
石川県保健環境センター研究報告書

第 56 号

(平成30年度)

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



2 0 1 9

石川県保健環境センター

目 次

(報 文)

- 石川県における呼吸器感染症起因ウイルスの流行状況（第2報）…………… 成相 絵里ほか … (1 - 7)
石川県内の水環境中におけるポリブロモジフェニルエーテル類の分布について …… 安田 和弘ほか … (8 - 16)

(短 報)

- GC-MS/MSによる農産物中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価 …………… 竹田 正美ほか … (17 - 25)
LC-MS/MSによる農産物中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価 …………… 小澤 祐子ほか … (26 - 32)
GC-MS/MSによる畜産物中の有機塩素系農薬試験法の妥当性評価 …………… 細川 明香ほか … (33 - 37)
電子式線量計D-シャトルの特性調査 …………… 鶴谷 亮太ほか … (38 - 42)
石川県における発電用原子炉施設からの予期しない放射性物質の放出の判定条件 …… 吉本 高志ほか … (43 - 48)

(資 料)

- 石川県におけるインフルエンザの流行状況
- 2018/19 シーズン - …………… 中村 幸子ほか … (49 - 54)
石川県で検出されたノロウイルスの遺伝子型
- 2018/19 シーズン - …………… 中澤 柁哉ほか … (55 - 58)
石川県における環境放射能水準調査（平成30年度） …………… 宮竹 智代ほか … (59 - 61)

(抄 録)

- 石川県内で採取されたPM_{2.5}中の多環芳香族炭化水素類の濃度変動について …… 河本 公威ほか … (62)
石川県保健環境センター研究報告書投稿規定 …………… (63 - 64)
石川県保健環境センター研究報告書原稿執筆要領 …………… (65 - 66)

〔報 文〕

石川県における呼吸器感染症起因ウイルスの流行状況 (第2報)

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
中村 幸子・倉本 早苗

〔和文要旨〕

平成28～30年度の3年間に、石川県内で呼吸器感染症と診断された6歳以下の患者から採取された鼻咽頭ぬぐい液474検体について、インフルエンザウイルスを含む呼吸器感染症起因ウイルスを検索した結果、344検体(72.6%)から447のウイルスが検出された。多くのウイルスの季節消長等が解析できた一方、3年間では長期的な流行パターンの特徴をとらえることはできなかった。近年注目されているヒトパレコウイルス3型やエンテロウイルスD68を検出し、季節等との関係を解析することができたが、検体採取ルールが明確でなかったこと等により、好発年齢の解析が困難になるなど課題も見つかった。今後も引き続き感染症発生動向調査事業等を活用し、呼吸器感染症起因ウイルス流行状況の把握に努めたい。

キーワード：呼吸器感染症，ウイルス，ヒトパレコウイルス3型

1 はじめに

呼吸器感染症には、特に乳幼児に対して臨床的に重要なものがあるが、インフルエンザウイルス以外の起因ウイルスについては詳細な解析がなされておらず、疫学的に不明な点が多い。そこで、当センターでは、小児における呼吸器感染症起因ウイルスの流行状況を把握することを目的として、インフルエンザ以外の小児呼吸器感染症患者の起因ウイルス検索並びに検出ウイルスの遺伝子型等の解析や季節消長等の詳細解析を平成28年4月から平成31年3月までの3年間、調査研究事業として実施した。第1報では、平成28年4月から平成30年6月までに検出されたヒトメタニューモウイルスについて詳細に解析し報告した。本報では、3年間の呼吸器感染症起因ウイルス検出状況をまとめたので報告する。

2 材料と方法

2.1 材 料

平成28年4月から平成31年3月に、県内4施設(病

院2施設、一般診療所2施設)の協力医療機関に受診あるいは入院した、発熱、上気道炎、下気道炎等の症状を有するインフルエンザ以外の呼吸器感染症と診断された6歳以下の患者のうち、同意が得られた474人から採取された474検体の鼻咽頭ぬぐい液(以下、検体)を材料とした。患者の年齢、性別、臨床症状等については、検体とともに提出された調査票にて把握した。表1に年齢区分別の検体数を示す。

表1 年齢別検体数(平成28～30年度)

年 齢 (歳)	検 体 採 取 年 度			合 計
	平成28年度	平成29年度	平成30年度	
0	32	46	63	141
1	41	64	56	161
2	27	18	35	80
3	12	11	20	43
4	9	7	10	26
5	3	5	8	16
6	2	1	4	7
合 計	126	152	196	474

Prevalence of the Virus Causing the Respiratory Infection in Ishikawa Prefecture (2nd. Report). by NARIAI Eri, NAKAZAWA Masaya, NAKAMURA Sachiko and KURAMOTO Sanae (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Respiratory infection, Virus, Human parechovirus type 3

2・2 検索ウイルス

RSウイルス、アデノウイルス、エンテロウイルス属（エンテロウイルス、コクサッキーウイルス、エコーウイルス、ライノウイルス）、コロナウイルス、パラインフルエンザウイルス、ヒトパレコウイルス、ヒトボカウイルス、ヒトメタニューモウイルスを検索対象ウイルスとした。

また、インフルエンザ患者検体の紛れ込みを確認するため、インフルエンザウイルス（A型、B型、C型）も検索した。

2・3 方法

(1) ウイルス遺伝子検出

各ウイルスの検索については、病原体検出マニュアル（国立感染症研究所監修）等^{1)~7)}に準じて実施した。すなわち、QIAamp Viral RNA Mini Kit（QIAGEN社製）を用いてウイルス遺伝子の抽出を行い、PCR法により各ウイルス遺伝子の検出を行った。

(2) 遺伝子型等の解析

(1)により各ウイルスの遺伝子を検出したPCR増幅産物をQIAquick PCR Purification Kit（QIAGEN社製）で精製した後、BigDye Terminator v1.1 Cycle Sequencing Kit（Thermo Fisher Scientific社製）を用いてサイクルシーケンス反応を行った。その後、反応産物をBigDye X Terminator Purification Kit（Thermo Fisher Scientific社製）で精製し、Applied Biosystems 3500 ジェネティックアナライザ（Life Technologies Japan社製）により塩基配列を決定しBLAST (<https://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>) による相同性の検索を行い、各ウイルスの遺伝子型等を決定した。

(3) 臨床症状等とウイルス検出結果の解析

検出されたウイルス毎に、調査票に記載された情報の中から、検体採取日、年齢及び臨床症状のうち下気道炎（肺炎、気管支炎）の有無について、集計し解析した。

2・4 倫理的配慮

本研究は石川県保健環境センター医学倫理審査委員会（平成27年12月18日開催）の承認を得て実施した。

3 結果と考察

3・1 呼吸器感染症起因ウイルス検出状況

474検体について呼吸器感染症起因ウイルス（インフ

ルエンザウイルスを含む）を検索した結果、344検体（72.6%）から447のウイルスが検出された。このうち、89検体からは複数のウイルスが検出された。検出ウイルスの内訳は、ライノウイルス167検体（37.4%）、パラインフルエンザウイルス44検体（9.8%）、ヒトパレコウイルス37検体（8.3%）、コクサッキーウイルス34検体（7.6%）、ヒトメタニューモウイルス34検体（7.6%）、コロナウイルス31検体（6.9%）、RSウイルス30検体（6.7%）、アデノウイルス20検体（4.5%）、エコーウイルス15検体（3.4%）、ヒトボカウイルス11検体（2.5%）、エンテロウイルス4検体（0.9%）、インフルエンザウイルス20検体（4.5%）であった（表2）。また、検出ウイルスの内訳は、病院と一般診療所で大きな差はみられなかった（表2）。

表2 ウイルス検出状況（インフルエンザウイルスを含む）

検出ウイルス	病 院	一般診療所	合 計
ライノウイルス	58(37.9%)	109(37.1%)	167(37.4%)
パラインフルエンザウイルス	17(11.1%)	27(9.2%)	44(9.8%)
ヒトパレコウイルス	15(9.8%)	22(7.5%)	37(8.3%)
コクサッキーウイルス	10(6.5%)	24(8.2%)	34(7.6%)
ヒトメタニューモウイルス	10(6.5%)	24(8.2%)	34(7.6%)
コロナウイルス	6(3.9%)	25(8.5%)	31(6.9%)
RSウイルス	15(9.8%)	15(5.1%)	30(6.7%)
アデノウイルス	6(3.9%)	14(4.8%)	20(4.5%)
エコーウイルス	5(3.3%)	10(3.4%)	15(3.4%)
ヒトボカウイルス	6(3.9%)	5(1.7%)	11(2.5%)
エンテロウイルス	2(1.3%)	2(0.7%)	4(0.9%)
インフルエンザウイルス	3(2.0%)	17(5.8%)	20(4.5%)
合 計	153	294	447

3年間合計の月別検体数とウイルス検出状況を表3に示す。なお、陽性数、陽性率はインフルエンザウイルス以外の検索対象ウイルスが検出された検体数と割合である。1月は陽性率が56.3%（18検体/32検体）と他の月に比べやや低いが、インフルエンザウイルス検出状況（表4）をみると、季節性インフルエンザの病原体である、A型及びB型インフルエンザウイルスのみが検出された検体が32検体中4検体あったことから、インフルエンザ患者検体の紛れ込みにより、相対的に低くなったものと推察された。

3・2 各ウイルスの詳細解析

検出されたウイルス毎の解析結果を以下に示す。

表3 検体採取月別陽性数・陽性率（3年間の合計）

	検 体 採 取 月												合計
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	
検 体 数	40	38	43	44	44	37	47	41	44	32	30	34	474
陽性数*	26	30	27	38	30	26	37	25	32	18	22	21	332
陽性率*(%)	65.0	78.9	62.8	86.4	68.2	70.3	78.7	61.0	72.7	56.3	73.3	61.8	70.0

*インフルエンザウイルス以外の検索対象ウイルスが検出された検体数・割合

表 4 インフルエンザウイルス検出状況 (3年間の合計)

検体数	検体採取月											合計	
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2		3
インフルエンザウイルス													
A型								(1)	(3)	(4)	(4)	(1)	13 (8)
B型	(1)									(1)			2 (1)
C型	(2)		(1)					(1)				(1)	5 (3)

※ () はインフルエンザウイルス (A型、B型、C型) のみ検出された検体数

(1) ライノウイルス

ライノウイルスは167検体から検出され、検出数は最多であり、調査期間中は毎月検出されており (図1)、季節による顕著な変動傾向は認められなかった。ライノウイルスが検出された167検体中66検体 (39.5%) はライノウイルス以外のウイルスも検出されていた。

(2) パラインフルエンザウイルス

パラインフルエンザウイルスはライノウイルスに次いで2番目に多く、44検体から検出された。月別では7月に検出のピークがあった (図2)。血清型別にみると、7月にパラインフルエンザウイルス3型が最多で、7月に多いという季節性は3型によるものであった (図2)。

(3) ヒトパレコウイルス

ヒトパレコウイルスは37検体から検出され、検出されたウイルスの遺伝子型は1型、3型、6型であった。検出のピークはいずれの年も8月であった (図3)。ヒトパレコウイルス3型は、新生児や生後3か月以下の早期乳児に敗血症、髄膜炎などの重症感染症をきたすとされ注目されている⁸⁾。ヒトパレコウイルス3型が検出された検体は14検体あり、うち8検体は0歳の患者から採取された検体で、月齢は0~3か月であった (図4)。また、この8検体が採取されたのは、病院が7検体、一般診療所が1検体であった (図4)。0~3か月の患者検体のほとんどが入院例である病院から提出された検体であったが、この月齢では、感染症を発症すると原因病原体の種類によらず入院となる場合が多いことから明言はできないが、本研究結果も、これまでの報告⁸⁾で示されてきた、ヒトパレコウイルス3型と生後3か月以下の早期乳児における重症化の関連性を支持するものであった。

(4) コクサッキーウイルス

コクサッキーウイルスは34検体から検出され、検出されたウイルスの血清型は様々であった。今回の調査期間中は毎年検出された血清型は無く、年によって流行する血清型が異なっていた (図5)。検出される季節は春~秋に多い傾向がみられた。

(5) ヒトメタニューモウイルス

ヒトメタニューモウイルスは34検体から検出され、5

つのサブグループ (A1, A2a, A2b, B1, B2) のうち、A2b, B1, B2が検出された。ヒトメタニューモウイルスは冬から春にかけて主に検出され、ピークは5月であった (図6)。ヒトメタニューモウイルスの流行時期は、国内においては3~6月と報告された例があり⁹⁾、本研究においてもそれと類似した傾向であった。

(6) コロナウイルス

コロナウイルスは31検体から検出された。コロナウイルスは229E, NL63, OC43, HKU1の4種類がヒトに感染するいわゆる風邪の病原体として知られており、調査期間中に4種類すべてのコロナウイルスが検出され、年によって検出されるコロナウイルスの種類は異なっていた (図7)。また、検出された時期は通年であったが、冬季に多い傾向がみられた (図7)。229EとHKU1は平成29年度のみを検出であったが、長期的な流行のパターンは3年間では特徴をつかめなかった。

(7) RSウイルス

RSウイルスは30検体から検出された。検出時期は7月から検出され始め8月にピークを迎え、以後3月まで徐々に減少していた (図8)。また、年度単位では、検出数が増えるとともに検出期間も長くなっていた (図8)。

RSウイルスは、感染症発生动向調査事業の定点把握対象疾患であるRSウイルス感染症の患者報告数でその流行状況を把握でき、全国の集計では、平成27年度までは、夏頃から始まり秋に入ると患者報告数が急増し、年末をピークに春まで流行が続いていたが、平成28年度以降、報告数の増加が早まり秋にピークを迎えている¹⁰⁾。また、全国では平成29年度と平成30年度は、夏季の報告数がそれまでより増加しており¹⁰⁾、本研究においても平成28年度は9月、平成29年度と平成30年度は8月にピークを迎えており、全国の傾向と同様であった。

検出されたRSウイルスのサブグループは、平成28年度はサブグループBが多く、平成29年度はサブグループAが多かったが、平成30年度はサブグループA, B両方が同程度検出された (図8)。

(8) アデノウイルス

アデノウイルスは20検体から検出され、検出されたウイルスの型は1, 2, 3, 5型であった。検出数が少

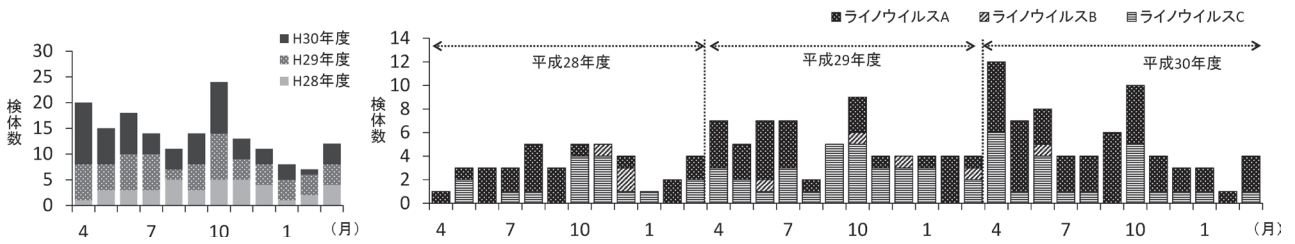


図1 ライノウイルス月別検出状況

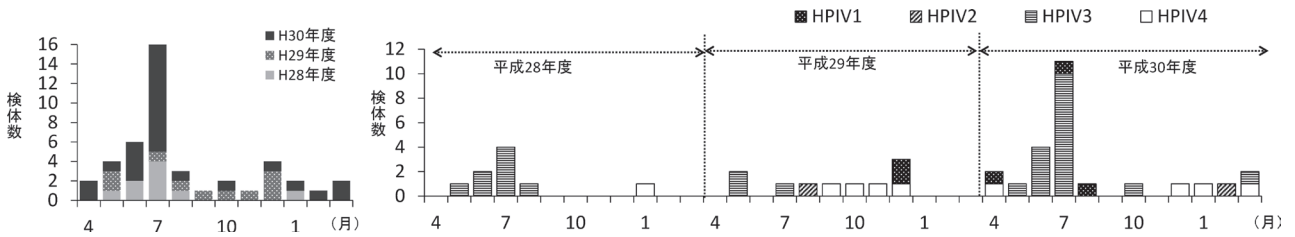


図2 パラインフルエンザウイルス (HPIV) 月別検出状況

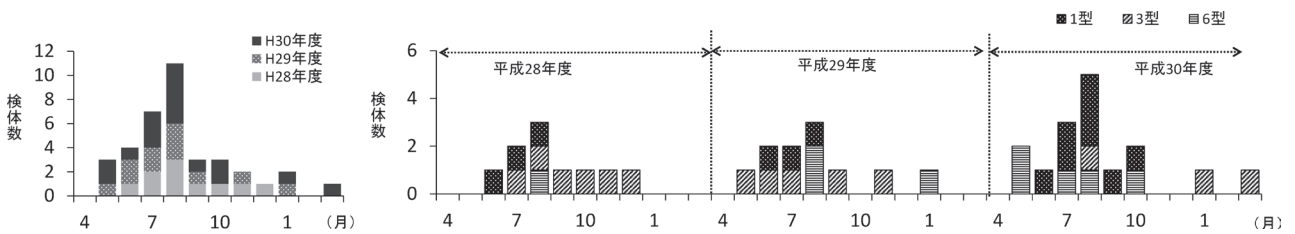


図3 ヒトパレコウイルス月別検出状況

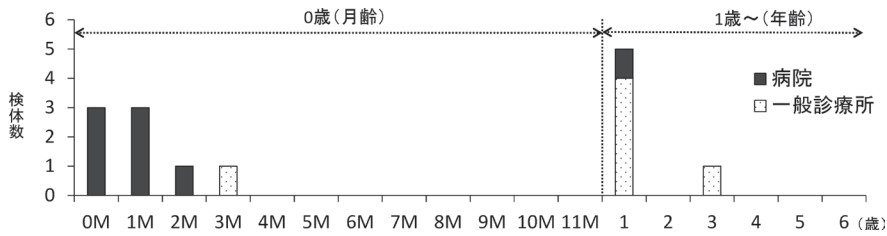


図4 年齢・月齢別ヒトパレコウイルス3型検出状況(病院・一般診療所別)

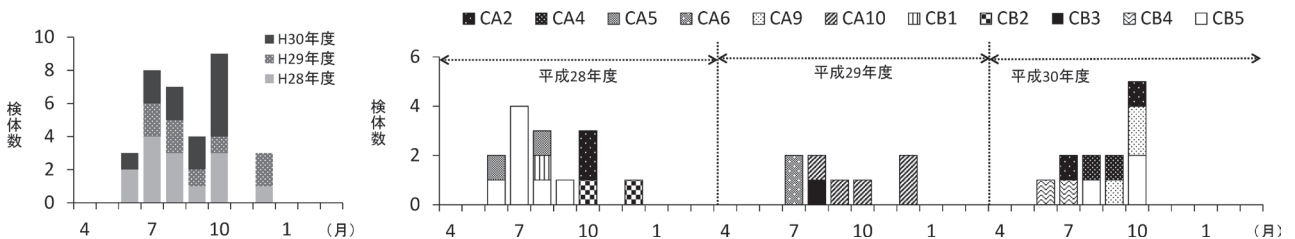


図5 コクサッキーウイルス月別検出状況

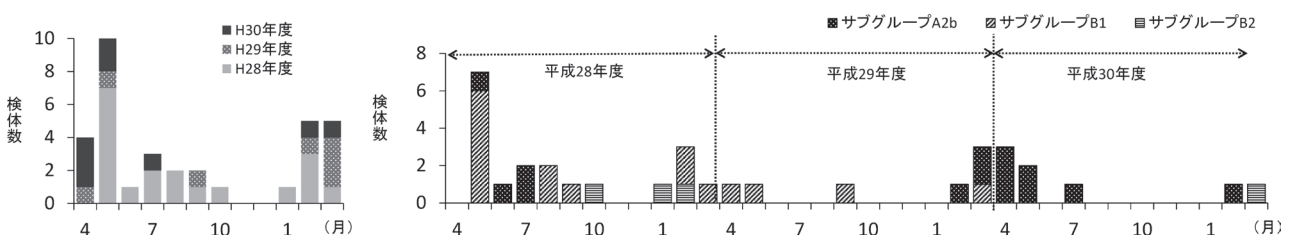


図6 ヒトメタニューモウイルス月別検出状況

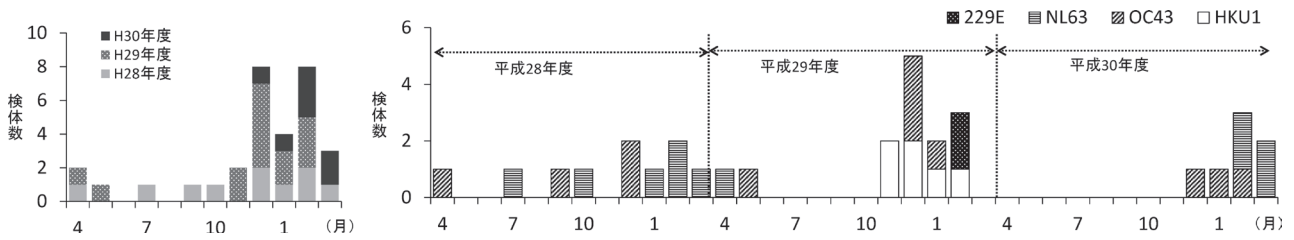


図7 コロナウイルス月別検出状況

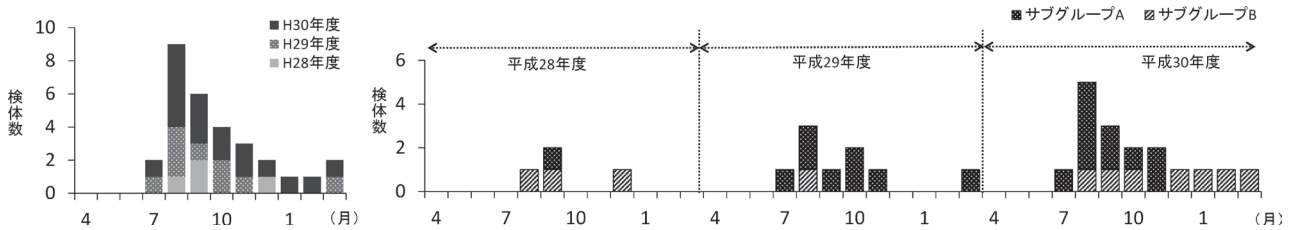


図8 RSウイルス月別検出状況

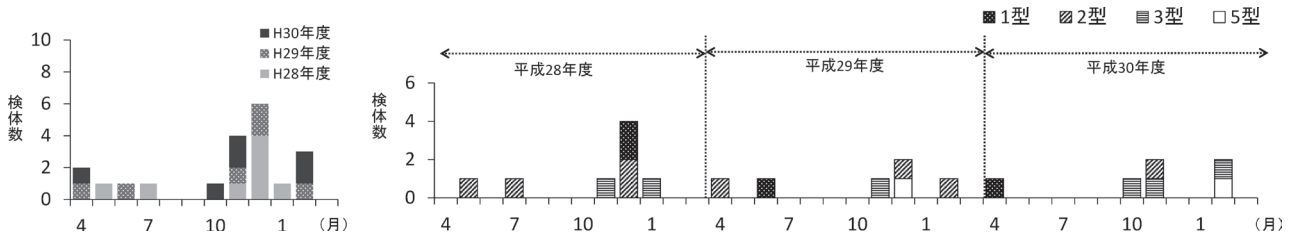


図9 アデノウイルス月別検出状況

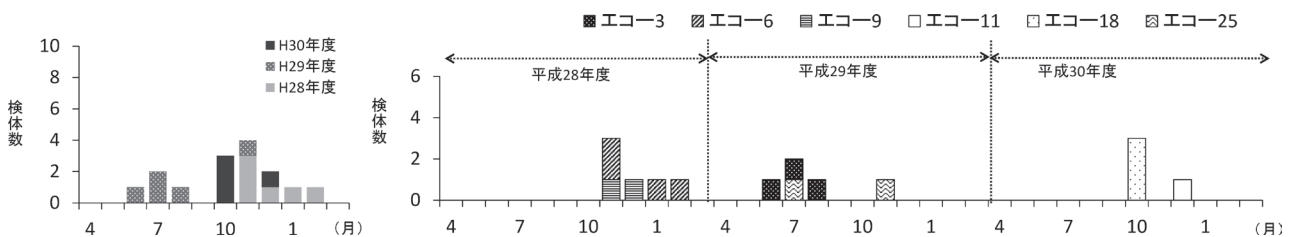


図10 エコーウイルス月別検出状況

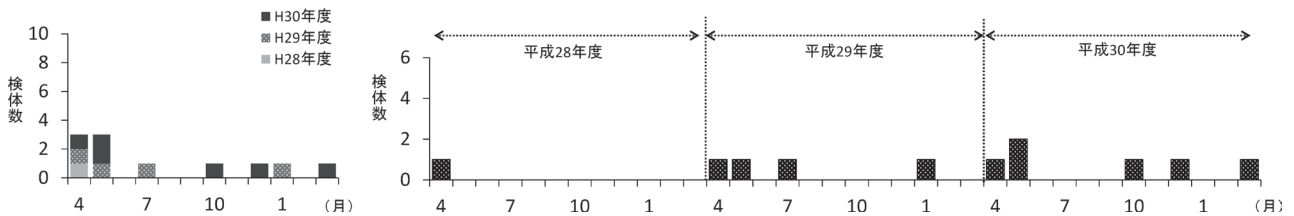


図11 ヒトポカウイルス月別検出状況

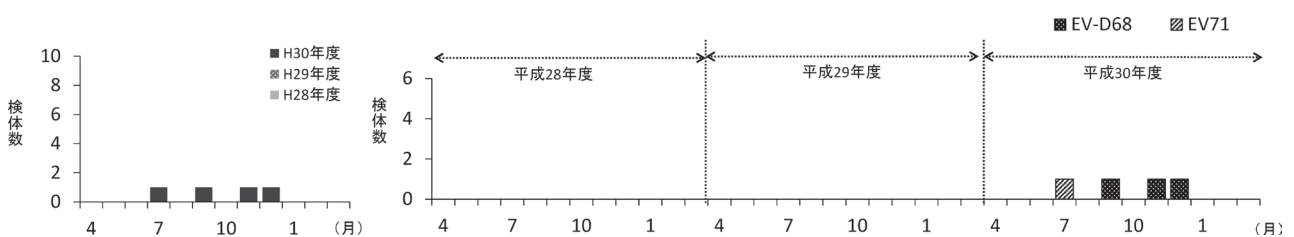


図12 エンテロウイルス月別検出状況

ないため、はっきりした季節変動はわからなかったが、冬季に多く検出される傾向があるようであり、12月が最多であった(図9)。

(9) エコーウイルス

エコーウイルスは15検体から検出された。平成28年度は11月から2月、平成29年度は6月から11月に、平成30年度は10月と12月に検出され、年度によって検出時期が異なっていた(図10)。これは、検出されたエコーウイルスの血清型が年度により異なっていたことによるものと考えられるが、検出数が少なくはっきりしたことはわからなかった。

(10) ヒトボカウイルス

ヒトボカウイルスは11検体から検出された(図11)。三重県の調査ではヒトボカウイルスは春から初夏に検出される傾向が報告されており¹¹⁾、本研究においても検出数は4月と5月が多く、同様の傾向と考えられた。

(11) エンテロウイルス

エンテロウイルスは4検体から検出された。平成30年度のみ検出され、近年、急性弛緩性麻痺との関連が疑われているエンテロウイルスD68が3検体から検出された(図12)。エンテロウイルスD68は日本においては、秋に多く検出されるウイルスで¹²⁾、本研究においても9月～12月に検出されていた。症例報告等¹²⁻¹⁴⁾からエン

テロウイルスD68は数年に一度流行するものと思われるが、長期的な流行のパターンは3年間では特徴をつかめなかった。

3・3 臨床症状等とウイルス検出結果の解析

(1) 年齢別ウイルス検出状況

年齢別ウイルス検出状況を表5に示す。多くのウイルスの年齢別検出状況が、表上段の年齢別検体数の割合とほぼ同じ傾向となった。RSウイルス(3歳以下に集中)やヒトパレコウイルス3型(月齢3か月以下に集中)など、いくつか好発年齢に特徴がみられたウイルスもあったが、検体採取頻度が週に1検体程度であり、検体採取ルールを明確にしなかったことから、特に3～6歳の検体が少なく好発年齢の解析は困難であった。また、協力医療機関を受診した患者総数と年齢別内訳を調査しなかったため、3～6歳の患者が他の年齢に比べ少なかったのか、患者はいたが検体を採取する対象にならなかったのか判断できなかった。

(2) 臨床症状との関連

調査票に記載された臨床症状のうち、重症化の指標として下気道炎(肺炎、気管支炎)発症の有無について、検出されたウイルス毎に集計した(表6)。RSウイルス、ヒトメタニューモウイルス、エンテロウイルスは下気道炎有りの割合が8割以上であったが、ライノウイルス以

表5 年齢別ウイルス検出状況

年齢(歳)	0	1	2	3	4	5	6	合計
検体数 (%)	141 (29.7)	161 (34.0)	80 (16.9)	43 (9.1)	26 (5.5)	16 (3.4)	7 (1.5)	474
陽性数*	94	114	62	32	17	11	2	332
陽性率*(%)	66.7	70.8	77.5	74.4	65.4	68.8	28.6	70.0
ライノウイルス	50 (29.9)	61 (36.5)	24 (14.4)	14 (8.4)	10 (6.0)	6 (3.6)	2 (1.2)	167
パラインフルエンザウイルス	9 (20.5)	17 (38.6)	8 (18.2)	6 (13.6)	4 (9.1)			44
ヒトパレコウイルス	12 (32.4)	19 (51.4)	3 (8.1)	2 (5.4)		1 (2.7)		37
コクサッキーウイルス	6 (17.6)	16 (47.1)	4 (11.8)	3 (8.8)	2 (5.9)	2 (5.9)	1 (2.9)	34
ヒトメタニューモウイルス	8 (23.5)	12 (35.3)	9 (26.5)	2 (5.9)	1 (2.9)	2 (5.9)		34
コロナウイルス	4 (12.9)	10 (32.3)	11 (35.5)	3 (9.7)	2 (6.5)	1 (3.2)		31
RSウイルス	8 (26.7)	9 (30.0)	9 (30.0)	4 (13.3)				30
アデノウイルス	3 (15.0)	10 (50.0)	3 (15.0)	3 (15.0)	1 (5.0)			20
エコーウイルス	5 (33.3)	5 (33.3)	2 (13.3)	1 (6.7)	1 (6.7)	1 (6.7)		15
ヒトボカウイルス	3 (27.3)	6 (54.5)		2 (18.2)				11
エンテロウイルス	2 (50.0)	1 (25.0)		1 (25.0)				4

*インフルエンザウイルス以外の検索対象ウイルスが検出された検体数・割合

外は検出数が少なく、有意差を検証するに至らなかった。

今後も引き続き、感染症発生動向調査事業等を活用し、呼吸器感染症起因ウイルス流行状況の把握に努めたい。

表 6 ウイルス別検出数と下気道炎発症の有無

ウイルス	検出数	下気道炎発症	
		有	(%)
ライノウイルス	167	94	56.3
パラインフルエンザウイルス	44	31	70.5
ヒトパレコウイルス	37	15	40.5
コクサッキーウイルス	34	8	23.5
ヒトメタニューモウイルス	34	28	82.4
コロナウイルス	31	13	41.9
RSウイルス	30	26	86.7
アデノウイルス	20	13	65.0
エコーウイルス	15	4	26.7
ヒトボカウイルス	11	6	54.5
エンテロウイルス	4	4	100.0
合計	427	242	56.7

4 まとめ

(1) 平成 28～30 年度の 3 年間で 474 検体についてインフルエンザウイルスを含む呼吸器感染症起因ウイルスを検索した結果、344 検体 (72.6%) から 447 のウイルスが検出された。

(2) RSウイルスやヒトメタニューモウイルスなど、多くのウイルスの季節消長が解析できた一方、長期的な流行パターンをつかむには 3 年間では短く、特徴をとらえることができなかった。

(3) ヒトパレコウイルス 3 型やエンテロウイルス D68 など近年注目されているウイルスを検出することができたが、検体採取ルールを設けなかったこと等により、好発年齢の解析が困難になる等課題も見つかった。

文 献

- 1) 国立感染症研究所：病原体検出マニュアル, <https://www.niid.go.jp/niid/ja/labo-manual.html>, 令和元年 8 月 30 日
- 2) 国立感染症研究所：病原体検出マニュアル, <https://www0.niid.go.jp/niid/reference/index.html>, 令和元年 8 月 30 日
- 3) Harvala H., Robertson L., McWilliam Leitch E.C., Benschop K., Wolthers K.C., Templeton K., Simmonds P.: Epidemiology and clinical associations of human parechovirus respiratory infections, *J Clin Microbiol.*, **46**, 3446-3453 (2008)
- 4) Woo P.C., Lau S.K., Chu C.M., Chan K.H., Tsoi H.W., Huang Y., Wong B.H., Poon R.W., Cai J.J., Luk

W.K., Poon L.L., Wong S.S., Guan Y., Peiris J.S.: Characterization and complete genome sequence of a novel coronavirus, coronavirus HKU1, from patients with pneumonia., *J. Virol.*, **79**, 884-895 (2005)

- 5) Vabret A., Mouthon F., Mourez T., Gouarin S., Petitjean J., Freymuth F.: Direct diagnosis of human respiratory coronaviruses 229E and OC43 by the polymerase chain reaction. *J Virol Methods.*, **97**, 59-66 (2001)
- 6) Vabret A., Mourez T., Dina J., van der Hoek L., Gouarin S., Petitjean J., Brouard J., Freymuth F.: Human coronavirus NL63, France., *Emerg Infect Dis.*, **11**, 1225-1229 (2005)
- 7) Bellau-Pujol S., Vabret A., Legrand L., Dina J., Gouarin S., Petitjean-Lecherbonnier J., Pozzetto B., Ginevra C. and Freymuth F.: Development of three multiplex RT-PCR assays for the detection of 12 respiratory RNA viruses., *J. Virol. Methods*, **126**, 53-63 (2005)
- 8) 齋藤昭彦：小児の新興感染症－新生児，早期乳児におけるヒトパレコウイルス 3 型感染症を中心に－，*小児科臨床*, **68**, 2679-2685 (2015)
- 9) 菊田英明：ヒト・メタニューモウイルス，*ウイルス*, **56**, 173-182 (2006)
- 10) 国立感染症研究所：IDWR 2018 年第 32 週 注目すべき感染症 RSウイルス感染症，*感染症週報*, **20** (32), 8-9 (2018)
- 11) 矢野拓弥，落合 仁，渡辺正博，庵原俊昭：呼吸器症状を呈した小児から検出されたヒトボカウイルスの流行疫学および遺伝子系統樹解析 (2010～2013 年)，*小児感染免疫*, **26**, 369-375 (2014)
- 12) 国立感染症研究所感染症疫学センター，エンテロウイルス D68 型 (EV-D68) に関する国内の疫学状況のまとめ (更新) (2016 年 1 月 20 日現在)，*病原微生物検出情報 (IASR)*, **37**, 193-195 (2016)
- 13) 伊藤健太，堀越裕歩，舟越優，寺川敏郎，清水直樹，鈴木愛，千葉隆司，秋場哲哉，岩下裕子，貞升健志：エンテロウイルス D68 型が検出された小児 4 症例－東京都，*病原微生物検出情報 (IASR)*, **36**, 193-195 (2015)
- 14) 米田立，福岡かほる，堀越裕歩，清水直樹，木下和枝：エンテロウイルス D68 が検出された小児の 3 例－東京都，*病原微生物検出情報 (IASR)*, **39**, 221-222 (2018)

〔報 文〕

石川県内の水環境中におけるポリブロモジフェニルエーテル類の分布について

石川県保健環境センター 環境科学部 安田 和弘・高田 啓子・宮田 朋子
健康・食品安全科学部 柿澤 隆一・川畑 俊之
山森 泰大

〔和文要旨〕

平成23～24年度の環境省の化学物質環境実態調査（黒本調査）において、金沢市内の犀川河口付近の水質・底質及び能登半島の珠洲沖で採取したムラサキイガイからPBDEsが検出された。今回、水質、底質及びムラサキイガイにおけるPBDEsの分析方法を検討して確立し、平成29年度に石川県内の河川及び海域10か所の水質・底質、平成30年度に6か所で採取したムラサキイガイを調査した。その結果、PBDEsは全調査地点の水質、底質及びムラサキイガイから検出された。

キーワード：ポリブロモジフェニルエーテル類，PBDEs，臭素系難燃剤

本報については以下の学会等で一部発表

第59回北信越薬剤師大会・第52回北信越薬剤師学術大会
第34回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会

2019年9月23日 福井県福井市
2020年1月23日 大阪府大阪市

1 はじめに

ポリブロモジフェニルエーテル類（以下、PBDEsとする。）は、難燃剤として電子機器類のプラスチックや防災対応の繊維製品に添加されており、国内においてはデカブロモジフェニルエーテル（以下、10BDEとする）が使用されてきた¹⁾²⁾。

しかし、PBDEsは難分解性で環境中に蓄積されることから、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（以下、化審法とする。）において、平成22年には4～7BDEが、平成30年には10BDEが第一種特定化学物質に指定され、製造・輸入等が原則禁止された。

環境省では化学物質環境実態調査（以下、黒本調査とする。）のモニタリング調査においてPBDEsの調査を

実施しているが、平成23年度に実施された調査結果では、石川県の犀川の水質試料中のPBDEs濃度が全国で4番目に高く、珠洲沖のムラサキイガイ中のPBDEs濃度は全国5か所のうち最も高かった³⁾。

珠洲市は能登半島の先端に位置し、人口が1万3千人程度と自然豊かな環境にあり、特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（以下、PRTR法とする。）に基づく届出ではPBDEsを使用する工場等がないことから、ムラサキイガイ中のPBDEs濃度が比較的高い理由は不明であった。そこでPBDEsのより精度の高い分析法を検討・確立し、県内各地の河川と海域において、水質、底質及びムラサキイガイ中のPBDEs濃度の実態把握を目的として調査を行った。

Distribution of Polybromodiphenyl Ethers in Aquatic Environment in Ishikawa Prefecture. by YASUDA Kazuhiro, TAKADA Keiko, MIYATA Tomoko, KAKIZAWA Ryuichi, and KAWABATA Toshiyuki (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science), YAMAMORI Yasuhiro (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Polybromodiphenyl Ethers, PBDEs, Brominated Flame Retardants

2 材料と方法

2.1 調査地点

調査地点を図1-1, 1-2及び表1に示す。水質, 底質については, 黒本調査の調査地点の犀川に加え, ダイオキシン類環境調査の調査地点の河川5地点と海域2地点を, さらに, 志賀沖と珠洲沖を調査地点とした。なお, 犀川の水質は図1-2のA-1地点で, 底質はA-1~A-3地点で調査した。

ムラサキイガイについては, 黒本調査の調査地点である珠洲沖に加え, 各河川近辺でムラサキイガイが生息する場所を調査地点とした。なお, 七尾南湾中央部については, ムラサキイガイを採取できなかつたため, 宇出津新港を調査地点とした。

2.2 標準溶液及び試薬

(1) 標準溶液

検量線用としてBDE-CVS-G (BDE-CS1-G~BDE-CS5-G) を, Clean-up SpikeとしてMBDE-MXGを, Syringe SpikeとしてMBDE-ISS-Gを, Native SolutionとしてBDE-MXE (いずれもWellington Laboratories社製) を用いた。

(2) 試薬等

試薬については, トルエン, n-ヘキサン, アセトン, 無水硫酸ナトリウム, 2%水酸化カリウムシリカゲル, 44%硫酸シリカゲル, 22%硫酸シリカゲル, 10%硝酸銀シリカゲル, シリカゲルはダイオキシン類分析用を, 30%塩酸はPCB定量用を, 硫酸は試薬特級 (いずれも富士フイルム和光純薬株式会社製) を用いた。n-ノナン, ジクロロメタンはダイオキシン類分析用 (関東化学株式会社製) を, 活性炭分散シリカゲルリバースカラムは関東化学株式会社製を, ダイオフロックは三浦工業株式会社製を用いた。

2.3 GC/MS測定

分析カラムはENV-5MS (膜厚0.1 μ m, 長さ15m, 内径0.25mm, 関東化学株式会社製), DB-5 (膜厚0.1 μ m, 長さ15m, 内径0.25mm, Agilent社製) 及びDB-17ht (膜厚0.1 μ m, 長さ30m, 内径0.25mm, Agilent社製) を用いて測定条件を検討し, 適切なものを選んで用いた。

また, ENV-5MSには不活性処理フューズドシリカカラム (Agilent社製, 高温 (400 $^{\circ}$ C) 対応) を検出器側に約1m接続した。両カラムの接続には, SilTite μ -Union (SGE社製) 又はウルトライナート汎用プレスフィットコネクタ (Agilent社製) を用いた。

測定には高分解能GC/MS分析装置 (GC:Agilent社製7890B GCシステム, MS:日本電子株式会社製JMS-700D) を用いて分析を行った。

測定したPBDEsは標準溶液BDE-CVS-Gに含まれる

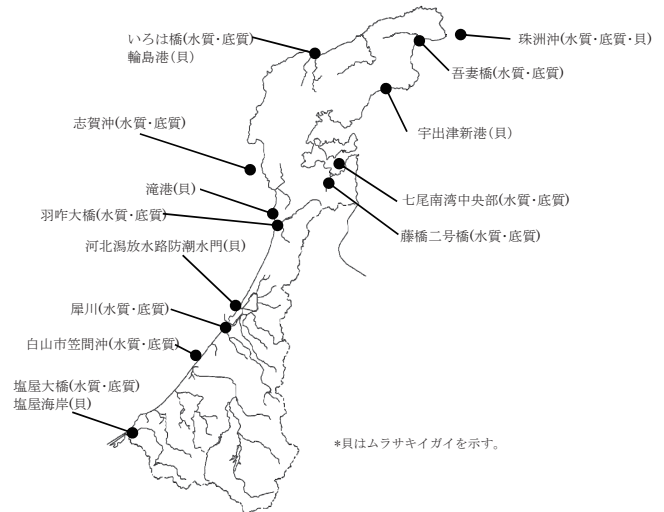


図1-1 調査地点

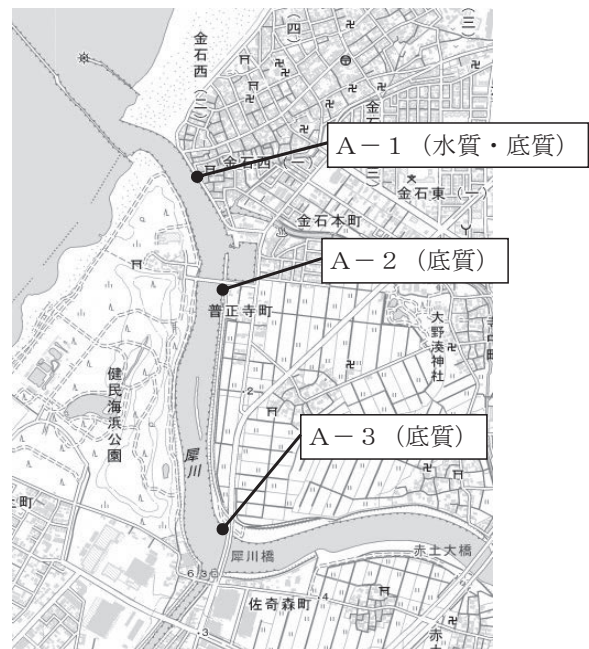


図1-2 犀川における水質及び底質の調査地点

表1 調査地点

河川名	水質・底質調査地点	ムラサキイガイ調査地点
大聖寺川	塩屋大橋	塩屋海岸
—	白山市笠間沖	—
犀川	(図1-2を参照)	河北潟放水路防潮水門
羽咋川	羽咋大橋	滝港
—	志賀沖	—
河原田川	いろは橋	輪島港
—	珠洲沖	珠洲沖
若山川	吾妻橋	—
七尾湾	南湾中央部	宇出津新港
御祓川	藤橋二号橋	—

珠洲沖のムラサキイガイについては定置網に付着しているものを採取した。

22物質である（表2参照）。

表2 測定対象のPBDEs

物質名	IUPAC	装置の検出下限 (pg/μL)*
4BDE	2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	#47 0.26
	2,2',4,5'-Tetrabromodiphenyl ether	#49 0.24
	2,3',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	#66 0.43
	2,3',4',6'-Tetrabromodiphenyl ether	#71 0.19
	3,3',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	#77 0.22
5BDE	2,2',3,4,4'-Pentabromodiphenyl ether	#85 0.25
	2,2',4,4',5'-Pentabromodiphenyl ether	#99 0.29
	2,2',4,4',6'-Pentabromodiphenyl ether	#100 0.29
	2,3',4,4',6'-Pentabromodiphenyl ether	#119 0.21
	3,3',4,4',5'-Pentabromodiphenyl ether	#126 0.34
6BDE	2,2',3,4,4',5'-Hexabromodiphenyl ether	#138 0.39
	2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	#153 0.50
	2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether	#154 0.39
	2,3,3',4,4',5'-Hexabromodiphenyl ether	#156 0.56
7BDE	2,2',3,4,4',5',6'-Heptabromodiphenyl ether	#183 0.47
	2,2',3,4,4',6,6'-Heptabromodiphenyl ether	#184 0.42
	2,3,3',4,4',5',6'-Heptabromodiphenyl ether	#191 0.25
8BDE	2,2',3,3',4,4',5,6'-Octabromodiphenyl ether	#196 0.21
	2,2',3,3',4,4',6,6'-Octabromodiphenyl ether	#197 0.30
9BDE	2,2',3,3',4,4',5,5',6'-Nonabromodiphenyl ether	#206 1.29
	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonabromodiphenyl ether	#207 0.43
10BDE	Decabromodiphenyl ether	#209 0.29

*装置の検出下限値は標準溶液BDE-CS1-G(1~5pg/μL)を5回測定し、その標準偏差を3倍した。

3 結果と考察

3・1 分析カラムの検討

杉山らの報告⁴⁾をもとにENV-5MSを用いてGC/MSの測定条件の検討を行った。最初は検出器側に不活性処理フェーズドシリカカラムを接続して測定したが、9~10BDEが検出できなかった。そこで、不活性処理フェーズドシリカカラムを外し、ENV-5MSを直接イオン化室に接続したところ、9~10BDEは検出できたが、100ng/mL未満の標準溶液を安定的に測定することができなかった。

次に、平成22年度の要調査項目マニュアル⁵⁾と芦塚らの報告⁶⁾をもとに、DB-5を使用して測定したところ、低濃度の9~10BDEを測定することができた。

分析カラムの検討の結果、4~6BDEの測定にはDB-17htを、7~10BDEの測定にはDB-5を用いることとした。GCの測定条件及びMSのグルーピング条件は表3-1、3-2及び3-3のとおりである。

3・2 前処理条件の検討

(1) 夾雑物の少ない試料の前処理方法

PBDEsの前処理法は当センターのダイオキシン類環境調査の前処理法⁷⁾⁻⁹⁾に次のとおり若干の改良を加えた。ダイオキシン類環境調査の前処理の場合、多層シリカゲルカラムによるクリーンアップ操作において、試料添加後にn-ヘキサン200mLでダイオキシン類の溶出を行っている。しかし、PBDEsの前処理の場合、図2のとおり200~300mLの画分にもPBDEsが溶出していたため、n-ヘキサン300mLでPBDEsの溶出を行うこととした。

また、活性炭シリカゲルカラム操作による分画操作において、ダイオキシン類環境調査の前処理では、n-ヘキサン70mLで溶出した画分(Fr.1)を廃棄し、次の25%トルエン/n-ヘキサン30mLで溶出した画分(Fr.2)に主にDL-PCBが溶出し、カラムを反転後にトルエン40mLで溶出した画分(Fr.3)に主にPCDDs/PCDFsが溶出する⁷⁾。しかし、PBDEsはFr.1とFr.2に溶出が見られるため(図2)、この2つの画分を合わせた溶液を分析に用いた。

なお、PBDEsは光により分解すると報告⁴⁾されているため、前処理操作全般において、室内の照明は最低限度とし、実験台から離れたドラフト等の間接的な照明下で操作を行い、直接試料に光が当たらないようにした。

(2) 夾雑物の多い試料における前処理方法

(1)の前処理条件で測定を行ったところ、底質の一部及びムラサキイガイでは、DB-5での測定において図3のようにロックマス用標準物質(パーフルオロケロセン:

表3-1 DB-17ht及びDB-5におけるGC/MS測定条件

測定対象物質	4~6BDE	7~10BDE
カラム	DB-17ht	DB-5
昇温条件	180℃(2min) → (3℃/min) → 240℃(0min) → (10℃/min) → 260℃(3min) → (20℃/min) → 340℃(10min)	125℃(1min) → (20℃/min) → 200℃(0min) → (10℃/min) → 300℃(10min)
ヘリウムガス流速	1.2mL/min	1.0mL/min
注入口温度	280℃	260℃
GC接続管・ガラス管・イオン化室温度	280℃	270℃
注入法	スプリットレス	
注入量	1μL	
イオン化エネルギー	45eV	
イオン化電流	700μA	
加速電圧	10kV	

表 3-2 DB-17htにおけるMSのグルーピング条件

開始時間 (分)*	グループ番号	セグメント番号	チャンネル数	サイクル時間 (ミリ秒)	ロックマス
0.0	1	1	7	430	454.9729
25.0	2	1	10	700	604.9633

グループ番号	セグメント番号	チャンネル番号	質量	デレター時間 (ミリ秒)	サンプリング時間 (ミリ秒)	化合物名
1	1	1	454.9729	20	35	Lock Mass
		2	454.9729	10	20	Lock Check
		3	483.7132	15	40	4BDE
		4	485.7112	10	40	4BDE
		5	495.7535	10	90	4BDE-13C12
		6	497.7515	10	90	4BDE-13C12
		7	499.7495	10	30	4BDE-13C12
2	1	1	563.6217	20	90	5BDE
		2	565.6197	10	90	5BDE
		3	575.6620	10	40	5BDE-13C12
		4	577.6600	10	40	5BDE-13C12
		5	604.9633	15	35	Lock Mass
		6	604.9633	10	20	Lock Check
		7	641.5322	20	90	6BDE
		8	643.5302	10	90	6BDE
		9	653.5725	10	40	6BDE-13C12
		10	655.5705	10	40	6BDE-13C12

* 開始時間はカラム切断等により多少の調整を行っている。

表 3-3 DB-5におけるMSのグルーピング条件

開始時間 (分)*	グループ番号	セグメント番号	チャンネル数	サイクル時間 (ミリ秒)	ロックマス
0.0	1	1	11	705	780.9505
12.5	1	2	7	405	
14.3	2	1	10	655	780.9505

グループ番号	セグメント番号	チャンネル番号	質量	デレター時間 (ミリ秒)	サンプリング時間 (ミリ秒)	化合物名
1	1	1	641.5322	20	80	6BDE**
		2	643.5302	10	80	6BDE**
		3	653.5725	10	40	6BDE-13C12**
		4	655.5705	10	40	6BDE-13C12**
		5	657.5685	10	30	6BDE-13C12**
		6	721.4407	20	80	7BDE
		7	723.4386	10	80	7BDE
		8	733.4810	10	40	7BDE-13C12
		9	735.4789	10	40	7BDE-13C12
		10	780.9505	20	35	Lock Mass
		11	780.9505	10	20	Lock Check
2	2	1	780.9505	20	35	Lock Mass
		2	780.9505	10	20	Lock Check
		3	799.3512	10	80	8BDE
		4	801.3491	10	80	8BDE
		5	803.3471	10	30	8BDE
		6	811.3915	10	40	8BDE-13C12
		7	813.3894	10	40	8BDE-13C12
2	1	1	719.4250	20	80	9BDE-2Br
		2	721.4230	10	80	9BDE-2Br
		3	731.4653	10	40	9BDE-2Br_13C12
		4	733.4633	10	40	9BDE-2Br_13C12
		5	780.9505	20	35	Lock Mass
		6	780.9505	10	20	Lock Check
		7	797.3355	10	80	10BDE-2Br
		8	799.3335	10	80	10BDE-2Br
		9	809.3758	10	40	10BDE-2Br_13C12
		10	811.3738	10	40	10BDE-2Br_13C12

* 開始時間はカラム切断等により多少の調整を行っている。

** 確認のため測定を行った。

PFK) の質量数781におけるクロマトグラムの大きな変動等が観察された。一方、底質のうち、白山市笠間沖、志賀沖、珠洲沖、犀川A-3地点についてはクロマトグラ

ムの大きな変動等は観察されなかった。また、DB-17htの測定においても同様にクロマトグラムの大きな変動等が確認された。

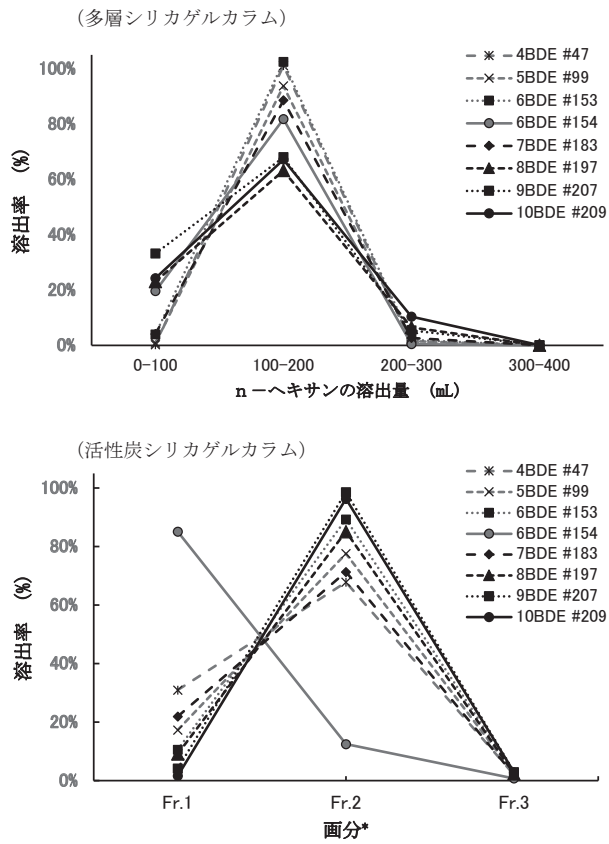
平成14年度の要調査項目マニュアル¹⁰⁾ではPBDEsの前処理において多層シリカゲルカラム処理を行う際、最初にヘキサンで夾雑物を溶出させ、続いて10%ジクロロメタン/ヘキサンによってPBDEsを溶出させている。この方法を参考として、多層シリカゲルカラム処理の最初のn-ヘキサン60mLにはPBDEsが溶出しなことが確認できたことから、最初のn-ヘキサン60mLと60-300mLに分画して測定した。その結果、60-300mLの画分ではロックマスのクロマトグラムが安定して得られており(図3)、最初の60mLの画分ではロックマスのクロマトグラムに落ち込み等が確認できた。これらの結果より、最初の60mLに夾雑物が含まれており、60-300mLの画分からは夾雑物を取り除くことができたことが明らかとなった。

以上から、底質及びびムラサキガイの多層シリカゲルカラム処理では60-300mL画分を測定に用いることにした。水質試料、底質試料及びびムラサキガイの分析フロー図を図4に示す。

3・3 測定結果

(1) 測定結果

測定結果を表4-1～6-2及び図5～7に示す。今回調査したすべての地点の河川、海域の水質、底質及びびムラサキガイからPBDEsが検出された。平成29年度の黒本調査¹¹⁾では水質においては全国47地点中46地点から、底質においては、62地点すべてから10BDEが検出され



* Fr.1: n-ヘキサン70mLで溶出した画分
Fr.2: 25%トルエン/n-ヘキサン30mLで溶出した画分
Fr.3: カラムを反転し、トルエン40mLで溶出した画分

図2 クロマトグラフィによるPBDEの溶出状況

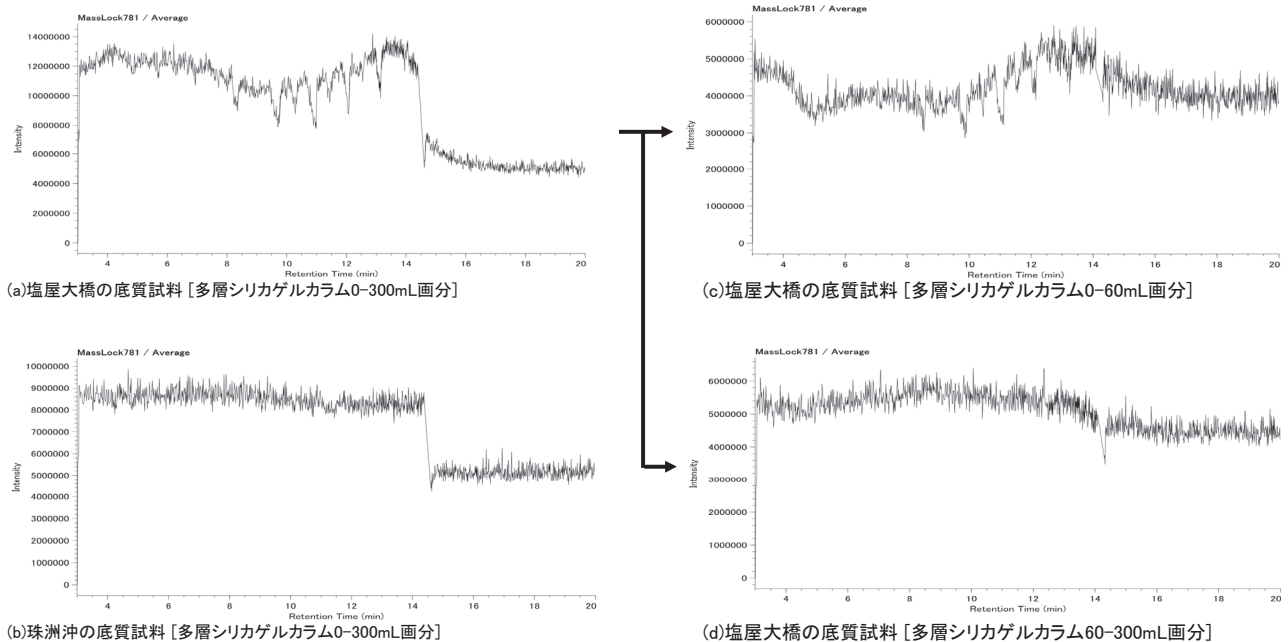


図3 ロックマスのクロマトグラム

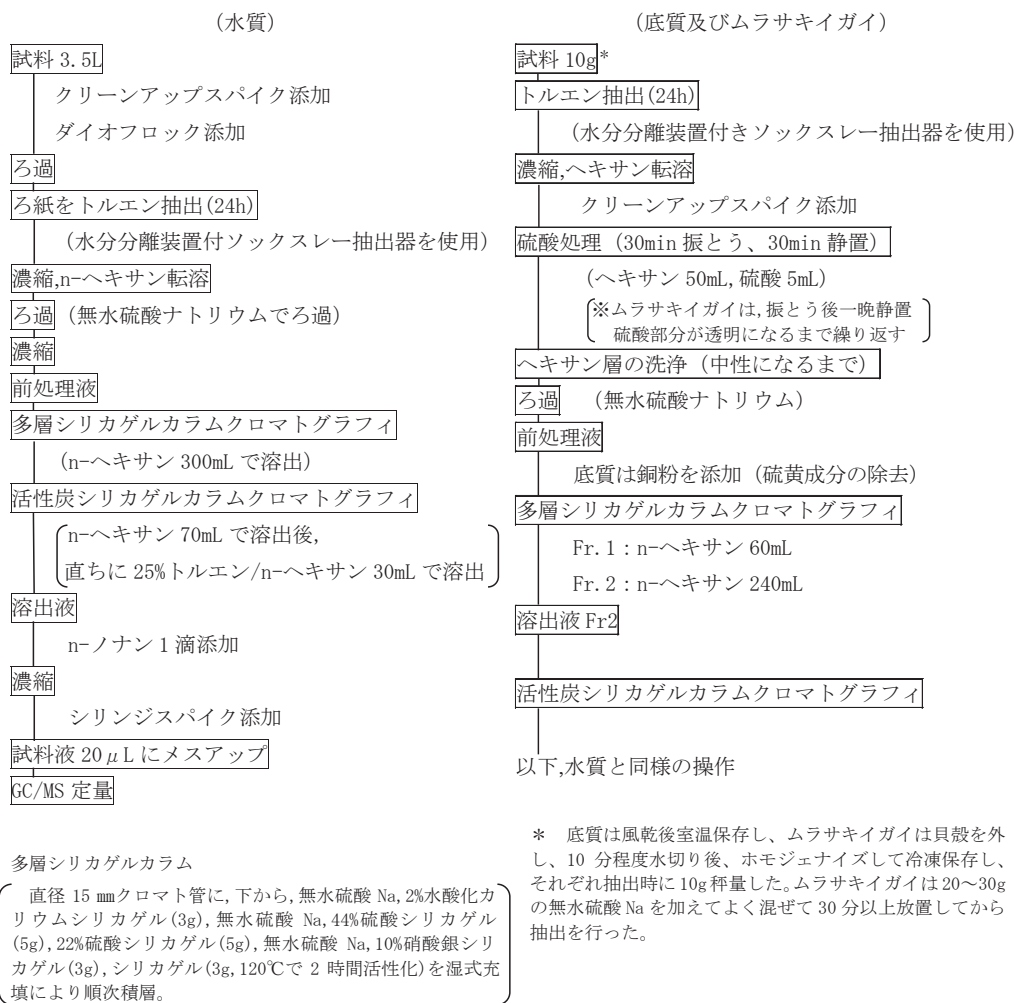


図 4 水質、底質及びムラサキガイの分析フロー図

表 4-1 水質試料の測定結果

	(pg/L)									
	塩屋大橋	犀川	羽咋大橋	いろは橋	吾妻橋	藤橋二号橋	白山市笠間沖	志賀沖	珠洲沖	七尾南湾中央部
4BDE	1.3	7.2	0.7	ND	0.5	1.1	0.8	ND	ND	ND
5BDE	ND	4.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6BDE	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
7BDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
8BDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.7	ND	ND	ND
9BDE	12	39	30	ND	160	ND	36	22	ND	38
10BDE	63	190	190	41	1100	75	380	77	58	350

S/N比 3 未満のピークを ND とした

表 4-2 水質試料の回収率

	(%)									
	塩屋大橋	犀川	羽咋大橋	いろは橋	吾妻橋	藤橋二号橋	白山市笠間沖	志賀沖	珠洲沖	七尾南湾中央部
4BDE #47	86	85	76	92	77	76	76	68	73	81
5BDE #126	106	105	97	114	93	91	100	96	93	103
5BDE #99	119	111	101	123	110	97	103	94	103	104
5BDE #119	102	102	90	108	96	92	89	85	92	91
6BDE #153	102	109	94	104	94	89	95	81	85	86
6BDE #154	107	110	93	107	92	91	96	85	90	97
7BDE #183	107	163	100	120	107	101	90	81	76	88
8BDE #197	99	131	98	112	102	91	83	81	87	80
9BDE #207	105	107	94	113	94	93	91	82	86	90
10BDE #209	54	55	53	60	51	53	66	50	51	57

表 5-1 底質試料の測定結果

	(pg/g-dry)												
	塩屋大橋*	犀川 A-1*	犀川 A-2*	犀川 A-3	羽咋大橋	いろは橋	吾妻橋	藤橋二号橋	白山市笠間沖	志賀沖	珠洲沖	七尾南湾中央部	
4BDE	63	15	18	2.0	2.6	2.5	2.8	2.9	2.4	1.0	0.2	3.2	
5BDE	130	46	39	ND	3.5	1.8	1.1	2.7	1.2	1.7	ND	6.5	
6BDE	460	180	100	ND	5.9	0.5	1.1	4.8	1.2	ND	ND	8.2	
7BDE	82	76	74	0.6	1.5	5.5	0.9	24	1.6	1.8	0.8	ND	
8BDE	220	420	530	22	41	21	1.7	15	2.9	5.8	2.9	22	
9BDE	7900	12000	18000	280	630	210	15	100	48	110	26	370	
10BDE	180000	97000	160000	1100	3200	730	120	1100	480	1100	110	2200	

S/N比3未満のピークをNDとした
*7～10BDEは20倍希釈した溶液を前処理、測定した。

表 5-2 底質試料の回収率

	(%)												
	塩屋大橋	犀川 A-1	犀川 A-2	犀川 A-3	羽咋大橋	いろは橋	吾妻橋	藤橋二号橋	白山市笠間沖	志賀沖	珠洲沖	七尾南湾中央部	
4BDE #47	66	68	75	82	75	75	77	73	77	87	79	79	
5BDE #126	67	64	68	97	76	113	78	70	98	104	90	87	
5BDE #99	60	65	69	107	76	116	80	75	95	103	96	85	
5BDE #119	33	56	62	100	62	106	70	70	89	97	85	54	
6BDE #153	45	67	76	93	79	88	83	84	90	95	85	69	
6BDE #154	70	75	80	97	84	96	83	80	91	108	92	92	
7BDE #183	78	81	71	119	90	123	73	72	100	111	129	88	
8BDE #197	73	83	68	118	87	132	56	55	102	114	137	80	
9BDE #207	92	90	88	89	76	97	57	74	87	97	99	49	
10BDE #209	117	92	92	40	41	44	59	91	72	69	49	20	

表 6-1 ムラサキガイの測定結果 (pg/g-wet)

	塩屋海岸	防潮水門	滝港	輪島港	珠洲沖	宇出津新港
4BDE	52	36	46	47	16	36
5BDE	43	35	72	34	14	19
6BDE	35	24	24	8.8	4.3	7.9
7BDE	27	8.7	5.4	3.4	0.7	1.5
8BDE	31	25	9.7	3.8	1.4	1.3
9BDE	9.6	38	72	15	14	3.2
10BDE	39	83	370	50	93	23

表 6-1 ムラサキガイの回収率 (%)

	塩屋海岸	防潮水門	滝港	輪島港	珠洲沖	宇出津新港
4BDE #47	69	66	83	86	80	82
5BDE #126	69	72	206	82	105	87
5BDE #99	73	73	200	90	105	90
5BDE #119	67	64	139	83	99	79
6BDE #153	78	71	105	96	102	92
6BDE #154	77	76	107	96	107	96
7BDE #183	69	54	69	81	100	75
8BDE #197	53	39	76	69	101	61
9BDE #207	67	63	66	84	76	79
10BDE #209	81	79	36	108	50	83

ている。また、同調査においてムラサキガイについては全国3地点中2地点からPBDEsが検出されており、今回の調査結果は検出比率が高いという点で全国的な傾向と一致した。

平成23年度の黒本調査³⁾では、珠洲沖は全国の調査地点と比較してムラサキガイ中のPBDEs濃度が高い結果であったが、今回の調査結果では、珠洲沖は県内の他の地点と比較してムラサキガイ中の4～7BDEの濃

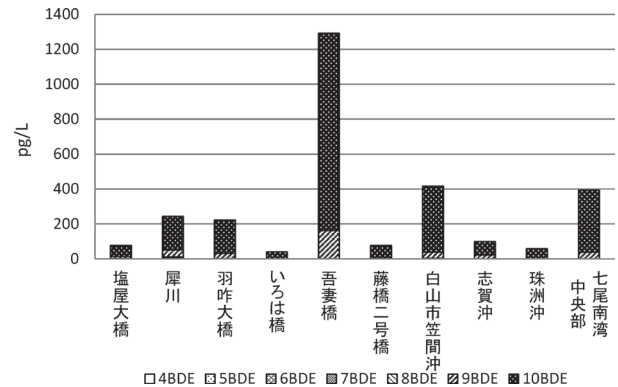


図 5 水質試料の測定結果

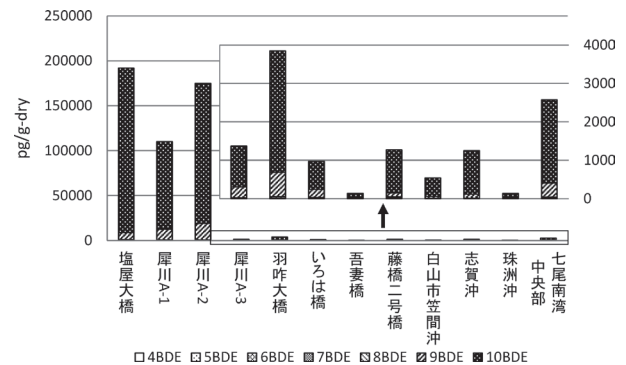


図 6 底質試料の測定結果

度は最も低く、8～10BDEの濃度は概ね同等のレベルであった。

(2) 犀川における底質の性状とPBDEs濃度

犀川における底質では、A-3地点ではA-1及びA-2地

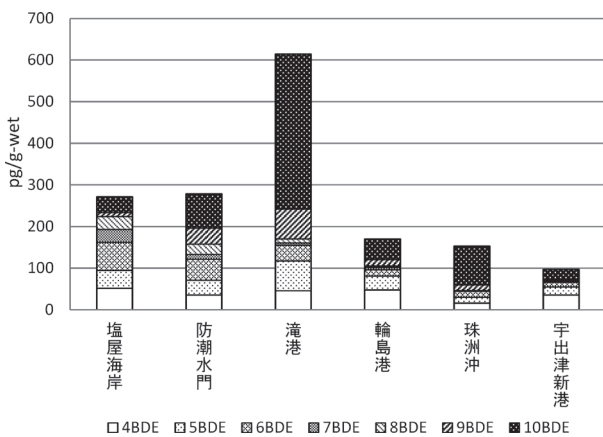


図 7 ムラサキイガイの測定結果

表 7 底質試料における抽出液の希釈による回収率の改善 (%)

	塩屋大橋		犀川 A-1		犀川 A-2	
	希釈なし	20倍希釈	希釈なし	20倍希釈	希釈なし	20倍希釈
7BDE #183	38	78	52	81	55	71
8BDE #197	18	73	43	83	48	68
9BDE #207	2	92	34	90	61	88
10BDE #209	1	117	25	92	85	92

点と比較してPBDEs濃度が非常に低かった。これは下流側に位置するA-1及びA-2地点の底質がシルト状であったのに対し、上流側のA-3地点は砂状であり、PBDEsは底質が砂状では蓄積しにくく、シルト状では蓄積しやすいためと考えられた。PRTR法に基づく届出によれば、過去にA-3地点の上流に10BDEを河川に排出していた事業所があったことから、A-1及びA-2地点のシルト状の底質に、排出されたPBDEsが蓄積されたものと思われる。

(3) 10BDEの回収率

10BDEの回収率において、底質では七尾南湾中央部、犀川A-3、羽咋大橋、いろは橋及び珠洲沖で、ムラサキイガイでは滝港で50%を下回った。

塩屋大橋、犀川A-1及びA-2地点の底質において9～10BDEが検出器の検出上限を超えていたため、抽出液を20倍希釈し前処理を行った溶液を測定した結果、表7のとおり回収率が改善したことから、何らかの妨害物質が前処理又は測定において回収率を低下させていると考えられた。

(4) 水質、底質及びムラサキイガイのPBDEs濃度の関連性

水質、底質及びムラサキイガイのPBDEs濃度については、水質で低濃度でも、底質では高濃度である地点(塩屋大橋等)や逆に水質で高濃度でも底質では低濃度である地点(吾妻橋等)が見られた。さらにムラサキイガイでは水質及び底質とは異なり4～6BDEの比率が高い

ことから、各調査地点における水質、底質及びムラサキイガイの濃度に関連性は見られなかった。

現時点では、各調査地点における各調査媒体間の関連性が見られない理由は不明であるが、今後、継続的に調査を実施し、データを蓄積していく必要があると思われる。

(5) 県内各地でPBDEsが検出された理由

今回調査したすべての河川、海域の水質、底質及びムラサキイガイからPBDEsが検出されたが、過去のPRTR法に基づく届出では、10BDEが犀川上流及び笠間沖付近の事業所から河川・海域へ排出された事が確認できたが、それ以外の情報は得られなかった。

経済産業省の工業統計調査¹²⁾によれば、製造品出荷額等のうち繊維工業は全国平均で1.2%であるのに対し石川県では6.5%と繊維工業の占める比率が大きい。

県内の繊維工業に携わる475事業所のうち7割以上がPRTR法に基づく届出の対象とならない、従業員数21人未満の事業所である。

消防法では防災の繊維製品を製造する事業者や、クリーニング業者等で防災加工を行う事業者の登録制度があるが、PRTR制度では捕捉しきれない県内の幅広い事業所から10BDEを主体としたPBDEsが過去に排出されていた可能性が考えられるが詳細は不明である。

4 まとめ

- (1) PBDEsの分析方法を確立した。
- (2) 石川県内で調査した結果、PBDEsは全調査地点の水質、底質及びムラサキイガイから検出された。
- (3) 犀川の3地点の底質の調査結果から、PBDEsは砂状では蓄積しにくく、シルト状では蓄積しやすいと考えられた。
- (4) 10BDEの回収率は七尾南湾中央部等で50%を下回ったが抽出液を20倍希釈した溶液を前処理し測定した結果、回収率は改善した。回収率の低下は妨害物質によるものと考えられた。
- (5) 各調査地点における、水質、底質、ムラサキイガイ間のPBDEs濃度の関連性は見られなかった。
- (6) PBDEsは県内各地のPRTR法に基づく届出対象事業所より規模の小さい事業所からも、環境中に排出された可能性があるが詳細は不明であった。

【謝辞】

測定方法について助言を頂いた、福岡県保健環境研究所 芦塚由紀氏、岡山県環境保健センター吉岡敏行氏、ムラサキイガイの試料採取に協力頂いた石川県水産総合センター池森貴彦氏に深謝する。

文 献

- 1) 環境省:POPs残留性有機汚染物質, 2016年3月
- 2) 独立行政法人製品評価技術基盤機構, 経済産業省製造産業局化学物質管理課, 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課化学物質安全対策室:製品含有化学物質のリスク評価 デカブロモジフェニルエーテル, 平成29年9月
- 3) 環境省環境保健部環境安全課:平成25年度版化学物質と環境, 平成26年3月
- 4) 杉山広和, 剣持堅志, 浦山豊弘, 藤原博一, 鷹野洋:環境中超微量有害化学物質の分析, 検索技術の開発に関する研究, 岡山県環境保健センター年報29, 43-54 (2005)
- 5) 環境省水環境部企画課:要調査項目等調査マニュアル(水質, 底質, 水生生物), 平成22年10月
- 6) 芦塚由紀:ダイオキシン類等の有害化学物質による食品汚染実態の把握に関する研究(3) 食品中の臭素化ダイオキシン類及びその関連化合物の汚染調査, 厚生労働科学研究費補助金(食品の安心・安全確保推進研究事業)分担研究報告書(2009)
- 7) 野口邦雅, 岡秀雄, 清水隆二, 塚林裕, 蔵本和夫:ダイオキシン類の水質環境基準超過事例について考察(その1), 石川県保健環境センター研究報告書, 45, 23-31 (2008)
- 8) 新川晶子, 岡秀雄, 柿本均, 久堂寛久:石川県における土壤中のダイオキシン類調査結果について, 石川県保健環境センター研究報告書, 42, 92-96 (2005)
- 9) KAKIMOTO Hitoshi, OKA Hideo, MIYATA Yoshiaki, YONEZAWA Yumiko, NIIKAWA Akiko, Ning Tang, TORIBA Akira, KIZU Ryoichi and HAYAKAWA Kazuichi:Homologue and isomer distribution of dioxins observed in water samples collected from Kahokugata Lagoon and inflowing rivers, Japan, Water Research, 40, 1929-1940 (2006)
- 10) 環境省水環境部企画課:要調査項目等調査マニュアル(水質, 底質, 水生生物), 平成14年3月
- 11) 環境省環境保健部環境安全課:平成30年度版化学物質と環境, 平成31年3月
- 12) 経済産業省:工業統計調査, 2018

〔短報〕

GC-MS/MSによる農産物中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

竹田 正美・小澤 祐子・細川 明香
山森 泰大

〔和文要旨〕

GC-MSによる農産物中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価では、感度や選択性が不適合となる農薬が多く、その改善を図るため新たにGC-MS/MSを導入した。GC-MS/MSの測定で問題となるマトリックス効果への対策として、精製方法と擬似マトリックスの使用について検討を行った。GC/PSAカラムで精製し、擬似マトリックスとしてAnalyte Protectants (APs)を使用することで、マトリックス効果の軽減化を図ることができた。この方法を用いて、玄米、ほうれんそう、キャベツ、ばれいしょ、トマト、オレンジについて263成分を対象に妥当性評価を行ったところ、農産物の種類によって225～248成分が評価基準に適合した。

キーワード：妥当性評価，農産物，残留農薬，GC-MS/MS

1 はじめに

食品衛生法に定められている規格基準¹⁾への適合の判定を行うために用いる試験については、「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」²⁾（以下「ガイドライン」という。）に従い、妥当性評価を行うことが求められている。

当センターでは、農産物中の残留農薬試験は、「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」³⁾（以下「通知法」という。）に定める一斉試験法を一部変更し、LC-MS/MSとGC-MSを用いた試験法により実施しており、その妥当性評価について報告してきた⁴⁾⁻⁶⁾。

今回、GC-MS/MSを新たに導入し、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

ガイドラインの例示を参考に、当センターで行政試験

を実施している玄米、ほうれんそう、キャベツ、ばれいしょ、トマト、オレンジを選定した。

2.2 対象農薬成分

富士フィルム和光純薬(株)製農薬混合標準液 (PL-1-2, PL-2-1, PL-3-3, PL-4-2, PL-5-1, PL-6-3, PL-9-2, PL-12-1)に含まれる成分と、既報⁶⁾の対象成分を考慮し、表1に示す263成分とした。

2.3 試薬等

標準品は富士フィルム和光純薬(株)製農薬混合標準液（各20 μ g/mLアセトン溶液）と、林純薬工業(株), Sigma-Aldrich及び富士フィルム和光純薬(株)製を使用した。

試薬は、アセトン、アセトニトリル、塩化ナトリウム、トルエン、n-ヘキサンは残留農薬試験・PCB試験用、ジエチレングリコール、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウム、D(+)-グルコノ-1,5-ラク톤は試薬特級、D(-)-ソルビトールは試薬一級を使用した。精製水は超純水 (Milli-Q水) を使用した。

固相カラムは、ジールサイエンス(株)製InertSep C18 (1g/20mL)、アジレント・テクノロジー(株)製Bond Elut

Validation Study of Simultaneous Determination Method for Pesticide Residues in Agricultural Products by Using GC-MS/MS. by TAKEDA Masami, OZAWA Yuko, HOSOKAWA Sayaka and YAMAMORI Yasuhiro (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Validation study, Agricultural products, Pesticide residue, GC-MS/MS

表1 対象成分及び測定イオン

成分名	定量イオン		確認イオン	
	プリカサーイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)	プリカサーイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)
1 1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-エチルフェニル)エタン	223	167	223	193
2 2-(1-ナフチル)アセチド	185	141	185	142
3 2,4-ジクロロアニリン	161	63	161	90
4 3-OHカルボフラン	180	137	137	55
5 BHC (α)	217	181	219	183
6 BHC (β)	217	181	219	183
7 BHC (γ)	217	181	219	183
8 BHC (δ)	217	181	219	183
9 DDD (p,p')	235	165	237	165
10 DDE (p,p')	246	176	248	176
11 DDT (o,p')	235	165	237	165
12 DDT (p,p')	235	165	237	165
13 EPN	169	77	157	110
14 EPTC	128	43	128	86
15 XMC	122	107	122	77
16 アクリナトリン	208	181	289	93
17 アザコナゾール	276	173	219	175
18 アジンホスメチル	160	77	160	132
19 アトラジン	215	58	215	200
20 アニロホス	226	157	226	184
21 アメトリン	227	185	227	170
22 アラクロール	188	160	237	160
23 アルドリフ	235	193	229	183
24 イサノホス	257	162	257	119
25 イソキサジフェンエチル	294	204	204	203
26 イソキサチオン	177	130	313	130
27 イソフェンホス	213	121	213	185
28 イソフェンホスオキソン	229	201	229	121
29 イソプロカルフ	136	77	136	121
30 イソプロチオラン	290	118	290	204
31 イプロジオン	314	245	316	247
32 イプロジオン代謝産物	329	142	331	142
33 イプロベンホス	204	91	204	122
34 イソキサチンメチルエステル (異性体 1,2)	245	144	245	176
35 イソザリル	213	173	217	175
36 イミベンコナゾール	253	82	255	82
37 イミベンコナゾール酸ベンジル体	235	166	270	235
38 ウニコナゾール P	234	165	234	167
39 エスプロカルブ	222	91	222	132
40 エスプロカラジン	276	202	276	219
41 エチオソ	231	129	231	175
42 エチアフェンホス	310	109	310	173
43 エトキサゾール	300	270	300	285
44 エトフェンプロックス	163	107	163	135
45 エトプロホス	158	97	158	114
46 エトリジアフェール	211	183	213	142
47 エトリムホス	292	181	292	153
48 エボキシコナゾール	192	138	194	140
49 エンドスルファン (α)	205	170	241	206
50 エンドスルファン (β)	205	170	241	206
51 エンドスルファンシルフェート	272	237	270	235
52 エンドリフ	263	193	269	209
53 オキサジアン	175	112	258	175
54 オキサジキシル	163	132	163	117
55 オキサシルオルフェン	300	223	361	300
56 オルトエート	156	110	156	79
57 カルボホス	97	97	159	97
58 カルベントロール	188	119	188	82
59 カルフェントラゾンエチル	340	312	330	310
60 カルボスルファン	160	62	160	57
61 カルボフラン	164	149	164	103
62 キナルホス	146	118	146	91
63 キナキフェン	307	237	307	273
64 キノキサミン	207	172	209	172
65 キントゼン	249	214	295	237
66 クレソキシムメチル	206	116	206	131
67 クロゾリネート	259	188	331	259
68 クロマジン	125	89	204	107
69 クロルピリフェンメチル	393	288	393	289
70 クロルタルジメチル	301	223	299	221
71 クロルデン (cis)	375	266	373	266
72 クロルデン (trans)	375	266	373	266
73 クロルピリフェン	314	258	316	260
74 クロルピリフェンメチル	393	288	393	289
75 クロルフェンチル	247	227	328	247
76 クロルフェンソリン	175	111	302	175
77 クロルフェンベンホス (α,β)	267	159	323	267
78 クロルプロファミ	213	127	213	171
79 クロルピリフェン	368	125	370	125
80 クロルピリフェン	191	113	193	113
81 シアジジン	225	189	198	91
82 シアノホス	243	109	243	116
83 ジエトフェンカルブ	267	225	267	168
84 ジオキサチオン	271	153	271	185
85 ジクロロメチル (異性体 1,2)	277	221	277	185
86 ジクロロメチル	197	109	127	109
87 ジクロフェンチオン	279	223	279	205
88 ジクロホップメチル	253	162	340	253
89 ジクロラン	206	176	208	177
90 ジコホルム (分解物)	139	111	250	139
91 ジスホルム	186	97	274	186
92 ジスホルムスルホニ	213	97	213	125
93 ジニドエチル	330	302	358	330
94 シハトリリン (γ,δ)	197	161	197	141
95 シハロホップメチル	256	120	357	256
96 ジフェチド	167	165	167	152
97 ジフェニルアミン	167	165	168	168
98 ジフェノコナゾール (異性体 1,2)	323	265	325	267
99 シフルリン (異性体 1~4)	163	127	226	206
100 ジフルフェニル	266	218	266	183
101 シプロコナゾール	222	125	222	82
102 シベルメトリン (異性体 1~4)	163	127	165	127
103 シンジン	201	173	186	91
104 ジメタメリン	212	94	212	122
105 ジメチルピリホス (E)	295	109	297	109
106 ジメチルピリホス (Z)	295	109	297	109
107 ジメチド	230	154	232	154
108 ジメトート	125	47	125	79
109 シメトリン	213	170	213	185
110 ジメベレート	145	112	145	69
111 スピロキサミン (異性体 1,2)	100	58	100	43
112 スピロジクロフェン	312	109	314	109
113 ソキサミド	187	159	258	187
114 トルベシル	161	144	161	84
115 トリアジン	199	93	304	179
116 チオベンカルブ	257	100	257	72
117 チフルギミド	194	166	194	125
118 デルドリフ	263	193	277	241
119 テラナゼン	261	203	213	142
120 テトラロピロピリホス	331	109	329	109
121 テトラコナゾール	336	218	336	204
122 テトラジン	354	159	356	159
123 テニルコロール	288	141	288	174
124 テブコナゾール	250	125	250	153
125 テブフェンピラド	276	171	333	171
126 テフルリン	177	127	177	137
127 テムト-D, S, メチル	142	79	142	112
128 デルタメトリン	253	93	253	172
129 テルプトリン	241	185	241	170
130 テルブホス	231	129	231	175
131 トリアジメチル (異性体 1,2)	128	65	168	70
132 トリアジメチル	208	181	208	111
133 トリアゾホス	257	162	285	162
134 トリアレート	268	184	270	186
135 トリシタラゾール	189	162	189	161

成分名	定量イオン		確認イオン	
	プリカサーイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)	プリカサーイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)
136 トリホホス	202	113	169	113
137 トリフルオリン	306	264	306	206
138 トリプロキシストロピリン	186	145	190	130
139 トルクロホスメチル	265	250	265	93
140 トルフェニルピラド	383	171	383	145
141 ナプロバミド	271	72	271	128
142 ニトタールインプロピル	236	194	236	148
143 パクログラゾール	236	125	236	167
144 パラチオン	291	109	291	81
145 パラチオンメチル	263	109	263	246
146 ハルフェンプロックス	265	117	263	117
147 ビテロナフエン	376	238	376	239
148 ビテルタノール (異性体 1,2)	170	115	170	141
149 ビフェノックス	341	310	341	311
150 ビフェントリン	181	165	181	166
151 ビベロニルプロキシド	176	103	176	131
152 ビロホス	320	122	140	98
153 ビラタロホス	194	138	360	97
154 ビラゾホス	221	193	232	204
155 ビラゾフェンエチル	412	349	349	307
156 ビリダフェンチオン	340	199	340	109
157 ビリダフェン	147	117	147	132
158 ビリダリル	204	144	204	176
159 ビリフェノックス (E)	262	91	262	200
160 ビリフェノックス (Z)	262	91	262	200
161 ビリチカルブ	165	108	165	93
162 ビリチカルブフェン	136	78	136	96
163 ビリミコナゾール	238	166	238	96
164 ビリミコナゾール	184	169	186	171
165 ビリミコナゾール (E)	302	256	302	230
166 ビリミコナゾール (Z)	302	256	302	230
167 ビリミコナゾール	290	125	305	180
168 ビリメタール	199	198	198	118
169 ビロホス	173	130	144	73
170 ビンクログリン	285	212	285	213
171 ファムワール	218	109	217	93
172 ファモキサドリン	329	193	330	196
173 ファイプロリン	367	213	369	213
174 フェナホス	303	195	303	288
175 フェナホス	219	169	251	129
176 フェノチオン	277	260	277	109
177 フェノキソニル	293	155	293	198
178 フェノチオカルブ	160	72	253	160
179 フェントリン (異性体 1,2)	183	153	183	168
180 フェンチカルブ	121	77	121	120
181 フェンアミド	238	237	268	180
182 フェンコロール	285	207	282	272
183 フェンシルホホス	293	97	293	125
184 フェンエート	274	121	274	125
185 フェンバレート (異性体 1,2)	167	125	225	119
186 フェンチカルブ	198	129	198	128
187 フェンチカルブ	265	210	265	89
188 フェンプロピロピル	128	70	128	110
189 フサライド	243	215	241	213
190 フタクロール	237	160	238	162
191 フタミホス	286	202	286	185
192 フタメトリン	273	193	273	183
193 フプロフェジン	172	57	175	132
194 フラムプロホップメチル	276	105	230	170
195 フラゾラール	262	220	264	222
196 フルアクリリム	189	129	320	183
197 フルキシコナゾール	340	108	340	298
198 フルシチオン	178	147	248	154
199 フルシチオン (異性体 1,2)	157	107	199	107
200 フルシチオン	233	165	233	152
201 フルチアセトメチル	403	56	403	84
202 フルトラル	173	145	281	173
203 フルトラル	123	93	123	75
204 フルトリネート (異性体 1,2)	250	55	250	200
205 フルフェンビルエチル	408	345	351	286
206 フルミオキサジン	287	259	324	312
207 フルミコラックベンチル	423	318	423	308
208 フルリド	329	328	328	259
209 フルシタラゾール	162	132	262	202
210 フルシチン	283	96	285	96
211 プロホホス	267	239	309	239
212 プロバジン	214	172	229	58
213 プロバニル	161	99	217	161
214 プロホホス	304	220	304	140
215 プロホホス	191	113	193	113
216 プロロコナゾール (異性体 1,2)	259	69	259	173
217 プロロピリド	173	145	173	109
218 プロロピリド (異性体 1,2)	153	83	254	153
219 プロフェノホス	339	269	337	267
220 プロホホス	138	108	236	110
221 プロホホス	110	64	152	110
222 プロマシル	205	188	207	164
223 プロメトリル	241	184	226	184
224 プロモプロチド	298	120	296	120
225 プロモプロチド脱臭素体	118	117	177	119
226 プロモプロチド	341	183	341	185
227 プロモホス	331	316	329	314
228 プロモホスエチル	359	303	357	301
229 ヘキサクロロベンゼン	284	214	284	249
230 ヘキサコナゾール	214	159	214	172
231 ヘキサジン	171	71	171	85
232 ヘキサキシル	266	148	266	132
233 ヘキサコロール	259	120	261	120
234 ヘプタクロール	272	237	274	239
235 ヘプタクロールエポキシド (cis)	353	263	355	265
236 ヘプタクロールエポキシド (trans)	217	182	183	155
237 ペルメトリン (cis)	163	127	183	

Carbon/NH₂(500mg/500mg/6mL) (以下「GC/NH₂」という。), Bond Elut Carbon/PSA(500mg/500mg/6mL) (以下「GC/PSA」という。) を使用した。

Analyte Protectants (以下「APs」という。) は, D(+)-グルコノ-1,5-ラクトン (1mg/mL) 及びD(-)-ソルビトール (0.5mg/mL) 含有アセトニトリル溶液を用いた。

2・4 混合標準液の調製

富士フィルム和光純薬(株)製農薬混合標準液に含まれていないものは, 各標準品をアセトンで溶解し200 μ g/mL溶液を調製し標準原液とした。

標準原液と農薬混合標準液をアセトンで混合希釈し, 263成分を含む混合標準液 (各1 μ g/mL) を作成した。

2・5 装置及び測定条件

装置: アジレント・テクノロジー(株)製ガスクロマトグラフ タンデム質量分析装置7890/7000D

(1) GC条件

カラム: アジレント・テクノロジー(株)製 VF-5MS
(ϕ 0.25mm \times 30m, 0.25 μ m)

カラム温度: 70 $^{\circ}$ C (2min) - (25 $^{\circ}$ C/min) - 150 $^{\circ}$ C - (3 $^{\circ}$ C/min) - 200 $^{\circ}$ C - (8 $^{\circ}$ C/min) - 310 $^{\circ}$ C (5min)

注入法: パルスドスプリットレス

注入量: 1 μ L, APs溶液0.5 μ Lをサンドウィッチ注入
キャリアガス: ヘリウム

カラム流量: リテンションタイムロッキング機能を使用しクロロピリホスメチルの保持時間が17.469分になるように設定

注入口温度: 250 $^{\circ}$ C

(2) MS/MS条件

インターフェース温度: 280 $^{\circ}$ C

イオン源温度: 320 $^{\circ}$ C

四重極温度: 150 $^{\circ}$ C

イオン化法: EI法

イオン化電圧: 70eV

イオン源クリーニング: 水素流量 0.47mL/min

測定モード: MRM

モニターイオン: 表1中に示す

2・6 定量

混合標準液をアセトン/ヘキサン (1:1) 混液で適宜希釈し, 検量線用の10~200ng/mLの標準液を作成した。

標準液及び試験溶液それぞれ1 μ LとAPs0.5 μ LをオートサンプラーでGC-MS/MSに注入し, ピーク面積から絶対検量線で定量した。

異性体混合物の回収率は, 全異性体のピーク面積の和で計算した。

2・7 試験溶液の調製

試験溶液の調整は, 通知法を一部変更した方法で行った。試験溶液の調製方法を図1に示す。

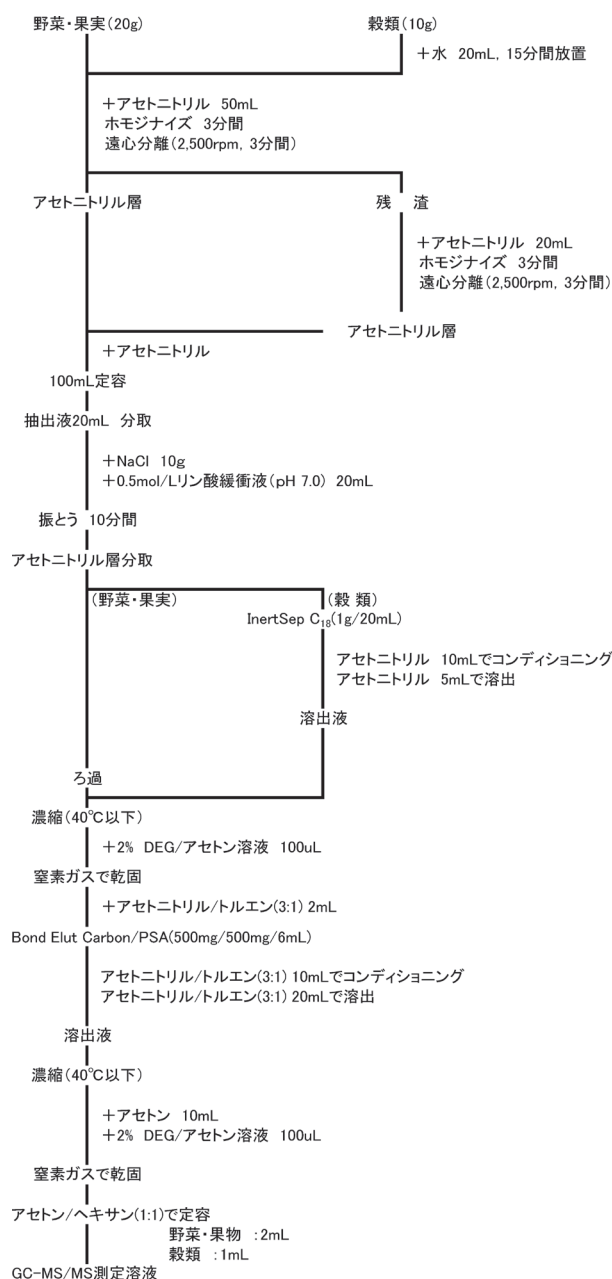


図1 試験溶液の調製

2・8 妥当性評価方法

ガイドラインに従い, 選択性, 定量限界, 真度及び精度の4項目について評価を行った。

試料に各成分を検体中濃度が0.01ppm (一律基準) 及び0.05ppmになるように添加し, 分析者2名が1日2併行3日間または, 分析者3名が1日2併行2日間の枝分かれ試験を行った。

3 結果及び考察

3・1 精製方法及び測定条件の検討

GC-MS/MSによる農薬分析では、標準溶液より実試料中の農薬のレスポンスが高くなるマトリックス効果により、回収率が高くなることが問題となっている。マトリックス効果への対策として、①マトリックスの除去、②マトリックス添加検量線または標準添加法、③測定溶液に擬似マトリックスを添加、といった方法がある。

今回、マトリックス効果の低減化のため、精製方法と、擬似マトリックスの使用について検討を行った。

精製方法は、使用する固相カラムとして、既報⁶⁾のGC/NH₂カラムと、精製効果がより高いとされているGC/PSAカラムを比較した。

また、擬似マトリックスのAPsを、測定溶液にオートサンプラーのサンドウィッチ注入機能を用いて添加する方法を検討した。

マトリックス効果の大きい農産物であるキャベツに、検体中濃度が0.01ppmになるように各成分を添加し、各カラムで添加回収試験 (n=3) を行った。APs未添加と、添加して測定した場合の回収率を表2に示した。

表2 精製カラム及び測定方法による真度の分布比較

精製カラム 測定方法	GC/PSA		GC/NH ₂	
	APs添加	APs未添加	APs添加	APs未添加
(回収率%) <70	19	12	17	12
70~100	186	26	139	30
100~120	57	114	105	115
120<	1	111	2	106

(評価対象263成分)

APs未添加の場合、マトリックス効果により回収率が妥当性評価の目標値である120%を越えるものが、263成分中GC/PSAで111成分(42.2%)、GC/NH₂で106成分(40.3%)あった。いずれの精製カラムでも、APsを添加した場合、120%を越える成分が大幅に減少したが、回収率が100%を越える成分は、GC/PSAが58成分、GC/NH₂が107成分であり、GC/PSAの方がマトリックス効果が軽減化される傾向がみられた。

これは、イオン交換容量が多いGC/PSAで精製することでマトリックス成分がより多く除去されたことに加え、APsを添加することで、農薬の吸着・分解を防ぐことができたためと考えられる。

そこで、最もマトリックス効果の軽減化が認められた組み合わせである、GC/PSAで精製を行い、APsを添加して測定する方法を採用することとした。

3・2 妥当性評価結果

ガイドラインに従って選択性、定量限界、真度、精度を評価した結果を表3に示した。

(1) 選択性

ブランク試料を試験法に従って測定し、定量を妨害するピークの有無を確認した。妨害ピークが、一律基準0.01ppmに相当する濃度の標準液から得られるピーク面積の1/3未満のものを適合とした。

妨害ピークを認め、目標値を超えていたのは、玄米ではピテルタノール、フェノトリン、メトプレン、キャベツではベンフラカルブ、オレンジではプロバルギットであった。

また、オレンジのブランク試料からイマザリル、フルトラニルが検出されたため、評価対象から除外した。

(2) 定量限界

定量限界は、検体中濃度0.01ppmを目標値として設定した。ブランク試料の試験溶液に、0.01ppmとなるように各成分を添加したものを測定し、得られたピークがS/N比 ≥ 10 を適合とした。

S/N比が目標値に適合しなかったのは、玄米3成分、ほうれんそう3成分、キャベツ6成分、ばれいしょ2成分、トマト5成分、オレンジ3成分であった。

フェノトリン(異性体1)、メトプレン(異性体1)は全農産物、プロヒドロジャスモン(異性体2)は、ばれいしょ以外の5農産物で、目標値のS/N比 ≥ 10 を満たさなかった。いずれも、異性体混合物で、異性体によってピーク高さが大きく異なり、異性体の一方が目標値を満たさなかった。

(3) 真度及び精度

選択性、定量限界が目標値に適合した成分について、真度及び精度を評価した。

全農産物で真度が目標値(70~120%)を満たさなかった成分は、EPTC、キノクラミンであった。

EPTCは揮発性が高く、前処理でのエバポレーターや窒素パージによる濃縮操作中の揮発が考えられた。キノクラミンは、平面構造を有する化合物で、活性炭に強く吸着することからGC/PSAカラムから溶出できなかったと考えられた。

ベンフラカルブは評価を行った4農産物全てで、精度が目標値を満たさなかった。ベンフラカルブは、加水分解を受けやすく、分析操作中に分解し分析値の変動が大きかったと考えられる。

(4) 総合評価

263成分のうち、全ての評価基準に適合したのは、玄米225成分、ほうれんそう247成分、キャベツ238成分、ばれいしょ248成分、トマト244成分、オレンジ241成分であった。また、6農産物全てで評価基準に適合したのは206成分であった。

今回、測定機器にGC-MS/MSを導入し妥当性評価を行った結果、本試験法は農産物中の残留農薬一斉試験法

表 3 妥当性評価結果

成分名	毒性性	定量限界	実 験										総合評価	ほうれんそう										総合評価	キャベツ										総合評価
			添加濃度 0.05ppm					添加濃度 0.01ppm						添加濃度 0.05ppm					添加濃度 0.01ppm																
			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 (%)	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 (%)										
1	1	1	102.8	6.4	6.4	108.0	4.2	7.3	○	○	○	92.1	2.2	5.6	91.7	4.3	4.9	○	○	○	86.1	4.2	5.0	86.8	3.0	9.6	○								
2	2	2	75.9	6.1	6.0	69.8	4.7	27.7	○	○	○	70.4	4.0	7.2	73.9	2.9	21.0	○	○	○	54.0	4.8	4.4	64.6	5.3	7.4	○								
3	3	3	81.2	7.8	10.1	84.9	5.6	13.3	○	○	○	42.9	12.0	15.1	46.0	7.7	11.5	×	○	○	61.8	8.1	9.6	76.1	6.3	7.2	×								
4	4	4	93.5	8.2	13.0	96.3	8.9	9.1	○	○	○	88.5	3.0	6.7	92.3	8.8	9.4	○	○	○	81.0	3.7	3.4	84.3	6.7	7.6	○								
5	BHC (α)	○	100.6	6.0	6.7	103.1	7.3	6.5	○	○	○	92.1	2.5	4.8	90.9	3.0	4.5	○	○	○	84.5	2.5	2.9	84.8	2.9	9.4	○								
6	BHC (β)	○	102.1	6.1	7.2	102.4	6.1	7.1	○	○	○	90.9	3.1	5.3	94.0	3.5	3.2	○	○	○	88.7	3.1	3.9	92.2	3.2	6.7	○								
7	BHC (γ)	○	101.9	5.5	6.5	104.2	7.6	6.7	○	○	○	92.5	2.0	5.2	92.4	2.6	3.9	○	○	○	86.7	3.4	4.5	86.2	2.1	8.5	○								
8	BHC (δ)	○	98.3	5.4	6.8	97.2	12.1	10.7	○	○	○	90.6	1.7	5.5	88.0	4.6	4.8	○	○	○	86.4	2.5	3.1	86.2	2.9	5.3	○								
9	DDD (p,p')	○	102.2	7.4	8.8	102.9	4.9	5.8	○	○	○	92.1	2.2	4.7	91.8	6.5	6.2	○	○	○	86.2	3.7	4.4	82.9	4.0	6.1	○								
10	DDE (p,p')	○	96.1	3.7	5.8	97.1	3.3	6.7	○	○	○	91.0	2.1	5.4	94.2	3.6	6.7	○	○	○	85.5	4.9	4.8	87.5	2.6	8.1	○								
11	DDT (o,p')	○	99.5	6.4	9.0	105.6	8.1	11.1	○	○	○	92.6	1.8	5.8	92.7	8.6	13.6	○	○	○	85.2	3.5	5.7	88.0	5.4	5.3	○								
12	DDT (p,p')	○	98.6	6.0	6.8	106.7	6.4	5.6	○	○	○	91.5	2.2	5.3	90.3	3.6	4.1	○	○	○	85.1	3.3	4.5	83.8	3.0	5.1	○								
13	EPN	○	99.9	5.1	7.6	105.3	6.2	10.0	○	○	○	92.7	2.9	4.9	92.9	3.5	4.6	○	○	○	81.6	4.5	4.7	81.9	4.4	4.3	○								
14	EPTC	○	41.0	22.9	22.6	39.1	24.7	35.3	×	○	○	60.8	7.7	13.8	58.2	8.1	14.1	×	○	○	30.0	25.7	42.7	26.5	26.9	42.9	×								
15	XMC	○	111.8	5.9	7.9	115.3	11.9	10.9	○	○	○	97.9	2.1	5.5	110.0	2.2	4.1	○	○	○	106.4	2.6	7.9	118.4	2.4	11.5	○								
16	アクリロニトリル	○	91.9	8.2	8.4	95.5	11.1	12.5	○	○	○	87.5	4.8	5.3	87.6	4.4	5.2	○	○	○	77.7	7.2	6.6	74.1	5.8	7.2	○								
17	アゼラジン	○	97.2	4.9	6.2	109.8	5.9	7.8	○	○	○	90.5	1.9	5.4	90.9	2.9	5.1	○	○	○	83.4	3.3	4.2	86.4	2.9	7.8	○								
18	アジジメチル	○	110.7	13.7	12.7	119.2	7.4	7.4	○	○	○	94.6	2.5	6.5	97.5	3.8	6.2	○	○	○	83.7	2.9	3.6	81.1	5.4	6.5	○								
19	アトラジン	○	99.8	5.2	6.9	107.6	4.6	10.0	○	○	○	91.8	2.9	5.2	95.3	3.6	6.2	○	○	○	91.5	4.5	4.6	94.4	3.2	10.1	○								
20	アピオネ	○	106.9	7.9	8.7	119.5	5.2	8.6	○	○	○	95.5	4.1	5.7	96.9	4.5	5.2	○	○	○	88.0	5.0	4.6	91.3	3.5	4.4	○								
21	アピオネ	○	100.0	6.0	6.8	109.0	6.0	9.7	○	○	○	91.5	2.2	5.7	85.9	8.7	10.5	○	○	○	83.4	4.4	5.5	79.8	5.9	8.5	○								
22	アピオネ	○	102.0	10.8	7.6	102.0	4.7	9.7	○	○	○	95.2	2.7	4.2	11.7	5.6	5.9	○	○	○	86.9	3.9	4.2	83.7	4.3	4.8	○								
23	アルドリ	○	92.8	5.9	5.3	95.4	6.3	8.3	○	○	○	86.3	2.1	7.4	85.7	5.2	9.1	○	○	○	78.7	2.8	4.2	79.4	5.2	8.0	○								
24	イソフネ	○	102.1	5.4	6.3	108.6	3.4	5.6	○	○	○	92.5	5.0	5.3	90.8	5.7	4.2	○	○	○	86.9	3.0	6.3	87.0	2.8	4.7	○								
25	イソフネ	○	105.6	8.4	7.2	111.4	12.4	15.1	○	○	○	94.2	3.9	5.3	91.4	6.9	8.2	○	○	○	87.9	3.5	4.9	89.4	11.4	10.7	○								
26	イソフネ	○	105.4	6.3	7.4	108.4	6.2	10.7	○	○	○	93.0	3.0	5.2	94.6	4.7	6.8	○	○	○	85.1	3.6	6.1	90.6	5.1	8.6	○								
27	イソフネ	○	99.6	6.8	6.8	105.2	6.6	8.6	○	○	○	91.2	2.8	6.3	88.5	2.8	6.3	○	○	○	86.5	3.9	4.2	89.7	6.0	6.0	○								
28	イソフネ	○	103.6	6.4	7.9	105.8	6.3	11.4	○	○	○	61.9	6.9	11.4	67.9	11.7	14.5	×	○	○	87.1	4.1	4.1	88.0	2.9	5.5	○								
29	イソフネ	○	102.7	4.7	6.7	98.4	6.6	6.8	○	○	○	92.5	1.8	4.7	92.4	2.6	3.5	○	○	○	92.6	2.6	4.6	97.9	2.7	8.1	○								
30	イソフネ	○	104.0	11.1	9.7	108.5	15.5	18.2	○	○	○	91.6	5.4	7.5	87.5	8.3	9.3	○	○	○	86.7	7.4	7.9	87.2	21.9	17.1	○								
31	イソフネ	○	103.2	5.5	7.3	103.2	6.3	12.3	○	○	○	91.3	4.3	7.3	89.7	3.5	5.6	○	○	○	87.7	3.5	5.6	89.0	11.1	10.5	○								
32	イソフネ	○	122.9	7.1	10.2	139.0	2.0	16.5	×	○	○	94.1	4.3	6.1	109.1	10.1	12.1	○	○	○	92.9	8.5	8.6	100.6	12.6	11.5	○								
33	イソフネ	○	100.5	5.4	6.7	102.6	7.4	10.0	○	○	○	91.1	1.7	4.7	93.1	3.0	4.1	○	○	○	88.5	2.9	3.7	89.4	3.2	6.0	○								
34	イソフネ	○	105.5	6.5	6.6	113.9	10.9	10.0	○	○	○	90.0	4.6	5.8	91.2	6.0	6.4	○	○	○	82.3	3.5	5.0	84.1	5.9	9.3	○								
35	イソフネ	○	100.4	5.0	8.2	106.6	12.2	13.6	○	○	○	93.9	7.3	17.8	72.6	11.1	16.3	×	○	○	74.5	7.1	16.6	73.5	13.7	20.9	○								
36	イソフネ	○	105.5	5.9	11.4	104.4	6.4	8.7	○	○	○	94.5	1.9	4.9	95.8	3.5	4.9	○	○	○	82.7	2.4	3.4	84.8	3.2	3.8	○								
37	イソフネ	○	90.0	8.0	6.7	101.8	6.4	8.4	○	○	○	89.1	7.0	11.7	100.7	6.0	12.5	○	○	○	76.9	3.5	4.3	68.9	5.3	9.5	×								
38	イソフネ	○	101.7	7.2	7.9	104.5	9.3	10.5	○	○	○	92.3	3.4	4.7	91.6	4.8	6.6	○	○	○	88.2	3.0	3.0	82.1	7.3	9.4	○								
39	イソフネ	○	99.2	5.1	5.9	109.7	4.2	13.7	○	○	○	91.6	1.8	5.3	90.6	2.1	5.2	○	○	○	84.8	3.3	4.1	85.5	2.0	3.8	○								
40	イソフネ	○	101.9	10.8	9.2	91.8	10.6	12.9	○	○	○	89.9	2.5	5.7	89.9	4.1	5.9	○	○	○	78.5	4.8	5.1	76.5	3.0	8.1	○								
41	イソフネ	○	105.2	6.9	10.5	105.2	6.9	11.1	○	○	○	92.7	2.7	6.2	92.4	2.2	2.2	○	○	○	85.2	3.9	4.9	86.0	5.2	4.5	○								
42	イソフネ	○	107.4	6.8	7.9	118.8	13.0	15.5	○	○	○	92.1	3.7	5.9	97.5	5.2	7.4	○	○	○	88.2	2.9	5.9	88.2	7.2	8.5	○								
43	イソフネ	○	109.7	9.5	8.8	120.1	10.3	12.0	×	○	○	94.2	4.0	5.0	102.3	6.5	8.6	○	○	○	86.4	5.0	5.9	90.7	8.4	11.6	○								
44	イソフネ	○	109.0	6.3	6.4	119.6	4.3	7.0	○	○	○	91.6	1.5	4.9	92.9	3.2	5.0	○	○	○	86.6	4.3	5.1	87.0	2.6	5.5	○								
45	イソフネ	○	103.2	6.9	8.3	105.1	7.3	12.1	○	○	○	94.4	2.9	4.6	90.0	2.9	4.1	○	○	○	89.2	2.4	1.6	89.4	1.8	1.8	○								
46	イソフネ	○	101.6	5.9	6.8	108.8	6.6	11.1	○	○	○	92.7	4.9	7.6	92.3	4.1	6.1	○	○	○	85.2	4.1	4.1	86.2	16.6	16.6	○								
47	イソフネ	○	101.1	4.5	7.5	107.2	4.9	7.9	○	○	○	90.8	1.9	5.3	99.1	6.3	6.9	○	○	○	85.6	3.2	4.0	88.5	4.5										

表3 妥当性評価結果

成分名	選別性	定量限界	支 米										ほうれんそう										キャベツ									
			追加濃度0.05ppm					追加濃度0.01ppm					追加濃度0.05ppm					追加濃度0.01ppm					追加濃度0.05ppm					追加濃度0.01ppm				
			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 (%)	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 (%)	真度 (%)	併行精度 (%)	室内精度 (%)			
136 トリチノス	○	○	103.3	7.3	8.5	108.4	10.3	13.7	0.0	○	○	93.4	1.3	7.2	96.7	4.9	4.8	0.0	○	○	○	87.0	3.0	4.3	88.5	7.8	14.0	94.0	0.0			
137 トリチノス	○	○	96.0	6.0	8.2	95.4	8.5	13.7	0.0	○	○	90.7	1.6	4.7	92.4	1.9	4.7	0.0	○	○	○	79.0	4.4	5.6	78.1	4.8	3.5	81.0	0.0			
138 トリチノス	○	○	101.2	8.5	9.0	106.3	10.6	12.2	0.0	○	○	90.9	4.1	7.2	96.1	6.7	6.7	0.0	○	○	○	87.0	4.1	3.9	79.2	5.0	9.8	90.0	0.0			
139 トルタロホス	○	○	99.3	5.2	6.8	106.6	6.2	6.8	0.0	○	○	90.9	2.1	5.3	93.1	3.5	3.0	0.0	○	○	○	84.9	3.3	4.0	83.2	3.2	6.9	90.0	0.0			
140 トルフェンビッド	○	○	115.1	5.0	5.2	127.4	2.7	11.2	×	○	○	106.6	4.3	10.7	164.6	7.8	15.9	×	○	○	○	87.7	3.7	3.7	97.1	5.6	6.1	91.0	0.0			
141 ナブロバミド	○	○	100.0	5.0	8.6	106.2	5.9	14.5	0.0	○	○	93.8	5.8	10.5	96.6	14.4	12.0	0.0	○	○	○	83.3	5.6	7.8	94.9	14.2	16.5	90.0	0.0			
142 エキソチカルブ	○	○	95.7	6.6	8.4	94.9	6.6	10.3	0.0	○	○	90.2	2.2	5.3	89.4	1.9	5.0	0.0	○	○	○	80.2	3.1	4.3	79.0	3.0	7.6	90.0	0.0			
143 バクログラゾール	○	○	100.3	7.8	9.1	105.2	6.7	10.0	0.0	○	○	94.6	2.1	5.4	97.2	2.5	2.9	0.0	○	○	○	86.5	4.2	5.3	82.9	4.3	5.4	90.0	0.0			
144 パラチオン	○	○	97.3	7.0	8.6	101.9	7.7	10.8	0.0	○	○	87.5	2.1	7.1	93.0	5.3	8.1	0.0	○	○	○	82.2	4.0	3.8	83.5	9.3	7.4	90.0	0.0			
145 フラチオンメチル	○	○	90.6	5.4	9.2	94.1	8.5	9.6	0.0	○	○	86.3	2.5	6.8	89.3	4.3	7.3	0.0	○	○	○	82.7	4.0	4.2	82.4	4.2	5.6	90.0	0.0			
146 アルブエンブトックス	○	○	115.3	9.3	8.3	122.2	3.6	10.2	×	○	○	93.2	1.9	5.8	91.4	2.0	5.0	0.0	○	○	○	81.9	5.6	6.3	76.8	3.4	6.4	90.0	0.0			
147 ビロキロン	○	○	108.1	7.4	7.2	119.7	5.5	12.6	0.0	○	○	92.2	3.0	4.9	96.3	5.6	6.8	0.0	○	○	○	88.6	5.4	5.2	90.1	4.7	5.8	90.0	0.0			
148 ビテタノール(異性体1,2)	×	×	-	-	-	-	-	-	×	○	○	114.4	2.5	7.3	153.1	3.3	9.0	×	○	○	○	×	×	-	-	-	-	-	×	×		
149 ビフェノックス	○	○	131.9	5.4	10.4	134.3	15.2	13.4	×	○	○	102.0	4.5	7.2	102.4	10.5	14.8	0.0	○	○	○	81.3	6.2	6.6	82.8	9.6	20.5	90.0	0.0			
150 ビフェノックス(E)	○	○	101.6	6.7	7.4	107.3	5.5	8.4	0.0	○	○	90.8	1.9	5.2	92.8	3.4	3.2	0.0	○	○	○	85.5	3.5	5.0	85.7	4.0	6.3	90.0	0.0			
151 ビバロニルグランド	○	○	104.8	6.6	6.2	110.3	4.1	8.0	0.0	○	○	92.8	2.3	5.4	93.4	3.5	5.0	0.0	○	○	○	86.4	3.3	3.8	88.9	2.6	5.2	90.0	0.0			
152 ビバロニル	○	○	105.9	7.7	8.9	110.4	8.7	16.9	0.0	○	○	91.2	3.4	4.4	103.5	4.6	6.9	0.0	○	○	○	87.9	3.3	5.4	87.6	8.1	7.0	90.0	0.0			
153 ビラタロホス	○	○	111.2	5.9	7.6	119.8	7.2	10.5	0.0	○	○	92.1	1.6	4.5	94.9	3.1	3.2	0.0	○	○	○	88.1	3.6	3.9	86.1	3.3	4.8	90.0	0.0			
154 ビラノホス	○	○	106.7	7.6	8.6	115.7	5.3	6.8	0.0	○	○	92.6	1.8	5.1	95.8	3.8	4.8	0.0	○	○	○	87.0	4.2	5.0	93.3	1.9	1.5	90.0	0.0			
155 ビラフルフェンエチル	○	○	102.5	10.2	8.7	108.2	12.2	14.7	0.0	○	○	93.3	4.0	5.7	92.6	5.1	10.6	0.0	○	○	○	82.2	7.2	6.3	85.9	4.4	5.6	90.0	0.0			
156 ビラフルフェンエチル	○	○	102.0	7.0	10.0	110.0	3.4	5.1	0.0	○	○	93.2	2.3	4.1	96.5	6.5	6.5	0.0	○	○	○	87.8	6.0	6.4	87.8	7.7	6.3	90.0	0.0			
157 ビリフェノール	○	○	117.7	6.8	6.8	128.1	9.3	11.7	0.0	○	○	94.7	1.4	4.6	97.7	2.9	3.7	0.0	○	○	○	86.0	4.1	4.6	89.3	2.5	6.5	90.0	0.0			
158 ビリフェノール	○	○	520.2	11.7	13.1	60.4	9.2	21.4	×	○	○	92.7	2.7	5.0	92.1	1.8	3.7	0.0	○	○	○	29.3	37.6	44.5	21.7	12.8	18.3	×	×			
159 ビリフェノール(E)	○	○	100.4	5.2	7.5	106.3	9.7	11.3	0.0	○	○	90.3	4.2	6.4	86.4	4.9	7.6	0.0	○	○	○	67.9	5.3	5.8	66.9	5.0	10.6	×	×			
160 ビリフェノール(Z)	○	○	99.1	6.4	8.4	107.5	9.7	10.4	0.0	○	○	87.6	3.2	4.7	85.5	9.2	8.3	0.0	○	○	○	71.9	4.2	4.0	66.7	5.4	6.8	×	×			
161 ビリフェノール(E)	○	○	101.7	6.0	6.6	105.8	6.5	8.0	0.0	○	○	92.7	2.3	4.7	92.6	2.5	2.9	0.0	○	○	○	85.2	3.6	4.2	85.0	2.1	7.0	90.0	0.0			
162 ビリフェノール(E)	○	○	107.6	6.8	7.4	117.0	9.6	11.7	0.0	○	○	92.4	2.3	5.4	94.7	2.4	3.8	0.0	○	○	○	87.4	4.3	4.9	90.1	2.8	4.9	90.0	0.0			
163 ビリミカルブ	○	○	99.8	6.0	7.0	100.4	9.9	13.1	0.0	○	○	90.6	3.1	5.7	91.8	3.7	3.3	0.0	○	○	○	83.1	2.9	4.8	87.1	4.1	8.0	90.0	0.0			
164 ビリミジフェン	○	○	82.6	9.7	14.1	102.3	6.0	13.4	0.0	○	○	91.3	2.5	5.6	89.5	3.6	5.6	0.0	○	○	○	51.4	16.1	19.8	47.7	5.4	17.0	×	×			
165 ビリミジフェン(B)	○	○	108.4	6.1	7.6	118.2	5.7	11.2	0.0	○	○	93.1	3.1	5.4	94.2	5.5	7.0	0.0	○	○	○	87.9	4.4	5.5	89.6	4.6	4.4	×	×			
166 ビリミジフェン(B)	○	○	108.2	6.9	8.9	108.2	4.1	9.3	0.0	○	○	92.9	2.9	5.8	93.1	2.9	3.7	0.0	○	○	○	87.8	2.9	3.4	88.3	2.5	4.7	90.0	0.0			
167 ビリミキメチル	○	○	102.5	5.2	7.1	105.7	6.3	10.2	0.0	○	○	91.5	2.4	6.0	91.8	3.4	4.4	0.0	○	○	○	83.2	2.9	5.3	86.1	2.3	5.4	90.0	0.0			
168 ビリメタール	○	○	98.1	5.5	6.7	97.7	4.8	6.7	0.0	○	○	89.0	2.4	6.2	88.8	3.0	4.7	0.0	○	○	○	87.4	3.7	6.3	84.8	4.6	12.7	90.0	0.0			
169 ビロキロン	○	○	94.9	6.2	7.3	97.0	5.3	7.2	0.0	○	○	89.4	1.1	8.3	90.9	2.2	7.8	0.0	○	○	○	89.6	3.4	5.3	93.3	6.0	11.1	90.0	0.0			
170 ビロキロン	○	○	98.4	4.3	7.3	96.3	10.5	10.1	0.0	○	○	89.9	3.9	5.7	90.3	3.5	9.2	0.0	○	○	○	84.7	4.0	6.2	88.9	7.3	6.3	90.0	0.0			
171 ビロキロン	○	○	103.5	6.6	7.3	112.5	6.6	7.9	0.0	○	○	92.7	3.8	6.8	93.5	3.5	3.6	0.0	○	○	○	85.6	3.7	3.6	85.3	2.5	4.7	90.0	0.0			
172 ファメキトリン	○	○	105.9	6.3	8.1	107.0	5.8	11.9	0.0	○	○	97.1	2.7	6.3	96.0	2.4	6.3	0.0	○	○	○	84.6	2.3	4.3	79.1	4.4	9.2	90.0	0.0			
173 ファメキトリン	○	○	103.0	7.0	8.0	102.1	6.6	9.3	0.0	○	○	91.5	3.7	5.2	92.3	4.5	6.3	0.0	○	○	○	86.6	4.3	5.2	78.4	4.5	11.1	90.0	0.0			
174 フェニホス	○	○	105.9	7.4	11.4	121.4	10.0	20.2	×	○	○	40.8	6.4	14.9	41.5	35.4	51.7	×	○	○	○	82.0	8.3	8.4	87.1	7.0	13.5	90.0	0.0			
175 フェニホス	○	○	105.1	6.4	8.3	113.4	3.9	8.6	0.0	○	○	92.2	2.4	5.6	93.6	4.0	4.7	0.0	○	○	○	88.3	3.9	5.0	88.2	4.6	4.1	90.0	0.0			
176 フェニホス	○	○	113.0	11.1	9.2	113.0	7.4	10.2	0.0	○	○	88.9	11.4	15.3	91.5	7.8	8.0	0.0	○	○	○	88.9	5.0	4.7	81.7	9.9	13.3	90.0	0.0			
177 フェノチオカルブ	○	○	113.0	6.6	6.6	93.1	6.7	10.1	0.0	○	○	88.4	3.6	8.0	92.1	5.3	7.2	0.0	○	○	○	80.6	4.6	3.9	83.6	4.7	7.6	90.0	0.0			
179 フェノチオカルブ(異性体1,2)	×	×	-	-	-	-	-	-	×	○	○	×	-	-	-	-	-	×	○	○												

表3 妥当性評価結果

Table with columns for component name (成分名), measurement method (測定法), and various concentration ranges (e.g., 70-120%, <15%, <20%, <25%, <30%). It includes data for three locations: ばいじしよ, トマト, and オレンジ, with sub-columns for different measurement methods and their respective results.

1) 選択性、定量限界の「○」は目標値に適合、「×」は不適合を示す。
2) 真実、移行精度、室内精度の「○」は目標値に適合、「×」は不適合を示す。
3) 真実、移行精度、室内精度が目標値を満たさなかったものは網掛けで表示。
4) 総合評価欄の「○」は評価項目すべてに適合、「×」は評価項目のうち不適合の項目があったことを示す。

表3 妥当性評価結果

成分名	ばいじよ													トマト													オレンジ												
	選別性	定量限界	追加濃度0.05ppm			追加濃度0.01ppm			総合評価	選別性	定量限界	追加濃度0.05ppm			追加濃度0.01ppm			総合評価	選別性	定量限界	追加濃度0.05ppm			追加濃度0.01ppm			総合評価												
			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 (%)				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%	<15%	<20%	70-120%	<15%	<20%				70-120%	<15%	<20%	70-120%	<15%	<20%				70-120%	<15%	<20%	70-120%	<15%	<20%		70-120%	<15%	<20%									
136 トリブホス	○	○	91.7	4.1	5.9	96.0	11.2	9.3	○	○	○	92.3	4.5	3.8	91.6	9.0	7.5	○	○	○	93.0	5.8	4.5	86.0	7.2	17.5	○												
137 トリブホス	○	○	84.2	3.0	6.8	79.8	5.9	9.7	○	○	○	86.9	4.7	7.5	81.8	7.8	11.3	○	○	○	79.2	3.5	5.0	73.7	6.0	12.9	○												
138 トリブホス	○	○	92.7	5.0	7.0	95.1	8.0	7.0	○	○	○	91.2	5.7	5.8	83.6	11.3	14.1	○	○	○	88.2	3.8	5.3	84.1	8.3	10.6	○												
139 トリブホス	○	○	91.9	3.5	5.7	92.2	6.4	6.9	○	○	○	90.3	4.6	5.2	87.6	5.1	9.1	○	○	○	88.7	2.3	2.4	82.4	9.4	12.6	○												
140 トリブホス	○	○	94.0	4.2	6.8	95.3	6.2	6.0	○	○	○	103.8	6.0	5.0	110.1	5.8	7.5	○	○	○	97.5	4.2	4.3	96.5	11.5	11.7	○												
141 ナゾロ	○	○	95.3	5.1	6.2	95.5	7.7	12.1	○	○	○	92.5	7.8	6.0	95.1	14.0	20.8	○	○	○	94.4	6.7	5.8	85.2	13.0	13.2	○												
142 トリブホス	○	○	84.5	3.4	5.9	81.3	6.3	6.6	○	○	○	88.6	4.6	5.6	87.3	7.1	9.7	○	○	○	103.4	3.1	3.7	100.2	7.8	6.9	○												
143 トリブホス	○	○	93.6	3.9	5.4	99.7	6.5	8.1	○	○	○	92.0	6.0	5.3	88.4	9.4	11.6	○	○	○	92.1	3.2	3.1	89.1	6.5	8.6	○												
144 トリブホス	○	○	88.0	4.3	5.5	86.0	9.1	11.8	○	○	○	88.5	4.7	5.0	85.6	11.5	11.8	○	○	○	83.4	3.9	4.5	75.6	7.1	11.7	○												
145 トリブホス	○	○	86.6	3.3	5.1	87.1	6.8	6.3	○	○	○	84.6	5.0	6.4	82.3	5.1	10.6	○	○	○	80.4	2.8	2.6	76.8	7.0	16.4	○												
146 トリブホス	○	○	89.7	3.9	6.4	88.5	5.6	5.1	○	○	○	94.6	5.1	5.8	93.8	5.6	12.0	○	○	○	98.5	2.3	2.9	88.3	8.5	10.0	○												
147 トリブホス	○	○	94.0	4.1	4.8	99.9	5.3	6.6	○	○	○	92.5	5.1	4.6	90.9	6.9	8.9	○	○	○	103.4	3.1	3.7	100.2	7.8	6.9	○												
148 トリブホス	○	○	93.6	3.4	5.6	97.6	4.7	4.9	○	○	○	97.2	5.0	4.6	98.8	6.9	9.6	○	○	○	120.6	2.5	3.3	148.0	5.9	9.3	x												
149 トリブホス	○	○	88.0	4.6	4.2	81.6	18.5	14.8	○	○	○	102.5	8.4	8.5	104.3	6.4	13.8	○	○	○	108.4	5.3	6.0	105.1	11.1	16.7	○												
150 トリブホス	○	○	92.9	3.9	5.9	93.2	6.5	6.6	○	○	○	92.7	5.4	5.0	89.7	6.7	9.2	○	○	○	93.3	2.0	2.0	87.8	8.0	8.8	○												
151 トリブホス	○	○	92.5	3.5	6.8	97.4	5.2	5.4	○	○	○	93.7	5.7	5.9	92.9	7.5	10.7	○	○	○	93.0	2.6	2.4	91.5	7.1	9.2	○												
152 トリブホス	○	○	95.6	3.7	6.0	95.6	12.2	11.4	○	○	○	92.4	6.6	5.7	89.2	7.9	9.5	○	○	○	95.7	4.0	4.0	91.5	11.8	14.6	○												
153 トリブホス	○	○	93.3	3.8	5.7	94.8	6.0	5.9	○	○	○	92.4	5.4	5.3	92.8	6.0	8.6	○	○	○	95.9	2.4	2.0	95.0	5.1	10.7	○												
154 トリブホス	○	○	93.3	3.8	6.6	94.5	7.9	6.0	○	○	○	93.2	5.1	4.5	92.1	4.1	7.8	○	○	○	94.2	3.5	3.6	90.5	9.3	9.3	○												
155 トリブホス	○	○	74.2	7.0	13.1	72.9	15.6	24.7	○	○	○	93.2	7.3	5.4	95.5	8.5	12.2	○	○	○	95.0	4.8	5.6	87.6	9.1	7.6	○												
156 トリブホス	○	○	89.9	6.3	7.2	90.0	4.2	5.5	○	○	○	88.9	6.5	5.2	82.7	7.0	11.5	○	○	○	92.9	4.9	4.0	90.3	12.6	12.7	○												
157 トリブホス	○	○	91.0	3.4	5.8	92.9	4.7	4.9	○	○	○	93.5	5.6	5.0	93.1	5.3	8.1	○	○	○	96.8	2.6	2.4	92.3	7.3	9.4	○												
158 トリブホス	○	○	38.1	7.2	15.2	39.6	11.0	12.0	x	○	○	25.1	11.8	26.3	19.7	26.4	40.1	x	○	○	88.7	10.0	8.0	85.5	7.5	9.1	○												
159 トリブホス	○	○	90.2	4.6	7.1	82.9	13.6	10.0	○	○	○	85.1	5.1	6.2	83.4	5.9	10.3	○	○	○	89.3	6.1	5.1	85.6	7.8	15.0	○												
160 トリブホス	○	○	89.1	3.2	8.1	93.9	8.3	7.4	○	○	○	85.2	5.2	6.0	78.8	3.3	8.6	○	○	○	90.5	4.4	4.8	81.5	14.6	12.2	○												
161 トリブホス	○	○	91.5	3.6	5.7	94.2	4.9	3.5	○	○	○	91.7	4.9	5.0	89.2	5.9	8.5	○	○	○	92.9	2.2	2.3	88.3	6.1	7.0	○												
162 トリブホス	○	○	91.6	4.1	5.9	95.5	4.6	4.5	○	○	○	92.5	5.9	5.6	94.6	3.6	3.8	○	○	○	93.6	2.0	2.3	92.8	7.5	10.4	○												
163 トリブホス	○	○	93.5	3.8	6.0	93.8	5.4	5.3	○	○	○	91.6	5.0	5.0	91.5	7.7	9.8	○	○	○	91.1	2.2	2.2	88.5	6.8	10.0	○												
164 トリブホス	○	○	136.1	10.6	35.6	19.3	16.8	24.6	x	○	○	52.8	7.9	19.1	59.5	9.2	29.5	x	○	○	86.0	7.9	6.2	68.9	12.9	12.3	x												
165 トリブホス	○	○	95.1	3.2	6.5	97.4	8.7	8.4	○	○	○	94.0	4.8	4.8	91.6	6.7	9.1	○	○	○	93.6	3.3	3.8	91.5	6.9	10.0	○												
166 トリブホス	○	○	95.9	3.9	6.5	94.6	8.2	6.9	○	○	○	91.6	6.6	5.7	90.2	7.9	10.3	○	○	○	93.3	2.4	2.4	89.8	8.4	10.9	○												
167 トリブホス	○	○	92.8	3.3	6.1	91.9	7.0	8.8	○	○	○	91.4	4.1	4.5	87.6	3.8	11.5	○	○	○	90.0	2.7	2.7	84.7	5.6	10.6	○												
168 トリブホス	○	○	49.4	12.8	52.1	52.4	27.9	44.3	x	○	○	90.9	5.2	5.2	89.5	5.7	10.3	○	○	○	88.9	3.6	3.1	85.7	6.9	12.6	○												
169 トリブホス	○	○	91.4	3.5	6.0	93.7	6.5	10.3	○	○	○	88.9	6.7	6.4	91.0	7.5	9.5	○	○	○	89.2	3.2	4.6	91.2	7.8	9.1	○												
170 トリブホス	○	○	95.0	3.9	5.1	88.3	7.8	9.7	○	○	○	89.5	4.0	6.2	87.3	8.6	15.9	○	○	○	88.9	6.0	4.9	76.1	7.6	8.5	○												
171 トリブホス	○	○	91.5	3.3	6.5	94.7	8.4	7.7	○	○	○	93.6	5.8	4.9	90.2	7.9	10.3	○	○	○	91.1	3.7	3.7	84.4	10.9	18.7	○												
172 トリブホス	○	○	91.5	5.3	7.7	95.3	7.3	10.6	○	○	○	92.4	5.2	5.6	90.0	9.0	10.1	○	○	○	93.6	2.3	3.4	89.9	6.8	10.6	○												
173 トリブホス	○	○	93.0	3.6	5.2	94.0	11.0	11.5	○	○	○	92.3	5.1	4.6	88.5	8.2	7.4	○	○	○	90.0	2.4	2.7	90.6	8.7	11.5	○												
174 トリブホス	○	○	92.8	6.3	9.3	95.3	13.3	26.8	○	○	○	87.7	9.4	8.8	87.0	9.5	14.0	○	○	○	95.2	9.7	8.4	88.6	17.7	21.7	○												
175 トリブホス	○	○	92.3	3.3	5.6	94.4	6.9	6.0	○	○	○	92.5	5.7	5.3	91.2	4.7	7.0	○	○	○	93.7	2.0	2.1	90.7	7.9	15.4	○												
176 トリブホス	○	○	95.9	3.8	5.9	95.6	8.0	8.0	○	○	○	92.3	5.7	5.7	91.0	5.9	11.0	○	○	○	93.7	2.0	2.0	90.7	7.9	15.4	○												
177 トリブホス	○	○	96.8	4.0	4.7	96.0	9.2	8.2	○	○	○	94.6	5.9	6.4	95.9	8.4	11.6	○	○	○	93.5	4.2	3.3	94.9	6.6	15.9	○												
178 トリブホス	○	○	87.8	4.7	6.0	90.0	8.1	7.8	○	○	○	81.6	6.1	5.9	84.8	6.1	13.2	○	○	○	86.1	4.8	4.3	81.9	7.2	12.3	○												
179 トリブホス	○	x	-	-	-	-	-	-	x	○	x	-	-	-	-	-	-	x	○	x	-	-	-	-	-	-	x												
180 トリブホス	○	○	94.4	3.4	5.4	93.3	6.0	6.0	○	○	○	94.1	5.8	5.4	94.8	3.4	7.7	○	○	○	85.3	3.0	2.8	85.6	6.6	12.0	○												
181 トリブホス	○	○	95.1	3.2	5.4	94.7	8.4	7.7	○	○	○	92.4	5.9	5.9																									

として適用できると考えられる。

4 まとめ

- (1) GC-MS/MS測定時のマトリックス効果の対策として、精製方法及び擬似マトリックスの使用について検討した。その結果、GC/PSAカラムで精製し、GC-MS/MSの測定時にAPsを添加することで、マトリックス効果を低減できた。
- (2) 検討した試験方法を用いて、6農産物で263成分について妥当性評価を行った。その結果、目標値を全て満たした成分は、玄米225成分、ほうれんそう247成分、キャベツ238成分、ばれいしょ248成分、トマト244成分、オレンジ241成分であった。

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安発1224第1号：食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について，平成22年12月24日
- 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発第0124001号：食品に残留する農薬，飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について，平成17年1月24日
- 4) 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）
- 5) 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2報），石川県保健環境センター研究報告書，54，1-11（2017）
- 6) 小澤祐子，竹田正美，萩原明香，水口竜人：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研究報告書，54，21-37（2017）

〔短 報〕

LC-MS/MSによる農産物中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

小澤 祐子・細川 明香・山森 泰大
竹田 正美

〔和文要旨〕

当センターで食品中の残留農薬分析に使用していたGC-MSをGC-MS/MSに更新したため、新たに検討したGC-MS/MS及びLC-MS/MSによる農産物中の残留農薬一斉試験法について、妥当性評価を実施する必要性が生じた。このうちLC-MS/MS測定について、MS/MS条件を最適化し、MS内部の汚染を抑制する目的で注入量について検討を行った結果、その少量化を図ることができた。この方法を用いてLC-MS/MS測定対象121成分の妥当性評価を実施した結果、玄米で105成分、ほうれんそうで111成分、キャベツで108成分、ばれいしょで109成分、トマトで112成分、オレンジで89成分が評価基準に適合した。

キーワード：残留農薬，妥当性評価，農産物，LC-MS/MS

1 はじめに

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」¹⁾(以下、ガイドラインという。)が改正され、食品衛生法に定められている規格基準²⁾への適合性について判断を行う試験法については、試験機関ごとに試験法の妥当性を評価することが求められている。

当センターでは、農産物中の残留農薬試験を、「食品中に残留する農薬、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」³⁾(以下、通知法という。)に定める試験法を一部変更したGC-MS及びLC-MS/MSによる一斉試験法により行っており、その妥当性評価について報告してきた^{4)~6)}。

今般、従来のGC-MSに代わってGC-MS/MSを導入したため、新たに検討したGC-MS/MS及びLC-MS/MSによる一斉試験法について、妥当性評価を実施した。このうち、精製方法の検討ならびにGC-MS/MS測定対象成分の妥当性評価結果については別途報告した⁷⁾。本報

では、LC-MS/MS測定条件の検討ならびにLC-MS/MS測定対象成分の妥当性評価結果について報告する。

2 材料と方法

2・1 試料

ガイドラインの例示を参考に、当センターで行政試験を実施している玄米、ほうれんそう、キャベツ、ばれいしょ、トマト、オレンジを試料とした。

2・2 測定対象成分

富士フィルム和光純薬(株)製農薬混合標準液「PL-7-2」、
「PL-14-2」及び「PL-15-1」に含有される88成分に、既報⁴⁾⁵⁾の測定対象である成分のうちGC-MS/MSで測定可能となった成分を除く21成分、ならびに新規にLC-MS/MSで測定可能と考えられる22成分を加えた計131成分を検討対象とした。

2・3 試薬等

標準品は、Sigma-Aldorich Co.LLC、関東化学(株)、林純薬工業(株)、富士フィルム和光純薬(株)製を使用した。

有機溶媒については、残留農薬試験用及びLC-MS用

Validation study of Simultaneous Determination Method for Pesticide Residues in Agricultural Products by Using LC-MS/MS. by OZAWA Yuko, HOSOKAWA Sayaka, YAMAMORI Yasuhiro and TAKEDA Masami (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Pesticide residues, Validation study, Agricultural products, LC-MS/MS

を使用した。その他試薬は、残留農薬試験用または試薬特級を使用した。精製水は、超純水 (Mili-Q水) を使用した。

固相カラムは、ジーエルサイエンス(株)製 InertSep C18 (1g/20mL)、アジレント・テクノロジー(株)製 Bond Elut Carbon/PSA (500mg/500mg/6mL) (以下、GC/PSAカラムという。) を使用した。

2・4 標準溶液の調製

標準品をアセトニトリルまたはアセトンで溶解して 200 μ g/mL の標準原液を調製した。各標準原液を混合してアセトニトリルで希釈し、各成分 1 μ g/mL の混合標準溶液を調製した。

2・5 装置及び測定条件

(1) HPLC 条件

装置：アジレント・テクノロジー(株)製 1260 Infinity
分析カラム：アジレント・テクノロジー(株)製

Poroshell 120 EC-C18

(内径2.1mm×長さ100mm, 粒径2.7 μ m)

カラム温度：40 $^{\circ}$ C

移動相A液：5mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液

移動相B液：メタノール

グラジエント条件：B液：10% (0min)→50% (2min)
→98% (18-25min)→10% (25.01-35min)

流速：0.3mL/min

注入量：1 μ L

(2) MS/MS 条件

装置：アジレント・テクノロジー(株)製

6460 Triple Quad LC/MSD

イオン化法：ESI ポジティブモード

測定モード：Multiple Reaction Monitoring (MRM)

ネブライザー：N₂ 50psi

ドライガス：300 $^{\circ}$ C 10mL/min

シースガス：400 $^{\circ}$ C 12mL/min

キャピラリー電圧：3500V

2・6 定量

混合標準溶液をメタノールで適宜希釈し、検量線用の 2~40ng/mL の混合標準液を作成した。

混合標準液及び試験溶液 1 μ L を LC-MS/MS に注入し、得られたピーク面積から絶対検量線法により定量した。

異性体混合物のイプロバリカルブ、ジメトモルフについては、1ピークとしてまとめて定量した。スピノサドはスピノシンAとスピノシンDの混合物であり、単品の標準品から各標準原液を調製したことから、個別に定量した。

2・7 試験溶液の調製

試験溶液の調製は、通知法を一部改良した方法で行った。フローチャートを図1に示す。

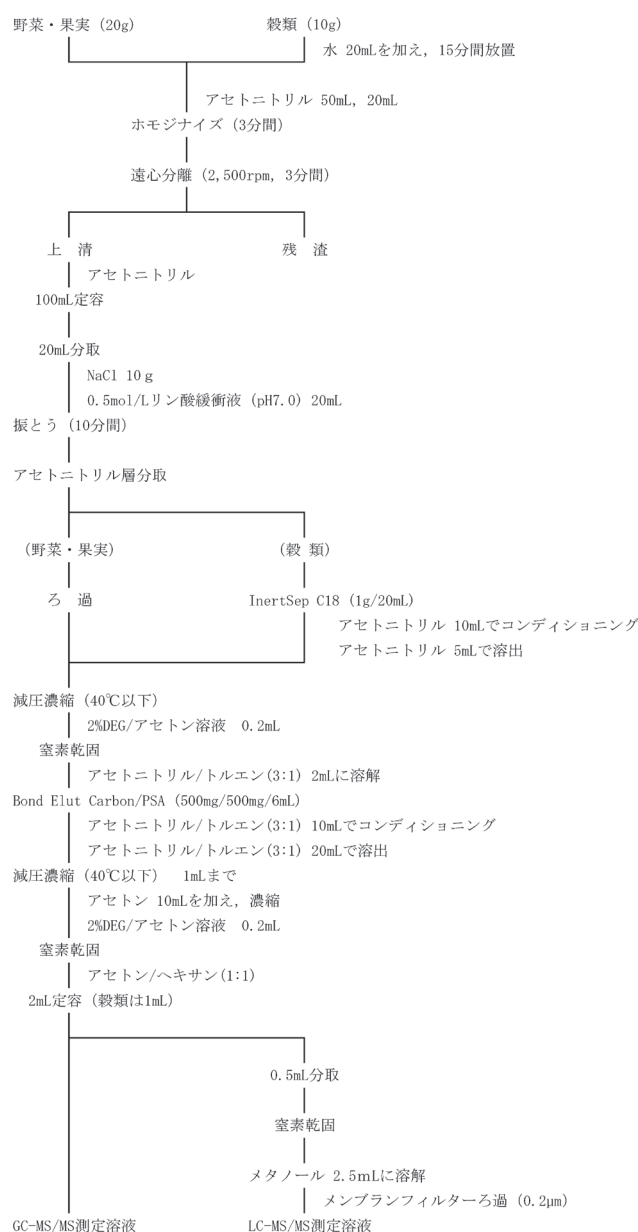


図1 試験溶液の調製

2・8 妥当性評価

ガイドラインに従い、選択性、定量限界、真度及び精度の4項目について評価を行った。

選択性は、ブランク試料について分析を行い、定量を妨害するピークの有無を確認した。妨害ピークが、一律基準0.01ppmに相当する標準溶液から得られるピーク面積の1/3未満のものを適合とした。

定量限界は、一律基準値である0.01ppmを目標値として設定した。ブランク試料の試験溶液に0.01ppmとなるように各成分を添加したマトリックス標準溶液を測定し、得られたピークがS/N比 \geq 10であるものを適合とした。

真度及び精度については、選択性、定量限界が目標値に適合した成分について評価を行った。試料に各成分を

検体中濃度が0.05ppm及び0.01ppm（一律基準）となるように添加し、分析者2名が1日2併行3日間または分析者3名が1日2併行2日間の枝分かれ試験を行った。各濃度の真度及び精度の目標値を表1に示す。

表1 真度及び精度の目標値

添加濃度 (ppm)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
0.05	70~120	15>	20>
0.01	70~120	25>	30>

3 結果及び考察

3・1 測定条件の検討

(1) 移動相

既報⁴⁾⁵⁾では0.1%ギ酸+10mmol/Lギ酸アンモニウム水溶液-アセトニトリルによるグラジエント分析を行っていた。当センターでは、他の農薬分析で5mmol/L酢酸アンモニウム水溶液及びメタノールを移動相として使用していることから、移動相の置換や安定化時間の短縮を目的として、5mmol/L酢酸アンモニウム水溶液-メタノールによるグラジエント分析とした。

(2) MS/MS条件

メタノールで1 μ g/mLとなるように標準原液を希釈し、ESIポジティブモードで、機器付属の自動最適化ソフトMassHunter Optimizerによりフラグメンター電圧とコリジョンエネルギーを最適化した。検討した131成分のうち、アバメクチン、アルジカルブ、アルジカルブスルホキシド、クロマフェノジド、トリデモルフ、トリホリン、フェンメディファム、フルアジナム、フルベンジアミド、ベンスリドの10成分は、感度が低く、測定が困難であった。最適化した121成分のMRM条件を表2に示す。

(3) その他HPLC条件

分析カラムについて、既報⁴⁾⁵⁾で用いた全多孔性カラムアジレント・テクノロジー(株)製ZORBAX Eclipse plus C18 (2.1mm \times 100mm, 1.8 μ m)と、コアシェルカラムアジレント・テクノロジー(株)製Poroshell 120 EC-C18 (2.1mm \times 100mm, 2.7 μ m)で検討を行った。メタノールを移動相として使用する場合、カラム圧の上昇が問題となるが、Poroshellのカラム圧はZORBAXの7割以下と低く、グラジエント分析により35分で121成分を分離、測定できたことから、Poroshellを採用することとした。

MS内部の汚染を抑制する目的で、注入量の少量化について検討を行った。注入量を1 μ L, 2 μ L, 3 μ Lに設定し、定量限界、検量線の直線性、繰返し再現性について検証した。定量限界0.01ppm相当の混合標準液の測

定では、いずれの注入量においてもS/N比 \geq 10が確保できた。検量線の直線性については、1 μ L注入ではすべての成分で検量線の決定係数が0.999以上と良好だったが、2 μ L注入時に1成分、3 μ L注入時に4成分が0.999未満となった。定量限界0.01ppm相当の混合標準液の繰返し再現性(n=5)の検証では、すべての成分でピーク面積の変動係数が10%以内に収まることが確認できた。以上のことから、1 μ L注入でも分析に必要な感度及び精度が担保できると考え、MS内部の汚染による感度低下を抑制するため、注入量は1 μ Lとした。

以上の条件検討の結果から、検討対象とした131成分のうち、LC-MS/MSで測定可能で、検量線の直線性が確認できた121成分について、妥当性評価を実施した。

3・2 妥当性評価結果

6種類の農産物すべてにおいて評価基準に適合したのは、121成分のうち76成分であった。不適合となる項目があった45成分を表3に示した。

(1) 選択性

妨害ピークを認め、目標値を超えていたのは、玄米のシラフルオフエンとバーバン、キャベツのトリクラミド、ばれいしょのシクロエートであった。

また、オレンジのブランク試料から、イマザリル、クロチアニジン、チアベンダゾールの3成分が検出されたため、評価対象から除外した。

(2) 定量限界

目標値のS/N比 \geq 10に適合しなかったものは、玄米6成分、ほうれんそう2成分、キャベツ3成分、ばれいしょ1成分、トマト2成分、オレンジ4成分であった。

シクロエート、シラフルオフエンは5農産物、バーバンは3農産物で不適合となった。これらの成分はピーク強度が弱いと、マトリックスの影響を強く受けたと考えられた。

(3) 真度及び精度

エトベンザニド、トリクラミドは、5農産物で真度が目標値より低く、室内精度が目標値を超えていた。エトベンザニドは平面構造を有する化合物であり活性炭に強く吸着することから、GC/PSAカラムから溶出できなかったと考えられた。トリクラミドは他の農薬成分よりPSAカラムからの溶出が遅れるとの報告⁸⁾があることから、GC/PSAカラムから溶出できなかったと考えられた。

真度が適合であり、併行精度または室内精度が不適合となった成分はなかった。

(4) 総合評価

ガイドラインの評価基準に適合した成分は、玄米で105成分、ほうれんそうで111成分、キャベツで108成分、ばれいしょで109成分、トマトで112成分、オレンジで89成分であった。

表 2 LC-MS/MS MRM条件

No	成分名	定量イオン			確認イオン	
		プリカーサー (m/z)	プロダクト (m/z)	CE (V)	プロダクト (m/z)	CE (V)
1	3-OHカルボフラン	255.1	163.1	12	220.0	4
2	アザメチホス	325.0	182.9	16	112.0	40
3	アシベンゾラルS-メチル	211.0	135.9	32	69.1	55
4	アジンホスメチル	318.0	124.9	16	260.9	4
5	アセタミプリド	223.1	126.0	20	56.2	12
6	アゾキシストロビン	404.1	372.0	12	344.0	24
7	アニロホス	368.0	198.9	12	124.9	36
8	アミスルプロム	466.0	226.9	20	148.1	55
9	アルドキシカルブ	240.1	223.0	4	86.2	16
10	イソウロン	212.1	72.2	24	167.1	12
11	インキサフルトール	360.1	250.9	12	219.9	44
12	イナベンフィド	339.1	321.0	16	80.2	36
13	イプロバリカルブ	321.2	119.1	20	91.2	55
14	イマザリル	297.1	158.9	24	69.2	20
15	イミシアホス	305.1	201.0	20	235.0	16
16	イミダクロプリド	256.1	209.0	12	175.0	16
17	インダノファン	341.1	175.0	12	187.0	8
18	インドキサカルブMP	528.1	203.0	44	150.0	24
19	エチプロール	397.0	350.9	20	254.9	40
20	エトベンザニド	340.1	149.0	24	179.0	16
21	エボキシコナゾール	330.1	121.0	24	101.1	55
22	オキサジアルギル	341.1	229.9	12	151.0	28
23	オキサジクロメホン	376.1	190.0	12	161.0	28
24	オキサミル	237.1	72.2	16	90.2	4
25	オキシカルボキシ	268.1	174.9	8	146.9	20
26	オリサストロビン	392.2	205.0	12	116.0	28
27	オリサストロビン5Z異性体	392.2	205.0	12	129.1	16
28	オリザリン	347.1	305.0	12	288.0	16
29	カルバリル	202.1	145.0	4	127.1	28
30	カルプロバミド	334.1	139.0	20	103.1	48
31	カルボフラン	222.1	165.0	8	123.0	20
32	キザロホップエチル	373.1	299.0	16	91.1	36
33	クミルロン	303.1	185.0	12	125.0	36
34	クロキンセットメキシル	336.1	238.0	16	192.0	32
35	クロチアニジン	250.0	169.0	8	131.9	12
36	クロフェンテジン	303.0	138.0	12	102.1	40
37	クロメプロップ	324.1	120.1	20	202.9	12
38	クロラントラニプリロール	482.0	283.8	12	450.8	16
39	クロリダゾン	222.0	77.2	36	65.2	44
40	クロルブファム	224.0	172.0	4	144.1	24
41	クロルフルアズロン	540.0	382.8	20	158.0	20
42	クロロクスロン	291.1	72.2	20	218.0	28
43	シアゾファミド	325.1	108.0	12	261.1	8
44	ジウロン	233.0	72.2	20	159.9	28
45	シエノピラフェン	394.2	310.1	28	254.1	36
46	シクロエート	216.1	83.2	16	55.1	28
47	シクロプロトリン	499.1	181.2	44	256.9	12
48	シフルフェナミド	413.1	295.0	12	203.0	48
49	ジフルベンズロン	311.0	158.0	12	141.0	36
50	シプロジニル	226.1	93.1	36	77.2	55
51	シメコナゾール	294.2	70.2	16	73.2	36
52	ジメチリモール	210.2	71.2	36	140.1	20
53	ジメトモルフ	388.1	301.0	20	165.0	36
54	シラフルオフエン	426.2	287.0	8	167.8	36
55	スピロシンA	732.5	142.1	32	98.2	55
56	スピロシンD	746.5	142.1	32	98.2	55
57	ダイムロン	269.2	151.0	8	91.1	48
58	チアクロプリド	253.0	126.0	20	90.1	40
59	チアベンダゾール	202.0	175.0	24	131.0	36
60	チアメトキサム	292.0	211.0	8	181.0	20
61	チオジカルブ	355.1	88.1	12	108.0	12
62	テトラクロルビンホス	364.9	127.0	12	203.9	48
63	テブチウロン	229.1	172.0	12	62.2	40
64	テブフェノジド	353.2	133.0	24	297.1	4
65	テフルベンズロン	381.0	158.0	16	141.0	44
66	トリクラミド	340.0	121.0	12	265.8	4
67	トリチコナゾール	318.1	70.2	16	125.0	40
68	トリフルミゾール	346.1	278.0	8	73.2	16
69	トリフルミゾール代謝物	295.1	73.2	16	215.0	24
70	トリフルムロン	359.0	156.0	16	139.0	40
71	ナプロアナリド	292.1	171.0	12	120.1	28
72	ノバルロン	493.0	158.0	20	141.0	55
73	バーバン	275.0	258.0	4	178.1	8
74	ピラクロストロビン	388.1	194.0	8	163.0	24
75	ピラクロニル	315.1	169.0	32	241.0	20
76	ピラジキシフェン	403.1	91.1	48	105.1	20
77	ピラゾリネート	439.0	91.1	44	172.9	16
78	ピリフタリド	319.1	139.0	32	83.2	52
79	ピリミカーブ	239.1	72.2	20	182.1	12
80	フェノキシカルブ	302.1	88.1	20	116.1	8
81	フェノキシプロップエチル	362.1	288.0	16	91.2	44
82	フェリムゾン(E体)	255.2	91.1	36	132.1	16
83	フェリムゾン(Z体)	422.2	366.1	16	138.0	32
84	フェンアミド	312.1	92.1	28	236.0	12
85	フェンピロキシメート(E体)	422.2	366.1	16	138.0	32
86	フェンピロキシメート(Z体)	255.2	91.1	36	132.1	16
87	ブタフェナシル	492.1	330.9	24	179.9	52
88	フラチオカルブ	383.2	195.0	16	252.0	8
89	フラメトビル	334.1	157.0	36	290.0	16
90	フルオピコリド	383.0	172.9	24	144.9	55
91	フルオメツロン	233.1	72.2	20	145.0	36
92	フルフェナセット	364.1	194.0	8	152.0	20
93	フルフェノクスロン	489.1	158.0	20	141.0	55
94	フルリドン	330.1	309.1	40	309.6	32
95	プロバキザホップ	444.1	100.1	16	371.0	12
96	ヘキサフルムロン	461.0	158.0	16	141.0	52
97	ヘキシチアゾクス	353.1	227.9	12	168.0	24
98	ベンシクロン	329.1	125.0	24	89.1	55
99	ベンゾフェナップ	431.1	105.1	40	119.1	20
100	ベンダイオカルブ	224.1	109.1	16	167.0	4
101	ベンチアバリカルブイソプロピル	382.2	180.0	36	116.1	20
102	ベンチオピラド	360.1	276.0	12	177.0	36
103	ペントキサゾン	371.1	285.9	16	354.1	4
104	ホキシム	299.1	77.2	40	129.0	8
105	ボスカリド	343.0	307.0	20	139.9	20
106	マンジプロバミド	412.1	328.1	12	356.0	8
107	ミルベメクチンA3	511.2	95.2	40	493.4	8
108	ミルベメクチンA4	525.3	507.3	8	109.3	32
109	メソミル	163.1	88.1	4	106.1	8
110	メソミルオキシム	106.0	58.2	12	59.2	55
111	メタベンズチアズロン	222.1	165.0	12	150.0	36
112	メチオカルブ	226.1	169.0	4	121.1	16
113	メチオカルブスルホキシド	242.1	185.0	8	122.1	28
114	メチオカルブスルホン	275.1	122.1	20	258.0	4
115	メトキシフェノジド	369.2	149.0	16	313.1	4
116	メパニピリム	224.1	77.2	44	106.1	24
117	メパニピリム代謝物	244.1	226.1	16	200.1	16
118	モノリニューロン	215.1	126.0	16	99.0	36
119	ラクトフェン	479.1	343.9	12	222.9	40
120	リニューロン	249.0	159.9	12	182.0	12
121	ルフェヌロン	511.0	158.0	20	141.0	55

イオン極性：ポジティブ
CE：コリジョンエネルギー

表3 妥当性評価結果(不適合となる項目があったもの)

成分名	ほうれんそう										キャベツ														
	0.05ppm					0.01ppm					0.05ppm					0.01ppm									
	選択性	真度	併行	室内	総合	選択性	真度	併行	室内	総合	選択性	真度	併行	室内	総合	選択性	真度	併行	室内	総合					
	限界	(%)	(%)	(%)	評価	限界	(%)	(%)	(%)	評価	限界	(%)	(%)	(%)	評価	限界	(%)	(%)	(%)	評価					
アザメチホス	×	-	-	-	×	○	182.5	3	5	4	×	○	172.7	4	4	×	○	80.3	4	9	82.8	3	8	○	
アシベンゾチラルS-メチル	○	×	-	-	×	○	97.9	4	6	100.5	8	8	8	3	97.7	5	11	○	84.6	3	3	97.7	5	11	○
アゾキシストロピン	○	○	104.2	3	2	105.6	3	3	100.3	2	3	○	100.3	2	3	○	88.9	2	2	92.6	1	4	○	○	
イソキサフルトール	○	○	82.8	5	19	80.6	7	22	85.0	3	3	○	87.6	4	5	○	71.2	6	12	70.4	3	12	○	○	
イナベンブイド	○	○	94.5	3	3	85.7	4	4	85.7	4	4	○	80.8	2	4	○	66.2	2	6	54.1	5	9	×	○	
イプロバトリカルブ	○	○	105.4	3	3	102.9	4	4	100.6	3	3	○	97.8	2	3	○	90.9	2	2	90.2	1	3	○	○	
イマザリル	○	○	87.9	4	3	83.8	4	4	53.0	7	16	×	63.5	7	14	×	74.8	2	3	77.8	2	4	○	○	
エトベンズニド	○	○	17.0	10	20	18.3	13	31	100.9	4	3	×	99.6	2	3	○	106	95	103	8.9	8	26	×	×	
オキシカルホキシン	○	○	67.5	6	17	67.8	6	17	78.8	2	3	○	81.1	3	6	○	63.1	5	9	68.4	4	12	×	○	
オリサストロピン	○	○	104.6	3	2	106.4	3	4	99.3	4	3	○	100.3	2	3	○	89.9	2	2	92.3	1	3	○	○	
オリザリン	○	○	101.0	4	5	106.8	3	17	98.4	5	5	○	104.9	10	14	○	89.7	4	7	93.7	7	7	○	○	
カルプロバミド	○	○	106.8	3	3	98.1	4	5	101.1	4	3	○	97.5	2	2	○	92.2	3	3	85.5	2	2	○	○	
カルボフラン	○	○	114.6	4	5	112.0	4	5	121.8	6	6	×	119.0	3	4	×	109.6	3	4	111.8	2	6	○	○	
クミルロン	○	○	106.2	4	3	101.7	3	4	101.2	4	3	○	98.6	2	3	○	90.1	3	2	88.5	2	4	○	○	
クロチアニジン	○	○	97.3	4	3	98.7	3	5	93.5	3	3	○	94.0	2	3	○	54.0	6	8	50.3	4	8	×	×	
クロフェンチジン	○	○	92.3	4	5	87.0	4	7	100.3	4	3	○	99.0	3	4	○	81.2	1	4	79.8	3	8	○	○	
クロルフルアズロン	○	○	64.0	2	7	64.1	6	14	95.0	3	2	○	93.5	1	3	○	53.2	12	16	49.8	5	11	×	○	
クロクダスロン	○	○	106.3	3	3	101.2	3	4	101.8	3	3	○	98.4	2	3	○	91.9	2	2	89.0	1	3	○	○	
シアゾファミド	○	○	167.1	3	3	161.2	4	4	116.3	4	3	×	115.1	1	4	○	88.5	2	2	89.3	1	4	○	○	
シクロエート	○	○	84.7	4	7	73.0	6	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
シプロジニル	○	○	103.8	3	2	105.0	2	3	99.3	4	3	○	101.5	3	3	○	88.1	2	2	92.8	3	2	○	○	
ジメチルホール	○	○	99.4	3	3	97.5	2	3	88.9	2	4	○	88.9	2	4	○	71.3	2	7	72.0	1	10	○	○	
ジメトモルブ	○	○	105.5	3	3	104.9	3	3	100.8	4	3	○	98.0	2	2	○	90.6	2	2	90.5	1	3	○	○	
シラフルオフェン	×	×	-	-	-	-	-	-	×	×	×	×	-	-	-	×	×	×	-	-	-	-	-	-	
スビロシD	○	○	68.3	5	6	75.1	2	3	84.3	4	3	○	91.5	2	3	○	77.3	2	4	97.3	3	3	○	○	
ダイムロン	○	○	106.5	3	2	103.6	4	5	100.3	3	3	○	99.2	2	3	○	90.0	2	2	89.8	1	3	○	○	
チアベンダゾール	○	○	86.8	3	2	75.7	3	5	89.2	3	3	○	89.7	2	2	○	75.0	1	1	74.8	1	3	○	○	
チオジカルブ	○	○	6.6	51	43	13.6	13	36	19.4	7	40	×	30.0	12	26	×	87.5	2	2	91.4	1	2	○	○	
テブチクロン	○	○	103.5	4	3	102.8	3	4	97.2	3	3	○	100.5	2	3	○	87.8	2	2	92.2	1	3	○	○	
トリクラミド	○	○	4.3	82	121	6.6	12	102	3.3	26	38	×	9.9	10	83	×	-	-	-	-	-	-	-	-	
バーメバ	×	×	-	-	-	-	-	-	104.1	6	10	×	94.7	14	19	×	-	-	-	-	-	-	-	-	
ピラノリネート	○	○	-	-	-	-	-	-	100.2	4	5	×	101.2	5	8	○	54.9	9	15	60.5	5	15	×	×	
フルオビコリド	○	○	106.6	3	2	101.2	5	5	100.5	3	3	○	98.4	3	4	○	91.2	3	2	87.1	2	3	○	○	
ペンチアバリカルブイソプロピル	○	○	106.3	3	2	102.0	4	5	100.7	4	3	○	98.5	4	3	○	91.5	2	2	89.9	2	4	○	○	
ペントキサゾン	○	○	101.5	5	8	97.1	7	10	98.6	6	7	○	95.2	14	19	○	83.9	7	6	69.3	7	16	×	×	
ホキシム	○	○	101.0	3	2	103.0	4	4	89.0	5	5	○	91.1	2	4	○	81.3	2	3	83.4	2	4	○	○	
マンジプロバミド	○	○	106.5	3	3	104.1	3	4	101.6	4	3	○	97.9	4	4	○	90.5	2	2	90.8	3	3	○	○	
ミルベメチチンA3	○	○	68.6	2	11	70.9	3	6	53.3	3	5	×	60.0	2	3	×	81.7	2	2	87.7	1	5	○	○	
ミルベメチチンA4	○	○	66.5	7	9	67.9	3	7	81.5	4	3	○	80.2	1	5	○	76.4	2	2	80.6	2	5	○	○	
メソニル	○	○	169.1	3	3	166.5	4	3	149.8	4	5	×	147.6	2	5	×	84.5	2	2	89.2	1	2	○	○	
メチオカルブスルホキニド	○	○	101.6	4	11	99.9	3	9	97.3	4	3	○	100.0	2	2	○	47.5	5	8	53.8	1	8	×	×	
メチオカルブスルホキニド	○	×	-	-	-	-	-	-	121.5	3	9	×	114.6	4	6	×	66.3	4	14	67.0	5	15	×	×	
メトキシフェノジド	○	○	107.5	3	2	98.8	4	7	97.1	4	3	○	102.2	5	8	○	86.8	4	4	102.2	3	5	○	○	
メバニピリム	○	○	105.5	3	2	103.6	4	8	100.1	4	3	○	100.1	1	3	○	90.9	2	2	88.3	3	2	○	○	
リニエロン	○	○	104.9	5	4	101.0	3	5	98.6	4	3	○	97.7	3	5	○	89.6	3	3	90.0	2	4	○	○	

選択性、定量限界欄:「○」は目標値に適合、「×」は目標値に不適合、「-」はプランク試料から検出されなかったため評価できなかったもの
 真度、併行精度及び室内精度欄:「○」は目標値に不適合、「-」は選択性または目標値に不適合のため評価できなかったもの
 総合評価欄:「○」は評価項目すべてに適合、「×」は評価項目のうち不適合の項目があったもの

表 3 妥当性評価結果 (不適合となる項目があったもの)

成分名	ばいじしよ				トマト				オレンジ			
	0.05ppm	0.01ppm	0.005ppm	0.001ppm	0.05ppm	0.01ppm	0.005ppm	0.001ppm	0.05ppm	0.01ppm	0.005ppm	0.001ppm
	真度 (%)	併行室内精度 (%)	室内精度 (%)	真度 (%)	併行室内精度 (%)	室内精度 (%)	真度 (%)	併行室内精度 (%)	室内精度 (%)	真度 (%)	併行室内精度 (%)	室内精度 (%)
アブメチホス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
アシメソラシタルS-メチル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
アゾキシストロピン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
イソキサフルトール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
イナベンアノド	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
イプロバトリカルブ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
イマザリル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
エトベンダニド	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
オキシカルボキシソ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
オキサストロピン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
オリザリン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
カルプロバミド	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
カルボフラン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
クミルロン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
クロチアニジン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
クロフェンテジン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
クロフルアズロン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
クロクダスロン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
シアノファミド	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
シクロエート	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
シプロジニル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ジメチリホー	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ジストモルフ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
シラフルオフェン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スビロシD	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ダイムロン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
チアベンダゾール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
チオジカルブ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
テブチウロン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
トリクラミド	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
バーノバン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ピラゾリネート	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
フルオビコラド	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ペンチアバリカルブイソプロピル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ペンチキサソソ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ホキシム	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
マンジプロバミド	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ミルベメクチンA3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ミルベメクチンA4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
メソミル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
メチオカルブスルホキシド	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
メチオカルブスルホソ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
メトキシフェノジド	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
メバニピリム	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
リニユロン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

選択性・定量限界欄:「○」は目標値に適合,「×」は目標値に不適合,「-」はプランク試料から検出されなかったため評価できなかったもの
 真度・併行精度及び室内精度欄:縦かけは目標値に不適合,「-」は選択性または定量限界が不適合のため評価しなかったもの
 総合評価欄:「○」は評価項目すべてに適合,「×」は評価項目のうち不適合の項目があったもの

4 まとめ

- (1) 新たに検討したGC-MS/MS及びLC-MS/MSによる農産物中の残留農薬一斉試験法のうち、LC-MS/MS測定についてMS/MS条件を最適化し、MS内部の汚染を抑制する目的で注入量について検討したところ、分析に必要な感度及び精度を得られたことから、注入量を1 μ Lとした。
- (2) LC-MS/MS測定対象121成分について妥当性評価を実施した結果、玄米で105成分、ほうれんそうで111成分、キャベツで108成分、ばれいしょで109成分、トマトで112成分、オレンジで89成分が評価基準に適合した。

文 献

- 1) 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
- 2) 厚生労働省告示第340号：食品，添加物等の規格基準，昭和34年
- 3) 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
- 4) 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）
- 5) 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2報），石川県保健環境センター研究報告書，54，1-11（2017）
- 6) 小澤祐子，竹田正美，萩原明香，水口竜人：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研究報告書，54，21-37（2017）
- 7) 竹田正美，小澤祐子，細川明香，山森泰大：GC-MS/MSによる農産物中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価，石川県保健環境センター研究報告書，56，17-25（2019）
- 8) 秋山由美，矢野美穂，三橋隆夫，武田信幸，辻正彦：固相抽出法を用いた農産物中残留農薬のGC/MSによる多成分一斉分析，食品衛生学雑誌，37，351-362（1996）

〔短 報〕

GC-MS/MSによる畜産物中の有機塩素系農薬試験法の妥当性評価

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

細川 明香・小澤 祐子・山森 泰大
竹田 正美

〔和文要旨〕

当センターではこれまで、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）装置およびGC-ECDを用いて畜産物中の有機塩素系農薬試験を実施してきた。今般、GPC装置を更新し、新たにGC-MS/MSを導入したことに伴い、試験法について妥当性評価を行った。有機塩素系農薬11成分について、分析条件および精製方法を検討し、分析カラムにVF-200ms、固相カラムにSAX/PSAカラムを用いた試験法により、牛肉で妥当性評価を行ったところ、すべての成分において妥当性が確認できた。

キーワード：GC-MS/MS, 有機塩素系農薬, 妥当性評価

1 はじめに

「食品、添加物等の規格基準」¹⁾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「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」²⁾（以下「ガイドライン」という。）により、妥当性評価を実施することが必須となっている。

当センターでは、畜産物中の有機塩素系農薬9成分について、ゲル浸透クロマトグラフィー（以下「GPC」という。）およびGC-ECDを用いて「食品中に残留する農薬、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」³⁾（以下「通知試験法」という。）に準拠した試験法（以下「現行法」という。）で試験を実施してきた。今般、当センターでGPC装置を更新し、新たにGC-MS/MSを導入したことから、妥当性評価を行う必要が生じた。機器更新を機に分析条件の検討および精製法の検討を行い、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

県内に流通していた牛の筋肉（もも肉）を使用した。

2.2 対象成分

現行法の対象である p,p'-DDD, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE, アルドリン, ディルドリン, ヘプタクロル, ヘプタクロルエポキシド (cis), ヘプタクロルエポキシド (trans) に、エンドリンとヘキサクロロベンゼンを加えた11成分を評価対象とした。

2.3 試薬等

各標準品には、富士フィルム和光純薬(株), Dr.Ehrenstorfer GmbH社, Riedel-de Haën社, Chem Service社製残留農薬分析用を用いた。各標準品10mgを量りとり、ヘキサンで0.2mg/mLとなるよう標準原液を調整した。各標準原液を混合したものをヘキサンで希釈して、1μg/mLの混合標準液を調整した。

試薬には関東化学(株)製の残留農薬試験用アセトン, n-ヘキサン, シクロヘキサン, アセトニトリル, 無水硫酸ナトリウム, 富士フィルム和光純薬(株)製のダイオキシシン類分析用ジエチエングリコール, D-グルコノ-1,5-ラクトン（特級）, D-ソルビトール（一級）を用いた。精製水には超純水（Milli-Q水）を用いた。

固相カラムにはアジレント・テクノロジー(株)製の Bond Elut PSA (500mg/3mL)（以下「PSAカラム」という。）、ジーエルサイエンス(株)製の InertSep SAX/

Validation of Determination Method for Organochlorine Pesticides in Livestock Products by GC-MS/MS. by HOSOKAWA Sayaka, OZAWA Yuko, YAMAMORI Yasuhiro, TAKEDA Masami (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : GC-MS/MS, Organochlorine Pesticides, Validation

PSA (500mg/500mg/6mL) (以下「SAX/PSA カラム」という。)を用いた。

メンブランフィルターは、AUTOVIAL 0.45µmPTFE Membrane (Whatman社製)を用いた。

GC-MS/MS測定用アナリティカルプロテクタント (以下「APs」という。)はD-グルコノ-1,5-ラクトン (1mg/mL) およびD-ソルビトール (0.5mg/mL) 含有アセトニトリル溶液を用いた。

2・4 装置および測定条件

(1) GPC装置

機器：PLC761 ジーエルサイエンス(株)製
 カラム：Shodex CLNpack EV-2000 (20×300mm)
 ガードカラム：Shodex CLNpack EV-G (20×100mm)
 カラム温度：40℃
 移動相：アセトン/シクロヘキサン (1：4)

流速：5mL/min

注入量：8mL

(2) ガスクロマトグラフ (GC)

機器：アジレント・テクノロジー(株)製 7890B
 カラム：VF-200ms (0.25mm×30m, 膜厚0.25µm)
 カラム温度：50℃ (1min) - 25℃/min - 125℃ - 10℃/min - 300℃ (10min)

注入量：サンプル1µL + APs 0.5µLのサンドウィッチ注入

注入方法：パルスドスプリットレス

注入口温度：250℃

キャリアーガス：ヘリウム

キャリアーガス流量：1.54mL/min

(3) 質量分析装置 (MS/MS)

機器：アジレント・テクノロジー(株)製 7000D
 インターフェース温度：280℃
 イオン源温度：320℃
 四重極温度：150℃

イオン化法：EI法

イオン化電圧：70eV

コリジョンガス：N2コリジョンガス 1.5mL/min

Heコリジョンガス 2.25mL/min

測定モード：MRM

イオン源クリーニング：水素流量0.47mL/min

なお、各成分の定量イオンと確認イオンは表1に示すとおりである。

2・5 試験溶液の調製

試験溶液の調製は、現行法を一部変更した方法で行った(図1)。

2・6 定量

混合標準液をアセトン/n-ヘキサン (1：1) 混液で適宜希釈し、4ng/mL～80ng/mLの検量線用標準液を作成した。

混合標準液および試験溶液それぞれ1µLにAPs 0.5µLをオートサンプラーでGC-MS/MSに注入し、ピーク面積から絶対検量線を作成し、定量した。

2・7 妥当性評価方法

ガイドラインに従い、選択性、定量限界、真度および精度の4項目について評価を行った。試料に各成分を検体中濃度が0.01ppm (一律基準) および0.05ppmになるように添加し、分析者3名が1日2併行で2日間の枝分かれ試験を行った。

3 結果および考察

3・1 測定条件の検討

GCの測定条件の検討を行った。分析用カラムに、当センターの農薬一斉試験法で使用しているVF-5msを用いて40ng/mLの混合標準液を測定したところ、p,p'-DDDとo,p'-DDTのピークが分離しなかった(図2-1)。このため、ハロゲン化物の分離に適したVF-200msを用いて測定したところ、11成分すべての分離定量が可能であっ

表1 各成分の測定条件

成分名	保持時間 (分)	定量イオン			確認イオン		
		プリカーサー イオン	プロダクト イオン	コリジョン 電圧	プリカーサー イオン	プロダクト イオン	コリジョン 電圧
		m/z	m/z	(V)	m/z	m/z	(V)
p,p'-DDD	15.34	284	214	36	284	249	20
p,p'-DDE	14.00	272	237	18	274	239	18
o,p'-DDT	14.75	263	193	34	255	220	14
p,p'-DDT	15.68	217	182	16	183	155	12
アルドリン	12.09	353	263	16	355	265	14
エンドリン	15.24	246	176	30	248	176	30
デイルドリン	14.81	235	165	24	237	165	24
ヘキサクロロベンゼン	9.56	263	193	38	277	241	8
ヘプタクロル	11.60	263	193	38	279	209	24
ヘプタクロルエポキシド (cis)	13.62	235	165	24	237	165	24
ヘプタクロルエポキシド (trans)	13.31	235	165	24	237	165	24

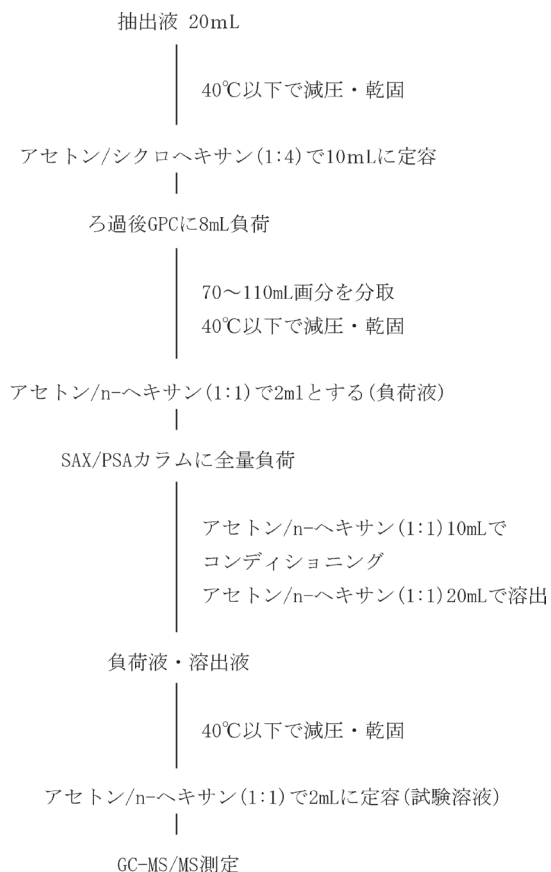
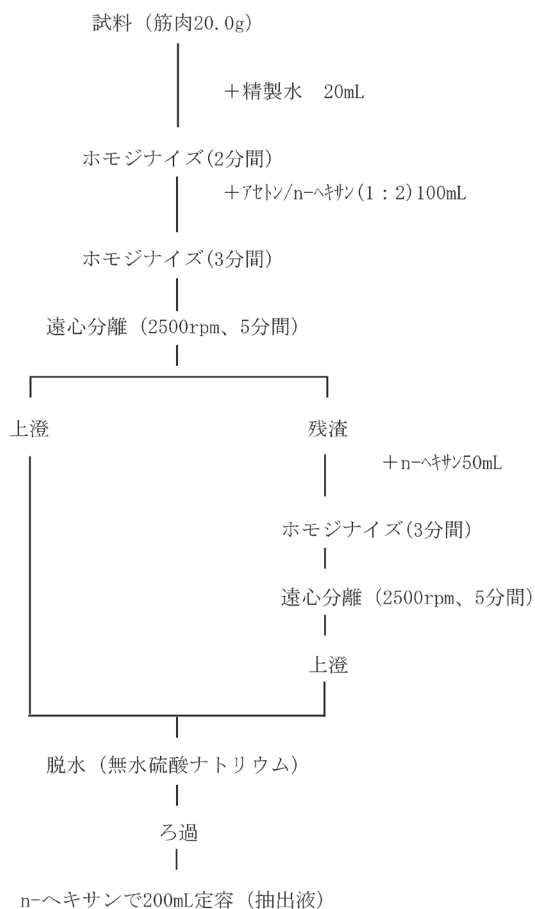


図 1 試験溶液の調製

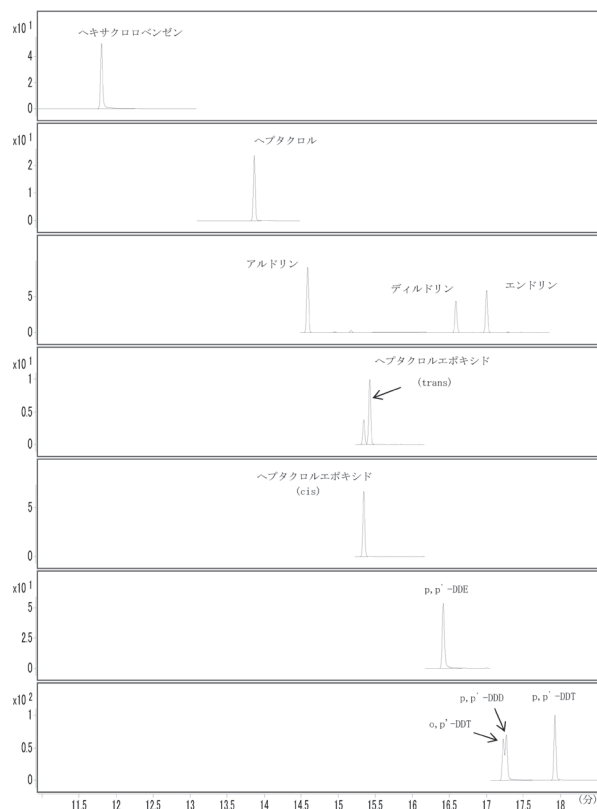


図 2-1 40ng/mL混合標準液のクロマトグラム
VF-5ms(50°C(1min)-25°C/min-125°C-10°C/min-300°C(10min))

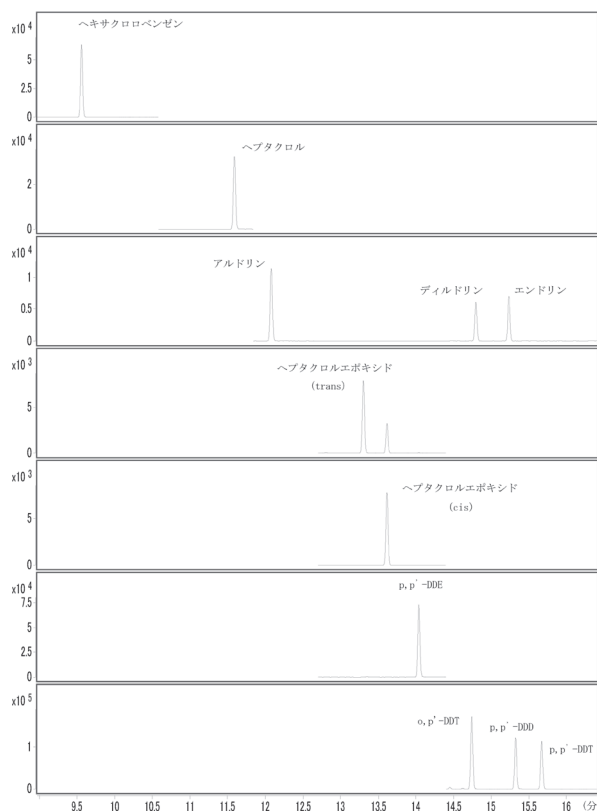


図 2-2 40ng/mL混合標準液のクロマトグラム
VF-200ms(50°C(1min)-25°C/min-125°C-10°C/min-300°C(10min))

た（図2-2）。そこで、分析用カラムにはVF-200msを採用することとした。

3・2 精製方法の検討

(1) GPC条件の検討

現行法と同じGPC条件で、各成分の溶出状況を確認した。移動相の流速を5mL/分とし、10分から30分までの2分間隔で溶出溶媒を分取して、各画分における成分の溶出率を求めた。エンドリンとヘキサクロロベンゼン以外の成分は14分から溶出し、最も溶出が遅かったヘキサクロロベンゼンも、22分までにほぼ全量が溶出した。現行法では、60～150mL（12分から30分までの画分を分取していたが、分取量を減らすことで試験溶液中の夾雑物も減少するため、70～110mL（14分から22分まで）の画分を分取することとした。

(2) 固相カラムによる精製方法の検討

現行法では、固相カラムとしてPSAカラムを用いているが、SAX/PSAカラムのほうが畜産物中の夾雑物の除去に効果的であるとの報告⁴⁾があることから、PSAカラムとSAX/PSAカラムの比較検討を行った。

試料中濃度が0.01ppmになるように、ブランク試料に混合標準液を添加し、各カラムで添加回収試験（n=3）を行った。その結果を表2に示した。いずれのカラムでも回収率はガイドラインの目標値（70～120%）に適合

表2 固相カラムによる回収率の比較

成分名	PSAカラムによる回収率(%)		SAX/PSAカラムによる回収率(%)	
	回収率(%)	標準偏差(%)	回収率(%)	標準偏差(%)
p,p'-DDD	99.5	4.6	109.4	5.4
p,p'-DDE	91.7	3.6	102.0	5.8
o,p'-DDT	97.2	2.6	104.4	5.0
p,p'-DDT	96.6	1.7	102.8	5.3
アルドリン	95.1	2.5	99.8	6.0
エンドリン	97.4	0.8	101.7	6.7
デイルドリン	90.5	5.7	102.6	4.1
ヘキサクロロベンゼン	90.4	3.7	91.0	7.1
ヘプタクロル	102.9	4.0	103.6	7.0
ヘプタクロルエポキシド(cis)	105.0	8.0	108.0	6.6
ヘプタクロルエポキシド(trans)	101.5	2.1	102.7	8.1

し、各カラムでの回収率に大きな差は見られなかった。

GC-MS/MSによる農薬分析において、標準液のレスポンスに対して、夾雑物の影響により試験溶液中の農薬のレスポンスが高くなる、マトリックス効果が問題となる。そこで、マトリックスの影響を確認するため、ブランク試料の試験溶液に混合標準液を8ng/mL（試料中濃度0.01ppm）になるように添加したマトリックス添加混合標準液と8ng/mLの混合標準液のピーク面積の比率（マトリックス比）を求め、その結果を表3に示した。マトリックス比が120%を超えるものは、PSAカラムでは、デイルドリン、ヘキサクロロベンゼン、ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシド（trans）、SAX/PSAカラ

表3 固相カラムによるマトリックスの影響

成分名	PSAカラム	SAX/PSAカラム
	マトリックス比(%)	マトリックス比(%)
p,p'-DDD	110.9	114.7
p,p'-DDE	107.4	109.7
o,p'-DDT	107.3	110.6
p,p'-DDT	108.0	107.5
アルドリン	111.9	112.9
エンドリン	115.1	104.4
デイルドリン	125.0	101.3
ヘキサクロロベンゼン	120.6	121.9
ヘプタクロル	122.1	116.9
ヘプタクロルエポキシド(cis)	107.2	112.7
ヘプタクロルエポキシド(trans)	120.6	118.5

※網掛けはマトリックス比が120%を超えたもの

ムでは、ヘキサクロロベンゼンのみであった。以上から、回収率には明瞭な差は認められなかったが、よりマトリックス効果の小さいことが判明したSAX/PSAカラムを用いた精製方法を採用することにした。

3・3 妥当性評価試験結果

ガイドラインに従って、選択性、定量限界、真度および精度を評価した結果を表4に示した。

(1) 選択性

ブランク試料を試験法に従って測定し、定量を妨害するピークの有無を確認した。妨害ピークが、0.01ppmに相当する濃度の標準液から得られるピーク面積の1/10未満のものを適合とした。すべての成分で妨害ピークは確認されなかった。

(2) 定量限界

定量限界は、試料中濃度0.01ppmを目標値として設定した。ブランク試料の試験溶液に、0.01ppmとなるように混合標準液を添加して得られた成分のピークのS/N比が10以上となるものを適合とした。すべての成分でS/N比が10以上であり、目標値を満たしていた。

(3) 真度および精度

すべての成分でガイドラインの真度および精度の目標値を満たした。

牛肉で妥当性評価を行った結果、11成分ですべての評価項目の目標値を満たしていた。今回は筋肉のみでの妥当性評価であったが、現行法では牛の脂肪も対象食品としていたため、今後は本試験法で脂肪についても検討を行いたい。

4 まとめ

- (1) GC-MS/MSを用いた有機塩素系農薬11成分の測定条件を検討したところ、VF-200msを用いた場合にはすべての成分を分離および定量することができた。
- (2) 試料の精製方法を検討した。GPCで溶媒の分取時

表 4 妥当性評価結果

成分名	選択性	定量 限界	添加濃度 0.05ppm			添加濃度 0.01ppm			総合 判定
			真度 (%)	併行精度 (%)	室内精度 (%)	真度 (%)	併行精度 (%)	室内精度 (%)	
			目 標 値						
			70-120%	<15%	<20%	70-120%	<25%	<30%	
p,p'-DDD	○	○	100.9	5.4	4.9	93.6	2.3	4.1	○
p,p'-DDE	○	○	100.1	5.7	5.2	89.4	4.3	5.8	○
o,p'-DDT	○	○	99.2	5.4	5.3	94.3	2.5	3.8	○
p,p'-DDT	○	○	96.3	4.7	4.8	92.9	3.2	5.0	○
アルドリン	○	○	95.0	6.7	5.6	89.5	2.4	7.9	○
エンドリン	○	○	99.4	5.2	5.2	96.2	3.1	5.6	○
ディルドリン	○	○	99.8	6.9	5.8	88.3	5.0	7.6	○
ヘキサクロロベンゼン	○	○	83.2	14.2	15.9	83.3	3.0	9.9	○
ヘプタクロル	○	○	99.8	6.7	6.2	93.5	2.8	5.6	○
ヘプタクロルエポキシド (cis)	○	○	98.3	5.6	4.9	92.4	7.9	7.2	○
ヘプタクロルエポキシド (trans)	○	○	98.6	4.9	4.9	94.3	4.7	9.3	○

- 1) 選択性, 定量限界欄の「○」は, 目標値に適合したことを示す。
2) 総合判定欄の「○」は, 評価項目すべてに適合したことを示す。

間を短くすることで, 試験溶液中の夾雑物を減らすことができた。また, 固相カラムにSAX/PSAカラムを用いることで, マトリックス効果を軽減することができた。

- (3) 検討した試験法で, 牛の筋肉の妥当性評価を行ったところ, 対象とした11成分すべてで妥当性評価の目標値を満たし, 妥当性を確認できた。

文 献

- 1) 厚生労働省告示第370号: 食品, 添加物等の規格基準, 昭和34年厚生省告示第370号
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発

1224第1号: 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について, 平成22年12月24日

- 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発第0124001号: 食品に残留する農薬, 飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について, 平成17年1月24日
- 4) 吉崎麻友子, 小林ゆかり, 清水正法, 丸山浩一: アセトニトリル/n-ヘキサン分配および固相抽出精製を用いたGC-MSによる畜産物中の農薬一斉分析法の検討, 食品衛生学雑誌, 56, 77-82 (2015)

〔短 報〕

電子式線量計D-シャトルの特性調査

石川県保健環境センター 環境科学部

鶴谷 亮太・河野 隆史・宮竹 智代
内川 慎互・吉本 高志・川畑 俊之

〔和文要旨〕

電子式積算線量計であるD-シャトルについて特性調査及び熱ルミネセンス線量計（以下「TLD」という。）との並行測定を行い、環境放射線測定においてTLDの代替としての使用可否を検討した。並行測定の結果、平均気温が20℃より低い秋期及び冬期ではD-シャトルの方が高い積算線量を示したが、この差異はD-シャトルについて温度補正を行うことで解消された。年間を通してD-シャトルとTLDの測定結果は概ね一致し、D-シャトルはTLDの代替として使用可能と考えられた。

キーワード：積算線量，電子式線量計，D-シャトル

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の環境放射線モニタリング（以下「原電監視」という。）の一環として、熱ルミネセンス線量計（以下「TLD」という。）により3ヶ月毎の積算線量測定を行っている。

「原子力災害対策指針補足参考資料¹⁾」によると、積算線量の測定に使用する測定機器の例として、TLDの他、蛍光ガラス線量計（以下「RPLD」という。）、電子式積算線量計が記載されている。RPLDについてはTLDと同様に文部科学省により放射能測定法シリーズ²⁾が作成されており、実績のある測定手法ではあるものの、TLDと同様に測定装置が高価なためインシヤルコストが高く、アニーリング等の前処理や測定に労力がかかり、測定結果もアニーリング後からの総積算線量しか得ることができない手法となっている。電子式積算線量計については、TLD及びRPLD素子と比較すると複雑な構造であるため故障のリスクはあるものの、アニーリング等の前処理が不要だけでなく測定も簡便であり、

比較的インシヤルコストが安価なことに加え、機種によっては総積算線量だけでなく任意の期間における測定値の1時間毎のトレンドを確認することが可能となっている。

平成29年11月、TLD測定装置の国内唯一のメーカーであるPanasonic(株)から、令和元年9月末で測定装置及びアニーリング用熱処理炉の生産を中止することの通知を受けたことから、積算線量測定を今後も継続していくためには、TLD以外の方法への移行を検討することが必要となった。

今回、電子式積算線量計について標準照射等による特性調査及びTLDとの並行測定を行い、環境放射線測定においてTLDの代替としての使用可能か検討を行った。

2 使用機器及び測定方法

電子式積算線量計については、福島第一原子力発電所事故後に福島県内の10を超える自治体で利用実績のある³⁾(株)千代田テクノと国立研究開発法人産業技術総合研究所が共同開発したD-シャトルを用いた⁴⁾。検出部はSi-PINダイオードであり、80keV～1.25MeVのエネルギー範囲においてエネルギー特性が±30%となるように設計されている³⁾。D-シャトルには測定の目的に応じ

Property of D-shuttle Electronic Dosimeter. by TSURUYA Ryota, KAWANO Takafumi, MIYATAKE Tomoyo, UCHIKAWA Shingo, YOSHIMOTO Takashi and KAWABATA Toshiyuki (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Integration Dose, Electronic Dosimeter, D-shuttle

て環境用と個人用の 2 種類が存在するが、本調査では環境放射線の測定が目的であることから環境用を使用した。電源はコイン型リチウムイオン電池を使用し、電池の交換なしで約 1 年間の連続測定が可能である。また、「表示器」を用いることにより、総積算日数、総積算線量及び前日の 1 日分の積算線量の直読が可能であり、さらに「管理機」を使用すれば計測している全期間の 1 時間毎のデータを CSV 形式で取得できる³⁾。本調査では、D-シャトルの個体間の感度差を補正するため、標準照射により個体毎に求めた校正定数で直読値をグレイ (Gy) に補正した値で検討を行った。校正定数は、セシウム-137 標準線源 (662keV、以下「セシウム標準線源」という。) による照射線量を D-シャトルの直読値で除することにより求めた。なお、本調査における環境中の測定に使用した 33 個の D-シャトルの校正定数は 0.76~0.86 であり、ばらつきは変動係数で 2.3% と小さかった。

3 結果と考察

3.1 機器特性

機器特性として、直線性、方向特性及び自己放射能の調査を行った。

(1) 直線性

D-シャトルの線量に対するレスポンスの直線性を確認するため、セシウム標準線源 ($E\gamma=0.61\text{MeV}$) の照

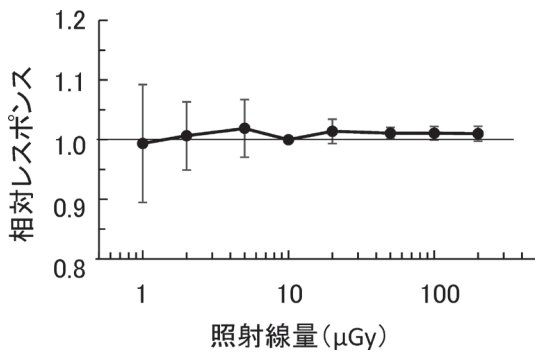


図 1 照射線量に対するレスポンスの直線性

射線量を変えて行った。結果を図 1 に示す。測定結果は照射線量 10 μGy に対するレスポンスを 1 とし規格化した。1~200 μGy の照射線量において D-シャトルの相対レスポンスは 2% の範囲内であり、良い直線性を示した。

(2) 方向特性

D-シャトルを図 2 に示す 3 種類の回転軸で 15° 毎に回転させながら、セシウム標準線源を用いた標準照射により調査した。調査結果を図 3 に示す。

図 2 (a) 及び (b) に示す正面方向からの照射に対して背面方向からの照射で感度が約 15%、上方向で約 42%、下方向で約 14%、右方向で約 7%、左方向で約 25% それぞれ低下した。上方向及び右方向からの照射に対して感度が大きく低下した要因として、D-シャトルの上部にコイン電池、右下部に電子回路、左下部に検出部が内蔵されていることが各方向からの遮へいに作用したと考えられた。

(3) 自己放射能

自己放射能とは、測定機器自身からの放射線による線量であり、環境中での積算線量の測定結果に影響を与えることから調査を行った。環境放射線の影響を低減するため、屋内に設置した厚さ 5cm の鉛箱内に D-シャトルを入れ、平成 29 年 6 月 16 日から平成 29 年 9 月 14 日の 91 日間の積算線量を測定した。測定結果は 41.2 μGy で

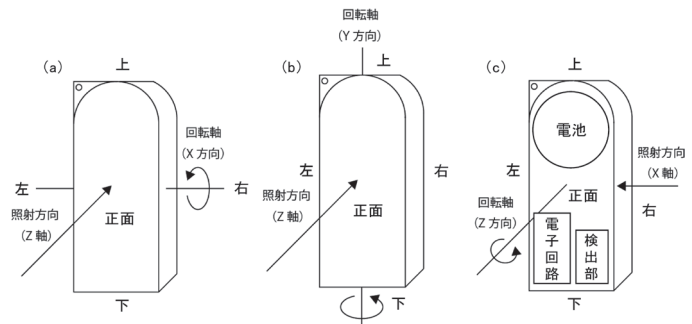


図 2 標準照射の方向と回転軸

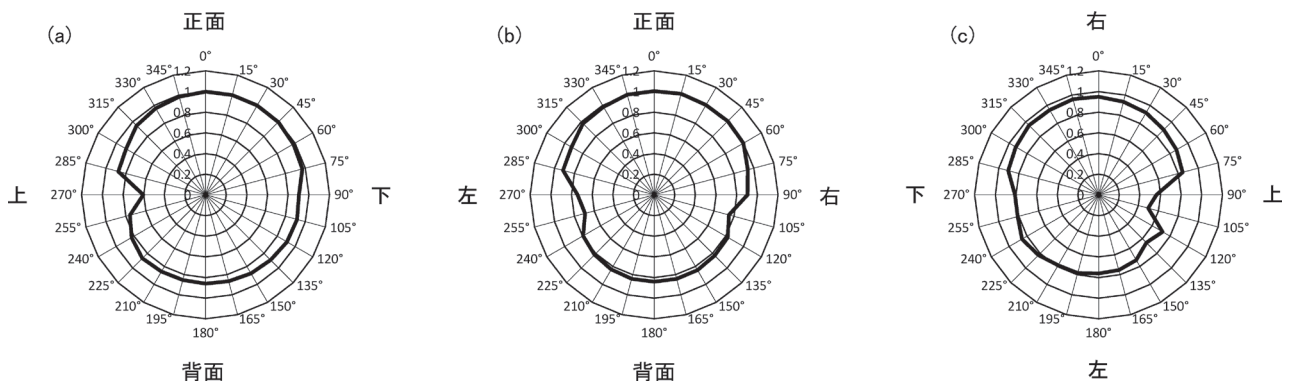


図 3 D-シャトルの方向特性

あった。また、D-シャトルを波高分析器（SEIKO EG&G製MCA7600）付きGe半導体検出器（CANBERRA製GC4519）で γ 線核種分析（20万秒測定）したところ、人工及び天然放射性核種は検出されなかった。

TLD素子の自己放射能と比較するために、同様の条件で保管したTLD素子についても測定を行った。TLD素子の測定については、測定法シリーズ⁵⁾及び小浦ら⁶⁻⁷⁾が報告した留意点に従って行った。TLD素子はPanasonic製UD-200ST (CaSO₄(Tm))、読取装置はPanasonic製TLD（放射線熱蛍光線量計）用リーダーUD-5160Pを使用した。測定の結果は42.9 μ Gyであり、D-シャトルと同程度の値となった。

従って、D-シャトルとTLDの測定結果を比較する上で、自己放射能による影響を考慮する必要はないと考えられた。

3・2 環境中の測定におけるTLDとの比較

原電監視のための測定を行っている33カ所の積算線量測定地点にD-シャトルを3.1(2)を参考に正面が鉛直方

向下向きになるように1つずつ設置して、TLDとの並行測定を行った。測定は平成30年3月22日～6月21日（第1四半期）、6月21日～9月27日（第2四半期）、9月27日～12月19日（第3四半期）、12月19日～平成31年3月14日（第4四半期）の1年間行った。測定期間中、全てのD-シャトルにおいて故障や欠測はなかった。

測定結果を表1に、四半期毎の33地点の積算線量の平均値の範囲を図4に、同一地点における測定結果の比（D-シャトル/TLD）の出現頻度を図5に示す。一元配置分散分析を行ったところ、第1四半期及び第2四半期ではD-シャトルとTLDの平均値は $p \geq 0.05$ で有意差がなかったが、第3四半期及び第4四半期では $p < 0.05$ で有意差があり、D-シャトルの平均値の方が大きくなった。出現頻度においても、第1四半期及び第2四半期ではグラフの形状が概ね一致したが、第3四半期と第4四半期ではD-シャトルの方が大きい積算線量を示す頻度が多くなった。

これらの結果についてD-シャトルの温度特性から考

表1 D-シャトルとTLDの並行測定の結果

測定地点	第1四半期			第2四半期			第3四半期			第4四半期		
	D-シャトル (mGy)	TLD (mGy)	(D-シャトル) / (TLD)	D-シャトル (mGy)	TLD (mGy)	(D-シャトル) / (TLD)	D-シャトル (mGy)	TLD (mGy)	(D-シャトル) / (TLD)	D-シャトル (mGy)	TLD (mGy)	(D-シャトル) / (TLD)
高浜町	0.14	0.14	1.00	0.14	0.14	1.02	0.15	0.14	1.10	0.15	0.14	1.11
上野	0.12	0.12	0.99	0.12	0.13	0.94	0.12	0.13	0.97	0.13	0.13	0.99
志賀	0.14	0.13	1.09	0.14	0.13	1.06	0.15	0.13	1.15	0.15	0.14	1.12
赤住	0.15	0.15	0.98	0.14	0.15	0.97	0.15	0.14	1.02	0.15	0.15	0.99
福浦港	0.14	0.11	1.19	0.13	0.12	1.14	0.14	0.12	1.17	0.14	0.12	1.16
若葉台	0.11	0.10	1.09	0.11	0.10	1.07	0.11	0.10	1.12	0.11	0.10	1.08
直海	0.15	0.15	0.99	0.15	0.15	0.99	0.15	0.15	1.04	0.16	0.15	1.03
熊野	0.15	0.14	1.06	0.14	0.13	1.05	0.14	0.14	1.03	0.15	0.14	1.05
富来生神	0.11	0.12	0.95	0.11	0.11	0.95	0.12	0.11	1.02	0.12	0.12	0.99
大西	0.12	0.12	1.02	0.12	0.12	1.01	0.12	0.12	1.07	0.13	0.12	1.03
里本江	0.14	0.13	1.08	0.13	0.13	0.99	0.14	0.13	1.07	0.14	0.13	1.07
西海風無	0.13	0.13	1.01	0.13	0.13	1.00	0.13	0.13	1.02	0.14	0.13	1.05
赤崎	0.13	0.13	1.00	0.13	0.12	1.02	0.13	0.13	1.00	0.14	0.13	1.07
大福寺	0.11	0.12	0.97	0.11	0.11	0.96	0.11	0.11	1.04	0.12	0.11	1.06
中島	0.14	0.12	1.15	0.13	0.12	1.13	0.14	0.12	1.15	0.14	0.12	1.24
土川	0.13	0.11	1.15	0.13	0.11	1.12	0.13	0.11	1.20	0.14	0.12	1.17
豊田町	0.13	0.13	1.02	0.13	0.13	1.02	0.14	0.13	1.09	0.14	0.14	1.04
旭町	0.14	0.15	0.95	0.14	0.13	1.01	0.14	0.14	0.98	0.15	0.14	1.03
柴垣町	0.14	0.13	1.02	0.13	0.13	1.00	0.14	0.13	1.02	0.15	0.14	1.06
岩田	0.12	0.12	1.00	0.12	0.12	0.98	0.12	0.12	0.98	0.13	0.13	1.00
二所宮	0.13	0.13	1.00	0.13	0.12	1.03	0.13	0.12	1.05	0.14	0.13	1.06
倉垣	0.13	0.13	0.99	0.13	0.13	0.96	0.13	0.14	0.98	0.14	0.14	1.02
大笹	0.13	0.12	1.01	0.12	0.13	0.98	0.13	0.12	1.06	0.13	0.13	1.05
五里峠	0.14	0.15	0.91	0.13	0.13	0.99	0.14	0.15	0.96	0.14	0.14	1.02
代田	0.12	0.12	0.98	0.11	0.12	0.97	0.12	0.12	0.99	0.12	0.13	1.00
徳田	0.12	0.13	0.98	0.12	0.12	1.01	0.12	0.12	1.02	0.13	0.12	1.05
大津	0.12	0.12	1.03	0.11	0.12	0.99	0.12	0.11	1.10	0.13	0.12	1.04
金ヶ崎	0.13	0.13	1.07	0.13	0.13	1.03	0.14	0.13	1.07	0.14	0.13	1.08
田鶴浜	0.13	0.13	1.01	0.12	0.13	0.96	0.13	0.12	1.06	0.14	0.13	1.04
羽坂	0.13	0.14	0.90	0.13	0.13	0.93	0.13	0.14	0.93	0.13	0.14	0.99
瀬戸	0.13	0.14	0.99	0.13	0.14	0.94	0.13	0.13	1.01	0.14	0.13	1.03
上後山	0.14	0.14	1.00	0.14	0.14	0.99	0.14	0.14	1.02	0.14	0.14	1.03
能登部上	0.15	0.14	1.10	0.15	0.14	1.06	0.15	0.14	1.06	0.15	0.14	1.09
最大値	0.15	0.15	1.19	0.15	0.15	1.14	0.15	0.15	1.20	0.16	0.15	1.24
最小値	0.11	0.10	0.90	0.11	0.10	0.93	0.11	0.10	0.93	0.11	0.10	0.99
平均値	0.13	0.13	1.02	0.13	0.13	1.01	0.13	0.13	1.05	0.14	0.13	1.06

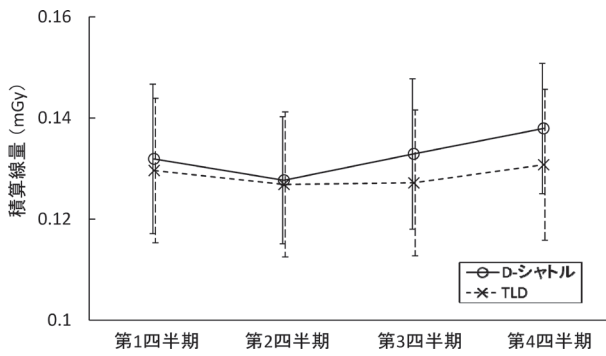


図 4 D-シャトルとTLDの並行測定結果

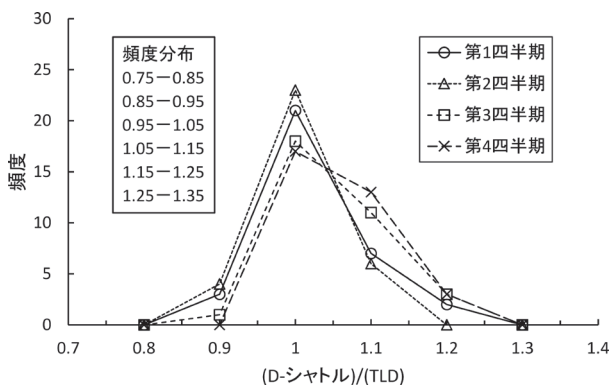


図 5 同一地点間における測定結果の比の出現頻度

察を行った。D-シャトルの温度特性は桃山ら³⁾によれば、 -20°C から 40°C までの温度変化に対し、 20°C を境にして低温側で感度が高く、高温側で低くなり、 20°C におけるレスポンスを 1 とした感度は $\pm 10\%$ 以内であった。こうしたことから、D-シャトルの校正定数を求めるために行った標準照射時の気温は 20°C であり、春期及び夏期の第 1 四半期及び第 2 四半期では校正定数算出時と測定時の気温差が小さいため測定結果が一致し、秋期及び冬期の第 3 四半期及び第 4 四半期では校正定数算出時に比べて気温が低く、D-シャトルの測定結果を過大評価したと考えられた。

そこで、気象庁が設置している能登地区の七尾、志賀、羽咋、三井観測所の気温データ⁸⁾を使用してD-シャトルの温度特性による補正を行った。各四半期の平均気温は表 2 であり、4 観測所の平均値を用いて、桃山ら³⁾の文献を参考に以下の式を作成して温度補正を行った。

$$y = \left(1 - 0.2 \frac{(t - 20)}{60} \right)^{-1} x$$

y: 温度補正後のD-シャトル測定結果

t: 各四半期の平均気温

x: D-シャトル測定結果

温度補正後の結果を図 6 及び図 7 に示す。温度補正の結果、一元配置分散分析におけるD-シャトルとTLDの

表 2 四半期毎の平均気温 単位: $^{\circ}\text{C}$

観測所名	第1四半期	第2四半期	第3四半期	第4四半期
七尾	15.0	24.8	12.4	3.9
志賀	15.1	25.1	13.2	4.7
羽咋	15.1	25.5	13.4	4.8
三井	13.7	23.5	11.0	2.4
平均	14.9	24.8	12.5	4.0

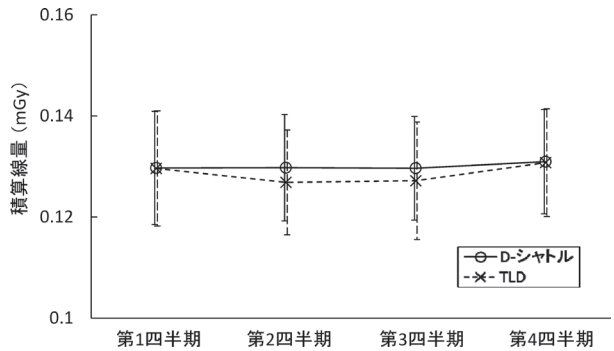


図 6 温度補正後の並行測定結果

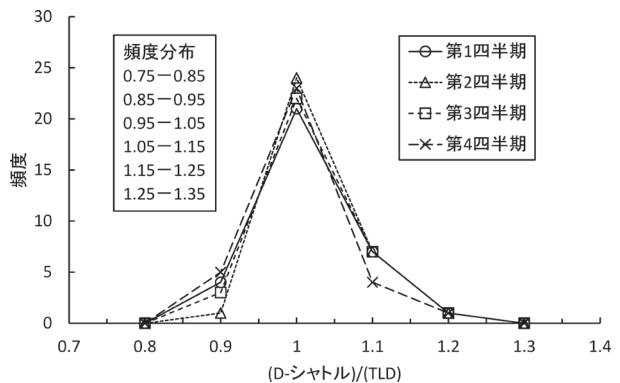


図 7 温度補正後の同一地点間における測定結果の比の出現頻度

平均値は年間を通して $p \geq 0.05$ で有意差がなくなり、同一地点間における測定結果の比の出現頻度についてもほぼ同一の形状となった。ただし、外気温と設置場所との温度差やリアルタイムでの温度補正までは今回実施していない。

4 まとめ

電子式積算線量計のD-シャトルについて、標準照射等による特性調査及びTLDとの並行測定を行い、環境放射線測定においてTLDの代替としての使用可否を検討した結果、以下の知見を得た。

D-シャトルの機器特性のうち直線性は、 $1 \sim 200 \mu\text{Gy}$ の照射線量では $10 \mu\text{Gy}$ に対するレスポンスを 1 として規格化した相対レスポンスにおいて 2% の範囲内であり、良い直線性を示した。

方向特性は、正面方向からの照射に対して背面方向で感度が約 15% 、上方向で約 42% 、下方向で約 14% 、右

方向で約7%、左方向で約25%それぞれ低下した。

自己放射能は、TLDと同程度の結果となり、D-シャトルとTLDの測定結果を比較する上で、自己放射能による影響を考慮する必要はないと考えられた。

D-シャトルとTLDの並行測定を行ったところ、春期及び夏期の第1四半期及び第2四半期では測定結果は概ね一致したが、秋期及び冬期の第3四半期及び第4四半期においてはD-シャトルの方が高い結果となった。

次に、温度補正を行うと年間を通してD-シャトルとTLDの測定結果は概ね一致した。これらの結果から、性能としてはD-シャトルはTLDの代替として使用可能であると考えられたが、D-シャトルの故障に伴う欠測のリスクや、環境中で使用し続けた場合の経年劣化の懸念もあることから、今後もTLDとの並行測定を継続することとしている。

文 献

- 1) 原子力規制庁監視情報課：平常時モニタリングについて（原子力災害対策指針補足参考資料），平成30年4月4日改訂
- 2) 文部科学省：放射能測定法シリーズ27，「蛍光ガラス線量計を用いた環境 γ 線量測定法」（2012）
- 3) 桃山賢太郎：D-シャトルの概要とその応用について，RADIOISOTOPES, 67, 453-460（2018）
- 4) 鈴木良一，大口裕之：個人向け放射線線量計“D-シャトル”の開発，RADIOISOTOPES, 67, 447-452（2018）
- 5) 文部科学省：放射能測定法シリーズ18，「熱ルミネセンス線量計を用いた環境 γ 線量測定法」（1990）
- 6) 小浦利弘，東海林寛史，堅田勉：熱ルミネセンス線量計を用いた積算線量測定に係る留意点について，石川県保健環境センター研究報告書, 52, 105-108（2015）
- 7) 小浦利弘，東海林寛史，初瀬裕，中谷光：熱ルミネセンス線量計を用いた積算線量測定に係る留意点について（その2），石川県保健環境センター研究報告書, 53, 18-24（2016）
- 8) 気象庁：<https://www.jma.go.jp/jma>

〔短 報〕

石川県における発電用原子炉施設からの予期しない放射性物質の放出の判定条件

石川県保健環境センター 環境科学部 吉本 高志・鶴谷 亮太

〔和文要旨〕

平成 28 年度から平成 30 年度までの志賀観測局における大気浮遊じん中のベータ放射能及びアルファ放射能の測定値を解析することにより、志賀原子力発電所からの予期しない放射性物質の放出を判定するための条件の検討を行った。ベータ放射能とアルファ放射能との比（ベータ/アルファ比）は、季節変動やばらつきが小さいため、ベータ/アルファ比を基に判定条件を設定するのが適切と考えられた。具体的な判定条件として、標準偏差を σ としたとき、ベータ放射能が $5\text{Bq}/\text{m}^3$ を超え、かつ、ベータ/アルファ比が平均値 $+5\sigma$ を超えたときに、「平常時モニタリングについて（原子力災害対策指針補足参考資料）」で求められている、 $5\text{Bq}/\text{m}^3$ 程度の志賀原子力発電所起因の人工放射性物質を判別できると考えられた。

キーワード：大気中放射性物質，人工放射性物質，ベータ放射能，ベータ/アルファ比

1 はじめに

原子力規制庁は、平成 30 年 4 月に、「平常時モニタリングについて（原子力災害対策指針補足参考資料）」¹⁾（以下「補足参考資料」という。）を作成した。補足参考資料では、平常時モニタリングとして、発電用原子炉施設からの予期しない放射性物質又は放射線の放出の早期発見を目的とした「ダストモニタによる大気中の放射性物質の濃度の測定」を求めている。使用するダストモニタは、1 時間の連続採取及び連続測定により、 $5\text{Bq}/\text{m}^3$ 程度の施設起因の人工放射性物質が測定できるものとしており、発電用原子炉施設から 5km 圏内に、社会環境や自然環境などの地域の実情を考慮し設置することとしている。また、大気中における施設起因の人工放射性物質の有無を把握するには、自然放射性物質の量が、時間帯、季節、気象状況等により大きく変動することから、自然放射性物質の影響を除外する測定手法などが必要であり、アルファ線の測定結果を用いてベータ線の測定結果を補正する手法や、自然放射性物質の影響が少ないガンマ線

を測定する手法などを取り入れる必要がある¹⁾としている。

石川県では、志賀原子力発電所から南東約 5km の地点に設置している志賀観測局において、平成 2 年 7 月から空間放射線、気象要素のほか、ダストモニタによる大気浮遊じん中のアルファ放射能及びベータ放射能の測定を行っている。本県におけるダストモニタによる測定は、自然放射性物質の影響を除外する手法を取り入れていないため、その手法について検討することとした。

そこで本報では、平成 28 年度から平成 30 年度までの志賀観測局におけるダストモニタによる測定結果、及びその結果を用いた大気浮遊じん中の放射能測定値から自然放射性物質の影響を除き $5\text{Bq}/\text{m}^3$ 程度の志賀原子力発電所起因の人工放射性物質を判定するための条件について検討したので報告する。

2 測定方法

ダストモニタによる測定を行っている志賀観測局の位置（緯度 37.026243° ，経度 136.763041° ，標高 55m）を

A Consideration of Criteria for Unexpected Release of Radioactive Materials from Nuclear Power Plant in Ishikawa Prefecture. by YOSHIMOTO Takashi and TSURUYA Ryota (*Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science*)

Key words : radioactivity in airborne dust, artificial radioactive materials, β radioactivity, β/α ratio

図1に、使用しているダストモニタの仕様を表1に示す。本県の測定方式は、集じんと同時に測定を行う「集じん同時測定方式」である。また、ろ紙送り方式が「ステップ送り方式」ではなく「連続送り方式」となっていることが特徴である。

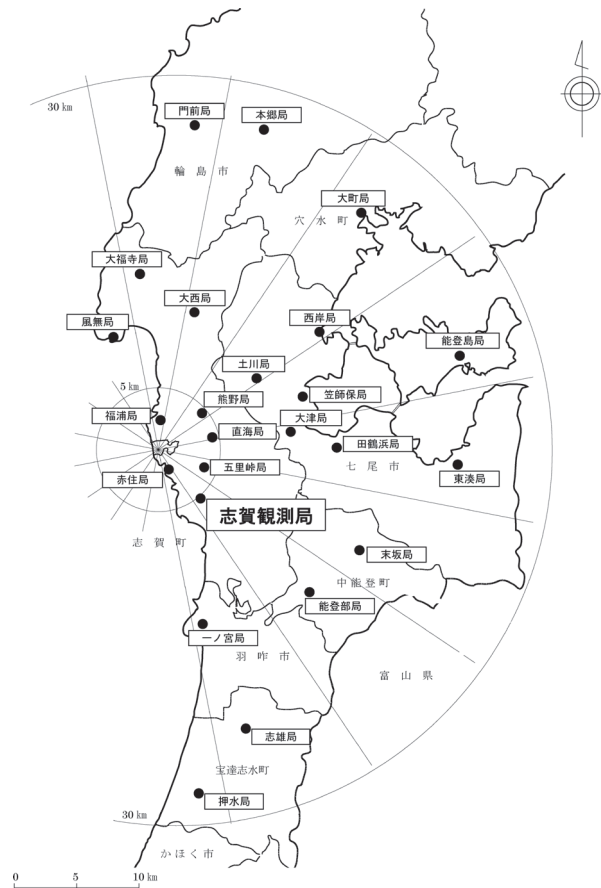


図1 志賀観測局の地点図

表1 ダストモニタの仕様

型式	富士電機システムズ株式会社製 特注品
測定方式	連続ろ紙送り 集じん同時測定
検出器	アルファ線：硫化亜鉛(銀)シンチレーション検出器 ベータ線：プラスチックシンチレーション検出器
ろ紙	ADVANTEC製 HE-40T 長尺ろ紙(90m)
ろ紙送り速度	25mm/時
吸引流量	200L/分
吸引口の高さ	2.2 m

測定値は、1分毎に保健環境センターに伝送され、1分値10個の平均により10分値を算出している。本県では10分値を報告値として用いていることから、本報では、10分値を用いて検討を行った。

3 結果

3・1 大気浮遊じん中の放射能の変動状況及び出現頻度分布

表2及び図2～図4に、平成28年度から平成30年度

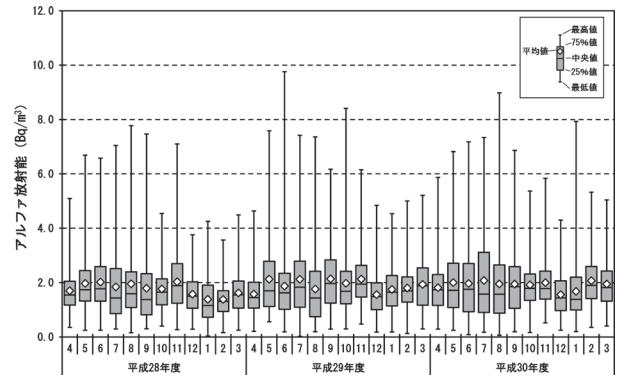


図2 平成28年度から平成30年度までのアルファ放射能の10分値の変動状況

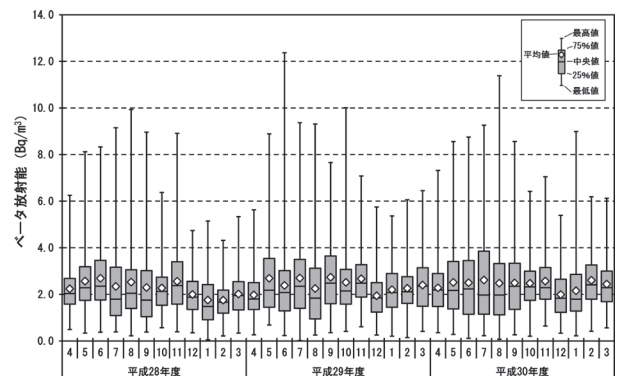


図3 平成28年度から平成30年度までのベータ放射能の10分値の変動状況

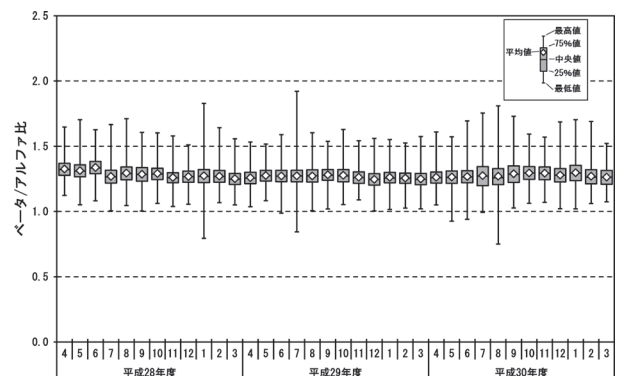


図4 平成28年度から平成30年度までの10分値のベータ/アルファ比の変動状況

までの月毎のアルファ放射能、ベータ放射能及びベータ/アルファ比の変動状況をそれぞれ示す。図のバーの下端は最低値、箱の下底は25%値、中線は50%値、上底は75%値、バーの上端は最高値、白ひし形は平均値である。また、図5にアルファ放射能及びベータ放射能の四分位範囲の変動状況、図6にベータ/アルファ比の四分位範囲の変動状況をそれぞれ示す。なお、四分位範囲は25%値から75%値までの範囲である。

アルファ放射能は、月平均値1.38～2.14Bq/m³、月最高値3.56～9.76Bq/m³及び月最低値0.02～0.56Bq/m³、ベータ放射能は、月平均値1.75～2.74Bq/m³、月最高値

表 2 平成 28 年度から平成 30 年度までの志賀観測局における大気中のアルファ放射能, ベータ放射能及びベータ/アルファ比

年 度	年 月	アルファ放射能 (Bq/m ³)					ベータ放射能 (Bq/m ³)					ベータ/アルファ比				
		平均値	標準偏差	相対標準偏差 (%)	最高値	最低値	平均値	標準偏差	相対標準偏差 (%)	最高値	最低値	平均値	標準偏差	相対標準偏差 (%)	最高値	最低値
平成 28 年度	平成 28 年 4 月	1.70	0.78	45.88	5.09	0.35	2.24	1.00	44.64	6.25	0.49	1.33	0.07	5.26	1.65	1.12
	5 月	1.97	0.98	49.75	6.69	0.25	2.57	1.25	48.64	8.12	0.34	1.31	0.07	5.34	1.70	1.05
	6 月	2.02	1.02	50.50	6.58	0.25	2.69	1.35	50.19	8.33	0.37	1.34	0.07	5.22	1.63	1.08
	7 月	1.84	1.23	66.85	7.04	0.29	2.34	1.59	67.95	9.15	0.39	1.27	0.07	5.51	1.67	1.00
	8 月	1.96	1.23	62.76	7.77	0.15	2.52	1.59	63.10	9.93	0.22	1.29	0.08	6.20	1.71	1.05
	9 月	1.79	1.29	72.07	7.46	0.30	2.30	1.64	71.30	8.96	0.38	1.29	0.08	6.20	1.61	1.00
	10 月	1.77	0.75	42.37	4.54	0.40	2.28	0.97	42.54	6.37	0.57	1.29	0.07	5.43	1.60	1.06
	11 月	2.03	1.00	49.26	7.10	0.27	2.56	1.27	49.61	8.91	0.39	1.26	0.06	4.76	1.58	1.04
	12 月	1.57	0.69	43.95	3.76	0.28	1.99	0.88	44.22	4.74	0.35	1.27	0.07	5.51	1.51	1.06
	平成 29 年 1 月	1.39	0.86	61.87	4.25	0.03	1.76	1.07	60.80	5.15	0.05	1.27	0.08	6.30	1.83	0.79
	2 月	1.38	0.60	43.48	3.56	0.16	1.75	0.76	43.43	4.32	0.21	1.27	0.07	5.51	1.64	1.07
	3 月	1.62	0.72	44.44	4.49	0.25	2.01	0.86	42.79	5.34	0.34	1.25	0.06	4.80	1.56	1.05
年間	1.75	0.98	56.00	7.77	0.03	2.25	1.26	56.00	9.93	0.05	1.29	0.07	5.43	1.83	0.79	
平成 29 年度	4 月	1.58	0.71	44.94	4.63	0.21	1.98	0.87	43.94	5.63	0.26	1.26	0.07	5.56	1.53	1.04
	5 月	2.13	1.31	61.50	7.59	0.56	2.69	1.60	59.48	8.89	0.69	1.28	0.06	4.69	1.52	1.08
	6 月	1.88	1.19	63.30	9.76	0.19	2.38	1.50	63.03	12.37	0.23	1.27	0.07	5.51	1.59	0.99
	7 月	2.12	1.40	66.04	7.42	0.02	2.70	1.76	65.19	9.37	0.02	1.27	0.08	6.30	1.92	0.84
	8 月	1.76	1.28	72.73	7.36	0.19	2.25	1.64	72.89	9.31	0.26	1.27	0.07	5.51	1.60	1.01
	9 月	2.14	1.12	52.34	6.17	0.29	2.74	1.42	51.82	7.66	0.36	1.28	0.06	4.69	1.54	1.02
	10 月	1.98	1.13	57.07	8.41	0.30	2.51	1.43	56.97	10.01	0.41	1.28	0.07	5.47	1.63	1.05
	11 月	2.13	0.95	44.60	6.15	0.47	2.67	1.13	42.32	7.08	0.61	1.26	0.07	5.56	1.54	1.09
	12 月	1.56	0.76	48.72	4.84	0.18	1.94	0.95	48.97	5.75	0.25	1.25	0.07	5.60	1.56	1.00
	平成 30 年 1 月	1.75	0.76	43.43	4.54	0.19	2.20	0.95	43.18	5.36	0.20	1.26	0.06	4.76	1.55	1.02
	2 月	1.80	0.69	38.33	5.00	0.13	2.26	0.86	38.05	6.06	0.15	1.26	0.06	4.76	1.52	1.03
	3 月	1.93	0.91	47.15	5.21	0.30	2.40	1.10	45.83	6.45	0.41	1.25	0.07	5.60	1.57	1.02
年間	1.90	1.07	56.32	9.76	0.02	2.39	1.34	56.07	12.37	0.02	1.27	0.07	5.51	1.92	0.84	
平成 30 年度	4 月	1.81	0.87	48.07	5.87	0.29	2.28	1.07	46.93	7.32	0.36	1.26	0.07	5.56	1.61	1.05
	5 月	2.00	1.25	62.50	6.82	0.24	2.52	1.54	61.11	8.56	0.28	1.26	0.07	5.56	1.57	0.93
	6 月	1.97	1.31	66.50	7.18	0.08	2.50	1.66	66.40	8.75	0.11	1.27	0.08	6.30	1.69	0.94
	7 月	2.08	1.49	71.63	7.34	0.18	2.62	1.85	70.61	9.26	0.22	1.28	0.10	7.81	1.75	0.99
	8 月	1.95	1.44	73.85	8.98	0.06	2.48	1.85	74.60	11.38	0.08	1.27	0.10	7.87	1.81	0.75
	9 月	1.95	1.09	55.90	6.86	0.19	2.49	1.37	55.02	8.56	0.27	1.29	0.09	6.98	1.73	1.03
	10 月	1.92	0.86	44.79	5.37	0.16	2.48	1.09	43.95	6.42	0.20	1.30	0.07	5.38	1.59	1.06
	11 月	2.00	0.88	44.00	5.84	0.52	2.57	1.11	43.19	7.05	0.64	1.29	0.07	5.43	1.57	1.07
	12 月	1.56	0.72	46.15	4.30	0.25	1.99	0.92	46.23	5.39	0.33	1.28	0.08	6.25	1.69	1.02
	平成 31 年 1 月	1.68	0.98	58.33	7.93	0.20	2.16	1.21	56.02	8.99	0.22	1.30	0.09	6.92	1.70	1.02
	2 月	2.07	0.93	44.93	5.33	0.35	2.61	1.12	42.91	6.19	0.42	1.27	0.08	6.30	1.69	1.06
	3 月	1.95	0.84	43.08	5.04	0.41	2.44	1.02	41.80	6.12	0.56	1.26	0.07	5.56	1.52	1.07
年間	1.91	1.10	57.59	8.98	0.06	2.43	1.37	56.38	11.38	0.08	1.28	0.08	6.25	1.81	0.75	
平成 28 年度～平成 30 年度	年間	1.85	1.05	56.76	9.76	0.02	2.36	1.32	55.93	12.37	0.02	1.28	0.08	6.25	1.92	0.75

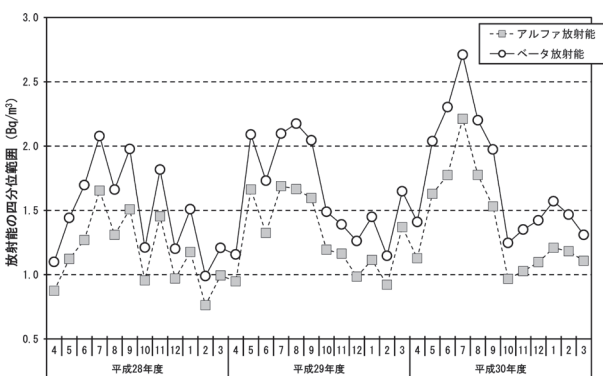


図 5 平成 28 年度から平成 30 年度までのアルファ放射能及びベータ放射能の 10 分値の四分位範囲の変動状況

4.32～12.4Bq/m³及び月最低値0.02～0.69Bq/m³であった。月最高値をみると、アルファ放射能、ベータ放射能ともに、夏季に高く冬季に低くなる傾向が見られた。これは、同じ日本海側の福井県²⁾や新潟県³⁾での測定結果と同様であった。また、四分位範囲は、アルファ放射能、ベータ放射能ともに、夏季に大きく冬季に小さくなる傾

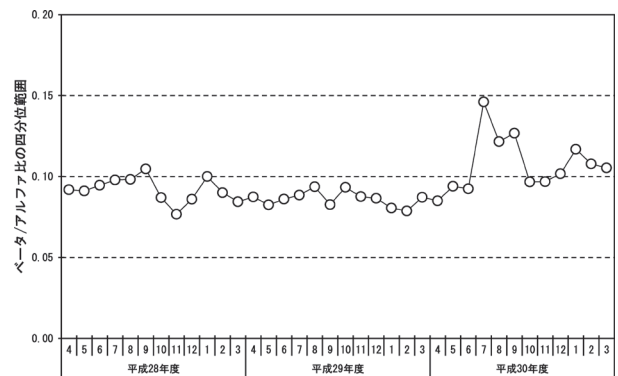


図 6 平成 28 年度から平成 30 年度までの 10 分値のベータ/アルファ比の四分位範囲の変動状況

向が見られた。

ベータ/アルファ比は、月平均値1.25～1.34、月最高値1.51～1.92及び月最低値0.75～1.12であり、顕著な季節変動は見られなかった。なお、ベータ/アルファ比の値は、測定方式やろ紙送り方式によって異なることに注意が必要である。例えば新潟県が導入している機器の

場合、測定方式が「集じん同時測定」、ろ紙送り方式が「6時間ごとのステップ送り方式」であり、柏崎市街局における平成28年度から平成30年度までの月平均値は、2.4～3.4^{4)~6)}と本県の値と大きく異なっている。四分位範囲についても、平成30年7月～9月を除き、季節によらずほぼ一定であった。なお、平成30年7月～9月の四分位範囲が他の月に比べて大きい原因は不明である。また、相対標準偏差をみると、アルファ放射能及びベータ放射能が約38%～74%であるのに対し、ベータ/アルファ比が約5%～8%であり、ベータ/アルファ比は、アルファ放射能及びベータ放射能に比べ季節変動が小さいことが判った。

図7～図9に、平成28年度から平成30年度までのアルファ放射能、ベータ放射能及びベータ/アルファ比の10分値の出現頻度分布を示す。図には、平成28年度から平成30年度までの3年間の平均値を併せて記載して

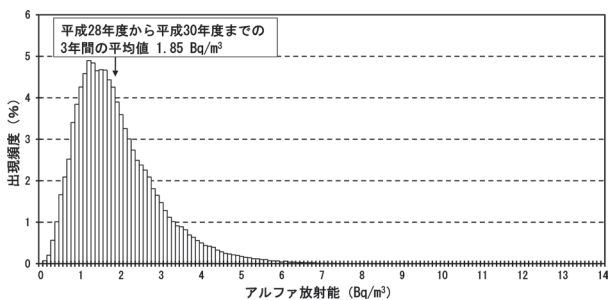


図7 平成28年度から平成30年度までのアルファ放射能の10分値の出現頻度分布

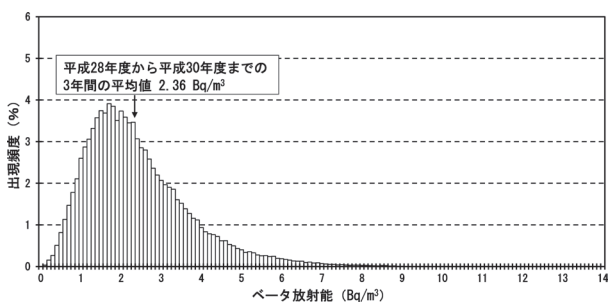


図8 平成28年度から平成30年度までのベータ放射能の10分値の出現頻度分布

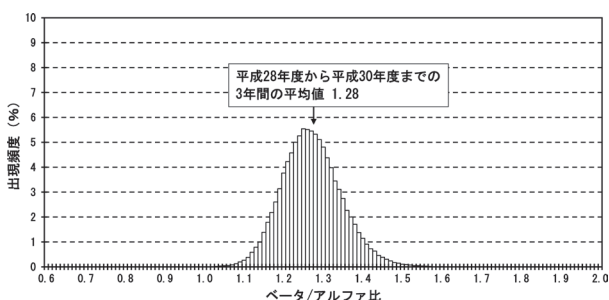


図9 平成28年度から平成30年度までの10分値のベータ/アルファ比の出現頻度分布

いる。アルファ放射能及びベータ放射能は、高濃度側に裾が伸びる非対称な分布となっていた。一方、ベータ/アルファ比は、最頻値を中心に対称に近い分布となっていた。

3・2 5Bq/m³程度に相当する発電用原子炉施設からの予期しない放出を判定するための条件についての検討

発電用原子炉施設から放出される人工放射性核種は、セシウム-137等ほとんどがベータ線放出核種である⁷⁾ことから、補足参考資料では、予期しない放出の判定条件として、ベータ放射能が「過去数年間の平均値に標準偏差の3倍を足した値を超えたとき」を一例としてあげている。しかし、本県の測定手法によるベータ放射能の測定値は自然放射性物質の変動の影響が大きいいため、ベータ放射能の測定値のみを予期しない放出の判定条件に用いることができない。一方、ベータ/アルファ比は季節変動の影響やばらつきが小さいことから、ベータ/アルファ比を用いて自然放射性物質の影響を除外する手法を検討した。

判定条件として、測定値のベータ/アルファ比が「ベータ/アルファ比の平均値に標準偏差のn倍を足した値を超えたときに異常値である。」と設定し、適切なnの検討を行う。この判定条件を式で書くと、

$$\beta_{\text{obs}}/a_{\text{obs}} > \langle \beta/a \rangle + n\sigma \quad (1)$$

である。ここで、 a_{obs} 及び β_{obs} はアルファ放射能及びベータ放射能の測定値、 $\langle \beta/a \rangle$ はベータ/アルファ比の平均値、 σ は標準偏差である。

平常時のアルファ放射能及びベータ放射能の測定値を a_{normal} 及び β_{normal} 、発電用原子炉施設から放出されたベータ放射能の測定値を β_{ex} とすると、発電用原子炉施設から放出があったときのベータ/アルファ比は、

$$\begin{aligned} (\beta_{\text{normal}} + \beta_{\text{ex}})/a_{\text{normal}} \\ = \beta_{\text{normal}}/a_{\text{normal}} + \beta_{\text{ex}}/a_{\text{normal}} \end{aligned} \quad (2)$$

である。式(1)の左辺すなわち観測されたベータ/アルファ比が、発電用原子炉施設からの放出がある場合、式(2)となるのであるから、式(1)は、式(2)を用いて、

$$\begin{aligned} \beta_{\text{normal}}/a_{\text{normal}} + \beta_{\text{ex}}/a_{\text{normal}} \\ > \langle \beta/a \rangle + n\sigma \end{aligned} \quad (3)$$

となる。ベータ/アルファ比がほぼ一定であることから、式(3)の左辺の $\beta_{\text{normal}}/a_{\text{normal}}$ を平均値で近似して、

$$\langle \beta/a \rangle + \beta_{\text{ex}}/a_{\text{normal}} > \langle \beta/a \rangle + n\sigma$$

$$\beta_{\text{ex}}/a_{\text{normal}} > n\sigma,$$

判定を求められる最小の β_{ex} が5Bq/m³であるから、 $\beta_{\text{ex}} = 5$ とすると、

$$5/a_{\text{normal}} > n\sigma$$

となる。平成28年度から平成30年度までの3年間の統

計値を用いて、 σ に3年間の最高値である0.1、 α_{normal} に3年間の最高値9.76Bq/m³又は最低値0.02Bq/m³を入れてnを求めると、

$$n < 5 \sim 2500$$

となった。ベータ/アルファ比が、「ベータ/アルファ比の平均値に標準偏差の5～2500倍を足した値を超えたとき」に異常値である可能性が示唆される。このうち最も厳しい条件となるのがn=5であるので、以下にこの条件をもとに、志賀原子力発電所から5Bq/m³に相当する人工放射性物質が放出されたと想定し、平成28年度から平成30年度までの3年間の測定値に5Bq/m³を足したときの判定精度について検討を行った。検討には、ベータ/アルファ比の平均値及び標準偏差に平成28年度から平成30年度までの3年間の年平均値1.28及びその標準偏差0.08、平均値+5 σ =1.68を用いた。なお、平成28年度から平成30年度において、志賀原子力発電所は1号機、2号機ともに

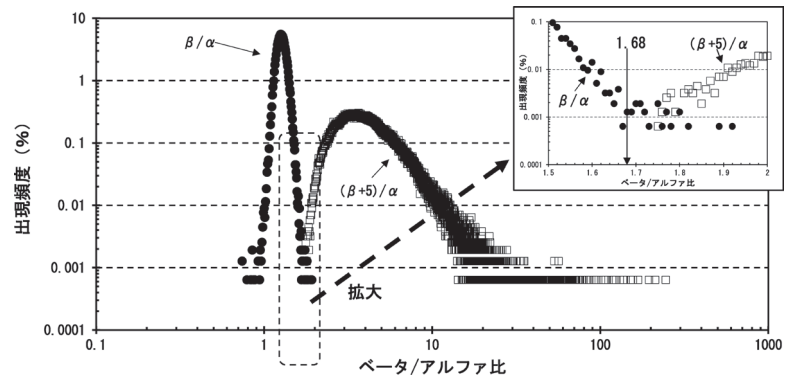


図10 平成28年度から平成30年度までの10分値のベータ/アルファ比の出現頻度分布の比較

停止しており、予期しない放射性物質の放出はなかった。

5Bq/m³の人工放射性物質の放出があったことを見逃す可能性を確認するため、表3に、平常時のベータ放射能に人工放射性物質として5Bq/m³を足したときのベータ/アルファ比が平均値+5 σ 以下であった数を示す。また、図10に平常時及び5Bq/m³を足したときのベータ/アルファ比の出現頻度分布の比較

表3 5Bq/m³の放出があったと仮定したときのベータ/アルファ比が平均値+5 σ =1.68以下の数

年度	年	月	($\beta+5$)/ α の最低値	($\beta+5$)/ α が平均値+5 σ 以下の数	
平成28年度	平成28年	4月	2.20	0	
		5月	1.95	0	
		6月	2.01	0	
		7月	2.01	0	
		8月	1.88	0	
		9月	1.87	0	
		10月	2.37	0	
		11月	1.94	0	
		12月	2.57	0	
		平成29年	1月	2.38	0
			2月	2.58	0
			3月	2.30	0
平成29年度		4月	2.27	0	
		5月	1.78	0	
		6月	1.75	0	
		7月	1.92	0	
		8月	1.91	0	
		9月	2.03	0	
		10月	1.78	0	
		11月	1.91	0	
		12月	2.18	0	
		平成30年	1月	2.29	0
			2月	2.15	0
			3月	2.20	0
平成30年度		4月	2.03	0	
		5月	1.90	0	
		6月	1.92	0	
		7月	1.86	0	
		8月	1.82	0	
		9月	1.95	0	
		10月	2.11	0	
		11月	2.05	0	
		12月	2.31	0	
		平成31年	1月	1.75	0
			2月	2.08	0
			3月	2.18	0

表4 平常時においてベータ/アルファ比が平均値+5 σ =1.68を超えた数

年度	年月	測定数	平均値+5 σ を超えた数	平均値+5 σ を超えた割合(%)	平均値+5 σ を超えたときのベータ放射能の範囲(Bq/m ³)		
平成28年度	平成28年	4月	4313	0	0.00	—	
		5月	4457	1	0.02	0.52	
		6月	4186	0	0.00	—	
		7月	4457	0	0.00	—	
		8月	4456	1	0.02	0.26	
		9月	4314	0	0.00	—	
		10月	4457	0	0.00	—	
		11月	4251	0	0.00	—	
		12月	4447	0	0.00	—	
		平成29年	1月	4457	3	0.07	0.10~0.22
			2月	4024	0	0.00	—
			3月	4457	0	0.00	—
年間		52276	5	0.01	0.10~0.52		
平成29年度		4月	4313	0	0.00	—	
		5月	4449	0	0.00	—	
		6月	4188	0	0.00	—	
		7月	4447	9	0.20	0.04~0.23	
		8月	4457	0	0.00	—	
		9月	4313	0	0.00	—	
		10月	4457	0	0.00	—	
		11月	4237	0	0.00	—	
		12月	4456	0	0.00	—	
		平成30年	1月	4457	0	0.00	—
			2月	4024	0	0.00	—
			3月	4457	0	0.00	—
年間		52255	9	0.02	0.04~0.23		
平成30年度		4月	4312	0	0.00	—	
		5月	4458	0	0.00	—	
		6月	4195	1	0.02	0.31	
		7月	4455	2	0.04	1.11~1.13	
		8月	4456	3	0.07	1.19~1.24	
		9月	4309	1	0.02	0.34	
		10月	4457	0	0.00	—	
		11月	4260	0	0.00	—	
		12月	4456	1	0.02	1.01	
		平成31年	1月	4457	1	0.02	0.50
			2月	4025	1	0.02	2.36
			3月	4415	0	0.00	—
年間		52255	10	0.02	0.31~2.36		
平成28年度~平成30年度		156786	24	0.02	0.04~2.36		

タ/アルファ比の出現頻度を示す。5Bq/m³の人工放射性物質を足したときのベータ/アルファ比について、平均値+5σ以下の数が0であったことから、5Bq/m³の人工放射性物質の放出があったことを見逃す可能性はほとんどないと考えられた。

次に、放出がないのに放出があると誤判定する可能性を確認するため、表4に、平常時において平均値+5σを超えた数と割合及びそのときのベータ放射能の範囲を示す。平常時においても、わずかながら平均値+5σを超えた場合があるが、このときのベータ放射能の範囲は0.04Bq/m³~2.36Bq/m³と5Bq/m³よりも小さい値であった。このことから、ベータ放射能の測定値が5Bq/m³以上の場合において、誤判定はないと考えられた。

以上から、5Bq/m³に相当する人工放射性物質の放出があったと判定する条件を、「ベータ放射能の測定値が5Bq/m³を超え、かつ、ベータ/アルファ比が平均値+5σを超える。」とするのが適切であると考えられた。

4 まとめ

石川県における大気浮遊じん中の放射能測定値から自然放射性物質の影響を除き、5Bq/m³程度に相当する志賀原子力発電所からの予期しない放出を判定するための条件について検討を行った。平成28年度から平成30年度までの3年間におけるアルファ放射能及びベータ放射能の10分値の変動状況や測定値の出現頻度分布を調査した結果、ベータ/アルファ比は、季節変動の影響やばらつきが小さいため、ベータ/アルファ比を用いれば自

然放射性物質の影響を除いた評価ができると考えられた。平成28年度から平成30年度までの3年間の測定値を用い、ベータ/アルファ比による予期しない放出の判定条件の検討を行った結果、5Bq/m³の人工放射性物質の放出があったと判定する条件を、「ベータ放射能の測定値が5Bq/m³を超え、かつ、ベータ/アルファ比が平均値+5σを超える。」とするのが適切であると考えられた。

文 献

- 1) 原子力規制庁監視情報課：平常時モニタリングについて（原子力災害対策指針補足参考資料），平成30年4月4日
- 2) 西川嗣男，青木正義，岡部 茂：大気中のラドン族と環境放射能，107-114，ラドン族調査研究委員会（1985）
- 3) 山崎 興樹，霜鳥 達雄，藤巻 広司，坂上 央存，殿内 重政：浮遊じんの全ベータ放射能の季節変動に及ぼす遠方起源ラドンの影響，新潟県放射線監視センター年報，4，21-27（2006）
- 4) 新潟県：平成28年度柏崎刈羽原子力発電所周辺環境放射線監視調査結果報告書，平成29年9月
- 5) 新潟県：平成29年度柏崎刈羽原子力発電所周辺環境放射線監視調査結果報告書，平成30年9月
- 6) 新潟県：平成30年度柏崎刈羽原子力発電所周辺環境放射線監視調査結果報告書，令和元年8月
- 7) 環境省：放射線による健康影響等に関する統一的な基礎資料 平成30年度版，平成31年3月31日

〔資料〕

石川県におけるインフルエンザの流行状況

— 2018/19 シーズン —

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

中村 幸子・中澤 柁哉・成相 絵里
倉本 早苗

〔和文要旨〕

2018/19シーズンの集団かぜ発生状況は、過去5シーズンと比較して発生施設数は3番目に多く、患者数は2番目に多かった。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3番目に多かった。また、病原体定点から提出された130検体について、インフルエンザウイルス遺伝子検査を実施した結果、AH1pdm09亜型が49検体、AH3亜型が52検体、B型ビクトリアが13検体から検出され、分離培養検査ではAH1pdm09亜型が31株、AH3亜型が29株、B型ビクトリアが11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、2018/19シーズン（以下、今シーズン）の石川県（以下、本県）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、例年と同様第36週から翌年の第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上記48か所の医療機関のうち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者等から採取された咽頭ぬぐ

Prevalence of Influenza in Ishikawa Prefecture during the 2018-19 season. by NAKAMURA Sachiko, NAKAZAWA Masaya, NARIAI Eri and KURAMOTO Sanae (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Influenza virus

い液または鼻腔ぬぐい液の計130検体を検査対象とした。

検体は2018年第36週（9月3日～9日）から2019年第35週（8月26日～9月1日）までの間に採取された。また、検体は、原則、感染症発生动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（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2018年第48週から2019年第18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社製）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社製）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試験（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/Singapore/GP1908/2015（AH1pdm09亜型）、A/Singapore/INFIMH-16-0019/2016（AH3亜型）、B/Phuket/3073/2013（B型山形）、B/Maryland/15/2016（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。一方、今シーズンのB型ビクトリア分離株の一部は今シーズンの同定用キットと反応しにくいと感染研より情報提供があり、

その対応として、17/18シーズンに配布された抗B/Texas/02/2013を用いて同定することが示されていたため、それに従った。

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)7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 Data³⁾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 結果と考察

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2018年10月15日（第42週）に報告のあった1施設、5人であった。その後、2019年第4週（1月21日～1月27日）の54施設、989人をピークとし、第16週（4月15日～4月21日）まで発生は続いた（図1）。なお、初発の報告日は、過去5シーズンと比較して最も早かった⁴⁾⁻⁸⁾。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148施設、2,917人となり、6シーズン中発生施設数は3番目に、

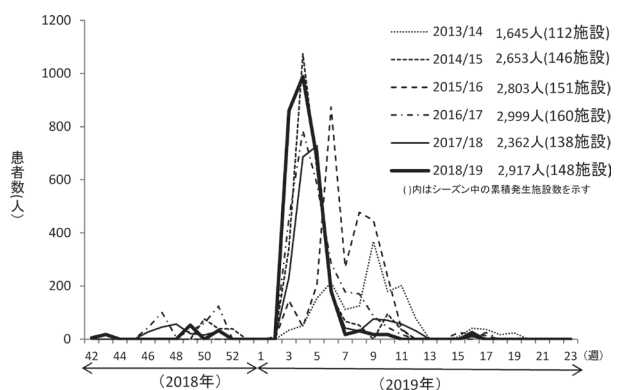


図1 集団かぜ患者発生状況（2013/14～2018/19シーズン）

患者数は 2 番目に多かった。

(2) インフルエンザ患者発生状況

感染症発生動向調査事業における定点あたりのインフルエンザ患者報告数は、2018 年第 48 週 (11 月 26 日～12 月 2 日) に流行開始の目安となる 1.0 を超え、2019 年第 4 週 (1 月 21 日～1 月 27 日) をピーク (定点あたり患者報告数 63.96) に、その後減少した (図 2)。ピーク時における定点当たりの患者報告数は 6 シーズン中最も高かった⁴⁾⁻⁸⁾。また、今シーズンの累積患者報告数は 16,639 人であり、6 シーズン中 3 番目に多かった。

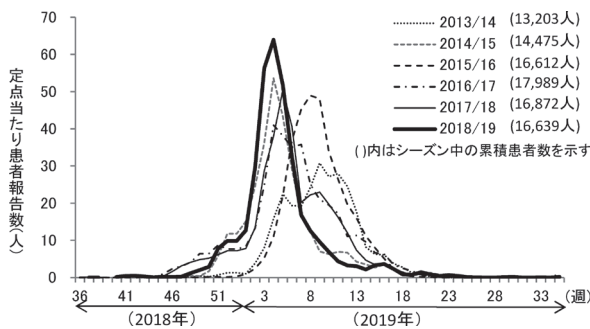


図 2 感染症発生動向調査事業におけるインフルエンザ患者発生状況 (2013/14～2018/19 シーズン)

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 130 検体についてインフルエンザウイルス遺伝子検査を実施した結果、114 検体 (87.7%) 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 49 検体 (43.0%)、AH3 亜型が 52 検体 (45.6%)、B 型ビクトリアが 13 検体 (11.4%) であり、B 型山形は検出されなかった。

B 型ウイルスについては、本県では B 型山形が全く検出されず B 型ビクトリアのみであったが、全国的にも B 型山形の検出はわずかのみであった²⁾。

検体提出週別に検出状況をみると、AH3 亜型は 2018 年第 41 週 (10 月 8 日～14 日) に提出された 1 検体から検出されて以降 2019 年第 21 週 (5 月 20 日～26 日) まで検出が続いた (図 3)。一方、AH1pdm09 亜型は 2018 年第 48 週 (11 月 26 日～12 月 2 日) から 2019 年第 9 週 (2 月 25 日～3 月 3 日) まで、集中して検出された。B 型は 2019 年第 11 週 (3 月 11 日～17 日) から B 型ビクトリアが検出され、2019 年第 21 週 (5 月 20 日～26 日) まで検出が続いた (図 3)。

2012/13 シーズン以降は AH1pdm09 亜型と AH3 亜型が交互に主流となっていたが⁴⁾⁻⁸⁾、昨シーズンからは時期により検出割合は異なるものの AH1pdm09 亜型、AH3 亜型が同時に流行しており、今シーズンも同様であった。シーズン全体では、AH3 亜型が最多となり、全国と同

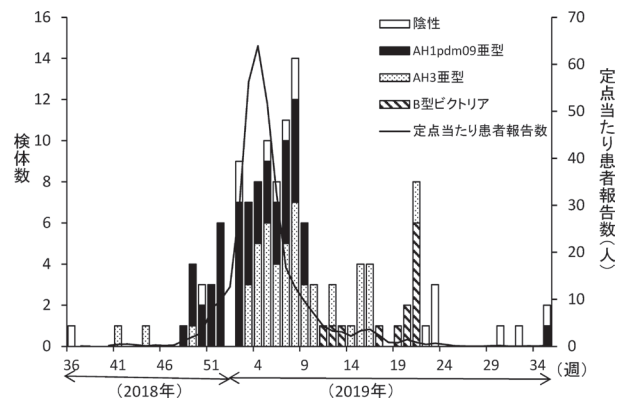


図 3 インフルエンザウイルス亜型別検出状況 (検体提出週別)

様の流行状況²⁾であった。

インフルエンザウイルス遺伝子が検出されなかった 16 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査を実施した。その結果、16 検体中、エンテロウイルスの 1 つであるエコーウイルス遺伝子が 3 検体から、同じく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 1 検体から検出された。C 型インフルエンザ遺伝子、ヒトパレコウイルス遺伝子、ヒトコロナウイルス遺伝子、ヒトメタニューモウイルス遺伝子がそれぞれ 2 検体から、アデノウイルス遺伝子、RSウイルス遺伝子、コクサッキーウイルス遺伝子がそれぞれ 1 検体から検出された。なお、1 検体から複数のウイルス遺伝子が検出された検体は 4 検体あった。6 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

提出された 130 検体のうち、インフルエンザウイルス遺伝子が検出された 114 検体について分離培養検査を実施した。その結果、72 検体 (63.2%) 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 32 株 (44.4%)、AH3 亜型が 29 株 (40.3%)、B 型ビクトリアが 11 株 (15.3%) 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 15 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。また、分離した B 型ビクトリアのうち 6 株については、亜型・系統判定が困難なため 17/18 シーズンの同定キットを用いた。

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 160～10,240 (ホモ価 2,560) であり、AH3 亜型のうち、HA 価が 8 以上であり HI 試

表1 分離ウイルスのHI試験結果

抗血清 (ホモ価)	AH1pdm09亜型 (n=32)		AH3亜型 (n=14)		B型ビクトリア系統 (n=5) (n=6)			
	A/Singapore/GP1908/2015 (2,560)		A/Singapore/INFIMH-16-0019/2016 (2,560)		B/Maryland/15/2016 (320)		B/Texas/2/2013* (320)	
HI 価	10,240	4株 (12.5%)	5,120	1株 (7.1%)	20	1株 (20.0%)	320	1株 (16.7%)
	5,120	9株 (28.1%)	2,560	1株 (7.1%)	10	4株 (80.0%)	160	1株 (16.7%)
	2,560	4株 (12.5%)	1,280	5株 (35.7%)			80	2株 (33.3%)
	1,280	4株 (12.5%)	640	3株 (21.4%)			40	2株 (33.3%)
	640	6株 (18.9%)	320	2株 (14.3%)				
	320	3株 (9.4%)	160	2株 (14.3%)				
	160	2株 (6.3%)						

※昨シーズン同定キット

験が実施できた14株の抗血清に対するHI価は160～5,120 (ホモ価2,560)であった(表1)。一方、分離されたB型ビクトリアのうち、今シーズンのキットで同定できた5株のHI価は10～20 (ホモ価320)であり、ホモ価と大きく乖離していた。残る6株について昨シーズンの同定キットでのHI価は40～320 (ホモ価320)であった(表1)。

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を用いている²⁾。

今シーズンは、本県で分離された5株(AH1pdm09亜型1株、AH3亜型2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。今シーズンの国内流行株はAH1pdm09亜型、AH3亜型のひとつがワクチン株と抗原性が類似していたことが報告されており²⁾、AH3亜型のワクチン株との抗原性は、本県のHI試験結果とは異なっていたが、これは前述のノイラミ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71株のうち、16株(AH1pdm09亜型; 6株, AH3亜型; 6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6株はいずれもクレード6B.1 (共通アミノ酸置換:S84N, S162N, I216T)内の6B.1A (S74R, I164T, I295V)に属していた(図4)。

AH3亜型6株は全て、クレード3C.2a (L3I, N144S, F159Y, K160T, Q311H, D489N)に属し、そのうちシー

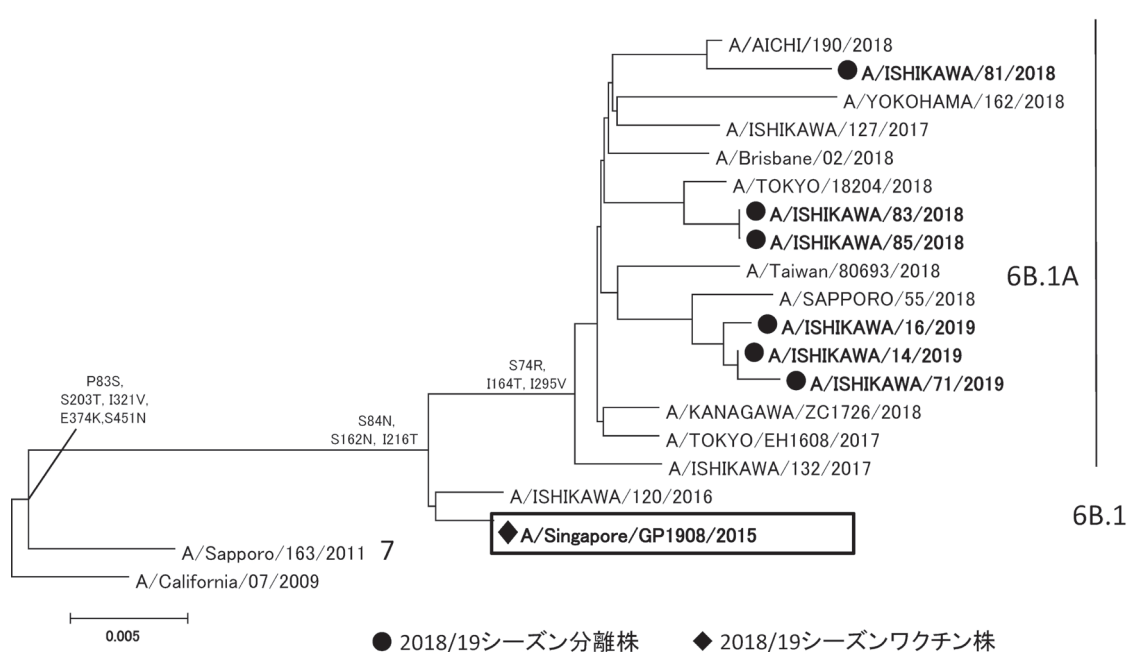


図4 AH1pdm09ウイルス HA遺伝子分子系統樹

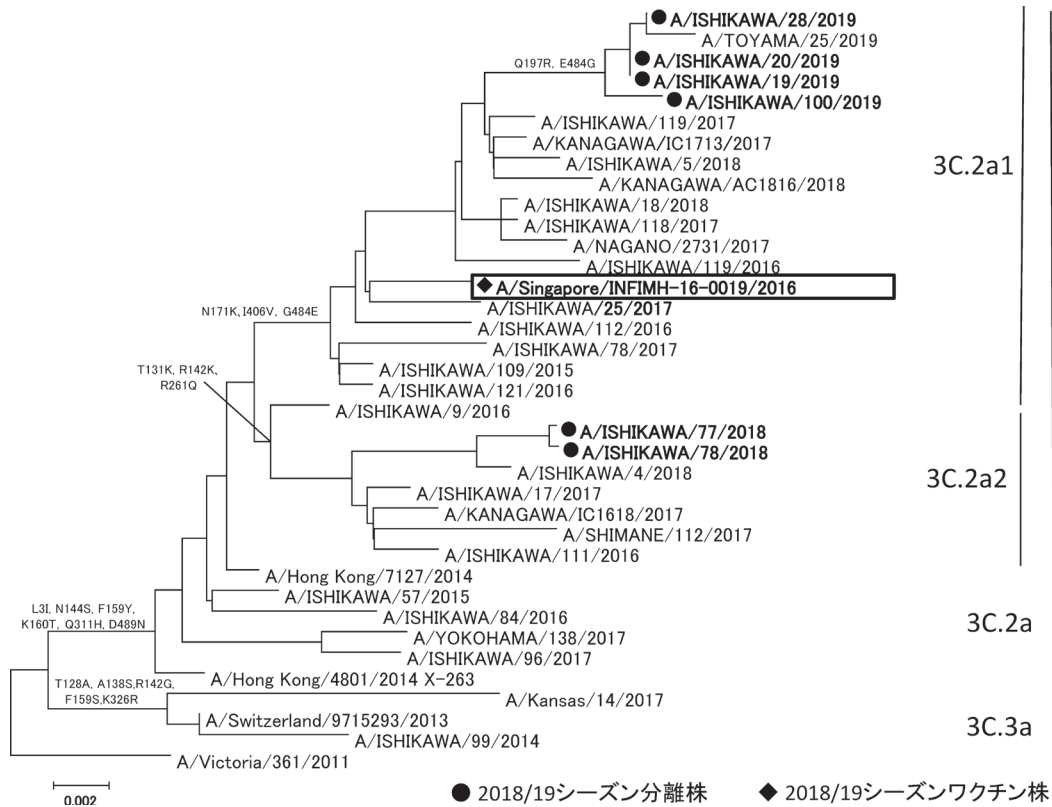


図 5 AH3 亜型ウイルス HA 遺伝子分子系統樹

ズン初めの 2 株がサブグレード 3C.2a2 (T131K, R142K, R261Q) に、4 株が 3C.2a1 (N171K, I406V, G484E) に属していた (図 5)。

B 型ビクトリア 4 株は全て 1A の内の N129D, I117V, V146I を有する集団に属し、その中の 3 アミノ酸欠損 (162 ~ 164 番目のアミノ酸) と K136E を持つ群に属した (図 6)。なお、4 株は全て今シーズンのキットで同定できなかった株で、3 アミノ酸欠損を有していたことがその

理由であったと思われる。

AH1pdm09 亜型、AH3 亜型はいずれも昨シーズンと同じクレードに属した⁸⁾。B 型ビクトリアは、クレードとしては 2 年前のシーズンと同じクレードに属したが 3 アミノ酸欠損を有した⁷⁾。また、今回我々が解析した株はいずれも、今シーズン国内で流行した株²⁾と同じクレードに属しており、類似していた。

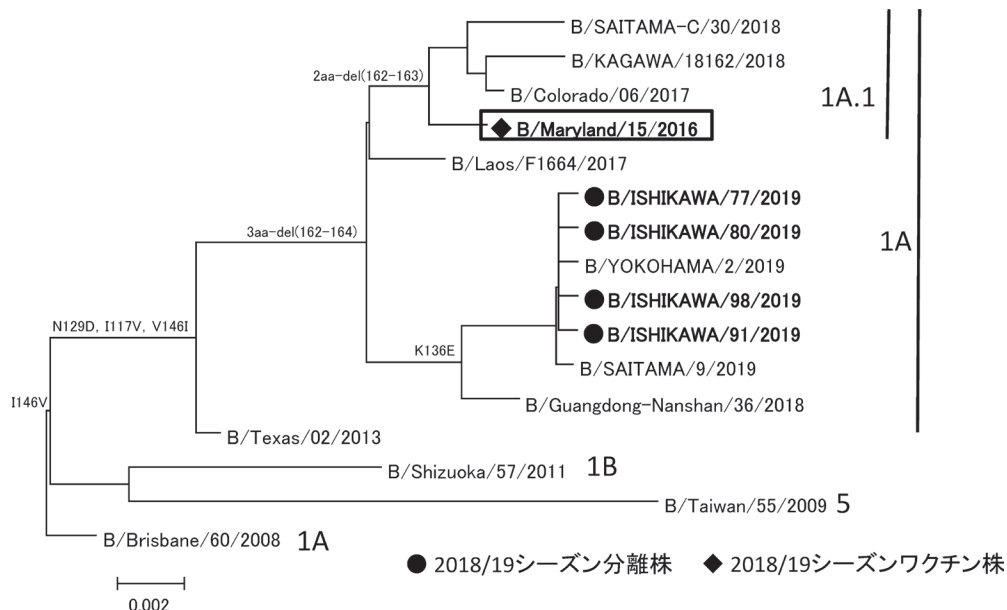


図 6 B 型ビクトリア系統ウイルス HA 遺伝子分子系統樹

(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32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2,099株中17株(0.8%)報告されている⁹⁾。

また、近年話題になっているキャップ依存性エンドヌクレアーゼ阻害薬(ゾフルーザ)に対する耐性株の検索は当センターでは実施していないが、感染研にて全国から収集されたインフルエンザ株について解析した結果、AH1pdm09亜型で330株中6株(1.8%)から、AH3亜型では356株中34株(9.6%)からエンドヌクレアーゼ阻害薬耐性変異株が報告されている⁹⁾。なお、この解析には本県から送付したAH3亜型2株も含まれているが、エンドヌクレアーゼ阻害薬耐性は認められなかったことが報告されている⁹⁾。

これらのことから、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る。

4 まとめ

- (1) 今シーズンの本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、今シーズンの本県における集団かぜ患者発生状況は、流行開始時期は最も早く、発生施設数は3番目に多かった。また、感染症発生動向調査事業におけるピーク時の定点当たりの患者報告数は最も多く、累積患者報告数は3番目に多かった。
- (2) 今シーズンの本県における亜型別の流行状況は、混合流行となり、A型ウイルスはAH1pdm09亜型とAH3亜型の検出割合にあまり差がなく、B型ウイルスについてはB型ビクトリアのみが検出された。
- (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(2018/19シーズン)、令和元年7月19日
- 3) The Global Initiative on Sharing All Influenza Data: <https://platform.gisaid.org>
- 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(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)
- 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(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)
- 6) 児玉洋江, 成相絵里, 崎川曜子：石川県におけるインフルエンザの流行状況(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)
- 7) 成相絵里, 中澤柁哉, 児玉洋江, 倉本早苗：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研究報告書, **54**, 78-82(2017)
- 8) 成相絵里, 中澤柁哉, 児玉洋江, 倉本早苗：石川県におけるインフルエンザの流行状況(2017/18シーズン), 石川県保健環境センター研究報告書, **55**, 47-51(2018)
- 9) 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(2019年8月20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

— 2018/19 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・中村 幸子
倉本 早苗

〔和文要旨〕

2018/19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72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、集団事例ではGII.2の検出割合が約5割と最も多く、次いでGII.4が多かった。一方、小児散発事例ではGII.4の検出割合が約7割と最も多く、次いでGII.2が多かった。ともにGII.2, GII.4が比較的多く検出されていたが、GII.4の系統樹解析では小児散発事例のみに検出された株があった。

キーワード：ノロウイルス、遺伝子型、感染性胃腸炎、GII.2, GII.4, 集団事例, 小児散発事例

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⁾。

2018/19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、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（2018年第36週（9月）～2019年第35週（8月））に石川県（以下、本県）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等（無症状）の糞便52検体（15事例、事例あたり1～11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

(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、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20人（0～10歳）の糞便20検体を対象にウイルス遺伝子解析を実施した。

Genotype of Norovirus Detected in the Stool Specimens in Ishikawa Prefecture during the 2018-19 Season. by NAKAZAWA Masaya, NARIAI Eri, NAKAMURA Sachiko and KURAMOTO Sanae (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Norovirus, Genotype, Infectious Gastroenteritis, GII.2, GII.4, Outbreak Cases, Sporadic Cases in Children

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スによりカプシド領域約300bpの塩基配列を決定し、ノロウイルス遺伝子型分類ツール (<https://www.rivm.nl/mpf/typingtool/norovirus>)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を用いて近隣結合法により系統樹解析を行った。

3 結果と考察

3・1 集団事例について

15事例の52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。今シーズンに検出された遺伝子群はすべてGIIの事例であり、事例別にみるとGII.2が8事例(事例番号1, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14; 53.3%)から検出され、GII.4が5事例(事例番号2, 3, 4, 5, 6; 33.3%)から検出された。また、GII.6(事例番号15)並びにGII.17(事例番号10)がそれぞれ1事例(6.7%)から検出された。表中のGII型不明(事例番号14)の1検体はリアルタイムPCR法ではGII陽性と判定できたが、ダイレクトシーケンスによる遺伝子型別が不能であった。全国の今シーズンは、GII.2, GII.4が比較的多く検出されている状況にあり⁸⁾、本県も同様の傾向がみられた。

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(検体数)
1	2018.10. 2	旅館	GII.2 (2)
2	12.17	飲食店	GII.4 (3)
3	12.27	旅館	GII.4 (1)
4	2019. 1. 2	飲食店	GII.4 (2)
5	1.28	飲食店	GII.4 (11)
6	2.12	イベント	GII.4 (1)
7	2.23	飲食店	GII.2 (4)
8	3.15	福祉施設	GII.2 (7)
9	3.31	飲食店	GII.2 (7)
10	4.17	旅館	GII.17 (1)
11	4.24	飲食店	GII.2 (1)
12	5.15	旅館	GII.2 (1)
13	5.16	飲食店	GII.2 (2)
14	6. 4	飲食店	GII.2 (6), GII型不明 (1)
15	6. 4	飲食店	GII.6 (2)
計			(検体数: 52)

また、今シーズンに検出された遺伝子型のうち、シーズン前半(9月~2月)、シーズン後半(3月~8月)

に分けると、シーズン前半ではGII.4が71.4%(5事例/7事例)であり、シーズン後半ではGII.2が75.0%(6事例/8事例)と優位な遺伝子型が変わっていた。

検出されたGII.2, GII.4の系統樹解析の結果、GII.2(8事例の30検体)は、全て2016/17シーズンに本県も含め川崎市⁹⁾や愛知県¹⁰⁾など全国で検出されRNA依存性RNAポリメラーゼ(RdRp)領域がGII.P16に分類されたGII.P16-GII.2株に類似しており、依然として2016/17シーズンからの全国的な影響が残っていると考えられた(図1)。また、GII.4(5事例の18検体)は、いずれも2012/13シーズンから本県も含め全国で流行したGII.4 Sydney2012類似株¹¹⁾であった(図1)。なお、GII.2, GII.4ともに全国の流行株と類似していた。

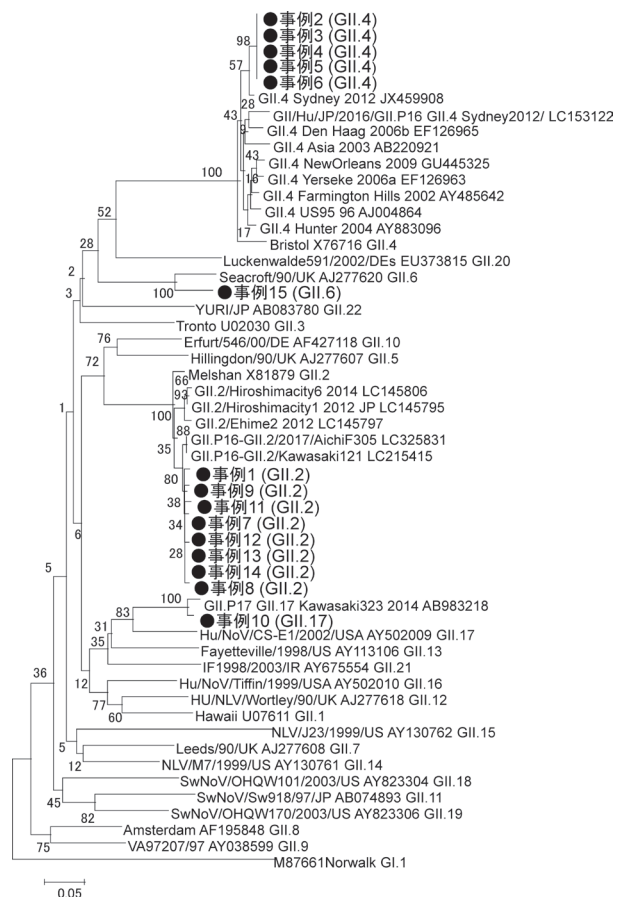


図1 集団事例ノロウイルスGII系統樹(カプシド領域)

3・2 小児散発事例について

ノロウイルスが検出された20検体は、全てGII遺伝子群であり、GII.4が14検体(70.0%)から、GII.2が6検体(30.0%)から検出された(表2)。集団事例とは優位を占める遺伝子型は異なっていたが、GII.2, GII.4が多く検出されており、全国とも同様の傾向であった。

また、今シーズンに検出された遺伝子型のうち、シーズン前半(9月~2月)、シーズン後半(3月~8月)に分けると、シーズン前半ではGII.4が85.7%(12検体

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	2018.11. 2	1	GII.2
2	2018.11.14	1	GII.4
3	2018.12.14	1	GII.4
4	2018.12.17	1	GII.4
5	2018.12.19	1	GII.4
6	2018.12.19	1	GII.4
7	2018.12.22	1	GII.4
8	2018.12.27	1	GII.4
9	2018.12.30	0	GII.4
10	2019. 1. 8	0	GII.4
11	2019. 1.18	1	GII.4
12	2019. 1.24	1	GII.2
13	2019. 1.24	3	GII.4
14	2019. 2.13	2	GII.4
15	2019. 3. 8	10	GII.2
16	2019. 3.16	3	GII.4
17	2019. 5.10	0	GII.4
18	2019. 5.31	1	GII.2
19	2019. 5.31	1	GII.2
20	2019. 6.24	1	GII.2

/14 検体) であり、シーズン後半ではGII.2が66.7% (4 検体/6 検体) と優位であった。集団事例も含め、本県では特にシーズンの前半にGII.4が、後半にGII.2が多く検出される傾向があった。

系統樹解析の結果、GII.2 (6 検体) は、集団事例と同じく、いずれもGII.P16-GII.2類似株であった (図 2)。GII.4 (14 検体) は、うち12検体 (検体番号3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 14, 16, 17) が集団事例でも検出されたGII.4 Sydney2012類似株であったが、2検体 (事例番号2, 13) は、この類似株と若干遺伝学的グループが異なるGII/Hu/JP/2016/GII.P16 GII.4 Sydney2012類似株であった (図 2)。このGII.P16 GII.4 Sydney2012類似株は2015/16シーズンに大阪で初めて報告されたGII.4 Sydney2012であり、子供から成人まで幅広い年齢層に感染を起こしていた¹²⁾。本県では今シーズン初めて小児から検出されたが、今後小児以外からも検出される可能性もあることから、引き続き本株も含めてGII.4亜型の変化や遺伝子型の動向を注視していく必要があると思われる。

4 まとめ

今シーズンに検出された遺伝子型は、集団事例ではGII.2が最多であり、小児散発事例ではGII.4が最多であったが、ともにGII.2,GII.4が比較的多く検出されていた。また、小児散発事例では従来検出されていたGII.4 Sydney2012類似株と若干遺伝学的グループが異なるGII.P16 GII.4 Sydney2012類似株が検出された。

ノロウイルスの主要な遺伝子型はシーズンや年齢層によって違いがみられるため、今後も継続して遺伝子の詳細な解析を行い、地域におけるノロウイルスの流行状況や遺伝子型の動向に注目したい。

文 献

- 1) 国立感染症研究所：ノロウイルスの流行2010/11～2013/14シーズン、病原微生物検出情報月報, 35 (7), 161-163 (2014)
- 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 - 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)
- 3) 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)
- 4) 中澤柁哉, 成相絵里, 児玉洋江, 倉本早苗：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研究報告書, 54, 83-85 (2017)
- 5) 成相絵里, 中澤柁哉, 児玉洋江, 倉本早苗：石川県で検出されたノロウイルスの遺伝子型 - 2017/18シーズン -, 石川県保健環境センター研究報告書, 55,



図 2 小児散発事例ノロウイルスGII系統樹 (カプシド領域)

- 52-54 (2018)
- 6) 厚生労働省通知「ノロウイルスの検出法について(平成15年11月5日食安監発第1105001号)(最終改正平成25年10月22日食安監発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) 国立感染症研究所: ノロウイルス等検出状況 2018/19シーズン (2019年9月3日)
<https://www.niid.go.jp/niid/ja/id/2082-disease-based/na/norovirus/idsc/iasr-noro/5701-iasr-noro-150529.html>
- 9) 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)
- 10) HATA Mami, NAKAMURA Noriko, KOBAYASHI Shinichi, ONOUCHI Ayano, SAITO Tomochika, HIROSE Emi, ADACHI Hirokazu, SAITO Noriko, ITO Miyabi, YASUI Yoshihiro, MATSUMOTO Masakado, MINAGAWA Hiroko: Emergence of New Recombinant Noroviruses GII.P16-GII.2 and GII.P16-GII.4 in Aichi, Japan, during the 2016/17 Season, *J. Infect. Dis.*, **71**(4), 319-322 (2018)
- 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) 入谷展弘: 集団胃腸炎事例からのノロウイルスGII.P16-GII.4 Sydney_2012の検出, 病原微生物検出情報月報, **37**(7), 136-138 (2016)

〔資料〕

石川県における環境放射能水準調査(平成30年度)

石川県保健環境センター 環境科学部 宮竹 智代・山岸 喜信・河野 隆史
内川 慎互・川畑 俊之

〔和文要旨〕

石川県における環境放射能の水準を把握するため、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ガンマ線核種分析及び空間放射線の測定を実施した。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。環境試料中のガンマ線核種分析の結果は、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。降下物1検体、土壌及び海産生物(フクラギ)からはセシウム-137が検出されたが、過去の測定結果と同程度であった。空間放射線の測定結果も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、環境放射能水準調査

1 はじめに

フォールアウト調査は、ビキニ環礁における核爆発実験(1954)を契機に、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。その後、チェルノブイリ原発事故(1986)や東京電力(株)福島第一原子力発電所事故(2011)もあり、継続的な環境放射能調査の必要性から、現在では「環境放射能水準調査」として、原子力規制庁委託により全都道府県で実施している。

石川県においては、環境放射能の水準を把握するため、ゲルマニウム半導体検出器による核種分析を中心に放射能レベルを調査している。ここでは平成30年度環境放射能水準調査の結果(平成30年4月1日～平成31年3月31日)を述べる。

2 調査方法

2.1 調査対象

調査対象は、定時(午前9時)採取の降水(以下「定時降水」という)、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、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)及び空間放射線である。なお、大気浮遊じんは、1か月につき3日間採取し、これを3か月分(9日間採取)まとめたものを1検体とした。各検体の採取場所については、表1に記載したとおりである。

表1 試料とその採取場所

試料名	採取場所	
定時降水	金沢市太陽が丘	
降下物		
陸水 上水(蛇口水)		
大気浮遊じん	金沢市末町	
土壌 0～5cm 5～20cm		
精米	河北郡津幡町湯端	
牛乳	羽咋郡宝達志水町坪山	
海産生物	ワカメ サザエ フクラギ	加賀市橋立漁港
空間線量率		金沢市太陽が丘 輪島市三井町 羽咋市大町 河北郡津幡町字中橋 小松市下栗津町

Survey Data of Fall-out in Ishikawa Prefecture, April 2018 to March 2019. by MIYATAKE Tomoyo, YAMAGISHI Yoshinobu, KAWANO Takafumi, UCHIKAWA Shingo and KAWABATA Toshiyuki (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Fall-out, Environmental radioactivity, Environmental Radioactivity Level Survey

2・2 測定方法

定時降水については、全ベータ放射能を測定し、全ベータ放射能の測定値が計数誤差の3倍を上回る検体については、ガンマ線核種分析を行った。降下物、陸水、大気浮遊じん、土壌、農畜産物及び海産生物については、ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線核種分析を行った。空間放射線は、モニタリングポストによる連続測定を行い、線量率で評価した。

(1) 全ベータ放射能測定

文部科学省放射能測定法シリーズ「全ベータ放射能測定法」(昭和51年改訂)に基づき、ベータ線自動測定装置(JDC-3201(株)日立製作所製、(平成31年3月15日採取分以降の検体は、DS-PA218153セイコーEG&G(株)製))により行った。校正線源には、八酸化三ウラン(U₃O₈, 500dps)を使用した。

(2) 環境試料のガンマ線核種分析

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)により測定時間80,000秒で測定を行った。

(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29年改訂)に基づき、モニタリングポストMAR-22(株)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2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150検体であり、全ベータ放射能が検出さ

表2 定時降水中の全ベータ放射能測定結果

採取年月	降水量(mm)	検出数/測定数	採取場所：金沢市太陽が丘	
			放射能濃度(Bq/L)	月間降水量(MBq/km ²)
H30年4月	196.0	0/10	ND	ND
5月	201.5	0/11	ND	ND
6月	90.0	0/10	ND	ND
7月	209.5	0/6	ND	ND
8月	186.0	0/12	ND	ND
9月	482.5	0/13	ND	ND
10月	198.0	0/14	ND	ND
11月	85.5	0/15	ND	ND
12月	215.5	1/16	ND~4.6	0.0
H31年1月	222.5	7/16	ND~6.8	266
2月	107.5	1/12	ND~3.8	7.6
3月	88.0	1/15	ND~4.8	52.0
年間値	2,282.5	10 ¹ /150	ND~6.8	ND~266
H27~29年度の測定結果		23/442	ND~16	ND~230

ND：不検出(測定値が計数誤差の3倍を下回る場合)
*1：ガンマ線核種分析の結果、人工放射性核種*2は検出されなかった。
*2：ヨウ素-131、セシウム-134、セシウム-137など

れたものは、そのうち10検体であった。これらの10検体についてガンマ線核種分析を行った結果、人工放射性核種は検出されなかった。

3・2 環境試料中のガンマ線核種分析

(1) 降下物

表3に降下物試料中のガンマ線核種分析結果を示す。測定試料数は12検体で、うち1検体(4月分)からセシウム-137が0.076MBq/km²検出された。この測定結果について、東京電力(株)福島第一原子力発電所事故以前の測定結果(H20.4.1~H23.2.28)がN.D.~0.54MBq/km²である¹⁾ことから、過去の値と同程度であった。セシウム-137以外の人工放射性核種は検出されなかった。

表3 降下物(1か月毎採取)試料中の核種分析結果

採取期間 年月日~年月日	降水量 (mm)	採取場所：金沢市太陽が丘 核種別放射能降下量(MBq/km ²)			
		ヨウ素-131	セシウム-134	セシウム-137	その他の人工放射性核種
H30.3.29~H30.4.27	196.0	ND	ND	0.076±0.012	なし
H30.4.27~H30.5.31	201.5	ND	ND	ND	なし
H30.5.31~H30.6.29	90.5	ND	ND	ND	なし
H30.6.29~H30.7.31	209.0	ND	ND	ND	なし
H30.7.31~H30.8.31	186.0	ND	ND	ND	なし
H30.8.31~H30.9.28	482.5	ND	ND	ND	なし
H30.9.28~H30.10.31	198.0	ND	ND	ND	なし
H30.10.31~H30.11.30	85.5	ND	ND	ND	なし
H30.11.30~H30.12.26	199.5	ND	ND	ND	なし
H30.12.26~H31.1.30	237.5	ND	ND	ND	なし
H31.1.30~H31.2.28	108.5	ND	ND	ND	なし
H31.2.28~H31.3.29	88.0	ND	ND	ND	なし
年間値	2,282.5	ND	ND	0.076	なし

ND：不検出(測定値が計数誤差の3倍を下回る場合)

(2) 大気浮遊じん

表4に大気浮遊じん試料中のガンマ線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出されなかった。

表4 大気浮遊じん試料中の核種分析結果

採取期間*1 年月日~年月日	吸引量 (m ³)	採取場所：金沢市太陽が丘 核種別放射性物質濃度(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
H30.4.5~H30.6.26	10,544.1	ND	ND	ND	なし
H30.7.5~H30.9.27	10,450.2	ND	ND	ND	なし
H30.10.4~H30.12.27	10,460.3	ND	ND	ND	なし
H31.1.8~H31.3.26	10,423.7	ND	ND	ND	なし
年間値	41,878.3	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)

*1：1か月につき3日間採取し、これを3か月分(9日間採取)まとめたものを1検体とした。

(3) 牛乳試料中のヨウ素-131

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

(4) その他の環境試料

表6に上記以外の環境試料中のガンマ線核種分析結果

表 5 牛乳試料中のヨウ素-131 濃度測定結果

採取場所：羽咋郡宝達志水町坪山				
採取年月日	検体数	ヨウ素-131 (Bq/L)		
		測定結果	H27～29年度の測定結果	
H30. 8.20	1	ND	ND	

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

表 6 その他の環境試料中の核種分析結果

試料名	採取場所	採取年月日	セシウム-137			単位
			測定結果	H27～29年度の測定結果		
陸水 上水 (蛇口水)	金沢市太陽が丘	H30. 6.11	ND	ND	ND	mBq/L
土壌	金沢市末町	H30. 7.18	21	20～23		Bq/kg乾土
		H30. 7.18	18	12～16		
精米	河北郡津幡町湯端	H30. 9. 2	ND	ND		Bq/kg生
牛乳	羽咋郡宝達志水町坪山	H30. 8.20	ND	ND		Bq/L
海産生物	加賀市橋立漁港	H30. 4.17	ND	ND		Bq/kg生
		H30. 7. 9	ND	ND～0.042		
		H30.10.15	0.15	0.13～0.18		

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

を示す。

土壌試料については、セシウム-137が表層（0～5 cm）で21Bq/kg乾土、下層（5～20cm）で18Bq/kg乾土であり、いずれの層ともに過去の測定結果と同程度であった。

海産生物試料については、セシウム-137がフクラギで0.15Bq/kg生であったが、過去の測定結果と同程度であった。セシウム-137以外の人工放射性核種は検出されなかった。

陸水、農畜産物試料（精米、牛乳）及びその他の海産生物試料（ワカメ、サザエ）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

表7に空間放射線の測定結果を示す。県内5地点の線量率は22～125nGy/hの範囲であり、モニタリングポストによる空間放射線はいずれの地点においても過去の

表 7 空間放射線の測定結果

測定地点	測定結果		H27～H29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	41～105	50	24～111	50
輪島市三井町	22～96	31	15～112	30
羽咋市大町	53～105	61	33～136	61
河北郡津幡町字中橋	55～123	62	32～138	61
小松市下栗津町	40～125	52	23～160	52

*：測定された10分値6個の平均値を1時間値としている。

測定結果と同程度であった。

4 まとめ

平成30年度の石川県における環境放射能水準調査として、定時降水中の全ベータ放射能測定、環境試料中のガンマ線核種分析及び空間放射線の測定を行った。

定時降水の全ベータ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。

環境試料中のガンマ線核種分析において、降下物1検体、土壌及び海産生物試料（フクラギ）からセシウム-137が検出されたが、過去の測定結果と同程度であった。また、その他の環境試料（陸水、大気浮遊じん、農畜産物（精米、牛乳）及び海産生物（ワカメ、サザエ）からは、人工放射性核種は検出されなかった。

空間放射線の測定では、県内5地点の線量率は22～125nGy/hの範囲であり、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) 東海林寛史, 河野隆史, 小谷口久美子, 宮本麻美, 横山暢, 堅田勉：石川県におけるフォールアウト調査（平成25年度）, 石川県保健環境センター研究報告書, 51, 68-71 (2014)

〔抄 録〕

石川県内で採取されたPM_{2.5}中の 多環芳香族炭化水素類の濃度変動について

河本 公威・牧野 雅英・宮田 朋子
石川県保健環境センター 環境科学部 加藤 真美・太田 聡・初瀬 裕
柿本 均

キーワード：微小粒子状物質，多環芳香族炭化水素類，長距離輸送，偏在率，毒性等量

全国環境研会誌，43 (4)，51-59，(2018)

PM_{2.5}中の多環芳香族炭化水素類（PAHs）の実態を把握するため，2015年から2018年にかけて6-7月，11-12月，3月の3期に，石川県内の3地点（西二又，輪島局，松任局）においてPM_{2.5}試料を採取し，11種類のPAHsを定量した。いずれの調査地点においても，PAHs濃度は3月に最も高く，次いで11-12月が高く，6-7月が最も低かった。一方で，PM_{2.5}の質量濃度は3月及び6-7月に高く，11-12月に最低となっており，両者の連動性は一致しなかった。バックグラウンド地点である西二又におけるPM_{2.5}中のPAHs濃度を，総粉じん中のPAHs濃度と比較して得られたPAHsの微小粒子（PM_{2.5}）への偏在率は，暖候期で約70%，寒候期で約80%であった。大気中濃度の低いDBahAとBaPの2物質が，総毒性等量に占める寄与が高く，両物質で全体の73～86%を占めていた。

Key words : PM_{2.5}, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Long-Range Transport, The ratio of PM_{2.5}-bound PAHs in TSP, TEQ

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〕

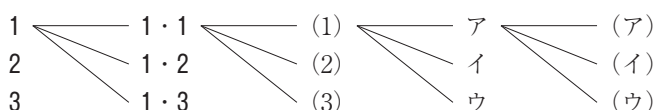
- 1 原稿は原則として新仮名遣い、新送り仮名、平仮名混じり国語文とし、簡潔で理解し易い表現にする。止むを得ぬ学術用語、地名、人名などのほかは常用漢字を用いる。
- 2 欧文はダブルスペースとする。

〔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56号）

令和2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：<https://www.pref.ishikawa.lg.jp/hokan/>

e-mail：hokan@pref.ishikawa.lg.jp
