

## 6 研究発表抄録

## LC-QTOFMS 用自動同定定量システムのリテンションタイム補正法検討 Study of retention time correction method for automated identification and quantification system for LC-QTOFMS

○伊藤朋子<sup>1</sup>, 今野博貴<sup>1</sup>, 市原真紀子<sup>2</sup>, 大方正倫<sup>3</sup>, 後藤匠<sup>4</sup>, 宮脇崇<sup>4</sup>, 門上希和夫<sup>4</sup>, 米山美幸<sup>5</sup>, 中島大介<sup>5</sup>

(<sup>1</sup>岩手環保研, <sup>2</sup>大阪市環科研, <sup>3</sup>滋賀県大, <sup>4</sup>北九市大, <sup>5</sup>国環研)

ITO Tomoko (Iwate Pref. Res. Inst. Env. Sci. Pub. Health)

e-mail: tm-itou@pref.iwate.jp

### 【はじめに】

LC-QTOFMS を活用したターゲットスクリーニング法の1種である自動同定・定量システム (AIQS-LC) は、データベースに登録された MS スペクトル、保持時間 (RT) 及び検量線情報を参照して、標準品を用いることなく多成分一斉分析を可能としている<sup>1)</sup>。しかし、現時点では RT 補正機能がなく、装置間差やカラムロット、溶離液調製などで RT がずれ、誤同定や誤不検出を発生させる場合がある。

本研究では、AIQS-LC の物質同定精度の向上を目的として、内標準物質やリテンションインデックス (RI) を用いた各種 RT 補正法の比較検討を行ったので、結果を報告する。

### 【方法】

RT の補正には、AIQS-LC 内標準 Mix (林純薬製 (IS)) 又は RM-RILC (NRC 製 N-alkylpyridinium-3-sulfonate (NAPS)) を用いた。詳細を表 1 及び図 1 に示す。登録物質の RT の確認には、農薬混合標準 (林純薬製) を用い、AIQS Restek データベースで定量可能な農薬の実測 RT を得た。AIQS-LC による共同分析は、4 機関 (国環研、大阪市環科研、北九市大及び岩手環保研) で実施した。ターゲット物質の登録 RT の補正是、IS と NAPS を用いた全 5 法で実施し、補正効果を二乗平均平方根誤差 (RMSE) と赤池情報量基準 (AIC) で比較した。補正法の詳細を表 2 に示す。

表 1 AIQS-LC の内標準物質

| IS name                              | 登録RT(min) |
|--------------------------------------|-----------|
| Methamidophos- <i>d</i> <sub>6</sub> | 4.02      |
| Methomyl- <i>d</i> <sub>3</sub>      | 9.75      |
| Carbendazim- <i>d</i> <sub>4</sub>   | 14.93     |
| Pirimicarb- <i>d</i> <sub>6</sub>    | 20.61     |
| Imazalil- <i>d</i> <sub>5</sub>      | 26.14     |
| Etofenprox- <i>d</i> <sub>5</sub>    | 32.28     |

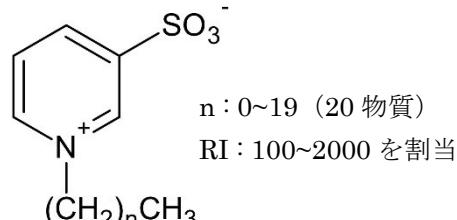


図 1 NAPS の構造式と RI

表 2 各補正法の算出式

| RT補正物質 | No. | 補正法                 | 補正式   |
|--------|-----|---------------------|---|
| IS     | 1   | 最近傍法                | $Tg\text{補正RT} = Tg\text{RTexp} + (\text{ISRTactual} - \text{ISRTexp})^*$   |
|        | 2   | 2点間補正 <sup>2)</sup> | $Tg\text{補正RT} = 1/2(\text{ISRT0actual}/\text{ISRT0exp} + \text{ISRT1actual}/\text{ISRT1exp}) \times Tg\text{RTexp}^{**}$   |
|        | 3   | 2次近似式               | IS 6物質のISRTexp (x) と ISRTactual (y) から導出した2次近似式にTgRTexpを代入  |
|        | 4   | 5次近似式               | IS 6物質のISRTexp (x) と ISRTactual (y) から導出した5次近似式にTgRTexpを代入  |
| NAPS   | 5   | RI法 <sup>3)</sup>   | $Tg\text{RI} = \text{NAPSRI0} + \text{NAPSRI1}(Tg\text{RT} - \text{NAPSRT0}) / (\text{NAPSRT1} - \text{NAPSRT0})^{***}$<br>$Tg\text{補正RT} = \text{NAPSRT0} + \text{NAPSRT1}(Tg\text{RI} - \text{NAPSRI0}) / (\text{NAPSRI1} - \text{NAPSRI0})^{****}$ |

\* RTexp : 登録RT, RTactual : 実測RT, \*\*ISRT0 : ターゲットの直前に溶出するISのRT, ISRT1: ターゲットの直後に溶出するISのRT

\*\*\* NAPSRT0, NAPSRI0 : ターゲットの直前に溶出するNAPSのRT, RI, NAPSRT1, NAPSRI1: ターゲットの直後に溶出するNAPSのRT, RI  
TgRIは、北九大 (データベース開発機) のNAPSと農薬の実測RTから算出した。

\*\*\*\* TgRIと各機関のNAPS実測RTからTgの補正RTを算出した。

## 【結果と考察】

各補正法で算出した農薬類の補正 RT と実測 RT の残差を図 2 に示す。また、各補正法の RMSE と AIC を表 3 に示す。補正無しの場合、データベース開発機で測定した北九大以外では、RMSE が 1 分前後と、登録 RT との乖離が大きく、Desmedipham と Phenmedipham など、組成が同一のプリカーサーイオンとプロダクトイオンを持ち、RT が近接する類縁物質間で誤同定が発生していた。補正を行った場合は、全て+の乖離が改善された。なお、ラボ間で共通して補正後残差の大きい Propamocarb などは、装置性能評価物質として利用できる可能性がある。

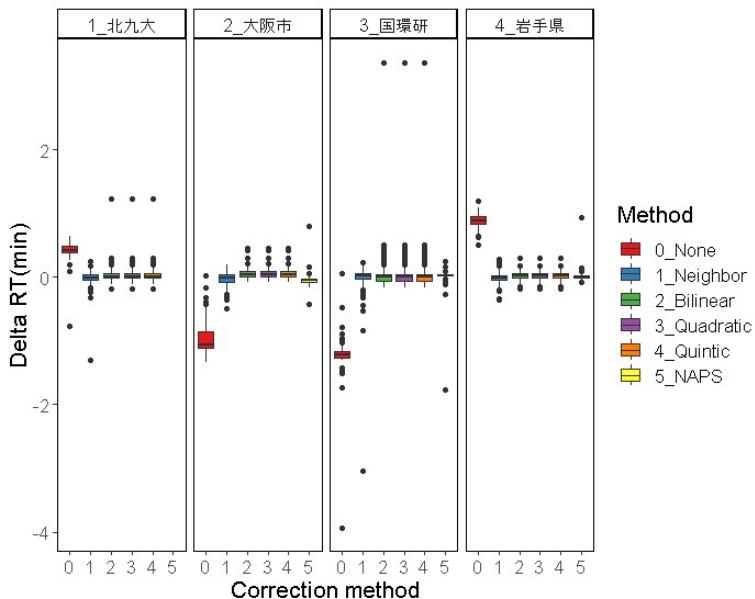


図 2 各法による補正 RT と実測 RT の乖離 (n=116)

表 3 各補正法の RMSE と AIC の比較 (n=112)\*

| 評価項目          | 機 関  | 0_補正無し | 1_最近傍法 | 2_2点間       | 3_2次式 | 4_5次式 | 5_NAPS      |
|---------------|------|--------|--------|-------------|-------|-------|-------------|
| RMSE<br>(min) | 北九大  | 0.44   | 0.08   | 0.07        | 0.07  | 0.07  | -           |
|               | 大阪市  | 0.98   | 0.10   | 0.08        | 0.08  | 0.08  | 0.09        |
|               | 国環研  | 1.21   | 0.13   | 0.13        | 0.13  | 0.13  | 0.05        |
|               | 岩手県  | 0.90   | 0.08   | 0.06        | 0.06  | 0.06  | 0.03        |
|               | 平均** | 1.00   | 0.10   | 0.09        | 0.09  | 0.09  | <u>0.06</u> |
| AIC           | 大阪市  |        | -186   | <u>-242</u> | -240  | -234  | -226        |
|               | 国環研  |        | -134   | -132        | -132  | -126  | <u>-339</u> |
|               | 岩手県  |        | -238   | -297        | -295  | -295  | <u>-451</u> |

\* RMSE と AIC は誤同定または乖離が大きい 4 物質を除いて算出

\*\*大阪市、国環研、岩手県の 3 機関の平均値

補正法間の比較では、NAPS RIにおいて RMSE と AIC が小さく、補正効果が高い結果となっている。また、NAPS は Positive, Negative どちらでも検出できるため、現在開発中の AIQS-LC Negative データベースの RI としても利用可能であり、両モードで取得したデータの一元的な RT 補正が可能である他、AIQS-LC DIA データを活用したサスペクトスクリーニングやノンターゲット分析の際に、RI (RT) 予測や両モードで取得したデータの比較による物質推定確度の向上にも貢献できると考えている。

## 【結論】

AIQS-LC の室間 RT 誤差を補正するため、IS と NAPS RI を用いた補正法を検討した。全ての補正法で RMSE が 0.13 分以下となり、誤差を補正可能であったが、全体としては NAPS RI による補正で RMSE と AIC が最小となり、最も補正効果が高い結果となった。

## 【参考文献】

- 1) K. Kadokami and D. Ueno, Analytical chemistry, 91, 7749-7750 (2019)
- 2) 栗栖太, 亀屋隆志, 春日郁朗, 鈴木裕識, 環境研究総合推進費 JPMEERF20215G01 中間評価報告書(2022)
- 3) R. Stoffel, M. A. Quilliam, N. Hardt, A. Fridstrom and M. Witting, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 414, 387-7398 (2022)

【謝辞】 本研究は、環境研究総合推進費 JPMEERF20235002 により実施しました。

## LC-QTOF/MS データ非依存型測定による国内河川水中の化学物質ターゲットスクリーニング

### Target screening of chemical substances in river waters in Japan by LC-QTOF/MS data independent acquisition

○伊藤朋子<sup>1</sup>, 岩渕勝己<sup>2</sup>, 戸渡寛法<sup>3</sup>, 竹峰秀祐<sup>4</sup>, 高木総吉<sup>5</sup>, 八木正博<sup>6</sup>, 吉野共広<sup>6</sup>, 宮脇崇<sup>8</sup>, 中島大介<sup>9</sup>, 門上希和夫<sup>8</sup>

(<sup>1</sup>岩手環保研, <sup>2</sup>岩手県環境生活部, <sup>3</sup>福岡市環境局, <sup>4</sup>埼玉県環科セ, <sup>5</sup>大安研, <sup>6</sup>神戸市健科研, <sup>8</sup>北九市大, <sup>9</sup>国環研)

ITO Tomoko (Iwate Pref. Res. Inst. Env. Sci. Pub. Health.)

e-mail: tm-itou@pref.iwate.jp

#### 【はじめに】

現代社会で使用される多種多様な化学物質は、最終的に環境中へと排出される。これら化学物質による環境リスクの評価には、個々の物質の毒性情報と合わせて、環境中の残留実態を把握する必要がある。しかし、国内で輸入、製造、使用されている化学物質だけでも数万種類に上るといわれ、残留実態の全容については未解明な部分が多い。環境中に残留する化学物質を高効率且つ、網羅的に測定するため、サスペクトスクリーニングやノンターゲット分析など、様々なスクリーニング分析法が世界的に検討されている。本発表では、LC-QTOF/MS Data independent acquisition (DIA) を活用したターゲットスクリーニング法の1種である自動同定・定量システム (AIQS-LC) を用いて、国内河川水中で検出率の高い物質やその検出濃度範囲等の状況について調査した結果を報告する。

#### 【方法】

サンプリング：河川水試料は、2021年秋季に、北海道、関東、中部、近畿、九州地域の全10カ所で採取した。採取地点の大まかな位置を Fig.1 に示す。

前処理と測定：水質試料の前処理と測定は、門上ら<sup>1)</sup>の方法に従い、前処理を国立環境研究所が実施し、測定用の試験液を作成した。AIQS-LC によるターゲットスクリーニングは、分析装置に X500R QTOFMS (SCIEX) を用い、共同分析に参加した5機関（北九大、神戸市健科研、大安研、埼玉県環科セ及び岩手環保研）において、ラウンドロビン試験により、同一試験液を順次測定した。

#### 【結果と考察】

共同分析において、4機関以上で検出が確認された物質について、地点毎のカテゴリー別検出数を Table 1 に、検出率と濃度（全機関の検出値平均）が比較的高値となった物質を Table 2 に示す。また、濃度の中央値上位40物質について、検出範囲のBoxplotをFig.2に示す。

Table 1 Number of substances detected by category

| Category               | AIQS Target substances | Number of detections |       |       |       |       |       |       |       |       |        |
|------------------------|------------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|                        |                        | Site1                | Site2 | Site3 | Site4 | Site5 | Site6 | Site7 | Site8 | Site9 | Site10 |
| Pesticides             | 296                    | 24                   | 15    | 12    | 27    | 37    | 23    | 24    | 23    | 45    | 8      |
| Industrial chemicals   | 10                     | 2                    | 2     | 2     | 2     | 2     | 3     | 4     | 4     | 4     | 2      |
| Pharmaceuticals        | 156                    | 24                   | 23    | 35    | 32    | 20    | 31    | 49    | 51    | 37    | 33     |
| Personal care products | 18                     | 1                    | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 2     | 2     | 1     | 1      |
| Others                 | 4                      | 4                    | 3     | 4     | 4     | 4     | 4     | 4     | 4     | 4     | 4      |
| Total                  | 484                    | 55                   | 44    | 54    | 66    | 64    | 62    | 83    | 84    | 91    | 48     |

Fig.1 Location of sampling sites

Table 2 Substances with high detection frequency and concentration

| Compound                              | Median<br>(ng/L) | Max<br>(ng/L) | Detection<br>frequency | Compound            | Median<br>(ng/L) | Max<br>(ng/L) | Detection<br>frequency |
|---------------------------------------|------------------|---------------|------------------------|---------------------|------------------|---------------|------------------------|
| Sucralose                             | 604.3            | 7503.0        | 10/10                  | Diclofenac          | 9.8              | 123.2         | 10/10                  |
| Metformin                             | 198.3            | 1577.2        | 10/10                  | Theobromine         | 9.2              | 40.2          | 10/10                  |
| Distyryl biphenyl disulfonate (FB351) | 132.6            | 2009.2        | 10/10                  | Carbendazim         | 7.9              | 57.1          | 10/10                  |
| 1H-Benzotriazole                      | 132.6            | 495.1         | 10/10                  | Indometacin         | 7.4              | 108.4         | 9/10                   |
| Fluorescent brightener 71 (FB71)      | 110.9            | 601.8         | 9/10                   | Cotinine            | 7.0              | 24.0          | 10/10                  |
| Sulpiride                             | 69.4             | 731.8         | 10/10                  | Sulfasalazine       | 6.3              | 85.2          | 9/10                   |
| Lidocaine base                        | 50.7             | 546.7         | 10/10                  | Losartan            | 5.6              | 49.8          | 10/10                  |
| Bromacil                              | 33.9             | 249.9         | 9/10                   | Thiamethoxam        | 4.5              | 9.1           | 9/10                   |
| 4-&5-Methyl-1H-benzotriazole          | 22.8             | 110.8         | 10/10                  | Ketoprofen          | 4.3              | 47.1          | 8/10                   |
| Clarithromycin                        | 18.7             | 241.4         | 10/10                  | Pirenzepine         | 4.0              | 30.3          | 10/10                  |
| Dinotefuran                           | 17.4             | 70.4          | 9/10                   | Mefenamic acid      | 4.0              | 13.9          | 8/10                   |
| Diphenhydramine                       | 17.0             | 329.2         | 10/10                  | Etodolac            | 4.0              | 37.0          | 10/10                  |
| Atenolol                              | 13.8             | 162.4         | 9/10                   | Roxithromycin       | 3.9              | 72.7          | 8/10                   |
| Disopyramide                          | 12.2             | 127.5         | 10/10                  | Clothianidin        | 2.5              | 122.3         | 10/10                  |
| Bezafibrate                           | 11.8             | 54.2          | 10/10                  | Thiabendazole       | 2.1              | 22.9          | 10/10                  |
| Candesartan                           | 11.8             | 84.5          | 10/10                  | Diltiazem           | 1.8              | 28.0          | 10/10                  |
| Epinastine                            | 11.4             | 174.2         | 10/10                  | Chlorantraniliprole | 1.6              | 11.9          | 10/10                  |
| Amantadine                            | 10.2             | 105.9         | 10/10                  | Azoxystrobin        | 1.1              | 115.1         | 10/10                  |

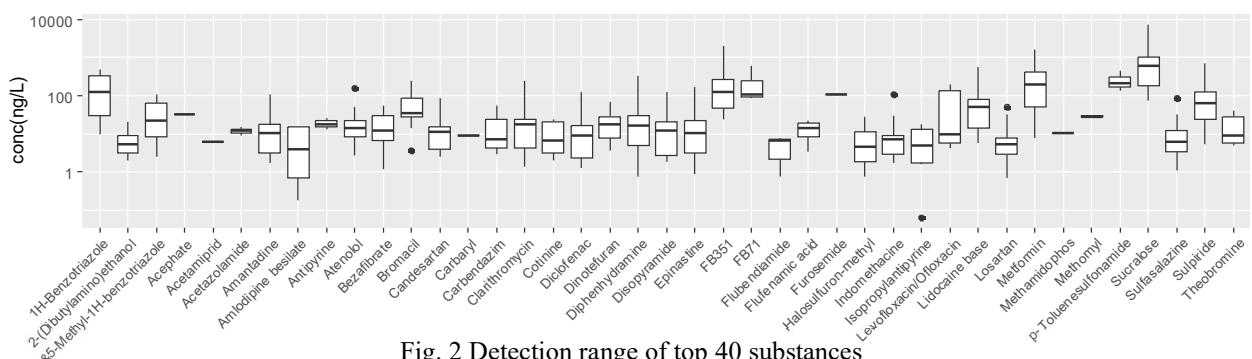


Fig. 2 Detection range of top 40 substances

\* •(Outliers) : &lt; Q1 -1.5×IQR, &gt; Q3+1.5×IQR

河川水中の検出物質数は40～90程度で、農薬類と医薬品類が多数を占める結果となった。一方、検出濃度は、Sucralose, Metformin 及び FB371など、数 μg/L レベルで検出される物質があるものの、多くは数～数百 ng/L レベルであった。検出物質中、ヒト用抗菌薬として用いられる Clarithromycin, Roxithromycin 及び Levofloxacin(Ofloxacin)は、予測無影響濃度 (PNEC) が20～100 ng/Lと低く、環境中濃度 (MEC)との比 (MEC/PNEC) が1を超える地点もあり、注意が必要である。また、Clarithromycinは代謝により、14-(R)-Hydroxyclarithromycin や N-Desmethylclarithromycinなどの活性代謝物が生成することが知られている<sup>2)</sup>。取得したAIQS DIAデータのサスペクトスクリーニングにより、これらの活性代謝物も河川水中に存在することが確認された。

### 【結論】

AIQS-LC を用いたターゲットスクリーニングにより、残留実態に注意が必要な物質群の把握だけでなく、活性代謝物の有無等、幅広く情報を取得することが可能であった。これらの結果は、環境残留実態をより詳細に調査すべき物質の選定などにも有効に活用できると考えている。

### 【参考文献】

1) K. Kadokami and D. Ueno, Analytical chemistry, 91, 7749-7755 (2019)

2) 安達孝他,Chemotherapy , 36(S-3), 264-273(1988)

【謝辞】 本研究は環境省のスクリーニング分析法検討会の調査として実施したもので、また、試料採取は、全国の地方環境研究所にご協力いただきました。記して感謝致します。

## 化学物質分析法開発に関する基礎的研究（10）

### Fundamental studies on the development of chemical analysis (10)

○深渡 柚<sup>1</sup>, ○長谷川瞳<sup>2</sup>, ○平生進吾<sup>2</sup>, 小野純子<sup>3</sup>, 坂本和暢<sup>4</sup>, 松村千里<sup>4</sup>, 飛石和大<sup>5</sup>

(<sup>1</sup>岩手県環保研セ, <sup>2</sup>名古屋市環科セ, <sup>3</sup>大阪府環農水研, <sup>4</sup>兵庫県環研セ, <sup>5</sup>福岡県保環研)

Yu FUKAWATARI (Res. Inst. Env. Sci. Pub. Health Iwate Pref.), Hitomi HASEGAWA, Shingo HIRAO (Nagoya City Env. Sci. Res. Inst.), Junko ONO (Res. Inst. Env. Agric. Fish., Osaka Pref.), Kazumasa SAKAMOTO, Chisato MATSUMURA (Hyogo Pref Inst. Envi. Sci.), Kazuhiro TOBIISHI (Fukuoka Inst. Health Env. Sci.)

e-mail: [yu-fukawatari@pref.iwate.jp](mailto:yu-fukawatari@pref.iwate.jp), [hitomi@ncies.net](mailto:hitomi@ncies.net), [hirao@ncies.net](mailto:hirao@ncies.net)

#### 【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)ドデシル(トリメチル)アンモニウム=プロミド、(2)4,4'-ビス(2-スルホスチリル)ビフェニル-2ナトリウム(別名:フルオレスセント351)及び底質試料中の(3)ジアクリル酸ヘキサメチレンの分析法を検討した。

#### 【結果と考察】

##### (1) 水質試料中のドデシル(トリメチル)アンモニウム=プロミド(岩手県環境保健研究センター)

[概要] ドデシル(トリメチル)アンモニウム=プロミド(以下 DTAB と記載する。)は化粧品(リンス、シャンプー)原料であり、化管法で第一種指定化学物質に指定されている。本研究では、水質試料中における DTAB の分析法を検討した。

[方法] 水質試料を HCl で pH3 に調整し、サロゲート内標準物質を添加する。調整した水質試料を固相カートリッジ(Waters 製 Oasis HLB Plus 225 mg)に通水後、容器を精製水で洗浄し、この洗浄液も固相カートリッジに通水する。固相カートリッジに窒素ガスを 5 分間通気し、乾燥させる。容器をメタノールで洗い込み、このメタノール洗浄液を使用して固相カートリッジをバックフラッシュ溶出する。溶出液をメタノールで 10 mL に定容したものを試験液とし、LC-MS/MS(ESI-Positive)で定量する。

[結果] 本法の MDL は、0.00089 μg/L、MQL は 0.0023 μg/L であった。河川水を用いた添加回収試験(添加量: 0.0010 μg、n=7)の回収率は、102% (変動係数 2.2%、サロゲート回収率 96%) であった。海水を用いた添加回収試験(添加量: 0.0020 μg、n=7)の回収率は、

100% (変動係数 3.1%、サロゲート回収率 105%) であった。

本法を用いて岩手県内の環境試料を測定した結果、下水処理場の放流水が流入した後の河川水から、DTAB が 0.0022 μg/L 検出された。以上の結果から本法は 0.0009 μg/L レベルの環境試料の定量に適用可能と判断される。なお、河川水の保存性試験において、DTAB が容器に吸着する試料が確認された。

回収率の低下を防ぐため、pH の調整やメタノールによる容器

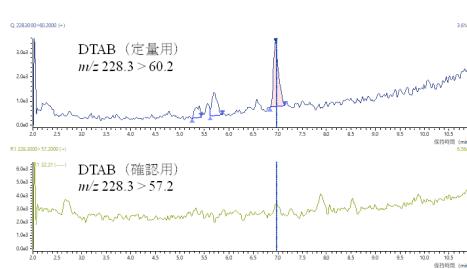


Fig.1 環境試料中の DTAB のクロマトグラム

の洗い込みを行う分析フローとした。

## (2) 水質試料中の4,4'-ビス(2-スルホスチリル)ビフェニル-2ナトリウム

(別名:フルオレスセント351)(名古屋市環境科学調査センター)

[概要] 4,4'-ビス(2-スルホスチリル)ビフェニル-2ナトリウムは、蛍光増白剤として使用されており、我が国で市販されている衣料用粉末合成洗剤に最大0.4%まで配合されている。この物質は、水環境保全に向けた取組のための要調査項目に選定されているが、より高感度で分析を行うため、LC/MS/MSで定量する方法を検討した。

[方法] 4,4'-ビス(2-スルホスチリル)ビフェニル-2ナトリウムは、水溶解度が非常に高く $1.76 \times 10^4$ mg/L

(20°C)、LogPowの値が低いため、一般的な逆相カラムでの分析は困難である。平成15年度版の要調査項目マニュアルではイオンペア試薬を使用した分析方法が記載されているが、今回はLCMSを使用するため、イオンペア試薬の使用は出来るだけ避けたい。種々の塩類を添加したところ、酢酸アンモニウム添加により、逆相カラムに保持し、ピークも検出された。

[結果] 4,4'-ビス(2-スルホスチリル)ビフェニル-2ナトリウムのIDLは0.016pg、試料換算値として0.0033μg/Lであった。検量線においては、0.1μg/L～100μg/Lの濃度範囲で十分な直線性が確認され、相関係数は0.999であった。

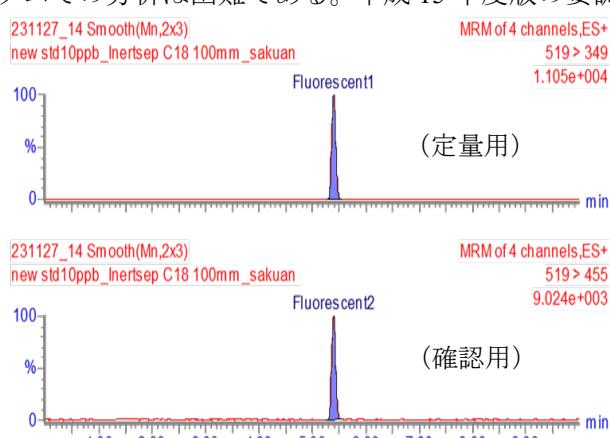


Fig.2 標準溶液のSRMクロマトグラム (10 ng/mL)

## (3) 底質試料中のジアクリル酸ヘキサメチレンの分析 (名古屋市環境科学調査センター)

[概要] アクリル樹脂などの高分子改質剤やモノマーなどとして使用されジアクリル酸ヘキサメチレンは、化学物質の環境リスク評価を実施する上で、水質や底質などの水環境中における存在状況等の情報が不足しているため、底質中のジアクリル酸ヘキサメチレンをLC/MSで定量する方法を検討した。

[方法] 底質試料10g-wet(およそ5~6g-dryに相当)を100mg/Lヒドロキノン-アセトニトリル溶液原液0.1mL及びアセトニトリル20mLを加え、振とう抽出を行った。この抽出操作を3回繰り返し、得られた上澄み液を合わせる。この粗抽出液を分取し、精製水で希釈して、希釈液を固相カートリッジ(Oasis HLB)に通水後、固相カートリッジの下流側にクリーンアップカートリッジを連結する。バックフラッシュ法により0.5mg/Lヒドロキノン-アセトニトリル溶液8mLで溶出し、10mLに定容して試験液とする。LC/MS法にて定量した。

[結果] 本分析法によるジアクリル酸ヘキサメチレンのMDLは0.00057μg/g-dry、MQLは0.0015μg/g-dryであり、操作プランクは不検出であった。底質を用いた添加回収試験(添加量20ng)における回収率は、80%(変動係数5.6%)であった。添加回収試験のクロマトグラムを示す。Fig.3-1が河川底質で無添加、Fig.3-2が河川底質に20ng添加した試料のものである。さらに、本法により、複数の名古屋市内の河川底質及び海域底質の分析を行った結果、ジアクリル酸ヘキサメチレンは検出されなかった。

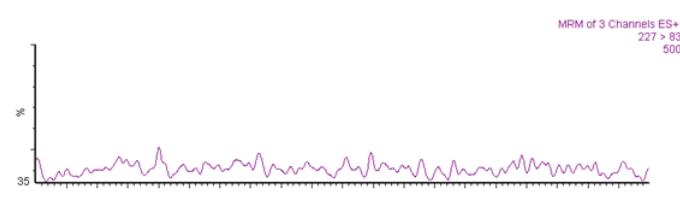


Fig.3-1 添加回収試験のクロマトグラム (河川底質、無添加試料)

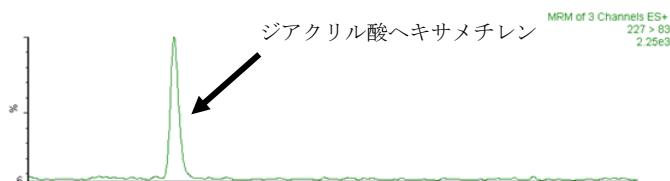


Fig.3-2 添加回収試験のクロマトグラム (河川底質、添加試料)

**クラスター状トラップ配置下におけるツキノワグマの空間明示型個体数推定にトラップ数と長距離移動個体が及ぼす影響**

Spatially explicit population estimates for Asian black bears (*Ursus thibetanus*) based on clustered sampling design: Influence of number of traps and individuals moved long-distance

○鞍懸重和<sup>1</sup>・千崎則正<sup>1</sup>・山内貴義<sup>2</sup>

<sup>1</sup>岩手県環境保健研究センター・<sup>2</sup>岩手大学農学部

クラスター状に配置したヘア・トラップ装置を用いた空間明示型標識再捕獲法（以下、SCR）による個体数推定がアメリカクロクマにおいて試みられている（Humm et al, 2017）。本発表ではクラスター当たりのトラップ数（以下、クラスターサイズ）と個体の移動距離がツキノワグマの個体数推定の精度、正確度に及ぼす影響について、過去のヘア・トラップ調査結果をパラメーターとし、仮想のトラップ配置と移動距離で生成した捕獲履歴により検討した。クラスターサイズは4基、9基、16基、24基及び36基とし、トラップ間距離は1.5kmとした。移動距離は0、5、10、15、20、25及び30kmとした。また、これらの条件を生息密度0.25、0.5、0.75及び1.0頭/km<sup>2</sup>ごとに推定し、条件ごとに推定生息密度の95%CI coverageと変動係数を算出し比較した。その結果、クラスターサイズは変動係数に影響し、想定した生息密度により異なるが16基～24基で変動係数の減少傾向が見られなくなった。移動距離は95%CI coverageに影響し、20kmで0～0.5%まで減少した。これらのことからクラスター状配置のSCRによる個体数推定では、クラスターサイズは精度に、移動距離は正確度に影響するため、推定精度を保つには一定のクラスターサイズの確保と移動距離の影響を説明変数により分離する等の対応策が必要と考えられた。

## 自然毒による食中毒の検査体制について

岩手県環境保健研究センター 衛生科学部 宮手 公輔

### [目的]

国内では、例年、自然毒に起因する食中毒が多く発生しており、2018年から2022年までの5年間だけでも全国で321件（患者757名、うち死者14名）、本県では12件（患者31名）が報告されている<sup>1)</sup>。

細菌やウイルス等を含む全食中毒事案のうち、植物性又は動物性自然毒によるものは、事件数が全体の約7%、患者数は約1%と少ない。一方、死者数の約80%は自然毒によるものであり、他の食中毒と比較してその致死率の高さが特徴として挙げられる。そのため、事案発生時には早期に原因物質を特定し、適切な治療へと繋げることが重要となる。

しかし、自然毒の分析には公定法がなく、各地方衛生研究所等は独自に試験法を検討し、原因究明を行っている状況である。当センターでも、令和3年度から、自然毒による食中毒の早期原因究明に向けた体制の構築を目指し、検討を進めてきた。

今般、これまでの検討結果を取りまとめ、当センターにおける健康危機管理事案を想定したマニュアルを作成したので、その概要を報告する。

### [方 法・結 果]

#### 1. LC-MS/MS を用いた毒成分分析方法の検討

毒成分の分析はLC-MS/MSを用いることとし、試験条件は毒成分の性質から植物性自然毒（キノコ毒を含む）と動物性自然毒に分けて設定した。また、植物性自然毒については既報<sup>2)</sup>により、動物性自然毒については鈴木らの方法<sup>3)</sup>により添加回収試験等を実施した。

その結果、Table 1に示す成分について標準品等を整備するとともに、これらの成分については分析が可能であることを確認した。

#### 2. PCR 法によるキノコ種の特定方法の検討

毒キノコのなかには、それ自体が毒を持つことは知られているが、毒成分の特定ができていないため、LC-MS/MSによる原因究明が困難なものがある。このことから、LC-MS/MSによる成分分析と並行してDNA解析による種の特定を行うこととし、その方法を検討した。

まず、キノコ6種を試料としDNAを抽出・精製を行い、次に、キノコDNAのITS領域を増幅するユニバーサルプライマーを用い、PCRで一定領域を増幅させ、その後、サンガーシーケンス法又はNGS（次世代シーケンス）法により、塩基配列の解析を行った。

その結果、サンガーシーケンス法及びNGS法のいずれにおいても、試料としたキノコ6種を検出することが可能であった。

#### 3. 理化学試験における人体試料取扱規程の整備

自然毒による食中毒が発生した場合、主な検体は調理品や食材であるが、稀に患者の尿、血液、吐しゃ物等の人体試料が搬入されることがある。人体試料は、微生物部門の試験検査では感染性試料として取り扱うため、安全キャビネット等の設備を用いて検査を行っている。これに対し、理化学検査部門では、感染性試料の取扱いについての基準等が無く、課題となっていたところである。

そこで今後、作業者の安全と設備の汚染防止を図ることを目的に、理化学試験部門における人体試料等の取扱い要領等を策定した。

#### 4. 試験検査等対応マニュアルの作成

自然毒による食中毒は、発生頻度が細菌やウイルス等に比べて少ないうえに、本県では発生しない年度もある。そのため、人事異動により、事案発生時に対応すべき担当者が自然毒分析の未経験者である状況も考えられ、技術継承が課題となっている。

Table 1. LC-MS/MS 分析対象成分

| 区分  | 成分                                     | 含有生物種等                  |
|-----|--|-------------------------|
| 植物性 | $\alpha$ -ソラニン、 $\alpha$ -チャコニン        | ジャガイモ                   |
|     | アトロピン、スコボラミン                           | チョウセンアサガオ、エンジェルトランペットなど |
|     | アコニチン、メサコニチン、ヒバコニチン、ジェサコニチン            | トリカブト                   |
|     | ニコチン                                   | タバコ                     |
|     | アミグダリン                                 | アンズ、アーモンド、梅などの種子        |
|     | ククルビタシンB                               | ゴーヤ、ユウガオ、ズッキーニなど        |
|     | ジギトキシン、ジゴキシン                           | ジギタリス                   |
|     | グラヤノトキシンI                              | レンゲツツジ                  |
|     | ジオスゲニン、ジオスシン                           | カエデドコロ など               |
|     | リコリン、ガランタミン、ガランタミノン                    | スイセン、タマスダレなど            |
|     | コルヒチン、デメコルシン                           | イヌサフラン、グロリオサなど          |
|     | ジェルビン、シクロパミン                           | バイケイソウなど                |
|     | フェブリフジン                                | アジサイ、アマチャ               |
|     | $\alpha$ -アマニチン、 $\beta$ -アマニチン、ファロイジン | シロタマゴテング、テングタケなど        |
| 動物性 | イルジンS                                  | ツキヨタケ                   |
|     | ムスカリーン                                 | テングタケなど                 |
|     | テトラミン                                  | ツブ貝                     |
|     | Cトキシン群、ゴニオトキシン群                        | 麻痺性貝毒（ホタテガイ等）           |
|     | テトロドトキシン                               | フグ                      |

のことから、これまで行ってきた各分析法の検討結果を踏まえ、Table 2 に示す事項を含む試験検査等対応マニュアルを作成した。これには、食中毒が発生した際の検査方法のほか、検体受入や連絡調整の手順に加え、実際に行つた添加回収試験の結果等も明記した。また、検査方法には理化学試験担当者が通常行っていない方法も含まれることから、操作手順に画像を多く掲載するとともに本マニュアルをそのまま試験記録として活用できる形式とした。

Table 2. 対応マニュアル掲載事項

### 1. 事案発生時の対応全般

対応の流れ、試験品の受入・管理、情報収集、結果報告の流れ乙

### 2. 分析マニュアル (LC-MS/MS 法編)

標準品の管理、試薬調製、分析手順、測定メソッド、留意事項等

### 3. 分析マニュアル (PCR 法編)

測定原理、試薬・プライマー調製、DNA の抽出精製フロー（複数方法）、シーケンス法（サンガー法、NGS 法）

### 4. 理化学試験における生体試料管理要綱等

### 5. 主な文献、報文等

### [考 察]

これまで、当センターでは、自然毒食中毒が発生してから試験法を確認していたため、対応に遅れが生じることがあった。併せて、技術継承が困難であったり、人体試料の取扱い・管理方法が不明確であったりと課題が複数散見された。

今般、化学検査における人体試料の取扱いを規定するとともに、試験検査等対応マニュアルを作成した。これらが、従前の課題解決に寄与すると考える。

### [まとめ]

自然毒による食中毒の早期原因究明を目的としたマニュアルを作成した。

食中毒が発生しないことが最善であるが、万が一発生した場合には迅速かつ適切に対応できるよう今後も体制の整備と技術の向上に努めていきたい。

- 1) 厚生労働省ホームページ：食中毒統計資料
- 2) 宮手, 岩手県環境保健研究センター年報第21号令和3年度
- 3) 鈴木ら, 第58回全国衛生化学校議会年会

## AIQS-LC プラットフォームにおけるリテンションインデックス予測

岩手県環保研 ○伊藤朋子\*, 宮手公輔, 今野博貴, 滋賀県立大 大方正倫, 北九大 後藤匠, 宮脇崇, 門上希和夫, 大阪市環科研セ 市原真紀子, 国環研 米山美幸, 新福優太, 中島大介

\*tm-itou@pref.iwate.jp

Retention Index Prediction on the AIQS-LC Platform, by Tomoko Ito, Kousuke Miyate, Hiroki Konno (Iwate Pref Res Ins for Envl Sci and Pub Health), Masanori Okata (The Univ of Shiga Pref), Takumi Goto, Takashi Miyawaki, Kiwao Kadokami (The Univ of Kitakyushu), Miyuki Yoneyama, Yuta Shinfuku, Daisuke Nakajima (NIES)

## 1. はじめに

近年、環境残留化学物質の網羅的なスクリーニングを目的として、LC-QTOFMS Data independent acquisition (DIA)によるサスペクトスクリーニングやノンターゲット分析の検討が世界的に取り組まれるようになった<sup>1,2)</sup>。標準物質を用いないこれらの物質推定において、推定確からしさを向上するためには、精密質量分析によるスペクトルデータと、化学物質固有の物性を反映する保持時間(保持指標)の情報と合わせて解析することが非常に有効である。

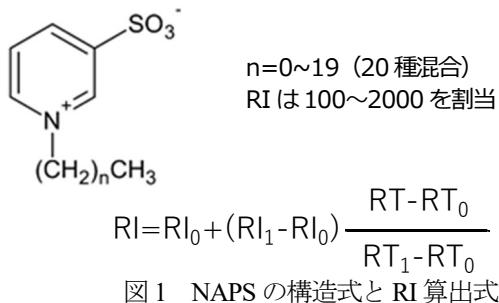
AIQS-LC<sup>3)</sup>は、LC-QTOFMS (DIA) を用いたターゲットスクリーニング法の一種であり、取得データはサスペクトスクリーニングやノンターゲット分析にも流用可能である。このことから、AIQS データを活用した未知物質推定のための保持時間予測の検討も報告されている<sup>4)</sup>。しかし、保持時間 (RT) の場合、AIQS-LC の固定された装置条件下でも、室間誤差が 1 分前後ずれる場合があり、発表者グループでは、保持指標 (RI) による RT の標準化を検討した<sup>5)</sup>。

本研究では、AIQS-データを活用した未知物質推定の汎用性を高めるため、登録物質の RI を用いた機械学習による保持指標予測の検討を行ったので、その結果を報告する。

## 2. 試料と方法

## 2.1 AIQS-LC 登録物質の RI 算出

AIQS-LC 登録物質の RI は、RM-RILC (NRC 製 N-alkylpyridinium-3-sulfonates (NAPS))<sup>6)</sup>を保持指標標準とし、データベース開発元の北九市大の測定結果を用いて算出した。NAPS の構造式と RI 算出式を図 1 に示す。



## 2.2 保持指標予測のための機械学習

AIQS-LC 登録物質中、RT がずれやすい物質を除いた 464 物質をデータセットとし、目的変数を RI、説明変数を分子

記述子として機械学習を行った。なお、プログラミング言語は Python を用い、分子記述子の取得は RDkit と Mordred descriptor、機械学習は scikit-learn により実施した。

## 3. 結果と考察

初めに、全物質について取得した分子記述子 1,826 個から欠損値が多く使用できないもの等を除いて Linear Regression 他、全 11 モデルで機械学習を行い、予測値の乖離が大きい物質群（上振れ、下振れ 20% の 2 群）を抽出した。次に、この 2 群で機械学習を実施し、3 群それぞれで寄与率が高い記述子をスコアリングして、分子記述子の選定を行った。最終的に選定された SLogP 等、73 個の記述子を用い、勾配ブースティングにより機械学習 (5-fold 交差検証) したものが最も予測精度が良い結果となった ( $R^2=0.812$ , RMSE=141.9, MAE=110.3)。当該モデルの実測 RI vs. 予測 RI プロットを図 2 に示す。

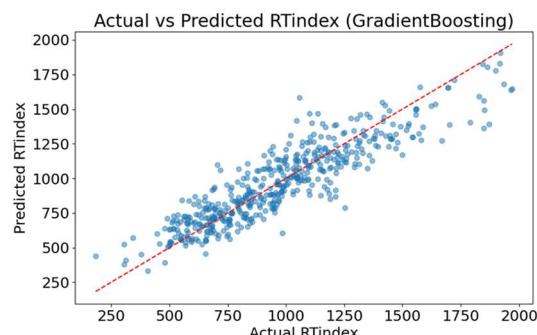


図 2 勾配ブースティングモデルによる RI 予測結果

今回の検討結果は、予測 RI を付与したサスペクトスクリーニングリストの作成や、AIQS-LC データのノンターゲット分析による未知物質推定等に活用する予定である。

## 【参考文献】

- 1) Juliane H et al, *Environ Sci Eur*, 35, 75 (2023)
- 2) Elin M et al, *Anal Bioanal Chem*, 411, 853-866 (2019)
- 3) Kadokami et al., *Analytical chemistry*, 91, 7749-7750 (2019)
- 4) 竹峰ら, 第 31 回環境化学討論会 Abstract Book, P.297
- 5) 伊藤ら, 第 32 回環境化学討論会 Abstract Book, P.216
- 6) Rainer et al, *Anal Bioanal Chem*, 414, 7387-7398 (2022)

【謝辞】本研究は、環境研究総合推進費 JPMEERF20235002 の支援により実施しました。

## 岩手県三陸沿岸域における水質の現状と課題

岩手県環境保健研究センター ○高橋 幸子  
takahashi-sachiko@pref.iwate.jp

Current status and issues of water quality in the Sanriku coastal area of iwaite prefecture,by Sachiko Takahashi (Iwate Prefectural Research Institute for Environmental Sciences and Public Health)

## 1. はじめに

岩手県三陸沿岸域は、日本における代表的なリアス海岸が続いており、複雑な海岸地形に挟まれた海域が存在している。同沿岸域には 15 の類型指定海域があり、全て A 類型が指定され、ほとんどの海域で COD の環境基準を達成している。しかしながら、南部に位置する大船渡湾（図 1）は、特有の地形や津波対策のための湾口防波堤により非常に閉鎖性が高く、東日本大震災以前は COD の環境基準超過が常態化していた。震災後数年は基準を達成していたが、河川流入量の 76% を占める盛川からの汚濁負荷流入量が減少傾向<sup>1)</sup> であるにもかかわらず、湾奥で COD が環境基準を上回る傾向がみられている。この報文では、大船渡湾の COD 汚濁要因の究明への手がかりをつかむため、日本水環境学会地域水環境行政研究委員会有志による COD を補足する新たな有機汚濁評価方法開発の合同調査研究<sup>2, 3)</sup> へ参画し、COD 成分に関する水質データを収集しその評価をしたので報告する。

## 2. 方法

2022年5月から2024年5月まで毎月1回、大船渡湾の當時監視地点（湾奥、湾央、湾口）の表層水をろ過してろ液を調製し、表層水及びろ液のCODを測定した。また、温暖期（2022年7月、2023年6月）、寒冷期（2022年12月、2023年11月）においては、表層水及びろ液のTOCを測定した。ろ液の各成分濃度を溶存態濃度とし、表層水からろ液の濃度を差し引くことで、各成分の懸濁態濃度を求めた。さらに、表層水とろ液の100日生分解試験<sup>4)</sup>を行い、100日後のCOD・TOCを測定した。これを難分解性成分濃度とし、試験前後の差から易分解性成分濃度を求めた。なお、100日生分解試験及びTOCの測定は合同調査研究機関に実施いただいた。



図1 大船渡湾の常時監視地点位置図

### 3. 結果

### (1) 溶存態 COD・懸濁態 COD の経時変化

溶存態 COD・懸濁態 COD の経時変化について、湾奥及び湾口の結果をそれぞれ図 2-1、2-2 に示す。溶存態 COD・懸濁態 COD とともに 5 月頃から上昇し、8 月～9 月にピークを迎えるその後減少した。大船渡湾において COD の環境基準超過は温暖期に起こる。常時監視地点のうち、最も COD が高くなる湾奥において、COD が 2.5 mg/L を超える月の全 COD に占める懸濁態 COD の割合は 41～57% であり、寒冷期には 0% まで減少した。このことは、温暖期における湾奥の COD の上昇に懸濁態の存在が影響していることを示唆している。また、懸濁態 COD とクロロフィル a には正の相関 (0.85) があることから、湾奥の懸濁態 COD は植物プランクトンが主体であると考えられた。

一方で、湾口防波堤の外側に位置する湾口では、他の2地点と比較すると懸濁態CODは低く、全CODに占める懸濁態CODの割合はCODの定量下限値(0.5 mg/L)未満の値であったデータを除き、平均すると19%であった。

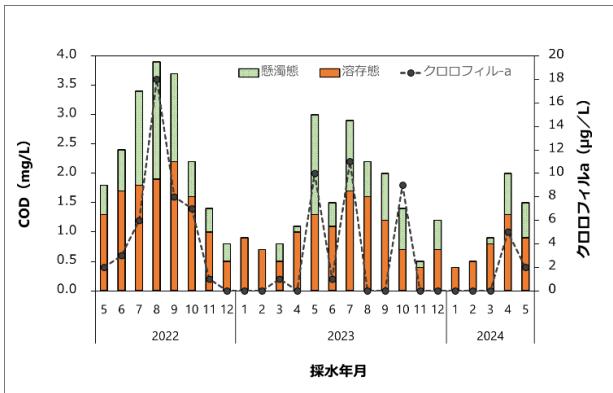


図 2-1 溶存態 COD・懸濁態 COD の経時変化（湾奥）

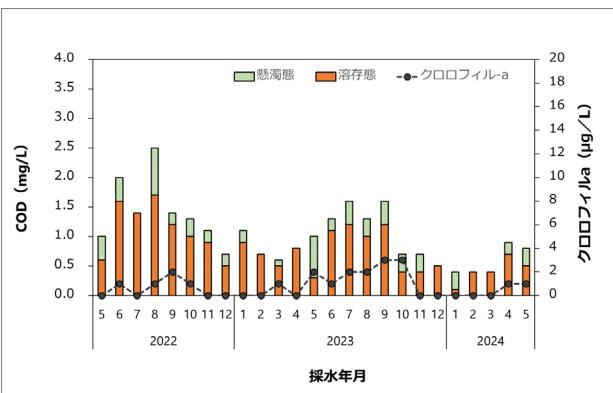


図 2-2 溶存態 COD・懸濁態 COD の経時変化（湾口）

## (2) COD・TOC の生分解性の内訳

COD・TOC の生分解性の内訳について、有機物量の最も多い湾奥の結果を図 3 に示す。2023 年 6 月の調査は、クロロフィル a の濃度が低く温暖期の水質を的確に捉えられていないことから今回の考察から除外した（図 2-1）。COD と TOC で、濃度全体に占める難分解性及び易分解性成分の割合に乖離が生じているが、これは COD と TOC が捉えられる有機物の違いによるものである<sup>4)</sup>。本報での

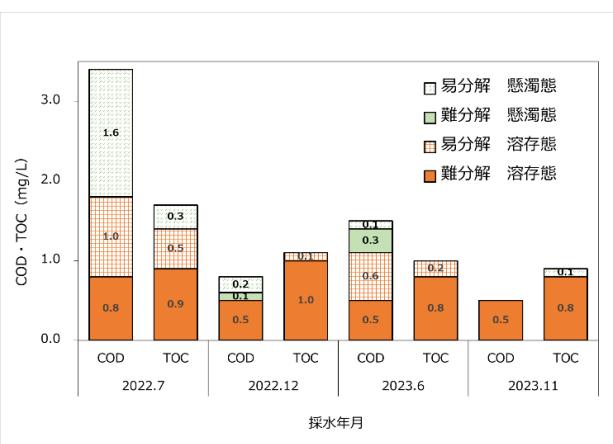


図 3 COD・TOC の生分解性の内訳

評価は、類似調査に倣い有機物の物質収支を明確に捉えることができる TOC を採用する。懸濁態 TOC は全て易分解性であり、溶存態 TOC において、難分解性成分が占める割合は温暖期で 64%、寒冷期で 91% と全体の半分以上を占めた。

## 4. まとめ

大船渡湾における温暖期の COD の上昇は懸濁態の影響が大きく、湾奥の懸濁態の主体は植物プランクトンと考えられた。また、懸濁態は易分解性であり、溶存態の 6 割超は難分解性成分であった。今後も、懸濁態・溶存態有機物や栄養塩類に関するデータの収集を重ねるとともに、調査対象水域を広げ公共用水域常時監視測定結果の時系列解析を実施するなど、大船渡湾を含む岩手県三陸沿岸域の良好な水質の維持に寄与する調査研究をしていきたいと考えている。

## 謝辞

本研究の一部は、公益財団法人鹿島学術振興財団研究助成金により実施しました。また、100 日生分解性試験及び TOC 測定にご協力いただきました東京都環境科学研究所 石井裕一 様、兵庫県環境研究センター 鈴木元治 様には厚く御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 辻盛生、岩渕勝己 (2023) 大船渡湾の陸域からの汚濁負荷源の解析と改善に向けた対策の抽出.
- 2) 鈴木元治、岩渕 勝己、阿部 なるみ、長濱 祐美、見島 伊織、石井 裕一、長谷川 裕弥、大島 詔、濱脇 亮次、西嶋 渉 (2023) 水環境中の有機物の分解特性の評価, 第 57 回日本水環境学会年会 講演集 p333.
- 3) 鈴木元治、岩渕勝己、高橋幸子、長濱祐美、見島伊織、横山智子、石井裕一、長谷川裕弥、山口保彦、大島 詔、濱脇亮次、西嶋 渉 (2024) 日本各地の水環境中有機物の分解特性について, 第 58 回日本水環境学会年会 講演集 p462.
- 4) (公財)琵琶湖・淀川水質保全機構 琵琶湖・淀川水質浄化研究所 (2016) 琵琶湖・淀川流域の難分解性有機物に関する調査・分析の手引書(案), 概要版.

## 野生および飼育下におけるイヌワシの繁殖成績

○前田 琢（岩手県環境保健研究センター）・内藤 アンネグレート素（京都市動物園、京都大学野生動物研究センター）・三浦 匡哉（秋田市大森山動物園、公益社団法人日本動物園水族館協会）・村山 美穂（京都大学野生動物研究センター）

2024 年度日本鳥学会大会（東京都 2024. 9. 14）

野生での繁殖成績が低下しているイヌワシは、域外保全として飼育下での個体増殖にも関心が集まっている。国内で繁殖に取り組んでいる飼育施設のうち 8 施設、18 つがいを対象に、2010～22 年の 88 繁殖事例について聞き取りおよび文献調査を行なった。また、同期間に岩手県北上高地で調査した野生 34 つがいの繁殖事例をまとめ、飼育下と比較した。野生では 148 例の産卵（抱卵）事例が得られ、このうち 100 例（68%）で雛の孵化が確認された。飼育下では、雄が高齢（25 歳以上）の事例や繁殖制限をした事例を除く 46 産卵事例のうち、1 羽以上の雛が孵化したのは 23 事例（50%）だった。飼育下で孵化に失敗する原因としては、無精卵（27%）や卵の行方不明（24%）が目立った。一方、誕生した雛が 1 羽以上巣立ちする割合は、野生では 41%（41/100 例）であったのに対し、飼育下では 87%（20/23 例）と極めて高く、餌不足や捕食リスクの違いが影響していると考えられた。ただし、域内外を問わず、つがいによる成績のばらつきは大きく、その理由の解明が保全において重要となる。

## 陽イオン性界面活性剤による鶏卵及びその加工品の汚染実態について

○後藤吉乃、宮手公輔  
(岩手県環境保健研究センター)

### [目的]

令和4年度、本県のそろざい製造業者が、指定外食品添加物である陽イオン性界面活性剤のジデシルジメチルアンモニウムクロリド（以下、「DDAC」という。）を味付き卵の製造に使用し、行政処分を受けた。当該事例は本県で2度目であり、今後も類似事例の発生が懸念される。

そこで、分析対象成分を拡げるため、同じく陽イオン性界面活性剤の塩化ベンザルコニウムも同時に分析可能かを検討した。

また、通常流通している鶏の生卵及び卵加工品を対象とした、DDAC 及び塩化ベンザルコニウムによる汚染実態も調査したので、併せて報告する。

### [方 法]

#### 1. 塩化ベンザルコニウムの分析

塩化ベンザルコニウムの構造式は Fig. 1 のとおりであり、アルキル基が C8 から C18 の混合物として存在する。主成分はアルキル基が C12、C14 及び C16 と言われているため<sup>1)</sup>、分析対象成分をこれら 3 成分（それぞれ BAC12、BAC14 及び BAC16 と呼ぶ。）とした。

茹で卵中の塩化ベンザルコニウムの分析は、既報<sup>2)</sup>及び Table. 1 に従い実施した。

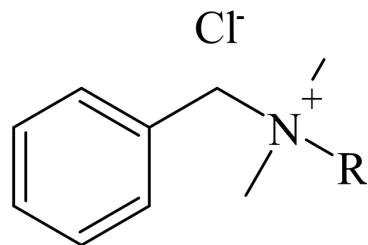
妥当性評価試験は、厚生労働省通知「妥当性評価ガイドライン」<sup>3)</sup>に従い実施した。すなわち、1 試験当たり非添加試料 (n=1)、定量下限値相当添加試料 (0.01 ppm, n=2) 及び鶏卵（可食部）における DDAC の残留基準値相当添加試料 (0.05 ppm, n=2) の試験を行い、これを 5 回繰り返した。

なお、試料は盛岡市内で購入した鶏卵を沸騰

水浴中で 10 分間茹で、殻と可食部を分けて粉碎均一化したものを用いた。また、試料 5 g を分取し、標準溶液を添加して 30 分間放置したものを添加試料とした。

#### 2. 生卵及び卵加工品の汚染実態調査

令和5年7月、盛岡市内の複数のスーパー・マーケットから、鶏の生卵を 8 種類、温泉卵や味付き卵等の卵加工品を 8 種類購入し、可食部及び殻における DDAC 及び塩化ベンザルコニウムを分析した。



R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> ~ C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>

Fig. 1 塩化ベンザルコニウムの構造式

Table. 1 塩化ベンザルコニウムのMS/MS測定イオン

| 分析対象成分 | プリカーサーイオン | プロダクトイオン | DP  | CE |
|--------|-----------|----------|-----|----|
| BAC12  | 304       | 91.2     | 41  | 53 |
| BAC14  | 332.1     | 90.9     | 66  | 75 |
| BAC16  | 360.2     | 90.9     | 116 | 65 |

### [結果及び考察]

#### 1. 塩化ベンザルコニウムの分析

DDAC 及び塩化ベンザルコニウムのクロマトグラムを Fig. 2 示す。

非添加試料では、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 ≥ 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。

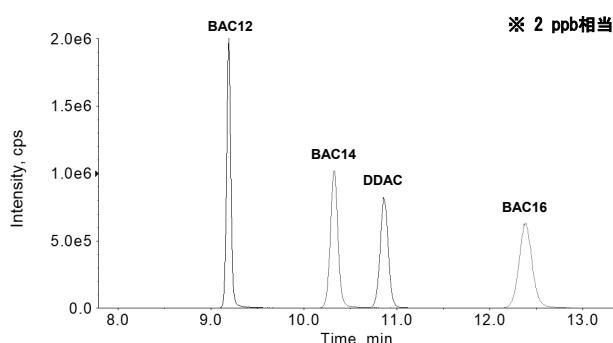


Fig. 2 DDAC及び塩化ベンザルコニウムのクロマトグラム

Table. 2 妥当性評価確認結果

| 成分名   | 試料中濃度<br>(ppm) | 真度<br>(%) | 併行精度<br>(RSD%) | 室内精度<br>(RSD%) |
|-------|----------------|-----------|----------------|----------------|
| BAC12 | 0.01           | 88.5      | 18.7           | 19.7           |
|       | 0.05           | 92.5      | 5.1            | 8.5            |
| BAC14 | 0.01           | 87.6      | 13.9           | 16.6           |
|       | 0.05           | 87.3      | 5.3            | 8.9            |
| BAC16 | 0.01           | 80.8      | 9.1            | 14.1           |
|       | 0.05           | 79.1      | 5.4            | 11.0           |

## 2. 生卵及び卵加工品の汚染実態調査

生卵及び卵加工品の可食部において、分析対象成分はすべて 0.01 ppm 未満であった。

次に、殻の結果を Table. 3 及び Table. 4 に示す。ほとんどの製品で分析対象成分は 0.01 ppm 未満であったが、一部の製品では 0.01～0.05 ppm 検出された。

Table. 3 生卵（殻）の陽イオン性界面活性剤による汚染状況

| 生卵 | DDAC  | 検体中濃度 (ppm) |       |       |
|----|-------|-------------|-------|-------|
|    |       | 塩化ベンザルコニウム  |       |       |
|    |       | BAC12       | BAC14 | BAC16 |
| A  | <0.01 | <0.01       | <0.01 | <0.01 |
| B  | <0.01 | <0.01       | <0.01 | <0.01 |
| C  | <0.01 | 0.05        | 0.02  | <0.01 |
| D  | <0.01 | <0.01       | <0.01 | <0.01 |
| E  | <0.01 | <0.01       | <0.01 | <0.01 |
| F  | <0.01 | <0.01       | <0.01 | <0.01 |
| G  | <0.01 | <0.01       | <0.01 | <0.01 |
| H  | 0.03  | <0.01       | <0.01 | <0.01 |

Table. 4 加工卵（殻）の陽イオン性界面活性剤による汚染状況

| 加工卵 | DDAC  | 検体中濃度 (ppm) |       |       | 備考       |
|-----|-------|-------------|-------|-------|----------|
|     |       | 塩化ベンザルコニウム  |       |       |          |
|     |       | BAC12       | BAC14 | BAC16 |          |
| a   | <0.01 | <0.01       | <0.01 | <0.01 | 温泉卵      |
| b   | <0.01 | <0.01       | <0.01 | <0.01 | 温泉卵      |
| c   | <0.01 | 0.01        | 0.02  | 0.01  | 温泉卵      |
| d   | <0.01 | <0.01       | <0.01 | <0.01 | 温泉卵      |
| e   | <0.01 | <0.01       | <0.01 | <0.01 | 茹で卵（味付無） |
| f   | <0.01 | <0.01       | <0.01 | <0.01 | 茹で卵（味付有） |
| g   | <0.01 | <0.01       | <0.01 | <0.01 | 茹で卵（味付有） |

※加工卵gは殻がない製品だったため、データなし。

なお、令和 4 年度の事例において、DDAC は、原料卵の殻では 0.01～0.02 ppm 程度検出されたのに対し、防カビ目的で故意に DDAC を添加した後の殻からは、1～10 ppm というオーダーで検出されている。

以上のことから、今後同様の事例が発生した際、生卵及び卵加工品から検出された陽イオン性界面活性剤が、原料由来なのか、故意に添加されたものなのかを判断する材料として、本結果が参考となりうると考える。

## [まとめ]

令和 4 年度に開発した茹で卵中の DDAC 分析法を用いて、塩化ベンザルコニウムの主成分も定量可能であることがわかった。

また、流通する生卵及び卵加工品における DDAC 及び塩化ベンザルコニウムの汚染実態調査では、可食部ではいずれの成分も 0.01 ppm 未満であることがわかった。殻では、多くが 0.01 ppm 未満であり、検出されたとしても 0.01～0.05 ppm 程度であることがわかった。

## [参考文献]

- 株式会社島津製作所 アプリケーションニュース 「消毒剤中ベンザルコニウムの高速分析」 [https://www.an.shimadzu.co.jp/sites/an.shimadzu.co.jp/files/pim/pim\\_document\\_file/an\\_jp/applications/application\\_note/17752/an\\_01-00249-jp.pdf](https://www.an.shimadzu.co.jp/sites/an.shimadzu.co.jp/files/pim/pim_document_file/an_jp/applications/application_note/17752/an_01-00249-jp.pdf)
- 後藤吉乃, 宮手公輔 : 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. 第 59 回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 126–127 (2022)
- 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)

## ホタテガイ中の麻痺性貝毒の部位別減衰推移について

○藤田涼斗、後藤吉乃、涌井玲、岩渕香織、阿久津千津子、宮手公輔、千葉和久  
(岩手県環境保健研究センター)

### [目的]

麻痺性貝毒(Paralytic shellfish toxins) (以下、「PSTs」という。)は、二枚貝が *Alexandrium* 属等の有毒なプランクトンを捕食することで、毒化することが知られている。近年、岩手県沿岸のホタテガイは、PSTs が多く含まれるようになり、春先から秋口まで継続して出荷規制となる地域が多々見られる。

PSTs は、ホタテガイ中に長期間蓄積するため、プランクトンの減少後も毒の減衰に時間を要する。また、PSTs の減衰の傾向は、年ごとに異なり、減衰を予測することは非常に困難である。その要因の一つに、ホタテガイ中の PSTs の分布と代謝経路が不明であることがあげられる。

本研究では、ホタテガイの PSTs 分布と減衰推移を把握するため、機器分析法で部位別 PSTs 測定を実施したので報告する。

### [方 法]

#### 1. 試料

岩手県内の定点にて試験用に養殖したホタテガイ(垂下日: 2023 年 12 月 23 日)を 2 週間に 1 度(採取日: 2024 年 4 月 22 日、5 月 8 日、5 月 23 日)計 3 回採取し、試料とした。採取日毎にホタテガイ 7 枚を採取し、うち 5 枚分は①可食部全体を混合粉碎し分析試料とした。また、2 枚は②中腸腺、③外套膜、④腎臓、⑤生殖腺、⑥鰓及び⑦貝柱に切り分け、同じ部位毎に 2 枚分をまとめて分析試料とした。①～⑦の分析試料について、既報<sup>1)</sup>に準じて前処理を行い LC-MS/MS 測定用検液を調製した。

### 2. 標準品

PSTs 標準品は、カナダ NRC 社の C1-2、GTX1-4、GTX2-3 を用いた。分析用標準溶液は、既報<sup>1)</sup>に準じて 0.25% 酢酸含有 80% アセトニトリルを用いて調製した。

### 3. 装置及び分析条件

機器分析の装置及び分析条件は、既報<sup>1)</sup>及び沼野ら<sup>2)</sup>の条件を参考とし Table 1 のとおりとした。

Table 1. LC-MS/MS 条件

|              |  |
|--------------|--|
| LC :         | LC-20AD(島津製作所)   |
| カラム :        | ACQUITY UPLC BEH Amide (150 mm × 2.1 mm i.d., 1.7 µm)                        |
| 移動相 :        | (A) 0.01% 酢酸 + 0.01% アンモニア水(pH 9.0～9.4)<br>(B) 0.01% 酢酸含有 70% アセトニトリル        |
| 流速(mL/min) : | 0.4(0 min) → 0.4(9.0 min) → 0.2(10.5 min)<br>→ 0.2(24.0 min) → 0.4(24.5 min) |
| グラジェント(B%) : | 98(0 min) → 98(5.0 min) → 50(8.0 min)<br>→ 50(18.0 min) → 98(18.5 min)       |
| 測定時間 :       | 30 min   |
| 注入量 :        | 5 µL   |
| MS :         | ABSciex TRIPLE QUAD 5500   |
| イオン化モード :    | ESI (-) (C1～2, GTX1～4)   |
| カラム温度 :      | 60 °C  |

### [結果及び考察]

毒値(MU/g 換算値)の推移を Fig. 1 に示す。毒値は、各毒成分の濃度(nmol/kg)に大島の比毒性<sup>3)</sup>を乗じたものの総和である。PSTs の分布は、中腸腺に 69～78%、外套膜に 18～25%、他の部位は、各 1～2%ほどであり、約 95%は中腸腺と外套膜に偏在していた。

部位別 PSTs 組成比の推移(Fig. 2)では、中腸腺及び生殖腺における C1～2 は 3 割ほどであった。一方、外套膜及び腎臓では、C1～2 をほとんど有しておらず、GTX1～4 が大半を占めていた。

部位別各 PSTs 濃度の推移(Fig. 3)から、腎臓では、4 月 22 日から 5 月 8 日にかけて全成分が 2 割ほどまで一気に減衰したが、他の部位では、GTX 群

が減衰しにくい傾向にあった。特に GTX2 は、4月22日から5月8日にかけて可食部全体の毒が減少しているにもかかわらず生殖腺、外套膜、鰓及び貝柱において増加が認められた。この要因として、PSTs は一度中腸線に主に取り込まれ、後に、他の部位へ移行するためと考えられる。

### [まとめ]

本研究により、採取日・部位ごとに PSTs 量及び組成の概況を把握した。今後も測定を継続し、より長期間の推移を把握することで PSTs の推移予測や代謝経路の推定に寄与するものと考える。

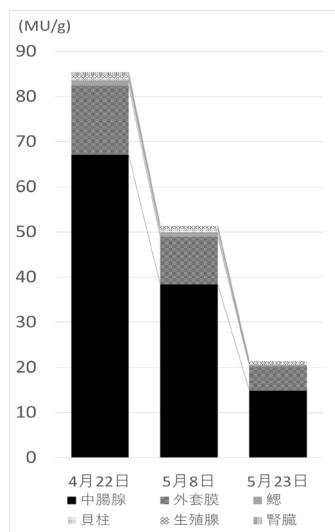


Fig. 1 毒値(MU/g 換算値)の推移

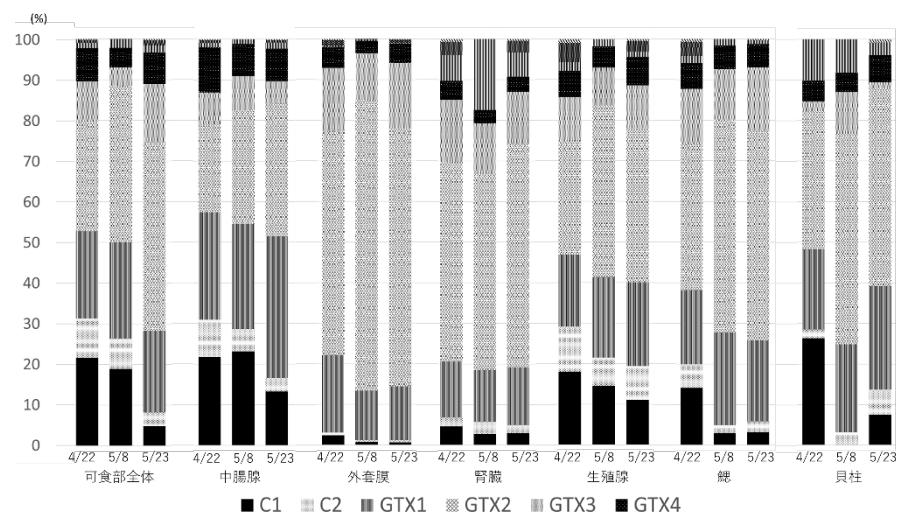


Fig. 2 部位別の毒組成比の推移

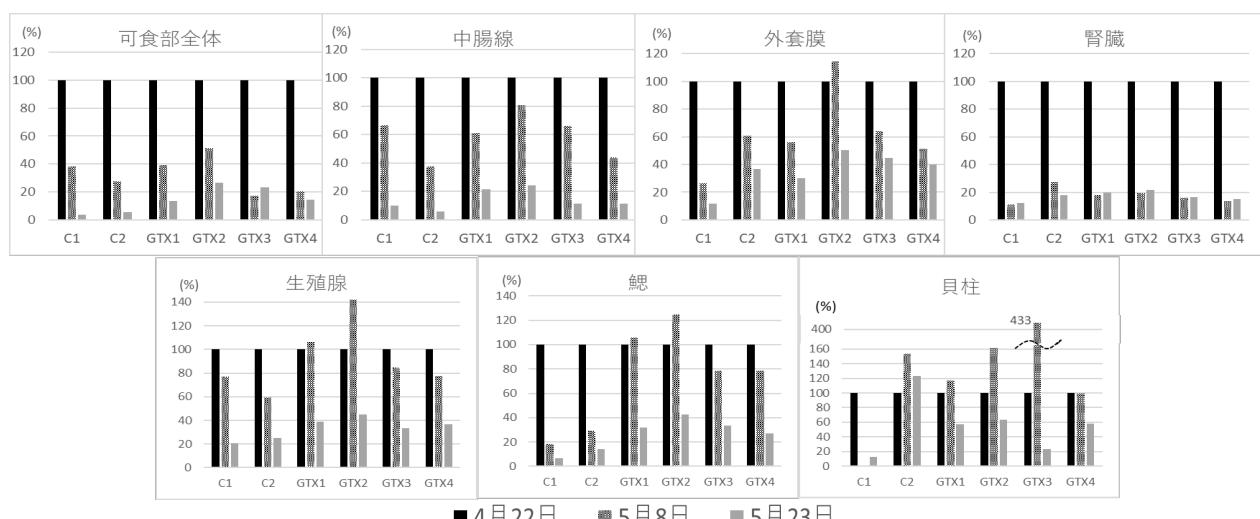


Fig. 3 部位別の各毒濃度の推移(4/22 を 100 とした比率)

### [謝 辞]

ホタテガイの部位別試料の作成にあたり、解剖方法について御教示いただいた、(国研)水産研究・教育機構 水産技術研究所の沼野聰 博士に御礼申し上げます。

### [参考文献]

- 渡邊 龍一, 麻痺性貝毒とテトロドトキシン測定のための超高速液体クロマトグラフィー質量分析法 (UHPLC/MS/MS) マニュアル version 1.0.1, <https://x.gd/VzVX8>, 2022.
- 沼野 聰ら, 第57回 全国衛生化学技術協議会年会 講演集, 2020.
- Ohshima. Y., *J. AOAC Int.*, 1995, 78, 528.

## 地下水中の鉛起源推定手法の検証（中間報告）

環境保健研究センター ○長澤敦 吉田敏裕 川上修央 伊藤朋子

### 1はじめに

本県の地下水常時監視では、鉛の検出頻度が高く、長年原因不明のまま十数件の継続監視調査が行われてきた。

当センターによる先行研究において、多くの調査地点が配管等の給水用具からの溶出影響を受けていることを確認したため、溶出影響を推定するための手法を検討してきた。地下水常時監視実施細目（以下、「細目」という。）では、採水時の留意点並びに汚染井戸周辺地区調査及び継続監視調査の対象外規定を設定している。

本稿では、地下水常時監視の適切かつ効率的な実施につなげるため、鉛を対象とした継続監視調査が現在行われている井戸において詳細調査を行い、給水用具からの溶出影響の推定手法を評価・検証したので報告する。

### 2鉛起源推定フロー

当センターで開発した鉛起源推定フロー<sup>1)</sup>は以下のとおり。

- (1) 採水時
  - ・40L 通水後に採水
  - ・井戸設置年、井戸種別、井戸構造及び給水経路の確認
- (2) 測定
  - ・鉛検出の場合、共存元素濃度確認
  - ・銅濃度 34μg/L 超過なら給水用具からの溶出影響の疑い
- (3) 汚染井戸周辺地区調査
  - ・周辺井戸の鉛濃度分布状況
  - ・周辺状況（鉛の到達範囲内に汚染源となりうる施設の有無）
  - ・土壤汚染等の地歴の確認
  - ・地球化学図による地質中鉛濃度の確認
- (4) 鉛検出井戸の追加調査
  - ・地下水通水量に伴う元素類の濃度変化の確認
  - ・地下水通水量に伴う鉛同位体比の変化の確認
  - ・可能であれば井戸から直接採水
  - ・100L 通水時の銅濃度を閾値（34μg/L）と比較
  - ・100L 通水時の鉛同位体比から複合汚染の寄与率算定

### 3調査方法

#### 3.1試料

##### 【地下水】

鉛を対象とした継続監視調査対象井戸 13 地点において、蛇口の開栓直後から一定の通水量ごとに 100mL 又は 250mL ずつ採取した試料。

##### 【自然由来鉛含有試料】

県内に所在する休廃止鉱山の坑廃水及び周辺河川水。

### 3.2測定方法

JIS K 0102に基づき ICP-MS による鉛を含む重金属濃度を測定。座間味<sup>2)</sup>らの方法に準じ鉛同位体比を測定。

### 3.3鉛起源推定

「2 鉛起源推定フロー」に基づく推定。

### 4結果と考察

#### 4.1鉛及び共存元素濃度

表 1 に通水量ごとの鉛及び銅の濃度を示す。（着色セルは鉛 3μg/L 以上、銅 34μg/L 超過。）

表 1. 通水量ごとの鉛及び銅の濃度

| 鉛濃度 (μg/L) |     |      | 銅濃度 (μg/L) |      |      |
|------------|-----|------|------------|------|------|
| 0L         | 40L | 100L | 0L         | 40L  | 100L |
| 1          | 1.3 | 1.4  | 1.2        | 30   | 27   |
| 2          | 110 | 1.9  | 1.4        | 1900 | 18   |
| 3          | 23  | 4.7  | 3.4        | 1000 | 110  |
| 4          | 14  | 1.0  | 1.0        | 300  | 11   |
| 5          | 2.7 | 1.1  | 0.9        | 80   | 36   |
| 6          | 6.5 | 3.0  | 2.5        | 83   | 22   |
| 7          | 13  | 2.8  | 2.0        | 230  | 25   |
| 8          | 13  | 1.6  | 1.4        | 180  | 27   |
| 9          | 11  | 7.9  | 6.2        | 16   | 24   |
| 10         | 15  | 3.0  | 2.5        | 4000 | 490  |
| 11         | 3.9 | 3.1  | 2.9        | 510  | 55   |
| 12         | 6.7 | 1.6  | 1.3        | 600  | 110  |
| 13         | 8.5 | 0.7  | 0.7        | 200  | 14   |

40L 通水時に、汚染井戸周辺地区調査を実施する鉛濃度（3μg/L 以上）を検出した井戸は 5 地点、うち銅濃度 34μg/L 超過は 3 地点であった。100L 通水することで鉛濃度 3μg/L 以上の地点は 2 地点に減少した。一方、蛇口開栓直後（0L）では鉛濃度 3μg/L 以上 11 地点、うち銅濃度 34μg/L 超過は 10 地点であった。

### 4.2周辺の状況

今回の対象井戸に同一地区に所在する井戸ではなく、土壤汚染等の地歴は確認されていない。また、地球化学図上の地質中鉛濃度の高い地域ではない。このことから、いずれの地点も人為汚染及び地質由来の可能性は低いという結果になった。

### 4.3通水量に伴う元素類の濃度変化

通水量ごとの開栓直後との濃度比の一例を図1に示す。

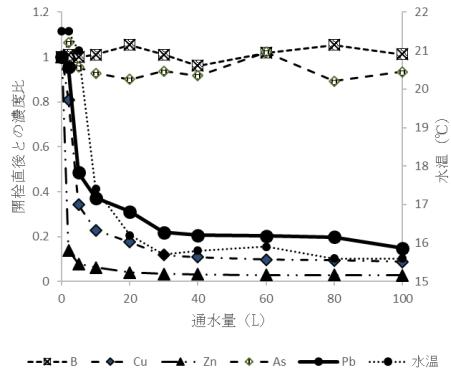


図1. 通水量ごとの濃度比（地点7）

通水により給水用具に関連する元素の濃度は低下する一方、関連しない元素濃度はほぼ一定であることが確認された。

#### 4.4 通水量に伴う鉛同位体比の変化

海外の鉱床鉛は国内の鉛と異なる同位体比を持つため、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。このため、鉛同位体比を測定することで、鉛汚染の由来が自然又は人工物のいずれによるものであるか推定することができる。

図2に今回の調査における鉛同位体分布を示す。

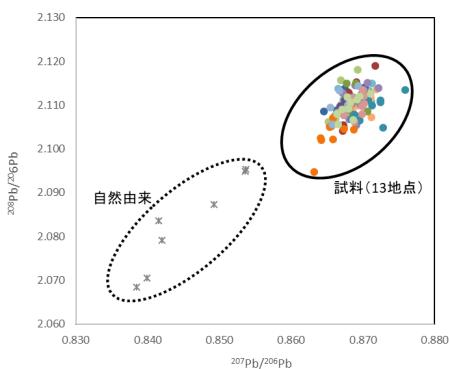


図2. 鉛同位体分布

いずれの地点、通水量とも自然由来とは大きく異なる結果となった。

#### 4.5 100L 通水時の銅濃度

表1のとおり、40L 通水時に  $34\mu\text{g}/\text{L}$  を超過した井戸6地点中5地点で100L 通水時も  $34\mu\text{g}/\text{L}$  を超過した。

#### 4.6 複合汚染の寄与率判定

鉛の複合汚染における寄与率算定は以下の式で行う。

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

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

$F_1$  : 自然由來の鉛寄与率、 $F_2$  : 工業製品由來の鉛寄与率

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

100L 通水時の同位体比を自然由來の同位体比として寄与率算定を行ったが、先行研究で自然由來の寄与を無視できない基準と

した値 ( $F_1 \geq 40\%$ ) は確認できなかった。

#### 4.7 評価

調査を実施した13地点のうち、40L 通水時点での鉛濃度  $3\mu\text{g}/\text{L}$  以上であった5地点について、給水用具からの溶出影響をフローに基づき評価した結果を表2に示す。（着色セルは溶出影響ありと評価した項目。）

表2 給水用具溶出影響評価結果

|  | 3 | 6 | 9 | 10 | 11 |
|--|---|---|---|----|----|
| 40L 通水時銅濃度 $34\mu\text{g}/\text{L}$ 超過 | ○ | × | × | ○  | ○  |
| 土壤汚染歴あり                                | × | × | × | ×  | ×  |
| 地質由来鉛高濃度地域該当                           | × | × | × | ×  | ×  |
| 通水による濃度低下あり                            | ○ | ○ | ○ | ○  | ○  |
| 鉛同位体比分布自然由来一致                          | × | × | × | ×  | ×  |
| 鉛同位体比判定 ( $F_1 \geq 40\%$ )            | × | × | × | ×  | ×  |
| 判定：給水用具溶出影響あり                          | ○ | ○ | ○ | ○  | ○  |

地点6の開栓直後試料の銅濃度は  $34\mu\text{g}/\text{L}$  超過であったことから、開栓直後試料も測定することで、本フローにより給水用具の溶出影響を適切に推定できると考える。

#### 4.8 課題

今回の調査により明らかとなった、鉛の給水用具からの溶出影響を推定するうえでの課題を以下に示す。

- (1) 毎日利用されている井戸も多く、開栓直後採取試料が長時間の配管滞留水とは限らない。
- (2) 井戸から直接採水することができない場合が多く、蛇口から採取した水との比較が困難である。

#### 4.9 その他（水温による採水タイミングの把握）

細目では、「給水具由来の重金属等の混入を避けるため、採水時は水温が一定になるまで放流した後に採水を行う」と規定しているが、外気温と地下水温度の差によっては、通水に伴う水温の変化がほとんど観測されない場合もある。水温による採水タイミングの把握は簡便で導入しやすいが、季節によっては必ずしも妥当な手法ではないと考える。

## 5 まとめ

今回、当センターで開発した地下水中の鉛起源の推定手法により、継続監視調査中の井戸について給水用具の溶出影響の推定を行った。開栓直後 (0L)、40L 及び 100L 通水試料を採取することにより、給水用具の溶出影響を適切に推定できると考える。

今後は、鉛汚染のない地下水を市販の給水用具に通水する試験を行い、原水と給水用具通水後の水との比較を行う予定である。研究成果を活用し、地下水常時監視の適切かつ効率的な実施のための細目改正に向けた提案につなげていきたいと考えている。

#### 参考文献

- 1) 伊藤朋子,橋本裕子, 岩手県における地下水中の鉛起源推定—給水用具の溶出影響評価を中心とした—, 全国環境研会誌 Vol.48 No.2 (2023)
- 2) 座間味佳孝,ICP/MS による地下水中の鉛同位体分析法の検討,沖縄県衛生環境研究所報2018,52

# 令和5年度海洋プラスチックごみ実態調査の結果について

環境保健研究センター 環境科学部 深渡 柚

## 1 はじめに

プラスチックごみによる海洋汚染は、喫緊の課題として国連をはじめとする国際会議でその対策が議論されている。本県においても、岩手県海岸漂着物対策推進計画を策定し、海岸漂着物等の組成や存在量から汚染実態の把握を進めている。その一環として、本県海域に漂流する5mm以下のプラスチックごみ、いわゆるマイクロプラスチック（以下、MP）の分布状況を把握し、発生抑制対策に資することを目的として令和3年度から実態調査を行っており、本報告では令和5年度の結果について紹介する。

## 2 調査方法

調査は、環境省策定「漂流マイクロプラスチックのモニタリング手法調和ガイドライン」（以下、ガイドライン）に準拠して実施した。

### ① 調査地点及びサンプリング方法

調査地点は、本県海域の全体を把握するため、本県の北部（普代村黒崎付近）と南部（陸前高田市椿島付近）について、それぞれ0海里地点と50海里（岸から約93km沖）地点の計4地点とした。

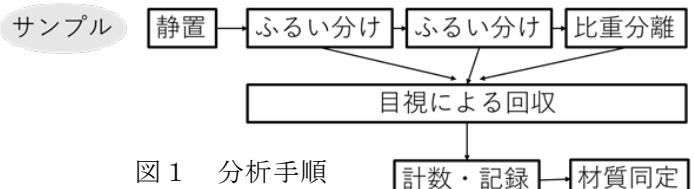
サンプリングは、岩手県水産技術センターが水産庁の委託事業として実施している調査航海に合わせて実施し、各地点について4回（6月、7月、9月及び11月）調査を実施した。

試料の採取は、船からニューストンネット（以下、「ネット」。口径75cm角、目合10.35mmのもの）を、船速1～3ノットで、20分間曳網して行った。内容物を容器に洗い入れホルマリンを添加して分析時まで冷蔵保存した。ネットにろ水計を装着してろ水量を測定し、回収したMPの個数をろ水量で除し個数密度（個/m<sup>3</sup>）を算出した。

### ② 分析方法

採取した試料の分析は、図1に示す方  
法で行った。

目合の大きいふるいで夾雑物を除去  
しながら、目合10.3mmのふるいで試料  
をろ過し、目合10.3mmのふるい上の画



分をビーカーに回収した。過酸化水素を添加して有機物等を分解してから目視で観察可能な全てのMPを回収した。また、必要に応じてヨウ化ナトリウム溶液を用いた比重分離を行った。

回収したMPは個数をカウントし、大きさ、形状（フラグメント、纖維、フォーム、ビーズ、ペレット）、色を記録した。さらに、FT-IR（ATR法）を用いて、材質の同定を行った。

長径1mm未満のMPは分析精度が低いため、本調査では最大フェレーツ径（d）が1mm≤d≤5mmのMPについて対象とし、個数密度はこの画分に含まれるMPを示す。

## 3 調査結果

調査結果を表1に示す。

回収されたMP（1-5mm）の個数は1地点あたり6～311個で、個数密度は0.027～2.211個/m<sup>3</sup>であった。調査地点や時期により個数の分布にはらつきがあったが、令和4年度に環境省<sup>1)</sup>が実施した国内沿岸海域3か所での調査結果（0.022～2.615個/m<sup>3</sup>）に近い値となった。個数密度の最大値は令和4年度に観察された結果（0.014～0.110個/m<sup>3</sup>）より一桁大きかった。

表 1 調査結果

|   | 第1回調査  |      |       |       | 第2回調査 |      |       |       | 第3回調査 |       |       |       | 第4回調査 |       |       |       |    |
|---|--------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|
|   | 北部沿岸   | 北部沖合 | 南部沿岸  | 南部沖合  | 北部沿岸  | 北部沖合 | 南部沿岸  | 南部沖合  | 北部沿岸  | 北部沖合  | 南部沿岸  | 南部沖合  | 北部沿岸  | 北部沖合  | 南部沿岸  | 南部沖合  |    |
| ろ水量の推計値 ( $m^3$ )   | 302    | 193  | 141   | 191   | 331   | 375  | 238   | 359   | 157   | 176   | 167   | 148   | 194   | 224   | 138   | 168   |    |
| 最大フェリー径<br>【小】 $d < 1.0\text{ mm}$                                | 0      | 0    | 10    | 0     | 5     | 0    | 2     | 7     | 4     | 0     | 18    | 3     | 0     | 1     | 2     | 3     |    |
| (d) 別粒子個数<br>【中】 $1.0\text{ mm} \leq d \leq 5.0\text{ mm}$<br>(個) | 23     | 29   | 311   | 34    | 155   | 45   | 9     | 56    | 26    | 55    | 89    | 28    | 8     | 6     | 36    | 55    |    |
| 【大】 $d > 5.0\text{ mm}$   | 18     | 14   | 30    | 11    | 35    | 8    | 2     | 20    | 1     | 4     | 36    | 4     | 1     | 0     | 6     | 6     |    |
| 合計  | 41     | 43   | 351   | 45    | 195   | 53   | 13    | 83    | 31    | 59    | 143   | 35    | 9     | 7     | 44    | 64    |    |
| 個数密度<br>(個/ $m^3$ )   | 0.076  | 0.15 | 2.211 | 0.178 | 0.469 | 0.12 | 0.038 | 0.156 | 0.165 | 0.313 | 0.534 | 0.189 | 0.041 | 0.027 | 0.261 | 0.327 |    |
| 形状別粒子個数<br>(個)  | 破片     | 16   | 25    | 290   | 34    | 145  | 45    | 10    | 71    | 27    | 55    | 102   | 29    | 7     | 7     | 38    | 57 |
| フィルム  | 9      | 11   | 13    | 8     | 11    | 0    | 0     | 3     | 0     | 1     | 9     | 4     | 1     | 0     | 0     | 1     |    |
| 繊維  | 16     | 7    | 13    | 2     | 33    | 8    | 3     | 9     | 1     | 0     | 16    | 1     | 1     | 0     | 1     | 1     |    |
| 発泡体   | 0      | 0    | 0     | 0     | 3     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 5     | 1     |    |
| その他   | 0      | 0    | 35    | 1     | 3     | 0    | 0     | 0     | 3     | 3     | 16    | 1     | 0     | 0     | 0     | 4     |    |
| 材質別粒子個数<br>(個)  | ポリエチレン | 23   | 28    | 146   | 28    | 130  | 36    | 9     | 58    | 14    | 26    | 87    | 22    | 3     | 2     | 5     | 19 |
| ポリプロピレン   | 18     | 14   | 113   | 14    | 64    | 14   | 2     | 24    | 11    | 26    | 47    | 13    | 6     | 3     | 1     | 22    |    |
| ポリスチレン  | 0      | 0    | 55    | 3     | 1     | 3    | 1     | 0     | 5     | 7     | 6     | 0     | 0     | 2     | 37    | 21    |    |
| その他のプラスチック  | 0      | 1    | 37    | 0     | 0     | 0    | 1     | 1     | 1     | 0     | 3     | 0     | 0     | 0     | 1     | 2     |    |

プラスチックごみの形状は破片が多くを占め、材質はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンの順に多かった。

個数密度が最大値（2.211個/ $m^3$ ）となった南部沿岸6月の試料では、材質がEVA（エチレン酢酸ビニル）である球状プラスチック（図2）が初めて確認され、その材質と形状から農業で使用される被覆肥料殼と推定された。当該MPは約1割の0.234個/ $m^3$ （33個）検出された。農林水産省<sup>2)</sup>が実施したプラスチックを使用した被覆肥料の流出実態調査によると、調査した2圃場から流出した被覆肥料殼の時期ごとの流出数割合は代かき直後の割合が全流出数の92%及び99%となっていることから、南部沿岸の6月の試料から被覆肥料殼が検出されたのは、時期的に代かきで流出した被覆肥料殼が河川を通じて海洋に流出したものと考えられた。

個数密度は、同じ地点でも数時間で値が約1桁変化することがあるなど変動が大きい数値であるため、個々の測定結果の大小については考察せず、引き続きデータを収集する必要があるものと考えられる。

#### 4 まとめ

令和5年度に本県海域4か所で年4回MPを調査した結果、個数密度は0.027～2.211個/ $m^3$ であった。個数密度が最大値となった南部沿岸6月の試料の内、約1割が農業で使用される被覆肥料殼と推定された球状プラスチックであった。時期的にこの年の代かきで流出したものと推定された。

MPの発生源は多様であることから、本調査の継続により、今後発生源において流出対策が取られた場合に、その発生抑制効果を検証できるデータを提供していくことが必要と考えられた。

#### 〈参考資料〉

- 環境省「令和4年度沿岸海域におけるマイクロプラスチックを含む漂流ごみ実態把握調査業務報告書」
- 農林水産省「令和2年度プラスチックを使用した被覆肥料の流出実態調査」

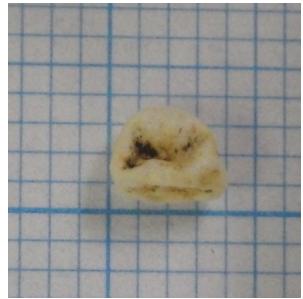


図2 被覆肥料殼

※目盛は1mm

## 黄砂飛来時の PM2.5 成分組成について

岩手県環境保健研究センター 嶋山幸大

### 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  $2.5 \mu\text{m}$  以下の粒子である。PM2.5 はその小ささから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いる。

本県では、大気汚染防止法に基づき県内 10 地点（うち盛岡市管理 2 地点）で PM2.5 の質量濃度の常時監視、2 地点で成分分析を実施しているが、今回、令和 5 年春季の成分分析において、全国的に黄砂が観測されていた 5 月 22 日及び 23 日<sup>1)</sup>に特徴的な結果が得られたため報告する。

### 2 方法

採取方法及び測定項目は表 1 のとおりで、環境省のマニュアル<sup>2)</sup>に従い各成分の質量濃度を調べた。本報告では八日町局（久慈市）で採取した PM2.5 について扱う。

表 1 令和 5 年春季の採取方法及び測定項目

|          |   |
|----------|---|
| 採取機器     | Thermo 社製 Partisol 2025i  |
| 採取期間     | 令和 5 年 5 月 10 日～23 日<br>毎日 0～24 時   |
| 測定する質量濃度 | ①全成分<br>0.1 $\mu\text{g}$ 単位で秤量した質量（精密電子天秤）   |
|          | ②炭素成分<br>有機炭素 (OC), 元素状炭素 (EC) (FID 式炭素分析計)   |
|          | ③イオン成分<br>$\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ (イオンクロマトグラフィー)                                |
|          | ④無機元素<br>$\text{Na}$ , $\text{Al}$ , $\text{K}$ , $\text{Ca}$ , $\text{Sc}$ , $\text{V}$ , $\text{Cr}$ , $\text{Fe}$ , $\text{Ni}$ , $\text{Zn}$ , $\text{As}$ , $\text{Sb}$ , $\text{Pb}$ (ICP-MS) |

### 3 結果と考察

黄砂が飛來した 5 月 22 日及び 23 日は期間中の他の日と比較して無機元素の占める割合が上昇した（図 1）。

のことから、黄砂飛來時の PM2.5 の特徴を捉えるには無機元素に着目することが有効であると考えられるため、本県で測定している 13 種の無機元素のうち黄砂飛來時に増大すると見込まれる元素を絞り込むことにした。

黄砂に含まれる主な無機元素としては、ケイ素、アルミニウム、カルシウム及び鉄が知られている<sup>3)</sup>。また、黄砂を構成する鉱物の種類としては、石英、長石、雲母等が主成分であるとされる<sup>4)</sup>。

よって、黄砂の主成分とされる無機元素のうちアルミニウム、カルシウム及び鉄と、一般に長石

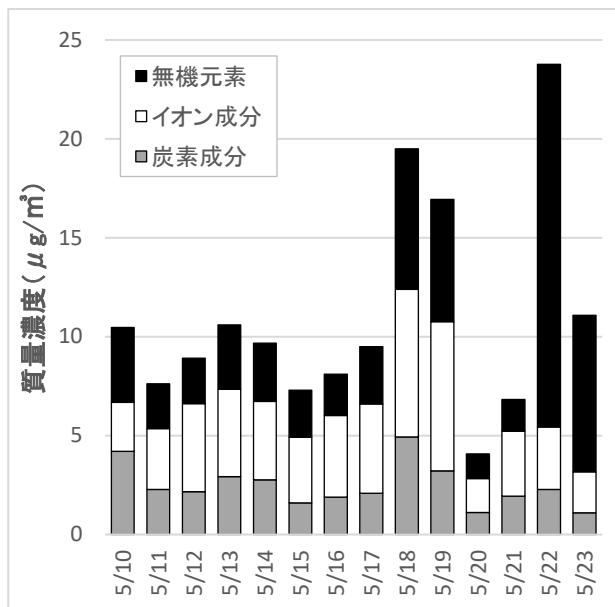


図 1 質量濃度の成分別内訳（八日町局） 「無機元素」については、全成分の質量濃度から炭素成分及びイオン成分の質量濃度を差し引いた値として表示した（ナトリウム等がイオン成分と重複し単純に足し合わせられないため）

や雲母に含まれるナトリウム、カリウムの計5元素について着目し、全成分に占める割合を日別に比較した。

その結果、ナトリウムの割合が最大となる日が多い中で、5月22日及び23日はアルミニウムの割合が最大となり、カリウム、カルシウム及び鉄の割合も上昇した（図2）。

また、黄砂とは地上から巻き上げられた砂に由来すること<sup>3) 4)</sup>を考慮し、土壤由来のPM2.5の指標成分とされるスカンジウム<sup>2)</sup>についても全成分に占める割合を検証した結果、5月22日及び23日に上昇が見られた（図3）。

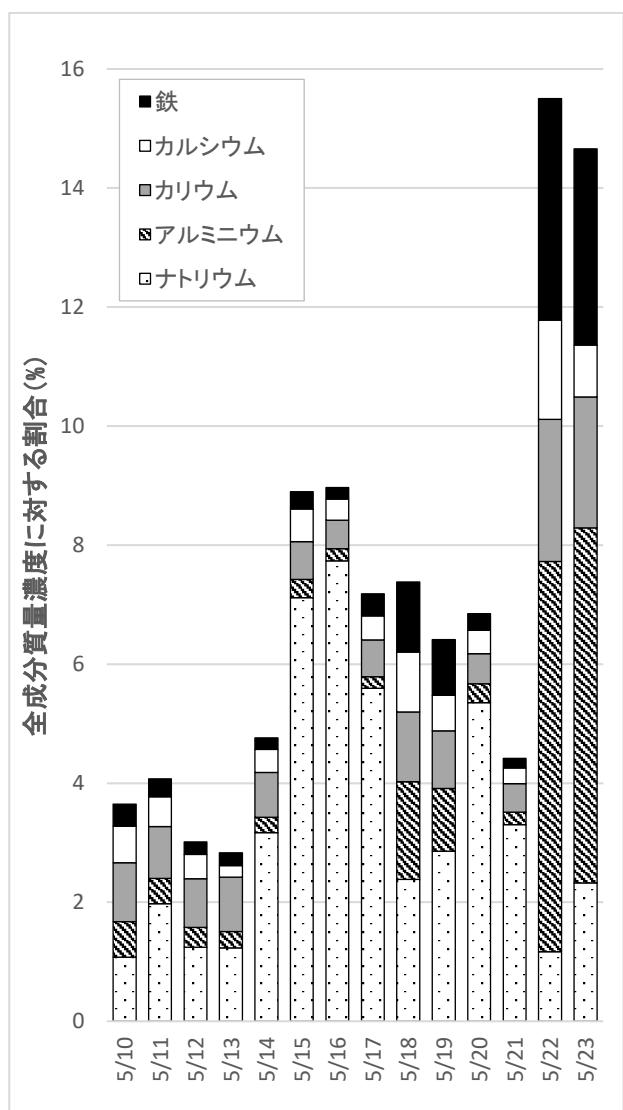


図2 全成分質量濃度に対する主要な金属元素の割合（八日町局）

#### 4 まとめ

黄砂の影響下におけるPM2.5成分は無機元素の占める割合が上昇し、金属元素としてはアルミニウム、カリウム、カルシウム、鉄及びスカンジウムの占める割合が顕著に高くなるという特徴があることが分かった。この結果により、PM2.5成分分析を通して黄砂による大気汚染の有無について推定できる可能性が見出された。

今後も黄砂等の気象イベント時のPM2.5成分の情報を蓄積していくことで発生源ごとの特性について検討し、もって岩手県における大気環境保全対策に寄与できることが期待される。

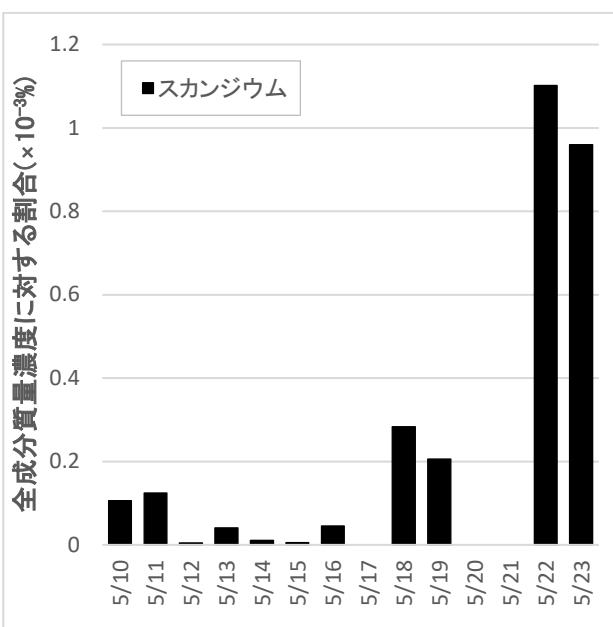


図3 全成分質量濃度に対するスカンジウムの割合（八日町局）

#### <参考文献>

- 1) 気象庁：“2023年黄砂観測日および観測地点の表”，  
[https://www.data.jma.go.jp/env/kosahp/kosa\\_table\\_2023.html](https://www.data.jma.go.jp/env/kosahp/kosa_table_2023.html) (2024/3/24閲覧)
- 2) 環境省：“大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル”，2019年5月
- 3) 西川 雅高：“黄砂(こうさ)エアロゾル”，国環研ニュース, Vol. 17, No. 2, 14(1998)
- 4) 環境省：“黄砂問題検討会報告書”，2005年9月

## 県内事業場排出水における大腸菌数の実態について

環境保健研究センター検査部 ○齊藤 里美、高橋 幸子、吉田 由佳

## 1はじめに

環境基本法に基づく水質汚濁に係る環境基準のうち、生活環境項目環境基準の大腸菌群数については、より的確にふん便汚染を捉えることができる指標として令和4年4月に大腸菌数へ見直された。

こうした環境基準の見直し状況を踏まえ、水質汚濁防止法に基づく排出水の排出基準を定める省令が改正され、令和7年4月1日から大腸菌群数が大腸菌数に改められることとなった。排水基準の見直しにあたっては、環境省は、排水中のふん便汚染の割合が高いと考えられ、また、生活系排水等の有機汚濁の指標であるBOD負荷量の多い業種の特定施設として、下水道終末処理施設、し尿処理施設、畜産農業の用に供する施設及び旅館業の用に供する施設（以下「対象施設」という。）を対象に実態調査を行い、大腸菌群数の基準値（3,000個/cm<sup>3</sup>）に相当する大腸菌数の基準値として800CFU/mLを導き出した。そこで、県内事業場の排出水における大腸菌数の実態把握を目的として、令和6年度に搬入された事業場排出水の検体を対象に大腸菌数を計測し、関連事項との関係性を考察したので、その結果を報告する。

## 2方法

令和6年5月から12月に当センターに搬入された事業場排水検体のうち、測定項目に大腸菌群数を含む検体（330検体、特定施設数にして348施設）について、大腸菌群数の測定と並行して大腸菌数を測定し、対象業種を中心に基準超過の状況を整理した。

大腸菌群数はデソキシコール酸塩培地法により測定し、大腸菌数は特定酵素基質培地を用いた平板培養法（混釀平板法）により測定した（いずれも「下水の水質の検定方法に関する省令（昭和三十七年厚生省・建設省令第一号）」の規定による。）。デソキシコール酸塩培地として栄研化学㈱のデスオキシコーレイト培地を、特定酵素基質培地として㈱エルメックスのアガートリコロールをそれぞれ使用し、検体の希釈には滅菌生理食塩水を用いた。

## 3結果と考察

## (1) 県内の事業場における大腸菌群数及び大腸菌数の実態とその関係について

大腸菌群数で基準超過のおそれに関連した特定施設は11施設で、このうち7施設が対象施設であった（表1）。この7施設のうち3施設では、大腸菌数でも基準超過のおそれに関連した。これら3施設はいずれも残留塩素濃度が検出下限値未満であり、旅館業の用に供する施設（2施設）については、BODが県内の旅館業の用に供する施設の平均値の約10倍の数値が計測された。

7施設のうちの残り4施設では、大腸菌数は基準を下回っているものの検出された（表2）。これは、今回大腸菌数が基準超過のおそれに関連していないとしても、雑排水の流入状況や管理方法によっては、大腸菌数でも基準超過のおそれに関連する可能性を示唆しており、排水基準の見直し後も注意が必要であると考えられた。

また、大腸菌群数と大腸菌数の関係に着目すると、多くの施設間で正の相関が見られた（図1）。一方で、各事業場における汚水の排出源及び排出水全体に占める割合により、全く相関がみられないものも全体の約16%存在する。大腸菌群数の基準超過のおそれが2.9%であったのに対し、大腸菌数のそれは0.8%であったことから、排水基準の見直しに伴い、ふん便汚染の指標となる項目が基準値未満となる特定施設は増えると見込まれる。なお、図1は作図の便宜上、大腸菌群数及び大腸菌数が検出下限値未満（それぞれ<30個/cm<sup>3</sup>、<1CFU/mL）のものは全て0.1(1.0E-01)に置き換えた。

表1 各業種の大腸菌群数及び大腸菌数の測定結果

| 特定施設番号 | 特定施設         | 特定施設数 | 大腸菌群数（個/cm <sup>3</sup> ） |   |         | 大腸菌数（CFU/mL） |    |   |        |   |
|--------|--------------|-------|---------------------------|---|---------|--------------|----|---|--------|---|
|        |              |       | 最小                        | ～ | 最大      | 基準超過施設数      | 最小 | ～ |        |   |
| 73     | 下水道終末処理施設    | 33    | <30                       | ～ | 890     | 0            | <1 | ～ | 160    | 0 |
| 72     | し尿処理施設       | 102   | <30                       | ～ | 6,200   | 3            | <1 | ～ | 840    | 1 |
| 1の2    | 畜産農業の用に供する施設 | 12    | <30                       | ～ | 24,000  | 1            | <1 | ～ | 420    | 0 |
| 66の3   | 旅館業の用に供する施設  | 77    | <30                       | ～ | 200,000 | 3            | <1 | ～ | >3,000 | 2 |
| 一      | 上記以外の施設      | 160   | <30                       | ～ | 10,000  | 4※1          | <1 | ～ | 52     | 0 |
|        |              | 384   | <30                       | ～ | 200,000 | 11           | <1 | ～ | >3,000 | 3 |

※1:2.畜産食料品製造業の用に供する施設(1施設)、3.水産食料品製造業の用に供する施設(1施設)、4.野菜又は果実を原料とする保存食料品製造業の用に供する施設(2施設、うち1施設は2.畜産食料品製造業の用に供する施設と同一)。

表2 大腸菌群数及び大腸菌数の基準超過のおそれが確認された特定施設

| 事業場                       | A     | B     | C     | D      | E      | F     | G       | H        | I     | J     | 基準値<br>(日間平均) |
|---------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|---------|----------|-------|-------|---------------|
| 特定施設番号                    | 72    | 72    | 72    | 1の2    | 66の3   | 66の3  | 66の3    | 2-ハ, 4-ニ | 3-イ   | 4-イ   |               |
| 大腸菌群数(個/cm <sup>3</sup> ) | 6,200 | 4,400 | 5,600 | 24,000 | 49,000 | 3,900 | 200,000 | 10,000   | 8,400 | 6,100 | 3000          |
| 大腸菌数(CFU/mL)              | 840   | 390   | 470   | 420    | >3,000 | 1,700 | 70      | <1       | 35    | <1    | 800           |
| BOD又はCOD(mg/L)            | 8.8   | 35    | 18    | 35     | 58     | 51    | 3.6     | <0.5     | 13    | 1.2   | 120           |
| 残留塩素(mg/L)                | <0.1  | <0.05 | 0.2   | <0.1   | <0.05  | <0.05 | 0.1     | 0.2      | 塩素処理無 | <0.05 | -             |

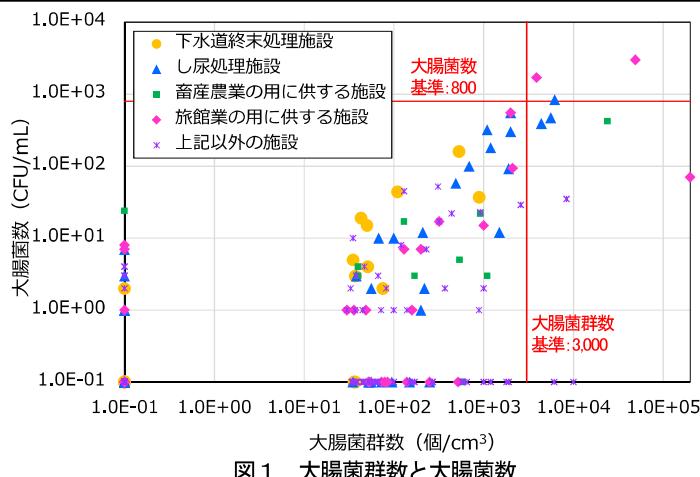


図1 大腸菌群数と大腸菌数

## (2) 残留塩素濃度と大腸菌群数及び大腸菌数の関係について

残留塩素濃度と大腸菌群数の関係を図2、残留塩素濃度と大腸菌数の関係を図3に示した。なお、残留塩素濃度は立入検査票に記載された数値を採用し、検出下限値未満(<0.1 mg/L, <0.05 mg/L等)は0として、未記入と1.0 mg/Lより大きい施設は除外して作図した。また、大腸菌群数及び大腸菌数の数値の扱いは図1に同じである。

大腸菌群数の基準超過のおそれが確認された施設は残留塩素濃度が0.2 mg/L以下の施設であり、大腸菌数の基準超過のおそれが確認された施設は残留塩素濃度が検出下限値未満であった。排水への雑排水の混入状況等が異なれば消毒効果の大きさには差異が出るため、残留塩素濃度の影響は一概には評価できないが、現状としては大部分の特定施設で基準が満たされていることから、これまで大腸菌群数で基準を超過していない特定施設においては、従前どおり個別の施設に合わせた適切な管理が行われれば、大腸菌数の基準も十分に満たされると考えられた。

## 4 まとめ

令和7年4月1日から、排水基準が大腸菌群数から大腸菌数に改められるにあたり、県内事業場排出水の大腸菌数について測定し実態の把握を図った。大腸菌群数の基準超過のおそれが11施設であったことに対し、大腸菌数の基準超過のおそれは3施設にとどまり、これまでどおりの適切な排水処理と消毒により、県内事業場の大腸菌数の排水基準は満たされる可能性が高いと考えられた。ただし、対象施設のうち、これまで大腸菌群数で基準超過のおそれに該当していた施設においては、大腸菌群数と同様に、引き続き、排水基準を超過しないよう適切に管理を行う必要がある。

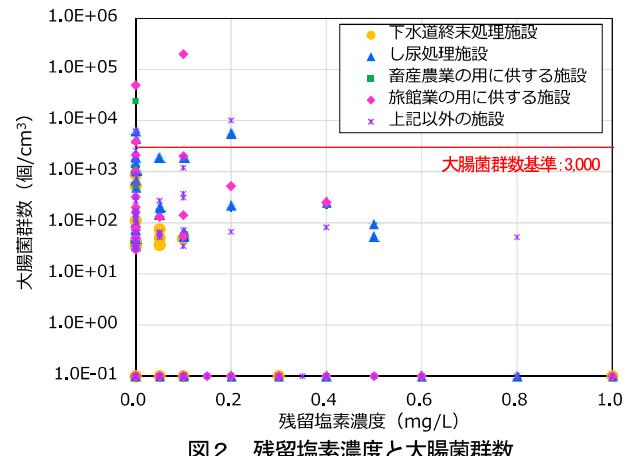


図2 残留塩素濃度と大腸菌群数

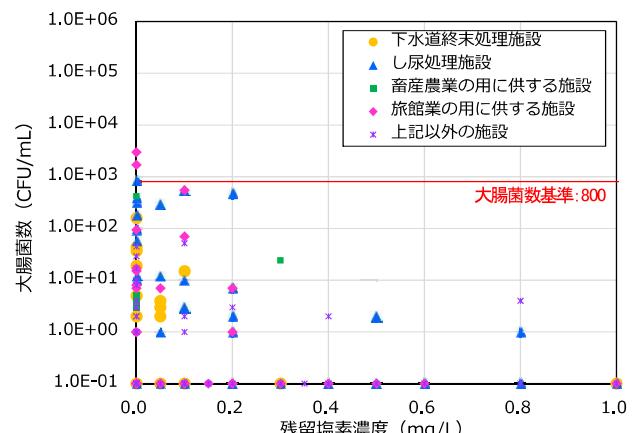


図3 残留塩素濃度と大腸菌数

## ホタテガイ中の麻痺性貝毒の部位別減衰推移について

○藤田涼斗、宮手公輔、後藤吉乃  
(岩手県環境保健研究センター)

### [目的]

麻痺性貝毒(Paralytic shellfish toxins)(以下、「PSTs」という。)は、二枚貝が有毒なプランクトンを捕食することで、毒化することが知られている。近年、本県沿岸のホタテガイは、PSTsが多く含まれるようになり、春先から秋口まで継続して出荷規制となる地域が多々見られる。

PSTsは、ホタテガイ中に長期間蓄積するため、プランクトンの減少後も毒の減衰に時間を要する。また、PSTsの減衰の傾向は、年ごとに異なり、減衰を予測することは非常に困難である。その要因の一つに、ホタテガイ中のPSTsの分布と代謝経路が不明であることがあげられる。

本研究では、ホタテガイのPSTs分布と減衰推移を把握するため、機器分析法で部位別PSTs測定を実施したので報告する。

### [方 法]

#### 1. 試料

岩手県内の定点にて試験用に養殖したホタテガイ(垂下日:2023年12月23日)をおよそ2週間に1度(採取日:2024年4月22日、5月8日、5月23日、6月3日)計4回採取した。採取日毎に①可食部全体を粉碎し分析試料とした。また、②中腸腺、③外套膜、④腎臓、⑤生殖腺、⑥鰓及び⑦貝柱に切り分け、部位ごとに粉碎し分析試料とした。①~⑦について、既報<sup>1)</sup>に準じて前処理を行いLC-MS/MS測定用検液を調製した。

#### 2. 標準品

PSTs標準品は、カナダNRC社のC1-2、GTX1-4、GTX2-3を用いた。分析用標準溶液は、既報<sup>1)</sup>に準じて0.25%酢酸含有80%アセトニトリルを用いて調製した。

### 3. 装置及び分析条件

機器分析の装置及び分析条件は、既報<sup>1)</sup>及び沼野ら<sup>2)</sup>の条件を参考としTable 1のとおりとした。

Table 1. LC-MS/MS 条件

|             |  |
|-------------|--|
| LC:         | LC-20AD(島津製作所)   |
| カラム:        | ACQUITY UPLC BEH Amide (150 mm×2.1 mm i.d., 1.7 µm)                          |
| 移動相:        | (A) 0.01% 醋酸 + 0.01%アンモニア水(pH 9.0~9.4)<br>(B) 0.01%酢酸含有70%アセトニトリル            |
| 流速(mL/min): | 0.4(0 min) → 0.4(9.0 min) → 0.2(10.5 min)<br>→ 0.2(24.0 min) → 0.4(24.5 min) |
| グラジェント(B%): | 98(0 min) → 98(5.0 min) → 50(8.0 min)<br>→ 50(18.0 min) → 98(18.5 min)       |
| 測定時間:       | 30 min   |
| 注入量:        | 5 µL   |
| MS:         | ABSciex TRIPLE QUAD 5500   |
| イオン化モード:    | ESI (-) (C1~2, GTX1~4)   |
| カラム温度:      | 60 °C  |

### [結果及び考察]

毒値(MU/g換算値)の推移をFig. 1に示す。毒値は、各毒成分の濃度(nmol/kg)に大島の比毒性<sup>3)</sup>を乗じたものの総和である。PSTsの分布は、中腸腺に69~78%、外套膜に18~25%、他の部位は、各1~2%ほどであった。すべての採取日において約95%は中腸腺と外套膜に偏在していた。

部位別の毒組成比の推移(Fig. 2)では、中腸腺及び生殖腺におけるC1~2は2~3割ほどであった。一方、外套膜及び腎臓では、C1~2をほとんど有しておらず、GTX1~4が大半を占めていた。

部位別の各毒濃度の推移(Fig. 3)から、腎臓では、4月22日から5月8日にかけて全成分が2割ほどまで一気に減衰したが、他の部位では、GTX群が減衰しにくい傾向にあった。特にGTX2は、4月22日から5月8日にかけて生殖腺、外套膜及び鰓において増加が認められた。この要因として、PSTsは中腸腺に取り込まれた後に、他の部位へ移行するためと考えられる。

### [まとめ]

本研究により、採取日・部位ごとにPSTs量及び組成の概況を把握した。今後も測定を継続し、よ

り長期間の推移を把握することで PSTs の推移予測や代謝経路の推定に寄与するものと考える。

## [謝 辞]

ホタテガイの部位別試料の作成にあたり、解剖方法について御教示いただいた、(国研)水産研究・教育機構 水産技術研究所の沼野聰 博士に御礼申し上げます。

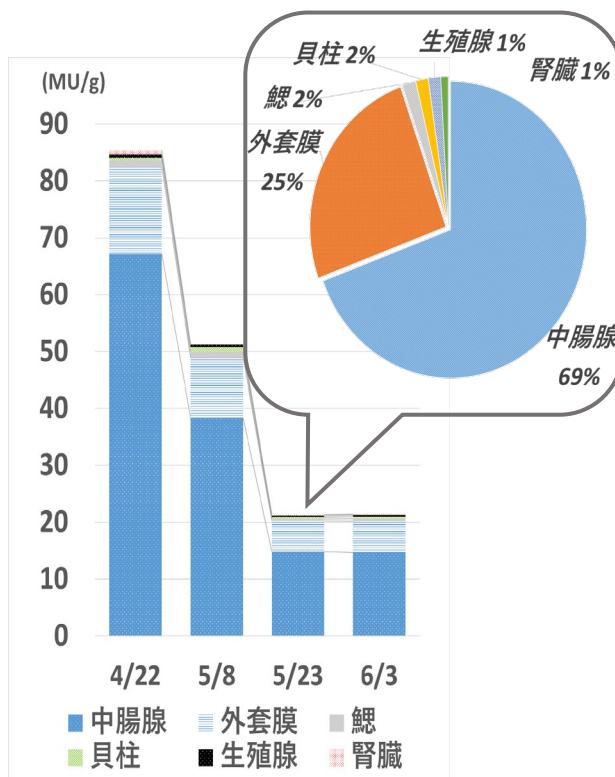


Fig. 1 毒値(MU/g 換算値)の推移と 5/23 の毒値の割合

## [参考文献]

- 渡邊 龍一, 麻痺性貝毒とテトロドトキシン測定のための超高速液体クロマトグラフィー質量分析法 (UHPLC/MS/MS) マニュアル version 1.0.1, <https://x.gd/VzVX8>, 2022.
- 沼野 聰ら, 第 57 回 全国衛生化学技術協議会年会 講演集, 2020.
- Ohshima. Y., *J. AOAC Int.*, 1995, 78, 528.

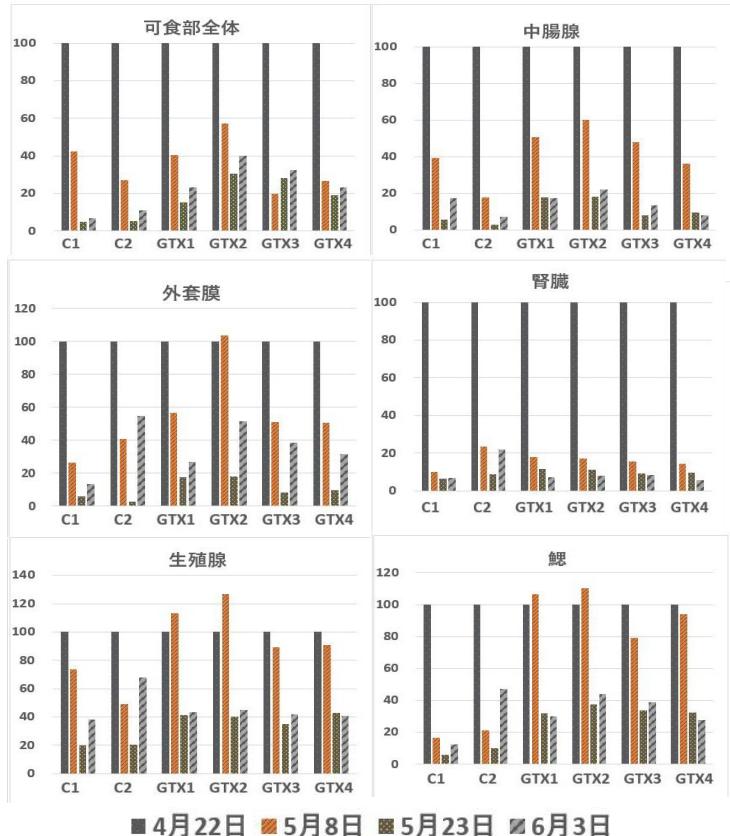


Fig. 3 部位別の各毒濃度の推移(4/22 を 100 とした比率)

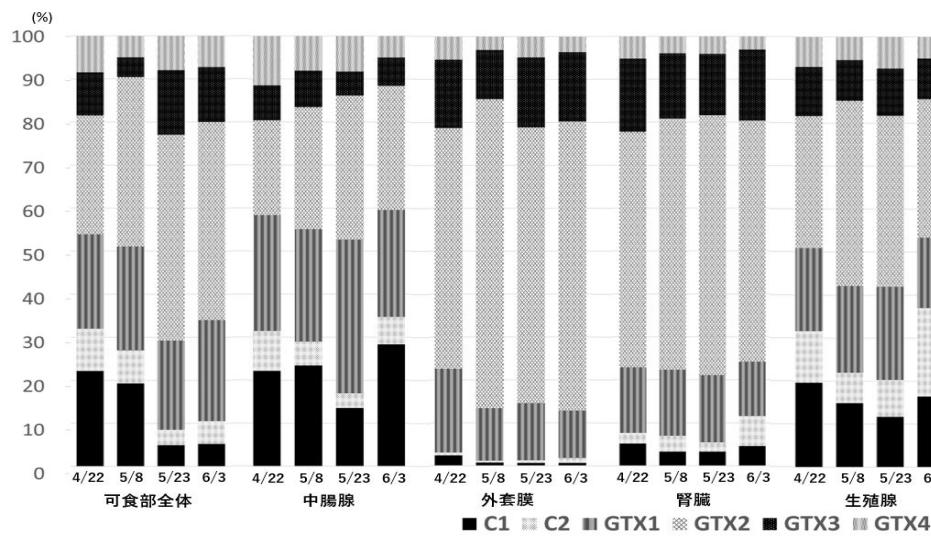


Fig. 2 部位別の毒組成比の推移

# 消失リスク評価を用いた海浜性希少植物の動態把握と野生復帰に関する取り組み —『岩手方式』の実践報告—

岩手県環境保健研究センター

○小山田智彰, 鞍懸重和

## 1. はじめに

岩手県環境保健研究センターでは、東日本大震災が発生した 2011 年から岩手県沿岸部に見られる海浜性植物の中から特に「いわてレッドデータブック (IRDB)<sup>1)</sup>」に登載されている希少植物の調査を行ってきた。

2011 年に行った調査では、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かった<sup>2)</sup>。2011 年から 2024 年までに行った希少植物の残存調査及び消失リスク評価<sup>3), 4)</sup>では、全体の消失リスクが減少傾向にあることを確認できた。その中で、消失しそうな希少植物の抽出を進めた。

依然として希少植物の自生地点の消失が散見される状況にあることから、保護対象種の絞り込みを進めて絶滅回避策を検討した。つまり、自生地調査と消失リスク評価から保護の緊急性が高い希少植物を抽出し、その植物の種子保存や野生復帰を進める「岩手方式<sup>4)</sup> (図 1)」に取り組んだ。その実践内容についても報告する。

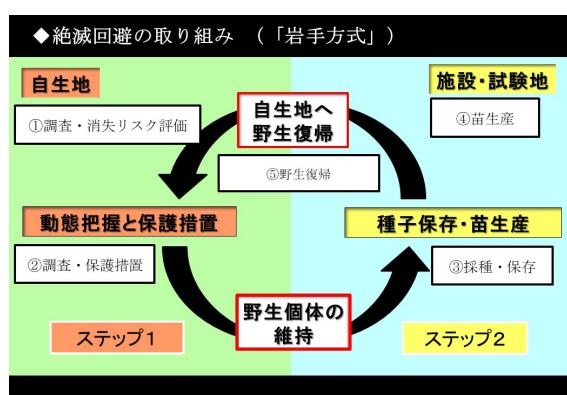


図1 「岩手方式」の図

## 2. 方法

### (1) 消失リスク評価による希少植物の評価

現地調査では、希少植物の有無、個体数を記録した。また、消失リスク評価の項目として、「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 段階で評価した。この時、得点が高くなるほど消失リスクが高い種として評価した<sup>3)</sup>。尚、得られた消失リスク得点は、年次ごとに全項目の合計得点及び項目ごとの平均値を算出した<sup>4)</sup>。

その結果に 2024 年の調査結果を追加して最新の取りまとめを行った。特にデータ量が増加した 2020 年以降は、各年の消失リスク合計得点を次年度の合計得点と willcoxon の符号付順位検定で比較した。また、目的変数を「種」や「地点別」による生存の有無とし、説明変数を、「消失リスク合計得点」と「海岸タイプ (砂浜・礫浜、崖錐・岩場、河口・塩性湿地)」とし、切片のランダム変量を「種」と「地点別」とした一般化線形混合モデルにより解析した。

### (2) 希少植物の野生復帰試験

消失リスク評価によって消失の可能性が高まっていると思われる希少植物から、岩手県沿岸北部に自生するオオアカバナ、岩手県沿岸中央部に自生するエゾツルキンバイ、岩手県沿岸南部に自生するハマナデシコをリストアップした。調査の中で、エゾツルキンバイの種子確保が困難であることが判明した。そこで、岩手県沿岸中央部に自生地があるスナビキソウを加えて、計 4 種の野生復帰を目指した。

自生地において、開花と結実の有無や採種適期の調査を行った。採種した種子は、種子保存に必要な調整や乾燥などの処理<sup>5)</sup>を行った後に発芽試

験を行って発芽能力を確認した。種子の一部は環境省新宿御苑管理事務所に提出した。発芽試験によって生産された苗は、野生復帰試験の材料にした。

### 3. 結果

#### (1) 消失リスク評価による希少植物の評価

消失リスク評価合計得点の全平均値は、2020年と2021年で2021年が有意に低く、それ以外の年については有意な差が見られなかった（図2）。

項目別では「繁殖」、「個体数」が高い傾向にあり、「繁殖」では2020年が3.4点、2021年から2024年はそれぞれ3.2, 3.5, 3.5, 3.7点、「個体数」では2020年が2.6点、2021年から2024年はそれぞれ2.4, 2.5, 2.7, 2.7点であった。

一般化線形混合モデルの結果は、説明変数に消失リスク合計得点のみのモデルが選択された。説明変数の消失リスク合計得点の係数は正に有意であり、消失リスク合計得点のないモデルではAICが102.4から121.3に増加した（表1）。

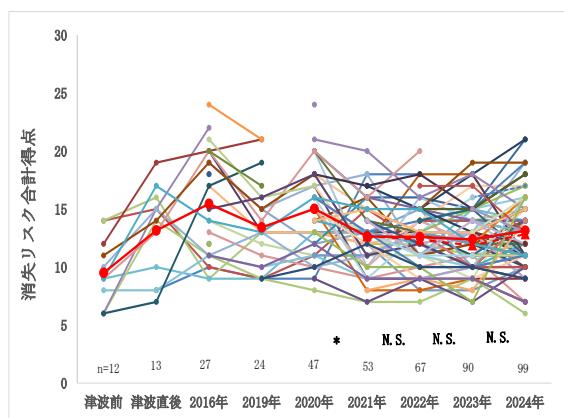


図2 消失リスク合計得点の全平均値の推移

図中\*は、Wilcoxonの符号付順位検定により、5%有意水準で有意差があることを示す。

表1 比較したモデルと各モデルのAIC

| モデル | 目的変数 | 説明変数        | ランダム効果           | AIC   |
|-----|------|-------------|------------------|-------|
| 1   | 消失有無 | ~ 消失リスク合計得点 | 海岸タイプ<br>種<br>地域 | 105.9 |
| 2   | 消失有無 | ~ 消失リスク合計得点 | 種<br>地域          | 102.4 |
| 3   | 消失有無 | ~           | 海岸タイプ<br>種<br>地域 | 123.5 |
| 4   | 消失有無 | ~ 1         | 種<br>地域          | 121.3 |

切片のランダム変量が正の効果であった種、つまり消失する可能性が高い種は7種となり、カワデシャ、ナミキソウ、エゾオオバコ、ハマナデシコ、エゾノコウボウムギ、オオアカバナ、エゾツルキンバイの順となった。

#### (2) 希少植物の野生復帰試験

オオアカバナ、エゾツルキンバイ、スナビキソウ、ハマナデシコの4種について採種適期を確認し、野生復帰に取り組んだ（表2）。

##### a) オオアカバナ（写真1）

2023年に久慈川河口に植えた苗は2024年夏に開花が確認されたものの、同年9月に発生した豪雨災害によって消失した。そのため、2024年11月に苗を再移植した。

##### b) エゾツルキンバイ（写真2）

エゾツルキンバイは開花数が激減しており、2024年の調査では結実がなかった。過去の採種もほとんどできており、野生復帰試験に取り組むことができないままになっている。

##### c) スナビキソウ（写真3）

スナビキソウは5月から10月頃まで開花が続く。特に6月に採種した種子は充実しており、この種子を用いて発芽をさせることができた。2024年10月に発芽させた苗を自生地に移植した。

##### d) ハマナデシコ（写真4）

ハマナデシコの開花は7月からはじまり、採種適期は9月から10月になることが確認できた。野生復帰の対象4種の中では、比較的容易に発芽させることができ、2024年10月に苗を自生地に移植した。

表2 種子保存と野生復帰

| 種名     | 種子保存 <sup>2</sup> | 野生復帰 |
|--------|-------------------|------|
| オオアカバナ | 1020              | 18   |
| スナビキソウ | 10                | 5    |
| ハマナデシコ | 300               | 6    |

<sup>2</sup> 環境省新宿御苑管理事務所（種子の提出機関）



写真1 オオアカバナ（7月29日）



写真2 エゾツルキンバイ（5月14日）



写真3 スナビキソウ（6月21日）



写真4 ハマナデシコ（7月27日）

#### 4. 考察

##### (1) 消失リスク評価による希少植物の評価

消失リスク評価合計得点の推移は、2020年から2021年にかけ減少傾向が見られて以来、安定的に推移している。ただし、「繁殖」と「個体数」については改善が見られないことから消失リスクが高止まりのままにある希少植物があり、これらの種については消失する可能性があることから、今後も継続的なモニタリングを継続する必要がある。

一般化線形混合モデルによる希少植物の種と地点ごとの年間の消失率と消失リスク評価合計得点の解析では、説明変数が消失リスク評価合計得点のみのモデルが選ばれた。消失リスク合計得点の推定係数が正で有意であったことや、同変数を入れないモデルのAICの増加から、説明変数として効果があるものと考えられた。また、種ごと、地点ごとのランダム変量は、対象全種のうち相対的に消失リスクが高い種を抽出できることから、消失リスクの高い希少植物のスクリーニングに活用できる可能性がある。尚、本解析は希少種を対象としているため、自生数が少ない種についてはデータが不足する。また、消失した種については、その時点での継続調査が不可能となり、それらの影響を考慮して研究を進める必要があった。

##### (2) 希少植物の野生復帰試験

我々が行った野生復帰試験の中で、スナビキソウとハマナデシコの2種は、移植した苗の定着に期待を持っている。

エゾツルキンバイは、開花がわずかで結実が見られないことから、野生復帰に必要な採種ができない状況である。東日本大震災後に激減し、県内絶滅したエゾオグルマに続く県内絶滅の危険性が高い種として、今後も注視する必要がある。

オオアカバナでは、移植を行った翌年に初開花を確認することができたものの、その後に発生した豪雨災害によって移植地ごと流失してしまった。野生復帰は、採種した地点で行うことが自生地維持の面から優先されるべきであるが、災害の及ばない場所を選択することで「種の存続」が期待できると思われる。

野生復帰に取り組むことで、対策植物の生存を阻害する要因やその対策法を知る手掛かりにもなる。今後も消失リスク評価によってリストアップされた希少植物の種子保存と苗生産技術を獲得し、さらには、野生復帰後の管理手法を高めて「岩手方式」の有効性を示したい。

### 謝辞

希少植物の現地調査について、岩手県環境保健研究センター地球科学部自然環境調査技術員の千葉文也氏より協力をいただいた。本研究で採種した希少植物の種子保存について、環境省新宿御苑管理事務所の温室第一科長・保護増殖専門官の関勝雄氏より協力をいただいた。ここに記して感謝を申し上げる。

### 引用文献

- 1) 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.
- 2) 小山田智彰, 鞍懸重和, 片山千賀志 (2012) 東日本大震災の津波が岩手県沿岸部の希少植物に及ぼした影響. 第 12 回自然環境復元学会全国大会要旨.
- 3) 小山田智彰, 鞍懸重和, 千崎則正 (2023) 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. 第 23 回自然環境復元学会全国大会要旨.
- 4) 小山田智彰, 鞍懸重和, 千崎則正 (2024) 岩手県における海浜性希少植物の消失リスクの推移と生育域外保全に関する取り組み—絶滅する前にできること—. 第 24 回自然環境復元学会全国大会要旨.
- 5) 環境省 (2009) 絶滅危惧植物種子の収集・保存等に関するマニュアル.

## 自動同定定量システムを活用した魚類へい死事故原因物質の探索

岩手県・環保研セ〇伊藤朋子\*, 鳴海史 吉田敏裕

岩手県・二戸保環セ 横澤雄貴

\* tm-itou@iwate.pref.jp

Search for accident-causing substances using an automated identification and quantification system, by Tomoko Ito, Aya Narumi, Toshihiro Yoshida(Iwate Pref Res Ins for Envl Sci and Pub Health),Yuki Yokosawa(Health,Welfare and Environ.Center Ninohe Branch)

## 1. はじめに

魚類斃死や油膜の発生など、水質異常・事故の調査では、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迅速に測定する必要がある。

門上らが開発した自動同定定量システム(AIQS-GC,AIQS-LC)<sup>1,2)</sup>は、標準物質を必要とせず、多数の物質を同定・半定量可能であることから、環境事故時の原因物質推定に活用されている。

本発表では、上記のスクリーニング法を活用した魚類斃死事故の原因物質推定事例を報告する。

## 2. 実験方法

## 2-1 試料

令和6年7月に本県で発生した魚類斃死事故について、現場周辺の河川水、上流部付近で発見された白濁した溜水等の水質試料と斃死魚を供試試料とした。

## 2-2 分析方法

水質試料は門上らの方法<sup>2,3)</sup>、斃死魚は熊本県保健環境科学研究所報の方法<sup>4)</sup>で前処理し AIQS-GC（約1000項目）と AIQS-LC（約570項目）でターゲットスクリーニングを実施した。フローを図1に示す。

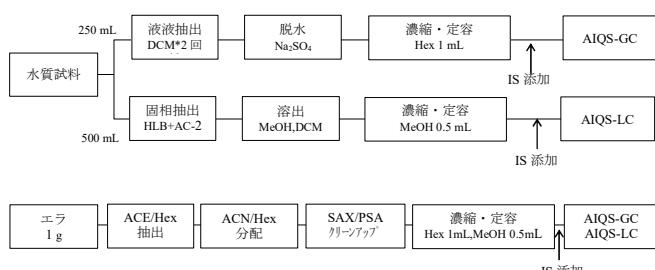


図1 水質及び斃死魚の分析フロー

## 3. 結果と考察

水質試料の代表的な測定結果を表1に示す。斃死現場の河川水から複数の農薬や医薬品等を、現場上流の溜水から農薬とジメチルナフタレンを検出した。また、斃死魚のエラの抽出物から、トルフェンピラド（農薬：殺ダニ剤）を3 ng/g(wet)検出した。

検出物質の水質濃度とコイ96hrLC<sub>50</sub><sup>5)</sup>との比較や斃死魚の測定結果、白濁した溜水から高濃度のトルフェンピラドが検出されたことなどから、魚類斃死の原因として同物質の関与が強く疑われた。

表1 水質試料のAIQSスクリーニング結果

| 【AIQS-GC測定結果】        |           | (単位: mg/L) |                                     |
|----------------------|-----------|------------|-------------------------------------|
| 採水年月日                | 令和6年7月16日 | 令和6年7月17日  | 魚毒性*****                            |
| 採水地点                 | 斃死現場      | 上流付近の溜水    |                                     |
| クロロタロニル(除草剤)         | ND        | 24         | コイ96hrLC <sub>50</sub> : 0.08       |
| 1,4- & 2,3-ジメチルナフタレン | ND        | 33         |                                     |
| 1,2-ジメチルナフタレン        | ND        | 22         | 1,3-Dimethylnaphthalene             |
| 2,6-ジメチルナフタレン        | ND        | 14         | レインボートラクタ96hrLC <sub>50</sub> : 1.7 |
| 1,3-ジメチルナフタレン        | 0.00004   | ND         |                                     |
| コレステロール              | 0.033     | ND         | —                                   |
| ニコチン                 | 0.0029    | ND         | レインボートラクタ96hrLC <sub>50</sub> : 4   |

| 【AIQS-LC測定結果】       |         | (単位: mg/L) |  |
|---------------------|---------|------------|--|
| トルフェンピラド(殺ダニ剤)      | 0.00083 | 29         | コイ96hrLC <sub>50</sub> : 0.0029            |
| デキサメタゾン(ステロイド系抗炎症薬) | 0.00004 | ND         | ビアラクタミック120hrLC <sub>25</sub> : 190        |
| リドカイン(局所麻酔薬)        | 0.00044 | ND         | —  |
| 塩化ベンザルコニウム(逆性石鹼)    | 0.00005 | ND         | レインボートラクタ96hrLC <sub>50</sub> : 1.15       |
| ジフェンヒドラミン(抗ヒスタミン薬)  | 0.00099 | ND         | フットペッドミー48hrLC <sub>50</sub> : 0.00209     |
| コチニン(ニコチン代謝物)       | 0.00036 | ND         | —  |
| タウロデオキシコール酸(胆汁酸)    | 0.00040 | ND         | —  |
| テオブロミン(カフェイン代謝物)    | 0.00060 | ND         | —  |
| テオフィリン(カフェイン代謝物)    | 0.00047 | ND         | ビアラクタミック124hrLC <sub>50</sub> : > 450.1525 |
| カフェイン               | 0.0018  | ND         | フットペッドミー96hrLC <sub>50</sub> : 151         |

トルフェンピラドは魚毒性が高く、魚類斃死事故の原因物質として複数の報告が挙げられている。同物質はAIQS-GCにも登録されているが、細胞膜由来のコレステロールと共に溶出するため、斃死魚のスクリーニングにおいてピーク同定ができないことが問題となっていた。このことから、環境研究総合推進費で実施しているAIQS-LCのデータベース拡充の対象物質として新規に登録<sup>6)</sup>が行われた。

本事例では、河川水においてもコレステロールの妨害があり、AIQS-GCではトルフェンピラドを検出できなかったが、AIQS-LCでは河川水と斃死魚の両方からトルフェンピラドを検出することができた。

GCとLCの併用で測定可能な化学物質のケミカルスペースが拡大するだけでなく、同一物質においても、溶出挙動やイオン化の違いにより、事故原因推定により有利にアプローチできたものと考えている。

## 【参考文献】

- Kadokami K,K.Toda and K.Nakagawa(2005) *Journal of Chromatography A*,1089,pp219-226
- Kadokami K,Ueno(2019) *Journal of Analytical Chemistry* 91(12),7749-7755
- KADOKAMI K,D.JINYA and T.IWAMURA(2009) *Journal of environmental chemistry*,19,351-360
- 熊本県保健環境科学研究所報 第50号, 35-44 (2020) 報文
- ECOTOX Search (epa.gov)
- 大方ら(2024) 第27回日本水環境学会シンポ講演集,p46

## 【謝辞】

本研究の一部は、国立環境研究所II型共同研究及び環境研究総合推進費JPMEERF20235002の支援により実施しました。