
石川県保健環境センター研究報告書

第 61 号

(令和5年度)

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



2 0 2 4

石川県保健環境センター

はじめに

石川県保健環境センターは、石川県の公衆衛生分野及び生活環境分野における科学的・技術的中核機関として、専門的な知識及び技術を必要とする試験検査を行うなど、県民の健康を守るために様々な取り組みを実施しております。

調査研究事業では、こうした機能をより一層強化していくために、懸念される健康被害や環境問題などに関する調査や、試験検査の効率性や迅速性、正確性を高めるための研究などを進めております。

このたびの研究報告書は、令和5年度に当センターが取り組んだ研究の成果をまとめたものです。

本報告書には、短報5報、資料7報を掲載しました。

こうした研究成果は、当センターの財産であると同時に、他の機関においても有用な情報として、参考にしていただけるものと考えており、本冊子のほかホームページ上にも掲載しております。関係者の皆様には、是非、ご活用いただくとともに、忌憚のないご意見等を頂戴できれば幸いです。

今後ともご指導賜りますよう、よろしくお願い申し上げます。

令和6年12月

石川県保健環境センター所長 瀬戸裕之

目 次

(短 報)

湧き水に起因したカンピロバクター食中毒	緩詰 沙耶ほか	… (1 - 4)
加工食品中に高濃度に含まれる農薬の一斉分析	山森 泰大ほか	… (5 - 17)
石川県におけるPM _{2.5} の発生源について		
- PAHsを含む成分組成を用いた発生源解析 -	太田 聡ほか	… (18 - 23)
河北潟沿岸透明度向上技術の検討 (第3報)		
- 電気化学的処理による懸濁物質の除去方法の検討 -	金曾 将弘ほか	… (24 - 30)
石川県内における地下水ひ素汚染プロセスの推定	牧野 雅英ほか	… (31 - 35)

(資 料)

石川県におけるインフルエンザの流行状況		
- 2023/24シーズン -	小橋 奈緒ほか	… (36 - 40)
石川県で検出されたノロウイルスの遺伝子型		
- 2021/22シーズン～2023/24シーズン -	城座 美夏ほか	… (41 - 46)
魚介類中の総水銀分析法の妥当性確認	中田 宏伸ほか	… (47 - 49)
ICP-MSを用いた環境水中の金属の一斉分析法の検討	金曾 将弘	… (50 - 53)
令和6年能登半島地震後における河川の水質の状況	加藤 真美ほか	… (54 - 56)
湧水の油汚染事案におけるGC-FIDを用いた油種の推定	金曾 将弘ほか	… (57 - 60)
石川県における環境放射能水準調査 (2023年度)	林 志穂ほか	… (61 - 64)
石川県保健環境センター研究報告書投稿規定		(65 - 66)
石川県保健環境センター研究報告書原稿執筆要領		(67 - 68)

〔短報〕

湧水に起因したカンピロバクター食中毒

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

緩 詰 沙 耶・城 座 美 夏・中 村 幸 子
北 川 恵 美 子

〔和文要旨〕

2023年8月、石川県において湧水に起因したカンピロバクター食中毒が発生した。患者及び従事者の糞便、原因施設が使用していた湧水（原水）から *C. jejuni* が検出され、血清型別、遺伝子解析の結果から、湧水は複数の血清型、遺伝子型の *C. jejuni* で汚染されていたことが確認された。本事例のカンピロバクター検査においては、改良Penner PCR型別法による血清型別試験及びmP-BIT法による遺伝子解析を実施し、これらの有用性が確認できた。

キーワード：カンピロバクター、食中毒、湧水、Penner 遺伝子型、mP-BIT

本報の一部は以下で発表した。

第97回日本細菌学会

2024年8月8日 北海道

第45回日本食品微生物学会学術総会

2024年9月6日 青森県

第26回腸管出血性大腸菌感染症研究会/第17回日本カンピロバクター研究会

2024年11月19日 茨城県

1 はじめに

カンピロバクター属菌はグラム陰性らせん状桿菌で、34～43℃、微好気（酸素濃度：5～10%）下で発育する¹⁾。ニワトリ、ウシ等の家きんや家畜をはじめ、ペット、野鳥、野生動物など多くの動物が保菌しており、ヒトに感染すると、2～5日程度の潜伏期間の後、下痢、腹痛、発熱、頭痛などの症状を引き起こす¹⁾。また、神経疾患であるギラン・バレー症候群の発症との関連が指摘されている¹⁾。

カンピロバクター属菌による食中毒は国内で発生している細菌性食中毒の中で、発生件数が最も多く²⁾、患者から分離されるカンピロバクター属菌の95%以上は *Campylobacter jejuni*（以下、*C. jejuni*）である¹⁾。主な原因食品は、生や加熱不足の鶏肉である¹⁾が、水も感染源の一つであり、野生動物等を介した河川や湧水の汚

染、ヒトや家畜の糞便による井戸水の汚染が発生要因としてあげられる¹⁾。

本稿では、2023年8月に石川県で発生した湧水に起因したカンピロバクターによる食中毒事例の概要と分離菌株について実施した改良Penner PCR型別法による血清型別試験及びmultiplex PCR binary typing（以下、mP-BIT）法による遺伝子解析結果について報告する。

2 事例概要

2023年8月16日、県内の飲食店を利用した別々の2グループ（それぞれ8月11日、8月12日に利用）から、下痢等の消化器症状を呈している旨の連絡が管轄保健所にあった。調査の結果、8月11～17日に当該飲食店を利用した1,298名のうち、892名が消化器症状（下痢、嘔吐、嘔気、腹痛）又は発熱の症状を有していたことから当該飲食店（以下、施設）に起因する食中毒が疑われた。

Campylobacter food poisoning caused by spring water. by YURUZUME Saya, SHIROZA Mika, NAKAMURA Sachiko and KITAGAWA Emiko(Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Campylobacter, Food poisoning, Spring water, Penner genotype, mP-BIT

潜伏期間と症状別の患者数をそれぞれ図1と表1に示す。患者の多くはカンピロバクター感染による潜伏期間及び症状と一致しており、患者及び従事者の糞便（以下、糞便）から *C. jejuni* が検出された。また、施設で使用する水（以下、使用水）の水源としていた湧水（原水）からも同菌が検出され、当時、塩素注入装置を稼働させていなかった。加えて、施設が提供した飲食物を喫食したこと以外に患者の共通点が見られなかった。これらのことから、本事例は湧水を使用した飲食物を原因食品、*C. jejuni* を病因物質とする食中毒と判断された。なお、本事例は、平成以降に県内で発生した食中毒患者数としては最多であった。

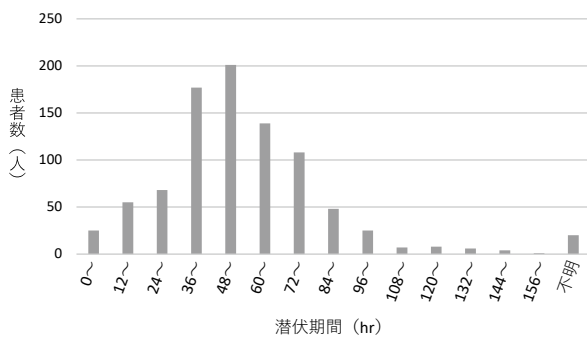


図1 潜伏期間別患者発生状況

表1 症状別の患者数

症状*	下痢	発熱	嘔吐	倦怠感	嘔気	頭痛	腹痛	その他
患者数	849	693	123	107	94	154	556	98
(%)	(95.2)	(77.7)	(13.8)	(12.0)	(10.5)	(17.3)	(62.3)	(11.0)

※症状は重複あり

3 検査方法

3・1 施設使用水の水質基準検査（細菌検査項目）

8月16日に施設の厨房シンク、外手洗い、イワナプールの水栓から採取した水3検体について、管轄保健所にて水道法に基づく水質基準検査方法³⁾に準じ、一般細菌数及び大腸菌の検査を実施した。

3・2 カンピロバクターの分離と同定

(1) 糞便

採取できた患者の糞便4検体、従事者の糞便12検体について、mCCDA培地（OXOID社製）を用いた直接分離培養（42℃、24～48時間、微好気）とプレストン培地（OXOID社製）を用いた増菌培養（42℃、24～48時間、微好気）を実施した。増菌培養後は、培養液1白金耳をmCCDA培地に塗抹し42℃で24～48時間微好気培養した。

(2) 湧水（原水）及び使用水

検査対象は、施設が使用していた湧水（原水）及び施

設の給水設備末端の水栓から採取した使用水の2検体で、いずれも8月18日に採水した。なお、事例を探知した8月16日には、保健所から消毒装置を稼働するよう指導している。

方法は全量3Lの検水を1Lずつ孔径0.2μmのポリカーボネートメンブレンフィルター（ADOVANTEC社製）でろ過濃縮し、それぞれのフィルター1枚をプレストン培地10mLに入れ、3つの増菌培地を42℃で24～48時間微好気培養した。その培養液1白金耳をmCCDA培地に塗抹し42℃で24～48時間微好気培養した。

(3) 同定試験

(1) 及び(2)から、mCCDA培地上に発育したカンピロバクターを疑う集落を釣菌し、DNA抽出を行い、Wintersら⁴⁾及びLintonら⁵⁾のプライマーを用いたマルチプレックスPCRで同定した。

3・3 分離菌株の血清型別試験及び遺伝子解析

(1) 血清型別試験

3・2(3)で *C. jejuni* と同定された分離株について今野ら⁶⁾の改良Penner PCR型別法による血清型別試験を実施した。

(2) 遺伝子解析

血清型別試験において同一血清型と判定された分離株についてYamadaら⁷⁾のmP-BIT法による遺伝子解析を行った。

4 結果

4・1 施設使用水の水質基準検査（細菌検査項目）

厨房シンク、外手洗い、イワナプール水栓いずれの検体からも大腸菌が検出された。一般細菌数については、厨房シンクは590CFU/mL、外手洗いは490CFU/mL、イワナプール水栓は400CFU/mLといずれの検体も基準の100CFU/mLを超えていた。なお、8月16日の採水時に厨房シンクで残留塩素は検出されなかった。

4・2 カンピロバクターの分離と同定

(1) 糞便

患者の糞便4検体中3検体、従事者の糞便12検体中5検体から *C. jejuni* が検出された。

(2) 湧水（原水）及び使用水

湧水（原水）は全量3Lの検水を1Lずつ集菌し、それぞれに増菌培養を実施した3つの増菌液全てから *C. jejuni* が検出された。一方、使用水（保健所の指導により消毒実施済）からは *C. jejuni* は検出されなかった。

4・3 分離菌株の血清型別試験及び遺伝子解析

(1) 血清型別試験

糞便及び湧水（原水）から分離された *C. jejuni* それぞれ2～13コロニーについて血清型別試験を実施した

結果, gB群, gD群, gB群とgD群の3つの検出パターンがみられた(表2)。

表2 血清型別結果

検体		血清型 (供試コロニー数)	
湧水 (原水)		gB 群 (13)	gD 群 (2)
糞便	P1	gB 群 (6)	
	P2		gD 群 (2)
	P3		gD 群 (2)
糞便	W1	gB 群 (3)	
	W2	gB 群 (3)	
	W3		gD 群 (2)
	W4	gB 群 (3)	gD 群 (6)
	W5		gD 群 (2)

P1～3: 患者, W1～5: 従事者

(2) 遺伝子解析

mP-BIT法による遺伝子解析の結果を表3に示す。血清型gB群については, 糞便及び湧水(原水)から分離された菌株のmP-BITパターンは一致していた。一方, 血清型gD群については一致していなかった。

5 考 察

(1) 湧水の汚染

本事例にて, 糞便及び湧水(原水)から分離された*C. jejuni*の血清型はgB群とgD群であり, 国内でカンピロバクター感染の腸炎患者から多く検出される血清型¹⁾であった。また, 遺伝子解析(mP-BIT)の結果, 血清型gB群については, 糞便と湧水(原水)の菌株は一致していた。加えて, 他県在住の患者から分離された*C. jejuni*についても, 血清型gB群であり, 当センターで分離された菌株のmP-BITパターンと一致していた旨, カンピロバクターレファレンスセンター(愛知県衛生研

究所)から情報提供があった。一方, 血清型gD群については, mP-BITパターンに一致が見られなかったことから, 湧水は複数の血清型, 遺伝子型の*C. jejuni*で汚染されていたことが確認された。カンピロバクター食中毒では同一事例から複数の血清型の菌が分離される¹⁾ことが知られており, 本事例も同様であったと思われるが, 湧水の汚染源は不明である。

(2) 施設の衛生管理上の問題

保健所による立入検査の結果, 今回の食中毒が発生した背景として, 施設使用水(湧水)の衛生管理上の問題が指摘されている。

当該施設は例年, 夏期のみなど期間を限定して営業を行っていたが, その年の営業開始にあたり, 湧水の水質検査を実施していなかった。また, 営業開始後においても使用水の消毒を行っておらず, 客に提供する食品をまかないとして喫食等していた従事者の体調に異変がみられなかったため, 未消毒のまま使用を継続していた。(1)及び(2)より, 本事例は*C. jejuni*に汚染された湧水を使用した飲食物を喫食したことが原因で患者数892名にのぼる大規模な食中毒が発生したと考えられた。

(3) 血清型別試験及び遺伝子解析

本事例で分離された*C. jejuni*の血清型別試験においては, 今野ら⁶⁾の改良Penner PCR型別法を用いた。改良Penner PCR型別法は, 従来の受身血球凝集反応による血清型別法に比べ型別率が高い⁶⁾ことが利点である。ギラン・バレー症候群はO群など特定の血清型との関連性が高いとされており¹⁾, 型別率の高い改良Penner PCR型別法による血清型別試験は*C. jejuni*感染症のサーベイランスにおいて重要であると考えられる。

また, 分離された*C. jejuni*の遺伝子解析では Yamada⁷⁾らのmP-BIT法を使用した。mP-BIT法は特定の18遺伝子の有無を2系統のマルチプレックスPCRで検出し, *C. jejuni*を識別する方法である。従来使用していた*C. jejuni*の分子疫学解析法の一つである

表3 mP-BIT法による遺伝子解析結果

血清型	検体	標的遺伝子																mP-BIT score			
		CJE 1500	CJE 1733	virB8/comB1	Cj1135	Cj1136	cfrA	Cj0265	maf5/pseE	Cj0008	cgtA	tetO	flgE2	gmhA2	Cj1321	wlaN	panB		Cj0423	Cj0122	hipO
gB 群	湧水 (原水)	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	+	+	-	+	+	+	+	15-55
	糞便 P1	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	+	+	-	+	+	+	+	15-55
	W1	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	+	+	-	+	+	+	+	15-55
	W2	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	+	+	-	+	+	+	+	15-55
	W4	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	+	+	-	+	+	+	+	15-55
gD 群	湧水 (原水)	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+	10-48
	糞便 P2	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	+	4-288
	P3	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	+	4-288
	W3	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	+	4-288
	W4	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	+	4-288
W5	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	+	4-288	

P1～3: 患者, W1～5: 従事者

pulsed-field gel electrophoresis（以下、PFGE）法と比べ、迅速かつ簡便な手技で解析が可能である。本事例でも、多数の菌株の解析を比較的少ない労力で実施することができた。また、PFGE法では困難であった他機関で行った解析結果の照合が可能であり、本事例の他県の患者から分離された菌株と当センターで分離した菌株の一致を確認することができた。これらのことから、カンピロバクター検査において改良Penner PCR型別法による血清型別試験及びmP-BIT法による遺伝子解析が有用であることが確認できた。

6 まとめ

- (1) 2023年8月に石川県において湧水を使用した飲食物を原因食品、*C. jejuni*を病因物質とする食中毒が発生した。本事例は患者数が892名にのぼる大規模な食中毒事例となった。
- (2) 糞便及び湧水（原水）から*C. jejuni*が分離され、血清型はgB群、gD群であり、国内でカンピロバクター感染の腸炎患者から多く検出される血清型であった。また、湧水は複数の血清型、遺伝子型の*C. jejuni*で汚染されていたことが確認された。
- (3) カンピロバクター検査において改良Penner PCR型別法による血清型別試験及びmP-BIT法による遺伝子解析が有用であることが確認できた。

疫学調査、水質基準検査、患者及び従事者糞便のカンピロバクター検査を行った管轄保健所職員に深謝いたします。また、改良Penner PCR法による血清型別の陽性コントロールを分与していただいた山本章治先生（国立感染症研究所細菌第一部）、他県で分離された*C. jejuni*について情報提供いただいたカンピロバクターレファレ

ンスセンターの山田和弘先生（愛知県衛生研究所）に深謝いたします。

文 献

- 1) 横山敬子, 高橋正樹: 食品由来感染症と食品微生物, 347-364, 中央法規出版 (2009)
- 2) 厚生労働省: 食中毒統計資料, https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryoushoku_hin/syokuchu/04.html, 2024年8月15日
- 3) 厚生労働省告示第216号: 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法, 令和5年4月1日
- 4) Winters,D.K., Slavik,M.F.: Evaluation of a PCR based assay for specific detection of *Campylobacter jejuni* in chicken washes, **9**, 307-310 (1995)
- 5) Linton,D., Lawson,A.J., Owen,R.J., Stanley, J.: PCR detection, identification to species level, and fingerprinting of *Campylobacter jejuni* and *Campylobacter coli* direct from diarrhetic samples, *J Clin Microbiol*, **35**, 2568-2572 (1997)
- 6) 今野貴之, 山田和弘, 赤瀬悟, 坂田淳子, 尾羽根紀子, 森美聡, 横山敬子, 山本章治, 朝倉宏: 国内の *Campylobacter jejuni* 血清型別に対応した改良 Penner型別法, *日本食品微生物学会雑誌*, **38** (3), 123-128 (2021)
- 7) Yamada,K., Ibata,A., Suzuki,M., Matsumoto,M., Yamashita,T., Minagawa,T., Kurane,R.: Designing multiplex PCR system of *Campylobacter jejuni* for efficient typing by improving monoplex PCR binary typing method, *J Infect Chemother*, **21**, 50-54 (2015)

〔短 報〕

加工食品中に高濃度に含まれる農薬の一斉分析

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部 山森 泰大・中田 宏伸・竹田 正美
石川県健康福祉部 健康推進課 本田 美希

〔和文要旨〕

加工食品中に高濃度に含まれる農薬について、国が示す分析法の抽出方法及び精製方法を見直し、一斉分析法を検討した。分析法の装置及び測定条件は、緊急時に迅速に対応できるように、当センターでの農産物の残留農薬試験法を参考とした。

精製方法を検討したところ、固相カラム (InertSep AL-N/VRA-PR) を用いる精製方法が70～120%の範囲に入る対象成分が最も多かった。3加工食品で性能評価を行ったところ433成分に対しそれぞれ98%以上の成分が目標値に適合した。

今回の対象成分が加工食品へ混入される事件が発生した際に、本分析法は簡易で精度高く混入成分を特定及び定量できることが示唆された。

キーワード：加工食品、農薬、一斉分析、QuEChERS法、InertSep AL-N/VRA-PR

1 はじめに

加工食品による食中毒において、原因物質の迅速な特定は危機管理上、重要である。今回は加工食品中に高濃度に含まれる農薬の一斉分析法を検討した。

加工食品中に高濃度に含まれる農薬の分析法については、国から「加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の迅速検出法について」¹⁾ (以下、「事務連絡」という。) が示されている。しかしながら、同法は迅速性、簡便性を優先しているため、必ずしも個々の農薬に対して適した抽出条件となっていない場合があることから、得られた濃度の取り扱いとは暫定的とされている。

そこで、今回、抽出方法及び精製方法を見直すことによって、より簡易で精度よく、かつ多くの農薬に対応可能な一斉分析法を検討し、当該分析法について性能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

分析上の妨害となる様々な成分を含むと考えられる市販の冷凍ギョーザ、レトルトカレー、冷凍ハウレンソウ及びペットボトル入りの緑茶を試料として用いた。冷凍ギョーザ、レトルトカレー及び冷凍ハウレンソウは、予冷式ドライアイス凍結粉碎を行った。

2.2 対象農薬成分

当センターでの農産物の残留農薬試験対象成分を参考に選定した。

(1) GC-MS/MS測定対象

表1に示した259成分とした。

(2) LC-MS/MS測定対象

当センターのLC-MS/MSによる残留農薬試験は、「LC/MSによる農薬等の一斉試験法Ⅰ (農産物)」²⁾及び「LC/MSによる農薬等の一斉試験法Ⅱ (農産物)」²⁾に準拠した方法で行っている。一斉試験法Ⅰ対象農薬からな

Simultaneous Analysis of Pesticides Contained in High Concentrations in Processed Foods. by YAMAMORI Yasuhiro, TAKEDA Masami, NAKADA Hironobu, (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science), HONDA Miki (Health and Welfare Department Health Promotion Division)

Key words : Processed Foods, Pesticides, Simultaneous Analysis, QuEChERS Method

る表2の120成分及び一斉試験法Ⅱ対象農薬からなる表3の54成分、合計174成分とした。

表1 GC-MS/MS対象成分及びその性能評価結果

成分名	レトルトカレー					冷凍ホウレンソウ					緑茶				
	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定
			回収率 (%)	併行精度 (%)				回収率 (%)	併行精度 (%)				回収率 (%)	併行精度 (%)	
			目標値					目標値					目標値		
50~200%	<30%	50~200%	<30%	50~200%	<30%										
1 1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-エチルフェニル)エタン	○	○	88.0%	3.3	○	○	○	79.4%	3.1	○	○	○	101.8%	9.4	○
2 2-(1-ナフチル)アセタミド	○	○	99.7%	3.5	○	○	○	83.1%	6.0	○	○	○	118.0%	9.4	○
3 2,4-ジクロロアニリン	○	○	47.4%	17.7	×	○	○	54.1%	9.7	○	○	○	69.3%	17.6	○
4 3-OHカルボフラン	○	○	103.1%	4.4	○	○	○	84.3%	2.4	○	○	○	109.2%	10.1	○
5 BHC (α)	○	○	79.2%	8.5	○	○	○	75.6%	3.3	○	○	○	92.2%	12.0	○
6 BHC (β)	○	○	93.7%	2.1	○	○	○	81.8%	2.1	○	○	○	106.0%	9.3	○
7 BHC (γ)	○	○	85.6%	6.1	○	○	○	77.0%	4.2	○	○	○	99.9%	11.5	○
8 BHC (δ)	○	○	92.4%	2.4	○	○	○	81.4%	1.4	○	○	○	103.7%	8.8	○
9 DDD (p,p')	○	○	91.3%	9.3	○	○	○	78.1%	2.9	○	○	○	101.8%	10.9	○
10 DDE (p,p')	○	○	71.5%	1.9	○	○	○	70.0%	2.2	○	○	○	97.9%	10.0	○
11 DDT (o,p')	○	○	66.3%	13.6	○	○	○	72.2%	3.0	○	○	○	100.7%	11.2	○
12 DDT (p,p')	○	○	78.7%	3.4	○	○	○	73.8%	2.2	○	○	○	103.4%	11.8	○
13 EPN	○	○	94.1%	2.4	○	○	○	84.6%	3.3	○	○	○	106.4%	11.0	○
14 XMC	○	○	97.2%	6.8	○	○	○	80.3%	1.0	○	○	○	105.9%	13.8	○
15 アクリナトリン	○	○	93.9%	4.6	○	○	○	84.5%	3.5	○	○	○	106.0%	11.3	○
16 アザコナゾール	○	○	92.6%	4.1	○	○	○	80.4%	3.2	○	○	○	104.1%	11.2	○
17 アジンホスメチル	○	○	91.0%	3.3	○	○	○	81.2%	2.7	○	○	○	105.7%	10.7	○
18 アトラジン	○	○	99.8%	5.6	○	○	○	80.6%	2.6	○	○	○	108.7%	8.6	○
19 アニロホス	○	○	93.7%	2.4	○	○	○	82.3%	1.0	○	○	○	106.0%	13.0	○
20 アメトリン	○	○	94.6%	5.4	○	○	○	83.3%	3.3	○	○	○	107.7%	12.1	○
21 アラクロール	○	○	94.4%	5.7	○	○	○	81.0%	5.0	○	○	○	105.8%	10.8	○
22 アルドリン	○	○	61.1%	4.6	○	○	○	64.6%	1.5	○	○	○	85.2%	12.0	○
23 イサゾホス	○	○	94.9%	7.4	○	○	○	81.2%	0.8	○	○	○	101.6%	11.4	○
24 イソキサジフェンエチル	○	○	93.5%	9.1	○	○	○	86.0%	4.1	○	○	○	107.4%	12.2	○
25 イソキサチオン	○	○	98.0%	2.9	○	○	○	82.5%	2.1	○	○	○	108.5%	10.2	○
26 インフェンホス	○	○	92.2%	2.5	○	○	○	81.5%	4.6	○	○	○	106.3%	10.5	○
27 イソフェンホスオキシソン	○	○	92.2%	1.1	○	○	○	81.9%	3.4	○	○	○	107.7%	9.8	○
28 イソプロカルブ	○	○	90.9%	6.8	○	○	○	79.5%	1.1	○	○	○	102.6%	12.4	○
29 イソプロチオラン	○	○	100.4%	2.6	○	○	○	79.7%	3.1	○	○	○	106.2%	8.1	○
30 イプロジオン	○	○	90.9%	4.9	○	○	○	83.3%	2.8	○	○	○	105.2%	13.0	○
31 イプロジオン代謝産物	○	○	88.7%	5.8	○	○	○	79.9%	3.2	○	○	○	113.3%	9.0	○
32 イプロベンホス	○	○	94.0%	2.4	○	○	○	80.6%	2.2	○	○	○	103.7%	9.8	○
33 イマザタベンズメチルエステル(異性体1,2)	○	○	90.7%	0.7	○	○	○	83.4%	2.1	○	○	○	105.8%	12.2	○
34 イマザリル	○	○	84.7%	7.9	○	○	○	73.0%	3.8	○	○	○	90.6%	12.9	○
35 イミベンコナゾール	○	○	94.2%	2.2	○	○	○	81.3%	3.4	○	○	○	106.1%	9.0	○
36 イミベンコナゾール脱ベンジル体	○	○	89.4%	2.3	○	○	○	82.6%	6.9	○	○	○	106.2%	13.0	○
37 ウニコナゾールP	○	○	91.8%	2.8	○	○	○	83.6%	4.9	○	○	○	100.4%	10.2	○
38 エスプロカルブ	○	○	88.1%	3.9	○	○	○	74.5%	2.2	○	○	○	100.7%	10.0	○
39 エタルフルラリン	○	○	81.8%	7.9	○	○	○	77.9%	1.7	○	○	○	94.2%	12.0	○
40 エチオン	○	○	92.7%	2.5	○	○	○	83.8%	2.8	○	○	○	103.4%	10.6	○
41 エディフェンホス	○	○	89.5%	3.2	○	○	○	78.5%	2.7	○	○	○	103.1%	12.1	○
42 エトキサゾール	○	○	88.9%	2.1	○	○	○	83.6%	1.4	○	○	○	103.2%	12.1	○
43 エトフェンプロックス	○	○	86.0%	3.8	○	○	○	77.6%	3.2	○	○	○	103.4%	10.7	○
44 エトプロホス	○	○	87.0%	7.0	○	○	○	78.4%	1.3	○	○	○	97.8%	11.3	○
45 エトリジアゾール	○	○	42.2%	21.9	×	○	○	52.1%	11.1	○	○	○	59.0%	17.7	○
46 エトリムホス	○	○	92.2%	0.4	○	○	○	80.0%	3.1	○	○	○	99.7%	8.8	○
47 エボキシコナゾール	○	○	93.4%	2.7	○	○	○	83.0%	3.9	○	○	○	104.8%	10.3	○
48 エンドスルフアン(α)	○	○	84.0%	4.7	○	○	○	82.9%	3.4	○	○	○	98.7%	11.9	○
49 エンドスルフアン(β)	○	○	92.7%	3.8	○	○	○	81.0%	3.2	○	○	○	106.7%	10.3	○
50 エンドリン	○	○	84.6%	1.6	○	○	○	78.0%	1.8	○	○	○	100.5%	10.9	○
51 オキサジアゾン	○	○	92.4%	2.2	○	○	○	82.6%	3.8	○	○	○	105.1%	10.4	○
52 オキサジキシル	○	○	95.7%	3.8	○	○	○	83.5%	3.2	○	○	○	105.3%	13.0	○
53 オキシフルオルフェン	○	○	90.0%	4.7	○	○	○	83.2%	2.9	○	○	○	106.0%	10.4	○
54 オメトエート	○	○	90.5%	6.7	○	○	○	74.5%	2.9	○	○	○	113.7%	15.4	○
55 カズサホス	○	○	85.7%	7.1	○	○	○	78.4%	3.6	○	○	○	97.9%	11.5	○
56 カフェンストロール	○	○	106.7%	5.0	○	○	○	84.1%	2.5	○	○	○	105.1%	7.7	○
57 カルフェントラゾンエチル	○	○	100.1%	4.0	○	○	○	81.3%	2.8	○	○	○	105.5%	11.1	○
58 カルボスルファン	○	○	17.3%	3.7	×	○	○	23.5%	10.1	×	○	○	9.7%	26.6	×
59 カルボフラン	○	○	105.8%	3.9	○	○	○	96.5%	2.3	○	○	○	125.9%	10.4	○
60 キナルホス	○	○	93.0%	3.1	○	○	○	82.5%	4.0	○	○	○	105.9%	9.0	○
61 キノキシフェン	○	○	85.1%	4.4	○	○	○	78.6%	7.1	○	○	○	102.8%	9.9	○
62 キントゼン	○	○	71.8%	9.7	○	○	○	69.9%	2.7	○	○	○	88.3%	13.2	○

成分名	レトルトカレー					冷凍ホウレンソウ					緑茶				
	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定
			回収率 (%)	併行精度 (%)				回収率 (%)	併行精度 (%)				回収率 (%)	併行精度 (%)	
			目標値					目標値					目標値		
50~200%	<30%	50~200%	<30%	50~200%	<30%										
63 クレソキシムメチル	○	○	95.5%	4.9	○	○	○	82.4%	3.6	○	○	○	108.5%	7.8	○
64 クロゾリネート	○	○	93.9%	3.7	○	○	○	81.2%	4.3	○	○	○	95.3%	16.9	○
65 クロマゾン	○	○	92.1%	4.9	○	○	○	80.7%	2.1	○	○	○	103.2%	11.1	○
66 クロルエトキシホス	○	○	67.0%	12.8	○	○	○	67.9%	5.5	○	○	○	80.3%	15.5	○
67 クロルタールジメチル	○	○	88.6%	1.0	○	○	○	80.7%	3.6	○	○	○	104.3%	9.3	○
68 クロルデン (cis)	○	○	80.0%	2.4	○	○	○	74.4%	6.4	○	○	○	104.1%	10.9	○
69 クロルデン (trans)	○	○	77.6%	6.6	○	○	○	74.5%	3.8	○	○	○	99.3%	10.6	○
70 クロルピリホス	○	○	86.0%	4.5	○	○	○	79.1%	2.5	○	○	○	101.1%	9.8	○
71 クロルピリホスメチル	○	○	88.3%	2.7	○	○	○	80.4%	3.1	○	○	○	101.3%	10.5	○
72 クロルフエナビル	○	○	95.7%	17.0	○	○	○	85.2%	1.1	○	○	○	100.1%	8.5	○
73 クロルフエンソン	○	○	92.5%	3.9	○	○	○	84.0%	3.6	○	○	○	106.7%	9.0	○
74 クロルフエンピンホス (α, β)	○	○	92.2%	3.9	○	○	○	82.6%	4.9	○	○	○	106.1%	10.7	○
75 クロルプロファミ	○	○	98.0%	7.1	○	○	○	81.2%	1.0	○	○	○	109.2%	11.3	○
76 クロルベンシド	○	○	80.2%	3.2	○	○	○	77.8%	2.5	○	○	○	99.0%	12.1	○
77 クロロネブ	○	○	66.9%	12.9	○	○	○	65.8%	5.1	○	○	○	82.4%	17.0	○
78 シアナジン	○	○	87.0%	3.4	○	○	○	83.1%	10.9	○	○	○	114.6%	8.6	○
79 シアノホス	○	○	98.6%	5.3	○	○	○	82.1%	2.1	○	○	○	107.5%	10.5	○
80 ジエトフェンカルブ	○	○	92.6%	5.1	○	○	○	80.2%	4.2	○	○	○	107.1%	8.7	○
81 ジオキサチオン	○	○	102.9%	6.4	○	○	○	80.9%	9.7	○	○	○	109.2%	6.8	○
82 ジオキサチオン (分解物)	○	○	110.2%	14.4	○	○	○	89.5%	8.6	○	○	○	102.3%	11.7	○
83 ジクロシメット (異性体 1, 2)	○	○	95.2%	3.8	○	○	○	83.4%	4.0	○	○	○	106.5%	11.2	○
84 ジクロトホス	○	○	105.1%	3.4	○	○	○	82.6%	3.0	○	○	○	117.5%	9.6	○
85 ジクロフェンチオン	○	○	83.6%	4.3	○	○	○	79.4%	4.0	○	○	○	99.6%	10.3	○
86 ジクロホップメチル	○	○	95.5%	4.3	○	○	○	85.8%	4.7	○	○	○	107.6%	11.9	○
87 ジクロラン	○	○	106.1%	6.7	○	○	○	84.6%	2.2	○	○	○	120.0%	13.2	○
88 ジコホール (分解物)	○	○	88.6%	3.2	○	○	○	80.0%	3.3	○	○	○	105.4%	10.6	○
89 ジスルホトン	○	○	86.8%	5.3	○	○	○	79.0%	1.6	○	○	○	99.2%	9.9	○
90 ジスルホトンスルホン	○	○	98.0%	3.3	○	○	○	83.5%	2.4	○	○	○	108.5%	11.0	○
91 シニドンエチル	○	○	95.3%	4.2	○	○	○	82.0%	2.5	○	○	○	104.8%	11.5	○
92 シハロトリン (γ, λ)	○	○	94.2%	2.8	○	○	○	83.3%	5.0	○	○	○	107.8%	11.1	○
93 シハロポップブチル	○	○	97.2%	6.0	○	○	○	84.4%	3.8	○	○	○	107.7%	11.8	○
94 ジフェナミド	○	○	94.9%	2.4	○	○	○	82.8%	1.7	○	○	○	107.2%	11.0	○
95 ジフェニルアミン	○	○	85.2%	8.5	○	○	○	73.4%	2.0	○	○	○	99.6%	16.2	○
96 ジフェノコナゾール (異性体 1, 2)	○	○	95.4%	5.3	○	○	○	83.7%	4.7	○	○	○	103.6%	10.0	○
97 シフルトリン (異性体 1~4)	○	○	96.9%	5.3	○	○	○	81.6%	2.8	○	○	○	107.2%	12.0	○
98 ジフルフェニカン	○	○	96.0%	5.8	○	○	○	85.7%	1.0	○	○	○	108.3%	9.7	○
99 シプロコナゾール	○	○	91.9%	3.0	○	○	○	82.7%	3.3	○	○	○	103.2%	8.9	○
100 シバルメトリン (異性体 1~4)	○	○	93.7%	3.5	○	○	○	79.2%	4.4	○	○	○	105.3%	9.7	○
101 シマジン	○	○	99.4%	4.9	○	○	○	82.9%	5.0	○	○	○	114.3%	11.6	○
102 ジメタメトリン	○	○	91.0%	5.1	○	○	○	80.9%	2.5	○	○	○	107.5%	10.3	○
103 ジメチルピンホス (E)	○	○	92.7%	2.8	○	○	○	73.0%	8.7	○	○	○	103.2%	11.7	○
104 ジメチルピンホス (Z)	○	○	86.4%	10.4	○	○	○	78.3%	3.6	○	○	○	104.1%	11.1	○
105 ジメテナミド	○	○	91.9%	2.7	○	○	○	83.7%	4.9	○	○	○	106.1%	10.5	○
106 ジメトエート	○	○	116.2%	3.4	○	○	○	93.0%	1.7	○	○	○	132.6%	11.1	○
107 シメトリン	○	○	96.0%	2.0	○	○	○	79.3%	2.4	○	○	○	111.6%	12.0	○
108 ジメピベレート	○	○	89.1%	2.3	○	○	○	81.3%	3.3	○	○	○	103.5%	10.3	○
109 スピロキサミン (異性体 1, 2)	○	○	1.0%	21.5	×	○	○	1.9%	20.2	×	○	○	1.1%	16.7	×
110 スピロジクロフェン	○	○	80.7%	3.6	○	○	○	70.1%	2.3	○	○	○	92.5%	11.3	○
111 ゾキサミド	○	○	90.8%	3.1	○	○	○	83.1%	3.6	○	○	○	102.3%	10.7	○
112 ゾキサミド (分解物)	○	○	108.7%	17.4	○	○	○	85.9%	1.2	○	○	○	139.1%	13.5	○
113 ターバシル	○	○	97.9%	5.3	○	○	○	80.8%	1.7	○	○	○	109.8%	10.2	○
114 ダイアジノン	○	○	89.6%	5.2	○	○	○	80.9%	3.4	○	○	○	101.7%	7.0	○
115 チオベンカルブ	○	○	89.4%	5.9	○	○	○	80.6%	1.1	○	○	○	105.9%	8.5	○
116 チフルザミド	○	○	98.6%	4.1	○	○	○	85.8%	3.0	○	○	○	105.6%	11.2	○
117 デイルドリン	○	○	81.0%	7.0	○	○	○	81.6%	10.9	○	○	○	102.2%	9.5	○
118 テクナゼン	○	○	64.2%	14.4	○	○	○	63.6%	3.8	○	○	○	75.8%	19.2	○
119 テトラクロルピンホス	○	○	93.4%	0.6	○	○	○	79.7%	1.2	○	○	○	101.1%	12.5	○
120 テトラコナゾール	○	○	95.4%	1.7	○	○	○	81.3%	3.6	○	○	○	105.3%	13.6	○
121 テトラジホン	○	○	94.2%	0.9	○	○	○	82.6%	1.1	○	○	○	108.9%	7.7	○
122 テニルクロール	○	○	95.0%	6.7	○	○	○	88.5%	2.3	○	○	○	111.1%	13.5	○
123 テブコナゾール	○	○	92.1%	5.8	○	○	○	82.3%	0.2	○	○	○	103.1%	9.4	○
124 テブフェンピラド	○	○	91.6%	1.9	○	○	○	82.0%	3.1	○	○	○	105.3%	10.7	○
125 テフルトリン	○	○	88.1%	4.3	○	○	○	77.8%	1.4	○	○	○	97.4%	10.1	○
126 デメトン-S-メチル	○	○	96.9%	8.1	○	○	○	78.1%	0.8	○	○	○	105.1%	14.0	○
127 デルタメトリン	○	○	93.9%	4.2	○	○	○	77.9%	2.2	○	○	○	107.2%	10.6	○
128 テルブトリン	○	○	92.8%	3.2	○	○	○	79.9%	3.3	○	○	○	102.9%	9.3	○
129 テルブホス	○	○	83.1%	8.5	○	○	○	79.3%	4.8	○	○	○	95.1%	11.6	○

成分名	レトルトカレー					冷凍ホウレンソウ					緑茶				
	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定
			回収率 (%)	併行精度 (%)				回収率 (%)	併行精度 (%)				回収率 (%)	併行精度 (%)	
			目標値					目標値					目標値		
50~200%	<30%	50~200%	<30%	50~200%	<30%										
130 トリアジメノール(異性体1,2)	○	○	88.6%	2.0	○	○	○	81.9%	3.1	○	○	○	103.9%	10.3	○
131 トリアジメホン	○	○	92.9%	3.7	○	○	○	81.4%	3.2	○	○	○	108.8%	10.3	○
132 トリアゾホス	○	○	95.2%	9.0	○	○	○	83.1%	1.9	○	○	○	103.4%	11.8	○
133 トリアレート	○	○	78.6%	5.2	○	○	○	74.2%	1.1	○	○	○	92.9%	10.7	○
134 トリシクラゾール	○	○	91.3%	2.3	○	○	○	81.1%	7.0	○	○	○	106.4%	10.1	○
135 トリブホス	○	○	87.3%	3.0	○	○	○	77.1%	1.9	○	○	○	104.8%	9.2	○
136 トリフルラリン	○	○	82.6%	8.3	○	○	○	75.4%	1.5	○	○	○	93.8%	9.1	○
137 トリフロキシストロピン	○	○	96.4%	5.8	○	○	○	83.7%	6.0	○	○	○	109.2%	11.5	○
138 トルクロホスメチル	○	○	90.0%	5.5	○	○	○	80.0%	1.4	○	○	○	102.3%	11.8	○
139 トルフェンピラド	○	○	91.5%	4.5	○	○	○	87.5%	7.8	○	○	○	100.7%	14.1	○
140 ナプロバミド	○	○	95.9%	9.2	○	○	○	84.0%	4.5	○	○	○	100.0%	15.2	○
141 ニトタールイソプロピル	○	○	93.2%	2.5	○	○	○	82.1%	3.4	○	○	○	104.8%	10.9	○
142 バクプロトラゾール	○	○	91.8%	1.9	○	○	○	81.3%	5.1	○	○	○	100.3%	10.9	○
143 パラチオン	○	○	94.7%	4.0	○	○	○	81.1%	0.5	○	○	○	104.9%	6.7	○
144 パラチオンメチル	○	○	98.7%	6.4	○	○	○	84.0%	3.0	○	○	○	109.3%	11.2	○
145 ハルフェンプロックス	○	○	86.1%	5.7	○	○	○	70.7%	1.3	○	○	○	103.9%	11.7	○
146 ピコリナフェン	○	○	93.1%	0.8	○	○	○	81.5%	5.0	○	○	○	105.8%	8.5	○
147 ビテルタノール(異性体1,2)	○	○	93.2%	1.9	○	○	○	81.8%	3.7	○	○	○	103.1%	13.3	○
148 ビフェノックス	○	○	97.9%	1.1	○	○	○	79.9%	5.2	○	○	○	106.0%	11.8	○
149 ビフェントリン	○	○	85.4%	3.7	○	○	○	74.0%	3.1	○	○	○	103.6%	10.7	○
150 ビペロニルプトキシド	○	○	93.7%	2.0	○	○	○	84.3%	3.0	○	○	○	108.9%	10.0	○
151 ビペロホス	○	○	96.6%	6.9	○	○	○	81.8%	1.8	○	○	○	106.1%	7.9	○
152 ビラクロホス	○	○	93.0%	2.2	○	○	○	79.9%	2.6	○	○	○	103.6%	12.3	○
153 ビラゾホス	○	○	96.8%	1.6	○	○	○	82.4%	2.9	○	○	○	107.2%	10.7	○
154 ビラフルフェンエチル	○	○	104.9%	4.7	○	○	○	105.3%	5.5	○	○	○	137.5%	15.4	○
155 ビリダフェンチオン	○	○	98.3%	4.5	○	○	○	80.3%	4.3	○	○	○	109.5%	13.1	○
156 ビリダベン	○	○	90.5%	4.6	○	○	○	79.4%	2.7	○	○	○	104.4%	11.1	○
157 ビリダリル	○	○	77.3%	4.3	○	○	○	65.8%	2.8	○	○	○	102.0%	9.3	○
158 ビリフェノックス(E)	○	○	92.9%	3.6	○	○	○	82.8%	5.6	○	○	○	103.0%	11.4	○
159 ビリフェノックス(Z)	○	○	91.8%	4.9	○	○	○	78.9%	3.9	○	○	○	104.0%	10.5	○
160 ビリブチカルブ	○	○	100.5%	3.3	○	○	○	84.0%	2.9	○	○	○	107.3%	9.0	○
161 ビリプロキシフェン	○	○	88.7%	4.2	○	○	○	83.0%	2.1	○	○	○	104.4%	9.5	○
162 ビリミカーブ	○	○	94.1%	2.6	○	○	○	77.9%	2.0	○	○	○	103.2%	9.9	○
163 ビリミジフェン	○	○	95.6%	5.0	○	○	○	81.1%	2.7	○	○	○	103.1%	10.7	○
164 ビリミノバックメチル(E)	○	○	96.6%	3.3	○	○	○	84.2%	3.1	○	○	○	107.9%	11.8	○
165 ビリミノバックメチル(Z)	○	○	95.7%	2.5	○	○	○	82.5%	2.6	○	○	○	107.1%	12.1	○
166 ビリミホスメチル	○	○	90.9%	3.3	○	○	○	82.0%	3.3	○	○	○	103.9%	11.4	○
167 ビリメタニル	○	○	98.3%	5.8	○	○	○	81.7%	1.6	○	○	○	109.7%	10.7	○
168 ビロキロン	○	○	97.4%	4.5	○	○	○	83.6%	0.6	○	○	○	114.5%	12.0	○
169 ピンクロゾリン	○	○	92.1%	1.7	○	○	○	82.1%	1.9	○	○	○	107.5%	6.5	○
170 ファムフル	○	○	92.2%	1.9	○	○	○	82.2%	3.8	○	○	○	105.0%	11.1	○
171 ファモキサドン	○	○	100.3%	7.4	○	○	○	85.0%	0.8	○	○	○	106.0%	9.2	○
172 フィプロニル	○	○	96.1%	2.7	○	○	○	81.8%	4.6	○	○	○	107.3%	13.5	○
173 フェナミホス	○	○	105.3%	8.2	○	○	○	84.4%	7.0	○	○	○	104.2%	5.0	○
174 フェナリモル	○	○	92.0%	6.2	○	○	○	81.6%	4.5	○	○	○	105.8%	10.5	○
175 フェニトロチオン	○	○	96.4%	3.1	○	○	○	82.4%	3.4	○	○	○	107.2%	11.0	○
176 フェノキサニル	○	○	95.4%	7.8	○	○	○	80.8%	3.5	○	○	○	105.8%	10.0	○
177 フェノチオカルブ	○	○	97.4%	3.5	○	○	○	83.0%	5.1	○	○	○	111.5%	10.3	○
178 フェノブカルブ	○	○	99.5%	4.3	○	○	○	80.4%	2.5	○	○	○	104.1%	11.2	○
179 フェンアミドン	○	○	97.4%	2.7	○	○	○	83.5%	3.4	○	○	○	107.6%	9.9	○
180 フェンクロルホス	○	○	84.0%	5.3	○	○	○	78.1%	3.8	○	○	○	97.9%	11.4	○
181 フェンスルホチオン	○	○	96.3%	3.9	○	○	○	81.3%	3.9	○	○	○	105.3%	12.8	○
182 フェントエート	○	○	94.1%	2.9	○	○	○	79.6%	1.4	○	○	○	106.2%	7.7	○
183 フェンバレレート(異性体1,2)	○	○	94.1%	4.6	○	○	○	80.2%	2.5	○	○	○	105.0%	10.8	○
184 フェンブコナゾール	○	○	101.0%	4.8	○	○	○	83.9%	2.6	○	○	○	105.1%	10.4	○
185 フェンプロバトリン	○	○	92.1%	5.4	○	○	○	80.4%	3.9	○	○	○	106.4%	13.3	○
186 フェンプロピモルフ	○	○	78.3%	2.7	○	○	○	62.2%	2.0	○	○	○	87.5%	12.5	○
187 フサライド	○	○	94.2%	3.2	○	○	○	79.4%	2.2	○	○	○	110.4%	9.4	○
188 ブタクロール	○	○	88.9%	1.0	○	○	○	76.7%	3.0	○	○	○	110.9%	8.0	○
189 ブタミホス	○	○	97.6%	0.9	○	○	○	81.9%	4.7	○	○	○	108.1%	7.3	○
190 ブピリメート	○	○	95.8%	4.4	○	○	○	81.8%	3.8	○	○	○	107.9%	13.8	○
191 アプロフェジン	○	○	92.6%	1.3	○	○	○	80.7%	4.4	○	○	○	104.2%	10.6	○
192 フラムプロップメチル	○	○	95.6%	4.1	○	○	○	83.0%	4.0	○	○	○	106.6%	8.7	○
193 フリラゾール	○	○	94.3%	2.8	○	○	○	79.0%	3.1	○	○	○	104.2%	11.2	○
194 フルアクリピリム	○	○	103.5%	7.0	○	○	○	85.9%	6.8	○	○	○	106.6%	11.9	○
195 フルキンコナゾール	○	○	99.3%	5.0	○	○	○	83.2%	2.4	○	○	○	108.5%	11.4	○
196 フルジオキソニル	○	○	98.5%	3.2	○	○	○	84.0%	3.7	○	○	○	109.8%	11.4	○

成分名	レトルトカレー					冷凍ホウレンソウ					緑茶				
	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定
			回収率 (%)	併行精度 (%)				回収率 (%)	併行精度 (%)				回収率 (%)	併行精度 (%)	
			目標値					目標値					目標値		
50~200%	<30%	50~200%	<30%	50~200%	<30%										
197 フルシトリン (異性体1,2)	○	○	97.2%	3.6	○	○	○	82.6%	4.1	○	○	○	106.9%	10.2	○
198 フルシラゾール	○	○	95.0%	3.0	○	○	○	82.0%	1.2	○	○	○	105.9%	12.0	○
199 フルチアセトメチル	○	○	93.6%	2.0	○	○	○	82.1%	2.0	○	○	○	99.4%	13.2	○
200 フルトラニル	○	○	97.2%	4.0	○	○	○	85.9%	2.8	○	○	○	110.5%	10.2	○
201 フルトラリアホル	○	○	90.2%	3.6	○	○	○	81.3%	4.0	○	○	○	100.6%	8.5	○
202 フルバリネート (異性体1,2)	○	○	97.7%	4.3	○	○	○	79.7%	1.9	○	○	○	107.4%	10.3	○
203 フルフェンビルエチル	○	○	95.0%	7.3	○	○	○	84.2%	3.1	○	○	○	107.7%	13.3	○
204 フルミオキサジン	○	○	102.2%	1.0	○	○	○	82.7%	1.9	○	○	○	103.4%	14.9	○
205 フルミクロラックベンチル	○	○	98.5%	8.4	○	○	○	87.1%	5.6	○	○	○	104.2%	12.5	○
206 フルリドン	○	○	98.6%	3.5	○	○	○	81.1%	1.3	○	○	○	102.0%	10.1	○
207 プレチラクロール	○	○	91.9%	3.9	○	○	○	80.9%	6.1	○	○	○	104.8%	9.2	○
208 プロシミドン	○	○	95.7%	2.8	○	○	○	81.0%	3.4	○	○	○	105.3%	9.2	○
209 プロチオホス	○	○	85.0%	3.6	○	○	○	79.5%	4.2	○	○	○	99.6%	11.3	○
210 プロバジン	○	○	95.4%	2.3	○	○	○	82.8%	3.2	○	○	○	104.8%	10.5	○
211 プロバニル	○	○	104.5%	5.5	○	○	○	86.1%	3.3	○	○	○	121.6%	10.4	○
212 プロバホス	○	○	93.2%	3.9	○	○	○	82.9%	8.1	○	○	○	104.5%	13.4	○
213 プロバルギット	×	○	133.4%	2.2	×	○	○	85.9%	3.1	○	○	○	116.8%	12.7	○
214 プロビコナゾール (異性体1,2)	○	○	97.7%	2.3	○	○	○	84.2%	5.9	○	○	○	107.4%	12.8	○
215 プロピザミド	○	○	96.2%	4.3	○	○	○	84.0%	1.9	○	○	○	106.9%	10.1	○
216 プロヒドロジヤモン (異性体1,2)	○	○	90.7%	5.3	○	○	○	80.5%	1.9	○	○	○	102.7%	10.3	○
217 プロフェノホス	○	○	80.2%	2.3	○	○	○	73.1%	6.0	○	○	○	96.1%	15.7	○
218 プロベタンホス	○	○	94.1%	3.8	○	○	○	85.0%	3.3	○	○	○	106.7%	10.4	○
219 プロボキスル	○	○	99.8%	5.5	○	○	○	81.9%	2.0	○	○	○	109.3%	11.6	○
220 プロマシル	○	○	94.1%	1.8	○	○	○	78.6%	4.0	○	○	○	105.8%	10.5	○
221 プロメトリン	○	○	91.4%	6.0	○	○	○	81.0%	1.5	○	○	○	104.5%	12.6	○
222 プロモブチド	○	○	94.8%	2.7	○	○	○	81.7%	3.3	○	○	○	103.1%	10.1	○
223 プロモブチド脱臭素体	○	○	107.2%	7.0	○	○	○	83.9%	2.7	○	○	○	104.3%	10.1	○
224 プロモプロビレート	○	○	88.4%	3.8	○	○	○	80.0%	3.6	○	○	○	102.0%	9.5	○
225 プロモホス	○	○	87.2%	1.4	○	○	○	77.4%	3.6	○	○	○	100.8%	9.7	○
226 プロモホスエチル	○	○	81.7%	3.2	○	○	○	77.7%	2.7	○	○	○	97.9%	9.4	○
227 ヘキサクロロベンゼン	○	○	39.9%	12.1	×	○	○	47.4%	0.9	×	○	○	68.0%	12.0	○
228 ヘキサコナゾール	○	○	86.3%	2.4	○	○	○	82.9%	9.4	○	○	○	90.6%	10.7	○
229 ヘキサジノン	○	○	96.5%	4.3	○	○	○	87.4%	0.9	○	○	○	115.4%	12.3	○
230 ベナラキシル	○	○	95.9%	2.8	○	○	○	81.2%	5.4	○	○	○	102.6%	11.0	○
231 ベノキサコール	○	○	94.4%	3.6	○	○	○	81.1%	1.6	○	○	○	103.9%	9.3	○
232 ヘプタクロル	○	○	69.8%	6.5	○	○	○	70.3%	1.9	○	○	○	89.4%	10.4	○
233 ヘプタクロルエボキシド (cis)	○	○	83.4%	6.1	○	○	○	78.9%	1.7	○	○	○	100.8%	11.5	○
234 ヘプタクロルエボキシド (trans)	○	○	83.4%	8.1	○	○	○	76.9%	5.4	○	○	○	101.8%	11.3	○
235 ベルメトリン (cis)	○	○	86.3%	3.8	○	○	○	74.8%	2.6	○	○	○	104.8%	10.1	○
236 ベルメトリン (trans)	○	○	89.8%	3.3	○	○	○	77.1%	1.5	○	○	○	104.0%	11.9	○
237 ベンコナゾール	○	○	91.6%	2.6	○	○	○	79.5%	2.0	○	○	○	104.4%	10.7	○
238 ベンディメタリン	○	○	89.4%	2.7	○	○	○	81.7%	3.6	○	○	○	100.6%	11.6	○
239 ベンフルラリン	○	○	91.9%	6.8	○	○	○	78.8%	2.6	○	○	○	92.9%	9.7	○
240 ベンフレセート	○	○	93.5%	3.7	○	○	○	85.1%	5.0	○	○	○	109.3%	9.1	○
241 ホサロン	○	○	96.6%	2.6	○	○	○	81.2%	1.9	○	○	○	104.0%	13.6	○
242 ホスチアゼート (異性体1,2)	○	○	94.2%	5.8	○	○	○	82.7%	4.7	○	○	○	108.7%	12.1	○
243 ホスファミド (異性体1,2)	○	○	91.6%	1.4	○	○	○	83.4%	6.4	○	○	○	107.7%	12.5	○
244 ホスメット	○	○	93.1%	2.7	○	○	○	80.6%	3.1	○	○	○	105.1%	11.2	○
245 ホレート	○	○	79.9%	7.8	○	○	○	75.9%	6.4	○	○	○	91.1%	14.4	○
246 マラチオン	○	○	92.2%	3.1	○	○	○	79.0%	3.3	○	○	○	107.6%	12.0	○
247 ミクロブタニル	○	○	95.9%	2.5	○	○	○	83.9%	4.5	○	○	○	104.6%	9.3	○
248 メカルバム	○	○	94.0%	15.3	○	○	○	89.0%	17.5	○	○	○	96.8%	8.8	○
249 メタラキシル	○	○	93.8%	4.6	○	○	○	84.7%	7.6	○	○	○	102.9%	10.4	○
250 メチダチオン	○	○	92.5%	1.9	○	○	○	82.9%	2.2	○	○	○	107.6%	9.3	○
251 メトキシクロール	○	○	91.8%	2.4	○	○	○	81.7%	2.4	○	○	○	103.8%	11.4	○
252 メトミノストロピン (E)	○	○	96.3%	5.8	○	○	○	84.6%	2.1	○	○	○	102.9%	10.7	○
253 メトラクロール	○	○	92.2%	3.2	○	○	○	81.1%	2.5	○	○	○	110.5%	13.1	○
254 メビンホス	○	○	84.4%	10.4	○	○	○	69.4%	2.1	○	○	○	93.5%	13.6	○
255 メフェナセット	○	○	95.3%	4.0	○	○	○	81.3%	2.3	○	○	○	108.3%	9.9	○
256 メフェンビルジエチル	○	○	96.2%	4.2	○	○	○	84.9%	4.8	○	○	○	106.6%	9.7	○
257 メブロニル	○	○	98.9%	3.8	○	○	○	85.0%	6.1	○	○	○	106.8%	15.0	○
258 モノクロトホス	○	○	98.5%	6.9	○	○	○	78.1%	5.0	○	○	○	120.3%	11.6	○
259 レナシル	○	○	91.5%	3.5	○	○	○	81.5%	2.6	○	○	○	105.3%	9.9	○
適合数	258	259			253	259	259			256	259	259			257

1) 選択性、評価濃度の確認欄の、「○」は確認、「×」は確認されなかったことを示す。
 2) 回収率、併行精度が、目標値を満たさなかったものは塗りつぶして示す。
 3) 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2 LC-MS/MS対象成分(1)及びその性能評価結果

成分名	レトルトカレー					冷凍ホウレンソウ					緑茶				
	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定
			回収率 (%)	併行精度 (%)				回収率 (%)	併行精度 (%)				回収率 (%)	併行精度 (%)	
			目標値					目標値					目標値		
50~200%	<30%	50~200%	<30%	50~200%	<30%										
1 3-OHカルボフラン	○	○	83.9%	0.8	○	○	○	79.5%	1.1	○	○	○	93.1%	1.3	○
2 アザメチホス	○	○	80.4%	2.0	○	○	○	73.4%	1.7	○	○	○	90.3%	1.2	○
3 アシベンゾラルS-メチル	○	○	82.1%	1.7	○	○	○	78.2%	2.5	○	○	○	94.7%	1.7	○
4 アジンホスメチル	○	○	91.2%	0.2	○	○	○	82.8%	3.5	○	○	○	99.2%	2.7	○
5 アゾキシストロビン	○	○	87.3%	1.7	○	○	○	80.1%	2.0	○	○	○	95.7%	0.9	○
6 アニロホス	○	○	85.6%	1.9	○	○	○	80.3%	1.9	○	○	○	97.1%	1.6	○
7 アミスルプロム	○	○	84.4%	2.0	○	○	○	81.7%	0.5	○	○	○	97.0%	1.4	○
8 アルドキシカルブ	○	○	86.1%	2.2	○	○	○	78.4%	2.7	○	○	○	97.0%	0.6	○
9 イノウロン	○	○	88.0%	1.7	○	○	○	80.6%	1.0	○	○	○	97.1%	0.2	○
10 イソキサフルトール	○	○	194.3%	1.7	○	○	○	241.4%	3.1	×	○	○	289.3%	1.4	×
11 イナベンフィド	○	○	163.5%	1.3	○	○	○	189.9%	1.6	○	○	○	220.3%	2.0	×
12 イプロバリカルブ(I)	○	○	68.7%	1.5	○	○	○	82.3%	1.3	○	○	○	97.2%	1.7	○
13 イプロバリカルブ(II)	○	○	80.2%	0.9	○	○	○	80.8%	2.0	○	○	○	96.1%	1.0	○
14 イマザリル	○	○	77.7%	1.0	○	○	○	69.3%	1.3	○	○	○	89.0%	2.8	○
15 イミシアホス	○	○	84.3%	1.9	○	○	○	76.9%	1.9	○	○	○	93.2%	0.8	○
16 イミダクロプリド	○	○	85.4%	2.2	○	○	○	82.0%	2.4	○	○	○	97.1%	1.1	○
17 インダノファン	○	○	89.1%	1.0	○	○	○	85.0%	2.6	○	○	○	101.3%	2.5	○
18 インドキサカルブ-MP	○	○	88.1%	2.8	○	○	○	80.7%	1.3	○	○	○	95.0%	1.4	○
19 エチプロール	○	○	84.6%	1.8	○	○	○	84.4%	1.8	○	○	○	101.2%	0.8	○
20 エトベンザニド	○	○	79.9%	1.6	○	○	○	83.1%	1.2	○	○	○	98.2%	1.4	○
21 エボキシコナゾール	○	○	86.9%	2.1	○	○	○	80.7%	2.2	○	○	○	97.0%	1.2	○
22 オキサジアルギル	○	○	79.1%	2.4	○	○	○	82.2%	2.5	○	○	○	99.5%	0.8	○
23 オキサジクロメホン	○	○	86.3%	1.6	○	○	○	80.9%	2.2	○	○	○	97.6%	0.9	○
24 オキサミル	○	○	85.7%	1.7	○	○	○	78.0%	1.9	○	○	○	95.1%	0.7	○
25 オキシカルボキシシン	○	○	80.2%	1.5	○	○	○	77.7%	1.7	○	○	○	93.9%	0.7	○
26 オリサストロビン	○	○	87.8%	1.8	○	○	○	80.4%	1.9	○	○	○	96.1%	0.5	○
27 オリサストロビン5Z異性体	○	○	87.2%	1.0	○	○	○	81.3%	1.5	○	○	○	96.5%	0.7	○
28 オリザリン	○	○	93.4%	2.3	○	○	○	99.0%	1.5	○	○	○	119.0%	3.0	○
29 カルバリル(NAC)	○	○	84.3%	2.3	○	○	○	80.1%	0.7	○	○	○	95.3%	0.7	○
30 カルプロバミド	○	○	87.4%	1.2	○	○	○	84.9%	2.4	○	○	○	100.8%	0.7	○
31 カルボフラン	○	○	89.3%	2.8	○	○	○	94.1%	3.4	○	○	○	103.8%	1.0	○
32 キザロホップエチル	○	○	86.0%	1.8	○	○	○	81.8%	2.2	○	○	○	97.7%	0.7	○
33 クミルロン	○	○	88.0%	2.4	○	○	○	81.8%	1.2	○	○	○	97.9%	1.0	○
34 クロキントセットメキシル	○	○	85.6%	1.4	○	○	○	78.9%	1.1	○	○	○	96.2%	0.6	○
35 クロチアニジン	○	○	83.1%	1.3	○	○	○	79.8%	2.0	○	○	○	95.4%	0.3	○
36 クロフェンテジン	○	○	78.6%	1.8	○	○	○	79.8%	1.2	○	○	○	91.6%	0.5	○
37 クロメプロップ	○	○	83.0%	1.7	○	○	○	80.0%	0.3	○	○	○	95.5%	1.7	○
38 クロラントラニリプロール	○	○	93.8%	1.6	○	○	○	94.3%	2.0	○	○	○	111.5%	0.5	○
39 クロリダゾン	○	○	85.4%	2.0	○	○	○	78.6%	1.6	○	○	○	95.8%	1.3	○
40 クロルブファム	○	○	87.8%	9.4	○	○	○	80.2%	8.5	○	○	○	95.1%	6.4	○
41 クロルフルアズロン	○	○	82.0%	1.7	○	○	○	76.2%	7.3	○	○	○	94.4%	1.9	○
42 クロロクスロン	○	○	71.4%	0.9	○	○	○	82.3%	1.3	○	○	○	98.8%	0.5	○
43 シアゾファミド	○	○	88.3%	1.0	○	○	○	83.1%	2.0	○	○	○	98.5%	0.4	○
44 ジウロン	○	○	88.4%	1.7	○	○	○	80.8%	0.9	○	○	○	97.4%	0.7	○
45 シエノピラフェン	○	○	88.1%	1.6	○	○	○	82.1%	1.9	○	○	○	100.0%	1.2	○
46 シクロエート	○	○	81.8%	5.2	○	○	○	75.6%	5.0	○	○	○	93.5%	2.7	○
47 シクロプロトリン	○	○	82.9%	0.7	○	○	○	78.6%	2.9	○	○	○	96.6%	0.4	○
48 シフルフェナミド	○	○	87.7%	1.7	○	○	○	81.6%	1.5	○	○	○	95.1%	1.8	○
49 ジフルベンズロン	○	○	84.9%	1.7	○	○	○	82.7%	1.1	○	○	○	95.6%	1.3	○
50 シプロジニル	○	○	83.8%	3.2	○	○	○	79.2%	2.8	○	○	○	96.9%	0.8	○
51 シメコナゾール	○	○	84.5%	0.7	○	○	○	82.0%	1.1	○	○	○	94.9%	1.5	○
52 ジメチリモール	○	○	82.5%	1.0	○	○	○	76.5%	1.8	○	○	○	95.5%	2.9	○
53 ジメトモルフ(I)	○	○	84.9%	1.9	○	○	○	86.8%	1.6	○	○	○	95.8%	0.7	○
54 ジメトモルフ(II)	○	○	87.7%	2.3	○	○	○	82.4%	1.2	○	○	○	96.5%	0.8	○
55 スピノシンA	○	○	96.3%	1.4	○	○	○	86.4%	1.2	○	○	○	104.6%	3.8	○
56 スピノシンD	○	○	96.8%	3.0	○	○	○	84.4%	1.2	○	○	○	103.1%	7.0	○
57 ダイムロン	○	○	88.1%	1.7	○	○	○	80.7%	1.7	○	○	○	96.2%	0.5	○
58 チアクロプリド	○	○	86.0%	1.8	○	○	○	81.5%	2.1	○	○	○	99.0%	0.9	○
59 チアベンダゾール	○	○	83.4%	1.8	○	○	○	76.3%	1.7	○	○	○	96.0%	1.9	○
60 チアメトキサム	○	○	84.2%	2.6	○	○	○	79.3%	2.4	○	○	○	92.8%	0.7	○
61 チオジカルブ	○	○	158.2%	2.3	○	○	○	-8.1%	-27.4	×	○	○	205.3%	0.5	×
62 テトラクロルピホス(CVMP)	○	○	84.8%	2.6	○	○	○	78.8%	2.4	○	○	○	94.7%	1.4	○
63 テブチウロン	○	○	85.7%	2.2	○	○	○	79.0%	1.5	○	○	○	95.5%	0.9	○
64 テブフェノジド	○	○	89.6%	4.1	○	○	○	84.6%	1.8	○	○	○	96.4%	2.2	○
65 テフルベンズロン	○	○	91.3%	2.0	○	○	○	97.4%	2.3	○	○	○	114.6%	0.6	○

成分名	レトルトカレー					冷凍ホウレンソウ					緑茶				
	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定
			回収率 (%)	併行精度 (%)				回収率 (%)	併行精度 (%)				回収率 (%)	併行精度 (%)	
			目標値					目標値					目標値		
50~200%	<30%	50~200%	<30%	50~200%	<30%										
66 トリチコナゾール	○	○	83.2%	1.0	○	○	○	81.4%	1.4	○	○	○	93.3%	2.5	○
67 トリフルミゾール	○	○	83.8%	1.4	○	○	○	79.1%	1.4	○	○	○	91.2%	1.0	○
68 トリフルミゾール代謝物	○	○	91.3%	1.4	○	○	○	81.0%	0.3	○	○	○	94.7%	1.8	○
69 トリフルムロン	○	○	81.6%	1.4	○	○	○	81.5%	1.1	○	○	○	94.7%	1.9	○
70 ナプロアニリド	○	○	88.8%	1.5	○	○	○	82.5%	1.8	○	○	○	97.8%	1.1	○
71 ノバルロン	○	○	86.2%	1.7	○	○	○	85.2%	1.7	○	○	○	99.9%	1.5	○
72 バーバン	○	○	91.4%	4.0	○	○	○	81.2%	1.3	○	○	○	99.6%	3.4	○
73 ピラクロストロピン	○	○	87.2%	1.8	○	○	○	81.1%	2.0	○	○	○	96.1%	1.0	○
74 ピラクロニル	○	○	89.1%	1.7	○	○	○	82.3%	1.6	○	○	○	99.0%	0.6	○
75 ピラゾキシフェン	○	○	83.7%	1.3	○	○	○	82.3%	1.8	○	○	○	97.5%	0.9	○
76 ピラゾリネート	○	○	194.0%	1.4	○	○	○	226.0%	1.2	×	○	○	235.8%	1.8	×
77 ピリフタリド	○	○	90.1%	1.0	○	○	○	82.0%	1.9	○	○	○	98.9%	0.2	○
78 ピリミカーブ	○	○	87.3%	2.1	○	○	○	78.9%	0.9	○	○	○	96.6%	1.1	○
79 フェノキサプロップエチル	○	○	87.2%	1.4	○	○	○	81.8%	2.2	○	○	○	98.9%	1.1	○
80 フェノキシカルブ	○	○	86.0%	1.4	○	○	○	82.1%	1.5	○	○	○	98.5%	1.0	○
81 フェリムゾン(E)	○	○	88.3%	2.5	○	○	○	78.6%	3.5	○	○	○	94.8%	0.2	○
82 フェリムゾン(Z)	○	○	88.3%	0.7	○	○	○	82.3%	0.4	○	○	○	100.2%	1.5	○
83 フェンアミドン	○	○	87.4%	2.0	○	○	○	80.8%	1.5	○	○	○	96.9%	1.2	○
84 フェンピロキシメート(E体)	○	○	82.2%	1.2	○	○	○	78.9%	1.8	○	○	○	93.5%	1.2	○
85 フェンピロキシメート(Z体)	○	○	84.2%	1.4	○	○	○	80.3%	1.9	○	○	○	95.1%	0.6	○
86 ブタフェナシル	○	○	87.8%	2.4	○	○	○	82.7%	2.1	○	○	○	97.6%	1.2	○
87 フラチオカルブ	○	○	107.6%	1.9	○	○	○	71.7%	1.8	○	○	○	127.0%	0.8	○
88 フラメトビル	○	○	87.9%	2.0	○	○	○	81.6%	1.6	○	○	○	97.2%	0.5	○
89 フルオピコリド	○	○	89.1%	1.5	○	○	○	83.8%	2.0	○	○	○	99.1%	1.2	○
90 フルオメツロン	○	○	88.5%	1.8	○	○	○	81.1%	0.6	○	○	○	97.1%	0.3	○
91 フルフェナセット	○	○	87.6%	1.5	○	○	○	82.9%	2.1	○	○	○	98.5%	0.6	○
92 フルフェノクスロン	○	○	82.3%	1.6	○	○	○	78.5%	1.0	○	○	○	94.0%	0.5	○
93 フルリドン	○	○	89.4%	2.3	○	○	○	81.7%	2.4	○	○	○	99.1%	1.3	○
94 プロバキサザホップ	○	○	86.5%	1.5	○	○	○	81.3%	0.9	○	○	○	96.1%	0.4	○
95 ヘキサフルムロン	○	○	83.2%	1.0	○	○	○	86.7%	1.6	○	○	○	101.0%	1.9	○
96 ヘキシチアゾクス	○	○	77.6%	2.0	○	○	○	78.4%	1.6	○	○	○	94.2%	0.7	○
97 ベンシクロン	○	○	85.4%	2.1	○	○	○	79.3%	1.4	○	○	○	95.2%	0.9	○
98 ベンゾフェナップ	○	○	82.8%	2.8	○	○	○	81.0%	1.3	○	○	○	95.5%	0.7	○
99 ベンダイオカルブ	○	○	89.8%	2.1	○	○	○	82.2%	1.5	○	○	○	98.1%	1.1	○
100 ベンチアバリカルブイソプロピル	○	○	87.5%	2.1	○	○	○	82.1%	2.6	○	○	○	96.9%	0.4	○
101 ベンチオピラド	○	○	87.1%	1.6	○	○	○	83.6%	1.4	○	○	○	99.9%	0.4	○
102 ベントキサゾン	○	○	83.9%	3.5	○	○	○	85.5%	3.5	○	○	○	97.2%	5.6	○
103 ホキシム	○	○	86.0%	2.5	○	○	○	79.7%	0.9	○	○	○	92.7%	0.9	○
104 ボスカリド	○	○	83.0%	1.7	○	○	○	81.1%	2.4	○	○	○	97.3%	0.9	○
105 マンジプロバミド	○	○	89.6%	2.4	○	○	○	82.4%	1.3	○	○	○	97.8%	0.4	○
106 ミルベメクチンA3	○	○	72.8%	2.2	○	○	○	70.1%	2.2	○	○	○	81.6%	1.4	○
107 ミルベメクチンA4	○	○	74.4%	1.5	○	○	○	68.8%	0.8	○	○	○	82.1%	1.0	○
108 メソミル	○	○	69.6%	1.8	○	○	○	98.1%	0.9	○	○	○	74.7%	0.4	○
109 メソミルオキシム	○	○	77.3%	3.9	○	○	○	73.4%	1.6	○	○	○	85.3%	3.0	○
110 メタベンズチアズロン	○	○	87.0%	1.7	○	○	○	79.4%	1.1	○	○	○	95.7%	0.7	○
111 メチオカルブ	○	○	86.5%	1.4	○	○	○	81.3%	1.5	○	○	○	96.6%	0.8	○
112 メチオカルブスルホキシド	○	○	83.0%	2.0	○	○	○	78.4%	1.8	○	○	○	94.5%	0.5	○
113 メチオカルブスルホン	○	○	89.0%	2.0	○	○	○	83.1%	2.0	○	○	○	95.1%	1.2	○
114 メトキシフェノジド	○	○	88.7%	3.1	○	○	○	83.4%	1.3	○	○	○	101.4%	1.2	○
115 メパニピリム	○	○	78.6%	0.7	○	○	○	81.3%	1.2	○	○	○	98.2%	0.9	○
116 メパニピリム代謝物	○	○	86.2%	2.3	○	○	○	79.0%	1.6	○	○	○	94.9%	0.7	○
117 モノリニューロン	○	○	86.4%	1.6	○	○	○	80.5%	1.7	○	○	○	97.5%	0.8	○
118 ラクトフェン	○	○	87.0%	1.7	○	○	○	82.7%	1.2	○	○	○	97.6%	0.4	○
119 リニューロン	○	○	85.9%	1.6	○	○	○	79.7%	0.7	○	○	○	95.0%	0.6	○
120 ルフェスロン	○	○	85.9%	2.9	○	○	○	83.0%	1.9	○	○	○	99.2%	1.7	○
適合数	120	120			120	120	120			117	120	120			116

- 1) 選択性、評価濃度の確認欄の、「○」は確認、「×」は確認されなかったことを示す。
- 2) 回収率、併行精度が、目標値を満たさなかったものは塗りつぶして示す。
- 3) 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 LC-MS/MS対象成分(2)及びその性能評価結果

成分名	レトルトカレー					冷凍ホウレンソウ					緑茶				
	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定	選択性	評価濃度の確認	添加濃度 0.1ppm		総合判定
			回収率 (%)	併行精度 (%)				回収率 (%)	併行精度 (%)				回収率 (%)	併行精度 (%)	
			目標値					目標値					目標値		
50~200%	<30%	50~200%	<30%	50~200%	<30%										
1 2,4-D	○	○	85.6%	0.5	○	○	○	79.6%	7.9	○	○	○	94.5%	5.1	○
2 4-クロロフェノキシ酢酸(4-CPA)	○	○	86.8%	2.5	○	○	○	75.3%	2.5	○	○	○	93.1%	0.8	○
3 MCPA	○	○	89.6%	1.7	○	○	○	80.6%	5.1	○	○	○	91.8%	1.2	○
4 MCPB	○	○	87.2%	2.9	○	○	○	74.8%	1.5	○	○	○	87.7%	3.0	○
5 アイオキシニル	○	○	92.5%	0.5	○	○	○	80.9%	1.1	○	○	○	96.6%	0.9	○
6 アシフルオルフェン	○	○	91.2%	2.9	○	○	○	79.5%	3.2	○	○	○	94.2%	1.3	○
7 アジムスルフロ	○	○	93.8%	2.4	○	○	○	84.3%	2.3	○	○	○	98.0%	0.4	○
8 イオドスルフロメチル	○	○	98.8%	3.8	○	○	○	95.4%	3.3	○	○	○	100.9%	0.5	○
9 イマザキン	○	○	86.7%	2.8	○	○	○	76.7%	2.6	○	○	○	91.5%	1.1	○
10 イマズスルフロ	○	○	98.4%	3.1	○	○	○	87.6%	1.5	○	○	○	100.3%	0.9	○
11 エタメツルフロメチル	○	○	92.3%	1.9	○	○	○	83.0%	2.4	○	○	○	97.6%	0.9	○
12 エトキシスルフロ	○	○	103.9%	1.8	○	○	○	93.7%	1.6	○	○	○	108.0%	1.9	○
13 クロジナホップ	○	○	84.4%	1.9	○	○	○	79.1%	2.8	○	○	○	92.7%	1.4	○
14 クロフェンセット	○	○	76.5%	1.4	○	○	○	66.9%	1.4	○	○	○	74.9%	0.9	○
15 クロプロップ	○	○	88.7%	8.5	○	○	○	81.0%	7.0	○	○	○	90.4%	2.1	○
16 クロランスラムメチル	○	○	80.8%	2.4	○	○	○	75.8%	1.8	○	○	○	86.3%	2.0	○
17 クロリムロンエチル	○	○	90.0%	5.7	○	○	○	82.6%	1.9	○	○	○	85.4%	8.8	○
18 クロルスルフロ	○	○	95.7%	1.9	○	○	○	90.6%	3.2	○	○	○	98.2%	1.3	○
19 ジクロスラム	○	○	80.3%	2.2	○	○	○	74.0%	1.0	○	○	○	83.4%	0.6	○
20 シクロスルファミロン	○	○	97.2%	2.1	○	○	○	86.9%	1.6	○	○	○	101.8%	1.0	○
21 ジクロプロップ	○	○	94.6%	4.4	○	○	○	76.8%	2.6	○	○	○	93.6%	0.9	○
22 シノスルフロ	○	○	94.5%	2.2	○	○	○	83.3%	2.4	○	○	○	98.9%	1.1	○
23 ジベレリン	○	○	88.2%	2.2	○	○	○	75.8%	2.8	○	○	○	69.9%	3.9	○
24 スルフェントラゾン	○	○	91.6%	3.8	○	○	○	86.2%	4.3	○	○	○	99.5%	1.6	○
25 スルホスルフロ	○	○	97.2%	3.1	○	○	○	86.6%	2.9	○	○	○	99.5%	0.7	○
26 チフェンスルフロメチル	○	○	94.4%	2.5	○	○	○	86.9%	1.9	○	○	○	99.4%	1.2	○
27 トリアスルフロ	○	○	95.3%	2.3	○	○	○	88.4%	1.0	○	○	○	99.9%	0.3	○
28 トリクロピル	○	○	88.9%	5.5	○	○	○	75.2%	3.3	○	○	○	99.2%	5.5	○
29 トリフルスルフロメチル	○	○	99.7%	2.4	○	○	○	89.4%	1.9	○	○	○	103.4%	2.0	○
30 トリフロキシスルフロ	○	○	99.7%	1.9	○	○	○	86.8%	2.2	○	○	○	102.0%	0.4	○
31 トリベヌロンメチル	○	○	138.6%	1.2	○	○	○	134.4%	3.0	○	○	○	149.7%	1.6	○
32 ナブラタム	○	○	137.5%	1.9	○	○	○	131.3%	3.2	○	○	○	153.8%	2.2	○
33 ハロキシホップ	○	○	83.9%	1.2	○	○	○	78.6%	2.0	○	○	○	91.6%	1.1	○
34 ハロスルフロメチル	○	○	93.7%	2.8	○	○	○	87.0%	2.8	○	○	○	100.1%	1.1	○
35 ピラゾスルフロエチル	○	○	92.6%	2.4	○	○	○	77.9%	1.9	○	○	○	73.3%	2.2	○
36 フェンヘキサミド	○	○	71.2%	3.3	○	○	○	78.7%	0.9	○	○	○	60.8%	6.5	○
37 フラザスルフロ	○	○	99.5%	3.1	○	○	○	87.6%	0.9	○	○	○	102.5%	1.3	○
38 ブリミスルフロメチル	○	○	106.0%	3.6	○	○	○	96.0%	3.3	○	○	○	111.7%	2.0	○
39 フルアジホップ	○	○	86.1%	3.0	○	○	○	77.4%	5.6	○	○	○	93.7%	1.1	○
40 フルメツラム	○	○	90.1%	2.4	○	○	○	81.9%	2.6	○	○	○	96.3%	0.9	○
41 フルロキシピル	○	○	90.1%	2.1	○	○	○	60.1%	2.0	○	○	○	69.6%	7.6	○
42 プロスルフロ	○	○	98.0%	2.3	○	○	○	88.7%	2.1	○	○	○	102.5%	1.5	○
43 プロボキシカルバゾン	○	○	97.5%	2.6	○	○	○	84.6%	1.6	○	○	○	99.3%	1.5	○
44 プロモキシニル	○	○	93.4%	1.6	○	○	○	81.5%	4.6	○	○	○	98.2%	2.1	○
45 フロラスラム	○	○	90.2%	2.6	○	○	○	89.1%	1.9	○	○	○	95.0%	0.9	○
46 ベノキスラム	○	○	99.3%	2.8	○	○	○	84.9%	3.1	○	○	○	98.2%	0.8	○
47 ベンスルフロメチル	○	○	98.2%	2.0	○	○	○	87.9%	2.3	○	○	○	102.6%	1.2	○
48 ホメサフェン	○	○	89.1%	3.3	○	○	○	81.7%	3.1	○	○	○	96.1%	0.9	○
49 ホラムスルフロ	○	○	99.8%	2.4	○	○	○	90.4%	2.2	○	○	○	105.4%	0.4	○
50 ホルクロルフェニユロン	○	○	87.8%	1.2	○	○	○	81.6%	1.6	○	○	○	96.5%	2.3	○
51 メコプロップ	○	○	90.0%	0.8	○	○	○	80.3%	6.6	○	○	○	93.1%	1.4	○
52 メソスルフロメチル	○	○	95.7%	2.2	○	○	○	92.0%	2.9	○	○	○	101.5%	1.0	○
53 メトスラム	○	○	95.2%	2.8	○	○	○	83.4%	2.6	○	○	○	99.2%	1.0	○
54 メトスルフロメチル	○	○	94.5%	2.9	○	○	○	85.9%	2.2	○	○	○	97.7%	1.8	○
適合数	54	54			54	54	54			54	54	54			54

1) 選択性、評価濃度の確認欄の、「○」は確認、「×」は確認されなかったことを示す。
 2) 回収率、併行精度が、目標値を満たさなかったものは塗りつぶして示す。
 3) 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。

2・3 試薬等

農薬混合標準液は富士フィルム和光純薬(株)製及び林純薬工業(株)製を使用し、農薬混合標準液に含まれていない標準品は富士フィルム和光純薬(株)製、林純薬工業(株)製、Dr.Ehrenstorfer 製及びSigma-Aldrich Co. LLC 製を使用した。

試薬はアセトニトリル、アセトン、n-ヘキサン、ぎ酸、メタノールは残留農薬試験・PCB 試験用又はLC/MS用、D-グルコノ-1, 5-ラクトン及び酢酸アンモニウムは試薬特級、D-ソルビトールは試薬一級を使用した。精製水は超純水 (Mili-Q水) を使用した。

QuEChERS抽出塩パック (硫酸マグネシウム 4g, 塩化ナトリウム 1g, クエン酸三ナトリウム 1g 及びクエン酸二ナトリウム 1.5水和物 0.5g 含有) 及びQ-sep QuEChERS (抽出液精製用 dSPE) (硫酸マグネシウム 1200mg, PSA400mg, C18 400mg 及びGCB400mg 含有) はRestek 製を使用した。

セラミックホモジナイザはアジレント・テクノロジー(株)製BondElut QuEChERS 50mL チューブ用を使用した。

固相カラムはジーエルサイエンス(株)製 InertSep AL-N/VRA-PR (400mg/1600mg/6 mL) を使用した。

2・4 標準溶液の調製

富士フィルム和光純薬(株)製及び林純薬工業(株)製の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またはアセトニトリルで溶解し200 μ g/mL 溶液を調製し標準原液とした。農薬混合標準液と標準原液を混合希釈し、混合標準液を作製した。

2・5 装置及び測定条件

緊急時に迅速に対応できるように、当センターでの農産物の残留農薬試験法を参考とした。

(1) GC-MS/MS

装置及び測定条件を表 4 に示す。

(2) LC-MS/MS

表 2 の成分について装置及び測定条件を表 5 に、表 3 の成分について装置及び測定条件を表 6 にそれぞれ示す。

2・6 定量

標準液及び試験溶液それぞれを注入し、得られたピーク面積から絶対検量線法により定量した。

(1) GC-MS/MS

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 標準液を調製した。

(2) LC-MS/MS

表 2 の成分については、混合標準液をアセトニトリルで適宜希釈し、検量線用の 2~40ng/mL 標準液を調製した。表 3 の成分については、混合標準液を 2% ぎ酸含有アセトニトリル/水 (9:1) 混液で適宜希釈し、検量線用の 2.5~50ng/mL 標準液を調製した。

表 4 GC-MS/MS測定条件

GC条件	
装置:	アジレント・テクノロジー(株)製 7890
カラム:	アジレント・テクノロジー(株)製 VF-5ms(0.25mm×30m, 膜厚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)
注入量:	1 μ L + Analyte Protectants(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)0.5 μ Lのサンドイッチ注入
注入方法:	パルスドスプリットレス(バージ1分)
注入口温度:	250 $^{\circ}$ C
キャリアーガス:	ヘリウム
キャリアーガス流量:	リテンションタイムロッキング機能を使用 クロルピリホスメチルの保持時間が17.469分になるように設定
MS/MS条件	
装置:	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 $^{\circ}$ 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
コリジョンガス:	N ₂ 1.5mL/min
Heクエンチンガス:	2.25mL/min
測定モード:	MRM
イオン源クリーニング:	H ₂ 0.47mL/min

表 5 LC-MS/MS測定条件(1) (LC-MS/MS測定溶液①)

LC条件	
装置:	アジレント・テクノロジー(株)製 1260Infinity
カラム:	アジレント・テクノロジー(株)製 Poroshell 120 EC-C18 (2.1mm ϕ ×100mm, 粒径2.7 μ m)
カラム温度:	40 $^{\circ}$ C
移動相:	A液 5mmol/L酢酸アンモニウム溶液 B液 メタノール
流速:	0.3mL/min
グラジエント:	B液: 10%(0min)→50%(2min)→ 98%(18-25min)→10%(25.01-35min)
注入量:	1 μ L
MS/MS条件	
装置:	アジレント・テクノロジー(株)製 6460
イオン化法:	AJS(ESI法(ポジティブ測定))
ネプライザー:	N ₂ 50psi
ドライガス:	N ₂ 10L/min 300 $^{\circ}$ C
キャピラリー:	+3,500V
シースーガス:	12L/min 400 $^{\circ}$ C
測定モード:	Dynamic MRM

表 6 LC-MS/MS測定条件(2) (LC-MS/MS測定溶液②)

LC条件	
装置:	アジレント・テクノロジー(株)製 1260Infinity
カラム:	アジレント・テクノロジー(株)製 Poroshell 120 EC-C18 (2.1mm ϕ ×100mm, 粒径2.7 μ m)
カラム温度:	40 $^{\circ}$ C
移動相:	A液 5mmol/L酢酸アンモニウム溶液 B液 メタノール
流速:	0.3mL/min
グラジエント:	B液: 10%(0min)→98% (13-20min)→ 10%(20.01-30min)
注入量:	1 μ L
MS/MS条件	
装置:	アジレント・テクノロジー(株)製 6460
イオン化法:	AJS(ESI法(ポジティブ及びネガティブ測定))
ネプライザー:	N ₂ 50psi
ドライガス:	N ₂ 10L/min 300 $^{\circ}$ C
キャピラリー:	+2,500V, -2,500V
シースーガス:	12L/min 400 $^{\circ}$ C
測定モード:	Dynamic MRM

2・7 試験溶液の調製

試験溶液の調製方法を図1に示す。

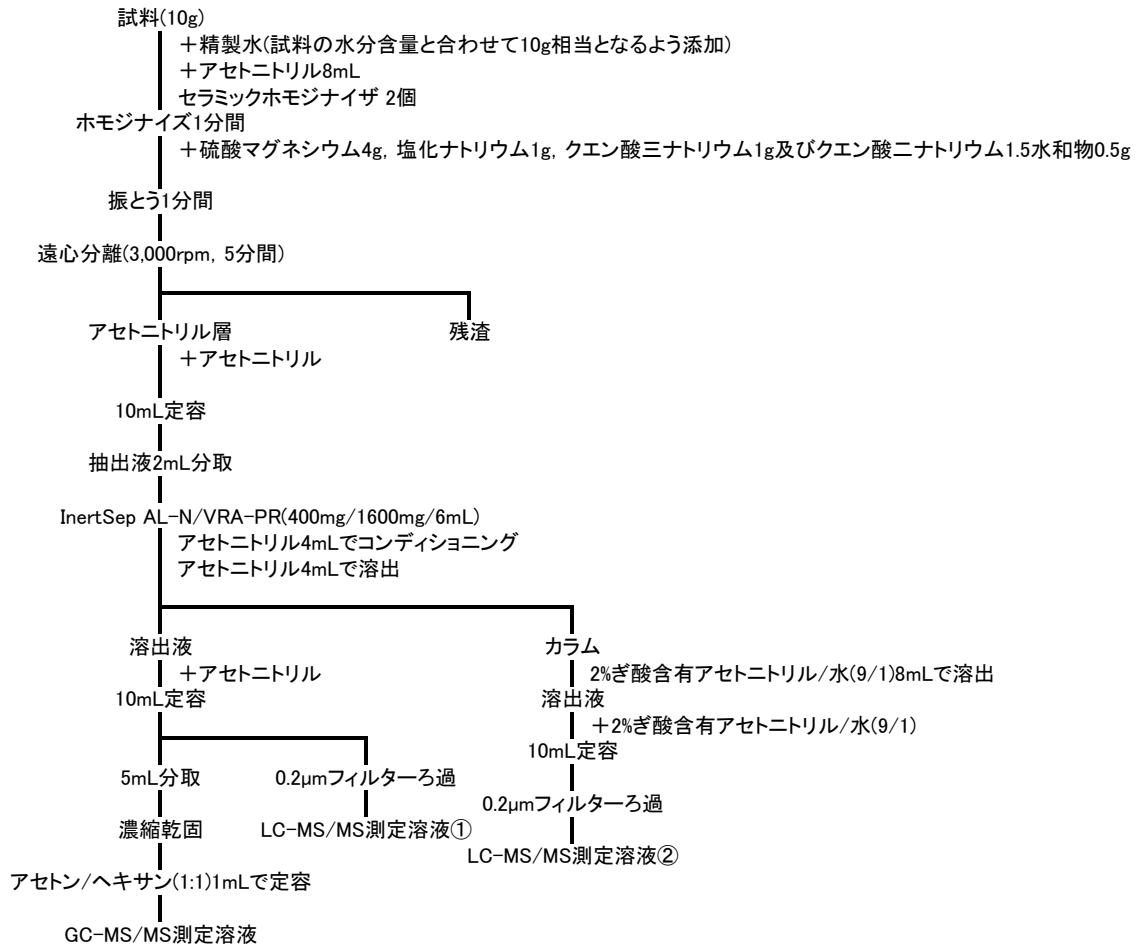


図1 試験溶液の調製

2・8 性能評価

事務連絡に基づき性能評価を行った。各対象成分が0.1mg/kgとなるように混合標準液をブランク試料10gに添加して、30分間放置し、添加回収試験を実施した。試験は3併行で実施し、表7に示す4種類の性能パラメータの目標値との適合を確認した。

表7 性能評価における性能パラメータ及び目標値

性能パラメータ	目標値
選択性	ブランク試料を分析し、測定を妨害するピーク(妨害ピーク)がないこと。妨害ピークを認める場合には、添加濃度0.1mg/kgに相当するピークの面積の1/3未満であること。
回収率	得られた濃度の平均値の添加濃度0.1mg/kgに対する比を回収率とし、目標値は50%～200%
併行精度	回収率の評価で得られた濃度の相対標準偏差を求め、目標値はRSD%<30
評価濃度の確認	回収率の評価で得られた対象農薬のピークがS/N比≧10であること

3 結果と考察

今回、分析方法について、抽出方法及び精製方法を検討した。精製方法については、新たに2つの方法を選定し、添加回収試験を実施し、決定した。検討した分析方法について、性能評価を実施した。

3・1 分析方法の検討

(1) 抽出方法の検討

当センターでは、農産物の残留農薬試験において、試料に抽出溶媒を加え、ウルトラディスペルザーを用いてホモジナイズし、遠心分離を行った後、その上清を抽出液としているが、今回は農産物の残留農薬試験において、簡易で迅速な分析前処理法であるQuEChERS法を検討した。QuEChERS法の抽出方法は、試料に抽出溶媒を加え、セラミックホモジナイザを用いてホモジナイズし、抽出塩パックを加え、振とう、遠心分離を行った後、その上清を抽出液としている。実際にQuEChERS法の抽出操作を確認したところ、当センターの抽出方法よりも簡易で迅速に行えると考えられたことから、QuEChERS

法の抽出方法を用いることとした。

(2) 精製方法の検討

当センターでは、農産物の残留農薬（433成分）試験法は、「GC/MSによる農薬等の一斉試験法（農産物）」²⁾、「LC/MSによる農薬等の一斉試験法Ⅰ（農産物）」及び「LC/MSによる農薬等の一斉試験法Ⅱ（農産物）」に準拠している。

これらの試験法における一連の作業手順では、固相カラムを用いた精製操作が2回必要となっていることから、より操作の簡略化を図るため、同時に精製が可能となる方法として、次の2法について検討を行った。

ア QuEChERS法による固相を用いた精製方法

QuEChERS法による固相を用いた精製方法（固相分散法）を検討した。抽出後の操作フローを図2に示す。Q-sep QuEChERSに抽出溶液6mLを加え、1分間振とう、5分間3000rpm遠心分離を行い、アセトニトリル層を1mL分取、濃縮乾固を行った後、アセトン/ヘキサン（1：1）混液1mLに転溶したものをGC-MS/MS

試験溶液とした。次に、遠心分離後のアセトニトリル層を0.2μmメンブランフィルターでろ過し、アセトニトリルで5倍希釈したものをLC-MS/MS試験溶液とした。

イ 固相カラム（InertSep AL-N/VRA-PR）を用いた精製方法

固相カラム（InertSep AL-N/VRA-PR）（AL-Nの下にC18・SAX・PSA3種類のクリーンアップ剤を混合した充填剤を積層したもの）を用いた精製方法を検討した。国枝らは抽出にQuEChERS法、精製に固相カラム（InertSep AL-N/VRA-PR）を用いた分析法を報告³⁾している。精製以後の操作フローを図3に示す。抽出液2mLを固相カラムに通し、最初にアセトニトリル4mLで溶出し、次に2%ぎ酸含有アセトニトリル/水（9：1）8mLで溶出する。最初のアセトニトリル溶出液はアセトニトリルで10mLに定容し、5mL分取後、濃縮乾固し、アセトン/ヘキサン（1：1）1mLで定容したものをGC-MS/MS測定溶液とした。残りのアセトニトリル溶液5mLは0.2μmメンブランフィルターでろ

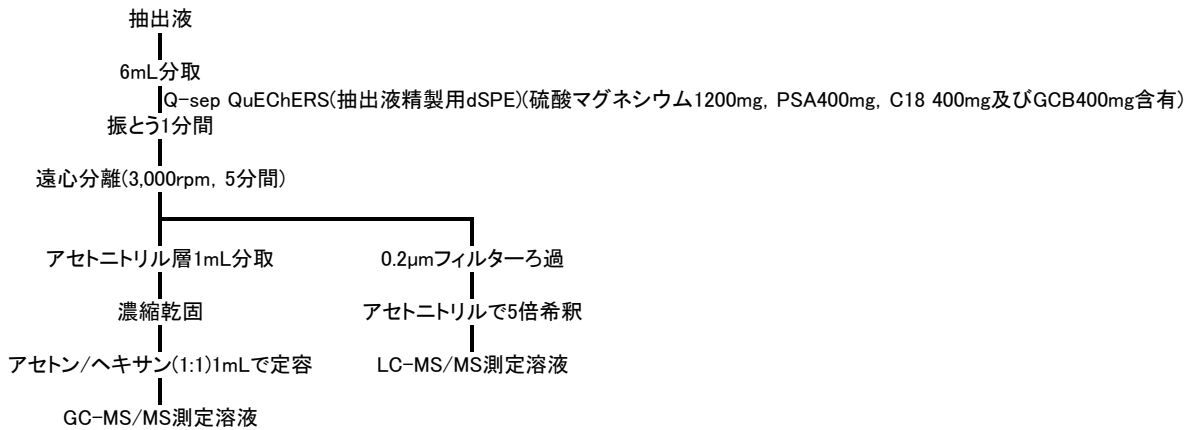


図2 QuEChERS法による固相を用いた精製方法

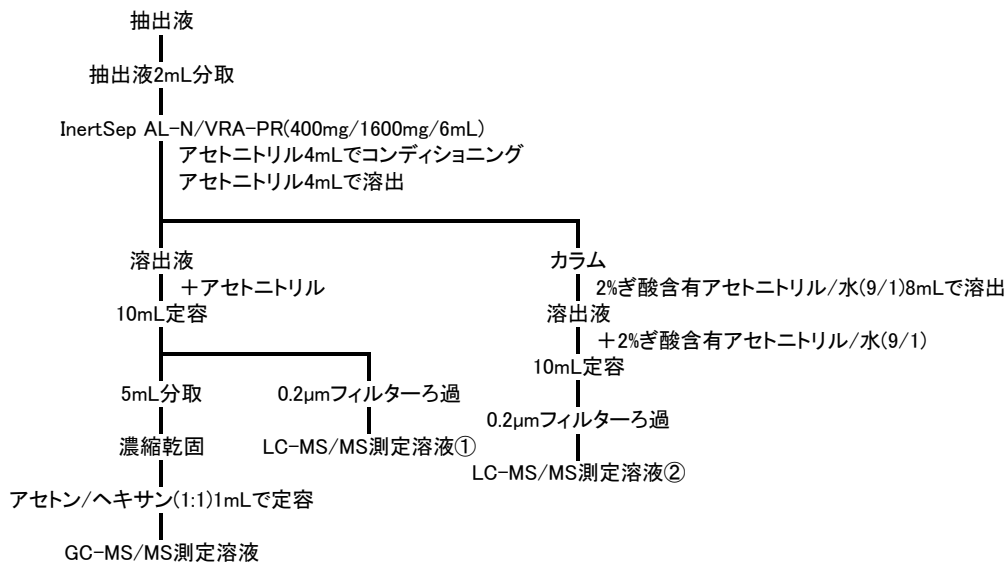


図3 固相カラム（InertSep AL-N/VRA-PR）を用いた精製方法

過し、LC-MS/MS測定溶液①とした。2% ぎ酸含有アセトニトリル/水 (9:1) 溶出液は2% ぎ酸含有アセトニトリル/水 (9:1) で10mLに定容後、0.2 μ mメンブランフィルターでろ過し、LC-MS/MS測定溶液②とした。

3・2 添加回収試験結果

添加回収試験に用いる試料は冷凍ギョーザとした。3・1(1)で検討した抽出方法により抽出液を調製し、アセトニトリルで10mLに定容する際に各成分が100ng/mLになるよう表1、表2及び表3の成分を添加した。この抽出液を①精製をしない場合、②QuEChERS法による固相を用いて精製した場合、③固相カラム (InertSep AL-N/VRA-PR) を用いて精製した場合について添加回収試験を実施した。試験は3併行で実施した。

GC-MS/MS対象成分の添加回収率を表8、LC-MS/MS対象成分の添加回収率を表9に示す。なお、スピノシンA及びスピノシンDはLC-MS/MS測定溶液①及び②両方から検出されたことから、両溶液を測定し回収率を合計して評価した。また、ホルクロルフエニユロンはLC-MS/MS測定溶液①からのみ検出されたことから、LC-MS/MS測定溶液①を測定し回収率を評価した。回収率が70~120%の範囲を見ると、GC-MS/MS対象成分では①の場合が190成分、②の場合が154成分、③の場合が247成分と③の固相カラム (InertSep AL-N/VRA-PR) で精製した場合が最も多かった。また、LC-MS/MS対象成分では①の場合が164成分、②の場合が75成分、③の場合が168成分と、GC-MS/MS対象成分の結果と同様に③の場合が最も多かった。この結果、固相カラム (InertSep AL-N/VRA-PR) による精製方法を用いることとした。

3・3 性能評価結果

性能評価に用いる試料はレトルトカレー、冷凍ホウレンソウ及びペットボトル入りの緑茶とした。検討した分析法 (図1) について性能評価を行った結果を表1~3

に示す。

(1) 選択性

ブランク試料を分析法に従って分析したところ、3加工食品全てにおいて、測定を妨害するピークがないことを確認した。

(2) 回収率

3加工食品全てにおいて目標値に適合しなかった成分は、カルボスルファン及びスピロキサミン (異性体1, 2) であった。

(3) 併行精度

3加工食品全てにおいて目標値に適合しなかった成分はなかった。

(4) 評価濃度の確認

回収率の評価で得られた対象成分のピークがS/N比 ≥ 10 であることを確認した。

対象433成分のうち、全ての性能パラメータ目標値に適合した成分は、レトルトカレーでは427成分 (98.6%)、冷凍ホウレンソウでは427成分 (98.6%) 及びペットボトル入りの緑茶では427成分 (98.6%) だった。

3加工食品全てにおいて、回収率の目標値に適合しなかったカルボスルファン及びスピロキサミン (異性体1, 2) は、冷凍ギョーザを用いた精製方法の検討段階において、固相カラム (InertSep AL-N/VRA-PR) を用いて精製を行った場合の回収率がそれぞれ7.8%及び4.4%であった。一方、未精製の溶液を測定した場合の回収率がそれぞれ94.4%及び132.2%であったことから、これら2成分に対しては、精製に固相カラム (InertSep AL-N/VRA-PR) を用いることができないと考えられる。

検討した分析法は、3加工食品いずれも98%以上の成分が目標値に適合しており、今回の対象成分が加工食品へ混入される事件が発生した際に、簡易で精度高く成分を特定及び定量できることが示唆された。

表8 添加回収試験結果(GC-MS/MS対象成分)

精製法	回 収 率				
	<50%	50~70%	70~120%	120~200%	200%<
①精製なし	12	6	190	48	3
②QuEChERS法による固相	56	46	154	3	0
③固相カラム (InertSep AL-N/VRA-PR)	3	2	247	6	1

表9 添加回収試験結果(LC-MS/MS対象成分)

精製法	回 収 率				
	<50%	50~70%	70~120%	120~200%	200%<
①精製なし	2	2	164	6	0
②QuEChERS法による固相	75	24	75	0	0
③固相カラム (InertSep AL-N/VRA-PR)	2	2	168	2	0

4 ま と め

- (1) 加工食品中における通常より高濃度の、農薬の有無を判断することを目的とし、簡易で精度の高い一斉分析法の検討を行った。
- (2) 検討した分析法の装置及び測定条件については、緊急時に迅速に対応できるように、当センターでの農産物の残留農薬試験法を参考とした。
- (3) 冷凍ギョーザ抽出液を用い、精製方法を検討したところ、固相カラム (InertSep AL-N/VRA-PR) を用いる精製方法が70～120%の範囲に入る対象成分が最も多かった。このことから固相カラム (InertSep AL-N/VRA-PR) を用いることとした。
- (4) レトルトカレー、冷凍ハウレンソウ及びペットボトル入りの緑茶を用い、検討した分析法について性能評価を行ったところ、3加工食品いずれも対象433成分のうち98%以上の成分が目標値に適合した。
- (5) 検討した分析法は、今回の対象成分が加工食品へ混入される事件が発生した際に、簡易で精度高く成分を特定及び定量できることが示唆された。

文 献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長事務連絡：加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の迅速検出法について、平成25年3月26日
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知：食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法、平成17年1月24日
- 3) 国枝 巧, 陳 杏玲, 高柳 学, 太田 茂徳：残留農薬用迅速前処理カートリッジを用いた加工食品中の残留農薬分析法の検討, 第46回農薬残留分析研究会要旨集 2023, P179-183 (2023)

〔短 報〕

石川県におけるPM_{2.5}の発生源について

— PAHsを含む成分組成を用いた発生源解析 —

石川県保健環境センター 環境科学部 太田 聡・河本 公威・宮田 朋子
石田 恒巳・山口 麻美・牧野 雅英
加藤 真美
石川県保健環境センター 企画情報部 初瀬 裕

〔和文要旨〕

これまで石川県では人体に影響があるとされる大気中のPM_{2.5}及びこれに含まれるPAHsについて県内での動態の把握を行ってきたが、これらの発生源を明らかにするためPAHsを含めたPM_{2.5}の成分分析を行い、分析結果を用いて、PAHs指標を用いる方法、CMB法、後方流跡線解析及びCMAQによるシミュレーション等から発生源の解析を行った。

PM_{2.5}およびPM_{2.5}に含まれるPAHsの発生源は、排出過程及び発生場所ともに季節的な変化が見られ、特に年度下半期においては大陸からの影響が顕著に見られた。

キーワード：PM_{2.5}, PAHs, 発生源, CMAQ

1 はじめに

PM_{2.5}については呼吸器系や循環器系への影響が懸念されることから、平成21年9月に大気汚染物質として環境基準が設定された。本県では翌22年4月から自動測定器による質量濃度の測定を開始し、これまでのところ、すべての測定局で基準に適合している。一方、国では欧米レベルの基準に足並みを揃えるため、基準値を見直す検討が行われており、今後も継続的な監視が必要とされている。

PM_{2.5}中には多環芳香族炭化水素（以下、「PAHs」という。）が含まれている。PAHsは化石燃料に含まれ、また、化石燃料等の燃焼により発生し、人体への毒性（発がん性、変異原性）を有するものが存在することから、本県におけるPM_{2.5}中のPAHsの調査を平成27年度から

実施しており、県内でのPAHsの季節変動を捉えるなど成果を上げている¹⁾。

PM_{2.5}及びPM_{2.5}中のPAHsについて、大気中濃度を低減するためには発生源を明らかにすることが求められていることから、PM_{2.5}の質量濃度測定と同時に採取したPM_{2.5}中のPAHsやその他の成分組成分析結果を元にPM_{2.5}等の発生源としての「排出過程」及び「発生場所」の解析を行ったので報告する。

2 調査方法

2・1 調査地点及び調査期間

調査は大気常時監視測定局の松任局（白山市馬場）及び輪島局（輪島市三井）で行った。松任局は一般住宅等に囲まれた市街地にあり、輪島局は、のと里山空港に隣接し周辺に住宅等はない（図1）。

Sources of PM_{2.5} in Ishikawa Prefecture

—Source analysis of PM_{2.5} using its composition of PAHs-containing components—

by OHTA Satoru, KAWAMOTO Tomotake, MIYATA Tomoko, ISHIDA Tsunemi, YAMAGUCHI Asami, MAKINO Masahide, KATO Mami (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science) and HATSUSE Yuh (Information Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : PM_{2.5}, PAHs, Source Analysis, CMAQ

サンプリング期間は、2018～2021年度で各年度4回(2018年度のみ3回)、1回あたり2週間程度とした(表1)。

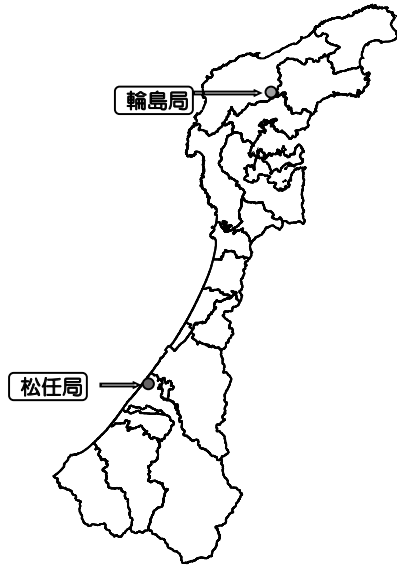


図1 測定地点

2・2 サンプリング

サンプリング方法は、PM_{2.5}成分測定マニュアル²⁾に準じて行った。2020年度までは松任局、輪島局ともに試料採取装置には Thermo Fisher Scientific 社製 Partisol 2025iD、2025i を使用しており、2021年度の測定では松任局がムラタ計測器サービス(株)製 MCAS-SJ-A1、輪島局が Partisol 2025i を使用している。捕集流量は、2025i が 16.7L/min、2025iD が 15.0L/min、MCAS-SJ-A1 では 30.0L/min である。サンプリングフィルタは、Φ47mm 石英ろ紙及びテフロンろ紙を使用した。なお、一回の捕集時間は24時間とした。

2・3 調査対象

発生源解析に用いるPM_{2.5}成分等は表2に示すとおりで、分析はPM_{2.5}成分測定マニュアル²⁾、有害大気汚染物質測定方法マニュアル³⁾に基づいて実施した。なお、PAHsの分析に関しては河本らの報告¹⁾に基づいて、ろ紙を2枚(24h×2)コンボジットして分析していることから、解析に供されるPAHsの成分濃度は48時間平均のものである。このため、PAHsを含む解析ではPAHs以外の成分についても48時間平均を求めて実施した。

3 結果と考察

3・1 各成分間の相関

調査期間中に2局で採取したPM_{2.5}全試料の成分測定結果をもとに各成分間の相関関係を導出し、ヒートマップにまとめたものを図2に示す。イオン成分間、炭素成分間および無機成分間では海塩由来が想定されるイオン(Na⁺, Cl⁻)などで強い相関がみられたが、全体として相関は弱かった。また、PAHs間での相関係数は0.7以上と強い相関が見られた。一方、PAHsとその他成分の間では、相関係数0.6以下となり相関は強くなかった。この中で、PAHsが含まれていると考えられる有機炭素(OC)との間では、11種のPAH及びこれらの合計(PAHs)のいずれも相関係数が0.4以下の弱い相関であった。

PAHsとOCの散布図を図3に示す。PAHsとOCで全期間での相関係数は0.31であり散布図においても分布に特徴はなく分散しているが、サンプリングを開始した月ごとに色分けすると、概ね季節ごとに分散の傾向が見られるようになった。このことからOCとPAHsは季節

表1 サンプリング期間

年/月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
平成30年度(2018)					②	9/11 ~24		③	12/3 ~16		④	3/2 ~13
令和元年度(2019)			①	6/28 ~7/11		9/12 ~25			11/29 ~12/12			3/1 ~14
令和2年度(2020)		⑤	5/15 ~28		⑥	7/23 ~8/7		⑦	10/22 ~11/6		⑧	1/21 ~2/7
令和3年度(2021)			5/13 ~6/5		7/22 ~8/8			10/21 ~11/5			1/20 ~2/4	

※○付き番号、太枠は季節ごとに相関係数を求めた際のデータ範囲を表す

表2 PM_{2.5}成分分析

項目	成分	採取ろ紙	分析方法
PAHs	4環 フルオランテン(Flu)、ピレン(Pyr)、ベンツ[a]アントラセン(BaA)、クリセン(Chr)	石英	HPLC法
	5環 ベンゾ[b]フルオランテン(BbF)、ベンゾ[k]フルオランテン(BkF)、ベンゾ[e]ピレン(BeP)、ベンゾ[a]ピレン(BaP)、ジベンツ[a,h]アントラセン(DBahA)		
	6環 インデノ[1,2,3-cd]ピレン(IDP)、ベンゾ[ghi]ペリレン(BghiP)		
質量濃度		PTFE	精密天秤による質量測定
イオン成分	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	PTFE	IC法
無機元素	Na, Al, K, Ca, Sc, V, Cr, Fe, Ni, Zn, As, Sb, Pb	PTFE	ICP-MS法
炭素成分	EC, OC	石英	サーマルオプティカル・リフレクタンス法

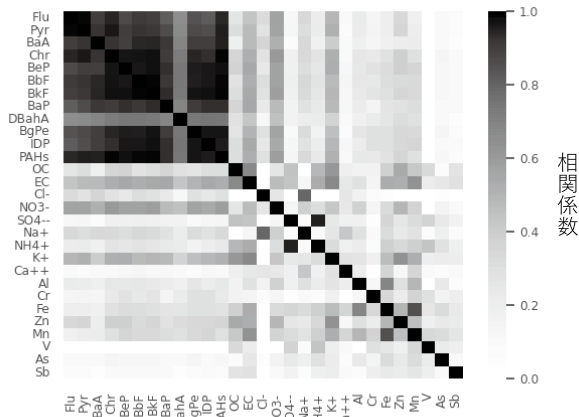


図2 PM_{2.5}成分間における相関係数ヒートマップ (全期間)

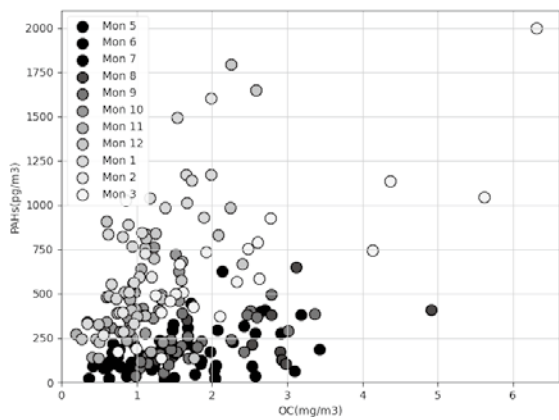


図3 PM_{2.5}中のPAHs-OC 散布図

表3 時期ごとに集計した PAHs-OC の相関係数

	全体	1	2	3	4	5	6	7	8
相関係数	0.31	0.65	0.79	0.65	0.89	0.75	0.46	0.63	0.78

※グループ分けの数字は表1の注記のとおり

ごとでは相関があると考えられ、サンプリングを実施した時期ごとにデータをまとめ、それぞれの期間で相関係数を計算したところ、強い相関が見られるようになった(表3)。なお、季節ごとに相関の傾きが変化するの、発生源に変化があるためではないかと考えられた。

3・2 発生源解析

(1) PAHs指標による発生源の解析

排出過程の違いによってPAHの濃度比に違いが生じることが知られており、西中須らはPAHの濃度比を発生源指標(表4)として用いている⁴⁾。今回の測定では

表4 PAHs濃度比からの発生源指標

Flu / P y r	推定排出過程
< 0.6	石油由来
0.6 ~ 1.0	石油燃焼由来
> 1.0	樹木燃焼由来
> 1.4	石炭燃焼由来

FluとPyrの濃度比の発生源指標を用いてPM_{2.5}の排出過程を推定した。調査期間ごとに、排出過程別の試料数を棒グラフで表したものを図4に示す。いずれの年度、輪島局及び松任局とも、10~3月までの年度下半期は樹木燃焼、石炭燃焼由来がほとんどを占めていた。一方、年度上半期は石油、石油燃焼由来が多くを占めており、特に7~9月に採取したPM_{2.5}に関してはこの傾向が強く見られ、季節によってPAHsの排出過程が変化していることが示唆された。

(2) CMB法を用いたPM_{2.5}発生源寄与率解析

PM_{2.5}成分分析結果から採取地点でのPM_{2.5}排出過程

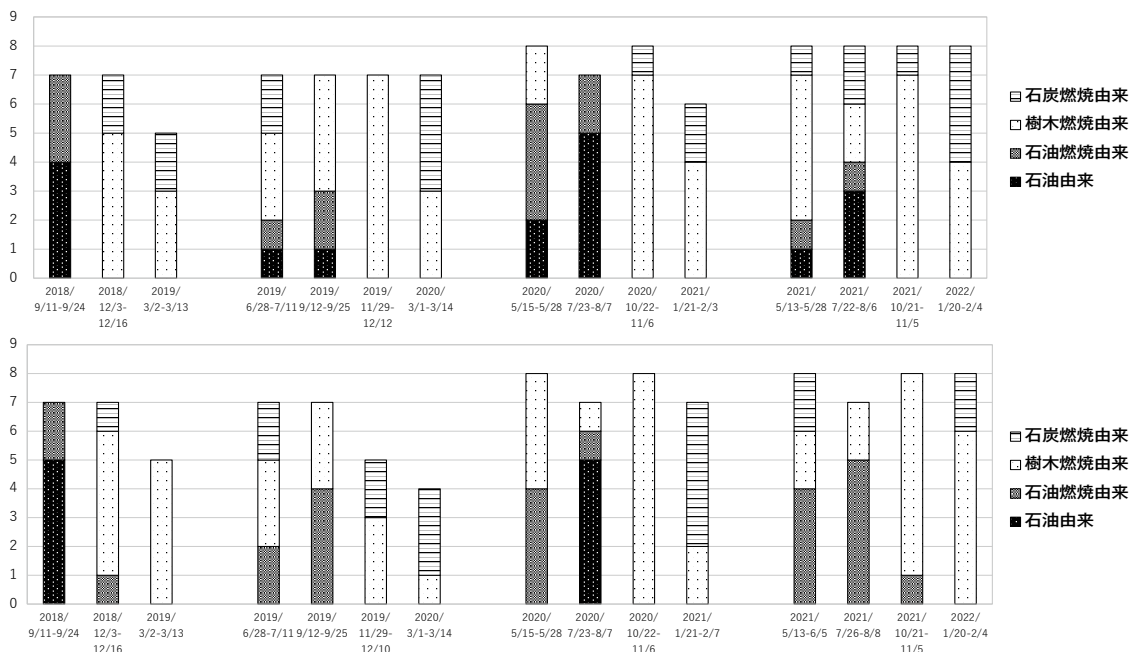


図4 PAHs指標により解析した排出過程別の試料数(上:輪島局 下:松任局)

表5 CMB法解析諸元

解析プログラム	EPA CMB8.2
発生源プロフィール参照	大気中微小粒子状物質検討会報告書資料編(令和元年7月) ⁵⁾
対象物質	炭素成分 EC,OC イオン成分 Cl ⁻ ,NO ₃ ⁻ ,SO ₄ ²⁻ ,Na ⁺ ,NH ₄ ⁺ ,K ⁺ ,Ca ²⁺ 無機成分 Al,V,Cr,Fe,Zn,As,Sb
想定発生源	道路粉じん, 海塩粒子, 鉄鋼工業, 重油燃焼, 廃棄物焼却, 自動車排ガス, プレーキ粉じん, 植物質燃焼, 二次生成物質

の寄与を調べる手法として、CMB法 (Chemical Mass Balance Method) が広く用いられていることから、この解析手法を用いてPM_{2.5}発生源寄与率を解析した。表5にCMB法の解析諸元を、表6に採取期間ごとの重油燃焼及び植物質燃焼の平均寄与率を示す。松任局、輪島局ともに、いずれの年度とも、重油燃焼の寄与率は年度上半期に年平均より高くなる傾向が見られる。また、植物質燃焼の寄与率は2018年度を除き、年度上半期に年最小値が現れる傾向が見られた。これらの傾向は先のPAHs指標解析による排出過程の季節変化の傾向と符合していると考えられる。

(3) 後方流跡線解析

これまでの排出過程の発生源解析の他に、発生場所としての発生源を調べるために調査期間における後方流跡線解析を行った。図5に2020年度の試料採取期間の後

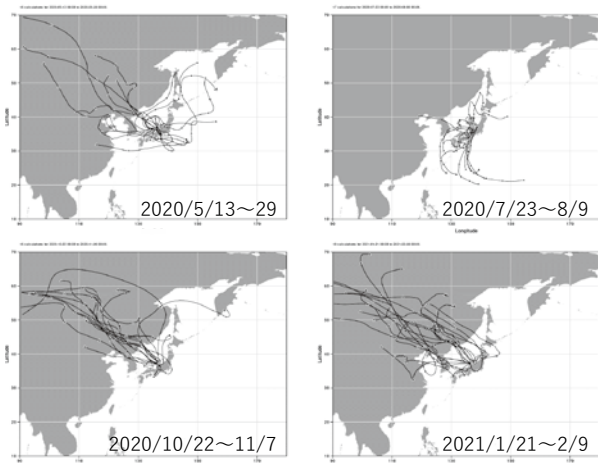


図5 輪島局周辺上空(500m)を起点とした後方流跡線の季節変化

方流跡線解析を示す。後方流跡線は国立研究開発法人国立環境研究所が開発したMETEXを使用した。解析の条件はPM_{2.5}試料を採取開始した日から終了日までの深夜0時の輪島局上空500m地点を起点に3日間を追跡した。5月の採取期間では約半数が大陸からの移流を示しているが残りは様々な地点からの移流を示している。7~8月の採取期間は太平洋側から西日本を回って移流している。また、10月以降の採取期間はほとんどが大陸起源であった。これらの傾向は他の年度でも同様であり、先のPM_{2.5}等の排出過程の変化と関連していると考えられる。

(4) CMAQを用いた解析

これまでの解析結果を受けて移流等の影響を考察するため、化学輸送モデルCMAQ (Community Multi-scale Air Quality Modeling System) を用いて大気汚染物質のシミュレーションを行い、分析データ等との比較を行った。図6にシミュレーションの諸元を示す。シミュレーションに使用したデータは国立研究開発法人国立環境研究所が2016~2018年度の3年間実施した領域大気質モデル間相互比較プロジェクト (J-STREAM) の成果として配布されているものである^{6) 7)}。このプロジェクトでは対象期間を2015~2017年度としており、輪島局及び松任局でPM_{2.5}中のPAHs分析を行った2017年の対象となる期間についてシミュレーションを行った。

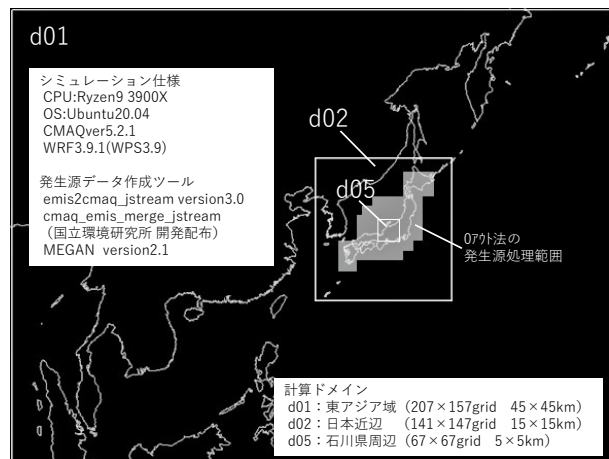


図6 シミュレーション諸元

表6 CMB法による発生源解析

FY	2018				2019				2020				2021			
	9/11 ~ 25	12/3 ~ 16	2/28 ~ 3/14	6/28 ~ 7/12	9/12 ~ 26	11/29 ~ 12/13	3/1 ~ 15	5/13 ~ 29	7/23 ~ 8/9	10/22 ~ 11/7	1/21 ~ 2/9	5/13 ~ 27	7/22 ~ 8/5	10/21 ~ 11/4	1/20 ~ 2/3	
重油燃焼	期間平均寄与率 (%)															
松任局	8.6	6.9	3.9	12.1	5.5	1.3	1	1.2	2.1	0.5	1.1	2	3.7	1.3	0.8	
輪島局	13.9	6	3.1	14.3	5.6	2.6	0.3	8.8	7.2	0.9	1.4	2.3	5.8	1.8	0.7	
植物質燃焼																
松任局	24.4	20.2	17.1	13.1	5.4	9.5	8	6.2	13.1	17.5	19.6	16.8	7.7	12.1	15	
輪島局	19.1	19.5	15.7	22.4	6.3	13.9	10.4	26.8	5.4	24.4	14.9	17	11.3	13.2	19.7	

※網掛け部
重油燃焼：期間内平均値以上
植物質燃焼：期間内最小値

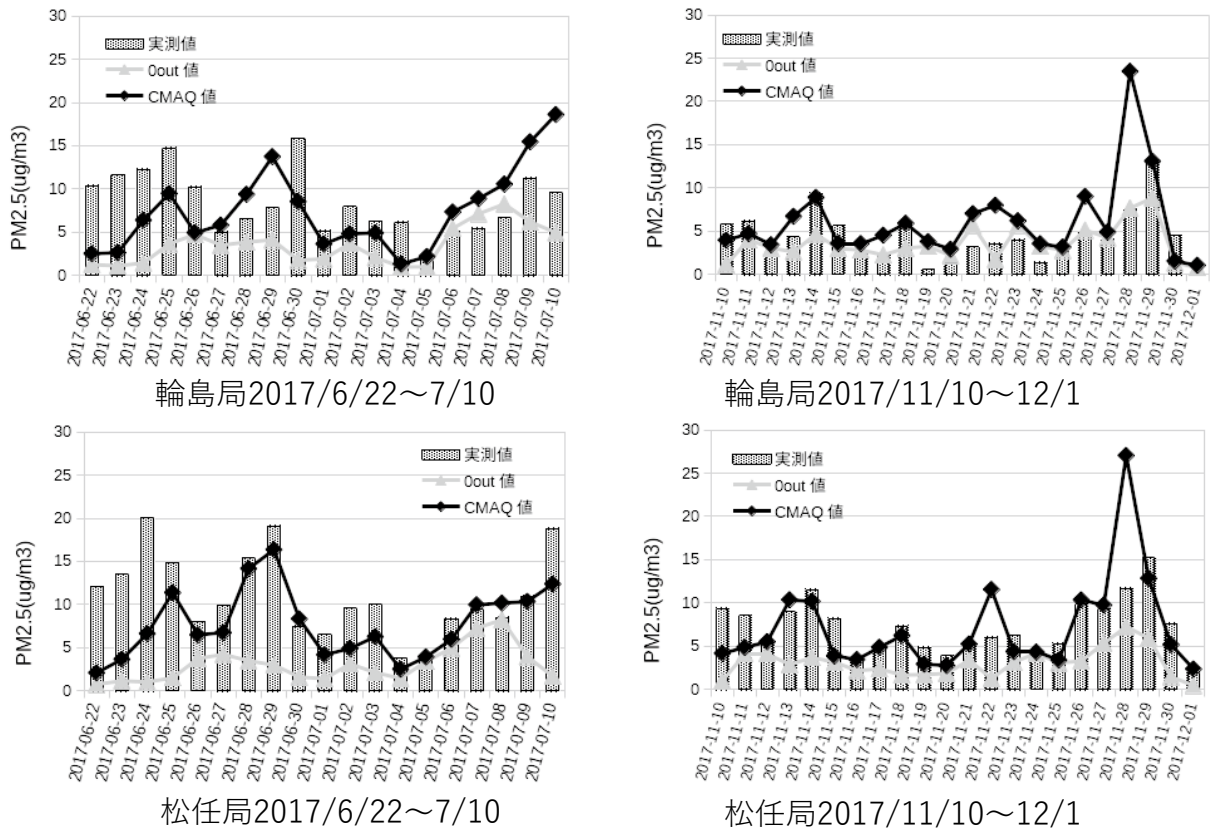


図7 シミュレーション結果と実測値との比較

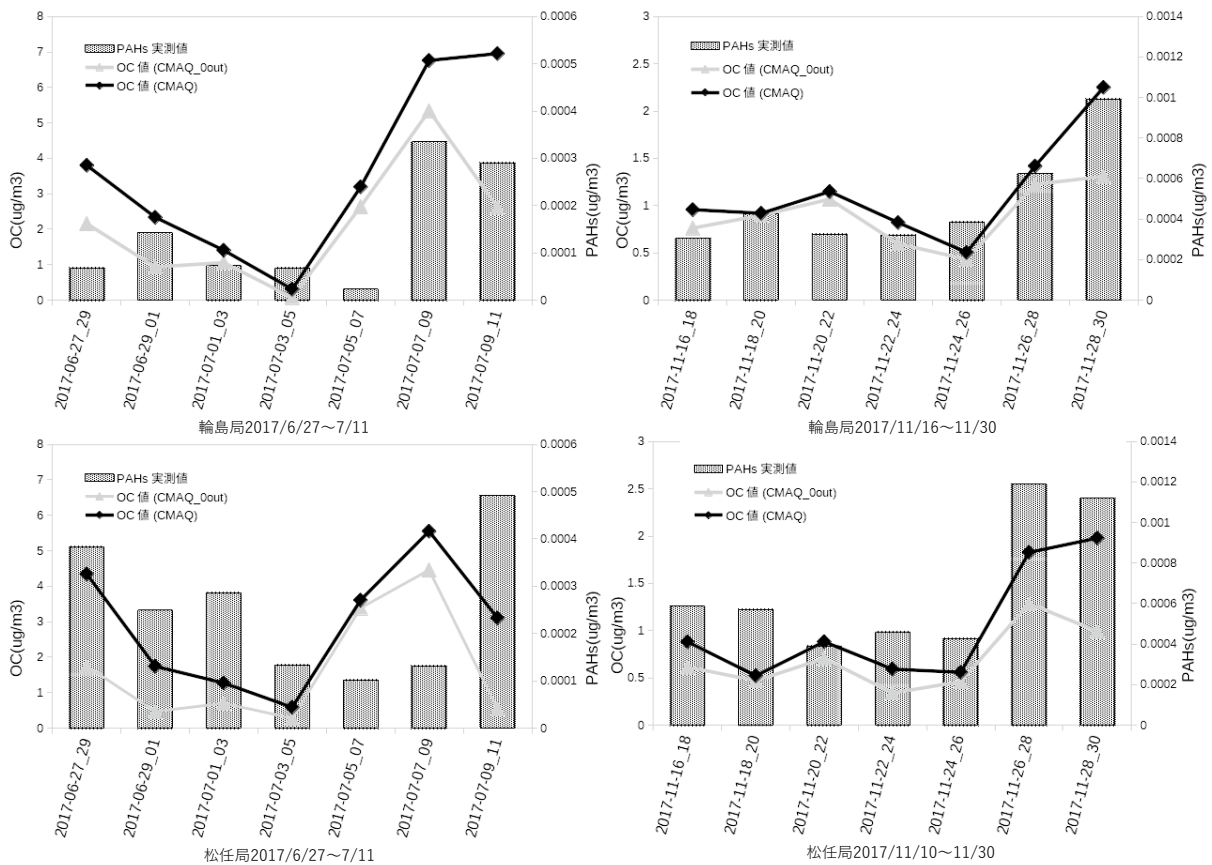


図8 PAHs測定値とOCシミュレーション値との比較

シミュレーション結果からPM_{2.5}濃度を算出 (CMAQ 値) して、日平均値を計算し、PM_{2.5}自動測定器データ (実測値) と比較したものを図 7 に示す。また、図 6 に示す日本列島を中心とする範囲の大気汚染の発生を 0 とした発生源データによるシミュレーション結果 (ゼロアウト値) を比較している。実測値と CMAQ 値の挙動は期間の大部分で一致している。CMAQ 値とゼロアウト値を比較することで、発生源の値を 0 にした範囲内外における発生源の影響を推測することができる。ゼロアウト値を国外からのみの影響と考えた場合、輪島局では 6～7 月における国外発生源の PM_{2.5} への寄与が 52%、11 月では 68% となっており、冬期にその影響が強くなっていると考えられる。また、松任局では 6～7 月の期間における国外発生源の寄与が 44%、11 月では 52% と輪島局と同様の傾向が見られた。

先述の PM_{2.5} 成分の相関関係から PAHs と OC の関係に着目し、PAHs 実測値とシミュレーション結果による PM_{2.5} 中の OC 濃度を比較したものを図 8 に示す。実測値とシミュレーション値の時間経過による挙動変化は概ね同様の傾向を示している。ここで先述の PM_{2.5} 濃度の CMAQ 値とゼロアウト値を比較したものと同様に OC についてもシミュレーションによる CMAQ 値とゼロアウト値を比較し、国外発生源の影響について推測した。輪島局における国外発生源の寄与は 6～7 月が 57%、11 月が 82% であり、松任局における国外発生源の寄与は 6～7 月が 52%、11 月が 71% であり、輪島局、松任局とも冬期における国外発生源の影響が顕著に見られた。

4 ま と め

- (1) PM_{2.5} 中の PAHs 濃度とその他成分の相関から PAHs 発生源の季節的な変化が考えられた。
- (2) PAHs 濃度指標による発生源解析の結果、10～3 月に樹木石炭燃焼、5～9 月に石油および石油燃焼が主となり、PAHs 排出過程の季節的な変化が見られた。
- (3) CMB 法による発生源解析では 5～9 月に PM_{2.5} における重油燃焼の影響が表れており、PAHs 濃度の排

出過程解析の石油由来や石油燃焼が主となる時期に対応していると考えられる。植物質燃焼の季節的な変化では 7～9 月の時期で植物質燃焼の寄与の低下が見られた。

- (4) CMAQ を用いたゼロアウト法による発生源の考察と後方流跡線解析の結果と合わせて考えると年度下半期に PM_{2.5} の発生場所としての発生源は大陸からの影響が強くなることが示唆された。
- (5) CMAQ のゼロアウト法による OC の解析において、2017 年 11 月で 7～8 割が、6～7 月も 5 割以上が大陸からの影響と見ることができ、OC と相関のみられる PAHs も発生場所の変化は同様と考えられ、国外発生源の影響が強いと考えられた。

文 献

- 1) 河本公威, 牧野雅英, 宮田朋子, 加藤真美, 太田聡, 初瀬裕: 石川県における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 中の多環芳香族炭化水素類の濃度について, 石川県環境保健環境センター研究報告書, 55, 1-6 (2018)
- 2) 環境省水・大気環境局: 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル, 平成 25 年 6 月
- 3) 環境省水・大気環境局: 有害大気汚染物質測定方法マニュアル, 平成 26 年 3 月
- 4) 西中須暁子, 平瀬洋一, 赤崎昭一: 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) における多環芳香族炭化水素の分析条件検討, 鹿児島県環境保健環境センター所報, 18, 68-74 (2017)
- 5) 東京都: 大気中微小粒子状物質検討会報告書資料編, 令和元年 7 月
- 6) 国立研究開発法人国立環境研究所: 領域大気質モデル間相互比較プロジェクト J-STREAM の成果公開, <https://www.nies.go.jp/chiiki/jstream.html>
- 7) Sakurai Tatsuya, Ito Miu, Hanayama Sinichi.: Development of air pollutants emission inventories for ships around Japan on a high geographical resolution, Asian Journal of Atmospheric Environment, 15, 102-109 (2021)

〔短 報〕

河北潟沿岸透明度向上技術の検討(第3報)

— 電気化学的処理による懸濁物質の除去方法の検討 —

石川県保健環境センター 環境科学部 金 曾 将 弘・中山 哲 彦(退職)・堅 田 勉
重 吉 祐 生・原 田 由 美 子
石川県生活環境部 資源循環推進課 佐 藤 航

〔和文要旨〕

既報で、河北潟の透明度を向上させるためにはトリプトンの除去が必要であると考えられたことを踏まえ、電気化学的処理を用いた河北潟の透明度改善方法について検討した。両極にアルミニウム電極を用いた電気化学的処理により、濁度及び色度が改善可能であるが、実水域への適用に向けてはアルミニウム濃度を低減する運用方法やアルミニウムの除去方法が課題となると考えられた。また、凝集したフロックの除去にも課題があると考えられた。

キーワード：河北潟，沿岸透明度，電気化学的処理，懸濁物質

1 はじめに

沿岸透明度が地域環境目標に設定されたことを受け、当センターでは河北潟における沿岸透明度向上技術について検討してきた。河北潟の透明度については、第二報¹⁾で示したとおり土粒子等の植物プランクトン以外の懸濁物質(トリプトン)が影響を及ぼしている可能性が高いことから、河北潟において透明度を向上させるためには、トリプトンの除去が必要であると考えられる。

懸濁物質の除去方法としてはろ過、オゾン分解、凝集沈殿などがあるが、トリプトンの除去に効果が期待されるものとして、電気化学的処理による凝集沈殿が考えられる。コロイド状懸濁物質の除去については大佐々ら(1993)の研究があり、犠牲電極を用いた電解浮上分離による方法は凝集剤を用いた方法に比べて凝集装置を必要とせず、操作も大幅に簡略化される²⁾とされているが、透明度への影響は明らかではない。

本報では、電気化学的処理による透明度の向上技術について、ビーカーを用いて極板種類、使用電力量による影響を検証(以下、「ビーカー試験」という。)した。また、縦長の水槽を用いて透明度に重要な鉛直方向の見え方について検討(以下、「水槽試験」という。)し、実水域への適用に向けた課題を得たので報告する。

2 方 法

2・1 試 料

2.3節の試験においては2021年7月に、2.4節の試験においては2022年7月(夏季)及び2023年2月(冬季)に河北潟中央(環境基準点)で採取された水を試料とした。

2・2 分析方法

分析項目及び分析方法は表1のとおりとした。試料は、採取から試験までの間は約5℃の冷蔵室にて保存した。

An Examination to Improve Water Transparency at Kahokugata Lagoon(Third Report) – A Study on the Electrochemical Process to Remove Suspended Solids – by KANESO Masahiro, NAKAYAMA Tetsuhiko(Retired), KATADA Tsutomu, SHIGEYOSHI Yuki, HARADA Yumiko(Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science), and SATO Wataru(Resource Recycling Promotion Division, Living and Environment Department, Ishikawa Prefecture)

Key words : Kahokugata Lagoon, Transparency, Electrochemical Process, Suspended Solids

表 1-1 各項目の分析方法

分析項目	分析方法
pH	JIS K0102 12.1 ガラス電極法(pHメーター：HORIBA F-54)
濁度	カオリン濁度標準液を使用して、上水試験方法(2011)II-3 6.3 透過光測定法(吸光光度計：HITACHI U-2900)に準じて測定
色度	上水試験方法(2011)II-3 3.3 透過光測定法(吸光光度計：HITACHI U-2900)
浮遊物質(SS)	ろ紙にガラス繊維ろ紙(Millipore AP40)を用い、昭和46年環境庁告示第59号付表9に準じて測定
金属	表1-2により前処理を実施した溶液に対し、同表の波長を用いてICP発光分光法(Agilent 5110 ICP-OES)により測定
溶存態金属	SS測定後のろ液に対し、金属の測定方法により測定
懸濁態金属	金属 - 溶存態金属

注) JIS：日本産業規格

表 1-2 金属の測定方法

元素	測定波長(nm)	前処理
Al	396.152	試料 50 mL に 硝酸 2.5 mL を加え、95 °C で 420 分煮沸 (SCPSCIENCE DigiPREPMS) したのち、超純水で 10 mL に定容
Cu	327.395	
Fe	238.204	
Mn	257.610	
Ni	216.555	
Zn	202.548	

2・3 ビーカー試験

試料 1 L を 1 L ビーカーに取り、幅 2 cm、長さ 15 cm、厚さ 1 mm の電極を 10 cm 試料に浸漬させ、マグネティックスターラ(回転数約 300 rpm)により試料を攪拌しつつ、直流電源(株エー・アンド・デイ社製 AD-8724D)を用いて 30 V の電圧を 30 分間印加した。装置の写真を図 1 に示す。電流値を約 10 分おきに読み取り、電流量の平均値から使用電力を計算した。

電圧印加後、電極を抜き取り、約 30 分間静置すると、生じたフロックが液面付近に浮上し層を形成した。その様子を図 2 に示す。実水域では風によりこれらが沈降することを想定し、ドライヤーにて冷風を送る方法により、これに衝撃を与え生じたフロックを沈殿させ、上澄み液の pH、濁度、色度、金属濃度を測定した。本実験の試料量では透明度の測定を行うことは不可能であることから、濁度、色度の変化により透明度の改善効果を比較することとした。

透明度改善が最も期待できる極板の種類を検討するため、極板の間隔を 1 cm に固定し、素材としてアルミニウム(Al)、炭素(C)、銅(Cu)、鉄(Fe)、マグネシウム(Mg)、ニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)を使用し組み合わせを変えて試験を行った。電極を浸漬させずに攪拌、静置、送風を行ったものをコントロールとした。

また、使用電力量の影響を検討するため、最も濁度・色度が低下したアルミニウム電極について、極板間隔を 1 ~ 5 cm まで 1 cm 刻みで変更して試験を行った。

2・4 水槽試験

試料約 90 L を 30 cm(縦) × 30 cm(横) × 100 cm(高

さ)のアクリル樹脂製水槽に取り、攪拌して均一に懸濁させた。2.3 節で用いたものと同じ形状のアルミニウム電極を水槽の中央で電極間隔を 1 cm として 10 cm 試料に浸漬させ、2.3 節と同じ直流電源を用いて 30 V の電圧を 360 分間印加し、図 3 の①~④、⑥~⑨の位置に吊るされた透視度板の二重線が判別できる深さ(可視深さ)を経時的に観測した。装置の写真を図 4 に示す。

電圧印加後、電極を抜き取り、水槽の中央付近の位置で、水面下約 10 cm(表層)の水約 1 L をアスピレーター



図 1 電気化学的処理試験装置

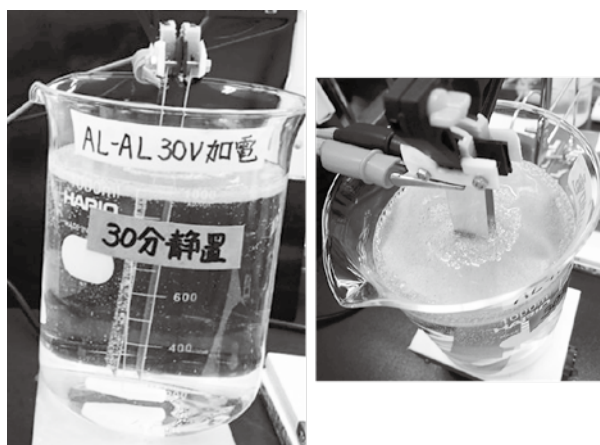


図 2 電気化学的処理によるフロック形成の例

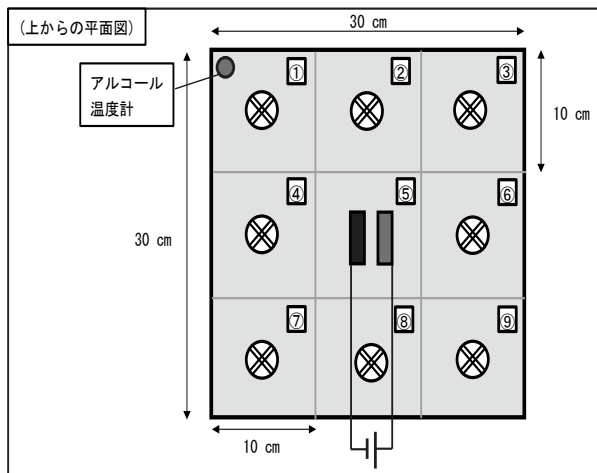


図3 水槽試験模式図

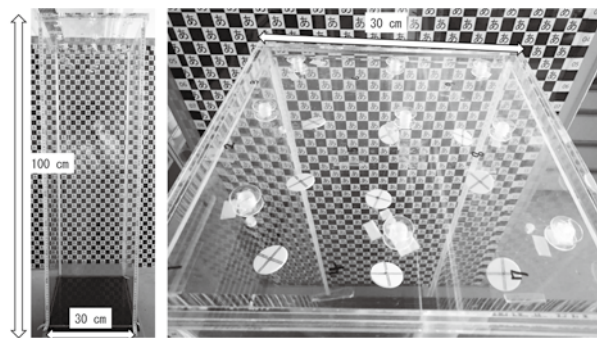


図4 水槽試験装置

表2 同一極板を用いたときの電気化学的処理による水質の変動

極板種類	pH	濁度(度)	色度(度)
原水	8.5	19	70
コントロール	7.5	13	41
Al-Al	7.7	1.0	3.4
C-C	7.0	12	43
Cu-Cu	9.5	11	55
Fe-Fe	—	—	—
Mg-Mg	10.7	6.8	31
Ni-Ni	9.2	17	84
Zn-Zn	8.8	17	57

注) 原水は採水当日の値
 注) 網掛けは浮遊物が存在するため参考値
 注) Fe-Feについては、処理後の溶液が強く着色したため測定を中止した

表3 陽極又は陰極にアルミニウム極板を用いたときの電気化学的処理による水質の変動

極板種類	pH	濁度(度)	色度(度)
原水	8.5	19	70
コントロール	7.5	13	41
Al-Al	7.7	1.0	3.4
Al-C	7.7	3.3	14
Al-Cu	7.9	1.6	6.6
Al-Fe	8.1	4.2	18
Al-Mg	7.7	2.0	9.1
Al-Ni	7.8	2.3	9.8
Al-Zn	7.7	3.2	11

注) 原水は採水当日の値
 注) 網掛けは浮遊物が存在するため参考値

を用いて表層に生成したフロックを避けて採取し、SSを測定した。

電極の浸漬及び電圧の印加を行わずに同様の操作を行い、コントロールとした。コントロールにおいては電極のあった位置(⑤)においても可視深さを観測した。

3 結果と考察

3.1 ビーカー試験

(1) 極板種類

両極に同一の素材を使用した場合の水質変動を表2に示す。陽極、陰極ともにアルミニウムを使用した場合(以下、Al-Alのように(陽極)-(陰極)の形で表す。)に濁度、色度が最も低下した。岸本³⁾は、「Al³⁺やFe³⁺などの多価陽イオンは負に帯電した水中粒子や気泡の表面に付着し、その表面電荷を中和する作用がある」としており、アルミニウム電極から溶出したAl³⁺イオンが他のイオンに比べて価数が大きく、粒子を引き付ける力が強いいため、濁度、色度が他の電極に比べて低下したと考えられる。印加によりイオンが発生しないC-Cの場合には、濁度・色度ともにコントロールと同程度であった。

Ni-Ni, Zn-Znでは濁度がコントロールに比べて高かった。この原因としては生成したフロックが凝集せず溶液中に分散した可能性がある。また、Cu-Cu, Ni-Ni, Zn-Znでは色度が高かったが、この原因としては溶出した金属イオンによる着色の可能性がある。

また、Mg-Mgについては、濁度、色度がコントロールに比べて低い値となったが、pHがアルカリ側に大きく変動した。これは水酸化マグネシウムの生成によるものと推定される。

次に、陽極と陰極で異なる素材の極板を使用した場合について検討した。同一極板で濁度・色度が最も低下したアルミニウムを陽極又は陰極に固定して実験を行った結果を表3に示す。Al-Alよりも濁度及び色度が低下した組み合わせはなかった。アルミニウムを陰極に用いたときに比べ、陽極に用いたときに濁度、色度が大きく低下した。電気化学的処理により金属イオンが溶出するのは陽極であることから、陽極の影響が大きいことを反

極板種類	pH	濁度(度)	色度(度)
原水	8.5	19	70
コントロール	7.5	13	41
Al-Al	7.7	1.0	3.4
C-Al	6.7	11	35
Cu-Al	9.0	9.8	31
Fe-Al	7.6	20	190
Mg-Al	10.6	4.8	23
Ni-Al	8.4	24	130
Zn-Al	8.7	4.0	15

映していると考えられる。一方、表 2 と表 3 を比較すると、ニッケルを除く炭素、銅、マグネシウム、亜鉛では、同一種類の極板から陰極をアルミニウムに変更すると処理水の濁度、色度が低くなった。陰極にアルミニウムを使用した場合にも陽極に使用した場合と同様、原水と比べてアルミニウム濃度の上昇が確認されたことから、陰極からも Al^{3+} が溶出し凝集効果が発揮されたと考えられる。

今回、濁度・色度が最も低下した Al-Al では、アルミニウム濃度が原水の 1.3 mg/L(うち溶存態濃度 0.05 mg/L)から 2.9 mg/Lに上昇した。アルミニウムによる魚類への毒性については、急性毒性で 0.01 mg/L という報告⁴⁾や、西村(1997)による「Al は地球上に広く、多量に存在し、pH が酸性になると水中に溶出し、動植物に毒性を示すようになる。魚類への影響は植物への影響よりはるかに強く、植物では数 ppm で毒性がでるといわれるが、魚ではその 1/10 から 1/100 の濃度、数百 ppb から数十 ppb で毒性が出る。」という報告⁵⁾がある。電圧の印加によりアルミニウム濃度が原水に比べ上昇していることから、Al-Al を実水域に適用する場合には、アルミニウム濃度を低減する運用方法やアルミニウムの除去方法が課題となると考えられた。なお、河北潟において過去に行われた調査⁶⁾ではイトヨやウグイ、ギンブナ、コイなどの複数の魚が観察されていることから、個々の魚類についてアルミニウム毒性を検討する必要がある。

アルミニウム極板の次に濁度・色度が低下したのは Mg-Mg であったが、pH がアルカリ側に大きく変動しており、中和処理等が必要であると考えられる。このため、次節の水槽試験においては、印加後のアルミニウム濃度に課題はあるものの、濁度・色度が最も低下した Al-Al を用いることにした。

最後に、電気化学的処理により河北潟の透明度の影響要因であるトリプトンの除去が可能か確認した。処理後の無機態 SS の測定は水量の関係で困難であったことから、金属イオンの変動により推定した。表 4 に Al-Al による電気化学的処理前後の金属の濃度を示す。表 4 か

表 4 電気化学的処理後の金属濃度

	(mg/L)				
	Al	Fe	Mg	Mn	Zn
原水	1.3	1.1	2.8	0.11	0.005
原水溶存態	0.05	0.12	2.7	0.001	—
原水懸濁態	1.3	1.0	0.11	0.11	—
コントロール	0.56	0.61	2.8	0.060	0.003
電気化学的処理 (Al-Al 電極)	2.9	0.028	2.1	0.005	<0.001

注) 原水の溶存態の亜鉛については、ろ過による汚染の影響により測定ができていない。

ら原水において懸濁態での存在比率が高い鉄、マンガンの濃度がコントロールに比べて低下する傾向が確認でき、電気化学的処理がトリプトンの除去に有効であることが示唆される。

(2) 使用電力量

極板間隔と使用電力量との関係を図 5 に示す。極板間隔が小さくなるほど、水の電気抵抗が小さくなり使用電

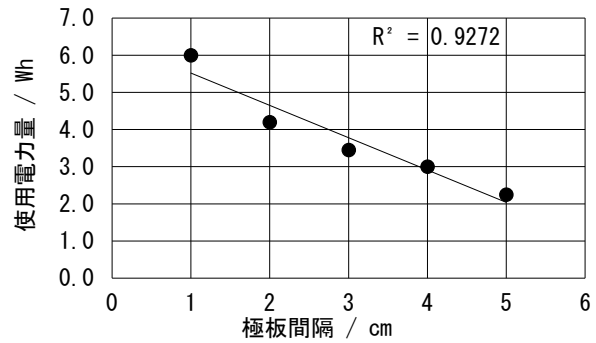


図 5 極板間隔と使用電力量の関係

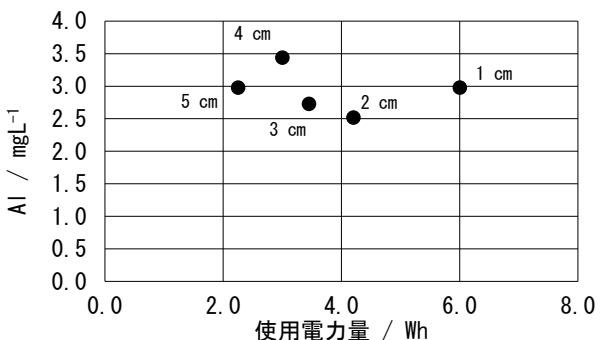
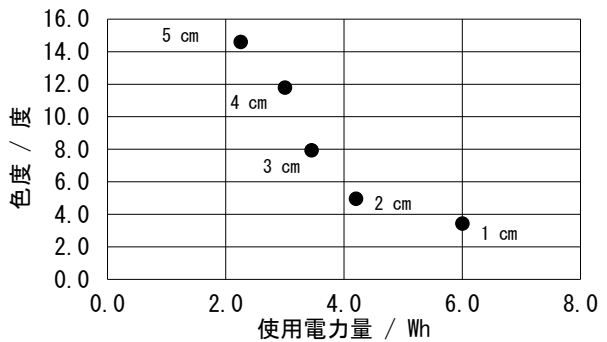
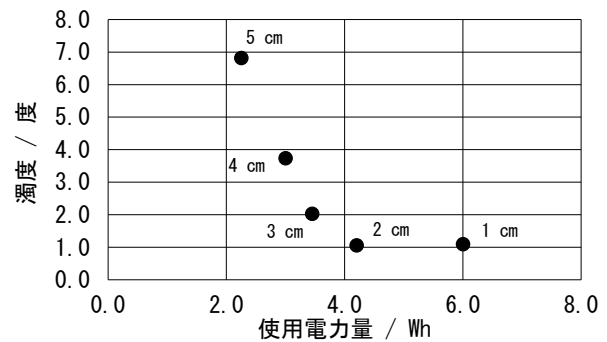


図 6 使用電力量と処理後の水質の関係

力量が増加した。

使用電力量と、処理後の濁度、色度、アルミニウム濃度の関係を図6に示す。使用電力量が多くなるほど(極板間隔が小さくなるほど)、濁度・色度が低下する傾向がみられた。使用電力量の増大により、 Al^{3+} イオンが多く発生して凝集効果が高くなった可能性があるが、印加後のアルミニウム濃度は極板間隔や使用電力量との相関は認められなかった。

また、濁度は使用電力量が概ね4 Wh から6 Wh に変化した時にはほぼ変化はなかったが、色度はなおも低下を示した。

3・2 水槽試験

(1) 可視深さの変化

夏季試料における各地点別の可視深さの経時変化を図7に示す。コントロールでは自然沈降のみの影響、印加

を行った場合には自然沈降及び印加による影響により可視深さが変化する。全ての地点・時間帯において、電圧の印加を行わないコントロールの方が可視深さは深かった。印加を行った方では水面にフロックが形成しており(図8)、これにより光の散乱・減衰が生じた可能性が考えられる。実水域においては風や波の衝撃によるフロックの沈降が期待されるが、それらが十分強くない場合には同様に水面にフロックが形成することによる光の散乱・減衰が起こる可能性が高い。

次に、冬季試料における各地点別の可視深さの経時変化を図9に示す。図10に示される360分後の写真のとおりに、夏季と同様水面にフロックが形成したが、可視深さの経時変化については印加を行った場合とコントロールの場合で大きな違いはなかった。

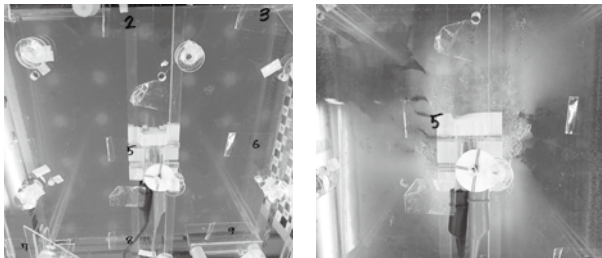


図8-1 印加試料における0分後(左)と360分後(右)の水槽の様子(夏季・鉛直方向)

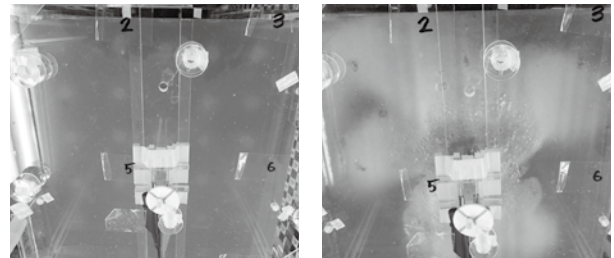


図10-1 印加試料における0分後(左)と360分後(右)の水槽の様子(冬季・鉛直方向)

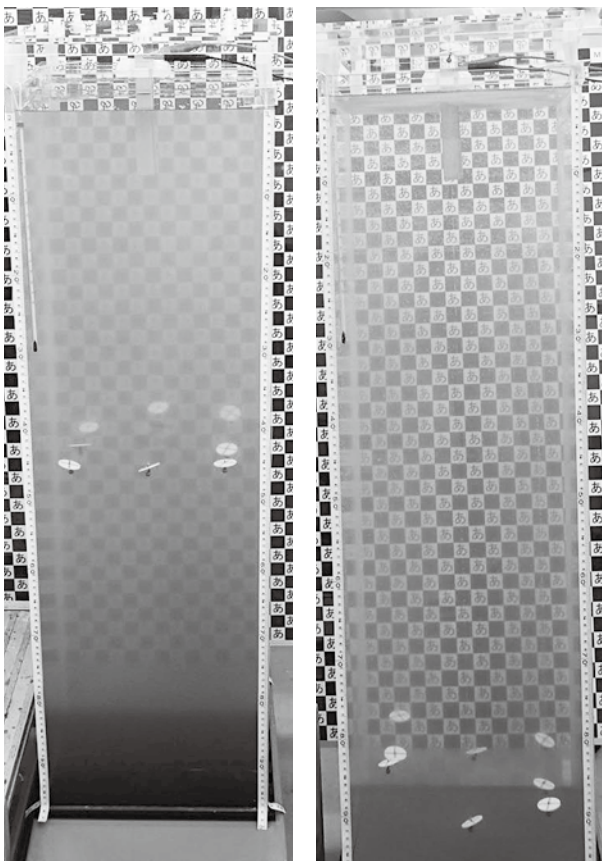


図8-2 印加試料における0分後(左)と360分後(右)の水槽の様子(夏季・水平方向)

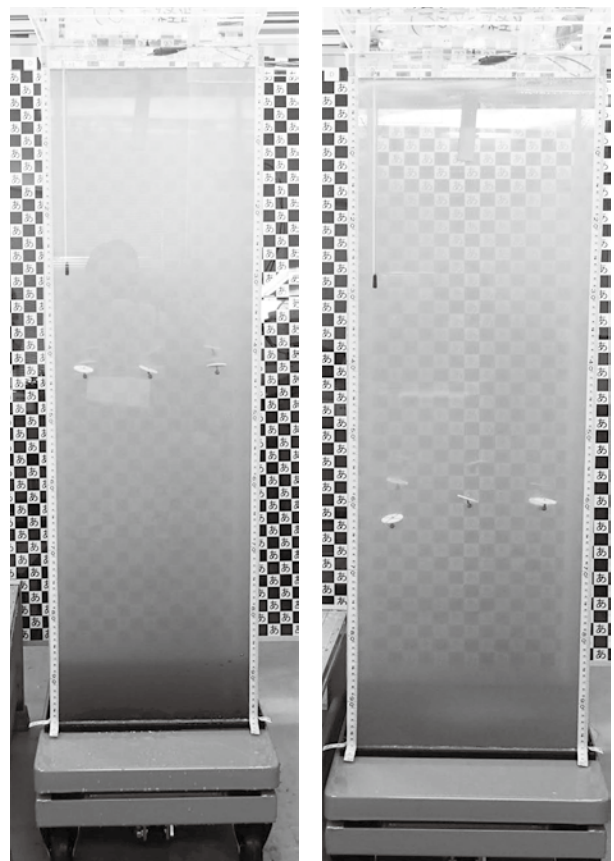


図10-2 印加試料における0分後(左)と360分後(右)の水槽の様子(冬季・水平方向)

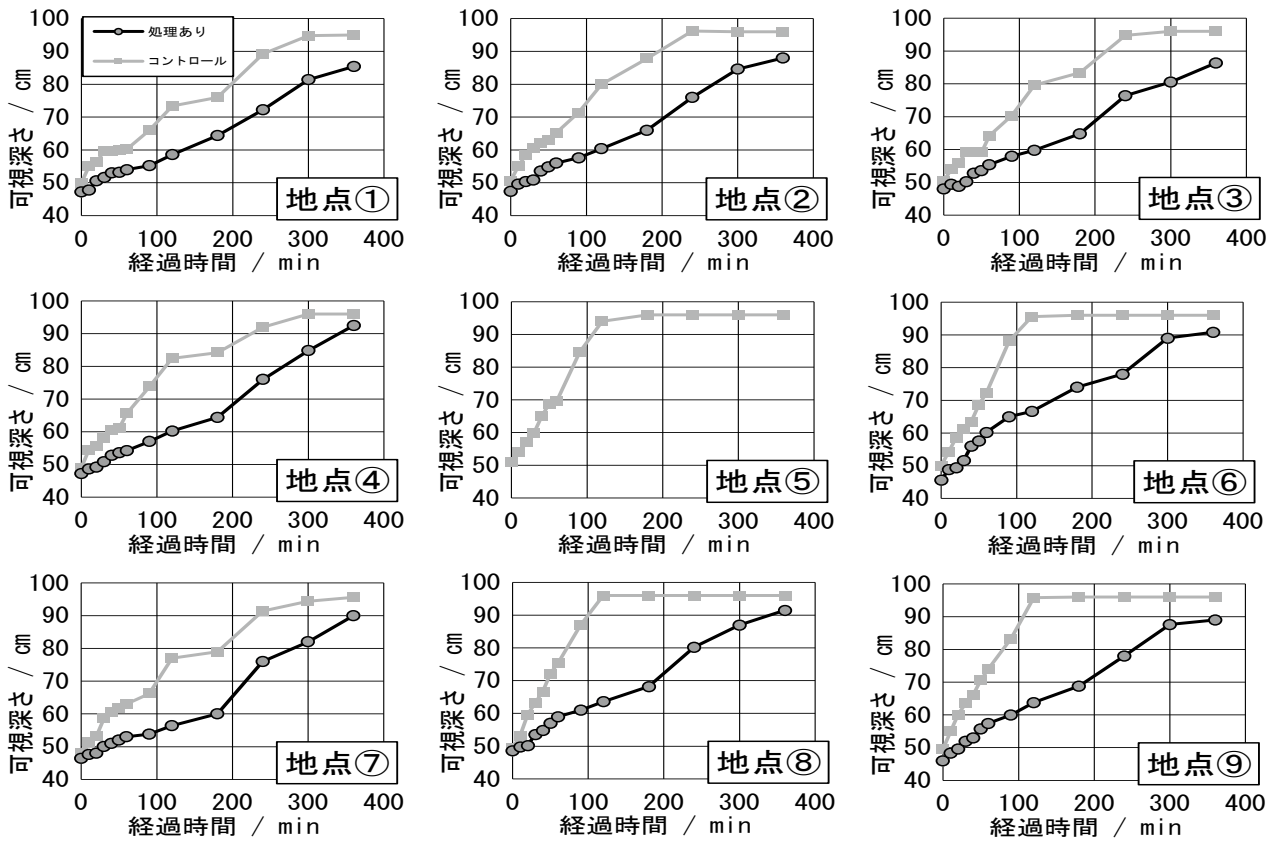


図 7 可視深さの経時変化(夏季)

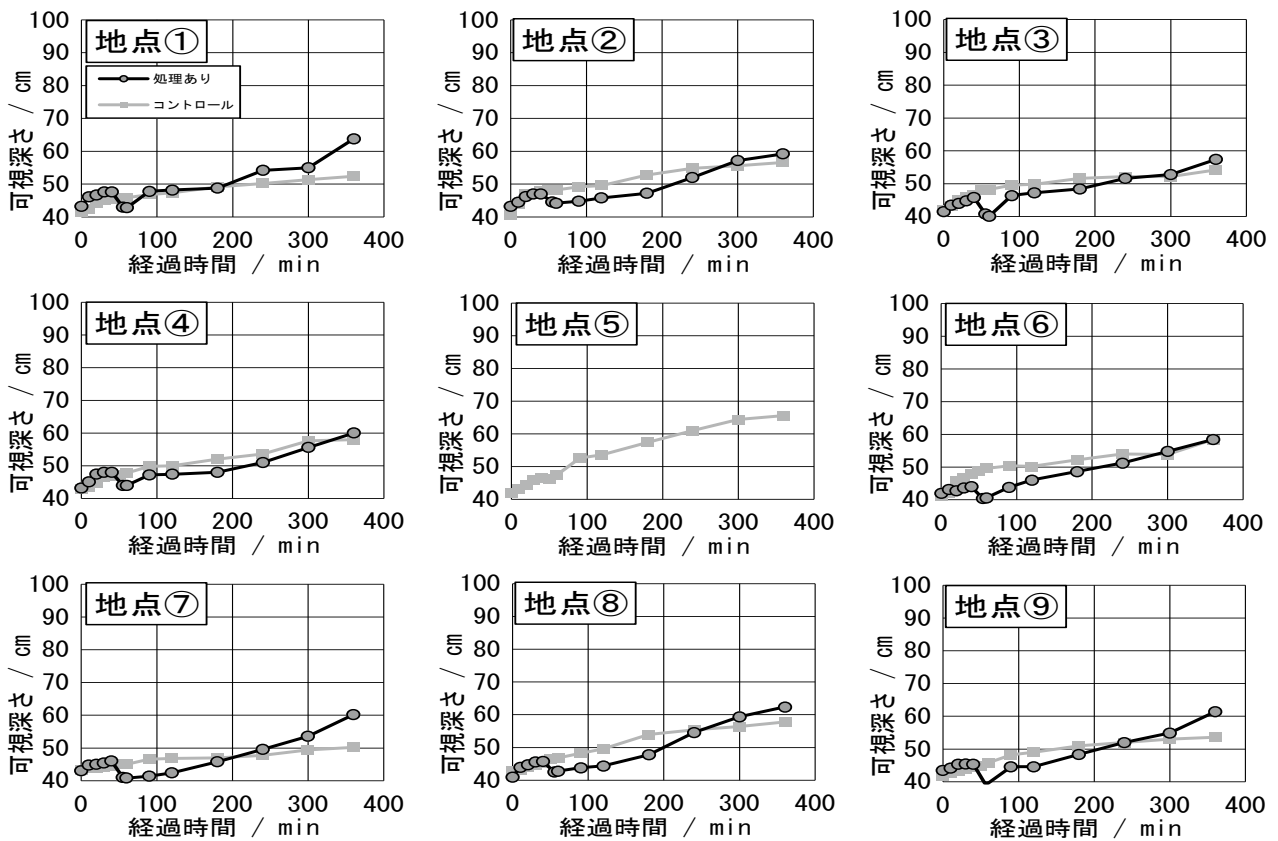


図 9 可視深さの経時変化(冬季)

また、夏季試料と冬季試料でのコントロールの場合の可視深さの変化は、夏季に比べて冬季は遅かった。第二報¹⁾で述べたとおり、粒子の沈降特性は季節により異なっており、このことが可視深さの増加速度に影響を及ぼしている可能性がある。

(2) SS の変動

夏季試料の表層 SS は、開始時に 12 mg/L であったが、360 分後には、コントロールは 4 mg/L に低下し、印加試料は 12 mg/L と変化がなかった。

一方、冬季試料の表層 SS は、開始時に 11 mg/L であったが、360 分後にはコントロールでは 4 mg/L に低下し印加試料は 30 mg/L と増大した。

夏季・冬季ともにコントロールに比べて印加試料では SS が増大しており、電気化学的処理により溶存性の物質の凝集が促進されていることが示唆された。

(3) 実水域への適用に向けての課題

(1) 及び(2)の結果より実水域への適用に向けた課題を検討した。印加した場合には凝集が起こっている一方、可視深さについては、コントロールと比較して浅い又は同程度であったことから、凝集したフロック及び SS を分離、除去することが必要であると推定される。今回の実験では静置した環境で行ったが、実際の水域では波による攪拌などの効果があることから、実水域への適用に向けては、これらの影響を含めたうえで、凝集したフロックの除去が課題となると考えられる。

4 まとめ

既報で、河北潟において透明度を向上させるためにはトリプトンの除去が必要であると考えられたことを踏まえ、電気化学的処理を用いた河北潟の透明度改善方法について検討した。

- (1) ビーカー試験の結果から、Al-Al を用いた電気化学的処理により、濁度及び色度が改善可能であるが、実水域への適用に向けてはアルミニウム濃度を低減する運用方法やアルミニウムの除去方法が課題となると考えられた。
- (2) 水槽試験の結果から、実水域への適用に向けては凝集したフロックの除去に課題があると考えられた。

文 献

- 1) 金曾将弘, 中山哲彦, 堅田勉, 佐藤航, 重吉祐生, 原田由美子, 前田空人: 河北潟沿岸透明度向上技術の検討(第2報), 石川県保健環境センター研究報告書, 60, 21-26(2023)
- 2) 大佐々邦久, 中倉英雄, 田中宏幸: 犠牲電極を用いた電解浮上分離によるコロイド状懸濁物質の処理, 化学工学論文集, 19, 2, 317-324(1993)
- 3) 公益社団法人 日本水環境学会電気化学的技術研究委員会: 環境エンジニアリングにおける電気化学的技術, 65-74(2020)
- 4) 生態系保全等に係る化学物質審査規制検討会(第1回)資料4-3(2001)
- 5) 西村定一: 淡水魚と酸性環境, 中央水研ニュース No.17(1997)
- 6) (株)国土開発センター: 川の生き物を通じた人と自然のふれあい調査業務 報告書(2011)

〔短 報〕

石川県内における地下水ひ素汚染プロセスの推定

石川県保健環境センター 環境科学部 牧野 雅英・野口 邦雅・吉田 秀一
石川県生活環境部 資源循環推進課 堅田 勉
石川県石川中央保健福祉センター 佐藤 航
安田 能生弘

〔和文要旨〕

本県における地下水中のひ素の汚染プロセスを把握するため、ひ素による汚染井戸の調査を行った。GISを用いて地質図と汚染井戸の位置を比較したところ、ほとんどの井戸は、堆積物または堆積岩の地域に分布していた。このことから、汚染井戸の地下水中のひ素は、非鉱山地域において、遅い地下水流動中、「還元」プロセスまたは「酸化」プロセスにより堆積物または堆積岩から溶出されたものと推定された。

県南部で「還元」、県北部で「酸化」のプロセスが多くを占めており、本県における地下水ひ素汚染の特徴を明らかにすることができた。

キーワード：地下水、ひ素汚染、汚染プロセス、地質図

1 はじめに

地下水の水質（以下、「地下水質」という。）の汚濁の状況については、水質汚濁防止法に基づき、都道府県等が常時監視を行い、その結果については、国に報告することとされている。「令和3年度地下水質測定結果（環境省）」によれば、2021年度に全国で実施された概況調査（地域の全体的な地下水質の状況を把握するために実施する調査）において、環境基準を超過した井戸が最も多かった項目はひ素であり、2654井中63井と2.4%の井戸で超過が見られている¹⁾。

本県の概況調査においても、ひ素が環境基準値を超過する井戸が見られており、汚染が判明した場合には、汚染原因の究明や汚染範囲を把握するための周辺調査を行うとともに、地下水質の状況を継続して監視（以下、「継

続監視」という。）を行っている。周辺調査の結果、汚染が判明した井戸周辺には発生源となるひ素を取扱う施設がないことなどから、その原因は自然由来によるものと考えているが、その詳細は不明である。そこで、当センターでは、2020年度から2023年度まで自然由来による地下水のひ素汚染のプロセスを把握するための調査研究を行った。

これまでに、地下水中のひ素の価数に着目し、As(Ⅲ)及びAs(V)の価数別分析方法を確立し、2021年度の継続監視31井を対象に、地下水中のひ素をAs(Ⅲ)とAs(V)に分離して測定し、ひ素の価数分布を明らかにした²⁾。

また、2022年度に新たに継続監視の対象となった3井を追加し、従前の結果と合わせ、県南部の加賀地方にAs(Ⅲ)が、県北部の能登地方にAs(V)が多く見られ

Estimation of Groundwater Arsenic Contamination Process in Ishikawa Prefecture.

by MAKINO Masahide, NOGUCHI Kunimasa, YOSHIDA Shuichi, KATADA

Tsutomu(Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science), SATOU Wataru(Resource Recycling Promotion Division, Living and Environment Department, Ishikawa Prefecture), YASUDA Nobuhiro(Ishikawa Chuo Health and Welfare Center of Ishikawa Prefecture)

Key words : Groundwater, Arsenic Contamination, Contamination Process, Geological Map

ていることを見出した³⁾。

本研究では、地下水のその他項目の分析結果から、ひ素に汚染された地下水質の特徴について考察し、さらに、地質とひ素汚染との関係について調査した。また、地下水中のひ素の化学形態が異なる理由は汚染のプロセスの違いに原因があると予想し、各汚染井戸について汚染のプロセスを考察したので、その結果を報告する。

2 調査方法

2.1 対象井戸

2021年度に継続監視対象であった31井及び2022年度より追加で継続監視対象となった3井の計34井（以下、「汚染井戸」という。）を対象とした。

試料採取は2021年度、2022年度ともに12月に行った。

2.2 地下水質の分析

汚染井戸（34井）の地下水質を分析した。測定項目は全ひ素（ICP-MS法）、3価及び5価のひ素（固相抽出-ICP-MS法）、全鉄（ICP-MS法）、2価鉄（1,10-フェナントロリン吸光光度法）、酸化還元電位（ガラス電極

法）、pH（ガラス電極法）、溶存酸素（よう素滴定法）、炭酸水素イオン（pH4.8アルカリ度滴定法）、その他のイオン成分（Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻）（イオンクロマトグラフ法）である。

2.3 地質とひ素汚染の関係

地質図に汚染井戸の位置を重ねて地図を作成した。具体的には、地理情報システム（GIS）である「QGIS 3.16.10」を使用し、船野の地質図⁴⁾に汚染井戸を、一辺約2km四方に分画したメッシュとして記載した。そして、作成した地図を基に、地質とひ素汚染の関係について考察した。

3 結果と考察

3.1 地下水質の分析結果

地下水質の分析結果とAs（Ⅲ）、As（Ⅴ）優勢の分類を表1に示す。分類方法は、既報³⁾に従い、As（Ⅲ）が全ひ素の7割以上を占める井戸を「As（Ⅲ）優勢の井戸」、As（Ⅴ）が全ひ素の7割以上を占める井戸を「As（Ⅴ）優勢の井戸」として分類した。

表1 地下水質の分析結果

井戸	T-As ($\mu\text{g/L}$)	As(Ⅲ) ($\mu\text{g/L}$)	As(Ⅴ) ($\mu\text{g/L}$)	優勢	T-Fe (mg/L)	Fe(Ⅱ) (mg/L)	水温 ($^{\circ}\text{C}$)	pH	ORP (mV)	DO (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)
南1	29	30	1.5	As (Ⅲ)	4.7	1.8	18.1	7.4	-72	3.0	104	9.93	15.6	17.2	82.7	8.32	268
南2	34	32	1.8		5.5	3.3	18.5	7.3	-115	1.4	72.8	10.3	17.7	11.7	52.7	0.38	249
南3	14	12	1.8		13	7.8	17.2	7.1	-64	3.4	483	18.9	18.8	111	842	<0.05	226
南4	11	6.0	0.5		16	8.7	15.6	6.8	-26	1.7	244	6.61	6.39	6.83	26.0	25.6	64.9
南5	12	10	1.9		1.0	<0.03	18.6	7.3	138	3.8	38.3	7.26	18.7	20.3	32.8	6.83	196
南6	9	8.0	1.3		28	21	16.6	6.9	-64	1.9	18.2	15.7	8.59	16.2	18.5	0.14	173
南7	28	27	1.9		26	21	15.0	6.9	-53	1.8	19.2	6.36	9.26	14.4	18.7	0.29	153
南8	13	13	0.7		20	19	15.7	6.9	-59	1.7	26.2	7.26	12.5	14.9	55.0	0.34	126
南9	26	22	3.6		0.27	0.18	16.4	8.6	66	2.5	162	11.9	5.41	6.39	94.4	0.16	330
南10	72	68	5.3		4.0	1.3	19.6	7.4	-25	4.9	26.1	9.72	17.2	23.3	10.8	<0.05	231
南11	24	20	1.5		6.3	4.1	15.5	6.7	-1	4.9	46.5	5.61	13.5	15.3	63.6	9.92	120
南12	16	14	2.6		0.85	0.28	19.5	7.1	-12	2.8	22.0	8.77	10.7	11.7	8.52	<0.05	154
北9	29	26	3.0	5.3	5.3	15.8	6.9	-43	3.5	20.3	1.62	9.14	19.6	15.5	6.30	136	
北11	12	12	<0.1	16	15	6.8	6.8	-92	0.1	23.3	1.48	5.45	14.4	11.8	0.02	12.7	
北17	18	16	1.2	6.4	4.7	14.0	7.0	-53	2.1	11.5	3.53	6.14	9.18	11.6	1.52	73.8	
南13	25	<1	26	As (Ⅴ)	0.03	<0.03	13.4	7.1	27	7.7	26.2	2.52	3.94	2.58	14.8	13.5	58.8
北1	13	<1	13		<0.03	<0.03	14.5	8.2	200	7.5	25.2	3.16	10.9	20.9	29.5	15.7	95.7
北2	14	5.1	9.3		<0.03	<0.03	15.2	7.5	121	4.3	24.7	4.31	14.0	14.8	27.3	22.1	111
北3	460	<1	470		0.03	<0.03	15.5	9.0	260	4.0	108	8.50	3.58	1.64	30.1	22.5	249
北4	25	2.0	22		0.36	<0.03	8.5	8.4	205	8.1	27.0	5.90	11.4	19.5	24.0	32.5	115
北5	12	2.0	9.8		<0.03	<0.03	16.0	8.2	205	5.3	33.3	4.63	11.3	12.4	35.5	31.8	81.8
北6	13	<1	13		<0.03	<0.03	15.6	8.2	206	3.6	28.9	4.99	14.6	20.4	25.2	16.4	151
北7	14	2.0	11		<0.03	<0.03	15.0	8.1	207	5.5	24.1	6.68	13.9	18.4	24.1	19.7	123
北8	11	<1	11		<0.03	<0.03	13.8	8.3	458	8.8	43.8	4.93	14.6	32.7	67.5	32.4	135
北10	14	<1	14		<0.03	<0.03	14.8	7.9	400	9.4	11.7	3.37	4.44	67.7	14.9	7.18	201
北12	7	<1	7.4		<0.03	<0.03	11.5	6.5	257	7.7	18.8	1.00	2.93	10.3	19.8	5.23	56.3
北13	10	<1	10		0.12	<0.03	12.5	8.2	198	6.9	42.3	1.25	0.19	0.26	16.0	15.9	93.8
北14	10	<1	10	<0.03	<0.03	7.1	7.1	194	3.2	15.1	22.6	6.24	32.2	11.6	34.8	3.02	
北18	12	<1	11	0.14	<0.03	14.0	7.1	34	1.7	13.6	3.76	3.68	7.40	14.3	4.86	53.7	
北19	17	<1	16	<0.03	<0.03	7.5	7.5	153	7.8	24.2	2.37	6.43	6.69	15.4	4.98	6.25	
北20	8	<1	8.4	0.03	<0.03	16.5	7.3	185	7.7	17.9	9.19	3.01	28.2	17.4	10.5	112	
北15	14	8.9	5.0	判別 不可	0.89	0.62	13.5	7.1	169	3.3	46.1	3.78	3.60	2.31	17.7	4.65	115
北16	22	7.7	11		0.86	0.19	14.5	6.9	133	1.9	11.0	2.63	5.77	8.09	11.3	5.17	61.6
北21	14	5.7	8.0		0.04	<0.03	16.0	9.4	159	5.1	51.7	2.09	0.09	0.18	12.3	3.92	135

As(Ⅲ)優勢の井戸のpHは6.7～8.6 (n=15, 中央値7.0)の範囲で、主に中性付近に分布し、酸化還元電位 (ORP) は1か所を除き負の値であった。全鉄、中でも2価鉄が高い井戸が多く、溶存酸素、硫酸イオンの値が低い傾向があった。

一方、As (V) 優勢の井戸のpHは6.5～9.0 (n=16, 中央値8.0) の範囲で、中性から弱アルカリ性に分布し、ORPは正の値であった。全鉄は不検出か検出されても非常に低い値であり、溶存酸素は高めで、硫酸イオンを含有していた。また、いずれの地下水も炭酸水素イオンの濃度が高かった。

3・2 地質と地下水の関係

地下水のひ素汚染の多くは、約2万年前以降に堆積し

た沖積世堆積物を帯水層とする地域で起きている⁵⁾。こうした地層では、火山活動に関連したものからもたらされたひ素が水に溶け、あるいは碎屑粒子や懸濁粒子に吸着されて堆積物に集積し地下水汚染の原因になるものと言われている⁵⁾。

今回調査した汚染井戸をAs(Ⅲ)優勢の井戸、As(V)優勢の井戸とどちらでもない井戸に分類し、鮎野の地質図⁴⁾上に示した(図1)。既報³⁾のとおり、県北部の能登地方はAs(V)が優勢な井戸が多く、県南部の加賀地方はAs(Ⅲ)のひ素が優勢な井戸が多い傾向であった。

ほとんどの汚染井戸は、地質が堆積物又は堆積岩である地域に分布し、地下水中のひ素の起源は堆積物又は堆積岩であることが推察された。

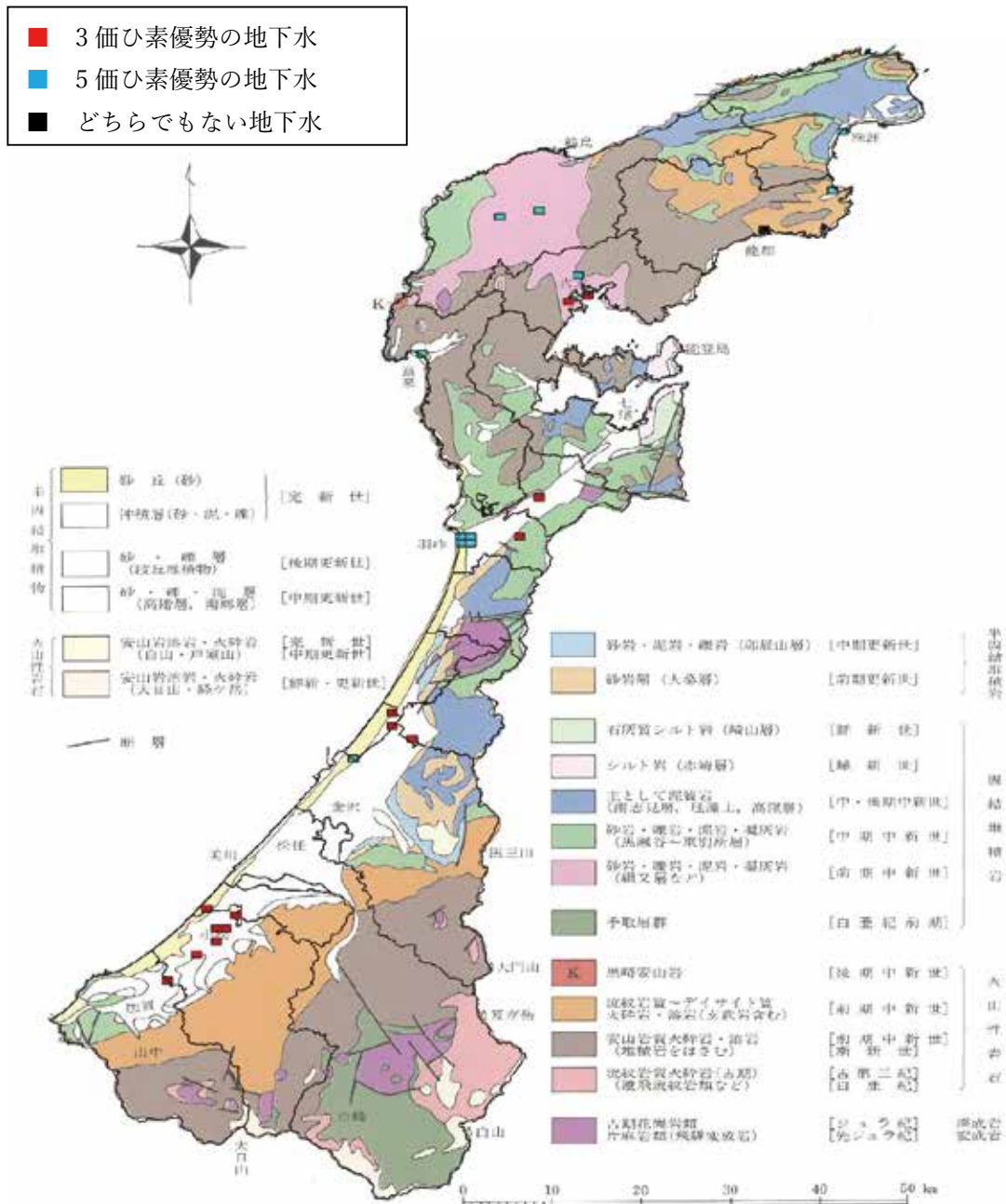


図1 石川県のひ素汚染井戸と地質分布図

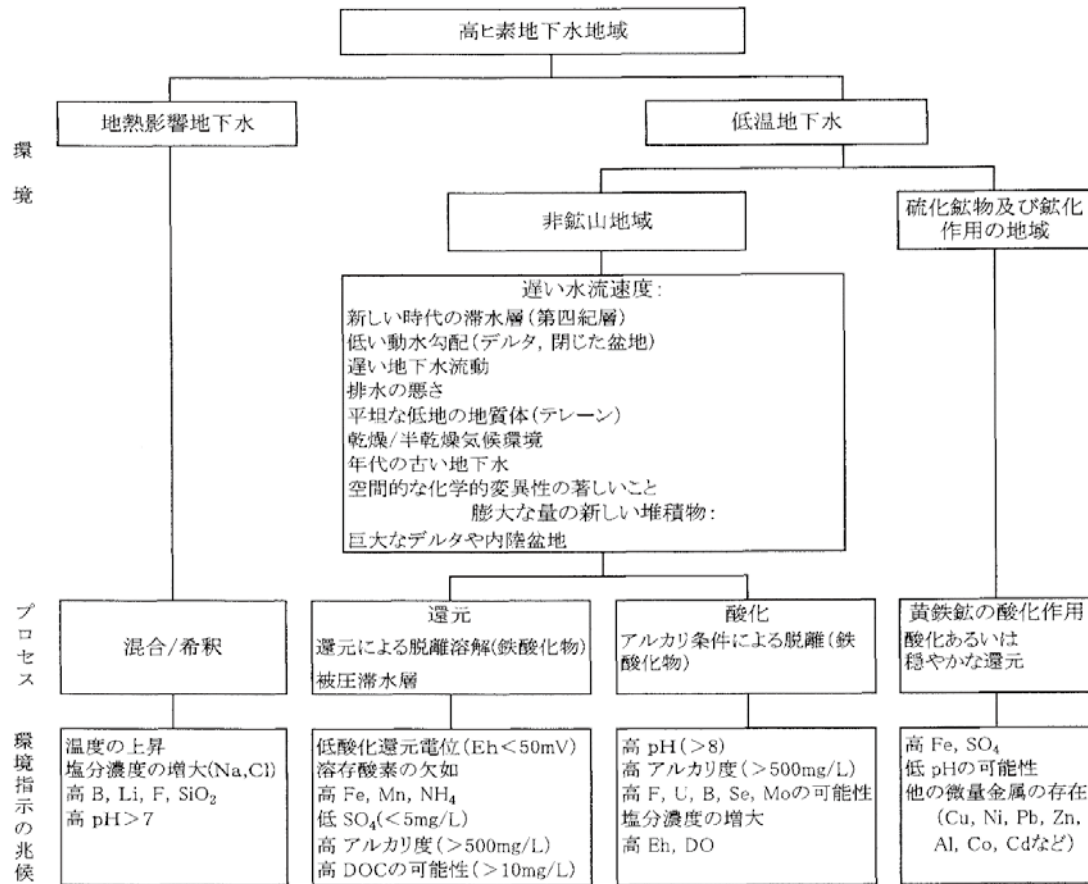


図2 高濃度のひ素を含む地下水の原因をつきとめる手助けとなるフロー図⁶⁾⁷⁾

3.3 汚染プロセスの推定

SmedleyとKinniburghが示した「高濃度のひ素を含む地下水の原因をつきとめる手助けとなるフロー図」(図2)⁶⁾⁷⁾に従い、地下水のひ素汚染プロセスを推定した。

まず、本県のひ素が多い地下水は低温地下水であり、3.2で述べたとおりほとんどの汚染井戸は堆積物又は堆積岩の地域に分布していた。このことから、汚染井戸に見られる地下水のひ素汚染は「混合/希釈」プロセスや「黄鉄鉱の酸化作用」プロセスによるものではなく、非鉱山地域における「還元」又は「酸化」プロセスによるものであると考えられた。小松市の梯川上流には休廃止鉱山(旧尾小屋鉱山)がありその下流域の井戸(表3の南1, 南2, 南3)には「鉱山地域」の影響が考えられたが、 SO_4^{2-} が低いことから「黄鉄鉱の酸化作用」プロセスではないと判断した。

次に、「還元」、「酸化」のどちらのプロセスによるものかを推定するため、図1の「環境指示の兆候」から表2に示すpH, DO, ORP, Fe(II), SO_4^{2-} の5項目を指標とし、判定をした。

判定結果を表3に示す。As(III), As(V)の優勢別に見ると、As(III)優勢な井戸は「還元」と判定されたものが多くみられ、As(V)が優勢な井戸は「酸化」と判定されたものが多くみられた。As(III)はORPが低い場

表2 地下水ひ素汚染のプロセスの判定指標

	「還元」プロセス	「酸化」プロセス
pH		>8
溶存酸素量 (DO)	<4mg/L	≥ 4mg/L
酸化還元電位 (ORP)	<50mV	≥ 50mV
Fe (II)	検出	不検出
SO_4^{2-}	<5mg/L	

合(還元状態)に安定であり、As(V)はORPが高い場合(酸化状態)に安定であることから⁵⁾、As(III)が優勢であることは「還元」プロセスの指標、As(V)が優勢であることは「酸化」プロセスの指標と捉えることができるものと考えられた。これらの判定結果は、ORPと鉄に着目して、As(III)優勢の地下水は還元による鉄水酸化物の脱離溶解(水酸化鉄還元分解型⁵⁾)、As(V)優勢の地下水は酸化環境での鉄水酸化物からのアルカリ条件による脱離(水酸化鉄脱着型⁵⁾)と推察した内容とよく一致した。

島田によれば、還元条件下の反応については、停滞した深層地下水において、水中の酸素が有機物により消費され、次第に酸化還元電位が低下し、極度の還元状態になるにつれ、水酸化鉄鉱物が安定に存在し得なくなり、分解し2価鉄イオンが優勢になるので、吸着・束縛され

表3 地下水ひ素汚染のプロセスの推定

井戸	優勢	酸化 ■還元				
		pH	DO (mg/L)	ORP (mV)	Fe(II) (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
南 1	As (Ⅲ)	7.4	3.0	-72	1.8	8.32
南 2		7.3	1.4	-115	3.3	0.38
南 3		7.1	3.4	-64	7.8	<0.05
南 4		6.8	1.7	-26	8.7	25.6
南 5		7.3	3.8	138	<0.03	6.83
南 6		6.9	1.9	-64	21	0.14
南 7		6.9	1.8	-53	21	0.29
南 8		6.9	1.7	-59	19	0.34
南 9		8.6	2.5	66	0.18	0.16
南 10		7.4	4.9	-25	1.3	<0.05
南 11		6.7	4.9	-1	4.1	9.92
南 12		7.1	2.8	-12	0.28	<0.05
北 9	As (Ⅴ)	6.9	3.5	-43	5.3	6.30
北 11		6.8	0.1	-92	15	0.02
北 17		7.0	2.1	-53	4.7	1.52
南 13		7.1	7.7	27	<0.03	13.5
北 1		8.2	7.5	200	<0.03	15.7
北 2		7.5	4.3	121	<0.03	22.1
北 3		9.0	4.0	260	<0.03	22.5
北 4		8.4	8.1	205	<0.03	32.5
北 5		8.2	5.3	205	<0.03	31.8
北 6		8.2	3.6	206	<0.03	16.4
北 7		8.1	5.5	207	<0.03	19.7
北 8		8.3	8.8	458	<0.03	32.4
北 10	7.9	9.4	400	<0.03	7.18	
北 12	6.5	7.7	257	<0.03	5.23	
北 13	8.2	6.9	198	<0.03	15.9	
北 14	7.1	3.2	194	<0.03	34.8	
北 18	7.1	1.7	34	<0.03	4.86	
北 19	7.5	7.8	153	<0.03	4.98	
北 20	7.3	7.7	185	<0.03	10.5	
北 15	判別 不可	7.1	3.3	169	0.62	4.65
北 16		6.9	1.9	133	0.19	5.17
北 21		9.4	5.1	159	<0.03	3.92

・ pH が >8 の場合は「酸化」と判定
 ・ DO が <4mg/L の場合は「還元」、≥ 4mg/L の場合は「酸化」と判定
 ・ ORP が <50mV の場合は「還元」、≥ 50mV の場合は「酸化」と判定
 ・ Fe(II) が検出された場合は「還元」、不検出の場合は「酸化」と判定
 ・ SO₄²⁻ が <5mg/L の場合は「還元」と判定

ていたひ素イオンがリリースされる⁵⁾。また、酸化条件下の反応については、アルカリによるヒ酸イオンの脱着反応であると考えられており、加えてリン酸イオンや炭酸イオン、炭酸水素イオンがイオン交換して土壌からひ素を溶出させる⁵⁾。以上の知見から、汚染井戸の地下水中のひ素は、遅い地下水流動中、この一連のプロセスによって堆積物又は堆積岩から地下水に溶出したものであることが推察された。

なお、As(Ⅲ)が優勢で指標が全て「還元」と判定された場合はプロセスが「還元」、As(Ⅴ)が優勢で指標が全て「酸化」と判定された場合はプロセスが「酸化」と推定できた。しかし、「還元」、「酸化」の指標が混在しており、プロセスの推定が困難なものも見られた。これは、①還元状態の地下水と酸化状態の地下水の混合、②地下水と雨水等の混合、③地下水の反応(酸化)が考えられた。実際、複数のストレーナーがある場合は、

還元状態と酸化状態の地下水が混合する場合が考えられた。また、貯水槽を有する場合、採水設備での地下水の混合や酸化などが考えられた。

今回、地下水のひ素汚染のプロセスの推定を試みた結果、概ね、調査した個々の井戸について汚染のプロセスを推定することができた。しかし、一部に推定が困難な井戸があり、地下水等の混合や酸化が影響しているものと考えられた。いずれにしても、県南部で「還元」、県北部で「酸化」のプロセスが多くを占めており、本県における地下水ひ素汚染の特徴を明らかにすることができた。

4 まとめ

- (1) ひ素汚染のある地下水の成分分析を行った結果、5 箇のひ素が優勢な井戸と 3 箇のひ素が優勢な井戸では、pH、酸化還元電位、鉄、硫酸イオンに特異な傾向が見られ、ともに炭酸水素イオンの濃度が高い傾向があった。
- (2) GISを用いて地質図と汚染井戸の位置を比較したところ、ほとんどの井戸は堆積物又は堆積岩の地域に存在した。
- (3) 県内の継続監視井戸のひ素は、非鉱山地域において、遅い地下水流動中、「還元」プロセス又は「酸化」プロセスにより堆積物又は堆積岩から溶出されたものと推定された。
- (4) 県南部で「還元」、県北部で「酸化」のプロセスが多くを占めており、本県における地下水ひ素汚染の特徴を明らかにすることができた。

文 献

- 1) 環境省 水・大気環境局：令和 3 年度地下水質測定結果。p.6, 令和 5 年 1 月
- 2) 野口邦雅, 吉田秀一, 石本聖, 牧野雅英: 固相抽出法による地下水中無機ひ素化合物の価数別分離測定。石川県保健環境センター研究報告書 59, 22-26, 2022
- 3) 佐藤航, 野口邦雅, 吉田秀一, 牧野雅英, 安田能生弘, 石本聖: 石川県内の地下水に含まれる価数別無機ひ素濃度及び鉄濃度の関係。石川県保健環境センター研究報告書, 60, 27-32, 2023
- 4) 鮎野義夫: 石川県地質誌, p7, 石川県・北陸地質研究所, 石川県, 1993
- 5) 島田允堯: 自然由来重金属と環境汚染—応用地質学・地球化学的データバンク—, p77-115, 株式会社愛智出版, 東京都, 2014
- 6) Smedley P.L., Kinniburgh D.G.: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Appl. Geochem.17, 517-568, 2002
- 7) 吉村尚久, 赤井純治: 土壌および堆積物中のヒ素の挙動と地下水汚染—総説—。地球科学, 57, 137-154, 2003

〔資料〕

石川県におけるインフルエンザの流行状況

— 2023/24 シーズン —

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

小橋 奈緒・城座 美夏・木村 恵梨子
成相 絵里・見玉 洋江

〔和文要旨〕

2023/24シーズンは過去5シーズンと比較すると、集団かぜ患者数および感染症発生動向調査事業のインフルエンザ累積患者数は、いずれも最多であった。病原体定点から提出された177検体について実施した遺伝子検査では、AH1pdm09亜型が64検体、AH3亜型が52検体、B型ビクトリアが50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43株、B型ビクトリアが46株分離された。一部についてHA遺伝子を解析した結果、国内同シーズン流行株と同一クレードに属していた。また、遺伝子検査で検出されたAH1pdm09亜型64検体のうち、検査可能であった63検体には、ノイラミニダーゼ阻害薬に対する耐性変異H275Yは認められなかった。

キーワード：インフルエンザウイルス、患者発生状況、系統樹解析

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、インフルエンザ患者等（インフルエンザ様疾患を含む）からのインフルエンザウイルスの遺伝子検出、分離・同定等の病原体検査を実施している。また、得られた結果は県ホームページ¹⁾で公表するとともに、県健康推進課や保健所などの県内関係機関および国立感染症研究所（以下、感染研）に報告するほか、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2023/24シーズン（以下、今シーズン）の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。

2 材料と方法

2・1 調査期間

調査期間は、感染研のシーズンの区切り（第36週か

ら翌年の第35週）にあわせ、2023年第36週（9月4～10日）から2024年第35週（8月26日～9月1日）とした。

2・2 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・3 ウイルス検査

(1) 検体の採取

前述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い液または鼻腔ぬぐい液の計177検

Prevalence of Influenza in Ishikawa Prefecture during the 2023–24 season. by KOBASHI Nao, SHIROZA Mika, KIMURA Eriko, NARIAI Eri and KODAMA Hiroe (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Influenza Virus, Occurrence Status of Patients, Phylogenetic Tree Analysis

体を検査対象とした。

また、検体は、原則、感染症発生動向調査事業におけるインフルエンザ患者報告数が定点あたり 1.0 を超えてから 1.0 を下回るまで（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 2023 年第 36 週から 2024 年第 17 週までを流行期とし、検体を収集した。

(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 法を用い、A 型ウイルスの M 遺伝子および、以下に示す 4 種のウイルスの赤血球凝集素遺伝子（以下、HA 遺伝子）同時検出により行った。

- ・ A (H1N1) pdm09 ウイルス（以下、AH1pdm09 亜型）
- ・ A (H3N2) ウイルス（同、AH3 亜型）
- ・ B 型山形系統ウイルス（同、B 型山形）
- ・ B 型ビクトリア系統ウイルス（同、B 型ビクトリア）

リアルタイム RT-PCR 法は、7500Fast または QuantStudio 5（いずれも Thermo Fisher 社製）を使用し、インフルエンザ診断マニュアル（第 5 版）（以下、診断マニュアル）²⁾ 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（0.75% モルモット赤血球使用。以下、HA 価）が 8 以上の検体について、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）により行った。

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/ビクトリア/4897/2022（AH1pdm09 亜型）、A/ダーウィン/9/2021（AH3 亜型）、B/プーケット/3073/2013（B 型山形）、B/オーストリア/1359417/2021（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。

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。RT-PCR 法により分離株の HA 遺伝子全長を増幅し、ダイレクトシークエンス法により塩基配列を決定し、Molecular Evolutionary Genetics Analysis (MEGA)

10 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 AH1pdm09 亜型について薬剤耐性遺伝子の検索を実施した。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 2023 年 9 月 5 日（第 36 週）に報告のあった 4 施設、153 人であった。その後、2023 年第 49 週（12 月 4 日～10 日）の 35 施設、786 人をピークとし、2024 年第 11 週（3 月 11 日～17 日）まで断続的に発生した（図 1）。なお、今シーズンの初発の報告日は、過去 5 シーズンのうちで流行が認められた 2018/19、2019/20、2022/23 シーズンと比較して、最も早かった^{4)~6)}。また、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 221 施設、4,429 人となり、過去 5 シーズンと比較すると、いずれも最多であった^{4)~6)}。

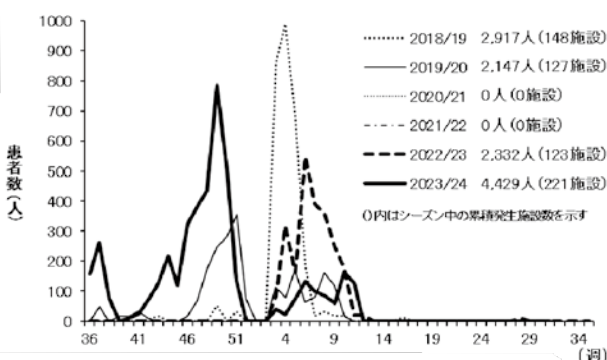


図 1 集団かぜ患者数 (2018/19~2023/24 シーズン)

(2) インフルエンザ患者発生状況

感染症発生動向調査事業における定点あたりのインフルエンザ患者報告数は、昨シーズンである 2023 年第 35 週（8 月 28 日～9 月 3 日）に流行開始の目安となる 1.0 を超え、2023 年第 49 週（12 月 4 日～10 日）をピーク（定点あたり患者報告数 39.21）に、その後一旦減少したものの、患者報告数は再び増加し、2024 年第 10 週に今シーズン 2 度目のピーク（定点あたり患者報告数 37.10）が認められた（図 2）。ピーク時における定点当たりの患

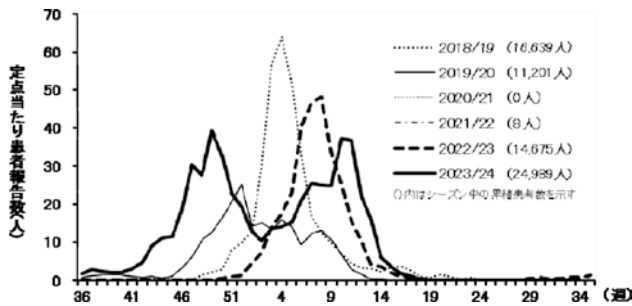


図2 感染症発生動向調査事業におけるインフルエンザ患者発生状況(2018/19～2023/24シーズン)

者報告数(39.21(報告数の多かった第49週))および累積患者報告数(24,989人)について、過去5シーズンのうちで流行が認められた2018/19, 2019/20, 2022/23シーズンと比較すると、ピーク時における定点当たりの患者報告数は2019/20シーズンに次いで少ないが、累積患者報告数は最多であった^{4)~6)}。

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177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、166検体(93.8%)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64検体(38.6%)、AH3亜型が52検体(31.3%)、B型ビクトリアが50検体(30.1%)であり、B型山形は検出されなかった。全国的にも同様の傾向が見られた⁷⁾。

検体提出週別に検出状況を見ると、AH1pdm09亜型、AH3亜型ともに2023年第39週(9月25日～10月1日)に提出された各1検体から検出されて以降、AH1pdm09亜型は2024年第18週(4月29日～5月5日)まで、AH3亜型は2024年第9週(2月26日～3月3日)まで断続的に検出が続いた(図3)。

B型ビクトリアは2023年第52週(12月25～31日)に1検体から検出されて以降、2024年第17週(4月22～28日)まで検出された(図3)。

過去5シーズンのA型ウイルスの亜型別流行状況については、2018/19シーズンは時期により検出割合は異なるもののAH1pdm09亜型、AH3亜型がほぼ同数流行し、2019/20シーズンはAH1pdm09亜型が主流であった⁴⁾⁵⁾。2020/21シーズン、2021/22シーズンは流行を認めず、2022/23シーズンはAH3亜型がほぼ全てであった⁶⁾。今シーズンは2018/19シーズンと同じくAH1pdm09亜型、AH3亜型がほぼ同数流行し、全国的にも同様の流行状況であった⁷⁾。

B型ウイルスについては、2018/19シーズン、2019/2020シーズンと同様に、今シーズンにおいてもシ

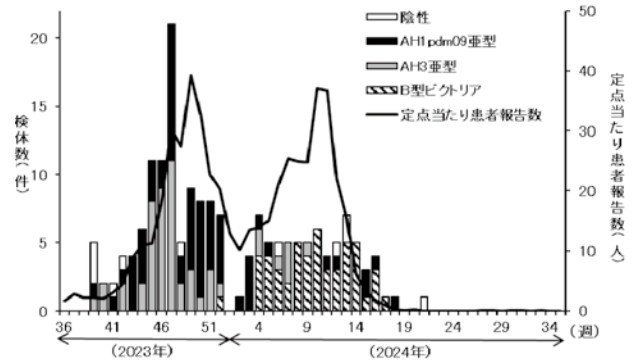


図3 インフルエンザウイルス亜型別検出状況(検体提出週別)

ズン後半にB型ビクトリアが検出され⁴⁾⁵⁾、全国と同様の流行状況であった⁷⁾。

インフルエンザウイルス遺伝子が検出されなかった11検体については、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、エンテロウイルスの1つであるライノウイルス遺伝子およびパラインフルエンザウイルス遺伝子がそれぞれ3検体から、コクサッキーウイルス遺伝子、アデノウイルス遺伝子、ボカウイルス遺伝子がそれぞれ1検体から検出された。なお、このうち1検体からはパラインフルエンザウイルスおよびボカウイルスの2種類の遺伝子を検出した。また、3検体から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

各病原体定点から提出された177検体について分離培養検査を実施した。その結果、120検体(67.8%)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31株(25.8%)、AH3亜型が43株(35.8%)、B型ビクトリアが46株(38.4%)であった。分離されたウイルスの同定用キット抗血清に対するHI価は、AH1pdm09亜型31株が320～1,280(ホモ価640)、AH3亜型43株が320～2,560(ホモ価1,280)、B型ビクトリア46株が1,280～2,560(ホモ価2,560)であった(表1)。

(3) HA 遺伝子部分塩基配列の解析

分離培養検査により分離されたインフルエンザウイルス120株のうち、6株(AH1pdm09亜型、AH3亜型、B型ビクトリア各2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。

今シーズンにおけるAH1pdm09亜型の国内流行株は、HA遺伝子系統樹のクレード6B.1A.5a.2a(新クレード名:C.1)(共通アミノ酸置換:K54Q, A186T, Q189E,

表 1 分離ウイルスの HI 試験結果

抗血清 (ホモ価)	AH1pdm09 亜型 (n=31)		AH3 亜型 (n=43)		B 型ビクトリア系統 (n=46)	
	A/ビクトリア/4897/2022 (640)		A/ダーウィン/9/2021 (1,280)		B/オーストリア/1359417/2021 (2,560)	
HI 価	1,280	3 株 (9.7%)	2,560	20 株 (46.5%)	2,560	16 株 (34.8%)
	640	21 株 (67.7%)	1,280	18 株 (41.9%)	1,280	30 株 (65.2%)
	320	7 株 (22.6%)	640	4 株 (9.3%)		
			320	1 株 (2.3%)		

R259K, K308R) またはサブクレード 6B.1A.5a.2a.1 (= C.1.1) (P137S, K142R, E224A, D260E, T277A, E356D, I418V, N451H) に属しており⁸⁾, 今回解析した 2 株は C.1.1 内にあるサブグレード D (T216A) から派生した D.2 (R113K) に属していた (図 4)。

今シーズンにおける AH3 亜型の国内流行株は、クレード 3C.2a1b.2a.2 (= G) (Y159N, T160I, L164Q, G186D, D190N) に属しており⁸⁾, 今回解析した 2 株は G から分岐する G.1 (H156S) 内に属する 3C.2a1b.2a.2a.3a.1 (= J) (I140K, I223V) からさらに派生した J.1 (I25V, V347M) に属していた (図 5)。

今シーズンおよび 2022/23 シーズンにおける B 型ビクトリアの国内流行株は、クレード V1A.3 (= A.3) (K136E + 3 アミノ酸欠損 (162~164 番目のアミノ酸)) に属しており⁸⁾, ほとんどはその中の V1A.3a.2 (= C) (A127T, P144L, K203R) に属している。今回解析した 2 株中 1 株は C から派生した C.5 (D197E), もう 1 株は C.5 からさらに派生した C.5.7 (E183K, E128G) に属していた (図 6)。

(4) 薬剤耐性インフルエンザウイルスの検索
遺伝子検査で AH1pdm09 亜型が検出された 64 検体に

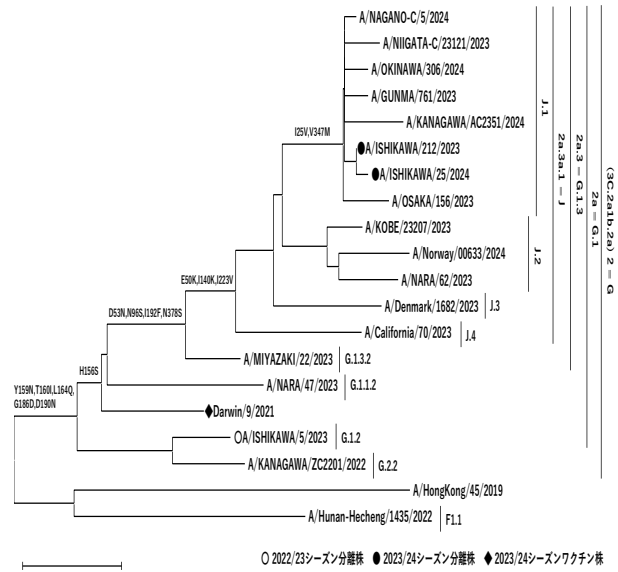


図 5 AH3 亜型ウイルス HA 遺伝子分子系統樹

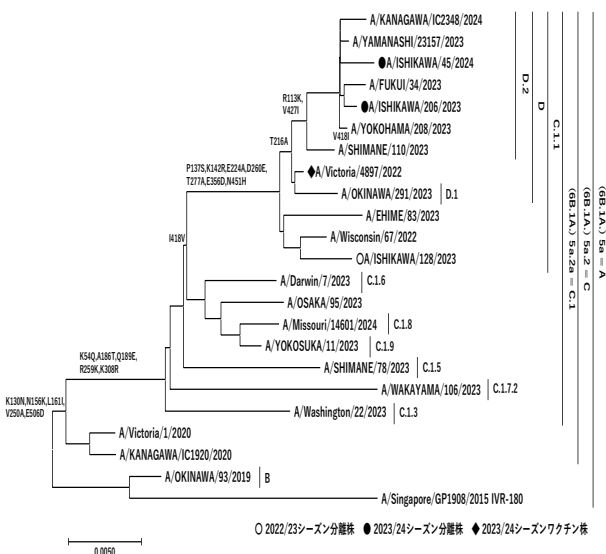


図 4 AH1pdm09 ウイルス HA 遺伝子分子系統樹

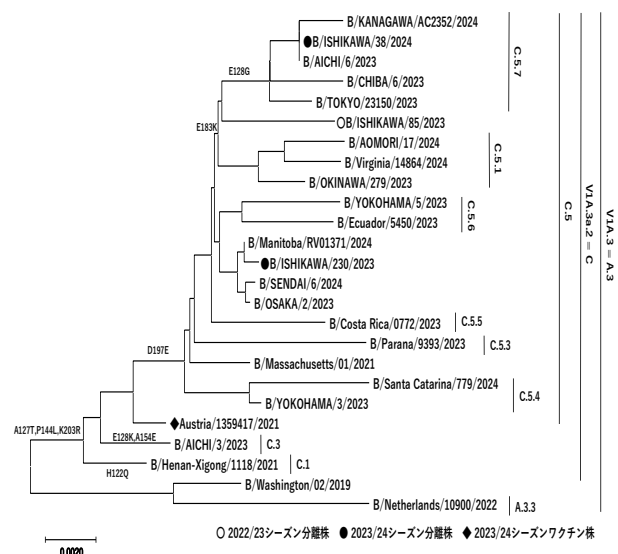


図 6 B 型ビクトリア系統ウイルス HA 遺伝子分子系統樹

ついて、ノイラミニダーゼ阻害薬（オセルタミビル，ペラミビル）に対する耐性変異H275Yを検索した結果、63検体について変異を有する株は検出されなかった。残り1検体については、検体不適のため検査不可であった。また、全国では842株のAH1pdm09亜型についてH275Y変異の検索が実施されており、変異を有する株が2株検出されたことが報告されている⁹⁾。

一方、感染研は、全国から収集したインフルエンザ株について、キャップ依存性エンドヌクレアーゼ阻害薬（ゾフルーザ）に対する耐性について解析した結果、AH3亜型594株のうち4株（0.7%）が耐性変異を有していたと報告している⁹⁾。なお、4株のうち1株は薬剤未投与の患者検体から分離された株であったことから、今後も薬剤耐性インフルエンザウイルスの検索を継続し、薬剤耐性株が分離された患者の薬剤投与歴と併せて、その動向を把握する必要があると考える。

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シーズンのうちで流行が認められた2018/19, 2019/20, 2022/23シーズンと比較した結果、集団かぜの流行開始時期は最も早く、発生施設数は最も多かった。また、集団かぜ患者数および感染症発生動向調査事業における累積患者報告数も最多であった。
- (2) 今シーズンの本県における亜型別の流行状況は、A型ウイルスは、AH1pdm09亜型とAH3亜型の検出割合にあまり差は認めず、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、B型山形は検出されなかった。
- (3) HA遺伝子を解析した結果、AH1pdm09亜型2株はD.2に、AH3亜型2株はJ.1に、B型ビクトリア2株はC.5およびC.5.7に属した。また、いずれの株も国内流行株と同一クレードに属していた。
- (4) 遺伝子検査でAH1pdm09亜型が検出された64検体

のうち検査可能であった63検体については、ノイラミニダーゼ阻害薬（オセルタミビル，ペラミビル）に対する耐性変異H275Yは認められなかった。

文 献

- 1) 石川県の感染症発生動向調査（石川県感染症情報センター），<https://www.pref.ishikawa.lg.jp/hokan/kansenjoho/index.html>
- 2) 国立感染症研究所：インフルエンザ診断マニュアル（第5版）（2023）
- 3) The Global Initiative on Sharing All Influenza Data, <http://platform.gisaid.org>
- 4) 中村幸子，中澤証哉，成相絵里，倉本早苗：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研究報告書，56，49-54（2019）
- 5) 中村幸子，中澤証哉，成相絵里，倉本早苗：石川県におけるインフルエンザの流行状況（2019/20シーズン），石川県保健環境センター研究報告書，57，48-51（2020）
- 6) 小橋奈緒，木村恵梨子，成相絵里，中村幸子，児玉洋江，中澤証哉：石川県におけるインフルエンザの流行状況（2022/23シーズン），石川県保健環境センター研究報告書，60，54-58（2023）
- 7) 国立感染症研究所，インフルエンザウイルス分離・検出状況，<https://www.niid.go.jp/niid/ja/iasr-inf.html>，2024年5月13日現在
- 8) 国立感染症研究所，インフルエンザウイルス流行株抗原性解析・遺伝子系統樹，<https://www.niid.go.jp/niid/ja/flu-antigen-phylogeny.html>，2024年5月23日現在
- 9) 国立感染症研究所，抗インフルエンザ薬耐性株サーベイランス，<https://www.niid.go.jp/niid/ja/influr-resist.html>，2024年5月23日現在

〔資 料〕

石川県で検出されたノロウイルスの遺伝子型

— 2021/22～2023/24 シーズン —

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部

城 座 美 夏・木 村 恵 梨 子・成 相 絵 里
小 橋 奈 緒・児 玉 洋 江

〔和文要旨〕

2021/22シーズンから2023/24シーズンに当センターで検査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88検体についてVP1領域およびRdRp領域の遺伝子解析を行った。集団事例数は2023/24シーズンに増加し、人の活動が新型コロナウイルス感染症流行前の水準に戻ったことが影響したと推測された。検出された遺伝子型の傾向は全国と同様であり、シーズンにより優位な遺伝子型が変化していた。また、集団事例、小児散発事例ともに過去の流行株と遺伝的に異なる株が増加していることが示唆された。今回の解析ではゲノムの組み換えが起こった新規の遺伝子型は検出されなかったが、今後も組み換えの有無を注視していく必要がある。

キーワード：ノロウイルス、遺伝子型、感染性胃腸炎、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～GXの10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、遺伝学的に多様であり遺伝子型分類にはまだ流動的な部分が残っているが、現在少なくともGIには9、GIIには27の遺伝子型が存在する¹⁾。

ノロウイルスのゲノムには、3つのタンパク質コード領域(open reading frame:ORF)が存在しており、RdRp(RNA-dependent RNA polymerase)領域を含む非構造蛋白質はORF1、構造蛋白質1(カプシド蛋白質:VP1)はORF2、構造蛋白質2(VP2)はORF3にコードされている。そのうちVP1(カプシド)遺伝子は抗原性に深く関与しており²⁾、従来よりVP1領域

の塩基配列によって遺伝子型が決定されていた。近年、RdRp領域とVP1領域間でゲノムの組み換え(リコンビネーション)が起き、この組み合わせの変化で新たに出現した株が流行を引き起こすことが示唆されている^{3,4)}。このことを踏まえて本県では、従来より行っていたVP1領域における遺伝子型解析に加え、RdRp領域の遺伝子型を含めた遺伝子解析を2019年より実施している⁵⁾。

今回、2021/22シーズンから2023/24シーズン(以下、3シーズン)の間にノロウイルスが検出された感染性胃腸炎の集団事例等において、VP1領域とRdRp領域における遺伝子型の分子疫学解析を行ったのでその結果について報告する。なお、本報ではシーズンの区切りを国立感染症研究所(以下、感染研)にあわせ、第36週から翌年の35週までとした⁶⁾。

Genotype of Norovirus Detected in the Stool Specimens in Ishikawa Prefecture during the 2021/22-2023/24 Seasons. by SHIROZA Mika, KIMURA Eriko, NARIAI Eri, KOBASHI Nao and KODAMA Hiroe(Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Norovirus, Genotype, Infectious Gastroenteritis, Outbreak Cases, Sporadic Cases in Children

2 材料と方法

2.1 材料

(1) 集団事例

3シーズンの間に、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、当センターにてリアルタイムPCR法⁷⁾により遺伝子検査を行った結果、ノロウイルス遺伝子が検出された患者または無症状病原体保有者（調理従事者等）の糞便63検体（17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)と同時期に、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⁸⁾またはリアルタイムPCR法⁷⁾によりノロウイルス遺伝子が検出された患者25人（0～11歳）の25検体を対象にウイルス遺伝子解析を実施した。

2.2 ウイルス遺伝子解析の方法

検体をPBS(-)で10%乳剤とし、RNA抽出はQIAamp Viral RNA Miniキット（QIAGEN社製）を用いて行った。逆転写反応はPrimeScript[®] RT reagent Kit (Perfect Real Time)（タカラバイオ社製）、プライマーはRdRp領域の一部とVP1領域の一部を含む遺伝子領域を検出するMON432/G1-SKRとMON431/G2-SKRを用いてRT-PCR法⁹⁾を実施した（図1）。

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約600bpの塩基配列を決定し、ノロウイルス遺伝子型分類ツール (<http://www.rivm.nl/mpf/typingtool/norovirus/>) を用いて遺伝子型を決定した。型別表記はChhabraらの報

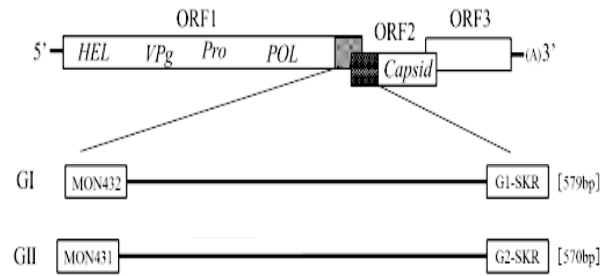


図1 ノロウイルス検査に使用するプライマーの位置

告¹⁰⁾に準じ、「VP1 遺伝子型 [RdRp 遺伝子型 (P)]」のように記載した。さらに、1事例につき1検体を用いて、RdRp領域、VP1領域それぞれについて、遺伝子解析ソフトウェアMEGA Xを用いて近隣結合法により系統樹解析を行った。なお、同期間に国内で検出された株（以下、同期間国内株）についても同様に解析した。また、検出数が多かった遺伝子型については、過去の国内・外で流行した株^{11)~15)}（以下、過去流行株）も併せて解析を行った（表1）。

表1 解析に用いた過去流行株

遺伝子型	Accession No.	株名	検出年	文献
GII.2[P16]	LC215415.1	Kawasaki121	2016	11
GII.4[P16]	MK762638.1	Miami0181	2017	12
GII.4[P31]	JX459908.1	NSW0514	2012	13, 14
GII.17[P17]	AB983218.1	Kawasaki323	2014	15

3 結果

3.1 集団事例について

(1) 遺伝子型検出状況

17事例の63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2に示した。事例ごとの遺伝子

表2 ノロウイルス遺伝子解析結果（集団事例）

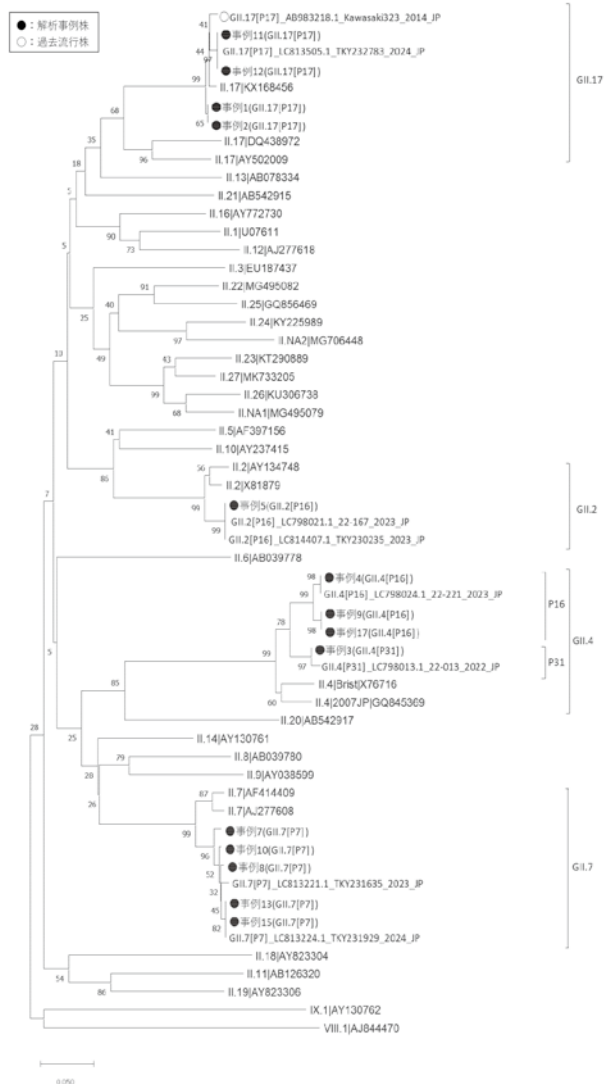
事例番号	シーズン	発生年月日	発生・原因施設	検体数	遺伝子型別検出検体数								
					GI		GII				GI + GII		
					GI.1 [P1]	型別不能	GII.2 [P16]	GII.4 [P16]	GII.4 [P31]	GII.7 [P7]	GII.17 [P17]	型別不能	GI.1 [P1] + GII.17 [P17]
1	2021/22	2021.12.26	飲食店	3							3		
2		2022.1.6	飲食店	11							11		
3		2022.5.16	結婚式場	2				1			1		
4	2022/23	2023.1.31	飲食店	2			1				1		
5		2023.2.8	飲食店	2		2							
6		2023.2.11	飲食店	2							2		
7		2023.11.17	飲食店（県外）	2						2			
8	2023/24	2023.12.8	飲食店	2						2			
9		2024.1.11	飲食店	5			5						
10		2024.2.21	宿泊施設	6						6			
11*		2024.2.23	飲食店	2							1	1	
12*		2024.2.24	宿泊施設	4	1						1	1	
13		2024.2.27	不明（県外）	3						3			
14		2024.3.23	飲食店	1		1							
15		2024.3.24	飲食店	8						7		1	
16		2024.3.28	飲食店	5	5								
17	2024.4.22	飲食店	3				3						
合計				63	6	1	2	9	1	20	16	6	2

*同一事例内に複数の遺伝子型検出あり（型別不能株を除く）

群の内訳は、GIのみが2事例、GIIのみが13事例、GIとGIIがともに検出された事例が2事例であった。3シーズンで多く検出された遺伝子型はGII.7[P7]が5事例(うち2事例は県外で発生)、GII.17[P17]が4事例、GII.4[P16]が3事例であった。なお、表中のGI型別不能の1検体およびGII型別不能の6検体は、リアルタイムPCR法ではGI陽性またはGII陽性と判定できたものの、ダイレクトシーケンスによる遺伝子型別は不能であった。また、今回の解析では、ゲノムの組み換えが起こった新規の遺伝子型は検出されなかった。

シーズン別で最も多く検出された遺伝子型は、2021/22シーズンは3事例中2事例(66.7%)でGII.17[P17]が検出され、2022/23シーズンは3事例中GII.2[P16],GII.4[P16]がそれぞれ1事例,2023/24シーズンは11事例中5事例(45.5%)でGII.7[P7]が検出された。

(2) 系統樹解析結果



配列名の表記は、「VP1遺伝子型[RdRp遺伝子型(P)]_Accession No._株名_検出年_検出国」とした。

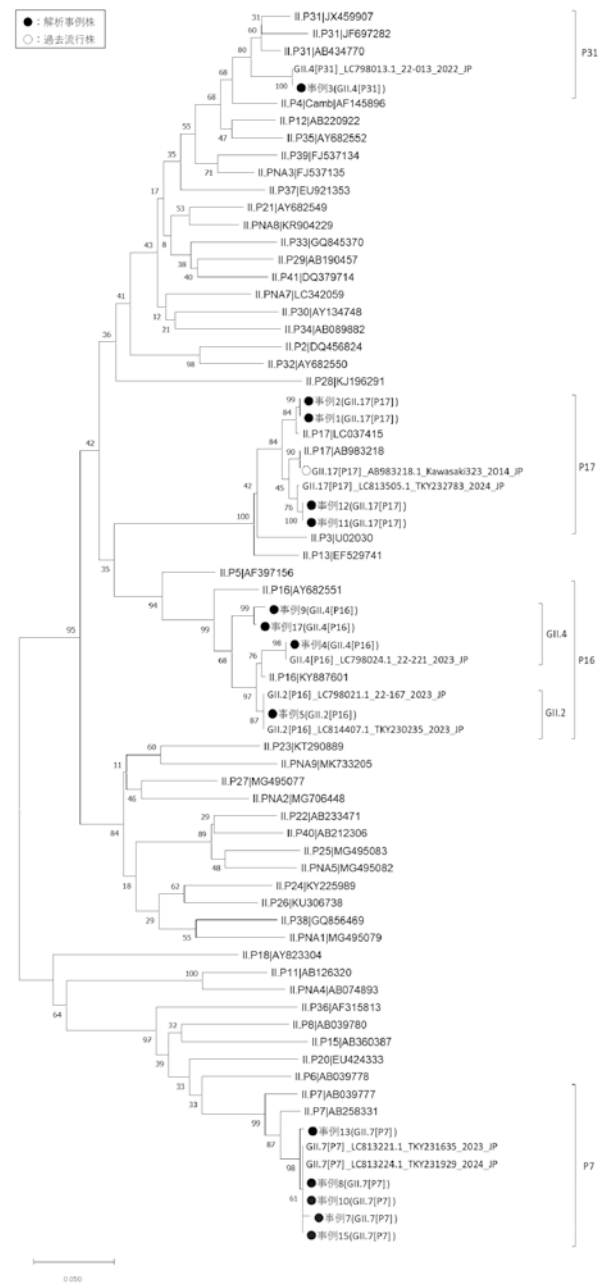
図2 集団事例ノロウイルスGII系統樹 (VP1 領域)

VP1 領域およびRdRp 領域の系統樹を図2、図3にそれぞれ示した。遺伝子型が同じ検体に関しては、最も多く検出されたGII.7[P7]を含め、ほとんどがVP1 領域、RdRp 領域ともに類似していた。一方、GII.17[P17]に関しては、両領域ともに2021/22シーズン(事例番号1, 2)と2023/24シーズン(事例番号11, 12)で別のグループに属し、いずれも過去流行株とも遺伝的グループが異なっていた。

なお、今回解析を実施した検体の大多数は、VP1 領域、RdRp 領域ともに同期間国内株と類似していた。

3・2 小児散発事例について

(1) 遺伝子型検出状況



配列名の表記は、「VP1遺伝子型[RdRp遺伝子型(P)]_Accession No._株名_検出年_検出国」とした。

図3 集団事例ノロウイルスGII系統樹 (RdRp 領域)

表3 ノロウイルス遺伝子解析結果 (小児散発事例)

検体番号	シーズン	検体採取日	年齢(歳)	遺伝子型
1	2021/22	2021.9.11	1	GII.2[P16]
2		11.29	1	GII.4[P31]
3		12.18	1	GII.4[P31]
4		2022.1.9	1	GII.4[P31]
5		1.22	11	GII.17[P17]
6		1.22	3	GII.4[P31]
7		1.26	1	GII.4[P31]
8		1.31	3	GII.4[P31]
9		8.3	3	GII.4[P31]
10	2022/23	12.16	6	GII.4[P16]
11		2023.1.13	1	GII.4[P31]
12		1.16	8	GII.2[P16]
13		1.18	3	GII.4[P31]
14		1.20	3	GII.2[P16]
15		2.4	1	GII.4[P31]
16		2.14	1	GII.2[P16]
17		4.3	7	GII.2[P16]
18		4.14	5	GII.2[P16]
19		4.19	2	GII.2[P16]
20		4.25	1	GII.2[P16]
21		5.17	0	GII.2[P16]
22	2023/24	12.26	1	GII.7[P7]
23		2024.1.12	3	GII 型別不能
24		2.20	2	GII.4[P16]
25		6.26	2	GII.4[P16]

ノロウイルスが検出された25検体についての遺伝子型を表3に、検体採取年月別検出状況を図4に示した。3シーズンで検出された遺伝子群はすべてGIIで、GII.4 [P31] が10検体 (40.0%)、GII.2 [P16] が9検体 (36.0%)、GII.4 [P16] が3検体 (12.0%)、GII.7 [P7]、GII.17 [P17] およびGII型別不能が各1検体 (4.0%) であった。また、今回の解析では、ゲノムの組み換えが起こった新規の遺伝子型は検出されなかった。

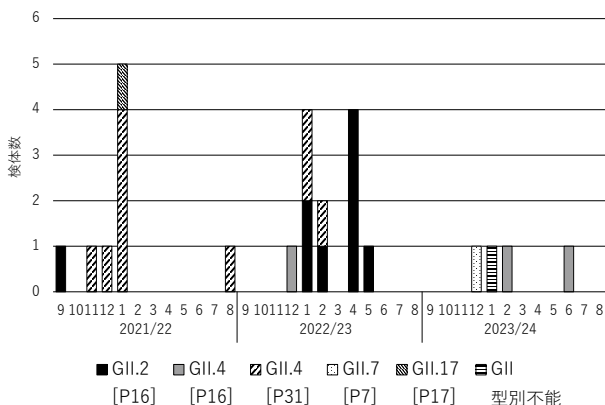


図4 月別ノロウイルス遺伝子解析結果 (小児散発事例)

シーズン別で最も多く検出された遺伝子型は、2021/22シーズンは9検体中7検体 (77.8%) でGII.4 [P31] が検出され、2022/23シーズンは12検体中8検体 (66.7%) でGII.2 [P16] が、2023/24シーズンでは4検体中2検体 (50.0%) でGII.4 [P16] が検出された。

(2) 系統樹解析結果

VP1 領域およびRdRp 領域の系統樹を図5、図6にそれぞれ示した。遺伝子型が同じ検体に関しては、多くはVP1 領域、RdRp 領域ともに類似し、同期間国内株とも類似していた。さらに、GII.4 [P31]、GII.2 [P16]、一部のGII.4 [P16] の株は両領域ともに過去流行株と遺伝的グループが異なった。

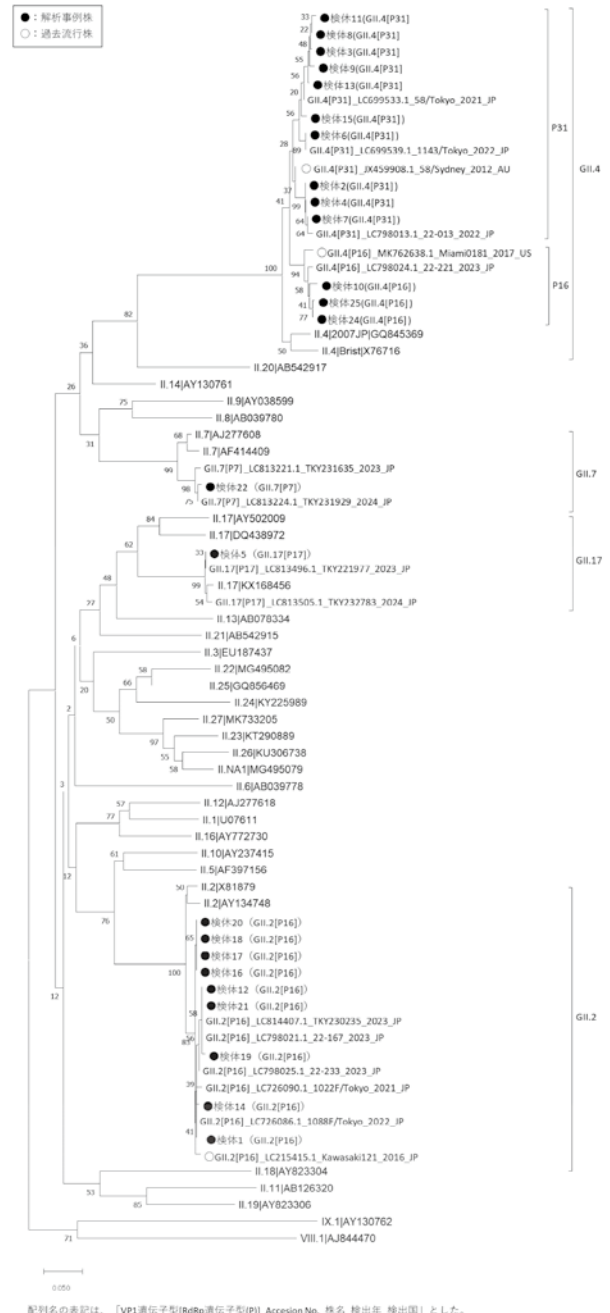


図5 小児散発事例ノロウイルスGII系統樹 (VP1 領域)



図 6 小児散発事例ノロウイルス系統樹 (RdRp 領域)

4 考 察

本県における感染性胃腸炎の集団事例数は、2019/20シーズン以降 2～3 事例と、それ以前の水準⁵⁾を大きく下回り推移していたが、2023/24シーズンは11事例と増加した。このことは、2019/20～2022/23シーズンは新型コロナウイルス感染症に対する社会的行動制限等の影響で事例数が少なくなっていたが、2023年5月に定点把握感染症へ移行したことにより、人の活動が流行前の水準に戻ったことによると推測された。

本県では、食中毒等の集団事例において、2023/24シーズンには、これまで検出数が少なかったGII.7が最も多

く検出された。また小児散発事例においては、3シーズンにかけてGII.4が多く検出されていた。感染研による全国の解析結果⁶⁾では3シーズンを通してGII.4が多く、2023/24シーズンには、GII.4に次いでGII.7が多く検出されており、本県と同様の傾向であった。

集団事例および小児散発事例ともに、シーズンにより優位に検出される遺伝子型が変化していた。また系統樹解析において、集団事例ではGII.7[P7]の5事例(うち2事例県外発生)は同期間国内株に類似していたことから、遺伝的に近い株が全国でも広がっている可能性が示唆された。また、GII.17[P17]の4事例はシーズンごとに別のグループに属し、いずれも過去流行株とはグループが異なっていた。さらに小児散発事例においても、GII.4[P31]、GII.2[P16]、一部のGII.4[P16]の株は過去流行株と遺伝的に異なり、少しずつ変異を繰り返し、過去流行株とは異なる株が増加していることが示唆され、今後も注目していきたい。

また今回の解析では、集団事例と小児散発事例ともに遺伝子組み換えが起こった新規の遺伝子型は検出されなかった。過去には他県において遺伝子組み換えが起こったキメラウイルスが地域流行をおこした事例もあることから¹⁶⁾、今後も組み換えの有無を注視していく必要がある。

5 ま と め

- (1) 集団事例数は2019/20シーズン以降、それ以前の水準を大きく下回り推移していたが、2023/24シーズンに増加し、人の活動が新型コロナウイルス感染症流行前の水準に戻ったことが影響したと推測された。
- (2) 集団事例において、GII.7が2023/24シーズンに最も多く検出されていた。また小児散発事例において、GII.4が3シーズンにかけて多く検出されており、全国と同様の傾向がみられた。
- (3) 集団事例および小児散発事例ともに、シーズンにより優位に検出される遺伝子型が変化しており、過去流行株とは遺伝的に異なる株が増加していることが示唆された。
- (4) 集団事例と小児散発事例ともにゲノムの組み換えが起こった新規の遺伝子型は検出されなかった。過去には遺伝子組み換えが起こったキメラウイルスが地域流行をおこした事例もあることから、今後も組み換えの有無を注視していく必要がある。

文 献

- 1) 片山和彦:1.ウイルス ノロウイルス総説2020,ウイルス, 70(2), 117-128 (2020)
- 2) 木村博一他:ノロウイルスの主要抗原遺伝子

- (VP1 gene) の分子進化, 病原微生物検出情報月報, **35**(7), 170-171 (2014)
- 3) De Graaf, M., Van beek, J., Koopmans, M. P.: Human norovirus transmission and evolution in a changing world, *Nature Reviews Microbiology*, **14**(7), 421-433 (2016)
 - 4) Public Library of Science, The emerging GII. P16-GII.4 Sydney 2012 norovirus lineage is circulating worldwide, arose by late-2014 and contains polymerase changes that may increase virus transmission, <http://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0179572> (2024年8月30日)
 - 5) 中澤 柁哉, 木村 恵梨子, 中野 未来, 小橋 奈緒, 成相 絵里, 中村 幸子, 倉本 早苗: 石川県で検出されたノロウイルスの遺伝子型 - 2019/20, 2020/21 シーズン -, 石川県保健環境センター研究報告書, **58**, 67-71 (2021)
 - 6) 国立感染症研究所, ノロウイルス等検出速報 シーズン別ウイルス検出状況, <https://kansen-levelmap.mhlw.go.jp/Byogentai/Pdf/data96j.pdf> (2024年8月30日)
 - 7) 厚生労働省通知「ノロウイルスの検出法について(平成15年11月5日食安監発第1105001号)(最終改正平成25年10月22日食安監発第1022第1号)」
 - 8) 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)
 - 9) 国立感染症研究所: 病原体検出マニュアル ノロウイルス (第1版), 8-9 (2019)
 - 10) Chhabra, P., De Graaf, M., Parra, G. I., et al.: Updated classification of norovirus genogroups and genotypes, *Journal of General Virology*, **100**(10), 1393-1406 (2019)
 - 11) 松島 勇紀他: 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)
 - 12) 田村 務他: 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)
 - 13) Lun, J. H., Hewitt, J., Yan, G. J. H., et al.: Recombinant GII.P16/GII.4 Sydney 2012 Was the Dominant Norovirus Identified in Australia and New Zealand in 2017, *Viruses*, **10**(10), 548 (2018)
 - 14) Hasing, M. E., Lee, B. E., Qiu, Y., et al.: Changes in norovirus genotype diversity in gastroenteritis outbreaks in Alberta, Canada: 2012-2018, *BMC Infectious Diseases*, **19**(1), 177 (2019)
 - 15) 松島 勇紀他: 新規遺伝子型 ノロウイルス GII.P17-GII.17 の流行, 病原微生物検出情報月報, **36**(9), 175-178 (2015)
 - 16) 山下 育孝他: 愛媛県における地域流行から検出された新規キメラウイルス GII.P21-GII.1 について, 病原微生物検出情報月報, **38**(1), 9-10 (2017)

〔資料〕

魚介類中の総水銀分析法の妥当性確認

石川県保健環境センター 健康・食品安全科学部 中田 宏伸・山森 泰大・竹田 正美

〔和文要旨〕

当センターで採用している魚介類中の総水銀分析法は操作が煩雑かつ時間を要するという問題点があったため、環境省の「水銀分析マニュアル」(平成16年3月)を参考に分析法を検討し妥当性を評価した。定量下限値の向上・精度の安定のため、試料量を増やし、分解に必要な硝酸・過塩素酸(1+1)量の検討を行った。検討した方法で添加回収試験及び「タラ魚肉粉末認証標準物質」を用いた妥当性の評価を行ったところ、全ての項目で「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」の目標値を満たしていた。今回検討した検査法は操作が簡便で所要時間が短く、かつ魚介類の総水銀の測定に用いる試験として十分な妥当性を有することが確認された。

キーワード：総水銀, 魚介類, 妥当性確認

1 はじめに

魚介類中の水銀の規制値については、「魚介類の水銀の暫定的規制値について」(昭和48年7月23日付け環乳第99号)¹⁾により、暫定的規制値が総水銀0.4ppm、メチル水銀0.3ppmと定められている。当センターでは魚介類中の総水銀分析法として同通知で示された方法(以下、「通知法」という。)を標準作業書として定めているが、試験溶液の調製における操作が煩雑かつ時間を要するという問題点があった。そこで、環境省の「水銀分析マニュアル」(平成16年3月)²⁾(以下、「水銀分析マニュアル」という。)を参考に試験溶液の調製法を検討し、検討した総水銀分析法の妥当性を「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」³⁾(以下、「ガイドライン」という)に基づいて評価したので、その結果を報告する。

2 材料と方法

2.1 試料

金沢市内で購入したカレイ及び国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センターより入手した「タ

ラ魚肉粉末認証標準物質 NMIJ CRM 7402-a」(以下、「認証標準物質」という。)を試料とした。

カレイは可食部を分取し、細切均一化したものを使用した。

2.2 試薬

水銀標準液(Hgとして1000mg/L)は富士フィルム和光純薬(株)製を用いた。硫酸、硝酸、過塩素酸は有害金属測定用、りん酸トリブチルは特級、5%過マンガン酸カリウム溶液は排水試験用、0.1N水酸化ナトリウム水溶液は容量分析用(全て富士フィルム和光純薬(株)製)を用いた。塩化すず(Ⅱ)溶液は水銀分析用(関東化学(株)製)を用いた。精製水は超純水(MilliQ-水)を用いた。

水銀標準液を0.05mol/L硫酸で段階希釈し、添加用標準液(1.0μg/mL)を作成した。

2.3 装置

ホットプレート：(株)東洋製作所製HTP452AA

水銀測定装置：平沼産業(株)製HG-150P

2.4 試験溶液の調製

試験溶液の調製は水銀分析マニュアルに準じて湿式灰化法により行った。試料1.0gを100mL短形メスフラスコにはかりとり、精製水1mL、硝酸・過塩素酸(1+1)

Validation of Analytical Method for Total Mercury in Fish and Shellfish. by NAKADA Hironobu, YAMAMORI Yasuhiro and TAKEDA Masami (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Total Mercury, Fish and Shellfish, Validation Study

3mL及び硫酸5mLを加え、200～230℃のホットプレート上で、30分間加熱分解し、冷却後精製水で100mLに定容したものを試験溶液とした。

2・5 総水銀の測定

試験溶液50mLを100mL比色管に分取し、塩化すず(Ⅱ)溶液10mL、消泡剤としてりん酸トリブチル1～2滴を加え、ただちに水銀測定装置で測定した。

検量線用標準液(Hg添加量5～200ng)は、100mL比色管に硫酸(1+19)50mLに分取し、添加用標準液(1.0μg/mL)を正確に加え調製した。

2・6 妥当性評価

妥当性評価には、本県で過去に総水銀検査の対象としていた魚種であるカレイを用いることとした。試料1.0gに対し、添加用標準液(1.0μg/mL)を0.2mL(0.2μg/g、暫定的規制値の1/2の総水銀量に相当)添加し、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。添加試料の総水銀量から、あらかじめ測定した試料由来の総水銀量を差し引いて求めた回収率より真度、併行精度及び室内精度を算出した。

また、認証標準物質(認証値0.61μg/g)1.0gを秤量し、5回繰り返し測定して認証値に対する回収率から真度及び併行精度の評価を行った。

3 結果と考察

3・1 試験溶液の調製法の検討

水銀分析マニュアルで示された方法は還流冷却器が不要かつ通知法に比べ加熱時間が短く簡便であると思われた。しかし、試料採取時の操作性や試料量が少量であることによる精度の低下、定量下限値の上昇など懸念される事項もあったため、試験溶液の調製法について検討を行った。

(1) 試料分解容器の検討

水銀分析マニュアルでは試料分解容器として50mL容パイレックス製肉厚メスフラスコ(全高150mm、口内径13mm)を用いているが、試料採取時の操作性が悪かったため、全高が短く、口内径の大きい100mL短形メスフラスコ(全高137mm、口内径19mm)を用いることを検討した。しかし、100mL短形メスフラスコは50mL容パイレックス製肉厚メスフラスコに比較し全高が短く、加熱中に水銀の揮散が懸念されたことから、精製水と試薬のみを用いて次の方法により試験溶液を調製し、添加回収試験を行い、水銀の揮散が生じていないか確認した。100mL短形メスフラスコに精製水2mL、添加用標準液100μL(総水銀として100ng)、硝酸・過塩素酸(1+1)2mL及び硫酸5mLを加え、200～230℃のホットプレート上で、30分間加熱分解し、冷却後精製水で100mLに定容したものを試験溶液とし、試験溶液のうち50mL

を分取し、総水銀を測定した。測定の結果総水銀の値は104.4ng、回収率104%で、水銀の揮散は生じていないことが確認できた。よって、試料の分解容器は50mL容パイレックス製肉厚メスフラスコ(全高150mm、口内径13mm)に代えて操作性が優れている100mL短形メスフラスコ(全高137mm、口内径19mm)を使用することとした。

(2) 試料量、酸添加量の検討

通知法では試料量5gであるが水銀分析マニュアルでは試料量が0.5g以下(湿重量)と少量であり、水銀分析マニュアルは通知法に比較して精度の低下及び定量下限値への影響が懸念された。そこで試料量を水銀分析マニュアルの最大量の2倍である1.0gに設定することとした。また、試料量の増により酸分解が十分に行われなことが懸念されたため、適切な酸分解条件の検討を行った。

水銀分析マニュアルでは酸分解にあたり硝酸・過塩素酸(1+1)を2mL添加することとしていることから、まずはこの酸量で試料が十分に酸分解されているか確認し、不十分な場合には添加する硝酸・過塩素酸(1+1)を増やすこととした。酸分解の終点の確認及び酸の増量は熊谷ら⁴⁾の方法を参考に実施した。加熱分解液に5%過マンガン酸カリウム1mLを加え、紫色が1分以上持続する点を分解終点とした。未分解の場合にはさらに硝酸・過塩素酸(1+1)を1mL加え、20分間加熱分解を行った。カレイ1.0gを試料として試験を実施したところ、硝酸・過塩素酸(1+1)2mLでは分解が不十分であったため、さらに硝酸・過塩素酸(1+1)を1mL追加して20分間加熱分解を行ったところ、酸分解が完了したことを確認できた。以上より、カレイを用いて試料量1.0gで妥当性評価を行う際は硝酸・過塩素酸(1+1)を3mL加えることとした。

また、異なる魚種を測定する場合には、この方法により添加する硝酸・過塩素酸(1+1)の量を検討することで、最適な酸分解条件を設定することが可能である。

3・2 総水銀の測定

水銀測定装置の測定時、試験溶液に通気する際に泡立ちが強く容器の上部に液が達することがあった。このため、肥料等試験法⁵⁾を参考に消泡剤としてりん酸トリブチルを数滴加えたところ泡立ちを抑制できた。よって、水銀測定装置で測定する際は、試験溶液及び検量線用水銀標準溶液にりん酸トリブチル1～2滴を加えることとした。

作成した検量線を図1に示した。5～200ngの範囲で良好な直線性を得た。本分析法の定量下限を検量線の最も低い濃度である0.01μg/g(水銀量5ng)とした。

3・3 妥当性評価

妥当性評価を実施するにあたり、ガイドラインに従っ

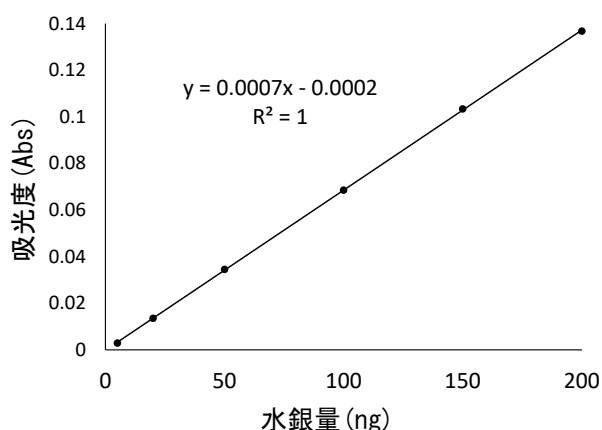


図1 検量線

て、添加回収試験に用いるブランク試料中の水銀濃度が基準値の1/2以下であるかどうかを確認した。前項までで検討した総水銀分析法で今回使用したカレイ中の水銀濃度を測定した結果、0.0549～0.0649 $\mu\text{g/g}$ (6 試行)、平均値0.0607 $\mu\text{g/g}$ であり、暫定基準値 (0.4 $\mu\text{g/g}$) の1/2以下であったため、ブランク試料として用いた。

添加回収試験の結果を表1に示す。全ての項目でガイドラインにある目標値を満たした。

表1 妥当性評価結果

試料名	真度 (%)	精度 (RSD%)	
		併行精度	室内精度
カレイ	97.1	1.20	3.65
目標値 (添加濃度: 0.1 < ~ ≤ 1 $\mu\text{g/g}$)	80 ~ 110	10 >	15 >

認証標準物質を用いて測定した結果を表2に示した。こちらの評価法においても真度及び併行精度についてガイドラインの目標値を満たしていることが確認できた。

添加回収試験による妥当性評価及び認証標準物質の繰り返し測定による評価を行ったところ、どちらも良好な結果が得られ、本法は魚介類の総水銀の測定に用いる試験として十分な妥当性を有することが確認された。また、

表2 認証標準物質の測定結果

試行 No.	測定結果 ($\mu\text{g/g}$)	回収率 (%)
1	0.50	82.0
2	0.45	73.8
3	0.51	83.6
4	0.47	77.0
5	0.52	85.2
真度 (%)	80.3	
併行精度 (RSD%)	5.9	

認証標準物質：タラ魚肉粉末 (NMIJ CRM 7402-a)

認証値：0.61 $\mu\text{g/g}$ (不確かさ 0.02 $\mu\text{g/g}$)

入手先：国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センター

本法は従来の通知法に比べ操作が簡便であり所要時間が短く、多検体の処理も容易であることから、魚介類中の総水銀分析として有用であると考えられる。

4 まとめ

魚介類中の総水銀の分析法の検討及び妥当性確認を行った。

(1) 「水銀分析マニュアル」の方法を参考とした方法を検討し、試料分解容器として100mL短形メスフラスコを用いることで試料採取時の操作性が向上した。

精度の上昇、定量下限値への影響の低減のため、試料量を1.0gへと増やし、酸分解に必要な酸の量を予め確認する試験を行うことにより、魚種等に応じて最適な酸分解条件を設定可能とした。

(2) 検討した方法について添加回収試験による妥当性評価及び認証標準物質の繰り返し測定による評価を行ったところ、どちらも良好な結果が得られ、本法は魚介類の総水銀の測定に用いる試験として十分な妥当性を有することが確認された。

(3) 本法は従来の通知法に比べ操作が簡便かつ所要時間が短く、魚介類中の総水銀分析として有用と考えられる。

文 献

- 1) 厚生省環境衛生局長通知環乳第99号：魚介類の水銀の暫定的規制値について、昭和48年7月23日
- 2) 環境省、水銀分析マニュアル、平成16年3月
- 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発第0926003号：食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて、平成20年9月26日
- 4) 熊谷洋、佐伯清子：魚介類総水銀定量における迅速湿式灰化法、食品衛生学雑誌、17、200-203 (1976)
- 5) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター、肥料等試験法 (2023)

〔資料〕

ICP-MSを用いた環境水中の金属の一斉分析法の検討

石川県保健環境センター 環境科学部 金 曾 将 弘

〔和文要旨〕

水質の要監視項目等のスクリーニングを目的として、ICP-MSを用いた金属の一斉分析法の検討を行った。河川水に対して添加回収試験を実施したところ、87.2～105.4 %の回収率を得た。海水を5倍に希釈した試料に対して添加回収試験を実施したところ、適切な内標準元素を選択した場合には回収率は89.6～101.0 %となり、単一の内標準元素を用いる場合(66.1～149.0 %)に比べて良好な回収率が得られた。また、検討した測定方法の定量下限値は、河川水及び海水の両方において、要監視項目については現在設定されている指針値の1/10に、石川県水質測定計画に規定があるものについてはその値に設定することが可能であると考えられた。

キーワード：ICP-MS, 河川水, 海水, 金属, 一斉分析

本稿の一部は、令和5年度(公社)日本水環境学会中部支部研究発表会(2023年11月)にて発表した。

1 はじめに

水質汚濁に係る人の健康の保護に関する基準については、環境基本法に基づき設定されている環境基準(健康項目)のほか、「人の健康の保護に関連する物質ではあるが、(中略)引き続き知見の集積に努めるべきと判断される」¹⁾ものとして要監視項目が存在する。

要監視項目については、平成11年には「ふっ素」, 「ほう素」及び「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」が要監視項目から環境基準(健康項目)に変更となっている²⁾。今後要監視項目が環境基準(健康項目)へ変更になることが考えられるため、要監視項目の分析方法について検討しておく必要がある。

環境基準(健康項目)及び要監視項目の分析方法については「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和46年環告第59号)や「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について(通知)」(令和2年5月28日付け環水大発第2005281号, 環水大土発第2005282号)などにより規定されているが、それらの項目の一斉

分析の可否については必ずしも明示されていない。環境基準(健康項目)及び要監視項目のうち、金属類については自然界に存在することから、今後、スクリーニングとして多数の検体の測定を行うことが考えられ、一斉分析による効率化が必要と考えられる。これを踏まえ、今回ICP-MSによる環境水中の金属類の一斉分析法について検討したのでその結果を報告する。

2 材料と方法

2・1 分析対象

分析対象とする項目は、要監視項目のうち全マンガン(Mn), ニッケル(Ni), モリブデン(Mo), アンチモン(Sb), ウラン(U)の5項目とし、これに加え健康項目のうちカドミウム(Cd), 鉛(Pb)の2項目, 健康項目である六価クロムのスクリーニングとしてクロム(Cr), 及び石川県水質測定計画³⁾において主に梯川水系を中心に測定されている特殊項目の銅(Cu), 亜鉛(Zn)の計10項目とした。

Simultaneous Analysis of Metal Elements in Environmental Water Using ICP-MS. by KANESO Masahiro(Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : ICP-MS, River Water, Sea Water, Metal Elements, Simultaneous Analysis

表 1 使用した試薬及び機器

種別	名称	製造者	型番・名称	備考
試薬	硝酸	関東化学(株)	Ultrapur-100	
	超純水	ADVANTEC(株)	RFD240NC	前処理(蒸留)
	標準液	Thermo scientific(株) ジーエルサイエンス(株)	Genpure UV-TOC xCAD plus DWS-4	精製 水質分析用無機混合標準液
機器	分解チューブ	GLサイエンス(株)	DigiTUBEs	容量 50 mL
	加熱分解システム	SCP SCIENCE(現: AnalytiChem Canada)	DigiPREP MS	ヒートブロック型
	ICP-MS	アジレント・テクノロジー(株)	7700 series	
	導電率メータ	株堀場製作所	DS-52	

2・2 分析方法

(1) 分析方法

分析は日本産業規格(JIS)K0102(工場排水試験方法)⁴⁾等を参考に、表1の試薬及び機器を用いて図1に示す方法により実施した。分析機器はICP-MSを使用し、内標準元素はイットリウム(Y)、インジウム(In)及びビスマス(Bi)とした。分析条件を表2に示す。

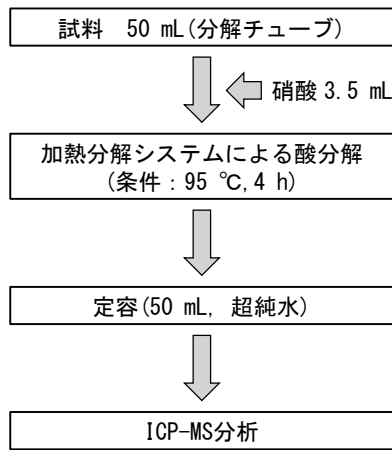


図 1 分析方法

表 2 ICP-MS分析条件

チューニング	低マトリックス RF パワー 1550 W サンプリング距離 8 mm				
キャリアガス	アルゴン				
キャリアガス流量	1.05 mL/min				
セルガス	ヘリウム				
セルガス流量	4.3 mL/min				
内標準	イットリウム(Y)	} 混合内標準(各 0.1 mg/L)	インジウム(In)		
	ビスマス(Bi)				
内標準導入方法	混合標準液をペリスタルティックポンプにてオンライン導入				
元素	質量数	積分時間(sec)	元素	質量数	積分時間(sec)
Cr	52	0.99	Cd	111	3.00
Mn	55	0.99	In	115	0.99
Ni	60	3.00	Sb	121	0.99
Cu	63	0.99	Pb	208	0.99
Zn	66	0.99	Bi	209	0.99
Y	89	0.99	U	238	3.00
Mo	95	0.99			

また、導電率メータを使用して試料の電気伝導率(EC)を測定した。

(2) 添加回収試験

超純水、河川水及び海水に対して添加回収試験を実施した。河川水は御祓川水系の藤橋二号橋で令和5年(2023年)6月に採取したものを、海水は加賀沿岸海域の白山市笠間沖で同年8月に採取したものを使用した。なお、海水のICP-MSへの直接導入はネブライザーの目詰まり、サンプリングコーンやスキマーコーンの目詰まり、イオンレンズ系の汚れの原因となる⁵⁾ことから、海水は超純水で希釈して測定し、希釈率は10倍と5倍について検討した。(以下、それぞれ「10倍希釈海水」、「5倍希釈海水」という。)添加回収試験は各3回実施し、各内標準元素における回収率を比較した。

超純水及び河川水に対する添加濃度については、環境庁の要調査項目等調査マニュアル⁶⁾において「添加回収試験では、試料液中の濃度が定量下限値の10倍量程度となるよう測定対象の標準物質を試料マトリックスに添加」とされていること、定量下限値は環境基準値の1/10程度に設定されることが多いことを踏まえ、環境基準値又は指針値の1倍~1/10倍の濃度範囲に入る項目が可能な限り多くなるように0.8~40 µg/Lの範囲で設定した。5倍希釈海水及び10倍希釈海水については、試料中に一部の金属が若干高い濃度で含まれており、同マニュアルにおいて「試料中に対象物質が含まれる場合は、その濃度が回収率に影響しない程度に標準物質の添加量を増やして試験する」とされていることから、超純水、河川水と比較し1.5倍の添加濃度とした。

(3) 方法定量下限値

方法定量下限は、JIS K0133(高周波プラズマ質量分析通則)⁷⁾及び大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアル⁸⁾を参考に、超純水を使用した空試験(n=5)で得られたシグナルの不偏標準偏差σに√2×10を乗じたものを、空試験と同時に作成した検量線の傾きで除して求めた。これを検量線の作成を含め独立に5回実施し、方法定量下限の最大値を求めた。また、内標準元素を変更して方法定量下限を計算し、各内標準元素における方法定量下限を比較した。

3 結果と考察

3・1 添加回収試験

各内標準元素に対する添加回収試験の結果を表3に示す。各表の網掛けは内標準元素と質量数が近いものを示す。

超純水、河川水では、全項目についていずれの内標準元素の場合においても回収率の平均値は超純水で93.1～104.1%、河川水で87.2～105.4%であった。一方、希釈海水では、回収率の平均値は10倍希釈海水で76.8～132.8%、5倍希釈海水で66.1～149.0%であり、内

標準元素と測定対象元素の質量数の差の絶対値が大きくなるほど回収率が100%から乖離する傾向が見られた。質量数が近い内標準元素(表中網掛け)を選択した場合には、回収率の平均値は10倍希釈海水で93.1～103.9%、5倍希釈海水で89.6～101.0%であり、単一の内標準元素を用いる場合と比較して良好な回収率が得られた。

また、ECは、希釈前の海水は4,140 mS/m、10倍希釈海水は439 mS/m、5倍希釈海水は824 mS/mであった。本県の一部の環境基準点は河川水と海水が混合した汽水域となっており、汽水域における海水の混合率は地点、採水時間などにより様々である。適切な内標準

表3 添加回収試験結果

試料	内標準元素	分析対象元素									
		Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Sb	Pb	U
添加濃度(超純水, 河川水) (mg/L)		0.02	0.02	0.004	0.04	0.04	0.028	0.0012	0.0008	0.004	0.0008
添加濃度(希釈海水) (mg/L)		0.03	0.03	0.006	0.06	0.06	0.042	0.0018	0.0012	0.006	0.0012
超純水	Y	99.7	99.5	97.9	103.3	97.8	99.9	100.2	99.3	101.2	104.1
	In	99.3	99.0	97.3	102.8	97.3	93.1	99.9	93.1	100.8	103.8
	Bi	96.4	96.0	94.4	99.7	94.2	96.8	96.9	96.1	97.8	100.7
河川水	Y	94.6	91.0	92.1	97.7	95.8	95.7	97.0	95.2	97.0	101.1
	In	98.6	97.1	96.4	102.2	100.3	87.2	101.1	87.8	101.2	105.4
	Bi	95.9	94.3	93.5	100.7	98.8	97.3	98.3	96.7	98.3	102.4
10倍希釈海水	Y	101.5	99.8	93.1	94.5	99.4	98.7	91.0	95.7	76.8	78.9
	In	110.2	108.6	101.1	102.8	108.1	107.1	98.8	103.9	83.4	85.8
	Bi	132.8	130.7	122.0	123.7	130.1	129.1	119.0	125.2	100.4	103.7
5倍希釈海水	Y	101.0	98.1	90.3	89.6	94.4	92.1	82.7	87.2	66.1	67.0
	In	113.7	110.7	101.8	101.1	106.4	103.8	93.1	98.2	74.5	75.8
	Bi	149.0	146.6	133.6	133.6	140.8	136.1	122.0	128.8	97.6	100.2

平均回収率(n=3) (%)

表4 方法定量下限の計算結果

内標準Y	(μg/L)									
	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Sb	Pb	U
方法定量下限(1回目)	0.0892	0.010	0.012	0.015	0.648	0.016	0.00051	0.0015	0.1987	0.000062
方法定量下限(2回目)	0.0134	0.015	0.034	0.013	0.105	0.026	0.00037	0.0034	0.0014	0.000072
方法定量下限(3回目)	0.0199	0.018	0.109	0.038	0.281	0.016	0.00052	0.0048	0.0203	0.000088
方法定量下限(4回目)	0.0082	0.012	0.076	0.031	0.032	0.019	0.00027	0.0026	0.0596	0.000047
方法定量下限(5回目)	0.0170	0.023	0.165	0.060	0.152	0.057	0.00023	0.0037	0.0245	0.000463
方法定量下限(平均)	0.0295	0.016	0.079	0.031	0.244	0.027	0.00038	0.0032	0.0609	0.000147
方法定量下限(最大)	0.0892	0.023	0.165	0.060	0.648	0.057	0.00052	0.0048	0.1987	0.000463

内標準In	(μg/L)									
	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Sb	Pb	U
方法定量下限(1回目)	0.1249	0.015	0.017	0.021	0.910	0.019	0.00072	0.0019	0.2781	0.000087
方法定量下限(2回目)	0.0131	0.015	0.032	0.013	0.106	0.025	0.00037	0.0034	0.0014	0.000072
方法定量下限(3回目)	0.0201	0.018	0.098	0.038	0.280	0.016	0.00051	0.0048	0.0203	0.000087
方法定量下限(4回目)	0.0084	0.012	0.081	0.031	0.032	0.020	0.00027	0.0026	0.0593	0.000047
方法定量下限(5回目)	0.0168	0.023	0.167	0.061	0.153	0.057	0.00023	0.0037	0.0244	0.000461
方法定量下限(平均)	0.0367	0.017	0.079	0.033	0.296	0.027	0.00042	0.0033	0.0767	0.000151
方法定量下限(最大)	0.1249	0.023	0.167	0.061	0.910	0.057	0.00072	0.0048	0.2781	0.000461

内標準Bi	(μg/L)									
	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Sb	Pb	U
方法定量下限(1回目)	0.1222	0.015	0.018	0.021	0.905	0.022	0.00070	0.0021	0.2712	0.000086
方法定量下限(2回目)	0.0132	0.016	0.031	0.013	0.109	0.026	0.00037	0.0034	0.0014	0.000073
方法定量下限(3回目)	0.0205	0.019	0.108	0.038	0.281	0.016	0.00051	0.0048	0.0203	0.000088
方法定量下限(4回目)	0.0080	0.013	0.083	0.031	0.033	0.020	0.00027	0.0026	0.0604	0.000048
方法定量下限(5回目)	0.0162	0.024	0.158	0.062	0.157	0.057	0.00024	0.0038	0.0248	0.000478
方法定量下限(平均)	0.0360	0.017	0.079	0.033	0.297	0.028	0.00042	0.0033	0.0756	0.000155
方法定量下限(最大)	0.1222	0.024	0.158	0.062	0.905	0.057	0.00070	0.0048	0.2712	0.000478

表 5 方法定量下限値と環境基準値・指針値の比較

	(μg/L)									
対象元素	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Sb	Pb	U
内標準元素	Y	Y	Y	Y	Y	Y	In	In	Bi	Bi
方法定量下限(最大) (河川水)	0.089	0.023	0.17	0.060	0.65	0.057	0.00072	0.0048	0.27	0.00048
方法定量下限((最大)×5) (海水)	0.446	0.116	0.83	0.302	3.24	0.283	0.00359	0.0240	1.36	0.00239
石川県水質測定計画に規定する定量下限値	(10)			10	5		0.3		5	
環境基準値	(20)				10		3		10	
指針値		200	(10)			70		20		2

注) Cr の環境基準値及び石川県水質測定計画に規定する定量下限値は六価クロム化合物の値
 注) Ni の指針値は平成 5 年 3 月 8 日付環水管第 21 号で記載されていた値
 平成 11 年 2 月 22 日付環水企第 58 号、環水管第 49 号にて現在は削除されている
 注) Zn の環境基準値は水生生物の保全に係る環境基準のうち、最も値の小さい海域生物特 A 類型の値

元素を選択することにより、前述のとおり海水については 5 倍希釈で回収率が 89.6～101.0 % の範囲に入ることから、汽水域の試料についても、海水の約 5 倍、EC にして約 800 mS/m になるように希釈することで同程度の回収率が得られると考えられる。

3・2 方法定量下限

今回検討した方法の定量下限値について、要監視項目については指針値の 1/10 を下回るか検討した。また、石川県水質測定計画において報告下限値が定められている項目については、その値を下回るかを検討した。

5 回の方法定量下限の計算結果を表 4 に示す。海水の測定では 5 倍に希釈する必要があることから、この 5 倍の値が海水に対する方法定量下限値となる。

適切な内標準元素(表 4 中網掛け)を選択した場合の方法定量下限値の最大値と、その 5 倍の値((最大値)×5)、環境基準値、指針値、及び石川県水質測定計画に定める報告下限値の比較を表 5 に示す。要監視項目(Mn, Ni, Mo, Sb, U)については、現在指針値の規定のない Ni を除き、最大値及び(最大値)×5 の値は指針値の濃度の 1/10 より小さかった。石川県水質測定計画に規定のある項目(Cr, Cu, Zn, Cd, Pb)については、最大値及び(最大値)×5 の値は石川県水質測定計画に規定する報告下限値より小さかった(ただし、Cr は六価クロム化合物の値である)。以上より、定量下限値は、河川試料及び海水試料の両方において、石川県の水質測定計画に規定があるものについてはその値に、規定のないものは現在設定されている指針値の 1/10 に設定することが可能であると考えられた。

4 まとめ

ICP-MS を用いた金属類の一斉分析法の検討を行い、次の結果を得た。

- (1) 河川水に対して添加回収試験を実施したところ、87.2～105.4 % の回収率を得た。
- (2) 海水を 5 倍に希釈した試料に対して添加回収試験を実施したところ、適切な内標準元素を選択した場合

には回収率は 89.6～101.0 % となり、単一の内標準元素を用いる場合(66.1～149.0 %)に比べて良好な回収率が得られた。

- (3) 検討した測定方法の定量下限値は、河川試料及び海水試料の両方において、要監視項目については現在設定されている指針値の 1/10 に、石川県水質測定計画に規定があるものについてはその値に設定することが可能であると考えられた。

文 献

- 1) 水質保全局長通知：水質汚濁に係る環境基準の一部を改正する件の施行等について、平成 5 年 3 月 8 日、環水管第 21 号
- 2) 環境庁水質保全局長：水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件及び地下水の水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について、平成 11 年 2 月 22 日、環水企第 58 号及び環水管第 49 号
- 3) 石川県：令和 6 年度 水質測定計画(2024)
- 4) 日本工業標準調査会 審議：工場排水試験方法 JIS K0102(2019)
- 5) サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)：ICP-MS Application Note EL06002 ICP-MS 法による海水分析 X シリーズ 2 の第三世代コリジョンセルテクノロジー(KED)による海水迅速分析, <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/EL06002-JA.pdf>, 2024 年 11 月 27 日閲覧
- 6) 環境庁水質保全局水質管理課：要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)(2000)
- 7) 日本工業標準調査会 審議：高周波プラズマ質量分析通則 JIS K0133(2007)
- 8) 環境省：微小粒子状物質の成分分析 | 大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアル, <https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual.html>, 2024 年 10 月 30 日閲覧

〔資料〕

令和6年能登半島地震後における河川の水質の状況

石川県保健環境センター 環境科学部 加藤 真美・金曾 将弘・玉井 徹
原田 由美子

〔和文要旨〕

令和6年能登半島地震により、能登地方を中心に甚大な被害が発生したことから公共用水域における水質測定の実施は見送られていた。

2024年3月に入り、道路の啓開が進んだため、一部の地点（12地点）及び項目で水質測定を実施し、測定結果を過去10年間の3月の結果と比較したところ、DO、BOD及びSSについてはほぼ同程度であり、pHについては9地点で過去10年間の範囲を逸脱し、僅かな上昇が認められたが、その原因は不明である。

今回の調査の結果、地震による河川水質への明らかな影響は見られなかったものの、今後の水質の推移については、引き続き注視する必要がある。

キーワード：令和6年能登半島地震、水質常時監視

1 はじめに

2024年1月1日16時10分に発生した令和6年能登半島地震（以下、地震）では、輪島市及び志賀町で震度7を観測し、珠洲市や能登町では高さ4m以上（推定）の津波が襲来した。能登地域を中心に死傷者1千6百人超、9万棟を超える住家被害（全壊・半壊・一部破損）が発生したほか、土砂崩壊等による交通網の寸断、広範囲で断水、停電、通信障害が発生するなどライフラインにも甚大な被害がもたらされた。

当センターでは、毎年、県が策定する公共用水域等の水質測定計画に基づき、公共用水域の水質調査を保健所と連携し実施している。地震により能登地域の河川では、河道埋塞（輪島市熊野町）、護岸損壊等の被害が発生し測定結果への影響が懸念されたことや、道路、ライフラインが被災したことなどから実施は困難と判断し、当分の間、調査を見送ることとなった。

3月に入り、道路の啓開が進んだことから、現地状況を確認するとともに、水質測定計画に定める調査地点

の一部の地点及び項目で水質測定を実施することとした。今回の地震による斜面の崩落によって、河川の水質に影響が生じる可能性が考えられたことから、今回の測定結果¹⁾をとりまとめ、過去10年間の調査結果²⁾と比較したもので報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点及び調査期間

調査地点を表1及び図1に示す。今回の調査では、環境基準地点（環境基準の維持達成状況を把握するための地点）7地点及び補足地点（環境基準地点における測定を補助する地点）5地点の合計12地点を調査した。

調査は、地震から2か月半が経過した2024年3月14日（9時15分～14時45分）に試料採取を分担する保健所と合同で実施した。調査地点の河川水の状態については、道路橋や護岸等の損傷、水位の変化の見られる地点があったものの、平時と比較して著しい濁りはなかったことから試料の採取を実施し、当日測定に供した。測定結果¹⁾については、過去10年間（2014年～2023年）の

River water quality status after The 2024 Noto Peninsula Earthquake. by KATO Mami, KANESO Masahiro, TAMAI Toru and HARADA Yumiko (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : The 2024 Noto Peninsula Earthquake, Water quality constant monitoring

表 1 調査地点

水系名	水域名	類型	測定地点名	環境基準地点	補足地点
河原田水系	河原田川	A	姫田橋		○
		A	二ツ屋橋	○	
		A	いろは橋	○	
	鳳至川	A	山本大橋		○
		A	気勝橋	○	
町野川水系	町野川	A	小間生橋	○	
		A	明治橋	○	
		A	天神橋		○
		A	定祐橋		○
若山川水系	若山川上流	A	古摩比橋	○	
		B	柳橋		○
	若山川下流	B	柳橋		○
		B	吾妻橋	○	

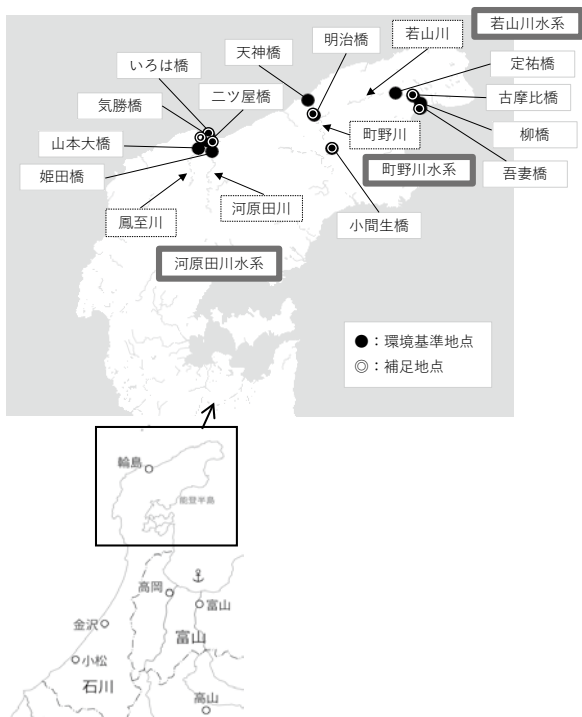


図 1 調査地点

表 2 令和 6 年能登半島地震後の水質調査結果 (2024 年 3 月実施)

水系名	水域名	測定地点名	採取時刻	天候	気温 (°C)	水温 (°C)	pH	DO (mg/L)	BOD (mg/L)	SS (mg/L)	透視度 (cm)
河原田水系	河原田川	姫田橋	10:10	晴	12.2	8.0	7.8	12	0.6	9	65
		いろは橋	9:32	晴	9.2	7.7	7.8	13	0.5	7	67
		二ツ屋橋	9:55	晴	11.0	8.5	7.7	12	0.5	9	75
	鳳至川	山本大橋	9:15	晴	10.5	7.9	7.7	12	0.8	7	65
		気勝橋	9:45	晴	10.6	8.5	7.7	13	0.8	5	87
町野川水系	町野川	小間生橋	11:05	晴	13.5	8.8	7.7	12	0.6	3	>100
		明治橋	11:45	晴	15.8	9.1	7.6	12	0.8	11	47
		天神橋	11:30	晴	11.9	8.7	7.5	12	0.7	8	52
若山川水系	若山川上流	定祐橋	14:45	晴	13.2	10.5	7.6	12	1.1	11	59
		古摩比橋	14:35	晴	13.2	11.4	7.7	12	1.2	7	60
	若山川下流	柳橋	13:55	晴	15.2	11.8	7.8	12	0.9	9	70
		吾妻橋	14:20	晴	13.2	11.3	7.8	12	1.1	8	62
環境基準値		A 類型					6.5 以上 8.5 以下	7.5mg/L 以上	2mg/L 以下	25mg/L 以下	
		B 類型					6.5 以上 8.5 以下	5mg/L 以上	3mg/L 以下	25mg/L 以下	

3 月の結果²⁾と比較した。

2・2 測定項目及び測定方法

測定項目及び測定方法は以下のとおりである。
 気温：二重管式水銀温度計
 水温：ペッテンコーヘル型水温計
 透視度：100cm 透視度計
 水素イオン濃度 (pH)：ガラス電極法
 溶存酸素 (DO)：よう素滴定法
 生物化学的酸素要求量 (BOD)：よう素滴定法
 浮遊物質量 (SS)：ガラス繊維ろ紙法

3 調査結果及び考察

3・1 2024 年 3 月の水質測定結果

地震後の 2024 年 3 月 14 日に採取した試料の測定結果を表 2 に示す。pH が 7.5~7.8, DO が 12~13mg/L, BOD が 0.5~1.2mg/L, SS が 3~11mg/L, 透視度が 47~>100cm で、調査した 12 地点全てにおいて環境基準を達成していた。

3・2 2024 年 3 月と過去 10 年間との測定結果の比較

2024 年 3 月の測定結果¹⁾と過去 10 年間 (2014~2023 年) の 3 月の測定結果²⁾について、pH, DO, BOD 及び SS の 4 項目を比較した。なお、透視度については 2020 年度まで 30cm の透視度計を使用していたため、比較を行わなかった。

2024 年 3 月の測定結果¹⁾と過去 10 年間の 3 月の測定結果²⁾(10 年間の最大値, 最小値及び平均値)を図 2-1~2-4 に示す。なお、平均値を求めるにあたり定量下限値未満の場合は定量下限値として計算を行った。

pH は姫田橋, いろは橋, 山本大橋, 気勝橋, 小間生橋, 明治橋, 天神橋, 古摩比橋, 柳橋の 9 地点で過去 10 年間と比較して最も高い値であったが、地震との関連は不明である。二ツ屋橋, 定祐橋及び吾妻橋の 3 地点は過去

10年間の値の範囲内であった。DO及びBODは、全ての地点で過去10年間に検出された値の範囲内であった。SSは、姫田橋において、過去10年と比較して最も高い値となったが、最大値より3mg/Lと僅かな上昇であった。その他の地点については、過去10年間に検出された値の範囲内であった。なお、吾妻橋については、上流の工事により濁りが多かった2017年3月の値(180mg/L)を除外して比較を行った。

今回の調査の結果、地震による河川水質への影響は概ね過去10年間の変動範囲に収まる程度であったが、今後の水質の推移を注意深く見ていく必要がある。

4 まとめ

令和6年能登半島地震後の測定結果と過去10年間の3月の測定結果についてとりまとめ、比較を行った。

- (1) pHについては今回調査した12地点のうち9地点で過去10年間の範囲を逸脱し、僅かな上昇が認められた。
- (2) DO, BOD及びSSについては、過去10年間とほぼ同程度であった。
- (3) 今回の調査の結果、地震による河川水質への明らかな影響は認められなかったものの、今後の水質の推移について、引き続き注視していきたい。

文 献

- 1) 石川県：令和5年度公共用水域及び地下水の水質測定結果報告書
- 2) 石川県：平成25～令和4年度公共用水域及び地下水の水質測定結果報告書

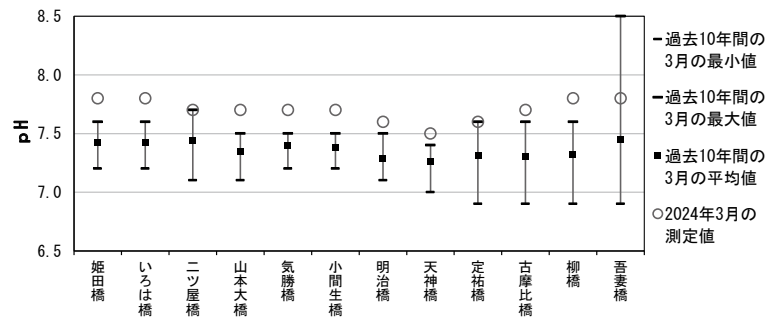


図 2-1 2024年3月と過去10年間の3月の測定結果との比較 (pH)

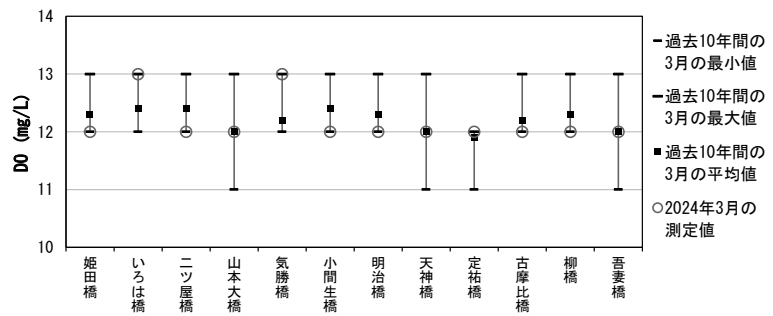


図 2-2 2024年3月と過去10年間の3月の測定結果との比較 (DO)

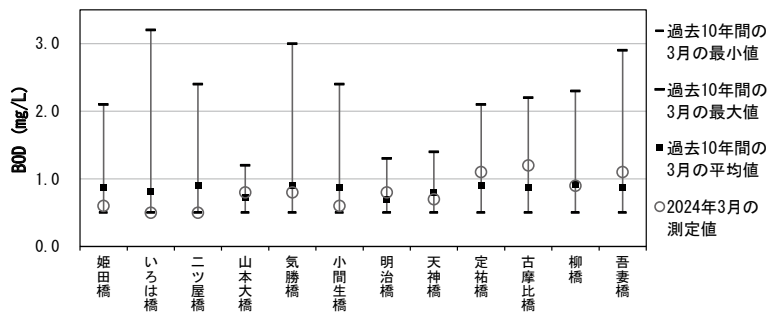


図 2-3 2024年3月と過去10年間の3月の測定結果との比較 (BOD)

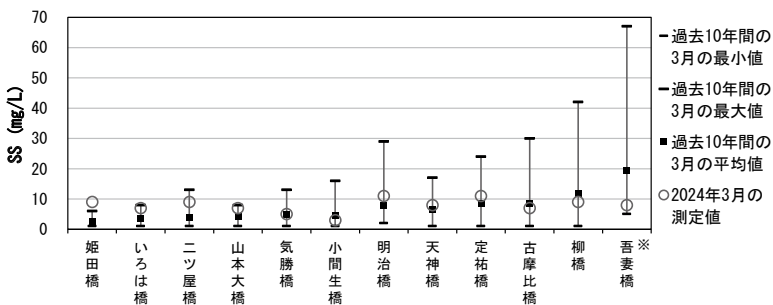


図 2-4 2024年3月と過去10年間の3月の測定結果との比較 (SS)

※吾妻橋の2017年3月の値(180mg/L)は除外した。

〔資 料〕

湧水の油汚染事案における GC-FID を用いた油種の推定

石川県保健環境センター 環境科学部 金 曾 将 弘・重 吉 祐 生・原 田 由 美 子

〔和文要旨〕

2022年に発生した湧水の油汚染事案において、GC-FID を用いた油種の判定を試みた。汚染水及び汚染土壌をヘキサン抽出後、GC-FID で分析した。汚染試料のクロマトグラムと、直鎖型飽和炭化水素の標準品、軽油及び灯油のクロマトグラムを比較したところ、灯油のピークパターンと類似していたことから、汚染試料に含まれる油は灯油の可能性が高いと推定された。本結果により、原因究明調査の効率的な実施に資することができた。

キーワード：油汚染、灯油、軽油、GC-FID

1 はじめに

2022年11月25日に、小松市内において湧水が油で汚染されている旨、南加賀保健福祉センター(以下、保健所)に通報があり、保健所等関係機関による現地調査の結果、湧水の水面と周辺の土壌に油膜が確認された。

この原因究明のため、保健所では周辺の事業場に対し立入検査を行うとともに、当センターでは汚染油種の特定を行うこととなった。

環境省の油汚染対策ガイドライン¹⁾によれば、全石油系炭化水素(TPH)の試験方法として水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ(GC-FID法)が示されており、この方法の特徴として「定性法では、標準と試料のクロマトグラムを比較することにより、鉱物油であるか否かの判定や油種の判別ができる」とされている。今回、保健所から持ち込まれた湧水及び周辺土壌試料について、原因油種を特定するためにGC-FIDを用いて分析を行ったので、その結果を報告する。

2 方 法

2・1 試料採取・保存

2022年12月22日に、保健所が採取容器に空気層を含む状態で採取した湧水及び土壌を試料とした。試料容器は100 mL ガラス瓶とし、土壌は周辺の油膜を含ん

だ水で封入した。

採取した試料は分析に供するまでの間、約5℃の冷蔵庫に保存した。

また、保健所による周辺事業場の立入検査で灯油及び軽油を使用する事業場が確認されたことから、2022年に石川県金沢市内で販売されていた灯油及び軽油を比較試料とした。

2・2 試薬等

(1) 試薬

炭素数8、9、15の直鎖型飽和炭化水素(以下、「n-アルカン(C8、C9、C15)」のように表現する)の標準品は和光純薬工業(株)製 特級、n-アルカン(C10-13)の標準品は同社製 一級、n-アルカン(C14)の標準品は東京化成工業(株)製 TCI-GR(東京化成特級)を用いた。ヘキサン及び無水硫酸ナトリウムは富士フィルム和光純薬(株)製 残留農薬・PCB 試験用を用いた。

(2) n-アルカン(C8-15)標準試料

C8-C15の8種のn-アルカン標準品をマイクロシリンジでそれぞれ0.1 µLとり、メスフラスコを用いてヘキサンで10 mLに定容した。

2・3 前処理

(1) 灯油及び軽油

浸漬により灯油を含ませた綿糸(直径1.4 mm)をヘキサンに浸し、灯油を抽出したものを灯油試料とした。同

A Method of Oil Type Estimation with GC-FID. by KANESO Masahiro, SHIGEYOSHI Yuki, and HARADA Yumiko(Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Oil Pollution, Kerosene, Light Oil, GC-FID

表 1 GC-FIDの分析条件

GC 条件	
GC	(株)島津製作所 GC-2010 Plus
カラム	アジレント・テクノロジー(株)DB-5 MS UI 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm
注入方式	スプリット
注入量	1 μL
スプリット比	50
キャリアガス	He
制御モード	圧力, 101.3 kPa
気化室温度	250 °C
オープン温度	40 °C - 10 °C/min - 300 °C (34 min)
FID条件	
検出器温度	300 °C
メイクアップガス	He, 30 mL/min
水素ガス	40 mL/min
空気	400 mL/min

様の操作を軽油についても行い、軽油試料とした。

(2) 汚染水

採取した湧水およそ 50 mLを 100 mL分液ロートにとり、ヘキサン 5 mLで振とう抽出し、得られたヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水したものを汚染水検液とした。

(3) 汚染土壌

傾斜法によりうわ水を除去し、採取した土壌 9.8 g(湿試料)を 50 mLねじふた付試験管にとった。無水硫酸ナトリウムを擦り混ぜながら凝集しなくなるまで(48.0 g)加えたのち、ヘキサン 20 mLで振とう抽出し、得られたヘキサン層を汚染土壌検液とした。

2・3 GC-FID 分析

各試料を GC-FID を用いて分析した。分析条件を表 1 に示す。

3 結果と考察

3・1 標準試料・灯油・軽油

標準試料のクロマトグラムを図 1 に示す。ほぼ等間隔にほぼ同強度のピークが現れた。n-アルカンでは炭素数が少なくなるほどクロマトグラム上で早い時間に検出されると考えられることから、保持時間(RT)が早いものから順にn-アルカン(C8)からn-アルカン(C15)のピークであると同定できる。

また、n-アルカン(C16以降)については、東郷ら²⁾が GC-MS を用いて実施した油種識別の方法によれば、カラム、昇温条件は異なるものの、「灯油は炭素数 C7 ~ 15、軽油と A 重油は C7 ~ 26 の直鎖型脂肪族炭化水素の特徴的なピークがほぼ等間隔で検出された」とされて

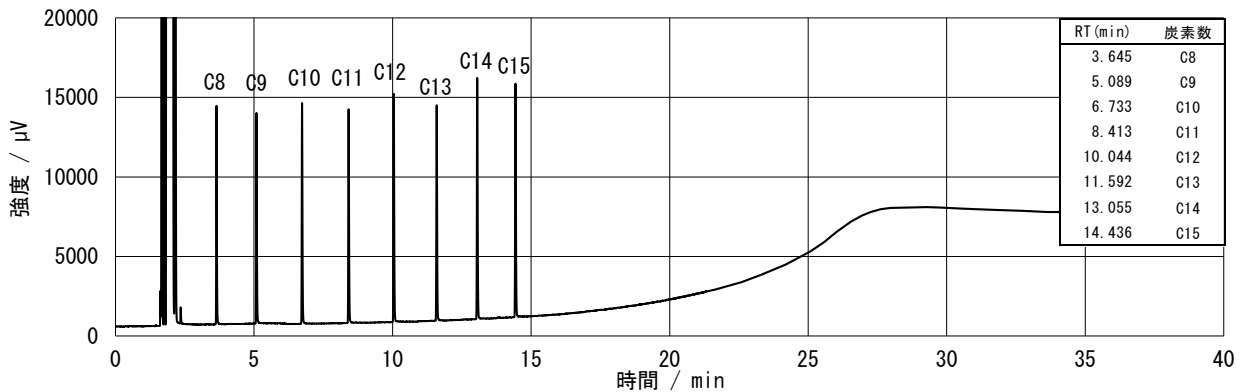


図 1 標準試料のクロマトグラム

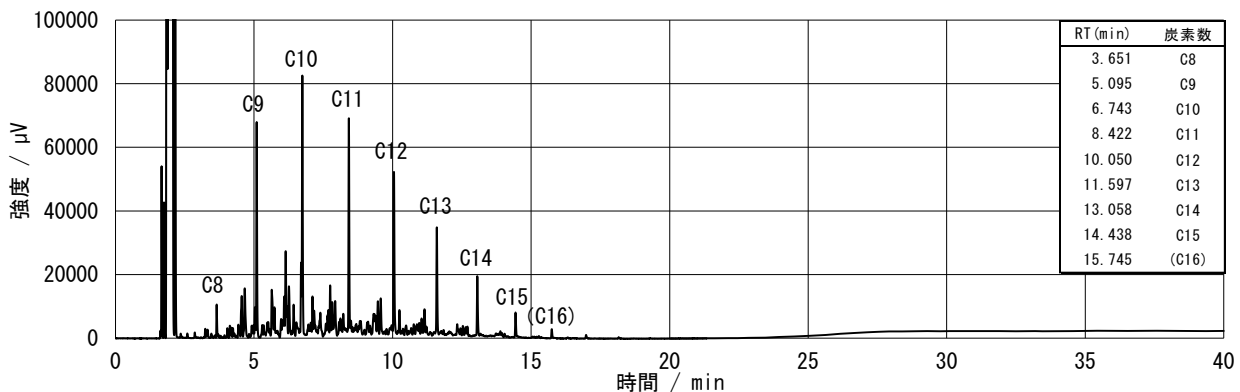


図 2 灯油試料のクロマトグラム

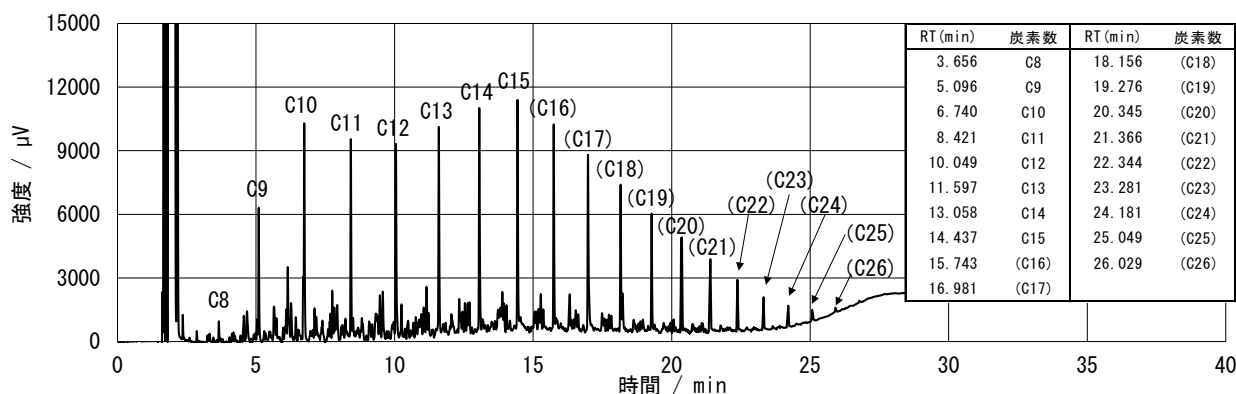


図 3 軽油試料のクロマトグラム

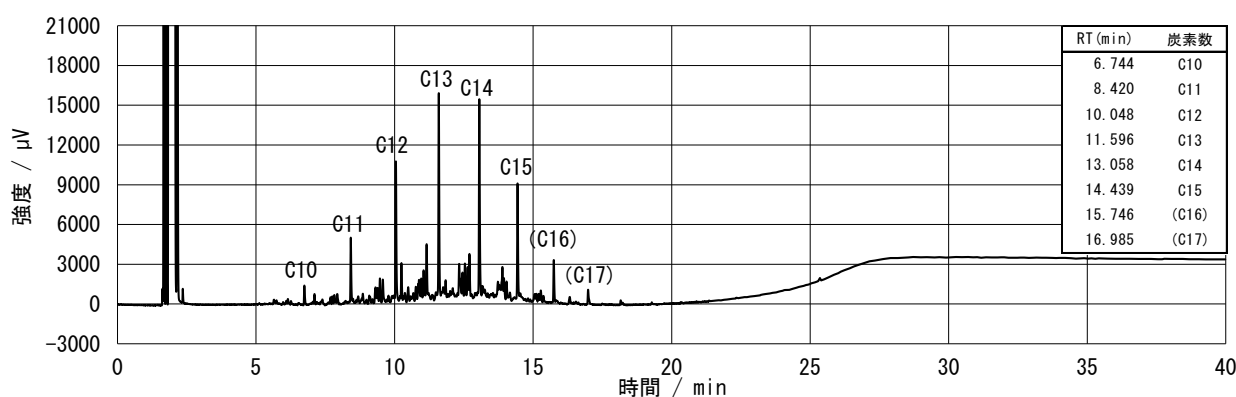


図 4 汚染水質試料のクロマトグラム

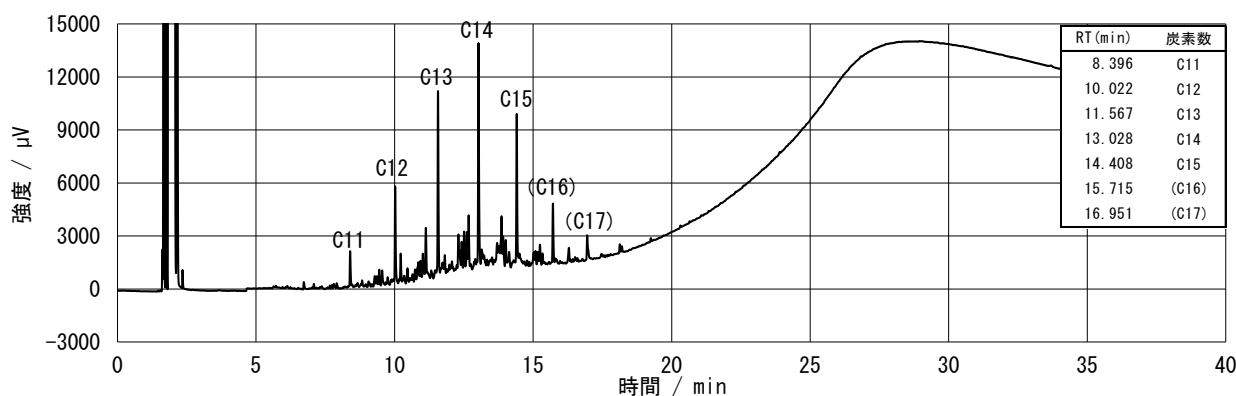


図 5 汚染土壌試料のクロマトグラム

いる。本件では標準品として所有していたn-アルカン(C8-15)までしかRTに基づく同定はできなかったものの、n-アルカン(C8-15)の結果と東郷らの結果を踏まえると、C15以降においてもn-アルカンのピークはほぼ等間隔に検出されるものと考えられる。

以上を踏まえて、n-アルカン(C15)以降に等間隔に検出されたピークについてはn-アルカン(C-16以降)と推定し、括弧書きで図に記載した。

灯油試料のクロマトグラムを図2に示す。n-アルカン(C8-16)とみられるピークがあり、東郷らの結果とよい

一致を示した。ピーク強度はn-アルカン(C10)が最も高く、炭素数の増加に伴い強度が減少した。

次に、軽油試料のクロマトグラムを図3に示す。n-アルカン(C8-26)とみられるピークがあり、これについても東郷らの結果と良い一致を示した。ピーク強度はn-アルカン(C10-16)までほぼ同程度であり、n-アルカン(C17)以降は炭素数が増えるにつれて減少した。

3・2 汚染水・汚染土壌

汚染水試料及び汚染土壌試料のクロマトグラムをそれぞれ図4及び5に示す。

汚染水試料ではn-アルカン(C10-C17)、汚染土壌試料ではn-アルカン(C11-17)とみられるn-アルカンのピークが確認された。その他のピークパターンについても、汚染水試料と汚染土壌試料でよい一致が見られたことから、両者に含まれる油は同一のものであると推定された。またその種類については、軽油試料では見られたn-アルカン(C-18以降)が確認されず、灯油試料に近いn-アルカン(C17まで)のピークが確認されたことから、灯油の可能性が高いと推定された。灯油試料ではみられたn-アルカン(C8-10)が汚染水試料又は汚染土壌試料では確認されなかったが、油汚染対策ガイドライン¹⁾によれば「実際の油含有土壌の場合、…低沸点の成分(炭素数の小さい成分)が揮発や分解によって消失していることも多い」とされており、本件においては事案確認から試料採取までの間に相当の時間が経過していたことから、揮散した可能性が高いと考えられた。また、今回試料は試料瓶中に空気層を含む状態で採取されたが、試料瓶中で気層側に低沸点成分が散逸することを防ぐためにも、今後同様の事例が生じた際には、満水状態で採取することが望ましいと考えられた。

保健所では分析結果を受け、小松市消防本部と合同で周辺の灯油を使用する事業場への立ち入り検査を実施し

た。油種の推定により効率的な調査の実施に資することができた。

4 まとめ

2022年に発生した湧水の油汚染事案において、GC-FIDを用いた油種の判定を試みた。汚染水及び汚染土壌をヘキサン抽出後、GC-FIDで分析した。汚染水試料及び汚染土壌試料のクロマトグラムと、直鎖型飽和炭化水素の標準品、軽油試料及び灯油試料のクロマトグラムを比較したところ、灯油のピークパターンと類似していたことから汚染試料に含まれる油は灯油の可能性が高いと推定された。本結果により、原因究明調査の効率的な実施に資することができた。

文 献

- 1) 中央環境審議会土壌農薬部会土壌汚染技術基準等専門委員会：油汚染対策ガイドライン-鉱油類を含む土壌に起因する油臭・油膜問題への土地所有者等による対応への考え方-(2006)
- 2) 東郷孝俊，水落敏朗：鉱物油のGC/MSによる油種識別方法の検討，福岡市保健環境研究所報，34，47-52(2009)

〔資 料〕

石川県における環境放射能水準調査 (2023 年度)

石川県保健環境センター 企画情報部 林 志 穂
石川県保健環境センター 環境科学部 鳥屋子やまと・岡田 真規子・吉本 高志

〔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測定、環境試料中のガンマ線放出核種分析及び空間放射線量率の測定を実施した。

定時降水中の全ベータ放射能測定において、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放出核種分析については、土壌表層及び海産生物（サザエ、フクラギ）からセシウム-137が検出されたが、いずれも直近3か年と同程度であった。空間放射線量率の測定結果は直近3か年と同程度であった。

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

環境放射能水準調査は、1954年のビキニ環礁における核爆発実験を契機として、国、地方公共団体の関係行政機関による放射性降下物の調査として開始された。その後、1986年のチェルノブイリ原子力発電所事故や2011年の東京電力(株)福島第一原子力発電所事故もあり、継続的な環境放射能調査の必要性から、現在では原子力規制庁の委託により全都道府県で実施されている。

石川県においては、1959年から本調査に参画し、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放出核種分析、空間放射線量率の測定を行っている。

本報では2023年度環境放射能水準調査の結果（2023年4月1日～2024年3月31日）をまとめた。

2 調査方法

2.1 調査対象

調査対象は、定時採取の降水（以下「定時降水」という）、降下物、陸水、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）及び空間放射線量率である。各試料の採取地点、空間放射線量率の測定地点及び採取方法等を表1に示す。

空間放射線量率の測定地点のうち、羽咋市大町については2024年2月に廃止したため、調査期間は2024年1月までである。

2.2 測定方法

定時降水については、全ベータ放射能測定を行い検出された（測定値が計数誤差の3倍を上回った）場合、ゲルマニウム半導体検出器及び波高分析器によるガンマ線放出核種分析を行った。

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及び波高分析器によるガンマ線放出核種分析を行った。

空間放射線量率については、モニタリングポストによる連続測定を行い、1時間値で評価した。

いずれも放射能測定法シリーズ^{1) - 3)}に基づき行った。

(1) 全ベータ放射能測定

ベータ線自動測定装置（DS-PA218153 セイコーEG & G(株)製）により測定時間3,600秒で測定を行った。測

Environmental Radioactivity Level in Ishikawa Prefecture, April 2023 to March 2024.
by HAYASHI Shiho (Information Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science), TOYANAGO Yamato, OKADA Makiko, YOSHIMOTO Takashi (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

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

表1 試料の採取地点及び空間放射線量率の測定地点並びに採取方法

試料名	採取地点 測定地点	採取方法等
定時降水		ステンレスバケツにより、原則24時間採取（通年）
降下物		大型水盤により、1か月間採取（通年）
陸水	上水 (蛇口水)	当センター (金沢市太陽が丘)
環境試料		給水栓から採取（年1回）
大気浮遊じん		ハイボリウムエアサンプラーにより、月に3日採取 (原則、上・中・下旬から各々1日(24時間)) 測定は3ヶ月分(9試料)をまとめて1試料とした
土壌	0~5cm 5~20cm	金沢市末町
農畜産物	精米 牛乳	河北郡津幡町潟端 羽咋郡宝達志水町坪山
海産生物	ワカメ サザエ フクラギ	加賀市沿岸海域
		県漁協から購入（年1回）
空間放射線量率	当センター (金沢市太陽が丘) 輪島市三井町洲衛 羽咋市大町* 河北郡津幡町中橋 小松市下栗津町	各モニタリングポストによる連続測定

*: 2024年2月に廃止

定値の計数誤差については、バックグラウンドの計数誤差と試料の計数誤差から算出した。なお試料測定の前、バックグラウンド測定を行っている。

(2) ガンマ線放出核種分析

ゲルマニウム半導体検出器(GC-4518ミリオンテクノロジーズ・キャンベラ(株)製)及び波高分析器(DSA1000ミリオンテクノロジーズ・キャンベラ(株)製)により測定時間80,000秒で測定を行った。

(3) 空間放射線量率測定

NaI(Tl)シンチレーション検出器(MAR-22(株)日立製作所製)を用いた。

3 調査結果

3・1 定時降水中の全ベータ放射能測定

表2に定時降水中の全ベータ放射能測定結果を示す。

表2 定時降水中の全ベータ放射能測定結果

採取地点: 当センター(金沢市太陽が丘)						
採取年月	降水量 (mm)	検出数/測定数	放射能濃度 (Bq/L)	月間降水量 (MBq/km ²)		
2023年	4月	129.0	0/9	ND	ND	
	5月	253.5	0/9	ND	ND	
	6月	239.5	0/13	ND	ND	
	7月	221.0	0/8	ND	ND	
	8月	45.5	0/8	ND	ND	
	9月	152.0	0/13	ND	ND	
	10月	199.0	0/10	ND	ND	
	11月	372.5	0/15	ND	ND	
	12月	335.5	1/15	ND ~ 6.1	48	
	2024年	1月	314.5	0/16	ND	ND
		2月	148.5	0/13	ND	ND
		3月	253.0	0/14	ND	ND
年間値	2,663.5	1/143	ND ~ 6.1	ND ~ 48		
2020~2022年度の測定結果		6/425	ND ~ 6.0	ND ~ 47		

ND: 不検出(測定値が計数誤差の3倍以下の場合)

*: ガンマ線放出核種分析の結果、ベリリウム-7が検出されたが、人工放射性核種は検出されなかった。

測定試料は143試料で、全ベータ放射能測定により検出されたものは1試料であった。この1試料についてガンマ線放出核種分析を行った結果、宇宙線生成核種のベリリウム-7が検出されたが、人工放射性核種(ヨウ素-131, セシウム-134, セシウム-137など)は検出されなかった。

3・2 環境試料中(定時降水を除く)のガンマ線放出核種分析

(1) 降下物

表3に降下物中のガンマ線放出核種分析結果を示す。測定試料数は12試料で、いずれも人工放射性核種は検出されなかった。

(2) 大気浮遊じん

表4に大気浮遊じん中のガンマ線放出核種分析結果を示す。測定試料数は4試料で、いずれも人工放射性核種は検出されなかった。

(3) その他の環境試料

表5に上記以外の環境試料中のガンマ線放出核種分析結果を示す。

土壌については、セシウム-137が表層(0~5cm)で2.3Bq/kg乾土、下層(5~20cm)で不検出であり、直近3か年の測定結果^{4) -6)}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。

海産生物については、セシウム-137がサザエで0.040Bq/kg生、フクラギで0.12Bq/kg生、検出され、直近3か年の測定結果^{4) -6)}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(精米、牛乳)及びその他の海産生物(ワカメ)については、人工放射性核種は検出されなかった。

表 3 降下物試料中のガンマ線放出核種分析結果

採取地点：当センター（金沢市太陽が丘）

採取期間	降水量 (mm)	核種別放射能降下量 (MBq/km ²)			
		ヨウ素-131	セシウム-134	セシウム-137	その他の人工 放射性核種
2023年3月30日～2023年4月28日	129.0	ND	ND	ND	ND
4月28日～5月31日	253.5	ND	ND	ND	ND
5月31日～6月30日	239.5	ND	ND	ND	ND
6月30日～7月31日	221.0	ND	ND	ND	ND
7月31日～8月31日	45.5	ND	ND	ND	ND
8月31日～9月29日	152.0	ND	ND	ND	ND
9月29日～10月31日	199.0	ND	ND	ND	ND
10月31日～11月30日	372.5	ND	ND	ND	ND
11月30日～12月28日	335.5	ND	ND	ND	ND
12月28日～2024年1月31日	314.5	ND	ND	ND	ND
2024年1月31日～2月29日	148.5	ND	ND	ND	ND
2月29日～3月28日	225.0	ND	ND	ND	ND
年間値		ND	ND	ND	ND
2020～2022年度の測定結果		ND	ND	ND～0.056	ND

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

表 4 大気浮遊じん試料中のガンマ線放出核種分析結果

採取地点：当センター（金沢市太陽が丘）

採取年月日	総吸引量 (m ³)	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
2023年4月 4,13,24日	10,670.6	ND	ND	ND	ND
5月 1,17,24日					
6月 5,14,22日					
7月 5,13,24日	10,572.1	ND	ND	ND	ND
8月 3,15,24日					
9月 5,14,27日					
10月 12,23,30日	10,702.5	ND	ND	ND	ND
11月 6,16,27日					
12月 5,14,25日					
2024年1月 4,15,25日	10,562.9	ND	ND	ND	ND
2月 5,15,26日					
3月 5,14,25日					
年間値		ND	ND	ND	ND
2020～2022年度の測定結果		ND	ND	ND	ND

ND：不検出（測定値が計数誤差の3倍を下回る場合）

表 5 その他の環境試料中のガンマ線放出核種分析結果

試料名	採取年月日	セシウム-137		その他人工放射性核種		単位
		測定結果	2020～2022年度の 測定結果	測定結果	2020～2022年度の 測定結果	
陸水 上水 (蛇口水)	2023年6月23日	ND	ND	ND	ND	mBq/L
土壌	0～5cm	2.3	1.1～6.1	ND	ND	Bq/kg 乾土
	5～20cm	ND	ND～4.2	ND	ND	
農畜産物 精米	2023年9月7日	ND	ND	ND	ND	Bq/kg 生
牛乳	2023年8月23日	ND	ND	ND	ND	Bq/L
海産生物	ワカメ	ND	ND	ND	ND	Bq/kg 生
	サザエ	0.040	ND～0.040	ND	ND	
	フクラギ	0.12	0.097～0.13	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 空間放射線量率の測定結果

測定地点	測定結果		2020～2022年度の測定結果	
	1時間値*1 (nGy/h)	平均値 (nGy/h)	1時間値*1 (nGy/h)	平均値 (nGy/h)
当センター（金沢市太陽が丘）	34 ～ 109	50	26 ～ 98	49
輪島市三井町洲衛	19 ～ 101	31	15 ～ 95	29 ～ 30
羽咋市大町*2	50 ～ 123	61	32 ～ 108	60 ～ 61
河北郡津幡町中橋	46 ～ 130	62	33 ～ 110	61 ～ 62
小松市下栗津町	33 ～ 116	54	33 ～ 153	54

*1：測定された10分値6個の平均値を1時間値としている。

*2：2024年1月までの測定結果

3・3 空間放射線量率

表6に空間放射線量率の測定結果を示す。県内5地点の線量率は19～130nGy/hの範囲であり、いずれの地点も直近3か年の測定結果^{4) - 6)}と同程度であった。

4 まとめ

2023年度（令和5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放出核種分析及び空間放射線量率の測定を行った。

定時降水中の全ベータ放射能測定において、1試料でベリリウム-7が検出されたが、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放出核種分析において、土壌表層及び海産生物（サザエ、フクラギ）からセシウム-137が検出されたが、いずれも直近3か年と同程度であった。その他の環境試料（降下物、大気浮遊じん、陸水、農畜産物（精米、牛乳）及び海産生物（ワカメ））からは、人工放射性核種は検出されなかった。

空間放射線量率の測定結果は直近3か年と同程度であった。

文 献

- 1) 原子力規制庁：放射能測定法シリーズ1全ベータ放射能測定法（昭和51年9月）
- 2) 原子力規制庁：放射能測定法シリーズ7ゲルマニウム半導体検出器によるγ線スペクトロメトリー（令和2年9月）
- 3) 原子力規制庁：放射能測定法シリーズ17連続モニタによる環境γ線測定法（平成29年12月）
- 4) 鳥屋子やまと、岡田真規子、井上和幸、山岸喜信、河野隆史、内田賢吾：石川県における環境放射能水準調査（令和2年度）、石川県保健環境センター研究報告書、58, 92-95（2021）
- 5) 小林浩美、岡田真規子、鳥屋子やまと、吉本高志、内田賢吾：石川県における環境放射能水準調査（2021年度）、石川県保健環境センター研究報告書、59, 76-79（2022）
- 6) 鳥屋子やまと、小林浩美、岡田真規子、吉本高志、内田賢吾：石川県における環境放射能水準調査（2022年度）、石川県保健環境センター研究報告書、60, 84-87（2023）

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 編集委員会の構成

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又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 A 4 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〕

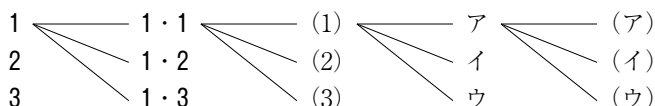
- 1 原稿は原則として新仮名遣い、新送り仮名、平仮名混じり国語文とし、簡潔で理解し易い表現にする。止むを得ぬ学術用語、地名、人名などのほかは常用漢字を用いる。
- 2 欧文はダブルスペースとする。

〔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 語の和文又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。

24 倫理審査を受けた場合は、材料と方法の項に倫理審査委員会の名称及び承認年月日を明記する。

〔書体の指定〕

25 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〕

26 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。

27 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。

28 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。

29 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。

30 表や図に用いる文字は書体を指定することができる。

31 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。

32 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。

33 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。

34 図・表及び写真は原則として白黒とする。

35 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〕

36 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。

37 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。

38 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。

39 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。

40 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）

41 共著の場合は、原則として全員の姓名を記載する。

42 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。

43 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。

44 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〕

45 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。

46 付記は謝辞に引き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〕

47 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。

48 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。

49 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又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。

50 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。

51 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61号）

令和7年1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
