

B 調 查 研 究

I 研 究 報 告



# 平成30年度から令和4年度の食品検査結果の解析

## Analysis of food inspection result from fiscal 2018 to 2022

福原 郁子 菊池 恵介\*1 龍崎 優一郎 木村 葉子 山木 紀彦\*2

Ikuko FUKUHARA, Keisuke KIKUCHI, Yuichirou RYUZAKI, Yoko KIMURA,  
Norihiko YAMAKI

平成30年度から令和4年度までの5年間の宮城県の食品収去検査結果を集計し、食品衛生法に基づく規格基準等において、陽性と判定されたもののうち大腸菌群、E. coli（大腸菌群のうち、44.5℃で24時間培養したときに、乳糖を分解して、酸及びガスを生ずるものをいう。以下同じ。）及び黄色ブドウ球菌について、食品別の陽性件数及び陽性率を調査した。その結果大腸菌群において、洋生菓子612件中90件(14.7%)、アイスクリーム類・氷菓118件中14件(11.9%)、和生菓子442件中43件(9.7%)、E. coliにおいて、漬物（浅漬）205件中7件(3.4%)、弁当・そうざい916件中1件(0.1%)の陽性が確認された。平成25年度から平成29年度の同様の調査と比較すると、大腸菌群に関しては、陽性と判定された食品の品目及び陽性率に大きな変化はみられなかった。E. coliに関しては、漬物（浅漬）の陽性件数が増加した。また、黄色ブドウ球菌に関しては、陽性率が減少傾向を示した。

キーワード：食品収去検査；大腸菌群；E. coli；黄色ブドウ球菌

Key words：Food inspection；Coliform bacteria；fecal coliforms；Staphylococcus aureus

### 1 はじめに

宮城県は、毎年食品衛生法に基づく食品衛生監視指導計画を策定し、施設の監視指導や食品の検査に取り組んでいる。当センターはその施策の一部として微生物検査や理化学検査を実施することで、流通食品の安全確保の一助となる役割を担っている。

微生物部は、年間約1,200件の食品収去検体の細菌検査を実施している。検査結果については、継続的に集計を行っており、平成25年度から平成29年度の検査結果を令和元年に報告したが<sup>1)</sup>、今回、平成30年度から令和4年度までの検査結果について解析し、比較したので報告する。

### 2 対象および検査方法

#### 2.1 対象

平成30年4月から令和5年3月まで、県内5保健所4支所が収去し、当センターに検査依頼のあった食品5,558検体を対象とした。

#### 2.2 細菌学的検査方法

成分規格及び衛生規範に定めのある項目は、公定法<sup>2),3)</sup>、厚生労働省通達<sup>2),3)</sup>に基づき、宮城県指導基準に定めのある項目は、食品衛生検査指針<sup>4)</sup>または微生物検査必携細菌・真菌検査<sup>5)</sup>に基づき細菌検査を実施した。なお、衛生規範が廃止された令和3年6月1日以降は、それらの項目も県指導基準<sup>6)</sup>の項目として引き続き検査を実施した。その結果において、各項目の基準を満たさないものを陽性とした。

検体から分離された大腸菌群及びE. coliはIDテスト・EB-20（島津ダイアグノスティクス株式会社）で菌種を同

定した。

黄色ブドウ球菌は、SET-RPLA（デンカ生研）を使用してエンテロトキシン型別を実施した。

### 3 結果

#### 3.1 食品別陽性状況

対象食品5,558検体における陽性件数は、同一検体で複数項目の陽性を含め203件であり、11品目の食品で陽性が認められた。

食品別陽性率を図1に示す。陽性率は洋生菓子612件中95件(15.5%)、アイスクリーム類・氷菓118件中17件(14.4%)、和生菓子442件中49件(11.1%)、魚介類加工品（乾製品）30件中2件(6.7%)、豆腐283件中17件(6.0%)、漬物（浅漬）205件中7件(3.4%)の順に高かった。

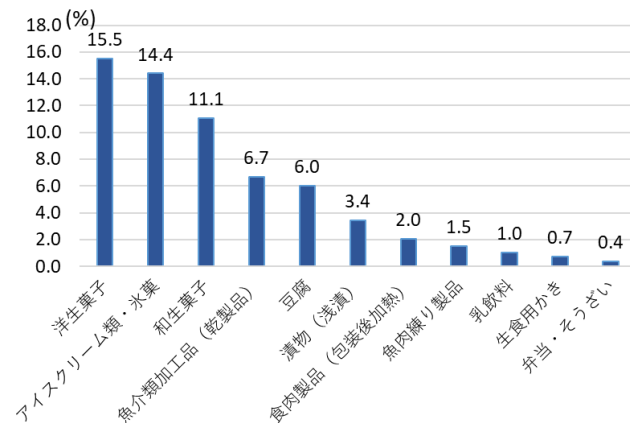


図1 食品別陽性率

#### 3.2 検査項目別陽性率

調査期間内に陽性が認められた検査項目は、細菌数、大腸菌群、E. coli、E. coli 最確数及び黄色ブドウ球菌であり、

\*1 現 東部保健福祉事務所登米支所

\*2 現 食肉衛生検査所

各検査項目の陽性率は表1のとおりであった。陽性率が最も高かったのは大腸菌群で、2,642件中陽性166件の6.3%であった。

表1 検査項目別陽性率

検査項目	検査件数	陽性件数	陽性率(%)
細菌数	4,466	25	0.6
大腸菌群	2,642	166	6.3
E. coli	1,543	8	0.5
E. coli 最確数	493	2	0.4
黄色ブドウ球菌	2,621	2	0.1

3.3 陽性率の詳細

細菌数では、表2のとおり8品目の食品で陽性が認められた。陽性率の高い順に、魚介類加工品(乾製品)30件中2件(6.7%)、アイスクリーム類・氷菓117件中3件(2.6%)、豆腐283件中5件(1.8%)、和生菓子442件中5件(1.1%)、及び洋生菓子612件中4件(0.7%)であった。

大腸菌群では、表3のとおり7品目の食品で陽性が認められた。陽性率の高いものは、洋生菓子612件中90件(14.7%)、アイスクリーム類・氷菓118件中14件(11.9%)、和生菓子442件中43件(9.7%)、及び豆腐283件中12件(4.2%)であった。

E. coliでは、表4のとおり2品目の食品で陽性が認められた。陽性率は、漬物(浅漬)205件中7件(3.4%)、弁当・そうざい916件中1件(0.1%)であった。

黄色ブドウ球菌では、表5のとおり2品目の食品で陽性が認められた。陽性率は、和生菓子442件中1件(0.2%)、洋生菓子612件中1件(0.2%)であった。

表2 食品別陽性率(細菌数)

食品区分	検査件数	陽性件数	陽性率(%)
魚介類加工品(乾製品)	30	2	6.7
アイスクリーム類・氷菓	117	3	2.6
豆腐	283	5	1.8
和生菓子	442	5	1.1
洋生菓子	612	4	0.7
生食用かき	493	2	0.4
弁当そうざい	1006	3	0.3
魚肉練製品	399	1	0.3

表3 食品別陽性率(大腸菌群)

食品区分	検査件数	陽性件数	陽性率(%)
洋生菓子	612	90	14.7
アイスクリーム類・氷菓	118	14	11.9
和生菓子	442	43	9.7
豆腐	283	12	4.2
食肉製品(包装後加熱)	49	1	2.0
魚肉練製品	399	5	1.3
乳飲料	99	1	1.0

表4 食品別陽性率(E. coli)

食品区分	検査件数	陽性件数	陽性率(%)
漬物(浅漬)	205	7	3.4
弁当そうざい	916	1	0.1

表5 食品別陽性率(黄色ブドウ球菌)

食品区分	検査件数	陽性件数	陽性率(%)
和生菓子	442	1	0.2
洋生菓子	612	1	0.2

3.4 菌種同定結果

全食品において大腸菌群陽性の166検体から分離された株の同定結果を図2に示す。同一検体から複数の菌種が分離された場合も含め、168株8属に同定された。内訳は、Enterobacter属が30.4%、Klebsiella属が29.8%とこの2属で約60%を占めた。次いで、Kluyvera属、Serratia属、Citrobacter属が分離されたが、Escherichia属は検出されなかった。陽性率の高かった洋生菓子、アイスクリーム類・氷菓、和生菓子の同定結果を図3、4、5に示す。いずれも全食品における大腸菌群同定結果と同様、Enterobacter属とKlebsiella属が多くを占めていた。

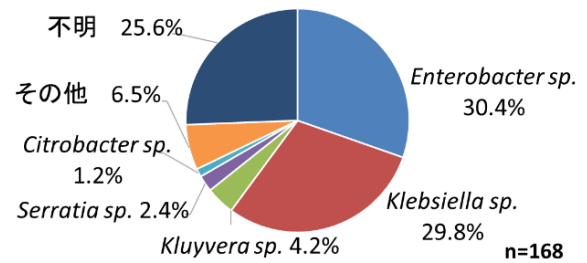


図2 大腸菌群同定結果(全食品)

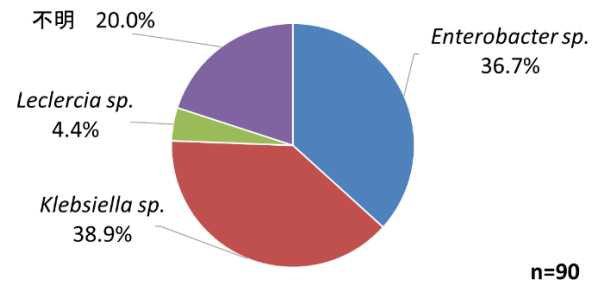


図3 大腸菌群同定結果(洋生菓子)

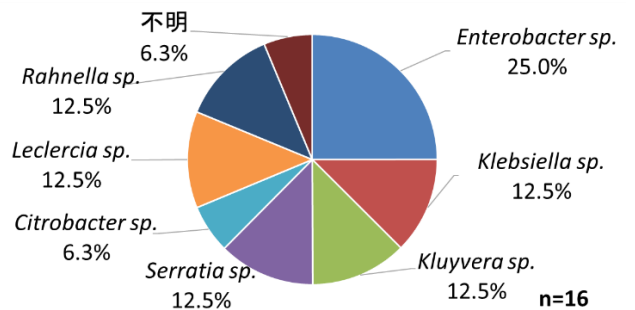


図4 大腸菌群同定結果(アイスクリーム類・氷菓)

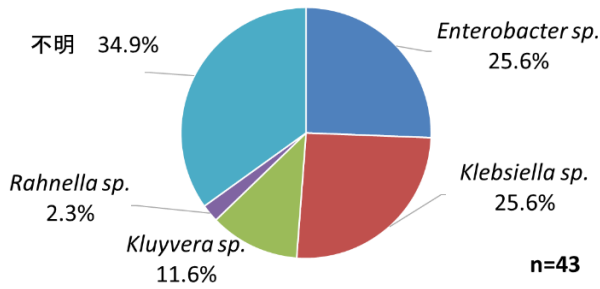


図5 大腸菌群同定結果 (和生菓子)

E. coli では、分離された 8 株中 7 株は、*Escherichia coli* で、漬物 (浅漬) から分離された 1 株が *Klebsiella* 属であった。

黄色ブドウ球菌は、和生菓子及び洋生菓子から分離された両方の株で、エンテロトキシン A が検出された。

### 3.5 令和元年報告との比較

大腸菌群、E. coli 及び黄色ブドウ球菌の陽性率について、令和元年報告 (以下前回と記す。) と比較した結果を図 6、7、8 に示す。

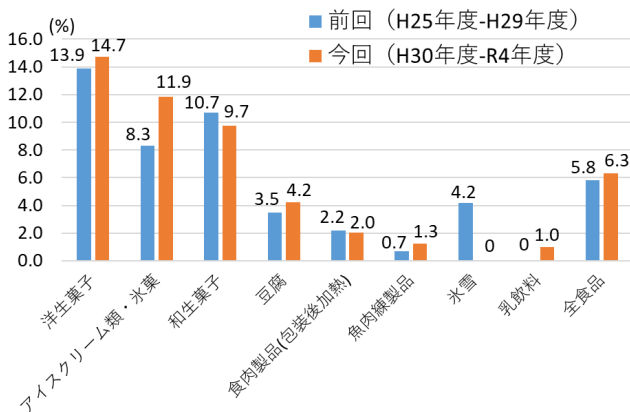


図6 食品別陽性率 (大腸菌群)

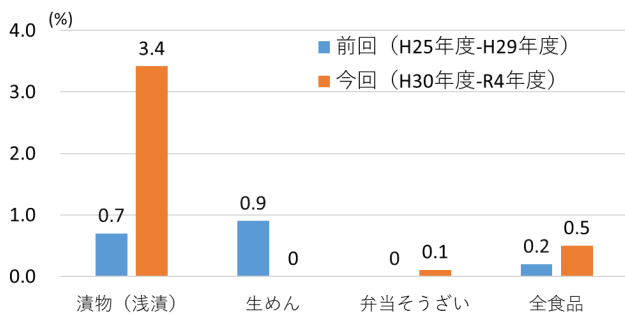


図7 食品別陽性率 (E. coli)

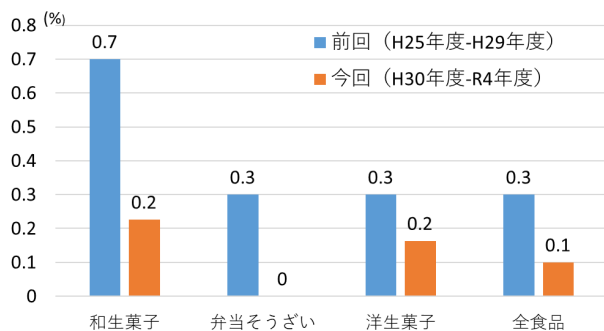


図8 食品別陽性率 (黄色ブドウ球菌)

前回と今回を比較すると、大腸菌群で陽性率が顕著に変化したのは、アイスクリーム類・氷菓で 8.3%から 11.9%への増加、氷雪で 4.2%から 0%への減少であった。

E. coli については、漬物 (浅漬) (前回は一液漬けと表した。) で陽性率が 0.7%から 3.4%へ増加した。

黄色ブドウ球菌では、陽性率がすべての品目で減少した。

## 4 考察

食品衛生検査指針によると、食品検査における大腸菌群の定義は、「グラム陰性の無芽胞桿菌で 48 時間以内に乳糖を分解して酸とガスを産生する好気性または通性嫌気性の一群の細菌」とされている。この定義に合致した細菌は、動物の腸管内だけでなく、土壌や水などの自然界に広く分布する環境細菌も含まれ、食品の製造工程における衛生管理の指標とされている。

今回の調査では大腸菌群陽性の検体から、ヒトや動物の腸管に存在する確率が高く、自然界では死滅しやすい *Escherichia coli* が検出されていないことから、大腸菌群の検出は、主に環境細菌に由来する可能性が示唆された。

また、漬物 (浅漬) の E. coli において、陽性率が増加した原因としては、E. coli を検出した漬物製造業者には個人事業者も多く、製造過程の衛生管理が十分でないことが考えられた。

黄色ブドウ球菌の陽性率は、前回調査より減少傾向にあった。手洗いや手袋着用等、作業中の被服管理の浸透が推測された。

令和 3 年に改正食品衛生法が完全施行され、HACCP に沿った衛生管理が義務付けられたが、小規模事業者へ浸透するまでには時間を要すると考えられる。県は、HACCP 講習会の開催や、HACCP 導入・実施支援制度等の取り組みに力を入れている。今後もこの調査を継続し、HACCP 導入の効果を注視していきたい。

## 5 参考文献

- 1) 田中初芽、他：過去 5 年間 (平成 25 年度から平成 29 年度) の食品検査結果の解析、宮城県保健環境センター年報、No.37、p43-46、2019
- 2) 食品衛生研究会編集：食品衛生小六法、平成 28 年版、新日本法規、2015
- 3) 食品衛生研究会編集：食品衛生小六法、令和 4 年版、新日本法規、2021
- 4) 公益財団法人日本食品衛生協会：食品衛生検査指針微生物編 改定第 2 版 (2018)
- 5) 財団法人日本公衆衛生協会：微生物検査必携 細菌・真菌検査 第 3 版 (厚生省監修)、1993
- 6) 宮城県：宮城県が独自に定める基準、宮城県ホームページ

<https://www.pref.miyagi.jp/documents/23396/ken-tuutikijyunn.pdf>

ノート

## 宮城県の風しん抗体保有状況について

### Rubella hemagglutination inhibition(HI) antibody positives in Miyagi Prefecture

沖田 若菜 坂上 亜希恵 鈴木 優子 佐々木 美江  
藤山 智治 山木 紀彦\*1

Wakana OKITA, Akie SAKAGAMI, Yuko SUZUKI, Mie SASAKI  
Tomoharu FUJIYAMA, Norihiko YAMAKI

感染症流行予測調査において実施した風しん感受性調査で、平成26年から平成30年、令和6年の調査対象者及び抗体保有率を比較した。令和6年の調査対象者は40歳以上の占める割合が66.7%と他の調査実施年より多かったが、調査対象期間の抗体保有率は調査実施年ごとに91.9%、91.4%、88.8%、93.5%、93.1%、92.5%と大きな違いは見られなかった。年齢群別では0～1歳群、25～29歳群、40歳以上群において、90%を下回る年が多く、男女別では、男性の方が抗体保有率が低い傾向があった。令和6年の男性の40歳以上群の抗体保有率は、平成26年から平成30年と比べて高かった。

キーワード：感染症流行予測調査；風しん；HI抗体価

*Key words* : National Epidemiological Surveillance of Vaccine-Preventable Diseases ; rubella ;  
hemagglutination inhibition(HI) antibody titer

## 1 はじめに

風しんは、風しんウイルスによっておこる急性の発疹性感染症で、妊娠初期の女性が風しんウイルスに感染すると、出生児が先天性風しん症候群を発症することがあり、その対策が重要である。風しんの流行の阻止及び先天性風しん症候群の予防にはワクチンの接種が有効である。

予防接種事業の効果的な運用等を目的として、国は感染症流行予測調査を行っている。宮城県では、本調査の一つとして、風しん感受性調査を実施していたが、令和元年以降、人力的要因及びコロナ禍の影響で中断していた。令和6年は、6年ぶりに風しん感受性調査を実施したので、平成26年から平成30年と令和6年に得られた結果を集計及び比較検討し、得られた知見や課題について報告する。

## 2 材料及び方法

### 2.1 材料

平成26年から平成30年と令和6年に協力を得た計1254名を対象とした。平成26年から平成30年は医療機関等において採血された血液を、令和6年は20歳未満の年齢区分においては1医療機関で採血された血液、20歳以上の年齢区分においては献血血液の検査残余血清を用いた。

### 2.2 方法

#### 2.2.1 調査対象者の年齢群別割合

年齢区分は0～1歳、2～3歳、4～9歳、10～14歳、

15～19歳、20～24歳、25～29歳、30～39歳、40歳以上の9年齢区分として集計し、実施年ごとに比較した。

#### 2.2.2 抗体保有率

「感染症流行予測調査事業検査術式令和元年度改訂版」（厚生労働省健康局結核感染症課／国立感染症研究所感染症流行予測調査事業委員会）に従い、赤血球凝集抑制(hemagglutination inhibition: HI)法により血清中の風しん赤血球凝集抑制抗体価(HI抗体価)を測定した。個々の風しんの感染予防としては32倍<sup>1)</sup>以上の抗体価が必要とされているが、コミュニティとして風しんの集団感染を抑え込むため、国では90%以上の予防接種率を目安としている<sup>1)</sup>。今回は、検査下限値である抗体価8倍以上を抗体陽性として対象者の抗体保有率を全体、年齢群別、男女別で実施年ごとに比較した。

## 3 結果

### 3.1 年齢群別割合

各年の40歳以上群の割合は、平成26年から平成30年は11.9～15.2%であるのに対し、令和6年は66.7%であった(図1)。

### 3.2 抗体保有状況

抗体保有率について、国の報告書では90%を目安に考察している<sup>1)</sup>ため、本報告においても90%を基準とした。各年の全体の抗体保有率は88.8%から93.5%と、全年で90%前後であった(図2)。

年齢群別の抗体保有率は、対象者が0名の年・年齢群を除き、0～1歳群、25～29歳群及び40歳以上群において90%を下回る年が多かった(図3)。

\*1 現 食肉衛生検査所

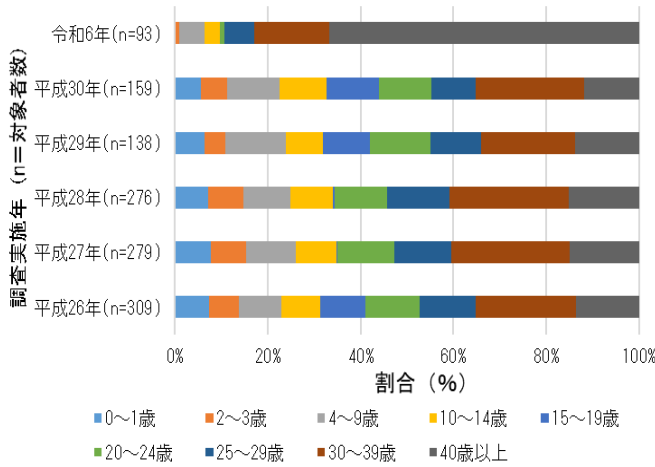


図1 調査対象者の年齢群別割合

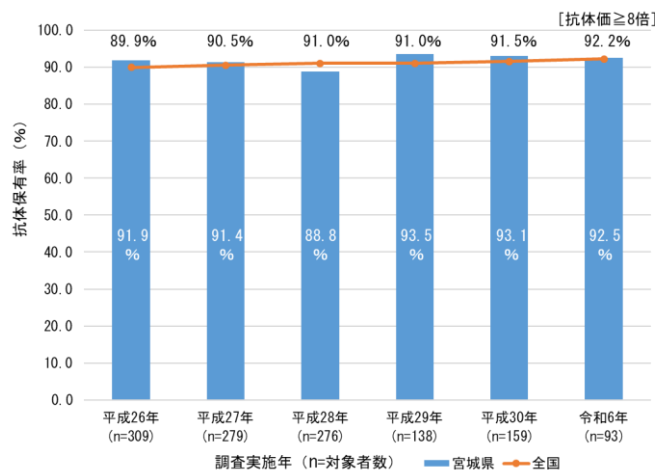


図2 全体の抗体保有率

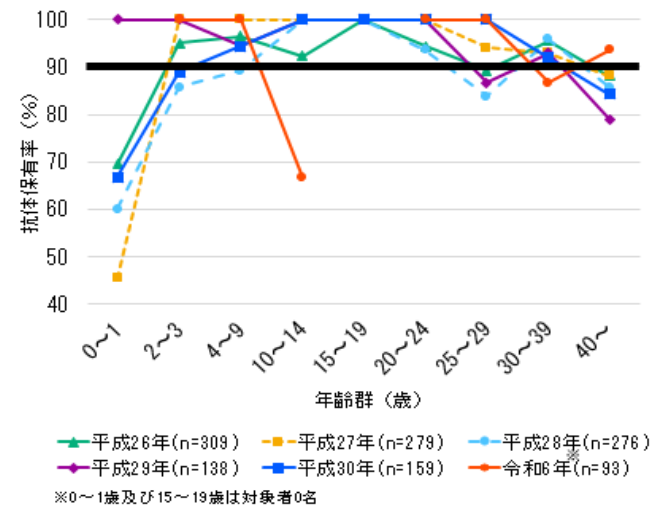


図3 年齢群別の抗体保有率

男女別の抗体保有率は、0~1歳群では明確な違いは見られなかったが、25~29歳群及び40歳以上群では男性において90%を下回る年が多かった(図4)。また、男性の40歳以上群について、平成26年から平成30年は62.5~85.7%で90%を下回ったが、令和6年は92.6%であった(図4)。

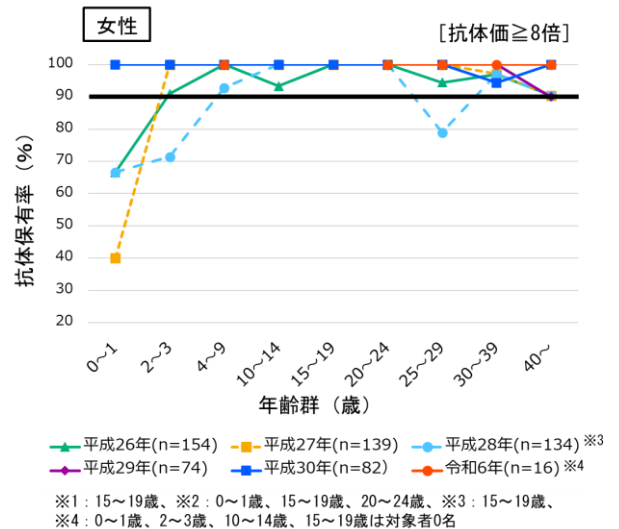
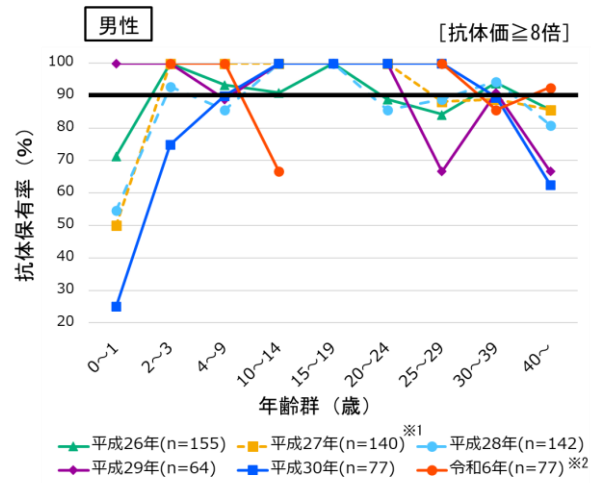


図4 男女別の抗体保有率  
(上段: 男性、下段: 女性)

#### 4 考察

各年の年齢群別割合は令和6年で40歳以上群の割合が66.7%を占めた。これは一事業所から短期間に得た献血血液を利用したための対象者の偏りによるものと考えられる。今後、各年齢群からバランスよく対象者を集める工夫が必要と考える。

年齢群別及び男女別の抗体保有率の年次推移では、0~1歳群、25~29歳群及び40歳以上群において90%を下回る年が多かった。現在の風しんワクチン定期接種制度では、1歳児及び小学校入学前1年間の幼児への接種が原則とされている。0~1歳群の低値については、ワクチン接種対象年齢に達していない対象者(0歳児)が含まれることが原因と考えられた。0~1歳群及び男性の40歳以上群で抗体保有率が低いことは、全国的な傾向と同様であった<sup>1)</sup>。男性の40歳以上群の低値については、この年齢群の一部(昭和37年4月2日~昭和54年4月1日生)において定期接種を受ける機会がなかったことが影響していると考えられた。この世代の男性に対する追加的対策として、平成31年度から令和6年度にかけて、抗体検査及びワクチン接種が実施された<sup>2)</sup>。

令和6年の男性の40歳以上群の抗体保有率は追加的対策実施前である平成30年以前と比べて高く、追加的対策の効果が影響している可能性はあるが、追加的対策開始後は令和6年しか調査を実施しておらず、その効果の検証にはさらなる調査が必要である。

今回、本県では6年ぶりに風しん感受性調査を実施した。全体の抗体保有率に大きな変化はなかったが、40歳以上群の抗体保有率には変化が見られた。引き続き、本事業を通じた県内の抗体保有状況の把握及び追

加的対策の効果の検証が必要と考える。

## 5 参考文献

- 1) 厚生労働省健康・生活衛生局感染症対策部感染症対策課、国立感染症研究所感染症疫学センター：令和4年度（2022年度）感染症流行予測調査報告、133-174(2024)
- 2) 国立感染症研究所、厚生労働省健康局結核感染症課：病原微生物検出情報（IASR）、40(8)、4-5（2019）



# 食品中高極性農薬の分析法開発及び買い上げ調査

## Development of analytical methods for highly polar pesticides in food and survey of their residue status

阿部 美和 樋口 玲奈 千葉 美子 川端 淑子

Miwa ABE, Reina HIGUCHI, Yoshiko CHIBA, Yoshiko KAWABATA

食品中高極性農薬の分析法を検討開発し、宮城県で比較的生産量の多い5農産物について妥当性評価を実施した。グリホサートとエテホン、一部の農産物についてはホセチルが妥当性評価ガイドラインの目標値を満足し、この方法を用いて宮城県内産農産物における残留農薬調査を行い、計50件中1件の農産物からグリホサートを検出した。

キーワード：高極性農薬；LC-MS/MS

Key words : highly polar pesticides ; LC-MS/MS

### 1 はじめに

グリホサートやグルホシネートなどの高極性農薬は非常に極性が高く、汎用性の高い一斉分析法では測定が難しいとされている。高極性農薬の通知による試験法は多くが個別試験法で、クロロホルムやジクロロメタンなどの溶媒を用い、作業工程が煩雑であることが多い<sup>1)2)</sup>。一方欧州連合リファレンスラボラトリー（European Union Reference Laboratory、以下 EURL）は、比較的簡便な高極性農薬の一斉分析法として、極性農薬迅速分析法（Quick Polar Pesticides Method、以下 QuPPE法）を紹介している。基本的な抽出方法と20種類以上の測定方法が紹介されており、現在 Ver12.3 まで公開されている<sup>3)</sup>。この QuPPE 法を参考として高極性農薬一斉分析法を検討し、確立した方法を用いて宮城県内で生産された農産物の高極性農薬残留状況を調査したのであわせて報告する。

### 2 分析法の検討

#### 2.1 対象農薬

エテホン、グリホサート、アミノメチルりん酸（AMPA）、グルホシネートアンモニウム、3-メチルホスフィコプロピオン酸（MPPA）、N-アセチル-グルホシネート、ホセチルアルミニウム、ホスホン酸（亜リン酸）の8種類（代謝物含む）

#### 2.2 標準品及び試薬

##### 2.2.1 標準品

エテホン、グリホサート、アミノメチルりん酸（AMPA）、グルホシネートアンモニウム、3-メチルホスフィコプロピオン酸（MPPA）は富士フィルム和光純薬製、N-アセチル-グルホシネート、ホセチルアルミニウム、ホスホン酸（亜リン酸）は DrEnrenstorfer 製を使用し、100~1000ppm の標準原液を 10%アセトニトリルを用いて調製した。

##### 2.2.2 安定同位体

グリホサート  $^{13}\text{C}_2^{15}\text{N}$  は Toronto Research Chemicals 製、N-アセチル-グルホシネート  $\text{D}_3$  とエテ

ホン  $\text{D}_4$  は C/D/N Isotopes inc 製、ホセチルアルミニウム  $\text{D}_{15}$  は Dr.Ehrenstorfer 製を使用し、標準品と同様に原液を調整した。

##### 2.2.3 試薬等

アセトニトリルとメタノールは関東化学製 LC/MS 用、ギ酸は富士フィルム和光純薬製 LC/MS 用、アセトン、ヘキサンは関東化学製残留農薬試験・PCB 用を使用した。他に  $0.20\mu\text{m}$  メンブランフィルター（アドバンテック）、Oasis 固相抽出カラム Oasis PRiME HLB 6cc200mg（Waters、以下 HLB カラム）、限外ろ過膜アミコンウルトラ-4 10k（Merck）を使用した。

なお、抽出精製及び測定時に使用する器具、消耗品類については可能な限りガラス、金属製品を使用せず、PP 製品などを用いた。

##### 2.2.4 測定機器

HPLC は AB Sciex ExionLC AE System を LC-MS/MS は AB SCIEX QTRAP5500+ System を使用した。HPLC の流路は必要に応じ、 $760\mu\text{g}/\text{mL}$  メチレンジホスホン酸 50%メタノール液で不動態化を行って使用した。

##### 2.2.5 分析法検討試料

減農薬、自然農法、有機栽培等の農薬を極力使用せず栽培した、いちご、きゅうり、こまつな、トマト、ほうれんそうを購入し検討用試料とした。

#### 2.3 抽出方法及び測定方法の検討

検討用試料をドライアイスを用いた凍結粉碎法で均一化後、10g を秤量し、1%ギ酸メタノールでの抽出を基本として添加回収により抽出精製方法の検討を行った。QuPPE 法では抽出液量は約 20mL であるが、妨害ピーク等の影響と回収率改善を考慮し、抽出操作を2回行い抽出液を 50mL とした。QuPPE 法では抽出液の溶媒比率が 1%ギ酸メタノール：水 = 1 : 1 であったため、この割合になるよう1回目抽出は 1%ギ酸メタノール：水 = 3 : 1、2回目抽出は 1%ギ酸メタノール：水 = 1 : 1 を用いた。精製については Quppe 法では抽出液の  $0.20\mu\text{m}$  フィルターろ過のみであるが、HLB カラム、限

外ろ過膜についても検討した。いずれも回収率及び妨害ピークについて大きな差を確認しなかったものの、抽出液中の色素除去に効果があったため HLB カラムを採用した。AMPA は回収率が非常に低く、グリホサート基準値には合算されないため検討項目より除外した。また、安定同位体ホセチルアルミニウム D<sub>15</sub> を測定したところ 亜リン酸のピークを認めたため、ホセチルについては内部標準法ではなく絶対検量線法を用いることとし定容操作を加えた。

分析カラムは高極性農薬測定用カラムを使用した。HLB カラムによる精製操作を加えたが妨害ピークの除去は難しく、測定イオンは妨害ピークに影響されにくいイオンを選択したため 1 イオンずつの選択となった。

2.4 装置及び測定条件

検討後の測定条件を表 1、2 に示す。

表 1 測定条件及び装置

HPLC							
装置	AB Sciex ExionLC AE System						
分析カラム	Luna Polar Pesticides 3.0µm, 100mmx2.1mm						
移動相	A液：0.5% 酢酸水溶液						
	B液：0.5% 酢酸アセトニトリル						
グラジエント	min	0	2	6	9	9.1	12
	A %	90	90	10	10	90	90
グラジエント	B %	10	10	90	90	10	10
	カラム温度 40°C						
流量	0.3mL/min						
注入量	5µL						
MS/MS							
装置	AB SCIEX QTRAP5500+ System						
イオン化法	ESI (-)						
IS	-4500 (V)						
TEM	650 (°C)						

表 2 MRM条件

MRM条件				
	Precursor ion	Product ion	DP (V)	CE (V)
エテホン	143	107	-35	-13
グリホサート	168	63	-25	-30
グルホシネート	180	63	-75	-63
MPPA	151	63	-25	-48
N-アセチルグルホシネート	222	63	-35	-78
ホセチル	109	81	-25	-18
ホスホン酸	81	79	-25	-23
エテホンD <sub>4</sub>	147	111	-60	-12
グリホサート 1, 2- <sup>13</sup> C/ <sup>15</sup> N	171	63	-75	-30
N-アセチルグルホシネートD <sub>3</sub>	225	63	-25	-72

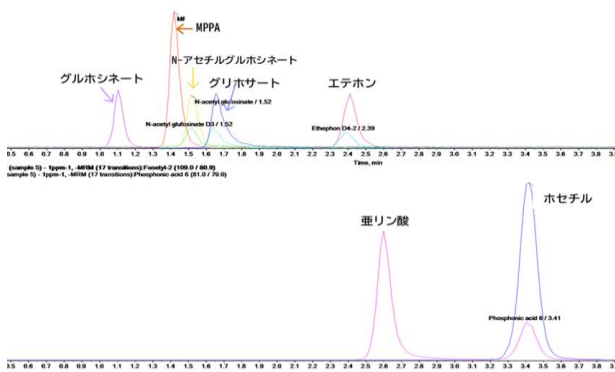


図 1 標準品クロマトグラム

2.5 試験用液の調製

試料 10g に総水分量が 10g となるよう水を加え、内部標準としての安定同位体混合液を 500µL、1% 酢酸メタノール:水=3:1 を 20mL を加えて 15 分間振とう後、遠心分離 (12,000rpm、20 分間) した。添加回収試験の場合は標準溶液を添加後混和し 30 分間静置してから抽出を開始した。上清は 50 mL メスフラスコに分取し、遠心分離残渣に 1% 酢酸メタノール:水=1:1 を 20mL を加えて 5 分間振とう、遠心分離後の上清をメスフラスコに分取した。1% 酢酸メタノール:水=1:1 で 50mL に定容したものを抽出液とした。添加回収試験の場合は混合標準液を添加後混和し 30 分間静置後抽出操作を開始した。抽出液 2mL を HLB カラムに負荷し、通過液を LC-MS/MS 測定液とした。(図 2)

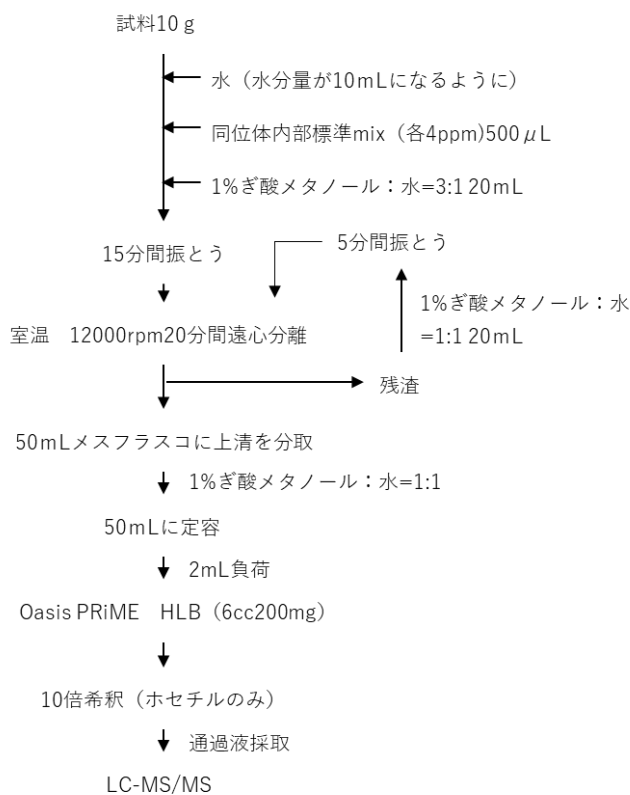


図 2 抽出精製フロー図

3 妥当性評価

3.1 妥当性評価方法

妥当性評価は、2.2.5の試料を用い試料中濃度がそれぞれ0.1ppm及び0.01ppmになるよう標準希釈液を添加して行った。1日2件5日間計10件を実施した。ただし、ホセチルについては検用ブランク試料の代謝物亜リン酸濃度が0.1ppm以上の農産物があったため、各農作物の基準値の1/2濃度(あるいは1/2程度)になるよう標準希釈液を添加して行った。ホセチルは絶対検量線法のみ、エテホン、グリホサートとグルホシネートについては絶対検量線法と内部標準法での妥当性評価を実施した。

3.2 妥当性評価結果

妥当性評価の真度、併行精度、室内精をば表3、4に示す。絶対検量線法で妥当性評価ガイドライン<sup>4)</sup>の目標値を満たしたのはエテホンとホセチルのいちご、きゅう

り、トマトで、内部標準法ではエテホン、グリホサートであった。グルホシネートはいずれの方法でも回収率が低く妥当性は満たさなかった。

表3 妥当性評価結果（絶対検量線）

試料中濃度 0.01ppm	いちご			きゅうり			こまつな			トマト			ほうれんそう		
	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
ガイドライン目標値	70~120	25>	30>	70~120	25>	30>	70~120	25>	30>	70~120	25>	30>	70~120	25>	30>
エテホン	87	2.5	3.9	88	4.7	5.4	88	3.5	4.5	85	4.3	4.7	85	4.1	6.1
グリホサート	52	8.8	10.8	68	1.6	4.9	40	4.1	11.6	53	4.4	4.6	45	2.7	8.5
グルホシネート	11	7.2	25.5	15	4.0	39.3	10	8.5	29.0	15	5.6	14.8	13	6.5	14.0
MPPA	29	7.5	7.6	70	6.2	6.4	50	7.1	7.9	29	5.6	11.4	55	4.1	6.3
N-アセチル グルホシネート	49	1.7	3.7	71	2.3	5.0	59	1.7	6.5	48	6.8	7.4	64	3.9	7.6
試料中濃度 0.1ppm	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
ガイドライン目標値	70~120	15>	20>	70~120	15>	20>	70~120	15>	20>	70~120	15>	20>	70~120	15>	20>
エテホン	86	1.2	1.8	86	2.2	2.4	88	1.1	2.7	86	5.3	5.9	83	2.3	4.1
グリホサート	51	2.5	3.7	61	1.8	3.9	38	1.7	9.3	49	1.7	6.6	45	2.2	6.9
グルホシネート	8	6.8	31.1	11	7.3	51.3	7	3.4	34.9	8	1.6	11.1	7	1.4	8.3
MPPA	34	0.9	2.9	67	2.7	3.0	50	1.1	2.7	26	0.8	5.7	56	2.0	4.8
N-アセチル グルホシネート	48	2.2	3.0	69	1.5	3.4	56	3.0	4.7	40	1.5	2.8	60	1.2	4.6
試料中濃度 35ppm/50ppm (基準値の半量程度)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
ガイドライン目標値	70~120	15>	20>	70~120	15>	20>	70~120	15>	20>	70~120	15>	20>	70~120	15>	20>
ホセチル	96	1.5	1.7	94	2.0	3.8	54	1.5	4.6	99	2.2	3.0	54	1.4	2.9
ホスホン酸 (亜リン酸)	102	2.2	2.7	100	1.3	2.6	99	1.6	3.1	100	2.5	3.1	101	0.7	3.9

表4 妥当性評価結果（内部標準法）

試料中濃度 0.01ppm	いちご			きゅうり			こまつな			トマト			ほうれんそう		
	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
ガイドライン目標値	70~120	25>	30>	70~120	25>	30>	70~120	25>	30>	70~120	25>	30>	70~120	25>	30>
エテホン	102	4.3	6.9	101	3.9	4.7	108	6.0	6.6	100	6.7	7.8	103	3.2	4.4
グリホサート	84	11.6	13.2	93	3.8	4.7	80	5.6	8.1	91	3.7	3.8	92	3.0	3.6
グルホシネート	12	10.7	44.8	13	8.0	64.3	9	12.7	38.9	20	7.7	11.8	14	7.9	10.0
MPPA	53	9.4	11.5	81	10.2	11.3	77	9.4	11.1	49	6.1	8.8	80	3.0	4.7
N-アセチル グルホシネート	84	8.2	8.7	82	4.1	7.2	91	6.4	7.3	85	6.5	6.7	89	4.0	7.0
試料中濃度 0.1ppm	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
ガイドライン目標値	70~120	15>	20>	70~120	15>	20>	70~120	15>	20>	70~120	15>	20>	70~120	15>	20>
エテホン	100	3.3	3.6	98	4.5	6.9	108	3.6	7.5	105	2.4	3.3	103	4.1	4.4
グリホサート	84	2.0	3.7	88	3.2	3.8	83	1.5	2.4	92	2.7	3.6	91	3.0	3.5
グルホシネート	14	7.0	35.6	14	7.5	58.3	11	3.2	35.6	16	13.5	16.3	10	2.2	9.6
MPPA	64	9.7	10.7	87	8.5	11.2	85	3.8	7.0	57	13.3	15.7	82	2.1	5.1
N-アセチル グルホシネート	89	11.0	13.0	89	7.7	9.3	96	4.0	5.9	89	13.8	15.7	87	2.3	3.3

4 買い上げ調査

4.1 調査対象

買い上げ調査は、宮城県内で生産された農産物を購入して行った。対象農産物と生産地については表5、表6に示す。

表5 買い上げ調査対象農産物

農産物	件数	購入期間	市町村数
いちご	10	R6.3~R7.3	6
きゅうり	10	R6.8~R7.3	6 (市町村名不明1)
こまつな	10	R6.3~R7.3	5
トマト	10	R6.8~R7.3	6
ほうれんそう	10	R6.3~R7.3	5
試料全体	50	R6.3~R7.3	10

表6 生産地市町名

市町名	件数	市町名	件数
名取	10	石巻	2
亶理	10	大河原	1
岩沼	8	大崎	1
仙台	8	白石	1
山元	8	不明	1

4.2 調査結果

基準を超えて農薬を検出した農産物は無かった。きゅうり1件についてグリホサート0.01ppmを検出した。

表7 買い上げ品調査結果

	エテホン		グリホサート		ホセチル	
	結果	基準値 (ppm)	結果	基準値 (ppm)	結果	基準値 (ppm)
いちご	N.D.	2	N.D.	0.2	N.D.	75
きゅうり	N.D.	2	0.01ppm: 1件	0.5	N.D.	100
トマト	N.D.	2	N.D.	0.2	N.D.	100
こまつな	N.D.	0.05	N.D.	0.2		
ほうれんそう	N.D.	0.05	N.D.	0.2		

N.D.:不検出

## 5 まとめ

高極性農薬分析法については5農産物について2~3農薬の妥当性が得られた。通知法による個別法では作業工程が多くクロロホルム等の有機溶媒を使用するが、メタノールと振とう、遠心分離後に固相抽出カラムでの精製のみで測定できる方法は有用と考えられた。ただし、グルホシネートについては代謝物1種類の安定同位体のみしか準備できなかったため、内部標準法による回収率の補正が十分でなかった可能性がある。また、妨害ピークの除去も検討の余地が残ったため、今後の課題となった。

買い上げ調査については、基準を超過した残留農薬はなく、今回買い上げた農産物に対してこれらの農薬については適切に管理されていると考えられた。

高極性農薬のうちグリホサートは出荷量が多く、汎用性の高い除草剤で、国内では2022年から再評価が行われている。2023年に欧州連合ではグリホサートの承認を更新<sup>5)</sup>し、英国では2025年承認更新評価の開始を公表した<sup>6)</sup>。海外でも広く使用されており、高極性農薬には今後も注視が必要である。

## 6 参考文献

- 1) グリホサート試験法（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日付け食安発第0124001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知）
- 2) グルホシネート試験法（農産物）「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について」の一部改正について（令和6年3月26日付け健生発0326第6号）
- 3) Home of the QuPPE Method  
(<https://www.quppe.eu/index.asp>)  
令和6年8月5日確認
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について」（平成22年12月24日食安発1224第1号）
- 5) COMMISSION IMPLEMENTING REGULATION (EU) 2023/2660 of 28 November 2023([https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=OJ:L\\_202302660&qid=1701832602670](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=OJ:L_202302660&qid=1701832602670)) 令和6年8月5日確認
- 6) Glyphosate: GB renewal assessment and approval period extension  
(<https://content.govdelivery.com/accounts/UKHSE/bulletins/3d8ff8d>) 令和6年8月5日確認

# 限外ろ過法を用いた漬物中の甘味料 (サッカリンナトリウム・アセスルファムカリウム) の 分析法の検討

## Investigation of an Analytical Method for Sweeteners (Saccharin Sodium and Acesulfame Potassium) in Pickles Using Ultrafiltration

小野寺 由理恵 大槻 良子<sup>\*1</sup> 佐藤 由美 千葉 美子 川端 淑子

Yurie ONODERA, Ryoko OTSUKI, Yumi SATO, Yoshiko CHIBA, Yoshiko KAWABATA

漬物中のサッカリンナトリウム及びアセスルファムカリウムの分析法である、透析法に代わる手法として遠心式限外ろ過フィルターを用いた迅速な分析法を検討した。妥当性確認を実施したところ、限外ろ過法は真度及び精度のいずれも、食品添加物分析法の妥当性確認ガイドラインの目標値を満たし、透析法と同等の結果が得られた。また、固相カートリッジを用いた精製法についても検討した。サッカリンナトリウムでは、総量約 20~90 µg の負荷において安定した回収率が得られた。一方、アセスルファムカリウムにおいては総量約 1~50 µg で負荷したところ 10µg を超えた場合、回収率の低下が認められた。希釈により 8µg 以下に調製した場合は、安定した回収率が得られたため、アセスルファムカリウムを含有する試料の精製においては、負荷量を考慮した適切な希釈が重要であることが示唆された。

キーワード：甘味料；サッカリン；アセスルファムカリウム；透析法；限外ろ過

Key words : Sweetener ; Saccharin ; Acesulfame potassium ; Dialysis method ; Ultrafiltration

### 1 はじめに

サッカリンナトリウム（以下、Sac）及びアセスルファムカリウム（以下、AceK）は、人工甘味料の一種で、砂糖の代替品として、加工食品や清涼飲料水に広く使用されている。

Sac 及び AceK の検査は、厚生労働省通知<sup>1)</sup>により透析法が示されているが、透析膜チューブへの試料充填操作が煩雑で、透析に24~48時間を要するため、検査の簡便、迅速化が課題となっていた。

本研究では、試験検査の効率化を目的として、遠心式限外ろ過フィルターによる迅速分析法を検討し、妥当性を確認したので報告する。また、妨害ピーク検出時の対策として、固相カートリッジによる精製法についても検討したので、合わせて報告する。

### 2 分析方法

#### 2.1 試料

市販品を購入し、Sac、AceK を含まないことを確認した漬物（たくあん漬）をフードプロセッサで均一化してブランク試料とした。また、透析法との比較検討には、Sac、AceK の使用表示のある市販品を用いた。

#### 2.2 標準品

Sac は富士フィルム和光純薬（株）製（試薬特級）サッカリンナトリウム二水和物、AceK は富士フィルム和光純薬（株）製（生化学用）を使用した。

#### 2.3 標準溶液

Sac1,000mg を正確に秤量し、水で溶解して50mL としたものを Sac 標準原液 (20,000µg/mL) とした。また、AceK1,000mg を正確に秤量し、水で溶解して20mL としたのから正確に4mL とり、水で正確に20mL に定容したものを AceK 標準原液 (10,000µg/mL) とした。Sac 標準原液2.5mL を正確にとり、0.01mol/L 塩酸で溶解して100mL としたものを Sac 標準液 (500µg/mL) とした。AceK 標準原液2.5mL を正確にとり、0.01mol/L 塩酸で希釈して50mL としたものを AceK 標準液 (500µg/mL) とした。Sac 及び AceK の標準液 (500µg/mL) 各4mL を正確にとり、0.01mol/L 塩酸で100mL としたものを混合標準溶液 (20µg/mL) とした。20µg/mL 混合標準溶液を0.01mol/L 塩酸で希釈して、10µg/mL、5µg/mL、2µg/mL、1µg/mL、0.5µg/mL の検量線用標準溶液を調製した。

#### 2.4 試薬等

0.01mol/L 塩酸は 1mol/L 塩酸（富士フィルム和光純薬、容量分析用）を水で 100 倍に希釈して使用した。

リン酸は富士フィルム和光純薬（株）試薬特級を、メタノールは関東化学（株）高速液体クロマトグラフ用を用いた。0.1mol/L グリシン-塩酸緩衝液 (pH2.2) は富士フィルム和光純薬（株）の病理研究用を用いた。

また、遠心式限外ろ過フィルターは Merck 社製の Amicon Ultra-0.5 又は Amicon Ultra-4、10kDa を使い、固相カートリッジは Waters 社製の Oasis PRiME HLB

\*1 元 保健環境センター

(6cc/200mg) を使用した。

## 2.5 装置及び測定条件

分析機器は Agilent 1260 Infinity II LC を使用し、分析条件は厚生労働省通知<sup>1)</sup>に準じた。

測定条件を表1に示す。

表1 測定条件

高速液体クロマトグラフ	Agilent HPLC Infinity 1260 II
カラム	Inert Sustain NH2 5 $\mu$ m 4.6 $\times$ 250mm (GL Sciences (株) 製)
移動相	1w/v%リン酸/メタノール混液 (6:4)
流速	1.2mL/分
注入量	10 $\mu$ L
カラムオープン温度	40 $^{\circ}$ C
測定波長	230nm

## 2.6 抽出及び精製

試料 20g に 0.01mol/L 塩酸 40mL を加えて、シャフト型ホモジナイザーで2分間粉碎混和し、流動状とした。10分間超音波抽出後、0.01mol/L 塩酸で200mLに定容し、抽出液とした。抽出液約10mLを15mLPPチューブに分取し、遠心分離 (13,000 $\times$ g、10分) 後、上清を遠心式限外ろ過フィルター (10kDa) に分取し、遠心分離 (Amicon Ultra-4 の場合 7,500 $\times$ g、20分、Amicon Ultra-0.5 の場合 15,000 $\times$ g、20分) 後のろ液を試料溶液とした。抽出操作の手順を図1に示す。

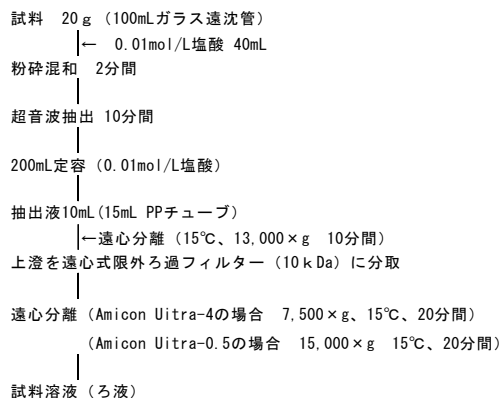


図1 抽出操作フロー

## 2.7 妥当性確認

妥当性確認は「食品中の食品添加物分析法の妥当性確認ガイドライン」<sup>2)</sup> (以下、ガイドライン) に従った。試料 20g にたくあん漬の使用基準である Sac2.0g/kg 及び AceK1.0g/kg となるよう標準溶液を添加後、30分間放置したものを添加試料とし、限外ろ過法による妥当性確認を実施者2名が1日2併行、3日間の分析により実施し、選択性、真度、併行精度及び室内精度について、ガイドラインの目標値に適合するか判定した。

## 2.8 固相カートリッジによる精製

妨害ピーク検出時の対策として、固相カートリッジによる精製法を検討した。カートリッジは簡便性を考慮してコンディショニングが不要な Oasis PRiME HLB (6cc/200mg: Waters) を使用した。精製操作の手順を図2に示す。

精製は、試料溶液及び0.01mol/L グリシン-塩酸緩衝液 (pH2.2) をそれぞれ1.5mLずつ混合した液から2mLをカートリッジに負荷し、水3mLで洗浄した後、70%

メタノールで溶出して2mLに定容した。

固相カートリッジに試料溶液2mL (限外ろ過後の試料液1.5mL + HCl-グリシン緩衝液1.5mL) を自然流下で負荷

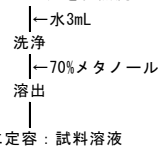


図2 精製操作フロー

## 3 結果

### 3.1 妥当性確認

妥当性確認の結果を表2に示す。Sacでは真度95%、併行精度2.2%、室内精度2.7%、AceKでは真度96%、併行精度2.5%、室内精度3.0%であり、真度、併行精度、室内精度のいずれもガイドラインの目標値を満たしていた。

表2 妥当性確認の結果

	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
ガイドラインの目標値	70~120	<10	<15
Sac	95	2.2	2.7
AceK	96	2.5	3.0

### 3.2 透析法との比較

Sac、AceKの使用表示のある市販品について、限外ろ過法について通知法である透析法と比較したところ、表3のとおり、定量値に差は認められなかった。

表3 透析法と限外ろ過法の定量値の比較

試料種類	透析法	Sac 試験品濃度 (g/kg)		AceK 試験品濃度 (g/kg)	
		限外ろ過法	透析法	限外ろ過法	透析法
Sac使用 表示有	たくあん漬①	0.23	0.23	-	-
	たくあん漬②	0.48	0.47	-	-
	たくあん漬③	0.51	0.51	-	-
AceK使用 表示有	たくあん漬④	-	-	0.14	0.13
	しょうゆ漬	-	-	0.09	0.09

### 3.3 固相カートリッジによる精製

#### 3.3.1 精製条件の検討

図1のフローによりブランク試料から抽出、調製した試料溶液に、Sac、AceKの標準溶液をそれぞれ5 $\mu$ g/mLになるように添加して精製条件の検討を行った。標準溶液添加試料溶液と希釈液を各1.5mL混合した液を調製し、そのうち2mLを固相カートリッジに負荷した (負荷総量 Sac、AceK 各5 $\mu$ g)。その際の希釈液を0.01mol/L 塩酸、0.05mol/L 塩酸、0.1mol/L 塩酸、0.1mol/L グリシン-塩酸緩衝液の4種で比較した。また、各々の溶出液のメタノール濃度を30%、50%、70%として各条件を組み合わせ、n=3で比較検討を行い、最適な条件を模索した。比較的回収率が良好であった条件の組み合わせを表4に示す。

希釈に0.01mol/L 塩酸を使用 (条件2、条件3) した場合、Sac及びAceKの変動係数はそれぞれ11%及び8.4%、8.5%及び2.4%であったのに対して、希釈に0.1mol/L グリシン-塩酸緩衝液を使用 (条件4、条件5) した場合、Sac及びAceKの変動係数はそれぞれ、0.59%及び2.0%、1.7%及び2.1%とバラツキは小さくなった。

表4 精製条件の比較 (n=3)

条件	希釈液	溶出液	Sac		AceK	
			回収率 (%)	変動係数 (%)	回収率 (%)	変動係数 (%)
1	希釈せず	50%メタノール	91	1.3	74	11
2	0.1mol/L塩酸	50%メタノール	46	11	69	8.4
3	0.1mol/L塩酸	70%メタノール	80	8.5	88	2.4
4	0.1mol/Lグリシン-塩酸緩衝液	50%メタノール	80	0.59	88	2.0
5	0.1mol/Lグリシン-塩酸緩衝液	70%メタノール	89	1.7	93	2.1

また、0.1 mol/L グリシン-塩酸緩衝液により希釈して負荷し、50%メタノールを溶出液として用いた場合（条件4）、Sac 及び AceK の回収率は80%、88%であった。一方、同様に負荷し、70%メタノールを溶出液として用いた場合（条件5）では、89%、93%と高い回収率が得られた。以上の結果から、精製条件として希釈液には0.1 mol/L グリシン-塩酸緩衝液を、溶出液には70%メタノールを用いることとした。

### 3.3.2 固相カートリッジによる精製

Sac 又は AceK の使用表示のある市販品のほか、その市販品に Sac の使用表示がある場合は AceK の標準溶液を添加し、AceK の使用表示がある場合は Sac の標準溶液を添加することで、両物質を含有するように調製したものを新たに試料とし、それぞれを限外ろ過法で抽出して、試料溶液とした。試料の種類、Sac 及び AceK の使用表示の有無及び添加の有無について表5に示す。

表5 試料の種類

試料種類	使用表示		添加	
	Sac	AceK	Sac	AceK
A たくあん①	○	×	×	×
B たくあん①	○	×	×	○
C たくあん②	○	×	×	×
D たくあん②	○	×	×	○
E しょう油漬	×	○	×	×
F しょう油漬	×	○	○	×
G かつおたくあん	×	○	×	×
H かつおたくあん	×	○	○	×

表5に示す試料から抽出した試料溶液を用いて、固相カートリッジによる精製を行った。Sac 総量22~94 $\mu$ g、AceK 総量8.2~48 $\mu$ g となった限外ろ過後の試料溶液を、固相精製した結果を表6及び表7に示す。

表6のとおり、Sac は単独又は AceK と共存している場合、いずれの条件においても回収率が95%以上と良好であった。

表6 負荷総量と精製後回収率 (Sac)

試料種類	負荷総量 ( $\mu$ g)	回収率 (%)
A	22	100
B	23	100
C	45	100
D	46	100
F	58	95
H	94	100

一方、AceK については表7のとおり、負荷総量が8.3 $\mu$ g では回収率が98%、負荷総量が8.2 $\mu$ g では回収率が89%となったことに対して、負荷総量が15 $\mu$ g では回収率が73%となり、固相カートリッジへの負荷量が増加するにしたがって、回収率が低下する結果となった。これは AceK が固相カートリッジに保持しきれず、過負荷となったことが原因と推察された。

表7 負荷総量と精製後回収率 (AceK)

試料種類	負荷総量 ( $\mu$ g)	回収率 (%)
E	8.3	98
F	8.2	89
G	15	73
H	15	73
B	25	44
D	48	25

### 3.3.3 AceK の負荷量による影響と要因

AceK と Sac が共存した場合、Sac により AceK の吸着が阻害されている可能性を考慮し、AceK 単独で負荷量を変化させて、確認することとした。AceK の負荷総量が1 $\mu$ g、5 $\mu$ g、10 $\mu$ g、25 $\mu$ g、50 $\mu$ g となるようにブランク試料を調製し、固相カートリッジに負荷した。その結果を表8に示す。5 $\mu$ g までは回収率が90%を超えているのに対して、10 $\mu$ g 以上になると回収率が80%を下回った。この結果及び表7の結果から、Sac 共存の有無にかかわらず、AceK の負荷総量が8 $\mu$ g を超えると回収率が低下することが確認された。

表8 AceK 単独負荷時の回収率比較

負荷総量 ( $\mu$ g)	回収率 (%)
1	91
5	92
10	75
25	56
50	46

以上を踏まえ、AceK 含有試料について固相精製する前に過負荷にならないと思われる総負荷量5 $\mu$ g 以下になるよう希釈してから、固相カートリッジによる精製を行った場合の結果を表9に示す。負荷総量が5 $\mu$ g 以下では、回収率は向上した。

表9 希釈時の AceK の回収率比較

試料種類	精製前 負荷総量 ( $\mu$ g)	希釈後		原液負荷時 の回収率 (%)
		負荷総量 ( $\mu$ g) (希釈倍 率)	回収率 (%)	
F	8.2	1.6 (5)	100	89
H	15	1.5 (10)	100	73
B	25	12 (2)	68	44
D	48	9.7 (5)	93	25

次に、AceK の溶出パターンを明らかにするため、負荷液、洗浄液及び溶出液の各分画を分析した。その結果

から、回収率が低値だった試料について、AceK は負荷後の洗浄液に溶出していることが確認できた。

また、F 及び D については、試料液中の AceK 量の合計が負荷総量の 70~80% となっていたが、その原因については、AceK の溶出パターンからの特定はできなかった。AceK については、他種の固相カートリッジを用いた精製法の検討など、精製法の最適化に向けたさらなる取組が必要であり、今後の課題としたい。

表 10 負荷液・洗浄液・溶出液中の AceK 量の比較

試料種類	負荷総量 ( $\mu\text{g}$ )	試料液中総量 ( $\mu\text{g}$ )			
		2mL 負荷液	4mL 洗浄液	2mL 70%メタ ノール	2mL 100%メタ ノール
F	8.2	0	2.4	4.1	0
H	15	0	9.4	5.3	0
D	48	0	23	12	0

## 4 まとめ

漬物中の Sac 及び AceK の分析法として、遠心式限外ろ過フィルターによる迅速分析法を検討した。その結果、通知法と同等の結果が得られ、ガイドラインの目標値も満たしており、試験検査時間短縮に有効であった。

妨害ピークを除去するために、限外ろ過後に固相カートリッジによる精製を行う際、Sac は負荷量に関係なく回収率は良好であるが、AceK の場合、負荷量に留意し、希釈などの対応が必要であることが示唆された。

## 5 参考文献

- 1) 厚生労働省医薬・生活衛生局食品基準審査課長・食品監視安全課長：薬生食基発 0529 第 1 号・薬生食監発 0529 第 1 号、「食品中の食品添加物分析法」の改正について（通知）、令和 5 年 5 月 29 日
- 2) 厚生労働省健康・生活衛生局食品基準審査課長・食品監視安全課長：健生食基発 0308 第 1 号・健生食監発 0308 第 1 号、「食品中の食品添加物分析法の妥当性確認ガイドライン」の作成及び「第 2 版 食品中の食品添加物分析法」の改正について（通知）、令和 6 年 3 月 8 日



# ユウガオを原因食品とする食中毒における ククルビタシン類の分析について

## Analysis of Cucurbitacins in Food Poisoning Caused by bottle gourd

樋口 玲奈 小野寺 由理恵 阿部 美和 佐藤 由美 千葉 美子 川端 淑子  
Reina HIGUCHI, Yurie ONODERA, Miwa ABE, Yumi SATO, Yoshiko CHIBA,  
Yoshiko KAWABATA

ユウガオ(カンピョウ)を原因食品とする食中毒が令和6年に全国で7件発生し、うち本県において2件発生した。県内でユウガオによる食中毒が確認されたのは、昭和51年の統計開始以来、初めての事例であった。LC-(Q)TOF/MSによるノンターゲットスクリーニングを実施した結果、両事例において、ククルビタシンBが検出され、うち1件はククルビタシンEと推定されるピークも確認されたが、配糖体のピークは検出されなかった。また、試料部位によりククルビタシンBの濃度差が認められた。

キーワード：ユウガオ；ククルビタシンB；液体クロマトグラフ四重極飛行時間型質量分析計；  
ノンターゲットスクリーニング；食中毒

*Key words* : Bottle gourd ; CucurbitacinB ; LC-(Q)TOF/MS ; Non-target Screening ; Food Poisoning

### 1 はじめに

有毒植物による食中毒のうち、ユウガオ(カンピョウ)が原因食品とされた事例は、令和5年までの過去10年間全国で3件しか報告されていなかったが、令和6年には全国で7件発生し、うち本県において2件発生した。県内でユウガオによる食中毒が確認されたのは、昭和51年の統計開始以来、初めての事例である。今後の食中毒予防及び発生時における迅速な検査の参考とするため、事例について報告する。

### 2 概要

事例1：令和6年7月23日午後5時頃、A保健所管内の医療機関から「苦みのあるユウガオを喫食し、腹痛、下痢等の症状を呈した患者1名を診療した。」旨、A保健所に通報があった。同保健所が調査したところ、7月20日に販売店からユウガオを購入し、7月22日に調理して夕食に喫食した3名のうち3名が腹痛、下痢、悪寒、嘔吐の症状を呈し、うち1名は医療機関を受診していたことが判明した。

事例2：令和6年9月5日午後5時頃、岩手県から「岩手県内の医療機関から同県のC保健所に、苦みのあるユウガオを喫食し、嘔吐、下痢等の症状を呈した患者1名(宮城県在住)を診療したと連絡があった。」旨、宮城県に通報があった。宮城県のB保健所が調査したところ、同県の販売店からユウガオを購入し、9月5日に調理して朝食に喫食した2名のうち2名が嘔吐、下痢等の症状を呈し、1名が入院していたことが判明した。

両事例とも、受診・入院した発症者は強い苦みを感じながらユウガオの炒め物を完食し、その他の発症者は少

量で食べるのをやめたことが聞き取り調査で明らかになった。症状や発症時間から、ユウガオによる食中毒として医師からの届出がなされた。当所では、保健所の依頼を受け、ユウガオの調理前残品の分析を実施し、ククルビタシン類を検出した。

### 3 方法

#### 3.1 試料

事例1：試験品は長さが20cm、直径が7cm程度で、つる側(①)、中央部(②)、切り口側(③)に3分割して使用した。

事例2：試験品は長さが20cm程度で、つるを除去し、横に3分割後、四分法により縮分して分取(④)した。両事例とも原因食品はユウガオの炒め物だったが、試験品は調理前残品であった。試験品の状態を図1に示す。いずれも皮を剥き、種子を除去して5mm角のブロック状に細切して均一化したものを試料とした。

添加回収試験用のブランク試料としてきゅうりを使用した。添加回収試験は、事例1は試料10gに対してククルビタシンB標準溶液100µg/mLを1mL添加、事例2は試料5gに対してククルビタシンB標準溶液100µg/mLを500µL添加し、いずれも試験品中濃度が10µg/gとなるようにして実施した。

なお、食中毒対応であったことから、標準品としては短時間で入手できた東京化成工業(株)製のククルビタシンBのみを用いることとした。

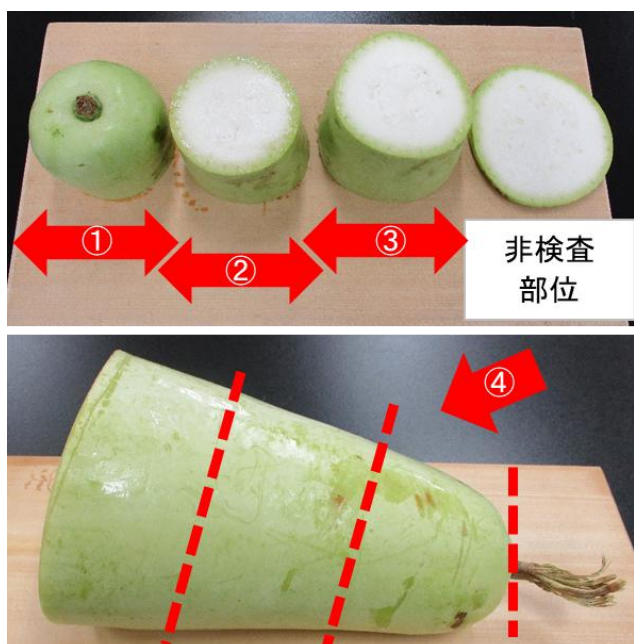


図1 試験品の状態及び使用部位  
(上：事例1、下：事例2)

沈渣にホモジナイザーの刃を洗浄した水 25mL を加え、10 分間振とう後、同様に遠心分離し、ろ過したろ液を先のろ液と合わせ、水で 100mL に定容した。抽出液を 50%メタノールで 10 倍希釈したものを 0.2μm フィルターでろ過し、それをさらに 50%メタノールで 10 倍～20 倍に希釈して試験溶液とした。

事例 2：事例 1 の 1/2 スケールで実施し、ろ過は行わず上清を直接分取して 50mL に定容した。抽出液を約 10mL 分取し、遠心分離(3,000rpm×5 分間)後、上清を分取し、同様にして 50%メタノールで希釈し、0.2μm フィルターでろ過し、それをさらに 50%メタノールで希釈して試験溶液とした。

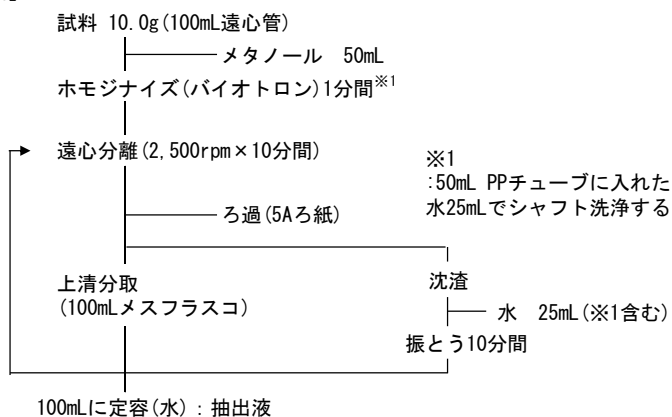
事例 1 による調製方法では、文献に記載のないろ過操作を追加したところ、添加回収試験における回収率が 74%と低値になったことから、事例 2 では文献どおりの操作で実施した。その結果、回収率は 94%に向上した。操作フローについて図 2 に示す。

### 3.2 試験溶液の調製

吉岡らの方法<sup>1)2)</sup>に準じて行った。

事例 1：試料 10g にメタノール 50mL を加えて 1 分間ホモジナイズし、遠心分離(2,500rpm×10 分間)後、上清をろ過してろ液を得た。ろ紙は No.5A を使用した。

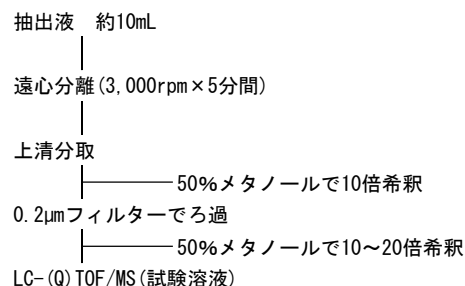
#### 【抽出】



#### 【抽出】

図2の【抽出】の1/2スケールでろ紙ろ過は行わず実施

#### 【希釈】



#### 【希釈】

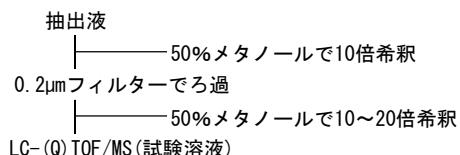


図2 事例1・2の試験溶液調製フロー  
(左：事例1、右：事例2)

### 3.3 装置及び測定条件

分析は LC-(Q) TOF/MS により行った。装置及び条件を表 1 に示す。

表 1 装置及び分析条件

<u>LC Conditions</u>	
LC system	AB Sciex Exion LC AD
LC column	Inertsil ODS-3 3µm 2.1×150mm(UP)
	GL Sciences
Column temperature	40°C
Flow rate	0.2mL/min
Mobile phase	A:10mM Ammonium Formate B:Acetonitrile A:B=50:50 (isocratic elution)
Injection volume	5µL
<u>(Q) TOF/MS Conditions</u>	
(Q) TOF/MS system	AB Sciex X500R
Method Duration	14.5 min
Ion source gas 1	60 psi
Ion source gas 2	60 psi
Curtain gas	30 psi
CAD gas	7
Desolvation temperature	350 °C
Experiment	Information Dependent Acquisition (IDA)
Spray Voltage	5,500 V (Positive)
TOF start mass	100 Da
TOF stop mass	1,000 Da

### 3.4 定性及び定量試験

標準品が入手できたククルビタシン B は定量を目的として、その他ククルビタシン D、E、I はノンターゲットスクリーニングを実施した。

検索した精密質量の条件を表 2 に示す。

ククルビタシン B については、プロトン付加体よりもアンモニウム付加体の方が感度が良かったことから、アンモニウム付加体で定量を行った。

表 2 精密質量条件

定量イオン	Cucurbitacin B	: [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> 576.353
確認イオン	Cucurbitacin B	: [M+H] <sup>+</sup> 559.327
スクリーニングイオン	Cucurbitacin D	: [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> 534.343, [M+H] <sup>+</sup> 517.316
	Cucurbitacin E	: [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> 574.337, [M+H] <sup>+</sup> 557.311
	Cucurbitacin E- 2-O-glucoside	: [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> 180.596, [M+H] <sup>+</sup> 719.364
	Cucurbitacin I	: [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> 532.327, [M+H] <sup>+</sup> 515.300

### 4 結果及び考察

①～④すべての検体からククルビタシン B が検出された。また、④のみククルビタシン E と推定されるピークが確認されたが、配糖体のピークは検出されなかった。定量値は、事例 1 が①130µg/g、②180µg/g、③310µg/g となり、つるから中央部にかけて高濃度に含有していた。事例 2 は④470µg/g であった。今回は両事例とも中央部から果頂部にかけて喫食していたため、喫食部位の濃度

は不明であったが、患者の聞き取りから、苦みを感じるほどの濃度であったことは明らかである。また、試験品の状態として、事例 1 と事例 2 では、事例 2 の方が種子が大きく、種子周辺の胎座(わた)も多かった。食用部位は果肉であるが、胎座が多いほど果肉のククルビタシン類の含有量が多くなることが示唆され、ククルビタシン B の含有量は回収率で補正しても事例 2 の方が多く、他の研究報告<sup>3)</sup>と同様の結果となった。

ユウガオが原因とされた食中毒が本県で確認されたのは初めてのことであり、全国的に 7 件の食中毒が発生した。令和 6 年の気候をみると、宮城県仙台市において最高気温 30°C 以上の日数が 6 月から 8 月にかけて 45 日も観測されており、平年差で約 25 日も増えていたことから、要因の 1 つとして猛暑などの気象条件も考えられた。一方、保健所の調査によると、同じ畑から収穫した別個体の大半には苦味がなかったことから、今回の両事例において、ククルビタシン類の含有量の差は、気候や土地によるものではなく、個体差によるものと考えられる。個体差によるユウガオの食中毒の場合、地域や時期などによる出現の予測は難しくなるが、毒性成分であるククルビタシン類はウリ科特有の苦み成分と合致するため、少量食べた際に苦味が強く感じられるものは、ククルビタシン類含有量が高いと推測できる。したがって、販売者は注意喚起の実施、消費者は食べる時に苦味の強いものは食べないように注意する必要がある。このことから、消費者に対する「苦味の強いものは食べない」という注意喚起の徹底が、食中毒の予防に繋がると考えられるため、広く周知していくことが重要である。

### 5 謝辞

本分析にあたり、ご助言いただきました国立医薬品食品衛生研究所の登田美桜先生、兵庫県立健康科学研究所の吉岡直樹先生に深謝いたします。

### 6 参考文献

- 1) 吉岡直樹、吉田昌史：兵庫県立健康生活科学研究所健康科学研究センター研究報告第 8 号、26-29p (2017)
- 2) 吉岡直樹、野村素行：兵庫県立健康生活科学研究所健康科学研究センター研究報告第 9 号、11-17p (2018)
- 3) 鎌田光貴、宮川あし子、小山和志、高橋佳代子、土屋としみ：長野県環境保全研究所研究報告第 17 号、55-59p (2021)

# さといもの残留農薬一斉分析法の検討

## —GC-MS/MS 測定対象農薬及び LC-(Q)TOF/MS 測定対象農薬—

Study of residual pesticide simultaneous analysis method for taro  
- GC-MS/MS target pesticides and LC-(Q)TOF/MS target pesticides -

樋口 玲奈 千葉 美子 川端 淑子

Reina HIGUCHI, Yoshiko CHIBA, Yoshiko KAWABATA

さといもの残留農薬一斉分析法において、「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」の真度の目標値が不満足な農薬が多い問題点があった。原因として試料からの抽出に問題があることが考えられ、その問題点を改善すべく、QuEChERS法を改良した抽出方法を検討した。その結果、GC測定対象農薬299成分264農薬のうち、添加濃度0.01mg/kgでは228農薬、添加濃度0.1mg/kgでは233農薬で目標値を満たし、LC測定対象農薬162物質156農薬のうち、添加濃度0.01mg/kgでは140農薬、添加濃度0.1mg/kgでは147農薬で妥当性評価の真度及び精度について目標値を満たした。

キーワード：残留農薬；さといも；トリプル四重極型ガスクロマトグラフ質量分析計；

液体クロマトグラフ四重極飛行時間型質量分析計；QuEChERS法

Key words：Pesticide residue；Taro；GC-MS/MS；

LC-(Q)TOF/MS；QuEChERS method

## 1 はじめに

当所において平成26年度に実施した「さといも」を対象とした残留農薬一斉分析法の妥当性評価において、妥当性を確認できた農薬数は、GC測定対象農薬295農薬の添加濃度0.01mg/kgは171農薬、添加濃度0.1mg/kgは118農薬であった。その後、使用する農薬混合標準液の製造者、精製方法(抽出操作は同じ)及び分析機器の更新に伴い、令和元年度に実施した再妥当性評価では、GC測定対象農薬264農薬の添加濃度0.01mg/kgは200農薬、添加濃度0.1mg/kgは195農薬となった。「さといも」では、0.1mg/kgの農薬数が0.01mg/kgの農薬数と大きな差があることや、0.1mg/kgの農薬数が0.01mg/kgの農薬数よりも少ないなど他の作物の結果と異なることが判明した。このことは、「さといも」に含有される粘性物質が、農薬の抽出効率に影響を与えていると考えられた。令和5年度には、分析機器の更新に伴い、全自動固相抽出装置(以下、ST-L400)も整備されたことから、真度に着目して抽出方法を検討し、改めて妥当性評価を実施したので、その結果について報告する。

## 2 分析方法

### 2.1 試料

農薬が残留していないことを確認したさといもを予冷式ドライアイス凍結粉砕法で処理して試料とした。

### 2.2 標準品

トリプル四重極型ガスクロマトグラフ質量分析計(以下、GC-MS/MS)測定項目：富士フィルム和光純薬(株)農薬

混合標準液農・PL-1、農・PL-2、農・PL-3、農・PL-4、農・PL-5、農・PL-6、農・PL-9、農・PL-10、農・PL-11、農・PL-12、農・PL-13及びその他定量に必要な農薬原末(エスフェンバレレート、 $\alpha$ -BHC、 $\beta$ -BHC、 $\gamma$ -BHC)を使用した。

原末はアセトンを溶媒として1000 $\mu$ g/mLの標準原液を調製し、20 $\mu$ g/mLに希釈し、富士フィルム和光純薬(株)農薬混合標準液20 $\mu$ g/mLとともに、1mLずつ量り取り合わせ、アセトンで20mLとして1 $\mu$ g/mLに調製し、農薬混合標準液とした。

液体クロマトグラフ四重極飛行時間型質量分析計(以下、LC-(Q)TOF/MS)測定項目：富士フィルム和光純薬(株)農薬混合標準液農・PL-7、農・PL-8、農・PL-14、農・PL-15、農・PL-16、農・PL-17の各20 $\mu$ g/mLを1mLずつ量り取り合わせ、アセトニトリルで20mLとして1 $\mu$ g/mLに調製し、農薬混合標準液とした。

### 2.3 検量線

GC-MS/MS測定項目：農薬混合標準液をアセトン/ヘキサン(3:17)で希釈し、妥当性評価時は0、2、4、6、8、10ng/mLに調製して、標準溶液による絶対検量線用混合標準溶液とした。

LC-(Q)TOF/MS測定項目：農薬混合標準液を50%アセトニトリルで希釈し、妥当性評価時は0、1、2、3、4、5ng/mLに調製して、標準溶液による絶対検量線用混合標準溶液とした。

### 2.4 対象農薬

GC-MS/MS測定項目：299成分264農薬

LC-(Q)TOF/MS測定項目：162物質156農薬

## 2.5 試薬など

アセトニトリル、トルエン、アセトン及びヘキサンは関東化学(株)残留農薬試験・PCB 試験用(300 倍濃縮)を、塩化ナトリウムは関東化学(株)残留農薬試験・PCB 試験用を、ギ酸は富士フィルム和光純薬(株)LC/MS 用を、Q-sep QuEChERS 抽出塩は Restek(株)の EN 法 15662 を、メタノールは関東化学(株)LC/MS 用を使用した。

GC-MS/MS 測定時の疑似マトリックスとして用いた Analyte Protectants は、アセトンを溶媒として、グルコン- $\delta$ -ラクトンは関東化学(株)鹿特級、D-ソルビトールは関東化学(株)鹿 1 級で調製した。また、精製用固相カラムは(株)アイスティサイエンスの Smart-SPE C18-50mg 及び PSA-30mg を使用した。

LC-(Q)TOF/MS 測定用試料の精製では InertSep LSC C18/GC/SAX/PSA(100/50/100/100mg ; ジーエルサイエンス(株)製)のカスタムメイド固相を使用した。

## 2.6 装置及び測定条件

GC-MS/MS の測定条件を表 1 に、LC-(Q)TOF/MS の測定条件を表 2 に示す。

表 1 GC-MS/MS の測定条件

装置	Agilent Technologies 8890/7000E
分析カラム	VF-5ms
カラム温度	70°C(4min)→25 °C/min→150°C(0min) →3 °C/min→200°C(0min) →8 °C/min→310°C(5min)
注入口温度	70°C
検出器温度	280°C
注入方式	大量注入((株)アイスティサイエンスLVI-S250)
キャリアーガス	He
注入量	20 $\mu$ L
イオン化モード	EI
検量線の種類	絶対検量線 (マトリックス添加)
添加したマトリックス	Analyte Protectants (AP)

表 2 LC-(Q)TOF/MS の測定条件

LC部	機器	AB Sciex Exion LC AD
	移動相	A:10mM 酢酸アンモニウム水溶液 B:5mM酢酸アンモニウム含有メタノール
	グラジエント条件	A:B=90:10(0min)→50:50(2min)→20:80(11min) →2:98(12.5min→14min)
	流速	0.3mL/min
	カラム	ACQUITY UPLC HSS T3 1.8 $\mu$ m 2.1 $\times$ 100mm(Waters(株)製)
	カラム温度	40°C
	注入量	5 $\mu$ L
(Q)TOF/MS部	機器	AB Sciex X500R
	イオン化法	ESI
	測定モード	IDA(Information Dependent Acquisition)

## 3 抽出及び精製方法

### 3.1 抽出条件

当所で採用している QuEChERS 法は Quick(迅速)、Easy(簡単)、Cheap(安価)、Effective(効果的)、Rugged(堅牢性)、Safe(安全)な前処理法で、有機溶媒の使用量が少なく濃縮を必要としないため、低コスト、短時間で分析することが可能とされている。同法のオリジナル法では 1 回抽出のみで定容を不要とし、内部標準物

質で補正することとしているが、当所では内部標準物質を使用せず、2 回抽出後に定容を行っている。

従前の抽出方法は、試料 10g に、水 2mL、セラミックホモジナイザ 1 個及びアセトニトリル 10mL を加え、ボルテックスによる攪拌を 1 分間行い、Q-sep QuEChERS 抽出塩を加えて激しく 1 分間混和した後、遠心分離を行い、アセトニトリル層を分取し、残渣にアセトニトリル 9mL を加え、2 回目の抽出を同様にして行い、アセトニトリルで 20mL に定容したものを抽出液としていた。

抽出操作の検討項目は、試料量及び添加する水の量とし、セラミックホモジナイザの数は 2 個に固定し、遠心分離後に回収されたアセトニトリル層(上澄み)の量で比較した。また、粘性を弱めることで抽出効率が上がる可能性もあったため、セライトを用いた条件も検討した。検討した抽出条件を表 3 に示す。

この結果、総量が多かったもののうち、②試料 10g・水 3mL、③(試料 5g・水 2mL) $\times$ 2 及び⑤試料 10g・水 4mL の条件を用いて精製方法の検討を行うことにした。また、①試料 10g・水 2mL と総量は変わらないと予想できる(試料 5g・水 1mL) $\times$ 2 も条件に追加して検討することにした。

表 3 抽出条件

	試料量 (g)	水の添加量 (mL)	セラミックホモジナイザ(個)	セライト	1 回目 (mL)	総量 (mL)
①	10	2	2	-	2	15
②	10	3	2	-	4.4	17
③	5	2	2	-	8.2	18
④	10	4	-	○	3.4	16.2
⑤	10	4	2	-	5.2	17.4

### 3.2 精製方法

抽出方法において、3.1 で決定した条件で、最終試料液濃度として 5ng/mL になるように GC-MS/MS を用いて、精製方法を比較した。精製は、ST-L400 を用いた。従来の精製方法を図 1 に示す。オリジナル法では流出液は再溶解はせず、1mL に定容しているが、当所では抽出液を 20mL に定容していることから、GC-MS/MS 分析用試験溶液の最終濃度を合わせるため、窒素パーズ後 500 $\mu$ L に再溶解している。また、そのうち 300 $\mu$ L は再検査用として冷凍保管するよう検査実施標準作業書で定めている。

精製メソッドは、GC-B1 法 (固相カートリッジ : C18-50mg $\times$ 2、PSA-30mg) と、(株)アイスティサイエンスに作成依頼したメソッド「satoimo」を用いた。GC-B1 法の場合、再溶解量が試料 10g に対して 500 $\mu$ L であるため、試料 5g に対して 250 $\mu$ L となり、再検査用の保管量(以下、保管量)を確保することができないという問題点があった。そこで、「satoimo」メソッドにより、GC-B1 法では抽出液を 500 $\mu$ L で負荷して精製していたものを、1mL 負荷にすることで精製量を 2 倍にし、

500 $\mu$ Lでの再溶解を可能とした。また、GC-B1法で行うことを固定し、試料5gでの抽出液をそれぞれ用意し、同一試験管に流出液を受けることで500 $\mu$ Lの再溶解量を得られる条件も実施した。条件と結果について、表4に示す。

回収率70%-120%を満たした農薬数と保管量で評価したところ、D及びHの条件が良好な結果となったことから、試料5g・水1.5mLにセラミックホモジナイザ2個で抽出し、GC-B1法で同一試験管に精製溶液を採取する条件を採用することにし、GC-MS/MSとLC-(Q)TOF/MSで妥当性評価を実施した。

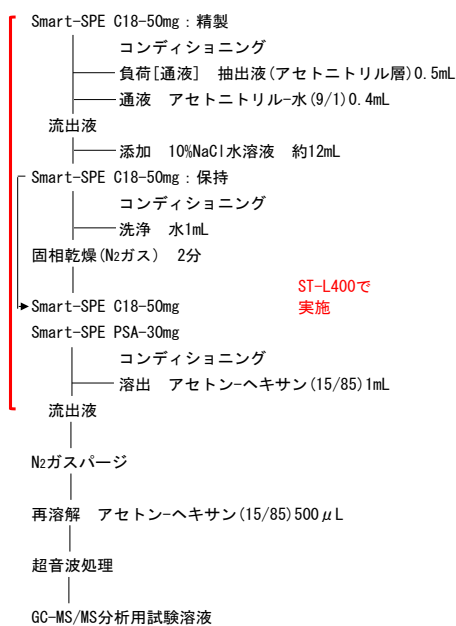


図1 GCの従来の精製方法(GC-B1法)

表4 精製条件と結果

試料量 (g)	水の添加量 (mL)	精製方法	再溶解量 ( $\mu$ L)	保管量 ( $\mu$ L)	回収率 70%-120%を満たした農薬数	備考
A	10	GC-B1	500	300	203	
B	5	GC-B1	250	-	265	
C	5	satoimo	500	300	245	
D	5	GC-B1	500	300	258	同一試験管に2回分採取
E	10	GC-B1	500	300	111	
F	5	GC-B1	250	-	261	
G	5	satoimo	500	300	252	
H	5	GC-B1	500	300	252	同一試験管に2回分採取

#### 4 妥当性評価

GC及びLCの抽出方法を図2に、LC-(Q)TOF/MSの精製方法を図3に示す。GC-MS/MSの精製は、従来の精製方法と大きく変更はないが、抽出液と固相カートリッジは2セット用いて、GC-B1法で実施し、1mL/2mL目盛り付き共栓試験管は受ける位置を移動させるなどの方法により1本に採取した。LC-(Q)TOF/MSの精製も同様に従来の精製方法と大きく変更はないが、同一のカスタムメイド固相に2本の抽出液をそれぞれ1mLずつ試料負荷を行った。

妥当性評価は「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について」<sup>1)</sup>(以下、ガイドライン)に従い、選択性、真度、併行精度及び室内精度について、ガイドラインの目標値に適合するか判定した。添加濃度は0.01mg/kg及び0.1mg/kg(一部の項目については0.02mg/kg及び0.2mg/kg)とし、分析者1名が1日1回(2併行)、5日間の枝分かれ試験を行った。

妥当性評価の結果、GC測定対象農薬の299成分264農薬のうち、添加濃度0.01mg/kgは228農薬、添加濃度0.1mg/kgは233農薬で目標値を満たし、LC測定対象農薬の162物質156農薬のうち、添加濃度0.01mg/kgは140農薬、添加濃度0.1mg/kgは147農薬で目標値を満たした。過去の妥当性評価及び今回実施した妥当性評価の目標値を満たした農薬数を表5に示す。妥当性評価結果についてGCの結果を表6に、LCの結果を表7に示す。

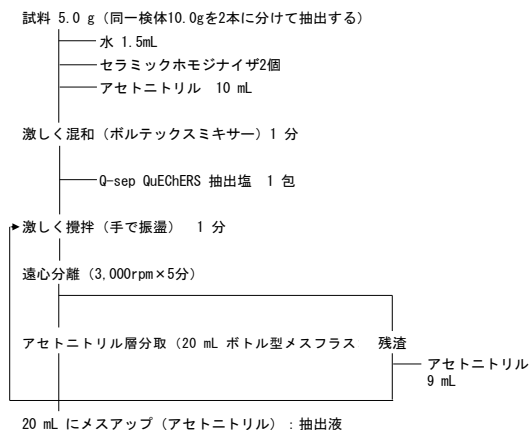


図2 GC及びLCの抽出方法

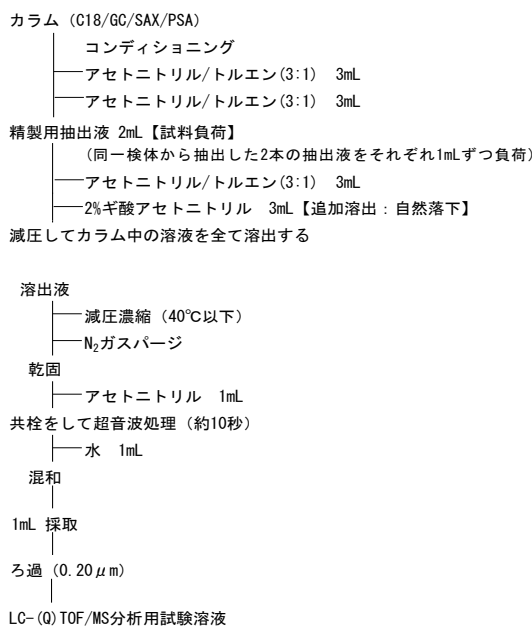


図3 LC-(Q)TOF/MSの精製方法

表5 GC及びLCの妥当性評価を満たした農薬数

	添加濃度	
	0.01mg/kg	0.1mg/kg
<b>【GC-MS/MS】</b>		
令和元年度	200	195
令和6年度	228	233
<b>【LC-(Q)TOF/MS】</b>		
平成26年度	137	136
令和6年度	140	147

5 まとめ

さといもを対象とした残留農薬一斉分析法において、真度の目標値が不満足な農薬が多いことが課題となっていた。抽出が十分にできていないことが原因と推測されたため、抽出方法について検討した。試料量を半量にす

るなどした結果、抽出効率も上がり、さといもの残留農薬一斉分析法を改良することができた。GC-MS/MS及びLC-(Q)TOF/MSにおいて、再度妥当性評価を実施したところ、以前の結果の農薬数を上回ったほか、多くの農薬において回収率も向上した。

今後も、当所で実施しているQuEChERS法の一部を変更した方法を含め、定期的な検査実施標準作業書の見直し及び検討が必要と考えられる。

6 参考文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について」（平成22年12月24日食安発1224第1号）

表6 GCの妥当性評価結果

農薬名	令和6年度		令和元年度	
	添加濃度		添加濃度	
	0.01mg/kg 回収率(%)	0.1mg/kg 回収率(%)	0.01mg/kg 回収率(%)	0.1mg/kg 回収率(%)
BHC	90.27	88.79	86.19	69.23
BHC (γ)	90.59	89.32		
DDT	83.83	82.44	58.20	59.54
EPN	85.04	85.93	80.57	77.03
EPTC	58.20	59.70	8.13	7.88
XMC	93.50	90.13	75.63	70.06
アクリナトリン	85.35	88.61	89.14	69.25
アザコナゾール	78.00	75.86	79.81	75.51
アザメテホス	78.53	72.82	61.02	62.47
アジンホスメチル	99.67	98.85	52.14	74.91
アセタミプリド	0.00	0.00	80.20	76.90
アセトクロール	100.02	91.55	76.87	74.11
アセフェート	0.00	0.00	39.46	35.37
アゾキシストロビン	90.95	86.97	81.70	76.81
アトラジン	93.09	94.72	81.37	75.37
アニロホス	92.75	93.24	67.98	75.34
アメトリン	86.54	84.77	87.07	79.41
アラクロール	95.75	91.17	76.22	73.66
アルジカルブ及びアルドキシカルブ (分解物)	17.04	18.23	0.00	96.06
アルドリン及びディルドリン	83.79	83.11	41.43	44.02
アレシリン	82.28	89.25	73.51	75.20
イサゾホス	95.11	98.61	77.30	74.66
イソキサチオン	103.05	93.77	76.61	74.89
イソフェンホス (オキソソニ体含む)	91.45	89.70	81.25	76.80
イソプロカルブ	90.91	86.86	73.18	68.58
イソプロチオラン	101.52	101.61	84.05	77.58
イプロジオン (代謝物含む)	97.89	96.67	114.72	0.00
イプロベンホス	93.64	90.10	78.94	74.79
イマザメタベンズメチルエステル	70.24	70.77	89.63	72.11
イマザリル	29.58	28.25	66.71	68.03
イミベンコナゾール (脱ベンジル体含む)	58.29	55.21	79.26	74.42
ウニコナゾール p	83.25	83.09	80.96	73.18
エスプロカルブ	90.98	88.97	70.63	70.18
エタルフルラリン	84.11	82.14	57.53	62.71
エチオン	87.45	85.08	75.15	74.79
エディフェンホス	94.51	92.51	76.69	74.77
エトキサゾール	91.36	88.42	70.74	72.14
エトフェンブロックス	83.45	84.13	59.58	61.90
エトフェセート	97.65	96.12	81.35	76.95
エトプロホス	90.67	90.02	69.22	66.54
エトリアゾール	59.10	63.98	9.76	13.91
エポキシコナゾール	87.35	87.88	79.74	76.21
エンドスルファンサルフェート	89.52	88.07	69.68	67.82
エンドリン	90.65	86.55	67.80	67.85
オキサジアゾン	91.46	87.91	75.80	75.29
オキサジキシル	63.39	59.70	82.13	76.72
オキサベトリニル	87.26	84.29	73.74	70.97
オキシクロルデン	84.24	83.56	59.98	62.08
オキシフルオルフェン	91.65	89.59	77.62	77.02
オメトエート	0.00	0.00	77.44	74.24
トリブホス	92.16	86.65	55.21	54.33
トリフルモゾール	86.53	84.87	75.32	72.67
トリフルラリン	84.67	84.54	58.91	64.02
トリフロキシストロビン	85.55	87.02	77.04	76.42
トルクロホスメチル	94.16	90.31	70.01	69.90
トルフェンピラド	107.73	93.03	75.44	73.88
ナフタレンアセタミド	9.52	8.27	80.97	75.63
ナプロバミド	97.76	96.64	80.55	75.61
ニトラピリリン	62.53	65.96	14.69	17.83
ニトクアールイソプロピル	92.28	91.64	75.58	74.80
ノルフルazon	73.22	70.06	81.88	76.77
バクローゾール	90.50	87.23	79.44	75.23
バネチオン	96.66	92.93	78.23	74.52
バラチオンメチル	99.00	91.55	74.14	73.94
ハルフェンブロックス	81.78	82.29	50.15	50.62
ピコリナフェン	95.18	91.62	77.90	75.83
ピテルタノール	72.33	70.88	85.34	76.73
ピフェノックス	94.80	92.10	82.83	76.57
ピフェントリン	79.83	81.32	60.25	60.93
ピペロニルブトキシド	94.10	87.37	76.84	75.38
ピペロホス	87.15	87.44	79.26	75.72
ピラクロホス	98.45	95.97	77.22	75.76
ピラゾホス	96.13	95.30	78.37	75.65
ピラフルフェンエチル	97.17	97.19	81.97	77.11
ピリダフェンチオン	92.05	91.56	80.47	77.59
ピリダベン	62.09	83.12	63.45	67.67
ピリフェノックス	79.32	78.18	77.36	73.70
ピリプチカルブ	84.40	85.08	95.16	85.05
ピリプロキシフェン	89.91	88.59	72.24	73.23
ピリミコarb	77.40	76.25	78.88	74.92
ピリミノバックメチル	96.97	95.67	82.12	77.21
ピリミホスメチル	90.57	87.39	75.16	73.50
ピリメタニル	90.19	90.42	76.06	72.41
ピロキロン	70.55	70.57	75.28	71.36
ピンクソリン	98.68	95.29	76.53	72.55
ファミフル	88.63	86.63	55.53	76.08
ファミキサド	80.28	74.23	91.70	76.18
フィプロニル	91.10	90.04	79.23	76.53
フェオホス	97.56	90.47	210.41	108.13
フェナリモル	85.56	85.04	78.03	74.72
フェニトロチオン	102.19	96.00	76.13	74.98
フェニコニル	98.11	97.64	81.00	75.04
フェノキサプロップエチル	101.87	97.29	76.64	75.63
フェノチカルブ	99.97	96.21	78.74	75.65
フェノトリン	87.55	85.58	63.53	64.09
フェンブカルブ	92.06	89.44	75.87	70.81
フェンアミドン	95.06	94.48	85.15	80.28
フェンクローホス	93.15	88.65	67.10	67.66
フェンフルホチオン	84.92	80.90	81.56	76.36
フェンチオン	98.99	93.73	137.33	100.55

農薬名	令和6年度		令和元年度	
	添加濃度		添加濃度	
	0.01mg/kg 回収率(%)	0.1mg/kg 回収率(%)	0.01mg/kg 回収率(%)	0.1mg/kg 回収率(%)
カズサホス	91.65	90.24	68.17	66.84
カフェンストロール	94.36	93.32	82.88	75.46
カルバリル	97.04	85.76	100.39	68.39
カルバリル(分解物)	65.32	88.24	79.24	83.78
カルフェントラゾンエチル	94.28	93.95	79.31	74.60
カルボキシシ	209.24	100.52	36728.95	74.88
カルボフラン	94.56	※3 92.96	105.84	79.15
キナルホス	94.82	92.13	77.46	75.04
キノキシフェン	90.14	88.70	65.25	64.99
キノクラミン	60.91	57.07	70.68	71.52
キントゼン	77.89	78.89	41.97	52.02
クレソキシムメチル	95.88	94.69	80.35	76.20
クロマゾン	91.91	92.52	72.83	69.47
クロロエトキシホス	75.43	73.14	31.14	38.47
クロルタルジメチル	94.81	93.52	73.75	72.79
クロルデン	86.55	86.65	60.58	62.42
クロルピリホス	90.09	88.54	70.73	71.38
クロルピリホスメチル	92.60	87.52	68.06	69.08
クロルフェナビル	95.04	93.99	76.27	76.32
クロルフェンソ	93.68	87.83	76.31	74.22
クロルフェンビンホス	94.26	92.25	80.35	76.72
クロルプロファミ	96.06	95.11	74.59	70.58
クロルベンシド	86.43	84.57	98.20	83.92
クロロネブ	74.58	77.14	31.89	37.87
クロロベンジレート	88.00	88.26	77.54	74.57
シアナジン	80.56	75.11	81.41	76.55
シアノホス	97.77	98.36	74.78	73.88
ジエトフェンカルブ	97.10	97.79	82.82	77.33
ジクロシメット	95.62	95.72	81.08	76.38
ジクロトホス	8.01	12.71	79.06	74.41
ジクロフェンチオン	89.41	86.94	66.00	67.64
ジクロホップメチル	91.29	90.71	75.85	75.36
ジクロラン	90.41	91.59	74.33	70.40
ジコホール(分解物)	68.80	79.31	71.88	70.69
ジスルホトン	113.27	98.60	855.67	123.65
シニドンエチル	100.22	95.45	78.15	75.71
シハロトリン	85.60	87.68	80.48	72.80
シハロホップブチル	95.86	94.42	77.35	75.28
ジフェナミド	94.63	94.18	81.64	76.27
ジフェニルアミン	96.16	93.30	71.20	67.95
ジフェノコナゾール	94.68	92.70	76.47	73.84
シフルトリン	88.20	86.97	86.02	71.29
ジフルフェニカン	92.17	92.02	77.72	76.17
シプロコナゾール	82.45	81.61	77.54	73.84
シベルメトリン	87.73	87.16	82.00	73.23
シマジ	75.93	77.03	82.54	75.55
ジメタトリン	85.95	84.38	83.87	79.09
ジメチルビンホス(Z)	98.09	94.56	79.22	75.70
ジメテナミド	95.43	94.92	77.55	74.13
ジメトエート	13.95	13.25	85.95	84.87
シメトリン	81.21	77.43	87.05	78.82
ジメベレレート	79.64	88.84	68.41	71.35
スピロキサミン	61.94	43.17	4.65	4.56
スピロジクロフェン	78.05	88.58	50.29	63.67
ゾキサミド	91.90	90.62	80.84	65.41
ゾキサミド(分解物)	80.29	91.78	74.50	85.01
ターバシル	58.98	57.46	81.25	75.63
ダイアジソン	92.44	93.97	71.48	71.26
チアクロプリド	81.08	87.96	82.05	76.73
チアベンダゾール	12.97	12.44	87.17	82.14
チオベンカルブ	96.47	95.23	74.64	72.01
テクナゼン	71.02	70.97	24.78	34.09
テトラクロルビンホス	97.44	95.27	75.16	75.46
テトラコナゾール	89.83	89.57	82.61	76.54
テトラジホ	94.45	92.76	75.05	73.70
テニルクロール	95.89	92.62	77.89	76.45
テブコナゾール	83.86	83.51	77.24	74.05
テブチウロン	70.30	68.76	87.79	79.51
テブフェンビラド	96.32	94.29	75.52	73.60
テフルトリン	85.62	88.34	65.90	69.74
デルタメトリン及びトラロメトリン	85.55	85.88	83.40	72.12
テルブトリン	89.72	87.58	84.14	78.29
テルブホス	88.48	86.76	112.29	86.52
トリアジメノール	76.94	75.67	78.29	75.75
トリアジメホ	94.62	94.72	82.83	76.36
トリアゾホス	92.51	88.58	79.52	76.16
トリアレート	85.74	85.02	52.64	57.12
トリシクラゾール	29.28	25.44	79.97	74.76
トリコナゾール	75.46	70.64	78.18	74.96

農薬名	令和6年度		令和元年度	
	添加濃度		添加濃度	
	0.01mg/kg 回収率(%)	0.1mg/kg 回収率(%)	0.01mg/kg 回収率(%)	0.1mg/kg 回収率(%)
フェントエート	94.65	92.78	76.95	75.77
フェンバレレート	85.20	86.39	79.32	73.39
フェンコナゾール	80.85	75.32	80.71	73.84
フェンプロバトリン	87.12	88.80	74.43	74.88
フェンプロピモルフ	78.81	76.31	10.96	10.88
フサライド	98.15	96.50	77.26	73.65
フタクロー	93.30	92.44	73.36	74.50
フタミホス	93.02	91.72	80.38	77.01
ブリメート	93.23	92.02	81.34	75.51
プロフェジン	86.84	86.06	72.78	72.24
フラチオカルブ	42.71	73.64	54.58	67.78
フラムプロップメチル	97.54	95.30	82.04	76.16
フルアクリピリム	86.51	85.71	78.22	76.19
フルキノコナゾール	99.14	96.40	92.72	70.78
フルシトリーネート	83.97	87.02	82.30	74.54
フルシラゾール	91.41	90.25	79.71	75.23
フルチアセットメチル	96.54	92.54	71.48	69.98
フルトニル	95.03	89.97	81.88	75.97
フルトリアホル	43.76	43.99	78.43	75.74
フルバリーネート	85.13	84.88	104.03	67.18
フルフェンエチル	94.69	93.67	79.44	76.06
フルフェンチオン	95.77	96.24	83.51	75.99
フルミオキサジン	95.31	91.14	80.28	76.76
フルミクロラックベンチル	98.46	95.92	78.26	74.97
フルリドン	56.40	51.87	81.18	77.77
フレトラクロー	98.60	93.74	76.11	74.80
フロクワラズ	84.35	84.10	77.90	73.52
フロシミドン	96.58	94.91	79.32	77.04
フロチオホス	88.12	85.45	60.21	61.45
フロバキザロール	100.24	90.70	79.18	76.21
フロバクロー	88.36	88.09	68.03	65.51
フロバジン	95.64	94.52	80.25	74.95
フロバニル	95.04	90.98	81.01	75.87
フロバホス	106.36	98.95	205.36	113.44
フロバキット	86.88	87.14	73.92	76.24
フロビコナゾール	91.58	89.12	77.90	74.87
フロビザミド	95.47	95.48	78.91	74.95
フロビドクロキサモン	96.73	92.48	72.20	72.74
フロフェノホス	98.87	97.24	73.28	72.40
フロベタンホス	94.49	95.35	79.93	76.55
フロホキスル	80.77	79.33	79.84	72.66
フロマシ	33.97	31.65	81.44	76.57
フロメトリン	90.52	87.17	85.43	78.47
フロメトチド	97.35	93.35	78.78	75.73
フロモロピレート	84.21	85.33	74.86	73.65
フロモホス	92.28	88.92	68.46	70.50
フロモホスエチル	87.78	85.98	60.85	62.86
ヘキサクロロベンゼン	71.11	61.18	2.77	4.89
ヘキサコナゾール	79.64	78.70	76.31	74.22
ヘキサジソン	61.63	56.96	81.15	76.34
ペナラキシル	97.33	95.20	80.16	76.14
ペノキサコ	96.83	94.08	76.67	72.93
ヘブタクロ	86.99	84.40	59.19	62.20
ベルタン	86.25	85.33	72.53	73.04
ベルメトリン	84.13	86.48	66.92	66.49
ベンコナゾール	91.42	90.41	77.50	73.91
ベンダイオカルブ	88.27	87.18	88.03	71.87
ベンダイオカルブ(分解物)	45.83	76.49	58.49	87.51
ベンディメタリン	88.73	87.16	71.19	70.94
ベンフルラリン	82.81	82.73	59.94	64.68
ベンフレレート	96.41	93.63	79.09	75.38
ホサロン	94.06	95.89	77.32	74.85
ボスカリド	92.19	89.76	80.99	74.83
ホスチアゼート	95.54	90.87	82.45	77.15
ホスファミドン	87.23	83.63	79.05	75.83
ホスメット	88.74	87.62	81.71	65.09
ホルモチオン	59.57	55.80	46.50	41.05
ホレート	88.15	83.89	111.25	80.68
マラチオン	96.30	93.16	77.38	74.43
ミクロブタニル	88.56	86.65	80.16	75.85
メカルバム	90.22	91.11	83.20	77.21
メタクシホ	80.62	85.25	48.09	48.81
メタラキシル及びフェノキサム	98.79	94.61	81.87	76.24
メチダチオン	97.36	93.99	74.23	75.24
メトキシクロー	88.35	85.84	76.23	75.52
メトレン	71.25	77.77	37.48	38.38
メトラクロー(含S-メトラクロー)	94.82	94.82	78.35	74.40
メトリブジン	56.92	51.00	79.89	75.78
メビホス	28.90	28.28	66.61	63.85



農薬名	令和6年度		令和元年度	
	添加濃度		添加濃度	
	0.01mg/kg 回収率(%)	0.1mg/kg 回収率(%)	0.01mg/kg 回収率(%)	0.1mg/kg 回収率(%)
トリブホス	92.16	86.65	55.21	54.33
トリフルミゾール	86.53	84.87	75.32	72.67
トリフルラリン	84.67	84.54	58.91	64.02
トリフロキシストロピン	85.55	87.02	77.04	76.42
トルクロホスメチル	94.16	90.31	70.01	69.90
トルフェンピラド	107.73	93.03	75.44	73.88
ナフタレンアセタミド	9.52	8.27	80.97	75.63

---目標値(回収率: 70~120%)不満足  
 ※1 ---BHC(δ)で評価した  
 ※2 ---カルボフランとカルボフラン(分解物)を合算して評価した

農薬名	令和6年度		令和元年度	
	添加濃度		添加濃度	
	0.01mg/kg 回収率(%)	0.1mg/kg 回収率(%)	0.01mg/kg 回収率(%)	0.1mg/kg 回収率(%)
メフェナセット	96.65	94.83	80.36	75.26
メフェンビルジエチル	91.29	91.20	79.55	76.42
メフロニル	96.18	93.66	81.78	76.32
モノクロトホス	0.00	0.00	79.19	75.77
レスメトリン(含ビロレスメトリン)	74.18	83.78	68.86	72.61
レナシル	68.87	66.23	79.87	75.03
カルボフラン(分解物)			60.65	100.35

表7 LCの妥当性評価結果

農薬名	令和6年度		平成26年度	
	添加濃度		添加濃度	
	0.01mg/kg 回収率(%)	0.1mg/kg 回収率(%)	0.01mg/kg 回収率(%)	0.1mg/kg 回収率(%)
アバメクテン	68.34	81.10	77.38	63.40
アシベンゾラール-メチル	80.23	77.66	86.74	89.08
アルジカルブ及びアルドキシカルブ	94.82	86.44	80.53	※1 86.48
アメトリン	87.16	85.95		
アミトラズ	20.69	21.30		
アニロホス	83.87	87.68	77.18	85.68
アザメチホス	81.40	84.84	85.51	91.06
アジメスルフロ	77.07	83.15	70.70	76.62
アジンホスメチル	86.65	87.88	72.47	84.64
アゾキシストロピン	88.70	88.58	75.82	87.11
バーバン	81.81	90.02		
ベナラキシル	83.94	87.89		
ベンダイオカルブ	80.65	79.65	79.85	84.93
ベンスルフロメチル	86.45	83.68	76.32	79.82
ベンフラカルブ	24.82	2.13		
ベンゾフェナップ	77.32	85.69	79.12	86.60
ボスカリド	82.07	86.79	69.93	86.05
プロマシル	84.05	88.98		
プタフェナシル	85.32	89.41	83.90	83.25
カルバリル	86.19	88.23	76.32	84.16
カルボフラン(3-ヒドロキシカルボフラン含む)	112.86	108.52		
カルボスルファン	0.00	0.00		
カルフェントラゾニエチル	81.90	82.50		
カルプロバミド	83.48	89.12	75.13	85.16
クロフルアズロン	43.40	74.66		
クロリダゾン	85.50	87.41	75.78	86.86
クロリムロエチル	83.96	85.00	74.64	75.20
クロルブファム	83.89	85.89		
クロクシロン	84.38	88.18	73.31	85.84
クロマフェノジド	87.46	88.93	76.89	86.23
シノスルフロ	88.63	86.18	86.91	81.84
クロジナホップ酸	92.24	97.99	74.83	74.84
クロジナホッププロバルギル	75.88	75.21		
クロフェンテジン	75.86	76.84	76.57	84.64
クロキントセットメキシル	76.94	83.92	80.19	85.28
クロランスラムメチル	83.08	84.46	72.86	56.82
クロチアニジン	71.03	87.70	71.16	82.88
クミルロン	85.01	88.15	73.69	86.40
シアゾファミド	85.39	87.49	77.99	87.12
シクエート	67.60	52.73	81.04	86.26
シクプロトリン	66.03	75.91	76.68	71.58
シクロスルファミロン	80.75	82.43	74.74	77.64
シフルフェナミド	81.91	88.06	74.44	85.58
シブジニル	82.29	82.76	76.19	89.16
ダイムロン	83.42	87.27	72.51	86.71
ジクロスラム	54.44	77.46	76.88	58.99
ジフルベンスロン	78.87	84.64	80.59	89.67
ジメチリモール	84.06	85.74	72.12	84.84
ジメトモルフ	86.21	86.77	74.69	85.07
ジウロン	85.26	89.67	72.44	86.01
エポキシコナゾール	79.24	85.11	76.60	86.93
エタメツルフロメチル	81.52	84.39	70.26	71.51
エトキサゾール	75.68	82.50		
エトキシスルフロ	73.50	83.48	70.04	71.16
フェンアミド	85.94	88.94	74.08	86.54
フェンヘキサミド	72.67	84.97	89.54	90.02
フェノキサプロップエチル	76.72	83.48	75.94	83.47
フェノキシカルブ	84.42	88.51	75.21	85.70
フェンプロビモルフ	100.11	89.38		

農薬名	令和6年度		平成26年度	
	添加濃度		添加濃度	
	0.01mg/kg 回収率(%)	0.1mg/kg 回収率(%)	0.01mg/kg 回収率(%)	0.1mg/kg 回収率(%)
マニピリム	82.58	83.62	74.74	87.76
メソスルフロメチル	83.35	85.80	72.36	72.07
メタベンズアズロン	86.18	86.64	76.40	86.76
メチオカルブ	82.35	87.78	74.34	84.89
メトキシフェノジド	84.95	89.23	77.46	87.69
メトスラム	87.82	85.83	68.28	45.07
メトスルフトロメチル	91.24	84.52	84.00	79.97
モノリニューロン	81.73	83.58	79.76	85.91
ナプロアニリド	82.62	86.46	75.70	87.36
ナフタラム	78.82	77.22	70.79	57.40
ノバルロン	77.28	88.00	78.74	85.52
オキサミル	95.72	90.06	85.44	89.94
オキサジクロメホン	77.63	86.69	73.74	85.41
オキシカルボキシ	84.58	88.15	76.94	81.54
ペンシクロン	82.78	86.15	84.18	86.76
ペノキスラム	88.70	86.54	78.97	79.72
ペンチキサゾン	74.49	85.53	81.82	89.12
ホキシム	85.91	83.37		
ピリミコラブ	83.60	85.15	79.70	85.84
プリミスルフロメチル	82.36	85.80	74.30	81.69
プロメトリン	86.13	86.86		
プロバキサホップ	74.95	80.79	79.03	84.57
プロボキシカルバゾン	73.50	83.48	102.79	86.53
プロスルフロ	91.77	85.04	56.60	65.70
ピメトロジン	7.97	15.35		
ピラクオスロピビン	87.58	87.46	76.93	86.73
ピラゾリネート	74.94	76.42	77.18	82.25
ピラゾホス	80.40	84.04		
ピラゾスルフロエチル	81.46	83.73	73.98	79.24
ピリフタリド	86.94	87.48	78.88	86.42
ピリメタニル	81.94	83.02		
キザロホップエチル及びキザロホップPテフリル	79.02	82.77	77.07	※3 85.98
シラフルオフェン	75.08	73.24	4.95	7.36
シメコナゾール	81.70	85.76	73.40	87.17
スビノサド	71.35	78.43	38.22	31.58
スルフェントラゾン	89.20	89.72	82.40	85.79
スルホスルフロ	82.94	84.57	77.90	78.32
テブフェノジド	91.08	87.86	77.27	87.34
テブチウロン	88.45	88.65	62.86	81.31
テフルベンスロン	78.24	87.79	78.45	80.18
テトラクロルピビンホス	87.58	89.67	75.83	87.42
チアベンダゾール	8.06	19.76	76.17	84.37
チアクロリド	84.32	87.92	75.14	85.15
チアメトキサム	82.44	87.72	76.00	86.14
チジアズロン	0.87	3.72	74.38	83.94
チフェンスルフロメチル	95.59	85.80	85.73	79.80
チオジカルブ及びメソミル	74.07	75.42		
トリアスルフロ	83.74	83.65	86.47	81.10
トリフロキシストロピン	80.30	86.18		
トリフロキシスルフロ	84.66	84.59	73.50	76.20
トリフルミゾール(代謝物含む)	73.22	83.36		
トリフルムロン	84.98	87.35	75.70	85.87
トリフルスルフロメチル	86.35	84.09	76.49	80.58
トリチコナゾール	76.34	83.29	74.13	86.80
1-ナフタレン酢酸	94.90	87.10	85.65	72.44
2,4-ジクロロフェノキシ酢酸	74.60	85.94	93.09	73.75
ジクロロプロップ	65.97	84.88	89.61	81.90
4-クロロフェノキシ酢酸	76.70	84.60	94.88	75.28
アシフルオルフェン	76.91	87.82	80.23	74.68

農薬名	令和6年度		平成26年度	
	添加濃度		添加濃度	
	0.01mg/kg 回収率(%)	0.1mg/kg 回収率(%)	0.01mg/kg 回収率(%)	0.1mg/kg 回収率(%)
フェンピロキシメート	79.52	98.64	76.58 ※2	80.28
フェンピロキシメート(Z)	49.16	59.76		
フェリムゾン	77.18	80.35	74.44	80.94
フラムアゾップメチル	85.20	88.82		
フラザスルフロシ	82.24	83.22	75.24	74.77
フロラスラム	81.28	87.66	92.36	76.70
フルアジホップ	84.68	87.94	79.51	82.53
フルアズロン	75.07	86.76		
フルフェナセット	86.13	88.60	78.22	84.16
フルフェノクスロン	75.68	78.96	78.97	83.07
フルメツラム	77.06	83.84	80.32	63.76
フルリドン	86.12	87.66	70.40	84.35
フルフェノクスロン	0.93	1.04	59.93	80.95
フルメツラム	88.71	88.55	83.79	86.83
フラチオカルブ	66.46	71.25	75.10	80.25
ハロスルフロシメチル	80.16	82.98	69.29	76.26
ハロキシホップ	85.19	88.18	80.37	82.38
ヘキシチアゾクス	67.35	79.31	80.24	84.47
イマザリル	76.76	79.79	73.44	83.40
イマズスルフロシ	74.44	79.40	65.04	72.28
イミダクロプリド	83.12	89.84	86.83	86.65
インダノファン	80.68	84.24	75.29	85.23
インドキサカルブ	86.03	88.65	78.86	86.39
イオドスルフロシメチル	86.46	81.85	78.96	77.12
イプロバリカルブ	86.80	88.22	79.31	87.12
イソキサフルトール	83.52	84.52	78.16	84.04
リニロン	85.35	87.18	77.53	87.94
メフェンビルジエチル	86.41	87.56		
メバニピリム	82.58	83.62	74.74	87.76

…目標値(回収率:70~120%)不満足  
 ※1 …アルジカルブのみ  
 ※2 …E体とZ体の平均  
 ※3 …キザロホップエチルのみ

農薬名	令和6年度		平成26年度	
	添加濃度		添加濃度	
	0.01mg/kg 回収率(%)	0.1mg/kg 回収率(%)	0.01mg/kg 回収率(%)	0.1mg/kg 回収率(%)
プロモキシニル	84.94	84.69		
クロブロップ	84.76	87.96	101.15	84.93
ホメサフェン	90.69	87.17	77.96	85.39
ジベレリン	84.81	87.29	86.13	82.48
ヘキサフルムロン	90.63	89.34	82.88	87.99
アイオキシニル	83.74	82.93	80.16	76.35
ルフエシロン	84.16	97.45	78.54	85.82
MCPA	84.76	87.96	91.86	81.42
メコブロップ	82.89	86.50	88.50	84.18
オリザリン	87.63	87.86	81.25	90.37
MCPB			85.55	86.10
アラマイト			81.61	87.31
アザフェニジン			74.01	86.37
クロルスルフロシ			91.67	82.35
クロメブロップ			81.30	85.86
シクランリド			82.12	82.25
ダイアレート			70.64	85.07
ジクロメジン			75.74	85.48
フェノバルブ			76.71	85.04
フルロキシビル			91.62	63.30
ホラムスルフロシ			73.63	74.84
イマザキン			70.64	77.20
ラクトフェン			82.32	90.92
メソミル			72.71	81.02
フェンメディファム			76.16	81.64
トララルコキシジム			95.47	101.93
トリベスロンメチル			67.84	68.69
トリクロピル			89.44	80.20
トリチモルフ			20.32	21.55

# 宮城県内における大気中の微小粒子状物質 (PM2.5) 成分調査結果

## The Results of PM2.5 Component Analysis in Miyagi Prefecture

戸澤 亜紀 吉川 弓林\*1 椎名 美月\*2 太田 葉\*3 小川 武\*4  
 菱沼 早樹子 天野 直哉 飯塚 溪介 庄司 美加 杉山 あかり  
 三沢 松子

Aki TOZAWA, Yuri KIKKAWA, Mizuki SHIINA, Shiori OHTA, Takeshi OGAWA,  
 Sakiko HISHINUMA, Naoya AMANO, Keisuke IIZUKA, Mika SHOJI, Akari SUGIYAMA,  
 Matsuko MISAWA

県内における PM2.5 の実態を把握するため、石巻西局、名取自排局で定期調査を行った。これに加え、機械学習による予測手法等により質量濃度が高濃度になる日を予測し、当センター屋上にて試料採取を行った。その結果、令和5年度定期調査における質量濃度の年平均値は、名取自排局が 10.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、石巻西局が 9.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。PM2.5 中の成分割合はイオン成分が最も高く、硫酸イオン等の二次生成粒子が大部分を占めた。炭素成分は、有機炭素が夏季に高い濃度を示し、二次生成有機粒子の指標とされる水溶性有機炭素とオキシダント濃度には高い相関が見られた。質量濃度が最も高くなった日は無機元素の割合が突出して高く、全国的に黄砂が観測されており、黄砂の影響を受けたと示唆された。令和6年度高濃度日予測調査において、最も質量濃度が高かった日は硫酸イオンが最も高く、次いで有機炭素が高い結果となった。後方流跡線解析結果から大陸からの気塊の移動が確認でき、越境汚染の影響を受けたものと推測された。

キーワード：PM2.5；成分組成

Key words：PM2.5；Chemical composition

## 1 はじめに

微小粒子状物質（以下「PM2.5」という。）は粒径が非常に小さく、肺の奥まで入り込みやすいため、呼吸器・循環器系疾患への影響が懸念されている。

本県では、平成24年度から県内におけるPM2.5の成分分析を定期的に行っている。また今回、効果的なPM2.5対策に繋げるため、定期調査以外にPM2.5が高濃度となる日の予測を行い、高濃度日に焦点をあてた試料採取を試みた。

本報では、PM2.5の実態を把握するため、令和5年度の名取自排局排出ガス測定局（以下「名取自排局」という。）及び石巻西一般環境大気測定局（以下「石巻西局」という。）における定期調査及び令和6年度の宮城県保健環境センターにおける高濃度予測調査の結果を報告する。

## 2 調査方法等

### 2.1 定期調査の調査地点及び期間

名取自排局及び石巻西局の2地点で実施し、季節毎に年4回、14日間（レボグルコサン、コハク酸、ピノン酸、マンノサンは7日間）試料採取を行った。（表1、図1）

表1 定期調査の調査地点及び期間

試料採取場所	名取自排局排出ガス測定局(名取自排局) 石巻西一般環境大気測定局(石巻西局)	
試料採取期間	令和5年度の季節毎に年4回、14日間 (レボグルコサン、コハク酸、ピノン酸、マンノサンは7日間)	
	春季	名取自排局:令和5年5月11日～27日 (5月15日～16日及び25日を除く) 石巻西局:令和5年5月11日～24日
	夏季	令和5年7月20日～8月2日
	秋季	令和5年10月19日～11月1日※
冬季	令和6年1月18日～31日※	
試料採取時間	午前10時から翌日の午前10時まで24時間 ※石巻西局の周辺で工事が実施されていた	

### 2.2 高濃度予測調査の調査地点及び期間

定期サンプリングでは、計画的に試料採取が実施できるが、偶発的な場合を除いて、高濃度時の試料採取することはできない。高濃度の試料を採取するため、当センターで確立した機械学習による予測手法<sup>1)~3)</sup>及び国立環境研究所が開発したVENUSを用いて高濃度日を予測し、当センター屋上にて令和6年5月中旬～下旬にかけて試料採取を行った。（表2、図1）

\*1 元 大気環境部

\*2 現 北部保健福祉事務所

\*3 現 仙南保健福祉事務所

\*4 現 大崎広域水道事務所

表2 高濃度予測調査の調査地点及び期間

試料採取場所	宮城県保健環境センター 屋上
試料採取期間	令和6年5月16日~25日
試料採取時間	定期調査と同じ

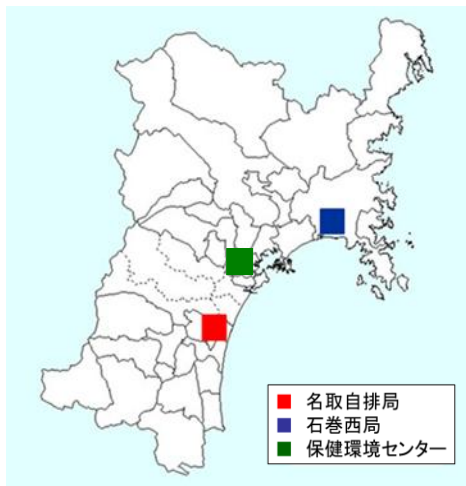


図1 調査地点位置図

2.3 試料採取方法

名取自排局及び石巻西局は、Thermo Fisher Scientific社製FRM-2025iを2台使用し、当センター屋上では同社製FRM-2025i、FRM-2025を各1台使用した。フィルターはPTFE及び石英フィルターを用い、流量16.7L/分で午前10時から翌日の午前10時まで24時間実施した。

2.4 調査対象物質

質量濃度、有機炭素(OC)、元素状炭素(EC)、水溶性有機炭素(WSOC)、イオン8成分(Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>)、無機元素26成分(Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Mo、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Sm、Hf、W、Ta、Th、Pb)、無水糖類及び有機酸(レボグルコサン、コハク酸、ピノン酸及びマンノサン)

2.5 測定方法

レボグルコサン等の有機粒子の指標物質については75℃2時間で誘導体化を行い、「一次発生及び二次生成有機粒子の測定方法」<sup>4)</sup>に準拠した。

その他の成分については、環境省マニュアル<sup>5)</sup>に準拠した。

3 定期調査の結果及び考察

3.1 質量濃度

質量濃度は、名取自排局は春季及び夏季、石巻西局は春季が最も高く、両局とも冬季が最も低かった。年平均値は、名取自排局が10.0µg/m<sup>3</sup>、石巻西局が9.5µg/m<sup>3</sup>であった。前年度の年平均値は名取自排局が9.4µg/m<sup>3</sup>、石巻西局が8.0µg/m<sup>3</sup>であり、直近3年間の年平均値では、両局とも最も高い値となった。(図2)

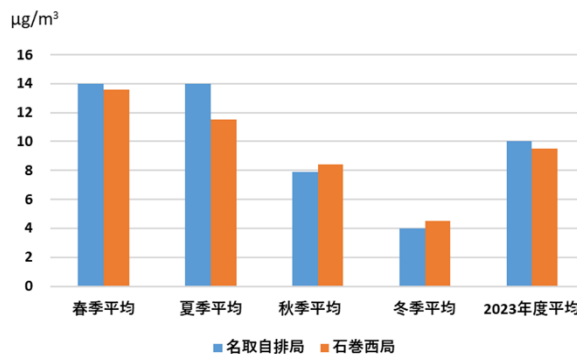


図2 季節別PM2.5質量濃度

3.2 イオン成分

イオン成分は、両局ともに質量濃度に占める割合が28~37%と最も高く、そのうち硫酸イオンは一年を通じて大部分を占め、春季及び夏季には硫酸イオンとアンモニウムイオンが高く、硝酸イオンは春季に高い濃度を示した。(図3、図4)

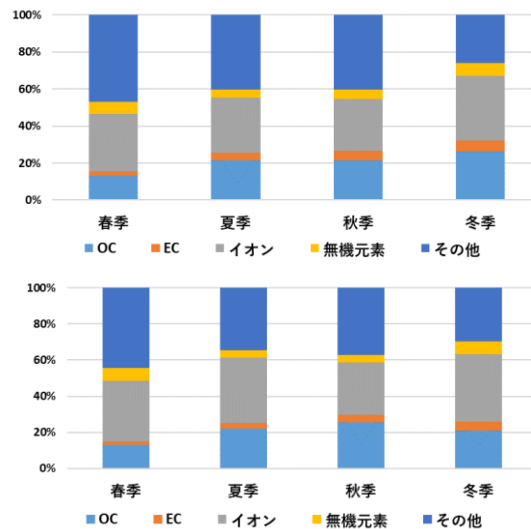


図3 季節別成分割合

(上段：名取自排局、下段：石巻西局)

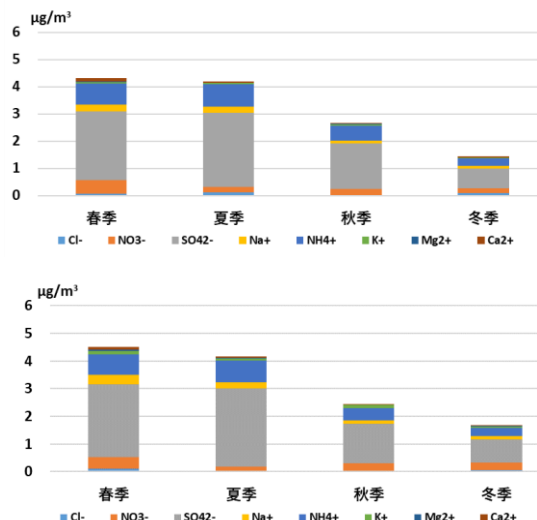


図4 季節別イオン成分濃度

(上段：名取自排局、下段：石巻西局)

成分濃度が高かった3イオンの当量濃度をみると、両局ともに、硫酸イオンとアンモニウムイオンは1年を通して類似した推移を見せ、硝酸イオンは夏季に低い傾向が見られた。(図5)

さらに、硫酸イオン、硝酸イオン当量濃度とアンモニウムイオン当量濃度の季節別関係を見たところ、両局ともに、硫酸イオンとアンモニウムイオンは1年を通して強い相関が見られ、硫酸イオンとアンモニウムイオンの大部分は硫酸アンモニウムとして存在していることが示唆された。(表3)

硝酸イオンは、両局ともに、夏季に低い傾向がみられるが、これは、気温が高くなると粒子状からガス状へ平衡が傾くためと考えられる。

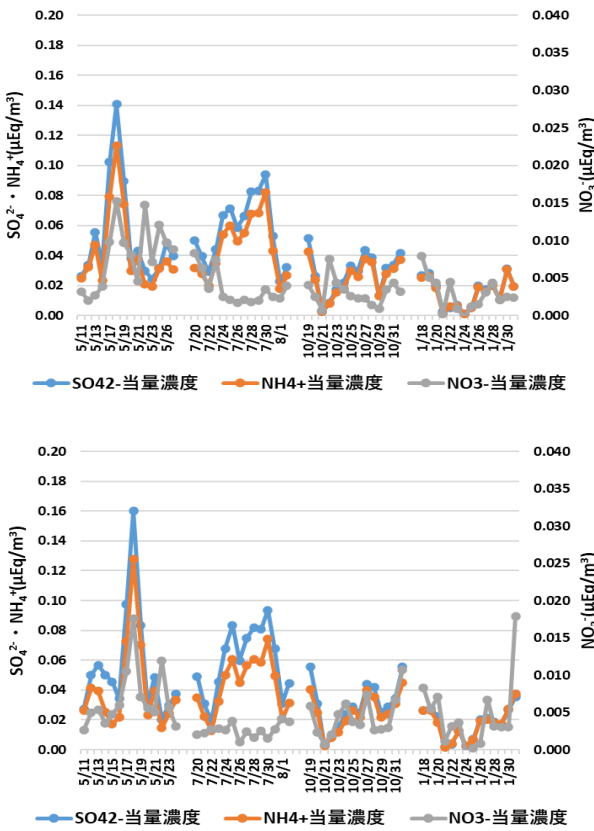


図5 PM2.5中の硫酸イオン、アンモニウムイオン、硝酸イオンの当量濃度 (上段：名取自排局、下段：石巻西局)

表3 硫酸イオン、硝酸イオンの当量濃度とアンモニウムイオン当量濃度との相関関係

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> との相関係数 (名取自排局)			
	春季	夏季	秋季	冬季
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.993	0.990	0.996	0.997
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.432	-0.451	-0.058	0.646

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> との相関係数 (石巻西局)			
	春季	夏季	秋季	冬季
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.974	0.997	0.985	0.992
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.732	-0.365	0.712	0.765

### 3.3 炭素成分

有機炭素は、PM2.5質量濃度に占める割合がイオン成分に次いで高く、両局とも13~26%を占め、夏季に高い濃度が見られた。(図6)

二次生成有機粒子の指標とされる水溶性有機炭素の有機炭素成分に占める割合 (WSOC/OC) は、両局ともに春季に最も高い結果がみられた。(図7)

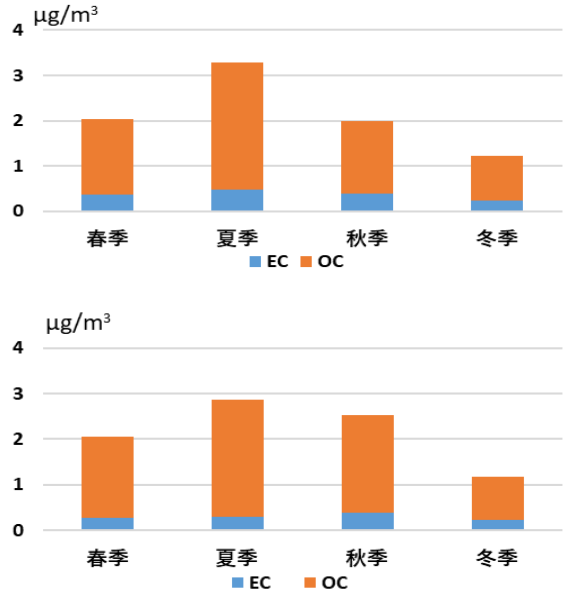


図6 PM2.5中の有機炭素及び元素状炭素濃度 (上段：名取自排局、下段：石巻西局)

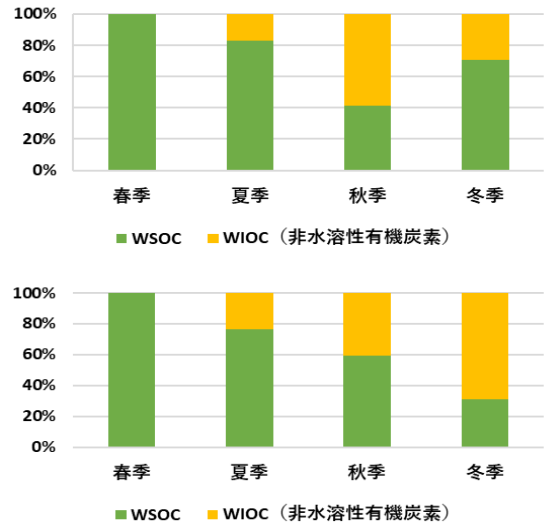


図7 PM2.5中の有機炭素成分に占める水溶性有機炭素の割合 (上段：名取自排局、下段：石巻西局)

春季のWSOCと春季に高くなるオキシダント(Ox)との関係を見るため、石巻西局は石巻西局、名取自排局は近傍にある岩沼局のOx濃度を比較した。両局ともに春季のWSOCと常時監視Ox一日平均濃度及び日最高濃度データには高い相関が見られた。石巻西局においては、一日平均濃度では相関係数0.86、日最高濃度では相関係数0.81と高い相関がみられ、光化学反応による二次生

成の影響がうかがえた。

また、秋季のWSOCとバイオマス燃焼の指標となるレボグルコサンの相関係数は、名取自排局で0.73、石巻西局で0.94であり、両局ともにバイオマス燃焼の影響を受けていることが示唆された。(図8、図9)

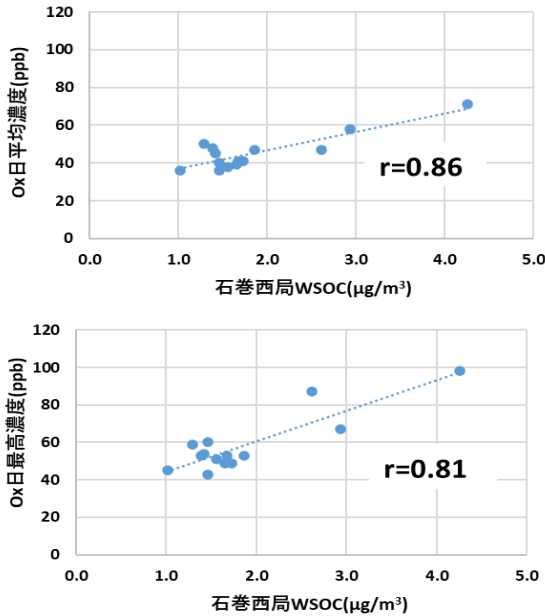


図8 石巻西局における水溶性有機炭素濃度とOx濃度との相関  
(上段：Ox日平均濃度、下段：Ox日最大濃度)

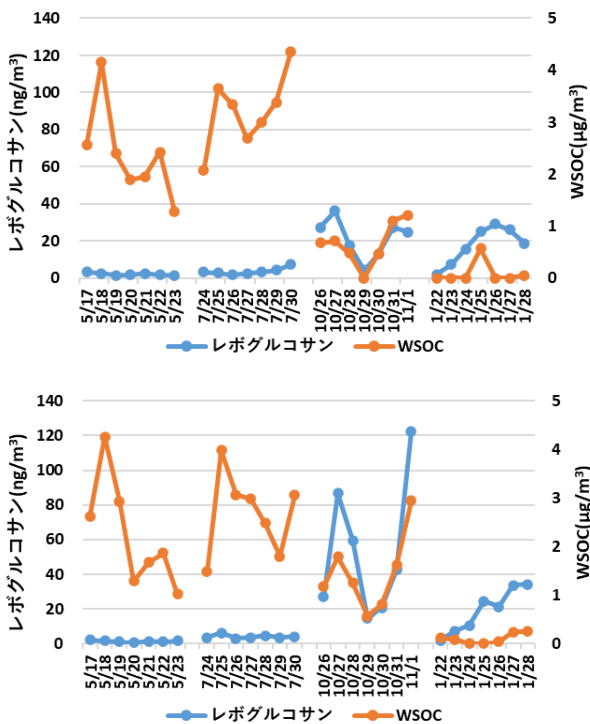


図9 PM2.5中の水溶性有機炭素濃度とレボグルコサン濃度の推移(上段：名取自排局、下段：石巻西局)

### 3.4 無機元素成分

無機元素の構成割合では、両局ともに1年を通してNaが高く、特に冬季では名取自排局で47%、石巻西局で58%を占めた。続く成分組成では、名取自排局では、Al等の道路粉じんの指標成分の割合が高く、石巻西局ではバイオマス燃焼の指標となるKの占める割合が高い結果が見られた。(図10)

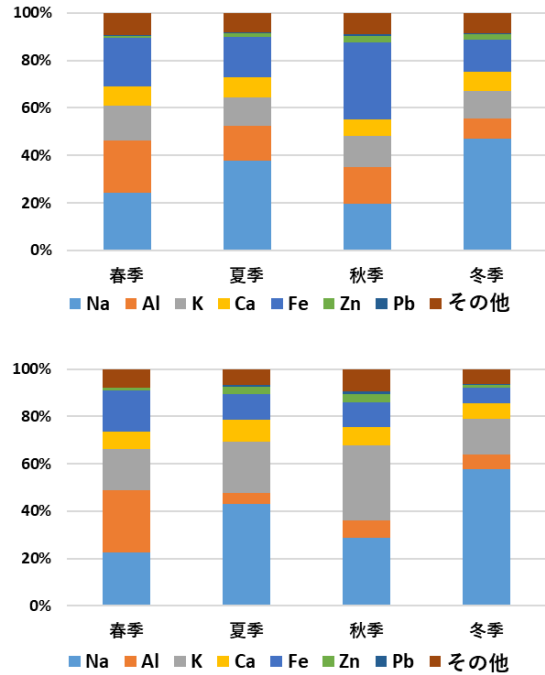


図10 PM2.5中の季節別無機元素構成割合  
(上段：名取自排局、下段：石巻西局)

### 3.5 無水糖類及び有機酸

両局ともに、レボグルコサン及びマンノサンは、春季、夏季に低く、秋季に高濃度であり、秋季は収穫後の稲わらや落葉、その他のバイオマス燃焼の影響を大きく受けている可能性が示唆された。(図11、図12)

コハク酸は春季、夏季及び秋季に高く、冬季に最も低濃度となった。(図13)

ピノン酸は、春季に比較的高濃度であった。ピノン酸は、主に針葉樹から放出されるα-ピネンからの二次生成に由来することから、1年を通じて検出されており、生物活性が高まる春季に高くなるものと推察された。(図14)

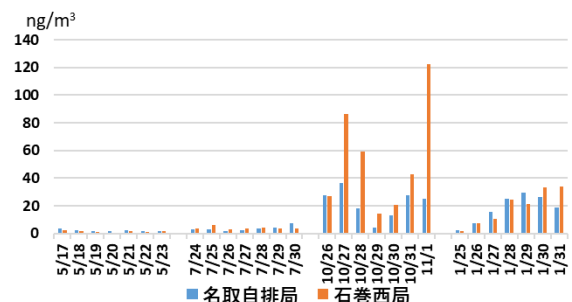


図11 PM2.5中のレボグルコサン濃度

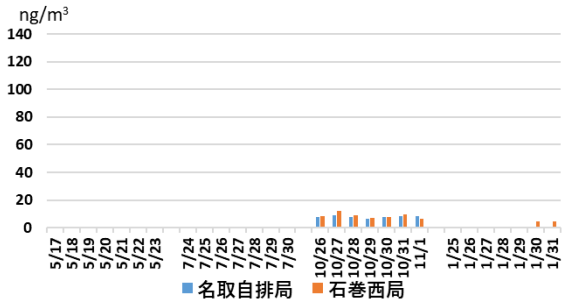


図 12 PM2.5 中のマンノサン濃度

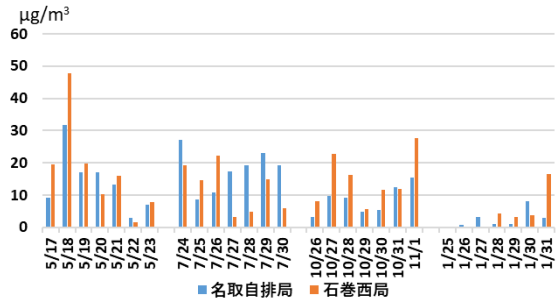


図 13 PM2.5 中のコハク酸濃度

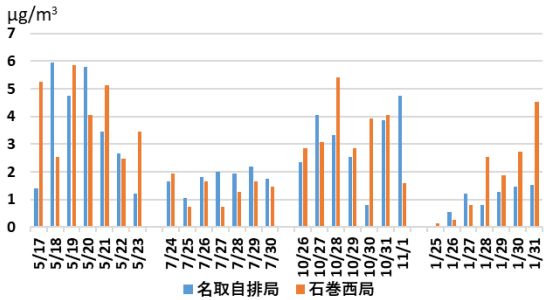


図 14 PM2.5 中のピノン酸濃度

3.6 高濃度日の結果解析

令和5年度定期調査で最も質量濃度が高い日は両局とも5月22日（質量濃度約40 µg/m³）で次いで5月18日（質量濃度約30 µg/m³）であった（図15）。5月22日は無機元素の割合が突出して高く、その中でもAl、Ca、Feの含有率が前後の日と比較して高かった。また、土壌由来のPM2.5指標成分とされているSc、Ti<sup>6)</sup>についても、前後の日と比較して含有率が高かった。

5月18日は硫酸イオンとアンモニウムイオンの濃度が高く、硫酸アンモニウムが質量濃度の上昇に寄与したと推測された。（図16）

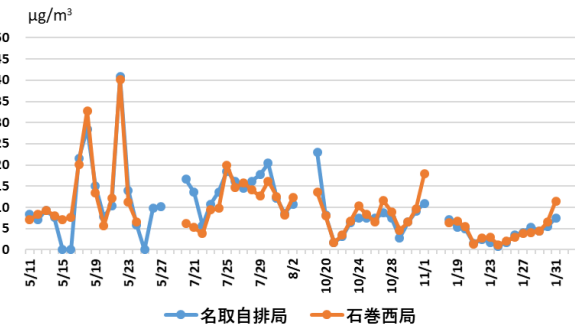


図 15 PM2.5 質量濃度

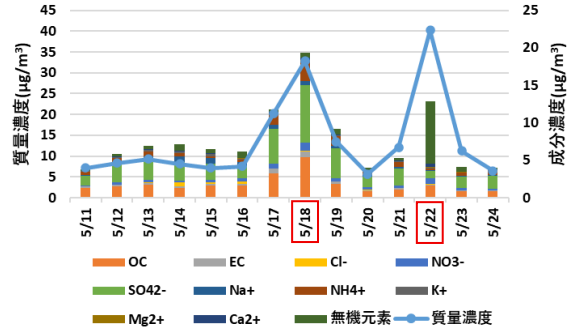


図 16 石巻西局春季におけるPM2.5成分濃度

5月22日は全国的に黄砂が観測されており、後方流跡線解析により大陸からの気塊の移流が確認されたことから、黄砂の影響を受けたと示唆された。5月18日も大陸からの気塊の移流が確認されたことから、越境汚染の影響を受けたと推測された。（図17）

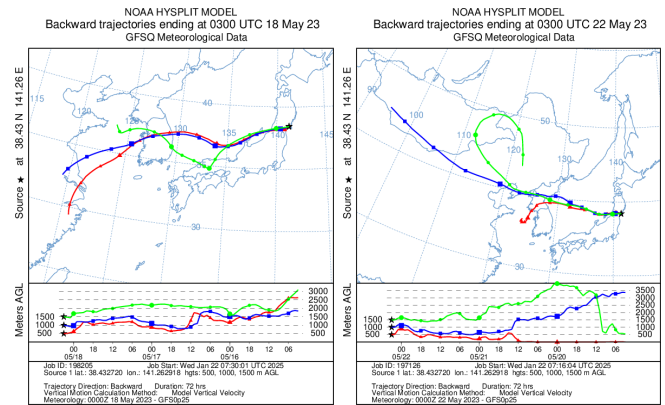


図 17 後方流跡線解析結果  
（左：5月18日 右：5月22日）

4 高濃度予測調査の結果及び考察

高濃度日を予測して採取した試料において、最も質量濃度が高かったのは、令和6年5月23日の14.5 µg/m³で、次いで5月19日の13.2 µg/m³であった。成分濃度は、両日とも硫酸イオンが最も高く、次いで有機炭素が高い結果となった。（図18）

質量濃度、二次生成有機粒子の指標とされる水溶性有機炭素の有機炭素成分に占める割合（WSOC/OC）及び当センター近傍にある中野局のOx濃度との関係を見たところ、WSOC/OCは質量濃度が高かった5月19日及び23日において、高い割合となった。また、質量濃度とOxとの関係をみると1日平均濃度及び日最高濃度ともに、挙動が似ており光化学反応による二次生成が寄与していると推測された。（図19、図20）

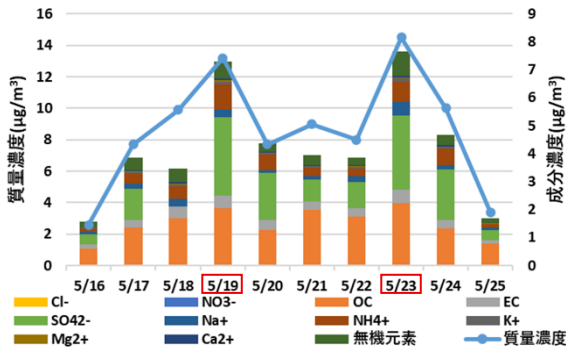


図 18 保健環境センターにおけるPM2.5成分濃度

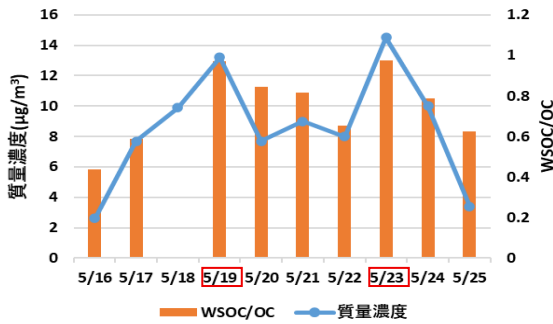


図 19 PM2.5 質量濃度及び WSOC/OC

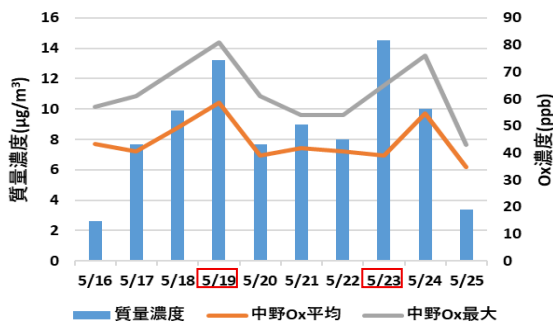


図 20 PM2.5 質量濃度及び中野局 Ox 濃度

後方流跡線解析結果から、5月19日及び5月23日において大陸からの気塊の移動が確認でき、越境汚染の影響を受けたものと推測された。(図 21)

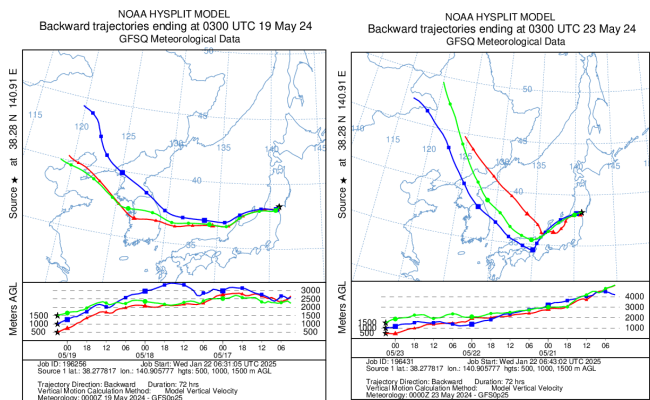


図 21 後方流跡線解析結果

(左：5月19日 右：5月23日)

## 5 まとめ

令和5年度におけるPM2.5質量濃度の年平均値は、名取自排局で10.0 µg/m<sup>3</sup>、石巻西局で9.5 µg/m<sup>3</sup>と、自動車排出ガス測定局である名取自排局のほうが高かった。

PM2.5中の成分割合はイオン成分が最も高く、硫酸イオン等の二次生成粒子が大部分を占めた。硫酸イオンとアンモニウムイオンは相関がみられ、硫酸イオンとアンモニウムイオンの大部分は硫酸アンモニウムとして存在していることが示唆された。

両局ともに春季のWSOCとOx濃度には強い相関がみられ、光化学反応による二次生成の影響がうかがえた。また、両局ともに秋季はバイオマス燃焼の影響を受けていることが示唆された。

令和5年度にPM2.5質量濃度が高濃度を示した5月22日は無機元素の割合が突出して高く、5月18日は硫酸イオンと有機炭素の濃度が高かった。後方流跡線解析結果から両日ともに大陸からの気塊の移流が確認されたことから、5月22日は黄砂の影響、5月18日は越境汚染の影響を受けたと推測された。

高濃度予測調査においてPM2.5質量濃度が高濃度を示した令和6年5月19日及び23日は硫酸イオンと有機炭素の濃度が高かった。後方流跡線解析結果から両日ともに大陸からの気塊の移流が確認されたことから、越境汚染の影響を受けたと推測された。

## 6 参考文献等

- 1) 太田耕右、第35回宮城県保健環境センター研究発表会「機械学習による大気汚染物質濃度の予測」
- 2) 太田ら、第36回宮城県保健環境センター研究発表会「機械学習を用いた移動測定局における大気汚染物質濃度の予測」
- 3) 宮城県保健環境センター年報 No39 2021「ディーラーニングを用いた移動測定局におけるPM2.5濃度の予測」
- 4) 環境省：一次発生及び二次生成有機粒子の指標物質の測定方法
- 5) 環境省：大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル
- 6) 環境省、大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル 無機元素測定法 第2版、2019年5月



# 一般環境大気測定局の長期欠測時における代替測定の検討

## Consideration of the Necessity of Alternative Measurements During Prolonged Outages at Ambient Air Quality Monitoring Stations

飯塚 溪介 市原 光 大熊 一也 三沢 松子

Keisuke IIZUKA, Hikaru ICHIHARA, Kazunari OOKUMA, Matsuko MISAWA

矢本2一般環境大気測定局は、令和7年度の局舎改修で長期欠測が予定されており、大気汚染常時監視に支障が生じるため、工事期間中の大気状況を把握するための方法について検討した。周辺局の測定値でデータを補間する方法について検討したところ、周辺局との過去データ比較では、 $O_x$  や  $PM_{2.5}$ 、 $SPM$  で高い相関が見られたものの、高濃度時に差異が生じる点や、 $NO_x$  の相関が弱い点から、この方法だけでは不十分と判断された。そのため、移動測定車を設置して代替測定を行う方法がより適切であると考えられた。移動測定車の設置場所選定では、矢本2一般環境大気測定局に近いこと、十分なスペース・電源・安全性、そして周辺の固定発生源からの影響がないことが要件とされ、ボイラー排出ガスの影響確認や現地調査の結果、全ての要件を満たし、最適な測定地点があることが確認された。

キーワード：大気汚染常時監視；代替測定；移動測定車

*Key words*: Continuous Ambient Air Quality Monitoring ; Alternative Measurement ; Mobile Monitoring Vehicle

### 1 はじめに

大気汚染防止法第22条に基づき、大気汚染の常時監視を行っている矢本2一般環境大気測定局（以下「矢本2局」という。）では、令和7年度に局舎改修工事に伴う長期間の測定停止を予定しているため、大気汚染状況の把握ができなくなる懸念がある。そこで、工事期間中の矢本2局周辺の大気汚染状況を把握する方法について、過年度の測定データをもとに行った検討結果を報告する。

### 2 方法

#### 2.1 検討内容

矢本2局における工事期間中の大気汚染状況を把握については2通りの方法を検討した。

- (1) 矢本2局に隣接する地域にある測定局（以下「周辺局」という。）の測定値を用いて欠測期間中の矢本2局の大気環境を補間する。
- (2) 移動測定車を矢本2局の近辺に設置して、欠測期間中に代替測定を行う。

#### 2.2 調査方法

##### 2.2.1 矢本2局と周辺局の比較

矢本2局と周辺局の濃度推移を比較し、測定値の補間に適しているか調査を行った。周辺局として、石巻西一般環境大気測定局（以下「石巻西局」という。）、松島一般環境大気測定局（以下「松島局」という。）を選定した。比較項目は光化学オキシダント（以下「 $O_x$ 」という。）、微小粒子状物質（以下「 $PM_{2.5}$ 」という。）、浮遊粒子状物質（以下「 $SPM$ 」という。）、窒素酸化物（以下「 $NO_x$ 」という。）とし、 $O_x$  は1時間値、月最高値、年最高値及び高濃度日の推移、 $PM_{2.5}$ 、 $SPM$ 、 $NO_x$  は1時間値及び日平均値について比較を行った。期間は

令和3年度から令和5年度を対象とした。

##### 2.2.2 移動測定車による代替測定

矢本2局の近辺で移動測定車による代替測定が可能な地点として、主に以下の要件<sup>1)</sup>を満たす候補地を調査した。

- (1) 十分な設置スペースを確保できること
- (2) 電力源が確保可能であること
- (3) 測定に影響を及ぼす大気汚染物質の発生源が存在しないこと
- (4) その他測定に支障をきたす要因が存在しないこと

### 3 結果

#### 3.1 矢本2局と周辺局の比較

##### 3.1.1 $O_x$

矢本2局と周辺局の1時間値の相関係数の3年平均は矢本2局と松島局で0.886、矢本2局と石巻西局で0.955となり、石巻西局の方が松島局よりも強い相関を示した。また、一般的にオキシダントが高濃度になりやすい時期である4月から9月の期間に限定したときも、矢本2局と松島局で0.893、矢本2局と石巻西局で0.953となり同様の傾向を示した。矢本2局と松島局を比較すると、 $O_x$  濃度が0ppb から60ppb の範囲では±20%以上乖離している時間が多数あったが、60ppb を超えるとほとんどの時間で±20%の範囲内に収まり、濃度が高くなるにつれてばらつきが小さくなった。矢本2局と石巻西局を比較すると、0ppb から60ppb の範囲では松島局との比較よりもばらつきが小さく、60ppb を超えると松島局の場合と同様にほとんどが±20%以内に収まった。おおむね同じ挙動となっている一方で、矢本2局が60ppb 程度であったときに、周辺局では80ppb 程度となっているプロットが数点見られた（図1）。

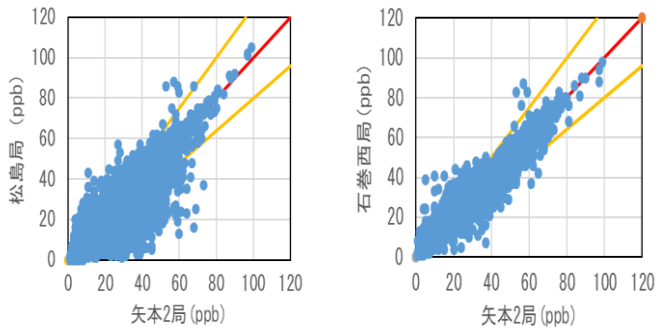


図1 矢本2局と周辺局の0x1時間値の相関

月最大値で比較すると、月によって最大値が最も高くなった測定局が変わっていたが(図2)、年最大値の推移で比較すると、いずれの年度でも松島局、矢本2局、石巻西局の順に高くなった(図3)。

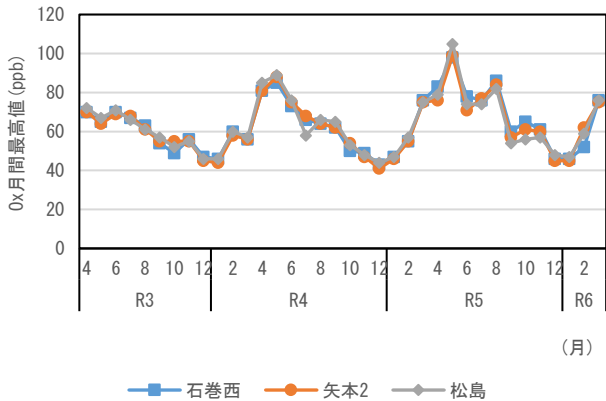


図2 0x月間最高値

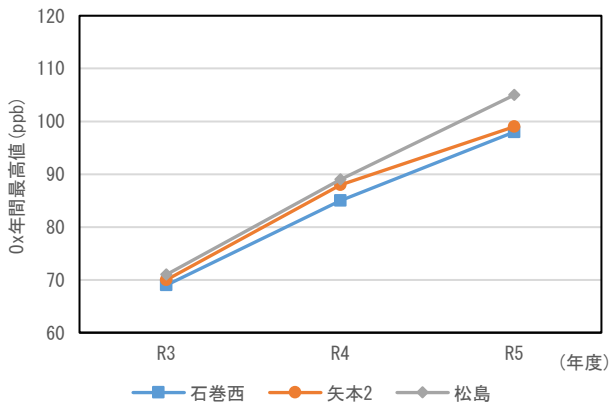


図3 0x年間最高値

Oxが高濃度となった令和5年5月18日では、3局とも16時が最高濃度となり、矢本2局が99ppb、松島局が105ppb、石巻西局が98ppbで、松島局のみ100ppbを超過した(図4)。日内変動の傾向はおおむね一致していたが、松島局の6時と石巻西局の12時には他の測定局より低い値が観測された。

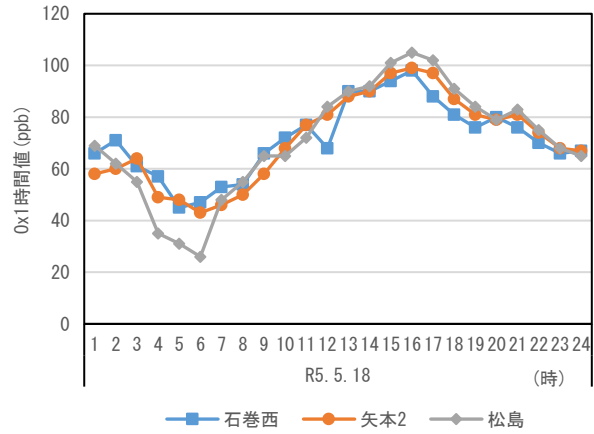


図4 高濃度日における0x1時間値推移

### 3.1.2 PM2.5, SPM

PM2.5について、矢本2局と周辺局の1時間値の相関係数の3年平均は矢本2局と松島局で0.862、矢本2局と石巻西局で0.842となり、松島局と石巻西局で同程度となった。また、SPMについて、矢本2局と周辺局の1時間値の相関係数の3年平均は矢本2局と松島局で0.904、矢本2局と石巻西局で0.890となり、PM2.5同様に松島局と石巻西局で同程度あるいは少し低い正の相関を示したが、日平均値を比較すると、石巻西局は有意に高い値で推移し、矢本2局とは異なる挙動を示した(図5、図6)。

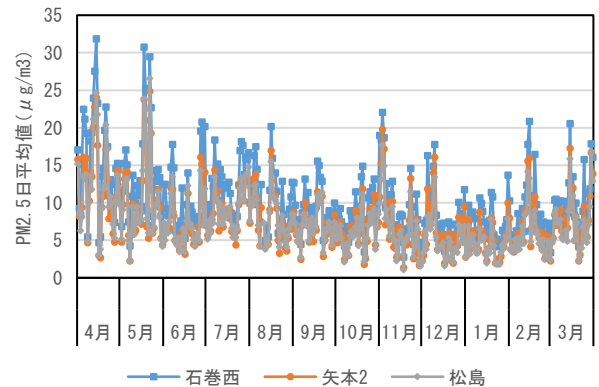


図5 PM2.5日平均値(R5年度)

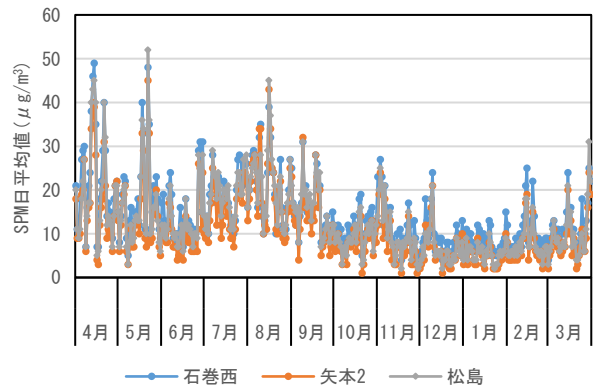


図6 SPM日平均値(R5年度)

### 3.1.3 NO<sub>x</sub>

矢本2局と周辺局の1時間値の相関係数の3年平均は矢本2局と松島局で0.698、矢本2局と石巻西局で0.608となり、他の項目と比べ弱い正の相関であった。日平均値では3局とも違う挙動で推移していて、石巻西局が他2局と比べ顕著に高くなった（図7）。

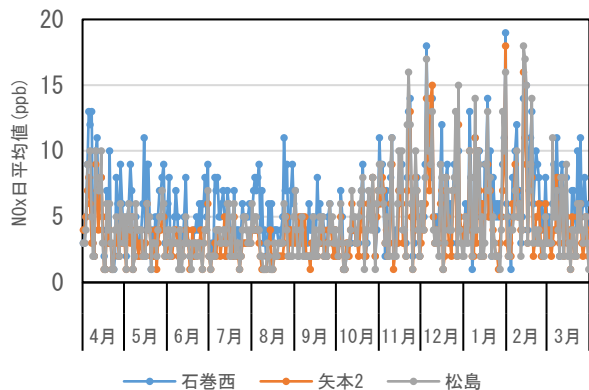


図7 NO<sub>x</sub> 日平均値（R5年度）

### 3.2 移動測定車の設置地点

矢本2局の近辺で設置スペースと電源の確保が可能である候補地を数か所選定し、周辺状況から最も測定に適していると考えられた地点を第一候補（以下「候補地」という。）として選定した。矢本2局と候補地の直線距離は約650mであった。

候補地について、周囲の発生源を調査したところ、ボイラーが2か所設置されていたため、サットンの式<sup>3)</sup>を用いて排出ガスの最大着地濃度及びその距離を求めた。1つ目のボイラーは、候補地に対しての直線距離が約590mであり、最大着地濃度距離は92.6mであった。その際の最大着地濃度は風速1m/sで0.0004ppmとなった。2つ目のボイラーは、候補地に対しての直線距離が約243mであり、最大着地濃度距離は約385.8mであった。その際の最大着地濃度は風速1m/sで0.00005ppmとなった。

また、実際の設置スペースや電源などの測定に必要な環境が整っていること、その他の測定の障害となるものが周囲に存在しないことが実地調査で確認された。

## 4 考察

### 4.1 周辺局との測定値の比較

本県におけるO<sub>x</sub>濃度は、4月から6月にかけて高くなる傾向があり、域外から流入する大気の影響が強いと考えられる。このため、矢本2局に近いタイミングで同じ大気が流入する石巻西局と、より強い相関を示したと推測される。

高濃度時には周辺局と類似した挙動を示す一方で、令和5年5月18日の例のように、完全に同じ推移を示すわけではなく、ところどころ異なる挙動を示すことも示された。これは同時刻のNO<sub>x</sub>の挙動から、NOタイトレー

ションの影響が考えられ<sup>2)</sup>、NO<sub>x</sub>は自動車などの移動発生源や工場などの固定発生源の影響を強く受けることから、測定局の周辺環境によってO<sub>x</sub>濃度が変わってくるためと推測された。

また、高濃度時でも矢本2局が周辺局の濃度より10ppb以上低い時間帯があったことも示されている。このことから、NO<sub>x</sub>やその他環境要因によってO<sub>x</sub>濃度に変動していると思われ、高濃度時に限っても測定値を補間するには十分ではないと考えられた。

その他の項目については、大規模発生源が周囲に存在していることから、O<sub>x</sub>よりも相関が弱く、O<sub>x</sub>以上に周囲の影響を受けていると考えられた。特に、石巻西局は周囲に大規模発生源が存在する影響で、風向によってはPM<sub>2.5</sub>やNO<sub>x</sub>の濃度が周囲より高くなる傾向がある。

以上のことから、周辺局の測定値を用いた補間は実際の測定値と乖離が生じることが予想され、常時監視の測定データの集積をする上では不十分であり、移動測定車で代替測定することが望ましいと考えられた。

### 4.2 移動測定車の設置地点

矢本2局と候補地の距離は約650mと近く、周辺の大気環境は同等であると考えられ、移動測定車で測定データで矢本2局の測定値を十分に代替できると考えられる。

固定発生源の影響については、2つのボイラーによる最大着地濃度は、それぞれ0.0004ppm、0.00005ppmであり、移動測定車に積載している測定器のうちばい煙の影響が大きいNO<sub>x</sub>計の最小検出限界0.001ppmと比較し、下回っていることが確認されたため、測定値に影響を及ぼす可能性は非常に低いと考えられる。

設置環境について、現地調査の結果、設置スペースや電源といった移動測定車の設置に必要な環境が確保できていることが確認されている。

以上のことから、候補地は選定要件を全て満たしており、代替測定地点として適切であると結論づけられる。

## 5 まとめ

局舎改修中の矢本2局における大気汚染状況を把握する方法について2通りで検討を行った。

周辺局の測定値データを代用する方法については、周辺局との比較の評価をしたところ、測定局が離れていることや、周辺環境の違いから、測定値に差があるため、矢本2局の大気汚染状況を把握するには不十分だと考えられた。移動測定車を設置し、測定を行う方法については、設置地点を検討したところ、移動測定車で測定するために必要な要件を満たしている場所を選定することができ、十分に代替測定が可能であることが確認された。よって、矢本2局の改修中は移動測定車を用いて代替測定を実施することが望ましいと結論づけられた。

なお、実際に運用する際には、代替測定が適切に行えているかを確認するため、事前に並行測定を実施することが望まれる。

## 6 参考文献

- 1) 環境大気常時監視実務推進マニュアル(2013)
- 2) 坂本祥一、熊谷貴美代、田子博：群馬県衛生環境研究所年報52号(2020)
- 3) 新・公害防止の技術と法規2021大気編技術編(2021)