄与率の推定

岩手県環境保健研究センター ○橋本 裕子、伊藤 朋子

1. はじめに

岩手県の地下水質常時監視において、鉛は検出率が高く毎年数件汚染井戸周辺地区調査を実施しているが、周辺調査だけでは汚染源推定が難しく、原因不明のまま継続監視地点が年々増加している。

地下水中の鉛発生源究明のため、令和元年度以降様々な検討を行い、地下水の排出に伴う鉛の濃度変化や共存元素の挙動などから多くの調査地点が伸銅製給水用具の溶出影響を受けていること、検出された鉛が工業製品由来の同位体比を示すことなどを確認している¹⁾。

一方、岩手県は鉱物資源が豊富な土地柄でもあり、昭和40年代まで各地で鉱石の採取が行われ、現在も数か所の休廃止鉱山で坑廃水の処理が行われている。また、産業技術総合研究所地質調査総合センターが公開する地球科学図でも、局所的に鉛濃度の高い地域が確認される。

このような場所の地下水は、給水用具と地質の両方から鉛が付加される可能性があり、今回、鉛同位体比から寄与率の推定が可能であるか検討を行ったので、これを報告する。

2. 調査方法

2.1 試料及び採取方法

地下水：令和4年度の概況調査で鉛を7 µg/L 検出し、地球科学図から地質中の鉛濃度が比較的高いと考えられた地点(宮古市重茂)について、蛇口の開栓直後から0, 2, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 L 排出時点毎に250 mL ずつ採水した。

坑廃水：県内休廃止鉱山のうち、採水協力を得たA 鉱山の坑道廃水原水を採取した。(なお、当該鉱山の処理水流入後の河川では、鉛濃度が環境基準を十分下回ることを確認している。)

2.2 鉛同位体比の測定

鉛同位体比の測定は、座間味ら²⁾の方法を参考とし、ICP-MS (Agilent 7700)により積算時間を²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pbは10秒、²⁰⁸Pbは1秒、スweep回数1000回、繰り返し10回で測定した。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、3試料毎に標準を測定し、補正係数の校正を行った。測定時の質量差別効果を一定とするため、標準及び水質試料の鉛濃度は1 µg/Lに調製した。なお、同位体比測定用の地下水は、前処理工程の汚染をなるべく減ずるため、電子工業用硝酸を1%添加し、採取容器のまま室温に置いた非加熱試料を用いた。

3. 結果・考察

3.1 各種試料の鉛同位体比

一定排出量毎に採取した地下水と、坑廃水の鉛同位体比を測定し、これまでに調査を行ってきた各種試料の鉛同位体比と比較した。結果を図1に示す。

①概況調査地点の初流地下水：平成30年度の概況調査地点のうち、開栓直後の配管滞留水を含む初流地下水と、滞留水を十分排出したのち採水した地下水に、明瞭な鉛の濃度差がある12地点

②追加調査地点：令和元年～令和4年の概況調査地点で鉛が2 µg/L を超えて検出された4地点

③宮古市重茂追加調査地点：追加調査地点のうち、岩手県の鉛分布(産総研地球科学図)より鉛濃度が県内でも、高い可能性のある地下水常時監視地点

④A 鉱山廃水：A 鉱山の坑道廃水原水(自然鉛を含有)

⑤青銅・黄銅製給水用具：伸銅性給水用具青銅製4種、黄銅製5種を、各々精製水に一晩浸漬した試料

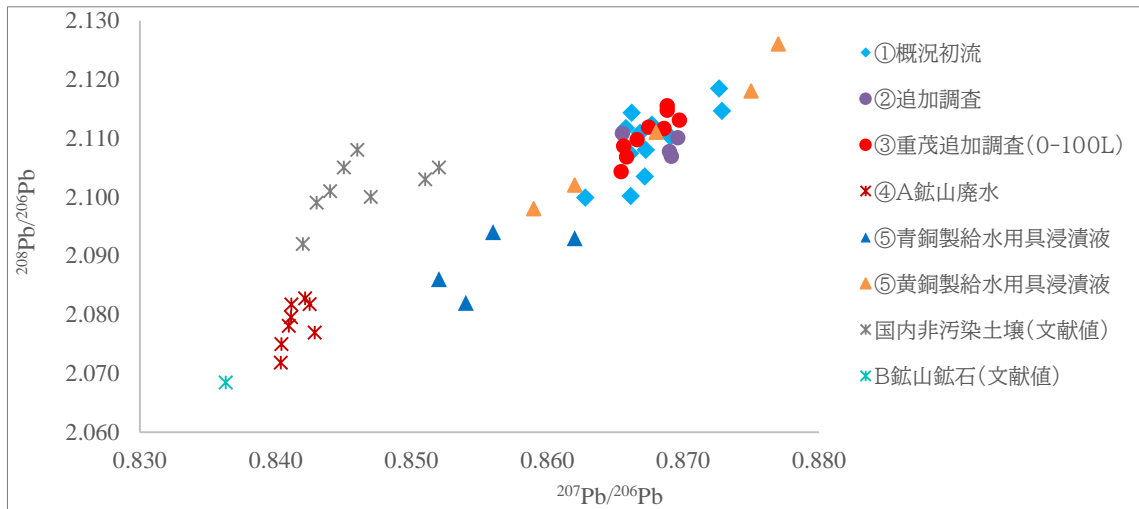


図1 各種試料との鉛同位体比比較

宮古市重茂の地下水鉛同位体 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 0.867 ± 0.002 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2.111 ± 0.004 (mean \pm s.d.))は、給水用具由来の鉛汚染が強く疑われる①概況初流の同位体比 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 0.868 ± 0.003 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2.109 ± 0.006)とほぼ同様の結果であった。また、④鉱山廃水の同位体比 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 0.841 ± 0.001 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2.078 ± 0.004)や、他の県内鉱山文献値、国内非汚染土壌の鉛同位体比 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 0.846 ± 0.004 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2.102 ± 0.005)³⁾などの自然由来の鉛同位体比とは異なる値を示していた。

3.2 同位体比を用いた地下水中の鉛発生源寄与率の推定

大気試料において、複数の発生源による鉛及び微量金属の発生源寄与率を推定するため、鉛同位体比を活用した算定方法が提案されている⁴⁾。地下水においても複数の発生源による汚染があった場合、同様な寄与率推定が可能か検討するため、宮古市重茂の鉛濃度変化(総鉛濃度 5~50 $\mu\text{g}/\text{L}$)をモデルとして、自然鉛と工業鉛の混合試料を作成し、鉛同位体比の理論値と実測値との差を観察した。

混合試料は、自然由来鉛として坑廃水 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 0.841 ± 0.001 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2.078 ± 0.004)、工業的な鉛として鉛同位体比測定用標準 NMIJ CRM 3681-a ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 0.869 ± 0.000036 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2.104 ± 0.00013 (認証値))を用い、重茂モデル 100 L 排出後の総鉛濃度 (5 $\mu\text{g}/\text{L}$) に対して自然鉛の寄与率を 20,30,40,100 %と変化させた4ケースを調製した。

混合試料の鉛同位体比の理論値は、式(1)、(2)により算出した。 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ についても同様である。

$$(1) F_1 + F_2 = 1$$

$$(2) (^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_1 \times F_1 + (^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_2 \times F_2 = (^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_{\text{water}}$$

F_1 : 自然由来の鉛寄与率、 F_2 : 工業製品由来の鉛寄与率

$(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_1$: 自然由来の鉛同位体比、 $(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_2$: 工業製品由来の鉛同位体比

今回、差が観察しやすい $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の理論値と実測値について比較した結果を図2に示す。

自然由来鉛の寄与率が 100%、40%、30%のケースについては、排出量 100 L 後の時点において工業製品由来の鉛同位体比とは明らかに異なる同位体比を示しており、仮に地質由来の鉛汚染と同時に給水用具由来の鉛汚染が確認された場合にも、異なるものとして評価ができると考えられる。

上記式より宮古市重茂地点の実測値を用いて寄与率を推定した結果を表1に示す。100 L 排出後及び、開栓直後 (0 L 最高濃度時点であり、ほぼ給水用具由来と推察) の地下水鉛同位体比、周辺に位

置する B 鉱山の鉛同位体比⁵⁾から、自然由来の鉛の寄与率は 2.9~2.2%程度(実際には ICP/MS の測定精度で識別できないレベル)であったと推定された。

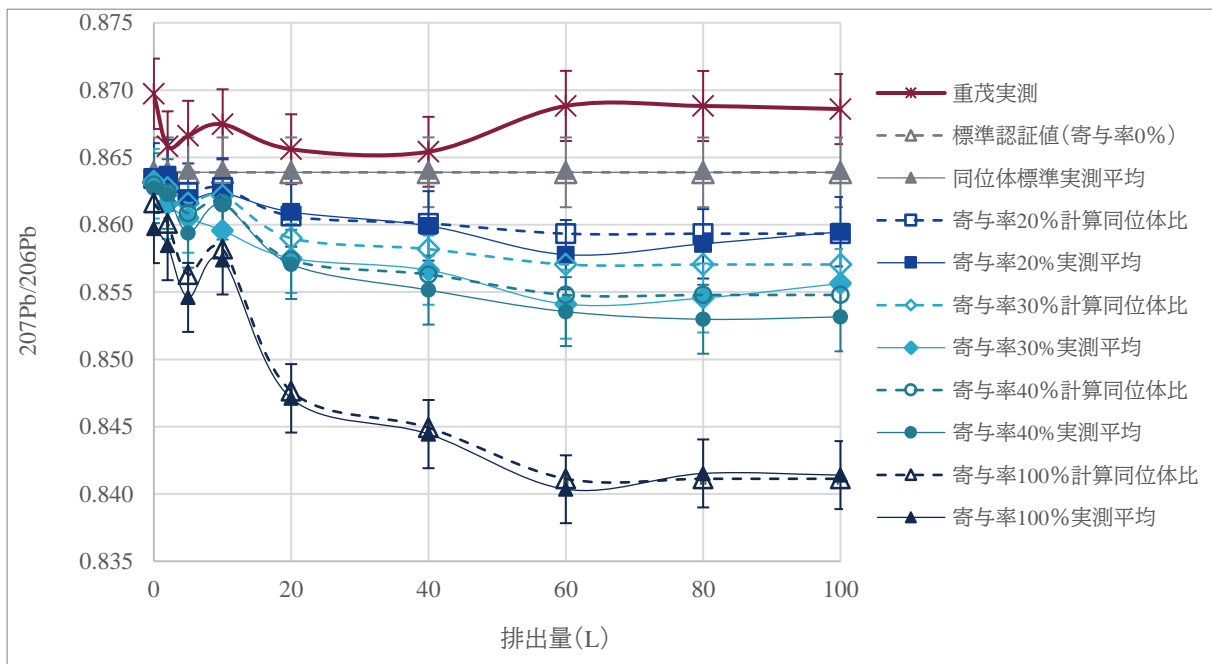


図 2 重茂モデルの同位体比理論値・実測値比較

表1 宮古市重茂地点の自然鉛寄与率推定結果

試料	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
B 鉱山鉱石(方鉛鉱)の鉛同位体比(文献値) ^{※1}	0.836	2.068
地下水開栓直後(0 L)の鉛同位体比 ^{※2}	0.870	2.113
地下水排出後(100 L)の鉛同位体比	0.869	2.112
100 L 排出後の鉛濃度に対する自然由来鉛の寄与率	2.9 %	2.2 %

※1自然由来鉛同位体比として文献値から算出、※2工業製品由来鉛同位体比として使用

4. まとめ

自然由来及び工業的な鉛を混合したモデルを作成し、鉛同位体比の理論値と実測結果を比較したところ、地下水においても同位体比による鉛発生源推定が可能であることを確認した。

地下水中の鉛発生源推定のため、これまで調査してきた排出量に伴う鉛濃度の変化や共存元素の挙動、今回検討した鉛同位体比による発生源寄与率推定などの項目を盛り込んだ、鉛汚染原因推定判定シートを作成し、今後の地下水常時監視の適切で効率的な運用に繋げていきたいと考えている。

【参考文献】

- 1)丸茂ら,日本各地の土壤中の重金属含有量と鉛同位体組成,資源地質,2003,53(2),125-146
- 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)田籠ら,鉛同位体比を用いた石炭火力発電所周辺的环境影響評価. 環境と測定技術, 1999,(4),25, 20-25.
- 4)坂田ら,鉛同位体比に基づく都市大気中の微量金属の発生源寄与率推定法,電力中央研究所報告,平成10年5月
- 5)佐々木昭,佐藤和郎,G.L.カミング,日本列島の鉱床鉛同位体比,鉱山地質,1982,32,(6),457-474