

浜松市保健環境研究所年報

令和4年度版

No. 33 2022



目 次

I 概要

1 沿 革	1
2 施 設	1
3 組 織	1
4 予算・決算	2
5 主要機器の購入・リース状況	3

II 試験検査業務

1 試験検査実施検体数	6
2 試験検査実施項目数	6
3 微生物検査グループ検査実施数	7
4 食品分析グループ検査実施数	8
5 環境測定グループ検査実施数	9
6 微生物検査の概要	12
7 食品分析の概要	18
8 環境測定の概要	22

III 調査研究業務

1 浜松市におけるカルバペネム耐性腸内細菌科細菌（CRE）の 薬剤耐性遺伝子検出状況について	27
2 LC-MS/MS による農産物中の残留農薬一斉分析法に関する検討	30
3 残留農薬分析における GC-MS/MS 測定農薬の LC-MS/MS 測定への移行の検討	35
4 固相抽出 GC/MS による農薬分析調査	39
5 全窒素測定の操作ブランク低減の検討	42

I 概 要

I 概要

1 沿革

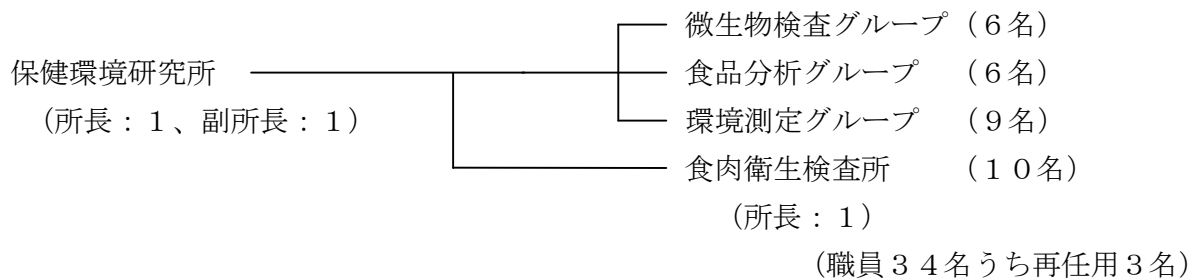
昭和49年 4月	浜松市高町に浜松市保健所試験検査課として発足（職員14名）
昭和50年10月	浜松市鴨江二丁目の浜松市保健所新庁舎に移転
平成2年 4月	試験検査課が衛生試験所に名称変更（職員12名）
平成10年 4月	環境保全課の測定業務を衛生試験所に統合（職員20名）
平成11年 3月	浜松市上西町の新庁舎に移転
平成11年 4月	衛生試験所が保健環境研究所に名称変更（職員23名）
平成21年 4月	食肉衛生検査所を第2種事業所として統合（職員37名）

2 施設

(1) 所在地	浜松市東区上西町939番地の2
(2) 建物構造	鉄筋コンクリート4階建
(3) 敷地面積	2,999㎡
(4) 本体建築面積	866㎡
(5) 本体延床面積	3,220㎡
(6) 竣工	平成11年2月（平成18年7月増築）

3 組織

(1) 組織



※令和5年4月1日現在

(2) 所掌事務

- ア 感染症及び食中毒に係る微生物検査及び寄生虫検査に関すること
- イ 食品、飲料水等に係る微生物検査及び化学物質検査に関すること
- ウ 大気汚染、水質汚濁、悪臭、騒音、振動、廃棄物等に係る測定及び検査に関すること
- エ 食肉衛生検査所に関すること ※別途「事業概要」作成
- オ その他生活衛生及び環境対策上必要な検査及び調査研究に関すること

4 予算・決算

(1) 歳入

(単位：円)

節	令和4年度 最終予算額	令和4年度 決算額	令和5年度 当初予算額
行政財産使用料	9,000	9,000	9,000
感染症予防事業費負担金	1,126,000	1,126,825	4,011,000
感染症発生動向調査事業費負担金	40,234,000	40,234,861	31,400,000
疾病予防対策事業費等補助金	117,000	67,900	619,000
計	41,486,000	41,438,586	36,039,000

(2) 歳出

【保健衛生検査費】

(単位：円)

節	令和4年度 最終予算額	令和4年度 決算額	令和5年度 当初予算額
旅費	805,000	407,460	1,405,000
需用費	110,231,000	44,363,775	95,112,000
役務費	3,512,000	2,979,538	5,447,000
委託料	29,008,000	27,585,514	31,190,000
使用料及び賃借料	61,444,000	61,280,613	65,854,000
工事請負費	29,105,000	27,481,300	89,277,000
備品購入費	4,547,000	4,518,107	11,139,000
負担金補助及び交付金	198,000	111,250	237,000
償還金利子及び割引料	1,822,000	1,821,400	-
計	240,672,000	170,548,957	299,661,000

【環境監視費】

(単位：円)

節	令和4年度 最終予算額	令和4年度 決算額	令和5年度 当初予算額
報償費	30,000	30,000	30,000
需用費	16,339,000	15,481,333	16,799,000
役務費	3,724,000	3,414,417	3,437,000
委託料	49,978,000	47,050,300	43,965,000
使用料及び賃借料	17,860,000	17,483,992	19,482,000
計	87,931,000	83,460,042	83,713,000

5 主要機器の購入・リース状況（過去9年）

購入・リース開始年度	品名	型式	リース期間
R04	固相抽出装置	ジーエルサイエンス アクアトレース ASP899	7年
	分光色彩・濁度測定器	日本電色 TZ7700 型	—
R03	イオンクロマトグラフ	サーモ・フィッシャー・サイエンティフィック Dionex Integrion	7年
	キャニスタークリーニング装置	ジーエルサイエンス CC2180	—
	LC-MS/MS	アジレント・テクノロジー 1290Infinity II /6470B	7年
	農薬用ゲル浸透クロマトグラフ	島津製作所 Prominence GPC クリーンアップシステム	7年
	次世代シーケンサー	イルミナ iSeq 100 システム	—
	ディープフリーザー	日本フリーザー CLN-72UWHC	—
	超高速遠心分離機	エッペンドルフ CP80NX	—
R02	GC-MS/MS	アジレント・テクノロジー 8890B/7000D	7年
	GC-MS	アジレント・テクノロジー 5977B	7年
	原子吸光分光光度計	島津製作所 AA-7000 F	7年
	紫外可視分光光度計	日本分光 V-750ST	—
	遺伝子増幅定量装置（2台）	サーモ・フィッシャー・サイエンティフィック QuantStudio 5	—
	遺伝子抽出装置（2台）	キアゲン QIAcube Connect System	—
	核酸抽出装置/リアルタイム等温核酸増幅器	ダナフォーム LifeCase Smart & Amp	—
	多検体PCR検査分注機	パーキンエルマージャパン CJL8002 JANUS G3 Primary Sample Reformatter	—
R01	DNAシーケンサー	サーモ・フィッシャー・サイエンティフィック 3500 Genetic Analyzer	7年
	遺伝子増幅定量装置	サーモ・フィッシャー・サイエンティフィック QuantStudio 5	—
	ガスクロマトグラフ（ECD）	島津製作所 GC-2030	7年
	ガスクロマトグラフ（FTD/FPD）	アジレント・テクノロジー 7890B	7年
	ガスクロマトグラフ（FID/ECD）	島津製作所 GC-2014	—

購入・リース開始年度	品名	型式	リース期間
H30	ICP-MS	アジレント・テクノロジー 7800	7年
	HPLC	アジレント・テクノロジー1260/1290	7年
	ゲルマニウム半導体検出器付核種分析装置	ミリオンテクノロジーズ・キャンベラ GC2518	7年
	LC-MS/MS	ウォータース TQS-micro	7年
H29	ポストカラム付高速液体クロマトグラフシステム	島津製作所 LC-20	7年
H28	ガスクロマトグラフ (FTD/FPD)	島津製作所 GC-2010 Plus	7年
	大気用GC-MS	島津製作所 GCMS-QP2020	7年
	UPLC・HPLC	ウォータース ACQUITY/alliance	7年
	農薬用GC-MS	島津製作所 GCMS-TQ8040	7年
H27	遺伝子増幅装置	バイオ・ラッド ラボラトリーズ C-1000 Touch	—
	遺伝子増幅定量装置	サーモ・フィッシャー・サイエンティフィック ABI 7500 Fast	—
	固相抽出装置	ジーエルサイエンス アクアトレース ASPE-799	7年
	水銀測定装置 (水質用)	日本インスツルメンツ RA-4300	—
H26	マイクロチップ電気泳動装置	島津製作所 MCE-202	—
	水銀測定装置 (大気用)	日本インスツルメンツ WA-5A/TC-WA	—

Ⅱ 試験検査業務

II 試験検査業務

1 試験検査実施検体数

(令和4年度)

検体区分		微生物検査		食品分析		環境測定		合計
		経常業務	臨時業務	経常業務	臨時業務	経常業務	臨時業務	
感染症関係	感染症細菌検査	58						58
	感染症ウイルス検査	3,007						3,007
	サーベイランス（定点）	45						45
	特定感染症検査等事業	576						576
食品等	食品検査	82		282				364
	食中毒等		157					157
	その他							0
栄養関係検査								0
医薬品等								0
家庭用品				20				20
環境等	公衆衛生関係（利用水等）	46				17		63
	廃棄物関係	9				23		32
	環境・公害関係	44	8			1,026	88	1,166
その他の検査		15					183	198
外部精度管理		16		5			2	23
計		3,898	165	307	0	1,066	273	5,709
合計		4,063		307		1,339		5,709

2 試験検査実施項目数

(令和4年度)

項目区分		微生物検査		食品分析		環境測定		合計
		経常業務	臨時業務	経常業務	臨時業務	経常業務	臨時業務	
感染症関係	感染症細菌検査	67						67
	感染症ウイルス検査	3,914						3,914
	サーベイランス（定点）	289						289
	特定感染症検査等事業	863						863
食品等	食品検査	322		15,056				15,378
	食中毒等		2,082					2,082
	その他							0
栄養関係検査								0
医薬品等								0
家庭用品				40				40
環境等	公衆衛生関係（利用水等）	78				33		111
	廃棄物関係	9				692		701
	環境・公害関係	44	8			14,233	436	14,721
その他の検査		15					1,353	1,368
外部精度管理		27		21			36	84
計		5,628	2,090	15,117	0	14,958	1,825	39,618
合計		7,718		15,117		16,783		39,618

3 微生物検査グループ検査実施数

(1) 経常業務

① 感染症関係 (検査数)

		感 染 症	検 査 特 定 等 感 染 事 業 症
検体数合計		3,110	576
2類	ジフテリア	1	
3類	コレラ		
	細菌性赤痢		
	腸管出血性大腸菌感染症	22	
	腸チフス		
	パラチフス		
4類	E型肝炎	4	
	A型肝炎	1	
	ジカウイルス感染症	17	
	重症熱性血小板減少症候群 (SFTS)	15	
	チクングニア熱	3	
	つつが虫病	21	
	デング熱	18	
	日本紅斑熱	21	
	発疹チフス	1	
	レジオネラ症	7	
5類 (全数)	カルバペネム耐性腸内細菌科細菌感染症	16	
	急性弛緩性麻痺 (AFP)	5	
	急性脳炎	78	
	劇症型溶血性レンサ球菌感染症	5	
	後天性免疫不全症候群 (HIV)		290
	侵襲性インフルエンザ菌感染症		
	侵襲性髄膜炎菌感染症		
	侵襲性肺炎球菌感染症	3	
	梅毒		286
	風しん	14	
	麻しん	14	
	薬剤耐性アシネトバクター感染症	1	
5類 (定点)	R S ウイルス感染症	16	
	咽頭結膜熱		
	A群溶血性レンサ球菌咽頭炎		
	感染性胃腸炎	11	
	水痘		
	手足口病	7	
	伝染性紅斑	7	
	突発性発しん		
	ヘルパンギーナ	1	
	流行性耳下腺炎		
	インフルエンザ	1	
		無菌性髄膜炎	2
その他	新型コロナウイルス感染症	通常検査	2,763
		ゲノム解析	590
		小児の原因不明の急性肝炎	14
合計		3,679	576

② 食品・環境・その他

		検 体 数	
食 品 等	魚介類及びその加工品	22	
	冷凍食品		
	肉卵類及びその加工品	14	
	乳及び乳製品	11	
	穀類及びその加工品	6	
	豆類及びその加工品		
	野菜		
	野菜・果実加工品		
	菓子類	6	
	飲料		
そ の 他 食 品	弁当・そうざい	アレルギー物質	16
		学校給食用食材	4
		その他	3
	環 境 等	公衆衛生 関係 (利用水等)	浴槽水
プール水			
水浴場			16
おしぼり			
廃棄物関係		浸出液	9
環境・公害 関係		河川水等	16
	事業場排水	28	
そ の 他	調査研究	15	
	外部精度管理試験	16	
合計		212	

(2) 臨時業務

		検 体 数
食 中 毒	患者・従事者	60
	食品	30
	ふきとり	67
そ の 他	河川水等	2
	事業場排水	6
	その他	
合計		165

※1患者で複数検体又は複数疾患の検査を実施した場合はそれぞれ計上している。

4 食品分析グループ検査実施数

(1) 経常業務

	食 品 等 検 査															計		
	そ魚 の介 加類 工及 品び	冷 凍 食 品	そ肉 の卵 加類 工及 品び	乳 及 び 乳 製 品	そ穀 の類 加 工 品 び	そ豆 の類 加 工 品 び	果 実 類	野 菜	加 野 菜 工 ・ 果 品 実	菓 子 類	調 味 料	飲 料	そ の 他 の 食 品	容 器 具 包 及 装 び	家 庭 用 品		外 部 精 度 管 理	
検 体 数	49	0	61	24	11	14	15	82	1	0	8	3	5	9	20	5	307	
食品 添加 物	保 存 料	18		24							32					1	75	
	発 色 剤	6		8													14	
	漂 白 剤	6					4							4			14	
	酸 化 防 止 剤																0	
	甘 味 料	6		8	30						8						52	
	品 質 保 持 剤					6											6	
	合 成 着 色 料 (許 可)	11														11	22	
	殺 菌 料																	0
	防 か び 剤							16										16
	乳 成 分 規 格				29													29
残 留 動 物 用 医 薬 品	476		1,680	276												1	2,433	
残 留 農 薬				140			2,560	9,410								8	12,118	
P C B																	0	
無 機 ・ 有 機 金 属	6																6	
シ ア ン 化 合 物						8											8	
医 薬 品 成 分													48				48	
カ ビ 毒						20											20	
材 質 試 験														10			10	
溶 出 試 験														10			10	
容 器 試 験															25		25	
ホ ル ム ア ル デ ヒ ド															10		10	
ト リ ク レ ン 類 ・ メ タ ノール																	0	
放 射 能	46		26	16	10	2	2	74	2			6	2				186	
そ の 他	10															5	15	
項 目 数 計	585	0	1,746	491	16	34	2,578	9,484	2	0	40	6	50	24	40	21	15,117	

(2) 臨時業務

	食 品 等 検 査															計	
	そ魚 の介 加類 工及 品び	冷 凍 食 品	そ肉 の卵 加類 工及 品び	乳 及 び 乳 製 品	そ穀 の類 加 工 品 び	そ豆 の類 加 工 品 び	果 実 類	野 菜	茶 及 び ホ ッ プ	加 野 菜 工 ・ 果 品 実	調 味 料	飲 料	そ の 他 の 食 品	容 器 具 包 及 装 び	医 薬 品		そ の 他
検 体 数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
農 薬																	0
動 物 用 医 薬 品																	0
食 品 添 加 物																	0
医 薬 品 成 分																	0
そ の 他																	0
項 目 数 計	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

5 環境測定グループ検査実施数

(1) 大気、騒音・振動関係の経常業務

検 体 数	一	有	うち委託分	微小粒子状物質 (成分分析)	うち委託分	ば	臭	うち委託分	騒音・振動	うち委託分	外部精度管理	小
	般	害										
検 体 数		30	6	60	-			-	18	8		108
二酸化硫黄等*1	4,372											4,372
浮遊粒子状物質*2	3,240											3,240
微小粒子状物質*2	3,213											3,213
総 水 銀		24										24
ニッケル化合物		24										24
砒素及びその化合物		24										24
バリウム及びその化合物		24										24
マンガン及びその化合物		24										24
クロム及びその化合物		24										24
テトラクロロエチレン		24										24
トリクロロエチレン		24										24
ベンゼン		24										24
ジクロロメタン		24										24
塩化ビニルモノマー		24										24
1,3-ブタジエン		24										24
アクリロニトリル		24										24
クロロホルム		24										24
1,2-ジクロロエタン		24										24
塩化メチル		24										24
トルエン		24										24
ベンゾ[a]ピレン		8										8
ホルムアルデヒド		8										8
アセトアルデヒド		8										8
酸化エチレン		22										22
エチルベンゼン等												0
C F C 12 等												0
4-エチルトルエン等												0
ダイオキシン類		6	6									6
質量濃度				60	60							60
無機元素*3				1,740								1,740
イオン成分*4				480								480
炭素成分*5				240	240							240
硫黄分												0
臭気指数												0
pH												0
粉 じ ん												0
騒音・振動									30	16		30
アスベスト												0
その他		11										11
項目数計	10,825	471	6	2,520	300	0	0	0	30	16	0	13,846
												2,699

*1 二酸化硫黄、二酸化窒素、オキシダント、一酸化炭素等のうち最大自動連続測定日数

*2 浮遊粒子状物質、微小粒子状物質の自動連続測定日数

*3 29項目(Na,Al,K,Ca,Sc,Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Zn,As,Se,Rb,Mo,Sb,Cs,Ba,La,Ce,Sm,Hf,Ta,W,Pb,Th)

*4 8項目(SO₄²⁻,NO₃⁻,Cl⁻,Na⁺,Mg²⁺,K⁺,Ca²⁺,NH₄⁺)

*5 4項目(有機炭素、元素炭素、炭素補正值、水溶性有機炭素)

(2) 大気・騒音・振動関係の臨時業務

検 体 数	臭気	調査研究	その他	小計
検 体 数	6		1	7
臭気指数	6			6
揮発性有機化合物*6			32	32
ニッケル化合物				0
砒素及びその化合物				0
バリウム及びその化合物				0
マンガン及びその化合物				0
クロム及びその化合物				0
ベンゾ[a]ピレン				0
ホルムアルデヒド				0
アセトアルデヒド				0
酸化エチレン				0
騒音・振動				0
六価クロム化合物				0
項目数計	6	0	32	38

*6 43項目

(3)水質関係の経常業務

	飲用水・利用水等			廃棄物関係検査			環境・公害関係検査								外部 精度 管理	小 計	
	飲 用 水 等	プ ー ル 水	浴 槽 水	浸 放 液 水	汚 泥	燃 え 殻	公 共 用 水 域	う ち 委 託 分	事 業 場 排 水	地 下 水	う ち 委 託 分	土 壌	う ち 委 託 分	水 浴 場			う ち 委 託 分
検 体 数			17	15	5	3	742	324	60	97	-	3	3	16	-		958
pH				15	5		704	312	44					16			784
DO							702	312									702
BOD				14			368		41								423
COD(ろ過COD含む)				15			692	288	2					16			725
SS(VSS含む)				15			368		43								426
大腸菌群							20	20									20
全窒素				9			518	168	25								552
全リン				9			518	168	25								552
亜鉛				9			138	10	31								178
ノニルフェノール							308	140									308
LAS							132	60									132
カドミウム				15	5	3	114	10	4	12							153
シアン				15	5		110	8	7	22							159
鉛				15	5	3	116	10	6	12							157
六価クロム				15	5	2	116	10	11	37							186
ヒ素				15	5	3	114	10	4	12							153
水銀				15	5	3	54	10	3	12							92
アルキル水銀																	0
PCB				7	5		6	6	2								20
トリクロロエチレン等*1				171	55		1,232	110	35	605							2,098
農薬*2				45	15		162	30	7	36							265
セレン				15	5	3	114	10	3	12							152
硝酸性窒素および亜硝酸性窒素							416	266		33							449
フッ素				9			44		19	24							96
ホウ素				9			44		14	39							106
1,4-ジオキサン				15	5	3	16	10	4	12							55
銅				9			104	10	11	15							139
クロム				9			104	10	24	15							152
アンモニア性窒素							392	264									392
亜硝酸性窒素							416	266		24							440
硝酸性窒素							416	266		24							440
リン酸態リン							392	264									392
塩素イオン				15			548	312									563
クロロフィル*3							36										36
濁度			16				36										52
TOC																	0
窒素等*4				9					39								48
有機機				9	5				2								16
溶解性マンガン				9					3								12
溶解性鉄				9					7								16
ニッケル							6		4	15							25
フェノール				9					1								10
環境ホルモン類*5							6										6
環境生物検査																	0
ダイオキシン類							12	12		2	2	3	3				17
有機物等			17														17
総トリハロメタン																	0
蒸発残留物																	0
含水率					5												5
油分量				9	5				13								27
熱しゃく減量						3											3
その他の項目							186										186
項目数計	0	0	33	534	135	23	9,780	3,372	434	963	2	3	3	32	0	0	11,937
														委託分除く			8,560

*1: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, トランス-1,2-ジクロロエチレン, 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, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレン, 1,3-ジクロロプロペン, ベンゼン, クロロエチレン 14項目

*2:シマジン, チウラム, チオベンカルブ 3項目

*3:クロロフィルa,クロロフィルb,クロロフィルc 3項目

*4:アンモニア性窒素、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の総和

*5:環境ホルモン類 29項目(フェノール類10、フタル酸エステル類9、PCB10)

(4)水質関係の臨時業務

検 体 数	飲用水・利用水等				廃棄物関係検査				環境・公害関係検査				そ の 他 の 検 査	調 査 ・ 研 究	計
	飲 用 水 等	プ ー ル 水	浴 槽 水	そ の 他	浸 放 出 流 液 水	汚 泥	燃 え 殻	そ の 他	公 共 用 水 域	事 業 場	地 下 水	そ の 他			
検 体 数									60	11	4	13	1	177	266
pH									21	11	4	7		21	64
DO									4						4
BOD									2	10					12
COD(ろ過COD含む)									2	3					5
SS(VSS含む)									2	11					13
大腸菌群															0
全窒素									2	11			1	83	97
全リン									2	11					13
亜鉛									3	1		13			17
ノニルフェノール															0
LAS															0
カドミウム									22			13	1		36
シアン									2			6			8
鉛									22			8	1		31
六価クロム									3			2			5
ヒ素									54			8	1		63
水銀									19			8			27
アルキル水銀															0
PCB															0
トリクロロエチレン等									22					1014	1036
農薬									6					208	214
セレン									22			8			30
硝酸性窒素および亜硝酸性窒素									2						2
フッ素									3			2			5
ホウ素									5			2			7
1,4-ジオキサン															0
銅									3			13			16
クロム									3			8			11
アンモニア性窒素									3						3
亜硝酸性窒素									2						2
硝酸性窒素									2						2
リン酸態リン															0
塩素イオン									2						2
クロロフィル															0
濁度															0
TOC															0
窒素等										2					2
有機リン															0
溶解性マンガ															0
溶解性鉄															0
ニッケル															0
フェノール															0
環境ホルモン類															0
環境生物検査															0
ダイオキシン類															0
有機物等															0
総トリハロメタン															0
蒸発残留物															0
含水率															0
油分量										8					8
熱しゃく減量															0
その他の項目									21			10		21	52
項目数計	0	0	0	0	0	0	0	0	256	68	4	108	4	1347	1787

*1: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, トランス-1,2-ジクロロエチレン, 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, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレン, 1,3-ジクロロプロパン, ベンゼン, クロロエチレン 14項目

*2:シマジン, チウラム, チオベンカルブ 3項目

*3:クロロフィルa,クロロフィルb,クロロフィルc 3項目

*4:アンモニア性窒素, 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の総和

*5:環境ホルモン類 29項目(フェノール類10,フタル酸エステル類9,PCB10)

6 微生物検査の概要

感染症関係では、感染症法に基づく病原体検査（新型コロナウイルス、麻しんウイルス、腸管出血性大腸菌等）、感染症発生動向調査に係る検査（感染性胃腸炎、RSウイルス感染症、突発性発疹等）、蚊のウイルス保有検査、特定感染症検査等事業に係る検査（梅毒、HIV）を実施した。

食品関係では、収去した食品の検査、食中毒に関する検査等を実施した。

環境関係では、浴槽水、水浴場、公共用水域、事業場排水等の検査を実施した。

また、検査以外の業務として、浜松市感染症発生動向調査事業に基づき当研究所内に浜松市感染症情報センターを設置し、浜松市内における患者発生情報及び病原体検出情報を収集・解析し国へ報告するとともに、週報・月報としてホームページ上で情報提供している。

6-1 経常業務

(1) 感染症関係

1) 感染症

① 感染症法に基づく病原体検査（表-1、2）

感染症法に基づく感染症発生届に伴う病原体等の検査は、ウイルス検査が3,546件、細菌検査が58件であった。ウイルス検査では、市内で3例目となるSFTSの患者が確認され、海外渡航歴のある患者からDengue virusが検出された。また、新たに導入した次世代シーケンサーによる新型コロナウイルスのゲノム解析や、2022年に各国で報告された小児の原因不明の急性肝炎の検査を実施した。

表-1 感染症発生届に伴う病原体等の検査結果（ウイルス）

検査項目	検査数	項目数	陽性数	検出病原体等(検出数)
E型肝炎	4	4	0	
A型肝炎	1	1	1	Hepatitis A virus I B (1)
ジカウイルス感染症	2	2	0	
重症熱性血小板減少症候群(SFTS)	15	15	1	SFTS virus(1)
チクングニア熱	3	3	0	
つつが虫病	21	21	6	<i>Orientia tsutsugamushi</i> (6) (Kawasaki株(4),Kuroki株(2))
デング熱	3	3	1	Dengue virus 2(1)
日本紅斑熱	21	21	0	
発疹チフス	1	1	0	
急性弛緩性麻痺(AFP)	5	23	1	Enterovirus D68(1)
急性脳炎	78	373	32	Rhinovirus A(2), Rhinovirus C(4) Enterovirus D68(1) Coxsackievirus A6(7) Human parechovirus 1(6) RS virus subtype A(1) Human herpes virus 6(11)
風しん	14	14	0	
麻しん	14	14	0	
新型コロナウイルス感染症(通常検査)	2,763	2,763	893	SARS-CoV-2(893)
新型コロナウイルス感染症(ゲノム解析)	590	590	-	
小児の原因不明の急性肝炎	11	36	1	Norovirus G II(1)

表－2 感染症発生届に伴う病原体等の検査結果（細菌）

検査項目	検査数	項目数	陽性数	検出病原体等(検出数)
ジフテリア	1	1	0	
腸管出血性大腸菌感染症	22	22	7	EHEC O157:H7 VT1,2(3) EHEC O157:H7 VT2(1) EHEC O157:HNM VT1,2(1) EHEC O26:HNM VT1(1) EHEC OUT:H18 VT1.2(1)
レジオネラ症	7	7	1	<i>Legionella pneumophila</i> 血清群1(1)
カルバペネム耐性腸内細菌目細菌感染症	16	16	16	<i>Klebsiella aerogenes</i> (7) <i>Klebsiella pneumoniae</i> (3) <i>Enterobacter cloacae</i> (3) <i>Enterobacter gergoviae</i> (1) <i>Proteus mirabilis</i> (1) <i>Escherichia coli</i> (1)
劇症型溶血性レンサ球菌感染症	5	5	5	<i>Streptococcus pyogenes</i> A群 T UT(1) <i>Streptococcus pyogenes</i> A群 T 28(1) <i>Streptococcus dysgalactiae</i> ssp. <i>equisimilis</i> A群 T UT(2) <i>Streptococcus dysgalactiae</i> ssp. <i>equisimilis</i> G群(2)
侵襲性肺炎球菌感染症	3	3	3	<i>Streptococcus pneumoniae</i> 莢膜血清型 24(1) <i>Streptococcus pneumoniae</i> 莢膜血清型 11A(1) <i>Streptococcus pneumoniae</i> 莢膜血清型 15B/C(1)
薬剤耐性アシネトバクター感染症	1	1	1	<i>Acinetobacter baumannii</i> (1)
原因不明の小児の急性肝炎	3	12	0	

② 感染症発生動向調査に係る検査（表－3）

浜松市の感染症発生動向調査事業に基づいて病原体定点等から搬入された検体について検査した結果、Coxsackievirus A6、Human parechovirus 1等が検出された。

表－3 病原体定点等から搬入された検体の検査結果

検査項目	検査数	項目数	陽性数	検出病原体等(検出数)
インフルエンザ	1	1	1	Influenza virus AH3(1)
RSウイルス感染症	16	115	2	RSV subtype B(1) Coxsackievirus A6(1)
手足口病	7	56	5	Coxsackievirus A6(3) Human parechovirus 1(2)
ヘルパンギーナ	1	3	0	
無菌性髄膜炎	2	5	1	Mumps virus(1)
伝染性紅斑	7	32	1	Human herpes virus 6 (1)
感染性胃腸炎	11	77	2	Rhinovirus A(1) Human parechovirus 1(1)

③ 蚊のウイルス保有検査

感染症媒介蚊定点モニタリングとして、5～10月に捕獲されたヒトスジシマカのみス 15 検体についてデングウイルス及びジカウイルスの保有検査を実施した結果、すべて陰性であった。

2) 特定感染症検査等事業（表－4）

梅毒検査 286 件、HIV 抗原抗体検査 290 件を実施した。

表－4 特定感染症の検査数

	検査数	項目・実施数	陽性数	
梅毒	286	STS検査(RPRテスト)	286	3
		TP抗体検査	286	7
HIV	290	スクリーニング	290	1
		確認検査(スクリーニング陽性検体)	1	1
計	576	863	12	

(2) 食品関係（表－5）

浜松市食品衛生監視指導計画に基づき、市内で製造・販売される食品等の収去検査や食肉由来食中毒防止対策のための検査等を実施した結果、規格基準や指導基準を超えた項目は無かった。

表－5 食品関係の検査数

	魚介類及びその加工品	肉卵類及びその加工品	乳及び乳製品	穀類及びその加工品	菓子類	その他食品	計
検体数	22	14	11	6	6	23	82
細菌数	4		9	6	6	16	41
大腸菌群	6		11	2	6	16	41
大腸菌	4	8		4		16	32
乳酸菌数			3				3
腸管出血性大腸菌	6	6				3	15
黄色ブドウ球菌	6	8	6	6	6	16	48
サルモネラ	6	14			6	16	42
腸炎ビブリオ	10						10
カンピロバクター		6				16	22
セレウス菌			6			16	22
耐熱性ウエルシュ						16	16
ノロウイルス	4						4
A型肝炎ウイルス	4						4
E型肝炎ウイルス		6					6
麻痺性貝毒	10						10
アレルギー物質						4	4
粘液胞子虫	2						2
計	62	48	35	18	24	135	322

(3) 環境関係 (表-6)

1) 公衆衛生関係 (利用水等)

① 浴槽水の検査

市内の公衆浴場・旅館の浴槽水 30 検体について、細菌学的検査を行った。

② 水浴場の検査

市内の水浴場 16 検体について、糞便性大腸菌群数および腸管出血性大腸菌 0157 の検査を行った。

2) 廃棄物関係

産業廃棄物 (管理型) 最終処分場における浸出液 9 検体について、大腸菌群数の検査を行った。

3) 環境・公害関係

市内の公共用水域の河川水等 16 検体について大腸菌数の検査を、立入検査における事業場排水 28 検体について大腸菌群数の検査を行った。

表-6 環境関係の検査数

	公衆衛生関係 (利用水等)				廃棄物 関係	環境・公害関係		計
	浴 槽 水	プ ー ル 水	水 浴 場	お し ぼ り		河 川 水 等	事 業 場 排 水	
検体数	30	0	16	0	9	16	28	99
一般細菌								0
大腸菌群・大腸菌群数	28				9		28	65
糞便性大腸菌群数			16					16
大腸菌・大腸菌数						16		16
腸管出血性大腸菌O157			4					4
レジオネラ	30							30
黄色ブドウ球菌								0
官能検査								0
計	58	0	20	0	9	16	28	131

6-2 臨時業務

(1) 食中毒等検査（表-7）

令和4年度の食中毒等に関する検査依頼は9件であり、全検体数157検体うち35検体が陽性となった。なお、食中毒事件となった事例は9件中4件であった。

表-7 食中毒等の検査数

	患者・従事者	食品	ふきとり	計
検体数	60 (24)	30 (5)	67 (6)	157 (35)
赤痢菌	60			60
チフス菌	60	29	67	156
パラチフスA菌	60	29	67	156
サルモネラ	60	29	67	156
コレラ菌	30	29	67	126
腸炎ビブリオ	30	29	67	126
病原ビブリオ	30	29	67	126
黄色ブドウ球菌	30 (1)	29 (1)	67 (1)	126 (3)
病原大腸菌	36 (4)	29	67	132 (4)
セレウス菌	30	29 (1)	67 (4)	126 (5)
カンピロバクター	40 (4)	29	67	136 (4)
ウエルシュ菌	30 (1)	29	67	126 (1)
エロモナス	30	29	67	126
プレシオモナス	30	29	67	126
エルシニア	30			30
O157	60	29	67	156
ノロウイルス	41 (16)	11	29 (1)	81 (17)
粘液胞子虫	5	6 (3)		11 (3)
計	692 (26)	423 (5)	967 (6)	2,082 (37)

※()は陽性数を示す。複数検出があるため、検体の陽性数と各項目陽性数の合計は異なる。

(2) 事業場排水の臨時検査

苦情等による臨時調査として、河川水2検体の大腸菌数、事業場排水6検体の大腸菌群数の検査を行った。

6-3 その他

(1) 調査研究

以下の1件について調査研究を実施した。抄録については、「Ⅲ調査研究業務」に掲載する。

- ・浜松市におけるカルバペネム耐性腸内細菌科細菌（CRE）の薬剤耐性遺伝子検出状況について

(2) 外部精度管理の実施（表-8）

感染症、食品衛生、公衆衛生関係の外部精度管理として、7種類の検査項目（16検体）を実施した。

表-8 外部精度管理の実施数

	検査項目	検体数
感染症関係	新型コロナウイルス(ゲノム解析)	3
	インフルエンザ	5
食品衛生関係	一般細菌数	1
	黄色ブドウ球菌	2
	大腸菌群	2
	E.coli	2
公衆衛生関係	レジオネラ	1

7 食品分析の概要

食品関係では、農産物・畜産物中の残留農薬や魚介類・食肉中の動物用医薬品、加工食品中の食品添加物、魚介類の水銀、貝類の下痢性貝毒及び健康食品中の医薬品成分の検査を実施した。

家庭用品関係では、衣類中のホルムアルデヒドや家庭用洗剤等の検査を実施した。

これらの試験検査や調査研究を通して、食の安心・安全と家庭用品の安全確保に努めている。なお、食品検査については、新型コロナウイルス流行の影響により計画検査の一部が中止となった。

7-1 経常業務

(1) 食品添加物

1) 保存料（ソルビン酸、安息香酸、パラオキシ安息香酸エステル類、デヒドロ酢酸）

魚肉練製品 6 検体、食肉製品 8 検体及び調味料 8 検体について検査した結果、全て基準値未満であった。

2) 発色剤（亜硝酸根）

魚肉練製品 6 検体及び食肉製品 8 検体について検査した結果、全て基準値未満であった。

3) 漂白剤（二酸化硫黄）

魚肉練製品 6 検体、生あん 4 検体及び割り箸 4 検体について検査した結果、全て基準値未満であった。

4) 甘味料

表-1 のとおり検査した結果、全て基準値未満であった。

表-1 甘味料の検体数

		魚肉練製品	食肉製品	乳飲料 発酵乳	調味料
サッカリンナトリウム		6	8	5	8
アスパルテーム		—	—	5	—
アセスルファムカリウム		—	—	5	—
スクラロース		—	—	5	—
不許可 甘味料	サイクラミン酸	—	—	5	—
	ズルチン	—	—	5	—

5) 品質保持剤（プロピレングリコール）

めん類 6 検体について検査した結果、全て基準値未満であった。

6) 着色料（食用タール色素 11 種）

魚肉練製品 1 検体について検査した結果、表示違反はなかった。

7)防かび剤（イマザリル、オルトフェニルフェノール、ジフェニル、チアベンダゾール）
オレンジ 1 検体、グレープフルーツ 2 検体及びレモン 1 検体について検査した結果、全
て基準値未満であった。（全て輸入品）

(2) 牛乳等規格検査

牛乳 6 検体、乳飲料 2 検体及びはっ酵乳 3 検体について比重、酸度、乳脂肪分及び無脂乳
固形分の各規格基準設定項目を検査した結果、全て基準に適合していた。

(3) 残留農薬

表－2 のとおり、農産物 55 検体及び牛乳 5 検体について検査した結果、全て基準値未満
であった。

表－2 残留農薬の検体数、項目数及び検出農薬

検体名	産地	検体数	項目数	検出農薬
ばれいしょ	浜松市	20	256	—
小松菜	浜松市	9	256	アセタミプリド [®] 、シハ [®] ルメトリン、トリフルリン、クロルフェナピ [®] ル、 クロチアジソン、シアゾ [®] ファミド [®] 、チアメキサム、フルフェノクスロン、 ルフェヌロン
だいこん	浜松市	6	45	—
ほうれんそう	浜松市	4	45	イミダ [®] クロプリド [®] 、シアゾ [®] ファミド [®] 、フルフェノクスロン
玉ねぎ	浜松市	6	256	—
みかん	浜松市	10	256	—
牛乳	浜松市	2	28	—
	静岡県	1	28	—
	県外	2	28	—

(4) 残留動物用医薬品（抗生物質、合成抗菌剤等）

表－3 のとおり検査した結果、全て定量下限値未満であった。

表－3 動物用医薬品の検体数、項目及び検出状況

検体名	検体数	項目	検出
うなぎ	1	マラカイトグリーン	—
		オキシテトラサイクリン	—
		合成抗菌剤等（47 項目）	—
魚介類	5	合成抗菌剤等（47 項目）	—
養殖鮮魚	4	オキシテトラサイクリン	—
		合成抗菌剤等（47 項目）	—
牛肉	18	オキシテトラサイクリン類	—
		合成抗菌剤等（41 項目）	—
鶏肉	2	オキシテトラサイクリン類	—
		合成抗菌剤等（41 項目）	—
豚肉	20	オキシテトラサイクリン類	—
		合成抗菌剤等（41 項目）	—
牛乳	5	合成抗菌剤等（54 項目）	—

(5) 水銀

うなぎ 1 検体及び魚介類 5 検体について総水銀を検査した結果、暫定的規制値を超える検体はなかった。

(6) シアン化合物

生あん（白あん）4 検体及び生あん原料のシアン含有豆（ベビーライマ豆 3 検体及びバター豆 1 検体）について検査した結果、全て基準に適合していた。（シアン含有豆は全て輸入品）

(7) 重金属類（カドミウム、鉛等）

器具及び容器包装 5 検体について検査した結果、全て基準値未満であった。

(8) 健康食品

ダイエット効果を標榜する健康食品 2 検体について医薬品成分（フェンフルラミン等 17 項目）を検査した結果、全て定量下限値未満であった。

強壮効果を標榜する健康食品 2 検体について医薬品成分（シルденаフィル等 7 項目）を検査した結果、全て定量下限値未満であった。

(9) 家庭用品

繊維製品 12 検体中 7 検体についてホルムアルデヒド、5 検体についてディルドリンを検

査した結果、全て基準に適合していた。

接着剤 3 検体についてホルムアルデヒドを検査した結果、全て基準値未満であった。

家庭用洗剤 5 検体について漏水試験、落下試験、耐酸性試験、耐アルカリ性試験、圧縮変形試験、アルカリ消費量及び酸消費量を検査した結果、全て基準値未満であった。

(10) 放射能（放射性セシウムとして Cs-134, 137）

食品中の放射能検査を表-4 のとおり実施した結果、全て基準値未満であった。

表-4 放射能の検体数

名 称	流通食品	給食食材
魚介類及びその加工品	23	0
肉卵類及びその加工品	13	0
乳及び乳製品	8	0
穀類及びその加工品	3	2
豆類及びその加工品	1	0
果実類	1	0
野菜	20	17
野菜・果実加工品	1	0
飲料水	3	0
その他の食品	0	1
合 計	73	20

(11) 下痢性貝毒

あさり 6 検体及びかき 4 検体について検査を実施したところ、全て基準値未満であった。

7-2 臨時業務

苦情及び突発事例はなかった。

7-3 その他

調査研究については、「LC-MS/MS による農産物中の残留農薬一斉分析法に関する検討」及び「残留農薬分析における GC-MS/MS 測定農薬の LC-MS/MS 測定への移行の検討」を実施した。

上記について、所内調査研究発表会において発表した。また、抄録は「Ⅲ調査研究業務」に掲載する。

8 環境測定の概要

大気関係では、大気環境の常時監視、有害大気汚染物質等の測定及び微小粒子状物質の成分分析調査を実施した。また、騒音・振動関係として、自動車交通騒音面的評価、航空機騒音測定、新幹線鉄道騒音・振動測定、一般環境騒音測定を行った。

水質関係では、浴槽水の生活衛生関係、公共用水域や地下水等の環境保全関係、産業廃棄物最終処分場の浸出液や汚泥等の廃棄物関係の測定を行った。

その他として、ダイオキシン類の測定及び調査研究を実施した。

8-1 大気関係経常業務

(1) 大気環境の常時監視

二酸化硫黄、二酸化窒素、光化学オキシダント等の常時監視のために設置している、一般環境大気測定局 9 局及び自動車排出ガス測定局 3 局について、測定局舎及び自動測定機器の維持管理と更新を行った。測定データは常時監視システムにより毎時収集され、静岡県ホームページで公開されている。

二酸化硫黄、二酸化窒素、一酸化炭素、浮遊粒子状物質及び微小粒子状物質については環境基準を達成していたが、光化学オキシダントは冬季を除き環境基準を達成していなかった。また、光化学オキシダントの注意報発令及び微小粒子状物質の注意喚起情報の発表はなかった。

(2) 有害大気汚染物質等測定

有害大気汚染物質の優先取組物質（六価クロム化合物及びダイオキシン類を除く。）に水銀を加えた 21 項目について、項目ごとに年 4～12 回、葵が丘小学校と伝馬町交差点の 2 地点において測定を行った。令和 4 年度からは葵が丘小学校において、六価クロムも測定項目に追加した。その結果、環境基準値又は指針値が設定されている項目については、すべて基準値等を達成していた。

(3) 微小粒子状物質の成分分析調査

春夏秋冬の季節ごとに各 14 日間、葵が丘小学校の 1 地点において、微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析として質量濃度、イオン成分、炭素成分及び無機元素成分の測定を行った。成分分析結果については、関東地方大気環境対策推進連絡会の微小粒子状物質・光化学オキシダント調査会議において、発生源寄与の解析等に使用されている。

8-2 騒音・振動関係経常業務

(1) 自動車交通騒音面的評価

浜松市で作成した 5 ヵ年計画（令和元年～5 年）に基づき、4 地点において自動車交通騒音

測定及び20区間の面的評価を行なった。これまでの累計の評価結果では、昼夜とも環境基準値を達成している戸数は、全評価区間内の47,042戸の97.5%にあたる45,881戸であった。

(2) 航空機騒音測定

航空自衛隊浜松基地周辺地域の西区伊左地町及び東区有玉西町の2地点において年2回測定を行った結果、2地点とも環境基準値を達成していた。

(3) 新幹線鉄道騒音・振動測定

南区鶴見町及び西区舞阪町の2地点において年1回の騒音・振動測定を行った。その結果、新幹線の軌道中心から25m地点の騒音は1地点環境基準値を達成しておらず、振動は2地点とも指針値を達成していた。

(4) 一般環境騒音測定

西区雄踏町、北区新都田三丁目、南区江之島町及び中区中央二丁目の4地点において、年1回の騒音測定を行った。その結果、全地点において昼間、夜間それぞれの環境基準値を達成していた。

8-3 水質関係経常業務

(1) 生活衛生関係

1) プール水

新型コロナウイルス流行の影響により、計画検査が中止となった。

2) 浴槽水

公衆浴場の浴槽水17検体について、衛生管理のための水質基準に係る過マンガン酸カリウム消費量及び濁度の測定を行った。その結果、すべて基準値を満たしていた。

(2) 環境保全関係

1) 公共用水域

河川・湖沼66地点（浜名湖水域42地点、馬込川水域11地点、天竜川水域13地点）及び海域9地点（浜名湖7地点、遠州灘2地点）について、生活環境項目、健康項目等の測定を年4～12回実施した。その結果、海水の影響等によるものを除くと、健康項目については環境基準値を達成していたが、生活環境項目については一部河川等でpHやCOD等の基準値を達成していなかった。

2) 事業場排水

水質汚濁防止法の特定事業場の排水等60検体について測定を行った。その結果、6検体でBODやジクロロメタン等の排水基準を超過していた。

3) 地下水

市域内の全体的な地下水の状況を把握するための環境モニタリング 12 検体、過去に汚染が確認された地点での継続的な監視を目的とした定点モニタリング 85 検体について測定を行った。その結果、環境モニタリングでは全ての基準値を達成していたが、定点モニタリングでは一部の地点で基準値を達成していないものの、例年と同程度の値であった。

4) 海水浴場

弁天島及び館山寺海水浴場の 2 地点における開設前、開設中の 16 検体について pH、COD の測定を行った。その結果、水浴に供される公共用水域の水質判定基準について、開設前の弁天島は適（水質 AA）、館山寺は可（水質 B）であった。開設中の弁天島、館山寺はともに可（水質 B）であった。

(3) 廃棄物関係

1) 浸出液・放流水

産業廃棄物最終処分場における浸出液及び放流水 15 検体について測定を行った。その結果、すべて基準値を満たしていた。

2) 汚泥・燃え殻

産業廃棄物の中間処理業者が排出する汚泥 5 検体及び燃え殻 3 検体について溶出試験による金属等の測定を行った。その結果、すべて基準値を満たしていた。

8-4 水質関係臨時業務

表-1 のとおり、河川等の水質汚濁に関する調査、地下水汚染に伴う周辺地下水調査、事業場排水、魚へい死や鉱山水の調査等の臨時測定を行った。

表-1 水質関係臨時測定

検体種別		検体数	備考
環境保全関係	公共用水域	60	魚へい死調査、追跡調査
	事業場排水	11	水路の濁りや悪臭等の苦情に係る水質調査
	地下水	4	地下水汚染調査
	その他	13	魚へい死調査（魚体）、鉱山水の調査
合計		88	

8-5 その他

(1) ダイオキシン類

ダイオキシン類対策特別措置法に基づき、河川・湖沼の水質 6 検体及び底質 6 検体、地下水 2 検体、土壌 3 検体、大気 3 地点（年 2 回）についてダイオキシン類の調査を行った。その結果、すべての検体において環境基準値を達成していた。

(2) 調査研究

調査研究については、下記の 2 件を実施した。

- ① 固相抽出 GC/MS による農薬分析調査
- ② 全窒素測定の実験空白低減の検討

上記 2 件については、令和 4 年度所内調査研究発表会において発表した（「Ⅲ調査研究業務」に掲載）。

Ⅲ 調査研究業務

浜松市におけるカルバペネム耐性腸内細菌科細菌（CRE）の薬剤耐性遺伝子検出状況について

微生物検査グループ 無州孝哲

【はじめに】

カルバペネム耐性腸内細菌科細菌（carbapenem-resistant Enterobacteriaceae, CRE）感染症は、メロペネムなどのカルバペネム系薬剤及び広域β-ラクタム剤に対して耐性を示す腸内細菌科細菌による感染症であり、平成26年9月より感染症法に基づく5類全数把握対象疾患となった。

CREにおけるカルバペネム耐性機構は、カルバペネマーゼ産生の有無により大きく2つに分類され、カルバペネマーゼを産生している場合は、カルバペネマーゼ産生腸内細菌科細菌（carbapenemase-producing Enterobacteriaceae, CPE）と呼ぶ。一方、カルバペネマーゼ非産生腸内細菌科細菌（non-CPE）の耐性機構は、カルバペネム分解性が弱いAmpC型や基質特異性拡張型のβ-ラクタマーゼなどの生産によるところが多い。

CREの院内感染事例の多くはCPEによるものであり、感染対策上CPEか否かの鑑別は非常に重要となるが、現在のCREの届出基準ではその鑑別は難しく遺伝子検査が必要となる。

今回、平成31年から令和4年に搬入されたCRE菌株について、表1に示す薬剤耐性遺伝子の検出状況を調査したので報告する。

表1 CREの薬剤耐性遺伝子

CRE分類	遺伝子分類	主な遺伝子型 (当所で検出可能なもの)	
CPE (カルバペネマーゼ産生腸内細菌科細菌)	カルバペネマーゼ	IMP(国内型) NDM(海外型) VIM	KPC(海外型) OXA-48(海外型) GES
		基質特異性拡張型β-ラクタマーゼ(ESBL)	TEM CTX-M1 CTX-M9
non-CPE (カルバペネマーゼ非産生腸内細菌科細菌)	AmpC型β-ラクタマーゼ	MOX DHA EBC	CIT ACC FOX

※太字は原則実施する検査項目¹⁾

【検査方法】

1. 菌株

平成31年1月から令和4年12月までに、市内の医療機関から当所に搬入されたCRE菌株69株を用いた（発生届対象外のものを含む）。

2. 薬剤耐性遺伝子の検出

MultiPlex-PCR法により、表1に示すカルバペネマーゼ、基質特異性拡張型β-ラクタマーゼ（ESBL）、AmpC型β-ラクタマーゼ（AmpC）の遺伝子検出を行った。また、検出されたIMP型遺伝子については、IMP-1 allプライマー¹⁾を用いてシーケンス解析を行い、3500 Genetic Analyzerにより得られた塩基配列からサブタイプを決定した。

【結果】

1. 菌株情報

菌株は平成31年に25株、令和2年に10株、令和3年に21株、令和4年に13株の計69株が医療機関から搬入された。患者は、男性45名、女性24名と男性が多く、60歳以上の高齢者が86%を占めていた（図1）。

分離材料は血液、尿、喀痰が多くを占め、胆汁、膿などからも分離されていた（図2）。

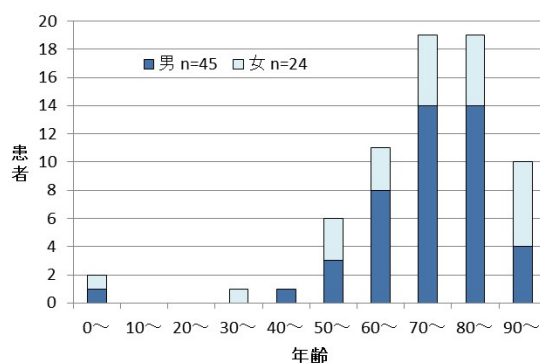


図1 患者の性別・年齢

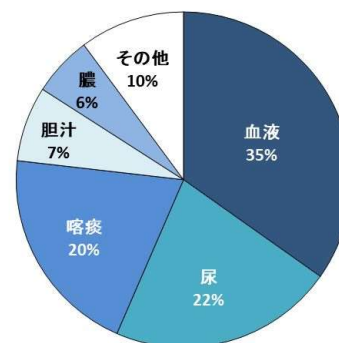


図2 分離材料

2. 薬剤耐性遺伝子の検出状況

CRE69株の薬剤耐性遺伝子の検出結果について表2に示す。

CREのうちCPEと判定したカルバペネマーゼ遺伝子保有の菌株は15株（22%）あり、そのうち13株についてはESBLやAmpCの遺伝子も保有していた。カルバペネマーゼの遺伝子型はすべてIMP型であり、シーケンス解析によりIMP-1が14株、IMP-6が1株であることがわかった。

一方、non-CPEの菌株は54株（78%）あり、ESBLやAmpCの遺伝子保有株が14株（20%）、遺伝子不検出の株は40株（58%）であった。

表2 遺伝子の検出状況

CRE分類	遺伝子分類	菌株(計69株)	検出遺伝子		
			カルバペネマーゼ	ESBL	AmpC
CPE	カルバペネマーゼ	6	IMP-1	SHV,TEM,CTX-M-1G	
		6	IMP-1	SHV	
		1	IMP-1	CTX-M-1G	CIT
		1	IMP-1		
		1	IMP-6		
		2		SHV	DHA
non-CPE	ESBL	1		SHV	
		1		TEM,CTX-M-1G	EBC
		2		TEM,CTX-M-1G	
		2		TEM,CTX-M-9G	
		1		TEM	CIT
	AmpC	5	4		EBC
		1			CIT
	不検出	40			

3. 菌種別の遺伝子保有状況

菌種別の遺伝子保有状況を図3に示す。

CREの菌種は *Klebsiella aerogenes* が最も多く21株、次いで *Enterobacter cloacae* が17株、*Klebsiella pneumoniae* が15株でこの3菌種が全体の77%を占めていた。

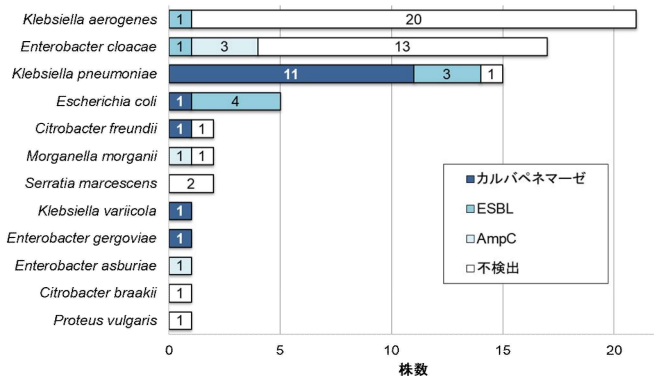


図3 菌種別の遺伝子保有状況

しかし、菌種別のCPEの割合は異なっており、*Klebsiella pneumoniae* は73%と最も高かった。一方、*Klebsiella aerogenes* や *Enterobacter cloacae* は全株がnon-CPEであり、いずれも遺伝子不検出の割合が高かった。

また、*Escherichia coli* はCPEが1株、他4株もすべてESBL遺伝子を保有していた。

4. 医療機関別のCPE検出状況

医療機関別のCPE検出状況を表3に示す。

前回調査²⁾した平成30年までは医療機関AのみであったCPEが、平成31年以降は新たに6医療機関で1株ずつ検出されていた。医療機関Aについては、平成30年をピークに断続的にCPEが検出されており、薬剤耐性遺伝子の院内感染が懸念される。

また、令和2年の菌株からは市内で初めてIMP-6が検出された。

表3 医療機関別のCPE検出状況

医療機関	菌株搬入年						菌種	遺伝子型
	H29	H30	H31	R2	R3	R4		
A	1	6	4	1	1	2	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	IMP-1
		1					<i>Citrobacter freundii</i>	
			1				<i>Klebsiella variicola</i>	
B			1				<i>Citrobacter freundii</i>	
C			1				<i>Klebsiella pneumoniae</i>	
D				1			<i>Escherichia coli</i>	IMP-6
E					1		<i>Klebsiella pneumoniae</i>	
F					1		<i>Klebsiella pneumoniae</i>	IMP-1
G						1	<i>Enterobacter gergoviae</i>	

※ H29,H30の結果は前回調査²⁾より

【考察】

本調査では、当所に搬入されたCREのうち22%がCPEであり、全国（17%）³⁾に比べやや高い傾向であった。しかし、そのすべてが国内型のIMP型であり、海外型は今のところ確認されていない。CPEはnon-CPEに比べ多剤耐性傾向が強く、かつ、拡散伝播経路も複雑になりやすいことが知られており、CPEの鑑別は臨床的、疫学的にも非常に重要である。

また、今回シーケンス解析を実施したことにより、市内で初めてIMP-6を確認することができた。IMP-1は全国的に幅広い地域で報告されているが、IMP-6は主に東海北陸、近畿、中国四国地方から報告されており、関東甲信静での報告は少ない³⁾ため、今後の動向を注視したい。

このように、医療機関や市内における薬剤耐性菌のまん延防止のためにも、今後も

CREの薬剤耐性遺伝子の検出状況を把握していく必要がある。

【参考文献】

1. 国立感染症研究所：病原体検出マニュアル
薬剤耐性菌（令和2年6月改定版Ver2.0）
2. 青山美由紀：浜松市におけるカルバペネム耐性腸内細菌科細菌（CRE）の薬剤耐性遺伝子検出状況について. 浜松市保健環境研究所年報 第29号, 33-34(2018).
3. 国立感染症研究所：カルバペネム耐性腸内細菌科細菌（CRE）病原体サーベイランス 2020年. IASR Vol. 43, 215-216(2022).

LC-MS/MS による農産物中の残留農薬一斉分析法に関する検討

食品分析グループ 池川 徹

【はじめに】

当所では、平成 29 年に改正された通知試験法である「LC/MS による農薬等の一斉試験法（農産物）」を参考にした独自の試験法（以下「現行法」という。）により、農産物中の残留農薬試験を行っている¹⁾。

QuEChERS 法²⁾は、その名前の由来である Quick(迅速)、Easy(簡単)、Cheap(安価)、Effective(効果的)、Rugged(堅牢)、Safe(安全)のとおり、使用する器具や有機溶媒量が少なく、試料溶液を短時間で調製できるため、迅速かつ簡便な方法として欧米で広く用いられており、近年、日本国内でも導入が進んでいる残留農薬試験法である。本分析法は、ポリプロピレン製の遠心管中で抽出・塩析・脱水操作を同時に行った後、分散固相抽出で精製を行う方法であるが、農産物によっては精製が不十分との報告もあるため、精製工程には従来の固相抽出カラムを使用し、それ以前の前処理工程に QuEChERS 法を取り入れた方法が多く報告されている³⁾⁴⁾。

当所においても、QuEChERS 法を前処理に取り入れ、精製に固相抽出カラムを使用する試験法（以下「検討法」という。）により、GC-MS/MS 分析を行っている農薬 242 化合物について、検査頻度の高い 3 種の農産物における添加回収試験を行ったところ、いずれの農産物においても 9 割以上で妥当性評価ガイドラインの目標値を満たす回収率という良好な結果を得た⁵⁾。そこで、LC-MS/MS 分析を行っている農薬 58 化合物（Agilent 社製機器では 56 化合物）についても、同様の方法による添加回収試験を行ったので報告する。

【実験方法】

1. 検討対象化合物

LC-MS/MS で分析を行っている 58 化合物（表 1.1 及び表 1.2）を対象とした。

2. 試料

添加回収用試料として、こまつな、たまねぎ、ばれいしょを用いた。

3. 試薬等

標準品は、富士フィルム和光純薬（株）製、関東化学（株）製および Dr. Ehrenstorfer 社

製の農薬標準品をアセトンに溶解した 1000ppm の標準原液を用いた。

抽出塩キットは Restek 社製の Q-Sep QuEChERS Extraction Packet を、固相抽出カラムは Supelco 社製の ENVI-Carb/NH₂SPE (1000mg/500mg) を用いた。

4. 試験溶液の調製

粉碎均一化した試料 10g を 50mL のポリプロピレン製遠心管に採取し、アセトニトリル 20mL を正確に加え、1 分間ホモジナイズした。これに抽出塩キット（塩化ナトリウム 1g、無水硫酸マグネシウム 4g、クエン酸水素二ナトリウム 1.5 水和物 0.5g、クエン酸三ナトリウム 2 水和物 1g の混合品）を加え、1 分間、手で振とうした。その後、遠心分離（2500rpm、10 分間）し、アセトニトリル層 8mL を正確に分取し、コンディショニングした固相抽出カラムに負荷後、25%トルエン・アセトニトリル 30mL で溶出した。これを濃縮乾固したものを 10%アセトンヘキサン 2mL に溶解した後、メタノールに転溶し、試験溶液とした。図 1 に現行法と検討法の検査フローの比較を示した。

現行法	検討法
試料 20g	試料 10g
↓ アセトニトリル 60mL	↓ アセトニトリル 20mL
ホモジナイズ	ホモジナイズ
↓	↓ ←抽出塩キット
遠心分離(3000rpm,5min)	↓ (塩化ナトリウム 1g,
↓	↓ 無水硫酸マグネシウム 4g,
残渣	↓ クエン酸水素二ナトリウム 1.5水和物 0.5g
↓ アセトニトリル 20mL	↓ クエン酸三ナトリウム 2水和物 1g)
撈拌・ろ過	↓
↓ アセトニトリル	↓
100mL にメスアップ	↓
50mL 分取	↓
↓ リン酸緩衝液 50mL	振とう 1min(手振り)
↓ 塩化ナトリウム 20g	↓
振とう 10min	遠心分離(2500rpm,10min)
アセトニトリル層	アセトニトリル層を8mL分取
↓	↓
濃縮乾固	↓
↓	↓
25%トルエン・アセトニトリル2mLに溶解	↓
↓	↓
活性炭+NH ₂ ニカラム	活性炭+NH ₂ ニカラム
↓ 25%トルエン・アセトニトリル	↓ 25%トルエン・アセトニトリル
濃縮乾固	濃縮乾固
↓ 10%アセトン・ヘキサン	↓ 10%アセトン・ヘキサン
5mL に溶解	2mL に溶解
↓ メタノール転溶	↓ メタノール転溶
LC-MS用試験溶液	LC-MS用試験溶液

図 1 検査フロー比較

5. 添加回収試験

試料に各農薬が 0.01ppm、0.1ppm となるように標準溶液を添加し、試験溶液を調製した。試験は各濃度 2 併行で行い、各妥当性評価時の条件と合わせるため、こまつなはマトリックス検量線、たまねぎ及びばれいしょは溶媒検量線により各測定化合物の回収率(%)を算出した。

6. 測定機器

①Waters 社製液体クロマトグラフ ACQUITY UPLC I-Class plus、質量分析計 Xevo TQ-S micro

測定条件

移動相:5mmol/L 酢酸アンモニウム(A液)とメタノール(B液)を以下のとおりグラジエント

時間(min)	A液(%)	B液(%)
0.00	90	10
2.00	52.5	47.5
11.00	20	80
15.00	20	80
15.10	90	10

(Stop Time=20min)

カラム: Waters ACQUITY UPLC BEH C18 (2.1mm×100mm、粒子径 1.7 μm)

プレカラム: Waters ACQUITY UPLC BEH C18 VanGuard (2.1mm×5mm、粒子径 1.7 μm)

カラム温度: 40℃

流速: 0.3mL/分

注入量: 1 μL

イオン化モード: ESI positive、ESI negative
分析モード: MRM

②Agilent 社製液体クロマトグラフ 1290Infinity II、質量分析計 6470B LC/TQ

測定条件

移動相:5mmol/L 酢酸アンモニウム(A液)とメタノール(B液)を以下のとおりグラジエント

時間(min)	A液(%)	B液(%)
0.00	90	10
0.50	90	10
15.00	10	90
17.00	10	90
17.10	90	10

(Stop Time=22min)

カラム: Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 (2.1mm×100mm、粒子径 1.8 μm)

カラム温度: 40℃

流速: 0.3mL/分

注入量: 0.3 μL

イオンモード: ESI Agilent Jet Stream

分析モード: dMRM

【結果】

こまつな、たまねぎ、ばれいしょの添加濃度 0.01ppm、0.1ppm における測定対象 58 化合物の回収率の 2 併行の平均値及び現行法の妥当性評価における回収率との比較を表 1.1 及び表 1.2 に示した。いずれの農産物も両濃度において 8 割以上の化合物で妥当性評価ガイドラインに示された目標値である回収率 70~120%に適合した。また、現行法の妥当性評価での回収率と比較すると、たまねぎ及びばれいしょについては目標値に適合する化合物数に概ね大きな差はなかったが、こまつなについては目標値に適合する化合物数が少なかった。

【考察】

検討法により前処理を行ったところ、試料溶液の調製に要する工程が少ないため、現行法より検査に要する時間を大幅に短縮できるとともに、使用する有機溶媒量も大幅に削減できた。さらに、前処理に緩衝液が不要であり、使用器具も少ないことから、これらの調製や洗浄に要する時間も併せて削減でき、検討法を導入することで業務の効率化につながると考えられた。

添加回収試験の結果からは、たまねぎ及びばれいしょについては検討法が有用であると考えられた一方、こまつなについては現行法と比較して検討法で不適合となる化合物数が多かった。特に、クロロフルアズロンについては、もともとこまつなのみ適合していたものが検討法においては不適合となった他、こまつなにおいてのみ検討法では目標値に適合しない化合物が複数見られた。

また、クロチアニジンについては、全ての農産物において検討法のみ不適合となった。この原因としては、検討法における QuEChERS 法の抽出・精製工程中の分解等が考えられ、同様な影響を受ける化合物の存在が示唆された。

以上により、検討法は LC-MS/MS 測定化合物の残留農薬試験において有用な面がある一方で、農産物によっては現行法を用いたほう

が良好な回収率が得られる化合物が多い場合があることが示唆された。たまねぎとばれいしょのように GC-MS/MS 測定化合物及び LC-MS/MS 測定化合物ともに検討法のほうが良好、または現行法と同等の結果だった農産物については、検討法は有用であると考えられる。今後は農産物ごとに現行法と検討法のどちらがより有用かを検討した上で、可能であれば検査時間の短縮や有機溶媒等の使用量の削減が可能となる検討法を導入し、より効率的な検査体制の確立を図っていきたい。

【文献】

- 1) 厚生労働省医薬・生活衛生局生活衛生・食品安全部長：「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について」の一部改正について. 平成29年6月20日, 生食発0620第1号(2014).
- 2) Anastassiades, M. et al.: Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce, *J. AOAC Int.*, 86, 412-431(2003).
- 3) 高取聡他：LC-MS/MS を用いた迅速な野菜類および果実類中の残留農薬一斉分析法の妥当性評価. *食品衛生学雑誌*, 54, 237-249 (2013).
- 4) 小林千恵他：迅速かつ簡便な前処理法による農産食品中の残留農薬一斉分析法の検討. *静岡県環境衛生科学研究所報告*, No. 62, 20-24(2019).
- 5) 酒井好穂：農産物中の残留農薬一斉分析法に関する検討. *浜松市保健環境研究所年報*, No. 32, 26-29(2021).

表 1.1 Waters 社製機器における検討対象化合物と各作物の回収率 (%) 及び現行法の妥当性評価での回収率との比較

Waters	No.	化合物名	こまつな (マトリックス検量線)				たまねぎ (溶媒検量線)				ばれいしょ (溶媒検量線)			
			添加濃度		添加濃度		添加濃度		添加濃度		添加濃度		添加濃度	
			0.01ppm	0.1ppm	0.01ppm	0.1ppm	0.01ppm	0.1ppm	0.01ppm	0.1ppm	0.01ppm	0.1ppm	0.01ppm	0.1ppm
検討法	現行法	検討法	現行法	検討法	現行法	検討法	現行法	検討法	現行法	検討法	現行法	検討法	現行法	
1	アザメチホス	102.6	103.3	111.1	111.8	91.3	87.0	93.2	97.1	84.0	85.8	107.9	91.4	
2	アゾキシストロピン	94.3	92.3	98.8	93.2	95.3	99.7	95.5	98.4	99.8	98.3	106.6	90.5	
3	アルジカルブ	—*	—*	—*	—*	—*	—*	—*	—*	—*	—*	—*	—*	
4	アルジカルブスルホキシド	35.6	58.9	72.3	70.4	88.4	64.6	94.5	73.9	85.5	58.5	89.2	67.8	
5	アルドキシカルブ	5.1	86.6	35.8	99.0	71.4	95.0	74.8	105.4	87.7	84.0	61.6	97.4	
6	イプロバリカルブ(1)	95.7	91.4	98.7	97.8	94.0	100.4	95.9	104.7	94.0	92.7	116.8	100.1	
7	イプロバリカルブ(2)	94.2	92.2	96.6	93.5	94.7	101.2	94.6	100.1	93.1	92.0	105.7	90.1	
8	イミダクロプリド	34.2	92.0	43.7	92.2	77.1	95.6	85.4	101.0	74.5	84.4	49.6	79.8	
9	インダノファン	102.0	90.9	87.2	79.8	88.3	95.2	93.8	82.0	81.3	91.6	107.1	79.5	
10	インドキサカルブ	95.1	92.1	96.5	94.6	94.2	95.9	94.0	96.9	91.4	90.7	105.6	90.2	
11	エチオフェンカルブ	88.0	57.3	88.4	62.6	87.8	81.4	99.4	80.9	75.8	18.7	100.3	40.6	
12	オキサミル	46.4	85.0	74.0	97.2	82.6	94.8	95.2	101.9	92.1	82.4	89.0	94.7	
13	オリザリン	81.1	93.2	88.0	99.5	101.0	98.9	95.9	106.7	75.8	90.7	86.0	95.1	
14	カルバリル	92.9	91.3	97.1	99.8	90.8	97.6	93.6	102.4	92.4	86.7	105.4	95.0	
15	カルプロバミド	95.7	90.6	96.9	85.1	94.7	91.8	92.6	88.8	91.7	91.4	105.5	84.4	
16	クロチアニジン	26.4	88.3	29.2	98.6	59.9	77.4	67.7	90.9	44.4	70.3	10.7	83.5	
17	クロフェンテジン	88.5	83.6	82.8	77.2	86.7	53.2	85.1	63.2	11.8	52.6	68.3	41.8	
18	クロメプロップ	94.4	90.3	95.3	93.8	88.6	91.9	90.3	92.5	82.7	89.4	102.8	86.5	
19	クロリダゾン	75.4	91.4	72.3	105.4	84.6	70.3	95.1	85.9	85.3	89.6	79.4	99.0	
20	クロルフルアズロン	31.9	78.0	30.1	91.1	16.3	51.3	5.5	52.9	29.5	50.7	16.7	51.4	
21	シアゾファミド	96.3	95.5	98.8	91.1	91.4	95.0	93.2	90.4	93.0	90.7	108.0	84.3	
22	ジウロン	94.3	92.3	99.1	98.7	92.6	85.5	96.1	91.5	94.2	92.8	111.5	96.0	
23	ジフルベンズロン	91.9	91.0	95.3	76.4	93.6	97.1	91.7	83.8	91.0	90.2	101.9	73.1	
24	シメコナゾール	94.3	93.2	96.0	89.0	91.8	95.5	92.5	90.3	91.9	89.9	111.5	84.6	
25	ジメトモルフ(E)	93.1	91.8	99.7	98.4	93.3	99.7	96.8	104.9	93.0	91.3	108.8	96.8	
26	ジメトモルフ(Z)	93.8	92.6	97.8	105.0	93.5	98.7	93.8	106.7	89.7	92.7	105.7	98.8	
27	シモキサニル	80.5	84.8	91.1	97.5	61.7	52.5	77.7	67.9	83.3	76.1	98.4	91.8	
28	ダイムロン	95.0	92.7	98.8	104.9	93.6	98.1	95.3	106.4	93.1	92.6	108.2	99.7	
29	チアクロプリド	61.0	95.7	56.9	107.1	81.2	52.6	87.2	64.1	85.3	82.2	65.8	96.6	
30	チアメトキサム	2.2	84.0	13.5	95.5	51.6	83.0	53.3	95.1	35.3	51.2	12.4	71.1	
31	テブチウロン	92.9	91.2	98.1	96.5	92.3	95.7	95.1	100.8	90.7	87.2	106.0	90.8	
32	テブフェノジド	84.2	86.6	91.4	105.5	156.8	117.5	156.1	93.7	146.1	87.7	130.0	112.7	
33	テフルベンズロン	87.7	86.4	81.7	80.1	87.8	92.7	82.7	83.3	75.0	85.9	97.6	72.6	
34	トリフルムロン	96.5	90.0	96.0	81.3	94.5	94.5	93.1	86.8	94.5	89.7	96.5	81.5	
35	ノバルロン	94.5	91.4	95.1	96.3	92.6	97.9	92.3	98.0	86.9	84.6	96.5	87.7	
36	ピラクロストロピン	95.7	92.8	97.0	99.3	94.5	101.8	94.3	104.2	94.1	92.9	106.1	96.3	
37	ピラゾキシフェン	95.3	92.3	96.2	92.9	93.3	98.6	93.5	99.3	93.0	92.8	106.7	91.6	
38	ピリミカーブ	85.9	86.0	91.9	94.2	84.9	95.8	86.1	100.6	86.1	82.7	99.5	88.6	
39	フェノキシカルブ	95.6	92.8	97.8	95.9	94.3	96.9	94.2	98.4	89.4	93.7	110.3	92.6	
40	フェノプロカルブ	78.5	76.5	80.4	82.0	72.2	81.1	73.9	85.0	72.9	64.5	90.6	74.1	
41	フェリムゾン(E)	88.3	—*	91.9	—*	95.2	102.2	92.8	105.1	93.4	96.3	96.8	93.1	
42	フェリムゾン(Z)	97.4	—*	102.9	—*	97.9	94.9	99.2	106.3	74.2	57.5	91.4	84.2	
43	フェンピロキシメート(E)	94.1	90.5	96.1	98.1	94.8	102.4	93.8	104.3	83.7	92.9	83.1	96.2	
44	フルフェノクスロン	95.6	91.5	96.8	99.7	93.8	102.2	92.8	102.9	79.0	91.7	74.3	97.2	
45	ヘキサフルムロン	93.3	93.6	100.5	102.9	98.2	103.0	99.2	109.0	98.1	93.9	108.5	99.0	
46	ヘキシチアゾクス	95.5	90.5	95.6	97.0	98.7	96.8	94.3	96.7	86.0	91.6	105.8	94.9	
47	ペンシクロン	92.4	88.8	94.7	98.9	93.0	98.2	93.2	101.4	91.5	91.8	107.5	97.9	
48	ペンダイオカルブ	84.7	84.1	89.8	79.7	78.9	87.7	79.8	83.1	83.3	74.2	100.6	72.5	
49	ボスカリド	95.7	92.6	96.5	92.2	107.6	102.1	95.0	85.2	94.4	91.9	111.0	88.8	
50	メタベンズチアズロン	92.2	92.2	95.3	97.0	91.9	97.6	92.0	100.2	92.3	88.1	103.9	91.6	
51	メチオカルブ	93.2	90.7	97.1	98.2	91.3	94.6	93.8	97.6	90.1	86.5	108.7	92.9	
52	メチオカルブスルホキシド	63.1	91.5	85.1	105.4	86.7	78.0	93.5	96.2	85.7	86.4	98.8	99.1	
53	メチオカルブスルホン	51.3	107.0	70.4	122.0	79.5	42.5	95.6	61.1	66.7	87.3	110.5	99.1	
54	メトキシフェノジド	103.3	83.9	62.4	108.1	87.8	104.7	87.1	111.0	60.4	86.3	64.7	104.9	
55	メパニピリム	95.1	92.4	97.0	98.0	93.6	100.1	94.6	101.5	52.0	3.7	8.3	0.4	
56	メパニピリムプロパノール体	93.2	92.7	99.2	100.1	93.8	95.8	97.2	99.4	93.6	90.8	108.0	94.2	
57	リニユロン	92.8	90.0	97.2	93.4	92.5	95.0	92.8	95.0	92.1	85.9	109.5	89.5	
58	ルフェスロン	92.2	93.2	95.7	100.6	91.3	101.4	99.6	103.9	97.5	94.5	99.9	95.0	
回収率70~120%の化合物数			47	53	50	53	52	51	53	52	49	49	47	52

* 標準品が測定できていない、または検量線の直線性が悪く定量できない。
: 妥当性評価ガイドラインの目標値(70~120%)から逸脱したもの

表 1.2 Agilent 社製機器における検討対象化合物と各作物の回収率(%)及び現行法の妥当性評価での回収率との比較

Agilent	こまつな (マトリックス検量線)				たまねぎ (溶媒検量線)				ばれいしょ (溶媒検量線)				
	0.01ppm 添加濃度		0.1ppm 添加濃度		0.01ppm 添加濃度		0.1ppm 添加濃度		0.01ppm 添加濃度		0.1ppm 添加濃度		
	検討法	現行法	検討法	現行法	検討法	現行法	検討法	現行法	検討法	現行法	検討法	現行法	
No.	化合物名												
1	アザメチホス	113.5	100.9	118.3	104.1	102.4	96.2	98.2	96.5	84.2	89.6	101.1	87.6
2	アゾキシストロビン	96.6	90.7	99.2	92.7	106.6	104.6	99.1	101.2	95.8	100.6	101.7	91.5
3	アルジカルブ	92.0	76.0	86.5	80.7	81.8	87.1	78.1	89.0	71.5	62.4	85.3	71.0
4	アルジカルブスルホキシド	21.7	62.2	38.4	64.6	82.6	69.3	76.2	68.8	75.8	63.8	57.0	63.8
5	アルドキシカルブ	45.6	87.1	72.2	89.0	106.3	102.2	93.8	99.1	92.2	88.8	81.3	88.1
6	イプロバリカルブ(1,2)	96.4	92.3	99.9	92.9	107.9	105.0	100.0	102.6	92.3	95.3	100.7	92.1
7	イミダクロプリド	45.0	88.6	44.1	93.8	94.0	102.0	87.8	101.6	74.5	90.6	50.3	88.9
8	インダノファン	96.3	91.7	99.2	87.9	104.3	101.8	98.9	95.1	91.0	93.9	101.9	87.7
9	インドキサカルブ	96.1	93.3	99.2	95.1	101.4	101.7	99.7	101.4	92.6	95.6	102.2	92.0
10	エチオフェンカルブ	94.1	56.4	90.6	60.5	95.8	87.6	91.2	82.8	77.3	23.5	95.3	41.6
11	オキサミル	52.8	85.0	74.7	88.5	98.1	98.3	93.9	96.3	89.2	87.2	85.4	85.9
12	オリザリン	85.0	85.0	92.5	93.1	111.4	95.9	97.1	100.8	81.8	86.7	86.6	91.0
13	カルバリル	99.0	89.9	96.8	92.4	102.6	102.9	96.2	100.1	89.6	89.4	99.0	88.6
14	カルプロバミド	94.9	91.5	99.5	91.7	106.3	100.4	99.9	99.0	92.0	93.3	101.8	91.0
15	クロチアニジン	37.2	88.3	31.6	93.5	83.5	97.4	76.9	99.8	52.4	78.0	19.7	81.4
16	クロフェンテジン	85.7	83.9	86.2	88.2	98.4	62.8	92.7	74.3	3.4	51.7	70.8	49.5
17	クロメプロップ	95.4	90.9	98.6	95.4	96.6	95.7	96.4	97.6	86.5	91.0	99.6	91.0
18	クロリダゾン	81.3	88.9	73.5	93.2	102.5	103.2	97.0	102.0	84.7	92.4	71.2	90.7
19	クロルフルアズロン	31.6	81.5	31.0	87.8	21.0	51.6	7.7	47.9	24.7	51.7	19.2	48.2
20	シアゾファミド	98.0	95.4	102.4	90.9	106.1	100.3	100.4	95.9	91.4	93.2	101.4	88.8
21	ジウロン	101.0	90.4	97.0	94.7	105.7	103.3	100.1	101.0	92.9	94.5	99.6	91.5
22	ジフルベンズロン	96.4	91.1	98.3	88.2	103.5	103.3	100.5	95.3	92.3	94.4	101.4	87.5
23	シメコナゾール	96.8	89.4	99.0	92.6	106.1	101.1	98.1	98.2	91.2	92.2	101.5	89.0
24	ジメトモルフ(E)	98.1	89.3	99.5	92.4	104.0	102.5	100.5	101.8	89.7	94.6	98.2	91.8
25	ジメトモルフ(Z)	99.5	90.6	99.1	92.7	110.1	102.9	99.9	100.1	89.7	94.3	99.0	91.5
26	シモキサニル	94.7	87.1	91.6	91.6	78.2	77.7	77.3	81.5	85.6	81.7	92.8	86.0
27	ダイムロン	99.4	90.9	99.4	96.4	105.4	104.0	101.6	103.9	90.8	95.3	101.8	94.2
28	チアクロプリド	67.9	92.3	55.9	96.0	97.2	97.4	92.0	99.6	82.1	87.9	60.4	90.6
29	チアメトキササム	18.1	82.7	19.6	86.7	64.7	90.7	59.1	91.6	42.3	59.9	19.5	67.6
30	テブチウロン	98.0	89.1	96.9	94.4	103.2	104.2	98.9	104.0	91.0	91.7	100.0	91.6
31	テブフェノジド	97.8	92.0	97.9	94.0	102.8	103.6	98.8	100.8	93.2	95.4	101.2	92.6
32	テフルベンズロン	84.6	87.5	93.0	76.3	94.4	90.2	85.7	78.1	76.0	88.9	103.5	79.1
33	トリファルムロン	97.0	92.1	100.2	93.4	106.7	101.3	100.1	97.6	91.6	93.4	99.6	90.9
34	ノバルロン	98.1	88.7	97.6	93.9	98.0	96.6	97.3	95.6	92.3	91.9	97.7	90.6
35	ピラクロストロビン	96.4	91.4	101.0	94.8	106.5	106.1	100.4	104.4	91.7	94.5	102.2	92.4
36	ピラゾキシフェン	96.5	90.8	99.0	93.4	107.7	101.0	99.9	100.4	89.6	93.3	101.4	92.1
37	ピリミカーブ	92.4	84.1	93.7	90.4	96.4	97.9	91.3	101.1	86.2	83.2	98.1	87.8
38	フェノキシカルブ	97.3	91.3	100.5	90.5	106.1	104.2	100.2	98.6	89.7	93.6	100.8	88.9
39	フェノプロカルブ	86.6	76.1	83.8	80.8	82.1	81.7	79.0	85.3	73.6	68.5	86.9	73.9
40	フェリムゾン(E,Z)	94.7	88.4	97.4	94.8	103.6	100.6	98.9	102.9	82.5	77.5	89.6	84.0
41	フェンピロキシメート(E)	95.0	89.9	98.2	95.5	98.3	102.5	97.0	101.1	88.0	95.7	101.0	94.1
42	フルフェノクスロン	96.0	91.1	102.4	95.7	101.3	100.2	86.3	96.3	87.3	93.3	100.0	92.6
43	ヘキサフルムロン	103.2	88.9	98.2	87.7	107.7	92.2	91.9	86.4	83.7	94.1	98.5	86.4
44	ヘキシチアゾクス	94.3	90.6	96.4	94.7	102.8	97.6	95.1	95.0	84.8	93.0	99.0	92.5
45	ペンシクロン	93.0	88.2	98.6	92.4	105.3	100.6	98.9	101.3	90.7	93.7	100.6	92.9
46	ペンダイオカルブ	95.4	84.2	93.2	89.4	92.2	96.9	86.6	97.2	83.9	80.3	93.8	83.6
47	ボスカリド	100.4	90.9	99.2	96.2	126.2	124.5	101.8	104.3	90.9	94.9	102.3	95.3
48	メタベンズチアズロン	98.0	88.6	100.2	97.9	103.7	103.7	99.9	107.7	91.8	89.4	102.3	94.4
49	メチオカルブ	95.3	89.8	98.2	92.7	103.8	101.7	99.1	101.4	90.0	88.9	101.2	91.0
50	メチオカルブスルホキシド	74.3	89.8	81.6	93.2	104.3	100.1	96.6	99.5	86.3	91.7	90.4	89.3
51	メチオカルブスルホン	64.2	103.3	77.1	105.6	94.6	102.3	96.5	101.7	73.9	94.2	93.3	92.1
52	メトキシフェノジド	97.4	92.6	102.1	96.8	105.7	102.0	101.6	102.7	91.3	95.7	102.7	94.3
53	メバニピリム	99.2	90.7	96.9	95.0	103.8	103.9	97.7	102.6	56.0	5.4	12.5	2.3
54	メバニピリムプロパノール体	101.5	90.5	100.7	97.1	107.7	104.4	101.8	107.3	91.7	93.1	101.8	94.0
55	リニューロン	94.2	90.0	97.6	94.7	102.0	96.3	97.1	98.2	89.8	88.8	100.7	91.3
56	ルフェヌロン	88.3	89.5	91.0	89.7	90.0	95.8	80.4	91.6	80.7	94.0	102.0	86.4
回収率70~120%の化合物数		47	54	50	54	53	52	54	54	51	48	49	50

：妥当性評価ガイドラインの目標値(70~120%)から逸脱したものの

残留農薬分析における GC-MS/MS 測定農薬の LC-MS/MS 測定への移行の検討

食品分析グループ ○池谷実穂 酒井好穂

【はじめに】

当所では農産物中の残留農薬検査において、GC-MS/MS で 237 化合物、LC-MS/MS で 58 化合物の測定を実施している。近年、ヘリウムの供給が非常に不安定であり、ヘリウムをキャリアガスとして使用する GC-MS/MS では検査ができなくなる可能性がある。

そこで、LC-MS/MS でもより多くの化合物を測定できるようにするため、GC-MS/MS 測定化合物の一部を LC-MS/MS での測定に移行し、さらに新規 LC-MS/MS 測定化合物を追加すべく検討を行ったので、その結果を報告する。

【方法】

1. 検討対象化合物

現在 GC-MS/MS で測定を行っている化合物のうち、59 化合物を LC-MS/MS 測定への移行化合物とした。これに新規に追加する 76 化合物と、現在 LC-MS/MS で測定を行っている化合物のうち 47 化合物を合わせ、表 1 に示す 182 化合物を検討対象とした。GC-MS/MS から移行する化合物と新規追加化合物について MRM 条件の検討を行い、その後全化合物を対象に添加回収試験を行った。

2. 試料

添加回収用試料として、こまつなとばれいしょを用いた。

3. 標準品

標準品は関東化学株式会社の LC/MS 対応農薬混合標準液 54、58、74、75、76、78 を使用した。

4. 試験溶液の調製

現在当所で実施している残留農薬検査における抽出法により試験溶液を調製した(図 1)。

5. 添加回収試験

試料に各農薬が 0.05ppm となるように標準溶液を添加し、試験溶液を調製した。試験は 2 併行で行い、絶対検量線(マトリックス非添加)により各化合物の回収率(%)を算出した。

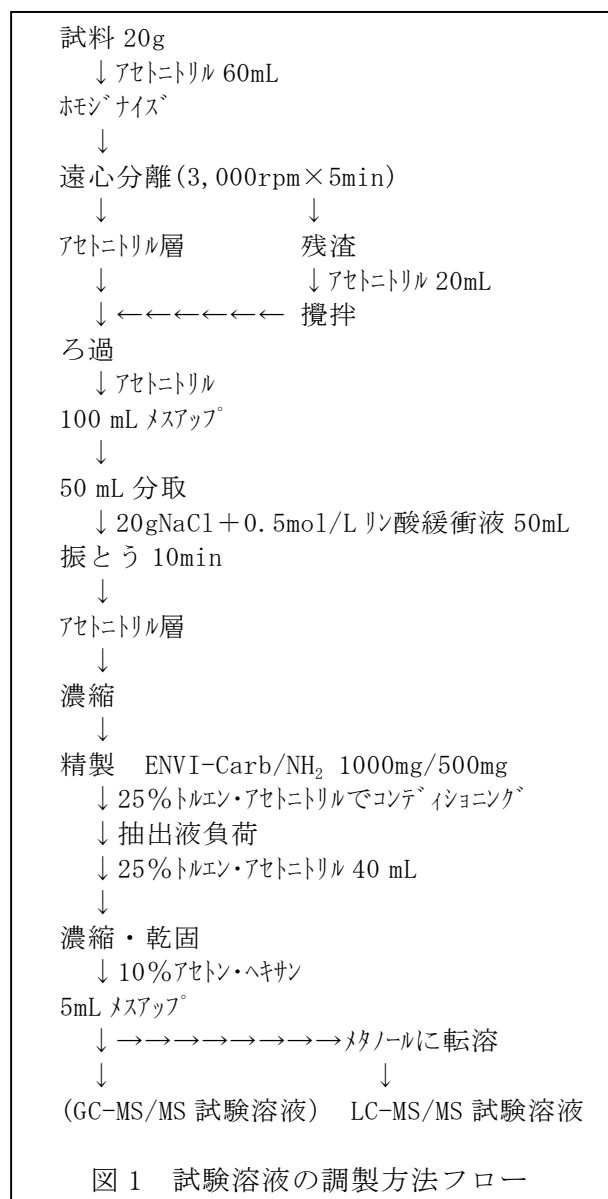


図 1 試験溶液の調製方法フロー

6. 装置及び測定条件

6. 1 Agilent 社製 LC-MS/MS

装置：1290 Infinity II / 6470B LC/TQ
カラム：Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18
(2.1mm×100mm, 1.8 μm)

カラム温度：40℃

流速：0.3mL/min

注入量：0.3 μL

移動相 A 液：5mmol/L 酢酸アンモニウム溶液

移動相 B 液：メタノール

グラジエント条件 B%(min)：10%(0-0.5min)
→90%(15-20min)→10%(20.1-25min)

イオン化モード：AJS ESI
分析モード：dMRM
ネブライザー圧力：50psi
ガス温度及び流量：300℃、10L/min
ソースガス温度及び流量：50℃、12L/min
キャピラリー電圧：2500V

6. 2 Waters 社製 LC-MS/MS

装置：ACQUITY I-Class plus / Xevo TQ-S micro
カラム：Waters ACQUITY UPLC BEH C18 (2.1mm ×100mm, 1.7 μm)
カラム温度：40℃
流速：0.3mL/min
注入量：0.5 μL
移動相 A 液：5mmol/L 酢酸アンモニウム溶液
移動相 B 液：メタノール
グラジエント条件 B%(min)：10%(0min) → 47.5%(2min) → 80%(11-15min) → 95%(15.1-19 min) → 10%(19.1-24min)
イオン化モード：ESI positive、ESI negative
分析モード：MRM
ソース温度：150℃
脱溶媒温度：500℃
コーンガス流量：50L/h
脱溶媒ガス流量：1,000L/h
キャピラリー電圧：1kV

【結果及び考察】

1. MRM 条件

GC-MS/MS から移行する 59 化合物と新規に追加する 76 化合物について、各 LC-MS/MS ごとに、それぞれのメーカーが提供するデータベースを利用して MRM 条件を設定した。この条件でピークが確認できない化合物やデータベースに条件がない化合物等については、関東化学株式会社が提供する混合標準液の分析事例等を参考に条件を検討し、現在の LC-MS/MS 測定化合物の MRM 条件と合わせて表 1 のとおり測定条件を決定した。

検量線の直線性を確認したところ、すべての化合物で 20-200ppb の範囲において相関係数 0.995 以上であった。

2. 添加回収試験

こまつな、ばれいしょを用いて行った測定対象 182 化合物の添加回収試験の結果を表 2 に示した。回収率が妥当性評価ガイドラインの目標値である 70~120%を満たした化合物

は、こまつなでは Agilent 社製 LC-MS/MS で 164 化合物、Waters 社製 LC-MS/MS で 159 化合物、ばれいしょでは Agilent 社製 LC-MS/MS で 151 化合物、Waters 社製 LC-MS/MS で 148 化合物であった。

GC-MS/MS から移行した化合物、新規追加化合物、現在の LC-MS/MS 化合物のそれぞれの適合化合物数については表 2 の最後に示した。GC-MS/MS から移行した化合物は、こまつなとばれいしょのいずれにおいても 90%以上の化合物が目標値を満たしており、良好な結果が得られた。傾向として、GC-MS/MS での妥当性評価が適合である化合物は、LC-MS/MS に移行しても目標値を満たす場合がほとんどであった。

【まとめ】

これまで GC-MS/MS で測定を行ってきた化合物について、その一部を LC-MS/MS に移行することができ、さらに新規追加化合物を含め 182 化合物が LC-MS/MS で測定可能となった。これら 182 化合物の添加回収試験では、こまつなで約 160 化合物、ばれいしょで約 150 化合物が妥当性評価ガイドラインの目標値（真度）を満たしたことから、LC-MS/MS での検査項目を大幅に増やすことができると考えられる。

収去検査の検査項目とするには妥当性評価に適合する必要がある、回収率（真度）以外に選択性や精度についても目標値を満たす必要がある。今後、妥当性評価を実施し、新たな LC-MS/MS 化合物での検査体制を整えたい。

表1 MRM条件 (定量イオン)

No.	化合物名	区分	Agilent			Waters			No.	化合物名	区分	Agilent			Waters		
			Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	pos/neg	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	pos/neg				Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	pos/neg	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	pos/neg
1	XMC	GC	180.1	123.0	+	180.00	123.00	+	101	トルフェンビラト	GC	384.2	197.1	+	384.00	197.00	+
2	ナリチン	GC	325.0	182.9	+	325.00	183.00	+	102	ナリチン	新	292.1	171.0	+	292.16	171.07	+
3	アムロジウム	GC	318.0	125.0	+	318.10	77.00	+	103	アムロジウム	新	493.0	158.0	+	493.00	158.00	+
4	アムロジウム	GC	223.1	126.0	+	223.10	125.90	+	104	アムロジウム	新	258.0	178.0	+	275.00	178.00	+
5	アムロジウム	新	184.0	143.0	+	183.90	142.80	+	105	アムロジウム	GC	294.1	125.0	+	294.10	70.20	+
6	アムロジウム	GC	404.0	372.0	+	404.20	372.20	+	106	アムロジウム	GC	338.2	269.1	+	338.10	98.90	+
7	アムロジウム	GC	368.0	124.9	+	367.90	198.90	+	107	アムロジウム	新	356.3	177.0	+	356.30	176.90	+
8	アムロジウム	新	468.0	229.0	+	468.00	229.00	+	108	アムロジウム	新	218.1	105.1	+	218.00	105.00	+
9	アムロジウム	GC	228.1	186.0	+	228.10	186.10	+	109	アムロジウム	新	388.1	194.0	+	388.45	194.04	+
10	アムロジウム	新	212.1	72.1	+	212.00	72.00	+	110	アムロジウム	新	315.1	169.0	+	315.00	241.00	+
11	アムロジウム	GC	314.0	105.0	+	314.10	104.90	+	111	アムロジウム	GC	361.1	257.0	+	361.00	138.00	+
12	アムロジウム	新	252.0	164.0	+	252.00	164.00	+	112	アムロジウム	GC	403.1	91.0	+	402.90	91.00	+
13	アムロジウム	新	321.2	119.0	+	321.30	119.10	+	113	アムロジウム	GC	374.1	222.1	+	374.00	194.00	+
14	アムロジウム	新	321.2	119.0	+	321.30	119.10	+	114	アムロジウム	GC	439.0	91.1	+	439.09	91.03	+
15	アムロジウム	新	297.1	158.9	+	297.03	68.68	+	115	アムロジウム	GC	365.2	147.1	+	365.10	147.10	+
16	アムロジウム	新	256.1	175.0	+	256.84	210.05	+	116	アムロジウム	新	490.0	109.0	+	492.00	109.00	+
17	アムロジウム	新	341.1	187.0	+	341.10	186.90	+	117	アムロジウム	新	319.1	139.0	+	319.11	139.05	+
18	アムロジウム	新	528.1	249.0	+	528.20	203.10	+	118	アムロジウム	GC	331.2	133.1	+	331.00	181.00	+
19	アムロジウム	新	397.0	350.9	+	414.10	396.90	+	119	アムロジウム	GC	239.1	72.0	+	238.98	72.01	+
20	アムロジウム	GC	360.2	141.0	+	360.00	177.00	+	120	アムロジウム	GC	306.1	108.0	+	306.10	107.90	+
21	アムロジウム	新	238.1	206.0	+	238.00	206.00	+	121	アムロジウム	GC	200.1	107.0	+	200.00	107.00	+
22	アムロジウム	GC	330.1	121.0	+	330.00	121.04	+	122	アムロジウム	新	392.2	331.1	+	331.10	238.07	+
23	アムロジウム	新	358.0	223.0	+	341.00	223.00	+	123	アムロジウム	GC	302.0	88.0	+	302.20	88.00	+
24	アムロジウム	新	376.1	190.1	+	376.13	190.11	+	124	アムロジウム	GC	208.1	95.0	+	207.91	95.00	+
25	アムロジウム	新	233.1	147.0	+	233.10	147.00	+	125	アムロジウム	GC	312.0	92.0	+	312.10	236.10	+
26	アムロジウム	新	237.1	72.0	+	237.10	72.00	+	126	アムロジウム	GC	309.0	157.0	+	309.00	157.10	+
27	アムロジウム	新	268.1	174.9	+	268.10	174.80	+	127	アムロジウム	新	350.1	197.1	+	350.00	154.10	+
28	アムロジウム	新	247.0	168.9	+	247.00	169.00	+	128	アムロジウム	GC	422.2	366.1	+	422.30	366.20	+
29	アムロジウム	GC	214.0	109.0	+	214.00	182.80	+	129	アムロジウム	GC	304.3	147.1	+	304.20	147.10	+
30	アムロジウム	新	345.1	281.1	+	345.00	281.10	-	130	アムロジウム	新	318.1	136.0	+	301.00	136.00	+
31	アムロジウム	新	202.0	145.0	+	201.87	145.05	+	131	アムロジウム	GC	312.2	57.0	+	312.20	238.20	+
32	アムロジウム	GC	412.1	346.0	+	412.00	366.00	+	132	アムロジウム	新	492.1	331.0	+	492.00	331.00	+
33	アムロジウム	新	334.1	138.9	+	336.20	103.10	+	133	アムロジウム	GC	306.2	57.1	+	306.10	201.00	+
34	アムロジウム	新	237.1	118.0	+	237.00	118.00	+	134	アムロジウム	新	383.2	195.0	+	383.20	194.90	+
35	アムロジウム	新	192.1	160.0	+	192.10	160.10	+	135	アムロジウム	GC	336.1	105.0	+	336.00	105.00	+
36	アムロジウム	新	381.2	118.1	+	381.00	118.00	+	136	アムロジウム	新	334.1	156.9	+	334.17	157.03	+
37	アムロジウム	新	222.1	123.0	+	222.11	165.10	+	137	アムロジウム	新	506.0	158.0	+	506.00	158.00	+
38	アムロジウム	新	238.0	220.0	+	238.00	181.00	+	138	アムロジウム	新	383.0	173.0	+	385.00	173.00	+
39	アムロジウム	新	373.1	299.0	+	373.00	299.10	+	139	アムロジウム	新	233.1	72.1	+	233.20	72.20	+
40	アムロジウム	GC	308.0	196.9	+	308.00	197.00	+	140	アムロジウム	GC	266.1	229.0	+	247.00	180.00	-
41	アムロジウム	新	363.0	227.0	+	363.00	307.00	+	141	アムロジウム	新	316.1	247.0	+	316.00	247.00	+
42	アムロジウム	新	303.1	185.0	+	303.15	185.05	+	142	アムロジウム	GC	303.0	70.0	+	302.10	70.10	+
43	アムロジウム	GC	314.1	116.0	+	314.00	222.00	+	143	アムロジウム	新	489.1	158.0	+	489.10	158.00	+
44	アムロジウム	新	336.1	238.0	+	336.10	238.00	+	144	アムロジウム	新	681.0	254.0	-	681.00	254.00	-
45	アムロジウム	新	350.1	266.0	+	350.00	266.00	+	145	アムロジウム	GC	355.0	327.0	+	355.12	327.10	+
46	アムロジウム	新	250.0	169.0	+	249.90	168.80	+	146	アムロジウム	GC	441.1	308.0	+	441.00	308.00	+
47	アムロジウム	新	303.0	138.0	+	303.00	137.80	+	147	アムロジウム	GC	330.1	309.0	+	330.10	310.10	+
48	アムロジウム	新	395.2	175.0	+	395.00	175.00	+	148	アムロジウム	新	444.1	100.0	+	444.20	100.00	+
49	アムロジウム	新	324.1	120.0	+	324.10	120.10	+	149	アムロジウム	GC	373.0	302.8	+	372.90	302.60	+
50	アムロジウム	新	484.0	452.9	+	484.00	286.00	+	150	アムロジウム	GC	210.1	111.0	+	210.10	110.90	+
51	アムロジウム	新	222.0	77.0	+	222.00	77.00	+	151	アムロジウム	GC	261.0	204.9	+	261.00	204.90	+
52	アムロジウム	GC	350.0	97.0	+	350.10	97.00	+	152	アムロジウム	GC	242.1	158.0	+	242.00	158.00	+
53	アムロジウム	新	224.0	172.0	+	224.00	154.00	+	153	アムロジウム	GC	312.1	194.0	+	312.00	194.00	+
54	アムロジウム	新	540.0	382.9	+	540.10	382.90	+	154	アムロジウム	GC	234.0	116.0	+	234.00	116.00	+
55	アムロジウム	新	291.1	72.0	+	291.11	72.02	+	155	アムロジウム	GC	461.0	158.0	+	458.90	438.80	-
56	アムロジウム	新	233.0	72.0	+	233.00	72.00	+	156	アムロジウム	GC	353.0	228.0	+	354.09	229.23	+
57	アムロジウム	GC	268.0	226.0	+	268.00	226.00	+	157	アムロジウム	GC	326.2	148.1	+	326.10	148.00	+
58	アムロジウム	新	394.0	310.0	+	394.00	254.00	+	158	アムロジウム	新	329.1	124.9	+	329.20	125.00	+
59	アムロジウム	新	216.1	83.0	+	216.10	83.10	+	159	アムロジウム	新	398.1	158.0	+	398.00	356.00	+
60	アムロジウム	GC	406.1	251.0	+	406.10	250.90	+	160	アムロジウム	新	431.1	105.0	+	431.10	104.98	+
61	アムロジウム	新	413.1	295.1	+	413.19	295.11	+	161	アムロジウム	新	224.1	167.0	+	223.88	109.00	+
62	アムロジウム	GC	395.0	268.0	+	395.00	246.00	+	162	アムロジウム	新	382.2	180.0	+	382.00	116.00	+
63	アムロジウム	新	311.0	158.0	+	311.00	157.90	+	163	アムロジウム	新	360.1	276.0	+	360.00	276.00	+
64	アムロジウム	新	226.1	93.0	+	226.00	93.00	+	164	アムロジウム	新	371.1	286.0	+	354.00	286.00	+
65	アムロジウム	新	294.2	73.0	+	294.10	70.10	+	165	アムロジウム	新	411.0	195.0	+	411.00	195.00	+
66	アムロジウム	GC	256.2	186.0	+	256.10	186.10	+	166	アムロジウム	新	299.1	77.1	+	299.10	77.10	+
67	アムロジウム	新	210.2	71.0	+	210.10	71.10	+	167	アムロジウム	GC	343.0	307.0	+	343.10	307.10	+
68	アムロジウム	GC	276.1	244.0	+	276.00	244.00	+	168	アムロジウム	GC	300.1	174.0	+	300.10	174.10	+
69	アムロジウム	GC	230.0	198.9	+	230.00	124.80	+	169	アムロジウム	GC	300.1	174.0	+	300.10	174.10	+
70	アムロジウム	GC	388.1	301.0	+	388.20	301.20	+	170	アムロジウム	GC	331.1	127.0	+	331.00	126.90	+
71	アムロジウム	新	388.1	301.0	+	388.20	301.20	+	171	アムロジウム	新	412.1	328.1	+	411.80	328.10	+
72	アムロジウム	新	199.1	128.0	+	199.20	128.00	+	172	アムロジウム	新	222.1	165.0	+	222.10	150.00	+
73	アムロジウム	新	426.2	287.1	+	426.00	287.00	+	173	アムロジウム	GC	303.0	145.0	+	303.00	84.90	+
74	アムロジウム	新	732.5	142.0	+	732.60	142.00	+	174	アムロジウム	新	369.2	149.0	+	369.20	149.00	+
75	アムロジウム	新	746.5	142.0	+	746.52	142.00	+	175	アムロジウム	新	320.0	70.0	+	320.10	70.00	+
76	アムロジウム	GC	411.1	71.1	+	411.14	71.16	+	176	アムロジウム	新	285.1	194.0	+	285.00	194.00	+
77	アムロジウム	GC	215.1	159.0	+	215.00	159.00	-	177	アムロジウム	新	224.1	106.0	+	224.11	105.97	+
78	アムロジウム	新	270.1	86.0	+	270.10	86.10	+	178	アムロジウム	GC	3					

表2 検討対象化合物と各作物における添加回収試験の回収率 (%)

No.	化合物名	区分	こまつな		ばれいしよ	
			Agilent	Waters	Agilent	Waters
1	XMC	GC	84.6	88.3	70.5	83.2
2	7年 灯油		94.3	115.5	87.1	119.3
3	アミン系スチレン	GC	100.4	100.3	96.6	145.5
4	アセチアリド	GC	40.0	29.9	41.8	46.4
5	アセフェート	新	31.6	27.6	24.2	27.8
6	アブキシロロビン		98.1	102.7	93.6	109.0
7	アノホス	GC	99.8	104.0	97.5	111.1
8	アミルプロム	新	91.2	101.5	79.2	109.6
9	アマトリン	GC	97.5	100.1	91.3	105.8
10	イウロン	新	95.5	100.3	91.1	103.4
11	イネチチオン	GC	99.7	102.5	94.5	108.9
12	イソシノメチル 酸二プロピル	新	98.4	101.0	89.9	105.3
13	イソプロパノール		98.5	103.2	95.3	112.7
14	イソプロパノール-2		98.5	102.8	95.3	109.2
15	イソブチル	新	82.9	85.3	72.3	82.3
16	イミダゾール		13.3	4.0	22.8	23.3
17	イソブチン		101.3	81.9	97.3	90.1
18	イソブチル		95.6	98.3	90.0	105.9
19	エチルアルコール	新	95.7	98.6	84.7	98.4
20	エチルアルコール	GC	98.6	102.9	94.8	109.4
21	エチルアルコール	新	86.6	88.5	80.1	94.0
22	エチルアルコール	GC	99.9	105.1	93.8	111.8
23	エチルアルコール	新	105.1	99.4	107.8	103.1
24	エチルアルコール	新	99.9	102.4	96.9	109.4
25	エチルアルコール	新	92.6	92.9	81.7	90.6
26	エチルアルコール		70.2	69.5	67.5	79.1
27	エチルアルコール	新	91.3	93.6	88.4	108.9
28	エチルアルコール	新	57.3	56.4	33.0	37.0
29	オクタノール	GC	50.1	25.5	40.8	46.7
30	オクタノール		30.8	17.3	43.9	50.1
31	オクタノール		96.1	101.5	90.3	106.1
32	オクタノール	GC	97.3	102.5	93.9	109.6
33	オクタノール		100.3	104.4	99.9	113.6
34	オクタノール	新	82.4	80.3	81.2	95.4
35	オクタノール	新	80.0	81.1	2.0	0.0
36	オクタノール	新	67.9	69.6	84.8	97.8
37	オクタノール	新	103.2	105.3	91.0	103.1
38	オクタノール	新	81.0	80.1	82.4	97.4
39	オクタノール	新	101.5	100.6	96.9	107.9
40	オクタノール	GC	98.3	100.9	89.0	103.5
41	オクタノール	新	97.7	107.4	91.6	107.5
42	オクタノール	新	97.3	99.2	87.9	103.0
43	オクタノール	GC	98.1	100.6	92.9	109.4
44	オクタノール	新	100.5	103.1	93.7	109.0
45	オクタノール	新	99.0	105.1	95.9	112.9
46	オクタノール		1.0	0.0	1.3	0.0
47	オクタノール		102.2	102.1	16.2	17.3
48	オクタノール	新	98.9	91.1	82.2	98.0
49	オクタノール		103.4	103.7	92.6	103.4
50	オクタノール	新	48.9	38.7	48.0	53.3
51	オクタノール		21.3	11.1	41.5	48.1
52	オクタノール	GC	94.0	93.1	83.4	93.8
53	オクタノール	新	92.9	143.6	89.2	126.9
54	オクタノール		88.1	95.0	42.9	51.5
55	オクタノール	新	98.9	102.5	92.6	110.8
56	オクタノール		97.2	106.6	91.1	113.7
57	オクタノール	GC	101.2	101.4	96.0	108.8
58	オクタノール	新	95.7	98.8	91.3	104.9
59	オクタノール	新	65.9	67.5	37.4	45.1
60	オクタノール	GC	96.8	100.5	92.1	106.8
61	オクタノール	新	96.9	102.7	92.3	109.8
62	オクタノール	GC	100.0	99.4	93.4	107.1
63	オクタノール		95.8	101.8	92.7	111.4
64	オクタノール	新	93.7	101.1	1.8	0.3
65	オクタノール		100.8	100.9	94.9	106.2
66	オクタノール	GC	99.3	100.5	92.9	108.6
67	オクタノール	新	79.5	80.8	1.4	0.0
68	オクタノール	GC	96.0	94.0	84.7	97.2
69	オクタノール	GC	95.2	101.5	88.5	103.9
70	オクタノール		97.4	102.0	87.5	101.8
71	オクタノール		99.2	102.4	90.8	105.6
72	オクタノール		93.6	86.8	82.3	99.3
73	オクタノール	新	92.1	73.4	93.8	138.7
74	オクタノール	新	90.9	96.6	51.0	54.7
75	オクタノール	新	91.0	95.8	51.7	54.7
76	オクタノール	GC	94.6	100.0	91.6	105.6
77	オクタノール	GC	95.4	98.5	89.4	104.1
78	オクタノール	新	74.8	72.2	48.2	57.2
79	オクタノール		95.3	93.4	87.9	100.5
80	オクタノール		9.8	3.2	25.1	25.1
81	オクタノール	新	82.5	84.2	1.0	0.0
82	オクタノール		9.9	0.0	12.1	7.3
83	オクタノール	GC	95.8	103.8	96.5	111.3
84	オクタノール	GC	100.1	101.4	96.2	108.6
85	オクタノール	GC	101.1	106.0	95.6	111.1
86	オクタノール		95.9	99.2	89.6	104.0
87	オクタノール		99.0	103.2	85.8	101.7
88	オクタノール		89.7	107.5	86.7	78.2
89	オクタノール	新	39.1	33.4	38.9	37.6
90	オクタノール	新	114.2	123.4	111.6	134.9
91	オクタノール	GC	98.0	104.2	90.0	109.2
92	オクタノール	GC	100.3	102.2	92.6	107.6
93	オクタノール	新	86.9	99.2	88.7	105.4
94	オクタノール	新	99.8	103.5	91.1	106.3
95	オクタノール	新	89.5	92.5	80.2	92.6
96	オクタノール	新	81.7	88.4	72.3	88.3
97	オクタノール		103.6	106.0	100.6	113.6
98	オクタノール	GC	98.4	100.7	96.1	108.3
99	オクタノール	新	18.0	0.0	17.0	0.0
100	オクタノール	新	20.3	17.4	22.2	25.3

回収率は2併行の平均値

： 妥当性評価ガイドラインの目標値 (70~120%) から逸脱したもの

GC : GC-MS/MSから移行した化合物

新 : 新規追加化合物

No.	化合物名	区分	こまつな		ばれいしよ	
			Agilent	Waters	Agilent	Waters
101	トルエンピラト	GC	96.8	99.8	94.5	110.2
102	トルエンピラト	新	98.6	102.1	92.0	110.3
103	トルエンピラト		88.1	99.4	84.1	109.8
104	トルエンピラト	新	97.5	113.0	96.5	121.3
105	トルエンピラト	GC	100.0	103.8	93.3	109.8
106	トルエンピラト	GC	99.8	103.6	92.3	117.8
107	トルエンピラト	新	100.0	102.8	94.4	108.9
108	トルエンピラト	新	6.9	0.0	0.9	0.0
109	トルエンピラト		97.7	102.4	93.0	107.8
110	トルエンピラト	新	97.6	102.3	93.6	110.6
111	トルエンピラト	GC	99.2	101.9	96.3	112.1
112	トルエンピラト		99.5	103.9	93.8	112.7
113	トルエンピラト	GC	97.1	104.6	89.5	105.1
114	トルエンピラト	新	93.9	105.1	84.6	106.4
115	トルエンピラト	GC	96.0	100.7	95.7	109.3
116	トルエンピラト	新	69.5	44.8	6.8	4.0
117	トルエンピラト	新	100.3	103.5	97.3	111.1
118	トルエンピラト	GC	97.2	101.9	90.8	106.5
119	トルエンピラト		92.7	95.5	86.7	99.7
120	トルエンピラト	GC	94.8	96.2	83.4	94.6
121	トルエンピラト	GC	90.7	95.3	0.0	1.4
122	トルエンピラト	新	99.0	98.4	91.6	104.7
123	トルエンピラト		99.8	104.5	93.5	112.7
124	トルエンピラト		87.5	89.0	73.1	84.6
125	トルエンピラト	GC	98.4	102.8	95.3	105.4
126	トルエンピラト	GC	98.9	104.6	92.8	111.4
127	トルエンピラト	新	100.0	105.1	96.1	115.9
128	トルエンピラト		98.2	95.9	94.4	98.0
129	トルエンピラト	GC	94.1	102.2	84.6	109.8
130	トルエンピラト	新	71.5	64.4	81.7	94.0
131	トルエンピラト	GC	95.1	100.7	92.0	106.9
132	トルエンピラト	新	98.9	104.6	93.8	110.1
133	トルエンピラト	GC	97.4	102.7	92.3	107.4
134	トルエンピラト	新	97.6	100.0	94.8	108.6
135	トルエンピラト	GC	99.8	102.3	98.1	111.0
136	トルエンピラト	新	99.9	102.3	93.8	108.8
137	トルエンピラト	新	89.4	94.6	81.1	102.3
138	トルエンピラト	新	98.8	102.2	98.9	113.0
139	トルエンピラト	新	96.2	98.9	90.1	101.6
140	トルエンピラト	GC	89.5	86.7	92.1	99.0
141	トルエンピラト	新	102.3	102.2	96.6	108.6
142	トルエンピラト	GC	101.0	101.5	95.1	106.9
143	トルエンピラト		90.3	99.5	88.0	105.1
144	トルエンピラト	新	92.9	88.2	68.5	76.3
145	トルエンピラト	GC	101.3	100.4	96.4	106.5
146	トルエンピラト	GC	99.3	104.4	95.0	112.4
147	トルエンピラト	GC	82.7	78.7	68.7	76.9
148	トルエンピラト	新	98.5	104.0	93.1	106.5
149	トルエンピラト	GC	95.8	105.0	90.5	109.7
150	トルエンピラト	GC	90.4	92.2	78.8	90.8
151	トルエンピラト	GC	96.9	99.6	92.8	108.9
152	トルエンピラト	GC	98.8	101.1	92.8	105.7
153	トルエンピラト	GC	95.2	99.1	87.1	101.6
154	トルエンピラト	GC	95.2	95.5	84.9	95.1
155	トルエンピラト		97.1	102.4	89.2	104.7
156	トルエンピラト		88.5	95.4	81.0	112.7
157	トルエンピラト	GC	99.9	102.9	94.7	109.5
158	トルエンピラト		96.1	97.5	92.2	104.7
159	トルエンピラト	新	96.9	99.0	93.8	94.1
160	トルエンピラト	新	99.5	103.0	93.1	110.8
161	トルエンピラト		93.1	97.9	82.4	97.1
162	トルエンピラト	新	101.0	103.3	94.6	109.2
163	トルエンピラト	新	101.1	106.5	96.6	112.7
164	トルエンピラト	新	97.8	98.0	94.2	121.0
165	トルエンピラト	新	86.5	86.7	80.8	90.3
166	トルエンピラト	新	82.6	83.6	87.0	96.9
167	トルエンピラト		99.4	105.1	95.1	115.5
168	トルエンピラト	GC	95.2	95.9	89.0	102.3
169	トルエンピラト	GC	95.2	99.7	89.0	103.8
170	トルエンピラト	GC	97.7	101.0	92.1	103.2
171	トルエンピラト	新	97.5	100.8	87.3	104.6
172	トルエンピラト		97.2	100.9	92.1	102.5
173	トルエンピラト	GC	98.9	82.3	91.6	96.1
174	トルエンピラト		102.5	68.5	85.7	71.3
175	トルエンピラト	新	97.5	104.3	95.4	109.1
176	トルエンピラト	新	97.8	101.7	92.6	110.1
177	トルエンピラト		99.3	101.0	0.0	0.0
178	トルエンピラト	GC	97.9	101.1	95.3	110.4
179	トルエンピラト	新	93.2	96.2	82.2	95.0
180	トルエンピラト	新	100.4	103.4	95.0	111.6
181	トルエンピラト		99.7	104.2	95.4	107.1
182	トルエンピラト		94.0	102.3	92.0	107.2
GC-MS/MSからの移行化合物の適合数			57	57	55	

固相抽出 GC/MS による農薬分析調査

環境測定グループ 村瀬 献

【はじめに】

当所では、公共用水域等の水中農薬について、水質汚濁に係る環境基準項目及び要監視項目の測定を実施している。そのうち、GC/MSによる測定においては、最大13項目の同時測定を行っているが、回収率の低い項目があり、課題となっている。

また、公定法において、クリーンアップ操作省略時には、固相抽出で得たアセトン濃縮液をGC/MSで測定することとなっているが、当所ではヘキサン転溶・脱水工程を追加し、ヘキサン濃縮液にして測定を行っている。そのため、工程が複雑化し、回収率にも影響があると考えられた。

そこで、回収率の改善を目的に、固相カラムの比較検討及びヘキサン転溶・乾燥工程の効率化について調査したので、その結果を報告する。

【調査方法】

1. 固相カラムの検討

表1の固相カラムを使用して添加回収試験(n=3)を行い、回収率と変動係数を比較した¹⁾。試料水は、ミネラルウォーターに農薬標準液を添加して0.002mg/L相当とした。また、ミネラルウォーターはブランク試験を行い、いずれの固相カラムも農薬が定量下限値未満であることを確認した。

表1 固相カラムの種類

固相カラム名	固相充填剤
EnvirElut Pesticides*	シリカ系/トリファンクショナルオクタデシル
Sep-Pak PS-2	スチレンジビニルベンゼン
InertSep RP-1	メタクリレートスチレンジビニルベンゼン
InertSep PLS-3	N含有メタクリレートスチレンジビニルベンゼン

* 当所において従来から測定に使用している固相カラム

2. 調査対象項目

調査対象項目は、環境基準項目（シマジン、チオベンカルブ）及び要監視項目（ジクロロボス、フェノブカルブ、プロピザミド、ダイアジノン、クロロタロニル、イプロベンホス、フェニトロチオン、イソプロチオラン、イソキサチオン、クロロニトロフェン、EPN）の合計13項目とした。

3. 試薬等

農薬標準液：

農薬混合標準液 I 関東化学 残留農薬試験用

内標準物質：

アセナフテン-d10 富士フィルム和光純薬

フェナントレン-d10 関東化学

フルオランテン-d10 関東化学

溶媒：

アセトン 富士フィルム和光純薬 残留農薬試験用 濃縮5000

ヘキサン 富士フィルム和光純薬 残留農薬試験用 濃縮5000

4. 前処理方法

前処理は、固相抽出装置（アクアトレース ASPE899）を用いて、図1のとおり行った。アセトン濃縮液をヘキサン転溶の後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、試料液を作成した。

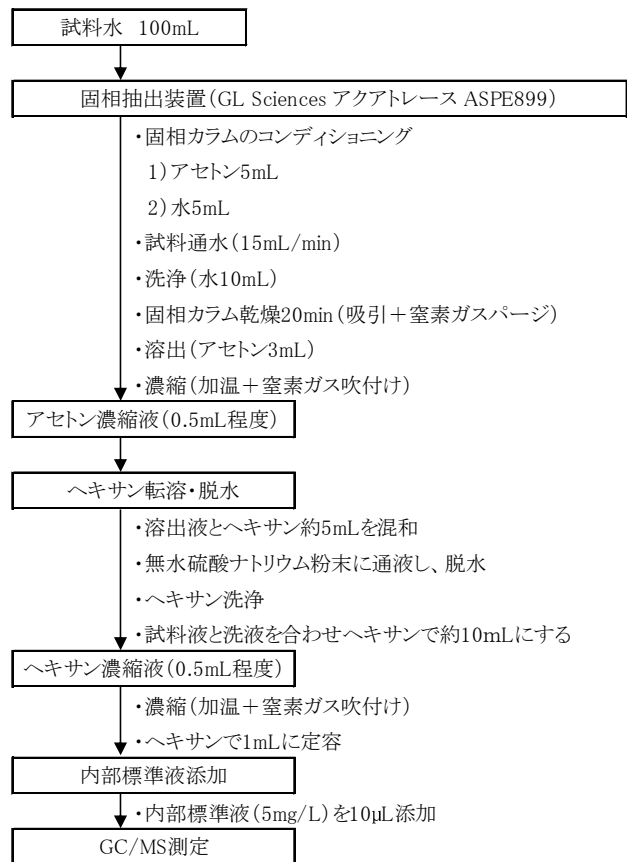


図1 分析フロー

5. 装置及び測定条件

測定は、前述の内標準物質を用いたSIM法により行った。測定条件を表2に示す。

表2 測定条件

装置	島津製作所 GCMS-TQ8040
カラム	Agilent J&W DB-5MS+DG 内径0.25mm 膜厚0.25µm 長さ30m+ガードカラム10m
カラム温度	80°C(1min) - 20°C/min - 180°C(0min) - 5°C/min - 280°C(5min)
キャリアーガス	He
キャリアーガス線速度	44.5cm/sec
注入口温度	250°C
注入モード	スプリットレス
サンプリング時間	2min
注入量	1µL
インターフェース温度	280°C
イオン源温度	230°C
エミッション電流	60µA
イオン化電圧	70eV(EI)

6. ヘキサン転溶・脱水工程の効率化

分析フロー（図1）におけるアセトン溶出時に脱水カートリッジを経由させて溶出液を脱水した²⁾。その後、濃縮及び定容したアセトン濃縮液に内部標準液を添加したものをGC/MSで測定した。検量線についても農薬標準液をアセトンで段階希釈し作成した。

【結果及び考察】

1. 固相カラムの検討

添加回収試験の結果を表3に示す。固相カラムを比較すると、回収率が80~120%の項目が最も多かったのは、EnvirElut PesticidesとSep-Pak PS-2であった（全13項目中9項目）。両方ともすべての測定項目で変動係数は10%以内であり、値のばらつきについても

良好であった。ジクロロボス、クロロタロニル、クロロニトロフェン、EPNについては、回収率が80%に達した固相カラムはなかった。

2. ヘキサン転溶・脱水工程の効率化

脱水カートリッジを通過させたアセトン抽出液を濃縮し、脱水効果の確認のためヘキサン転溶を行ったところ、混和していた水分が分離され、期待していた脱水効果が得られていないことがわかった。

また、定量のためにアセトン溶液で作成した検量線については、測定項目であるクロロタロニルが溶液中で分解し、定量が困難であった（図2）。Mastovskaらの調査³⁾によると、アセトン溶液中のクロロタロニルは1日で30%以下にまで減少するため、アセトン抽出後には、迅速なヘキサン転溶が必要なことが示唆された。

【まとめ】

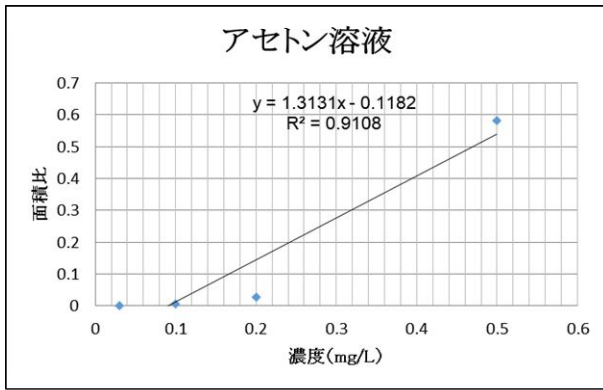
回収率の改善を目的に、前処理工程で使用する固相カラムの検討を行ったところ、当所において従来から測定に使用しているEnvirElut Pesticidesの回収率及び変動係数が比較的良好であることを確認できた。しかし、課題であった回収率の低い項目については改善できなかったため、引き続き測定方法を検討していく必要がある。

また、測定項目であるクロロタロニルは、アセトン溶液中で経時的に分解し、定量が困難であったため、前処理においてヘキサン転溶の工程が必要と考えられた。

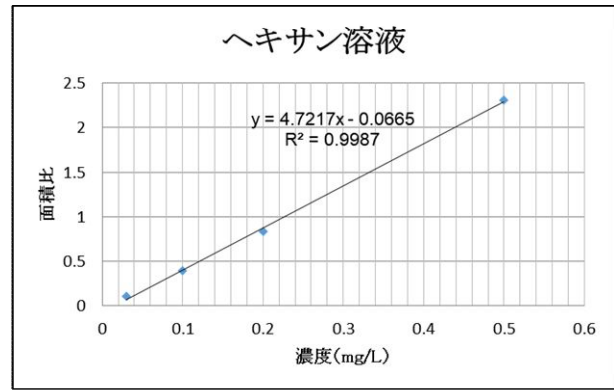
表3 回収率及び変動係数

測定項目	EnvirElut Pesticides		Sep-Pak PS-2		InertSep RP-1		InertSep PLS-3	
	回収率	変動係数	回収率	変動係数	回収率	変動係数	回収率	変動係数
シマジン(CAT)	93.1	0.3	92.2	1.2	90.5	0.3	88.7	7.6
チオベンカルブ(ベンチオカーブ)	83.4	1.4	83.1	2.2	74.1	2.2	68.2	9.8
ジクロロボス(DDVP)	63.2	9.7	76.6	3.8	73.5	1.0	47.4	13.8
フェノブカルブ(BPMC)	90.9	3.2	92.7	2.9	88.1	1.6	77.5	11.9
プロピザミド	87.5	1.2	89.5	2.0	86.9	0.9	76.7	7.9
ダイアジン	86.1	0.7	86.4	2.4	76.5	1.9	70.2	10.7
クロロタロニル(TPN)	79.5	5.4	63.3	2.7	76.4	1.5	62.8	13.8
イブロベンホス(IBP)	88.5	0.2	89.6	1.2	82.6	1.7	78.5	7.6
フェニトロチオン(MEP)	86.5	0.4	86.5	2.1	81.3	1.5	75.0	9.7
イソプロチオラン	92.7	1.0	91.0	0.03	86.4	1.1	84.3	7.0
イソキサチオン	83.7	4.0	82.2	1.6	68.2	0.9	68.0	6.2
クロロニトロフェン(CNP)	61.2	5.6	58.2	2.0	51.9	2.0	51.3	5.8
EPN	75.6	3.9	73.6	1.5	62.7	1.3	62.9	5.1

※各固相カラムの回収率はn=3の平均値、単位はすべて%



設定濃度(mg/L)	0.03	0.1	0.2	0.5
クロタロニル(TPN)	533	2585	11511	243205
フェナントレン-d10	463301	421773	403404	418355
面積比	0.00115	0.006129	0.028535	0.581336



設定濃度(mg/L)	0.03	0.1	0.2	0.5
クロタロニル(TPN)	51241	173117	381476	1065235
フェナントレン-d10	463652	434630	458299	460757
面積比	0.1105	0.3983	0.8324	2.3119

図2 溶液別クロタロニルの検量線

【参考文献】

- 1) 堀切裕子, 佐々木紀代美: 農薬類の固相抽出による分析法の検討(水質). 山口県環境保健センター所報, 第62号(令和元年度), 69-72(2021).
- 2) 寺内正裕, 杉村光永, 井手吉範久, 伊豫浩司: 水道水中の陰イオン界面活性剤及び農薬(シマジン, チオベンカルブ)の分析. 広島県環境保健センター研究報告, No. 9, 55-59(2001).
- 3) Katerina Mastovska, Steven J. Lehotay: Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues. Journal of Chromatography A, 1040, 259-272(2004).

全窒素測定の実験ブランク低減の検討

環境測定グループ 小林由幸

【目的】

水質分析項目のひとつである全窒素は、無機体窒素(アンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素)と有機体窒素(有機化合物の窒素)の総量で表され、水の富栄養化の指標として用いられている。

当所での測定には、アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解・紫外線吸光度法(JIS K 0102 45.2)を採用している。測定時に空試験として複数の操作ブランクを作成しているが、吸光度にばらつき(ex. 吸光度: 0.012~0.075)があり、対応に苦慮している。

そこで、操作ブランクのばらつきの原因を調査し、対策の検討を行ったので報告する。

【方法】

1. 前処理方法及び測定方法

図1に示すフローで前処理及び測定を実施した。

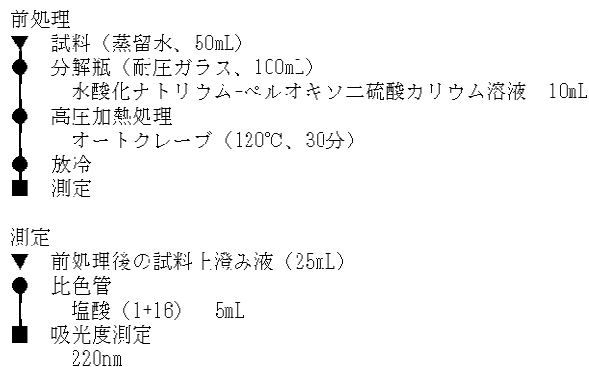


図1 前処理及び測定フロー

2. 使用試薬及び使用装置

2.1 試薬

- 5mol/L水酸化ナトリウム(5N) 容量分析用滴定液、関東化学
- ペルオキシ二硫酸カリウム窒素・りん測定用、富士フイルム和光純薬
- 塩酸 試薬特級、富士フイルム和光純薬
- 窒素標準液(NO₃-N 1000) 化学分析用、関東化学

2.2 装置

- オートクレーブ HV-50 II LB、平山製作所
- 分光光度計 V-750、日本分光 10mmフローセルを使用

【調査方法】

1. 分解瓶の洗浄方法の検討

新品と中古品のガラス製分解瓶を用いて、前処理を行う直前に、水洗、または塩酸洗浄と水洗浄を実施した。

2. 添加塩酸濃度による影響

測定時に塩酸を添加して試料処理液内をpH2~3にすることで、吸光度に影響を与える夾雑物(有機物)を分解し、生成された炭酸イオンや炭酸水素イオンをCO₂として揮散させることができる¹⁾。そこで、この塩酸濃度を1+15、1+16、1+17の場合に分けて、それぞれ添加した後のpHと吸光度を測定した。

3. 分解瓶の検討1

分解瓶の素材の検討として、パーフルオロアルコキシアルカン(以下、PFA)ボトルとポリプロピレン(以下、PP)ボトルを用いた時の操作ブランクの吸光度を比較した。

ボトルは下記のものを使用した。

- PFAボトル 100mL、コクゴ
- PPボトル 100mL、ニッコー・ハンセン

4. 分解瓶の検討2

高圧加熱処理時に、PFAボトルとPPボトルでは耐圧強度に問題があったため、圧力に強いPFAジャーを用いて、操作ブランク、添加試料及び実試料を測定し、ガラス製分解瓶を用いた結果と比較した。

添加試料は、測定時に濃度が20µg/25mLになるように蒸留水に標準液を添加し、前処理と測定を実施した。

PFAジャーは下記のものを使用した。

- ・PFAジャー
- ・90mL、サビレックス
- ・100mL、アズワン

【結果及び考察】

1. 分解瓶の洗浄方法の検討

事前水洗の有無及び塩酸洗浄の有無による測定結果を表1,2に示す。事前水洗の有無及び塩酸洗浄の有無による有意差はなかった。

これらのことから、当所で実施している器具洗浄方法と保管方法において、吸光度に影響がないことが確認できた。

表1 事前水洗の有無による測定結果

試料内容	吸光度	吸光度平均	変動係数	
事前水洗有り	0.0160	0.0140	0.12	
	新品			0.0142
	0.0119			
	0.0112	0.0146		
	中古品			0.0155
	0.0172			
事前水洗無し	0.0150	0.0138	0.07	
	新品			0.0136
	0.0128			
	0.0150	0.0150		
	中古品			0.0144
	0.0155			

表2 塩酸洗浄の有無による測定結果

試料内容	吸光度	吸光度平均	変動係数	
塩酸洗浄有り	0.0177	0.0166	0.05	
	新品			0.0160
	0.0160			
	0.0154	0.0175		
	中古品			0.0189
	0.0183			
塩酸洗浄無し	0.0177	0.0169	0.04	
	新品			0.0167
	0.0162			
	0.0167	0.0173		
	中古品			0.0170
	0.0182			

2. 添加塩酸濃度による影響

塩酸濃度を変更して測定した結果を表3、図2に示す。塩酸(1+15)または塩酸(1+16)を添加した場合にはpH2~3となり、吸光度も0.02程度と良好な結果であった。一

方、塩酸(1+17)ではpHに大きなばらつきがみられ、吸光度も比較的大きい数値を示した。

これらの結果より、添加する塩酸濃度は1+16よりも少し濃い方が効果的である可能性が示唆された。

表3 添加塩酸濃度変化による吸光度及びpH

	pH	吸光度	吸光度平均
塩酸(1+15)	2.12	0.0185	0.0186
	2.08	0.0174	
	2.10	0.0205	
	2.11	0.0181	
塩酸(1+16)	2.55	0.0233	0.0253
	2.44	0.0262	
	2.58	0.0264	
	2.42	0.0222	
塩酸(1+17)	7.79	0.0397	0.0332
	3.47	0.0159	
	6.27	0.0328	
	4.38	0.0443	

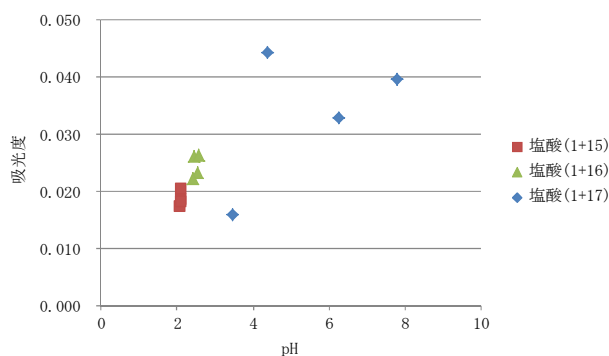


図2 添加塩酸濃度変化による吸光度及びpH

3. 分解瓶の検討1

ガラス製分解瓶(表1)とそれぞれのボトルの測定結果(表4)より、操作ブランクの吸光度は下記の傾向であった。

PFAボトル < ガラス製分解瓶 < PPボトル

この傾向について、ガラス製分解瓶は前処理時に容器から溶出したシリカ粒子や微量成分等が吸光度に影響していると考えられる²⁾。PPボトルは、PP樹脂の添加剤(酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤など)に含まれるアミン系などの窒素含有成分が、分解時にボトルから溶出したと考えられる。一方、PFAボトルは添加剤不使用あるいは溶出しにくい添加剤を使用していることが多いため、操作ブランクの吸光度が小さかったと考えられる。

また、PFAボトル及びPPボトルはオートクレーブによる高压加熱処理に耐えることができず変形した。試料の漏れは確認できなかったが、耐圧仕様の製品を使用すべきであった。

表4 PFAボトルとPPボトルの操作ブランク

	吸光度	吸光度 平均	変動係数
PFAボトル	0.0064	0.0046	0.23
	0.0041		
	0.0037		
	0.0042		
PPボトル	0.1766	0.2166	0.11
	0.2256		
	0.2226		
	0.2417		

4. 分解瓶の検討2

いずれのPFAジャーも、高压加熱処理後に容器の変形や試料の漏れは見られなかった。操作ブランクと添加回収試験の結果を表5に示す。両PFAジャーの操作ブランクは、PFAボトルと同様に吸光度は小さかった。また添加回収率は94%、100%と良好な結果であり、ガラス製分解瓶の添加回収率（93%）と同程度であった。

実試料として、「馬込川白羽橋」と「水窪川平和」で採水した河川水を測定した結果を表6に示す。両試料とも吸光度はガラス製分解瓶の方が大きい、河川濃度としてはPFAジャーの方が高い値であった（n=1のため、誤差の可能性も考えられる）。表6より、試料の吸光度はそれぞれの容器で0.003程度の差であるのに対して、操作ブランクの吸光度の差が0.015と乖離しているため、このような吸光度と河川濃度で逆転現象が見られた。

表5 PFAジャーとガラス製分解瓶の操作ブランクと添加回収試験結果

試料内容	操作ブランク 吸光度	添加試料 吸光度	測定濃度 ($\mu\text{g}/25\text{mL}$)	添加回収率 (%)	
PFAジャー ^{※1,2}	サビレックス	0.0041	0.1704	18.9	94.7
	アズワン	0.0041	0.1795	20.0	100.0
ガラス製分解瓶 ^{※2}		0.0177	0.1815	18.6	93.2

※1 PFAジャーの操作ブランクと添加試料の測定は別日に実施
 ※2 操作ブランク、添加試料測定：ガラス製分解瓶はn=2、PFAジャーはn=1

表6 実試料の測定結果

試料名	分解瓶	試料 吸光度	操作ブランク 吸光度	操作ブランク 差し引き 吸光度	測定濃度 ($\mu\text{g}/25\text{mL}$)	河川濃度 (mg/L)
馬込川 白羽橋	PFAジャー (サビレックス)	0.2233	0.0041 [*]	0.2192	24.89	2.9
	ガラス製分解瓶	0.2258	0.0195	0.2063	23.41	2.8
水窪川 平和	PFAジャー (アズワン)	0.0331	0.0041 [*]	0.0290	3.02	0.14
	ガラス製分解瓶	0.0369	0.0195	0.0174	1.69	0.08

※PFAジャーの操作ブランクは表5の値を使用した

【まとめ】

操作ブランクのばらつき対策として、ガラス製分解瓶の事前水洗や塩酸洗浄による有効性は確認できなかったが、測定時に添加する塩酸濃度は、1+16よりも1+15の方がより効果的であることが分かった。また、PFAジャーはガラス製分解瓶に比べて操作ブランクの吸光度が小さく、添加回収率が良好であることが確認できた。

課題であった操作ブランクのばらつきの原因としては、ガラス由来のシリカ粒子などが吸光度に影響を与えていると考えられた。このことから、対策の一つとして、分解瓶にPFAジャーを使用することが挙げられる。

今後、添加塩酸濃度を濃くした場合での検討や、PFAジャーの操作ブランク吸光度のばらつき確認、ガラス製分解瓶とPFAジャーでの吸光度と測定濃度の逆転現象の原因の検討をしていく必要がある。

【参考文献】

- 1) 久下芳：環境水中のリン・窒素の分析．環境技術，12, 52-55(1983)
- 2) 濱脇亮次, 小田新一郎, 後田俊直：ナフチルエチレンジアミン吸光度法による海水試料の全窒素測定法．広島県立総合技術研究所保健環境センター研究報告，27, 29-34(2019)

浜松市保健環境研究所年報

第 3 3 号

令和 5 年 8 月発行

編集発行

浜松市保健環境研究所

〒435-8642 静岡県浜松市東区上西町939-2

TEL 053-411-1311

FAX 053-411-1313

E-mail hokanken@city.hamamatsu.shizuoka.jp
