

目 次

(報 文)

- 河北潟における難分解性有機物に関する実態調査(最終報) 安田能生弘ほか ... (1 - 6)
植物を用いた汚染土壌の修復に関する研究(その2) 岡田真規子ほか ... (7 - 13)

(短 報)

- アレルギー物質を原材料として含む加工食品からのDNA検出法に関する検討(第2報)
..... 福井 優子ほか ... (14 - 19)
県内産農産物に使用される農薬の分析法の確立に関する研究(第2報)
..... 水口 竜人ほか ... (20 - 25)
LC-MS/MSを用いた農産物中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価について(第1報)
..... 水口 竜人ほか ... (26 - 44)
HPLC及びLC-MSによる農産物中のジノテフラン分析法の妥当性評価について
..... 金戸 恵子ほか ... (45 - 48)

(資 料)

- 2007～2014年に石川県で分離された腸管出血性大腸菌について
— O157の発生状況及び細菌学的性状 — 北川恵美子ほか ... (49 - 53)
石川県におけるインフルエンザの流行状況
—2014/2015シーズン— 児玉 洋江ほか ... (54 - 58)
石川県で検出されたノロウイルスの遺伝子型
—2014/2015シーズン— 成相 絵里ほか ... (59 - 61)
農産物中の残留農薬実態調査(2011年度～2014年度) 萩原 明香ほか ... (62 - 72)
フィルターパック法による乾性沈着調査について(その4)
—平成17年度～26年度の乾性沈着成分濃度— 宮田 朋子ほか ... (73 - 82)
新指標による石川県内で観測された光化学オキシダント濃度の長期的推移の評価
..... 橋場 久雄ほか ... (83 - 87)
石川県倉ヶ岳山頂直下の大畠池における酸性雨陸水モニタリング調査
—平成15年から平成24年のまとめ— 川畑 陵介ほか ... (88 - 92)
水質試料中アクリル酸分析法の改良について 寺口 敦ほか ... (93 - 97)
石川県におけるフォールアウト調査(平成26年度) 東海林寛史ほか ... (98 - 100)
志賀原子力発電所30km圏内における環境試料中放射能濃度の現状把握(第1報)
..... 東海林寛史ほか ... (101 - 104)
熱ルミネセンス線量計を用いた積算線量測定に係る留意点について
..... 小浦 利弘ほか ... (105 - 108)
長尺濾紙からの放射性セシウム検出について 小浦 利弘ほか ... (109 - 113)

〔報 文〕

河北潟における難分解性有機物に関する実態調査（最終報）

石川県保健環境センター 環境科学部 安田 能生弘・古澤 佑一・川畑 陵介
石川県南加賀保健福祉センター 牧野 雅英・亀井 とし
谷村 睦美

〔和文要旨〕

湖沼における化学的酸素要求量漸増の一因として難分解性有機物の影響が指摘されている。そこで、本調査では難分解性有機物の評価手法を検討し、河北潟及びその流入河川の計 7 地点において難分解性有機物の動態に関する実態調査を行った。その結果、河北潟及びその流域河川においては溶存有機炭素 (DOC) に占める難分解性 DOC の比率が高く、季節や地点間でその差はほとんどなかった。また、波長 260nm の吸光度と DOC との比から DOC はほとんどが土壌由来と考えられた。一方、懸濁有機炭素 (POC) に占める難分解性 POC の比率は全体的に低かった。また、浮遊物質と難分解性 POC の相関が高く、クロロフィル a と易分解性 POC の相関が高いことから、難分解性 POC は土壌由来、易分解性 POC は内部生産由来と考えられた。

キーワード：河北潟，湖沼，難分解性有機物

1 はじめに

石川県の河北潟，木場潟及び柴山潟の 3 湖沼では様々な水質保全対策がなされているにもかかわらず，未だに化学的酸素要求量 (COD) の環境基準が達成されていない¹⁾。一方，全国の湖沼 COD 環境基準の達成率も平成 25 年度で 55.1% と河川の 92.0%，海域の 77.3% と比べると低い²⁾。琵琶湖などでは生物化学的酸素要求量 (BOD) が改善傾向であるものの COD が漸増しており，COD と BOD の長期トレンドに乖離が見られ，その一因として，生物による分解を受けにくい難分解性有機物の存在が指摘されている^{3), 4)}。また，筆者らは浮葉植物のヒシによる水質浄化の研究を通して，浄化できない難分解性と思われる溶存態物質の存在を指摘してきた⁵⁾。そこで，難分解性有機物の評価手法を検討し，河北潟及びその流域における難分解性有機物の実態把握を目的とし

て，平成 24 年度から 26 年度の 3 か年計画で河北潟の実態調査を実施してきた。本報ではこれまでに実施した調査結果のまとめを報告する。

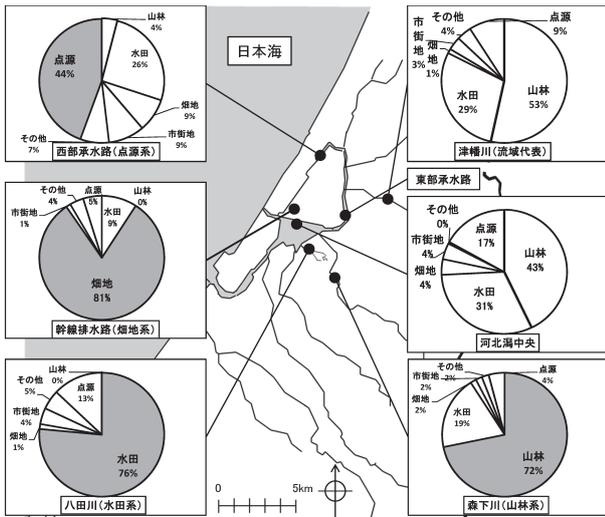
2 方 法

2・1 調査地点

既報^{6), 7)}で報告したように，平成 24 年度は潟 1 地点及び流入河川 4 地点の計 5 地点で，平成 25 年度は潟 1 地点及び流入河川 6 地点の計 7 地点で，年 4 回 (5 月，8 月，11 月及び 2 月)，難分解性有機物の実態調査を行った。調査地点は，図 1 に示すとおり，河北潟の河北潟中央，過去の調査^{8), 9)}から最も COD 負荷が大きく，発生源の負荷割合でも流域を代表する (流域代表) 津幡川の住ノ江橋，山林からの負荷割合が高い (山林系) 森下川の森本大橋，水田からの負荷割合が高い (水田系) 八田川の金沢競馬場横及び点源からの負荷割合が高い (点源系) 西

Investigation of the Behavior of Refractory Organic Matter in Kahokugata Lagoon (Final Report).
by YASUDA Nobuhiro, FURUSAWA Yuichi, KAWABATA Ryosuke, MAKINO Masahide and
KAMEI Toshi (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health
and Environmental Science), TANIMURA Mutsumi (Ishikawa Prefectural Minami Kaga Health and
Human Service Center)

Key words : Kahokugata Lagoon, Lakes, Refractory Organic Matter



(河川COD負荷割合は平成16年度第2回河北潟水質汚濁負荷量調査検討会資料から引用)

図1 調査(採水)地点及び河川COD負荷割合

部承水路のかほく市湖北地内(河北郡内灘町との境界付近)の5地点に加え、平成25年度は、潟北部の河川や下水処理水が合流して潟へ流入する手前の東部承水路の湖南大橋及び畑地からの負荷割合が高い(畑地系)河北潟干拓地中央幹線排水路(幹線排水路)の内灘小橋を加

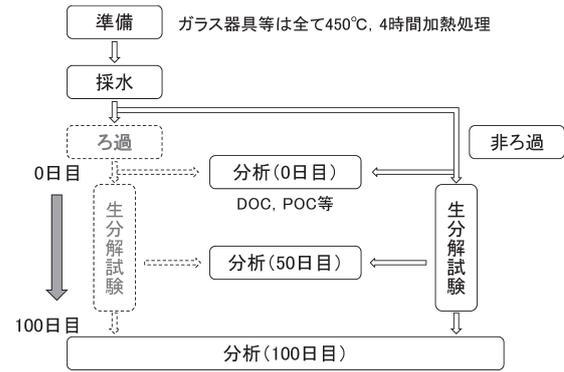


図2 分析フロー

えた7地点とした。

また、平成26年度は6月に、負荷源別の調査として河北潟流域において、山林の沢水、並びに水田、畑、し尿処理場及び下水処理場の排水水について調査した。

2・2 試料採取及び分析方法

準備から生分解試験までのフローを図2に示す。生分解性試験の条件は暗所、20℃、100日間、回転振とうまたはマグネチックスターラーでの攪拌とした。また、試料採取及び前処理方法は既報⁶⁾で述べたとおりとし、各項目の分析方法は表1に示す。これらは原則として日本

表1 各項目の分析方法

分析項目	分析 方 法
水温	JIS K0102 7.2 水温(ベッテンコーヘル水温計)
気温	JIS K0102 7.1 気温(ガラス棒状温度計)
透視度	JIS K0102 9 透視度(30cm透視度計)
pH	JIS K0102 12.1 ガラス電極法(pHメーター: HORIBA F-54, 以下UVで同じ)
電気伝導率(EC)	JIS K0102 13 電気伝導率(電気伝導率計: HORIBA DS-52)
浮遊物質(SS)	ろ紙にガラス繊維ろ紙(Whatman GF/F孔径0.7μm)を用い、昭和46年環境庁告示第59号付表9に準じて測定
溶存酸素量(DO)	JIS K0102 32.1 よう素滴定法
化学的酸素要求量(COD)	JIS K0102 19 100℃における過マンガン酸カリウム酸素消費量(COD _{Mn})
溶存COD(D-COD)	サンプルをガラス繊維ろ紙(Whatman GF/F)でろ過後のろ液(以下単に“ろ液”と言う)のCODを測定
懸濁COD(P-COD)	= COD - D-COD
生物化学的酸素要求量(BOD)	JIS K0102 21 生物化学的酸素要求量(BOD)
全有機炭素(TOC)	= DOC + POC
溶存有機炭素(DOC)	ろ液をJIS K0102 22.2 燃焼酸化-赤外線方式TOC自動計測法により測定(TOC計: Shimadzu TOC-V)
懸濁有機炭素(POC)	SS測定後のろ紙を、炭素・窒素同時定量装置(Yanaco CNコーダー MT-700Mark II)により測定
波長260nmにおける吸光度(UV)	ろ液を塩酸(1+1)でpH2に調整後、波長260nmの吸光度を測定(吸光度計: HITACHI U-2900, 以下クロフィルで同じ)
亜硝酸性窒素(NO ₂ -N)	JIS K0102 43.1.3 流れ分析法(JIS K0170-2 6.3.5 塩酸酸性ナフチルエチレンジアミン発色CFA法(連続流れ分析装置: BLTEC QuAAtro 2-HR, 以下、溶存りんまで同じ))
硝酸性窒素(NO ₃ -N)	JIS K0102 43.2.6 流れ分析法(JIS K0170-2 7.3.5 カドミウムカラム還元・塩酸酸性ナフチルエチレンジアミン発色CFA法)
アンモニア性窒素(NH ₄ -N)	JIS K0102 42.6 流れ分析法(JIS K0170-1 6.5 フェノールによるインドフェノール青発色CFA法)
全有機性窒素(Or-N)	= T-N - (NO ₂ -N + NO ₃ -N + NH ₄ -N)
全窒素(T-N)	JIS K0102 45.6 流れ分析法(JIS K0170-3 6.3.5 ベルオキシ二硫酸カリウム分解・カドミウムカラム還元吸光度CFA法)
溶存窒素(D-N)	ろ液のT-Nを測定
りん酸態りん(PO ₄ -P)	JIS K0102 46.1.4 流れ分析法(JIS K0170-4 6.3.4 モリブデン青発色CFA法)
全りん(T-P)	JIS K0102 46.3.4 流れ分析法(JIS K0170-4 7.3.5 酸分解前処理モリブデン青発色CFA法)
溶存りん(D-P)	ろ液のT-Pを測定
クロロフィルa(Chl a), クロロフィルb(Chl b), クロロフィルc(Chl c)	セルロース混合エステルメンブレン(MF-ミリポア, 孔径0.45μm)でろ過後、ろ紙を90%アセトン10mL中でスターラー攪拌30分、超音波処理5分、4℃抽出2時間、遠心分離(遠心加速度RCFmax=13,600×g, 30分)し、上澄みを上水試験方法(2011)IV-2.25に準じて測定

注) JIS: 日本工業規格

工業規格 K0102, 上水試験方法等に準拠している。

3 結果と考察

3・1 負荷源別溶存有機炭素・懸濁有機炭素

既報^{6),7)}では、生分解性試験前にとろ過をしないサンプル(非ろ過サンプル)とろ過をしたサンプルとで溶存有機炭素(DOC)を比較すると非ろ過サンプルの方が難分解性DOCが低くなることを示した。後に詳述する平成26年度の調査でも同様の結果が得られているが、非ろ過サンプルの方がより実フィールドに近いと考えられるので、本報では非ろ過サンプルの分析結果について述べることにした。

図3に潟及び流入河川並びに負荷源のDOCを示す。潟及び流入河川については既報⁷⁾で報告した平成25年度調査分、並びに負荷源は平成26年度6月の調査分であり、後述する図4においても同様である。負荷源別のDOC濃度は、DOC及び難分解性DOCともに、河北潟の5月採水分に比べて、山林、畑で低く、下水処理場、水田で高かった。DOCに占める難分解性DOCの比率については、河北潟及び流入河川の5月採水分に比べ、水田で低く、畑、し尿処理場でやや高い結果であった。

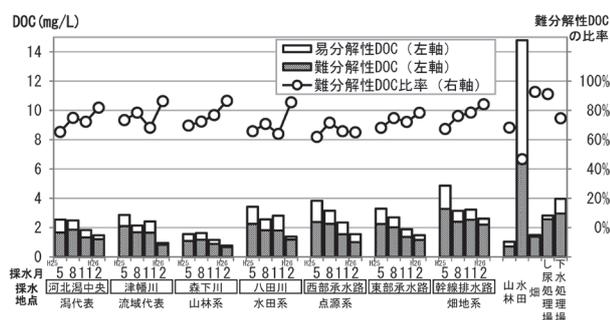


図3 潟及び流入河川並びに負荷源のDOC

図4に潟及び流入河川並びに負荷源の懸濁有機炭素(POC)を示す。負荷源別のPOC濃度は、POC及び難分解性POCともに、河北潟の5月採水分に比べて、山林、畑で低く、水田で高かった。し尿処理場、下水処理場では、POC濃度は潟の半分程度であったが、難分解性POCは高かった。

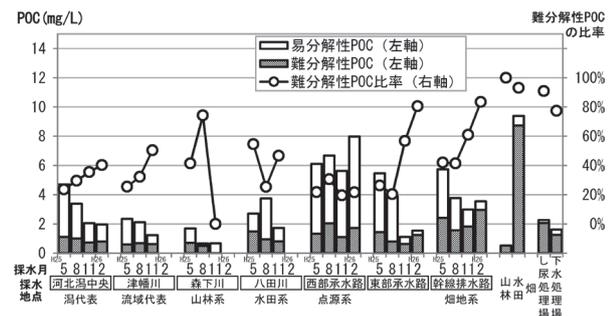


図4 潟及び流入河川並びに負荷源のPOC

山林系の森下川ではDOC, POC共に低く、このことは山林の沢水でDOC, POC共に低いことと良く一致する。畑地系の幹線排水路ではDOC, POC共に高いが、逆に畑の排水はDOC, POC共に低い。これは、調査の5日前から3日前にかけて石川県かほくで79mmの降雨があり¹⁰⁾、排水を採取した畑がスイカ畑で水はけが良く、蓄積していたDOCやPOC成分のほとんどが洗い流されたため濃度が低かったと考えられた。なお、同じ河北潟干拓地で生産される加賀レンコンなどは泥深い畑で栽培されているため、DOC, POCが水田並みの濃度で排出されることも想定され、栽培の品目によって畑地系負荷濃度に幅があると考えられた。水田系の八田川では河北潟に比べやや高い程度であるが、水田の排水水については、DOC, POC共に非常に高い。これは、今回の水田の排水水の採取が、中干しのために今まで湛えていた水全量を排出していた時で、排水水に水田の底質が多量に含まれていたためと考えられた。下水処理場及びし尿処理場では易分解性成分は生物処理により分解されるため、DOC, POC共に難分解性成分の占める割合が高いものと思われた。今回の負荷源別調査は6月の1回だけであったが、降雨時や年間を通した調査、栽培品目ごとの畑の調査が必要と考えられる。

3・2 吸光度：DOC比

波長260nmの吸光度(UV)とDOCの比は水塊によって異なり、土壌由来有機物のUV:DOC比は23-58 (abs/cm)/(g/L)、内部生産由来のUV:DOC比は12 (abs/cm)/(g/L)程度と報告されている^{3),11)-13)}。そこで、これまで調査したサンプルについて生分解試験前(0日目)のUV:DOC比を図5に示す。西部承水路を除く河北潟とその流入河川については、平成25年度の11月の森下川が60 (abs/cm)/(g/L)とやや高めだが、それ以外は土壌由来有機物のUV:DOC比と同等であった。西部承水路については19-27 (abs/cm)/(g/L)と河北潟やその他の流入河川と比べてやや低かった。これは、図6に示すとおり、西部承水路では年間を通してクロロフィルa濃度が高く、内部生産の影響を受けているためと考えられた。

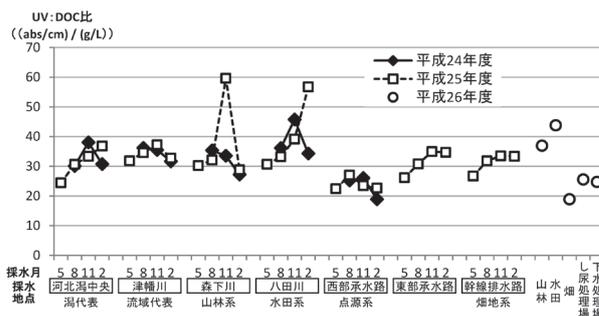


図5 潟及び流入河川並びに負荷源のUV:DOC比

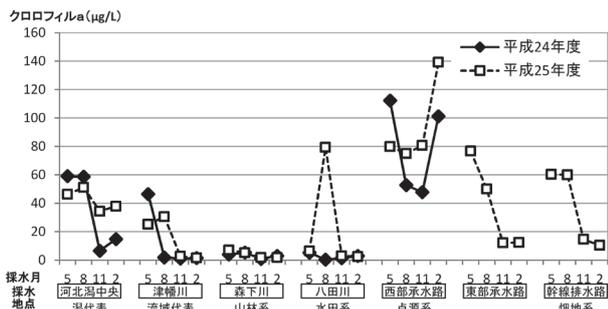


図6 滬及び流入河川並びに負荷源のクロロフィル a

負荷源別のUV : DOC比は、19-44 (abs/cm)/(g/L)であり、畑<下水処理場、し尿処理場<山林<水田の順で高くなった。

3・3 各項目間の相関

DOCに占める難分解性DOCの割合やUV : DOC比で

は、河北滬とその流入河川とで、大きな違いは見いだせなかった。そこで、各項目間の相関を調べるため、平成25年度の河北滬とその流域河川の各データについて、それぞれの相関係数を表2に示す。なお、検出下限値未満の数値は0とし、透視度の検出上限値(30)以上の数値は31として計算した。表2では相関係数の絶対値が0.84以上(決定係数R²が0.7以上)の相関性を示したものを灰色で強調した。

DOCについてみると、難分解性DOCとの相関係数が最も高いのがDOC(0.98)、次いでD-COD(0.92)であった。易分解性DOCについても同様で、表2には示していないが、難分解性DOCと易分解性DOCとの相関係数も0.83と比較的高かった。次いで難分解性DOCとの相関が高いのがUV(0.89)であった。参考までに図7に難分解性DOCと生分解試験0日目及び100日目のUVとの関係のグラフを示す。3・2で述べたとおりUV :

表2 分析した項目間の相関係数

項目	水温	気温	透視度	pH	EC	SS	DO	COD	D-COD	P-COD	BOD	TOC	DOC	POC	UV	UV/DOC	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NH ₄ -N	Or-N	T-N	D-N	PO ₄ -P	T-P	D-P	Chl a	Chl b	Chl c	
気温	0.98																												
透視度	0.08	0.11																											
pH	0.37	0.37	-0.19																										
EC	-0.22	-0.21	-0.74	-0.23																									
SS	-0.20	-0.23	-0.87	-0.24	0.84																								
DO	-0.46	-0.41	0.09	0.51	-0.28	-0.32																							
COD	0.18	0.14	-0.68	0.34	0.57	0.51	-0.22																						
D-COD	0.40	0.33	-0.26	-0.16	0.41	0.38	-0.73	0.66																					
P-COD	0.00	-0.02	-0.72	0.53	0.49	0.43	0.15	0.90	0.26																				
BOD	0.38	0.34	-0.41	0.61	0.20	0.13	0.02	0.81	0.45	0.77																			
TOC	0.35	0.29	-0.67	0.42	0.49	0.47	-0.25	0.97	0.64	0.86	0.87																		
DOC	0.46	0.39	-0.42	-0.02	0.47	0.44	-0.71	0.79	0.94	0.47	0.57	0.80																	
POC	0.25	0.22	-0.69	0.57	0.44	0.42	-0.02	0.93	0.44	0.93	0.89	0.97	0.62																
UV	0.44	0.36	-0.22	-0.34	0.39	0.39	-0.86	0.48	0.84	0.12	0.21	0.49	0.86	0.27															
UV/DOC	-0.18	-0.18	0.43	-0.48	-0.26	-0.22	-0.07	-0.61	-0.31	-0.60	-0.62	-0.64	-0.41	-0.66	0.07														
NO ₃ -N	-0.29	-0.30	-0.64	-0.40	0.83	0.83	-0.28	0.33	0.23	0.29	-0.06	0.26	0.29	0.22	0.29	-0.14													
NO ₂ -N	-0.49	-0.51	-0.38	-0.59	0.55	0.65	-0.12	-0.20	-0.16	-0.16	-0.47	-0.24	-0.15	-0.26	0.03	0.23	0.71												
NH ₄ -N	-0.35	-0.37	-0.20	-0.67	0.57	0.58	-0.49	0.08	0.37	-0.11	-0.35	-0.04	0.26	-0.16	0.41	0.16	0.62	0.62											
Or-N	0.03	-0.01	-0.79	0.25	0.64	0.64	-0.12	0.89	0.48	0.86	0.74	0.89	0.64	0.89	0.35	-0.56	0.48	0.05	0.08										
T-N	-0.37	-0.40	-0.75	-0.36	0.83	0.91	-0.23	0.38	0.22	0.36	0.04	0.33	0.30	0.31	0.28	-0.14	0.87	0.81	0.62	0.61									
D-N	-0.50	-0.53	-0.45	-0.63	0.66	0.75	-0.26	0.00	0.07	-0.05	-0.38	-0.08	0.06	-0.13	0.21	0.16	0.79	0.95	0.77	0.19	0.88								
PO ₄ -P	-0.25	-0.25	-0.29	-0.62	0.57	0.65	-0.43	0.00	0.23	-0.14	-0.39	-0.06	0.17	-0.16	0.43	0.27	0.64	0.72	0.85	0.08	0.67	0.80							
T-P	-0.16	-0.17	-0.69	-0.36	0.86	0.88	-0.45	0.59	0.60	0.41	0.18	0.51	0.61	0.41	0.61	-0.17	0.77	0.48	0.70	0.63	0.80	0.66	0.74						
D-P	-0.06	-0.11	0.06	-0.35	0.09	0.14	-0.41	0.18	0.50	-0.07	-0.03	0.07	0.38	-0.08	0.41	0.03	0.06	-0.02	0.48	0.02	0.05	0.18	0.32	0.38					
クロロフィル a	0.23	0.23	-0.51	0.68	0.26	0.15	0.23	0.76	0.19	0.86	0.91	0.80	0.36	0.90	0.03	-0.58	0.02	-0.39	-0.43	0.76	0.10	-0.34	-0.37	0.16	-0.21				
クロロフィル b	0.49	0.53	-0.26	0.44	0.18	0.06	-0.06	0.57	0.31	0.55	0.81	0.67	0.41	0.70	0.21	-0.40	-0.04	-0.40	-0.35	0.56	0.00	-0.39	-0.26	0.15	-0.25	0.81			
クロロフィル c	-0.08	-0.09	-0.57	0.61	0.39	0.25	0.38	0.70	0.04	0.87	0.73	0.68	0.21	0.80	-0.09	-0.50	0.14	-0.16	-0.28	0.73	0.26	-0.11	-0.22	0.24	-0.09	0.88	0.52		
難分解性TOC	0.27	0.23	-0.72	-0.04	0.72	0.76	-0.58	0.80	0.77	0.58	0.49	0.80	0.87	0.67	0.73	-0.42	0.58	0.16	0.43	0.75	0.60	0.34	0.41	0.83	0.26	0.39	0.40	0.29	
難分解性DOC	0.50	0.44	-0.45	-0.08	0.51	0.49	-0.77	0.72	0.92	0.39	0.49	0.74	0.98	0.55	0.89	-0.35	0.36	-0.06	0.29	0.59	0.34	0.13	0.23	0.63	0.33	0.30	0.39	0.13	
難分解性POC	0.02	0.00	-0.84	0.00	0.78	0.86	-0.33	0.73	0.51	0.64	0.40	0.72	0.63	0.67	0.48	-0.41	0.67	0.32	0.47	0.75	0.72	0.46	0.50	0.85	0.16	0.41	0.34	0.37	
易分解性TOC	0.33	0.28	-0.50	0.63	0.25	0.19	0.01	0.88	0.44	0.87	0.94	0.93	0.60	0.96	0.24	-0.65	0.01	-0.45	-0.32	0.81	0.10	-0.33	-0.34	0.21	-0.07	0.90	0.71	0.79	
易分解性DOC	0.34	0.25	-0.34	0.08	0.34	0.30	-0.53	0.83	0.87	0.55	0.65	0.82	0.93	0.67	0.71	-0.49	0.14	-0.30	0.17	0.64	0.18	-0.07	0.06	0.50	0.43	0.44	0.39	0.34	
易分解性POC	0.30	0.27	-0.50	0.70	0.21	0.16	0.11	0.83	0.32	0.87	0.93	0.89	0.49	0.95	0.13	-0.64	-0.02	-0.45	-0.40	0.78	0.08	-0.36	-0.40	0.14	-0.16	0.93	0.72	0.83	

注) 表中、灰色()の部分は相関係数の絶対値が0.84以上(決定係数R²が0.7以上)のものを示す

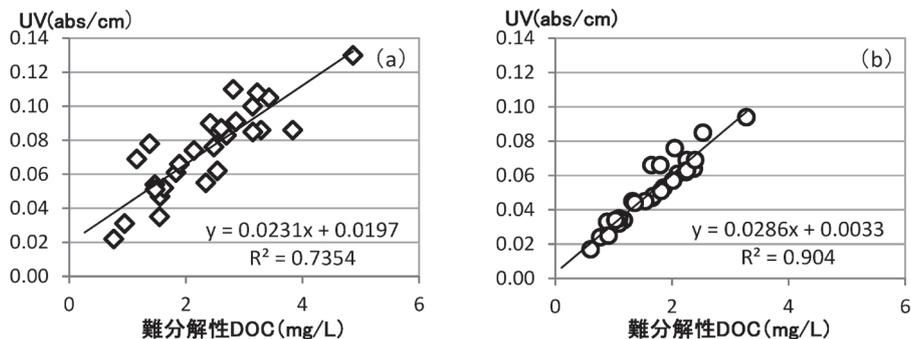


図7 平成25年度サンプルの0日目(a)及び100日目(b)のUVと難分解性DOCの関係

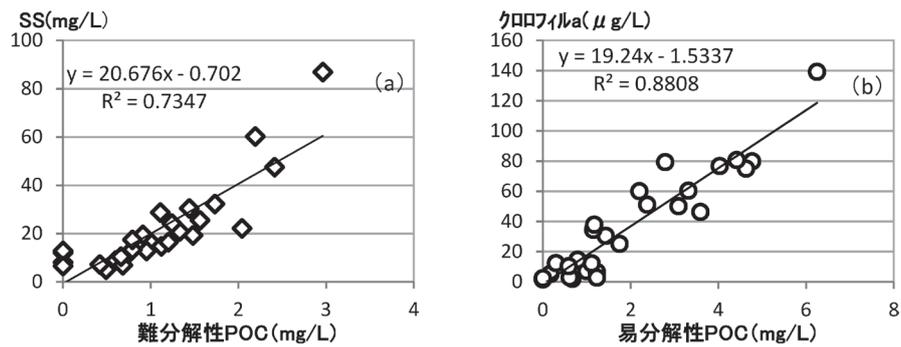


図8 平成25年度サンプルの難分解性POCとSS (a), 易分解性POCとクロロフィルa (b) の関係

DOC比についても0日目でも若干内部生産の影響があると思われるものの余り差がなく、高い相関性を示した。また、難分解性DOCである100日目のDOCについてみれば、UVとさらに高い相関を示し、難分解性DOCのUVに関する成分は河北潟とその流入河川とでほとんど違いがないと考えられた。

POCについてみると、難分解性POCと最も相関係数が高い項目はSS (0.86) で、次いでT-P (0.85) であった。T-PとSSとの相関係数も0.88と高いが、POCとSSとの相関係数は0.42と低いことから、難分解性POCやT-PはSS分のうちでも比重の大きい土壌成分と相関が高いものと示唆される。一方、易分解性POCと最も相関性の高い項目はPOC (0.95) であった。これは、図4で示したとおり、POCに占める易分解性POCの比率が高いためである。次に相関が高いのがクロロフィルa及びBOD (いずれも0.93) であった。このことは、易分解性POCは植物プランクトン由来、言い換えれば内部生産由来であり、かつ、BODの主成分であると考えられた。参考までに、図8に「難分解性POCとSS」及び「易分解性POCとクロロフィルa」の関係を示す。

3・4 内部生産と降水量の関連

これまで述べてきたとおり、河北潟及びその流入河川の水質に大きな違いは見られなかった。その理由の一つとして、既報⁷⁾で述べたように、河北潟の水の滞留時間が約12日¹⁴⁾と琵琶湖の5.5年¹⁵⁾や霞ヶ浦の約200日¹⁶⁾と比べて短いためと考えられる。これだけ滞留日数が短いと降水量が増えればそれに比例してさらに滞留時間が短

くなる。一方、内部生産は植物プランクトンの増殖によるため、滞留時間が短いほど少なくなると考えられた。従って、植物プランクトン量の指標であるクロロフィルa濃度と降水量に逆相関が見られるのではないかと推測される。しかし、これまでの公共用水域における水質測定結果にはクロロフィルaのデータの蓄積がないので、表2でクロロフィルaと比較的相関性の高い(0.76)CODで代用し、特に梅雨時期で降水が多く、気温が上昇して内部生産も活発であると考えられる7月分の過去の河北潟中央における測定結果を石川県の公共用水域水質測定結果^{1),17)}より抽出し、その採水前1週間の石川県かほくにおける降水量データ¹⁰⁾との関係を調べてみた(図9)。同一採水日の上下流地点のデータからCOD値がはずれていると思われる平成21年のデータを除くと、明瞭な逆相関を示した。このことから、降水量が少ない、すなわち、滞留時間が長くなる時期ほど内部生産が増え、CODの上昇につながっていると考えられた。

4 まとめ

河北潟及びその流域河川においてはDOCに占める難分解性DOCの比率が高く、季節や地点間でその差はほとんどなかった。また、UV:DOC比からDOCはほとんどが土壌由来と考えられた。一方、POCに占める難分解性POCの比率は全体的に低かった。また、難分解性POCとSSの相関が高く、易分解性POCとクロロフィルaの相関が高いことから、難分解性POCは土壌由来、易分解性POCは内部生産由来と考えられた。

以上を踏まえ、今後の河北潟浄化方針としては、DOCの低減については、DOCに占める難分解性DOCの比率が高いため、生物学的処理では困難であり、オゾン処理等の物理化学的処理が有効¹⁸⁾であると考えられた。POCの低減については、POCに占める難分解性POCの比率は低く、残る易分解性POCのほとんどが内部生産由来と考えられ、内部生産を低減させることが水質浄化に重要であると考えられた。

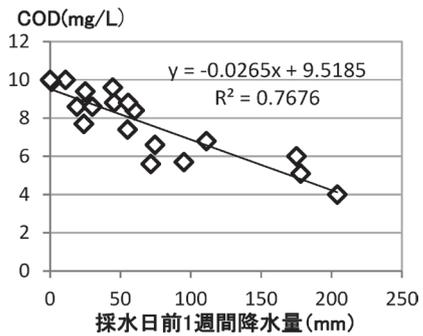


図9 7月の河北潟中央のCODと採水前1週間降水量との関係

本調査を始めるに際し、国立環境研究所地域環境研究

センター 今井章雄センター長にご助言をいただきましたことを深謝します。

文 献

- 1) 石川県：平成25年度公共用水域及び地下水の水質測定結果報告書（2015）
- 2) 環境省水・大気環境局：平成25年度公共用水域水質測定結果（平成26年12月）＜正誤表反映版＞（2014）
- 3) 今井章雄，松重一夫：湖沼において増大する難分解性有機物の発生原因と影響評価に関する研究，国立環境研究所特別研究報告SR-36-2001（2001）
- 4) 岡本高弘，佐藤祐一，早川和秀，古角恵美：難分解性有機物を含めた有機物による琵琶湖における水質汚濁メカニズムについて，琵琶湖環境科学研究センター研究報告書，**5**，25-35（2010）
- 5) 倉本早苗，柿澤隆一，亀井とし，玉井徹，小西秀則：浮葉植物による水質浄化と植栽・利用に関する研究（第2報），石川県保健環境センター研究報告書，**48**，8-13（2011）
- 6) 安田能生弘，牧野雅英，谷村睦美，亀井とし：河北潟における難分解性有機物に関する実態調査（中間報告），石川県保健環境センター研究報告書，**50**，38-41（2014）
- 7) 安田能生弘，川畑陵介，牧野雅英，谷村睦美，亀井とし：河北潟における難分解性有機物に関する実態調査（第2報），石川県保健環境センター研究報告書，**51**，34-38（2015）
- 8) 石川県環境安全部：平成16年度第2回河北潟水質汚濁負荷量調査検討会資料（2005）
- 9) 石川県環境安全部：河北潟水質保全対策検討調査報告書（2007）
- 10) 気象庁：過去の気象データ・ダウンロード CSV データ（<http://www.data.jma.go.jp/gmd/risk/obsdl/index.php>）（2015/10/28参照）
- 11) Zumstein, J. and Buffle, J. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in a eutrophic lake, *Wat. Res.*, **23**, 229-239. (1989)
- 12) FUKUSHIMA, Takehiko, PARK, Je-chul, IMAI, Akio. and MATSUSHIGE, Kazuo, Dissolved organic carbon in a eutrophic lake; dynamics, biodegradability and origin, *Aquatic Sciences*, **58**, 139-157. (1996)
- 13) 福島武彦，今井章雄，松重一夫，井上隆信，小澤秀明：湖水溶存有機物の紫外部吸光度：DOC比の特性とその水質管理への利用，水環境学会誌，**20**，397-403（1997）
- 14) 石川県環境部：「美しい水環境を次世代に…」～取り戻そう清らかな水～（2008）
- 15) 滋賀県：琵琶湖ハンドブック（初版）38-39（2007）
- 16) 茨城県霞ヶ浦環境科学センター：ホームページ・ファイル 霞ヶ浦への招待，ファイル 5（http://www.kasumigaura.pref.ibaraki.jp/04_kenkyu/introduction/documents/05.pdf）（2013改訂，2015/11/27参照）
- 17) 石川県：平成7年度～平成24年度公共用水域及び地下水の水質測定結果報告書（1995～2014）
- 18) 小西秀則，北井博，安田能生弘，本田和子：オゾン・紫外線を用いた河北潟湖水の物理化学的処理の検討，石川県保健環境センター研究報告書，**38**，112-115（2001）

〔報 文〕

植物を用いた汚染土壌の修復に関する研究（その2）

石川県保健環境センター 環境科学部 岡田 真規子・宮川 茂樹・深山 敏明
石川県環境部水環境創造課 井上 和幸

〔和文要旨〕

当センターでは、平成21年度よりファイトレメディエーションの手法を用いて鉛又はひ素による汚染土壌の、植物による土壌修復効果の確認調査を実施してきた。しかし植物による土壌からの鉛又はひ素の収奪量は少なかった。ヒマワリによる土壌からの鉛収奪量を増加させるために模擬汚染土壌に窒素肥料及び土壌改良材として有機酸を添加して栽培した結果、窒素肥料添加では添加する窒素肥料の組成により鉛収奪量が異なり、窒素肥料を初回のみとして同一土壌で3回の繰り返し栽培をおこなった合計では、酢酸イオン添加量が最も多くなる酢酸アンモニウム添加の場合の鉛収奪量が多かった。窒素添加量は、土壌鉛濃度100mg/kg以上では土壌150gにつき0.2mgより2mgの方が鉛収奪量は多かった。有機酸である酢酸、クエン酸、アスコルビン酸の添加による鉛収奪量は、土壌150gにつきクエン酸3.8mgの添加の場合が最も高かった。鉛汚染土壌への窒素肥料及び土壌改良材としての有機酸の添加はヒマワリの土壌からの鉛収奪量を上げるのに有効であることがわかった。

キーワード：鉛，窒素肥料，有機酸

1 はじめに

当センターでは、平成21年度から3か年で『植物を用いた汚染土壌の修復に関する研究』を実施し、土壌汚染に係る有害物質のうち、汚染事例が比較的多い鉛又はひ素¹⁾の集積植物から、石川県の気候、土壌等の栽培に適した植物を選定し、ファイトレメディエーションの手法²⁾を用いて植物による土壌修復の効果を確認した。植物の生育試験を行う模擬汚染土壌は赤玉土：腐葉土：鹿沼土が6：3：1の混合土（以下、混合土）、播種植物は文献等より数種を選択して、混合土で鉛は1000mg/kg、ひ素は100mg/kgとなる模擬汚染土壌を調製して生育調査を行った。鉛はヒマワリ（品種：巨大輪咲ロシア（以下、ヒマワリ①））、ひ素はライムギ（品種：ウインターグロウ（以下、ライムギ））を選定し、部位別生育試験

をおこなった。部位別生育試験の結果、ヒマワリ、ライムギともに本葉が生える手前で汚染物質の3分の2以上が集積することが判明した³⁾。しかし、模擬汚染土壌からの集積濃度がヒマワリ①は鉛が10mg/kg、ライムギではひ素が4.3mg/kgと少ないことから、同一模擬汚染土壌での繰り返し栽培による効果、窒素肥料及び有機酸を添加することにより集積濃度を向上させる効果に関する検討を行ったので報告する。

2 材料と方法

2・1 標準液及び試薬

標準液は、窒素は排水試験用、リンは水質試験用、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺はJCSSの1000mg/Lで和光純薬工業(株)製のものを、鉛は1000mg/Lでパーキンエルマー製のものをを用いた。

Study on Phytoremediation against the Contaminated Soil.2. by OKADA Makiko, MIYAKAWA Shigeki, and MIYAMA Toshiaki (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science), INOUE Kazuyuki (Water Environmental Creation Division, Environmental Department, Ishikawa Prefecture)

Key words : Lead, Nitrogen Fertilizer, Organic Acid

試薬は、酢酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、酸化マグネシウム、アンモニア水、塩化カリウム、水酸化ナトリウム、フェノール、七モリブデン酸六アンモニウム四水和物、アスコルビン酸、酢酸ナトリウム、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、塩化アンモニウム、酢酸ナトリウムは試薬特級、デバルタ合金は窒素分析用、酢酸は精密分析用、0.5mol/L硫酸は容量分析用、次亜塩素酸ナトリウム溶液は化学用、塩酸ヒドロキシルアンモニウム、塩酸ヒドロキシルアンモニウムは有害金属測定用、酢酸鉛(Ⅱ)三水和物(以下、酢酸鉛)、クエン酸は和光特級で、以上いずれも和光純薬工業(株)製である。

2・2 分析機器

窒素とリンの定量に用いた分光光度計は日立製 U-2900型、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及び鉛の測定に用いた ICP 発光分光分析装置はパーキンエルマージャパン製 Optima 3300XL である。

2・3 供試土壌の諸元等の分析

供試土壌として混合土と本県で採取した褐色森林土(以下、褐色森林土)を2mmメッシュのふるいを通し風乾したものをを用いた。

(1) 分析項目と分析法

なお、下記イ～カは、土壌診断⁴⁾の分析項目である。

ア 乾燥減量、強熱減量：底質調査方法⁵⁾に従った。

イ 最大容水量：「植物に対する害に関する栽培試験の方法」⁶⁾に従った。

ウ pH(H_2O)、EC：土壌養分分析法⁷⁾に従った。

エ 石灰(CaO)、苦土(MgO)、カリ(K_2O)、塩基飽和度、陽イオン交換容量(以下、CEC)：土壌養分分析法のセミマイクロショーレンベルガー法⁸⁾で前処理をし、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ は ICP 発光分光分析で、アンモニウムイオンはインドフェノール青吸光光度法で定量した。

オ 硝酸態窒素：土壌養分分析法⁷⁾のプレムナー法で前処理をし、インドフェノール青吸光光度法で定量した。

カ 可給態リン酸：土壌、水質及び植物体分析法⁸⁾に従った。抽出は Trug 法で行った。

2・4 模擬汚染土壌の調製

模擬汚染土壌は、混合土又は褐色森林土150gを500mLのポリエチレン製容器に取り、土壌中の鉛濃度が1,000mg/kgとなるように鉛化合物を添加して1時間振とうして調製した。

2・5 植物体が集積した鉛の分析法

生育期間終了後、ヒマワリを地表面で刈り取り、付着した土等を落とすため、それぞれを水で洗浄し、80℃で24時間乾燥した後、乾燥重量を求めた。それぞれ数cm程度に切断したものを試料とし、硝酸20mLに一晩浸し

た後、JIS K0102「工場排水試験方法」による硝酸と過塩素酸分解を行った。鉛の分析は ICP 発光分光分析装置を用いて測定及び定量した。

2・6 植物体の生育試験

ブランクおよび試験目的別に調製した模擬汚染土壌を150g充填したポットにヒマワリを播種して、屋外のビニールハウス内において生育試験をおこなった。水分は供試土壌の最大容水量に対して80%となるよう灌水した。なおポットは高さ7.6cm、容量360mLのポリエチレン製のものをを用いた。

(1) 窒素肥料を種類別に添加した実験

播種したヒマワリの品種は、前報³⁾で用いたヒマワリ①が入手できなかったため、ハイブリットサンフラワー(以下、ヒマワリ②)とした。

模擬汚染土壌は、混合土にブランクと①硝酸鉛、②酢酸鉛、③酢酸鉛と硝酸アンモニウム、④酢酸鉛と酢酸アンモニウム、⑤酢酸鉛と塩化アンモニウム、⑥酢酸鉛と尿素を添加したものをそれぞれ3鉢ずつ用意した。硝酸鉛と酢酸鉛は土壌中鉛濃度が1000mg/kgとなるように、また窒素肥料として添加した硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、塩化アンモニウムと尿素は土壌中の窒素量が①の硝酸鉛の添加量中の窒素量(約20mg)と同量になるように添加した。

種子は1鉢に6粒播種し、播種日は1回目が平成26年6月9日、2回目が7月28日、3回目が10月8日で生育日数はいずれも28日として同一模擬汚染土壌で3回の繰り返し栽培を行った。その際、根は泥をはらい水洗して除去し、洗水は水分添加に使用した。ブランクについては、1回ごとに新たに調製した土壌を用いた。

(2) 鉛と窒素を濃度別に添加した実験

播種したヒマワリの品種は、ヒマワリ②とした。

模擬汚染土壌は、混合土と褐色森林土にブランクと土壌中の鉛濃度が10 mg/kg、100mg/kgとなるように酢酸鉛を添加したものに、窒素肥料として尿素を窒素量が200 μg 、2000 μg となるように添加したものをそれぞれ2鉢ずつ調製した。

種子は1鉢に6粒播種し、播種日は平成26年6月9日で生育日数は62日とした。

(3) 3種の有機酸を濃度別に添加した実験

播種したヒマワリの品種は、矮性ヒマワリ・ビッグスマイル(以下、ヒマワリ③)とした。

模擬汚染土壌は、混合土にブランクと土壌中の鉛濃度が1000mg/kgとなるように硝酸鉛を添加したものに酢酸を0.6mgと2.2mg、クエン酸とアスコルビン酸をそれぞれ0.38mgと3.8mgを添加したものをそれぞれ3鉢ずつ調製した。

種子は1鉢に1粒播種したが成長が遅かったものにつ

いては種子を 1 粒追加して花が開花するまで生育した。ブランクと酢酸添加の分は播種日が平成 26 年 6 月 6 日で生育日数は 80 日、クエン酸とアスコルビン酸添加の分は播種日が平成 26 年 6 月 16 日で生育日数は 70 日とした。

2・7 Tessier の逐次抽出法

混合土に硝酸鉛水溶液 (10,000mg/L) を 15mL 添加して 2.6 (3) と同様に調製した土壌を各 3g 分取し、イオン交換態、炭酸塩態及び鉄・マンガン酸化物態の抽出操作を行った⁹⁾。抽出液は、3000rpm10 分間、遠心分離操作を行い、その上澄み液を 3mL 取り、2・5 と同様に鉛を定量した。

(1) 抽出法

ア イオン交換態

土壌 3g に 1M 塩化マグネシウム (pH7.0) 溶液 24mL を加えて 1 時間振とうして抽出した。

イ 炭酸塩態

イオン交換態抽出後の残差に 1M 酢酸ナトリウム (pH5.0) 溶液 24mL を加えて 1 時間振とうして抽出した。

ウ 鉄・マンガン酸化物態

炭酸塩態抽出後の残差に 0.04M 塩酸ヒドロキシルアンモニウム -25% 酢酸溶液 24mL を加えて 96±3°C、6 時間還流で抽出した。

3 結果と考察

3・1 供試土壌の諸元の分析結果

供試土壌として使用した混合土と褐色森林土について乾燥減量、強熱減量及び最大容水量の測定結果、土壌改良の指標として行われる化学性分析の土壌診断に使用されるおもな分析項目である pH (H₂O)、EC、可給態リン酸、CEC、交換性石灰、交換性苦土、交換性カリ、塩基飽和度、硝酸態窒素の分析結果と目標値として普通畑における褐色森林土等の基本的な改善目標⁴⁾等を表 1 に示した。土壌診断の結果より、褐色森林土の pH (H₂O)

と土壌の保肥力の大きさの指標となる CEC の値が低く、植物の生育不良が予測されたが、土壌 pH (H₂O) が低いことから土壌中の可溶性鉛の増加が考えられた。

3・2 窒素肥料の添加による鉛収奪量への影響

(1) 窒素肥料の種類による鉛収奪量への影響

前報¹⁰⁾での生育試験で、9 種の植物における混合土の鉛 (硝酸鉛で添加) 添加濃度のちがいによる生育植物 1 株あたりの乾燥重量を表 2 に示した。鉛は硝酸鉛を用いて、土壌中濃度 0mg/kg、10mg/kg、100mg/kg、1000 mg/kg の 4 段階に調製した。その結果、鉛の土壌中濃度が 1000mg/kg のとき 1 株あたりの乾燥重量が最大となったものは 9 種のうち 7 種あった。硝酸鉛の添加量が高いほど生育がよくなるのは、硝酸鉛中の窒素による肥料としての効果と考えられたことから、化学形の違う複数種の窒素肥料を添加し、ヒマワリの鉛収奪量の違いを比較した。窒素肥料は、著者らがおこなった鉛化合物の逐次抽出¹¹⁾でイオン交換態の割合が多かった硝酸鉛、酢酸鉛、塩化鉛、硫酸鉛のうち水溶性が低い硫酸鉛をのぞき、電離して硝酸イオン、酢酸イオン、塩化物イオンを生成する硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、塩化アンモニウムと、窒素肥料として使用頻度が高い尿素を使用した。また、鉛添加化合物には、窒素を含まない鉛化

表 2 9 種の植物における土壌 (混合土) の鉛 (硝酸鉛で添加) 添加濃度のちがいによる生育植物 1 株あたりの乾燥重量 (g)

植 物 名	乾燥重量 (g/株)				
	土壌中 (鉛濃度 (mg/kg))				
	0	10	100	1,000	
カラシナ 黄カラシナ	0.07	0.09	0.09	0.12	
カラシナ 葉カラシナ	0.06	0.08	0.09	0.12	
ソバ 信州大そば	0.22	0.20	0.20	0.27	
ヒマワリ 黒竜	0.16	0.16	0.14	0.15	
ヒマワリ 巨大輪咲ロシア	0.32	0.29	0.34	0.40	
ヒマワリ ハイブリッドサンフラワー	0.24	0.22	0.24	0.32	
ヒマワリ ロシアヒマワリ	0.14	0.14	0.15	0.24	
ライムギ ウインターグロウ	0.08	0.08	0.08	0.12	
ケナフ Earth Aid	0.15	0.13	0.18	0.14	

表 1 供試土壌の諸元

供試土壌	最大容水量	乾燥減量 (風乾土)	強熱減量 (風乾土)
	(mL/100g)	(%)	(%)
混合土	125.0	18.8	19.5
褐色森林土	77.6	3.63	7.46

土 壌 診 断

供試土壌	pH (H ₂ O)	EC	可給態リン酸	CEC	交換性石灰 (CaO)	交換性苦土 (MgO)	交換性カリ (K ₂ O)	塩基飽和度	硝酸態窒素
		mS/m	mg/100g	meg/100g	meg/100g	meg/100g	meg/100g	(%)	mg/100g
混合土	6.4	34.8	1.32	22.3	13.09	2.85	1.24	76.9	8.01
褐色森林土	4.0	8.17	0.09	7.7	0.84	0.28	0.22	17.4	3.32
目 標 値 ¹⁾	6.0~6.5	20~50 ²⁾	10~75	8以上	—	—	—	70~90	5以上

1) : 普通畑における褐色森林土等の基本的な改善目標

2) : 値付け前の適正 EC 値の目安

表3 添加する窒素肥料の違いによる鉛収奪量

No.	添加した鉛化合物名 (土壌中鉛濃度: 100mg/kg)	添加した窒素肥料		生育 日数	鉢数	1回目(播種日:平成26年6月9日)				2回目(播種日:平成26年7月28日)				3回目(播種日:平成26年10月8日)				3回の合計				
		窒素肥料名	窒素と 添加量 (mg/150g)			株数	乾燥重量 (g)	1株あたり の乾燥重 (g)	鉛の 収奪量 (μ g)	1株あたり の鉛の 収奪量 (μ g/株)	株数	乾燥重量 (g)	1株あたり の乾燥重 (g)	鉛の 収奪量 (μ g)	1株あたり の鉛の 収奪量 (μ g/株)	株数	乾燥重量 (g)	1株あたり の乾燥重 (g)	鉛の 収奪量 (μ g)	1株あたり の鉛の 収奪量 (μ g/株)	1株あたり の乾燥重 (g)	1株あたり の鉛の 収奪量 (μ g/株)
1	硝酸鉛	—	20	28	3	13	3.81	0.293	41.0	3.15	18	3.08	0.171	29.44	1.64	18	2.67	0.148	25.62	1.42	0.61	6.21
2	—	—	—			18	4.57	0.254	50.5	2.81	18	3.02	0.168	40.32	2.24	18	3.18	0.177	27.66	1.54	0.60	6.58
3	硝酸アンモニウム	—	—			16	3.62	0.226	36.7	2.29	18	3.02	0.168	52.68	2.93	18	3.31	0.184	20.88	1.16	0.58	6.38
4	酢酸鉛	酢酸アンモニウム	20			15	3.32	0.221	45.6	3.04	18	3.44	0.191	68.89	3.83	18	3.03	0.168	24.12	1.34	0.58	8.20
5	—	塩化アンモニウム	—			13	3.68	0.283	31.0	2.39	18	3.67	0.204	17.08	0.95	18	3.24	0.180	22.40	1.24	0.67	4.58
6	—	尿素	—			17	5.13	0.302	55.5	3.26	18	3.92	0.218	48.04	2.67	18	2.59	0.144	16.76	0.93	0.66	6.86
7	—	ブランク	—			15	4.32	0.288	—	—	18	3.72	0.207	—	—	18	3.79	0.211	—	—	—	—

参考: 生育試験を行ったヒマワリの品種はハイブリットサンフラワーとした

化合物のうち硫酸鉛は水に難溶で塩化鉛は過剰な塩化物イオンを含むことから、酢酸鉛を用いた。今回の生育条件では播種したヒマワリ②の生育が3週間ほどで止まったため生育期間を28日とした。また、鉛の集積濃度をあげるため、追肥なしで繰り返し栽培を3回おこなった。これらの分析結果を表3に示した。前報³⁾よりヒマワリは部位別で鉛の集積濃度が異なることから、1株あたりの鉛収奪量と比較した。前野ら¹²⁾は、土壌中鉛濃度の上昇とともに、農作物中の鉛含有率は著しく増大するが、その影響は根に現われ地上部特に子実への移行は少ないことを報告しているため、種子については検討しなかった。

表3より、1株あたりの鉛収奪量が多かった鉢への添加物質の上位3つの組み合わせは、1回目が、酢酸鉛と尿素、硝酸鉛のみ、酢酸鉛と酢酸アンモニウムで1株あたりの鉛収奪量はそれぞれ3.26 μ g, 3.15 μ g, 3.04 μ gであった。2回目は同様に、酢酸鉛と酢酸アンモニウム、酢酸鉛と硝酸アンモニウム、酢酸鉛と尿素であり、それぞれ3.83 μ g, 2.93 μ g, 2.67 μ gであった。酢酸鉛に硝酸アンモニウムまたは酢酸アンモニウムを加えた組み合わせは1回目より鉛収奪量が多かった。3回目は窒素肥料の影響がなくなり酢酸鉛のみ、硝酸鉛のみ、酢酸鉛と酢酸アンモニウムであり、それぞれ1.54 μ g, 1.42 μ g, 1.34 μ gであった。3回の生育試験での合計では、酢酸鉛と酢酸アンモニウム、酢酸鉛と尿素、酢酸鉛のみが、それ

ぞれ8.20 μ g, 6.86 μ g, 6.58 μ gであった。

今回の実験結果より窒素肥料添加をおこなった1回目の添加物質の組み合わせでは酢酸鉛と尿素が1株あたりの乾燥重量、鉛収奪量ともに最も高かったが、同一模擬汚染土壌での3回の繰り返し栽培の合計での鉛収奪量は酢酸鉛と酢酸アンモニウムの組み合わせが最も高かった。しかし3回の繰り返し栽培での乾燥重量の合計が最も高い酢酸鉛と塩化アンモニウムは鉛収奪量が最も低かった。酢酸鉛と酢酸アンモニウムは6種類の添加物質の組み合わせのうち酢酸イオンの添加量が他より多いことから、ヒマワリ②の鉛収奪量は添加する窒素肥料の組成に加え酢酸イオンの添加量による影響の可能性が示唆された。

(2) 窒素肥料および鉛の添加量のちがいによる鉛収奪量への影響

1鉢への鉛添加量は、1.5mg(土壌中鉛濃度10mg/kg), 15mg(土壌中鉛濃度100mg/kg), 窒素添加量は、0.2mg, 2mgのいずれも2段階としてヒマワリ②の鉛収奪量の違いをみた。鉛添加には酢酸鉛、窒素肥料には速効性があり鉛収奪量が高い尿素、供試土壌として混合土と褐色森林土の2種類を比較した。褐色森林土に播種したヒマワリ②の生育が悪いので生育期間を前項(1)の実験より長い62日とした。鉛添加量と窒素添加量のちがいによる鉛収奪量を表4に示す。

表4より、同一土壌での鉛の収奪量は1鉢への鉛添加

表4 鉛の収奪量の窒素の添加量と鉛の添加量の違いによる影響

供試土壌	鉛の 添加量 (mg)	窒素の添 加量 (mg)	鉢数 (株)	生育株数 (本)	乾燥重量 (g)	1株あたり の乾燥重量 (g/株)	鉛の 収奪量 (μ g)	1株あたり の鉛の収奪量 (μ g/株)	同一土壌での鉛の収奪量の比較		鉛と窒素の添加量 が等しい混合土と 褐色森林土での鉛 の収奪量の比較		
									鉛の添加量の違い	窒素の添加量の違い			
混合土	—	0.2	2	12	1.94	0.162	—	—	B/A	1.22	C/A 27.9 D/B 34.7	A/E 1.84 B/F 1.17 C/G 2.40 D/H 1.70	
				12	2.23	0.186	—	—					
	1.5	2.0		11	1.61	0.146	1.00	0.09					A
				12	2.21	0.184	1.34	0.11					B
	15	2.0		12	1.74	0.145	30.52	2.54					C
				12	2.24	0.187	46.46	3.87					D
褐色森林土	—	0.2	2	12	0.99	0.083	—	—	F/E	1.92	G/E 21.4 H/F 24.0		
				12	1.31	0.109	—	—					
	1.5	2.0		12	0.89	0.074	0.59	0.05					E
				11	1.12	0.102	1.05	0.10					F
	15	2.0		11	0.27	0.025	11.63	1.06					G
				12	0.30	0.025	27.38	2.28					H

参考: 生育試験を行ったヒマワリの品種はハイブリットサンフラワーとした

量 1.5mg のとき、混合土では 1.22 倍、褐色森林土では 1.92 倍、1 鉢への鉛添加量 15mg のとき、混合土では 1.52 倍、褐色森林土では 2.16 倍と、窒素添加量 0.2mg の場合に対して 2.0mg の方が多かった。一方、1 鉢への窒素添加量 0.2mg のとき、混合土では 28.0 倍、褐色森林土では 21.4 倍、1 鉢への窒素添加量 2.0mg のとき、混合土では 34.7 倍、褐色森林土では 24.0 倍と、鉛添加量 1.5mg の場合に比べて 15mg の場合の方が多かった。鉛添加量と窒素添加量が多いほど鉛の収奪量が多いが、特に鉛添加量 15mg での鉛の収奪量の増加の比率が大きかった。

ヒマワリ②の乾燥重量は特に鉛添加量 15 mg の褐色森林土で 0.025g と生育が悪かったが鉛の収奪量は、窒素添加量 0.2mg で 11.6 μ g、2.0mg で 27.4 μ g と、鉛添加量 1.5mg の場合（鉛収奪量 1.00 μ g ~ 1.34 μ g）に比べて多かった。褐色森林土は土壌診断から土壌中養分が少ないので生育が悪いが、土壌 pH が低く鉛が溶出しやすいため収奪量では混合土と大きな差が現れなかったものと考えられた。

ヒマワリ②の鉛収奪量は土壌 150g に鉛 1.5mg を添加した土壌中鉛濃度 10 mg/kg では低く、窒素添加量の影響もみられなかったが鉛 15mg を添加した土壌中鉛濃度 100mg/kg では窒素添加量が多い方が鉛収奪量は多かった。以上のことからヒマワリ②の鉛収奪量は土壌中鉛濃度と窒素添加量に影響されることがわかった。

3・3 有機酸の添加による鉛収奪量への影響

一般にカルボキシル基をもつ有機酸は土壌中の金属イオンと錯体を形成するなど高い反応性をもっており、植物による養分吸収に関与しているといわれていることから^{13),14)}、土壌改良材として使われている酢酸、クエン酸と、カルボキシル基はもたないが高い酸性を示すアスコルビン酸の添加による鉛の収奪量の検討をした。

鉛 10mg/kg となるように硝酸鉛を添加した混合土 150g に 3 種の有機酸を濃度別に添加することによるヒ

マワリ③の鉛収奪量への検討をした。その結果を表 5 に示す。

1 株あたりの鉛収奪量が多かった 1 鉢への有機酸添加量の上位 3 つは、クエン酸 3.8mg、アスコルビン酸 3.8mg、アスコルビン酸 0.38mg であり、1 株あたりの鉛収奪量はそれぞれ 4.18 μ g、2.82 μ g、2.72 μ g であった。一方、1 株あたりの乾燥重量が大きかった 1 鉢への有機酸添加量の上位 3 つは、高い順にクエン酸 3.8mg、クエン酸 0.38mg、アスコルビン酸 0.38mg であり、鉛収奪量、乾燥重量ともクエン酸 3.8mg 添加の場合が最も多かった。今回の有機酸添加量による鉛収奪量は、添加量がクエン酸 3.8mg の 4.18 μ g はクエン酸 0.38 μ g の 1.76 μ g に比べ 2 倍以上だったが、酢酸、アスコルビン酸では大きな差はみられなかった。しかし、有機酸を添加したものは、無添加と比べいづれも鉛収奪量の増加が認められた。また、硝酸鉛の添加のみの乾燥重量はblankより 2 倍以上あり、窒素分添加による成長促進が考えられた。

これらのことから、ヒマワリ③の鉛収奪量は有機酸添加とその添加量に影響をうけることが明らかとなった。今回実験に使用した酢酸、クエン酸、アスコルビン酸の中では、1 鉢へクエン酸 3.8mg 添加のものが最も鉛収奪量が高かった。

3・4 有機酸添加による土壌の pH と Tessier の逐次抽出法による鉛の可溶性フラクション濃度の経時変化

3・3 で述べた有機酸添加による模擬汚染土壌の pH 値への影響や可溶性鉛の存在形態の変化について調べた。

(1) 有機酸添加による土壌 pH の経時変化

鉛による模擬汚染土壌への有機酸添加による土壌（混合土）pH 値の経時変化を表 6 に示した。

表 6 より、blank の土壌 pH は 12 日目まで 6.65 を示し 25 日目に 6.77 となった。その他は blank より若干低めで推移した。酢酸 2.2mg 添加のみ 0 日目（添加直後）

表 5 鉛を添加した混合土に有機酸を添加することによるヒマワリ③の鉛収奪量への影響

鉛 ^{*1)} 添加量 (mg/150g)	有機酸添加		鉛の収奪量 (μ g)	乾燥重量 (g)	鉢数	株数 (本)	1株あたりの 乾燥重量 (g/株)	1株あたりの 鉛の収奪量 (μ g/株)	生育期間	
	試薬名	量(mg/150g)							(a)	(b)
—	—	—	—	0.71		3	0.237	—	平成26年6月6日	80
150	—	—	5.93	2.21	3	4 ^{*2)}	0.553	1.48	平成26年6月6日	
	酢酸	0.60	6.46	1.84		3	0.612	2.15	平成26年6月6日	
		2.2	4.79	1.79		3	0.597	1.60	平成26年6月16日	
	クエン酸	0.38	8.81	4.22		5 ^{*3)}	0.843	1.76	平成26年6月16日	
		3.8	20.9	4.31		5 ^{*3)}	0.862	4.18	平成26年6月16日	
		0.38	13.9	4.19		5 ^{*3)}	0.839	2.78	平成26年6月16日	
		3.8	11.3	2.96		4 ^{*2)}	0.739	2.82	平成26年6月16日	

*1)：硝酸鉛 (Pb(NO₃)₂) を添加

*2)：1 粒/鉢で植えたが成長が遅かったため追加で植えて 2 本/鉢となった鉢が 1 鉢

*3)：1 粒/鉢で植えたが成長が遅かったため追加で植えて 2 本/鉢となった鉢が 2 鉢

参考：生育試験を行ったヒマワリの品種はピクスマイル（矮性ひまわり）とした

表6 鉛の模擬汚染土壌への有機酸添加による土壌（混合土）pH値の経時変化

鉛 ^(注) 添加量 (mg/150土壌)	有機酸添加		土壌 pH の経時変化				
	試薬名	添加量 (mg/150g土壌)	0日目	1日目	5日目	12日目	25日目
150	—	—	6.65	6.65	6.65	6.65	6.77
	—	—	6.49	6.52	6.52	6.52	6.60
	酢酸	0.60	6.45	6.62	6.62	6.62	6.68
		2.2	6.15	6.18	6.67	6.67	6.70
	クエン酸	0.38	6.48	6.55	6.61	6.61	6.70
		3.8	6.51	6.56	6.56	6.56	6.64
	アスコルビン酸	0.38	6.47	6.54	6.48	6.48	6.62
		3.8	6.51	6.56	6.59	6.59	6.68

注)：硝酸鉛を添加

に6.15まで一時的に低下していた。

今回の有機酸添加実験では、土壌pHは酢酸の添加量を増やすと添加直後に低下したが、クエン酸とアスコルビン酸では大きな変化はなかった。すべてブランクの土壌pHより低かったが、硝酸鉛の添加での推移と似ていることから、有機酸添加によるpH低下ではないと考えられた。

(2) Tessierの逐次抽出法による鉛の可溶性フラクション濃度の経時変化

Tessierの逐次抽出分析フロー⁹⁾(可溶性部分)を図1に示す。また、鉛として1000mg/kg添加した模擬汚染土壌に有機酸(酢酸, クエン酸およびアスコルビン酸)を添加した場合のTessierの逐次抽出法による可溶性フラクション濃度の経時変化を表7に示す。

表7より、イオン交換態、炭酸塩態の鉛濃度は、ともに0日目にpHを一時的に低下させた酢酸を2.2mg添加した場合が、イオン交換態及び炭酸塩態の濃度が最も高く、それぞれ103.6mg/kg, 160mg/kgであったが、ど

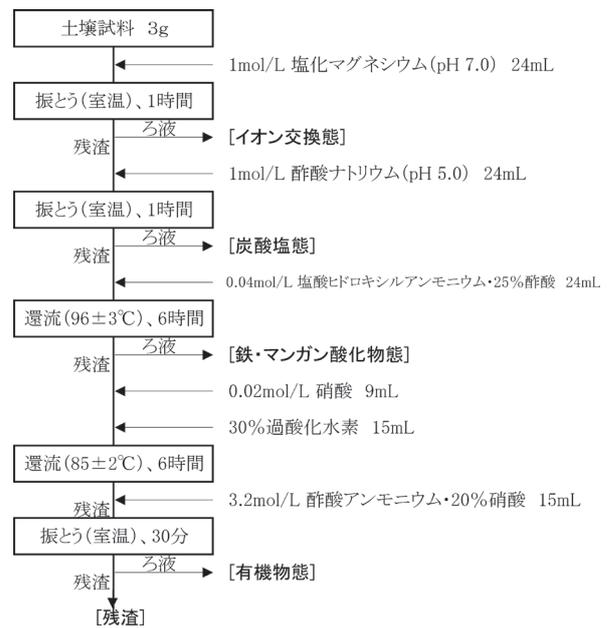


図1 Tessierの逐次抽出分析フロー（可溶性部分）

表7 鉛として1000mg/kg添加した模擬汚染土壌に有機酸（酢酸, クエン酸およびアスコルビン酸）を添加した場合のTessierの逐次抽出法による可溶性フラクション濃度の経時変化

(土壌中鉛濃度 単位: mg/kg)

分画	鉛1000mg/kgの土壌150g中に添加した有機酸		0日目		1日目		5日目		12日目		25日目		0日目と25日目の鉛濃度の差	
	試薬名	添加量(mg)	鉛濃度①	有機酸無添加との差	鉛濃度②	有機酸無添加との差	鉛濃度③	有機酸無添加との差	鉛濃度④	有機酸無添加との差	鉛濃度⑤	有機酸無添加との差	減少量A⑤-①	減少量と0日目の比率A/①(%)
イオン交換態	—	—	83.7		89.8		63.5		62.7		60.5		23.1	27.7
	酢酸	0.6	86.2	2.5	91.5	1.8	70.8	7.3	65.7	3.0	58.6	-2.0	27.6	32.1
	酢酸	2.2	103.6	19.9	90.5	0.7	47.9	-15.7	60.7	-2.0	50.2	-10.3	53.4	51.5
	クエン酸	0.38	68.1	-15.5	60.7	-29.1	52.9	-10.7	55.2	-7.5	39.2	-21.3	28.9	42.4
	クエン酸	3.8	93.2	9.5	81.6	-8.2	74.4	10.9	66.6	3.9	59.8	-0.7	33.3	35.8
	アスコルビン酸	0.38	90.5	6.8	84.7	-5.0	85.9	22.3	67.3	4.5	65.0	4.4	25.5	28.2
	アスコルビン酸	3.8	88.8	5.1	80.6	-9.2	67.4	3.8	53.4	-9.3	80.7	20.2	8.1	9.1
炭酸塩態	—	—	138.8		140.3		132.2		120.8		110.8		28.0	20.2
	酢酸	0.6	145.0	6.3	146.2	5.9	141.1	8.9	126.9	6.1	119.1	8.3	25.9	17.9
	酢酸	2.2	160.0	21.2	126.8	-13.5	121.1	-11.1	112.2	-8.6	102.4	-8.3	57.5	36.0
	クエン酸	0.38	115.2	-23.6	120.1	-20.2	117.3	-14.9	98.8	-22.0	108.4	-2.3	6.7	5.8
	クエン酸	3.8	133.6	-5.2	144.0	3.7	128.6	-3.6	114.4	-6.4	115.5	4.7	18.1	13.5
	アスコルビン酸	0.38	134.9	-3.9	139.1	-1.2	125.6	-6.5	115.6	-5.2	112.2	1.4	22.7	16.8
	アスコルビン酸	3.8	118.5	-20.2	130.1	-10.2	139.0	6.8	117.7	-3.1	84.5	-26.3	34.1	28.7
鉄・マンガン酸化物態	—	—	273.6		222.6		188.2		201.1		203.3		70.3	25.7
	酢酸	0.6	288.5	14.9	218.4	-4.3	218.9	30.7	196.7	-4.4	209.4	6.2	79.0	27.4
	酢酸	2.2	257.0	-16.6	220.2	-2.4	166.2	-22.0	209.7	8.6	186.2	-17.1	70.8	27.5
	クエン酸	0.38	235.8	-37.8	216.9	-5.7	151.7	-36.5	232.5	31.4	192.0	-11.3	43.8	18.6
	クエン酸	3.8	272.3	-1.3	234.6	11.9	193.8	5.6	190.6	-10.4	211.4	8.1	60.9	22.4
	アスコルビン酸	0.38	251.0	-22.6	213.6	-9.0	174.9	-13.4	257.4	56.3	200.9	-2.3	50.0	19.9
	アスコルビン酸	3.8	216.4	-57.2	213.5	-9.2	186.9	-1.3	266.4	65.3	161.7	-41.6	54.7	25.3

の試料も25日目まで徐々に減少した。イオン交換態の鉛濃度は、アスコルビン酸3.8mg添加の場合、25日目に他の有機酸添加条件と比べて最も濃度が高かった(80.7mg/kg)。これは、0日目からの減少量が8.1mg/kgで、他の有機酸添加条件と比べて最小であった。炭酸塩態の鉛濃度が25日目に最も高く(119mg/kg)なったのは、酢酸0.6mg添加の場合で、炭酸塩態の減少量が最小(6.7mg/kg)であったのはクエン酸0.38mg添加の場合であった。鉄・マンガン酸化状態の25日目における鉛濃度の減少量と0日目との比率はいずれも18~28%の範囲であり、他のフラクション(イオン交換態、炭酸塩態)に比べ添加した有機酸間の差は小さかった。

今回の実験結果で、有機酸のうち酢酸の添加量を増加させると添加直後の土壤中の鉛の可溶性フラクション濃度が高くなることと、アスコルビン酸添加量を増加させるとともに植物の鉛の吸収にかかわるイオン交換態の濃度の経時的な減少がゆるやかになることがわかった。硝酸鉛を土壤中鉛濃度1000mg/kgとなるように添加した混合土におけるイオン交換態の存在比率は8.4%であったが、著者ら¹¹⁾による褐色森林土では69%で、土壌pHの低い褐色森林土でのイオン交換態の濃度が高いことがわかった。そのため、3・2(2)でヒマワリ②の生育が悪い褐色森林土でも鉛の収奪ができたと考えられた。

5 まとめ

- (1) 種々の窒素肥料を添加した鉛による模擬汚染土壌でヒマワリを3回の繰り返し栽培した際の鉛収奪量は、添加した窒素肥料の種類や量、また酢酸イオンの添加量に依存していた。今回の試験では、全体として酢酸イオンの添加量が最も多くなる組み合わせ(窒素肥料として酢酸アンモニウム、鉛の形態は酢酸鉛)のものが収奪量は最大となった。
- (2) 鉛の添加量及び窒素肥料としての尿素の添加量を段階的に変化させ、模擬汚染土壌からの鉛の収奪量を比較したところ、土壌中鉛濃度が低い(10mg/kg)の場合では窒素の添加による違いは明瞭ではなかったが、その10倍の鉛濃度(100mg/kg)では窒素の添加量を増加させることにより収奪量が増大した。
- (3) 土壌改良材としての有機酸(酢酸、クエン酸、アスコルビン酸)の添加による乾燥重量及び鉛収奪量の変化を調査したところ、いずれもクエン酸を高濃度(3.8mg/150g)添加した場合に収奪量が最大となった。

文 献

- 1) 平成20年度土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果, 環境省水・大気環境局(2010)
- 2) 王効挙, 李法雲, 杉崎三男: ファイトレメディエーションによる汚染土壌修復の現状と展望, 全国環境研究会誌, **29**(2), 85-94(2004)
- 3) 井上和幸, 岡田真規子, 北野肇一, 橋本潤子: 植物を用いた汚染土壌の環境修復に関する研究(第3報)ーファイトレメディエーションによる鉛又はひ素の吸収効率について(その2)ー, 石川県保健環境センター研究報告書, **49**, 70-72(2012)
- 4) 全国農業協同組合連合会(JA全農): だれにでもできる土壌診断の読み方と肥料計算, 社団法人 農山漁村文化協会(2010)
- 5) 環境省 水・大気環境局: 底質調査方法(2012)
- 6) 植物に対する害に関する栽培試験の方法(昭和59年4月18日付け59農蚕第1943号農林水産省農蚕園芸局長通知)
- 7) 土壌分析測定委員会: 土壌養分分析法, 30-200, 株式会社 養賢堂(2002)
- 8) 財団法人日本土壌協会: 土壌機能モニタリング調査のための土壌, 水質及び植物体分析法, 財団法人日本土壌協会, 247-250(2001)
- 9) TESSIER, A., CABELL, P. G. C., BISSON, M.: Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, Anal.Chem., **51**, 7, 844-850(1979)
- 10) 井上和幸, 深山敏明, 岡田真規子, 中山哲彦: 植物を用いた汚染土壌の環境修復に関する研究(第1報)ーファイトレメディエーションによる鉛又はひ素の吸収可能性ー, 石川県保健環境センター研究報告書, **47**, 7-14(2010)
- 11) 井上和幸, 岡田真規子, 橋本潤子: 鉛による模擬汚染土壌の存在形態分析について, 第27回 全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部 支部研究会(2013)
- 12) 前野道雄, 和地清, 岩村紅美子: 農作物の鉛吸収に関する研究, 神奈川農総研報, **117**, 23-36(1977)
- 13) 和田信一郎: 土壌・地下水汚染ー原位置浄化技術の開発と実用化ー, 69-70, 株式会社 シーエムシー出版(2004)
- 14) MA, Jian Feng, ZHENG, Shao Jian, MATSUMOTO, Hideaki: Specific Secretion of Citric Acid Induced by Al Stress in *Cassia tora* L., Plant Cell Physiol, **38**(9), 1019-1025(1997)

〔短 報〕

アレルギー物質を原材料として含む加工食品からの DNA 検出法に関する検討（第2報）

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部 福井 優子・石本 聖・小西 秀則
金戸 恵子
石川県能登中部保健福祉センター 浅田 征彦

〔和文要旨〕

加工食品のアレルギー物質検査では、スクリーニング検査のELISA法で陽性の判定が出たものについて確認検査を行うが、原材料に小麦を含む加工食品で、ELISA法で陽性にもかかわらず、確認検査のPCRで植物/小麦DNAのいずれも検出できなかった事例があった。

この事例について、小麦由来DNA検出を目的として、DNA抽出液の再精製、新たなDNAポリメラーゼの選択およびPCR緩衝液改良の3つの視点からPCR阻害物質の影響軽減方法を検討したところ、通知法以外の新たなDNAポリメラーゼを用いたPCRで小麦由来DNAを検出できた。

さらにこれらの知見を総合し、夾雑物が混入したDNA粗抽出液であっても、カラムによるDNA抽出液の再精製と新たなDNAポリメラーゼ処理を加えることで、その影響を受けずに小麦由来DNAを検出できた。

キーワード：アレルギー物質、小麦、PCR、DNAポリメラーゼ、PCR阻害物質

本稿は第108回日本食品衛生学会学術講演会において発表した 平成26年12月3日～6日 石川県金沢市

1 はじめに

アレルギー物質を含む加工食品による健康危害の発生防止の観点から、厚生労働省は、発症例数が多く、重篤度が高い7品目（えび、かに、小麦、そば、卵、乳および落花生）を特定原材料に指定し、これらを含む加工食品には、その表示を義務付けている¹⁾。

表示を検証するための検査方法は消費者庁の通知で示され²⁾、スクリーニング検査として2種類のキットを用いたELISA法を行い、そのうちどちらか一方のキットが陽性の場合、えび、かに、小麦、そばおよび落花生については、食品からDNAを抽出しPCRで確認試験を行うこととなっている。PCRは極めて微量のDNA試料から特定のDNA断片を大量に増幅できる点で優れた方

法であるが、食品にPCRを阻害する物質が含まれていると、ELISA法が陽性にもかかわらずPCRで不検出となる場合がある。

当センターでは平成20年度～22年度の調査研究で、種々の加工食品についてDNA抽出法を検討した^{3),5)}。その研究の中で、小麦を主原料として含むカレールーの一部製品において、小麦スクリーニング検査でELISA法陽性にもかかわらず、確認検査のPCRで、通知に示された3種のDNA抽出法では、植物/小麦由来DNAのいずれも検出できない事例（以下、検出不能事例）を報告した。カレールーは、油脂や糖類の含有量が多く、これらによりPCRが阻害されている可能性が考えられたため、阻害物質による影響軽減が検討課題となっていた。

Study of DNA Detection Method for Allergenic Substances in Processed Foods (2nd Report). by FUKUI Hiroko, ISHIMOTO Takashi, KONISHI Hidenori and KANETO Keiko (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science), ASADA Yukuhiko (Prefectural Noto Chubu Health and Welfare Center)

Key words : Allergenic Substance, Wheat, PCR, DNA Polymerase, PCR inhibitor

前報¹⁾では、この事例についての小麦由来DNA検出を目的として、①DNA抽出液の再精製、②新たなDNAポリメラーゼの選択の可能性について報告した。今回は、これら①②にさらなる検討を加え、新たに③PCR緩衝液改良という視点からのアプローチも行ったので報告する。

2 材料と方法

2・1 試料

既報³⁾の検出不能事例の中から、カレールウK (中辛) およびカレールウKスペシャル (中辛) の2製品を用いた。PCR陽性試料には、通知²⁾の方法で植物/小麦由来DNAのいずれも検出できたカレールウT (中辛) を用いた。

2・2 DNAの抽出

DNA抽出液は、イオン交換樹脂タイプのキット Genomic-Tip20/G (QIAGEN社製) を用いた方法で、前報⁴⁾にて抽出・精製したものを使用した。

2・3 DNA抽出液の再精製

DNA抽出液の再精製については、前報⁴⁾にて、PCR阻害物質除去カラムOneStep PCR Inhibitor Removal Kit (ZYMO RESEARCH社製) が効果的であると報告した。今回は、ペーパークロマトグラフィーの原理でPCR阻害物質を除くPunch-it NA-Sample Kit (Nano-Helix社製) の効果について検討した。キット付属のLysis Buffer 50 μ LにDNA抽出液10 μ Lを加えタッピングしたものを、キットのサンプルウェルに負荷した。その後、付属のWashing Buffer 200 μ Lをウォッシングウェルに滴下し3~5分待ち、付属のパンチャーでサンプルウェルから1mm程度を採取し、PCRに使用した。

2・4 定性PCR

定性PCRのポリメラーゼとして、AmpliTaq Goldお

よびAmpliTaq 360 DNA PolymeraseはLife Technologies社製を、Ex Taq Hot Start Version, MightyAmp DNA Polymerase Ver.2, Tks Gflex DNA Polymerase, PrimeSTAR HS DNA PolymeraseおよびLA Taq Hot Start VersionはTakara社製を、KOD FX NeoおよびKOD-Plus-NeoはToyobo社製を、Phire Hot Start II DNA PolymeraseはThermo Scientific社製を、Jump-Start Taq DNA PolymeraseはSigma-Aldrich社製を、Multiplex PCR KitはQIAGEN社製を用いた。

緩衝液および添加剤として、PCR Buffer IIおよびPCR Enhancer SystemはLife Technologies社製を、Ampdirect PlusはShimadzu社製を、EzWay Direct PCR BufferはKOMABIOTECH社製を、MasterAmp PCR EnhancerはEpicentre社製を、ゼラチン、IGE-PAL CA-630 ((オクチルフェノキシ) ポリエトキシエタノール)、ベタイン、アセタミド、Polymer-Aide PCR EnhancerはSigma-Aldrich社製を、TMA (テトラメチルアンモニウムクロリド) は和光純薬工業⁶⁾社製を、PEC (PCR Enhancer Cocktail)-1およびPEC-2 BufferはDNA Polymerase Technologies社製を、KAPA Plant PCR EnhancerはKAPABIOSYSTEMS社製を、Q-SolutionはQIAGEN社製を用いた。

小麦検出用プライマーおよびポジティブコントロールテンプレートは、アレルゲンチェッカー小麦 (オリエンタル酵母工業社製) に添付されているものを用いた。鋳型DNA溶液は、2・2の手順で得られたDNA抽出液をTE緩衝液で20ng/ μ Lに希釈調整して検査に供した。PCR反応溶液は、全量25 μ Lの系で調製し、その組成および反応条件をそれぞれ表1-1~1-3に示した。

また、電気泳動用の試薬および装置は、前報⁴⁾の方法に従った。

表 1-1 ①DNA抽出液再精製の検討におけるPCR条件

反応溶液組成		反応条件	
通知法	通知法+再精製	共通	
	1×PCR Buffer II	Initial PCR Activation step	95°C 10min
	0.2mM dNTP	3-step cycling	
	1.5mM MgCl ₂	Denaturation;	95°C 30sec
	0.2 μ M F-primer	Annealing;	60°C 30sec
	0.2 μ M R-primer	Extension;	72°C 30sec
	0.025 U/ μ L AmpliTaq Gold DNA Polimerase	Number of Cycles	40
50ng Template DNA	Punch-It処理 Template DNA	Final extension	72°C 7min

表 1 - 2 ②新たな DNA ポリメラーゼの選択の検討における PCR 条件

反応溶液組成				
通知法	②-1	②-2	②-3	②-4
0.025 U/ μ L AmpliTaq Gold	0.025 U/ μ L Ex Taq Hot Start Version	0.025 U/ μ L Mighty Amp DNA Polymerase Ver.2	0.025 U/ μ L Tks Gflex DNA Polymerase	0.025 U/ μ L PrimeSTAR HS DNA Polymerase
1 \times PCR Buffer II	1 \times ExTaq Buffer	1 \times Mighty Amp Buffer Ver.2	1 \times Gflex PCR Buffer	1 \times PrimeSTAR Buffer
0.2mM dNTP	0.2mM dNTP	※(0.4mM dNTP)	(0.2mM dNTP)	0.2mM dNTP
1.5mM MgCl ₂	2mM MgCl ₂	(2mM MgCl ₂)	(1mM MgCl ₂)	(1mM MgCl ₂)
0.2 μ M F-primer	0.3 μ M F-primer	0.3 μ M F-primer	0.3 μ M F-primer	0.2 μ M F-primer
0.2 μ M R-primer	0.3 μ M R-primer	0.3 μ M R-primer	0.3 μ M R-primer	0.2 μ M R-primer
50ng Template DNA	50ng Template DNA	50ng Template DNA	50ng Template DNA	50ng Template DNA
②-5	②-6	②-7	②-8	②-9
0.05 U/ μ L LA Taq Hot Start Version	0.025 U/ μ L AmpliTaq 360 DNA Polymerase	0.02 U/ μ L KOD FX Neo DNA Polymerase	0.02 U/ μ L KOD-Plus-Neo DNA Polymerase	Phire Hot Start II DNA Polymerase
1 \times LA PCR Buffer	1 \times AmpliTaq Gold 360 Buffer	1 \times Buffer for KOD FX Neo	1 \times PCR Buffer for KOD-Plus-Neo	1 \times Phire Reaction Buffer
0.4mM dNTP	0.2mM dNTP	0.4mM dNTP	0.2mM dNTP	0.2mM dNTP
(2.5mM MgCl ₂)	1.5mM MgCl ₂	(2mM MgCl ₂)	1.5mM MgCl ₂	(1.5mM MgCl ₂)
0.3 μ M F-primer	0.2 μ M F-primer	0.3 μ M F-primer	0.3 μ M F-primer	0.5 μ M F-primer
0.3 μ M R-primer	0.2 μ M R-primer	0.3 μ M R-primer	0.3 μ M R-primer	0.5 μ M R-primer
50ng Template DNA	50ng Template DNA	50ng Template DNA	50ng Template DNA	50ng Template DNA
②-10	②-11	上段から：使用ポリメラーゼ及び濃度、使用緩衝液組成 ※()内の試薬はBufferに含まれているものを示す。		
0.05 U/ μ L JumpStart Taq DNA Polymerase	Multiplex PCR Kit			
1 \times PCR Buffer	1 \times QIAGEN Multiplex PCR Master Mix			
0.2mM dNTP	(-)			
(-)	(3mM MgCl ₂)			
0.2 μ M F-primer	0.3 μ M F-primer			
0.2 μ M R-primer	0.3 μ M R-primer			
50ng Template DNA	50ng Template DNA			

反応条件

通知法	②-1	②-2	②-3	②-4	②-5	②-6
Initial PCR Activation step	95°C 10min	98°C 30sec	98°C 2min	94°C 1min	-	95°C 1min
3-step cycling						
Denaturation;	95°C 30sec	98°C 10sec	98°C 10sec	98°C 10sec	98°C 10sec	95°C 30sec
Annealing;	60°C 30sec	60°C 30sec	60°C 15sec	60°C 15sec	60°C 15sec	60°C 30sec
Extension;	72°C 30sec	72°C 60sec	68°C 30sec	68°C 30sec	72°C 60sec	72°C 30sec
Number of Cycles	40	40	30	30	40	40
Final extension	72°C 7min	72°C 7min	-	-	-	72°C 7min
②-7	②-8	②-9	②-10	②-11		
Initial PCR Activation step	94°C 2min	94°C 2min	98°C 30sec	94°C 1min	95°C 15min	
3-step cycling						
Denaturation;	98°C 10sec	98°C 15sec	98°C 10sec	94°C 30sec	95°C 30sec	
Annealing;	60°C 30sec	60°C 30sec	60°C 10sec	60°C 30sec	60°C 90sec	
Extension;	68°C 60sec	68°C 30sec	72°C 30sec	72°C 60sec	72°C 30sec	
Number of Cycles	40	40	40	40	40	
Final extension	-	-	72°C 1min	72°C 1min	72°C 10min	

表 1 - 3 ③PCR緩衝液改良の検討における PCR 条件

反応溶液組成				
通知法	Ampdirect Plus	EzWay Direct PCR Buffer	MasterAmp PCR Enhancer	化学物質添加
1 \times PCR Buffer II	1 \times Ampdirect Plus	1 \times EzWay Direct PCR Buffer	1 \times Master Amp PCR Enhancer	1 \times PCR Buffer II
0.2mM dNTP	※(0.2mM dNTP)	0.2mM dNTP	0.2mM dNTP	0.2mM dNTP
1.5mM MgCl ₂	(1.5mM MgCl ₂)	(-)	1.5mM MgCl ₂	1.5mM MgCl ₂
0.2 μ M F-primer (共通)				
0.2 μ M R-primer (共通)				化学物質
0.025 U/ μ L AmpliTaq Gold DNA Polymerase (共通)				
50ng Template DNA (共通)				
反応条件				
共通				
Initial PCR Activation step	95°C 10min			
3-step cycling				
Denaturation;	95°C 30sec			
Annealing;	60°C 30sec			
Extension;	72°C 30sec			
Number of Cycles	40			
Final extension	72°C 7min			
上段から：使用緩衝液、緩衝液組成 ※()内の試薬はBufferに含まれているものを示す。 化学物質はいずれか1つを反応液に加えた。				
ゼラチン(0.01%, 0.1%) TMA(10mM, 15mM, 20mM) 0.5% CA-630 (NP-40) ベタイン(1M, 1.5M) アセタミド(2.5%, 5.0%) Polymer-Aide(216mM, 436mM) 0.5 \times PEC-1 Buffer 0.5 \times PEC-2 Buffer KAPA Plant PCR Enhancer(0.2 \times , 0.6 \times) PCR Enhancer System(0.5 \times , 1 \times) Q-Solution(5 μ L, 25 μ L)				

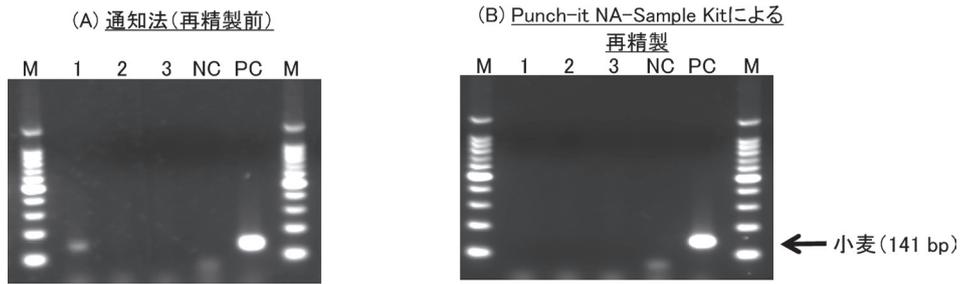


図 1 DNA抽出液再精製の検討におけるPCR結果

(A) 通知法に基づいたDNA抽出液を鋳型として用いたPCR
 (B) 通知法に基づいたDNA抽出液をPunch-it NA-Sample Kitを用いて再精製したものを鋳型として用いたPCR
 (どちらも AmpliTaq Gold DNA ポリメラーゼを使用)
 レーン：M, 100bp ladder size standard；1, (陽性対照)カレールウT(中辛)；2, (検出不能事例1)カレールウK(中辛)；
 3, (検出不能事例2)カレールウKスペシャル(中辛)；NC, ネガティブコントロール；PC, ポジティブコントロール

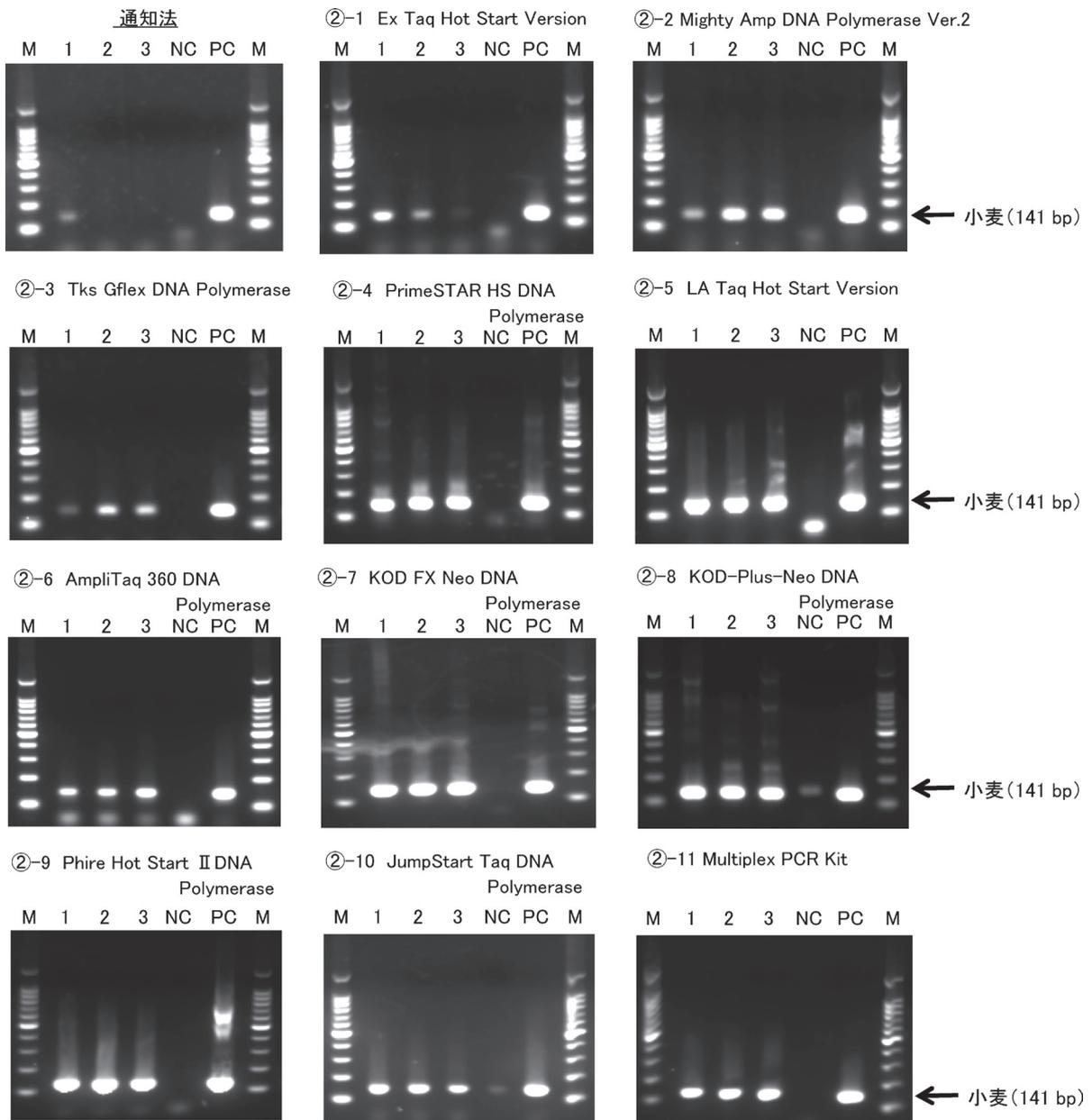


図 2 新たなDNAポリメラーゼの選択の検討におけるPCR結果

レーン：M, 100bp ladder size standard；1, (陽性対照)カレールウT(中辛)；2, (検出不能事例1)カレールウK(中辛)；
 3, (検出不能事例2)カレールウKスペシャル(中辛)；NC, ネガティブコントロール；PC, ポジティブコントロール

3 結果および考察

3・1 DNA抽出液の再精製

2・2の手順で得られたカレールウ3製品のDNA抽出液をTE緩衝液で20ng/μLに希釈調整し、2・3の手順で再精製しPCRを行った。

その結果、Punch-it NA-Sample KitとAmplitaq Gold DNAポリメラーゼの組み合わせでは、いずれのカレールウ製品でも小麦由来DNAを確認できなかった。(図1(B))。

3・2 新たなDNAポリメラーゼの選択

前報⁴⁾で検討したKAPA3G Plant DNA Polymeraseとは別の、PCR阻害物質に対する耐性の向上が謳われている11種のDNAポリメラーゼの効果を定性PCRで確認した。すなわち、DNAポリメラーゼを変動因子とし、反応条件(表1-2参照)はメーカー推奨条件で行った。

その結果、ポリメラーゼによって感度は異なるが、今回試した11種全てについて小麦由来DNAを確認することができた。

3・3 PCR緩衝液改良

PCR阻害物質の影響を軽減することが謳われている市販の3種類のPCR緩衝液およびPCR Buffer IIに11種の化学物質を添加してPCRを行った。

今回の検体では、15mM TMAの添加で若干の効果が認められた(検出不能事例のうち、カレールウKでのみ小麦由来DNAを検出)が、検体ごとに条件を最適化する必要があると考えられた。

3・4 健康危機管理に向けた迅速法の検討

3・1から3・3及び前報⁴⁾で得られた知見を総合し、健康危機管理に向けた迅速法を検討した。その概略を図3に示す。

すなわち、イオン交換樹脂タイプキット法において、

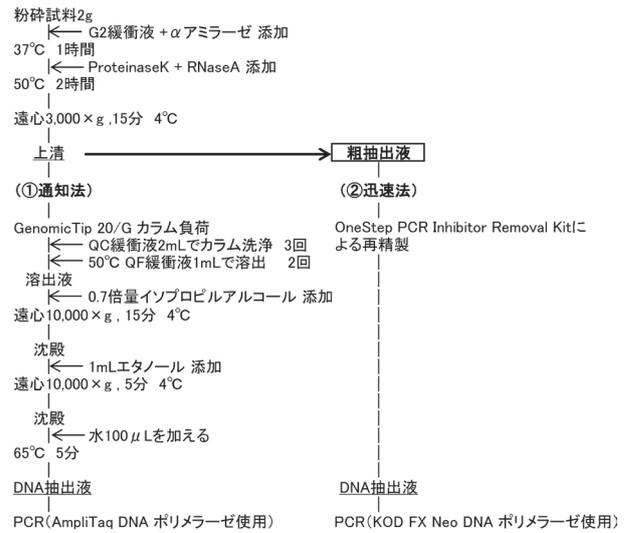


図3 イオン交換樹脂タイプキット法におけるDNA抽出のフロー (①通知法 ②迅速法)

Genomic Tipにかける前の抽出液(以下「粗抽出液」: 図3参照)をOneStep PCR Inhibitor Removal Kit(ZYMO RESEARCH社製)で処理し、DNAポリメラーゼには、通知法以外で小麦由来DNAが特に明瞭に検出されたKOD FX Neoを用いて、定性PCRを行った。

その結果、粗抽出液の場合、OneStep PCR Inhibitor Removal Kit, KOD FX Neoのそれぞれ単独使用では小麦DNAは検出できなかったが、両者を併用すると、粗抽出液でも夾雑物の影響を受けずに小麦由来DNAを検出することができた(図4)。

この方法は、煩雑なGenomic Tip 20/Gカラム処理を省略できることから、健康危機管理時の迅速法として有用であると考えられた。

4 まとめ

本報では、既報³⁾の小麦由来DNA検出不能事例に対して、DNA抽出液の再精製、新たなDNAポリメラー

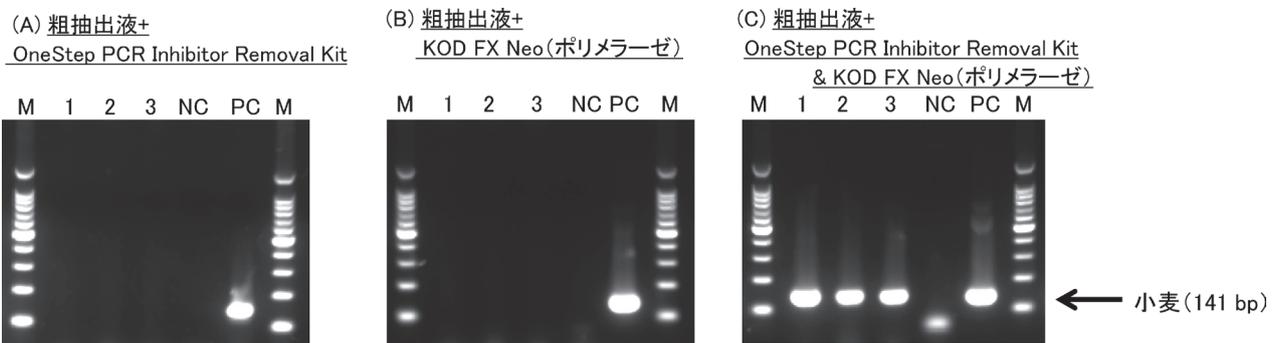


図4 迅速法の検討におけるPCR結果

(A) OneStep PCR Inhibitor Removal Kitを用いて再精製した粗抽出液を鋳型として、Amplitaq Gold DNAをポリメラーゼとして用いたPCR
(B) 粗抽出液を鋳型としてKOD FX Neoをポリメラーゼとして用いたPCR
(C) OneStep PCR Inhibitor Removal Kitを用いて再精製した粗抽出液を鋳型として、KOD FX Neoをポリメラーゼとして用いたPCR
レーン: M, 100bp ladder size standard; 1, (陽性対照)カレールウT(中辛); 2, (検出不能事例1)カレールウK(中辛); 3, (検出不能事例2)カレールウKスペシャル(中辛); NC, ネガティブコントロール; PC, ポジティブコントロール

ゼの選択, PCR 緩衝液改良の 3 つの視点から, 前報⁴⁾に引き続き PCR 阻害物質の影響の軽減を試みた。

(1) DNA 抽出液の再精製

Punch-it NA-Sample Kit による DNA 抽出液の再精製を試みたが, 小麦由来 DNA は検出できなかった。

(2) 新たな DNA ポリメラーゼの選択

PCR 阻害物質に対する耐性の向上が謳われている DNA ポリメラーゼ 11 種について検討したところ, 感度は異なるが小麦由来 DNA を検出できた。

(3) PCR 緩衝液改良

PCR 緩衝液に TMA を添加すると, 小麦由来 DNA を検出できる場合もあったが, 感度は低かった。

(4) 迅速法の検討

粗抽出液を OneStep PCR Inhibitor Removal Kit にかき, KOD FX Neo をポリメラーゼとして用いて定性 PCR を行うと, 小麦由来 DNA が検出された。

文 献

- 1) 消費者庁次長通知：食品表示基準について, 平成 27 年 3 月 30 日, 消食表第 139 号 (2015)
- 2) 消費者庁次長通知：食品表示基準について アレルゲンを含む食品の検査方法, 平成 27 年 3 月 30 日, 消食表第 139 号 (2015)
- 3) 新家薫子, 清水隆二, 芹川俊彦, 安田和弘, 竹田正美, 大西道代：特定原材料検査における DNA 抽出法の検討 (第 2 報), 石川県保健環境センター研究報告書, **48**, 42-48 (2011)
- 4) 石本聖, 浅田征彦, 小西秀則, 金戸恵子：アレルギー物質を原材料として含む加工食品からの DNA 検出法に関する検討, 石川県保健環境センター研究報告書, **50**, 30-32 (2013)
- 5) 安田和弘, 芹川俊彦, 新家薫子：特定原材料検査における DNA 抽出法の検討 (第 1 報), 石川県保健環境センター研究報告書, **47**, 47-53 (2010)

〔短 報〕

県内産農産物に使用される農薬の分析法の確立に関する研究 (第2報)

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

水口 竜人・砺波 和子・小澤 裕子
新家 薫子

〔和文要旨〕

県内産農産物に使用されているが、当センターで分析未対応であった31農薬のうち、今回第2報として、4農薬（ジクロロプロップ、ジベレリン、ピラゾスルフロンエチル、ホルクロルフエニユロン）に対する高速液体クロマトグラム・タンデム質量分析計（LC-MS/MS）による同時分析法を検討し、妥当性評価を行った。試験溶液の調製は既報に準拠したが、測定機器として平成25年度に新たに導入したLC-MS/MSを使用した。妥当性評価は代表食品として玄米、ほうれんそう、ばれいしょ、キャベツ、トマト及びオレンジを選定し、妥当性評価ガイドラインに基づき一律基準値濃度及び基準値濃度の2濃度添加で実施した。その結果、玄米、ばれいしょ、トマトのジベレリン及びキャベツのホルクロルフエニユロン以外は、真度及び精度ともに、ガイドラインの目標値に適合した。

キーワード：LC-MS/MS, 残留農薬, ジクロロプロップ, ジベレリン, ピラゾスルフロンエチル, ホルクロルフエニユロン, 県内産農産物, 妥当性評価

1 はじめに

本県では、県内産農産物の残留農薬検査は、散布使用履歴に基づき使用農薬の残留を確認・精査している。

近年、県内において使用履歴のある農薬の基準超過事例はないが、当センターでの検査方法が確立していない未対応農薬については、その安全性を検証することが不可能であった。そのため、これら未対応農薬への早急な対応が課題であり、その分析方法の確立が要求されている。

第1報¹⁾では、平成18年度から平成24年度の散布記録を参考とし、47農薬106成分から表1に示す31農薬56成分のうち、厚生労働省通知試験法²⁾（以下「通知試験法」という。）第2章一斉試験法中LC/MSによる農薬等の一斉試験法I（農作物）（以下「LC-MS I法」と

いう。）対象13農薬20成分についてLC-MS/MSによる同時分析法の確立及びその妥当性評価結果を報告した。

今回、第2報として通知法第2章一斉試験法中LC/MSによる農薬等の一斉試験法II（農作物）（以下「LC-MS II法」という。）対象の4農薬4成分について、LC-MS/MSによる同時分析法の確立及びその妥当性評価^{3),4)}を実施したのでその結果を報告する。

2 材料と方法

2.1 試料

代表農産物としてガイドラインに例示されている①穀類として玄米、②葉緑素を多く含む野菜としてほうれんそう、③イオウ化合物を含む野菜としてキャベツ、④デンプンを多く含む野菜としてばれいしょ、⑤その他の野菜としてトマト及び⑥果実としてオレンジの以上6種類

Development of the Analytical Method of the Pesticides Used for the Agricultural Products in Ishikawa Prefecture (Part 2). by MIZUGUCHI Tatsuhito, TONAMI Kazuko, OZAWA Yuko and ARAIE Kaoru (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : LC-MS/MS, Pesticide Residues, Dichlorprop, Gibbereline, Pyrazosulfuron-ethyl, Forchlorfenuron, Agricultural Products, Validation

の農産物を選定し、平成23年度の行政試験に使用した冷凍保存試料を使用した。

2・2 対象化合物

対象物質としては、LC-MS II法対象のジクロロプロップ、ジベレリン、ピラズスルフロンエチル、ホルクロルフエニユロンの4農薬4化合物を対象とした。(表1)

2・3 試薬等

各農薬の標準品は、Sigma-Aldrich Co. LLC, 林純薬工業(株)及び和光純薬工業(株)のものを用いた。

アセトン、塩化ナトリウム、n-ヘキサン、無水硫酸ナトリウムは、残留農薬分析・PCB試験用試薬を、塩酸、トリエチルアミン、ギ酸アンモニウムは、試薬特級をギ酸はLC-MS用を用いた。また、アセトニトリルは、精製操作には残留農薬分析・PCB試験用試薬を、標準原液の調製及びLC-MS/MS移動相にはLC/MS用を、メタノールは、精製操作には残留農薬分析・PCB試験用を、最終検液調製用にはLC-MS用を用いた。

オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラムはMega Bond Elut C18 6mL (1g) (アジレント・テクノロジー(株)製)を、シリカゲルミニカラムはBond Elut Si 3mL (500mg) (アジレント・テクノロジー(株)製)を用いた。

メンブランフィルターは、Agilent Captiva Premium Syring Filters RC 0.2 μm, 径15mm (アジレント・テクノロジー(株)製)を用いた。

2・4 標準溶液の調製

(1) 標準原液の調製

各農薬の標準品10.0mgをアセトニトリルに溶解し、50mLとした(200μg/mL)。

(2) マススペクトル確認用標準溶液

2・4 (1) で調製した標準原液をメタノールに転溶し、適宜希釈してマススペクトル確認用標準溶液(1.0μg/mLメタノール溶液)とした。

(3) 混合標準溶液

2・4 (1) で調製した標準原液を各1mLとり、アセトニトリルで適宜希釈し基準値添加用標準溶液(1.0μg/mLアセトニトリル溶液)及び一律基準値添加用標準溶液(0.2μg/mL)とした。

また、この基準値添加用標準溶液をメタノールに転溶し、適宜希釈して検量線用の混合標準溶液とした。

2・5 装置及び測定条件

(1) 高速液体クロマトグラフ (HPLC)

機器：Agilent 1260

カラム：Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18

(2.1mm × 100mm, 粒子径1.8μm)

カラム温度：40℃

移動相：A液 0.1%ギ酸+10mmolギ酸アンモニウム水溶液

B液 アセトニトリル

流速：0.20mL/min

グラジエント条件：

Time (min)	A液	B液
0.00	90.0 %	10.0 %
30.00	0.0 %	100.0 %
35.00	0.0 %	100.0 %
50.00	90.0 %	10.0 %

STOP

注入量：3μL

サンプルクーラー：6℃

(2) 質量分析装置 (MS/MS)

機器：Agilent 6460 Triple Quad LC/MSD

イオン化モード：ESIポジティブ (AJS ESI)

ドライガス流量及び温度：10L/min, 300℃

ネプライザー圧力：50psi

シースガス流量及び温度：11L/min, 100℃

キャピラリー電圧：+3, 500V, -3,500V

2・6 試験溶液の調製

野菜および果実は細切試料20gについて、また、玄米は粉碎試料10gに水20mLを加えて15分間放置したものについて、既報⁵⁾に従い図1に示す手順で行った。

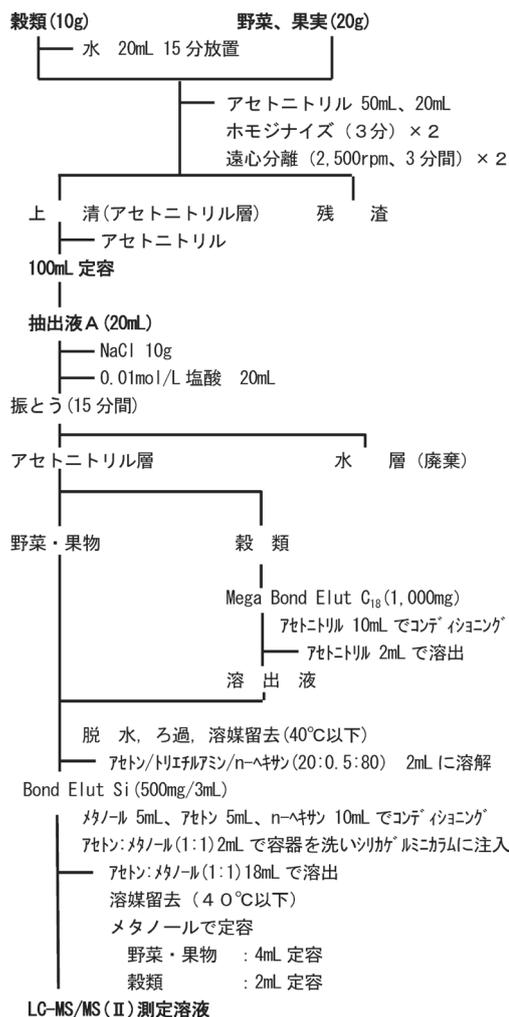


図1 試験溶液の調製

2・7 添加回収試験

添加回収試験は、ガイドラインの規定に基づき一律基準濃度 (0.01mg/kg : 0.01ppm) 及び基準値濃度 (0.05 mg/kg : 0.05ppm) の 2 濃度で実施した。細切均一化した農産物を秤量し、2・4 (3) で調製した添加用標準溶液を 0.5mL (玄米) 又は 1mL (野菜及び果実) 添加し、30 分間放置後、2・6 に従い試験溶液を調製し回収率を求めた。

また、回収率の判定にあたっては、検液中のマトリックスの影響で、イオン化が促進されたり抑制され、回収量の大幅な増加や減衰が観測されたことから、算出に当たっては、標準溶液を添加しないブランク試料溶液に添加濃度相当の標準溶液を添加したマトリックス添加標準溶液により回収率を補正して求めた。

2・8 妥当性評価

枝分かれ試験は、1 名が、1 日 1 回 (2 併行) で 5 日間実施する実験計画で、ガイドラインに基づき妥当性評価を行った。

3 結果及び考察

3・1 LC及びMS/MS条件

移動相には、既報¹⁾に従い水系には 0.1% ギ酸 + 10mmol ギ酸アンモニウム溶液を用いることとした。また、MS のイオン化条件については、マススペクトル確認用標準溶液 (1µg/mL) を用い、パラメーター自動最適化ソフト MassHunter Optimizer を用いてフラグメンター電圧及びコリジョンエネルギーパラメーターの最適条件を決定し、Dynamic MRM モードで測定した。各農薬成分の保持時間、Dynamic MRM モードでの MS/

MS 条件を表 2 に示した。

3・2 検量線及び定量限界

各定量イオンのピーク面積を用いて絶対検量線を作成したところ、表 3 に示す 2ng/mL ~ 50ng/mL (2, 5, 10, 25, 50ng/mL の 5 点) の範囲で良好な直線性 (寄与率 $R^2 > 0.99$) が得られた。

また、いずれの農薬成分においても、一律基準値検液濃度である 0.01g/mL におけるクロマトグラムは $S/N \geq 10$ を満たすものであった。なお、定量限界については、ネガティブモード測定であるジクロロプロップ及びジベレリンの感度が低くそれぞれ 0.0037mg/kg 及び 0.0038 mg/kg であったが、一律基準濃度 (0.01ppm) を確認可能であった。

3・3 妥当性評価試験

(1) 選択性

試料を 2・6 に従って調製したブランク試料に測定物質と同保持時間のピークが存在するか、存在した場合ガイドラインの許容範囲を満たすかどうかを評価した。その結果、表 3 に示すとおりいずれもガイドラインの許容範囲内 (基準値濃度に相当するピーク面積の 1/10 未満及び一律基準値濃度に相当するピークの 1/3 未満) であった。

(2) 真度 (回収率) 及び精度

ガイドラインには、真度及び精度の目標値が添加濃度区分で設定されている。今回、添加回収試験では添加量を基準値濃度 (0.05ppm) 及び一律基準濃度 (0.01ppm) としたため、真度 70 ~ 120%, 併行精度 (RSD%) は基準値濃度では 15% 未満、一律基準濃度では 25% 未満となる。また、室内精度 (RSD%) は基準値濃度では 20%

表 2 LC-MS/MS パラメータ

	保持時間 (min)	イオン極性	プリカーサーイオン (m/z)	ターゲットイオン			定性イオン		
				(m/z)	フラグメンター電圧 (V)	コリジョンエネルギー (V)	(m/z)	フラグメンター電圧 (V)	コリジョンエネルギー (V)
ジクロロプロップ	14.72	ネガティブ	233.0	160.9	80	4	124.9	80	24
ジベレリン	7.30	ネガティブ	345.1	143.0	180	8	221.0	180	16
ピラゾスルフロンエチル	17.40	ポジティブ	415.1	182.0	110	21	83.0	110	17
ホルクロールフェニユロン	14.12	ポジティブ	453.1	129.0	120	16	93.0	120	36

表 3 検量線の直線性、定量限界及び選択性の確認

農薬成分名	検量線の直線性		定量限界			選択性
	寄与率 (R^2)	STD S/N 比 ^{*1} 10ng/mL	検液 ^{*2} (ng/mL)	検体 ^{*3} (mg/kg)	妨害ピークの有無 ^{*4}	
ジクロロプロップ	0.9918	27	3.690	0.0037	無	
ジベレリン	0.9996	26	3.817	0.0038	無	
ピラゾスルフロンエチル	0.9997	651	0.154	0.0002	無	
ホルクロールフェニユロン	1.0000	1,234	0.081	0.0001	無	

※ 1 : S/N 比は LC-MS/MS データ解析ソフト Mass Hunter で算出 (S/N 比が 10 未満を示した場合には手動計算により算出)

※ 2 : 検液濃度中の定量限界は、10ng/mL 注入時の S/N 比から算出した

※ 3 : 3µL 注入時

※ 4 : 0.5ng/mL 注入時のピーク面積と比較して判定 (一律基準値ピーク面積の 1/10)

表4 妥当性評価結果一覧

農薬成分名	玄 米						ほうれんそう					
	一律基準添加 (0.01ppm)			基準値添加 (0.05ppm)			一律基準添加 (0.01ppm)			基準値添加 (0.05ppm)		
	真度	併行精度	室内精度	真度	併行精度	室内精度	真度	併行精度	室内精度	真度	併行精度	室内精度
	70-120%	<25	<30	70-120%	<15	<20	70-120%	<25	<30	70-120%	<15	<20
ジクロロプロップ	71.5%	2.7%	4.5%	87.9%	5.7%	7.8%	100.1%	14.5%	11.7%	85.4%	4.9%	13.9%
ジベレリン	79.7%	2.4%	4.0%	68.4%	4.6%	6.8%	70.2%	8.6%	12.8%	71.5%	6.0%	5.6%
ピラゾスルフロンエチル	80.4%	2.4%	4.0%	89.2%	2.5%	3.1%	82.8%	3.5%	3.0%	97.5%	4.1%	6.5%
ホルクロルフェニユロン	83.6%	2.3%	3.8%	84.3%	1.4%	3.1%	81.9%	2.0%	6.7%	89.5%	3.6%	4.5%

農薬成分名	ばれいしょ						キャベツ					
	一律基準添加 (0.01ppm)			基準値添加 (0.05ppm)			一律基準添加 (0.01ppm)			基準値添加 (0.05ppm)		
	真度	併行精度	室内精度	真度	併行精度	室内精度	真度	併行精度	室内精度	真度	併行精度	室内精度
	70-120%	<25	<30	70-120%	<15	<20	70-120%	<25	<30	70-120%	<15	<20
ジクロロプロップ	96.1%	3.0%	4.6%	96.6%	5.9%	7.7%	84.0%	3.1%	4.0%	94.6%	5.3%	6.3%
ジベレリン	67.8%	4.2%	6.5%	91.4%	8.8%	9.8%	76.3%	3.4%	4.4%	77.3%	3.3%	5.1%
ピラゾスルフロンエチル	77.6%	3.7%	5.7%	85.2%	5.5%	7.3%	78.1%	3.3%	4.3%	88.2%	3.9%	3.2%
ホルクロルフェニユロン	81.0%	3.5%	5.5%	90.7%	4.1%	5.4%	81.7%	3.1%	4.1%	79.4%	18.2%	16.6%

農薬成分名	ト マ ト						オ レ ン ジ					
	一律基準添加 (0.01ppm)			基準値添加 (0.05ppm)			一律基準添加 (0.01ppm)			基準値添加 (0.05ppm)		
	真度	併行精度	室内精度	真度	併行精度	室内精度	真度	併行精度	室内精度	真度	併行精度	室内精度
	70-120%	<25	<30	70-120%	<15	<20	70-120%	<25	<30	70-120%	<15	<20
ジクロロプロップ	88.0%	4.1%	7.0%	95.8%	5.4%	4.5%	190.7%	7.0%	9.7%	80.0%	7.9%	11.8%
ジベレリン	68.2%	5.3%	9.1%	81.9%	14.6%	10.8%	102.6%	2.3%	8.1%	60.8%	6.4%	5.8%
ピラゾスルフロンエチル	85.1%	4.2%	7.3%	94.8%	3.3%	2.9%	125.4%	2.5%	6.1%	74.0%	8.9%	8.8%
ホルクロルフェニユロン	84.9%	4.2%	7.3%	91.3%	6.6%	5.1%	118.4%	1.2%	5.9%	77.3%	6.9%	7.1%

：ガイドラインの目標値を満たさなかった項目

未満、一律基準濃度では30%未満となる。

結果は表4に示すとおりであり、ジベレリンが玄米の基準値濃度で真度が68.4%、ばれいしょの一律基準濃度で67.8%、トマトの一律基準濃度で68.2%、オレンジの基準値濃度で60.8%と目標値を若干下回り、ジクロロプロップ及びピラゾスルフロンエチルがオレンジの基準値濃度でそれぞれ190.7%及び125.4%と目標値を超過した。また、ホルクロルフェニユロンがキャベツの基準値濃度で併行精度が18.2%と目標値を超過したが、その他はすべて真度、精度（併行精度、室内精度）ともに目標値を満足し良好な結果が得られた。

MS測定では、試験溶液中のマトリックスの影響で、イオン化が抑制されたり促進されたりする場合がある。本試験法は、通知法に準拠しており精製工程が少ないことから、検体によっては精製効率を上回り、試料中の夾雑成分が最終検液まで残る可能性も考えられた。そこで、オレンジの試験溶液を2倍希釈して測定したところ表5に示すとおりすべての項目で目標値を満たした。

今回、選定した農薬については、ジベレリンとジクロ

表5 妥当性評価結果一覧（オレンジ2倍希釈）

農薬成分名	オレンジ2倍希釈					
	一律基準添加 (0.01ppm)			基準値添加 (0.05ppm)		
	真度	併行精度	室内精度	真度	併行精度	室内精度
	70-120%	<25	<30	70-120%	<15	<20
ジクロロプロップ	100.6%	9.3%	11.5%	96.7%	7.9%	11.8%
ジベレリン	74.8%	9.5%	8.6%	80.4%	6.4%	5.8%
ピラゾスルフロンエチル	87.2%	6.7%	5.2%	99.8%	8.9%	8.8%
ホルクロルフェニユロン	92.5%	5.0%	5.7%	92.2%	6.9%	7.1%

：ガイドラインの目標値を満たさなかった項目

ロプロップについてはネガティブ測定であり感度面で若干余裕があることから、機器の負荷の低減や測定値の信頼性確保の面から、測定溶液のさらなる希釈により目標値を満たす可能性が示唆された。

3・4 今後の予定

今回は、第2報として4農薬4化合物についてLC-MS/MSを測定機器とする試験法の確立に関する報告したが、引き続き13農薬34化合物についても分析法を確立し、妥当性評価を実施することとしている。

4 まとめ

- (1) LC-MS II法対象の4農薬のLC-MS/MSによる同時分析法を検討し、高感度で良好な結果の得られる方法を確立した。
- (2) 今回検討した分析法の妥当性評価を、ガイドラインに基づき、1人（1組）2併行、5日間の枝分かかれ試験で、玄米、ほうれんそう、ばれいしょ、キャベツ、トマト、オレンジの6農産物を対象に一律基準濃度及び基準値濃度で添加回収試験を実施した。ジベレリンが玄米の基準値濃度で真度が68.4%、ばれいしょの一律基準濃度で67.8%、トマトの一律基準濃度で68.2%、オレンジの基準値濃度で60.8%と目標値を若干下回り、ジクロロプロップ及びピラゾスルフロンエチルがオレンジの基準値濃度でそれぞれ190.7%及び125.4%と目標値を超過した。また、ホルクロルフェニユロンがキャベツの基準値濃度で

併行精度が18.2%と目標値を超過した以外は真度及び精度（併行精度及び室内精度）の目標値に適合した。

- (3) 本試験法は、LC-MS/MS測定においてポジティブモードでは、通知法で示されている定量下限値を1/10以上下回る高感度分析が可能であった。
- (4) 本試験法で得られる測定溶液は、精製過程が少なく試料中のマトリックスの影響が大きいことから、マトリックス補正回収率により評価を実施した。試料に対しては、希釈によるマトリックス効果の低減が有効であったことから、今後今回対象とした4農薬を含むLC-MS II法対象農薬の妥当性評価実施時には希釈倍率の検討や標準添加法による定量を検討することとした。

文 献

- 1) 水口竜人, 砺波和子, 小澤裕子, 新家薫子: 県内産農産物に使用される農薬の分析法の確立に関する研究 (第1報), 石川保環報, 51, 21-28 (2014)
 - 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: 食品に残留する農薬, 飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について, 平成17年1月24日
 - 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発第1115001号: 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ついて, 平成19年11月15日
 - 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発1224第1号: 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について, 平成22年12月24日
 - 5) 織田敏郎, 新家薫子, 相川恵子, 四尾秋寿: LC/MS (SIM) による農産物中残留農薬の同時分析法について, 石川保環報, 46, 46-56 (2009)
- 1) 水口竜人, 砺波和子, 小澤裕子, 新家薫子: 県内産

〔短 報〕

LC-MS/MSを用いた農産物中の残留農薬一斉試験法の 妥当性評価について（第1報）

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

水口 竜人・小澤 裕子・由田 洋一
新家 薫子・砺波 和子

〔和文要旨〕

食品中に残留する農薬等の規格基準への適合判定をする試験法については、その妥当性が確認された方法によることとされている。対象となる試験法は公示試験法及び妥当性が未評価の方法であり、評価方法がガイドラインに規定されている。平成25年12月13日以降は、妥当性が評価された試験法によらなければ食品規格への適合判定が不可能となったため、当センターで実施している検査実施標準作業書の試験法について妥当性評価を実施した。

第1報として、平成25年度に新たに導入した高速液体クロマトグラフ・タンデム質量分析計（LC-MS/MS）を用いた農産物中の残留農薬一斉試験法について、198農薬206化合物の妥当性評価を実施し、玄米で173化合物、ほうれんそうで171化合物、キャベツで171化合物、ばれいしょで164化合物、トマトで172化合物、オレンジで179化合物について妥当性が確認できた。

また、6農産物すべてに適合したものが128化合物、5農産物に適合したものが22化合物、4農産物に適合したものが21化合物、3農産物に適合したものが11化合物であり、従来法に比べ選択性の向上や感度の上昇が得られ、一律基準濃度（0.01ppm）の判定が可能となるなど高感度分析が可能となった。

キーワード：LC-MS/MS, 残留農薬, 農産物, 妥当性評価

1 はじめに

農産物の残留農薬検査については、農薬等の残留基準告示¹⁾及び試験法通知²⁾（以下「公示試験法」という。）に準拠した検査実施標準作業書（以下「SOP」という。）により食品規格への適合判定を行ってきた。平成19年に「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ついて」³⁾及び「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について」⁴⁾（以下、「ガイドライン」という。）が通知され、平成25年12月13日以降、食品規格への適合判定

を行う場合には妥当性が確認された試験法によることとされた。本県では平成25年度まで9区分のSOPで270農薬について検査を実施しており、これらのSOPに基づく試験法について早急に妥当性評価を実施することとなった。

今回、第1報として平成25年度に新たに導入したLC-MS/MSを用いた残留農薬一斉試験法について妥当性評価を行ったのでその結果を報告する。

Validation of Simultaneous Determination Method of the Pesticide Residues in Agricultural Products by Using an LC-MS/MS by MIZUGUCHI Tatsuhito, OZAWA Yuko, YOSHIDA Youichi, KAORU Araie and TONAMI Kazuko (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : LC-MS/MS, Pesticide Residues, Agricultural Products , Validation

2 材料と方法

2.1 試料

代表農産物としてガイドラインに例示されている①穀類として玄米, ②葉緑素を多く含む野菜としてほうれんそう, ③イオウ化合物を含む野菜としてキャベツ, ④デンプンを多く含む野菜としてばれいしょ, ⑤その他の野菜としてトマト及び⑥果実としてオレンジの以上 6 種類の農産物を選定 (表 1) し, 平成 23 年度の行政試験に使用した冷凍保存試料を使用した。

表 1 対象農産物の選定

食品群	代表添加農産物	検査対象農産物 ^{*1} 農産物名	検査対象農産物 ^{*1}		
			H24	H25	H26
穀類 (玄米等)	玄米	玄米	○	○	○
		トウモロコシ		○	○
野菜	葉緑素を多く含むもの	ほうれんそう	○	○	○
		ニラ	○	○	○
		ピーマン	○	○	○
		きゅうり	○	○	○
		ブロッコリー	○	○	○
		ごまっな	○	○	○
	イオウ化合物を含むもの	キャベツ	○	○	○
		レタス	○	○	○
		タマネギ	○	○	○
		ねぎ	○	○	○
		はくさい	○	○	○
		ほうれんそう	○	○	○
	でんぷんを多く含むもの	ばれいしょ	○	○	○
		やまいも	○	○	○
		かんしょ	○	○	○
		トマト	○	○	○
		だいこん	○	○	○
		かぶ	○	○	○
その他	トマト	なす	○	○	○
		かぼちゃ	○	○	○
		ごぼう	○	○	○
		にんじん	○	○	○
		スイカ	○	○	○
		メロン	○	○	○
		もも	○	○	○
		ぶどう	○	○	○
		日本なし	○	○	○
		グレープフルーツ	○	○	○
		オレンジ	○	○	○
		キウイフルーツ		○	○

*1: 検査対象農産物とは、H24-H26 で行政試験依頼があった農産物

2.2 対象物質

対象物質は LC-MS/MS で測定可能と考えられる厚生労働省通知試験法 (以下「通知試験法」という。) 第 2 章一斉試験法中 LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農作物) (以下「LC-MS I 法」という。), GC/MS による農薬等の一斉試験法 (農作物) 及び既報⁵⁾ により分析法を確立したイミシアホス, クロラントラリニプロール, メパニピリム, オリサストロビン, ピラクロニル等 198 農薬 206 化合物とした。(表 2)

表 2 評価対象農薬一覧

No.	農薬名	対象化合物	通知試験法		当所 SOP
			農産物一斉試験法 LC-MS I	農産物 GC-MS 個別	
1	アザメチホス	アザメチホス	○		新規
2	アジンホス-メチル	アジンホス-メチル	○	○	新規
3	アセタミプリド	アセタミプリド		○	SOP1-FTD
4	アゾキシストロビン	アゾキシストロビン	○		SOP1-HPLC
5	アトラジン	アトラジン		○	SOP11-GCMS
6	アニロホス	アニロホス	○	○	SOP11-LCMS1
7	アバメクチン	アバメクチンBla	○		新規
8	アラマイト	アラマイト	○	○	新規
9	イソキサチオン	イソキサチオン	○	○	SOP11-GCMS
10	イソフェンホス	イソフェンホス		○	SOP11-GCMS
11		イソフェンホスオキソン		○	SOP11-GCMS
12	イソプロカルブ	イソプロカルブ	○	○	SOP11-GCMS
13	イナベンフィド	イナベンフィド		○	SOP1-HPLC
14	イプロバリカルブ	イプロバリカルブ	○		新規
15	イマザリル	イマザリル	○		個別
16	イミシアホス	イミシアホス		○	SOP13-LC-MS/MS
17	イミダクロプリド	イミダクロプリド	○	○	SOP11-LCMS1
18	インダノファン	インダノファン	○		SOP11-LCMS1
19	インドキサカルブ	インドキサカルブ	○		SOP11-LCMS1
20	ウニコナゾール	ウニコナゾール-P		○	SOP1-FTD
21	エスプロカルブ	エスプロカルブ		○	SOP11-GCMS
22	エトキサゾール	エトキサゾール		○	SOP11-GCMS
23	エトフェンプロックス	エトフェンプロックス		○	SOP11-GCMS
24	エトプロホス	エトプロホス		○	SOP1-PPD
25	エトベンザニド	エトベンザニド		○	SOP1-HPLC
26	エトリムホス	エトリムホス		○	SOP1-PPD
27	エボキシコナゾール	エボキシコナゾール	○	○	新規
28	オキサジキシル	オキサジキシル		○	SOP11-GCMS
29	オキサジクロメホン	オキサジクロメホン	○		SOP11-LCMS1
30	オキサミル	オキサミル	○		SOP11-LCMS1
31	オキシカルボキシ	オキシカルボキシ			新規
32	オメトエート	オメトエート		○	SOP13-LC-MS/MS
33	オリサストロビン	オリサストロビン		○	SOP13-LC-MS/MS
34		オリサストロビン 8Z 異性体		○	SOP13-LC-MS/MS
35	カズサホス	カズサホス		○	SOP1-PPD
36	カフェンストロール	カフェンストロール		○	SOP11-GCMS
37	カルバリル	カルバリル	○		SOP11-LCMS1
38	カルプロバミド	カルプロバミド	○		SOP11-LCMS1
39	キザロホップ-エチル	キザロホップ-エチル	○		新規
40	キナルホス	キナルホス	○	○	SOP1-PPD
41	キノクラミン	キノクラミン		○	SOP11-GCMS
42	クミロン	クミロン	○		SOP1-HPLC
43	クレソキシム-メチル	クレソキシム-メチル		○	SOP11-GCMS
44	クロキシセットメキシル	クロキシセットメキシル	○		新規
45	クロゾリネート	クロゾリネート		○	SOP11-GCMS
46	クロチアニジン	クロチアニジン	○		SOP11-LCMS1
47	クロフェンテジン	クロフェンテジン		○	SOP1-HPLC
48	クロマゾン	クロマゾン		○	SOP11-GCMS
49	クロマフェノジド	クロマフェノジド	○		新規
50	クロメクロップ	クロメクロップ	○		SOP11-LCMS1
51	クロラントラリニプロール	クロラントラリニプロール			未
52	クロリダゾン	クロリダゾン	○		新規
53	クロルクスロン	クロルクスロン	○		新規
54	クロルフェンソン	クロルフェンソン			未
55	クロルフルアズロン	クロルフルアズロン		○	SOP1-HPLC
56	シアゾファミド	シアゾファミド	○		SOP11-LCMS1
57	シアナジン	シアナジン		○	SOP11-GCMS
58	ジウロン	ジウロン	○		SOP11-LCMS1
59	ジエトフェンカルブ	ジエトフェンカルブ		○	SOP11-GCMS
60	ジクロエート	ジクロエート	○		新規
61	ジクロメジン	ジクロメジン		○	SOP1-HPLC
62	シハロホップブチル	シハロホップブチル		○	SOP1-FTD
63	ジフェノコナゾール	ジフェノコナゾール		○	SOP1-FTD
64	シフルフェナミド	シフルフェナミド	○		新規
65	ジフルフェニカン	ジフルフェニカン		○	SOP1-FTD
66	ジフルベンズロン	ジフルベンズロン	○		SOP11-LCMS1
67	シプロコナゾール	シプロコナゾール	○	○	SOP1-FTD
68	シプロジニル	シプロジニル	○		SOP1-HPLC
69	シマジン	シマジン		○	SOP11-GCMS
70	ジメタメトリン	ジメタメトリン		○	SOP11-GCMS
71	ジメチリモール	ジメチリモール	○		新規
72	ジメテナミド	ジメテナミド		○	SOP11-GCMS
73	ジメトエート	ジメトエート		○	SOP11-GCMS
74	ジメトモルフ	ジメトモルフ (E)	○		SOP1-HPLC
75		ジメトモルフ (Z)	○		SOP1-HPLC
76	シメトリン	シメトリン		○	SOP11-GCMS
77	シラフルオフェン	シラフルオフェン	○		SOP1-HPLC
78	スピノサド	スピノシン A	○		SOP13-LC-MS/MS
79		スピノシン D	○		SOP13-LC-MS/MS
80	スピロジクロフェン	スピロジクロフェン		○	SOP11-GCMS
81	ジキサミド	ジキサミド		○	SOP11-GCMS
82	ダイアレート	ダイアレート	○	○	SOP11-GCMS
83	ダイムロン	ダイムロン	○		SOP1-HPLC
84	チアクロプリド	チアクロプリド	○		SOP11-LCMS1
85	チアベンダゾール	チアベンダゾール	○		新規
86	チアメトキサム	チアメトキサム	○		SOP11-LCMS1

No.	農薬名	対象化合物	通知試験法			当所SOP
			農産物一斉試験法	農産物	農産物個別	
			LC-MS I	GC-MS		
87	チオジカルブ	チオジカルブ	○			SOP13-LC-MS/MS
88	チオベンカルブ	チオベンカルブ		○		SOP11-GCMS
89	チフルザミド	チフルザミド	○	○		SOP11-GCMS
90	テトラクロロビンホス	テトラクロロビンホス	○	○		新規
91	テトラコナゾール	テトラコナゾール	○			SOP1-FTD
92	テニルクロー	テニルクロー	○			SOP1-FTD
93	テブコナゾール	テブコナゾール	○			SOP11-GCMS
94	テブチウロン	テブチウロン	○			新規
95	テブフェノジド	テブフェノジド	○			SOP1-HPLC
96	テブフェンピラド	テブフェンピラド		○		SOP1-HPLC
97	デルタメトリン	デルタメトリン	○			SOP11-GCMS
98	トラルコキシジム	トラルコキシジム	○			新規
99	トリアジメノール	トリアジメノール	○			SOP1-FTD
100	トリアジメホス	トリアジメホス	○			SOP11-GCMS
101	トリアゾホス	トリアゾホス	○			SOP11-GCMS
102	トリアレート	トリアレート	○			SOP11-GCMS
103	トリクラミド	トリクラミド		○		SOP1-HPLC
104	トリスクワゾール	トリスクワゾール	○			SOP11-GCMS
105	トリチコナゾール	トリチコナゾール	○			新規
106	トリフルミゾール	トリフルミゾール		○		SOP1-HPLC
107	トリフルミゾール代謝物	トリフルミゾール代謝物		○		SOP1-HPLC
108	トリフルムロン	トリフルムロン	○			新規
109	トリフロキシストロビン	トリフロキシストロビン		○		新規
110	トルクロロホスメチル	トルクロロホスメチル	○			SOP11-GCMS
111	トルフェンピラド	トルフェンピラド	○			SOP11-GCMS
112	ナプロアニリド	ナプロアニリド	○			新規
113	ナバルロン	ナバルロン				SOP11-LCMS1
114	バクプロトラゾール	バクプロトラゾール	○			SOP1-FTD
115	ピコリナフェン	ピコリナフェン	○			SOP11-GCMS
116	ピテルタノール	ピテルタノール	○			SOP11-GCMS
117	ピベロニルプトキシド	ピベロニルプトキシド	○			SOP11-GCMS
118	ピベロホス	ピベロホス	○			SOP11-GCMS
119	ピラクロストロビン	ピラクロストロビン	○			新規
120	ピラクロニル	ピラクロニル		○		新規
121	ピラクロホス	ピラクロホス		○		SOP11-GCMS
122	ピラゾキシフェン	ピラゾキシフェン		○		SOP1-HPLC
123	ピラゾリネート	ピラゾリネート	○			新規
124	ピラフルフェンエチル	ピラフルフェンエチル	○			SOP1-FTD
125	ピリダフェンチオン	ピリダフェンチオン	○			SOP11-GCMS
126	ピリダベン	ピリダベン	○			SOP11-GCMS
127	ピリダリル	ピリダリル		○		SOP1-FTD
128	ピリフタリド	ピリフタリド	○			SOP11-LCMS1
129	ピリブチカルブ	ピリブチカルブ	○			SOP11-LCMS1
130	ピリプロキシフェン	ピリプロキシフェン	○			SOP1-FTD
131	ピリミカルブ	ピリミカルブ	○			SOP11-LCMS1
132	ピリミジフェン	ピリミジフェン		○		SOP1-FTD
133	ピリミホスメチル	ピリミホスメチル	○			SOP11-GCMS
134	ピリメタニル	ピリメタニル	○			SOP1-FTD
135	ピロキロン	ピロキロン	○			SOP11-GCMS
136	フェナリモル	フェナリモル	○			SOP11-GCMS
137	フェノキサニル	フェノキサニル	○			SOP11-GCMS
138	フェノキサプロップ-エチル	フェノキサプロップ-エチル	○			新規
139	フェノキシカルブ	フェノキシカルブ	○			新規
140	フェノトリン	フェノトリン		○		SOP11-GCMS
141	フェノブカルブ	フェノブカルブ	○			SOP1-POST
142	フェリムゾン (E)	フェリムゾン (E)	○			SOP11-LCMS1
143	フェリムゾン (Z)	フェリムゾン (Z)	○			SOP11-LCMS1
144	フェンアミドン	フェンアミドン	○			新規
145	フェントエート	フェントエート	○			SOP11-GCMS
146	ブタクロー	ブタクロー	○			SOP1-FTD
147	ブタフェナシル	ブタフェナシル	○			新規
148	ブタミホス	ブタミホス		○		SOP11-GCMS
149	ブプロフェジ	ブプロフェジ	○			SOP11-GCMS
150	フラチオカルブ	フラチオカルブ	○			新規
151	フラマトビル	フラマトビル	○			SOP1-FTD
152	フルアクリピリム	フルアクリピリム	○			SOP11-GCMS
153	フルアジナム	フルアジナム		○		SOP1-HPLC
154	フルジオキソニル	フルジオキソニル	○			SOP11-GCMS
155	フルシトリーネート	フルシトリーネート	○			SOP11-GCMS
156	フルトラニル	フルトラニル	○			SOP1-FTD
157	フルフェナセット	フルフェナセット	○			SOP11-LCMS1
158	フルフェノクスロン	フルフェノクスロン	○			SOP11-LCMS1
159	ブレチラクロー	ブレチラクロー		○		SOP1-FTD
160	プロチオホス	プロチオホス	○			SOP1-FPD
161	プロバキザホップ	プロバキザホップ	○			新規
162	プロバカロール	プロバカロール	○			SOP11-GCMS
163	プロバジン	プロバジン	○			SOP11-GCMS
164	プロバニル	プロバニル	○			SOP11-GCMS
165	プロバルギット	プロバルギット	○			SOP11-GCMS
166	プロビコナゾール	プロビコナゾール	○			SOP11-GCMS
167	プロビザミド	プロビザミド	○			SOP11-GCMS
168	プロヒドロジャクモ	プロヒドロジャクモ	○			SOP11-GCMS
169	プロフェノホス	プロフェノホス	○			SOP11-GCMS
170	プロボキスル	プロボキスル	○			SOP11-GCMS
171	プロメトリン	プロメトリン	○			SOP11-GCMS
172	プロモブチド	プロモブチド	○			SOP11-GCMS
173	ヘキサコナゾール	ヘキサコナゾール	○			SOP1-FTD
174	ヘキサフルムロン	ヘキサフルムロン	○			SOP11-LCMS1

No.	農薬名	対象化合物	通知試験法			当所SOP
			農産物一斉試験法	農産物	農産物個別	
			LC-MS I	GC-MS		
175	ヘキシチアゾックス	ヘキシチアゾックス	○			SOP1-HPLC
176	ベンコナゾール	ベンコナゾール		○		SOP1-FTD
177	ベンシクロン	ベンシクロン	○			SOP11-LCMS1
178	ベンゾフェナップ	ベンゾフェナップ	○			SOP11-LCMS1
179	ペンダイオカルブ	ペンダイオカルブ	○			SOP11-LCMS1
180	ペンディメタリン	ペンディメタリン		○		SOP11-GCMS
181	ペントキサゾン	ペントキサゾン	○			SOP11-LCMS1
182	ホサロン	ホサロン		○		SOP11-GCMS
183	ボスカリド	ボスカリド	○			SOP11-LCMS1
184	ホスチアゼート	ホスチアゼート		○		SOP1-FPD
185	ホスファミド	ホスファミド	○			SOP11-GCMS
186	ホスメット	ホスメット		○		SOP11-GCMS
187	マラチオン	マラチオン		○		SOP1-FPD
188	ミルベメクチンA3	ミルベメクチンA3	○			SOP13-LC-MS/MS
189	ミルベメクチンA4	ミルベメクチンA4	○			SOP13-LC-MS/MS
190	メカルバム	メカルバム		○		SOP11-GCMS
191	メソミル	メソミル			○	SOP13-LC-MS/MS
192	メタベンズチアズロン	メタベンズチアズロン	○			SOP11-LCMS1
193	メタラキシル	メタラキシル		○		SOP11-GCMS
194	メチダチオン	メチダチオン		○		SOP13-LC-MS/MS
195	メトキシフェノジド	メトキシフェノジド	○			新規
196	メトラクロー	メトラクロー		○		SOP11-GCMS
197	メバニピリム	メバニピリム	○			SOP13-LC-MS/MS
198	メバニピリム代謝物	メバニピリム代謝物	○			SOP13-LC-MS/MS
199	メフェナセット	メフェナセット		○		SOP11-GCMS
200	メフェンビルジエチル	メフェンビルジエチル		○		SOP11-GCMS
201	メブロニル	メブロニル		○		SOP11-GCMS
202	モノリニユロン	モノリニユロン	○			新規
203	ラクトフェン	ラクトフェン	○			新規
204	リニユロン	リニユロン		○		SOP11-LCMS1
205	ルフェスロン	ルフェスロン	○			SOP11-LCMS1
206	レナシル	レナシル		○		SOP1-FTD

2・3 試薬等

各農薬の標準品は、Siguma-Aldrich Co.LLC, 関東化学(株), 林純薬工業(株), 和光純薬工業(株)のものを用いた。アセトン, 塩化ナトリウム, n-ヘキサン, 無水硫酸ナトリウム, トルエンは, 残留農薬分析・PCB試験用試薬を, ジエチレングリコール (DEG), リン酸水素二カリウム, リン酸二水素カリウム, ぎ酸アンモニウムは試薬特級を, ぎ酸及びメタノールはLC-MS用を用いた。アセトニトリルは, 抽出操作には残留農薬分析・PCB試験用試薬を, 標準溶液調製及び移動相にはLC-MS用を用いた。

オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラムは, Mega Bond Elut C18 6mL (1g) (アジレント・テクノロジー(株)製)を, グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラムは, Mega Bond Elut GC/NH₂ 6mL (500mg/500mg) (アジレント・テクノロジー(株)製)を用いた。

メンブランフィルターは, Agilent Captiva Premium Syringe Filters RC 0.2μm, 径15mm (アジレント・テクノロジー(株)製)を用いた。

2・4 標準溶液の調製

(1) 標準原液の調製

標準品10.0mgをアセトニトリル又はアセトンに溶解し, 50mLとした (200μg/mL)。

(2) 混合標準溶液

2・4 (1) で調製した標準原液を各1 mLとり, アセトニトリル又はアセトンで適宜希釈し基準値添加用標準溶液 (1.0μg/mL) 及び一律基準値添加用標準溶液 (0.2

μg/mL) とした。

また、この基準値添加用標準溶液をメタノールに転溶し、適宜希釈して検量線用の標準溶液とした。

2・5 装置及び測定条件

(1) 高速液体クロマトグラフ (HPLC)

機 器：Agilent 1260

カラム：Agilent ZORBAX Eclipse Pluse C18

(2.1mm × 100mm, 粒子径 5 μm)

カラム温度：40℃

移動相：A液 0.1% ぎ酸

+10mmol ぎ酸アンモニウム水溶液

B液 アセトニトリル

流速：0.20mL/min

グラジエント条件：

Time (min)	A液	B液
0.00	90.0 %	10.0 %
30.00	0.0 %	100.0 %
35.00	0.0 %	100.0 %
35.01	90.0 %	10.0 %
50.00	90.0 %	10.0 %

STOP

注入量：3 μL

サンプルクーラー温度：6℃

検出波長：270nm

(2) 質量分析装置 (MS/MS)

機 器：Agilent 6460 Triple Quad LC/MSD

イオン化法：ESI ポジティブ測定 (AJS ESI)

ドライガス流量及び温度：N₂ (10.0L/min, 300℃)

ネブライザー：N₂ (50psi)

キャピラリー電圧：+3,500V, -3,500V

フラグメンター電圧：100V

2・6 試験溶液の調製

野菜および果実は細切試料 20g について、また、玄米は粉砕試料 10g に水 20mL を加えて 15 分間放置したものを既報⁵⁾に従い、図 1 に示す手順で行った。

2・7 検量線及び定量限界の確認

各定量イオンのピーク面積を用いて、1ng/mL ~ 50 ng/mL (検体濃度換算 0.002ppm ~ 0.10ppm), (1, 2.5, 5, 10, 25, 50ng/mL の 6 点) の範囲で絶対検量線による直線性 (R² > 0.99) を検討した。

定量限界は、一律基準値濃度である 5 ng/mL 及び 1 ng/mL 注入時のピーク高により判定した。なお、S/N 比については標準溶液で解析ソフトによる結果が S/N > 20 の場合は自動判定とし、それ以下の場合には手動により S/N 比を算出し、S/N = 10 における定量限界値を求めた。

2・8 選択性の確認

ガイドラインの規定に基づき、標準溶液を添加していないブランク試料により定量を妨害するピークの有無を

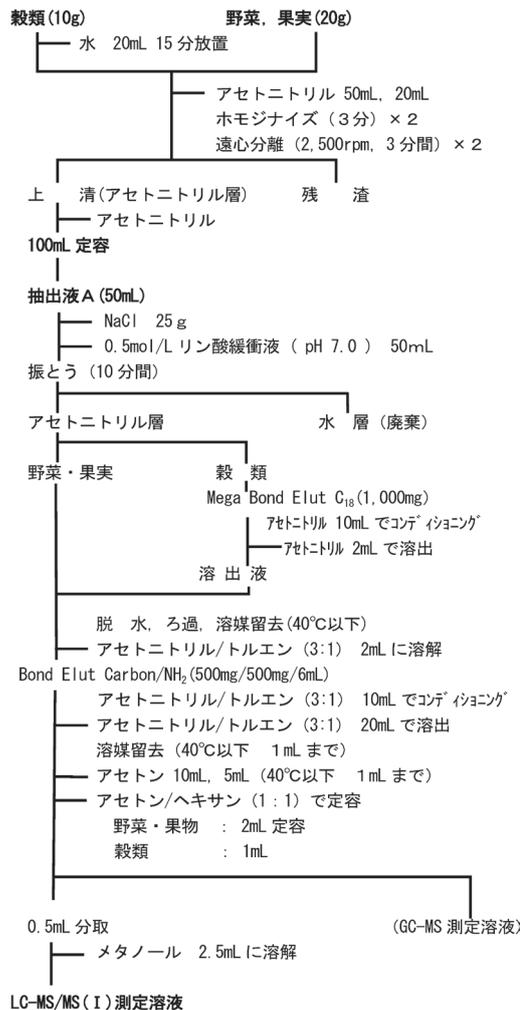


図 1 試験溶液の調製

確認した。今回は、目標とする定量限界値を 0.01ppm (検液濃度 5.0ng/mL) と設定し、ピーク面積を標準品と比較した。

2・9 添加回収試験

添加回収試験は、ガイドラインの規定に基づき一律基準濃度 (0.01ppm) 及び基準値濃度 (0.05ppm) の 2 濃度で実施した。細切均一化した農産物を秤量し、2・4 (2) で調製した添加用標準溶液を 0.5mL (玄米) 又は 1mL (野菜又は果実) 添加し、30 分間放置後、2・6 に従い試験溶液を調製し回収率を求めた。回収率の判定にあたっては、検液中の夾雑物 (マトリックス) の影響で、イオン化の抑制や促進により回収率の大幅な増減が観測されたことから、算出にあたっては標準溶液を添加しないブランク試料溶液に添加濃度相当の標準溶液を添加したマトリックス添加標準溶液により回収率を補正して求めた。

2・10 妥当性評価

枝分かれ試験は、1 名が、1 日 1 回 (2 併行) で 5 日間実施する実験計画で、ガイドラインに基づき妥当性評価を行った。

3 結果及び考察

3・1 検量線及び定量限界

各定量イオンのピーク面積を用いて絶対検量線を作成したところ、玄米で12化合物、ほうれんそうで12化合物、キャベツで5化合物、ばれいしょで13化合物、トマトで5化合物、オレンジで10化合物延べ29化合物が $R^2 < 0.99$ であり、アザメチホスについてはすべての農産物で $R^2 < 0.99$ であり検量線の直線性の確認が困難であった。(表3)

定量限界については、テトラクロルピホス及びヘキサフルムロンについては、本分析条件ではピークの確認が困難であった。トルクロルホスメチルについては、 $S/N = 10$ における定量限界が5.34ng/mLで0.01ppmとなり、0.01ppmを満足できなかったことから、これら3化合物は目標を満たすことができなかった。

また、アバメクチンB 1a (3.2ng/mL)、イソフェンホスオキソン (1.0ng/mL)、インドキサカルブ (1.0ng/mL)、シハロホップブチル (3.2ng/mL)、チフルザミド (1.0ng/mL)、デルタメトリン (4.6ng/mL)、フ

表3 定量限界、検量線の直線性及び選択性の確認

No	対象化合物	S/N=10での 定量限界 (ng/mL)	玄米		ほうれんそう		キャベツ		ばれいしょ		トマト		オレンジ	
			検量線	選択性	検量線	選択性	検量線	選択性	検量線	選択性	検量線	選択性	検量線	選択性
1	アザメチホス	<0.5	0.635	○	0.812	○	0.978	○	0.869	○	0.978	○	0.736	○
2	アジンホスーメチル	<0.5	0.998	○	0.999	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	0.999	○
3	アセタミプリド	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
4	アゾキシストロビン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
5	アトラジン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
6	アニロホス	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
7	アバメクチンB1a	3.2	0.998	○	0.997	○	0.998	○	0.995	○	0.998	○	0.987	○
8	アラマイト	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.998	○	1.000	○	0.998	○	1.000	○
9	イソキサチオン	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	1.000	○
10	イソフェンホス	<0.5	0.997	○	0.998	○	0.995	○	0.968	○	0.995	○	0.998	○
11	イソフェンホスオキソン	1.0	0.999	○	0.999	○	0.999	○	1.000	○	0.999	○	0.999	○
12	イソプロカルブ	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
13	イナベンフィド	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.986	○	0.991	×	1.000	○
14	イプロバリカルブ	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
15	イマザリル	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	×
16	イミシアホス	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
17	イミダクロプリド	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
18	インダノファン	<0.5	0.995	○	0.998	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	0.998	○
19	インドキサカルブ	1.0	0.998	○	0.999	○	0.998	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○
20	ウニコナゾール-P	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
21	エスプロカルブ	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.998	○	0.992	○	0.990	○	1.000	○
22	エトキサゾール	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.988	○	0.988	○	1.000	○
23	エトフェンプロックス	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	0.998	○	0.998	○	1.000	○
24	エトプロホス	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
25	エトベンザニド	<0.5	0.998	○	1.000	○	0.999	○	0.998	○	0.997	○	1.000	○
26	エトリムホス	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
27	エボキシコナゾール	<0.5	0.999	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
28	オキサジキシル	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.998	○	0.998	○	1.000	○
29	オキサジクロメホン	<0.5	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
30	オキサミル	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○
31	オキシカルボキシ	<0.5	1.000	○	0.997	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
32	オメトエート	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
33	オリサストロビン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
34	オリサストロビン5Z異性体	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
35	カズサホス	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
36	カフェンストール	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.982	○	0.999	○	1.000	○
37	カルバリル	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
38	カルプロバミド	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.998	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
39	キサロホップエチル	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○
40	キナルホス	<0.5	1.000	○	0.998	○	0.999	○	1.000	○	0.999	○	0.999	○
41	キノクラミン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○
42	クミロン	<0.5	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
43	クレソキシムーメチル	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
44	クロキンセットメキシル	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
45	クロゾリネート	<0.5	0.933	○	0.967	○	0.996	○	1.000	○	1.000	○	0.955	○
46	クロチアニジン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
47	クロフェンテジン	<0.5	0.999	○	0.995	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○
48	クロマゾン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
49	クロマフェノジド	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○
50	クロメクロップ	<0.5	0.994	○	0.998	○	0.998	○	0.968	○	0.998	○	0.995	○
51	クララントラニプロール	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
52	クロリダゾン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
53	クロルクスロン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	0.999	○	1.000	○
54	クロルフェンソン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○
55	クロルフルアズロン	<0.5	0.997	○	0.998	○	1.000	×	0.999	○	0.999	○	0.990	○
56	シアゾファミド	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○

No	対象化合物	S/N=10での 定量限界 (ng/mL)	玄 米		ほうれんそう		キャベツ		ばれいしょ		トマト		オレンジ	
			検量線	選択性										
57	シアナジン	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○
58	ジウロン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
59	ジエトフェンカルブ	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	0.999	○
60	シクロエート	<0.5	0.999	○	1.000	○	0.997	○	0.999	○	0.998	○	0.999	○
61	ジクロメジン	<0.5	0.997	○	0.947	○	0.943	○	1.000	○	0.999	○	0.958	○
62	シハロホップブチル	3.2	0.996	○	0.979	○	0.998	○	1.000	○	1.000	○	0.992	○
63	ジフェノコナゾール	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
64	シフルフェナミド	<0.5	0.998	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○
65	ジフルフェニカン	<0.5	0.995	○	0.998	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○
66	ジフルベンズロン	<0.5	0.998	○	0.994	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	0.997	○
67	シプロコナゾール	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
68	シプロジニル	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
69	シマジン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
70	ジメタメトリン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	0.990	○	1.000	○
71	ジメチリモール	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	0.996	○	0.999	×	1.000	○
72	ジメテナミド	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
73	ジメトエート	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
74	ジメトモルフ (E)	<0.5	1.000	○	0.999	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	0.999	○
75	ジメトモルフ (Z)	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	0.999	×	1.000	○
76	シメトリン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
77	シラフルオフェン	<0.5	0.998	○	0.999	○	0.998	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○
78	スピノシンA	<0.5	0.999	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
79	スピノシンD	<0.5	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
80	スピロジクロフェン	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
81	ゾキサミド	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	1.000	○
82	ダイアレート	<0.5	0.979	○	0.985	○	0.993	○	1.000	○	1.000	○	0.996	○
83	ダイムロン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
84	チアクロプリド	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	1.000	○
85	チアベンダゾール	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	0.998	○	0.986	○	1.000	×
86	チアメトキサム	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
87	チオジカルブ	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
88	チオベンカルブ	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○
89	チフルザミド	1.0	0.992	○	0.998	○	0.996	○	1.000	○	1.000	○	0.993	○
90	テトラクロルピホス	—	0.969	○	0.995	○	0.998	○	1.000	○	1.000	○	0.992	○
91	テトラコナゾール	<0.5	0.999	○	0.999	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
92	テニルクロール	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.977	○	0.994	○	1.000	○
93	テブコナゾール	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
94	テブチウロン	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
95	テブフェノジド	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
96	テブフェンピラド	<0.5	0.999	○	1.000	○	0.998	○	0.997	○	0.996	○	0.999	○
97	デルタメトリン	4.6	0.998	○	0.824	×	0.998	×	1.000	○	1.000	○	0.807	○
98	トラルコキシジム	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	0.999	○	1.000	○
99	トリアジメノール	<0.5	0.998	○	0.996	○	1.000	○	0.999	○	0.999	○	0.998	○
100	トリアジメホン	<0.5	1.000	○	0.999	○	0.999	○	0.996	○	0.994	○	1.000	○
101	トリアゾホス	<0.5	1.000	○	0.998	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
102	トリアレート	<0.5	0.986	×	0.959	×	0.991	×	0.999	○	0.998	○	0.968	×
103	トリクラミド	<0.5	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.992	○
104	トリシクラゾール	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
105	トリチコナゾール	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	0.280	○	0.913	○	1.000	○
106	トリフルミゾール	<0.5	0.999	○	0.997	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○
107	トリフルミゾール代謝物	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	0.999	○	1.000	○
108	トリフルムロン	<0.5	0.998	○	0.999	○	0.999	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
109	トリフロキシストロビン	<0.5	0.999	○	0.999	○	1.000	○	0.997	○	0.998	○	1.000	○
110	トルクロルホスメチル	5.3	0.999	○	0.997	○	0.988	○	0.987	○	0.998	○	0.970	○
111	トルフェンピラド	<0.5	1.000	○	0.999	○	0.998	○	1.000	○	0.999	○	0.999	○
112	ナプロアニリド	<0.5	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○
113	ノバルロン	<0.5	0.999	○	0.995	○	0.997	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○
114	バクプロラゾール	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
115	ピコリナフェン	<0.5	1.000	○	0.999	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
116	ピテルタノール	<0.5	1.000	○	0.999	○	0.998	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○
117	ピペロニルプトキシド	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
118	ピペロホス	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
119	ピラクロストロビン	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
120	ピラクロニル	<0.5	0.999	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
121	ピラクロホス	<0.5	0.999	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
122	ピラゾキシフェン	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	1.000	○
123	ピラゾリネート	<0.5	0.939	○	0.960	○	0.999	○	0.999	○	1.000	○	0.943	○
124	ピラフルフェンエチル	<0.5	0.994	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
125	ピリダフェンチオン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
126	ピリダベン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.994	○	0.995	○	1.000	○
127	ピリダリル	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
128	ピリフタリド	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.998	○	1.000	○
129	ピリプチカルブ	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
130	ピリプロキシフェン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
131	ピリミカルブ	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
132	ピリミジフェン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.998	○	0.999	○	1.000	○

No	対象化合物	S/N=10での 定量限界 (ng/mL)	玄 米		ほうれんそう		キャベツ		ばれいしょ		トマト		オレンジ	
			検量線	選択性	検量線	選択性	検量線	選択性	検量線	選択性	検量線	選択性	検量線	選択性
133	ピリミホスメチル	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
134	ピリメタニル	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
135	ピロキロン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
136	フェナリモル	<0.5	0.996	○	0.997	○	0.998	○	1.000	○	1.000	○	0.997	○
137	フェノキサニル	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	0.999	○	0.999	○
138	フェノキサプロップーエチル	<0.5	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
139	フェノキシカルブ	<0.5	0.996	○	0.993	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○
140	フェノトリン	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
141	フェノブカルブ	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
142	フェリムゾン (E)	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
143	フェリムゾン (Z)	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○
144	フェンアミドン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
145	フェントエート	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.998	○	1.000	○	0.998	○	0.999	○
146	ブタクロール	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
147	ブタフェナシル	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	0.999	○	1.000	○
148	ブタミホス	<0.5	1.000	○	0.999	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○
149	ブプロフェジン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
150	フラチオカルブ	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
151	フラメトビル	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
152	フルアクリピリム	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.974	○	0.996	○	1.000	○
153	フルアジナム	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
154	フルジオキソニル	<0.5	0.968	○	0.998	○	0.990	○	0.997	○	0.999	○	0.999	○
155	フルシトリネート	2.7	0.989	×	0.997	×	0.999	×	1.000	○	1.000	○	0.998	○
156	フルトラニル	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
157	フルフェナセット	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.998	○	0.998	○	0.999	○
158	フルフェノクソロン	<0.5	0.999	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○
159	プレチラクロール	<0.5	0.999	×	1.000	×	0.999	×	1.000	○	1.000	○	1.000	○
160	プロチオホス	1.1	1.000	○	0.999	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○
161	プロバキサホップ	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
162	プロバクロー	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.992	○	1.000	○	1.000	○
163	プロバジン	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
164	プロバニル	0.7	0.997	○	1.000	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○
165	プロバルギット	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
166	プロビコナゾール	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	×	1.000	○
167	プロビザミド	<0.5	0.996	○	0.995	○	0.999	○	0.998	○	0.997	○	0.996	○
168	プロヒドロジャスモン	0.6	0.989	○	0.948	○	0.986	○	0.975	○	0.943	○	0.996	○
169	プロフェノホス	<0.5	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.974	○	0.998	○	1.000	○
170	プロボキスル	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
171	プロメトリン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○
172	プロモブチド	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○
173	ヘキサコナゾール	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○
174	ヘキサフルムロン	—	0.980	○	0.967	○	0.994	○	1.000	○	1.000	○	0.998	○
175	ヘキシチアゾックス	<0.5	0.997	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
176	ベンコナゾール	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○
177	ベンシクロン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
178	ベンゾフェナップ	<0.5	0.997	○	0.998	○	0.996	○	1.000	○	0.999	○	0.998	○
179	ベンダイオカルブ	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
180	ベンディメタリン	<0.5	1.000	○	0.999	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
181	ベントキサゾン	1.7	0.997	○	0.995	○	0.994	○	1.000	○	1.000	○	0.998	○
182	ホサロン	<0.5	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	1.000	○
183	ボスカリド	<0.5	1.000	○	0.999	○	0.998	○	1.000	○	1.000	○	0.995	○
184	ホスチアゼート	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.998	○	1.000	○
185	ホスファミドン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
186	ホスメット	<0.5	0.824	○	0.953	○	0.014	○	1.000	○	1.000	○	0.021	○
187	マラチオン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
188	ミルベメクチンA3	1.3	0.999	○	1.000	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.998	○
189	ミルベメクチンA4	1.4	1.000	○	0.999	○	0.999	○	0.990	○	0.993	○	1.000	○
190	メカルバム	<0.5	0.926	○	0.957	○	0.998	○	1.000	○	1.000	○	0.907	○
191	メソミル	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
192	メタベンズチアズロン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
193	メタラキシル	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
194	メチダチオン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
195	メトキシフェノジド	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
196	メトラクロー	<0.5	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	0.996	○	1.000	○
197	メパニピリム	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.996	○	0.998	×	1.000	○
198	メソメット	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
199	メフェナセット	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
200	メフェンビルジエチル	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
201	メブロニル	<0.5	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○
202	モノリニユロン	<0.5	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○
203	ラクトフェン	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	0.998	○	1.000	○
204	リニユロン	<0.5	0.996	○	0.995	○	0.999	○	0.923	○	0.998	○	0.994	○
205	ルフエヌロン	0.9	0.995	○	0.994	○	0.995	○	1.000	○	1.000	○	0.996	○
206	レナシル	<0.5	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.999	○	1.000	○	1.000	○

定量限界欄中「—」は、判定困難であったもの。「<0.5」は、一律基準濃度（5 ng/mL）の 1/10 以下であったもの。
 選択欄中の「○」はガイドラインの必要条件を満たしたのもの、「×」は必要条件を満たさなかったもの。

ルシトリネート (2.7ng/mL), プロチオホス (1.1ng/mL), プロパニル (0.7ng/mL), ペントキサゾン (1.7ng/mL), ミルベメクチンA3 (1.3ng/mL), ミルベメクチンA4 (1.4ng/mL), ルフェヌロン (0.9ng/mL) と十分な感度が得られなかったものの、一律基準値検液濃度 5.0ng/mL は満たした。それ以外の化合物は、定量限界検液濃度の 1/10 である 0.5ng/mL より高感度な応答を示し、203 化合物が目標とする定量限界値の 0.01ppm を十分満たした。

3・2 妥当性評価試験

(1) 選択性

試料を 2・6 に従って調製したブランク試料に測定物質と同保持時間にピークが存在するか、存在した場合ガイドラインの許容範囲を満たすかどうかを評価した。

その結果、表 3 に示すとおり玄米ではトリアレート、フルシトリネート、プレチラクロールが、ほうれんそうではデルタメトリン、トリアレート、フルシトリネート、プレチラクロールが、キャベツでクロルフルアズロン、

デルタメトリン、トリアレート、フルシトリネート、プレチラクロールが、トマトでイナベンフィド、ジメチリモール、ジメトモルフ (Z)、プロピコナゾール、メパニピリムが、オレンジでイマザリル、チアベンダゾール、トリアレートの 12 化合物が一律基準値濃度に相当するピークの 1/3 以上であったため、評価から除外することとした。また、ばれいしょでは、全ての化合物が選択性を満たしていた。

(2) 真度 (回収率) 及び精度

ガイドラインでは、真度及び精度の目標値が添加濃度区分で設定されている。今回、添加回収試験では添加量を基準値濃度 (0.05ppm) 及び一律基準濃度 (0.01ppm) としたため、真度 70~120%、併行精度 (RSD%) は基準値濃度では 15% 未満、一律基準濃度では 25% 未満となる。また、室内精度 (RSD%) は基準値濃度では 20% 未満、一律基準濃度では 30% 未満となる。

結果は表 4 に示すとおりであった。真度及び精度は、検量線の直線性、定量限界及び選択性が不適合なものを

表 4-1 農産物・添加濃度別妥当性評価結果

No	対象化合物	玄 米												ほうれんそう														
		一律基準添加 (0.01ppm)						基準値添加 (0.05ppm)						一律基準添加 (0.01ppm)						基準値添加 (0.05ppm)								
		検量線 定量限界 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <25%	室内 精度 <30%	検量線 定量限界 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <15%	室内 精度 <20%	検量線 定量限界 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <25%	室内 精度 <30%	検量線 定量限界 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <15%	室内 精度 <20%	評価 結果 173	検量線 定量限界 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <25%	室内 精度 <30%	検量線 定量限界 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <15%	室内 精度 <20%	評価 結果 171	
1	アザメチホス	×	—	—	—	×	—	—	—	×	—	—	—	×	—	—	—	×	×	—	—	—	×	—	—	—	×	
2	アジンホス-メチル	○	118.2%	13.3%	15.9%	○	99.0%	8.0%	6.2%	○	93.6%	5.0%	6.6%	○	112.9%	4.5%	6.3%	○	○	93.6%	5.0%	6.6%	○	112.9%	4.5%	6.3%	○	
3	アセタミプリド	○	97.2%	7.3%	6.7%	○	101.7%	4.6%	3.7%	○	98.8%	2.2%	3.1%	○	98.6%	3.3%	3.2%	○	○	98.8%	2.2%	3.1%	○	98.6%	3.3%	3.2%	○	
4	アゾキシストロビン	○	98.5%	6.1%	6.3%	○	108.9%	2.8%	2.9%	○	99.1%	5.5%	5.2%	○	100.0%	4.8%	4.7%	○	○	99.1%	5.5%	5.2%	○	100.0%	4.8%	4.7%	○	
5	アトラジン	○	98.1%	7.4%	7.5%	○	103.7%	4.5%	4.1%	○	101.8%	1.8%	2.2%	○	100.8%	3.9%	4.3%	○	○	101.8%	1.8%	2.2%	○	100.8%	3.9%	4.3%	○	
6	アニロホス	○	101.5%	6.5%	7.0%	○	103.2%	3.5%	4.0%	○	103.0%	3.6%	4.3%	○	100.8%	3.8%	3.5%	○	○	103.0%	3.6%	4.3%	○	100.8%	3.8%	3.5%	○	
7	アバメクチンB1a	○	56.0%	24.6%	20.2%	○	59.6%	15.2%	20.8%	×	70.4%	24.1%	21.3%	×	—	—	—	×	○	70.4%	24.1%	21.3%	×	—	—	—	×	
8	アラマイト	○	104.1%	7.5%	7.1%	○	100.7%	3.0%	4.5%	○	104.4%	7.2%	6.0%	○	102.0%	5.1%	5.3%	○	○	104.4%	7.2%	6.0%	○	102.0%	5.1%	5.3%	○	
9	イソキサチオン	○	96.5%	7.2%	7.4%	○	100.6%	3.9%	3.3%	○	97.9%	4.3%	4.9%	○	99.0%	4.6%	4.7%	○	○	97.9%	4.3%	4.9%	○	99.0%	4.6%	4.7%	○	
10	イソフェンホス	○	114.9%	19.5%	26.9%	○	113.3%	8.4%	8.9%	○	88.4%	27.1%	24.2%	○	99.9%	8.4%	8.8%	×	○	88.4%	27.1%	24.2%	○	99.9%	8.4%	8.8%	×	
11	イソフェンホスオキソン	○	89.4%	19.5%	18.1%	○	105.8%	13.4%	10.0%	○	81.6%	59.7%	55.1%	○	83.3%	9.2%	14.9%	×	○	81.6%	59.7%	55.1%	○	83.3%	9.2%	14.9%	×	
12	イソプロカルブ	○	95.0%	4.7%	6.3%	○	100.6%	3.4%	3.6%	○	99.2%	3.6%	3.2%	○	98.5%	4.5%	4.1%	○	○	99.2%	3.6%	3.2%	○	98.5%	4.5%	4.1%	○	
13	イナベンフィド	○	92.4%	7.2%	6.5%	○	99.2%	4.0%	3.2%	○	82.7%	3.8%	4.1%	○	98.7%	3.4%	3.1%	○	○	82.7%	3.8%	4.1%	○	98.7%	3.4%	3.1%	○	
14	イソバリアルブ	○	100.5%	8.4%	8.1%	○	101.8%	5.7%	4.9%	○	102.4%	3.4%	2.9%	○	98.3%	3.1%	3.3%	○	○	102.4%	3.4%	2.9%	○	98.3%	3.1%	3.3%	○	
15	イマザリル	○	90.7%	5.1%	6.6%	○	97.5%	4.5%	3.6%	○	52.2%	8.6%	8.7%	○	56.5%	7.3%	15.3%	×	○	52.2%	8.6%	8.7%	○	56.5%	7.3%	15.3%	×	
16	イミシアホス	○	96.5%	5.7%	6.2%	○	98.8%	6.1%	4.4%	○	96.7%	3.4%	3.0%	○	96.7%	4.4%	4.5%	○	○	96.7%	3.4%	3.0%	○	96.7%	4.4%	4.5%	○	
17	イミダクロプリド	○	99.8%	5.8%	6.2%	○	102.0%	4.6%	3.9%	○	97.2%	3.1%	4.4%	○	102.3%	3.3%	2.9%	○	○	97.2%	3.1%	4.4%	○	102.3%	3.3%	2.9%	○	
18	インダノファン	○	94.7%	11.3%	9.0%	○	102.0%	4.8%	5.2%	○	92.1%	8.0%	8.4%	×	—	—	—	×	○	92.1%	8.0%	8.4%	×	—	—	—	×	
19	インドキサカルブ	○	89.7%	9.6%	10.1%	○	102.3%	4.7%	3.7%	○	101.0%	8.4%	9.4%	○	100.7%	6.1%	5.5%	○	○	101.0%	8.4%	9.4%	○	100.7%	6.1%	5.5%	○	
20	ウニコナゾール-P	○	98.2%	7.1%	7.3%	○	103.7%	4.0%	3.4%	○	98.8%	3.1%	4.0%	○	99.1%	3.3%	3.3%	○	○	98.8%	3.1%	4.0%	○	99.1%	3.3%	3.3%	○	
21	エスプロカルブ	○	96.9%	6.9%	6.8%	○	101.4%	5.0%	4.6%	○	99.4%	2.5%	3.3%	○	101.5%	3.7%	3.5%	○	○	99.4%	2.5%	3.3%	○	101.5%	3.7%	3.5%	○	
22	エトキサゾール	○	95.9%	8.0%	7.1%	○	99.7%	4.1%	3.7%	○	99.2%	2.8%	3.4%	○	98.8%	4.1%	4.4%	○	○	99.2%	2.8%	3.4%	○	98.8%	4.1%	4.4%	○	
23	エトフェンブロックス	○	97.2%	9.1%	7.7%	○	100.6%	5.6%	5.0%	○	97.4%	3.0%	4.6%	○	94.3%	8.5%	8.7%	○	○	97.4%	3.0%	4.6%	○	94.3%	8.5%	8.7%	○	
24	エトプロホス	○	102.1%	8.8%	8.3%	○	101.3%	3.9%	5.1%	○	102.1%	4.4%	3.8%	○	99.7%	3.5%	4.2%	○	○	102.1%	4.4%	3.8%	○	99.7%	3.5%	4.2%	○	
25	エトベンザニド	○	18.8%	31.4%	45.7%	○	26.4%	18.2%	16.5%	×	97.6%	12.2%	13.9%	○	100.9%	8.2%	7.1%	○	○	97.6%	12.2%	13.9%	○	100.9%	8.2%	7.1%	○	
26	エトリンホス	○	100.4%	7.8%	7.7%	○	101.9%	2.1%	3.9%	○	99.7%	3.8%	4.3%	○	99.5%	4.9%	4.2%	○	○	99.7%	3.8%	4.3%	○	99.5%	4.9%	4.2%	○	
27	エボキシコナゾール	○	97.0%	5.5%	7.3%	○	105.9%	2.8%	3.4%	○	111.2%	3.7%	4.0%	○	98.7%	2.1%	3.3%	○	○	111.2%	3.7%	4.0%	○	98.7%	2.1%	3.3%	○	
28	オキサジキシル	○	96.1%	6.2%	7.0%	○	100.5%	5.2%	4.5%	○	99.0%	3.1%	3.5%	○	98.5%	4.4%	4.2%	○	○	99.0%	3.1%	3.5%	○	98.5%	4.4%	4.2%	○	
29	オキサジクロメホン	○	99.8%	5.9%	6.3%	○	102.9%	3.7%	3.6%	○	100.8%	2.2%	3.5%	○	99.8%	3.9%	4.1%	○	○	100.8%	2.2%	3.5%	○	99.8%	3.9%	4.1%	○	
30	オキサミル	○	90.4%	5.4%	6.2%	○	111.5%	4.0%	3.7%	○	92.4%	3.1%	3.0%	○	92.3%	3.6%	3.5%	○	○	92.4%	3.1%	3.0%	○	92.3%	3.6%	3.5%	○	
31	オキサカルボキシシン	○	80.6%	5.6%	5.9%	○	88.6%	4.6%	4.5%	○	78.8%	2.9%	3.0%	○	72.9%	10.2%	10.3%	○	○	78.8%	2.9%	3.0%	○	72.9%	10.2%	10.3%	○	
32	オメトエート	○	56.9%	6.8%	6.7%	○	57.9%	4.4%	4.6%	×	58.4%	5.0%	4.5%	○	57.7%	4.9%	4.5%	×	○	58.4%	5.0%	4.5%	○	57.7%	4.9%	4.5%	×	
33	オリサストロビン	○	98.2%	8.3%	11.2%	○	102.9%	5.0%	4.4%	○	102.3%	3.8%	5.0%	○	96.3%	4.1%	4.7%	○	○	102.3%	3.8%	5.0%	○	96.3%	4.1%	4.7%	○	
34	オリサストロビン 5Z 異性体	○	97.5%	7.4%	8.5%	○	103.5%	5.1%	4.2%	○	96.9%	1.2%	3.0%	○	99.9%	4.8%	5.9%	○	○	96.9%	1.2%	3.0%	○	99.9%	4.8%	5.9%	○	
35	カズサホス	○	97.0%	7.4%	6.3%	○	101.4%	3.0%	3.8%	○	98.8%	5.0%	5.8%	○	98.9%	3.9%	4.0%	○	○	98.8%	5.0%	5.8%	○	98.9%	3.9%	4.0%	○	
36	カフェンストロール	○	86.1%	6.5%	7.0%	○	92.8%	4.9%	4.8%	○	91.9%	5.0%	3.8%	○	91.5%	3.6%	5.0%	○	○	91.9%	5.0%	3.8%	○	91.5%	3.6%	5.0%	○	
37	カルバリル	○	95.9%	5.7%	5.7%	○	98.5%	3.9%	3.0%	○	98.7%	2.5%	3.2%	○	95.1%	3.5%	3.4%	○	○	98.7%	2.5%	3.2%	○	95.1%	3.5%	3.4%	○	
38	カルプロバミド	○	100.6%	6.7%	5.7%	○	104.9%	3.1%	3.6%	○	101.0%	5.5%	4.1%	○	98.0%	2.8%	3.8%	○	○	101.0%	5.5%	4.1%	○	98.0%	2.8%	3.8%	○	
39	キザロホップ-エチル	○	99.1%	4.9%	8.1%	○	100.1%	4.4%	3.4%	○	98.2%	5.0%	5.4%	○	98.7%	5.0%	4.6%	○	○	98.2%	5.0%	5.4%	○	98.7%	5.0%	4.6%	○	
40	キナルホス	○	87.5%	3.7%	13.1%	○	100.8%	4.7%	4.7%	○	99.1%	5.5%	7.4%	○	102.7%	4.9%	5.5%	○	○	99.1%	5.5%	7.4%	○	102.7%	4.9%	5.5%	○	
41	キノクラミン	○	104.9%	11.1%	9.2%	○	106.9%	7.2%	5.7%	○	100.2%	7.2%	6.5%	○	99.0%	3.0%	4.1%	○	○	100.2%	7.2%	6.5%	○	99.0%	3.0%	4.1%	○	
42	クミルロン	○	102.1%	5.6%	6.2%	○	102.0%	8.9%	7.0%	○	106.6%	2.9%	3.6%	○	98.9%	4.5%	4.3%	○	○	106.6%	2.9%	3.6%	○	98.9%	4.5%	4.3%	○	
43	クレスキシム-メチル	○	101.4%	8.6%	8.4%	○	102.7%	5.0%	4.2%	○	99.4%	4.3%	6.4%	○	96.0%	3.7%	4.9%	○	○	99.4%	4.3%	6.4%	○	96.0%	3.7%	4.9%	○	
44	クロキンセットメキシル	○	96.5%	5.6%	6.3%	○	101.9%	4.2%	3.9%	○	101.1%	2.3%	3.2%	○	98.4%	5.3%	5.2%	○	○	101.1%	2.3%	3.2%	○	98.4%	5.3%	5.2%	○	
45	クロソリネート	×	—	—	—	×	—	—	—	×	×	—	—	—	×	—	—	—	×	×	—	—	—	×	—	—	—	×

No	対象化合物	玄 米											ほうれんそう										
		一律基準添加 (0.01ppm)			基準値添加 (0.05ppm)			評価結果	一律基準添加 (0.01ppm)			基準値添加 (0.05ppm)			評価結果								
		検量線 定量的 選択性	真度	併行 精度	室内 精度	検量線 定量的 選択性	真度		併行 精度	室内 精度	検量線 定量的 選択性	真度	併行 精度	室内 精度		検量線 定量的 選択性	真度	併行 精度	室内 精度				
		70-120%	<25%	<30%	70-120%	<15%	<20%	173	70-120%	<25%	<30%	70-120%	<15%	<20%	171								
46	クロチアニジン	○	94.6%	4.8%	6.1%	○	100.7%	4.0%	4.2%	○	97.7%	4.5%	3.7%	○	97.4%	4.0%	3.7%	○					
47	クロフェンテジン	○	91.6%	7.1%	16.7%	○	75.9%	14.1%	13.3%	○	109.8%	7.3%	13.0%	○	90.7%	6.5%	7.5%	○					
48	クロマゾン	○	97.8%	6.8%	6.6%	○	100.9%	4.2%	3.8%	○	101.5%	4.1%	3.7%	○	98.4%	4.9%	4.8%	○					
49	クロマフェノジド	○	99.6%	6.7%	6.7%	○	105.5%	4.4%	4.4%	○	99.8%	2.5%	4.2%	○	103.4%	3.9%	5.6%	○					
50	クロメクロップ	○	80.3%	36.0%	31.2%	○	101.1%	6.6%	5.2%	×	109.4%	14.9%	18.9%	○	111.4%	8.5%	8.3%	○					
51	クラントラニプロール	○	101.1%	7.0%	6.4%	○	102.1%	4.5%	3.9%	○	103.1%	2.5%	3.4%	○	96.5%	3.0%	3.3%	○					
52	クロリダゾン	○	96.2%	6.2%	6.1%	○	100.4%	3.4%	3.6%	○	98.0%	2.6%	4.2%	○	99.9%	2.5%	2.7%	○					
53	クロルクスロン	○	100.6%	6.9%	7.4%	○	101.0%	5.0%	4.6%	○	100.0%	3.8%	4.1%	○	101.2%	3.1%	2.7%	○					
54	クロルフェンゾン	○	97.7%	8.0%	8.9%	○	101.8%	4.6%	3.7%	○	99.3%	4.4%	4.3%	○	99.7%	4.9%	5.0%	○					
55	クロルフルアズロン	○	89.3%	17.3%	14.6%	○	75.3%	14.5%	11.1%	○	93.7%	21.1%	16.5%	○	83.5%	9.1%	10.9%	○					
56	シアゾファミド	○	72.4%	4.2%	5.7%	○	70.9%	7.6%	6.3%	○	72.6%	2.4%	7.3%	○	69.3%	3.7%	4.6%	×					
57	シアナジン	○	95.8%	8.3%	9.6%	○	104.6%	5.6%	4.5%	○	96.8%	6.9%	7.1%	○	97.4%	4.3%	4.6%	○					
58	シウロン	○	96.0%	7.5%	7.4%	○	103.8%	3.4%	3.2%	○	98.8%	4.4%	3.8%	○	99.0%	3.1%	2.9%	○					
59	ジエトフェンカルブ	○	99.9%	6.9%	7.5%	○	104.3%	8.1%	6.4%	○	101.6%	4.2%	4.1%	○	100.3%	3.0%	3.4%	○					
60	シクロエート	○	88.9%	12.0%	13.2%	○	90.8%	6.4%	9.3%	○	99.5%	13.6%	16.5%	○	95.1%	6.3%	5.1%	○					
61	ジクロメジン	○	0.0%	—	—	○	0.5%	388.6%	382.8%	×	×	—	—	×	—	—	—	×					
62	シハロホップブチル	○	43.8%	54.1%	70.8%	○	98.4%	14.8%	11.9%	×	×	—	—	○	95.4%	10.3%	20.1%	×					
63	ジフェノコナゾール	○	99.8%	7.7%	6.1%	○	103.1%	4.5%	3.7%	○	96.2%	5.3%	4.5%	○	101.1%	3.7%	3.2%	○					
64	ジフルフェナミド	○	96.1%	6.3%	8.5%	○	103.2%	2.8%	2.9%	○	95.0%	5.4%	4.7%	○	98.9%	4.9%	4.6%	○					
65	ジフルフェニカン	○	105.3%	11.0%	9.1%	○	102.9%	4.3%	4.1%	○	95.8%	12.2%	15.0%	○	104.8%	4.8%	5.9%	○					
66	ジフルベンズロン	○	79.7%	21.9%	18.5%	○	108.9%	5.0%	5.4%	○	80.2%	9.7%	17.7%	○	105.9%	6.8%	8.4%	○					
67	シプロコナゾール	○	101.7%	6.6%	5.9%	○	101.6%	4.5%	3.9%	○	100.5%	2.9%	2.7%	○	99.2%	3.6%	3.6%	○					
68	シプロジニル	○	97.2%	5.1%	5.4%	○	101.4%	4.6%	5.6%	○	100.5%	3.5%	5.1%	○	98.9%	4.9%	4.7%	○					
69	シマジン	○	99.0%	7.7%	7.1%	○	105.5%	4.2%	3.7%	○	101.6%	3.2%	5.8%	○	99.5%	3.5%	3.2%	○					
70	ジメタモリン	○	101.4%	7.0%	7.2%	○	101.8%	4.4%	3.6%	○	98.2%	3.6%	3.7%	○	99.8%	4.6%	5.1%	○					
71	ジメチルモール	○	85.2%	6.9%	6.9%	○	91.5%	2.8%	5.2%	○	82.6%	4.6%	4.0%	○	93.0%	3.4%	7.1%	○					
72	ジメテナミド	○	98.6%	6.5%	6.1%	○	101.0%	5.0%	4.6%	○	99.4%	3.7%	4.7%	○	101.2%	3.1%	2.7%	○					
73	ジメトエート	○	106.5%	7.1%	6.6%	○	110.8%	4.3%	3.6%	○	107.6%	3.5%	4.3%	○	114.0%	4.4%	4.9%	○					
74	ジメトモルファ (E)	○	97.6%	7.1%	8.7%	○	103.2%	5.5%	4.6%	○	101.1%	7.6%	7.5%	○	104.9%	4.2%	3.7%	○					
75	ジメトモルファ (Z)	○	95.9%	8.8%	8.0%	○	101.8%	3.4%	3.1%	○	94.7%	4.4%	4.3%	○	97.7%	2.1%	1.6%	○					
76	シマトリン	○	97.4%	6.1%	6.0%	○	101.3%	3.8%	3.4%	○	97.3%	3.3%	3.4%	○	98.0%	3.7%	4.1%	○					
77	シラフルオフェン	○	82.2%	5.0%	7.8%	○	86.5%	11.2%	12.3%	○	117.5%	10.0%	12.5%	○	111.8%	16.8%	17.4%	×					
78	スピノシンA	○	104.3%	5.6%	8.0%	○	99.6%	5.5%	5.2%	○	103.9%	6.9%	6.0%	○	102.1%	5.3%	4.8%	○					
79	スピノシンD	○	105.0%	7.4%	10.3%	○	102.0%	4.7%	4.8%	○	112.9%	2.2%	5.9%	○	101.7%	4.3%	5.2%	○					
80	スピロジクロロフェン	○	82.1%	7.5%	6.8%	○	78.9%	6.9%	7.0%	○	78.6%	4.3%	7.1%	○	77.1%	9.7%	8.7%	○					
81	ソキサミド	○	93.7%	11.7%	9.6%	○	102.8%	5.3%	4.7%	○	97.3%	6.2%	4.6%	○	97.0%	4.1%	3.6%	○					
82	ダイアレート	×	—	—	—	×	—	—	—	×	×	—	—	○	94.1%	11.9%	9.4%	×					
83	ダイムロン	○	98.0%	6.1%	6.6%	○	104.2%	4.0%	3.8%	○	99.4%	1.6%	2.3%	○	99.1%	3.6%	3.7%	○					
84	チアクオプリド	○	97.2%	5.3%	6.0%	○	102.4%	4.3%	3.8%	○	96.9%	2.8%	3.5%	○	102.0%	3.5%	3.2%	○					
85	チアベンダゾール	○	89.9%	6.7%	6.9%	○	95.7%	3.1%	3.0%	○	94.3%	3.0%	3.0%	○	96.5%	4.2%	4.3%	○					
86	チアメトキサム	○	90.9%	6.3%	6.2%	○	96.1%	4.0%	3.7%	○	94.1%	3.0%	3.0%	○	95.2%	3.0%	2.7%	○					
87	チオジカルブ	○	7.6%	14.8%	137.5%	○	8.1%	81.3%	135.8%	×	47.4%	7.0%	24.2%	○	59.8%	10.0%	18.1%	×					
88	チオベンカルブ	○	96.2%	10.8%	10.9%	○	102.0%	5.7%	4.8%	○	103.8%	5.4%	4.6%	○	97.2%	7.3%	5.5%	○					
89	チアルザミド	○	109.6%	25.0%	24.0%	○	99.6%	9.9%	8.9%	×	117.2%	8.5%	9.7%	○	100.2%	12.0%	9.7%	○					
90	テトラクロロピビンホス	×	—	—	—	×	—	—	—	×	×	—	—	×	—	—	—	×					
91	テトラコナゾール	○	101.8%	9.1%	9.4%	○	102.1%	4.6%	3.6%	○	107.5%	9.1%	9.2%	○	101.3%	5.4%	4.8%	○					
92	テニルクロール	○	101.5%	8.0%	7.8%	○	102.8%	3.0%	2.6%	○	104.7%	2.9%	2.9%	○	99.5%	3.0%	3.6%	○					
93	テブコナゾール	○	98.7%	10.5%	9.3%	○	104.1%	5.4%	4.3%	○	101.2%	5.0%	5.1%	○	98.9%	3.4%	3.9%	○					
94	テブチウロン	○	97.7%	5.9%	6.2%	○	102.5%	4.3%	3.7%	○	99.6%	3.5%	3.3%	○	101.0%	2.4%	2.2%	○					
95	テブフェノジド	○	97.1%	7.9%	7.6%	○	103.5%	5.1%	4.1%	○	100.7%	3.7%	4.5%	○	99.5%	4.1%	4.7%	○					
96	テブフェンピラド	○	104.9%	14.8%	10.9%	○	107.0%	5.8%	5.1%	○	91.8%	6.5%	12.5%	○	104.9%	4.2%	3.3%	○					
97	デルタメトリン	×	—	—	—	×	—	—	—	×	×	—	—	×	—	—	—	×					
98	トラロコキシジム	○	0.1%	111.0%	107.2%	○	0.5%	133.2%	143.2%	×	○	0.2%	75.3%	85.4%	○	0.2%	116.4%	127.0%	×				
99	トリアジメノール	○	106.2%	7.0%	10.4%	○	103.8%	5.9%	5.9%	○	90.4%	12.8%	10.1%	○	92.5%	5.8%	8.7%	○					
100	トリアジメホン	○	97.4%	8.4%	6.7%	○	107.0%	5.0%	5.7%	○	97.6%	9.7%	7.7%	○	94.9%	2.1%	3.7%	○					
101	トリアゾホス	○	101.4%	8.3%	7.7%	○	101.3%	4.2%	3.8%	○	103.1%	2.1%	4.7%	○	98.2%	2.9%	5.9%	○					
102	トリアレート	×	—	—	—	×	—	—	—	×	×	—	—	×	—	—	—	×					
103	トリクラミド	○	15.4%	49.4%	49.4%	○	26.1%	23.7%	22.9%	×	○	96.3%	14.0%	13.6%	○	95.8%	2.1%	4.3%	○				
104	トリシクラゾール	○	91.7%	7.7%	7.0%	○	95.6%	5.2%	4.5%	○	92.9%	4.1%	3.8%	○	90.1%	3.9%	4.0%	○					
105	トリコナゾール	○	97.6%	10.1%	8.4%	○	100.8%	5.3%	4.9%	○	96.6%	9.9%	7.1%	○	97.3%	4.4%	4.7%	○					
106	トリフルミゾール	○	66.2%	4.7%	9.9%	○	61.1%	8.8%	8.1%	×	○	65.8%	6.6%	6.4%	○	54.0%	8.0%	9.8%	×				
107	トリフルミゾール代謝物	○	98.1%	5.9%	6.2%	○	104.1%	4.5%	4.0%	○	101.1%	3.3%	3.7%	○	99.2%	5.2%	5.4%	○					
108	トリフルムロン	○	109.2%	13.3%	15.4%	○	104.1%	3.2%	5.9%	○	97.6%	12.7%	12.6%	○	103.7%	4.6%	5.0%	○					
109	トリフロキシストロビン	○	97.9%	7.8%	7.7%	○	101.9%	4.3%	3.4%	○	101.6%	7.3%	6.4%	○	98.8%	4.3%	4.3%	○					
110	トルクロルホスメチル	×	—	—	—	×	—	—	—	×	×	—	—	×	—	—	—	×					
111	トルフェンピラド	○	101.0%	13.2%	12.9%	○	109.8%	4.1%	4.8%	○	86.5%	10.8%	8.3%	○	100.3%	5.1%	5.8%	○					
112	ナブアロニド	○	100.0%	9.4%	10.5%	○	105.7%	4.5%	5.1%	○	97.9%	5.0%											

No	対象化合物	玄 米										ほうれんそう											
		一律基準添加 (0.01ppm)					基準値添加 (0.05ppm)					評価 結果	一律基準添加 (0.01ppm)					基準値添加 (0.05ppm)					評価 結果
		検量線 定量的 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <25%	室内 精度 <30%	検量線 定量的 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <15%	室内 精度 <20%	検量線 定量的 選択性	真度 70-120%		併行 精度 <25%	室内 精度 <30%	検量線 定量的 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <15%	室内 精度 <20%					
128	ピリフタリド	○	99.7%	7.4%	7.4%	○	107.5%	3.5%	4.6%	○	○	99.1%	6.4%	6.9%	○	98.3%	4.0%	4.0%	○				
129	ピリブチカルブ	○	96.4%	4.2%	6.4%	○	101.8%	5.0%	4.4%	○	○	100.1%	2.8%	4.1%	○	97.0%	3.9%	4.5%	○				
130	ピリプロキシフェン	○	104.1%	7.5%	7.1%	○	100.7%	3.0%	4.5%	○	○	104.4%	7.2%	6.0%	○	102.0%	5.1%	5.3%	○				
131	ピリミカルブ	○	99.4%	5.7%	6.4%	○	102.2%	3.8%	4.1%	○	○	100.0%	2.6%	3.2%	○	100.3%	4.4%	4.4%	○				
132	ピリミジフェン	○	19.0%	19.4%	41.8%	○	31.5%	17.4%	16.9%	×	○	98.7%	2.4%	3.4%	○	98.8%	5.0%	4.9%	○				
133	ピリミホスメチル	○	99.4%	8.1%	6.6%	○	102.5%	4.7%	3.8%	○	○	100.3%	2.6%	3.5%	○	98.2%	5.3%	5.1%	○				
134	ピリメタニル	○	99.1%	6.4%	6.2%	○	104.8%	4.5%	3.6%	○	○	98.0%	3.2%	3.6%	○	99.0%	4.7%	4.8%	○				
135	ピロキロン	○	97.1%	7.8%	6.9%	○	99.7%	4.3%	3.6%	○	○	96.2%	3.2%	3.9%	○	97.0%	3.5%	3.3%	○				
136	フェナリモル	○	81.3%	26.9%	21.9%	○	110.2%	14.0%	11.8%	×	○	76.4%	35.5%	35.0%	○	97.0%	8.5%	10.7%	×				
137	フェノキサニル	○	100.7%	10.0%	10.1%	○	100.4%	4.6%	3.9%	○	○	102.9%	7.2%	7.2%	○	99.1%	5.4%	4.6%	○				
138	フェノキサプロブエチル	○	93.1%	5.3%	6.5%	○	96.4%	3.6%	2.8%	○	○	100.1%	3.3%	3.1%	○	93.0%	3.9%	4.7%	○				
139	フェノキシカルブ	○	95.3%	16.1%	13.5%	○	103.5%	5.5%	7.1%	○	○	105.6%	28.1%	26.7%	○	112.1%	6.4%	9.0%	×				
140	フェノトリノ	○	91.6%	7.2%	7.1%	○	89.9%	8.9%	6.9%	○	○	87.6%	5.3%	4.9%	○	94.0%	8.1%	7.7%	○				
141	フェノブカルブ	○	97.5%	6.1%	6.2%	○	101.7%	3.1%	3.3%	○	○	99.6%	4.0%	3.4%	○	97.5%	4.6%	4.3%	○				
142	フェリムソ (E)	○	84.9%	7.8%	11.4%	○	98.8%	5.0%	4.6%	○	○	97.6%	3.2%	3.1%	○	95.0%	3.9%	4.1%	○				
143	フェリムソ (Z)	○	98.7%	7.9%	8.7%	○	104.6%	4.8%	4.2%	○	○	103.1%	3.4%	3.7%	○	104.0%	4.4%	4.4%	○				
144	フェンアミドン	○	107.2%	9.1%	8.0%	○	110.6%	7.4%	8.5%	○	○	109.8%	10.2%	11.8%	○	98.7%	4.2%	3.9%	○				
145	フェントエート	○	104.5%	11.5%	10.5%	○	98.8%	3.4%	5.1%	○	○	100.6%	6.6%	7.9%	○	96.6%	5.5%	4.6%	○				
146	ブタクロール	○	97.9%	8.3%	7.7%	○	103.8%	4.5%	4.0%	○	○	99.0%	3.0%	3.8%	○	99.0%	2.5%	3.9%	○				
147	ブタフェナシル	○	100.3%	7.4%	6.7%	○	102.7%	4.4%	4.3%	○	○	100.2%	4.4%	4.2%	○	100.5%	2.2%	2.6%	○				
148	ブタミホス	○	98.0%	18.3%	15.2%	○	107.0%	6.5%	5.1%	○	○	98.0%	4.9%	10.4%	○	99.4%	2.6%	4.3%	○				
149	ブプロフェジン	○	96.4%	4.2%	6.4%	○	100.8%	4.4%	4.2%	○	○	100.1%	2.8%	4.1%	○	99.1%	4.4%	4.4%	○				
150	ブチオカルブ	○	84.8%	6.4%	8.2%	○	89.4%	4.9%	6.4%	○	○	91.9%	2.4%	4.5%	○	94.2%	5.0%	4.9%	○				
151	ブチオピリル	○	99.2%	6.0%	6.0%	○	105.4%	3.6%	3.2%	○	○	101.6%	2.0%	2.1%	○	100.1%	2.8%	3.5%	○				
152	フルアクリピリム	○	97.9%	6.7%	7.2%	○	102.7%	3.5%	3.5%	○	○	98.5%	5.6%	5.4%	○	95.8%	4.6%	4.5%	○				
153	フルアジナム	○	88.6%	5.7%	9.2%	○	86.6%	9.6%	8.9%	○	○	99.5%	5.7%	4.5%	○	95.8%	4.9%	5.2%	○				
154	フルジオキシニル	×	-	-	-	×	-	-	-	×	○	93.6%	5.0%	6.6%	○	112.9%	4.5%	6.3%	○				
155	フルシトリネート	×	-	-	-	×	-	-	-	×	×	-	-	-	×	-	-	-	×				
156	フルトラニル	○	100.2%	6.2%	6.8%	○	102.4%	4.9%	3.7%	○	○	105.1%	4.3%	5.2%	○	99.5%	5.2%	5.6%	○				
157	フルフェナセット	○	102.1%	5.9%	7.0%	○	106.4%	4.2%	3.5%	○	○	105.1%	4.2%	5.2%	○	102.0%	2.6%	3.2%	○				
158	フルフェノクスロン	○	96.1%	11.8%	12.5%	○	110.5%	5.8%	6.3%	○	○	93.5%	5.9%	5.9%	○	105.3%	8.8%	7.6%	○				
159	プレチラクロール	×	-	-	-	×	-	-	-	×	×	-	-	-	×	-	-	-	×				
160	プロチオホス	○	81.0%	13.1%	14.2%	○	94.5%	6.5%	6.2%	○	○	83.8%	9.0%	9.6%	○	92.9%	9.0%	7.4%	○				
161	プロバキザホップ	○	89.2%	10.6%	9.3%	○	95.9%	4.5%	4.4%	○	○	93.5%	5.0%	3.8%	○	88.3%	3.7%	3.8%	○				
162	プロバクロー	○	92.1%	5.7%	6.5%	○	97.3%	3.2%	4.7%	○	○	97.0%	3.9%	3.2%	○	96.7%	3.5%	3.2%	○				
163	プロバジン	○	102.2%	6.9%	8.2%	○	107.2%	3.9%	3.1%	○	○	104.9%	4.1%	5.3%	○	109.0%	2.7%	2.9%	○				
164	プロバニル	○	94.5%	10.4%	9.6%	○	104.7%	5.7%	5.3%	○	○	90.5%	2.5%	7.4%	○	97.7%	4.6%	4.3%	○				
165	プロバキギット	○	94.4%	7.0%	7.2%	○	98.6%	4.7%	4.0%	○	○	93.7%	4.2%	4.2%	○	93.4%	5.2%	5.4%	○				
166	プロビコナゾール	○	100.0%	7.9%	8.1%	○	101.4%	4.1%	3.6%	○	○	96.2%	6.4%	5.0%	○	99.7%	3.1%	2.4%	○				
167	プロビザミド	○	92.0%	9.4%	10.0%	○	108.7%	3.9%	8.1%	○	○	100.2%	15.4%	14.5%	○	101.4%	5.9%	5.0%	○				
168	プロヒドロキサモン	×	-	-	-	×	-	-	-	×	×	-	-	-	×	-	-	-	×				
169	プロフェノホス	○	71.0%	9.4%	10.6%	○	68.7%	8.8%	7.2%	×	○	77.3%	8.4%	9.2%	○	68.3%	8.7%	8.2%	×				
170	プロボキスル	○	98.0%	6.6%	6.5%	○	100.0%	4.8%	4.6%	○	○	97.8%	2.5%	2.9%	○	97.6%	5.7%	5.7%	○				
171	プロメトリノ	○	101.3%	8.0%	6.9%	○	101.4%	3.7%	3.0%	○	○	99.2%	2.0%	3.1%	○	98.8%	4.2%	4.5%	○				
172	プロモブチド	○	99.7%	7.4%	6.9%	○	102.4%	7.3%	5.6%	○	○	100.5%	3.1%	3.5%	○	97.0%	4.9%	5.0%	○				
173	ヘキサコナゾール	○	101.2%	6.9%	7.2%	○	101.8%	3.5%	3.5%	○	○	96.4%	6.1%	6.1%	○	102.3%	3.0%	3.2%	○				
174	ヘキサフルムロン	×	-	-	-	×	-	-	-	×	×	-	-	-	×	-	-	-	×				
175	ヘキシチアゾックス	○	102.9%	9.4%	7.6%	○	102.2%	5.1%	4.6%	○	○	99.4%	4.4%	3.9%	○	101.4%	4.6%	3.6%	○				
176	ベンコナゾール	○	96.0%	8.5%	7.6%	○	102.6%	4.5%	4.2%	○	○	98.2%	6.0%	6.0%	○	99.0%	4.9%	5.1%	○				
177	ベンシクロ	○	100.2%	6.0%	6.7%	○	105.6%	4.4%	3.7%	○	○	103.8%	2.7%	3.7%	○	101.2%	2.9%	3.1%	○				
178	ベンゾフェナチン	○	100.5%	6.7%	8.1%	○	101.2%	3.6%	3.2%	○	○	102.2%	6.8%	5.3%	○	98.6%	4.1%	4.5%	○				
179	ベンダイオカルブ	○	99.2%	5.2%	6.1%	○	99.9%	4.6%	4.1%	○	○	98.8%	3.7%	2.9%	○	96.9%	4.1%	4.0%	○				
180	ベンディメタリン	○	87.3%	15.2%	12.8%	○	103.1%	4.8%	5.9%	○	○	101.1%	7.4%	5.4%	○	100.8%	5.5%	5.8%	○				
181	ベントキサゾ	○	105.3%	21.4%	24.4%	○	109.2%	10.7%	8.8%	○	○	128.3%	26.4%	19.2%	○	89.2%	9.5%	7.0%	×				
182	ホサロン	○	92.3%	9.8%	7.5%	○	93.2%	4.5%	3.4%	○	○	89.9%	4.6%	6.7%	○	87.6%	5.1%	5.5%	○				
183	ホスカリド	○	103.5%	8.7%	9.1%	○	107.4%	11.0%	9.0%	○	○	100.7%	11.9%	10.1%	○	94.5%	8.4%	7.8%	○				
184	ホスチアゼート	○	98.8%	6.8%	7.1%	○	101.3%	4.3%	3.3%	○	○	99.5%	2.7%	3.2%	○	96.8%	3.8%	4.0%	○				
185	ホスファミドン	○	95.3%	9.0%	8.5%	○	100.3%	3.6%	3.3%	○	○	98.1%	2.2%	2.6%	○	104.7%	4.5%	4.4%	○				
186	ホスメット	×	-	-	-	×	-	-	-	×	×	-	-	-	×	-	-	-	×				
187	マラチオン	○	93.3%	5.3%	6.9%	○	93.6%	5.1%	4.3%	○	○	94.4%	2.3%	2.5%	○	89.9%	2.8%	4.4%	○				
188	ミルベメクセンA3	○	92.6%	8.2%	9.1%	○	96.5%	6.5%	5.0%	○	○	115.0%	7.7%	11.4%	○	92.2%	13.0%	12.3%	○				
189	ミルベメクセンA4	○	100.0%	18.6%	13.4%	○	105.6%	7.5%	6.6%	○	○	97.8%	10.2%	15.5%	○	91.6%	19.2%	16.0%	×				
190	メカルバム	×	-	-	-	×	-	-	-	×	×	-	-	-	×	-	-	-	×				
191	メソミル	○	164.4%	5.8%	7.3%	○	171.2%	4.9%	5.5%	×	○	131.6%	5.2%	9.4%	○	122.4%	2.1%	7.1%	×				
192	メタベンズチアズロン	○	102.3%	5.7%	6.0%	○	106.5%	4.1%	3.4%	○	○	102.7%	2.5%	2.9%	○	102.7%	2.8%	3.0%	○				
193	メタラキシ	○	99.2%	6.0%	6.0%	○	101.4%	3.5%	3.2%	○	○	101.6%	2.0%	2.1%	○	99.2%	3.5%	3.6%	○				
194	メチダチオン	○	96.4%	7.2%	8.6%	○	102.6%	4.2%	4.4%	○	○	100.7%	3.8%	4.3%	○	99.5%	4.1%	4.5%	○				
195	メトキシフェノジド	○	99.5%	7.1%	7.1%	○	102.9%	4.0%	3.8%	○	○	100.0%	3.9%	3.3%	○	103.0%	3.2%	3.2%	○				
196	メトラクロール	○	98.5%	5.7%	6.4%	○	102.1%	4.9%	4.9%	○	○	100.3%	3.9%	5.1%	○	97.7%	2.7%	4.1%	○				
197	メバニピリム	○	100.2%	5.5%	6.0%	○	101.8%	4.2%	3.6%	○	○	102.8%	4.5%	5.0%	○	101.1%	3.2%	3.6%	○				
198	メブチン	○	98.6%	5.4%	6.2%	○	102.1%	4.2%	3.5%	○	○	99.3%	3.2%	3.5%	○	100.1%	3.8%	4.0%	○				
199	メフェナセット	○	107.2%	9.1%	8.0%	○	110.6%	7.4%	8.5%	○	○	109.8%	10.2%	11.8%	○	98.7%	4.2%	3.9%	○				
200	メフェンピルジエチル	○	90.8%	7.4%	8.5%	○	90.7%	4.8%	4.1%	○	○	84.5%	3.9%	4.2%	○	85.4%	6.3%	6.9%	○				
201	メブニル	○	103.3%	5.8%	7.7%	○	96.5%	5.1%	4.1%	○	○	96.8%	4.9%	4.3%	○	102.8%	3.3%	3.0%	○				
202	モノリニロン	○	98.3%	7.9%	7.3%	○	103.8%	3.1%	3.1%	○	○	99.6%	6.4%	5.4%	○	100.0%	4.5%	3.9%	○				

表4-2 農産物・添加濃度別妥当性評価結果

No	対象化合物	キャベツ										ばれいしょ											
		一律基準添加 (0.01ppm)					基準値添加 (0.05ppm)					評価結果	一律基準添加 (0.01ppm)					基準値添加 (0.05ppm)					評価結果
		検量線 定量的 選択性	真度	併行 精度	室内 精度	検量線 定量的 選択性	真度	併行 精度	室内 精度	検量線 定量的 選択性	真度		併行 精度	室内 精度	検量線 定量的 選択性	真度	併行 精度	室内 精度					
1	アザメチホス	×	-	-	-	×	-	-	-	×	-	-	-	×	-	-	-	×	-	-	-	×	
2	アジンホス-メチル	○	105.1%	7.2%	6.8%	○	96.7%	5.4%	4.1%	○	95.4%	11.8%	9.8%	○	102.1%	-	-	○	-	-	-	○	
3	アセタミプリド	○	94.8%	3.3%	5.1%	○	99.9%	2.0%	2.6%	○	93.7%	7.6%	5.7%	○	102.6%	10.3%	10.6%	○	10.3%	10.6%	10.4%	○	
4	アゾキシストロビン	○	98.9%	5.6%	6.9%	○	103.8%	3.5%	3.7%	○	94.1%	6.6%	5.9%	○	105.5%	10.2%	10.4%	○	10.2%	10.4%	10.0%	○	
5	アトラジン	○	94.6%	4.3%	6.3%	○	99.9%	2.0%	3.3%	○	92.2%	8.5%	6.8%	○	104.2%	10.3%	10.0%	○	10.3%	10.0%	10.0%	○	
6	アニロホス	○	93.5%	5.3%	7.1%	○	102.1%	2.5%	3.2%	○	94.5%	5.8%	4.5%	○	106.0%	10.4%	10.9%	○	10.4%	10.9%	10.9%	○	
7	アバメクテンB1a	○	55.0%	32.7%	42.5%	○	63.0%	11.6%	8.6%	×	○	52.9%	28.1%	25.1%	○	67.9%	13.3%	19.0%	×	13.3%	19.0%	19.0%	×
8	アラマイト	○	88.7%	5.6%	5.6%	○	98.8%	2.8%	4.1%	○	93.5%	6.0%	4.5%	○	101.3%	10.9%	10.6%	○	10.9%	10.6%	10.6%	○	
9	イソキサチオン	○	96.1%	5.5%	7.9%	○	100.4%	2.4%	2.8%	○	94.1%	8.8%	6.8%	○	99.0%	6.6%	7.1%	○	6.6%	7.1%	7.1%	○	
10	イソフェンホス	○	75.5%	15.8%	11.6%	○	98.1%	4.0%	7.8%	○	×	-	-	○	101.8%	14.4%	10.9%	×	14.4%	10.9%	10.9%	×	
11	イソフェンホスオキソン	○	98.5%	36.0%	33.0%	○	108.3%	3.1%	2.4%	×	○	93.0%	10.6%	8.0%	○	105.2%	9.9%	9.5%	○	9.9%	9.5%	9.5%	○
12	イソプロカルブ	○	95.5%	6.4%	6.9%	○	100.5%	3.1%	2.5%	○	○	97.3%	8.0%	6.0%	○	107.1%	8.7%	10.1%	○	8.7%	10.1%	10.1%	○
13	イナベンファイド	○	84.3%	4.2%	7.0%	○	89.9%	1.6%	4.2%	○	×	-	-	×	-	-	-	×	-	-	-	×	
14	イソプロカルブ	○	98.7%	5.2%	7.6%	○	105.5%	2.4%	3.7%	○	○	41.3%	26.0%	27.8%	○	53.7%	25.0%	23.7%	×	25.0%	23.7%	23.7%	×
15	イマザリル	○	57.4%	5.6%	9.8%	○	66.0%	2.1%	5.6%	×	○	82.6%	6.5%	4.9%	○	93.2%	10.2%	10.7%	○	10.2%	10.7%	10.7%	○
16	イミシアホス	○	94.6%	4.9%	6.2%	○	99.7%	2.5%	3.4%	○	○	86.1%	9.8%	8.3%	○	101.3%	8.0%	9.0%	○	8.0%	9.0%	9.0%	○
17	イミダクロプリド	○	91.8%	6.7%	7.3%	○	98.4%	2.2%	4.2%	○	○	63.9%	8.0%	6.5%	○	59.6%	12.3%	13.8%	×	12.3%	13.8%	13.8%	×
18	インダノファン	○	94.5%	9.1%	12.4%	×	-	-	-	×	○	87.5%	6.4%	5.5%	○	101.9%	10.5%	10.5%	○	10.5%	10.5%	10.5%	○
19	インドキサカルブ	○	98.6%	9.3%	12.2%	○	108.1%	4.2%	5.6%	○	○	93.7%	13.3%	14.4%	○	108.8%	10.8%	10.1%	○	10.8%	10.1%	10.1%	○
20	ウニコナゾール-P	○	95.4%	4.7%	5.3%	○	99.8%	2.3%	3.3%	○	○	95.9%	5.5%	4.3%	○	105.9%	9.3%	9.2%	○	9.3%	9.2%	9.2%	○
21	エスプロカルブ	○	97.3%	5.9%	7.4%	○	100.5%	1.9%	2.7%	○	○	100.1%	14.5%	11.7%	○	97.7%	12.9%	10.8%	○	12.9%	10.8%	10.8%	○
22	エトキサゾール	○	94.0%	5.0%	6.1%	○	99.0%	2.0%	2.9%	○	×	-	-	×	-	-	-	×	-	-	-	×	
23	エトフェンブロックス	○	91.0%	5.7%	5.9%	○	97.0%	2.8%	3.0%	○	○	83.5%	5.7%	6.2%	○	98.9%	12.6%	12.4%	○	12.6%	12.4%	12.4%	○
24	エトプロホス	○	98.6%	6.5%	8.7%	○	98.2%	1.6%	2.9%	○	○	88.1%	6.0%	6.1%	○	104.5%	10.2%	9.7%	○	10.2%	9.7%	9.7%	○
25	エトベンザニド	○	34.9%	15.4%	24.6%	○	59.6%	11.5%	16.5%	×	○	85.4%	25.4%	18.3%	○	99.4%	4.9%	9.6%	×	4.9%	9.6%	9.6%	×
26	エトリムホス	○	95.4%	6.1%	7.1%	○	100.8%	2.9%	3.8%	○	○	87.9%	6.6%	5.0%	○	105.4%	9.8%	10.3%	○	9.8%	10.3%	10.3%	○
27	エボキシコナゾール	○	96.2%	7.5%	9.5%	○	103.9%	2.8%	4.1%	○	○	90.3%	9.5%	10.3%	○	102.7%	14.1%	12.1%	○	14.1%	12.1%	12.1%	○
28	オキサジキシル	○	95.9%	4.5%	6.2%	○	99.2%	2.9%	4.0%	○	○	97.6%	15.8%	14.2%	○	110.6%	15.6%	12.9%	×	15.6%	12.9%	12.9%	×
29	オキサジクロメホン	○	97.8%	5.7%	6.4%	○	100.8%	2.7%	3.4%	○	○	92.8%	7.2%	5.4%	○	104.5%	9.8%	10.4%	○	9.8%	10.4%	10.4%	○
30	オキサミル	○	90.3%	4.7%	6.4%	○	94.6%	2.5%	3.9%	○	○	93.2%	7.8%	5.8%	○	104.1%	10.0%	9.9%	○	10.0%	9.9%	9.9%	○
31	オキサカルボキシ	○	78.5%	9.0%	7.3%	○	78.9%	4.1%	6.0%	○	○	95.0%	5.4%	4.1%	○	106.1%	10.0%	9.6%	○	10.0%	9.6%	9.6%	○
32	オメトエート	○	56.0%	5.6%	5.9%	○	59.0%	3.0%	3.7%	×	○	84.8%	12.1%	9.4%	○	99.6%	10.2%	10.0%	○	10.2%	10.0%	10.0%	○
33	オリサストロビン	○	98.4%	4.9%	6.5%	○	98.4%	2.6%	4.3%	○	○	98.5%	12.3%	13.2%	○	102.8%	9.8%	10.4%	○	9.8%	10.4%	10.4%	○
34	オリサストロビン5Z異性体	○	94.7%	4.7%	7.3%	○	104.0%	3.3%	3.3%	○	○	82.2%	5.7%	4.5%	○	104.9%	9.5%	9.3%	○	9.5%	9.3%	9.3%	○
35	カズサホス	○	91.0%	5.3%	7.0%	○	98.2%	1.4%	3.4%	○	○	91.7%	9.6%	7.2%	○	104.9%	11.8%	11.5%	○	11.8%	11.5%	11.5%	○
36	カフエストロール	○	88.9%	6.3%	9.7%	○	94.1%	2.6%	2.8%	○	×	-	-	×	-	-	-	×	-	-	-	×	
37	カルバリル	○	95.3%	4.0%	5.2%	○	101.3%	1.8%	2.3%	○	○	55.3%	6.5%	17.8%	○	49.2%	16.6%	22.6%	×	16.6%	22.6%	22.6%	×
38	カルプロバミド	○	101.9%	8.2%	7.7%	○	103.7%	3.1%	3.7%	○	○	90.5%	8.2%	7.3%	○	101.4%	10.7%	10.5%	○	10.7%	10.5%	10.5%	○
39	キサロホップ-エチル	○	94.9%	8.2%	6.7%	○	99.7%	4.1%	3.6%	○	○	93.3%	5.1%	4.4%	○	103.8%	9.2%	9.0%	○	9.2%	9.0%	9.0%	○
40	キナルホス	○	92.8%	7.3%	12.0%	○	103.8%	3.5%	3.5%	○	○	66.6%	9.3%	14.3%	○	81.7%	14.3%	14.0%	×	14.3%	14.0%	14.0%	×
41	キノクラミン	○	89.8%	9.9%	12.5%	○	102.5%	3.6%	6.1%	○	○	100.0%	8.8%	7.3%	○	107.1%	9.6%	9.6%	○	9.6%	9.6%	9.6%	○
42	キミロン	○	94.7%	5.1%	6.0%	○	101.5%	1.6%	3.9%	○	○	95.0%	8.3%	6.2%	○	101.2%	10.2%	11.8%	○	10.2%	11.8%	11.8%	○
43	クレソキシム-メチル	○	102.0%	5.1%	7.2%	○	101.6%	4.8%	4.6%	○	○	48.5%	10.0%	28.2%	○	67.6%	10.7%	14.1%	×	10.7%	14.1%	14.1%	×
44	クロキンセツトメキシル	○	95.6%	4.5%	5.3%	○	100.2%	2.6%	3.6%	○	○	93.5%	6.0%	4.5%	○	101.3%	10.9%	10.6%	○	10.9%	10.6%	10.6%	○
45	クロゾリネート	○	7.9%	40.0%	52.1%	○	2.5%	53.3%	44.7%	×	○	93.8%	6.0%	5.1%	○	104.4%	9.9%	9.8%	○	9.9%	9.8%	9.8%	○
46	クロチアベンジ	○	103.5%	5.9%	7.2%	○	103.6%	5.3%	6.6%	○	○	5.8%	33.8%	69.6%	○	10.2%	36.8%	40.3%	×	36.8%	40.3%	40.3%	×
47	クロチアベンジ	○	88.3%	11.4%	11.7%	○	81.0%	4.6%	7.8%	○	○	93.8%	7.6%	5.7%	○	104.8%	9.6%	10.1%	○	9.6%	10.1%	10.1%	○
48	クロマゾン	○	98.0%	6.4%	6.2%	○	100.2%	1.5%	2.6%	○	○	0.3%	63.0%	73.5%	○	0.9%	85.5%	111.2%	×	85.5%	111.2%	111.2%	×
49	クロマフェノジド	○	94.5%	8.1%	8.3%	○	107.6%	2.8%	2.8%	○	○	91.8%	7.8%	6.2%	○	100.0%	10.3%	10.0%	○	10.3%	10.0%	10.0%	○
50	クロメクロップ	○	147.9%	17.0%	19.9%	○	103.6%	5.0%	4.5%	×	×	-	-	×	-	-	-	×	-	-	-	×	
51	クララントラリニプロール	○	100.2%	5.9%	6.5%	○	100.6%	2.9%	3.9%	○	○	94.9%	4.8%	4.2%	○	106.5%	10.5%	11.1%	○	10.5%	11.1%	11.1%	○
52	クロリダゾ	○	97.1%	5.3%	6.6%	○	100.2%	2.2%	3.1%	○	○	82.1%	7.2%	6.5%	○	91.0%	10.5%	9.6%	○	10.5%	9.6%	9.6%	○
53	クロルグスロン	○	101.2%	5.4%	9.0%	○	101.5%	2.0%	3.7%	○	○	100.7%	13.2%	19.3%	○	109.1%	6.3%	10.3%	○	6.3%	10.3%	10.3%	○
54	クロルフェンソ	○	99.0%	5.6%	6.7%	○	98.1%	4.6%	6.1%	○	○	96.2%	6.1%	4.5%	○	109.4%	8.9%	9.5%	○	8.9%	9.5%	9.5%	○
55	クロルフルアズロン	○	49.5%	177.2%	157.8%	○																	

No	対象化合物	キャベツ											ばれいしょ										
		一律基準添加 (0.01ppm)				基準値添加 (0.05ppm)				評価結果	一律基準添加 (0.01ppm)				基準値添加 (0.05ppm)				評価結果				
		検量線 定量的限界 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <25%	室内 精度 <30%	検量線 定量的限界 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <15%	室内 精度 <20%		検量線 定量的限界 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <25%	室内 精度 <30%	検量線 定量的限界 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <15%	室内 精度 <20%					
81	ゾキサミド	○	96.0%	6.9%	8.3%	○	100.5%	3.1%	2.7%	○	○	98.5%	12.3%	13.2%	○	102.8%	9.8%	10.4%	○				
82	ダイアレート	○	78.5%	41.7%	39.0%	○	85.0%	7.9%	9.4%	×	○	91.4%	7.4%	5.4%	○	98.9%	10.4%	10.5%	○				
83	タイムロン	○	98.3%	6.5%	6.2%	○	100.7%	2.1%	3.7%	○	○	90.4%	9.3%	7.2%	○	107.8%	10.5%	11.0%	○				
84	チアコプロリド	○	97.7%	5.1%	5.7%	○	101.8%	2.3%	3.6%	○	○	97.7%	9.4%	9.0%	○	96.6%	13.8%	14.5%	○				
85	チアベンダゾール	○	100.6%	6.2%	10.9%	○	102.5%	3.8%	5.6%	○	○	112.1%	51.6%	56.9%	○	112.6%	26.9%	20.8%	×				
86	チアメトキサム	○	92.0%	4.5%	6.5%	○	95.8%	2.0%	3.3%	○	○	78.4%	13.2%	11.4%	○	71.1%	12.9%	11.9%	○				
87	チオジカルブ	○	74.3%	25.5%	25.3%	○	78.1%	4.9%	7.8%	×	○	88.9%	5.6%	5.0%	○	104.2%	10.6%	10.3%	○				
88	チオベンカルブ	○	92.9%	6.4%	5.1%	○	101.7%	2.5%	3.8%	○	○	90.9%	7.9%	5.8%	○	101.8%	9.9%	10.8%	○				
89	チフルザミド	○	97.8%	16.9%	22.5%	○	104.8%	4.6%	8.4%	○	○	94.7%	6.7%	5.2%	○	103.2%	9.7%	9.8%	○				
90	テトラクロロビンホス	×	—	—	—	×	—	—	—	×	○	94.5%	7.9%	5.7%	○	105.1%	9.6%	9.9%	○				
91	テトラコナゾール	○	92.2%	8.0%	8.4%	○	107.3%	4.4%	4.1%	○	○	88.8%	7.5%	5.7%	○	100.2%	9.9%	10.0%	○				
92	テニルコロール	○	94.0%	3.0%	5.3%	○	97.8%	2.2%	3.0%	○	×	—	—	—	×	—	—	—	×				
93	テブコナゾール	○	95.2%	2.9%	6.1%	○	98.0%	3.1%	3.6%	○	○	96.2%	6.1%	5.0%	○	103.2%	7.4%	8.0%	○				
94	テブチウロン	○	96.5%	5.0%	6.0%	○	101.4%	2.4%	3.1%	○	○	93.8%	6.0%	5.5%	○	105.1%	11.2%	11.0%	○				
95	テブフェノジド	○	99.7%	6.0%	6.4%	○	102.3%	1.7%	2.7%	○	○	96.2%	6.7%	5.2%	○	106.0%	9.8%	9.9%	○				
96	テブフェンピラド	○	88.9%	6.8%	9.1%	○	101.5%	4.6%	5.5%	○	○	95.0%	4.3%	3.6%	○	101.0%	11.1%	12.3%	○				
97	デルタメトリン	×	—	—	—	○	35.6%	57.8%	56.0%	×	○	90.4%	6.8%	5.0%	○	101.1%	10.1%	9.4%	○				
98	トラルコキシジム	○	0.3%	64.8%	74.1%	○	0.4%	73.9%	83.7%	×	○	94.5%	13.6%	10.5%	○	104.7%	10.3%	8.1%	○				
99	トリアジメノール	○	90.4%	10.9%	11.7%	○	102.9%	4.1%	5.3%	○	○	97.1%	7.1%	10.4%	○	102.5%	9.9%	11.0%	○				
100	トリアジメホス	○	97.6%	5.5%	7.9%	○	97.3%	2.0%	4.9%	○	○	108.6%	22.6%	19.9%	○	106.8%	11.2%	9.5%	○				
101	トリアゾホス	○	93.8%	6.5%	6.8%	○	100.6%	2.8%	3.0%	○	○	88.9%	10.3%	7.8%	○	91.7%	11.8%	10.6%	○				
102	トリアレート	×	—	—	—	×	—	—	—	×	○	97.9%	12.8%	13.7%	○	102.2%	16.7%	13.9%	×				
103	トリクラミド	○	42.0%	29.4%	29.0%	○	59.6%	14.4%	14.1%	×	○	94.8%	6.9%	5.3%	○	103.2%	9.4%	9.8%	○				
104	トリシクゾール	○	90.2%	4.9%	6.2%	○	97.4%	4.3%	5.3%	○	○	93.7%	7.3%	5.6%	○	106.9%	10.9%	11.2%	○				
105	トリチコナゾール	○	104.6%	7.0%	7.7%	○	97.6%	3.7%	3.9%	○	×	—	—	—	×	—	—	—	×				
106	トリフルミゾール	○	47.0%	11.4%	13.5%	○	49.6%	2.8%	7.0%	×	○	90.6%	5.9%	4.3%	○	92.8%	10.4%	10.6%	○				
107	トリフルミゾール代謝物	○	106.7%	7.4%	9.8%	○	108.4%	5.0%	6.6%	○	○	89.5%	6.8%	7.2%	○	102.8%	12.6%	13.3%	○				
108	トリフルムロン	○	119.4%	5.1%	6.4%	○	98.1%	6.9%	7.5%	○	○	99.4%	12.9%	23.8%	○	97.1%	9.6%	12.0%	○				
109	トリフロキシストロビン	○	98.2%	4.1%	6.3%	○	98.1%	4.0%	3.4%	○	○	89.7%	13.1%	13.0%	○	107.8%	10.9%	9.7%	○				
110	トルクロルホスメチル	×	—	—	—	×	—	—	—	×	×	—	—	—	×	—	—	—	×				
111	トルフェンピラド	○	100.9%	7.7%	11.5%	○	100.1%	4.5%	4.1%	○	○	93.9%	3.9%	4.3%	○	106.7%	10.1%	10.2%	○				
112	ナプロアニリド	○	92.5%	11.0%	9.4%	○	98.3%	3.4%	4.0%	○	○	94.4%	6.5%	4.9%	○	105.5%	9.9%	9.9%	○				
113	ノアルロン	○	79.6%	21.2%	22.1%	○	103.0%	10.9%	9.4%	○	○	96.4%	7.9%	6.0%	○	104.3%	8.7%	8.7%	○				
114	バクローラゾール	○	94.8%	5.9%	7.7%	○	103.8%	2.5%	3.0%	○	○	91.1%	8.0%	6.2%	○	106.6%	9.8%	9.8%	○				
115	ピコリナフェン	○	91.8%	8.9%	9.1%	○	89.8%	10.7%	9.4%	○	○	95.6%	9.3%	7.4%	○	106.2%	10.0%	9.9%	○				
116	ピテルタール	○	98.8%	8.0%	13.0%	○	97.2%	5.7%	7.1%	○	○	90.1%	7.1%	5.8%	○	108.8%	10.8%	10.7%	○				
117	ピペロニルブトキシド	○	95.4%	5.1%	6.1%	○	98.8%	2.4%	3.3%	○	○	0.0%	—	—	○	1.1%	87.0%	106.8%	×				
118	ピペロホス	○	95.7%	4.2%	7.0%	○	100.9%	2.5%	2.9%	○	○	87.7%	4.1%	6.1%	○	103.3%	9.7%	9.8%	○				
119	ピラクrostロビン	○	99.2%	4.4%	5.9%	○	101.7%	2.9%	3.2%	○	○	97.0%	9.5%	7.1%	○	104.4%	13.4%	11.6%	○				
120	ピラクロニル	○	110.2%	8.4%	11.3%	○	106.1%	1.8%	1.7%	○	○	91.0%	7.5%	5.5%	○	104.1%	9.8%	10.6%	○				
121	ピラクロホス	○	84.3%	10.6%	7.8%	○	103.7%	3.1%	3.7%	○	○	87.7%	9.4%	7.9%	○	85.3%	10.4%	10.4%	○				
122	ピラゾキシフェン	○	100.2%	8.6%	11.7%	○	100.6%	4.2%	5.7%	○	○	87.2%	10.9%	8.2%	○	105.8%	10.4%	9.9%	○				
123	ピラゾリネート	○	4.5%	46.7%	47.2%	×	—	—	—	×	○	98.2%	7.3%	5.3%	○	105.0%	10.5%	10.3%	○				
124	ピラフルフェンエチル	○	65.5%	10.2%	7.7%	○	64.8%	10.4%	11.0%	×	○	75.7%	9.3%	7.7%	○	82.1%	11.3%	11.7%	○				
125	ピリダフェンチオン	○	94.2%	8.8%	11.5%	○	99.7%	2.6%	2.6%	○	○	85.4%	8.2%	9.6%	○	107.1%	11.9%	10.3%	○				
126	ピリダベン	○	92.6%	3.2%	4.8%	○	100.0%	2.3%	3.1%	○	○	77.2%	29.9%	34.3%	○	102.3%	17.1%	16.7%	×				
127	ピリダリル	○	55.7%	13.7%	19.3%	○	75.4%	8.1%	6.3%	×	○	91.4%	8.8%	6.7%	○	106.2%	12.9%	13.1%	○				
128	ピリフタリド	○	100.9%	6.9%	8.0%	○	102.6%	3.3%	5.0%	○	○	94.3%	6.3%	4.6%	○	107.8%	10.0%	10.1%	○				
129	ピリブチカルブ	○	95.6%	2.9%	7.0%	○	98.8%	2.9%	3.5%	○	○	93.5%	7.0%	5.4%	○	103.2%	10.1%	10.2%	○				
130	ピリアロキシフェン	○	88.7%	5.6%	5.6%	○	98.8%	2.8%	4.1%	○	○	92.4%	5.6%	5.9%	○	103.8%	10.4%	10.3%	○				
131	ピリミカルブ	○	82.8%	4.9%	4.2%	○	90.7%	2.9%	3.6%	○	○	85.9%	15.6%	13.4%	○	96.6%	9.6%	10.5%	○				
132	ピリミジフェン	○	58.9%	15.0%	18.4%	○	81.3%	6.0%	5.6%	×	○	51.1%	16.2%	16.6%	○	58.4%	20.5%	22.0%	×				
133	ピリホスメチル	○	93.3%	4.8%	6.5%	○	101.0%	1.9%	2.8%	○	○	91.9%	9.4%	6.9%	○	101.9%	10.0%	10.5%	○				
134	ピリメタール	○	99.2%	3.8%	5.6%	○	102.3%	1.7%	3.1%	○	○	93.9%	7.7%	7.0%	○	103.9%	12.2%	11.4%	○				
135	ピロキロン	○	94.6%	5.1%	6.0%	○	99.4%	2.0%	2.7%	○	○	93.9%	5.6%	4.2%	○	105.3%	9.7%	10.1%	○				
136	フェナリモル	○	136.9%	19.7%	37.1%	○	88.9%	14.2%	13.4%	×	○	95.0%	5.4%	4.3%	○	106.6%	10.2%	10.1%	○				
137	フェノキサニル	○	102.5%	5.7%	7.0%	○	118.4%	3.0%	4.4%	○	○	89.1%	5.5%	4.4%	○	98.4%	5.0%	5.3%	○				
138	フェノキサプロップエチル	○	91.3%	8.5%	7.0%	○	95.8%	3.9%	4.5%	○	○	75.0%	8.0%	6.6%	○	82.0%	10.1%	10.1%	○				
139	フェノキシカルブ	○	113.7%	18.9%	24.8%	×	—	—	—	×	○	57.1%	6.2%	4.7%	○	62.2%	7.9%	8.4%	×				
140	フェノトリン	○	76.6%	7.8%	7.0%	○	86.4%	3.6%	8.5%	○	○	95.1%	6.4%	4.9%	○	107.5%	9.4%	9.9%	○				
141	フェノブカルブ	○	97.4%	3.6%	5.8%	○	101.5%	2.2%	3.5%	○	○	96.4%	6.1%	4.8%	○	102.1%	9.8%	10.8%	○				
142	フェリムゾン (E)	○	93.5%	5.1%	5.9%	○	96.4%	1.8%	3.6%	○	○	85.7%	12.0%	9.6%	○	97.7%	10.2%	10.3%	○				
143	フェリムゾン (Z)	○	96.2%	5.1%	6.1%	○	102.3%	1.7%	2.5%	○	○	89.8%	9.8%	7.0%	○	99.2%	10.9%	11.0%	○				
144	フェンアミドン	○	101.1%	6.5%	7.9%	○	104.7%	3.8%	6.0%	○	○	93.7%	5.2%	4.1%	○	99.3%	8.8%	9.6%	○				
145	フェントエート	○	89.7%	8.7%	10.3%	○	99.3%	2.9%	3.4%	○	○	97.0%	9.1%	7.3%	○	104.9%	9.5%	9.3%	○				
146	ブタクロール	○	96.6%	5.3%	5.8%	○	100.5%	2.8%	3.6%	○	○	85.2%	7.1%	9.6%	○	95.3%	9.7%	9.7%	○				
147	ブタフェナシル	○	95.9%	7.8%	8.0%	○	102.3%	1.6%	2.4%	○	○	99.3%	9.6%	8.7%	○	105.8%	11.2%	11.2%	○				
148	ブタミホス	○	99.4%	9.5%	10.2%	○	98.5%	1.7%	6.0%	○	○	95.5%	13.4%	11.5%	○	103.8%	10.8%	10.0%	○				
149	ブプロフェジン	○	95.6%	2.9%	7.0%	○	99.6%	2.9%	3.2%	○	○	95.2%	5.1%	4.6%	○	105.9%	10.1%	9.9%	○				
150	フラチオカルブ	○	93.8%	6.5%	7.2%	○	99.4%	2.5%	3.5%	○	○	90.4%	8.0%	6.1%	○	107.4%	9.9%	10.9%	○				
151	フラメトビル	○	98.7%	6.0%	7.3%	○	102.6%	3.0%	3.6%	○	○	94.8%	7.0%	5.7%	○	103.3%	9.7%	9.6%	○				
152	フルアクリピリム	○	94.3%	6.7%	7.4%	○	99.6%	2.7%	2.9%	○	×	—	—	—	×	—	—	—	×				
153	フルアジナム	○	79.2%	5.3%	6.0%	○	86.9%	5.5%	5.														

No	対象化合物	キャベツ												ばれいしょ											
		一律基準添加 (0.01ppm)				基準値添加 (0.05ppm)				評価結果	一律基準添加 (0.01ppm)				基準値添加 (0.05ppm)				評価結果						
		検量線 定定量 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <25%	室内 精度 <30%	検量線 定定量 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <15%	室内 精度 <20%		検量線 定定量 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <25%	室内 精度 <30%	検量線 定定量 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <15%	室内 精度 <20%							
163	アロバジン	○	101.5%	4.2%	7.3%	○	106.4%	2.3%	3.3%	○	○	70.1%	9.3%	7.3%	○	71.8%	10.6%	9.1%	○						
164	プロパニル	○	110.2%	8.4%	11.3%	○	106.1%	1.8%	1.7%	○	○	95.4%	6.6%	7.5%	○	102.1%	10.9%	11.1%	○						
165	プロパルギット	○	91.6%	5.7%	5.5%	○	96.3%	2.3%	3.5%	○	○	92.4%	7.8%	5.7%	○	105.2%	10.2%	10.3%	○						
166	アロピコナゾール	○	96.2%	6.2%	7.6%	○	101.0%	2.3%	4.3%	○	○	89.4%	6.6%	5.1%	○	101.8%	11.9%	11.7%	○						
167	プロピザミド	○	97.5%	8.5%	11.1%	○	100.0%	6.9%	7.4%	○	○	62.9%	24.9%	31.7%	○	74.0%	12.6%	12.6%	×						
168	プロヒドロジヤクソン	×	—	—	—	○	97.9%	10.7%	13.4%	×	×	—	—	—	○	0.0%	—	—	×						
169	プロフェノホス	○	77.1%	6.7%	8.0%	○	70.4%	7.6%	6.7%	○	×	—	—	—	○	98.2%	22.5%	18.0%	×						
170	プロボキスル	○	94.8%	5.6%	6.8%	○	100.2%	2.5%	3.4%	○	○	94.4%	8.3%	7.1%	○	104.5%	10.2%	10.3%	○						
171	プロメトリン	○	92.5%	4.2%	5.0%	○	99.5%	1.9%	3.4%	○	○	89.6%	9.5%	7.7%	○	104.5%	12.2%	10.8%	○						
172	プロモブチド	○	97.7%	3.3%	6.4%	○	101.2%	2.7%	3.1%	○	○	94.7%	14.6%	12.4%	○	106.9%	11.0%	10.1%	○						
173	ヘキサコナゾール	○	93.0%	7.1%	7.1%	○	100.4%	2.0%	2.6%	○	○	101.9%	25.4%	22.1%	○	105.1%	11.1%	12.6%	×						
174	ヘキサフルムロン	×	—	—	—	×	—	—	—	×	○	93.9%	7.8%	5.7%	○	105.1%	11.4%	10.8%	○						
175	ヘキシチアゾックス	○	98.3%	7.5%	8.0%	○	102.5%	3.4%	3.8%	○	○	0.0%	—	—	○	0.0%	—	—	×						
176	ベンコナゾール	○	99.0%	5.2%	5.8%	○	99.8%	2.4%	3.6%	○	○	92.3%	7.6%	5.4%	○	104.7%	9.4%	9.5%	○						
177	ベンシクロン	○	98.5%	5.5%	6.7%	○	104.2%	3.1%	3.6%	○	○	94.7%	6.9%	5.4%	○	102.5%	9.8%	10.0%	○						
178	ベンゾフェナップ	○	94.0%	6.6%	7.4%	○	99.0%	1.9%	3.2%	○	○	0.0%	—	—	○	0.0%	—	—	×						
179	ベンダイオカルブ	○	96.7%	4.3%	5.7%	○	103.7%	2.6%	3.5%	○	○	93.1%	5.9%	4.4%	○	104.4%	10.3%	10.0%	○						
180	ベンディメタリン	○	100.4%	8.0%	9.4%	○	99.1%	2.7%	3.1%	○	○	103.4%	6.5%	5.0%	○	113.4%	10.1%	10.1%	○						
181	ベントキサゾン	○	77.3%	27.4%	32.1%	○	111.8%	10.8%	9.0%	×	○	98.3%	7.9%	8.5%	○	104.5%	8.9%	9.8%	○						
182	ホサロン	○	94.0%	9.4%	11.6%	○	95.1%	4.2%	6.3%	○	○	93.5%	5.9%	5.1%	○	103.7%	10.9%	10.5%	○						
183	ホスカリド	○	87.5%	9.8%	16.1%	○	99.1%	8.0%	6.5%	○	○	91.8%	6.2%	5.7%	○	104.0%	9.9%	9.9%	○						
184	ホスチアゼート	○	96.8%	4.4%	6.3%	○	99.9%	2.8%	3.4%	○	○	100.4%	5.8%	8.5%	○	99.7%	7.6%	8.8%	○						
185	ホスファミドン	○	94.6%	4.8%	6.1%	○	99.8%	2.5%	3.4%	○	○	98.5%	7.1%	6.3%	○	110.8%	9.9%	11.7%	○						
186	ホスメット	×	—	—	—	×	—	—	—	×	○	97.8%	4.6%	5.6%	○	114.3%	10.5%	11.4%	○						
187	マラチオン	○	86.3%	4.6%	7.3%	○	93.4%	2.5%	3.7%	○	○	79.1%	8.0%	6.6%	○	84.0%	10.7%	9.6%	○						
188	ミルベメクテンA3	○	98.1%	9.9%	12.6%	○	88.3%	9.9%	12.8%	○	○	91.4%	5.7%	5.4%	○	105.1%	10.6%	10.2%	○						
189	ミルベメクテンA4	○	96.1%	13.3%	24.7%	○	100.5%	3.7%	4.8%	○	○	41.5%	47.8%	85.9%	○	76.8%	16.4%	19.5%	×						
190	メカルバム	○	7.5%	27.2%	41.8%	○	2.5%	56.6%	48.4%	×	○	93.7%	5.5%	4.1%	○	104.5%	9.4%	9.3%	○						
191	メソミル	○	108.8%	18.1%	16.6%	○	113.3%	5.1%	5.7%	○	○	91.4%	6.2%	4.7%	○	103.1%	10.4%	10.6%	○						
192	メタベンズチアズロン	○	98.2%	5.1%	6.3%	○	102.7%	2.2%	3.4%	○	○	1.2%	77.9%	84.7%	○	2.8%	56.7%	86.8%	×						
193	メトラキシル	○	98.7%	6.0%	7.3%	○	100.2%	2.5%	3.3%	○	○	87.6%	5.9%	4.7%	○	98.9%	9.6%	9.6%	○						
194	メチダチオン	○	95.9%	6.5%	6.7%	○	96.8%	2.9%	5.2%	○	○	87.7%	10.9%	8.6%	○	95.5%	9.1%	9.3%	○						
195	メトキシフェノジド	○	96.8%	7.0%	6.1%	○	102.3%	3.2%	3.8%	○	○	87.9%	11.1%	8.8%	○	100.7%	11.3%	15.3%	○						
196	メトラクロール	○	96.5%	5.6%	5.8%	○	98.2%	2.8%	5.2%	○	○	86.2%	21.2%	17.9%	○	95.0%	6.9%	8.3%	○						
197	メバニピリム	○	93.5%	8.8%	6.8%	○	100.4%	2.2%	4.1%	○	×	—	—	—	×	—	—	—	×						
198	メフェナセト	○	94.1%	4.0%	6.4%	○	101.8%	2.2%	3.3%	○	○	92.0%	7.3%	10.0%	○	115.5%	10.4%	9.3%	○						
199	メフェナセト	○	101.1%	6.5%	7.9%	○	104.7%	3.8%	6.0%	○	○	93.7%	10.2%	7.3%	○	106.6%	10.0%	10.0%	○						
200	メフェンピルジエチル	○	84.9%	4.9%	8.3%	○	88.2%	6.1%	4.9%	○	○	90.0%	9.1%	6.8%	○	106.5%	10.0%	10.5%	○						
201	メプロニル	○	92.9%	3.2%	6.6%	○	100.5%	4.1%	3.6%	○	○	91.9%	6.8%	5.6%	○	104.2%	9.2%	9.3%	○						
202	モノリニユロン	○	101.6%	6.3%	6.9%	○	107.1%	2.7%	4.9%	○	○	93.8%	5.9%	5.2%	○	106.3%	10.5%	10.1%	○						
203	ラクトフェン	○	75.8%	6.5%	5.1%	○	77.5%	4.4%	4.8%	○	○	90.7%	10.1%	9.2%	○	103.8%	8.3%	8.6%	○						
204	リニユロン	○	106.4%	12.6%	10.5%	○	105.2%	3.3%	7.3%	○	×	—	—	—	×	—	—	—	×						
205	ルフェソロン	○	93.7%	26.5%	37.3%	○	106.5%	18.9%	18.8%	×	○	0.0%	—	—	○	0.0%	—	—	×						
206	レナシル	○	94.1%	4.0%	5.7%	○	98.0%	3.2%	3.0%	○	○	84.2%	10.4%	10.2%	○	100.5%	8.1%	11.6%	○						

検量線・定定量・選択性欄：「○」適合、「×」：不適合
 真度欄：真度の値 数値 70%を下回ったもの(不適合)、数値 120%を超えたもの(不適合)
 併行精度・室内精度欄：それぞれの精度の値 目標値を上回ったものは不適合
 評価結果欄：「○」評価項目すべて適合、「×」評価項目のうち不適合項目があったもの。目標値に適合した化合物数は評価結果欄に記載。

表4-3 農産物・添加濃度別妥当性評価結果

No	対象化合物	トマト												オレンジ											
		一律基準添加 (0.01ppm)				基準値添加 (0.05ppm)				評価結果	一律基準添加 (0.01ppm)				基準値添加 (0.05ppm)				評価結果						
		検量線 定定量 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <25%	室内 精度 <30%	検量線 定定量 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <15%	室内 精度 <20%		検量線 定定量 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <25%	室内 精度 <30%	検量線 定定量 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <15%	室内 精度 <20%							
1	アザメチホス	×	—	—	—	×	—	—	—	×	○	×	—	—	—	×	—	—	—	×					
2	アジンホスメチル	○	109.6%	10.2%	12.8%	○	104.9%	2.2%	1.9%	○	○	101.1%	23.2%	16.5%	○	103.0%	6.6%	7.3%	○						
3	アセタミプリド	○	100.0%	2.6%	4.9%	○	111.5%	2.1%	1.8%	○	○	92.5%	5.0%	5.0%	○	97.9%	2.3%	2.2%	○						
4	アゾキシストロピン	○	102.4%	3.7%	4.7%	○	107.8%	2.2%	1.9%	○	○	96.5%	4.8%	5.1%	○	100.5%	2.7%	2.1%	○						
5	アトラジン	○	101.7%	4.5%	4.5%	○	106.8%	2.2%	1.9%	○	○	93.9%	3.6%	6.2%	○	99.2%	2.5%	2.3%	○						
6	アニロホス	○	101.8%	3.5%	4.9%	○	108.9%	2.1%	1.8%	○	○	94.1%	4.2%	5.4%	○	101.4%	2.7%	3.1%	○						
7	アバメクテンB1a	○	40.7%	8.7%	12.4%	○	62.2%	3.1%	5.8%	×	○	51.3%	29.4%	28.7%	○	78.7%	7.9%	10.8%	×						
8	アラマイト	○	97.3%	3.6%	5.2%	○	102.2%	1.9%	3.5%	○	○	92.2%	5.4%	4.5%	○	98.2%	2.0%	2.2%	○						
9	イソキサチオン	○	100.5%	3.5%	5.0%	○	107.3%	1.8%	3.3%	○	○	94.1%	5.3%	5.5%	○	99.3%	3.6%	3.0%	○						
10	イソフェンホス	○	99.0%	1.0%	2.1%	○	113.8%	1.7%	3.1%	○	○	88.1%	22.2%	16.5%	○	100.6%	11.5%	9.5%	○						
11	イソフェンホスオキソン	○	96.8%	6.0%	8.4%	○	107.7%	2.2%	1.9%	○	○	91.0%	15.5%	13.7%	○	101.1%	5.5%	7.9%	○						
12	イソプロカルブ	○	103.7%	3.1%	5.4%	○	106.3%	2.2%	1.9%	○	○	94.3%	4.8%	5.0%	○	101.4%	2.3%	2.2%	○						
13	イナベンフィド	×	—	—	—	×	—	—	—	×	○	89.9%	6.2%	5.8%	○	92.3%	2.6%	3.4%	○						
14	イプロバリカルブ	○	23.7%	14.9%	21.2%	○	31.7%	7.4%	6.3%	×	○	97.1%	4.0%	4.2%	○	102.6%	2.3%	2.3%	○						
15	イマザリル	○	86.5%	2.8%	5.1%	○	94.8%	2.5%	2.1%	○	×	—	—	—	×	—	—	—	×						
16	イミシアホス	○	103.8%	5.7%	6.0%	○	103.5%	2.3%	1.9%	○	○	93.0%	4.9%	4.5%	○	98.9%	2.4%	2.4%	○						
17	イミダクロプリド	○	63.2%	5.6%	8.0%	○	55.0%	4.2%	3.6%	×	○	90.5%	3.8%	5.7%	○	96.4%	4.1%	3.9%	○						
18	インダノファン	○	104.8%	3.6%	5.9%	○	106.6%	2.2%	1.9%	○	○	95.2%	9.3%	10.8%	○	97.5%	3.2%	3.1%	○						
19	インドキサカルブ	○	106.4%	3.3%	4.7%	○	109.2%	2.1%	1.8%	○	○	107.5%	14.0%	11.2%	○	100.0%	5.6%	5.2%	○						
20	ウニコナゾール-P	○	104.4%	0.9%	2.0%	○	107.3%	1.8%	3.3%	○	○	103.1%	3.3%	3.0%	○	101.9%	2.2%	2.1%	○						
21	エスプロカルブ	○	83.7%	52.4%	47.9%	○	109.2%	2.1%	1.8%	×	○	92.4%	3.6%	4.3%	○	98.9%	2.5%	2.7%	○						
22	エトキサゾール	×	—	—	—	×	—	—	—	×	○	93.3%	4.7%	4.7%	○	98.3%	2.3%	2.5%	○						
23	エトフェンプロックス	○	108.8%	3.3%	4.6%	○	112.3%	1.7%	3.2%	○	○	92.5%	5.2%	5.3%	○	99.1%	4.0%	4.4%	○						
24	エトプロホス	○	107.3%	3.3%	4.7%	○	109.0%	2.1%	1.8%	○	○	95.2%	8.1%	6.9%	○	99.2%	4.6%	4.6%	○						
25	エトベンザニド	○	92.5%	1.0%	2.3%	○	112.3%	1.7%	3.2%	○	○	87.6%	10.7%	12.6%	○	101.9%	4.3%	3.1%	○						

No	対象化合物	トマト											オレンジ										
		一律基準添加 (0.01ppm)				基準値添加 (0.05ppm)				評価結果	一律基準添加 (0.01ppm)				基準値添加 (0.05ppm)				評価結果				
		検量線 定量的 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <25%	室内 精度 <30%	検量線 定量的 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <15%	室内 精度 <20%		検量線 定量的 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <25%	室内 精度 <30%	検量線 定量的 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <15%	室内 精度 <20%					
26	エトリムホス	○	93.2%	9.1%	10.3%	○	103.4%	2.3%	1.9%	○	○	97.8%	5.8%	5.2%	○	100.0%	1.7%	2.1%	○				
27	エボキシコナゾール	○	102.2%	10.4%	11.7%	○	107.2%	1.8%	3.3%	○	○	102.5%	3.8%	5.0%	○	103.1%	3.0%	2.3%	○				
28	オキサジキシル	○	97.0%	4.0%	4.8%	○	111.5%	2.1%	1.8%	○	○	91.0%	4.1%	4.7%	○	100.7%	3.0%	3.0%	○				
29	オキサジクロメホン	○	103.4%	10.2%	11.5%	○	107.3%	1.8%	3.3%	○	○	95.6%	4.5%	4.4%	○	101.2%	1.8%	2.4%	○				
30	オキサミル	○	104.0%	3.4%	4.8%	○	108.4%	1.8%	3.3%	○	○	87.3%	4.5%	4.6%	○	93.2%	2.4%	2.3%	○				
31	オキシカルボキシ	○	104.2%	3.4%	4.8%	○	109.4%	1.8%	3.3%	○	○	75.9%	5.6%	5.7%	○	79.8%	2.1%	3.6%	○				
32	オメトエート	○	93.4%	3.4%	8.9%	○	103.1%	2.3%	1.9%	○	○	56.7%	4.3%	4.0%	○	60.3%	1.8%	2.1%	×				
33	オリサストロビン	○	108.4%	14.6%	14.3%	○	113.3%	2.1%	1.8%	○	○	94.7%	3.8%	4.9%	○	102.0%	2.2%	3.0%	○				
34	オリサストロビン5Z異性体	○	98.3%	3.3%	5.7%	○	107.2%	2.2%	1.9%	○	○	98.6%	4.0%	5.3%	○	98.8%	2.1%	1.8%	○				
35	カズサホス	○	108.4%	3.3%	4.6%	○	106.5%	2.2%	1.9%	○	○	93.5%	4.9%	5.3%	○	100.5%	3.7%	3.6%	○				
36	カベンストロール	○	2.8%	33.9%	74.0%	×	—	—	—	×	○	93.5%	5.8%	6.0%	○	94.7%	2.5%	2.8%	○				
37	カルバリル	○	74.6%	4.7%	6.7%	○	60.7%	3.8%	3.3%	×	○	95.7%	3.5%	5.0%	○	100.7%	0.9%	1.3%	○				
38	カルプロパミド	○	100.6%	5.8%	8.1%	○	105.1%	2.2%	1.9%	○	○	93.1%	5.9%	7.3%	○	101.2%	2.5%	3.0%	○				
39	キサロホップエチル	○	102.9%	4.1%	5.1%	○	106.7%	1.8%	3.4%	○	○	93.8%	7.2%	5.9%	○	97.1%	2.9%	2.7%	○				
40	キナルホス	○	47.7%	12.8%	31.5%	○	52.5%	3.7%	6.8%	×	○	91.2%	9.0%	8.2%	○	98.0%	4.8%	4.2%	○				
41	キノクラミン	○	106.4%	3.6%	4.5%	○	105.2%	2.2%	1.9%	○	○	89.0%	1.5%	4.3%	○	102.0%	1.9%	1.8%	○				
42	クミルロン	○	104.9%	3.4%	4.8%	○	105.2%	1.8%	3.4%	○	○	95.7%	4.4%	4.5%	○	100.4%	2.1%	2.3%	○				
43	クレソキナムメチル	○	80.8%	4.5%	6.5%	○	93.7%	2.5%	2.1%	○	○	95.5%	4.4%	5.2%	○	100.5%	2.7%	3.0%	○				
44	クロキセットメキシル	○	97.3%	3.6%	5.2%	○	102.2%	1.9%	3.5%	○	○	96.1%	4.1%	4.6%	○	100.3%	2.5%	2.6%	○				
45	クロゾリネート	○	101.8%	2.7%	5.0%	○	106.5%	2.2%	1.9%	○	×	—	—	—	×	—	—	—	×				
46	クロチアジン	○	57.9%	6.1%	8.7%	○	70.9%	2.7%	5.0%	×	○	92.2%	3.8%	5.2%	○	97.2%	3.8%	2.8%	○				
47	クロフェンテジン	○	104.1%	3.4%	4.8%	○	106.9%	1.8%	3.3%	○	○	78.0%	18.9%	23.6%	○	82.3%	11.4%	8.8%	○				
48	クロマゾン	○	103.4%	4.3%	5.8%	○	107.0%	2.2%	1.9%	○	○	97.7%	3.1%	4.4%	○	99.5%	1.9%	2.5%	○				
49	クロマフェノジド	○	100.3%	2.8%	5.1%	○	104.6%	2.2%	1.9%	○	○	100.4%	5.8%	5.4%	○	99.3%	2.3%	2.4%	○				
50	クロメクローブ	○	122.5%	25.3%	37.8%	○	111.1%	2.1%	1.8%	×	○	85.3%	16.7%	13.2%	○	106.1%	5.2%	6.4%	○				
51	クララントラニプロール	○	96.6%	3.7%	5.2%	○	106.5%	2.2%	1.9%	○	○	95.0%	10.4%	8.2%	○	101.5%	2.1%	1.8%	○				
52	クロリダゾン	○	97.5%	3.6%	5.2%	○	99.7%	1.9%	3.6%	○	○	89.3%	4.1%	4.6%	○	98.0%	2.7%	2.5%	○				
53	クロクシロン	○	94.3%	3.8%	5.3%	×	—	—	—	×	○	101.9%	6.4%	5.7%	○	101.5%	2.4%	2.2%	○				
54	クロルフェンソロン	○	105.6%	3.6%	4.6%	○	107.7%	2.2%	1.9%	○	○	95.5%	5.4%	7.4%	○	101.3%	2.1%	2.5%	○				
55	クロルフルアズロン	○	101.2%	3.5%	5.0%	○	99.2%	2.0%	3.6%	○	○	85.4%	9.2%	12.8%	○	104.0%	2.9%	5.6%	○				
56	シアゾファミド	○	99.7%	3.1%	6.2%	○	105.0%	2.2%	1.9%	○	○	71.6%	6.0%	4.9%	○	70.5%	3.2%	4.5%	○				
57	シアナジン	○	88.0%	5.2%	7.5%	○	98.1%	2.4%	2.0%	○	○	87.0%	7.6%	6.4%	○	100.0%	3.7%	2.8%	○				
58	ジウロン	○	100.7%	4.0%	5.8%	○	107.7%	2.2%	1.9%	○	○	95.1%	6.5%	5.4%	○	101.0%	3.4%	2.8%	○				
59	ジエトフェンカルブ	○	102.6%	5.7%	7.9%	○	107.0%	2.2%	1.9%	○	○	101.2%	6.6%	7.2%	○	97.8%	6.0%	5.9%	○				
60	ジクロエート	○	106.9%	3.3%	4.7%	○	107.2%	2.2%	1.9%	○	○	93.5%	16.0%	14.6%	○	93.8%	10.5%	8.8%	○				
61	ジクロメジン	○	108.5%	3.3%	4.6%	○	108.8%	1.8%	3.3%	○	×	—	—	—	×	—	—	—	×				
62	ジハロホップチル	○	95.1%	3.7%	5.3%	○	105.4%	2.2%	1.9%	○	○	116.0%	44.7%	50.2%	○	120.4%	17.6%	16.7%	×				
63	ジフェノコナゾール	○	106.1%	3.3%	4.7%	○	100.8%	1.9%	3.5%	○	○	99.8%	6.0%	4.7%	○	100.8%	2.4%	2.8%	○				
64	ジフルファミド	○	104.9%	3.4%	4.8%	○	106.9%	1.8%	3.3%	○	○	94.3%	10.6%	8.4%	○	100.6%	3.1%	3.5%	○				
65	ジフルフェニカ	○	94.3%	3.5%	4.1%	○	99.4%	2.3%	2.0%	○	○	103.2%	5.6%	5.6%	○	92.4%	2.5%	4.9%	○				
66	ジフルベンズロン	○	100.8%	4.6%	5.1%	○	107.4%	1.8%	3.3%	○	○	103.9%	19.2%	16.9%	○	101.5%	7.8%	7.2%	○				
67	シプロコナゾール	○	103.1%	3.6%	4.1%	○	107.1%	2.2%	1.9%	○	○	105.8%	4.9%	4.5%	○	104.9%	1.4%	1.5%	○				
68	シプロジニル	○	104.2%	3.4%	4.8%	○	107.0%	1.8%	3.3%	○	○	91.5%	3.2%	4.4%	○	99.2%	4.1%	3.4%	○				
69	シマジン	○	87.5%	8.5%	6.9%	○	97.0%	2.0%	3.7%	○	○	91.7%	4.9%	6.4%	○	102.6%	1.9%	2.8%	○				
70	ジメタメトリン	○	109.6%	10.2%	12.8%	○	104.9%	2.2%	1.9%	○	○	94.2%	4.4%	5.3%	○	99.5%	2.6%	2.5%	○				
71	ジメチルモール	×	—	—	—	×	—	—	—	×	○	87.0%	5.9%	5.6%	○	96.0%	1.9%	2.5%	○				
72	ジメテナミド	○	104.8%	3.4%	4.8%	○	108.1%	2.2%	1.9%	○	○	96.0%	3.7%	3.2%	○	101.5%	2.4%	2.2%	○				
73	ジメトエート	○	105.9%	3.3%	4.7%	○	107.4%	2.2%	1.9%	○	○	106.9%	5.3%	6.1%	○	108.9%	2.3%	2.5%	○				
74	ジメトモルフ (E)	○	115.7%	5.6%	9.9%	○	114.0%	1.7%	3.1%	○	○	96.4%	10.2%	8.1%	○	103.5%	4.2%	3.7%	○				
75	ジメトモルフ (Z)	×	—	—	—	×	—	—	—	×	○	89.3%	4.8%	4.9%	○	96.0%	2.7%	2.5%	○				
76	ジメトリン	○	101.2%	3.5%	4.4%	○	104.9%	2.2%	1.9%	○	○	92.0%	5.4%	5.4%	○	98.9%	2.0%	2.1%	○				
77	シラフルオフェン	○	101.6%	9.1%	10.4%	○	104.9%	1.8%	3.4%	○	○	113.0%	5.4%	10.1%	○	96.1%	7.1%	9.6%	○				
78	スピノシンA	○	94.5%	4.2%	5.5%	○	95.8%	2.0%	3.7%	○	○	99.3%	4.7%	5.5%	○	110.0%	2.2%	4.0%	○				
79	スピノシンD	○	93.9%	4.1%	10.1%	○	99.5%	2.3%	2.0%	○	○	94.3%	7.4%	7.1%	○	109.4%	2.4%	3.3%	○				
80	スピロジクロフェン	○	110.8%	4.8%	4.7%	○	115.7%	2.0%	1.7%	○	○	73.5%	3.7%	6.6%	○	78.8%	4.3%	4.6%	○				
81	ゾキサミド	○	108.4%	14.6%	14.3%	○	113.3%	2.1%	1.8%	○	○	94.0%	8.0%	6.1%	○	98.1%	2.3%	2.9%	○				
82	ダイアレート	○	102.1%	3.5%	4.9%	○	101.9%	1.9%	3.5%	○	○	64.0%	42.3%	43.1%	○	88.5%	13.5%	11.3%	×				
83	ダイムロン	○	100.3%	3.5%	5.0%	○	105.8%	2.2%	1.9%	○	○	95.7%	5.2%	5.1%	○	102.0%	2.2%	2.2%	○				
84	チアクロプロリド	○	92.1%	6.3%	8.8%	○	99.1%	2.4%	2.0%	○	○	93.5%	3.9%	4.1%	○	99.6%	2.5%	2.5%	○				
85	チアベンダゾール	×	—	—	—	○	142.3%	1.4%	2.5%	×	×	—	—	—	×	—	—	—	×				
86	チアトキサム	○	77.7%	4.6%	6.5%	○	71.6%	2.7%	5.0%	○	○	87.2%	5.0%	5.3%	○	95.2%	3.4%	3.2%	○				
87	チオジカルブ	○	97.5%	5.1%	5.0%	○	104.8%	2.2%	1.9%	○	○	91.4%	5.6%	4.9%	○	95.8%	1.5%	2.4%	○				
88	チオベンカルブ	○	100.9%	2.7%	6.0%	○	103.7%	2.2%	1.9%	○	○	92.2%	6.6%	8.6%	○	97.0%	2.8%	2.8%	○				
89	チフルザミド	○	103.4%	2.8%	4.5%	○	107.4%	2.2%	1.9%	○	○	102.5%	22.8%	27.5%	○	98.8%	8.3%	10.1%	○				
90	テトラクロロピビンホス	○	104.2%	3.4%	4.8%	○	106.6%	2.2%	1.9%	○	×	—	—	—	×	—	—	—	×				
91	テトラコナゾール	○	102.9%	3.8%	4.6%	○	10																

No	対象化合物	トマト												オレンジ											
		一律基準添加 (0.01ppm)				基準値添加 (0.05ppm)				評価結果	一律基準添加 (0.01ppm)				基準値添加 (0.05ppm)				評価結果						
		検量線 定量的 選択性	真度	併行 精度	室内 精度	検量線 定量的 選択性	真度	併行 精度	室内 精度		検量線 定量的 選択性	真度	併行 精度	室内 精度	検量線 定量的 選択性	真度	併行 精度	室内 精度							
108	トリフルムロン	○	88.6%	12.9%	14.5%	○	101.4%	1.9%	3.5%	○	○	101.0%	17.0%	12.5%	○	104.1%	3.9%	3.6%	○						
109	トリフロキシストロビン	○	102.1%	3.5%	4.9%	○	112.0%	1.7%	3.2%	○	○	95.4%	3.7%	3.8%	○	99.7%	2.5%	2.5%	○						
110	トルクロルホスメチル	○	6.2%	57.2%	81.3%	○	1.5%	150.5%	129.5%	×	×	—	—	—	×	—	—	—	×						
111	トルフェンピラド	○	101.3%	4.5%	7.1%	○	108.3%	2.2%	1.9%	○	○	86.2%	5.5%	5.8%	○	100.9%	2.9%	3.0%	○						
112	ナプロアニリド	○	103.6%	3.0%	4.6%	○	108.3%	2.2%	1.9%	○	○	93.9%	8.2%	7.5%	○	99.9%	5.3%	4.4%	○						
113	ノバルロン	○	104.0%	3.1%	5.4%	○	107.5%	1.8%	3.3%	○	○	93.0%	29.4%	37.5%	○	99.9%	13.6%	11.6%	×						
114	バクプロラゾール	○	102.1%	3.8%	7.3%	○	108.7%	2.1%	1.8%	○	○	96.8%	7.8%	7.8%	○	104.5%	4.0%	2.9%	○						
115	ピコリナフェン	○	107.3%	3.6%	4.4%	○	110.9%	2.1%	1.8%	○	○	86.5%	12.4%	12.3%	○	99.4%	6.0%	7.6%	○						
116	ピテルタノール	○	103.7%	3.1%	5.4%	○	105.4%	2.2%	1.9%	○	○	89.7%	9.8%	10.6%	○	98.6%	3.5%	3.4%	○						
117	ピベロニルブトキシド	○	105.6%	5.5%	7.7%	○	107.7%	2.2%	1.9%	○	○	93.6%	4.3%	5.1%	○	99.1%	3.9%	4.3%	○						
118	ピベロホス	○	102.7%	4.4%	5.2%	○	106.6%	2.2%	1.9%	○	○	94.7%	5.1%	4.7%	○	99.6%	2.6%	2.8%	○						
119	ピラクロストロビン	○	103.8%	3.1%	5.4%	○	107.0%	2.2%	1.9%	○	○	89.5%	7.0%	6.8%	○	98.9%	2.7%	3.1%	○						
120	ピラクロニル	○	96.5%	4.5%	5.5%	○	105.2%	2.2%	1.9%	○	○	131.7%	13.8%	10.4%	○	110.4%	8.1%	8.8%	×						
121	ピラクロホス	○	93.8%	3.8%	5.4%	○	89.7%	2.2%	4.0%	○	○	85.0%	6.1%	6.8%	○	101.2%	2.5%	3.0%	○						
122	ピラゾキシフェン	○	96.0%	4.1%	4.9%	○	109.1%	2.1%	1.8%	○	○	94.2%	6.8%	6.0%	○	99.8%	1.6%	2.1%	○						
123	ピラゾリネート	○	103.2%	5.0%	8.0%	○	107.1%	2.2%	1.9%	○	×	—	—	—	×	—	—	—	×						
124	ピラフルフェンエチル	○	88.3%	4.0%	5.7%	○	92.2%	2.1%	3.9%	○	○	74.5%	7.6%	7.2%	○	76.5%	3.7%	6.9%	○						
125	ピリダフェンチオン	○	113.9%	7.8%	7.1%	○	109.8%	2.1%	1.8%	○	○	94.4%	8.4%	7.1%	○	98.1%	2.9%	2.5%	○						
126	ピリダベン	○	88.4%	39.1%	34.1%	○	108.5%	1.8%	3.3%	×	○	95.4%	3.9%	3.5%	○	101.1%	2.3%	2.3%	○						
127	ピリダリル	○	104.2%	5.6%	5.4%	○	106.9%	2.2%	1.9%	○	○	95.1%	5.0%	5.1%	○	103.3%	4.2%	4.4%	○						
128	ピリフタリド	○	101.7%	5.9%	6.9%	○	105.9%	1.8%	3.4%	○	○	96.2%	6.0%	5.6%	○	100.0%	2.9%	2.5%	○						
129	ピリブチカルブ	○	101.9%	3.5%	4.9%	○	106.2%	1.8%	3.4%	○	○	94.5%	4.5%	4.3%	○	100.4%	3.0%	2.6%	○						
130	ピリプロキシフェン	○	103.9%	3.4%	4.8%	○	107.6%	1.8%	3.3%	○	○	92.2%	5.4%	4.5%	○	98.2%	2.0%	2.2%	○						
131	ピリミカルブ	○	93.8%	6.2%	8.7%	○	101.5%	2.3%	2.0%	○	○	93.4%	5.4%	4.9%	○	102.2%	2.1%	2.7%	○						
132	ピリミジフェン	○	22.7%	15.6%	22.2%	○	31.5%	7.4%	6.4%	×	○	92.8%	6.3%	6.2%	○	99.8%	2.0%	2.3%	○						
133	ピリホスメチル	○	97.9%	3.6%	5.1%	○	104.5%	2.2%	1.9%	○	○	95.1%	3.9%	4.2%	○	100.7%	3.2%	2.7%	○						
134	ピリメタニル	○	105.5%	3.6%	4.6%	○	110.1%	2.1%	1.8%	○	○	90.6%	8.2%	6.5%	○	102.5%	5.2%	4.8%	○						
135	ピロキロン	○	104.4%	1.9%	2.2%	○	106.6%	2.2%	1.9%	○	○	92.1%	5.6%	5.5%	○	96.6%	2.0%	1.9%	○						
136	フェナリモル	○	106.9%	3.3%	4.7%	○	108.8%	1.8%	3.3%	○	○	109.4%	63.0%	47.9%	○	113.4%	9.7%	9.7%	×						
137	フェノキサニル	○	94.1%	3.2%	4.4%	○	99.1%	2.4%	2.0%	○	○	95.0%	6.6%	9.0%	○	102.8%	3.4%	2.8%	○						
138	フェノキサプロップエチル	○	77.7%	4.9%	7.8%	○	81.9%	2.8%	2.5%	○	○	93.5%	6.1%	4.8%	○	96.1%	3.4%	4.2%	○						
139	フェノキシカルブ	○	57.2%	3.2%	5.1%	○	60.6%	3.8%	3.3%	×	○	124.6%	21.1%	16.4%	×	—	—	—	×						
140	フェノトリン	○	105.7%	5.5%	7.7%	○	106.6%	2.2%	1.9%	○	○	94.9%	3.2%	5.0%	○	94.9%	3.6%	4.6%	○						
141	フェノブカルブ	○	104.4%	3.7%	4.5%	○	105.1%	2.2%	1.9%	○	○	94.6%	4.6%	5.0%	○	101.8%	2.1%	2.5%	○						
142	フェリムゾン (E)	○	95.5%	3.7%	5.3%	○	102.3%	2.3%	2.0%	○	○	85.7%	5.0%	5.4%	○	96.8%	1.8%	2.1%	○						
143	フェリムゾン (Z)	○	99.6%	3.6%	5.1%	○	98.1%	2.4%	2.0%	○	○	95.1%	5.1%	5.2%	○	105.0%	2.8%	2.8%	○						
144	フェンアミドン	○	101.6%	2.9%	4.8%	○	104.7%	2.2%	1.9%	○	○	90.4%	5.4%	3.9%	○	101.7%	3.8%	2.7%	○						
145	フェントエート	○	93.4%	3.8%	5.4%	○	107.2%	2.2%	1.9%	○	○	91.0%	3.5%	3.9%	○	98.3%	3.4%	3.4%	○						
146	ブタクロール	○	110.6%	3.2%	4.5%	○	106.0%	1.8%	3.4%	○	○	98.3%	4.2%	4.9%	○	101.4%	2.5%	2.5%	○						
147	ブタフェナシル	○	97.7%	3.6%	5.1%	○	111.4%	2.1%	1.8%	○	○	93.9%	7.1%	6.6%	○	100.8%	1.2%	1.8%	○						
148	ブタミホス	○	93.8%	6.2%	8.7%	○	102.4%	2.3%	2.0%	○	○	84.7%	9.1%	9.9%	○	106.0%	5.1%	4.4%	○						
149	ブプロフェジン	○	102.9%	3.7%	4.7%	○	108.5%	2.1%	1.8%	○	○	94.5%	4.5%	4.3%	○	98.3%	2.2%	3.1%	○						
150	フラチオカルブ	○	102.0%	3.5%	4.9%	○	105.7%	2.2%	1.9%	○	○	97.0%	6.0%	5.9%	○	100.7%	2.5%	2.7%	○						
151	フラメトビル	○	103.0%	3.4%	4.9%	○	106.3%	1.8%	3.4%	○	○	97.8%	4.4%	5.4%	○	100.6%	2.3%	2.2%	○						
152	フルアクリピリム	○	6.6%	53.3%	75.8%	○	1.4%	171.8%	147.8%	×	○	95.2%	4.4%	5.2%	○	98.8%	2.4%	2.7%	○						
153	フルアジナム	○	97.6%	4.6%	5.0%	○	104.9%	2.2%	1.9%	○	○	87.2%	9.1%	7.9%	○	93.2%	2.7%	2.5%	○						
154	フルジオキソニル	○	64.7%	5.5%	7.8%	○	80.3%	2.4%	4.5%	×	○	101.1%	23.2%	16.5%	○	103.0%	6.6%	7.3%	○						
155	フルシトリネート	○	98.9%	2.7%	6.9%	○	104.6%	2.2%	1.9%	○	×	—	—	—	×	—	—	—	×						
156	フルトラニル	○	106.6%	3.3%	4.7%	○	111.5%	2.1%	1.8%	○	○	96.2%	8.1%	6.9%	○	101.3%	1.7%	1.8%	○						
157	フルフェナセット	○	132.2%	2.7%	3.8%	○	98.8%	2.0%	3.6%	×	○	101.9%	7.6%	5.8%	○	100.5%	2.2%	2.2%	○						
158	フルフェノクスロン	○	104.7%	4.8%	5.2%	○	105.9%	2.2%	1.9%	○	○	92.8%	7.8%	8.2%	○	101.9%	5.1%	5.4%	○						
159	プレチラクロール	○	103.0%	3.1%	5.0%	○	104.9%	2.2%	1.9%	○	×	—	—	—	×	—	—	—	×						
160	プロチオホス	○	107.6%	4.5%	4.2%	○	109.4%	2.1%	1.8%	○	○	109.3%	13.2%	10.9%	○	96.2%	2.2%	4.6%	○						
161	プロバキザホップ	○	95.7%	6.5%	6.7%	○	105.6%	2.2%	1.9%	○	○	86.3%	8.8%	8.3%	○	96.1%	3.3%	4.0%	○						
162	プロバクロー	○	83.7%	17.7%	25.1%	○	92.7%	2.1%	3.9%	○	○	92.8%	6.7%	6.6%	○	99.3%	1.9%	2.3%	○						
163	プロバジン	○	73.5%	4.8%	6.8%	○	73.7%	3.2%	2.7%	○	○	116.4%	6.3%	9.8%	○	109.6%	3.0%	2.4%	○						
164	プロバニル	○	105.5%	3.8%	7.1%	○	104.3%	2.2%	1.9%	○	○	131.7%	13.8%	10.4%	○	110.4%	8.1%	8.8%	×						
165	プロバルギット	○	106.0%	5.1%	6.5%	○	109.4%	2.1%	1.8%	○	○	92.8%	4.7%	4.5%	○	96.0%	4.5%	4.1%	○						
166	プロビコナゾール	×	—	—	—	×	—	—	—	×	○	96.2%	4.2%	4.1%	○	98.3%	4.0%	4.2%	○						
167	プロビザミド	○	78.0%	4.5%	6.4%	○	87.4%	2.2%	4.1%	○	○	113.6%	17.2%	15.3%	○	95.3%	3.2%	5.2%	○						
168	プロヒドロジャスモン	×	—	—	—	×	—	—	—	×	○	1620.0%	79.4%	62.2%	○	85.0%	18.9%	19.8%	×						
169	プロフェノホス	○	84.5%	47.5%	42.8%	○	92.6%	2.1%	3.9%	×	○	87.5%	9.3%	8.3%	○	78.9%	5.3%	5.7%	○						
170	プロボキシル	○	102.6%	3.5%	4.9%	○	108.1%	2.2%	1.9%	○	○	94.2%	4.6%	5.4%	○	100.0%	1.8%	2.1%	○						
171	プロメトリン	○	113.4%	3.1%	4.4%	○	105.3%	1.8%	3.4%	○	○	93.6%	4.2%	4.3%	○	99.7%	2.4%	2.2%	○						
172	プロモブチド	○	89.5%	4.0%	5.6%	○	104.9%	1.8%	3.4%	○	○	91.2%</													

No	対象化合物	トマト								評価結果	オレンジ								評価結果
		一律基準添加 (0.01ppm)				基準値添加 (0.05ppm)					一律基準添加 (0.01ppm)				基準値添加 (0.05ppm)				
		検量線 定定量限界 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <25%	室内 精度 <30%	検量線 定定量限界 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <15%	室内 精度 <20%		検量線 定定量限界 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <25%	室内 精度 <30%	検量線 定定量限界 選択性	真度 70-120%	併行 精度 <15%	室内 精度 <20%	
190	メカルパム	○	104.5%	5.6%	7.8%	○	108.8%	2.1%	1.8%	○	×	—	—	—	×	—	—	—	×
191	メソミル	○	100.0%	3.4%	4.8%	○	107.1%	2.2%	1.9%	○	○	94.7%	5.5%	5.5%	○	98.0%	2.7%	2.3%	○
192	メタバズチアズロン	○	95.2%	2.9%	3.5%	○	101.2%	1.9%	3.5%	○	○	95.9%	5.1%	4.9%	○	100.8%	2.2%	2.2%	○
193	メタラキシル	○	95.6%	3.1%	3.9%	○	101.6%	2.3%	2.0%	○	○	97.8%	4.4%	5.4%	○	100.9%	1.9%	2.2%	○
194	メチダチオン	○	89.4%	7.3%	6.7%	○	94.4%	2.5%	2.1%	○	○	103.1%	6.1%	6.7%	○	95.7%	1.4%	4.4%	○
195	メトキシフェノジド	○	98.8%	3.6%	5.1%	○	105.5%	1.8%	3.4%	○	○	95.8%	3.2%	4.3%	○	100.8%	2.6%	2.5%	○
196	メトラクロール	○	111.1%	3.2%	4.5%	○	98.3%	2.4%	2.0%	○	○	91.4%	4.8%	5.1%	○	103.0%	2.1%	3.5%	○
197	メバニピリム	×	—	—	—	×	—	—	—	×	○	95.9%	5.0%	5.8%	○	102.3%	2.8%	2.7%	○
198		○	97.0%	6.0%	8.4%	○	105.7%	2.2%	1.9%	○	○	94.0%	5.0%	4.7%	○	101.3%	2.4%	2.1%	○
199	メフェナセット	○	103.1%	3.4%	4.9%	○	107.9%	2.2%	1.9%	○	○	90.4%	5.4%	3.9%	○	101.7%	3.8%	2.7%	○
200	メフェンピルジエチル	○	103.0%	5.6%	7.9%	○	106.1%	2.2%	1.9%	○	○	88.8%	5.3%	4.9%	○	89.6%	2.1%	3.0%	○
201	メブロン	○	102.7%	3.4%	4.9%	○	107.9%	2.2%	1.9%	○	○	90.6%	10.2%	8.1%	○	96.1%	3.5%	2.9%	○
202	モノリニロン	○	103.9%	3.4%	4.8%	○	107.2%	2.2%	1.9%	○	○	94.9%	5.5%	7.0%	○	101.2%	1.6%	1.3%	○
203	ラクトフェン	○	101.1%	3.5%	5.0%	○	103.1%	1.9%	3.5%	○	○	80.9%	9.6%	9.6%	○	87.4%	4.1%	3.9%	○
204	リニロン	○	46.9%	106.6%	76.6%	○	49.4%	3.9%	7.2%	×	○	103.9%	19.3%	13.9%	○	105.8%	4.7%	4.3%	○
205	ルフエヌロン	○	0.0%	—	—	○	0.0%	—	—	×	○	104.3%	23.8%	27.1%	○	95.3%	13.0%	10.8%	○
206	レナシル	○	86.1%	8.2%	9.6%	○	108.8%	2.1%	1.8%	○	○	96.8%	6.1%	5.2%	○	98.9%	1.5%	2.6%	○

検量線・定定量限界・選択性欄：「○」適合，「×」：不適合
 真度欄：真度の値 数値 70%を下回ったもの（不適合），数値 120%を超えたもの（不適合）
 併行精度、室内精度欄：それぞれの精度の値 目標値を上回ったものは不適合
 評価結果欄：「○」評価項目すべて適合，「×」評価項目のうち不適合項目があったもの。目標値に適合した化合物数は評価結果欄に記載。

除き評価した。表 5 に各農産物別の真度の目標値を満たさなかった化合物を示した。真度が70%を下回ったものは、玄米13化合物、ほうれんそう8化合物、キャベツ16化合物、ばれいしょ20化合物、トマト14化合物、オレンジ4化合物であった。

また、120%を超えたものは、玄米でメソミルが、ほうれんそうでメソミル及びペントキサゾンが、キャベツで、クロメプロップ及びフェナリモルが、トマトでクロメプロップ、チアベンダゾール、トリアレート及びフルフェナセットが、オレンジでシハロホップブチル、ピラクロニル、フェノキシカルブ、プロパニル、プロヒドロキシジャスモンであった。

なお、玄米ではジクロメジン及びトラルコキシジムが、ほうれんそうではトラルコキシジムが、キャベツではクロゾリネート、トラルコキシジム、ピラゾリネート及びメカルパムが、ばれいしょではクロマゾン、ピペロニルブトキシド、プロヒドロジャスモン、ヘキシチアゾックス、ベンゾフェナップ、メタバズチアズロン及びルフエヌロンが、トマトではカフェンストロール、トルクロホスメチル、フルアクリピリム及びルフエヌロンが、オレンジではトラルコキシジムで真度10%未満とほとんど回収されなかった。

精度については、真度が目標値を満たしたもののうち、玄米ではクロメクロップ、チフルザミド、フェナリモル、ルフエヌロンが、ほうれんそうではイソフェンホス、イソフェンホスオキソン、シラフルオフエン、フェナリモル、フェノキシカルブ、ルフエヌロン、ミルベメクチンA4が、キャベツではイソフェンホスオキソン、ダイアレート、チオジカルブ、ペントキサゾン、ルフエヌロンが、ばれいしょではエトベンザニド、オキサジキシル、ジメトモルフ (E)、チアベンダゾール、トリアレート、ピリダベン、ヘキサコナゾールが、トマトではエスプロ

カルブ、ピリダベン、プロフェノホス、ミルベメクチンA4が、オレンジではノバルロン、フェナリモル、ペントキサゾンが目標値を満たすことができなかった。

4 まとめ

- (1) 今回の妥当性評価では、新規に36化合物、既存SOPからの移行170化合物（うち、LC-MS/MS試験法からの移行12化合物、LC-MS試験法からの移行32化合物、その他126化合物）の計206化合物についてLC-MS/MSによる同時分析法を検討した。
- (2) 分析法の妥当性評価は、ガイドラインに基づき、1名が1日1回（2併行）、5日間の枝分かかれ試験で、玄米、ほうれんそう、ばれいしょ、キャベツ、トマト、オレンジの6農産物を対象に一律基準値濃度及び基準値濃度で添加回収試験を実施した。その結果、206化合物中、玄米で173化合物、ほうれんそうで171化合物、キャベツで171化合物、ばれいしょで164化合物、トマトで172化合物、オレンジで179化合物について妥当性が確認できた。（表6）
- (3) 化合物別の適合状況は、6農産物すべてに適合したものが128化合物、5農産物に適合したものが22化合物、4農産物に適合したものが21化合物、3農産物に適合したものが11化合物、2農産物に適合したものが16化合物、1農産物に適合したものが3化合物であった。

なお、アバメクチンB 1a、トリアレート、トルクロホスメチル、プロヒドロジャスモンの5化合物については、すべての農産物で目標値に適合しなかった。

(4) 今回検討及び妥当性を評価した試験方法は、従来法に比べ選択性の向上や感度の上昇が得られ、これまでGCやHPLC-UVで対応不可能であった一律基準濃度(0.01ppm)の判定が可能となるなど高感度分析が可

表5 真度が目標値を満たさなかった化合物一覧

	玄米		ほうれんそう		キャベツ		ばれいしょ		トマト		オレンジ	
	一律基準値 添加	基準値 添加										
アバメクチンB1a	56.0%	59.6%	×	×	55.0%	63.0%	52.9%	67.9%	40.7%	62.2%	51.3%	×
イプロバリカルブ							41.3%	53.7%	23.7%	31.7%		
イマザリル			52.2%	56.5%	57.4%	66.0%					×	×
イミダクロプリド							63.9%	59.6%	63.2%	55.0%		
エトベンザニド	18.8%	26.4%			34.9%	59.6%						
オメトエート	56.9%	57.9%	58.4%	57.7%	56.0%	59.0%					56.7%	60.3%
カフェンストロール							×	×	2.8%	×		
カルバリル							55.3%	49.2%		60.7%		
キナルホス							66.6%		47.7%	52.5%		
クレソキシム-メチル							48.5%	67.6%				
クロゾリネート	×	×	×	×	7.9%	2.5%					×	×
クロチアニジン							5.8%	10.2%	57.9%			
クロマゾン							0.3%	0.9%				
クロメプロップ					147.9%		×	×	122.5%			
クロルフルアズロン					49.5%							
シアゾファミド				69.3%								
シアナジン							61.0%					
ジクロメジン	0.0%	0.5%	×	×	×	×					×	×
シハロホップブチル	43.6%		×									120.4%
ジメチリモール					34.6%	42.7%	×	×	×	×		
ダイアレート	×	×	×									64.0%
チアベンダゾール									142.3%		×	×
チオジカルブ	7.6%	8.1%	47.4%	59.8%								
デルタメトリン	×	×	×	×	×	35.6%				×	×	×
トララコキシジム	0.1%	0.5%	0.2%	0.2%	0.3%	0.4%				×	0.1%	0.0%
トリアレート	×	×	×	×	×	×			128.2%		×	×
トリクラミド	15.4%	26.1%			42.0%	59.6%						
トリフルミゾール	66.2%	61.1%	65.8%	54.0%	47.0%	49.6%						
トルクロルホスメチル	×	×	×	×	×	×	×	×	6.2%	1.5%	×	×
ピペロニルブトキシド							0.0%	1.1%				
ピラクロニル												131.7%
ピラゾリネート	×	×	×	×	4.5%	×					×	×
ピラフルフェンエチル	65.9%	60.9%	65.8%	56.5%	65.5%	64.8%						
ピリダリル	37.2%	45.9%			55.7%							
ピリミジフェン	19.0%	31.5%			58.9%		51.1%	58.4%	22.7%	31.5%		
フェナリモル					136.9%							
フェノキシカルブ						×	57.1%	62.2%	57.2%	60.6%	124.6%	×
フルアクリピリム							×	×	6.6%	1.4%		
フルジオキシソニル	×	×					37.2%	37.3%	64.7%			
フルフェナセット									132.2%			
プロバニル												131.7%
プロピザミド							62.9%					
プロヒドロジャスモン	×	×	×	×	×		×	0.0%	×	×		1620.0%
プロフェノホス		68.7%		68.3%			×					
ヘキシチアゾックス							0.0%	0.0%				
ベンゾフェナップ							0.0%	0.0%				
ベントキサゾン			128.3%									
ミルベメクチンA4							41.5%					
メカルバム	×	×	×	×	7.5%	2.5%					×	×
メソミル	164.4%	171.2%	131.6%	122.4%								
メタベンズチアズロン							1.2%	2.8%				
リニューロン							×	×	46.9%	49.4%		
ルフェヌロン							0.0%	0.0%	0.0%	0.0%		

空欄：真度が70～120%で目標値に適合したもの
 真度：真度が120%を超えたもの

真度：真度が20%未満でほとんど回収されなかったもの
 ×：検量線、定量限界及び選択性で不適合であったもの

能となった。

(5) その結果、今回、妥当性を評価した182化合物については、3農産物以上適合した農薬及び農産物群の組み合わせによりSOPを改正し、今後の行政試験に適用することとしている。

(6) 今回は、第1報として198農薬206化合物について報告したが、今後、未検討の農薬及び今回妥当性不適合であった農薬についても分析法を確立し、妥当性評価を実施することとしている。

表 6 妥当性評価結果及び適合農産物群数

化合物名 (206 化合物)	既存 SOP	穀類					野菜類				果実類	適合した農産物群数
		玄米	緑黄色	イオウ	でんぷん	その他	緑黄色	イオウ	でんぷん	その他		
0												
1	アザメチホス	新規	×	×	×	×	×	×	×	×	0	
2	アジンホス-メチル	新規	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
3	アセタミプリド	SOP1-FTD	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
4	アゾキシストロビン	SOP1-HPLC	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
5	アトラジン	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
6	アニホス	SOP11-LCMSI	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
7	アバメクチンB1a	新規	×	×	×	×	×	×	×	×	0	
8	アラマイト	新規	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
9	イソキサチオン	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
10	イソフェンホス	SOP11-GCMS	○	×	○	×	○	○	○	○	4	
11	イソフェンホスオキソン	SOP11-GCMS	○	×	×	○	○	○	○	○	4	
12	イソプロカルブ	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
13	イナベンフィド	SOP1-HPLC	○	○	○	×	×	×	○	○	4	
14	イプロバカルブ	新規	○	○	○	×	×	×	○	○	4	
15	イマザリル	個別	○	×	×	○	○	×	○	×	3	
16	イミシアホス	SOP13-LCMS	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
17	イミダロプリド	SOP11-LCMSI	○	○	○	×	×	○	○	○	4	
18	インダノファン	SOP11-LCMSI	○	×	×	○	○	○	○	○	4	
19	インドキサカルブ	SOP11-LCMSI	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
20	ウニコゾール-P	SOP1-FTD	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
21	エスプロカルブ	SOP11-GCMS	○	○	○	○	×	○	○	○	5	
22	エトキサゾール	SOP11-GCMS	○	○	○	×	×	○	○	○	4	
23	エトフェンプロックス	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
24	エトプロホス	SOP1-FFD	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
25	エトベンザニド	SOP1-HPLC	×	○	×	×	○	○	○	○	3	
26	エトリムホス	SOP1-FFD	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
27	エボキシコナゾール	新規	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
28	オキサジキシル	SOP11-GCMS	○	○	○	×	○	○	○	○	5	
29	オキサジクロメホン	SOP11-LCMSI	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
30	オキサミル	SOP11-LCMSI	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
31	オキシカルボキシ	新規	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
32	オメトエート	SOP6	×	×	×	○	○	○	×	×	2	
33	オリサストロビン	SOP13-LCMS	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
34	オキサトリン遊離性体	SOP13-LCMS	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
35	カズサホス	SOP1-FFD	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
36	カフンストロール	SOP11-GCMS	○	○	○	×	×	○	○	○	4	
37	カルバリル	SOP11-LCMSI	○	○	○	×	×	○	○	○	4	
38	カルブプロバミド	SOP11-LCMSI	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
39	キサロホップ-エチル	新規	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
40	キナルホス	SOP1-FFD	○	○	○	×	×	○	○	○	4	
41	キノクラミン	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
42	クミロン	SOP1-HPLC	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
43	クレチキシム-メチル	SOP11-GCMS	○	○	○	×	○	○	○	○	5	
44	クロキンセットメキシル	新規	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
45	クロゾリネート	SOP11-GCMS	×	×	×	○	○	○	×	×	2	
46	クロチアニジン	SOP11-LCMSI	○	○	○	×	×	○	○	○	4	
47	クロフェンチジン	SOP1-HPLC	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
48	クロマゾン	SOP11-GCMS	○	○	○	×	○	○	○	○	5	
49	クロマフェノジド	新規	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
50	クロメタロップ	SOP11-LCMSI	×	○	×	×	×	○	○	○	2	
51	クロリダゾン	新規	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
52	クロルクスロン	新規	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
53	クロルフェンソ	新規	○	○	○	○	×	○	○	○	5	
54	クロルフルアズロン	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
55	クロルフルアズロン	SOP1-HPLC	○	○	×	○	○	○	○	○	5	
56	シアゾファミド	SOP11-LCMSI	○	×	○	○	○	○	○	○	5	
57	シアナジン	SOP11-GCMS	○	○	○	×	○	○	○	○	5	
58	ジウロン	SOP11-LCMSI	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
59	ジエトフェンカルブ	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
60	ジクロエート	新規	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
61	ジクロメジン	SOP1-HPLC	×	×	×	○	○	○	×	×	2	
62	シハロホップブチル	SOP1-FTD	×	×	○	○	○	○	×	×	3	
63	ジフェノコナゾール	SOP1-FTD	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
64	シフルフェナミド	新規	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
65	ジフルフェニカン	SOP1-FTD	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
66	ジフルベンズロン	SOP11-LCMSI	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
67	シプロコナゾール	SOP1-FTD	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
68	シプロジニル	SOP1-HPLC	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
69	シマジン	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
70	ジメタメトリン	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
71	ジメチリリモール	新規	○	○	×	×	×	○	○	○	3	
72	ジメチナミド	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
73	ジメトエート	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
74	ジメトモルフ (E)	SOP1-HPLC	○	○	○	×	○	○	○	○	5	
75	ジメトモルフ (Z)	SOP1-HPLC	○	○	○	×	×	○	○	○	4	
76	シメトリン	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
77	シラフルオフェン	SOP1-HPLC	○	×	○	○	○	○	○	○	5	
78	スピノシンA	SOP13-LCMS	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
79	スピノシンD	SOP13-LCMS	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
80	スピロジクロフェン	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
81	ゾキサミド	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	○	6	
82	ダイアレート	SOP11-GCMS	×	×	×	○	○	○	×	×	2	

化合物名 (206 化合物)	既存 SOP	穀類		野菜類				果実類		適合した農産物群数
		玄米	ほうれんそう	緑黄色	イオウ	でんぷん	その他	トマト	オレンジ	
83	ダイムロン	SOP1-HPLC	○	○	○	○	○	○	○	6
84	チアクロプリド	SOP11-LCMSI	○	○	○	○	○	○	○	6
85	チアベンダゾール	新規	○	○	○	×	×	×	×	3
86	チアトキサム	SOP11-LCMSI	○	○	○	○	○	○	○	6
87	チオジカルブ	SOP13-LCMS	×	×	×	○	○	○	○	3
88	チオベンカルブ	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	6
89	チフルザミド	SOP11-GCMS	×	○	○	○	○	○	○	5
90	テトラクロロピリノホス	新規	×	×	×	○	○	○	×	2
91	テトラコナゾール	SOP1-FTD	○	○	○	○	○	○	○	6
92	テニルコロール	SOP1-FTD	○	○	○	×	×	×	○	4
93	テブコナゾール	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	6
94	テブチロン	新規	○	○	○	○	○	○	○	6
95	テブフェノジド	SOP1-HPLC	○	○	○	○	○	○	○	6
96	テブフェンピラド	SOP1-HPLC	○	○	○	○	○	○	○	6
97	デルタメトリン	SOP11-GCMS	×	×	×	○	○	○	×	2
98	トラロコキシジム	新規	×	×	×	○	×	×	×	1
99	トリアジメノール	SOP1-FTD	○	○	○	○	○	○	○	6
100	トリアジメフォ	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	6
101	トリアゾホス	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	6
102	トリアレート	SOP11-GCMS	×	×	×	×	×	×	×	0
103	トリクラミド	SOP1-HPLC	×	○	×	○	○	○	○	4
104	トリシクラーゾール	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	6
105	トリチコナゾール	新規	○	○	○	×	×	×	○	4
106	トリフルミゾール	SOP1-HPLC	×	×	×	○	○	○	○	3
107	トリフルミゾール代謝物	SOP1-HPLC	○	○	○	○	○	○	○	6
108	トリフルムロン	新規	○	○	○	○	○	○	○	6
109	トリフロキシストロビン	新規	○	○	○	○	○	○	○	6
110	トルクロルホスメチル	SOP11-GCMS	×	×	×	×	×	×	×	0
111	トルフェンピラド	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	6
112	ナブリアニド	新規	○	○	○	○	○	○	○	6
113	ノバルロン	SOP11-LCMSI	○	○	○	○	○	×	○	5
114	バクプロラゾール	SOP1-FTD	○	○	○	○	○	○	○	6
115	ピコリナフェン	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	6
116	ピテルタール	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	6
117	ピペロニルアトキシド	SOP11-GCMS	○	○	○	×	○	○	○	5
118	ピペロホス	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	6
119	ピラクrostロビン	新規	○	○	○	○	○	○	○	6
120	ピラクニル	新規	○	○	○	○	○	○	×	5
121	ピラクホス	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	6
122	ピラゾキシフェン	SOP1-HPLC	○	○	○	○	○	○	○	6
123	ピラゾリネート	新規	×	×	×	○	○	○	×	2
124	ピラフルフェンエチル	SOP1-FTD	×	×	×	○	○	○	○	3
125	ピリダフェンチオン	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	6
126	ピリダベン	SOP11-GCMS	○	○	○	×	×	×	○	4
127	ピリダリル	SOP1-FTD	×	○	×	○	○	○	○	4
128	ピリフタリド	SOP11-LCMSI	○	○	○	○	○	○	○	6
129	ピリブチカルブ	SOP11-LCMSI	○	○	○	○	○	○	○	6
130	ピリプロキシフェン	SOP1-FTD	○	○	○	○	○	○	○	6
131	ピリミカルブ	SOP11-LCMSI	○	○	○	○	○	○	○	6
132	ピリミジフェン	SOP1-FTD	×	○	×	×	×	×	○	2
133	ピリミホスメチル	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	6
134	ピリメタニル	SOP1-FTD	○	○	○	○	○	○	○	6
135	ピロキロン	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	6
136	フェナリモル	SOP11-GCMS	×	×	×	○	○	○	×	2
137	フェノキサニル	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	○	6
138	フェノキサロップ-エチル	新規	○	○	○	○	○	○	○	6
139	フェノキシカルブ	新規	○	×	×	×	×	×	×	1

化合物名 (206化合物)	既存SOP	穀類 玄米	野菜類				果実類 オレンジ	適合した農産物群数	
			緑黄色	イオウ	でんぷん	その他			
			ほうれんそう	キャベツ	ばれいしょ	マタ			
168	プロピコナゾール	SOP11-GCMS	○	○	○	○	×	○	5
169	プロピザミド	SOP11-GCMS	○	○	○	×	○	○	5
170	プロヒドロジャスモン	SOP11-GCMS	×	×	×	×	×	×	0
171	プロフェノホス	SOP11-GCMS	×	×	○	×	×	○	2
172	プロボキスル	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	6
173	プロメトリン	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	6
174	プロモブチド	SOP1-FTD	○	○	○	○	○	○	6
175	ヘキサコナゾール	<i>SOP11-LCMS1</i>	○	○	○	×	○	○	5
176	ヘキサフルムロン	SOP1-HPLC	×	×	×	○	○	×	2
177	ヘキシチアゾックス	SOP1-FTD	○	○	○	×	○	○	5
178	ベンコナゾール	SOP11-LCMS1	○	○	○	○	○	○	6
179	ベンシクロン	<i>SOP11-LCMS1</i>	○	○	○	○	○	○	6
180	ベンゾフェナップ	<i>SOP11-LCMS1</i>	○	○	○	×	○	○	5
181	ペンダイオカルブ	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	6
182	ペンディメタリン	<i>SOP11-LCMS1</i>	○	○	○	○	○	○	6
183	ペントキサゾン	SOP11-GCMS	○	×	×	○	○	×	3
184	ホサロン	<i>SOP11-LCMS1</i>	○	○	○	○	○	○	6
185	ホスチアゼート	SOP1-FPD	○	○	○	○	○	○	6
186	ホスメット	SOP11-GCMS	×	×	×	○	○	×	2
187	馬拉チオン	SOP1-FPD	○	○	○	○	○	○	6
188	ミルベメクチンA3	SOP13-LCMS	○	○	○	○	○	○	6
189	ミルベメクチンA4	SOP13-LCMS	○	×	○	×	×	○	3
190	メカルバム	SOP11-GCMS	×	×	×	○	○	×	2
191	メソミル	SOP13-LCMS	×	×	○	○	○	○	4
192	メタベンズチアズロン	<i>SOP11-LCMS1</i>	○	○	○	×	○	○	5
193	メトラキシル	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	6
194	メチダチオン	SOP13-LCMS	○	○	○	○	○	○	6
195	メトキシフェノジド	新規	○	○	○	○	○	○	6
196	メトラクロール	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	6
197	メバニピリム	SOP13-LCMS	○	○	○	×	×	○	4
198	メバニピリム代謝物	SOP13-LCMS	○	○	○	○	○	○	6
199	メフェナセット	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	6
200	メフェンビルジエチル	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	6
201	メプロニル	SOP11-GCMS	○	○	○	○	○	○	6
202	モノリニロン	新規	○	○	○	○	○	○	6
203	ラクトフェン	新規	○	○	○	○	○	○	6
204	リニロン	<i>SOP11-LCMS1</i>	○	○	○	×	×	○	4
205	ルフェヌロン	SOP11-LCMS1	×	×	×	×	×	○	1
206	レナシル	SOP1-FTD	○	○	○	○	○	○	6
適合数			173	171	171	164	172	179	

※1：農作物欄の「○」は適合、「×」は不適合
 ※2：表中、農薬成分で網掛けしたものは、適合した農産物数が2以下のもの

文 献

- 1) 厚生労働省告示第370号：食品，添加物等の規格基準，昭和34年厚生省告示第370号
- 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：食品に残留する農薬，飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について，平成17年1月24日
- 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発第1115001号：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ついて，平成19年11月15日
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発1224第1号：食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について，平成22年12月24日
- 5) 水口竜人，砺波和子，小澤裕子，新家薫子：県内産農産物に使用される農薬の分析法の確立に関する研究（第1報），石川県保健環境センター研究報告書，51，21-28（2014）

〔短 報〕

HPLC 及び LC-MS による農産物中のジノテフラン分析法の 妥当性評価について

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部 金戸 恵子・水口 竜人・由田 洋一
新家 薫子・砺波 和子

〔和文要旨〕

ジノテフランはネオニコチノイド系殺虫剤で、昆虫に選択的に毒性を発揮するため稲作や野菜などに広範囲に使用されており、本県においても食品中から検出率が高い農薬である。

本県ではこれまで、厚生労働省通知に準拠した検査実施標準作業書により分析を実施してきたが、精製工程に長時間を要していた。今回、抽出液の精製方法の迅速化を検討し、代表農産物に玄米、ほうれんそう、ばれいしょ、キャベツ、トマト及びオレンジを選定し、HPLC-UV 及び LC-MS を用いて厚生労働省ガイドラインに基づき妥当性評価を実施したところ、良好な結果を得ることができた。

キーワード：ジノテフラン，農産物，妥当性評価

1 はじめに

ジノテフランはネオニコチノイド系殺虫剤であり、人に対する毒性は低い、昆虫に選択的に毒性を発揮すること¹⁾から幅広く農産物に使用されている。そのため、本県では、継続的に検査を実施している。その結果、表 1 に示すとおり玄米など 8 農産物 20 検体から平均 0.06ppm 検出 (延べ 202 検体検査、総検体数に占める検査実施率 82.5%、検出率 9.9%) された。

当所では、農産物中のジノテフランの検査を厚生労働省通知試験法²⁾(以下「通知法」という。)に準拠した検査実施標準作業書 (以下「SOP」という。)により実施している。ジノテフランは非常に水溶性が高く通常の液々分配が使用できないことから、通知法では 20mL 保持用けいそう土カラムを使用し、n-ヘキサン 100mL で洗浄後、酢酸エチル 200mL で溶出するため、溶出終了まで 2 時間以上を要する。また、ミニカラム精製についても、グラファイトカーボン精製、次いで中性アルミナカラム精製が必要であるため、溶媒留去、定容などに多

表 1 ジノテフランの検出状況 (H19 ~ H25)

農産物名	検出年度	検出値 (ppm)	残留基準値 (ppm)
玄 米	H20	0.02	2
	H21	0.02	2
	H22	0.04	2
	H23	0.04	2
	H24	0.04	2
	H24	0.07	2
か き	H19	0.03	2
	H21	0.03	2
こまつな	H21	0.15	5
	H24	0.10	5
な す	H23	0.02	2
	H20	0.37	3
ピーマン	H21	0.03	3
	H23	0.04	2
温州みかん	H25	0.06	2
	H20	0.01	1
メ ロ ン	H22	0.05	1
	H24	0.03	1
	H19	0.03	0.7
り ん ご	H21	0.02	0.5
	合 計 (8農産物 20検体)	平均 0.06ppm	

Validation on Dinotefuran Determination in Agricultural Products by Using HPLC and LC-MS by KEIKO Kaneto, TATSUHITO Mizuguchi, YOUICHI Yoshida, KAORU Araie and KAZUKO Tonami (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Dinotefuran, Agricultural Products, Validation

くの時間を要している。そこで、今回、抽出液の精製方法の迅速化を検討し、厚生労働省の「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ついて」³⁾及び「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について」⁴⁾(以下、「ガイドライン」という。)に基づく妥当性評価を実施したのでその結果を報告する。

2 材料と方法

2・1 試料

代表農産物としてガイドラインに例示されている穀類、ほうれんそう等の葉緑素を多く含む野菜、キャベツ等のイオウ化合物を含む野菜、ばれいしょなどのデンプンを多く含む野菜、その他の野菜及び果実からそれぞれ玄米、ほうれんそう、キャベツ、ばれいしょ、トマト、オレンジの6種類の農産物を選定し、平成23年度の行政試験に使用した冷凍保存試料を使用した。

2・2 対象物質

ジノテフランを対象物質とした。

2・3 試薬等

標準品は、林純薬工業(株)のものを用いた。

アセトン、n-ヘキサン、酢酸エチルは、残留農薬試験・PCB試験用試薬を、酢酸アンモニウムは、試薬特級を、メタノールはLC/MS用を用いた。また、アセトニトリルは、抽出操作には残留農薬試験・PCB試験用試薬を、HPLC移動相にはHPLC用を用いた。

けいそう土カラムは、InertSep K-Solute 10mL保持用(ジーエルサイエンス(株)製)を、グラファイトカーボンミニカラムは、Mega Bond Elut Carbon 6mL(500mg)(アジレント・テクノロジー(株)製)を、中性アルミナカラムは、Sep-Pak Plus Alumina N(1,710mg)(Waters社製)を用いた。

メンブランフィルターは、Agilent Captiva Premium Syringe Filters RC 0.2 μ m、径15mm(アジレント・テクノロジー(株)製)を用いた。

2・4 標準溶液の調製

(1) 標準原液の調製

標準品10.0mgをアセトニトリルに溶解し、50mLとした(200 μ g/mL)。

(2) 標準溶液

2・4(1)で調製した標準原液を1mLとり、アセトニトリルで適宜希釈して、一律基準値添加用標準溶液(0.2 μ g/mL)及び基準値添加用標準溶液(1.0 μ g/mLアセトニトリル溶液)とした。

また、この基準値添加用標準溶液を精製水に転溶し、適宜希釈して検量線用の標準溶液とした。

2・5 装置及び測定条件

(1) 高速液体クロマトグラフ(HPLC-UV)

機器：Agilent 1260

カラム：TSKgel ODS-80TM

(4.6mm \times 250mm, 粒子径5 μ m)

カラム温度：40 $^{\circ}$ C

移動相：A液 精製水

B液 アセトニトリル

グラジエント条件：

Time (min)	A液	B液
0.00	90.0 %	10.0 %
16.00	90.0 %	10.0 %
18.00	10.0 %	90.0 %
25.00	10.0 %	90.0 %
25.01	90.0 %	10.0 %
45.00	90.0 %	10.0 %
		STOP

流速：0.8mL/min

注入量：5.0 μ L

サンプルクーラー温度：6 $^{\circ}$ C

検出波長：270nm

(2) 高速液体クロマトグラフ質量分析装置(LC-MS)

機器：Agilent 1100Series LC/MSD

カラム：XTerra MS C18

(2.1mm \times 150mm, 粒径3.5 μ m)

カラム温度：40 $^{\circ}$ C

移動相：A液 5mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液

B液 5mmol/L 酢酸アンモニウムメタノール溶液

グラジエント条件：

Time (min)	A液	B液
0.00	85.0 %	15.0 %
6.00	50.0 %	50.0 %
7.00	50.0 %	50.0 %
9.00	5.0 %	95.0 %
15.00	5.0 %	95.0 %
17.00	85.0 %	15.0 %
37.00	85.0 %	15.0 %
		STOP

流速：0.2mL/min

注入量：3.0 μ L

イオン化法：ESI法(ポジティブ測定)

ネブライザー：N₂(35psi)

ドライガス：N₂(10.0L/min, 350 $^{\circ}$ C)

キャピラリー電圧：+3,000V, -3,000V

フラグメンター電圧：100V

測定イオン(m/z)：203(定量イオン)

：204(定性イオン)

2・6 試験溶液の調製

野菜及び果実は細切試料20gについて、また、玄米は粉碎試料10gに水20gを加えて15分間放置したもの⁵⁾に

ついて、図 1 に示す手順で行った。

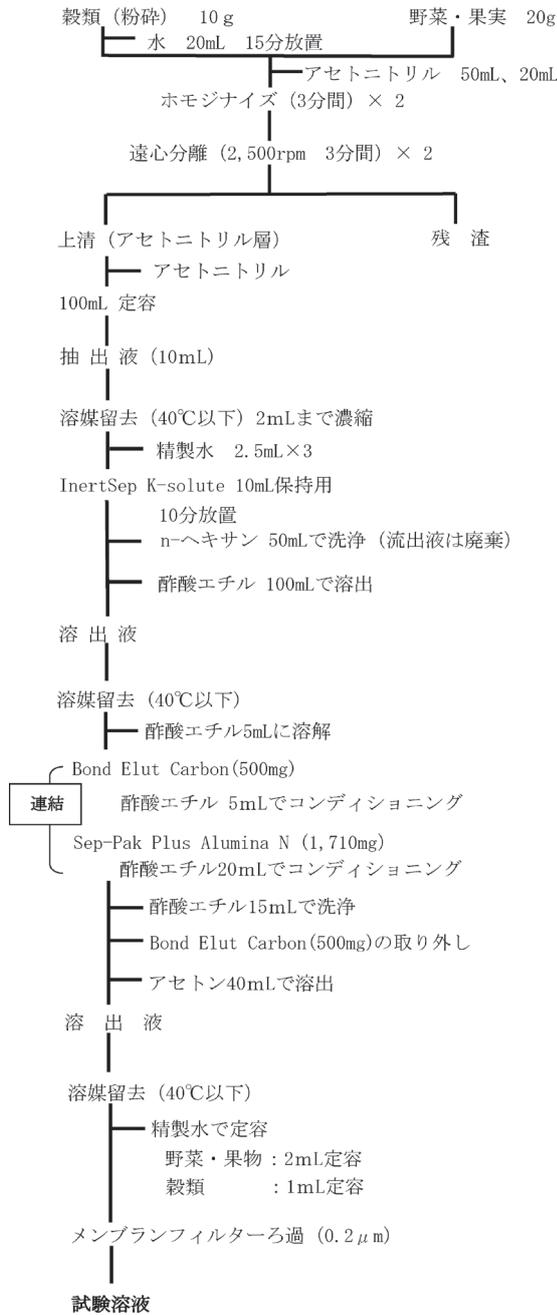


図 1 試験溶液の調整

2・7 添加回収試験

添加回収試験は、ガイドラインの規定に基づき一律基準濃度 (0.01ppm) 及び基準値濃度 (0.05ppm) の 2 濃度で実施した。細切均一化した農産物を秤量し、2・4 (2) で調製した添加用標準溶液を 0.5mL (玄米) 又は 1mL (その他農産物) 添加し、30分間放置後、2・6 に従い試験溶液を調製し回収率を求めた。

2・8 妥当性評価

枝分かれ試験は、1 名が、1 日 1 回 (2 併行) で 5 日間実施する実験計画で、ガイドラインに基づき妥当性評価を行った。

3 結果及び考察

3・1 けいそう土カラム

ジノテフランは非常に水溶性が高いため、極性夾雑物の除去のための有機溶媒-水による液々分配を行うことが困難であり、通知法においてもけいそう土カラムを使用している。当所 SOP においても通知法に準拠し、以前は抽出液 25mL を約 5 mL に濃縮し、精製水 10mL を加え 20mL 保持用けいそう土カラムに負荷し、n-ヘキサン 100mL で洗浄後、酢酸エチル 200mL で溶出 (2 mL/min) するため、分配操作に 2 時間以上要していた。今回、妥当性評価にあたり、スケールダウンによる迅速化を検討した。抽出液 10mL を 2 mL 以下に濃縮し、精製水 7.5mL を加え、10mL 保持用けいそう土カラムに負荷し、n-ヘキサン 50mL で洗浄後、酢酸エチル 100mL で溶出 (2 mL/min) することとした。

3・2 精製カラム

通知法及び当所 SOP では、3・1 の溶出液を溶媒留去後酢酸エチル 5 mL に溶解し、グラファイトカーボンミニカラムで精製し、溶媒留去後中性アルミナカラムで追加精製することとなっている。今回、これらのカラムを連結し精製操作の迅速化を図った。各々コンディショニング済みのカラムを連結し、3・1 の溶出液を溶媒留去後酢酸エチル 5 mL に溶解した検液を負荷した後、酢酸エチル 15mL で洗浄、グラファイトカーボンミニカラムを取り外しアセトン 40mL で溶出することとした。3・1 及び 3・2 の結果、1 検体につき 2 時間程度の分析時間が短縮できた。

3・3 検量線及び定量限界

3・3・1 HPLC-UV

標準溶液のピーク面積を用いて絶対検量線を作成したところ、2 ng/mL ~ 100 ng/mL の範囲で良好な直線性 ($R^2 > 0.9999$) が得られた。2 ng/mL の標準溶液から得られたクロマトグラムの S/N は 11.1 であり、S/N = 10 になる濃度を算出したところ、1.8 ng/mL (試料中 0.00180 ppm) となり、通知法の定量限界 (0.01 ppm) を下回っていた。(表 2)

3・3・2 LC-MS

標準溶液の定量イオン (m/z: 203) のピーク面積を用いて絶対検量線を作成したところ、2 ng/mL ~ 100 ng/mL の範囲で良好な直線性 ($R^2 > 0.9999$) が得られた。

2 ng/mL の標準溶液から得られたクロマトグラムの S/N は 32.1 であり、S/N = 10 になる濃度を算出したところ、0.62 ng/mL (試料中 0.00062 ppm) となり、通知法の定量限界 (0.01 ppm) の約 1/16 であった。このことから、測定時には試料溶液の希釈倍率を上げることができ、マトリックスによるイオン化抑制やイオン化促進の

表2 検量線の直線性、定量限界及び選択性の確認

区分	直線性		定量限界		選択性 妨害ピークの 有無*2
	寄与率 (R ²)	S/N比	検液*1	検体	
			STD (2ng/mL)	(ng/mL)	(ppm)
HPLC-UV	0.9999	11.1	1.80	0.00180	無
LC-MS	0.9999	32.1	0.62	0.00062	無

*1: 検液濃度中の定量限界は、2ng/mL標準溶液測定時のS/N比から算出した
注入量は、HPLC-UV 5μL, LC-MS 3μL

*2: 5ng/mL (定量限界濃度の1/2) 注入時のピーク面積と比較して判定 (基準: 定量限界濃度のピーク面積の1/3未満) した

影響を低減することが可能と考えられた。

3・4 妥当性評価試験

(1) 選択性

試料を2・6に従って調製したブランク試料に測定物質と同保持時間のピークが存在するか、存在した場合はガイドラインの許容範囲を満たすかどうかを評価した。その結果、表3に示すとおりいずれもガイドラインの許容範囲内 (一律基準値濃度に相当するピークの1/3未満及び基準値濃度に相当するピーク面積の1/10未満) であった。

(2) 真度 (回収率) 及び精度

ガイドラインでは、真度及び精度の目標値が添加濃度区分で設定されている。今回の添加回収試験では添加量を一律基準濃度 (0.01ppm) 及び基準値濃度 (0.05ppm) としたため、真度70~120%, 併行精度 (RSD%) は一律基準濃度では25%未満, 基準値濃度では15%未満となる。また、室内精度 (RSD%) は、一律基準濃度では30%未満, 基準値濃度では20%未満となる。結果は表3に示すとおりであり、真度・精度ともに目標値を満足する結果となった。

4 まとめ

(1) 今回検討した分析法の妥当性評価は、ガイドラインに基づき、1名が1日1回 (2併行) 5日間の枝分け試験で、玄米、ほうれんそう、ばれいしょ、キャベ

ツ、トマト、オレンジの6農産物を対象に一律基準値濃度及び基準値濃度で添加回収試験を実施した。その結果、真度及び精度 (併行精度、室内精度) の目標値に適合した。

(2) また、試験法の迅速化も可能となり、1検体につき2時間程度の分析時間の短縮に寄与することでできた。

(3) 測定機器としてHPLC-UVとLC-MSについて評価したところ、いずれも目標値に適合した。

文 献

- 1) 農薬抄録: 一般名ジノテフラン, 平成24年11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: 食品に残留する農薬, 飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について, 平成17年1月24日
- 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発第1115001号: 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ついて, 平成19年11月15日
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発1224第1号: 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について, 平成22年12月24日
- 5) 坂 真智子, 飯島和昭, 粕 由紀子, 藤田真弘, 小田中芳次, 加藤保博: 日本農薬学雑誌, 31 (4), 431-434 (2006)

表3 妥当性評価結果

HPLC-UV	一律基準添加 (0.01ppm)				基準値添加 (0.05ppm)			
	選択性 <1/3	真度 70-120%	併行精度 <25%	室内精度 <30%	選択性 <1/10	真度 70-120%	併行精度 <15%	室内精度 <20%
玄 米	適	73.4%	8.6%	7.3%	適	75.9%	9.6%	8.2%
ばれいしょ	適	71.0%	10.2%	14.3%	適	73.0%	5.8%	16.4%
ほうれんそう	適	82.1%	8.8%	12.4%	適	70.5%	13.7%	15.7%
キャベツ	適	75.4%	7.6%	21.9%	適	72.5%	8.1%	14.9%
ト マ ト	適	71.6%	5.5%	8.2%	適	74.1%	7.7%	11.2%
オ レ ン ジ	適	73.6%	3.2%	4.4%	適	72.2%	5.8%	8.2%

LC-MS	一律基準添加 (0.01ppm)			基準値添加 (0.05ppm)				
	選択性 <1/3	真度 70-120%	併行精度 <25%	室内精度 <30%	選択性 <1/10	真度 70-120%	併行精度 <15%	室内精度 <20%
玄 米	適	72.9%	14.6%	18.1%	適	72.3%	12.6%	19.3%
ばれいしょ	適	72.8%	8.1%	13.7%	適	84.1%	3.2%	10.8%
ほうれんそう	適	82.3%	7.4%	8.1%	適	78.2%	14.0%	16.6%
キャベツ	適	71.1%	4.6%	10.5%	適	74.8%	10.6%	17.1%
ト マ ト	適	76.7%	3.8%	9.5%	適	85.3%	8.2%	11.4%
オ レ ン ジ	適	78.1%	4.8%	8.1%	適	75.8%	5.1%	11.1%

〔資料〕

2007～2014年に石川県で分離された腸管出血性大腸菌について

— O157の発生状況及び細菌学的性状 —

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

北川 恵美子・小坂 恵・加藤 真美
川上 慶子

〔和文要旨〕

2011年、2012年に行われた生食用食肉関連の規制による石川県のEHEC発生状況の変化を調べるために、発生頻度が高いO157について発生状況及び細菌学的性状の動向(2007～2014年)を調べた。その結果、O157の事例数は2007年から2012年にかけてEHEC事例数とともに減少していた。また、2011年以降、O157の事例割合及びO157感染者の10歳未満の事例割合が減り、O157のstxサブタイプはstx1a+stx2aが著減していた。これは規制により生食用食肉以外の原因が際立ってきたものと考えられた。今後は分子疫学解析(MLVA)を用いた迅速な感染源の追及を行う等、新たな課題に取り組む必要性が示唆された。一方、腸管付着に関わる病原遺伝子の保有及び薬剤感受性については大きな変動は見られなかった。しかし、治療に用いられるFOMに中間(低感受性)株が見られたので、今後も引き続き動向を注視する必要があると考えられた。

キーワード：腸管出血性大腸菌O157、生食用食肉、stxサブタイプ、薬剤感受性

本稿は第43回北陸公衆衛生学会において発表した 平成27年11月19日 石川県金沢市

1 はじめに

腸管出血性大腸菌(Enterohemorrhagic *Escherichia coli*: 以下EHEC)感染症は、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)において三類感染症であり、診断した医師は全数届出する義務がある。本感染症は無症状から腹痛、下痢、出血性大腸炎(血便)さらには溶血性尿毒症症候群(Hemolytic Uremic Syndrome: 以下HUS)などの合併症によって死に至るものまで様々な臨床症状を呈する¹⁾。

また、毎年、本菌による集団食中毒が報告されており、多数の患者が発生している。このような中、2011年に牛ユッケを原因とするEHEC集団食中毒(患者181名、HUS 34名、うち死者5名)が発生した²⁾。これを受けて、厚生労働省は同年10月に生食用食肉の規格基準を見直

し、さらに2012年7月より牛生レバーの提供を禁止した。国立感染症研究所は、規制対策効果の検証の結果、2011年以降、EHEC O157(以下、O157)の報告数が減少していたことから、規制対策の効果によるものが大きいと推測している³⁾。

そこで今回、EHEC感染症の中で分離頻度が高い⁴⁾O157について、2007年から2014年までの石川県における発生状況及び細菌学的性状の動向を調べたので報告する。

2 材料と方法

2・1 EHEC感染症の発生状況

2007年1月～2014年12月までの8年間に感染症法に基づき石川県に届出されたEHEC感染者の関連情報等について集計を行った。感染者の報告数、O血清群、年

Recent Situation of Enterohemorrhagic *Escherichia coli* O157 Detected in Ishikawa Prefecture. by KITAGAWA Emiko, KOSAKA Megumi, KATOH Mami and KAWAKAMI Keiko (Health and Food Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Enterohemorrhagic *Escherichia coli* O157, Meat for Eating Raw, Shiga Toxin Subtype, Antimicrobial Susceptibility

年齢等の属性は、感染症発生動向調査システムに報告された情報により把握した。

(1) 集団発生事例

感染症発生動向調査システムに報告された情報及び石川県薬事衛生課より提供された情報により把握した。

(2) O血清群別EHEC感染者報告数

発生年毎にO血清群に分けて集計を行った。

(3) O血清群別EHEC事例数

家族内感染、集団発生による報告の偏りを排除するため、1事例につき1人（初発者）を選択し、発生年毎にO血清群に分けて集計を行った。

(4) 年齢階級別O157事例数

O157事例について年齢階級別（0～9歳から80歳以上10歳刻み）に分けて集計を行った。

2・2 EHEC O157の細菌学的性状

上記2・1(3)で選択したO157感染者から分離されたEHEC O157:H7（またはH-）216株を使用し、細菌学的性状を調べた。なお、HUS事例で血清中のO抗原凝集抗体又は抗ペロ毒素抗体の検出によって届出がされ、O157が分離されなかった4事例は除かれている。

(1) *stx*サブタイプ

デンマーク国立血清学研究所（Statens Serum Institut: SSI）の方法⁵⁾に従い実施した。

(2) 病原遺伝子

対象とした病原遺伝子は、腸管付着因子（*eae*, *aggR*）凝集付着性大腸菌耐熱性毒素（*astA*）の3種類である。伊藤の方法⁶⁾に従いマルチプレックスPCRで検出した。

(3) 薬剤感受性試験

米国臨床検査標準化協会（Clinical and Laboratory Standard Institute: CLSI）の実施基準⁷⁾に従い、Kirby-Bauer法により、センシディスク（ベクトンデッキンソ

ン:BD）を用いて行った⁸⁾。供試薬剤は、アンピシリン（ABPC）、セフトキシム（CTX）、セファゾリン（CAZ）、カナマイシン（KM）、テトラサイクリン（TC）、クロラムフェニコール（CP）、ホスホマイシン（FOM）、ナリジクス酸（NA）、ノルフロキサシン（NFLX）、スルフィソキサゾル・トリメトプリム合剤（ST）、ストレプトマイシン（SM）、メロペネム（MEPM）の12種類である。FOM、NFLXについてはCLSIの判定基準がないため、BDの判定基準に従った⁸⁾。

3 結果および考察

3・1 EHEC感染症の発生状況

(1) 集団発生事例

2007～2014年に発生した集団発生事例を表1に示す。2007年に4件、2008年に1件、2009年に2件、2011年に4件、2013年に2件あった。

食中毒9件のうち7件はO157によるものであった。2007年の3件及び2008年の1件の原因施設は飲食店（焼肉屋）であり、原因は牛レバー刺し等、牛肉の生食が推定された。生食用食肉規制後の2011年には大根おろし大葉を原因とする集団食中毒が発生した⁹⁾。全国の発生状況においても、2012年に白菜浅漬¹⁰⁾、2014年に冷やしきゅうりを原因とする大規模食中毒¹¹⁾が発生している。野菜は生で食することが多い食品であり、カット野菜等、近年は広域流通が行われていることから、今後、感染経路として注意すべき食品である。

また、2013年に発生したO157食中毒は、共通喫食として規制対象外の食肉の生食が挙げられていたが、食材等からO157が検出されず、原因不明となったものである。食肉の生食にはリスクがあることを消費者に対して注意喚起する必要があると考えられた。

感染症事例（ヒト→ヒト感染）は4件あったが、

表1 腸管出血性大腸菌による集団発生事例

発生年*1	O血清群	感染者数*2	原因食品	原因施設	分類
2007年	O157	2	牛レバー刺し（推定）	飲食店（焼肉屋）	食中毒
	O157	1	牛レバー刺し（推定）	飲食店（焼肉屋）	食中毒
	O157	10	不明	飲食店（焼肉屋）	食中毒
	O26	9	—	幼稚園	感染症
2008年	O157	9	不明	飲食店（焼肉屋）	食中毒
2009年	O26	11	—	保育園	感染症
	O26	5	—	保育園	感染症
2011年	O26	1	千切りキャベツ	野菜加工施設	食中毒
	O157	18	大根おろし大葉	老健施設（給食）	食中毒
	O26	3	不明	飲食店（給食）	食中毒
	O111	11	—	保育園	感染症
2013年	O157	2	不明	飲食店（焼肉屋）	食中毒
	O157	2	不明	飲食店（焼肉屋）	食中毒

* 1：2010年，2012年，2014年の発生はなし

* 2：患者及び無症状病原体保有者の人数（石川県在住者）

EHEC O26 (以下, O26) またはEHEC O111 (以下, O111) によるものであった。

(2) O血清群別EHEC感染者報告数

2007～2014年に感染症発生動向調査により報告されたEHEC感染者の報告数をO血清群に分けて集計した結果を図1 (a), (b) に示す。各年のEHEC報告数は132, 94, 98, 67, 74, 27, 48, 28人であり、全体的には減少傾向であったが、2009年, 2011年, 2013年については、前年より増加していた。2009年と2011年の増加は、集団発生による一時的な増加であった。O157感染者の報告数は、2007年から2012年にかけて99, 63, 58, 49, 36, 11人と減少していた (図1 (a))。2013年は28人に増加したが、2014年には再度減少し、13人となった。O157以外のO血清群についてはO26が2009年及び2011年に、O111が2011年に前年より増加していたが (図1 (b)), 集団発生による一時的な増加と考えられた。

(3) O血清群別EHEC事例数

EHEC事例数をO血清群に分けて集計した結果を図2

(a) (b) に示す。事例数は2007年から2012年にかけて91, 57, 54, 40, 35, 21事例と減少していた。2013年は36事例に増加したが、2014年には再度減少して25事例となった。O157事例数については、2007年からEHEC事例数とともに減少しており、2011年以降は、O157の報告割合が減少し、全事例の半分程度になった (図2 (a))。石川県では、2011年の生食用食肉関連の規制以前から食肉取扱施設に対して監視指導を強化していたことから、O157による事例数の減少が見られていたと考えられた。一方、O157以外の血清群については、O157に見られたような大きな変動はなかった。毎年発生が見られた血清群はO26, O91であった (図2 (b))。

(4) 年齢階級別O157事例数

221のO157事例について、報告された年齢を階級別に集計した結果を図3に示す。2007年から2011年にかけて、20歳未満の事例数が著減し (0～9歳: 15→2事例, 10～19歳: 13→3事例), その後は1～3事例に停まっていた。20～29歳については、2012年までは著減

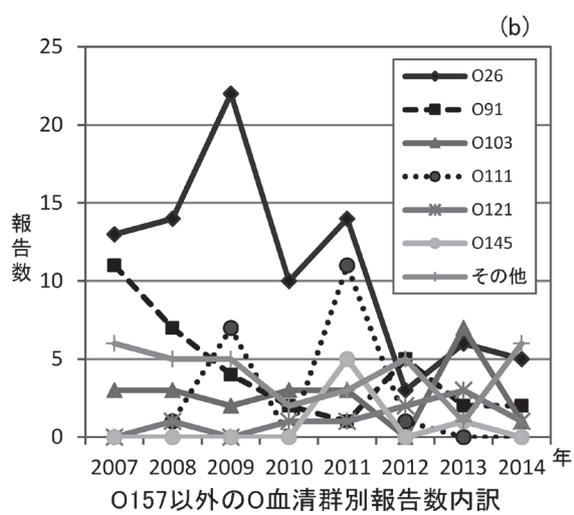
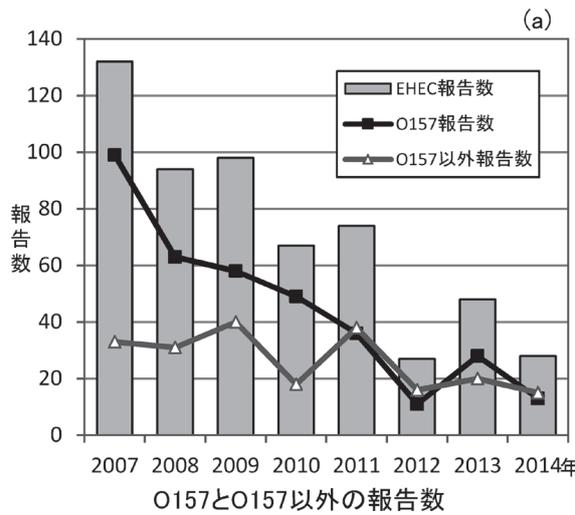


図1 O血清群別EHEC感染者報告数

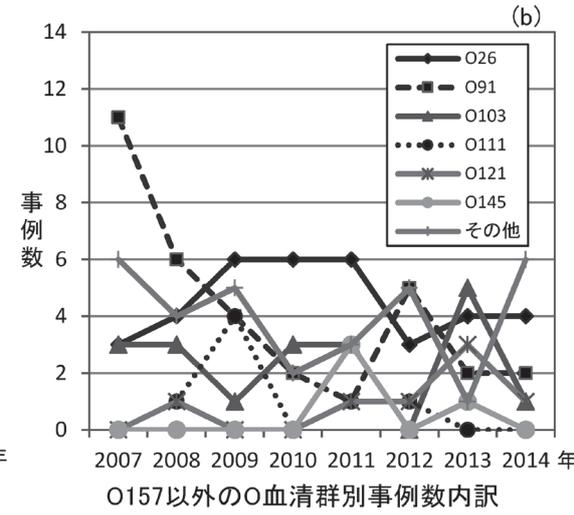
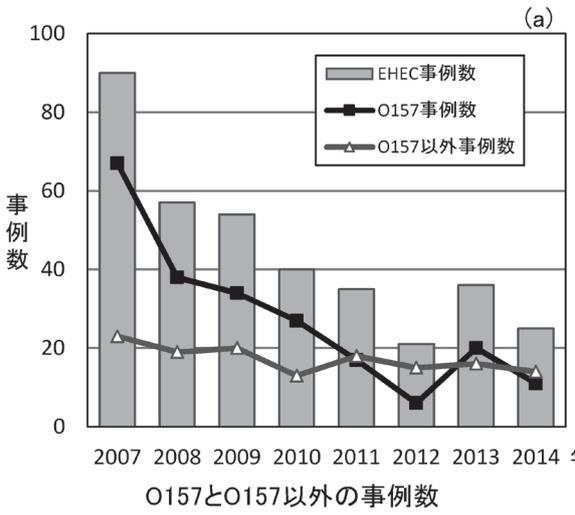


図2 O血清群別EHEC事例数

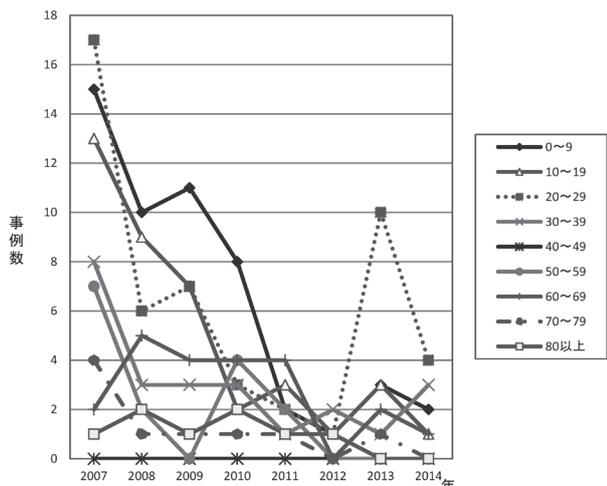


図3 年齢階級別EHEC O157事例数

していたが（17→1事例）、2013年に一時的に増加し（10事例）、2014年に4事例に減少していた。2013年の増加は、規制対象外の食肉の生食を共通喫食とする事例の感染者が多かった（5事例7人）ためと考えられた。

また、2007年～2010年においては、0～9歳の事例数が多かったのに対して、2011年以降は、0～9歳の事例数は他の年齢階級の事例数とほぼ同数となり、全体に占める割合が減少していた。生食用食肉関連の規制及び啓発の強化により、低年齢層へのO157の感染リスクが減ったことが示唆された。

3・2 EHEC O157の細菌学的性状

(1) stxサブタイプ

216株（1事例1株）のO157についてstxサブタイプ型別を実施した結果を図4に示す。2007年から2011年にかけてstx1a+stx2aが著減（56→8株）していたが、

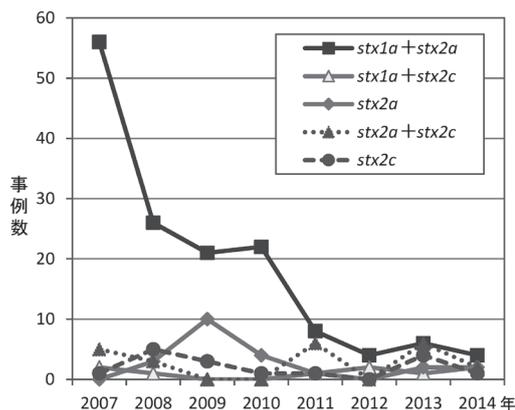


図4 EHEC O157のstxサブタイプ事例数

その他のstxサブタイプについては特別な傾向は見られなかった。このことから、2011年を境にO157の発生状況に変化が見られていることが示唆された。即ち、生食用食肉への規制が強化されたことによって、2011年以降はそれ以外の何らかの原因によるものが際立って見えてきたものと推測された。今後は、分子疫学解析（MLVA）を用いて迅速な感染源の追及を行う等、新たな課題に取り組む必要性が示唆された。

(2) 病原遺伝子

216株のO157について、3種類の腸管附着に関与する遺伝子（*eae*, *aggR*, *astA*）の保有について調べた結果、*eae*は216株全ての菌株が、*astA*は2株（2008年、2011年分離）が保有していた。*aggR*は全ての菌株が保有していなかった。2011年にドイツで多数の死者を出した食中毒事例のEHECは、腸管凝集性大腸菌が保有する附着因子（*aggR*）を保有する非典型EHECであった¹²⁾が、今回の調査では検出されなかった。

表2 腸管出血性大腸菌O157年別薬剤耐性株数

耐性薬剤名	年								計
	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	
5剤 ABPC, TC, CP, ST, SM			1						1
4剤 ABPC, TC, ST, SM	1								1
ABPC, TC, CP, SM								1	1
ABPC, TC, SM			2			1		1	4
ABPC, ST, SM				1					1
3剤 KM, TC, CP	1								1
TC, ST, SM		1							1
TC, CP, SM								1	1
ABPC, SM	4		1	3					8
2剤 TC, ST				1					1
TC, SM		3		1	1				5
ABPC		1						(1)	1(1)
FOM					(1)				(1)
1剤 NA		(1)		1					1(1)
CP								1	1
SM	2		7	6			(1)		15(1)
なし	56	32	23	14	15	5	18	6	169

() 内：中間（低感受性）と判定された株数

(3) 薬剤感受性試験

216株のO157について、12剤の薬剤感受性試験を実施した結果を表2に示す。169株が全ての薬剤に感受性を示したのに対し、47株はいずれかの薬剤に耐性または中間（低感受性）を示した（耐性率：22%）。このうち5剤耐性は1株、4剤耐性は2株、3剤耐性は8株、2剤耐性は14株で、耐性菌の過半数は2剤以上の多剤耐性菌（25株）であった。薬剤別では、SMに対する耐性が多く（38株）、次いでABPC（17株）、TC（16株）、CP, ST（各5株）、KM, NA（各1株）であった。また、ABPC, FOM, NA, SMに1株ずつ中間（低感受性）と判定された株があった。CTX, CAZ, NFLX, MEPMに耐性は見られなかった。年別に薬剤耐性推移を調べた結果、耐性数の増減に特別な傾向は見られなかった（表2）。

近年問題となっているESBL（Extended Spectrum beta Lactamase：基質特異性拡張型βラクタマーゼ）産生菌、カルバペネム耐性菌は検出されなかったが、治療に用いられるFOMに中間（低感受性）を示す株が見られたので、今後も引き続き動向を注視する必要があると考えられた。

4 まとめ

- (1) 2007～2014年に石川県で分離されたO157の発生状況を調べた結果、O157の事例数は、2007年から2012年にかけてEHEC事例数の減少とともに減少していた。また、2011年以降、O157の事例割合及びO157感染者の10歳未満の事例割合が減り、O157の*stx*サブタイプは*stx1a* + *stx2a*が著減していた。これは規制により生食用食肉以外の原因が際立ってきたものと考えられた。
- (2) 腸管付着に関わる病原遺伝子の保有及び薬剤感受性については、大きな変動は見られなかった。しかし、治療に用いられるFOMに中間（低感受性）を示す株が見られたので、今後も引き続き動向を注視する必要があると考えられた。

本研究を実施するにあたり、EHEC菌株の分与に御協力いただきました医療機関、登録衛生検査所、保健所等各位に深謝いたします。また、*stx*サブタイプ型別を調

べるにあたり、陽性コントロール菌株を分与していただいた国立感染症研究所細菌第一部の伊豫田淳先生に深謝いたします。

文 献

- 1) 中西寿男, 丸山務：食品由来感染症と食品微生物, 144-146, 中央法規出版（2009）
- 2) 国立感染症研究所：病原微生物検出情報, **33**, 118-120（2012）
- 3) 国立感染症研究所：病原微生物検出情報, **34**, 129-130（2013）
- 4) 国立感染症研究所：病原微生物検出情報, **36**, 73-75（2015）
- 5) SCHEUTZ F., Teel L.D., BEUTIN L., PIERARD D., BUVENS G., Karch H., MELLMANN A., Caprioli A., TOZZOLI R., MORBITO S., STROCKBINE N.A., MELTON-CELSA A.R., SANCHEZ M., PERSON S. and O' BRIEN A.D.: Multicenter Evaluation of a Sequence-Based Protocol for Subtyping Shiga Toxin and Standardizing *Stx* Nomenclature, *Journal of Clinical Microbiology*, **50**, 2951-2963（2012）
- 6) 国立感染症研究所感染症情報センター第5室（国立保健医療科学院併任 伊藤健一郎）：平成24年度新興再興感染症技術研修 遺伝子検査法, 8-12（2012）
- 7) 日本臨床微生物学会国際委員会：日本語版「抗菌薬感受性検査のための標準法—第24版（M100-S24）, 41-49（2014）
- 8) ベクトンデッキンソン：センシディスク添付文書, 2013年9月（第4版）
- 9) 国立感染症研究所：病原微生物検出情報, **33**, 123-124（2012）
- 10) 国立感染症研究所：病原微生物検出情報, **34**, 126-128（2013）
- 11) 国立感染症研究所：病原微生物検出情報, **36**, 80-81（2015）
- 12) 国立感染症研究所：病原微生物検出情報, **33**, 131-132（2012）

〔資 料〕

石川県におけるインフルエンザの流行状況

— 2014/2015 シーズン —

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部 児玉 洋江・成相 絵里・崎川 曜子

〔和文要旨〕

2014/15 シーズンにおける集団かぜの施設数および患者数は2009/10, 2011/12 シーズンに次いで多かった。一方、感染症発生動向調査事業におけるインフルエンザ累積患者報告数は2010/11, 2012/13, 2013/14 シーズンと同程度であった。111 検体についてインフルエンザウイルス遺伝子検査を実施した結果、AH3 亜型ウイルスが77 検体から、B 型山形系統株が29 検体から、B 型 Victoria 系統株が2 検体から検出され、分離培養検査により AH3 亜型60 株、B 型山形系統25 株、B 型 Victoria 系統2 株が分離された。分離した AH3 亜型ウイルスの70.0%は HA 価が8 未満であった。HA 遺伝子を解析した AH3 亜型33 株、B 型山形系統4 株、B 型 Victoria 系統1 株は、いずれも国内外の流行株に遺伝学的に類似した株であり、NA 遺伝子を解析した AH3 亜型33 株はいずれも NA 阻害薬耐性遺伝子マーカーを有していなかった。

キーワード：インフルエンザウイルス

1 はじめに

石川県保健環境センターでは、1981年より感染症発生動向調査事業においてインフルエンザの患者数調査のほか、病原体検査としてインフルエンザ患者（インフルエンザ様患者を含む）からのインフルエンザウイルスの遺伝子検出、分離・同定等（以下、検出・分離）の検査を実施している。また、そこで得られた結果は県ホームページをはじめ、県内関係機関や国立感染症研究所（以下、感染研）に報告するとともに、分離したウイルスの一部は、ワクチン開発、研究等に供するため感染研へ提供している。

本報では、2014/2015（以下、2014/15）シーズンの石川県（以下、当県）におけるインフルエンザの流行状況と検出・分離ウイルスの性状解析結果等について報告する。

2 材料と方法

2・1 患者発生状況

(1) 集団かぜ患者発生状況

県健康推進課が実施している学校などを対象とした「インフルエンザ様疾患発生報告」により、インフルエンザ様疾患による欠席等で学級閉鎖等の措置をとった施設数および患者数を把握した。

(2) インフルエンザ患者発生状況

感染症発生動向調査事業に基づく県内48カ所（小児科29カ所、内科19カ所）のインフルエンザ定点医療機関（以下、定点）におけるインフルエンザ患者報告数により把握した。

2・2 ウイルス検査

(1) 試料の採取

感染症発生動向調査事業に基づく県内5カ所（小児科3カ所、内科2カ所）のインフルエンザ病原体定点医療機関（以下、病原体定点）を受診したインフルエンザ様

Prevalence of Influenza during 2014-2015 in Ishikawa. by KODAMA Hiroe, NARIAI Eri, SAKIKAWA Yoko (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Influenza virus

患者および県内5カ所の基幹定点医療機関におけるインフルエンザ様疾患による入院患者から採取された咽頭ぬぐい液または鼻腔ぬぐい液の計111検体を検査対象とした。

なお、検体は2014年第50週(12月8日～14日)から2015年第24週(6月8日～14日)までの間に採取された。このうち、病原体定点からの検体は、感染症発生動向調査事業におけるインフルエンザ患者報告数が定点あたり1.0を超えるまでは病原体定点を受診した全てのインフルエンザ様患者から、1.0を超えた後は病原体定点ごとに1週間に2～3人から採取された。

(2) 検査方法

ア インフルエンザウイルスの遺伝子検出

インフルエンザウイルスの遺伝子検出は、TaqMan Probeを用いたリアルタイムOne-step RT-PCR法により、A型ウイルスのM遺伝子およびA型の亜型(AH1pdm09, AH3亜型)ならびにB型2系統(山形, Victoria)のHA遺伝子検出を同時に行った。リアルタイムRT-PCR法は7500Fast(Life Technologies社)を使用し、インフルエンザ診断マニュアル(第3版)(以下診断マニュアル)¹⁾に従い実施した。なお、RNAの抽出にはQIAamp Viral RNA Mini Kit(QIAGEN社)を用いた。

イ インフルエンザウイルスの分離および型別

インフルエンザウイルスの分離培養検査は、トリプシン添加MDCK細胞を用いて実施した。分離ウイルスの型・亜型別は、培養上清の赤血球凝集(Hemagglutination: HA)価(0.75%モルモット赤血球使用)が8以上の検体について、それを抗原として感染研より分与された2014/15シーズンインフルエンザウイルス同定用キット(以下、同定用キット)の免疫血清(ウサギ)との赤血球凝集抑制(Hemagglutination inhibition: HI)試験によった。

なお、2014/15シーズン同定用キットに含まれるウイルス株は、2014/15シーズンワクチン株であるA/California/7/2009pdm(H1N1pdm09ウイルス)、A/New York/39/2012(H3N2:A香港型)、B/Massachusetts/2/2012(山形系統株)と参照株ウイルスであるB/Brisbane/60/2008(Victoria系統株)の計4株である。また、抗血清は上記各ウイルス株に対する免疫血清(ウサギ)である。

AH3亜型ウイルス遺伝子が検出された臨床検体を接種した培養上清については、全てアと同様にインフルエンザウイルスの遺伝子検出を実施し、型・亜型別の同定を行った。

ウ 赤血球凝集素(Hemagglutinin: HA)遺伝子およびノイラミニダーゼ(Neuraminidase: NA)

遺伝子部分塩基配列の解析

診断マニュアルに従い、インフルエンザウイルス分離株のHA遺伝子部分塩基配列を決定し、系統樹解析を実施した。さらに、AH3亜型分離株およびその臨床検体について、NA遺伝子部分塩基配列の解析結果を実施した。

詳細な解析方法は既報²⁾に従い、ワクチン株や参照株の塩基配列情報は、The Global Initiative on Sharing All Influenza Data(<http://platform.gisaid.org>)から入手した。

エ NA阻害薬耐性遺伝子マーカーの検索

AH3亜型分離株について、ウの結果をもとに代表的なNA阻害薬耐性遺伝子マーカーE119V, R292K, N294Sの検索を実施した。

3 結果および考察

3・1 患者発生状況

(1) 集団かぜ患者発生状況

2014/15シーズンの集団かぜの初発は2014年12月9日(第50週)に報告のあった1施設、9人であり、同週には合計5施設、76人の報告があった。その後、第4週(1月19日～25日)の58施設、1,074人をピークとし、第16週(4月13日～4月19日)まで発生は続いた(図1)。

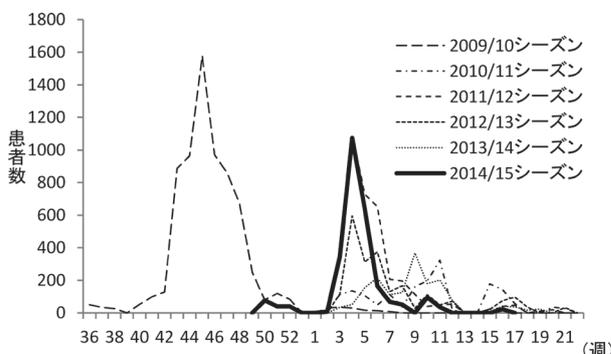


図1 集団かぜ患者数(2009/10～2014/15シーズン)

2014/15シーズンの患者数の推移を過去5シーズンと比較した結果、2014/15シーズンの初発患者の発生時期は、A(H1N1)pdm09ウイルスが初めて出現し、従来とは異なる時期にピークを迎えた2009/10シーズンを除き、最も早かった^{2)～6)}。また、ピークの時期は2011/12⁵⁾、2012/13シーズン²⁾と同じであり、ピーク時の患者数は2011/12シーズン⁵⁾とほぼ同様であった。施設数の推移についても同様の傾向がみられた。最終的に今シーズンの合計は146施設、2,653人であり、過去5シーズン(2009/10:465施設,7,036人³⁾、2010/11:93施設,1,694人⁴⁾、2011/12:184施設,3,577人⁵⁾、2012/13:122施設,2,211人²⁾、2013/14:112施設,1,645人⁶⁾)

の中では、施設数、患者数ともに2009/10シーズン、2011/12シーズンに次いで多かった。

(2) インフルエンザ患者発生状況

感染症発生動向調査事業におけるインフルエンザ患者報告数は、2014年第45週（11月3日～9日）から増加し、2014年第50週（12月8日～14日）に流行開始の目安となる定点あたり患者報告数が1.0を超え、2015年第4週（1月19日～25日）にピーク（定点あたり患者報告数53.6）となり、その後減少した（図2）。

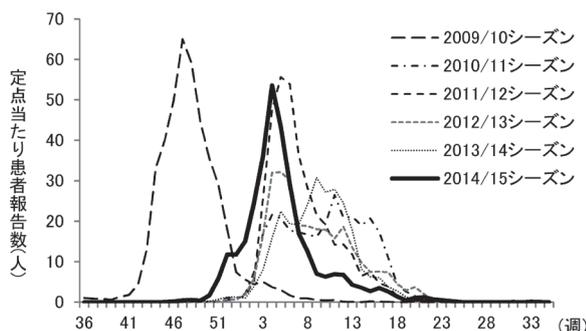


図2 感染症発生動向調査におけるインフルエンザ患者発生状況（2009/10～2014/15シーズン）

2014/15シーズンの患者報告数の推移を過去5シーズンと比較した結果、2014/15シーズンの流行開始時期およびピークの時期は、従来とは異なる時期にピークを迎えた2009/10シーズンを除き、最も早かった^{2)~6)}。また、終息の目安となる定点あたり患者報告数が10.0を下回った時期（第9週：2月23日～3月1日）についても同様に、2009/10シーズンを除き最も早かった^{2)~6)}。

2014/15シーズン（2014年第36週～2015年第35週）の累積患者報告数は14,4472人であり、過去5シーズンと比較した結果、2010/11、2012/13、2013/14シーズンとほぼ同程度（2009/10：20,837人³⁾、2010/11：14,557人⁴⁾、2011/12：17,359人⁵⁾、2012/13：13,800人²⁾、2013/14：13,189人⁶⁾）であった。

3・2 ウイルス検査

(1) 遺伝子検出結果

各定点で採取された111検体について遺伝子検出検査を実施した結果、108検体（97.3%）からインフルエンザウイルス遺伝子が検出された。ウイルスの型および亜型別の検出数（割合）は、AH3亜型ウイルスが77検体（71.2%）、B型山形系統株が29検体（26.9%）、B型Victoria系統株が2（1.9%）検体であった。

流行の主流はAH3亜型ウイルスであり、2013/14シーズンの主流であったA（H1N1）pdm09ウイルスは検出されなかった。また、AH1亜型（ソ連型）は2009/10シーズン以降、当県および国内では全く報告されていない^{2)~6),7)}。一方、B型は過去3シーズン続けて山形系統が優勢であり^{2),5)~6)}、全国⁸⁾と同様の傾向を示した。

検体採取週別に検出状況を見ると、2014年第50週（12月8日～14日）から2015年第10週（3月2日～8日）までAH3亜型ウイルスが主に検出された（図3）。その後B型山形系統株も検出され、第18週（4月27日～5月3日）以降はB型山形系統のみが検出された。2013/14シーズンはB型が比較的早期から検出された⁶⁾が、2014/15シーズンはB型の検出時期は遅く、全国⁹⁾と同様の傾向を示した。

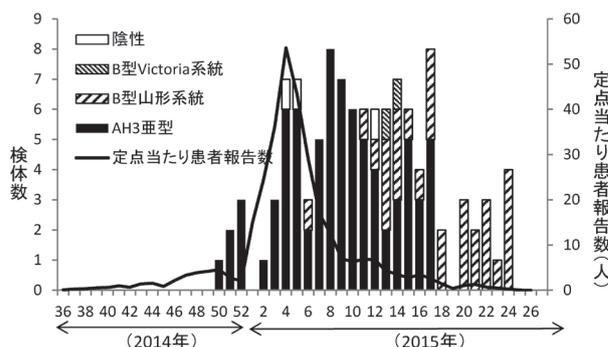


図3 インフルエンザウイルス検出数（検体採取週別）

(2) 分離および型別結果

111検体について分離培養検査を実施した結果、87検体（78.4%）からインフルエンザウイルスが分離された。ウイルスの型および亜型別の株数（割合）は、AH3亜型が60株（69.0%）、B型山形系統が25株（28.7%）、B型Victoria系統が2株（2.3%）であった。

分離されたAH3亜型60株のうち、HA価が8以上でありHI試験による同定が実施できたのは18株（30.0%）のみであった。これらのA/New York/39/2012抗血清に対するHI価は640～1,280（ホモ価5,120）であった。一方、HA価が8未満であった42株（70.0%）については、培養上清を用いたインフルエンザウイルス遺伝子検出により型・亜型を同定した。

分離されたB型山形系統株は、いずれもB/Massachusetts/02/2012抗血清に対するHI価は640（ホモ価640）、B型Victoria系統株は、いずれもB/Brisbane/60/2008抗血清に対するHI価は640（ホモ価640）であった。

なお、厚生労働省は2014/15シーズンに国内で分離されたA（H3N2）ウイルスは、ワクチン株であるA/New York/32/2012から抗原性が大きく変化していたことを報告している⁷⁾。一方、B型山形系統およびB型Victoria系統の流行株は、それぞれワクチン株であるB/Massachusetts/02/2012および参照株であるB/Brisbane/60/2008とは抗原性に大きな変化はなかったことを報告している⁷⁾。

(3) HAおよびNA遺伝子部分塩基配列の解析

分離したAH3亜型33株、B型山形系統4株、B型

Victoria 系統 1 株について、HA 遺伝子の部分塩基配列を決定し系統樹解析を行った。その結果、AH3 亜型 33 株はいずれも Victoria/208 clade 内でアミノ酸置換 (Q33R, N278K) を有する subclade 3C に属していた (図 4)。このうち、29 株は 3C.2 に属し、さらにアミノ酸置換 (L3I, N144S, F159Y, K160T, N225D, Q311H) を有する 3C.2a に属していた。一方、4 株はいずれも 2014/15 シーズンのワクチン株 A/New York/39/2012 と同じ subclade 3C.3 に属し、さらにアミノ酸置換 (A138S, F159S, N225D) を有する 3C.3a に属していた。

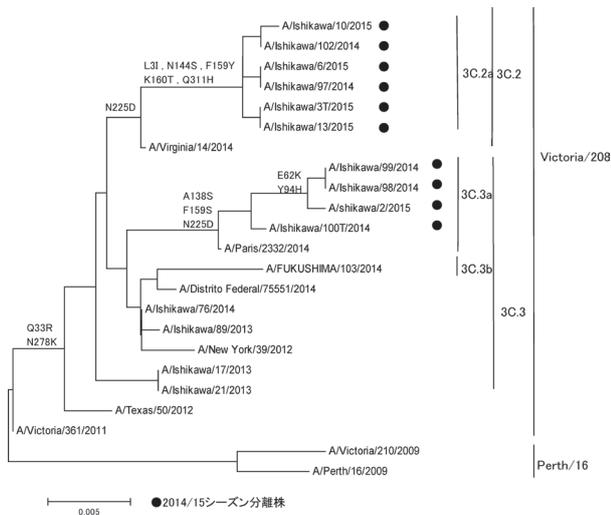


図 4 AH3 亜型ウイルス HA 遺伝子の系統樹解析

AH3 亜型 33 株について NA 遺伝子の部分塩基配列を解析した結果、3C.2a に属する 29 株のうち、HA 価が 32 以上であった 5 株はアミノ酸置換 (N151 または T148) を有していた。一方、HA 価が 8 未満であった 17 株および HA 価が 8 から 16 であった 7 株にはこれらのアミノ酸置換は認められなかった。アミノ酸置換を有していた 5 株が分離された臨床検体について、同様に NA 遺伝子の部分塩基配列を解析した結果、いずれもこれらのアミノ酸置換はみられなかったことから、MDCK 細胞での分離増殖によりアミノ酸置換が生じたことが示唆された。なお、3C.3a に属する 4 株の HA 価はいずれも 32 であり、NA 遺伝子の部分塩基配列を解析した結果、これらのアミノ酸置換は認められなかった。

2014/15 シーズンは国内外ともに、検出・分離された A (H3N2) ウイルスの大部分は 3C.2a および 3C.3a であり、日本を含む多くの国では 3C.2a が流行の主流であった⁷⁾。3C.2a に属するウイルスの大部分は HA 活性が低いことが報告されている⁷⁾。また、これらは MDCK 細胞での分離増殖により、NA 遺伝子のアミノ酸変異 (N151 または T148) が生じ、NA のシアル酸への結合能が増強し、HA 活性を有するようになることも報告されている¹⁰⁾。当県においても国内外で流行した A (H3N2)

ウイルスと同様の性状を有する株が流行の主流であったと考えられる。

B 型山形系統株および B 型 Victoria 系株の HA 遺伝子の部分塩基配列を決定し、系統樹解析した結果を図 5、図 6 に示した。B 型山形系統 4 株は、いずれもアミノ酸置換 S150I, N165Y, S229D を有する clade 3 に属し、さらに L172Q, N251V のアミノ酸置換を有していた。一方、B 型 Victoria 系 1 株は、アミノ酸置換 N75K, N165K, S172P を有する B/Brisbane/60/2008 と同じ clade 1A に属し、さらに I117V, N129D, V146I のアミノ酸置換を有していた。

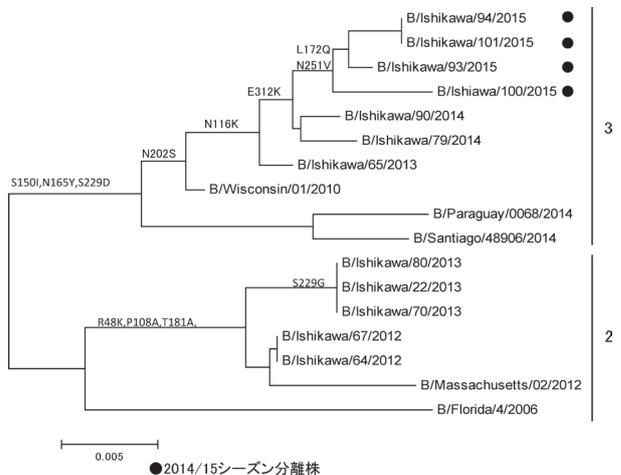


図 5 B 型山形系統株 HA 遺伝子の系統樹解析

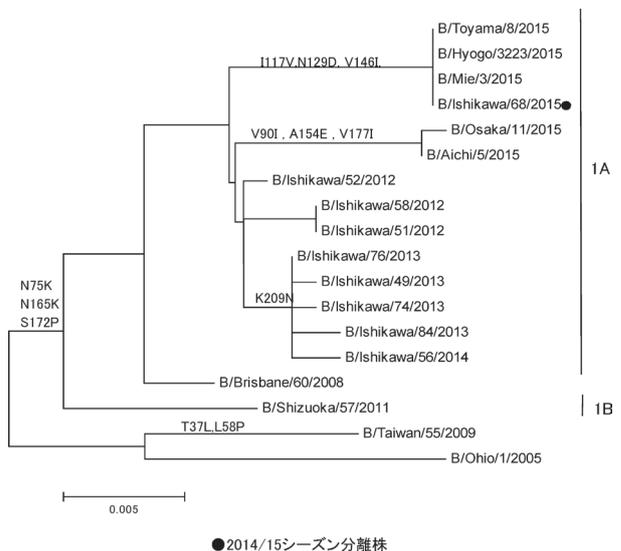


図 6 B 型 Victoria 系統株 HA 遺伝子の系統樹解析

2014/15 シーズンに国内外で分離された B 型山形系統株の大部分は clade 3 に、B 型 Victoria 系統株の大部分は clade 1A に属しており⁷⁾、今回我々が解析した株は国内外の流行株と遺伝学的に類似した株であることがわかった。

(4) NA阻害薬耐性遺伝子マーカーの検索

分離したAH3亜型33株について、NA阻害薬耐性遺伝子マーカーの検索を実施した結果、本マーカーを保有する株は検出されなかった。一方、感染研による2014/15シーズン中の抗インフルエンザ薬耐性株サーベイランスにおいて、オセルタミビルおよびペラミビルに対して耐性を有するAH3亜型が1例報告されている¹¹⁾ことから、今後も継続的なNA阻害薬耐性変異株のモニタリングが必要であると考えられた。

5 ま と め

2014/15シーズンの石川県における集団かぜの施設数および患者数は2009/10, 2011/12シーズンに次いで多かった。一方、感染症発生動向調査事業におけるインフルエンザ累積患者報告数は2010/11, 2012/13, 2013/14シーズンと同程度であった。流行の主流はAH3亜型ウイルスであり、この他B型山形系統株, B型Victoria系統株が検出・分離された。分離されたAH3亜型ウイルスの70.0%はHA価が8未満でありHI試験が困難であった。一方、3C.2aに属しHA価が32以上であるAH3亜型ウイルスはNA遺伝子のアミノ酸変異を有していた。AH3亜型33株およびB型山形系統4株ならびにB型Victoria系統1株のHA遺伝子を解析した結果、いずれも国内外の流行株に遺伝学的に類似した株であった。AH3亜型33株についてNA遺伝子を解析した結果、阻害薬耐性遺伝子マーカーを有する株はなかった。

文 献

- 1) 国立感染症研究所：インフルエンザ診断マニュアル(第3版)(2014)
- 2) 児玉洋江, 成相絵里, 崎川曜子：石川県におけるインフルエンザ流行状況(2012/13シーズン), 同上誌, **50**, 45-50(2013)
- 3) 児玉洋江, 倉本早苗, 杉森耕益, 尾西一：石川県におけるインフルエンザ流行状況(2009/2010シーズン), 同上誌, **47**, 38-46(2010)
- 4) 児玉洋江, 谷村睦美, 橋本喜代一：石川県におけるインフルエンザ流行状況(2010/2011シーズン), 同上誌, **48**, 35-41(2011)
- 5) 児玉洋江, 成相絵里, 橋本喜代一：石川県におけるインフルエンザ流行状況(2011/12シーズン), 同上誌, **49**, 53-58(2012)
- 6) 児玉洋江, 成相絵里, 崎川曜子：石川県におけるインフルエンザ流行状況(2013/14シーズン), 同上誌, **51**, 39-44(2014)
- 7) 厚生労働省：平成27年度インフルエンザワクチン株選定理由, <http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/0000087696.pdf>, 平成27年8月31日
- 8) 国立感染症研究所, 厚生労働省：今冬のインフルエンザについて(2014/15シーズン), 平成27年5月14日
- 9) 病原微生物検出情報, <http://www.nih.go.jp/niid/idsc/iasr/Byogentai/Pdf/data2j.pdf>, 平成27年8月31日
- 10) Benjamin S.Chambers, a, b Yang Li, a, b Richard L.Hodinka, c Scott E.Hensleya, b: Recent H3N2 Influenza Virus Clinical Isolates Rapidly Acquire Hemagglutinin or Neuraminidase Mutations When Propagated for Antigenic Analyses, *J Virol*, **88**, 10986-10989(2014)
- 11) 国立感染症研究所：抗インフルエンザ薬耐性株サーベイランス2015年08月27日, <http://www.nih.go.jp/niid/ja/influ-resist.html>, 平成27年8月31日

〔資料〕

石川県で検出されたノロウイルスの遺伝子型

— 2014/2015 シーズン —

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部 成相 絵里・兎玉 洋江・崎川 曜子

〔和文要旨〕

2014/2015 シーズンに石川県で発生した感染性胃腸炎の集団事例および小児散発事例でノロウイルス遺伝子が検出された30検体についてカプシド領域の塩基配列による遺伝子解析を行った。その結果、遺伝子型GII.4が全体の約33%を占め、すべて2012/2013シーズンに流行したSydney/NSW0514/2012/AU類似株であったが、その割合は前シーズンより低下し、GII.3やGII.17などが新たに検出されるようになった。また、GIが全体の約33%を占め、検出割合が増加した。

キーワード：ノロウイルス，GII.4，GII.3，GII.17

1 はじめに

ノロウイルスは主に冬季における感染性胃腸炎や集団食中毒の原因となるウイルスであり、その種類は動物のノロウイルスを含めGI～GVの遺伝子群に分けられている。このうちヒトに感染するノロウイルスは大部分がGIやGIIであるが、遺伝学的に多様であり、少なくともGIには9、GIIには22の遺伝子型が存在する¹⁾。

我々は、ノロウイルスの検査において検体中のウイルスの有無を迅速に判定するとともに、検出されたノロウイルスについては、遺伝子解析を行い検出ウイルスの遺伝子型を明らかにし、地域におけるノロウイルスの動向や流行状況の把握を行ってきた^{2)~4)}。

2014/2015（以下、2014/15）シーズンのノロウイルスの遺伝子解析の結果、主に流行した遺伝子型に関する知見を得たので、本報ではこれについて報告する。

2 材料と方法

2・1 対象

(1) 集団事例

2014/15シーズン（2014年第36週・9月～2015年第35週・8月）に石川県で発生した感染性胃腸炎の集団事

例（食中毒および感染症）のうち、糞便からRT-LAMP法⁵⁾または、リアルタイムPCR法⁶⁾によりノロウイルス遺伝子が検出された患者または調理従事者等（無症状）の糞便25検体（9事例、事例あたり1～6検体）を対象としウイルス遺伝子解析を実施した。

(2) 小児散発事例

前記（1）と同期間に感染症発生動向調査事業で受けた小児の感染性胃腸炎散発事例のうち、糞便からRT-PCR法⁶⁾によりノロウイルス遺伝子が検出された患者5人の糞便5検体を対象にウイルス遺伝子解析を実施した。

2・2 検査方法

検体をPBS（-）で10%乳剤とし、RNA抽出はQIAamp Viral RNA Mini キット（Qiagen社製）を用いて行った。逆転写反応はPrimeScript[®] RT reagent Kit（Perfect Real Time）（タカラバイオ社製）、プライマーはカプシド領域を検出するG1SKF/G1SKRとG2SKF/G2SKRを用いてRT-PCR法⁶⁾を実施した。電気泳動で目的の大きさのバンドが確認された検体についてダイレクトシーケンスによりカプシド領域約300bpの塩基配列を決定し、ノロウイルス遺伝子型分類ツール（<http://www.rivm.nl/mpf/norovirus/typingtool>）を

Genotype of Norovirus detected in Ishikawa Prefecture in 2014-2015 Season. by NARIAI Eri, KODAMA Hiroe and SAKIKAWA Yoko (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Norovirus, GII.4, GII.3, GII.17

用いて遺伝子型を決定した。また、遺伝子解析ソフトウェア;MEGA5を用いて近隣結合法で系統樹解析を行った。

3 成 績

3・1 集団事例について

9事例から得た糞便25検体についてノロウイルスのカプシド領域の遺伝子解析を実施し、検出された遺伝子型とその検体数を事例ごとに表1に示した。事例別にみると事例番号2,4ではGII.4が、事例番号8,9ではGI.2が、事例番号3,6ではGII.17が検出された。また、事例番号7ではGI.5が、事例番号5ではGII.3が検出され、事例番号1ではGII.4とGII.5が検出された。一方、ここで検出された遺伝子型の検出割合をみると全25株のうちGII.4が8株(32.0%)、GI.2が6株(24.0%)、GI.5お

表1 ノロウイルス遺伝子解析結果(集団事例)

事例番号	発生年月日	発生・原因施設	遺伝子型()*
1	2014.12.14	旅館	GII.4 (1), GII.5 (1)
2	2015. 3. 3	旅館	GII.4 (6)
3	3.13	旅館	GII.17 (1)
4	3.20	旅館	GII.4 (1)
5	3.20	保育園	GII.3 (2)
6	3.26	飲食店	GII.17 (3)
7	4.15	飲食店	GI.5 (4)
8	5. 3	飲食店	GI.2 (3)
9	5.25	小学校	GI.2 (3)
計			GII.4 (8), GI.2 (6), GII.17 (4), GI.5 (4), GII.3 (2), GII.5 (1)

* 検出された遺伝子型と、()は検体数

よびGII.17が4株(16.0%)、GII.3が2株(8.0%)、GII.5が1株(4.0%)であった。なお、検出されたGII.4(3事例の8株)は、系統樹解析の結果すべて2012/2013(以下、2012/13)シーズンに流行したSydney/NSW0514/2012/AU類似株⁷⁾であった(図1)。

3・2 小児散発事例について

ノロウイルス遺伝子が検出された5検体についてカプシド領域の解析の結果、3検体からGII.3が(3株)、2検体からGII.4が(2株)検出された。なお、GII.4は2014年採取の糞便から、GII.3は2015年採取の糞便から検出されたものである(表2)。また、GII.4はいずれもSydney/NSW0514/2012/AU類似株であった(図2)。

表2 ノロウイルス遺伝子解析結果(小児散発事例)

検体番号	検体採取日	年齢(歳)	遺伝子型
1	2014.10.10	1	GII.4
2	10.20	1	GII.4
3	2015. 2.14	4	GII.3
4	3.15	2	GII.3
5	4.21	0	GII.3

4 考 察

2014/15シーズンにノロウイルス遺伝子が検出された感染性胃腸炎の30検体(集団事例25検体、小児散発事例5検体)を対象にカプシド領域の遺伝子を解析した結果、30株の遺伝子型が検出され、検出割合はGII.4が10株(33.3%)と最多であったが、これらのGII.4はすべて2012/13シーズンに全国的に大流行し、前シーズンも

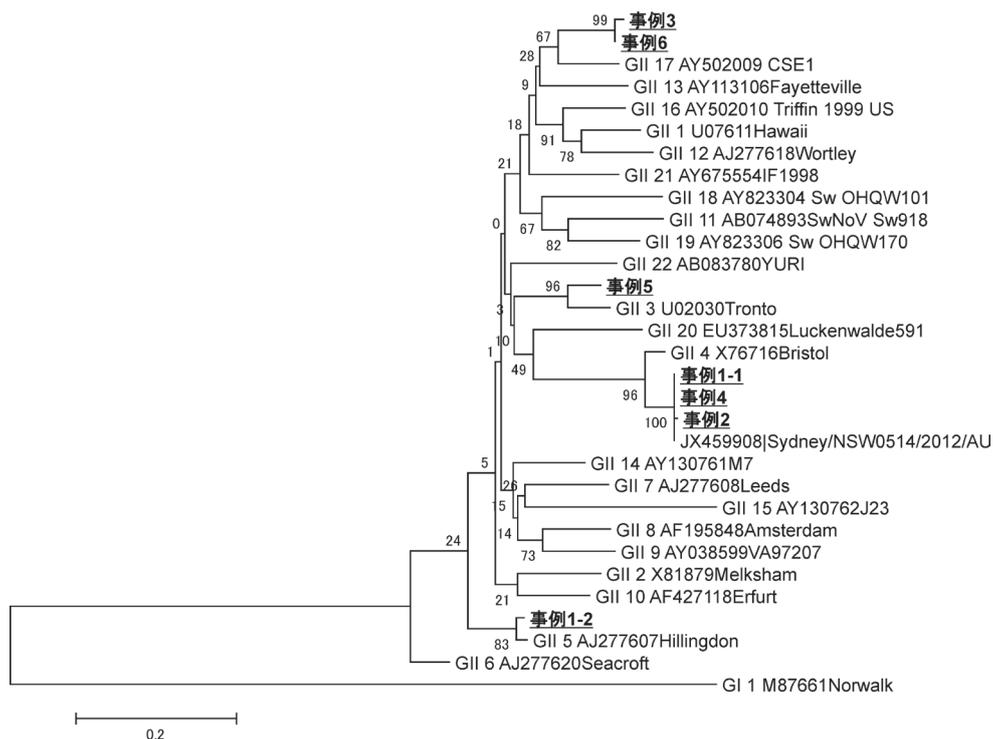


図1 集団事例ノロウイルスGII系統樹(カプシド領域)

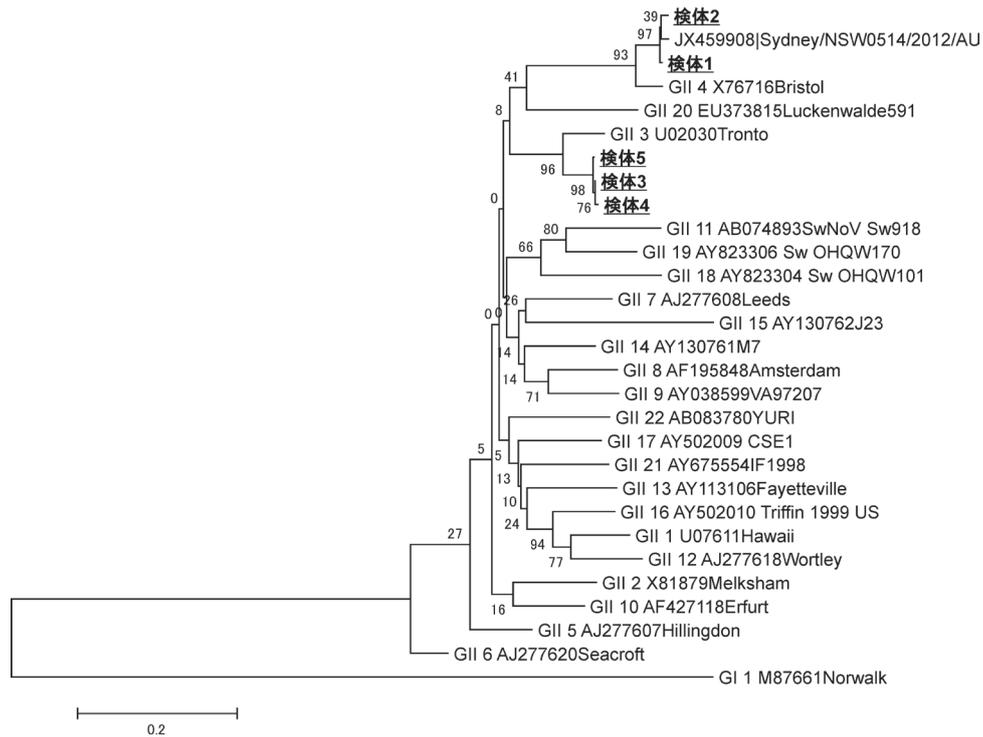


図 2 小児散発事例ノロウイルスGII系統樹 (カプシド領域)

検出されていたSydney/NSW0514/2012/AU類似株であり、前々シーズン流行の影響が残っていると考えられた。しかしながら、GII.4の検出割合が前シーズンの約61%⁴⁾より大きく減少し、GII.17やGII.3などGII.4以外の遺伝子型がみられるようになった。さらに、前シーズンにGII.4に次いで約24%⁴⁾を占めたGII.6は今シーズン全く検出されなかった。また、GI.2が6株(20.0%)、GI.5が4株(13.3%)とGIが全体の3分の1を占めた。

遺伝子型によっては、免疫を持たない集団が多いものもあり、そのような遺伝子型のノロウイルスが主要な流行株となる場合は、患者が急増する可能性もある。

今後もこのような遺伝子型の変化や、さらには同一遺伝子型内における別領域の変異等に対してもより有効な解析法を用いて、地域におけるノロウイルスの流行や動向を注意深く監視する必要があると考えられた。

5 まとめ

2014/15シーズンは、前シーズンに引き続きSydney/NSW0514/2012/AU類似株が検出されたが、その割合は低下し、前シーズンにはみられなかったGII.3やGII.17が検出された。また、GIの検出割合が増加したことから、今後も継続してノロウイルス遺伝子の詳細な解析を行い流行と遺伝子型の動向に注目したい。

文 献

- 1) 病原微生物検出情報月報, **35** (7), 161-163 (2014)
- 2) 大矢英紀, 黒崎直子, 尾西一: 平成17~18年度の石川県におけるノロウイルスの流行状況, 石川県保健環境センター研究報告書, **44**, 23-27 (2007)
- 3) 成相絵里, 児玉洋江, 橋本喜代一: 石川県におけるノロウイルスの流行状況-2012/2013シーズン-, 石川県保健環境センター研究報告書, **50**, 51-53 (2013)
- 4) 成相絵里, 児玉洋江, 崎川曜子: 石川県で検出されたノロウイルスの遺伝子型-2013/2014シーズン-, 石川県保健環境センター研究報告書, **51**, 45-48 (2014)
- 5) NOTOMI Tsugunori, OKAYAMA Hiroto, MASUBUCHI Harumi, YONEKAWA Toshihiro, WATANABE Keiko, AMINO Nobuyuki and HASE Tetsu: Nucleic Acids Research **28**, No.12, e63 (2000)
- 6) 厚生労働省通知「ノロウイルスの検出法について(平成15年11月5日食安監発第1105001号)(最終改正平成25年10月22日食安監発第1022第1号)」
- 7) 田村務: 病原微生物検出情報月報, **33** (12), 333-334 (2012)

〔資料〕

農産物中の残留農薬実態調査（2011年度～2014年度）

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

萩原 明香・水口 竜人・小澤 裕子
由田 洋一・砺波 和子・新家 薫子

〔和文要旨〕

平成23～26年度の4年間に県内で収去した農産物41品目140検体について350農薬（延べ検査農薬数15,008）を対象として農薬の残留実態調査を行った。その結果、28品目62検体から45種類延べ136農薬が検出されたが、食品衛生法で定める残留基準値を超過するものはなかった。延べ検査数に対する農薬検出率は国内産で1.0%、輸入品で0.5%であった。検体数に対する検出率は44.3%で、農産物分類別では穀類が最も検出率が高く、次いで果実類、野菜類の順であった。

キーワード：残留農薬，農産物，検出率

1 はじめに

当県では、県民の食の安全・安心を確保するため、石川県食品衛生監視指導計画に基づき県内に流通する農産物の残留農薬検査を継続して行っている。

今回、平成23年度から26年度の4年間に実施した農薬の残留実態調査結果をとりまとめたので報告する。

2 材料と方法

2・1 試料

分析に供した試料は、平成23年6月から平成26年11月に県保健所が県内の小売店等で収去した農産物41品目140検体である。産地別では、国内産農産物37品目128検体、輸入農産物5品目12検体である。検体の内訳を表1に示した。

2・2 測定農薬

測定農薬は表2に示した350農薬である。

2・3 試験方法

公定法または公定法に準じて作成した当センターの検査実施標準作業書（以下「SOP」という。）により行った。

平成23年度から25年度は9SOPで、平成26年度は多成分一斉分析法により行った。

2・4 検査対象農薬の選定

検査対象とする農産物と農薬の選定については、平成23、24年度は、各農産物について残留基準が設定されているものを選定した。平成25年度は適用登録外使用や不適正使用等のモニタリングを目的として、農薬取締法に基づき国内で適用登録を有する農薬で、残留基準が設定されているものを選定した。平成26年度は、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計（LC-MS/MS）の導入や妥当性評価の結果を受け、適用登録のある農薬で妥当性が確認できた農薬を対象とした。

3 結果及び考察

3・1 年度別検査項目数

各年度検査対象農産物数及び検査項目数の推移を図1に示した。平成23年度は34品目35検体延べ2,727農薬、平成24年度は34品目35検体延べ2,387農薬、平成25年度は34品目35検体延べ3,891農薬、平成26年度は34品目35検体6003農薬であり、4年間で41品目140検体延べ15,008農薬を検査した。

3・2 農薬別検出状況

農薬別検出状況を表3に示した。

測定350農薬（延べ検査農薬数15,008）のうち45農薬

Survey of Pesticide Residues in Agricultural Products from April,2011 to March,2014. by HAGIHARA Sayaka, MIZUGICHI Tatsuhito, YOSHIDA Youichi, OZAWA Yuko, TONAMI Kazuko, and ARAIE Kaoru (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Pesticide residue, Agricultural products, Detection rate

表 1 分析試料の内訳

分類	農産物名	総数	検体数		輸入品
			国内産	(うち県内産)	
穀類	玄米	8	8	(8)	
	スイートコーン	2	2		
	小計 (2 品目)	10	10	(8)	
野菜類	かぶの根	4	4	(4)	
	かぼちゃ	4	4	(4)	
	かんしょ	4	4	(4)	
	キャベツ	3	3	(3)	
	きゅうり	4	4	(4)	
	ごぼう	4	4		
	こまつな	4	4	(4)	
	だいこんの根	4	4	(4)	
	たまねぎ	4	4		
	ちんげんさい	1	1		
	トマト	4	4	(4)	
	なす	4	4	(4)	
	にら	2	2		
	にんじん	4	4	(3)	
	ねぎ	4	4	(4)	
	はくさい	4	4		
	ばれいしょ	4	4		
	ピーマン	4	4		
	ブロッコリー	6	4	(4)	2
	ほうれんそう	4	4	(2)	
	ミニトマト	2	2	(1)	
	やまのいも	4	4		
	レタス	4	4		
小計 (23 品目)	86	84	(49)	2	
果実類	いちご	1	1		
	いちじく	3	3	(3)	
	オレンジ	2			2
	かき	4	4	(2)	
	キウイフルーツ	1	1	(1)	
	グレープフルーツ	3			3
	すいか	4	4	(4)	
	パイナップル	1			1
	バナナ	4			4
	ぶどう	3	3	(3)	
	温州みかん	3	3		
	メロン	4	4		
	もも	2	2		
りんご	4	4	(4)		
甘夏	1	1			
日本なし	4	4	(4)		
小計 (16 品目)	44	34	(21)	10	
合計 (41 品目)	140	128	(78)	12	
年度別	平成 23 年度	35	32	(18)	3
内 訳	平成 24 年度	35	32	(19)	3
	平成 25 年度	35	32	(20)	3
	平成 26 年度	35	32	(21)	3

(主な用途；殺虫剤 25 種，殺菌剤 17 種，除草剤 3 種)，延べ 136 農薬 (検出率 0.9%) が検出されたが，食品衛生法の残留基準値を超えたものはなかった。産地別で見ると，国内産では 38 農薬 (殺虫剤 22 種，殺菌剤 14 種，除草剤 2 種)，延べ 120 農薬 (検出率 1.0%)，輸入品では 10 農薬 (殺虫剤 4 種，殺菌剤 5 種，除草剤 1 種)，延べ 16 農薬 (検出率 0.5%) が検出された。

複数回検出された農薬で検出率が高かったものは，国内産ではアセタミプリド，ジノテフラン，クロラントラニリプロール，クロチアニジン，アゾキシストロビン，シペルメトリン，フルフェノクスロン，トリシクラゾー

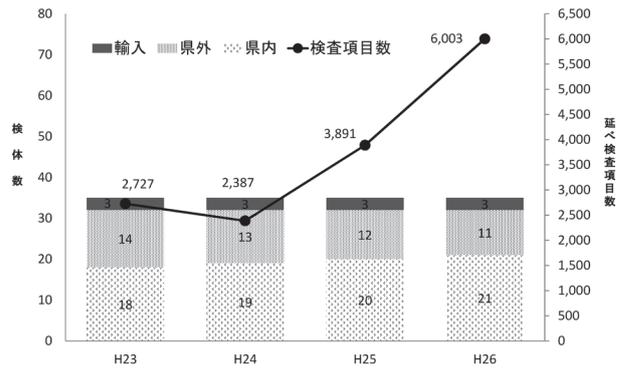


図 1 検査対象農産物数及び検査項目数の推移

ル，クレソキシムメチル，プロシミドンであり，輸入品では，イプロジオン，クロルピリホスであった。

3・3 農産物別検出状況

農産物別農薬検出状況を表 4 に示した。

農産物 41 品目 140 検体を調査した結果，28 品目 62 検体 (検出率 44.3%) から 0.005ppm～1 ppm の範囲で農薬が検出された。

農産物別にみると，穀類で玄米 8 検体中 7 検体 (検出率 87.5%) からジノテフラン，トリシクラゾール，フェリムゾンの 3 農薬が検出された。

野菜類では 23 品目 86 検体中，13 品目 23 検体 (検出率 26.7%) から 27 農薬が検出された。

果実類では 16 品目 44 検体中，14 品目 32 検体 (検出率 72.7%) から 32 農薬が検出された。

検出頻度が高かった農薬は，こまつなのアセタミプリド，いちじくのアセタミプリド，アゾキシストロビン，フェンピロキシメート，バナナ (輸入) のクロルピリホス，りんごのアセタミプリド，日本なしのクレソキシムメチルであった。

3・4 農産物別複数農薬検出状況

複数の農薬が検出された検体を表 5 に示した。

同一検体に 2 種類以上の農薬が残留していた検体数は 35 検体で，全検体数の 25.0%，農薬が検出された検体に対する割合は 64.4% (米 42.9%，野菜類 60.9%，果実類 56.3%) であった。複数の農薬が残留する傾向は，野菜類が高い傾向にあった。

検出した農薬数が最も多かったのははくさいの 11 農薬，次いでいちじくの 9 農薬であった。また，玄米でジノテフランとトリシクラゾールが同時に検出される傾向が高かった。

4 まとめ

(1) 平成 23 年度～26 年度の 4 年間に県内に流通する農産物 41 品目 140 検体について，350 農薬 (延べ検査農薬数 15,008) を対象とした残留実態調査を行った。その結果，28 品目 62 検体から 45 種類延べ 136 農薬が検

出された。検体数に対する検出率は44.3%、延べ検査農薬数に対する検出率は0.9%であった。

(2) 農産物別にみると、玄米、果実類で農薬検出率が高かった。また、検出頻度が高かった農薬は、こまつなのアセタミプリド、いちじくのアセタミプリド、アゾキシストロピン、フェンピロキシメート、バナナ（輸

入）のクロロピリホス、りんごのアセタミプリド、日本なしのクレソキシメチルであった。

(3) 農産物の残留農薬実態調査については、農薬検出状況や散布記録等に着目し、検査対象農産物や検査項目をできるだけ拡大し、より効果的、効率的な検査体制を確立していく必要があると考えている。

表2 対象農薬及び試験法

基準農薬名	H23-H24		H25		H26			備考
	SOP No. ¹⁾	検出法 ²⁾	SOP No.	検出法	SOP No.	検出法		
						LC-MS/MS I	GC-MS II	
1 γ-BHC(リンデンをいう。)	多-1	GC-ECD	多-11	GC-MS	多-13		○	
2 BHC	多-1	GC-ECD	多-11	GC-MS	多-13		○	
3 2,4-D	多-4	GC-ECD	多-4	GC-ECD	-			妥当性未評価
4 DDT	多-1	GC-ECD	多-11	GC-MS	多-13		○	
5 EPN	多-1	GC-PPD	多-1	GC-PPD	多-13	○	○	
6 MCPA	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
7 MCPB	多-11	LC-MS II	多-11	LC-MS II	多-13		○	
8 2,4,5-T	多-4	GC-ECD	多-4	GC-ECD	-			妥当性未評価
9 アイオキシニル	多-11	LC-MS II	多-11	LC-MS II	多-13		○	
10 アクリナトリン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	-			妥当性不可
11 アシフルオルフェン	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
12 アジメスルフロ	多-11	LC-MS II	多-11	LC-MS II	多-13		○	
13 アジンホスメチル	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
14 アセタミプリド	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○		
15 アセフェート	多-6	GC-PPD	多-6	GC-PPD	-			妥当性未評価
16 アゾキシストロピン	多-1	HPLC-UV1	多-1	HPLC-UV1	多-13	○		
17 アゾシクロチン及びシヘキサチン	多-5	GC-PPD	多-5	GC-PPD	-			妥当性未評価
18 アトラジン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
19 アニロホス	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
20 アラクロール	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○		
21 アラマイト	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
22 アルジカルブ及びアルドキシカルブ	-	-	多-1	HPLC-POST	-			妥当性未評価
23 アルドリン及びディルドリン(総和として。)	多-1	GC-ECD	多-1	GC-ECD	多-13		○	
24 イオドスルフロメチル	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
25 イソキサジフェンエチル	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
26 イソキサチオン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
27 イソフェンホス	多-11	GC-MS	多-11	LC-MS I	多-13	○		
28 イソプロカルブ(MIPC)	多-1	HPLC-POST	多-11	LC-MS I	多-13	○		
29 イナベンフィド	多-1	HPLC-UV1	多-1	HPLC-UV1	多-13	○		
30 イプロジオン	多-1	HPLC-UV1	多-1	HPLC-UV1	-			妥当性不可
31 イプロバリカルブ	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
32 イマザキン	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
33 イマザリル	イマザリル	HPLC-UV	イマザリル	HPLC-UV	多-13	○		
34 イマズスルフロ	多-11	LC-MS II	多-11	LC-MS II	多-13		○	
35 イミシアホス	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
36 イミダクロプリド	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
37 イミベンコナゾール	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
38 インダノファン	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
39 インドキサカルブ	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
40 ウニコナゾールP	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○	○	
41 エスプロカルブ	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
42 エタメツルフロメチル	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
43 エタルフルラリン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
44 エチオフェンカルブ	多-1	HPLC-POST	多-1	HPLC-POST	-			妥当性未評価
45 エディフェンホス(EDDB)	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
46 エトキサゾール	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
47 エトキシスルフロ	多-11	LC-MS II	多-11	LC-MS II	多-13		○	
48 エトフェンプロックス	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
49 エトプロホス	多-1	GC-PPD	多-1	GC-PPD	多-13	○	○	
50 エトベンザニド	多-1	HPLC-UV1	多-1	HPLC-UV1	多-13	○		
51 エトリムホス	多-1	GC-PPD	多-1	GC-PPD	多-13	○		
52 エボキシコナゾール	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
53 エマメクチン安息香酸塩	エマメクチン	HPLC-FL	エマメクチン	HPLC-FL	-			妥当性未評価
54 エンドスルファン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
55 エンドリン	多-1	GC-ECD	多-1	GC-ECD	多-13		○	
56 オキサジキシル	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
57 オキサジクロメホン	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
58 オキサミル	多-1	HPLC-POST	多-11	LC-MS I	多-13	○		
59 オキシカルボキシ	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
60 オキシフルオルフェン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	

基準農薬名	H23 - H24		H25		H26			備 考
	SOP No. ¹⁾	検出法 ²⁾	SOP No.	検出法	SOP No.	検出法		
						LC-MS/MS	GC-MS	
						I	II	
61 オメトエート	多-11	GC-MS	多-11	GC-FPD	-			妥当性不可
62 オリサストロピン	-	-	-	-	多-13	○	○	H26新規
63 カズサホス	多-1	GC-FPD	多-1	GC-FPD	多-13	○	○	
64 カフェンストール	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
65 カプタホール	多-2	GC-ECD	多-2	GC-ECD	-			妥当性未評価
66 カルバリル(NAC)	多-1	HPLC-POST	多-11	LC-MS I	多-13	○		
67 カルプロバミド	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
68 キザロホップエチル	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
69 キナルホス	多-1	GC-FPD	多-1	GC-FPD	多-13	○	○	
70 キノクラミン(ACN)	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
71 キノメチオナート	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	-			妥当性不可
72 キャプタン	多-2	GC-ECD	多-2	GC-ECD	-			妥当性未評価
73 キントゼン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
74 クミルロン	多-1	HPLC-UV3	多-1	HPLC-UV3	多-13	○		
75 クレソキシムメチル	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
76 クロキントセットメキシル	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
77 クロジナホップ酸	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
78 クロゾリネート	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
79 クロチアニジン	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
80 クロフェンテジン	多-1	HPLC-UV1	多-1	HPLC-UV1	多-13	○		
81 クロプロップ	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
82 クロマゾン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
83 クロマフェノジド	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
84 クロメプロップ	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
85 クロランスラムメチル	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
86 クロラントラニリプロール	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
87 クロリダゾン(PAC)	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
88 クロリムロンエチル	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
89 クロルスルフロン	多-11	LC-MS II	多-11	LC-MS II	-			妥当性不可
90 クロルクスロン	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
91 クロルピリホス	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
92 クロルフェナビル	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
93 4-クロルフェノキシ酢酸	多-11	LC-MS II	多-11	LC-MS II	多-13		○	
94 クロルフェンソソ	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
95 クロルフェンビンホス	多-1	GC-FPD	多-1	GC-FPD	多-13	○		
96 クロルブファミ	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
97 クロルフルアズロン	多-1	HPLC-UV1	多-1	HPLC-UV1	多-13	○		
98 クロルプロファミ(IPC)	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
99 クロルベンシド	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	-			妥当性不可
100 クロロタロニル(TPN)	多-2	GC-ECD	多-2	GC-ECD	-			妥当性未評価
101 クロロベンジレート	多-2	GC-ECD	多-11	GC-MS	多-13		○	
102 酸化フェンブタスズ	多-5	GC-FPD	多-5	GC-FPD	-			妥当性未評価
103 シアゾファミド	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
104 シアナジン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
105 シアノホス(CYAP)	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
106 ジウロン(DCMU)	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
107 ジェトフェンカルブ	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
108 ジオキサチオン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
109 シクラリド	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
110 シクロエート	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
111 ジクロシメット	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
112 ジクロスラム	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
113 シクロスルファミロン	多-11	LC-MS II	多-11	LC-MS II	多-13		○	
114 ジクロフェンチオン(ECP)	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
115 ジクロフルアニド	多-2	GC-ECD	多-2	GC-ECD	-			妥当性未評価
116 シクロプロトリン	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	-			妥当性不可
117 ジクロメジン	多-1	HPLC-UV1	多-1	HPLC-UV1	-			妥当性不可
118 ジクロルプロップ	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
119 ジクロルボス及びナレド(総和として。)	多-1	GC-FPD	多-1	GC-FPD	-			妥当性不可
120 1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-エチルフェニル)エタン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
121 ジコホール	多-1	GC-ECD	多-1	GC-ECD	多-13		○	
122 シノスルフロン	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
123 ジノテフラン	多-11	HPLC-UV	多-11	HPLC-UV	多-13		HPLC-UV	
124 シハロトリン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
125 シハロホップブチル	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13		○	
126 ジフェノコナゾール	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○	○	
127 シフルトリン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	-			妥当性不可
128 シフルフェナミド	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
129 ジフルフェニカン	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○	○	
130 ジフルベンズロン	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
131 シプロコナゾール	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○	○	
132 シプロジニル	多-1	HPLC-UV1	多-1	HPLC-UV1	多-13	○		
133 シベルメトリン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	-			妥当性不可

基準農薬名	H23 - H24		H25		H26			備考
	SOP No. ¹⁾	検出法 ²⁾	SOP No.	検出法	SOP No.	検出法		
						LC-MS/MS	GC-MS	
						I	II	
134	ジベレリン	-	-	-	-	多-13	○	H26新規
135	シマジン (CAT)	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
136	シメコナゾール	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○	
137	ジメタメトリン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
138	ジメチリモール	-	-	-	-	多-13	○	H26新規
139	ジメチルピビンホス	多-1	GC-FPD	多-1	GC-FPD	多-13	○	
140	ジメテナミド	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
141	ジメトエート	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
142	ジメトモルフ	多-1	HPLC-UV1	多-1	HPLC-UV1	多-13	○	
143	シメトリン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
144	シモキサニル	多-2	HPLC-UV	多-2	HPLC-UV	-	-	妥当性未評価
145	臭素	臭素	GC-ECD	臭素	GC-ECD	-	-	妥当性未評価
146	シラフルオフェン	多-1	HPLC-UV2	多-1	HPLC-UV2	多-13	○	
147	スピノサド	-	-	-	-	多-13	○	H26新規
148	スピロジクロフェン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
149	スルフエントラゾン	-	-	-	-	多-13	○	H26新規
150	スルホスルフロン	-	-	-	-	多-13	○	H26新規
151	ゾキサミド	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
152	ターバシル	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○	
153	ダイアジノン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
154	ダイアレート	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	-	-	妥当性不可
155	ダイムロン	多-1	HPLC-UV1	多-1	HPLC-UV1	多-13	○	
156	チアクロプリド	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○	
157	チアベンダゾール	-	-	-	-	多-13	○	H26新規
158	チアメトキサム	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○	
159	チオジカルブ及びメソミル (総和として。)	-	-	-	-	多-13	○	H26新規
160	チオベンカルブ (ベンチオカーブ)	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
161	チフェンスルフロンメチル	-	-	-	-	多-13	○	H26新規
162	チフルザミド	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
163	テトラコナゾール	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○	
164	テトラジホン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
165	テニルクロール	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○	
166	テブコナゾール	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
167	テブチウロン	-	-	-	-	多-13	○	H26新規
168	テブフェノジド	多-1	HPLC-UV1	多-1	HPLC-UV1	多-13	○	
169	テブフェンピラド	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
170	テフルトリン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
171	テフルベンズロン	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	-	-	妥当性不可
172	デルタメトリン及びトラロメトリン (総和として。)	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
173	テルプトリン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
174	テルブホス	多-1	GC-FPD	多-1	GC-FPD	多-13	○	
175	トリアジメノール	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○	
176	トリアジメホン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
177	トリアスルフロン	-	-	-	-	多-13	○	H26新規
178	トリアゾホス	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
179	トリアレート	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
180	トリクラミド	多-1	HPLC-UV1	多-1	HPLC-UV1	多-13	○	
181	トリクロピル	-	-	-	-	多-13	○	H26新規
182	トリクロロン (DEP)	多-1	GC-FPD	多-1	GC-FPD	-	-	妥当性不可
183	トリシクラゾール	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
184	トリチコナゾール	-	-	-	-	多-13	○	H26新規
185	トリフルスルフロンメチル	-	-	-	-	多-13	○	H26新規
186	トリフルミゾール	多-1	HPLC-UV1	多-1	HPLC-UV1	-	-	妥当性不可
187	トリフルムロン	-	-	-	-	多-13	○	H26新規
188	トリフルラリン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
189	トリフロキシストロビン	-	-	-	-	多-13	○	H26新規
190	トリフロキシスルフロン	-	-	-	-	多-13	○	H26新規
191	トルクロホスメチル	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
192	トルフェンピラド	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
193	ナブタラム	-	-	-	-	多-13	○	H26新規
194	2-(1-ナフチル)アセタミド	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
195	ナプロアニリド	-	-	-	-	多-13	○	H26新規
196	ノバルロン	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○	
197	パクロトトラゾール	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○	
198	パラチオン	多-1	GC-FPD	多-1	GC-FPD	多-13	○	
199	パラチオンメチル	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
200	ハルフェンプロックス	多-1	GC-ECD	多-1	GC-ECD	多-13	○	
201	ハロキシホップ	-	-	-	-	多-13	○	H26新規
202	ハロスルフロンメチル	多-11	LC-MS II	多-11	LC-MS II	多-13	○	
203	ピオレスメトリン	-	-	-	-	多-13	○	H26新規
204	ピコリナフェン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
205	ピテルタノール	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	
206	ピフェノックス	多-1	GC-ECD	多-1	GC-ECD	多-13	○	

基準農薬名	H23 - H24		H25		H26			備 考
	SOP No. ¹⁾	検出法 ²⁾	SOP No.	検出法	SOP No.	検出法		
						LC-MS/MS	GC-MS	
						I	II	
207	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
208	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
209	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
210	-	-	-	-	多-13	○		
211	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
212	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
213	多-1	HPLC-UV1	多-1	HPLC-UV1	多-13	○		
214	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
215	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
216	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13		○	○
217	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
218	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
219	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○		○
220	多-1	GC-ECD	多-1	GC-ECD	多-13	○		○
221	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		○
222	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
223	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○		○
224	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		○
225	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○		○
226	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
227	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
228	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○		○
229	多-1	GC-ECD	多-1	GC-ECD	-			妥当性不可
230	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
231	多-1	HPLC-UV1	多-1	HPLC-UV1	-			妥当性不可
232	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
233	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
234	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
235	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
236	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
237	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
238	多-1	HPLC-POST	多-1	HPLC-POST	多-13	○		
239	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
240	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
241	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13			○
242	多-1	GC-FPD	多-1	GC-FPD	多-13	○		○
243	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
244	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
245	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
246	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		○
247	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
248	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
249	多-11	LC-MS II	多-11	LC-MS II	多-13		○	
250	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13			○
251	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○		○
252	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
253	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
254	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
255	多-11	LC-MS II	多-11	LC-MS II	多-13		○	
256	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
257	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○		○
258	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
259	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13			○
260	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
261	多-1	HPLC-UV1	多-1	HPLC-UV1	多-13	○		
262	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13			○
263	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
264	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○		○
265	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○		○
266	多-1	HPLC-UV1	多-1	HPLC-UV1	-			妥当性不可
267	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○		○
268	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13			○
269	多-1	GC-ECD	多-1	GC-ECD	多-13			○
270	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
271	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
272	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○		○
273	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
274	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
275	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
276	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13			○
277	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13			○
278	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
279	多-1	GC-FPD	多-1	GC-FPD	多-13	○		○

基準農薬名	H23 - H24		H25		H26			備 考	
	SOP No. ¹⁾	検出法 ²⁾	SOP No.	検出法	SOP No.	検出法			
						LC-MS/MS			GC-MS
						I	II		
280	プロバキザホップ	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
281	プロバクロール	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
282	プロバジン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
283	プロバニル	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
284	プロバホス	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
285	プロバルギット (BPPS)	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
286	プロビコナゾール	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
287	プロピザミド	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
288	プロヒドロジャスモン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	-			妥当性不可
289	プロフェノホス	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
290	プロベタンホス	多-11	GC-MS	多-11	-	-			妥当性未評価
291	プロボキシカルバゾン	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
292	プロボキスル	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
293	プロメトリン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
294	プロモキシニル	多-11	LC-MS II	多-11	LC-MS II	多-13		○	
295	プロモブチド	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
296	プロモプロピレート	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	-			妥当性不可
297	プロモホス	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
298	プロモホスエチル	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
299	フロラスラム	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
300	ヘキサコナゾール	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○	○	
301	ヘキサフルムロン	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	-			妥当性不可
302	ヘキシチアゾクス	多-1	HPLC-UV 1	多-1	HPLC-UV 1	多-13	○		
303	ペノキスラム	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
304	ヘプタクロル	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	-			妥当性不可
305	ベルメトリン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
306	ベンコナゾール	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○	○	
307	ベンシクロン	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
308	ベンスルフロンメチル	多-11	LC-MS II	多-11	LC-MS II	多-13		○	
309	ベンゾフェナップ	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
310	ベンダイオカルブ	多-1	HPLC-POST	多-11	LC-MS I	多-13	○		
311	ベンタゾン	多-4	GC-ECD	多-4	GC-ECD	-			妥当性未評価
312	ベンディメタリン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
313	ベントキサゾン	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
314	ベンフレセート	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
315	ホサロン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
316	ボスカリド	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
317	ホスチアゼート	多-1	GC-FPD	多-1	GC-FPD	多-13	○	○	
318	ホスファミドン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
319	ホスメット	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
320	ホメサフェン	多-11	LC-MS II	多-11	LC-MS II	-			妥当性未評価
321	ホラムスルフロ	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
322	ホルクロルフェニユロン	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
323	ホルベット	多-2	GC-ECD	多-2	GC-ECD	-			妥当性未評価
324	ホルモチオン	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	-			妥当性不可
325	マラチオン	多-1	GC-FPD	多-1	GC-FPD	多-13	○	○	
326	ミクロブタニル	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
327	ミルベメクチン	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
328	メカルバム	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13		○	
329	メコプロップ (MCP)	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
330	メソスルフロンメチル	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
331	メタベンズチアズロン	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
332	メタミドホス	多-6	GC-FPD	多-6	GC-FPD	-			妥当性未評価
333	メトラキシル及びメフェノキサム (総和として。)	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
334	メチオカルブ	多-1	HPLC-POST	多-1	HPLC-POST	-			妥当性未評価
335	メチダチオン (DMTP)	-	-	-	-	多-13	○	○	H26新規
336	メトキシフェノジド	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
337	メトスラム	-	-	-	-	多-13		○	H26新規
338	メトスルフロンメチル	多-11	LC-MS II	多-11	LC-MS II	多-13		○	
339	メトブレン	多-1	GC-MS	多-1	GC-MS	-			妥当性未評価
340	メトラクロール	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
341	メトリブジン	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	-			妥当性不可
342	メバニピリム	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
343	メフェナセツト	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
344	メフェンピルジエチル	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
345	メプロニル	多-11	GC-MS	多-11	GC-MS	多-13	○	○	
346	モノリニユロン	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
347	ラクトフェン	-	-	-	-	多-13	○		H26新規
348	リニユロン	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
349	ルフェニヌロン	多-11	LC-MS I	多-11	LC-MS I	多-13	○		
350	レナシル	多-1	GC-FTD	多-1	GC-FTD	多-13	○	○	

1) SOP No.とは、当センターで定める検査実施標準作業書に基づく試験法番号を示し、「多-」は多成分一斉分析を、個別農薬名記載のものは個別試験法を示す。
 2) 検出法とは、各SOPに定める検出法又は検出器を示す。

表 3 農薬別検査数及び検出状況

農薬名	総 数			国内産			輸入品		
	検査数	検出数	検出率 (%)	検査数	検出数	検出率 (%)	検査数	検出数	検出率 (%)
1 γ-BHC(リンデンをいう。)	9						9		
2 BHC	9						9		
3 2,4-D	7			4			3		
4 DDT	12						12		
5 EPN	56			47			9		
6 MCPA	34			31			3		
7 MCPB	24			15			9		
8 2,4,5-T	3						3		
9 アイオキシニル	76			64			12		
10 アクリナトリン	56	1	1.8%	47	1	2.1%	9		
11 アシフルオルフェン	0						0		
12 アジムスルフロロ	44			32			12		
13 アジンホスメチル	3						3		
14 アセタミプリド	116	12	10.3%	104	12	11.5%	12		
15 アセフェート	77	1	1.3%	68	1	1.5%	9		
16 アゾキシストロビン	129	7	5.4%	117	7	6.0%	12		
17 アゾクロチン及びシヘキサチン	3						3		
18 アトラジン	44			32			12		
19 アニロホス	12						12		
20 アラクロール	75			63			12		
21 アラマイト	3						3		
22 アルジカルブ及びアルドキシカルブ	3						3		
23 アルドリノ及びチルドリン(総和として。)	9						9		
24 イオドスルフロメチル	38			32			6		
25 イソキサジフェンエチル	9						9		
26 イソキサチオン	115			103			12		
27 イソフェンホス	10			1			9		
28 イソプロカルブ(MIPC)	49			37			12		
29 イナベンフィド	15			3			12		
30 イプロジオン	92	3	3.3%	83	1	1.2%	9	2	22.2%
31 イプロバリカルブ	3						3		
32 イマザキン	35			32			3		
33 イマザリル	3	1	33.3%				3	1	33.3%
34 イマゾスルフロロ	50			38			12		
35 イミシアホス	36	1	2.8%	33	1	3.0%	3		
36 イミダクロプリド	136	2	1.5%	124	2	1.6%	12		
37 イミベンコナゾール	35			32			3		
38 インダノファン	32			20			12		
39 インドキサカルブ	89			77			12		
40 ウニコナゾールP	58			46			12		
41 エスプロカルブ	50			38			12		
42 エタメツルフロメチル	3						3		
43 エタルフルラン	12						12		
44 エチオフェンカルブ	17			14			3		
45 エディフェンホス(EDDB)	49			37			12		
46 エトキサゾール	66			54			12		
47 エトキシスルフロロ	50			38			12		
48 エトフェンプロックス	118	1	0.8%	106	1	0.9%	12		
49 エトプロホス	13			1			12		
50 エトベンザニド	28			16			12		
51 エトリムホス	9						9		
52 エボキシコナゾール	3						3		
53 エマメクチン安息香酸塩	32			29			3		
54 エンドスルファン	25			16			9		
55 エンドリン	9						9		
56 オキサジキシル	28			16			12		
57 オキサジクロメホン	50			38			12		
58 オキサミル	91			79			12		
59 オキシカルボキシ	5			1			4		
60 オキシフルオルフェン	9			1			8		
61 オメトエート	9						9		
62 オリサストロビン	35			32			3		
63 カズサホス	87			75			12		
64 カフェンストール	50			38			12		
65 カブタホール	9						9		
66 カルバリル(NAC)	96			84			12		
67 カルプロバミド	50			38			12		
68 キザロホップエチル	38			32			6		
69 キナルホス	10			1			9		
70 キノクラミン(ACN)	55			43			12		
71 キノメチオサート	40			31			9		
72 キャプタン	86	1	1.2%	77			9	1	11.1%
73 キントゼン	12						12		
74 クミルロン	39			33			6		
75 クレソキシメチル	111	5	4.5%	99	5	5.1%	12		
76 クロキントセットメキシル	3						3		
77 クロジナホップ酸	3						3		
78 クロゾリネート	12						12		
79 クロチアニジン	127	10	7.9%	115	10	8.7%	12		
80 クロフェンテジン	75			63			12		
81 クロプロップ	1			1			0		
82 クロマゾン	12						12		
83 クロマフェノジド	33			30			3		
84 クロメプロップ	28			19			9		
85 クロランスラムメチル	6						6		
86 クロラントラニプロール	35	3	8.6%	32	3	9.4%	3		
87 クロリダゾン(PAC)	35			32			3		
88 クロリムロンエチル	27			24			3		
89 クロルスルフロロ	6						6		
90 クロルクスロン	0						0		

農薬名	総 数			国内産			輸入品		
	検査数	検出数	検出率 (%)	検査数	検出数	検出率 (%)	検査数	検出数	検出率 (%)
91 クロルピリホス	95	7	7.4%	83	1	1.2%	12	6	50.0%
92 クロルフェナビル	114	4	3.5%	102	4	3.9%	12		
93 4-クロルフェノキシ酢酸	71			59			12		
94 クロルフェンゾン	12						12		
95 クロルフェンビンホス	12						12		
96 クロルプロファム	16				4		12		
97 クロルフルアズロン	107				95		12		
98 クロルプロファム(IPC)	82				70		12		
99 クロルベンシド	9						9		
100 クロロタロニル(TPN)	93	3	3.2%	84	3	3.6%	9		
101 クロロベンジレート	12						12		
102 酸化フェニルチアズ	17				14		3		
103 シアゾファミド	97	2	2.1%	85	2	2.4%	12		
104 シアナジン	76			64			12		
105 シアノホス(CYAP)	97			85			12		
106 ジウロン(DCMU)	91	1	1.1%	79			12	1	8.3%
107 ジェトフェンカルブ	80	2	2.5%	68	2	2.9%	12		
108 ジオキサチオン	12						12		
109 シクラニド	3						3		
110 シクロエート	0						0		
111 ジクロシメット	42				30		12		
112 ジクロスラム	3						3		
113 シクロスルファムロン	32				23		9		
114 ジクロフェンチオン(ECP)	66				54		12		
115 ジクロフルアニド	9						9		
116 シクロプロトリン	45				36		9		
117 ジクロメジン	44				35		9		
118 ジクロプロップ	3				3		0		
119 ジクロロボス及びナレド(総和として。)	81				72		9		
120 1,1-ジクロロ-2,2-ジ(4-クロロフェニル)エタン	12						12		
121 ジコホール	9						9		
122 シノスルフロロ	3						3		
123 ジノテフラン	126	13	10.3%	114	13	11.4%	12		
124 シハロトリン	73			64			9		
125 シハロホップブチル	53			41			12		
126 ジフェノコナゾール	81			69			12		
127 シフルトリン	73			64			9		
128 シフルフェナミド	35			32			3		
129 ジフルフェニカン	9				4		5		
130 ジフルベンズロン	99			87			12		
131 シプロコナゾール	65			53			12		
132 シプロジニル	68			56			12		
133 シベルメトリン	93	6	6.5%	84	6	7.1%	9		
134 ジバレリン	1				1		0		
135 シマジン(CAT)	60			48			12		
136 シメコナゾール	59			47			12		
137 ジメタメトリン	51			39			12		
138 ジメチリモール	3						3		
139 ジメチルビンホス	11				2		9		
140 ジメテナミド	55			43			12		
141 ジメトエート	109			97			12		
142 ジメトモルフ	90			78			12		
143 シメトリン	50			38			12		
144 シモキサニル	13			10			3		
145 臭素	0						0		
146 シラフルオフェン	45			39			6		
147 スビノサド	35			32			3		
148 スピロジクロフェン	52			40			12		
149 スルフェントラゾン	3						3		
150 スルホスルフロロ	3						3		
151 ゴキサミド	12						12		
152 ターバシル	35				23		12		
153 ダイアジノン	131			119			12		
154 ダイアレート	11			2			9		
155 ダイムロン	20			11			9		
156 チアクロプリド	89	1	1.1%	77	1	1.3%	12		
157 チアベンダゾール	1				1		0		
158 チアメトキサム	125	3	2.4%	113	3	2.7%	12		
159 チオジカルブ及びメソミル(総和として。)	27			23			4		
160 チオベンカルブ(ベンチオカーブ)	62			50			12		
161 チフェンスルフロロメチル	36			33			3		
162 チフルザミド	49			38			11		
163 テトラコナゾール	67			55			12		
164 テトラジロン	87			75			12		
165 テニルクローロ	50			38			12		
166 テブコナゾール	72			60			12		
167 テブチウロン	35			32			3		
168 テブフェノジド	76			64			12		
169 テブフェンピラド	77	1	1.3%	65	1	1.5%	12		
170 テフルトリン	78			66			12		
171 テフルベンズロン	75			66			9		
172 テルトリノ及びトリノトリン(総和として。)	78			69			9		
173 テルプトリン	12						12		
174 テルブホス	10						10		
175 トリアジメノール	12						12		
176 トリアジメホン	86			74			12		
177 トリアスルフロロ	11			8			3		
178 トリアゾホス	9						9		
179 トリアレート	12						12		
180 トリクラミド	12						12		

農薬名	総 数			国内産			輸入品		
	検査数	検出数	検出率 (%)	検査数	検出数	検出率 (%)	検査数	検出数	検出率 (%)
181 トリクロピル	3			3			0		
182 トリクロホン (DEP)	80			71			9		
183 トリシクラゾール	76	5	6.6%	64	5	7.8%	12		
184 トリチコナゾール	4			4			0		
185 トリフルスルフロンメチル	11			8			3		
186 トリフルミゾール	74			65			9		
187 トリフルムロン	0						0		
188 トリフルラリン	110	2	1.8%	98	2	2.0%	12		
189 トリフロキシストロビン	35			32			3		
190 トリフロキシスルフロン	35			32			3		
191 トルクロホスメチル	107			95			12		
192 トルフェンピラド	95	1	1.1%	83	1	1.2%	12		
193 ナブタラム	5			2			3		
194 2-(1-ナフチル)アセタミド	41			29			12		
195 ナブアアニリド	4			1			3		
196 ノバルロン	48			39			9		
197 パクプロトラゾール	56			44			12		
198 パラチオン	9						9		
199 パラチオンメチル	12						12		
200 ハルフェンプロックス	15			3			12		
201 ハロキシホップ	0						0		
202 ハロスルフロメチル	60			48			12		
203 ビオレスメトリン	3						3		
204 ビコリナフェン	12						12		
205 ビテルタノール	78			66			12		
206 ビフェノックス	14			5			9		
207 ビフェントリン	88	1	1.1%	79			9	1	11.1%
208 ビベロニルプトキシド	12						12		
209 ビベロホス	12						12		
210 ビラクロストロビン	35	2	5.7%	32	1	3.1%	3	1	33.3%
211 ビラクロニル	22			22			0		
212 ビラクロホス	25			13			12		
213 ビラゾキシフェン	50			38			12		
214 ビラゾスルフロエチル	36			33			3		
215 ビラゾホス	17			5			12		
216 ビラフルフェンエチル	63			51			12		
217 ビリダフェンチオン	19			7			12		
218 ビリダベン	81			69			12		
219 ビリダリル	71	1	1.4%	59	1	1.7%	12		
220 ビリフェノックス	18			6			12		
221 ビリフタリド	47			35			12		
222 ビリブチカルブ	50			38			12		
223 ビリプロキシフェン	79	1	1.3%	67			12	1	8.3%
224 ビリミカーブ	13			1			12		
225 ビリミジフェン	57			45			12		
226 ビリミノバックメチル	58			46			12		
227 ビリミホスメチル	80			68			12		
228 ビリメタニル	16			4			12		
229 ビレトリン	46			37			9		
230 ビロキロン	53			41			12		
231 ファモキサドン	50			41			9		
232 フィプロニル	57			45			12		
233 フェナリモル	88			76			12		
234 フェントロチオン(MEP)	108			96			12		
235 フェノキサニル	62			50			12		
236 フェノキサプロップエチル	3						3		
237 フェノトリン	12						12		
238 フェノプロカルブ(BPMC)	52			46			6		
239 フェリムゾン	51	1	2.0%	39	1	2.6%	12		
240 フェンアミドン	37			34			3		
241 フェンクロルホス	13			1			12		
242 フェンホルチオン	13			1			12		
243 フェンチオン(MPP)	53			41			12		
244 フェントエート(PAP)	114			102			12		
245 フェンバレレート	83	3	3.6%	74	3	4.1%	9		
246 フェンビロキシメート	103	3	2.9%	91	3	3.3%	12		
247 フェンプロバトリン	91			79			12		
248 フェンプロピモルブ	13			1			12		
249 フェンヘキサミド	71			59			12		
250 フサライド	26			17			9		
251 フタクロール	50			38			12		
252 フタフェナシル	1						1		
253 フタミホス	101			89			12		
254 フブプロフェジン	86			75			11		
255 フラザスルフロン	63			51			12		
256 フラチオカルブ	3						3		
257 フラメトビル	58			46			12		
258 フリミスルフロメチル	3			3			0		
259 フリラゾール	9			3			6		
260 フルアクリピリム	49			37			12		
261 フルアジナム	102	1	1.0%	90	1	1.1%	12		
262 フルキンコナゾール	13			1			12		
263 フルジオキシニル	90	1	1.1%	78			12	1	8.3%
264 フルシトリネート	86			74			12		
265 フルシラゾール	13			1			12		
266 フルスルファミド	37			28			9		
267 フルトラニル	75			63			12		
268 フルトリアホール	11			2			9		
269 フルバリネート	96			84			12		
270 フルフェナセット	16			4			12		
271 フルフェノクスロン	99	6	6.1%	87	6	6.9%	12		
272 フルミオキサジン	51			39			12		

農薬名	総 数			国内産			輸入品		
	検査数	検出数	検出率 (%)	検査数	検出数	検出率 (%)	検査数	検出数	検出率 (%)
273 フルメツラム	4			1			3		
274 フルリドン	10			1			9		
275 フルロキシビル	4			1			3		
276 プレチラクロール	31						22		
277 プロシミドン	108	4	3.7%	96	4	4.2%	12		
278 プロスルフロン	3						3		
279 プロチオホス	76			64			12		
280 プロバキサホップ	3						3		
281 プロバクロー	12						12		
282 プロバジン	12						12		
283 プロバニル	30			21			9		
284 プロバホス	9						9		
285 プロバルギット(BPPS)	79	1	1.3%	67			12	1	8.3%
286 プロビコナゾール	44			32			12		
287 プロバザミド	86			74			12		
288 プロヒドロジャクモン	18			9			9		
289 プロフェノホス	74			62			12		
290 プロベタンホス	0						0		
291 プロボキシカルバゾン	3						3		
292 プロボキシル	13			1			12		
293 プロメトリン	88			76			12		
294 プロモキシニル	12						12		
295 プロモブチド	50			38			12		
296 プロモプロビレート	9						9		
297 プロモホス	12						12		
298 プロモホスエチル	12						12		
299 プロラズラム	35			32			3		
300 ヘキサコナゾール	79			67			12		
301 ヘキサフルムロン	10			1			9		
302 ヘキシチアゾクス	94			82			12		
303 ベノキスラム	10			7			3		
304 ヘプタクロル	10			1			9		
305 ベルメトリン	127	3	2.4%	115	3	2.6%	12		
306 ベンコナゾール	13			1			12		
307 ベンシクロン	25			16			9		
308 ベンズルフロメチル	51			39			12		
309 ベンゾフェナチン	50			38			12		
310 ベンダイオカルブ	12						12		
311 ベンタゾン	9			6			3		
312 ベンディメタリン	95			83			12		
313 ベントキサゾン	31			22			9		
314 ベンフレセート	38			26			12		
315 ホサロン	90			78			12		
316 ホスカリド	102	3	2.9%	90	3	3.3%	12		
317 ホスチアゼート	95			83			12		
318 ホスファミドン	12						12		
319 ホスメット	12						12		
320 ホメサフェン	8						8		
321 ホラムスルフロン	35			32			3		
322 ホルクロールフェニユロン	31			28			3		
323 ホルベット	10			1			9		
324 ホルモチオン	9						9		
325 マラチオン	132			120			12		
326 ミクロブタニル	95			83			12		
327 ミルベメクチン	27			24			3		
328 メカルバム	11			2			9		
329 メコプロップ(MCPP)	6			6			0		
330 メソスルフロメチル	3						3		
331 メタベンズチアズロン	9						9		
332 メタミドホス	75	1	1.3%	66	1	1.5%	9		
333 2,4-ジクロロベンジルメチルフェニル(縮称として)	120	3	2.5%	108	3	2.8%	12		
334 メチオカルブ	3						3		
335 メタダチオン(DMTP)	35	1	2.9%	32	1	3.1%	3		
336 メトキシフェノジド	35			32			3		
337 メトスラム	3						3		
338 メトスルフロメチル	44			32			12		
339 メトプレン	3						3		
340 メトラクロー	79			67			12		
341 メトリブジン	31			22			9		
342 メバニピリム	33	1	3.0%	30	1	3.3%	3		
343 メフェナセット	50			38			12		
344 メフェンビルジエチル	12						12		
345 メプロニル	74			62			12		
346 モノリニユロン	4			1			3		
347 ラクトフェン	3						3		
348 リニユロン	96			84			12		
349 ルフェヌロン	87			75			12		
350 レナシル	73			61			12		
計	15,008	136	0.9%	11,889	120	1.0%	3,119	16	0.5%
平成23年度	2,727	37	1.4%	1,913	34	1.8%	814	3	0.4%
平成24年度	2,387	33	1.4%	1,615	28	1.7%	772	5	0.6%
平成25年度	3,891	29	0.7%	3,120	27	0.9%	771	2	0.3%
平成26年度	6,003	37	0.6%	5,241					

表 4 農産物別農薬検出状況

分類	農産物名	検出頻度 (検体数)	農薬名	検出値 (ppm)	残留基準値 (ppm)	検出数 / 検査数	生産地	
穀類	玄米	7/8	ジノテフラン	0.01~0.07	2	5/8	国内産	
			トリシクラゾール	0.01~0.07	3	4/8		
			フェリムゾン	0.02	2	1/8		
	その他の穀類	0/2						
小計	7/10							
かぶの根	1/4	クロロタロニル	0.01	0.02	1/4	国内産		
			アゾキシストロビン	0.03	1	1/4		
			イミシアホス	0.05	0.1	1/4		
			ジエトフェンカルブ	0.09	0.5	1/4	国内産	
きゅうり	2/4	ジエトフェンカルブ	0.04	5.0	1/4	国内産		
			チアマトキサム	0.05	0.5		1/4	
			アセタミプリド	0.06~0.1	5.0		3/4	
			クロラントラニプロール	0.03	20		1/4	
こまつな	3/4	ジノテフラン	0.1~0.21	10	2/4	国内産		
			トリフルラリン	0.005~0.021	0.05		2/4	
			フルフェノクスロン	0.65	10		1/4	
			ベルメトリン	0.02	0.19		1/4	
ちんげんさい	1/4	クロチアニジン	0.007	5	1/4	国内産		
			クロラントラニプロール	0.27	11		1/4	
			ジノテフラン	0.02	10		1/4	
			チアマトキサム	0.04	5		1/4	
トマト	2/4	アゾキシストロビン	0.04	3	1/4	国内産		
			ジエトフェンカルブ	0.01	5		1/4	
			フルフェノクスロン	0.02	0.5		1/4	
			ボスカリド	0.14	5		1/4	
なす	1/4	ジノテフラン	0.02	2	1/4	国内産		
			テブフェンピラド	0.02	0.5		1/4	
			ピリダリル	0.18	1		1/4	
			フェンバレーレート	0.01	1		1/4	
にら	1/2	クロチアニジン	0.020	15	1/2	国内産		
			クロチアニジン	0.007~0.015	0.7	2/4		
			シベルメトリン	0.04	5	1/4		
			アセフェート	0.03	0.5	1/4		
ねぎ	2/4	イミダクロプリド	0.01	0.5	1/4	国内産		
			クロラントラニプロール	0.03	20		1/4	
			クロロタロニル	0.04~0.3	2		2/4	
			フェンバレーレート	0.026	3		1/4	
はくさい	2/4	フルフェノクスロン	0.02	0.5	1/4	国内産		
			ピラクロストロビン	0.02	3		1/4	
			ベルメトリン	0.01	5.0		1/4	
			ボスカリド	0.13	40		1/4	
ばれいしょ	1/4	メタミドホス	0.04	2	1/4	国内産		
			メタミドホス	0.03	0.2		1/4	
			メタミドホス	0.03	0.2		1/4	
			メタミドホス	0.03	0.2		1/4	
ほうれんそう	2/4	シベルメトリン	0.03	2	1/4	国内産		
			フルフェノクスロン	0.34	10		1/4	
			イプロジオン	0.66	5.0		1/4	
			クロルフェナビル	0.13	1		1/4	
ミニトマト	2/4	アゾキシストロビン	0.05	30	1/4	国内産		
			クロチアニジン	0.012	20		1/4	
			クロルフェナビル	0.26	10		1/4	
			トルフェンピラド	0.04	10		1/4	
レタス	3/4	フェンバレーレート	1	2	1/4	国内産		
			プロシミドン	0.07	5		1/4	
			その他の野菜	0/36				
			小計	23/86				

分類	農産物名	検出頻度 (検体数)	農薬名	検出値 (ppm)	残留基準値 (ppm)	検出数 / 検査数	生産地	
果実類	いちご	1/1	アセタミプリド	0.02	3	1/2	国内産	
			アクリナトリン	0.02	2	1/3		
			アセタミプリド	0.11~0.2	1	3/3		
	いちじく	3/3	アゾキシストロビン	0.02~0.16	3	3/3	国内産	
				イプロジオン	0.21	5.0		1/3
				クロチアニジン	0.028	4		1/3
				クロルフェナビル	0.02	0.5		1/3
	オレンジ	1/2	シアゾファミド	0.02	1	1/3	アメリカ産	
				チアマトキサム	0.02	2		1/3
				フェンピロキシメート	0.02~0.03	0.5		3/3
	かき	3/4	アゾキシストロビン	0.02	10	1/2	アメリカ産	
				クロルピリホス	0.15	1		1/2
きゅういフルーツ	1/1	フルアジナム	0.02	0.5	1/1	国内産		
			メチダチオン	0.04	0.2		1/1	
			イマザリル	0.96	5		1/3	
			キャプタン	0.05	5		1/3	
グレープフルーツ	2/3	クロルピリホス	0.03	1	1/3	アメリカ産		
			ピラクロストロビン	0.01	2		1/3	
			ピリプロキシフェン	0.02	0.5		1/3	
すいか	2/4	フルフェノクスロン	0.02	3	1/4	国内産		
			プロシミドン	0.03	0.2		1/4	
バナナ	3/4	イプロジオン	0.10	10	1/4	フィリピン産		
			クロルピリホス	0.01~0.11	3		3/4	
			ビフェントリン	0.01	0.1		1/4	
			プロパルギット	0.02	3		1/4	
ぶどう	2/3	アゾキシストロビン	0.11	10	1/3	国内産		
			クロチアニジン	0.104	5		1/3	
			ジノテフラン	0.19	15		1/3	
			フェンピロキシメート	0.04	2.0		1/3	
温州みかん	2/3	ベルメトリン	0.05	5	1/3	国内産		
			メバニピリム	0.07	15		1/3	
			ジノテフラン	0.04~0.06	2		2/3	
			イミダクロプリド	0.02	0.4		1/4	
メロン	3/4	エトフェンプロックス	0.01	2	1/4	国内産		
			クロチアニジン	0.031	0.3		1/4	
			チアクロプリド	0.02	1		1/4	
			プロシミドン	0.06	3		1/4	
もも	1/2	メタミドホス	0.03	0.7	1/4	国内産		
			アセタミプリド	0.02	2		1/3	
			アセタミプリド	0.01~0.02	2		3/4	
			クロルピリホス	0.02	1		1/4	
りんご	4/4	クレソキシムメチル	0.01	1	1/4	国内産		
			クレソキシムメチル	0.04~0.10	5		3/4	
			クロチアニジン	0.012	1		1/4	
			シベルメトリン	0.02	2		1/4	
日本なし	4/4	ボスカリド	0.01	3	1/4	国内産		
			その他の果実	0/2				
小計	32/44							
合計	62/140							

〔資料〕

フィルターパック法による乾性沈着調査について(その4)

—平成17年度～26年度の乾性沈着成分濃度—

石川県保健環境センター 環境科学部 宮田 朋子・牧野 雅英・野口 邦雅
橋場 久雄

〔和文要旨〕

石川県保健環境センター(金沢市太陽が丘)の庁舎屋上において、フィルターパック法を用いて、平成17年度から26年度にかけて、乾性沈着について調査した結果を報告する。大気中の乾性沈着成分(ガス状及び粒子状成分)濃度は、一部の年度で、天候や黄砂飛来の影響があったものの、既報と同様に、粒子状の SO_4^{2-} は4月から8月に高く、9月から2月に低い傾向が見られるなどの季節変動がみられた。また、乾性沈着成分の高濃度現象は、全て3月から6月に出現し、煙霧や黄砂の観測日を含んでいたことから、県内における高濃度現象は、煙霧や黄砂の影響を受けているものと推察された。さらに、経年変化については、平成17年度から26年度にかけて、ガス状の SO_2 及び HNO_3 において、減少傾向がみられた。また、全硫黄、全硝酸、全塩化物及び全アンモニアは、いずれも、平成17年度から22年度に減少傾向であったが、その後、平成24年度にかけて増加傾向を示し、平成25年度から再び減少に転じていた。全国中央値と比較すると、全硫黄が全国中央値とほぼ同じ濃度であったが、その他については、概ね低い傾向であった。

キーワード：酸性雨、乾性沈着、フィルターパック法

1 はじめに

全国環境研協議会(以下、全環研という。)では、平成3年度から第1次酸性雨全国調査として、降水成分の調査を始め、さらに、平成11年度の第3次調査からは、湿性沈着に加え、乾性沈着を把握するため、フィルターパック法(以下、FP法という。)による調査を実施している。本県においても、これらの調査に参加しており、FP法による乾性沈着については、予備的な調査を踏まえて通年調査を実施し、その結果を既報^{1)~3)}にて報告した。ここでは、県内の乾性沈着の特性に関して、粒子状の SO_4^{2-} は4月から8月に高く、9月から2月に低い傾向が見られるなどの知見を得た。本報では、平成17年度から26年度にかけて実施したFP法による大気中の乾

性沈着成分(ガス状及び粒子状成分)濃度について報告する。

2 方法

2・1 調査地点及び調査期間

調査地点：石川県保健環境センター庁舎屋上(金沢市太陽が丘)

標高120m、地上高約14m

調査期間：平成17年3月28日～平成27年4月6日

2・2 調査方法

FP法は、全環研酸性雨全国調査実施要領¹⁾に準拠して行った。

採取方法、含浸ろ紙の調製、試料の前処理及び分析方法は既報³⁾と同様である。

Study of Dry Deposition by using a Filter Pack Method (Part IV). – Concentrations of Ionic Components from April, 2005 to March, 2015 – by MIYATA Tomoko, MAKINO Masahide, NOGUCHI Kunimasa and HASHIBA Hisao (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Acid deposition, Dry deposition, Filter pack method

以下に、使用したろ紙と測定対象成分を示す。

- 1 段目 (F0) : ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) ろ紙 (孔径 $0.8\mu\text{m}$, $47\text{mm}\phi$, ADVANTEC 社製 T080A047A)。
粒子状成分 (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) を採取。
- 2 段目 (F1) : ポリアミドろ紙 (孔径 $0.45\mu\text{m}$, $47\text{mm}\phi$, PALL 社製 ULTIPOR N66)。
ガス状成分 (HNO_3 , HCl , SO_2 , NH_3) の一部を採取。
- 3 段目 (F2) : セルロースろ紙 ($47\text{mm}\phi$, ADVANTEC 社製 No.51A) 6% K_2CO_3 + 2% グリセリン含浸。
F1 で採取されなかったガス状成分 (HCl , SO_2) を採取。
- 4 段目 (F3) : セルロースろ紙 ($47\text{mm}\phi$, ADVANTEC 社製 No.51A) 5% H_3PO_4 + 2% グリセリン含浸。
F1 で採取されなかったガス状成分 (NH_3) を採取。

なお、乾性沈着については、全環研による調査⁵⁾⁻¹³⁾や既報^{2),3)}において、インファレンシャル法による乾性沈着量の推計を行っているが、本報では大気中のガス状及び粒子状成分の濃度についてのみ解析を実施した。

3 結果及び考察

ガス状成分濃度の調査結果を表1-1、表1-2及び図1に、粒子状成分濃度の調査結果を表2-1、表2-2及び図1に示す。また、ガス状成分及び粒子状成分濃度の季節変動を図2に示す。なお、試料採取周期は、原則2週間単位であり、表1-1、表1-2、表2-1及び表2-2は、月平均濃度を示している。

FP法によるガス状成分には (g) を、粒子状成分には (p) を付した。なお、「nss-」は「非海塩性 (nss: non sea salt)」を表し、海塩由来のイオンを除いた濃度であることを示す。また、各季節の区分は、3~5月を春、6~8月を夏、9~11月を秋、12~2月を冬とした。

3・1 ガス状成分濃度の季節変動

図1 (a) に示すように、ガス状成分の総計中に占める割合は、 SO_2 (g) 及び NH_3 (g) が高かった。ガス状

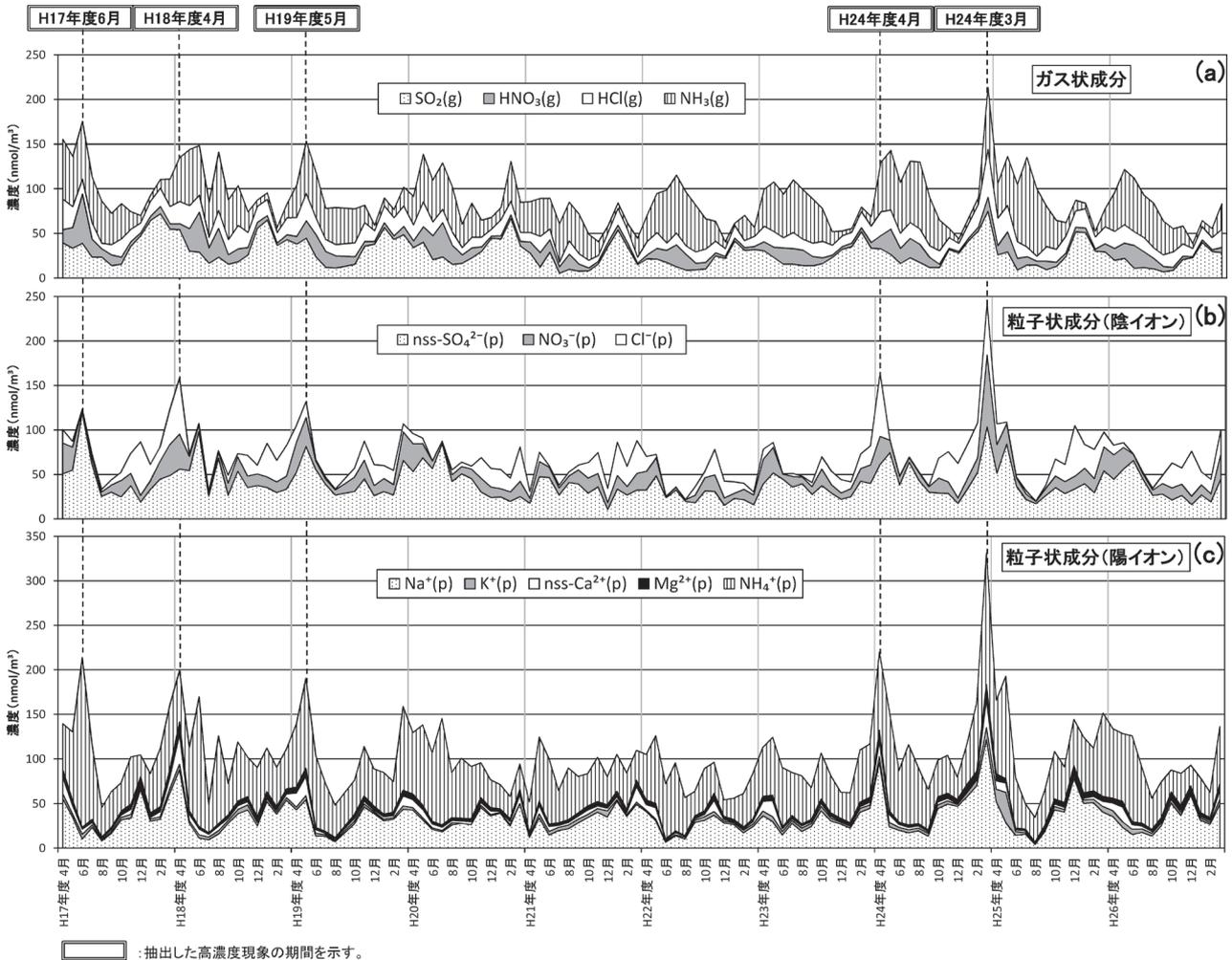


図1 ガス状及び粒子状成分の濃度変動

表 1-1 ガス状成分濃度

(単位: nmol/m³)

	開始日	終了日	平均気温 (°C)	HNO ₃ (g)	SO ₂ (g)	HCl (g)	NH ₃ (g)
平成 17 年度 4 月	03/28	04/25	12.2	14.9	39.4	34.2	67.0
5 月	04/25	05/30	16.7	23.4	33.2	23.6	56.0
6 月	05/30	06/27	22.4	55.6	38.8	16.2	64.8
7 月	06/27	08/01 ^{注1)}	25.4	20.4	23.4	18.3	51.6
8 月	08/01	08/29	27.8	9.5	23.4	6.2	47.2
9 月	08/29	10/03	24.3	11.7	14.2	11.6	35.0
10 月	10/03	10/31 ^{注2)}	17.7	7.8	15.7	20.5	39.5
11 月	10/31	11/28	11.8	5.0	35.8	14.1	19.3
12 月	11/28	12/26	4.5	3.0	47.8	11.2	8.1
1 月	12/26	01/30	2.3	4.4	64.8	17.0	6.2
2 月	01/30	02/27	4.2	8.0	72.0	20.9	9.6
3 月	02/27	03/27	6.4	5.9	54.7	19.5	30.9
平成 18 年度 4 月	03/27	05/01	10.8	6.5	54.4	24.7	49.3
5 月	05/01	05/29	17.3	25.0	30.2	25.9	62.8
6 月	05/29	07/03	21.2	44.7	29.0	19.0	55.8
7 月	07/03	07/31	24.3	17.3	16.6	11.8	39.1
8 月	07/31	09/04	27.9	32.0	23.5	20.3	65.2
9 月	09/04	10/02	21.6	10.7	15.6	16.8	44.7
10 月	10/02	10/30	18.2	14.5	18.4	26.1	44.7
11 月	10/30	11/27	12.9	8.3	26.1	16.6	23.3
12 月	11/27	12/25	8.0	6.6	56.1	17.8	7.1
1 月	12/25	01/29	5.1	4.9	65.2	18.2	7.3
2 月	01/29	02/26	6.1	2.8	36.6	11.7	5.6
3 月	02/26	03/26	6.5	5.7	42.9	18.9	15.3
平成 19 年度 4 月	03/26	05/01	12.0	8.6	38.2	21.1	35.9
5 月	05/01	05/28	17.2	19.6	44.6	30.6	58.6
6 月	05/28	07/02	21.0	25.0	23.5	19.0	50.7
7 月	07/02	07/30	23.4	17.5	12.1	13.5	35.1
8 月	07/30	09/03	27.6	13.7	11.3	12.5	41.6
9 月	09/03	10/01	24.6	(欠 測)			
10 月	10/01	10/29	17.7	8.3	15.6	15.8	37.8
11 月	10/29	12/03	11.5	5.4	35.8	20.9	19.6
12 月	12/03	01/07	7.0	2.7	38.1	12.2	6.2
1 月	01/07	02/04	3.3	5.5	56.5	18.9	8.8
2 月	02/04	03/03	2.8	4.0	43.3	20.4	9.1
3 月	03/03	03/31	8.4	9.4	48.4	23.1	21.0
平成 20 年度 4 月	03/31	04/28	12.4	7.7	34.0	17.8	32.1
5 月	04/28	05/26	17.2	17.5	40.2	27.8	53.3
6 月	05/26	07/07	21.1	26.7	20.7	15.8	46.4
7 月	07/07	08/04	27.4	38.4	23.7	14.9	51.9
8 月	08/04	09/01	26.4	21.2	15.4	14.9	50.6
9 月	09/01	09/29	23.1	9.2	16.7	8.5	25.9
10 月	09/29	10/27	18.5	11.1	22.6	11.9	38.4
11 月	10/27	11/25	12.0	5.0	30.0	11.0	19.0
12 月	11/25	01/05	7.4	2.4	44.7	7.7	13.2
1 月	01/05	02/02	4.1	3.4	44.0	18.4	13.6
2 月	02/02	03/02	5.5	4.1	66.6	15.6	44.5
3 月	03/02	03/30	7.2	5.3	35.8	10.3	33.6
平成 21 年度 4 月	03/30	04/27	12.1	12.7	27.7	10.6	34.8
5 月	04/27	05/25	16.7	16.2	12.3	18.2	42.5
6 月	05/25	07/06	21.3	13.9	29.1	12.0	34.4
7 月	07/06	08/03	25.3	7.2	5.6	5.1	43.1
8 月	08/03	08/31	25.7	16.9	9.9	14.9	43.3
9 月	08/31	09/28	22.2	7.9	7.8	11.5	44.3
10 月	09/28	10/26	17.8	3.2	8.2	8.6	29.0
11 月	10/26	11/24	13.2	3.0	16.0	6.2	15.4
12 月	11/24	01/04	7.1	4.3	35.9	11.1	7.6
1 月	01/04	02/01	4.6	5.4	53.8	18.9	6.0
2 月	02/01	03/01	4.9	4.6	34.4	14.7	7.4
3 月	03/01	03/29	6.9	1.4	15.2	6.8	21.2

注 1) 07/11 ~ 07/25 の期間は欠測である。
 注 2) 10/17 ~ 10/31 の期間は欠測である。

表 1-2 ガス状成分濃度

(単位: nmol/m³)

	開始日	終了日	平均気温 (°C)	HNO ₃ (g)	SO ₂ (g)	HCl (g)	NH ₃ (g)
平成 22 年度 4 月	03/29	04/26 ^{注3)}	9.8	4.5	21.6	15.1	29.2
5 月	04/26	06/07	16.4	12.2	21.2	17.7	43.7
6 月	06/07	07/05	22.9	13.8	17.3	8.2	59.4
7 月	07/05	08/02	26.9	24.5	12.5	13.4	64.9
8 月	08/02	08/30	29.3	17.6	8.8	9.8	59.9
9 月	08/30	09/27	25.3	7.2	9.4	12.7	52.2
10 月	09/27	10/25	19.6	7.3	10.4	14.8	34.0
11 月	10/25	12/06	11.6	3.4	24.9	13.2	22.1
12 月	12/06	01/04	5.7	2.2	22.0	8.9	7.6
1 月	01/04	01/31	1.4	3.1	41.5	14.5	2.5
2 月	01/31	02/28	4.3	3.2	31.0	7.8	28.3
3 月	02/28	03/28 ^{注4)}	5.0	3.4	32.0	11.4	9.8
平成 23 年度 4 月	03/28	04/25	10.5	10.2	30.5	17.3	41.7
5 月	04/25	06/06	17.2	11.6	23.1	17.5	55.5
6 月	06/06	07/04	23.8	18.2	15.5	11.4	48.8
7 月	07/04	08/01	27.3	17.4	15.6	18.1	58.9
8 月	08/01	08/29	27.5	17.4	14.0	12.1	55.4
9 月	08/29	09/26	24.5	10.4	13.9	14.8	49.7
10 月	09/26	11/07	18.0	6.2	16.4	18.5	36.7
11 月	11/07	12/05	11.5	2.5	23.3	11.1	15.1
12 月	12/05	01/04	4.7	2.8	32.2	12.2	5.6
1 月	01/04	01/30	2.8	3.8	35.3	12.3	4.3
2 月	01/30	02/27	2.4	4.3	52.0	18.3	5.1
3 月	02/27	03/26	5.8	6.2	33.6	18.6	10.3
平成 24 年度 4 月	03/26	05/07	13.2	14.9	32.8	26.6	55.7
5 月	05/07	06/04	17.5	28.3	26.5	21.5	66.9
6 月	06/04	07/02	21.6	16.8	16.4	17.4	56.7
7 月	07/02	07/30	26.8	21.8	22.6	17.9	68.7
8 月	07/30	08/27	29.0	20.3	17.5	17.2	75.0
9 月	08/27	09/24	26.5	11.4	11.9	12.7	54.3
10 月	09/24	11/05	18.0	3.8	11.7	15.0	34.5
11 月	11/05	12/03 ^{注5)}	9.8	1.7	31.7	12.0	10.1
12 月	12/03	12/28	4.6	2.0	27.9	8.9	5.1
1 月	12/28	01/28	3.3	2.8	42.2	16.2	6.2
2 月	01/28	02/25	2.8	4.4	53.0	25.4	7.5
3 月	02/25	03/25	7.7	15.7	74.8	53.6	69.5
平成 25 年度 4 月	03/25	05/07	11.0	10.3	26.1	30.7	39.0
5 月	05/07	06/03 ^{注6)}	18.7	22.6	29.3	29.6	54.8
6 月	06/03	07/01 ^{注7)}	23.0	13.0	9.1	18.6	64.3
7 月	07/01	07/29	27.3	9.2	14.7	11.0	100.4
8 月	07/29	08/26	28.2	4.4	14.6	5.4	75.8
9 月	08/26	10/07	23.5	9.6	9.3	16.5	44.9
10 月	10/07	11/05	17.7	4.6	13.2	14.6	32.3
11 月	11/05	12/02	10.1	4.1	24.4	19.1	14.6
12 月	12/02	12/27	6.6	5.3	51.8	18.2	12.0
1 月	12/27	01/27	3.5	5.0	51.1	21.8	6.0
2 月	01/27	02/24	3.2	2.1	30.2	13.9	6.4
3 月	02/24	04/07	7.8	9.0	29.3	19.4	20.0
平成 26 年度 4 月	04/07	05/07	13.5	13.2	19.8	19.3	43.5
5 月	05/07	06/02	19.1	17.1	22.1	20.8	61.7
6 月	06/02	06/30	22.6	25.5	11.1	15.5	59.7
7 月	06/30	07/28	25.8	17.7	11.9	15.9	47.2
8 月	07/28	08/25	27.2	11.8	10.3	12.1	49.8
9 月	08/25	10/06	22.4	6.0	7.0	13.1	37.9
10 月	10/06	11/04	16.4	3.3	8.7	17.3	25.9
11 月	11/04	12/01	12.0	3.4	21.0	14.1	19.8
12 月	12/01	12/26	4.6	1.0	23.0	9.1	5.5
1 月	12/26	01/26	4.2	2.7	40.0	14.8	6.9
2 月	01/26	02/23	4.4	2.2	29.7	13.6	10.2
3 月	02/23	04/06	8.3	5.7	28.6	20.4	28.7

注 3) 04/12 ~ 04/26 の期間は欠測である。
 注 4) 03/14 ~ 03/28 の期間は欠測である。
 注 5) 11/05 ~ 11/19 の期間は欠測である。
 注 6) 05/20 ~ 06/03 の期間は欠測である。
 注 7) 06/03 ~ 06/17 の期間は欠測である。

表 2-1 粒子状成分濃度

(単位: nmol/m³)

	開始日	終了日	SO ₄ ²⁻ (p)	nss-SO ₄ ²⁻ (p)	NO ₃ ⁻ (p)	Cl ⁻ (p)	Na ⁺ (p)	K ⁺ (p)	Ca ²⁺ (p)	nss-Ca ²⁺ (p)	Mg ²⁺ (p)	NH ₄ ⁺ (p)	
平成17年度	4月	03/28	04/25	54.1	50.8	34.4	15.3	55.3	5.5	20.2	18.9	8.6	51.4
	5月	04/25	05/30	56.9	54.8	26.0	6.6	35.2	3.6	10.5	9.7	5.3	76.8
	6月	05/30	06/27	120.5	119.9	3.5	0.0	10.4	5.4	6.1	5.8	2.0	190.5
	7月	06/27	08/01 ^{注1)}	63.6	62.2	7.5	3.8	23.4	2.7	3.2	2.7	3.7	83.4
	8月	08/01	08/29	25.7	25.2	5.2	2.8	8.3	1.2	2.1	1.9	1.4	32.8
	9月	08/29	10/03	31.1	30.1	7.8	6.1	16.7	1.9	2.9	2.5	2.4	40.1
	10月	10/03	10/31 ^{注2)}	26.7	24.8	18.3	9.5	31.6	2.9	3.4	2.7	4.4	31.8
	11月	10/31	11/28	39.2	37.2	14.1	22.5	33.7	4.4	6.5	5.8	5.4	53.1
	12月	11/28	12/26	23.0	19.0	7.5	60.3	66.5	2.6	3.7	2.3	8.7	24.7
	1月	12/26	01/30	35.0	33.2	9.7	18.4	30.1	2.6	2.8	2.1	4.7	44.2
	2月	01/30	02/27	46.4	44.5	19.9	16.2	32.5	2.7	6.6	5.9	5.2	65.1
	3月	02/27	03/27	52.4	48.7	34.9	39.0	61.0	5.2	14.2	12.9	8.9	72.3
平成18年度	4月	03/27	05/01	61.3	56.0	39.5	63.3	87.7	6.4	36.0	34.1	13.6	57.7
	5月	05/01	05/29	55.9	54.2	16.4	2.1	27.8	2.9	7.6	7.0	4.3	71.0
	6月	05/29	07/03	98.6	98.0	8.2	1.1	11.4	3.5	7.0	6.7	2.4	145.9
	7月	07/03	07/31	26.2	25.7	4.7	0.8	9.4	3.0	3.5	3.3	1.6	32.0
	8月	07/31	09/04	69.2	68.2	7.2	1.5	15.9	3.7	5.5	5.2	2.9	98.2
	9月	09/04	10/02	28.2	26.5	13.8	9.0	28.0	3.2	3.2	2.6	3.6	35.0
	10月	10/02	10/30	55.9	53.6	16.1	3.6	38.4	5.0	5.1	4.3	5.1	66.3
	11月	10/30	11/27	37.7	35.2	13.0	23.4	42.9	5.4	4.8	3.9	5.5	44.4
	12月	11/27	12/25	38.9	37.4	13.0	9.9	24.7	4.1	3.4	2.9	3.6	55.1
	1月	12/25	01/29	38.2	35.1	12.0	37.9	52.1	3.7	3.1	1.9	5.7	48.8
	2月	01/29	02/26	32.0	29.7	11.9	24.4	37.9	2.6	3.2	2.4	3.6	44.3
	3月	02/26	03/26	36.6	33.3	14.7	34.8	53.7	3.0	5.4	4.2	5.7	44.6
平成19年度	4月	03/26	05/01	54.6	52.0	33.4	19.1	43.1	3.1	16.5	15.6	6.6	70.8
	5月	05/01	05/28	84.7	81.5	32.4	18.2	54.2	4.8	22.9	21.7	9.1	100.8
	6月	05/28	07/02	56.7	55.9	9.5	1.6	13.7	3.1	4.3	4.0	2.5	81.2
	7月	07/02	07/30	39.7	38.9	5.9	2.7	13.4	1.8	1.7	1.4	2.0	54.3
	8月	07/30	09/03	27.2	26.8	5.8	1.2	7.4	1.5	1.8	1.7	1.3	36.5
	9月	09/03	10/01						(欠 測)				
	10月	10/01	10/29	32.6	31.0	16.2	10.0	27.5	3.1	4.0	3.4	4.3	38.3
	11月	10/29	12/03	48.0	45.2	20.8	21.5	46.2	3.4	4.3	3.2	5.8	55.5
	12月	12/03	01/07	28.3	26.0	11.5	23.5	38.9	2.1	2.5	1.7	4.7	41.5
	1月	01/07	02/04	32.5	30.7	14.6	14.9	30.6	1.9	3.5	2.8	2.9	46.6
	2月	02/04	03/03	28.7	26.7	11.7	16.2	32.4	1.7	3.1	2.4	3.9	34.4
	3月	03/03	03/31	68.3	65.7	31.9	9.2	43.5	4.0	12.0	11.0	6.3	94.5
平成20年度	4月	03/31	04/28	55.8	53.3	31.1	11.6	42.9	2.4	10.2	9.2	6.4	68.8
	5月	04/28	05/26	70.6	68.7	16.0	6.1	32.0	2.3	9.9	9.2	4.8	90.2
	6月	05/26	07/07	57.8	56.5	8.6	0.1	20.9	2.0	4.8	4.3	2.9	77.2
	7月	07/07	08/04	85.5	84.4	2.9	0.1	18.3	1.5	4.1	3.7	2.5	119.4
	8月	08/04	09/01	43.6	42.0	7.7	5.7	26.0	2.6	3.0	2.5	3.1	50.8
	9月	09/01	09/29	52.5	50.8	8.0	5.2	27.9	0.0	3.2	2.6	3.3	67.0
	10月	09/29	10/27	47.0	45.4	10.6	3.3	26.4	0.0	3.7	3.1	3.5	58.7
	11月	10/27	11/25	33.0	30.2	15.4	23.3	45.7	2.4	4.3	3.3	5.4	39.0
	12月	11/25	01/05	26.1	24.0	11.6	21.2	36.2	1.6	4.7	3.9	4.0	31.1
	1月	01/05	02/02	27.2	24.8	9.1	21.8	39.3	0.7	1.9	1.1	3.0	27.1
	2月	02/02	03/02	21.3	19.8	10.6	15.4	24.8	1.6	4.0	3.5	3.4	24.6
	3月	03/02	03/30	28.0	25.0	17.4	38.6	49.9	0.3	10.5	9.4	6.9	28.1
平成21年度	4月	03/30	04/27	18.3	17.6	5.7	7.6	12.2	1.6	2.6	2.3	1.7	33.8
	5月	04/27	05/25	49.5	47.5	16.9	10.4	33.9	4.6	10.1	9.4	5.0	71.8
	6月	05/25	07/06	47.5	46.6	11.5	1.4	14.7	4.1	6.0	5.6	2.8	73.2
	7月	07/06	08/03	28.0	26.8	8.1	3.2	19.8	3.5	2.6	2.2	3.0	36.1
	8月	08/03	08/31	42.2	40.9	7.2	4.6	21.7	4.2	3.4	2.9	3.2	57.9
	9月	08/31	09/28	41.1	39.3	15.7	5.5	28.4	4.0	4.1	3.5	3.6	41.1
	10月	09/28	10/26	30.8	28.8	17.1	17.4	34.3	3.4	5.9	5.1	4.5	36.4
	11月	10/26	11/24	38.3	35.9	15.1	23.6	40.4	3.9	4.1	3.2	4.8	49.5
	12月	11/24	01/04	12.8	10.7	7.6	16.1	34.9	7.0	3.7	2.9	3.9	31.3
	1月	01/04	02/01	36.4	33.3	15.4	37.5	52.6	1.9	4.6	3.5	5.8	41.3
	2月	02/01	03/01	29.1	26.9	9.6	22.5	35.8	1.7	3.0	2.2	3.8	40.9
	3月	03/01	03/29	35.3	32.4	18.7	37.0	49.1	2.6	18.6	17.5	7.1	33.4

注1) 07/11～07/25の期間は欠測である。

注2) 10/17～10/31の期間は欠測である。

表 2-2 粒子状成分濃度

(単位: nmol/m³)

	開始日	終了日	SO ₄ ²⁻ (p)	nss-SO ₄ ²⁻ (p)	NO ₃ ⁻ (p)	Cl ⁻ (p)	Na ⁺ (p)	K ⁺ (p)	Ca ²⁺ (p)	nss-Ca ²⁺ (p)	Mg ²⁺ (p)	NH ₄ ⁺ (p)	
平成 22 年度	4 月	03/29	04/26 ^{注3)}	35.2	32.7	20.8	16.7	41.1	1.4	7.2	6.3	5.2	51.2
	5 月	04/26	06/07	50.2	48.3	20.5	3.8	30.6	1.9	13.5	12.8	4.8	76.1
	6 月	06/07	07/05	24.2	23.8	1.6	0.1	6.6	1.5	1.7	1.6	0.8	61.8
	7 月	07/05	08/02	33.4	32.6	3.0	0.3	13.8	1.2	2.7	2.4	2.1	76.4
	8 月	08/02	08/30	20.3	19.7	1.9	0.1	10.1	2.0	1.4	1.2	0.9	42.6
	9 月	08/30	09/27	20.0	18.2	8.4	10.0	28.9	2.4	2.3	1.7	3.2	27.3
	10 月	09/27	10/25	33.5	31.6	14.7	7.4	31.1	4.1	3.5	2.8	3.8	47.7
	11 月	10/25	12/06	33.2	31.0	18.5	28.7	37.0	4.1	13.3	12.5	8.1	34.6
	12 月	12/06	01/04	17.0	15.3	8.2	19.1	28.2	1.9	2.7	2.1	3.4	18.6
	1 月	01/04	01/31	24.6	23.0	5.7	13.1	26.6	1.8	1.3	0.7	3.0	24.0
	2 月	01/31	02/28	22.5	21.5	11.7	6.8	17.1	3.1	2.0	1.6	2.0	37.5
	3 月	02/28	03/28 ^{注4)}	17.2	15.8	11.1	3.3	24.4	2.8	3.5	2.9	3.2	51.0
平成 23 年度	4 月	03/28	04/25	41.6	39.4	27.7	11.2	36.4	5.1	11.7	10.9	5.6	55.3
	5 月	04/25	06/06	53.4	51.6	28.8	5.5	30.0	5.1	18.6	18.0	6.5	64.8
	6 月	06/06	07/04	45.4	44.5	5.8	0.4	14.8	4.0	3.3	3.0	1.9	66.8
	7 月	07/04	08/01	37.3	35.7	11.9	3.5	27.9	2.9	2.9	2.3	3.5	48.4
	8 月	08/01	08/29	40.6	39.5	7.7	0.8	18.7	3.7	3.1	2.6	2.2	53.8
	9 月	08/29	09/26	29.0	27.5	8.8	4.6	24.2	3.4	2.5	2.0	2.6	35.8
	10 月	09/26	11/07	40.0	37.5	18.5	13.9	41.9	5.0	4.3	3.4	5.0	51.5
	11 月	11/07	12/05	30.7	28.9	9.4	15.2	30.5	3.2	2.8	2.2	3.5	41.8
	12 月	12/05	01/04	23.5	21.9	7.1	15.0	27.2	2.0	1.5	0.9	3.4	29.3
	1 月	01/04	01/30	26.5	25.1	8.8	7.6	22.5	2.2	1.7	1.2	2.5	33.7
	2 月	01/30	02/27	44.6	42.2	14.4	16.7	40.4	4.1	3.0	2.1	5.1	58.5
	3 月	02/27	03/26	42.4	39.7	20.8	22.0	44.6	3.7	4.5	3.5	5.3	59.8
平成 24 年度	4 月	03/26	05/07	67.1	61.3	31.3	71.4	96.1	6.7	19.3	17.2	12.6	87.4
	5 月	05/07	06/04	76.2	74.7	13.9	0.8	24.0	4.8	9.5	9.0	4.2	112.7
	6 月	06/04	07/02	39.5	38.3	9.4	0.8	19.9	3.4	3.7	3.3	2.5	58.2
	7 月	07/02	07/30	64.8	63.7	5.3	0.5	17.1	3.5	3.1	2.7	2.7	90.1
	8 月	07/30	08/27	44.2	43.0	9.3	0.4	19.5	3.0	3.0	2.6	2.6	62.9
	9 月	08/27	09/24	30.8	30.0	6.3	0.8	13.4	3.2	2.2	1.9	2.0	45.5
	10 月	09/24	11/05	31.8	29.1	16.7	22.5	44.3	4.1	4.3	3.3	5.7	41.3
	11 月	11/05	12/03 ^{注5)}	31.5	28.5	13.0	34.0	49.4	3.5	4.3	3.2	5.4	42.6
	12 月	12/03	12/28	20.2	17.4	6.1	39.0	46.8	2.3	1.8	0.8	4.8	25.1
	1 月	12/28	01/28	37.7	34.2	11.8	38.2	58.1	4.5	3.7	2.4	6.6	46.0
	2 月	01/28	02/25	56.6	52.3	16.3	39.2	70.2	6.4	3.6	2.1	7.5	76.7
	3 月	02/25	03/25	111.0	103.6	80.7	59.0	121.8	13.6	33.8	31.1	17.2	147.6
平成 25 年度	4 月	03/25	05/07	54.7	51.5	31.9	23.4	52.1	14.1	10.6	9.4	7.7	82.4
	5 月	05/07	06/03 ^{注6)}	86.0	84.3	22.5	2.2	28.6	33.9	11.2	10.6	5.0	114.8
	6 月	06/03	07/01 ^{注7)}	37.6	36.7	9.2	1.0	14.3	4.2	2.2	1.9	2.0	56.4
	7 月	07/01	07/29	22.6	21.7	6.4	3.7	15.8	1.6	2.5	2.2	2.0	28.4
	8 月	07/29	08/26	17.5	17.2	2.6	0.2	4.3	1.1	1.0	0.9	0.5	27.6
	9 月	08/26	10/07	27.4	26.3	7.9	3.2	18.7	2.0	2.3	1.8	2.7	39.5
	10 月	10/07	11/05	37.7	35.1	13.0	19.0	42.7	3.8	4.2	3.2	5.6	53.3
	11 月	11/05	12/02	30.7	28.3	13.5	19.4	40.5	2.7	3.6	2.7	5.2	40.1
	12 月	12/02	12/27	38.4	33.7	14.1	57.1	78.2	4.0	2.8	1.1	9.4	51.9
	1 月	12/27	01/27	42.4	39.4	17.6	26.7	50.1	3.8	3.1	2.0	6.2	62.3
	2 月	01/27	02/24	32.4	29.3	15.8	33.1	50.8	4.1	4.2	3.1	6.4	48.0
	3 月	02/24	04/07	56.4	53.9	27.0	16.9	40.2	6.3	6.9	6.0	5.4	93.7
平成 26 年度	4 月	04/07	05/07	46.6	44.5	27.5	10.9	35.4	6.6	9.4	8.6	5.3	78.3
	5 月	05/07	06/02	57.8	56.4	24.1	5.3	23.2	6.3	17.0	16.5	6.4	76.2
	6 月	06/02	06/30	66.5	65.6	7.3	0.2	15.4	5.9	5.3	5.0	3.2	96.5
	7 月	06/30	07/28	45.9	44.8	5.9	1.8	17.6	4.0	3.7	3.3	3.2	62.4
	8 月	07/28	08/25	27.2	26.4	6.1	2.0	13.6	3.0	2.7	2.4	2.0	34.9
	9 月	08/25	10/06	29.4	27.9	11.9	9.0	25.4	3.4	2.6	2.0	3.4	40.3
	10 月	10/06	11/04	24.3	21.3	13.3	28.3	50.6	4.5	3.1	2.0	6.0	24.7
	11 月	11/04	12/01	28.6	26.4	12.6	18.2	36.6	3.7	3.3	2.5	4.8	36.4
	12 月	12/01	12/26	19.9	16.2	9.3	50.5	59.6	2.3	2.4	1.1	6.9	23.4
	1 月	12/26	01/26	28.9	27.0	11.3	14.8	31.3	2.8	2.6	1.9	4.0	39.4
	2 月	01/26	02/23	20.9	19.3	8.9	16.5	26.8	2.1	2.6	2.0	3.2	28.8
	3 月	02/23	04/06	47.4	44.5	27.8	27.4	48.8	5.6	11.8	10.7	7.3	63.9

注 3) 04/12 ~ 04/26 の期間は欠測である。

注 4) 03/14 ~ 03/28 の期間は欠測である。

注 5) 11/05 ~ 11/19 の期間は欠測である。

注 6) 05/20 ~ 06/03 の期間は欠測である。

注 7) 06/03 ~ 06/17 の期間は欠測である。

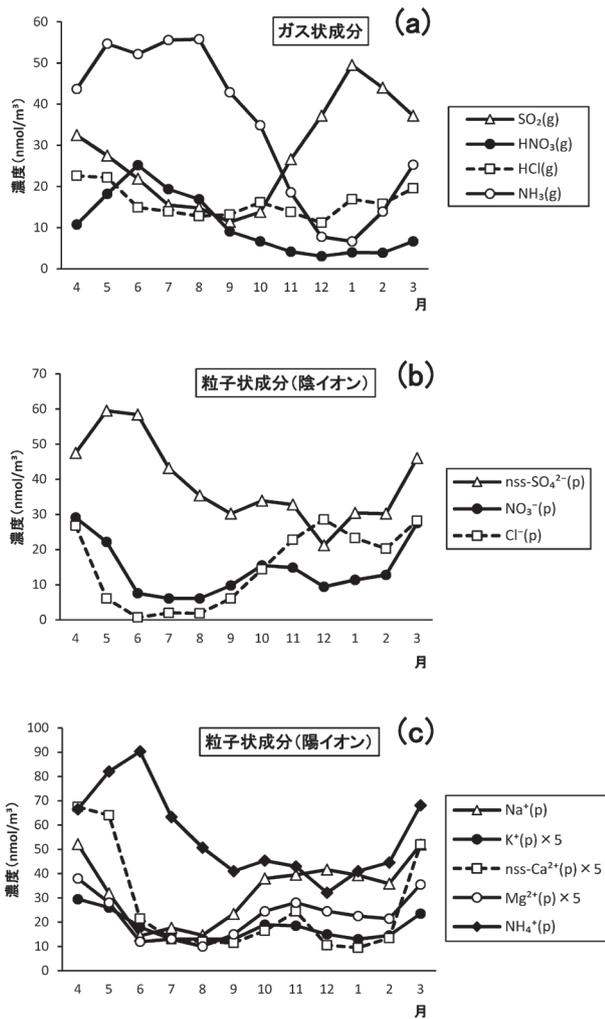


図2 ガス状及び粒子状成分濃度の季節変動
(平成17～26年度の平均)

成分濃度の季節変動は図2 (a) に示すように、SO₂ (g) は冬季に高い傾向がみられたが、冬季の暖房等の使用に伴う地域汚染の影響によるものと考えられた。HNO₃ (g) は、5月から6月に最も高い傾向がみられた。HCl (g) は、高濃度期が出現するものの、季節による顕著な濃度変動はみられなかった。NH₃ (g) は、春季から夏季に高く、冬季に低い傾向がみられた。

3・2 粒子状成分濃度の季節変動

図1 (b), (c) に示すように、粒子状成分の総計中に占める割合は、陰イオン成分では、nss-SO₄²⁻ (p)、陽イオン成分では、年間を通じてNa⁺ (p) 及びNH₄⁺ (p) が高かった。

粒子状成分濃度の季節変動を図2 (b), (c) に示した。まず、陰イオン成分では、nss-SO₄²⁻ (p) は、春季から夏季に高い傾向がみられたが、平成21年度と22年度では、その傾向が顕著ではなかった。平成21年度については、7月に、北日本の多雨、日本海側の日照不足、九州北部地方から東海地方にかけての梅雨明けの遅れ等がみられ¹⁴⁾、金沢でも降水量が多く、日照時間も少ない天

候であった¹⁵⁾。このような天候の影響により、光化学反応の抑制や降雨による洗浄除去を受け、全国でも7月のnss-SO₄²⁻ (p) が低下傾向となっていた⁹⁾。また、平成22年度については、金沢では平成22年3月から4月にかけて、降水量が多く、日照時間も少なかったため¹⁶⁾、平成21年度と同様に天候の影響によるものと推測された。

NO₃⁻ (p) は、春季に高く、夏季に低い傾向がみられ、Cl⁻ (p) は、秋季から春季にかけて高い傾向がみられた。次に、陽イオン成分では、Na⁺ (p) は、秋季から春季にかけて高い傾向がみられた。既報^{2),3)}で述べたように、日本海側では、この時期に季節風によって日本海で発生した海塩粒子の影響を受けるため、Na⁺ (p) が高くなると考えられ、同じく海塩由来と考えられるCl⁻ (p) 及びMg²⁺ (p) も同様な季節変動を示していた。K⁺ (p) は、他の陽イオン成分と比べて、低濃度であり、季節による変動はみられなかった。nss-Ca²⁺ (p) は、春季及び平成22年度秋季に高い傾向がみられた。nss-Ca²⁺ (p) が高い時期は、黄砂の観測時期とよく一致しており、平成22年度秋季についても11月12日～14日に、金沢地方気象台で黄砂が観測されている¹⁷⁾ことから、黄砂中の主要成分であるCaCO₃によるものと考えられた¹⁸⁾。NH₄⁺ (p) は、春季から夏季に高い傾向がみられた。なお、全環研による調査⁵⁾⁻¹³⁾と同様に、本県においても、nss-SO₄²⁻ (p) とNH₄⁺ (p) の季節変動のパターンが類似していることから、(NH₄)₂SO₄やNH₄HSO₄の形で大気中に存在していたものと推察された。

ガス状成分及び粒子状成分のいずれも、一部の年度で、天候や黄砂飛来の影響がみられるものの、既報^{2),3)}と同様な季節変動がみられた。

3・3 ガス状成分濃度と粒子状成分濃度の総計

大気中では、ガスと粒子の間で、物理的または化学的解離平衡反応が生じているが、この平衡反応は、試料採取中にろ紙上でも生じている可能性がある¹³⁾。そこで、平衡関係にあると考えられるガスと粒子成分については、全環研による調査⁵⁾⁻¹³⁾と同様に、全硫黄 (SO₂ (g) + nss-SO₄²⁻ (p))、全硝酸 (HNO₃ (g) + NO₃⁻ (p))、全塩化物 (HCl (g) + Cl⁻ (p))、全アンモニア (NH₃ (g) + NH₄⁺ (p)) として、図3のとおり総計での評価も行った。また、それぞれの粒子化率及び平均気温を図3に示した。粒子化率は、(粒子状成分濃度)/(ガス状成分及び粒子状成分の総濃度)×100として算出した。

全硫黄は、夏季から秋季に低い傾向がみられたが、平成21年度と22年度は、3・2のとおり、nss-SO₄²⁻ (p) の低下により、季節変動が顕著ではなかった。粒子化率は夏季に高く、冬季に低くなる傾向があるが、これは地域的な発生源を由来とするSO₂ (g) の寄与が、冬季に

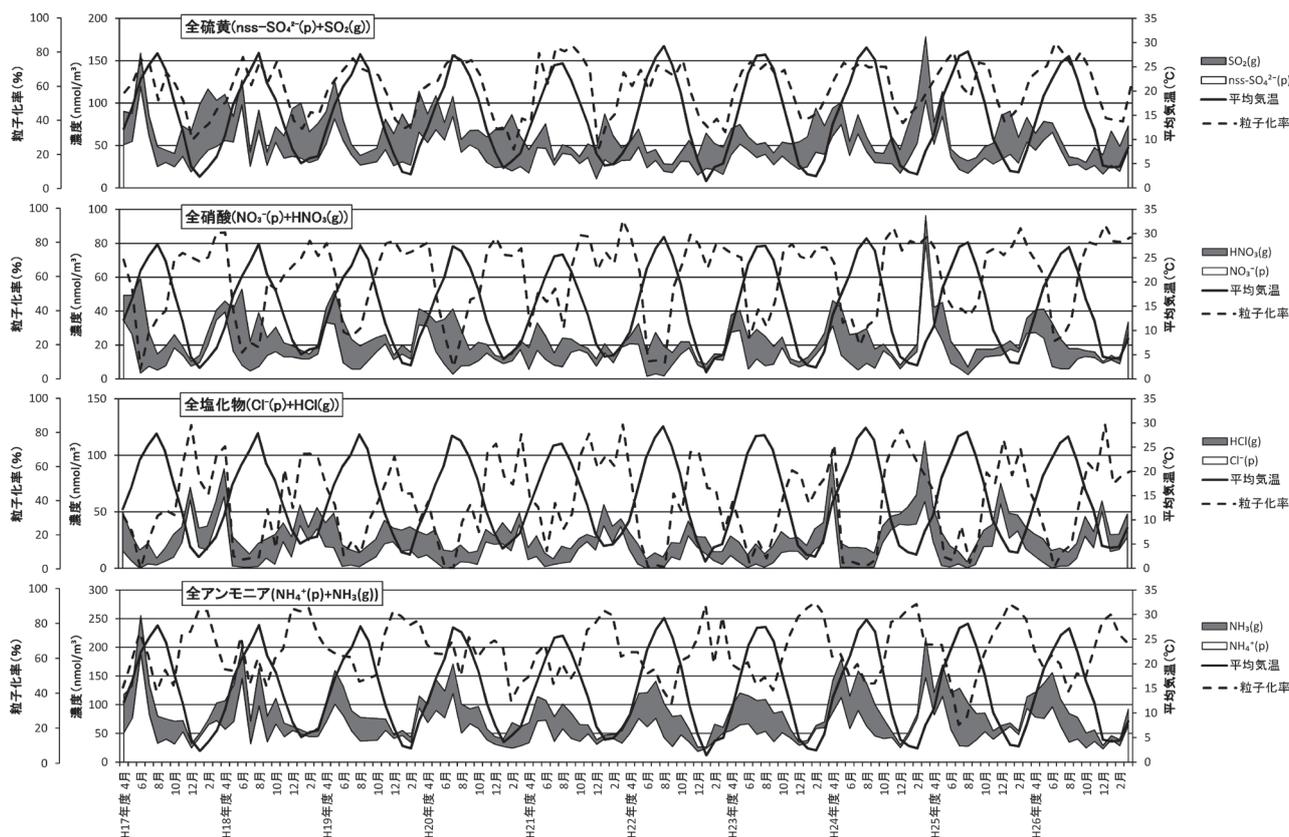


図3 全硫黄, 全硝酸, 全塩化物, 全アンモニア濃度及び各粒子化率の変動

大きくなることや、既報^{2),3)}で述べたとおり、低温では粒子化が進まないためと考えられた。

全硝酸は、春季に高い傾向がみられたが、平成21年度と22年度では、顕著な濃度の上昇がみられなかった。平成21年度と22年度は、3・2のとおり nss-SO₄²⁻(p)と同様に、天候の影響によるNO₃⁻(p)の低下に起因するものと推測された。粒子化率は、夏季に低く、冬季に高い傾向がみられた。既報^{2),3)}で述べたとおり、気温が高い時期には、NH₄NO₃等の揮発性粒子の解離が起りやすいため、粒子化率が低くなると考えられた。

全塩化物は、冬季に高い傾向であった。粒子化率は、冬季に高く、3・2のとおり、海塩由来のCl⁻(p)の影響によるものと考えられた。

全アンモニアは、春季から夏季にかけて高く、冬季に低い傾向がみられた。粒子化率は、全硝酸と同様に夏季に低く、前述のとおり、NH₄NO₃等の解離による影響や土壌から放出されるアンモニアの影響等が考えられた¹³⁾。

粒子化率については、全硫黄のみ平均気温と類似した変動を示し、全硝酸、全塩化物及び全アンモニアは、平均気温と逆の変動を示していた。また、既報^{2),3)}では、平均気温が20°Cを超えると、SO₄²⁻(p)及びHNO₃(g)は顕著に増加し、逆にNO₃⁻(p)は減少する傾向がみられると報告した。本報では、全硫黄の粒子化率は、平均気温20°C以上では、約50~80%となり、SO₂(g)に比

べSO₄²⁻(p)の濃度が上回る傾向がみられた。また、全硝酸の粒子化率は、平均気温が20°Cを超えると、ほぼ50%を下回り、NO₃⁻(p)に比べHNO₃(g)の濃度が上回る傾向がみられた。

3・4 高濃度現象と煙霧・黄砂の関係

図1において、ガス状成分と粒子状成分が高濃度となった上位5つの月を抽出し、その期間の煙霧と黄砂の観測日数を表3に示した。高濃度現象は、全て3月から6月に出現しており、調査期間に、金沢地方気象台で煙霧や黄砂が観測された日を含んでいた¹⁰⁾。煙霧は、調査日数のうち、観測日の占める割合が、4~61%と変動があるものの(表3)、全ての高濃度期間において観測されていた。また、黄砂は、観測日を含まない高濃度期間もあったが、それ以外の期間では、調査日数のうち、観測日の占める割合が5~17%であった(表3)。

表3 高濃度現象と煙霧・黄砂の観測日数

調査月	開始日	終了日	調査日数	煙霧 観測日数	黄砂 観測日数
平成17年度6月	05/30	06/27	28	17(61%)	0
平成18年度4月*	03/27	05/01	35	3(9%)	6(17%)
平成19年度5月	05/01	05/28	27	5(19%)	2(7%)
平成24年度4月*	03/26	05/07	42	3(7%)	2(5%)
平成24年度3月	02/25	03/25	28	1(4%)	4(14%)

括弧内は調査日数に占める割合を示す。
*：煙霧と黄砂が同日に観測された日を1日含むため、煙霧観測日と黄砂観測日で1日重複する。

煙霧は、粒子状成分の高濃度現象と関連性が高いことが報告されている²⁰⁾。また、黄砂観測日には $nss-Ca^{2+}$ (p) の濃度上昇がみられるとの報告²¹⁾もあることから、県内における高濃度現象についても、煙霧や黄砂の影響を受けているものと推測された。

3・5 ガス状成分濃度と粒子状成分濃度の経年変化

ガス状成分濃度、粒子状成分濃度及びガス状成分と粒子状成分濃度の総計の経年変化を、それぞれ図4から図6に示す。全国のデータについては、年によって調査地点が異なり、また、地域汚染の影響を強く受けている地点もあることから、中央値を用いた⁵⁾⁻¹³⁾。

(1) ガス状成分濃度の経年変化 (図4)

平成17年度から26年度にかけて、 SO_2 (g) 及び HNO_3 (g) において、減少傾向がみられた。 HCl (g) は、平成17年度から21年度に減少傾向にあったが、その後、平成24年度にかけて増加傾向となり、平成25年度から再び減少に転じていた。 NH_3 (g) は、ほぼ横ばいで、目立った変化はみられなかった。

全国中央値と比較すると、 SO_2 (g) は、ほぼ全国中央値と同じ濃度であった。 HNO_3 (g) 及び HCl (g) は、平成24年度のみ、全国中央値とほぼ同じ濃度であったが、それ以外の年度は、50～80%の濃度であった。 NH_3 (g) は、ガス状成分の中で全国中央値と比較して最も低く、30～50%の濃度であった。

(2) 粒子状成分濃度の経年変化 (図5)

$nss-SO_4^{2-}$ (p)、 Cl^- (p) 及び NH_4^+ (p) は、平成17年度から22年度に減少傾向であったが、その後、平成24年度にかけて増加傾向となり、平成25年度から再び減少に転じており、 HCl (g) と類似した変化を示していた。 NO_3^- (p) は、ほぼ横ばいで、目立った変化はみられなかった。

全国中央値と比較すると、 $nss-SO_4^{2-}$ (p) 及び Cl^- (p) は、ほぼ全国中央値と同じ濃度であったが、 NO_3^- (p) は、全国中央値の40～70%の濃度であった。 NH_4^+ (p) は、平成24年度のみ、全国中央値より高い濃度であったが、それ以外の年度は、60～80%の濃度であった。

(3) 全硫黄、全硝酸、全塩化物及び全アンモニア濃度の経年変化 (図6)

全硫黄、全硝酸、全塩化物及び全アンモニアのいずれも、平成17年度から22年度に減少傾向であったが、その後、平成24年度にかけて増加傾向となり、平成25年度から再び減少に転じていた。

全国中央値と比較すると、全硫黄は、全国中央値とほぼ同じ濃度であったが、全硝酸及び全アンモニアは、それぞれ全国中央値の40～80%及び40～70%で推移していた。全塩化物は、平成24年度が全国中央値とほぼ同じ濃度であったが、それ以外の年度は、50～80%の濃度であった。

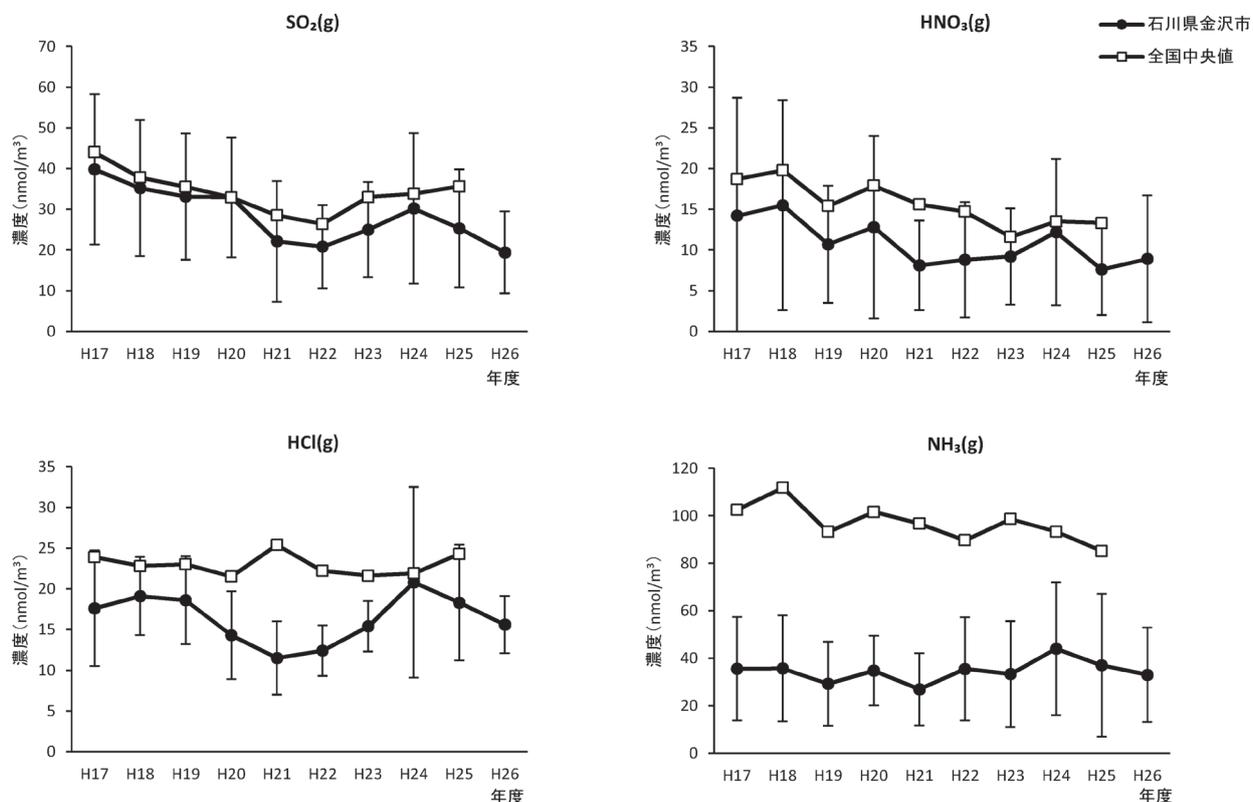


図4 ガス状成分濃度の経年変化

・石川県については、各年度における平均値 (●)、月平均濃度の標準偏差を示す。
 ・全国については、各年度における中央値 (□) を示す。

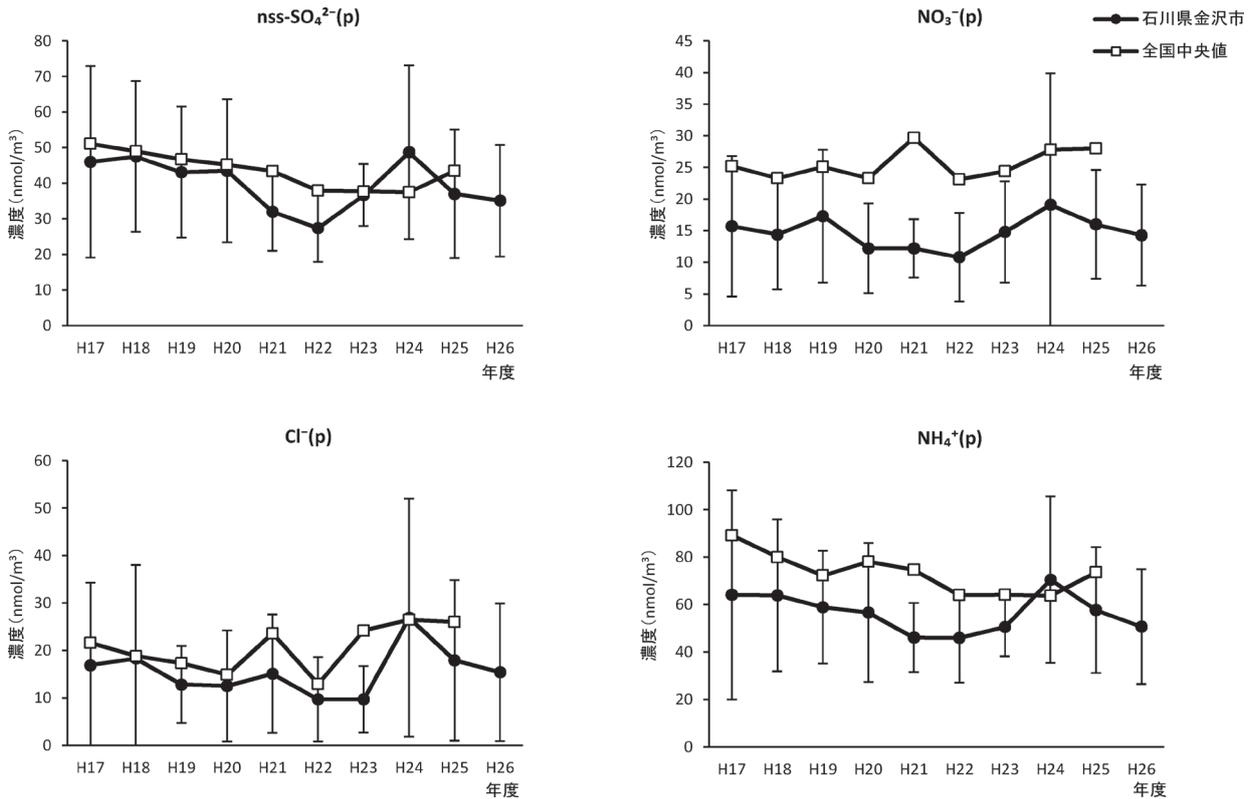


図5 粒子状成分濃度の経年変化

- ・石川県については、各年度における平均値 (●)、月平均濃度の標準偏差を示す。
- ・全国については、各年度における中央値 (□) を示す。

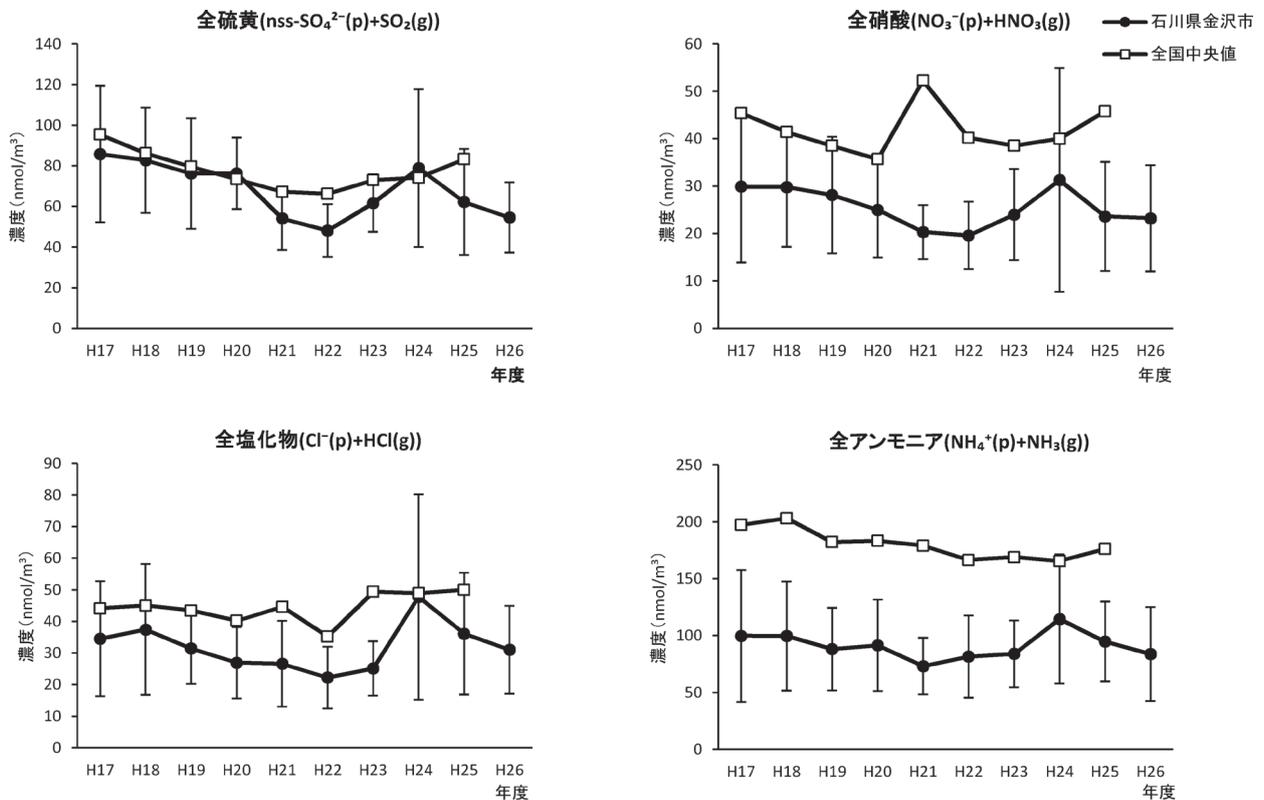


図6 全硫黄、全硝酸、全塩化物及び全アンモニア濃度の経年変化

- ・石川県については、各年度における平均値 (●)、月平均濃度の標準偏差を示す。
- ・全国については、各年度における中央値 (□) を示す。

4 まとめ

- (1) ガス状成分濃度については、SO₂ (g) は冬季に高い傾向がみられ、HNO₃ (g) は、5月から6月に最も高い傾向がみられた。NH₃ (g) は、春季から夏季に高く、冬季に低い傾向がみられた。
- (2) 粒子状成分濃度については、nss-SO₄²⁻ (p) は、一部の年度で、天候の影響があったものの、春季から夏季に高い傾向がみられた。NO₃⁻ (p) は、春季に高く、夏季に低い傾向がみられた。また、NH₄⁺ (p) は、春季から夏季に高い傾向がみられた。
- (3) 全硫黄は、夏季から秋季に低く、粒子化率は、夏季に高く、冬季に低い傾向があった。全硝酸は、春季に高く、粒子化率は、夏季に低く、冬季に高い傾向がみられた。また、全アンモニアは、春季から夏季にかけて高く、冬季に低く、粒子化率は、夏季に低い傾向であった。
- (4) 高濃度現象は、全て3月から6月に出現し、煙霧や黄砂の観測日を含んでいることから、県内における高濃度現象は、煙霧や黄砂の影響を受けているものと推測された。
- (5) 平成17年度から26年度にかけて、SO₂ (g) 及びHNO₃ (g) において、減少傾向がみられた。
- (6) 全硫黄、全硝酸、全塩化物及び全アンモニアのいずれも、平成17年度から22年度に減少傾向であったが、その後、平成24年度にかけて増加傾向となり、平成25年度から再び減少に転じていた。
全国中央値と比較すると、全硫黄が全国中央値とほぼ同じ濃度であり、全硝酸、全塩化物及び全アンモニアは、概ね低い傾向であった。

文 献

- 1) 横江斉, 藤澤明子: フィルターパック法による乾性沈着調査について (その1), 石川県保健環境センター研究報告書, **39**, 77-88 (2002)
- 2) 横江斉, 藤澤明子: フィルターパック法による乾性沈着調査について (その2), 石川県保健環境センター研究報告書, **40**, 57-80 (2003)
- 3) 藤澤明子, 北村守次, 横江斉, 太田聡: フィルターパック法による乾性沈着調査について (その3), 石川県保健環境センター研究報告書, **42**, 46-58 (2005)
- 4) 全国環境研協議会酸性雨広域汚染大気調査研究部
会: 酸性雨全国調査実施要領
- 5) 全国環境研協議会: 第4次酸性雨全国調査報告書 (平成17年度), 全国環境研会誌, **32**, 118-152 (2007)
- 6) 全国環境研協議会: 第4次酸性雨全国調査報告書 (平成18年度), 全国環境研会誌, **33**, 126-196 (2008)
- 7) 全国環境研協議会: 第4次酸性雨全国調査報告書 (平成19年度), 全国環境研会誌, **34**, 193-223 (2009)
- 8) 全国環境研協議会: 第4次酸性雨全国調査報告書 (平成20年度), 全国環境研会誌, **35**, 88-138 (2010)
- 9) 全国環境研協議会: 第5次酸性雨全国調査報告書 (平成21年度), 全国環境研会誌, **36**, 106-146 (2011)
- 10) 全国環境研協議会: 第5次酸性雨全国調査報告書 (平成22年度), 全国環境研会誌, **37**, 110-158 (2012)
- 11) 全国環境研協議会: 第5次酸性雨全国調査報告書 (平成23年度), 全国環境研会誌, **38**, 84-126 (2013)
- 12) 全国環境研協議会: 第5次酸性雨全国調査報告書 (平成24年度), 全国環境研会誌, **39**, 100-146 (2014)
- 13) 全国環境研協議会: 第5次酸性雨全国調査報告書 (平成25年度), 全国環境研会誌, **40**, 98-142 (2015)
- 14) 気象庁ホームページ: 各種データ・資料, 日本の異常気象, http://www.data.jma.go.jp/gmd/cpd/longfcst/extreme_japan/index.html, 平成27年6月
- 15) 金沢地方気象台: 石川県気象年報2009, http://www.jma-net.go.jp/kanazawa/gaikyo/nenpou/2009_nenpou.pdf, 平成27年6月
- 16) 金沢地方気象台: 石川県気象年報2010, http://www.jma-net.go.jp/kanazawa/gaikyo/nenpou/2010_nenpou.pdf, 平成27年6月
- 17) 気象庁ホームページ: 各種データ・資料, 地球環境, 黄砂, http://www.data.jma.go.jp/gmd/env/kosahp/kosa_data_index.html, 平成27年6月
- 18) 黄砂問題検討会: 黄砂問題検討会報告書 (2005年9月)
- 19) 気象庁ホームページ: 各種データ・資料, 過去の気象データ検索, <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>, 平成27年6月
- 20) 宮地夏海, 木下誠: 福岡市における乾性沈着成分と黄砂, 煙霧との関係 (II), 福岡市保健環境研究所報, **36**, 78-82, (2011)
- 21) 溝口俊明, 川崎清人, 清水厚, 佐竹洋: 富山県における乾性沈着調査とライダーを用いた高SPM時の解析, 大気環境学会誌, **44**, 155-165 (2009)

〔資料〕

新指標による石川県内で観測された光化学オキシダント濃度の 長期的推移の評価

石川県保健環境センター 環境科学部

橋場 久雄・牧野 雅英・宮田 朋子
野口 邦雅

〔和文要旨〕

環境省がとりまとめた光化学オキシダントの新指標「オキシダント濃度8時間値の日最高値の年間99パーセンタイル値の3年平均値」について、昭和51年度～平成26年度の県内21測定局の測定データを用いて算出した。調査期間における測定局ごとの新指標の平均値をみると、最大値は鹿島局の86ppb、最小値は西南部局及び大聖寺局の70ppbであった。新指標の年度ごとの推移をみると、測定開始当初の昭和51～53年度から昭和56～58年度迄は減少傾向にあったが、昭和56～58年度以後、平成4～6年度迄は上昇に転じていた。平成4～6年度以降は、平成19～21年度にピークがみられるものの、ほぼ横ばい傾向であった。一方、湿式から乾式への光化学オキシダント測定法の変更、光化学オキシダント測定の校正法の変更が、測定結果に影響を及ぼしていたものと考えられ、長期的な濃度変動を解析・検討するにあたっては留意が必要である。

キーワード：光化学オキシダント，新指標

1 はじめに

光化学オキシダント（以下、Oxという。）の前駆物質である揮発性有機化合物（VOC）や窒素酸化物（NOx）の大気中濃度は多くの地域で減少している。しかし、Oxについては、全国的には昼間の日最高1時間濃度の年平均値の漸増傾向や注意報発令地域の広域化がみられ、また、環境基準達成率も極めて低い水準に止まっている¹⁾。これまでOx濃度の指標として、「環境基準達成状況」、「注意報等の発令状況」、「昼間日最高1時間濃度の年平均値」等が用いられてきたものの、気象要因による年々変動が大きいこともあって、長期的な環境改善効果を適切に示す指標となっていないことが問題とされていた¹⁾。

これらを踏まえて、平成26年9月、環境省ではOxの環境改善効果を適切に示すための指標として、「Ox濃

度8時間値の日最高値の年間99パーセンタイル値の3年平均値」（以下、新指標という。）をとりまとめた²⁾。今回は、これまで昭和51年度から平成26年度迄、県内の各測定局において測定を行ったOx濃度について、新指標の算出を行い、その結果について若干の考察を行ったので報告する。

2 方 法

2・1 調査地点及び調査期間

(1) 調査地点

平成22年度末現在でOxの測定を行っていた県内のOx測定局21局（三馬，西南部，小立野，中央，駅西，西部，北部，七尾，大田，田鶴浜，能登島，小松，大聖寺，羽咋，山島，松任，美川，根上，津幡，内灘，鹿島局）を調査の対象とした（図1）。県内のOx測定局の変遷については、表1に示した。

Estimation of the Long-term Transitions in Photochemical Oxidant Concentration in Ishikawa Prefecture Using a New Index Advocated by Ministry of the Environment, Japan. by HASHIBA Hisao, MAKINO Masahide, MIYATA Tomoko and NOGUCHI Kunimasa (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Photochemical oxidant, New Index

表 2 各測定局におけるOx 8時間値の日最高値の年間99パーセンタイル値

(単位: ppb)

測定局	H26	H25	H24	H23	H22	H21	H20	H19	H18	H17	H16	H15	H14	H13	H12	H11	H10	H9	H8	H7	H6	H5	H4	H3	H2	H1	S63	S62	S61	S60	S59	S58	S57	S56	S55	S54	S53	S52	S51	平均値					
	14	13	12	11	10	09	08	07	06	05	04	03	02	01	00	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	全期間	H10~22年度				
三馬	76	74	76	77	84	88	79	82	78	88	97	87	91	90	78	80	67	76	93	75	84	88	81	77	70	71	65	75	80	76	76	71	79	72	72	84	82	61	67	79	84				
西南部	87	74	76	83	75	81	77	84	77	61	67	67	66	65	68	72	64	76	76	69	79	74	67	60	70	64	70	70	65	68	71	64	52	69	68	61	54			70	71				
小立野	80	81	81	79	75	87	76	78	64	62	70	66	72	73	71	75	69	81	82	67	82	76	77	75	74	77	74	79	71	73	75	69	65	71	70	60	69			74	72				
中央	85	77	81	82	78	86	82	80	76	68	85	83	85	79	72	81	70	79	82	72																						79	79		
駅西	82	78	75	76	75	81	75	80	66	62	70	60	59	65	69	87	67	75	78																							73	70		
西部	87	82	80	85	74	87	89	86	79	77	88	80	78	86	87	98	83	89	81																								84	84	
北部	84	66	80	82	72	88	75	82	77	78	89	79	77	87	85	77	65																										79	79	
七尾	81	83	75	76	79	86	87	78	72	78	80	77	72	81	72	78	70	76	78	71	80	81	82	59	62	65	65	68	66	71	65	57	61	60	64	66	73	74	65	73	78				
大田						80	95	83	86	74	89	91	93	89	92	85	83	71	77	87	81	89	78	82																			84	85	
田鶴浜						81	88	86	71	80	78	85	80	79	87	79	87	77	78	87	83	81	86	90																				82	81
能登島						76	80	89	78	89	72	83	90	92	83	83	84	89	82	81	87	83	91	86	92																			85	84
小松	85	72	76	78	82	84	83	82	76	84	93	81	68	78	69	80	76	84	80	70	81	78	74	72	70	72	76	63	70	71	69	70	70	67	73	86	93					77	80		
大聖寺	77	77	73	71	74	83	72	75	70	80	83	76	67	69	65	76	65	76	72	66	73	70	71	66	66	65	70	66	69	66	68	57	65	62	66	61	76	64	76	70	73				
羽咋	78	78	74	74	80	94	87	81	66	74	72	74	72	83	76	82	71	74	81	80	86	78	83	69	79	72	64	77	80	77	83											77	78		
山島	89	73	77	84	86	88	80	78	76	81	76	65	75	79	75	81	75	78	90	83																							79	78	
松任	81	74	76	77	78	88	80	87	67	71	78	73	69	76	72	78	76	86	91	76	84	88	78	75	72	73	62	82	72	78	76	62										77	76		
美川	83	78	81	78	77	85	77	87	65	68	66	69	70	74	68	71	75	70	73	71	76	72	72	61	74	70	64	71	76	71	66	63	62	65	71	74						71	73		
根上	83	71	75	76	78	86	81	75	75	80	77	69	71	68	75	68	80	80	77	76	71	77	70	66	64	65	74	72	76	70	62	62	64										73	75	
津幡	81	79	80	82	82	83	79	75	76	79	84	82	79	77	74	77	83	76	82	80	81	70	72	70	67	73	73	72	74	65	66	66	69	70	75	66	69						79	79	
内灘	85	77	77	79	82	92	87	77	69	71	77	73	77	74	76	82	73	79	86	81	82	79	87	82	77	73	67	75	79	67	84	67	75										78	78	
鹿島	79	78	80	84	78	91	87	96	88	89	95	92	92	91	86	86	76	80	91	85	84	79	87																				86	88	
平均値	82	76	77	79	79	88	81	82	73	76	81	77	76	79	75	81	72	79	83	76	82	80	81	70	72	70	67	73	73	72	74	65	66	66	69	70	75	66	69						
最大値	89	83	81	85	86	95	89	96	88	89	97	93	92	92	87	98	83	89	93	85	91	97	92	82	81	77	76	82	80	78	87	71	79	72	73	86	93	74	76						
最小値	76	66	73	71	72	81	72	71	64	61	66	60	59	65	65	71	64	70	72	66	73	70	67	59	62	64	62	63	65	66	65	57	52	60	64	60	54	61	65						
差	13	17	8	14	14	14	17	25	24	28	31	33	33	27	22	27	19	19	21	19	18	27	25	23	19	13	14	19	15	12	22	14	27	12	9	26	39	13	11						

は鹿島局の88ppb、最小値は駅西局の70ppbであった。また、この13年間について、年度ごとに全21局中の最大値と最小値との差をみると、差が最大であったのは平成14及び15年度の33ppbで、差が最小であったのは平成21及び22年度で14ppbであった。

3・2 3年平均値

年間代表値を用いて、3年平均値を求めた。その結果は表3のとおりである。

調査期間を通して、調査地点ごとの最大値は平成14～16年度の鹿島局93ppb、最小値は昭和56～58年度の七尾局59ppbであった。また、調査期間を通して調査地点ごとの平均値をみると、最大値は鹿島局の86ppb、最小値は西南部局及び大聖寺局の70ppbであった。

調査地点とした21局のすべてで測定を行っていた平成10年度から22年度の13年間についてみると、最大値

は鹿島局の90ppb、最小値は駅西局の70ppbであった。また、この13年間について、年度ごとに全21局中の最大値と最小値との差をみると、差が最大であったのは平成13～15年度の31ppbで、差が最小であったのは平成20～22年度の11ppbであった。

全測定局の3年平均値を図2に示した。新指標によるOx濃度によって、高濃度域のOxの傾向を把握することができるが、測定局が多く全体としての傾向が分かりにくいことから、全測定局の3年平均値を平均した結果を図3に示した。濃度の推移は、測定開始当初の昭和51～53年度から昭和56～58年度迄は減少傾向にあったが、昭和56～58年度以後、平成4～6年度迄は上昇に転じていた。平成4～6年度以降は、平成19～21年度にピークがみられるものの、ほぼ横ばい傾向であった。

表 3 各測定局におけるOx 8時間値の日最高値の年間99パーセンタイル値の3年平均値

(単位: ppb)

測定局	H26	H25	H24	H23	H22	H21	H20	H19	H18	H17	H16	H15	H14	H13	H12	H11	H10	H9	H8	H7	H6	H5	H4	H3	H2	H1	S63	S62	S61	S60	S59	S58	S57	S56	S55	S54	S53	平均値								
	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	S63	S62	S61	S60	S59	S58	S57	S56	S55	S54	S53	S52	S51	全期間	H10~22年度								
三馬	75	76	79	83	84	83	80	83	88	91	92	89	86	83	75	74	79	81	84	82	84	82	76	73	69	70	73	77	77	74	75	74	74	76	79	76	70	79	85							
西南部	79	78	78	80	78	81	79	74	68	65	67	66	66	68	68	71	72	74	75	74	73	67	66	65	68	68	68	68	68	62	62	63	66	61						70	71					
小立野	81	80	78	80	79	80	73	68	65	66	69	70	72	73	72	75	77	77	77	77	75	78	76	75	75	77	75	74	73	72	70	68	69	67	66						74	72				
中央	81	80	80	82	82	83	79	75	76	79	84	82	79	77	74	77	77	78																								79	79			
駅西	78	76	75	77	77	79	74	69	66	64	63	61	64	74	74	76	73																									72	70			
西部	83	82	80	82	83	87	85	81	81	82	82	81	84	90	89	90	84																										84	84		
北部	77	76	78	81	78	82	78	79	81	82	82	81	83	83	76																												80	80		
七尾	80	78	77	80	84	84	79	76	77	78	76	77	75	77	73	75	75	75	76	77	81	74	68	62	64	66	66	68	67	64	61	59	62	63	68	71	71	73	78			73	78			
大田						86	88	81	83	85	91	91	91	89	87	80	77	78	82	86	83	83																						85	87	
田鶴浜						85	82	79	76	81	81	81	82	82	84	81	81	83	84	83	86																								82	81
能登島						82	82	85	80	81	82	88	86	83	85	85	84	83	84	87	87	90																							85	84
小松	78	75	79	81	83	80	81	84	86	81	76	72	76	75	80	80	78	77	76	78	75	72	71	73	70	70	70	68	70	70	70	69	70													

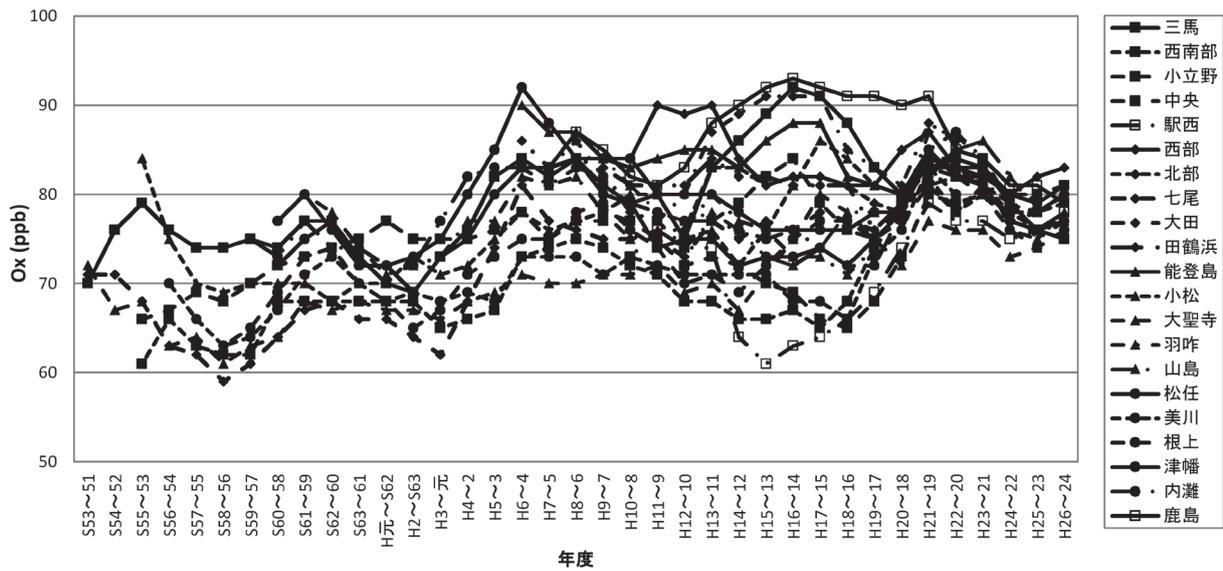


図2 Ox 8時間値99%値の3年平均値

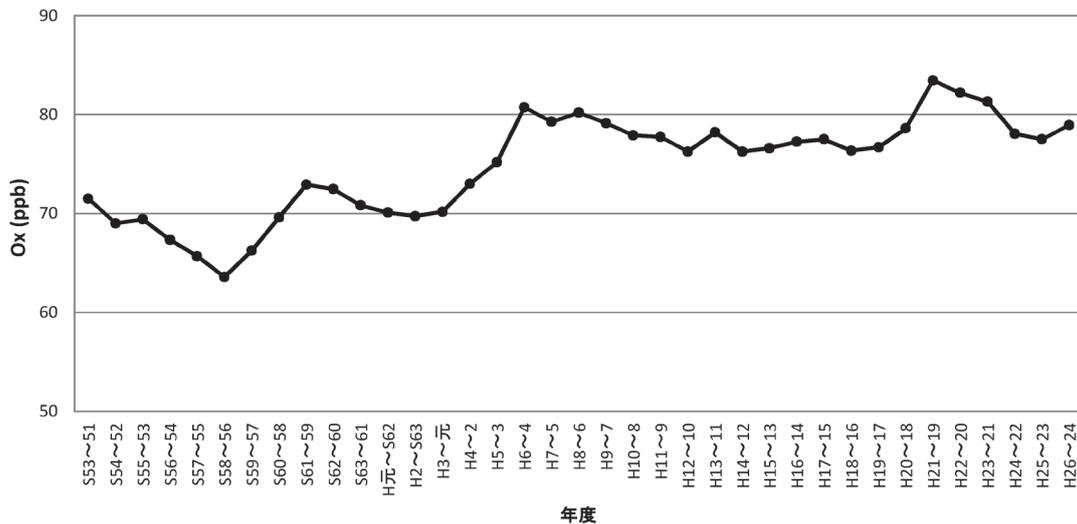


図3 Ox 8時間値99%値の3年平均値（測定を行った全測定局の平均値）

3・3 計算結果に関する留意点

(1) Ox測定法の変更

Oxの測定法としては、「環境大気常時監視マニュアル(第6版)」³⁾で、主に吸光度法と紫外線吸収法が規定されている。

県内のOx測定局においては、従来、すべて湿式である吸光度法(KI法)であったが、平成10年3月以降、湿式から乾式である紫外線吸収法(UV法)へと、順次切替えがなされた(表1)。乾式であるUV法の割合は、平成14年度には33%、平成15年度には43%と年々増加し、平成19年7月以降は、県内のOx測定局のすべてが乾式となった。このように、測定法には経年的に変更がある。

一方、湿式であるKI法と乾式であるUV法とでは、濃度差が生じる可能性がある。その理由として、KI法はオキシダント(二酸化窒素を除く酸化性物質)を測定

しており、UV法では「オキシダントのほとんどがオゾンである」とされることからO₃を測定している点にある。また、KI法は、測定原理上、酸性性及び還元性物質の影響を受けやすいことが知られており、窒素酸化物が正の干渉として働くことがあるとされている³⁾。その他、KI法の測定機では、向流吸収管の汚れによる感度低下の可能性もある³⁾。

年度ごとに全21局の最大値と最小値との差を取ると、その差が最大であった平成14、15年度については、湿式から乾式へと測定法の切替えがなされつつあった時期で、湿式と乾式の測定機が併用されていた。また、その差が最小であった平成21、22年度については、測定機のすべてが乾式に切り替えされた時期であった。乾式への変更によって、データのバラツキが少なくなっていることから、測定法の変更が測定結果に影響を及ぼしていたものと考えられた^{4),5)}。

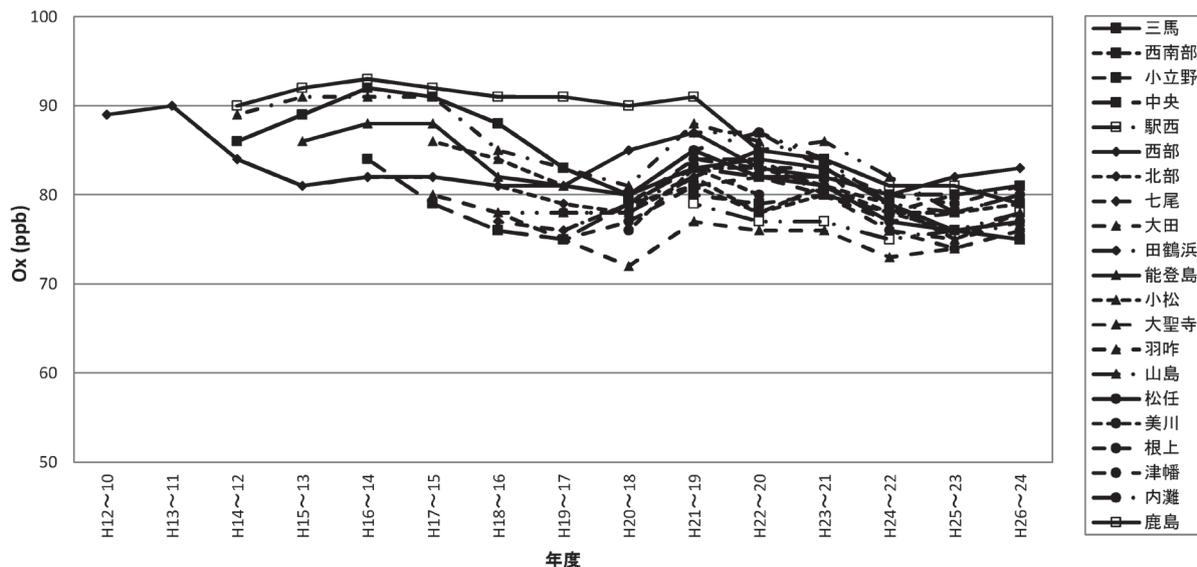


図4 Ox 8時間値99%値の3年平均値（乾式測定機のみによる測定データ）

(2) Ox測定法の校正法の変更

Ox濃度の測定については、平成18年にJISが改正され、その校正法がKI法からUV法に変更された。これを受け、環境省では平成22年3月に「環境大気常時監視マニュアル（第6版）」³⁾を改正した。

マニュアルの変更に伴い、全国的にトレーサビリティを考慮した統一的な精度管理体制が整備され、平成22年度から順次、地域ブロック毎に二次標準器、自治体毎に三次標準器が設置されて、現在ではUV法による校正が半年毎に行われている。平成23年度以降は、新校正法に基づくデータとなっている。

校正法の変更がなされた近年の乾式測定データの推移（表2）をみると、図4のグラフからも測定局ごとの3年平均値のバラツキが少なくなっていることがうかがえた。

4 まとめ

- (1) 環境省がとりまとめたOxの新指標「Ox濃度8時間値の日最高値の年間99パーセンタイル値の3年平均値」について、昭和51年度～平成26年度の県内21測定局の測定データを用いて算出した。
- (2) 測定局ごとの新指標の平均値をみると、最大値は鹿島局の86ppb、最小値は西南部局及び大聖寺局の70ppbであった。
- (3) 新指標の年度ごとの推移について、測定開始当初の昭和51～53年度から昭和56～58年度迄は減少傾向にあったが、昭和56～58年度以後、平成4～6年度迄

は上昇に転じていた。平成4～6年度以降は、平成19～21年度にピークがみられるものの、ほぼ横ばい傾向であった。

- (4) 湿式から乾式へのOx測定法の変更、Ox測定法の校正法の変更が、測定結果に影響を及ぼしていたものと考えられ、長期的なOx濃度の変動を解析・検討するにあたっては留意が必要である。

文 献

- 1) 光化学オキシダント調査検討会：光化学オキシダント調査検討会報告書～光化学オキシダントの解析と対策へ向けた指標提言～、平成26年3月
- 2) 環境省水・大気局大気環境課長通知：光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示すための指標（中間とりまとめ）について、平成26年9月26日、環水大発第1409262号
- 3) 環境省水・大気環境局：環境大気常時監視マニュアル（第6版）、平成22年3月
- 4) 阿相敏明：湿式法から乾式法への変更で評価の変わる関東地域における光化学オキシダント濃度、全国環境研会誌、31, 41-47 (2006)
- 5) 吉井克英, 小枝雅之, 安井朗：京都市における光化学オキシダント濃度の経年的な濃度変動傾向及び光化学オキシダント自動測定機の測定法変更に伴う測定データへの影響の検討、京都市衛生環境研究所年報、77, 86-104 (2011)

〔資料〕

石川県倉ヶ岳山頂直下の大畠池における酸性雨陸水モニタリング調査

—平成15年から平成24年のまとめ—

石川県保健環境センター 環境科学部

川畑 陵介・古澤 佑一・安田 能生弘
亀井 とし

〔和文要旨〕

本県では昭和58年から酸性雨の調査を実施しており、平成15年からは環境省の『越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング計画』の一環として、酸性雨の陸水への影響を把握するため、陸水モニタリング調査を実施している。本調査では、金沢市及び白山市にまたがる倉ヶ岳直下の大畠池を調査湖沼とし、主要溶存イオン等22項目について継続的に調査してきた。平成15年から24年の結果については、pHやEC等が有意な上昇傾向を示しており、酸性沈着の影響は確認されなかった。夏季は水循環が停滞し躍層が形成されることで、表層と底層で結果に大きな差が見られた。また、大畠池は富栄養化が徐々に進んでおり、周辺状況や利用状況の追加調査が望まれる。

キーワード：酸性雨，陸水，大畠池，富栄養化

調査の結果をとりまとめたので、その概要を報告する。

1 はじめに

昭和30年頃から欧米において酸性雨の影響による湖沼の酸性化及び森林被害が国際問題になり始め、昭和50年頃には日本国内においても問題とされるようになった¹⁾。環境省では昭和58年から酸性雨対策調査を開始し、平成15年からは更に広域的かつ長期的な酸性雨モニタリングを継続的に実施するため、越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング計画を策定した²⁾。この長期モニタリング計画に基づき、湿性・乾性沈着モニタリング、陸水モニタリング及び土壌・植生モニタリングが実施されてきた。

本県においては昭和58年から降水のpHや溶存イオン等の測定を実施し、平成15年からは上記計画に基づく陸水モニタリング及び土壌・植生モニタリングを実施してきた。今回、平成15年から24年まで10年間にわたり、石川県の倉ヶ岳山頂直下に位置し、人為的な影響が少なくと考えられる大畠池で実施してきた陸水モニタリング

2 調査方法

2・1 調査地点

調査地点としては、酸性化に対する感受性が高く（アルカリ度や電気伝導度が低いことが目安となる）、人為的な影響の少ない湖沼が望まれる³⁾。本県では、金沢市倉ヶ嶽町及び白山市知気寺町にまたがる、倉ヶ岳大池、通称大畠池を調査湖沼とし、採水は湖心で行った⁴⁾。大畠池の位置図を図1に、諸元を表1に示す。

2・2 調査日及び採水方法

原則として、5月（春季）、8月（夏季）、10月（秋季）及び12月（冬季）の年4回調査を行った。ただし、平成24年の冬季については積雪のため調査出来なかった。

表層はポリバケツで採水した。底層については、湖底から1mの水を、溶存酸素分析用の水は北原式絶縁採水器で、その他の項目用の水はバンドーン採水器で採取した。

Water Quality Monitoring Survey at Ohata-ike Pond, Located in a Forest Area Away from the Anthropogenic Activity. by KAWABATA Ryosuke, FURUSAWA Yuichi, YASUDA Nobuhiro and KAMEI Toshi (*Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science*)

Key words : Acid Rain, Inland Water, Ohata-ike Pond, Eutrophication

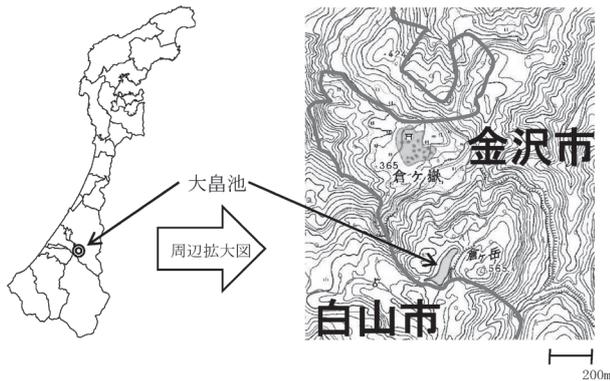


図 1 位置図

表 1 大島池諸元

標高	485m
成因	火山湖
面積	9,100m ²
湖沼形状	楕円形
栄養状態	中栄養
水深	平均: 5.4m, 最深: 5.9m
湖容量	36,400m ³
集水面積	96,000m ²
利用状況	灌漑
周辺土壌	乾性褐色森林土
表層地質	火山性岩石
集水域河川	流入: なし, 流出: 水路 1 本

2・3 分析項目及び分析方法

表 2 の通り, pH, EC, アルカリ度, 陽イオン (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NH₄⁺), 陰イオン (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻), クロロフィル a, 溶解性有機炭素 (DOC), 溶存酸素 (DO) など溶存イオン等を主として全 22 項目について調査 (分析) を行った。分析方法は表の右欄に示す通りである。

表 2 分析項目及び分析方法

分析項目	分析方法
水素イオン濃度 (pH)	ガラス電極法
電気伝導率 (EC)	電気伝導率計による測定
アルカリ度 (pH4.8)	滴定法
アンモニウムイオン (NH ₄ ⁺)	イオンクロマトグラフ法または吸光光度法
カルシウムイオン (Ca ₂ ⁺)	イオンクロマトグラフ法
ナトリウムイオン (Na ⁺)	イオンクロマトグラフ法
マグネシウムイオン (Mg ₂ ⁺)	イオンクロマトグラフ法
カリウムイオン (K ⁺)	イオンクロマトグラフ法
全アルミニウム (T-Al)	ICP 発光分析法または ICP 質量分析法
硝酸イオン (NO ₃ ⁻)	イオンクロマトグラフ法または吸光光度法
亜硝酸イオン (NO ₂ ⁻)	吸光光度法
硫酸イオン (SO ₄ ²⁻)	イオンクロマトグラフ法
塩化物イオン (Cl ⁻)	イオンクロマトグラフ法
リン酸イオン (PO ₄ ³⁻)	吸光光度法
溶解性有機炭素 (DOC)	赤外線式 TOC 自動計測法
化学的酸素要求量 (COD)	過マンガン酸カリウム法
クロロフィル量 (Chl-a)	SCOR/UNESCO 法
溶存酸素 (DO)	よう素滴定法
水深	測錘による
水温	ベッテンコーヘル水温計
透明度	セッキ-円板法
水色	水色計

3 結果と考察

3・1 水素イオン濃度 (pH)

pH は 5.90 ~ 8.14 で, 夏季には表層と底層で大きな差が見られた (図 2)。特に平成 20 年及び 24 年の夏季表層は, pH 7 を超える高値となった。その他の季節に関しては目立った傾向は見られなかった。また図 2 より, 両層共に上昇傾向が見られ, 環境省の報告書²⁾(以下, 報告書)においても数値は有意な上昇傾向を示している (p < 0.05) と判定されており, 湖水の酸性化は進んでいないと言える。

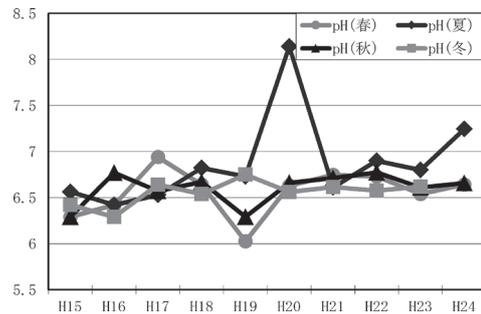


図 2-1 水素イオン濃度 (表層)

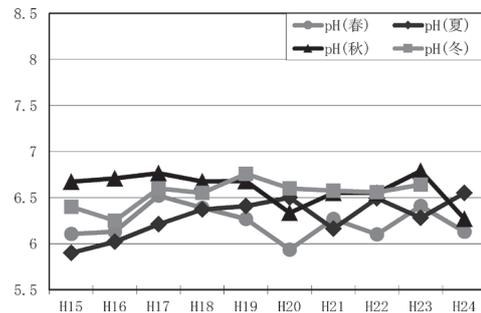


図 2-2 水素イオン濃度 (底層)

3・2 電気伝導率 (EC)

EC は 3.72 ~ 6.08 (mS/m) で, 表層では夏季に低くなる傾向が見られる一方, 底層では夏季に高くなる傾向が見られた (図 3)。その他の季節に関しては表層と底層ではほぼ同じ値となった。また図 3 より, 両層ともに上昇傾向が見られ, 報告書においても数値は有意な上昇傾向を示している (p < 0.001) と判定されている。

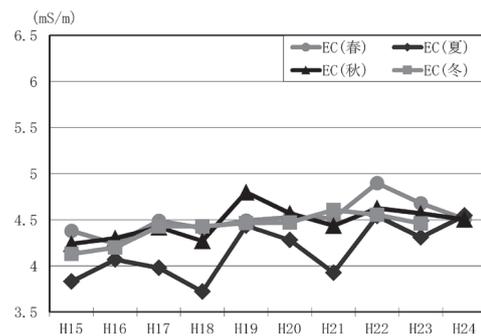


図 3-1 電気伝導率 (表層)

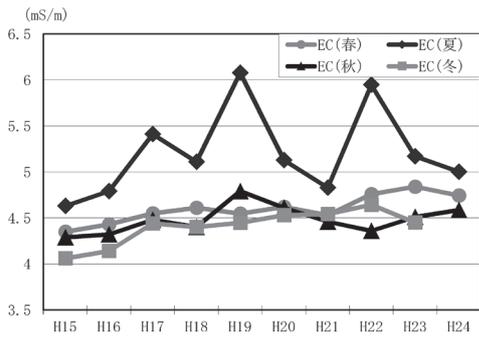


図3-2 電気伝導率(底層)

3.3 アルカリ度

アルカリ度とは、水中に含まれる炭酸水素塩や水酸化物等のアルカリ分の量に対応する炭酸カルシウムの濃度で表したもので、酸を中和する能力の指標とされている³⁾。

アルカリ度は0.06~0.26 (meq/L) で、底層においては夏季に高くなる傾向が見られた(図4)。その他の季節に関しては表層と底層でほぼ同じ値となった。平成15年の冬季に特に高値となったが、pHやEC等他項目との関連は見られなかった。また図4より、両層ともに上昇傾向が見られ、この項目についても報告書で数値は有意な上昇傾向を示している(p<0.01)と判定されている。

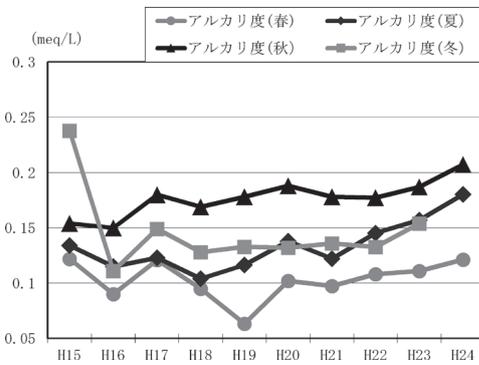


図4-1 アルカリ度(表層)

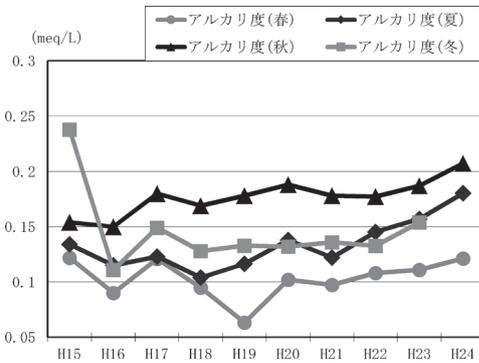


図4-2 アルカリ度(底層)

アルカリ度及びECは上昇傾向を示しており、酸性化に対する感受性は低下している。同様にpHも上昇傾向

を示しており、酸性沈着による影響は確認されなかった。

3.4 陽イオン (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NH₄⁺)

(1) 表層

Na⁺は春季に高くなる傾向が見られた(図5)。K⁺は特徴的な傾向は見られなかった。Mg²⁺及びCa²⁺は秋季に高くなる傾向が見られた。NH₄⁺はほぼ検出下限値の0.05mg/L未満であったが、冬季に若干検出されることが多かった。

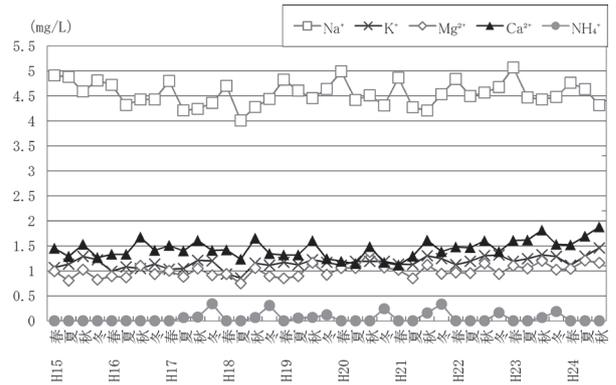


図5 陽イオン表層

(2) 底層

Na⁺は秋季に若干低くなる傾向が見られた(図6)。K⁺は特徴的な傾向は見られなかった。Mg²⁺及びCa²⁺は夏季に高くなる傾向が見られた。NH₄⁺は表層同様に冬季に検出されることが多かった。

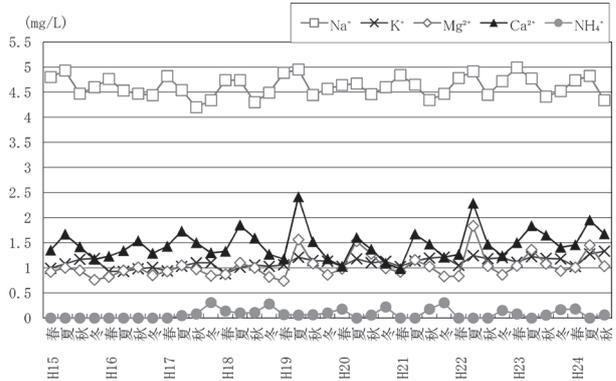


図6 陽イオン底層

3.5 陰イオン (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻)

(1) 表層

NO₂⁻及びPO₄³⁻は常に検出下限値(それぞれ0.05mg/L及び0.03mg/L)未満であった(図7)。その他のイオンは春季に高くなる傾向が見られた。また、前述のとおり陽イオンのうちNa⁺が春季に上昇し、季節変動が同じであることから、これらの陰イオンはカウンターイオンとして春季に高くなったと考えられる。

(2) 底層

表層と同様に、NO₂⁻及びPO₄³⁻は検出下限値未満であ

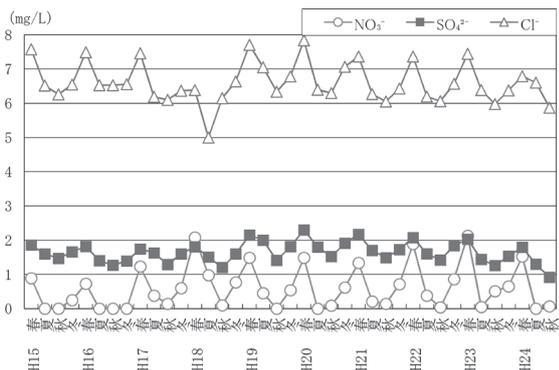


図 7 陰イオン表層

り、その他のイオンは春季に高くなる傾向が見られた(図 8)。

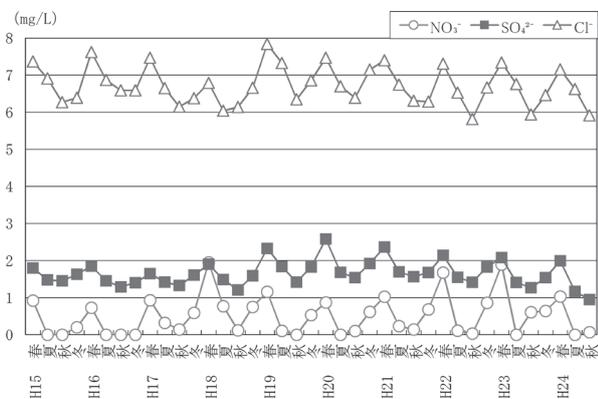


図 8 陰イオン底層

全体として、陰イオンの季節変動に関して表層と底層で明瞭な差は見られなかった。

3・6 イオンバランス (R₁)

陰イオン当量濃度 (TA) と陽イオン当量濃度 (TC) からイオンバランスを求め、分析精度を保证する目的でイオンバランス (R₁) を算出した。

TA (μeq/L) は、上記の各陰イオンの濃度及び炭酸水素イオン濃度に相当するアルカリ度から算出し、TC (μeq/L) についても、上記の陽イオン測定値から算出した。なお、R₁ は (TC - TA) / (TC + TA) * 100 の計算式により算出した³⁾。

調査期間において、当量イオンの総和 (TC + TA) は 597 ~ 1006 (μeq/L) で、R₁ は -6.78 ~ 4.31 であった。TC + TA が 100 (μeq/L) 以上ならば R₁ の基準は ± 8 以下とされており³⁾、常に基準を満たしていた。

3・7 クロロフィル a (Chl-a)

Chl-a は 1.7 ~ 41.6 (μg/L) で、表層では秋季に、底層では夏季に高くなる傾向が見られた (図 9)。特に高値となった平成 16 年冬季の結果を除外すると、両層ともに上昇傾向が見られ、富栄養化が徐々に進行していると考えられる。また、表層 Chl-a と透明度との間に強い逆相関が見られた (R² = 0.70)。この逆相関は植物プラ

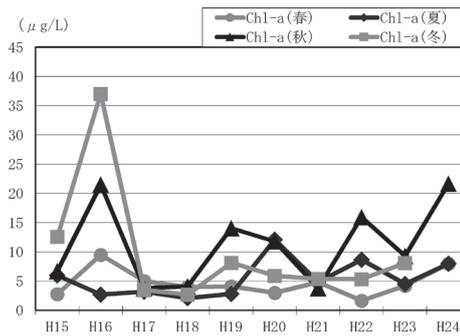


図 9-1 クロロフィル a (表層)

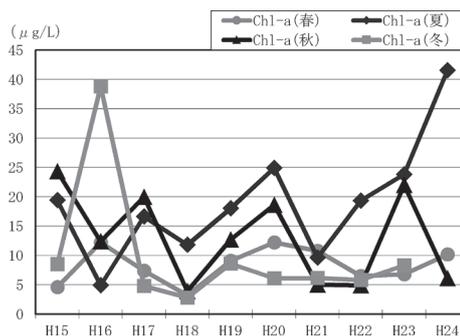


図 9-2 クロロフィル a (底層)

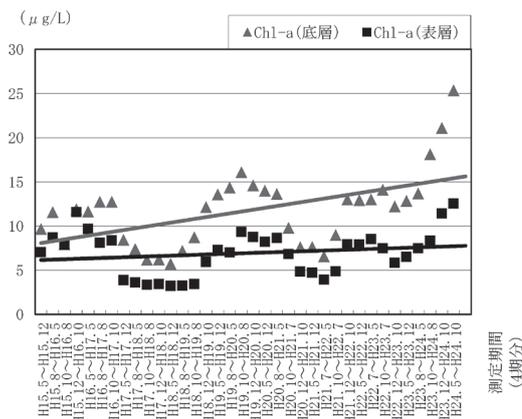


図 9-3 クロロフィル a 4 期分の移動平均 (H16.12 及び H24.12 を除く)

クトンの増殖により湖水の透明度が低下していることを示している。

3・8 溶解性有機態炭素 (DOC)

DOC は 0.5 ~ 3.0 (mg/L) で、春季に低くなる傾向が見られた (図 10)。夏季を除く季節では表層と底層でほぼ同じ値となった。

3・9 溶存酸素 (DO)

表層の DO は 6.5 ~ 10.1 (mg/L) で、底層は 1.0 ~ 10.2 であった (図 11)。冬季では表層と底層でほぼ同じ値である一方、夏季では大きな差が見られた。

3・10 透明度

透明度は 0.6 ~ 2.9 (m) で、春季に高く秋季に低くなる傾向が見られた (図 12)。平成 16 年秋季及び冬季では特に低値となった。

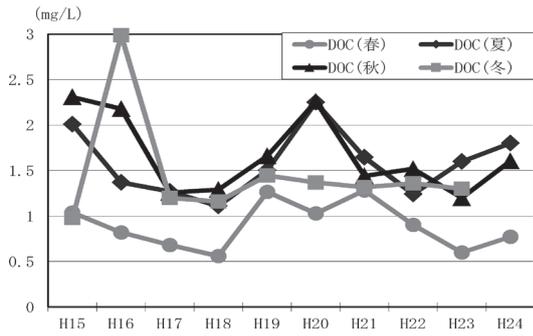


図 10-1 溶解性有機態炭素 (表層)

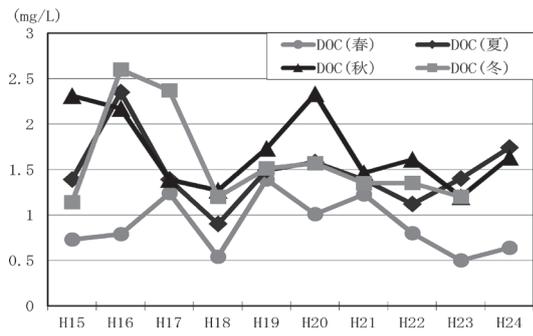


図 10-2 溶解性有機態炭素 (底層)

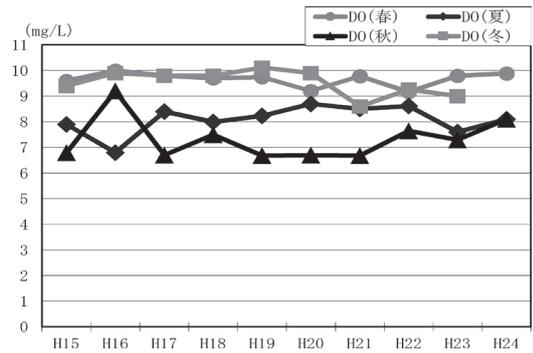


図 11-1 溶存酸素 (表層)

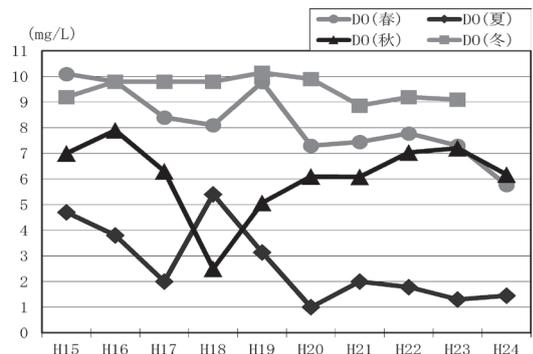


図 11-2 溶存酸素 (底層)

3・11 水温差 (表層-底層)

春季及び夏季は水温差が大きく、秋季及び冬季は水温差が小さかった (図13)。特に夏季においては、いくつかの項目について表層と底層で大きな差が見られた。これは、春季から夏季にかけて水循環が停滞することで、水深が浅いながらも躍層が形成されたためと考えられた。

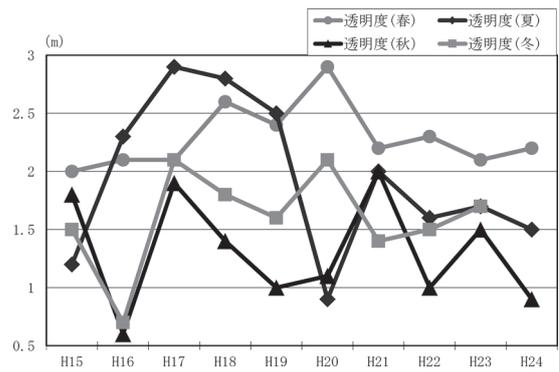


図 12 透明度

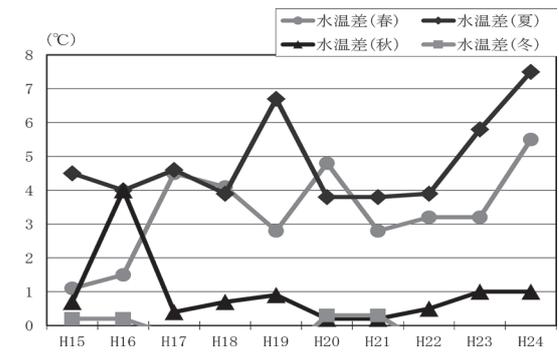


図 13 水温 (表層-底層)

4 まとめ

- (1) EC及びアルカリ度はこの10年間で有意な上昇傾向を示しており、湖沼の酸性化に対する感受性は低下している。pHも同様に上昇傾向を示しており、酸性沈着の影響は確認されなかった。
- (2) 夏季においては表層と底層の温度差が大きくなり、いくつかの項目について表層と底層に大きな差が見られた。これは、春季から夏季にかけて水循環が停滞することで、水深が浅いながらも躍層が形成されたためと考えられた。
- (3) Chl-aにやや上昇傾向が見られ、湖沼の富栄養化が徐々に進行していると考えられる。大島池周辺に人の立ち入りも見られることから、今後は周辺状況や利用状況についての追加調査が望まれる。

文 献

- 1) 環境省：酸性雨長期モニタリング報告書 (平成15～19年度)
- 2) 環境省：越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング報告書 (平成20～24年度)
- 3) 環境省 地球環境局環境保全対策課, 財団法人日本環境衛生センター 酸性雨研究センター：陸水モニタリング手引き書 (初版)
- 4) 石川県：平成24年度環境省委託事業結果報告書 平成24年度酸性雨モニタリング (陸水) 調査

〔資料〕

水質試料中アクリル酸分析法の改良について

石川県保健環境センター 環境科学部 寺口 敦・吉本 高志・安田 和弘
 甌 幹 夫

〔和文要旨〕

化学物質分析法開発調査報告書に記載された水質試料中アクリル酸分析法について、汎用の固相カートリッジカラムであるSep-Pak AC2 Plusを用いて分析できるように改良を検討した。その結果、固相カートリッジカラムに水質試料を通水後、アセトンで逆方向溶出することによりサロゲート物質を90%以上回収することができた。また、炭酸カリウムを水溶液にして添加することで、内部標準の妨害ピークの消失、アクリル酸誘導体化反応時間の短縮が認められた。

キーワード：アクリル酸，河川水，未規制化学物質

1 はじめに

アクリル酸は、IUPAC命名法で2-プロペン酸と表される不飽和カルボン酸であり、吸水性ポリマーや高分子凝集剤、洗剤の洗浄力強化剤、複写機のトナーインキ等に用いられている¹⁾。また、アクリル酸エステルの原料としても用いられ、そのポリマーはアクリル繊維や塗料、粘着剤、接着剤等に用いられている¹⁾。藻類に対する生態毒性により「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」(以下、化管法と表記する。)の第一種指定化学物質に指定されている。また、人健康影響と生態影響の観点から、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(以下、化審法と表記する。)の優先評価化学物質に指定されている²⁾。

環境省では、化管法の指定化学物質の選定や化審法の優先評価化学物質のリスク評価を行うため、化学物質環境実態調査として一般環境中における化学物質の全国的な残留状況を毎年度調査している³⁾。石川県では、環境省からの委託を受け、石川県内で試料採取を行い、一部の化学物質については分析まで行っている。平成26年度には平成18年度版化学物質分析法開発調査報告書(以下、白本と表記する。)⁴⁾に従い、アクリル酸の分析を行っ

た。しかし、白本に記載されていた固相抽出用カラム(Supelco製Carboxen-1000)が平成26年度に入手困難となるがあった。そこで、他の固相抽出用カラムを用いても分析できるようにWaters製Sep-Pak AC2 Plusを用いた分析方法の検討を行った。

アクリル酸の構造を図1に、関連情報を表1に示す。

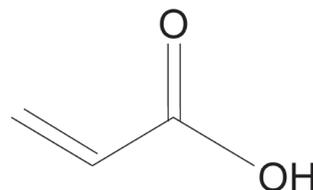


図1 アクリル酸の化学構造

表1 アクリル酸の関連情報

分子式	C ₃ H ₄ O ₂
分子量	72.06
化学名	2-propenoic acid
蒸気圧	5.33 × 10 ² Pa (25°C)
分配係数	log Kow = 0.35
解離定数	pKa = 4.25 (25°C)
水溶解度	水と混和する

Improvement of the Analysis of Acrylic Acid in Water Samples. by TERAGUCHI Atsushi, YOSHIMOTO Takashi, YASUDA Kazuhiro and ITOH Mikio (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : acrylic acid, water sample, potential pollutants

2 試験方法

2・1 分析法概要

水質試料にサロゲート物質（アクリル酸-d₄）を添加した後、塩酸で酸性とし、固相カートリッジカラムで抽出する。溶出液を濃縮後、ペンタフルオロベンジルブロミド（以下、PFBBと表記する。）により誘導体化を行い、内部標準物質（ナフタレン-d₈）を添加後、GC/MSにより定量する。

2・2 標準品、試薬等

(1) 標準品

アクリル酸標準品（1000μg/mL）、アクリル酸-d₄標準品（1000μg/mL）及びナフタレン-d₈標準品（1000μg/mL）は、平成26年度化学物質環境実態調査で環境省より配布されたものを使用した。

(2) 試薬

以下の試薬を使用した。アセトン、ヘキサン及びメタノール（残留農薬・PCB試験用、5000倍濃縮、関東化学製）、PFBB及び18-クラウン-6（東京化成工業製）、炭酸カリウム（試薬特級、和光純薬製）、濃塩酸（重金属分析用、関東化学製）、無水硫酸ナトリウム（フタル酸分析用、和光純薬製、予め600℃で8時間加熱）。

(3) 固相カートリッジカラム

固相カートリッジカラムはWaters製のSep-Pak AC2 Plusを使用した。

(4) 器具及び装置

水質試料の固相カートリッジカラムへの通水はWaters製のSep-Pak コンセントレーターを用いた。ブランク水の採水は超純水製造装置（ザルトリウス製、アリウムH₂O PRO-UV-T（TOC））を用いた。

(5) 標準溶液及び試薬の調製

(ア) アクリル酸標準溶液

アクリル酸標準品1000μg/mLをアセトンで希釈し、10μg/mLとした。

(イ) サロゲート標準溶液

アクリル酸-d₄標準品1000μg/mLをアセトンで希釈し、10μg/mLとした。

(ウ) 内部標準溶液

ナフタレン-d₈標準品1000μg/mLをヘキサンで希釈し、10μg/mLとした。

(エ) 5mol/L塩酸

濃塩酸20mLにブランク水を加え、48mLに定容した。

(オ) PFBB溶液

PFBB1mLと18-クラウン-6 1gをアセトンに溶解し、50mLに定容した。

(カ) 0.3g/mL炭酸カリウム水溶液

炭酸カリウム0.3gをブランク水に溶解し、1mLに定容した。

2・3 試験方法

(1) 分析法の改良点

図2-1に白本に記載された分析法⁴⁾のフローチャートを示す。図2-2に改良した分析法のフローチャートを示す。主な変更点は、「②固相抽出」で固相カートリッジカラムをCarboxen-1000からSep-Pak AC2 Plusへの変更、「④溶出」で溶出方法を順方向溶出から逆方向溶出への変更、「⑥誘導体化」で炭酸カリウムの添加方法を固体から水溶液に変更し、炭酸カリウムの添加量を30mgから3mgへの変更である。

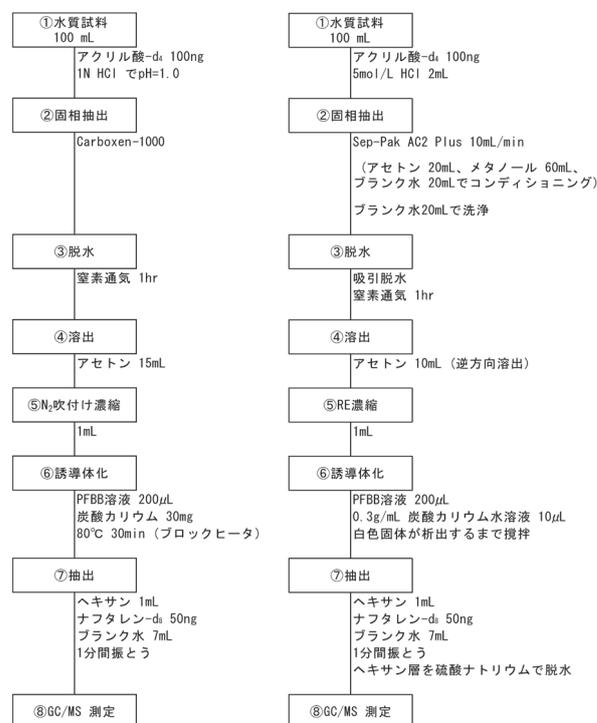


図2-1 白本記載のアクリル酸分析法

図2-2 改良したアクリル酸分析法

(2) 炭酸カリウムの添加方法及び誘導体化反応条件の検討

アセトン1mLにアクリル酸標準溶液を5μL（50ng）、サロゲート標準溶液を10μL（100ng）添加した溶液に、PFBB溶液200μL、0.3g/mL炭酸カリウム水溶液10μLを加えた後、80℃で15分、30分、60分の3群に分けて加熱した。同時に、加熱せずに室温で15分静置した試料と、白色固体が析出するまで数秒間攪拌した試料を調製した。また、対照試料として固体の炭酸カリウム3mgを加えた後、80℃で60分加熱した試料を調製した。室温に戻した後、ヘキサン1mLを正確に加え、内部標準溶液を5μL（50ng）添加後、ブランク水7mLを加え、1分間振とうした。静置後、ヘキサン層を分取し、無水硫酸ナトリウムで脱水したものを検液とした。

(3) 固相カートリッジカラムの分画試験

ブランク水100mLにサロゲート標準溶液を10 μ L (100ng) 添加した後、5 mol/L塩酸を2 mL加えたものを試料溶液とした。予めアセトン20mLでコンディショニングした固相カートリッジカラムに10mL/minで通水した。ブランク水20mLで洗浄後、吸引脱水し、1時間窒素通気により乾燥させた。アセトン20mL (5 mL \times 4分画) で逆方向溶出し、ロータリーエバポレーターで1 mLまで濃縮した。PFBB溶液200 μ L, 0.3g/mL炭酸カリウム水溶液10 μ Lを加え、白色固体が析出するまで攪拌した。以下、(2)と同様の操作を行った。

(4) 固相カートリッジカラムのコンディショニング条件の検討

ブランク水100mLにサロゲート標準溶液を10 μ L (100ng) 添加した後、5 mol/L塩酸を2 mL加えたものを試料溶液とした。予めアセトン、ジクロロメタンまたはメタノールでコンディショニングした固相カートリッジカラムに10mL/minで通水し、ブランク水20mLで洗浄後、吸引脱水し、1時間窒素通気により乾燥させた。アセトン10mLで逆方向溶出し、ロータリーエバポレーターで1 mLまで濃縮した。以下、(3)と同様の操作を行った。

(5) 検量線用標準溶液の調製

アクリル酸標準溶液をアセトンで希釈し、各濃度の標準溶液を調製した。各濃度の標準溶液にPFBB溶液200 μ L, 0.3g/mL炭酸カリウム水溶液10 μ Lを加え、白色固体が析出するまで攪拌した。ヘキササン1 mLを正確に加え、内部標準溶液を5 μ L (50ng) 添加後、ブランク水7 mLを加え、1分間振とうした。静置後、ヘキササン層を分取し、無水硫酸ナトリウムで脱水したものを検量線用標準溶液とした。

(6) 測定用試料液の調製

水質試料100mLにサロゲート標準溶液を10 μ L (100ng) 添加した後、5 mol/L塩酸を2 mL加えたものを試料溶液とし、予めアセトン20mL, メタノール60mL, ブランク水20mLでコンディショニングした固相カートリッジカラムに10mL/minで通水した。ブランク水20mLで洗浄後、吸引脱水し、1時間窒素通気により乾燥させた。アセトン10mLで逆方向溶出した後、ロータリーエバポレーターで1 mLまで濃縮し、試料前処理液とした。

試料前処理液にPFBB溶液200 μ L, 0.3g/mL炭酸カリウム水溶液10 μ Lを加え、白色固体が析出するまで攪拌した。ヘキササン1 mLを正確に加え、内部標準溶液を5 μ L (50ng) 添加後、ブランク水7 mLを加え、1分間振とうした。静置後、ヘキササン層を分取し、無水硫酸ナトリウムで脱水したものを測定用試料液とした。

(7) 測定機器及び測定条件

ガスクロマトグラフ (GC)/質量分析計 (MS)

• GC: HP6890 (Agilent製)

• MS: AM-SUN (日本電子製)

カラム: BPX-5 (島津ジーエルシー製)

(長さ30m, 内径0.25mm, 膜厚0.25 μ m)

注入量: 1 μ L

注入方式: スプリットレス (ページ開始時間1 min)

キャリアーガス: He (流速1.0mL/min)

注入口温度: 280 $^{\circ}$ C

オープン温度: 60 $^{\circ}$ C (1 min) \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 80 $^{\circ}$ C

\rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 100 $^{\circ}$ C (10min)

\rightarrow 25 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 290 $^{\circ}$ C

インターフェース温度: 250 $^{\circ}$ C

イオン化法: EI

測定モード: SIM

測定電圧: 750V

モニターイオン (m/z):

アクリル酸-PFBB誘導体 252 (定量) 253 (確認)

アクリル酸-d₄-PFBB誘導体 255

ナフタレン-d₈ 136

(8) 検量線

検量線用標準溶液1 μ LをGC/MSに注入し、縦軸に対象物質とサロゲート物質とのピーク面積比を、横軸に対象物質とサロゲート物質との濃度比をとり検量線を作成した。

(9) 定量

測定用試料液1 μ LをGC/MSに注入し、対象物質とサロゲート物質とのピーク面積比を求め、検量線から試料中濃度を算出した。

3 結果と考察

3・1 炭酸カリウムの添加方法の検討

白本に記載された分析法⁴⁾では、試料前処理液には炭酸カリウム30mg, 検量線用標準溶液には3 mg添加すると記載されているが、固体の状態に添加する方法では内部標準のピークに妨害ピークの重なりが見られたため、炭酸カリウム3 mgとなるよう0.3g/mL炭酸カリウム水溶液10 μ Lを添加した。炭酸カリウム水溶液添加時の内部標準のピークの変化を図3に示す。炭酸カリウムを水溶液として添加することにより妨害ピークを小さくし、分離することができた。また、誘導体化の反応条件を変えて測定した結果を表2に示す。アクリル酸回収率及びサロゲート回収率は全ての方法によって80%以上であった。このことから、炭酸カリウム水溶液を添加した後に白色固体が析出するまで数秒間攪拌を行うことで短時間に確実にアクリル酸の誘導体化が完了し、白本に

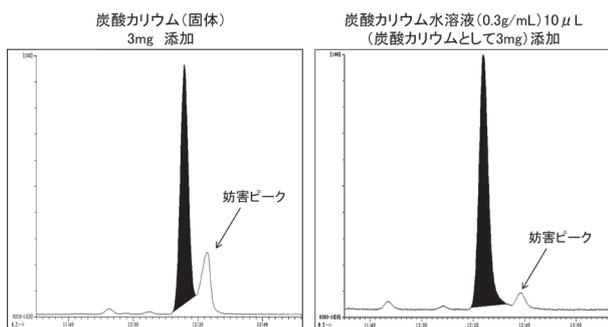


図3 炭酸カリウム添加時のナフタレン-d₈のクロマトグラム

表2 炭酸カリウム水溶液添加時のアクリル酸回収率

加熱時間 (min)	検出量 (ng)	アクリル酸回収率 (%)	サロゲート回収率 (%)
0 (室温で15分間静置)	51.0	102	91
	52.7	105	94
	52.5	105	91
15	53.5	107	92
	53.3	107	88
	53.3	107	89
30	52.3	105	88
	53.0	106	89
	52.1	104	92
60	52.9	106	88
	53.8	108	88
	52.5	105	93
0 (白色固体の析出まで攪拌)	54.1	108	91
	52.7	105	95
	54.1	108	89

(アクリル酸添加量: 50ng)

記載されている30分間の加熱時間が省略できることを確認した。炭酸カリウムの添加方法を変えたことによる、アクリル酸誘導体化効率の改善と内部標準の妨害ピークの消失の機構は不明だが、炭酸カリウム水溶液の場合、炭酸カリウムがイオン化されていること、溶媒である水分子の影響等が考えられる。以降の操作では、炭酸カリウム水溶液添加後、速やかに白色固体が析出するまで攪拌する方法を行った。

3・2 固相カートリッジカラムの分画試験

固相カートリッジカラムの分画試験の結果を図4に示す。アセトン溶出を逆方向溶出で行うことによって、10mLまでの溶出で約90%回収することができた。白本の溶出試験⁴⁾ではSep-Pak AC2 Plusの回収率が約10%と低かったが、逆方向溶出を行っていなかったため固相カートリッジカラムからの溶出が不十分で残留していたと考えられる。以降の操作では、アセトン10mLで逆方向溶出を行うこととした。

3・3 固相カートリッジカラムのコンディショニング条件検討

アセトン、ジクロロメタン及びメタノールで固相カートリッジカラムのコンディショニングを行った結果を表

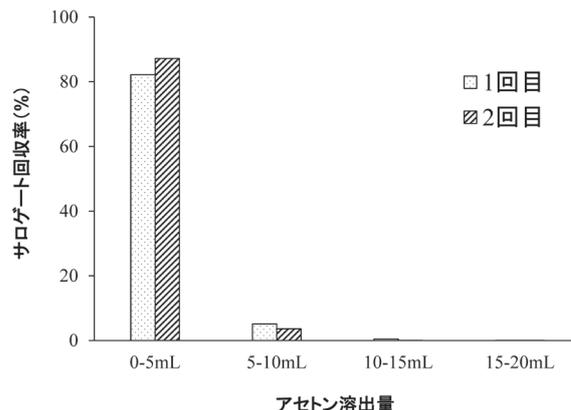


図4 逆方向溶出による固相カートリッジカラムからの分画試験

3に示す。Sep-Pak AC2 Plusはアクリル酸のブランク濃度が高く、アセトンまたはジクロロメタンの単独コンディショニングではブランク値が低減できなかったが、アセトンの後にメタノールを用いコンディショニングを行ったところブランク値を低減することができた。アクリル酸はカルボン酸であるために極性が高く、メタノールのような極性の高い溶媒によって溶出するものと考えられる。以降の操作では、固相カートリッジカラム使用の直前にアセトン20mLの後にメタノール60mLでコンディショニングすることとした。

表3 固相カートリッジカラムのコンディショニング条件検討

洗浄溶媒	アクリル酸検出濃度 (μg/L)	サロゲート回収率 (%)
洗浄無し	0.22	85
アセトン 10mL	0.26	90
アセトン 20mL	0.27	86
アセトン 30mL	0.20	90
ジクロロメタン 10mL	0.23	102
ジクロロメタン 20mL	0.21	96
ジクロロメタン 30mL	0.23	93
アセトン 10mL+メタノール 10mL	0.14	89
アセトン 10mL+メタノール 20mL	0.10	86
アセトン 10mL+メタノール 30mL	0.060	92
アセトン 20mL+メタノール 50mL	0.043	99
アセトン 20mL+メタノール 60mL	0.022	87

3・4 装置検出下限値 (IDL) 及び装置定量下限値 (IQL)

IDL及びIQLの算出は、化学物質環境実態調査実施の手引き (平成20年度版)⁵⁾を参考にした。アクリル酸検量線用標準溶液 5 ng/mLを繰り返し7回GC/MSで測定し、一連の測定値の標準偏差から求めた。

$$IDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1, I} \times 2$$

$$IQL = 10 \times \sigma_{n-1, I}$$

t(n-1, 0.05): 危険率5%, 自由度n-1のt値 (片側)
σ_{n-1, I}: IDL算出のための測定値の標準偏差

IDL及びIQLは表4のとおりである。IDL試料換算値

表 4 IDL 及び IQL の算出

物質名	アクリル酸
試料量 (mL)	100
最終液量 (mL)	1
注入濃度 (ng/mL)	5
装置注入量 (μL)	1
結果 1 (ng/mL)	5.20
結果 2 (ng/mL)	4.96
結果 3 (ng/mL)	5.53
結果 4 (ng/mL)	5.78
結果 5 (ng/mL)	5.23
結果 6 (ng/mL)	5.76
結果 7 (ng/mL)	4.98
平均値 (ng/mL)	5.35
標準偏差	0.344
IDL (ng/mL)	1.3
IDL 試料換算値 (μg/L)	0.013
IQL (ng/mL)	3.4
IQL 試料換算値 (μg/L)	0.034

※ IDL = t(n-1, 0.05) × σ_{n-1} × 2
IQL = σ_{n-1} × 10

は 0.013 μg/L と、白本の 0.020 μg/L よりも低い結果となった。

3・5 分析方法の検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL)

MDL 及び MQL の算出は、化学物質環境実態調査実施の手引き (平成 20 年度版)⁵⁾ を参考にした。実試料と同量のブランク水を用い、試料の前処理から測定用試料液調製までの一連の操作を繰り返し 7 回実施した試料液を GC/MS で測定し、一連の測定値の標準偏差から求めた。

$$MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1, M} \times 2$$

$$MQL = 10 \times \sigma_{n-1, M}$$

t (n-1, 0.05) : 危険率 5%, 自由度 n-1 の t 値 (片側)

表 5 MDL 及び MQL の算出

物質名	アクリル酸
試料量 (mL)	100
最終液量 (mL)	1
装置注入量 (μL)	1
操作ブランク 1 (μg/L)	0.0658
操作ブランク 2 (μg/L)	0.0845
操作ブランク 3 (μg/L)	0.0779
操作ブランク 4 (μg/L)	0.0615
操作ブランク 5 (μg/L)	0.0858
操作ブランク 6 (μg/L)	0.0832
操作ブランク 7 (μg/L)	0.0894
平均値 (μg/L)	0.0783
標準偏差	0.0107
MDL (μg/L)	0.041
MQL (μg/L)	0.11

※ MDL = t(n-1, 0.05) × σ_{n-1} × 2
MQL = σ_{n-1} × 10

σ_{n-1, M} : MDL 算出のための測定値の標準偏差

MDL 及び MQL は表 5 のとおりである。MDL は 0.041 μg/L と、白本の 0.023 μg/L よりも高い結果となったが、操作ブランク値を低減しきれず、操作ブランク値がばらついたことが原因と考えられた。操作ブランクの原因としては、ブランク水や実験室雰囲気からの寄与が考えられた。

4 まとめ

- (1) 炭酸カリウムの添加方法について固体での直接添加から炭酸カリウム水溶液による添加への変更により、内部標準ピークの妨害ピークの消失、アクリル酸の誘導体化反応時間の短縮が認められた。
- (2) Sep-Pak AC2 Plus への通水後、アセトンで逆方向溶出することで、サロゲート物質を 90% 以上回収することができた。
- (3) Sep-Pak AC2 Plus のアクリル酸ブランク値が高かったが、アセトン及びメタノールでコンディショニングすることによりブランク値を低減することができた。
- (4) ブランク水や実験室雰囲気由来と考えられる操作ブランク値が高いため、ブランク値を低減させる方法を考える必要がある。
- (5) 今後、一般環境水への適応を検証するために添加回収試験を行う必要がある。

文 献

- 1) 環境省：化学物質ファクトシート - 2012 年版 -, <http://www.env.go.jp/chemi/communication/factsheet.html>, (2015 年 8 月 17 日現在)
- 2) 厚生労働省経済産業省環境省告示第二号：化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律第二条第五項の規定に基づき化学物質を優先評価化学物質として指定した件, (平成 24 年 3 月 22 日)
- 3) 環境省環境保健部環境安全課：平成 26 年度版「化学物質と環境」, 4 (平成 27 年 3 月)
- 4) 環境省環境保健部環境安全課：平成 18 年度版「化学物質と環境 化学物質分析法開発調査報告書」, 201-218 (平成 18 年 12 月)
- 5) 環境省環境保健部環境安全課：平成 20 年度版「化学物質環境実態調査実施の手引き」, 111-125 (平成 21 年 3 月)

〔資料〕

石川県におけるフォールアウト調査（平成26年度）

石川県保健環境センター 環境科学部 東海林 寛史・山岸 喜信・宮本 麻美
小浦 利弘・横山 暢・堅田 勉

〔和文要旨〕

石川県におけるフォールアウト等による環境放射能の水準を把握するとともに、東京電力(株)福島第一原子力発電所事故の影響を評価するため、定時降水の全ベータ放射能調査や、ゲルマニウム半導体検出器による降下物、大気浮遊じん、土壌、農畜産物等の環境試料中の核種分析を実施した。分析の結果、降下物、定時降水、陸水及び大気浮遊じん試料では人工放射性核種は検出されなかった。土壌及び海産生物（フクラギ）からはセシウム-137がわずかに検出されたが過去の測定結果と同程度であった。全ベータ放射能及び空間放射線量率は過去の測定結果と同程度であった。

キーワード：フォールアウト，環境放射能

1 はじめに

フォールアウト調査は、昭和29年のビキニ環礁における核爆発実験を契機として、関係行政機関における放射性降下物の調査として開始されたものであるが、その後、昭和61年4月に起きたチェルノブイリ原子力発電所事故などもあり、継続的な環境放射能調査の必要性から、全都道府県にて「環境放射能水準調査」として実施されている。石川県では昭和34年度から毎年実施している。

石川県におけるフォールアウト等による環境放射能の水準を把握するとともに、東京電力(株)福島第一原子力発電所事故（以下「原発事故」という。）の影響を評価するため、平成24年度から、空間放射線量率の測定地点に輪島市三井町、羽咋市大町、津幡町字中橋及び小松市下栗津町の4地点並びにゲルマニウム半導体検出器による核種分析試料に大気浮遊じん（金沢市太陽が丘）を追加した。ここでは平成26年度の原子力規制庁委託調査の結果（平成26年4月1日～平成27年3月31日）を述べる。

2 調査方法

2・1 調査対象

調査対象は、定時（午前9時）採取の降水、大型水盤による降下物（1ヶ月毎採取）、陸水（毎日採取）、陸水（年1回採取）、大気浮遊じん（3ヶ月毎採取）、土壌（表層土壌0～5cm、下層土壌5～20cm）、農畜産物（精米、牛乳）、海産生物（ワカメ、サザエ、フクラギ）、空間放射線量率である。なお、陸水（毎日採取）は毎日一定量（1.5L）の水道水を採取し3ヶ月分をまとめて1試料とした。また、大気浮遊じんは1ヶ月に3日分採取してこれを3ヶ月分すなわち9日分をまとめて1試料とした。

2・2 測定方法

定時降水は全ベータ放射能を測定し、降下物、陸水、大気浮遊じん、土壌、農畜産物及び海産生物はゲルマニウム半導体検出器による核種分析を行った。空間放射線量率はモニタリングポストによる連続測定を行った。

(1) 全ベータ放射能測定

文部科学省放射能測定法シリーズ「全ベータ放射能測定法」（昭和51年改訂）に基づき、ベータ線自動測定装置JDC-3201（日立アロカメディカル(株)製）により行っ

Survey Data of Fall-out in Ishikawa Prefecture, April 2014 to March 2015. by SHOJI Hirofumi, YAMAGISHI Yoshinobu, MIYAMOTO Asami, KOURA Toshihiro, YOKOYAMA Mitsuru, and KATADA Tsutomu (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Fall-out, Environmental radioactivity

た。校正線源としては、当センター所有の科研製八酸化三ウラン (U₃O₈, 500dps) を使用した。

(2) 核種分析

文部科学省放射能測定法シリーズ「ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」(平成 4 年改訂) に基づき、ゲルマニウム半導体検出器 (CANBERRA 製) 及び波高分析器 (CANBERRA 製) により 80,000 秒測定を行った。

(3) モニタリングポストによる空間放射線量率測定

文部科学省放射能測定法シリーズ「連続モニタによる環境 γ 線測定法」(平成 8 年改訂) に基づき、MAR-22 (日立アロカメディカル(株)製) により行った。

3 調査結果

3・1 定時降水の放射能測定

表 1 に定時降水中の全ベータ放射能測定結果を示す。採取試料数は 137 検体であり、全ベータ放射能が検出されたものは、そのうち 7 検体であった。これらの 7 検体についてガンマ線核種分析を行った結果、人工放射性核種は検出されなかった。

表 1 定時降水中の全ベータ放射能測定結果

採取場所：金沢市太陽が丘				
採取年月	降水量 (mm)	検出数/測定数	放射能濃度 (Bq/L)	月間降水量 (MBq/km ²)
H26年 4月	75.0	1/ 7	ND~4.5	13
5月	88.0	0/10	ND	ND
6月	187.0	0/ 9	ND	ND
7月	121.5	1/10	ND~3.0	6.0
8月	442.5	0/ 9	ND	ND
9月	96.0	0/ 7	ND	ND
10月	225.5	0/10	ND	ND
11月	178.5	0/11	ND	ND
12月	541.0	0/19	ND	ND
H27年 1月	313.5	2/16	ND~2.8	31
2月	152.0	0/13	ND	ND
3月	157.0	3/16	ND~7.1	39
年間値	2,577.5	7 ^{*1} /137	ND~7.1	ND~ 39
H23~25年度の測定結果		17/342	ND~12	ND~199

ND：不検出 (測定値が計数誤差の 3 倍を下回る場合)
* 1：核種分析の結果、人工放射性核種は検出されなかった。

3・2 核種分析

(1) 降下物

表 2 に降下物試料中の核種分析結果を示す。平成 23 年度に検出された原発事故起因と見られるセシウム-134 及びセシウム-137 は検出されなかった。

(2) 陸水 (毎日採取)

表 3 に陸水試料中の核種分析結果を示す。測定試料は 4 検体であり、いずれも人工放射性核種は検出されなかった。

(3) 大気浮遊じん

表 4 に大気浮遊じん試料中の核種分析結果を示す。測定試料数は 4 検体であり、いずれも人工放射性核種は検

表 2 降下物 (1 ヶ月毎採取) 試料中の核種分析結果

採取場所：金沢市太陽が丘						
採取期間 年月日~年月日	降水量 (mm)	核種別放射能降下量 (MBq/km ²)				
		ヨウ素-131	セシウム-134	セシウム-137	その他の人工 放射性核種	
H26. 3.31~H26. 4.30	75.0	ND	ND	ND	なし	
H26. 4.30~H26. 5.30	88.0	ND	ND	ND	なし	
H26. 5.30~H26. 7. 1	187.0	ND	ND	ND	なし	
H26. 7. 1~H26. 8. 1	121.5	ND	ND	ND	なし	
H26. 8. 1~H26. 8.29	443.0	ND	ND	ND	なし	
H26. 8.29~H26. 9.30	95.5	ND	ND	ND	なし	
H26. 9.30~H26.10.30	225.5	ND	ND	ND	なし	
H26.10.30~H26.11.28	178.5	ND	ND	ND	なし	
H26.11.28~H26.12.25	526.5	ND	ND	ND	なし	
H26.12.25~H27. 1.29	328.0	ND	ND	ND	なし	
H27. 1.29~H27. 2.27	152.0	ND	ND	ND	なし	
H27. 2.27~H27. 3.30	157.0	ND	ND	ND	なし	
年間値	2,577.5	ND	ND	ND	なし	

ND：不検出 (測定値が計数誤差の 3 倍を下回る場合)

表 3 陸水 (毎日採取) 試料中の核種分析結果

採取場所：金沢市太陽が丘				
採取期間*1 年月日~年月日	核種別放射能降下量 (mBq/L)			
	ヨウ素-131	セシウム-134	セシウム-137	その他の人工 放射性核種
H26. 4. 1~H26. 6.30	ND	ND	ND	なし
H26. 7. 1~H26. 9.30	ND	ND	ND	なし
H26.10. 1~H26.12.26	ND	ND	ND	なし
H27. 1. 5~H27. 3.31	ND	ND	ND	なし
年間値	ND	ND	ND	なし

ND：不検出 (測定値が計数誤差の 3 倍を下回る場合)

* 1：毎日 1.5L の水道水を採取し、3 ヶ月分をまとめて 1 試料とした。

表 4 大気浮遊じん試料中の核種分析結果

採取場所：金沢市太陽が丘					
採取期間 年月日~年月日	吸引量 (m ³)	核種別放射能降下量 (mBq/m ³)			
		ヨウ素-131	セシウム-134	セシウム-137	その他の人工 放射性核種
H26. 4. 9~H26. 7. 1	10,663.5	ND	ND	ND	なし
H26. 7. 9~H26. 9.30	10,724.4	ND	ND	ND	なし
H26.10. 9~H26.12.25	10,816.5	ND	ND	ND	なし
H27. 1. 5~H27. 3.25	10,421.4	ND	ND	ND	なし
年間値	42,625.8	ND	ND	ND	なし

ND：不検出 (測定値が計数誤差の 3 倍を下回る場合)

出されなかった。

(4) 牛乳試料中のヨウ素-131

表 5 に牛乳試料中のヨウ素-131 濃度測定の結果を示す。牛乳からヨウ素-131 は検出されなかった。

表 5 牛乳試料中のヨウ素-131 濃度測定結果

採取場所：羽咋郡宝達志水町坪山			
採取年月日	検体数	ヨウ素-131 (Bq/L)	
		測定結果	H23~25年度の 測定結果
H26. 8. 13	1	ND	ND

ND：不検出 (測定値が計数誤差の 3 倍を下回る場合)

(5) その他の環境試料

表 6 に上記以外の環境試料中の核種分析結果を示す。土壌については、セシウム-137 が表層土壌 (0~5 cm) で 21Bq/kg 乾土、下層土壌 (5~20cm) で 13Bq/kg 乾土であり、過去の測定結果と同程度であった。フクラギ

表6 その他の環境試料中の核種分析結果

試料名	採取場所	採取年月日	セシウム-137		その他の人工放射性核種	単位	
			測定結果	H23~25年度の測定結果			
陸水	上水(蛇口水)	金沢市太陽が丘	H26. 6. 9	ND	ND	なし	mBq/L
土壌	0~5cm	金沢市末町	H26. 8.13	21	21~28	なし	Bq/kg乾土
	5~20cm	金沢市末町	H26. 8.13	1100	540~1100	なし	MBq/km ²
精米		河北郡津幡町潟端	H26. 9.29	13	13~25	なし	Bq/kg乾土
				1700	1900~3000	なし	MBq/km ²
牛乳		羽咋郡宝達志水町坪山	H26. 8.13	ND	ND~0.12	なし	Bq/kg生
				ND	ND	なし	Bq/L
海産生物	ワカメ	加賀市橋立漁港	H26. 4.16	ND	ND	なし	Bq/kg生
	サザエ		H26. 7. 7	ND	ND~0.044	なし	
	フクラギ		H26.10.14	0.13	0.10~0.11	なし	

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

でセシウム-137が0.13Bq/kg生と検出され、過去3年間の測定範囲（0.10~0.11Bq/kg生）を超えたが、平成20年度に検出された0.15Bq/kg生よりも小さく、過去の測定結果と同程度であった。平成23年度の調査でセシウム-137及びセシウム-134が検出された牛乳では、人工放射性核種は検出されず、原発事故の影響は見られなかった。その他の試料については人工放射性核種は検出されなかった。

3・3 空間放射線量率

表7に空間放射線量率の測定結果を示す。モニタリングポストによる空間放射線量率の値はいずれの地点においても過去の測定結果と同程度であった。

4 まとめ

平成26年度の石川県におけるフォールアウト調査の

表7 空間放射線量率の測定結果

測定地点	測定結果		H23~H25年度 ^{*1} の測定結果	
	1時間値 (nGy/h)	平均値 (nGy/h)	1時間値 (nGy/h)	平均値 (nGy/h)
金沢市太陽が丘	36~96	50	27~104	49
輪島市三井町	18~87	30	18~105	31
羽咋市大町	49~118	65	54~125	66
河北郡津幡町字中橋	45~130	62	50~122	63
小松市下粟津町	39~143	54	39~140	54

*1：金沢市太陽が丘以外はH24、H25年度の測定結果

結果では、定時降水、降下物、陸水（毎日採取）及び大気浮遊じんから人工放射性核種は検出されなかった。

その他の環境試料中の核種分析の結果は、土壌及び海産生物（フクラギ）からセシウム-137がわずかに検出されたが過去の測定結果と同程度であった。

全ベータ放射能及び空間放射線量率は過去の測定結果と同程度であった。

〔資料〕

志賀原子力発電所30km圏内における環境試料中放射能濃度の現状把握（第1報）

石川県保健環境センター 環境科学部 東海林 寛史・小浦 利弘・堅田 勉

〔和文要旨〕

東京電力(株)福島第一原子力発電所事故を受けて、原子力発電所周囲のより広範囲の環境放射線(能)監視調査が必要とされてきた中で、我々は平成25年度から志賀原子力発電所30km圏内における環境試料中放射能濃度の現状把握を目的とした調査を開始した。

本稿ではその結果を、志賀町内で同年度に実施した従来の10km圏内の環境試料中の放射能調査結果と合わせて報告する。

陸上試料では、大豆からセシウム-137やストロンチウム-90が最も高く検出された。

海洋試料では、セシウム-137については試料間の濃度差は小さかったものの、メバルから最も高く検出された。ストロンチウム-90についてはいずれの試料からも検出されなかった。

キーワード：環境放射能

1 はじめに

本県では、平成2年7月から志賀原子力発電所周辺において、10km圏内の環境試料中の放射能調査（以下「10km圏内調査」という。）を実施してきた。一方、東京電力(株)福島第一原子力発電所事故を受け、国では原子力災害対策指針を定め、同指針において原子力災害対策重点区域を原子力施設周辺30kmとしたところであるが、環境試料中の放射能調査の方針については明確に示されていない。

そこで本県では、平成25年度から志賀原子力発電所周辺10～30km圏内において、県独自で環境試料中放射能濃度の現状把握調査を実施している。ここでは、平成25年度、26年度に実施した調査結果について述べる。

2 調査方法

2・1 試料採取

調査は、陸上試料（農畜産物、水道水）及び海洋試料

の可食部を対象として実施した。平成26年度からは10km圏内調査において志賀町内で採取している試料の調査結果もあわせてとりまとめた¹⁾。試料採取地点及び試料種類を図1に示す。

2・2 分析方法

すべての試料について、ゲルマニウム半導体検出器による核種分析及びストロンチウム-90の分析を行った。また、水道水についてはトリチウムについても分析を行った。

(1) 核種分析

文部科学省放射能測定法シリーズ「ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー²⁾」に基づき、ゲルマニウム半導体検出器（CANBERRA製GC4519、GX4520又はGC4019）及び波高分析器（SEIKO EG & G製MCA7600）により核種の同定・定量を行った。

(2) ストロンチウム-90分析

文部科学省放射能測定法シリーズ「放射性ストロンチウム分析法³⁾」に基づき、低バックグラウンドβ線自動

Survey of Radioactivity Level of the Environmental Samples Collected within the 30km Zone around the Shika Nuclear Power Plant. by SHOJI Hirofumi, KOURA Toshihiro, and KATADA Tsutomu (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Environmental radioactivity

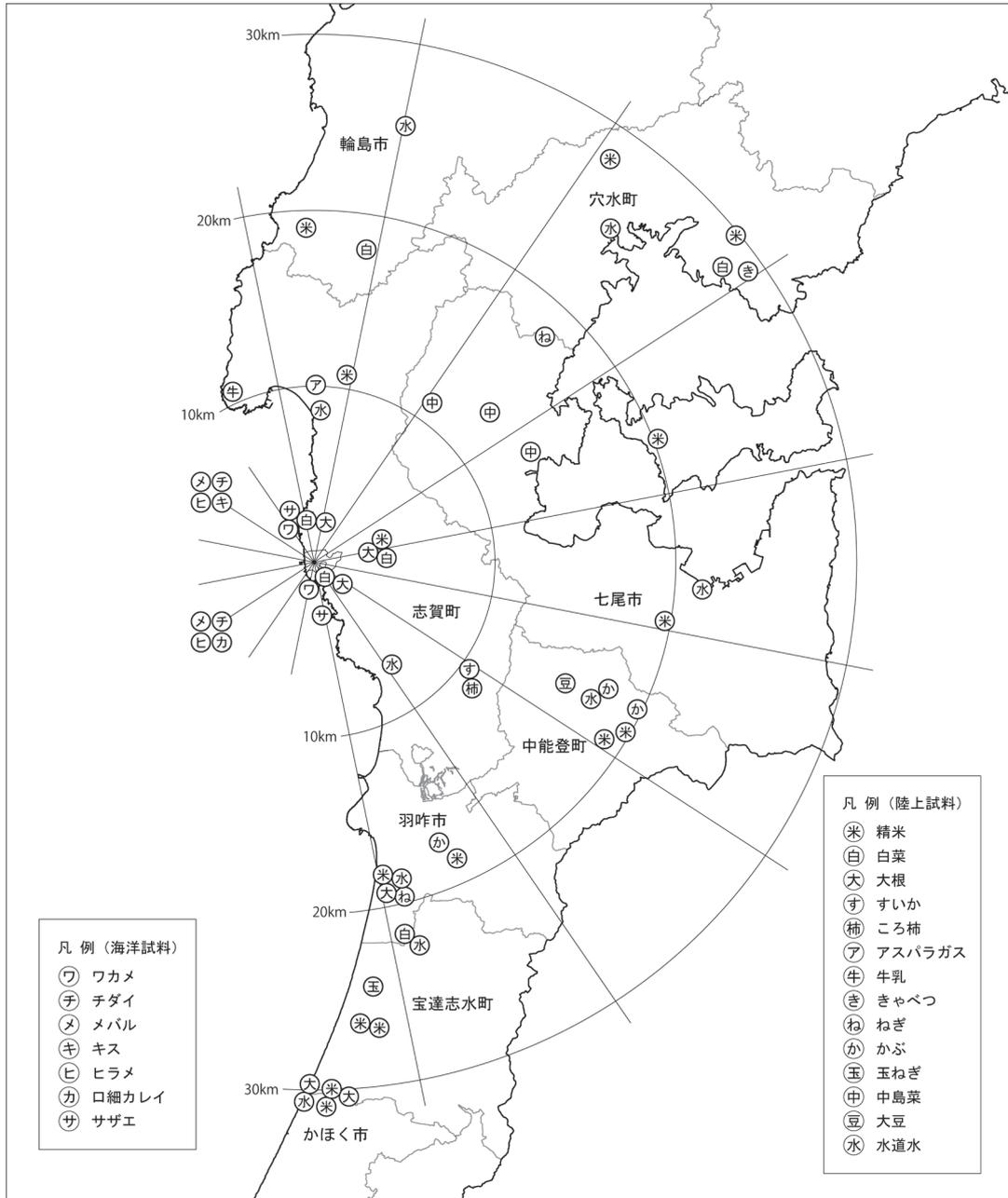


図1 環境試料採取地点図

測定装置（日立アロカメディカル社製LBC-4202B）により分析を行った。なお、水道水については、公益財団法人日本分析センターに分析を委託した。

(3) トリチウム分析

文部科学省放射能測定法シリーズ「トリチウム分析法」¹⁾に基づき、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタ（日立アロカメディカル社製LSC-LB5）により分析を行った。

3 分析結果

3・1 陸上試料

表1に陸上試料の分析結果を示す。

セシウム-137については、精米（16検体中8検体）、

白菜（7検体中1検体）、大根（6検体中2検体）及び大豆（1検体中1検体）から検出され、大豆から検出された0.345Bq/kg生が最も高かった。また、ストロンチウム-90については、白菜（7検体中7検体）、大根（6検体中5検体）、牛乳（4検体中4検体）、ねぎ（2検体中2検体）、かぶ（3検体中1検体）、中島菜（3検体中2検体）、大豆（1検体中1検体）及び水道水（8検体中5検体）から検出され、セシウム-137と同じく大豆から検出された0.247Bq/kg生が最も高かった。大豆は乾燥した状態であったため、放射性物質が濃縮していたと考えられた。

ベリリウム-7については、白菜（7検体中7検体）、大根（6検体中6検体）、きゃべつ（1検体中1検体）、

表 1 陸上試料の分析結果

試料名	採取場所	採取等年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	トリチウム	ベリリウム-7	カリウム-40	単 位
精 米	志賀町直海	H26.10.21	0.018*1	ND*1	—	ND*1	23.7*1	Bq/kg生
	志賀町貝田	H26.10.21	ND*1	ND*1	—	ND*1	30.8*1	
	七尾市閨町	H26. 1.20	ND	ND	—	ND	27.1	
	七尾市国分町	H26. 9.20	0.026	ND	—	ND	37.8	
	中能登町東馬場	H25.11.11	ND	ND	—	ND	20.4	
	中能登町徳前	H26. 9.22	ND	ND	—	ND	22.7	
	羽咋市門井町	H25.11.11	ND	ND	—	ND	22.5	
	羽咋市釜屋町	H26. 9. 7	0.016	ND	—	ND	33.2	
	輪島市門前町館分	H25.12. 3	ND	ND	—	ND	20.7	
	輪島市門前町館分	H26. 9.20	0.021	ND	—	ND	30.3	
	穴水町字七海	H26.10.26	ND	ND	—	ND	22.1	
	穴水町字旭ヶ丘	H26.12. 3	0.023	ND	—	ND	20.6	
	宝達志水町北川尻	H25. 9.25	0.036	ND	—	ND	24.0	
	宝達志水町門前	H26. 9.15	ND	ND	—	ND	34.6	
	かほく市二ツ屋	H25.12.17	0.030	ND	—	ND	22.4	
かほく市二ツ屋	H26. 9.15	0.017	ND	—	ND	28.8		
白 菜	志賀町直海	H26.11.12	ND*1	0.010*1	—	1.28*1	68.5*1	Bq/kg生
	志賀町赤住	H26.11.17	ND*1	0.040*1	—	0.50*1	60.6*1	
	志賀町福浦	H26.11.19	ND*1	0.057*1	—	2.40*1	81.7*1	
	輪島市門前町久川	H25.12. 3	ND	0.053	—	0.53	68.7	
	輪島市門前町久川	H26.12. 2	0.022	0.195	—	3.31	90.5	
	穴水町字旭ヶ丘	H26.12. 5	ND	0.018	—	4.25	84.3	
	宝達志水町吉野屋	H26.12.11	ND	0.008	—	0.74	54.9	
大 根	志賀町直海	H26.11.12	ND*1	ND*1	—	0.23*1	52.6*1	Bq/kg生
	志賀町赤住	H26.11.17	ND*1	0.075*1	—	0.09*1	28.8*1	
	志賀町福浦	H26.11.19	ND*1	0.041*1	—	0.29*1	89.3*1	
	羽咋市釜屋町	H26.12. 8	ND	0.037	—	0.59	52.7	
	かほく市二ツ屋	H25.12.17	0.014	0.022	—	1.36	58.2	
かほく市二ツ屋	H26.12.12	0.017	0.043	—	0.31	65.8		
すいか	志賀町倉垣	H26. 7.30	ND*1	ND	—	ND*1	49.4*1	Bq/kg生
ころ柿	志賀町矢駄	H26.12. 2	ND*1	ND	—	ND*1	181.2*1	Bq/kg生
アスパラガス	志賀町給分	H26. 4.29	ND*1	ND	—	ND*1	79.4*1	Bq/kg生
牛 乳	志賀町西海久喜	H26. 5. 1	ND*1	0.009*1	—	ND*1	49.3*1	Bq/L
	志賀町西海久喜	H26. 8. 1	ND*1	0.009*1	—	ND*1	52.3*1	
	志賀町西海久喜	H26.11. 7	ND*1	0.009*1	—	ND*1	51.9*1	
	志賀町西海久喜	H27. 2. 3	ND*1	0.011*1	—	ND*1	50.7*1	
きゃべつ	穴水町鹿波	H27.12. 3	ND	ND	—	0.34	78.9	Bq/kg生
ね ぎ	七尾市中島町横見	H26. 1.20	ND	0.062	—	1.75	65.1	Bq/kg生
	羽咋市釜屋町	H26.12. 8	ND	0.016	—	1.51	48.8	
か ぶ	中能登町春木	H25.12.17	ND	ND	—	2.33	80.0	Bq/kg生
	中能登町徳前	H26.12. 6	ND	0.035	—	1.22	74.1	
	羽咋市門井町	H25.11.11	ND	ND	—	0.32	89.5	
玉ねぎ	宝達志水町宿	H25. 6.18	ND	ND	—	ND	32.9	Bq/kg生
中 島 菜	七尾市中島町横田	H26.12. 8	ND	0.051	—	36.44	107.3	Bq/kg生
	七尾市中島町中島	H26.12. 8	ND	ND	—	2.40	134.5	
	七尾市中島町町屋	H26.12. 8	ND	0.018	—	13.73	124.9	
大 豆	中能登町一青	H26.11.12	0.345	0.247	—	ND	566.4	Bq/kg生
水 道 水	志賀町富来領家	H27. 1.14	ND*1	—	ND*1	ND*1	27.5*1	mBq/L
	志賀町末吉	H27. 1.14	ND*1	ND	ND*1	ND*1	114.2*1	
	七尾市袖ヶ江	H27. 1. 8	ND	0.832	ND	ND	24.5	
	中能登町末坂	H27. 1. 8	ND	ND	ND	ND	49.1	
	羽咋市旭町	H27. 1. 8	ND	1.106	ND	19.91	52.9	
	輪島市門前町走出	H27. 1.14	ND	1.210	ND	ND	25.6	
	穴水町川島	H27. 1.14	ND	0.746	ND	ND	24.0	
	宝達志水町子浦	H27. 1. 8	ND	ND	ND	ND	91.0	
	かほく市二ツ屋	H27. 1. 8	ND	0.594	ND	ND	65.8	

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

—：未測定

*1：10km圏内調査での測定結果

表2 海洋試料の分析結果

試料名	採取場所	採取等年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	ベリリウム-7	カリウム-40	単位
ワカメ	志賀町赤住地先	H26. 4.24	ND ^{*1}	ND ^{*1}	ND ^{*1}	225.1 ^{*1}	Bq/kg生
	志賀町吉良地先	H26. 4.17	ND ^{*1}	ND ^{*1}	1.97 ^{*1}	188.5 ^{*1}	
チダイ	志賀町志加浦沖	H26. 7.22	0.114 ^{*1}	ND ^{*1}	ND ^{*1}	145.7 ^{*1}	Bq/kg生
	志賀町福浦沖	H26.11.19	0.116 ^{*1}	ND ^{*1}	ND ^{*1}	146.2 ^{*1}	
メバル	志賀町志加浦沖	H26. 4.21	0.121 ^{*1}	ND ^{*1}	ND ^{*1}	118.2 ^{*1}	Bq/kg生
	志賀町福浦沖	H26. 4.17	0.122 ^{*1}	ND ^{*1}	ND ^{*1}	119.0 ^{*1}	
キス	志賀町福浦沖	H26. 7.15	0.056 ^{*1}	ND	ND ^{*1}	129.7 ^{*1}	Bq/kg生
ヒラメ	志賀町志加浦沖	H26. 8.28	0.103 ^{*1}	ND	ND ^{*1}	135.6 ^{*1}	Bq/kg生
	志賀町福浦沖	H26. 7.14	0.087 ^{*1}	ND	ND ^{*1}	129.4 ^{*1}	
口細カレイ	志賀町志加浦沖	H26. 9.29	0.058 ^{*1}	ND ^{*1}	ND ^{*1}	117.5 ^{*1}	Bq/kg生
サザエ (筋肉)	志賀町百浦地先	H26. 5.30	ND ^{*1}	ND ^{*1}	1.08 ^{*1}	92.5 ^{*1}	Bq/kg生
	志賀町百浦地先	H26. 7.22	ND ^{*1}	ND ^{*1}	1.51 ^{*1}	83.0 ^{*1}	
	志賀町吉良地先	H26. 5.20	0.031 ^{*1}	ND ^{*1}	1.23 ^{*1}	87.2 ^{*1}	
	志賀町吉良地先	H26. 8. 1	ND ^{*1}	ND ^{*1}	0.90 ^{*1}	82.6 ^{*1}	
サザエ (内臓)	志賀町百浦地先	H26. 5.30	ND ^{*1}	ND ^{*1}	13.10 ^{*1}	85.3 ^{*1}	Bq/kg生
	志賀町百浦地先	H26. 7.22	ND ^{*1}	ND ^{*1}	11.98 ^{*1}	65.7 ^{*1}	
	志賀町吉良地先	H26. 5.20	ND ^{*1}	ND ^{*1}	11.43 ^{*1}	74.1 ^{*1}	
	志賀町吉良地先	H26. 8. 1	ND ^{*1}	ND ^{*1}	7.69 ^{*1}	60.0 ^{*1}	

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

*1：10km圏内調査での測定結果

ねぎ（2検体中2検体）、かぶ（3検体中3検体）、中島菜（3検体中3検体）及び水道水（9検体中1検体）から検出され、特に中島菜（2.40～36.44Bq/kg生）で高い傾向にあった。これは、ベリリウム-7は対流圏上層や成層圏において、酸素原子や窒素原子と宇宙線との核破砕反応で生成される核種の一つであり、浮遊じんや降水とともに地表に到達するが、中島菜は表面を含めた地上部分すべてが分析対象である可食部であるためと考えられた。

水道水からトリチウムは検出されなかった。

3・2 海洋試料

表2に海洋試料の分析結果を示す。

セシウム-137については、チダイ（2検体中2検体）、メバル（2検体中2検体）、キス（1検体中1検体）、ヒラメ（2検体中2検体）、口細カレイ（1検体中1検体）及びサザエ（筋肉）（4検体中1検体）から検出され、それほど差は大きくなかったものの、メバル（0.121～0.122Bq/kg生）で最も高く、福島県沖での調査においても同様の傾向にあった⁵⁾。

ストロンチウム-90については、すべての試料から検出されなかった。

ベリリウム-7については、ワカメ（2検体中1検体）、サザエ（筋肉）（4検体中4検体）及びサザエ（内臓）（4検体中4検体）から検出され、特にサザエ（内臓）（7.69～13.10Bq/kg生）で高い傾向にあった。これは、降下してきたベリリウム-7がホンダワラなどの海藻類に付

着、吸収され、サザエがこれらの海藻類を餌としているため、筋肉より内臓に蓄積する傾向にあったと考えられた。

4 まとめ

陸上試料の分析の結果、セシウム-137及びストロンチウム-90では、大豆から最も高く検出されたが、試料が乾燥されており、それらの核種が濃縮されていたためと考えられた。ベリリウム-7については、中島菜で高い傾向にあった。

海洋試料では、メバルから他の試料に比べてセシウム-137が高く検出されたが、ストロンチウム-90についてはいずれの試料からも検出されなかった。

文 献

- 1) 石川県：平成26年度年報「志賀原子力発電所周辺環境放射線監視結果報告書」
- 2) 文部科学省：放射能測定法シリーズ7、「ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリ」(1990年)
- 3) 文部科学省：放射能測定法シリーズ2、「放射性ストロンチウム分析法」(2003年)
- 4) 文部科学省：放射能測定法シリーズ9、「トリチウム分析法」(2002年)
- 5) 水産庁：水産物の放射性物質の検査に係る報告書（平成23年3月～平成27年1月）

〔資料〕

熱ルミネセンス線量計を用いた積算線量測定に係る留意点について

石川県保健環境センター 環境科学部 小浦 利弘・東海林 寛史・堅田 勉

〔和文要旨〕

本県では平成2年7月から志賀原子力発電所の周辺環境放射線監視を実施しており、監視項目の1つである積算線量は、熱ルミネセンス線量計を用いて3ヶ月値を測定している。熱ルミネセンス線量計は、宇宙線と大地や空気中に存在する放射性物質から放出される γ 線を同時に測定することができることを特徴としており、電源を必要としないため、原子力災害時における長期間の被ばく線量の評価を行うことができる汎用性の高い測定機器である。しかし、積算線量測定の際の測定手順について検討を行ったところ、熱ルミネセンス線量計素子を長期間保管する場合の遮蔽用鉛容器について、注意して選択する必要があるとの結論に至ったほか、熱ルミネセンス線量計素子校正時の標準照射について、素子そのものにばらつきがあることから正確に評価することはできないものの、熱ルミネセンス線量計素子には方向依存性があり、標準照射方向を逆にすると最大で4%の誤差が生じていることから、取扱いに留意する必要があるとの結論に至った。

キーワード：積算線量、熱ルミネセンス線量計、環境放射線

1 はじめに

本県では平成2年7月から志賀原子力発電所の周辺環境放射線監視（以下「原電監視」という。）を実施しており、監視項目の1つである積算線量は、熱ルミネセンス線量計（以下「TLD」という。）を用いて測定¹⁾している。TLDは、宇宙線と大地や空気中に存在する放射性物質から放出される γ 線を同時に測定することができることや、電源を必要としないため、原子力災害時における長期間の被ばく線量の評価を行うことができる特徴があり、これまで、大辻らが県下全域でTLDを用いた空間線量の調査²⁾を行っている。

TLD測定の手順は、まずTLD素子のクリーニングを行った後に加熱処理（以下「アニーリング」という。）することで、素子に記録された放射線量の情報を初期化させる。アニーリング後の素子は残存する放射線量の測定（以下「プレドーズ測定」という。）を行い、放射線量の

情報が初期化されたことを確認し、プレドーズ測定の結果正常であったTLD素子を各観測地点に設置するまでの間、鉛容器に保管する。鉛容器に保管したまま運搬を行い、各観測地点にTLD素子を設置し、3ヶ月後に回収し、鉛容器に保管して保健環境センターまで運搬する。

また、保健環境センターと観測地点との間の運搬時の被ばく線量を評価するために、運搬時に使用する鉛容器にはバックグラウンド測定用のTLD素子も入れておき、運搬時以外の時間（保健環境センターで保管している間）は厚さ5cmの鉛容器に入れ保管している。測定値の補正は、 2π 型 γ 線照射装置（以下、「照射装置」という。）による標準照射の結果から行っている。

この手順の中で、保管する鉛容器の種類によるTLD素子への影響及び標準照射時におけるTLD素子への方向依存性について検証を行ったので、その結果について述べる。

A few Points to Take Notice for the Integral Radiation Dose Measurement with Using a Thermoluminescent Dosimeter. by KOURA Toshihiro, SHOJI Hirofumi and KATADA Tsutomu (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Integral Radiation Dose, Thermoluminescent Dosimeter, Environmental Radiation

2 調査方法

2・1 測定方法

測定は「熱ルミネセンス線量計を用いた環境γ線量測定法」³⁾に準じて行った。TLD素子はPanasonic製UD-200S (CaSO₄ (Tm))、読取装置は、Panasonic製TLD (放射線熱蛍光線量計) 用リーダUD-5160Pを用いた。

TLD素子はアニーリングを行い、プレドーズ測定を行って初期化されたことを確認した後に使用した。標準照射にはコリメートされた千代田テクノルの照射装置を用いた。放射線源は、Amersham製セシウム-137線源 (2.22GBq, 基準日:平成3年9月19日, 再校正日:平成20年6月17日) を使用した。

2・2 保管用鉛容器による相違

TLD素子への影響を調査するために使用した鉛容器の詳細について表1に示す。鉛の厚さが2cmのものが4種類、5cmのものを1種類使用した。

平成26年6月18日にTLD素子を容器ごとに8素子入れ、9月18日にTLD素子を取り出して測定を行った。また、温度による素子への影響を排除するために鉛容器の保管は恒温恒湿の部屋を使用した。

2・3 TLD素子の方向依存性

TLD素子の方向依存性について調査するために、3種類のlot (lot35-5000番台, lot66-8000番台, lot109-0000

番台) のTLD素子を使用し、TLD素子に刻印された2列の数字の面を目印として、数字が放射線源に向いた方向 (以下「正方向」という。) とその逆の方向 (以下「逆方向」という。) について図1のとおり標準照射をおこなった。

lot毎に8素子からなるセットを5セット準備し、0分、30分、60分、90分、120分の正方向での標準照射を実施し、測定後、再度アニーリングを行い、逆方向での同様の標準照射及び測定を行った。

3 結果と考察

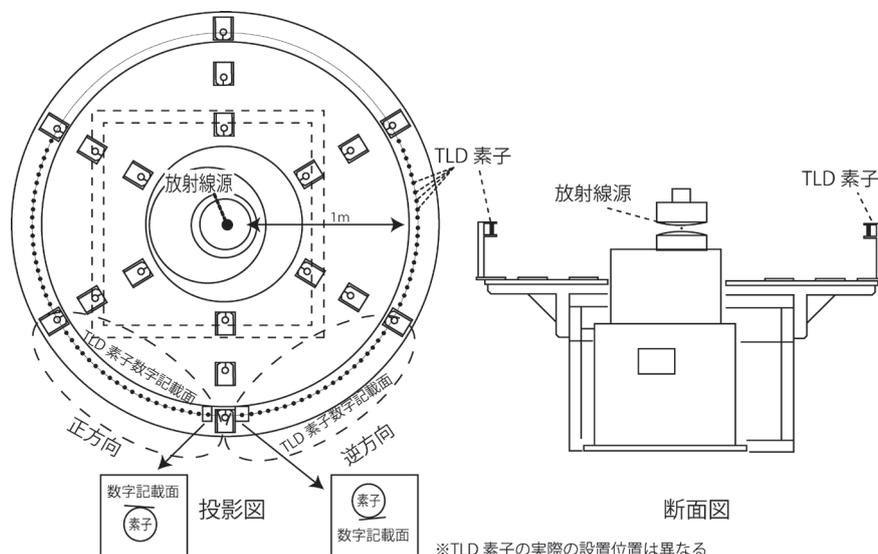
3・1 保管用鉛容器による相違

平成26年6月18日から約3ヶ月間鉛容器に保管した後のTLD素子の測定結果を表2に示す。通常の前電監視の測定方法と同様に、読取値の最小値と最大値を除いた数値を用いて平均値を算出した。換算値 (mGy/91日) については、読取値の平均値に、Sv単位をGy単位に換算するため0.833を乗じて算出した。TLD素子に影響を与える放射線として、鉛容器に含まれる放射性核種からの放射線、鉛容器内の空気に含まれる放射性核種からの放射線、TLD素子自身に含まれる放射性核種からの放射線並びに鉛容器によって遮蔽されなかった鉛容器外部からの放射線及び宇宙線がある (図2参照)。

鉛容器2～5は鉛容器1と比較して、鉛の厚さが5分

表1 鉛容器の種類

	鉛厚	外 寸	内 寸	備 考
鉛容器1	5 cm	W25 × D20 × H20 cm	W15 × D10 × H10 cm	鉛ブロックを積上げたもの
鉛容器2	2 cm	W16 × D20 × H11 cm	W10.5 × D14.5 × H 6.5cm	平成2年購入
鉛容器3	2 cm	W16 × D20 × H11 cm	W10.5 × D14.5 × H 6.5cm	平成22年購入
鉛容器4	2 cm	W24 × D16.5 × H14 cm	W18 × D10.5 × H 9 cm	平成2年以前に購入
鉛容器5	2 cm	W16 × D20 × H21.5cm	W10 × D14.5 × H16.5cm	平成2年以前に購入



※TLD素子の実際の設置位置は異なる

図1 標準照射の図 (投影図, 断面図)

表 2 保管用鉛容器の種類による TLD 素子への影響

	読 取 値 (μSv)								平均値 (μSv)	換 算 値 ($\text{mGy}/91\text{日}$)
鉛容器 1	60.6	65.4	65.9	66.4	66.9	67.1	67.3	68.3	67 ± 0.74	0.055 ± 0.00061
鉛容器 2	86.6	88.1	88.8	88.9	89.8	93.3	94.7	95.8	91 ± 2.7	0.075 ± 0.0023
鉛容器 3	93.4	93.5	93.9	95.5	96.5	98.5	100.3	104.9	96 ± 2.6	0.080 ± 0.0022
鉛容器 4	90.7	93.7	94.0	94.4	97.4	97.6	100.2	104.1	96 ± 2.6	0.079 ± 0.0021
鉛容器 5	80.6	83.5	85.9	86.6	87.2	90.5	92.2	92.4	88 ± 3.2	0.072 ± 0.0026

※ 平均値は、各容器毎に読取値の最小値と最大値を除外して算出

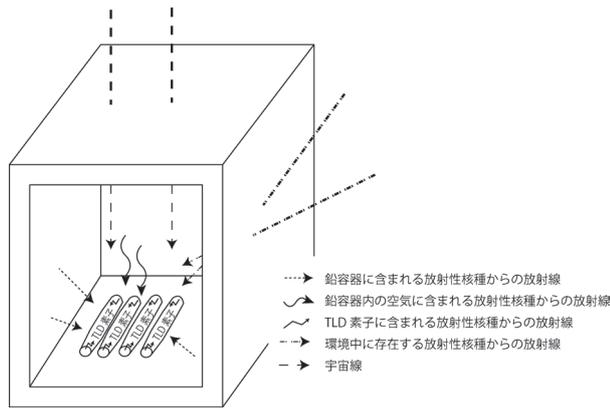


図 2 TLD 素子に影響を与える放射線等

の 2 であることから、鉛容器 1 と比較して外部からの放射線の影響を大きく受けたことにより高い値になっていると考えられる。

鉛容器 2～5 は鉛厚が同一であることから大きな差はないものの、その状態から古いものであると推測される鉛容器 5 について若干低い値となっている。これは、鉛に含まれる放射性核種である鉛-210 (半減期: 22.2年) 等の不純物が減少したことに伴い値が低くなった可能性がある。

3・2 TLD 素子の標準照射方向依存性

TLD 素子の方向依存性について、標準照射を行った結果を表 3～5 に示す。平均値については、3・1 と同

表 3 照射方向による読取値の相違 (TLD 素子: lot35)

照射方向	照射時間 (分)	照射線量 (μGy)	読 取 値 (μSv)								平均値 (μSv)
正方向	0	0	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.1	1.2	1.2	1.0
	30	51.0	61.1	61.3	62.4	62.4	63.0	63.2	63.7	66.2	62.7
	60	102.0	113.8	114.2	118.6	119.9	122.7	122.9	129.1	132.3	121.2
	90	153.0	170.4	181.5	181.9	183.6	191.0	191.2	192.8	196.1	187.0
	120	204.0	235.1	247.9	253.3	254.9	255.3	258.6	271.8	277.8	257.0
逆方向	0	0	1.2	1.2	1.6	1.7	1.7	2.2	2.2	2.4	1.8
	30	51.0	51.9	60.3	60.4	60.8	62.0	62.2	62.5	64.1	61.4
	60	102.0	109.0	116.4	119.8	120.7	122.3	122.9	126.6	128.1	121.5
	90	153.0	167.9	169.1	169.8	176.4	178.6	184.4	186.3	194.4	177.4
	120	204.0	232.8	235.4	243.0	249.2	250.7	253.4	260.9	266.0	248.8

※ 平均値は、各セット毎に読取値の最小値と最大値を除外して算出

回帰曲線 (X: 読取値 (μSv), Y: 照射線量 (μGy)) 正方向 $Y = 0.8006X + 1.291$ $R^2: 0.9988$
 逆方向 $Y = 0.8346X + 0.03673$ $R^2: 0.9985$

表 4 照射方向による読取値の相違 (TLD 素子: lot66)

照射方向	照射時間 (分)	照射線量 (μGy)	読 取 値 (μSv)								平均値 (μSv)
正方向	0	0	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	1.1	1.1	1.3	0.9
	30	51.0	53.3	55.0	59.1	61.2	64.5	64.7	65.1	66.8	61.6
	60	102.0	115.7	117.2	123.8	124.0	124.4	126.0	127.8	134.0	123.9
	90	153.0	165.6	169.1	170.3	171.7	180.8	183.9	188.8	200.8	177.4
	120	204.0	245.9	249.8	251.2	251.3	258.5	260.0	269.0	269.8	256.6
逆方向	0	0	1.4	1.4	1.5	1.6	1.6	1.7	2.0	2.0	1.6
	30	51.0	51.8	56.3	59.3	59.9	60.8	62.5	63.0	63.4	60.3
	60	102.0	109.0	118.7	122.1	122.7	123.8	125.1	125.2	129.5	122.9
	90	153.0	169.7	169.7	170.9	171.0	179.8	182.6	188.0	195.4	177.0
	120	204.0	236.4	250.0	252.7	254.2	255.7	261.9	264.4	265.3	256.5

※ 平均値は、各セット毎に読取値の最小値と最大値を除外して算出

回帰曲線 (X: 読取値 (μSv), Y: 照射線量 (μGy)) 正方向 $Y = 0.8100X + 1.483$ $R^2: 0.9964$
 逆方向 $Y = 0.8109X + 1.707$ $R^2: 0.9961$

表5 照射方向による読取値の相違 (TLD素子: lot109)

照射方向	照射時間 (分)	照射線量 (μGy)	読取値 (μSv)								平均値 (μSv)
			0.9	1.1	1.2	1.2	1.3	1.3	1.5	1.9	
正方向	0	0	0.9	1.1	1.2	1.2	1.3	1.3	1.5	1.9	1.3
	30	51.0	57.2	62.0	63.2	63.3	64.3	65.9	67.3	70.8	64.3
	60	102.0	124.0	124.1	125.4	129.1	132.4	134.5	135.7	140.4	130.2
	90	153.0	171.8	182.0	188.6	191.8	192.5	195.6	204.7	206.0	192.5
	120	204.0	249.3	251.5	262.6	271.9	275.4	276.5	276.7	289.7	269.1
逆方向	0	0	1.0	1.6	1.7	1.8	1.8	2.0	2.1	2.8	1.8
	30	51.0	60.2	60.5	61.0	63.3	63.9	64.2	67.1	67.9	63.3
	60	102.0	117.2	119.8	120.2	120.3	121.1	123.1	124.0	135.9	121.4
	90	153.0	171.1	180.0	181.0	181.2	182.7	184.0	184.5	195.0	182.2
	120	204.0	252.7	258.0	258.4	259.1	264.0	272.4	272.7	277.4	264.1

※ 平均値は、各セット毎に読取値の最小値と最大値を除外して算出
 回帰曲線 (X: 読取値 (μSv), Y: 照射線量 (μGy))
 正方向 Y = 0.7671X + 1.127 R^2 : 0.9986
 逆方向 Y = 0.7888X + 2.142 R^2 : 0.9953

様に読取値の最小値と最大値を除いた数値を用いて算出し、回帰曲線は、平均値を用いて算出した。

素子そのものにばらつきがあることから正確に評価することはできないものの、lot35, lot66, lot109について、回帰曲線の傾きの差はそれぞれ4.1%, 0.11%, 2.8%となり、lot66については明確な差は無かったものの、lot35, lot109については、最大4.1%の差があった。120分照射の平均値についてもそれぞれ、3.3%, 0.039%, 1.9%の差があり、照射方向が逆方向となった場合の測定結果について最大4.1%過小評価する可能性があるという結果となった。

また、lot66については方向依存性が小さく、取り扱いやすいTLD素子であることが判明した。

4 まとめ

今回の調査結果から、鉛容器については、長期間保管を行わない限りは容器による大きな差はないものの、長期にわたってTLD素子を保管する場合は、容器の選択

が重要であるとの結論に至った。

また、素子そのものにばらつきがあることから正確に評価することはできないものの、照射方向による差は最大で4.1%であり、逆方向で標準照射したTLD素子を用いて校正を行うと、環境に設置したTLD素子の積算線量を最大4.1%高く算出する可能性があることから、標準照射の方向について十分留意する必要があるとの結論に至った。

文 献

- 1) 石川県:平成25年度年報「志賀原子力発電所周辺環境放射線監視結果報告書」
- 2) 大辻真紀子, 小森正樹, 中谷光, 今井利夫, 安井嘉朗:石川県における空間線量調査結果(その2), 石川県衛生公害研究所年報, 27, 349-356 (1990)
- 3) 文部科学省:放射能測定法シリーズ18,「熱ルミネセンス線量計を用いた環境 γ 線量測定法」(1990年)

〔資料〕

長尺濾紙からの放射性セシウム検出について

石川県保健環境センター 環境科学部 小浦 利弘・東海林 寛史・堅田 勉

〔和文要旨〕

石川県内で採取された大気浮遊じん試料からは大気圏核爆発実験を起源として、これまでに環境中に残存するセシウム-137などの長半減期の放射性核種がまれに検出されることがあった。

しかし、石川県内で長尺濾紙を用いた大気浮遊じんの連続測定では、その吸引流量が小さいこともあって、これまでセシウム-137は検出されなかった。しかし、平成26年12月に採取した長尺濾紙試料からは微量のセシウム-137が検出された。その原因について、試料採取、前処理、測定及び試料採取用濾紙に着目して検証を行ったところ、平成23年3月の東京電力株式会社福島第一原子力発電所事故による影響で長尺濾紙が製造段階においてセシウム-137に汚染され、その汚染が長尺濾紙中で偏在したことによって検出された可能性が高いとの結論に至った。

キーワード：放射性核種，長尺濾紙

1 はじめに

本県では平成2年7月から志賀原子力発電所の周辺環境放射線監視を実施しており、環境試料のうち大気中放射性物質については、志賀町安部屋（志賀局）、志賀町福浦港（福浦局）及び金沢市太陽が丘（当センター庁舎屋上）において大気浮遊じん試料を採取して測定を行っている。

これら3地点のうち、志賀局では大気中放射性物質測定装置による長尺濾紙を一定速度で連続的に送り、大気を連続的に吸引した大気浮遊じん試料（以下、「長尺濾紙試料」という。）の採取・測定及びハイボリウムエアサンプラによるガラス繊維濾紙を固定して大気を連続的に吸引した大気浮遊じん試料（以下、「ガラス繊維濾紙試料」という。）の採取・測定を行っている。

これまでのガラス繊維濾紙試料の測定結果からは、大気圏内核爆発実験等を起源とし、環境中に残存するセシウム-137等の長半減期の放射性核種が風で舞い上がる等して、まれに検出されることがあった。しかし、長尺

濾紙試料の測定結果では、試料採取時の吸引流量がハイボリウムエアサンプラより小さいこともあり、東京電力株式会社福島第一原子力発電所事故（以下、「原発事故」という。）直後の5ヶ月間を除き、セシウム-137は検出されなかった。

今般、平成26年12月に採取した長尺濾紙試料から微量のセシウム-137が検出された。しかしながら、同一地点でより大きい吸引流量で採取を行っているガラス繊維濾紙試料からは検出されず、大気浮遊じんにはセシウム-137等の人工放射性物質がなかったものと考えられた。

そこで、長尺濾紙試料のみからセシウム-137が検出された原因について試料採取、前処理、測定及び試料採取用濾紙に着目して検証を行ったので、その結果について述べる。

2 調査方法

2・1 試料

長尺濾紙は、アドバンテック東洋株式会社製ダストモ

Radioactive Cesium Detection from the Long Roll Filter Paper Used with an Equipment for the Atmospheric Dust Sampling. by KOURA Toshihiro, SHOJI Hirofumi and KATADA Tsutomu (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Radioactive Nuclides, Long Filter Paper

ニタ用濾紙 HE-40T（形状：ロール状，質量：145g/m²，長さ90m，幅75mm，厚さ0.41mm）を用いた。ガラス繊維濾紙は，アドバンテック東洋株式会社製ガラス繊維濾紙 GB-100R（形状：長方形，203mm×254mm）を用いた。

長尺濾紙は，機器に設置する前に濾紙20mを切断してバックグラウンド補正用試料とし，残り70mを用いて3ヶ月連続で大気浮遊じんの採取を行った。

70mの長尺濾紙を志賀局に設置してある富士電機システムズ株式会社製ダストモニタ NZU-TA799916C01（以下「捕集装置」という。）にセットし，濾紙を速度2.5cm/時で送りながら流速200L/分で大気を吸引して大気浮遊じんの捕集を行い，1ヶ月に1回捕集装置を停止して長尺濾紙試料（約20m）として切断し取り出した。

ガラス繊維濾紙は，1箱（50枚入）から3枚取り出して，バックグラウンド補正用試料とし，残り47枚の濾紙を用いて大気浮遊じんの採取を行った。

ガラス繊維濾紙を志賀局の捕集装置の大気取り入れ口から1m程度離れた位置に設置してある紀本電子工業株式会社製ハイボリウムエアサンプラ MODEL-120SL にセットし，流速800L/分で大気を吸引し大気浮遊じんの捕集を行い，1ヶ月に2回大気吸引ポンプを停止してガラス繊維濾紙試料として取り出しを行った。

2・2 試料の前処理及び測定

試料の前処理及び測定は，文部科学省放射能測定法シリーズ「ゲルマニウム半導体検出器等を用いる機器分析のための試料の前処理法」⁴⁾，「ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」⁵⁾に基づき行った。

測定には，ゲルマニウム半導体検出器（CANBERRA製）及び波高分析器（SEIKOEG&G製）を用い，80,000秒又は200,000秒での測定を行った。

使用の長尺濾紙については，箱ごとゲルマニウム半導体検出器にセットし定性分析を行った。

バックグラウンド補正用試料，長尺濾紙試料，長尺濾紙の箱（縦25cm×横25cm×高さ8cm）及び軸（ロール状の厚紙，外径8.8cm×内径7.6cm×高さ7.5cm）については450℃で灰化処理を行って減容した後，U8容器等の専用容器に封入し定量分析を行った。

ガラス繊維濾紙試料については，折りたたんで専用容器に入れて定量分析を行った。

3 検証と考察

3・1 検証1：試料採取方法の妥当性

同じ地点で大気の前捕集方法に違いがなければ，検出される天然放射性核種も同じ種類，濃度となるはずであることから，平成26年12月に採取（採取期間：11月28日

～12月25日）した志賀局の長尺濾紙試料及びガラス繊維濾紙試料（採取期間：11月28日～12月12日及び12月12日～12月25日）の測定結果を比較すると，表1及び図1～3のとおりであった。

セシウム-137（エネルギー：661keV，半減期：30.2年）については，長尺濾紙試料のみから検出され，0.011mBq/m³であった。

一方，宇宙線が大気と衝突して生成される天然放射性核種のベリリウム-7（エネルギー：478keV，半減期：53.22日）に着目したところ，長尺濾紙試料での測定結果は3.48mBq/m³，同一期間中のガラス繊維濾紙試料の測定結果は3.46mBq/m³と，ほぼ同一の濃度であったことから，長尺濾紙による試料採取方法に問題は無いものと考えられた。

3・2 検証2：捕集装置の汚染

富士電機システムズ株式会社製ダストモニタの点検は平成26年12月16日～12月19日に行われていた。点検に使用されている放射性物質は，塩素-35，アメリカシウム-241及び八酸化三ウランであり，点検時の放射線源による汚染ではないものと考えられた。

3・3 検証3：前処理中の汚染

長尺濾紙試料は，平成26年12月25日に捕集装置から取り外され，ポリ袋に封入された状態で当センターの事務室へ搬入された。平成27年1月5日に開封され，直ちに乾燥・灰化の前処理を行い，1月9日に測定容器（円柱状，外形7.7cm×7.3cm×高さ9.9cm）（以下「ハイパック容器」という。）に移し替えられた。

当該前処理の直近でセシウム-137が検出された試料としては土壌があるが，土壌の前処理は平成26年12月25日に行われ，12月26日にハイパック容器への移し替えが行われた。その後，処理室及び乾燥器の清掃が行われ，機器等に土壌はほとんど残存していないと考えられ長尺濾紙試料への汚染があったとは考えにくい。

また，当該土壌試料中に含まれていたセシウム-137の濃度は8Bq/kg乾土程度であった。

仮に当該土壌の混入により長尺濾紙試料からセシウム-137が検出された場合には，約10gが混入する必要があるが，長尺濾紙試料の1試料あたりの灰化後の重量が40g程度であったことから土壌試料の混入に伴うセシウム-137の検出では無いものと考えられた。さらに，灰化処理後の長尺濾紙試料を測定容器から袋に移して目視による確認を行ったが，土壌の混入は確認されなかった。以上より，前処理中の汚染は無いものと考えられた。

3・4 検証4：ハイパック容器の汚染

長尺濾紙試料を入れたハイパック容器の汚染が考えられたことから，別のハイパック容器を使用して測定を行ったが，いずれの場合でもセシウム-137が同程度検

表 1 濾紙別の大気中放射性核種濃度

種類	採取期間	吸引流量 (m ³)	放射性核種濃度 (mBq/m ³)	
			Be-7	Cs-137
長尺濾紙試料	H26.11.28～12.25	7691.8	3.48 ± 0.0704	0.011 ± 0.0027
ガラス繊維濾紙試料	H26.11.28～12.12	15421.6	3.75 ± 0.0294	ND(-0.000042 ± 0.00056)
ガラス繊維濾紙試料	H26.12.12～12.25	16409.6	3.17 ± 0.0276	ND(0.00049 ± 0.00056)
ガラス繊維濾紙試料加重平均	H26.11.28～12.25	31831.2	3.46 ± 0.0201	ND

※測定時間：80,000 秒

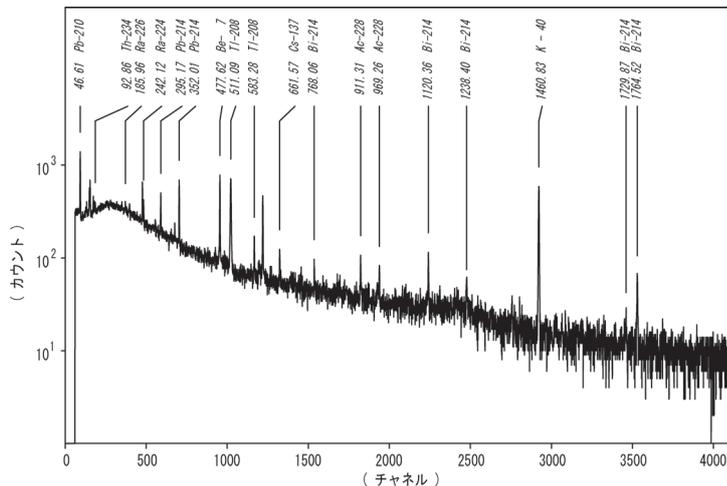


図 1 長尺濾紙試料 (採取期間：H26.11.28～12.25) の測定結果 (スペクトル)

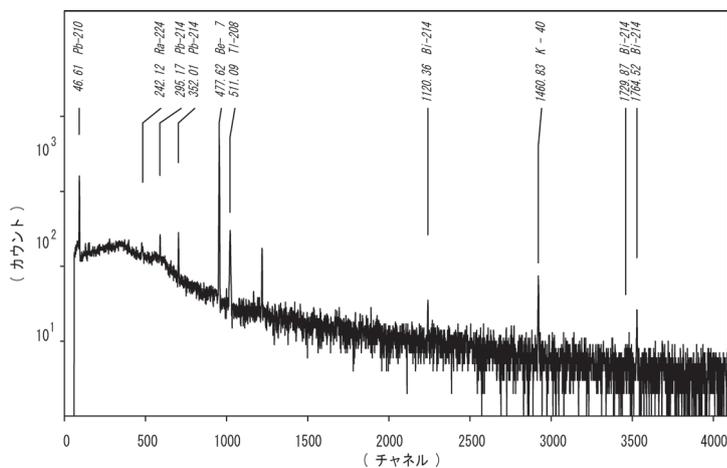


図 2 ガラス繊維濾紙試料 (採取期間：H26.11.28～12.12) の測定結果 (スペクトル)

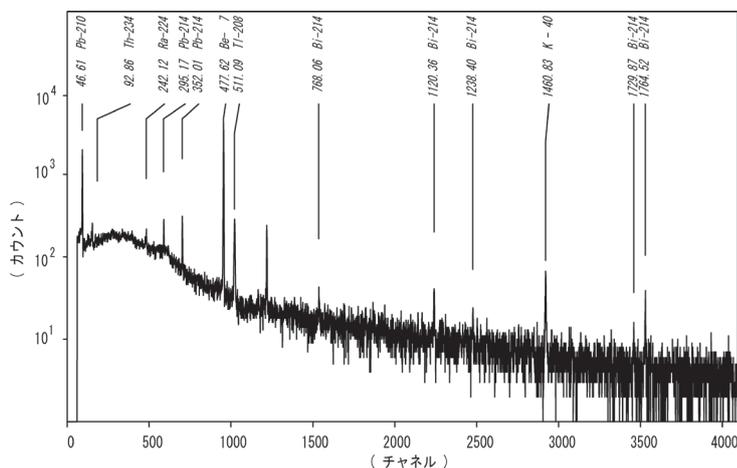


図 3 ガラス繊維濾紙試料 (採取期間：H26.12.12～12.25) の測定結果 (スペクトル)

出されたことから、測定容器の汚染はないと考えられた。

3・5 検証 5：測定の妥当性

平成 26 年 12 月に採取 (採取期間：11 月 28 日～12 月 25 日) した志賀局の長尺濾紙試料についてゲルマニウム半導体検出器の中で置き直しをせずに、繰り返し測定を行った結果を表 2 に示す。セシウム-137 については ND ～0.013mBq/m³ と若干のばらつきがみられた。しかし、ベリリウム-7 については 3.43 ～3.58mBq/m³ とばらつきが小さく安定していたことから、測定は正常に行われていたと考えられた。また、セシウム-137 のピークについて確認したところ、ND となった 3, 7 回目の測定結果も含めて該当するピークが確認された。これらのことから、セシウム-137 のばらつきは、検出限界付近の値であり、カウント数が少ないことが原因であると考えられた。

3・6 検証 6：測定器の汚染

表 2 に示す繰り返し測定の際に長尺濾紙試料以外の試料の測定を行っており、その試料からはセシウム-137 が検出されていないことから、測定器 (ゲルマニウム半導体検出器及び筐体) の汚染はないと考えられた。

3・7 検証 7：長尺濾紙の汚染

長尺濾紙のメーカーであるアドバンテック東洋株式会社から、長尺濾紙 HE-40T について原発事故後に、セシウム-134 及びセシウム-137 による 1 Bq/kg 程度の汚染が報告されており、一部の lot については同社による自主回収が行われていた。しかし、今回セシウム-137 が検出された lot は自主回収の対象外であった。

また、平成 24 年度に開催された原子力施設等放射能調査機関連絡協議会において、原発事故以降の環境試料採取用の資材からセシウム-137 が検出されたとの報告があった。

これらのことから、長尺濾紙そのものが汚染されている可能性も含めて、詳細に調査を

表2 繰り返し測定結果（長尺濾紙試料）

測定回数	カウント数 (count/80,000秒)		放射性核種濃度 (mBq/m ³)	
	Be-7	Cs-137	Be-7	Cs-137
1回目	3110 ± 62.8	88.2 ± 22.6	3.48 ± 0.0704	0.011 ± 0.0027
2回目	2850 ± 60.3	93.7 ± 20.6	3.49 ± 0.0738	0.012 ± 0.0026
3回目	3630 ± 66.9	63.3 ± 23.5	3.58 ± 0.0661	ND (0.0063 ± 0.0023)
4回目	3430 ± 65.3	75.9 ± 23.1	3.43 ± 0.0653	0.0075 ± 0.0023
5回目	3450 ± 65.7	78.5 ± 23.9	3.50 ± 0.0667	0.0078 ± 0.0024
6回目	3430 ± 64.9	130 ± 23.7	3.52 ± 0.0666	0.013 ± 0.0024
7回目	3330 ± 64.9	66.3 ± 23.2	3.46 ± 0.0674	ND (0.0066 ± 0.0023)
平均	—	—	3.49	0.010

※測定時間：80,000秒

行った。

平成26年12月に採取した志賀局の長尺濾紙試料と同一ロールから切取ったバックグラウンド測定用長尺濾紙試料 (lot21107251) について200,000秒測定を行ったところ、セシウム-137は検出されなかった (80.4 ± 33.9 カウント/80,000秒) もの、そのスペクトルからセシウム-137のピーク痕跡が確認された。

そこで、平成27年1月時点で所有していた未使用の長尺濾紙及び3月までに購入した長尺濾紙について、未処理のまま図4のような設置方法で定性分析(測定時間：80,000秒又は200,000秒)を行った。その結果を表3に示す。なお、測定結果は80,000秒あたりのカウントで示している。80,000秒測定ではセシウム-137がNDとなった試料についても200,000秒測定では検出され、全ての長尺濾紙からセシウム-137が検出された。

さらに、セシウム-137が含まれる部位を特定するため、未使用の長尺濾紙 (lot30626252①, lot30626252③及びlot41120252④) について、表4のとおり分割して詳細調査を行った。濾紙については、全ての部位でセシウム-137は検出されなかったものの、一部の濾紙で痕跡程度のピークが確認された。濾紙の箱からはセシウム-137は検出されなかったが、濾紙の軸から微量のセシウム-137が検出された。よって、定性分析の結果検出されたセシウム-137は、ほぼ濾紙の軸に由来する汚染であったと考えられた。試料採取中に軸からセシウム-

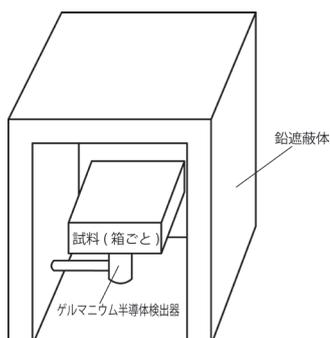


図4 ゲルマニウム半導体検出器に長尺濾紙試料を設置した筐体等のイメージ図

表3 長尺濾紙試料の定性分析結果

lot	No	測定時間 (秒)	Cs-137 (カウント/80,000秒)	K-40 (カウント/80,000秒)
30626252	①	80,000	299.4 ± 27.2	1398.2 ± 39.4
30626252	②	200,000	147.7 ± 14.5	1609.6 ± 26.6
30626252	③	80,000	167.2 ± 24.6	1511.6 ± 41.0
40922257	①	200,000	99.6 ± 13.6	653.8 ± 18.2
41120252	①	80,000	133.0 ± 23.3	628.6 ± 27.8
		200,000	134.0 ± 14.8	692.0 ± 18.4
41120252	②	80,000	ND(16.0 ± 21.7)	520.5 ± 25.7
		200,000	81.5 ± 14.5	647.2 ± 18.5
41120252	③	80,000	105.1 ± 22.3	728.3 ± 29.8
		200,000	71.0 ± 13.4	659.2 ± 18.0
41120252	④	80,000	ND(51.6 ± 22.2)	733.0 ± 30.0
		200,000	82.2 ± 14.0	662.0 ± 18.4
41120252	⑤	200,000	95.5 ± 14.2	671.3 ± 18.3
41120252	⑥	200,000	85.6 ± 13.9	636.8 ± 18.0
41120252	⑦	200,000	91.6 ± 14.6	655.9 ± 17.8

137が混入する可能性があることからその取り扱いに注意が必要である。

以上より、一部の濾紙で痕跡程度のピークが確認されたことから、平成26年12月に採取した長尺濾紙試料から検出された微量のセシウム-137は、原発事故による影響で長尺濾紙が製造段階においてセシウム-137に汚染され、その汚染が長尺濾紙中で偏在したことによって検出された可能性が高いと考えられた。

5 まとめ

今回の検証結果から、平成26年12月の長尺濾紙試料からセシウム-137が検出された原因は、原発事故の影響で長尺濾紙が製造段階においてセシウム-137に汚染され、その汚染が長尺濾紙中で偏在したことによって検出された可能性が高いとの結論に至った。

今後、長尺濾紙そのものの汚染によるセシウム-137の検出を極力低減するために、これまでと同様に長尺濾紙の切り取りによるバックグラウンド測定を行うことに加えて、購入後開封前に長尺濾紙の定性分析を行い、80,000秒測定時のセシウム-137の誤差が25カウント程度であり、1ロールを4分割して使用することからセシウム-137のカウントが100カウント/80,000秒以下で

表 4 部位別長尺濾紙の分析結果

	部 位	前処理方法	時間 (秒)	Cs-137 (カウント/80,000秒)	K-40 (カウント/80,000秒)	Cs-137 (Bq/kg生)	K-40 (Bq/kg生)
lot30626252①	全体	生(20-90m分)	80,000	299.4 ± 27.2	1398.2 ± 39.4	—	—
	濾紙 0-20m	灰化	80,000	ND (36.2 ± 21.3)	1265.0 ± 38.1	ND (0.12 ± 0.072)	62 ± 1.9
	濾紙 20-40m	灰化	80,000	ND (22.1 ± 19.0)	1244.3 ± 37.1	ND (0.079 ± 0.068)	65 ± 1.9
	濾紙 40-60m	灰化	80,000	ND (7.7 ± 17.6)	1460.8 ± 35.1	ND (0.030 ± 0.068)	62 ± 2.0
	濾紙 0-80m	灰化	80,000	ND (19.2 ± 21.9)	1201.0 ± 37.5	ND (0.068 ± 0.077)	62 ± 1.9
	濾紙 80-90m	灰化	80,000	ND (34.6 ± 18.8)	779.9 ± 30.1	ND (0.18 ± 0.10)	61 ± 2.4
	濾紙の箱	灰化	200,000	ND (10.3 ± 32.5)	220.7 ± 32.8	ND (0.022 ± 0.071)	7.1 ± 1.0
	濾紙の軸	灰化	200,000	802.0 ± 21.7	96.6 ± 13.5	3.1 ± 0.085	5.6 ± 0.78
lot30626252③	全体	生	80,000	167.2 ± 24.6	1511.6 ± 41.0	—	—
	濾紙 0-20m	灰化	200,000	ND (0.7 ± 13.2)	1180.0 ± 23.4	ND (0.002 ± 0.046)	60 ± 1.2
	濾紙 20-40m	灰化	200,000	ND (11.6 ± 12.9)	1286.6 ± 24.1	ND (0.038 ± 0.042)	60 ± 1.1
	濾紙 40-60m	灰化	200,000	ND (7.9 ± 13.2)	1236.9 ± 23.6	ND (0.028 ± 0.046)	62 ± 1.2
	濾紙 60-80m	灰化	200,000	ND (24.8 ± 11.9)	1298.8 ± 24.1	ND (0.085 ± 0.041)	64 ± 1.2
	濾紙 80-90m	灰化	200,000	ND (-15.1 ± 12.9)	804.7 ± 19.6	ND (-0.086 ± 0.073)	65 ± 1.6
	濾紙の箱	灰化	200,000	ND (23.7 ± 34.8)	295.0 ± 34.6	ND (0.032 ± 0.047)	5.7 ± 0.67
	濾紙の軸	灰化	200,000	390.8 ± 17.7	109.6 ± 12.0	1.9 ± 0.084	7.9 ± 0.86
lot41120252①	全体	生	80,000	133.0 ± 23.3	628.6 ± 27.8	—	—
			200,000	134.0 ± 14.8	692.0 ± 18.4	—	—
	濾紙 0-90m	灰化	200,000	ND (12.0 ± 13.8)	695.2 ± 19.0	ND (0.030 ± 0.034)	25 ± 0.68
	濾紙の箱	灰化	200,000	ND (95.6 ± 36.1)	272.3 ± 34.2	ND (0.13 ± 0.050)	5.6 ± 0.70
	濾紙の軸	灰化	200,000	306.1 ± 17.5	113.0 ± 13.4	1.4 ± 0.080	7.6 ± 0.89

あることを確認した後に使用することとした。

さらに、定性分析でセシウム-137が検出された場合、使用後の濾紙の軸について測定を行い、その起源が軸であるかどうかを確認することとした。

文 献

1) HAYAKAWA, Kazuichi, Editorial Supervisor/ COE Program Leader: Past, Present and Future Environments of Pan-Japan Sea Region, 216-229, Maruzen Co.,Ltd. (2006)
 2) 岩坂泰信, 西川雅高, 山田丸, 洪天祥 編「黄砂」7.2

黄砂とともに運ばれるもの, 272-296, 古今書院, 東京 (2009)

3) 中村能則, 藤井明洋, 小浦利弘, 吉本高志, 柿本均: 金沢市太陽が丘における放射性降下物の年間変動について, 石川県保健環境センター年報, 47, 84-87 (2010)
 4) 文部科学省: 放射能測定法シリーズ13, 「ゲルマニウム半導体検出器等を用いる機器分析のための試料の前処理法」(1982年)
 5) 文部科学省: 放射能測定法シリーズ7, 「ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」(1992)

石川県保健環境センター研究報告書（第52号）

平成28年3月発行

金沢市太陽が丘1丁目11番地（〒920-1154）

発行所 石川県保健環境センター

TEL (076) 229-2011

FAX (076) 229-1688

ホームページ : <http://www.pref.ishikawa.lg.jp/hokan/>

e-mail : hokan@pref.ishikawa.lg.jp
