

夏季における海風を含む南風発達時の気象条件が県内 PM_{2.5} 特性に与える影響について

栃木県保健環境センター ○佐藤翔大 佐藤安里紗 平野真弘 向井重徳¹⁾ 大森牧子 佐々木貞幸 齋藤康司

1) 現環境森林部 気候変動対策課

1 はじめに

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) は、大気中に浮遊する粒径が 2.5 μm 以下の微細な粒子で、平成 25 年 1 月に中国で発生した大規模な大気汚染の報道以降、社会問題として取り扱われるようになった。国内では、PM_{2.5} の曝露による人体影響評価のため、平成 11 年度から「微小粒子状物質曝露影響調査」を実施し、調査研究を進めており、平成 21 年 9 月に環境基本法に基づき、環境基準 (長期基準として年平均値 15 μg/m³ 以下、短期基準として日平均値 35 μg/m³ 以下 (日平均値の 98% 値で評価)) が定められた。次いで、平成 22 年 3 月に大気汚染常時監視方法が示され、平成 23 年 7 月に PM_{2.5} の成分分析ガイドラインが策定された。PM_{2.5} の成分分析が常時監視項目となり、発生源等に対して、精密な解析が求められるようになった。

図 1 に PM_{2.5} の生成及び発生源についての模式図を示した。PM_{2.5} の発生源は、人為起源及び自然起源に区分され、その発生メカニズムは、物質の燃焼や火山活動により直接排出される一次排出と、環境中に放出されたガス状物質が化学変化等により粒子化する二次生成に大別される。特に、人為起源によるものは、工場からの粉じん、自動車、船舶からのディーゼル粒子等の一次排出、及び環境中に放出された硫黄酸化物 (SO_x)、窒素酸化物 (NO_x)、揮発性有機化合物 (VOC) などの化学変化による二次生成などに起因するとされている。そのため、PM_{2.5} は多様な無機成分と有機成分により構成される。無機成分は、硫酸イオン (SO₄²⁻) や硝酸イオン (NO₃⁻) のような水溶性イオンや金属酸化物、及びススなどに代表される元素状炭素 (EC) などが挙げられ、有機成分は、VOC の化学変化や半揮発性 VOC からエアロゾル化したもの等、多岐にわたる。

近年の報告¹⁾では、四季調査結果の濃度水準別での比較から、本県における PM_{2.5} の主要組成は、大気中での二次生成の寄与が大きく、高濃度化には、特定の発生源寄与の増加ではなく、季節性や気温等の気象条件の影響があることが示唆されており、真岡市にお

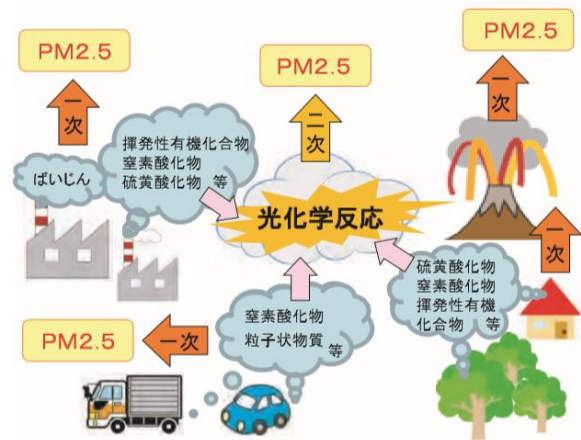


図 1 PM_{2.5}発生源の模式図 (栃木県 HP から引用)

る PM_{2.5} 及び風向風速の常時監視データから、春季及び夏季では、南方向の風の流入頻度の増加に伴い、PM_{2.5} 濃度の高濃度域の風向風速分布が南側にシフトすること、秋季及び冬季では、北寄りの微風時に高濃度域が多く分布していることがそれぞれ示されている。

本報告では、この夏季における南方向の風の流入頻度の増加に伴う PM_{2.5} 高濃度域の推移に着目して解析を行った。前述のとおり、本県における PM_{2.5} 高濃度化は、特定の発生源寄与の増加ではないことが示唆されているため、PM_{2.5} 高濃度時における大気環境雰囲気は、県内地域のみのミクروسケールでの影響ではなく、少なくとも関東地域規模のメソスケールでの影響を受けているものと予想される。加えて、県内における南方向の風の頻度増加を引き起こす、夏季特有の気象場が、PM_{2.5} 高濃度化に影響を及ぼしていることも示唆される。このため、気象条件の抽出は、関東地域規模の状況を加味したものであることが重要となる。このことについては、吉門²⁾により、関東地域における夏季の光化学オキシダント高濃度時の気象パターンを抽出した事例が報告されているため、本報告でも、この気象パターン抽出方法に倣い、夏季における気象条件の場合分けを行った。各気象条件における PM_{2.5} の常時監視結果及び四季調査結果を用いて、濃度変動のパターンや特異性について調査したので報告する。

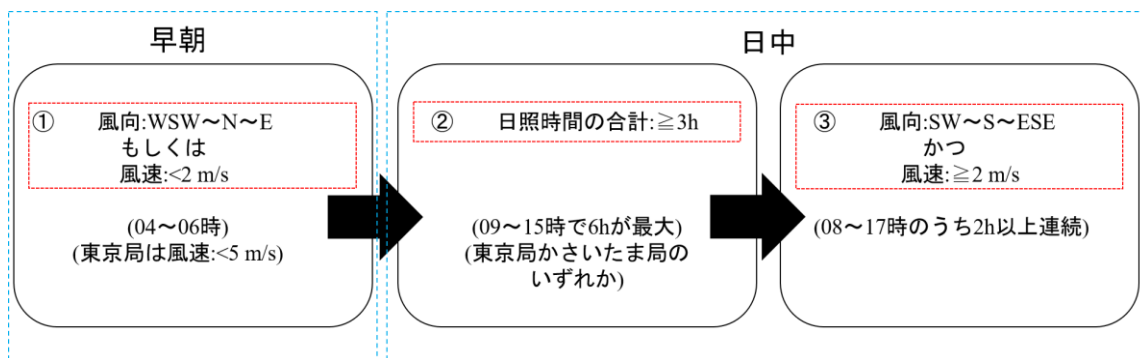


図2 海風日の抽出条件 (吉門²⁾ を基に作図)

2 調査方法

図2に気象条件の抽出過程、図3に常時監視データ及び気象データ抽出地点の位置関係についてそれぞれ示す。前述のとおり、気象条件の抽出には、吉門²⁾の報告にある“海風日”の抽出方法を用いる。この判定条件は、図3に示した東京局(大手町)及びさいたま局(浦和)の気象庁アメダスデータ(日照時間及び風向風速)を利用し、①早朝は弱風か北寄りの風であること、②正午前後に日照があること、③日中に2 m/s以上の南寄りの風が2時間以上続くこと、の3条件を満たした場合を“海風日”とするものである。これにより、東京局及びさいたま局で個別に“海風日”か否かが決定する。さらに、両方で“海風日”と判定された日のうち、東京局での開始時刻が8~13時で、さいたま局での開始時刻が、東京局より0~5時間遅れの“海風日”を「典型海風日」とし、これ以降は「典型海風日」のことを、単



図3 各データ抽出地点

(四角は PM_{2.5} 質量濃度データ抽出視点、丸は気象庁アメダスデータ抽出地点、太枠は成分分析実施地点をそれぞれ表している)

に海風日と呼ぶ。これは、海岸から内陸にかけて海風が吹き込むという、通常概念と整合させるためである。常時監視データについては、自動測定機については、県南地域に位置する佐野局、小山局及び真岡局のPM_{2.5}質量濃度の1時間値を抽出した。四季調査結果については、真岡局の1地点で実施しているため、そのデータを使用した。

PM_{2.5}高濃度日の判定については、3地点のPM_{2.5}質量濃度の1時間値を用いて、3地点中2地点以上で、①日平均値(1~24時)が20 μg/m³以上、②日最高値が30 μg/m³以上、を観測した日を高濃度日とした。この基準については、環境基準に比べて低めに設定しているが、スポット的な高濃度事象の他に、ある程度広域での大気汚染を抽出する目的で、各地点のPM_{2.5}質量濃度の1時間値の、解析期間中における最大値及び75%値から設定したものである。

解析は、平成24(2012)年度から令和元(2019)年度の夏季(7、8月)を対象とした。なお、四季調査結果については、平成25(2013)年度から平成30(2018)年度のデータのうち、異常値を除いた81日分を解析に使用した。海風日及び非海風日における、高濃度日の発生状況及び四季調査結果のうち、発生源の指標となる金属成分について比較を行った。

3 結果及び考察

表1に県南地域における高濃度日の発生状況、図4に真岡市における四季調査結果のうち金属成分の海風日及び非海風日での比較結果をそれぞれ示す。

海風日167日中59日、非海風日328日中46日が高濃度日としてそれぞれ観測され、高濃度日の発生率は

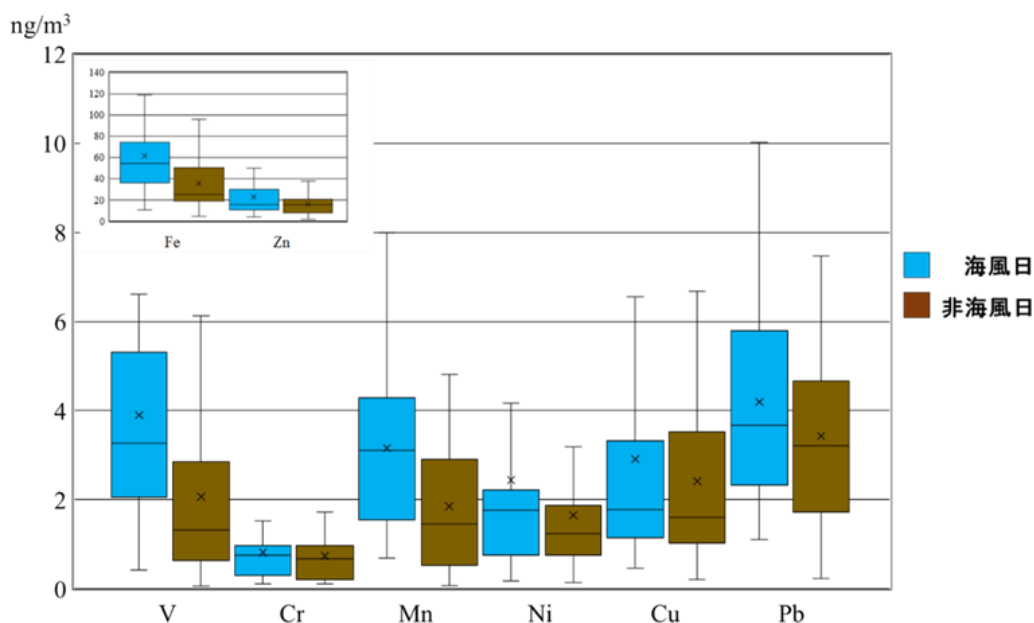


図4 金属成分濃度の比較

海風日が35%と非海風日の14%を大きく上回った。このことから、南風発達時の気象条件が、内陸県である本県におけるPM_{2.5}濃度上昇に寄与している可能性が示唆された。また、海風日による気象条件の場合分け以外にも、気象要因による高濃度日出現の特徴がみられた。例えば、非海風日において、東京局かさいたま局で図2②の条件を満たした好天日の場合の高濃度日は46日中29日、海風日及び非海風日において、日降雨量が10mmを超える雨を観測した場合の高濃度日は105日中20日であり、海風発達時の気象条件に加えて、関東地域規模での好天や、降雨強度とPM_{2.5}濃度上昇の関連性も示唆された。

また、図4から、海風日(81日中31日)及び非海風日(81日中50日)における金属成分濃度は、Fe、V、Mn、Znで平均値、中央値とも、非海風日に比べ海風日で上昇がみられた。なお、各金属成分濃度の平均値について、上記の金属成分について有意差が認められた(P<0.05)。PM_{2.5}中の、Vについては燃焼系発生源由来、Fe及びMnについては鉄鋼業由来であることが知られており、南風発達時の気象条件においては、県内のPM_{2.5}成分雰囲気に加え、県外(あるいは国外)の大規模発生源由来のPM_{2.5}成分雰囲気の影響を受ける可能性があることが示唆された。

4 まとめ

海風日及び非海風日における、高濃度日の発生状況と金属成分濃度の比較を行った結果、高濃度日については、非海風日に比べ海風日で発生率が増加し、金属成分濃度は非海風日に比べ海風日で有意に上昇した。したがって、南風発達時の気象条件が、内陸県である栃木県のPM_{2.5}濃度雰囲気にも影響を及ぼす可能性が示唆され、より広域でのデータ集積が、結果的に本県のPM_{2.5}濃度上昇のメカニズム解明につながるといえる。

表1 高濃度日の発生状況

	観測日数	高濃度日	発生率
日数	海風日	167	59
	非海風日	328	46
	計	495	105
			21%

参考文献

- 1) 佐藤 翔大, 佐藤 安里紗, 平野 真弘, 向井 重徳, 石原島 栄二, 栃木県における微小粒子状物質(PM_{2.5})の成分及び高濃度化要因の解析(第4報), 栃木県保健環境センター年報, 第25号, 73-79. (2020)
- 2) Yoshikado, H.: Intense summer heat in Tokyo and its suburban areas related with variation in the synopticscale pressure field: A statistical analysis, J. Applied Meteor. Climat., 52, 2065-2074 (2013).

県内の環境中に排出される廃プラスチック類に関する調査（第2報）

栃木県保健環境センター ○神野憲一 佐藤敬士 小林有見子 黒田彩香 高橋稔 小池静司

1 はじめに

プラスチックごみ(廃プラスチック類)による海洋汚染が、国際的に大きな問題となっている。日本近海で浮遊する廃プラスチック類の主な発生源として、周辺国からの流出の他、国内陸域からの流入も考えられるが、その原因について解明が進んでいない状況である。

そこで、県内の環境中(主に河川)に排出される廃プラスチック類の実態を把握し、発生抑制対策や普及啓発、環境学習等への活用方法を検討する基礎資料を得ることを目的として、調査を行うこととした。

令和元年度は、環境省や神奈川県の方法を参考に、予備調査として、宇都宮市の中心市街地を流下する田川本川の2地点で水質・底質(河川敷等)の試料を採取・分析するとともに、調査方法を検討した¹⁾。令和2年度は、田川本川及び流入支川を対象としたモデル河川調査を実施したので報告する。

2 調査方法

2.1 調査実施年月

水質試料の採取と河川ごみ調査は、豊水期(令和2年8月及び9月)と平水期(令和2年12月)に実施した。底質試料の採取は、令和3年1月に実施した。

2.2 調査地点

田川本川：(上流から)上の島橋、大曾橋、築瀬橋、上御田橋^{*1}

流入支川：山田川末流、錦中央公園(御用川)^{*2}、釜川末流1・2^{*3}

- *1 底質試料の採取は、安全確保等を考慮し、上御田橋から若干上流の横川橋に変更した。
- *2 河川敷が管理された芝張りのため、底質試料は採取せず。
- *3 三面コンクリート張構造のため、河川ごみ調査及び底質試料の採取は実施せず。

2.3 試料採取方法

次の方法により試料を採取し、5mm未満の試料を対象とした(5mm以上の試料も別途集計)。

2.3.1 水質試料

環境省が海洋で実施している方法²⁾を参考に、採取した。河川水中にプランクトンネット(目合い0.3mm)を10分間浸漬し、河川の表層を流れる

廃プラスチック類を採取した。本川については、流心、右岸、左岸で、支川については流心で、試料を採取した。採取の間、電磁流速計により流速を測定し、ろ過水量を算出した。

2.3.2 底質(河川敷等)試料

神奈川県の方法³⁾を参考とした。河川敷において、漂着物の多い箇所を目視で選び、採取場所のばらつきを考慮し、そこに40cm四方の採取区画を5箇所設定した。表面の土壌を約3cmすくい取り、5mmメッシュのふるいを通したものをトロ舟で混合し、その一部を分取し、試料とした。

2.4 分離方法及び定性方法

採取した試料は、水洗、ふるい分け、比重分離法又は浮遊分離法を用いて、廃プラスチック類候補物を分離した。

なお、比重分離法は鉱物等地質学の分野で、浮遊分離法は鉱物やプラスチック、化学分析等の分野で利用されている技術を応用した。

比重分離法の場合、500mL三角フラスコにポリタングステン酸ナトリウム水溶液(比重2.0)を300mL程度入れ、試料を入れ(最大200g程度)、マグネチックスターラーで攪拌し、更に超音波をかけた後、1時間以上静置した。水溶液の表面に浮かぶ廃プラスチック類候補物をろ過・分離した。

浮遊分離法の場合、2Lビーカーの底部にエアストーンとスクリーンを設置し、100mg/Lドデシル硫酸ナトリウム(SDS)水溶液を1L程度入れた(図1)。エアストーンから細かい気泡を供給し、SDS水溶液の表面に泡の層を生成させた。ビーカーの上部から試料を少量ずつ投入し、泡の層に捕集された廃プラスチック類候補物をろ過・分離した。

分離した廃プラスチック類候補物は、実体顕微鏡(オリンパス製SD-ILK)で1個ずつ顕鏡して、形状と色を分類後、長軸長さを計測した。材質の定性は、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR; 日本分光製FT/IR-4600)を用いて、全反射測定法(ATR法)により行った。また、FT-IRで定性が難しいものについては、熱分解-GC/MS(熱分解部; フロンティアラボ製EGA/PY-3030D、GC/MS; 島津製作所製QP2010Ultra)を用いて分析し、得られたマススペクトルのライブラリ検索(NIST及びF-search)を行った。

2.5 河川ごみ調査

環境省のガイドライン⁴⁾及び国土交通省のマニュアル⁵⁾を参考として、河川敷に散乱するごみの調査を実施した。

3 結果及び考察

3.1 分離方法の検討

廃プラスチック類の分離方法について、比重分離法と浮遊分離法を比較検討した。長軸長さを2mm程度に揃えたPE、PP、PVC(ポリ塩化ビニル)、PETを各10個、底質試料に添加し、それぞれの方法での添加回収試験結果を表1に示す。どちらの方法も回収率は概ね100%であったが、コスト面、操作性、効率面で、浮遊分離法が比重分離法より優れていたため、主として浮遊分離法を採用することとした。特に、今回採取した底質試料について、廃プラスチック類を短時間で効率よく分離することができた。

3.2 調査結果

3.2.1 水質試料及び底質試料

水質試料の個数密度を図2に示す。主にPE、PPが確認された。本川では、上の島橋(最上流)が最も低く、上御田橋(最下流)が最も高かった。市街地以外の要因として、ろ過水量と個数密度の関係を検討したところ、ろ過水量が少ないほど、すなわち河川の流量・流速が低いほど、個数密度が高い傾向が見られた(図3)。大曾橋と上御田橋では、豊水期より平水期の個数密度が高かったが、平水期の方が流量・流速が低いことから、その影響が考えられた。支川では、釜川の個数密度が他の支川より高かったが、繁華街の流下のほか、流量・流速が低いことの影響も考えられた。

参考として、埼玉県及びさいたま市が実施した埼玉県内河川の調査結果と比較した^{6)、7)}。廃プラスチック類の個数密度を比較すると、埼玉県の調査では、最高35.2(個/m³)、最低1.9(個/m³)、さいたま市の調査では、最高7.0(個/m³)、最低0.9(個/m³)であった。今回の結果は、ほとんどの調査地点において、これらの調査の最低値より低かった。廃プラスチック類の種類については、本調査結果と同様、主にPEとPPが確認されていた。

底質試料の種類別個数を図4に示す(上の島橋のデータは、学会発表時に追加する予定)。本川では、下流ほど増加する傾向が見られた。廃プラスチック類の種類については、主にPE、PPが確認された。参考として、神奈川県が実施した相模湾沿岸(海岸)の調査結果と比較した⁸⁾。神奈川県の調査では、最高1900(個/m²)、最低190(個/m²)の廃プラスチック類が確認された

が、この結果より本調査結果は概ね低かった。

3.2.2 河川ごみ調査

河川ごみ調査の結果を表2及び図5に示す。全地点でプラスチック類が大きい割合を占め、本川における河川ごみの容積は、底質試料と同様、下流ほど増加する傾向が見られた。

4 まとめ

- ・ 分離方法を比較検討し、コスト面、操作性、効率面で優れた浮遊分離法を採用した。
- ・ 水質試料の個数密度は、上の島橋(最上流)が最も低く、上御田橋(最下流)が最も高かった。
- ・ 支川の水質試料について、釜川の個数密度が他の支川より高かったが、流量・流速が低いことや、繁華街流下の影響が考えられた。
- ・ 底質試料の個数密度は、本川では、下流ほど増加する傾向が見られた。
- ・ 水質試料及び底質試料から確認された廃プラスチック類の種類は、PEやPPが大きい割合を占めていた。
- ・ 河川ごみ調査の結果、全地点でプラスチック類が大きい割合を占め、本川では下流ほど、ごみの容積が増加する傾向が見られた。今後、発生抑制対策を検討するため、廃プラスチック類の流入経路について調査する。

5 謝辞

本調査に際して、機器分析に関する操作研修や解析などで御助言等いただくとともに、機器利用に格別の御配慮いただいた栃木県産業技術センターに深謝いたします。

6 参考文献

- 1) 神野憲一他、県内の環境中に排出される廃プラスチック類に関する調査(第1報)、第58回栃木県公衆衛生学会抄録、96-98、2020。
- 2) 平成28年度沿岸海域における漂流・漂着ごみ実態把握調査業務報告書(環境省)、2016。
- 3) 池貝隆宏他、海岸漂着量の評価のためのマイクロプラスチック採取方法、全国環境研会誌、42(4)、54-59、2017。
- 4) 地方公共団体向け漂着ごみ組成調査ガイドライン(環境省)、2019。
- 5) 河川ごみ調査マニュアル(国土交通省)、2012。
- 6) 埼玉県環境部水環境課、埼玉県河川水中マイクロプラスチック調査結果(令和2年6月・10月)、(<https://www.pref.saitama.lg.jp/a0505/kaiyoupurasuchikku/kasenmicroplastic.html>)、2021。
- 7) さいたま市環境局環境共生部環境対策課、

「さいたま市内の河川におけるマイクロプラスチック調査研究」に係る報告について (令和2年9月)、(https://www.city.saitama.jp/001/009/014/p070984.html)、2021.

8) 池貝隆宏他、相模湾沿岸域のマイクロプラスチック漂着特性、神奈川県環境科学センター研究報告、41、1-10、2018.

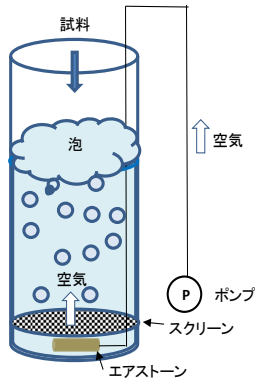


図1 浮遊分離法の装置図

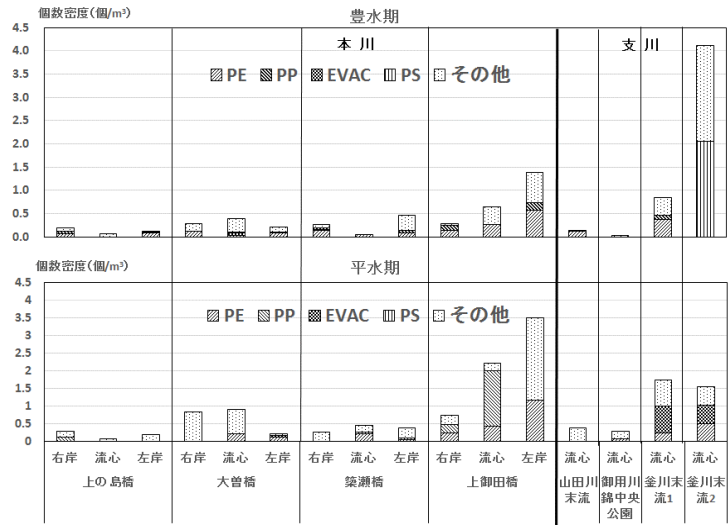


図2 水質試料(河川水中)の個数密度(1m³当たり)

表1 分離方法の検討結果 (添加回収試験)

	%	
	比重分離法	浮遊分離法
PE	100	100
PP	100	100
PVC	100	90
PET	90	100

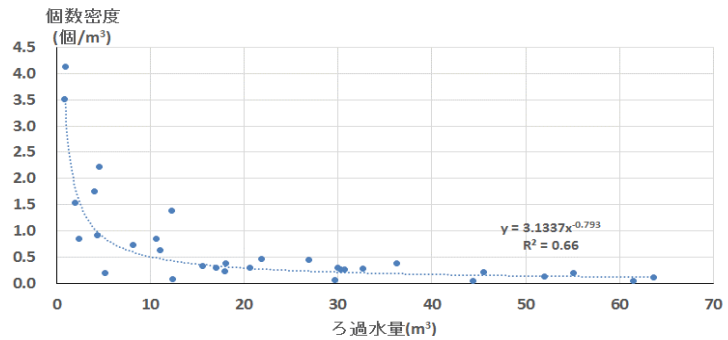


図3 ろ過水量と個数密度

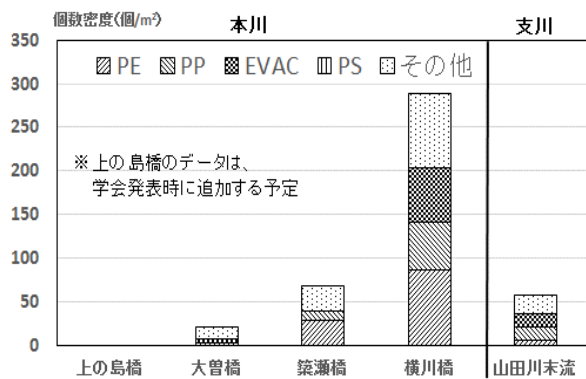


図4 底質(河川敷等)試料の個数密度 (1m²当たり)

表2 河川ごみ調査(容積:20Lゴミ袋換算)

	上の島橋	大曾橋	築瀬橋	上御田橋	山田川末流	錦中央公園
豊水期	<1/10	1/6	1/6	1/2	<1/10	<1/10
平水期	<1/10	1/8	1/8	1/2	<1/10	<1/10

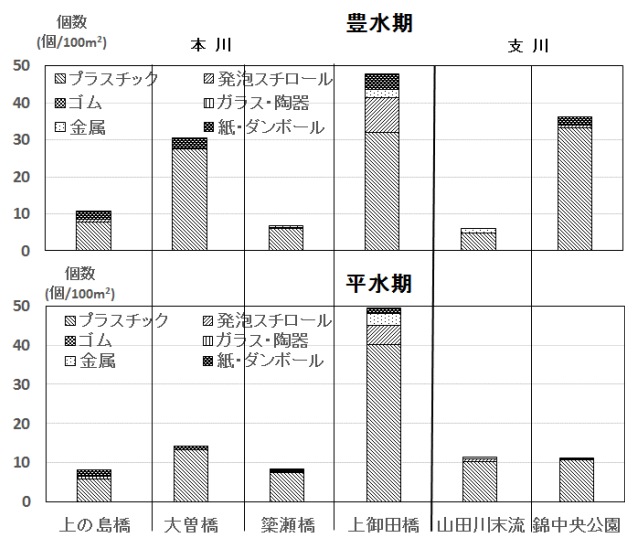


図5 河川ごみ調査(個数)

湖沼への地下水を介した流入フラックスの定量化に関する研究

栃木県保健環境センター 佐々木貞幸 ○人見敬一 菊池隆寛 中尾歩美¹⁾ 千野根純子 福田悦子
国立研究開発法人国立環境研究所 高津文人

1) 現栃木県栃木健康福祉センター

1 はじめに

流入水量における地下水の割合が大きい湯ノ湖のような湖沼では、地下水が水温躍層の形成や酸素循環を通じて湖内環境の形成に大きな影響を及ぼしている。また、近年の流入水質の改善に伴って、地下水に含まれる栄養塩類等が湖沼水質に与える影響が相対的に大きくなっている¹⁾。

湖沼水質の形成における地下水の重要度は増しているが、流入位置が水中であること、流入範囲が広範であること等から、その水質や量の正確な把握は難しい。

今回は、湯ノ湖を対象に湧水(地下水)の流入位置を推定するためのデータを収集したので、報告する。

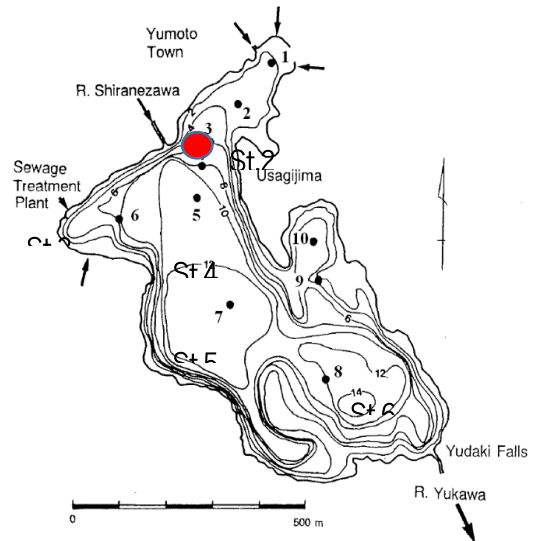


図1 水質測定地点

2 調査内容及び方法等

- (1) 調査期間 令和2(2020)年3月31日
(湖水水温調査)、
8月5日(プランクトン調査)、
9月9日(湖水及び湧水水質調査)
- (2) 調査地点 St. 5、St. 6 他
- (3) 調査項目 水温、水深、pH、溶存イオン成分、
金属成分等

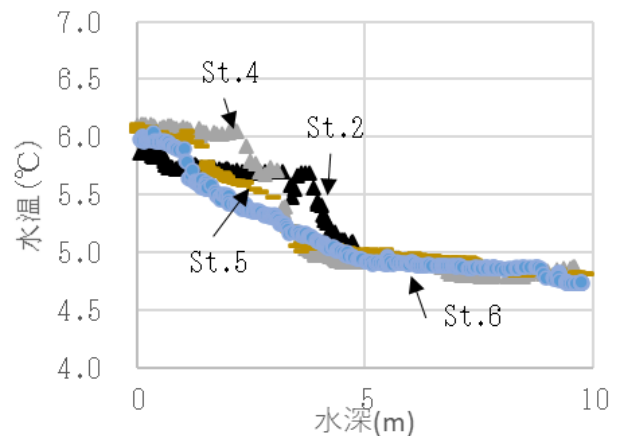


図2 水質測定地点の水温(3月)

3 結果と考察

- (1) 水温による湧水位置調査

ドローンによる湧水位置調査²⁾では、湖の北部に流入する白根沢の流入部(St. 2 北側付近)に、表流水の地下に冷たい伏流水があり、湖水温に影響を与えていることが視覚的に把握されている。

湯ノ湖の水質測定地点を図1に、令和2(2020)年3月の各地点の水温を図2に、水温5.5°Cとなる水深を図3にそれぞれ示す。

各測定地点で温かい表層は約6°Cで、冷たい水層は約5°Cであった。St. 2(上流)からSt. 6(下流)にかけて温かい水層が薄くなる傾向がみられ、St. 2側に熱源(流入)がある可能性が示唆された。

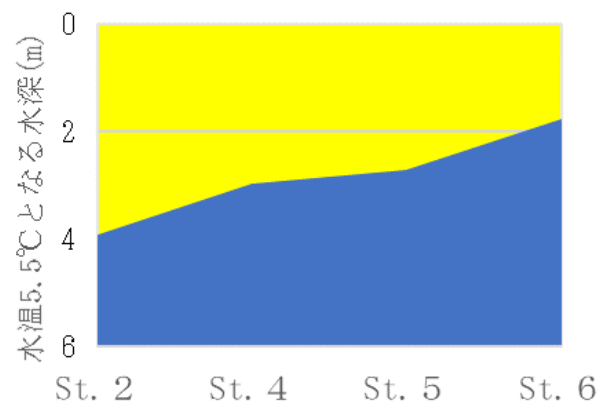


図3 水温5.5°Cとなる水深(3月)

(2) 水質変化による湧水位置調査

令和2（2020）年9月のSt. 4からSt. 8（湖尻）の表層水の溶存成分等の測定結果を図4に示す。結果は、ほぼ一定であった。そのため、St. 5（湖心）の水質を測定することで、湖内の水質変化を推定できると判断する。

また、令和2（2020）年9月の表層水と底層水の測定結果を図5に示す。底層水については表層水と水質差が見られ、特に窒素、リン、鉄、マンガンの高い値であった。

一方、湖北西岸付近の湧水については、窒素、リンが他の項目より高い値になっていた。これは、流域環境の影響があるものと推測する。流域環境の影響を受けないよう湧水の採取方法を工夫していく必要がある。

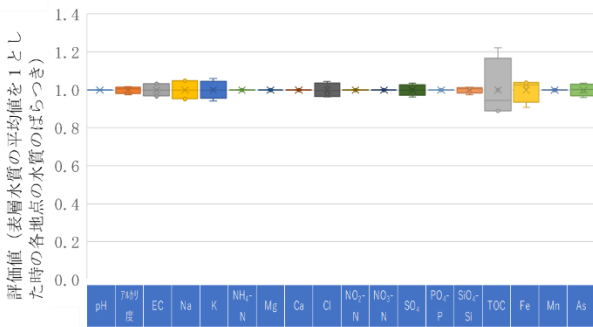


図4 表層水の溶存成分等（9月）

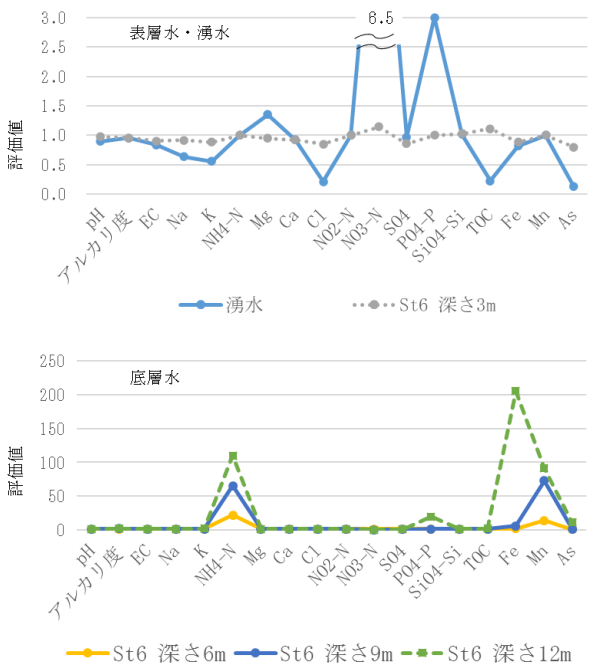


図5 表層水と底層水の溶存成分等（9月）

(3) プランクトン調査

令和2（2020）年8月のプランクトン調査の結果を表に示す。動物プランクトンは水質の明確な影響は認められなかった。一方、植物プランクトンは表層と底層で差が生じていた。これは窒素・リンなどの栄養よりも日光の影響が大きいことによるものと考えられる。

		動物プランクトン(個体/m ³)			
		輪形動物門	鯉脚綱	桡脚亜綱	計
表層	St. 4 (2m)	2,600	19,600	45,400	67,600
	St. 5 (1m)	2,600	11,800	19,000	33,400
	St. 6 (1m)	800	8,400	18,400	27,600
底層	St. 4 (9m)	600	4,800	5,400	10,800
	St. 5 (11m)	1,600	11,600	47,800	61,000
	St. 6 (12m)	3,600	4,800	6,000	14,400

		植物プランクトン(細胞数/ml)				
		珪藻綱	緑藻綱	黄色鞭毛藻綱	褐色鞭毛藻綱	計
表層	St. 4 (2m)	103	3,231	16	63	3,413
	St. 5 (1m)	78	3,653	11	54	3,796
	St. 6 (1m)	42	2,391	18	24	2,476
底層	St. 4 (9m)	199	1,051	1	19	1,270
	St. 5 (11m)	0	20	0	1	21
	St. 6 (12m)	0	25	0	0	26

表 プランクトン調査結果（8月）

4 まとめ

湯ノ湖を対象にデータを収集した結果、湖内の水質変化は湖心の水質で推定できることが判明した。また、湖岸付近の湧水は流域環境の影響を受けると推測された。

今後は、さらにデータを収集し、地下水湧出量の定量化、湖水の成層による水質影響の評価に繋がっていきたい。

5 参考資料

- 1) 佐々木貞幸他、新環境基準項目（底層 D0 等）のモニタリング手法および評価手法の構築に関する研究（第3報）、栃木県保健環境センター一年報第25号、46-48、2020
- 2) 三浦真吾、高津文人、ドローンが変える湖沼環境、地球環境 Vol125No1&2、95-100、2020

6 謝辞

本研究にあたり、御協力をいただきました全国内水面漁業協同組合日光支所、日光湯元レストハウスの皆さまに感謝申し上げます。

清涼飲料水中の安息香酸、サッカリンナトリウム及びアセスルファムカリウムの一斉分析法

栃木県南健康福祉センター ○松下和裕 山口宏 菅沼美香 松村京子 和泉真実
工藤香織 大橋俊子

1 はじめに

県南健康福祉センター（以後、当センター）では、これまでの清涼飲料水の収去検査として保存料の安息香酸（BA）、甘味料のサッカリンナトリウム（SAC-Na）の2成分を対象に透析法を用いていた。しかし、近年の健康志向に伴い「カロリーオフ」等を謳った製品に砂糖の代替として、当センターでは検査を実施していない甘味料のアセスルファムカリウム（AK）を使用したものが多く見受けられるようになった。

食品中の AK 分析法は厚生労働省通知¹⁾に示されているが、透析後に固相抽出による精製を要するなど、操作が煩雑であり、新たな器具・試薬類も必要となる。また、AK と SAC-Na を同時に分析する方法は報告されているが^{2,3)}、上記3成分を高速液体クロマトグラフ（HPLC）で同時に分析する方法はほとんど報告されていない。

そこで、当センターで所有する試薬・器具類のみを用いて BA、SAC-Na 及び AK の一斉分析法を新規に確立し、行政検査に活用したので、その結果について報告する。

2 実験方法

2.1 標準品

BA、AK 及びカフェイン（CAF）は関東化学（株）製、SAC-Na 二水和物は和光純薬工業（株）製、(-)-エピカテキン（EC）、(-)-エピガロカテキン（EGC）、(-)-没食子酸エピカテキン（ECg）及び(-)-没食子酸エピガロカテキン（EGCg）は富士フィルム和光純薬（株）製のものをを用いた。

2.2 装置

HPLC システム：日本分光（株）製 LC-2000 シリーズ（PDA 検出器付き）を使用した。

2.3 HPLC 条件

表1のとおり。

2.4 試料溶液の調製

従来の透析法を採用した。試料溶液の調製方法

表1 HPLC 条件

分析カラム	: Develosil ODS-HG-5、4.6×150 mm、粒子径 5 μm
ガードカラム	: Guard Cartridge ODS-HG、4.0×10 mm
移動相	: 0.1% リン酸・アセトニトリル (8 : 2)
カラム温度	: 40 °C
流速	: 1.0 mL/min
注入量	: 20 μL
検出波長	: 230 nm
PDA 検出器	: 200 ~ 650 nm
分析時間	: 15 min/sample

の概要を図1に示す。

2.5 妥当性評価

ガイドライン⁴⁾を参考に、各成分の基準値濃度相当の添加試料を調製し、分析者1名が1日1回（2 併行）、5 日間の枝分かれ実験を行い、真度、併行精度及び室内精度を評価した。

2.6 従来法との比較

令和元（2019）年 6 月に収去検査を実施した 23 検体について、同年 12 月に新規一斉分析法で分析し、従来法の分析結果と比較した。

2.7 妨害ピークの分離及び同定

妨害ピークの分離条件は、移動相の 0.1% リン酸及びアセトニトリルの比率を変更したグラジエント分析で最適化を図った。

妨害ピークの成分は、製品の原材料表示や得られた吸収スペクトルのデータ等から予測し、推定

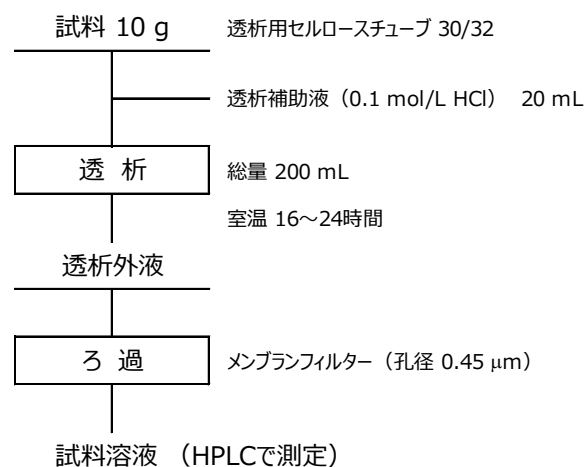


図1 試料溶液の調製方法

表2 妥当性評価

	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
目標値	70 ~ 120	10 >	15 >
BA	98.4 (93.1)	1.41 (0.89)	1.66 (1.38)
SAC-Na	94.7 (93.5)	1.58 (0.98)	2.03 (1.37)
AK	96.7 (-)	1.55 (-)	1.96 (-)

() 内は従来法の妥当性評価の結果

<新規一斉分析法> 添加濃度 (g/kg) : BA 0.60、SAC-Na 0.30、AK 0.50
 添加試料の調製には炭酸飲料を使用

<従来法> 添加濃度 (g/kg) : BA 0.28、SAC-Na 0.16
 添加試料の調製には緑茶飲料を使用

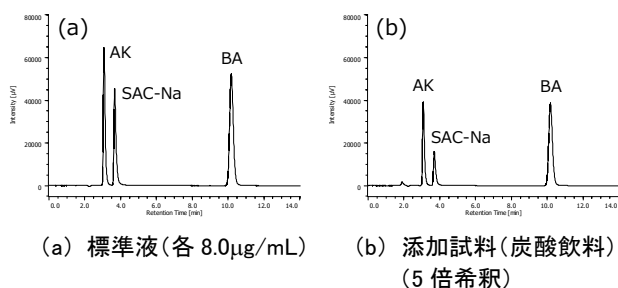


図2 新規一斉分析法のクロマトグラム

される物質の標準液と実際の検体に認められるピークについて移動相の変更に伴うピーク挙動の変化及び吸収スペクトル等を比較することにより同定した。

3 結果及び考察

3.1 従来法との変更点

従来法では移動相に 5 mmol/L CTA (塩化セチルトリメチルアンモニウム) 含有 10 mmol/L リン酸緩衝液 (pH 5.2)・アセトニトリル (4 : 3) を使用していたが、今回、移動相のみを変更し、試料溶液の調製方法や分析カラム等の変更は行わずに新規一斉分析法を確立した(表1及び図1)。

3.2 妥当性評価

妥当性評価の結果を表2に示す。BA、SAC-Na及びAKの3成分すべてについて、ガイドラインの目標値を満たした。また、従来法とほぼ同等の性能を有することが確認できた。クロマトグラムの一例として、標準液及び添加試料のクロマトグラムを図2に示した。

表3 従来法との比較

単位 : g/kg

検体	新規一斉分析法		従来法	
	BA	SAC-Na	BA	SAC-Na
炭酸飲料 (9種)	全て ND	全て ND	全て ND	全て ND
ラムネ (4種)				
果汁飲料 (3種)				
紅茶飲料 (2種)				
緑茶飲料 (1種)				
シロップA	0.14	ND	0.14	ND
シロップB	0.14	0.18	0.14	0.19
シロップC	0.14	0.18	0.14	0.19
シロップD	0.14	0.17	0.14	0.18

3.3 従来法との比較

実際の収去検体を用い、新規一斉分析法と従来法でそれぞれ分析した結果を表3に示す。両者でほぼ同等の測定値が得られ、良好な結果であった。

3.4 妨害ピークの分離及び同定

3.4.1 CAF の分離及び同定

令和2(2020)年1月に収去した清涼飲料水19検体について新規一斉分析法で検査したところ、3検体(炭酸飲料2検体、コーヒー飲料1検体)でAKの定量を妨害するピークが認められた(図3(a))。また、これらの原材料表示を精査したところ、いずれも製品中にCAFを含むことが確認できた。

そこで、表4に示す条件で妨害ピークとAKを分離し、CAFの標準液を用いて比較したところ、両者の保持時間は一致し、また、吸収スペクトルの形状も一致したことから(図3(b)(c))、妨害ピークはCAFであると考えられた。なお、表4の条件においても、表1の条件と同程度の精度で3成分の定量が可能であることを確認した。

3.4.2 カテキン類の分離及び同定

一方、表4の条件でAKとCAFを完全に分離してもなお、AKを含まない複数の緑茶飲料でAKと認識されるピーク(AK疑似ピーク)が認められた(図4(a))。

緑茶飲料の原材料は緑茶、ビタミンC等のみであること、CAF以外の主な製品由来ピーク(図4(a)中の①~⑥のピーク)の吸収スペクトルが類似しており、一連の類縁化合物であると考えられ

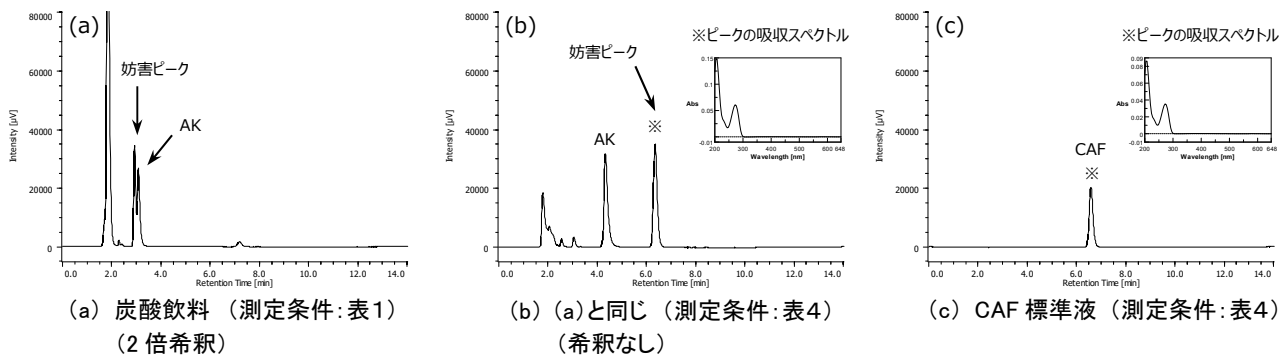


図3 CAF の分離及び同定

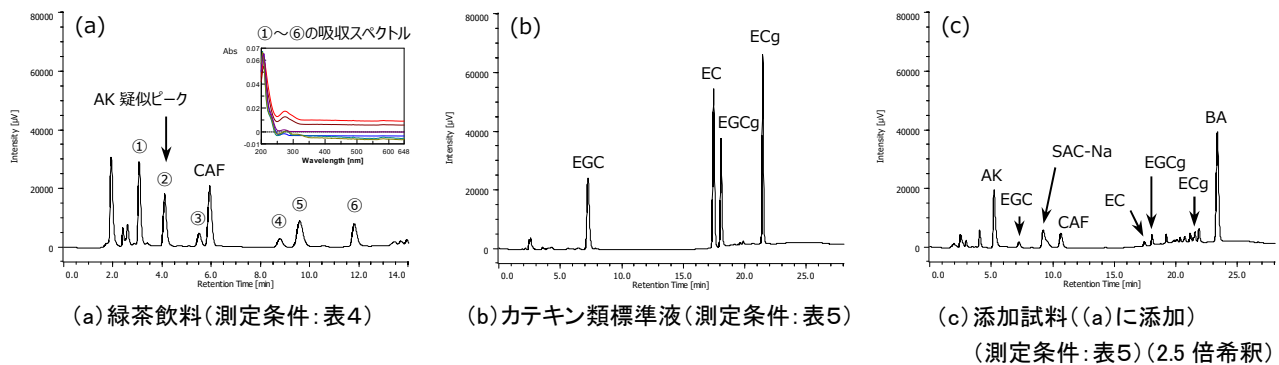


図4 カテキン類の分離及び同定

ることから、これらは緑茶に含まれるカテキン類であると推測された。

表5に示す条件でAKとAK疑似ピークを分離し、緑茶に含まれるカテキン類のうち、EC、EGC、ECg及びEGCgの4種類の標準品を用いて移動相を変更したときのピークの挙動、吸収スペクトルの形状を比較したところ、そのうちの1つがAK疑似ピークと一致し、AK疑似ピークの成分はEGCであると考えられた(図4(b)(c))。

4 まとめ

従来の透析法で得られた試料溶液を用い、移動相に0.1%リン酸とアセトニトリルを用いた分析条件で、多くの清涼飲料水に適用可能なBA、SAC-Na及びAKの3成分一斉分析法を確立した。

CAFによってAKの定量が妨害される場合は、グラジエント条件で両者を分離し、AKを定量することが可能であった。

また、緑茶飲料に認められるAK疑似ピークの成分はEGCであり、これらを分離するグラジエント条件で分析することで、当該ピークの成分がAKでないことを確認することができた。

表4 CAF 分離のグラジエント条件

時間 (min)	0	5	10	20	20.1	25
0.1% リン酸 (%)	90	90	80	80	90	90
アセトニトリル (%)	10	10	20	20	10	10

表5 カテキン類分離のグラジエント条件

時間 (min)	0	10	15	25	25.1	30
0.1% リン酸 (%)	93	93	80	80	93	93
アセトニトリル (%)	7	7	20	20	7	7

参考文献

- 1) 厚生労働省医薬局食品保健部基準課長通知、食基発第58号、平成13年12月28日
- 2) 澤崎加奈恵他、福井県衛生環境研究センター年報、14、40-44 (2015)
- 3) 佐藤絵里他、東京都健康安全研究センター年報、69、157-163 (2018)
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知、食安発1224第1号、平成22年12月24日

栃木県内に流通する農産物の残留農薬検査結果（2011～2020年度）

栃木県保健環境センター ○齋藤仁美 菅谷京子 市本範子

1 はじめに

当センターでは、食品の安全性を確保するため、栃木県食品衛生監視指導計画に基づき、県内に流通する農産物の残留農薬検査を実施しており、その検査結果については年度ごとに報告している。

今回、2011～2020年度の10年間の検査結果から、農薬の検出状況を取りまとめたので報告する。

2 方法

2-1 試料

栃木県内5つの保健所（宇都宮市を除く）の食品衛生監視員が2011～2020年度に収去した農産物（県内産18種573検体、輸入かんきつ類3種50検体）。

2-2 検査対象項目

10年間において、法律改正や新しい分析機器導入などに応じて検査項目数を増やしてきた。また、標準試薬についても仕様の変更があった。

2020年度現在では、標準試薬に関東化学(株)製「農薬混合標準液48」「同54」「同58」「同63」「同70」「同77」「同78」「同79」、残留農薬試験用標準品「 α -BHC」「 β -BHC」「 γ -BHC」「エンドリン」「ジコホール」「ディルドリン」を用い、最大でGC-MS/MS一斉分析237項目、LC-MS/MS一斉分析76項目の全302項目（共通項目11項目）を検査対象項目とした。

なお、輸入かんきつ類では現在農薬登録のない防かび剤（食品添加物）も対象とした。

2-3 検査方法

厚生労働省通知¹⁾に準じて作成した当センターの試験検査実施標準作業手順書に従った。

なお、定量下限値はアセタミプリドとアセフェートは0.025ppm、パラチオンは0.01ppm、他は0.005ppmとした。

3 結果及び考察

3-1 農産物別の農薬検出検体数及び検出率

農薬を検出した検体数及び検出率を農産物別にまとめたものを表1に示した。

検査を実施した農産物21種623検体のうち、18種361検体から何らかの農薬が検出された。検出率（検出検体数/検査検体数）は58%（県内産54%、輸入かんきつ類100%）だった。

県内産では高い順に、日本なし69/71(97%)、ぶどう36/43(84%)、いちご84/121(69%)であり、果実が高かった。次いで野菜の、にら41/63(65%)、ほうれんそう15/27(56%)の順となった。一方、うど、かきな、たまねぎからは検出されなかった。輸入かんきつ類は、50/50(100%)となった。

年度や経年による検出率の変化は特に見られなかった。

3-2 農産物別の検出農薬項目数

1つの検体から検出された農薬の項目数（種類数）を表2に示した。

農薬が検出された361検体のうち、1項目検出が130検体、2項目以上が231検体だった。

日本なし、ぶどう、いちご、輸入レモン、輸入グレープフルーツで6項目以上検出された検体があった。1つの農産物の生産、出荷過程で多種類の農薬が使用されていることが示唆された。

表1 農産物別検出率の推移(2011～2020)

農産物	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	合計
アスパラガス	1/6 (17%)										1/6 (17%)
いちご	10/12 (83%)	9/12 (75%)	7/12 (58%)	12/12 (100%)	9/12 (75%)	9/12 (75%)	9/12 (75%)	7/14 (50%)	6/13 (46%)	6/10 (60%)	84/121 (69%)
うど			0/3 (0%)							0/3 (0%)	0/6 (0%)
かきな					0/3 (0%)						0/3 (0%)
きゅうり						3/5 (60%)	1/5 (20%)		2/7 (29%)		6/17 (35%)
しゅんぎく									2/4 (50%)		2/4 (50%)
だいこん	1/5 (20%)	0/5 (0%)	1/5 (20%)	2/5 (40%)	0/5 (0%)		1/5 (20%)	0/3 (0%)	1/4 (25%)		6/37 (16%)
たまねぎ										0/7 (0%)	0/7 (0%)
トマト	2/7 (29%)	4/7 (57%)	1/7 (14%)	4/7 (57%)	4/7 (57%)	1/7 (14%)	2/7 (29%)	4/7 (57%)	3/7 (43%)	2/7 (29%)	27/70 (39%)
日本なし	6/7 (86%)	7/7 (100%)	6/7 (86%)	7/7 (100%)	7/7 (100%)	8/8 (100%)	7/7 (100%)	7/7 (100%)	7/7 (100%)	7/7 (100%)	69/71 (97%)
なす	3/7 (43%)	2/7 (29%)	1/7 (14%)	0/7 (0%)	2/7 (29%)	3/8 (38%)	2/7 (29%)	4/7 (57%)		1/6 (17%)	18/63 (29%)
にら	2/4 (50%)	5/5 (100%)	4/5 (80%)	3/5 (60%)	4/5 (80%)	6/7 (86%)	3/8 (38%)	6/9 (67%)	4/8 (50%)	4/7 (57%)	41/63 (65%)
ねぎ			0/5 (0%)				1/5 (20%)	0/4 (0%)			1/14 (7%)
はくさい		1/4 (25%)		2/5 (40%)		0/5 (0%)					3/14 (21%)
ぶどう		5/5 (100%)	5/5 (100%)	2/3 (67%)	5/5 (100%)	4/5 (80%)	3/5 (60%)	3/5 (60%)	5/5 (100%)	4/5 (80%)	36/43 (84%)
ほうれんそう				3/5 (60%)		3/5 (60%)		2/5 (40%)	4/5 (80%)	3/7 (43%)	15/27 (56%)
メロン					1/2 (50%)						1/2 (50%)
ゆず		1/5 (20%)									1/5 (20%)
小計	25/48 (52%)	34/57 (60%)	25/56 (45%)	35/56 (63%)	32/53 (60%)	37/62 (60%)	29/61 (48%)	33/61 (54%)	34/60 (57%)	21/49 (46%)	311/573 (54%)
オレンジ	1/1 (100%)		5/5 (100%)			4/4 (100%)			5/5 (100%)		15/15 (100%)
グレープフルーツ	3/3 (100%)	5/5 (100%)			5/5 (100%)	1/1 (100%)		5/5 (100%)			19/19 (100%)
レモン	1/1 (100%)			5/5 (100%)			5/5 (100%)			5/5 (100%)	16/16 (100%)
小計	5/5 (100%)	5/5 (100%)	5/5 (100%)	5/5 (100%)	5/5 (100%)	5/5 (100%)	5/5 (100%)	5/5 (100%)	5/5 (100%)	5/5 (100%)	50/50 (100%)
合計	30/53 (57%)	39/62 (63%)	30/61 (49%)	40/61 (66%)	37/58 (64%)	42/67 (63%)	34/66 (52%)	38/66 (58%)	37/65 (57%)	26/54 (42%)	361/623 (58%)

表2 農産物別の検出農薬項目数

農産物	検出項目数									検体数	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8		9
アスパラガス	5	1									6
いちご	37	29	26	16	6	5	1	1			121
うど	6										6
かきな	3										3
きゅうり	11	4		2							17
しゅんぎく	2	1	1								4
だいこん	31	5		1							37
たまねぎ	7										7
トマト	43	20	4	2	1						70
日本なし	2	8	13	17	14	8	2	3	3	1	71
なす	45	13	4	1							63
にら	22	20	13	3	3	2					63
ねぎ	13	1									14
はくさい	11	3									14
ぶどう	7	7	6	13	4	3	2	1			43
ほうれんそう	12	10	3	2							27
メロン	1	1									2
ゆず	4	1									5
輸入				5	6	4					15
オレンジ				5	6	4					15
グレープフルーツ		1	6	5	3	3				1	19
レモン		2	1	5	5	1	1	1			16
合計	262	127	82	73	40	22	6	6	3	2	623

3-3 農薬及び農産物別の検出数

農薬及び農産物別の検出数を表3に示した。農薬は用途別（殺菌剤、殺虫剤、除草剤）に、それぞれ検出数の多い順に示した。

10年間に検出された農薬は73項目（殺菌剤22、殺虫剤47、除草剤4）で、検出数は合計900件（殺菌剤468、殺虫剤426、除草剤6）だった。

殺菌剤で検出数の多い農薬は、クレソキシムメチル、次いでボスカリドだった。これらとピラクロストロビンは、日本なしで特に多く検出された。シプロジニルとテブコナゾールはぶどうで多く検出された。また、輸入かんきつ類で検出されたイマザリル、チアベンダゾール及びピリメタニルは、日本で農薬登録はなく、食品添加物の防かび剤として使用が認められている。

殺虫剤は殺菌剤の2倍以上の種類が検出された。クロチアニジン、アセタミプリドの検出数が多かった。日本なしは種類も検出数も多かった。

農薬別検出数を検査検体数（検出せずを含む）で割った値（＝1検体あたりの平均検出数）は1.4となった。農産物別では輸入レモン3.6、なし3.5、輸入グレープフルーツ3.4、輸入オレンジ2.9、ぶどう2.5、いちご1.6の順となった。

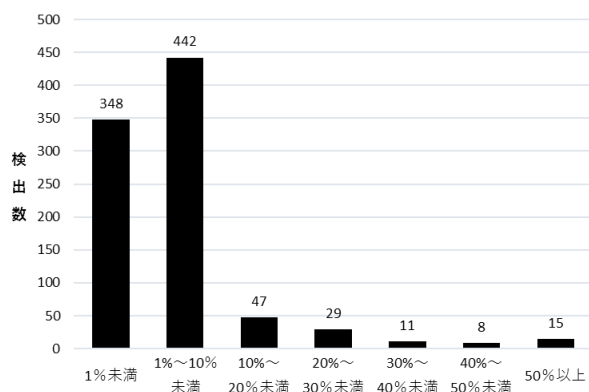


図1 農薬検出値の残留基準値に対する割合

3-4 農薬検出値と残留基準値との比較

農薬検出値の残留基準値に対する割合を区分分けして図1に示した。

検出数900件のうち790件（88%）が、基準値に対して10%未満の低い検出値だったことから、生産者における農薬使用がおおむね適正であることが示唆された。

3-5 残留基準を超過した事例

農薬が残留基準値を超過して検出された農産物は10年間で3検体あった。2014年度いちごから、ホスチアゼート0.07ppm（基準値0.05ppm）²⁾、2018年度いちごから、フルフェノクスロン0.7ppm（基準値0.5ppm）及びプロチオホス3ppm（基準値0.3ppm）³⁾、2019年度ほうれんそうからエトフェンプロックス0.05ppm（一律基準値0.01ppm）⁴⁾が検出された。いずれも殺虫剤だった。

基準値超過となった農産物は、県による回収命令や販売禁止などの措置がとられたと同時に、農薬使用状況確認等の原因究明や農薬の適正使用の徹底等が行われ、再発防止策が図られた。

4 まとめ

2011～2020年度に残留農薬検査を実施した農産物のうち、県内産については約半数から、輸入かんきつ類においては全てから、農薬が検出された。農産物別では、野菜より果実において検出率が高く、1つの検体から複数の農薬が検出された事例も多数あった。

検出した農薬は総じて基準値未満の濃度であり、さらにその約9割は基準値に対して10%未満の濃度であった。

一方で、残留基準値を超過した農産物は3検体あり、その都度、原因究明や農薬の適正使用の徹底等が行われ、再発防止策が図られた。

今後も県民の食生活における安全安心を確保するため、残留農薬検査を継続的に実施していく必要がある。

5 参考資料

- 1) 平成17年1月24日付け食安発第0124001号 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について」
- 2) 栃木県保健環境センター年報第20号(2015)「いちごにおける残留農薬の基準値超過事例について」
- 3) 栃木県保健環境センター年報第24号(2019)「いちごにおける残留農薬の基準値超過事例についての報告」
- 4) 栃木県保健環境センター年報第25号(2020)「残留農薬の一律基準超過事例について」

新型コロナウイルス感染症流行下における令和2年度の食品検査の実施状況について

公益財団法人栃木県保健衛生事業団 鈴木 貴行 石塚 昌美 松島 史朗
山田 博之 石塚 勉

【はじめに】

当事業団では、県内の食品等事業者が製造した食品や取扱う食品の衛生状態を検証する目的で栃木県食品衛生条例に基づき栃木県食品衛生協会と連携し検査を実施している。

令和2年度における食品の製造や流通を取り巻く環境は、新型コロナウイルス感染症により2度の緊急事態宣言を受け、飲食店の営業自粛やテイクアウトの普及により大きく変化した。

そこで今回、令和2年度における食品検査の実施状況をまとめ、新型コロナウイルス感染症の流行が食品検査に与えた影響について調査したので報告する。

【食品検査の実施方法】

食品検査実施までのフローを図1に示した。検体は、栃木県食品衛生協会支部経由で回収する場合と当事業団に直接持ち込まれる場合の2通りで搬入され、検査は食品衛生法の規格基準に基づく方法や衛生規範に基づく方法で実施した。

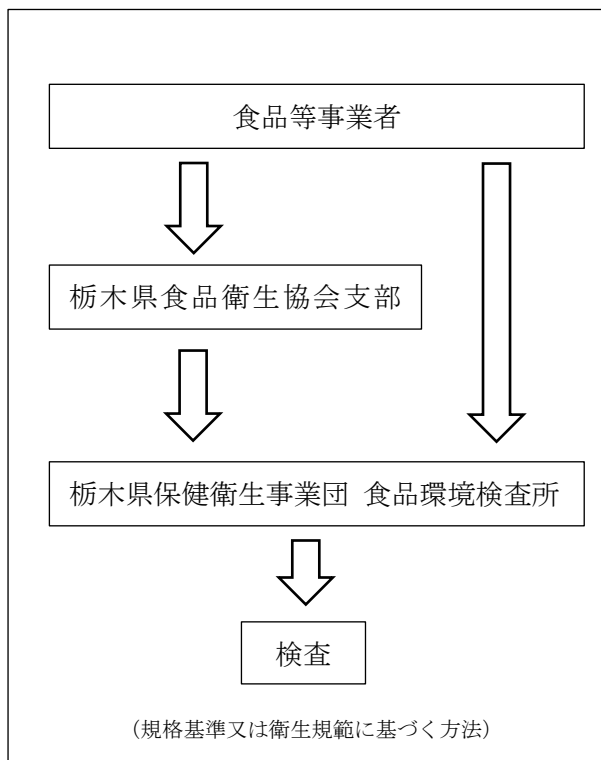


図1 食品検査実施までのフロー

【対象及び調査方法】

当事業団が令和2年度(令和2年4月1日から令和3年3月31日まで)に実施した食品検査について、その実施状況、新型コロナウイルス新規感染者数と食品検査の前年比における月別推移、地域別*の実施状況、業種別の実施状況、また、業種別の中で、特に検体数の減少した弁当及びそごう類製造業やアイスクリーム類製造業の実施状況やその不適項目について、前年度との比較を行った。

※ 食品衛生協会各支部の地域別分類

県北：大田原・矢板・今市

県央：宇都宮・烏山・真岡・鹿沼

県南：小山・栃木・佐野・足利

【結果】

令和2年度の食品検査の実施状況を図2に示した。依頼者数は、令和2年度は前年比16%(674件)減少し、検体数は前年比11%(487件)減少した。次に、新型コロナウイルス新規感染者数と食品検査の前年比における月別推移を図3に示した。4半期ごとにみると、4月から7月は、新型コロナウイルス新規感染者数は4月に40人で、その後5月6月は減少し7月は116人と増加し、食品検査は4月に前年比97.1%で7月には77.3%まで減少した。8月から11月は、新型コロナウイルス新規感染者数は9月に430人と増加し、10月で一旦59人に減少したが11月は162人と増加し、食品検査は9月が58.7%と減少したが8月、10月、11月は増加となり、特に10月は前年比109.5%となった。12月から3月は、新型コロナウイルス新規感染者数は、12月、1月で増加を示し、特に1月が2,270人と1年間で最多となり、2月、3月は減少した。食品検査はこの間すべての月で減少となった。

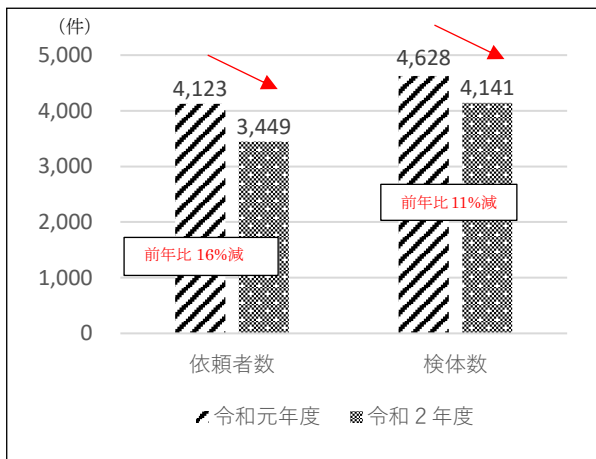


図2 令和2年度の食品検査の実施状況

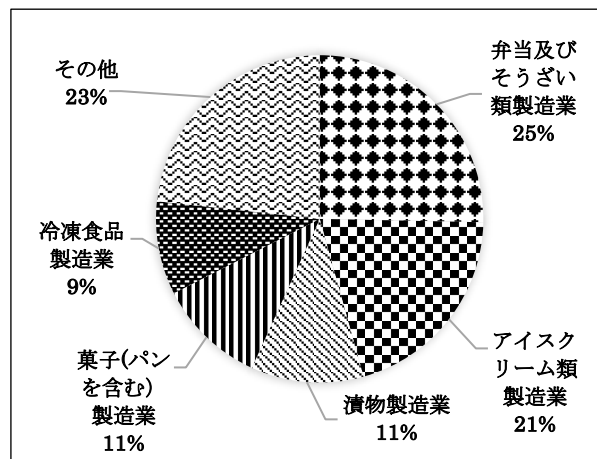


図5 検体数が減少した食品製造業種の中でその全体に占める割合

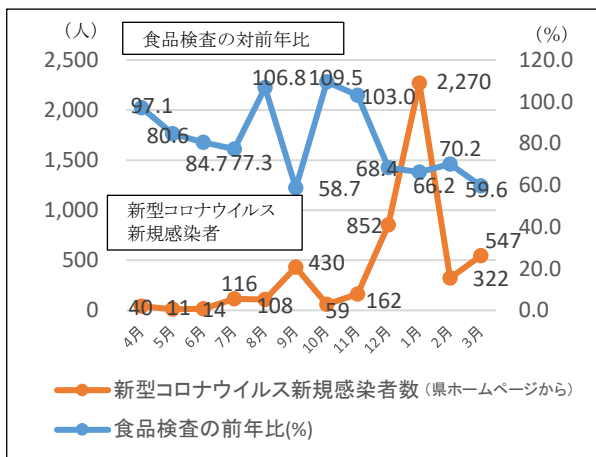


図3 新型コロナウイルス新規感染者と食品検査の前年比における月別推移

食品検査の地域別実施状況を図4に示した。県北が前年比75.4%と減少幅が最も高かった。検体数が減少した食品製造業種の中でその全体に占める割合を図5に示した。弁当及びそうざい類製造業が25%と最も高く、次にアイスクリーム類製造業が21%、漬物製造業が11%であった。

弁当及びそうざい類製造業とアイスクリーム類製造業の地域別実施状況について、前年と比較した結果をそれぞれ図6、図7に示した。弁当及びそうざい類製造業では、県央が前年比77.1%と最も減少した。また、アイスクリーム類製造業では、県北が67.6%と最も減少した。

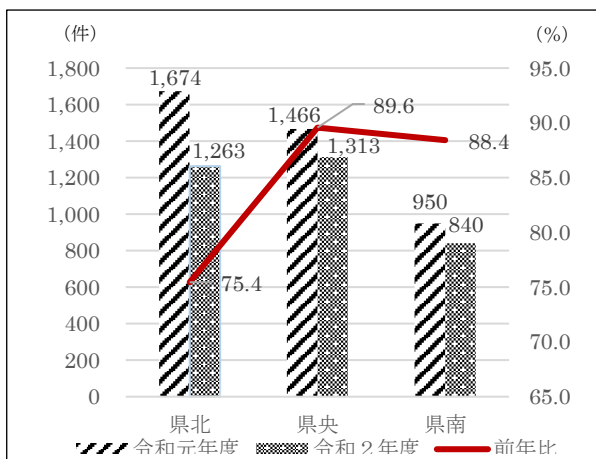


図4 地域別実施状況(前年比)

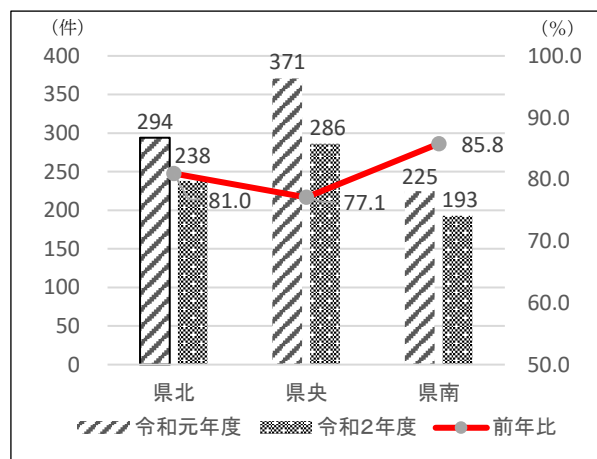


図6 弁当及びそうざい類製造業の地域別実施状況(前年比)

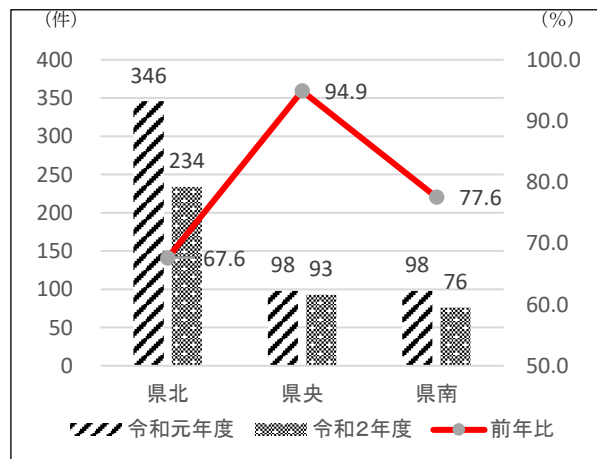


図7 アイスクリーム類製造業の地域別実施状況(前年比)

さらに、弁当及びそごい類製造業について、検査の結果不適となった件数と割合を表1に示した。令和2年度の不適数と不適割合は、E.coli 5件で不適割合0.83%、生菌数21件で不適割合3.52%、黄色ブドウ球菌1件で不適割合0.19%だった。

表1 弁当及びそごい類製造業の不適状況

項目	区分	令和元年度	令和2年度
E. coli	検体数	669	599
	不適数	6	5
	不適割合 (%)	0.90	0.83
生菌数	検体数	655	596
	不適数	37	21
	不適割合 (%)	5.65	3.52
黄色 ブドウ 球菌	検体数	582	539
	不適数	0	1
	不適割合 (%)	0.00	0.19

【考察】

令和2年度の食品検査は、新型コロナウイルス新規感染者数が増加するに従い、減少傾向を示す結果となった。地域別では、県北の減少率が高かった。これは、県北は日光や那須等の観光地域を抱えているため、緊急事態宣言に伴う営業の自粛や不要不急の外出制限により観光客が減少し、アイスクリーム類製造施設の他、飲食店でのソフトクリーム等の製造機会の減少、さらには、売り上げ減少に伴う検査の出し控えなどが影響したと考えられる。

また、新型コロナウイルス感染症防止のため、テイクアウトによる食事の提供が増えているにも関わらず弁当及びそごい類製造の検査件数が減少していることは危惧しなければならない。県央部が県南部や県北部よりも検査の実施率が低い結果となった。特に、弁当は、過去においても製造後の温度管理の不徹底により食中毒が発生

した事例もある。令和4年度は栃木県においても国体が開催されるため、弁当の提供数も多くなることが予想されたため、より一層安全・安心な弁当の製造と提供が求められる。

食品製造における衛生管理は、令和3年6月1日よりハサップに基づいた手法が完全に義務化となる。

食品等事業者には、手洗いや冷蔵庫の温度管理等の一般衛生管理に加え製造工程における加熱や冷却等の重要管理点(CCP)を設定し管理することに重きが置かれるが、出来上がった製品の検証をしなければハサップに取り組んでいるとは言えない。出来上がった製品そのものの衛生状態の検証も重要であることを再認識する必要がある。

【まとめ】

新型コロナウイルスの流行下で食品の検査は減少した。食品衛生における最終製品の検査は、製造工程や流通工程を検証する上で非常に重要であることを食品等事業者に認識してもらう必要がある。そのためには検査機関として、行政機関との連携や広報媒体を通じて検査の必要性を訴え、検査に繋がる環境を整えてゆきたい。

非イオン界面活性剤の分析法の検討

栃木県企業局鬼怒水道事務所

土倉 森絵

高橋 直人

野中 貴子

高根沢 広樹

1. はじめに

当所において、非イオン界面活性剤（以下、NIS とする。）は、水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法¹⁾として、固相抽出ー高速液体クロマトグラフ法（以下、告示法とする。）にて分析をしている。NIS の分析は、間接的に NIS を定量する方法であり、まず、検水中の NIS を固相カラムにより抽出後、トルエン溶液中の NIS とチオシアノコバルト酸アンモニウムの錯体を形成させ、次にこの形成された錯体のコバルトと 4- (2-ピリジアルアゾ) レゾルシノール（以下、PAR とする。）を水平振とうし、錯体 (Co-PAR) を形成させ、この発色を HPLC により測定する。この処理操作は非常に煩雑であり、かつ NIS は器具への吸着が起りやすい性質を持ち課題の多い分析方法の一つである。当所では、本法についてこれまで分析方法の検討を行ってきたが、検量線の直線性や結果の再現性等が十分確保できず、また低濃度域の検出量を正しく得ることが難しい等、度々再測定を余儀なくされる場合があった。

そこで、これらの課題を解決するため、告示法の範囲で更なる検討を行い、今回一定の知見が得られたので報告する。

2. 方法

2.1 試薬

ヘプタエチレングリコールモノ-n-ドデシルエーテル標準原液（非イオン界面活性剤標準原液）、硝酸コバルト(II)六水和物(特級)、メタノール(LC/MS 用)、メタノール(残留農薬試験・PCB 試験用)、トルエン(残留農薬試験・PCB 試験用)、四ほう酸ナトリウム十水和物(特級)、りん酸(特級)、アセトニトリル(LC/MS 用)は関東化学株式会社製を用い、PAR(試験研究用)、チオシアン酸アンモニウム(特級)、亜硫酸水素ナトリウム(特

級)、0.1mol/L 水酸化ナトリウム、塩化カリウム(特級)は富士フイルム和光純薬製を用いた。超純水はオルガノ製純水製造装置(PR-FP0120- α -MT1 システム)で製造したものをを用いた。

2.2 試液

チオシアノコバルト酸(II)アンモニウム溶液はチオシアン酸アンモニウムを超純水に溶かし、別に硝酸コバルト(II)六水和物を超純水で溶かし、使用時に混合した。

PAR 原液は PAR を超純水に溶かし、pH が約 10.5 になるように水酸化ナトリウム溶液で調整し、超純水で 200mL とした。

PAR 溶液は使用時に PAR 原液 10mL を超純水で 100mL(約 pH9.5)とした。

2.3 器具

検水の採取はガラス製容器を用いた。その他の容器類、試液採取のチップは PP 製を用いた。

固相カラムは Waters 社製 OASIS HLB Plus を用いた。使用前にメタノール 5mL、超純水 5mL でコンディショニングを実施した。

2.4 装置

固相抽出装置はアクアトレース 799、899 (ジールサイエンス社)、HPLC は UltiMate 3000 (Thermo SCIENTIFIC 社製)、分離カラムは Thermo Scientific Acclaim Polar Advantage II 5 μ m(4.6 \times 150mm)を用いた。移動相は四ほう酸ナトリウム溶液：メタノール=7：3、流速 0.75mL/min とし、その他は告示法に準じた。

3. 検討事項と結果

図 1 に検討前の分析方法(以下、従来法とする。)を示した。従来法に対し、以下の項目について順次検討を行った。

なお、感度の結果比較にあたっては、HPLC で測定した基準値の 1/10(報告下限値)の 0.002mg/L に

おける面積値を用いて比較検討を行った。

3.1 HPLC 分離カラムの「洗浄方法」について

3.1-1 検討事項

まず、従来法では、HPLC のクロマトグラムにおいて、ベースラインが安定せず、感度が低い傾向が認められた。PAR は金属と錯体を作る性質があり、分離カラム内の微量金属に吸着すると言われている²⁾。そこで、HPLC カラムの洗浄方法について着目したところ、従来法では、水:メタノール=1:1 の洗浄のみであったため、リン酸 0.5%を用いた酸洗浄(以下、酸洗浄とする。)を追加した。

3.1-2 結果

従来法及び検討後のクロマトグラムを図2に示す。従来法に対して、酸洗浄後は約 5.3 倍の面積値の増加が認められた。また、従来法では、検量線が二次曲線様を示し、決定係数が 0.8627 となる場合があったが、酸洗浄後は再現性よく直線性を示し、決定係数は 0.99 以上と改善し、二次曲線様を示すことがなくなった(表1)。



図1 従来法操作フロー

3.2 固相抽出通水後の「容器の洗い込み方法」について

3.2-1 検討事項

次にNIS が器具に吸着しやすい性質であることを考え、固相抽出時における検水 500mL 通水後、容器の洗い込み方法について検討した。従来法では、10%メタノール 50mL で1回の洗い込みを行っていたが、10%メタノール 20mL で2回の洗い込み方法の検討を行った。

3.2-2 結果

10%メタノール 20mL で2回の洗い込みを実施した場合は、約 1.5 倍の面積値の増加が認められた。

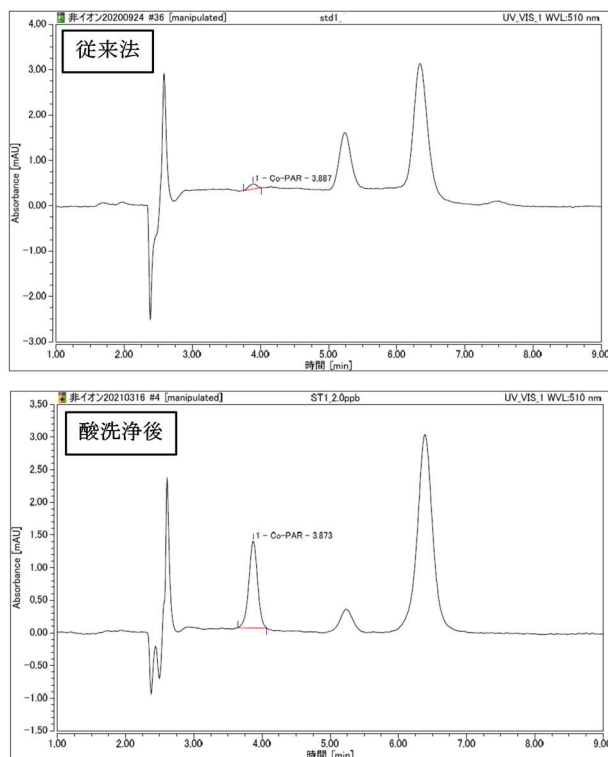


図2 従来法と酸洗浄後のクロマトグラムの比較

表1 HPLC 分離カラム洗浄方法の改善による検量線の直線性

	検量 点数	濃度範囲 (ppb)	直線性 (R ² :決定係数)	実施日
従来法	4点	2.4.6.8	0.8627	R2.09.24
			0.9926	R2.11.19
酸洗浄 後	4点	2.4.6.8	0.9936	R2.12.17
			0.9980	R2.12.21
			0.9994	R3.03.16

4. 検量線の妥当性評価

3.1 及び 3.2 の検討により感度及び再現性の改善が得られたため、改善方法を用いて、検量線の妥当性評価を実施した。

その結果、感度については、検量点の何れの濃度においても従来法の面積値よりも増加し、0.002mg/L では検討前と比較して約 19 倍の面積値の増加がみられた。

妥当性評価については、「水道水質検査方法の妥当性評価のガイドライン³⁾」に基づき評価したところ、0.002mg/L から 0.008mg/L の 4 点における真度は 96~102%、精度 (RSD) は 0.6~6.1% であり、ガイドラインの目標値を満たした (表 2)。

5. 固相カラムの「浸漬時間の延長」・容器の洗い込み「メタノール濃度」の検討について

5.1 検討事項

我々のこれまでの検討方法では、感度は向上したものの、低濃度域の検出量が不十分であった (y 軸切片がマイナスになる)。これについては、熊田ら⁴⁾より固相カラム内の NIS の残存について報告されている。

そこで、この残存した NIS の溶出効率を上げるため、固相カラム内の NIS にトルエンを浸透させ

る時間を従来法の 5min から 10min とし検討した。更に、容器に吸着した NIS の残存を更に精度良く洗い込むため、メタノール濃度を 2 倍として、20% メタノール 20mL で 2 回の洗い込み方法として検討を行った。

5.2 結果

上記 2 点の検討事項を実施することで、3. の検討事項よりも面積値が約 2.9 倍、従来法よりも約 15.2 倍に増加し、感度の向上が得られた。さらに、これまでの大きな課題である検量線の y 軸切片がマイナスになる問題も解消し、この時の決定係数 (R^2) は 0.9977 と十分な直線性を示した (図 3)。

6. まとめ

従来の分析方法等を一部改善する事により面積値の増加すなわち感度が向上し、また検量線の再現性及び直線性の向上が認められた。

現在は、5. に示した固相カラムの「浸漬時間の延長」・「容器洗い込み」の更なる検討を実施しており、良好な結果が得られている。これらについては今後、分析法の妥当性評価を行う予定である。 <謝辞>

本研究を進めるにあたり、ジーエルサイエンス株式会社国枝氏に的確なアドバイスを頂いた。ここに感謝の意を表する。

<参考文献>

- 1) 厚生労働省、水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法 (平成 15 年 7 月 22 日厚生労働省告示第 261 号 [最終改訂令和 2 年 3 月 25 日厚生労働省告示第 95 号])
- 2) ジーエルサイエンス株式会社、水質環境分析セミナー 2013
- 3) 厚生労働省、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン、最終改訂:平成 29 年 10 月 18 日付け薬生水発 1018 第 1 号
- 4) 熊田翔史ら、非イオン界面活性剤の分析条件の改善、令和 2 年度水道研究発表会 (8-37)

<資料>

岩間紀知ら、錯形成反応の最適化による非イオン界面活性剤検査法の測定精度の改善、水道協会雑誌第 2 号、2020. 02

表 2 検量線の妥当性評価

検量点数	濃度範囲 (ppb)	真度 (%)	精度 (RSD %)
4 点	2. 4. 6. 8	96~102 [80~120]	0.6~6.1 [20 以下]

[]内目標値

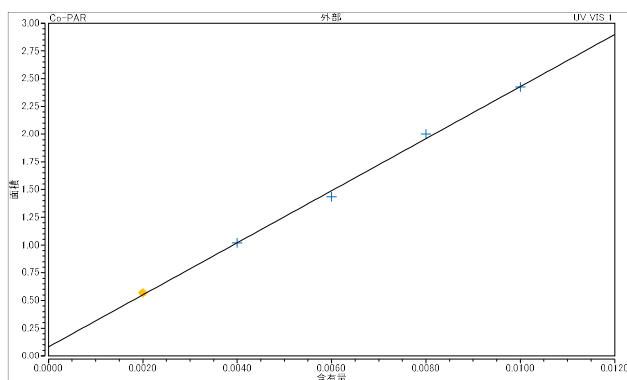


図 3 「浸漬時間の延長」・容器の洗い込み「メタノール濃度」の検討後検量線 ($R^2=0.9977$) (濃度範囲 2~10ppb)