

和歌山県環境衛生研究センター年報

第 68 卷

(令和 3 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.68

2022

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

はじめに

和歌山県環境衛生研究センターは、本県の環境及び保健行政を科学的・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、危機事象発生の際には迅速に対応できるよう日々業務を行っています。

世界的に猛威を振るう新型コロナウイルス感染症が依然として収束の気配を見せず、第8波の感染が拡大している中、当センターでは、関係機関の協力のもと体制維持を図りながら迅速・正確な検査を実施し、感染状況の把握や拡大防止、社会経済活動への影響の低減に尽力しています。

この他、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、食品中の残留農薬や添加物等の検査及び調査研究に、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・放射能等の測定や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取り組み、その成果を地域の保健衛生及び環境保全対策に反映しています。

さて、当センターは築後約50年が経過し、老朽化に加え、感染症対策などの機能強化を図る必要が生じてきており、令和7年4月の供用開始に向けた再整備を進めているところです。今後も、施設・設備面での機能強化と併せて、人材育成・組織強化を図り、県民が健康で安心して暮らせる快適な生活環境の実現のため、より一層研鑽に励み、技術の向上に努めてまいります。

ここに、令和3年度の業務・業績を取りまとめましたので、関係者の皆様に御高覧いただき、御指導・御鞭撻を賜りますようお願い申し上げます。

令和 4年12月

和歌山県環境衛生研究センター
所長 村上 毅

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	23
4) 水質環境グループ	27

(調 査 研 究 編)

III 研究課題

令和3年度研究課題一覧	32
令和3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. 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(I) 樋下勝彦, 新宅沙織, 高井靖智	35
2. 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(II) 樋下勝彦, 新宅沙織, 高井靖智	40
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 片田裕士, 吉田天平	47
4. 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	52
5. 底生動物相を用いた河川環境の変遷調査 一紀の川水系 山東史典, 上野山潤	56
6. 県内温泉の経年変化調査 一白浜温泉とその周辺温泉の経年変化 山東史典	61
7. LC-MS/MSによる水質中の塩化ベンザルコニウム塩の分析法の検討 山本道方	65

V 発表業績

誌上・学会・研究会等の発表	71
---------------------	----

CONTENTS

【Originals】

1. Determination of analytical methods for Glyphosate and Glufosinate in foods (I) Katsuhiko Hinoshita, Saori Shintaku and Yasutomo Takai	35
2. Determination of analytical methods for Glyphosate and Glufosinate in foods(II) Katsuhiko Hinoshita, Saori Shintaku and Yasutomo Takai	40
3. Development of a Comprehensive Simple and Quick Analysis Method of Atmospheric VOCs Assuming emergency monitoring such as at the time of disaster Yuji Katada and Tenpei Yoshida	47
4. Development of rapid measurement method in water samples by LC-Q/TOF assuming emergency monitoring such as disaster Masamichi Yamamoto.....	52
5. Investigation of river environment transition by the benthic fauna -the Kinokawa River- Fuminori Sando and Jun Uenoyama	56
6. Studies on Time Course of Hot Springs in Wakayama Prefecture -Secular Change in Hot Springs at Shirahama and its Neighboring Hot Springs- Fuminori Sando	61
7. Determination of Benzalkonium chloride in Water by LC-MS/MS Masamichi Yamamoto.....	65

I 環境衛生研究センターの概要

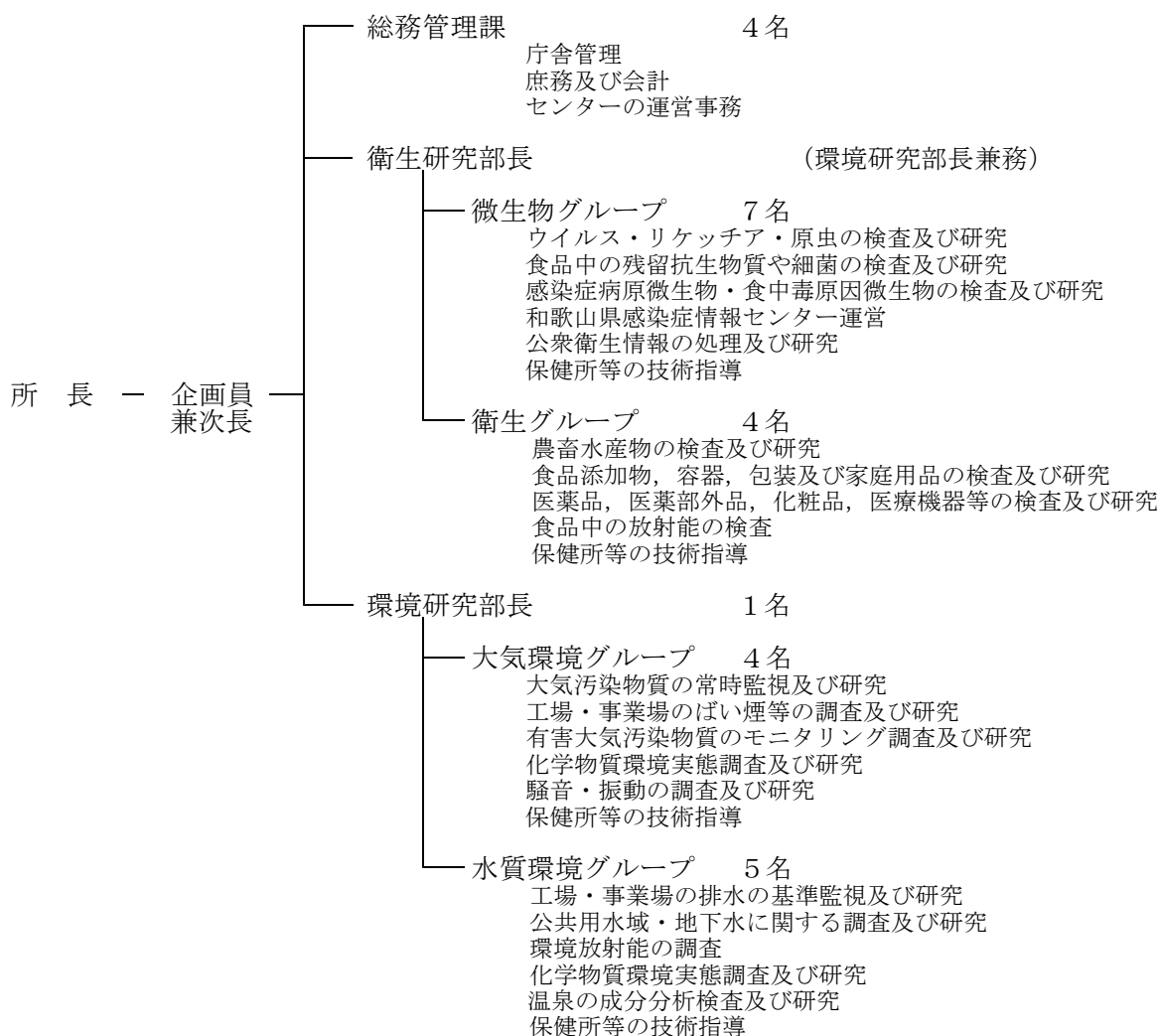
1 沿 革

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

R4. 4. 1現在



(2) 職員構成

R4. 4. 1 現在

区 分	事務職	獣医師	薬剤師	衛生公害 技師	臨床検査 技師	その他	計
所 長		1					1
企画員兼次長		1					1
研究部長				1			1
総務管理課	4						4
微生物グループ		2	2	1	2		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	4	4	5	1 2	2		2 7

3 事業費・施設等

(1) 事業費等 (R3)

事業名	決算額(千円)
環境衛生研究センター運営事業	16,243
センター機器整備事業	19,012
試験検査事業	1,204
健康と環境を守る調査研究事業	2,470
環境放射能水準調査事業	8,127
化学物質環境実態調査事業	2,400
行政依頼分等	254,752
計	304,208

(2) 依頼検査収入 (R3)

項目	件数(件)	金額(円)
温泉試験	5	452,890
水質試験	0	0
食品・添加物・容器及び包装試験	67	191,660
計	72	644,550

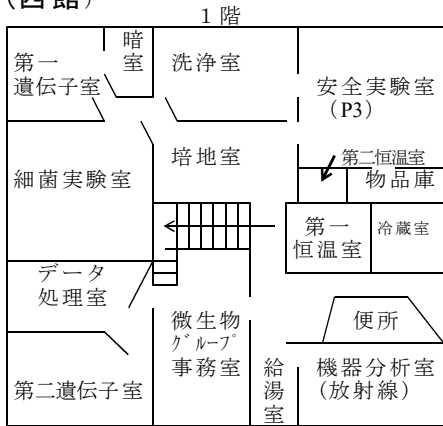
(3) 施設

- 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

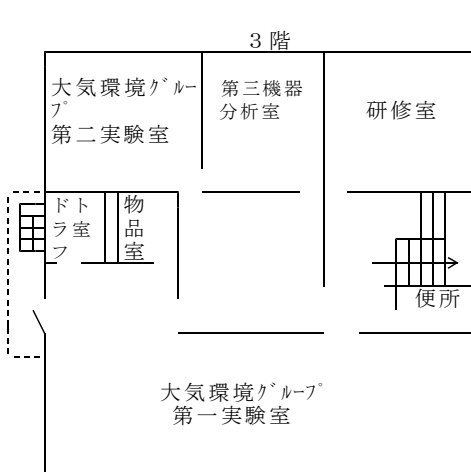
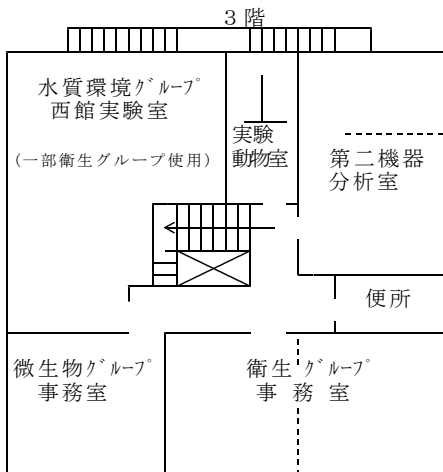
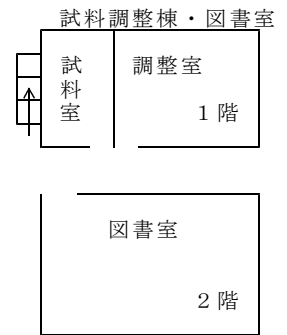
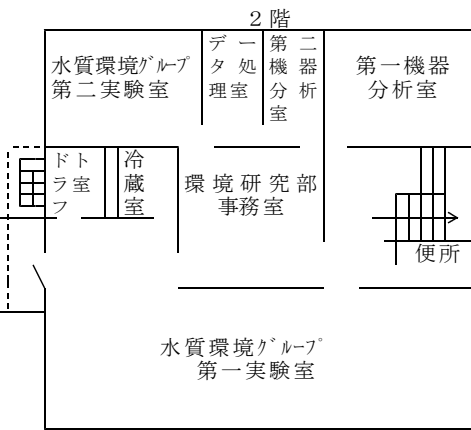
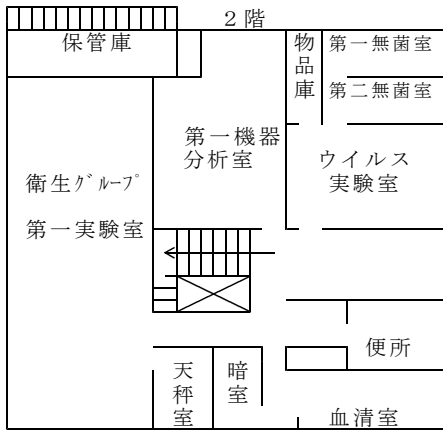
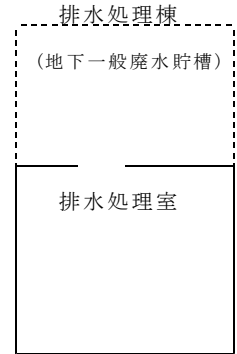
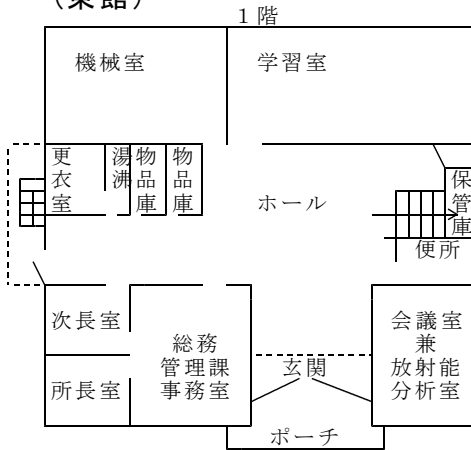
建物平面図

〈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 (R4.3.31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
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シーケンサー	DS3000	1	R3. 3
次世代シーケンサー	iSeqTM 100 システム	1	R3.10

【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	ウォータース 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
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 1260Infinity II	1	H29. 6
全自動固相抽出装置	アイスティサイエンス ST-L400	1	R3. 9

【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	セイコーイージーアンドジー 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

微生物グループでは、県内における感染症発生状況の集計・発信及び病原体の検査を行うとともに、流通食品中の微生物汚染実態調査や、食中毒発生時には原因究明のための検査を行っている。

(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

表1-1. 疾病別保健所別報告数（2021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		69	5	10	5	6	17	29	9	1	151								
三類 腸管出血性大腸菌感染症		3			1						4								
重症熱性血小板減少症候群		4						3			7								
四類 つつが虫病								17			17								
日本紅斑熱		9		4		1		11	4	3	32								
レジオネラ症		8		3	2	1	1				15								
アメーバ赤痢		2			1		1				4								
ウイルス性肝炎								1			1								
カルバペネム耐性腸内細菌科細菌感染症		6					1	2			9								
急性脳炎								2			2								
クロイツフェルト・ヤコブ病		1			1						2								
劇症型溶血性レンサ球菌感染症		4									4								
後天性免疫不全症候群		2						1			3								
五類 侵襲性インフルエンザ菌感染症					2						2								
侵襲性肺炎球菌感染症		2	1				1	2			6								
水痘（入院例）		1		1							2								
梅毒		13	1	2							19								
播種性クリプトコックス症		1	1								3								
バンコマイシン耐性腸球菌感染症		10									10								
百日咳		2				2		2	4	1	11								
風しん			1								1								
新型コロナウイルス感染症 ^{※1, 2)}		2177	183	549	419	231	237	464	143 ^{※3)}		4403								
計		2314	192	569	431	242	259	536	160	5	4708								
定 点 把 握 ・ 週 報																			
五類 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)	1	(3)	(6)	(6)	(4)	1	(3)	(7)	1	(3)	(2)	(49)	3					
RSウイルス感染症	(9)	1108	(2)	33	(4)	358	(4)	160	(2)	151	(2)	203	(3)	398	(2)	542	(1)	(29)	2953
咽頭結膜熱	(9)	116	(2)	12	(4)	12	(4)	35	(2)		(2)	15	(3)	33	(2)	16	(1)	(29)	239
A群溶血性レンサ球菌咽頭炎	(9)	390	(2)	20	(4)	47	(4)	108	(2)	5	(2)	18	(3)	60	(2)	287	(1)	(29)	935
感染性胃腸炎	(9)	3213	(2)	373	(4)	201	(4)	80	(2)	90	(2)	55	(3)	31	(2)	18	(1)	(29)	4061
水痘	(9)	34	(2)	1	(4)	15	(4)	5	(2)	22	(2)	5	(3)	18	(2)	13	(1)	(29)	113
手足口病	(9)	308	(2)	19	(4)	58	(4)	42	(2)	65	(2)	14	(3)	2	(2)		(1)	(29)	508
伝染性紅斑	(9)	7	(2)	3	(4)	1	(4)		(2)	1	(2)		(3)	1	(2)	59	(1)	(29)	72
突発性発疹	(9)	266	(2)	21	(4)	82	(4)	23	(2)	21	(2)	9	(3)	16	(2)	48	(1)	(29)	486
ヘルパンギーナ	(9)	80	(2)	14	(4)	26	(4)	4	(2)	30	(2)	13	(3)	7	(2)	12	(1)	(29)	186
流行性耳下腺炎	(9)	17	(2)		(4)	1	(4)	5	(2)	13	(2)		(3)		(2)		(1)	(29)	36
急性出血性結膜炎	(3)												(1)					(4)	0
流行性角結膜炎	(3)	22											(1)	5				(4)	27
細菌性髄膜炎	(3)	17			(1)	1	(2)		(1)				(2)	1	(1)			(11)	19
無菌性髄膜炎	(3)	12			(1)	3	(2)		(1)				(2)	1	(1)			(11)	16
マイコプラズマ肺炎	(3)	14			(1)		(2)		(1)				(2)		(1)	1		(11)	15
クラミジア肺炎(オウム病を除く。)	(3)				(1)		(2)		(1)				(2)		(1)			(11)	0
感染性胃腸炎(ロタウイルス)	(3)				(1)		(2)		(1)				(2)	1	(1)			(11)	1
計		5605		496		805		462		399		332		575		996		0	9670
定 点 把 握 ・ 月 報																			
五類 性器クラミジア感染症	(4)	104			(1)	10	(1)	4					(1)	34				(7)	152
性器ヘルペスウイルス感染症	(4)	21			(1)	26	(1)	15					(1)	16				(7)	78
尖圭コンジローマ	(4)	38			(1)	2	(1)	9					(1)	3				(7)	52
淋菌感染症	(4)	76			(1)	5	(1)	10					(1)	16				(7)	107
メチシリン耐性黄色ブドウ球菌感染症	(3)	147			(1)	8	(2)	13	(1)			(1)	24	(2)	17	(1)	9	(11)	218
ペニシリン耐性肺炎球菌感染症	(3)	4			(1)		(2)		(1)				(2)		(1)			(11)	4
薬剤耐性緑膿菌感染症	(3)	6			(1)		(2)	2	(1)				(2)		(1)			(11)	8
計		396				51		53		0		24		86		9			619

()は定点医療機関数

※1) 健康推進課集計による。

※2) 2020年2月7日から2021年2月12日までは指定感染症

※3) 串本支所含む

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。

2021年(1～12月)の感染症発生動向調査による保健所別報告数を表1-1に示す。2021年は、二類感染症1疾病、三類感染症1疾病、四類感染症4疾病、五類感染症(全数把握対象)15疾病、新型インフルエンザ等感染症1疾病、五類感染症(定点把握対象)23疾病、計45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151名(結核のみ)、三類感染症4名(腸管出血性大腸菌感染症のみ)、四類感染症71名(重症熱性血小板減少症候群7名、つつが虫病17名、日本紅斑熱32名、レジオネラ症15名)、五類感染症(全数把握対象)79名(アメーバ赤痢4名、ウイルス性肝炎1名、カルバペネム耐性腸内細菌科細菌感染症9名、急性脳炎2名、クロイツフェルト・ヤコブ病2名、劇症型溶血性レンサ球菌感染症4名、後天性免疫不全症候群3名、侵襲性インフルエンザ菌感染症2名、侵襲性肺炎球菌感染症6名、水痘(入院例)2名、梅毒19名、播種性クリプトコックス症3名、バンコマイシン耐性腸球菌感染症10名、百日咳11名、風しん1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2021年は352名であった。五類感染症(定点把握・週報)については、計9,670名の患者報告があり、2020年(10,099名)より減少した。五類感染症(定点把握・月報)については、計619名の患者報告があり、2020年(641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4,403名の患者が報告された。

(2) 行政検査

2021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	63594	63661
	腸管出血性大腸菌感染症の検査	6	6
	カルバペネム耐性腸内細菌科細菌感染症の検査	3	3
	バンコマイシン耐性腸球菌感染症の検査	7	7
	レジオネラ症の検査	2	2
	つつが虫病及び日本紅斑熱診断検査	64	108
食品・生活衛生課	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
	食中毒(疑いを含む)発生に伴う病原体の検査	18	25
	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	40	80
	浅漬の汚染実態調査	10	20
	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	80	80
	井戸水の検査	24	48
	温泉水のレジオネラ属菌の検査	1	4
	ネコの抗SFTSウイルス抗体保有調査	119	119
環境管理課	公共用水域の水質調査	84	100
	計	64334	64831

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63,594検体を用いてウイルスの検出を行った。7,640検体から計3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 (R3年度, 受付月別)

	R3年 4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	R4年 1月	2月	3月	合 計
麻疹 ----- Measles virus							3		6		1		10 0
風疹 ----- Rubella virus							3	3	6		3		15 0
重症熱性血小板減少症候群 ----- SFTS virus			8	3	1	3	4		3	1			23 3
感染性胃腸炎 ----- Noro virus GI			6				9	8	10	7			40 0
----- Noro virus GII			4				9	8	7	6			34
無菌性髄膜炎 ----- Enterovirus								1	2				3 0
----- Mumps virus													0
新型コロナウイルス感染症 ^{*)} ----- SARS-CoV-2 ^{*)}	4537 427	4679 221	1066 32	1733 136	9548 846	5706 298	907 18	168 7	164 2	12247 1637	14004 2593	8741 1386	63500 7603
その他 ----- Enterovirus		3											3 0
合 計 ----- 検 体 数 病原体検出数	4537 427	4682 221	1080 38	1736 136	9549 846	5709 298	926 27	180 15	191 10	12255 1643	14008 2593	8741 1386	63594 7640

*) 陰性確認検査を含む

(b) 新型コロナウイルスのゲノム解析 (表1-4)

9月以降に採取されたSARS-CoV-2陽性検体の一部について次世代シーケンサーを用いたゲノム解析を行った結果、1191株の新型コロナウイルスは5つのクレードに大別された。

表1-4. 新型コロナウイルスゲノム解析状況 (R3年度, 検体採取月別)

Clade	R3年 4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	R4年 1月	2月	3月	合 計
20I (Alpha,V1)						4							4
21A (Delta)						73	14	1					88
21J (Delta)							3	5	1	12	1		22
21K (Omicron)									1	396	336	235	968
21L (Omicron)											19	90	109
合 計	0	0	0	0	0	77	17	6	2	408	356	325	1191

(c) 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6検体について検査を行った結果、腸管出血性大腸菌 O157:H g 7 (VT1・VT2) を1例確認した。

(d) 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3検体について検査を行った結果、1検体からAmpC β-ラクタマーゼ遺伝子 (EBC型)、1検体からペニシリナーゼ遺伝子 (SHV型) を検出した。

(e) つつが虫病, および日本紅斑熱診断検査 (表1-5)

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結果、日本紅斑熱23例, つつが虫病14例を確認した。

表 1-5. つつが虫病および日本紅斑熱検査状況

疾病名	保健所	検査症例数	陽性症例数
日本紅斑熱	岩出保健所	6	4
	橋本保健所	1	0
	海南保健所	1	0
	湯浅保健所	4	1
	御坊保健所	1	0
	田辺保健所	22	10
	新宮保健所串本支所	6	3
	新宮保健所	10	5
	合計	51	23
つつが虫病	湯浅保健所	1	0
	御坊保健所	1	0
	田辺保健所	19	14
	新宮保健所串本支所	1	0
	合計	22	14

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試みた。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結果、7月にレオウイルスが分離された。ポリオウイルスは検出されなかった。

c) 食中毒（疑いを含む）発生に伴う病原体の検査（表1-6）

食中毒疑い事例を含む6事例について検査を実施した。C. jejuni を3事例、Norovirus GIIを1事例、S. aureusを1事例から検出した。

表 1-6. 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	備考
1	御坊	飲食店	Campylobacter jejuni	R3.11.2	便（喫食者）	病原性大腸菌	0/2	
						カンピロバクター	2/2	
2	岩出 橋本	飲食店	Campylobacter jejuni	R3.11.10	便（喫食者）	ノロウイルス	0/2	和歌山市発生事例
						カンピロバクター	1/2	
3	岩出	飲食店	Campylobacter jejuni	R3.11.26	拭き取り 食品	カンピロバクター	0/10 1/1	
4	岩出	飲食店	Norovirus GII	R4.1.8	便（喫食者）	ノロウイルス	1/1	
5	岩出	飲食店	Staphylococcus aureus	R4.1.12	菌株	黄色ブドウ球菌	1/1	保健所からの同定依頼
						ノロウイルス	0/1	
6	田辺	飲食店	不明	R4.3.6	便（喫食者）	ウェルシュ菌	0/1	和歌山市発生事例
						セレウス菌	0/1	
						クドア	0/1	

d) 食品衛生監視指導計画に係る食品等の検査

県内で産出及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、養殖魚介類1検体が陽性となった。

(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40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、16検体からカンピロバクター・ジェジュニが、1検体からカンピロバクター・コリが検出された。

(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、またノロウイルス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、すべて衛生規範の基準に適合した。

(h) アイスクリーム類および氷菓成分の汚染実態調査

40検体について細菌数、大腸菌群の検査を行った結果、2検体から大腸菌群が検出された。

(i) 浅漬の汚染実態調査

10検体について大腸菌、腸炎ビブリオの検査を行った結果、すべて陰性であった。

(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検体の検査ではリステリア・モノサイトゲネス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80検体についてカンピロバクターの検査を行った結果、1検体からカンピロバクター・ジェジュニが、1検体からカンピロバクター・コリが検出された。

e) 災害時活用井戸の水質検査

災害時に飲用井戸として活用できる候補井戸を見い出すため、24検体について一般細菌、大腸菌の検査を行った。5検体が一般細菌、1検体が大腸菌、6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119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67検体で基準を超過した。

(3) 依頼検査

令和3年度に実施した依頼検査は表1-7のとおりであった。

表1-7. 依頼検査

種別	検体数	検査項目	検査数
食品	23	一般生菌数	23
		大腸菌群 (定性)	20
		大腸菌群 (定量)	2
		真菌数	2
		耐熱菌	2
		サルモネラ	14
		黄色ブドウ球菌	1
		セレウス菌	1
計			65

(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3年度外部精度管理事業では、「新型コロナウイルス」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2021年度食品衛生外部精度管理調査では「一般生菌数」及び「黄色ブドウ球菌検査」の項目に参加した。結果はいずれも良好であった。また、レファレンスセンターおよび厚労省科研事業が主催する外部精度管理「レジオネラ属菌」に参加した。結果はおおむね良好であった。

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3年度に行った食品、医薬品等の行政検査は624検体（延検査項目数37,652）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	食品等		
	食品添加物検査（過酸化水素、ソルビン酸等）	190	1,450
	残留農薬検査（農産物中の有機リン系農薬等）	120	32,440
	残留動物用医薬品検査（畜水産物中の合成抗菌剤）	110	3,206
	鯨類等のメチル水銀調査	10	10
	おもちゃ検査（乳幼児用おもちゃの鉛、カドミウム）	11	22
	放射性物質検査	138	276
	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			
	飲用水試験（井戸水の水質検査）	24	216
薬 務 課	医薬品等検査（定量試験等）	2	8
	計	624	37,652

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、6検体から過酸化水素(0.1~0.8 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34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、清涼飲料水、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3検体、漬物5検体、菓子1検体からソルビン酸(0.25~1.1 g/kg)を、しょう油2検体からパラオキシ安息香酸ブチル(0.03, 0.05 g/kg)を検出したが、いずれも使用基準値以下

表 2-2. 食品添加物検査

項目名	品名	検体数	検出数	検出値	
殺菌科	過酸化水素 (g/kg)	釜揚げしらす	6	6	0.0001~0.0008
	過酸化水素 (簡易試験)	釜揚げしらす	34	0	
保存料	ソルビン酸 (g/kg)	食肉製品	7	3	0.78~1.1
		魚肉ハム・ソーセージ	3	0	
		みそ	5	0	
		しょうゆ	5	0	
		清涼飲料水	5	0	
	安息香酸 (g/kg)	漬物	20	5	0.25~0.54
		菓子	15	1	
		みそ	5	0	
		しょうゆ	5	0	
		清涼飲料水	5	0	
デヒドロ酢酸 (g/kg)	漬物	20	1	0.01	
	菓子	15	0		
	みそ	5	0		
	しょうゆ	5	0		
	清涼飲料水	5	0		
パラオキシ安息香酸エステル類 (g/kg)	漬物	20	0	0.03, 0.05	
	菓子	15	0		
	みそ	5	0		
	しょうゆ	5	2		
	清涼飲料水	5	0		
パラオキシ安息香酸メチル (g/kg)	漬物	20	0		
	菓子	15	0		
	みそ	5	0		
	しょうゆ	5	0		
	清涼飲料水	5	0		
発色剤	亜硝酸根 (g/kg)	食肉製品	7	7	0.003~0.027
		魚肉ハム・ソーセージ	3	0	
甘味料	サクカリンナトリウム (g/kg)	みそ・しょうゆ	10	0	
		清涼飲料水	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	
	アスパルテーム (g/kg)	清涼飲料水	5	1	0.06
		菓子	5	0	
		みそ・しょうゆ	10	0	
		清涼飲料水	5	0	
ズルチン (g/kg)	菓子	5	0		
	みそ・しょうゆ	10	0		
	清涼飲料水	5	0		
	菓子	5	0		
防かび剤	イマザリル (g/kg)	レモン	5	3	0.0007~0.0028
		グレープフルーツ	5	5	
		オレンジ類	5	5	
		バナナ	5	0	
	チアベンダゾール (g/kg)	レモン	5	0	0.001, 0.001
		グレープフルーツ	5	2	
		オレンジ類	5	1	
		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		
フルジオキシソニル (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		
アゾキシストロピン (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		
	グレープフルーツ	5	0		
	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	10	0	
		油脂・バター	10	0	
着色料	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, アシットレット1, アシットレット13, アシットレット26, アソルビン, アシットレット87, ホンソー6R, ホンソーSX, キンレンファストイエロー2G, オレンジG, α-ナフトールオレンジ, ナフトールイエローS, アシットグリーン9, アシットブルー1, アシットブルー3ナトリウム, アシットブラック1, ブラックPN	漬物	10	1	黄色4号 黄色4号
		菓子	10	1	

であった。

また、漬物（梅干し）1検体から検出した安息香酸（0.01 g/kg）は天然由来のものと判断した。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。

iii) 発色剤（亜硝酸根）

食肉製品7検体，魚肉ハム・ソーセージ3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（0.003～0.027 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，清涼飲料水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，清涼飲料水1検体からアセスルファムカリウム（0.06 g/kg）を検出したが，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3検体，グレープフルーツ5検体，オレンジ類5検体からイマザリル（0.0007～0.0028 g/kg）を，グレープフルーツ2検体，オレンジ類1検体からチアベンダゾール（0.001～0.003 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，アズルビン，アシッドレッド87，ポンソー6R，ポンソーSX，キシレンファストイエロー2G，オレンジG， α -ナフトールオレンジ，ナフトールイエローS，アシッドグリーン9，アシッドブルー1，アシッドブルー3ナトリウム，アシッドブラック1，ブラックPN）

漬物，菓子各10検体，合計20検体について，延べ560項目の定性試験を行った。その結果，漬物1検体，菓子1検体から食用黄色4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 120 検体（表 2-3）について、310 項目の農薬成分（表 2-4）延べ 32,440 項目の試験を行った。

その結果、25 成分（表 2-5）延べ 63 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）	12	12	0	0
ピーマン	8	6	2	0
モモ	10	10	0	0
ナス	10	10	0	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
サツマイモ	10	9	1	0
ブロッコリー	10	5	5	0
ミカン	10	10	0	0
キウイ	10	4	1	5
ハクサイ	10	9	1	0
計	120	85	10	25

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)5)	80 クロルタールジメチル	159 トリチコナゾール	238 フルトリアホール 1)2)3)5)6)
2 2-(1-ナフチル)アセタミド	81 クロルピリホス	160 トリブホス	239 フルバリネート 3)4)
3 BHC 3)4)	82 クロルピリホスメチル	161 トリフルムロン	240 フルフェノクスロン
4 DDT 1)4)5)	83 クロルフェナゼル 1)2)3)5)6)	162 トリフルラリン	241 フルフェンビルエチル 3)4)5)6)
5 EPN	84 クロルフェンソロン	163 トリフロキシストロピン	242 フルミオキサジン 6)
6 EPTC 1)2)4)5)6)	85 クロルフェンペンホス	164 トリフロキシシルフロソ	243 フルミクロラックベンチル 3)4)6)
7 TCMTB	86 クロルブファム	165 トルクロホスメチル	244 フルメツラム 3)4)
8 XMC	87 クロルブプロファム	166 トルフェンピラド	245 フルリド 1)2)3)4)5)
9 γ-BHC 6)	88 クロルベンシド 1)4)	167 ナプロアニリド	246 プレチラクロール
10 アザコナゾール 1)3)4)5)6)	89 クロロクスロン	168 ナプロバミド	247 プロシミド
11 アザメチホス	90 クロロネブ 1)2)3)5)6)	169 ニトロタールイソプロピル	248 プロチオホス 1)2)3)4)
12 アジメシルフロソ	91 クロルベンジレート	170 ノバルロン	249 プロバキザホップ
13 アジンホスメチル	92 シアノホス 1)3)4)6)	171 パクロブトラゾール	250 プロバジン
14 アセタミプリド	93 ジウロン	172 パラチオン	251 プロバニル
15 アセフェート	94 ジエトフェンカルブ	173 パラチオンメチル	252 プロバホス 1)3)4)5)6)
16 アゾキシストロピン 1)2)4)5)6)	95 ジオキサチオン 3)	174 ハルフェンブロックス 1)2)3)4)5)	253 プロバキット 3)4)5)6)
17 アトラジン	96 シクロエート 1)2)3)4)5)	175 ハロキシホップ 1)2)3)4)6)	254 プロピコナゾール 1)4)5)6)
18 アニロホス	97 ジクロスラム 1)2)3)4)6)	176 ハロスルフロソメチル	255 プロピザミド
19 アメトリン 2)3)4)5)6)	98 シクロスルファミロン	177 ピコリナフェン	256 プロフェノホス
20 アラクロール	99 ジクロホス	178 ビテルタノール	257 プロボキスル
21 アレスリン 1)2)3)5)6)	100 ジクロフェンチオン 1)2)3)4)5)	179 ビフェノックス 1)2)3)4)6)	258 プロマシル
22 イオドスルフロソメチル 1)2)3)4)6)	101 ジクロホップメチル 3)5)6)	180 ビフェントリン 1)3)4)	259 プロメトリン
23 イキサゾホス 3)4)6)	102 ジクロラン 1)2)3)5)6)	181 ビベロニルブトキシド 1)3)4)5)6)	260 プロモプロビレート
24 イソキサチオン	103 ニニドニエチル 2)3)4)5)6)	182 ビベロホス	261 プロモホス
25 イソフェンホス	104 シノスルフロソ	183 ピラクロストロピン	262 プロモホスエチル 2)3)
26 イソプロカルブ	105 シハロトリン 3)4)	184 ピラクロホス	263 フロラスラム 1)2)3)4)6)
27 イソプロチオラン 1)2)3)4)6)	106 シハロホップブチル	185 ピラズスルフロソエチル	264 ヘキサコナゾール
28 イソバリカルブ	107 ジフェナミド	186 ピラゾホス	265 ヘキサジン
29 イソベンホス	108 ジフェノコナゾール 1)3)4)6)	187 ピラゾリネート	266 ヘキサフルムロン
30 イマザキン 1)2)	109 シフルトリン 3)4)	188 ピラフルフェンエチル 1)3)4)5)6)	267 ヘキサチアゾクス
31 イマザメタベンズメチルエステル	110 シフルフェナミド	189 ピリダフェンチオン	268 ベナラキシル
32 イマザリル 1)2)4)5)6)	111 ジフルフェニカ 1)3)4)5)6)	190 ピリダベン 1)2)3)4)6)	269 ベキサコール
33 イミダクロプリド	112 ジフルベンズロン	191 ピリフェノックス 1)3)5)6)	270 ベキサスラム
34 インダノファン 1)2)3)4)5)	113 シプロコナゾール	192 ピリフタリド	271 ベルメトリン 1)3)4)
35 インドキサカルブ 1)2)3)4)5)	114 シプロジニル	193 ピリプチカルブ 1)3)4)5)6)	272 ベンコナゾール 1)3)4)5)6)
36 エスプロカルブ	115 シベルメトリン 3)4)6)	194 ピリプロキシフェン	273 ベンシクロン
37 エタメツルフロソメチル 1)2)3)4)5)	116 シマジン	195 ピリミカブ 1)2)3)5)6)	274 ベンシルフロソメチル
38 エタルフルラリン	117 シメコナゾール	196 ピリミジフェン 1)2)3)4)6)	275 ベンゾフェナツブ
39 エチオフェンカルブ	118 ジメタメトリン	197 ピリミナバクメチル	276 ベンダイオカルブ
40 エチオン	119 ジメチリモール 1)2)3)5)6)	198 ピリミホスメチル	277 ベンディメタリン
41 エディフェンホス	120 ジメチルペンホス	199 ピリメタニル 4)5)6)	278 ベンフルラリン
42 エトキサゾール 2)3)4)5)6)	121 ジメチナミド	200 ピンクロゾリン	279 ベンフレセート
43 エトキシスルフロソ 1)2)3)4)6)	122 ジメトモルフ	201 フィプロニル 1)2)3)5)	280 ホサロン 2)3)4)5)6)
44 エトフェンブロックス 1)2)3)4)5)	123 ジメビレレート	202 フェナミホス	281 ボスカリド
45 エトプロホス	124 スピロジクロフェン 1)2)3)4)	203 フェナリモル 1)2)3)5)6)	282 ホスチアゼート
46 エボキシコナゾール	125 スルフェントラゾン 1)2)3)4)6)	204 フェニトチオン 2)3)4)5)6)	283 ホスメット 3)4)
47 エンドスルフロソサルフェート 4)	126 スルホスルフロソ	205 フェキサニル	284 ホラムスルフロソ
48 オキサジゾン	127 ダイアジン 1)3)4)5)	206 フェメキシカルブ	285 ホルクフルフェニル
49 オキサジクロメホソ	128 ダイアレート	207 フェノチカルブ	286 ホレート 1)3)4)5)6)
50 オキサニル	129 ダイムロン 1)2)3)4)5)	208 フェメトリン 3)4)5)	287 マラチオン
51 オキシカルボキシソ	130 チアクロプリド 1)3)4)5)	209 フェンカルブ	288 ミクロブタニル
52 オキシフルアルフェン	131 チアベンダゾール 1)2)5)6)	210 フェンアミド 1)2)3)4)6)	289 マルバム 3)4)5)6)
53 カズサホス	132 チアメキサム	211 フェンクフルホス	290 メノシルフロソメチル 1)2)3)4)6)
54 カフェンストール 3)4)5)6)	133 チオジカルブ及びメソミル 1)2)3)4)	212 フェンシルホチオン	291 メタベンズチアズロン 1)2)3)4)5)
55 カルバリル 1)2)3)4)6)	134 チオベンカルブ	213 フェントエート	292 メタミドホス 1)2)3)4)5)
56 カルフェントラゾンエチル 1)3)4)5)6)	135 チオメト 1)3)4)6)	214 フェンバレレート 4)	293 メチオカルブ 2)
57 カルプロバミド	136 チジアズロン	215 フェンピロキシメート 3)4)5)6)	294 メチダチオン 4)5)6)
58 カルボフラン 1)2)3)4)6)	137 チフェンシルフロソメチル	216 フェンコナゾール	295 メトシクロー
59 キナルホス	138 チフルザミド 1)2)3)4)6)	217 フェンプロバトリン 1)2)3)4)5)	296 メトキシフェンジド 1)3)4)
60 キノキシフェン	139 テクナゼン	218 フェンプロピモルフ	297 メトスラム 1)2)3)4)
61 キノクラミン 1)2)3)4)6)	140 テトラクロルペンホス	219 フェンヘキサミド 1)2)3)4)5)	298 メスルフロソメチル 1)2)3)4)5)
62 キノメチオナート 3)	141 テトラコナゾール	220 フェンメチファム	299 メトミストロピン
63 キントゼン 1)2)3)4)5)	142 テトラジホソ 1)2)3)4)6)	221 フサライド	300 メトラクロー
64 クミルロン	143 テニルクロー	222 プタクロー	301 メフェナセート
65 クレソキシメチル	144 テブコナゾール 1)2)3)4)6)	223 プタフェナシル	302 メフェンビルジエチル
66 クロキントセットメキシル	145 テブチウロン	224 プタミホス	303 メプロニル
67 クロジナホップ酸 1)2)3)6)	146 テブフェンジド 1)2)3)4)5)	225 プチレート	304 モノクトロホス
68 クロゾリネート 3)4)	147 テブフェンピラド	226 プビメート	305 モリニユロン
69 クロチアニジン	148 テフルトリン 3)4)	227 ププロフェン 1)3)4)	306 ラクトフェン
70 クロフェンセット 3)	149 テフルベンズロン	228 フラザスルフロソ 1)2)3)4)6)	307 リニユロン
71 クロフェンテジン 1)2)3)4)	150 テルプロトリン	229 フラムブロップメチル	308 ルフェスロン
72 クロマゾン	151 テルブホス	230 フラメトビル	309 レスメトリン 3)4)
73 クロマフェンジド	152 トラルコキシジム	231 フルアクリピリム	310 レナシル
74 クロメブロップ	153 トリアジメノール	232 フルアジホップ 1)2)4)	
75 クロラソスラムメチル	154 トリアジメホソ	233 フルキシコナゾール 3)4)	
76 クロリダジン	155 トリアスルフロソ	234 フルシトリネート	
77 クロリムロンエチル	156 トリアゾホス	235 フルシラゾール	
78 クロリエトキシホス	157 トリアレート	236 フルチアセットメチル 4)	
79 クロルシルフロソ 1)2)3)4)6)	158 トリシラゾール	237 フルトラニル	

1)ウメ、ピーマンのみ
4)カキ、サツマイモのみ

2)モモ、ナスのみ
5)ブロッコリー、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、ハクサイのみ

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	ウメ (青梅)	12	1	0.01
	ピーマン	8	1	0.22
	モモ	10	1	0.03
アゾキシストロビン	モモ	10	1	0.02
	ナス	10	1	0.11
イミダクロプリド	ピーマン	8	1	0.01
クレソキシムメチル	ウメ (青梅)	12	3	0.01~0.38
クロチアニジン	ウメ (青梅)	12	1	0.01
	モモ	10	4	0.01~0.07
	カキ	10	3	0.02~0.04
クロルピリホス	バナナ	5	2	0.01, 0.03
クロルフェナピル	ピーマン	8	2	0.06, 0.08
	ナス	10	1	0.03
ジフェノコナゾール	ウメ (青梅)	12	9	0.01~0.25
	カキ	10	2	0.01, 0.04
シペルメトリン	カキ	10	2	0.03, 0.13
テブコナゾール	ウメ (青梅)	12	1	0.03
	モモ	10	1	0.01
	カキ	10	1	0.01
トルフェンピラド	ピーマン	8	1	0.56
ビフェントリン	バナナ	5	2	0.01, 0.01
ピラクロストロビン	グレープフルーツ	5	4	0.01~0.03
ピリプロキシフェン	レモン	5	1	0.02
フェンプロパトリン	ウメ (青梅)	12	2	0.01, 0.03
フェンプロピモルフ	バナナ	5	1	1.1
ブプロフェジン	ウメ (青梅)	12	1	0.10
フルフェノクスロン	ピーマン	8	1	0.08
プロシミドン	ピーマン	8	2	0.02, 0.08
プロフェノホス	レモン	5	1	0.01
ヘキシチアゾクス	ウメ (青梅)	12	1	0.09
	ピーマン	8	1	0.03
	バナナ	5	1	0.14
	ブロッコリー	10	1	0.04
	メソミル	ウメ (青梅)	12	1
メトキシフェノジド	グレープフルーツ	5	3	0.01~0.05
ルフェヌロン	ピーマン	8	1	0.02

(c) 残留動物用医薬品検査 (エトパペート, エリスロマイシン, オキシリニック酸, 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リン, スルファセタミド, スルファチアゾール, スルファドキシリン, 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リン, スルフィソゾール, 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, プラジクアンテル, 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 52 検体，県外産畜水産物 46 検体，輸入畜水産物 12 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 3,206 項目の定量試験を行った。

その結果，流通食品は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 （マダイ，アユ，ブリ，銀鮭 ハマチ，ナマズ，シマアジ，エビ アマゴ，カンパチなど）	45	28	11	6
牛肉	15	2	10	3
豚肉	5	1	2	2
鶏肉	25	7	17	1
鶏卵	20	14	6	0
計	110	52	46	12

(d) 有害物質検査

鯨類および大型魚介類 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，6 検体からメチル水銀（0.09～4.0 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(イルカ 腹肉)	2	2	0.67, 1.1 mg/kg
	鯨類(ミンククジラ 赤肉)	1	0	
	鯨類(ミンククジラ ホネハギ)	1	1	0.09 mg/kg
	鯨類(ニタリクジラ)	1	0	
	鯨類(マゴンドウ)	1	1	4.0 mg/kg
	鯨類(ハナゴンドウ)	1	1	1.7 mg/kg
	鯨類(ベーコン)	1	0	
	大型魚介類(マグロ類)	2	1	0.14 mg/kg
	計	10	6	

(e) おもちゃ検査

乳幼児用おもちゃ 10 検体（11 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 6 検体（6 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 4 検体（5 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	6	6	ポリ塩化ビニル	適合
鉛 カドミウム	木製玩具	1	1	塗膜	適合
	玩具	3	4		適合
	計	10	11		

(f) 食品中の放射性物質検査

和歌山県内産食品 138 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	4	N. D.
	マダイ	20	N. D.
	コロダイ	1	N. D.
	マグロ	7	N. D.
	カツオ	3	N. D.
	イサギ	2	N. D.
	シマアジ	2	N. D.
	ナマズ	2	N. D.
	アマゴ	1	N. D.
	ハマチ	1	N. D.
	生食用カキ	1	N. D.
農産物	ウメ	12	N. D.
	ピーマン	6	N. D.
	モモ	10	N. D.
	ナス	10	N. D.
	カキ	10	N. D.
	サツマイモ	9	N. D.
	ブロッコリー	5	N. D.
	ミカン	10	N. D.
	キウイ	4	N. D.
	ハクサイ	9	N. D.
畜産物	牛肉	2	N. D.
鯨類		7	N. D.
	計	138	

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(シロップ中のソ

ルビン酸の定量) , 残留動物用医薬品(鶏肉(むね)ペースト中のスルファジミジンの定量) および残留農薬(にんじんペースト中のアトラジン, 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	1	2	適合
	スタイ	1	2	適合
	寝衣	1	1	適合
	靴下	1	1	適合
	おむつカバー	1	2	適合
	プレオール	1	1	適合
	ベスト	1	2	適合
	ミトン	1	3	適合
	帽子	2	2	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24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, 13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

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, ナトリウム塩(確認試験), 硫酸塩(確認試験), 炭酸塩及び炭酸水素塩(確認試験), pH並びに硫酸ナトリウム(定量試験)の検査を, 医薬部外品1検体について, 炭酸水素ナトリウム(確認試験)及び硫酸ナトリウム(確認試験, 定量試験)の検査を行った。

その結果, いずれの検体も規格基準に適合していた。

(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29検体について, 放射性ヨウ素(I 131)と放射性セシウム(Cs 134, Cs 137)延べ87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2検体と収穫時17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 (I131)	29	87
	放射性セシウム (Cs134, Cs137)		
ジャバラ	残留農薬	19	3,800
	計	48	3,887

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3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)	20	40
		(ばいじん)	2	4
		(塩化水素)	4	8
		(水銀)	8	16
	d) 重油等燃料中のいおう分含有率測定	19	19	
	e) 有害大気汚染物質モニタリング	(VOCs)	36	396
		(金属)	72	120
		(酸化エチレン)	12	12
		(アルデヒド類)	36	72
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	330	3,455	

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 (PM_{2.5}) 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）の 3 地点で測定を実施した。（1 回／1 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

アルデヒド類：アセトアルデヒド，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，カルシウム

参照項目：マンガン，銅，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，初期環境調査及び詳細環境調査に取り組んだ。

[初期環境調査] 6-ニトロクリセン

[詳細環境調査] メチルアミン

(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 8 市 3 町の 12 地点で行った。

令和 3 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	43,393	95

[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3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、微小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。

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0.04ppmを超えた日数
					(時間)	(%)	(日)	(%)				
和歌山市	環衛研	365	8,720	0.002	0	0	0	0	0.016	0.005	○	0
海南市	日方小学校	365	8,731	0.001	0	0	0	0	0.012	0.002	○	0
海南市	加茂郷	365	8,729	0.001	0	0	0	0	0.010	0.002	○	0
紀美野町	野上小学校	102	2,453	0.000	0	0	0	0	0.010	0.001	○	0
紀の川市	粉河中部運動場	365	8,733	0.001	0	0	0	0	0.009	0.001	○	0
橋本市	伊都総合庁舎	364	8,722	0.001	0	0	0	0	0.007	0.002	○	0
有田市	初島公民館	365	8,733	0.002	0	0	0	0	0.049	0.007	○	0
湯浅町	耐久高校	365	8,736	0.000	0	0	0	0	0.008	0.001	○	0
御坊市	御坊監視支所	365	8,734	0.001	0	0	0	0	0.007	0.001	○	0
みなべ町	みなべ町晩稲	358	8,623	0.002	0	0	0	0	0.006	0.002	○	0
田辺市	田辺会津公園	365	8,737	0.001	0	0	0	0	0.005	0.001	○	0
新宮市	新宮高校	365	8,734	0.002	0	0	0	0	0.011	0.002	○	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	8,732	0.007	0.048	0	0	0	0	0	0	0	0.014	0
海南市	日方小学校	365	8,731	0.004	0.042	0	0	0	0	0	0	0	0.009	0
海南市	加茂郷	365	8,734	0.005	0.047	0	0	0	0	0	0	0	0.011	0
紀の川市	粉河中部運動場	365	8,733	0.004	0.039	0	0	0	0	0	0	0	0.008	0
橋本市	伊都総合庁舎	364	8,724	0.004	0.024	0	0	0	0	0	0	0	0.009	0
有田市	初島公民館	363	8,705	0.005	0.043	0	0	0	0	0	0	0	0.012	0
湯浅町	耐久高校	365	8,740	0.003	0.043	0	0	0	0	0	0	0	0.009	0
御坊市	御坊監視支所	365	8,732	0.004	0.038	0	0	0	0	0	0	0	0.008	0
みなべ町	みなべ町晩稲	365	8,726	0.003	0.017	0	0	0	0	0	0	0	0.005	0
田辺市	田辺会津公園	365	8,737	0.003	0.021	0	0	0	0	0	0	0	0.007	0
新宮市	新宮高校	362	8,661	0.002	0.023	0	0	0	0	0	0	0	0.005	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 を超えた日数が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	8,716	0.017	0	0	0	0	0.110	0.039	○	0
海南市	日方小学校	363	8,716	0.012	0	0	0	0	0.113	0.025	○	0
海南市	加茂郷	363	8,717	0.013	0	0	0	0	0.104	0.029	○	0
紀美野町	野上小学校	102	2,452	0.012	0	0	0	0	0.049	0.024	○	0
紀の川市	粉河中部運動場	363	8,719	0.013	0	0	0	0	0.085	0.028	○	0
橋本市	伊都総合庁舎	362	8,706	0.009	0	0	0	0	0.075	0.019	○	0
有田市	初島公民館	363	8,716	0.013	0	0	0	0	0.084	0.031	○	0
湯浅町	耐久高校	356	8,609	0.013	0	0	0	0	0.097	0.034	○	0
御坊市	御坊監視支所	365	8,744	0.013	0	0	0	0	0.087	0.030	○	0
みなべ町	みなべ町晩稲	361	8,676	0.014	0	0	0	0	0.141	0.039	○	0
田辺市	田辺会津公園	363	8,720	0.013	0	0	0	0	0.117	0.036	○	0
新宮市	新宮高校	363	8,719	0.009	0	0	0	0	0.112	0.024	○	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)	(日)	(時間)		
和歌山市	環衛研	324	4830	0.034	42	150	0	0	0.093	0.046
海南市	日方小学校	365	5466	0.036	78	338	0	0	0.096	0.050
海南市	加茂郷	365	5470	0.037	74	336	0	0	0.097	0.050
有田市	初島公民館	365	5469	0.038	83	364	0	0	0.105	0.050

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35μg/m ³ を超えた日数とその割合	
					(日)	(%)
海南市	日方小学校	362	8.7	19.7	0	0
海南市	加茂郷	355	6.9	17.3	0	0
紀の川市	粉河中部運動場	361	7.0	17.0	0	0
橋本市	伊都総合庁舎	359	6.9	15.5	0	0
有田市	初島公民館	363	9.0	19.1	0	0
御坊市	御坊監視支所	363	7.3	17.0	0	0
田辺市	田辺会津公園	363	4.4	14.7	0	0
新宮市	新宮高校	313	5.2	13.9	0	0

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鉱泉分析調査等を実施している。

(1) 行政検査等

令和3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	82	1,025
	公共用水域の水質調査	119	1,271
	地下水の水質調査	58	476
	古川浄化対策調査	18	72
	クロスチェック等精度管理調査	2	2
環境生活総務課	温泉経年変化調査(鉱泉分析試験)	5	143
(国からの委託事業) 原子力規制庁	環境放射能水準調査	120	166
計		404	3,155

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、64工場・事業場に立入調査し、82検体、延1,025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)、浮遊物質質量(SS)、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4検体、延2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、pH3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1,271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74項目で、項目別では、pH1検体、BOD11検体、大腸菌群数61検体、ほう素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、58検体、延476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18検体、延72項目の排水調査を実施した。

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pH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白浜温泉及びその周辺地域の5源泉について実施した。その結果、前回調査（平成25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（アルキルアミノオキ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3年4月	173.5	7	N.D	N.D	N.D
5月	208.5	12	N.D	N.D	N.D
6月	97.0	8	N.D	N.D	N.D
7月	150.5	9	N.D	N.D	N.D
8月	474.0	11	N.D	N.D	N.D
9月	191.5	11	N.D	N.D	N.D
10月	41.5	5	N.D	N.D	N.D
11月	110.5	4	N.D	N.D	N.D
12月	64.5	6	N.D	N.D	N.D
令和4年1月	27.5	2	N.D	N.D	N.D
2月	23.5	2	N.D	N.D	11
3月	74.5	8	N.D	3.8	N.D
年間値	1,637.0	85	N.D	3.8	11
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	R3.6	1	N.D		N.D	N.D	なし	mBq/L
土 壤	深さ 0~5cm	新宮市	R3.8	1	1.6	0.89	1.8	なし	Bq/kg乾土
					53	15	36	なし	MBq/km ²
	深さ 5~20cm	新宮市	R3.8	1	1.4	N.D	N.D	なし	Bq/kg乾土
					130	N.D	N.D	なし	MBq/km ²
野 菜	大根	和歌山市	R3.12	1	N.D	N.D	N.D	なし	Bq/kg生
	白菜	和歌山市	R3.12	1	N.D	N.D	0.02	なし	Bq/kg生
茶	那智勝浦町	R3.5	1	0.26	0.17	0.22	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3年4月	32	45	34	43	60	46	56	83	59	68	85	71
5月	32	56	35	43	75	46	56	75	59	67	88	71
6月	32	54	34	43	64	47	56	75	59	67	80	71
7月	31	54	34	43	74	47	56	81	59	66	87	71
8月	30	46	34	42	94	46	55	69	58	67	78	70
9月	32	56	34	42	73	45	56	85	59	67	100	71
10月	32	47	34	42	64	46	56	72	59	63	84	71
11月	32	59	34	42	67	46	57	81	59	64	82	71
12月	32	57	34	42	79	47	56	84	59	68	98	71
令和4年1月	32	63	34	42	73	45	56	84	59	67	102	72
2月	32	44	34	42	63	45	57	74	59	68	82	72
3月	32	63	34	42	98	46	56	71	59	68	91	72
年間値	30	63	34	42	98	46	55	85	59	63	102	71
前年度までの 過去3年間の値	31	72	34	42	97	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3年度に実施した鉱泉の依頼検査は4検体（延検査数144）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（36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	4	144
計		4	144

Ⅲ 研 究 課 題

令和3年度 調査研究成果一覧

題	二枚貝中の神経毒分析法の検討 – 自然毒分析法の検討 (2) –		
研究期間	R3～R4 (継続)	担当課 (主担当)	衛生グループ (高井)
<p>麻痺性貝毒はアレキサンドリウム属等の渦鞭毛藻類が産生する神経毒で、これらを摂取、蓄積することで起こる二枚貝の毒化は、日本近海において問題となっており、和歌山県沿岸でも毎年のように二枚貝の毒化が確認されている。しかし、当センターでは麻痺性貝毒の機器分析法について検討できておらず、食中毒への迅速な対応は難しい状態であった。そこで、本研究では、二枚貝中の神経毒（今年度は麻痺性貝毒）の検査体制を整備することを目的に、一斉機器分析法の検討を行った。その結果、食品由来の夾雑成分の影響を受けるものの食中毒時に適応可能な麻痺性貝毒8成分を対象としたスクリーニング法を確立することができた。次年度は、夾雑成分の影響を緩和できる前処理法を再検討するとともに、他の神経毒（テトロドトキシン）も検査対象に追加した分析法を検討したい。</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 (終了)	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、HPLC-蛍光検出器を用いる方法により、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。二年目はオルト酢酸トリメチル誘導体化-LC-MS/MSを用いた分析法により、代謝物を含めた一律基準値レベルの分析法を開発した。本法を用いて小麦粉、大豆における一律基準値濃度の妥当性評価を行ったところ、良好な結果を得た。その他の農産物への適用については今後検討予定である。</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 (片田)
<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	危機事象発生時の緊急調査を想定した無機分析法の開発		
研究期間	R3～R4（継続）	担当課（主担当）	大気環境グループ（ 桶谷 ）
<p>災害、事故、事件により、環境および人の健康に深刻な影響を与える危機事象が発生した場合は原因を迅速に把握することが求められる。一部の重金属をはじめとした無機成分も危機事象の原因となるため、分析対象の試料について有害な無機成分に適した前処理、分析方法を準備しておく必要がある。本研究では、無機成分の含有状況を迅速に確認するための分析法開発を目的とし、環境試料及び食品試料を対象に検討を行う。</p> <p>本年度は、河川水および飲料を対象に検討を行った。結果、河川水はブロックヒーターを使用した短時間の加熱、飲料についてはマイクロ波加熱で前処理が可能であることが分かった。また、測定についてはICP-MSを使用し、2点検量線で迅速に結果を算出できる可能性を見いだせた。</p>			
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～R4（継続）	担当課（主担当）	水質環境グループ（ 山本 ）
<p>本研究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、実際に発生した魚のへい死事故に緊急調査手法を適用することで、未知の原因物質である農薬成分を迅速に特定することができた。</p> <p>次年度は研究期間を1年延長し、農薬に限定せず、工業製品等の平常時データを取得することで、緊急調査手法の適用範囲をさらに広げる取り組みを継続する。</p>			
題	底生動物相を用いた河川環境の変遷調査 一紀の川水系		
研究期間	H31～R3（終了）	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持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14年度に実施した紀の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、紀の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、今年度の紀の川水系は、平成14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3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	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~R3 (終了)	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するためのアルキル(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>			
題	LC-MS/MSによる水質中のアルキル硫酸及びその塩類の分析法の検討		
研究期間	R3~ (継続)	担当課 (主担当)	水質環境グループ (山本)
<p>アルキル硫酸塩は界面活性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、国は化管法の第一種指定化学物質に指定し、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するためのアルキル硫酸及びその塩類の分析方法の開発に取り組んだ。</p>			

IV 調 査 研 究

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(I)

樋下勝彦, 新宅沙織, 高井靖智

Determination of analytical methods for Glyphosate and Glufosinate in foods (I)

Katsuhiko Hinoshita, Saori Shintaku and Yasutomo Takai

キーワード：グリホサート, グルホシネート, 食品, HPLC

Key Words : Glyphosate, Glufosinate, Food, HPLC

はじめに

アミノ酸系除草剤であるグリホサート (GLYP) 及びグルホシネート (GLUF) は非選択性除草剤として幅広い農産物に登録・使用されており, 非農耕地でも広く使用されている。これらの除草剤は植物体内において, GLYP から *N*-アセチルグリホサート (*N*-GLYP) やアミノメチルリン酸 (AMPA) に, GLUF から *N*-アセチルグルホシネート (*N*-GLUF) や3-メチルホスフィニコプロピオン酸 (MPPA) といった代謝物となることが知られており, 残留基準値は代謝物を含めたものとして設定されている (図1)。

これらアミノ酸系除草剤は, 極性がきわめて高いため当センターでは残留農薬一斉分析の対象となっておらず, 現在, 対応できていない。一方, 通知試験法^{1), 2)}では GLYP, GLUF はそれぞれ異なる誘導體化・分析機器を用いて分析することとなっているため, 迅速性に欠ける。また, 食品におけるアミノ酸系除草剤の一斉分析についての報告はあるが, 報告数は少ない^{3)~5)}。

そこで当センターで対応可能な農薬の範囲を拡大するため, GLYP, GLUF および AMPA の食品における同時分析法の確立を目的とし, 検討を行ったので報告する。

実験方法

1 試料

試料は測定対象成分が検出されなかった国産小麦粉, 国産大豆, 国産大麦, 食パン, パスタ, レーズンバターロールを用いた。大豆, 大麦, 食パン, パスタ, レーズンバターロールはミルを用いて粉碎し, 分析に供した。

2 試薬

1) 標準物質

GLYP は富士フィルム和光純薬製グリホサート標準物質を, GLUF は富士フィルム和光純薬製グルホシネートアンモニウム標準品を, AMPA は富士フィルム和光純薬製 (アミノメチル) リン酸標準物質を用いた。

成分名	GLYP	<i>N</i> -GLYP	AMPA
構造式	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{P}-\text{CH}_2-\text{NHCH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{P}-\text{CH}_2-\text{NCH}_2\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{COCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{P}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
基準値の対象	すべての農産物について対象	大豆, とうもろこし 及びなたねのみ対象	対象外
成分名	GLUF	<i>N</i> -GLUF	MPPA
構造式	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NHCOC}_3\text{H}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
基準値の対象	すべての農産物について対象	穀類, 豆類, 種実類 及びてんさいのみ対象	すべての農産物について対象

図1. GLYP, GLUF 及び代謝物の構造式等

各標準物質 10 mg を超純水 10 mL により調製し、1000 mg/L の標準原液とし、15 mL ポリプロピレン製 (PP) 遠沈管に冷蔵保存した。

2) 溶媒及び試薬

酢酸エチル、りん酸は富士フィルム和光純薬製 HPLC 用を、メタノールはキシダ化学製 HPLC 用を、アセトニトリルはシグマ・アルドリッチ製 HPLC 用を、アセトンは富士フィルム和光純薬製残留農薬・PCB 試験用を、クロロギ酸 9-フルオレニルメチル (FMOC) は富士フィルム和光純薬製ペプチド合成用を、ホウ酸ナトリウムは片山化学工業製特級を、りん酸水素二ナトリウムは富士フィルム和光純薬製試薬特級を用いた。超純水はヴェオリア・ジェネッツ製 PURELAB Chorus で精製したものを使用した。

3) 固相抽出カラム

「PS-2 カラム」として Waters 製 Sep-Pak PS2 Plus Short Cartridge 300 mg を、「SCX カラム」として Agilent 製 Bond Elut Jr SCX 500 mg を使用した。

4) その他の器具

透析膜はダイアライシスマンブラン、サイズ 36 富士フィルム和光純薬 (株) 生化学用を、15 mLPP 遠沈管は Labcon 製の PP 遠沈管を、0.2 μm フィルターはメルク製マイレクス-LG を使用した。

3 分析条件

HPLC : Agilent 製 1200 シリーズ

カラム:L-column2 ODS (2.1 mm \times 100 mm, 2 μm)

移動相 : A 液 20 mM Na_2HPO_4 水溶液

(りん酸を用いて pH3.5 に調製)

B 液 アセトニトリル

グラジエント条件 : A 液 85 % (0 min) \rightarrow 85 % (3 min) \rightarrow 80 % (25 min) \rightarrow 10 % (26 min) \rightarrow 10 % (32 min) \rightarrow 85 % (33 min).

流速 : 0.5 mL/min カラム温度 : 40 $^{\circ}\text{C}$

注入量 : 1.0 μL

蛍光波長 Ex: 255 nm Em: 310 nm

4 試験溶液の調製

1) 抽出

均一化した試料 10.0 g を量りとり約 30 cm に切った透析膜の内部に透析内液として水 30 mL と共にいれ、透析膜の両端を結んだ。これを透析外液として水 70 mL の入った 250 mL 遠沈管にいれ、4 時間振とうを行い、外液を抽出液とした。

2) カラム処理

PS-2 カラムの下に SCX カラムを接続し、アセトン 6 mL、水 10 mL でコンディショニングした。50 mL ナスフラスコをカラムの下に置き、抽出液 10 mL を負荷した後、水 10 mL で溶出、50 $^{\circ}\text{C}$ の水浴で減圧濃縮を行い乾固させた。

3) 誘導体化

2) カラム処理により得られた残留物に 0.05 mol/L ホウ酸ナトリウム水溶液 10 mL を加え超音波処理により溶解させた。ここから 5 mL を 15 mLPP 遠沈管に分取し、0.1 % FMOC アセトン溶液を 2 mL 加え、手振りで振とう、室温で 20 分放置した。その後、酢酸エチル 2 mL を加え振とうし、過剰の反応試薬を除去、水層を 0.2 μm のフィルターに通し試験液とした。分析フローを図 2 に示す。

結果及び考察

1 分析条件の検討

1) 誘導体化方法の選択

GLYP, GLUF, AMPA は水道水における水質管理目標設定項目に設定され、FMOC 誘導体化による同時分析法が定められている⁶⁾。また、アミノ酸系除草剤一斉分析の報告^{3)~5)}もあることから汎用性・迅速性を有する FMOC 誘導体化-HPLC 蛍光検出器 (FL) を選択した。FMOC 誘導体化は 1 級、2 級アミンに、蛍光を有する官能基が導入できることから、GLYP, GLUF, AMPA を誘導体化できる。例として GLYP における反応式を図 3 に示す。

なお、GLYP, GLUF 等は金属やガラスへの吸着が知られており、本検討においてもガラス器具への吸着が確認されたため、減圧濃縮時以外は可能な

限り PP 製の遠沈管やマイクロピペット等を使用した。

2) 機器条件の検討

GLYP の通知試験法¹⁾や一斉分析の報告^{3)~5)}において分析カラムとして強陰イオン交換カラムである SAX 等が使用されているが、良好なピーク形状が得られなかったため、いくつかの ODS 系のカラムを検討した。その結果、L-column2 ODS においてもっとも良好なピーク形状を得ることができたため、これを選択することとした。

また、移動相として、LC-MS/MS に対応できるように揮発性のギ酸や酢酸アンモニウム等の水溶液を検討したが良好なピーク形状が得られなかった。そこで不揮発性であるがリン酸バッファーを使用したところ、図4に示したとおり良好なピーク形状となった。理由として Fmoc 誘導体化後においても分子内にリン酸基が残存することから配管金属等への吸着が考えられるが、移動相としてリン酸を使用する事で活性点がコーティングされたためピーク形状が改善したと考えられた。

また、検量線において3成分とも5 ug/L から1000 ug/L の間で良好な直線性が得られた(図5)。

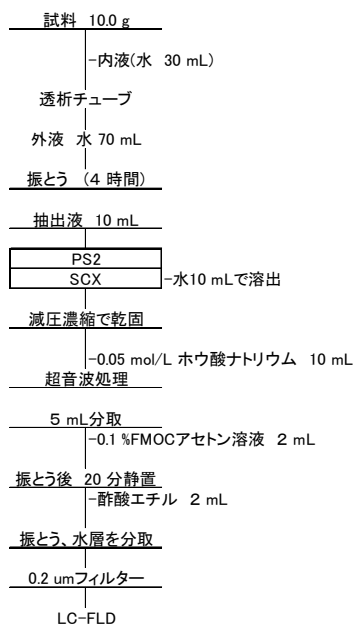


図2. 試験溶液の調製方法

2 前処理方法の検討

1) 抽出方法の検討

GLYP 通知試験法¹⁾では水/クロロホルムによる抽出となっているが、塩素系溶媒は環境へ与える影響が大きいため、避けることとした。また、有機溶媒によるタンパク質変性を試みたが、エマルジョンを形成し、十分に目的物を回収できなかった。ろ過、高速遠心分離等についても検討を行ったが、粉体の除去が不十分であり、その後の固相処理で目詰まりしてしまう結果となった。そこで、当センターの食品添加物分析法に使用している透析膜を用いた抽出を試みたところ、良好な操作性が得られたため透析膜を採用した。なお、小麦粉等の妨害成分の少ない試料であれば透析膜による精製のみで良好なクロマトグラムが得られたが、分析機器保護の観点からも固相精製を追加することとした。

また、透析時における内外液について検討したが、対象成分は水溶性が高く、有機溶媒を加えると回収率が低下したため、内外液は水 100 %とした(表1)。

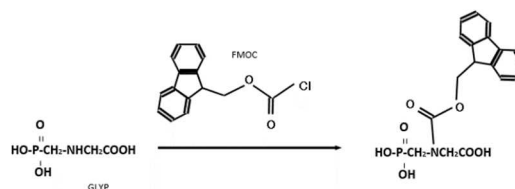


図3. GLYP の Fmoc 誘導体化反応

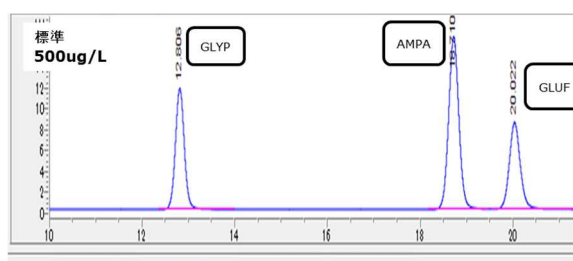


図4. Fmoc 誘導体化混合標準液(500 ug/L)のクロマトグラム

表1. 各内外液における各成分の回収率 (%)

		水	10%メタノール	30%メタノール
小麦粉	GLYP	76	65	46
	AMPA	100	100	59
	GLUF	100	95	90
大麦	GLYP	97	88	74
	AMPA	100	100	99
	GLUF	94	100	97

2) カラム処理の検討

抽出後の精製方法として GLYP, GLUF 通知試験法^{1), 2)}及び大野ら³⁾の方法を参考とし SCX, PS-2, NH₂, ODS 等による固相精製を試したところ, PS-2/SCX のタンデムカラムによる精製が妨害の除去効果が大きく, 回収率も良好であったため, PS-2/SCX によるカラム精製を行うこととした。大豆blank抽出液のカラム処理による精製効果について, クロマトグラムを図6に示す。

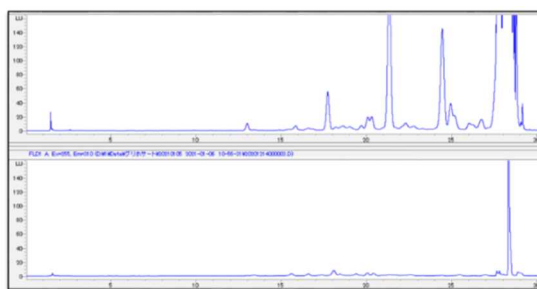


図6. 大豆blank抽出液のクロマトグラム (上: カラム処理なし, 下: PS-2/SCX)

3 添加回収試験

国産小麦粉, 国産大豆, 大麦に試料換算で 5 mg/kg となるように GLYP, GLUF, AMPA を添加し, 添加回収試験を行った。また, 小麦加工食品である食パン, パスタ, レーズンバターロールに対して 1 mg/kg となるように GLYP, GLUF, AMPA を添加し, 添加回収試験を行った。

回収率を表2に, 代表的なクロマトグラムを図7, 8に示す。なお, AMPA についてはグラジエント条件等を検討したが妨害ピークと分離することが困難であったことから, 本法において AMPA を分析対象から外すこととし, 回収率は算出しなかった。

表2. 小麦粉, 大豆, 大麦, 小麦加工食品における添加回収率(農産物は 5 mg/kg, 加工食品は 1 mg/kg となるように添加) (%)

		GLYP	GLUF
農産物	小麦粉	76	87
	大麦	88	96
	大豆	92	78
加工食品	食パン	87	91
	パスタ	82	89
	レーズンバターロール	93	89

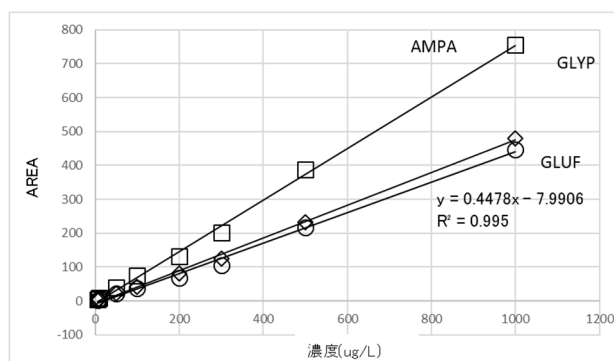


図5. Fmoc 誘導体化後の各成分検量線 (5 ug/L~1000 ug/L □ : AMPA, ◇ : GLYP, ○ : GLUF)

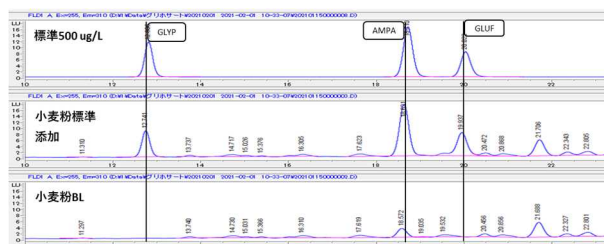


図7. 小麦粉における添加回収試験溶液のクロマトグラム(上段: 標準 500 ug/L, 中段: 試料換算で 5 mg/kg となるように添加(溶液中 500 ug/L), 下段: ブランク抽出液)

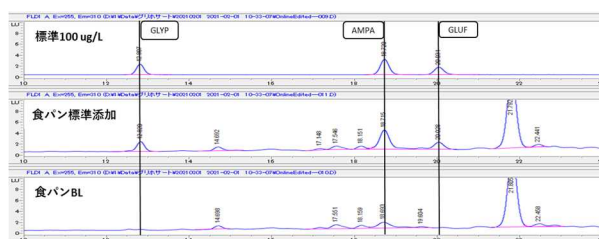


図8. 食パンにおける添加回収試験溶液のクロマトグラム(上段: 標準 100 ug/L, 中段: 試料換算で 1 mg/kg となるように添加(溶液中 100 ug/L), 下段: ブランク抽出液)

ま と め

小麦粉,大豆,大麦や小麦加工食品における GLYP, GLUF の同時分析法を確立することができた. 本法は HPLC-FL による測定であり汎用性が高く, 迅速性を有する誘導体化による方法であるため, 苦情対応や危機管理時に有用である.

しかし, 今回検討した FMOC 誘導体化では 1 級, 2 級アミンと反応し, 誘導体化するためこれらを有しない代謝物については対応が困難であり, 残留基準値の判断はできない. また, HPLC-FL を使用していることから, 一定の特異性を有するが, 試料によっては妨害ピークとの分離が困難であり, 一律基準濃度での定量は困難であるため, 今後の検討課題である.

文 献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 食安発第 0124001 号「グリホサート試験法(農産物)」(平成 17 年 1 月 24 日)
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 食安発第 0124001 号「グルホシネート試験法(農産物)」(平成 17 年 1 月 24 日)
- 3) 大野智也佳, 他: HPLC による農産物中の含リンアミノ酸系除草剤の一斉分析法, 食衛誌 Vol. 40 75-79(1999)
- 4) 中川和子, 他: 蛍光検出器付高速液体クロマトグラフを用いたアミノ酸系除草剤とその代謝物の分析法, 京都市衛生環境研究所年報 No, 78 99-101(2012)
- 5) 天川映子, 他: 食品に混入されたグリホサートおよびグルホシネートの迅速分析, 東京都健康安全研究センター年報 57 235-238(2006)
- 6) 厚生労働省健康局水道課長 健水発第 1010001 号「水質管理目標設定項目の検査方法」(平成 15 年 10 月 10 日付)

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(Ⅱ)

～ 代謝物を含めた一律基準値濃度での分析法の検討 ～

樋下勝彦, 新宅沙織, 高井靖智

Determination of analytical methods for Glyphosate and Glufosinate in foods(Ⅱ)

～ Determination of analytical methods at Uniform Limit concentration including metabolites ～

Katsuhiko Hinoshita, Saori Shintaku and Yasutomo Takai

キーワード: グリホサート, グルホシネート, 食品, 誘導体化, 代謝物, LC-MS/MS

Key Words: Glyphosate, Glufosinate, Food, derivatization, metabolite, LC-MS/MS

はじめに

アミノ酸系除草剤であるグリホサート (GLYP) 及びグルホシネート (GLUF) はそれぞれ植物体内において, GLYP から *N*-アセチルグリホサート (*N*-GLYP) やアミノメチルリン酸 (AMPA) に, GLUF から *N*-アセチルグルホシネート (*N*-GLUF) や3-メチルホスフィンコプロピオン酸 (MPPA) といった代謝物となることが知られており, 残留基準値は代謝物を含めたものとして設定されている (図1).

これらの成分については個別試験法^{1), 2)}が通知されているが, それぞれ異なる誘導体化・分析機器を用いることや, 極性が高く, 操作が煩雑であるため, 代謝物を含めた農産物の一律基準値濃度 (0.01 mg/kg) における一斉分析の報告はない.

一方, 当センターでは前報³⁾において FMOc 誘導体化-HPLC 蛍光検出器による GLYP, GLUF 同時分析の検討を行ったが, 代謝物である *N*-アセチル体や MPPA が分析できない, 一律基準値濃度での対応が困難である等の問題点があった. そこで今回は, 農産物における GLYP, GLUF 及び代謝物の一律基準値濃度に対応した6成分一斉分析法の確立を目的とし, 検討を行ったので報告する.

実験方法

1 試料

試料は測定対象成分が検出されなかった国産小麦粉, 国産大豆, 冷凍とうもろこし及び国産大麦を用いた. 大豆, とうもろこし, 大麦はミルを用いて粉碎し, 大豆, 大麦は 420 μm 標準網ふるいを通して分析に供した.

成分名	GLYP	<i>N</i> -GLYP	AMPA
構造式	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{P}-\text{CH}_2-\text{NHCH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{P}-\text{CH}_2-\text{NCH}_2\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{COCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{P}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
基準値の対象	すべての農産物について対象	大豆、とうもろこし 及びなたねのみ対象	対象外
成分名	GLUF	<i>N</i> -GLUF	MPPA
構造式	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NHCOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
基準値の対象	すべての農産物について対象	穀類、豆類、種実類 及びてんさいのみ対象	すべての農産物について対象

図1. GLYP, GLUF 及び代謝物の構造式等

2 試薬

1) 標準物質

GLYP は富士フィルム和光純薬製グリホサート標準物質を, GLUF は富士フィルム和光純薬製グルホシネートアンモニウム標準品を, AMPA は富士フィルム和光純薬製(アミノメチル)りん酸標準物質を, *N*-GLYP は Toronto Research Chemicals Inc 製 *N*-Acetyl Glyphosate を, MPPA は富士フィルム和光純薬製 3-(メチルホスフィニコ)プロピオン酸標準品を *N*-GLUF は Toronto Research Chemicals Inc 製 *N*-Acetyl Glufosinate Sodium を用いた.

各標準物質 10 mg を超純水 10 mL により調製し, 1000 mg/L の標準原液とし, 15 mL ポリプロピレン製(PP)遠沈管に保存した.

2) 溶媒及び試薬

酢酸エチル, アセトンは富士フィルム和光純薬製残留農薬・PCB 試験用を, メタノール, ギ酸は富士フィルム和光純薬製 LC/MS 用を, オルト酢酸トリメチルは東京化成工業製(純度 98 %以上)を, 酢酸, アンモニア, ギ酸アンモニウムは富士フィルム和光純薬製特級を用いた. 超純水はヴェオリア・ジェネッツ製 PURELAB Chorus で精製したものを使用した.

3) 固相抽出カラム

「PS-2 カラム」として Waters 製 Sep-Pak PS2 Plus Short Cartridge 300 mg を, 「SCX カラム」として Agilent 製 Bond Elut Jr SCX 500 mg を, 「NH₂ カラム」として Waters 製 Sep-Pak Aminopropyl Plus Short Cartridge 360 mg を, 「Si カラム」として Waters 製 Sep-Pak Silica Plus Long Cartridge 690 mg を, 「FL カラム」として Waters 製 Sep-Pak Florisil Plus Long Cartridge 910 mg を, 「Hybrid SPE カラム」として SUPELCO 製 Hybrid SPE-Phospholipid 100 mg/3 ml を使用した.

4) その他の器具

透析膜はダイアライシスマンブレン, サイズ 36 富士フィルム和光純薬(株)生化学用を, PP 遠沈管

は Labcon 製の PP 遠沈管を, 0.2 μm フィルターはメルク製マイレクスー-LG を使用した.

3 分析条件

HPLC : Agilent 製 1260 シリーズ

MS/MS : Agilent 製 6460

カラム : SUPELCO Ascentis ExpressC18

(2.1 mm×100 mm, 2.7 μm)

移動相 : A 液 0.05 % ギ酸水溶液

B 液 メタノール

グラジエント条件:A 液 97 % (0 min)→90 % (10 min)→5 % (14 min)→5 % (20 min)→97 % (20.1 min).

流速 : 0.25 mL/min カラム温度 : 40 °C

注入量 : 5 μL , 乾燥ガス : 10 mL/min, 300 °C

キャピラリー電圧 : +3000 V

シーガス温度 : 150 °C

イオン化モード : ESI (+) 測定モード : MRM

MS 条件 : 誘導体化後の各成分(OAT-)の条件について表 1 に示す.

4 試験溶液の調製

1) 抽出

均一化した試料 10.0 g を量りとり約 30 cm に切った透析膜の内部に透析内液として水 30 mL と共にいれ, 透析膜の両端を結んだ. これを透析外液として水 70 mL の入った 250 mL 遠沈管にいれ, 4 時間振とうを行い, 外液を抽出液とした.

2) カラム処理 I

(1) カラム処理 I-I

PS-2 カラムの下に SCX カラムを接続し, アセトン 6 mL, 水 10 mL でコンディショニングした. 小麦粉, 大麦はカラムの下に 100 mL ナスフラスコを置き, 抽出液 2.5 mL を負荷, 水 8 mL で溶出し, 50 °C の水浴で減圧濃縮を行い乾固させた後, 3) 誘導体化に供した. 大豆, とうもろこしはカラムの下に 50 mL ナスフラスコを置き, 抽出液 2.5 mL を同様に負荷, 水 8 mL で溶出し, 50 °C の水浴で減圧濃縮乾固を行った後, 残留物を 1 % ギ酸アンモニウム含有メタノール溶液 2 mL に溶解させ, カラム処理 I-II に供した.

(2) カラム処理 I-II

Hybrid SPE カラムを2個直列に接続し、メタノール 6 mL, 1 %ギ酸アンモニウム含有メタノール溶液 4 mL でコンディショニングした。カラム処理 I-I で処理した試験液全量をカラムに負荷し、充填剤の上端に達するまで流出させた。さらに 1 %ギ酸アンモニウム含有メタノール溶液 8 mL で 50 mL ナスフラスコを洗浄し、カラムに負荷、充填剤の上端に達するまで流出させた。その後、100 mL ナスフラスコをカラムの下に置き、アンモニア濃度が 5 %になるように調製した 25 %メタノール溶液を 20 mL 加えて測定対象成分を溶出した。これを 50 °Cの水浴で減圧濃縮を行い、乾固させた後、3) 誘導体化に供した。

3) 誘導体化

カラム処理 I により得られた残留物を酢酸 0.5 mL 及びオルト酢酸トリメチル 2 mL で溶解し、この容器を密栓して約 100 °Cで2時間加熱した後、放冷した。この液をアセトン:メタノール(6:4) 混液 10 mL を用いて 15 mL PP 遠沈管に移し替え、窒素吹付により乾固させた。これに酢酸エチル 4 mL を加えて残留物を溶かし、カラム処理 II に供する試験液とした。

4) カラム処理 II

NH2 カラムの下に Si カラムを連結し、アセトン 4 mL, 酢酸エチル 6 mL でコンディショニングした。これに 3) 誘導体化で得られた試験液 4 mL を負荷し液面が充填剤の上端に達するまで流出させた。さらに酢酸エチル 8 mL で 15 mL PP 遠沈管を洗浄し、カラムに負荷、充填剤の上端に達するまで流出させた後、新たな 50 mL PP 遠沈管をカラムの下に置いた。アセトン 10 mL をカラムに加え、充填剤の上端に達するまで溶出させた。その後、NH2 カラムを外し、95 %アセトン水溶液 10 mL を Si カラムに加えて全量を溶出、窒素吹付により乾固させた。

乾固した残留物に酢酸エチル 4 mL を加えて溶かし、アセトン 4 mL, 酢酸エチル 6 mL でコンデ

ィショニングした FL カラムに負荷、充填剤の上端に達するまで流出させた。これにアセトン:酢酸エチル(1:1) 混液を 6 mL 加え同様に流出させた。その後、カラムの下に 50 mL ナスフラスコを置き、アセトン:メタノール(8:2) 混液を 10 mL 加えて測定対象成分を溶出させ、50 °Cの水浴で減圧濃縮、乾固させた。残留物に 0.05 %ギ酸水溶液 1 mL を加えて溶解、0.2 μm のフィルターを通し試験液とした。

分析フローを図 2 に示す。

表 1. 誘導体化後の各成分における MS 条件

	MS1	MS2	CE(V)	Frag(V)
OAT-GLYP	254.2	222.2	3	70
	254.2	102.2	10	70
OAT-AMPA	182.1	140.2	5	70
	182.1	111.1	15	70
OAT-GLUF	252.0	210.3	5	70
	252.0	150.2	10	70
OAT-MPPA	181.2	149.1	7	70
	181.2	93.1	17	70

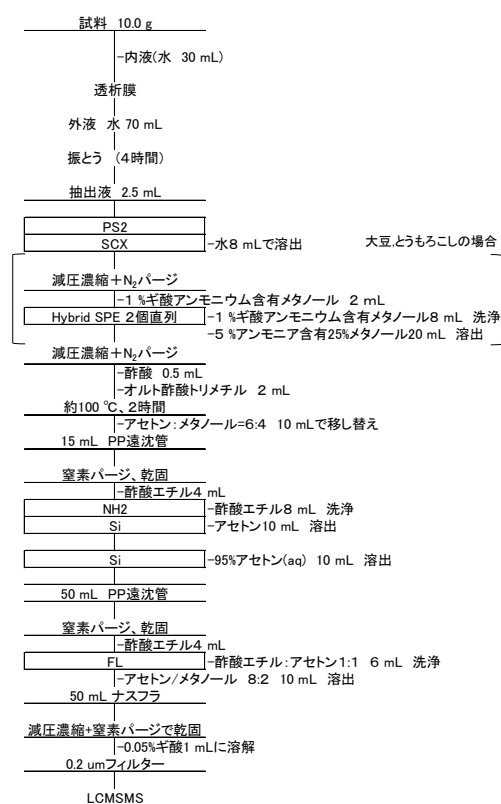


図 2. 試験溶液の調製方法

5 標準液の誘導体化

GLYP, GLUF, AMPA 及び MPPA の標準原液 1 mL をそれぞれ 100 mL のナスフラスコに入れ、50 °C の水浴で減圧濃縮した後、窒素吹付により乾固させた。これに酢酸 0.5 mL 及びオルト酢酸トリメチル 2 mL を加えて残留物を溶かし、ナスフラスコを密栓して約 100 °C で 2 時間加熱した。その後、窒素吹付により乾固させ、0.05 % ギ酸水溶液 10 mL に溶解し 100 mg/L の誘導体化標準液を作成し、適宜希釈して用いた。

なお、GLYP 及び GLUF の代謝物である *N*-GLYP 及び *N*-GLUF については誘導体化によりそれぞれ OAT-GLYP 及び OAT-GLUF となるため、添加回収率の算出には GLYP 及び GLUF の検量線を用いて算出し、分子量換算し求めた。

結果 及 び 考 察

1 分析条件の検討

1) 誘導体化方法の選択

今回分析対象とした GLYP や GLUF のような高極性化合物の分析には親水性相互作用 (HILIC) による HILIC-MS/MS 分析が報告されている⁴⁾。そこで、HILIC による検討を行ったが、機器の配管金属等への吸着がみられた。また、配管のコーティングやイオンペアを用いた分析法の検討も行ったが、吸着の改善には至らなかった。さらに、対象成分の MS 感度も良くなかったため、誘導体化を行うこととした。

前報³⁾では FMOC 誘導体化を採用したが、FMOC 誘導体化は 1 級アミン、2 級アミンを対象とするため今回分析対象とした成分すべての誘導体化はできない。そこで、農産物における GLUF 通知試験法であり、アミノ酸系除草剤一斉分析^{5), 6)}の報告例のあるオルト酢酸トリメチルによる誘導体化及び LC-MS/MS による方法を選定した。例として GLYP におけるオルト酢酸トリメチル誘導体化の反応式を図 3 に示す。

なお、GLYP, GLUF は金属やガラスへの吸着が知られており、本検討においてもガラス器具への吸着が確認されたため、減圧濃縮時以外は可能な限りポリ

プロピレン製の PP 遠沈管やマイクロピペット等を使用した。また、ガラス器具からの移し替え時はメタノール等のプロトン性極性溶媒で洗浄・転溶することとした。

2) 機器条件の検討

前報³⁾では夾雑成分による妨害ピークの影響により一律基準値濃度での分析が困難であったため、今回は高感度、高選択性を有する LC-MS/MS を用いることとした。また、効率化のためにルーチン業務で使用している機器条件をベースとして、誘導体化後の標準物質を用いて機器条件を設定したところ、図 4 に示す良好なクロマトグラムが得られた。検量線についてもすべての成分において 0.5 ug/L から 100 ug/L の間で良好な直線性が得られ、機器での吸着はみられなかった(図 5)。前報³⁾の FMOC 誘導体化ではリン酸基が残存するため、移動相をリン酸バッファーとしたが、今回のオルト酢酸トリメチル誘導体化ではリン酸基が *O*-メチル化されるため、移動相にギ酸水溶液を使用しても良好なピークが得られたと考えられる。

2 前処理方法の検討

1) 抽出方法, カラム処理 I-I

前報³⁾で検討した抽出方法およびカラム処理 I-I を *N*-アセチル体, MPPA にも適応できるか確認したところ、追加した成分も含めて 6 成分すべてにおいて良好な回収率を得ることができたため、引き続き採用することとした。

2) カラム処理 II の検討

試料に小麦粉を用いてカラム処理 I-I を行い、オルト酢酸トリメチル誘導体化したものをそのまま LC-MS/MS により測定を行ったところ、十分な回収率が得られず、マトリックス効果の影響が示唆された。そこで、誘導体化後の精製として畜水産物中の GLYP 通知試験法⁷⁾や齋木ら⁸⁾の方法を参考に誘導体化後にカラム処理 II を加えたところ、今回追加した成分も含めて 6 成分すべてにおいて良好な回収率を得ることができた。以上のことから、誘導体化後にカラム処理 II を実施することとした。

なお、誘導体化後もガラス器具を使用する事で吸着が原因と思われる若干の回収率低下があったため、極力PP製器具を使用することとした。

3) カラム処理 I-II の検討

小麦粉、大麦等についてはカラム処理 I-I、誘導体化、カラム処理 II により良好な結果が得られたが、タンパク質や脂質の多い大豆やとうもろこしではマトリックスの除去が不十分なためか、回収率の低下が見られた。マトリックス効果の確認としてブランク試料抽出液で希釈したマトリックス標準液のエリア値を、溶媒標準液のエリア値で除したものの割合 (%) を求めたところ、マトリックス標準液の感度低下が確認された(表3)。そこで、マトリックス効果低減のため、追加精製として誘導体化前にイオン交換性の SAX カラム、PSA カラムや、リン酸基を特異的に保持する Hybrid SPE カラム等による精製を検討した。その結果、Hybrid SPE カラムによる精製がマトリックス効果の低減、回収率共に良い結果となった(表3, 4)。これらのことから、大豆やとうもろこしの精製には Hybrid SPE による追加精製(カラム処理 I-II)を行う事とした。なお、当初は Hybrid SPE カラム(充填量 100 mg)により検討を行ったが、100mg では充填量不足のため、回収率が良くなかったので同カラムをタンデムに積層して充填量を増やし対処した。

3 添加回収試験

国産小麦粉、国産大豆に対して「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」に従い一律基準値濃度となるように GLYP, GLUF, AMPA 及び MPPA を添加し、分析者 2 人が 3 日間の枝分かかれ試験により添加回収試験を行った。その結果を表5に示した。真度、精度共に良好な結果を得ることができ、妥当性評価ガイドラインで示された目標値をクリアすることができた。また、代謝物である N-GLYP 及び N-GLUF は誘導体化後にそれぞれ OAT-GLYP 及び OAT-GLUF となるため、n=2 ではあるが一律基準値濃

度の添加回収試験を行った。その結果、表6に示したとおり良好な結果を得ることができた。

また、GLYP, GLUF, AMPA 及び MPPA の 4 成分について比較的高濃度(1 mg/kg)の添加回収試験(試料:小麦粉, 大豆, n=2)(図7)や、冷凍とうもろこし、国産大麦の添加回収試験(一律基準値濃度, n=2)(図8)も実施し、良好な結果が得られた。

ま と め

小麦粉、大豆における一律基準値濃度における GLYP, GLUF 及び代謝物の 6 成分一斉分析法を確立することができた。また、今回開発した分析法ではマトリックスマッチング検量線を必要とせず、溶媒標準により定量が可能となった。

小麦粉、大豆における高濃度添加の妥当性の評価及び冷凍とうもろこし、大麦における妥当性の評価ができていないため、今後、これらの評価を行うと共に、他の農産物への適応を目指していく予定である。

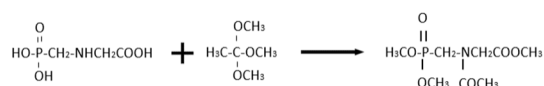


図3. GLYP におけるオルト酢酸トリメチル誘導体化反応

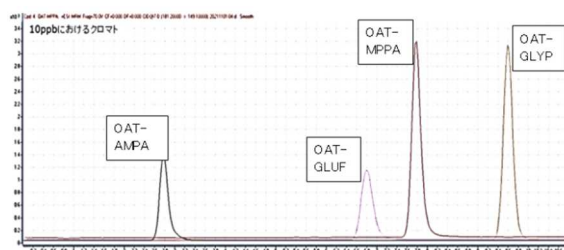


図4. 誘導体化標準液(10 ug/L)のクロマトグラム

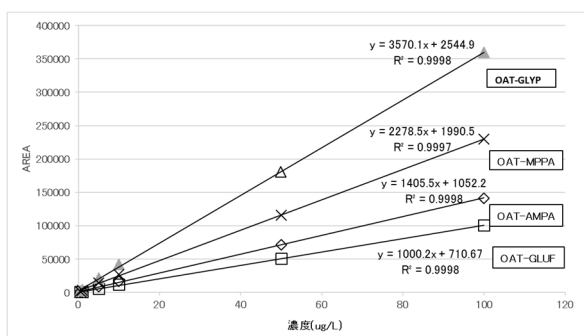


図5. 誘導体化標準液の検量線

(0.5 ug/L~100 ug/L △:GLYP, ◇:AMPA, □:GLUF, ×:MPPA)

表3. カラム処理 I-IIの有無による

マトリックス効果 (%)

		GLYP	AMPA	GLUF	MPPA
カラム処理 I-II なし	大豆	62	56	95	70
	とうもろこし	65	68	102	61
カラム処理 I-II あり	大豆	100	88	98	96
	とうもろこし	92	86	106	90

表4. カラム処理 I-II 工程における大豆抽出液を用いて検討した各固相のカラム回収率 (%)

	GLYP	AMPA	GLUF	MPPA
Hybrid SPE 100 mg	116	108	44	28
Hybrid SPE 100 mg 2個直列	92	90	87	96
SAX	78	0	47	65
PSA	120	24	15	81

表5. 妥当性評価の結果

			GLYP	AMPA	GLUF	MPPA	目標値
小麦粉	室内精度	RSD%	11.0	14.3	11.3	8.8	<30
	併行精度	RSD%	11.0	10.0	11.3	7.1	<25
	真度	回収率%	71.0	80.9	87.6	81.4	70~120
大豆	室内精度	RSD%	7.3	10.9	11.8	6.3	<30
	併行精度	RSD%	7.3	10.9	11.8	5.4	<25
	真度	回収率%	93.8	90.0	86.7	90.8	70~120

表6. 小麦粉, 大豆の代謝物の添加回収試験結果 (%)

		n=2	
		N-GLYP	N-GLUF
小麦粉		73	91
大豆		99	85

表7. 小麦粉, 大豆の高濃度添加回収試験結果 (%)

		n=2			
		GLYP	AMPA	GLUF	MPPA
小麦粉(1 mg/kg)		106	76	92	98
大豆(1 mg/kg)		105	104	90	109

表8. 冷凍とうもろこし, 大麦の添加回収試験結果 (%)

		n=2			
		GLYP	AMPA	GLUF	MPPA
冷凍とうもろこし		94	93	98	77
大麦		83	73	75	80

文 献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 食安発 第 0124001 号「グリホサート試験法 (農産物)」 (平成 17 年 1 月 24 日)
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 食安発 第 0124001 号「グルホシネート試験法 (農産物)」 (平成 17 年 1 月 24 日)
- 3) 樋下勝彦, 他: 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 (I), 和歌山県環境衛生研究センター年報 第 68 号 35-39(2022)
- 4) 畠山えり子, 他: LC/MS/MS を用いた加工食品中のグルホシネート及び代謝物の同時分析, 岩手県環境保健研究センター年報 第 9 号 71-76(2009)
- 5) 佐藤 満, 他: N-Acetyl, O-Methyl 誘導体化による生体試料中含リンアミノ酸系除草剤及びその代謝物の LC/MS 分析, 法科学技術 14(1) 35-43(2009)
- 6) 杉本泰俊, 他: 穀類, 乾牧草, 稲わら及び稲発酵粗飼料中の含リンアミノ酸系農薬の液体クロマトグラフタンデム型質量分析計による同時定量法, 飼料研究報告 Vol. 40 71-90 (2015)

- 7) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 食安発
第 0124001 号「グリホサート試験法（畜水産物）」
(平成 17 年 1 月 24 日)
- 8) 齋木雅一, 他 : 大豆及び大豆油かす中の含リンア
ミノ酸系農薬の液体クロマトグラフタンデム型質
量分析計による同時分析法の開発及び共同試験,
飼料研究報告 Vol. 44 136-150 (2019)

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

片田裕士, 吉田天平*¹

Development of a Comprehensive Simple and Quick Analysis Method of Atmospheric VOCs Assuming emergency monitoring such as at the time of disaster

Yuji Katada and Tenpei Yoshida*¹

キーワード：VOCs, 緊急調査, 簡易迅速測定法, 災害時

Key word: VOCs, Emergency Monitoring, Simple and Quick Analysis, Disaster

はじめに

災害や事業所における重大事故の発生等, 大気環境への揮発性有機化合物 (VOCs) 等有害物質の漏洩が考えられる場合, 当センターでは, 現状把握を目的とした発災直後の緊急調査が求められる。その結果は, リスク情報の共有や対応策立案時の基礎情報として活用されることが想定されるため, 可能な限り早急に結果を出す必要がある。しかしながら, 通常, 当センターで行っているキャニスターを用いた容器捕集による大気中 VOCs の測定¹⁾では, 結果報告まで3日~1週間程度を要する。

そこで, 本研究では定量性よりも迅速性に重点を置いた大気中 VOCs の測定方法の開発を目指し, 大気試料を固相カートリッジに捕集し, 有機溶媒で溶出して試験液としたものをガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で測定する方法 (簡易迅速測定法) について検討した。

研究方法

1. 測定対象物質

PRTR 制度の集計結果より和歌山県で大気への排出量の多い物質を含む 17 物質を測定対象とした (表 1)。

2. 試薬等

検量線及び相対感度係数を求める標準品として, 富士フィルム和光純薬製 VOCs25 種混合標準液 (メタノール溶液, 1000 mg/L), 太陽日酸製トルエン-d8 (99%) 及び住友精化製標準ガス HAPs-J44 (1ppm) (以下, 「VOCs 混合標準ガス」とする。)を使用した。捕集剤は Waters 製 Sep-Pak plus AC-2 カートリッジ (以下, 「AC-2」とする。)を使用した。溶出溶媒は富士フィルム和光純薬製アセトン (PCB 残留農薬試験用) を使用した。

3. 捕集剤のコンディショニング

捕集用カートリッジ (AC-2) にアセトン 30 mL (3 mL×10 回) を通液した後, G3 窒素ガスを通気して 1 時間乾燥させた。通気の際, 操作ブランク低減のためフィルターとしてアセトン 10 mL で洗浄した AC-2 を捕集用カートリッジに連結した。

表 1. 測定対象物質 (GC 検出順)

1	クロホルム	10	p-キシレン
2	1,2-ジクロロエタン	11	スチレン
3	ベンゼン	12	o-キシレン
4	トリクロロエチレン	13	1,3,5-トリメチルベンゼン
5	トルエン	14	1,2,4-トリメチルベンゼン
6	テトラクロロエチレン	15	1,3-ジクロロベンゼン
7	クロロベンゼン	16	1,4-ジクロロベンゼン
8	エチルベンゼン	17	1,2-ジクロロベンゼン
9	m-キシレン		

4. 標準溶液及び標準ガスの調製

1) 標準溶液の調製

VOCs25 種混合標準液をアセトンで希釈し、1～400 ng/mL の濃度範囲で、複数の標準溶液を調製した。各標準溶液には、内標準物質としてトルエン-d8 を濃度が 50 ng/mL となるように添加した。

2) 標準ガス(低濃度)の調製

ガスタイトシリンジで VOCs 混合標準ガスを 1.2 mL 採取し、真空洗浄した 6 L キャンスターに添加した後、200kPa となるよう加湿窒素ガスで加圧希釈した。

3) 標準ガス(高濃度)の調製

ガスタイトシリンジで VOCs 混合標準ガスを 12 mL 採取し、真空洗浄した 6 L キャンスターに添加した後、200 kPa となるよう加湿窒素ガスで加圧希釈した。

5. 測定条件

GC/MS の測定条件を表 2 及び表 3 に示す。

6. 検量線による定量 (10 物質)

25 種混合標準溶液 (1 ~ 400 ng/mL) を GC/MS にて測定し、本研究で測定対象とした 10 物質 (クロロホルム, 1,2-ジクロロエタン, ベンゼン, トリクロロエチレン, トルエン, テトラクロロエチ

レン, *m*-キシレン, *p*-キシレン, *o*-キシレン, 1,4-ジクロロベンゼン) について得られた各物質のピーク面積 (A_s) と内標準物質のピーク面積 (A_{is}) の比 (A_s/A_{is}) を縦軸に、濃度を横軸にして検量線を作成した (図 1)。ただし、*m*-キシレンと *p*-キシレンはリテンションタイムが極めて近く、完全には分離できなかったことから、合わせて 1 つの検量線とした。

7. 相対感度係数による定量 (7 物質)

測定対象 17 物質のうち、7 物質 (クロロベンゼン, エチルベンゼン, スチレン, 1,3,5-トリメチルベンゼン, 1,2,4-トリメチルベンゼン, 1,3-ジクロロベンゼン, 1,2-ジクロロベンゼン) については VOCs25 種混合標準溶液に含まれていないことから、予めトルエンと各物質との感度比 (相対感度係数) を求めておき (表 4), トルエンの定量結果と比較することで濃度を算出した。感度比は、キャンスターに調製した低濃度標準ガス (濃縮量 200 mL) をスキャン測定し、(各物質のピーク面積 / トルエンのピーク面積) を相対感度係数とした。

表 2. 試験液測定時GC/MS条件

GC機種	: Agilent Technologies 7890B
MS機種	: Agilent Technologies 5977B
カラム	: DB-1 膜厚1.0 μ m 内径0.32 mm 長さ60 m
昇温条件	: 40 $^{\circ}$ C~140 $^{\circ}$ Cまで5 $^{\circ}$ C/分, 140 $^{\circ}$ C~230 $^{\circ}$ Cまで15 $^{\circ}$ C/分
スプリット比	: 20 : 1
注入量	: 1 μ L
測定タイプ	: スキャン (スキャン範囲m/z 30~300)
溶媒待ち時間	: 5.55分

表 3. キャンスター試料測定時GC/MS条件

GC機種	: Agilent Technologies 7890B
MS機種	: Agilent Technologies 5977B
カラム	: DB-1 膜厚1.0 μ m 内径0.32 mm 長さ60 m
昇温条件	: 40 $^{\circ}$ C~140 $^{\circ}$ Cまで5 $^{\circ}$ C/分, 140 $^{\circ}$ C~230 $^{\circ}$ Cまで15 $^{\circ}$ C/分
スプリット比	: 20 : 1
測定タイプ	: スキャン (スキャン範囲m/z 30~300)
濃縮装置	: ENTECH 7200
標準ガス	: 100 mL, 200 mL, 400 mL
濃縮量	: ※低濃度標準ガス・高濃度標準ガス各3点 計6点の検量線とする
試料濃縮量	: 400 mL

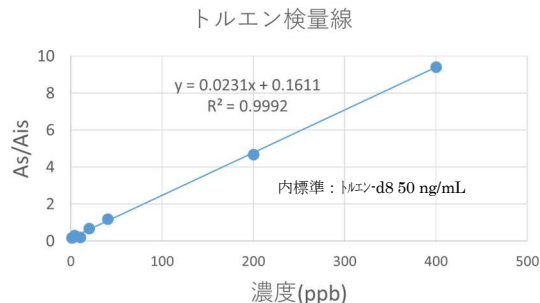


図 1. トルエン検量線

表 4. トルエンとの相対感度係数

物質名	相対感度係数
トルエン	1
クロロベンゼン	0.42
エチルベンゼン	0.61
スチレン	0.53
1,3,5-トリメチルベンゼン	0.43
1,2,4-トリメチルベンゼン	0.38
1,3-ジクロロベンゼン	0.28
1,2-ジクロロベンゼン	0.25

8. 大気試料捕集法

捕集用カートリッジ (AC-2) をアルミホイルで遮光し、ポンプを用いて 0.4 L/分の流速で捕集した。捕集時間は、並行してサンプリングしたキャニスターを用いた容器捕集法¹⁾と比較するため、容器捕集法と同じ 24 時間とした。また、緊急時を想定して同様に 1 時間 (24 L) の捕集も行った (図 2)。

9. 試験液の調製

捕集後の AC-2 にシリンジを接続し、アセトン 2 mL で溶出した後、内標準物質としてトルエン-d8 を 100 ng 加え、2 mL に定容したものを試験液とした (図 2)。

結果および考察

1. 相対感度係数による定量の妥当性

トルエンとの感度比により定量する 7 物質は間接的な定量となるため、その妥当性について検討した。検量線により定量する物質 (VOCs25 種混合標準液に含まれる物質) について、添加回収試験の測定データを用いて「検量線による定量結果」と「相対感度係数による定量結果」を比較した。結果を図 3 に示す。相対感度係数により求めた濃度は、検量線により求めた濃度の 104 % ~ 178 % であり、若干、高めではあるものの概ね同程度の定量結果であった。よって、VOCs25 種混合標準液に含まれない 7 物質についても、トルエンとの感度比により、緊急時における大まかな定量は可能であると考えられた。

2. 添加回収試験

VOCs 混合標準ガスを 5 L テドラーバッグ (ポリフッ化ビニル樹脂製) に添加し、窒素ガスで 40 ppbV に調製したものを模擬試料として添加回収

表 5. 添加回収試験結果

物質名	回収率 (%)	物質名	回収率 (%)
クロロホルム	76	<i>m,p</i> -キシレン	38
1,2-ジクロロエタン	80	スチレン	25
ベンゼン	59	<i>o</i> -キシレン	37
トリクロロエチレン	74	1,3,5-トリメチルベンゼン	49
トルエン	63	1,2,4-トリメチルベンゼン	42
テトラクロロエチレン	48	1,3-ジクロロベンゼン	26
クロロベンゼン	60	1,4-ジクロロベンゼン	69
エチルベンゼン	187	1,2-ジクロロベンゼン	20

試験を行った。模擬試料をカートリッジに 0.4 L/分の流速で 12 分 (4.8 L) 通気し、アセトンで溶出したものを GC/MS で測定した。結果を表 5 に、クロマトグラムを図 4 に示す。回収率が低い物質が散見されるものの、本研究にて開発した簡易迅速測定法にて 17 物質を検出することができた。このことから、本法は、緊急時におけるスクリーニング法として活用できることが示唆された。

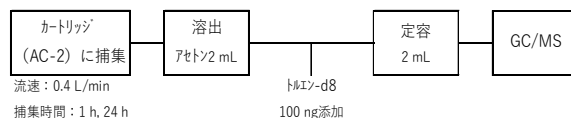


図 2. 簡易迅速測定法フロー

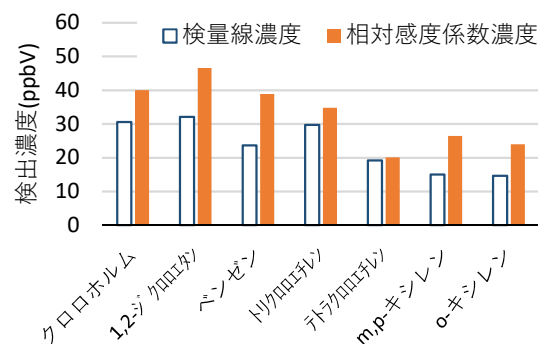


図 3. 検量線及び相対感度係数による定量結果の比較

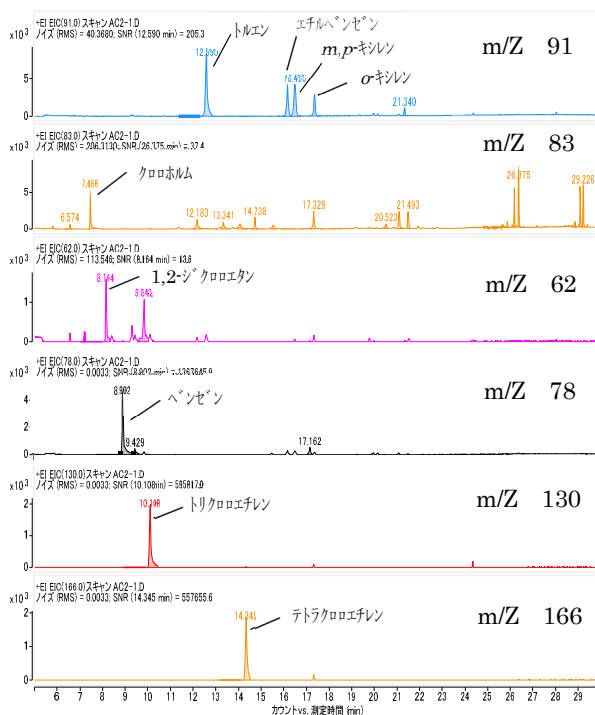


図 4. 添加回収試験のクロマトグラム

3. 環境試料の測定

1) 24時間捕集 (576 L, 岩出市) の結果

大気試料を24時間捕集し、GC/MSで測定した結果を図5に示す。簡易迅速測定法は、キャニスターを用いた容器捕集法に比べ定量値が低くなる物質が多いものの、容器捕集法と同様の傾向を示し、概ね大気環境中のVOCsの存在状況を評価することができた。特に和歌山県で排出量の多いトルエン、エチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼンは、容器捕集法と同程度の測定結果であった。クロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン及び1,2-ジクロロベンゼンは、容器捕集法においても検出されなかったことから、簡易迅速測定法で検出することができなかった。しかしながら添加回収試験では検出しており、漏洩時に高濃度で存在する状況であれば検出できる可能性がある。

2) 1時間捕集 (24 L, 海南市) の結果

危機事象を想定した1時間の捕集では、トルエンをわずかに検出したのみで、多くの物質で十分な感度が得られなかった(図6, 図7)。これは平常時の濃度が低いために1時間では捕集量が少なかったと考えられるが、緊急時においては添加回収試験の結果で示した濃度範囲であれば検出できると思われる。今後、添加回収試験の方法を検討し、実際の危機管理対応時にどの程度の濃度であれば検出できるか検討したい。

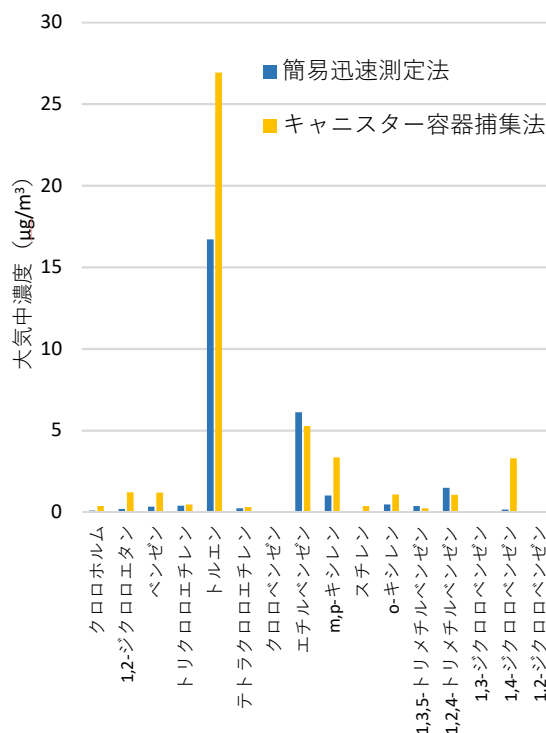


図5. 環境試料測定結果 (24時間捕集, 岩出市)

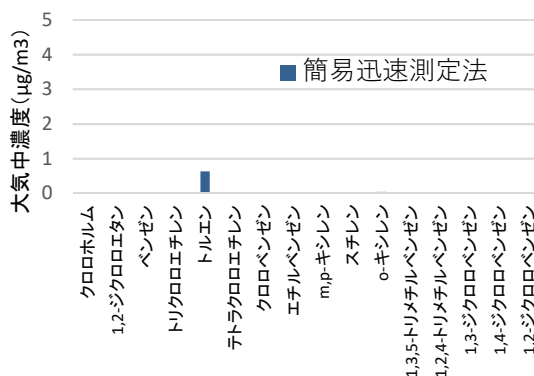


図6. 環境試料測定結果 (1時間捕集, 海南市)

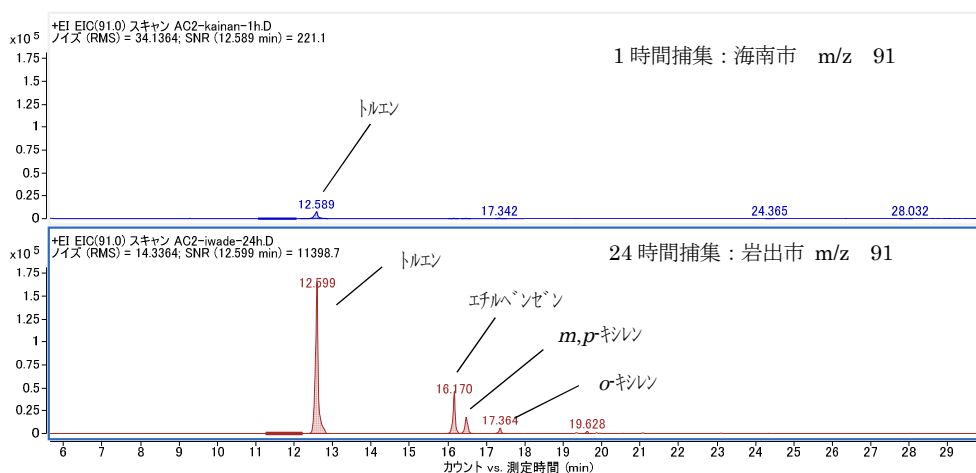


図7. 環境試料測定のカロマトグラム比較

まとめ

活性炭カートリッジ (AC-2) に VOCs を捕集し、有機溶媒 (アセトン) で溶出する簡易で迅速な捕集・溶出法を開発し、添加回収試験の結果から 17 物質を検出することができた。また、VOCs 25 種混合標準液に含まれていない 7 物質については、トルエンとの相対感度係数を用いた定量法の検討により、緊急時における迅速な定量の可能性を見いだせた。

簡易迅速測定法による大気環境試料の測定結果から、24 時間捕集では概ね大気中の VOCs の存在状態を評価することができた。緊急時を想定した 1 時間捕集では十分な感度が得られなかったが、これは大気中の濃度が低いためと思われる。添加回収試験の結果から、仮に対象物質が高濃度に存在する状況であれば、本測定法を緊急調査として活用できる可能性がある。

今回報告の捕集・溶出法では短時間捕集において課題が残ったことに加え、県内で排出量が多い物質を中心として、測定対象物質をさらに拡充していく必要があることから、引き続き検討していく。

参 考 文 献

- 1) 環境省 水・大気環境局 大気環境課, 有害大気汚染物質等定方法マニュアル (平成 31 年 3 月)
- 2) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課, 化学物質環境実態調査実施の手引き (令和 3 年 3 月)
- 3) 大気中低分子エステル類の一斉分析法及び川崎市内環境調査, 梅田陽子, 他: 川崎市公害研究所年報 第 37 号 2010

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

Development of rapid measurement method in water samples by LC-Q/TOF
assuming emergency monitoring such as disaster

Masamichi Yamamoto

キーワード : LC-Q/TOF, 緊急調査手法

Key Words : LC-Q/TOF, rapid measurement method

はじめに

環境危機事象とは、突発的に発生する災害／事故等により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事態であり、この事態に適切に対応するためには、原因物質を迅速に特定することが重要となる。しかし、このような予測不可能な事態に適切に対応することは難しく、予めこれに備えた取り組みが必要となる。そこで、本研究では迅速な原因物質の特定を目標とする、環境危機事象を想定した緊急調査手法の開発に取り組んだ。

未知物質を特定するためには、新たな分析手法が必要となる。これまで当センターでは、法律等で規定された既知物質を高感度・高精度で分析する、いわゆるターゲット分析に注力してきた。しかし、全く想定外の未知物質が原因物質となる場合には上手く対応することができない。より多くのターゲットを予め登録しておくことで網羅的に分析する手法が検討されているが、この手法もターゲット分析であるため未知物質に対応することができない。そこで、新たな分析手法として何を測定するかを決めずに測定できる、いわゆるノンターゲット分析が可能な LC-Q/TOF に着目した。この装置による高分解能測定

水質環境グループ

により、精密質量から組成式を特定することができれば、全くの未知物質であってもそれが何かを特定できると考えた。

一方、LC-Q/TOF による測定では極めて膨大な成分が検出されるため、如何に効果的に解析し、迅速に原因物質を特定できるかが課題となる¹⁾。これには差分解析による絞り込みが有効と考えた。差分解析とは特異的な成分を抽出する手法であり、環境危機事象において原因物質が流入する地点（事故時）とその影響を受けていない地点（平常時）において検体を採取し、それぞれの測定結果を比較することで事故時の地点に顕著な成分を抽出できれば、迅速に原因物質を特定できると考えた。さらに、環境中に残留している化学物質を原因物質と取り違えることがないよう、予め平常時における残留濃度をしっかりと把握しておき、これを事故時と比較することで、原因物質を確実に特定できると考えた。

そこで今回の報告では、高分解能測定による未知成分の特定、差分解析を適用できる濃度範囲について検証した。さらに実際に発生した魚のへい死事故に緊急調査手法を適用し、未知の原因物質を迅速に特定できるか検証したので報告する。

実験方法

1. 試薬等

試薬は、富士フィルム和光純薬製のメタノール (LC/MS用)、アセトニトリル (LC/MS用)、アセトン (残留農薬・PCB 試験用 濃縮 5000)、1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 (高速液体クロマトグラフ用)、関東化学製のジクロロメタン (残留農薬・PCB 試験用 濃縮 5000)、残留農薬試験用農薬混合標準液 58 (農薬 35 成分を含有、各成分 10 mg/L) 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 Oasis HLB Plus Short Cartridge を使用した。ガラス繊維ろ紙は cytiva 製 Whatman GF/C φ47 mm を使用した。

2. 環境試料の前処理方法

前処理方法¹⁾は、環境試料 500 mL を固相抽出カラム (Oasis HLB) に通液した。通液できない程度の濁りがあった場合は予めろ過処理し、ろ液及びろ紙をアセトンで超音波処理した抽出液を合わせたものを通液した。固相抽出カラムを脱水乾燥した後、メタノール 3 mL、アセトン 3 mL、ジクロロメタン 3 mL で溶出した。溶出液を濃縮乾固した後、メタノールで 1 mL に定容した。

3. 試験液の測定方法

測定は LC-Q/TOF を使用し、Q/TOF は ESI-positive でイオン化、SWATH モードで測定、LC は ODS 系カラムを使用、グラジエント分析した (表 1)。

4. 模擬試験液の調製方法

残留農薬試験用農薬混合標準液 58 をメタノールで希釈し、100 ng/mL に調製したものを模擬試験液とした。

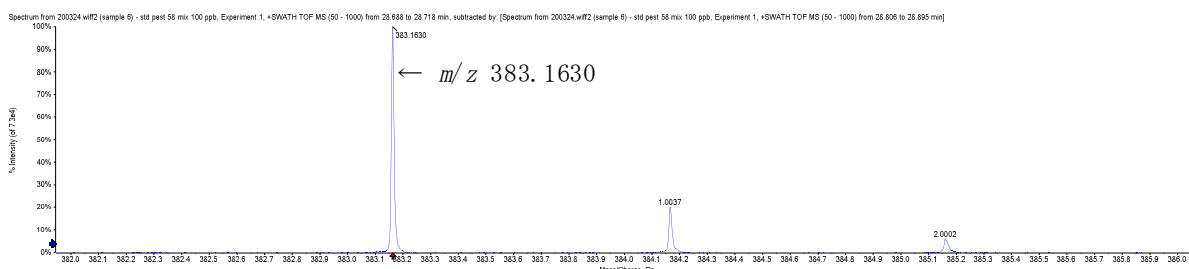


図 1. マススペクトル (TOFMS 測定)

未知試料と見立てたフラチオカルブのマススペクトルにおいて観測された m/z 383.1630 と同位体パターンから組成式 $C_{18}H_{26}N_2O_5S$ と特定されフラチオカルブと一致した。

5. 差分解析方法

原因物質が流入する地点 (事故時) とその影響を受けていない地点 (平常時) の 2 地点の試験液を LC-Q/TOF で測定し、得られた TIC クロマトグラムを重ね合わせ比較することで、事故時に顕著に存在する成分を絞り込んだ。TIC クロマトグラムには TOFMS 測定、あるいは Q/TOF 測定 (SWATH モードで測定したもので、プリカーサーイオンの質量範囲が分画された TIC クロマトグラム) によるものを使用した。

結果および考察

1-1. 精密質量から未知成分の組成式の特定

模擬試験液を LC-Q/TOF で高分解能測定し、未知物質と見立てた農薬成分について、マススペクトルの精密質量から組成式を絞り込んだ。フラチオカルブの例を示す (図 1)。マススペクトルの精密質量 (m/z 383.1630) 及び同位体パターンから組成式 $C_{18}H_{26}N_2O_5S$ が特定され、フラチオカルブの組成式と一致した。このことから LC-Q/TOF による精密質量から未知成分を特定できることを検証した。

表 1. 測定条件

[LC条件]	
使用機種	: AB Sciex製 Exion AC LCシステム
カラム	: GL Sciences製 Inertsil ODS-4HP 3 μ m, 2.1*150 mm
移動相	: (A) 5 mM 酢酸アンモニウム水溶液
	: (B) メタノール
	: 0→30 min A:95→5 B:5→95 linear gradient
	: 30→40 min A:B=5:95
	: 40→40.01 min A:5→95 B:95→5
	: 40.01→50 min A:B=95:5
カラム流量	: 0.3 mL/min
カラム温度	: 40 $^{\circ}$ C
試料注入液量	: 2 μ L
[MS条件]	
使用機種	: AB Sciex製 X500R QTOF
イオン化法	: ESI
測定モード	: SWATH® Acquisition

1-2. 差分解析によって原因物質を特定できる濃度範囲

これまでに差分解析で特定された物質，濃度を取り纏めた(図2)．環境中の残留濃度が100 µg/Lを超過する場合，TOFMSによるTICクロマトグラムの差分解析が適用できた．一方，SWATHモードで測定し質量範囲が分画されたTICクロマトグラムの差分解析は低濃度にも有効であり，ジノテフラン0.73 µg/Lを特定した．差分解析は環境中の残留濃度1 µg/Lを検出できる感度を有する．環境危機事象は高濃度であると想定すると，十分な適用範囲と考える．

2-1. 水質事故概要

県内河川において約5,000匹の魚がへい死する水質事故が発生，当該地域を所管する保健所が迅速且つ適切に対応し，へい死魚が認められた流域の最上流(平常時)，及び下流(事故時)の2地点で検体を採取した．採取した水質試料は速やかに搬入され，迅速に前処理及びLC-Q/TOFによる測定を行った．

2-2. 差分解析による原因物質の特定

事故時及び平常時の2地点におけるTICクロマトグラム(TOFMS測定)を重ね合わせ差分解析した結果を図3に示す．事故時に特異的なシグナルが溶出時間26.4分に存在する．抽出したマススペクトル(図4)の精密質量及び同位体パターンから特異的なシグナルの組成式は $C_{18}H_{19}NO_4$ であり，農薬成分であるクレソキシムメチルと特定した．さらに標準物質による同定によりクレソキシムメチルであることが裏付けられ，その残留濃度が190 µg/Lであることが判明した．

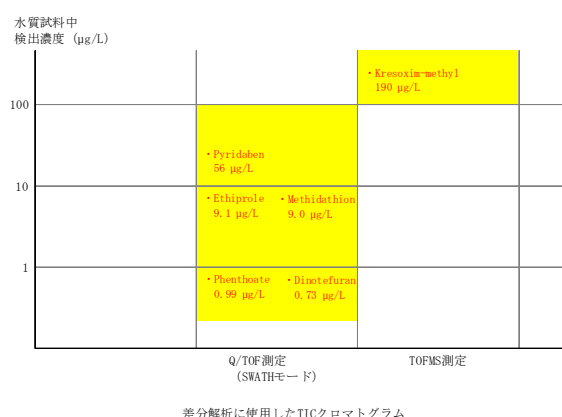


図2. 差分解析を適用できる濃度範囲※

※実際に発生した魚のへい死事故において，緊急調査手法により特定された成分及び濃度を，差分解析に使用したTICクロマトグラム毎整理した．

- ・Q/TOF測定：SWATHモードで測定したもので，プリカーサーイオンの質量範囲が分画されたもの
- ・TOFMS測定：TOFMSモードで測定したもの

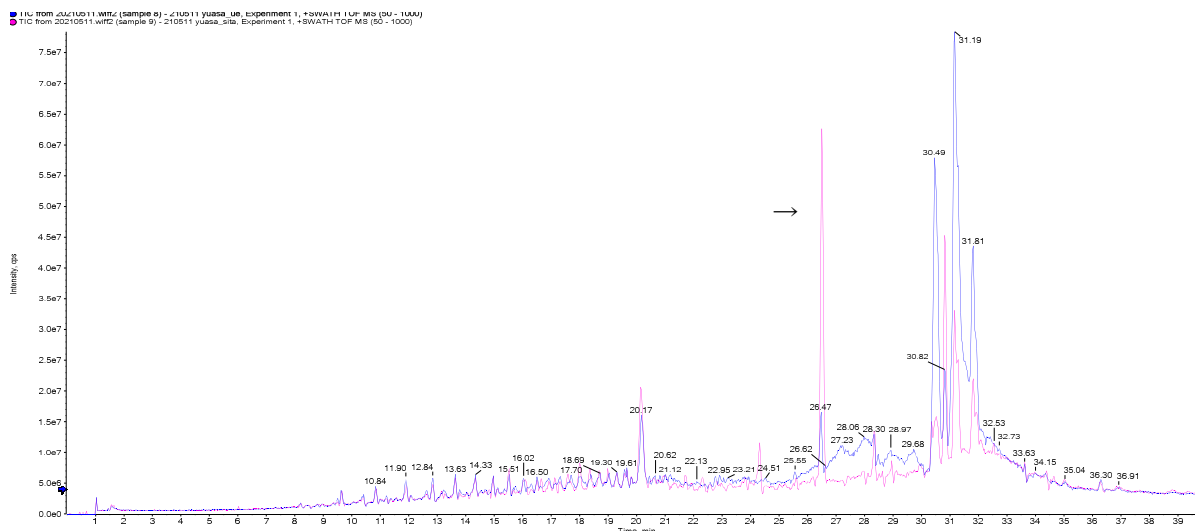


図3. 水質事故におけるTICクロマトグラムの差分解析結果

へい死魚が認められた最上流(平常時)，下流(事故時)で採水した検体のTICクロマトグラム(TOFMS測定)を重ね書きした．

2-3. 平常時残留濃度との比較

平常時における県内の河川水中の農薬残留濃度を調査した結果を図5に示す。河川水中には多くの農薬が検出されるが、平常時における最大濃度は0.4 µg/Lであった。一方、今回の水質事故の原因物質であるクレソキシムメチルの残留濃度は190 µg/Lであり、これは平常時を大きく超過する異常値であることがわかる。このことから今回の水質事故における事故原因がクレソキシムメチルであると確実に裏付けられた。

まとめ

本検討では、差分解析による原因物質の効果的な絞り込みと、高分解能測定による組成式の特定に着目した緊急調査手法の開発に取り組んだ。開発した手法は、原因物質を1 µg/Lオーダーで特定でき、高濃度が想定される環境危機事象に十分に適用できる。また実際の魚のへい死事故に適用した結果、原因である農薬成分をわずか1日で特定することができた。今回農薬による水質事故への適用例を報告したが、本検討はこれに限定するものではなく、広く環境危機事象に適用できる緊急調査手法として期待される。

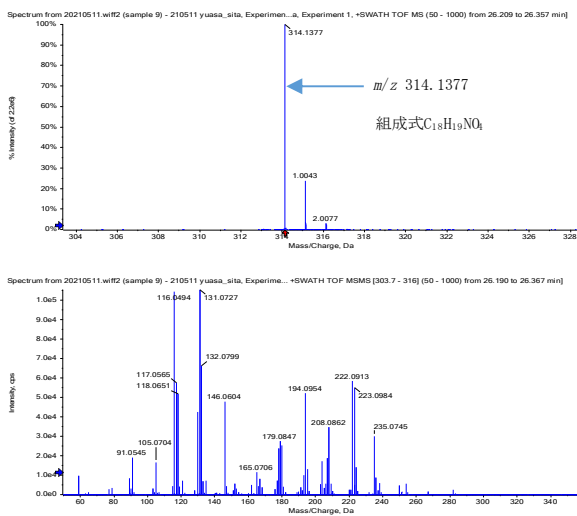


図4. 事故時に特異的なシグナルの組成解析結果*
(上図：TOFMSスペクトル，下図：Q/TOFMSスペクトル)

* 差分解析により特定した差異ピークについて SCIEX Formula FinderによりTOFMS、Q/TOFMSスペクトルを解析、組成式を特定した結果、クレソキシムメチル（農薬）と一致した。

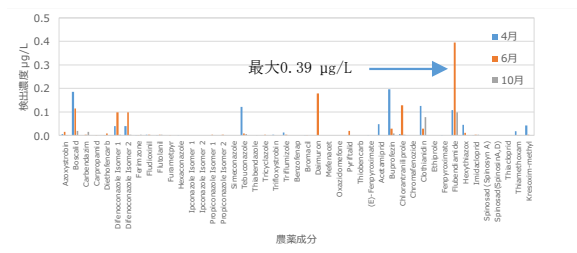


図5. 一般河川の農薬残留状況（平常時）

* 水質事故の原因物質を判断するため、平常時バックグラウンドとして県内3河川（4地点）を対象に年3回の通年調査を実施（図は古川の結果、今回の水質事故河川と異なる）

文献

- 1) 西野貴裕等，多種・新規化学物質の網羅的モニタリングと地域ネットワークを活用した統合的評価・管理手法の開発(5-1602)，環境研究総合推進費終了研究成果報告書，平成30年度。

底生動物相を用いた河川環境の変遷調査 —紀の川水系—

山東史典, 上野山潤

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

Fuminori Sando and Jun Uenoyama

キーワード：和歌山県，紀の川，底生動物，指標生物

Key Words: Wakayama Prefecture, the Kinokawa 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14年度に実施した底生動物による紀の川水系の水質評価¹⁾との比較を行った。

調査方法

1. 調査時期

調査は、令和3年4月21日,22日(1回目)、令和3年11月1日,4日(2回目)の計2回実施した。

2. 調査地点

調査地点を図1に示した。紀の川の上流より橋本橋(St. 1)、三谷橋(St. 2)、麻生津大橋(St. 3)、打田若者広場(St. 4)、貴志川の諸井橋(St. 5)、下流の小倉(St. 6)の6地点で全て同一近辺の地点にて調査を行った。橋本橋(St. 1)、三谷橋(St. 2)、麻生津大橋(St. 3)、打田若者広場(St. 4)、諸井橋(St. 5)は住宅が疎らに存在する地域、小倉(St. 6)は市街地であった。なお、紀の川は環境基準類型(河川の部)A類型に指定されている。

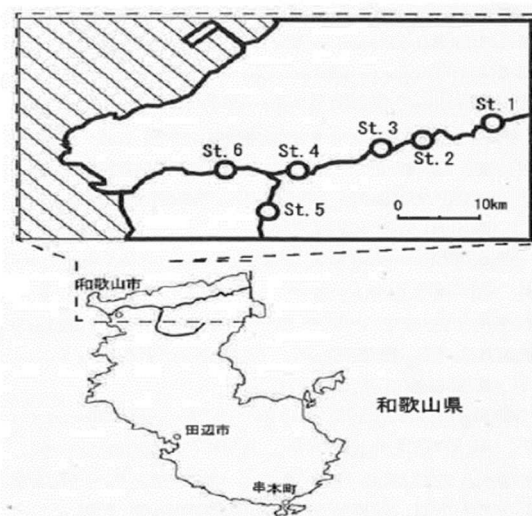


図1. 紀の川水系の調査地点

3. 理化学的環境要因調査

底生動物の採取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、全亜鉛は第2次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を表1に示す。2回目調査のSt.2においてpHが8.8であり、河川のA類型環境基準（6.5以上、8.5未満）を超過した。2回目調査のその他の項目及び1回目調査の全項目においては環境基準に適合した。

表1. 紀の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	24.0	16.1	70	33	104	0.113	11	7.2	1.0	1.8	<1	0.52	0.018	<0.001
		21.8	17.1	96	30	89	0.127	11	8.2	1.7	1.8	<1	0.58	0.021	<0.001
	St.2	26.0	18.8	92	18	58	0.102	11	7.0	1.1	1.5	1	0.54	0.019	<0.001
		23.3	20.4	92	20	19	0.128	13	8.8	2.0	2.0	<1	0.73	0.046	<0.001
	St.3	23.0	18.5	106	32	80	0.128	10	7.2	1.2	1.5	2	0.66	0.028	<0.001
		21.7	19.3	70	20	47	0.167	11	8.1	1.4	2.0	<1	0.71	0.041	<0.001
	St.4	26.8	21.4	72	25	4.1	0.127	11	7.3	1.1	2.2	2	0.71	0.035	0.001
		21.7	19.2	64	40	62	0.160	12	8.3	1.5	1.8	3	0.65	0.034	<0.001
	St.5	19.4	15.3	25	30	88	0.109	10	7.2	1.0	1.8	<1	0.51	0.014	<0.001
		18.7	15.4	8	40	45	0.141	9	7.7	1.2	1.8	<1	0.63	0.026	<0.001
	St.6	24.0	18.3	48	25	84	0.135	10	7.3	1.2	2.0	2	0.78	0.053	<0.001
		21.8	18.5	37	60	57	0.164	10	8.0	1.2	1.8	1	0.81	0.058	0.001
平成14年度	St.1	32.2	27.9	50	15~20	41	0.131	11	8.7	1.3	2.2	1	0.65	0.016	-
		9.1	6.4	30	40~50	48	0.133	12	6.6	1.1	1.3	2	0.83	0.017	-
	St.2	33.8	30.3	80	20~30	73	0.139	11	8.7	1.2	2.6	1	0.69	0.022	-
		13.2	7.0	30	40~50	41	0.113	12	6.6	0.8	1.5	2	0.99	0.023	-
	St.3	34.0	30.5	50	15~20	42	0.161	10	8.6	1.2	2.7	1	0.78	0.10	-
		11.8	7.4	30	40~60	52	0.148	12	6.5	1.2	1.9	3	1.0	0.056	-
	St.4	35.9	30.8	20	10~20	33	0.203	10	8.6	1.6	3.0	1	1.2	0.12	-
		10.9	7.4	20	10~20	133	0.219	12	6.8	1.1	1.6	2	1.2	0.056	-
	St.5	35.0	32.7	5	10~20	33	0.199	8.5	8.8	2.1	4.1	5	0.91	0.044	-
		10.2	8.8	12	10~20	66	0.164	12	6.9	0.8	1.2	1	1.0	0.016	-
	St.6	34.6	26.4	15	10~20	60	0.183	7.3	7.8	2.2	2.8	3	1.2	0.076	-
		9.8	8.4	20	10~20	133	0.178	12	6.9	1.2	1.7	3	1.2	0.058	-

各地点の上段が1回目、下段が2回目の結果を示す。

2. 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2に示した。今回の調査における紀の川水系の平均スコア値は1回目調査7.1~8.2, 2回目調査6.9~7.8であった。St. 1~St. 5はマダラカゲロウ科, ヒゲナガカワトビケラ科など高得点の指標種が多く見られたことにより, St. 1, St. 3およびSt. 4は6.0以上の値を示し, 水質は「良好」から「とても良好」であることが確認できた。St. 2, St. 5は7.5以上を示し, 水質は「とても良好」であることが確認できた。St. 6はコカゲロウ科, ユスリカ科(鰻なし)などやや得点の高い指標種が多く見られたことにより, 6.0以上7.5未満の値を示し, 水質は「良好」であることが確認できた。平成14年度における紀の川水系の平均スコア値は1回目調査5.0~7.4, 2回目調査5.8~7.3であり, St. 1, St. 2, St. 4, St. 5は6.0以上7.5未満の値を示し, 水質は「良好」, St. 3は5.0以上7.5未満の値を示し, 水質は「やや良好」から「良好」, St. 6は5.0以上6.0未満の値を示し, 水質は「やや良好」を示す値であった。

以上より, 紀の川水系全体でみると, 今回の調査結果は平成14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。

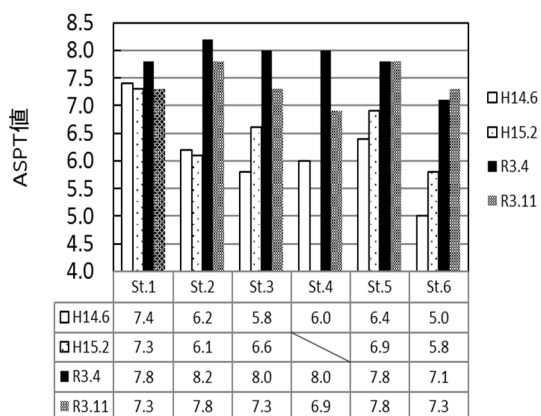


図2. 平均スコア値の比較

2) 多様度指数

多様度指数の比較を図3に示した。今回の調査における紀の川水系の多様度指数は1回目調査1.0~3.5, 2回目調査1.7~3.3であった。1回目調査及び2回目調査ともに多様性が最も高い地点と多様性が最も低い地点に大きな差があることがわかった。平成14年度における紀の川水系の多様度指数は1回目調査2.8~3.4, 2回目調査0.7~3.9であり, 2回目調査において, 多様性が最も高い地点と多様性が最も低い地点に大きな差があった。

以上より, 紀の川水系全体でみると, 今回の調査結果は平成14年度調査結果と比べ, 第1次調査で確認した多様性が最も高い地点と多様性が最も低い地点の大きな差が今回の調査においても確認でき, 多様性に改善が見られないことがわかった。

3) 汚濁指数

汚濁指数の比較を図4に示した。今回の調査における紀の川水系の汚濁指数は1回目調査の結果は1.07~1.50, 2回目調査の結果は1.07~1.20であり, St. 1~St. 3, St. 5, St. 6は1.5を下回ったため, 貧腐水性水域であることが確認できた。St. 4は2.5未満の値を示し, β -中腐水性水域から貧腐水性水域であることが確認できた。平成14年度1回目調査の結果は1.33~1.78, 2回目調査の結果は1.19~1.78と St. 1は貧富水性水

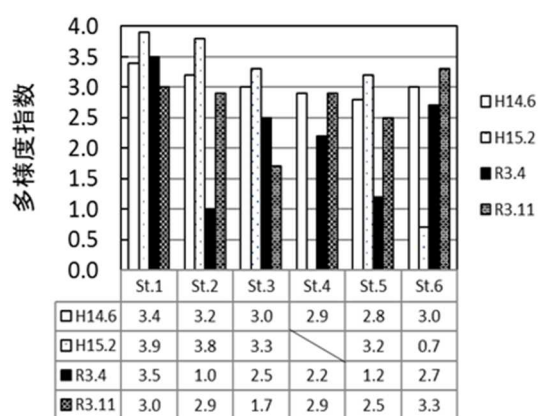


図3. 多様度指数の比較

表2. 紀の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3年4月						令和3年11月						
			St.1	St.2	St.3	St.4	St.5	St.6	St.1	St.2	St.3	St.4	St.5	St.6	
カゲロウ目		*													
ヒメフタオカゲロウ科	8	*	5	4						6					
チラカゲロウ科	8	*													
チラカゲロウ		1								16		3			
ヒラタカゲロウ科	9	*	2				1	2		1				3	1
ヒラタカゲロウ属sp.		1												1	
ウエノヒラタカゲロウ		1			3										
エルモンヒラタカゲロウ		1	7	4	27		5	5		2	1	5		40	8
ミヤマタニガワカゲロウ		1										1			
セスジタニガワカゲロウ		1													1
シロタニガワカゲロウ		1				11			5						
タニガワカゲロウ属sp.		1			1										
ヒメヒラタカゲロウ		1					3								
コカゲロウ科	6	*						1	6	1			9		
コカゲロウ属sp.		1							4						10
フタバコカゲロウ属sp.		*	1		2					4	4			3	
フタバコカゲロウ		1			3								10		
トビイロカゲロウ科	9	*													
ヒメトビイロカゲロウ		2		5	2	23	2	30							5
マダラカゲロウ科	8	*	12		13	2	18	6		1		1			4
エラブタマダラカゲロウ		2								1					
ヨシノマダラカゲロウ		1	61	164	200	2	273	26							
エゾミットゲマダラカゲロウ		1	2												
キタマダラカゲロウ		2						2							
アカマダラカゲロウ		1			6										
カワカゲロウ科	8	*													
キヨロカワカゲロウ		2		1	2	3		14						1	
モンカゲロウ科	8	*								2					
モンカゲロウ		1									1				1
トンボ目		*													
サナエトンボ科	7	*	1							5		1			
カワゲラ目		*													
アミメカワゲラ科	9	1	1												
カワゲラ科	9	*								7	1				
カワゲラ亜科		1													
クラカケカワゲラ属sp.		1	1												
スズキクラカケカワゲラ		1	2												
オオクラカケカワゲラ		1	2							7					
ヒトホシクラカケカワゲラ		1								1		1			
カミムラカワゲラ属sp.		1								2					
トウゴウカワゲラ属sp.		1	1							3					
フタツメカワゲラ属sp.		1							1	3					1
ヤマトフタツメカワゲラ		1	1												
広翅目		*													
ヘビトンボ科	9	1													
ヘビトンボ		1								2					
トビケラ目		*													
ヒゲナガカワトビケラ科	9	*			11					12	7	4	10	2	
ヒゲナガカワトビケラ		1	9		18					10	3	3	6		1
チャバネヒゲナガカワトビケラ		1								21	16	1	18		2
イワトビケラ科	9	1													
Nyctiophylax sp.NA		1			1										
Plectrocnemia sp. PA		1		2	1										
シマトビケラ科	7	*	3	1	4					302	91	81	136	52	5
オオシマトビケラ		2	18							40	14				
シマトビケラ属sp.		*								6		3	9		
ウルマーシマトビケラ		1	1		3					135	6	27	35	4	1
コガタシマトビケラ		2	8		2						11	5	3		2
エチゴシマトビケラ		1	2	1	5		2			105	96	230	105	8	18
ナガレトビケラ科	9	*									1				
ムナグロナガレトビケラ		1	4	3	4		7			1	1	2	1	1	
ナガレトビケラ属sp.		1									3				
ヤマトビケラ科	9	*													
ヤマトビケラ属sp.		1			5		2								
ヒメトビケラ科	4	*												1	
ヒゲナガトビケラ科	8	*			1										
ヒラタドROMシ科	8	2								2					
ヒメドROMシ科	8	1									2				
ヒメドROMシ亜科		1	13	1	5		3			3	1	1	1	1	1
双翅目		*													
ガガンボ科	8	1									1		1		
ブユ科	7	1	30	3	2		1			27	1		12	6	
ユスリカ科(腹鯉なし)	6	*	24		14	9	9	63		7	28	5	13	6	7
ヌカカ科	7	1					1								
ナガレアブ科	8	1					1				1	1			
斧足綱		*													
シジミガイ科	3	*								31		1			2
ミミズ綱	4	*								3			1		
ヒル綱	2	3											1		
等脚目		*													
ミズムシ科	2	3						1							
総個体数			211	189	334	51	329	165		764	294	366	383	129	68
総科数			13	10	14	5	12	8		16	13	9	15	10	10
総種数			24	11	23	7	15	13		28	24	15	23	14	15
TS値(総スコア値)			102	82	112	40	93	57		116	102	66	104	78	73
ASPT値(平均スコア値)			7.8	8.2	8.0	8.0	7.8	7.1		7.3	7.8	7.3	6.9	7.8	7.3
多様度指数			3.5	1.0	2.5	2.2	1.2	2.7		3.0	2.9	1.7	2.9	2.5	3.3
汚濁指数			1.17	1.23	1.1	1.50	1.06	1.47		1.13	1.20	1.14	1.12	1.07	1.19
水質判定			OS	OS	OS	β -ms	OS	OS		OS	OS	OS	OS	OS	OS

OS : 貧腐水性水域 β -ms : β —中腐水性水域

域, St. 2～St. 6はβ-中腐水性水域であった。

以上より, 紀の川水系全体でみると, 今回の調査結果は平成14年度調査結果と比べ, 水質は良くなっ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紀の川水系全体の総合的評価は平成14年度と比較して, ASPT値, 汚濁指数の結果より, 水質は良い方向に変化していることから, 紀の川水系の水質が改善し, 良好な状態が長期的に保たれていることが確認できた。

一方, 多様度指数の結果より, 多様性の改善が見られず, 第1次調査と同様, 特定の生物のみが生息可能な河川環境であることが判明した。

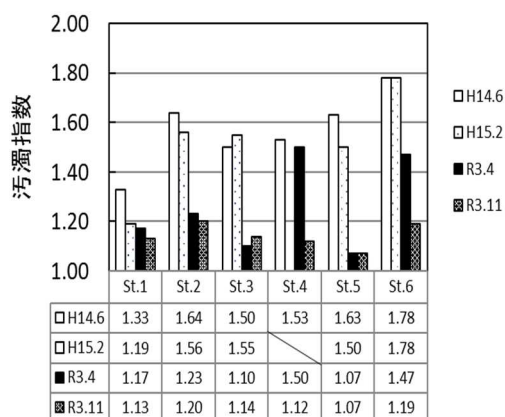


図4. 汚濁指数の比較

多様性は水質と相関があり, 水質が改善すれば, 多様性においても改善が見られるはずだが, 紀の川水系の多様性は改善が見られなかった。

今回の調査ではこの要因を特定出来なかったため, 今後も注視していく必要がある。

文 献

- 1) 瀬谷真延他：底生動物相を用いた河川の水質評価-紀の川水系-, 和衛公研年, 49, 30-34, 2003
- 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

県内温泉の経年変化調査

－白浜温泉とその周辺温泉の経年変化－

山東史典

Studies on Time Course of Hot Springs in Wakayama Prefecture －Secular Change in Hot Springs at Shirahama and its Neighboring Hot Springs－

Fuminori Sando

キーワード：白浜温泉, 椿温泉, 温泉水, 経年変化

Key Words : Shirahama spa, Tsubaki spa, thermal water, secular change

はじめに

和歌山県は、温泉資源保護対策の一環として昭和 51 年 10 月 7 日「白浜温泉, 椿温泉及びその周辺地域における温泉保護対策実施要綱¹⁾」をまとめ、以後当センターでは 1997 年から 4 年間隔で白浜温泉, 椿温泉及びその周辺温泉の経年変化調査を実施してきた^{2,3,4,5,6)}。白浜温泉については、10 源泉について調査してきたが、2001 年の調査から 5 源泉ずつ交互に調査を行っている。

白浜温泉は、和歌山県の南西海岸に位置する西牟婁郡白浜町内にあり、道後温泉, 有馬温泉とともに日本三古泉として古くから有名な温泉地である。1960 年代から 1970 年代に開発が進み、海岸沿いに宿泊施設が増え、現在では温泉とともに関西で有数のマリンリゾートとして人気がある。泉温は高いところでは、80℃を超える源泉があり、主成分については陽イオンではナトリウムイオン、陰イオンでは塩化物イオンと炭酸水素イオンであり、硫黄を含む源泉も多い。かつては自噴泉が多く存在していたが、現在では多くが動力泉となっている。

今回、白浜温泉 3 源泉, その周辺温泉 2 源泉に

ついて、調査を行うとともに、掘削時の調査と温泉学術調査^{7,8,9)}及び当センターが実施している経年変化調査と併せて、その結果を比較検討したので報告する。

調査方法

1. 対象源泉

調査を行った源泉地を図 1 に示した。白浜温泉 3 源泉 (No. 1, 2, 3) と椿温泉 1 源泉 (No. 4), 白浜温泉周辺地域である田辺市 1 源泉 (No. 5) の 5 源泉について 2021 年 11 月に調査を行った。



図 1. 白浜温泉とその周辺温泉の源泉地

2. 調査時期

調査対象の白浜温泉については、1928年、1931年及び1937年の大阪衛生研究所の調査⁷⁾、1952年から1955年までの掘削時の調査、1956年の中村氏らの調査⁸⁾、1959年から1973年の中央温泉研究所の益子氏らの調査⁹⁾及び1977年から2021年までの12回の経年変化調査を行った^{2,3,4,5,6)}。白浜温泉及びその周辺温泉については、1963年、1964年の掘削時と経年変化調査の計9回の比較を行った。

3. 分析方法

今回調査し、評価に使用した分析方法は鉱泉分析法指針¹⁰⁾に準じ、次の方法で行った。

蒸発残留物：重量法

Cl⁻, SO₄²⁻：イオンクロマトグラフ法

HCO₃⁻, CO₃²⁻：塩酸消費による滴定法

HSiO₃⁻, H₂SiO₃：モリブデン酸塩による比色法

結果と考察

海水混入による枯渇の影響を考察するため、泉温、湧出量、蒸発残留物、主要成分について過去のデータと比較した。

1. 泉温

泉温の経年変化を図2に示した。

全ての源泉において、前回調査時での泉温に比べて±1.2℃の範囲の変化であり、ほぼ横ばい状態であった。温泉保護対策（1976年）以後から全ての源泉において、長期的に安定した泉温が得られている。

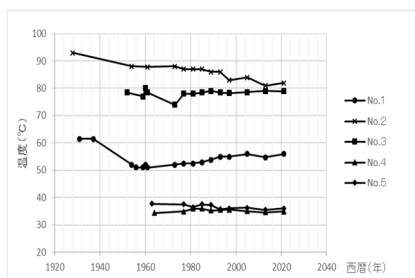


図2. 泉温の経年変化

2. 湧出量

湧出量の経年変化を図3に示した。

前回調査時での湧出量に比べて源泉No. 1～源泉No. 3は大きな変化がなく、安定していたが、源泉No. 5の湧出量は若干減少傾向が見られた。源泉No. 1は温泉保護対策以後、湧出量は大きく減少したが、1997年調査以後は安定している。源泉No. 2および源泉No. 3は温泉保護対策以後、安定している。源泉No. 5は1997年調査以降、減少傾向が続いている。

なお、源泉No. 4の湧出量は2005年調査以降、ポンプの構造上の問題から、測定出来ていない。

3. 蒸発残留物

蒸発残留物の経年変化を図4に示した。

前回調査時の蒸発残留物の量と比較して、源泉No. 1および源泉No. 3～源泉No. 5においてほぼ横ばいで、安定しており、源泉No. 2は減少していた。源泉No. 1は温泉保護対策以後、1981年調査において、大きく減少したが、その調査以後徐々に増加し、安定してきている。源泉No. 2は1989年調査において、急激に増加したが、2005年調査以降減少傾向にあり、安定してきている。源泉No. 3～源泉No. 5は温泉保護対策時以後、大きな変動はなく、安定している。

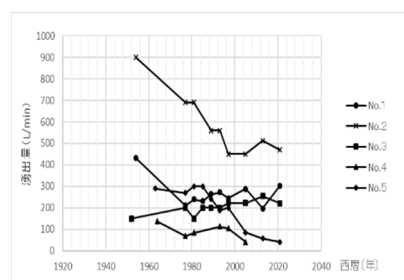


図3. 湧出量の経年変化

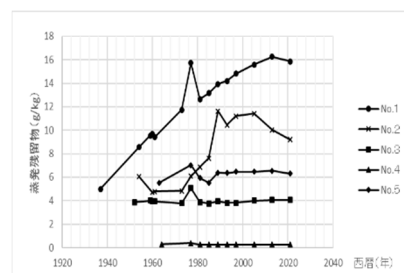


図4. 蒸発残留物の経年変化

4. 主要成分

調査した源泉の陰イオンの主要成分である塩化物イオン、炭酸水素イオン、硫酸イオンに着目して3つの成分比の経年変化をみた。

なお、陽イオンの主要成分は大部分がナトリウムイオンであり、成分比による顕著な経年変化がみられないため、評価から除外した。

陰イオンの3つの主要成分の経年変化を図5～図10に示した。

調査した全ての源泉で、前回調査時での主要

な陰イオンの成分比に比べて、成分比の変動は見られなかった。源泉No. 4は、塩化物イオン、炭酸水素イオン、硫酸イオンの3つの成分比による経年変化では塩化物イオンが増加傾向に見えるが、塩化物イオン、炭酸イオンおよび炭酸水素イオン、ケイ酸水素イオンおよびメタケイ酸の3つの成分比で比較すると、成分比の変動はなかったため、塩化物イオンが増加しているのではないと考える。温泉保護対策以後から陰イオンの主要成分比の変動が長期的に安定していた。

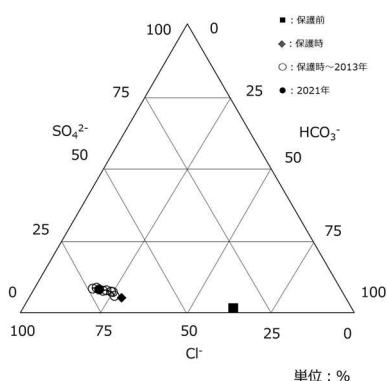


図5. 源泉No. 1の主要成分比

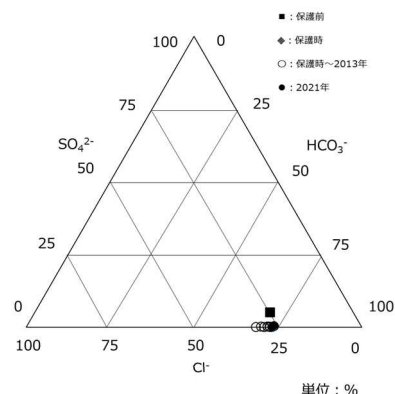


図6. 源泉No. 2の主要成分比

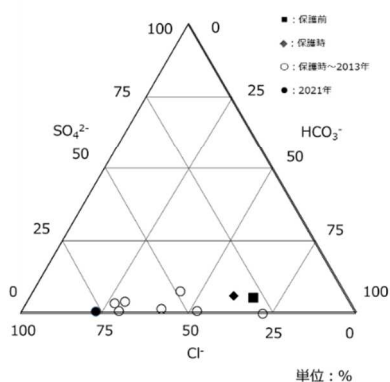


図7. 源泉No. 3の主要成分比

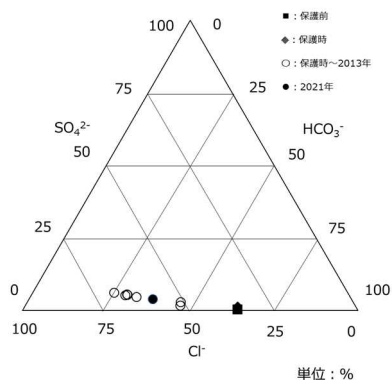


図8. 源泉No. 4の主要成分比1

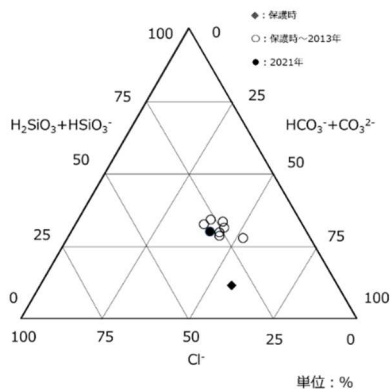


図9. 源泉No. 4の主要成分比2

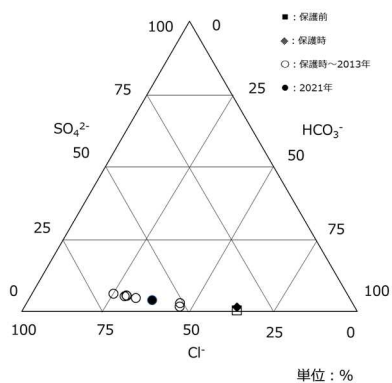


図10. 源泉No. 5の主要成分比

ま と め

今回、白浜温泉、椿温泉及びその周辺地域について1977年から2010年に実施した経年変化調査12回と温泉学術調査及び掘削時等に行った調査を合わせて次の結果を得た。

温泉保護対策以前は全ての調査源泉で大きな変動があり、不安定な状態であったが、温泉保護対策以後は源泉No. 1～源泉No. 4は泉温、湧出量、蒸発残留物、主要成分の成分比いずれも安定しており、枯渇の影響はないと考える。

源泉No. 5は泉温、蒸発残留物、主要成分の成分比の観点からは安定している結果を得ているため、海水流入による影響は見られないが、湧出量が1997年調査以後、減少傾向が続くため、今後も注視する必要がある。

文 献

- 1) 和歌山県：白浜温泉、椿温泉及びその周辺地域における温泉保護対策実施要綱，1－8，1976
- 2) 辻澤廣，他：白浜温泉の経年変化について，和衛公研報，24，64－68，1977

- 3) 辻澤廣，他：県内温泉の経年変化（第7報）－白浜温泉とその周辺温泉の経年変化－，和衛公研年報，36，30－38，1990
- 4) 辻澤廣，他：県内温泉の経年変化（第11報）－白浜温泉とその周辺温泉の経年変化－，和衛公研年報，40，30－39，1994
- 5) 畠中哲也，他：県内温泉の経年変化（第16報）－白浜温泉とその周辺温泉の経年変化－，和衛公研年報，48，25－30，2002
- 6) 大畑木の実，他：県内温泉の経年変化（第16報）－白浜泉とその周辺温泉の経年変化－，和衛公研年報，56，55－59，2010
- 7) 露木利，他：和歌山県白浜温泉について，鹿児島大学理科報告，1，39－45，1952
- 8) 中村久，他：紀伊半島中南部地方の温泉群について，地質調査所月報，9，5－10，1957
- 9) 益子安他：温泉の地球化学的研究（第10報）－白浜泉の化学成分に就いて－，温泉科学，15，16－29，1964
- 10) 環境自然環境局：鉱泉分析法指針（平成26年改訂）

LC-MS/MS による水質中の塩化ベンザルコニウム塩の分析法の検討

山本道方

Determination of Benzalkonium chloride in Water by LC-MS/MS

Masamichi Yamamoto

キーワード：塩化ベンザルコニウム塩, LC-MS/MS

Key Words : Benzalkonium chloride, 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を把握することを目的に実施され、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科学的な根拠を担った重要な調査である。この調査に不可欠な環境試料の分析や分析法開発で中心的な役割を担っているのが全国の地環研である。当センターでは機器分析の習熟を目的に調査を受託しており、化学物質について何か問題があったとき適切に対応できるよう資質の向上に取り組んでいる。

今回、受託した塩化ベンザルコニウム塩（図1）はアルキル基の異なる同族体群3物質であり、用途は陽イオン界面活性剤、殺菌剤等に使用される。一般家庭等でも使用され、河川水等に排出されることで、広く環境中から検出されると予測される。生態系への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、対応の必要性を検討するための基礎データを収集している。生態系に対するリスクは有害性と暴露量から評価されるため、暴露量を適切に評価できる分析方法が必要となる。

環境試料の分析事例としては、液液抽出¹⁾や、固相抽出²⁾による方法が報告されており、容易に検出

される塩化ベンザルコニウム塩の操作ブランクを検出下限値未満にコントロールしている。しかしながら、いずれの報告でもブランクコントロールの方法が明確ではないため、確実なコントロールが困難であり、環境中における塩化ベンザルコニウム塩の残留実態を正しく把握できないおそれがある。そこで本研究では、操作ブランクを確実にコントロールするため、ガラス器具の加熱処理によるブランク低減に着目し、より微量の塩化ベンザルコニウム塩を確実に定量し、残留実態を正しく把握できる分析法の開発を目指した。

なお本報は、環境省委託化学物質分析法開発（LC/MS）における検討等で得られた主な知見を取りまとめたものである³⁾。

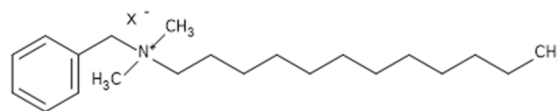


図1. 塩化ベンザルコニウム塩同族体群*
(BAC-C₁₂, C₁₄, C₁₆)

*BAC-C₁₂を例示

実験方法

1. 試料および試薬

塩化ベンザルコニウム標準品として、東京化成工業製 BAC-C₁₂ (純度 100 area%, 水分 9.6%), BAC-C₁₄ (純度 98.5 area%, 水分 9.7%), 富士フィルム和光純薬製 (含量 (NMR) 91%) をそれぞれ用いた。メタノールおよびアセトニトリルは LC/MS 用, 1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液は高速液体クロマトグラフ用 (以上, 和光純薬製), 塩化ナトリウムは特級 (キシダ化学製) をそれぞれ使用した。精製水はヴェオリア・ジェネッツ株式会社製 PURELAB Chorus の超純水装置にて精製したものをを用いた。固相抽出カートリッジは Waters 製 Oasis HLB Plus Short Cartridge 225 mg 60 μm を使用した。

環境試料として、紀の川 (南田井ノ瀬橋付近), 市堀川 (寄合橋) および和歌山下津港 (本港区) において採取した河川水, 海水を用いた。採取容器にはあらかじめ塩化ナトリウム 5.0 g を添加したガラス製ねじロビン (PTFE 張りセプタム付き蓋) を用い, 水質試料 100 mL を採取し, 振とうした。試料は採取後, 冷暗所に保管し, 速やかに試験操作を行った。

2. 試験液の調整

分析フローは図 2 に示す。水質試料をろ過した後, 固相カートリッジに通水して対象物質を吸着し, これをアセトニトリルで溶出して LC-MS/MS-SRM (ESI-positive) で定量する。

3. LC-MS/MS 装置および測定条件

LC として Agilent 製 1100 シリーズ, リテンションギャップ法を採用, ODS 系カラムを使用し, グラジエント分析を行った。MS として AB Sciex 製 API3200 を用い, LC-MS/MS-SRM (ESI-positive) で測定した (表 1)。

3. 加熱処理条件検討

バイアルに標準液 (0.10 ng/mL) 0.5 mL を分取し, 窒素ガスの吹き付けにより濃縮乾固し, バイアルの蓋を外した状態で所定温度 (600, 500, 400, 350, 300, 250 °C) 所定時間 (2, 1, 0.5 時間)

で加熱処理した後, アセトニトリル 1 mL に定容したものを試験液とした。

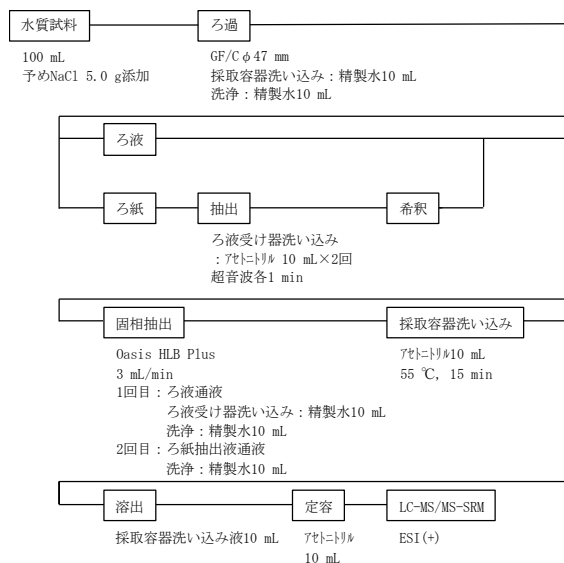


図 2. 分析フロー

表 1. 測定条件

[LC条件]	
使用機種	: Agilent製 1100 series
カラム	: GL Sciences製UHPLC PEEK Column InertSustain C18 (50 mm × 2.1 mm, 3 μm)
移動相	: (A) 5 mM酢酸アンモニウム水溶液 : (B) 5 mM酢酸アンモニウム含有アセトニトリル溶液 : 0→5 min A:80→5 B:20→95 linear gradient : 5→13 min A:B=5:95 : 13→13.1 min A:5→80 B:95→20 linear gradient : 13.1→28 min A:B=80:20
カラム流量	: 0.2 mL/min
カラム温度	: 40 °C
試料注入液量	: 5 μL
[MS条件]	
使用機種	: ABサイエックス製 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 : 20 psi : Collision Gas : 5 psi : Ion Source Gas 1 : 60 psi : Ion Source Gas 1 : 40 psi : Ion Source Voltage : 5500 V : Temperature : 600 °C
モニターイオン	: BAC-C ₁₂ m/z 304.3>91.1 DP 66 V CE 45 V (定量用) m/z 304.3>212.3 DP 66 V CE 27 V (確認用) : BAC-C ₁₄ m/z 332.3>91.1 DP 76 V CE 53 V (定量用) m/z 332.3>240.2 DP 76 V CE 31 V (確認用) : BAC-C ₁₆ m/z 360.3>91.1 DP 81 V CE 57 V (定量用) m/z 360.3>268.3 DP 81 V CE 33 V (確認用)

結果および考察

1. 加熱処理条件

250, 300, 350 °Cで0.5 時間, 加熱処理した結果を図3-1~3-3に示す。結果, 300 °C, 0.5 時間の加熱処理で, 塩化ベンザルコニウム塩のシグナルが十分に減少し, 除去できた。このことから, 加熱処理可能なガラス器具については, ブランクコントロールのため, 350 °C, 1 時間, 加熱処理することとした。

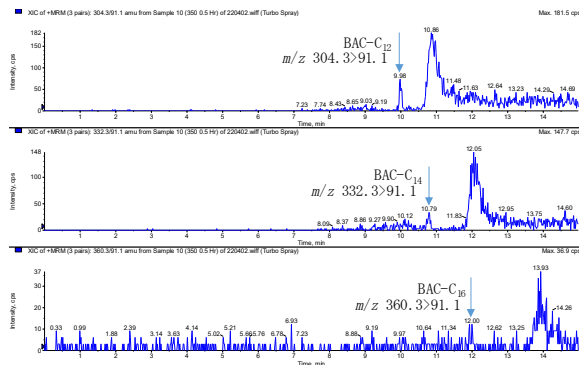


図3-1. 加熱温度250 °C, 0.5 時間

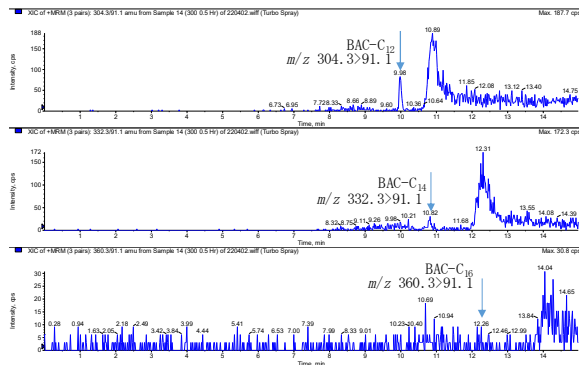


図3-2. 加熱温度300 °C, 0.5 時間

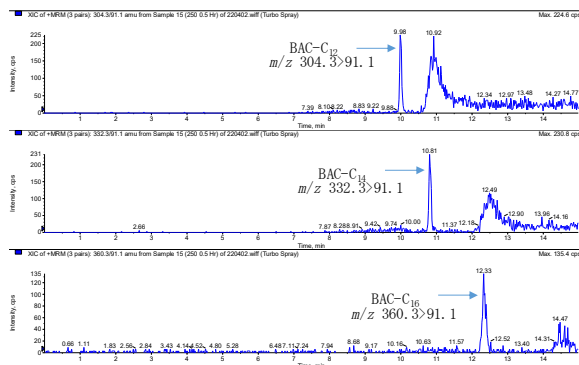


図3-3. 加熱温度350 °C, 0.5 時間

2. 操作ブランク値

操作ブランク試験の結果を図4に示す。いずれの同族体についても加熱処理によるブランクコントロールにより概ねMDL程度~MDL未滿にコントロールすることが可能であった。

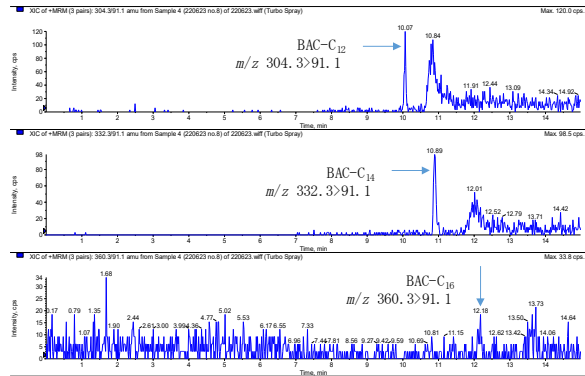


図4. 操作ブランク試験のSRMクロマトグラム (上) BAC-C₁₂ (中) BAC-C₁₄ (下) BAC-C₁₆

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。検量線の直線性は 0.010~0.10 ng/mL の範囲で $R^2=0.9974\sim0.9995$, 0.10~1.0 ng/mL の範囲で $R^2=0.9994\sim0.9999$ を示しており, 良好であった(図5-1~5-3)。標準液のクロマトグラムを図6-1~6-3に示す。

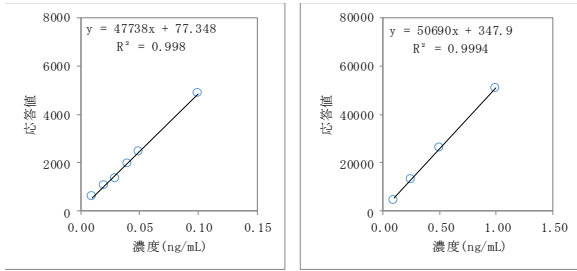


図5-1. BAC-C₁₂
0.010~0.10 ng/mL (左) 0.10~1.0 ng/mL (右)

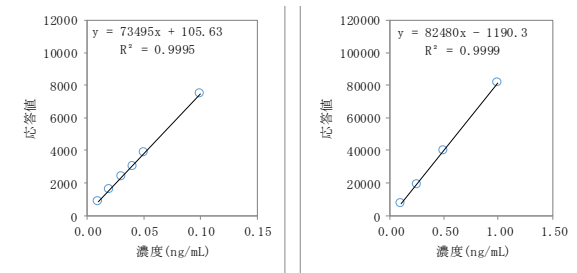


図5-2. BAC-C₁₄
0.010~0.10 ng/mL (左) 0.10~1.0 ng/mL (右)

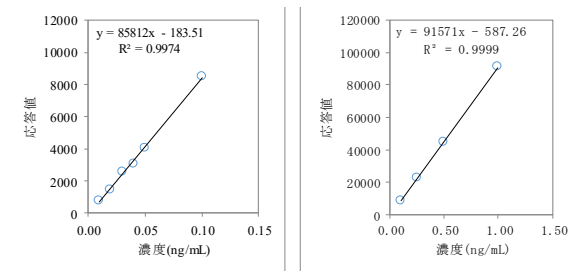


図5-3. BAC-C₁₆
0.010~0.10 ng/mL (左) 0.10~1.0 ng/mL (右)

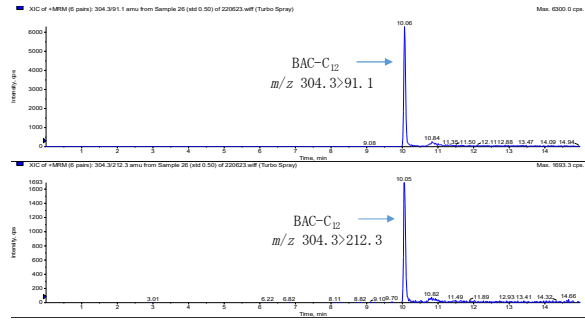


図6-1. 検量線用標準液クロマトグラム
(BAC-C₁₂ 0.050 ng/mL)
定量イオン m/z 304.3>91.1(上図) 確認イオン m/z 304.3>212.3(下図)

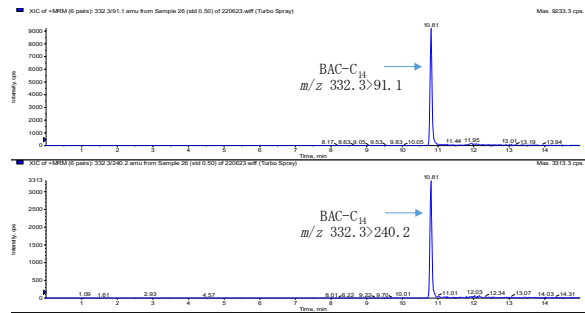


図6-2. 検量線用標準液クロマトグラム
(BAC-C₁₄ 0.050 ng/mL)
定量イオン m/z 332.3>91.1(上図) 確認イオン m/z 332.3>240.2(下図)

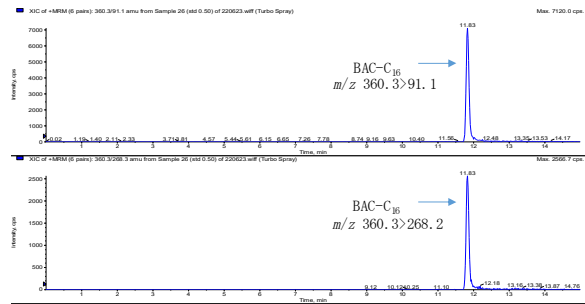


図6-3. 検量線用標準液クロマトグラム
(BAC-C₁₆ 0.050 ng/mL)
定量イオン m/z 360.3>91.1(上図) 確認イオン m/z 360.3>268.2(下図)

検出下限値は 0.00024~0.00073 µg/L, 定量下限値は 0.00063~0.0019 µg/L となった(表2)。環境試料を用いて添加回収率を求めたところ, 河川水で 93~98%(CV 2.5~6.0%), 海水で 96~98%(CV 2.5~6.7%) が得られ, 回収率, 再現性共に良好であった(表3-1~3-3)。7日間保存後の残存率は河川水で 96~102%, 海水で 82~93% となり, 濃度低減はなく, 保存性は良好であった(表4-1~4-3)。

表2. MDL及びMQLの算出結果

物質名	BAC-C ₁₂	回収率 (%)	BAC-C ₁₄	回収率 (%)	BAC-C ₁₆	回収率 (%)
試料	海水	-	海水	-	海水	-
試料量 (L)	0.10	-	0.10	-	0.10	-
標準添加量 (ng)	0.10	-	0.10	-	0.10	-
試料換算濃度 (ng/L)	1.0	-	1.0	-	1.0	-
最終液量 (mL)	10	-	10	-	10	-
注入液濃度 (ng/mL)	0.010	-	0.010	-	0.010	-
装置注入液量 (µL)	5.0	-	5.0	-	5.0	-
操作ブランク値 (ng/L) ^{*1}	< 0.73	-	< 0.46	-	< 0.24	-
無添加平均値 (ng/L) ^{*2}	< 0.73	-	< 0.46	-	< 0.24	-
結果 1 (ng/L)	1.46	146	1.03	103	0.918	92
結果 2 (ng/L)	1.14	114	0.895	89	0.943	94
結果 3 (ng/L)	0.971	97	1.02	102	0.839	84
結果 4 (ng/L)	0.993	99	1.04	104	0.946	95
結果 5 (ng/L)	1.07	107	1.29	129	1.05	105
結果 6 (ng/L)	1.39	139	1.06	106	0.944	94
結果 7 (ng/L)	1.20	120	1.08	108	0.984	98
平均値 (ng/L)	1.175	118	1.059	106	0.9460	94.6
標準偏差 (σ _{n-1}) (ng/L)	0.189	-	0.118	-	0.0628	-
MDL (ng/L) ^{*3}	0.73	-	0.46	-	0.24	-
MQL (ng/L) ^{*4}	1.9	-	1.2	-	0.63	-
S/N 比	24	-	26	-	16	-
CV (%)	16	-	11	-	7.0	-

*1: 操作ブランク試料を測定した値 (n = 1)

*2: MDL算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値 (n = 2)

*3: MDL = t (n-1, 0.05) × σ n-1 × 2

*4: MQL = σ n-1 × 10

表3-1. 添加回収試験結果 (BAC-C₁₂)

物質名	試料	試料量 (L)	添加量 (ng)	最終液量 (mL)	試験数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
BAC-C ₁₂	河川水	0.10	0.0	10	2	<0.73	-	-
		0.10	1.0	10	5	9.84	98	4.9
	海水	0.10	0.0	10	2	<0.73	-	-
		0.10	1.0	10	5	9.64	96	4.1

表3-2. 添加回収試験結果 (BAC-C₁₄)

物質名	試料	試料量 (L)	添加量 (ng)	最終液量 (mL)	試験数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
BAC-C ₁₄	河川水	0.10	0.0	10	2	<0.46	-	-
		0.10	1.0	10	5	9.35	93	6.0
	海水	0.10	0.0	10.0	2	<0.46	-	-
		0.10	1.0	10.0	5	9.80	98	6.7

表3-3. 添加回収試験結果 (BAC-C₁₆)

物質名	試料	試料量 (L)	添加量 (ng)	最終液量 (mL)	試験数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
BAC-C ₁₆	河川水	0.10	0.0	10	2	<0.24	-	-
		0.10	1.0	10	5	9.47	95	2.5
	海水	0.10	0.0	10.0	2	<0.24	-	-
		0.10	1.0	10.0	5	9.57	96	2.5

表4-1. 保存性試験結果 (BAC-C₁₂)

試料名	調製濃度 (ng/L)	試験数	検出濃度 (ng/L) (残存率%)			
			当日	7日間	1月間	
境試料	河川水	5.00	2	5.05(101)	5.10(102)	-
	海水	5.00	2	4.36(87)	4.63(93)	-
験液	河川水	0.0602	2	-	-	0.0529(88)
	海水	0.0943	2	-	-	0.102(108)
準液	0.0500	2	-	-	0.0551(110)	

* 残存率(%): 調製濃度に対する保存後の検出濃度の割合

表4-2. 保存性試験結果 (BAC-C₁₄)

試料名	調製濃度 (ng/L)	試験数	検出濃度 (ng/L) (残存率%)			
			当日	7日間	1月間	
境試料	河川水	5.00	2	5.45(109)	4.93(99)	-
	海水	5.00	2	3.62(72)	4.08(82)	-
験液	河川水	0.0642	2	-	-	0.0673(105)
	海水	0.0956	2	-	-	0.101(106)
準液	0.0500	2	-	-	0.0504(101)	

* 残存率(%): 調製濃度に対する保存後の検出濃度の割合

表4-3. 保存性試験結果 (BAC-C₁₆)

試料名	調製濃度 (ng/L)	試験数	検出濃度 (ng/L) (残存率%)			
			当日	7日間	1月間	
境試料	河川水	5.00	2	4.85(97)	4.81(96)	-
	海水	5.00	2	3.48(70)	4.20(84)	-
験液	河川水	0.0490	2	-	-	0.0469(96)
	海水	0.0967	2	-	-	0.0978(107)
準液	0.0500	2	-	-	0.0447(89)	

* 残存率(%): 調製濃度に対する保存後の検出濃度の割合

4. 環境試料の分析例

和歌山県内の河川水（市堀川）を分析した結果、BAC-C₁₂ 63 ng/L, BAC-C₁₄ 25 ng/L, BAC-C₁₆ 5.4 ng/L が検出された。クロマトグラムを図7-1～7-3に示す。

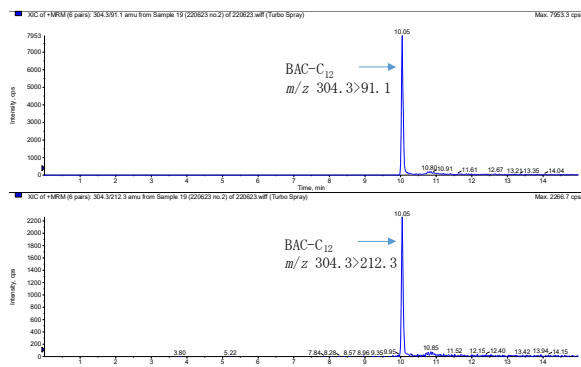


図7-1. 河川水（市堀川）試料のクロマトグラム（BAC-C₁₂）

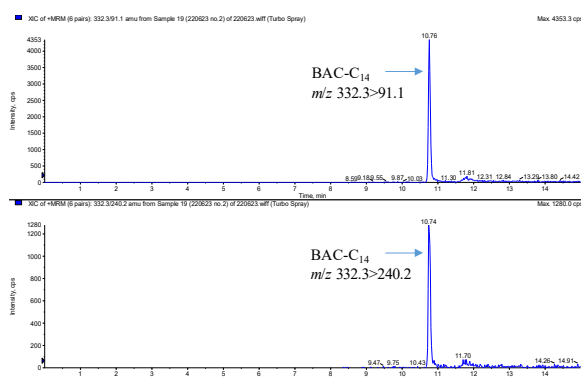


図7-2. 河川水（市堀川）試料のクロマトグラム（BAC-C₁₄）

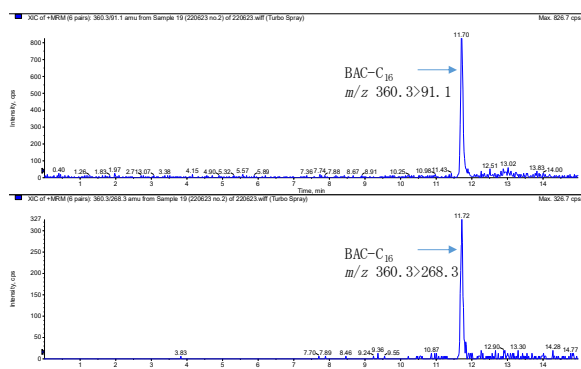


図7-3. 河川水（市堀川）試料のクロマトグラム（BAC-C₁₆）

まとめ

今回、水質中の微量の塩化ベンザルコニウム塩を定量するLC-MS/MS分析法を開発した。課題であるブランクコントロールについて、ガラス器具の加熱処理に着目した。加熱処理は一度に多くのガラス器具を一様に処理できるため、操作ブランク値を確実にコントロールできる。ブランクコントロールの方法は明確であり、環境中の微量の塩化ベンザルコニウム塩を確実に定量できるため、環境中の残留状況を正しく把握できる。以上より、本分析法は、環境中の塩化ベンザルコニウムの残留状況を把握する上で有用であると結論される。

文献

- 1) 平成19年度化学物質分析法開発調査報告書（平成20年12月）（岡山県）
- 2) 吉田（住化分析センター）他、環境試料中の塩化アルキルジメチルベンジルアンモニウム定量法、水環境学会誌, Vol. 31, No. 4, pp. 203-208(2008)
- 3) 令和3年度化学物質分析法開発調査報告書（令和4年）（印刷中）

V 発表業績

1. 誌上発表

- 1) N,N-ジメチルアルカン-1-アミン=オキシド (アルキル基の炭素数が 10、12、14、16 又は 18 で、直鎖型のもの)
山本道方
化学物質と環境 令和 2 年度化学物質分析法開発調査報告書, 環境省 (令和 4 年 1 月) 印刷中

2. 学会・研究会等発表

- 1) LC-MS/MS を用いた食品添加物一斉分析法の検討
新宅沙織, 高井靖智, 桑田真里, 樋下勝彦, 坂口勝規
第 58 回全国衛生化学技術協議会年会, 2021 年 11 月, 紙上発表
- 2) アルキルアミンオキシド
山本道方
令和 3 年度化学物質環境実態調査環境科学セミナー, 2022 年 1 月, Web
- 3) 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
第 36 回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会, 2022 年 1 月, 紙上発表

3. 所内研究発表会

毎年, 3 月に開催していた所内研究発表会は新型コロナウイルス感染症の発生状況を鑑み, 中止した。

年 報 編 集 委 員

委員長	羽 津 豪 人
副委員長	稻 内 久
委員	寺 杣 文 男
〃	山 本 道 方
〃	高 井 靖 智
〃	黒 平 智 行
〃	中 島 由 紀

発行年月	令和4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
