

## (2) 調査・事例

|  |    |
|--|----|
| 1) LC/MS/MSによる食品中の保存料及び甘味料の一斉分析        | 41 |
| 2) 畜水産物における残留農薬一斉分析法の検討                | 48 |
| 3) 食品添加物の収去検査結果（2007～2011年度）について       | 60 |
| 4) 大分県における浴用水中のレジオネラ属菌の検出状況（2011年度）    | 64 |
| 5) 大分県における大気中の硫酸イオン濃度調査（2011年度）        | 69 |
| 6) 久住地域における乾性沈着物中のイオン成分の特性について（2011年度） | 74 |
| 7) 大分県におけるモニタリング強化時の環境放射能水準調査          | 84 |
| 8) 由布地域の環境大気調査（2011年度）                 | 92 |

# LC/MS/MS による食品中の保存料及び甘味料の一斉分析

麻生 花苗<sup>1</sup>、武田 亮<sup>2</sup>、林 由美、森崎 澄江、長谷川 昭生

## Simultaneous Determination of Preservatives and sweeteners in Foods with LC/MS/MS

Kanae Aso<sup>1</sup>, Ryo Takeda<sup>2</sup>, Yumi Hayashi, Sumie Morisaki and Akio Hasegawa

Key word : 保存料 Preservative, 甘味料 sweetener, 一斉分析法 Simultaneous Determination, 高速液体クロマトグラフィー質量分析 LC/MS/MS

### はじめに

近年、食品流通の広域化が進み輸入食品の割合は増加の一途をたどっており、とりわけ加工食品に使われる食品添加物は多種多様であり、使用範囲や残留基準は製造国により異なっている。このため、我が国の基準への適合を確認するためには日本で指定されていない添加物も含む多成分の迅速一斉分析が望まれる。

今回、保存料9項目、甘味料4項目について粕谷らの透析法<sup>1)</sup>及び鶴田らの精製法<sup>2)</sup>を参考に前処理を行い、LC/MS/MSによる一斉分析法の検討を行った。

試料にはウインナー、キムチ、魚肉練り製品、クラッカー、しょう油、ワインを用い、併せて市販食品のスクリーニング検査を行ったので報告する。

### 方 法

#### 1 試料

市販されているウインナー、キムチ、魚肉練り製品、クラッカー、しょう油、ワインを試料とした。

#### 2 試薬及び試液

##### 2.1 標準原液

保存料として安息香酸 (BA)、デヒドロ酢酸 (DHA)、ソルビン酸 (SOA)、パラオキシ安息香酸エステル類はパラオキシ安息香酸エチル (PHBA-Et) とパラオキシ安息香酸プロピル (PHBA-Pr)、パラオキシ安息香酸イソプロピル (PHBA-iPr)、パラオキシ安息香酸ブチル (PHBA-

Bu)、パラオキシ安息香酸イソブチル (PHBA-iBu) の他にパラオキシ安息香酸メチル (PHBA-Me) を、甘味料はサッカリン (SAC)、アスパルテーム (ASP)、サイクラミン酸 (SYC)、ズルチン (DU) とし、関東化学(株)または和光純薬工業(株)製を用いた。

サイクラミン酸及びズルチンは 10mg、アスパルテームは 50mg、その他は 100mg を秤量し、各々を 60%メタノールで 10ml に定容し、サイクラミン酸及びズルチンは 1000ppm、アスパルテームは 5000ppm、その他は 10000ppm を作成した。

##### 2.2 混合標準溶液

各標準原液を 100ppm となるように採取混合し、50%メタノールで 20ml に定容した。また、この原液をメタノール：6Mギ酸溶液 (pH2) (15：85) で希釈して 0.05、0.1、0.2、0.5、0.8、1.0ppm の標準溶液を調製した。

##### 2.3 その他の試薬等

メタノールは残留農薬PCB試験用、アセトニトリルはLC/MS用又は残留農薬PCB試験用、その他の試薬は試薬特級、いずれも和光純薬(株)社製を使用した。透析用内液及び外液は60%メタノールとした。

固相カートリッジは Oasis HLB (6cc、500mg、Waters社製) (以下、HLB とする) 及び Oasis WAX (6cc、150mg、Waters社製) (以下、WAX とする) をメタノール 5ml 及び精製水 5ml で、SepPak Vac C18 (6cc、500mg、Waters社製) (以下、C18 とする) をアセトニトリル 5ml 及び精製水 5ml でコンディショニングして使用した。

\*1 福祉保健部 東部保健所

\*2 生活環境部 環境保全課

### 3 装置及び測定条件

HPLC : Agilent社製 1100 シリーズ

MS/MS : AB Sciex社製 API2000

測定条件 : LC/MS/MS の条件を表1 に示した。

表1 LC-MS/MS条件

|                         |   |
|-------------------------|---|
| Column                  | CAPCELL PAK C18 AQ<br>(S-3 $\mu$ m, 2.0mm i.d. $\times$ 150mm, Shiseido)  |
| Mobile phase conditions | A :5mM ammonium acetate<br>B :Acetonitrile  |
| Flow rate               | 0.2ml/min   |
| Gradient profile        | A : B (total time)<br>95:5(0min) $\rightarrow$ 95:5(1min) $\rightarrow$ 90:10(1.5min) $\rightarrow$<br>90:10(2.5min) $\rightarrow$ 80:20(3min) $\rightarrow$ 80:20(8min) $\rightarrow$<br>60:40(15min) $\rightarrow$ 60:40(35min) |
| Injection volume        | 5 $\mu$ l   |

| Additives | Retention time (min) | Monitoring ion      |                   |     |     |
|-----------|----------------------|---------------------|-------------------|-----|-----|
|           |                      | Precursor ion (m/z) | Product ion (m/z) | DP  | CE  |
| BA        | 7.1                  | 121                 | 77                | -11 | -14 |
| SOA       | 8.3                  | 111                 | 67                | -26 | -10 |
| DHA       | 9.5                  | 167                 | 83                | -16 | -16 |
| PHBA-Me   | 17.7                 | 151                 | 92                | -21 | -26 |
| PHBA-Et   | 20.8                 | 165                 | 92                | -21 | -26 |
| PHBA-Pr   | 25.3                 | 179                 | 92                | -21 | -34 |
| PHBA-iPr  | 24.5                 | 179                 | 92                | -31 | -28 |
| PHBA-Bu   | 32.7                 | 193                 | 92                | -26 | -30 |
| PHBA-iBu  | 32.0                 | 193                 | 92                | -71 | -32 |
| SAC       | 8.0                  | 182                 | 106               | -26 | -24 |
| CYC       | 8.3                  | 178                 | 80                | -31 | -30 |
| ASP *     | 11.7                 | 295                 | 120               | 16  | 37  |
| DU *      | 15.2                 | 181                 | 108               | 26  | 35  |

\*はポジティブイオン化

#### 4 試料の調製

試料10g又は10mlを60%メタノール溶液で20～24時間透析を行った。その透析溶液2mlを蒸留水で10mlに定容後、5mlを用いて固相カートリッジによる精製を行った。試料調製法を図1に示した。

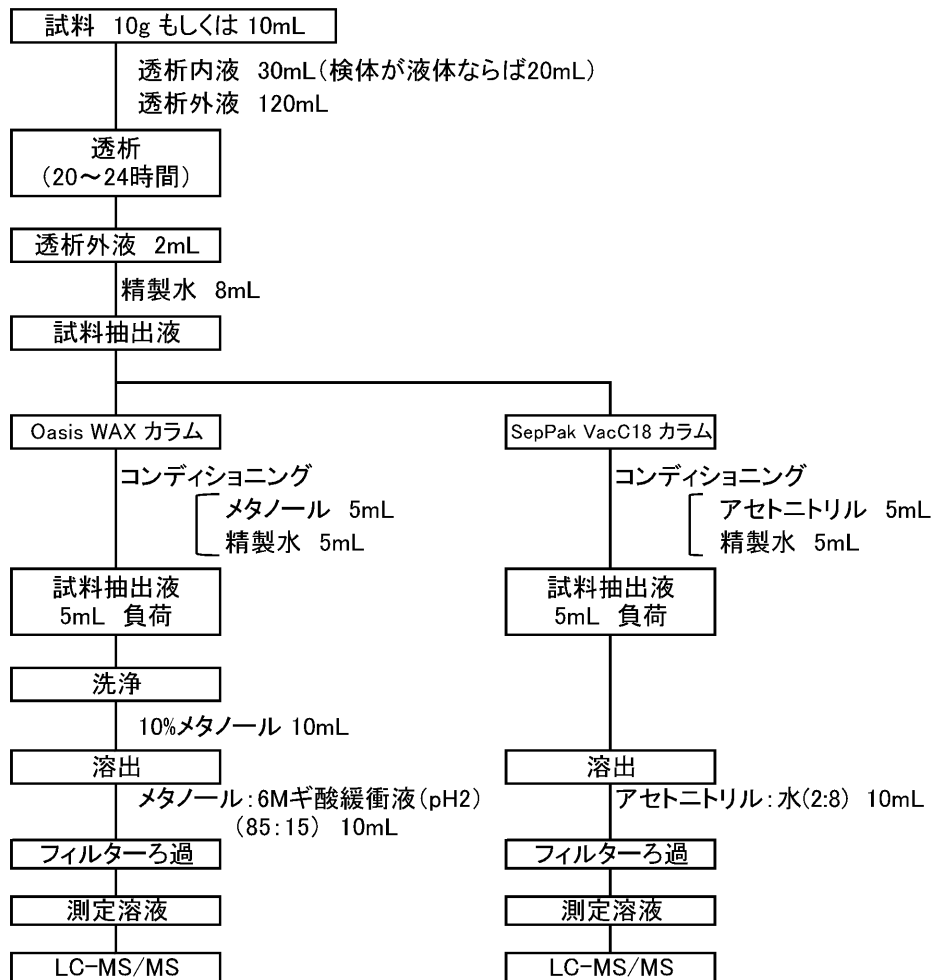


図1 試料の調製法

## 結 果

### 1 LC/MS/MS の条件検討

各標準品を用いてLC/MS/MS条件の検討を行い、表1に示した化合物ごとの測定パラメーターを決定した後、溶媒Aにギ酸又は酢酸アンモニウム溶液を、溶媒Bにアセトニトリルを用いてカラムからの溶出条件を検討した結果、5mM酢酸アンモニウムとアセトニトリルを用いたグラジエント法によりこれらの13物質をイオンペア試薬を用いない条件で溶出することが可能であった。各標準品のクロマトグラムを図2に示した。

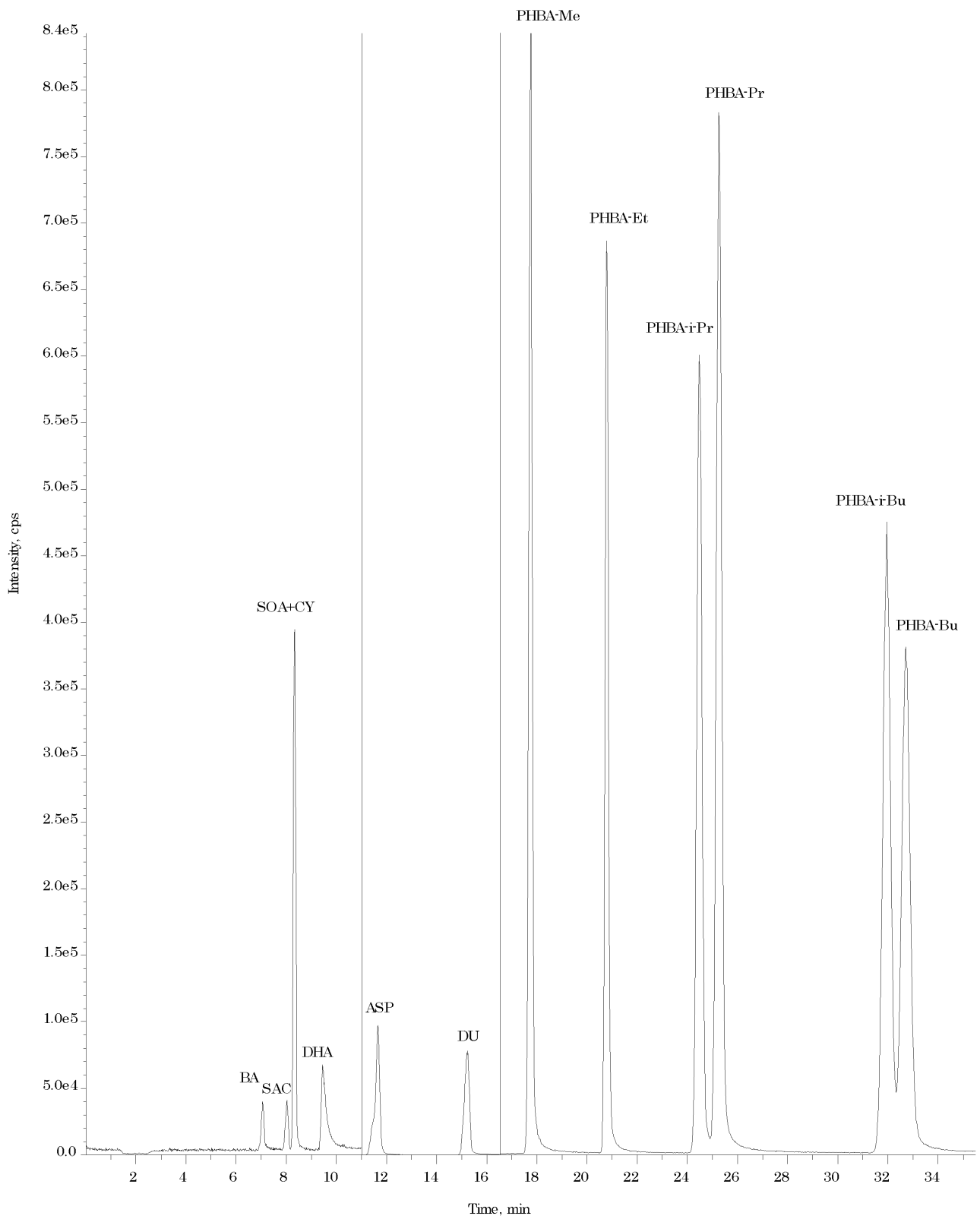


図2 保存料及び甘味料のトータルイオンクロマトグラム

## 2 精製法の検討

LC/MS/MS イオン化でのマトリックスの影響を低減するため、試料換算0.01g/kgとなるように混合標準溶液を添加したしょう油の透析外液を用いて、固相カートリッジ HLB、WAX 及び C18 による精製法の検討を行った。

表2 に示したとおり、HLB は、パラオキシ安息香酸エステル類及びズルチンの7項目の回収率が56~112%となったが、サッカリン等これ以外の6項目は回収できなかった。一方、WAX は、サッカリン以外の12項目が回収でき、その回収率は56~150%であった。また、C18 は、サッカリンを含む5項目が回収でき、その回収率が86~150%であったが、これ以外のパラオキシ安息香酸エステル類など8項目は回収できなかった。

したがって今回は固相カートリッジの WAX 及び C18 を用いて精製を行うこととした。

## 3 検量線及び検出下限値

0.05~1ppm の範囲で絶対検量線とマトリックス検量線を作成し、両者の傾きの比を用いて検量線の比較を行った。

表3 にしょう油の例を示したが、13項目すべてにおいて両者の傾きの比は0.96~1.15 となり、絶対検量線とマトリックス検量線で差が生じなかったものと考えた。また、直線性は、すべての項目で相関係

表2 しょう油透析外液による溶出試験結果

| 固相<br>添加物 | Oasis HLB<br>*1 | Oasis WAX<br>*2 | SepPak C18<br>*3 |
|-----------|-----------------|-----------------|------------------|
| ASP       | ×               | ○               | ○                |
| CYC       | ×               | ○               | ○                |
| DU        | ○               | ○               | ○                |
| SAC       | ×               | ×               | ○                |
| BA        | ×               | ○               | ×                |
| DHA       | ×               | ○               | ×                |
| SOA       | ×               | ○               | ○                |
| PHBA-Me   | ○               | ○               | ×                |
| PHBA-Et   | ○               | ○               | ×                |
| PHBA-iBu  | ○               | ○               | ×                |
| PHBA-iPr  | ○               | ○               | ×                |
| PHBA-Bu   | ○               | ○               | ×                |
| PHBA-Pr   | ○               | ○               | ×                |

\*1 : ○は回収率が56~112%  
\*2 : ○は回収率が56~150%  
\*3 : ○は回収率が86~150%

数が0.99以上となり良好な結果を得た。検出下限値はデヒドロ酢酸のみ0.0001g/kgとなり、それ以外の12項目は0.00005g/kgであった。

また、他の食品においても同様の結果が得られたことから、本法では絶対検量線を用いることとし、基準値超過や表示違反が疑われる場合においては、マトリックス検量線を用いて再定量を行うこととした。

表3 絶対検量線とマトリックス検量線の比較

| 添加物名     | 絶対検量線                      | マトリックス検量線<br>(しょう油)        | 傾きの比* | 検出下限値<br>(ppm) |
|----------|----------------------------|----------------------------|-------|----------------|
| ASP      | $y = 9.31E+05x + 3.54E+04$ | $y = 8.07E+05x - 2.00E+03$ | 1.15  | 0.05           |
| CYC      | $y = 2.00E+06x + 4.42E+05$ | $y = 1.78E+06x + 3.47E+05$ | 1.13  | 0.05           |
| DU       | $y = 1.04E+06x + 1.14E+05$ | $y = 9.60E+05x + 1.11E+05$ | 1.08  | 0.05           |
| SAC      | $y = 2.71E+05x + 3.78E+04$ | $y = 2.82E+05x + 2.65E+04$ | 0.96  | 0.05           |
| BA       | $y = 2.53E+05x + 3.76E+04$ | $y = 2.12E+05x + 2.21E+04$ | 1.19  | 0.05           |
| DHA      | $y = 6.46E+05x - 2.08E+04$ | $y = 6.14E+05x - 2.22E+04$ | 1.05  | 0.1            |
| SOA      | $y = 1.35E+05x - 1.53E+03$ | $y = 1.17E+05x - 1.23E+03$ | 1.15  | 0.05           |
| PHBA-Et  | $y = 8.20E+06x + 1.87E+04$ | $y = 7.82E+06x + 2.61E+04$ | 1.05  | 0.05           |
| PHBA-Me  | $y = 4.45E+06x - 1.75E+04$ | $y = 4.15E+06x + 3.59E+02$ | 1.07  | 0.05           |
| PHBA-Pr  | $y = 3.93E+06x - 4.30E+03$ | $y = 3.72E+06x - 1.72E+04$ | 1.06  | 0.05           |
| PHBA-iPr | $y = 3.63E+06x - 3.79E+03$ | $y = 3.44E+06x - 1.39E+04$ | 1.05  | 0.05           |
| PHBA-Bu  | $y = 4.44E+06x - 4.71E+04$ | $y = 4.10E+06x + 1.46E+03$ | 1.08  | 0.05           |
| PHBA-iBu | $y = 4.96E+06x - 3.22E+04$ | $y = 4.61E+06x - 1.38E+04$ | 1.08  | 0.05           |

\*は絶対検量線の傾き/マトリックス検量線の傾きの値

#### 4 添加回収試験

ウインナー、キムチ、魚肉練り製品、クラッカー、しょう油、ワインの6種類の食品を用いて、13項目の添加回収試験を行った。

表4に示したとおり、ウインナー・魚肉練り製品・しょう油中のアスパルテム、ウインナー・ワイン中のサイクラミン酸及び今回検討したすべての種類の食品中のパラオキシ安息香酸プロピルの回収率が50~69%もしくは121~150%となったが、概ね良好な結果を得ることができた。

#### 5 市販品の含有量調査

市販の各種食品20検体について、本法を用いて含有量調査を実施した結果、表5に示したとおりキムチ、魚肉練り製品、ワインからソルビン酸が、使用表示のあるしょう油からパラオキシ安息香酸類が検出されたものの基準値超過はなかった。また、日本で指定されていないサイクラミン酸、ズルチン及びパラオキシ安息香酸メチルはいずれの検体からも検出されなかった。

#### ま と め

今回検討した精製法は、パラオキシ安息香酸エステル類といった中性物質から安息香酸、サイクラミン酸やサッカリンといった強酸性物質まで幅広い極性を持つ化合物を対象としたため、2つの固相カートリッジによる精製を行わなければならなかったものの、簡易で迅速な精製法と考えられた。

また、LC/MS/MSによる測定は通常、マトリックス検量線を用いるが、測定溶液の希釈倍率が大きいため絶対検量線を用いることができ、有用な方法であると考えられた。

なお、今回調査した市販の各種食品20検体では、基準値超過や表示違反はなかった。今後も、県民の食への安全・安心につながるよう検査の迅速化や検査項目の増加に努めていきたい。

#### 参 考 文 献

- 1) 鶴田小百合他：LC-MS/MSによる保存料・甘味料の一斉分析法の検討，第48回全国衛生化学技術協議会年会 講演集，154-55（2011）
- 2) 氏家愛子他：食品中7種の保存料及びサッカリンのHPLCによる一斉分析とLC/MS/MSによる同定，食衛誌，48, No.6, 163-69（2007）

表4 食品における添加回収試験結果

| 食品名      | 回収率 (%) |     |        |       |      |     |
|----------|---------|-----|--------|-------|------|-----|
|          | ウインナー   | キムチ | 魚肉練り製品 | クラッカー | しょう油 | ワイン |
| ASP      | 150     | 97  | 150    | 80    | 150  | 142 |
| CYC      | 149     | 74  | 105    | 120   | 111  | 150 |
| DU       | 102     | 84  | 101    | 111   | 86   | 108 |
| SAC      | 100     | 108 | 92     | 113   | 129  | 119 |
| BA       | 118     | 149 | 85     | 116   | 96   | 81  |
| DHA      | 105     | 98  | 102    | 126   | 98   | 126 |
| SOA      | 92      | 105 | 104    | 101   | 104  | 101 |
| PHBA-Me  | 97      | 98  | 94     | 111   | 109  | 111 |
| PHBA-Et  | 90      | 94  | 90     | 108   | 102  | 96  |
| PHBA-iBu | 89      | 100 | 92     | 105   | 110  | 118 |
| PHBA-iPr | 104     | 103 | 96     | 116   | 109  | 119 |
| PHBA-Bu  | 99      | 106 | 95     | 105   | 110  | 130 |
| PHBA-Pr  | 51      | 52  | 50     | 60    | 56   | 131 |

\*は回収率50~69%もしくは121~150%のもの

表5 市販食品中の甘味料・保存料の含有量調査結果

| 食品名    | 検体数 | 測定結果 (g/kg) |       |      |      |      |      |           |         |             |
|--------|-----|-------------|-------|------|------|------|------|-----------|---------|-------------|
|        |     | ASP         | CYC   | DU   | SAC  | BA   | DHA  | SOA       | PHBA-Me | PHBA-Es     |
| ウインナー  | 4   | N.D.*       | N.D.* | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D.      | N.D.    | N.D.*       |
| キムチ    | 3   | N.D.        | N.D.  | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D.-0.52 | N.D.    | N.D.*       |
| 魚肉練り製品 | 3   | N.D.*       | N.D.  | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D.-0.76 | N.D.    | N.D.*       |
| クラッカー  | 3   | N.D.        | N.D.  | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D.      | N.D.    | N.D.*       |
| しょう油   | 4   | N.D.*       | N.D.  | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D.      | N.D.    | N.D.-0.079* |
| ワイン    | 3   | N.D.        | N.D.* | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D.-0.20 | N.D.    | N.D.        |

N.D. : 検出下限値0.015g/kg未満

\*は回収率50~69%もしくは121~150%のもの



## 畜水産物における残留農薬一斉分析法の検討

武田 亮<sup>1</sup>、橋口 祥子、麻生 花苗<sup>2</sup>、林 由美、長谷川 昭生

### Investigation of Simultaneous Determination Method of Pesticide Residues to Livestock and Marine Products

Ryo Takeda, Shoko Hashiguchi, Kanae Aso, Yumi Hayashi, Akio Hasegawa

Key words : 残留農薬 pesticide residue, 畜水産物 livestock and marine products, 一斉分析 simultaneous determination

#### 要 旨

脂肪含量を調整した2種類の牛肉を試料として、残留農薬等の一斉試験法<sup>1)</sup>(以後、通知法)の畜産物一斉分析法(以後、畜水産物試験法)を一部改良した方法及び農作物一斉分析法(以後、農作物試験法)を用い、GC/MS及びLC/MS/MSによる残留農薬一斉分析法の検討を行った。

畜水産物試験法については、試料抽出時に加える水に代えて農作物試験法で用いるNaCl及び0.5mol/Lリン酸緩衝溶液を用いた方法(以後、改良法)でGC/MS測定及びLC/MS/MS測定共に回収率の向上がみられた。

また、GC/MS法では改良法で、低脂肪牛肉は213化合物のうち93.9%、高脂肪牛肉では86.9%、農作物試験法で低脂肪牛肉は80.3%が、また、高脂肪牛肉では82.6%が妥当性評価のガイドライン<sup>2)</sup>の真度及び精度の指標となる回収率70%~120%かつ併行精度15%以下(以後、指標)を満たす結果となり、両方法ともスクリーニング法として利用可能と考えられた。

同様に、LC/MS/MS法では改良法は、低脂肪牛肉は85化合物のうち62.4%指標を満たしたのに対し、高脂肪牛肉ではわずかに20.0%となり牛肉のスクリーニング法としては十分とはいえなかったが、農作物試験法が低脂肪牛肉は77.8%が、高脂肪牛肉では77.6%が指標を満たす結果となりスクリーニング法として利用できると考えられた。

#### はじめに

食品に残留する農薬等の規制は2006年12月からポジティブリスト制度が施行され、それまで残留基準がない農薬についても一律に0.01ppm以下の基準が適応されることとなった。

それに伴い、農作物と畜水産物を対象としたGC/MS及びLC/MSを用いる残留農薬等の一斉試験法<sup>1)</sup>が厚生労働省から通知された。

本県では、現在、農作物を対象に通知法に準ずる方法で行政検査を行っているが、畜水産物に対する検査は行っていないことから、今回、牛肉を試料として、畜水産物試験法及び比較的簡易で迅速な農作物試験法による検討も行ったので報告する。

#### 材料及び方法

##### 1 試料

オーストラリア産の牛肉を用い、出来る限り脂肪を取り除いた脂肪分6.6~8.0%の試料(以後、低脂肪牛肉)と、脂肪を取り除かずに牛脂を添加した脂肪分15.0~16.4%の試料(以後、高脂肪牛肉)を調整し用いた。

##### 2 試薬及び器具

###### 2.1 試薬等

###### 2.1.1 標準品

標準品は関東化学(株)製、和光純薬工業(株)製、Dr. Ehrenstorfer社製(残留農薬試験用)の粉末及び混合標準液の関東化学(株)製混合標準液31、48、62、林純薬工業(株)PL2005LC/MS Mix I、4、5、6を用いた。

添加回収用混合標準溶液1.0ppmをGC-MS用としてアセトン溶液、LC/MS/MS用としてアセトニトリル溶液で作成した。

また、検量線用混合標準溶液は、GC/MS用とし

\*1 生活環境部 環境保全課

\*2 福祉保健部 東部保健所

てアセトン:ヘキサン(1:1)溶液で、LC/MS/MS用としてメタノール:水(1:1)溶液で作成した。

2.1.2 試薬

ヘキサン、アセトニトリル、アセトン、メタノールおよびトルエンは残留農薬分析用を、その他は特級品を使用し、塩化ナトリウム及び無水硫酸ナトリウムは550℃で4時間以上加熱した。

0.5mol/Lリン酸緩衝溶液(pH7.0)はリン酸水素二カリウム(K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) 52.7g及びリン酸二水素カリウム(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 30.2gを量り採り、水約500mLに溶解し、1mol/L水酸化ナトリウム又は1mol/L塩酸を用いてpHを7.0に調整した後、水を加えて1Lとした。

2.1.3 カートリッジカラム

エチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲルミニカラムはジーエルサイエンス(株)GL-Pac GC/PSA(500mg/500mg)、オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラムはウォーターズ社製Sep-Pak(1g)を使用した。

2.3 装置

GPC クリーンアップシステム

: ジーエルサイエンス(株)G-PREP GPC8100

液体クロマトグラフ/質量分析計

: HPLC部 Agilent 1100series (Agilent社製), MS部 API2000 (Applied Biosystems社製)

ガスクロマトグラフ/質量分析計

: GC部6890N, MS部5975MSD (Agilent社製)

3 試験方法

3.1 試料の調製

図1及び図2に示した、通知法に準ずる方法で行い、畜水産物試験法の改良点として、水溶性の高い残留農薬の抽出効率をあげる目的で、水の代替として農作物試験法で用いる0.5mol/Lリン酸緩衝溶液(pH7.0)及びNaClを用いた。(以後、改良法)

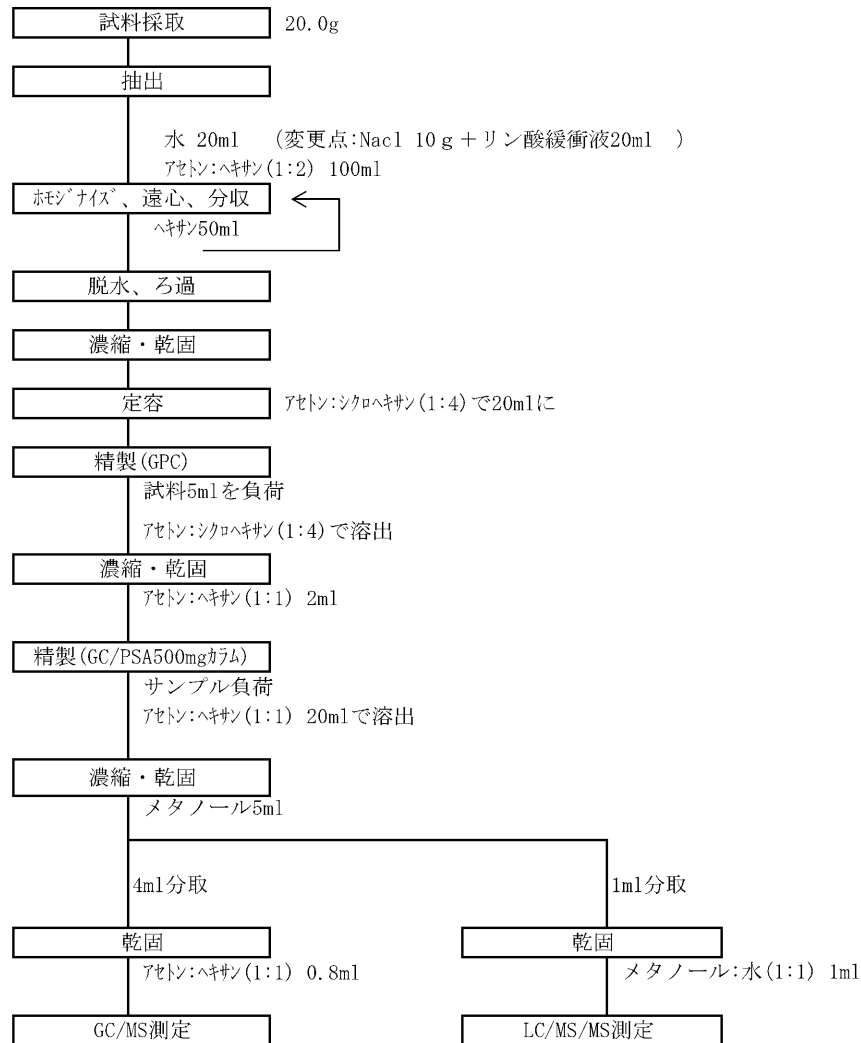


図1 農薬等の一斉試験法(畜水産物)

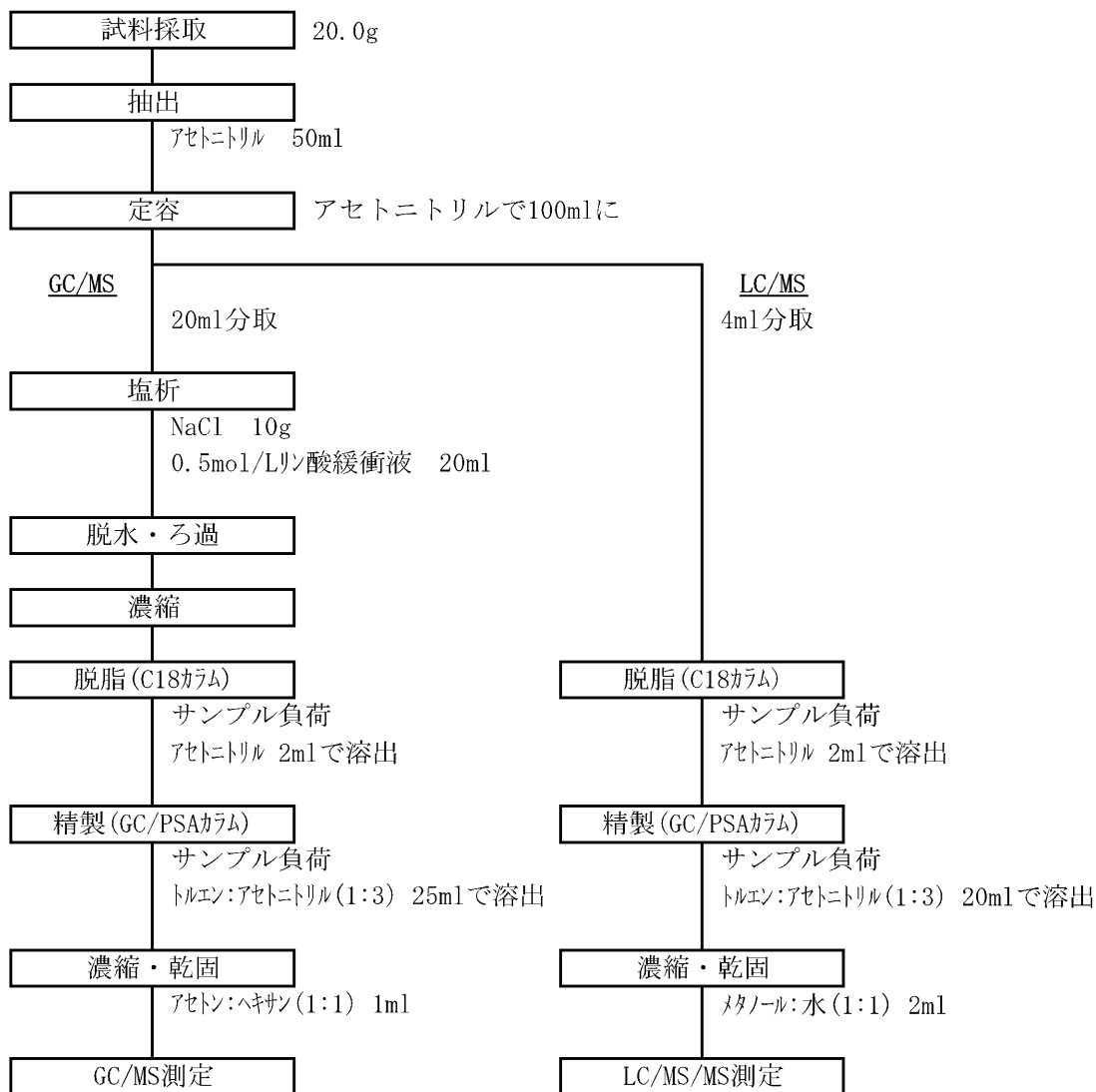


図2 農薬等の一斉試験法（農産物）

### 3.2 測定条件

#### 3.1.1 GPC クリーンアップシステム

カラム：Waters社製 Envirogel 19×300mm  
 移動相：アセトン及びシクロヘキサン（1：4）混  
 液  
 流速：5mL/min  
 カラム温度：40℃  
 注入量：5mL  
 モニター波長：254 nm

#### 3.1.2 GC/MS

カラム：HP-5MS（0.25 mm i.d.×30 m, 膜厚0.25μm）  
 カラム温度：250℃（1min）→25℃/min→125℃  
 →10℃/min→300℃（10min）  
 注入口温度：250℃  
 注入量：2μL（パルスドスプリットレス）

キャリアーガス：He, コンスタントフローモード  
 MS イオン源温度：230℃  
 イオン化法：Electron Ionization (EI)  
 イオン化電圧：70eV  
 分析モード：Scan 及び Selective Ion Monitoring  
 (SIM) モード

#### 3.1.3 LC/MS/MS

##### HPLC 部分

カラム：L-column ODS（2.1 mm i.d.×150 mm, 5  
 μm, 財団法人化学物質評価研究機構）  
 カラム温度：40℃  
 移動相：A液 5mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液  
 B液 5mmol/L 酢酸アンモニウム-アセ  
 トニトリル溶液  
 グラジエント条件：初期 A75%→12分後, A5%→25

分後A5%  
 注入量：試料4.0 $\mu$ L+マトリックス又は溶媒4.0 $\mu$ L  
 流量：0.2mL/min

MS/MS部分

イオン化法：Electrospray Ionization (ESI)  
 測定法：Mutiple Reaction Monitoring (MRM)  
 イオンスプレー電圧：5,000V (positive)  
 イオン源温度：500 $^{\circ}$ C

3.3 添加回収試験

低脂肪牛肉（脂肪分6.6～8.0%）及び高脂肪牛肉（脂肪分15.0～16.4%）それぞれ20gを試料（n=5）として添加回収用混合標準溶液1.0ml（各農薬成分1.0 $\mu$ g）を添加し、回収試験を行った。回収率の算出はマトリックス検量線を用いて行い、回収率の平均値と併行精度から指標を満たす項目及び満たさない項目に分類した。

4 結果

4.1 畜水産物一斉試験法の改良法

LC/MS/MS測定での回収率の向上を図る目的で、試料の抽出時に加える水に代えて農作物試験法で用いる0.5mol/Lリン酸緩衝溶液（pH7.0）及びNaClを用いたところ、図3に示したとおり、GC-MS測定において10%程度の化合物が回収率70%～120%に収まるように改善され、化合物名としてはジメトエート、ヘキサジノン、メビンホス、ジメチペン、ホスファミドン等であった。また、図4に示したとおりLC/MS/MS測定において回収率70%～120%の化合物比率が44.5%から66.3%と向上がみられ、化合物名としてはアセタミプリド、アルジカルブ、ジメチリモール、メソミル等であった。

従って抽出時の水の代わりに、0.5mol/Lリン酸緩衝溶液（pH7.0）及びNaClを用い、改良法とした。

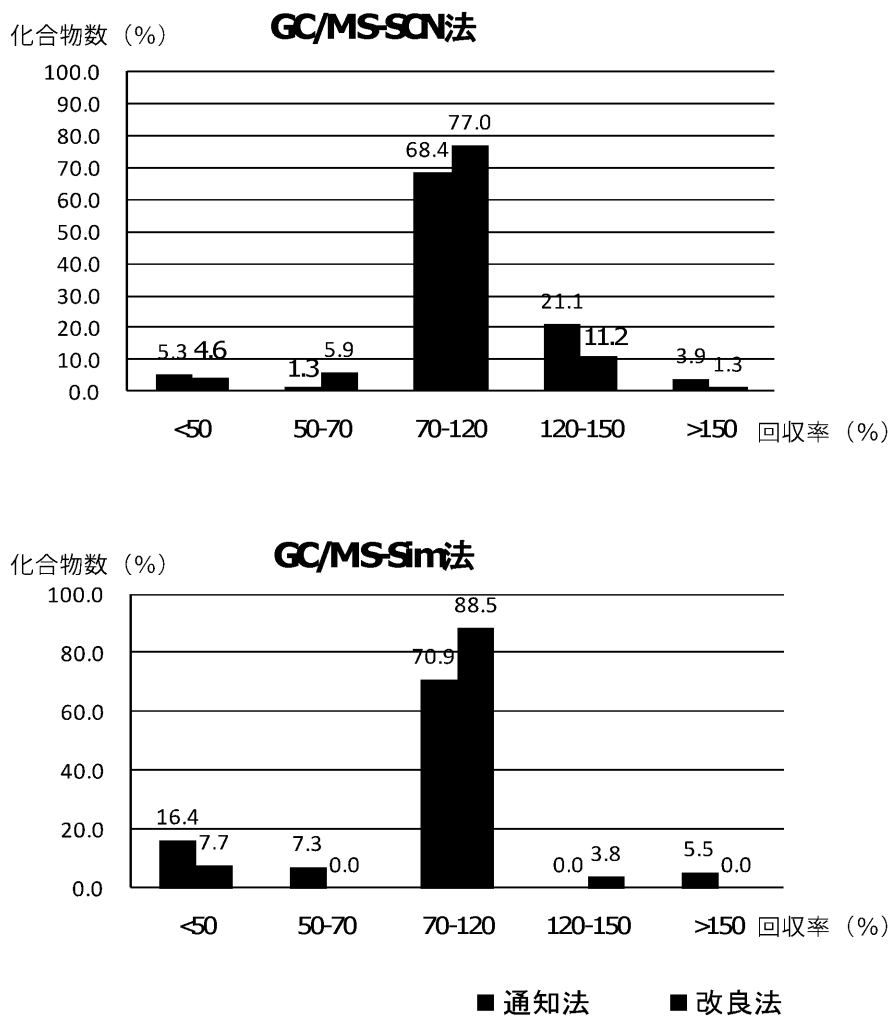


図3 畜水産物一斉分析法における抽出溶液別回収率の比較

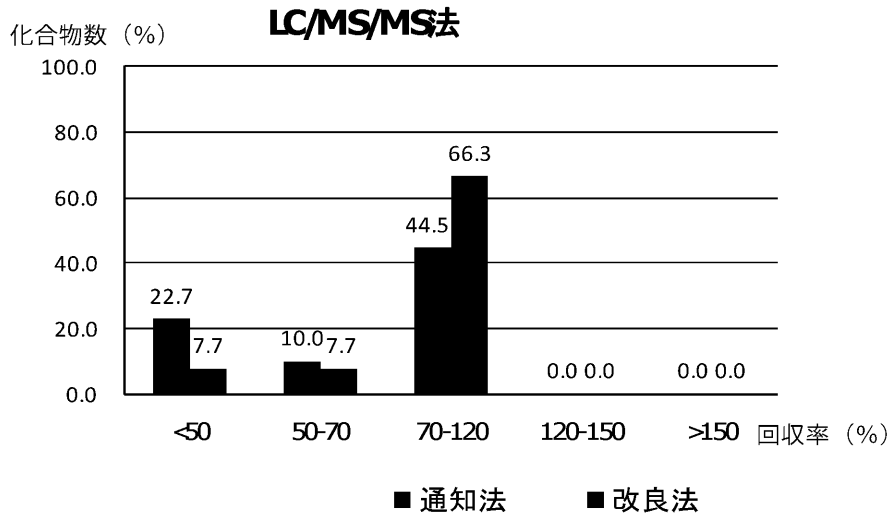


図4 畜水産物一斉試験法における抽出溶液別回収率の比較

#### 4.2 回収率の結果

表1にGC/MS測定項目の平均回収率及び併行精度、表2にLC/MS/MS測定項目と平均回収率及び併行精度、表3に平均回収率集計表を示した。

##### 4.2.1 改良法—GC/MS法

低脂肪牛肉は213化合物中93.9%が指標を満たす結果となった。また、高脂肪牛肉では86.5%で低脂肪牛肉に比べると若干低下したものの、回収率120%~150%、併行精度は15%未満のものが増加した。

今後、さらに測定化合物も増やせる可能性もあり畜水産物の一斉分析法利用可能と考えられたが、溶媒の使用量が多いことや迅速性に欠ける問題点があった。

##### 4.2.2 農作物試験法—GC/MS法

上記と同様に表3の集計結果から、低脂肪牛肉は213化合物中80.3%が、また、高脂肪牛肉では82.6%が指標を満たす結果となり、両者ともほぼ同程度であったが、改良法に比べると若干少なかった。

しかし、操作の簡便・迅速性を考慮すると、回収率は指標を満たすが併行精度が15%を若干超える化合物の精度向上を図り畜水産物の一斉分析法として利用できるようにしたい。

##### 4.2.3 改良法—LC/MS/MS法

低脂肪牛肉は85化合物中62.4%が指標を満たしたのに対し、高脂肪牛肉ではわずかに20.0%で低脂肪牛肉に比べると併行精度や回収率の低下がみられ、畜水産物の一斉分析法としては十分とはいえなかった。

##### 4.2.4 農作物試験法—LC/MS/MS法

低脂肪牛肉は85化合物中78.8%が、高脂肪牛肉では77.6%が指標を満たす結果となり、ほぼ同程度で、両者とも改良法に比べると良好な結果となった。

操作の簡便・迅速性を考慮すると、GC/MS法と同様に回収率は指標を満たすが併行精度が15%を若干超える化合物等の精度向上を図り畜水産物の一斉分析法として利用できるようにしたい。

表1 GC/MS による残留農薬回収率

| No. | 試験法の種類                                 | 畜水産物試験改良法       |             |                 |             | 農産物試験法          |             |                 |             | 検出方法 |
|-----|--|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|------|
|     | 試料の種類                                  | 低脂肪牛肉           |             | 高脂肪牛肉           |             | 低脂肪牛肉           |             | 高脂肪牛肉           |             |      |
|     | 平均回収率、併行精度                             | 回収率%<br>(n = 5) | 併行精度<br>(%) | 回収率%<br>(n = 5) | 併行精度<br>(%) | 回収率%<br>(n = 5) | 併行精度<br>(%) | 回収率%<br>(n = 4) | 併行精度<br>(%) |      |
| 1   | 2,4-dichloroaniline                    | 51.1            | 16.2        | 84.2            | 5.6         |                 |             |                 |             | SCN  |
| 2   | 4,4'-dichlorobenzophenone              | 82.7            | 6.0         | 93.8            | 7.1         | 79.8            | 4.3         | 70.6            | 3.1         | SCN  |
| 3   | acephate                               |                 |             |                 |             | 48.5            | 8.5         | 42.2            | 9.2         | SIM  |
| 4   | acetamidiprid                          | 84.5            | 8.0         | 80.2            | 9.9         | 81.7            | 15.7        | 55.5            | 9.9         | SIM  |
| 5   | acetochlor                             | 83.3            | 7.2         | 100.5           | 6.0         | 88.3            | 7.4         | 80.2            | 3.2         | SCN  |
| 6   | alachlor                               | 88.4            | 7.8         | 103.1           | 6.4         | 93.4            | 5.2         | 81.4            | 3.7         | SCN  |
| 7   | allethrin-1,2 [Gr:allethrin]           | 81.8            | 7.2         |                 |             | 78.0            | 9.5         | 72.3            | 16.8        | SIM  |
| 8   | allethrin-3,4 [Gr:allethrin]           | 88.1            | 6.4         | 100.0           | 3.1         | 78.2            | 10.4        | 74.6            | 10.2        | SIM  |
| 9   | ametryn                                | 84.9            | 6.4         | 106.6           | 6.4         | 93.4            | 5.2         | 82.1            | 4.9         | SCN  |
| 10  | anilofos                               | 94.2            | 5.9         | 112.6           | 6.5         | 97.1            | 7.2         | 89.3            | 1.8         | SCN  |
| 11  | atrazine                               | 89.7            | 5.0         | 105.3           | 6.3         | 89.8            | 6.7         | 86.9            | 2.5         | SCN  |
| 12  | azaconazole                            | 90.4            | 5.2         | 110.4           | 8.5         | 102.3           | 9.2         | 90.8            | 7.4         | SCN  |
| 13  | azinphos-methyl                        | 90.8            | 6.8         | 113.8           | 4.6         | 97.2            | 7.0         | 91.4            | 3.2         | SCN  |
| 14  | benalaxyl                              | 92.7            | 6.1         | 102.7           | 7.3         | 90.5            | 6.3         | 87.5            | 3.5         | SCN  |
| 15  | benflurarin                            | 86.7            | 6.5         | 105.5           | 5.6         | 78.7            | 15.3        | 70.7            | 8.5         | SCN  |
| 16  | benoxacor                              | 89.9            | 4.7         | 116.1           | 2.8         | 94.7            | 9.5         | 86.6            | 4.0         | SCN  |
| 17  | BHC- $\alpha$ [Gr:BHC]                 | 86.0            | 4.4         | 104.4           | 7.0         | 64.5            | 14.1        | 61.5            | 8.1         | SCN  |
| 18  | BHC- $\beta$ [Gr:BHC]                  | 82.4            | 3.1         | 103.9           | 7.5         | 90.6            | 5.5         | 79.3            | 5.0         | SCN  |
| 19  | BHC- $\gamma$ [Gr:BHC]                 | 93.0            | 8.4         | 101.6           | 6.5         | 76.3            | 10.5        | 67.6            | 8.1         | SCN  |
| 20  | BHC- $\delta$ [Gr:BHC]                 | 83.1            | 5.9         | 100.2           | 7.1         | 82.0            | 5.5         | 81.7            | 4.4         | SCN  |
| 21  | bifenox                                | 101.8           | 6.2         | 105.8           | 6.6         | 83.2            | 13.5        | 80.5            | 11.8        | SIM  |
| 22  | bifenthrin                             | 94.0            | 5.3         | 97.5            | 6.5         | 72.8            | 8.4         | 64.7            | 3.8         | SCN  |
| 23  | bitertanol-1 [Gr:bitertanol]           | 92.2            | 4.8         | 102.8           | 7.8         | 77.6            | 18.7        | 83.9            | 13.7        | SIM  |
| 24  | bitertanol-2 [Gr:bitertanol]           | 102.8           | 7.0         | 103.0           | 9.5         | 82.1            | 13.5        | 81.9            | 14.5        | SIM  |
| 25  | bromacil                               | 82.5            | 8.2         | 93.4            | 4.2         | 85.5            | 9.2         | 83.0            | 13.3        | SIM  |
| 26  | bromobutide                            | 88.0            | 4.6         | 106.1           | 4.1         | 88.7            | 6.3         | 86.6            | 2.1         | SCN  |
| 27  | bromophos-methyl                       | 88.5            | 6.1         | 99.1            | 6.9         | 81.4            | 7.1         | 73.9            | 4.5         | SCN  |
| 28  | bromopropylate                         | 92.7            | 5.8         | 112.6           | 4.0         | 88.2            | 7.9         | 80.3            | 4.9         | SCN  |
| 29  | bupirimate                             | 92.7            | 4.2         | 103.4           | 2.4         | 87.2            | 6.9         | 83.9            | 4.3         | SCN  |
| 30  | buprofezin                             | 89.2            | 7.7         | 94.6            | 5.0         | 71.6            | 2.2         | 66.7            | 5.7         | SCN  |
| 31  | butachlor                              | 91.3            | 7.0         | 106.1           | 6.1         | 88.0            | 6.1         | 76.6            | 2.1         | SCN  |
| 32  | butamifos                              | 89.2            | 6.1         | 125.1           | 7.3         | 107.1           | 7.7         | 91.7            | 4.7         | SCN  |
| 33  | cafenstrole                            | 94.2            | 5.4         | 106.2           | 4.8         | 92.0            | 8.9         | 95.6            | 3.4         | SCN  |
| 34  | carbaryl                               | 79.4            | 6.5         | 105.6           | 6.1         | 96.4            | 3.8         | 88.9            | 5.6         | SCN  |
| 35  | carbofuran                             | 80.0            | 5.8         | 101.7           | 2.7         | 83.5            | 2.3         | 87.4            | 10.4        | SCN  |
| 36  | carboxin                               | 65.9            | 7.4         | 195.0           | 2.2         | 76.9            | 5.3         | 97.1            | 12.8        | SCN  |
| 37  | carfentrazone-ethyl                    | 91.6            | 7.4         | 123.3           | 7.5         | 98.3            | 7.0         | 89.4            | 2.3         | SCN  |
| 38  | chlorbufam                             | 83.6            | 8.9         | 106.2           | 8.7         | 100.4           | 7.1         | 86.2            | 5.6         | SCN  |
| 39  | chlorfenapyr                           | 88.6            | 3.5         | 97.5            | 2.1         | 82.3            | 10.4        | 73.6            | 10.1        | SIM  |
| 40  | chlorfenvinphos-1 [Gr:chlorfenvinphos] | 89.1            | 5.9         | 103.6           | 7.7         | 78.9            | 14.5        | 85.8            | 12.3        | SIM  |
| 41  | chlorfenvinphos-2 [Gr:chlorfenvinphos] | 91.3            | 4.2         | 102.1           | 5.8         | 80.3            | 11.2        | 80.2            | 10.8        | SIM  |
| 42  | chlorpyrifos                           | 91.0            | 8.3         | 104.6           | 6.9         | 81.1            | 7.1         | 71.9            | 5.1         | SCN  |
| 43  | chlorpyrifosmethyl                     | 88.3            | 6.9         | 103.6           | 5.0         | 83.2            | 9.1         | 75.9            | 7.2         | SCN  |
| 44  | chlorthal-dimethyl                     | 92.6            | 5.0         | 101.0           | 6.2         | 87.9            | 5.7         | 77.0            | 3.2         | SCN  |
| 45  | clomazone                              | 88.8            | 5.2         | 104.3           | 6.9         | 83.8            | 9.8         | 80.4            | 6.5         | SCN  |
| 46  | cyanazine                              | 88.9            | 4.7         | 105.2           | 5.8         | 98.9            | 6.2         | 89.3            | 6.0         | SCN  |
| 47  | cyanophos                              | 89.2            | 6.0         | 103.8           | 5.4         | 88.9            | 9.9         | 81.3            | 6.0         | SCN  |
| 48  | cyfluthrin-1 [Gr:cyfluthrin]           | 96.8            | 6.6         | 96.8            | 7.5         | 75.9            | 13.4        | 75.1            | 11.8        | SIM  |
| 49  | cyfluthrin-2 [Gr:cyfluthrin]           | 97.3            | 6.8         | 92.9            | 8.4         | 75.1            | 13.4        | 75.5            | 10.6        | SIM  |
| 50  | cyfluthrin-3,4 [Gr:cyfluthrin]         | 101.0           | 6.9         | 90.3            | 10.8        | 79.2            | 14.1        | 77.8            | 10.6        | SIM  |
| 51  | cyhalofop-butyl                        | 94.1            | 3.5         | 119.6           | 5.3         | 91.4            | 7.7         | 96.9            | 4.4         | SCN  |
| 52  | cyhalothrin-1 [Gr:cyhalothrin]         | 95.2            | 5.4         | 97.0            | 6.8         | 76.4            | 13.1        | 73.9            | 9.9         | SIM  |
| 53  | cyhalothrin-2 [Gr:cyhalothrin]         | 97.1            | 6.7         | 96.7            | 7.8         | 79.2            | 14.1        | 77.4            | 10.9        | SIM  |
| 54  | cypermethrin-1 [Gr:cypermethrin]       | 97.8            | 6.3         | 94.3            | 8.5         | 74.0            | 13.8        | 72.2            | 10.6        | SIM  |
| 55  | cypermethrin-2 [Gr:cypermethrin]       | 100.5           | 6.9         | 93.7            | 9.2         | 72.9            | 14.8        | 74.2            | 11.7        | SIM  |
| 56  | cypermethrin-3,4 [Gr:cypermethrin]     | 101.8           | 6.8         | 93.9            | 9.4         | 77.1            | 15.0        | 77.9            | 11.6        | SIM  |
| 57  | DDD-pp [Gr:DDT]                        | 89.6            | 6.8         | 103.0           | 6.2         | 82.4            | 4.5         | 72.1            | 2.4         | SCN  |
| 58  | DDE-pp [Gr:DDT]                        | 90.8            | 6.1         | 93.7            | 3.7         | 60.8            | 6.4         | 46.6            | 2.3         | SCN  |
| 59  | deltamethrin                           | 97.3            | 8.8         | 92.5            | 11.4        | 71.3            | 16.4        | 66.6            | 9.0         | SIM  |
| 60  | demeton-s-methyl                       | 81.3            | 3.3         | 99.0            | 9.5         | 74.0            | 13.2        | 84.3            | 21.4        | SIM  |
| 61  | diazinon                               | 91.2            | 6.4         | 107.1           | 3.7         | 77.7            | 11.4        | 72.3            | 6.8         | SCN  |
| 62  | dichlofenthion                         | 90.6            | 5.5         | 101.5           | 6.1         | 77.9            | 9.6         | 72.1            | 5.2         | SCN  |
| 63  | dichloran                              | 82.2            | 6.0         | 76.2            | 10.6        | 91.4            | 9.9         | 78.9            | 10.7        | SCN  |
| 64  | diclocymet-1 [Gr:diclocymet]           | 87.7            | 4.5         | 101.5           | 8.4         | 94.0            | 4.0         | 87.8            | 3.2         | SCN  |
| 65  | diclocymet-2 [Gr:diclocymet]           | 83.6            | 7.4         | 96.2            | 10.3        | 93.1            | 3.4         | 89.6            | 4.6         | SCN  |
| 66  | diclofop-methyl                        | 92.0            | 5.6         | 105.2           | 7.9         | 86.1            | 7.0         | 86.1            | 3.5         | SCN  |
| 67  | difenoconazole-1 [Gr:difenoconazole]   | 103.8           | 9.3         | 92.7            | 15.4        | 80.5            | 18.2        | 81.9            | 15.0        | SIM  |
| 68  | difenoconazole-2 [Gr:difenoconazole]   | 101.2           | 9.1         | 106.4           | 7.3         | 79.3            | 24.5        | 78.4            | 14.0        | SIM  |
| 69  | diflufenican                           |                 |             |                 |             | 90.3            | 7.3         | 88.7            | 4.4         | SCN  |
| 70  | dimepiperate                           | 91.4            | 6.6         | 109.3           | 4.5         | 84.1            | 8.8         | 82.6            | 6.8         | SCN  |
| 71  | dimethametryn                          | 90.6            | 6.8         | 108.8           | 4.1         | 86.2            | 5.5         | 81.3            | 4.3         | SCN  |

| No. | 試験法の種類                                 | 畜水産物試験改良法       |             |                 |             | 農産物試験法          |             |                 |             | 検出方法 |
|-----|--|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|------|
|     | 試料の種類                                  | 低脂肪牛肉           |             | 高脂肪牛肉           |             | 低脂肪牛肉           |             | 高脂肪牛肉           |             |      |
|     | 平均回収率、併行精度                             | 回収率%<br>(n = 5) | 併行精度<br>(%) | 回収率%<br>(n = 5) | 併行精度<br>(%) | 回収率%<br>(n = 5) | 併行精度<br>(%) | 回収率%<br>(n = 4) | 併行精度<br>(%) |      |
| 72  | dimethenamid                           | 90.2            | 6.2         | 104.2           | 4.8         | 89.4            | 8.7         | 82.3            | 4.1         | SCN  |
| 73  | dimethipin                             | 64.8            | 6.3         | 74.2            | 8.2         | 82.8            | 6.8         | 82.4            | 5.9         | SIM  |
| 74  | dimethoate                             | 75.8            | 4.0         | 94.5            | 6.8         | 90.5            | 8.1         | 92.1            | 2.9         | SCN  |
| 75  | diphenamid                             | 90.0            | 5.7         | 103.8           | 7.1         | 92.5            | 4.7         | 89.6            | 4.5         | SCN  |
| 76  | endosulfan-sulfate                     | 86.8            | 4.9         | 112.5           | 19.8        | 91.6            | 6.7         | 90.7            | 5.2         | SCN  |
| 77  | endosulfan- $\alpha$ [Gr:endosulfan]   | 90.9            | 6.6         | 100.0           | 7.9         | 78.6            | 1.8         | 71.5            | 5.3         | SCN  |
| 78  | endosulfan- $\beta$ [Gr:endosulfan]    | 90.4            | 6.7         | 94.9            | 6.6         | 87.6            | 2.9         | 77.7            | 5.0         | SCN  |
| 79  | ethalfuralin                           | 86.9            | 5.3         | 111.9           | 4.3         | 79.3            | 18.8        | 68.1            | 11.7        | SCN  |
| 80  | ethion                                 | 92.7            | 5.6         | 109.3           | 4.4         | 94.8            | 7.3         | 84.9            | 2.9         | SCN  |
| 81  | ethofumesate                           | 86.7            | 6.5         | 103.9           | 6.7         | 92.1            | 6.4         | 91.4            | 5.4         | SCN  |
| 82  | etofenprox                             | 92.7            | 3.6         | 93.9            | 6.3         | 71.4            | 9.4         | 68.1            | 4.3         | SCN  |
| 83  | etoxazole                              | 81.1            | 5.1         | 122.7           | 9.0         | 84.4            | 11.5        | 80.9            | 13.1        | SCN  |
| 84  | fenamidone                             | 78.7            | 6.4         | 77.1            | 9.1         | 94.4            | 7.5         | 92.7            | 5.8         | SCN  |
| 85  | fenamiphos                             | 91.6            | 4.0         | 141.4           | 2.8         | 80.3            | 11.9        | 82.0            | 16.8        | SIM  |
| 86  | fenarimol                              | 93.1            | 6.4         | 106.0           | 7.0         | 95.8            | 8.3         | 92.5            | 4.1         | SCN  |
| 87  | fenbuconazole                          | 92.7            | 7.6         | 85.2            | 6.3         | 96.8            | 12.1        | 100.6           | 4.1         | SCN  |
| 88  | fenitrothion                           | 94.6            | 3.0         | 105.6           | 4.5         | 84.2            | 12.6        | 81.9            | 11.7        | SIM  |
| 89  | fenothiocarb                           | 89.2            | 7.7         | 105.3           | 5.1         | 92.6            | 6.0         | 89.5            | 2.9         | SCN  |
| 90  | fenpropathrin                          | 95.6            | 7.5         | 96.3            | 3.6         | 83.3            | 5.5         | 79.4            | 2.9         | SCN  |
| 91  | fenpropimorph                          | 74.5            | 4.9         | 123.5           | 4.6         |                 |             |                 |             | SCN  |
| 92  | fenthion                               | 90.1            | 5.7         | 137.6           | 4.7         | 83.8            | 2.5         | 87.5            | 6.7         | SCN  |
| 93  | fenvalerate-1 [Gr:fenvalerate]         | 96.4            | 6.1         | 88.9            | 11.4        | 70.0            | 14.6        | 71.4            | 10.2        | SIM  |
| 94  | fenvalerate-2 [Gr:fenvalerate]         | 99.0            | 7.5         | 93.4            | 10.4        | 74.4            | 16.6        | 73.2            | 12.8        | SIM  |
| 95  | fipronil                               | 83.7            | 8.3         | 113.7           | 3.4         | 101.7           | 7.1         | 90.5            | 5.7         | SCN  |
| 96  | flamprop-methyl                        | 90.7            | 7.0         | 103.5           | 5.4         | 96.9            | 5.9         | 90.8            | 5.5         | SCN  |
| 97  | fluacrypyrim                           | 88.7            | 6.2         | 105.1           | 3.6         | 94.5            | 6.5         | 92.2            | 4.0         | SCN  |
| 98  | flucythrinate-1 [Gr:flucythrinate]     | 101.1           | 7.3         | 94.5            | 8.5         | 80.3            | 14.6        | 81.8            | 11.6        | SIM  |
| 99  | flucythrinate-2 [Gr:flucythrinate]     | 99.5            | 6.4         | 94.3            | 9.8         | 79.4            | 14.6        | 81.7            | 12.0        | SIM  |
| 100 | fludioxonil                            | 85.1            | 6.6         | 90.6            | 3.5         | 91.1            | 4.9         | 96.5            | 6.7         | SCN  |
| 101 | flumiclorac pentyl                     | 94.3            | 6.4         | 88.2            | 13.6        | 76.3            | 16.8        | 76.8            | 10.1        | SIM  |
| 102 | flumioxazin                            | 100.5           | 5.2         | 97.2            | 10.3        | 80.1            | 15.8        | 85.4            | 13.7        | SIM  |
| 103 | fluquinconazole                        | 90.8            | 3.3         | 105.3           | 7.4         | 96.0            | 8.9         | 91.4            | 3.1         | SCN  |
| 104 | fluridone                              | 86.7            | 4.0         | 87.5            | 11.4        | 84.9            | 14.6        | 87.8            | 15.3        | SIM  |
| 105 | flusilazole                            | 94.4            | 6.8         | 120.6           | 8.2         | 104.6           | 11.9        | 91.2            | 3.8         | SCN  |
| 106 | fluthiacet-methyl                      | 72.8            | 26.9        | 75.7            | 16.6        | 74.8            | 19.2        | 74.8            | 14.3        | SIM  |
| 107 | flutolanil                             | 92.5            | 6.1         | 107.1           | 4.2         | 97.3            | 6.5         | 92.7            | 3.1         | SCN  |
| 108 | flutriafol                             | 95.4            | 3.2         | 102.4           | 3.5         | 86.9            | 11.9        | 84.6            | 11.9        | SIM  |
| 109 | fluvalinate-1 [Gr:fluvalinate]         | 96.3            | 4.4         | 90.4            | 11.2        | 71.7            | 16.8        | 72.0            | 15.6        | SIM  |
| 110 | fluvalinate-2 [Gr:fluvalinate]         | 100.2           | 4.7         | 86.4            | 9.2         | 73.1            | 16.8        | 72.0            | 10.5        | SIM  |
| 111 | fthalide                               | 85.2            | 5.4         | 88.7            | 8.2         | 80.3            | 8.8         | 78.5            | 7.2         | SCN  |
| 112 | hexaconazole                           | 90.0            | 4.0         | 105.0           | 4.7         | 77.6            | 11.2        | 73.2            | 10.8        | SIM  |
| 113 | hexazinone                             | 83.8            | 5.8         | 88.5            | 6.5         | 82.1            | 11.9        | 79.1            | 10.9        | SIM  |
| 114 | hexazinone                             | 86.0            | 5.3         | 103.8           | 3.9         | 99.9            | 10.3        | 94.6            | 3.6         | SCN  |
| 115 | imazalil                               | 85.9            | 4.8         | 97.1            | 7.1         |                 |             |                 |             | SIM  |
| 116 | imazamethabenz-methyl                  | 98.0            | 6.4         | 102.3           | 5.2         | 78.5            | 16.9        | 91.7            | 14.4        | SIM  |
| 117 | imibenconazole                         | 107.3           | 2.8         | 86.8            | 10.7        | 84.1            | 11.7        | 76.3            | 13.2        | SIM  |
| 118 | imibenconazole-desbenzyl               | 83.5            | 5.0         | 83.0            | 9.2         | 86.2            | 14.1        | 82.2            | 13.8        | SIM  |
| 119 | iprobenfos                             | 89.7            | 5.1         | 119.8           | 6.5         | 98.4            | 9.3         | 90.1            | 4.4         | SCN  |
| 120 | iprodione [Griprodione]                | 90.9            | 2.8         | 107.0           | 7.4         | 89.8            | 8.6         | 84.8            | 4.7         | SCN  |
| 121 | iprodione metabolite [Griprodione]     | 88.2            | 8.9         | 98.5            | 10.0        | 75.1            | 12.0        | 75.5            | 11.4        | SIM  |
| 122 | isazophos                              | 83.5            | 7.3         | 106.0           | 6.8         | 93.7            | 3.9         | 82.4            | 5.8         | SCN  |
| 123 | isofenphos                             | 81.6            | 12.0        | 95.9            | 6.3         | 88.8            | 6.6         | 80.6            | 6.3         | SCN  |
| 124 | isofenphos oxon                        | 94.9            | 5.7         | 152.9           | 7.8         | 112.6           | 7.8         | 96.3            | 2.9         | SCN  |
| 125 | isoprothiolane                         | 92.6            | 5.2         | 103.0           | 8.0         | 91.5            | 2.5         | 89.3            | 2.0         | SCN  |
| 126 | isoxathion                             | 91.8            | 6.4         | 106.8           | 6.7         | 69.6            | 11.9        | 69.1            | 9.4         | SIM  |
| 127 | isoxathion oxon                        | 72.7            | 8.1         | 104.1           | 4.4         | 67.4            | 11.8        | 67.6            | 20.7        | SIM  |
| 128 | kresoxim-methyl                        | 90.9            | 5.1         | 101.1           | 7.1         | 95.4            | 6.4         | 90.5            | 3.5         | SCN  |
| 129 | malathion                              | 92.8            | 4.6         | 122.0           | 9.7         | 100.1           | 4.8         | 91.0            | 4.7         | SCN  |
| 130 | mefenpyr-diethyl                       | 91.6            | 4.4         | 110.6           | 5.7         | 89.4            | 7.3         | 91.1            | 2.2         | SCN  |
| 131 | metalaxyl                              | 90.7            | 8.4         | 111.0           | 6.0         | 98.1            | 8.3         | 85.8            | 5.0         | SCN  |
| 132 | methidathion                           | 91.3            | 6.8         | 109.4           | 3.7         | 91.9            | 6.3         | 91.7            | 1.0         | SCN  |
| 133 | methoprene-1 [Gr:methoprene]           | 65.0            | 6.7         | 87.2            | 1.9         | 53.6            | 12.8        | 79.6            | 14.3        | SIM  |
| 134 | methoprene-2 [Gr:methoprene]           | 72.2            | 7.4         | 71.0            | 8.8         | 60.8            | 12.4        | 68.4            | 58.5        | SIM  |
| 135 | methoxychlor                           | 93.2            | 4.8         | 114.9           | 4.6         | 93.9            | 6.9         | 85.1            | 2.5         | SCN  |
| 136 | metolachlor                            | 91.0            | 5.8         | 105.7           | 4.3         | 88.6            | 5.9         | 86.2            | 3.2         | SCN  |
| 137 | metominostrobin-E [Gr:metominostrobin] | 92.8            | 5.7         | 108.0           | 6.2         | 98.5            | 3.6         | 93.1            | 2.4         | SCN  |
| 138 | metominostrobin-Z [Gr:metominostrobin] | 93.2            | 6.1         | 104.2           | 5.5         | 100.8           | 6.7         | 87.3            | 4.1         | SCN  |
| 139 | mevinphos                              | 77.5            | 6.6         | 84.5            | 5.7         | 67.8            | 16.5        | 64.9            | 13.2        | SIM  |
| 140 | monocrotophos                          |                 |             |                 |             | 83.2            | 10.3        | 72.6            | 8.2         | SIM  |
| 141 | myclobutanil                           | 91.1            | 4.1         | 104.1           | 4.3         | 83.8            | 11.5        | 81.2            | 12.4        | SIM  |
| 142 | napropamide                            | 91.9            | 7.3         | 103.7           | 5.7         | 85.9            | 4.4         | 84.2            | 2.9         | SCN  |
| 143 | nitrothal-isopropyl                    | 89.7            | 6.4         | 126.4           | 5.8         | 112.8           | 11.1        | 88.6            | 5.4         | SCN  |
| 144 | norflurazon                            | 88.7            | 6.6         | 103.3           | 11.9        | 98.8            | 5.3         | 90.8            | 3.6         | SCN  |

| No. | 試験法の種類                                       | 畜水産物試験改良法       |             |                 |             | 農産物試験法          |             |                 |             | 検出方法 |
|-----|--|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|------|
|     | 試料の種類  | 低脂肪牛肉           |             | 高脂肪牛肉           |             | 低脂肪牛肉           |             | 高脂肪牛肉           |             |      |
|     | 平均回収率、併行精度                                   | 回収率%<br>(n = 5) | 併行精度<br>(%) | 回収率%<br>(n = 5) | 併行精度<br>(%) | 回収率%<br>(n = 5) | 併行精度<br>(%) | 回収率%<br>(n = 4) | 併行精度<br>(%) |      |
| 145 | oryzalin                                     | 82.6            | 24.2        | 70.1            | 18.3        | 73.3            | 13.0        | 73.0            | 15.2        | SIM  |
| 146 | oxadiazon                                    | 90.6            | 5.1         | 103.0           | 7.5         | 87.6            | 4.4         | 81.6            | 2.1         | SCN  |
| 147 | oxyfluorfen                                  | 94.5            | 8.9         | 118.4           | 4.6         | 108.2           | 13.0        | 99.5            | 11.2        | SCN  |
| 148 | penconazole                                  | 89.3            | 6.4         | 116.4           | 9.9         | 96.7            | 11.7        | 83.4            | 7.3         | SCN  |
| 149 | permethrin-1 [Gr:permethrin]                 | 97.0            | 3.1         | 92.9            | 7.5         | 65.8            | 8.6         | 68.6            | 9.7         | SCN  |
| 150 | permethrin-2 [Gr:permethrin]                 | 91.1            | 2.3         | 98.0            | 8.3         | 76.5            | 8.7         | 71.8            | 5.4         | SCN  |
| 151 | phenothrin-1 [Gr:phenothrin]                 | 85.3            | 12.0        | 101.7           | 5.6         | 68.0            | 9.5         | 71.0            | 4.9         | SCN  |
| 152 | phenothrin-2 [Gr:phenothrin]                 | 92.3            | 4.2         | 107.7           | 6.5         | 70.2            | 11.0        | 66.3            | 4.2         | SCN  |
| 153 | phorate                                      | 83.9            | 4.9         | 138.0           | 5.3         | 69.4            | 23.2        | 66.0            | 11.8        | SCN  |
| 154 | phosmet                                      | 90.5            | 6.5         | 112.4           | 4.5         | 93.6            | 6.9         | 91.8            | 0.7         | SCN  |
| 155 | phosphamidon                                 | 85.6            | 3.8         | 96.1            | 5.2         | 83.8            | 8.5         | 80.4            | 7.5         | SIM  |
| 156 | picolinafen                                  |                 |             |                 |             | 92.3            | 8.7         | 88.0            | 0.7         | SCN  |
| 157 | piperofos                                    | 95.2            | 4.3         | 124.3           | 11.7        | 95.6            | 12.8        | 89.9            | 5.9         | SCN  |
| 158 | pirimicarb                                   | 89.1            | 5.9         | 101.1           | 6.4         | 88.0            | 6.8         | 83.8            | 4.9         | SCN  |
| 159 | pirimiphos-methyl                            | 88.5            | 6.7         | 103.3           | 4.9         | 84.7            | 7.1         | 80.5            | 6.0         | SCN  |
| 160 | procymidone                                  | 89.5            | 6.4         | 104.8           | 3.2         | 92.0            | 3.9         | 85.7            | 4.4         | SCN  |
| 161 | profenofos                                   | 89.6            | 5.9         | 99.7            | 3.7         | 78.9            | 10.8        | 75.7            | 9.1         | SIM  |
| 162 | prohydrojasmon-1 [Gr:prohydrojasmon]         | 86.2            | 6.0         | 100.8           | 3.6         | 85.9            | 9.3         | 75.0            | 5.5         | SCN  |
| 163 | prohydrojasmon-2 [Gr:prohydrojasmon]         | 81.8            | 11.3        | 106.4           | 5.2         | 76.7            | 13.8        | 71.6            | 12.5        | SIM  |
| 164 | prometryn                                    | 87.3            | 6.3         | 106.4           | 5.2         | 91.4            | 4.9         | 79.6            | 3.8         | SCN  |
| 165 | propanil                                     | 89.7            | 4.3         | 103.6           | 4.4         | 90.2            | 6.4         | 86.3            | 3.0         | SCN  |
| 166 | propargite                                   | 87.1            | 3.2         | 95.5            | 5.4         | 74.8            | 8.4         | 72.7            | 8.3         | SIM  |
| 167 | propazine                                    | 90.2            | 3.7         | 105.8           | 6.4         | 88.4            | 6.0         | 84.4            | 3.9         | SCN  |
| 168 | propiconazole-1 [Gr:propiconazole]           | 100.1           | 3.8         | 110.8           | 4.6         | 79.9            | 15.0        | 76.5            | 13.3        | SIM  |
| 169 | propiconazole-2 [Gr:propiconazole]           | 96.1            | 4.5         | 107.1           | 5.0         | 79.8            | 13.2        | 75.0            | 11.6        | SIM  |
| 170 | propoxur                                     | 90.2            | 5.0         | 110.1           | 4.2         | 92.7            | 9.0         | 88.7            | 4.7         | SCN  |
| 171 | propryzamide                                 | 81.9            | 3.0         | 102.9           | 6.2         | 95.2            | 2.4         | 88.4            | 2.0         | SCN  |
| 172 | pyraflufen ethyl                             | 93.9            | 5.7         | 109.5           | 5.7         | 90.4            | 8.6         | 88.8            | 1.8         | SCN  |
| 173 | pyrazophos                                   | 95.3            | 5.2         | 113.6           | 3.0         | 96.1            | 9.8         | 93.9            | 3.7         | SCN  |
| 174 | pyributicarb                                 | 93.0            | 4.7         | 114.3           | 3.3         | 91.0            | 8.3         | 83.9            | 3.6         | SCN  |
| 175 | pyridaben                                    | 89.4            | 4.4         | 99.6            | 6.8         | 69.2            | 9.0         | 69.8            | 7.1         | SCN  |
| 176 | pyridafenthion                               | 89.2            | 5.6         | 99.6            | 6.1         | 84.5            | 12.3        | 82.7            | 12.1        | SIM  |
| 177 | pyrimethanil                                 | 85.7            | 5.7         | 77.2            | 8.5         | 85.4            | 6.5         | 79.2            | 4.1         | SCN  |
| 178 | pyriminobac-methyl-E [Gr:pyriminobac-methyl] | 93.8            | 4.2         | 112.3           | 4.1         | 96.7            | 5.9         | 93.7            | 2.5         | SCN  |
| 179 | pyriminobac-methyl-Z [Gr:pyriminobac-methyl] | 91.0            | 6.1         | 111.0           | 4.8         | 97.9            | 6.2         | 90.4            | 3.3         | SCN  |
| 180 | pyriproxyfen                                 | 93.6            | 5.3         | 108.1           | 6.5         | 83.5            | 7.7         | 81.4            | 3.2         | SCN  |
| 181 | pyroquilon                                   | 83.6            | 10.6        | 93.0            | 7.2         | 86.4            | 7.0         | 83.0            | 6.1         | SCN  |
| 182 | quinoclamfen                                 |                 |             |                 |             | 90.6            | 2.4         | 86.2            | 6.8         | SCN  |
| 183 | quinoxifen                                   | 88.3            | 6.2         | 79.1            | 9.3         | 70.0            | 7.2         | 62.4            | 4.7         | SCN  |
| 184 | quintozene                                   | 86.5            | 5.7         | 109.4           | 3.7         | 61.9            | 17.2        | 54.2            | 6.0         | SCN  |
| 185 | simazine                                     | 88.5            | 4.8         | 103.4           | 6.7         | 95.8            | 6.8         | 86.1            | 3.4         | SCN  |
| 186 | simetryn                                     | 86.9            | 5.4         | 108.2           | 4.5         | 96.1            | 3.0         | 87.3            | 3.6         | SCN  |
| 187 | spirodiclofen                                | 73.9            | 8.3         | 87.0            | 8.8         | 62.4            | 13.1        | 57.7            | 9.2         | SIM  |
| 188 | spiroxamine-1 [Gr:spiroxamine]               | 73.3            | 4.8         | 286.0           | 2.4         |                 |             |                 |             | SCN  |
| 189 | spiroxamine-2 [Gr:spiroxamine]               | 70.4            | 5.6         | 249.6           | 2.5         |                 |             |                 |             | SCN  |
| 190 | TCMTB  |                 |             | 68.1            | 8.9         |                 |             |                 |             | SCN  |
| 191 | tebconazole                                  | 95.8            | 5.0         | 103.8           | 7.1         | 80.4            | 13.8        | 74.6            | 12.0        | SIM  |
| 192 | tecnazene                                    | 83.2            | 6.8         | 100.9           | 5.7         |                 |             |                 |             | SCN  |
| 193 | tefluthrin                                   | 83.0            | 5.8         | 99.8            | 5.4         | 75.6            | 7.0         | 69.7            | 4.0         | SCN  |
| 194 | terbacil                                     | 86.9            | 7.4         | 106.8           | 3.8         | 103.8           | 7.1         | 95.7            | 4.2         | SCN  |
| 195 | terbufos                                     | 86.9            | 3.9         | 146.1           | 2.6         | 76.8            | 15.6        | 73.1            | 8.7         | SCN  |
| 196 | terbutryn                                    | 89.8            | 3.9         | 111.9           | 4.1         | 89.4            | 5.7         | 81.0            | 2.6         | SCN  |
| 197 | tetrachlorvinphos                            | 90.4            | 5.1         | 116.8           | 1.3         | 82.4            | 8.8         | 81.3            | 3.4         | SCN  |
| 198 | tetradifon                                   | 93.1            | 3.4         | 103.4           | 7.5         | 81.4            | 7.5         | 76.3            | 7.1         | SCN  |
| 199 | thiabendazole                                |                 |             |                 |             | 69.5            | 11.7        |                 |             | SIM  |
| 200 | thifluzamide                                 | 88.5            | 4.3         | 107.2           | 7.7         | 96.6            | 6.5         | 88.8            | 6.6         | SCN  |
| 201 | thiobencarb                                  | 91.3            | 6.1         | 102.4           | 3.7         | 82.6            | 5.2         | 81.4            | 4.0         | SCN  |
| 202 | tolfenpyrad                                  | 92.2            | 5.5         | 88.7            | 14.4        | 72.9            | 17.0        | 70.3            | 11.9        | SIM  |
| 203 | triadimefon                                  | 91.0            | 4.4         | 109.8           | 6.9         | 111.0           | 6.9         | 91.4            | 2.5         | SCN  |
| 204 | triadimenol-1 [Gr:triadimenol]               | 91.8            | 6.4         | 102.4           | 6.1         | 86.4            | 11.0        | 82.1            | 11.4        | SIM  |
| 205 | triadimenol-2 [Gr:triadimenol]               | 92.5            | 4.5         | 110.5           | 9.3         | 86.9            | 10.4        | 72.1            | 12.0        | SIM  |
| 206 | tri-allate                                   | 88.1            | 4.7         | 100.1           | 9.1         | 64.8            | 11.3        | 59.8            | 11.3        | SCN  |
| 207 | triazophos                                   | 93.9            | 6.8         | 115.0           | 6.3         | 99.0            | 6.6         | 92.6            | 2.2         | SCN  |
| 208 | trifloxystrobin                              | 89.8            | 4.5         | 100.2           | 4.9         | 82.6            | 10.4        | 81.5            | 10.7        | SIM  |
| 209 | trifluralin                                  | 83.8            | 6.6         | 106.5           | 6.1         | 77.1            | 16.1        | 70.0            | 7.9         | SCN  |
| 210 | uniconazole-P                                | 90.5            | 4.6         | 103.7           | 4.4         | 79.4            | 12.1        | 75.0            | 12.6        | SIM  |
| 211 | vinclozolin                                  | 89.3            | 7.5         | 99.0            | 6.0         | 92.8            | 8.7         | 81.0            | 6.2         | SCN  |
| 212 | XMC  | 87.8            | 5.8         | 107.3           | 6.7         | 89.2            | 9.5         | 81.9            | 4.8         | SCN  |
| 213 | zoxamide                                     | 87.8            | 4.7         | 106.3           | 6.1         | 87.9            | 6.4         | 83.6            | 3.7         | SCN  |

空白 は回収率50%未満



表2 LC/MS/MS による残留農薬回収率

| No. | 試験法の種類                 | 畜水産物試験改良法       |             |                 |             | 農産物試験法          |             |                 |             |
|-----|------------------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|
|     | 試料の種類                  | 低脂肪牛肉           |             | 高脂肪牛肉           |             | 低脂肪牛肉           |             | 高脂肪牛肉           |             |
|     | 平均回収率、併行精度             | 回収率%<br>(n = 5) | 併行精度<br>(%) | 回収率%<br>(n = 5) | 併行精度<br>(%) | 回収率%<br>(n = 5) | 併行精度<br>(%) | 回収率%<br>(n = 5) | 併行精度<br>(%) |
| 1   | 2,3,5trimethacarb      | 100.4           | 5.1         | 99.6            | 7.6         | 93.3            | 9.6         | 85.1            | 4.2         |
| 2   | 3,4,5trimethacarb      | 100.4           | 5.1         | 99.6            | 7.6         | 93.3            | 9.6         | 85.1            | 4.2         |
| 3   | acephate               |                 |             |                 |             |                 |             | 83.4            | 9.3         |
| 4   | acetamiprid            | 73.5            | 2.0         |                 |             | 113.3           | 6.9         | 91.8            | 2.8         |
| 5   | aldicarb               | 80.4            | 17.0        | 68.4            | 9.3         | 76.2            | 10.9        | 73.1            | 7.8         |
| 6   | aldicarb sulfone       |                 |             |                 |             | 122.6           | 16.0        | 93.7            | 6.9         |
| 7   | aldicarb-sulfox        |                 |             |                 |             | 100.3           | 12.4        | 99.8            | 13.2        |
| 8   | aminocarb              | 93.1            | 4.4         |                 |             | 95.8            | 11.2        | 76.7            | 4.5         |
| 9   | anilofos               | 105.2           | 2.9         |                 |             | 106.6           | 3.8         | 83.2            | 6.5         |
| 10  | azoxystrobin           | 131.7           | 5.8         | 59.7            | 19.5        | 104.9           | 4.9         | 89.9            | 5.3         |
| 11  | bendiocarb             | 81.9            | 19.9        |                 |             | 121.2           | 10.4        | 126.2           | 55.3        |
| 12  | benfuracarb            | 68.1            | 10.0        | 54.7            | 27.2        | 87.0            | 11.1        | 84.0            | 12.8        |
| 13  | benzofenap             | 99.2            | 3.5         |                 |             | 87.8            | 9.0         | 73.7            | 6.0         |
| 14  | butafenacil            | 64.0            | 25.3        | 56.8            | 19.9        | 107.0           | 7.0         | 80.4            | 12.9        |
| 15  | butocarboxim           | 73.0            | 6.5         | 87.8            | 13.9        | 107.4           | 13.5        | 89.8            | 8.5         |
| 16  | butocarboxim-sulfoxide |                 |             |                 |             | 112.2           | 12.7        | 84.7            | 5.7         |
| 17  | barbaryl               | 95.7            | 4.2         | 99.8            | 12.5        | 114.4           | 5.0         | 116.2           | 17.6        |
| 18  | carbofuran             | 103.8           | 6.9         | 64.3            | 56.3        | 136.1           | 8.8         | 88.2            | 5.7         |
| 19  | carbofuran-3-HO        | 77.0            | 8.4         |                 |             | 108.0           | 11.3        | 98.3            | 10.2        |
| 20  | carbosulfan            | 12.8            | 7.1         |                 |             |                 |             | 68.9            | 18.2        |
| 21  | chloridazon            | 60.0            | 9.9         |                 |             | 97.6            | 13.6        | 85.8            | 15.7        |
| 22  | chlorxuron             | 106.9           | 4.5         | 58.9            | 15.2        | 105.6           | 9.1         | 87.5            | 7.6         |
| 23  | cHROMAFENOZIDE         | 112.6           | 4.3         | 67.7            | 11.3        | 106.2           | 8.4         | 92.2            | 1.7         |
| 24  | cloquintocet mexyl     | 96.1            | 2.4         |                 |             | 72.5            | 5.8         | 65.6            | 10.1        |
| 25  | cumyruron              | 110.3           | 4.6         | 72.0            | 18.1        | 105.0           | 7.7         | 91.2            | 2.9         |
| 26  | cyazofamid             | 88.0            | 5.9         | 95.7            | 23.4        | 92.8            | 6.3         | 107.4           | 12.4        |
| 27  | cyulufenamid           | 78.1            | 4.9         | 77.9            | 34.8        | 97.0            | 10.8        | 87.4            | 9.1         |
| 28  | cyprodinil             |                 |             |                 |             | 71.0            | 9.8         | 71.8            | 4.0         |
| 29  | dimethirimol           | 84.4            | 4.6         | 75.2            | 7.7         | 80.5            | 5.0         | 83.8            | 4.6         |
| 30  | dimethomorph E         | 124.7           | 4.6         | 93.8            | 15.8        | 111.4           | 6.1         | 102.9           | 11.1        |
| 31  | dimethomorph Z         | 115.6           | 5.5         | 74.1            | 13.9        | 89.9            | 11.1        | 74.5            | 3.5         |
| 32  | dioxacarb              | 94.0            | 11.0        |                 |             | 105.9           | 9.0         | 101.7           | 12.8        |
| 33  | dymuron                | 106.9           | 3.1         | 75.2            | 16.5        | 112.4           | 6.6         | 94.1            | 2.8         |
| 34  | epoxiconazole          | 99.8            | 5.8         | 101.5           | 15.0        | 94.8            | 1.0         | 92.2            | 6.5         |
| 35  | ethiofencarb           |                 |             | 60.3            | 11.5        | 91.2            | 1.9         | 82.5            | 8.2         |
| 36  | ethiofencarb-sulfon    | 57.1            | 13.9        |                 |             |                 | -           | 184.3           | 57.7        |
| 37  | ethiofencarb-sulfox    | 82.4            | 18.8        |                 |             | 141.5           | 10.9        | 146.7           | 38.4        |
| 38  | fenamidone             | 79.3            | 7.0         | 89.3            | 18.9        | 97.5            | 5.8         | 89.7            | 4.5         |
| 39  | fenobucarb             | 94.0            | 7.8         | 172.5           | 10.1        | 83.4            | 12.4        | 68.5            | 6.5         |
| 40  | fenoxaprop-ethyl       |                 |             |                 |             | 95.8            | 8.1         | 84.4            | 6.3         |
| 41  | fenpyroximate E        | 102.7           | 6.9         | 58.9            | 53.3        | 52.0            | 5.9         | 63.5            | 5.4         |
| 42  | fenpyroximate Z        | 106.2           | 5.8         |                 |             | 64.0            | 7.8         |                 |             |
| 43  | ferimzone E            | 103.6           | 3.7         | 92.7            | 10.5        | 95.8            | 5.8         | 84.2            | 4.0         |
| 44  | ferimzone Z            | 66.8            | 5.6         | 83.5            | 27.6        | 91.3            | 4.3         | 91.0            | 2.3         |
| 45  | flufenacet             | 75.5            | 8.0         | 89.7            | 9.6         | 98.5            | 8.7         | 80.9            | 12.0        |
| 46  | fluridon               | 91.5            | 2.2         | 75.9            | 19.4        | 107.9           | 11.4        | 99.6            | 2.3         |
| 47  | furametpyr             | 113.5           | 2.4         | 94.7            | 11.3        | 106.9           | 9.8         | 92.4            | 5.3         |
| 48  | furathiocarb           | 50.0            | 13.8        |                 |             |                 |             | 57.8            | 11.7        |
| 49  | hexythiazox            | 114.8           | 5.5         | 72.1            | 100.9       | 77.3            | 10.4        | 67.3            | 46.2        |
| 50  | imazaryl               | 84.4            | 3.3         | 66.8            | 21.3        | 51.1            | 14.5        |                 |             |
| 51  | imidacloprid           | 50.0            | 20.0        |                 |             | 131.8           | 26.2        | 116.7           | 18.6        |
| 52  | indoxacarb             | 104.3           | 14.2        | 61.4            | 62.6        | 108.8           | 28.4        | 87.7            | 27.1        |

| No. | 試験法の種類                | 畜水産物試験改良法       |             |                 |             | 農産物試験法          |             |                 |             |
|-----|-----------------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|
|     | 試料の種類                 | 低脂肪牛肉           |             | 高脂肪牛肉           |             | 低脂肪牛肉           |             | 高脂肪牛肉           |             |
|     | 平均回収率、併行精度            | 回収率%<br>(n = 5) | 併行精度<br>(%) | 回収率%<br>(n = 5) | 併行精度<br>(%) | 回収率%<br>(n = 5) | 併行精度<br>(%) | 回収率%<br>(n = 5) | 併行精度<br>(%) |
| 53  | iprovalicarb          |                 |             | 81.4            | 17.2        | 103.6           | 5.2         | 86.1            | 3.3         |
| 54  | isoprocarb            | 84.2            | 12.0        | 192.3           | 11.8        | 83.9            | 6.0         | 70.1            | 14.9        |
| 55  | linuron               | 99.6            | 3.4         | 194.7           | 18.7        | 86.3            | 16.4        | 102.2           | 11.1        |
| 56  | mepanipyrim           |                 |             |                 |             | 88.2            | 5.2         | 80.9            | 7.2         |
| 57  | methabenzthiazuron    | 70.0            | 7.6         | 88.0            | 12.0        | 94.4            | 5.5         | 85.8            | 5.4         |
| 58  | methamidophos         |                 |             |                 |             | 98.8            | 12.6        | 79.5            | 12.4        |
| 59  | methiocarb            | 98.0            | 7.2         | 96.4            | 19.6        | 111.4           | 7.5         | 98.3            | 22.3        |
| 60  | methiocarb-sulfox     |                 |             |                 |             |                 |             | 140.0           | 47.0        |
| 61  | methomyl              | 103.1           | 2.0         | 75.1            | 8.6         | 171.2           | 5.3         | 120.1           | 3.9         |
| 62  | methoxyfenozide       | 109.4           | 4.9         | 63.0            | 12.8        | 108.4           | 10.3        | 94.2            | 6.8         |
| 63  | metolcarb             | 70.1            | 21.7        | 76.9            | 27.1        | 82.4            | 15.0        | 85.0            | 12.0        |
| 64  | monolinuron           | 92.4            | 9.7         | 144.0           | 4.3         | 95.6            | 10.3        | 80.6            | 9.1         |
| 65  | pencycuron            | 99.8            | 2.0         |                 |             | 100.1           | 4.3         | 73.7            | 3.9         |
| 66  | pirimicarb            | 95.5            | 2.3         | 89.2            | 9.3         | 88.0            | 6.0         | 76.8            | 4.5         |
| 67  | promecarb             | 98.6            | 4.8         | 114.9           | 9.6         | 92.2            | 7.0         | 81.4            | 6.8         |
| 68  | propaquizafop         |                 |             |                 |             | 99.1            | 8.7         | 89.6            | 25.3        |
| 69  | propoxsul             | 93.1            | 4.8         | 82.0            | 5.7         | 95.2            | 5.8         | 91.2            | 6.4         |
| 70  | pyraclostrobin        |                 |             |                 |             | 109.9           | 6.7         | 79.1            | 3.5         |
| 71  | pyrifthalid           | 115.7           | 8.3         | 65.7            | 15.9        | 104.0           | 10.4        | 87.9            | 8.6         |
| 72  | quizalofop-ethyl      |                 |             |                 |             | 88.6            | 7.6         | 82.5            | 10.8        |
| 73  | simeconazole          | 66.1            | 4.4         | 127.4           | 5.1         | 97.1            | 7.1         | 88.5            | 3.6         |
| 74  | tebufenozide          | 62.3            | 4.8         | 72.1            | 16.0        | 100.3           | 5.6         | 84.8            | 4.7         |
| 75  | tebuthiuron           | 101.4           | 6.4         | 78.3            | 8.5         | 92.9            | 6.1         | 87.8            | 5.1         |
| 76  | terbucarb             |                 |             | 89.4            | 23.6        | 95.5            | 8.2         | 77.9            | 1.2         |
| 77  | tetradhchlorvinphos Z | 102.2           | 4.6         | 141.5           | 8.4         | 102.5           | 3.9         | 89.7            | 7.0         |
| 78  | thiacloprid           | 79.0            | 3.3         |                 |             | 123.9           | 7.7         | 89.2            | 6.3         |
| 79  | thiamethoxam          |                 |             |                 |             | 106.4           | 10.5        | 78.4            | 11.9        |
| 80  | thiofanox             | 79.7            | 2.5         |                 |             | 97.9            | 1.9         | 107.2           | 14.4        |
| 81  | thiofanox-sulfone     | 79.9            | 4.9         |                 |             | 124.4           | 32.6        | 95.3            | 14.4        |
| 82  | thiofanox-sulfoxide   | 50.0            | 8.4         |                 |             | 105.7           | 8.8         | 86.5            | 8.4         |
| 83  | triticonazole         | 100.6           | 2.9         | 104.7           | 10.2        | 91.6            | 7.7         | 84.1            | 2.8         |
| 84  | XMC                   | 96.3            | 7.9         | 120.7           | 4.0         | 90.7            | 9.5         | 76.3            | 6.1         |
| 85  | xylylcarb             | 95.3            | 11.4        | 155.7           | 9.5         | 90.4            | 10.5        | 83.4            | 6.3         |

空白 は回収率 50%未満

表3 残留農薬回収率の集計

GC/MS 法

| 試験法の種類     | 畜水産物試験改良法 |       |       |       | 農産物試験法 |       |       |       |     |       |
|------------|-----------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-----|-------|
|            | 低脂肪牛肉     |       | 高脂肪牛肉 |       | 低脂肪牛肉  |       | 高脂肪牛肉 |       |     |       |
| 試料の種類      | 項目数       | 比率    | 項目数   | 比率    | 項目数    | 比率    | 項目数   | 比率    |     |       |
| 200<       | 0         | 93.9% | 2     | 0.9%  | 0      | 80.3% | 0     | 82.6% |     |       |
| 150-200    | 0         |       | 2     | 0.9%  | 0      |       | 0     |       |     |       |
| 120-150    | 0         |       | 12    | 5.6%  | 0      |       | 0     |       |     |       |
| 70-120 * 1 | 200       |       | 185   | 86.9% | 171    |       | 80.3% |       | 176 | 82.6% |
| 70-120 * 2 | 2         |       | 4     | 1.9%  | 17     |       | 8.0%  |       | 6   | 2.8%  |
| 50-70      | 4         |       | 1     | 0.5%  | 17     |       | 8.0%  |       | 21  | 9.9%  |
| <50        | 7         |       | 7     | 3.3%  | 8      |       | 3.8%  |       | 10  | 4.7%  |
| 合計         | 213       |       | 213   |       | 213    |       | 213   |       |     |       |

LC/MS/MS 法

| 試験法の種類     | 畜水産物試験改良法 |       |       |       | 農産物試験法 |       |       |       |       |     |       |
|------------|-----------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-----|-------|
|            | 低脂肪牛肉     |       | 高脂肪牛肉 |       | 低脂肪牛肉  |       | 高脂肪牛肉 |       |       |     |       |
| 試料の種類      | 項目数       | 比率    | 項目数   | 比率    | 項目数    | 比率    | 項目数   | 比率    |       |     |       |
| 200<       | 0         | 62.4% | 0     | 20.0% | 0      | 78.8% | 0     | 77.6% |       |     |       |
| 150-200    | 0         |       | 4     |       | 4.7%   |       | 1     |       | 1.2%  | 1   | 1.2%  |
| 120-150    | 2         |       | 4     |       | 4.7%   |       | 7     |       | 8.2%  | 4   | 4.7%  |
| 70-120 * 1 | 53        |       | 17    |       | 20.0%  |       | 67    |       | 78.8% | 66  | 77.6% |
| 70-120 * 2 | 3         |       | 14    |       | 16.5%  |       | 2     |       | 2.4%  | 6   | 7.1%  |
| 50-70      | 10        |       | 13    |       | 15.3%  |       | 3     |       | 3.5%  | 6.0 | 7.1%  |
| <50        | 17        |       | 33    |       | 38.8%  |       | 5     |       | 5.9%  | 2   | 2.4%  |
| 合計         | 85        |       | 85    |       | 85     |       | 85    |       |       |     |       |

\* 1 : 回収率 70%~ 120%、併行精度 15%以下

\* 2 : 回収率 70%~ 120%、併行精度 16%以上

## ま と め

脂肪含量を調整した2種類の牛肉を試料として、残留農薬等の通知法を用いた、GC/MS及びLC/MS/MSによる残留農薬一斉分析法の検討を行い以下の結果となった。

1 畜水産物試験法の試料抽出時に加える水に代えて農作物試験法で用いるNaCl及び0.5mol/Lリン酸緩衝溶液を用いた結果、GC/MS測定及びLC/MS/MS測定共に回収率の向上がみられた。

2 改良法－GC/MS法は、低脂肪牛肉は213化合物中93.9%、高脂肪牛肉では86.9%が指標を満たす結果となり、畜水産物の一斉分析法利用可能と考えられたが、溶媒の使用量が多いことや迅速性に欠ける問題点があった。

3 農作物試験法－GC/MS法は、低脂肪牛肉は213化合物中80.3%、高脂肪牛肉では82.6%が指標を満たす結果となり、改良法に比べると若干少なかった。

しかし、操作の簡便・迅速性を考慮すると、今後精度向上を図り畜水産物の一斉分析法として利用できるようにしたい。

4 改良法－LC/MS/MS法は、低脂肪牛肉は85化合物中62.4%に対し、高脂肪牛肉ではわずかに20.0%で畜水産物の一斉分析法としては十分とはいえなかった。

5 農作物試験法－LC/MS/MS法は、低脂肪牛肉は85化合物中78.8%、高脂肪牛肉では77.6%が指標を満たした。

操作の簡便・迅速性を考慮すると、精度向上を図り畜水産物の一斉分析法として利用できるようにしたい。

## 参 考 文 献

- 1) 「食品の残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について」(平成17年11月29日食安発第1129002号 厚生労働省食品安全部長通知)
- 2) 「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて」(平成19年11月15日食安発1115001号 厚生労働省食品安全部長通知)

# 食品添加物の収去検査結果 (2007～2011年度) について

橋口 祥子、武田 亮<sup>1</sup>、林 由美、麻生 花苗<sup>2</sup>、長谷川 昭生、岡本 盛義

## The Survey of the Food Additives, 2007～2011

Shoko Hashiguchi, Ryo Takeda, Yumi Hayashi, Kanae Aso, Akio Hasegawa, Moriyoshi Okamoto

Key words : Food Additives 食品添加物

### はじめに

大分県では食品安全・衛生課が策定した食品等の収去検査計画に基づき、県下5保健所に配置されている食品衛生監視機動班（以下機動班）が収去した検体を、当センターで検査している。今後の収去計画等の資料とするため、2007年度から2011年度における食品添加物の検査結果をまとめたので報告する。

### 材料及び方法

#### 1 材料

2007年4月から2012年3月までの5年間に収去し、当センターで分析した食品添加物の検査結果を集計した。

#### 2 検査方法

食品衛生法に定められた試験法に準拠した大分県検査実施標準作業書（検査-化学-001,002,004,022）に記載されている方法を用いて分析した。

##### 2.1 保存料（ソルビン酸、デヒドロ酢酸、安息香酸）

透析法－高速液体クロマトグラフ法

水蒸気蒸留法－高速液体クロマトグラフ法

##### 2.2 甘味料（サッカリンナトリウム）

透析法－高速液体クロマトグラフ法

##### 2.3 漂白剤（二酸化硫黄）

通気蒸留法－アルカリ滴定法

通気蒸留法－比色法

##### 2.4 発色剤（亜硝酸根）

ジアゾ化法

### 結 果

食品添加物の収去検査結果を表1に示し、また添加物の使用基準に対する検出状況を図1～4に示した。

#### 1 保存料（図1）

ソルビン酸は239件中105件（43.9%）に検出された。

このうち、使用基準のある食品では220件中104件（47.3%）に検出され、魚肉練り製品1件において基準値を超過した。また、魚肉練り製品4件、食肉製品1件、しょう油漬け4件、みそ漬け1件、果実酒1件の測定値が、基準値の75%～100%の範囲にあった。

使用基準のない食品では19件中1件（5.3%）に検出された。この検体はクッキーであり、菓子としてはソルビン酸の使用基準はないが、原材料名としてはソルビン酸の使用表示もあった。

なお、デヒドロ酢酸、安息香酸については、両成分とも全ての検体から検出されなかった。

#### 2 甘味料（図2）

サッカリンナトリウムは239件中、基準値を超過したものはなかった。

このうち、使用基準のある食品は153件で、24件（15.7%）に検出された。使用基準のない食品86件ではいずれも検出されなかった。測定値が基準値の75%～100%の範囲にあるものは、みそ漬け1件のみであった。サッカリンは過剰に使用すると味が変わるため、自ずと使用が制限されることから、基準超過が起りにくいと考えられる。

#### 3 漂白剤（図3）

二酸化硫黄は74件中35件（47.3%）が検出された。このうち、かんぴょう1件において基準値を超過し

\*1 生活環境部 環境保全課

\*2 福祉保健部 東部保健所

た。その他食品1件の測定値が、基準値の75%～100%の範囲にあった。

#### 4 発色剤 (図4)

亜硝酸根は73件中63件(86.7%)が検出された。検出された検体は全て食肉製品で、うち1件において基準値を超過した。食肉製品4件の測定値が、基準値の75%～100%の範囲にあった。

### 5 表示について

#### 5.1 保存料

包装に保存料(ソルビン酸)の使用表示が無く、検出された検体が3件あった。いずれも食肉製品から検出された。一方、包装に保存料(ソルビン酸)の使用表示があり、検出下限値未満の検体が1件あり、食品は魚肉練り製品であった。

また、包装に保存料の使用表示はあるが、具体的な物質名が記載されていない検体が1件あり、食品はみそ漬けであった。

#### 5.2 甘味料

包装に甘味料の使用表示が無く、検出された検体が5件あった。食品別では、魚肉練り製品1件、みそ漬け1件、かす漬け1件、たくあん漬け2件であった。一方、包装に甘味料の使用表示があり、検出下限値未満の検体が1件あり、食品はしょう油漬けであった。

また、たくあん漬けにおいて甘味料の使用表示があり、具体的な物質名にサッカリンと書かれた検体が1件あった。たくあん漬けに使用基準があるものはサッカリンナトリウムであるが、サッカリンは使用基準がない。さらに、包装に甘味料の使用表示はあるが、具体的な物質名が記載されていない検体が1件あり、食品はみそ漬けであった(上記保存料の

みそ漬けと同一検体)。

#### 5.3 漂白剤

包装に漂白剤の使用表示が無く、検出された検体がその他の食品で1件あった。しかし、漂白剤においては原材料に亜硫酸塩が含まれる可能性があり、二酸化硫黄が検出される場合がある。一方、包装に漂白剤の使用表示があり、検出下限値未満の検体が19件あった。食品別では、甘納豆2件、煮豆1件、その他の食品16件であった。

#### 5.4 発色剤

包装に発色剤の使用表示が無く、検出された検体が食肉製品で13件あった。しかし、発色剤については燻煙により微量の亜硝酸塩が生成されるため、検出される場合がある。

測定値が基準値の75%～100%の範囲にある検体について、製造工程の管理方法等によっては基準値を超過するおそれがある。基準値未満であっても機動班との情報の共有を十分に行う必要があり、今後も食品添加物の検査を行う。また、食品添加物の使用表示についても、検査と併せて継続的な調査を行う。

### ま と め

保存料(ソルビン酸)1件、漂白剤(二酸化硫黄)1件、発色剤(亜硝酸根)1件の基準値超過があった。

また、基準値未満であっても測定値が基準値の75%～100%の範囲の検体が、保存料(ソルビン酸)11件、甘味料(サッカリンナトリウム)1件、漂白剤1件、発色剤4件あった。基準値未満であっても機動班と情報を共有し、今後も食品添加物について検査を行うとともに、食品添加物の使用表示も併せて調査する。

表1 食品添加物の収去検査結果

| 主要用途   | 品名       | 対象食品      | 使用基準<br>(g/kg) | 検体<br>総数 | 非検出<br>件数 | 検出<br>総数 | 基準値に対する<br>検査結果値の割合 |       |
|--------|----------|-----------|----------------|----------|-----------|----------|---------------------|-------|
|        |          |           |                |          |           |          | 75%~<br>100%        | 100%< |
| 保存料    | ソルビン酸    | 小計        |                | 239      | 134       | 105      | 11                  | 1     |
|        |          | 魚肉練り製品    | 2.0            | 57       | 23        | 34       | 4                   | 1     |
|        |          | 食肉製品      | 2.0            | 73       | 58        | 15       | 1                   |       |
|        |          | 塩漬        | 1.0            | 17       | 12        | 5        |                     |       |
|        |          | たくあん漬     | 1.0            | 11       | 4         | 7        |                     |       |
|        |          | しょう油漬     | 1.0            | 41       | 7         | 34       | 4                   |       |
|        |          | みそ漬       | 1.0            | 3        | 1         | 2        | 1                   |       |
|        |          | かす漬       | 1.0            | 4        | 4         |          |                     |       |
|        |          | つくだ煮      | 1.0            | 1        |           | 1        |                     |       |
|        |          | あん類       | 1.0            | 3        | 2         | 1        |                     |       |
|        |          | ジャム       | 1.0            | 1        | 1         |          |                     |       |
|        |          | 酢漬        | 0.50           | 5        | 3         | 2        |                     |       |
|        |          | ケチャップ     | 0.50           | 1        |           | 1        |                     |       |
|        |          | 果実酒       | 0.20           | 3        | 1         | 2        | 1                   |       |
|        |          | 菓子        | -              | 1        |           | 1        |                     |       |
|        |          | その他の食品の缶詰 | -              | 4        | 4         |          |                     |       |
|        |          | その他の漬物    | -              | 5        | 5         |          |                     |       |
| その他の食品 | -        | 9         | 9              |          |           |          |                     |       |
| 甘味料    | サッカリン Na | 小計        |                | 239      | 215       | 24       | 1                   | 0     |
|        |          | たくあん漬     | 2.0            | 11       | 2         | 9        |                     |       |
|        |          | 酢漬        | 2.0            | 5        | 4         | 1        |                     |       |
|        |          | しょう油漬     | 1.2            | 41       | 33        | 8        |                     |       |
|        |          | みそ漬       | 1.2            | 3        | 1         | 2        | 1                   |       |
|        |          | かす漬       | 1.2            | 4        | 3         | 1        |                     |       |
|        |          | つくだ煮      | 0.50           | 1        | 1         |          |                     |       |
|        |          | 魚肉練り製品    | 0.30           | 57       | 54        | 3        |                     |       |
|        |          | 塩漬        | 0.20           | 17       | 17        |          |                     |       |
|        |          | その他の漬物    | 0.20           | 5        | 5         |          |                     |       |
|        |          | あん類       | 0.20           | 3        | 3         |          |                     |       |
|        |          | ジャム       | 0.20           | 1        | 1         |          |                     |       |
|        |          | その他の食品の缶詰 | 0.20           | 4        | 4         |          |                     |       |
|        |          | 菓子        | 0.10           | 1        | 1         |          |                     |       |
|        |          | 食肉製品      | -              | 73       | 73        |          |                     |       |
|        |          | 果実酒       | -              | 3        | 3         |          |                     |       |
|        |          | ケチャップ     | -              | 1        | 1         |          |                     |       |
| その他の食品 | -        | 9         | 9              |          |           |          |                     |       |
| 漂白剤    | 亜硫酸塩     | 小計        |                | 74       | 39        | 35       | 1                   | 1     |
|        |          | かんぴょう     | 5.0            | 1        |           | 1        |                     | 1     |
|        |          | 乾燥果実      | 2.0            | 7        |           | 7        |                     |       |
|        |          | 干しぶどう     | 1.5            | 1        | 1         |          |                     |       |
|        |          | 果実酒       | 0.35           | 1        |           | 1        |                     |       |
|        |          | 煮豆        | 0.10           | 1        | 1         |          |                     |       |
|        |          | 甘納豆       | 0.10           | 3        | 2         | 1        |                     |       |
|        |          | えび        | 0.10           | 1        | 1         |          |                     |       |
|        |          | その他食品     | 0.03           | 55       | 30        | 25       | 1                   |       |
|        |          | 野菜        | -              | 4        | 4         |          |                     |       |
| 発色剤    | 亜硝酸根     | 小計        |                | 73       | 10        | 63       | 4                   | 1     |
|        |          | 食肉製品      | 0.1            | 70       | 7         | 63       | 4                   | 1     |
|        |          | 魚肉ソーセージ   | 0.1            | 1        | 1         |          |                     |       |
|        |          | たらこ       | 0.005          | 2        | 2         |          |                     |       |

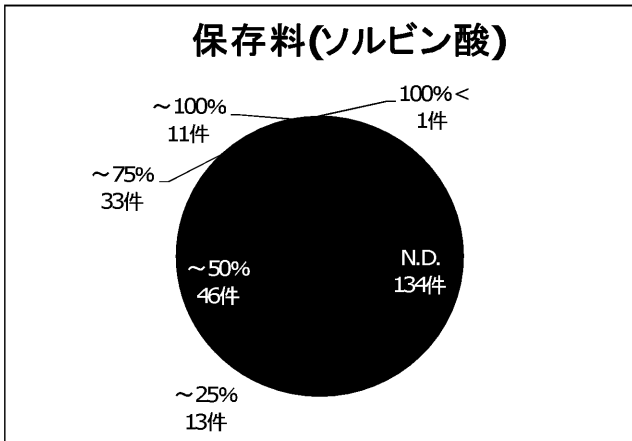


図1 保存料 (ソルビン酸) の使用基準に対する検出状況

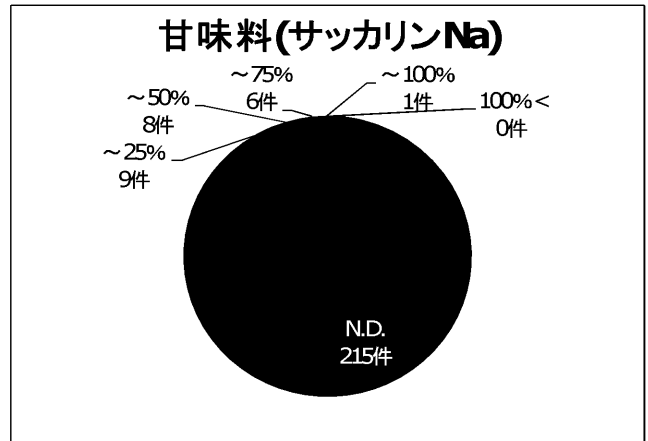


図2 甘味料 (サッカリンNa) の使用基準に対する検出状況

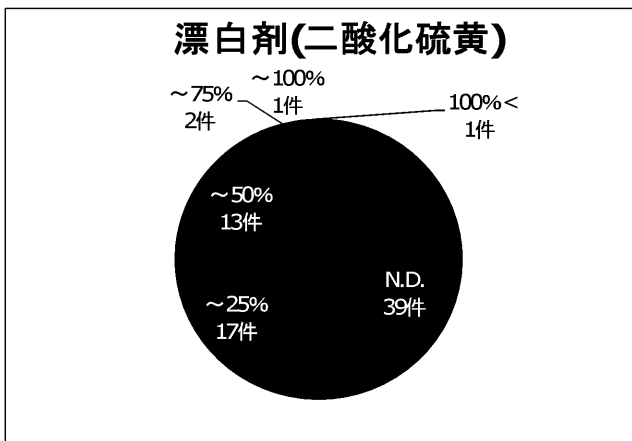


図3 漂白剤 (二酸化硫黄) の使用基準に対する検出状況

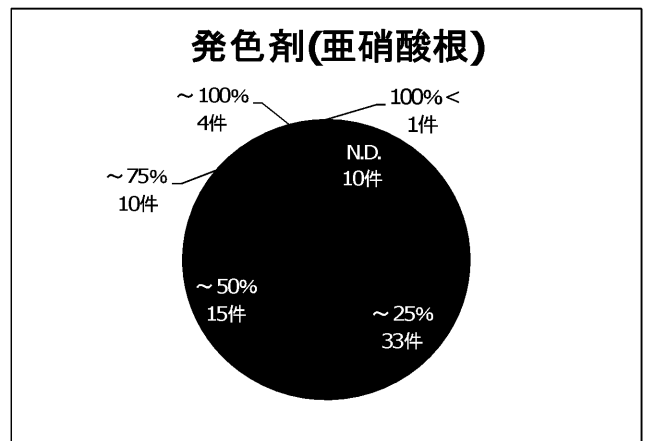


図4 発色剤 (亜硝酸根) の使用基準に対する検出状況



# 大分県における浴用水中のレジオネラ属菌の検出状況 (2011年度)

緒方 喜久代、佐々木 麻里、大島 由香利、成松 浩志

## Isolation of *Legionella* Species from Public Bath Water in Oita Prefecture, 2011

Ogata Kikuyo, Sasaki Mari, Oshima Yukari, Narimatsu Hiroshi

Key words : レジオネラ属菌 *Legionella* sp. 浴用水 Public Bath Water

### 要 旨

2011年度は、県下29施設の公衆浴場浴槽水等56検体を対象に、レジオネラ属菌による生息状況等について調査した。併せて、斜光法を取り入れた培養法の迅速化についても検討を行った。浴槽水について、調査した29施設のうち19施設(66%)からレジオネラ属菌が検出され、うち18施設(62%)が基準値(10cfu/100ml未満)違反であった。浴槽の種類別では、掛け流し浴槽21施設のうち14施設(67%)から、循環式浴槽8施設のうち3施設(38%)からレジオネラ属菌が検出された。

### はじめに

宮崎県の集団感染事例<sup>1-2)</sup>を契機に、2003年4月1日、大分県公衆浴場法施行条例及び旅館業法施行条例を改正し、レジオネラ属菌の自費による検査(以下、自主検査)を含む、入浴施設管理者の自主衛生管理の強化を図ってきた。前年度に引き続き、入浴施設管理者の自主管理体制の効果を高め、衛生管理のより一層の徹底を図るため、県による行政検査(県保健所が採水し、搬入)を実施した。

レジオネラ属菌の検査法として広く用いられている培養法は、結果を得るまでに7日から10日の長い時間を要する。しかし、患者発生時の原因施設特定などの緊急調査時やレジオネラ属菌汚染施設の清掃・殺菌後の安全確認調査など、浴槽水中のレジオネラ属菌の存在あるいは菌数を速やかに把握する必要がある場合は、監視現場からより迅速で、かつ正確な検査が求められている。そこで、行政検査として搬入された検体を対象に、正確・簡便・迅速な培養結果を得る方法としての斜光法<sup>3)</sup>をレジオネラ属菌の検査法に導入することを目的に従来の培養法との比較検討を行った。併せて、選択分離培地の比較検討を行った。また、搬入から短時間で結果が得られる手法として、遺伝子増幅を利用したレジオネラ属菌の迅速検査法(LAMP法)についても検討したので、併せて報告する。

### 材料及び方法

#### 1 対象と材料

原則、公衆浴場業又は旅館業の許可を受けている営業施設内にある入浴施設とし、2011年、8月から10月の間、29施設から採取した浴槽水等56検体を試料とした。採水には高圧滅菌処理をしたポリプロピレン製ボトル(2L容器)を用い、約2000mlを採取した。また、採取時に残留塩素が認められた検体についてはチオ硫酸ナトリウムによる処理を直ちに施し、採水当日あるいは翌日に当所へ搬入され、検査に供するまでは冷蔵保存とした。なお、レジオネラ属菌が基準値以上検出された場合に、レジオネラ属菌汚染源の推定に役立てるため、湯口水を浴槽水と同時に採水し、検査に供した。

#### 2 レジオネラ属菌の検出

検査法は新版レジオネラ症防止指針に準じて実施した<sup>4)</sup>。すなわち、検水1200mlをメンブランフィルター(直径47mm、0.2 $\mu$ m、ADVANTEC社POLYCARBONATE)で吸引ろ過し、ろ過後のフィルターを滅菌蒸留水12ml入りの滅菌コニカルピーカー(100ml容量)に入れ、ボルテックスミキサーにて5分間激しく振とうした。ろ過濃縮後、濃縮検体(未加熱と表記)と50 $^{\circ}$ C 20分加熱後、急冷した濃縮検体(加熱処理と表記)をそれぞれ濃縮試料(100倍濃縮)とした。

### 3 分離培養法

レジオネラ属菌の分離培地として WYO  $\alpha$  寒天平板（栄研化学）、GVPC寒天平板（日研生物）、MWY寒天平板（自家製）を用い、非濃縮処理の検水および各濃縮試料について、必要に応じて階段希釈し、その 200  $\mu$ L を各分離平板1枚にコンラージ棒で塗布した。これらの培地を乾燥しないようにビニール袋に入れ、輪ゴム止めをした後、36°Cで培養した。

培養3日目に、2方向から光を照射し、実体顕微鏡下で各分離培地上に発育したコロニーについて特徴的なモザイク状の形態を観察した。レジオネラ属菌が疑われたコロニーは、BCYE  $\alpha$  寒天培地（自家製）及び血液寒天培地（ウマ血、自家製）に接種し、血液寒天培地での発育の有無を確認すると同時に、PCR法での同定検査を行った。斜光法観察後の分離培地は 36°Cで 10日間培養を継続し、分離平板上に出現した灰白色のレジオネラ様コロニーについて、同様の同定検査を行った。分離培地上にレジオネラ属菌の発育を認めない場合、レジオネラ属菌数は 10cfu/100ml未満とし、最終的に同定されたコロニー数をもって検水100mlあたりのレジオネラ属菌数に換算した。

L-システインの要求性からレジオネラ属菌が疑われたにもかかわらず、*mip* および 5S rRNA を標的とした PCR法で既知の生成物が得られなかった分離株あるいはスライド凝集に反応しなかった分離株については、

F: 5'-GTAAAGCACTTTCAGTGGGGAG-3', R: 5'-GGTCAACTTATCGCGTTTGCT-3' あるいは、ユニバーサル プライマー

(MicroSeq-F5-TGGAGAGTTTGATCCTGGCTCAG-3, MicroSeq-500R: 5-TACCGCGGCTGCTGGCAC-3) を用いた 16S シークエンス解析により詳細な同定を行った。

### 4 LAMP法

濃縮検体について、Legionella Detection Kit E（栄研化学）を用い、Loopampリアルタイム濁度測定装置LA320-Cで1検体につき3回繰り返し測定を行った。

加えて、培養（+）LAMP（-）の濃縮検体について、阻害回避薬を用いた検討およびDNA抽出法の検討を行った。

## 結 果

### 1 レジオネラ属菌の検出状況

培養結果の概要を表1に示した。56検体中29検体（52%）からレジオネラ属菌が検出された。内訳は浴槽水29検体中18検体（62%）、湯口水27検体中11検体（41%）であった。当県の条例で定められている「濃縮法で 10cfu/100mL未満」という基準値を考慮すると、浴槽水では 17検体（57%）が、湯口水では 7検体（26%）が基準値違反であった。

同一施設における浴槽水と湯口水からのレジオネラ属菌の検出状況を比較すると、浴槽水と湯口水ともにレジオネラ属菌が検出された施設は 9施設で、浴槽水（+）湯口水（-）となった施設は 8施設、浴槽水（-）湯口水（+）となった施設は 2施設であった（表2）。

表3に非濃縮検体と濃縮検体からのレジオネラ属菌の検出状況の比較を示した。56検体のうち 1検体（2%）で、濃縮検体から検出されず、非濃縮検体からのみレジオネラ属菌が検出された。

斜光法は培養3日目を判定日とし、特徴あるモザイク状のコロニーについて確認検査を行った。その結果、レジオネラ属菌が検出された 29検体のうち 27検体は斜光法で確認することができたが、2検体は継続培養後にレジオネラ属菌が確認された（表4）。継続培養で陽性となった 2検体から分離されたレジオネラ属菌は、1検体は *L. pneumophila*、1検体は *L. anisa* であった。

レジオネラ属菌が検出された 29検体について、雑菌処理と未処理の併用効果と分離培地の検出感度を比較した結果を表5に示した。濃縮未加熱検体では、使用した 3種類の分離培地全てから分離されたものが 15検体、WYO  $\alpha$  + MWY からの分離が 2検体、GVPC + MWY からの分離が 2検体、WYO  $\alpha$  のみからの分離が 4検体、MWY のみから分離が 1検体であった。濃縮加熱検体では、3種類の分離培地全てから分離されたものが 16検体、WYO  $\alpha$  + GVPC からの分離が 2検体、WYO  $\alpha$  + MWY からの分離が 3検体、GVPC + MWY からの分離が 1検体、WYO  $\alpha$  のみからの分離が 2検体、MWY のみから分離が 3検体であった。

L-システインの要求性からレジオネラ属菌が疑われたにもかかわらず、同定ができなかった分離株を 16S rRNA あるいはユニバーサルプライマーを用い、シークエンスによる同定を試みた結果、5S rRNA プライマーに反応し、スライド凝集に反応し

なかった分離株は *L. anisa* と同定された。5S rRNA プライマーに反応せず、16S rRNA プライマーに反応した分離株は *L. taurinensis*、*L. longbeachae*、*L. oakridgenensis* と同定され、16S rRNA プライマーに反応しなかった分離株はユニバーサルプライマーを用いた PCR で *Mycobacterium sp.*、*Roseomomas*、*Pedobacter saltans*、*Soil basteriumu* と同定された。

## 2 遺伝子迅速検査法（LAMP法）と培養法の比較

濃縮検体1検体につき3回繰り返し測定を行い、1回でも陽性となった場合は、その結果を採用した(表6)。培養(+)LAMP法(-)の濃縮検体について、阻害回避処理試薬を用い、再度測定を行ったが、得られた結果は同じであった。

レジオネラ属菌数が2000cfu/100ml検出されたにもかかわらず、LAMP法(-)となったサンプルBについて、DNA抽出法の検討を行った。カラム抽出法では、3回繰り返し測定の結果、一回もLAMP法陽性の結果は得られなかった。また、3回連続測定で陽性結果が得られたものの安定した結果とはならなかった添付試薬による抽出とキレックス抽出については、さらに3回繰り返し測定を行った。しかし、添付試薬による抽出は、3回とも陰性結果となり、比較的安定した結果が得られたのは、キレックス抽出法であった(表7)。なお、レジオネラ属菌16SPCR法により、いずれの抽出方法においても、DNAが抽出されていることは確認できた。

## 考 察

本調査の結果、レジオネラ属菌の検出率(大分県条例違反)は43%で他の調査結果<sup>5-8)</sup>と同様の結果となった。浴槽水(+)湯口水(-)となった8施設は、浴槽や床の清掃不足や入浴客の不適切な利用方法などが原因と考えられ、衛生管理指導の強化が望まれる。また、今回の調査において、レジオネラ属菌数が100mlあたり200,000cfu検出された施設については、感染者発生を未然に防ぐため、ただちに、当該保健所の環境衛生監視員による施設管理状況の把握、清掃・消毒の管理指導の徹底が図られた。

斜光法と従来法の比較では、培養7日以降で発育を認める検体もあったため、培養3日目で培養検査を打ち切ることにはできないものの、斜光法は、高価かつ特殊な機器を必要とせず、簡便で迅速な結果が得られる培養法として、非常に有用な方法であり、今後は、LAMP法で得られた結果と斜光法の培養

結果を合わせて迅速な行政対応を行い、7~10日間引き続き培養を継続し、最終結果として判断することが可能と考える。3日目観察・同定後、最終判定日まで作業を中断することができることから、負担軽減にも功を奏し、また、検査を集中することにより検出確率が上昇する利点も考えられた。

また、レジオネラ属菌数の汚染状況の予測が困難であるため、濃縮検体と非濃縮検体を同時に検査することが望ましいとの報告<sup>11)</sup>がある。今回、濃縮検体と非濃縮検体から同時にレジオネラ属菌の検出を試みた結果、濃縮検体からはレジオネラ属菌が検出されず、非濃縮検体からのみレジオネラ属菌が検出された検体が1検体あった。この検体は、平板上をスウォーミングするような雑菌の発育が多数観察され、濃縮工程を省略することにより、雑菌の影響が回避されたものと推測された。これらのことから濃縮法のみではレジオネラ属菌を見逃す危険性があると考えられた。

レジオネラ属菌が検出された29検体について、使用した分離培地WYO $\alpha$ 、GVPC、MWYの個々の解析をすると、各分離培地でのレジオネラ属菌の分離は17検体から23検体であり、レジオネラ属菌を感度よく分離するためには、レジオネラ属菌の発育特性に配慮し、選択性の異なる培地を併用することが望ましい。また、未加熱の濃縮検体では24検体から、加熱処理では27検体からレジオネラ属菌が分離され、処理工程を併用することにより28検体からレジオネラ属菌が検出された。加えて、非濃縮検体のみから検出されたものが1検体あり、各種分離培地の併用や処理工程の併用など培養チャンスを多くすることが検出率アップにつながり、レジオネラ感染症の危険性を回避することに貢献できると考える。

L-システインの要求性からレジオネラ属菌が疑われたにもかかわらず、同定ができなかった分離株についてシークエンスによる同定を試みた結果、5S rRNA プライマーに反応しない株でもレジオネラ属菌と同定されたこと。16S rRNA プライマーを用いたPCRに反応しなかった株はレジオネラ属菌以外であったことから、16S rRNA プライマーを用いた確認方法が有用と思われた。

LAMP法において、レジオネラ属菌数が少ない検体の場合等は、検査結果にバラツキが生じやすく、培養法(+)LAMP法(-)の不一致の一因として考えられた。さらに、温泉検体では、「菌数」

だけではなく、検出される「菌種」や泉質などの様々な要因により、LAMP法で安定した結果が得られない場合が考えられ、測定時には注意を要する。

一方、2003年4月、レジオネラ症の診断に尿中抗原検出キットが保険適用になったことで検査件数そのものが増加し、以前は、原因不明の市中肺炎とされていた一部の肺炎患者がレジオネラ症と診断されるようになり、結果として、レジオネラ症は増加傾向に繋がっていると考えられる。しかし、感染源を特定し、感染防止対策を講じるうえでは、臨床検体からのレジオネラ属菌の分離・同定は不可欠で、医療機関との連携を図り、菌株確保に向けたより一層の努力が必要と考える。

加えて、現在までの厚生労働省からの通知では、塩素消毒を用いた管理手法が中心となっているが、塩素管理下ではレジオネラ SG1 が浴槽水中で優性化しているとの報告<sup>10)</sup>もあることから、塩素消毒に頼らない管理手法の早期確立が望まれる。

## 謝 辞

本調査を実施するにあたり、検体採取にご協力いただきました浴用施設および各保健所ならびに食品安全・衛生課の関係各位に深謝します。

## 参 考

- 1) 宮崎県福祉保健部：日向サンパーク温泉「お船出の湯」におけるレジオネラ症集団発生事例報告書，2003.
- 2) 岡田美香，河野喜美子，倉文明，前川純子，渡辺治雄，八木田健司，遠藤卓郎，鈴木泉：循環式入浴施設における本邦最大のレジオネラ症集団感染事例Ⅰ．発症状況と環境調査，感染症学雑誌，79,365-374
- 3) 森本 洋：分離集落の特徴を利用したレジオネラ属菌分別法の有用性．環境感染誌，2010.25(1)：8-14
- 4) 第3版 レジオネラ症防止指針，財団法人ビル管理教育センター，平成21年.
- 5) 鈴木敦子，市瀬正之，松江隆之，天野祐次，寺山 武，泉山信司，遠藤卓郎：各種生活環境からのレジオネラ属菌検出状況－1996年4月から2000年11月まで－，感染症学雑誌，76,703-710
- 6) 笹原武志，菊野理津子，奥田舜治，関口朋子，佐藤義則，高山陽子，青木正人，井上松久：温泉水における *Legionella* 属菌汚染と泉質に関する調査・研究，感染症学雑誌，78,545-55
- 7) 楠木くみ子，岩谷美枝，花岡 暉，石上 武，矢野一好：多摩地域における入浴施設水のレジオネラ属菌汚染緊急調査とその対策事例（平成13年度），東京衛研年報，53,14-19
- 8) 磯部順子，綿引正則，清水美和子，嶋 智子，木全恵子，倉田 毅：富山県における浴用水中の *Legionella* 属菌の分離状況，富山衛研年報，30,110-114
- 9) 井上博雄：厚生労働省科学研究費補助金（地域健康危機管理研究事業）掛け流し式温泉における適切な衛生管理手法の開発等に関する研究 平成17年度～平成18年度 総合研究報告書，2007.
- 10) 遠藤卓郎：厚生労働省科学研究費補助金（健康科学総合研究事業）循環式浴槽における浴水の浄化・消毒方法の最適化に関する研究 平成17年度 総括・分担研究報告書，2006.
- 11) 「迅速・簡便な検査によるレジオネラ対策に係る公衆浴場等の衛生管理手法に関する研究」厚生労働科学研究費補助金 健康安全・危機管理対策総合研究事業、研究代表者 倉 文明、H21年度総括研究報告

表1 培養法の結果 (n=56)

|      | 採水箇所 | 検体数 | 検出数              |                       |
|------|------|-----|------------------|-----------------------|
|      |      |     | 基準値 <sup>a</sup> | 基準値によらない <sup>b</sup> |
| 非循環式 | 浴槽水  | 21  | 14               |                       |
|      | 湯口水  | 20  | 5                | 3                     |
| 循環式  | 浴槽水  | 8   | 3                | 1                     |
|      | 湯口水  | 7   | 2                | 1                     |
| 計    |      | 56  | 24               | 5                     |

a: 10cfu/100ml以上 b: 基準値未満の追加検体数

表2 浴槽水と湯口水の検出状況<sup>a</sup> (n=27)

|     |   | 浴槽水 |    | 計  |
|-----|---|-----|----|----|
|     |   | +   | -  |    |
| 湯口水 | + | 9   | 2  | 11 |
|     | - | 8   | 8  | 16 |
| 計   |   | 17  | 10 | 27 |

a: 基準値 10cfu/100mlのよらない

表3 非濃縮検体と濃縮検体からのレジオネラ属菌の検出比較

|       |      | 濃縮検体 |      | 計  |
|-------|------|------|------|----|
|       |      | 検出   | 検出せず |    |
| 非濃縮検体 | 検出   | 13   | 1    | 14 |
|       | 検出せず | 12   | 30   | 42 |
| 計     |      | 25   | 31   | 56 |

\* 10cfu/100mlを基準値として「検出」、「検出せず」とした。

表4 斜光法と従来法の比較<sup>a</sup>

| 斜光法で検出 <sup>b</sup> | 従来法のみで検出 <sup>b</sup> | 合計 |
|---------------------|-----------------------|----|
| 27                  | 2                     | 29 |

a: 基準値 10cfu/100mlのよらない

表5 雑菌処理と分離培地の検出感度 (n=56)

|     |      |     | 未加熱 | 加熱 |
|-----|------|-----|-----|----|
| WYO | GVPC | MWY | 15  | 16 |
| WYO | GVPC |     | 0   | 2  |
| WYO |      | MWY | 2   | 3  |
|     | GVPC | MWY | 2   | 1  |
| WYO |      |     | 4   | 2  |
|     | GVPC |     |     |    |
|     |      | MWY | 1   | 3  |
| 計   |      |     | 24  | 27 |

\* 基準値 10cfu/100mlのよらない

表5-1 雑菌処理と分離培地の検出感度 (n=56)

|             | 未加熱 | 加熱 |
|-------------|-----|----|
| WYO a (市販品) | 21  | 23 |
| GVPC (市販品)  | 17  | 19 |
| MWY (自家製)   | 20  | 23 |

\* 基準値 10cfu/100mlのよらない

表6 LAMP法と培養法の比較

|     | LAMP法 |    | 計  |    |
|-----|-------|----|----|----|
|     | +     | -  |    |    |
| 培養法 | +     | 21 | 3  | 24 |
|     | -     | 13 | 19 | 32 |

表7 DNA抽出法の検討

|                | 測定回数               | LAMP法測定結果 <sup>a</sup> |     |
|----------------|--------------------|------------------------|-----|
| LAMP法添付試薬による抽出 | 1回目                | 2/3                    |     |
|                | 2回目                | 0/3                    |     |
| キレックスによる抽出     | 1回目                | 1/3                    |     |
|                | 2回目                | 2/3                    |     |
| タカラ            | カラム抽出 <sup>b</sup> | 1回目                    | 0/3 |
| キアゲン           | カラム抽出 <sup>c</sup> | 1回目                    | 0/3 |

<sup>a</sup> 陽性回数 / 測定回数

<sup>b</sup> TaKaRa NucleoSpin Tissue

<sup>c</sup> QIAamp DNA Mini Kit

# 大分県における大気中の硫酸イオン濃度調査 (2011年度)

安東 大悟, 小野 由加里<sup>1</sup>, 酒盛 早美, 中田 高史<sup>2</sup>, 上田 精一郎, 鈴木 龍一

## Survey of Sulfate Ion in the Atmosphere at Oita Prefecture, 2011

Daigo Ando, Yukari Ono, Hayami Sakamori, Takashi Nakata, Seiichiro Ueda, Ryuichi Suzuki

Key words : 硫酸イオン sulfate ion, 粒子状物質 particulate, 光化学オキシダント photochemical-oxidants

### はじめに

近年、全国的に光化学オキシダント（以下、「Ox」という）濃度が上昇し、注意報発令地域が広域化する傾向にあり、本県においても、2007年5月に初の注意報が発令された。

これはアジア地域の急速な経済発展に伴う大気汚染物質の排出量の増大によるものと懸念されている。Ox濃度の上昇が大陸からの移流であるか地域発生によるものかを判断する指標の1つとして、大気中の硫酸イオン（以下、「SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>」という）濃度による方法がある。

硫黄成分は、大気中では、二酸化硫黄（ガス状物質）（以下、「SO<sub>2</sub>」という）や硫酸ミスト（粒子状物質）などの状態で存在しており、これらは溶液に抽出して測定した場合、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>として検出される。2010年度の大気中のSO<sub>2</sub>の全国平均値は0.003ppmであり、近年はほぼ横ばいで推移している。このため、国内で排出される二酸化硫黄由来のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は低濃度であると考えられる。しかし、アジア地域から排出された大気汚染物質が季節風により移流する際、Ox濃度の上昇とともに、国内のSO<sub>2</sub>濃度からは考えられないほど高濃度の粒子状SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を検出することがある。移流によるOx高濃度と粒子状SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度には相関があると考えられており、粒子状SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は移流の判断材料として利用できる<sup>1)</sup>。

今回、当センターにて、大気中の硫酸イオン濃度の調査を行ったので、その結果を報告する。

### 調査方法

#### 1 調査期間

2011年度：2011年4月1日～2011年6月30日

#### 2 調査地点

大分県衛生環境研究センター：大分市高江西2-8  
北緯33°09′ 東経131°36′ 標高約90m

大分市は、約48万人の人口を抱える県下随一の都市である。北部には臨海工業地帯（当センターから北北東に約14km）があり、鉄鋼や石油化学等の工場が立地している。

当センターは、市の中心から南約10kmに位置している。周囲は閑静な住宅地域である。

#### 3 試料採取方法及び分析方法

2段に組み立てたろ紙にローボリュームサンプラーを用いて、9時半～翌9時半までを1日とする24時間の大気試料採取を行った<sup>1)</sup>。ろ紙は、粒子状物質捕集用として前段にPTFEフィルターを、ガス状物質捕集用として後段にナイロンフィルターを装着した。ナイロンフィルターはガス状物質のうち、硝酸ガスの捕集には適しているが、二酸化硫黄、アンモニアガス及び塩酸ガスは一部しか吸着しないため、本方法による評価は難しい。

試料の分析は、各フィルターを超純水にて抽出した液についてイオンクロマトグラフ計を用いて測定した。測定したイオン成分は、2011年度は、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、塩化物イオン（以下、「Cl<sup>-</sup>」という）、硝酸イオン（以下、「NO<sub>3</sub><sup>-</sup>」という）、アンモニウムイオン（以下、「NH<sub>4</sub><sup>+</sup>」という）、ナトリウムイオン（以下、「Na<sup>+</sup>」という）、カリウムイオン（以下、「K<sup>+</sup>」という）、カルシウムイオン（以下、「Ca<sup>2+</sup>」という）及びマグネシウムイオン（以下、「Mg<sup>2+</sup>」という）の8成分である。

なお、2010年度も同条件での調査を行っている<sup>2)</sup>。

### 調査結果

#### 1 イオン成分濃度について

イオン成分のうち、粒子状物質は（p）、ガス状物質は（g）と表す。

\*1 環境保全課 \*2 南部保健所

2011年度の測定結果を表1に、日変動を図1に示す。図中の縦線はOx高濃度日（県内常時監視測定局において日最高値が0.100ppm以上）を表す。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p)濃度の最高値は、6月14日の25.5μg/m<sup>3</sup>であった。10~20μg/m<sup>3</sup>以上が移流の指標として考えられているが、県内常時監視測定局において、Ox注意報発令基準<sup>3)</sup>である0.120ppmに達した測定局はなく、当日の県内のOx濃度最高値は、0.067ppm(6月14日15時、日田総合庁舎局)であった。

測定期間中、20μg/m<sup>3</sup>を超過した日数は、上記1日のみであった。

また、10μg/m<sup>3</sup>を超過した日数は、8日であった(4月は1日、5月は2日、6月は5日)。超過した4月15日及び5月16日、17日はOx高濃度日だった。

なお、2011年度は、Ox注意報等の発令はなかった。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(p)濃度の最高値は、6月14日の8.0μg/m<sup>3</sup>であり、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の高濃度日と一致した。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)濃度の最高値は、5月2日の11.0μg/m<sup>3</sup>であり、翌日も10.3μg/m<sup>3</sup>と高濃度であった。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(g)濃度の最高値は、4月14日の3.6μg/m<sup>3</sup>であった。

Ca<sup>2+</sup>(p)濃度の最高値は、5月2日の6.6μg/m<sup>3</sup>であった。5月1日、3日にも高濃度のCa<sup>2+</sup>(p)を検出した。

4月16日、6月2日~6月4日、6月8日、6月14日には煙霧、5月1日~5月5日及び5月13日には黄砂が観測されており<sup>4)</sup>、このときのSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p)、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)、及びCa<sup>2+</sup>(p)の高濃度は大陸からの移流による影響が考えられる。

Na<sup>+</sup>(p)濃度の最高値は、4月16日の2.5μg/m<sup>3</sup>であった。4月16日は煙霧観測日であり、Cl<sup>-</sup>(p)濃度及びMg<sup>2+</sup>(p)濃度も高濃度であった。

K<sup>+</sup>(p)濃度の最高値は、黄砂観測日である5月2日の0.6μg/m<sup>3</sup>であった。

## 2 粒子状物質中のイオン成分の相関について

2011年度の粒子状物質のイオン成分の相関を表2に示す。

### 2.1 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(p)とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p)

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(p)濃度とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p)濃度の相関係数は、0.97であり高い相関関係にあった。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(p)とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p)は大気中で硫酸アンモニウムなどの硫酸塩を形成していると考えられる<sup>5)</sup>。

### 2.2 Na<sup>+</sup>(p)とCl<sup>-</sup>(p)

Na<sup>+</sup>(p)濃度とCl<sup>-</sup>(p)濃度の相関係数は0.89であり高い相関関係にあった。Na<sup>+</sup>(p)とCl<sup>-</sup>(p)の比は0.56であり、海塩中の比<sup>6)</sup>である0.85より低かった(図2)。大気中の海塩由来のCl<sup>-</sup>(p)は、硝酸ガス等と反応しガス化した可能性が考えられる。

### 2.3 Na<sup>+</sup>(p)とMg<sup>2+</sup>(p)

Na<sup>+</sup>(p)濃度とMg<sup>2+</sup>(p)濃度の相関係数は0.74であり高い相関関係にあった。Na<sup>+</sup>(p)とMg<sup>2+</sup>(p)の比は0.13であり、海塩中の比である0.12とほぼ一致するため、これらは海塩由来成分であると考えられる(図2)。

## 3 イオン成分の月変動について

各イオン成分の月平均濃度の変動を図3に示す。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p)は、4月がもっとも高く、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(p)も同じ変動を示した。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)は4月に最も高く、6月にかけて徐々に低下した。しかし、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(g)は5月から6月にかけて増加傾向がみられた。これは光化学反応が活発になり、窒素酸化物から硝酸ガスへの酸化が促進されたため、相対的に粒子状物質が減少したと考えられる。

K<sup>+</sup>(p)は5月が最も高かったが、その他のNa<sup>+</sup>(p)、Cl<sup>-</sup>(p)、Ca<sup>2+</sup>(p)及びMg<sup>2+</sup>(p)は、4月に最も高く、6月にかけて徐々に低下した。

## 参 考 文 献

- 1) 国立環境研究所・地方環境研究所C型研究：「光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性解明に関する研究」, 国立環境研究所研究報告 第203号, p179-191
- 2) 大分県衛生環境研究センター年報第38号：「大分県における大気中の硫酸イオン濃度調査(2009、2010年度)」
- 3) 大分県生活環境部：「大分県大気汚染緊急時等対策実施要綱」(2010)
- 4) 大分地方気象台：「大分県気象月報」  
[http://www.jma-net.go.jp/fukuoka/cgi-bin/chosa/geppou\\_past/oita.cgi](http://www.jma-net.go.jp/fukuoka/cgi-bin/chosa/geppou_past/oita.cgi)
- 5) 国環境研協議会編集委員会：「第4次酸性雨全国調査報告書(平成20年度)(1)」, 全国環境研会誌, VOL.35,p107-116 (2010)
- 6) 酸性雨調査法研究会編集：「酸性雨調査法」, (株)ぎょうせい, 267-268

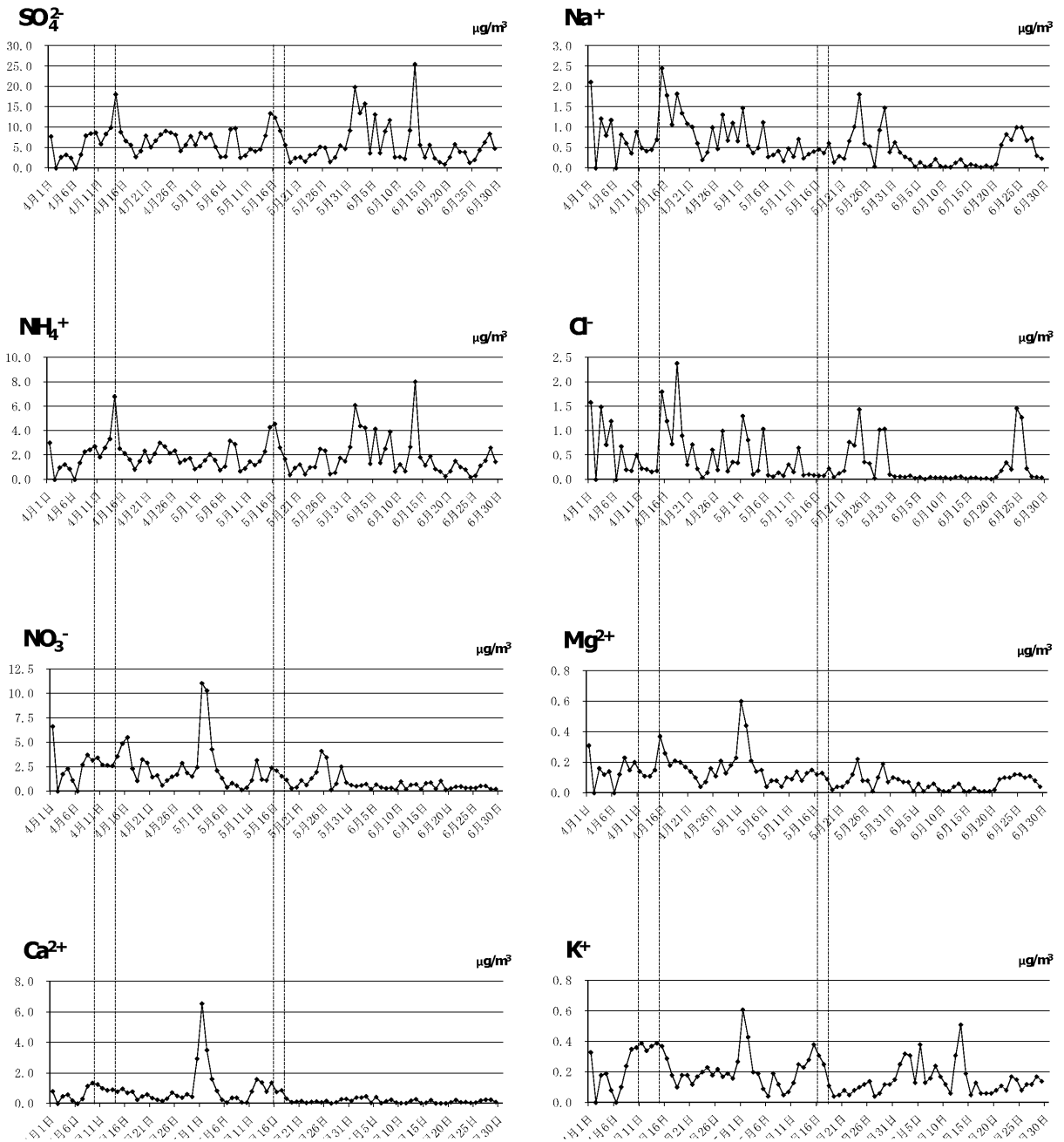


図1 粒子状物質の日変動



表1-1 イオン成分測定結果 (2011年4月)

単位 (μg/m³)

| 採取開始日 | 粒子状物質                         |                              |                 |                 |                |                  |                  |                              | ガス状物質                         |                              |                 |                              |
|-------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|
|       | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> |
| 4月1日  | -                             | -                            | -               | -               | -              | -                | -                | -                            | -                             | -                            | -               | -                            |
| 4月2日  | 7.8                           | 6.6                          | 1.6             | 2.1             | 0.3            | 0.8              | 0.3              | 3.0                          | 0.2                           | 2.0                          | 0.7             | 0.7                          |
| 4月3日  | -                             | -                            | -               | -               | -              | -                | -                | -                            | -                             | -                            | -               | -                            |
| 4月4日  | 2.7                           | 1.7                          | 1.5             | 1.2             | 0.2            | 0.5              | 0.2              | 1.0                          | 0.1                           | 0.8                          | 0.3             | 0.3                          |
| 4月5日  | 3.2                           | 2.3                          | 0.7             | 0.8             | 0.2            | 0.6              | 0.1              | 1.2                          | 0.1                           | 1.1                          | 0.5             | 0.4                          |
| 4月6日  | 2.5                           | 1.1                          | 1.2             | 1.2             | 0.1            | 0.2              | 0.1              | 0.9                          | 0.1                           | 0.3                          | 0.4             | 0.2                          |
| 4月7日  | -                             | -                            | -               | -               | -              | -                | -                | -                            | -                             | -                            | -               | -                            |
| 4月8日  | 3.3                           | 2.7                          | 0.7             | 0.8             | 0.1            | 0.3              | 0.1              | 1.4                          | 0.2                           | 0.5                          | 0.5             | 0.3                          |
| 4月9日  | 7.9                           | 3.7                          | 0.2             | 0.6             | 0.2            | 1.1              | 0.2              | 2.3                          | 0.3                           | 1.6                          | 0.4             | 0.5                          |
| 4月10日 | 8.5                           | 3.2                          | 0.2             | 0.4             | 0.4            | 1.3              | 0.2              | 2.5                          | 0.3                           | 2.7                          | 0.4             | 0.8                          |
| 4月11日 | 8.7                           | 3.4                          | 0.5             | 0.9             | 0.4            | 1.3              | 0.2              | 2.7                          | 0.0                           | 0.0                          | 0.0             | 0.5                          |
| 4月12日 | 5.9                           | 2.7                          | 0.2             | 0.5             | 0.4            | 1.0              | 0.1              | 1.9                          | 0.1                           | 1.4                          | 0.3             | 0.4                          |
| 4月13日 | 8.3                           | 2.7                          | 0.2             | 0.4             | 0.3            | 0.9              | 0.1              | 2.6                          | 0.1                           | 1.6                          | 0.4             | 0.4                          |
| 4月14日 | 9.9                           | 2.6                          | 0.2             | 0.5             | 0.4            | 0.9              | 0.1              | 3.3                          | 0.2                           | 3.6                          | 0.5             | 0.9                          |
| 4月15日 | 18.1                          | 3.6                          | 0.2             | 0.7             | 0.4            | 0.8              | 0.2              | 6.8                          | 0.2                           | 1.9                          | 0.7             | 0.4                          |
| 4月16日 | 8.8                           | 4.9                          | 1.8             | 2.5             | 0.4            | 1.0              | 0.4              | 2.5                          | 0.3                           | 1.0                          | 1.3             | 0.7                          |
| 4月17日 | 6.6                           | 5.5                          | 1.2             | 1.8             | 0.3            | 0.7              | 0.3              | 2.1                          | 0.2                           | 1.8                          | 0.9             | 0.6                          |
| 4月18日 | 5.7                           | 2.3                          | 0.7             | 1.1             | 0.2            | 0.8              | 0.2              | 1.6                          | 0.1                           | 0.9                          | 0.5             | 0.3                          |
| 4月19日 | 2.7                           | 1.0                          | 2.1             | 1.8             | 0.1            | 0.3              | 0.2              | 0.8                          | 0.0                           | 0.3                          | 0.4             | 0.1                          |
| 4月20日 | 4.1                           | 3.3                          | 0.9             | 1.4             | 0.2            | 0.5              | 0.2              | 1.5                          | 0.1                           | 0.9                          | 0.5             | 0.3                          |
| 4月21日 | 7.9                           | 2.9                          | 0.3             | 1.1             | 0.2            | 0.6              | 0.2              | 2.3                          | 0.2                           | 2.3                          | 0.9             | 0.7                          |
| 4月22日 | 5.1                           | 1.5                          | 0.7             | 1.0             | 0.1            | 0.4              | 0.1              | 1.5                          | 0.1                           | 0.5                          | 0.6             | 0.2                          |
| 4月23日 | 6.7                           | 1.6                          | 0.2             | 0.6             | 0.2            | 0.3              | 0.1              | 2.1                          | 0.1                           | 0.8                          | 0.4             | 0.2                          |
| 4月24日 | 8.2                           | 0.6                          | 0.0             | 0.2             | 0.2            | 0.2              | 0.0              | 3.0                          | 0.1                           | 0.8                          | 0.2             | 0.1                          |
| 4月25日 | 9.1                           | 1.1                          | 0.1             | 0.4             | 0.2            | 0.3              | 0.1              | 2.7                          | 0.1                           | 1.1                          | 0.3             | 0.3                          |
| 4月26日 | 8.7                           | 1.5                          | 0.6             | 1.0             | 0.2            | 0.7              | 0.2              | 2.2                          | 0.1                           | 1.1                          | 0.7             | 0.3                          |
| 4月27日 | 8.2                           | 1.7                          | 0.2             | 0.5             | 0.2            | 0.5              | 0.1              | 2.4                          | 0.1                           | 0.6                          | 0.3             | 0.2                          |
| 4月28日 | 4.2                           | 2.9                          | 1.0             | 1.3             | 0.2            | 0.4              | 0.2              | 1.4                          | 0.0                           | 0.6                          | 0.5             | 0.3                          |
| 4月29日 | 5.7                           | 1.9                          | 0.2             | 0.7             | 0.2            | 0.6              | 0.1              | 1.6                          | 0.3                           | 1.7                          | 0.4             | 0.5                          |
| 4月30日 | 7.8                           | 1.5                          | 0.4             | 1.1             | 0.2            | 0.5              | 0.2              | 1.8                          | 0.1                           | 0.6                          | 0.8             | 0.4                          |
| 4月平均  | 6.9                           | 2.6                          | 0.7             | 1.0             | 0.2            | 0.6              | 0.2              | 2.2                          | 0.1                           | 1.2                          | 0.5             | 0.4                          |
| 最大    | 18.1                          | 6.6                          | 2.4             | 2.5             | 0.4            | 1.3              | 0.4              | 6.8                          | 0.3                           | 3.6                          | 1.3             | 0.9                          |
| 最小    | 2.5                           | 0.6                          | 0.0             | 0.2             | 0.1            | 0.2              | 0.0              | 0.8                          | 0.0                           | 0.0                          | 0.0             | 0.1                          |

表1-2 イオン成分測定結果 (2011年5月)

単位 (μg/m³)

| 採取開始日 | 粒子状物質                         |                              |                 |                 |                |                  |                  |                              | ガス状物質                         |                              |                 |                              |
|-------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|
|       | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> |
| 5月1日  | 5.7                           | 2.5                          | 0.3             | 0.7             | 0.3            | 2.9              | 0.2              | 0.9                          | 0.1                           | 0.3                          | 0.1             | 0.1                          |
| 5月2日  | 8.6                           | 11.0                         | 1.3             | 1.5             | 0.6            | 6.6              | 0.6              | 1.1                          | 0.1                           | 0.3                          | 0.2             | 0.2                          |
| 5月3日  | 7.5                           | 10.3                         | 0.8             | 0.6             | 0.4            | 3.5              | 0.4              | 1.6                          | 0.1                           | 0.2                          | 0.0             | 0.1                          |
| 5月4日  | 8.3                           | 4.3                          | 0.1             | 0.4             | 0.2            | 1.6              | 0.2              | 2.1                          | 0.1                           | 2.1                          | 0.2             | 0.5                          |
| 5月5日  | 5.2                           | 2.1                          | 0.2             | 0.5             | 0.2            | 0.8              | 0.1              | 1.6                          | 0.1                           | 2.2                          | 0.2             | 0.5                          |
| 5月6日  | 2.7                           | 1.3                          | 1.0             | 1.1             | 0.1            | 0.3              | 0.2              | 0.8                          | 0.1                           | 0.2                          | 0.2             | 0.1                          |
| 5月7日  | 2.8                           | 0.4                          | 0.1             | 0.3             | 0.0            | 0.1              | 0.0              | 1.1                          | 0.1                           | 0.2                          | 0.1             | 0.1                          |
| 5月8日  | 9.5                           | 0.8                          | 0.1             | 0.3             | 0.2            | 0.4              | 0.1              | 3.2                          | 0.2                           | 1.7                          | 0.3             | 0.3                          |
| 5月9日  | 9.8                           | 0.6                          | 0.1             | 0.4             | 0.1            | 0.4              | 0.1              | 2.9                          | 0.2                           | 2.8                          | 0.4             | 0.5                          |
| 5月10日 | 2.5                           | 0.1                          | 0.1             | 0.2             | 0.1            | 0.1              | 0.0              | 0.7                          | 0.3                           | 0.3                          | 0.4             | 0.1                          |
| 5月11日 | 3.1                           | 0.4                          | 0.3             | 0.5             | 0.1            | 0.1              | 0.1              | 0.9                          | 0.2                           | 0.2                          | 0.7             | 0.2                          |
| 5月12日 | 4.7                           | 1.1                          | 0.2             | 0.3             | 0.1            | 0.8              | 0.1              | 1.5                          | 0.2                           | 1.8                          | 0.3             | 0.4                          |
| 5月13日 | 4.1                           | 3.2                          | 0.7             | 0.7             | 0.3            | 1.6              | 0.1              | 1.2                          | 0.3                           | 0.5                          | 0.2             | 0.1                          |
| 5月14日 | 4.6                           | 1.2                          | 0.1             | 0.2             | 0.2            | 1.4              | 0.1              | 1.5                          | 0.1                           | 0.4                          | 0.1             | 0.1                          |
| 5月15日 | 7.9                           | 1.1                          | 0.1             | 0.3             | 0.3            | 0.8              | 0.1              | 2.3                          | 0.2                           | 1.2                          | 0.3             | 0.3                          |
| 5月16日 | 13.4                          | 2.4                          | 0.1             | 0.4             | 0.4            | 1.4              | 0.2              | 4.3                          | 0.3                           | 3.0                          | 0.2             | 0.7                          |
| 5月17日 | 12.4                          | 2.1                          | 0.1             | 0.5             | 0.3            | 0.8              | 0.1              | 4.6                          | 0.1                           | 2.6                          | 0.3             | 0.5                          |
| 5月18日 | 9.2                           | 1.6                          | 0.1             | 0.4             | 0.3            | 0.9              | 0.1              | 2.6                          | 0.2                           | 2.9                          | 0.2             | 0.5                          |
| 5月19日 | 5.7                           | 1.1                          | 0.2             | 0.6             | 0.1            | 0.3              | 0.1              | 1.7                          | 0.1                           | 1.0                          | 0.7             | 0.3                          |
| 5月20日 | 1.4                           | 0.3                          | 0.1             | 0.1             | 0.0            | 0.1              | 0.0              | 0.4                          | 0.1                           | 0.5                          | 0.5             | 0.2                          |
| 5月21日 | 2.5                           | 0.4                          | 0.1             | 0.3             | 0.1            | 0.1              | 0.0              | 1.0                          | 0.0                           | 0.5                          | 0.6             | 0.2                          |
| 5月22日 | 2.6                           | 1.1                          | 0.2             | 0.2             | 0.1            | 0.2              | 0.0              | 1.2                          | 0.1                           | 0.9                          | 0.5             | 0.2                          |
| 5月23日 | 1.6                           | 0.6                          | 0.8             | 0.7             | 0.1            | 0.1              | 0.1              | 0.4                          | 0.1                           | 0.3                          | 0.6             | 0.1                          |
| 5月24日 | 3.1                           | 1.3                          | 0.7             | 1.0             | 0.1            | 0.1              | 0.1              | 1.0                          | 0.1                           | 0.9                          | 1.0             | 0.3                          |
| 5月25日 | 3.4                           | 1.9                          | 1.4             | 1.8             | 0.1            | 0.1              | 0.2              | 1.0                          | 0.0                           | 0.3                          | 0.9             | 0.1                          |
| 5月26日 | 5.2                           | 4.1                          | 0.4             | 0.6             | 0.1            | 0.1              | 0.1              | 2.5                          | 0.1                           | 1.3                          | 0.6             | 0.2                          |
| 5月27日 | 5.0                           | 3.5                          | 0.3             | 0.5             | 0.1            | 0.2              | 0.1              | 2.4                          | 0.4                           | 2.0                          | 1.1             | 0.4                          |
| 5月28日 | 1.5                           | 0.1                          | 0.0             | 0.0             | 0.0            | 0.0              | 0.0              | 0.5                          | 0.1                           | 0.4                          | 0.3             | 0.1                          |
| 5月29日 | 2.6                           | 0.8                          | 1.0             | 0.9             | 0.1            | 0.1              | 0.1              | 0.6                          | 0.0                           | 0.2                          | 0.7             | 0.0                          |
| 5月30日 | 5.5                           | 2.5                          | 1.0             | 1.5             | 0.1            | 0.3              | 0.2              | 1.8                          | 0.1                           | 0.8                          | 1.1             | 0.0                          |
| 5月31日 | 4.7                           | 0.9                          | 0.1             | 0.4             | 0.1            | 0.3              | 0.1              | 1.5                          | 0.1                           | 2.1                          | 0.8             | 0.5                          |
| 5月平均  | 5.4                           | 2.1                          | 0.4             | 0.6             | 0.2            | 0.8              | 0.1              | 1.6                          | 0.1                           | 1.1                          | 0.4             | 0.2                          |
| 最大    | 13.4                          | 11.0                         | 1.4             | 1.8             | 0.6            | 6.6              | 0.6              | 4.6                          | 0.4                           | 3.0                          | 1.1             | 0.7                          |
| 最小    | 1.4                           | 0.1                          | 0.0             | 0.0             | 0.0            | 0.0              | 0.0              | 0.4                          | 0.0                           | 0.2                          | 0.0             | 0.0                          |

表1-3 イオン成分測定結果 (2011年6月)

単位 (μg/m³)

| 採取開始日 | 粒子状物質                         |                              |                 |                 |                |                  |                  |                              | ガス状物質                         |                              |                 |                              |
|-------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|
|       | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> |
| 6月1日  | 9.2                           | 0.6                          | 0.1             | 0.6             | 0.2            | 0.2              | 0.1              | 2.7                          | 0.1                           | 1.1                          | 0.7             | 0.2                          |
| 6月2日  | 19.9                          | 0.5                          | 0.1             | 0.4             | 0.3            | 0.4              | 0.1              | 6.1                          | 0.1                           | 2.4                          | 0.6             | 0.3                          |
| 6月3日  | 13.5                          | 0.6                          | 0.1             | 0.3             | 0.3            | 0.4              | 0.1              | 4.4                          | 0.2                           | 2.0                          | 0.7             | 0.4                          |
| 6月4日  | 15.9                          | 0.7                          | 0.1             | 0.2             | 0.3            | 0.5              | 0.1              | 4.3                          | 0.1                           | 1.6                          | 0.5             | 0.3                          |
| 6月5日  | 3.6                           | 0.2                          | 0.0             | 0.0             | 0.1            | 0.1              | 0.0              | 1.3                          | 0.1                           | 0.4                          | 0.4             | 0.1                          |
| 6月6日  | 13.1                          | 0.7                          | 0.1             | 0.1             | 0.4            | 0.4              | 0.1              | 4.2                          | 0.1                           | 2.8                          | 0.4             | 0.4                          |
| 6月7日  | 3.7                           | 0.4                          | 0.0             | 0.0             | 0.1            | 0.0              | 0.0              | 1.4                          | 0.1                           | 0.6                          | 0.3             | 0.1                          |
| 6月8日  | 9.0                           | 0.3                          | 0.1             | 0.1             | 0.2            | 0.2              | 0.0              | 2.5                          | 0.1                           | 1.9                          | 0.5             | 0.2                          |
| 6月9日  | 11.8                          | 0.4                          | 0.0             | 0.2             | 0.2            | 0.3              | 0.1              | 3.9                          | 0.2                           | 2.4                          | 0.5             | 0.4                          |
| 6月10日 | 2.6                           | 0.1                          | 0.0             | 0.0             | 0.2            | 0.1              | 0.0              | 0.7                          | 0.1                           | 1.0                          | 0.4             | 0.2                          |
| 6月11日 | 2.8                           | 1.0                          | 0.0             | 0.0             | 0.1            | 0.0              | 0.0              | 1.3                          | 0.1                           | 0.3                          | 0.3             | 0.1                          |
| 6月12日 | 2.3                           | 0.2                          | 0.0             | 0.0             | 0.1            | 0.0              | 0.0              | 0.7                          | 0.1                           | 0.8                          | 0.4             | 0.1                          |
| 6月13日 | 9.2                           | 0.7                          | 0.1             | 0.1             | 0.3            | 0.2              | 0.0              | 2.7                          | 0.1                           | 1.4                          | 0.6             | 0.3                          |
| 6月14日 | 25.5                          | 0.7                          | 0.1             | 0.2             | 0.5            | 0.3              | 0.1              | 8.0                          | 0.1                           | 2.1                          | 0.5             | 0.4                          |
| 6月15日 | 5.7                           | 0.2                          | 0.0             | 0.0             | 0.2            | 0.0              | 0.0              | 1.8                          | 0.0                           | 0.6                          | 0.3             | 0.1                          |
| 6月16日 | 2.6                           | 0.8                          | 0.0             | 0.1             | 0.1            | 0.1              | 0.0              | 1.2                          | 0.1                           | 1.0                          | 0.4             | 0.2                          |
| 6月17日 | 5.7                           | 0.9                          | 0.0             | 0.1             | 0.1            | 0.2              | 0.0              | 1.9                          | 0.2                           | 1.9                          | 0.6             | 0.4                          |
| 6月18日 | 2.4                           | 0.2                          | 0.0             | 0.0             | 0.1            | 0.0              | 0.0              | 0.9                          | 0.1                           | 0.8                          | 0.4             | 0.2                          |
| 6月19日 | 1.4                           | 1.0                          | 0.0             | 0.1             | 0.1            | 0.0              | 0.0              | 0.7                          | 0.1                           | 1.0                          | 0.4             | 0.2                          |
| 6月20日 | 0.9                           | 0.1                          | 0.0             | 0.0             | 0.1            | 0.0              | 0.0              | 0.3                          | 0.0                           | 0.2                          | 0.3             | 0.0                          |
| 6月21日 | 2.7                           | 0.3                          | 0.1             | 0.1             | 0.1            | 0.1              | 0.0              | 0.7                          | 0.1                           | 1.5                          | 0.4             | 0.3                          |
| 6月22日 | 5.8                           | 0.5                          | 0.2             | 0.6             | 0.1            | 0.2              | 0.1              | 1.5                          | 0.2                           | 2.2                          | 0.7             | 0.5                          |
| 6月23日 | 4.0                           | 0.5                          | 0.4             | 0.8             | 0.1            | 0.1              | 0.1              | 1.0                          | 0.1                           | 0.7                          | 0.8             | 0.2                          |
| 6月24日 | 3.9                           | 0.3                          | 0.2             | 0.7             | 0.2            | 0.1              | 0.1              | 0.8                          | 0.1                           | 0.5                          | 0.9             | 0.2                          |
| 6月25日 | 1.3                           | 0.3                          | 1.5             | 1.0             | 0.2            | 0.1              | 0.1              | 0.2                          | 0.0                           | 0.1                          | 0.5             | 0.1                          |
| 6月26日 | 1.9                           | 0.4                          | 1.3             | 1.0             | 0.1            | 0.1              | 0.1              | 0.3                          | 0.0                           | 0.1                          | 0.7             | 0.1                          |
| 6月27日 | 4.4                           | 0.5                          | 0.2             | 0.7             | 0.1            | 0.2              | 0.1              | 1.1                          | 0.1                           | 0.7                          | 0.8             | 0.2                          |
| 6月28日 | 6.3                           | 0.5                          | 0.1             | 0.7             | 0.1            | 0.3              | 0.1              | 1.6                          | 0.1                           | 1.3                          | 0.6             | 0.3                          |
| 6月29日 | 8.4                           | 0.2                          | 0.1             | 0.3             | 0.2            | 0.3              | 0.1              | 2.6                          | 0.1                           | 0.9                          | 0.4             | 0.2                          |
| 6月30日 | 4.8                           | 0.2                          | 0.0             | 0.2             | 0.1            | 0.1              | 0.0              | 1.5                          | 0.1                           | 1.3                          | 0.4             | 0.3                          |
| 6月平均  | 6.8                           | 0.5                          | 0.2             | 0.3             | 0.2            | 0.2              | 0.1              | 2.1                          | 0.1                           | 1.2                          | 0.5             | 0.2                          |
| 最大    | 25.5                          | 1.0                          | 1.5             | 1.0             | 0.5            | 0.5              | 0.1              | 8.0                          | 0.2                           | 2.8                          | 0.9             | 0.5                          |
| 最小    | 0.9                           | 0.1                          | 0.0             | 0.0             | 0.1            | 0.0              | 0.0              | 0.2                          | 0.0                           | 0.1                          | 0.3             | 0.0                          |

表2 粒子状物質のイオン成分濃度の相関 (2011年4月~6月)

|                               | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> |
|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------------------------------|
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 1                             |                              |                 |                 |                |                  |                  |                              |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0.158                         | 1                            |                 |                 |                |                  |                  |                              |
| Cl <sup>-</sup>               | -0.235                        | 0.426                        | 1               |                 |                |                  |                  |                              |
| Na <sup>+</sup>               | -0.067                        | 0.504                        | 0.889           | 1               |                |                  |                  |                              |
| K <sup>+</sup>                | 0.722                         | 0.612                        | 0.061           | 0.158           | 1              |                  |                  |                              |
| Ca <sup>2+</sup>              | 0.211                         | 0.795                        | 0.202           | 0.228           | 0.666          | 1                |                  |                              |
| Mg <sup>2+</sup>              | 0.155                         | 0.877                        | 0.640           | 0.738           | 0.563          | 0.786            | 1                |                              |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 0.965                         | 0.099                        | -0.260          | -0.100          | 0.645          | 0.061            | 0.034            | 1                            |

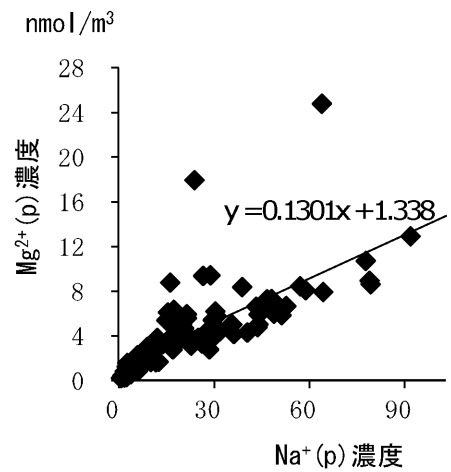
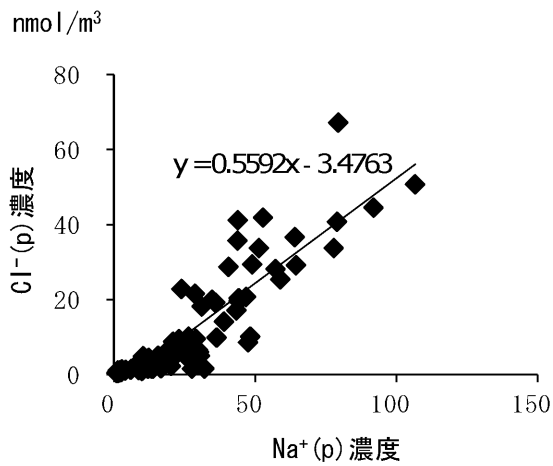


図2 Na<sup>+</sup> (p)、Cl<sup>-</sup> (p) 及び Mg<sup>2+</sup> (p) 濃度の関係

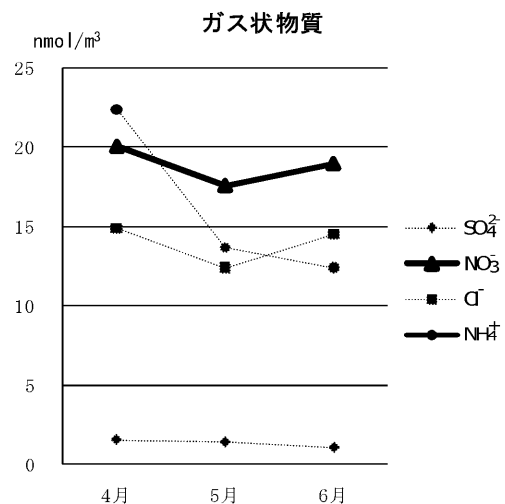
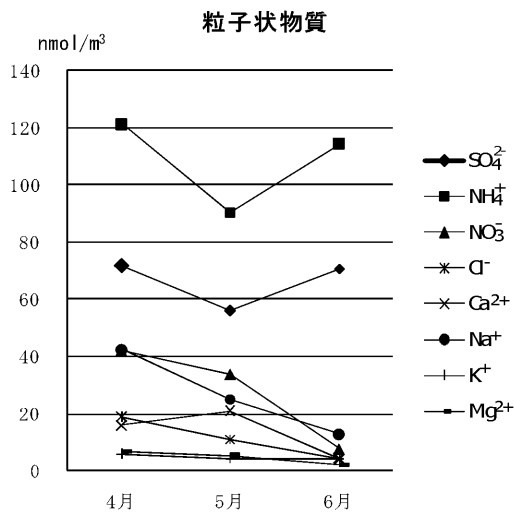


図3 粒子状物質及びガス状物質の月変動

# 久住地域における乾性沈着物中のイオン成分の特性について (2011年度)

酒盛 早美、小野 由加里<sup>1</sup>、中田 高史<sup>2</sup>、上田 精一郎、鈴木 龍一

## Properties of Ionic Component in the Dry Deposition at Kuju Area, 2011

Hayami Sakamori, Yukari Ono, Takashi Nakata, Seiichiro Ueda, Ryuichi Suzuki

Key word : 乾性沈着 Dry deposition, フィルターパック法 Filter Pack Method, 粒子状物質 Particulate

### 要 旨

アジア地域からの汚染物質の移流状況を調査するために、県内の大気環境上のバックグラウンド地点と考えられる久住地域において、乾性沈着物の調査を行った。

汚染物質の移流イベントと考えられている黄砂や煙霧が観測された期間は、カルシウムイオンや硫酸イオンが通常よりも高濃度に検出されており、久住地域が越境移流の影響を受けている可能性が示唆された。

### はじめに

近年、アジア地域において、急速な経済成長に伴い大気汚染物質の排出量が増加している。季節風の影響により、アジア地域で排出された汚染物質が日本へ移流し健康被害等を引き起こしている。一般に、アジア地域の汚染物質は、黄砂や煙霧とともに日本に移流すると考えられており、本県はアジア地域に比較的近い位置にあるため、汚染の影響を受けやすいと推察される。

国設大分久住酸性雨測定所は、周囲に人為的な発生源が少ないため、本県における大気環境上のバックグラウンド地点とすることができる。これまでに、アジア地域からの移流と高濃度硫酸イオンの観測には相関があるという報告<sup>1)</sup>があり、バックグラウンド地点において高濃度事例があった場合、人為的な発生源に近い都市地域に比べて、移流の可能性の判断材料になりやすいと考えられる。

今回、フィルターパック法により大気中の粒子状物質及びガス状物質である乾性沈着物の調査をおこなったので、その結果を報告する。

### 調 査 方 法

#### 1 調査期間

2011年4月11日～2012年3月26日

#### 2 調査地点

久住町：竹田市久住町大字久住平木

国設大分久住酸性雨測定所

北緯33°02′ 東経131°15′ 標高約560m

久住町は、九州のほぼ中央部に位置し、北部一帯は久住山を中心とするくじゅう火山群が占め、南に久住高原が広がっている。久住山の北西斜面には硫黄山があり、少量の火山性ガスを噴出している。

当測定所は久住山の南麓にあり、周囲には牧草地帯が広がり、キャンプ場などの保養施設がある。約30m南方に国道442号が通っているが、交通量はあまり多くない。

#### 3 試料採取方法及び分析方法

4段式フィルターパック法（以下、FP法という）により、大気中の粒子状物質及びガス状物質を毎分1Lの流速でろ紙上に捕集した。ろ紙は、粒子状物質捕集用として1段目にPTFEろ紙を、ガス状物質捕集用ろ紙として2段目に硝酸ガスを主に捕集するポリアミドろ紙、3段目に硫酸ガス及び塩素ガスを捕集する6%炭酸カリウム、2%グリセリン水溶液含浸セルロースろ紙、4段目にアンモニアガスを捕集する5%リン酸、2%グリセリン水溶液含浸セルロースろ紙を使用した。それぞれ超純水または過酸化水素水中に抽出したのち、イオンクロマトグラフ計を用いて測定した。測定対象成分は、硫酸イオン（以下、「 $\text{SO}_4^{2-}$ 」という）、塩化物イオン（以下、「 $\text{Cl}^-$ 」という）、硝酸イオン（以下、「 $\text{NO}_3^-$ 」と

\*1 環境保全課 \*2 南部保健所

いう)、アンモニウムイオン(以下、「 $\text{NH}_4^+$ 」という)、ナトリウムイオン(以下、「 $\text{Na}^+$ 」という)、カリウムイオン(以下、「 $\text{K}^+$ 」という)、カルシウムイオン(以下、「 $\text{Ca}^{2+}$ 」という)及びマグネシウムイオン(以下、「 $\text{Mg}^{2+}$ 」という)の8成分である。イオン成分のうち、粒子状物質は(p)、ガス状物質は、(g)と表す。

黄砂及び煙霧の観測記録は、大分地方気象台の発表する大分県気象月報(観測地点:大分市)を使用した<sup>2)</sup>。

四季は、4~6月を春季、7~9月を夏季、10~12月を秋季、1~3月を冬季と分類した。

## 結 果

### 1 粒子状物質の濃度について

粒子状物質の濃度を表1及び図1に示した。表1における非海塩性成分(nss: non sea salt)とは各成分の測定値から海塩由来成分量を差し引いた値である。<sup>3)</sup>

粒子状物質の総イオン量は4月がもっとも多く、夏季に減少し、秋季から冬季にかけて上昇する傾向にあった。黄砂を観測した期間に捕集した試料(4月25日~5月9日、5月11日~23日)では、高濃度のnss- $\text{Ca}^{2+}$ (p)及び $\text{Mg}^{2+}$ (p)が検出された。

粒子状物質に占める各成分の割合は、年間をとおしてnss- $\text{SO}_4^{2-}$ (p)の割合がもっとも高く、次いで $\text{NH}_4^+$ (p)が高かった。5月はnss- $\text{Ca}^{2+}$ (p)の占める割合が他の月と比較して高かったが、これは黄砂の主成分である炭酸カルシウムによるものと考えられる。9月は $\text{Na}^+$ (p)の占める割合が他の月と比較して高かった。(図2)

### 2 ガス状物質の濃度について

ガス状物質の濃度を表2及び図3に示した。年間をとおして $\text{SO}_2$ (g)濃度が高かった。 $\text{NH}_3$ (g)は、春季から夏季にかけて高く、冬季に低下し、反対に $\text{HNO}_3$ (g)は冬季に上昇した。

$\text{SO}_2$ (g)濃度の最高値は、黄砂を観測した期間に捕集した試料(5月11日~23日)の234.8mmol/m<sup>3</sup>であった。 $\text{NH}_3$ (g)濃度の最高値は、黄砂を観測した期間に捕集した試料(4月25日~5月9日)の100.7mmol/m<sup>3</sup>であった。

### 3 粒子状物質及びガス状物質の総濃度について

全硫酸( $\text{SO}_2$ (g)+nss- $\text{SO}_4^{2-}$ (p))、全硝酸( $\text{HNO}_3$ (g)

+ $\text{NO}_3^-$ (p))、全塩化物( $\text{HCl}$ (g)+ $\text{Cl}^-$ )、全アンモニア( $\text{NH}_3$ (g)+ $\text{NH}_4^+$ (p))濃度及びそれぞれの粒子化率の月平均値を図4及び図5に示した。粒子化率は、「(粒子状成分濃度) / (粒子状及びガス状成分の総濃度) × 100」としてとめた。

全硫酸濃度は、夏季に低くなる傾向があり、全アンモニア濃度は、秋季に低くなる傾向があった。全硝酸濃度及び全塩化物濃度は、年間を通じ、顕著な増減はみられなかった。

全硝酸及び全アンモニアの粒子化率は、夏季に低く、冬季に高かった。夏季に粒子化率が低くなる要因としては、気温が高い時期には、硫酸アンモニウムや塩化アンモニウムなどの解離が起こりやすいためや土壤から放出されるアンモニアの影響などが考えられる。<sup>3), 4)</sup>

### 4 各成分の相関関係について

各成分間の相関関係を表3に示した。nss- $\text{SO}_4^{2-}$ (p)と $\text{NH}_4^+$ (p)の相関係数は0.86と高く、また、 $\text{NH}_4^+$ (p)とnss- $\text{SO}_4^{2-}$ (p)のモル比は、おおむね1~2の間にあり、硫酸塩を含む粒子の大部分は、アンモニアで中和された硫酸アンモニウムや硫酸水素アンモニウムとして存在していると考えられた。<sup>3)</sup>(図6)

$\text{Mg}^+$ (p)とnss- $\text{Ca}^{2+}$ (p)の相関係数は0.93と高いが、黄砂時を除くと0.76になる。これは、黄砂中の土壤粒子に、 $\text{Ca}^{2+}$ (p)及び $\text{Mg}^+$ (p)が多く含まれるためと考えられる。黄砂飛来時を除いても他の成分よりも高い相関関係にあるため、黄砂飛来時以外にも土壤の巻き上げの影響を受けていると考えられる。

$\text{Cl}^-$ (p)が海塩粒子を起源とする場合、 $\text{Na}^+$ (p)と高い相関関係にあると考えられるが、相関係数は0.14と低かった。粒子としてフィルターに捕集された塩化ナトリウム粒子が、2週間の捕集期間中に大気中の $\text{HNO}_3$ と反応して、硝酸ナトリウム(粒子)と塩酸ガスになったと考えられるが、全塩酸( $\text{Cl}^-$ (p)+ $\text{HCl}$ (g))と $\text{Na}^+$ (p)の相関係数も0.11と相関関係は低かった。海塩粒子以外の塩化物イオンの発生源が懸念され、 $\text{SO}_2$ 濃度も比較的高いことから、近傍の久住山の火山活動による影響が考えられる。

### 5 黄砂及び煙霧現象との関係について

黄砂飛来時に捕集した試料は2検体、煙霧発生時

に採取した試料は11検体であった。黄砂時、煙霧時及び非黄砂・非煙霧時(11検体)の3区分に分類し、粒子状物質の各イオン成分の総イオン濃度に占める割合を図7に示した。

黄砂時には、黄砂中の土壌粒子に由来していると考えられる  $\text{nss-Ca}^{2+}$  濃度がもっとも高かった。

非黄砂・非煙霧時と比較して、煙霧時の方が  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  (p) 濃度が高く、これは、アジア地域からの移流と高濃度硫酸イオンの観測とが相関関係にあるという報告<sup>1)</sup>と一致しており、本調査地点が越境移流の影響を受けている可能性が示唆された。

$\text{nss-SO}_4^{2-}$  (p) の最高濃度を示した期間(9月27日～10月11日)では、2日間(10月7日、9日)大分市において煙霧が観測された。煙霧観測時の気塊の移動状況を国立環境研究所の提供する後方流跡線データ<sup>5)</sup>により調査地点上空500mを起点とした5日間の後方流跡線解析を行った。(図8)  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  (p) 高濃度現象時に観測された煙霧の気塊は、大陸上空を通過し、久住地域に到達していることがわかった。

## 参 考 文 献

- 1) 国立環境研究所・地方環境研究所C型研究：「光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性解明に関する研究」, 国立環境研究所研究報告 第203号, p179-191
- 2) 大分地方気象台：大分県気象月報(2011年4月～2012年3月)
- 3) 国立環境研協議会酸性雨調査研究部会：全国環境研会誌, 35(3), 2010
- 4) 国立環境研協議会酸性雨調査研究部会：全国環境研会誌, 36(3), 2011
- 5) 国立環境研究所地球環境研究センター：トラジェクトリ(流跡線)計算(NIES-CGER)  
[Hp.hppt://db.cger.nies.go.jp/metex/trajectory.jp.html](http://db.cger.nies.go.jp/metex/trajectory.jp.html)

表1 粒子状物質の測定結果 (2011年度)

| 月   | 試料採取<br>開始日 | 試料採取<br>終了日 | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | nss-Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> |
|-----|-------------|-------------|-------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|----------------------|------------------|------------------------------|
|     |             |             | nmol / m <sup>3</sup>         |                                   |                              |                 |                 |                |                  |                      |                  |                              |
| 4月  | 4月11日       | 4月25日       | 55.4                          | 54.4                              | 38.7                         | 52.8            | 16.4            | 3.0            | 5.7              | 5.7                  | 2.9              | 123.9                        |
| 5月  | 4月25日       | 5月 9日       | 51.0                          | 49.7                              | 33.8                         | 4.2             | 21.1            | 4.3            | 41.6             | 41.6                 | 8.4              | 34.4                         |
|     | 5月11日       | 5月23日       | 55.9                          | 55.2                              | 23.0                         | 4.8             | 12.1            | 3.8            | 23.9             | 23.9                 | 6.3              | 65.2                         |
|     | 5月23日       | 6月 6日       | 54.3                          | 53.6                              | 3.8                          | 0.8             | 11.2            | 3.1            | 3.8              | 3.8                  | 1.2              | 85.2                         |
| 6月  | 6月 6日       | 6月20日       | 31.6                          | 31.5                              | 3.5                          | 0.5             | 1.8             | 2.9            | 1.4              | 1.4                  | 0.4              | 57.0                         |
|     | 6月20日       | 7月 4日       | 30.2                          | 28.8                              | 5.5                          | 4.7             | 23.3            | 1.3            | 1.7              | 1.7                  | 2.2              | 47.5                         |
| 7月  | 7月 4日       | 7月20日       | 5.4                           | 5.1                               | 1.0                          | 0.9             | 5.0             | 0.6            | 0.7              | 0.7                  | 0.6              | 7.5                          |
|     | 7月20日       | 8月 1日       | 52.8                          | 51.9                              | 2.8                          | 0.8             | 13.8            | 1.5            | 1.3              | 1.3                  | 1.5              | 82.3                         |
| 8月  | 8月 1日       | 8月15日       | 43.6                          | 42.5                              | 2.9                          | 1.3             | 18.5            | 1.5            | 1.0              | 1.0                  | 1.9              | 60.8                         |
| 9月  | 8月29日       | 9月11日       | 27.5                          | 26.4                              | 3.5                          | 3.6             | 18.3            | 1.4            | 1.4              | 1.4                  | 1.9              | 36.0                         |
|     | 9月11日       | 9月26日       | 11.1                          | 9.7                               | 7.9                          | 13.0            | 23.8            | 1.1            | 0.7              | 0.7                  | 1.5              | 12.6                         |
| 10月 | 9月27日       | 10月11日      | 68.9                          | 68.3                              | 34.8                         | 32.8            | 9.5             | 2.6            | 3.2              | 3.2                  | 1.7              | 107.4                        |
|     | 10月11日      | 10月24日      | 15.9                          | 15.5                              | 4.0                          | 2.2             | 7.2             | 0.9            | 0.9              | 0.9                  | 0.5              | 22.3                         |
|     | 10月24日      | 11月 7日      | 19.6                          | 17.9                              | 10.4                         | 9.3             | 28.7            | 1.3            | 1.4              | 1.4                  | 2.1              | 22.3                         |
| 11月 | 11月 7日      | 11月21日      | 46.1                          | 44.7                              | 24.5                         | 6.1             | 22.7            | 3.6            | 5.3              | 5.3                  | 3.5              | 76.1                         |
|     | 11月21日      | 12月 5日      | 40.1                          | 38.7                              | 18.5                         | 6.7             | 23.1            | 1.7            | 2.8              | 2.8                  | 2.9              | 66.1                         |
| 12月 | 12月 5日      | 12月19日      | 10.7                          | 10.3                              | 9.3                          | 1.6             | 6.4             | 0.6            | 0.9              | 0.9                  | 0.8              | 21.0                         |
|     | 12月19日      | 1月 4日       | 50.5                          | 49.0                              | 36.0                         | 10.5            | 25.7            | 3.6            | 5.4              | 5.4                  | 3.2              | 82.8                         |
| 1月  | 1月 4日       | 1月16日       | 45.1                          | 44.2                              | 37.2                         | 6.7             | 15.5            | 3.4            | 3.4              | 3.4                  | 2.0              | 87.3                         |
|     | 1月16日       | 1月30日       | 50.0                          | 48.9                              | 37.4                         | 6.1             | 17.9            | 5.5            | 5.0              | 5.0                  | 2.5              | 93.0                         |
| 2月  | 1月30日       | 2月13日       | 43.2                          | 42.1                              | 26.5                         | 4.8             | 17.6            | 2.8            | 4.4              | 4.4                  | 2.6              | 73.3                         |
|     | 2月13日       | 2月27日       | 46.3                          | 45.4                              | 24.8                         | 5.3             | 15.0            | 2.3            | 2.9              | 2.9                  | 1.9              | 83.2                         |
| 3月  | 2月27日       | 3月12日       | 37.9                          | 37.9                              | 14.2                         | 2.7             | 10.8            | 1.7            | 1.3              | 1.3                  | 0.7              | 85.3                         |
|     | 3月12日       | 3月26日       | 48.6                          | 48.6                              | 47.8                         | 12.4            | 24.2            | 5.6            | 14.8             | 14.8                 | 4.1              | 107.3                        |

表2 ガス状物質の測定結果 (2011年度)

| 月   | 試料採取<br>開始日 | 試料採取<br>終了日 | HNO <sub>3</sub>      | SO <sub>2</sub> | HCl  | NH <sub>3</sub> |
|-----|-------------|-------------|-----------------------|-----------------|------|-----------------|
|     |             |             | nmol / m <sup>3</sup> |                 |      |                 |
| 4月  | 4月11日       | 4月25日       | 0.2                   | 157.3           | 4.2  | 29.5            |
| 5月  | 4月25日       | 5月 9日       | 12.7                  | 77.3            | 20.4 | 100.7           |
|     | 5月11日       | 5月23日       | 18.8                  | 234.8           | 23.7 | 82.4            |
|     | 5月23日       | 6月 6日       | 5.3                   | 119.1           | 20.5 | 32.1            |
| 6月  | 6月 6日       | 6月20日       | 8.1                   | 22.4            | 4.9  | 44.5            |
|     | 6月20日       | 7月 4日       | 2.9                   | 86.5            | 15.9 | 48.5            |
| 7月  | 7月 4日       | 7月20日       | 3.3                   | 16.4            | 8.2  | 46.8            |
|     | 7月20日       | 8月 1日       | 13.0                  | 79.3            | 10.9 | 51.6            |
| 8月  | 8月 1日       | 8月15日       | 6.8                   | 59.9            | 15.1 | 56.9            |
| 9月  | 8月29日       | 9月11日       | 10.9                  | 52.1            | 9.8  | 82.7            |
|     | 9月11日       | 9月26日       | 11.9                  | 20.8            | 3.6  | 45.9            |
| 10月 | 9月27日       | 10月11日      | 12.9                  | 117.3           | 4.1  | 16.6            |
|     | 10月11日      | 10月24日      | 13.9                  | 201.3           | 34.8 | 34.3            |
|     | 10月24日      | 11月 7日      | 14.9                  | 53.6            | 25.3 | 28.2            |
| 11月 | 11月 7日      | 11月21日      | 15.9                  | 42.5            | 14.1 | 33.1            |
|     | 11月21日      | 12月 5日      | 16.9                  | 164.3           | 17.9 | 25.8            |
| 12月 | 12月 5日      | 12月19日      | 17.9                  | 3.8             | 1.6  | 0.2             |
|     | 12月19日      | 1月 4日       | 18.9                  | 77.2            | 20.1 | 9.5             |
| 1月  | 1月 4日       | 1月16日       | 19.9                  | 126.0           | 26.0 | 7.3             |
|     | 1月16日       | 1月30日       | 20.9                  | 95.1            | 15.1 | 15.9            |
| 2月  | 1月30日       | 2月13日       | 21.9                  | 92.0            | 13.4 | 16.4            |
|     | 2月13日       | 2月27日       | 22.9                  | 130.7           | 11.8 | 23.6            |
| 3月  | 2月27日       | 3月12日       | 7.1                   | 61.3            | 4.6  | 46.2            |
|     | 3月12日       | 3月26日       | 15.7                  | 35.7            | 13.6 | 20.1            |

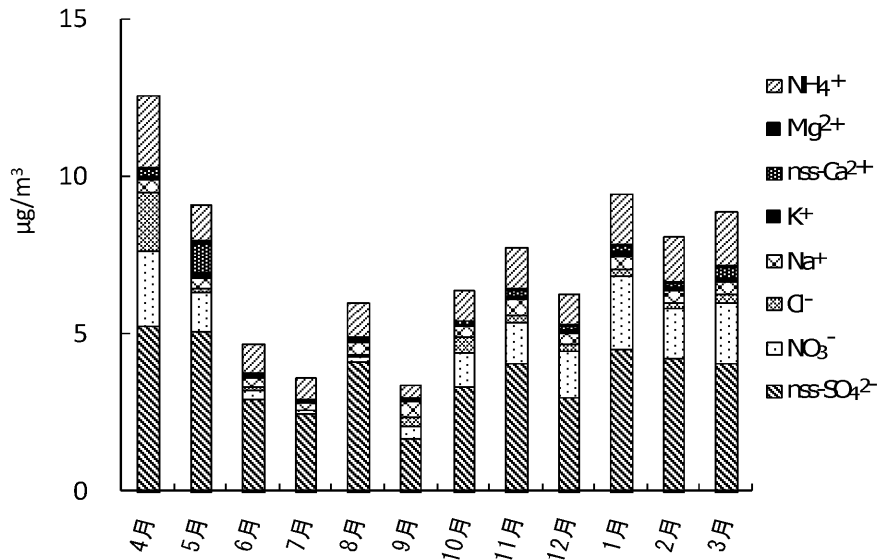


図1 粒子状物質濃度の月変動

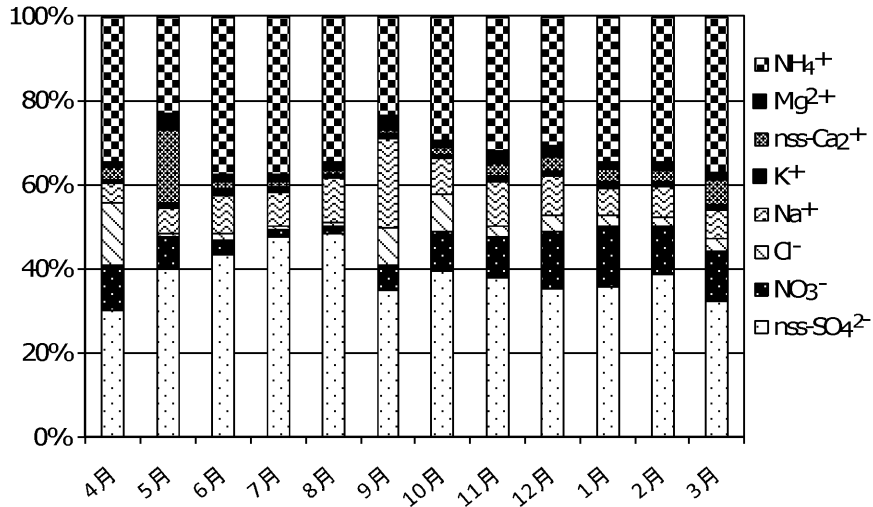


図2 粒子状物質成分比率の月変動

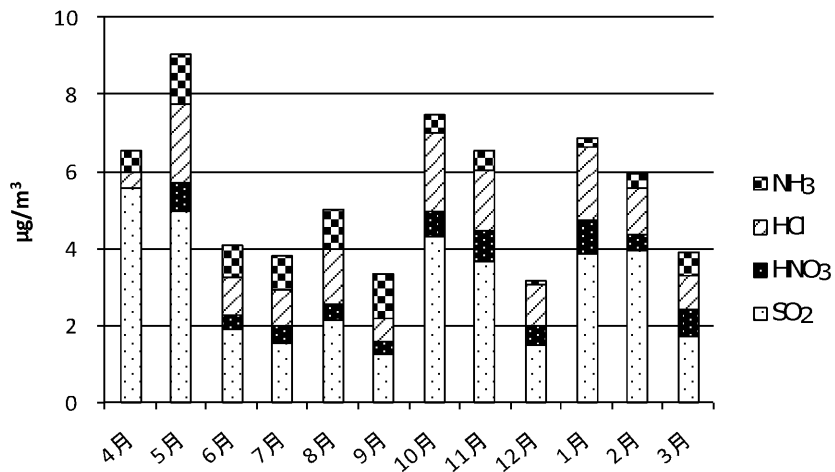


図3 ガス状物質濃度の月変動



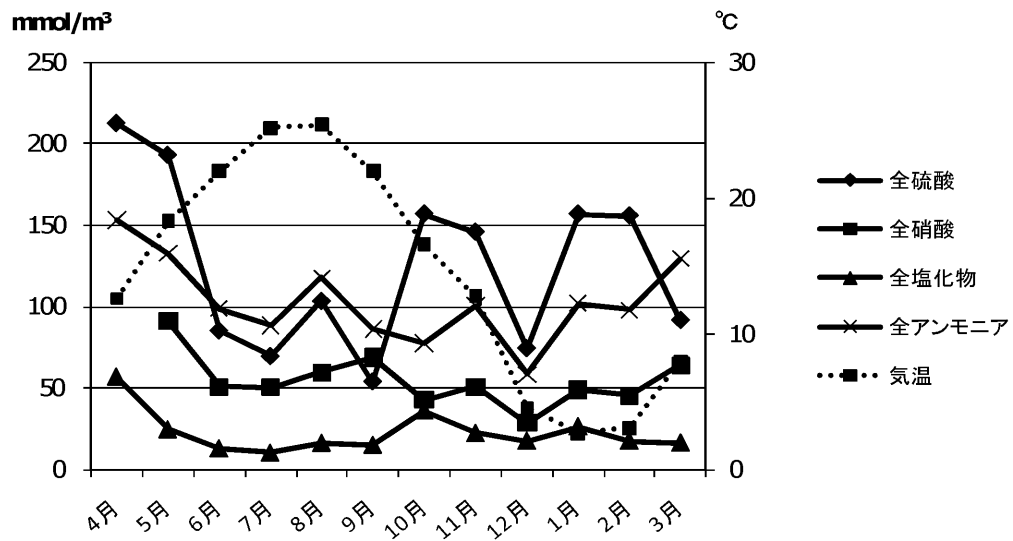


図4 粒子状物質及びガス状物質の総濃度の月変動

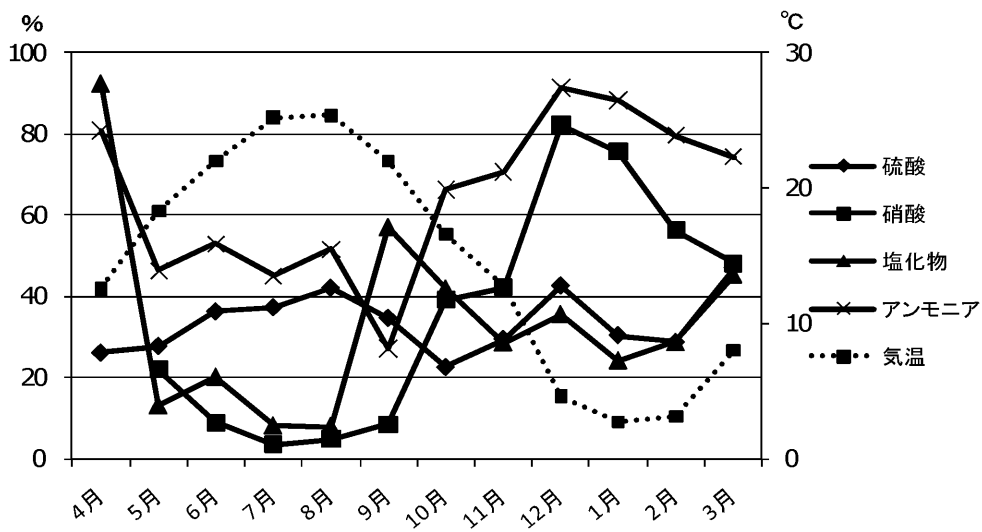


図5 粒子化率の月変動

表3 各成分間の相関係数

|                                   | nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | Na    | K     | nss-Ca <sup>+</sup> | Mg <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> | SO <sub>2</sub> | HCl   | NH <sub>3</sub> | 全硫酸  | 全硝酸   | 全塩化物 | 全アンモニア |  |
|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------|-------|-------|---------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|-----------------|-------|-----------------|------|-------|------|--------|--|
| nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 1                                 |                              |                 |       |       |                     |                 |                              |                 |                 |       |                 |      |       |      |        |  |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>      | 0.62                              | 1                            |                 |       |       |                     |                 |                              |                 |                 |       |                 |      |       |      |        |  |
| Cl <sup>-</sup>                   | 0.37                              | 0.52                         | 1               |       |       |                     |                 |                              |                 |                 |       |                 |      |       |      |        |  |
| Na <sup>+</sup>                   | 0.11                              | 0.34                         | 0.14            | 1     |       |                     |                 |                              |                 |                 |       |                 |      |       |      |        |  |
| K                                 | 0.68                              | 0.80                         | 0.18            | 0.25  | 1     |                     |                 |                              |                 |                 |       |                 |      |       |      |        |  |
| nss-Ca <sup>+</sup>               | 0.38                              | 0.45                         | 0.01            | 0.18  | 0.57  | 1                   |                 |                              |                 |                 |       |                 |      |       |      |        |  |
| Mg <sup>+</sup>                   | 0.45                              | 0.55                         | 0.11            | 0.45  | 0.60  | 0.93                | 1               |                              |                 |                 |       |                 |      |       |      |        |  |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>      | 0.86                              | 0.66                         | 0.51            | 0.07  | 0.62  | 0.03                | 0.13            | 1                            |                 |                 |       |                 |      |       |      |        |  |
| NH <sub>4</sub>                   | 0.16                              | 0.44                         | -0.24           | 0.21  | 0.34  | 0.15                | 0.25            | 0.09                         | 1               |                 |       |                 |      |       |      |        |  |
| SO <sub>2</sub>                   | 0.44                              | 0.23                         | 0.24            | -0.07 | 0.16  | 0.21                | 0.27            | 0.33                         | 0.18            | 1               |       |                 |      |       |      |        |  |
| HCl                               | 0.06                              | 0.06                         | -0.30           | 0.26  | 0.18  | 0.26                | 0.30            | -0.12                        | 0.30            | 0.55            | 1     |                 |      |       |      |        |  |
| NH <sub>3</sub>                   | -0.01                             | -0.33                        | -0.23           | 0.01  | -0.07 | 0.54                | 0.47            | -0.35                        | -0.36           | 0.06            | 0.07  | 1               |      |       |      |        |  |
| 全硫酸                               | 0.86                              | 0.64                         | 0.55            | 0.07  | 0.57  | 0.52                | 0.65            | 0.67                         | 0.09            | 0.99            | 0.39  | -0.15           | 1    |       |      |        |  |
| 全硝酸                               | 0.30                              | -0.13                        | -0.23           | 0.10  | 0.26  | 0.71                | 0.64            | -0.03                        | 0.15            | 0.22            | 0.14  | 0.83            | 0.25 | 1     |      |        |  |
| 全塩化物                              | 0.59                              | 0.62                         | 0.91            | 0.11  | 0.30  | 0.17                | 0.31            | 0.65                         | -0.28           | 0.80            | -0.01 | -0.25           | 0.78 | -0.03 | 1    |        |  |
| 全アンモニア                            | 0.74                              | 0.38                         | 0.50            | 0.06  | 0.49  | 0.51                | 0.55            | 0.70                         | -0.18           | 0.51            | -0.15 | 0.34            | 0.58 | 0.78  | 0.48 | 1      |  |

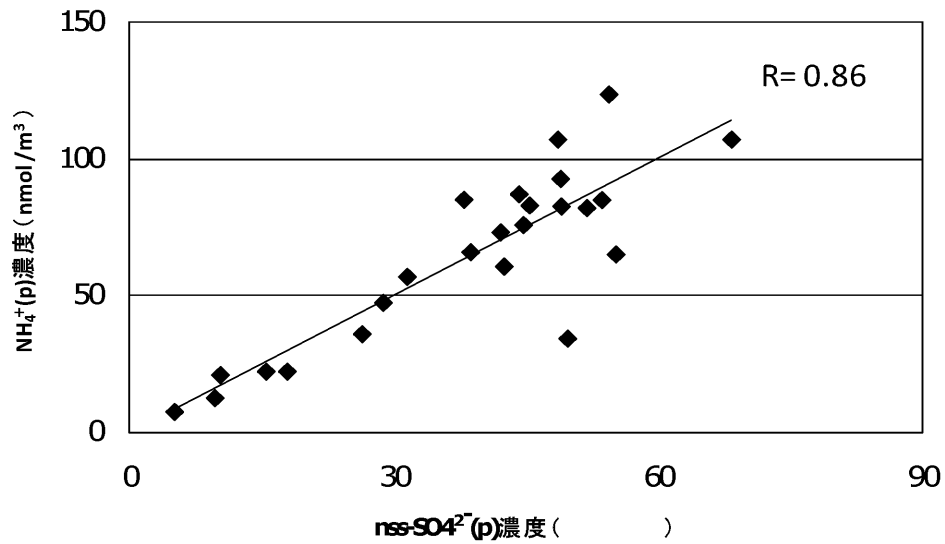


図6 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p)濃度とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>(p)濃度の関係

### 粒子状物質

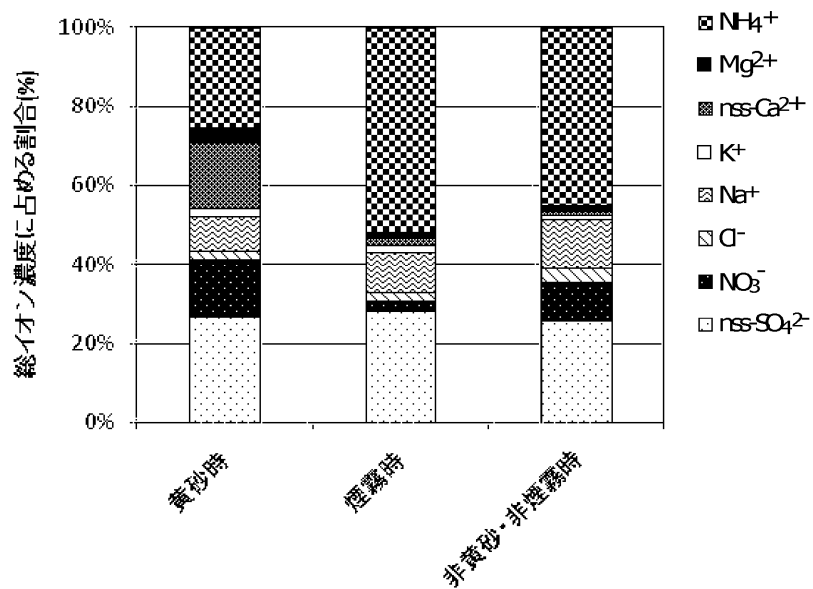
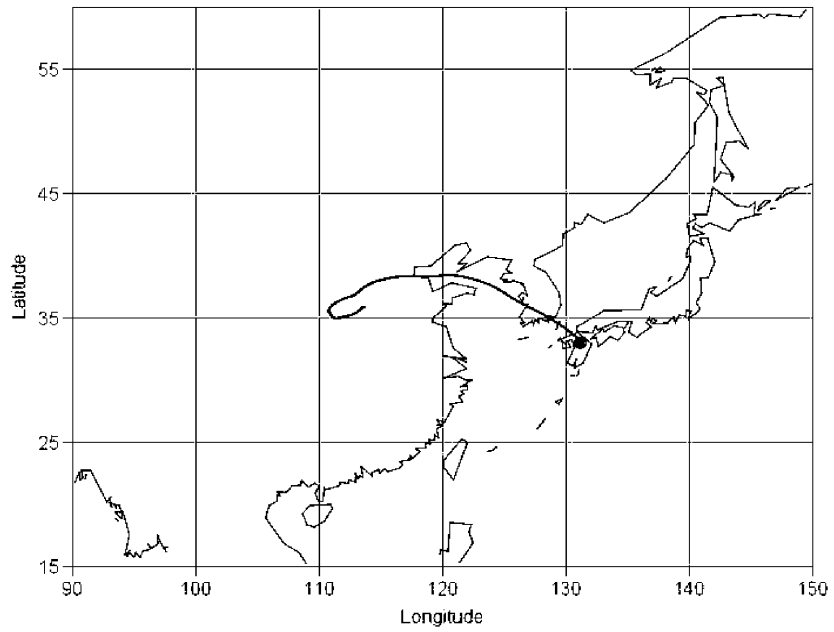
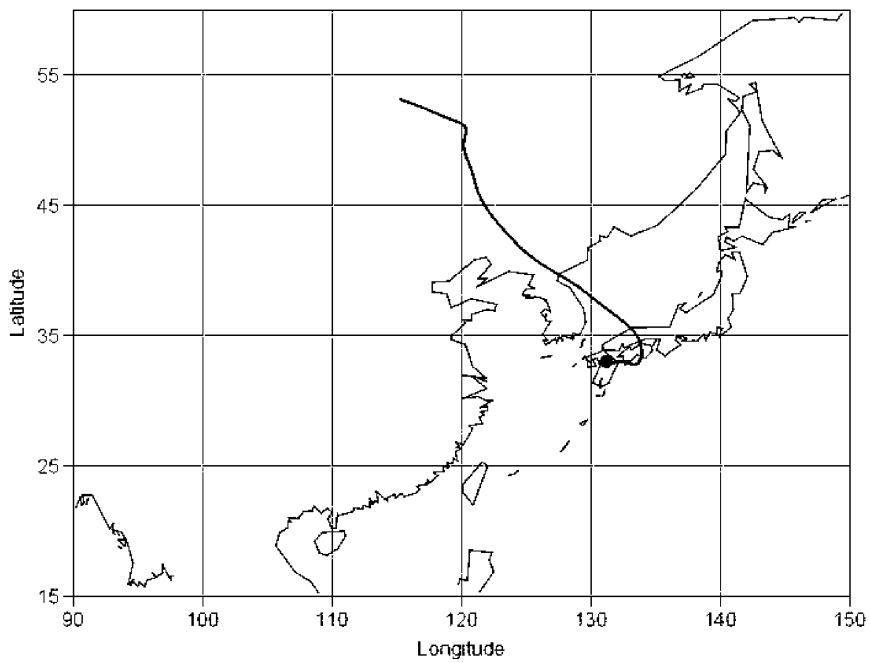


図7 黄砂、煙霧の有無で分類したイオン成分比率



2011年10月7日0時



2011年10月9日16時

図8 120時間の気塊の移動状況

# 大分県におけるモニタリング強化時の環境放射能水準調査

岡本 英子、酒盛 早美、上田 精一郎、鈴木 龍一

## The Report of Environmental Radioactivity at Strengthening Monitoring in Oita Prefecture

Eiko Okamoto, Hayami Sakamori, Seiichiro Ueda, Ryuichi Suzuki

Key words : 降下物 Fallout, ヨウ素 131 Iodine131  
セシウム 134 Cesium134, セシウム 137 Cesium137

### 要 旨

2011年3月に発生した東京電力福島第一原子力発電所事故（以下、福島原発事故という。）により、文部科学省は、モニタリング強化時調査（以下、強化時調査という。）を全都道府県に指示した。事故直後は、大分県においても降下物（以下、月間降下物という。）から人工放射性核種が、短期間にごく微量検出されたものの、それ以降は検出されていない。強化時調査で行った定時降下物及び陸水（蛇口水）からは、いずれも人工放射性核種は検出されなかった。モニタリングポスト及びサーベイメータによる空間放射線量率測定結果は、事故前後で大きな変動はなく、異常値は認められなかった。

### はじめに

環境放射能調査は、1954年のビキニ環礁における米国の核爆発実験や1986年の旧ソ連チェルノブイリ原子力発電所事故を契機として、関係行政機関における放射性物質の調査として開始された。現在、全都道府県が文部科学省の委託を受けて、「環境放射能水準調査」を実施している<sup>1)</sup>。大分県では1987年度に調査を開始した。

また、2011年の福島原発事故により、多量の放射性物質が環境中に飛散したため、文部科学省は、強化時調査を全都道府県に指示した。このとき大分県で行った強化時調査の結果を報告する。

### 調査対象及び方法

#### 1 調査期間

水準調査（2011年度）：2011年4月1日～  
2012年3月31日

強化時調査：2011年3月18日～2011年12月27日

#### 2 調査対象

環境放射能調査項目を表1に示す。

##### 2.1 水準調査

###### 2.1.1 核種分析

大気浮遊じん、月間降下物、陸水（蛇口水）、土壌、  
精米、野菜類、牛乳

###### 2.1.2 空間放射線量率

モニタリングポストによる連続測定

###### 2.1.3 全β放射能測定

定時降水

##### 2.2 強化時調査

###### 2.2.1 核種分析

定時降下物、陸水（蛇口水）

###### 2.2.2 空間放射線量率

サーベイメータ（地上1m）による測定

表1 大分県の環境水準調査調査項目

| 項目 | 環境放射能水準調査           | 福島原発事故前     | モニタリング強化時                 | モニタリング見直し後          |
|----|---------------------|-------------|---------------------------|---------------------|
|    | 期間                  | ～2011/ 3/17 | 2011/ 3/18～<br>2011/12/27 | 2012/ 1/ 4～<br>(現在) |
| 1  | モニタリングポストによる空間放射線量率 | 連続測定        | 連続測定                      | 連続測定                |
|    | サーベイメータ(地上1mで測定)    | —           | 毎日                        | 月1回                 |
|    | サーベイメータによる広域エリア調査   | —           | 県内17箇所                    | —                   |
| 2  | 定時降水の全β放射能          | 降雨毎         | —                         | 降雨毎                 |
| 3  | γ線スペクトロメトリー         |             |                           |                     |
|    | 大気浮遊じん              | 年4回(四半期毎)   | 年4回(四半期毎)                 | 年4回(四半期毎)           |
|    | 定時降下物               | —           | 毎日                        | —                   |
|    | 月間降下物               | 毎月          | 毎月                        | 毎月                  |
|    | 陸水(蛇口水)             | —           | 毎日                        | 年4回(四半期毎)           |
|    |                     | 年1回         | 年1回                       | 年1回                 |
|    | 土壌(0-5cm, 5-20cm)   | 年1回         | 年1回                       | 年1回                 |
|    | 精米                  | 年1回         | 年1回                       | 年1回                 |
|    | 野菜類                 | 年1回         | 年1回                       | 年1回                 |
| 牛乳 | 年1回                 | 年1回         | 年1回                       |                     |

### 3 測定方法

試料の採取、前処理及び測定は、「環境放射能水準調査委託実施計画書(平成22年度及び23年度)」及び文部科学省放射能測定法シリーズに準拠し実施した。

#### 3.1 水準調査

##### 3.1.1 大気浮遊じん

当センター屋上において、ハイボリュームエアサンプラーを用いて約1700m<sup>3</sup>の大気を吸引し、浮遊じんをろ紙上に採取する。これを1ヶ月に2回行い、3ヶ月分の試料を集め、ろ紙試料を裁断し約10000m<sup>3</sup>分取してU-8容器に充填したものを測定試料とした。

##### 3.1.2 降下物

当センター屋上に大型水盤(受水面積4972cm<sup>2</sup>)を設置し、1ヶ月間に降下した雨水及びちりを集め、濃縮後全量をU-8容器に移し、乾固したものを測定試料とした。

##### 3.1.3 陸水(蛇口水)

当センター2階の蛇口水を100L採取し、濃縮後、全量をU-8容器に移し、乾固したものを測定試料とした。

##### 3.1.4 土壌

竹田市久住町で0-5cm、5-20cmの深さの土壌を採取し、105℃で乾燥した後、ふるい(2mm)に通し、2mm以下の土壌をU-8容器に分取し、測定試料とした。

##### 3.1.5 精米

前処理することなく、生のまま約2kgを2Lマリネリ容器に入れ、測定試料とした。

##### 3.1.6 野菜(大根、ほうれん草)

可食部約4kgを乾燥器にて乾燥し、450℃で36時間灰化処理をした後、ふるい(0.35mm)に通し、0.35

mm以下の灰をU-8容器に充填し、測定試料とした。

##### 3.1.7 牛乳

畜産試験場(竹田市)のバルククーラーから採取し、前処理することなく、生のまま2L分取して2Lマリネリ容器に入れ、測定試料とした。また、乾燥器にて乾燥し、450℃で36時間灰化処理をした後、ふるい(0.35mm)に通し、0.35mm以下の灰をU-8容器に充填し、測定試料とした。

##### 3.1.8 空間放射線量率

当センター屋上(地上14.3m)に設置してあるモニタリングポストで24時間連続測定を行った。なお、文部科学省による指示に基づき、2011年3月12日からモニタリングポストによる空間放射線量率の1時間平均値を集計し、毎日、報告した。

##### 3.1.9 定時降水

当センター屋上に降水採取装置(受水面積452cm<sup>2</sup>)を設置し、降雨毎、1日分(毎日9時時点)の降水を採取し、200mL(それ以下の場合は全量)を分取する。分取した試料にヨウ素担体、硝酸銀溶液、硝酸を加え濃縮し、ステンレス製の試料皿に移して乾固したものを測定試料とした。

文部科学省による指示に基づき、強化時期間中は定時降水を行わず、後述の定時降下物を実施した。

#### 3.2 強化時調査

##### 3.2.1 定時降下物

文部科学省による指示に基づき、2011年3月18日から毎日、当センター屋上に設置した採取装置で、1日(毎日9時時点)の雨水等降下物を採取し、80mL(それ以下の場合は全量)をU-8容器に分取し

測定試料とした。降水がないときは、採取装置に付着した降下物を純水で洗い流し、測定試料とした。

### 3.2.2 陸水（蛇口水）

文部科学省による指示に基づき、2011年3月18日から毎日、当センター2階の蛇口水を2L採取し、2Lマリネリ容器に入れ、測定試料とした。

### 3.2.3 空間放射線量率

文部科学省による指示に基づき、2011年6月17日から毎日10時に、当センター敷地内（地上1m）でNaIシンチレーションサーベイメータによる空間放射線量率を測定した。また、県内17箇所でもNaIシンチレーションサーベイメータによる空間放射線量率を測定した。測定方法は、時定数30秒、地上1mの位置で30秒間隔でNaIシンチレーションサーベイメータの指示値を5回読み取り、平均値を算出した。

## 4 測定装置

### 4.1 核種分析

ゲルマニウム半導体検出器：キャンベラ社製 GC3018

### 4.2 空間放射線量率

モニタリングポスト：日立アロカ社製 MAR-22  
NaIシンチレーションサーベイメータ：日立アロカ社製 TCS-171

## 調査結果

### 1 核種分析

各種環境試料中の核種分析結果を表2に示した。

### 1.1 大気浮遊じん

大気浮遊じんは、4月4日～6月24日（のべ計6日間分）に採取した試料から人工放射性核種であるCs-134が0.054mBq/km<sup>3</sup>、Cs-137が0.061mBq/km<sup>3</sup>検出された。県内で大気浮遊じんから人工放射性核種が検出されたのは初めてである。7月以降は検出されていない（表3）。

### 1.2 月間降下物

月間降下物は、4月にI-131が0.76MBq/km<sup>2</sup>、Cs-134が0.28MBq/km<sup>2</sup>、Cs-137が0.33MBq/km<sup>2</sup>、5月にCs-134が0.83MBq/km<sup>2</sup>、Cs-137が0.85MBq/km<sup>2</sup>、6月にCs-137が0.054MBq/km<sup>2</sup>が検出された。

Cs-137は測定を開始した1987年度から1998年度までに7回検出されているが、I-131及びCs-134は2011年4月分（採取期間4月1日～5月2日）の試料から県内で初めて検出された（表4）。

### 1.3 土壌

土壌から、Cs-137が検出されているが、過去3年間の結果とはほぼ同じレベルであった。これは、過去に行われた大気圏核実験等に由来するもので、異常は認められなかった（図1）。I-131及びCs-134等のその他の人工放射性核種は検出されなかった。

### 1.4 陸水（蛇口水）、精米、野菜、牛乳

陸水（蛇口水）、精米、野菜、牛乳からは、いずれも人工放射性核種は検出されなかった。

### 1.5 強化時調査

強化時調査の定時降下物及び陸水（蛇口水）の全ての試料からは、いずれも人工放射性核種は検出されなかった。

表2 ゲルマニウム半導体検出器による核種分析測定調査結果

|           | 試料名            |        | 採取場所            | 採取年月            | 検体数             | I-131<br>最高値 | Cs-134<br>最高値 | Cs-137<br>最高値 | その他の<br>検出された人工放射<br>性核種 | 単位     |                     |
|-----------|----------------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|---------------|---------------|--------------------------|--------|---------------------|
|           | 2011年度水<br>準調査 | 大気浮遊じん |                 | 大分市             | 2011. 4～2012. 3 | 4            | N.D           | 0.054         | 0.061                    | なし     | mBq/km <sup>3</sup> |
| 月間降下物     |                | 大分市    | 2011. 4～2012. 3 | 12              | 0.76            | 0.83         | 0.85          | なし            | MBq/km <sup>2</sup>      |        |                     |
| 陸水        |                | 蛇口水    | 大分市             | 2011. 6         | 1               | N.D          | N.D           | N.D           | なし                       | mBq/L  |                     |
| 土壌        |                | 0-5cm  |                 | 竹田市             | 2011. 7         | 1            | N.D           | N.D           | 45                       | なし     | Bq/kg乾土             |
|           |                | 5-20cm |                 |                 |                 | 1            | N.D           | N.D           | 890                      |        | MBq/km <sup>2</sup> |
| 精米        |                | 大根     |                 | 宇佐市             | 2011.10         | 1            | N.D           | N.D           | N.D                      | なし     | Bq/kg乾土             |
|           |                | ホウレン草  |                 | 宇佐市             | 2011.11         | 1            | N.D           | N.D           | N.D                      |        | MBq/km <sup>2</sup> |
| 野菜類       |                | 牛乳     |                 | 宇佐市             | 2011.10         | 1            | N.D           | N.D           | N.D                      | なし     | Bq/kg生              |
|           |                | 牛乳     |                 | 竹田市             | 2011. 8         | 1            | N.D           | N.D           | N.D                      | なし     | Bq/L                |
| 強化時<br>調査 |                | 定時降下物  |                 | 大分市             | 2011. 3～2011.12 | 279          | N.D           | N.D           | N.D                      | なし     | MBq/km <sup>2</sup> |
|           | 陸水             | 蛇口水    | 大分市             | 2011. 3～2011.12 | 280             | N.D          | N.D           | N.D           | なし                       | mBq/kg |                     |

備考1 N.Dは「検出下限値未満」を示す。

表3 大気浮遊じん 測定結果 (2011年度)

| 試料採取開始日         | 人工放射性核種および濃度 (mBq/km <sup>3</sup> ) |        |        |
|-----------------|-------------------------------------|--------|--------|
|                 | I-131                               | Cs-134 | Cs-137 |
| 2011/4/4 ~ 6/24 | N.D                                 | 0.054  | 0.061  |
| 7/4 ~ 9/22      | N.D                                 | N.D    | N.D    |
| 10/3 ~ 12/20    | N.D                                 | N.D    | N.D    |
| 2012/1/4 ~ 3/22 | N.D                                 | N.D    | N.D    |

備考1 N.Dは「検出下限値未満」を示す。

表4 月間降下物 測定結果 (2011年度)

| 試料採取開始日  | 人工放射性核種および濃度 (MBq/km <sup>2</sup> ) |        |        |
|--|-------------------------------------|--------|--------|
|  | I-131                               | Cs-134 | Cs-137 |
| 2011/3/1   | N.D                                 | N.D    | N.D    |
| 2011/4/1   | 0.76                                | 0.28   | 0.33   |
| 2011/5/2   | N.D                                 | 0.83   | 0.85   |
| 2011/6/1   | N.D                                 | N.D    | 0.054  |
| 2011/7/1   | N.D                                 | N.D    | N.D    |
| 2011/8/1   | N.D                                 | N.D    | N.D    |
| 2011/9/1   | N.D                                 | N.D    | N.D    |
| 2011/10/3  | N.D                                 | N.D    | N.D    |
| 2011/11/1  | N.D                                 | N.D    | N.D    |
| 2011/12/1  | N.D                                 | N.D    | N.D    |
| 2012/1/4   | N.D                                 | N.D    | N.D    |
| 2012/2/1   | N.D                                 | N.D    | N.D    |
| (参考) 過去、人工放射性核種が検出された年および濃度 (MBq/km <sup>2</sup> ) |                                     |        |        |
| 1988/3/1   | N.D                                 | N.D    | 0.19   |
| 1988/7/1   | N.D                                 | N.D    | 0.07   |
| 1988/8/1   | N.D                                 | N.D    | 0.062  |
| 1990/3/2   | N.D                                 | N.D    | 0.32   |
| 1990/4/2   | N.D                                 | N.D    | 0.22   |
| 1991/2/1   | N.D                                 | N.D    | 0.11   |
| 1998/4/1   | N.D                                 | N.D    | 0.081  |

備考1 N.Dは「検出下限値未満」を示す。



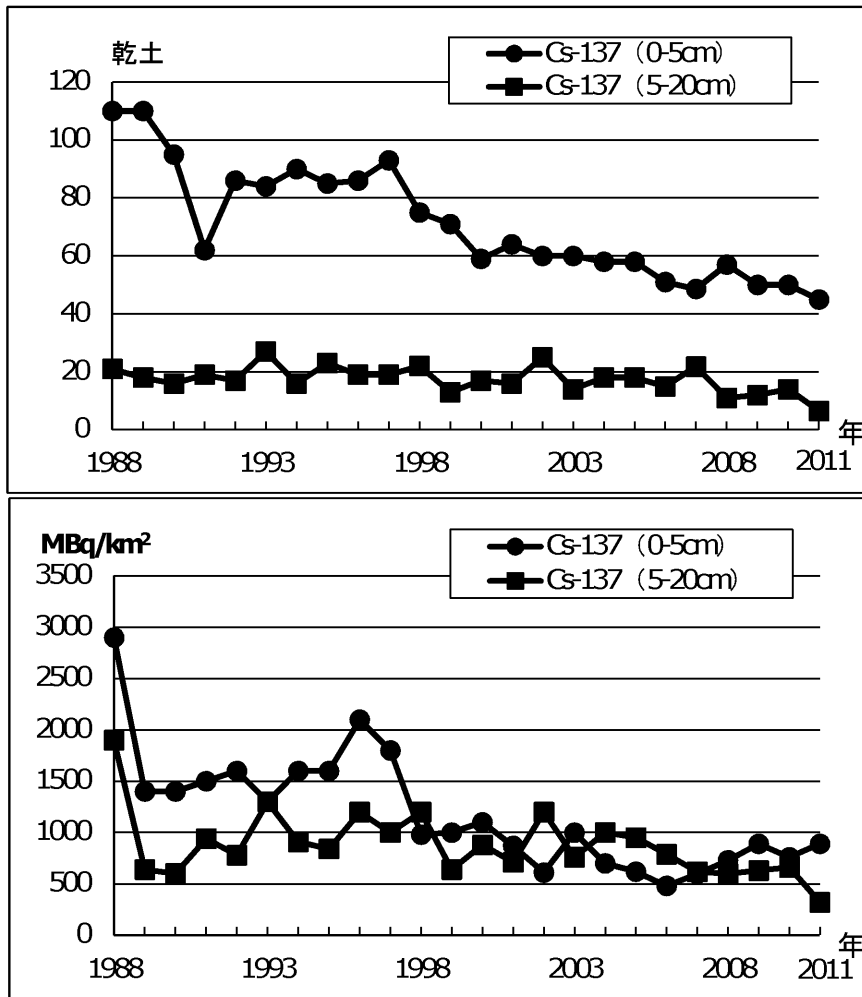


図1 土壤 放射能濃度経年変化 (1988-2011)

## 2 空間放射線量率

当センター屋上に設置してあるモニタリングポストにおいて、2010年度及び2011年度の空間放射線量率測定結果を、表5及び表6に示した。

2010年度の結果は、年間の最低値が48nGy/h、最高値が85nGy/h、平均値が50nGy/hであり、2011年度の結果は、年間の最低値が48nGy/h、最高値が77nGy/h、平均値が50nGy/hであった。

2011年3月の福島原発事故前及び事故後の空間放射線量率を比べると、ほぼ同じ放射能レベルにあり、異常値は認められなかった。

表5 空間放射線量率測定結果 (2010年度)

| 測定年月日           | モニタリングポスト (nGy/h) |     |     |
|-----------------|-------------------|-----|-----|
|                 | 最低値               | 最高値 | 平均値 |
| 2010年 4月        | 48                | 63  | 50  |
| 5月              | 48                | 68  | 50  |
| 6月              | 48                | 67  | 51  |
| 7月              | 48                | 73  | 51  |
| 8月              | 48                | 64  | 50  |
| 9月              | 49                | 85  | 50  |
| 10月             | 49                | 60  | 51  |
| 11月             | 49                | 60  | 51  |
| 12月             | 49                | 69  | 51  |
| 2011年 1月        | 49                | 52  | 50  |
| 2月              | 49                | 70  | 51  |
| 3月 (1~11日)      | 49                | 72  | 50  |
| 3月 (12~31日)     | 49                | 64  | 50  |
| 年間値             | 48                | 85  | 50  |
| 2009年までの過去3年間の値 | 40                | 78  | 45  |

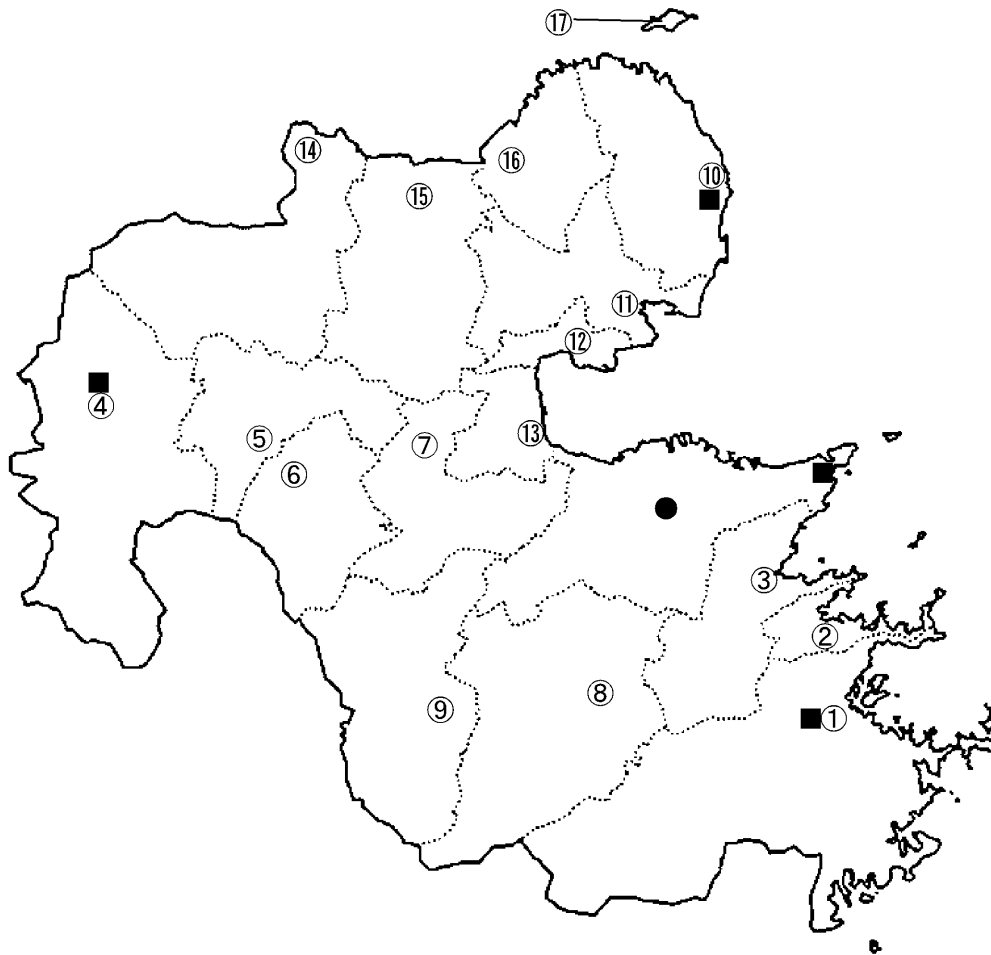
備考1 モニタリングポストは2009年11月にアロカ製 MAR-22に更新

表6 空間放射線量率測定結果 (2011年度)

| 測定年月日    | モニタリングポスト (nGy/h) |     |     |
|----------|-------------------|-----|-----|
|          | 最低値               | 最高値 | 平均値 |
| 2011年 4月 | 49                | 62  | 50  |
| 5月       | 48                | 62  | 50  |
| 6月       | 48                | 71  | 52  |
| 7月       | 48                | 73  | 50  |
| 8月       | 48                | 71  | 50  |
| 9月       | 48                | 69  | 50  |
| 10月      | 49                | 64  | 51  |
| 11月      | 49                | 59  | 50  |
| 12月      | 49                | 66  | 50  |
| 2012年 1月 | 49                | 65  | 50  |
| 2月       | 49                | 73  | 51  |
| 3月       | 49                | 77  | 51  |
| 年間値      | 48                | 77  | 50  |

また、2011年6月にサーベイメータ（地上1mで測定）で県内17箇所の空間放射線量率を測定した。調査地点を図2に、測定結果を表7に示す。測定値は、年間値の範囲にあり、福島原発以前に測定した結果<sup>2)</sup>と比較しても特に異常値は認められなかった。

空間放射線量率は地域により差が認められたが、土壤等地質によることが示唆されている<sup>2)</sup>。



●は既存、■は2012年3月に新設したモニタリングポストの地点

図2 空間放射線量率調査地点

表7 サーベイメータ(地上1m)による地点別空間線量率

| 地点番号 | 測定年月日     | 調査地点  | 空間放射線量率<br>(nG/h) | 地表状態   | 降雨 |
|------|-----------|---|-------------------|--------|----|
| ①    | 2011/6/22 | 大分県佐伯市中村南町1丁目1番<br>佐伯市役所                      | 40                | アスファルト | なし |
| ②    | 2011/6/22 | 大分県津久見市宮本町20番15号<br>津久見市役所                    | 50                | 土      | なし |
| ③    | 2011/6/22 | 大分県臼杵市大字臼杵72番1号<br>臼杵市役所                      | 38                | アスファルト | なし |
| ④    | 2011/6/23 | 大分県日田市田島2丁目6番1号<br>日田市役所                      | 42                | アスファルト | なし |
| ⑤    | 2011/6/23 | 大分県玖珠郡玖珠町大字帆足268番5号<br>玖珠町役場                  | 50                | アスファルト | なし |
| ⑥    | 2011/6/23 | 大分県玖珠郡九重町大字後野上8丁目1番<br>九重町役場                  | 58                | アスファルト | なし |
| ⑦    | 2011/6/23 | 大分県由布市湯布院町川上3738番1号<br>由布市役所湯布院庁舎             | 62                | アスファルト | なし |
| ⑧    | 2011/6/24 | 大分県豊後大野市三重町内田878番地<br>エイトピアおおの(豊後大野市総合文化センター) | 56                | アスファルト | なし |
| ⑨    | 2011/6/24 | 大分県竹田市大字会々 1650番<br>竹田市役所                     | 74                | 土      | なし |
| ⑩    | 2011/6/27 | 大分県国東市国東町田深280番2号<br>国東市役所                    | 42                | アスファルト | なし |
| ⑪    | 2011/6/27 | 大分県杵築市大字杵築377番1号<br>杵築市役所                     | 42                | アスファルト | なし |
| ⑫    | 2011/6/27 | 大分県速見郡日出町2974番1号<br>日出町役場                     | 50                | アスファルト | あり |
| ⑬    | 2011/6/27 | 大分県別府市上野口町1番15号<br>別府市役所                      | 76                | 土      | なし |
| ⑭    | 2011/6/28 | 大分県中津市豊田町14番3号<br>中津市役所                       | 56                | 土      | なし |
| ⑮    | 2011/6/28 | 大分県宇佐市大字上田1030番1号<br>宇佐市役所                    | 46                | アスファルト | なし |
| ⑯    | 2011/6/28 | 大分県豊後高田市御玉147番<br>豊後高田市消防本部                   | 44                | アスファルト | なし |
| ⑰    | 2011/6/29 | 大分県東国東郡姫島村<br>姫島港フェリー発着所                      | 50                | アスファルト | なし |
| 平均値  |           |   | 52                | —      | —  |
| 最高値  |           |   | 76                | 土      | なし |
| 最低値  |           |   | 38                | アスファルト | なし |
| (参考) | 2011/6/29 | 大分県大分市高江西2丁目8番<br>大分県衛生環境研究センター               | 46                | 草地     | なし |

## 考 察

月間降下物の核種分析で検出された I-131 及び Cs-134 は、半減期が 8.04 日及び 2.06 年と短いことから、福島原発事故の影響によるものと示唆された。

また、月間降下物の結果と強化時調査の定時降下物及び陸水（蛇口水）の結果を鑑みると、検出された放射性物質は、1 ヶ月分集めて濃縮しなければ検出されない程、ごく微量であったことがわかる。

すなわち、大分県で検出された人工放射性核種は、3 ヶ月間という短期間で、かつ、ごく微量であったことから、人体に影響はないものと思われる。

空間放射線量を測定するモニタリングポストは、当センター屋上に設置してある既存のものに加え、2011年8月2日に決定した国の「総合モニタリング計画」により、2011年度に4基追加配備されたものを含め、現在、県内に5基設置されている（図3）。5基のモニタリングポストの測定結果は、2012年4月

から、文部科学省にオンラインで24時間自動転送され、文部科学省のホームページでリアルタイムに公開されている。

原子力発電所事故や核爆発実験等により、大気中に飛散した放射性物質のうち、大気圏に拡散したものは比較的短期間に、また、成層圏に注入されたものは、数ヶ月から数年の滞留期間をもって徐々に降下するといわれているため<sup>1)</sup>、今後もモニタリングを続けることが必要である。

## 参 考 文 献

- 1) 環境水準調査委託実施計画書（平成24年度）文部科学省 科学技術・学術政策局 原子力安全課防災環境対策室
- 2) 岡本盛義, 上田精一郎, 森崎澄江, 池辺清士：大分県衛生環境研究センター年報, 大分県における空間線量率等調査, 21,70-71（1993）

## 由布地域の環境大気調査 (2011年度)

鈴木 龍一、小野 由加里<sup>1)</sup>、中田 高史<sup>2)</sup>、上田 精一郎

### Survey of Air Pollution at Yufu Area, 2011

Ryuichi Suzuki, Yukari Ono, Takashi Nakata, Seiichiro Ueda

Key words : 大気環境 atmospheric environment、常時監視 constant monitoring、  
光化学オキシダント photochemical-oxidants

#### はじめに

本県では、大気汚染防止法第22条の規定に基づき、大気汚染状況の常時監視において、常時監視測定局が整備されていない地域では、大気環境測定車を一定期間設置することにより、大気環境の把握を

行っている<sup>1)~4)</sup>。2010年度に由布市において実施したが、光化学オキシダント濃度が他の常時監視測定局と比べ高い値を示した。(表1)

このため、2011年度再度実施し、測定の検証を行ったので報告する。

表1 光化学オキシダント濃度の常時監視局別比較

単位：ppb

|     |             | 2010年度 |       |       |       | 2011年度 |       |
|-----|-------------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|
|     |             | 5月21日  | 6月10日 | 6月17日 | 8月23日 | 7月5日   | 7月24日 |
|     |             | 16:00  | 15:00 | 14:00 | 15:00 | 14:00  | 13:00 |
| 大分県 | 由布保健部 (測定車) | 127    | 122   | 133   | 122   | 119    | 110   |
|     | 中津総合庁舎      | 65     | 55    | 27    | 62    | 82     | 48    |
|     | 日出町         | 46     | 54    | 45    | 42    | 57     | 65    |
|     | 別府青山中       | 56     | 100   | 92    | 69    | 67     | 56    |
|     | 臼杵市役所       | 52     | 62    | 46    | 44    | 69     | 43    |
|     | 津久見市役所      | 76     | 85    | 32    | 43    | 51     | 32    |
|     | 佐伯総合庁舎      | 71     | 76    | 48    | 31    | 59     | 40    |
|     | 豊後大野市       | 78     | 60    | 35    | 46    | 56     | 63    |
|     | 日田総合庁舎      | 77     | 62    | 46    | 48    | 51     | 43    |
| 大分市 | 三佐小         | 62     | 86    | 45    | 44    | 59     | 38    |
|     | 敷戸小         | 84     | 69    | 35    | 46    | 55     | 44    |
|     | 佐賀関小        | 61     | 56    | 34    | 16    | 33     | 26    |

#### 調査方法

##### 1 調査期間

2011年4月27日～2011年9月28日

ただし、表2の期間は測定器不良や校正中のため欠測とした。

\*1 環境保全課 \*2 南部保健所

表2 欠測期間

| 欠測期間                  | 項目          | 事由      |
|-----------------------|-------------|---------|
| 4月27日 ~ 5月17日12時      | 一酸化窒素、二酸化窒素 | 測定器不良   |
| 8月 9日 11時 ~ 15時       | 一酸化窒素       | 校正作業    |
| 8月 9日 11時 ~ 13時       | 二酸化硫黄       | 校正作業    |
| 8月 9日 11時 ~ 12時       | 浮遊粒子状物質     | 校正作業    |
| 8月 9日 12時 ~ 15時       | 二酸化窒素       | 校正作業    |
| 8月 9日 11時 ~ 8月17日 19時 | 一酸化炭素       | 測定器不良   |
| 9月14日 8時 ~ 13時        | 光化学オキシダント   | アラーム誤作動 |

2 調査地点

中部保健所由布保健部駐車場敷地内：由布市庄内町大字柿原302（図1）

由布市は、大分県のほぼ中央部に位置し、北部から南西部にかけては由布岳や黒岳など標高1,000m級の山々が連なり、西部から東部に大分川が貫流し、河岸段丘を形成する人口3万人余の地域である。

当該保健部は標高170mの地点にあり、約150m北方に大分市と福岡県久留米市を結ぶ国道210号（由布市庄内町柿原交通量：約12,700台／日）が東西にかけて走っている<sup>5), 6)</sup>。また、南西～南東方向には田園が広がり、約100m東方には大分川の支流となる阿蘇野川が流れる。

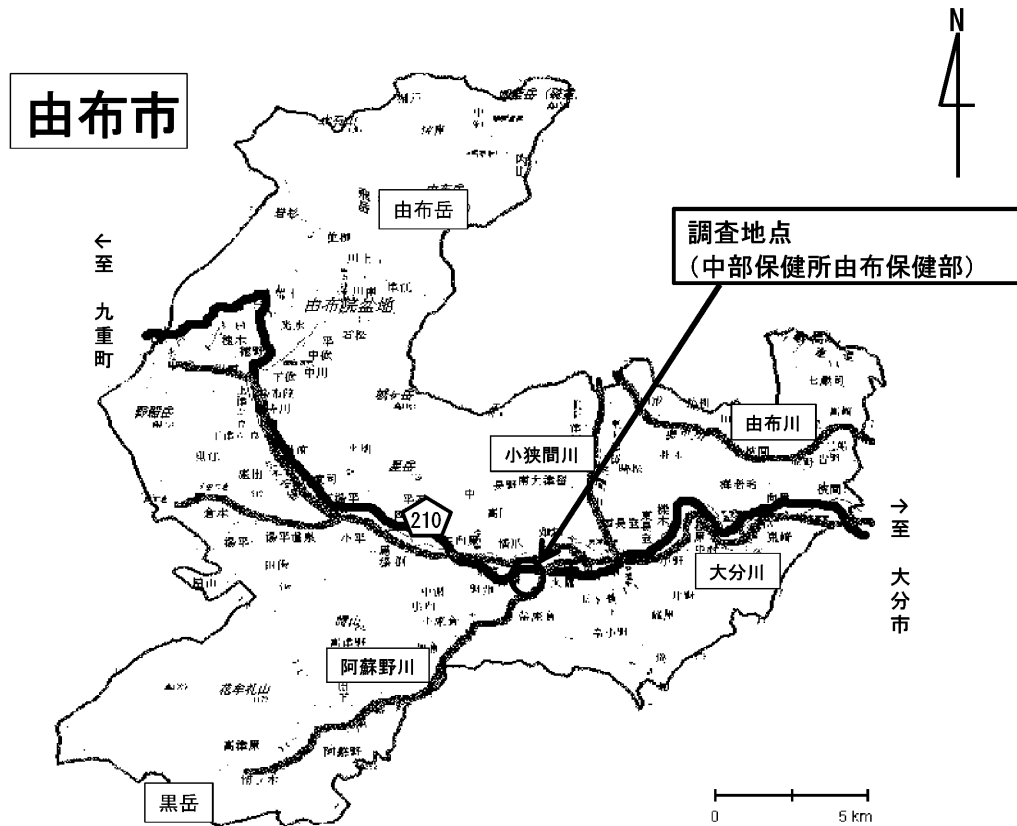


図1 調査地点<sup>5)</sup>

3 測定項目、方法及び使用機器

測定項目、方法及び使用機器は、2010年度と同様に表3のとおりである。各項目の測定は、環境大気

常時監視マニュアル<sup>7)</sup>に従って行った。なお、測定データは、バッチ処理による通信システムを用いて収集した。

表3 測定項目, 方法及び使用機器

| 測定項目                    | 方法           | 使用機器                               |
|-------------------------|--------------|------------------------------------|
| 二酸化硫黄                   | 紫外線蛍光法       | 大気中二酸化硫黄測定装置 GFS-212J <sup>1</sup> |
| 窒素酸化物<br>(一酸化窒素及び二酸化窒素) | オゾンを用いる化学発光法 | 大気中窒素酸化物測定装置 GLN-214J <sup>1</sup> |
| 一酸化炭素                   | 非分散赤外線吸収法    | 大気中一酸化炭素測定装置 GIA-272H <sup>1</sup> |
| 浮遊粒子状物質                 | ベータ線吸収法      | 浮遊粒子状物質測定装置 DUB-222 <sup>1</sup>   |
| 光化学オキシダント               | 紫外線吸収法       | 大気中オゾン測定装置 GUX-213J <sup>1</sup>   |
| 気象<br>(風向及び風速)          | 風向、風速計による測定  | 風向風速計 C-W503 <sup>2</sup>          |

\*1: 東亜ディーケーケー株式会社

\*2: 株式会社 小笠原計器製作所

## 調査結果

### 1 二酸化硫黄

二酸化硫黄（以下、「SO<sub>2</sub>」という）に係る測定結果の概要を表4に示す。

測定期間中の1時間値の平均値は、0.004ppmであった。

環境基準<sup>8)</sup>との適合状況を見ると、日平均値の期間中最高値は0.009ppmであり、基準値（日平均値0.04ppm以下）を満たしていた。また、1時間値の

期間中最高値は0.052ppmであり、同様に、基準値（1時間値0.1ppm以下）を満たしていた（図2）。

経時変化をみると、12時～18時に僅かな上昇がみられた（図3）。

風向別濃度は、0.002～0.005ppmの範囲にあり、東方向から南方向にかけてやや高い（0.004ppm）傾向にあった（図4）。2010年度と比べると5月の1時間値の最高値が高いものの他は同様の結果であった。

表4 二酸化硫黄測定結果

| 項目                 | 4月          | 5月    | 6月    | 7月    | 8月    | 9月    | 平均値    |
|--------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 有効測定日数             | (日) 3       | 31    | 30    | 31    | 31    | 27    | (153)  |
| 測定時間               | (時間) 81     | 744   | 720   | 744   | 740   | 657   | (3686) |
| 月平均値               | (ppm) 0.005 | 0.004 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.004  |
| 1時間値が0.1ppmを超えた時間数 | (時間) 0      | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | (0)    |
| 日平均値が0.04ppmを超えた日数 | (日) 0       | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | (0)    |
| 1時間値の最高値           | (ppm) 0.026 | 0.052 | 0.039 | 0.024 | 0.022 | 0.017 | 0.030  |
| 日平均値の最高値           | (ppm) 0.007 | 0.009 | 0.007 | 0.008 | 0.006 | 0.006 | 0.007  |

※ ( ) 内は合計値

### 2 窒素酸化物

窒素酸化物（以下、「NO<sub>x</sub>」という）に係る測定結果の概要を表5、表6及び表7に示す。

測定期間中の1時間値の平均値は、二酸化窒素（以下、「NO<sub>2</sub>」という）については0.005ppm、一酸化窒素（以下、「NO」）については0.002ppm、NO<sub>x</sub>については0.008ppmであった。

環境基準<sup>9)</sup>との適合状況を見ると、NO<sub>2</sub>の日平均値の期間中最高値は0.019ppmであり、基準値（日

平均値0.04ppm～0.06ppmまでのゾーン内又はそれ以下）を満たしていた（図2）。

経時変化をみると、NOは7時から10時に、NO<sub>2</sub>は16時から18時に小さなピークを示しており、移動発生源の影響が見られた（図3）。

NO<sub>2</sub>の風向別濃度は、0.003～0.008ppmの範囲にあり、風向による濃度差は小さい。東から南東方向の風が吹くときやや高い（0.007ppm）傾向にあった（図4）。

表5 二酸化窒素

| 項 目                        |       | 4月 | 5月    | 6月    | 7月    | 8月    | 9月    | 平均値    |
|----------------------------|-------|----|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 有効測定日数                     | (日)   | 0  | 14    | 30    | 31    | 31    | 27    | (133)  |
| 測定時間                       | (時間)  | 0  | 348   | 720   | 744   | 739   | 656   | (3207) |
| 月平均値                       | (ppm) | —  | 0.009 | 0.006 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.005  |
| 1時間値の最高値                   | (ppm) | —  | 0.044 | 0.028 | 0.035 | 0.026 | 0.022 | 0.031  |
| 日平均値の最高値                   | (ppm) | —  | 0.019 | 0.014 | 0.008 | 0.012 | 0.01  | 0.013  |
| 1時間値が0.2ppmを超えた時間数         | (ppm) | —  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | (0)    |
| 1時間値が0.1ppm以上0.2ppm以下の時間数  | (ppm) | —  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | (0)    |
| 日平均値が0.06ppmを超えた時間数        | (ppm) | —  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | (0)    |
| 日平均値が0.04ppm以上0.06ppm以下の日数 | (日)   | —  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | (0)    |

※ ( ) 内は合計値

表6 一酸化窒素測定結果

| 項 目      |       | 4月 | 5月    | 6月    | 7月    | 8月    | 9月    | 平均値    |
|----------|-------|----|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 有効測定日数   | (日)   | 0  | 14    | 30    | 31    | 31    | 27    | (133)  |
| 測定時間     | (時間)  | 0  | 348   | 720   | 744   | 739   | 656   | (3207) |
| 月平均値     | (ppm) | —  | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.002 | 0.002  |
| 1時間値の最高値 | (ppm) | —  | 0.014 | 0.018 | 0.019 | 0.016 | 0.013 | 0.016  |
| 日平均値の最高値 | (ppm) | —  | 0.004 | 0.003 | 0.005 | 0.006 | 0.004 | 0.004  |

※ ( ) 内は合計値

表7 窒素酸化物測定結果

| 項 目  |       | 4月 | 5月    | 6月    | 7月    | 8月    | 9月    | 平均値    |
|--|-------|----|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 有効測定日数   | (日)   | 0  | 14    | 30    | 31    | 31    | 27    | (133)  |
| 測定時間   | (時間)  | 0  | 348   | 720   | 744   | 739   | 656   | (3207) |
| 月平均値   | (ppm) | —  | 0.011 | 0.009 | 0.006 | 0.007 | 0.007 | 0.008  |
| 1時間値の最高値                                       | (ppm) | —  | 0.049 | 0.031 | 0.037 | 0.039 | 0.027 | 0.037  |
| 日平均値の最高値                                       | (ppm) | —  | 0.022 | 0.016 | 0.01  | 0.016 | 0.013 | 0.015  |
| 月平均値 [NO <sub>2</sub> / (NO+NO <sub>2</sub> )] | (%)   | —  | 79.1  | 72.9  | 62.4  | 61.2  | 65.2  | 68.2   |

※ ( ) 内は合計値

### 3 一酸化炭素

一酸化炭素（以下、「CO」という）に係る測定結果の概要を表8に示す。

測定期間中の1時間値の平均値は、0.2ppmであった。

環境基準<sup>8)</sup>との適合状況をみると、日平均値の期間中最高値は0.6ppmであり、基準値（日平均値10ppm以下）を満たしていた。また、1時間値の期間中最高値は、1.5ppmであり、同様に、基準値（1

時間値の8時間平均値20ppm以下）を満たしていた（図2）。

経時変化をみると、CO濃度は13時から20時に僅かな上昇がみられた。（図3）。

風向別濃度は、0.2～0.3ppmの範囲にあり、東方向から南東方向の風が吹くときやや高い（0.3ppm）傾向にあった（図4）。2010年度に比べ高い傾向にあるが、測定器の校正による差と考えられる。



表8 一酸化炭素測定結果

| 項目                      |       | 4月  | 5月  | 6月  | 7月  | 8月  | 9月  | 平均値    |
|-------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------|
| 有効測定日数                  | (日)   | 3   | 31  | 30  | 31  | 22  | 27  | (144)  |
| 測定時間                    | (時間)  | 81  | 744 | 720 | 744 | 543 | 658 | (3490) |
| 月平均値                    | (ppm) | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2    |
| 8時間値が20ppmを超えた回数        | (回)   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | (0)    |
| 日平均値が10ppmを超えた日数        | (日)   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | (0)    |
| 1時間値の最高値                | (ppm) | 0.6 | 1.1 | 0.8 | 1.5 | 1.1 | 1.1 | 1.0    |
| 日平均値の最高値                | (ppm) | 0.3 | 0.5 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.6 | 0.4    |
| 1時間値が30ppm以上となったことがある日数 | (日)   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | (0)    |

※ ( ) 内は合計値

#### 4 光化学オキシダント

光化学オキシダント(以下、「Ox」という)に係る測定結果の概要を表9に示す。

測定期間中の昼間<sup>\*1</sup>の1時間値の平均値は、0.038ppmであった。

昼間の1時間値が基準値<sup>8)</sup>(0.06ppm以下)を超過した時間数は、320時間であり、環境基準を満たさなかった。また、超過した日数は65日であった。

昼間の1時間値の月平均値は、春先(4月及び5月)に高く、夏季(6月、7月及び8月)から秋季(9月)にかけて減少した(図2)。

経時変化をみると、Ox濃度は14時から16時をピークに日中に山なりに高くなった(図3)。

風向別濃度は、0.018~0.041ppmの範囲にあり、北北東方向から南南東方向の風が吹くとき、やや高い傾向にあった(図4)。

表9 光化学オキシダント測定結果

| 項目                     |       | 4月    | 5月    | 6月    | 7月    | 8月    | 9月    | 平均値    |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 昼間測定日数                 | (日)   | 4     | 31    | 30    | 31    | 31    | 28    | (155)  |
| 昼間測定時間                 | (時間)  | 50    | 465   | 450   | 465   | 464   | 404   | (2298) |
| 昼間の1時間値の月平均値           | (ppm) | 0.057 | 0.046 | 0.039 | 0.028 | 0.028 | 0.029 | 0.038  |
| 昼間の1時間値が0.06ppmを超えた日数  | (日)   | 3     | 19    | 16    | 9     | 13    | 5     | (65)   |
| 昼間の1時間値が0.06ppmを超えた時間数 | (時間)  | 20    | 115   | 79    | 38    | 45    | 23    | (320)  |
| 昼間の1時間値が0.12ppm以上の日数   | (日)   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | (0)    |
| 昼間の1時間値が0.12ppm以上の時間数  | (時間)  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | (0)    |
| 昼間の1時間値の最高値            | (ppm) | 0.079 | 0.105 | 0.103 | 0.119 | 0.099 | 0.091 | 0.099  |
| 昼間の日最高1時間値の月間平均値       | (ppm) | 0.069 | 0.062 | 0.063 | 0.05  | 0.051 | 0.043 | 0.056  |

※ ( ) 内は合計値

\*1: 光化学オキシダントの測定における「昼間」とは、5時から20時までの時間帯をいう。

#### 5 浮遊粒子状物質

浮遊粒子状物質(以下、「SPM」という)に係る測定結果の概要を表10に示す。

測定期間中の1時間値の平均値は、0.020mg/m<sup>3</sup>であった。

環境基準<sup>8)</sup>との適合状況をみると、日平均値の期間中最高値は0.151mg/m<sup>3</sup>であり、基準値(日平均値0.10mg/m<sup>3</sup>以下)を満たさなかった。また、1時間

値の期間中最高値は0.203mg/m<sup>3</sup>であり、同様に、基準値(1時間値0.20mg/m<sup>3</sup>以下)を満たさなかった(図2)。

経時変化をみると、SPM濃度は14時から22時に僅かな上昇がみられた(図3)。

風向別濃度は、0.011~0.023mg/m<sup>3</sup>の範囲にあり、東方向から東南東方向にかけてやや高い(0.023ppm)傾向にあった(図4)。

表10 浮游粒子状物質

| 項 目                               |                      | 4月    | 5月    | 6月    | 7月    | 8月    | 9月    | 平均値    |
|-----------------------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 有効測定日数                            | (日)                  | 3     | 31    | 30    | 31    | 31    | 27    | (153)  |
| 測定時間                              | (時間)                 | 81    | 744   | 718   | 742   | 740   | 657   | (3682) |
| 月平均値                              | (mg/m <sup>3</sup> ) | 0.021 | 0.028 | 0.022 | 0.016 | 0.019 | 0.011 | 0.020  |
| 1時間値が0.20mg/m <sup>3</sup> を超えた時間 | (時間)                 | 0     | 2     | 0     | 0     | 0     | 0     | (2)    |
| 日平均値が0.10mg/m <sup>3</sup> を超えた日数 | (日)                  | 0     | 2     | 0     | 0     | 0     | 0     | (0)    |
| 1時間値の最高値                          | (mg/m <sup>3</sup> ) | 0.052 | 0.203 | 0.081 | 0.083 | 0.098 | 0.054 | 0.095  |
| 日平均値の最高値                          | (mg/m <sup>3</sup> ) | 0.028 | 0.151 | 0.051 | 0.047 | 0.045 | 0.026 | 0.058  |

※ ( ) 内は合計値

### 考 察

今回の調査でも2010年度とほぼ同様の結果を得られた。2010年度<sup>4)</sup>で、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、Ox及びSPMは、東方向の風が吹くときやや高い傾向を示すことを報告したが、2011年度も同様の傾向にあった。

この傾向は、気温<sup>10)</sup>が上がる8時から18時にかけて、東方向の風が吹き、気温が下がる19時から7時の夜間にかけて西からの風が吹き、風速も気温と連動し、調査地点の地形を考慮すると、海陸風と山谷風の影響を強く受けると考えられる。

また、気温と光化学オキシダント濃度の関係も、概ね一致している。(図6)

光化学オキシダント濃度の最高値が高かった表1の測定日の後方流跡線解析を米国海洋大気庁(NOAA)のHYSPLIT MODEL<sup>11)</sup>により行った結果、すべての日で大陸からの移流が認められた。

(図5)

これらのことから、この地域では、局所的な海陸風や山谷風が大分川に沿って吹き、アジアモンスーン気候の季節風とがあいまって、昼夜の温度差が大きくなる時期に光化学オキシダント濃度が高くなるものと推察される。

### 謝 辞

本調査の実施にあたり、大気環境測定車の設置及び保守管理にご協力いただいた中部保健所由布保健部の職員に深謝致します。

### 参 考 文 献

- 1) 岡本盛義 他：「杵築地域の環境大気調査」, 大分県衛生環境研究センター年報, 20, 127-132 (1992)
- 2) 三浦清徳 他：「豊後高田地域の環境大気調査」, 大分県衛生環境研究センター年報, 21, 58-62 (1993)
- 3) 小野由加里 他：「豊後大野地域の環境大気調査(2009年度)」, 大分県衛生環境研究センター年報, 37,78-84
- 4) 小野由加里 他：「由布地域の環境大気調査(2010年度)」, 大分県衛生環境研究センター年報, 38,65-72
- 5) 国土交通省 道路局道路経済調査室：「平成17年度 全国道路・街路交通情勢調査」(2006) <http://www.mlit.go.jp/road/ir/ir-data/ir-data.html#koutu>
- 6) 電子国土：URL <http://cyberjapan.jp/>
- 7) 環境省 水・大気環境局大気環境課：「環境大気常時監視マニュアル 第6版」(2010)
- 8) 昭和48年 環境庁告示25号「大気の汚染に係る環境基準について」別表(昭48環庁告35・昭53環庁告38・昭56環庁告47・平8環庁告73・一部改正)
- 9) 昭和53年 環境庁告示38号「二酸化窒素に係る環境基準について」(平8環庁告74・一部改正)
- 10) 大分地方気象台：「湯布院 2011年1時間毎の値」(2012) <http://www.jma-net.go.jp/oita/>
- 11) 米国海洋大気庁(NOAA) HYSPLIT MODEL (2012) <http://www.arl.noaa.gov/>

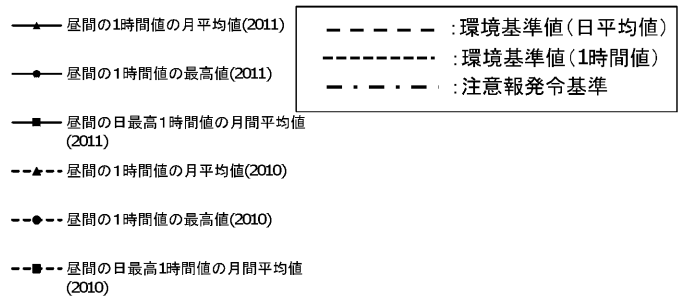
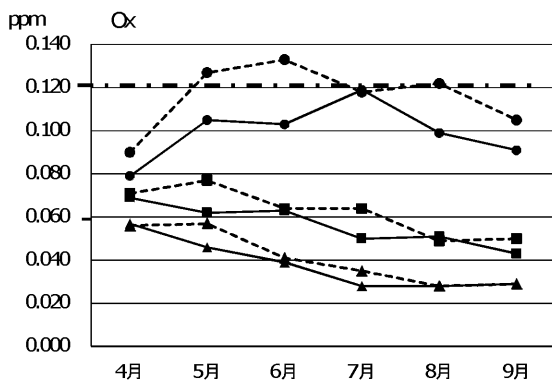
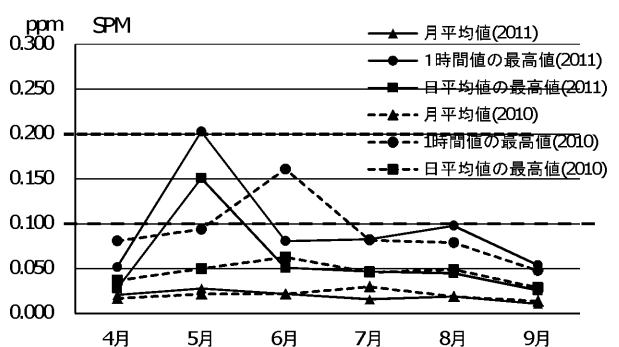
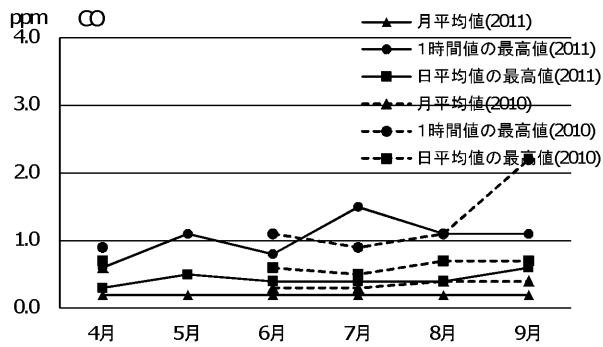
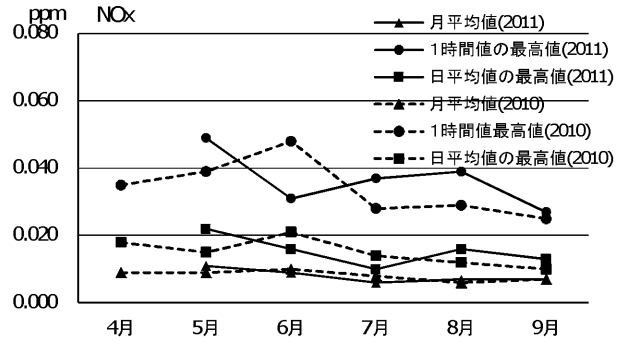
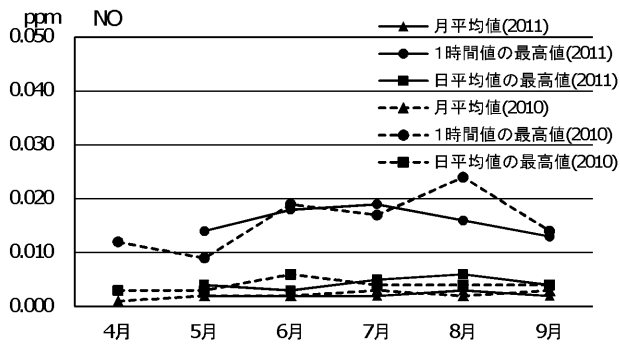
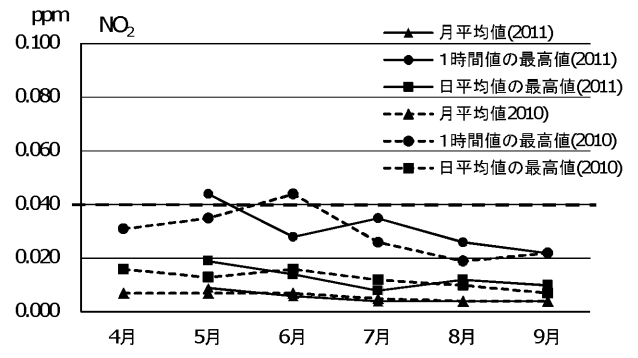
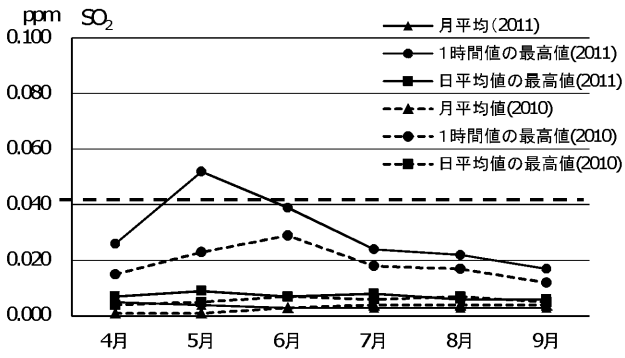


図2 月別濃度変化

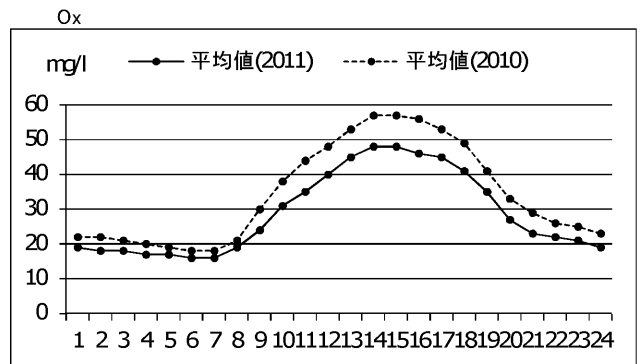
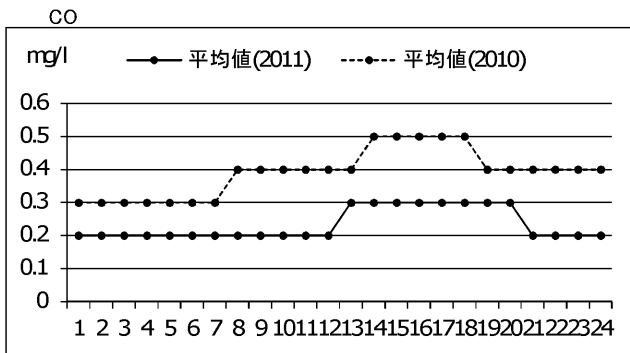
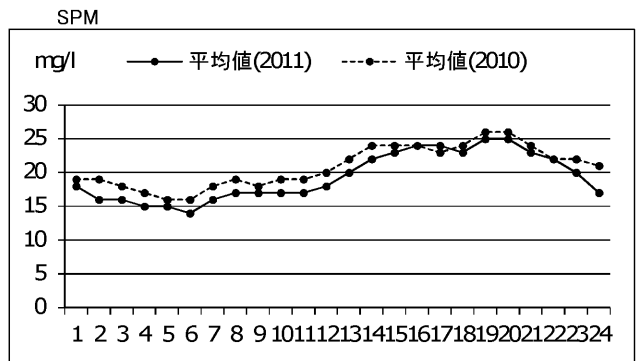
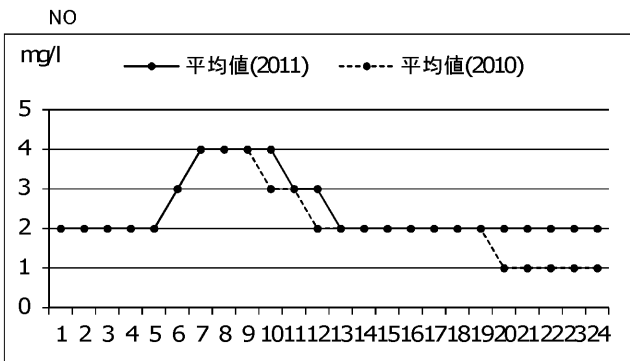
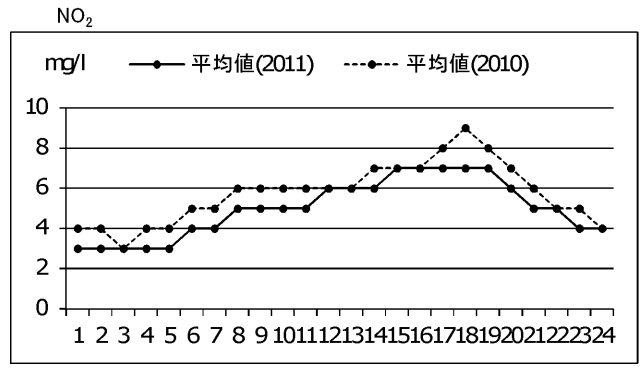
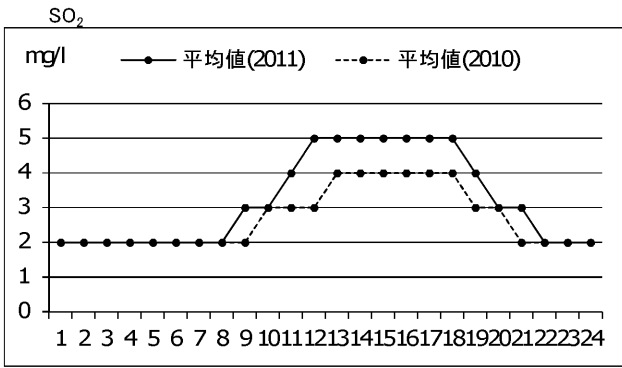


図3 項目別経時変化

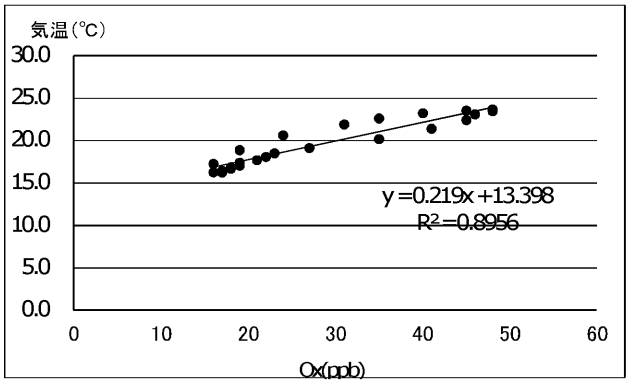
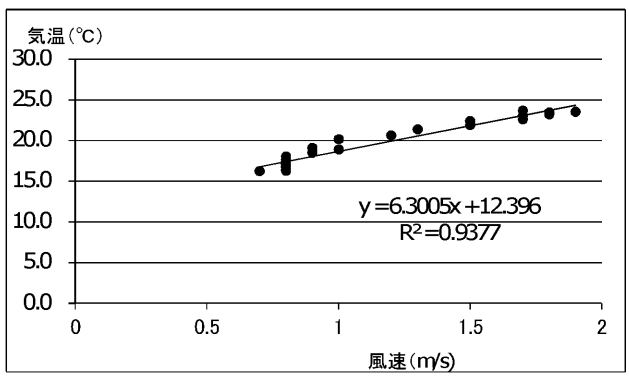
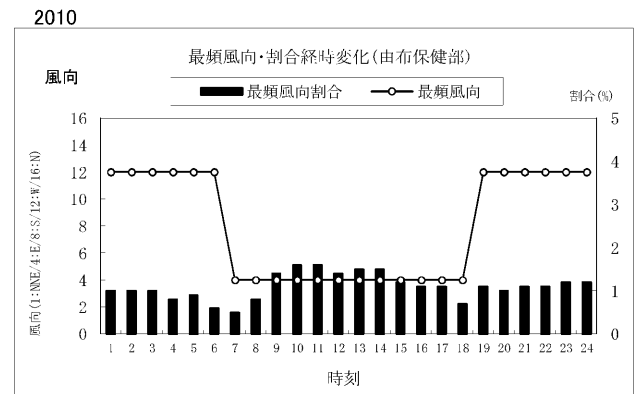
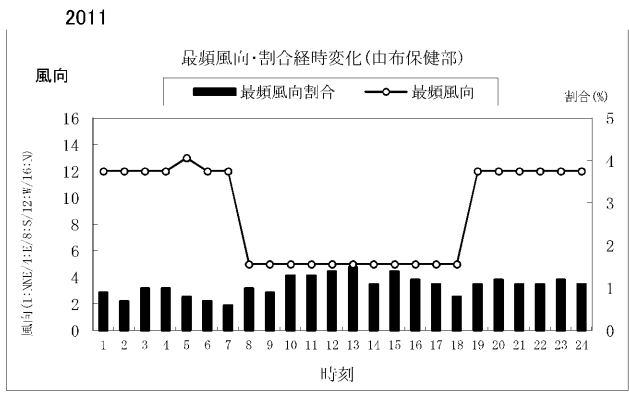
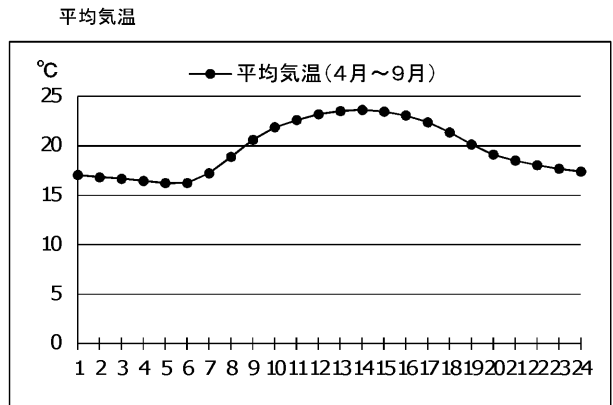
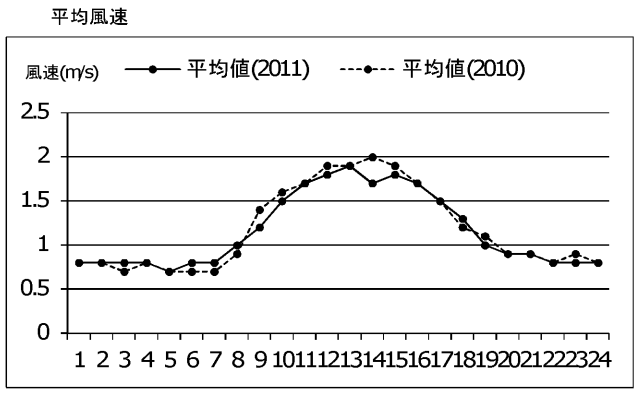


図3 項目別経時変化

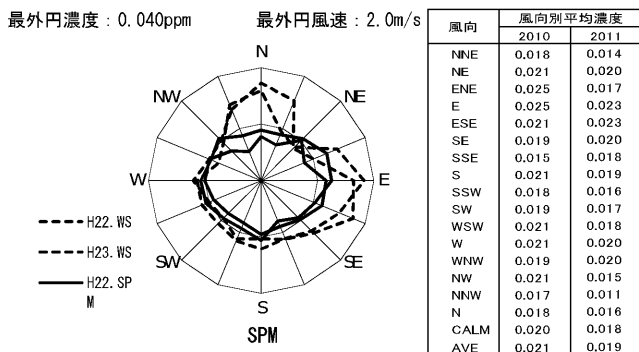
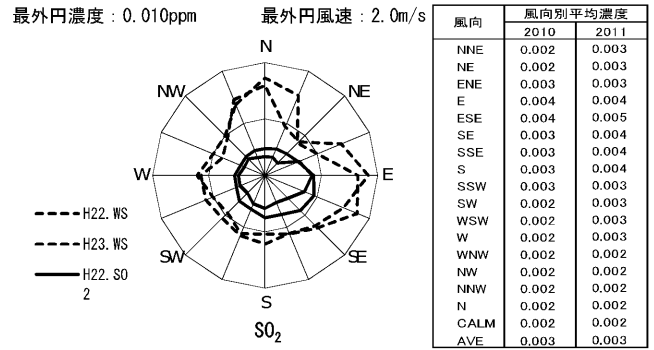
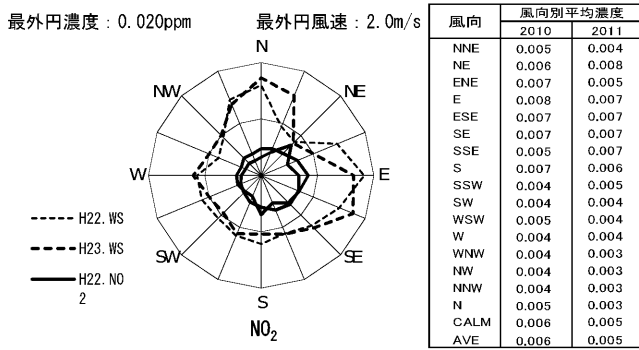
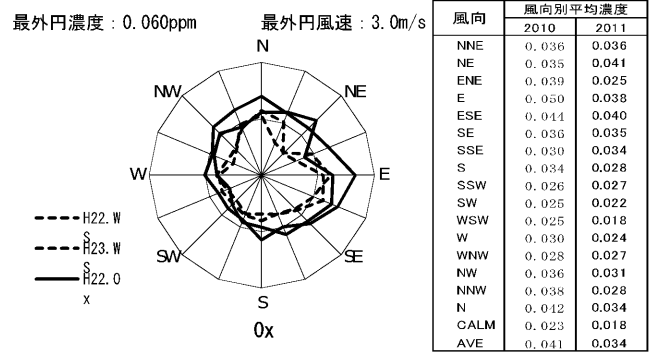
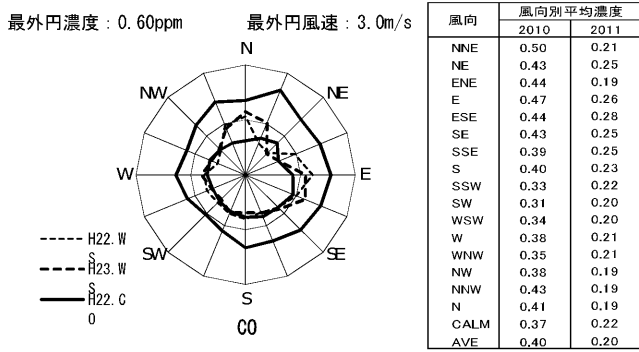
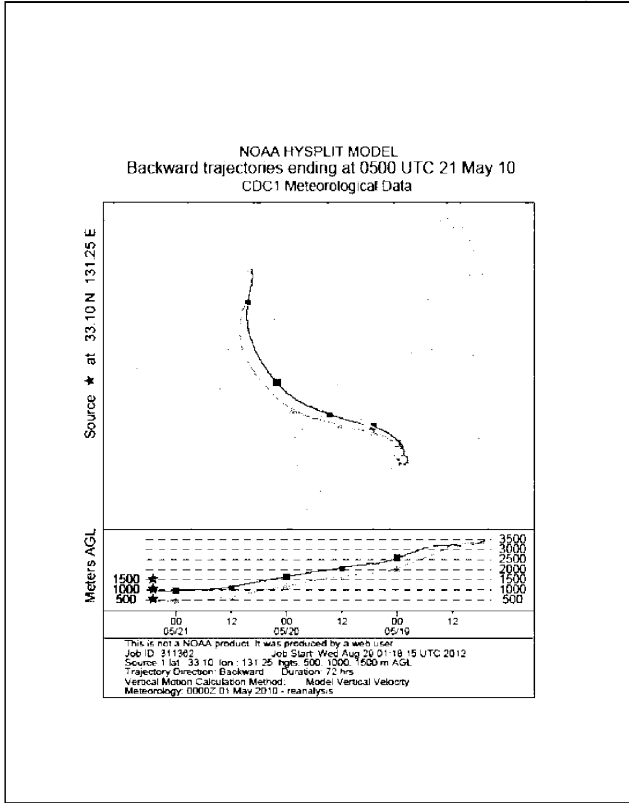
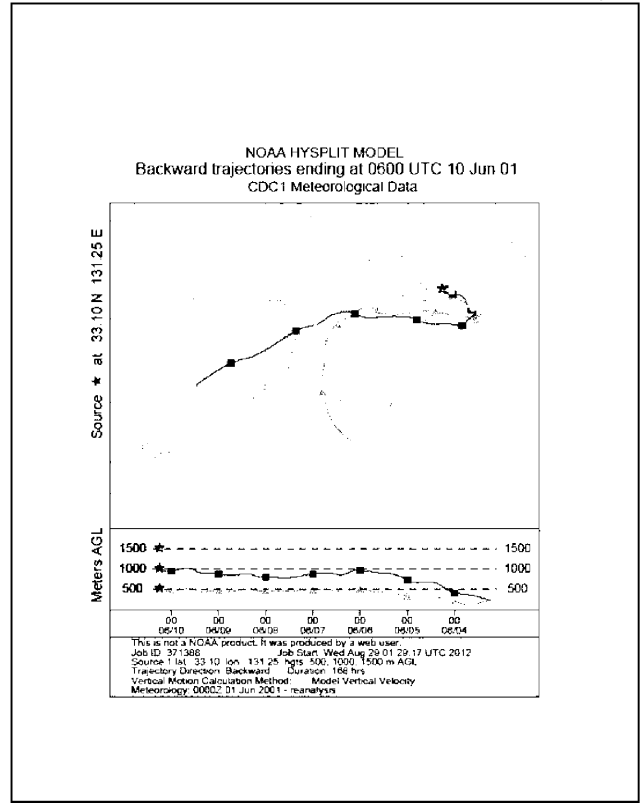


図4 風向別平均濃度

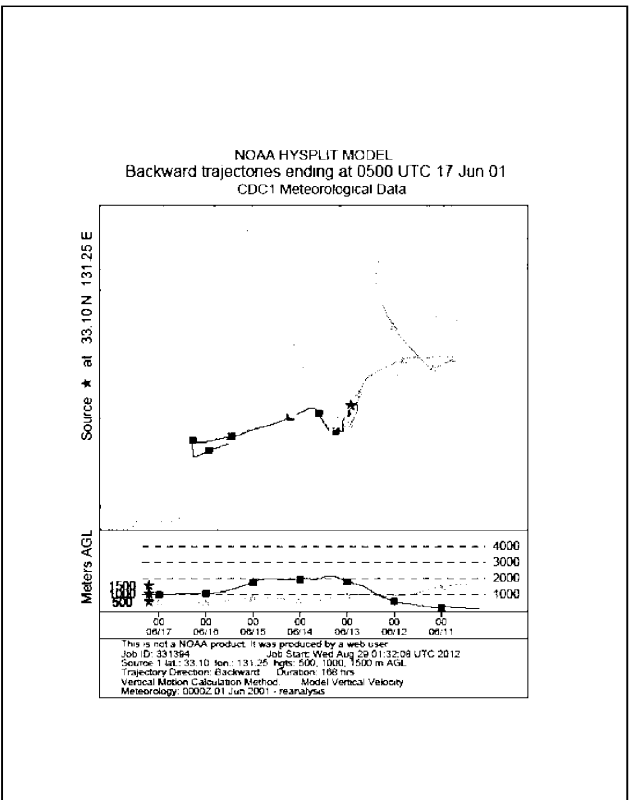
2010年5月21日16時の3日前までの後方流跡線



2010年6月10日15時の7日前までの後方流跡線



2010年6月17日14時の7日前までの後方流跡線



2010年8月23日15時の7日前までの後方流跡線

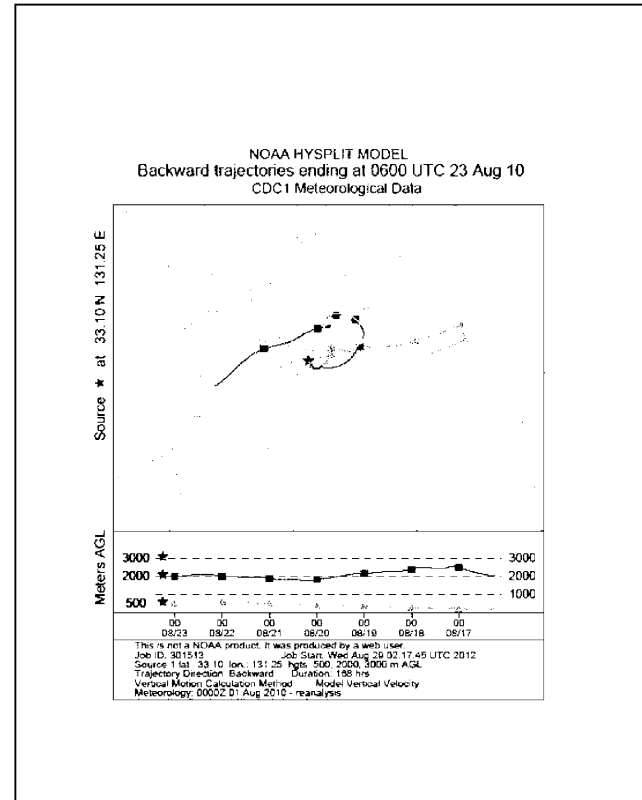
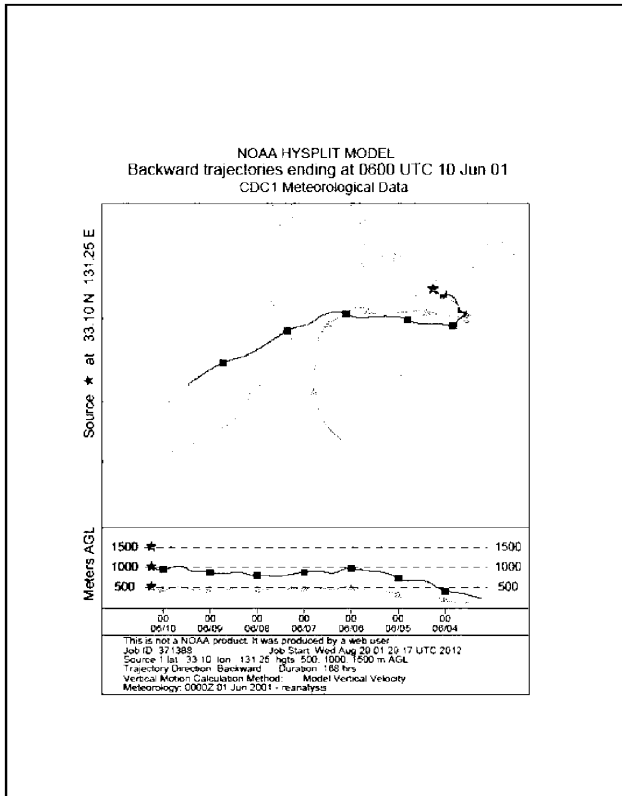


図5-1 NOAA HYSPLIT MODELによる後方流跡線解析

2011年7月5日14時の3日前までの後方流跡線



2011年7月24日13時の7日前までの後方流跡線

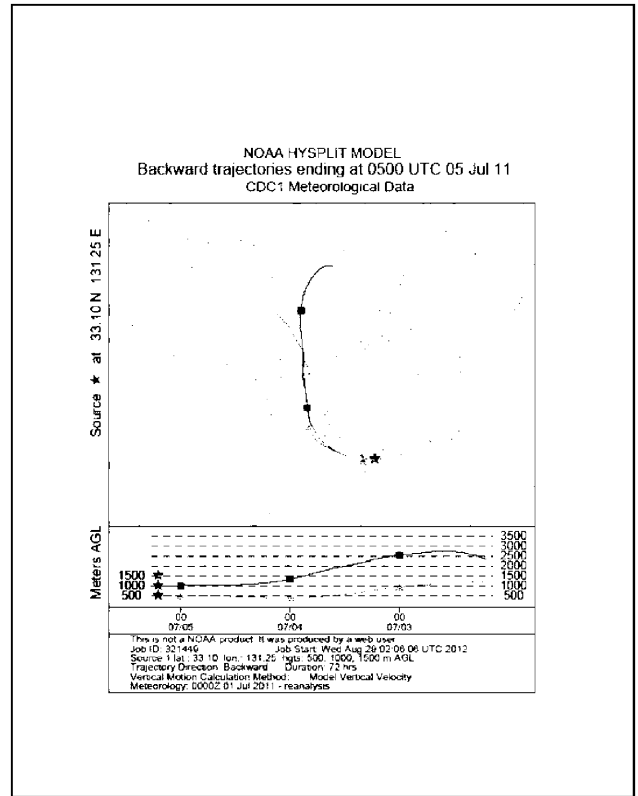


図5-2 NOAA HYSPLIT MODELによる後方流跡線解析