

石川県保健環境センター研究報告書

第 54 号

(平成28年度)

RESEARCH REPORT FROM ISHIKAWA PREFECTURAL INSTITUTE
OF PUBLIC HEALTH AND ENVIRONMENTAL SCIENCE



2 0 1 7

石川県保健環境センター

目 次

(報 文)

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2報)	水口 竜人ほか	… (1 - 11)
LC-MS/MSによる畜産物中の動物用医薬品一斉試験法の妥当性評価について (第1報)	萩原 明香ほか	… (12 - 20)
GC-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	小澤 祐子ほか	… (21 - 37)
下痢性貝毒の分析法の妥当性評価	竹田 正美ほか	… (38 - 41)
非破壊検査による周辺への線量影響	小浦 利弘ほか	… (42 - 46)

(短 報)

2015年から2016年に石川県で流行した流行性耳下腺炎について	児玉 洋江ほか	… (47 - 51)
植物プランクトンを活用した水質浄化技術の検討 (第2報)	原田由美子ほか	… (52 - 55)
地下水中のひ素分析法の検討	岡田真規子ほか	… (56 - 60)
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3報)	小浦 利弘ほか	… (61 - 73)

(資 料)

石川県において分離された腸管出血性大腸菌について - 2016年 -	木村恵梨子ほか	… (74 - 77)
石川県におけるインフルエンザの流行状況 - 2016/2017シーズン -	成相 絵里ほか	… (78 - 82)
石川県で検出されたノロウイルスの遺伝子型 - 2016/2017シーズン -	中澤 証哉ほか	… (83 - 85)
加工食品中に含まれる特定原材料の実態調査 (平成16～28年度)	福井 優子ほか	… (86 - 89)
石川県の海岸に漂着したポリタンクの液体内容物の分析結果	野口 邦雅ほか	… (90 - 93)
石川県におけるフォールアウト調査 (平成28年度)	宮竹 智代ほか	… (94 - 96)
石川県保健環境センター研究報告書投稿規定		(97 - 98)
石川県保健環境センター研究報告書原稿執筆要領		(99 - 100)

〔報文〕

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・小澤 祐子・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を判定する試験法については、平成25年12月13日以降、妥当性の確認が必須となった。この試験法のうち既報において、198農薬206成分の妥当性評価を実施し、玄米で173成分、ほうれんそうで171成分、キャベツで171成分、ばれいしょで164成分、トマトで172成分およびオレンジで179成分について妥当性が確認できたところである。

今回、第2報として、既報で一部農産物で妥当性の確認がとれなかった21農薬24成分および新規にLC-MS/MSで測定可能と考えられる37農薬42成分の58農薬66成分を対象物質として妥当性評価を実施した。その結果、66成分中、玄米で43成分、ほうれんそうで44成分、キャベツで42成分、ばれいしょで42成分、トマトで42成分およびオレンジで48成分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34成分、5農産物が2成分、4農産物が6成分、3農産物が3成分であり、既報と同様に、選択性の向上や感度の上昇が確認され、一律基準値濃度（0.01ppm）の判定が可能となり、既報と併用することにより迅速高感度分析の対象農薬数が拡大した。

キーワード：LC-MS/MS, 残留農薬, 農産物, 一斉試験法, 妥当性評価

1 はじめに

「食品、添加物等の規格基準」¹⁾（以下「規格基準」という。）の適合を判定する試験法について、保健環境センター（以下「当所」という。）ではこれまで、規格基準に規定された試験法（以下「告示試験法」という。）および「食品中に残留する農薬、飼料添加物または動物用医薬品の成分である物質の試験法について」²⁾（以下「通知試験法」という。）に準拠して、試験法を確立し、それに基づいた検査実施標準作業書（以下「SOP」という。）を整備してきた。

しかし、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⁾、平成22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、規格基準への適合判定を行うには、妥当性の確認が必須とされた。平成25年度に新たに液体クロマトグラフ・タンデム質量分析計（以下「LC-MS/MS」という。）を導入し、第1報⁵⁾として198農薬206成分の一斉試験法を確立し、妥当性評価を実施した。その結果、玄米で173成分、ほうれんそうで171成分、キャベツで171成分、ばれいしょで164成分、トマトで172成分、オレンジで179成分について妥当性を確認したところで

Validation of Simultaneous Determination Method of the Pesticide Residues in Agricultural Products by Using an LC-MS/MS (Part 2) 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 ,Simultaneous Determination, Validation

ある。

今回、第2報として新たな成分及び既報で不適合であった58農薬66成分について妥当性評価を行ったのでその結果を報告する。

2 材料と方法

2.1 試料

既報と同様に、代表農産物としてガイドラインに例示されている①玄米（穀類）、②ほうれんそう（葉緑素を多く含むもの）、③キャベツ（イオウ化合物を含むもの）、④ばれいしょ（でんぷんを多く含むもの）、⑤トマト（その他）および⑥オレンジ（果実）の6種類の農産物を選定した。

2.2 評価対象農薬および成分

評価対象農薬は、既報ですべてまたは一部適合しなかったもののうち21農薬24成分を、従来からのSOPで、炎光光度検出器付ガスクロマトグラフ（以下「GC-FPD」という。）、アルカリ熱イオン化検出器付ガスクロマトグラフ（以下「GC-FTD」という。）、電子捕獲検出器付ガスクロマトグラフ（以下「GC-ECD」という。）、ガスクロマトグラフ質量分析計（以下「GC-MS」という。）および液体クロマトグラフ質量分析計（以下「LC-MS」という。）で測定していた33農薬36成分ならびに新規にLC-MS/MSで測定可能と考えられる4農薬6成分の合計58農薬66成分とした。（表1）

表1 評価対象農薬および成分の選定

No.	農薬名	成分名	通知試験法 ^{*1)}		当所SOP ^{*5)}
			農産物一斉試験法 LCMS I ^{*2)}	農産物 GC-MS ^{*3)} 個別 ^{*4)}	
1	EPN	EPN	○	○	① (GC-FPD)
2	アクリナトリン	アクリナトリン	○	○	① (GC-MS)
3	アジンホスメチル	アジンホスメチル	○	○	新規
4	アバメクテン	アバメクテンB1			妥当性不可
5	アラクロール	アラクロール	○	○	① (GC-FTD)
6	イソキサジフェンエチル	イソキサジフェンエチル	○	○	新規
7	イソフェンホス	イソフェンホス	○	○	4農産物適合
8	イソフェンホス	イソフェンホスオキソン	○	○	4農産物適合
9	イマザリル	イマザリル	○	○	3農産物適合
10	イミベンコナゾール	イミベンコナゾール	○	○	新規
11	イミベンコナゾール	イミベンコナゾールベンジル体	○	○	新規
12	イミベンコナゾール	2,4-ジクロロアニリン	○	○	新規
13	エディフェンホス	エディフェンホス	○	○	① (GC-MS)
14	エトベンザニド	エトベンザニド	○	○	3農産物適合
15	オキシフルオフェン	オキシフルオフェン	○	○	① (GC-MS)
16	オメトエート	オメトエート	○	○	2農産物適合
17	クロゾリネート	クロゾリネート	○	○	2農産物適合
18	クロメブロップ	クロメブロップ	○	○	2農産物適合
19	クロラントラリニプロール	クロラントラリニプロール		○	新規
20	クロルピリホス	クロルピリホス	○	○	① (GC-MS)
21	クロルフェンソ	クロルフェンソ	○	○	5農産物適合
22	クロルフェンビンホス	α-クロルフェンビンホス	○	○	① (GC-FPD)
23	クロルフェンビンホス	β-クロルフェンビンホス	○	○	① (GC-FPD)
24	クロルプロファム	クロルプロファム	○	○	① (GC-MS)
25	シアゾファמיד	シアゾファמיד	○	○	5農産物適合
26	ジクロシメット	ジクロシメット	○	○	① (GC-MS)
27	ジクロメジン	ジクロメジン	○	○	2農産物適合
28	ジスルホトン	ジスルホトン	○	○	新規
29	シメコナゾール	シメコナゾール	○	○	① (LC-MS)
30	ダイアジノン	ダイアジノン	○	○	① (GC-MS)
31	チオジカルブ及びメソミル	チオジカルブ		○	3農産物適合
32	チオジカルブ及びメソミル	メソミル	○	○	4農産物適合
33	テトラクロルピリホス	テトラクロルピリホス	○	○	2農産物適合
34	テルブトリン	テルブトリン	○	○	① (GC-MS)
35	テルブホス	テルブホス	○	○	① (GC-FPD)
36	トリアレート	トリアレート	○	○	妥当性不可
37	トリクラミド	トリクラミド	○	○	4農産物適合

No.	農薬名	成分名	通知試験法 ^{*1)}		当所SOP ^{*5)}
			農産物一斉試験法 LCMS I ^{*2)}	農産物 GC-MS ^{*3)} 個別 ^{*4)}	
38	トリフルミゾール	トリフルミゾール	○	○	3農産物適合
39	トリフルミゾール	トリフルミゾール代謝物	○	○	6農産物適合
40	2-(1-ナフチル)アセタミド	2-(1-ナフチル)アセタミド		○	① (GC-MS)
41	ピラフェノックス	ピラフェノックス	○	○	① (GC-ECD)
42	ピラゾホス	ピラゾホス	○	○	① (GC-MS)
43	ピラゾリネート	ピラゾリネート	○	○	2農産物適合
44	ピリダベン	ピリダベン	○	○	4農産物適合
45	ピリダリル	ピリダリル	○	○	4農産物適合
46	ピリフェノックス	(E)-ピリフェノックス	○	○	① (GC-ECD)
47	ピリフェノックス	(Z)-ピリフェノックス	○	○	① (GC-ECD)
48	ピリミジフェン	ピリミジフェン	○	○	2農産物適合
49	ピリミノバックメチル	ピリミノバックメチル	○	○	① (GC-MS)
50	フィプロニル	フィプロニル	○	○	① (GC-MS)
51	フェナリモル	フェナリモル	○	○	2農産物適合
52	フェンシルホチオン	フェンシルホチオン	○	○	① (GC-FPD)
53	フェンチオン	フェンチオン	○	○	① (GC-MS)
54	フェンピロキシメート	フェンピロキシメート	○	○	① (LC-MS)
55	フェンプロバトリン	フェンプロバトリン	○	○	① (GC-MS)
56	フェンプロピモルフ	フェンプロピモルフ	○	○	① (GC-MS)
57	フルシラゾール	フルシラゾール	○	○	① (GC-FTD)
58	フルバリネート	フルバリネート	○	○	① (GC-ECD)
59	フルミオキサジン	フルミオキサジン	○	○	① (GC-FTD)
60	フルリドン	フルリドン	○	○	① (GC-MS)
61	プロバルギット	プロバルギット	○	○	① (GC-MS)
62	ベルメトリン	cis-ベルメトリン	○	○	① (GC-MS)
63	ベルメトリン	trans-ベルメトリン	○	○	① (GC-MS)
64	ボスカリド	ボスカリド	○	○	① (LC-MS)
65	メカルバム	メカルバム	○	○	① (GC-MS)
66	ルフェスロン	ルフェスロン	○	○	1農産物適合

- *1) 「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」に規定する試験法
- *2) 通知試験法 第2章 一斉試験法 LC/MSによる農薬等の一斉試験法 I (農産物)
- *3) 通知試験法 第2章 GC/MSによる農薬等の一斉試験法 (農産物)
- *4) 通知試験法 第3章 個別試験法
- *5) 新規は、今回新たに検討したもの、適合数は、既報で評価した際の適合農産物数を示す。また、○数字は、当所SOP番号を示す。なお、()内は測定に使用した機器を示す。(GC-FPD: 炎光光度検出器付ガスクロマトグラフ, GC-FTD: アルカリ熱イオン化検出器付ガスクロマトグラフ, GC-ECD: 電子捕獲検出器付ガスクロマトグラフ, GC-MS: ガスクロマトグラフ質量分析計, LC-MS: 液体クロマトグラフ質量分析計を示す。)

2.3 試薬等

各農薬成分の標準品は、Sigma-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は残留農薬試験・PCB試験用（関東化学(株)製）を、トルエンは残留農薬・PCB試験用（和光純薬工業(株)製）を、ジエチレングリコール（以下「DEG」という。）、リン酸水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、ギ酸アンモニウムは試薬特級を、ギ酸およびメタノールは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試験・PCB試験用を、標準溶液調製および移動相には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 (1g/6mL)（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 (500mg/500mg/6mL)（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をアセトニトリルまたはアセトンに溶解し、50mLとした（200μg/mL）。

(2) 添加用標準溶液

2・4 (1) で調製した標準原液を各1mLとり、アセトニトリルまたはアセトンで適宜希釈し基準値添加用標準溶液 (1μg/mL) および一律基準値添加用標準溶液 (0.2 μg/mL) とした。

(3) 測定用標準溶液

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標準溶液とした。

2・5 装置および測定条件

(1) 高速液体クロマトグラフ (HPLC)

機 器 : Agilent 1260 Infinity

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/L 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 %
35.01	90.0 %	10.0 %
50.00	90.0 %	10.0 %

STOP

注入量 : 3μL

サンプルクーラー温度 : 6℃

(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 (流量および温度) : N₂ (10L/min, 300℃)

ネブライザー (圧力) : N₂ (50psi)

キャピラリー電圧 : +3,500V, -3,500V

シーソーガス (流量および温度) : N₂ (12L/min, 100℃)

(3) 測定条件

各成分の測定条件は、機器付属の自動最適化ソフト MassHunter Optimizer により、各成分のフラグメンター電圧およびコリジョンエネルギーの最適化を行い、プレカーサーイオン、定量イオンおよび定性イオンを決定した。(表 2)

2・6 試験溶液の調製

野菜および果実は細切試料 20g, 玄米は粉碎試料 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 検量線および定量限界の確認

LC-MS/MS の検量線は成分ごとに検液濃度で 1ng/mL ~ 50ng/mL (検体濃度換算 0.002ppm ~ 0.10ppm), (1, 2.5, 5, 10, 25, 50ng/mL の 6 点) の範囲で定量イオ

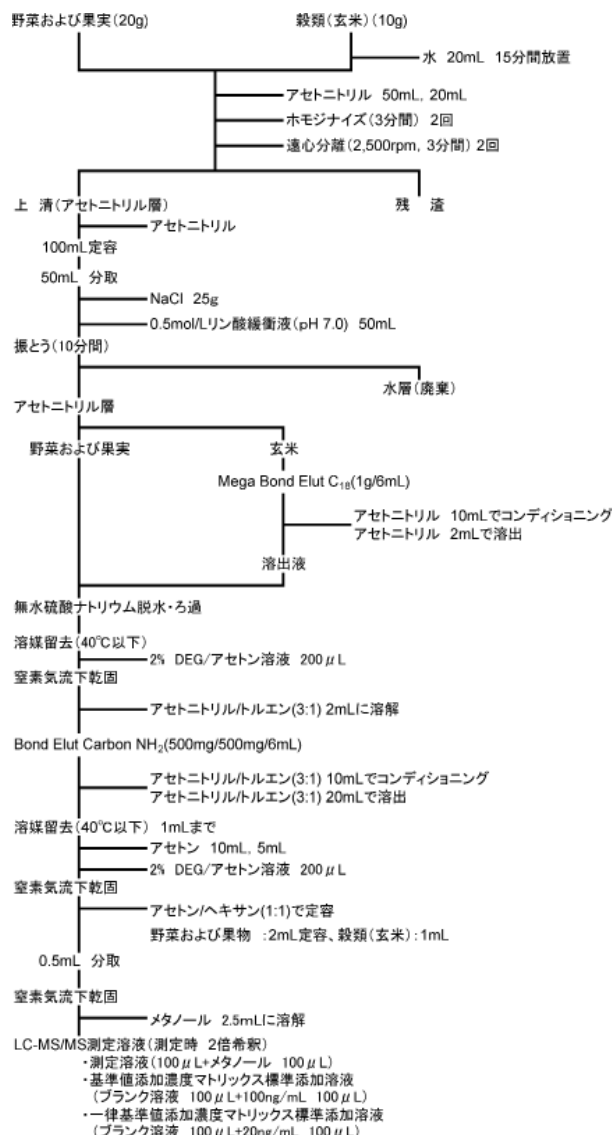


図 1 試験溶液の調製

ンのピーク面積について、絶対検量線法により回帰直線として求め、各寄与率 (R²) を確認した。

定量限界は、試験法の定量限界の目標値を 0.01ppm (検液濃度で 5ng/mL) と設定し、測定用標準溶液 5ng/mL およびその 1/5 である 1ng/mL 注入したときのピーク高により判定し、併せて S/N=10 における定量限界値を算出した。

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確認した。今回は、目標とする定量限界値を 0.01ppm (検液濃度 5ng/mL) と設定し、ブランク試料溶液を 2 倍希釈したものと 5ng/mL の測定用混合標準溶液のピーク面積と比較した。

2・9 妥当性評価

(1) 実験計画

精度評価はガイドラインに基づき、実施者 1 名が、同

表 2 評価対象農薬の測定条件

No.	農薬名	成分名	保持時間 の目安 ²⁾ (min)	極性	測定条件 ¹⁾					
					プレカーサーイオン		プロダクトイオン			
					m/z	Frag. (V) ³⁾	定量イオン		定性イオン	
		m/z	CE(V) ⁴⁾	m/z	CE(V)	m/z	CE(V)			
1	EPN	EPN	23.4	ポジティブ	324.0	120	296.0	10	157	24
2	アクリナトリン	アクリナトリン	28.5	ポジティブ	559.2	120	208.1	8	181	40
3	アジンホスメチル	アジンホスメチル	17.3	ポジティブ	318.0	80	261.0	0	-	-
4	アバメクチン	アバメクチン B1	27.6	ポジティブ	890.5	160	305.1	20	567.3	8
5	アラクロール	アラクロール	19.8	ポジティブ	270.1	100	238.1	8	162.1	15
6	イソキサジフェンエチル	イソキサジフェンエチル	21.2	ポジティブ	296.1	100	232.0	12	204.1	24
7	イソフェンホス	イソフェンホス	23.5	ポジティブ	346.0	120	245.0	6	217	20
8	イソフェンホス	イソフェンホスオキソン	17.4	ポジティブ	330.2	180	200.9	20	229	4
9	イマザリル	イマザリル	13.2	ポジティブ	297.1	140	158.9	20	-	-
10	イミベンコナゾール	イミベンコナゾール	23.3	ポジティブ	411.0	120	125.0	32	394.1	4
11	イミベンコナゾール	イミベンコナゾール脱ベンジル体	11.5	ポジティブ	271.0	140	70.2	25	173.9	25
12	イミベンコナゾール	2,4-ジクロロアニリン	23.6	ポジティブ	162.0	170	132.0	17	131.1	25
13	エディフェンホス	エディフェンホス	20.5	ポジティブ	311.0	120	283.0	8	111	20
14	エトベンザニド	エトベンザニド	21.8	ポジティブ	340.1	100	149.0	20	179	12
15	オキシフルオフェン	オキシフルオフェン	24.8	ポジティブ	362.0	112	316.0	10	237	24
16	オメトエート	オメトエート	2.5	ポジティブ	214.0	100	183.0	4	109	28
17	クロゾリネート	クロゾリネート	20.7	ポジティブ	332.0	80	228.9	5	200.9	13
18	クロメブロップ	クロメブロップ	23.8	ポジティブ	324.1	100	120.0	24	-	-
19	クロラントラリニプロール	クロラントラリニプロール	16.5	ポジティブ	482.0	110	450.8	17	283.9	9
20	クロルピリホス	クロルピリホス	25.5	ポジティブ	350.0	120	198.0	16	120	28
21	クロルフェンソン	クロルフェンソン	14.1	ポジティブ	303.0	110	70.2	17	-	-
22	クロルフェンビンホス	α -クロルフェンビンホス	21.4	ポジティブ	359.0	104	155.1	8	170	40
23	クロルフェンビンホス	β -クロルフェンビンホス	21.4	ポジティブ	359.0	104	155.1	8	170	40
24	クロルプロファミン	クロルプロファミン	18.8	ポジティブ	214.1	80	172.0	0	154	12
25	シアゾファミド	シアゾファミド	20.9	ポジティブ	325.1	80	107.9	8	261	8
26	ジクロシメット	ジクロシメット	20.3	ポジティブ	313.1	120	172.9	12	137	28
27	ジクロメジン	ジクロメジン	16.1	ポジティブ	255.0	160	80.0	32	-	-
28	ジスルホトン	ジスルホトン	23.1	ポジティブ	275.0	80	89.2	9	197	9
29	シメコナゾール	シメコナゾール	6.4	ポジティブ	294.2	128	133.9	24	70	16
30	ダイアジノン	ダイアジノン	20.1	ポジティブ	305.1	120	221.0	8	141	24
31	チオジカルブ及びメソミル	チオジカルブ	13.1	ポジティブ	355.1	80	88.0	12	-	-
32	チオジカルブ及びメソミル	メソミル	5.2	ポジティブ	163.1	80	88.0	4	-	-
33	テトラクロルビンホス	テトラクロルビンホス	20.6	ポジティブ	364.9	100	126.9	12	203.9	40
34	テルブトリン	テルブトリン	18.0	ポジティブ	242.1	140	158.0	20	200	16
35	テルブホス	テルブホス	27.8	ポジティブ	289.0	120	57.0	20	103	0
36	トリアレート	トリアレート	26.3	ポジティブ	304.0	100	86.0	12	43.1	24
37	トリクラミド	トリクラミド	21.8	ポジティブ	340.0	110	149.0	21	121	25
38	トリフルミゾール	トリフルミゾール	21.6	ポジティブ	346.1	104	73.1	12	43.1	24
39	トリフルミゾール	トリフルミゾール代謝物	10.8	ポジティブ	295.1	130	73.1	17	55.2	25
40	2-(1-ナフチル)アセタミド	2-(1-ナフチル)アセタミド	10.6	ポジティブ	186.1	80	141.0	16	115	40
41	ピフェノックス	ピフェノックス	23.0	ポジティブ	359.0	80	309.9	4	342	0
42	ピラゾホス	ピラゾホス	22.0	ポジティブ	374.1	140	222.1	20	238	20
43	ピラゾリネート	ピラゾリネート	22.6	ポジティブ	439.0	140	91.0	36	172.9	16
44	ピリダベン	ピリダベン	27.6	ポジティブ	365.2	100	147.1	24	-	-
45	ピリダリル	ピリダリル	30.8	ポジティブ	490.0	140	109.0	25	204	17
46	ピリフェノックス	(E)-ピリフェノックス	16.9	ポジティブ	295.0	140	93.0	20	66.1	40.0
47	ピリフェノックス	(Z)-ピリフェノックス	16.9	ポジティブ	295.0	140	93.0	20	66.1	40.0
48	ピリミジフェン	ピリミジフェン	22.9	ポジティブ	378.2	160	184.0	20	150.1	40
49	ピリミノバックメチル	ピリミノバックメチル	17.3	ポジティブ	362.1	120	330.1	8	174	20
50	フィプロニル	フィプロニル	21.0	ポジティブ	454.0	100	368.0	20	437	15
51	フェナリモル	フェナリモル	17.6	ポジティブ	331.0	180	268.0	20	81	36
52	フェンスルホチオン	フェンスルホチオン	15.2	ポジティブ	309.0	140	281.0	8	157	24
53	フェンチオン	フェンチオン	21.5	ポジティブ	279.0	128	169.0	12	247	6
54	フェンピロキシメート	フェンピロキシメート	26.0	ポジティブ	422.2	140	366.1	12	138	32
55	フェンプロバトリン	フェンプロバトリン	27.2	ポジティブ	350.2	100	125.1	12	97.1	28
56	フェンプロピモルブ	フェンプロピモルブ	15.9	ポジティブ	304.3	160	147.1	28	57.1	32
57	フルシラゾール	フルシラゾール	19.1	ポジティブ	316.1	180	247.0	16	165	28
58	フルバリネート	フルバリネート	29.0	ポジティブ	503.1	80	181.0	28	208	4
59	フルミオキサジン	フルミオキサジン	17.5	ポジティブ	355.0	120	327.0	12	299	28
60	フルリドン	フルリドン	17.1	ポジティブ	330.1	180	309.0	40	310	28
61	プロバルギット	プロバルギット	26.5	ポジティブ	368.2	100	231.1	4	57.1	20
62	ベルメトリン	cis-ベルメトリン	28.7	ポジティブ	408.1	100	183.1	20	355.2	4
63	ベルメトリン	tarans-ベルメトリン	28.9	ポジティブ	408.1	100	183.1	20	355.2	4
64	ボスカリド	ボスカリド	18.5	ポジティブ	343.0	140	307.0	16	-	-
65	メカルバム	メカルバム	20.7	ポジティブ	330.1	120	227.0	0	199	10
66	ルフェエスロン	ルフェエスロン	24.6	ポジティブ	511.0	120	158.0	16	-	-

* 1) 測定条件は、Muss Hunter Optimize (自動最適化ソフト)により最適化した条件を採用した。
* 2) 保持時間については、得られた最適化条件下で、Dynamic MRM (保持時間、測定範囲を自動設定)により設定した。
* 3) Frag(V)は、フラグメンター電圧(V)を示す。
* 4) CE(V)は、コリジョンエネルギー(V)を示す。

一の添加試料を1日1回(2併行)、5日間実施する枝分かれ実験計画により行った。

(2) 真度の確認及び精度評価

添加回収試験は、ガイドラインの規定により、一斉試験法の場合、一律基準値濃度(0.01mg/kg:0.01ppm)および各農薬の基準値に近い一定濃度とされていることから、既報と同様に一律基準値濃度の5倍相当を基準値濃度(0.05mg/kg:0.05ppm)として設定し、これらの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)で調製した一律基準値添加用標準溶液または基準値添加用標準溶液を玄米では0.5mL、野菜および果実では1mLを添加し、30分間放置後、2・6に従い試験溶液を調製し真度を求めた。真度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真度の大幅な増減が見られたことから、算出にあたってはブランク試料溶液に添加濃度の2倍相当(50ng/mLまたは10ng/mL)の標準溶液を添加し、2倍希釈相当としたマトリックス添加標準溶液により真度を補正して求めた。

3 結果および考察

3・1 検量線および定量限界

2・7検量線の直線性、選択性および定量限界の確認結果を表3に示す。2・7に基づき検量線の R^2 (寄与率)を確認したところ、クロゾリネート、ジクロメジン、テルブホス、ピフェノックス、ピラゾリネートおよびメカルパムが6農産物すべてで目標値である $R^2 \geq 0.99$ を満たすことができなかった。また、EPN、アクリナトリン、イソキサジフェンエチル、オキシフルオフェン、ジクロシメットおよびフルバリネートの6化合物が玄米およびオレンジで $R^2 < 0.99$ であり、検量線の直線性の確認が困難であった。

定量限界は、オキシフルオフェンが $S/N=10$ における定量限界値が検液濃度5.3ng/mL(検体濃度:0.011ppm)、ジクロメジンが検液濃度5.2ng/mL(検体濃度:0.011ppm)となり、一律基準値濃度でもある試験法の目標とする定量限界値0.01ppmを満たすことができなかった。

また、テトラクロルビンホス等19成分については、 $S/N=10$ における定量限界値が3.7ng/mLから0.5ng/mLと十分な感度が得られなかったものの、目標とする定量限界検液濃度5ng/mLは満たしていた。それ以外の成分は、その1/10である0.5ng/mLより高感度な応答を示し、64成分が目標とする0.01ppmを十分満たした。

3・2 妥当性評価試験

(1) 選択性

5ng/mLの測定用標準溶液のピーク面積に対して、ブランク試料を用い、対象成分と同一保持時間にピークが

存在するか、存在した場合は、標準溶液のピーク面積の1/3未満であるか評価した。

その結果、テルブホスがオレンジ、ばれいしょを除く4農産物で、オキシフルオフェン、ジクロメジンおよびピフェノックスが玄米、ほうれんそう、キャベツの3農産物で、ジクロシメットおよびフルバリネートが玄米で、プロパルギットおよびメカルパムがトマトで、イマザリルがオレンジで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。

(2) 真度および精度

検量線の直線性、定量限界および選択性の項目が適合したものについて、真度および精度を評価した。今回の添加回収試験では添加量を一律基準値濃度(0.01ppm)および基準値濃度(0.05ppm)としたため、ガイドラインの規定により真度は70~120%、併行精度(RSD%)は基準値濃度では15%未満、一律基準値濃度では25%未満となる。また、室内精度(RSD%)は基準値濃度では20%未満、一律基準値濃度では30%未満となる。

結果は表4に示すとおりであった。真度が一律基準値添加、基準値添加のいずれかが70%を下回ったものは、玄米8成分、ほうれんそう9成分、キャベツ13成分、ばれいしょ13成分、トマト11成分、オレンジ3成分であった。また、120%を超えたものは、玄米で α -クロルフェンビンホス、メソミルが、ほうれんそうで α -、 β -クロルフェンビンホス、メソミルおよびテトラクロルビンホスが、キャベツで α -クロルフェンビンホス、テトラクロルビンホスが、ばれいしょでイソフェンホスオキソン、フィプロニルが、トマトでイソフェンホスオキソン、 α -、 β -クロルフェンビンホス、テトラクロルビンホスおよびフルミオキサジンが、オレンジでテトラクロルビンホスが120%を超えた。なお、玄米およびほうれんそうのチオジカルブおよびメソミルについては、抽出・精製操作中にチオジカルブが分解してメソミルに変換したことが原因と考えられた。また、精度については、真度が目標値を満たしたもののうち、ほうれんそうではアバメクチンB1およびジクロシメットが、キャベツでジクロシメットおよびチオジカルブが、ばれいしょでジクロシメットおよびダイアジノンが、オレンジでフルミオキサジンが目標値を満たさなかった。

農産物ごとに適合数をみると、表5に示すとおり、6農産物すべて適合したものがアジンホスメチル等34成分、5農産物が2成分、4農産物が6成分、3農産物以下が11成分、すべての農産物で不適合であったのが、アクリナトリン、アバメクチンB1、イソキサジフェンエチル、オキシフルオフェン、オメトエート、クロゾリネート、ジクロシメット、ジクロメジン、テルブホス、ピフェノックス、ピラゾリネート、フルバリネートおよ

表3 検量線の直線性, 選択性および定量限界の確認

成分名	玄米		ほうれんそう		キャベツ		ばれいしょ		トマト		オレンジ		S/N=10にお ける定量限界 (ng/mL)
	検量線 R ²	選択性	検量線 R ²	選択性	検量線 R ²	選択性	検量線 R ²	選択性	検量線 R ²	選択性	検量線 R ²	選択性	
EPN	0.984	○	0.994	○	0.994	○	0.994	○	0.994	○	0.984	○	0.7
アクリナトリン	0.987	○	0.992	○	0.992	○	0.992	○	0.992	○	0.987	○	1.9
アジンホスメチル	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
アバメクチンB1	0.998	○	0.995	○	0.995	○	0.995	○	0.995	○	0.998	○	2.1
アラクロール	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
イソキサジフェンエチル	0.950	○	0.993	○	0.993	○	0.993	○	0.993	○	0.950	○	<0.5
イソフェンホス	0.998	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.998	○	0.7
イソフェンホスオキソン	0.998	○	0.997	○	0.997	○	0.997	○	0.997	○	0.998	○	2.0
イマザリル	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	×	<0.5
イミベンコナゾール	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
イミベンコナゾール脱ベンジル体	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
2,4-ジクロロアニリン	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
エディフェンホス	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
エトベンザニド	0.996	○	0.997	○	0.997	○	0.997	○	0.997	○	0.996	○	0.5
オキシフルオフェン	0.988	×	0.993	×	0.993	×	0.993	○	0.993	○	0.988	○	5.3
オメトエート	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
クロゾリネート	0.865	○	0.975	○	0.975	○	0.975	○	0.975	○	0.865	○	<0.5
クロメブロッブ	0.998	○	0.997	○	0.997	○	0.997	○	0.997	○	0.998	○	0.8
クロラントラリニブロール	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
クロルピリホス	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
クロルフェンソフ	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
α-クロルフェンピホス	0.998	○	0.998	○	0.998	○	0.998	○	0.998	○	0.998	○	<0.5
β-クロルフェンピホス	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
クロルプロファミ	0.997	○	0.995	○	0.995	○	0.995	○	0.995	○	0.997	○	2.8
シアゾファミド	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
ジクロシメット	0.989	×	0.996	○	0.996	○	0.996	○	0.996	○	0.989	○	<0.5
ジクロメジン	0.983	×	0.988	×	0.988	×	0.988	○	0.988	○	0.983	○	5.2
ジスルホトン	0.995	○	0.993	○	0.993	○	0.993	○	0.993	○	0.995	○	<0.5
シメコナゾール	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	1.1
ダイアジノン	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
チオジカルブ	0.998	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.998	○	<0.5
メソミル	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
テトラクロルピホス	0.997	○	0.995	○	0.995	○	0.995	○	0.995	○	0.997	○	3.7
テルブトリン	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
テルブホス	0.433	×	0.158	×	0.158	×	0.158	○	0.158	×	0.433	○	<0.5
トリアレート	0.998	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.998	○	2.0
トリクラミド	0.998	○	0.996	○	0.996	○	0.996	○	0.996	○	0.998	○	0.6
トリフルミゾール	0.997	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.997	○	<0.5
トリフルミゾール代謝物	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
2-(1-ナフチル)アセタミド	0.998	○	0.998	○	0.998	○	0.998	○	0.998	○	0.998	○	<0.5
ピフェノックス	0.927	×	0.911	×	0.911	×	0.911	○	0.911	○	0.927	○	<0.5
ピラゾホス	0.998	○	0.997	○	0.997	○	0.997	○	0.997	○	0.998	○	<0.5
ピラゾリネート	0.880	○	0.989	○	0.989	○	0.989	○	0.989	○	0.880	○	<0.5
ピリダベン	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
ピリダリル	0.998	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.998	○	<0.5
(E)-ピリフェノックス	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
(Z)-ピリフェノックス	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
ピリミジフェン	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
ピリミノバクメチル	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
フィプロニル	0.990	○	0.992	○	0.992	○	0.992	○	0.992	○	0.990	○	2.2
フェナリモル	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
フェンスルホチオン	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
フェンチオン	0.996	○	0.997	○	0.997	○	0.997	○	0.997	○	0.996	○	0.6
フェンピロキシメート	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
フェンプロバトリン	0.998	○	0.998	○	0.998	○	0.998	○	0.998	○	0.998	○	0.9
フェンプロビモルブ	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
フルシラゾール	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
フルバリネート	0.940	×	0.996	○	0.996	○	0.996	○	0.996	○	0.940	○	<0.5
フルミオキサジン	0.998	○	0.992	○	0.992	○	0.992	○	0.992	○	0.998	○	2.2
フルリドン	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
プロバルギット	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	×	0.999	○	<0.5
cis-ベルメトリン	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.7
tarans-ベルメトリン	0.991	○	0.993	○	0.993	○	0.993	○	0.993	○	0.991	○	0.9
ボスカリド	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	<0.5
メカルバム	0.863	○	0.970	○	0.970	○	0.970	○	0.970	×	0.863	○	<0.5
ルフェスロン	0.999	○	0.997	○	0.997	○	0.997	○	0.997	○	0.999	○	0.9

※1) S/N=10における定量限界 (ng/mL) とは, 標準溶液10ng/mL (検体濃度:0.01ppm) または1ng/mL (検体濃度:0.001ppm) 注入時のS/N比から, S/N=10における定量限界値を求めたもの。5ng/mL以下が適合となる。

※2) 検量線の寄与率 (R²) については, 一律基準値濃度添加または基準値濃度添加時の検量線の寄与率の低い方の値を示した。

※3) 選択性欄中の「○」は, 一律基準値濃度である5ng/mLの標準溶液のピーク面積に対して試料 (ブランク) 溶液のピーク面積が1/3未満であったものを示す。

表 4-1 農産物・添加濃度別妥当性評価結果

No.	成分名	女						米						ほうれんそう					
		検量線 定量限界 選択性	一律基準添加 (0.01ppm)			基準値添加 (0.05ppm)			評価 結果	検量線 定量限界 選択性	一律基準添加 (0.01ppm)			基準値添加 (0.05ppm)			評価 結果		
			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			
		54	70-120%	<25%	<30%	70-120%	<15%	<20%	43	59	70-120%	<25%	<30%	70-120%	<15%	<20%	44		
1	EPN	×	-	-	-	-	-	-	×	○	96.4%	17.7%	15.7%	95.6%	2.5%	4.3%	○		
2	アクリナトリン	×	-	-	-	-	-	-	×	○	44.3%	30.3%	24.6%	22.9%	25.5%	35.6%	×		
3	アジンホスメチル	○	100.2%	5.9%	5.7%	108.2%	3.2%	4.4%	○	○	107.5%	10.7%	10.6%	96.8%	1.9%	2.5%	○		
4	アバメクチンB1	○	37.9%	33.8%	29.5%	62.9%	13.7%	22.6%	×	○	80.3%	8.7%	20.0%	95.1%	19.4%	15.1%	×		
5	アラクロール	○	100.4%	5.2%	4.7%	105.2%	4.4%	5.3%	○	○	96.2%	10.5%	8.7%	98.5%	1.7%	3.1%	○		
6	イソキサジフェンエチル	×	-	-	-	-	-	-	×	○	15.4%	38.9%	40.3%	4.2%	45.9%	72.1%	×		
7	イソフェンホス	○	110.0%	18.1%	14.7%	114.6%	5.9%	6.1%	○	○	94.8%	13.4%	10.1%	103.4%	4.5%	4.3%	○		
8	イソフェンホスオキソン	○	93.1%	22.6%	17.8%	105.4%	4.5%	7.9%	○	○	75.6%	11.7%	13.9%	92.9%	3.6%	6.9%	○		
9	イマザリル	○	92.1%	5.3%	5.8%	100.4%	4.2%	5.0%	○	○	50.3%	15.5%	11.8%	56.7%	4.0%	13.3%	×		
10	イミベンコナゾール	○	97.8%	6.9%	7.1%	98.0%	5.1%	5.1%	○	○	94.3%	7.5%	6.7%	94.1%	2.3%	2.9%	○		
11	イミベンコナゾール脱ベンジル体	○	99.9%	7.7%	5.8%	102.6%	5.0%	5.6%	○	○	95.7%	8.6%	8.1%	97.0%	3.1%	3.3%	○		
12	2,4-ジクロロアニリン	○	101.8%	8.4%	7.9%	107.0%	4.7%	4.8%	○	○	93.5%	11.7%	10.0%	100.5%	2.8%	3.3%	○		
13	エディフェンホス	○	90.7%	6.0%	5.4%	90.8%	4.9%	4.4%	○	○	90.2%	8.7%	8.3%	86.6%	3.1%	3.9%	○		
14	エトベンザニド	○	20.3%	13.5%	22.1%	25.5%	22.7%	19.5%	×	○	95.1%	11.9%	9.2%	99.7%	2.0%	2.2%	○		
15	オキシフルオフェン	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
16	オモトエート	○	58.0%	5.1%	4.6%	60.0%	4.5%	5.4%	×	○	58.4%	10.6%	10.4%	57.6%	2.8%	3.7%	×		
17	クロゾリネート	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
18	クロメブロップ	○	110.8%	19.7%	20.5%	104.2%	4.2%	4.3%	○	○	108.7%	12.2%	12.4%	101.4%	3.2%	3.5%	○		
19	クロラントラニプロール	○	98.0%	4.8%	6.3%	105.5%	4.4%	5.8%	○	○	99.4%	8.2%	6.9%	101.5%	2.8%	2.6%	○		
20	クロルピリホス	○	91.5%	5.0%	5.5%	106.5%	4.0%	4.5%	○	○	93.3%	11.7%	10.6%	98.8%	2.8%	2.4%	○		
21	クロルフェンソ	○	98.9%	6.8%	6.4%	106.3%	4.7%	4.9%	○	○	100.2%	8.9%	7.4%	102.4%	1.4%	1.4%	○		
22	α-クロルフェンビンホス	○	120.9%	5.9%	5.6%	105.6%	4.2%	4.9%	×	○	121.8%	8.8%	8.3%	98.3%	1.6%	2.0%	×		
23	β-クロルフェンビンホス	○	116.7%	6.5%	6.4%	104.6%	4.7%	5.6%	○	○	120.1%	8.9%	7.8%	99.8%	1.4%	2.0%	×		
24	クロルプロファム	○	100.5%	14.5%	17.1%	103.0%	6.8%	9.3%	○	○	89.1%	18.8%	15.3%	106.4%	4.0%	4.3%	○		
25	シアゾファミド	○	73.4%	3.6%	9.9%	72.3%	5.0%	5.2%	○	○	72.8%	6.9%	7.2%	66.7%	3.3%	5.7%	×		
26	ジクロシメット	×	-	-	-	-	-	-	×	○	92.3%	27.1%	35.4%	94.0%	15.6%	17.2%	×		
27	ジクロメジン	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
28	ジスルホトン	○	74.3%	10.8%	13.8%	91.3%	5.4%	5.4%	○	○	50.3%	5.8%	13.3%	61.2%	5.8%	16.1%	×		
29	シメコナゾール	○	92.6%	3.8%	9.2%	96.2%	4.5%	5.8%	○	○	96.7%	6.9%	8.9%	97.6%	3.2%	3.5%	○		
30	ダイアジノン	○	97.2%	7.2%	6.8%	98.8%	3.8%	4.7%	○	○	87.6%	7.3%	6.9%	89.7%	2.3%	3.5%	○		
31	チオジカルブ	○	-	-	-	-	-	-	×	○	47.3%	8.5%	24.5%	60.2%	7.6%	18.5%	×		
32	メソミル	○	168.4%	4.7%	7.1%	169.4%	3.3%	8.8%	×	○	127.8%	10.2%	11.8%	121.2%	3.1%	5.9%	×		
33	テトラクルビンホス	○	117.9%	14.4%	11.4%	113.5%	3.9%	9.6%	○	○	178.0%	40.1%	35.4%	93.1%	6.1%	7.9%	×		
34	テルブトリン	○	99.7%	7.2%	6.4%	104.9%	3.8%	4.5%	○	○	97.6%	8.7%	8.2%	99.1%	2.2%	3.2%	○		
35	テルブホス	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
36	トリアレート	○	92.2%	6.7%	11.7%	93.4%	4.0%	4.7%	○	○	97.0%	14.6%	13.3%	98.5%	2.5%	3.0%	○		
37	トリクラミド	○	19.0%	20.5%	27.3%	24.6%	20.4%	20.1%	×	○	106.4%	9.9%	7.5%	98.1%	3.8%	4.3%	○		
38	トリフルミゾール	○	69.9%	5.1%	7.3%	62.2%	8.8%	8.6%	×	○	66.7%	10.0%	9.2%	54.9%	7.0%	10.3%	×		
39	トリフルミゾール代謝物	○	100.1%	6.7%	5.9%	105.2%	3.9%	5.2%	○	○	99.6%	8.3%	7.7%	98.4%	1.7%	3.2%	○		
40	2-(1-ナフチル)アセタミド	○	95.4%	6.7%	6.3%	101.9%	4.1%	4.7%	○	○	96.4%	9.2%	8.1%	98.6%	1.8%	2.5%	○		
41	ピフェノックス	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
42	ピラゾホス	○	100.0%	7.7%	6.7%	102.8%	5.6%	5.0%	○	○	101.5%	11.5%	10.6%	96.7%	2.7%	3.5%	○		
43	ピラゾリネート	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
44	ピリダベン	○	94.3%	6.6%	5.6%	99.1%	3.6%	3.0%	○	○	96.9%	7.7%	8.6%	99.9%	1.3%	2.3%	○		
45	ピリダリル	○	20.9%	31.4%	46.0%	27.1%	34.5%	27.7%	×	○	105.0%	12.0%	9.1%	98.0%	3.7%	4.3%	○		
46	(E)-ピリフェノックス	○	97.7%	6.7%	6.2%	103.7%	3.8%	4.9%	○	○	87.5%	8.1%	7.5%	90.6%	2.3%	3.1%	○		
47	(Z)-ピリフェノックス	○	98.7%	7.3%	6.5%	103.7%	4.5%	5.3%	○	○	85.8%	9.0%	7.9%	89.9%	2.3%	3.0%	○		
48	ピリミジフェン	○	19.6%	21.7%	41.8%	30.9%	15.3%	16.9%	×	○	99.2%	9.5%	8.2%	99.3%	1.6%	2.1%	○		
49	ピリミノバックメチル	○	99.7%	6.7%	5.9%	105.3%	4.4%	4.6%	○	○	99.8%	9.2%	8.2%	99.5%	1.7%	2.6%	○		
50	フィプロニル	○	94.8%	12.5%	11.1%	97.2%	10.6%	9.5%	○	○	87.2%	22.2%	21.8%	100.7%	8.4%	9.0%	○		
51	フェナリモル	○	104.4%	8.4%	8.4%	103.1%	6.6%	5.6%	○	○	105.4%	14.5%	12.6%	98.5%	3.6%	3.9%	○		
52	フェンスルホチオン	○	100.4%	6.0%	5.8%	103.9%	3.9%	5.4%	○	○	97.6%	9.7%	9.3%	101.5%	1.5%	2.7%	○		
53	フェンチオン	○	69.0%	8.7%	25.3%	99.5%	7.6%	7.4%	×	○	71.8%	12.2%	14.3%	94.6%	4.5%	6.6%	○		
54	フェンピロキシメート	○	101.0%	6.3%	5.8%	105.4%	3.4%	4.6%	○	○	99.6%	8.9%	7.8%	99.4%	1.8%	2.5%	○		
55	フェンプロバトリン	○	98.1%	4.2%	7.0%	96.3%	3.7%	4.7%	○	○	108.1%	13.4%	14.4%	97.8%	3.2%	8.8%	○		
56	フェンプロビモルブ	○	94.8%	6.2%	6.2%	99.9%	4.6%	4.6%	○	○	98.9%	8.7%	8.2%	99.4%	1.4%	2.7%	○		
57	フルシラゾール	○	101.5%	6.3%	5.7%	107.5%	4.0%	4.3%	○	○	98.2%	8.5%	8.0%	102.5%	2.4%	2.1%	○		
58	フルバリネート	×	-	-	-	-	-	-	×	○	13.8%	37.9%	37.3%	3.4%	41.1%	70.1%	×		
59	フルミオキサジン	○	93.5%	21.9%	17.4%	107.3%	7.1%	9.3%	○	○	100.8%	15.3%	16.2%	105.3%	8.2%	6.5%	○		
60	フルリドン	○	98.3%	6.7%	6.5%	104.9%	4.2%	4.7%	○	○	98.4%	8.7%	8.0%	101.1%	1.3%	2.0%	○		
61	プロバルギット	○	95.6%	7.2%	6.5%	100.0%	4.9%	4.5%	○	○	94.5%	9.8%	8.7%	92.2%	2.1%	3.2%	○		
62	cis-ベルメトリン	○	90.1%	8.9%	9.1%	92.7%	4.6%	5.6%	○	○	91.3%	10.9%	10.3%	93.4%	1.5%	6.0%	○		
63	tarans-ベルメトリン	○	84.0%	24.8%	19.7%	91.2%	11.1%	8.0%	○	○	95.4%	10.3%	16.8%	98.7%	2.8%	3.6%	○		
64	ボスカリド	○	100.3%	6.6%	6.3%	105.8%	4.4%	5.0%	○	○	100.1%	8.3%	6.9%	101.2%	1.9%	1.8%	○		
65	メカルバム	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
66	ルフェヌロン	○	96.4%	15.8%	13.9%	102.7%	4.2%	4.9%	○	○	96.8%	14.5%	16.0%	96.1%	3.4%	5.1%	○		

検量線・定量限界・選択性欄：「○」はすべて適合したもので、「×」は各項目で不適合が確認されたもの。
 真度・併行精度および室内精度については、検量線・定量限界・選択性のいずれかの項目が不適合の場合は、「-」とした。
 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）、検量線・定量限界・選択性が不適合の場合は「-」とした。
 併行精度欄：一律基準値添加の場合、25%未満で適合、25%を超える場合は不適合、基準値添加の場合、15%未満で適合、15%を超える場合は不適合。
 室内精度欄：一律基準値添加の場合、30%未満で適合、30%を超える場合は不適合、基準値添加の場合、20%未満で適合、20%を超える場合は不適合。
 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 4-2 農産物・添加濃度別妥当性評価結果

No.	成分名	キャベツ									ばれいしょ								
		検量線 定量限界 選択性	一律基準添加 (0.01ppm)			基準値添加 (0.05ppm)			評価 結果	検量線 定量限界 選択性	一律基準添加 (0.01ppm)			基準値添加 (0.05ppm)			評価 結果		
			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			
		59	70-120%	<25%	<30%	70-120%	<15%	<20%	42	59	70-120%	<25%	<30%	70-120%	<15%	<20%	42		
1	EPN	○	98.7%	12.5%	12.2%	95.5%	3.1%	6.8%	○	○	95.9%	11.4%	12.6%	94.1%	13.0%	10.5%	○		
2	アクリナトリン	○	34.2%	28.0%	29.0%	29.4%	7.3%	19.1%	×	○	43.1%	24.5%	27.6%	103.9%	31.4%	27.7%	×		
3	アジンホスメチル	○	107.1%	6.1%	7.5%	103.9%	3.3%	5.0%	○	○	94.8%	7.9%	7.3%	87.7%	8.7%	10.1%	○		
4	アバメクテンB1	○	32.9%	60.9%	51.7%	59.1%	5.1%	10.0%	×	○	35.4%	20.2%	36.5%	96.4%	13.0%	18.6%	×		
5	アラクロール	○	96.1%	4.8%	6.1%	99.9%	2.6%	4.9%	○	○	96.8%	7.5%	6.4%	87.8%	11.5%	11.3%	○		
6	イソキサジフェンエチル	○	15.4%	27.5%	32.3%	6.3%	33.6%	45.1%	×	○	15.6%	23.0%	25.9%	109.1%	49.7%	53.2%	×		
7	イソフェンホス	○	89.3%	7.9%	10.8%	102.6%	5.8%	6.0%	○	○	86.9%	8.8%	8.6%	88.8%	12.2%	12.1%	○		
8	イソフェンホスオキソン	○	113.9%	11.0%	13.5%	99.9%	6.5%	9.0%	○	○	145.1%	15.8%	15.5%	81.9%	10.1%	15.0%	×		
9	イマザリル	○	59.3%	4.3%	9.9%	64.5%	4.1%	7.1%	×	○	89.2%	6.5%	6.1%	89.6%	11.5%	11.0%	○		
10	イミベンコナゾール	○	92.6%	5.4%	7.1%	96.2%	2.4%	4.7%	○	○	96.3%	6.3%	6.3%	88.8%	10.8%	11.1%	○		
11	イミベンコナゾール脱ベンジル体	○	93.6%	4.4%	6.0%	98.6%	2.8%	4.7%	○	○	93.9%	6.2%	5.1%	90.8%	11.7%	10.3%	○		
12	2,4-ジクロロアニンリン	○	99.7%	4.3%	4.3%	98.3%	3.0%	4.6%	○	○	95.2%	7.1%	6.2%	89.1%	12.1%	11.1%	○		
13	エディフェンホス	○	88.0%	4.0%	5.5%	89.6%	1.7%	4.8%	○	○	89.3%	7.1%	6.0%	88.8%	10.7%	10.8%	○		
14	エトベンザニド	○	40.5%	24.6%	25.1%	55.3%	12.3%	14.8%	×	○	49.9%	17.5%	26.9%	78.3%	26.1%	25.0%	×		
15	オキシフルオフェン	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
16	オモトエート	○	57.2%	3.3%	4.8%	58.9%	1.5%	4.5%	×	○	58.0%	5.3%	4.2%	90.9%	8.3%	8.5%	×		
17	クロゾリネート	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
18	クロメブロップ	○	97.1%	2.9%	6.5%	100.3%	4.0%	5.0%	○	○	94.6%	18.2%	21.2%	90.5%	9.7%	9.3%	○		
19	クロラントラニプロロール	○	93.4%	6.8%	8.1%	100.6%	3.1%	5.4%	○	○	103.3%	3.4%	6.9%	90.5%	9.4%	9.3%	○		
20	クロルピリホス	○	94.5%	6.1%	12.0%	99.6%	3.7%	5.1%	○	○	100.7%	8.2%	6.6%	89.8%	11.0%	10.2%	○		
21	クロルフェンソ	○	100.4%	3.5%	4.6%	103.5%	1.6%	3.9%	○	○	100.5%	5.2%	5.9%	90.7%	10.6%	9.6%	○		
22	α-クロルフェンビンホス	○	121.7%	5.0%	5.9%	101.8%	2.3%	4.1%	×	○	119.7%	7.1%	5.6%	90.4%	10.4%	9.6%	○		
23	β-クロルフェンビンホス	○	118.1%	4.3%	6.1%	100.3%	2.3%	3.9%	○	○	118.6%	5.6%	5.9%	89.9%	10.6%	10.0%	○		
24	クロルプロファム	○	89.1%	18.2%	14.8%	108.6%	4.8%	7.5%	○	○	80.9%	6.5%	15.1%	89.7%	10.5%	9.9%	○		
25	シアゾファミド	○	74.4%	4.5%	9.3%	69.0%	3.6%	5.7%	×	○	71.0%	9.9%	11.2%	92.4%	12.8%	10.9%	○		
26	ジクロシメット	○	73.0%	26.0%	40.3%	116.1%	26.4%	22.8%	×	○	78.2%	29.7%	31.8%	90.7%	10.4%	9.5%	×		
27	ジクロメジン	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
28	ジスルホトン	○	36.5%	22.6%	32.9%	54.2%	19.5%	26.2%	×	○	26.1%	23.5%	72.2%	82.2%	42.8%	66.5%	×		
29	シメコナゾール	○	89.9%	5.3%	10.0%	95.3%	2.9%	4.7%	○	○	97.7%	6.3%	4.6%	88.7%	10.8%	11.0%	○		
30	ダイアジノン	○	77.7%	5.7%	4.5%	88.9%	5.1%	5.2%	○	○	78.0%	7.2%	13.9%	79.6%	13.1%	31.7%	×		
31	チオジカルブ	○	75.0%	25.7%	25.1%	77.9%	6.8%	6.4%	×	○	88.7%	10.1%	8.6%	90.0%	9.5%	9.8%	○		
32	メソミル	○	111.2%	17.8%	16.4%	111.4%	6.3%	7.8%	○	○	95.4%	2.7%	4.4%	89.5%	10.9%	10.2%	○		
33	テトラクルビンホス	○	136.4%	11.7%	14.6%	106.4%	6.8%	7.8%	×	○	0.0%	-	-	90.1%	10.2%	9.7%	×		
34	テルブトリン	○	98.0%	4.6%	5.6%	99.5%	2.5%	4.4%	○	○	95.0%	5.4%	4.4%	89.6%	10.0%	9.8%	○		
35	テルブホス	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
36	トリアレート	○	84.9%	13.5%	11.7%	92.5%	4.6%	7.3%	○	○	92.1%	9.6%	11.9%	87.9%	12.1%	12.4%	○		
37	トリクラミド	○	40.7%	28.2%	28.4%	57.9%	18.7%	18.0%	×	○	44.8%	19.8%	25.2%	77.2%	28.0%	26.3%	×		
38	トリフルミゾール	○	49.3%	10.5%	12.1%	48.6%	3.9%	7.3%	×	○	67.3%	8.3%	7.5%	89.2%	11.0%	13.2%	×		
39	トリフルミゾール代謝物	○	108.4%	7.6%	9.8%	109.5%	3.1%	7.1%	○	○	90.4%	7.6%	6.2%	89.8%	10.6%	10.1%	○		
40	2-(1-ナフチル)アセタミド	○	97.0%	4.1%	5.5%	99.0%	2.1%	4.4%	○	○	97.1%	5.8%	5.3%	90.6%	10.3%	9.5%	○		
41	ピフェノックス	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
42	ピラゾホス	○	92.6%	4.4%	5.2%	98.2%	3.3%	5.3%	○	○	98.0%	7.0%	8.6%	87.1%	12.0%	11.9%	○		
43	ピラゾリネート	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
44	ピリダベン	○	93.8%	4.0%	4.0%	98.7%	1.2%	4.1%	○	○	95.5%	4.7%	4.0%	90.7%	9.9%	9.3%	○		
45	ピリダリル	○	42.6%	25.0%	33.3%	58.1%	19.0%	18.5%	×	○	47.8%	32.2%	31.4%	78.4%	23.1%	26.0%	×		
46	(E)-ピリフェノックス	○	88.8%	3.9%	5.9%	92.8%	3.2%	4.6%	○	○	81.2%	9.0%	8.0%	89.2%	12.3%	11.3%	○		
47	(Z)-ピリフェノックス	○	86.1%	3.9%	5.0%	92.7%	3.4%	4.4%	○	○	79.1%	9.5%	8.1%	89.5%	12.1%	11.1%	○		
48	ピリミジフェン	○	60.3%	15.4%	17.9%	80.0%	6.1%	6.1%	×	○	6.0%	31.3%	72.1%	86.2%	37.7%	40.6%	×		
49	ピリミノバックメチル	○	96.9%	4.4%	5.9%	99.7%	2.0%	4.1%	○	○	96.6%	5.9%	4.6%	89.2%	11.2%	10.6%	○		
50	フィプロニル	○	100.5%	11.5%	17.6%	94.4%	9.8%	8.0%	○	○	165.1%	18.6%	23.5%	90.0%	14.6%	13.2%	×		
51	フェナリモル	○	98.2%	8.5%	9.1%	100.7%	4.9%	4.8%	○	○	101.2%	6.3%	8.0%	92.1%	9.1%	9.2%	○		
52	フェンスルホチオン	○	101.0%	4.3%	6.1%	103.7%	2.8%	5.3%	○	○	97.9%	6.2%	4.9%	88.0%	11.5%	11.2%	○		
53	フェンチオン	○	77.9%	12.4%	14.3%	89.5%	6.2%	5.0%	○	○	0.0%	-	-	79.3%	13.0%	35.2%	×		
54	フェンピロキシメート	○	97.7%	5.0%	6.2%	100.5%	2.7%	4.5%	○	○	100.6%	5.6%	5.3%	89.8%	11.1%	10.1%	○		
55	フェンプロバトリン	○	89.6%	9.6%	10.1%	114.8%	7.3%	11.6%	○	○	93.9%	8.0%	6.9%	91.3%	12.4%	11.4%	○		
56	フェンプロビモルブ	○	97.2%	4.8%	6.6%	99.6%	2.1%	4.5%	○	○	93.1%	6.7%	6.0%	89.1%	10.4%	10.2%	○		
57	フルシラゾール	○	87.9%	4.0%	6.6%	94.6%	3.5%	5.0%	○	○	99.6%	7.8%	6.9%	89.1%	11.2%	10.5%	○		
58	フルバリネート	○	13.8%	27.5%	26.5%	5.9%	24.9%	35.6%	×	○	14.8%	33.3%	28.1%	108.5%	48.2%	54.7%	×		
59	フルミオキサジン	○	110.9%	10.4%	14.9%	102.8%	5.3%	9.1%	○	○	116.3%	21.1%	17.5%	102.0%	11.9%	8.5%	○		
60	フルリドン	○	98.5%	4.7%	6.1%	100.6%	2.2%	4.3%	○	○	94.9%	6.1%	5.0%	89.4%	10.6%	10.4%	○		
61	プロバルギット	○	93.9%	5.0%	6.0%	94.9%	2.2%	4.3%	○	○	95.6%	5.7%	4.8%	90.2%	10.7%	10.2%	○		
62	cis-ベルメトリン	○	95.4%	6.1%	6.8%	97.4%	4.2%	7.1%	○	○	82.3%	8.3%	10.2%	92.5%	10.4%	8.9%	○		
63	tarans-ベルメトリン	○	94.8%	10.8%	14.8%	97.6%	4.6%	6.0%	○	○	105.6%	6.8%	10.8%	90.3%	6.9%	9.0%	○		
64	ボスカリド	○	98.4%	5.9%	5.4%	100.4%	2.5%	4.9%	○	○	101.2%	5.8%	5.6%	88.9%	11.2%	10.6%	○		
65	メカルバム	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
66	ルフェヌロン	○	91.7%	8.0%	8.8%	102.2%	5.7%	6.1%	○	○	93.9%	10.7%	16.6%	90.3%	12.2%	11.1%	○		

検量線・定量限界・選択性欄：「○」はすべて適合したもの、「×」は各項目で不適合が確認されたもの。
 真度、併行精度および室内精度については、検量線・定量限界・選択性のいずれかの項目が不適合の場合は、「-」とした。
 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）、検量線・定量限界・選択性が不適合の場合は「-」とした。
 併行精度欄：一律基準値添加の場合、25%未満で適合、25%を超える場合は不適合、基準値添加の場合、15%未満で適合、15%を超える場合は不適合。
 室内精度欄：一律基準値添加の場合、30%未満で適合、30%を超える場合は不適合、基準値添加の場合、20%未満で適合、20%を超える場合は不適合。
 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.	成分名	トマト									オレンジ								
		検量線 定量限界 選択性	一律基準添加 (0.01ppm)			基準値添加 (0.05ppm)			評価 結果	検量線 定量限界 選択性	一律基準添加 (0.01ppm)			基準値添加 (0.05ppm)			評価 結果		
			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			
		59	70-120%	<25%	<30%	70-120%	<15%	<20%	42	53	70-120%	<25%	<30%	70-120%	<15%	<20%	48		
1	EPN	○	89.8%	11.8%	10.9%	101.8%	7.0%	5.3%	○	×	-	-	-	-	-	-	×		
2	アクリナトリン	○	58.5%	19.6%	14.2%	29.1%	22.4%	29.8%	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
3	アジンホスメチル	○	108.2%	9.5%	9.5%	105.4%	1.3%	3.5%	○	○	98.2%	8.2%	8.1%	102.9%	3.9%	3.9%	○		
4	アバメクテンB1	○	52.3%	19.4%	52.3%	62.2%	5.4%	22.7%	×	○	64.9%	21.6%	23.7%	80.1%	8.6%	12.0%	×		
5	アラクロール	○	97.7%	5.3%	6.8%	105.3%	2.4%	2.5%	○	○	93.4%	6.4%	5.6%	100.5%	2.4%	3.5%	○		
6	イソキサジフェンエチル	○	13.4%	13.4%	26.3%	4.1%	51.1%	61.0%	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
7	イソフェンホス	○	118.1%	1.9%	8.9%	97.1%	3.2%	3.7%	○	○	93.8%	7.5%	7.8%	98.3%	3.2%	4.7%	○		
8	イソフェンホスオキソン	○	134.7%	6.1%	12.3%	108.0%	6.9%	6.0%	×	○	70.9%	24.7%	26.4%	98.0%	6.8%	7.7%	○		
9	イマザリル	○	92.5%	4.1%	4.7%	97.4%	1.8%	3.8%	○	×	-	-	-	-	-	-	×		
10	イミベンコナゾール	○	97.3%	4.7%	5.1%	100.2%	2.3%	3.1%	○	○	93.1%	6.2%	5.3%	98.0%	1.7%	3.5%	○		
11	イミベンコナゾール脱ベンジル体	○	95.0%	1.5%	3.0%	102.8%	1.4%	2.4%	○	○	93.4%	7.9%	6.5%	99.3%	2.1%	3.6%	○		
12	2,4-ジクロロアニリン	○	106.2%	6.7%	5.3%	104.7%	2.7%	2.4%	○	○	93.0%	4.9%	7.6%	102.3%	3.7%	5.0%	○		
13	エディフェンホス	○	93.0%	4.4%	5.4%	91.5%	2.7%	2.9%	○	○	90.3%	5.7%	5.4%	92.8%	1.9%	3.5%	○		
14	エトベンザニド	○	27.4%	11.7%	40.0%	30.2%	13.8%	18.3%	×	○	94.8%	11.7%	10.5%	93.4%	1.8%	4.7%	○		
15	オキシフルオフェン	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
16	オメトエート	○	57.0%	3.8%	4.7%	59.3%	3.0%	3.6%	×	○	57.4%	5.1%	4.7%	61.6%	2.4%	3.4%	×		
17	クロゾリネート	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
18	クロメブロップ	○	111.4%	4.7%	7.6%	101.4%	2.2%	2.6%	○	○	94.6%	10.8%	10.0%	102.8%	1.9%	3.3%	○		
19	クロラントラニプロール	○	102.5%	3.8%	3.6%	105.2%	3.0%	2.4%	○	○	97.1%	4.3%	5.5%	103.2%	3.0%	4.0%	○		
20	クロルピリホス	○	103.9%	5.2%	8.3%	103.2%	1.8%	2.5%	○	○	97.8%	4.3%	7.1%	104.5%	3.4%	5.1%	○		
21	クロルフェンソ	○	102.1%	3.4%	5.2%	104.1%	2.9%	3.0%	○	○	95.0%	4.8%	6.5%	101.1%	2.3%	3.1%	○		
22	α-クロルフェンビンホス	○	125.3%	2.2%	4.9%	105.6%	2.1%	2.6%	×	○	118.8%	3.7%	4.6%	101.9%	2.6%	3.4%	○		
23	β-クロルフェンビンホス	○	125.8%	3.7%	4.6%	105.7%	2.6%	2.5%	×	○	115.4%	5.2%	4.5%	100.9%	1.9%	3.4%	○		
24	クロルプロファム	○	86.6%	15.2%	12.5%	105.7%	3.4%	3.2%	○	○	94.4%	12.0%	11.4%	104.4%	7.0%	6.7%	○		
25	シアゾファミド	○	75.0%	7.7%	5.9%	75.3%	2.7%	4.9%	○	○	68.7%	3.8%	6.0%	72.5%	3.1%	4.8%	×		
26	ジクロシメット	○	103.4%	41.1%	38.7%	171.4%	38.6%	29.5%	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
27	ジクロメジン	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
28	ジスルホトン	○	68.3%	8.1%	16.5%	84.1%	2.6%	4.0%	×	○	85.2%	3.6%	5.4%	95.4%	2.7%	4.5%	○		
29	シメコナゾール	○	90.6%	6.5%	7.5%	93.1%	2.4%	3.5%	○	○	85.0%	5.0%	7.5%	94.1%	5.4%	4.5%	○		
30	ダイアジノン	○	94.4%	4.4%	5.2%	102.7%	1.5%	2.4%	○	○	97.2%	4.5%	4.5%	100.4%	2.2%	4.4%	○		
31	チオジカルブ	○	90.6%	8.1%	6.6%	93.7%	2.8%	4.0%	○	○	91.4%	5.0%	4.2%	94.7%	1.4%	2.8%	○		
32	メソミル	○	98.0%	4.5%	6.1%	104.5%	1.5%	2.0%	○	○	94.8%	6.2%	6.1%	100.5%	2.3%	3.3%	○		
33	テトラクルビンホス	○	188.9%	26.4%	25.3%	112.0%	5.7%	4.8%	×	○	197.5%	14.1%	10.6%	104.0%	5.3%	5.0%	×		
34	テルブトリン	○	101.5%	3.8%	4.4%	105.1%	1.6%	2.5%	○	○	98.8%	4.0%	3.8%	101.4%	1.7%	2.7%	○		
35	テルブホス	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
36	トリアレート	○	111.1%	5.7%	9.1%	103.2%	4.2%	3.4%	○	○	96.1%	8.3%	11.7%	98.7%	4.2%	3.6%	○		
37	トリクラミド	○	25.0%	16.9%	43.7%	30.0%	13.1%	20.2%	×	○	90.4%	10.2%	8.7%	97.0%	3.4%	3.7%	○		
38	トリフルミゾール	○	60.8%	2.5%	4.3%	54.4%	8.6%	10.9%	×	○	76.0%	6.1%	6.2%	75.4%	2.7%	5.9%	○		
39	トリフルミゾール代謝物	○	100.2%	4.2%	4.9%	105.3%	2.1%	3.0%	○	○	92.9%	5.5%	5.3%	100.5%	2.4%	3.4%	○		
40	2-(1-ナフチル)アセタミド	○	97.9%	3.7%	4.3%	103.7%	1.5%	1.9%	○	○	93.3%	5.6%	5.8%	98.4%	2.0%	3.3%	○		
41	ピフェノックス	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
42	ピラゾホス	○	101.8%	6.6%	5.8%	104.3%	2.7%	3.6%	○	○	92.9%	5.4%	4.3%	98.5%	2.2%	3.6%	○		
43	ピラゾリネート	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
44	ピリダベン	○	101.1%	4.3%	5.2%	104.7%	1.3%	2.9%	○	○	95.0%	5.6%	4.9%	101.2%	2.1%	2.6%	○		
45	ピリダリル	○	27.6%	29.5%	47.3%	32.5%	27.0%	31.5%	×	○	90.4%	10.3%	8.8%	97.7%	4.3%	4.4%	○		
46	(E)-ピリフェノックス	○	83.1%	3.4%	6.1%	91.3%	3.0%	3.9%	○	○	91.7%	5.6%	6.4%	98.1%	1.7%	3.6%	○		
47	(Z)-ピリフェノックス	○	81.8%	2.8%	6.4%	89.6%	2.8%	4.5%	○	○	90.3%	6.1%	6.5%	97.6%	2.4%	4.2%	○		
48	ピリミジフェン	○	56.4%	10.0%	26.0%	70.4%	5.5%	6.3%	×	○	91.3%	5.9%	5.7%	100.0%	2.2%	3.3%	○		
49	ピリミノバックメチル	○	99.9%	4.1%	4.5%	104.8%	1.6%	2.4%	○	○	95.0%	6.1%	5.6%	100.6%	2.1%	3.2%	○		
50	フィプロニル	○	116.3%	21.1%	18.3%	102.3%	4.7%	7.4%	○	○	113.3%	15.7%	18.8%	114.4%	9.9%	11.4%	○		
51	フェナリモル	○	90.8%	11.4%	8.9%	99.7%	2.7%	2.8%	○	○	93.1%	18.9%	16.7%	107.5%	2.3%	4.0%	○		
52	フェンスルホチオン	○	101.6%	3.4%	4.7%	107.2%	2.4%	2.6%	○	○	95.5%	6.3%	5.8%	101.3%	2.8%	3.7%	○		
53	フェンチオン	○	90.1%	10.4%	10.1%	111.0%	2.5%	3.8%	○	○	85.6%	11.9%	14.0%	105.2%	4.1%	5.0%	○		
54	フェンピロキシメート	○	102.4%	3.6%	4.4%	106.3%	1.9%	2.3%	○	○	96.1%	5.3%	5.1%	101.5%	2.0%	3.4%	○		
55	フェンプロパトリン	○	100.8%	1.1%	0.8%	104.2%	5.4%	5.7%	○	○	87.1%	4.1%	8.5%	98.5%	2.1%	4.1%	○		
56	フェンプロピモルブ	○	101.1%	3.6%	4.5%	105.5%	2.3%	2.4%	○	○	98.6%	4.0%	3.7%	101.8%	1.3%	2.2%	○		
57	フルシラゾール	○	98.7%	4.3%	6.1%	101.8%	2.4%	3.2%	○	○	97.0%	7.2%	6.2%	103.6%	2.2%	4.5%	○		
58	フルバリネート	○	17.0%	7.1%	18.1%	3.6%	39.7%	55.8%	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
59	フルミオキサジン	○	121.0%	19.0%	16.0%	111.5%	3.9%	5.5%	×	○	88.6%	98.1%	87.9%	94.6%	11.2%	11.4%	×		
60	フルリドン	○	102.1%	3.6%	4.6%	104.9%	1.7%	2.4%	○	○	105.5%	2.9%	2.5%	103.5%	1.2%	1.3%	○		
61	プロバルギット	○	100.1%	3.8%	4.5%	100.3%	1.5%	2.3%	○	○	93.2%	6.3%	5.7%	97.4%	2.4%	3.9%	○		
62	cis-ベルメトリン	○	108.6%	3.2%	9.8%	100.8%	3.4%	5.6%	○	○	97.3%	9.5%	9.9%	100.3%	4.5%	3.3%	○		
63	trans-ベルメトリン	○	108.5%	9.9%	14.6%	98.1%	3.8%	3.4%	○	○	81.3%	10.6%	20.8%	98.3%	3.7%	4.0%	○		
64	ボスカリド	○	100.3%	3.7%	3.5%	106.8%	2.5%	2.6%	○	○	98.2%	7.0%	7.1%	101.9%	4.7%	5.6%	○		
65	メカルバム	×	-	-	-	-	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	×		
66	ルフェヌロン	○	80.5%	7.7%	11.0%	107.8%	4.5%	5.7%	○	○	88.0%	12.8%	13.6%	106.4%	4.4%	5.4%	○		

検量線・定量限界・選択性欄：「○」はすべて適合したもので、「×」は各項目で不適合が確認されたもの。
 真度、併行精度および室内精度については、検量線・定量限界・選択性のいずれかの項目が不適合の場合は、「-」とした。
 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）、検量線・定量限界・選択性が不適合の場合は「-」とした。
 併行精度欄：一律基準値添加の場合、25%未満で適合、25%を超える場合は不適合、基準値添加の場合、15%未満で適合、15%を超える場合は不適合。
 室内精度欄：一律基準値添加の場合、30%未満で適合、30%を超える場合は不適合、基準値添加の場合、20%未満で適合、20%を超える場合は不適合。
 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。

びメカルバムの13成分であった。

で42成分、ばれいしょで42成分、トマトで42成分、オレンジで48成分であった。

(3) 評価結果

表5に示すとおり、すべての目標値を満たしたものが玄米で43成分、ほうれんそうで44成分、キャベツ

表5 妥当性評価結果及び適合農産物数

成分名	穀類	野菜				果実	適合した農産物数	
		玄米	葉緑素	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			
1 EPN	×	○	○	○	○	×	4	
2 アクリナトリン	×	×	×	×	×	×	0	
3 アジンホスメチル	○	○	○	○	○	○	6	
4 アバメクチンB1	×	×	×	×	×	×	0	
5 アラクロール	○	○	○	○	○	○	6	
6 イソキサジフェンエチル	×	×	×	×	×	×	0	
7 イソフェンホス	○	○	○	○	○	○	6	
8 イソフェンホスオキシソン	○	○	○	×	×	○	4	
9 イマザリル	○	×	×	○	○	×	3	
10 イミベンコナゾール	○	○	○	○	○	○	6	
11 イミベンコナゾール脱ベンジル体	○	○	○	○	○	○	6	
12 2,4-ジクロロアニリン	○	○	○	○	○	○	6	
13 エディフェンホス	○	○	○	○	○	○	6	
14 エトベンザニド	×	○	×	×	×	○	2	
15 オキシフルオフェン	×	×	×	×	×	×	0	
16 オメトエート	×	×	×	×	×	×	0	
17 クロゾリネート	×	×	×	×	×	×	0	
18 クロメブロップ	○	○	○	○	○	○	6	
19 クロラントラリニプロール	○	○	○	○	○	○	6	
20 クロルピリホス	○	○	○	○	○	○	6	
21 クロルフェンソン	○	○	○	○	○	○	6	
22 α-クロルフェンビンホス	×	×	×	○	×	○	2	
23 β-クロルフェンビンホス	○	×	○	○	×	○	4	
24 クロルプロファミ	○	○	○	○	○	○	6	
25 シアゾファミド	○	×	×	○	○	×	3	
26 ジクロシメット	×	×	×	×	×	×	0	
27 ジクロメジン	×	×	×	×	×	×	0	
28 ジスルホトン	○	×	×	×	×	○	2	
29 シメコナゾール	○	○	○	○	○	○	6	
30 ダイアジノン	○	○	○	×	○	○	5	
31 チオジカルブ	×	×	×	○	○	○	3	
32 メソミル	×	×	○	○	○	○	4	
33 テトラクルピンホス	○	×	×	×	×	×	1	
34 テルブトリン	○	○	○	○	○	○	6	
35 テルブホス	×	×	×	×	×	×	0	
36 トリアレート	○	○	○	○	○	○	6	
37 トリクラミド	×	○	×	×	×	○	2	
38 トリフルミゾール	×	×	×	×	×	○	1	
39 トリフルミゾール代謝物	○	○	○	○	○	○	6	
40 2-(1-ナフチル)アセタミド	○	○	○	○	○	○	6	
41 ビフェノックス	×	×	×	×	×	×	0	
42 ピラゾホス	○	○	○	○	○	○	6	
43 ピラゾリネート	×	×	×	×	×	×	0	
44 ピリダベン	○	○	○	○	○	○	6	
45 ピリダリル	×	○	×	×	×	○	2	
46 (E)-ピリフェノックス	○	○	○	○	○	○	6	
47 (Z)-ピリフェノックス	○	○	○	○	○	○	6	
48 ピリミジフェン	×	○	×	×	×	○	2	
49 ピリミノバックメチル	○	○	○	○	○	○	6	
50 フィプロニル	○	○	○	×	○	○	5	
51 フェナリモル	○	○	○	○	○	○	6	
52 フェンスルホチオン	○	○	○	○	○	○	6	

成分名	穀類	野菜				果実	適合した 農産物数
		葉緑素 ほうれんそう	イオウ キャベツ	でんぷん ばれいしょ	その他 トマト		
53 フェンチオン	×	○	○	×	○	○	4
54 フェンピロキシメート	○	○	○	○	○	○	6
55 フェンプロパトリン	○	○	○	○	○	○	6
56 フェンプロピモルフ	○	○	○	○	○	○	6
57 フルシラゾール	○	○	○	○	○	○	6
58 フルバリネート	×	×	×	×	×	×	0
59 フルミオキサジン	○	○	○	○	×	×	4
60 フルリドン	○	○	○	○	○	○	6
61 プロバルギット	○	○	○	○	○	○	6
62 <i>cis</i> -ペルメトリン	○	○	○	○	○	○	6
63 <i>trans</i> -ペルメトリン	○	○	○	○	○	○	6
64 ポスカリド	○	○	○	○	○	○	6
65 メカルバム	×	×	×	×	×	×	0
66 ルフェスロン	○	○	○	○	○	○	6
適合数	43	44	42	42	42	48	

※：表中の「○」は適合、「×」は不適合を示す。

4 まとめ

- 今回の妥当性評価では、既報で不適合項目がみられた21農薬24成分、既存SOPからの移行32農薬35成分および新規対象として5農薬7成分の58農薬66成分について既報に準じてLC-MS/MSによる一斉試験法を検討した。
- 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日間の枝分かれ試験で、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農産物を対象に一律基準値濃度および基準値濃度で添加回収試験を実施した。その結果、66成分中、玄米で43成分、ほうれんそうで44成分、キャベツで42成分、ばれいしょで42成分、トマトで42成分、オレンジで48成分について妥当性が確認できた。（表5）
- 成分別の適合状況は、6農産物すべてに適合したものが34成分、5農産物が2成分、4農産物が6成分、3農産物が3成分、2農産物に適合したものが6成分、1農産物に適合したものが2成分であった。
なお、アクリナトリン、アバメクチンB1、イソキサジフェンエチル、オキシフルオフェン、オメトエート、クロゾリネート、ジクロシメット、ジクロメジン、テルブホス、ピフェノックス、ピラゾリネート、フルバリネートおよびメカルバムの13成分については、すべての農産物で目標値に適合しなかった。
- 今回検討および妥当性を評価した試験方法は、既報と同様に選択性の向上や感度の上昇が得られ、これまでGC、GC-MSおよびLC-MSで対応不可能であった一律基準値濃度（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。

- その結果、妥当性を評価した66成分については、3農産物以上適合した農薬および農産物群の組み合わせによりSOPを改正し、既報で報告した成分と併せ、今後の行政試験に適用することとしている。
- 今回、第2報として58農薬66成分について報告したが、今後、未検討の農薬および今回妥当性不適合であった農薬についても前処理法や精製法の変更等により分析法を改良し、妥当性評価を実施することとしている。

文 献

- 厚生省告示第370号：食品、添加物等の規格基準、昭和34年
- 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知：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、食安発第0124001号、平成17年1月24日
- 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知：食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて、食安発第1115001号、平成19年11月15日
- 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知：食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について、食安発1224第1号、平成22年12月24日
- 水口竜人、小澤祐子、由田洋一、新家薫子、砺波和子：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研究報告書、52,26-44（2015）

〔報 文〕

LC-MS/MSによる畜産物中の動物用医薬品一斉試験法の 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

萩原 明香・竹田 正美・小澤 祐子
砺波 和子・水口 竜人

〔和文要旨〕

食品、添加物等の規格基準への適合を判定する試験法については、平成25年12月13日以降、妥当性の確認が必須となった。この試験法のうち、畜産物中の動物用医薬品一斉試験については、当センターではこれまで23動物用医薬品24成分について高速液体クロマトグラフ紫外分光検出器（HPLC-UV）や液体クロマトグラフ質量分析計（LC-MS）を用いた試験法を用いてきた。今回、高速液体クロマトグラフ・タンデム質量分析計（LC-MS/MS）を用いた試験法に改良し、併せて対象物質を20動物用医薬品21成分追加して、43動物用医薬品45成分について妥当性評価を実施した。その結果、牛の筋肉で39成分、牛の腎臓で43成分、牛の肝臓で24成分、鶏卵で34成分について妥当性が確認できた。

キーワード：LC-MS/MS、動物用医薬品、畜産物、妥当性評価

1 はじめに

「食品、添加物等の規格基準」¹⁾（以下「規格基準」という。）の適合を判定する試験法について、当センターではこれまで、規格基準に規定された試験法（以下「告示試験法」）および「食品に残留する農薬、飼料添加物または動物用医薬品の成分である物質の試験法について」²⁾（以下「通知試験法」という。）に準拠して、試験法を確立し、それに基づいた検査実施標準作業書（以下「SOP」という。）を整備してきた。

このうち、畜産物中の動物用医薬品検査については、一斉試験法については平成25年まで高速液体クロマトグラフ紫外分光検出器（以下「HPLC-UV」という。）および液体クロマトグラフ質量分析計（以下「LC-MS」という。）を用いたSOPにより23動物用医薬品（以下「品目」という。）24成分について検査を実施してきた。

しかし、「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」³⁾（以下

「ガイドライン」という。）が厚生労働省から通知され、平成25年12月13日以降、妥当性の確認が必須となった。今回、平成25年度に導入された液体クロマトグラフ・タンデム質量分析計（以下「LC-MS/MS」という。）を用い、HPLC-UVやLC-MSによる一斉試験法をLC-MS/MSによるものに変更し、併せて20品目21成分を対象物質として追加して、43品目45成分について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

ガイドラインに示されている代表的な畜産物の中から、牛の筋肉、牛の腎臓、牛の肝臓および鶏卵を選定した。

2・2 評価対象成分

評価対象成分としては、既存SOPの対象である23品目24成分に加え、通知試験法第2章一斉試験法の「HPLCによる動物用医薬品等の一斉試験法I（畜水産物）」（以

Validation of Simultaneous Determination Method of the Veterinary Drugs in Livestock Products by LC-MS/MS (1st. Report) by HAGIHARA Sayaka, TAKEDA Masami, OZAWA Yuko, TONAMI Kazuko, MIZUGUCHI Tatsuhito (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : LC-MS/MS, Veterinary Drugs, Livestock Products, Validation

下「動薬一斉試験法 HPLC I 法」という。), 「HPLC による動物用医薬品等の一斉試験法 II (畜水産物)」(以下「動薬一斉試験法 HPLC II 法」という。) および「HPLC による動物用医薬品等の一斉試験法 III (畜水産物)」(以下「動薬一斉試験法 HPLC III 法」という。) の対象成分ならびに LC-MS/MS で一斉分析が可能であると考えられた 20 品目 21 成分を加えた 43 品目 45 成分を選定した。表 1 に評価対象動物用医薬品一覧を示す。

2・3 試薬等

各動物用医薬品の標準品は、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。抽出に用いた n-ヘキサンは HPLC 用、無水硫酸ナトリウムは残留農薬試験・PCB 試験用、移動相等のギ酸アンモニウムは試薬特級、ギ酸、メタノールは LC-MS 用を用いた。N,N-ジメチルホルムアミドは試薬特級を、アセトニトリルは抽出には HPLC 用、標準溶液調製および移動相には

表 1 評価対象動物用医薬品一覧

No.	動物用医薬品分類	動物用医薬品名 (品目名)	対象成分名	通知試験法			当所 SOP			備考 (区分)	
				一斉試験法 ^{*1)}			個別試験法 ^{*5)}	一斉試験法			個別試験法
				HPLC I 法 ^{*2)}	HPLC II 法 ^{*3)}	HPLC III 法 ^{*4)}		LC-MS	HPLC -UV		
1	ニューキノロン剤	エンロフロキサシン	エンロフロキサシン	○			○			新規	
2	ニューキノロン剤	エンロフロキサシン	シプロフロキサシン	○						新規	
3	キノロン剤	オキシリニック酸	オキシリニック酸	○			○	○			
4	ニューキノロン剤	オフロキサシン	オフロキサシン	○			○			新規	
5	ニューキノロン剤	オルビフロキサシン	オルビフロキサシン	○			○			新規	
6	その他合成抗菌剤	オルメトプリム	オルメトプリム	○	○	○	○	○			
7	抗寄生虫剤	クロビドール	クロビドール	○	○	○		○			
8	ニューキノロン剤	サラフロキサシン	サラフロキサシン	○			○			新規	
9	ニューキノロン剤	ジアベリジン	ジアベリジン	○			○			新規	
10	ニトロフラン剤	ジフラゾン	ジフラゾン					○			
11	ニューキノロン剤	ジフロキサシン	ジフロキサシン	○						新規	
12	サルファ剤	スルファエトキシピリダジン	スルファエトキシピリダジン	○						新規	
13	サルファ剤	スルファキノキサリン	スルファキノキサリン	○	○	○	○	○			
14	サルファ剤	スルファクロルピリダジン	スルファクロルピリダジン	○	○	○	○				
15	サルファ剤	スルファジアジン	スルファジアジン	○	○	○	○				
16	サルファ剤	スルファジミジン	スルファジミジン	○	○	○	○	○	○		
17	サルファ剤	スルファジメトキシ	スルファジメトキシ	○	○	○	○	○			
18	サルファ剤	スルファチアゾール	スルファチアゾール	○	○	○				新規	
19	サルファ剤	スルファドキシ	スルファドキシ	○	○	○	○				
20	サルファ剤	スルファトロキサゾール	スルファトロキサゾール		○					新規	
21	サルファ剤	スルファニトラン	スルファニトラン	○	○	○				新規	
22	サルファ剤	スルファピリジン	スルファピリジン	○	○	○				新規	
23	サルファ剤	スルファプロモメタジナトリウム	スルファプロモメタジナトリウム		○					新規	
24	サルファ剤	スルファベンズアミド	スルファベンズアミド	○	○	○				新規	
25	サルファ剤	スルファメトキサゾール	スルファメトキサゾール	○	○	○	○				
26	サルファ剤	スルファメトキシピリダジン	スルファメトキシピリダジン	○	○	○	○			新規	
27	サルファ剤	スルファメラジン	スルファメラジン	○	○	○	○	○			
28	サルファ剤	スルファモノメトキシ	スルファモノメトキシ	○	○	○	○	○			
29	サルファ剤	スルフィソゾール	スルフィソゾール				○			新規	
30	ニューキノロン剤	ダノフロキサシン	ダノフロキサシン	○		○	○			新規	
31	線虫剤	チアベンダゾール	チアベンダゾール	○	○		○		○		
32	線虫剤	チアベンダゾール	5-ヒドロキシチアベンダゾール	○	○		○		○		
33	その他合成抗菌剤	チアンフェニコール	チアンフェニコール	○	○	○	○	○			
34	その他合成抗菌剤	トリメトプリム	トリメトプリム	○	○	○	○	○			
35	抗寄生虫剤	ナイカルバジン	N,N'-ビス(4-ニトロフェニル)ウレア	○	○	○	○	○	○		
36	キノロン剤	ナリジクス酸	ナリジクス酸	○			○	○			
37	ニューキノロン剤	ノルフロキサシン	ノルフロキサシン				○			新規	
38	抗寄生虫剤	ピリメタミン	ピリメタミン	○	○		○	○			
39	キノロン剤	ピロミド酸	ピロミド酸					○			
40	線虫剤	フルベンダゾール	フルベンダゾール	○	○	○	○	○	○		
41	キノロン剤	フルメキン	フルメキン	○			○			新規	
42	その他合成抗菌剤	フロルフェニコール	フロルフェニコール	○	○		○				
43	ニューキノロン剤	マルボフロキサシン	マルボフロキサシン	○						新規	
44	キノロン剤	ミロキサシン	ミロキサシン	○						新規	
45	その他合成抗菌剤	モランテル	モランテル	○				○			

※ 1) 食品に残留する農薬、飼料添加物または動物用医薬品の成分である物質の試験法について 第 2 章 一斉試験法
 ※ 2) HPLC による動物用医薬品等の一斉試験法 I (畜水産物)
 ※ 3) HPLC による動物用医薬品等の一斉試験法 II (畜水産物)
 ※ 4) HPLC による動物用医薬品等の一斉試験法 III (畜水産物)
 ※ 5) 食品に残留する農薬、飼料添加物または動物用医薬品の成分である物質の試験法について 第 3 章 個別試験法

LC-MS用を用いた。

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。

測定用バイアルビンは、ガラスバイアルへの吸着や光による分解での測定の影響を極小化するため、ポリプロピレン製褐色バイアル（ジーエルサイエンス(株)製）を用いた。

2・4 標準溶液の調整

(1) 標準原液

標準原液は、混合標準溶液として、林純薬工業(株)の動物用医薬品混合標準溶液を、混合標準溶液に含まれない動物用医薬品については、個別に調製した。

各標準品の系列および測定条件は表2に示すとおりである。

表2 評価対象動物用医薬品の標準品の系列および測定条件

No.	成分名	標準品の系列 ^{※1)}	保持時間の目安 ^{※3)}	極性	測定条件 ^{※2)}					
					プレカーサーイオン		プロダクトイオン			
					m/z	Frag(V) ^{※4)}	定量イオン		定性イオン	
		m/z	CE(V) ^{※5)}	m/z	CE(V)					
1	エンロフロキサシン	HPL-2	10.2	ポジティブ	360.2	160	342.1	20	316.2	16
2	シプロフロキサシン	HPL-2	9.7	ポジティブ	332.1	90	314.1	21	231.0	41
3	オキシリニック酸	HPL-2	12.3	ポジティブ	262.1	104	244.0	12	160.1	40
4	オフロキサシン	HPL-2	9.5	ポジティブ	362.2	140	318.1	16	261.1	28
5	オルビフロキサシン	HPL-2	10.4	ポジティブ	396.2	160	352.1	16	378.1	16
6	オルメトプリム	HPL-1	9.6	ポジティブ	275.2	180	123.0	24	259.1	24
7	クロビドール	個別(エ)	7.5	ポジティブ	192.0	140	101.0	25	87.1	25
8	サラフロキサシン	HPL-2	10.8	ポジティブ	386.1	140	368.1	20	299.1	28
9	ジアベリジン	HPL-1	8.6	ポジティブ	261.1	160	245.1	24	123.0	20
10	ジフラゾン	個別(イ)	14.1	ポジティブ	361.1	140	222.0	17	302.0	21
11	ジフロキサシン	HPL-2	11.0	ポジティブ	400.2	160	382.1	20	356.2	16
12	スルファエトキシピリダジン	HPL-1	11.8	ポジティブ	295.1	180	155.9	16	107.9	32
13	スルファキノキサリン	HPL-1	13.1	ポジティブ	301.1	120	155.9	12	92.0	28
14	スルファクロピリダジン	HPL-1	10.9	ポジティブ	285.0	100	156.0	12	92.0	28
15	スルファジアジン	HPL-1	7.1	ポジティブ	251.1	100	155.9	12	92.0	24
16	スルファジミジン	HPL-1	9.9	ポジティブ	279.1	140	186.0	12	124.0	24
17	スルファジメトキシ	HPL-1	13.0	ポジティブ	311.1	140	156.0	20	108.0	28
18	スルファチアゾール	HPL-1	8.1	ポジティブ	256.0	140	156.0	8	92.0	24
19	スルファドキシ	HPL-1	11.5	ポジティブ	311.1	140	156.0	12	108.0	24
20	スルファトキサゾール	HPL-1	11.6	ポジティブ	268.1	80	155.9	13	92.2	25
21	スルファニトラン	HPL-1	14.9	ネガティブ	334.0	180	136.0	24	133.1	24
22	スルファピリジン	HPL-1	8.4	ポジティブ	250.1	120	156.0	12	92.0	28
23	スルファプロモメタジンナトリウム	HPL-1	14.9	ポジティブ	357.0	140	156.0	20	91.9	12
24	スルファベンズアミド	HPL-1	12.5	ポジティブ	277.1	140	156.0	8	92.1	24
25	スルファメトキサゾール	HPL-1	11.4	ポジティブ	254.1	100	92.0	24	156.0	12
26	スルファメトキシピリダジン	HPL-1	10.6	ポジティブ	281.1	120	156.0	12	108.0	24
27	スルファメラジン	HPL-1	8.8	ポジティブ	265.1	120	156.0	12	172.0	12
28	スルファモノメトキシ	HPL-1	10.0	ポジティブ	281.1	120	156.0	12	92.0	28
29	スルフィンゾール	HPL-1	11.9	ポジティブ	268.1	80	156.0	12	113.1	17
30	ダノフロキサシン	HPL-2	10.0	ポジティブ	358.2	160	340.1	20	82.1	40
31	チアベンダゾール	個別(ウ)	9.3	ポジティブ	202.0	140	175.0	25	131.0	25
32	5-ヒドロキシチアベンダゾール	個別(ウ)	8.1	ポジティブ	218.0	160	147.0	36	191.0	24
33	チアンフェニコール	個別(ウ)	9.3	ネガティブ	354.0	110	185.0	13	289.9	5
34	トリメトプリム	HPL-1	9.2	ポジティブ	291.2	180	230.1	20	123.0	24
35	ナイカルバジン(N,N'-ビス(ニトロフェル)ウレア)	個別(ア)	18.1	ネガティブ	301.1	80	137.0	5	107.0	25
36	ナリジク酸	HPL-2	14.2	ポジティブ	233.1	80	215.0	13	187.0	25
37	ノルフロキサシン	HPL-2	9.5	ポジティブ	320.1	140	302.1	16	276.1	12
38	ピリメタミン	HPL-1	11.9	ポジティブ	249.1	160	177.0	28	233.1	40
39	ピロミド酸	HPL-2	15.9	ポジティブ	289.1	110	271.1	17	243.0	25
40	フルベンダゾール	個別(エ)	15.1	ポジティブ	314.1	140	282.0	21	123.0	25
41	フルメキン	HPL-2	14.6	ポジティブ	262.1	90	244.0	17	202.0	37
42	フロルフェニコール	個別(ウ)	11.6	ネガティブ	356.0	110	185.0	9	335.9	5
43	マルボフロキサシン	HPL-2	9.2	ポジティブ	363.2	110	72.3	25	345.1	21
44	ミロキサシン	HPL-2	12.2	ポジティブ	264.1	100	246.0	8	215.0	20
45	モランテル	個別(ウ)	10.9	ポジティブ	221.1	140	150.0	25	123.0	25

※1) 表中品の系列欄の、「HPL-1」、「HPL-2」は林純薬工業(株)製の動物用医薬品混合標準溶液、「個別」は各標準品ごとに調製した標準溶液

※2) 測定条件は、Muss Hunter Optimizeizer（自動最適化ソフト）により最適化した条件を採用した。

※3) 保持時間については、得られた最適化条件下で、Dynamic MRM（保持時間、測定範囲を自動設定）により設定した。

※4) Frag(V)は、フラグメンター電圧(V)を示す。

※5) CE(V)は、コリジョンエネルギー(V)を示す。

ア 混合標準原液

林純薬工業(株)製のPL動物薬LC/MS Mix 1 (サルファ剤+葉酸拮抗剤) (以下「HPL-1」という。) およびPL動物薬LC/MS Mix 2 (キノロン剤) (以下「HPL-2」という。) (各20 μ g/mLアセトニトリル溶液)を用いた。

イ 個別標準原液

(ア) ナイカルバジン標準原液

ナイカルバジンは、N,N'-ビス-(4-ニトロフェニル)ウレア5.0mgに相当するナイカルバジン標準品 (和光純薬(株)製) をN,N'-ジメチルホルムアミド10mLに溶解後、アセトニトリルを加えて50mLとした (N,N'-ビス-(4-ニトロフェニル)ウレアとして100 μ g/mL)。

(イ) ジフラゾン標準原液

ジフラゾン標準品 (和光純薬(株)製) を10.0mg秤量し、アセトニトリル/水(1:1)に溶かして50mLとした (200 μ g/mL)。

(ウ) チアベンダゾール標準原液, 5-ヒドロキシチアベンダゾール標準原液, チアンフェニコール標準原液, フロルフェニコール標準原液, モランテル標準原液, チアベンダゾール標準品 (関東化学(株)製), 5-ヒドロキシチアベンダゾール標準品, チアンフェニコール標準品, フロルフェニコール標準品, モランテル標準品 (いずれも和光純薬(株)製) を10.0mg秤量し、メタノールに溶かして50mLとした (200 μ g/mL)。

(エ) クロピドール標準原液, フルベンダゾール標準原液
クロピドール標準品 (和光純薬(株)製), フルベンダゾール標準品 (関東化学(株)製) を10.0mg秤量し、少量のN,N'-ジメチルホルムアミドに溶解し、メタノールを加えて50mLとした (200 μ g/mL)。

(2) 分析条件設定用溶液

ア 混合分析条件設定用混合溶液

HPL-1およびHPL-2を各1mL分取し、アセトニトリルで20mLとし、混合分析条件設定用混合溶液とした (1 μ g/mL)。

イ 個別分析条件設定用混合溶液

個別標準原液9種類を1mL (ナイカルバジン標準原液は2mL) 分取し、アセトニトリルで10mLとし、個別分析条件設定用混合原液とした (20 μ g/mL)。この原液を1mL分取し、アセトニトリルで20mLとし、個別分析条件設定用混合溶液とした (1 μ g/mL)。

(3) 混合標準溶液

HPL-1, HPL-2および個別分析条件設定用混合溶液2mL分取混合し、アセトニトリルで10mLとして、基準値添加用標準溶液 (2 μ g/mL) とした。これを、アセトニトリルで希釈して一律基準値添加用液 (0.2 μ g/mL) を調製した。

(4) 測定用標準溶液

基準値添加用標準溶液をアセトニトリル/水 (6:4) に転溶し、適宜希釈して検量線用の測定用標準溶液とした。

2・5 装置および測定条件

(1) 高速液体クロマトグラフ (HPLC)

機器: Agilent 1260 infinity

カラム: Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18
(2.1mm \times 100mm, 粒子径: 1.8 μ m)

カラム温度: 40 $^{\circ}$ C

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: 0.25mL/min

グラジエント条件:

Time (min)	A液	B液
0.00	97.0 %	3.0 %
1.00	97.0 %	3.0 %
3.00	95.0 %	5.0 %
15.00	50.0 %	50.0 %
17.00	5.0 %	95.0 %
27.00	5.0 %	95.0 %
27.01	97.0 %	3.0 %
37.00	97.0 %	3.0 %

STOP

注入量: 3 μ L

サンプルクーラー温度: 6 $^{\circ}$ C

(2) 質量分析装置 (MS/MS)

機器: Agilent 6460 Triple Quad LC/MS

イオン化法: ESIポジティブおよびネガティブ測定
(AJS ESI)

ドライガス (流量および温度): N₂ (10L/min, 300 $^{\circ}$ C)

ネブライザーガス (圧力): N₂ (50psi)

キャピラリー電圧: +3,500V, -3,500V

シースーガス (流量および温度): N₂ (12L/min, 400 $^{\circ}$ C)

(3) 測定条件

各成分の測定条件は、分析条件設定用混合溶液を用い、機器付属の自動最適化ソフトMassHunter Optimizerにより、各成分のフラグメンター電圧およびコリジョンエネルギーの最適化を行い、プレカーサーイオン、定量イオンおよび定性イオンを決定した。(表2)

2・6 試験溶液の調製

筋肉、肝臓および腎臓の細切試料5g, または鶏卵の均一化試料5gを用いて、既報⁴⁾を一部改良した手順で試験溶液の調製を行った。(図1)

2・7 検量線および定量限界の確認

LC-MS/MSの検量線は成分ごとに検液濃度で1ng/mL~100ng/mL (検体中濃度換算0.001ppm~0.1ppm)の範囲とし、定量イオンのピーク面積について、絶対検量線法により回帰直線を求め、各寄与率(R²)を確認

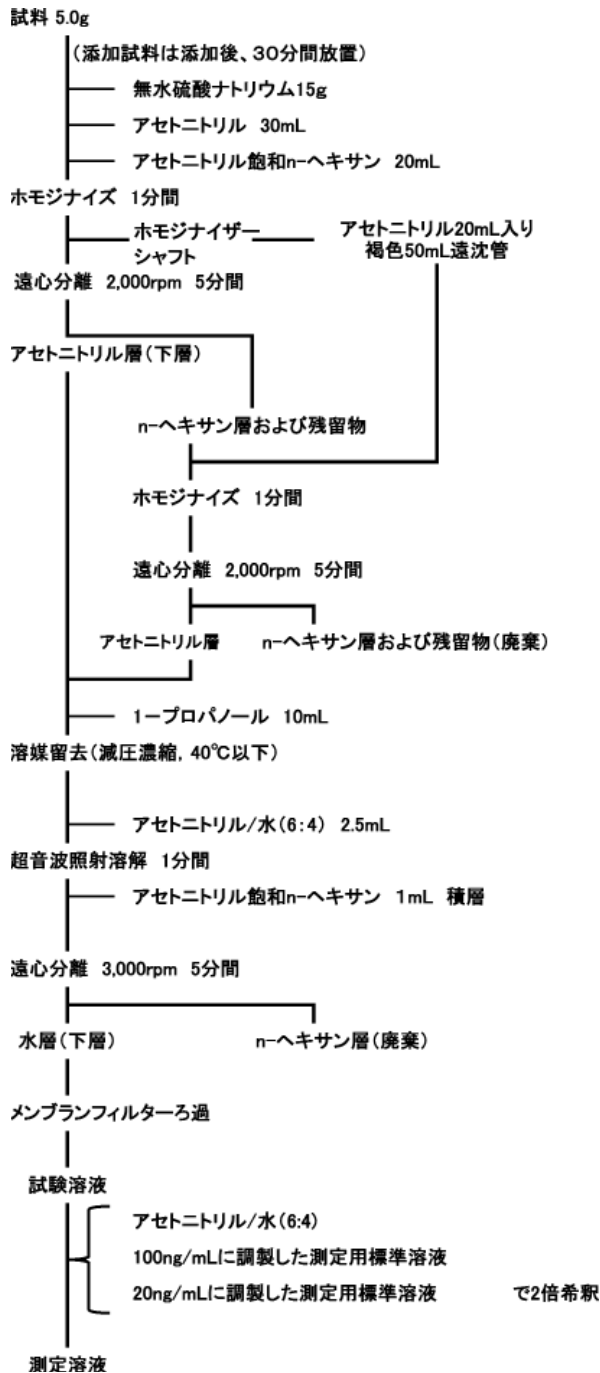


図1 試験溶液の調製

した。

定量限界は、一律基準値に相当する検液濃度10ng/mLと1ng/mLの測定用標準溶液を注入した時のピーク高により判定し、併せてS/N=10における定量限界値を算出した。

2・8 選択性の確認

ブランク試料により、定量を妨害するピークの有無を確認した。今回は、目標とする定量限界値を0.01ppmと設定し、ブランク試料溶液に20ng/mLの測定用標準溶液を添加したもののピーク面積と10ng/mLの測定用標準溶液のピーク面積を比較した。

2・9 妥当性評価

(1) 実験計画

精度評価はガイドラインに基づき、実施者1名が、同一の添加試料を1日1回(2併行)、5日間実施する枝分かれ実験計画により行った。

(2) 真度の確認及び精度評価

添加回収試験は、一律基準値濃度(0.01ppm)および基準値濃度(0.05ppm)の2濃度で実施した。真度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真度の大幅な増減が見られたことから、算出にあたってはブランク試料溶液に添加濃度の2倍相当(100ng/mLまたは20ng/mL)の標準溶液を添加し、2倍希釈相当としたマトリックス添加標準溶液により真度を補正して求めた。

3 結果および考察

3・1 検量線および定量限界

検量線の直線性、選択性および定量限界の確認結果を表3に示す。2・7に基づき検量線のR²(寄与率)を確認したところ、すべての成分において0.99以上であった。

定量限界についても、すべての成分において一律基準値濃度でS/N≥10を満たすとともにS/N=10における値は0.007~0.361ng/mLであった。

3・2 妥当性評価試験

(1) 選択性

10ng/mLの測定用標準溶液のピーク面積に対して、ブランク試料溶液のピーク面積は、いずれも1/3未満であり、定量を妨害するピークは見られなかった。(表3)

(2) 真度および精度

今回検討した試験法における畜産物ごとの妥当性評価の結果を表4、5に示した。真度については、試料中のマトリックスの影響が大きく、真度が低めに観測されたため、ブランク試料に添加濃度相当の標準溶液を添加するマトリックス補正回収率で算出した。ガイドラインの真度および精度の目標値をとともに満たしているのは、45品目中牛の筋肉では39成分、牛の腎臓では43成分、牛の肝臓では24成分、鶏卵では34成分であった。これにより、これまでのSOPでは対応できなかった成分について分析することが可能となった。なお、SOP制定にあたっては、本検討結果をもとに、試料中から動物用医薬品が検出された場合には、標準添加法による定量を実施することとしている。また、筋肉、腎臓および鶏卵では真度が70%を下回ったものはニューキノロン剤が多く、シプロフロキサシンとノルフロキサシンはすべての畜産物で真度が70%に満たなかった。なお、牛の肝臓では、真度が70%を下回ったものが多く、筋肉や腎臓

表 3 検量線の直線性、選択性および定量限界の確認

No.	成分名	牛の筋肉		牛の腎臓		牛の肝臓		鶏卵		S/N=10 における 定量限界 (ng/mL) ^{*1)}
		検量線	選択性 ^{*2)}	検量線	選択性	検量線	選択性	検量線	選択性	
		R ²		R ²		R ²		R ²		
1	エンロフロキサシン	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.040
2	シプロフロキサシン	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.015
3	オキシリニック酸	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.012
4	オフロキサシン	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.004
5	オルビフロキサシン	0.998	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.005
6	オルメトプリム	0.996	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.007
7	クロピドール	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.033
8	サラフロキサシン	0.997	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.017
9	ジアベリジン	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.003
10	ジフラゾン	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.145
11	ジフロキサシン	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.017
12	スルファエトキシピリダジン	1.000	○	0.996	○	0.996	○	0.996	○	0.054
13	スルファキノキサリン	1.000	○	0.998	○	0.998	○	0.998	○	0.045
14	スルファクロピリダジン	1.000	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.059
15	スルファジアジン	1.000	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.017
16	スルファジミジン	0.995	○	0.995	○	0.995	○	0.995	○	0.015
17	スルファジメトキシ	1.000	○	0.991	○	0.991	○	0.991	○	0.016
18	スルファチアゾール	0.996	○	0.998	○	0.998	○	0.998	○	0.147
19	スルファドキシ	1.000	○	0.997	○	0.997	○	0.997	○	0.008
20	スルファトキサゾール	1.000	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.030
21	スルファニトラン	0.991	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.327
22	スルファピリジン	1.000	○	0.996	○	0.996	○	0.996	○	0.015
23	スルファプロモメタラジン	1.000	○	0.997	○	0.997	○	0.997	○	0.126
24	スルファベンズアミド	0.999	○	0.993	○	0.993	○	0.993	○	0.099
25	スルファメトキサゾール	1.000	○	0.997	○	0.997	○	0.997	○	0.034
26	スルファメトキシピリダジン	0.997	○	0.991	○	0.991	○	0.991	○	0.029
27	スルファメラジン	0.997	○	0.997	○	0.997	○	0.997	○	0.025
28	スルファモノメトキシ	0.999	○	0.996	○	0.996	○	0.996	○	0.017
29	スルフィソゾール	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.076
30	ダノフロキサシン	0.996	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.016
31	チアベンダゾール	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.010
32	5ヒドロキシチアベンダゾール	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.019
33	チアンフェニコール	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.277
34	トリメトプリム	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.010
35	ナイカルバジン	0.993	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.005
36	ナイカルバジン(N,N'-ビス(ニトロフェレル)ウレア)	0.991	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.008
37	ノルフロキサシン	0.998	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.013
38	ピリメタミン	0.999	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.006
39	ピロミド酸	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.007
40	フルベンダゾール	1.000	○	0.995	○	0.995	○	0.995	○	0.009
41	フルメキン	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.007
42	フロルフェニコール	0.997	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.361
43	マルボフロキサシン	0.995	○	0.999	○	0.999	○	0.999	○	0.012
44	ミロキサシン	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.018
45	モランテル	1.000	○	1.000	○	1.000	○	1.000	○	0.031

※1) S/N=10における定量限界 (ng/mL) とは、標準溶液10ng/mL (検体濃度：0.01ppm) または1ng/mL (検体濃度：0.001ppm) 注入時のS/N比を求め、S/N=10の値を求めたもの。

※2) 選択性欄中の「○」は、一律基準値濃度である10ng/mLの標準溶液のピーク面積に対して試料 (ブランク) 溶液のピーク面積が1/3未満であったものを示す。

と比較して精度でも目標値を満たさないものが多かった。これらの結果から、今回目標値を満たさなかった動物用医薬品について、試験溶液の希釈によりマトリックスの影響の低減を図ることやサロゲートによる回収率の補正または抽出・精製法の更なる検討が必要と考えられ

た。特に、一部のニューキノロン剤については、既報⁵⁾にてギ酸を添加した抽出溶液による酸性条件下抽出で真度の改善が確認されているので、酸性条件下におけるサルファ剤やその他の動物用医薬品の安定性を確認し、試験法の改良を検討したい。

表 4-1 代表畜産物別・添加濃度別妥当性評価結果

No.	対象化合物	筋肉 (牛の筋肉)							腎臓 (牛の腎臓)						
		一律基準値添加 (0.01ppm)			基準値添加 (0.05ppm)			評価結果	一律基準値添加 (0.01ppm)			基準値添加 (0.05ppm)			評価結果
		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%	
1	エンロフロキサシン	90.2%	4.5%	4.4%	92.0%	4.7%	5.7%	○	93.4%	3.7%	7.2%	91.6%	2.8%	5.9%	○
2	シプロフロキサシン	51.3%	3.8%	3.3%	59.4%	6.5%	16.0%	×	70.2%	7.9%	9.4%	67.1%	3.9%	4.0%	×
3	オキソリニック酸	94.3%	3.6%	3.4%	94.6%	5.8%	6.1%	○	95.6%	3.9%	4.0%	96.3%	2.8%	4.0%	○
4	オフロキサシン	80.0%	3.1%	2.6%	84.8%	5.1%	7.0%	○	91.7%	5.2%	7.5%	90.4%	3.6%	5.5%	○
5	オルビフロキサシン	81.8%	2.4%	2.3%	85.4%	4.4%	5.5%	○	90.2%	2.9%	4.9%	89.5%	3.8%	4.6%	○
6	オルメトプリム	82.7%	3.6%	3.1%	84.8%	4.0%	6.5%	○	91.2%	3.6%	5.2%	90.2%	3.8%	5.1%	○
7	クロビドール	90.3%	3.0%	4.4%	90.9%	5.0%	6.3%	○	94.0%	3.5%	6.2%	93.0%	2.4%	5.7%	○
8	サラフロキサシン	66.4%	4.7%	4.0%	73.5%	5.6%	12.4%	×	83.0%	5.0%	6.2%	81.6%	3.9%	4.7%	○
9	ジアベリジン	79.4%	5.8%	4.7%	85.2%	4.4%	6.2%	○	90.1%	3.5%	6.0%	92.3%	3.1%	6.9%	○
10	ジフラボン	46.0%	14.5%	14.3%	59.3%	6.3%	28.4%	×	79.6%	6.6%	8.0%	70.5%	2.4%	12.1%	○
11	ジフロキサシン	93.1%	2.4%	2.4%	94.0%	4.4%	6.1%	○	95.2%	3.3%	5.4%	94.8%	3.7%	5.3%	○
12	スルファエトキシビリダジン	78.2%	4.8%	8.0%	88.4%	6.3%	19.0%	○	90.3%	5.6%	9.0%	99.6%	4.5%	7.0%	○
13	スルファキノキサリン	81.2%	6.3%	7.3%	90.7%	3.9%	16.4%	○	96.5%	4.9%	5.9%	101.7%	5.2%	5.9%	○
14	スルファクロルビリダジン	78.9%	5.8%	8.0%	90.6%	9.3%	15.0%	○	89.5%	3.7%	9.1%	95.9%	6.0%	6.4%	○
15	スルファジアジン	80.3%	9.2%	8.4%	86.2%	3.2%	8.0%	○	91.4%	2.2%	8.5%	95.5%	4.7%	5.3%	○
16	スルファジミジン	76.9%	7.1%	9.9%	88.4%	4.5%	13.4%	○	90.9%	4.0%	10.1%	99.1%	3.6%	7.6%	○
17	スルファジメトキシ	81.4%	7.8%	10.3%	92.7%	3.1%	14.4%	○	93.9%	4.2%	7.0%	101.5%	5.0%	7.9%	○
18	スルファチアゾール	83.4%	7.7%	9.2%	83.8%	3.9%	12.4%	○	86.5%	6.0%	9.4%	94.1%	4.3%	5.8%	○
19	スルファドキシ	82.3%	3.7%	4.7%	88.4%	4.8%	10.2%	○	92.7%	3.8%	5.5%	98.1%	4.1%	6.5%	○
20	スルファトロキサゾール	83.8%	3.8%	3.2%	89.1%	5.0%	6.4%	○	92.7%	5.0%	5.2%	96.2%	3.4%	5.2%	○
21	スルファニトラン	99.9%	6.1%	12.9%	93.0%	5.9%	12.9%	○	96.6%	8.4%	16.1%	80.5%	5.8%	6.7%	○
22	スルファベリジン	73.0%	6.7%	8.7%	82.7%	3.8%	9.8%	○	86.9%	3.2%	9.0%	92.7%	3.5%	5.4%	○
23	スルファプロモメタジンナトリウム	89.2%	8.2%	8.8%	98.3%	4.1%	19.1%	○	93.7%	5.6%	8.5%	101.2%	5.8%	9.3%	○
24	スルファベンズアミド	71.4%	5.4%	8.1%	80.4%	5.4%	7.3%	○	85.7%	6.9%	8.1%	94.5%	6.1%	7.3%	○
25	スルファメトキサゾール	85.1%	4.1%	4.8%	91.6%	4.5%	10.0%	○	93.4%	3.7%	5.3%	99.9%	3.7%	5.3%	○
26	スルファメトキシビリダジン	76.8%	11.0%	13.6%	94.0%	3.8%	19.6%	○	94.7%	4.5%	8.1%	103.0%	5.6%	10.4%	○
27	スルファメラジン	80.3%	6.9%	6.8%	84.1%	4.7%	10.3%	○	91.5%	3.3%	6.7%	98.5%	4.1%	7.5%	○
28	スルファモノメトキシ	75.9%	8.1%	9.9%	86.0%	4.4%	14.8%	○	90.1%	3.5%	8.2%	99.6%	4.5%	8.9%	○
29	スルフィソゾール	83.8%	4.8%	5.2%	87.1%	4.1%	9.9%	○	90.7%	4.6%	5.8%	93.1%	3.6%	4.7%	○
30	ダノフロキサシン	73.9%	2.8%	2.3%	79.6%	4.8%	7.6%	○	85.8%	4.1%	7.0%	83.5%	3.2%	5.5%	○
31	チアベンダゾール	94.2%	2.7%	2.9%	88.0%	4.3%	12.3%	○	95.5%	3.6%	4.6%	95.9%	2.9%	4.4%	○
32	5-ヒドロキシチアベンダゾール	39.0%	27.0%	28.4%	63.5%	7.0%	35.2%	×	86.8%	3.6%	6.1%	88.0%	1.9%	3.9%	○
33	チアンフェニコール	98.9%	10.2%	14.4%	89.7%	6.5%	13.8%	○	83.9%	16.1%	15.3%	103.1%	7.2%	19.5%	○
34	トリメトプリム	83.6%	2.2%	3.0%	82.8%	3.8%	6.3%	○	89.9%	3.3%	5.2%	89.9%	4.0%	5.8%	○
35	ナイカルバジン(N,N'-ビス(4-ニトロフェル)ウレア)	91.6%	4.8%	3.8%	90.7%	4.4%	6.6%	○	91.9%	4.8%	5.9%	92.2%	2.5%	4.8%	○
36	ナリジクス酸	95.3%	4.1%	3.9%	94.8%	4.9%	6.2%	○	95.3%	3.6%	3.7%	96.2%	2.9%	3.9%	○
37	ノルフロキサシン	49.4%	3.5%	2.9%	57.3%	5.5%	15.5%	×	68.4%	5.1%	9.2%	65.5%	3.9%	5.4%	×
38	ピリメタミン	84.6%	3.7%	4.0%	86.3%	3.8%	5.7%	○	88.1%	3.8%	3.9%	86.9%	4.1%	5.5%	○
39	ピロミド酸	94.0%	3.0%	3.1%	94.4%	4.8%	6.3%	○	94.0%	3.6%	3.9%	94.7%	2.7%	4.4%	○
40	フルベンダゾール	91.8%	4.0%	5.4%	98.1%	3.4%	9.4%	○	96.3%	3.2%	4.9%	100.6%	5.4%	8.2%	○
41	フルメキン	95.6%	2.5%	2.8%	96.8%	4.5%	6.2%	○	96.0%	4.0%	3.6%	98.9%	3.6%	4.4%	○
42	フロルフェニコール	123.7%	5.3%	5.2%	105.5%	7.0%	18.6%	×	101.9%	5.8%	9.7%	93.5%	11.9%	13.9%	○
43	マルボフロキサシン	77.4%	2.2%	2.6%	73.5%	2.5%	12.2%	○	89.5%	2.7%	8.7%	87.0%	3.2%	6.3%	○
44	ミロキサシン	92.4%	5.3%	4.6%	92.6%	6.4%	7.9%	○	95.1%	3.3%	3.7%	94.3%	3.1%	2.8%	○
45	モランテル	96.3%	4.2%	3.5%	91.2%	3.9%	11.0%	○	95.6%	3.9%	5.9%	91.5%	3.7%	4.8%	○

真度欄：真度の値が、70%以上120%以下が適合、70%未満が不適合、120%を超えたものが不適合
 併行精度欄：一律基準値添加の場合、25%未満で適合、25%以上では不適合、基準値添加の場合、15%未満で適合、15%以上では不適合
 室内精度欄：一律基準値添加の場合、30%未満で適合、30%以上では不適合、基準値添加の場合、20%未満で適合、20%以上では不適合
 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。

4 まとめ

- (1) 今回、LC-MS/MSを用い新規に21成分、既存SOPからの移行24成分の計45成分について試験法を検討した。
- (2) ガイドラインに基づき、代表畜産物として、牛の筋肉、牛の肝臓、牛の腎臓、鶏卵を選定し、試験法の妥

当性評価を実施した。その結果、牛の筋肉で39成分、牛の腎臓で43成分、牛の肝臓で24成分、鶏卵で34成分について妥当性が確認できた。

(3) 今回LC-MS/MSを用いて妥当性を評価した試験法は、既存SOPによる試験法に比べて選択性が向上し、これまでHPLC-UVやLC-MSで対応不可能であった動物用医薬品の分析が可能となった。今後も、未検討

表 4-2 代表畜産物別・添加濃度別妥当性評価結果

No.	対象化合物	肝臓 (牛の肝臓)							評価結果	鶏卵							評価結果
		一律基準値添加 (0.01ppm)			基準値添加 (0.05ppm)			24		一律基準値添加 (0.01ppm)			基準値添加 (0.05ppm)			34	
		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%		
1	エンロフロキサシン	92.4%	9.1%	9.7%	89.0%	7.3%	8.4%	○	71.3%	3.9%	9.1%	70.8%	3.6%	8.8%	○		
2	シプロフロキサシン	51.7%	4.3%	6.0%	47.3%	8.3%	9.4%	×	59.9%	8.2%	10.6%	37.0%	5.4%	11.8%	×		
3	オキソリニック酸	96.5%	6.2%	4.4%	94.3%	5.5%	5.8%	○	78.3%	3.3%	9.1%	77.5%	2.0%	7.7%	○		
4	オフロキサシン	85.7%	4.0%	3.7%	85.0%	8.1%	7.6%	○	61.0%	3.6%	9.7%	60.8%	3.4%	9.1%	×		
5	オルビフロキサシン	87.1%	3.7%	3.6%	81.7%	8.1%	7.8%	○	74.2%	1.7%	7.8%	75.7%	2.3%	7.1%	○		
6	オルメトプリム	85.5%	3.8%	4.1%	82.7%	7.1%	7.7%	○	91.2%	4.8%	8.0%	94.9%	3.3%	6.5%	○		
7	クロビドール	94.6%	3.7%	4.1%	91.4%	5.9%	6.6%	○	92.8%	4.1%	7.6%	95.2%	2.7%	6.3%	○		
8	サラフロキサシン	71.4%	3.0%	4.3%	71.1%	8.7%	9.0%	○	86.2%	5.6%	10.5%	56.3%	4.2%	10.4%	×		
9	ジアベリジン	85.5%	3.4%	3.2%	78.6%	9.9%	9.7%	○	91.9%	4.8%	7.4%	94.3%	3.7%	6.0%	○		
10	ジフラボン	72.9%	4.5%	3.8%	71.8%	9.9%	10.6%	○	79.5%	6.3%	11.2%	57.0%	6.8%	20.4%	×		
11	ジフロキサシン	96.1%	3.4%	4.1%	93.0%	6.7%	7.3%	○	74.2%	3.4%	9.1%	74.2%	1.6%	9.0%	○		
12	スルファエトキシピリダジン	49.9%	17.3%	18.4%	51.9%	15.1%	24.5%	×	92.0%	5.8%	9.7%	109.4%	3.5%	12.1%	○		
13	スルファキノキサリン	46.6%	12.4%	18.9%	52.9%	16.1%	18.8%	×	84.4%	4.2%	7.9%	100.4%	3.3%	12.5%	○		
14	スルファクロピリダジン	58.7%	14.7%	19.8%	64.1%	16.3%	22.3%	×	77.7%	4.2%	9.1%	87.3%	4.2%	11.4%	○		
15	スルファジアジン	66.8%	27.5%	23.8%	66.6%	25.2%	21.0%	×	75.0%	12.9%	10.2%	91.4%	3.0%	12.7%	○		
16	スルファジミジン	54.6%	17.8%	19.3%	63.2%	13.6%	23.6%	×	79.1%	7.4%	10.4%	102.6%	2.8%	12.2%	○		
17	スルファジメトキシ	64.7%	14.6%	17.1%	66.7%	14.1%	17.7%	×	89.9%	7.0%	10.8%	104.9%	1.7%	11.4%	○		
18	スルファチアゾール	43.4%	19.4%	20.4%	61.1%	11.4%	29.9%	×	82.1%	3.7%	8.4%	92.2%	4.2%	8.1%	○		
19	スルファドキシ	58.3%	14.6%	17.7%	56.1%	14.1%	17.5%	×	87.9%	5.1%	7.9%	95.8%	2.2%	8.1%	○		
20	スルファトロキサゾール	58.5%	15.0%	18.1%	51.0%	14.8%	19.5%	×	86.0%	5.3%	8.3%	93.4%	2.3%	8.9%	○		
21	スルファニトラン	100.0%	5.3%	10.0%	73.4%	10.1%	11.6%	○	87.4%	6.4%	11.8%	94.8%	4.7%	9.7%	○		
22	スルファペリジン	52.4%	16.5%	18.0%	62.6%	13.4%	26.6%	×	89.5%	7.7%	9.9%	98.8%	2.9%	9.9%	○		
23	スルファプロモメタジンナトリウム	62.3%	15.0%	19.9%	58.6%	15.4%	17.2%	×	83.5%	5.4%	9.8%	109.3%	2.7%	16.0%	○		
24	スルファベンズアミド	57.3%	14.8%	15.0%	58.8%	19.3%	22.6%	×	73.2%	3.5%	11.1%	90.9%	5.1%	10.8%	○		
25	スルファメトキサゾール	61.9%	12.9%	15.6%	64.5%	13.3%	18.4%	×	87.2%	4.7%	7.0%	96.5%	2.5%	10.6%	○		
26	スルファメトキシピリダジン	59.8%	15.9%	17.9%	68.0%	12.3%	19.5%	×	83.4%	6.6%	12.4%	101.1%	2.5%	15.5%	○		
27	スルファメラジン	59.3%	16.5%	18.2%	70.4%	14.4%	21.6%	×	89.1%	6.9%	9.8%	103.0%	3.1%	11.9%	○		
28	スルファモノメトキシ	49.7%	17.0%	18.1%	53.6%	14.1%	24.8%	×	88.1%	4.0%	8.1%	103.2%	2.9%	12.1%	○		
29	スルフィソゾール	59.2%	15.9%	17.4%	61.7%	16.1%	21.8%	×	79.3%	5.4%	8.1%	88.7%	4.9%	8.5%	○		
30	ダノフロキサシン	76.9%	4.0%	5.1%	71.0%	7.4%	8.9%	○	64.2%	3.4%	8.0%	65.7%	4.4%	8.0%	×		
31	チアベンダゾール	92.4%	3.4%	3.5%	90.0%	8.1%	8.2%	○	94.3%	5.2%	7.9%	97.2%	2.1%	5.8%	○		
32	5-ヒドロキシチアベンダゾール	91.5%	3.3%	3.4%	96.8%	8.0%	8.0%	○	90.4%	4.4%	7.6%	93.6%	3.0%	6.2%	○		
33	チアンフェニコール	101.9%	5.7%	8.6%	68.4%	16.8%	18.8%	×	85.0%	13.3%	16.5%	91.7%	15.7%	19.2%	×		
34	トリメトプリム	92.5%	3.2%	3.4%	79.6%	9.3%	13.0%	○	90.3%	5.0%	9.6%	95.6%	3.0%	5.9%	○		
35	ナイカルバジン (NN-ビス(4-ニトロフェル)ウレア)	91.1%	2.7%	3.2%	89.7%	6.3%	7.2%	○	87.9%	6.7%	8.4%	87.6%	7.2%	7.6%	○		
36	ナリジクス酸	96.0%	3.5%	4.2%	93.0%	5.1%	5.7%	○	60.0%	4.4%	12.6%	58.7%	2.8%	10.8%	×		
37	ノルフロキサシン	47.0%	4.8%	6.8%	49.4%	8.6%	9.5%	×	57.2%	7.5%	10.0%	35.1%	5.5%	12.8%	×		
38	ピリメタミン	77.9%	4.2%	3.3%	73.3%	7.4%	6.6%	○	92.8%	3.8%	8.3%	96.0%	1.7%	6.2%	○		
39	ピロミド酸	94.7%	2.0%	3.0%	91.7%	5.2%	6.1%	○	53.3%	4.4%	13.7%	50.8%	3.2%	11.3%	×		
40	フルベンダゾール	89.8%	6.1%	7.7%	92.9%	6.8%	8.5%	○	104.0%	7.5%	9.3%	106.6%	1.2%	6.8%	○		
41	フルメキン	99.3%	4.3%	3.6%	95.2%	5.5%	5.8%	○	72.1%	3.7%	10.9%	74.4%	2.5%	10.3%	○		
42	フロルフェニコール	104.5%	4.2%	9.5%	84.0%	5.0%	9.5%	○	93.6%	9.1%	12.3%	90.3%	9.6%	9.7%	○		
43	マルボフロキサシン	84.2%	3.7%	3.9%	78.4%	7.7%	7.9%	○	57.4%	3.5%	10.7%	56.5%	3.1%	9.5%	×		
44	ミロキサシン	92.4%	9.3%	7.9%	88.8%	18.3%	16.6%	×	67.1%	12.4%	15.6%	66.5%	18.4%	23.6%	×		
45	モランテル	91.8%	3.4%	2.5%	94.4%	7.0%	5.7%	○	96.6%	5.0%	10.5%	94.2%	3.2%	3.7%	○		

真度欄：真度の値が、70%以上120%以下が適合、70%未満が不適合、120%を超えたものが不適合
併行精度欄：一律基準値添加の場合、25%未満で適合、25%以上では不適合、基準値添加の場合、15%未満で適合、15%以上では不適合
室内精度欄：一律基準値添加の場合、30%未満で適合、30%以上では不適合、基準値添加の場合、20%未満で適合、20%以上では不適合
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。

の動物用医薬品および今回妥当性不適合であった動物用医薬品について試験法を改良し、妥当性評価を実施することとしている。

文 献

1) 厚生省告示第370号：食品、添加物等の規格基準、昭和34年

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、飼料添加物また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

表5 妥当性評価結果及び適合食品数

成分名	既存SOP	畜産食品				適合した食品数
		筋肉	腎臓	肝臓	鶏卵	
1 エンロフロキサシン	新規	○	○	○	○	4
2 シプロフロキサシン	新規	×	×	×	×	0
3 オキシリニック酸	LC-MS一斉試験法	○	○	○	○	4
4 オフロキサシン	新規	○	○	○	×	3
5 オルビフロキサシン	新規	○	○	○	○	4
6 オルメトプリム	LC-MS一斉試験法	○	○	○	○	4
7 クロビドール	HPLC一斉試験法	○	○	○	○	4
8 サラフロキサシン	新規	×	○	○	×	2
9 ジアベリジン	新規	○	○	○	○	4
10 ジフラゾン	HPLC一斉試験法	×	○	○	×	2
11 ジフロキサシン	新規	○	○	○	○	4
12 スルファエトキシピリダジン	新規	○	○	×	○	3
13 スルファキノキサリン	LC-MS一斉試験法	○	○	×	○	3
14 スルファクロルピリダジン	LC-MS一斉試験法	○	○	×	○	3
15 スルファジアジン	LC-MS一斉試験法	○	○	×	○	3
16 スルファジミジン	LC-MS一斉試験法	○	○	×	○	3
17 スルファジメトキシ	LC-MS一斉試験法	○	○	×	○	3
18 スルファチアゾール	新規	○	○	×	○	3
19 スルファドキシ	LC-MS一斉試験法	○	○	×	○	3
20 スルファトロキサゾール	新規	○	○	×	○	3
21 スルファニトラン	新規	○	○	○	○	4
22 スルファピリジン	新規	○	○	×	○	3
23 スルファプロモメタラジンナトリウム	新規	○	○	×	○	3
24 スルファベンズアミド	新規	○	○	×	○	3
25 スルファメトキサゾール	LC-MS一斉試験法	○	○	×	○	3
26 スルファメトキシピリダジン	新規	○	○	×	○	3
27 スルファメラジン	LC-MS一斉一斉試験法	○	○	×	○	3
28 スルファモノメトキシ	LC-MS一斉一斉試験法	○	○	×	○	3
29 スルフィソゾール	LC-MS一斉試験法	○	○	×	○	3
30 ダノフロキサシン	新規	○	○	○	×	3
31 チアベンダゾール	LC-MS一斉試験法	○	○	○	○	4
32 5ヒドロキシチアベンダゾール	LC-MS一斉試験法	×	○	○	○	3
33 チアンフェニコール	LC-MS一斉試験法	○	○	×	×	2
34 トリメトプリム	LC-MS一斉試験法	○	○	○	○	4
35 ナイカルバジン(N,N'-ビス(4-ニトロフェル)ウレア)	LC-MS一斉試験法	○	○	○	○	4
36 ナリジスク酸	LC-MS一斉試験法	○	○	○	×	3
37 ノルフロキサシン	新規	×	×	×	×	0
38 プリメタミン	LC-MS一斉試験法	○	○	○	○	4
39 ピロミド酸	HPLC一斉試験法	○	○	○	×	3
40 フルベンダゾール	LC-MS一斉試験法	○	○	○	○	4
41 フルメキン	新規	○	○	○	○	4
42 フロルフェニコール	LC-MS一斉試験法	×	○	○	○	3
43 マルボフロキサシン	新規	○	○	○	×	3
44 ミロキサシン	新規	○	○	×	×	2
45 モランテル	HPLC一斉試験法	○	○	○	○	4
適合数		39	43	24	34	

※：品目欄の「○」は適合、「×」は不適合

成22年12月24日

4) 竹田正美, 水口竜人, 北野肇一, 織田敏郎: LC/MS(SIM)による動物用医薬品の同時分析法について, 石川県保健環境センター研究報告書, 47, 54-59 (2010)

5) 竹田正美, 小澤祐子, 水口竜人, 北野肇一, 織田敏郎: LC/MS (SIM)による同時分析法におけるキノロン剤の抽出法の改良について, 石川県保健環境センター研究報告書, 48, 63-67 (2011)

〔報 文〕

GC-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

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

小澤 祐子・竹田 正美・萩原 明香
水口 竜人

〔和文要旨〕

食品、添加物等の規格基準への適合を判定する試験法については、平成25年12月13日以降、妥当性の確認が必須となった。この試験法のうち、当所で従来採用してきた126農薬149成分を対象としたガスクロマトグラフ・質量分析計（GC-MS）による一斉試験法について、試験法を一部改良し、新たに61農薬77成分を追加して187農薬226成分についての分析法を検討し、妥当性評価を実施した。

その結果、玄米で122成分、ほうれんそうで156成分、キャベツで149成分、ばれいしょで124成分、トマトで157成分およびオレンジで136成分の妥当性が確認できた。

キーワード：GC-MS, 残留農薬, 農産物, 一斉試験法, 妥当性評価

1 はじめに

「食品、添加物等の規格基準」¹⁾（以下「規格基準」という。）の適合を判定する試験法について、保健環境センター（以下「当所」という。）ではこれまで、規格基準に規定された試験法（以下「告示試験法」）および「食品に残留する農薬、飼料添加物または動物用医薬品の成分である物質の試験法について」²⁾（以下「通知試験法」という。）に準拠した試験法を確立³⁻⁵⁾し、検査実施標準作業書（以下「SOP」という。）を整備してきた。

このうち、揮発性の高い農薬については、ガスクロマトグラフ（以下「GC」という。）質量分析計（以下「GC-MS」という。）を用いたGC-MS一斉試験法、炎光光度検出器付ガスクロマトグラフ（以下「GC-FPD」という。）、アルカリ熱イオン化検出器付ガスクロマトグラフ（以下「GC-FTD」という。）および電子捕獲検出器付ガスクロマトグラフ（以下「GC-ECD」という。）を用いた系統

分析法によるSOPに基づき実施してきた。しかし、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」⁶⁾、平成22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の一部改正について」⁷⁾（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、規格基準への適合判定を行うには、妥当性の確認が必須となった。

今回、通知試験法を一部改良するとともに、新たに61農薬77成分を追加したGC-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。

2 材料と方法

2.1 試料

代表農産物はガイドラインに例示されている①玄米（穀類）、②ほうれんそう（葉緑素を多く含むもの）、③

Validation of Simultaneous Determination Method of the Pesticide Residues in Agricultural Products by Using an GC-MS by OZAWA Yuko, TAKEDA Masami, HAGIHARA Sayaka, MIZUGUCHI Tatsuhito (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : GC-MS, Pesticide Residues, Agricultural Products, Simultaneous Determination, Validation

キャベツ（イオウ化合物を含むもの）、④ばれいしょ（でんぷんを多く含むもの）、⑤トマト（その他）および⑥オレンジ（果実）の6種類の農産物を選定した。

2・2 評価対象農薬および成分

評価対象農薬は当所で従来よりGC-MS一斉試験法で対象としている126農薬149成分に加え、他検出器（他SOP）で対象としている成分のうちGC-MSで測定可能と考えられる51農薬64成分および新規10農薬13成分の合計187農薬226成分とした。（表1）

2・3 試薬等

各農薬成分の標準品は、Sigma-Aldrich Co.LLC、関東化学(株)、林純薬工業(株)、和光純薬工業(株)製を用いた。アセトン、アセトニトリル、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試験・PCB試験用（関東化学(株)製）を、トルエンは、残留農薬・PCB試験用（和光純薬工業(株)製）を、ジエチレングリコール（以下「DEG」という。）、リン酸水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウムは和光純薬工業(株)製の試薬特級を用いた。

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 (1g/6mL)（アジレント・テクノロジー(株)製）、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 (500mg/500mg/6mL)（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をアセトンに溶解し、50mLとした（200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）。

なお、異性体を含む農薬については、異性体が個別に入手可能なものについては、個別に調製し、異性体混合物または操作中に異性体化するもの、GCの注入口等で分解するものについては異性体混合物として調製した。

(2) 混合標準原液

2・4(1)で調製した標準原液を表1のとおり、22グループに区分し、各成分が20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ となるアセトン混合標準溶液を調製した。

(3) マススペクトル確認用混合標準溶液

2・4(2)で調製した22グループについて、各成分が1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ になるアセトン溶液を調製した。

(4) 添加用標準溶液

2・4(2)で調製した22グループについて、さらに既存のSOPの区分に合わせ、GC-MS測定及び新規成分をGC-MS対象（以下「GM」という。）および当所SOP一斉試験法で測定していたものをSOP-1対象（以下「S1」という。）の測定メソッド区分による2グループに分け、各成分が1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ になるアセトン溶液を調製し、それぞれ基準値添加用標準溶液とした。また、この基準値添加

用標準溶液を用いて0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ になるアセトン溶液を調製し、一律基準値添加用標準溶液とした。（表1）

(5) 測定用標準溶液

測定用標準溶液は、基準値添加用標準溶液GMおよびS1を混合しアセトン/n-ヘキサン（1:1）に転溶し、適宜希釈して検量線用標準溶液およびマトリックス補正用標準溶液とした。

2・5 装置

(1) ガスクロマトグラフ・質量分析計（GC-MS）

機器：Shimadzu GC-MS QP-2010 Plus

カラム：Agilent DB-5MS UI (30mm \times 0.25mm, 膜厚0.25 μm) + ベントフリーアジャスター（フロンティア・ラボ(株)製）

カラム温度：50 $^{\circ}\text{C}$ （1min）- 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - 125 $^{\circ}\text{C}$ - 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - 300 $^{\circ}\text{C}$ （15min）

注入口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

インターフェイス温度：250 $^{\circ}\text{C}$

キャリアーガス：ヘリウム（100kPa）

イオン化法：EI法

イオン化電圧：70eV

注入方式：スプリットレス（高圧注入）

注入量：2 μL

今回、分析法を改良するにあたり、カラムの迅速な交換を可能とするため、GC-MSの真空を開放せずにカラム交換可能なベントフリーアジャスターをGC-MSに装着した。

2・6 測定条件

測定条件については、2・4(3)で調製したマススペクトル確認用混合標準溶液をGC-MSに注入し、SCANモードで各成分のマススペクトルを採取し、通知法で示された測定イオン等を参考に、定量イオンおよび定性イオンとして各1イオンを選択し、併せて保持時間を決定し、SIMモードで測定した。保持時間の目安および定量、定性イオンを表1に示す。

なお、成分間の保持時間の重なりや測定イオンの妨害等を極小化するため、測定グループを2グループに分割した。機器の制限上、各成分を保持時間及びモニターイオンの重複を避けるため119成分をグループI、残りの107成分をグループIIとし、2グループに分けて測定した。（表1）

2・7 試験溶液の調製

野菜および果実は細切試料20gを、玄米は粉碎試料10gに水20mLを加えて15分間放置したものを既報⁵⁾に準拠し図1のとおり行った。精製にあたっては、一律基準値濃度の定量限界を確保するため、精製する抽出液量を通知法の2.5倍の50mL（検体10g相当）とし、最終検出液量を通知法の2倍の2mL（玄米は1mL）とした。また、

表 1 評価対象農薬および成分一覧

No.	農薬名	成分名 ^{*1}	当 所 S O P 区分 ^{*2}	標準品の系列 ^{*3}		測 定 グループ ^{*4}	測定条件 保持時間 の目安 (min)	モニターイオン (m/z)	
				混 合 標準溶液	添 加 用 標準溶液			定量	定性
1	BHC	α -BHC	ECD	S1-E-1	S1	II	11.52	219	181
2		β -BHC	ECD	S1-E-1	S1	II	12.05	219	181
3		γ -BHC	ECD	S1-E-1	S1	II	12.21	219	181
4		δ -BHC	ECD	S1-E-1	S1	II	12.79	219	181
5	DDT	<i>o,p'</i> -DDT	ECD	S1-E-2	S1	II	17.05	235	165
6		<i>p,p'</i> -DDD	ECD	S1-E-2	S1	I	16.25	246	318
7		<i>p,p'</i> -DDE	ECD	S1-E-2	S1	II	17.10	235	165
8		<i>p,p'</i> -DDT	ECD	S1-E-2	S1	II	17.76	235	165
9	EPN	EPN	FPD	S1-P-1	S1	I	18.66	157	185
10	アクリナトリン	アクリナトリン-1	○	GM-E-2	GM	II	19.55	181	208
11		アクリナトリン-2	○	GM-E-2	GM	II	19.72	181	208
12	アセタミプリド	アセタミプリド	FTD	S1-N-1	S1	I	18.60	152	126
13	アセフェート	アセフェート	FPD	GM-NEW-3	GM	I	8.48	136	94
14	アトラジン	アトラジン	○	GM-NEW-1	GM	II	11.98	200	215
15	アラクロール	アラクロール	FTD	S1-N-1	S1	I	13.49	160	188
16	アルドリン及びディルドリン	アルドリン	FTD	S1-E-1	S1	II	14.39	293	263
17		ディルドリン	FTD	S1-E-1	S1	I	16.38	263	277
18	アレスリン	アレスリン-1	FTD	GM-NEW-3	GM	I	15.07	123	136
19		アレスリン-2	FTD	GM-NEW-3	GM	I	15.19	123	136
20	イソキサジフェンエチル	イソキサジフェンエチル	○	GM-8-3	GM	II	17.44	204	294
21	イソキサチオン	イソキサチオン	○	GM-NEW-1	GM	I	16.60	177	313
22	イソフェンホス	イソフェンホス	○	GM-P-1	GM	I	15.08	121	185
23		イソフェンホスオキソン	○	GM-P-1	GM	I	14.44	229	201
24	イミベンコナゾール	イミベンコナゾール	新規	GM-NEW-2	GM	I	24.45	125	253
25		イミベンコナゾール脱ベンジル体	新規	GM-NEW-2	GM	I	16.46	235	83
26		2,4-ジクロロアニリン	新規	GM-NEW-2	GM	I	7.49	161	126
27	ウニコナゾールP	ウニコナゾールP	FTD	S1-N-1	S1	I	16.27	236	234
28	エスプロカルブ	エスプロカルブ	○	GM-N-3	GM	II	14.14	222	162
29	エタルフルラリン	エタルフルラリン	○	GM-8-1	GM	I	10.83	276	316
30	エディフェンホス	エディフェンホス	○	GM-P-2	GM	II	17.61	310	173
31	エトキサゾール	エトキサゾール	○	GM-N-1	GM	I	18.76	204	359
32	エトフェンプロックス	エトフェンプロックス	○	GM-NEW-3	GM	I	21.60	163	135
33	エトプロホス	エトプロホス	FPD	S1-P-1	S1	I	10.75	158	200
34	エトリジアゾール	エトリジアゾール	新規	GM-NEW-3	GM	I	8.72	211	183
35	エンドスルファン	α -エンドスルファン	○	GM-E-2	GM	II	15.87	241	195
36		β -エンドスルファン	○	GM-E-2	GM	II	17.01	195	339
37	エンドリン	エンドリン	ECD	S1-E-2	S1	II	16.80	263	281
38	オキサジキシル	オキサジキシル	○	GM-8-3	GM	II	17.00	163	132
39	オキシフルオルフェン	オキシフルオルフェン	○	GM-8-3	GM	I	16.31	252	361
40	オメトエート	オメトエート	○	GM-8-3	GM	I	10.29	156	110
41	オリサストロビン	オリサストロビン	新規	GM-NEW-2	GM	I	18.80	205	132
42		オリサストロビン5Z異性体	新規	GM-NEW-3	GM	I	18.96	205	132
43	カズサホス	カズサホス	FPD	S1-P-1	S1	I	11.29	159	270
44	カフェンストロール	カフェンストロール	○	GM-N-2	GM	II	20.86	100	188
45	キナルホス	キナルホス	FPD	S1-P-1	S1	II	15.26	146	157
46	キノクラミン	キノクラミン	○	GM-NEW-1	GM	II	14.24	144	172
47	キノメチオネート	キノメチオネート	FTD	S1-N-3	S1	II	15.68	234	206
48	キントゼン	キントゼン	○	GM-NEW-2	GM	II	12.09	237	249
49	クレソキシムメチル	クレソキシムメチル	○	GM-N-2	GM	I	16.36	116	206
50	クロゾリネート	クロゾリネート	○	GM-8-1	GM	I	15.05	259	331
51	クロマゾン	クロマゾン	○	GM-NEW-2	GM	II	12.06	204	125
52	クロルピリホス	クロルピリホス	○	GM-P-1	GM	II	14.27	199	314
53	クロルフェナビル	クロルフェナビル	○	GM-E-2	GM	I	16.52	247	408
54	クロルフェンソク	クロルフェンソク	○	GM-8-1	GM	II	16.06	302	175
55	クロルブファム	クロルブファム	○	GM-8-1	GM	II	12.00	223	164
56	クロルプロファム	クロルプロファム	○	GM-N-2	GM	I	10.99	127	213
57	クロルベンシド	クロルベンシド	○	GM-8-1	GM	II	15.60	127	268
58	クロロベンジレート	クロロベンジレート	新規	GM-NEW-3	GM	II	16.87	251	253
59	シアナジン	シアナジン	○	GM-N-1	GM	II	14.35	240	198
60	シアノホス	シアノホス	○	GM-NEW-1	GM	II	12.27	243	125
61	ジエトフェンカルブ	ジエトフェンカルブ	○	GM-N-2	GM	II	14.29	267	225
62	ジオキサチオン	ジオキサチオン分解物	○	GM-8-1	GM	II	12.17	270	125
63	ジクロシメット	ジクロシメット-1	○	GM-N-1	GM	II	15.25	277	221
64		ジクロシメット-2	○	GM-N-1	GM	II	15.56	277	221
65	ジクロフェンチオン	ジクロフェンチオン	○	GM-8-1	GM	I	13.22	279	223
66	ジクロルボス	ジクロルボス	FPD	S1-P-1	S1	I	6.50	185	109
67	1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-エチルフェニル)エタン	1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-エチルフェニル)エタン	○	GM-8-5	GM	II	16.73	223	224
68	ジコホル	ジコホル分解物	ECD	S1-E-2	S1	I	14.62	139	250
69	ジスルホトン	ジスルホトン	新規	GM-P-2	GM	I	12.62	88	142
70	シハロトリン	シハロトリン-1	○	GM-E-1	GM	II	19.40	181	197
71		シハロトリン-2	○	GM-E-1	GM	II	19.58	181	197
72	シハロボップブチル	シハロボップブチル	FTD	S1-N-3	S1	II	19.47	256	229
73	ジフェノコナゾール	ジフェノコナゾール-1	FTD	S1-N-1	S1	I	22.76	323	265
74		ジフェノコナゾール-2	FTD	S1-N-1	S1	I	22.83	323	265
75	シフルトリン	シフルトリン-1	○	GM-E-1	GM	I	20.93	206	163
76		シフルトリン-2	○	GM-E-1	GM	I	21.03	206	226

No.	農薬名	成分名*1	当所 S O P 区分*2	標準品の系列*3		測定条件			
				混 合 標準溶液	添 加 用 標準溶液	測 定 グループ*4	保持時間 の目安 (min)	モニターイオン (m/z)	
								定量	定性
77		シフルトリン-3	○	GM-E-1	GM	I	21.09	206	226
78		シフルトリン-4	○	GM-E-1	GM	I	21.13	206	163
79	ジフルフェニカン	ジフルフェニカン	FTD	S1-N-1	S1	I	18.02	394	266
80	シプロコナゾール	シプロコナゾール	FTD	S1-N-2	S1	I	16.67	222	82
81	シベルメトリン	シベルメトリン-1	○	GM-E-2	GM	I	21.26	163	127
82		シベルメトリン-2	○	GM-E-2	GM	I	21.37	163	165
83		シベルメトリン-3	○	GM-E-2	GM	I	21.42	163	127
84		シベルメトリン-4	○	GM-E-2	GM	I	21.46	163	127
85	シマジン	シマジン	○	GM-NEW-1	GM	II	11.90	201	186
86	ジメタメトリン	ジメタメトリン	○	GM-NEW-2	GM	I	15.06	212	122
87	ジメチルビンホス	ジメチルビンホス	FPD	S1-P-2	S1	II	14.31	295	297
88	ジメテナミド	ジメテナミド	○	GM-N-2	GM	I	13.24	154	230
89	ジメトエート	ジメトエート	○	GM-P-1	GM	II	11.77	125	229
90	シメトリン	シメトリン	○	GM-N-3	GM	I	13.57	213	170
91	スピロジクロフェン	スピロジクロフェン	○	GM-8-5	GM	II	20.29	312	259
92	ゾキサミド	ゾキサミド	○	GM-8-5	GM	I	18.28	187	258
93		ゾキサミド分解物	○	GM-8-5	GM	I	15.37	242	187
94	ターバシル	ターバシル	FTD	S1-N-2	S1	I	12.63	117	160
95	ダイアジノン	ダイアジノン	○	GM-P-1	GM	II	12.36	179	304
96	チオベンカルブ	チオベンカルブ	○	GM-N-3	GM	II	14.32	100	257
97	チフルザミド	チフルザミド	○	GM-N-3	GM	I	16.23	194	166
98	テトラコナゾール	テトラコナゾール	FTD	S1-N-1	S1	I	14.47	336	171
99	テトラジホン	テトラジホン	新規	GM-NEW-1	GM	II	19.19	356	159
100	テニルクロール	テニルクロール	FTD	S1-N-2	S1	I	17.93	127	288
101	テブコナゾール	テブコナゾール	○	GM-N-1	GM	I	18.02	125	250
102	テブフェンピラド	テブフェンピラド	○	GM-N-2	GM	I	18.90	318	333
103	テフルトリン	テフルトリン	○	GM-E-1	GM	I	12.63	177	197
104	デルタメトリン	デルタメトリン	○	GM-E-2	GM	I	23.12	253	181
105	テルブトリン	テルブトリン	○	GM-8-5	GM	II	13.96	226	241
106	テルブホス	テルブホス	○	S1-P-1	S1	II	12.26	231	153
107	トリアジメノール	トリアジメノール-1	FTD	S1-N-3	S1	II	15.31	168	128
108		トリアジメノール-2	FTD	S1-N-3	S1	II	15.47	168	128
109	トリアジメホン	トリアジメホン	○	GM-NEW-1	GM	I	14.49	208	181
110	トリアゾホス	トリアゾホス	○	GM-P-1	GM	II	17.32	257	161
111	トリアレート	トリアレート	○	GM-NEW-2	GM	I	12.76	268	86
112	トリクロルホン (DEP)	トリクロルホン	FPD	S1-P-1	S1	I	8.81	109	79
113	トリシクラゾール	トリシクラゾール	○	GM-NEW-3	GM	I	16.26	189	162
114	トリフルラリン	トリフルラリン	○	GM-E-1	GM	I	11.00	306	264
115	トリフロキシストロピン	トリフロキシストロピン	新規	GM-NEW-2	GM	II	17.50	116	131
116	トルクロホスメチル	トルクロホスメチル	○	GM-P-1	GM	I	13.496	265	267
117	トルフェンピラド	トルフェンピラド	○	GM-N-1	GM	I	23.737	383	197
118	2-(1-ナフチル)アセタミド	2-(1-ナフチル)アセタミド	○	GM-8-3	GM	II	13.97	141	115
119	バクロブトラゾール	バクロブトラゾール	FTD	S1-N-2	S1	II	15.697	236	167
120	バラチオン	バラチオン	FPD	S1-P-1	S1	I	14.435	155	235
121	バラチオンメチル	バラチオンメチル	○	GM-P-2	GM	I	13.478	263	109
122	ハルフェンプロックス	ハルフェンプロックス	ECD	S1-E-1	S1	I	21.341	263	183
123	ピオレスメトリン	ピオレスメトリン	新規	GM-NEW-3	GM	I	18.169	171	143
124	ピコリナフェン	ピコリナフェン	○	GM-8-4	GM	I	18.684	238	376
125	ピテルタノール	ピテルタノール-1	○	GM-N-1	GM	II	20.358	170	168
126		ピテルタノール-2	○	GM-N-1	GM	II	20.471	170	168
127	ピフェノックス	ピフェノックス	ECD	S1-E-1	S1	I	18.96	341	310
128	ピフェントリン	ピフェントリン	○	GM-E-1	GM	I	18.596	181	166
129	ピベロニルプロキシド	ピベロニルプロキシド	○	GM-8-4	GM	I	18.124	176	149
130	ピベロホス	ピベロホス	○	GM-8-4	GM	I	18.686	320	140
131	ピラクロニル	ピラクロニル	新規	GM-NEW-3	GM	II	19.942	299	279
132	ピラクロホス	ピラクロホス	○	GM-P-1	GM	II	20.092	360	194
133	ピラゾホス	ピラゾホス	○	GM-8-5	GM	II	19.778	232	221
134	ピラフルフェンエチル	ピラフルフェンエチル	FTD	S1-N-1	S1	II	17.661	412	349
135	ピリダフェンチオン	ピリダフェンチオン	○	GM-8-5	GM	I	18.456	199	188
136	ピリダベン	ピリダベン	○	GM-N-2	GM	II	20.588	147	132
137	ピリダリル	ピリダリル	FTD	S1-N-1	S1	I	21.606	204	176
138	ピリフェノックス	(E)-ピリフェノックス	ECD	S1-E-1	S1	II	15.621	264	187
139		(Z)-ピリフェノックス	ECD	S1-E-1	S1	II	15.12	262	187
140	ピリプチカルブ	ピリプチカルブ	○	GM-N-3	GM	I	18.336	165	108
141	ピリアロキシフェン	ピリアロキシフェン	FTD	S1-N-1	S1	II	19.447	136	226
142	ピリミジフェン	ピリミジフェン	FTD	S1-N-1	S1	I	22.001	184	186
143	ピリミノバックメチル	(E)-ピリミノバックメチル	○	GM-N-2	GM	II	17.621	302	256
144		(Z)-ピリミノバックメチル	○	GM-N-2	GM	II	16.812	302	256
145	ピリミホスメチル	ピリミホスメチル	○	GM-P-1	GM	II	13.895	290	305
146	ピリメタニル	ピリメタニル	FTD	S1-N-2	S1	II	12.498	198	199
147	ピレトリン	ピレトリン I	ECD	S1-E-1	S1	II	17.329	123	105
148	ピロキロン	ピロキロン	○	GM-8-5	GM	II	12.425	130	173
149	フィプロニル	フィプロニル	○	GM-E-1	GM	I	14.978	367	369
150	フェナリモル	フェナリモル	○	GM-N-1	GM	II	19.843	139	219
151	フェニトロチオン	フェニトロチオン	○	GM-P-2	GM	II	13.973	277	260
152	フェノキサニル	フェノキサニル	○	GM-N-3	GM	I	16.68	189	293
153	フェノトリン	フェノトリン-1	○	GM-8-3	GM	II	19.064	183	123

No.	農薬名	成分名*1	当所 S O P 区分*2	標準品の系列*3		測 定 グ ル ープ*4	測定条件		
				混 合 標準溶液	添 加 用 標準溶液		保持時間 の 目 安 (min)	モニターイオン (m/z)	
								定量	定性
154		フェノトリン-2	○	GM-8-3	GM	II	19.176	183	123
155	フェンクロルホス	フェンクロルホス	○	GM-8-2	GM	II	13.69	285	287
156	フェンシルホチオン	フェンシルホチオン	FPD	S1-P-2	S1	II	16.915	293	308
157	フェンチオン	フェンチオン	○	GM-P-2	GM	II	14.361	278	169
158	フェントエート	フェントエート	○	GM-P-2	GM	II	15.229	274	246
159	フェンバレレート	フェンバレレート-1	○	GM-E-1	GM	I	22.209	167	225
160		フェンバレレート-2	○	GM-E-1	GM	I	22.443	167	225
161	フェンプロバトリン	フェンプロバトリン	○	GM-E-2	GM	I	18.797	181	265
162	フェンプロビモルフ	フェンプロビモルフ	○	GM-8-2	GM	I	14.42	128	129
163	フサライド	フサライド	○	GM-E-1	GM	I	14.676	243	272
164	ブタクロール	ブタクロール	FTD	S1-N-2	S1	II	15.665	176	160
165	ブタミホス	ブタミホス	○	GM-P-1	GM	II	15.845	286	200
166	ブプロフェジン	ブプロフェジン	○	GM-NEW-1	GM	I	16.368	105	172
167	フリラゾール	フリラゾール	○	GM-8-2	GM	II	11.864	220	262
168	フルアクリピリム	フルアクリピリム	○	GM-NEW-1	GM	II	17.108	145	204
169	フルキンコナゾール	フルキンコナゾール	○	GM-8-2	GM	II	20.556	340	298
170	フルジオキシニル	フルジオキシニル	○	GM-N-2	GM	II	16.066	248	154
171	フルシトリネート	フルシトリネート-1	○	GM-E-1	GM	I	21.427	199	157
172		フルシトリネート-2	○	GM-E-1	GM	I	21.62	199	157
173	フルシラゾール	フルシラゾール	FTD	S1-N-3	S1	I	16.339	233	206
174	フルトラニル	フルトラニル	FTD	S1-N-1	S1	II	15.979	173	323
175	フルトリアホール	フルトリアホール	○	GM-8-2	GM	II	15.915	164	219
176	フルバリネート	フルバリネート-1	ECD	S1-E-1	S1	I	22.317	250	252
177		フルバリネート-2	ECD	S1-E-1	S1	I	22.389	250	252
178	フルミオキサジン	フルミオキサジン	FTD	S1-N-2	S1	I	22.183	354	287
179	フルリドン	フルリドン	○	S1-N-2	S1	I	21.861	328	329
180	プレチラクロール	プレチラクロール	FTD	S1-N-2	S1	I	16.084	162	238
181	プロシミドン	プロシミドン	○	GM-E-1	GM	II	15.323	283	285
182	プロチオホス	プロチオホス	FPD	S1-P-2	S1	I	16.081	309	267
183	プロバクロール	プロバクロール	○	GM-8-4	GM	I	10.45	120	176
184	プロバジン	プロバジン	○	GM-8-5	GM	II	12.052	229	214
185	プロバニル	プロバニル	○	GM-8-4	GM	I	13.299	161	217
186	プロバホス	プロバホス	○	GM-NEW-2	GM	II	15.564	220	304
187	プロバルギット	プロバルギット	○	GM-8-4	GM	I	18.014	135	173
188	プロビコナゾール	プロビコナゾール-1	○	GM-N-3	GM	II	17.598	259	175
189		プロビコナゾール-2	○	GM-N-3	GM	II	17.71	173	259
190	プロピザミド	プロピザミド	○	GM-8-5	GM	II	12.332	173	145
191	プロヒドロジャクモン	プロヒドロジャクモン-1	○	GM-8-4	GM	I	12.607	184	153
192		プロヒドロジャクモン-2	○	GM-8-4	GM	I	12.918	184	153
193	プロフェノホス	プロフェノホス	○	GM-8-4	GM	I	16.165	339	337
194	プロベタンホス	プロベタンホス	○	GM-8-5	GM	II	12.215	138	194
195	プロボキスル	プロボキスル	○	GM-8-5	GM	I	10.437	110	152
196	プロメトリン	プロメトリン	○	GM-8-4	GM	II	13.699	241	184
197	プロモブチド	プロモブチド	○	GM-NEW-1	GM	I	13.343	119	232
198	プロモホス(メチル)	プロモホス(メチル)	○	GM-8-1	GM	I	14.717	331	329
199	プロモホスエチル	プロモホスエチル	○	GM-8-1	GM	II	15.516	303	359
200	ヘキサコナゾール	ヘキサコナゾール	FTD	S1-N-2	S1	II	16.08	214	231
201	ヘブタクロール	ヘブタクロール	○	GM-8-2	GM	II	13.675	272	337
202		ヘブタクロールエキソエボキシド	○	GM-8-2	GM	I	15.142	253	237
203		ヘブタクロールエンドエボキシド	○	GM-8-2	GM	I	15.221	253	237
204	ベルメトリン	ベルメトリン-1	○	GM-E-2	GM	II	20.406	183	163
205		ベルメトリン-2	○	GM-E-2	GM	II	20.533	183	163
206	ベンコナゾール	ベンコナゾール	FTD	S1-N-3	S1	I	15.053	248	159
207	ベンディメタリン	ベンディメタリン	○	GM-N-1	GM	I	14.919	252	281
208	ベンフレセート	ベンフレセート	○	GM-8-1	GM	I	13.201	163	256
209	ホサロン	ホサロン	○	GM-P-1	GM	II	19.295	182	367
210	ホスチアゼート	ホスチアゼート-1	FPD	S1-P-1	S1	I	14.753	195	283
211		ホスチアゼート-2	FPD	S1-P-1	S1	I	14.801	195	283
212	ホスファミドン	ホスファミドン-1	○	GM-8-4	GM	I	12.388	127	264
213		ホスファミドン-2	○	GM-8-4	GM	I	13.159	127	264
214	ホスメット	ホスメット	○	GM-8-3	GM	I	18.635	160	133
215	ホルモチオン	ホルモチオン	○	GM-8-2	GM	I	13.043	125	126
216	マラチオン	マラチオン	FPD	S1-P-1	S1	II	14.125	173	158
217	マイクロブタニル	マイクロブタニル	○	GM-N-3	GM	I	16.312	179	150
218	メカルバム	メカルバム	○	GM-8-3	GM	II	15.157	131	159
219	メタミドホス	メタミドホス	FPD	GM-NEW-3	GM	I	6.362	141	94
220	メトラキシル	メトラキシル	○	GM-8-3	GM	I	13.621	206	249
221	メチダチオン	メチダチオン	新規	GM-P-2	GM	II	15.54	145	85
222	メトラクロール	メトラクロール	○	GM-N-1	GM	II	14.243	162	238
223	メフェナセツト	メフェナセツト	○	GM-N-3	GM	II	19.518	192	298
224	メフェンビルジエチル	メフェンビルジエチル	○	GM-8-3	GM	I	18.263	253	299
225	メプロニル	メプロニル	○	GM-N-3	GM	II	17.29	269	119
226	レナシル	レナシル	FTD	S1-N-2	S1	II	17.69	153	234

*1:「成分名」で、成分名を網掛けしたものは、異性体混合物として調製した成分を示す。

*2:「当所SOP区分」で、当所のSOPでの測定区分を示す。「○」:GC-MS一斉試験法,「ECD」:GC-ECD,「FPD」:GC-FPD,「FTD」:GC-FTD,「新規」:今回,新規に追加した成分

*3:当所で設定した標準品の系列を示す。

*4:測定した測定メソッドの区分を示す。

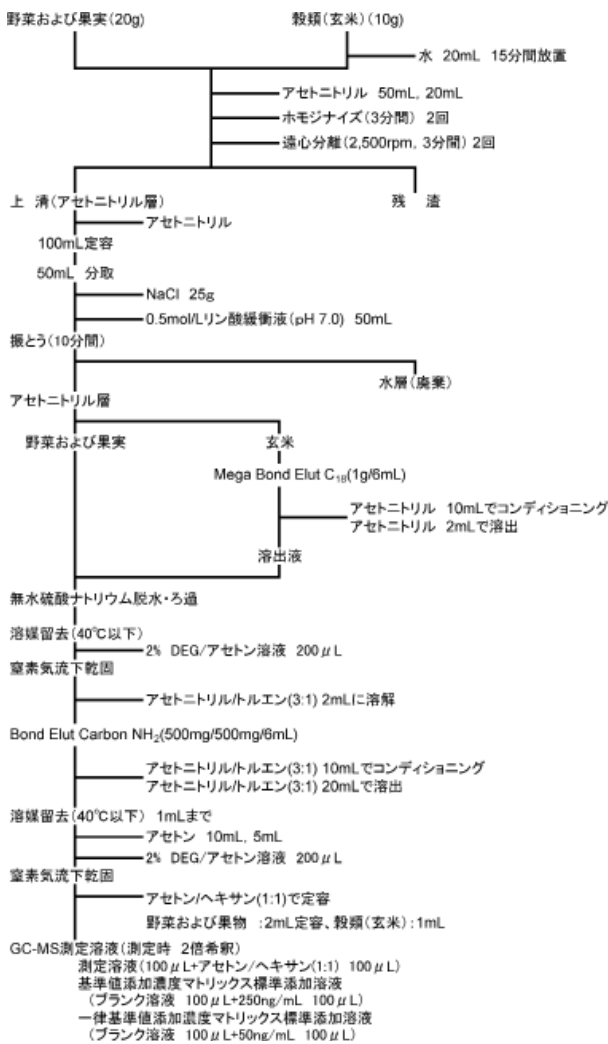


図1 試験溶液の調製

蒸気圧が高く揮発性の高い成分の濃縮操作による損失を低減するために、溶媒留去・窒素ガス乾固前に2% DEG/アセトン溶液を200 μ L添加した。

2・8 測定

検液中の夾雑物（マトリックス）の影響を極小化するため、検液と測定用標準溶液を交互に注入する起爆注入法を採用した。

2・9 検量線及び定量限界の確認

検量線は成分ごとに検液濃度で10ng/mL～250ng/mL（検体濃度換算0.004ppm～0.10ppm）、（10, 25, 50, 75, 125, 250ng/mLの6点）の範囲で定量イオンのピーク面積について、絶対検量線法により回帰直線として求め、各寄与率（R²）を確認した。

定量限界は、測定用標準溶液を一律基準値濃度である25ng/mLおよびその2/5である10ng/mL注入したときのピーク高により判定し、併せてS/N=10における定量限界値を算出した。

2・10 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確認した。今回は、目標とする試験法の定量限界値を0.01ppm（検液濃度25ng/mL）と設定し、ピーク面積を25ng/mLの測定用標準溶液のピーク面積と比較した。

2・11 妥当性評価

(1) 実験計画

精度評価はガイドラインに基づき、実施者1名が、同一の添加試料を1日1回（2併行）、5日間実施する枝分かれ実験計画により行った。

(2) 真度の確認及び精度評価

添加回収試験は、ガイドラインの規定により、一斉試験法の場合、一律基準値濃度及び各農薬等の基準値に近い一定濃度とされていることから、今回は、一律基準値濃度（0.01mg/kg:0.01ppm）の5倍相当を基準値濃度（0.05mg/kg:0.05ppm）として設定し、一律基準値濃度との2濃度で実施した。細切均一化した農産物を秤量し、2・4(4)で調製した一律基準値添加用標準溶液または基準値添加用標準溶液を野菜および果実ではGMおよびS1各1mLを、玄米では各0.5mLを添加し、30分間放置後、2・7に従い試験溶液を調製し真度を求めた。真度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真度の大幅な増減が見られたことから、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の2倍相当（250ng/mLまたは50ng/mL）の標準溶液を添加し、2倍希釈したマトリックス添加標準溶液により真度を補正して求めた。

3 結果および考察

3・1 検量線及び定量限界

(1) 検量線

2・9に基づき検量線のR²（寄与率）を確認したところ、一律基準値添加回収試験および基準値添加回収試験のどちらかで目標とする寄与率R²が0.99を下回った成分は、表2に示すとおり、玄米で26成分、ほうれんそうで12成分、キャベツで17成分、ばれいしょで67成分、トマトで27成分、オレンジで7成分であった。なお、アセタミプリドはすべての成分でR²<0.99であり検量線の直線性の確認が困難であった。（表2）

目標を満たさなかった成分のほとんどが、二次曲線となり、直線回帰式で寄与率0.99が得られなかった。これは、検体中のマトリックスの影響で注入口のインサートライナーが劣化し、吸着点ができたためと考えられる。

(2) 定量限界

定量限界については、アセタミプリド、プロヒドロジャスモン-2が5農産物で、2,4-ジクロロアニリンが4農産物で、シフルトリン-3及びピレトリンIが3農産物で、

Table with columns for No., 成分名 (226成分), and two main sections: 玄米 and ほうれんそう. Each section includes columns for 検査線, 定量限界, 選択性, 一律基準添加 (0.01ppm), 基準値添加 (0.05ppm), 検査線, 定量限界, 選択性, 一律基準添加 (0.01ppm), 基準値添加 (0.05ppm), and 評価結果. The table lists 226 chemical components and their corresponding data points across these various metrics.

1) 検査線欄の「○」は、寄与率 (R²) ≥ 0.99 のものを示す。R² < 0.99 の場合は「×」で示す。
2) 定量限界欄については、定量限界検液濃度 (25ng/mL) 注入時、S/N ≥ 10 の場合は「○」、S/N < 10 の場合は「×」を示す。
3) 選択性欄については、定量限界検液濃度 (25ng/mL) 注入時、目的とする成分のピークに対して 1/3 より小さい場合は「○」、1/3 を超える場合は「×」を示す。
4) 真度欄の「○」は、検査線の直線性、定量限界、選択性のいずれかが目標値を満たさなかったものを示す。また、「※」は、真度が判定できなかったものを示す。
5) 併行精度・室内精度欄の「○」は、検査線の直線性、定量限界、選択性のいずれかが目標値を満たさなかったものおよび真度が判定できなかったものを示す。
6) 評価結果欄については、すべての目標値を満たした場合は「○」、不適合の項目があった場合は「×」を示す。

シフルトリン-3が2農産物で、キノクラミン、ピラクロニルおよびプロパニルが1農産物で目標とする25ng/mL(検体濃度:0.01ppm)でS/N \geq 10を満たすことができなかった。(表2)

3・2 妥当性評価試験

(1) 選択性

試料を2・7に従って調製したブランク試料溶液を用い、対象成分と同一保持時間にピークが存在するか、標準溶液のピーク面積と比較した。今回は、2濃度の添加のため、試験法の目標とする定量限界値濃度と等しい一律基準値濃度のピーク面積と比較することとし、妨害ピークが1/3未満であるか評価した。

その結果は、表2に示すとおり玄米で62成分、ほうれんそうで39成分、キャベツで29成分、ばれいしょで19成分、トマトで24成分、オレンジで64成分で定量を妨害するピークが一律基準値濃度に相当するピーク面積の1/3以上であり、目標値を満たすことができなかった。特に、アレスリン-2、クロルベンシド、シフルトリン-1、シペルメトリン-1、トリクロロホン、ピレトリンIについてはすべての食品で定量を妨害するピークが確認された。

(2) 真度および精度

農産物・添加濃度別妥当性評価結果を表2に、また妥当性評価結果および適合農産物数を表3に示す。評価は、検量線の直線性、定量限界および選択性の項目が適合したのについて実施した。今回の添加回収試験では添加量を基準値濃度(0.05ppm)および一律基準値濃度(0.01ppm)としたため、ガイドラインの規定により、真度が70~120%の範囲内、併行精度(RSD%)は基準値濃度では15%未満、一律基準値濃度では25%未満となる。また、室内精度(RSD%)は基準値濃度では20%未満、一律基準値濃度では30%未満となる。真度が目標値を満たしたものは、玄米で152成分中127成分、ほうれんそうで180成分中163成分、キャベツで182成分中153成分、ばれいしょで145成分中130成分、トマトで179成分中157成分、オレンジで158成分中138成分であった。

室内精度および併行精度については、真度が目標値を満たしたもののうち、トマトでは、すべての成分が目標値を満たしたが、玄米で5成分、ほうれんそうで7成分、キャベツでは4成分、ばれいしょでは6成分、オレンジでは2化合物が目標値を満たすことができなかった。

6農産物すべてで目標値を満たしたのは55成分であった。なお、アセタミプリド、アセフェート、アレスリン(-1,-2)、イソフェンホス、イミベンコナゾール脱ベンジル体、2,4-ジクロロアニリン、エトリジアゾール、オメトエート、キノメチオネート、クロルベンジド、ジ

クロルボス、シフルトリン(-1,-4)、シペルメトリン(-1,-2,-3,-4)、ジメトエート、トリアゾホス、トリクロロホン、ピラクロニル、ピレトリンI、フルリドン、プロヒドロジャスモン-2、プロメトリン、ホルモチオンおよびメタミドホスの28成分はすべての農産物で目標値を満たさなかった。

(3) 評価結果

表3に示すとおり、すべての目標値を満たしたものが玄米で122成分、ほうれんそうで156成分、キャベツで149成分、ばれいしょで124成分、トマトで157成分、オレンジで136成分であった。また、成分別の適合状況は、6農産物すべてに適合したものが55成分、5農産物に適合したものが52成分、4農産物に適合したものが32成分、3農産物に適合したものが24成分、2農産物に適合したものが19成分、1農産物に適合したものが16成分であった。

4 まとめ

- (1) 今回の妥当性評価では、GC-MS一斉試験法で対象としていた126農薬149成分に加え、他検出器(他SOP)で分析対象成分からの移行51農薬64成分および新規10農薬13成分の187農薬226成分を対象物質として、GC-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、玄米、ほうれんそう、キャベツ、ばれいしょ、トマトおよびオレンジの6農産物を対象に、1名が1日1回(2併行)、5日間の枝分かれ試験により、一律基準値濃度および基準値濃度で添加回収試験を実施した。その結果、226成分中、玄米で122成分、ほうれんそうで156成分、キャベツで149成分、ばれいしょで124成分、トマトで157成分、オレンジで136成分について妥当性が確認できた。
- (3) 成分別の適合状況は、6農産物すべてに適合したものが55成分、5農産物に適合したものが52成分、4農産物に適合したものが32成分、3農産物に適合したものが24成分、2農産物に適合したものが19成分、1農産物に適合したものが16成分であった。
- (4) 今回、改良および妥当性を評価した試験方法は、従来法に比べ同時分析可能な成分数を増加させた。また、これまでGC-FPD、GC-FTDおよびGC-ECDで測定していた一律基準値の判定が困難な成分についても判定が可能となるなど検査可能農薬の範囲を拡大することができた。
- (5) 妥当性を評価した226成分のうち、198成分については、適合した農薬及び農産物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。

表3 妥当性評価結果及び適合農産物数

農薬名	成分名	穀類	野菜類				果実類	適合農産物数
			緑黄色	イオウ	でんぷん	その他		
			玄米	ほうれんそう	キャベツ	ばれいしょ		
1	BHC	a-BHC	○	○	○	○	○	6
2		β-BHC	×	○	×	○	×	3
3		γ-BHC	×	○	×	○	○	4
4		δ-BHC	○	○	×	○	○	5
5	DDT	o,p'-DDT	○	○	○	○	○	6
6		p,p'-DDD	○	○	○	○	○	6
7		p,p'-DDE	○	○	○	○	○	6
8		p,p'-DDT	○	×	○	○	○	5
9	EPN	EPN	×	×	×	○	×	1
10	アクリナトリン	アクリナトリン-1	×	×	○	×	×	1
11		アクリナトリン-2	×	○	×	×	○	2
12	アセタミプリド	アセタミプリド	×	×	×	×	×	0
13	アセフェート	アセフェート	×	×	×	×	×	0
14	アトラジン	アトラジン	○	○	×	○	○	5
15	アラクロール	アラクロール	○	○	○	○	○	6
16	アルドリン及びディルドリン	アルドリン	○	○	○	○	×	5
17		ディルドリン	○	×	○	○	○	5
18	アレスリン	アレスリン-1	×	×	×	×	×	0
19		アレスリン-2	×	×	×	×	×	0
20	イソキサジフェンエチル	イソキサジフェンエチル	×	○	○	○	○	5
21	イソキサチオン	イソキサチオン	○	○	×	×	×	3
22	イソフェンホス	イソフェンホス	×	×	×	×	×	0
23		イソフェンホスオキソン	○	×	○	×	○	4
24	イミベンコナゾール	イミベンコナゾール	×	○	×	×	×	1
25		イミベンコナゾール脱ベンジル体	×	×	×	×	×	0
26		2,4-ジクロロアニリン	×	×	×	×	×	0
27	ウニコナゾールP	ウニコナゾールP	○	○	○	×	○	5
28	エスプロカルブ	エスプロカルブ	○	○	○	○	○	6
29	エタルフルラリン	エタルフルラリン	○	○	○	○	○	6
30	エディフェンホス	エディフェンホス	×	○	○	×	○	4
31	エトキサゾール	エトキサゾール	○	○	×	○	×	4
32	エトフェンブロックス	エトフェンブロックス	○	○	○	○	○	6
33	エトプロホス	エトプロホス	○	○	○	○	○	6
34	エトリジアゾール	エトリジアゾール	×	×	×	×	×	0
35	エンドスルフファン	α-エンドスルフファン	×	×	○	○	×	3
36		β-エンドスルフファン	○	○	○	○	×	5
37	エンドリン	エンドリン	○	○	○	○	×	5
38	オキサジキシル	オキサジキシル	○	○	○	○	×	5
39	オキシフルオルフェン	オキシフルオルフェン	○	○	×	×	×	2
40	オメトエート	オメトエート	×	×	×	×	×	0
41	オリサストロピン	オリサストロピン	×	○	○	×	×	3
42		オリサストロピン5Z異性体	×	○	×	×	×	1
43	カズサホス	カズサホス	○	○	○	○	○	6
44	カフェンストール	カフェンストール	×	○	○	×	×	3
45	キナルホス	キナルホス	○	○	○	○	○	6
46	キノクラミン	キノクラミン	×	○	×	×	×	2
47	キノメチオネート	キノメチオネート	×	×	×	×	×	0
48	キントゼン	キントゼン	○	○	○	×	○	5
49	クレソキシムメチル	クレソキシムメチル	○	○	○	○	○	6
50	クロゾリネート	クロゾリネート	○	○	○	○	○	6
51	クロマゾン	クロマゾン	○	○	○	○	○	6
52	クロルピリホス	クロルピリホス	○	○	○	○	×	5
53	クロルフェナビル	クロルフェナビル	○	×	×	○	○	4
54	クロルフェンソン	クロルフェンソン	○	○	○	○	○	6
55	クロルブファム	クロルブファム	○	×	×	○	○	4
56	クロルプロファム	クロルプロファム	×	○	×	○	×	3
57	クロルベンシド	クロルベンシド	×	×	×	×	×	0
58	クロロベンジレート	クロロベンジレート	○	○	○	○	○	6
59	シアナジン	シアナジン	×	×	×	○	×	2
60	シアノホス	シアノホス	○	○	○	○	○	6
61	ジエトフェンカルブ	ジエトフェンカルブ	×	×	×	×	○	1
62	ジオキサチオン	ジオキサチオン分解物	×	×	○	○	○	4
63	ジクロシメット	ジクロシメット-1	○	○	○	○	○	6
64		ジクロシメット-2	○	×	○	○	○	5
65	ジクロフェンチオン	ジクロフェンチオン	○	○	○	○	○	6
66	ジクロロボス	ジクロロボス	×	×	×	×	×	0
67	1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-エチルフェニル)エタン	1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-エチルフェニル)エタン	○	○	○	○	○	6
68	ジコホル	ジコホル分解物	×	○	○	×	×	3
69	ジスルホトン	ジスルホトン	×	×	×	×	○	1
70	シハロトリン	シハロトリン-1	×	×	○	×	○	3
71		シハロトリン-2	×	○	○	×	×	2
72	シハロポップブチル	シハロポップブチル	○	○	○	○	○	6
73	ジフェノコナゾール	ジフェノコナゾール-1	○	○	×	×	○	4
74		ジフェノコナゾール-2	○	○	×	×	○	4
75	シフルトリン	シフルトリン-1	×	×	×	×	×	0

農薬名	成分名	穀類 玄米	野菜類				果実類 オレンジ	適合 農産物数
			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	トマト		
76	シフルトリン-2	×	○	○	×	×	2	
77	シフルトリン-3	×	×	×	○	×	1	
78	シフルトリン-4	×	×	×	×	×	0	
79	ジフルフェニカン	○	○	○	○	○	5	
80	シブロコナゾール	×	○	○	○	×	4	
81	シベルメトリン	×	×	×	×	×	0	
82	シベルメトリン-2	×	×	×	×	×	0	
83	シベルメトリン-3	×	×	×	×	×	0	
84	シベルメトリン-4	×	×	×	×	×	0	
85	シマジン	×	○	×	×	○	2	
86	ジメタメトリン	○	○	○	○	×	5	
87	ジメチルビンホス	○	○	×	○	×	3	
88	ジメテナミド	○	○	○	○	○	6	
89	ジメトエート	×	×	×	×	×	0	
90	シメトリン	○	×	×	×	○	3	
91	スピロジクロフェン	×	×	○	○	×	3	
92	ゾキサミド	×	×	○	×	×	1	
93	ゾキサミド分解物	×	×	○	×	○	3	
94	ターバシル	×	×	×	×	○	2	
95	ダイアジノン	○	×	○	○	○	5	
96	チオベンカルブ	○	○	○	○	○	6	
97	チフルザミド	○	○	○	○	○	6	
98	テトラコナゾール	○	○	○	○	○	6	
99	テトラジホン	○	○	○	○	○	6	
100	テニルクロール	○	×	○	○	○	5	
101	テブコナゾール	×	○	○	○	×	3	
102	テブフェンピラド	○	○	○	○	○	6	
103	テフルトリン	○	○	○	○	×	5	
104	デルタメトリン	×	○	×	×	×	1	
105	テルブトリン	×	○	○	○	○	5	
106	テルブホス	○	○	○	×	○	5	
107	トリアジメノール	×	×	×	○	×	2	
108	トリアジメノール-2	×	○	○	○	○	5	
109	トリアジメホン	×	○	○	○	○	5	
110	トリアゾホス	×	×	×	×	×	0	
111	トリアレート	×	○	○	○	○	5	
112	トリクロロホン (DEP)	×	×	×	×	×	0	
113	トリシクラゾール	×	○	○	×	×	2	
114	トリフルラリン	×	○	×	×	○	3	
115	トリフロキシストロピン	×	○	×	○	×	3	
116	トルクロホスメチル	○	○	○	○	○	6	
117	トルフェンピラド	×	○	×	×	×	1	
118	2-(1-ナフチル) アセタミド	×	○	○	×	○	4	
119	パクロプロトラゾール	○	×	○	○	○	5	
120	パラチオン	×	○	○	×	○	3	
121	パラチオンメチル	○	○	○	×	○	5	
122	ハルフェンブロックス	×	×	×	×	○	1	
123	ピオレスメトリン	×	×	×	×	○	2	
124	ピコリナフェン	○	○	○	×	○	5	
125	ピテルタノール	×	×	×	×	○	2	
126	ピテルタノール-2	×	×	○	×	×	2	
127	ピフェノックス	×	○	×	×	×	1	
128	ピフェントリン	○	○	○	○	×	5	
129	ピペロニルブトキシド	○	○	○	○	○	6	
130	ピペロホス	○	○	○	×	○	5	
131	ピラクロニル	×	×	×	×	×	0	
132	ピラクロホス	×	○	○	×	○	3	
133	ピラゾホス	×	○	○	×	○	4	
134	ピラフルフェンエチル	○	○	○	×	○	5	
135	ピリダフェンチオン	○	○	○	×	×	4	
136	ピリダベン	○	○	○	○	×	5	
137	ピリダリル	×	○	×	×	○	2	
138	ピリフェノックス	○	○	○	○	○	6	
139	(Z)-ピリフェノックス	○	○	○	○	○	6	
140	ピリブチカルブ	○	○	○	×	○	5	
141	ピリプロキシフェン	○	×	○	○	×	4	
142	ピリミジフェン	×	○	×	×	○	2	
143	ピリミノバックメチル	○	○	○	○	○	6	
144	(Z)-ピリミノバックメチル	○	○	○	○	○	6	
145	ピリミホスメチル	○	○	○	○	○	6	
146	ピリメタニル	○	○	○	×	○	5	
147	ピレトリン	×	×	×	×	×	0	
148	ピロキロン	○	○	○	○	○	6	
149	フィプロニル	○	○	○	×	○	5	
150	フェナリモル	×	○	○	○	○	4	
151	フェニトロチオン	×	○	○	×	○	4	
152	フェノキサニル	○	×	×	○	○	4	

農薬名	成分名	穀類 玄米	野菜類				果実類 オレンジ	適合 農産物数	
			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	トマト			
153	フェノトリン	フェノトリン-1	×	×	×	○	×	×	1
154		フェノトリン-2	○	×	×	○	×	×	2
155	フェンクロルホス	フェンクロルホス	○	○	○	○	○	○	6
156	フェンスルホチオン	フェンスルホチオン	×	○	○	×	○	○	4
157	フェンチオン	フェンチオン	○	○	○	×	○	○	5
158	フェントエート	フェントエート	○	○	○	○	○	○	6
159	フェンバレレート	フェンバレレート-1	×	○	○	×	○	×	3
160		フェンバレレート-2	×	○	○	×	○	○	4
161	フェンプロバトリン	フェンプロバトリン	×	×	○	○	○	×	3
162	フェンプロピモルフ	フェンプロピモルフ	○	○	○	○	○	○	6
163	フサライド	フサライド	○	○	○	×	×	×	3
164	ブタクロール	ブタクロール	○	○	○	○	○	○	6
165	ブタミホス	ブタミホス	×	○	×	×	×	○	2
166	ブプロフェジン	ブプロフェジン	○	○	○	○	○	○	6
167	フリラゾール	フリラゾール	○	○	×	○	○	×	4
168	フルアクリピリム	フルアクリピリム	×	○	○	○	○	○	5
169	フルキンコナゾール	フルキンコナゾール	○	○	○	○	○	○	6
170	フルジオキソニル	フルジオキソニル	○	○	×	○	○	×	4
171	フルシトリネート	フルシトリネート-1	○	○	○	×	○	○	5
172		フルシトリネート-2	○	○	×	×	○	○	4
173	フルシラゾール	フルシラゾール	○	○	○	○	○	○	6
174	フルトラニル	フルトラニル	×	○	○	○	○	×	4
175	フルトリアホル	フルトリアホル	○	○	○	○	○	×	5
176	フルバリネート	フルバリネート-1	○	○	○	×	○	○	5
177		フルバリネート-2	○	○	○	×	○	○	5
178	フルミオキサジン	フルミオキサジン	×	○	○	×	×	○	3
179	フルリドン	フルリドン	×	×	×	×	×	×	0
180	プレチラクロール	プレチラクロール	○	×	○	○	○	×	4
181	プロシミドン	プロシミドン	○	○	○	○	○	○	6
182	プロチオホス	プロチオホス	○	○	○	×	○	○	5
183	プロバクロー	プロバクロー	○	○	○	○	○	○	6
184	プロバジン	プロバジン	○	○	×	○	○	○	5
185	プロパニル	プロパニル	×	○	○	×	○	×	3
186	プロバホス	プロバホス	○	○	○	×	○	○	5
187	プロバルギット	プロバルギット	×	○	○	○	○	×	4
188	プロピコナゾール	プロピコナゾール-1	×	×	×	○	×	×	1
189		プロピコナゾール-2	○	×	○	○	○	×	4
190	プロピザミド	プロピザミド	○	○	○	○	○	○	6
191	プロヒドロジャスモン	プロヒドロジャスモン-1	○	○	○	○	○	○	6
192		プロヒドロジャスモン-2	×	×	×	×	×	×	0
193	プロフェノホス	プロフェノホス	○	○	○	○	×	○	5
194	プロベタンホス	プロベタンホス	○	○	○	○	○	×	5
195	プロボキスル	プロボキスル	○	○	○	○	○	○	6
196	プロメトリン	プロメトリン	×	×	×	×	×	×	0
197	プロモブチド	プロモブチド	○	○	○	○	○	○	6
198	プロモホス(メチル)	プロモホス(メチル)	○	○	○	○	○	○	6
199	プロモホスエチル	プロモホスエチル	○	○	○	×	○	○	5
200	ヘキサコナゾール	ヘキサコナゾール	×	○	○	○	○	×	4
201	ヘブタクロール	ヘブタクロール	○	○	○	×	○	○	5
202		ヘブタクロールエキソエポキシド	×	○	○	×	×	×	2
203		ヘブタクロールエンドエポキシド	○	○	○	○	○	○	6
204	ベルメトリン	ベルメトリン-1	×	×	×	○	○	×	2
205		ベルメトリン-2	×	○	○	○	○	×	4
206	ペンコナゾール	ペンコナゾール	○	○	○	○	○	○	6
207	ペンディメタリン	ペンディメタリン	○	○	○	×	○	○	5
208	ペンフレセート	ペンフレセート	○	○	○	○	×	○	5
209	ホサロン	ホサロン	×	×	×	×	×	○	1
210	ホスチアゼート	ホスチアゼート-1	×	○	×	○	○	○	4
211		ホスチアゼート-2	×	○	○	○	×	×	3
212	ホスファミドン	ホスファミドン-1	×	○	○	○	○	×	4
213		ホスファミドン-2	×	○	○	○	○	×	4
214	ホスメット	ホスメット	○	×	○	×	○	○	4
215	ホルモチオン	ホルモチオン	×	×	×	×	×	×	0
216	マラチオン	マラチオン	○	○	○	○	○	○	6
217	マイクロブタニル	マイクロブタニル	○	○	○	○	○	×	5
218	メカルバム	メカルバム	×	○	×	×	×	×	1
219	メタミドホス	メタミドホス	×	×	×	×	×	×	0
220	メタラキシル	メタラキシル	○	×	○	○	○	○	5
221	メチダチオン	メチダチオン	○	○	○	○	○	○	6
222	メトラクロー	メトラクロー	○	×	○	○	○	○	5
223	メフェナセート	メフェナセート	○	○	○	○	○	○	6
224	メフェンビルジエチル	メフェンビルジエチル	○	○	○	○	○	○	6
225	メブロニル	メブロニル	○	○	○	×	○	○	5
226	レナシル	レナシル	×	×	○	×	○	○	3
適合数			122	156	149	124	157	136	

※：表中の「○」は適合, 「×」は不適合を示す。

文 献

- 1) 厚生労働省告示第370号：食品、添加物等の規格基準，厚生省告示第370号，昭和34年
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知：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，食安発第0124001号，平成17年1月24日
- 3) 中村朋子，砺波和子，坂本藤雄，佐々木千春：農産物中に含まれる残留農薬の系統化分析法の確立（第4報），石川県保健環境センター研究報告書，41，46-56（2004）
- 4) 織田敏郎，初瀬裕，吉村瑞江，砺波和子：残留農薬等ポジティブリスト精度に対応したGC/MS（SIM）による同時分析法について，石川県保健環境センター研究報告書，45,32-41（2008）
- 5) 水口竜人，砺波和子，小澤祐子，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）
- 6) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知：食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて，食安発第1115001号，平成19年11月15日
- 7) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知：食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について，食安発1224第1号，平成22年12月24日

〔報 文〕

下痢性貝毒の分析法の妥当性評価

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

竹田 正美・萩原 明香・石本 聖
水口 竜人

〔和文要旨〕

下痢性貝毒検査は、平成27年3月6日付け通知により、機器分析法が導入された。そこで、真ガキを試料とし、下痢性貝毒の分析方法の検討をおこなった。精製に用いるカラムについて、Inert-Sep C18 500mgとOasis PRiME HLB 200mgを比較したところ、HLBカラムの方が精製効果が高く、LC-MSによるイオン化促進効果が低減された。HLBカラムを用いた分析法で、真ガキの妥当性評価試験を実施したところ、LC-MS、LC-MS/MSのいずれの測定機器においても、通知で示された妥当性確認の目標値を満たしていた。

キーワード：下痢性貝毒、妥当性評価

1 はじめに

下痢性貝毒の分析については、平成27年3月6日付食安発0306第1号「麻痺性貝毒等により毒化した貝類の取扱いについて」¹⁾により、これまでのマウス試験法に代わり機器分析法が導入され、オカダ酸（以下「OA」という。）、ジノフィシストキシン-1（以下「DTX1」という。）およびジノフィシストキシン-2（以下「DTX2」という。）並びにそれらのエステル化合物に対して規制値が定められた。しかし、平成27年3月6日付食安基発0306第3号、食安監発0306第1号「下痢貝毒（オカダ酸群）の検査について」²⁾に分析操作例（以下「通知法」という。）は示されているが、検査法については各検査機関で妥当性の確認を行うこととされた。

本県では、天然岩ガキの採取と、岩ガキ及び真ガキの養殖が行われており、食用二枚貝の安全性確保の観点から、下痢性貝毒の機器分析への対応が求められた。

しかし、通知法に示された精製方法では、岩ガキで夾雑物が多いため精製カラムの担体量が不足し保持が不十分となり真度が妥当性評価の目標値を下回ったという報告³⁾や、LC-MS/MSの測定においてカキで強いイオン化促進を示し、マトリックス添加標準溶液を用いて検量

線を作成する必要があるとの報告^{3),4)}がある。

そこで、今回真ガキについて抽出液の精製方法の検討を行い、改良した分析法により下痢性貝毒の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

市内に流通する県内産養殖真ガキのむき身を用いた。むき身全体を均質化し試料とした。

2.2 試薬等

標準品にはNational Research Council Canada製の認証標準品のOA、DTX1、DTX2を用いた。

各認証標準品を混合しメタノールで希釈し、1 μ g/mLの混合標準原液及び添加用溶液を調製した。この混合標準溶液を、メタノールで適宜希釈し検量線用標準溶液とした。

試薬には、関東化学(株)製の残留農薬・PCB試験用アセトニトリル、メタノール、n-ヘキサン、Fluka社製のLC/MS用アセトニトリル、和光純薬工業(株)製のメタノール、LC/MS用ギ酸、特級ギ酸アンモニウム、容量分析用5mol/L水酸化ナトリウム及び5mol/L塩酸を使用した。精製水は超純水（Milli-Q水）を使用した。

Validation Study for Analytical Method of Diarrhetic Shellfish Poison. by TAKEDA Masami and HAGIHARA Sayaka and ISHIMOTO Takashi and MIZUGUCHI Tatsuhito (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Diarrhetic shellfish poison, Validation study

精製用カラムは、ジーエルサイエンス社製 Inert-Sep C18 500mg (以下「ODSカラム」という。)及び Waters 社製 Oasis PRiME HLB 200mg (以下「HLBカラム」という。)を用いた。

メンブレンフィルターは、Sartorius 社製の Minisart RC4 0.2 μ m を用いた。

2・3 装置及び測定条件

装置及び測定条件は表 1 のとおりとした。

表 1 LC-MS及びLC-MS/MSの測定条件

	LC-MS	LC-MS/MS
高速液体クロマトグラフ		
機器	Agilent 1100	Agilent 1260
カラム	Poroshell 120 EC-C18 (2.1mm ϕ × 100mm, 粒子径2.7 μ m)	
カラム温度	40℃	
移動相	A液 2mMギ酸アンモニウム + 50mMギ酸含有水溶液 B液 アセトニトリル A-Bグラジエント分析 B : 50% (0-2分) → 90% (20-25分) → 50% (25.01-40分)	
流速	0.2mL/min	
注入量	10 μ L	3 μ L
質量分析装置		
機器	Agilent 1100 Series LC/MSD	Agilent 6460 Triple Quad LC/MSD
イオン化モード	ESI ネガティブ	ESI(AJS) ネガティブ
ドライガス温度	300℃	350℃
ドライガス流量 (N ₂)	10L/min	10L/min
Neblizer 圧力 (N ₂)	40psi	50psi
キャピラリー電圧	-3,500V	-4,500V
フラグメンター電圧	300V	200V
Seath Gas 温度	-	300℃
Seath Gas 流量	-	12L/min
測定イオン	OA, DTX2 DTX1	803 (定量), 804 (確認) 803.5 → 255.1 (定量), 803.5 → 113.1 (確認) 817 (定量), 818 (確認) 817.5 → 255.1 (定量), 817.5 → 113.1 (確認)

2・4 試験溶液の調製

試験溶液の調製は、通知法のカラム精製方法を変更した方法で行った。図 1 及び表 2 に試験溶液の調製方法を示した。

表 2 精製カラム別の精製方法

	通知法 (オクタデルシリル化 シリカゲルミニカラム 200mg)	ODSカラム (500mg)	HLBカラム
コンディショニング	①メタノール 10mL ②水 10mL	①メタノール 10mL ②水 10mL	なし
試料負荷		試料溶液 5mL	
洗浄	①水 3mL ②40%メタノール 3mL	①水 4mL ②40%メタノール 4mL	5%メタノール 5mL
溶出	90%メタノール 3mL	90%メタノール 5mL	アセトニトリル/メタノール (4:1) 5mL

2・5 妥当性評価方法

通知²⁾の「妥当性確認の方法」に従い実施した。

ブランク試料2.00gに、混合標準原液1 μ g/mLを0.1mL添加(試料中換算濃度0.05mg/kg)した。分析者2名が1日2併行試験を3日間実施する枝分かれ実験計画により行った。

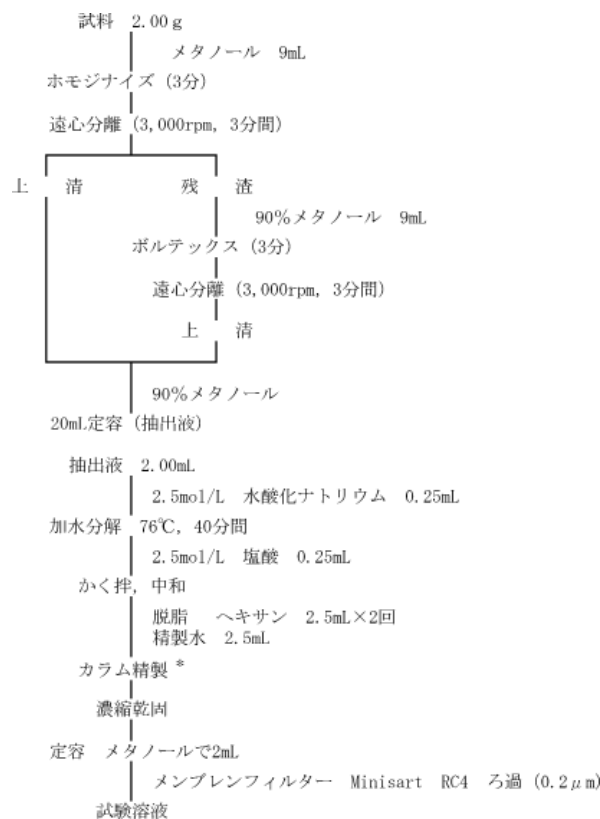


図 1 試験溶液の調整方法

*カラム別の精製方法は表2に記載

3 結果及び考察

3・1 分析条件の検討

LCの測定条件は、移動相には、測定感度と標準溶液のピークの分離が良好であった通知法のギ酸アンモニウム及びギ酸含有水溶液とアセトニトリルを採用した(表1)。また、分離カラムにはピークの分離が良好であった Poroshell 120 EC-C18 (2.1mm ϕ × 100mm, 粒子径2.7 μ m)を採用した(表1)。

1ng/mL標準溶液のクロマトグラムを図2に示した。注入量はLC-MSで10 μ L, LC-MS/MSで3 μ Lとした。その結果, LC-MSにおいても, 1ng/mL (定量限界0.01mg/

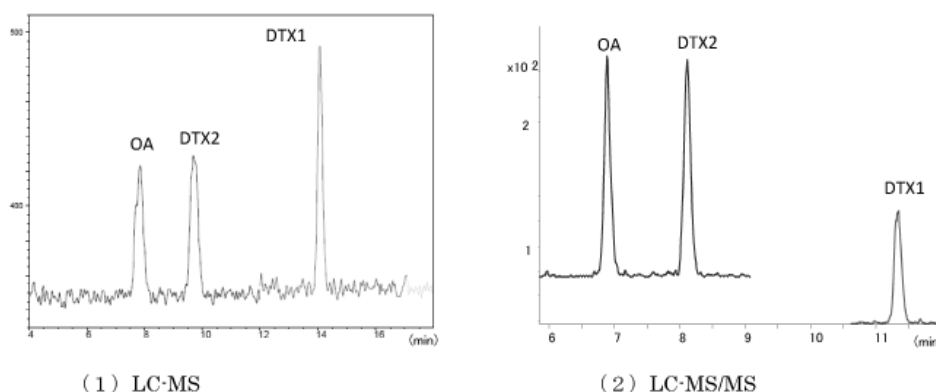


図 2 1ng/mL標準溶液のクロマトグラム

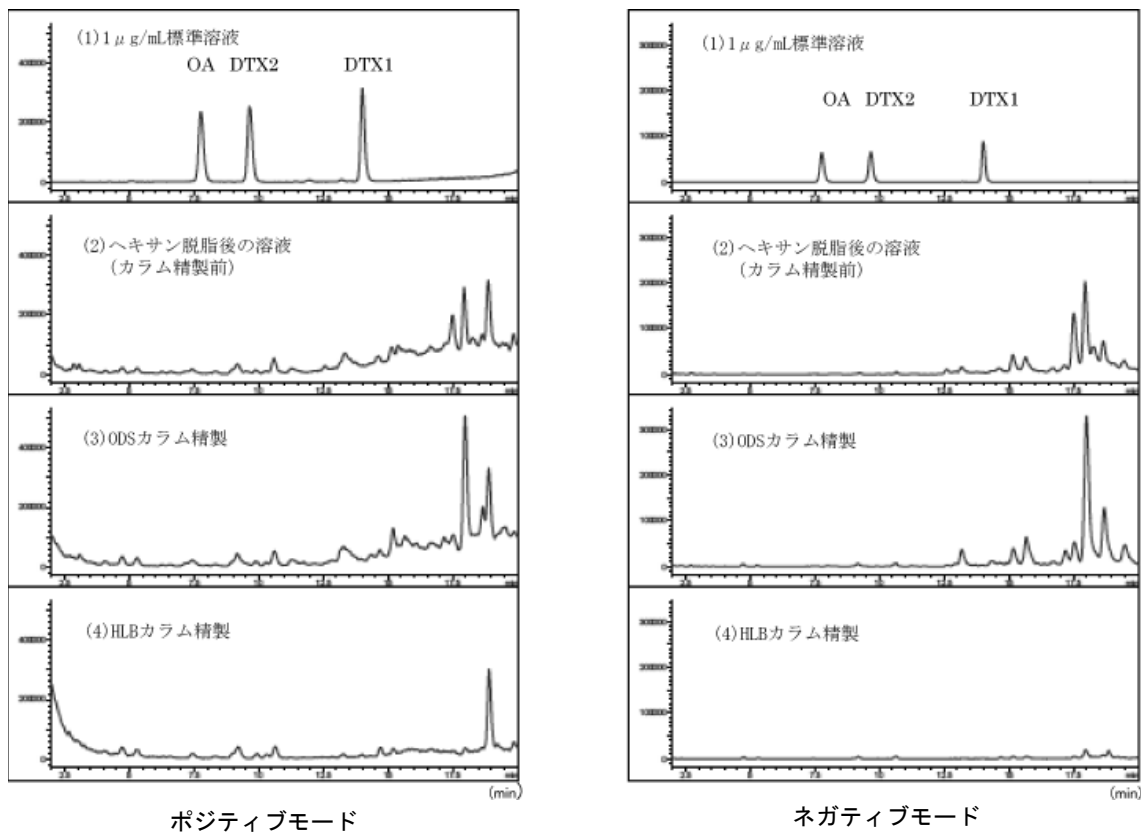


図3 ブランク試料溶液をLC-MS (Scan) で測定したクロマトグラム

kg相当)の標準溶液でS/N ≥ 10であった。

通知法では、LC-MS/MSで測定することになっているが、LC-MSにおいても、定量限界の1ng/mLの測定が可能であったため、精製法の検討はLC-MSで測定を行い、妥当性評価はLC-MSとLC-MS/MSの両方で測定を行うこととした。

3・2 精製方法の検討

通知法に示された200mgのODSカラムでは試料によって保持容量が不足するとの報告³⁾があり、担体量の多い500mgのODSカラムと、マトリックスであるリン脂質等の除去効果があり、LC-MS/MS測定でイオン化促進効果が低減されたとの報告⁵⁾があったHLBカラムについて検討を行った。

各カラムで精製したブランク試料溶液を、LC-MS (SIM) 測定したところ、OA、DTX1、DTX2の定量を妨害するピークは認められなかった。

精製効果を比較するため、LC-MS (Scan) のポジティブ及びネガティブモードで測定した、ブランク試料溶液のクロマトグラムを図3に示した。ODSカラムではHLBカラムに比較し夾雑物が多く、特にDTX1のピーク近辺にピークが認められた。

ブランク試料抽出液2.00mLに、混合標準原液1μg/mLを0.01mL添加(試料中換算濃度0.05mg/kg)し、各カラムで添加回収試験(n = 3)を行った結果を表3

表3 精製カラムによる回収率の比較

	ODSカラム		HLBカラム	
	回収率 (%)	標準偏差 (RSD%)	回収率 (%)	標準偏差 (RSD%)
OA	106.8	1.4	97.0	2.2
DTX1	134.0	17.4	96.5	7.8
DTX2	105.1	12.2	92.0	3.1

(n = 3)

に示した。ODSカラムでは全てで回収率が100%を超え、DTX1は回収率が134.0%と妥当性確認の目標値(70~120%)を超えていたが、HLBカラムでは回収率が92.0~97.0%と全て目標値を達成していた。

ODSカラムで回収率が高かった原因として、カキでイオン化促進効果があるとの報告^{3),4),5)}があり、試料中のマトリックスの影響によるものと推測された。

そこで、マトリックスの影響を確認するため、ブランク試料溶液に標準溶液を5ng/mLになるように添加したマトリックス添加標準溶液を測定し、5ng/mLの標準溶液のピーク面積と比較した(図4)。ODSカラムではOAが101.1%、DTX1が127.4%、DTX2が104.1%で、マトリックスによるイオン化促進効果が認められた。HLBカラムではOAが100.5%、DTX1が104.2%、DTX2が95.2%でイオン化促進が低減されていた。

この結果から、夾雑物の除去効果が高く、マトリックス

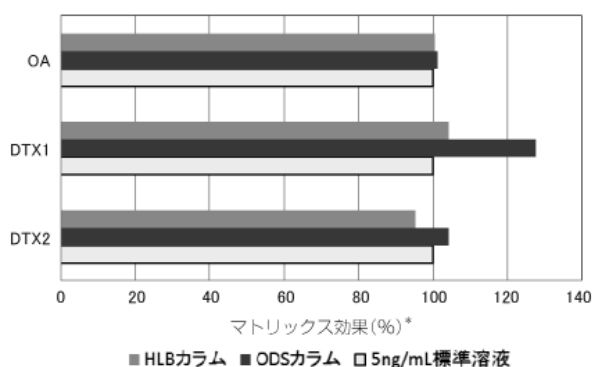


図4 精製カラムによるマトリックスの影響

*マトリックス効果(%)は、5ng/mLの標準溶液のピーク面積を100%とし、マトリックス添加標準溶液(5ng/mL)のピーク面積の比率で示した。

スによるイオン化促進効果の少ないHLBカラムを用いた精製方法を採用することにした。

3.3 妥当性評価結果

HLBカラムを用いた分析法で実施した、真ガキの妥当性評価試験の結果を表4に示した。

表4 妥当性評価結果

		真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
LC-MS	OA	98.8	5.9	6.2
	DTX1	108.3	5.2	5.1
	DTX2	112.3	5.6	4.6
LC-MS/MS	OA	101.1	5.5	5.4
	DTX1	107.2	5.2	5.1
	DTX2	107.0	5.9	4.8
	目標値	70~120	≤15	≤20

LC-MSとLC-MS/MSのいずれの測定においても、DTX1、DTX2の真度は100%を超えイオン化促進効果が認められたが、妥当性確認の目標値(70~120%)は満たしていた。この結果、マトリックス添加標準溶液を用いる必要はなく、標準溶液による検量線での測定が可能であった。

しかし、二枚貝は産地や採取時期により試料中の夾雑

物が異なることから、今後妥当性が確認できた方法で下痢性貝毒の検査を実施し、カキの採取海域によるマトリックスの影響について把握していく必要があると考えている。

4 まとめ

- (1) 下痢性貝毒(OA, DTX1, DTX2)の分析方法について検討を行った。精製に用いるカラムについて比較したところ、HLBカラムはODSカラムに比べマトリックスによるイオン化促進効果が低減され、絶対検量線での測定が可能であった。
- (2) HLBカラムを用いた分析法で、カキの妥当性評価試験を実施したところ、LC-MSとLC-MS/MSの測定において、通知で示された妥当性確認の目標値を満たしていた。

文 献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発0306第1号：麻痺性貝毒等により毒化した貝類の取扱いについて、平成27年3月6日
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長、監視安全課長通知食安基発0306第3号、食安監発0306第1号：下痢性貝毒(オカダ酸群)の検査について、平成27年3月6日
- 3) 原田利栄, 萩野真由美, 林千恵子, 中村和宏, 本郷猛, 印南佳織, 渡邊さやか, 鶴岡則子:下痢性貝毒(オカダ酸群)の分析法の検討と妥当性評価, 第53回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 120-121 (2016)
- 4) 藤井良昭, 橋本諭, 加賀岳朗, 上野健一, 高橋哲夫, 田沢梯二郎, 林玲子, 西村一彦:LC-MS/MSによる二枚貝中の下痢性貝毒オカダ酸群分析法の検討, 北海道立衛生研究所報, 65, 45-48 (2015)
- 5) 小池敬信, 北弘美, 笹川さゆ理:LC/MS/MSによる下痢性貝毒分析の検討, 新潟市衛生環境研究所年報, 40, 30-32 (2016)

〔報 文〕

非破壊検査による周辺への線量影響

石川県保健環境センター 環境科学部 小浦 利弘・宮川 茂樹・東海林 寛史
河野 隆史・中谷 光

〔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、空間線量率の測定は、平成28年11月現在、志賀原子力発電所から概ね30kmの圏内に設置した24カ所の環境放射線観測局において、NaIシンチレーション検出器及び電離箱検出器を用いて、1分値による連続監視を実施している。空間線量率の測定では、原子力施設以外の要因による空間線量率の上昇を検出することがあり、全国的に様々な事例が報告されている。

今回、七尾市に設置された大津観測局において、空間線量率の異常な上昇が確認されたことから、空間線量率の変動、スペクトルの解析及び周辺調査を行ったところ、原因は非破壊検査用のX線照射によるものと確認された。また、観測された空間線量率から、管理区域の境界となるX線照射装置から5m位置での照射線量率の推定を行ったところ、最大で320 μ Gy/hとなった。被ばく線量を評価すると5m位置で17 μ Sv、直近民家の屋内で3.5 μ Svとなり、一般公衆の被ばく限度と比較して十分に小さな値であり、人体への影響は無いと評価された。

キーワード：非破壊検査，放射能，X線

1 はじめに

本県では、「志賀原子力発電所周辺の安全確保及び環境保全に関する協定書」に基づき、平成2年7月から志賀原子力発電所周辺において、環境放射線監視を実施しており、平成28年11月現在、志賀原子力発電所から概ね30kmの圏内に24カ所の環境放射線観測局を設置し、NaI (TI) シンチレーション検出器及び電離箱検出器を用いて、1分値による連続監視を実施している。

空間線量率の測定では、原子力施設以外の要因による空間線量率の上昇を検出することがあり、全国的に様々な事例が報告されている。具体的な事例として、放射線を用いる検診車による影響^{1,2)}、体内投与された医療用放射性物質による影響^{1,3)-5)}、非破壊検査による影響⁶⁾が報告されている。このような事例による影響は短時間で

あり、原因を特定しにくいのが特徴である。

今回、平成28年11月9日に大津観測局（七尾市）において、X線を用いた水道管溶接断面の非破壊検査による空間線量率への影響が確認されたことから、その事象について報告すると共に、当該非破壊検査による人体への影響について評価を行ったので併せて報告する。

2 測定方法

環境放射線観測局では、3"φ×3"NaI (TI) シンチレーション検出器（アロカ(株)製）及び14L球形電離箱検出器（アロカ(株)製）を設置し、空間線量率（1分値）並びに空間ガンマ線スペクトル（10分値）を連続測定している。

The Influence of the Radiation Emitted from a Non-Destructive Inspection on the Surrounding Environment. by KOURA Toshihiro, MIYAKAWA Shigeki, SHOJI Hirofumi, KAWANO Takafumi, and NAKATANI Mitsuru (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Non-Destructive Testing, Radiation, X-Ray

3 結果

3・1 空間線量率

図 1 に平成 28 年 11 月 9 日前後の空間線量率、通過率及び降水量の変動を示す。ここで通過率は計数から線量に換算するための“DBM 回路”への入力前後の計数率比であり、大津局における通常値は約 11% である。11 月 9 日は降水が無く、空間線量率の上昇が降水による影響で無いことが確認できた。

図 2 に 11 月 9 日の空間線量率が異常上昇した時間帯の空間線量率及び通過率の変動（線量率のカウント/計数率のカウント×100）を拡大して示す。

NaI 検出器では、13:49 から 13:54 にかけて最大 0.331 $\mu\text{Gy/h}$ となる大きな線量上昇があり、その後 13:56、13:58、14:00 及び 14:03～14:04 に、計 4 回の空間線量率の上昇が確認され、その測定結果は 0.045～0.094 $\mu\text{Gy/h}$ であった。また、線量上昇の際には、通過率の急激な低下が確認され、降雨等の自然の要因ではないことが確認された。電離箱検出器では、13:50～14:08 にか

けて最大 0.502 $\mu\text{Gy/h}$ となる空間線量率の上昇が確認された。最大の線量を示したのは、NaI 検出器が 13:53、電離箱検出器が 13:54 であり、電離箱検出器の反応が若干遅れる結果となったほか、電離箱検出器のトレンドは 1 つの山となっており、時間分解能が低かった。

3・2 現地の状況

今回観測された事象の起きた時刻前後の WEB カメラ画像を確認したところ、人が接近するなどの事象は認められなかったことから、空間線量率の上昇が確認された約 30 分後に観測局付近に勤務する職員による現地調査を行った。その結果、X 線を用いた水道管溶接断面の非破壊検査が行われたことが判明した。当該非破壊検査が行われた場所と観測局の位置関係を図 3 に示す。

非破壊検査が行われた場所は観測局から 82m と大きく離れており、建物等による遮蔽の影響を大きく受ける X 線が観測局まで到達するか疑問となる点もあったが、聴き取り調査により、「200kV-3mA の X 線照射装置のウォーミングアップを横向きで行い、その後、水道管の溶接面の非破壊検査を 4 回（6 秒照射/回）実施した。」

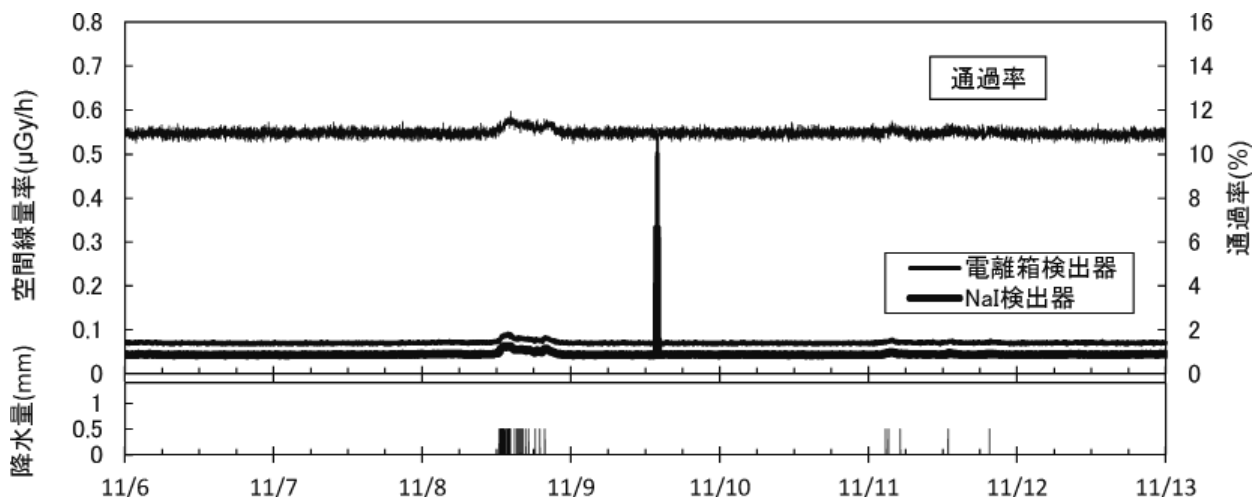


図 1：空間線量率、通過率及び降水量の変動

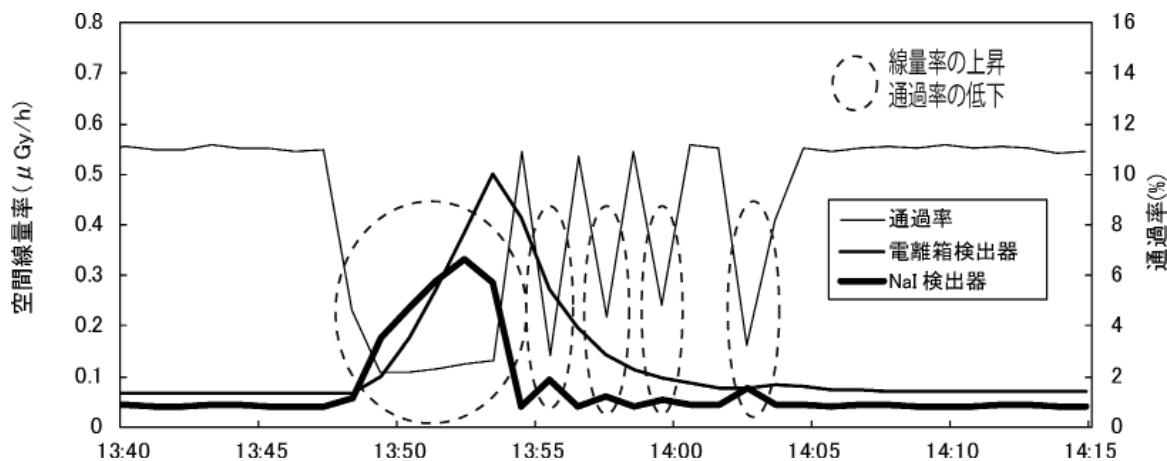


図 2：空間線量率及び通過率の変動

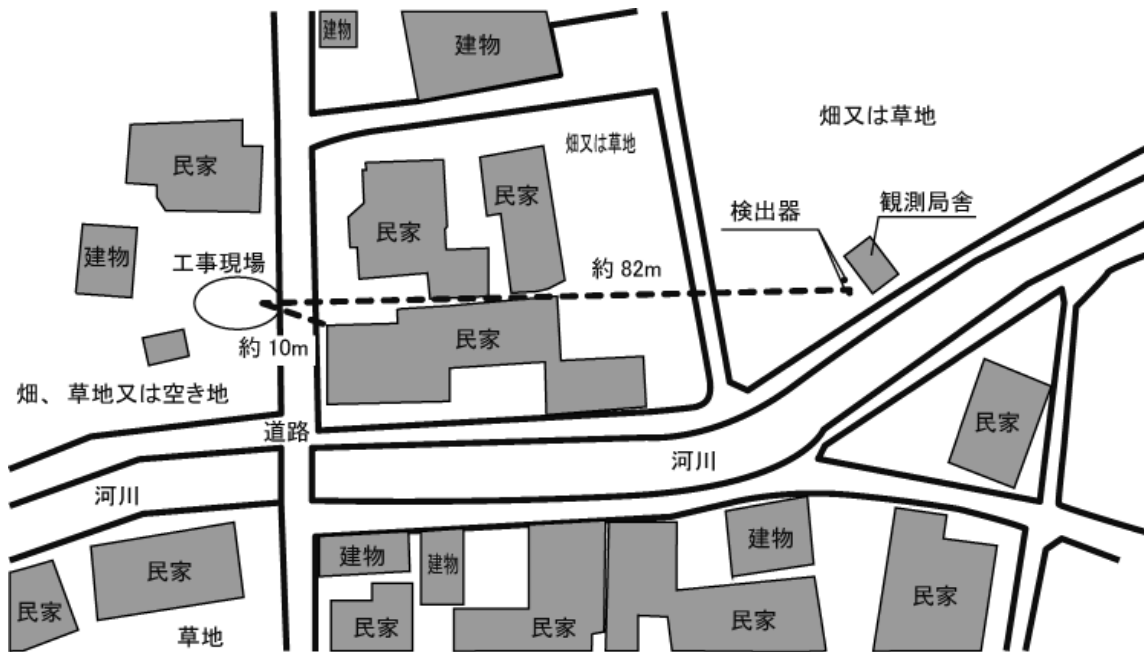


図3：周辺の概略図

との情報と、図2に示す空間線量率の変動状況が一致したことから、当該非破壊検査が原因となって空間線量率が上昇したと推定した。

3・3 NaIスペクトル

図4にNaI検出器の10分値スペクトルの推移を示す。13:50～14:00にかけて低エネルギー側での大幅なカウントの上昇が見られた後、平常値に戻っていく状況が確認された。また、人工放射性核種によるピークは確認されなかった。

平常状態のスペクトルと考えられる13:40のスペクトル、空間線量率で最大値を示した14:00のスペクトル及びその差分を図5に示す。両スペクトルの差分は、40keV付近で最大となる18万カウントとなり、高エネルギー側に行くに従って、その差は小さくなっていき、スペクトルの重なりから判断できる明確な差があるのは、340keV程度までであった。X線照射装置の出力から、X線の影響は200keVまでと考えられたが、パイルアップにより、照射したX線よりも高エネルギー側でカウン



図4：スペクトルの推移

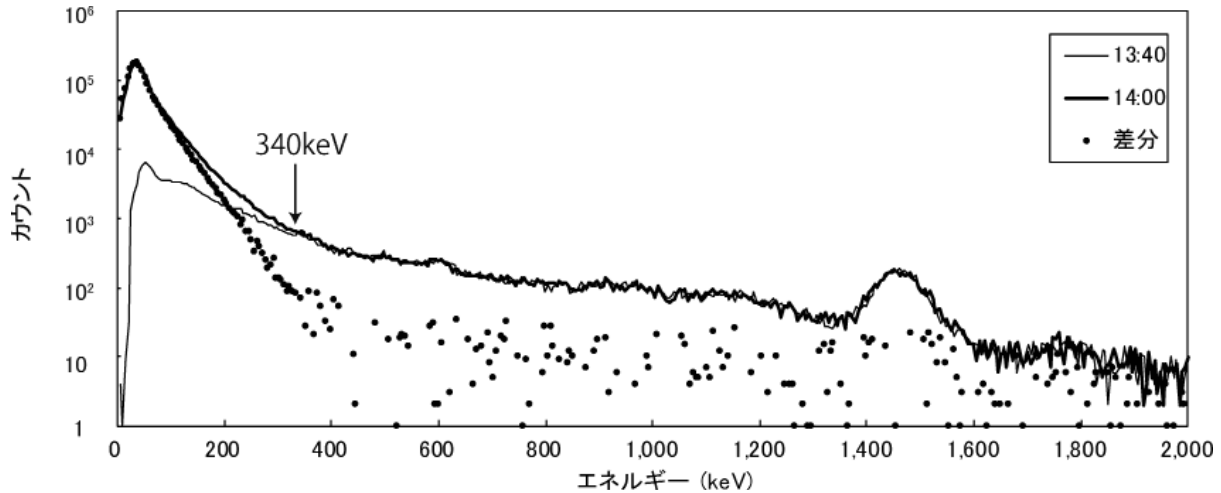


図 5：スペクトルの差分

トが上昇するとの報告¹⁾があることから、同様の現象であると考えられた。よって、これらの結果から、平成 28 年 11 月 9 日に発生した大津局での空間線量率の異常な上昇は、X 線を用いた水道管溶接断面の非破壊検査による影響と判断した。

4 考 察

4・1 照射線量率の推定

X 線照射装置に係る規則（電離放射線障害防止規則）で定められた管理区域が 5m であり、5m 位置まで人が近づく可能性があることから、5m 位置での照射線量率について推定した。

推定には次の式を用いた。

(1) 距離減衰

$$I_R = I_r \times r^2 \div R^2$$

I_R ：距離 R の位置での線量率

I_r ：距離 r の位置での線量率

(2) 遮蔽による減衰

$$I = I_0 B e^{-\mu x}$$

$$\mu = \eta \rho$$

I：物質を通過した後の線量率

I_0 ：物質に入射する前の線量率

μ ：物質の線減衰係数

x：物質の厚さ

B：ビルドアップ係数 ($\mu x \leq 1$ のときは $B = 1$,

$$\mu x > 1$$
 のときは $B = \mu x$)

η ：全減衰係数

ρ ：密度

なお、図 3 に示すとおり、工事現場と観測局との間には、建物の隙間があり、建物による遮蔽を受けることなく観測局に到達したと考えられることから、空気以外での遮蔽については考慮しなかった。

非破壊検査の影響を受けていない、13:00～13:29 及

び 14:20～14:59 の空間線量率の平均値 (NaI 検出器：0.0424 μ Gy/h, 電離箱検出器：0.06934 μ Gy/h) を大津局におけるバックグラウンド値とし、非破壊検査による空間線量率の上昇分を表 1 のとおり算出した。NaI 検出器での最大上昇幅はウォーミングアップ時の 0.2889 μ Gy/h, 電離箱検出器では 0.4323 μ Gy/h となった。

溶接面への照射時における空間線量率の瞬間的な上昇幅について、NaI 検出器での測定結果を用いて、照射時間が 6 秒であることを考慮して算出すると、4 回の照射のうち、1 回目が 0.516 μ Gy/h, 2 回目が 0.171 μ Gy/h, 3 回目が 0.123 μ Gy/h, 4 回目が 0.366 μ Gy/h となった。値が変動しているのは、様々な角度から溶接面に対する非破壊検査を行ったためと考えられた。

次に、X 線の距離による減衰を考慮して X 線照射装置から 5m 位置でのウォーミングアップ時の照射線量率を

表 1：空間線量率の変動及び線量率の上昇

時刻	実測値		線量率の上昇分		
	NaI 検出器 (μ Gy/h)	電離箱検出器 (μ Gy/h)	NaI 検出器 (μ Gy/h)	電離箱検出器 (μ Gy/h)	
13:49	0.0561	0.0692	0.0137	-	
13:50	0.1783	0.1015	0.1359	0.0322	
ウォーミング アップ	13:51	0.2372	0.1781	0.1948	0.1088
	13:52	0.2887	0.2737	0.2463	0.2044
	13:53	0.3313	0.3864	0.2889	0.3171
	13:54	0.2854	0.5016	0.2430	0.4323
3:55	0.0416	0.4151	-	0.3458	
照射 1 回目	3:56	0.0940	0.2720	0.0516	0.2027
	13:57	0.0416	0.1958	-	0.1265
照射 2 回目	13:58	0.0595	0.1425	0.0171	0.0732
	13:59	0.0418	0.1142	-	0.0449
照射 3 回目	14:00	0.0547	0.0958	0.0123	0.0265
	14:01	0.0428	0.0864	-	0.0171
照射 4 回目	14:02	0.0429	0.0780	-	0.0087
	14:03	0.0764	0.0769	0.0340	0.0076
照射 4 回目	14:04	0.0450	0.0852	0.0026	0.0159
	14:05	0.0110	0.0800	-	0.0107
	14:06	0.0109	0.0754	-	0.0061
	14:07	0.0110	0.0733	-	0.0040
	14:08	0.0111	0.0716	-	0.0023

算出すると、NaI検出器の測定結果から77.7 μ Gy/h、電離箱検出器の測定結果から116 μ Gy/hとなった。

さらに、X線照射装置の出力から、照射されるX線のエネルギーは200keVとなることから、200keVのガンマ線の空気による線減衰係数 ($1.476 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$)⁷⁾を用いて、空気による遮蔽及び距離減衰についてビルドアップ係数を1.14 ($1.476 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1} \times 7,700 \text{cm}$)として考慮し、X線照射装置から5m位置でのウォーミングアップ時の照射線量率を算出すると、NaI検出器による測定結果では最大210 μ Gy/h、電離箱検出器では最大320 μ Gy/hとなった。この値を1 μ Gy = 0.8 μ Svとして被ばく線量に換算すると、NaI検出器では170 μ Sv/h、電離箱検出器では260 μ Sv/hとなり、指針⁸⁾に定められた「住民等を数時間内に避難や屋内退避等させるための基準」である500 μ Sv/hは下回っているものの、「住民等を1週間程度内に一時移転させるための基準」である20 μ Sv/hをごく短時間超過していた。

4・2 被ばく線量の評価

空間線量率のバックグラウンド値からの上昇分を用いてX線照射装置から5m位置での被ばく線量を評価した。

空間線量率のバックグラウンド値からの上昇分を用いて大津局での非破壊検査による積算線量を算出すると、NaI検出器では0.0207 μ Gy、電離箱検出器では0.0331 μ Gyであった。

空間線量測定のための基準となる検出器は電離箱検出器であることから、被ばく線量の評価は、電離箱検出器の測定結果を使用して行った。

非破壊検査時の電離箱検出器の積算線量を用いて、距離減衰及び空気による遮蔽を考慮し、X線照射装置から5m位置での積算線量を算出すると、24 μ Gyとなった。1 μ Gy = 0.8 μ Svとして被ばく線量を評価すると19 μ Svとなり、一般公衆の被ばく限度である1000 μ Sv/年を大きく下回っており、人体への影響は無いと評価された。

4・3 屋内での被ばく線量の評価

直近民家の屋内 (X線照射装置から10m位置と仮定)での被ばく線量を、管理区域境界 (照射装置から5m位置)でのX線照射線量を用いて評価した。

距離による減衰及び空気による遮蔽に加えて、建物による遮蔽を考慮し、線量を算出した。建物による遮蔽は民家が木造建築であることから、木による遮蔽が主であると考え、木の減衰係数は、木の比重を0.4g/cm³、主成分を水と仮定し、水の全減衰係数 ($0.1362 \text{cm}^2/\text{g}$)⁷⁾に木の比重を乗じて算出した。壁厚5cmとしてX線照射装置から10mの位置にある直近民家の屋内での照射線量率をビルドアップ係数は1として算出した。

その結果、56 μ Gy/hとなり、1 μ Gy = 0.8 μ Svとして評価すると45 μ Sv/hとなり、ごく短時間ではあるが、指

針⁷⁾に定められた「住民等を1週間程度内に一時移転させるための基準」である20 μ Sv/hを超過していた。

被ばく線量について積算線量を用いて同様に算出すると、3.5 μ Svとなり、一般公衆の被ばく限度と比較して十分に小さな値であり、人体への影響は無いと評価された。

5 まとめ

空間線量率の変動、スペクトルの解析及び周辺調査の結果から、平成28年11月9日に大津観測局で検出された空間線量率の異常上昇の原因は非破壊検査用のX線照射装置によるものと判断した。このことは、非破壊検査による影響が観測局から数百m離れた場所で行われても空間線量率に影響を与える可能性を示しており、今後の原子力発電所周辺の環境放射線監視にあたり、留意すべき事項であると確認された。

また、観測された空間線量率から、管理区域の境界となるX線照射装置から5m位置での照射線量率の推定を行ったところ、最大で320 μ Gy/hとなった。被ばく線量を評価すると5m位置で19 μ Sv、直近民家の屋内で3.5 μ Svとなり、一般公衆の被ばく限度と比較して十分に小さな値であり、人体への影響は無いと評価された。

文 献

- 1) 中俣宏二郎, 上原満, 稲本信隆: 環境放射線調査における結核検診車の影響, 鹿児島県環境保健センター所報, 4, 45-49 (2003)
- 2) 江原孝, 半田信吾: モニタリングステーションにおける空間線量率の異常上昇例, 茨城県公害技術センター研究報告, 8, 33-41 (1997)
- 3) 吉本高志, 中谷光, 小森正樹: RI投与者の環境放射線観測局接近に伴う空間放射線への影響, 石川県保健環境センター所報, 43, 38-42 (2006)
- 4) 大西勝基, 長嶋純一, 島田秀志: 連続測定における特異的なガンマ線スペクトル測定結果, 福井県原子力環境監視センター所報, 3, 36-38 (1998)
- 5) 藤波直人, 渡辺哲也, 荒木智徳, 水本美佳, 筒井剛毅: 環境放射線モニタによる放射性医薬品^{99m}Tc被投与患者からのガンマ線の検出例, 保健物理, 38, 248-253 (2003)
- 6) 中俣慶彦, 今村和彦, 尾辻裕一, 須納瀬正, 白坂邦三郎: NaI (Tl) シンチレーション検出器におけるコンクリート構造物の非破壊検査による影響, 鹿児島県環境放射線監視センター所報, 9, 48-51 (2017)
- 7) 公益社団法人日本アイソトープ協会: アイソトープ手帳第11版, 153 (2011)
- 8) 原子力規制委員会: 「原子力災害対策指針」, 平成24年10月31日

〔短 報〕

2015年から2016年に石川県で流行した流行性耳下腺炎について - 患者発生状況および検出ウイルスの分子疫学的解析結果 -

石川県保健環境センター 健康食品安全科学部

児玉 洋江・中澤 柁哉・成相 絵里
倉本 早苗

〔和文要旨〕

2015年から2016年の感染症発生動向調査事業における流行性耳下腺炎患者の報告状況は、2010年を中心とした流行時とほぼ同様であったが、6歳未満の患者の割合は年々減少する傾向にあった。病原体定点で採取された検体を検査した結果、ワクチン接種歴が無い患者検体は、接種歴が有る患者検体に比べ、遺伝子検出率および遺伝子が検出された検体からの分離率は有意に高かった。また、遺伝子が検出された患者のワクチン接種歴の有無と年齢分布には有意差がみられた。分子疫学的解析の結果、2015年から2016年に検出されたムンプスウイルスの大部分はGwに属した。

キーワード：流行性耳下腺炎，ムンプスウイルス，ムンプスワクチン

本稿は病原微生物検出情報(平成28年10月)および平成28年度日臨技中部圏支部医学検査学会(平成28年12月11日 金沢市)において発表した。

1 はじめに

流行性耳下腺炎(以下、ムンプス)は、パラミクソウイルス科ルブラウイルス属のムンプスウイルス(以下、MuV)による小児の代表的な感染症である。感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律(以下、感染症法)で5類感染症(小児科定点把握)に指定されており、患者発生状況の把握のほか、病原体検査としてムンプスと診断された患者の検体からMuVの遺伝子検出、分離・同定の検査を実施している。

本県において、2015年から2016年に、2010年以来約5年ぶりにムンプスの流行が認められた。2010年を中心とした流行時には病原体検査の実施はわずかであったが、今般の流行では医療機関の協力により多くの検査が可能であったことから、今回、2015年から2016年のムンプス患者発生状況ならびに病原体検査により検出および分離されたMuVについて解析した結果を報告する。

2 材料と方法

2・1 患者発生状況

感染症発生動向調査事業に基づき、県内29ヶ所の小児科定点医療機関からの週単位の患者報告により、患者の発生状況および年齢を把握した。なお、解析期間は2009年1月から2016年12月とした。

2・2 ウイルス検査

(1) 対象

2009年1月から2016年12月に、感染症発生動向調査事業に基づき、県内3カ所の小児科病原体定点医療機関(以下、病原体定点)を受診したムンプスと診断された患者から採取された咽頭ぬぐい液または唾液腺開口部ぬぐい液(以下、検体)を対象とした。

(2) MuV検査方法

ア 遺伝子検出および分子疫学的解析

ムンプスウイルス病原体検査マニュアル¹⁾(以下、マニュアル)に準じて、MuVの特異遺伝子であるSH遺伝子領域の検出を実施した。すなわち、検体からQIAamp

Prevalence of Mumps in Ishikawa Prefecture in 2015–2016. by KODAMA Hiroe, NAKAZAWA Masaya, NARIAI Eri, KURAMOTO Sanae (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Mumps, Mumps virus, Mumps vaccine

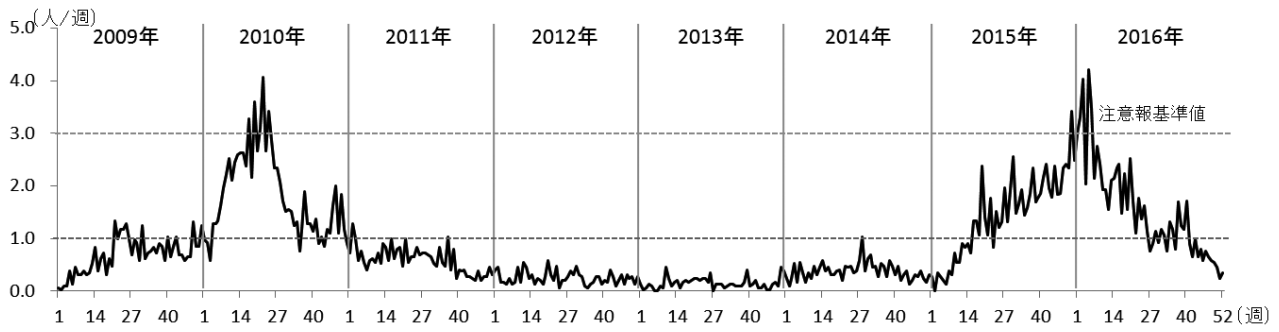


図1 ムンプス患者報告数の推移 (2009年第1週～2016年第52週)

Viral RNA Mini Kit (QIAGEN社) を用いてRNAの抽出を行った後、SH遺伝子領域を標的としたRT-PCR法によるウイルス遺伝子の検出を行った。得られたPCR増幅産物についてQIAquick PCR Purification kit (QIAGEN社) で精製した後、BigDye Terminator v1.1 Cycle Sequence Kit (Life Technologies社 以下、LT社製) を用いてサイクルシーケンス反応を行った。なお、RT-PCR法、サイクルシーケンス反応はともにGeneAmp PCR System 9700またはVeriti (LT社製) を用いた。その後、反応産物をBigDye XTerminator (LT社製) で精製し、Applied Biosystems 3500 ジェネティクアナライザ (LT社製) により塩基配列を決定し、Molecular Evolutionary Genetics Analysis (MEGA) 6を用いて、マニュアルに基づきWHOが提示する参照ウイルス株の塩基配列とともに近隣結合法により系統樹解析を実施した。

イ 分離培養及び同定

マニュアルに準じて、検体からのMuVの分離培養検査を実施した。なお、細胞は国立感染症研究所から分与を受けたVero/E6を用い、細胞変性がみられた培養上清については、アと同様にRT-PCR法を用いた遺伝子検出により同定を行った。

(3) 統計学的解析

検体とともに提出された感染症発生动向調査事業に基づく検査票にて患者のワクチン接種歴および年齢を抽出し、ウイルス検査結果と併せて統計学的解析を行った。

なお、ワクチン接種歴とMuV遺伝子検出および分離結果については、カイ二乗検定による解析を行い、遺伝子検出の有無とワクチン接種歴別患者年齢分布については、平均値の差の検定による解析を行った。いずれも有意水準は5%とした。

3 成 績

3・1 患者発生状況

(1) 患者報告数

当県の2015年から2016年におけるムンプスの流行は、2015年初めから患者報告数が増加し、第15週(4

月6日～12日)に定点あたり患者報告数が1.0を超えた。その後も徐々に増加し、同年第50週(12月7日～13日)に注意報基準値である3.0に達し、2016年第4週(1月25日～31日)にピークとなり(定点あたり患者報告数4.21)、その後減少し、第40週(10月3日～9日)以降は定点あたり患者報告数が1.0を下回った(図1)。

一方、2010年を中心としたムンプスの流行は、患者報告数の増加は2009年1月中旬からみられ、2010年第22週(5月31日～6月6日)にピークとなり(定点あたり患者報告数4.07)、2011年第2週(1月10日～16日)には定点あたり患者報告数が1.0以下となった。

なお、いずれの流行においても、注意報基準値を超えたのは5週間であった。また、これら2つの流行の間の2011年から2014年は、定点あたり患者報告数はほぼ1.0以下で推移し、流行は認められなかった。

(2) 患者年齢分布の推移

2009年第1週(2008年12月29日～2009年1月4日)から2016年第52週に報告のあった患者の年齢分布の年別推移を図2に示す。6歳未満の患者の割合は2009年の73.0%から2016年の53.6%と減少傾向にあったが、6歳から9歳は23.0%から36.8%、10歳以上は、4.0%から9.6%と増加傾向がみられた。

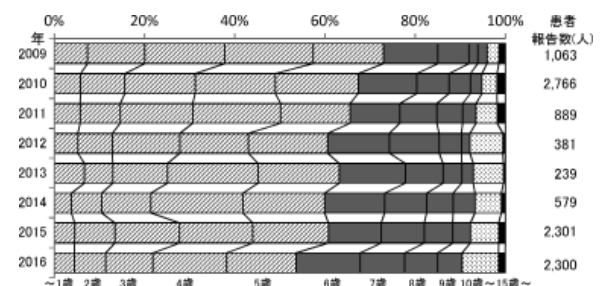


図2 ムンプス患者年齢分布の年別推移 (2009～2016年)

3・2 ウイルス検査結果

(1) 遺伝子検出および分離状況

2009年から2016年に検査を実施した検体数およびウイルス検査結果を表1に示す。2015年から2016年に採取された136検体のうち、99検体(72.8%)からMuV遺伝子が検出され、31検体(22.8%)からMuVが分離

された。同様にムンプスの流行が認められた2010年を中心とした流行時には2010年に2検体が採取されたのみであり、このうち1検体(50.0%)からMuV遺伝子が検出および分離された。また、流行が認められなかった2011年から2014年には21検体が採取されており、5検体(23.8%)からMuV遺伝子が検出されたが、MuVは分離されなかった。

また、いずれにおいてもMuVが分離された検体はすべてMuV遺伝子が検出された。

表 1 検査検体数およびMuV検査結果(2009~2016年)

	2009年 ~2010年	2011年 ~2014年	2015年 ~2016年	合計
検査検体数	2	21	136	159
遺伝子検出数 (%)	1 (50.0)	5 (23.8)	99 (72.8)	105 (66.0)
分離陽性数 (%)	1 (50.0)	-	31 (22.8)	32 (20.1)

(2) 分子疫学的解析

2010年から2016年に検出されたMuV 105例について系統樹解析を行った結果、遺伝子型はすべてGであり、2015年に検出された1例(303/2015.03)のGeを除き、104例すべてGwであった(図3)。

Gw 104例のうち、2015年から2016年に検出されたGw 98例は、1例(306/2015.09)を除きすべて同一クレ

ドに属し、このうち86例についてはすべて同一塩基配列(2015/16mainでまとめて表記)であり、残りの11例も大部分は2015/16mainと数塩基違いであった。

一方、2010年、2012年、2014年に検出された3例(135/2010.08, 84/2012.07, 2/2014.04)は306/2015.09と同一クレードに属し、2013年と2014年に検出された3例(165/2013.12, 170/2013.12, 140/2014.09)は2015/16mainと同じ塩基配列であった。

3・3 統計学的解析結果

(1) ワクチン接種歴と遺伝子検出および分離結果

2015年から2016年に提出された136検体のうち、ワクチン接種歴が不明である2検体を除いた134検体について、ワクチン接種歴の有無とMuV遺伝子検出および分離結果について解析を行った。

ワクチン接種歴が有る患者から採取されたのは134検体中51検体(38.1%)であり、このうちMuV遺伝子が検出されたのは29検体(56.9%)であった。一方、ワクチン接種歴が無い患者から採取されたのは83検体(61.9%)であり、このうちMuV遺伝子が検出されたのは69検体(83.1%)であった(表2)。ワクチン接種歴の有無と遺伝子検出結果について解析を行った結果、ワクチン接種歴が無い患者検体からのMuV遺伝子検出率は有意に高かった($P<0.01$)。

表 2 ワクチン接種歴別MuV遺伝子検出結果(2015~2016年)

	ワクチン 接種歴	有	MuV 遺伝子		P値
			検出 (%)	不検出 (%)	
合計	有	51	29 (56.9)	22 (43.1)	P<0.01
	無	83	69 (83.1)	14 (16.9)	

一方、MuV遺伝子が検出された98検体におけるワクチン接種歴の有無と、MuV分離結果について解析を行ったところ、ワクチン接種歴が有る患者から採取された29検体のうち、MuVが分離されたのは4検体(13.8%)であった。一方、ワクチン接種歴が無い患者から採取された69検体のうちMuVが分離されたのは27検体(39.1%)であり、ワクチン接種歴が無い患者検体からのMuVの分離が有意に高かった($P<0.05$)(表3)。

表 3 MuV遺伝子が検出された患者のワクチン接種歴別分離結果(2015~2016年)

	ワクチン 接種歴	有	MuV 分離		P値
			陽性 (%)	陰性 (%)	
合計	有	29	4 (13.8)	25 (86.2)	P<0.05
	無	69	27 (39.1)	42 (60.9)	

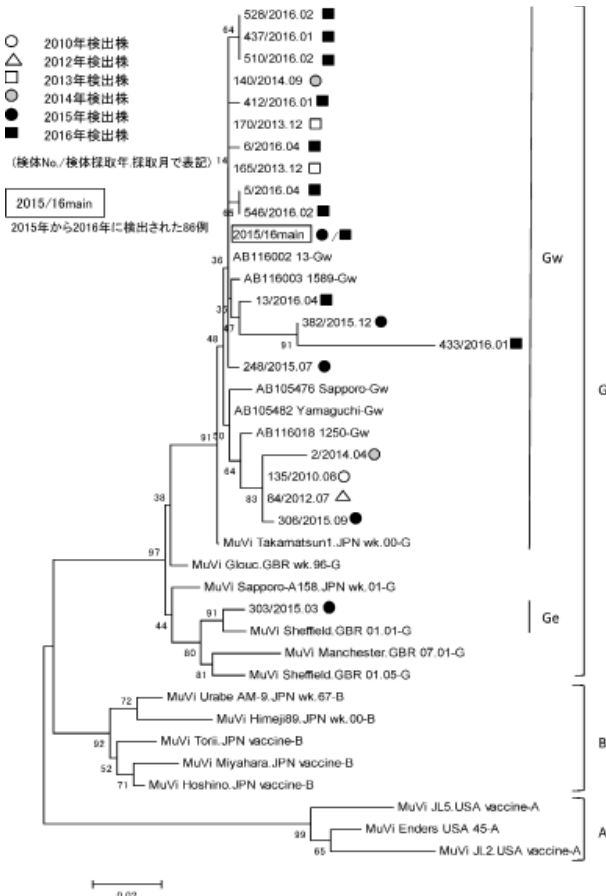


図 3 MuVのSH遺伝子領域(316塩基)に基づく系統樹解析

(2) 遺伝子検出の有無とワクチン接種歴別患者年齢分布
MuV 遺伝子が検出されなかった患者については、ワクチン接種歴の有無と患者年齢分布はほぼ同様であり、有意差は認められなかった。

一方、MuV 遺伝子が検出された患者については、ワクチン接種歴が有る患者は7歳、8歳（平均年齢7.0歳）、ワクチン接種歴が無い患者は3から5歳（平均年齢5.5歳）が多く、特に6歳未満の患者数の割合が両者で大きく異なり、ワクチン接種歴の有無とMuV 遺伝子が検出された患者の年齢分布には明らかな有意差がみられた ($P < 0.05$) (図4)。

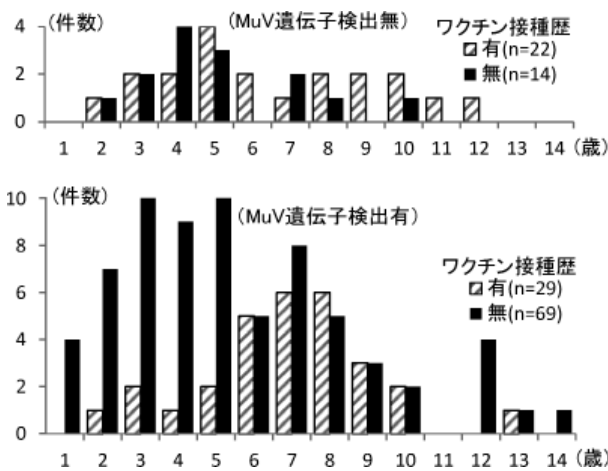


図4 MuV 遺伝子検出の有無と患者のワクチン接種歴別年齢分布 (2015～2016年)

4 考 察

ムンプスワクチンは任意接種であり、病原微生物検出情報 (IASR) によると2～3歳の接種率は40%程度、抗体保有率は70%程度²⁾と報告されている。一般的に、流行を抑制するために必要な集団免疫率は8割程度といわれており、抗体保有率がこれに達していないため4～5年ごとの全国流行を繰り返している²⁾。当県においても、今般、2010年以来約5年ぶりとなるムンプスの流行が認められた。感染症発生動向調査事業に基づくムンプス患者報告において、全国では流行毎のピーク時の定点あたり患者報告数が徐々に減ってきているが²⁾、当県では、2つの流行の比較ではあるが、今般と2010年を中心とした流行において、ピーク時の定点あたり患者報告数および注意報基準値を超えた週数はほぼ同様であった。

ムンプスワクチンの標準的接種年齢は1歳と5、6歳であり、本ワクチンには高い発症阻止効果が確認されている²⁾。このため、MuV 遺伝子が検出された患者のうち、特に6歳未満はワクチン接種歴の無い患者が多かったと考えられる。また、ワクチンの生産実績が増加している

ことから、接種者が徐々に増加傾向であることが示唆されており³⁾、当県でも同様にワクチン接種者が増加傾向にあると推測される。これらが起因し、今回の解析において当県における6歳未満の患者報告数の割合に減少傾向がみられたと考えられる。

ムンプスとMuV以外の原因による耳下腺炎（以下、非ムンプス）との鑑別は容易ではなく⁴⁾、ムンプス患者が減少すれば相対的に非ムンプスが増加すると考えられている²⁾。今回の解析において、ムンプスの流行がみられた2015年から2016年の検体からのMuV検出率は約7割であったのに対し、検体数が少ないが流行が認められなかった2011年から2014年の検体からのMuV検出率は約2割と低い傾向がみられた。この点については、今後症例を重ね検証する必要がある。

ワクチンの接種歴が有る患者検体は、接種歴の無い患者検体に比較し、遺伝子検出率が低く、また、遺伝子が検出された検体からの分離率も有意に低かった。この理由の一つとして、ワクチン接種により体内でのウイルス増殖が抑制され、検体中のウイルス量が検出感度に至らなかった可能性が考えられた。ムンプスには様々な合併症が比較的高頻度に生じることが知られており、また小児期以降に罹患した場合は重症となることが多い²⁾ことから、抗体保有率をあげるためにも、一刻も早いワクチンの定期接種化が待たれる。

国内で検出されたMuVは、2000年から遺伝子型Gの独占的流行が続いており、2012年以降Gwが大半を占め、Geが低い傾向にある²⁾。当県においても2010年以降は少なくとも2系統のGwが主に流行しており、このうち2013年以降に主流となった1系統のMuVにより、今般大きな流行が発生したと考えられる。

2015/16mainと同じ配列をもつ株は2001年に愛媛県、2011年に三重県でも分離されており²⁾、国内で長期にわたり検出されていることが分かった。病原体検査の実施により地域におけるMuV流行状況の把握が可能となることから、今後も引き続き実験室診断および分子疫学的解析を含めた継続的なサーベイランスを実施し、患者発生状況およびMuVの動向に注視していく必要があると思われる。

5 ま と め

(1) 2015年から2016年における感染症発生動向調査事業によるムンプスの流行は、ピーク時の定点あたり患者報告数および注意報基準値を超えた週数は、2010年を中心とした流行とほぼ同様であった。一方、2009年から2016年に報告のあった患者の年齢分布をみると6歳未満の患者の割合は年々減少する傾向にあった。

- (2) ワクチン接種歴が無い患者検体からの MuV 遺伝子検出率および遺伝子が検出された検体からの分離率は、いずれもワクチン接種歴が有る患者検体に比較し、有意に高かった。
- (3) MuV 遺伝子が検出された患者については、ワクチン接種歴が有る患者は 7 歳, 8 歳, ワクチン接種歴が無い患者は 3 から 5 歳に多く, 特に 6 歳未満の患者数の割合が大きく異なり, ワクチン接種歴の有無と MuV 遺伝子が検出された患者の年齢分布には明らかな有意差がみられた。
- (4) 2009 年から 2016 年に採取された検体から検出された MuV 105 例の遺伝子型はすべて G であり, Ge の 1

例を除くすべてが Gw であり, さらに 1 例を除くすべてが同一系統に属していた。

文 献

- 1) 国立感染症研究所：ムンプスウイルス病原体検査マニュアル (2015)
- 2) 国立感染症研究所：病原微生物検出情報, **37**, 185-204 (2016)
- 3) 一般社団法人：ワクチンの基礎, 54-61 (2016)
- 4) 加藤篤：ウイルス感染症の検査・診断スタンダード, 71-75 (2011)

〔短 報〕

植物プランクトンを活用した水質浄化技術の検討 (第2報)

石川県保健環境センター 環境科学部 原田 由美子・古澤 佑一・吉田 秀一
安田 能生弘・清水 隆二

〔和文要旨〕

石川県の河北潟では化学的酸素要求量 (COD) の環境基準を未だに達成していない。河北潟における COD の負荷割合については、4～10月の平均で内部生産が約6割を占めていることがこれまでの県の調査で明らかになっている。内部生産の低減には潟に流入する栄養塩類の低減が課題である。そこで、本研究では、新たな水質浄化技術として考案した、河北潟に在来する植物プランクトンを用いて水中の栄養塩類を低減する装置による浄化実験を行い、クロロフィルa 100 $\mu\text{g/L}$ あたり0.04～0.09mg/Lの硝酸性窒素を除去できることを確認した。

キーワード：河北潟，湖沼，植物プランクトン，水質浄化，化学的酸素要求量，水理学的滞留時間

1 はじめに

石川県の河北潟，木場潟及び柴山潟の3湖沼においては、昭和49年及び52年に環境基準を当てはめてから未だに化学的酸素要求量 (COD) の環境基準を達成していない¹⁾。

県の調査では、河北潟の年平均のCOD汚濁負荷の内訳は内部生産と流入負荷がほぼ同じであるが、4～10月の暖候期には内部生産が約6割になると報告している²⁾。

これまでに実施した「浮葉植物による水質浄化と植栽・利用に関する研究」(平成20年度～22年度)では、ヒシ植栽により硝酸性窒素 (NO₃-N) 及びリン酸態リン (PO₄-P) の濃度を検出下限値 (NO₃-N濃度0.01mg/L, PO₄-P濃度0.003mg/L) 未満に低減できたが、ヒシを植えていない対照水路では、やや遅れて、NO₃-N濃度、PO₄-P濃度の減少と、それに伴い植物プランクトンの指標であるクロロフィルa (Chl a) 濃度の増加を確認した³⁾。

また、「河北潟における難分解性有機物に関する実態調査」(平成24年度～26年度)では、河北潟湖水中の有機物のうち、春夏は易分解性の懸濁態成分の有機物が多く、この成分と植物プランクトンの指標であるChl aとの相関が高いことを明らかにし、潟内の内部生産を低減させることが水質浄化に重要であるとした⁴⁾。

内部生産は潟内部での植物プランクトンの増殖に起因し、その増殖は流入河川水中の窒素・リン(りん)等の栄養塩類に依存するので、内部生産の低減には流入河川水中の窒素・リンの低減が課題である。

そこで、新たな水質浄化技術として、河北潟に在来する植物プランクトンを用いて、水中の栄養塩類を低減する浄化装置を考案し、その特性を検討した⁵⁾。

前報⁵⁾では、栄養塩類を低減するために必要な培養槽の容量について検討し、容量60L, 30L, 10Lの培養槽を用いて、いずれもNO₃-N約0.3mg/Lを検出下限値(濃度0.01mg/L)未満の濃度まで低減できることを確認した。なお、容量10Lの培養槽では、植物プランクトンがCOD濃度で75mg/LあればNO₃-Nを低減できた。本報

Examinations of the Water Quality Improvement Technology with Utilizing an Intake of Nutrient Salts by Phytoplanktons (2nd Report). by HARADA Yumiko, FURUSAWA Yuichi, YOSHIDA Syuichi, YASUDA Nobuhiro and SHIMIZU Ryuji (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Kahokugata Lagoon, Lakes, Phytoplankton, Water Quality Improvement, Chemical Oxygen Demand, Hydraulic Retention Time

では、前報と同条件で河川水の浄化実験を行い、CODとChl aの関係について確認した。次いで、原水に栄養塩としてNO₃-N及びPO₄-Pの添加を行い、装置の浄化能力について検討したので報告する。

2 水質浄化実験の装置と方法

2.1 実験装置の概要

実験装置の概要を、図1に示す。

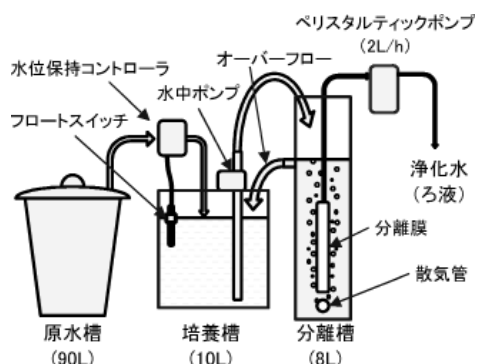


図1 実験装置の概要

容量90Lのポリバケツに試料(原水)を満たして原水槽とした。窒素・燐を吸収させる植物プランクトンの培養槽には市販のガラス水槽(容量10L)を用いた。植物プランクトンの効率的、連続的な分離のため、前報⁵⁾同様に、分離槽はアクリル製(容量8L)とし、分離膜には株クボタ社製の浸透型有機平膜(A4サイズ両面張り、公称孔径0.4μm、平均孔径0.2μm)を用いた。

培養槽の水(培養水)は水中ポンプで分離槽へ汲み上げ、オーバーフローを培養槽に戻して循環させた。分離膜からは、ベリスタルティックポンプで2L/hの速度で吸引し、そのろ液は系外に排出した。培養槽及び分離槽の水の総量は16Lとし、排水水として減少した水量分は、フロートスイッチ付水位保持コントローラにより原水を培養槽に補充した。また、膜の目詰まり防止のため、ベリスタルティックポンプは9分吸引、1分休止の間欠運転をすると共に分離槽下部の散気管から曝気し、分離膜表面の洗浄を行った。

光合成によって窒素・燐を吸収させるため、日照時間

を考慮して装置の稼働時間は午前9時から午後5時までとした。

実験装置の水理学的滞留時間(HRT)は稼働中の平均で8時間、休止も含めた全平均で1日となる。

2.2 実験方法

2.2.1 河川水の浄化実験

窒素・燐を吸収させる植物プランクトンとして河北潟の在来プランクトンを増殖させるために、培養槽に潟流出口付近の大根布放水路で採取した水(河北潟の湖水)を10L入れた。培養槽に補充する原水は、過去の調査で河北潟流入河川中溶存性の窒素・燐の濃度が比較的高かった森下川で採取した水(森下川の河川水、NO₃-N濃度約0.3mg/L、PO₄-P濃度約0.02mg/L)を用いた。森下川の河川水は概ね10日おきに採水し、4~6日おきに原水槽に補充した。採取当日に用いなかった森下川の河川水は4℃で保管し、原水槽への補充は温度変化の影響がないように午後5時の実験装置運転停止後に行った。

2.2.2 栄養塩を添加した河川水の浄化実験

培養水には、2.2.1の実験で植物プランクトンを増殖させたものを使用し、原水槽にはNO₃-N約3.0mg/L、PO₄-P約0.1mg/L相当の硝酸及びリン酸を添加した森下川の河川水を満たして実験を行い、原水槽へ補充する同河川水にも同様に添加した。また、補充する河川水の採水や保管も2.2.1と同様とした。

2.3 測定項目

原水、培養水、ろ液をそれぞれ1Lずつ採取し、硝酸性窒素(NO₃-N)及びリン酸態リン(PO₄-P)並びに植物プランクトン量の目安として化学的酸素要求量(COD)及びクロロフィルa(Chl a)を測定した。各項目の測定方法は、表1に示すとおりである。

また、試料採取時刻については、実験装置の運転時間を考慮して、午後1時半頃とした。

3 結果と考察

3.1 河川水の浄化実験

NO₃-N又はPO₄-Pの原水中濃度及び原水中濃度とろ

表1 各項目の測定方法

測定項目	測定方法
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・塩酸性ナフチルエチレンジアミン発色CFA法)
リン酸態リン(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)
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})
クロロフィルa(Chl a)	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(10,000rpm (Rmax=15,400×g)、10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

液中濃度の差（除去濃度）並びに培養水中のCOD及びChl aの推移を図2、図3に示す。NO₃-N、PO₄-Pについて、装置を稼働した後それぞれ12日目及び6日目に全量除去されていることが確認された。また、NO₃-N、PO₄-Pの除去濃度の増加に伴い、COD及びChl aが増加していた。

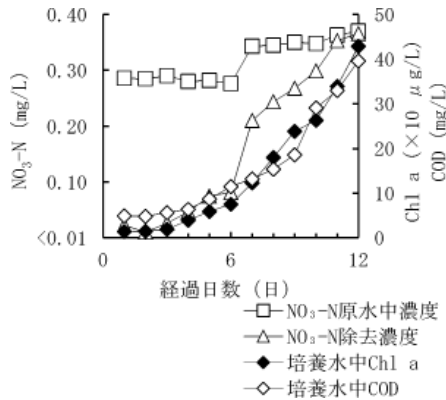


図2 NO₃-N、COD及びChl aの濃度推移（原水中NO₃-N 0.3mg/L）

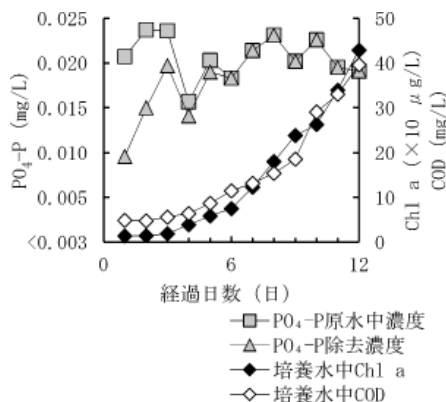


図3 PO₄-P、COD及びChl aの濃度推移（原水中PO₄-P 0.02mg/L）

CODとChl aの関係を図4に示す。両者には正の相関（寄与率R² = 0.97）が認められたことから、前報では植物プランクトンの量の目安としてCODを使用していたが、本報では植物プランクトンの濃度を推定する指標として一般的に多く使われているChl aを用いることとした。

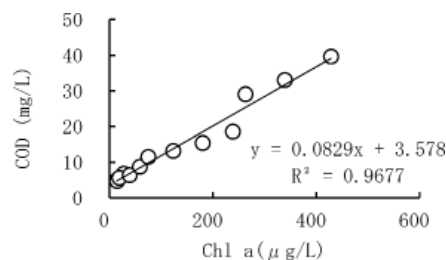


図4 培養水中のCODとChl aの関係

実験開始後12日間のNO₃-Nの除去濃度及び培養水中のChl aの関係と稼働後6日間のPO₄-Pの除去濃度及び

培養水中のChl aの関係を図5、図6に示す。NO₃-Nの除去濃度とChl aには正の相関（R² = 0.93）が認められ、Chl a 100μg/Lあたり0.09mg/LのNO₃-Nが除去されていた。PO₄-Pの除去濃度とChl aには相関が認められなかった。これは、装置稼働後6日でPO₄-Pがほぼ100%の減少率を示していることから、原水中のPO₄-Pの量が、培養槽内に存在する植物プランクトンのPO₄-P除去能力を測定するために十分な量に達していなかったためと考えられるが、6日目のデータから、Chl a 100μg/Lあたり約0.02mg/LのPO₄-Pが除去できると考えられた（図3）。

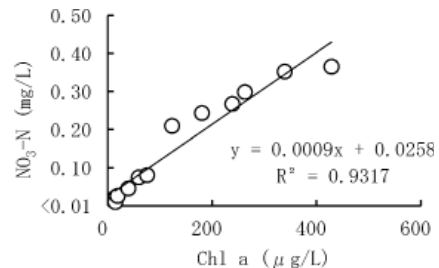


図5 NO₃-N除去濃度と培養水中Chl aの関係（原水中NO₃-N 0.3mg/L）

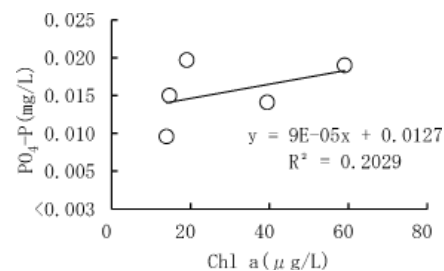


図6 PO₄-P除去濃度と培養水中Chl aの関係（原水中PO₄-P 0.02mg/L）

3・2 栄養塩を添加した河川水の浄化実験

NO₃-N又はPO₄-Pについて原水中濃度及び除去濃度並びに培養水中のChl aの関係を図7、図8に示す。NO₃-Nについて、装置を稼働後7日目に約3割が除去され、PO₄-Pについては1日目に全量除去されていることが確認された。また、培養水中のNO₃-N除去濃度の増加に伴い、Chl aが増加していた。

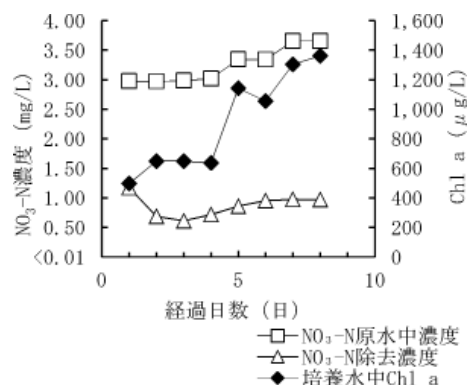


図7 NO₃-N除去濃度と培養水中Chl aの関係（原水中NO₃-N 3mg/L）

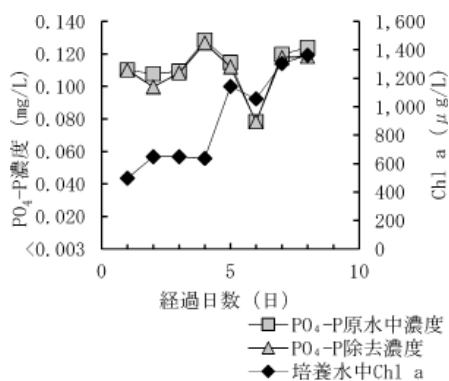


図8 PO₄-P除去濃度と培養水中Chl aの関係 (原水中PO₄-P 0.1mg/L)

実験開始後7日間のNO₃-Nの除去濃度及び培養水中のChl aの関係を図9に示す。NO₃-Nの除去濃度とChl aには正の相関 (R² = 0.87) が認められ、Chl a 100μg/Lあたり0.04mg/LのNO₃-Nが除去されていたが栄養塩を添加しなかった場合に比べ、除去の効率が悪くなった。

原因については、中村ら⁶⁾により、硝酸塩及びリン酸塩濃度と植物プランクトンの細胞数あたりの摂取速度はMichaelis-Menten式に従うことが報告されており、単純な比例関係ではないためと考えられた。また、図9の回帰直線が原点通過しない理由については、培養槽の水に植物プランクトンを増殖させた水を使用したこと、他に必要な栄養成分が不足している、または、培養槽の容量に対して植物プランクトン量が過剰となったために培養槽内部に光が届かず光合成の効率が悪くなったこと等が考えられたが、詳細は不明である。

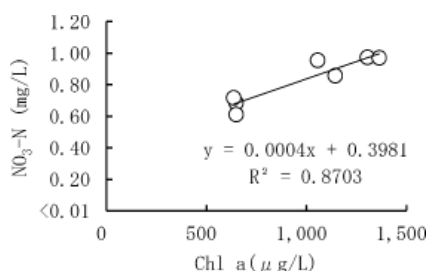


図9 NO₃-N除去濃度と培養水中Chl aの関係 (原水中NO₃-N 3mg/L)

PO₄-Pの除去濃度については、実験開始直後から

PO₄-Pがほぼ100%の減少率を示していることから、Chl aとの相関を確認できなかった。1日目のデータから、Chl a 100μg/Lあたり約0.02mg/Lもしくはそれ以上のPO₄-Pが除去できると考えられた (図8)。

4 まとめ

- (1) CODとChl a濃度には正の相関が認められたことから、植物プランクトンの量の目安としてChl aを用いることとした。
- (2) 植物プランクトンを活用した水質浄化装置 (10L培養槽) を用いてChl a 100μg/Lあたり0.04~0.09mg/LのNO₃-Nを除去できることを確認した。また、Chl a 100μg/Lあたり約0.02mg/Lもしくはそれ以上のPO₄-Pを除去できると考えられた。

文 献

- 1) 石川県：平成28年度公共用水域及び地下水の水質測定の結果報告書 (2017)
- 2) 石川県環境安全部：河北潟水質保全対策検討調査報告書 (2006)
- 3) 柿澤隆一, 小西秀則, 玉井徹, 亀井とし, 本田和子：浮葉植物による水質浄化と植栽・利用に関する研究 (中間報告) —模擬水路を用いた水質浄化の検討—, 石川県保健環境センター研究報告書, **47**, 1-6 (2010)
- 4) 安田能生弘, 古澤佑一, 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 (最終報), 石川県保健環境センター研究報告書, **52**, 1-6 (2015)
- 5) 古澤佑一, 川畑陵介, 安田能生弘, 清水隆二：植物プランクトンを活用した水質浄化技術の検討 (第1報), 石川県保健環境センター研究報告書, **53**, 14-17 (2016)
- 6) 中村泰男, 渡辺信：Chattonella antiquaの硝酸塩及びリン酸塩摂取について, J. Oceanogr. Soc. Jpn, **39**, 167-170 (1983)

〔短 報〕

地下水中のひ素分析法の検討

石川県保健環境センター 環境科学部 岡田 真規子・野口 邦雅・川畑 陵介
山岸 喜信・柿本 均

〔和文要旨〕

地下水中のひ素分析における加熱・濃縮及び酸分解について検討した。まずホットプレートを用いた塩酸による分解では、ブランク水の温度を93℃と75℃に調整して添加回収率（n=3）を比較したところ、93℃に調整した方法でひ素が揮散することが確認できた。次に加熱・濃縮操作に温度調整可能なヒートブロック型加熱分解システムを用いて分解温度95℃での酸分解を検討した。酸分解に使用する酸に塩酸のみを用いた水素化物発生ICP発光分光分析装置で測定する方法と、硝酸のみを用いたICP質量分析装置で測定する方法での測定結果を、従来法であるホットプレートの温度設定を150℃とし、硝酸、硫酸、過塩素酸を用いた酸分解した後水素化物発生ICP発光分光分析装置で測定した結果と比較した。超純水を用いた添加回収試験（n=3）では、回収率の平均は95%以上で値のばらつきも少なく、酸分解に塩酸を用いる方法、硝酸を用いる方法のいずれにおいても従来法と同等な結果が得られた。実試料を用いた測定結果も従来法と同等な測定値が得られたことから、地下水中のひ素分析は、ヒートブロック型加熱分解システムを使用した加熱・濃縮を用いることにより硝酸、硫酸、過塩素酸の高温加熱による分解操作をしなくても塩酸分解または硝酸分解で測定可能であることが確認できた。

キーワード：ひ素，地下水，酸分解，ヒートブロック型加熱分解システム

1 はじめに

本県では、水質汚濁防止法第16条第1項の規定により地下水の水質汚濁の状況を常時監視しており、地下水質調査の結果、ひ素による汚染が確認される場合がある。平成28年度は、これまでにひ素による汚染が確認された22井を対象に定期モニタリング調査（継続的な監視等、経年的なモニタリング調査）を実施した。

当センターでの地下水中のひ素の分析は、日本工業規格K0102（以下、規格）に準じて実施しており、地下水中の有機物の酸分解操作に硫酸、硝酸、過塩素酸を用いてきた。硝酸は機器測定での水素化ひ素の発生を妨害す

るため、酸分解操作では試料が乾固しないように完全に揮散させなくてはならない¹⁾。このため酸分解は試験者が常駐して操作しなければならない。また、高温加熱により発生する強酸蒸気への暴露や、爆発の危険性がある過塩素酸の使用など試験者にリスクがある。

規格の61.3には、有機物や亜硝酸イオンを含まない試料に対して、塩酸によるゆるやかな加熱処理法が示されている。この方法は、従来の方法に比べると試験者へのリスクが少ないが、塩化物イオンの共存下では三価のひ素は塩化ひ素（Ⅲ）として容易に揮散する（bp 130.2℃）ことから²⁾、加熱する温度を適切に管理する必要がある。

今回、地下水中のひ素の分析における酸分解において、

Comparison of Pretreatment Methods of Arsenic Analysis in Groundwater. by OKADA Makiko, NOGUCHI Kunimasa, KAWABATA Ryosuke, YAMAGISHI Yoshinobu and KAKIMOTO Hitoshi (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Arsenic, Groundwater, Acid Digestion, Heat-Block Type Thermal Decomposition System

ホットプレートでの試料温度の違いによる塩酸分解と、加熱・濃縮装置として岩佐ら³⁾により清涼飲料水中の分析で良好な結果が得られている温度調整可能なヒートブロック型加熱分解システムを用いた塩酸分解と硝酸分解を従来法と比較検討したので報告する。

2 試験方法

2.1 標準液及び試薬

(1) 標準液

水素化物発生ICP発光分光分析法（以下、水素化ICP-OES）による測定時のひ素の標準液は、和光純薬工業(株)製のひ素標準液（As 100）を使用した。これは三価のひ素（As₂O₃）で塩酸溶液により調製されている。

ICP質量分析法（以下、ICP-MS）測定時のひ素の標準液は、パーキンエルマージャパン(株)製のQuality Control Standard, 21 Elements(100μg/mL)を使用した。これは五価のひ素（H₃AsO₄）で硝酸溶液により調製されている。内部標準液は和光純薬工業(株)製のインジウム標準液（In 1000）を使用した。

(2) 試薬

塩酸及び硝酸は超微量分析用、硫酸及び過塩素酸は有害金属測定用、水酸化ナトリウム、よう化カリウム及びL(+)-アスコルビン酸は試薬特級、テトラヒドロほう酸ナトリウムは原子吸光分析用で、いずれも和光純薬工業(株)製を用いた。

2.2 試料

これまでにひ素による汚染が確認された22井のうち、ひ素が0.01mg/L以上（地下水の水質汚濁に係る環境基準値: 0.01mg/L）含有している地下水19井を試料とした。

2.3 分析機器と測定条件

水素化ICP-OESの分析機器はパーキンエルマージャパン製Optima 3300XLを使用し、ひ素の発光強度は波長193.696nmで測定した。

ICP-MSの分析機器はAgilent製7700xを使用し、コリジョン・リアクションセルにヘリウムガスを導入してスペクトル干渉を効果的に除去するヘリウムモード（以下、Heモード）で測定した。ひ素の質量数を75、内部

標準元素のインジウムの質量数を115で測定した。

温度調整可能なヒートブロック型加熱分解システムはSCP SCIENCE社製のDigiPREP MS（以下、DigiPREP）を使用し、95℃で恒温制御するよう設定した。

ホットプレートはアドバンテック製のHTP452AAを使用した。設定温度は、従来法の酸分解では150℃に設定、塩酸分解ではブランク水が93℃と75℃になるように調整した。

超純水はミリポア（現メルク株式会社）製の超純水製造装置Element A10により精製したものをを使用した。

2.4 分析方法

酸分解に用いる酸、加熱装置と温度設定及び測定機器の違いを比較して表1に示す。表中①～⑤の分析方法は規格に準じて、平成25年度環境測定分析統一精度管理調査結果⁴⁾を参考としたものである。添加回収試験は①～⑤の分析方法について検討した。地下水の実試料19件の試験は①、②、④、⑤の分析方法を用いて検討した。③については加熱濃縮に時間がかかることと、加熱温度が低い場合有機物を含む地下水試料の測定には用いなかった。分析方法のフローは図1に示すとおりである。

(1) 硫酸・硝酸・過塩素酸-HP-水素化ICP-OES（表1中分析法①）

試料250mLを300mLトールビーカーに分取し、硫酸(1+1) 1mL、硝酸2mL、過塩素酸3mLを加え、ホットプレート上で硫酸白煙が発生するまで加熱・濃縮した（ホットプレートの設定温度150℃）。放冷後、超純水10mL、塩酸1mLを加え、ろ紙5種C（ADVANTEC製）で濾過し、超純水で25mLとした。

予備還元による操作及び測定は、酸分解した溶液を5mL分取し、塩酸(1+1) 2.5mL、5%よう化カリウム1mL、5%L(+)-アスコルビン酸1mLを加え、1時間静置後超純水で25mLとし、水素化ICP-OESで行った。

(2) 塩酸-HP(93℃)-水素化ICP-OES（表1中分析法②）

試料50mLを50mLトールビーカーに分取し、塩酸1.5mLを加え³⁾、ホットプレート上で5mL程度になるまで加熱・濃縮した。ホットプレートの設定はブランク水

表1 分析方法

	分析方法	使用する酸	加熱装置	温度設定 [*])	測定装置
①	硫酸・硝酸・過塩素酸-HP-水素化ICP-OES	硫酸, 硝酸, 過塩素酸	ホットプレート	150℃ (装置)	水素化物発生ICP発光分光分析装置
②	塩酸-HP(93℃)-水素化ICP-OES	塩酸	〃	93℃ (ブランク水)	〃
③	塩酸-HP(75℃)-水素化ICP-OES	〃	〃	75℃ (ブランク水)	〃
④	塩酸-DigiPREP-水素化ICP-OES	〃	DigiPREP	95℃ (装置)	〃
⑤	硝酸-DigiPREP-ICP-MS	硝酸	〃	95℃ (装置)	ICP質量分析装置

*): (装置) とは加熱装置の設定温度を示す。
(ブランク水) とはブランク水の水温を示す。

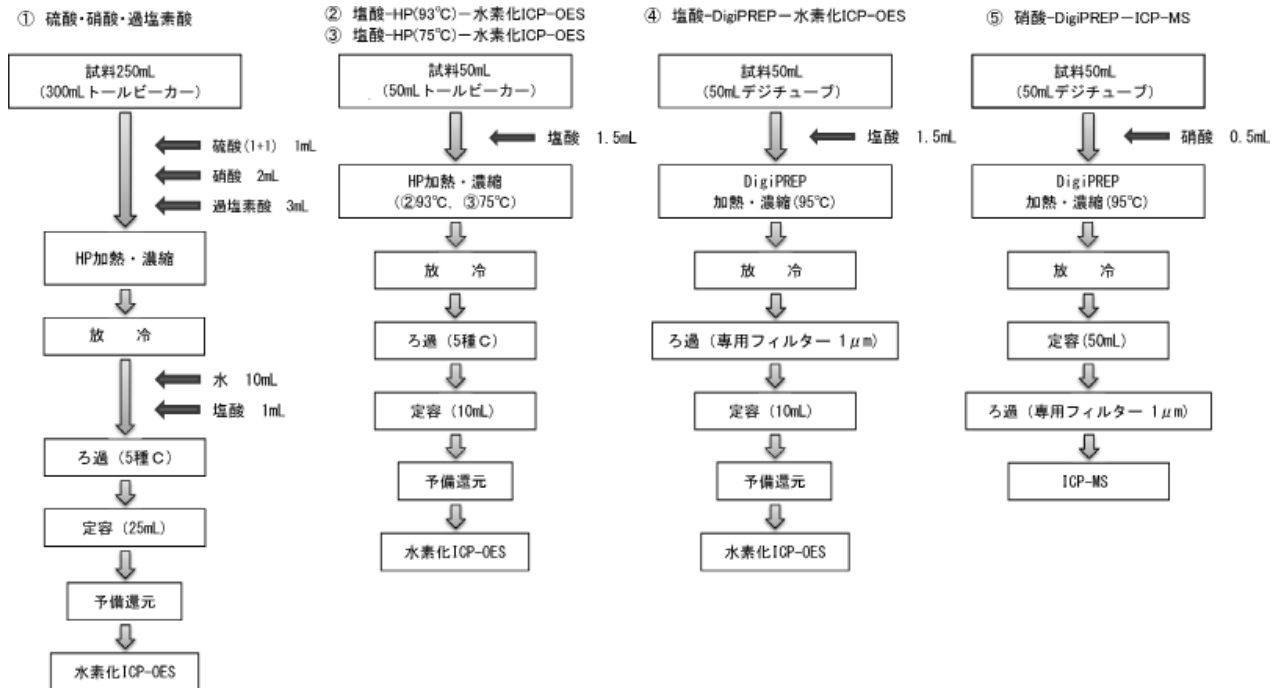


図1 地下水のひ素分析のフロー

の温度が93℃となるよう調整した。放冷後、ろ紙5種C (ACVANTEC製) で濾過し、超純水で10 mLとした。

予備還元及び測定は2・4 (1) と同様の操作で行った。

(3) 塩酸-HP (75℃) -水素化ICP-OES (表1中分析法③)

ホットプレートの設定はブランク水の温度が75℃となるよう調整した。その他の操作は2・4 (2) と同様の操作で行った。

(4) 塩酸-DigiPREP -水素化ICP-OES (表1中分析法④)

試料50mLを50mLの専用容器(高純度ポリプロピレン製分解チューブ)に入れ、塩酸1.5mLを加え、DigiPREPで95℃に恒温制御し、約5mLになるまで加熱・濃縮した。放冷後、超純水で10mLとし、専用の1.0μmフィルター(PTEF製無機分析用ろ過フィルター)でろ過した。

予備還元及び測定は2・4 (1) と同様の操作で行った。

(5) 硝酸-DigiPREP - ICP-MS (表1中分析法⑤)

試料50mLを50mLの専用容器にとり、硝酸0.5mLを加え、DigiPREPで95℃に恒温制御し、約5mLになるまで加熱・濃縮した。放冷後、超純水で50mLとし、専用の1.0μmフィルター(PTEF製無機分析用ろ過フィルター)でろ過してICP-MSで測定した。

2・5 添加回収試験

ひ素の濃度が0.01mg/Lになるように標準液を塩酸(1+24)又は硝酸(1+99)で希釈し、①～⑤の方法で各3回分析を行った。①～④の方法については和光純薬工業(株)製の標準液(既述)を、⑤についてはパーキンエルマー・ジャパン(株)製の標準液(既述)を用いた。

2・6 試料の分解法の検討

本県でヒ素による汚染が確認されている地下水には有機物を含む試料が多くあることから、当センターでは地下水中のひ素分析を日本工業規格K 0102に準じ、平成25年環境測定分析統一精度管理調査結果⁴⁾を参考に、従来ホットプレート上で硝酸、硫酸、過塩素酸を用いて酸分解した後、試料中のひ素を三価に還元し、塩酸酸性溶液中でテトラヒドロほう酸ナトリウムとの反応により気化した三水素ひ素をプラズマへ導入して、マトリックスの影響をうけにくい水素化ICP-OESで測定してきた。この方法は、試料中に硝酸があると水素化ひ素の発生を妨害するため、試料が蒸発乾固しないように硝酸を完全に揮散させなくてはならない¹⁾。このため試験者が常駐して操作する必要があり、また、高温加熱した硝酸、硫酸、過塩素酸の蒸気を暴露するリスクがある。そこでホットプレートを用いた加熱法とDigiPREPを用いた塩酸分解の測定結果を比較検討した。また、DigiPREPを用いて硝酸により同様に加熱分解した試料をHeモードを用いたICP-MSで測定した結果についても比較検討した。

3 結果と考察

3・1 添加回収試験結果

水素化ICP-OESでの測定試料は、塩化物イオンの共存下では三塩化ひ素として容易に揮散する三価のひ素²⁾が0.01mg/Lの濃度となるように和光純薬工業(株)製のひ素標準液(As 100)を調整した。ICP-MSでの測定試料は、塩化物イオンが多量に存在すると⁴⁰As³⁵Cl、⁴⁰Ca³⁵Clなどの多原子イオンスペクトル干渉が大きくなるため²⁾、

表 2 添加回収試験結果

(n=3)

	分析方法	測定値 (mg/L)	回収率 (%)	回収率の平均 (%)	標準偏差	CV 値 (%)
①	硫酸・硝酸・過塩素酸 - HP - 水素化 ICP-OES	0.0099	99	101	1.6	1.6
		0.0102	102			
		0.0102	102			
②	塩酸 - HP (93℃) - 水素化 ICP-OES	0.0077	77	83	8.7	10.5
		0.0093	93			
		0.0079	79			
③	塩酸 - HP (75℃) - 水素化 ICP-OES	0.0097	97	95	1.6	1.7
		0.0095	95			
		0.0094	94			
④	塩酸 - DigiPREP - 水素化 ICP-OES	0.0095	95	95	0.3	0.4
		0.0095	95			
		0.0094	94			
⑤	硝酸 - DigiPREP - ICP-MS	0.0097	97	97	1.5	1.6
		0.0096	96			
		0.0099	99			

備考：添加回収試験にはヒ素濃度が0.01mg/Lに調製したものの使用した。
 回収率(%) = 測定値(mg/L) / 0.01(mg/L) × 100

硝酸溶液で調製された五価のヒ素の標準液であるパーキンエルマー・ジャパン(株)製を用い、同様に調整した。添加回収試験結果を表2に示す。

3回の繰り返し試験による添加回収率の平均は①が101%、②が83%、③が95%、④が95%、⑤が97%であった。CV値(%)は①が1.6、②が10.5、③が1.7、④が0.4、⑤が1.6であった。①、③、④、⑤は回収率が良好であり、3回の繰り返し試験測定値のばらつきも小さかった。②の回収率は①、③、④、⑤と比較して低く、測定結果のばらつきも大きかった。これは、ホットプレート上の温度が均一でないことが一因と考えられる。試料の加熱分解にホットプレートを用いた②、③では、試料の温度が93℃の②の測定結果が、試料の温度が75℃で同様の操作をした③と比べて低かった。これは、②の条件では三塩化ヒ素の揮散によるヒ素の損失が多いためであると考

えられる。このことより、塩酸分解でホットプレートを使用する場合は試料温度を75℃まで低くすると三塩化ヒ素の揮散によるヒ素の損失がほとんどないことが確認できた。しかし、75℃付近の加熱濃縮は50mlを5mlに濃縮するのにかけた所要時間が他の方法では4～5時間だったのに比べ、9時間と倍近くとなった。

一方、加熱分解にDigiPREPを用いた④(水素化ICP-OES)と⑤(ICP-MS)は従来法の①とほぼ同等の測定結果が得られた。自動で温度制御が可能なDigiPREPを用いると95℃での塩酸分解または硝酸分解にヒ素の揮散による損失がほとんどないことが確認できた。④の測定値のCV値(%) (n=3)は他の方法に比べ1桁低く、繰り返し測定の際のばらつきが最も小さかった。

3・2 地下水試料の分析結果

地下水の実試料19件を①、②、④、⑤の分析方法で

表 3 地下水中のヒ素分析における酸分解方法の検討

試料	①		②			④			⑤			①④⑤	
	測定値	測定値	①の測定値との比率 (%)	④の測定値との比率 (%)	⑤の測定値との比率 (%)	測定値	①の測定値との比率 (%)	⑤の測定値と比較した割合 (%)	測定値	①の測定値との比率 (%)	④の測定値との比率 (%)	標準偏差	変動係数 (%)
1	0.025	0.023	92.0	85.2	88.5	0.027	108	104	0.026	104	96.3	0.0010	3.8
2	0.031	0.022	71.0	61.1	64.7	0.036	116	106	0.034	110	94.4	0.0025	7.5
3	0.012	0.009	75.0	81.8	90.0	0.011	91.7	110	0.010	83.3	90.9	0.0010	9.1
4	0.019	0.015	78.9	78.9	88.2	0.019	100	112	0.017	89.5	89.5	0.0012	6.3
5	0.014	0.007	50.0	50.0	50.0	0.014	100	100	0.014	100	100	0.0000	0.0
6	0.017	0.012	70.6	75.0	75.0	0.016	94.1	100	0.016	94.1	100	0.0006	3.5
7	0.016	0.013	81.3	81.3	92.9	0.016	100	114	0.014	87.5	87.5	0.0012	7.5
8	0.010	0.008	80.0	80.0	80.0	0.010	100	100	0.010	100	100	0.0000	0.0
9	0.012	0.010	83.3	83.3	83.3	0.012	100	100	0.012	100	100	0.0000	0.0
10	0.011	0.008	72.7	66.7	72.7	0.012	109	109	0.011	100	91.7	0.0006	5.1
11	0.033	0.017	51.5	53.1	58.6	0.032	97.0	110	0.029	87.9	90.6	0.0021	6.6
12	0.025	0.012	48.0	50.0	50.0	0.024	96.0	100	0.024	96.0	100	0.0006	2.4
13	0.011	0.007	63.6	63.6	70.0	0.011	100	110	0.010	90.9	90.9	0.0006	5.4
14	0.013	0.008	61.5	61.5	61.5	0.013	100	100	0.013	100	100	0.0000	0.0
15	0.021	0.015	71.4	75.0	71.4	0.020	95.2	95.2	0.021	100	105	0.0006	2.8
16	0.019	0.014	73.7	77.8	77.8	0.018	94.7	100	0.018	94.7	100	0.0006	3.1
17	0.016	0.013	81.3	76.5	76.5	0.017	106	100	0.017	106	100	0.0006	3.5
18	0.010	0.008	80.0	80.0	80.0	0.010	100	100	0.010	100	100	0.0000	0.0
19	0.014	0.010	71.4	76.9	76.9	0.013	92.9	100	0.013	92.9	100	0.0006	4.3
平均			71.4	71.5	74.1		100	104		96.7	96.7	0.0007	3.7

太字：各試料の①、②、④、⑤方法での測定値における最大値
 ■：①の測定値に対する②、④、⑤の測定値の比率(%)が90以上110以下

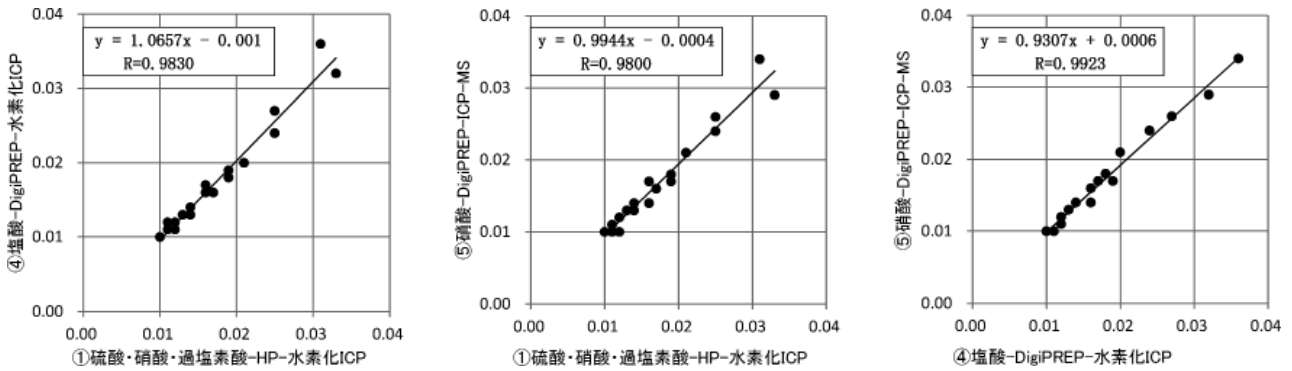


図2 分析方法①、④、⑤の測定結果の相関図

測定した結果を表3に示す。また、各試料の分析方法①、④、⑤による測定結果の相関図を図2に示した。

ひ素は分析中、前処理の濃縮及び酸分解の段階で揮散することがあるため、表3より検体ごとに測定値が最大となる分析方法の件数を確認したところ、19件中①が15件、②が0件、④が13件、⑤は7件で、④は①とほぼ同等だった。②の測定結果を①、④、⑤の測定結果と比較した比率の平均は71.4%、71.5%、74.1%と低かったことから、ひ素の一部が三塩化ひ素となって揮散していると考えられた。検体ごとに④、⑤による測定結果を従来法である①の測定結果と比較した比率の平均はそれぞれ100%、96.7%であり、④の測定結果を⑤の測定結果と比較した比率の平均は104%であった。①、④、⑤の各検体別の測定結果での変動係数(%)の平均は3.7%でばらつきが小さかった。また、図2から①と④の相関係数は0.9830で傾きは1.0657、①と⑤の相関係数は0.9800で傾きは0.9944、④と⑤の相関係数は0.9923で傾きは0.9307であった。この結果から、①、④、⑤の測定結果は、いずれとの比較においても測定値の差が小さく、相関も高かった。

④は、従来法との測定値の差が小さく、相関係数も高いことから地下水中のひ素の測定に適していると考えられた。また、⑤も、従来法とほぼ同等の測定結果が得られ、有機物を含む地下水のマトリックス影響がみられず、④と同様に地下水中のひ素の測定に適していると考えられた。

本県のひ素による汚染地下水には有機物を多く含む検体があるため、これまで酸分解には取扱いに注意を要する硝酸、硫酸、過塩素酸を用い、ホットプレート上で蒸発乾固しないように高温加熱を行ってきたが、DigiPREPを用いると95℃に恒温制御ができ、分析者へのリスクの少ない硝酸分解又は塩酸分解での測定が可能になることがわかった。

4 まとめ

- (1) ホットプレートを用いた塩酸分解の加熱温度の違いによる添加回収率は、ブランク水の温度93℃では従来法に比べて回収率が低く、ひ素の揮散が多いと考えられた。また、測定値のばらつきが大きく、ホットプレート上の温度が均一でないことが一因と考えられた。ブランク水の温度75℃での回収率は従来法と同等で測定値のばらつきも小さいが、低温であるため他の方法に比べ濃縮に時間がかかり、有機物の酸分解には不適であった。
- (2) DigiPREP (加熱温度95℃) を用いて塩酸分解した後、水素化ICP-OESによる測定では、添加回収と実試料のどちらにおいても、従来法と同等の値が得られた。
- (3) DigiPREP (95℃) を用いて硝酸分解した試料のICP-MSのHeモードでの測定では、添加回収と実試料のどちらにおいても従来法とDigiPREP (95℃) を用いた塩酸分解法と同等の測定値が得られ、両方法との相関も高くマトリックスの影響がないことから、有機物を含む地下水中のひ素の分析に有用であった。

文 献

- 1) 渡部欣愛, 柏平伸幸, 牧野和夫, 桐田久和子, 西川雅高, 渡辺靖二, 四ノ宮美保: 分析実務者のための新明解環境分析技術手法, 改訂第1 (社団法人 日本環境測定分析協会), 111, しらかば出版 (2001)
- 2) 並木博: 詳解 工場排水試験方法 [JIS K 0102: 2013] JIS使い方シリーズ, 改訂5版 (), 508-514, 日本規格協会 (2014)
- 3) 岩佐泰恵, 赤木浩一: 清涼飲料水中のヒ素、鉛、カドミウムおよびスズのICP-MSによる一斉分析について, 福岡市保健環境研究所報, 37, 71-73 (2013)
- 4) 環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室: 平成25年度環境測定分析統一精度管理調査結果, 66-73 (2014)

〔短 報〕

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3報）

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・河野 隆史
宮川 茂樹・中谷 光

〔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能監視調査が必要とされてきた中、本県では、平成2年度より実施している志賀原子力発電所10km圏内の調査に加え、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実施している。

第2報までの結果に加え、陸上試料中のセシウム-137については、穀類、果菜類、根菜類の一部、松葉及び牛乳で検出された。ストロンチウム-90については、穀類（玄米）、葉茎菜類、根菜類、果樹、牛乳などの多くの農畜産物、並びに松葉及び水道水で検出された。東京電力(株)福島第一原子力発電所事故以降、食品中のセシウム-137濃度が注目されているが、土壤中濃度が低濃度であっても作物へ移行しやすいことが判明したことから、ストロンチウム-90について確認する必要性が示された。

海洋試料中のセシウム-137については、魚類では全ての検体で検出されたが、貝類では検出されなかった。藻類のうち、ワカメ及び岩ノリからは検出されなかったが、ホンダワラからは検出された。また、ストロンチウム-90については、藻類のホンダワラのみから検出された。このことから、海洋試料中のストロンチウム-90を監視するにあたり、ホンダワラは優れた指標海産物となりうることが改めて確認された。

キーワード：環境放射能

1 はじめに

本県では、「志賀原子力発電所周辺の安全確保及び環境保全に関する協定書」に基づき、平成2年7月から志賀原子力発電所周辺において、10km圏内の環境試料中放射能監視調査（以下「原電監視調査」という。）を実施してきた。一方、平成23年3月に発生した東京電力(株)福島第一原子力発電所事故を受け、国では平成24年10月に「原子力災害対策指針¹⁾」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。筆者ら^{2),3)}は、平成25年度から平成27年度に実施した調査結果の一部について報告した。ここでは、その結果に加え、平成28年度に実施した調査結果について併せて報告する。

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

Key words : Environmental radioactivity

2 調査方法

2.1 試料採取

調査は、陸上試料（穀類、野菜、果樹、松葉及び水道水）及び海洋試料（魚類、貝類及び藻類）を対象とした。野菜の分類については、「農林水産省の生産出荷の統計」に基づき行った。

松葉及び藻類については採取試料全体、大根及びかぶについては根部の可食部、その他の試料については主に可食部を分析に供した。原電監視調査において志賀町内で採取している試料についても追加の分析を実施し、調査結果に追加した⁴⁾⁻⁶⁾。試料採取地点及び試料種類を図1に示す。採取場所について地区単位で示しており、同一地区であっても必ずしも同一地点の試料であることを示しては無い。

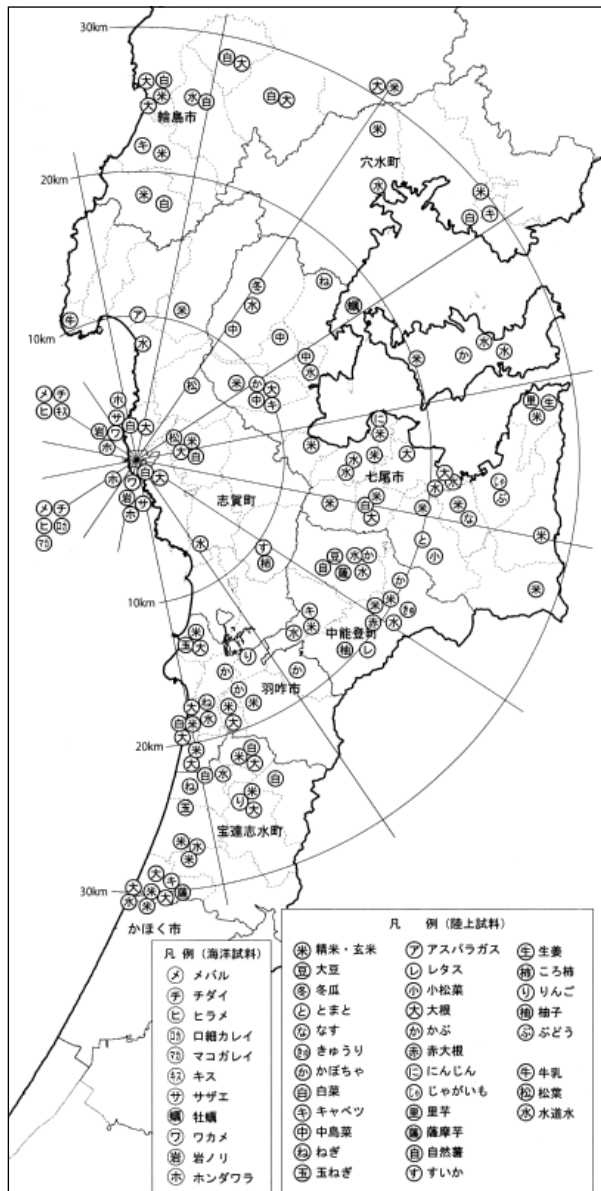


図1 環境試料採取地点図

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。加えて、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」⁷⁾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) により分析を行った。測定時間は80,000秒とし、セシウム-137の痕跡が確認された場合については、最大で400,000秒まで適宜測定時間を変更して測定を行った。

(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」⁸⁾に基づき、低バックグラウンドβ線自動測定装置 (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」⁹⁾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又は日立製作所製LSC-LB7) により分析を行った。

3 結果と考察

3.1 陸上試料

3.1.1 穀類 (精米及び玄米)

表1-1に穀類 (精米) の分析結果を示す。

精米のセシウム-137については、39検体中23検体で検出 (0.0059~0.34Bq/kg生) された。ストロンチウム-90及びベリリウム-7については検出されなかった。昨年度までの測定結果³⁾と比較して、セシウム-137の検出率は、46%が59%となり、最大値は0.050Bq/kg生が0.34Bq/kg生となった。ストロンチウム-90の検出率は0%のまま変化が無かった。

表1-2に穀類 (精米及び玄米) の分析結果を示す。

玄米は、精米と比較して、セシウム-137濃度が約5倍、カリウム-40濃度が約3倍となっており、玄米には放射性物質が多く含まれていた。福島県内の水田では、玄米の放射性セシウム濃度はぬか部分に多いとの報告¹⁰⁾があり、福島県よりも土壤中セシウム濃度が低い¹¹⁾本県でも同様の結果が得られたことは、興味深い結果であった。そこで、精米する際に除去されるぬか部分を10%とすると、今回の調査では、ぬか部分に含まれるセシウム-137は精米部分の約40倍であり、カリウム-40につい

表 1-1 穀類 (精米) の分析結果

(単位: Bq/kg生)

採取市町	地区	採取年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	ベリリウム-7	カリウム-40
輪島市	阿岸	H28. 9.20	0.0059 ± 0.0015	ND	ND	21 ± 0.088
	三井	H28. 9.20	0.024 ± 0.0043	ND	ND	18 ± 0.21
	諸岡	H28.10. 9	0.0081 ± 0.0012	ND	ND	20 ± 0.085
	仁岸	H25.12. 3	ND	ND	ND	21 ± 0.21
	仁岸	H26. 9.20	0.021 ± 0.0045	ND	ND	30 ± 0.28
穴水町	穴水	H26.10.26	ND	ND	ND	22 ± 0.24
	住吉	H26.12. 3	0.023 ± 0.0042	ND	ND	21 ± 0.22
七尾市	金ヶ崎	H28. 9.10	0.051 ± 0.0044	ND	ND	26 ± 0.25
	高階	H27. 9.20	0.012 ± 0.0039	ND	ND	20 ± 0.22
	崎山	H27. 9.20	ND	ND	ND	26 ± 0.26
	相馬	H28. 9.10	0.017 ± 0.0042	ND	ND	18 ± 0.22
	田鶴浜	H27. 9.20	0.043 ± 0.0048	ND	ND	22 ± 0.24
	徳田	H26. 9.20	0.026 ± 0.0050	ND	ND	38 ± 0.34
	南大呑	H28. 9.20	0.012 ± 0.0016	ND	ND	25 ± 0.10
	能登島	H26. 1.20	ND	ND	ND	27 ± 0.23
	豊川	H28. 9.20	0.014 ± 0.0023	ND	ND	30 ± 0.25
	北大呑	H27. 9.20	ND	ND	ND	27 ± 0.26
	矢田郷	H28. 9.10	0.029 ± 0.0046	ND	ND	27 ± 0.25
	和倉	H28. 9.10	0.34 ± 0.0096	ND	ND	24 ± 0.27
	中能登町	鹿西	H27.10. 7	ND	ND	ND
鹿島		H25.11.11	ND	ND	ND	20 ± 0.19
鹿島		H26. 9.22	ND	ND	ND	23 ± 0.27
志賀町	上熊野	H26.10.21	0.018 ± 0.0036	ND	ND	24 ± 0.21
	上熊野	H27.10. 1	0.027 ± 0.0043	ND	ND	20 ± 0.21
	上熊野	H28.10. 6	0.015 ± 0.0037	ND	ND	18 ± 0.19
	稗造	H26.10.21	ND	ND	ND	31 ± 0.27
	稗造	H27.10. 2	ND	ND	ND	22 ± 0.20
	稗造	H28.10. 6	ND	ND	ND	21 ± 0.22
羽咋市	粟ノ保	H27. 9.10	ND	ND	ND	18 ± 0.21
	羽咋	H26. 9. 7	0.016 ± 0.0043	ND	ND	33 ± 0.29
	上甘田	H27. 8.25	ND	ND	ND	26 ± 0.23
	富永	H27. 8.30	0.050 ± 0.0049	ND	ND	28 ± 0.26
	邑知	H25.11.11	ND	ND	ND	22 ± 0.22
宝達志水町	相見	H25. 9.25	0.036 ± 0.0036	ND	ND	24 ± 0.20
	南志雄	H27. 9.10	0.022 ± 0.0046	ND	ND	27 ± 0.27
	南邑知	H27. 9. 1	ND	ND	ND	18 ± 0.20
	宝達	H26. 9.15	ND	ND	ND	35 ± 0.33
かほく市	二ツ屋	H25.12.17	0.030 ± 0.0030	ND	ND	22 ± 0.17
		H26. 9.15	0.017 ± 0.0047	ND	ND	29 ± 0.28
		検出率	23/39 59%	0/39 0%	0/39 0%	39/39 100%
		範囲	ND, 0.0059 ~ 0.34	ND	ND	18 ~ 38

ND: 不検出 (測定値が計数誤差の3倍を下回る場合)

表 1-2 穀類 (精米及び玄米) の分析結果

(単位: Bq/kg生)

種類	採取市町	地区	採取年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	ベリリウム-7	カリウム-40
精米	志賀町	上熊野	H28.10. 6	0.015 ± 0.0037	ND	ND	18 ± 0.19
玄米				0.068 ± 0.0092	0.015 ± 0.0046	ND	72 ± 0.57
精米	志賀町	稗造	H28.10. 6	ND	ND	ND	21 ± 0.22
玄米				0.020 ± 0.0040	ND	0.19 ± 0.041	66 ± 0.29

ND: 不検出 (測定値が計数誤差の3倍を下回る場合)

表2 野菜（果菜類）の分析結果

種類	採取市町	地区	採取年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	ベリリウム-7	カリウム-40
大豆(乾燥)	中能登町	鳥屋	H26.11.12	0.35 ± 0.035	0.25 ± 0.015	ND	570 ± 2.7
冬瓜	七尾市	鉤打	H28.10. 5	ND	0.011 ± 0.0032	ND	40 ± 0.26
とまと	七尾市	徳田	H28. 7.13	ND	ND	ND	65 ± 0.42
なす	七尾市	矢田郷	H28. 7.13	ND	0.010 ± 0.0024	0.11 ± 0.032	66 ± 0.33
きゅうり	中能登町	鹿島	H28. 7.13	ND	0.013 ± 0.0041	ND	140 ± 0.70
かぼちゃ	羽咋市	余喜	H28. 7.26	0.075 ± 0.0069	0.021 ± 0.0066	ND	110 ± 0.50
かぼちゃ(種)				0.11 ± 0.010	ND	ND	130 ± 0.74
検出率				3/7 43%	5/7 71%	1/7 14%	7/7 100%
範囲				ND, 0.075~0.35	ND, 0.010~0.25	ND, 0.11	40~570

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

ては、約20～30倍であった。昨今、健康志向で玄米や五分つき米を食べる場合が増えていることから、玄米について追加調査を行い、ぬか部分への濃縮の傾向を詳細に調査していくこととしたい。

3・1・2 野菜（果菜類）

表2に野菜（果菜類）の分析結果を示す。

大豆及びかぼちゃからセシウム-137が検出され、大豆、冬瓜、なす、きゅうり及びかぼちゃからストロンチウム-90が検出された。なすからはさらに、ベリリウム-7が検出された。

かぼちゃについて、セシウム-137は種の方が高濃度で検出されたが、ストロンチウム-90は、食用部分の方が高濃度で検出された。

3・1・3 野菜（葉茎菜類）

表3-1～3-4に野菜（葉茎菜類）の分析結果を示す。

白菜のセシウム-137については、22検体中2検体で検出（0.016～0.022Bq/kg生）された。ストロンチウム-90については、22検体中18検体で検出（0.0081～0.20 Bq/kg生）された。ベリリウム-7については、全ての検体で検出（0.25～6.7Bq/kg生）された。昨年度までの測定結果³⁾と比較して、セシウム-137の検出率は、7.1%が9.1%となり、最大値は0.022Bq/kg生から変化が無かった。ストロンチウム-90の検出率は100%が82%となり、最大値は0.20Bq/kg生から変化が無かった。

キャベツのセシウム-137については、5検体全てで不検出であった。ストロンチウム-90については、3検体で検出（0.014～0.027 Bq/kg生）された。ベリリウム-7については、ハウス栽培である輪島市阿岸地区の試料を除き全ての検体で検出（0.19～0.34Bq/kg生）された。ハウス栽培の場合は、上空から降下してくるベリリウム-7は検出されないが、土壌から移行したと考えられるストロンチウム-90については、検出された。

中島菜のセシウム-137については、4検体全てで不検出であった。ストロンチウム-90については、2検体で検出（0.018～0.051Bq/kg生）された。ベリリウム-7については、4検体全てで検出（2.4～36Bq/kg生）された。

その他の葉茎菜類のセシウム-137については、9検体全てで不検出であった。ストロンチウム-90については、ねぎ（3検体中3検体、0.0074～0.062Bq/kg生）、レタス（1検体、0.015Bq/kg生）及び小松菜（1検体、0.052 Bq/kg生）で検出された。ベリリウム-7については、ねぎ（3検体中3検体、0.18～1.8Bq/kg生）、レタス（1検体、6.0Bq/kg生）及び小松菜（1検体、0.16Bq/kg生）で検出された。

葉茎菜類全体で見ると、セシウム-137の検出率は、5.0%、ストロンチウム-90の検出率は70%であり、セシウム-137と比較してストロンチウム-90の検出率が高い結果となった。ベリリウム-7については、玉ねぎ、アスパラガス及びハウス栽培のキャベツを除く全ての検体で検出された。このことは、葉茎菜類が大気中で降下してくる放射性物質の影響を受けやすいことを示していた。

3・1・4 野菜（根菜類）

表4-1～4-3に野菜（根菜類）の分析結果を示す。

大根のセシウム-137については、28検体中2検体で検出（0.014～0.017Bq/kg生）された。ストロンチウム-90については、24検体で検出（0.012～0.099Bq/kg生）された。ベリリウム-7については、28検体全てで検出（0.090～1.4Bq/kg生）された。昨年度までの測定結果³⁾と比較して、セシウム-137の検出率は、11%が7.1%となり、最大値は0.017Bq/kg生から変化が無かった。ストロンチウム-90の検出率は79%が86%となり、最大値は0.099Bq/kg生から変化が無かった。

かぶのセシウム-137については、6検体全てで不検出であった。ストロンチウム-90については、3検体で検出（0.014～0.035Bq/kg生）された。ベリリウム-7については、6検体中5検体で検出（0.29～2.3Bq/kg生）された。

その他の根菜類のセシウム-137については、7検体中、じゃがいも（1検体、0.073Bq/kg生）、里芋（1検体、0.049Bq/kg生）、薩摩芋（2検体中1検体、0.11Bq/kg生）で検出された。今回調査した薩摩芋については、1検体

表 3-1 野菜（葉茎菜類）の分析結果

(単位：Bq/kg生)

種類	採取市町	地区	採取年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	ベリリウム-7	カリウム-40
白菜	輪島市	浦上	H27.12. 3	ND	0.078 ± 0.0041	0.30 ± 0.028	65 ± 0.28
		諸岡	H28.12.27	0.016 ± 0.0052	0.12 ± 0.0064	6.7 ± 0.090	85 ± 0.42
		仁岸	H25.12. 3	ND	0.053 ± 0.0060	0.53 ± 0.039	69 ± 0.34
		仁岸	H26.12. 2	0.022 ± 0.0064	0.20 ± 0.0098	3.3 ± 0.088	91 ± 0.48
		本郷	H27.12. 2	ND	0.014 ± 0.0026	0.25 ± 0.037	67 ± 0.33
		門前	H28.12.27	ND	0.026 ± 0.0032	1.5 ± 0.033	78 ± 0.22
	穴水町	住吉	H26.12. 5	ND	0.018 ± 0.0039	4.3 ± 0.087	84 ± 0.47
	七尾市	御祓	H28.12.11	ND	ND	2.3 ± 0.061	84 ± 0.42
		高階	H27.11.30	ND	0.017 ± 0.0030	0.51 ± 0.037	66 ± 0.33
	志賀町	志加浦	H26.11.17	ND	0.040 ± 0.0053	0.50 ± 0.037	61 ± 0.33
		志加浦	H27.11.26	ND	0.041 ± 0.0031	0.27 ± 0.030	57 ± 0.28
		志加浦	H28.11.21	ND	0.087 ± 0.0045	0.48 ± 0.037	66 ± 0.33
		上熊野	H26.11.12	ND	0.0095 ± 0.0028	1.3 ± 0.049	69 ± 0.37
		上熊野	H27.11.10	ND	0.0081 ± 0.0025	2.1 ± 0.059	69 ± 0.34
		上熊野	H28.11.14	ND	ND	3.0 ± 0.069	80 ± 0.40
		福浦	H26.11.19	ND	0.057 ± 0.0044	2.4 ± 0.061	82 ± 0.39
		福浦	H27.11.16	ND	0.19 ± 0.0085	1.6 ± 0.054	69 ± 0.39
		福浦	H28.11.24	ND	0.066 ± 0.0045	1.7 ± 0.051	75 ± 0.38
		羽咋市	千里浜	H28.11.24	ND	ND	1.8 ± 0.060
	志雄		H26.12.11	ND	0.0081 ± 0.0023	0.74 ± 0.041	55 ± 0.32
宝達志水町	南邑知	H27.12. 4	ND	0.072 ± 0.0053	2.0 ± 0.063	87 ± 0.42	
	北志雄	H28.12. 6	ND	ND	0.9 ± 0.049	74 ± 0.38	
			検出率	2/22 9.1%	18/22 82%	22/22 100%	22/22 100%
			範囲	ND, 0.016 ~ 0.022	ND, 0.0081 ~ 0.20	0.25 ~ 6.7	55 ~ 91

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

表 3-2 野菜（葉茎菜類）の分析結果

(単位：Bq/kg生)

種類	採取市町	地区	採取年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	ベリリウム-7	カリウム-40
キャベツ	輪島市	阿岸	H29. 2.23	ND	0.014 ± 0.0035	ND	82 ± 0.48
	穴水町	兜	H25.12. 3	ND	ND	0.34 ± 0.040	79 ± 0.37
	七尾市	笠師保	H27.11.30	ND	ND	0.23 ± 0.068	75 ± 0.58
	中能登町	鹿西	H27.12. 2	ND	0.027 ± 0.0030	0.21 ± 0.031	57 ± 0.28
	宝達志水町	北大海	H28.11.24	ND	0.019 ± 0.0028	0.19 ± 0.024	62 ± 0.21
				検出率	0/5 0%	3/5 60%	4/5 80%
			範囲	ND	ND, 0.014 ~ 0.027	ND, 0.19 ~ 0.34	57 ~ 82

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

表 3-3 野菜（葉茎菜類）の分析結果

(単位：Bq/kg生)

種類	採取市町	地区	採取年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	ベリリウム-7	カリウム-40
中島菜	七尾市	熊木	H26.12. 8	ND	0.051 ± 0.0051	36 ± 0.25	110 ± 0.60
		中島	H26.12. 8	ND	ND	2.4 ± 0.083	130 ± 0.63
		鉦内	H26.12. 8	ND	0.018 ± 0.0048	14 ± 0.18	120 ± 0.68
		笠師保	H27.11.30	ND	ND	19 ± 0.37	210 ± 1.5
			検出率	0/4 0%	2/4 50%	4/4 100%	4/4 100%
			範囲	ND	ND, 0.018 ~ 0.051	2.4 ~ 36	110 ~ 210

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

表 3-4 野菜（葉茎菜類）の分析結果

(単位：Bq/kg生)

種類	採取市町	地区	採取年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	ベリリウム-7	カリウム-40
ねぎ	七尾市	中島	H26. 1.20	ND	0.062 ± 0.0062	1.8 ± 0.050	65 ± 0.34
	羽咋市	羽咋	H26.12. 8	ND	0.016 ± 0.0040	1.5 ± 0.046	49 ± 0.28
	宝達志水町	樋川	H28.11.24	ND	0.0074 ± 0.0022	0.18 ± 0.023	61 ± 0.22
玉ねぎ	羽咋市	一ノ宮	H28. 6.15	ND	ND	ND	50 ± 0.27
	宝達志水町	相見	H25. 6.18	ND	ND	ND	33 ± 0.15
アスパラガス	志賀町	東増穂	H26. 4.29	ND	ND	ND	79 ± 0.42
			H27. 5.31	ND	ND	ND	77 ± 0.40
レタス	中能登町	鹿島	H28.12.13	ND	0.015 ± 0.0048	6.0 ± 0.096	96 ± 0.48
小松菜	七尾市	徳田	H28.12.14	ND	0.052 ± 0.0061	0.16 ± 0.031	110 ± 0.28
検出率				0/9 0%	5/9 56%	5/9 56%	9/9 100%
範囲				ND	ND, 0.0074～0.062	ND, 0.16～6.0	33～110

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

表 4-1 野菜（根菜類）の分析結果

(単位：Bq/kg生)

種類	採取市町	地区	採取年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	ベリリウム-7	カリウム-40
大根	輪島市	浦上	H27.12. 3	ND	0.068 ± 0.0060	0.61 ± 0.029	60 ± 0.26
		黒島	H28.12.27	ND	0.036 ± 0.0047	0.85 ± 0.021	66 ± 0.17
		三井	H28.11.30	ND	0.021 ± 0.0038	0.96 ± 0.055	73 ± 0.35
		諸岡	H28.12.27	ND	0.055 ± 0.0054	0.43 ± 0.041	72 ± 0.36
		本郷	H27.12. 2	ND	0.018 ± 0.0032	0.25 ± 0.029	70 ± 0.27
	七尾市	笠師保	H27.11.30	ND	0.025 ± 0.0071	0.43 ± 0.090	150 ± 0.84
		御祓	H28.12.11	ND	0.013 ± 0.0037	1.1 ± 0.054	73 ± 0.39
		高階	H27.11.30	ND	ND	0.26 ± 0.080	110 ± 0.75
		西湊	H27.12. 3	ND	ND	0.22 ± 0.036	72 ± 0.36
	志賀町	志加浦	H26.11.17	ND	0.075 ± 0.0062	0.090 ± 0.014	29 ± 0.15
		志加浦	H27.11.26	ND	0.029 ± 0.0032	0.19 ± 0.031	45 ± 0.26
		志加浦	H28.11.21	ND	0.023 ± 0.0035	0.20 ± 0.033	58 ± 0.32
		上熊野	H26.11.12	ND	ND	0.23 ± 0.029	53 ± 0.27
		上熊野	H27.11.10	ND	ND	0.21 ± 0.028	56 ± 0.26
		上熊野	H28.11.14	ND	0.033 ± 0.004	0.24 ± 0.039	70 ± 0.37
福浦		H26.11.19	ND	0.041 ± 0.010	0.29 ± 0.052	89 ± 0.49	
福浦		H27.11.16	ND	0.066 ± 0.0059	0.22 ± 0.046	81 ± 0.43	
福浦		H28.11.24	ND	0.059 ± 0.0053	0.19 ± 0.041	81 ± 0.40	
粟ノ保		H27.11.27	ND	0.099 ± 0.0084	0.24 ± 0.056	68 ± 0.44	
羽咋市	羽咋	H26.12. 8	ND	0.037 ± 0.0063	0.59 ± 0.037	53 ± 0.29	
	上甘田	H27.11.27	ND	0.035 ± 0.0051	0.12 ± 0.031	56 ± 0.30	
	千里浜	H28.11.24	ND	0.012 ± 0.0026	0.15 ± 0.038	81 ± 0.38	
	富永	H27.11.25	ND	0.014 ± 0.0035	0.39 ± 0.038	69 ± 0.36	
宝達志水町	南志雄	H27.12. 7	ND	0.086 ± 0.0070	0.50 ± 0.048	85 ± 0.42	
	南邑知	H27.12. 7	ND	0.020 ± 0.0044	0.61 ± 0.037	82 ± 0.33	
	北大海	H28.11.24	ND	0.037 ± 0.0029	0.21 ± 0.031	66 ± 0.29	
かほく市	二ツ屋	H25.12.17	0.014 ± 0.0037	0.022 ± 0.0042	1.4 ± 0.042	58 ± 0.29	
		H26.12.12	0.017 ± 0.0052	0.043 ± 0.0043	0.31 ± 0.043	66 ± 0.37	
検出率				2/28 7.1%	24/28 86%	28/28 100%	28/28 100%
範囲				ND, 0.014～0.017	ND, 0.012～0.099	0.090～1.4	29～150

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

表 4-2 野菜(根菜類)の分析結果

(単位: Bq/kg生)

種類	採取市町	地区	採取年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	ベリリウム-7	カリウム-40
かぶ	七尾市	笠師保	H27.11.30	ND	ND	ND	92 ± 0.71
		能登島	H28.12.14	ND	0.014 ± 0.0039	0.93 ± 0.074	73 ± 0.53
	中能登町	鹿島	H26.12.6	ND	0.035 ± 0.0047	1.2 ± 0.053	74 ± 0.39
		鳥屋	H25.12.17	ND	ND	2.3 ± 0.067	80 ± 0.43
	羽咋市	邑知	H25.11.11	ND	ND	0.32 ± 0.046	90 ± 0.44
	中能登町	越路野	H28.10.14	ND	0.024 ± 0.0045	0.29 ± 0.040	75 ± 0.34
検出率				0/6 0%	3/6 50%	5/6 83%	6/6 100%
範囲				ND	ND, 0.014~0.035	ND, 0.29~2.3	73~92

ND: 不検出 (測定値が計数誤差の3倍を下回る場合)

表 4-3 野菜(根菜類)の分析結果

(単位: Bq/kg生)

種類	採取市町	地区	採取年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	ベリリウム-7	カリウム-40
赤大根	中能登町	鹿島	H28.12.13	ND	0.048 ± 0.0056	0.38 ± 0.031	77 ± 0.29
にんじん	七尾市	和倉	H28.7.13	ND	0.024 ± 0.0068	0.25 ± 0.062	130 ± 0.64
じゃがいも	七尾市	東湊	H28.7.13	0.073 ± 0.0085	0.036 ± 0.0069	ND	140 ± 0.64
里芋	七尾市	崎山	H28.10.08	0.049 ± 0.0092	ND	ND	150 ± 0.72
薩摩芋	中能登町	鳥屋	H28.10.7	ND	0.022 ± 0.0068	ND	160 ± 0.67
	宝達志水町	北大海	H28.10.16	0.11 ± 0.0089	0.022 ± 0.0040	ND	150 ± 0.66
自然薯	中能登町	鳥屋	H28.12.10	ND	0.030 ± 0.0058	ND	160 ± 0.75
検出率				3/7 43%	6/7 86%	2/7 29%	7/7 100%
範囲				ND, 0.049~0.11	ND, 0.022~0.048	ND, 0.25~0.38	77~160

ND: 不検出 (測定値が計数誤差の3倍を下回る場合)

表 4-4 野菜(根菜類)の分析結果

(単位: Bq/kg生)

種類	採取市町	地区	採取年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	ベリリウム-7	カリウム-40
大根-葉部 -根部	輪島市	黒島	H28.12.27	0.016 ± 0.0045	0.093 ± 0.011	37 ± 0.16	91 ± 0.34
			H28.12.27	ND	0.036 ± 0.0047	0.85 ± 0.021	66 ± 0.17
大根-葉部 -根部		諸岡	H28.12.27	ND	0.20 ± 0.014	29 ± 0.23	93 ± 0.56
			H28.12.27	ND	0.055 ± 0.0054	0.43 ± 0.041	72 ± 0.36
大根-葉部 -根部		志加浦	H28.11.21	ND	0.096 ± 0.012	8.5 ± 0.16	54 ± 0.50
			H28.11.21	ND	0.023 ± 0.0035	0.20 ± 0.033	58 ± 0.32
大根-葉部 -根部	志賀町	上熊野	H28.11.14	0.032 ± 0.0088	0.20 ± 0.019	17 ± 0.19	120 ± 0.60
			H28.11.14	ND	0.033 ± 0.0036	0.24 ± 0.039	70 ± 0.37
大根-葉部 -根部		福浦	H28.11.24	ND	0.22 ± 0.015	16 ± 0.16	120 ± 0.53
			H28.11.24	ND	0.059 ± 0.0053	0.19 ± 0.041	81 ± 0.40
大根-葉部 -根部		千里浜	H28.11.24	0.033 ± 0.0078	0.028 ± 0.0082	14 ± 0.17	93 ± 0.58
			H28.11.24	ND	0.012 ± 0.0026	0.15 ± 0.038	81 ± 0.38
かぶ-葉部 -根部	羽咋市	越路野	H28.10.14	ND	0.045 ± 0.0097	8.7 ± 0.13	100 ± 0.59
			H28.10.14	ND	0.024 ± 0.0045	0.29 ± 0.040	75 ± 0.34

ND: 不検出 (測定値が計数誤差の3倍を下回る場合)

のみからの検出であったが、セシウム-137は0.11Bq/kg生と他の野菜と比較して高い濃度であり、福島県農業総合センターが栽培した野菜類のうち、薩摩芋が最も高かった¹²⁾ことと共通していた。ストロンチウム-90については里芋を除く6検体で検出(0.022~0.048Bq/kg生)された。ベリリウム-7については、赤大根(1検体, 0.38 Bq/kg生)、にんじん(1検体, 0.25Bq/kg生)で検出されたが、芋類では検出されなかった。

根菜類全体で見ると、セシウム-137の検出率は12%であり、かほく市二ツ屋の大根及び芋類でのみ検出された。ストロンチウム-90の検出率は80%であり、葉茎菜

類同様、セシウム-137と比較してストロンチウム-90の検出率が高い結果となり、葉茎菜類と比較していずれの核種も高い検出率となった。

表4-4に大根及びかぶの、葉部と根部の放射能濃度の比較を示す。セシウム-137については、葉部でのみ検出(7検体中3検体, 0.016~0.033Bq/kg生)された。ストロンチウム-90、カリウム-40、ベリリウム-7については、全ての葉部と根部から検出されたが、ストロンチウム-90では根部と比較して葉部中の濃度が1.9~6.1倍となっており、カリウム-40についても、1.3~2.0倍と葉部中の濃度が高い傾向となった。また、ベリリウム-7

表5 野菜（香辛的野菜）の分析結果

(単位：Bq/kg生)

種類	採取市町	地区	採取年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	ベリリウム-7	カリウム-40
生姜	七尾市	崎山	H28.10. 9	ND	ND	ND	100 ± 0.53

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

表6 果樹（果実）の分析結果

(単位：Bq/kg生)

種類	採取市町	地区	採取年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	ベリリウム-7	カリウム-40
ころ柿	志賀町	加茂	H26.12. 2	ND	ND	ND	180 ± 0.84
りんご	羽咋市	鹿島路	H28.10.14	ND	ND	0.19 ± 0.030	39 ± 0.23
			H28.10.14	ND	ND	0.081 ± 0.026	38 ± 0.23
	宝達志水町	南志雄	H27.11.23	ND	0.012 ± 0.0020	1.5 ± 0.030	31 ± 0.16
柚子	中能登町	鹿島	H28.12.13	ND	0.079 ± 0.0059	1.1 ± 0.059	94 ± 0.48
ぶどう	七尾市	東湊	H28.10. 4	ND	0.029 ± 0.0044	ND	66 ± 0.38
検出率				0/6 0%	3/6 50%	4/6 67%	6/6 100%
範囲				ND	ND, 0.012~0.079	ND, 0.081~1.5	31~180

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

については、根部と比較して葉部中の濃度が30~93倍となっており、空気中にある部位の方が上空から降下する放射性物質の影響を大きく受けることが示された。

3・1・5 野菜（香辛的野菜）

表5に野菜（香辛的野菜）の分析結果を示す。

セシウム-137、ストロンチウム-90、ベリリウム-7ともに不検出であった。

3・1・6 果樹（果実）

表6に果樹（果実）の分析結果を示す。

セシウム-137については、6検体全てで不検出であった。ストロンチウム-90については、りんご（3検体中1検体、0.012Bq/kg生）、柚子（0.079Bq/kg生）、ぶどう（0.029Bq/kg生）で検出された。ベリリウム-7については、6検体中4検体で検出（0.081~1.5Bq/kg生）された。ころ柿は、皮を剥いて作られた加工品であり、ぶどうについては成育中に袋が被せられていたためベリリウム-7が検出されなかったと考えられた。

3・1・7 牛乳

表7に牛乳の分析結果を示す。

セシウム-137については12検体中1検体で検出（0.0090Bq/L生）された。

ストロンチウム-90については、12検体中10検体で検出（0.0088~0.016Bq/L生）された。

ベリリウム-7については検出されなかった。

3・1・8 松葉

表8に2地点での松葉の分析結果を示す。

セシウム-137については、32検体中21検体で検出（0.019~0.096Bq/kg生）された。上熊野でNDが多いのは、松葉の採取地点の土壤中セシウム-137濃度が非常に低い地点⁴⁾⁻⁶⁾であることが原因と考えられる。

ストロンチウム-90については、32検体中31体で検出（0.024~0.60Bq/kg生）された。

ベリリウム-7については全ての検体で検出（7.6~88Bq/kg生）された。

表7 牛乳の分析結果

(単位：Bq/L)

採取市町	地区	採取年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	ベリリウム-7	カリウム-40
志賀町	西海	H26. 5. 1	ND	0.0092 ± 0.0028	ND	49 ± 0.36
		H26. 8.11	ND	0.0088 ± 0.0029	ND	52 ± 0.37
		H26.11. 7	ND	0.0090 ± 0.0025	ND	51 ± 0.37
		H27. 2. 3	ND	0.011 ± 0.0032	ND	51 ± 0.39
		H27. 5.13	ND	0.0094 ± 0.0029	ND	52 ± 0.33
		H27. 8.21	ND	ND	ND	51 ± 0.33
		H27.11. 2	ND	0.013 ± 0.0027	ND	50 ± 0.34
		H28. 2. 9	ND	0.016 ± 0.0031	ND	50 ± 0.33
		H28. 5. 9	0.0090 ± 0.0023	ND	ND	50 ± 0.34
		H28. 8. 8	ND	0.012 ± 0.0025	ND	49 ± 0.35
		H28.11. 7	ND	0.010 ± 0.0032	ND	51 ± 0.36
		H29. 2.22	ND	0.010 ± 0.0026	ND	52 ± 0.42
		検出率			1/12 8.3%	10/12 83%
範囲			ND, 0.0090	ND, 0.0088~0.016	ND	49~52

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

表 8 松葉の分析結果

(単位: Bq/kg生)

採取市町	地区	採取年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	ベリリウム-7	カリウム-40
	上熊野	H25. 6. 3	0.051 ± 0.0066	0.087 ± 0.010	26 ± 0.19	72 ± 0.45
		H25. 8.12	0.025 ± 0.0074	0.056 ± 0.011	12 ± 0.14	91 ± 0.54
		H25.12. 9	0.023 ± 0.0064	0.034 ± 0.0094	64 ± 0.30	84 ± 0.49
		H26. 2.26	ND	0.024 ± 0.0071	32 ± 0.26	60 ± 0.52
		H26. 5. 2	0.027 ± 0.0069	0.033 ± 0.0094	32 ± 0.25	66 ± 0.47
		H26. 8.21	0.039 ± 0.0079	0.080 ± 0.014	13 ± 0.16	100 ± 0.58
		H26.11. 4	ND	0.092 ± 0.013	32 ± 0.25	83 ± 0.55
		H27. 2.16	ND	ND	29 ± 0.25	60 ± 0.47
		H27. 5.26	ND	0.12 ± 0.011	34 ± 0.27	86 ± 0.61
		H27. 8.27	ND	0.031 ± 0.0075	26 ± 0.19	87 ± 0.50
		H27.11. 3	ND	0.031 ± 0.0077	47 ± 0.30	95 ± 0.59
		H28. 2.18	ND	0.025 ± 0.0077	46 ± 0.28	72 ± 0.50
		H28. 5.17	0.034 ± 0.0080	0.042 ± 0.0076	49 ± 0.31	77 ± 0.54
		H28. 8.22	0.026 ± 0.0081	0.052 ± 0.010	13 ± 0.16	95 ± 0.57
		H28.11.10	ND	0.033 ± 0.0072	41 ± 0.27	89 ± 0.58
H29. 2.22	ND	0.10 ± 0.0078	34 ± 0.24	70 ± 0.50		
志賀町	熊野	H25. 6. 3	0.059 ± 0.0078	0.60 ± 0.022	41 ± 0.26	69 ± 0.47
		H25. 8.12	0.073 ± 0.0080	0.16 ± 0.014	7.6 ± 0.13	83 ± 0.51
		H25.12. 5	0.096 ± 0.0087	0.086 ± 0.011	88 ± 0.41	75 ± 0.52
		H26. 3. 4	0.026 ± 0.0074	0.16 ± 0.013	45 ± 0.28	66 ± 0.48
		H26. 5. 7	0.040 ± 0.0079	0.19 ± 0.014	45 ± 0.32	72 ± 0.56
		H26. 8.19	0.045 ± 0.0082	0.18 ± 0.012	18 ± 0.18	84 ± 0.52
		H26.11.10	0.056 ± 0.0045	0.25 ± 0.016	50 ± 0.31	82 ± 0.58
		H27. 2.24	ND	0.10 ± 0.011	47 ± 0.29	68 ± 0.47
		H27. 5.28	0.051 ± 0.0088	0.30 ± 0.018	65 ± 0.37	93 ± 0.63
		H27. 8.25	0.062 ± 0.0072	0.18 ± 0.014	14 ± 0.15	88 ± 0.49
		H27.11. 5	0.051 ± 0.0072	0.25 ± 0.015	46 ± 0.26	90 ± 0.50
		H28. 2.22	ND	0.42 ± 0.019	73 ± 0.38	69 ± 0.52
		H28. 5.12	0.026 ± 0.0083	0.43 ± 0.019	66 ± 0.36	80 ± 0.56
		H28. 8.24	0.026 ± 0.0073	0.23 ± 0.014	18 ± 0.18	81 ± 0.54
		H28.11. 3	0.019 ± 0.0052	0.37 ± 0.018	67 ± 0.38	98 ± 0.63
H29. 2.16	0.023 ± 0.0044	0.32 ± 0.015	68 ± 0.21	74 ± 0.31		
検出率			21/32 66%	31/32 97%	32/32 100%	32/32 100%
範囲			ND, 0.019~0.096	ND, 0.024~0.60	7.6~88	60~100

ND: 不検出 (測定値が計数誤差の3倍を下回る場合)

原電監視調査において、松葉は指標植物とされており、人工放射性核種であるセシウム-137及びストロンチウム-90の検出率が高く、原子力発電所の監視を行うための指標植物として優れていることが確認された。

3・1・9 水道水

表9-1に水道水(浄水)の分析結果、表9-2に水道水(原水)の分析結果を示す。

セシウム-137については、21検体全てで検出されなかった。

ストロンチウム-90については、浄水では8市町における16検体中10検体で検出(0.59~1.6mBq/L)され、原水では2市町の5検体中1検体で検出(0.81mBq/L)された。原水での検出率が低い結果となったが、原水の採取地域が偏っていたことが一因であると考えられるため、原水を採取していない地域についても採取・分析を

行っていくこととしたい。

トリチウムについては、浄水では16検体全てで検出されなかったが、原水では5検体中1検体で検出(0.49mBq/L)された。

ベリリウム-7については、浄水では16検体中1検体で検出(20mBq/L)され、原水では5検体中2検体で検出(15~29mBq/L)された。七尾市鉾打地区で採取した原水は河川水であることから、他の試料と比較してベリリウム-7が高濃度で検出されると予想していたが、検出された3検体中では1番高濃度であるものの、大きな差が無い結果となった。

3・2 海洋試料

3・2・1 魚類

表10に魚類の分析結果を示す。

セシウム-137については、20検体全てで検出(0.056

表9-1 水道水（浄水）の分析結果

			(単位：mBq/L)							
市町	地区	採取年月日	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			
輪島市	門前	H27. 1.14	ND	1.2 ± 0.23	ND	ND	26 ± 6.9			
穴水町	穴水	H27. 1.14	ND	0.75 ± 0.22	ND	ND	24 ± 6.2			
志賀町	富来	H27.10.14	ND	1.6 ± 0.23	ND	ND	38 ± 6.4			
	高浜	H27. 1.14	ND	ND	ND	ND	110 ± 9.7			
	高浜	H27.10.14	ND	ND	ND	ND	100 ± 8.2			
七尾市	袖ヶ江	H27. 1. 8	ND	0.83 ± 0.18	ND	ND	24 ± 5.9			
	中島	H27.12. 3	ND	0.87 ± 0.20	ND	ND	21 ± 5.8			
	田鶴浜	H27.12. 3	ND	ND	ND	ND	160 ± 9.9			
	能登島	H27.12. 3	ND	0.79 ± 0.19	ND	ND	70 ± 7.0			
中能登町	鳥屋	H27. 1. 8	ND	ND	ND	ND	49 ± 6.9			
	鹿西	H27.12. 3	ND	1.1 ± 0.20	ND	ND	28 ± 5.4			
	鹿島	H27.12. 3	ND	ND	ND	ND	47 ± 6.6			
羽咋市	羽咋	H27. 1. 8	ND	1.1 ± 0.19	ND	20 ± 6.2	53 ± 7.5			
宝達志水町	押水	H27.12. 3	ND	0.97 ± 0.20	ND	ND	30 ± 6.6			
	志雄	H27. 1. 8	ND	ND	ND	ND	91 ± 8.5			
かほく市	二ツ屋	H27. 1. 8	ND	0.59 ± 0.17	ND	ND	66 ± 8.9			
検出率			0/16 0%	10/16 63%	0/16 0%	1/16 6.3%	16/16 100%			
範囲			ND	ND, 0.59～1.6	ND	ND, 20	21～160			

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

表9-2 水道水（原水）の分析結果

			(単位：mBq/L)							
市町	地区	採取年月日	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			
七尾市	徳田	H29. 1.10	ND	ND	ND	ND	58 ± 6.8			
	田鶴浜	H29. 1.10	ND	ND	ND	ND	180 ± 9.5			
	鉦打	H29. 1.10	ND	0.81 ± 0.20	0.49 ± 0.12	29 ± 4.2	37 ± 5.8			
	能登島	H29. 1.10	ND	ND	ND	15 ± 4.1	55 ± 7.0			
中能登町	鳥屋	H29. 1.10	ND	ND	ND	ND	25 ± 5.9			
検出率			0/5 0%	1/5 20%	1/5 20%	2/5 40%	5/5 100%			
範囲			ND	ND, 0.81	ND, 0.49	ND, 15～29	25～180			

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

～0.15Bq/kg生）された。これは、セシウム-137が筋肉に濃縮される傾向にあることが原因であると考えられた。

ストロンチウム-90及びベリリウム-7については、20検体全てで検出されなかった。

3・2・2 貝類

表11に貝類の分析結果を示す。

セシウム-137については、25検体中2検体で検出(0.024～0.036Bq/kg生)された。ストロンチウム-90については、25検体全てで検出されなかった。

ベリリウム-7については、25検体全てで検出(0.51～13Bq/kg生)され、特にサザエの内臓で高い傾向(3.6～13Bq/kg生)にあった。これは、上空から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るものと考えられた。この傾向は、プランクトンなどを海水とともに吸い込むホッキガイについて報告¹³⁾されており、貝類の取込の形態よりも部位による差が大きいと考えられた。

3・2・3 藻類（食用）

表12に藻類（食用）の分析結果を示す。

セシウム-137及びストロンチウム-90のいずれも、10検体全てで検出されなかった。

ベリリウム-7については、10検体中9検体で検出(0.35～5.1Bq/kg生)された。

3・2・4 藻類（ホンダワラ）

表13に藻類（ホンダワラ）の分析結果を示す。

セシウム-137については、43検体中9検体で検出(0.043～0.073Bq/kg生)された。

ストロンチウム-90については、43検体中27検体で検出(0.027～0.13Bq/kg生)された。

ベリリウム-7については、43検体全てで検出(1.0～21 Bq/kg生)された。

4 まとめ

農畜産物中のセシウム-137について、穀類（精米及び玄米）及び根菜類のうち芋類の多くの検体で検出されたが、それ以外の試料ではほとんど検出されなかった。

表10 魚類の分析結果

(単位: Bq/kg生)

種別	市町	地区	採取年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	ベリリウム-7	カリウム-40
メバル	志賀町	志加浦沖	H26. 4.21	0.12 ± 0.0090	ND	ND	120 ± 0.64
			H27. 4.14	0.13 ± 0.0092	ND	ND	110 ± 0.59
			H28. 5.19	0.13 ± 0.0081	ND	ND	110 ± 0.53
		福浦沖	H26. 4.17	0.12 ± 0.011	ND	ND	120 ± 0.76
			H27. 4.27	0.13 ± 0.009	ND	ND	120 ± 0.59
			H28. 4.25	0.14 ± 0.0120	ND	ND	130 ± 0.79
チダイ	志賀町	志加浦沖	H26. 7.22	0.11 ± 0.012	ND	ND	150 ± 0.78
			H27. 7.27	0.14 ± 0.0097	ND	ND	140 ± 0.68
			H28. 8. 1	0.15 ± 0.0094	ND	ND	140 ± 0.65
		福浦沖	H26.10. 3	0.12 ± 0.011	ND	ND	150 ± 0.72
			H27.10. 6	0.14 ± 0.009	ND	ND	150 ± 0.67
			H28. 9.15	0.090 ± 0.0092	ND	ND	140 ± 0.67
ヒラメ	志賀町	志賀浦沖	H26. 8.28	0.10 ± 0.0092	ND	ND	140 ± 0.68
			H27.10.15	0.12 ± 0.0094	ND	ND	130 ± 0.67
		福浦沖	H26. 7.14	0.087 ± 0.010	ND	ND	130 ± 0.75
			H27. 5.19	0.11 ± 0.010	ND	ND	140 ± 0.74
口細カレイ	志賀町	志賀浦沖	H26. 9.29	0.058 ± 0.0078	ND	ND	120 ± 0.59
マコガレイ	志賀町	志賀浦沖	H27. 9.14	0.068 ± 0.0069	ND	ND	130 ± 0.56
キス	志賀町	福浦沖	H26. 7.15	0.056 ± 0.0094	ND	ND	130 ± 0.68
			H27. 7. 1	0.090 ± 0.0095	ND	ND	140 ± .68
			検出率	20/20 100%	0/20 0%	0/20 0%	20/20 100%
			範囲	0.056 ~ 0.15	ND	ND	110 ~ 150

ND: 不検出 (測定値が計数誤差の3倍を下回る場合)

表11 貝類の分析結果

(単位: Bq/kg生)

種別	市町	地区	採取年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	ベリリウム-7	カリウム-40			
サザエ (筋肉)	志賀町	百浦地先	H26. 5.30	ND	ND	1.1 ± 0.11	93 ± 0.75			
			H26. 7.22	ND	ND	1.5 ± 0.10	83 ± 0.70			
			H27. 5.20	ND	ND	0.51 ± 0.092	76 ± 0.63			
			H27. 7.31	ND	ND	1.0 ± 0.10	75 ± 0.60			
			H28. 5.25	ND	ND	0.59 ± 0.080	82 ± 0.61			
			H28. 8. 3	0.024 ± 0.0040	ND	1.6 ± 0.10	75 ± 0.62			
		吉良地先	H26. 5.20	ND	ND	1.2 ± 0.096	87 ± 0.66			
			H26. 8. 1	ND	ND	0.90 ± 0.10	83 ± 0.66			
			H27. 5.25	ND	ND	1.0 ± 0.11	79 ± 0.67			
			H27. 8. 5	ND	ND	0.95 ± 0.093	81 ± 0.65			
			H28. 5.11	0.036 ± 0.011	ND	4.9 ± 0.14	72 ± 0.60			
			H28. 8. 3	ND	ND	2.4 ± 0.12	79 ± 0.62			
			サザエ (内臓)	志賀町	百浦地先	H26. 5.30	ND	ND	13 ± 0.31	85 ± 0.94
						H26. 7.22	ND	ND	12 ± 0.24	66 ± 0.73
H27. 5.20	ND	ND				4.2 ± 0.15	58 ± 0.62			
吉良地先	H27. 7.31	ND			ND	8.5 ± 0.25	63 ± 0.74			
	H28. 5.25	ND			ND	3.6 ± 0.15	70 ± 0.75			
	H28. 8. 3	ND			ND	6.9 ± 0.20	55 ± 0.67			
牡蠣	七尾市	中島	H26. 5.20	ND	ND	11 ± 0.24	74 ± 0.75			
			H26. 8. 1	ND	ND	7.7 ± 0.21	60 ± 0.68			
			H27. 5.25	ND	ND	9.2 ± 0.25	73 ± 0.81			
			H27. 8. 5	ND	ND	7.9 ± 0.23	54 ± 0.69			
			H28. 5.11	ND	ND	4.7 ± 0.19	74 ± 0.80			
			H28. 8. 3	ND	ND	12 ± 0.26	60 ± 0.71			
			検出率	2/25 8.0%	0/25 0%	25/25 100%	25/25 100%			
			範囲	ND, 0.024 ~ 0.036	ND	0.51 ~ 13	54 ~ 93			

ND: 不検出 (測定値が計数誤差の3倍を下回る場合)

表12 藻類（食用）の分析結果

(単位：Bq/kg生)

種別	市町	地区	採取年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	ベリリウム-7	カリウム-40
ワカメ	志賀町	赤住地先	H26. 4.24	ND	ND	ND	230 ± 1.3
			H27. 4.26	ND	ND	0.70 ± 0.16	230 ± 1.3
			H28. 4.26	ND	ND	0.42 ± 0.11	180 ± 1.0
		吉良地先	H26. 4. 9	ND	ND	2.0 ± 0.14	190 ± 1.1
			H27. 4.28	ND	ND	0.97 ± 0.15	190 ± 1.2
			H28. 4.22	ND	ND	0.35 ± 0.11	140 ± 0.86
岩ノリ	志賀町	赤住地先	H27. 1.29	ND	ND	1.4 ± 0.17	180 ± 1.3
			H27.12.21	ND	ND	0.87 ± 0.14	190 ± 1.1
		吉良地先	H27. 1.14	ND	ND	1.2 ± 0.15	170 ± 1.1
			H27.12.31	ND	ND	5.1 ± 0.11	86 ± 0.56
			検出率	0/10 0%	0/10 0%	9/10 90%	10/10 100%
			範囲	ND	ND	ND, 0.35 ~ 5.1	86 ~ 230

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

表13 藻類（ホンダワラ）の分析結果

(単位：Bq/kg生)

種別	市町	地区	採取年月日	セシウム-137	ストロンチウム-90	ベリリウム-7	カリウム-40
ホンダワラ	志賀町	赤住	H25. 7. 1	0.073 ± 0.024	ND	4.6 ± 0.27	420 ± 2.1
			H26. 4.22	ND	ND	5.9 ± 0.30	290 ± 2.0
			H26. 7. 1	ND	ND	1.7 ± 0.24	190 ± 1.6
			H26.10.20	ND	ND	2.3 ± 0.29	390 ± 2.4
			H27. 4.23	0.047 ± 0.013	ND	4.8 ± 0.27	370 ± 2.2
			H27. 7.23	0.053 ± 0.014	0.036 ± 0.012	3.0 ± 0.29	330 ± 2.3
			H27.10. 6	0.046 ± 0.014	0.037 ± 0.0087	1.7 ± 0.24	340 ± 2.0
			H28. 4.12	ND	0.050 ± 0.014	2.8 ± 0.25	330 ± 2.0
			H28. 7.21	ND	0.033 ± 0.008	1.5 ± 0.18	250 ± 1.6
			H28.10. 4	ND	0.052 ± 0.011	3.4 ± 0.26	290 ± 1.9
			H25. 4.18	ND	0.052 ± 0.016	4.5 ± 0.25	330 ± 2.0
			H25. 7.22	ND	ND	5.2 ± 0.28	510 ± 2.4
			H26. 4.21	ND	ND	3.5 ± 0.25	280 ± 2.0
			H26. 7. 2	ND	ND	4.5 ± 0.33	470 ± 2.5
			H26.10.23	ND	0.071 ± 0.015	14 ± 0.38	290 ± 2.0
			H27. 4.24	0.053 ± 0.013	0.038 ± 0.010	5.5 ± 0.27	290 ± 2.0
			H27. 7.21	ND	0.081 ± 0.014	8.8 ± 0.36	280 ± 2.1
			H27.10.19	ND	0.033 ± 0.0089	3.5 ± 0.32	420 ± 2.4
		H28. 4.13	ND	0.035 ± 0.008	2.2 ± 0.24	290 ± 1.8	
		H28. 7. 8	0.061 ± 0.018	0.040 ± 0.009	6.0 ± 0.32	310 ± 2.1	
		H28.10. 3	0.051 ± 0.012	0.057 ± 0.010	3.9 ± 0.27	330 ± 2.0	
		丹和	H25. 4.18	ND	ND	7.6 ± 0.30	360 ± 2.1
			H25.10.21	ND	ND	21 ± 0.25	390 ± 2.2
			H26. 4.17	ND	ND	6.5 ± 0.28	300 ± 1.9
			H26. 7.16	ND	ND	1.0 ± 0.20	220 ± 1.6
			H26.10.20	ND	0.043 ± 0.011	2.2 ± 0.27	330 ± 1.9
			H27. 4.30	ND	ND	2.9 ± 0.25	340 ± 2.0
			H27. 7.22	ND	0.049 ± 0.013	5.8 ± 0.30	220 ± 1.8
			H27.10.16	ND	ND	2.7 ± 0.29	450 ± 2.6
			H28. 4.20	0.043 ± 0.013	ND	2.5 ± 0.22	380 ± 2.1
			H28. 7.20	ND	0.035 ± 0.0080	2.6 ± 0.27	350 ± 2.2
			H28.10.20	ND	0.038 ± 0.012	4.6 ± 0.32	370 ± 2.5
			H25. 4.18	ND	ND	1.9 ± 0.21	320 ± 1.9
			H25.10.21	ND	0.13 ± 0.026	2.0 ± 0.25	390 ± 2.2
			H26. 4.17	ND	0.043 ± 0.012	1.7 ± 0.24	290 ± 2.0
			H26. 7.16	ND	0.039 ± 0.0090	1.8 ± 0.20	220 ± 1.6
			H26.10.20	ND	0.050 ± 0.011	5.2 ± 0.34	350 ± 2.4
			H27. 4.30	ND	0.032 ± 0.0083	5.7 ± 0.27	290 ± 1.8
			H27. 7.22	ND	0.036 ± 0.0090	2.5 ± 0.27	330 ± 2.2
		H27.10.16	0.046 ± 0.013	0.039 ± 0.0088	3.2 ± 0.28	420 ± 2.4	
		H28. 4.20	ND	0.027 ± 0.0071	2.5 ± 0.26	380 ± 2.1	
		H28. 7.20	ND	0.056 ± 0.011	2.5 ± 0.25	330 ± 2.1	
H28.10.20	ND	0.040 ± 0.012	8.5 ± 0.36	320 ± 2.3			
検出率	9/43 21%	27/43 63%	43/43 100%	43/43 100%			
範囲	ND, 0.043 ~ 0.073	ND, 0.027 ~ 0.13	1.0 ~ 21	190 ~ 510			

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

また、ストロンチウム-90について、果菜類、葉茎菜類、根菜類、果樹（果実）、牛乳など多くの試料で検出された。土壌中のセシウム-137濃度と比較してストロンチウム-90の土壌中濃度は能登地域において1/10程度である¹⁴⁾にも関わらず、作物中からはストロンチウム-90が多く検出される結果となった。東京電力(株)福島第一原子力発電所事故以降、食品中のセシウム-137濃度が注目されているが、土壌中濃度が低濃度であっても作物へより移行しやすいストロンチウム-90について確認する必要性を示していた。

穀類について、玄米と精米を比較したところ、ストロンチウム-90は、精米では検出されなかったが、玄米では検出され、ぬか部分に濃縮される傾向が確認されたことから、その傾向を詳細に調査していくこととしたい。

根菜類について、葉部と根部を比較すると、葉部の放射性物質濃度が高い傾向にあることが確認された。最も濃度が高かった薩摩芋については、県内各地で栽培されていることから、他地域との比較や品種の違いについても検討していきたい。

松葉についてはセシウム-137及びストロンチウム-90ともに検出率が高く、原電監視調査の監視項目ではないが、陸上試料中のストロンチウム-90を監視するにあたり、松葉は優れた指標植物となりうるということが確認された。

海洋試料中のセシウム-137について、魚類では全ての検体で検出されたが、貝類ではほとんどの検体で検出されなかった。藻類では、食用のワカメや岩ノリからは検出されないが、指標海産物であるホンダワラでは検出される結果となり、藻類の種類により濃縮傾向が異なることが確認された。また、ストロンチウム-90については、ホンダワラからのみ検出される結果となり、原電監視調査の監視対象ではないが、海洋試料中のストロンチウム-90を監視するにあたり、ホンダワラは優れた指標海産物となりうるということが確認された。

文 献

- 1) 原子力規制委員会：「原子力災害対策指針」, 平成24年10月31日
- 2) 東海林寛史, 小浦利弘, 堅田勉：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年報, 52, 101-104 (2015)
- 3) 小浦利弘, 東海林寛史, 初瀬裕, 中谷光：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2報）, 石川県保健環境センター年報, 53, 51-59 (2016)
- 4) 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」
- 5) 石川県：平成27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」
- 6) 石川県：平成28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」
- 7) 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」(1990年)
- 8) 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)
- 9) 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)
- 10) 佐藤誠, 藤村恵人, 藤田智博, 鈴木幸雄, 佐久間祐樹, 大和田正幸：水稲及び玄米における放射性セシウムの分布と炊飯による放射性セシウムの濃度変化, 福島県農業総合センター研究報告, 5, 1-5 (2013)
- 11) 原子力規制委員会, 放射線モニタリング情報
<http://radioactivity.nsr.go.jp/ja/index.html>
- 12) 小林智之, 加藤義明, 二階堂英行, 齊藤誠一, 名倉明夫, 齋藤裕史, 三好博子, 雨宮潤子, 松村康行, 大野剛：野菜類における放射性セシウムの移行係数, 福島県農業総合センター研究報告 放射性物質対策特集号, 46-49 (2013)
- 13) 福田一義, 佐藤千鶴子, 横山裕之, 青柳直樹：ホタテガイ及びホッキガイに含まれるベリリウム-7について, 道衛研所報, 55, 27-30 (2005)
- 14) 石川県：平成26年3月「原子力発電所からの放出可能性核種の環境影響に関する調査研究報告書」

〔資料〕

石川県において分離された腸管出血性大腸菌について

— 2016年 —

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部 木村 恵梨子・北川 恵美子・小坂 恵
谷村 睦美

〔和文要旨〕

2016年に石川県で届出された腸管出血性大腸菌感染症の発生状況及び分離された菌株の細菌学的性状を調べた。その結果、2008年から減少傾向であった腸管出血性大腸菌感染者数は、2012年～2016年においてほぼ横ばいであった。届出された毒素産生試験のStx2型と当センターで実施したPCRによる毒素産生遺伝子検査のstx2遺伝子型に相違があった4株のstx2サブタイプ別結果は、stx2b+2dが1株、stx2cが3株であった。薬剤耐性については、治療に用いられることの多いホスホマイシンに低感受性株がみられたことや、2剤以上に耐性を示す株がみられたことから、今後も引き続き動向に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，stxサブタイプ，薬剤感受性

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⁾。

石川県（以下、当県）においては、毎年、本菌による感染者が報告されており、我々は、既報²⁾³⁾においてEHEC感染症の中で分離頻度の高いEHEC O157, O26, O111の発生状況及び細菌学的性状について報告した。

本報では、2016年に当県で分離されたEHECについて、発生状況及び細菌学的性状について報告する。

2 材料と方法

2・1 EHEC感染症の発生状況

2016年第1週～第52週（1月4日～12月31日）に感染症法に基づき当県に届出されたEHEC感染症の患者及び無症状病原体保有者34件の関連情報等について集計を行った。感染者の届出数、O血清群、年齢等の属性は、感染症発生動向調査システムの情報により把握した。

(1) O血清群別EHEC感染症発生状況

O血清群に分けて集計を行った。また、2007年～2015年の発生状況と比較し、推移を調べた。

(2) 月別EHEC感染症発生状況

月別に集計を行った。また、2007年～2015年の発生状況と比較し、推移を調べた。

(3) 年齢階級別性別EHEC感染症発生状況

届出総数及び有症者数を年齢階級別（0～9歳から80歳以上まで10歳刻み）、性別に分けて集計を行った。

Prevalence of Enterohemorrhagic *Escherichia coli* during 2016 in Ishikawa Prefecture. by KIMURA Eriko, KITAGAWA Emiko, KOSAKA Megumi and TANIMURA Mutsumi (Health and Food Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Enterohemorrhagic *Escherichia coli*, Subtyping Shiga Toxin, Antimicrobial Susceptibility

2・2 EHECの細菌学的性状

上記2・1で届出された全事例から分離されたEHEC 34株を使用し、以下の細菌学的性状を調べた。

(1) *stx*サブタイプ

届出及び保健所にて実施したRPLA法等によるベロ毒素産生試験と当センターで実施したPCR法⁴⁾によるベロ毒素産性遺伝子検出にて結果の相違があった4株について、デンマーク国立血清学研究所 (Statens Serum Institut-Tut.SSI) の方法⁴⁾に従い実施した。

(2) 薬剤感受性試験

CLSI (Clinical and Laboratory Standard Institute) の実施基準⁵⁾に従い、Kirby-Bauer法により、センシディスク (バクtonデッキンソン:BD) を用いて行った⁶⁾。供試薬剤は、アンピシリン (ABPC)、セフトキシム (CTX)、セフトジジム (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)、スルフィンソキサゾル・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。なお、FOMについてはCLSIの実施基準に適合する市販品がないため、BDの判定基準に従った。ABPC、SM、FOMについては、判定基準で「R」及び「I」と判定されたものを耐性とした。

3 結果および考察

3・1 EHEC感染症の届出状況

(1) O血清群別EHEC感染症発生状況

2016年に届出があった患者及び無症状病原体保有者34件のO血清群内訳は、O157が15件、O121が5件、O26、O128がそれぞれ3件、O103、O91が2件、O98、O111、O156、OUTがそれぞれ1件であった (表1)。

表1 O血清群別EHEC届出数 (2016年)

血清型	内訳	届出数
O157 (15件)	O157:H7 Stx1,2	8
	O157:H7 Stx2	3
	O157:H- Stx1,2	3
	O157:H- St2	1
O121 (5件)	O121:H19 Stx2	5
O26 (3件)	O26:H11 Stx1	3
O128 (3件)	O128:H2 Stx1,2	2
	O128:H2 Stx2	1
O103 (2件)	O103:H2 Stx1	2
O91 (2件)	O91:H- Stx1,2	1
	O91:H14 Stx1	1
O98 (1件)	O98:H- Stx1	1
O111 (1件)	O111:H- Stx1,2	1
O156 (1件)	O156:H25 Stx1,2	1
OUT (1件)	OUT:H- Stx1,2	1

EHECは全国的にも例年O157の割合が多く⁷⁾、当県も2016年は同様の傾向がみられた。毒素型でみると、全国と同様⁷⁾当県でもO157でStx1、2が最も多く、O26とO103ではStx1のみの検出となった。なお、2016年の集団発生事例はなく家族内発生事例がO157で2事例、O121で1事例みられた。また、HUS発症者の届出は1件 (O121) あった。

2007年～2016年のEHEC感染症届出数及び主要O血清群の推移を図1に示す。全体的に減少傾向であった届出数の推移が、2012年以降は横ばいとなっている。O26、O111の件数は過去10年間ほぼ横ばいで推移しており、届出数の推移はO157の件数を反映していると推測される。

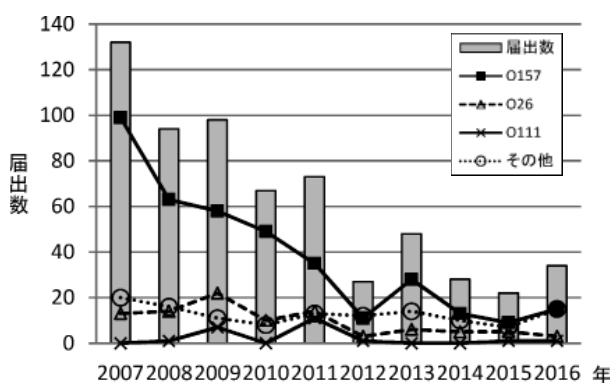


図1 EHEC感染症届出数及び主要O血清群の推移

(2) EHEC感染者月別届出状況

2007年～2016年のEHEC感染者月別届出状況について集計した結果を図2に示す。2016年の発生状況は、例年と同様、気温が高い6～9月に集中しており、全体の約7割を占めていた。

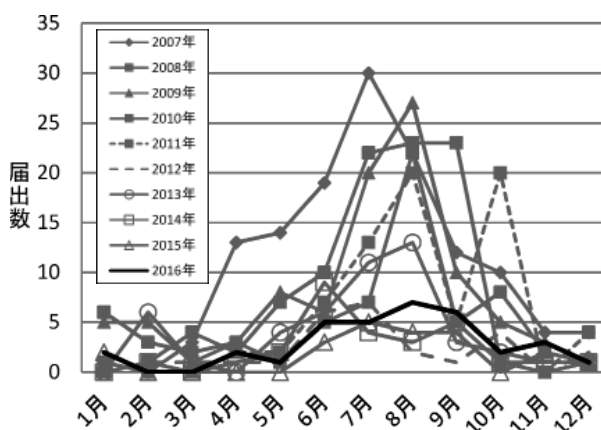


図2 EHEC感染者月別届出数

(3) 年齢階級別性別EHEC感染者届出状況

2016年の届出数及びその内の患者数を年齢階級別、性別に集計した結果を図3に示す。19歳以下及び70歳以上を合わせた届出数は14件で全体の約4割を占め、1

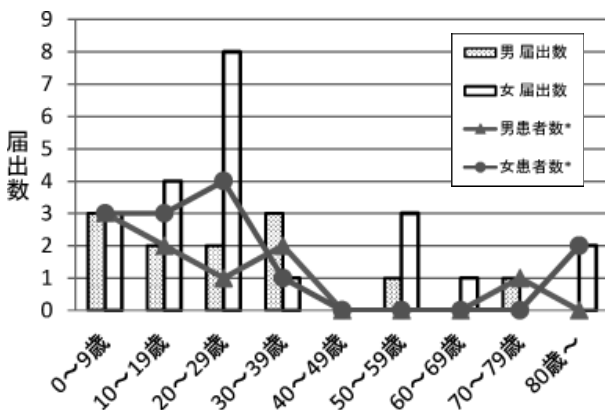


図3 年齢階級別性別EHEC感染者届出数(2016年)
*: 届出数のうちの患者

件を除き全て患者であった。また、20~29歳及び50~59歳女性の無症状病原体保有者が多く報告されており、これは保育士や調理従事者の定期検便、患者の接触者調査にて発見されていることが原因と考えられた。

3・2 EHECの細菌学的性状

(1) *stx* サブタイプ

EHEC 34株中、届出及びRPLA法等のStx型とPCR法の*stx*遺伝子において相違があった4株の結果を表2に示す。結果に相違のあった4株について*stx2*サブタイプ型別を実施した結果、O157 3株が*stx2c*、O91 1株が*stx2b + stx2d*であった。一部の*stx*サブタイプについては、RPLA法等の毒素産生試験では検出されないことを北川ら⁸⁾が報告している。また、RPLA法の結果は添付文書⁹⁾にもある通り、Stx産生が極めて低い株では、キットの検出感度までStxが産生されず、陽性との判定が得られないことがあることから、特にRPLA法で低力価、または判定が保留になった株はPCR法で確認を行う等の対応が必要と考えられた。

表2 Stx及び*stx*遺伝子検査結果の比較

届出 Stx型	RPLA法		PCR法		
	Stx1	Stx2	<i>stx1</i>	<i>stx2</i>	<i>stx2</i> サブタイプ
O157:H7	Stx1 + (1:16以上)	+(1:4)	+	+	<i>stx2c</i>
O157:H-	Stx1 + (1:16以上)	判定保留	+	+	<i>stx2c</i>
O157:H-	Stx1 + (1:16以上)	判定保留	+	+	<i>stx2c</i>
O91:H-	Stx1 + (1:16以上)	-	+	+	<i>stx2b, stx2d</i>

(2) 薬剤感受性試験

EHEC 34株における12剤の薬剤感受性試験を実施した結果を表3に示す。22株がすべての薬剤に感受性を示し、12株がいずれかの薬剤に耐性または中間（低感受性）を示した（薬剤耐性率：35%）。

血清型別では、O157は27%が耐性を示し、2007年~2015年の薬剤耐性率の平均23% (51/225)と同様の推移を示した。O26、O111は菌株数が少なく傾向を掴むには至らなかったが、2016年の分離株の中では耐性を

表3 EHEC 薬剤耐性株数(2016年)

耐性薬剤名	計	O血清型
6剤 KM,TC,CP,NA,ST,SM	1	O111
4剤 ABPC,TC,CP,SM	1*	O121
3剤 ABPC,FOM,SM	1**	O156
TC,ST,SM	1***	O128
2剤 TC,SM	4	O157 (3株), O91
1剤 ABPC	4	O26, O98, O128, O157
なし	22	

* ABPC,SMが中間（低感受性）と判定された株
** ABPC,FOMが中間（低感受性）と判定された株
*** SMが中間（低感受性）と判定された株

示した薬剤数が一番多い6剤耐性のO111が分離された。CAZ, CTXに耐性を示す菌株が認められなかったことから、ESBL (Extended Spectrum beta Lactamase: 基質特異性拡張型βラクタマーゼ) 産生菌は検出されなかった。また、カルバペネム耐性菌も検出されなかった。一方、治療に用いられることが多いホスホマイシン¹⁰⁾に中間（低感受性）を示す株や2剤以上に耐性を示す株が分離されたことから、今後も引き続き耐性菌出現の動向を注視する必要があると考えられた。

4 まとめ

- (1) 2016年に届出された腸管出血性大腸菌感染症の発生状況及び分離菌株の細菌学的性状を調べた結果、届出数は過去5年間ほぼ横ばいで、例年同様に夏期に届出が多かった。
- (2) RPLA法等とPCR法にて結果に相違のあったStx2の4株について*stx*サブタイプ型別を実施した結果、O157 3株が*stx2c*、O91 1株が*stx2b + stx2d*であった。
- (3) 薬剤耐性については、近年問題となっているESBL産生菌やカルバペネム耐性菌は検出されなかったが、治療に用いられることの多いホスホマイシンに中間（低感受性）を示す株が1株みられたことや、2剤以上に耐性を示す株がみられたことから、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。

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) 北川恵美子, 小坂恵, 加藤真美, 川上慶子: 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研究報告書, 52, 49-53 (2015)
- 3) 北川恵美子, 小坂恵, 加藤真美, 木村恵梨子, 崎田敏晴: 2007~2015年に石川県で分離された腸管出血性大腸菌について - O26, O111の発生状況及び細菌学的性状 -, 石川県保健環境センター研究報告書,

- 53, 25-29 (2016)
- 4) SCHEUTZ Flemming, Teel Louise D., BEUTIN Lothar, PIÉRARD Denis, BUVENS Glenn, KARCH Helge, MELLMANN Alexander, Caprioli Alfred, TOZZOLI Rosangela, MORBITO Stefano, STROCKBINE NancyA., MELTON-CELSA Angela R., SANCHEZ Maria, PERSON Soren and O'BRIEN Alison D.: Multicenter Evaluation of a Sequence-Based Protocol for Subtyping Shiga Toxin and Standardizing Stx Nomenclature, *Journal of Clinical Microbiology*, **50**, 2951-2963 (2012)
- 5) 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26版 (M100-S25), 41-48 (2016)
- 6) 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)
- 7) 国立感染症研究所：病原微生物検出情報, **38**, 87-89 (2017)
- 8) 北川恵美子, 児玉洋江, 倉本早苗, 芹川俊彦, 橋本喜代一, 本庄峰夫, 山田恵子, 新川晶子：変異型の志賀毒素2型産生遺伝子 (*stx2*) を保有する腸管出血性大腸菌に関する研究, 石川県保健環境センター研究報告, **46**, 1-8 (2009)
- 9) デンカ生研株式会社：細菌毒素検出キット VTEC-RPLA「生研」添付文書, 2012年3月改訂 (第3版)
- 10) 厚生労働省：一次, 二次医療機関のための腸管出血性大腸菌 (O157等) 感染症治療の手引き (改訂版), <http://www1.mhlw.go.jp/houdou/0908/h0821-1.html>, 平成29年8月1日

〔資料〕

石川県におけるインフルエンザの流行状況

— 2016/17 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・中澤 柁哉・児玉 洋江
倉本 早苗

〔和文要旨〕

2016/17シーズンの集団かぜの施設数および患者数は、いずれも過去5シーズンにおいて、2011/12シーズンに次いで多く、感染症発生動向調査事業のインフルエンザ累積患者報告数は最多であった。また、病原体定点から提出された143検体について、インフルエンザウイルスの遺伝子検出を実施した結果、AH1pdm09亜型が9検体、AH3亜型が96検体、B型山形系統が17検体、B型ビクトリア系統が7検体から検出され、分離培養検査ではAH1pdm09亜型が5株、AH3亜型が80株、B型山形系統が14株、B型ビクトリア系統が7株分離された。このうちの一部についてHA遺伝子を解析した結果、国内の同シーズン流行株と類似した株であった。また、分離したAH1pdm09亜型にH275Y変異を有する株はなかった。

キーワード：インフルエンザウイルス

1 はじめに

当センターでは、1981年より開始された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（インフルエンザ様疾患を含む）患者（以下、インフルエンザ患者等）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での公表や、県内関係機関および国立感染症研究所（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、2016/17シーズン（以下、今シーズン）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および分離されたウイルスの性状解析結果等について報告する。なお、本報ではシーズンの区切りを感染研にあわせ、第36週から翌年の35週までとした。

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か所（小児科29か所、内科19か所）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) 検体の採取

感染症発生動向調査事業に基づく県内5か所（小児科3か所、内科2か所）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患

Prevalence of Influenza in Ishikawa Prefecture during the 2016-2017 season. by NARIAI Eri, NAKAZAWA Masaya, KODAMA Hiroe, and KURAMOTO Sanae (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Influenza virus

者等から採取された咽頭ぬぐい液または鼻腔ぬぐい液の計143検体を検査対象とした。

なお、検体は2016年第38週(9月19日～25日)から2017年第20週(5月15日～21日)までの間に採取された。また、検体は、原則、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を超えてから、1.0を下回るまで(以下、流行期)は1機関あたり週1検体以上、それ以外の期間(以下、非流行期)は1機関あたり月1検体以上採取することとなっており、今シーズンは2016年第46週から2017年19週までが流行期であった。

(2) 検査方法

ア インフルエンザウイルスの遺伝子検出および同定
インフルエンザウイルスの遺伝子検出および同定は、TaqMan Probeを用いたリアルタイム RT-PCR法により、A型ウイルスのM遺伝子および亜型(A(H1N1)pdm09ウイルス(以下、AH1pdm09亜型)、A(H3N2)ウイルス(以下、AH3亜型)ならびにB型ウイルス2系統(山形系統ウイルス(以下、B型山形)、ビクトリア系統ウイルス(以下、B型ビクトリア))の赤血球凝集素遺伝子(以下、HA遺伝子)の同時検出により行った。

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同定

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・亜型別の同定は、培養上清の赤血球凝集価(以下、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今シーズンの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)の抗血清との赤血球凝集抑制(以下、HI)試験によった。

なお、同定用キットに含まれる株は、今シーズンのワクチン株であるA/California/7/2009(X-179A)(AH1pdm09亜型)、A/Hong Kong/4801/2014(X-263)(AH3亜型)、B/Phuket/3073/2013(B型山形)、B/Texas/2/2013(B型ビクトリア)の計4株であり、抗血清は上記各ワクチン株に対するウサギ免疫血清である。

また、AH3亜型については、近年の流行株の多くはHA価が低くHI試験が困難である²⁾ことから、培養上清のHA価が8未満の分離ウイルスについては、増殖確認および型・亜型別の同定は、全てアと同様にインフルエンザウイルスの遺伝子検出法により行った。

ウ HA 遺伝子部分塩基配列の解析

各亜型ウイルスが分離された検体の一部を無作為に抽出し、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遺伝子領域の塩基配列について解析を行った。すなわち、RT-PCR法により分離株のHA遺伝子全長を増幅し、ダイレクトシーケンス法により塩基配列を決定し、Molecular Evolutionary Genetics Analysis(MEGA)6を用い、近隣結合法(neighbor-joining method)により系統樹解析を実施した。なお、解析に用いた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 薬剤耐性インフルエンザウイルスの検索

感染研による抗インフルエンザ薬耐性株サーベイランス事業に基づき、分離した全てのAH1pdm09亜型について薬剤耐性遺伝子の検索を実施した。すなわち、2種類の異なる蛍光色素(FAM;耐性株Y275, VIC;感受性株H275)で標識されたTaqMan Probeを用いたリアルタイムRT-PCR法を行い、Allele Discrimination解析によるノイラミニダーゼ遺伝子のH275Y変異の検出を行った。

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

今シーズンの集団かぜの初発は2016年11月15日(第46週)に報告のあった2施設、43人であった。その後、2017年第4週(1月23日～29日)の36施設、785人をピークとし、第17週(4月24日～4月30日)まで発生は続いた(図1)。なお、初発の報告日は、過去5シーズンと比較した結果、最も早かった³⁻⁷⁾。最終的に今シーズンの集団かぜ発生施設数および患者数の合計は160施設、2,999人であった。これを過去5シーズンと比較した結果、施設数、患者数ともに2011/12シーズンに次いで多かった。

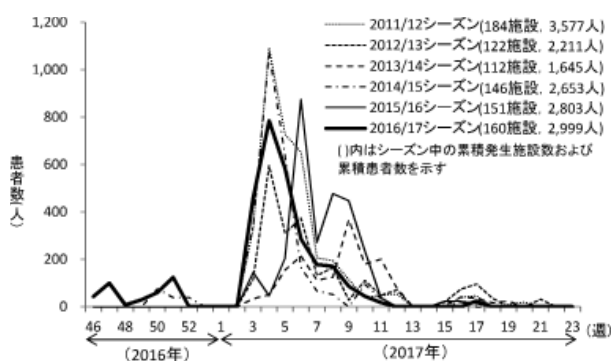


図1 集団かぜ患者発生状況(2011/12～2016/17シーズン)

(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定点あたりのインフルエンザ患者報告数は、2016年第46週（11月14日～20日）に流行開始の目安となる1.0を超え、2017年第4週（1月23日～29日）をピーク（定点あたり患者報告数41.0）に、その後減少した（図2）。なお、今シーズンの流行開始時期は、集団かぜ発生状況と同様に過去5シーズンで最も早かった³⁻⁷⁾。

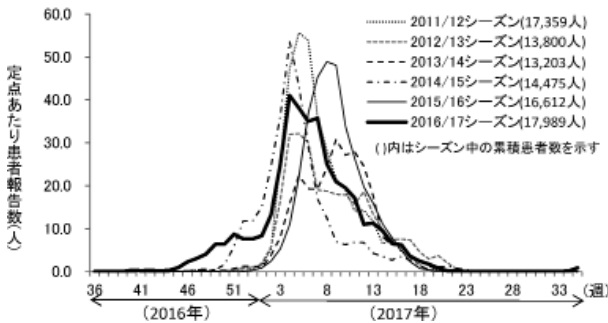


図2 感染症発生動向調査事業におけるインフルエンザ患者発生状況 (2011/12～2016/17シーズン)

また、今シーズンの累積患者報告数は17,989人であり、過去5シーズンと比較した結果、最も多かった。

3・2 ウイルス検査

(1) 遺伝子検出結果

各病原体定点から提出された143検体について遺伝子検出を実施した結果、129検体（90.2%）からインフルエンザウイルス遺伝子が検出された。検出されたウイルスの型および亜型別の検体数（割合）は、AH1pdm09亜型が9検体（7.0%）、AH3亜型が96検体（74.4%）、B型山形が17検体（13.2%）、B型ビクトリアが7検体（5.4%）であった。

今シーズンのA型ウイルスの主流はAH3亜型であり、2015/16シーズンの主流であったAH1pdm09亜型の検出は少なかった。また、2012/13シーズン以降、AH1pdm09亜型とAH3亜型が交互に主流となっており³⁻⁷⁾、これらの傾向は、全国と同様であった²⁾。

B型ウイルスについては、全国的には2012/13シーズン以降、過去4シーズン続けてB型山形が優勢になっていたが、今シーズンはB型ビクトリアがB型山形を上回った²⁾。一方、当県においては今シーズンも引き続きB型山形が優勢であった。

検体提出週別に検出状況をみると、AH3亜型は2016年第41週（10月10日～16日）に提出された1検体から検出されて以降2017年第15週（4月10日～16日）まで主要型として検出が続いた（図3）。一方、AH1pdm09亜型は2016年第44週（10月31日～11月6日）から2017年第14週（4月3日～9日）までの間に、散発的に検出された（図3）。

B型は2017年第6週（2月6日～12日）からB型山形が検出され、第10週（3月6日～12日）以降は、B型ビクトリアも含めて第20週（5月15日～21日）まで検出が続いた（図3）。

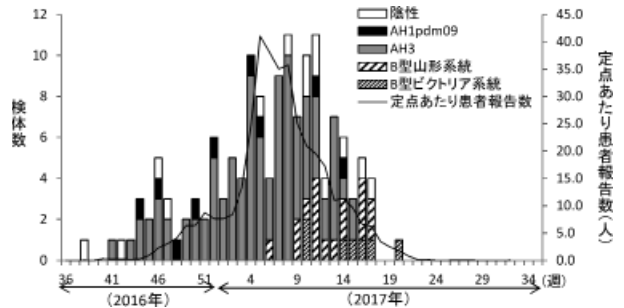


図3 インフルエンザウイルス亜型別検出状況（検体提出週別）

例年と同様に、A型ウイルスが先行して流行し、遅れてB型ウイルスが流行する傾向がみられた。

インフルエンザウイルス遺伝子が検出されなかった検体については、非流行期にも検体を収集していることから、呼吸器感染症起因ウイルスであるアデノウイルス、RSウイルス、エンテロウイルス、ヒトコロナウイルス、ヒトパレコウイルス、ヒトメタニューモウイルス、ヒトボカウイルス、パラインフルエンザウイルス、C型インフルエンザウイルスについて遺伝子検出を実施した。その結果、14検体中、ヒトメタニューモウイルス遺伝子が7検体、エンテロウイルスの1つであるライノウイルス遺伝子が3検体から、アデノウイルス、ヒトパレコウイルス遺伝子がそれぞれ1検体から検出された。2検体はいずれのウイルス遺伝子も検出されなかった。

(2) 分離および型別結果

143検体について分離培養検査を実施した結果、106検体（74.1%）からインフルエンザウイルスが分離された。分離されたウイルスの型および亜型別の株数は、AH1pdm09亜型が5株（4.7%）、AH3亜型が80株（75.5%）、B型山形が14株（13.2%）、B型ビクトリアが7株（6.6%）であった。なお、分離したAH3亜型のうち、赤血球凝集活性が低く、HI試験が実施できなかった13株については、培養上清の遺伝子検出法により亜型鑑別を行った。

分離されたウイルスの同定用キットの抗血清に対するHI価は、AH1pdm09亜型が320～640（ホモ価640）、B型山形が320～1280（ホモ価640）、B型ビクトリアが320～640（ホモ価640）であり、いずれもホモ価とほぼ一致していた。

一方、分離されたAH3亜型のうち、HA価が8以上でありHI試験が実施できた67株の抗血清に対するHI価は40～5,120（ホモ価10,240）であり、ホモ価と大きく乖離しているものが多かった。

感染研では、国内で分離されたインフルエンザウイルスの一部について、フェレット感染血清を用いたHI試験により詳細な抗原性解析を実施している²⁾。しかし、最近のAH3亜型は、MDCK細胞を用いて分離増殖させると、ノイラミニダーゼに特異的な変異が誘導され、赤血球凝集活性を示すようになりHI試験による詳細な抗原性解析が困難となることから、感染研ではAH3亜型のみ抗原性解析には中和試験が用いられている²⁾。

今シーズンは、当県で分離された12株(AH1pdm09亜型5株、AH3亜型4株、B型山形1株、B型ビクトリア2株)を感染研へ送付し、国内の他の地域で分離された株と合わせて解析が行われた。その結果、今シーズンはAH1pdm09亜型、B型山形、B型ビクトリアのほとんどがワクチン株と抗原性が類似していたと報告されており²⁾、当県の結果と同様であった。一方、AH3亜型は全て中和試験により抗原性解析が行われ、国内流行株の約半数がワクチン株と抗原的に類似していたことが報告されているが²⁾、当県のHI試験結果とは異なっていた。これは、前述のノイラミニダーゼに特異的な変異が誘導された影響によるものと考えられた。

(3) HA 遺伝子部分塩基配列の解析

分離されたインフルエンザウイルス106株のうち、21株(AH1pdm09亜型:3株、AH3亜型:10株、B型山形:4株、B型ビクトリア:4株)について、インフルエンザウイルスHA遺伝子の塩基配列を決定し、系統樹解析を行った。

解析の結果、AH1pdm09亜型3株はいずれもK163Q、A256Tのアミノ酸置換を有するクレード6Bに属し、さらにその中のサブクレード6B.1(共通アミノ酸置換:S84N、S162N、I216T)に属していた(図4)。

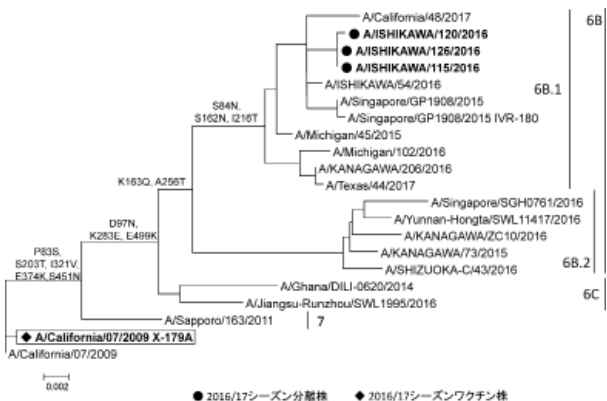


図4 AH1pdm09ウイルス HA 遺伝子分子系統樹

AH3亜型10株はいずれもクレード3Cに属しており、さらにその中のサブクレード3C.2a(L3I, N144S, F159Y, K160T, Q311H, D489N)に属していた。このうち、6株は、3C.2a内のサブクレード3C.2a1(N171K, I406V, G484E)に属した。残りの4株のうち3株は

3C.2a内の、T131K, R142K, R261Qのアミノ酸置換を有する群、1株はN31S, D53N, R142G, S144R, N171K, I192T, Q197Hのアミノ酸置換を有する群に含まれた(図5)。



図5 AH3亜型ウイルス HA 遺伝子分子系統樹

B型山形4株は全て、S150I, N165Y, N202S, S229Dのアミノ酸置換を有する今シーズンのワクチン株であるB/Phuket/3073/2013と同じクレード3に属し、さらにN116K, K298E, E312K, L172Q, M251Vのアミノ酸置換を有していた(図6)。

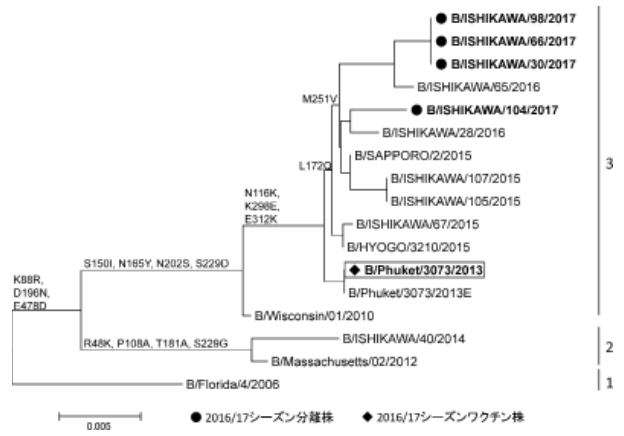


図6 B型山形系統ウイルス HA 遺伝子分子系統樹

B型ビクトリア4株は、いずれも今シーズンのワクチン株であるB/Texas/2/2013と同じクレード1Aに属し、さらにI117V, V146Iのアミノ酸置換を有していた(図7)。

AH1pdm09亜型は、昨シーズンの株はクレード6B内のサブクレード6B.1またはサブクレード6B.2に属したが³⁾、今シーズンの株は全てサブクレード6B.1に属した。一方、AH3亜型、B型山形、B型ビクトリアの株はいずれも昨シーズンと同じクレードに属した³⁾。今シーズンは、昨シーズンと比べて流行の主流となる亜型は変わったが、分離されたウイルスのHA遺伝子系統樹には大きな変化はなかった。

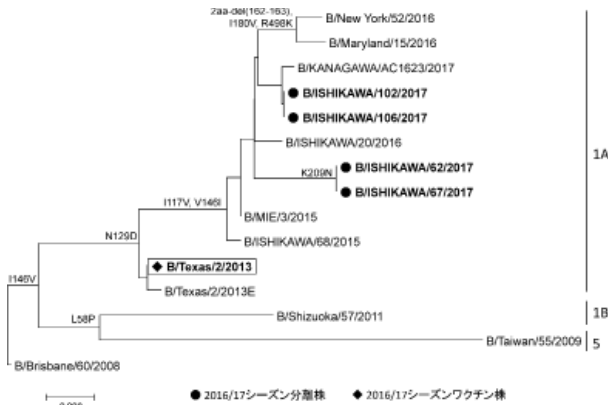


図7 B型ビクトリア系統ウイルス HA遺伝子分子系統樹

また、今回我々が解析した株はいずれも、国内で流行した株²⁾と同じクレードに属しており、類似していた。

(4) 薬剤耐性インフルエンザウイルスの検索

分離したAH1pdm09亜型5株について、H275Y変異を検索した結果、H275Y変異を有する株は検出されなかった。一方、全国では、H275Y変異を有するAH1pdm09亜型が3株(1.3%)報告されている⁸⁾ことから、今後も継続的な薬剤耐性インフルエンザウイルスのモニタリングが必要であると考えられる。

4 まとめ

- (1) 今シーズンの当県における集団かぜ患者発生状況および感染症発生動向調査事業におけるインフルエンザ患者発生状況を過去5シーズンと比較した結果、いずれも流行開始時期は最も早く、その累積患者報告数は、集団かぜでは2011/12シーズンに次いで多く、感染症発生動向調査では最多であった。
- (2) A型ウイルスの主流はAH3亜型であり、B型ウイルスについてはB型山形、B型ビクトリアともに検出されたが、B型山形がやや優勢であった。

- (3) HA遺伝子を解析した結果、AH1pdm09亜型はクレード6B.1に、AH3亜型はクレード3C.2a、B型山形はクレード3、B型ビクトリアはクレード1Aに属し、いずれも国内で流行していたウイルスに類似していた。また、分離したAH1pdm09亜型にH275Y変異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) 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(2016/17シーズン)、平成29年6月19日
- 3) 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の流行状況(2015/2016シーズン)、石川県保健環境センター研究報告書, 53, 35-39(2016)
- 4) 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の流行状況(2014/2015シーズン)、石川県保健環境センター研究報告書, 52, 54-58(2015)
- 5) 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の流行状況(2013/2014シーズン)、石川県保健環境センター研究報告書, 51, 39-44(2014)
- 6) 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, 45-50(2013)
- 7) 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の流行状況(2011/2012シーズン)、石川県保健環境センター研究報告書, 49, 53-58(2012)
- 8) 国立感染症研究所ホームページ：抗インフルエンザ薬耐性株サーベイランス(2017年9月7日) <https://www.niid.go.jp/niid/ja/influ-resist.html>

〔資料〕

石川県で検出されたノロウイルスの遺伝子型

— 2016/17 シーズン —

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

中澤 柁哉・成相 絵里・児玉 洋江
倉本 早苗

〔和文要旨〕

2016/17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52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、検出割合が最多であった遺伝子型は、集団事例ではGII.2、小児散発事例ではGII.4と異なっていた。当県で検出されたGII.2は、同シーズンに全国各地で確認されたGII.2変異型と類似していた。

キーワード：ノロウイルス, GII.2, GII.4

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流行や遺伝子型の動向の把握を行ってきた^{2)~5)}。

2016/17シーズン（以下、今シーズン）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

今シーズン（2016年第36週 [9月]～2017年第35週 [8月]）に石川県（以下、当県）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、当センター

にて糞便からリアルタイムPCR法⁶⁾によりノロウイルス遺伝子が検出された患者あるいは調理従事者（無症状）の糞便42検体（12事例、事例あたり1～9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における小児科病原体定点医療機関を受診した感染性胃腸炎患者から採取された糞便のうち、当センターにてRT-PCR法⁶⁾または、蛍光-RTマルチプレックスPCR法⁷⁾によりノロウイルス遺伝子が検出された患者10人（0～9歳）の糞便10検体を対象にウイルス遺伝子解析を実施した。

2.2 ウイルス遺伝子解析の方法

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G1-SKF/G1-SKRとG2-SKF/G2-SKR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シング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；MEGA6

Genotype of Norovirus Detected in Ishikawa Prefecture during the 2016-17 Season. by NAKAZAWA Masaya, NARIAI Eri, KODAMA Hiroe and KURAMOTO Sanae (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Norovirus, GII.2, GII.4

を用いて近隣結合法により系統樹解析を行った。

3 成績

3・1 集団事例について

12事例42検体について、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、GII.2が5事例（事例番号3, 5, 6, 8, 9）から、GII.4（事例番号11, 12）、GII.6（事例番号2, 4）、およびGII.17（事例番号6, 7）がそれぞれ2事例から検出された。その他、GI.6が事例番号10から検出され、事例番号1の1検体はGII遺伝子群であったが、ダイレクトシーケンスによる型別が不能であった。また、複数の遺伝子型が検出された事例としては、事例番号6からGII.2とGII.17が検出されており、GII.2の1人は調理従事者であった。また、12事例のうち原因施設が保育所や幼稚園であった2事例は、いずれもGII.6であった。12事例における検出遺伝子型の割合は、GII.2が41.7%（5事例/12事例）、GII.4、GII.6、GII.17がそれぞれ16.7%（2事例/12事例）であり、GI.6（1事例/12事例）が8.3%であった。なお、検出されたGII.2（5事例の15検体）は系統解析の結果、全て今シーズンに全国各地で流行したGII.2の変異型^{8)~10)}であるGII.P16-GII.2/330022/Tokyo/2016類似株であった。

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
1	2016. 9.26	飲食店	GII.型不明 (1)
2	10.22	幼稚園	GII.6 (2)
3	11.20	弁当屋	GII.2 (2)
4	11.30	保育所	GII.6 (5)
5	12.13	飲食店	GII.2 (1)
6	12.27	旅館	GII.2 (1), GII.17 (5)
7	2017. 1.28	飲食店	GII.17 (2)
8	3.26	飲食店	GII.2 (9)
9	4. 4	飲食店	GII.2 (2) *2
10	4.22	飲食店	GI.6 (3)
11	5.20	研修施設	GII.4 (4)
12	6.13	飲食店	GII.4 (5)
計			(検体数: 42)

*1 検出された遺伝子型と、() は検体数

*2 どちらもGII.2であったが一部塩基配列の違いあり

また、GII.4（2事例の9検体）は、いずれも2012/13シーズンに全国で流行したSydney/NSW0514/2012/AU類似株¹¹⁾であり、GII.17（2事例の7検体）はいずれも2014/15シーズンに川崎市をはじめ全国で流行したHU/GII/JP/2014/GII.P17_GII.17/Kawasaki323類似株¹²⁾であった（図1）。

3・2 小児散発事例について

ノロウイルスが検出された10検体は全てGIIの遺伝子型であり、GII.4が7検体から、GII.6が2検体から、GII.2が1検体から検出された（表2）。検出された遺伝

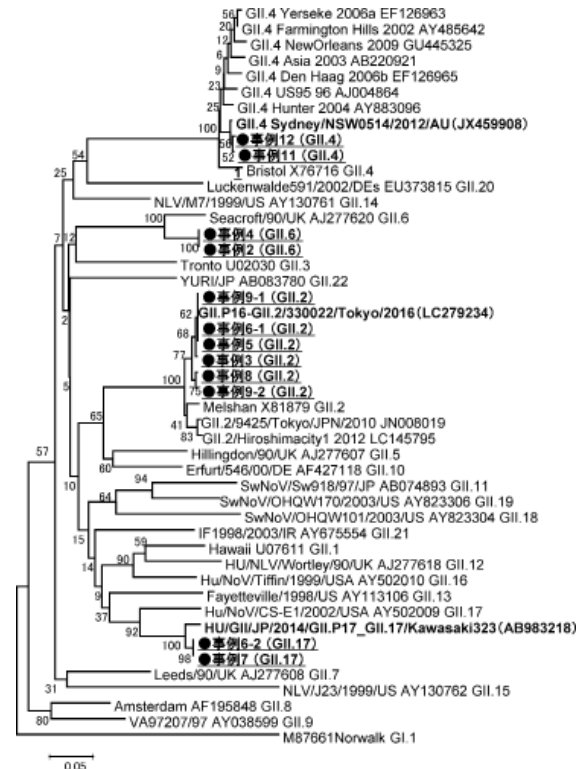


図1 集団事例ノロウイルスGII系統樹（カプシド領域）

子型の割合は、GII.4が70.0%（7検体/10検体）、GII.6が20.0%、GII.2が10.0%であった。なお、検出されたGII.4（7検体）ならびにGII.2（1検体）については、集団事例と同じくそれぞれ、GII.4Sydney/NSW0514/2012/AU類似株、GII.P16-GII.2/330022/Tokyo/2016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	2016.11.15	2	GII.6
2	12.11	5	GII.6
3	2017. 3. 6	2	GII.4
4	3.18	1	GII.4
5	4.12	1	GII.2
6	4.19	0	GII.4
7	4.19	1	GII.4
8	4.22	1	GII.4
9	5. 6	1	GII.4
10	5.13	9	GII.4

4 考察

今シーズンにノロウイルス遺伝子が検出された事例について、カプシド領域の遺伝子を解析した結果、集団事例ではGII.2が41.7%と最多であったが、小児散発事例ではGII.4が70.0%と最多であり、検出割合が最も高かった遺伝子型がそれぞれ異なっていた。シーズン単位では、事例数が少なく明確なことは不明であるが、この傾向は昨シーズンも同様であり、集団事例の患者のほとんどが



図2 小児散発事例ノロウイルスGII系統樹(カプシド領域)

成人であると思われることから、検出割合の違いは年齢層の違いが1つの要因と考えられる。

検出された遺伝子型について、集団事例で最多であったGII.2はすべてGII.P16-GII.2/330022/Tokyo/2016類似株であり、全国各地と同様に当県でも新たな変異型であるGII.P16-GII.2による患者発生がみられたと考えられる。なお、当県のGII.2の集団事例のうち事例3および5は原因施設が他県のものであり、この型が当県に本格的に侵入したのは2017年3月以降と推測された。全国ではGII.2事例が2016年11月頃から増加しており¹⁰⁾当県は全国と比較して流行の伝播が遅い可能性が示唆された。

小児散発事例で最多であったGII.4は、すべてSydney/NSW0514/2012/AU類似株であり、依然として、2012/13シーズンからの全国的なGII.4流行の影響が残っていると考えられた²⁾⁻⁵⁾。

また、GII.6においては、事例数は少ないが、集団事例、小児散発事例ともに幼少期の事例から検出された。その検出時期は10月から12月に集中しており、系統樹解析でも型が類似していたことから、この時期に小児を中心にGII.6の小流行があった可能性が示唆された。

なお、GIはこれまで春季に検出される傾向があったが²⁾、今シーズンも集団事例1事例のみではあるが同じく春季に検出された。

5 まとめ

(1) 今シーズンは前シーズンにはみられなかったGII.2

が検出され、集団事例においては最多であった。

(2) 小児散発事例ではGII.4が依然として高い割合で検出されていた。

(3) 集団事例、小児散発事例で検出されたGII.2は、いずれも全国各地で確認された変異型と類似していた。

(4) シーズンや事例によって主要な遺伝子型の違いがみられたことから、今後も継続してノロウイルス遺伝子型の詳細な解析を行い、地域におけるノロウイルスの流行や遺伝子型の動向に注目したい。

文 献

- 1) ノロウイルスの最新の分子疫学とワクチン開発：病原微生物検出情報月報, **38**(1), 15-17 (2017)
- 2) 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 - 2015/2016シーズン -, 石川県保健環境センター研究報告書, **53**, 40-43 (2016)
- 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) 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 - 2014/2015シーズン -, 石川県保健環境センター研究報告書, **52**, 59-61 (2015)
- 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15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) 成相絵里, 児玉洋江, 崎川曜子：蛍光RT-マルチプレックスPCR法を利用した胃腸炎ウイルス検出法の検討, 石川県保健環境センター研究報告書, **53**, 1-7 (2016)
- 8) 松島勇紀：茨城県と川崎市における2016/17シーズンに検出されたヒトノロウイルスGII.P16-GII.2の分子疫学, 病原微生物検出情報月報, **38**(1), 19-20 (2017)
- 9) 植木洋：宮城県内で流行しているノロウイルス(Nov)の遺伝子型について, 病原微生物検出情報月報, **38**(1), 17-18 (2017)
- 10) 国立感染症研究所：ノロウイルス等検出状(2016/17, 2015/16, 2014/15シーズン), 2017年8月24日
- 11) 田村務：ノロウイルスGII/4の新しい変異株の遺伝子解析と全国における検出状況, 病原微生物検出情報月報, **33**(12), 333-334 (2012)
- 12) 松島勇紀：新規遺伝子型ノロウイルスGII.P17-GII.17の流行, 病原微生物検出情報月報, **36**(9), 175-178 (2015)

〔資 料〕

加工食品中に含まれる特定原材料の実態調査

(平成16～28年度)

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・亀井 とし
金戸 恵子

〔和文要旨〕

石川県では、県内で製造された加工食品のうち、特定原材料7品目（小麦、そば、卵、乳、落花生、えび、かに）の表示がないものを対象に、平成16年度から収去検査を実施している。今回、平成28年度までの13年間の検査結果をまとめたので報告する。総検体数は358検体、総品目数は1,181品目であり、ELISA法を用いた定量検査で報告下限値以上が検出されたのは33検体（44品目）で、そのうち基準値以上が検出されたのは9検体（10品目）であった。その9検体のうち、5検体についてウエスタンブロット法またはPCR法を用いた定性検査を実施したところ、全て陽性判定の結果となった。

キーワード：加工食品、特定原材料、ELISA、ウエスタンブロット法、PCR法

1 はじめに

アレルギー物質を含む食品については、特定のアレルギー物質を持つ方の健康危害の発生を防止する観点から、食物アレルギーを引き起こすことが明らかになった食品のうち、特に発症数、重篤度から表示する必要性の高い7品目（小麦、そば、卵、乳、落花生、えび、かに）を特定原材料として指定し、これらを含む加工食品には、その表示が義務付けられている¹⁾⁻⁷⁾。

食物アレルギーを有する人にとって食品を購入する際の判断基準は表示が全てであり、そのため表示が適正かどうかは非常に重要である。

本県においても、特定原材料が適正に表示されているかを確認するため、検査対象とする特定原材料の表示がない県内製造品について、平成16年度から毎年収去検査を実施している。検査は、「アレルギー物質を含む食品の検査方法について」（以下「通知法」という。）⁸⁾⁻¹⁰⁾に準拠した検査実施標準作業書（以下「SOP」という）を制定し、実施した。検査品目は、平成16年度および

17年度は小麦、そば、卵、乳、落花生の5品目を、平成18年度から24年度は、健康危害の重篤度が大きいとされているそば、落花生を固定品目とし、残り1品目を年度ごとに変え3品目を対象とした。平成20年度にえび、かにが特定原材料に追加されたことから、平成22年度にSOPに追加し、平成25年度からは7品目全てを対象としている。今回、平成16年度から28年度までの13年間の検査結果をまとめたので報告する。

2 材料と方法

2・1 検体

本県では、収去予定検体の原材料に関する事前調査を行い、定量検査（ELISA法）における偽陽性および偽陰性について、ELISAキット製造会社の公表データを基に確認し、各検体の検査品目を決定している。今回報告する検体についても事前調査後に製造所から収去して検査に供した。

2・2 試薬・機器

超純水は全てMilli-Q（日本ミリポア株）（現メルク株製）

Survey of Allergenic Substances in Processed Foods (2004-2016). by FUKUI Hiroko, ISHIMOTO Takashi, KAMEI Toshi and KANETO Keiko (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Processed Food, Allergenic Substance, ELISA, Western Blotting, PCR

で製造した。検体の均質化にはレッチェ GM200 (㈱レッチェ製), 抽出時の振とう機および恒温チャンバーはEYELA MMS-3011型およびEYELA FMC-1000型 (いずれも東京理化学器械(株)製), 遠心分離機はAllegraTM X-22R Centrifuge (ベックマン・コールター(株)製), ろ紙はNo.5A (アドバンテック東洋(株)製) を用いた。

(1) 定量検査 (ELISA 法)

小麦, そば, 卵, 乳, 落花生は, モリナガFASPEK エライザキットシリーズ (㈱森永生科学研究所製), FASTKIT エライザキットシリーズ (日本ハム(株)製) を用いた。なお, 平成24年度のみアレルギーアイELISA キットシリーズ (プリマハム(株)製) を用いた。えび, かに, FAテストEIA-甲殻類「ニッスイ」(日水製薬(株)製) および甲殻類キット「マルハニチロ」(マルハニチロ(株)製) を用いた。測定にはサンライズリモートPCシステム (テカンジャパン(株)製) を使用した。

(2) 定性検査 (確認検査)

ア ウエスタンプロット法

ウエスタンプロット法では, モリナガFASPEK 卵ウエスタンプロットキット (卵白アルブミンまたはオボムコイド) (㈱森永生科学研究所製) を用いた。

Laemmli Sample Buffer, 2-メルカプトエタノール, 10×Tris/Glycine/SDS, Kaleidoscope Prestained Standards, Extra Thick Blot Paper, 10×Tris/Glycine buffer, 10×TBS (いずれもバイオ・ラッドラボラトリーズ(株)製), 12.5% Q-PAGE mini (テフコ(株)製), Amersham Hybond-P PVDF Membrane (アマシャムバイオサイエンス(株)製), メタノールは試薬特級, 0.05% Tween-20は生化学用, 塩酸は有害金属測定用 (いずれも和光純薬(株)製) を用いた。ウシ血清由来アルブミン, TRIZMA BASE (いずれもSigma-Aldrich Co. LLC製), VECTASTAIN ABC-AP Rabbit IgG Kit, Alkaline Phosphatase Substrate Kit IV (VECTOR Laboratories, INC製) を用いた。泳動槽はセイフティーセルミニSTC-808 (テフコ(株)製) を, パワーサプライはパワーパックHC (バイオ・ラッドラボラトリーズ(株)製) を, 転写装置はトランスブロットSDセル (バイオ・ラッドラボラトリーズ(株)製) を用いた。

イ PCR 法

PCR法では, 既報¹¹⁾で示した試薬・機器を用いた。ただし, 小麦またはそば検出用プライマー及び陽性コントロールテンプレートは, オリエンタル酵母工業(株)製のアレルギーチェッカー「小麦」または「そば」に添付されているものを使用した。Agarose Sは(株)ニッポンジーン製を用いた。

2・3 定量検査 (スクリーニング検査)

定量検査は, 1検査品目につき2種類のELISA キッ

トを用い, 検体1gあたりの特定原材料等由来のタンパク質含量を求めた。なお, これらのキットは, 検査実施時点で入手可能であった各社の最新のものを使用した。また, えびおよびかに検出用の2キットは, 甲殻類に共通するタンパク質を認識するため, えびとかにを区別することはできず, 甲殻類としてまとめて測定した。

2・4 定性検査 (確認検査)

(1) ウエスタンプロット法

卵および乳については, ウエスタンプロット法により特定原材料由来のタンパク質の確認を行った。今回の報告では, 定量試験で検出された卵について, 定性検査を実施した。電気泳動用の試料調製には, Laemmli Sample Bufferおよび2-メルカプトエタノールを19:1 (V/V) の割合で混和したものをローディング緩衝液として用いた。電気泳動用緩衝液には, 10×Tris/Glycine/SDSを超純水で10倍希釈したものを用いた。転写用緩衝液は, 10×Tris/Glycine bufferとメタノールと超純水を1:2:7 (V/V/V) の割合で混合して用いた。免疫染色前のブロッキングには, 洗浄液 (0.05% Tween-20入りTBS) に最終濃度が0.1%となるようにウシ血清由来アルブミンを加えたものを用いた。免疫染色には, 100mM Tris/塩酸 (pH9.5) 溶液 (TRIZMA BASAを超純水に溶かし塩酸でpHを9.5にしたもの) を用いた。

(2) PCR 法

小麦, そば, 落花生, えび, かにについては, 食品からDNAを抽出しPCR法により確認試験を行った。DNAの抽出, 濃度測定および精製度の確認については, 既報¹¹⁾に示した3法 (シリカゲル膜タイプキット法, イオン交換樹脂タイプキット法およびCTAB法) で行った。

3 結果および考察

3・1 検体の種類と検体数並びに検査品目数

食品の製造については, 食品分類ごとに食品衛生法等で施設を設け, 許可等を取得するよう定められている。そのため, 製造施設でコンタミネーションを起こす可能性のある特定原材料は, 取得した許可等の範囲で製造された食品の原材料である可能性が高い。

そこで今回の報告では, 食品衛生法上の営業許可区分に準じて検体を分類, 集計した。その結果, 13年間での総検体数は358検体で, 食品分類別では菓子が最も多く, 次いで弁当・そうざい, 魚肉ねり製品の順であった (表1)。また総品目数は1,181品目で, その内訳はそばが最も多く, 次いで落花生, 乳, 卵, 小麦, えび, かにの順であった (表2)。そば, 落花生については, 症状が重篤であり生命に関わるため, 特に留意が必要とされ

表1 検体の食品分類と定量検査における検出数

食品分類	検体数	※1 検出数		合計	検出率 (%)
		※2 10μg/g以上 10μg/g未満	※2 10μg/g以上		
菓子	137	8	4	12	9
弁当・そうざい	73	7	0	7	10
魚肉ねり製品	44	5	5	10	23
魚介類加工品	37	2	0	2	5
野菜・果実加工品	25	1	0	1	4
漬物	24	1	0	1	4
調味料	9	0	0	0	0
めん類	8	0	0	0	0
その他	1	0	0	0	0
計	358	24	9	33	

※1 使用した2種類のキットのうち、1種類でも1.0μg/g以上であれば検出とした。

※2 1.0μg/gは報告下限値、10μg/gは基準値を示す。

表2 検査品目と定量検査における検出数

検査品目	品目数	※1 検出数		合計
		※2 1.0μg/g以上 10μg/g未満	※2 10μg/g以上	
小麦	118	3	2	5
そば	274	3	1	4
卵	155	6	3	9
乳	168	4	2	6
落花生	266	4	0	4
えび	100	8	1	9
かに	100	6	1	7
計	1,181	34	10	44

※1 使用した2種類のキットのうち、1種類でも1.0μg/g以上であれば検出とした。

※2 1.0μg/gは報告下限値、10μg/gは基準値を示す。

ている。本県では、平成18年度から24年度にそば、落花生を固定品目として検査を実施しているため、これらが総品目数の上位を占めている。なお、本県では、1検体で複数の品目を検査する場合があることから、検体数と品目数は合致しない。

3・2 定量検査（スクリーニング検査）結果

まずスクリーニング検査として、ELISAキットを用い、検体1gあたりの特定原材料等由来のタンパク質含量を求めた。2種類のキットのうち、どちらか一方で基準値の10μg/g以上検出された場合、その検体をスクリーニング検査陽性とした。

なお、検査結果が8～12μg/gの範囲内にある場合には、同一調製試料から再抽出し、1度目と2度目の測定値の平均で判定した。スクリーニング検査における検出数を表1および2に示す。なお、検出数については、使用した2種類のキットのうち1種類でも報告下限値である1.0μg/g以上であれば検出とした。

検出されたのは、358検体中33検体、1,181品目中44品目であった（表1、表2）。そのうち24検体（34品目）が1.0μg/g以上10μg/g未満であった。また検出された

検体の総検体数に対する割合（以下「検出率」という）は、魚肉ねり製品が23%と最も高く、次いで弁当・そうざいの10%、菓子の9%であった。検出された検体ごとの検出品目内訳を図1に示す。菓子および弁当・そうざいについては、製造時に使用される原材料が多岐にわたることから、複数の特定原材料が検出されたと推察される。また、魚肉ねり製品については、検出された10検体（16品目）のうち、5検体（9品目）からえびまたはかに（もしくはその両方）が検出されていた。これについては、魚肉ねり製品の原材料となる魚介類がえびやかにを捕食している場合が考えられ、これが高い検出率の要因の一つと推定される。

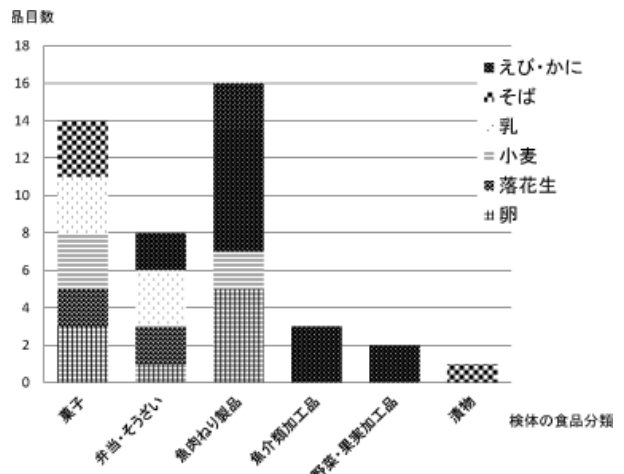


図1 1.0μg/g以上が検出された検体の検出品目内訳

基準値の10μg/g以上が検出されたのは、358検体中9検体、1,181品目中10品目であった。食品分類別では、魚肉ねり製品が5検体、菓子が4検体と検出率の高さが反映されていた（表3）。しかし、同様に検出率の高い弁当・そうざいについては、基準値以上の検出は見られなかった。

3・3 定性検査（確認検査）結果

スクリーニング検査で陽性となった9検体のうち、5検体について確認検査を実施した（表3）。通知法の判断樹によると、原材料表示がなく、スクリーニング検査で陽性かつ製造記録に対象となる特定原材料の記載がない場合には確認検査を行うこととされている。今回の報告の中で、平成16年度のふかしおよび平成17年度のバウムクーヘンについては、定性検査に係るSOP未整備のため、確認検査を実施しなかった。また、平成19年度のクリーム大福については、確認検査実施前に表示もれが判明し、平成27年度のちくわについては注意喚起表示がされていたことから、これらの確認検査は実施しなかった。

スクリーニング検査で卵陽性となった平成17年度のさつまあげについては、卵白アルブミンを対象としてウ

表3 基準値以上が検出された検体一覧

年度	食品分類	検体名	項目	*1 定量検査結果($\mu\text{g/g}$)		注意喚起表示	定性検査結果
				*2 キットA	*2 キットB		
16	魚肉ねり製品	ふかし	小麦	*3 >25	*3 14	なし	-
17	菓子	*4 バウムクーヘン	乳	*3 >25	*3 >20	なし	-
	魚肉ねり製品	*4 さつまあげ	卵	>20	>20	なし	卵白アルブミン(+)
19	菓子	*4 クリーム大福	乳	>20	13.5	なし	-
20	菓子	*4 餅菓子	小麦	>20	>20	なし	PCR(+)
21	菓子	まんじゅう	そば	>20	>20	あり	PCR(+)
25	魚肉ねり製品	かまぼこ-1	卵	>20	>20	なし	卵白アルブミン(+)
	魚肉ねり製品	かまぼこ-2	卵	>20	>20	なし	オボムコイド(+)
27	魚肉ねり製品	ちくわ	えび, かに	>20	14.7	あり	-

※1 定量検査結果については、検量線の上限を超えたものを >25 または >20 と表示

※2 キットA：平成16～25年度は榊森永生科学研究所製，平成27年度はマルハニチロ(株)製

キットB：平成16～25年度は日本ハム(株)製，平成27年度は日本水産(株)製

※3 平成17年10月11日付食安発第1011002号にて改良される前の旧キット

※4 適正表示指導を行った検体

エスタンプロット法による確認検査を実施し、陽性判定となった。同様に卵陽性の平成25年度のかまぼこ-1およびかまぼこ-2については、卵白アルブミンおよびオボムコイドを対象としたウエスタンプロット法による確認検査を実施し、いずれも陽性判定となった。製造所に対する調査の結果、さつまあげは表示もれが判明し、かまぼこ2検体については明確な原因説明には至らなかった。

スクリーニング検査で小麦陽性となった平成20年度の餅菓子については、小麦を対象としたPCRを実施した。DNAの抽出は、既報¹¹⁾で示した3法で実施したところ、シリカゲル膜タイプキット法およびイオン交換樹脂タイプキット法で陽性判定となった。製造所に対する調査の結果、ライン上のコンタミネーションである可能性が大きく、注意喚起表示を指導した。一方、スクリーニング検査でそば陽性となった平成21年度のまんじゅうについては、注意喚起の表示はされていたが、PCRを実施したところ、陽性と判定され、表示が適切であることが確認された。

4 まとめ

- (1) 平成16年度から28年度までに特定原材料の表示がない加工食品358検体、1,181品目について収去検査を行った。
- (2) スクリーニング検査で報告下限値である $1.0\mu\text{g/g}$ 以上が検出されたのは33検体(44品目)、うち基準値である $10\mu\text{g/g}$ 以上が検出されたのは9検体(10品目)であった。
- (3) 基準値以上の9検体のうち5検体について、ウエスタンプロット法またはPCR法にて確認検査を実施したところ、全て陽性判定となった。
- (4) 確認検査で陽性判定となった検体について製造所への調査を行ったところ、表示もれ(3検体)や製造段

階でのコンタミネーションが確認・推定(1検体)され、これらの検査結果を示して適正表示指導につなげた。

文 献

- 1) 食品衛生法施行規則，厚生省令第23号，昭和23年
- 2) 乳及び乳製品の成分規格等に関する省令，厚生省令第52号，昭和26年
- 3) 食品衛生法第19条第1項の規定に基づく表示の基準に関する内閣府令，内閣府令第45号，平成23年
- 4) 食品衛生法第19条第1項の規定に基づく乳及び乳製品並びにこれらを主要原料とする食品の表示の基準に関する内閣府令，内閣府令第46号，平成23年
- 5) 食品表示基準，内閣府令第10号，平成27年
- 6) 厚生労働省医薬局食品保健部企画課・監視安全課長連名通知：アレルギー物質を含む食品に関する表示について，平成13年3月21日食企発第2号・食監発第46号
- 7) 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
- 8) 厚生労働省医薬局食品保健部長通知：アレルギー物質を含む食品の検査方法について，平成14年11月6日，食発第1106001号
- 9) 消費者庁次長通知：アレルギー物質を含む食品の検査方法について，平成22年9月10日，消食表第286号
- 10) 消費者庁次長通知：食品表示基準について アレルギー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)
- 11) 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)

〔資料〕

石川県の海岸に漂着したポリタンクの液体内容物の分析結果

石川県保健環境センター 環境科学部 野口 邦雅・岡田 真規子・川畑 陵介
山岸 喜信・柿本 均

〔和文要旨〕

石川県の海岸に漂着したポリタンクの液体内容物について、強酸性を示すもの1件、弱酸性を示すもの1件、弱アルカリ性を示すもの1件、強アルカリ性を示すもの2件を対象に、イオンクロマトグラフ法によるイオン成分の分析を実施し、原因物質の特定を試みた。

強酸性を示した液体内容物の原因物質は硫酸であると考えられた。弱酸性を示した液体内容物の原因物質は塩酸または硫酸と考えられるが、どちらかの特定までには至らなかった。弱アルカリ性を示した液体内容物の原因物質は特定できなかった。強アルカリ性を示した液体内容物の原因物質は水酸化ナトリウムであると考えられた。

キーワード：漂着ポリタンク, pH, イオンクロマトグラフ法

1 はじめに

近年、冬季において日本海沿岸を中心に大量の廃ポリタンクが漂着しており(以下「漂着ポリタンク」という。), 本県においても、多くの漂着ポリタンクが確認されている¹⁾。特に、平成22年度において本県では1,918個(19道府県の合計で13,327個)、平成23年度において685個(17道府県の合計で9,723個)もの漂着ポリタンクが確認されている²⁾。本県は能登半島が日本海に突き出た地形をしており、また、海岸延長は約584kmと長いことから³⁾、漂流物が漂着しやすいものと考えられる。

漂着ポリタンクの内容物には、強酸性や強アルカリ性の液体のものも確認されており¹⁾、各自治体が住民等に対し「発見した場合は手を触れない」等の注意を促している。

平成29年2月中旬から日本海側の海岸に廃ポリタンクが漂着する事例が相次ぎ、本県においても3月10日までに1,269個の漂着ポリタンクが本県の自治体によって回収された。そのうち韓国語表記のものが約6割、表

記不明なものが約4割であり、内容物が有るものは51個(全体の4%)であった。内容物が有るものの一部には過酸化水素(H₂O₂)と記載されているものがあったが、簡易検査の結果、過酸化水素は検出されなかった。表記があるものでも内容物とはかならずしも一致しないことが報告されている⁴⁾。さらに、漂着ポリタンクの液体内容物についてpH試験紙または可搬型pH計によるpHの簡易検査を実施したところ、その一部に酸性またはアルカリ性を示す液体内容物が確認されたことから、今回、イオンクロマトグラフ法によるイオン成分の分析を実施し、酸性またはアルカリ性を示す原因物質の特定を試みた。

2 試験方法

2.1 試料

漂着ポリタンクの液体内容物について、pH試験紙または可搬型pH計によるpHの簡易検査を行い、pHが2未満(強酸性)を示したもの1件(試料1)、2以上5未満(弱酸性)を示したもの1件(試料2)、9以上

Analysis of the Liquid Contents in the Plastic Containers which Drifted ashore in a Coast in ISHIKAWA Prefecture. by NOGUCHI Kunimasa, OKADA Makiko, KAWABATA Ryosuke, YAMAGISHI Yoshinobu and KAKIMOTO Hitoshi (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Plastic Containers Drifted ashore, Potential of Hydrogen, Ion Chromatography

12.5未満(弱アルカリ性)を示したものの1件(試料3)、12.5以上(強アルカリ性)を示したものの2件(試料4及び試料5)、合計5件を測定試料とした(表1)。

表1 試料の状況

	簡易検査によるpH	液性
試料1	2未満	強酸性
試料2	2以上 5未満	弱酸性
試料3	9以上 12.5未満	弱アルカリ性
試料4	12.5以上	強アルカリ性
試料5	〃	〃

2・2 測定項目

測定項目はpH、電気伝導率、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ふっ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン及び硫酸イオンの10項目とした。

測定は日本工業規格K 0102(工場排水試験方法)に準じて実施した。

2・3 前処理

イオン成分の測定については、試料を0.2 μ mのメンブランフィルターでろ過し、超純水(Milli-Q水)で10~10,000倍に希釈した。

2・4 測定機器及び測定条件

(1) pH計

pH計は、指示部が株式会社堀場製作所製のpH/ION METER F-24、検出部が同社製のLAQUA MODEL6367(型式承認番号第S004号)のものを使用した。

(2) 電気伝導率計

電気伝導率計は、指示部が株式会社堀場製作所製のLAQUA DS-51、指示部が同社製のLAQUA MODEL 3552-10D(セル定数100m⁻¹)のものを使用した。

(3) イオンクロマトグラフ

イオンクロマトグラフは株式会社島津製作所製Prominenceを使用した。陽イオンと陰イオンを同時に測定することが可能であり、陽イオンの測定はノンサプ

レッサ方式、陰イオンの測定はサプレッサ方式である。検出器は電気伝導度検出器(CDD-10Avp)を使用した。陽イオン用カラムは株式会社島津製作所製Sim-Pack IC-C4、陰イオン用カラムは同社製Shim-Pack IC-SA2である。その他の測定条件は、陽イオン移動相が12mmol/L炭酸水素ナトリウム/0.6mmol/L炭酸ナトリウム水溶液、陰イオン移動相が3.0mmol/Lシュウ酸水溶液、流速が各移動相とも1mL/min、試料注入量が1.6mL、カラムオープン温度が40℃である。

3 結果と考察

3・1 分析結果

漂着ポリタンクの内容物の分析結果を表2に示す。

pHについては、試料1で1より小さい値を示した。その他の試料では区分したpHの範囲内であった。

電気伝導率については、試料1で測定範囲(最大19.9 S/m)を超えていた。試料4では7,190mS/m、次いで試料2で3,450mS/m、試料5で1,560mS/mと高い値を示した。試料3では104mS/mと他の試料より低かった。

試料1のイオン成分については、硫酸イオン濃度が133,000mg/Lと高いことから、試料1の強酸性を示す原因物質は硫酸と考えられる。これまでに強酸性の原因物質として塩酸が報告されている事例が多かったが¹⁾⁵⁾、今回の事例から硫酸である場合もあることを示している。次いで塩化物イオン、ナトリウムイオンの濃度が高いことから、海水が混合していると考えられた。

試料2のイオン成分については、塩化物イオン、ナトリウムイオン、硫酸イオンが主要なイオンであった。試料2の弱酸性を示す原因物質は塩酸か硫酸、またはその両方と考えられる。また、試料1と同様海水が混合していると考えられた。

試料3のイオン成分については、試料1、2と比較して塩化物イオン、ナトリウムイオンの濃度が低かった。試料3は海水が多少混合していると考えられ、弱アルカ

表2 漂着ポリタンクの液体内容物の分析結果

		試料1 (強酸性)	試料2 (弱酸性)	試料3 (弱アルカリ性)	試料4 (強アルカリ性)	試料5 (強アルカリ性)
pH		<1.0	2.3	10.2	13.8	13.3
電気伝導率 (mS/m)		>19,900	3,450	104	7,190	1,560
イ オ ン 成 分	ナトリウムイオン (mg/L)	9,780	8,120	210	12,400	3,100
	カリウムイオン (mg/L)	425	265	13.0	<0.5	<0.5
	マグネシウムイオン (mg/L)	1,060	978	12.6	<0.5	<0.5
	カルシウムイオン (mg/L)	-	324	25.5	<0.5	<0.5
	ふっ化物イオン (mg/L)	-	2.0	0.9	<0.5	0.9
	塩化物イオン (mg/L)	15,800	15,300	343	12.2	192
	臭化物イオン (mg/L)	-	60.2	0.8	<0.5	0.9
	硫酸イオン (mg/L)	133,000	2,300	68.8	788	729

備考) 試料1の溶存イオンは、試料を希釈して測定しなければならなかったことから、低濃度のカルシウムイオン、ふっ化物イオン及び臭化物イオンを測定することができなかった。

り性を示す原因物質は溶存イオンの分析結果からは不明であった。

試料4のイオン成分については、塩化物イオン濃度が12.2mg/Lと低く、ナトリウムイオン濃度が12,400mg/Lと高かった。試料4には海水がほとんど混合していないと考えられ、強アルカリ性を示す原因物質は水酸化ナトリウムであると考えられた。これまでに強アルカリ性の原因物質として水酸化ナトリウムが報告されている事例がある⁴⁾。

試料5のイオン成分については、塩化物イオン濃度が192mg/Lと低く、ナトリウムイオン濃度が3,100mg/Lと高かった。試料5には海水が多少混合していると考えられ、強アルカリ性を示す原因物質は水酸化ナトリウムであると考えられた。

3・2 試料における海水の混合比率の推計

分析結果から海水の混合した試料があると考えられたことから、各イオンの試料濃度と海水の平均濃度^{6) 7)}との比率を求め、海水の混合比率を推定した(表3)。

試料1については、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン及び塩化物イオンの比率が概ね80~90%であり、試料1はこの範囲内の比率で海水が混合しているものと考えられた。

試料2については、大半のイオンの比率が概ね70~80%であり、試料2はこの範囲内の比率で海水が混合しているものと考えられた。なお、塩化物イオン及び硫酸イオンの比率は77%、83%と近い値であることから、試料2の弱酸性を示す原因物質は塩酸であるか硫酸であるかを推定することはできなかった。

試料3については、大半のイオンの比率が概ね1~3%であり、試料3はこの範囲内の比率で海水が混合しているものと考えられた。

試料4については、大半のイオンの比率が0%に近いことから、海水がほとんど混合していないと考えられた。

試料5については、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンの比率は0%であり、塩化物イオン及び臭化物イオンの比率は1.0~1.3%であった。試料5は海水がほとんど混合していないか、混合していても1%程度であると考えられた。

なお、試料2、試料3及び試料5のふっ化物イオンの比率が高く出ているのは、ふっ化物イオンのクロマトグラムピークと重なる有機酸⁸⁾が原因と考えられた。

3・3 陽イオンと陰イオンの当量の比較

各試料の陽イオンと陰イオンの当量を比較した。なお、水素イオン及び水酸化イオンの当量はpHから水素イ

表3 試料における海水の混合比率

	海水の平均濃度*1) *2) (mg/L)	海水の混合比率*3) (%)				
		試料1	試料2	試料3	試料4	試料5
ナトリウムイオン	11,000	89	74	1.9	110	28
カリウムイオン	409	100	65	3.2	0.0	0.0
マグネシウムイオン	1,310	81	75	1.0	0.0	0.0
カルシウムイオン	4,220	-	7.7	0.6	0.0	0.0
ふっ化物イオン	1.33	-	150	68	0.0	68
塩化物イオン	19,800	80	77	1.7	0.1	1.0
臭化物イオン	68.7	-	88	1.2	0.0	1.3
硫酸イオン	2,760	4,800	83	2.5	29	26

*1 野崎義行：最新の海水の元素組成表(1996年版)とその解説，日本海水学会誌，51，302-308(1997)

*2 単位を換算(mg/kgからmg/Lに換算)するため，海水の密度1.025g/cm³を用いた。[岩波理化学辞典第5版(2004年12月20日第5版第8印刷発行)]

*3 海水の混合比率(%) = 試料濃度(mg/L) / 海水の平均濃度(mg/L) × 100

表4 試料中の陽イオン及び陰イオン当量の比較

(単位: meq/L)

	試料1 (強酸性)	試料2 (弱酸性)	試料3 (弱アルカリ性)	試料4 (強アルカリ性)	試料5 (強アルカリ性)
ナトリウムイオン	425	353	9.13	539	135
カリウムイオン	10.9	6.78	0.33	0.00	0.00
マグネシウムイオン	87.2	80.5	1.04	0.00	0.00
カルシウムイオン	-	16.2	1.27	0.00	0.00
水素イオン	-	5.01	0.00	0.00	0.00
陽イオン合計	523	461	11.8	539	135
ふっ化物イオン	-	0.11	0.05	0.00	0.05
塩化物イオン	446	432	9.67	0.34	5.42
臭化物イオン	-	0.75	0.01	0.00	0.01
硫酸イオン	2,770	47.9	1.43	16.4	15.2
水酸化イオン	-	0.00	0.16	631	200
陰イオン合計	3,220	481	11.3	648	221

オン濃度及び水酸化物イオン濃度を算出して求めた(表 4)。

試料 1 については、陽イオンと陰イオンの当量の合計に大きな差がみられたが、水素イオンの当量が算出できなかったことから、陽イオン合計が少なかったものと考えられる。

試料 2 及び試料 3 については、陽イオンと陰イオンの当量の合計はほぼ同等であった。

試料 4 及び試料 5 については、陽イオンと陰イオンの当量の合計に若干の差が見受けられるが、強アルカリ性ではわずかな pH の変動が水酸化物イオン濃度に大きく影響することから、陽イオンと陰イオンの当量の収支は概ねとれていると考えられる。

4 ま と め

漂着ポリタンクの液体内容物について、イオンクロマトグラフ法によるイオン成分の分析を実施し、酸性またはアルカリ性を示す原因物質の特定を試みた。

- (1) 強酸性を示した液体内容物の原因物質は硫酸であると考えられた。
- (2) 弱酸性を示した液体内容物の原因物質は塩酸または硫酸と考えられるが、どちらかの特定までには至らなかった。
- (3) 弱アルカリ性を示した液体内容物の原因物質は特定できなかった。
- (4) 強アルカリ性を示した液体内容物の原因物質は水酸化ナトリウムであると考えられた。

文 献

- 1) 環境省水・大気環境局水環境課海洋環境室：日本海沿岸地域等への廃ポリタンク、医療系廃棄物及び特定漁具の大量漂着，環境省ホームページ（平成 29 年 7 月 1 日現在：URL; http://www.env.go.jp/water/marine_litter/jpn_sea.html）
- 2) 環境省水・大気環境局水環境課海洋環境室，環境省廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課：日本海沿岸地域等への廃ポリタンクの漂着状況について（平成 23 年第 2 報）（お知らせ），環境省ホームページ（平成 29 年 7 月 1 日 現 在：URL; <http://www.env.go.jp/press/13701.html>）
- 3) 石川県土木部港湾課：石川県の海岸，石川県ホームページ（平成 29 年 7 月 1 日現在：URL; <http://www.pref.ishikawa.lg.jp/minato/4kowankaigan.html>）
- 4) 田中宏和：海岸漂着ポリタンク内溶液の性状分析，福井県衛生環境研究センター年報，7，111-114（2008）
- 5) 田中宏和，森陰早也香：海岸漂着ポリタンク内溶液の液性分析（第 2 報），福井県衛生環境研究センター年報，9，102-105（2010）
- 6) 野崎義行：最新の海水の元素組成表（1996 年版）とその解説：日本海水学会誌，51，302-308（1997）
- 7) 岩波書店，岩波理化学辞典第 5 版（2004 年 12 月 20 日第 5 版第 8 印刷発行）
- 8) 藪 修，小出視保：イオンクロマトグラフィーによるふっ素の定量，和歌山市衛生研究所年報，12，73-77（1999，2000）

〔資料〕

石川県におけるフォールアウト調査(平成28年度)

石川県保健環境センター 環境科学部 宮竹 智代・河野 隆史・山口 麻美
東海林 寛史・中谷 光

〔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、定時降水中の全ベータ放射能調査、環境試料中のゲルマニウム半導体検出器による核種分析及び空間放射線量率の測定を実施した。定時降水中の全ベータ放射能は過去の測定結果と同程度であった。環境試料中の核種分析の結果は、降下物、陸水、大気浮遊じん及び牛乳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。空間放射線量率の測定結果は降水等の影響により、複数の地点で最高値が過去3年間の最高値を上回ったが、空間放射線量率の平均値は全ての測定地点で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

成28年4月1日～平成29年3月31日)を述べる。

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り、石川県では昭和34年度から毎年実施している。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時の放射能調査を踏まえ、現在、全都道府県にて原子力規制庁委託調査として「環境放射能水準調査」が実施されている。

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として従来の金沢市太陽が丘に加え、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地点を追加し、また、ゲルマニウム半導体検出器による核種分析試料として大気浮遊じん(金沢市太陽が丘)を追加した。ここでは平成28年度のフォールアウト調査の結果(平

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か月毎採取)、陸水(年1回採取)、大気浮遊じん(3か月毎採取)、土壌(表層0～5cm、下層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、大気浮遊じんは1か月に3日分採取してこれを3ヶ月分(9日分)にまとめて1試料とした。また、前年度と比べ調査項目に変更があり、陸水(毎日採取)の調査はなくなった。

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。

Survey Data of Fall-out in Ishikawa Prefecture, April 2016 to March 2017. by, MIYATAKE Tomoyo, KAWANO Takafumi, YAMAGUCHI Asami, SHOJI Hirofumi and NAKATANI Mitsuru (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Fall-out, Environmental radioactivity

(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(日立製作所製)により行った。校正線源は、八酸化三ウラン(U₃O₈, 500dps)を使用した。

(2) 環境試料中の核種分析

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GC-4518(キャンベラ社製)及び波高分析器DSA1000(キャンベラ社製)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、モニタリングポストMAR-22(日立製作所製 NaI(Tl)シンチレーション検出器)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。測定試料数は161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10検体であった。これらの10検体について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)
H28年4月	195.0	1/8	ND~4.2	34
5月	82.5	1/9	ND~2.5	20
6月	188.0	0/15	ND	ND
7月	132.0	0/12	ND	ND
8月	174.0	0/9	ND	ND
9月	372.5	0/16	ND	ND
10月	132.0	1/8	ND~12	6.1
11月	91.5	2/18	ND~5.1	11
12月	223.0	0/17	ND	ND
H29年1月	266.0	3/17	ND~3.6	43
2月	200.5	1/17	ND~3.3	20
3月	93.5	1/15	ND~6.2	22
年間値	2,150.5	10*/161	ND~12	ND~43
H25~27年度の測定結果		21/429	ND~11	ND~199

ND：不検出(測定値が計数誤差の3倍を下回る場合)
*：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 環境試料中の核種分析

(1) 降下物

表2に降下物試料中の核種分析結果を示す。測定試料数は12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。

(2) 大気浮遊じん

表3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か月毎採取)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)	核種別放射能降水量(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	
H28.3.30~H28.4.28	162.0	ND	ND	ND	なし	
H28.4.28~H28.5.31	115.5	ND	ND	ND	なし	
H28.5.31~H28.6.30	187.0	ND	ND	ND	なし	
H28.6.30~H28.7.29	133.0	ND	ND	ND	なし	
H28.7.29~H28.8.31	174.0	ND	ND	ND	なし	
H28.8.31~H28.9.30	365.0	ND	ND	ND	なし	
H28.9.30~H28.10.31	139.5	ND	ND	ND	なし	
H28.10.31~H28.11.30	91.0	ND	ND	ND	なし	
H28.11.30~H28.12.26	148.5	ND	ND	ND	なし	
H28.12.26~H29.1.31	341.0	ND	ND	ND	なし	
H29.1.31~H29.2.28	200.5	ND	ND	ND	なし	
H29.2.28~H29.3.30	93.5	ND	ND	ND	なし	
年間値	2,150.5	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 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)	核種別放射能降水量(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	
H28.4.11~H28.6.30	10,511.0	ND	ND	ND	なし	
H28.7.7~H28.9.30	10,407.2	ND	ND	ND	なし	
H28.10.11~H28.12.28	10,404.9	ND	ND	ND	なし	
H29.1.10~H29.3.30	10,474.4	ND	ND	ND	なし	
年間値	41,797.5	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)

*：1か月に3日分採取し、これを3か月分すなわち9日分をまとめて1試料とした。

出されなかった。

(3) 牛乳試料中のヨウ素-131

表4に牛乳試料中のヨウ素-131濃度測定の結果を示す。牛乳試料中からヨウ素-131は検出されなかった。

表4 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	H25~27年度の 測定結果	
H28.8.10	1	ND	ND	

ND：不検出(測定値が計数誤差の3倍を下回る場合)

(4) その他の環境試料

表5に上記以外の環境試料中の核種分析結果を示す。

土壌試料については、セシウム-137が表層(0~5cm)で21Bq/kg乾土、下層(5~20cm)で16Bq/kg乾土であり、過去の測定結果と同程度であった。

海産生物試料のフクラギについては、セシウム-137が0.14Bq/kg生であり、過去の測定結果と同程度であった。海水中のセシウム-137の濃度については、石川県沖を含む各地の海域で若干の上昇が認められるとの報告もあり¹⁾、今後の海産生物試料の濃度変動を注視する必要がある。

平成23年度の調査でセシウム-137及びセシウム-134が、平成24年度の調査でセシウム-137が検出された牛

表 5 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	H25～27年度の測定結果			
陸水	上水(蛇口水)	金沢市太陽が丘	H28. 6. 6	ND	ND	なし	mBq/L
土壌	0～5cm	金沢市末町	H28. 8. 9	21	21～23	なし	Bq/kg 乾土
				820	950～1100	なし	MBq/km ²
	5～20cm	金沢市末町	H28. 8. 9	16	13～15	なし	Bq/kg 乾土
				2200	1700～2500	なし	MBq/km ²
精米		河北郡津幡町潟端	H28. 9. 3	ND	ND	なし	Bq/kg 生
牛乳		羽咋郡宝達志水町坪山	H28. 8.10	ND	ND	なし	Bq/L
海産生物	ワカメ		H28. 4.20	ND	ND	なし	
	サザエ	加賀市橋立漁港	H28. 8.22	ND	ND	なし	Bq/kg 生
	フクラギ		H28.10. 3	0.14	0.10～0.18	なし	

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

乳試料では、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。

精米及び牛乳試料について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6に空間放射線量率の測定結果を示す。県内5地点のモニタリングポストによる空間放射線量率の測定値は18～160nGy/hの範囲であった。空間放射線量率の測定値の範囲については今後も測定を重ねていき、長期的な観測を行うことで、自然環境中での測定値の変動を注視していくこととする。なお、空間放射線量率の平均値に関しては、全ての測定地点で過去の測定結果と同程度であった。

表 6 空間放射線量率の測定結果

測定地点	測定結果		H25～H27年度の測定結果	
	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	36～102	50	36～111	50
輪島市三井町	18～112	30	15～90	30
羽咋市大町	49～136	61	33～120	64
河北郡津幡町字中橋	48～138	62	45～130	62
小松市下粟津町	42～160	52	36～143	54

*：測定された10分値6個の平均値を1時間値としている。

4 まとめ

平成28年度に行った石川県におけるフォールアウト調査では、定時降水の放射能測定、環境試料中の核種分析及び空間放射線量率の測定を行った。

定時降水の放射能測定において、全ベータ放射能が検出されたものは10検体あったが、いずれも人工放射性核種は検出されなかった。

環境試料中の核種分析において、土壌及び海産生物試料の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。その他の環境試料（降水物、陸水、大気浮遊じん、牛乳及び精米）からは、人工放射性核種は検出されなかった。

空間放射線量率の測定では、県内5地点のモニタリングポストによる空間放射線量率は18～160nGy/hの範囲であり、空間放射線量率の平均値は全ての測定地点で過去の測定結果と同程度であった。

文 献

- 1) 公益財団法人海洋生物環境研究所：平成27年度原子力施設等防災対策等委託費（海洋環境における放射能調査及び総合評価）事業調査報告書（平成28年3月）
- 2) 石川県：志賀原子力発電所周辺環境放射線監視結果報告書 平成28年度 年報（平成29年10月）

石川県保健環境センター研究報告書投稿規定

石川県保健環境センター（以下「センター」という。）研究報告書の投稿規定を次のとおり定める。

1 編集

センター研究報告書の編集は、年報等編集委員会（以下「編集委員会」という。）が行う。

2 編集委員会構成

編集委員会は所長を委員長とし、技監、次長、部長、副部長及び総務課長を委員とする。

委員長は、必要に応じ委員長代理を指名し、その職務を委任することができる。

3 投稿者の規定

投稿者は原則としてセンター職員とする。

4 報告書の内容

センター職員が行った調査研究で、印刷物として未発表のものとする。ただし、抄録についてはこの限りではない。

5 報告の種類

報告は、総説、報文、短報、資料及び抄録の5種類とする。投稿申込者は希望する投稿区分を示して申し込み、編集委員会が投稿区分を指定して投稿者に通知する。

1) 総説

複数年にわたる連続した研究報告を総合的にまとめたもの、複数の部門で行われた研究報告を総合的にまとめたものまたはひとつの主題に関する内外の研究報告を総括的にまとめたもののいずれかで、形式は自由とし、和文要旨及び英文タイトルを付記する。

2) 報文

新知見を含むまとまった研究報告で、形式はおおむね、はじめに、材料と方法、成績、考察、まとめ、謝辞、付記及び文献の順とし、和文要旨及び英文タイトルを付記する。

3) 短報

断片的な研究であっても、新しい事実で価値のあるデータを含む報告で、形式は報文に準じ、和文要旨及び英文タイトルを付記する。

4) 資料

既知の方法による調査、試験検査の結果又は統計等をまとめたもので、形式は報文に準じ、和文要旨及び英文タイトルを付記する。

5) 抄録

当該年度に他誌に掲載された論文の抄録で、表題名、著者名、所属名、掲載誌名、巻(号)、始ページ-終ページ、発行年及び紹介文の順に掲載する。

6 投稿

本誌に原稿の投稿を希望する者は、その原稿を本投稿規定ならびに「研究報告書原稿執筆要領」に従って作成しなければならない。

投稿原稿の長さは、原則として表1に示すページ数(図、表などを含む刷り上がりページ数)以内とする。ただし、編集委員会が認めた場合は、この限りではない。

表1 原稿の最大ページ数

原稿の種類	総説	報文	短報	資料	抄録
ページ数	12	8	4	6	1

7 原稿の提出及び審査

原稿は所属のグループリーダー(執筆者がグループリーダー以上の職位の者である場合は部長)の校閲を経て、編集委員会に提出する。

提出された原稿は、次項に定める複数の査読員によって審査され、その採否、掲載区分及び掲載順序は編集委員会が決定する。

原稿の表現、用語等の統一化は編集委員会で行い、必要な場合には投稿者に内容の変更、表現の統一化のための作業あるいは内容の確認などを求めることがある。

8 査読員

原稿の査読員は、次に定める職員をもって充て、審査原稿の割当は、査読員の専門分野及び経験を考慮して編集委員会で決定する。

- 1) 編集委員のうち、技監、技術総括次長、技術職の部長及び副部長
- 2) センター職員の中から編集委員会が選任し、編集委員長が委嘱した職員若干名。

なお、本項に該当する査読員の任期は委嘱の日から当該年度の研究報告書発行の日までとし、再任を妨げない。

9 校正

初校は著者校とし、誤植の訂正に止め、内容の変更をしてはならない。ただし、編集委員会が認めた場合はこの限りではない。

10 その他

その他必要な事項は編集委員会で協議する。

この投稿規定は、昭和54年4月1日から適用する。

昭和57年4月1日一部改正
昭和62年7月1日一部改正
平成6年6月1日一部改正
平成10年7月2日一部改正
平成15年4月1日一部改正
平成16年4月1日一部改正
平成20年4月21日一部改正
平成21年3月2日一部改正
平成26年3月31日一部改正
平成26年4月8日一部改正

石川県保健環境センター研究報告書原稿執筆要領

研究報告書投稿規定第6項に基づく原稿執筆要領を、次のとおり定める。

〔はじめに〕

この「原稿執筆要領」は、報告の投稿に当たり原稿執筆の際に従うべき必要最小限の約束が記されている。これに従わない原稿は受理されない場合があるので注意すること。

投稿原稿として具備すべき条件として、正確かつ客観的であり、内容、記述が十分に推敲され、つじつまのあった読みやすく理解しやすい文章であることが求められる。原稿の審査は内容の妥当性、正確さ、学術的価値に重点が置かれるもので、理解しやすく読みやすい文章の推敲は、投稿者の執筆時及びグループリーダー校閲時に予め行っておくべき義務と考えられる。

〔原稿の執筆〕

原稿の執筆は、原則として編集委員会が指定した電子媒体上での執筆とし、具体的な方法は別途定める。

ただし、編集委員会が認めた場合は紙面による投稿も可能とする。この場合、原稿はA4判でワープロによる左横書き(25字×46行、左詰め、2ページで仕上がり1ページに相当)とする。

〔文 体〕

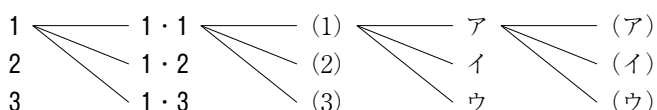
- 1 原稿は原則として新仮名遣い、新送り仮名、平仮名混じり国語文とし、簡潔で理解し易い表現にする。止むを得ぬ学術用語、地名、人名などのほかは常用漢字を用いる。
- 2 欧文はダブルスペースとする。

〔表題等〕

- 3 表題はなるべく短くまとめ、本文とは別の頁に書く。続報の場合は必ず副題を付ける。
- 4 表題又は副題の下に1行あけて所属名(部まで)と著者名を連記する。
- 5 総説、報文、短報及び資料には英文の表題、副題、著者名及び所属名を和文の下へ1行あけて記載する。
- 6 英文表題は、冠詞、前置詞、副詞、接続詞以外の単語の第1文字を大文字とする。
- 7 英文著者名及び所属名はイタリック体(斜体)とし、英文著者名は、ファミリーネームを先にすべて大文字で記載し、ファーストネームは頭文字のみを大文字とする。
- 8 総説、報文、短報、資料及び抄録には、報告の内容を的確に示す3~5語の和文または英文のキーワードを付記する。
- 9 総説、報文、短報及び資料には、和文要旨を付ける。要旨は表題、著者名の次に字数200~300字の範囲で記載し、本文を読まなくても内容の要点が理解できるように作成する。
- 10 報告の一部若しくは全部を学会等に発表した場合には、最下段に発表学会名、発表年月日及び開催地名を明記する。

〔本 文〕

- 11 本文は表題とは別の頁に新しく書き出す。
- 12 本文の構成はおおむね 1 はじめに、2 材料と方法、3 成績、4 考察、5 まとめ の順とし、1行あけて謝辞及び付記を記載する。文献は別の用紙に書き出す。ただし、総説の形式はこれらにとらわれず自由とする。
- 13 項目を細別するときの見出し符号は、次の順序で用いる。



ただし、考察とまとめはポイントシステムをとらず、(1)、(2)、(3)とする。

- 14 ポイントシステムとその見出しはゴシック体とする。
- 15 文の書き出しは1字あける。行を改めるときも同じ。
- 16 句読点は「,」及び「。」、かっこは「()」を用いることとし、それぞれ1字に数える。ただし、句読点が行の頭に出る場合は、前の行の右欄外に書く。
- 17 数字は成語となっているもの以外はアラビア数字を用い、1こま2字とする。小数点、コンマ等の記号も数字に準じて記載する。
- 18 数量の単位は原則として国際単位系(SI単位)により、記号は国際的に慣用されているものを用いる。「リットル」は「L」(半角大文字)を用いる。特殊な記号は脚注に説明を加える。
- 19 物質名、術語等で慣用されているものはそれに従う。物質名には化学式を用いない。
- 20 生物名(和名)はカタカナ書きとし、その学名はイタリック体とする。

- 21 外国語の地名，人名は原則として欧語を用いる。
- 22 本文中の人名は姓のみとする。なお，人名が複数の場合は列記しないで，最初の人名のあとに「ら」を付け，年号は原則として省く。
- 23 用語を略記するときは，最初に必ず正式な名称を共に示す。

〔書体の指定〕

- 24 印刷時の書体を原稿中で指定するときは，ゴシック体は必要ある文字の下に~~~~線を，イタリック体は——線を，スモールキャピタル体は——線をそれぞれ朱書する。

〔表と図〕

- 25 表と図は重複を避け，本文の論旨展開に必要な最小限なものに留める。これ以外の基礎資料となる表や図は，著者の責任において適当な媒体で保管することとし，研究報告には掲載又は添付をしない。
- 26 表や図は，それぞれ本文とは別の頁に書き，番号と表題を付ける。
- 27 番号と表題は，表では表の上部に，図では図の下部に表示し，説明，注釈は表や図の下部に記載する。
- 28 番号，表題，説明及び注釈は和文，欧文のいずれでもよいが，欧文の場合は本文での引用にも欧文の番号を用いる。
- 29 表や図に用いる文字は書体を指定することができる。
- 30 表や図の本文中への挿入位置は，原稿用紙の右欄外に「←表 1」，「←図 1」のように朱書する。
- 31 表や図は原則として，その幅を刷り上り 8cm（半ページ幅）又は 16.6cm（全ページ幅）とするが，特に大きさを指定したいときは，表や図の原稿の右下に刷り上りの大きさを朱書する。
- 32 表の周囲は枠で囲まないのを原則とし，縦，横の罫は差し支えない限り省く。
- 33 図・表及び写真は原則として白黒とする。
- 34 電子媒体による原稿とは別に，図はそのまま製版に使用できるもの 1 部を提出する。

〔引用文献〕

- 35 文献は本文の引用個所の右肩に 1)，2) 3)，4)-6) のように記載し，本文とは別の頁に一括して引用番号順に 1 文献ごとに行を改めて記載する。
- 36 文献の略名は，邦文誌は日本自然科学学術雑誌総覧，欧文誌は，Chemical Abstract 及び Cumulative Indexed Medicus に従って記載する。上記に指示のないものは，原則として略名を用いない。
- 37 雑誌の場合は，著者名：論文表題，雑誌名，巻（ゴシック体で記載）（号），始ページ-終ページ（発行年）の順に記載する。
- 38 単行本の場合は，著者名：書名，版（編者名）始ページ-終ページ，発行所名（発行年）の順に記載する。
- 39 著者名は姓名を記載する。欧文名はファミリーネームを先にすべて大文字で記載し，ファーストネームは頭文字のみを大文字とする。（例：PAULING, Linus C., DING Yunchung）
- 40 共著の場合は，原則として全員の姓名を記載する。
- 41 巻数は，ゴシック体にする。
通巻ページのあるものは，号を省略する。
ページは原則として通巻ページを記載する。
- 42 重版又は改訂版のない単行本は版の記載を省略する。単行本の全内容を総括的に引用した場合は，ページの記載を省略する。
- 43 インターネット・ホームページを引用する場合は，掲載者（機関）名，ホームページ名，ホームページアドレス，参照年（西暦）月日を記載する。

〔謝辞と付記〕

- 44 謝辞は本文の最後に 1 行の余白をあけて書き出す。見出しは付けない。
- 45 付記は謝辞に引続き行を改めて記載する。見出しは付けない。

〔原稿の査読及び修正〕

- 46 原稿の査読は，原則として電子媒体を用いて行う。ただし，査読員から申し出があった場合は紙面によりこれを行う。
- 47 複数の査読員からの査読意見は，編集委員会事務局がこれを一括して投稿者に通知する。
- 48 投稿者は，査読員から修正意見を受けた場合，その指示に従って修正した原稿または修正できない旨とその理由を付した意見書を編集委員会事務局へ提出しなければならない。
- 49 複数の査読員間で大きな意見の相違があった場合は，当該査読員間で意見を調整の上，執筆者に通知する。
- 50 前項において当該査読員間で合意が得られなかった場合，及び査読員と執筆者との間での見解の相違により修正に関する合意が得られなかった場合は，編集委員会においてこれを調整し，その取り扱いを決定する。

石川県保健環境センター研究報告書（第54号）

平成30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
