

和歌山県環境衛生研究センター年報

第 67 卷

(令和 2 年度)

和歌山県環境衛生研究センター

Annual Report
of
Wakayama Prefectural Research Center
of Environment and Public Health

No.67

2021

Wakayama Prefectural Research Center
of Environment and Public Health
3-3-45, Sunayama-Minami, Wakayama, 640-8272, Japan

はじめに

世界的に猛威を振るっている新型コロナウイルス感染症（COVID-19）は、昨年1月以降全国に拡大し、和歌山県においても同年2月に初めて病院での感染が確認されるとその後も急激な増加と緩やかな減少を繰り返し、社会活動の制約を余儀なくされました。

そのような状況において環境衛生研究センターでは、関係機関の協力のもと人員の増強や検査機器の増設などにより迅速かつ正確な検査を実施し、検査数が増加した場合でも正確な検査業務を継続できるよう体制を強化し、感染拡大の防止と社会経済活動への影響の低減に貢献してきました。

また、環境分野においても平時から災害発生時を想定した環境汚染物質の迅速モニタリング手法の開発等の調査研究にも取り組むなど環境衛生研究センターは、和歌山県の環境行政や保健行政を科学的・技術的に支える中核試験研究機関として、試験・検査、調査研究業務や技術指導・研修及び情報の収集・解析・発信を行うほか危機事象が発生した場合にも迅速に適応できるよう日々業務を行っています。

その他、衛生研究部では、食中毒や感染症の原因である病原微生物の検査、農産物や食品中の残留農薬、食品添加物、放射能等の検査を行うとともにそれらに関する調査研究に取り組み、その成果を地域の保健衛生対策に反映しています。

さらに環境研究部では、工場・事業場排水や公共用水域の水質調査、大気・放射能等を測定し、環境保全に貢献しています。

今後も、県民が健康で安心して暮らせる生活環境の保全や突如発生する環境・健康危機管理事業にも的確に対応できるよう、より一層研鑽に励み、技術レベル向上に努めてまいります。

ここに、令和2年度の業務概要と調査研究の成果を「和歌山県環境衛生研究センター年報（第67巻）」として取りまとめましたので、御高覧いただき、今後とも皆様の御指導、御協力を賜りますようお願い申し上げます。

令和 3年12月

所長 脇阪 達司

目 次

(業 務 編)

I 環境衛生研究センターの概要

1. 沿 革	1
2. 組 織	2
3. 事業費・施設等	3

II 事業概要

1. 測定検査等事業	
1) 微生物グループ	7
2) 衛生グループ	13
3) 大気環境グループ	22
4) 水質環境グループ	26
2. 研修指導及び施設見学の実績	31

(調 査 研 究 編)

III 研究課題

令和2年度研究課題一覧	32
令和2年度環境省受託事業 化学物質環境実態調査 分析法開発物質一覧	34

IV 調査研究

1. フルオレスカミン誘導体化HPLC法による不揮発性腐敗アミン一斉分析法の検討 高井靖智, 河島眞由美, 桑田真里, 新宅沙織, 吉村暢浩, 坂口勝規	35
2. 植物性自然毒一斉分析法の検討 高井靖智, 山本道方, 河島眞由美, 桑田真里, 新宅沙織, 樋下勝彦, 坂口勝規	40
3. LC-MS/MSを用いたシガトキシン類分析法の検討 高井靖智, 河島眞由美, 桑田真里, 樋下勝彦, 坂口勝規	44
4. 和歌山県におけるPM2.5汚染の地域的要因の解明について 上野智子	48
5. LC-MS/MSによる底質中のアルキルアミンオキシドの分析法の検討 山本道方	53
6. 底生動物相を用いた河川環境の変遷調査－左会津川水系－ 山東史典	59

7. 南部川水系古川水域の実態調査	
吉村暢浩, 山東史典, 桶谷嘉一, 山本道方, 新田伸子	64
V 発表業績	
誌上・学会・研究会等の発表	68
VI 資料	
所内研究発表会の要旨	70

CONTENTS

【Originals】

1. Simultaneous Determination of Nonvolatile Amines by HPLC Following Fluorescamine Derivatization
Takai Yasutomo, Kawashima Mayumi, Kuwata Mari, Shintaku Saori,
Yoshimura Nobuhiro and Sakaguchi Katsunori 35
2. Simultaneous Determination of phytotoxins
Takai Yasutomo, Yamamoto Masamichi, Kawashima Mayumi, Kuwata Mari,
Shintaku Saori, Hinoshita Katsuhiko and Sakaguchi Katsunori 40
3. Analysis of Ciguatoxins by LC-MS/MS
Takai Yasutomo, Kawashima Mayumi, Kuwata Mari, Hinoshita Katsuhiko
and Sakaguchi Katsunori 44
4. Elucidation on regional factors of PM2.5 pollution in Wakayama Prefecture
Ueno Tomoko 48
5. Determination of Alkylamineoxide in Sediment by LC-MS/MS
Yamamoto Masamichi 53
6. Investigation of river environment transition by the benthic fauna -the Hidariaizu River-
Sando Fuminori 59
7. Surveys of the Furukawa River water area
Yoshimura Nobuhiro, Sando Fuminori, Oketani Yoshikazu, Yamamoto Masamichi and
Nitta Nobuko 64

I 環境衛生研究センターの概要

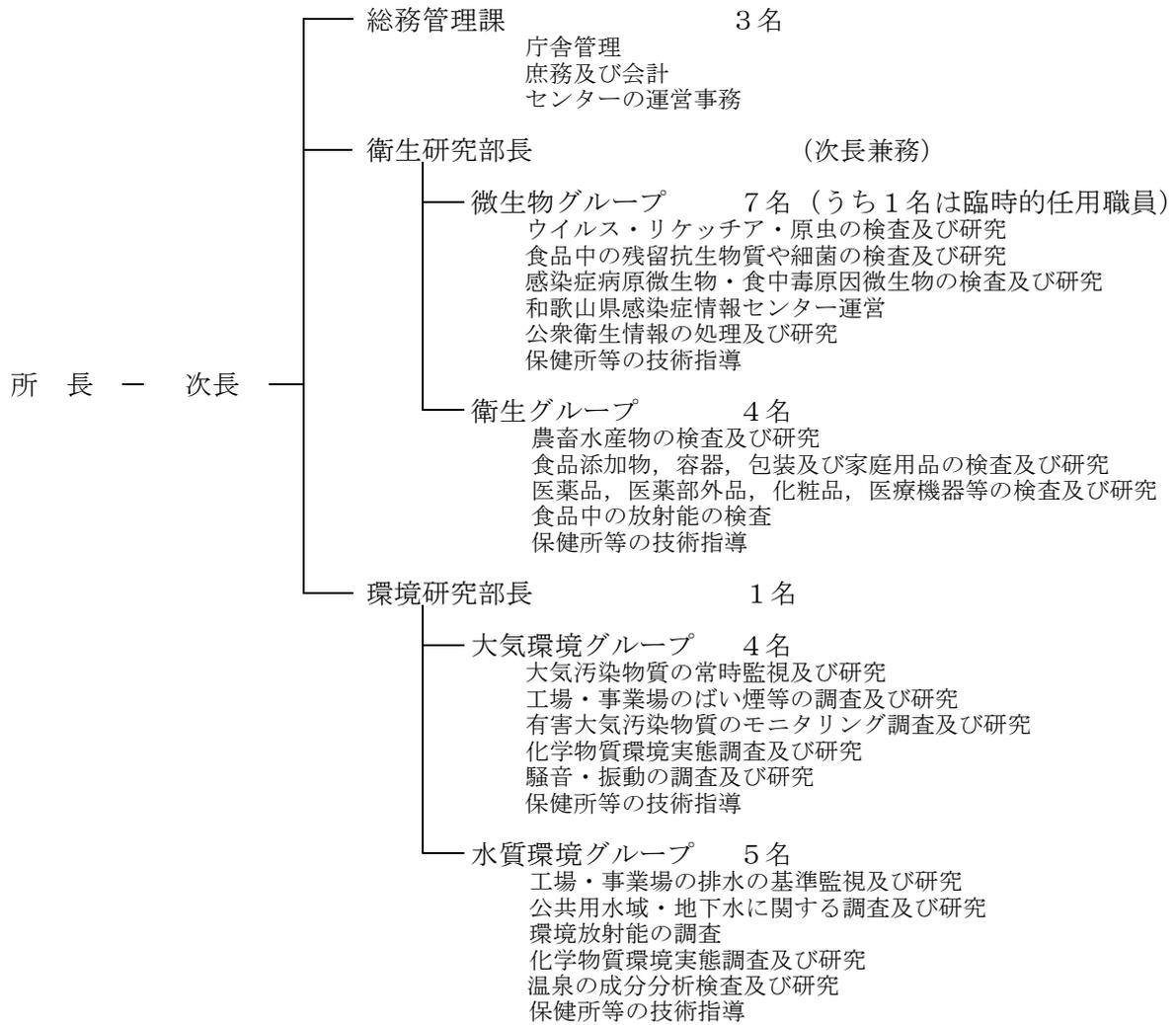
1 沿 革

明治13年 4月	県警察本署（現警察本部）に衛生課が設置され、和歌山市西汀丁の県庁内に化学を主とする衛生試験所を設置、業務開始。
明治36年 1月	衛生試験所（木造平屋建12坪）を建築。
明治36年 3月	細菌検査室（木造平屋建36坪）、動物飼育室（木造平屋建 8坪）を建築。
昭和13年 8月	和歌山市小松原通一丁目 1番地（現県庁）に、衛生試験所（木造平屋建135坪）を新築し西汀丁より移転。
昭和14年 1月	動物舎（木造平屋建 9坪）を併設。
昭和17年11月	官制改正により内政部に移管。
昭和20年 7月	戦災による施設全焼のため化学試験室は県工業指導所に、細菌検査室は住友病院内において急場の業務をとる。
昭和21年 2月	教育民政部に移管。
昭和22年10月	県庁構内に衛生試験所（木造平屋建162坪）を建築。
昭和23年 1月	衛生部創設により細菌検査室は予防課に、化学試験室は薬務課に、乳肉栄養検査室は公衆衛生課にそれぞれ移管。
昭和23年 7月	動物舎（木造平屋建 9坪）竣工。
昭和24年 5月	衛生試験所（木造平屋建70坪）を増築。
昭和25年 9月	県衛生試験所設置規則により全施設を総合して、県衛生研究所として発足。
昭和40年 6月	和歌山市美園町五丁目25番地へ一時移転。
昭和41年10月	東和歌山駅拡大建設に伴い和歌山市徒町 1番地に総務課及び化学部、細菌部の内ウイルス室は市内友田町三丁目21番地の和歌山市医師会成人病センターに、細菌室は友田町三丁目 1番地の和歌山市中央保健所に、それぞれ移転。
昭和41年12月	和歌山県衛生研究所設置規則を改正し、総務課を庶務係、経理係に、細菌部を微生物部として、細菌室、ウイルス室、疫学室に、化学部を理化学部として、化学室、食品室、薬品室に分け、公害部を新設し、水質室、大気室、環境室を設置。
昭和42年 8月	和歌山県立高等看護学院の庁舎新築移転により、和歌山市医師会成人病センターの微生物部ウイルス室及び和歌山市中央保健所の微生物部細菌室を、それぞれ和歌山市徒町 1番地旧県立高等看護学院に移転。
昭和44年 2月	和歌山市湊東の坪271の 2番地に県衛生研究所（鉄筋 3階建延1,198.55m ² ）が竣工し移転。
昭和45年12月	衛生研究所公害部が独立して、公害研究所を設置。
昭和46年 2月	公害研究所に県公害対策室直轄の大気汚染常時監視設備を設置。
昭和46年 4月	県衛生研究所設置規則を改正して、理化学部を食品薬化学部とし、食品室、薬品化学室を、又生活環境部を設置して、環境室、病理室を設置。
昭和47年 1月	大気汚染常時監視設備が県企画部生活環境局公害対策室の直轄となる。
昭和47年11月	公害研究所を廃止して、県公害技術センターを設置。庶務課、大気部、水質部及び騒音振動部に、併せて公害対策室から大気汚染常時監視設備とその業務を引継ぎ、和歌山市湊東の坪271の 3番地に竣工した新庁舎に移転。
昭和50年 7月	公害技術センターの大気部の一部と騒音振動部を監視騒音部に改組。
昭和51年 1月	住居表示変更により、衛生研究所は、和歌山市砂山南三丁目 3番47号。公害技術センターは、和歌山市砂山南三丁目 3番45号となる。
昭和53年 7月	公害行政の一元化に伴い産業廃棄物関連の調査研究業務は、公害技術センター水質部の業務となる。
昭和57年 6月	公害技術センターは、県民局から衛生部に移管。
昭和58年 4月	御坊市菌字円津255番地の 4に御坊監視支所を開設。
昭和58年 6月	機構改革により衛生研究所と公害技術センターを統合、衛生公害研究センターとなり、総務課、保健情報部、微生物部、生活理化学部、大気環境部、水質環境部及び御坊監視支所を置く。
昭和62年 4月	保健環境部に移管。
平成 2年 1月	御坊監視支所を無人化とする。
平成 8年 4月	生活文化部に移管。
平成12年 4月	環境生活部に移管。
平成15年 4月	衛生公害研究センターの名称を環境衛生研究センターに改め、総務管理課、衛生研究部、環境研究部及び御坊監視所を置く。衛生研究部に疫学グループ、微生物グループ、衛生グループを、環境研究部に大気環境グループ、水質環境グループを置く。
平成18年 4月	微生物グループに疫学グループを統合し、衛生研究部を 2グループとする。
平成23年 1月	西館耐震工事实施、太陽光パネル設置。
平成27年 3月	御坊監視支所を廃止。

2 組 織

(1) 機構と事務分掌

R3. 4. 1現在



(2) 職員構成

R3. 4. 1 現在

採用区分	事務	獣医師	薬剤師	環境技師	臨床技師	その他	計
所 長						1	1
次 長		1					1
研 究 部 長				1			1
総 務 管 理 課	3						3
微生物グループ		3	2	1	1		7
衛生グループ			1	3			4
大気環境グループ			1	3			4
水質環境グループ			1	4			5
計	3	4	5	1 2	1	1	2 6

3 事業費・施設等

(1) 事業費等 (R2)

事業名	決算額(千円)
環境衛生研究センター運営事業	13,718
センター機器整備事業	36,814
試験検査事業	1,289
健康と環境を守る調査研究事業	2,447
環境放射能水準調査事業	8,742
化学物質環境実態調査事業	2,661
行政依頼分等	116,887
計	182,558

(2) 依頼検査収入 (R2)

項目	件数(件)	金額(円)
温泉試験	3	113,940
水質試験	0	0
食品・添加物・容器及び包装試験	110	337,590
計	113	451,530

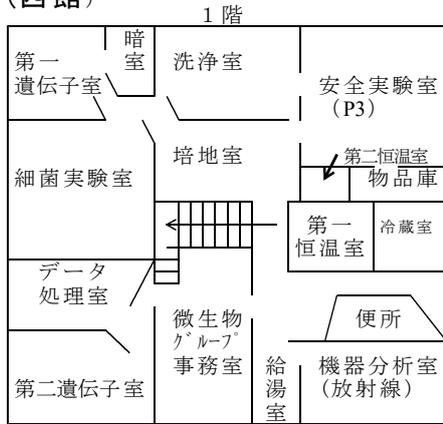
(3) 施設

- a) 土地 所在地 和歌山市砂山南三丁目3番45号
面積 1,993.08㎡
- b) 主な建物
- 東館(本館)
 - 構造 鉄筋コンクリート造 3階建 屋上一部4階
 - 建築面積 440.48㎡
 - 延面積 1,352.53㎡
 - 附帯設備 電気, 都市ガス, 給排水, 空調
 - 竣工 昭和47年10月
 - 総工費 91,782千円
 - 排水処理棟
 - 構造 コンクリートブロック造 平屋建 地下水槽
 - 建築面積 31.40㎡
 - 水槽容量 40kℓ, 10kℓ 各1
 - 附帯設備 電気, 給排水
 - 竣工 昭和50年11月
 - 総工費 19,900千円
 - 車庫
 - 構造 鉄骨造 平屋造
 - 建築面積 45.0㎡
 - 竣工 昭和53年7月
 - 総工費 1,859千円
 - 試料調整棟・図書室
 - 構造 コンクリートブロック造 2階建
 - 延面積 59.68㎡
 - 竣工 昭和56年3月
 - 総工費 3,622千円
 - 西館
 - 構造 鉄筋コンクリート造 3階建
 - 建築面積 373.54㎡
 - 延面積 1,198.55㎡
 - 附帯設備 電気, 都市ガス, 給排水, 空調
 - 竣工 昭和44年1月
 - 総工費 57,600千円

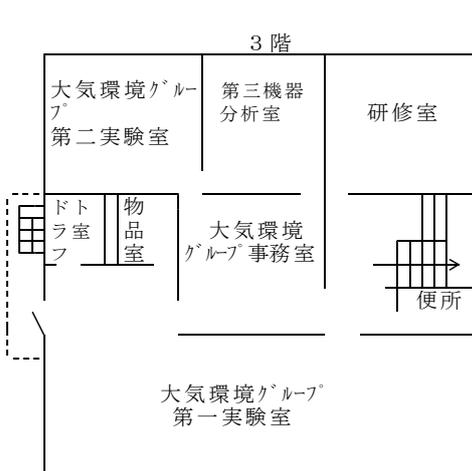
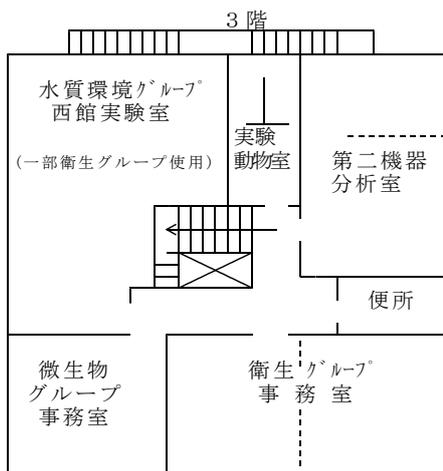
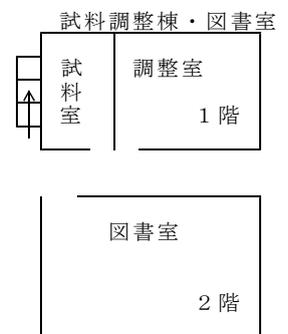
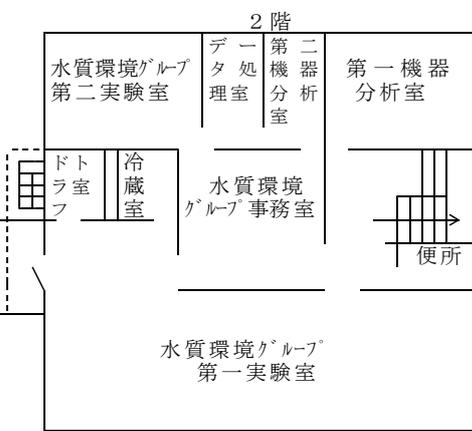
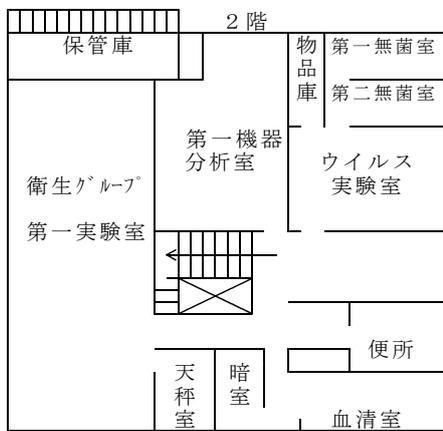
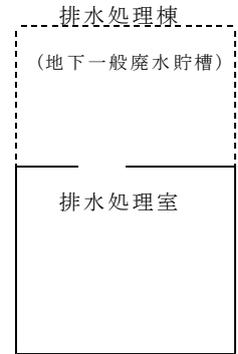
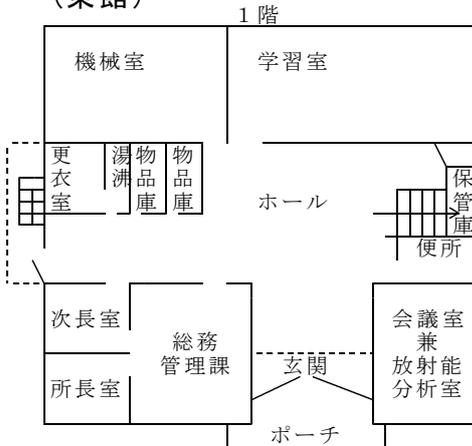
建物平面図

〈和歌山県環境衛生研究センター〉

(西館)



(東館)



(4) 主要機器一覧 (R2.3.31現在)

【微生物グループ】

機器名	型 式	数量	設置年月
超遠心機	日立工機 himac CP70MX	1	H14. 8
陰圧施設	日本医化機械 BH-P3-4A	1	H15.12
高圧蒸気滅菌装置	サクラ精機 ΣⅢ YRZ-0 06S	1	H18. 9
自動核酸抽出装置	QIAGEN QIAcube	1	H21. 8
DNAマイクロチップ電気泳動装置	島津製作所 MultiNA N9012	1	H22. 2
DNAシークエンサー	Applied Biosystems 3130 Genetic Analyzer	1	H22. 3
DNAシークエンサー	Applied Biosystems 310 Genetic Analyzer	1	H27. 9
リアルタイムPCR装置	QS711DT QUANTSTUDIO 7 FLEX	1	H29. 9
リアルタイムPCR装置	Light Cycler 96	1	R2. 3
リアルタイムPCR装置	QS7PRO-11-D-TIP-S2	1	R2. 3
リアルタイムPCR装置	CFX96 Touch Deep Well	1	R2. 8
自動核酸精製装置	magLEAD 12gC	1	R2. 8
自動核酸精製装置	magLEAD 12gC	1	R2.11
DNAシークエンサー	DS3000	1	R3. 3

【衛生グループ】

機器名	型 式	数量	設置年月
TOC計	TELEDYNE TEKMAR Apollo9000HS	1	H16. 3
過酸化水素計	ゼネラル科学 オリテクターモデル5	1	H17. 8
ガスクロマトグラフ質量分析装置	アジレント・テクノロジー 5975	1	H18. 1
GPC装置	ジーエルサイエンス G-Prep GPC 8100	1	H21. 2
多検体自動濃縮装置	ビュッヒ Syncore Q-101	1	H22. 2
試料粉碎装置	ビュッヒ Mixer B-400	1	H22. 3
ガスクロマトグラフ (ECD FID FPD)	島津製作所 GC-2014	1	H22. 3
ガスクロマトグラフタンデム質量分析装置	アジレント・テクノロジー 7000B	1	H22. 3
高速液体クロマトグラフ	ウォーターズ Acquity UPLC H-Class	1	H22. 9
ゲルマニウム半導体核種分析装置	セイコーイージーアンドジー ORTEC GEM20-70	1	H23. 9
全自動固相抽出装置	アイスティサイエンス ST-L300	1	H25. 1
液体クロマトグラフタンデム質量分析装置	アジレント・テクノロジー 6460	1	H26. 6
高速液体クロマトグラフ	アジレント・テクノロジー 1260InfinityⅡ	1	H29. 6

【大気環境グループ】

機器名	型 式	数量	設置年月
ガスクロマトグラフ質量分析装置	アジレント・テクノロジー 5977B	1	H30.11
イオンクロマトグラフ	ダイオネクス ICS-2100	1	H24.10
ICP質量分析装置	アジレント・テクノロジー 7800	1	R2.11
水銀分析装置	日本インスツルメンツ WA-5A MA-3Solo	1	H30. 9
恒温恒湿チャンバー	electro-tech sysytems MODEL5532	1	H24.11
マイクロ波試料前処理装置	Anton Paar Multiwave PRO	1	H27. 3
燃料中硫黄分分析装置	NEWLY RX-620	1	H27. 3
偏光・位相差顕微鏡	OLYMPUS BX53	1	H28. 1
カーボンアナライザー	SUNSET LABORATORY	1	H24.11

【水質環境グループ】

機器名	型 式	数量	設置年月
微量全窒素分析装置	三菱化学 TN-100	1	H10. 9
高速液体クロマトグラフ	アジレント・テクノロジー 1100	1	H14.10
全窒素・全りん自動分析装置	B Lテック QuAAtro 2-HR	1	H20. 1
原子吸光分析装置	日立 Z-2010	1	H22. 2
ゲルマニウム半導体核種分析装置	セイコーイージーアンドジー ORTEC GEM25-70	1	H24. 3
紫外可視分光光度計	日本分光 V-630iRM	1	H26.10
ヘッドスペースサンプラー付ガスクロマトグラフ質量分析装置	アジレント・テクノロジー 5977A	1	H27.12

ゲルマニウム半導体核種分析装置	セイコーイーザーアンドジー ORTEC GEM-25-70	1	H29. 2
イオンクロマトグラフ	Thermo Fisher Scientific Dionex Integrion	1	H31. 2
液体クロマトグラフ質量分析装置	SCIEX X500R QTOFSystem	1	R1. 9
放射能自動測定装置	日立製作所 JDC-5200	1	R2. 3

Ⅱ 事業概要

1. 測定検査等事業

1) 微生物グループ

(1) 感染症発生動向調査（患者情報）

感染症発生動向調査は、感染症の発生状況を把握するために行われている調査である。「感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律」（以下、感染症法）の第三章「感染症に関する情報の収集と公表」の第12条から第16条に基づいて実施されており、詳細については厚生労働省の「感染症発生動向調査事業実施要綱」に定められている。これを受けて、和歌山県では「和歌山県感染症発生動向調査事業実施要綱」を策定している。対象となる感染症は、感染症法施行令及び施行規則の一部改正により113疾病（一～五類感染症、新型インフルエンザ等感染症、感染症法14条第1項に規定する厚生労働省令で定める疑似症）となった。当センターでは感染症の患者報告数集計とその解析を担当している。

表1-1. 疾病別保健所別報告数（2020年）

感染症名	保健所	和歌山市	海南	岩出	橋本	湯浅	御坊	田辺	新宮	新宮 (串本支所)	県計											
二類 結核		71	9	15	11	11	11	13	6	1	148											
三類 腸管出血性大腸菌感染症		7	1	1	1		15	1			26											
重症熱性血小板減少症候群		1					1	2			4											
つつが虫病				1				13			14											
四類 日本紅斑熱		5		6				5	6	6	28											
日本脳炎		1						1			2											
レジオネラ症		13			1			1	1		16											
レプトスピラ症								1			1											
アメーバ赤痢		1									1											
ウイルス性肝炎					1						1											
カルバペネム耐性腸内細菌感染症		3			3	1	2	2			11											
急性脳炎									1		1											
クロイツフェルト・ヤコブ病		1									1											
劇症型溶血性レンサ球菌感染症		7			2			1			10											
後天性免疫不全症候群		2									2											
五類 侵襲性インフルエンザ感染症		1						2			3											
侵襲性肺炎球菌感染症		5		1	1		2	1			10											
水痘(入院例)		3	1				1				5											
梅毒		10	1	4	1		1	1			18											
播種性クリプトコックス症		1							1		2											
バンコマイシン耐性腸球菌感染症		12	2								14											
百日咳		16		3		1	1	11	2		34											
—— 新型コロナウイルス感染症※		264	28	99	99	25	36	65	2		618											
計		424	42	130	120	38	70	120	19	7	970											
定 点 把 握 ・ 週 報	インフルエンザ (鳥インフルエンザ及び新型インフルエンザ等感染症を除く。)	(15)	1629	(3)	72	(6)	491	(6)	453	(4)	374	(3)	177	(7)	653	(3)	422	(2)	53	(49)	4324	
	RSウイルス感染症	(9)	143	(2)	15	(4)	51	(4)	1	(2)	4	(2)	10	(3)	19	(2)	73	(1)		(29)	316	
	咽頭結膜熱	(9)	144	(2)	10	(4)	32	(4)	35	(2)	3	(2)	20	(3)	39	(2)	11	(1)		(29)	294	
	A群溶血性レンサ球菌咽頭炎	(9)	393	(2)	54	(4)	96	(4)	75	(2)	23	(2)	109	(3)	159	(2)	125	(1)		(29)	1034	
	感染性胃腸炎	(9)	1833	(2)	238	(4)	237	(4)	75	(2)	50	(2)	107	(3)	20	(2)	266	(1)		(29)	2826	
	水痘	(9)	118	(2)	11	(4)	25	(4)	11	(2)	10	(2)	2	(3)	26	(2)	13	(1)		(29)	216	
	手足口病	(9)	14	(2)	6	(4)	2	(4)	5	(2)		(2)		(3)	1	(2)	11	(1)		(29)	39	
	伝染性紅斑	(9)	70	(2)	7	(4)	21	(4)	6	(2)	6	(2)	7	(3)	87	(2)	16	(1)		(29)	220	
	突発性発疹	(9)	295	(2)	33	(4)	93	(4)	4	(2)	28	(2)	23	(3)	28	(2)	48	(1)		(29)	552	
	ヘルパンギーナ	(9)	44	(2)		(4)	11	(4)		(2)	6	(2)		(3)		(2)	1	(1)		(29)	62	
	流行性耳下腺炎	(9)	18	(2)	1	(4)	7	(4)	1	(2)	6	(2)	1	(3)	1	(2)	7	(1)		(29)	42	
	急性出血性結膜炎	(3)	1											(1)	5						(4)	6
	流行性角結膜炎	(3)	12											(1)	7						(4)	19
	細菌性髄膜炎	(3)	15			(1)		(2)		(1)				(2)		(1)					(11)	15
	無菌性髄膜炎	(3)	10			(1)	1	(2)		(1)				(2)		(1)					(11)	11
	マイコプラズマ肺炎	(3)	83			(1)	10	(2)	15	(1)	5	(1)	3	(2)	3	(1)	1				(11)	120
クラミジア肺炎(オウム病を除く。)	(3)				(1)		(2)	1	(1)		(1)		(2)	1	(1)					(11)	2	
感染性胃腸炎(ロタウイルス)	(3)				(1)		(2)		(1)				(2)	1	(1)					(11)	1	
計		4822		447	1077		682		515		459		1050		994				53		10099	
定 点 把 握 ・ 月 報	性器クラミジア感染症	(4)	121			(1)	26	(1)	13				(1)	31						(7)	191	
	性器ヘルペスウイルス感染症	(4)	58			(1)	10	(1)	13				(1)	4						(7)	85	
	尖圭コンジローマ	(4)	46			(1)	1	(1)	4				(1)	6						(7)	57	
	淋菌感染症	(4)	49			(1)	1	(1)	8				(1)	12						(7)	70	
	メチシリン耐性黄色ブドウ球菌感染症	(3)	142			(1)	11	(2)	10	(1)		(1)	25	(2)	31	(1)	15			(11)	234	
	ペニシリン耐性肺炎球菌感染症	(3)	3			(1)		(2)		(1)			(2)		(1)	1					(11)	4
薬剤耐性緑膿菌感染症	(3)				(1)		(2)		(1)			(2)		(1)						(11)	0	
計		419			49		48		0		25		84		16						641	

()は定点点医療機関数
 ※健康推進課集計による。
 2020年2月7日から2021年2月12日までは指定感染症

2020年（1～12月）の感染症発生動向調査による保健所別報告数は表1-1のとおりであった。2020年は、二類感染症1疾病、三類感染症1疾病、四類感染症6疾病、五類感染症（全数把握対象）14疾病、指定感染症1疾病、五類感染症（定点把握対象）24疾病、計47疾病の報告があった。二類から五類（全数把握対象）感染症の患者報告数は、二類感染症148名（結核のみ）、三類感染症26名（腸管出血性大腸菌感染症のみ）、四類感染症65名（重症熱性血小板減少症候群4名、つつが虫病14名、日本紅斑熱28名、日本脳炎2名、レジオネラ症16名、レプトスピラ症1名）、五類感染症（全数把握対象）113名（アメーバ赤痢1名、ウイルス性肝炎1名、カルバペネム耐性腸内細菌感染症11名、急性脳炎1名、クロイツフェルト・ヤコブ病1名、劇症型溶血性レンサ球菌感染症10名、後天性免疫不全症候群2名、侵襲性インフルエンザ菌感染症3名、侵襲性肺炎球菌感染症10名、水痘（入院例）5名、梅毒18名、播種性クリプトコックス症2名、バンコマイシン耐性腸球菌感染症14名、百日咳34名）であった。二類から五類（全数把握対象）感染症の報告数合計は2019年は716名であったが、2020年は352名に減少した。五類感染症（定点把握・週報）については、計10,099名の患者報告があり、2019年（26,345名）より減少した。五類感染症（定点把握・月報）については、計641名の患者報告があり、2019年（676名）から減少した。STD定点把握では性器クラミジア感染症、基幹定点把握ではメチシリン耐性黄色ブドウ球菌感染症の患者報告数が最も多かった。なお、2021年2月13日をもって指定感染症から新型インフルエンザ等感染症に移行した新型コロナウイルス感染症については618名の患者が報告された。

(2) 行政検査

令和2年度に実施した行政検査の内容および検査数は表1-2のとおりであった。

表1-2. 行政検査の内容及び検査数

依頼者	内 容	検 体 数	延検査数
健康推進課	感染症発生動向調査事業		
	病原体の検出	14551	14665
	腸管出血性大腸菌感染症の検査	155	155
	カルバペネム耐性腸内細菌科細菌感染症の検査	6	6
	レジオネラ症の検査	3	3
	つつが虫病及び日本紅斑熱診断検査	54	88
	感染症流行予測調査事業		
ポリオ感染源調査（環境水からのウイルス分離）	12	48	
食品・生活衛生課	食中毒（疑いを含む）発生に伴う病原体の検査	12	51
	畜水産物中の残留抗生物質の検査	120	120
	流通食品の腸管出血性大腸菌 O26・O103・O111・O121・O145・O157の検査	40	240
	流通食品の腸炎ピブリオの検査	20	20
	流通食品のサルモネラ属菌の検査	40	40
	流通食品のカンピロバクターの検査	20	20
	生食用かきの成分規格試験および汚染実態調査	10	40
	生めん類の汚染実態調査	10	30
	アイスクリーム類の汚染実態調査	39	78
	浅漬の汚染実態調査	8	16
	弁当の衛生規範に基づく製品規格検査	11	34
	ナチュラルチーズ及び浅漬のリストeria菌検査	10	10
	食鳥処理場の汚染実態調査	105	105
	井戸水の検査	26	52
	温泉水のレジオネラ属菌の検査	0	0
ネコの抗SFTSウイルス抗体保有調査	262	262	
環境管理課	公共用水域の水質調査	84	100
	計	15598	16183

a) 感染症発生動向調査事業

(a) 病原ウイルスの検出 (表1-3)

県内のウイルス感染症の動向を把握するため、医療機関等で採取された患者の臨床材料14,551検体を用いてウイルスの検出を行った。1,611検体から計4種類のウイルスを検出した。

表1-3. 感染症発生動向調査病原体検出状況 (R2年度, 受付月別)

	R2年 4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	R3年 1月	2月	3月	合計
麻疹					3								3
重症熱性血小板減少症候群		1	3				3						7
SFTS virus			1										1
E型肝炎							2						2
感染性胃腸炎								12	10	2	9	23	56
Norovirus GI											7		7
Norovirus GII									8		1	19	28
無菌性髄膜炎			1										1
新型コロナウイルス感染症	1493	603	188	1189	1767	414	608	2023	1495	2489	1173	1038	14480
SARS-COV-2	104	103	4	114	189	31	55	266	209	372	35	93	1575*)
その他									2				2
合計	1493	604	192	1189	1770	414	613	2035	1507	2491	1182	1061	14551
検体数	1493	604	192	1189	1770	414	613	2035	1507	2491	1182	1061	14551
病原体検出数	104	103	5	114	189	31	55	266	217	372	43	112	1611

*) 陰性確認検査を含む

(b) 病原細菌の検出

医療機関等で検出された腸管出血性大腸菌の菌株(疑いを含む)及び患者・接触者等の便検体155検体について検査を行った結果、腸管出血性大腸菌 O26:H11(VT1)を26例、O157:H- (VT1)を1例及びO157:H7 (VT2)を1例確認した。

(c) カルバペネム耐性腸内細菌科細菌 (CRE) の検査

CRE感染症の届出があった患者から分離された菌株6検体について検査を行った結果、2検体からIMP-1型カルバペネマーゼ遺伝子及びCTX-M-2型基質拡張型β-ラクタマーゼ (ESBL) 遺伝子を検出した。

(d) つつが虫病および日本紅斑熱診断検査 (表1-4)

医療機関から依頼のあった症例について、検査診断を目的として遺伝子増幅法、間接蛍光抗体法による検査を行った。日本紅斑熱26例、つつが虫病9例を確認した。

表1-4. つつが虫病および日本紅斑熱検査陽性例

疾病名	保健所	検査症例数	陽性症例数
日本紅斑熱	和歌山市保健所	2	1
	岩出保健所	7	6
	海南保健所	1	0
	御坊保健所	3	0
	田辺保健所	10	5
	新宮保健所串本支所	9	7
	新宮保健所	10	7
	合計		42
つつが虫病	御坊保健所	3	0
	田辺保健所	9	9
	合計	12	9

b) 感染症流行予測調査事業

ポリオウイルスの侵入監視を目的として環境水からのウイルス分離を行った。毎月1回、伊都浄化センターにおいて流入下水を採取し調査を行ったが、ポリオウイルスは検出されなかった。また、他のウイルスも検出されなかった。

c) 食中毒（疑いを含む）発生に伴う病原体の検査（表1-5）

食中毒疑い事例を含む4事例について検査を実施した。*Campylobacter jejuni*を2事例から検出した。

表1-5. 食中毒（疑い）発生事例

番号	保健所	原因施設	原因病原体	依頼日	検体種別	検査項目	陽性数/検体数
1	岩出	飲食店	不明	R2.8.4	便(喫食者)	ノロウイルス	0/1
						ウェルシュ菌	0/1
						セレウス菌	0/1
2	田辺	飲食店	<i>Campylobacter jejuni</i>	R2.8.28	便(喫食者)	カンピロバクター	1/2
3	海南 湯浅	飲食店	不明	R2.12.30	便(喫食者)	ウェルシュ菌	0/2
						セレウス菌	0/2
4	湯浅	飲食店	<i>Campylobacter jejuni</i>	R3.3.24	便(喫食者)	病原性大腸菌	0/1
						カンピロバクター	1/1
					便(従業員)	病原性大腸菌	0/1
						カンピロバクター	0/1
						拭き取り	病原性大腸菌
					カンピロバクター	0/5	

d) 食品衛生監視指導計画に係る食品等の検査

県内で産出および流通する食品等の安全を確保するために定めた「和歌山県食品衛生監視指導計画」に基づき、以下の検査を実施した。

(a) 畜水産物中の残留抗生物質の検査

食肉、鶏卵、養殖魚介類および蜂蜜、計120検体の検査を行った結果、すべてにおいて抗生物質（テトラサイクリン系、マクロライド系、アミノグリコシド系）は検出されなかった。

(b) 流通食品の腸管出血性大腸菌（O26・O103・O111・O121・O145およびO157）汚染実態検査

牛レバー、牛内臓（胃、腸）、そうざい、そうざい半製品、カット野菜、サラダ、計40検体の検査を行った結果、すべてにおいて腸管出血性大腸菌O26・O103・O111・O121・O145およびO157は検出されなかった。

(c) 生食用鮮魚介類の成分規格検査

生食用鮮魚介類計20検体の成分規格検査（腸炎ビブリオ）を行った結果、すべて成分規格に適合した。

(d) 流通食品のサルモネラ属菌汚染実態調査

食肉、鶏卵および生洋菓子、計39検体の検査を行った結果、3検体（いずれも鶏肉）からサルモネラ属菌が検出された。

(e) 流通食品のカンピロバクター汚染実態検査

鶏肉20検体の検査を行った結果、14検体から*C. jejuni*、1検体から*C. jejuni*と*C. coli*が検出された。

(f) 生食用かきの成分規格検査およびノロウイルス汚染実態調査

10検体について成分規格検査（細菌数、大腸菌、腸炎ビブリオ）、およびノロウイルスの検査を行った結果、すべて成分規格の基準を満たし、またNorovirusは検出されなかった。

(g) 生めん類の衛生規範に係る検査

10検体について生菌数、大腸菌（ゆでめんの場合は大腸菌群）、黄色ブドウ球菌の検査を行った結果、1検体から黄色ブドウ球菌が検出された。

(h) アイスクリーム類及び氷菓の汚染実態調査

39検体について細菌数、大腸菌群の検査を行った結果、すべて成分規格を満たしていた。

(i) 浅漬の衛生規範に係る検査

8検体について大腸菌、腸炎ビブリオの検査を行った結果、すべて衛生規範の基準に適合した。

(j) ナチュラルチーズの成分規格検査及びリステリア汚染実態調査

ナチュラルチーズ5検体についてリステリア・モノサイトゲネスの成分規格検査を行った結果、すべて成分規格の基準に適合した。またサラダ5検体の汚染実態調査では*Listeria monocytogenes*は検出されなかった。

(k) 食鳥処理場の汚染実態調査

8カ所の食鳥処理場の食鳥および環境の拭き取り物105検体についてカンピロバクターの検査を行った結果、10検体から*C. jejuni*が検出された。

e) 災害時活用井戸の水質検査

災害時における井戸水活用のための基礎資料を得るため、26検体について一般細菌、大腸菌の検査を行った。7検体が一般細菌、4検体が大腸菌、5検体が一般細菌および大腸菌の項目で水質基準に適合しなかった。

f) 野良猫における抗SFTSウイルス抗体保有状況調査

県内におけるSFTSウイルスの浸淫状況を調べるため、野良猫262匹について間接蛍光抗体法により血液中の抗SFTSウイルス抗体の保有状況を調べた。いずれも抗体は検出されなかった。

g) 公共用水域の水質調査

公共用水域における水質環境基準の達成状況を把握するため、県内の環境基準指定水域のうち4水域7地点の河川水84検体について、大腸菌群および大腸菌の検査を行った。環境基準が定められている大腸菌群では66検体で基準を超過した。

(3) 依頼検査

令和2年度に実施した依頼検査は表1-6のとおりであった。

表1-6. 依頼検査

種 別	検体数	検査項目	検査数
食 品	28	一般生菌数	28
		大腸菌群（定性）	28
		大腸菌（定性）	1
		真菌数	15
		サルモネラ	14
		黄色ブドウ球菌	24
計			110

(4) GLP (業務管理基準) の実施

外部精度管理

厚生労働省が実施する令和2年度外部精度管理事業では、「カルバペネム耐性腸内細菌科細菌」, 「インフルエンザウイルス」及び「チフス菌・パラチフスA菌」に、(一財)食品薬品安全センター 秦野研究所が実施する2020年度食品衛生外部精度管理調査では「*E. coli*検査」及び「黄色ブドウ球菌検査」の項目に参加した。また、厚生労働省の委託事業「新型コロナウイルス感染症のPCR検査等にかかる精度管理調査業務」に参加した。結果はいずれも良好であった。

2) 衛生グループ

衛生グループでは、和歌山県食品衛生監視指導計画に基づき、県内で製造又は販売されている食品等について、残留農薬、動物用医薬品、食品添加物、放射性物質等の検査および調査研究を実施している。また、その他に、家庭用品検査、医薬品等の検査、飲料水の検査等を行っている。

(1) 行政検査

令和2年度に行った食品、医薬品等の行政検査は666検体（延検査数34,833）で、その内容は表2-1のとおりであった。

表2-1. 行政検査

区 分	内 容	検体数	延検査数
食品・生活衛生課	食品関係		
	食品添加物検査（過酸化水素、ソルビン酸等）	189	1,409
	残留農薬検査（農産物中の有機リン系農薬等）	110	29,560
	残留動物用医薬品検査（畜水産物中の合成抗菌剤）	110	3,190
	おもちゃ検査（乳幼児用おもちゃの鉛、カドミウム）	13	26
	鯨類等のメチル水銀調査	10	10
	放射性物質検査	187	374
	衛生関係苦情処理	0	0
	外部精度管理（GLPに関する業務）	3	8
	家庭用品等		
家庭用品検査（乳幼児用衣類中のホルムアルデヒド）	16	16	
水質関係			
	井戸水の水質検査	26	234
薬 務 課	医薬品等検査（定量試験等）	1	4
	外部精度管理	1	2
	計	666	34,833

a) 食品関係

(a) 食品添加物検査（表2-2）

i) 殺菌料（過酸化水素）

釜揚げしらす6検体について過酸化水素の定量試験を行った。

その結果、5検体から過酸化水素(0.1~0.6 mg/kg)を検出したが、いずれも天然由来のものと判断した。

また、釜揚げしらす33検体について、当センターで作成・配付した過酸化水素試験キットを用いて食品衛生監視員が簡易試験を実施した結果、いずれの検体からも過酸化水素は検出されなかった。

ii) 保存料（ソルビン酸、安息香酸、デヒドロ酢酸、パラオキシ安息香酸エチル、パラオキシ安息香酸プロピル、パラオキシ安息香酸イソプロピル、パラオキシ安息香酸ブチル、パラオキシ安息香酸イソブチル、パラオキシ安息香酸メチル）

食肉製品、魚肉ハム・ソーセージ、みそ、しょうゆ、ジャム、漬物、菓子合計60検体について、延べ460項目の定量試験を行った。

その結果、食肉製品2検体、みそ1検体、漬物4検体、菓子1検体からソルビン酸(0.05~0.85 g/kg)を検出したが、いずれも使用基準値以下であった。なお、他の保存料についてはすべて定量下限値未満であった。

表 2-2. 食品添加物検査

殺菌料	項目名 過酸化水素 (g/kg) 過酸化水素 (簡易試験)	品名 釜揚げしらす 釜揚げしらす	検体数 8 33	検出数 5 0	検出値 0.0001~0.0006	
保存料	ソルビン酸 (g/kg)	食肉製品	5	2	0.84, 0.85	
		魚肉ハム・ソーセージ	5	0		
		みそ	5	1	0.05	
		しょうゆ	5	0		
		ジャム	5	0		
	安息香酸 (g/kg)	漬物	20	4	0.52~0.75	
		菓子	15	1		
		デヒドロ酢酸 (g/kg)	みそ	5	0	
			しょうゆ	5	0	
			ジャム	5	0	
漬物	20		0			
菓子	15		0			
パラオキシ安息香酸エステル類 (g/kg) (パラオキシ安息香酸エチル パラオキシ安息香酸プロピル パラオキシ安息香酸イソプロピル パラオキシ安息香酸ブチル パラオキシ安息香酸イソブチル)	みそ	5	0			
	しょうゆ	5	0			
	ジャム	5	0			
	漬物	20	0			
	菓子	15	0			
パラオキシ安息香酸メチル (g/kg)	みそ	5	0			
	しょうゆ	5	0			
	ジャム	5	0			
	漬物	20	0			
	菓子	15	0			
発色剤	亜硝酸塩 (g/kg)	食肉製品 魚肉ハム・ソーセージ	5 5	5 0	0.006~0.027	
甘味料	サッカリンナトリウム (g/kg)	みそ・しょうゆ	10	0		
		ジャム	5	0		
		菓子	5	0		
	アセスルファムカリウム (g/kg)	みそ・しょうゆ	10	0	0.07	
		ジャム	5	0		
		菓子	5	1		
アスパルテーム (g/kg)	みそ・しょうゆ	10	0	0.22		
	ジャム	5	0			
	菓子	5	0			
ズルチン (g/kg)	みそ・しょうゆ	10	0			
	ジャム	5	0			
	菓子	5	0			
防かび剤	イマザリル (g/kg)	レモン	5	5	0.0007~0.0032	
		グレープフルーツ	5	3		
		オレンジ類	5	5	0.0007~0.0018	
		バナナ	5	0		
	チアベンダゾール (g/kg)	レモン	5	1	0.001	
		グレープフルーツ	5	0		
		オレンジ類	5	1	0.001	
		バナナ	5	0		
	オルトフェニルフェノール (g/kg)	レモン	5	0		
		グレープフルーツ	5	0		
オレンジ類		5	0			
バナナ		5	0			
ジフェニル (g/kg)	レモン	5	0			
	グレープフルーツ	5	0			
	オレンジ類	5	0			
	バナナ	5	0			
フルジオキシニル (g/kg)	レモン	5	1	0.002		
	グレープフルーツ	5	0			
	オレンジ類	5	0			
	バナナ	5	0			
アゾキシストロビン (g/kg)	レモン	5	0			
	グレープフルーツ	5	0			
	オレンジ類	5	0			
	バナナ	5	0			
ピリメタニル (g/kg)	レモン	5	0	0.001		
	グレープフルーツ	5	1			
	オレンジ類	5	0			
	バナナ	5	0			
酸化防止剤	BHA, BHT, PG, OG, DG, TBHQ, NDGA, HMBP (各g/kg)	魚介乾製品 油脂・バター	10 10	0 0		
	食用赤色2号, 食用赤色3号, 食用赤色40号, 食用赤色102号, 食用赤色104号, 食用赤色105号, 食用赤色106号, 食用黄色4号, 食用黄色5号, 食用緑色3号, 食用青色1号, 食用青色2号, アットレット1, アットレット13, アットレット28, アットレット リン9, アットレット87, キレックスFD-2G, アットレット1, アットレット3トリウム, アットレット49, オレンジG, α-ナフトールブルー, アットレット1, マンツールBR, マンツールSX	漬物 菓子	10 10	3 1	黄色4号 食用赤色3号, 食用赤色106号	

iii) 発色剤（亜硝酸根）

食肉製品 5 検体，魚肉ハム・ソーセージ 5 検体について，亜硝酸根の定量試験を行った。

その結果，全ての食肉製品から亜硝酸根（0.006～0.027 g/kg）を検出したが，いずれも使用基準値以下であり，魚肉ハム・ソーセージはすべて定量下限値未満であった。

iv) 甘味料（サッカリンナトリウム，アセスルファムカリウム，アスパルテーム，ズルチン）

みそ 5 検体，しょうゆ 5 検体，ジャム 5 検体および菓子 5 検体合計 20 検体について，延べ 80 項目の定量試験を行った。

その結果，菓子 1 検体からアセスルファムカリウム(0.07 g/kg)を，菓子 1 検体からアスパルテーム(0.22 g/kg)を検出したが，いずれも使用基準値以下であり，その他はすべて定量下限値未満であった。

v) 防かび剤（イマザリル，チアベンダゾール，オルトフェニルフェノール，ジフェニル，フルジオキシソニル，アゾキシストロビン，ピリメタニル）

レモン 5 検体，グレープフルーツ 5 検体，オレンジ類 5 検体およびバナナ 5 検体合計 20 検体について，延べ 140 項目の定量試験を行った。

その結果，レモン 5 検体，グレープフルーツ 3 検体，オレンジ類 5 検体からイマザリル(0.0006～0.0032 g/kg)を，レモン 1 検体，オレンジ類 1 検体からチアベンダゾール(0.001, 0.001 g/kg)を，レモン 1 検体からフルジオキシソニル(0.002 g/kg)を，グレープフルーツ 1 検体からピリメタニル(0.001 g/kg)を検出したが，いずれも使用基準値以下であり，他はすべて定量下限値未満であった。

vi) 酸化防止剤（ブチルヒドロキシアニソール(BHA)，ジブチルヒドロキシトルエン(BHT)，没食子酸プロピル(PG)，没食子酸オクチル(OG)，没食子酸ラウリル(DG)，*tert*-ブチルヒドロキノン(TBHQ)，ノルジヒドログアヤレチック酸(NDGA)，4-ヒドロキシメチル-2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール(HMBP))

魚介乾製品，油脂・バター各 10 検体合計 20 検体について，延べ 160 項目の定量試験を行った。その結果，すべて定量下限値未満であった。

vii) 着色料（食用赤色 2 号，同 3 号，同 40 号，同 102 号，同 104 号，同 105 号，同 106 号，食用黄色 4 号，同 5 号，食用緑色 3 号，食用青色 1 号，同 2 号，アシッドレッド 1，アシッドレッド 13，アシッドレッド 26，アシッドグリーン 9，アシッドレッド 87，キシレンファストイエロー 2 G，アシッドブルー 1，アシッドブルー 3 ナトリウム，アシッドバイオレット 49，オレンジ G， α -ナフトールオレンジ，アシッドブラック 1，ポンソー 6 R，ポンソー SX)

漬物，菓子各 10 検体合計 20 検体について，延べ 520 項目の定性試験を行った。その結果，漬物 3 検体から食用黄色 4 号を，菓子 1 検体から食用赤色 3 号および食用赤色 106 号を検出したが，使用基準に適合していた。その他の検体からはいずれの着色料も検出されなかった。

(b) 残留農薬検査

農産物 110 検体（表 2-3）について，307 項目の農薬成分中（表 2-4）延べ 29,560 項目の試験を行った。

その結果、25成分（表2-5）延べ50項目の農薬を検出したが、いずれも残留基準値未満であった。
 なお、他の農薬についてはすべて定量下限値未満であった。

表2-3. 残留農薬検査の農産物と検体数

農産物名	検体数	県内産	県外産	輸入品
ウメ（青梅）	10	10	0	0
ピーマン	8	6	2	0
モモ	9	9	0	0
ナス	9	7	2	0
レモン	5	0	0	5
グレープフルーツ	5	0	0	5
オレンジ類	5	0	0	5
バナナ	5	0	0	5
カキ	10	10	0	0
ジャガイモ	8	1	7	0
ハクサイ	8	7	1	0
ミカン	10	10	0	0
キウイ	9	7	1	1
サツマイモ	9	5	4	0
計	110	72	17	21

表2-4. 残留農薬検査項目

農薬名	農薬名	農薬名	農薬名
1 1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-エチルフェニル)エタン 1)2)3)4)6)	80 クロルフェナビル 1)2)3)5)	159 トリフルリン	238 フルフェンビルエチル 5)6)
2 2-(1-ナフチル)アセタミド	81 クロルフェンゾン	160 トリフロキサストロビン	239 フルミオキサジン 5)6)
3 DDT 1)4)	82 クロルフェンピホス	161 トリフロキサスフロロン	240 フルミクロラックベンチル 3)5)6)
4 EPN	83 クロルブファム	162 トルクロホスメチル	241 フルメツラム 3)4)5)6)
5 EPTC	84 クロルプロファム	163 トルフェンピラド	242 フルリドン
6 TCMTB	85 クロルベンシド 1)	164 ナブタラム 4)5)	243 プレチラクロール
7 XMC	86 クロロクスロン	165 ナブアネリド	244 プロシミドン
8 アザコナゾール 4)5)6)	87 クロロネブ 1)2)3)4)5)	166 ナブロバミド	245 プロチオホス 1)2)3)4)6)
9 アザメチホス	88 クロロベンジレート	167 ニトロタールイソプロピル	246 プロバキサホップ 1)2)3)5)6)
10 アジメスフロロン	89 シアノホス 1)3)4)6)	168 ノバルロン	247 プロバジン
11 アジンホスメチル	90 ジウロン	169 バクプロトラゾール	248 プロバニル
12 アセタミプリド	91 ジェトフェンカルブ	170 パラチオン	249 プロバホス 1)3)4)5)6)
13 アセフェート	92 ジオキサチオン 3)	171 パラチオンメチル	250 プロバリギット 3)4)5)6)
14 アゾキシストロビン 1)2)4)5)6)	93 シクロエート	172 ハルフェンプロックス 1)3)4)6)	251 プロピコナゾール 1)4)5)6)
15 アトラジン	94 ジクロスラム	173 ハロキシホップ	252 プロピザミド
16 アニロホス	95 シクロスルフアムロン	174 ハロスルフロンメチル	253 プロフェノホス
17 アメトリン 2)4)5)6)	96 ジクロトホス	175 ピコリナフェン 1)2)4)5)6)	254 プロボキスル
18 アラクロール	97 ジクロフェンチオン 1)2)3)4)5)	176 ビテルタノール	255 プロマシル 1)2)4)5)6)
19 アレスリン 1)2)4)5)	98 ジクロホップメチル 3)5)6)	177 ビフェノックス	256 プロマトリン
20 イオドスルフロンメチル	99 ジクロラン 2)4)5)	178 ビフェントリン 1)3)4)	257 プロモプロピレート
21 イサゾホス 3)4)5)6)	100 シニドエチル 2)3)4)5)6)	179 ビベロニルフトキシド 1)3)4)5)6)	258 プロモホス
22 イソキサチオン	101 シノスフロロン	180 ビベロホス	259 プロモホスエチル 2)3)
23 イソフェンホス	102 シハロトリン 3)6)	181 ピラクロストロビン	260 フラララム
24 イソプロカルブ	103 シハロホップブチル 1)2)3)5)6)	182 ピラクロホス	261 ヘキサコナゾール 1)2)3)4)6)
25 イソプロチオラン 1)2)3)4)6)	104 ジフェナミド	183 ピラゾスルフロンエチル	262 ヘキサジン
26 イプロバカルブ	105 ジフェノコナゾール 1)2)3)4)6)	184 ピラゾホス	263 ヘキサフルムロン
27 イプロベンホス	106 シフルトリン 3)6)	185 ピラゾリネート	264 ヘキサチアゾクス
28 イマザキン 1)2)3)4)5)	107 シフルフェナミド	186 ピラフルフェンエチル 1)5)6)	265 ペナラキシル
29 イマザメタベンズメチルエステル 1)2)3)4)6)	108 ジフルフェニカン 1)4)5)6)	187 ピリダフェンチオン	266 ベキサコール
30 イマザリル 1)2)4)5)6)	109 ジフルベンズロン	188 ピリダベン	267 ベキススラム
31 イミダクロプリド	110 シプロコナゾール	189 ピリフェノックス 3)4)5)	268 ベルメトリン 1)3)4)5)
32 インダノファン	111 シプロジニル	190 ピリフタリド	269 ペンコナゾール 1)3)4)5)6)
33 インドキサカルブ	112 シベルメトリン 3)5)6)	191 ピリブチカルブ 1)3)4)5)6)	270 ベンシクロン
34 エスプロカルブ	113 シマジン	192 ピリプロキシフェン	271 ベンスルフロンメチル
35 エタメツルフロメチル	114 シメコナゾール	193 ビリカーブ	272 ベンゾフェナップ
36 エタルフルリン	115 ジメタメトリン	194 ビリミジフェン	273 ベンダイオカルブ
37 エチオフェンカルブ	116 ジメチリモール 1)2)3)5)6)	195 ビリミノバックメチル	274 ベンディメタリン
38 エチオン	117 ジメチルピホス 1)	196 ビリミホスメチル	275 ベンフルラリン
39 エディフェンホス	118 ジメチナミド	197 ビリメタニル 4)5)6)	276 ベンフレセート
40 エトキサゾール 2)4)5)6)	119 ジモトルフ	198 ビンクロソリン 1)2)4)5)6)	277 ホサロン
41 エトキシスルフロン	120 ジメビレレート 1)2)4)5)6)	199 ファイロニル 1)2)5)	278 ボスカリド
42 エトフェンプロックス 1)2)4)6)	121 スピロジクロフェン 1)2)4)6)	200 フェナミホス	279 ホスチアゼート
43 エトプロホス	122 スルフェントラゾン	201 フェナリモル	280 ホスメット 6)
44 エボキシコナゾール	123 スルホスルフロン	202 フェニトロチオン 2)3)4)5)6)	281 ホラムスルフロン
45 オキサジゾン 1)2)4)5)6)	124 ダイアジン 1)3)4)5)	203 フェノキサニル 1)2)4)5)6)	282 ホルクフルフェニユロン
46 オキサジクロメホス	125 ダイアレート	204 フェノキシカルブ	283 ホレート 1)3)4)5)6)
47 オキサミル	126 ダイムロン	205 フェノチオカルブ	284 マラチオン
48 オキシンカルボキシ	127 チアクロプリド 1)3)4)5)	206 フェトリン 4)6)	285 ミクロブタニル
49 オキシフルオルフェン	128 チアベンダゾール 1)2)5)6)	207 フェブカルブ	286 メカルバム 3)4)5)6)
50 カズサホス	129 チアトキサム	208 フェンアミド	287 メソスルフロンメチル
51 カフェンストロール 5)6)	130 チオジカルブ及びメソミル 1)2)3)4)6)	209 フェンクロホス	288 メタベンズチアズロン
52 カルバリル	131 チオベンカルブ	210 フェンシルホチオン	289 メタミドホス
53 カルフェントラゾンエチル 1)2)4)5)6)	132 チオトリン 1)3)5)6)	211 フェントエート	290 メチオカルブ 1)
54 カルプロバミド	133 チジアズロン	212 フェンピロキシメート 3)4)5)6)	291 メチダチオン 4)5)6)
55 カルボラン 1)2)3)5)	134 チフェンスルフロンメチル	213 フェンブコナゾール	292 メキシクロール
56 キナルホス	135 チフルザミド 1)2)4)5)6)	214 フェンプロバトリン 1)2)3)4)6)	293 メキシフェンジド 1)3)4)
57 キノキシフェン 1)2)4)5)6)	136 テクナゼン	215 フェンプロピモルフ 2)3)5)6)	294 メスラム
58 キノクラミン 1)2)5)6)	137 テトラクロルピホス	216 フェンヘキサミド	295 メスルフロンメチル
59 キノメチオナート 3)	138 テトラコナゾール	217 フェンメディファム	296 メトミストロビン
60 キントゼン 1)2)3)4)6)	139 テトラジホス 1)2)3)4)6)	218 フサライド	297 メトラクロール
61 クミルロン	140 テニルクロール	219 ブタクロール	298 メフェナセート
62 クレソキシムメチル 1)2)4)5)6)	141 テブコナゾール	220 ブタフェナシル	299 メフェンビルジエチル
63 クロキントセットメキシ	142 テブチウロン	221 ブタミホス	300 メプロニル
64 クロジナホップ酸 1)	143 テブフェンジド 1)2)3)4)5)	222 ブチレート	301 モノクロトホス
65 クロゾリネート 3)6)	144 テブフェンピラド	223 ブピリメート	302 モリニユロン
66 クロチアニジン	145 テフルトリン 3)4)5)	224 ブプロフェジン 1)3)4)	303 ラクトフェン
67 クロフェンセット 3)	146 テフルベンズロン 1)3)4)5)6)	225 フラザスルフロン	304 リニユロン
68 クロフェンテジン 1)2)4)6)	147 テルブトリン	226 フラムプロップメチル	305 ルフェスロン
69 クロマゾン	148 テルブホス	227 フラマトピル	306 レスマリン 3)4)
70 クロマフェンジド	149 トラルコキシジム	228 フルアクリピリム	307 レナシル
71 クロメブロップ	150 トリアジメノール	229 フルアジホップ 1)4)5)	
72 クロランスラムメチル	151 トリアジメホス	230 フルキシコナゾール 3)6)	
73 クロリダゾン	152 トリアスルフロン	231 フルシトリネート	
74 クロリムロンエチル	153 トリアソホス	232 フルシラゾール	
75 クロルエトキシホス 1)2)4)5)6)	154 トリアレート	233 フルシアセットメチル 6)	
76 クロルスルフロン	155 トリシクラゾール	234 フルトラニル	
77 クロルタールジメチル	156 トリチコナゾール	235 フルトラアホール	
78 クロルピリホス	157 トリブホス	236 フルバトリネート 5)6)	
79 クロルピリホスメチル 1)2)4)5)6)	158 トリフルムロン	237 フルフェノクスロン	

1)ウメ、ピーマンのみ
4)カキ、ジャガイモのみ

2)モモ、ナスのみ
5)ハクサイ、ミカンのみ

3)レモン、グレープフルーツ、オレンジ類、バナナのみ
6)キウイ、サツマイモのみ

表2-5. 農産物検出結果

検出農薬	作物名	検体数	検出数	検出値(ppm)
アセタミプリド	モモ	9	3	0.01~0.04
	ナス	9	2	0.02, 0.11
アセフェート	ハクサイ	8	1	0.01
イミダクロプリド	グレープフルーツ	5	1	0.01, 0.05
	オレンジ類	5	1	0.03
クレソキシムメチル	ウメ(青梅)	10	3	0.01~0.31
クロチアニジン	ピーマン	8	1	0.09
	モモ	9	1	0.08
	ナス	9	1	0.01
	オレンジ類	5	1	0.02
	カキ	10	1	0.01
クロルピリホス	レモン	5	1	0.01, 0.07
クロルフェナピル	ナス	9	1	0.01
	ハクサイ	8	1	0.03
ジフェノコナゾール	ウメ(青梅)	10	6	0.01~0.19
	カキ	10	2	0.02, 0.04
シベルメトリン	グレープフルーツ	5	1	0.03
チアメトキサム	ナス	9	1	0.02
テブコナゾール	カキ	10	1	0.03
トルフェンピラド	ナス	9	1	0.01
ビフェントリン	バナナ	5	1	0.03
ピラクロストロピン	グレープフルーツ	5	1	0.03
ピリプロキシフェン	グレープフルーツ	5	1	0.02
ブプロフェジン	ウメ(青梅)	10	2	0.03, 0.08
ペリダベン	ピーマン	8	1	0.10
フェンプロパトリン	ウメ(青梅)	10	2	0.08, 0.17
プロシミドン	ピーマン	8	2	0.10, 0.13
ボスカリド	ウメ(青梅)	10	1	0.07
	モモ	9	1	0.01
	ハクサイ	8	1	0.01
ミクロブタニル	ピーマン	8	1	0.02
メタミドホス	ハクサイ	8	1	0.03
メチダチオン	キウイ	9	1	0.01
メトキシフェノジド	グレープフルーツ	5	1	0.07
	オレンジ類	5	1	0.07
ルフェヌロン	ピーマン	8	1	0.05

(c) 残留動物用医薬品検査 (エトパペート, オキサリニック酸, オルビフロキサシン, オルメトプリム, キシラジン, スルファキノキサリン, スルファクロルピリダジン, スルファジアジン, スルファジミジン, スルファジメトキシシン, スルファセタミド, スルファチアゾール, スルファドキシシン, スルファピリジン, スルファベンズアミド, スルファメトキサゾール, スルファメトキシピリダジン, スルファメラジン, スルファモノメトキシシン, スルfoisゾール, チアムリン, チルミコシン, トリメトプリム, ナリジクス酸, ピリメタミン, ピロミド酸, フェノブカルブ, フルメキン, ミロサマイシン, レバミゾール)

県内産畜水産物 60 検体，県外産畜水産物 34 検体，輸入畜水産物 16 検体合計 110 検体（表 2-6）について，モニタリング検査として延べ 3,190 項目の定量試験を行った。

その結果，いずれの項目も定量下限値未満であった。

表 2-6. 動物用医薬品検査

畜水産物名	検体数	県内産	県外産	輸入品
養殖魚介類 〔アユ，マダイ，シマアジ，ブリ， カンパチ，ヒラメ，イシダイ エビ，銀鮭，サーモンなど〕	45	28	11	6
牛肉	15	2	6	7
豚肉	5	0	3	2
鶏肉	25	12	12	1
鶏卵	20	18	2	0
計	110	60	34	16

(d) 有害物質検査

鯨類および大型魚類 10 検体について，メチル水銀の定量試験を行った（表 2-7）。

その結果，4 検体からメチル水銀（0.12～2.5 mg/kg）を検出した。

表 2-7. 有害物質検査

項目名	品名	検体数	検出数	検出値
メチル水銀	鯨類(ミンククジラ 赤肉)	1	0	
	鯨類(イルカ 腹肉)	1	1	1.1 mg/kg
	鯨類(赤肉，コロ，皮 など)	6	2	0.12, 2.5 mg/kg
	大型魚介類(マグロ類)	2	1	0.21 mg/kg
	計	10	4	

(e) おもちゃ検査

乳幼児用おもちゃ 10 検体（13 部位）のうち，ポリ塩化ビニルを主体とする材料を用いて製造された部分 2 検体（2 部位）について重金属（鉛の量として）およびカドミウムの溶出試験を，塗膜 8 検体（11 部位）について鉛およびカドミウムの溶出試験を行った（表 2-8）。

その結果，すべて規格基準に適合していた。

表 2-8. おもちゃ検査

項目名	品名	検体数	検体部位	試験部位	結果
重金属(鉛の量として) カドミウム	玩具	2	2	ポリ塩化ビニル	適合
鉛 カドミウム	木製玩具	5	8	塗膜	適合
	玩具	3	3		適合
	計	10	13		

(f) 食品中の放射性物質検査

和歌山県内産食品 187 検体について、放射性セシウム (Cs134+Cs137) の検査を行った (表 2-9) 。
その結果、すべて検出限界値未満であった。

表 2-9. 放射性セシウム (Cs134+Cs137) 検査

分類	食品名	検体数	結果
魚介類	アユ	5	N.D.
	マダイ	22	N.D.
	マグロ	10	N.D.
	カツオ	3	N.D.
	イサギ	2	N.D.
	タチウオ	1	N.D.
	カンパチ	1	N.D.
	シマアジ	1	N.D.
	イシダイ	1	N.D.
	ナマズ	1	N.D.
	アマゴ	1	N.D.
	生食用カキ	3	N.D.
	農産物	ウメ	10
ピーマン		6	N.D.
モモ		9	N.D.
ナス		7	N.D.
カキ		10	N.D.
ジャガイモ		1	N.D.
ハクサイ		7	N.D.
ミカン		10	N.D.
キウイ		7	N.D.
サツマイモ		5	N.D.
畜産物		牛肉、牛内臓	6
	鶏肉	22	N.D.
	鶏卵	18	N.D.
	ハチミツ	10	N.D.
鯨類		8	N.D.
	計	187	

N.D. : 検出限界値未満 (20 ベクレル/kg)

(g) 外部精度管理

(一財) 食品薬品安全センターが実施する外部精度管理調査に参加し、食品添加物 (ソルビン酸の定量)、残留動物用医薬品 (スルファジミジンの定量) および残留農薬 (アトラジン、クロルピリホス、ダイアジノン、フェントエート、フルトラニル及びマラチオンの 6 種農薬中 3 種農薬の定性と定量) の試験について精度管理を実施したところ、結果はすべて良好であった。

b) 家庭用品等検査

乳幼児用衣類 10 検体 (16 部位) について、遊離残留ホルムアルデヒドの検査を行った (表 2-10) 。
その結果、すべての検体が家庭用品の基準に適合していた。

表 2-10. 家庭用品等検査

項目名	品名	検体数	検体部位	結果
ホルムアルデヒド	下着	4	6	適合
	スタイ	2	6	適合
	靴下	2	2	適合
	ミトン	1	1	適合
	帽子	1	1	適合
	計	10	16	

c) 飲用水試験（一般細菌数と大腸菌を除く。）

災害時における井戸水活用のための基礎資料を得るため、井戸水 26 検体について飲用水試験（亜硝酸態窒素、硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素、塩化物イオン、全有機炭素、pH、味、臭気、色度、濁度）を行った。

その結果、5 検体が水道法に基づく水質基準に不適合であった。

d) 医薬品等検査

(a) 医薬品等検査

医薬品等一斉監視指導に伴う検査として、医薬部外品 1 検体について乾燥硫酸ナトリウム（確認試験）、炭酸水素ナトリウム（確認試験）、pH、硫酸ナトリウム（定量試験）を行った。

その結果、規格基準に適合していた。

(b) 外部精度管理

厚生労働省が実施する外部精度管理を目的とした技能試験に参加し、シロスタゾール錠の定量及び確認試験について精度管理を実施した。

(2) 受託研究（表 2-11）

a) 生薬および生薬を原料とした製剤の放射線量の検討

生薬および生薬を原料とした製剤の品質管理向上をめざす目的で、国内産生薬およびその生薬を原料とした製剤 19 検体について、放射性ヨウ素（I 131）と放射性セシウム（Cs134、Cs137）延べ 57 項目の測定を行った。

b) ジャバラの残留農薬調査

ジャバラの安全性向上をめざす目的で、収穫前 5 検体と収穫時 14 検体、計 19 検体について、残留農薬 200 成分延べ 3,800 項目の分析を行った。

表 2-11. 受託研究

検体	内容	検体数	延検査数
生薬・生薬を原料とした製剤	放射性ヨウ素（I 131）	19	57
	放射性セシウム（Cs134、Cs137）		
ジャバラ	残留農薬	19	3,800
	計	38	3,857

3) 大気環境グループ

大気環境グループの業務は、機器分析を中心とする大気関係分析業務と自動測定機による大気汚染常時監視測定業務に大別される。

(1) 大気関係分析業務

令和2年度の大気関係分析業務実績は、表3-1のとおりであった。

表3-1. 大気関係分析業務各種測定の実施状況

依頼者	事業名	試料数	測定延項目数	
環境 管 理 課	a) 微小粒子状物質成分分析	112	2,744	
	b) 悪臭物質の測定	6	12	
	c) 煙道排ガス測定	(窒素酸化物)	24	48
		(ばいじん)	6	12
		(塩化水素)	10	20
		(水銀)	20	40
	d) 重油等燃料中のいおう分含有率測定	11	11	
	e) 有害大気汚染物質モニタリング	(VOCs)	39	399
		(金属)	36	120
		(酸化エチレン)	12	12
		(ベンゾ(a)ピレン)	36	36
		(アルデヒド類)	3	3
	f) 環境測定分析統一精度管理調査	1	10	
g) 化学物質環境実態調査	2	2		
	合計	318	3,469	

a) 微小粒子状物質の成分分析

大気汚染防止法に基づき、微小粒子状物質 (PM2.5) の成分分析を実施した。地点は海南市の1地点で各季節14日間、計56日間調査を行った。

[測定項目] 重量

炭素成分：有機炭素5種類、無機炭素3種類

金属成分：ナトリウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素、セレン、ルビジウム、モリブデン、アンチモン、セシウム、バリウム、ランタン、セリウム、サマリウム、ハフニウム、タングステン、タンタル、トリウム、鉛、ベリリウム、カドミウム

イオン成分：塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、シュウ酸イオン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン

b) 悪臭物質の測定

公害防止協定工場における悪臭に係る協定値の遵守状況を把握するため測定を実施した。

[測定項目] メチルメルカプタン、硫化水素

c) 煙道排ガス測定

大気汚染防止法等に規定するばい煙発生施設等から排出される排ガス中の窒素酸化物，ばいじん，塩化水素および水銀の濃度に係る基準値の遵守状況を把握するため測定を実施した。

[測定項目] 窒素酸化物，ばいじん，塩化水素，水銀，残存酸素

d) 重油等燃料中のいおう分含有率測定

大気汚染防止法に規定するばい煙発生施設で使用する燃料中のいおう分含有率に係る届出値の遵守状況を把握するため測定を実施した。

[測定項目] いおう分

e) 有害大気汚染物質モニタリング

大気汚染防止法に基づき，環境汚染に係る有害大気汚染物質（248 物質）がリストアップされている。このうち優先取組物質 23 物質中 20 物質について，海南市（一般環境），有田市（発生源周辺），岩出市（沿道），紀の川市（発生源周辺）の 4 地点で測定を実施した。（1 回／1 ヶ月，紀の川市のみ 1 回／4 ヶ月）

[測定項目] VOCs：アクリロニトリル，クロロホルム，塩化ビニルモノマー，ベンゼン，トリクロロエチレン，テトラクロロエチレン，1,3-ブタジエン，ジクロロメタン，1,2-ジクロロエタン，トルエン，塩化メチル

金属：ヒ素，ベリリウム，マンガン，全クロム，ニッケル，水銀

酸化エチレン

ベンゾ(a)ピレン

アルデヒド類：ホルムアルデヒド

f) 環境測定分析統一精度管理調査

環境測定分析の信頼性の確保及び精度の向上を図る観点から，測定分析能力の資質向上を目指して高等精度管理調査（模擬大気試料）に参加した。

[測定項目] 詳細項目：ニッケル，亜鉛，鉄，鉛，アルミニウム

参照項目：マンガン，銅，カルシウム，ナトリウム，カリウム

g) 化学物質環境実態調査

環境省の委託を受けて，分析法開発及び初期環境調査に取り組んだ。

[分析法開発] メチルアミン

[初期環境調査] 1,3,5-トリスグリシジル-イソシアヌル酸

(2) 大気汚染常時監視測定業務

テレメーターシステムによる大気汚染常時監視を県内の 8 市 3 町の 12 地点で行った。

令和 2 年度の大気汚染常時監視実績は表 3-2 のとおりであった。

表 3-2. 大気汚染常時監視測定の実施状況

事業名	試料数	総項目数	欠測数	測定率(%)
大気汚染常時監視	105,120	876,000	8,102	99

[測定項目] 二酸化いおう，一酸化窒素，二酸化窒素，窒素酸化物，浮遊粒子状物質，メタン，非メタン炭化水素，総炭化水素，微小粒子状物質，オキシダント（オゾン），風向，風速，温度湿度，日射，放射

(3) 環境基準達成状況

有害大気汚染物質モニタリングにおける、環境基準達成状況は4地点とも全ての物質（ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン）が環境基準以下であった。

大気汚染常時監視については表3-3～7に示すとおりであり、二酸化いおう、二酸化窒素、浮遊粒子状物質については全ての測定局で環境基準を達成していた。光化学オキシダントについては、全ての測定局で環境基準を超える時間があった。微小粒子状物質については、加茂郷以外で環境基準を超える日があった。

表3-3. 二酸化いおうの年間測定結果

市町村	測定局	有効測定日数	測定時間	年平均値	1時間値が0.1ppmを超えた時間数とその割合		日平均値が0.04ppmを超えた日数とその割合		1時間値の最高値	日平均値の2%除外値	日平均値が0.04ppmを越えた日が2日以上連続したことの有無	環境基準の長期的評価による日平均値が0.04を超えた日数
					(時間)	(%)	(日)	(%)				
和歌山市	環衛研	365	8,706	0.002	0	0	0	0	0.018	0.005	○	0
海南市	日方小学校	364	8,733	0.001	0	0	0	0	0.014	0.003	○	0
海南市	加茂郷	365	8,734	0.001	0	0	0	0	0.018	0.003	○	0
紀美野町	野上小学校	365	8,735	0.001	0	0	0	0	0.011	0.002	○	0
紀の川市	粉河中部運動場	365	8,729	0.001	0	0	0	0	0.012	0.002	○	0
橋本市	伊都総合庁舎	365	8,730	0.001	0	0	0	0	0.009	0.002	○	0
有田市	初島公民館	364	8,733	0.003	0	0	0	0	0.052	0.010	○	0
湯浅町	耐久高校	365	8,734	0.001	0	0	0	0	0.011	0.002	○	0
御坊市	御坊監視支所	365	8,734	0.001	0	0	0	0	0.010	0.002	○	0
みなべ町	みなべ町晩稲	364	8,734	0.002	0	0	0	0	0.016	0.003	○	0
田辺市	田辺会津公園	365	8,736	0.001	0	0	0	0	0.017	0.002	○	0
新宮市	新宮高校	362	8,669	0.002	0	0	0	0	0.014	0.003	○	0

表3-4. 二酸化窒素の年間測定結果

市町村	測定局	有効測定日数	測定時間	年平均値	1時間値の最高値	1時間値が0.2ppmを超えた時間数とその割合		1時間値が0.1ppm以上0.2ppm以下の時間数とその割合		日平均値が0.06ppmを超えた日数とその割合		日平均値が0.04ppm以上0.06ppm以下の日数とその割合		98%値評価による日平均値が0.06ppmを超えた日数	
						(時間)	(%)	(時間)	(%)	(日)	(%)	(日)	(%)		
和歌山市	環衛研	365	8,730	0.008	0.053	0	0	0	0	0	0	0	0	0.015	0
海南市	日方小学校	365	8,731	0.004	0.040	0	0	0	0	0	0	0	0	0.010	0
海南市	加茂郷	365	8,735	0.005	0.037	0	0	0	0	0	0	0	0	0.012	0
紀の川市	粉河中部運動場	364	8,730	0.004	0.024	0	0	0	0	0	0	0	0	0.008	0
橋本市	伊都総合庁舎	365	8,734	0.004	0.023	0	0	0	0	0	0	0	0	0.008	0
有田市	初島公民館	365	8,732	0.006	0.044	0	0	0	0	0	0	0	0	0.013	0
湯浅町	耐久高校	365	8,737	0.003	0.019	0	0	0	0	0	0	0	0	0.007	0
御坊市	御坊監視支所	365	8,733	0.004	0.031	0	0	0	0	0	0	0	0	0.008	0
みなべ町	みなべ町晩稲	364	8,737	0.003	0.012	0	0	0	0	0	0	0	0	0.005	0
田辺市	田辺会津公園	365	8,731	0.004	0.027	0	0	0	0	0	0	0	0	0.007	0
新宮市	新宮高校	364	8,729	0.002	0.015	0	0	0	0	0	0	0	0	0.004	0

表3-5. 浮遊粒子状物質の年間測定結果

市町村	測定局	有効測定日数	測定時間	年平均値	1時間値が0.20mg/m ³ を超えた日数とその割合		日平均値が0.10mg/m ³ を超えた日数とその割合		1時間値の最高値	日平均値の2%除外値	日平均値が0.10mg/m ³ を超えた日が2日以上連続したことの有無	環境基準の長期的評価による日平均値が0.10mg/m ³ を超えた日数
					(日)	(%)	(日)	(%)				
和歌山市	環衛研	363	8,720	0.016	0	0	0	0	0.103	0.039	○	0
海南市	日方小学校	363	8,715	0.013	0	0	0	0	0.101	0.032	○	0
海南市	加茂郷	363	8,722	0.014	0	0	0	0	0.100	0.037	○	0
紀美野町	野上小学校	363	8,713	0.012	0	0	0	0	0.095	0.029	○	0
紀の川市	粉河中部運動場	363	8,724	0.015	0	0	0	0	0.100	0.039	○	0
橋本市	伊都総合庁舎	362	8,705	0.010	0	0	0	0	0.093	0.028	○	0
有田市	初島公民館	363	8,721	0.014	0	0	0	0	0.092	0.033	○	0
湯浅町	耐久高校	363	8,714	0.015	0	0	0	0	0.123	0.039	○	0
御坊市	御坊監視支所	363	8,714	0.013	0	0	0	0	0.099	0.035	○	0
みなべ町	みなべ町晩稲	363	8,722	0.016	0	0	0	0	0.157	0.046	○	0
田辺市	田辺会津公園	363	8,725	0.015	0	0	0	0	0.101	0.045	○	0
新宮市	新宮高校	363	8,709	0.010	0	0	0	0	0.129	0.032	○	0

表3-6. 光化学オキシダントの年間測定結果

市町村	測定局	昼間測定日数	昼間測定時間	昼間の1時間値の年平均値	昼間の1時間値が0.06ppmを超えた日数と時間数		昼間の1時間値が0.12ppm以上の日数と時間数		昼間の1時間値の最高値	昼間の日最高1時間値の年平均値
		(日)	(時間)	(ppm)	(日)	(時間)	(日)	(時間)	(ppm)	(ppm)
和歌山市	環衛研	365	5462	0.033	43	175	0	0	0.086	0.045
海南市	日方小学校	365	5452	0.036	72	359	0	0	0.096	0.050
海南市	加茂郷	365	5461	0.036	56	265	0	0	0.098	0.048
有田市	初島公民館	365	5466	0.036	69	285	0	0	0.097	0.048

表3-7. 微小粒子状物質の年間測定結果

市町村	測定局名	有効測定日数	年平均値	日平均値の年間98%値	日平均値が35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた日数とその割合	
		(日)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(日)	(%)
海南市	日方小学校	363	10.0	26.6	3	0.8
海南市	加茂郷	358	8.0	21.5	0	0.0
紀の川市	粉河中部運動場	362	9.0	25.4	2	0.6
橋本市	伊都総合庁舎	363	9.0	24.8	1	0.3
有田市	初島公民館	362	10.1	25.0	2	0.6
御坊市	御坊監視支所	362	8.5	21.6	2	0.6
田辺市	田辺会津公園	362	8.8	20.9	1	0.3
新宮市	新宮高校	358	7.0	21.9	2	0.6

4) 水質環境グループ

水質環境グループでは、各種法令等に基づき、水質分析調査、環境放射能水準調査及び鉍泉分析調査等を実施している。

(1) 行政検査等

令和2年度に実施した行政検査の内容及び検査数は表4-1のとおりであった。

表4-1. 行政検査の内容及び検査数

依頼者	内容	検体数	延検査数
環境管理課	工場・事業場の排水基準監視	73	930
	公共用水域の水質調査	119	1,333
	地下水の水質調査	63	481
	古川浄化対策調査	60	272
	クロスチェック等精度管理調査	1	2
環境生活総務課	温泉経年変化調査(鉍泉分析試験)	4	155
(国からの委託事業)			
原子力規制庁	環境放射能水準調査	115	159
計		435	3,332

a) 工場・事業場の排水基準監視

水質汚濁防止法及び県公害防止条例に基づく排水基準監視事業として、61工場・事業場に立入調査し、73検体、延930項目の水質調査を行った。

分析項目は、水質汚濁防止法施行令第2条に定める有害物質のうち、カドミウム及びその化合物、シアン化合物、鉛及びその化合物、六価クロム化合物、砒素及びその化合物、水銀及びアルキル水銀その他の水銀化合物、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,3-ジクロロプロペン、ベンゼン、ほう素及びその化合物、ふつ素及びその化合物、アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物及び硝酸化合物、並びに同第3条に定める項目のうち、水素イオン濃度(pH)、生物化学的酸素要求量(BOD)、化学的酸素要求量(COD)、浮遊物質(S S)、ノルマルヘキサン抽出物質含有量、銅含有量、亜鉛含有量、溶解性鉄含有量、溶解性マンガン含有量、クロム含有量、窒素又はりん含有量である。

工場・事業場の排水基準超過数は3検体、延3項目で、項目別では、アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物及び硝酸化合物1検体、pH2検体であった。

b) 公共用水域の水質調査

県は水質汚濁防止法に基づき「公共用水域及び地下水の水質測定計画」を作成し、水質環境基準の達成状況を把握するため、常時監視を実施している。当センターでは、河川におけるBOD等の環境基準指定水域のうち、4水域7地点において環境基準項目及び要監視項目の水質調査及び底質調査を行った。なお、要監視項目水質調査の一部については、15水域21地点の測定も行った。

調査した検体数は119検体、項目数は延1,333項目であった。そのうち環境基準点における基準超過は68検体、延78項目で、項目別では、溶存酸素量(DO)1検体、BOD8検体、大腸菌群数66検体、ほう素2検体、ウラン1検体であった。

c) 地下水の水質調査

水質測定計画以外の地下水調査を、63検体、延481項目実施した。

d) 古川浄化対策調査

古川流域事業場排水調査として24検体、延128項目の排水調査を、また、水質測定計画以外に、古川6地点、36検体、144項目の河川水質調査を実施した。

e) クロスチェック等精度管理調査

県は公共用水域等の水質調査を委託している民間分析機関等を対象に、分析結果の信頼性の確保及び分析精度の向上を目的としてクロスチェックによる精度管理を実施している。本年度はCOD及びほう素の2項目について実施し、当センターは試料調製及び分析を行った。

f) 温泉経年変化調査

温泉保護対策事業の一環として実施している経年変化調査を龍神温泉及びその周辺地域の4源泉について実施した。その結果、前回調査(平成28年度)と比べ、泉温、湧出量及び成分などに大きな変化はなかった。

g) 環境放射能水準調査

原子力規制委員会原子力規制庁の委託事業に基づき、定時降水中の全β放射能測定、大気浮遊じん、降下物、蛇口水、土壌、各種食品(大根、白菜、茶)のゲルマニウム半導体検出器による核種分析及び空間放射線量率測定を実施し、県内の自然放射能および人工放射能分布状況を調査した。全β放射能、放射能核種分析、空間放射線量率の測定結果はそれぞれ表4-2、表4-3、表4-4のとおりであった。

h) 化学物質環境実態調査

環境省の委託を受けて、県内の公共用水域における化学物質の残留状況の調査(初期・詳細環境調査、モニタリング調査)や分析方法の開発に取り組んだ。残留状況の調査では、紀の川河口(紀の川大橋)等で水質及び底質を採取し、環境省指定の分析機関に試料を送付した。分析方法の開発では2物質群(アルキルアミンオキシサイド及び塩化ベンザルコニウム)に取り組んだ。

i) 排水処理施設等の管理

当センターの排水処理施設の運転管理及び処理水等の最終放流水の水質分析を行った。分析項目は下水道法等に基づくpH、BOD、SS、窒素含有量、燐含有量、揮発性有機化合物、カドミウム、鉛等であり、すべて下水排除基準に適合していた。

表 4-2. 定時降水試料中の全β放射能測定結果

(採取場所 和歌山市)

採取年月	降水量 (mm)	降水の定時採取 (定時降水) 放射能濃度 (Bq/L)			月間降下量 (MBq/km ²)
		測定数	最低値	最高値	
令和2年4月	100.5	5	N.D	N.D	N.D
5月	113.5	5	N.D	N.D	N.D
6月	211.5	7	N.D	N.D	N.D
7月	438.5	13	N.D	N.D	N.D
8月	13.0	2	N.D	N.D	N.D
9月	153.5	13	N.D	N.D	N.D
10月	309.0	8	N.D	N.D	N.D
11月	62.5	4	N.D	N.D	N.D
12月	27.0	4	N.D	N.D	N.D
令和3年1月	51.0	6	N.D	N.D	N.D
2月	32.5	4	N.D	N.D	N.D
3月	130.0	10	N.D	N.D	N.D
年間値	1,642.5	81	N.D	N.D	N.D
前年度までの過去3年間の値			N.D	2.3	

注) N.D : 検出限界値未満

表 4-3. ゲルマニウム半導体検出器による核種分析測定結果

試料名	採取場所	採取年月	検体数	セシウム137 (¹³⁷ Cs)		前年度までの 過去3年間の値		その他検出 された人工 放射性核種	単位	
				最低値	最高値	最低値	最高値			
大気浮遊塵	和歌山市	3ヶ月毎	4	N.D	N.D	N.D	N.D	なし	mBq/m ³	
降下物	和歌山市	毎月	12	N.D	N.D	N.D	N.D	なし	MBq/km ²	
陸水(蛇口水)	新宮市	R2.6	1	N.D		N.D	N.D	なし	mBq/L	
土 壤	深さ 0~5cm	新宮市	R2.8	1	0.89		1.6	1.8	なし	Bq/kg乾土
					15		35	77	なし	MBq/km ²
	深さ 5~20cm	新宮市	R2.8	1	N.D		N.D	N.D	なし	Bq/kg乾土
					N.D		N.D	N.D	なし	MBq/km ²
野 菜	大根	和歌山市	R2.12	1	N.D		N.D	N.D	なし	Bq/kg生
	白菜	和歌山市	R2.12	1	N.D		N.D	0.02	なし	Bq/kg生
茶	那智勝浦町	R2.5	1	0.22		0.17	0.20	なし	Bq/kg乾	

注) N.D : 検出限界値未満

表 4-4. 空間放射線量率測定結果

単位：nGy/h

測定年月	環境衛生研究センター (和歌山市 地上15m)			伊都振興局 (橋本市 地上1m)			西牟婁振興局 (田辺市 地上1m)			東牟婁振興局 (新宮市 地上1m)		
	最低値	最高値	平均値	最低値	最高値	平均値	最低値	最高値	平均値	最低値	最高値	平均値
	令和2年4月	32	50	34	43	66	46	56	77	59	68	87
5月	32	50	34	44	76	46	56	70	59	68	79	71
6月	31	61	34	43	93	47	56	104	59	67	100	71
7月	31	51	34	42	70	46	54	86	59	66	94	70
8月	31	52	34	44	65	47	56	76	59	68	78	72
9月	32	48	34	43	83	46	55	82	58	67	90	71
10月	32	44	34	43	60	46	56	71	59	69	84	72
11月	32	42	35	43	57	46	56	66	59	69	79	72
12月	32	49	34	43	79	47	56	74	59	70	92	73
令和3年1月	32	50	34	42	81	46	56	73	59	69	92	72
2月	32	49	34	43	83	46	56	77	59	68	82	72
3月	32	72	35	43	79	46	56	78	59	68	90	72
年間値	31	72	34	42	93	46	54	104	59	66	100	72
前年度までの 過去3年間の値	31	60	34	42	120	46	54	109	59	66	111	71

(参考) 放射能の単位

ベクレル (Bq) : 放射能の単位 (国際単位) で1秒間に壊変する原子核の数. かつては, キュリー (Ci) という単位が用いられていた. $1 \text{ Bq} = 2.7 \times 10^{-11} \text{ Ci}$

グレイ (Gy) : 放射線の強さの単位 (国際単位) で, 物質に吸収された放射線のエネルギーを表したもの. (吸収線量) $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$

シーベルト (Sv) : シーベルトは実効線量, 等価線量等の量を示す単位.

実効線量 : 人への影響を評価するにあたって被ばくした部位を考慮したもの. 組織・臓器の等価線量に組織荷重係数を乗じ, 全身について合計して算出する. 平常時は $1 \text{ Gy} = 0.8 \text{ Sv}$, 緊急時は $1 \text{ Gy} = 1 \text{ Sv}$ にて換算.

等価線量 : 人への影響を評価するにあたって放射線の種類及びエネルギーを考慮したものの. 組織・臓器の吸収線量に放射線荷重係数を乗じて組織・臓器毎に算出する.

(2) 依頼検査（鉱泉試験）

令和2年度に実施した鉱泉の依頼検査は1検体（延検査数38）で、その内容については表4-5のとおりであった。

a) 温泉小分析

鉱泉小分析試験（13項目）の依頼はなかった。

b) 温泉中分析

1検体について鉱泉分析試験（38項目）を行ったところ、源泉が温泉に該当した。

表4-5. 依頼検査の内容及び検査数

区分	内容	検体数	延検査数
鉱泉試験	温泉小分析	0	0
	温泉中分析	1	38
計		1	38

2. 研修指導及び施設見学の実績

環境衛生研究センターでは、各種の研修指導や施設見学の受入を行っている。
令和2年度における研修指導及び施設見学等の実績については、以下のとおりであった。

令和2年度研修指導及び施設見学

種別	年月日	対象者	テーマ・内容等	担当グループ
体験学習 (講師派遣)	2. 8. 4	田辺市教育委員会龍神 教育事務所 小学生23名	「県政おはなし講座 水辺の 生物教室」 水生生物による河川水質判 定方法を通じ、水質環境保全 への関心や理解を深める。	水質環境グループ
体験学習 (講師派遣)	2. 9.12	ながみね農業協同組合 小学生14名及びスタッ フ12人	「県政おはなし講座 水辺の 生物教室」 水生生物による河川水質判 定方法を通じ、水質環境保全 への関心や理解を深める。	水質環境グループ
施設見学	2.11.19	和歌山大学教育学部附 属中学生4名	和歌山の水質の現状、取組、 研究についての説明及び施 設の見学を通じ、水質環境保 全への理解を深める。	水質環境グループ

Ⅲ 研 究 課 題

令和 2 年度 調査研究成果一覧

題	自然毒分析法の検討		
研究期間	H30～R2（終了）	担当課（主担当）	衛生グループ（高井）
<p>当県でも食中毒の発生が懸念されるシガテラについて、これまで全く対応できない状況であったため、シガテラの有毒成分であるシガトキシン（CTX）類の主要成分であるCTX1BおよびCTX3CのLC-MS/MSによる分析法を検討した。その結果、改善の余地があるものの緊急時対応が可能な上記2成分のスクリーニング分析法を整備することができた。</p>			
題	食品におけるグリホサートおよびグルホシネートの分析法の検討		
研究期間	R2～R3（継続）	担当課（主担当）	衛生グループ（樋下）
<p>除草剤として使用量の多いグリホサート、グルホシネートは発がん性や健康への影響の疑いから世界的に不安が高まり、使用を禁止する国が出てきている。一方、当センターの農産物における残留農薬検査は一斉分析により行っているが、これらの成分はきわめて高極性のため分析対象となっていない。そこで今回、これら除草剤の同時分析法の検討を行った。</p> <p>一年目は緊急時対応を優先し、迅速な方法により、小麦粉、大麦、大豆及び小麦粉加工食品である食パン、パスタにおいてPPMレベルで良好な結果を得た。二年目は代謝物を含めた一律基準値レベルでの分析法の検討を行う予定である。</p>			
題	災害時等の緊急調査を想定した網羅的簡易迅速測定法の開発		
研究期間	H31～R3（継続）	担当課（主担当）	大気環境グループ（吉田）
<p>和歌山県は近い将来、巨大地震に遭遇する可能性が高く、これに事故なども含めた環境危機事象に備えることは重要な課題である。そこで、本研究では国と地方環境研究所が協力して行うⅡ型共同研究を活用し、和歌山県に最適化された緊急時簡易迅速測定法を開発することとした。これは、危機事象時に漏洩するリスクの高い物質を選定し、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で測定後、質量分析データを全自動同定定量データベースシステム（AIQS-DB）に登録すること、そして、漏洩リスクの高い物質については、緊急時の値を評価するため平常時モニタリングを行うことの2つからなる。</p> <p>2年目である本年度は、平常時モニタリングを継続しつつ、大気サンプルの捕集方法について検討した。活性炭カートリッジを用いてトルエンを含むいくつかの物質を捕集することができたものの、捕集できない物質もあることから、次年度は、他のカートリッジの併用について検討する。</p>			
題	和歌山県におけるPM2.5汚染の地域的要因の解明		
研究期間	R2（終了）	担当課（主担当）	大気環境グループ（上野）
<p>これまでの研究でまだ着手されていなかった金属成分を中心にPositive Matrix Factorization（PMF）解析することで発生源を推定できた。また、このPMF解析結果に風向を組み合わせ、より詳細に各発生源の位置を推定できるConditional Probability Function（CPF）法を用いた検討を行った。さらに、周辺の自治体や類似の汚染状況下にある地域のデータを追加することで解析の精度を向上させることができた。和歌山県沿岸部の工業地帯においてPM2.5が環境基準を超過する原因は、石炭燃焼（越境汚染）に代表される広域的な汚染にバイオマス燃焼などの準広域的な汚染が重なり、さらに瀬戸内海を航行する船舶や鉄鋼工業といった局地的な汚染が積み上げられた結果と考えられた。また、重油燃焼（船舶）、道路粉じんと土壌、バ</p>			

イオマス燃焼，鉄鋼工業におけるCPFプロットは概ね発生源の位置を示した．これらの結果は，今後，PM2.5の環境基準超過が予想される時などの対応に反映させることができる．

題	LC-Q/TOFによる災害時等を想定した水質の緊急調査手法の開発		
研究期間	R2～R3（継続）	担当課（主担当）	水質環境グループ（山本）
<p>本研究では災害時等を想定した緊急調査手法の開発に取り組むものであり，LC-Q/TOFによるノンターゲット分析に着目し，環境中に拡散した化学物質によって人の健康が損なわれるおそれがある等，緊急迅速な対応が求められる環境危機事象において，迅速に原因物質を特定し，適切な対応につなげる調査手法の開発を目指す．</p> <p>今回，既知物質を未知物質と見立ててノンターゲット分析による検出・特定について検証した結果，同位体パターンを考慮することによって精密質量から組成式を特定できた一方，検出されるシグナルが数千に上り，効果的な絞り込みが課題となった．また原因物質の特定には，平常時との比較が必要であることから，県内河川を対象に通年調査を実施し，残留実態について把握した．</p> <p>次年度は原因物質を効果的に検出できる解析手法の開発に取り組む．</p>			
題	南部川水系古川水域の実態調査		
研究期間	H31～R2（終了）	担当課（主担当）	水質環境グループ（吉村）
<p>BODの環境基準を達成できていない状況が長年続いている古川水域の水質改善に向けた対策を検討するため実態調査を行った．古川水域の発生負荷量調査は，排出源別に生活系・産業系・自然系に分類し，それぞれの推計に必要な数値データの収集を行った．1年分の発生負荷量から，前回調査時より生活系及び産業系で発生負荷量が減少し，排水の水質が改善していた．古川の汚濁負荷量調査は，水質調査及び流量調査を月1回実施し，水質の現状把握に必要なBODと流速データを収集した．汚濁負荷量は，年間の平均値において前回調査時より減少し，年間を通じた古川の水質が改善していた．また，古川の年間の平均流量にBODの環境基準値を乗じて求めるBOD許容汚濁負荷量を今回調査の汚濁負荷量は満たしており，古川の年間平均水質は環境基準値水準であった．今回調査の結果は前回調査と比較して，発生負荷量と汚濁負荷量ともに減少し，古川水域の水質が改善していることが分かった．</p>			
題	底生動物相を用いた河川環境の変遷調査　－左会津川水系－		
研究期間	H31～R3（継続）	担当課（主担当）	水質環境グループ（山東）
<p>和歌山県では平成6年度から16年度まで，河川の保全・創造に関する検討を行う上で基礎となる底生動物の生態系に関するデータの取得と底生動物による水質評価を目的とした調査研究「底生動物相を用いた河川の水質評価」を実施してきた．和歌山県において，20年以上にわたり良好な水環境が維持されていることを確認すること，および県内の豊かな自然を通じて地域住民に環境への関心をもってもらうことを目的として，改めて底生動物相を用いた河川環境調査を実施し，平成10年度に実施した左会津川水系の評価結果との比較を行った．</p> <p>今年度調査において，底生動物を採集することができ，左会津川水系の底生動物相について最新のデータを得ることができた．生物学的水質評価の結果，今年度の左会津川水系は，平成10年度に比べて水質が改善され，長期にわたって良好な河川環境が保たれていると考えられる．</p>			

令和2年度 環境省受託事業 化学物質環境実態調査
分析法開発物質一覧

題	GC/MSによる大気中のメチルアミン分析法の検討		
研究期間	H31～(継続)	担当課(主担当)	大気環境グループ(吉田)
<p>メチルアミンは、農薬や医薬の原材料に用いられる物質であり、中央環境審議会答申において「有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質リスト」に掲載されている。しかしながら、大気中のメチルアミンを検出・測定する方法がなかったことから、本研究では、試料採取から機器分析に至る各工程について検討し、シリカゲル系の捕集材でメチルアミンを捕集した後、超純水で抽出し、塩化ベンゾイルを用いて誘導体化したものをGC/MSにて検出する測定法を開発した。</p>			
題	LC-MS/MSによる底質中のアルキルアミンオキシドの分析法の検討		
研究期間	H31～R2(終了)	担当課(主担当)	水質環境グループ(山本)
<p>アルキルアミンオキシドは洗剤等の界面活性剤に使用されており、一般家庭等で使用・排出されたものが環境中に広がり検出されると予測される。生態系に対する影響が懸念されることから、国は化審法の優先評価化学物質に指定し、リスク評価を進めている。環境リスクは有害性と暴露量から評価することから、本研究ではこの暴露量を正しく評価できるアルキルアミンオキシドの分析方法を開発した。</p>			
題	LC-MS/MSによる水質中のアルキル(ベンジル)(ジメチル)アンモニウム塩の分析法の検討		
研究期間	R2～(継続)	担当課(主担当)	水質環境グループ(山本)
<p>アルキル(ベンジル)(ジメチル)アンモニウム塩は殺菌剤等に使用されており、一般家庭等で使用・排出されたものが環境中に広がり検出されると予測される。生態系に対する影響が懸念されることから、国は化審法の優先評価化学物質に指定し、リスク評価を進めている。環境リスクは有害性と暴露量から評価することから、本研究ではこの暴露量を正しく評価できるアルキル(ベンジル)(ジメチル)アンモニウム塩の分析方法の開発に取り組んだ。</p>			

IV 調 査 研 究

フルオレスカミン誘導体化HPLC法による不揮発性腐敗アミン一斉分析法の検討

高井靖智, 河島眞由美*¹, 桑田真里, 新宅沙織, 吉村暢浩*², 坂口勝規*³

Simultaneous Determination of Nonvolatile Amines by HPLC Following Fluorescamine Derivatization

Takai Yasutomo, Kawashima Mayumi*¹, Kuwata Mari, Shintaku Saori, Yoshimura Nobuhiro*²
and Sakaguchi Katsunori*³

キーワード：不揮発性腐敗アミン, フルオレスカミン, 誘導体化, 液体クロマトグラフ

Key Word: Nonvolatile Amine, Fluorescamine, Derivatization, HPLC

はじめに

ヒスタミン等の不揮発性腐敗アミンは、タンパク質やアミノ酸の微生物的腐敗による分解過程で生じ、アレルギー様食中毒の原因物質となる。

不揮発性腐敗アミンの一斉分析は、食中毒の原因探索や食品の腐敗程度を把握するために行われるが、HPLC分析法として広く使用されるダンシルクロライド誘導体化法¹⁾は、誘導体化に時間を要し、食中毒時等に必要となる迅速性に課題がある。一方、フルオレスカミン誘導体化法(図1)は、誘導体化が簡便で迅速性に優れるが、一斉分析法の報告例^{2) 3)}は少ない。

そこで、本研究では、迅速な処理が可能であるフルオレスカミン誘導体化 HPLC 法による5種不揮発性腐敗アミン一斉分析法を検討した。また、本法を用いて当県で発生したマグロカツによる食中毒の喫

食残品等を測定したので、あわせて報告する。

実験方法

1. 試料

和歌山県内で流通しているマグロ、サバ、イワシ丸干し並びに食中毒事例の喫食残品であるマグロカツおよび販売店等で保管されていた未加熱のマグロカツ半製品。

2. 試薬

1) 標準品

(1) 標準品

ヒスタミン(Him)二塩酸塩、プトレシン(Put)二塩酸塩及びスぺルミジン(Spd)は和光純薬製、チラミン(Tyr)塩酸塩及びカダベリン(Cad)二塩酸塩はSigma-Aldrich製を用いた。

(2) 標準溶液

各標準品を0.1 mol/L塩酸で溶解し、不揮発性腐敗アミンとして5000 µg/mLに調製したものを標準原液とした。各標準原液を混合し、0.1 mol/L塩酸を加え500 µg/mLの混合標準溶液を調製した。混合標準溶液を適宜希釈し、1~200 µg/mLの検量線用標準溶液を調製した。

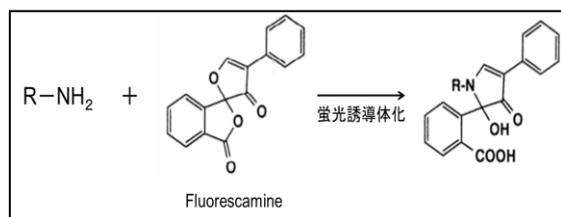


図1. フルオレスカミンによる誘導体化反応

なお、添加回収試験用の混合標準液は、各標準品を混合した後、0.1 mol/L 塩酸で溶解し、不揮発性腐敗アミンとして 5000 µg/mL に調製したものをを用いた。

2) 溶媒及び試薬

アセトニトリル、メタノールは Sigma-Aldrich 製高速液体クロマトグラフ用、アセトン、酢酸は富士フィルム和光純薬製高速液体クロマトグラフ用、酢酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム・2水和物、リン酸水素二ナトリウム・12水和物およびアンモニア水は富士フィルム和光純薬製特級、塩酸は関東化学製有害金属測定用、ホウ酸は富士フィルム和光純薬製アミノ酸自動分析用、トリクロロ酢酸は富士フィルム和光純薬製生化学用、フルオレスカミンは富士フィルム和光純薬製を使用した。なお、その他試液は以下の手順で調製したものをを使用した。

0.1 mol/L リン酸緩衝液 (pH6.8) : リン酸二水素ナトリウム・2水和物 7.8 g 及びリン酸水素二ナトリウム・12水和物 17.9 g を水に溶解し、全量を 1000 mL とした。

0.05 mol/L リン酸緩衝液 (pH6.8) : 0.1 mol/L リン酸緩衝液 (pH6.8) を水で 2 倍希釈した。

0.025 mol/L リン酸緩衝液 (pH6.8) : 0.1 mol/L リン酸緩衝液 (pH6.8) を水で 4 倍希釈した。

0.2 mol/L ホウ酸緩衝液 (pH9.0) : ホウ酸 2.46 g を水約 150 mL に溶解し、1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で pH9.0 に調製した後、水で全量 200 mL とした。

0.3 %フルオレスカミン-アセトン溶液 : フルオレスカミン 30 mg にアセトンを加え 10 mL に定容した。

0.05 mol/L 酢酸ナトリウム水溶液 (pH6.6) : 酢酸ナトリウム 4.1 g を水約 800 mL に溶解し、30 %酢酸溶液で pH6.6 に調製した後、水で全量を 1 L とした。

20 %アンモニア水含有メタノール溶液 : 25 %アンモニア水とメタノールを 1 : 4 の割合で混合した。

3) 固相抽出カラム

固相抽出カラムとして、Waters 社製 Sep-Pak Plus

C18 (360 mg) (ODS ミニカラム) および Agilent 社製 Bond Elut Jr. SCX (500 mg) (SCX ミニカラム) を使用した。

4) フィルター

Millipore 社製 Millex-LH (0.45 µm) を使用した。

3. 装置

HPLC 測定条件を表 1 に示した。

表 1 HPLC 測定条件

HPLC	: Waters ACQUITY UPLC H-class システム
分析カラム	: 大阪ソーダ CAPCELL PAK C18 UG80 (4.6 mm × 150 mm, 5 µm)
カラム温度	: 40°C
流速	: 1 mL/min
注入量	: 10 µL
移動相	: A液: 0.05 mol/L 酢酸ナトリウム水溶液 (pH 6.6) : B液: アセトニトリル
グラジエント条件	: 17%(0 min) → 23%(7.5 min) → 28%(8-16 min) → 50%(21 min) (B液) → 80%(22.5-32.5 min) → 17%(33-43 min)
検出器	: 蛍光検出器 (Ex: 390 nm, Em: 480 nm)

4. 試験溶液の調製方法

試験溶液の調製方法を図 2 に示した。

1) 抽出

ある程度細切した試料 5.0 g を 50 mL ポリプロピレン (PP) 製遠沈管に正確に量り入れ、5 %トリクロロ酢酸 20 mL を加えホモジナイズした後、4 °C、3000 rpm で 10 分間遠心分離した。次いで、上清をろ紙 (No. 5A) によりろ過し、ろ液を分取した。さらに、残留物に 5 %トリクロロ酢酸 20 mL を加え、振とう機にて 5 分間振とうした後、4 °C、3000 rpm で 10 分間遠心分離し、上清をろ紙 (No. 5A) でろ過した。得られたろ液を合わせ、5 %トリクロロ酢酸を加えて 50 mL に定容した。定容した液 10 mL を 1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で中和した後、0.1 mol/L リン酸緩衝液 (pH6.8) 10 mL を添加しよく混合したものを抽出液とした。

2) 精製

あらかじめメタノール 10 mL、蒸留水 10 mL 及び 0.1 mol/L リン酸緩衝液 (pH6.8) 10 mL でコンディショニングした ODS ミニカラム (上部) と SCX ミニカラム (下部) を連結したタンデムカラムに抽出液を全量負荷した。0.05 mol/L リン酸緩衝液 (pH6.8) 10 mL (5 mL × 2 回) でカラムを洗浄した後、ODS ミニカラムを除去した。さらに、SCX ミニカラムに 0.025

mol/L リン酸緩衝液(pH6.8), 蒸留水, メタノール各 10 mL を順次注入しカラムを洗浄した後, 20 %アンモニア水含有メタノール溶液 20 mL を注入し, 溶出液を採取した. これを 40 °C以下で減圧濃縮した後, 窒素ガスを吹き付け, 完全に溶媒を除去した. この残留物に 0.1 mol/L 塩酸 2 mL を加えて, 超音波処理したものを精製溶液とした.

3) 誘導体化

0.2 mol/L ホウ酸緩衝液(pH9.0) 2 mL に精製溶液(標準溶液) 50 µL を添加し, ボルテックスミキサーにてよく攪拌した後, 0.3 %フルオレスカミン-アセトン溶液 200 µL を加え, ボルテックスミキサーにて 30 秒間攪拌した. 得られた液を 0.45 µm フィルターでろ過したものを試験溶液とした.

結果および考察

1. 誘導体化条件の検討

食品衛生検査指針¹⁾ に示されたヒスタミン分析法^{4) 5)} (以下, 個別法) を参考に, 誘導体化条件を検討したところ, ガラス容器内で誘導体化反応を行うと, フルオレスカミンの添加量等の条件を変更しても一部アミンの AREA 値がばらついた. そこで, 5 種アミン混合標準液(50 µg/mL) の誘導体化操作の際に, ガラス製容器を使用した場合と, ポリプロピレン(PP) 製容器を使用した場合の AREA 値を比較した(表 2). その結果, ガラス容器でばらつきが大きかった Put, Spd, Cad が, PP 製容器を用いると大きなばらつきはなく, AREA 値もガラス製容器で反応させた場合と比較し大きくなった. 以上のことから, 誘導体化は PP 製容器で実施することとした. なお, PP 製容器を用いた場合, 個別法で示されている条件で 5 種アミンの誘導体化が十分可能であったため, その他の条件は個別法に準じた.

表 2 誘導体化時にガラス製容器を使用した場合とPP製容器を使用した場合の比較(n = 3)

	Him	Tyr	Put	Spd	Cad
ガラス製容器使用時のAREA値のRSD(%)	1.1	1.1	7.4	15.6	9.9
PP製容器使用時のAREA値のRSD(%)	1.4	1.4	0.8	1.7	0.7
ガラス製容器のAREA値 / PP製容器のAREA値	96.9	97.4	89.2	58.2	87.5

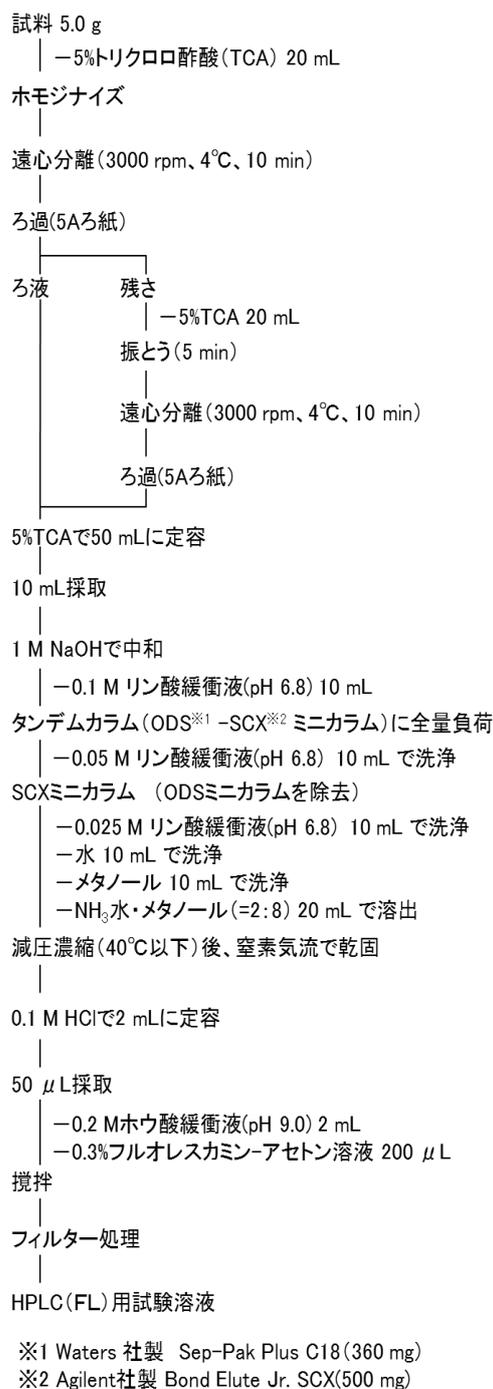


図 2 試験溶液の調製方法

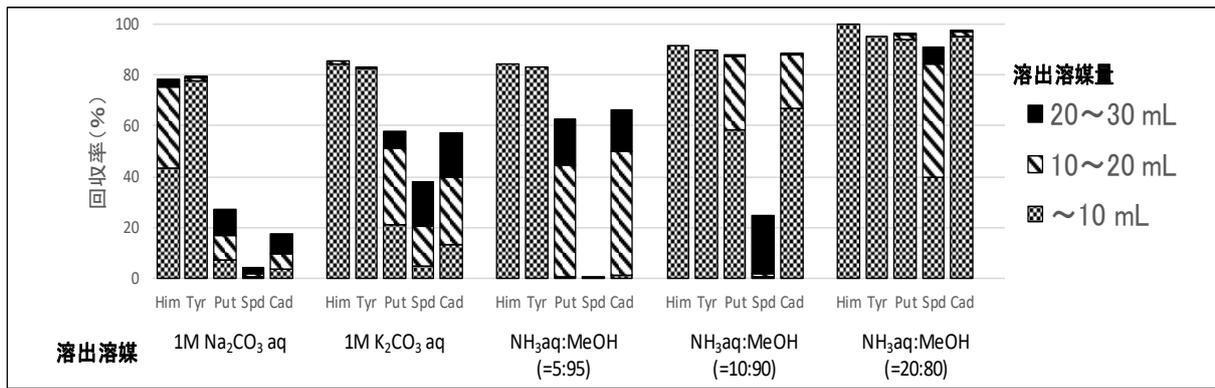


図3 各溶出溶媒によるカラム回収率の結果

2. 検量線および定量下限値

本誘導体化および測定条件にて、1~200 µg/mL の範囲で調製した混合標準溶液を測定したところ、アミン5種ともに決定係数 0.99 以上の良好な直線性を示した。また、検量線の最低濃度である 1 µg/mL において、各成分ともに $S/N \geq 10$ を満たしたことから、アミン5種の定量下限値を 1 µg/mL (試料中濃度 2 µg/g) とした。

3. 精製条件の検討

個別法で用いられている ODS ミニカラムの下部に SCX ミニカラムを連結したタンデムカラムを本法でも採用し、5種アミン全てを溶出できる最適な溶出液及びその溶媒量を検討した。0.05 mol/L リン酸緩衝液で希釈した 5種アミン混合標準液 (10 µg/mL) 10 mL をタンデムカラムに負荷、洗浄後、各種溶出液を 10 mL ずつ注入した時のカラム回収率の結果を図3に示した。今回検討した中で、最も良好に5種アミンを溶出できたのは20%アンモニア水含有メタノール溶液を用いた時で、溶媒量 20 mL でカラム回収率は 84.2~100.1%であった。Spd は、溶媒量 20 mL ~30 mL でも若干量の溶出が確認されたが、操作性を考慮し、溶出液には20%アンモニア水含有メタノール溶液を 20 mL 使用することとした。

3. 添加回収試験

マグロ、サバおよびイワシ丸干しを対象に、5種混合標準液を 100 µg/g 相当となるよう添加し、無添加試料と併せて試験溶液の調製方法に従い、回収試験を実施した。その結果、表3に示したとおり、全ての試料で5種のアミンが良好な回収率となった。

また、無添加試料から定量を妨害するようなピークは確認できず (図4)、本法は魚介類の検査に利用できると考えられた。

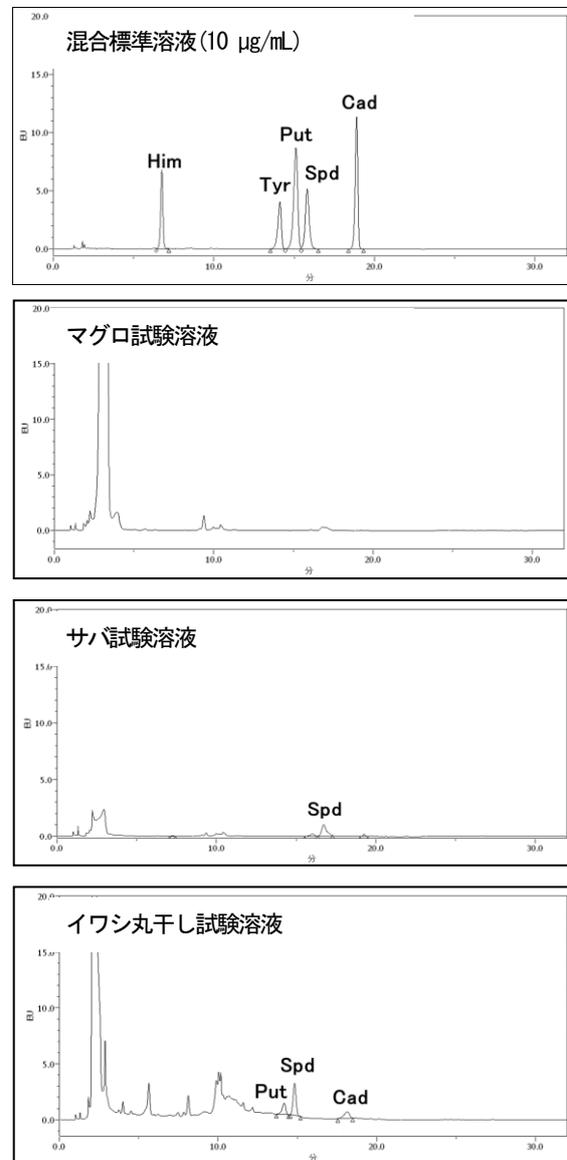


図4. 標準液および試験溶液のクロマトグラム

表3. 不揮発性アミンの添加回収試験結果 (n = 5)

試料	回収率 (%) (RSD (%))				
	Him	Tyr	Put	Spd	Cad
マグロ	91.6 (2.9)	78.7 (7.9)	85.9 (4.3)	80.0 (8.3)	86.5 (4.2)
サバ	92.3 (1.7)	89.3 (5.0)	89.6 (3.5)	86.0 (1.9)	89.3 (4.4)
イワシ丸干し	89.6 (1.7)	88.4 (3.4)	87.5 (1.3)	77.2 (2.7)	87.4 (1.5)

表4. 食中毒喫食残品の不揮発性腐敗アミンの測定結果 (mg/100 g)

	Him	Tyr	Put	Spd	Cad
喫食残品 (マグロカツのみ)	260	3.3	0.8	0.5	13
マグロカツ半製品 A	230	3.3	0.5	0.5	14
マグロカツ半製品 B	230	3.4	0.5	0.5	9.5
マグロカツ半製品 C	36	0.6	Trace	0.3	1.5

4. 食中毒事例喫食残品の不揮発性腐敗アミン含有量

食中毒事例の喫食残品であるマグロカツおよび販売店等で保管されていたマグロカツ半製品について、本法を用いて、不揮発性腐敗アミンの含有量を測定した結果を表4に示した。喫食残品および半製品の全てから高濃度の Him が検出され(36 ~260 mg/100 g)、他の不揮発性腐敗アミンも Him より低濃度であるが検出された。

ま と め

今回、マグロ、サバ及びイワシ丸干しについて、フルオレスカミン誘導体化法を用いた5種不揮発性腐敗アミン迅速一斉分析法を検討した。添加回収試験の結果は良好であり、本法は魚介類の検査に適用可能であると考えられた。

参 考 文 献

- 1) 厚生労働省監修：食品衛生検査指針 理化学 2015, 日本食品衛生協会 (東京), 784-795, 2015
- 2) 竹内浩, 他：固相抽出を用いた食品中不揮発性アミン類分析法の検討, 三重保環研年報, 14, 41-45, 2012
- 3) 久保田晶子, 他：フルオレスカミン誘導体化 HPLC 法による食品中の不揮発性アミン分析法, 食衛誌, 60, 61-67, 2019
- 4) 栗津薫, 他：タンデム固相抽出を用いた魚肉中ヒスタミン分析法の検討, 食衛誌, 52, 199-204, 2011
- 5) 菊地博之, 他：フルオレスカミン誘導体化 HPLC 法による魚および水産加工品中のヒスタミン分析の性能評価, 食衛誌, 53, 121-127, 2012

植物性自然毒一斉分析法の検討

高井靖智, 山本道方*¹, 河島眞由美*², 桑田真里, 新宅沙織, 樋下勝彦, 坂口勝規*³

Simultaneous Determination of phytotoxins

Takai Yasutomo, Yamamoto Masamichi*¹, Kawashima Mayumi*², Kuwata Mari, Shintaku Saori,
Hinoshita Katsuhiko and Sakaguchi Katsunori*³

キーワード: 植物性自然毒, 液体クロマトグラフタンデム質量分析装置, 液体クロマトグラフ 四重極
飛行時間型質量分析装置

Key Word: phytotoxin, LC-MS/MS, LC-Q/TOF

はじめに

自然毒による食中毒は, 食中毒全体の発生件数に占める割合は低い¹⁾が, 症状が重篤化しやすいため, 食中毒が発生した場合, 有効な治療法の決定および被害拡散防止の観点から, 早急な原因物質の特定が必要となる。しかし, 自然毒は多岐にわたり, 形態観察による原因食品の同定が困難な事例も多いため, 事前にできる限り網羅的な測定を可能とする検査体制を整備しておくことが重要となる。

その中でも, キノコや高等植物 (植物性自然毒) による食中毒は, 死亡事例が毎年のように発生していることもあり^{1) -3)}, 近年一斉分析法が数多く報告されている^{4) -8)}。

そこで今回, 当センターでも植物性自然毒による食中毒に迅速に対応することを目的に, LC-MS/MS を使った 23 成分一斉試験法の検討を行った。また, 今回検討した LC-MS/MS 法で対象とした 23 成分以外の自然毒で標準品等が確保出来ない場合を想定し, 高分解能を有する LC-Q/TOF を使って未知成分分析の可能性を検討したところ, 若干の知見が得られたのであわせて報告する。

実験方法

1. 試料

市販のニラ, ゴボウ, シイタケ, ジャガイモ

2. 試薬

1) 標準品

(1) 標準品

α -アマニチン, β -アマニチン, ファロイジン, アトロピンおよびリコリンはシグマアルドリッチ製, イルジンSおよびスコポラミンは林純薬製, アコニチン, メサコニチン, ヒパコニチン, コルヒチン, デメコルシン, ガランタミン, ガランタミノン, ククルピタシンB, α -ソラニン, ジオスシン, ジオスゲニン, ジェルビン, ベラトラミンおよびシクロパミンは富士フィルム和光純薬製, ジェサコニチンは三和生薬製, α -チャコニンはフナコシ製を使用した。

(2) 標準溶液

各標準品をメタノールで溶解・希釈後混合し, メタノールを加え 500 ng/mL の 23 種混合標準溶液を調製した。混合標準溶液を適宜希釈し, 10~200 ng/mL の検量線用標準溶液を調製した。

なお, 添加回収試験用の混合標準液は (アマニトキシン類 (α -アマニチン, β -アマニチン, ファロイジン) が他の標準品と比較し 10 倍量になるよう

衛生グループ *1 水質グループ *2 現県立こころの医療センター *3 現県動物愛護センター

調製したものをを用いた。

2) 溶媒

メタノールは富士フィルム和光純薬製 LC/MS 用を使用した。

3) フィルター

Millipore 社製 Millex-LH(0.20 μm)を使用した。

3. 装置条件

1) LC-MS/MS 条件

LC-MS/MS 条件を表 1 に、MRM 条件を表 2 に示した。

表 1 LC-MS/MS 条件

LC	: Agilent 1200 シリーズ
MS/MS	: Agilent 6460QQQ
分析カラム	: SUPELCO Ascentis Express C18 (2.1 mm × 100 mm, 2.7 μm)
カラム温度	: 40 °C
流速	: 0.25 mL/min
注入量	: 2 μL
移動相	: A液: 5 mM 酢酸アンモニウム水溶液 B液: メタノール
グラジエント条件 (B液)	: 5%(0 min)→70%(10 min)→100%(15-25 min) →5%(27-37min)
ドライガス温度	: 300 °C
ドライガス流量	: 10 L/min
シースガス温度	: 150 °C
シースガス流量	: 12 L/min
ネプライザ圧力	: 50 psi
キャピラリー電圧	: 3000 V

表 2. MRM 条件

成分名	含有植物例	MRM 条件		
		ESI	Q1	Q3 (定性)
α-アマニチン	ドクツルタケ タマゴテンクタケ	+	919.7	901.0
β-アマニチン		+	920.3	902.0
ファロイジン		-	787.3	743.3
イルジンS	ツキヨタケ	+	264.8	217.0
		+	241.7	201.0
アコニチン	トリカブト	+	646.2	586.0
メサコニチン		+	632.1	572.1
ヒバコニチン		+	616.2	338.1
ジェサコニチン		+	676.1	134.9
アトロピン		+	290.1	123.9
スコポラミン	ハシロドコロ	+	304.1	138.0
コルヒチン	イヌサフラン	+	400.0	358.1
デメルシン	グロリオサ	+	372.1	310.0
リコリン	スイセン	+	288.0	147.0
ガラタミン	タマダレ	+	288.1	213.0
ガラタミノン	ヒガンバナ	+	286.0	229.0
ククルビタンB	ヒヨウタン、ヘチマ	+	576.1	499.1
α-ソラニン	ジャガイモ	+	868.5	398.2
α-チャコニン		+	852.4	398.0
ジオスシン	カエデドコロ	+	869.5	253.1
ジオスゲン	ヒメドコロ	+	415.2	271.0
ジェルピン	バイケイソウ類	+	426.2	114.2
ベラトラミン		+	410.2	295.2
シクロバミン		+	412.3	109.2

2) LC-Q/TOF 条件

LC-Q/TOF 条件を表 3 に示した。

表 3 LC-Q/TOF 条件

LC	: AB SCIEX ExionLC AC
MS/MS	: AB SCIEX X500R
分析カラム	: SUPELCO Ascentis Express C18 (2.1 mm × 100 mm, 2.7 μm)
カラム温度	: 40 °C
流速	: 0.2 mL/min
注入量	: 2 μL
移動相	: A液: 0.05% 酢酸 B液: メタノール
グラジエント条件 (B液)	: 5%(0 min)→95%(30-40 min)→5%(40.01-50 min)
スプレー電圧	: 5500 V
イオン化法	: ESI(+)
測定モード	: SWATH® Acquisition

4. 試験溶液の調製

試料 1 g にメタノール 30 mL を加えホモジナイズした後、15 分間超音波抽出した。続いて、遠心分離 (4000 rpm, 5 min) 後、5 Aろ紙でろ過し、メタノールで 100 mL に定容したもの (希釈倍率 100 倍) を試験溶液とした。

結果および考察

1. LC-MS/MS 条件の検討

LC カラムとして、表面多孔性粒子を使った逆相カラム SUPELCO 製 Ascentis Express C18 を用い、移動相について検討したところ、5 mM 酢酸アンモニウム水溶液、メタノールを使用することで、23 成分を良好なピーク形状で測定することができた (図 1)。また、MSMS 条件については、可能な限り複数イオン (定量、定性イオン) を測定するようにした。

2. 検量線および定量下限値

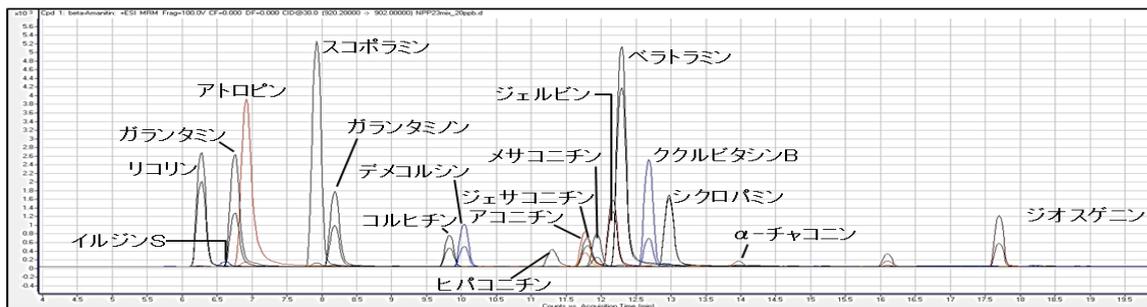
本測定条件において、10~200 ng/mL の範囲で調製した混合標準溶液を測定したところ、全成分ともに、決定係数 0.99 以上の良好な直線性を示した。また、ほとんどの成分の定量下限値 (S/N ≥ 10) は 10 ng/mL (試料中濃度 0.1 ng/g) となったが、アマニタトキシン類 (α-アマニチン, β-アマニチン, ファロイジン) は、20 ng/mL (試料中濃度 0.2 ng/g) で S/N ≥ 10 を満たした。

3. 添加回収試験

試験溶液の調製方法に従い、ニラ、ゴボウ、シイタケを対象に、混合標準液を 1 μg/g (アマニタトキシン類 3 種は 10 μg/g) 相当となるよう添加し、無添加試料と併せて回収試験 (n = 5) を実施した。結果を表 4 に示した。

分析対象成分 (23 成分) のうち、アマニタトキシン類 3 種およびジオスシンではばらつきが大きく、α-ソラニンの回収率がニラとシイタケで 120% を超えたが、おおむね良好な結果であった。なお、α-ソラニンと α-チャコニンについては、試料にジャガイモ (可食部) を用いて、添加回収試験 (希釈倍率 500 倍, 添加量 10 μg/g) を実施したところ、良好な結

18成分のクロマトグラム



感度が低い5成分のクロマトグラム (拡大)

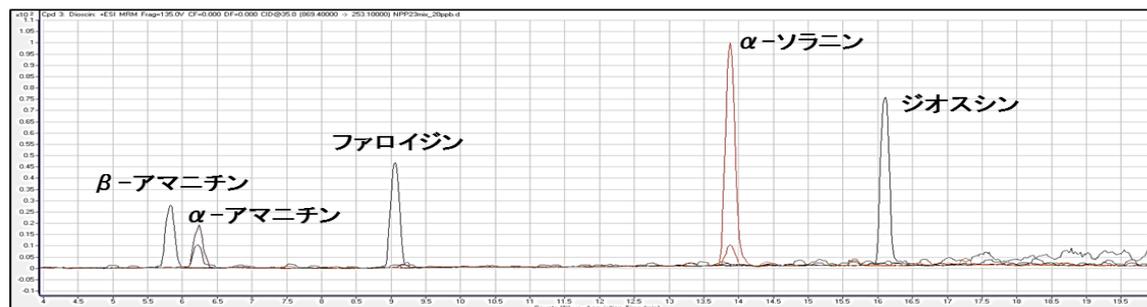


図1. 20 ng/mL標準液のクロマトグラム

表4. 添加回収試験結果 (n = 5)

	回収率(%) (RSD(%))			
	ニラ	ゴボウ	シイタケ	ジャガイモ
α-アマニチン	98.8 (31.8)	93.1 (14.4)	110.2 (22.9)	
β-アマニチン	84.5 (6.5)	83.1 (19.8)	70.9 (17.9)	
ファロイジン	104.2 (15.7)	89.7 (12.4)	90.6 (13.2)	
イルジンS	92.0 (9.9)	83.7 (8.8)	93.7 (6.7)	
アコニチン	90.3 (4.4)	91.5 (2.3)	92.6 (6.2)	
メサコニチン	89.3 (5.6)	87.8 (0.8)	89.3 (2.4)	
ヒパコニチン	92.4 (5.6)	91.3 (4.4)	94.7 (2.9)	
ジェサコニチン	89.2 (2.4)	88.3 (5.1)	89.4 (3.4)	
アトロピン	107.6 (2.1)	105.3 (2.7)	109.8 (1.8)	
スコポラミン	93.0 (2.6)	93.7 (1.8)	95.6 (1.7)	
コルヒチン	88.3 (5.9)	86.9 (2.8)	85.9 (3.0)	
デメコルシン	87.5 (3.3)	85.3 (3.5)	82.5 (1.3)	
リコリン	87.7 (1.9)	88.0 (3.1)	94.2 (2.6)	
ガランタミン	92.4 (1.1)	94.0 (1.5)	99.3 (1.4)	
ガランタミノン	91.6 (2.2)	93.2 (2.1)	96.9 (2.6)	
ククルピタシンB	91.8 (3.9)	91.6 (2.9)	96.7 (1.9)	
α-ソラニン	132.7 (8.9)	114.3 (9.4)	120.4 (8.3)	90.6 [※] (6.1)
α-チャコニン	101.5 (6.5)	91.2 (4.3)	99.7 (6.1)	80.8 [※] (8.3)
ジオスシン	104.8 (23.8)	89.7 (31.8)	97.2 (16.2)	
ジオスゲニン	76.1 (5.0)	83.3 (3.8)	80.5 (3.2)	
ジェルビン	93.1 (2.4)	91.3 (2.8)	93.8 (2.9)	
ベラトラミン	90.8 (1.2)	89.8 (1.7)	93.6 (2.4)	
シクロパミン	84.9 (3.7)	90.5 (1.6)	94.1 (2.9)	

※BL試料の含有量 (α-ソラニン 1.3 μg/g、α-チャコニン 1.4 μg/g) を減算した値

果が得られた。

4. 高分解能測定による未知成分分析の検討

精密質量の測定が可能なLC-Q/TOFを使って、未知成分同定の可能性を検討した。今回の検討では、模擬試料として、植物性自然毒では最も死亡事例が多いイヌサフランやグロリオサの球根等に含まれる毒成分コルヒチン（分子式： $C_{22}H_{25}NO_6$ ）を実際の含有量レベル（サンプル換算：0.2%）添加したゴボウを使用した。

試験溶液の調製方法（LC-MS/MS法と共通）に従い得られた溶液2 μ LをLC-Q/TOFに供し、SWATH[®] Acquisitionによる測定を行った。得られたトータルイオンクロマトグラム（TIC）で強度が高かったピークについて、プリカーサーイオンの精密質量から組成式を推定し、フラグメントイオンから絞り込んだ（図2）。その結果、最も可能性が高い物質の組成式として、コルヒチンの組成式が推定できた。

以上のことから、まだまだ検討は必要であるが、標準品が確保できない場合や健康危機事象への初期対応として、LC-Q/TOFが活用できる可能性を見出した。

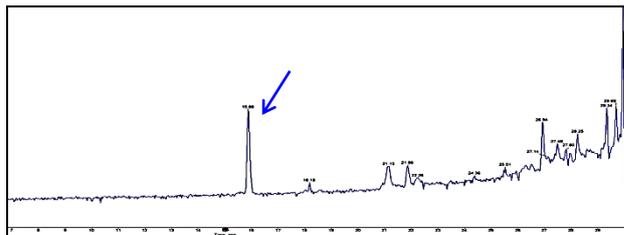
ま と め

今回、LC-MS/MSを使った23成分植物性自然毒の一斉試験法を確立し、また、標準等が確保できない場合でも、LC-Q/TOFを使用することで、自然毒を検出できる可能性を見出した。

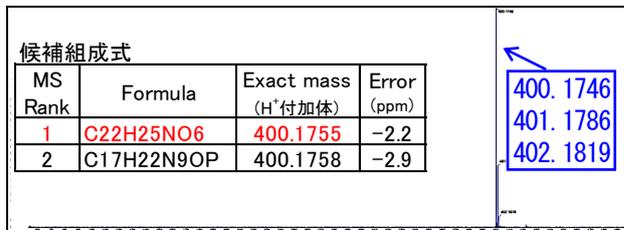
参 考 文 献

- 1) 厚生労働省ホームページ 食中毒統計資料
- 2) 登田美桜, 他: わが国における自然毒による食中毒事例の傾向 (平成元年~22年), 食衛誌, 53, 105-120, 2012
- 3) 登田美桜, 他: 過去50年間のわが国の高等植物による食中毒事例の傾向, 食衛誌, 55, 55-63, 2014
- 4) 村上太郎, 他: LC-MS/MSによる植物性自然毒の

① TICからピーク(RT15.88)を選択



② プリカーサーイオンの精密質量から組成式を推定



② フラグメントイオンから絞り込み

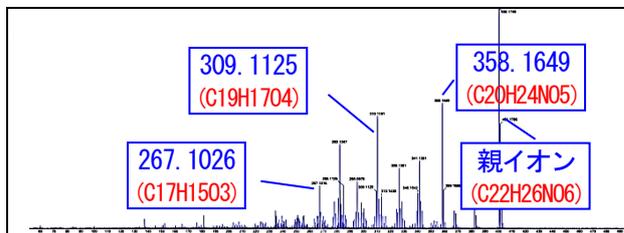


図2. 未知成分分析の流れ

迅速一斉分析法の検討, 大阪市立環科研報告, 79, 17-22, 2017

5) 山口奈穂, 他: LC/MS/MSによる植物性自然毒の一斉分析法の開発, 熊本県保健環境科研所報, 47, 48-55, 2017

6) 本田大輔, 他: LC/MS/MSによる有毒キノコ由来する毒成分の迅速一斉分析法の検討, 熊本県保健環境科研所報, 48, 33-40, 2018

7) 大内亜沙子, 他: LC-MS/MSによる植物性自然毒の多成分一斉分析法の検討, 宮城県保健環境センター年報, 37, 64-66, 2019

8) 南谷臣昭, 他: 植物性自然毒の多成分同時分析法の開発, 令和元年度厚生労働科学研究費補助金食品の安全確保推進研究事業 植物性自然毒による食中毒対策の基盤整備のための研究 研究分担報告書

LC-MS/MS を用いたシガトキシン類分析法の検討

高井靖智, 河島眞由美*¹, 桑田真里, 樋下勝彦, 坂口勝規*²

Analysis of Ciguatoxins by LC-MS/MS

Takai Yasutomo, Kawashima Mayumi*¹, Kuwata Mari, Hinoshita katsuhiko
and Sakaguchi Katsunori*²

キーワード：シガテラ, シガトキシン類, 液体クロマトグラフタンデム質量分析装置

Key Word: Ciguatera, Ciguatoxins, LC-MS/MS

はじめに

シガテラは、主に熱帯・亜熱帯のサンゴ礁海域に生息する魚類を原因とする食中毒で、自然毒による食中毒としては世界最大規模と言われている。日本では、南西諸島を中心に毎年発生しているが、最近、地球温暖化の影響から九州や本州でとれた魚を原因とする事例が相次いで発生しており、2007年には本県で釣ったイシガキダイが原因の食中毒も発生している。中毒症状としては、下痢、おう吐などの消化器系障害、知覚異常、筋肉痛などの神経系症状、脈拍数や血圧の低下などの循環器障害など多岐に渡るが、最も特徴的な症状は、ドライアイスセンサーションと呼ばれる温度感覚の異常である。致死率は低いものの、症状が長時間持続することも多い。

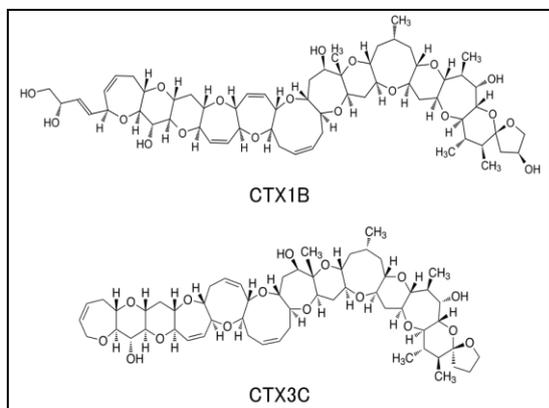


図1. CTX1BおよびCTX3Cの構造

この原因毒はシガトキシン(CTX)類で、20種以上の類縁体が確認されている。今回、その中で標準品が市販されている CTX1B および CTX3C (図1) を対象に LC-MS/MS を用いた分析法を検討したので報告する。

実験方法

1. 試料

市販のマダイ、マグロ

2. 試薬

1) 標準品

(1) 標準品

標準品には、富士フィルム和光純薬製の CTX1B および CTX3C (各 100 ng) を用いた。

(2) 標準溶液

各標準品をメタノールで溶解し 10 ng/mL に調製したものを適宜混合・希釈し、0.1~10 ng/mL の検量線用標準溶液を調製した。

2) 溶媒および試薬

アセトンおよびジエチルエーテルは富士フィルム和光純薬製特級、ヘキサンおよび酢酸エチルは富士フィルム和光純薬製残留農薬試験用、メタノールおよびアセトニトリルは富士フィルム和光純薬製 LC/MS 用 を使用した。1 mol/L 硝酸アンモニウム溶

液は、関東化学製 HPLC 用を使用した。

3) 固相抽出カラム

固相抽出カラムとして、GL サイエンス社製 InertSep FL-PR(500 mg) および GL サイエンス社製 InertSep PSA(200 mg)を使用した。

4) フィルター

Millipore 社製 Millex-LH(0.20 μm)を使用した。

3. LC-MS/MS 条件

表 1 に示した。

表 1. LC-MS/MS測定条件

LC	: Agilent 1200シリーズ
MS/MS	: Agilent 6460QQQ
分析カラム	: SUPELCO AcsentisExpress C18 (2.1×100 mm, 2.7μm)
カラム温度	: 40℃
流速	: 0.3 mL/min
注入量	: 5 μL
移動相	: A液 5mM HCOONH ₄ + 0.1%HCOOH aq B液 CH ₃ OH
グラジエント	: B液%; 79%(0 min) → 95%(10-12 min) → 98%(12.1-20 min) → 79%(21-29 min)
イオン化モード	: ESI(+)
ドライガス流速、温度	: 10 L/min, 300℃
ネブライザーガス圧力	: 50 psi
シースガス流速、温度	: 11 L/min, 400℃
キャピラリー電圧	: 4000 V
ノズル電圧	: 0 V
測定イオン CTX 1B	: (定量) 1133.6 [Na ⁺ 付加体] > 1133.6 [Na ⁺ 付加体]
CTX 3C	: (定量) 1045.6 [Na ⁺ 付加体] > 1045.6 [Na ⁺ 付加体]
	: (定性) 1023.5 [H ⁺ 付加体] > 1005.4 [H ₂ O脱離体]

4. 試験溶液の調製

試験溶液の調製方法を図 2 に示した。ある程度細切した試料 5.0 g にアセトン 15 mL を加え、ホモジナイズした後、10 °C、3000 rpm で5分間遠心分離し、上清を採取した。さらに、残留物にアセトン 15 mL を加え、振とう機にて5分間振とうした後、10 °C、3000 rpm で5分間遠心分離し、上清を採取した。得られた上清を合わせ 5 mL 以下に減圧濃縮した後、ジエチルエーテル 5 mL を加え、軽く振とうした後、静置後ジエチルエーテル層を採取した。さらに、残留物に同様の操作を行い、得られたジエチルエーテル層を採取した。合わせたジエチルエーテル層に窒素ガスを吹き付け、完全に溶媒を除去した後、90%メタノールに溶解し、n-ヘキサン 3 mL を加え液液分配し、ヘキサン層を除去する操作を2回繰り返した。得られた液を窒素気流化で乾固した後、酢酸エチル-メタノール(=9 : 1) 2 mL で溶解し、予め酢

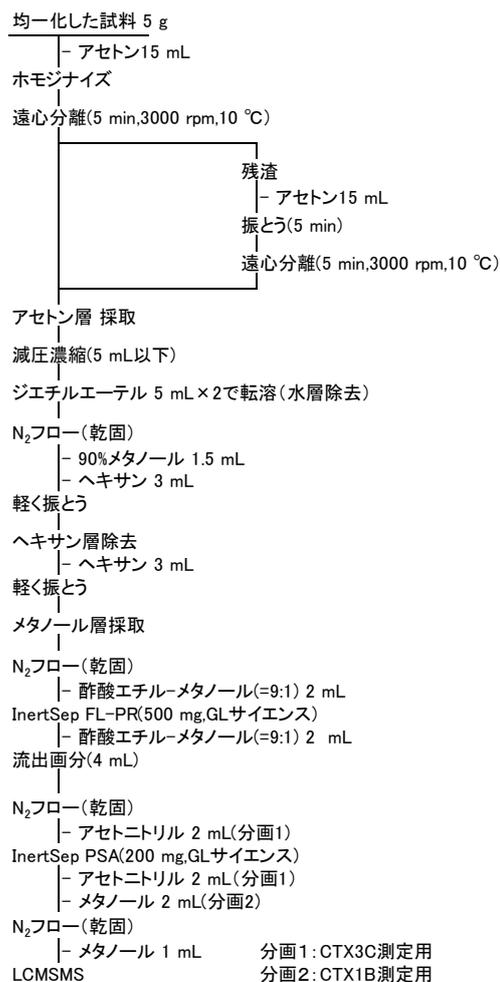


図 2. 試験溶液の調製方法

酸エチル-メタノール(=9 : 1) 8 mL でコンディショニングした InertSep FL-PR(500 mg)カラムに負荷した。さらに、酢酸エチル-メタノール(=9 : 1) 2 mL を加え、流出した液を全量採取した。流出液を窒素気流化で乾固した後、アセトニトリルで溶解した後、予めメタノール 3 mL 及びアセトニトリル 3 mL でコンディショニングした InertSep PSA(200 mg)に負荷し、アセトニトリル 2 mL を加え、流出した液を全量採取した(画分1)。さらに、メタノール 2 mL を加え溶出した液を採取した(画分2)。各画分を窒素気流化で乾固した後、メタノール 1 mL で溶解し、フィルター処理したものを試験溶液とした。

結果および考察

1. LC-MS/MS 条件の検討

購入した標準品の量がCTX1B, 3Cともに100 ngとごく少量であったため、通常より低濃度の2 ng/mLの標準液を用いて各種測定パラメーターを求めた。両成分の定量イオンには、プリカーサー、プロダクトイオンともにナトリウム付加体を選択し、CTX3Cについては、プロトン付加体（プロダクトイオンは水分子脱離体）も若干確認されたので、定性イオンとして測定することとした。

今回検討した条件（表1）において、CTX1Bは0.2～10 ng/mLの範囲で、CTX3Cは0.1～10 ng/mLの範囲で決定係数が0.99以上の良好な直線性が得られた。

2. 前処理条件の検討

CTX類は、魚肉中の含有量がppbレベル以下のごく微量で、しかも脂溶性であるため、脂質などの夾雑成分の影響が大きくなると予想された。そこで、與儀らの方法¹⁾を参考に、ヘキサン脱脂後、フロリジルカラムおよびPSAカラムによる精製を行うこととした（図2）。

また、最終溶液を画分1と画分2を混合すると、

CTX1Bに夾雑成分が重なることから、CTX1B用（画分1）とCTX3C用（画分2）に分けてそれぞれ測定することとした。

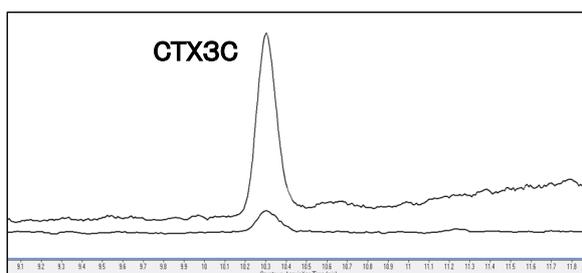
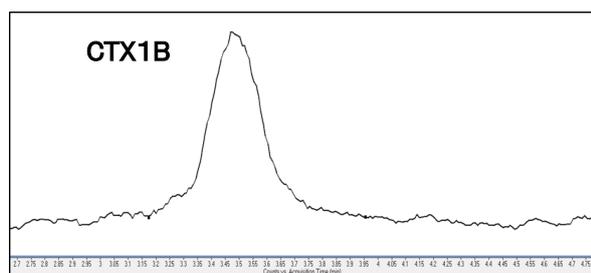
3. 添加回収試験

マダイおよびマグロを対象に、2種混合標準液を0.2 ng/g相当となるよう添加し、無添加試料と併せて試験溶液の調製方法に従い、回収試験を実施した。結果を表2に、標準液および添加試料（マダイ）のクロマトグラムを図3に示した。目的成分の妨害となるピークは検出されず、また両成分ともに回収率50%以上となり、健康危機管理事象発生時に本法が適用できる可能性が示唆された。

表2. シガトキシン類の添加回収試験結果

試料	回収率(%)	
	CTX1B	CTX3C
マダイ (n = 3)	62.4	76.9
マグロ (n = 2)	51.3	80.0

標準液 1 ng/mL



標準添加試料（マダイ）

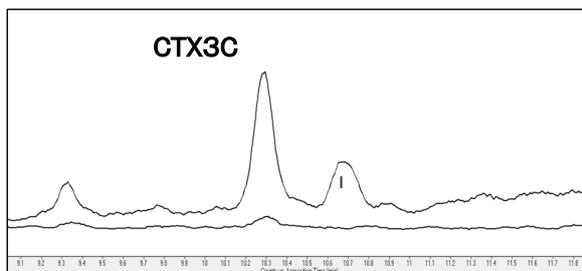
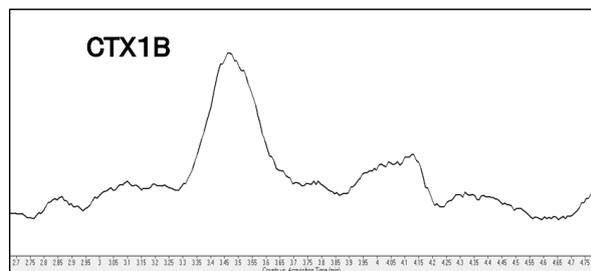


図3. 標準液（上）および標準添加試料（下）のクロマトグラム

ま と め

今回、CTX 類 2 種を対象とした分析法を検討した結果、夾雑成分の影響なく分析できる可能性を見出せた。今後、分析法の迅速性および回収率の向上、検討食品の追加、他のシガトキシン類の追加を検討していきたい。

参 考 文 献

- 1) 與儀健太郎, 他: 奄美大島・加計呂麻島におけるシガテラ原因魚の毒素性解析, 食衛誌, 54, 385-391, 2013

和歌山県におけるPM2.5汚染の地域的要因の解明について

(第Ⅱ型共同研究・光化学オキシダントおよびPM2.5汚染の地域的・気象的要因の解明より)

上野智子

Elucidation on regional factors of PM2.5 pollution in Wakayama Prefecture

Ueno Tomoko

キーワード：PM2.5, PMF

Key word：PM2.5, Positive Matrix Factorization

1. はじめに

近年、PM2.5濃度は様々な対策・取り組みによって全国的に改善傾向にある。しかし、環境基準¹⁾²⁾を超過している地域は、都市や瀬戸内沿岸部を中心に未だ存在し、この状況は和歌山県内でも見られている。これまでの研究により、PM2.5汚染は広域的要因と地域的要因に分けられ、広域的要因の主な原因はアジア大陸からの越境汚染であると推定されている³⁾。しかしながら、それ以外の地域的要因についてはバイオマス燃焼や周辺の工場地帯、付近の海域を航行する船舶など、複数の因子が絡み合っており、未だに不明点が多い。これらの因子の詳細を明らかにし、和歌山県のPM2.5汚染の現状を把握するため、Positive Matrix Factorization (以下、PMF法)を用いて発生源の推定を行い、この結果に、風向を組み合わせる各発生源の位置を推定するConditional Probability Function (以下、CPF法)を用いて検討を行った。

2. 調査方法

1) サンプルング地点

和歌山県内では、平成27年度から平成29年度

まで四季毎に図1の4地点にて調査を行った。ただし、地点③、④は隣接しているため同一とみなす。また、Ⅱ型共同研究PM2.5成分データ詳細解析グループ参加自治体(全国19地点)の観測結果も併せて解析した。



調査地点名	施設名	期間
① 湊	湊小学校	平成27年度春季～ 平成29年度冬季
② 小倉	小倉小学校	平成27年度春季～ 平成29年度冬季
③ 海南	海南市役所	平成27年度春季～ 平成29年度春季
④ 海南	日方小学校	平成29年度夏季～ 平成29年度冬季

図1. 調査地点

2) 調査期間

平成27年度～平成29年度の全国におけるPM2.5の成分測定を試料捕集期間付近(四季毎に14日

間)

3) 測定方法および解析方法

大気中微小粒子状物質成分測定マニュアル⁴⁾のとおり測定した。また、EPA PMF5.0 を用いてPMF法によるPM2.5の発生源と寄与割合を推定した。CPF法は発生源因子の寄与率が一定の閾値を超えた場合の風向の組み合わせによって各発生源の位置を推定するものである。風向のデータは常時監視局のデータ（1時間値）を使用し、下式で定義されるCPF値を計算した。閾値は各発生源因子の寄与率上位25%の場合とした。

$$CPF = m_{\Delta\theta} / n_{\Delta\theta}$$

$m_{\Delta\theta}$: 上位25%の風向 θ の回数

$n_{\Delta\theta}$: 風向 θ の回数

3. 結果及び考察

1) 考察と結果

(1) 和歌山県内3地点の解析

PMF法による発生源の推定にはPM2.5濃度、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Al、Ti、V、Cr、Fe、Ni、Zn、As、Pb、OC、ECの18成分を採用し、用いたデータ数は、504データ(14日×4季×3年×3カ所)である。各因子における成分の質量濃度および各成分における因子の相対比を図6に示す。抽出された6因子は、含まれる指標成分からその発生源

は、鉄鋼工業、道路粉じんと土壌、硝酸塩と塩化物、石炭燃焼、バイオマス燃焼、重油燃焼と推定された。

各地点の季節別寄与濃度の平均値を図2に示す。鉄鋼工業 (Factor1) は湊でのみ高くなった。道路粉じんと土壌 (Factor2) は春に高いため、黄砂の影響も考えられた。石炭燃焼 (Factor4) の寄与は年間を通して高く、また、各地点で寄与濃度に差がない。そのため、これは調査地点一帯を覆う広域的な汚染によるものと推測できた。バイオマス燃焼 (Factor5) は農繁期終了後である秋・冬に高くなり、重油燃焼 (Factor6) は春と夏に高くなった。地点別に見ると、工業地帯である湊と海南で小倉に比べて高く、現地の実情を反映していると言える。

推定された発生源のCPFプロットを図3に示す。鉄鋼工業 (Factor1) のCPFプロットは直近の湊において製鉄所の方向を示した。道路粉じんと土壌 (Factor2) のCPFプロットは国道や幹線道路の方向を示していた。石炭燃焼 (Factor4) のCPFプロットは特定の方向を示さない地点もあった。バイオマス燃焼 (Factor5) のCPFプロットは田畑や山間部方向を示した。重油燃焼 (Factor6) のCPFプロットは湊も海南も西の方角を示しており、船舶の寄港地点であるため、実情を反映した結果と言える。

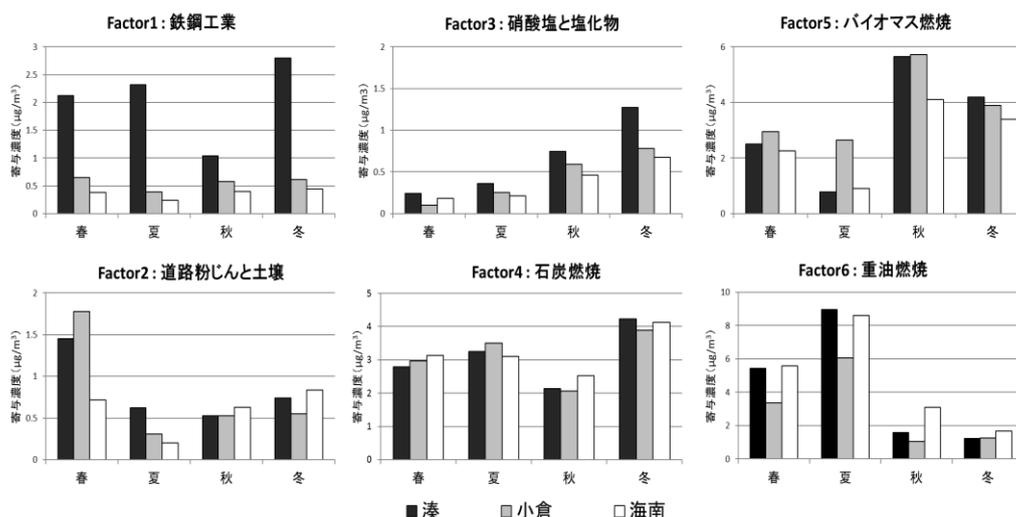


図2. 季節別発生源寄与濃度

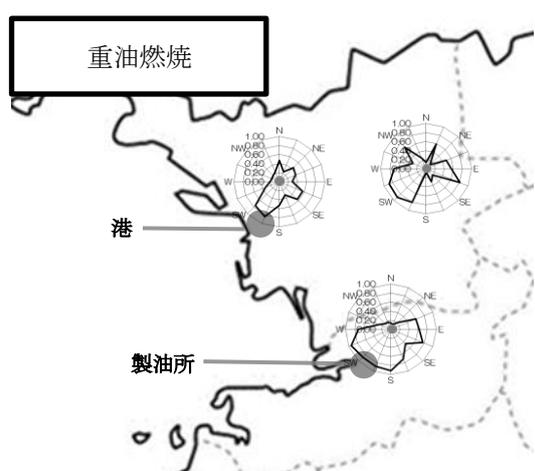
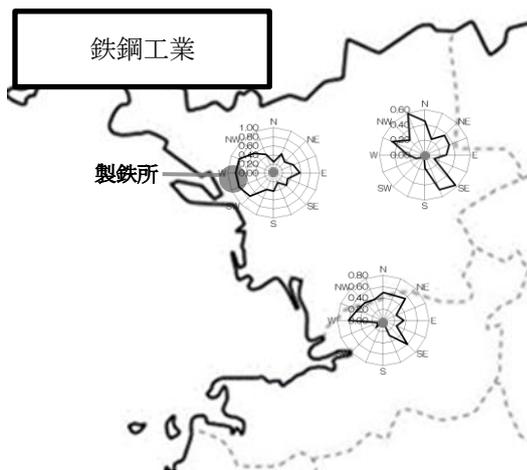


図3. CPFプロット (3地点解析)

(2) 重油燃焼因子の分離について

前述のPMF解析結果から重油燃焼因子は船舶由来の影響が考えられたが、解析地点数が少ないため、評価は難しい。そのためⅡ型共同研究グループ調査地点のうち、和歌山県と重油燃焼に起因する汚染状況が似ていると考えられる県外3地点を含めた計6地点で解析を行った。PMF法による発生源の推定にはPM_{2.5}濃度、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Al、Ti、V、Cr、Fe、Ni、Zn、As、Pb、OC、ECの18成分を採用し、用いたデータ数は、3年分1008データ(14日×4季×3年×6カ所)である。各因子における成分の質量濃度および各成分における因子の相対比を図7に示す。抽出された6因子は、含まれる指標成分からその発生源は、鉄鋼工業、道路粉じんと土壌、硝酸塩及び塩化物、石炭燃焼由来の硫酸塩、バイオマス燃焼及び海塩、重油燃焼由来の硫酸塩と推定される。重油燃焼の寄与濃度と各地点の入港船舶(対象船舶:総トン数5トン以上)の数⁵⁾を図4に示す。入港船舶数と重油燃焼寄与濃度の傾向は似ており、実情を反映していると考えられた。また、重油燃焼の和歌山県内各地点のCPFプロットは、前述と同様に船舶の寄港地点を示し、実情を反映した結果が得られた(図5)。

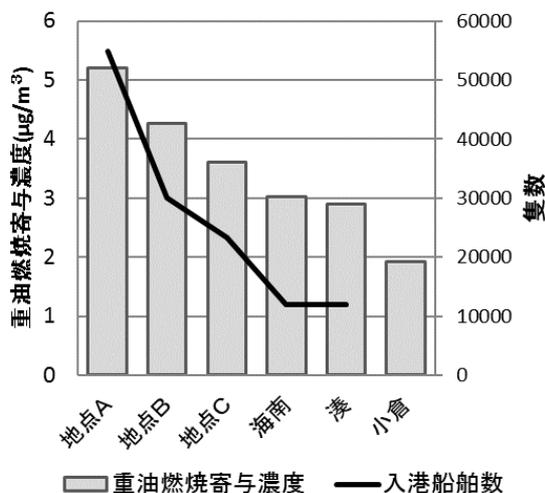


図4. 重油燃焼寄与濃度と入港船舶数

4. まとめ

PMF法を用いて発生源を推定したところ、和歌山県においてPM_{2.5}濃度が上昇する原因は、石炭燃焼に代表される広域的な汚染にバイオマス燃焼などの汚染が重なり、さらに瀬戸内海を航行する船舶による重油燃焼や鉄鋼工業といった局地的な汚染が積み上げられた結果と考えられた。また、CPFプロットは重油燃焼(船舶)、道路粉じんと土壌、バイオマス燃焼、鉄鋼工業において概ね発生源の位置とほぼ一致した。

文献及び脚注

- 1) 環境省, 微小粒子状物質による大気の汚染に係る環境基準の設定について(2009)
- 2) 環境省, 微小粒子状物質による大気の汚染に係る環境基準について(2009)
- 3) 環境省, 微小粒子状物質の国内における排出抑制策の在り方について(中間取りまとめ)(2015)
- 4) 環境省, 微小粒子状物質の成分分析 大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアル, <http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual.html>
- 5) 国土交通省港湾局, 2017年 港湾統計(年報)

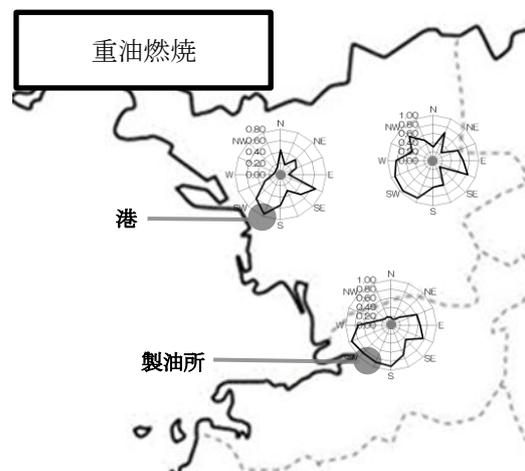


図5. CPFプロット(6地点解析)

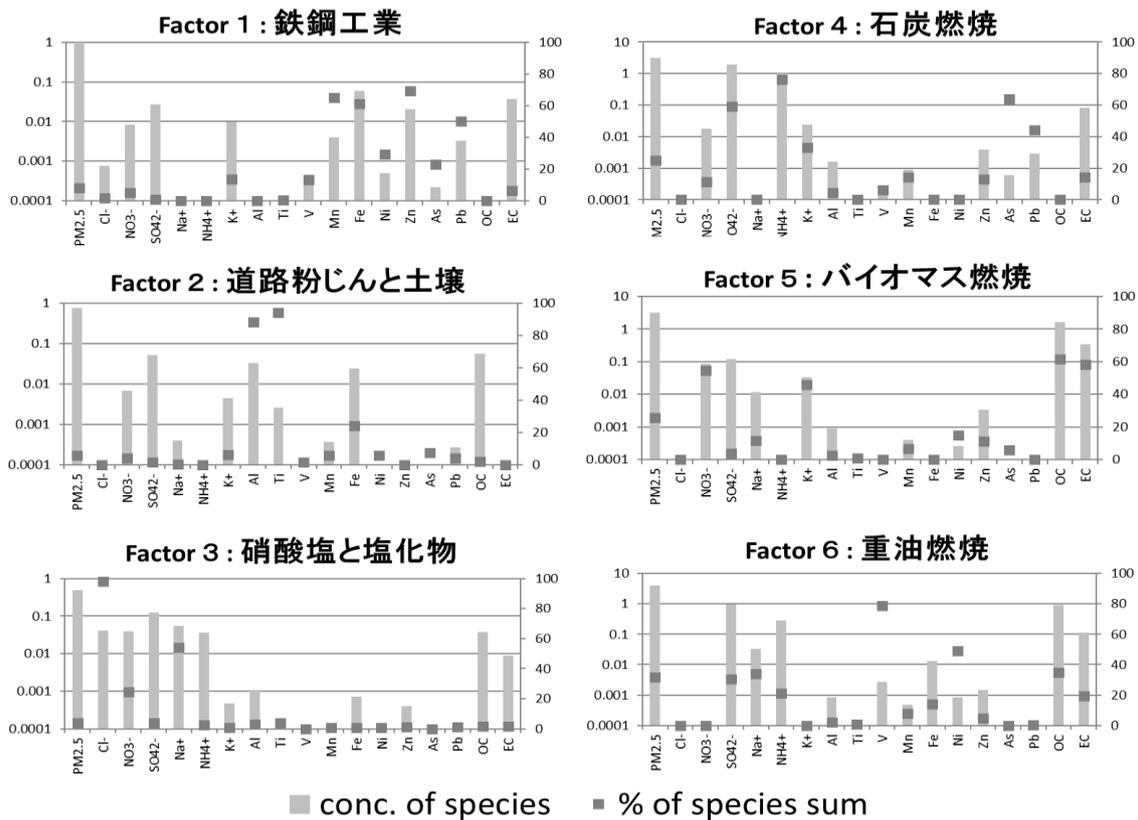


図6. PMF法で抽出された発生源プロファイル(3地点解析)

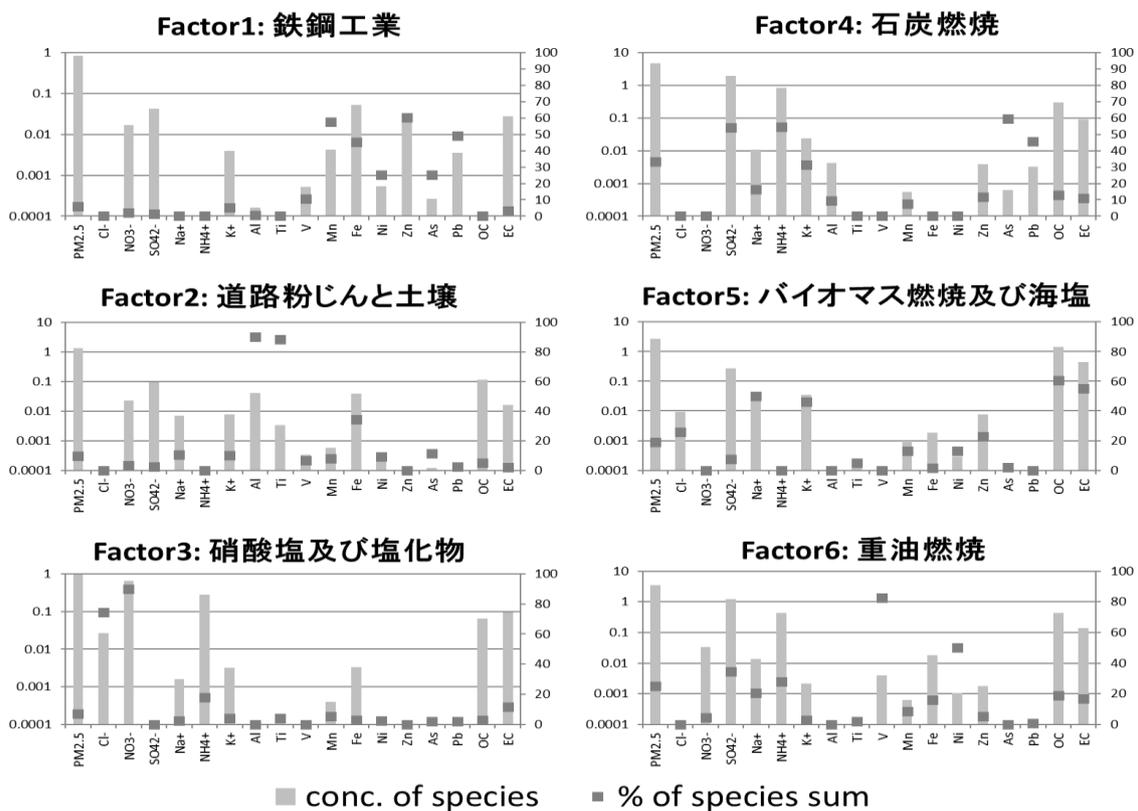


図7. PMF法で抽出された発生源プロファイル(6地点解析)

LC-MS/MS による底質中のアルキルアミンオキシドの分析法の検討

山本道方

Determination of Alkylamineoxide in Sediment by LC-MS/MS

Yamamoto Masamichi

キーワード：アルキルアミンオキシド, LC-MS/MS

Key Words : Alkylamineoxide, LC-MS/MS

はじめに

環境省の化学物質環境実態調査は一般環境中における化学物質の残留状況の把握を目的に実施され、その成果は化学物質によるリスクの把握や様々な施策に活用される。全国の地環研はこの調査に不可欠な環境試料の分析や分析法の開発において中心的な役割を担っており、当センターでは機器分析の習熟を目的に調査を受託し、環境危機事象等の問題に適切に対応できるよう、資質向上に取り組んでいる。

今回分析方法の開発を受託したアルキルアミンオキシド (AOs) (図1) は界面活性剤であり、洗剤等に使用され、環境中から検出されると予測される。生態系に対する影響が懸念されるため、国は化審法の優先評価化学物質に指定し、リスク評価を行う。ここで生態系に対するリスクは有害性と暴露量によって評価されるため、この暴露量を適切に評価できる分析法が必要となる。

アルキルアミンオキシドは分解性が良好と判断される物質¹⁾であり、環境試料の分析例として水質試料の場合、保存による濃度低減を抑制するため、アルコールによる保存処理が報告されている²⁾。一方、底質試料の場合、環境試料の保存を考慮した分析法はなく、このため底質中の残留実態を適切に

把握できない³⁾。そこで本研究では、測定対象を限定しないノンターゲット分析が可能であり、精密質量から組成式を絞り込むことが可能なLC-Q/TOFに着目し、アルキルアミンオキシド分解物を特定し、効果的な保存方法に適用することで、環境中の残留実態をより正確に把握できる分析方法の開発を目指した⁴⁾。

実験方法

1. 試薬及び器具

標準物質としては、Anatrace 製 AOC₁₀, AOC₁₂, AOC₁₄ 及び AOC₁₈ として東邦化学製ユニセーフ A-SM を用いた。

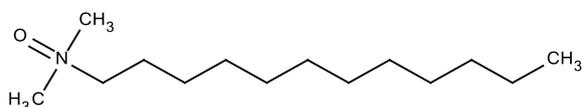


図1. アルキルアミンオキシド同族体群 (AOs) *
*AOC₁₀, AOC₁₂, AOC₁₄, AOC₁₈ (構造式はAOC₁₂を例示した.)

試薬は、富士フィルム和光純薬製の 4-メチルモルホリン *N*-オキシド (以下 NMO) (>96%) , メタノール (LC/MS 用) , アセトニトリル (LC/MS 用) , 28%アンモニア水 (試薬特級) , ギ酸 (LC/MS 用) , 酢酸アンモニウム (高速液体クロマトグラフ用) , *N,N*-ジメチル-*n*-ドデシルアミン (特級) を使用した。

精製水はヴェオリア・ジェネッツ製 PURELAB Chorus で精製したものを使用した。

固相カートリッジは Waters 製 Sep-Pak PS2 Plus Short Cartridge 300 mg 80 μm, Oasis MCX Plus Short Cartridge 225 mg 60 μm, Oasis HLB Plus Short Cartridge 225 mg 60 μm を用いた。

2. 環境試料の前処理方法及び試験液の測定方法

前処理方法はアンモニア/メタノールで抽出, 固相抽出カラムによる精製後, 定容したものを試験液とした (図 2)。

測定は LC-MS/MS を使用, MS は ESI-positive でイオン化, MRM モードで測定, LC は PEEK 系カラムを使用, グラジエント分析した (表 1)。

3. LC-Q/TOF による分解物の特定方法

底質試料 10 g (dry 換算) に標準物質 (AOs 各 10 μg) を添加後, 分析フロー (図 2) に従って処理を行い, 試験液を得た。無添加試料についても同様に処理した。

測定は LC-Q/TOF を使用, MS は ESI-positive でイオン化, MRMHR モード及び SWATH モードで測定した (表 2) 。 LC は PEEK 系カラムを使用, グラジエント分析した。

4. 保存方法の検討方法

底質試料 10 g (dry 換算) に標準物質 (AOs 各 500 ng) を添加した後, 保存処理し, 所定期間冷蔵保存 (4℃) 後, 分析フロー (図 2) に従って処理した。また, 底質試料 10 g (dry 換算) に標準物質 (AOs 各 100 ng) を添加した後, 保存処理せずに冷蔵保存することで, 保存処理の効果を検証した。

5. 分析方法のバリデーション

環境省の化学物質環境実態調査実施の手引き⁵⁾に従って評価した。

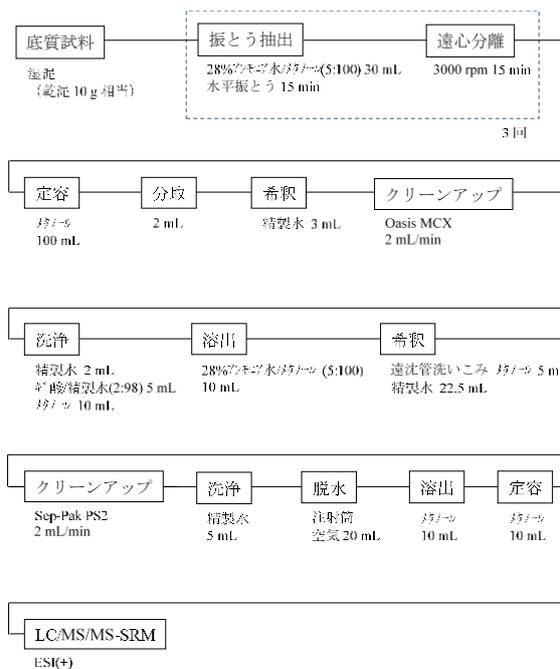


図 2. 分析フローチャート

* 「3. LC-Q/TOFによる分解物の特定方法」では *N,N*-ジメチルドデシルアミン抽出するため Oasis HLB を用いた。

表 1. LC-MS/MS装置及び測定条件

【LC 条件】	
使用機種	: Agilent 製 1100 series
使用カラム	: GL Sciences 製 UHPLC PEEK Column InertSustain C18 (3 μm 2.1×100 mm)
リテンションギヤップ用カラム	: 化学物質評価研究機構製 L-column2 ODS (100 mm × 2.1 mm, 3 μm)
移動相	: A : 0.1% ギ酸水溶液 B : アセトニトリル 0→15 min A:90→5 B:10→95 linear gradient 15→25 min A:B = 5:95 25→25.1 min A:5→90 B:95→10 linear gradient 25.1→40 min A:B = 90:10
流量	: 0.2 mL/min
カラム温度	: 40℃
注入量	: 2 μL
【MS 条件】	
使用機種	: AB Sciex 製 API3200
イオン化法	: ESI (Positive)
測定モード	: SRM (Selected Reaction Monitoring)
イオンソース	: Curtain Gas : 35 psi Collision Gas : 3 Ion Source Gas 1 : 70 psi Ion Source Gas 2 : 60 psi Ion Spray Voltage : 4500 V Temperature : 600℃
モニターイオン、ドリフト電圧(DP)、コリジョン電圧(CE)	
AOC ₁₀	: <i>m/z</i> 202.2>58.0, DP:56 V, CE:31 V
AOC ₁₂	: <i>m/z</i> 230.2>58.0, DP:56 V, CE:33 V
AOC ₁₄	: <i>m/z</i> 258.2>58.1, DP:61 V, CE:37 V
AOC ₁₈	: <i>m/z</i> 314.2>58.3, DP:76 V, CE:51 V

結果および考察

1. LC-Q/TOF による分解物の特定

標準添加試料, 無添加試料の抽出イオンクロマトグラムを比較した結果, 標準添加試料にのみ検出される未知成分を特定した (図3). TOFMS, MS/MS スペクトル (図4) において検出される精密質量 (214.2529) から推定される組成式は $C_{14}H_{31}N$ (214.25293) であることから, 未知成分はアルキルアミノキシドの還元体である *N,N*-ジメチルドデシルアミンと予測された. そこで標準添加試料と *N,N*-ジメチルドデシルアミンの抽出イオンクロマトグラムを比較した結果 (図5), リテンションタイムが一致し, 未知成分が *N,N*-ジメチルドデシルアミンであると同定された. 以上の結果, 底質の嫌氣的雰囲気下, 還元反応によってアルキルアミノキシドが *N,N*-ジメチルドデシルアミンに分解しており, このことから還元反応を抑制することで保存処理が可能であると推測された.

表2. LC-QTOF装置及び測定条件

【LC条件】	
使用機種	: AB Sciex 製 ExionA
使用カラム	: 化学物質評価研究機構製 L-column3 C18, 3 μ m 2.0 \times 150 mm METAL FREE
リテンションギャップ用カラム	: 化学物質評価研究機構製 L-column2 ODS (100 mm \times 2.1 mm, 3 μ m)
移動相	: A : 0.1% ギ酸水溶液 B : アセトニトリル
【MS条件】	
使用機種	: AB Sciex 製 X500R
イオン化法	: ESI (Positive)
測定モード	: MRMHR, SWATH
MRMHR	
イオンソース	: Curtain Gas : 35 psi CAD Gas : 3 Ion Source Gas 1 : 70 psi Ion Source Gas 2 : 60 psi Ion Spray Voltage : 4500 V Temperature : 600 $^{\circ}$ C
TOF MS ドリフト電圧(DP), コリジョン電圧(CE)	
測定範囲	: m/z 50 - 1000
DP	: 80 V
CE	: 10 V
SWATH	
イオンソース	: Curtain Gas : 30 psi CAD Gas : 7 Ion Source Gas 1 : 50 psi Ion Source Gas 2 : 80 psi Ion Spray Voltage : 5500 V Temperature : 350 $^{\circ}$ C
TOFMS ドリフト電圧(DP), コリジョン電圧(CE)	
測定範囲	: m/z 50 - 1000
DP	: 80 V
CE	: 5 V
MSMS ドリフト電圧(DP), コリジョン電圧(CE)	
測定範囲	: m/z 50 - 1000
DP	: 60 V
CE	: 35 V

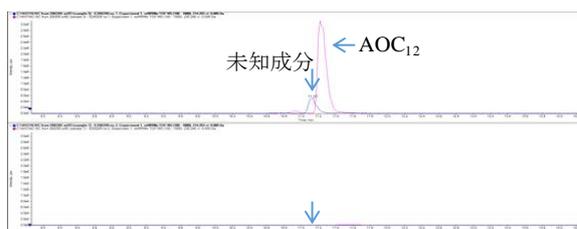


図3. 抽出イオンクロマトグラム*
上図: 標準添加試料, 下図: 無添加試料
* m/z 214.253 ($C_{14}H_{31}N$) 及び m/z 230.248 (AOC₁₂) の重ね書き, MRMHRモードで測定

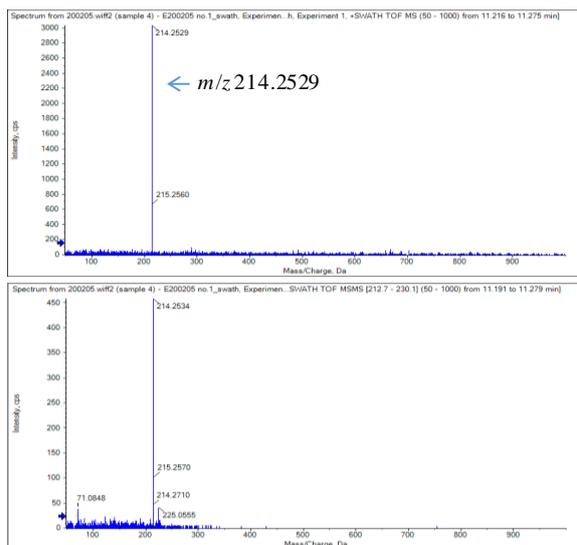


図4. 未知成分のマススペクトル*
上図: TOFMS, 下図: MS/MS
* SWATHモードで測定

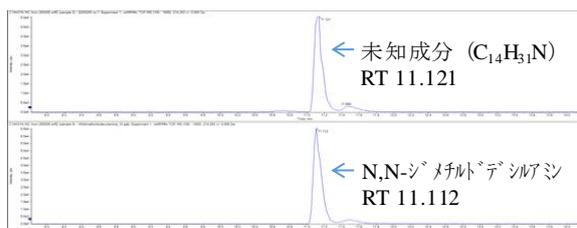


図5. 抽出イオンクロマトグラムによる溶出時間の比較*
(m/z 214.253)
上図: 標準添加試料,
下図: *N,N*-ジメチルドデシルアミン
* MRMHRモードで測定

2. 保存方法検討

保存性試験の結果を表3に示す。保存処理しない場合、底質中アルキルアミノキシドは経時的に濃度低減し、特に AOC₁₀ で顕著であった。さらに全体が嫌気状態の底質については速やかに濃度低減することから、嫌気的な環境試料からアルキルアミノキシドは検出されないものと予測される。

酸化剤として対象物質と同じアミノキシドを有する NMO (図6) により保存処理した結果を表4に示す。アミノキシドの経時的な濃度低減はなく、保存処理の効果が認められた。

NMO はアンモニアと組み合わせることで効果を発揮し、いずれか一方では効果が低下する(表5)。精製水は、30 mL の場合 精製水を遠心分離により除去する工程を要することで AOC₁₀ の回収率が低下するため、3 mL とした。

ただし、底質中 N,N-ジメチルドデシルアミンが存在する場合、NMO によりアミノキシドが複製するおそれがあるため注意が必要である。

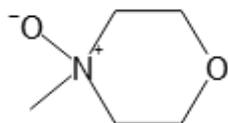


図6. 4-メチルモルホリンN-オキシド(NMO) 構造式

表3 保存性試験結果 (保存処理なし)

試料名	物質名	調製濃度 (ng/g-dry)	試験 数	検出濃度(ng/g-dry) (残存率(%)* ¹)		
				1日間	4日間	1週間
底質	AOC ₁₀	10	2	5.3 (53)	3.4(34)	3.0(30)
	AOC ₁₂	10	2	11 (114)	7.0(70)	6.6(66)
	AOC ₁₄	10	2	9.9 (99)	7.8(78)	7.7(77)
	AOC ₁₈	10	2	9.3 (93)	8.2(82)	8.1(81)
底質* ²	AOC ₁₀	10	2	-	-	-
	AOC ₁₂	10	2	3.3(33)	3.2(32)	3.8(38)
	AOC ₁₄	10	2	2.0(20)	1.8(18)	1.6(16)
	AOC ₁₈	10	2	-	-	-

*¹ 残存率(%): 調製濃度に対する保存後の検出濃度の割合

*² 全体が嫌気状態の底質を使用

表4. 保存性試験結果 (保存処理あり)

物質名	調製濃度 (ng/g-dry)	試験数	検出濃度(ng/g-dry) (残存率(%)* ²)		
			当日	4日間	11日間
AOC ₁₀	50	1	-	34 (68)	34 (67)
AOC ₁₂	50	1	-	36 (71)	34 (68)
AOC ₁₄	50	1	-	40 (79)	37 (73)
AOC ₁₈	50	1	-	35 (69)	36 (72)

*¹ 保存処理としてNMO 3 g, 28%アンモニア水1 mLを精製水3 mLに溶解させたものを添加した。

*² 残存率(%): 調製濃度に対する保存後の検出濃度の割合

表5. 酸化剤検討結果*¹

#	酸化剤			残存率(%)* ²			
	NMO	28% アンモニア水	精製水	AOC ₁₀	AOC ₁₂	AOC ₁₄	AOC ₁₈
1	3 g	1 mL	3 mL	68	71	79	69
2	3 g	1 mL	30 mL	40	71	78	72
3	3 g	-	30 mL	44	60	61	61
4	-	1 mL	30 mL	27	38	45	54

*¹ 残存率(%): 調製濃度に対する保存後の検出濃度の割合

*² 精製水30 mLの場合、所定期間冷蔵保存後遠心分離により上澄みを除去した後処理した。精製水3 mLの場合は、上澄みを除去しなかった。冷蔵保存期間は1~4日間とした。

3. 分析方法のバリデーション

今回開発した分析方法の精度を検証するためバリデーションデータを取得した。検量線については直線性が良好であった(図7-1, 7-2)。検出下限値は水質試料で最大 0.0035 µg/g-dry となり, それぞれ暴露量を適切に評価するための要求下限値である 0.014 µg/g-dry を満たした(表6)。環境試料を用いた添加回収試験の結果, 水溶性の AOC₁₀ から疎水性の AOC₁₈ まで良好な回収率が得られた(表7)。和歌山県内における環境試料(河川水)の分析例を図8に示す。AOs はいずれも MDL 未満であり, 検出されなかった。

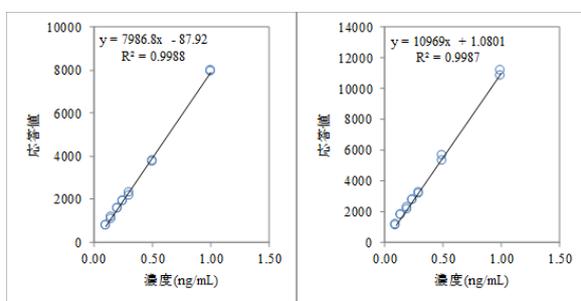


図7-1. 検量線
AOC₁₀ 0.10~1.0 ng/mL (左図), AOC₁₂ 0.10~1.0 ng/mL (右図)

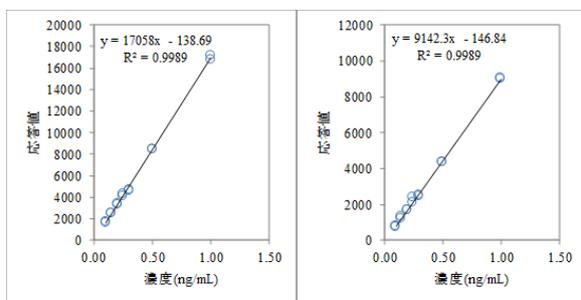


図7-2. 検量線
AOC₁₄ 0.10~1.0 ng/mL (左図), AOC₁₈ 0.10~1.0 ng/mL (右図)

表6. 分析法の検出下限値*

物質名	試料量 (g-dry)	分取*	最終液量 (mL)	MDL (µg/g-dry)	SQL (µg/g-dry)
AOC ₁₀	10	1/50	10	0.0016	0.0041
AOC ₁₂	10	1/50	10	0.0020	0.0051
AOC ₁₄	10	1/50	10	0.0016	0.0040
AOC ₁₈	10	1/50	10	0.0035	0.0091

* NMO 3 g, 28% アンモニア水 1 mL を精製水 3 mL に溶解させたもので保存処理した底質を使用した。

表7. 添加回収試験結果*

試料	試験数	添加量 (ng)	試料量 (g-dry)	検出濃度 (ng/g-dry)	回収率 (%)	CV (%)
AOC ₁₀	2	0.0	10	< 1.6	-	-
	7	100	10	9.53	95	4.3
AOC ₁₂	2	0.0	10	< 2.0	-	-
	7	100	10	10.8	108	4.7
AOC ₁₄	2	0.0	10	< 1.6	-	-
	7	100	10	10.3	103	3.9
AOC ₁₈	2	0.0	10	< 3.5	-	-
	7	100	10	9.01	90	10

* NMO 3 g, 28% アンモニア水 1 mL を精製水 3 mL に溶解させたもので保存処理した底質を使用した。

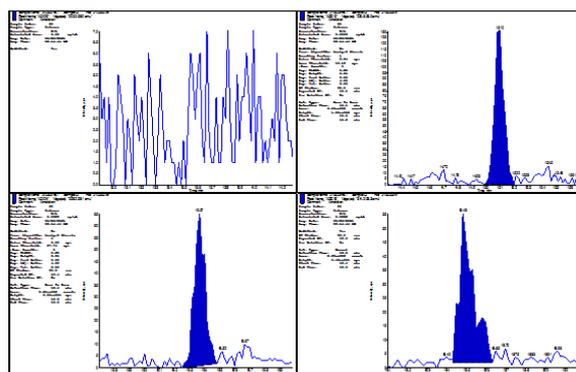


図8. 紀の川底質の測定結果 (MRMクロマトグラム) *
AOC₁₀ (左上), AOC₁₂ (右上), AOC₁₄ (左下), AOC₁₈ (右下)

* 保存処理せず処理した結果を示す。

まとめ

本検討では、LC-Q/TOFによるノンターゲット分析に着目、分解物を特定し、効果的な保存方法に適用することで、残留実態をより正確に把握できる分析法の開発を目指した。結果、LC-Q/TOFは分解物を特定するための極めて有効な手段であり、アルキルアミンオキシドの分解物としてN,N-ジメチルドデシルアミンを特定することで、保存による濃度低減は還元反応に起因するものと予測し、酸化剤により抑制できることを示した。

本分析法は、環境中のアルキルアミンオキシドの残留状況を把握する上で有用であると結論され、今後生態系に対する暴露量を適切に評価していくための分析法となるであろう。

文献

- 1) 通産省公報(1995.12.28)
- 2) 環境省：化学物質と環境 平成29年度化学物質分析法開発調査報告書(平成30年12月), p. 774-806.
- 3) 環境省：化学物質と環境 平成17年度化学物質分析法開発調査報告書(平成18年7月), p. III-327-III-337.
- 4) 環境省：化学物質と環境 令和元年度化学物質
- 5) 分析法開発調査報告書(令和3年1月), 印刷中.
環境省：化学物質環境実態調査実施の手引き(平成28年3月)

底生動物相を用いた河川環境の変遷調査－左会津川水系－

山東史典

Investigation of river environment transition by the benthic fauna -the Hidariaizu River-

Sando Fuminori

キーワード：和歌山県，左会津川，右会津川，底生動物，指標生物

Key Words：Wakayama Prefecture, the Hidariaizu River, the Migiaizu River, Benthic Animals, Index Organism

はじめに

底生動物による生物学的評価法は河川の水質の汚濁状況だけでなく、周辺の河川環境も視野に入れた総合的な評価方法として重要視されている。また、生物の出現状況が水質の評価となるため、一般の方にも解りやすい指標として用いることができる。和歌山県では平成6年度から平成16年度まで、河川の保全・創造に関する検討を行う上で基礎となる底生動物の生態系に関するデータの取得と底生動物による水質評価を目的とした調査研究「底生動物相を用いた河川の水質評価」を実施してきた。和歌山県において、20年以上にわたり良好な河川環境が維持されていることを確認すること、および県内の豊かな自然を通じて地域住民に環境への関心をもってもらうことを目的として、第2次調査を実施し、平成10年度に実施した底生動物による左会津川水系の水質評価¹⁾との比較を行った。

調査方法

1. 調査時期

調査は、令和2年6月24日（1回目）、令和2年11月24日（2回目）及び令和3年4月16日

（3回目）の計3回実施した。

2. 調査地点

調査地点を図1に示した。左会津川の上流より松崎橋（St. 1）、隧道橋（St. 2）、右会津川の園原（St. 3）、左会津川と右会津川の合流地点の高雄大橋（St. 4）の4地点で全て同一地点にて調査を行った。松崎橋（St. 1）は森林に囲まれた地域、隧道橋（St. 2）及び園原（St. 3）は住宅が疎らに存在する地域、高雄大橋（St. 4）は市街地であった。なお、左会津川は環境基準類型（河川の部）A類型に指定されている。



図1. 左会津川水系の調査地点

3. 理化学的環境要因調査

底生動物の採集と同時に現地調査および河川水を採水し、分析を行った。現地調査については、気温、水温、流水幅、水深、流速を測定した。理化学試験として、pH、BOD、COD、SS、DO、電気伝導率、全窒素、全リン、全亜鉛について分析した。なお、全亜鉛は今回の調査のみ測定を行っている。

4. 底生動物の採取と同定方法

採取方法は環境省の水生生物による水質評価法マニュアル²⁾に従い実施し、同定・分類は河川生物の絵解き検索³⁾及び日本産水生昆虫検索図説⁴⁾を使用し、可能な限り種まで同定を行った。また種の同定・分類が困難な場合は属、科でとどめ、便宜上それらを1種類として取り扱うこととした。

5. 水質評価

水質評価は、日本版平均スコア法²⁾によるASPT値（平均スコア値）、Shannon Wienerの多様度指数、Pantle Buckの汚濁指数を用いて、当センター年報No.43⁵⁾に記載した方法で実施した。

ASPT値は水質の良し悪しを判定する評価法であり、1から10の値で表され、1に近いほど汚濁の程度が大きく、10に近いほど汚濁の程度が小さい河川と評価される。また、ASPT値は出現した生物科と科数に依存し、個体数は影響しないとい

う特徴がある。

綺麗な河川では多種多様な生物が存在するが、汚濁が進むにつれて汚濁に耐え得る生物のみが見られる環境となる。このように多様度指数は多種の生物にとって良い生息環境かどうかを数値化したものであり、値が小さいほど多様性は低く、大きいほど多様性が高いと判定される。

また、多様度指数は種数及び種の個体数に依存し、生物の種類は影響しないという特徴がある。

汚濁指数は1.0から4.0の値で表され、1.0～1.5を貧腐水性水域、1.5～2.5をβ-中腐水性水域、2.5～3.5をα-中腐水性水域、3.5～4.0を強腐水性水域の4つの階級で判定される。汚濁指数は生物の種類と、その出現頻度に依存する。それぞれの方法が、独自の特徴を持っているため、3種類の評価法により併せて評価した。

結果と考察

1. 理化学的環境要因

各調査地点の水質の分析結果は表1に示す。

1回目調査のSt.4においてBODが16mg/L検出され、A類型河川の環境基準（2mg/L）を超過した。その他の項目及び2回目調査、3回目調査の全項目においては環境基準に適合した。

表1. 左会津川水系の理化学的環境要因結果

調査時期	調査地点	気温 (°C)	水温 (°C)	流水幅 (m)	水深 (cm)	流速 (cm/s)	電気伝導率 (ms/cm)	DO (mg/L)	pH	BOD (mg/L)	COD (mg/L)	SS (mg/L)	全窒素 (mg/L)	全リン (mg/L)	全亜鉛 (mg/L)
令和3年度	St.1	15.5	14.4	3	40	82	0.084	10	6.7	0.6	1.0	<1	0.19	0.003	<0.001
	St.2	19.1	16.6	3	45	90	0.111	10	7.0	0.9	1.4	<1	0.65	0.020	<0.001
	St.3	19.0	15.5	6	30	156	0.094	10	6.9	1.1	2.0	<1	0.50	0.010	<0.001
	St.4	18.7	18.2	3	15	90	0.168	10	7.1	1.8	2.7	3	0.86	0.055	<0.001
令和2年度	St.1	26.9	20.4	5	15	68	0.083	8.6	6.8	<0.5	0.7	<1	0.14	0.011	<0.001
		19.3	14.9	5	30	60	0.089	9.6	7.1	0.5	0.6	<1	0.21	0.004	<0.001
	St.2	32.3	25.4	14	25	79	0.124	8	6.9	0.6	1.0	<1	0.69	0.017	0.001
		18.9	17.7	10	30	88	0.123	10	7.1	1.1	1.4	<1	0.90	0.021	<0.001
	St.3	29.8	25.4	13	15	58	0.101	8.4	6.9	<0.5	1.2	<1	0.45	0.010	<0.001
		18.7	16.2	15	25	85	0.112	10	7.2	0.9	1.2	1	0.53	0.006	<0.001
	St.4	29.3	27.9	16	19	79	0.173	8.4	6.9	1.6	1.6	4	0.52	0.038	0.002
		19.7	17.6	8	15	16	0.167	11	7.3	1.1	1.8	3	1.2	0.059	0.001
平成10年度	St.1	21.2	19.5	2	10~15	37	0.108	9.2	6.7	<0.5	1.0	<1	0.44	0.003	-
		11.5	12.0	2	10~15	20	0.128	11	6.5	<0.5	1.0	1	0.27	<0.003	-
	St.2	25.3	21.1	3	20~30	100	0.178	10	6.9	<0.5	1.4	1	2.0	0.012	-
		13.8	12.1	2	10~15	13	0.220	12	6.7	<0.5	1.2	4	1.2	0.012	-
	St.3	24.6	19.1	6	10~15	57	0.144	10	7.0	<0.5	1.0	<1	1.1	0.005	-
		11.7	11.6	5	10~15	15	0.192	11	6.5	<0.5	<0.5	<1	1.0	0.004	-
	St.4	23.6	20.2	20	10~20	38	0.227	10	6.9	0.8	2.2	4	1.8	0.036	-
		12.1	9.8	15	15~20	50	0.339	8.9	6.7	1.2	3.6	3	2.0	0.11	-

各地点の上段が1回目、下段が2回目の結果を示す。

2. 採集した底生動物数

今回の調査において、各調査地点で採集した底生動物数の比較を図2、今回の調査で採集した底生動物の出現種と個体数の詳細は表2に示す。

1回目調査の採集数が最も多い地点で21個体、最も少ない地点で4個体と非常に少なく、生物学的評価を行うにあたり、統計的に信頼性の低いデータになると判断したため、1回目調査の調査結果は評価対象外とした。

なお、1回目調査の底生動物が少なかった主な原因としては全調査地点の底生動物の採集数が少ないことから、採集時期によるものと思われる。

3. 水質評価

今回の調査の各調査地点における水質評価を表2に示す。

1) 平均スコア値 (ASPT 値)

平均スコア値の比較を図3に示した。今回の調査における左会津川水系の平均スコア値は2回目調査6.8~7.8、3回目調査6.7~7.9であった。St.1~St.3は、ヘビトンボ科、カワゲラ科など高得点の指標種が多く見られたことにより、7.5以上の値を示し、水質は「とても良好」であることが確認できた。St.4は、ブユ科、ユスリカ科（鯰なし）などやや得点の高い指標種が多く見られたことにより、6.5以上の値を示し、水質は「良好」であることが確認できた。平成10年度における左会津川水系の平均スコア値は1回目調査5.1~7.8、2回目調査4.6~7.9であり、St.1~St.3は平均スコア値7.5以上で「とても良好」であり、St.4は4.6、5.1と水質が「良好とはいえない」から「やや良好」を示す値であった。

以上より、左会津川水系全体でみると、今回の調査結果は平成10年度調査結果と比べ水質が良くなっていると考えられる。

2) 多様度指数

多様度指数の比較を図4に示した。今回の調査における左会津川水系の多様度指数は2回目調査

0.8~3.8、3回目調査1.5~4.1であった。平成10年度における左会津川水系の多様度指数は1回目調査1.7~3.1、2回目調査0.5~3.9であったことより、今回の調査結果と平成10年度調査結果を比較すると、今回のSt.1~St.3の調査結果は3.0以上の数値を示し、これは平成10年度の調査結果を上回っており、平成10年度より多様性が高いことを示した。また、今回のSt.4の調査結果は0.8、1.5であり、平成10年度の調査結果は1.7、0.5とほぼ同等の値であったため、平成10年度調査結果と比較して同等の多様性を示した。

以上より、左会津川水系全体でみると、今回の調査結果は平成10年度調査結果と比べ、多様性が高くなっており、より多種多様な生物が生育可能な水質となったといえる。

3) 汚濁指数

汚濁指数の比較を図5に示した。今回の2回目調査のSt.4は汚濁指数を算出するにあたり、算出可能な対象の底生動物数が11個体と少なく、信頼性の低いデータになると判断したため、今回は評価しなかった。今回の調査における左会津川水系の汚濁指数は2回目調査の結果は1.15~1.25、3回目調査の結果は1.10~1.75であり、St.1~St.3は1.5を下回ったため、貧腐水性水域、St.4は1.5を上回り、2.5を下回ったため、 β -中腐水性水域であると判定した。また、平成10年度1回目調査の結果は1.11~1.90、2回目調査の結果は1.09~2.36とSt.1~St.3は貧富水性水域、St.4は β -中腐水性水域であった。

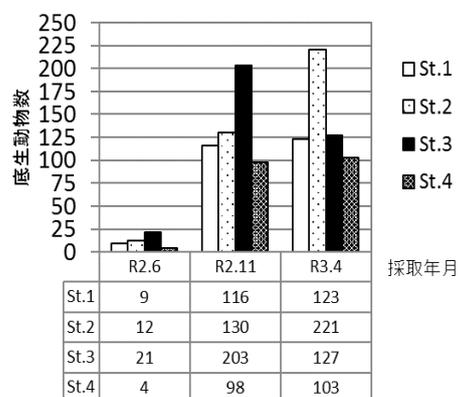


図2. 採集した底生動物数

表2. 左会津川水系の底生動物相と水質評価

底生動物相	スコア値	汚濁階級 指数	令和2年6月				令和2年11月				令和3年4月				
			St.1	St.2	St.3	St.4	St.1	St.2	St.3	St.4	St.1	St.2	St.3	St.4	
フタオカゲロウ科	8	*													
ヒメフタオカゲロウ属sp.		*						6	1						
ヒラタカゲロウ科	9	*							2		5				
ヒラタカゲロウ属sp.		1	1			2					2				
ヒラタカゲロウ属sp.		1		3					2						
ウエノヒラタカゲロウ		1											1		
エルモンヒラタカゲロウ		1	1					1			12	11	4		
ユミモンヒラタカゲロウ		1		1	2										
タニガワカゲロウ属sp.		1	1					5	4						
クロタニガワカゲロウ		1					1								
シロタニガワカゲロウ		1						2				2	2		
ミヤマタニガワカゲロウ		1									6				
コカゲロウ科	6	*													
コカゲロウ属sp.		1					13	10	6		1	2		1	
コカゲロウ属sp.		1					13	10	6						
ツシマコカゲロウ		1					4					3	6		
フタバコカゲロウ属sp.		1		1				2						1	
フタバコカゲロウ		1					4	17	4	2					
ミジカオフタバコカゲロウ		1		1					1						
マダラカゲロウ科	8	*	1	2	2				1		6	19	6	1	
エラブタマダラカゲロウ		2					4	2	4			5	2		
オオクママダラカゲロウ		1									1				
ミットゲマダラカゲロウ		1									1				
ヨシノマダラカゲロウ		1	2								21	74	32		
モンカゲロウ科	8	*													
モンカゲロウ属sp.		*							2						
フタスジモンカゲロウ		1											1		
シロイロカゲロウ科	8	2										1			
サナエトンボ科	7	*								2		1		5	
オナシカワゲラ科	6	*													
オナシカワゲラ属sp.		1							2	1					
カワゲラ科	9	*													
カワゲラ亜科		1													
トウゴウカワゲラ属sp.		1	2				24	2			3				
フタツメカワゲラ属sp.		1	1				1	16	7			3		5	
オオヤマカワゲラ属sp.		1							1						
ヒメオオヤマカワゲラ		1									1				
ミドリカワゲラ科	9	1								9					
ナベフタムシ科	7	1										1			
ヘビトンボ科	9	1			1		9	3	4		4	4	2		
ヒゲナガカワトビケラ科	9	*													
チャバネヒゲナガカワトビケラ		1								1					
イワトビケラ科	9	1													
<i>Plectrocnemia</i> sp. PA		1										1			
シマトビケラ科	7	*					8		7			1			
オオシマトビケラ		2					22	9	9		6				
コガタシマトビケラ		2					3		42		2	1	2		
ナガレトビケラ科	9	*		1											
ムナグロナガレトビケラ		1						7	10		2	21	1		
ヒロアタマナガレトビケラ		1							1						
ナガレトビケラ属sp.		1			5	1			4			1			
ヤマトビケラ科	9	*													
ヤマトビケラ属sp.		1			1		1	1	4		3	2	3		
ヒメトビケラ科	4	*												1	
エグリトビケラ科	8	*													
ニンギョウトビケラ		1			1	2									
ヒゲナガトビケラ科	8	*										1	1		
ヒラタドロムシ科	8	2												1	
ヒメドロムシ科	8	1													
ヒメドロムシ亜科		1			6	1	2	11	30		13	11	11	2	
ガガンボ科	8	1					7		16	1	4	3	7		
ウスバヒメガガンボ亜科		1									3	6	4	1	
ブユ科	7	1					1	23	18	7	15	9	4		
ユスリカ科(腹鰓なし)	6	*							15	71	86	5	39	24	69
アブ科	6	*			1		7		3		3		4		
ナガレアブ科	8	1									1		1		
カワニナ科	8	2			1				3			1			
ミミズ綱(その他)	4	*							1	1					
ヒル綱	2	3			2									2	23
サワガニ	8	1										1			
総個体数			9	12	21	4	111	130	274	98	123	221	127	103	
総科数			3	7	8	3	11	13	20	6	16	17	18	7	
総種数			7	9	8	3	16	18	30	6	26	23	24	8	
TS値(総スコア値)			-	-	-	-	86	99	151	41	125	134	137	47	
ASPT値(平均スコア値)			-	-	-	-	7.8	7.6	7.6	6.8	7.8	7.9	7.6	6.7	
多様度指数			-	-	-	-	3.4	3.6	3.8	0.8	4.1	3.3	3.7	1.5	
汚濁指数			-	-	-	-	1.25	1.15	1.21	1.00	1.10	1.14	1.15	1.75	
水質判定			-	-	-	-	OS	OS	OS	-	OS	OS	OS	β -ms	

-: 評価しない OS: 貧腐水性水域 β -ms: β —中腐水性水域

以上より、会津川水系全体でみると、今回の調査結果は平成10年度調査結果と比べ、同等の水質が維持されていると考えられる。

まとめ

今回の調査におけるASPT値、多様度指数及び汚濁指数の3種類の生物学的評価法を用いた左会津川水系全体の総合的評価は平成10年度と比較して変化している点は全て良い方向に変化していることから、左会津川水系の水質が改善され、良好な状態が長期的に保たれていること、そして多種多様な生物が生息可能な環境となり、より自然に近い河川環境になっていることを確認できた。

文 献

- 1) 猿棒康量他：底生動物相を用いた河川の水質評価-左会津川水系-, 和衛公研年, 45, 49-52, 1999
- 2) 環境省水・大気環境局：水生生物による水質評価法マニュアル-日本版平均スコア法-, 2017
- 3) 環境省水・大気環境局：河川生物の絵解き検索, 2017
- 4) 川合禎次編：日本産水生昆虫検索図説, 東海大学出版会(東京), 1985
- 5) 猿棒康量他：水生生物による日高川水系の水質評価, 和衛公研年報, 43, 80-86, 1997

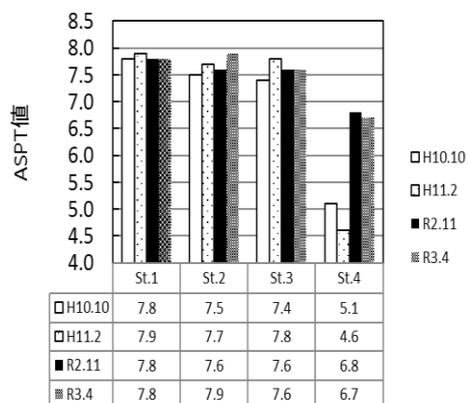


図3. 平均スコア値の比較

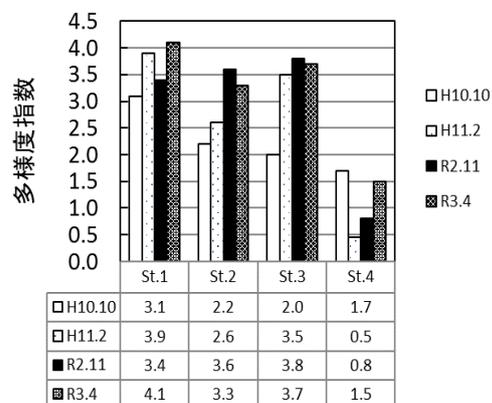


図4. 多様度指数の比較

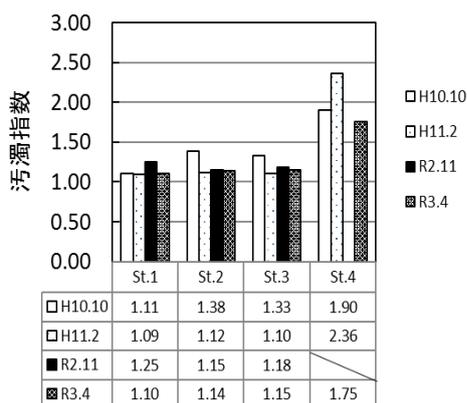


図5. 汚濁指数の比較

南部川水系古川水域の実態調査

吉村暢浩*1, 山東史典, 桶谷嘉一*2, 山本道方, 新田伸子

Surveys of the Furukawa River water area

Yoshimura Nobuhiro*1, Sando Fuminori, Oketani Yoshikazu*2, Yamamoto Masamichi and Nitta Nobuko

キーワード：古川, 環境基準, 発生負荷量, 汚濁負荷量

Key Words : the Furukawa River, environmental standard, generation load, pollution load

1. はじめに

古川(全長約 4.5km, 流域面積約 10 km²)は, 南高梅の生産地として有名なみなべ町を流れており, 南部川の支流である。下流の河口付近にある古川橋が環境基準点(環境基準 B 類型)に指定されており, 水質は BOD (生物化学的酸素要求量) による環境基準(3 mg/L)をほとんど達成できていなかった。

水質の改善に向けて, 平成 21~23 年度に当センターにおいて, 古川流域の発生負荷量調査と古川の汚濁負荷量調査¹⁾(以下, 前回調査とする。)を行い, その結果を元に負荷発生要因者に対して行政指導が行われてきた。

しかし, BOD の環境基準超過がたびたび発生し, あらたな行政施策を検討する必要性がでてきたため今回調査を行い, 前回の調査結果と比較することで流域の水質について評価したので報告する。

なお, この評価結果については水質汚濁防止法所管行政部局と共有し今後の施策に活用する。

2. 調査内容及び結果と考察

1) 発生負荷量調査

発生負荷量調査は, 発生源別に自然系, 生活系, 産業系の 3 つに分けて行った。

発生負荷量調査で使用している数値及び施設状況等は平成 31 年 2 月末時点とした。自然系, 生活系の負荷量原単位²⁾及び産業系の排水水質は, 流域の生活状況や産業状況に大きな変化がないことから前回調査と同じ水質とした。

各排出源別の負荷量の計算方法は表 1 のとおり。

(1) 自然系

古川流域面積は 10 km², 負荷量原単位は 0.75 kg/日・km²であり, 発生負荷量を求めたところ, 自然系の発生負荷量は 7.5 kg/日であった。

(2) 生活系

流域では公共下水道の整備が進んでおり, 生活排水の処理形態別の人口内訳は公共下水道が 84%, 合併浄化槽が 3%, 単独浄化槽が 7%, くみとりが 6%であった。前回調査時にあった 3 か所の農

表 1. 発生負荷量算出方法

区分	調査対象	算出方法
自然系	流域面積	流域面積×原単位
生活系	公共下水道	処理施設排水量×実測放流水質(BOD)
	合併浄化槽・単独浄化槽・くみとり	排出形態別原単位×処理人口
産業系	水質汚濁防止法特定事業場	
	日排水50m ³ 以上の事業場	使用水量×実測平均排水水質(BOD)
	日排水50m ³ 未満の事業場	
	梅加工事業場(排水処理あり)	使用水量×実測平均排水水質(BOD)
	梅加工事業場(排水処理なし)	使用水量×平均排水水質(BOD)
	梅加工以外の事業場	使用水量×実測排水水質(BOD)
	梅農家(洗浄水)年間日平均	実測平均水質(BOD)×0.5×軒数×35÷365

水質環境グループ *1 現湯浅保健所 *2 現大気環境グループ

業集落排水処理施設は、公共下水道の整備により、現在までに公共下水道に切り替えられている。

処理形態別人口とその負荷量原単位から発生負荷量を求めたところ、公共下水道が 1.7 kg/日、合併浄化槽が 2.9 kg/日、単独浄化槽が 27 kg/日、くみとりが 17 kg/日となり、生活系の総発生負荷量は 49 kg/日であった。生活雑排水が未処理のまま排出されている単独浄化槽およびくみとりを利用している人口割合は 13%にも関わらず、生活系発生負荷量に占める割合は 91%であった（図 1、図 2）。

前回調査と発生負荷量を比較したところ、発生負荷量は 110 kg/日から 49 kg/日に減少していた。これは単独浄化槽およびくみとりが減少し、公共下水道が増加していることから、負荷量の発生が少ない処理形態へ移行が進んだことが要因と考えられる（図 3、図 4）。

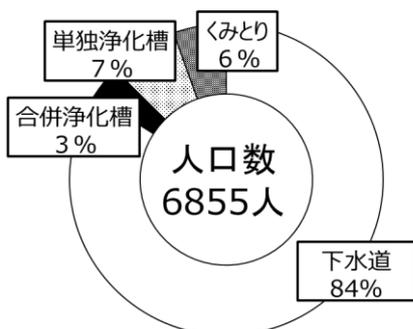


図 1. 生活排水の処理形態別の人口内訳

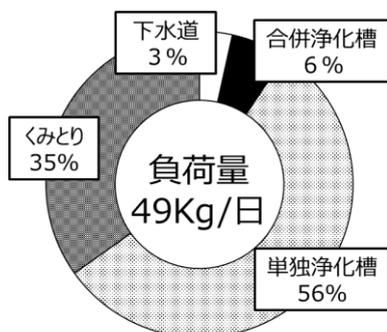


図 2. 処理形態別生活系発生負荷量の内訳

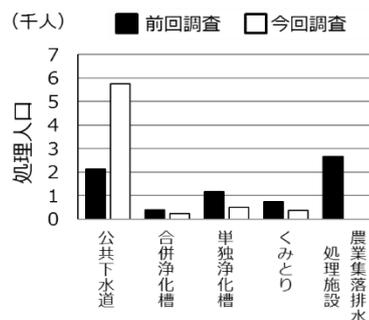


図 3. 生活排水の処理形態別の人口比較

※前回調査とは H21～23 の調査

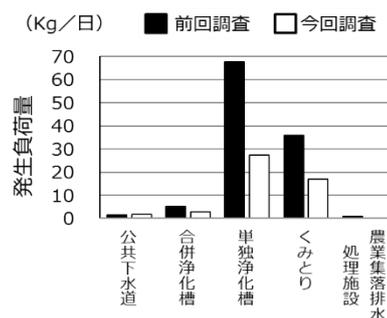


図 4. 処理形態別生活系発生負荷量の比較

(3) 産業系

流域には古川の汚濁負荷量に大きな影響を与えと考えられる梅農家が約 500 戸、事業場が 24 件あり、そのうち 4 事業場が排水量 50 m³/日以上であるため、水質汚濁防止法の生活環境項目 (pH, BOD 等) の排水規制を受けている。

産業系の発生負荷量を求めたところ、梅加工事業場が 53 kg/日、梅農家が 27 kg/日、その他が 11 kg/日となり、産業系の総発生負荷量は 91 kg/日であった。産業別では、梅産業（梅加工事業場と梅農家）で発生負荷量の 87%を占めた（図 5）。

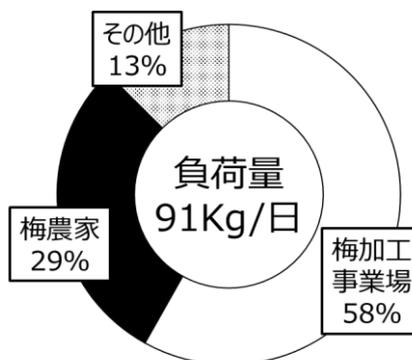


図 5. 事業種別産業系発生負荷量の内訳

前回調査と発生負荷量を比較したところ、発生負荷量は 134 kg/日から 91 kg/日に減少しており、特に梅加工事業場の発生負荷量の減少が大きい。これは負荷量の発生が大きい排水を未処理のまま排出していた事業場が公共下水道へ接続を行ったことや廃業により事業場数が減少したことが要因と考えられる（図 6）。

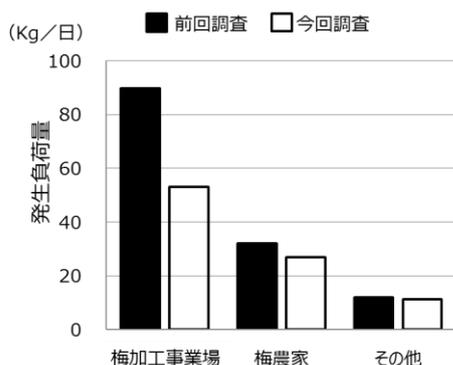


図 6. 事業種別産業系発生負荷量の比較

(4) 全体

今回調査では、生活系の発生負荷量が 49 kg/日、産業系の発生負荷量が 91 kg/日となり、流域の総発生負荷量は 148 kg/日であった。前回調査の総発生負荷量 252 kg/日と比較すると 104 kg/日減少していた（図 7）。これは生活系と産業系の発生負荷量が減少したことから、排水処理形態の移行等により排水の水質が改善され、古川への発生負荷量の流入が減少したと考えられる。

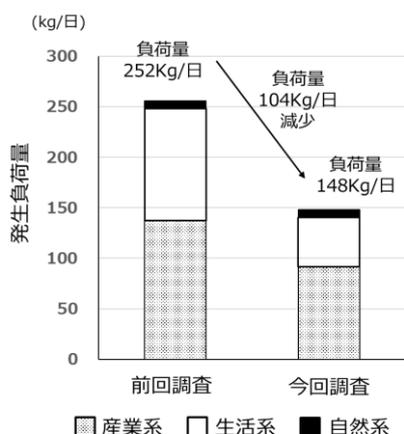


図 7. 排出源別発生負荷量の内訳と総量の比較

2) 汚濁負荷量調査

(1) 流量調査と水質調査

環境基準点（古川橋）における流量調査と水質調査を実施した。

a) 日時

平成 31 年 4 月から令和 2 年 3 月の毎月干潮時。

b) 項目

pH, SS, BOD

c) 方法

流量：日本産業規格 K0094 に定める方法

流速計（株東邦電探 CM-1 SX）

pH, BOD：日本産業規格 K0102 に定める方法

SS：「水質汚濁に係る環境基準について」（昭和 46 年環境庁告示第 59 号）に掲げる方法

d) 結果

1 年間の調査結果は表 2 および図 8 に示す。流量の年間の平均値は約 41000 m³/日であった。

pH と SS の測定結果はすべて基準値内であった。BOD は最小 0.6 mg/L から最大 14 mg/L まで測定され、年間の環境基準を判断する 75% 値は 2.2 mg/L であった。

表 2. 水質調査結果

項目	pH	SS	BOD	
基準値	6.5~8.5	25 mg/L	3 mg/L	
調査日	H31. 4. 19	6.9	5	2.2
	R1. 5. 8	7.1	3	2.5
	R1. 6. 4	6.7	3	2.2
	R1. 7. 3	6.8	4	1.3
	R1. 8. 2	6.8	5	1.8
	R1. 9. 3	6.6	1 未満	1.5
	R1. 10. 1	6.7	15	0.6
	R1. 11. 12	6.9	12	0.7
	R1. 12. 10	6.9	10	12
	R2. 1. 14	7.0	3	1.8
	R2. 2. 12	6.9	6	14
	R2. 3. 12	7.1	8	2.5

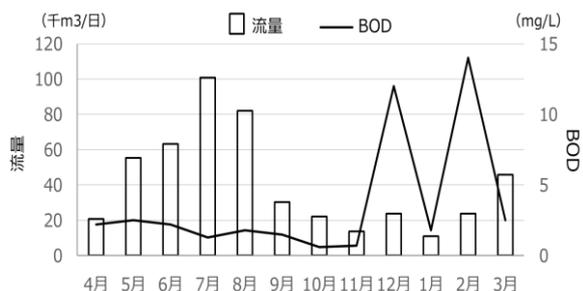


図8. 古川の月別流量及びBOD

(2) 汚濁負荷量

流量調査と水質調査の結果から古川で流れている汚濁負荷量を求めたところ、汚濁負荷量の1年間の平均値は、119 kg/日であった。

前回調査と比較したところ、汚濁負荷量は 321 kg/日から 119 kg/日に減少しており（図9）、流量が大きく変化していないことから、BOD が低下し、古川の水質が改善していた。また、前回調査および今回調査においても汚濁負荷量は月によってばらつきがみられた。

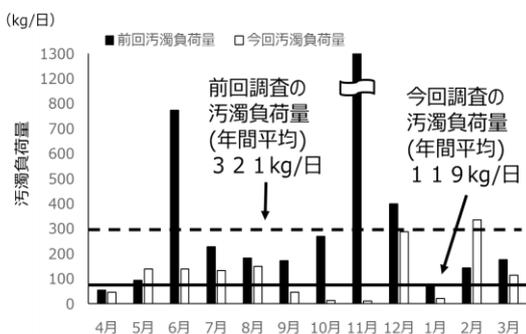


図9. 月別汚濁負荷量とその年間平均の比較

(3) BOD 許容汚濁負荷量

環境基準を達成するための指標として BOD 許容汚濁負荷量と今回調査の汚濁負荷量を比較する。

古川の年間の平均流量に BOD 環境基準値(3 mg/L)を乗じて求める BOD 許容汚濁負荷量は 123 kg/日となり、今回調査の汚濁負荷量は 119 kg/日であった。今回調査と前回調査を比較することは流量が異なるため単純に比較できないが、前回調

査では BOD 許容汚濁負荷量が 116 kg/日、汚濁負荷量が 321 kg/日であり、汚濁負荷量が BOD 許容汚濁負荷量を 205 kg/日超過していた。今回調査の結果は BOD 許容汚濁負荷量を満たし、古川の年間平均水質は環境基準値水準であった。ただし、その差は 4 kg/日(3%)であった。

3. まとめ

前回調査と比較して、古川へ流入する発生負荷量と古川の汚濁負荷量とはともに減少していた。

発生負荷量の減少は、生活系および産業系の排水処理形態の移行等により排水の水質が改善されたことが要因と考えられ、これは前回調査結果を元に行政部局等が行ってきた行政指導の成果が表れてきているのではないかと推察される。

古川の汚濁負荷量は、流域の発生負荷量の減少に伴い減少していくと考えられ、発生負荷量を削減していくことで今後も改善していくことが見込まれる。

また、汚濁負荷量は BOD 許容汚濁負荷量と比較すると、BOD の環境基準達成水準だった。調査を行った年の県の測定計画に基づく常時監視結果においても環境基準を達成し、古川の水質が改善していることが分かった。

ただし、汚濁負荷量が月によってばらつきがみられること、BOD 許容汚濁負荷量との差が 4 kg/日(約 3%)とわずかであったことから、安定的な環境基準達成に向けて、行政部局と結果を共有し、水質改善に活用していく必要がある。

なお、この研究は、県環境管理課、田辺保健所、みなべ町役場との共同研究である。

文献

- 1) 山中典子, 他 : 梅の生産および梅干し製造を主要産業とする南部川水系古川水域の実態調査, 和環衛研年報, No58, 69-76, 2012
- 2) 和歌山県: 田辺湾流域別下水道整備総合計画, 平成 12 年 4 月

V 發表業績

1. 誌上発表

- 1) [(3-アルカンアミド-プロピル)(ジメチル)アンモニオ]アセタート (アルカンアミドの炭素数が 10, 12, 14, 16 又は 18 で直鎖型のもの) 又は(z)-{[3-(オクタデカ-9-エンアミド)プロピル](ジメチル)アンモニオアセタート

山本道方

化学物質と環境 令和元年度化学物質分析法開発調査報告書, 環境省 (令和3年1月) 印刷中

2. 学会・研究会等発表

- 1) 酸化エチレン (有害大気汚染物質) 測定法の検討

吉田天平

第47回 環境保全・公害防止研究発表会, 2020年11月, 紙上発表

- 2) 植物性自然毒一斉試験法の検討

高井靖智, 山本道方, 河島眞由美, 桑田真理, 新宅沙織, 樋下勝彦, 坂口勝規

第57回全国衛生化学技術協議会年会, 2020年12月, 紙上発表

- 3) アルキルアミドプロピルベタイン

山本道方

令和2年度化学物質環境実態調査環境科学セミナー, 2021年1月, Web

- 4) 和歌山県における PM2.5 汚染の地域的要因の解明について

上野智子

第35回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会, 2021年2月, 紙上発表

3. 所内研究発表会

場 所 和歌山県環境衛生研究センター研修室

開催日 令和3年3月12日

- 1) 自然毒分析法の検討

高井靖智

- 2) 和歌山県における PM2.5 汚染の地域的要因の解明

上野智子

- 3) 災害時等の緊急調査を想定した網羅的簡易迅速測定法の開発

吉田天平

- 4) 南部川水系古川水域の実態調査

吉村暢浩

- 5) LC-Q/TOF による災害時等を想定した水質の緊急調査手法の開発
山本道方

VI 資 料

所内研究発表会要旨

(IV調査研究掲載分は割愛)

災害時等の緊急調査を想定した網羅的簡易迅速測定法の開発

○吉田 天平（大気環境グループ）

1. 緒言

和歌山県は近い将来、南海トラフ巨大地震などに見舞われる可能性が非常に高く、また、天災だけでなく、化学物質の漏洩のような想定外の事故もいつ発生するか分からない。このような災害や事故などの環境危機事象に備えることは行政にとって大きな課題となっている。

災害や事故が発生し、大気への有害物質の漏洩が考えられる場合、和歌山県環境衛生研究センターに望まれる役目は緊急調査である。これを行うことで早急にリスク情報を共有することができ、現状を把握し対応策を練ることも可能となるが、そのためには、日ごろからの準備や練習も必要となる。

そこで、本研究では環境危機事象に対する対応力の向上を目的として、国や他の地方環境研究所とともにII型共同研究を活用して、緊急調査に適した網羅的簡易迅速測定法を開発することとした。

2. 研究方法

緊急調査を行うためには、次の3つのステップをクリアする必要がある、これらのステップを並行して進めている。

- ① 大気中の漏洩物質を簡易かつ迅速に捕集・抽出する方法を開発すること^{※1}
- ② ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で多くの化学物質を測定し、質量分析データを得て、データベース化すること^{※2}
- ③ 漏洩時の値を評価するために平常時モニタリングを行うこと^{※1}

※1 簡易かつ迅速な捕集・抽出（①）と平常時モニタリング（③）にあたっては、和歌山県で大気への排出量が多い18の揮発性物質を対象として選定した。これには、化学物質排出移動量届出

制度（PRTR制度）の集計データを活用した。

※2 本研究では迅速化のため、測定毎の標準物質の測定を省き、事前実施しておきデータベース化したものを用いる。これを充実させることが網羅的分析に繋がるため、ここにII型共同研究の力を活用し、協力してデータを収集する。

3. 結果及び考察

① 漏洩物質の簡易かつ迅速な捕集・抽出法の開発

大気成分について、網羅的分析に対応した捕集・抽出方法は確立されていなかったが、本県で排出量の多いトルエンを含むいくつかの物質は、図1に示す方法にて活性炭カートリッジを用いて簡易かつ迅速に捕集・抽出を行うことができた。

ただし、活性炭カートリッジでは捕集できない物質もあり、また、活性炭由来の飽和炭化水素も出ることから、緊急調査の際には、これを補う別のカートリッジの併用も考えなければならない。

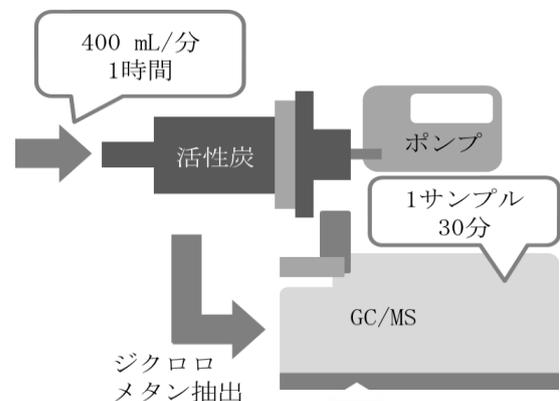


図1. 活性炭カートリッジを用いた簡易・迅速な捕集と抽出の流れ

② 質量分析データの取得とデータベース化

II型共同研究のグループ全体としては、網羅的分析のために新たに約30種の半揮発性物質を新規登録することができた。また、本県が必要とする揮発性物質

のデータについてはトルエン1物質のみではあるが検量線データを取得することができた(図2)。今後も、表1に示す和歌山県で大気への排出量の多い物質から優先して測定し、和歌山県独自のデータベースへ登録したい。

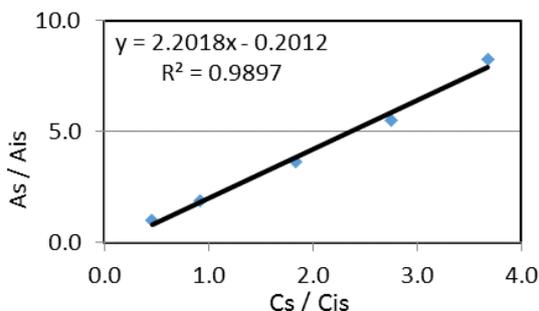


図2. トルエンの検量線 (90~700 ppm)

表1. 県内で大気への排出量が多い物質

物質名	PRTR 排出量 (大気・t)
トルエン	410
キシレン	216
ジクロロメタン	29
テトラクロロエチレン	12
ベンゼン	9
トリクロロエチレン	7

③ 平常時モニタリングの実施

PRTR 制度の集計結果より選出した和歌山県で大気への排出量の多い18の化学物質を含む23の成分につ

いて、平常時モニタリングを継続している。その結果、平常と言え濃度範囲を掴むことができおり、これをまとめたものを図3に示す。

モニタリングは県内3ヵ所、岩出市、海南市、有田市で実施しており、いずれの地点においても環境基準の定められたジクロロメタン、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの4物質は基準を満たしていた。

また、モニタリングの結果はPRTR 制度の届出データも反映しており、県内で最大のトルエン排出事業者が南へ5kmの地点に存在する岩出市では、他の地域に比べて大気中のトルエンの濃度が高く、同様に北東1kmに県内2位のキシレン排出事業者のある有田市ではキシレン濃度が高かった。

4. 今後について

現在のII型共同研究の方針は、網羅的分析に精度を求める余り、GC/MSを最良の状態に保たなければならないなど運用面に関してハードルが高く、やや実用性とスピード感に欠ける部分がある。そのため、平常時には大切である精度が多少犠牲にはなるものの、緊急時の運用スピードを上げ、また、通常業務から緊急時対応へと速やかに切り替えることを目的に、新たにステップ4として定量やGC/MSのセッティングの簡略化などの検討も行う予定である。

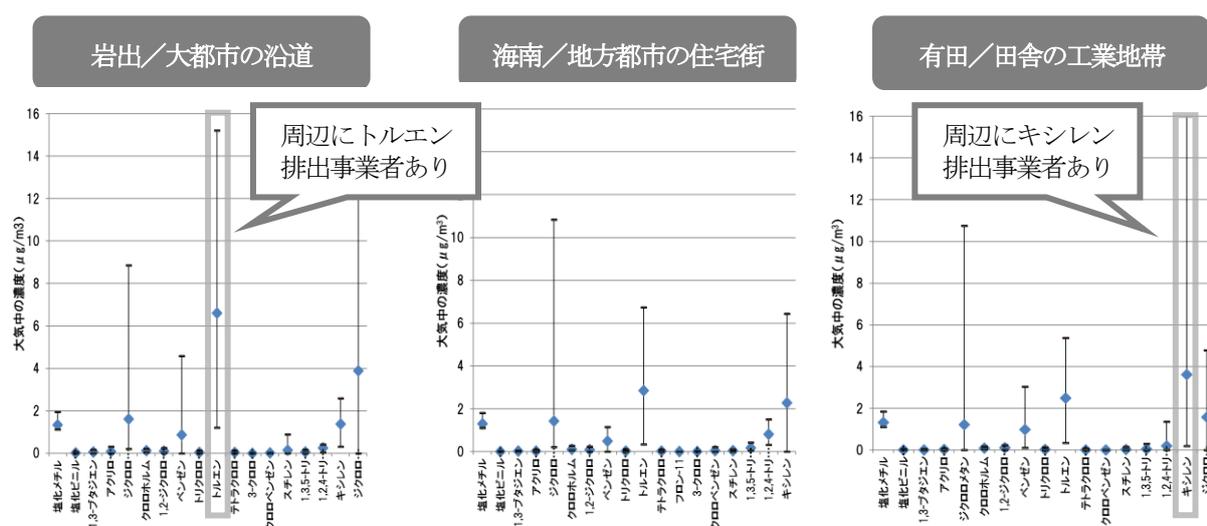


図3. 平常時モニタリングの結果

LC-Q/TOF による災害時等を想定した水質の緊急調査手法の開発

○山本道方（水質環境グループ）

はじめに

環境衛生研究センターは試験研究機関であり、測定結果が環境行政に活用され、生活環境の保全に貢献できることを目指す。調査研究は将来に備えた取り組みであり、今後想定される新たな環境リスクに対してもこの役割をしっかりと果たせるよう取り組みを行っている。

今回取り組む環境危機事象とは、災害や事故により環境中に拡散した化学物質による健康被害であり、適切な対応には迅速な原因物質の特定が重要となる。そこで本研究では、あらゆる原因物質を発生したその日に特定できる分析手法の開発に取り組む。

この取り組みで、これまで力を入れてきたのがターゲット分析であり、これは標準物質を使って原因物質を特定する手法である。しかし、特定できる原因物質は既知物質に限定されるため、想定していない未知物質には対応できない。この未知物質に対応するため必要になるのがノンターゲット分析である。これは標準物質を用いず原因物質を特定するため未知物質にも対応可能である。環境危機事象とは想定外に如何に備えるかという取り組みであり、本研究ではノンターゲット分析に着目した。

そこで導入した最新の測定機器が LC-Q/TOF である。LC-Q/TOF と LC-MS/MS の測定原理について図 1 に示す。ターゲット分析では既知物質のみを検出できるのに対し、ノンターゲット分析ではあらゆる原因物質を検出できる。さらに検出した物質の全てについて精密質量を把握でき、そこから組成式が分かるため、原因物質の特定が可能となる。一方、膨大な測定結果から如何に必要な原因物質に関する測定結果を取り出すことができるかが、また精密質量から組成式を特定できるかが課題となる。そこで今回の発表では、ノンターゲット分析による原因物質の検出・特定が可能かについて検証を行った結果について、報告する。さらに検出された原因物質が災害

/事故に起因することの裏付けには平常時との比較が重要であり、農薬による水質事故を一例として平常時河川水中における農薬残留状況を調査した結果について報告する。

実験方法

1. 試験方法

1) ノンターゲット分析

LC-Q/TOF には AB Sciex 製 X500R を使用、測定には ODS カラムによるグラジエント分析を行い、ESI-Positive でイオン化し、ノンターゲット分析を行った。

解析には Sciex OS を使用、膨大なデータから原因物質を検出、精密質量から組成式を絞り込んだ。

結果および考察

1. ノンターゲット分析の検証結果

1) 未知物質の検出

既知物質を未知物質と見立てて検出した結果を図 2 に示す。既知物質には混合農薬 34 成分を使用、濃度は 0.2 µg/L（環境試料換算値）に設定した。本来全くの未知物質を取り扱うが、検証が困難であるため、検証可能な既知物質を用いた。

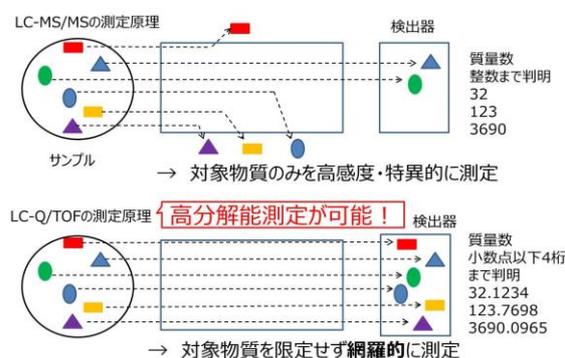


図 1. LC-Q/TOF（下）と LC-MS/MS（上）の測定原理（模式図）

結果、検出されたピークの総数は検出感度を高感度にするると増大した。さらに差分解析について検証したが、差分解析後の総検出数も高感度で増大してしまう。一方、標準物質 34 成分の全てを検出するためには高感度が必要であり、ピーク総数を抑えつつ標準物質を漏れなく検出できる効果的な絞り込みには至らなかった。

今回設定した濃度 0.2 µg/L は危機事象を想定すると過剰に低濃度であり、今後より高い濃度で再検証を予定する。

2) 原因物質の特定

高分解能及び汎用 MS による測定結果を図 3 に示す。結果、ターゲット分析に用いる汎用 MS では質量が整数値となるのに対し、LC-Q/TOF による高分解能 MS では精密質量が得られ、計算精密質量と比較すると、その誤差はわずか 1.4 ppm となった。誤差の大きさと特定される組成式の件数を検証した結果、誤差が 10 ppm, 5 ppm では組成式が複数あるのに対し、3 ppm 未満では一つに絞り込まれ、且つその組成式は標準物質と完全に一致した。

さらに 34 成分全てについて検証した結果、誤差は±2 ppm 未満に収まり、全てについて精密質量から効果的に組成式を特定することが可能であった。

2. 平常時河川水中の残留農薬調査

残留農薬調査の結果を図 4 に示す。調査は県内 3 河川、4 地点を対象に実施、年 4 回の通年調査を予定（3 回まで実施）、古川の結果を例示する。

結果、4 地点で延べ 40 成分以上の農薬を検出、検出濃度は 0.5 µg/L を下回った。

今後、平常時の検出結果を災害/事故に起因することの裏付けに活用したい。

まとめ

今回、ノンターゲット分析について検証した結果、精密質量から組成式を効果的に特定できることが分かった。一方検出数は数千に上り、これまでのところ効果的な絞り込みには至っていない。今回の条件が過剰に低濃度であり、災害/事故を想定したより高濃度で検証を予定する。残留状況については、裏付けとして重要であり、今後も継続して把握に努めていきたい。

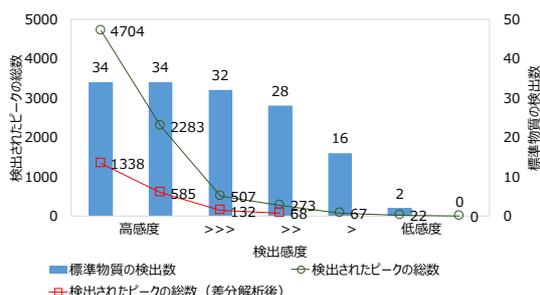


図 2. 既知物質*を未知物質と見立てて検出した結果

* 混合農薬34成分 0.2 µg/L (環境試料換算値)
** 差分解析-測定結果-不要な測定結果を差し引くことで効果的に原因物質を絞り込む手法。ここではメタノールをコントロールとして差分解析した。

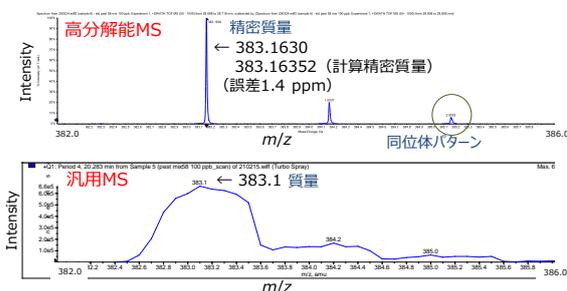


図 3. 高分解能及び汎用 MS による未知物質*の解析

上段：高分解能MSを用いた精密質量による未知物質の解析
下段：汎用MSによる解析

* 未知物質として農薬標準furathiocarb 0.2 ppbを解析

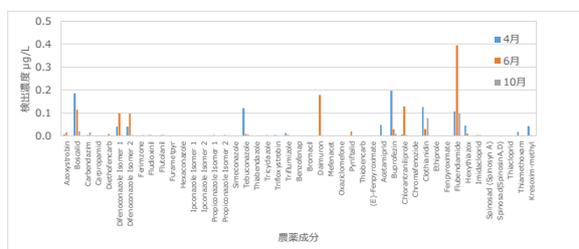


図 4. 平常時残留農薬調査結果*

* 県内 3 河川 4 地点を対象に実施 年 4 回調査 (予定) 古川の結果を例示

年 報 編 集 委 員

委 員 長	稻 内 久
副委員長	羽 津 豪 人
委 員	寺 杣 文 男
〃	高 井 靖 智
〃	黒 平 智 行
〃	新 田 伸 子

発 行 年 月	令和3年12月
編 集 ・ 発 行	和歌山県環境衛生研究センター
〒 640 - 8272	和歌山市砂山南3-3-45
	TEL (073)423 - 9570
	FAX (073)423 - 8798
