

Shizuoka-Ken Kankyō Eisei Kagaku
Kenkyūsho Hōkoku 57(2014)
ISSN 1343-246X

静岡県環境衛生科学研究所報告

平成 26 年度

Bulletin
of
Shizuoka Institute of
Environment and Hygiene

No.57 2014

静岡県環境衛生科学研究所

はじめに

地球温暖化は人類共通の課題であり、その最大の原因は温室効果ガスの排出量の増加とされています。

県では、本年3月、「ふじのくに地球温暖化対策実行計画」の大幅な見直しを行い、平成32年度の温室効果ガス排出量の削減目標として、平成17年度比で国の削減目標を大きく上回る「20%削減」を掲げています。徹底した省エネルギー化と再生可能エネルギーの最大限の導入を図るための施策を強力に推進していくことが求められています。

また、保健衛生の分野においても、学校給食におけるノロウイルス食中毒、花火大会における腸管出血性大腸菌(O157)食中毒、マダニ媒介性の重症熱性血小板減少症候群(SFTS)、危険ドラッグによる事件・事故など、県民の生命や健康を脅かす問題が発生しており、県民の安全・安心を守るための新たな取組が求められています。

こうした中で、静岡県環境衛生科学研究所は、環境と保健衛生の科学的・技術的中核機関として、静岡県の環境と県民の健康を守るための調査研究、試験検査、常時監視・測定などの業務に取り組んでいます。

調査研究においては、ファルマバレープロジェクトの一翼を担う創薬探索、富士山の水資源の有効活用、病原微生物の迅速検査法、医薬品・食品等の新たな検査技術、大気・水質環境の保全対策などの重要課題ほか、県民生活に密着した課題、将来問題化することが予想される課題について、県民の期待に応えられるよう取り組んでいます。

さらに、大学、病院、国や他の地方自治体等の試験研究機関との共同研究・受託研究を積極的に受け入れ、また、研究アドバイザー(顧問)会議や外部評価委員会といった第三者機関の指導・評価をいただく中で、職員の研究者としての資質向上に努めています。

ここに、平成26年度の調査研究の成果を「静岡県環境衛生科学研究所報告No.57」として取りまとめましたので、御高覧の上、御指導・御批判を賜れば幸いです。

平成27年6月

静岡県環境衛生科学研究所長 山口英彦

目 次

論 文

環境科学部

- 1 静岡県東部地域の豊富な水資源を活用したマイクロ水力発電に関する研究
－ 地産地消エネルギーの普及促進に向けて －
伊藤 彰, 渡邊雅之, 神谷貴文, 大山康一, 村中康秀 ----- 1
- 2 室内におけるホルムアルデヒド発生源のオンサイトスクリーニング法の開発
鈴木光彰, 小郷沙矢香, 中村佐知子, 久米一成, 河上由行 ----- 7

微生物部

- 3 生食用生鮮食品の粘液胞子虫（クドア属）の汚染実態調査
牧田幸久, 渡邊朋恵, 青山奈都子, 高井健太, 平井 愛,
松橋平太, 柴田真也, 長岡宏美, 川森文彦 ----- 13

医薬食品部

- 4 カテキンやクロロゲン酸を含む健康食品に関する調査
久保山真帆, 横山玲子, 小和田和宏 ----- 17
- 5 医薬品等の規格試験法に関する問題点（第十報）
渡辺陽子, 隅 春菜, 岩切靖卓, 内田恭之, 宮本憲吾,
上村慎子, 菅野尚子, 今津佳子, 前田有美恵, 小和田和宏 ----- 25
- 6 指定薬物の検出事例について
岩切靖卓, 隅 春菜, 渡辺陽子, 菅野尚子, 今津佳子,
小和田和宏 ----- 29
- 7 病院への緊急搬送患者の喉に詰まった異物分析事例
隅 春菜, 岩切靖卓, 渡辺陽子, 菅野尚子, 今津佳子,
小和田和宏 ----- 33
- 8 イヌサフラン食中毒事例での緊急検査について
山崎喜与子, 大坪昌広, 鈴木明子, 小和田和宏 ----- 37
- 9 お掃除シートに関する調査について
横山玲子, 久保山真帆, 小和田和宏 ----- 41

10	吊り下げ式防虫剤に関する調査	久保山真帆, 横山玲子, 小和田和宏	47
11	いくらに関する苦情テストについて	久保山真帆, 横山玲子, 小和田和宏	53
大気水質部			
12	静岡県内の微小粒子状物質 (PM _{2.5}) 濃度状況について (第2報)	— 質量濃度測定および成分分析結果 (2013年度) —	
		三宅健司, 篠原英二郎, 萱沼広行, 前田有美恵	57
13	新幹線鉄道騒音の等価騒音レベルを用いた評価手法の検討	紅林佑希, 本間信行, 篠原英二郎, 萱沼広行, 前田有美恵	63
他誌に発表した論文			67
学会・研究会の報告			67
表彰等			70

CONTENTS

PAPERS

• Department of Environment Science

- 1 Study on Micro Hydraulic Power Generation using Abundant Water Resources
in the Eastern Part of Shizuoka Prefecture
- For Spread/Promotion of the Local Production and Consumption of Energy -
Akira ITO, Masayuki WATANABE, Takafumi KAMITANI,
Koichi OYAMA and Yasuhide MURANAKA ----- 1
- 2 Development of On-site Screening Method for Formaldehyde Emission Source
in Indoor Environment
Mitsuaki SUZUKI, Sayaka OGO, Sachiko NAKAMURA,
Kazunari KUME and Yoshiyuki KAWAKAMI ----- 7

• Department of Microbiology

- 3 Study on Parasitic Infection by *Myxosporea* (Genus *Kudoa*) in Raw Edible Fish
Yukihisa MAKITA, Tomoe WATANABE, Natsuko AOYAMA,
Kenta TAKAI, Ai HIRAI, Heita MATSUHASHI,
Shinya SHIBATA, Hiromi NAGAOKA and Fumihiko KAWAMORI ----- 13

• Department of Drug and Food Science

- 4 Investigation of Catechine, Chlorogenic acid -containing Health Food
Maho KUBOYAMA, Reiko YOKOYAMA and Kazuhiro OWADA ----- 17
- 5 Study on the Specifications and Test Methods of Drugs (X)
Yoko WATANABE, Haruna SUMI, Yasutaka IWAKIRI,
Takayuki UCHIDA, Kengo MIYAMOTO, Mitsuko KAMIMURA,
Naoko KANNO, Yoshiko IMAZU, Yumie MAEDA
and Kazuhiro OWADA ----- 25
- 6 Identification of Shitei-Yakubutu "4-Fluoromethcathinone" from the Kiken-Drug
Yasutaka IWAKIRI, Haruna SUMI, Yoko WATANABE,
Naoko KANNO, Yoshiko IMAZU and Kazuhiro OWADA ----- 29

7	Identification of “Konpeito” in Throat from a Transporting Emergency Patient Haruna SUMI, Yasutaka IWAKIRI, Yoko WATANABE, Naoko KANNO, Yoshiko IMAZU and Kazuhiro OWADA -----	33
8	Urgent Determination of Colchicine in <i>Colchicum autumnale</i> Kiyoko YAMAZAKI, Masahiro OTSUBO, Akiko SUZUKI and Kazuhiro OWADA -----	37
9	Investigation about Cleaning Sheet for Kitchen Reiko YOKOYAMA, Maho KUBOYAMA and Kazuhiro OWADA -----	41
10	Investigation of Hanging Insect Repellent Maho KUBOYAMA, Reiko YOKOYAMA and Kazuhiro OWADA -----	47
11	Complaint Test about a Artificial Salmon Roe Maho KUBOYAMA, Reiko YOKOYAMA and Kazuhiro OWADA -----	53
• Department of Pollution Control		
12	Study on Concentration of PM _{2.5} in the Area of Shizuoka Prefecture (2nd Report) - Concentration of PM _{2.5} and its Component (FY2013) - Kenji MIYAKE, Eijiro SHINOHARA, Hiroyuki KAYANUMA and Yumie MAEDA -----	57
13	Investigation of the Evaluation Method by the Equivalent Noise Level of the Super-express Railways Noise Yuuki KUREBAYASHI, Nobuyuki HONMA, Eijiro SHINOHARA, Hiroyuki KAYANUMA and Yumie MAEDA -----	63
SUMMARIES OF PAPERS IN OTHER PUBLICATIONS -----		67
PRESENTATIONS AT CONFERENCES AND/OR SOCIETY MEETINGS -----		67
COMMENDATION -----		70

静岡県東部の豊富な水資源を活用した マイクロ水力発電に関する研究 —地産地消エネルギーの普及促進に向けて—

環境科学部 環境科学班 伊藤 彰, 渡邊雅之*, 神谷貴文,
大山康一, 村中康秀

Study on micro hydraulic power generation using abundant water resources
in the eastern part of Shizuoka prefecture
- For spread/promotion of the local production and consumption of energy-

Akira ITO, Masayuki WATANABE*, Takafumi KAMITANI,
Koichi OYAMA and Yasuhide MURANAKA

静岡県東部地域には、富士山を起源とする多くの地下水、湧水が存在する。地下水、湧水等から流れる小河川、上下水道等をエネルギーとして活用するため、発電規模が数kW～数十kW程度の水力発電の適用の可能性について検討した。

湧水地点の調査において、流量、落差を測定し、発電ポテンシャルを算出したところ、1kW以上のポテンシャルの地点が7地点あり、1kW未満、かつ流量10L/s以上で最小規模の発電システムが利用できそうな地点が32地点存在した。上下水道施設では、減圧槽、減圧弁等の減圧設備の代わりに発電機を設置することや、放流箇所にて発電装置を設置することでエネルギー利用が可能であることを確認した。ただし、下水道施設では発電ポテンシャルが比較的小さく、さらに流量が不規則なことから、発電量が安定しないと考えられる。

Key words: 水力発電, 湧水, 地下水, 富士山, 地理情報システム

hydraulic power generation, spring, groundwater, Mt.fuji, Geographic Information System

はじめに

近年、石油由来や原子力のエネルギーの依存を減らす試みが広がっており、太陽光発電、風力発電、水力発電等の再生可能エネルギーが注目されている。このうち、太陽光発電、風力発電は、発電量が気象条件に大きく左右されるが、水力発電は比較的安定な発電が可能である¹⁾。水力発電では発電規模の定義がおおよそ図1のように大別されており、出力100kW以下はマイクロ水力発電とされている²⁾。マイクロ水力発電の中でも、数kW程度の特に小規模な発電では、売電で利益を得ることは難しいが、初期費用が安く、簡易にできるという利点がある。一方、発電機への土砂、落葉の混入があり、メンテナンスを定期的に行う必要があること³⁾や水利権の許可

を取得するために長い期間がかかる⁴⁾といった問題点がある。湧水起源の小河川等を利用した小規模なマイクロ水力発電では、そのような問題が少ないと考えられる。

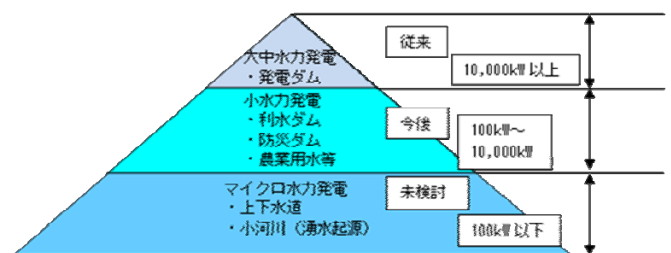


図1 水力発電の規模

富士山周辺地域では富士山を起源とする地下水が豊富に存在するため、多くの湧水地点が知られている。富士山地下水プロジェクト(平成22～24年度)の調査結果では、愛鷹山、箱根山に由来するものもあるが、富士山の地下水に由来するものだけで100以上は存在し⁵⁾、その付近の水路では、マイクロ水力発電が適用可能であ

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市葵区北安東4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-ando, Aoi-ku, Shizuoka, 420-8637, Japan)

* : 静岡県工業技術研究所

ると考えられる。

また、富士山周辺地域では、日量約 130 万 t の地下水を汲み上げ、生活用水、工業用水等に利用している⁵⁾。このうち約 30 万 t が水道の用途で取水されており⁵⁾、取水後はそのほとんどが配管内を自然流下して需要者に供給されている。最終的には工業用水も含め、下水道等を通じて公共用水域に放流される。このように生活、産業で利用される地下水に関しても、エネルギー活用について検討の余地がある。

そこで本研究では、富士山地下水プロジェクトで蓄積した湧水、地下水の位置、水量等のデータを活用し、富士山周辺地域のマイクロ水力発電による地域エネルギーの賦存量を明らかにするため、1 湧水起源の水路を活用した発電ポテンシャルの調査として 1) 湧水地点での現地踏査、2) 他地域への適用を見据え、GIS (地理情報システム) による適地絞込みの検討、3) 湧水地点での簡易な発電試験、2 地下水を水源としている富士山周辺の各市町の上下水道施設に導入した際の発電ポテンシャルの推定を行ったので、その調査結果について報告する。

方法

1 湧水地点の発電ポテンシャル

1) 現地踏査

本地域の地下水の豊水期にあたる夏季 (2013 年 7 月) に 158 地点の湧水地点において、流量、落差を測定した。落差のある地点については、下記の式より推定発電量を算出した。

推定発電量 (kW) =

$$9.8 \text{ (m/s}^2\text{)} \times \text{落差 (m)} \times \text{流量 (m}^3\text{/s)} \times 0.7 \text{ (変換効率)}$$

また、マイクロ水力発電に適用できそうな地点においては、季節による流量変化を確認するため、減水期である冬季 (2014 年 12 月～2015 年 1 月) にも流量を測定し、夏季のデータと比較した。

測定器は、(株)ケネック製プロペラ流速計、Laser Technology 製レーザー距離計を用いた。

2) GIS (地理情報システム) による適地の絞り込み

今後、他地域の調査を行う場合を想定し、現地踏査前に落差のある地点を絞り込むツールとして、GIS が利用可能か検討した。

標高データは国土地理院基盤地図情報の数値標高モデル (10m メッシュ) を使用した。GIS に表示した 10m メッシュデータ上に現地で確認した湧水位置を配置し、それぞれの湧水位置より、半径 10m から 100m まで 10m ごとに円 (バッファ) を作成した (図 2)。それぞれのバッファ内で最も標高の低い地点を抽出し、湧水位置との標高差を算出して落差とした。GIS は Esri 社製 ArcGIS

ver10.2 を使用した。

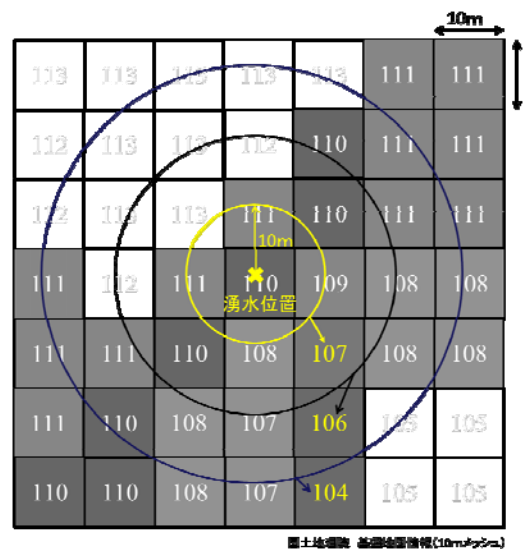


図 2 GIS 上における落差の推定値算出方法

3) 発電試験

湧水地点において、緊急時の電源として簡易に発電ができるか検証するため、市販されている最少規模の発電システム「ピコピカ」(写真 1) を用いた発電試験を実施した。ピコピカは、10L/s 以上の流量で稼働可能であり、装置自体に 10cm 程度の落差を発生させていることから、落差が小さいか、または無く、流量 10L/s 以上の地点を対象として試験を行った。



写真 1 小型発電システム「ピコピカ」
(出典 NPO 法人地球の未来)

2 上下水道施設の発電ポテンシャル

富士山周辺地域では、傾斜のある地形が多く、上水道施設において、標高の高い場所にある配水池から低い配

水池に水を流す配管に減圧槽、減圧弁等の減圧設備が設置されている。よって、図3で示すような配水池 - 配水池間に設置されている減圧設備の代わりに発電機を設置することを想定し、発電ポテンシャルの算出を行った。調査対象は富士山周辺の市町の水道施設とし、設置場所の条件としては、過剰な減圧により需要者への水の供給に支障が出る可能性等を考慮して、配水池間に減圧装置があり、その間で家庭等に配水しない箇所とした。

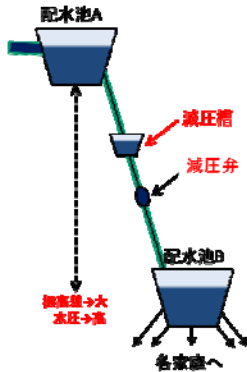


図3 上水道施設で想定した発電機設置場所

下水道設備については、浄化水の放流箇所に落差があるため、そこでの発電を想定し、流量、落差の調査を行い、発電ポテンシャルを算出した。下水道施設も上水道施設と同様に、調査対象は富士山周辺の市町とした。

結果・考察

1 湧水地点の調査

1) 現地踏査

2013年7月(夏季)と2014年12月~2015年1月(冬季)に現地踏査を行った結果、湧出量が極めて少ない地点や全く湧出していない地点が70以上あり、それらの地点においては、利用は困難であると判断した。

発電可能な地点では、推定発電量の規模の大きさにより2つの評価区分に分けた。一般家庭2~3軒分に相当する電力を賄える発電ポテンシャル1kW以上と、発電ポテンシャル1kW未満であるが、最少規模の発電システムが利用可能な流量10L/s以上を設定した。夏季における調査結果より、流量・落差があり、発電ポテンシャルが1kW以上の地点は、7地点存在し(表1, 図4)、特に発電ポテンシャルの大きな地点としては、富士市湧水地点1、御殿場市湧水地点1が挙げられた。また、1kW未満、かつ流量10L/s以上の地点は34地点存在した(図5)。

発電ポテンシャル1kW以上の7地点で夏季と冬季の流量を比較したところ、減水期の冬季に流量が減少している地点が一部あった(表1)。ただし、発電量の低下は夏季に比べて10%程度であり、冬季に流量が増えている地

点も存在していることから、これらの地点では年間を通して安定した発電量が得られると考えられる。発電ポテンシャル1kW未満かつ流量10L/s以上の地点においては、冬季に流量が減少した地点で、10L/sを下回った地点が2地点しかなく、ほとんどの地点で年間を通して最小規模の発電システムを利用できると考えられる。

表1 現地踏査結果
(発電ポテンシャル1kW以上)

地点名	夏季 (2013.7)		冬季 (2014.12~ 2015.1)	
	落差 (m)	流量 (L/s)	流量 (L/s)	発電量 (kW)
①富士宮市 湧水地点1	2.0	110	172	2.36
②富士宮市 湧水地点2	1.5	109	127	1.31
③富士宮市 湧水地点3	0.5	430	496	1.70
④富士市 湧水地点1	4.0	315	278	7.62
⑤富士市 湧水地点2	4.5	48	148	4.57
⑥裾野市 湧水地点1	3.5	80	71	1.71
⑦御殿場 湧水地点1	6.3	146	160	6.92

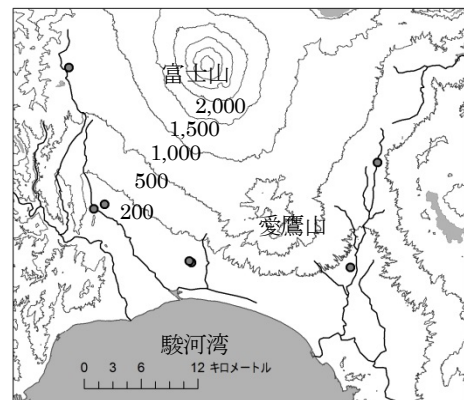


図4 湧水の分布 (発電ポテンシャル1kW以上)

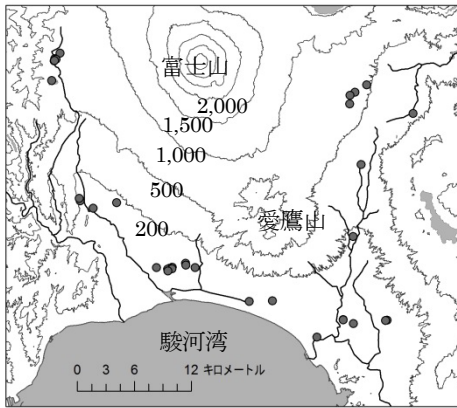


図5 湧水の分布

(発電ポテンシャル 1kW 未満かつ流量 10L/s 以上)

2) GIS による適地の絞り込み

マイクロ水力発電の適地を調査前に絞り込むツールとして GIS が有用であるか検討するため、落差の実測値と GIS による推定値を比較した。

湧水地点では低落差の地点が多く、クロスフロー水車、プロペラ水車等の、低落差においても利用できる水車を選定することとなるが、最低でも 2m 程度の落差が必要になる⁶⁾。よって、現地踏査による実測値で落差 2m 以上の地点を抽出したところ、158 地点中 14 地点となった。

その 14 地点において実測値と GIS で算出した推定値の落差を比較したところ、GIS 上で湧水地点から 60m 以内の範囲で 12 地点が実測落差と一致した(表 2)。残りの 2 地点のうち、1 地点については実測値が湧水位置から距離 100m の地点から落差 (6.3m) であり、同じく距離 100m からの推定値 (7m) とよく一致した。また、もう 1 地点の湧水は急崖地域にあり、10m メッシュの標高データではとらえられない起伏があったためと考えられるが、現地踏査では落差 20m のところ、推定値では 15~19m (距離 60~100m) となり、大きな矛盾はみられない。以上により、富士山周辺地域において、GIS を用いた落差を算定する方法により、精度よく適地の選定が可能であることがわかった。

なお、2m 以上の落差がある地点を GIS で抽出すると、実測値の 14 地点と比べて該当する地点数が多くなる(表 3)。これは、現地では湧水地点からの落差は目視できる範囲からの実測となるが、GIS を用いると尾根筋や植生などの障害物で目視できない場所からの落差を推定できるためである。本調査で対象とした富士山周辺地域では、例えば、落差 4m 以上、距離 50m 以内の条件で抽出することにより実測で落差 2m 以上の全 14 地点を網羅でき、その他の条件においても、どの範囲までが適合性が高い

かがわかった(表 4)。以上のように、地形や検索する側の抽出条件によって、絞り込み結果の適合性が異なるものの、富士山周辺地域においては、2m 以上の落差のある地点を抽出するツールとして有用であり、他地域でのスクリーニングについても GIS は適用可能であると考えられた。

表 2 GIS 推定値落差の実測値との比較

湧水地点からの 距離 (GIS 上)	10m 以内	20m 以内	30m 以内	40m 以内	50m 以内	60m 以内	100m 以内
実測値と ほぼ一致した 地点数	1	3	5	8	11	12	13

表 3 GIS 推定値から抽出した地点数

落差	距離					
	20m 以内	30m 以内	40m 以内	50m 以内	60m 以内	70m 以内
2m 以上	52	70	79	81	89	95
3m 以上	29	42	57	62	69	72
4m 以上	17	34	40	48	59	60
5m 以上	12	24	32	37	46	50
6m 以上	10	20	25	33	36	40
7m 以上	7	18	21	29	33	34
8m 以上	7	14	16	21	26	28

表 4 GIS 抽出地点に含まれる実測落差 2m 以上の地点数

落差	距離					
	20m 以内	30m 以内	40m 以内	50m 以内	60m 以内	70m 以内
2m 以上	9	14	14	14	14	14
3m 以上	8	11	14	14	14	14
4m 以上	6	11	12	14	14	14
5m 以上	5	8	10	11	13	13
6m 以上	5	6	9	10	10	13
7m 以上	4	5	7	8	8	8
8m 以上	3	4	5	7	8	8

※実測落差 2m 以上の地点は全 14 地点

3) 発電試験

現地踏査の結果、発電ポテンシャル 1kW 未満、かつ年間を通して流量 10L/s 以上の 32 地点の中から、幾つかの地点を選定し、最小規模の発電システム「ピコピカ」を用いた発電試験を行った。三島市の湧水地点の 2ヶ所(写真 2、写真 3)では、ピコピカに繋いだ LED 照明が

発光し、実際に利用可能であることを確認できた。一方、発電しなかった地点も幾つかあり、ピコピカの幅に対して水路の設置幅が大きく、水が発電機の中に入り込まないことや、水深が深いためにピコピカの取水口と排水口の間で水頭差が発生しないことで、らせん式水車を回す圧力が得られないことを現地で確認した。このような場合、発電システムを並列で設置したり、発電機の周辺や下部に土嚢を設置する等の対策を講じることで発電が可能となると考えた。



写真2 発電試験



写真3 発電試験

(三島市湧水地点1 箇所目) (三島市湧水地点2 箇所目)

2 上下水道施設の発電ポテンシャル

富士山周辺地域の市町で発電機設置の対象箇所について聞き取り調査を行った結果、ほとんどの市町で減圧装置の前後で家庭への給水があることがわかった。設置場所の条件に該当する施設は富士宮市内の1施設となり、施設内に設置してある9つの減圧槽において、代わりに発電機を設置することで、合計 111.21kW (2.55～23.61kW) の発電ポテンシャルがあることがわかった(表5)。

下水道施設では、浄化水の放流箇所での発電を想定し、落差、流量の聞き取り調査を行った結果、落差が2m以下の施設が多く、発電ポテンシャルが1kW以上の施設が10施設中6施設のみであり、発電ポテンシャルは1.07～2.68kWとなった(表5)。落差が小さいことや、流量についても1日を通して大きく変動があり、安定しないことから、下水道施設についてはマイクロ水力発電の適用は難しいと考えられる。

表5 上下水道施設の発電ポテンシャル

施設	設置可能な箇所	発電ポテンシャル (kW)
上水道施設	1施設 (9減圧槽)	111.21 (2.55～23.61)
下水道施設	6施設	1.07～2.68

まとめ

今回の調査によって、富士山周辺地域の湧水地点、上下水道施設において、マイクロ水力発電の適用について検討を行ったところ、以下の結果を得た。

1 湧水地点で流量、落差を調査したところ、発電ポテンシャル1kW以上の地点が7地点あり、これらの地点については、一般家庭2～3軒に相当する電力を賄えることから、多様な用途に利用できると考えられる。

2 発電ポテンシャル1kW未満、かつ年間を通して流量10L/s以上の湧水地点は32地点存在し、これらの地点については、発電試験より、最小規模の発電システム「ピコピカ」が利用可能であることがわかった。用途としては、街灯、非常用電源、害獣対策の電気柵等に利用可能である。

3 GISによる調査前の適地の絞り込みについて検討した結果、他地域に利用する場合には、その地形に対応した条件を検討することが必要になるが、富士山周辺地域では、2m以上の落差のある地点を抽出するツールとして有用であることがわかった。

4 上下水道施設において発電ポテンシャルを調査したところ、上水道施設では、富士宮市のみ発電機が設置可能な場所があり、未利用エネルギーが111.21kW存在した。下水道施設においては、いずれの施設も発電ポテンシャルが小さく、さらに1日の流量変化が大きいことから、発電量も不安定であり、利用は困難であると考えられる。

文献

- 1) 全国小水力推進協議会：小水力発電がわかる本、6-7、(株)オーム社、東京(2012)
- 2) (独)新エネルギー・産業技術総合開発機構：マイクロ水力発電導入ガイドブック、神奈川(2003)
- 3) 逸見次郎：小水力発電、81-86、(株)パワー社、東京(2007)
- 4) 小水力利用推進協議会：小水力エネルギー読本、192-194、(株)オーム社、東京(2006)
- 5) 静岡県環境衛生科学研究所：富士山の豊かな地下水を未来に引き継ぐために、3-20、静岡県環境衛生科学研究所(2013)
- 6) 千屋博道：小型水力発電入門、59-78、(株)パワー社、東京(2013)

室内におけるホルムアルデヒド発生源の オンサイトスクリーニング法の開発

環境科学部 環境科学班 鈴木光彰, 小郷沙矢香, 中村佐知子
久米一成
神栄テクノロジー株式会社 河上由行

Development of On-site Screening Method for Formaldehyde Emission Source
in Indoor Environment

Mitsuaki SUZUKI, Sayaka OGO, Sachiko NAKAMURA,
Kazunari KUME and Yoshiyuki KAWAKAMI

シックハウス対策を行うには、室内の発生源を取り除くことが必要であり、そのためには発生源をスクリーニングすることが重要である。そこで、市販のホルムセンサを利用したホルムアルデヒド発生源のオンサイトスクリーニング法を検討した。発生源探索セルを使用して、木製部材から放散されるホルムアルデヒド量を測定し、DNPH パッシブガスチューブに捕集されたホルムアルデヒド捕集量($A \mu\text{g}$)と同一箇所で測定したホルムセンサの吸光度変化量(ΔAbs)とを比較した。その結果、 $A=2.62 * \Delta Abs$ の関係式が求められ、その関係式を使用し、ホルムセンサの吸光度変化量からホルムアルデヒド捕集量を表示できるホルムアルデヒドマルチモニター試作機を作製した。その試作機の適用性の評価を行ったところ、暴露時間を一定にすれば、ホルムセンサを利用したホルムアルデヒド発生源のオンサイトスクリーニングは可能と考えられた。

Key words: ホルムアルデヒド, 発生源, オンサイトスクリーニング, 室内環境
formaldehyde, emission source, on-site screening, indoor environment

はじめに

ホルムアルデヒドは、シックハウス症候群や化学物質過敏症を引き起こす代表的な化学物質として知られている。ホルムアルデヒドは、合板等の接着剤の原料等に使用されており、室内環境における発生源としては、建築材料や家具等の木材製品が考えられる¹⁾。世界保健機構(WHO)や日本の厚生労働省は、室内のホルムアルデヒド濃度の指針値として、 $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (0.08ppm)を設定している²⁾。

シックハウス対策を行うには、室内の発生源を取り除くことが必要であり、そのためには発生源をスクリーニングすることが重要である。当研究所では、発生源を探索できる手法として、木材製品等から放散されるホルム

アルデヒドを、パッシブサンプリング法を利用して捕集剤に採取する装置(発生源探索セル)を開発している³⁾。しかし、この手法は、採取後、セルに固定した捕集剤である2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)パッシブガスチューブを実験室に持ち帰り、捕集されたホルムアルデヒド量をHPLCで分析する必要がある。そのため、結果が出るまで数日間かかり、現場(オンサイト)でホルムアルデヒド発生源をスクリーニングできない現状がある。

そこで、本研究では、市販のホルムセンサ⁴⁾(多孔質ガラスにホルムアルデヒドが接触し、反応すると黄色に着色するセンサ)を、DNPHパッシブガスチューブの代わりに発生源探索セルに固定し、着色したセンサの吸光度変化量をホルムアルデヒドマルチモニター(ポータブルのホルムセンサ測定器)で測定する方法⁵⁾を使用したホルムアルデヒド発生源のオンサイトスクリーニング法(図1)を検討したので報告する。

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市葵区北安東4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-ando, Aoi-ku, Shizuoka, 420-8637, Japan)

実験方法

1 試薬

アセトニトリル：高速液体クロマトグラフ用（和光純薬工業(株)製），テトラヒドロフラン：高速液体クロマトグラフ用（和光純薬工業(株)製），16種アルデヒド-DNPH 混合標準液（和光純薬工業(株)製）を用いた。

2 実験材料及び装置

ホルムセンサ（神栄テクノロジー(株)製），DNPH パッシブガスチューブ（アルデヒド・ケトン）（柴田科学(株)製），カラーボックス（大型量販店で購入），ホルムアルデヒドマルチモニター（神栄テクノロジー(株)製），恒温恒湿槽（DFTH-70/ESPEC 製），HPLC は ACQUITY-Ultra Performance LC システム（Water Co.製）を用いた。

3 HPLC によるホルムアルデヒド分析

ホルムアルデヒドはDNPHパッシブガスチューブに充填された捕集剤を用いて吸着捕集した。捕集剤を，カートリッジから取り出して，10mL 試験管に移した。次にアセトニトリル 1mL を加えて 1 分間攪拌抽出した。抽出溶液をメンブランフィルター-DISMIC-13HP（孔径 0.20 μm ，東洋濾紙（株）製）で濾過したものを HPLC 分析試料とした。

ホルムアルデヒドの HPLC の分析条件を表 1 に示す。蒸留水は Milli-Q Gradient A10（Millipore Co.製）で精製したものを使用した。

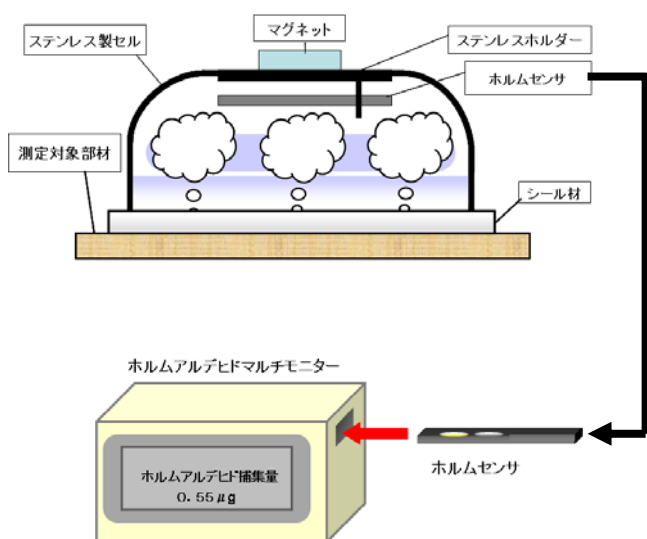


図 1 ホルムセンサを利用したホルムアルデヒド発生源のオンサイトスクリーニング法

表 1 HPLC の分析条件

Column	ACQUITY UPLC BEH Phenyl, (2.1mm i.d. ×100mm, 1.7 μm ; Waters Co.)
Wave Length	360nm
Oven Temp	35°C
Flow	0.5mL/min
Injection	5 μL
Eluent	A: 1%Acetonitrile, 10%Tetrahydrofuran in water(v/v) B: Acetonitrile
Elution	70%A and 30%B hold from 0.00 to 4.00min,
Condition (v/v)	70%A down to 65% and 30%B up to 35% over 4.00 min to 10min, 65%A down to 50% and 35%B up to 50% over 10.00

4 ホルムセンサの温度特性試験

カラーボックスの天板を温湿度設定した恒温恒湿槽内に一晩放置し，その後，ホルムセンサを固定したステンレス製セルを置き，3時間または24時間暴露した（図 2）。その暴露したホルムセンサをホルムアルデヒドマルチモニターで吸光度変化量を測定した。さらに，同じ箇所でも，DNPH パッシブガスチューブを固定したステンレス製セルを置いて，3時間または24時間暴露し，DNPH パッシブガスチューブで捕集したホルムアルデヒド量を HPLC で測定し，ホルムセンサ吸光度変化量とホルムアルデヒド捕集量を比較した。恒温恒湿槽の設定温度は，15°C，25°C，35°C，相対湿度は 65% に設定した。



図 2 恒温恒湿槽でのホルムセンサの温度特性試験

5 オンサイトにおける試作機の評価

ホルムセンサの吸光度変化量からホルムアルデヒド捕集量を算出できるホルムアルデヒドマルチモニターの試作機を作製した。その試作機のオンサイトでの適用性を評価するために中学校の教室で，試作機でのホルムアルデヒド測定値と同一箇所に設置した DNPH パッシブガスチューブのホルムアルデヒド捕集量を比較した。教室

のロッカーと床でホルムセンサとDNPHパッシブガスチューブを固定したステンレス製セル各1個を1組として1箇所につき、30, 60, 90, 120, 180, 330分の測定を行った。測定は、2013年8月13日(平均室温35.6℃, 平均相対湿度51.4%)と2014年8月13日(平均室温29.9℃, 平均相対湿度76.9%)の2回行った。

6 輸入合板における試作機の適用性の評価試験

現在の国内部材は、ホルムアルデヒドをほとんど放散していない、いわゆるF☆☆☆☆の部材を使用しており、ホルムアルデヒド発生源にはなっていない。しかし、輸入部材には、今でもホルムアルデヒド放散量が高いものが数多くある。そこで、輸入合板を取り扱っている会社から提供された輸入合板3枚を使用して、ホルムアルデヒドマルチモニター試作機の評価試験を行った。評価方法は同じ合板の上に、ホルムセンサを固定したステンレス製セルとDNPHパッシブガスチューブを固定したステンレス製セルを伏せて置いて行った。輸入合板3枚(合板1, 2, 3)の測定条件は温度21℃、相対湿度30%、暴露時間は、30, 60, 90, 120, 150, 180分で行った。

結果および考察

1 ホルムセンサの温度特性試験

ホルムセンサの温度特性試験の結果、ホルムセンサ吸光度変化量とホルムアルデヒド捕集量との関係をグラフにプロットすると、直線関係が成立した(図3)。この結果から、15℃~35℃の間では、温度変化によるホルムセンサの影響は、ほとんど見られなかった。

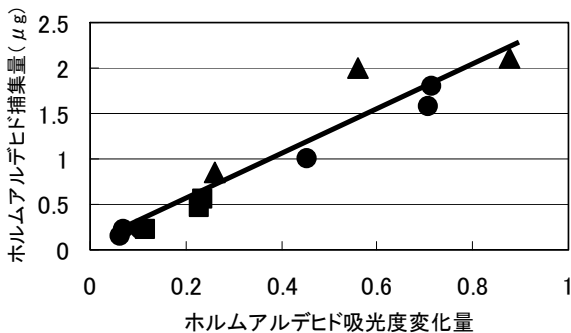


図3 ホルムセンサの温度特性
(●15℃, ■25℃, ▲35℃)

2 ホルムアルデヒドマルチモニター試作機の作製

恒温恒湿槽内(33℃)での実験と室温の実験室内で行ったカラーボックスの実験(暴露時間180分)の合計12箇所のプロットを図3に加え、n=24でホルムセンサ吸光

度変化量とDNPHパッシブガスチューブで捕集したホルムアルデヒド捕集量との関係式を求めた。その結果を図4に示す。

n=24でのホルムセンサ吸光度変化量とDNPHパッシブガスチューブのホルムアルデヒド捕集量の間には直線関係が成り立ち、決定係数は $R^2=0.924$ と高い相関性が得られた。ホルムセンサ吸光度変化量とDNPHパッシブガスチューブに捕集されたホルムアルデヒド捕集量の関係は、以下の式で表すことができた。

$$A=2.62 * \Delta Abs$$

ここで、 ΔAbs はホルムセンサ吸光度変化量、AはDNPHパッシブガスチューブのホルムアルデヒド捕集量(μg)を表す。その関係式を使用して、ホルムアルデヒド捕集量を表示できるホルムアルデヒドマルチモニター試作機を作製した。

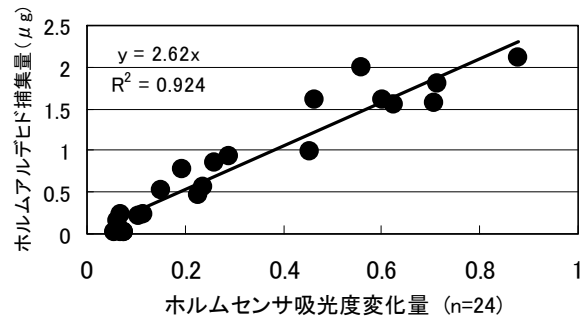


図4 吸光度変化量と捕集量の関係

3 オンサイトにおける試作機の適用性の評価

中学校の教室で、オンサイトにおける試作機の適用性を評価し、同一箇所での試作機の測定値と捕集量/測定値をグラフにした結果を図5に示す。その結果、捕集量/測定値は0.76~1.8で、1.6以上と大きく外れた箇所も見られ、全体的に捕集量が試作機の測定値より高く測定された。しかし、全体の90%以上で、0.5~1.5の間に入っていたため、今回の測定においては、オンサイトにおける試作機の適用は可能と考えられた。

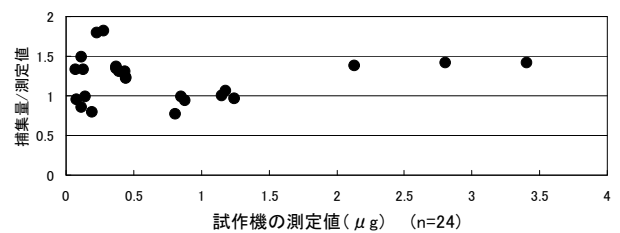


図5 試作機の測定値と捕集量/測定値との関係

4 輸入合板における試作機の適用性の評価試験

輸入合板3枚およびカラーボックスの測定と中学校での測定のホルムセンサ吸光度変化量とホルムアルデヒド捕集量の比較を図6に示す。

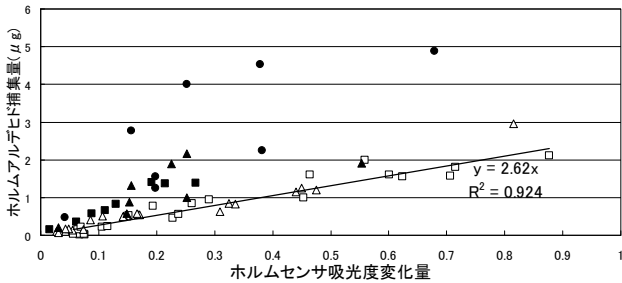


図6 輸入合板を含めた吸光度変化量と捕集量の関係 (□カラーボックス, △中学校の測定, ■合板1, ▲合板2, ●合板3)

合板3が試作機の検量線 ($Y=2.62X$) から大きく外れていた。これは、合板3が他の部材と比較してホルムアルデヒド放散速度 (カラーボックス: $4.39\sim 74.6\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 中学校の教室のロッカーと床: $6.76\sim 54.0\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 合板1: $31.5\sim 59.2\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 合板2: $42.5\sim 91.3\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 合板3: $81.9\sim 172\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) が大きいことが原因と考えられ、ホルムセンサが合板3から放散されるホルムアルデヒドを捕集しきれない可能性が高いと考えられる。放散速度が大きい部材には、ホルムアルデヒドマルチモニター試作機を適用できない可能性が高く、これについては、今後の検討課題となった。

輸入合板の暴露時間におけるホルムアルデヒド捕集量と試作機の測定値のグラフを図7と図8に示す。輸入合板の暴露時間におけるホルムアルデヒド捕集量と試作機の測定値の関係は、どの暴露時間でも、合板1<合板2<合板3の順で高くなり、暴露時間を一定にすれば、ホルムセンサを利用したホルムアルデヒド発生源のオンサイトスクリーニングは可能と考えられた。

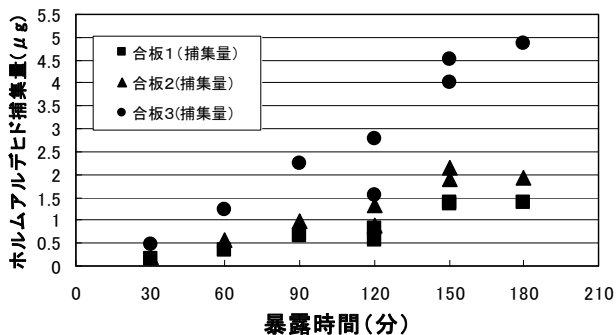


図7 暴露時間におけるホルムアルデヒド捕集量

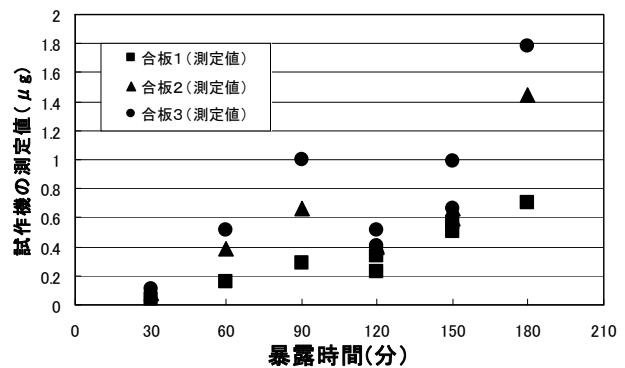


図8 暴露時間における試作機の測定値

まとめ

市販のホルムセンサとホルムアルデヒドマルチモニターを使用したホルムアルデヒド発生源のオンサイトスクリーニング法を検討し、評価を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 15°C~35°Cの間では、温度変化によるホルムセンサの影響は、ほとんど見られなかった。
- ホルムセンサ吸光度変化量 (ΔAbs) と DNPH パッシブガスチューブに捕集されたホルムアルデヒド捕集量 ($A\ \mu\text{g}$) の関係式は、 $A=2.62 * \Delta Abs$ で表された。その関係式を使用して、ホルムアルデヒド捕集量を表示できるホルムアルデヒドマルチモニター試作機を作製した。
- オンサイトにおける試作機の適用性の評価試験として、静岡市内の中学校の教室内のロッカーと床で、測定を行った。捕集量/測定値は0.76~1.8で、全体の90%以上が、0.5~1.5の間に入っていたため、今回の測定においては、オンサイトにおける試作機の適用は可能と考えられた。
- ホルムアルデヒド放散速度が大きい部材は、ホルムセンサが、部材から放散されるホルムアルデヒドを捕集しきれない可能性が高く、ホルムアルデヒドマルチモニター試作機を適用できない可能性が高い。これについては、今後の検討課題となった。しかし、暴露時間を一定にすれば、ホルムセンサとホルムアルデヒドマルチモニター試作機を利用したホルムアルデヒド発生源のオンサイトスクリーニングは可能と考えられた。

謝辞

本研究を実施するにあたり、輸入合板を提供していただいた合板輸入会社に深く感謝いたします。

文 献

- 1) Kim, S. et al.: Comparison of standard methods and gas chromatography method in determination of formaldehyde emission from MDF bonded with formaldehyde-based resins, *Bioresource Technol.*, **96**, 1457-1464(2005)
- 2) 厚生労働省ホームページ
建築物環境衛生管理基準について
<http://www.mhlw.go.jp/bunya/kenkou/seikatsu-eisei10>
- 3) Yamashita, S. et al.: A sample method for screening emission sources of carbonyl compounds in indoor air, *J Hazard. Mater.*, **178**, 370-376 (2010)
- 4) Maruo, Y. et al.: Development of formaldehyde sensing element using porous glass impregnated with β -diketon. *Talanta.*, **74**, 1141-1147 (2008)
- 5) Maruo, Y. et al.: Portable formaldehyde monitoring device using porous glass sensor and its applications in door air quality studies, *Anal. Chim. Acta.*, **702**, 247-253 (2011)

生食用鮮魚介類の粘液胞子虫（クドア属）の汚染実態調査

微生物部 細菌班

牧田幸久, 渡邊朋恵*, 青山奈都子*,
高井健太, 平井 愛, 松橋平太,
柴田真也, 長岡宏美, 川森文彦

Study on Parasitic Infection by *Myxosporea* (Genus *Kudoa*) in Raw Edible Fish

Yukihisa MAKITA, Tomoe WATANABE, Natsuko AOYAMA,
Kenta TAKAI, Ai HIRAI, Heita MATSUHASHI,
Shinya SHIBATA, Hiromi NAGAOKA and Fumihiko KAWAMORI

静岡県内に流通していた生食用鮮魚介類について、クドア属粘液胞子虫のPCR法により汚染実態を調査したところ、検査に供した全てのヒラメ（9検体）から *Kudoa septempunctata* は検出されなかった。しかし、その他の魚種では143検体中26検体（18.2%）からクドア属粘液胞子虫の遺伝子が検出され、遺伝子解析の結果、12検体が *Kudoa iwatai* と判明した。さらに、クドア遺伝子が検出された26検体について顕微鏡観察を行ったところ、8検体から極嚢が4個のクドア胞子が、2検体から極嚢が6個のクドア胞子が観察された。また、これまで糞便等からクドアを検出することは困難であったが、FastDNA SPIN KIT for Soil を用いてDNAを抽出したところ、PCRによりクドア遺伝子が検出された。

Key words: クドア属, 粘液胞子虫, クドア・セプテンパングタータ, 生食用鮮魚介類
genus *Kudoa*, *Myxosporea*, *Kudoa septempunctata*, raw edible fish

はじめに

Kudoa septempunctata（極嚢：5～7個）は、ヒラメに特異的に寄生する粘液胞子虫である。汚染されたヒラメを生で喫食すると食後数時間（最短2時間）で一過性の嘔吐や下痢を起こすことが確認され¹⁾、2011年6月から食中毒の病因物質として取り扱われることとなった²⁾。本寄生虫による食中毒事例は、2011年6月から2014年12月までに全国で138件の発生があり、患者数は1,564名に及んでおり³⁾、本県においても本寄生虫が原因となった食中毒が発生している⁴⁾。また、ヒラメ以外の魚種から *K. iwatai* など *K. septempunctata* ではないクドア属粘液胞子虫（以下、クドア spp.）が検出された有症苦情事例が報告されており⁵⁾、様々な魚種に寄生するクドア spp. の病原性の有無に関心が高まっている。しかし、県

内に流通している魚介類におけるクドア属粘液胞子虫（以下、クドア）の汚染実態については不明な点が多いので、本研究ではクドアを原因とする食中毒の防止のための基礎データを得ることを目的として、生食用鮮魚介類におけるクドアの汚染実態調査を行った。

また、クドアはヒトの体内で増殖しないことから、臨床材料（吐物、糞便等）から本寄生虫を検出することが困難である。そこで、臨床材料からクドアを迅速かつ効率よく検出する方法についても検討を行った。

材料および方法

1 ヒラメにおける *K. septempunctata* の汚染実態調査

供試材料として、2013年5月から2014年9月の間に静岡県内に流通していたヒラメ9検体（静岡産3検体、青森産2検体、宮城産2検体、三重産1検体、不明1検体）を用いた。*K. septempunctata* の検査は、厚生労働省食品安全部監視安全課長通知法⁶⁾に従い実施した。すなわち、QIAamp DNA Mini Kit(QIAGEN)によりヒラメの筋肉部分からDNAを抽出し、*K. septempunctata* の18S rDNAを標的としたリアルタイムPCR法により遺伝子の検出

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市葵区北安東4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-ando, Aoi-ku, Shizuoka, 420-8637, Japan)

*：静岡県中部健康福祉センター

を試みた。

2 ヒラメ以外の魚種におけるクドア spp.の汚染実態調査

クドア spp.の汚染実態調査には、2013年5月から2014年9月の間に静岡県内に流通していた生食用鮮魚介類143検体(24種)を供試した(表1)。

検査は、1と同様にQIAamp DNA Mini Kitを用いて、魚の筋肉部分からDNAを抽出し、クドア属の18S rDNAを標的としたPCR法を実施した⁷⁾。遺伝子増幅が確認された検体についてはWizard SV Gel and PCR Clean-UP System(プロメガ)により精製した後、ダイレクトシーケンス法により塩基配列を決定した。得られた塩基配列については、BLAST検索により種の同定を行った。また、PCR陽性検体については、厚生労働省食品安全部監視安全課長通知法に基づき、光学顕微鏡観察によるクドア胞子の確認を行った⁶⁾。

3 臨床材料からのクドア検出法の検討

平成24年の9月と10月に同一飲食店で発生したスズキの刺身が原因として疑われた有症状事例で採取された患者便10検体と調理従事者便11検体を材料とした。糞便検体からのDNA抽出には、QIAamp DNA Stool MiniKit(QIAGEN)およびFastDNA SPIN Kit for Soil(MP Biomedicals)を用いた。なお、後者については、Haradaら⁸⁾の方法に従った。抽出したDNAから、クドア spp.の汚染実態調査と同様のPCR法により遺伝子の検出を行った。陽性検体について増幅産物の精製、シーケンスおよび塩基配列の解析を実施した。

結果

1 ヒラメにおける*K. septempunctata*汚染状況

静岡県内に流通していたヒラメ9検体から、*K. septempunctata*の遺伝子は検出されなかった。

2 ヒラメ以外の魚種におけるクドア spp.の汚染状況

静岡県内に流通していた生食用鮮魚介類143検体中26検体(18.2%)からクドア遺伝子が検出された(表1)。検出された魚種は、マグロ、マダイ、スズキ、サーモン、クロダイ、キチヌ、アジおよびシマイサキであった。

検出された遺伝子について、シーケンス解析を行ったところ26検体中12検体(スズキ4検体、クロダイ3検体、キチヌ5検体)は*K. iwatai*、3検体(スズキ1検体、クロダイ2検体)は*Unicapsula* spp.、1検体(マダイ)は*K. thyrsites*の塩基配列と一致した(表2)。

また、クドア遺伝子が陽性だった26検体について顕微鏡観察を行った結果、スズキ3検体とキチヌ5検体から極囊4個のクドア胞子が、マグロ2検体から極囊6個のクドア胞子が観察されたが、残りの11検体から胞子は確認されなかった(図1、図2、表2)。

表1 生食用生鮮魚介類におけるクドア spp. 検出状況

検査魚種	検体数	陽性数 (%)
マグロ	46	3 (6.5)
マダイ	15	2 (13.3)
スズキ	10	5 (50.0)
サーモン	9	4 (44.4)
クロダイ	7	5 (71.4)
キチヌ	5	5 (100.0)
アジ	5	1 (20.0)
シマイサキ	2	1 (50.0)
カツオ	14	0
ブリ	12	0
カンパチ	5	0
サンマ	1	0
キンメダイ	1	0
イサキ	1	0
シイラ	1	0
カマス	1	0
ハゼ	1	0
ホウボウ	1	0
アブコ	1	0
コショウダイ	1	0
マツダイ	1	0
カンゾウヒラメ	1	0
シマアジ	1	0
タチウオ	1	0
合計	143	26 (18.2)



図1 4個の極囊を持つクドア胞子(マグロ)

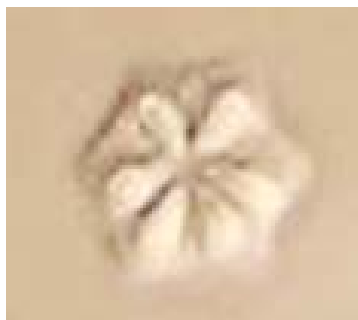


図2 6個の極囊を持つクドア孢子（キチヌ）

3 臨床材料からの検出法の検討

QIAamp DNA Stool MiniKit を用いて抽出した DNA に関しては、全てクドア遺伝子の検出はできなかった。しかし、FastDNA SPIN Kit for Soil を用いて DNA を抽出し、クドア遺伝子の検出を行ったところ、患者便1検体と調理従事者便1検体からクドア遺伝子が検出された。得られた PCR 増幅産物についてシーケンス解析したところ、いずれの検体も *K. iwatai* の塩基配列と一致した。

考 察

今回の調査では、県内に流通していたヒラメから *K. septempunctata* の寄生は、確認されなかった。農林水産省は、「新たな農林水産政策を推進する実用化技術開発事業」における「養殖ヒラメに寄生する新種のクドア属粘液胞子虫による食中毒の防止技術の開発」の一環として、平成23年に全国のヒラメの *K. septempunctata* 汚染実態について調査し、汚染率が0.7%であったことを報告している⁹⁾。今回の調査でもヒラメから *K. septempunctata* は検出されず、それを支持する結果であった。これは *K.*

septempunctata が食中毒の病因物質として取り扱われることになった2011年以降、水産庁からヒラメの種苗生産施設や養殖場に対し、*K. septempunctata* の検査を行うよう通知が出され⁹⁾、生産者への注意喚起が功を奏したことが一因であると思われる。しかしながら、ヒラメは国産以外にも韓国産が多く流通しており、これまでの食中毒の多くは韓国産のヒラメを原因とするものであった¹⁰⁾。そのため今後も保健所等を介し、食品取り扱い者や消費者に対し *K. septempunctata* の啓発を行うことが、食中毒発防止対策として重要であると考えられる。

ヒラメ以外の魚種におけるクドア spp.の汚染実態調査では、県内に流通していたスズキ、クロダイおよびキチヌから *K. iwatai* が確認され、スズキ刺身を喫食した食中毒患者からも本寄生虫が検出された。また、原因不明の食中毒事例で検査されたタイの残品から *K. iwatai* が検出されたという報告もある⁵⁾。これらのことから、*K. iwatai* はヒトに対し病原性を有する可能性が考えられるが、未だ病原性の有無については確認に至っていない。現在、厚生労働省はヒラメ以外の生食用生鮮食品が関与する病因物質不明食中毒についての情報収集を行い、*K. iwatai* を含むクドア spp.におけるヒトに対する病原性の検討を実施していることから、今後、それらが食中毒の病因物質と認定される可能性も考えられる。その場合には今回の調査で得られた結果を、保健所や関係各課などを通じて、漁協関係者や食品取扱者などに広報し、食の安全確保に活用してゆく予定である。

クドアは種により、胞子内の極囊の数が異なることが知られている¹⁰⁾。今回の調査では、スズキ、クロダイおよびキチヌから4個の極囊を持つクドア孢子が確認され、これらは全て遺伝子解析により、*K. iwatai* と同定された。一方、マグロに寄生していたクドア孢子は6個の極囊が

表2 PCR 陽性検体における遺伝子解析および顕微鏡検査結果

魚種	PCR 陽性数	遺伝子解析結果	クドア孢子確認数
マグロ	3	同定できず	2 (極囊6個)
マダイ	2	<i>K. thyrsites</i> (1)	確認できず
スズキ	5	<i>K. iwatai</i> (4) <i>Unicapsula</i> spp. (1)	3 (極囊4個)
サーモン	4	同定できず	確認できず
クロダイ	5	<i>K. iwatai</i> (3) <i>Unicapsula</i> spp. (2)	確認できず
キチヌ	5	<i>K. iwatai</i> (5)	5 (極囊4個)
シマイサキ	1	同定できず	確認できず
アジ	1	同定できず	確認できず

確認され、魚種により異なるクドア spp.が寄生することが示された。厚生労働省食品安全部監視安全課長通知法⁶⁾においては、*K. septempunctata* の検査を行う上で顕微鏡観察は必須事項となっており、本研究においてもクドア胞子の形態を確認できる顕微鏡観察は、クドア食中毒におけるクドアの同定および原因推定のための重要な検査手法であることが示唆された。

また 11 検体は PCR 法による遺伝子検査では陽性であったが、顕微鏡観察では陰性であった (表 2)。この原因として、PCR 法が顕微鏡観察と比較し感度が高いこと、検出された遺伝子は破壊されたクドア胞子から放出された遺伝子であったことなどが考えられる。

臨床検体からのクドア遺伝子の抽出効率について 2 種類のキットを比較検討したところ、FastDNA SPIN Kit for Soil で効率よく DNA が抽出されることが確認された。なお、この方法は平成 26 年 6 月 2 日付厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課食中毒被害情報管理室より糞便からの検出法 (参考) として示された¹¹⁾。今後、*K.septempunctata* 疑い食中毒患者便が当所に搬入された場合、本抽出法を用い迅速に検査を行い、原因究明に努めていく予定である。

文 献

- 1) 大西貴広：食中毒原因物質としての“クドア”に関する最新の知見，モダンメディア，**58**，205-209 (2012)
- 2) 厚生労働省：生食用生鮮食品による病因物質不明有症事例への対応について，平成 23 年 6 月 17 日付食安発 0617 第 3 号
- 3) 厚生労働省：食中毒統計調査
<http://www.mhlw.go.jp/toukei/list/112-1.html>
- 4) 静岡県健康福祉部：平成 24 年度静岡県の食中毒，1-17 橋本印刷，静岡 (2013)
- 5) 鈴木淳他：東京都内で発生したクドアが原因と考えられる下痢症について，病原微生物検出情報，**33**，153-155 (2012)
- 6) 厚生労働省：ヒラメからの *Kudoa septempunctata* 検査法 (暫定)，平成 23 年 7 月 11 日付食安監 0711 第 1 号
- 7) 坂本裕美子他：札幌市中央卸売市場に流通する鮮魚介類の粘液胞子虫寄生状況について，札幌市衛研年報，**38**，48-52 (2012)
- 8) Harada, T. et al. : Detection of *Kudoa septempunctata* 18S Ribosomal DNA in Patient Fecal Samples from Novel Food-Borne Outbreaks Caused by Consumption of Raw Olive Flounder, J Clin Microbiol, **50**, 2964-2968 (2012)
- 9) 水産庁：養殖ヒラメに寄生した *Kudoa septempunctata* による食中毒の防止対策について，平成 24 年 6 月 1 日

付 24 水推第 374 号

- 10) 横山博：粘液胞子虫と養殖現場における対策，日本食品微生物学会雑誌，**29**，68-73 (2012)
- 11) 厚生労働省：食中毒患者便からの *Kudoa septempunctata* 遺伝子検査法 (参考) について，平成 26 年 6 月 2 日付事務連絡

カテキンやクロロゲン酸を含む健康食品に関する調査

医薬食品部 食品班 久保山真帆, 横山玲子, 小和田和宏

Investigation of Catechine, Chlorogenic acid -containing Health Foods

Maho KUBOYAMA, Reiko YOKOYAMA and Kazuhiro OWADA

県民の食生活の向上および健康増進に役立てることを目的に、ポリフェノールの1種であるカテキンおよびクロロゲン酸を含む健康食品の銘柄間の機能性成分含有量の比較や、一般的に飲用されているペットボトルや煮出し茶との含有量の比較、有害物質に関する分析等を行った。

その結果、カテキン含有健康食品は、高濃度のカテキン類とともに、カフェインも高濃度に含有していることがわかった。また、緑茶ペットボトル飲料では、時間の経過と共に酸化によるカテキンの減少が見られ、それに伴い液色も濃くなった。クロロゲン酸含有健康食品では、クロロゲン酸含有量がカフェインに比べて高いのに対し、一般的なコーヒー飲料では、クロロゲン酸よりもカフェインの含有量の方が高かった。さらに、錠剤形状の健康食品の崩壊性を試験したところ、崩壊性は銘柄により大きく異なり、一部、胃の中で溶けにくく生体への吸収が懸念される銘柄もあった。また、有害物質に関する試験として行った重金属の試験では問題はなかった。

Key words: カテキン, クロロゲン酸, カフェイン, 健康食品
catechine, chlorogenic acid, caffeine, health food

はじめに

高齢化社会の進行や健康志向の高まり、食生活の乱れによる栄養不足等から、「健康食品」に対する消費者の期待は大きい。健康食品は消費者の自己判断で手軽に利用できるという利点がある一方で、過剰摂取や医薬品との併用等の不適切な使用から健康被害が発生している事例も見受けられ¹⁾、消費者に対して、健康食品の摂取に関する正しい情報を提供していく必要がある。

そこで、県民の食生活の向上および健康増進に役立てることを目的に、昨年度のウコン健康食品²⁾に引き続き、今年度は、ポリフェノールの1種であるカテキンおよびクロロゲン酸を含む健康食品に着目し、調査を行うこととした。

ポリフェノールは抗酸化作用、抗菌作用、抗がん作用、抗肥満作用、脂肪代謝調節機能などがあるとの研究報告があり、近年では、「体脂肪が気になる人に適する食品」、「虫歯の原因になりにくい食品」として、茶カテキンを関与成分とした特定保健用食品が、「脂肪を消費しやすく

なる食品」としてクロロゲン酸を関与成分とした特定保健用食品が許可されている^{3, 4)}。

カテキンやクロロゲン酸成分を含む緑茶やコーヒーを普段から摂取している人は多いと思われるが、これらの成分を増量した特定保健用食品や高濃度に含んだ錠剤形状の健康食品も販売されていることから、これら健康食品のほか、お茶やコーヒー等の一般的な飲料も調査対象として、成分含有量調査等を行った結果を報告する。

試料および方法

1 テスト対象

静岡市内のドラッグストアやインターネット等で購入したカテキン含有健康食品7銘柄、クロロゲン酸含有健康食品11銘柄、緑茶13銘柄、コーヒー14銘柄、烏龍茶11銘柄、杜仲茶5銘柄、ごぼう茶2銘柄、どくだみ茶2銘柄、ルイボス茶2銘柄、マテ茶2銘柄、なたまめ茶2銘柄、ほうじ茶2銘柄およびうこん茶2銘柄をテスト対象とした(表1)。

2 試薬および標準品

GC (ガロカテキン), EGC (エピガロカテキン), C (カテキン), EC (エピカテキン), EGCG (エピガロカテキンガレート), GCG (ガロカテキンガレート), ECG (エ

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市葵区北安東4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-ando, Aoi-ku, Shizuoka, 420-8637, Japan)

表1 購入した健康食品

種類	銘柄No.	形状(内容量)	金額
カテキン含有健康食品	K-1	粉末(15包)	¥1,692
	K-2	錠剤(240T)	¥1,012
	K-3	錠剤(62T)	¥2,640
	K-4	錠剤(60T)	¥912
	K-5	錠剤(150T)	¥2,286
	K-6	錠剤(30T)	¥1,120
	K-7	錠剤(120T)	¥780
クロロゲン酸含有健康食品	G-1	錠剤(90T)	¥1,692
	G-2	錠剤(90T)	¥816
	G-3	錠剤(150T)	¥1,176
	G-4	錠剤(72T)	¥2,016
	G-5	錠剤(120T)	¥1,692
	G-6	錠剤(150T)	¥3,978
	G-7	錠剤(60T)	¥2,640
	G-8	コーヒー(10包)	¥1,159
	G-9	コーヒー(10包)	¥991
	G-10	コーヒー(10パック)	¥1,032
	G-11	コーヒー(60包)	¥980
緑茶	O-1	飲料(ペットボトル)(500mL)	¥98
	O-2	飲料(ペットボトル)(500mL)	¥98
	O-3	飲料(ペットボトル)(500mL)	¥88
	O-4	飲料(ペットボトル)(500mL)	¥98
	O-5	飲料(ペットボトル)(500mL)	¥78
	O-6	飲料(ペットボトル)(500mL)	¥78
	O-7	飲料(ペットボトル)(500mL)	¥78
	O-8	飲料(ペットボトル)(350mL)	¥148
	O-9	飲料(ペットボトル)(350mL)	¥189
	O-10	飲料(ペットボトル)(500mL)	¥170
	O-11	茶(52パック)	¥498
	O-12	茶(34パック)	¥298
	O-13	茶(20g)	¥100
コーヒー	C-1	飲料(缶)(185g)	¥88
	C-2	飲料(缶)(185g)	¥88
	C-3	飲料(ペットボトル)(900mL)	¥88
	C-4	飲料(ペットボトル)(900mL)	¥98
	C-5	飲料(缶)(185g)	¥149
	C-6	飲料(缶)(185g)	¥138
	C-7	コーヒー(インスタント)(90g)	¥501
	C-8	コーヒー(インスタント)(130g)	¥498
	C-9	コーヒー(インスタント)(90g)	¥398
	C-10	コーヒー(インスタント)(100g)	¥417
	C-11	コーヒー(ドリップ)(8パック)	¥198
	C-12	コーヒー(ドリップ)(8パック)	¥198
	C-13	コーヒー(ドリップ)(20パック)	¥398
	C-14	コーヒー(ドリップ)(8パック)	¥298
烏龍茶	U-1	飲料(ペットボトル)(500mL)	¥88
	U-2	飲料(ペットボトル)(350mL)	¥168
	U-3	飲料(ペットボトル)(350mL)	¥118
	U-4	飲料(ペットボトル)(500mL)	¥78
	U-5	茶(60パック)	¥399
	U-6	茶(25パック)	¥498
	U-7	茶(10パック)	¥268
	U-8	茶(40パック)	¥798
	U-9	茶(54パック)	¥312
	U-10	茶(60パック)	¥399
	U-11	茶(52パック)	¥498
杜仲茶	T-1	茶(60パック)	¥980
	T-2	茶(40パック)	¥399
	T-3	茶(60パック)	¥980
	T-4	茶(32パック)	¥418
	T-5	茶(30パック)	¥1,680
ごぼう茶	A	茶(30パック)	¥615
	B	茶(52パック)	¥513
どくだみ茶	C	茶(26パック)	¥430
	D	茶(60パック)	¥410
ルイボス茶	E	茶(30パック)	¥1,058
	F	茶(18パック)	¥307
マテ茶	G	茶(30パック)	¥409
	H	茶(20パック)	¥821
なたまめ茶	I	茶(50パック)	¥410
	J	茶(30パック)	¥821
ほうじ茶	K	茶(50パック)	¥376
	L	茶(50パック)	¥410
うこん茶	M	茶(30パック)	¥1,029
	N	茶(26パック)	¥417

ピガロカテキンガレート), CG (カテキンガレート): 長良サイエンス(株),

クロロゲン酸(5-カフェオイルキナ酸), カフェイン: 和光純薬工業(株),

その他の試薬: 特級またはそれ以上のもの

3 方法

1) 表示

製品に記載されている栄養成分等の表示を調査した。

2) 試料の調製

日本薬局方の定量法を参考に、形状が錠剤のものは20錠をすりつぶして均一にしたものを試料とした。また、カテキン含有健康食品、クロロゲン酸含有健康食品、緑茶、コーヒー、烏龍茶、杜仲茶のうち、茶葉や豆の製品については、内容物30gを卓上粉碎機で粉碎して250 μ mのふるいを通した「茶葉、豆」と、製品に表示されている方法で調製した「茶、コーヒー」を試料とした。緑茶、クロロゲン酸含有健康食品およびコーヒーのうち、溶かすタイプやドリップタイプの製品については、製品に表示されている方法で調製した「茶、コーヒー」を試料とした。ペットボトルや缶飲料のものはそのまま試料とした。健康茶(A~N)については、製品に表示されている方法で調製した「茶」を試料とした。

3) カテキン類、クロロゲン酸およびカフェインの含有量

① 試験溶液の調製

粉末(K-1)と錠剤(K-2~7, G-1~7), 茶葉(O-11~12, U-5~11, T-1~5), 豆(G-10, C-11~14)は0.1gを正確に量り, アセトニトリル(1→2)10mLを加え, 茶(O-11~13, U-5~11, T-1~5, A~N)とコーヒー(G-8~11, C-7~14), 飲料(O-1~10, C-1~6, U-1~4)は試料5mLを正確に採取し, アセトニトリル5mLを加えた。その後, 30秒間ボルテクスで攪拌し, 40分間振とうした後, 24°C, 3,200rpmにて20分間遠心分離し, 上清を適宜アスコルビン酸溶液(180mg/100mL)で希釈したものを0.20 μ mのメンブランフィルターでろ過してHPLC用試験溶液とした。

② HPLC測定条件⁵⁾

装置: ACQUITY UPLC H-Class (Waters 社製)

カラム: ACQUITY UPLC HSS T3 (2.1mm×100mm, 1.8 μ m, Waters 社製)

移動相: 移動相 A: 0.1%酢酸/アセトニトリル溶液,

移動相 B: 0.1%酢酸水溶液

A:B=99:1 (0min) → A:B=99:1 (1.18min) →

A:B=70:30 (11.82min) → A:B=5:95 (14.18min) →

A:B=99:1 (14.30min) → A:B=99:1 (17.73min)

カラム温度: 35°C

流量: 0.55mL/min

検出器 (PDA) : UV280 および 330nm

③ 測定物質 : GC, EGC, C, EC, EGCG, GCG, ECG, CG, クロロゲン酸, カフェイン

4) 時間が経過した緑茶ペットボトル飲料中のカテキン類およびカフェイン含有量

緑茶ペットボトル飲料は時間の経過により液の色が濃くなる傾向がある。そこで、直射日光が当たらない室内に約 7 か月保管 (4~10 月) 後の緑茶ペットボトル飲料 (O-1~9) を対象に、カテキン類とカフェインの含有量の変化を 3) ①~③ に準じて調査した。

5) 崩壊試験

健康食品には溶けやすさに関する基準等がないため、同様の形状で溶けやすさの規定がある医薬品を参考に、第十六改正日本薬局方「6.09 崩壊試験法」⁶⁾ に準じて、錠剤形状のカテキン含有健康食品およびクロロゲン酸含有健康食品を対象に崩壊試験を行った。錠剤は検体をそのまま試料とし、水に対する試験を行った。試験時間は、同法の規定に準じ、60 分間 (コーティング錠) とした。

6) 重金属試験

錠剤形状のカテキン含有健康食品およびクロロゲン酸含有健康食品を対象に、原子吸光光度法によりカドミウムおよび鉛の含有量を調査した。

① カドミウム、鉛分析用試験溶液の調製⁷⁾

試料 2g を磁製するつばに正確に量り、これに硫酸 2mL を加え、ホットプレート上で徐々に加熱し、硫酸蒸気がほとんど発生しなくなった後、電気炉 (580°C, 12 時間) で加熱して灰化した。冷後、灰分に硝酸 (1→100) を 8mL 加え、ホットプレート上で 2 分間加熱し、固形物を溶解した。この溶液を硝酸 (1→100) で全量を 10mL とし、0.45 μm のメンブランフィルターでろ過してカドミウムおよび鉛分析用試験溶液とした。

② 分析

原子吸光光度計は contr300 (株式会社アナリティクイエナジヤパン製) を使用した。

7) カリウム含有量

健康茶の中には、カリウムを高濃度に含む製品があり、継続的な飲料により高カリウム血症になることがあるとの報告があることから、緑茶 (O-3, 5, 11, 12), コーヒー (C-11, 12), 烏龍茶 (U-1, 4, 8, 11), 杜仲茶 (T-1, 5) および各種健康茶 (A~N) を対象に、原子吸光光度法によりカリウムの含有量を調査した。

① カリウム分析用試験溶液の調製⁸⁾

100mL トールビーカーに試料 10mL と硝酸 5mL を加え、沸石を加えて時計皿で覆い、約 300°C のホットプレート上で加熱した。途中硝酸を適宜加えながら、液の色が透明になるまで加熱し、その後、No.5C ろ紙でろ過して、

100mL にメスアップしたものをカリウム分析用試験溶液とした。

② 分析

原子吸光光度計は contr300 (株式会社アナリティクイエナジヤパン製) を使用した。

結果および考察

1 表示

カテキン含有健康食品およびクロロゲン酸含有健康食品はすべての銘柄で、名称、原材料名、内容量、賞味期限、製造業者等の氏名または名称および住所に関する必要な記載があった。特定保健用食品の銘柄はなく、1 銘柄 (G-3) で栄養機能食品との表示が、3 銘柄 (K-1, 7, G-5) で栄養補助食品との表示があった。

両健康食品 18 銘柄中、使用上の注意事項として、体に合わない場合は使用を中止するように記載されているものは 16 銘柄 (K-1~7, G-1, 3~6, 8~11) であった。

栄養成分表示の記載があったのは 16 銘柄 (K-1~7, G-1, 3~6, 8~11) で、カテキン類やクロロゲン酸の含有量に関する記載があったのは 15 銘柄 (K-1, K-2, K-4~7, G-1, 3~6, 8~11) であり、定められた栄養成分以外の成分の表示は、適切に、枠外や線等で区切られて記載されていた。

カテキン含有健康食品では、カテキン類による健康サポートや燃焼力を感じさせるコメントやイラストが見られた。また、クロロゲン酸含有健康食品では、燃焼やダイエットを感じさせるコメントやイラストが見られ、また、クロロゲン酸と同様にダイエット関連の健康食品によく使用されているカルニチン等の他成分を併せて含有している商品もいくつか見られた³⁾。

2 カテキン含有健康食品

カテキン含有健康食品 (1 日摂取目安量当たり)、緑茶飲料等 (140mL 当たり) のカテキンおよびカフェイン含有量を図 1 に示した。

ペットボトルや煮出し茶等の一般的な飲料と比較すると、カテキン含有健康食品 (K-1~7) には高濃度にカテキン類が含有されていた。カテキン含有健康食品はどの銘柄も原材料に緑茶抽出物を使用されており、ペットボトル飲料と比較すると 10 倍以上のカテキン類を含有している銘柄もあった。また、K-1, 2 では、カフェインもペットボトル飲料と比較して 10 倍近く含有していたことから、カフェイン摂取を気にする場合には、カテキン含有健康食品の摂取に注意が必要であると考えられた。

緑茶 (O-1~13) のうち、カテキン類の含有量が高かったのは、特定保健用食品の O-8, 9, 次いで、濃い味をうたった銘柄である O-4, 6 であった。

O-8, 9, 10 の3銘柄は特定保健用食品であるが、O-10はカテキン以外の成分を高濃度に含有した緑茶飲料である。関与成分としてカテキンを含有しているO-8, 9では、特定保健用食品でない一般的な飲料と比較するとカテキン類が数倍多く含まれていた。また、O-4, 6では、シリーズ商品の中でも濃い味をうたった銘柄であり、同シリーズの通常銘柄と比較するとカテキン類が2倍程度含まれており、カフェイン含有量も高かった。

烏龍茶(U-1~11)は緑茶葉を半発酵させる過程で、カテキン類が重合してウーロン茶特有のポリフェノールに変化していることもあり、カテキン類の含有量はわずかであった。U-3は関与成分としてカテキンを加えた特定保健用食品であることから、カテキン類が他の烏龍茶と比較して多く、緑茶飲料と同程度の含有量であった。

杜仲茶(T-1~5)のうちカテキン類とカフェインが検出されたT-3, 4は、原材料に杜仲茶以外のほうじ茶や烏龍茶を含む混合茶であり、杜仲茶のみを原材料とするT-1, 2, 5では、カテキン類とカフェインは検出限界以下であった。

3 クロロゲン酸含有健康食品

クロロゲン酸含有健康食品(1日摂取目安量当たり)、コーヒー飲料等(140mL当たり)のクロロゲン酸、カフェイン含有量を図2に示した。

クロロゲン酸含有健康食品(G-1~11)ではカフェインと比較してクロロゲン酸含有量が高いのに対し、缶コーヒーやインスタントコーヒー等の一般的なコーヒー飲料(C-1~14)では、クロロゲン酸よりもカフェインの

含有量の方が高かった。

G-6はカフェイン抽出物が入っていることから突出してカフェイン含有量が高かったが、クロロゲン酸含有健康食品でも、抽出エキスではなくコーヒーそのものを原材料として使用しているG-9~11はカフェイン含有量が高かった。

一般的なコーヒー飲料で多くのクロロゲン酸を摂取しようとした場合、同時にカフェインも多く摂取することになるため、注意が必要と考えられた。

クロロゲン酸含有量が表示されていた銘柄は9銘柄(G-1, 3~6, 8~11)あったが、これらの含有量は、今回分析対象としたクロロゲン酸(5-カフェオイルキナ酸)以外に、8種のクロロゲン酸類(3-カフェオイルキナ酸, 4-カフェオイルキナ酸, 3-フェルロイルキナ酸, 4-フェルロイルキナ酸, 5-フェルロイルキナ酸, 3,4-ジカフェオイルキナ酸, 3,5-ジカフェオイルキナ酸, 4,5-ジカフェオイルキナ酸)を含むクロロゲン酸類の総量である⁴⁾。このため、表示量(クロロゲン酸類量)と比較してクロロゲン酸(5-カフェオイルキナ酸)量は半分程度であった。

今回対象とした健康茶(A~N)では、ごぼう茶(A, B)のみでクロロゲン酸が含まれていた。

4 コーヒー豆および茶葉中の成分含有量に対する抽出液の成分含有量

コーヒー豆および茶葉中の成分含有量に対する抽出液(コーヒー、緑茶、烏龍茶および杜仲茶)中の成分含有量の割合を図3に示した。

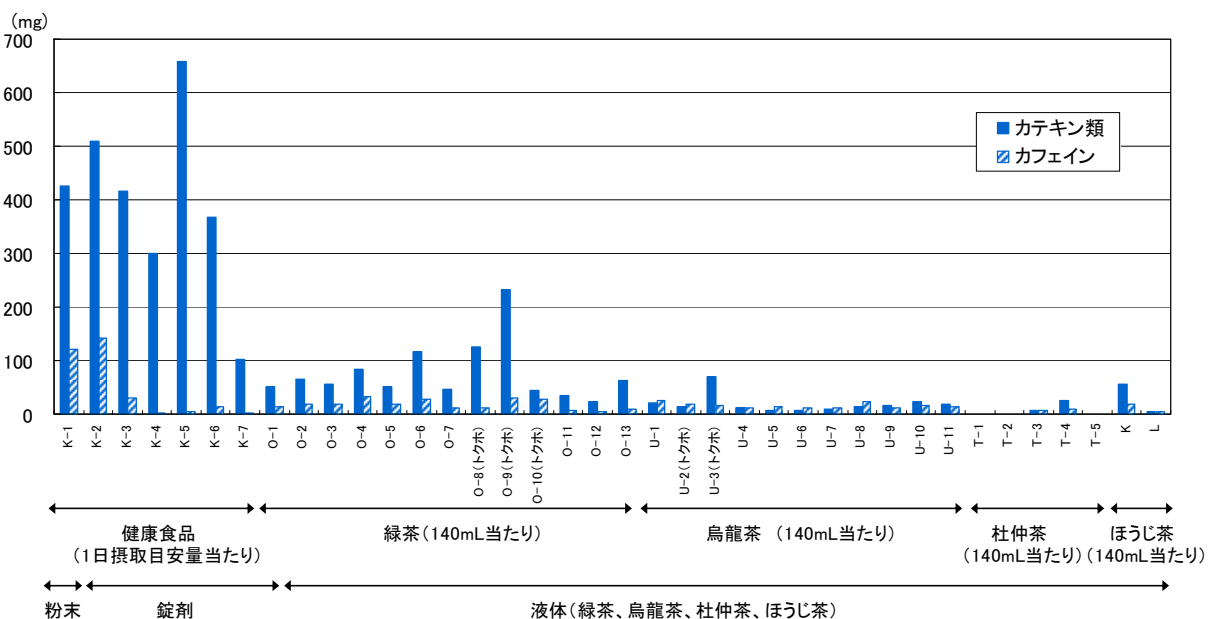


図1 カテキン含有健康食品(1日摂取目安量当たり)および緑茶飲料等(140mL当たり)のカテキンおよびカフェイン含有量

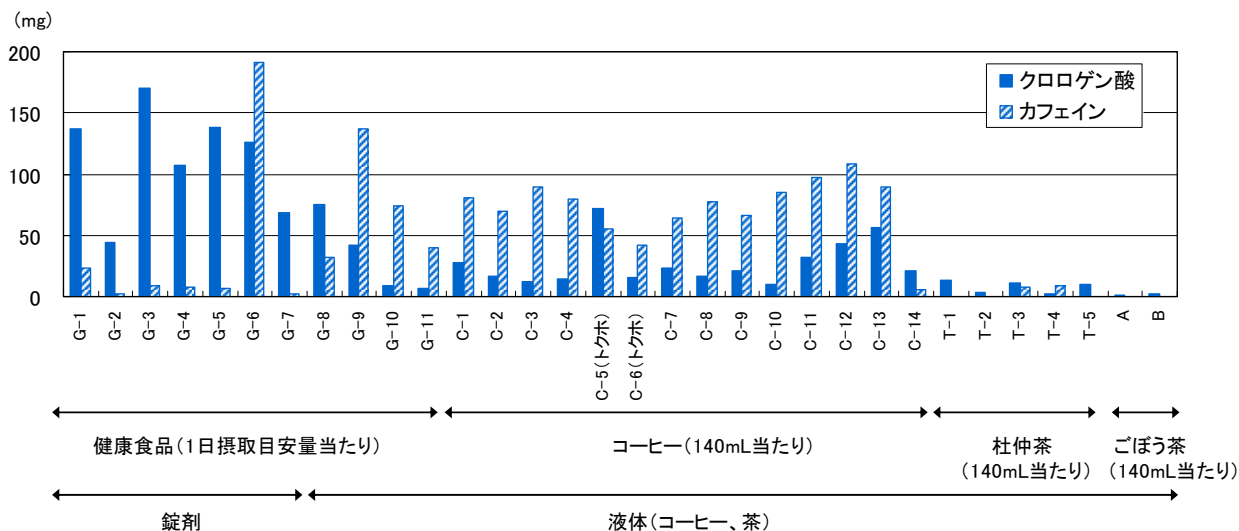


図2 クロロゲン酸含有健康食品（1日摂取目安量当たり）およびコーヒー飲料等（140mL 当たり）のクロロゲン酸およびカフェイン含有量

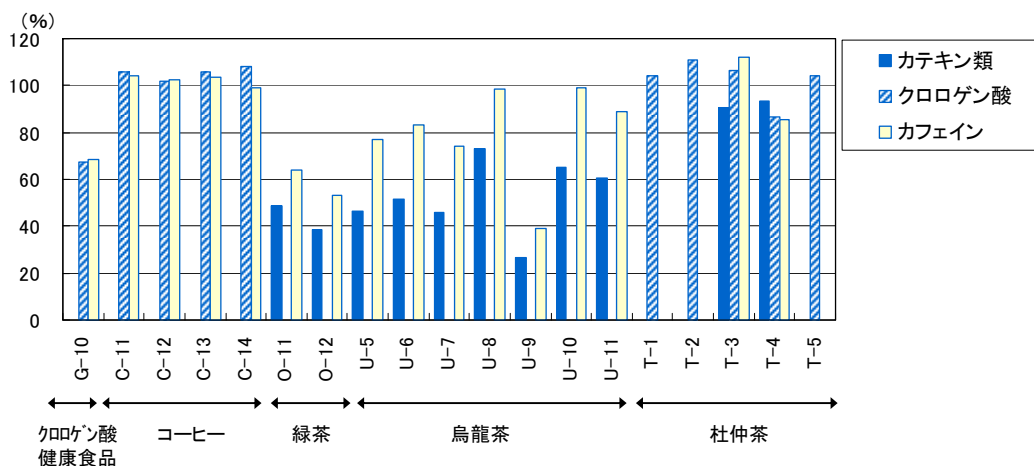


図3 コーヒー豆および茶葉中の成分含有量に対する抽出液（コーヒー，緑茶，烏龍茶，杜仲茶）中の成分含有量の割合（%）

C-11～14のドリップコーヒーでは、クロロゲン酸、カフェイン共にほぼすべてが抽出されていることがわかった。そのため、作り方に記載されている使用湯量以上の湯で抽出した場合は、成分が薄まると考えられた。

緑茶や烏龍茶、杜仲茶では、作り方の記載内容に従って水出しまたは煮出しにより茶を作ったが、今回の結果では、クロロゲン酸が一番抽出されやすく、杜仲茶は記載内容どおりの調製法ではほぼクロロゲン酸等の成分は抽出された。しかし、カテキンは茶葉に含まれる量の半分程度しか抽出されておらず、緑茶や烏龍茶では好みに応じて抽出時間を長めにしてもよいと考えられる。

5 時間が経過した緑茶ペットボトル飲料中のカテキン類およびカフェイン含有量

購入直後と購入7か月経過後の緑茶ペットボトル飲料（O-1～9）中のカテキン類およびカフェインの含有量を

図4に示した。

すべての銘柄において時間が経過するに従ってカテキン類の減少が見られたが、その減少率は約1～4割と銘柄によって差が見られた。また、8種類のカテキン類は、どの成分も減少しており、カテキン類の成分による特定の傾向は見られなかった。一方で、カフェインはほとんどの銘柄でわずかに減少したのみであった。

また、それぞれの試験時の液色を確認したところ、7か月経過後にはどの銘柄でも液色が濃くなっていた。目視による評価であるが、特に液色の変化が大きいO-1, 7では、カテキン類の減少率も多く4割程度減少していた。

カテキン類は時間が経過すると酸化することから、すべての銘柄で酸化防止剤としてビタミンCが添加されていた。しかし、これにより酸化が完全に防げるわけでは

なく、時間の経過によって酸化が進むことで、カテキン類の量が減少し、液色が濃くなる。このような飲料は風味も劣るといわれていることから、購入後は賞味期限内であっても、できる限り早めに飲用することが望ましいと考えられた。

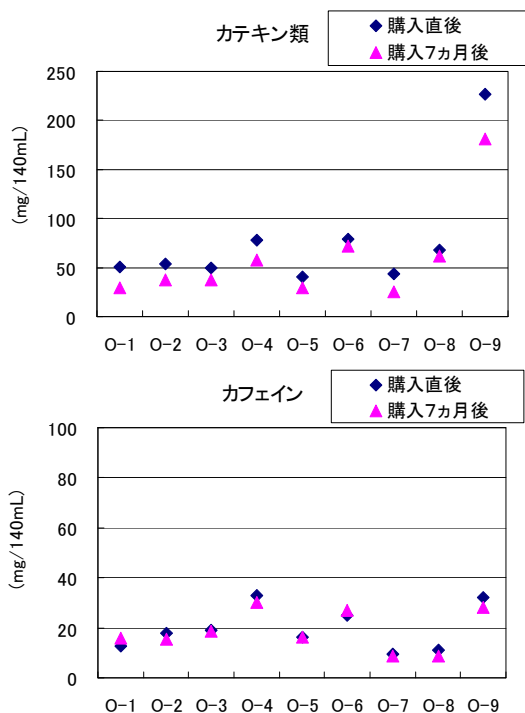


図4 購入直後と7か月後の緑茶ペットボトル飲料中のカテキン類およびカフェイン含有量

6 崩壊試験

錠剤形状の健康食品を対象に、崩壊試験を行ったところ、カテキン含有健康食品6銘柄中5銘柄(K-2, 3, 5~7)、クロロゲン酸含有健康食品7銘柄中2銘柄(G-3, 4)については規定の時間内には崩壊しなかった(表2)。

錠剤の形状をした健康食品の場合、摂取した後に速や

表2 日本薬局方「6.09 崩壊試験法」における試験結果

種類	銘柄No.	形状	結果
カテキン含有健康食品	K-2	錠剤 (コーティング錠)	×
	K-3	錠剤 (コーティング錠)	×
	K-4	錠剤 (コーティング錠)	○
	K-5	錠剤 (コーティング錠)	×
	K-6	錠剤 (コーティング錠)	×
	K-7	錠剤 (コーティング錠)	×
クロロゲン酸含有健康食品	G-1	錠剤 (コーティング錠)	○
	G-2	錠剤 (コーティング錠)	○
	G-3	錠剤 (コーティング錠)	×
	G-4	錠剤 (コーティング錠)	×
	G-5	錠剤 (コーティング錠)	○
	G-6	錠剤 (コーティング錠)	○
	G-7	錠剤 (コーティング錠)	○

○：規定時間内に崩壊した
 ×：規定時間内に崩壊しなかった

かに崩壊しないと体内で消化吸収することができないため、今回、規定時間内に崩壊しなかった7銘柄は消化・吸収しにくい製品ではないかと懸念された。

7 重金属試験

対象銘柄の中には、濃縮したエキスを原材料として使用している銘柄もあり、植物中に含まれる重金属等の有害物質も濃縮されている可能性が考えられる⁹⁾。

今回、カドミウムと鉛の含有量を測定したところ、カドミウムは不検出であった。なお、鉛は一部の銘柄から検出された(図5)が、健康食品の摂取量から考えると、問題となる量ではないと考えられた。

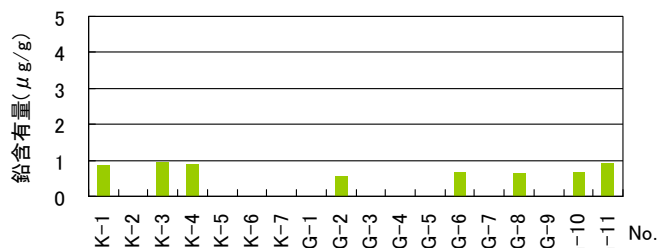


図5 健康食品中の鉛含有量

8 カリウム含有量

緑茶、コーヒー、烏龍茶、杜仲茶、ごぼう茶、どくだみ茶、ルイボス茶、マテ茶、なたまめ茶、ほうじ茶およびうこん茶について、カリウムの含有量を図6に示した。

健康茶の中にはカリウムを高濃度に含む製品がある。疾患や高齢により腎機能が低下している人がカリウムを高濃度に含む健康茶を大量に飲用した場合、腎臓からのカリウムの排出が十分に行われず、体内のカリウム量が増え、高カリウム血症となってしまうことがあるため、注意が必要となる¹⁰⁾。

今回調査したコーヒーや緑茶のカリウム含有量はカップ一杯(140mg)中0.12~11.81mgであり、コーヒーのC-11(10.75)およびC-12(11.81mg)、烏龍茶のU-8(4.68mg)、どくだみ茶のD(4.84mg)で含有量が高かったが、烏龍茶やどくだみ茶でも、銘柄によって含有量に大きな差があった。

腎機能が低下している人では、1日カリウム摂取量を1500mg以下とするのが望ましいとされている¹¹⁾が、今回対象とした銘柄を1日に数杯飲用する程度ならば、カリウム摂取量が大幅に増加することはないと思われる。ただし、カリウムは果物や生野菜等の様々な食品に多く含まれていることから、カリウム摂取量が気になる場合はルイボスティー等のカリウム含有量が少ない飲み物を選ぶとよい。

医薬品等の規格試験法に関する問題点（第十報）

医薬食品部 医薬班 渡辺陽子, 隅 春菜, 岩切靖卓,
内田恭之*1, 宮本憲吾*2, 上村慎子*3,
菅野尚子, 今津佳子, 前田有美恵,
小和田和宏

Study on the Specifications and Test Methods of Drugs (10th Report)

Yoko WATANABE, Haruna SUMI, Yasutaka IWAKIRI,
Takayuki UCHIDA, Kengo MIYAMOTO, Mitsuko KAMIMURA,
Naoko KANNO, Yoshiko IMAZU, Yumie MAEDA
and Kazuhiro OWADA

2011年度から2014年度の収去検査において、医薬品および医薬部外品の製造販売承認書等の「規格及び試験方法」に問題があると考えられる事例があった。医薬品では、細粒剤の溶出試験において試料の投入方法が溶出性に影響した事例、錠剤の純度試験（類縁物質）において限度値を満たさなかった事例、内用液剤の確認試験において試験室温度が呈色反応に影響した事例、また、内用液剤の確認試験において試料溶液から明確なスポットが得られなかった事例があった。医薬部外品においては、外用液剤の確認試験において試料溶液と標準溶液から得られた各スポットのRf値が異なった事例があった。その他、製造販売承認書等の「規格及び試験方法」において、設定すべき項目の欠如等の記載が不備な事例があった。製造販売業者にあつては、製造販売承認の新規申請、変更申請等を行う際に、記載内容の十分な確認が必要である。

Key words: 医薬品, 試験検査, 規格試験法, 製造販売承認書, 品質管理

drug, analysis and testing, specification and test method, marketing approval, quality control

はじめに

医薬品は人の生命に大きく関わることから、その有効性、安全性および品質の確保は重要である。そこで当研究所では、県内で製造または流通する医薬品、医薬部外品等の品質を確保するために、薬事監視員が収去した医薬品等の試験検査を実施し、最終製品の品質評価を行っている。これら収去試験において、各品目の製造販売承認書等の「規格及び試験方法」に従って操作しても、期待された結果が得られない場合がある。

当研究所では収去試験等で明らかとなった問題事例について、1986年度分から順に報告^{1~9)}してきたが、今回は2011年度から2014年度の収去試験において問題と考えられた事例を紹介する。

方法

1 試験品

県内製造医薬品、県内流通医薬品および県内製造医薬部外品

2 医薬品等の試験検査

各品目の製造販売承認書（以下、承認書）の「規格及び試験方法」、第十六改正日本薬局方（以下、日局）¹⁰⁾、日本薬局方外医薬品規格第三部（以下、局外規）¹¹⁾、医薬部外品原料規格2006（以下、外原規）¹²⁾、医薬品等製造販売業者の試験検査手順書（以下、SOP）等に従って実施した。

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市葵区北安東4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-ando, Aoi-ku, Shizuoka, 420-8637, Japan)

*1: 静岡県健康福祉部生活衛生局薬事課

*2: 静岡県環境放射線監視センター

*3: 静岡県工業技術研究所

結果および考察

今回報告する事例の概要を表1に示した。

1 細粒剤の溶出試験における試料の投入方法

細粒剤の溶出試験（パドル法）において、試料（2g）を1箇所落下させると、表面張力により塊のまま試験液の表面にとどまって分散せず、溶出性が確認できなかった（図1）。この試験方法は局外規に記載されている方法であるが、試料の投入方法については記載されていなかった。



図1 溶出試験終了時のベッセル上部の様子

製造業者に問い合わせたところ、SOPは局外規の記載どおりで投入方法について特に記載はないが、試験担当者によっては試料量が多いために試験液の水面にまんべんなく撒いているとの回答があった。これを受けて、製造業者が実際に行っている投入方法に変更したところ、溶出規格を満たした。

当該品目の局外規の試験方法においては試料の投入方法についての記載はないが、局外規の顆粒剤等の溶出試験には、「試料は試験液に分散するように投入する」と記載されている品目もある。どの試験室においても、どの試験担当者が行っても同じ方法で実施できるように、具

体的な操作方法を記載した方がよいと考えられた。

2 錠剤の純度試験（類縁物質）における除外ピーク

医薬品である錠剤について、液体クロマトグラフィー（以下、HPLC）を用いた類縁物質の限度試験を承認書の試験方法に従って実施し、検出されたピークの面積値から類縁物質の量を算出すると規格限度値を超えた。承認書には類縁物質6成分のピークの主成分ピークに対する相対保持時間が記載されていたが、規定された面積測定範囲内において測定対象としない除外ピークについての記載はなかった。

製造業者に問い合わせたところ、SOPにはプラセボ由来の数個のピークを類縁物質の量の計算から除外する旨が記載されていた。これを受けて、プラセボ由来ピークを除いて類縁物質の量を計算したところ、限度値を満たした。

類縁物質の量の計算においては、通常溶媒由来ピークを差し引いているが、主成分以外の原材料由来等の測定対象としない除外ピークがある場合には、承認書へ記載することが望ましいと考えられた。

3 内用液剤の確認試験における温度の影響

医薬品である内用液剤について、呈色反応による確認試験を承認書の試験方法に従って実施したところ、規格で示された呈色が確認できなかった。この試験実施時の試験室内の温度は22～23℃であった。

製造販売業者に確認したところ、SOPは示されなかったが、加熱乾燥器から出したばかりの器具を使うと液温が高くなって呈色しない等の温度に関する留意点があげられた。また、承認書の「規格及び試験方法」の設定の根拠となった主成分の呈色反応に関する資料が提供されたが、承認書には記載のない冷却操作が記載されていた。

なお、日局通則では医薬品の試験は常温（15～25℃）

表1 医薬品等の規格試験方法の問題事例（2011～2014年度）

No.	試験品の種類	剤形	試験項目	当所で問題となった内容
1	県内製造医薬品	細粒剤	溶出試験	試料の投入方法が溶出性に影響を与えた
2	県内製造医薬品	錠剤	類縁物質	承認書どおりに類縁物質量を計算すると限度値を超えた
3	県内流通医薬品	内用液剤	確認試験	呈色反応に試験室温度が影響し、呈色が確認できなかった
4	県内流通医薬品	内用液剤	確認試験	TLCで試料溶液から明確なスポットが得られなかった
5	医薬部外品	外用液剤	確認試験	TLCで試料溶液と標準溶液の各スポットのRf値が異なった
6	医薬部外品	口腔用剤	ヒ素試験	規格及び試験方法に矛盾する試料量等が記載されていた
			性状	日局医薬品である製剤の承認書に性状の項がなかった
			含量	日局医薬品の原薬等登録原簿に含量規格の項がなかった
7	その他承認書等の記載不備		確認試験	極大吸収を確認すべきところ、最大吸収と記載されていた

で行い、温度の影響のあるものは標準温度（20℃）における状態を基準とすることとなっている。これらを受けて、試験室温度 20℃で試験を行ったところ、規格どおりの呈色を示した。また、様々な温度で呈色反応を試みたところ、低温ほど濃い色を呈した。

このように温度依存性があり、常温である 15～25℃の範囲のいずれの温度でも同一の結果が得られる試験方法でない場合には、承認書に試験温度を記載した方がよいと考えられた。また、様々な成分を含有する製剤の確認試験では、主成分のみで試験した場合と異なり、妨害等となる物質が存在することがあるため、「規格及び試験方法」の設定にあたっては、十分な検討が必要である。

4 内用液剤の確認試験における試料溶液濃度

医薬品である内用液剤について、薄層クロマトグラフィー（以下、TLC）を用いた確認試験を承認書の試験方法に従って実施したところ、試料溶液のクロマトグラムでは原点から長く線状に広がって明確なスポットが形成されず、標準溶液から得たスポットと色調および Rf 値を比較することが困難であった（図 2）。各溶液の対象成分の濃度を算出したところ、試料溶液は標準溶液の 10 倍の濃度であった。

製造販売業者に確認したところ、試料溶液の調製で使用する溶媒量は、承認書に記載された量の 10 倍量を用いており、承認書の記載誤りであるとのことであった。これを受けて、製造業者が実際に行っている試料溶液の調製方法に変更したところ、明確なスポットが確認できた。

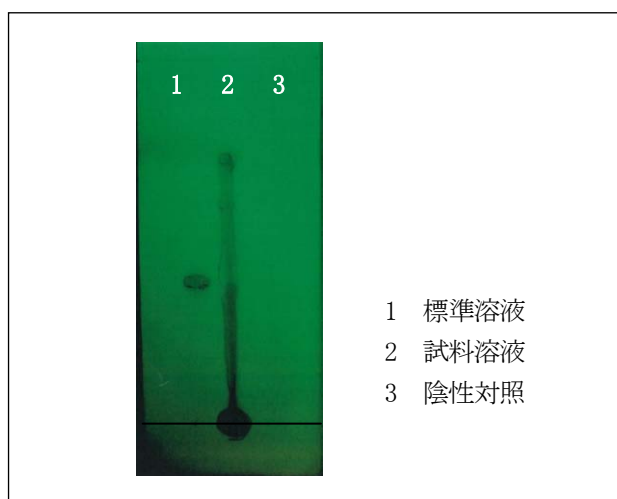


図 2 TLC による確認試験結果

承認書に記載された試験方法によって試験を実施した場合に適切な結果判定が行えないため、試料溶液の調製方法について、実際に行っている方法に合わせて承認書を変更する必要がある。

5 外用液剤の確認試験における標準溶液濃度

医薬部外品である外用液剤について、TLC を用いた確認試験を承認書の試験方法に従って実施したところ、試料溶液から得たスポットと標準溶液から得たスポットの Rf 値は一致しなかった。各溶液の対象成分の濃度を算出したところ、標準溶液は試料溶液の 5 倍であった。

製造販売業者に確認したところ、SOP には承認書の記載は誤りであり、標準溶液の濃度を製品中の濃度に変更する旨が記載されており、標準溶液の調製で使用する溶媒量は、承認書に記載された量の 5 倍量を用いていることが判明した。これを受けて、SOP 記載の標準溶液の調製方法に変更したところ、試料溶液と標準溶液から同じ Rf 値を示すスポットが確認された。

標準溶液の調製方法について、実際に行っている方法に合わせて承認書を変更するよう製造販売業者に指導した。

6 口腔用剤の純度試験（ヒ素）の規格及び試験方法

医薬部外品である口腔用剤の純度試験（ヒ素）において、承認書の「規格及び試験方法」に「2ppm 以下（2.0g、第 3 法）」と記載されていた。外原規の一般試験法のヒ素試験法では、ヒ素標準液（1 μg/mL）を 2mL とり、三酸化ヒ素 2 μg に対応する標準色を調製して比較することとなっている。したがって、規格が 2ppm ならば試料採取量は 1.0g となり、試料採取量を 2.0g とするならば規格は 1ppm 以下となり、または、規格および試料採取量を共に生かすならば標準液は 4mL としなければならない。

製造業者に問い合わせたところ、SOP はなく、承認書の記載どおりに、限度値 2ppm 以下、試料 2.0g、標準色 2 μg で試験しているとのことであった。これにより、製造業者における実際の試験では限度値 1ppm 以下を確認していることが判明した。

「規格及び試験方法」の設定にあたっては、承認書の規格、実際の試験方法および一般試験法間の整合性を図っておかなければならない。

7 その他承認書等の記載不備

1) 性状の項の欠落

日局収載医薬品の錠剤 1 品目およびクリーム剤 1 品目の承認書の「規格及び試験方法」において、「性状」の項がなかった。各製造販売業者は当該品目が局方収載された際に、軽微変更届により「規格及び試験方法」の全体を「日本薬局方による」として変更していたが、日局の医薬品各条の当該品目には「性状」が記載されていない。

製造販売業者にあつては、製造販売している品目が日局収載される場合には、日局に記載される内容を十分に確認した上で承認書を変更しなければならない。

2) 含量規格の欠落

日局収載医薬品である医薬品等原薬の原薬等登録原簿の「規格及び試験方法」において、「含量規格」の項がなかった。これは、製造販売業者が簡易登録から全文記載への変更登録申請の際に、この項の記載を失念してしまつたことによるものであつた。承認申請時等には、必要事項の記載漏れがないよう注意が必要である。

3) 用語の不備

医薬部外品の紫外可視吸光度測定法を用いた確認試験において、承認書の「規格及び試験方法」に「○nm 付近に最大吸収を示す」と記載されていた。測定範囲が示されていなかったが、短波長側の溶媒吸収が高く、「最大」の吸収を示した。日局で使用されているように、吸収の「極大」という用語を用いれば、吸収バンド（吸収スペクトルのうち、ある広がりをもつた吸収を示す部分）の波長領域内で最大の吸収を示す部分を示すことができる。

用語は誤解を生じないように適切に使用するべきである。製造販売業者には、「極大」という用語を用いるよう指導した。

4) 試薬、試液等の記載不備

「規格及び試験方法」に用いる全ての試薬、試液等については、規格を明確にしておかなければならない。準用する試験法（日局または外原規）の一般試験法に収載されていない試薬、試液等については、承認書等に試薬の規格、試液の調製方法等を記載すべきであるが、実際には記載されていないことが多い。

例えば、HPLC 定量の移動相として「0.2mol/L リン酸緩衝液（pH1.5）」と記載されていたが、この液の調製方法は日局の一般試験法の試薬・試液の項に記載されていないため、承認書に記載されているべきであるが実際には記載がなかった。

5) その他の記載不備

医薬部外品の定量法において使用する HPLC 用カラムについて、試験品と共に製造業者が使用しているカラムの情報が提供されたが、承認書および承認申請時の試験方法の設定のための資料に記載されたカラムの粒径とは異なつていた。

製造業者に問い合わせたところ、試験方法検討時からカラム粒径に変更はなく、試験方法の設定のための資料自体に記載誤りがあつたことが判明した。

このような誤記載がないよう、社内での書類等の確

認体制を整える必要がある。

まとめ

当研究所で実施した医薬品等の試験検査において問題となつた事例は、いずれも当該品目の品質に問題があるのではなく、それを評価する試験方法や承認規格の記載が適当でなかつたことによるものであつた。これらの事例については、製造販売業者等に対して指導を行うとともに、多くの機会公表することにより、医薬品等の「規格及び試験方法」の適切な設定、製造所における品質管理等において有効に活用されることを期待する。

参考文献

- 1) 山本政利他：医薬品等の規格試験法に関する問題点、静岡県衛生環境センター報告、31、97-101（1988）
- 2) 小和田和宏他：医薬品等の規格試験法に関する問題点（第二報）、静岡県衛生環境センター報告、38、71-77（1995）
- 3) 小和田和宏他：医薬品等の規格試験法に関する問題点（第三報）、静岡県環境衛生科学研究所報告、43、21-24（2000）
- 4) 小和田和宏他：医薬品等の規格試験法に関する問題点（第四報）、静岡県環境衛生科学研究所報告、45、19-24（2002）
- 5) 小和田和宏他：医薬品等の規格試験法に関する問題点（第五報）、静岡県環境衛生科学研究所報告、46、19-22（2003）
- 6) 小和田和宏他：医薬品等の規格試験法に関する問題点（第六報）、静岡県環境衛生科学研究所報告、47、23-26（2004）
- 7) 小和田和宏他：医薬品等の規格試験法に関する問題点（第七報）、静岡県環境衛生科学研究所報告、48、23-26（2005）
- 8) 小和田和宏他：医薬品等の規格試験法に関する問題点（第八報）、静岡県環境衛生科学研究所報告、50、25-28（2007）
- 9) 上村慎子他：医薬品等の規格試験法に関する問題点（第九報）、静岡県環境衛生科学研究所報告、53、59-62（2010）
- 10) 厚生労働省：第十六改正日本薬局方、平成 23 年 3 月 24 日付厚生労働省告示第 65 号
- 11) 厚生労働省医薬食品局長通知：日本薬局方外医薬品規格第三部、平成 13 年 12 月 25 日付医薬発第 1411 号
- 12) 厚生労働省医薬食品局長通知：医薬部外品原料規格 2006、平成 18 年 3 月 31 日付薬食発第 0331030 号

指定薬物の検出事例について

医薬食品部 医薬班 岩切靖卓, 隅 春菜, 渡辺陽子,
菅野尚子, 今津佳子, 小和田和宏

Identification of Shitei-Yakubutu “4-Fluoromethcathinone” from the Kiken-Drug

Yasutaka IWAKIRI, Haruna SUMI, Yoko WATANABE,
Naoko KANNO, Yoshiko IMAZU and Kazuhiro OWADA

近年、危険ドラッグの乱用による健康被害や事件・事故が多発し大きな社会問題となっている。当研究所では、従来から実施してきた健康食品中の医薬品様成分の検査に加え、2004年度から危険ドラッグの検査を実施している。

2013年度の危険ドラッグ試買検査において、15検体中2検体から指定薬物である4-フルオロメトカチノンが検出されたほか、13検体から試験品試買後に指定薬物、さらに麻薬へ指定された5F-QUPICと思われる成分が検出された。

Key words: 危険ドラッグ, 指定薬物, 4-フルオロメトカチノン, LC/MS, GC/MS

Kiken-Drug, Shitei-Yakubutu, designated Substances, 4-Fluoromethcathinone, LC/MS, GC/MS

はじめに

近年、麻薬や覚醒剤の代用として、危険ドラッグと呼ばれる既存の違法薬物の構造の一部を変換した化学物質を含む製品が流通しており、その乱用による健康被害や、中毒症状による他者への傷害事例などが全国的に増加し、大きな社会問題となっている。このような中、厚生労働省は、2007年4月から、中枢神経系興奮などの作用があり、保健衛生上の危害が発生する恐れのある化学物質を指定薬物として規制¹⁾しており、2015年4月現在、その数は1,470に及ぶ。

当研究所では健康食品中の医薬品類似成分および一部の指定薬物の分析法を標準作業書化しており^{2,3)}、2004年度から危険ドラッグに関する試買検査を実施しているところである。当研究所における試験スキームを図1に示した。

2013年度に実施した試買検査において15検体中2検体から指定薬物である4-フルオロメトカチノンが検出されたほか、試験品試買後に指定薬物、さらに麻薬へ指

定された5F-QUPICと疑われる成分が13検体から検出されたので報告する。

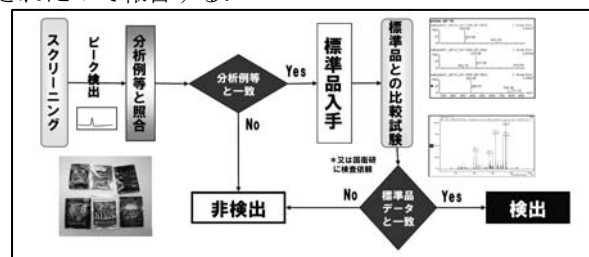


図1 当研究所における指定薬物の試験スキーム

方法

1 標準品および試薬

4-フルオロメトカチノン標準品は国立医薬品食品衛生研究所から分与されたメタノール溶液(1000 μg/mL), アセトニトリルおよびメタノールはLC/MS用(和光純薬工業株式会社製), 5-MeO-DMTは試薬特級(シグマ株式会社製), ギ酸およびギ酸アンモニウムは試薬特級(和光純薬工業株式会社製)を用いた。

2 標準溶液等の調製

4-フルオロメトカチノンのメタノール溶液(1000 μg/mL) 100 μLを正確にとり、メタノール 900 μLを正確に加えた(100 μg/mL)、この液 500 μLに5-MeO-DMT

5mg を正確にとり，メタノールを加え溶かし，正確に 50mL とした液 500 μ L を加え標準原液 50 μ g/mL (S50) とした．標準原液を適宜希釈し，濃度 20 μ g/mL (S20)，2 μ g/mL (S02)，1 μ g/mL (S01) および 0.05 μ g/mL (S005) の各標準溶液を調製した．

3 試料

2013 年度は 7 月に静岡県内の危険ドラッグ販売店から入手した 15 検体(図 2)を検査した．なお，15 検体はすべて植物乾燥体であった．



図 2 危険ドラッグ検体

4 試料溶液の調製

1) スクリーニング試験

各植物乾燥体をフィンガーマッシャーで粉碎したものの約 200mg を精密に量り，メタノール 2mL を正確に加え，超音波下で 5 分間抽出した後，メンブランフィルター(孔径 0.2 μ m)でろ過し，適宜希釈し試料溶液とした．

2) 4-フルオロメトカチノン標準品との比較試験

スクリーニング試験で 4-フルオロメトカチノンの検出が疑われた 2 検体(試料 A, B) をフィンガーマッシャーで粉碎し，その約 20mg を精密に量り，メタノール 2mL を正確に加え，超音波下で 5 分間抽出した後，メンブランフィルター(孔径 0.2 μ m)でろ過し，適宜希釈し試料溶液とした．

5 添加回収溶液の調製

4-フルオロメトカチノン 4 μ g に対応する量の標準溶液をとり，窒素パージによりメタノールを除去し，以下スクリーニング試験において 4-フルオロメトカチノンが検出されなかった検体を用いて，試験溶液の調製と同様に操作し添加回収溶液①とした(試料中 200 μ g/g に相当)．

次にスクリーニングから得られた結果から，試料溶液中の 4-フルオロメトカチノンの濃度を推定し，おおよそ同じ濃度となるように 4-フルオロメトカチノン溶液を調製し，この液と試料溶液それぞれ等量を混合した溶液を添加回収溶液②とした．

6 LC/MS 装置および分析条件¹⁾

装置：Waters TQD (Waters)

カラム：Atlantis dC18(2.1mm i.d.×150mm, 3 μ m) (Waters)

移動相：A 液 10mM ギ酸アンモニウム(pH3.0)

B 液 アセトニトリル

グラジエント条件(B%):0min(10%)→50min(20%)→60min

(70%)→75min(70%)

流量：0.2mL/min

カラム温度：40°C

注入量：1 μ L

イオン化法：ESI+

イオン化条件：4-フルオロメトカチノン(コーン電圧+30v, 測定イオン 182.6)，5-MeO-DMT(コーン電圧+20v, 測定イオン 219.2)

測定モード：SCAN (測定範囲 m/z=100~900) および SIM 7 GC/MS 装置および分析条件¹⁾

装置：VARIAN 240-NIS

カラム：DB-1 (30m×0.25mm i.d., 膜厚 0.25 μ m) (J&W)

キャリアーガス：He 0.7mL/min

注入口温度：200°C，スプリットレス

検出器温度：300°C

イオン化法：EI 法

カラム温度：80°C (1min hold) →5°C/min→190°C(15min hold) →10°C/min→310°C (10min hold)

注入量：2 μ L

結果および考察

1 スクリーニング試験

試験スキーム(図 1)に従いスクリーニング試験を実施し，検出された成分について，国立医薬品食品研究所から示された個別の指定薬物の分析例のデータと比較した．検査時に包括指定されていたカンナビノイド系化合物については，構造式から計算した精密質量をもとに LC/MS により得られた[M+H]⁺から可能性のある構造を類推し，LC-PDA スペクトルおよび GC/MS スペクトルの予測されるフラグメントなどの検討を行った．

その結果，15 検体中 2 検体(検体 A, B) から，4-フルオロメトカチノンの分析例⁴⁾とデータが一致するピーク I が検出された(図 3 および図 4)．

また，13 検体から[M+H]⁺が 377.8 を示すピーク II が検出されたが，LC/MS および GC/MS からのデータのみでは，構造を確認することができなかった．そこで，測定データを国立医薬品食品研究所へ提出し，物質決定に関する助言を依頼したところ，5F-QUPIC であるとの回答が得られた．なお，試験後に示された分析例⁵⁾と LC/MS 測定データは完全に一致したほか，GC/MS 測定データでは溶媒であるメタノールと 8-キノリノールがエステル交換したと考えられるフラグメント(図 5)が確認された．このことから，国立医薬品食品研究所の分析例では抽出溶媒を求核性の低いアセトニトリルとしている．

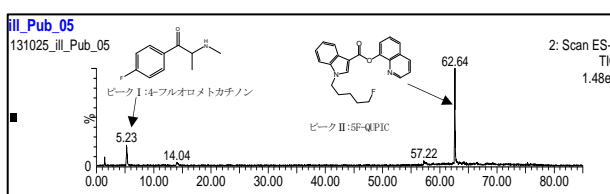


図 3 スクリーニング試験結果(LC クロマトグラム)

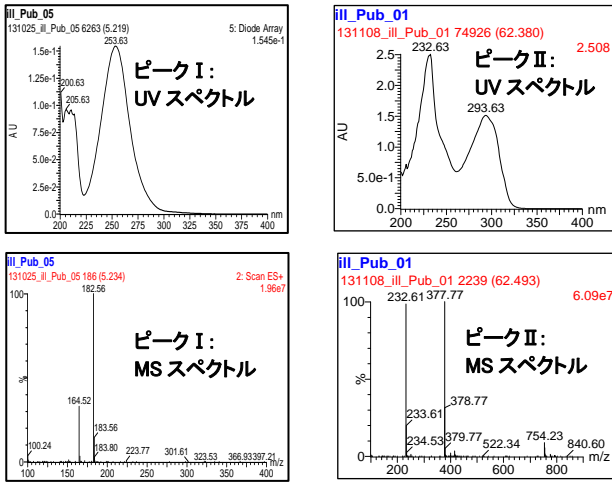


図4 スクリーニング試験結果 (UV, MS スペクトル)

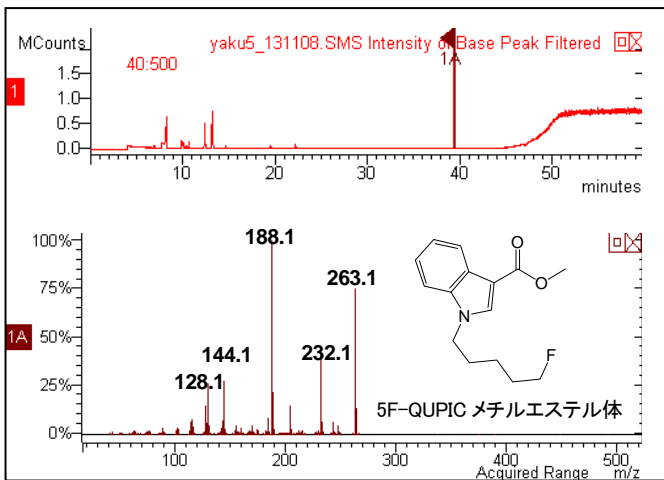


図5 5F-QUPIC メチルエステル体の GC/MS スペクトル

2 4-フルオロメトカチノン標準品との比較試験

1) 4-フルオロメトカチノンの直線性

国立医薬品食品衛生研究所から分与された 4-フルオロメトカチノン標準品を希釈し、標準溶液 S005, S01, S02, S20, S50 の 5 点で作成し

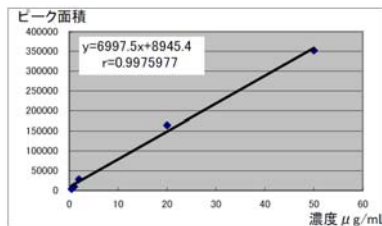


図6 4-フルオロメトカチノンの検量線

た LC/MS の検量線は、相関係数が 0.998 と良好であった。

2) 添加回収試験

指定薬物が検出されなかった検体に 4-フルオロメトカチノンを添加した添加回収用溶液①を用いて回収率を確認したところ、97%(n=1) と良好であった。

また、検体 A, B の試料溶液に 4-フルオロメトカチノンを等量混合した添加回収用溶液②についてクロマトグラムの形状、UV スペクトルおよび LC/MS スペクトルを比較したところ、標準溶液とスペクトル等の変化は認められなかった。

3) 4-フルオロメトカチノン定性試験

まず、LC/MS において、試料溶液から得られたピークと標準溶液から得られた 4-フルオロメトカチノンのピークの保持時間は一致した(図 7)。また、これらのピークの UV スペクトルおよび MS スペクトルを確認したところ、完全に一致した(図 8 および 図 9)。さらに、GC/MS においても標準溶液の 4-フルオロメトカチノンピークのと保持時間の一致するピークの MS スペクトルパターンは標準溶液のものと一致した(図 10 および 図 11)。これらの結果から検体中の成分は 4-フルオロメトカチノンであることが明らかになった。

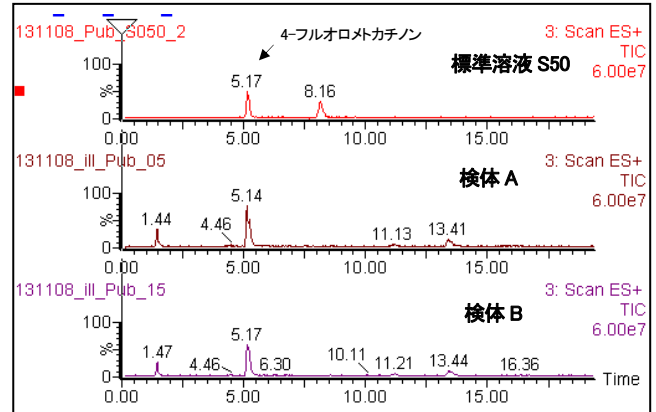


図7 標準溶液および検体 A, B の LC/MS クロマトグラム

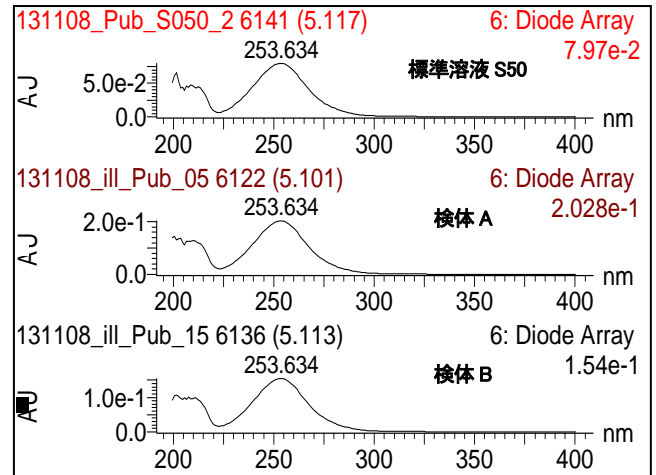


図8 標準溶液および検体 A, B の MS スペクトル

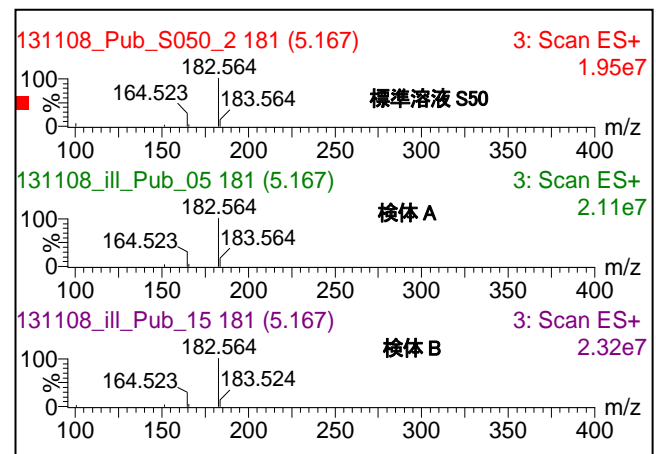


図9 標準溶液および検体 A, B の MS スペクトル

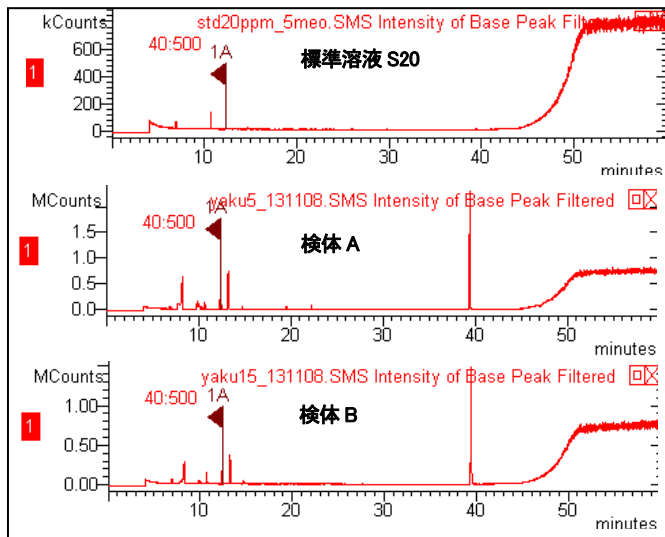


図 10 標準溶液および検体 A, B の GC/MS クロマトグラム

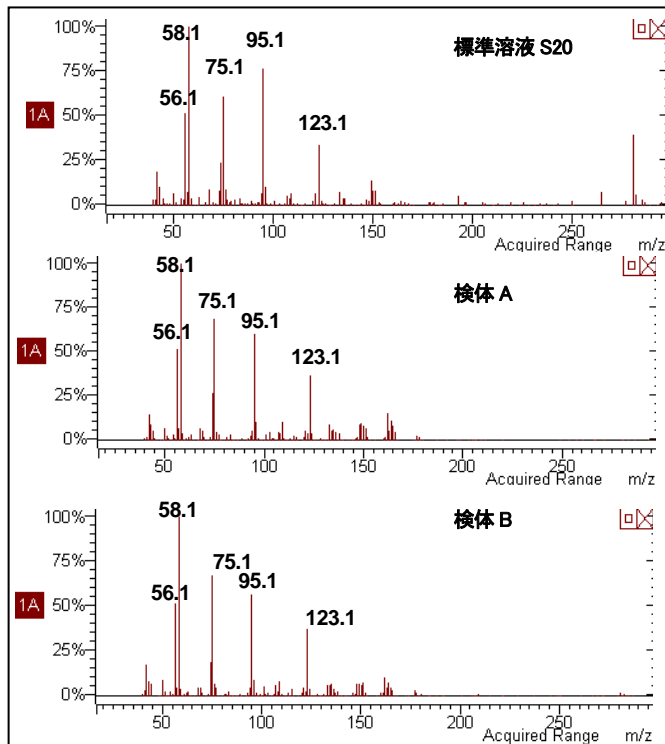


図 11 標準溶液および検体 A, B の GC/MS スペクトル

4 定量試験

2) で作成した LC/MS の検量線を用いて、試験品中の 4-フルオロメトカチノン含量を測定したところ、検体 A は 7.8mg/g、検体 B は 6.2mg/g であった。

まとめ

2013 年の危険ドラッグの試買検査において、指定薬物である 4-フルオロメトカチノンが 15 検体中 2 検体から検出された。この結果により県薬事課が警察への告発を行い、販売店経営者の逮捕につながった。

また、例年の試買調査において、試験品購入時には指定薬物として規制されていないが、後に指定薬物へと指

定される成分の混入が疑われ、今回は、5F-QUPIC と疑われる成分が 15 検体中 13 検体から検出された。このことから規制と新規流通物質の「たちごっこ」の様子が垣間見られる。

さらに、2013 年 3 月にカンナビノイド系、2014 年 1 月にカチノン系指定薬物の包括指定が施行されたが、包括指定薬物の多くは分析例が示されておらず、かつ、標準物質も入手することが難しく、当研究所の試買検査もより困難なものとなっている。

今後も県民への健康被害の未然防止のために危険ドラッグに関する検査を継続的に実施していくとともに、当研究所において、指定薬物成分の分析ノウハウを蓄積し、より迅速かつ正確な検査実施に努めていく。

謝辞

標準品の分与および危険ドラッグ中成分の同定に御協力いただきました国立医薬品食品衛生研究所花尻瑠先生に深謝いたします。

文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局監視指導・麻薬対策課長「指定薬物の分析法について」、平成 19 年 5 月 21 日付け薬食監麻発第 0521002 号
- 2) 栗田浩幸他：いわゆる健康食品中の医薬品成分の LC/MS による迅速分析、静岡県環境衛生科学研究所報告, 49, 31-35 (2006)
- 3) 栗田浩幸他：いわゆる健康食品中の医薬品成分の LC/MS による迅速分析 (第 2 報)、静岡県環境衛生科学研究所報告, 51, 21-25 (2008)
- 4) 厚生労働省医薬食品局監視指導・麻薬対策課長「指定薬物の測定結果等について」、平成 23 年 10 月 14 日付け薬食監麻発 1014 第 3 号
- 5) 厚生労働省医薬食品局監視指導・麻薬対策課長「指定薬物の測定結果等について」、平成 25 年 11 月 18 日付け薬食監麻発 1118 第 2 号

病院への緊急搬送患者の喉に詰まった異物検査事例

医薬食品部 医薬班 隅 春菜, 岩切靖卓, 渡辺陽子,
菅野尚子, 今津佳子, 小和田和宏

Identification of “Konpeito” in Throat from a Transporting Emergency Patient

Haruna SUMI, Yasutaka IWAKIRI, Yoko WATANABE,
Naoko KANNO, Yoshiko IMAZU and Kazuhiro OWADA

2014年7月、病院へ緊急搬送された患者の喉に詰まった異物が金平糖であるか否かについての検査依頼を受けた。提供を受けた検体を分析した結果、当該物質は金平糖であると推察された。この事例では、検体量が非常に少なく、慎重に分析法を選択していかなければならない中、迅速に対応することができた。

Key words: 緊急搬送患者, 喉, 異物, スクロース, 金平糖
transporting emergency patient, throat, foreign substances, sucrose, Konpeito

はじめに

地方衛生研究所に求められる役割の一つは、健康被害が発生した場合等の原因物質を究明するため、その分析・特定を迅速かつ正確に行うことである。環境衛生科学研究所は、県内で健康被害等が発生した際には、保健衛生における中核の検査研究機関となってその分析にあたることとなる¹⁻³⁾。

2014年7月、市内の病院へ緊急搬送された患者の喉に詰まった異物が金平糖であるか否かについての検査を依頼された。検体を分析した結果、当該物質は金平糖であると推察された。

通常、未知物質の分析においては、まず検体の外観観察、顕微鏡観察、臭気、pH、色調、溶解性等の予備検査を行い、ある程度の種類を推定した後、赤外吸収スペクトルや高速液体クロマトグラフィー (HPLC)、原子吸光度、質量分析 (MS) 等の各種機器分析装置を用いた分析法や特異的な呈色反応により、最終的な物質の確認、同定を行う。

今回の事例では、検体量が非常に少なく、慎重に分析法を選択していかなければならない中、迅速に原因物質を特定することができたため、その内容を報告する。

方法および結果

1 外観等

蛍光灯下で検体を観察したところ、直径約3mm、白色の球形であった (図1)。また、その質量を測定したところ、約20mgであり、外観はシリカゲルとよく似ていた。

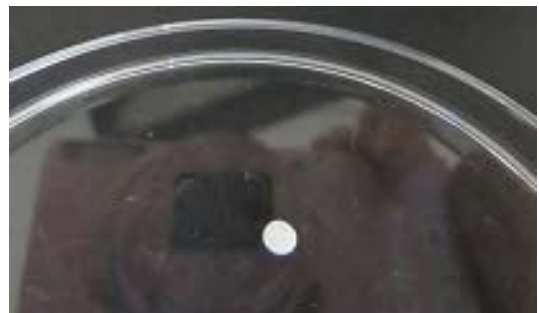


図1 検体の外観

2 顕微鏡観察

検体および外観観察で想定したシリカゲルを生物顕微鏡 (光源2種類: 外付け白色光源および内蔵光源 (透過用)) にて観察したところ、両者とも表面にやや凹凸があった (図2)。

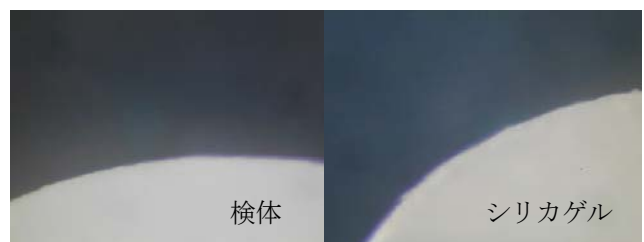


図2 検体の顕微鏡写真

3 赤外吸収スペクトル測定

検体、市販の金平糖、スクロース（金平糖の主成分）およびシリカゲルについて、赤外分光光度計（サーモエレクトロン製 Nicolet380）を用いて臭化カリウム錠剤法により赤外吸収スペクトルを測定したところ、検体は、スクロースおよび金平糖と同一波数のところに同様の強度の吸収を認めた（図3）。また、シリカゲルのスペクトルとは一致しなかった。

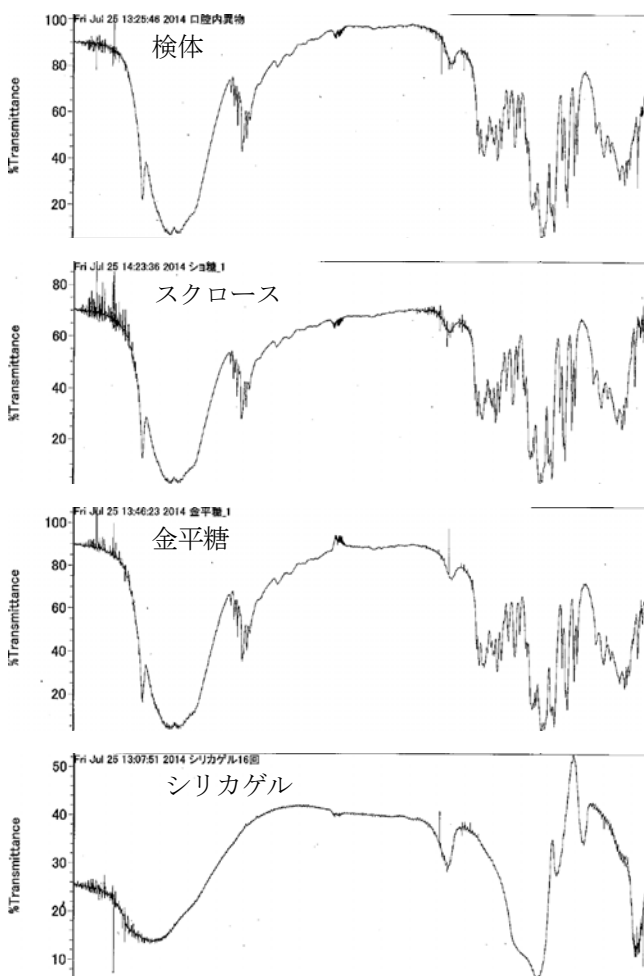


図3 検体から得られた赤外吸収スペクトル

4 HPLC による確認試験

検体を 1mg/mL となるように水に溶かし、孔径 0.2 μm のメンブランフィルターでろ過し、試料溶液とした。別に、スクロースを 1mg/mL となるように水に溶かし、標準溶液とした。また、市販の金平糖を粉末としたものを 1mg/mL となるように水に溶かし、比較溶液とした。試料溶液、標準溶液および比較溶液について、次の条件で日本薬局方 一般試験法 液体クロマトグラフィー<2.01>により試験を行ったところ、三者から得られた主ピークの保持時間は一致した（図4）。

<分析条件>

装置：日本分光株式会社 LC-2000 Plus
 検出器：示差屈折計 RI-2031 Plus
 カラム：Shodex NH₂P-50 4E(4.6mm×25cm,5 μm)
 カラム温度：40℃
 移動相：アセトニトリル/水混液（4：1）
 流速：1.5mL/min
 注入量：各溶液 20 μL

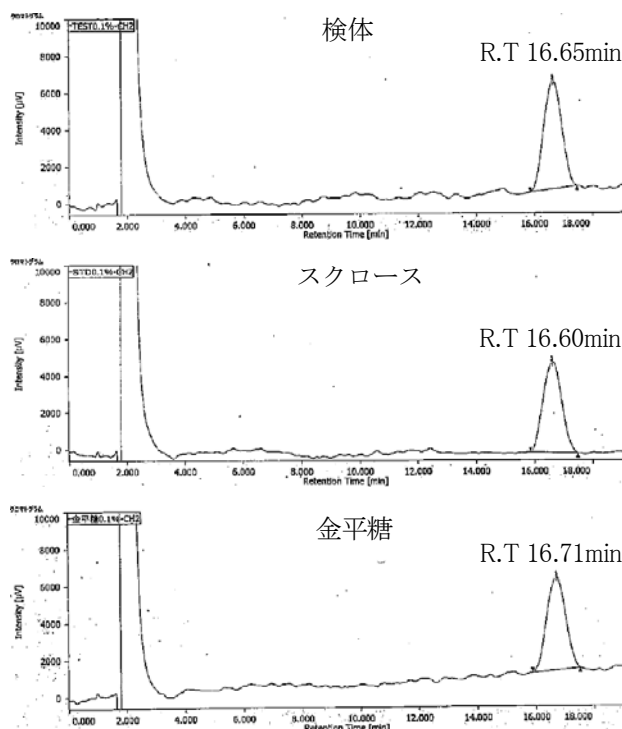


図4 検体から得られた HPLC クロマトグラム

考察

今回、病院へ緊急搬送された患者の喉に詰まった異物が金平糖であるか否かについての確認を行ったが、外観等から考慮すると金平糖であるかは疑わしく、この段階では未知検体であった。また、検体量が非常に少なく、一度破壊してしまうと確認できなくなる事項については先に全て確認しておく必要があり、慎重に操作を進める必要があった。

検体の外観はシリカゲルとよく似ていたため、スクロースおよび金平糖に加えてシリカゲルについても赤外吸収スペクトルを比較したところ、検体は、スクロースおよび金平糖と同一波数のところに同様の強度の吸収を認めた。一方、シリカゲルのスペクトルとは一致しなかったため、検体がシリカゲルである可能性は否定された。

次に、HPLC クロマトグラムを比較したところ、検体から得られたピークは、スクロースおよび金平糖から得られた主成分の保持時間と一致したことから、この検体

は金平糖であると推察された。

まとめ

一般的に検査を実施する場合、この物質が「A 物質」であるか否かの確認は比較的容易である。今回は病院が金平糖ではないかと想定し、金平糖であるか否かの分析を依頼された。しかし今回の事例では、検体量が限られており、適切に分析法を選択し、結果を出すことが求められた。今回の事例では、分析から得られたデータを的確に評価し、迅速に結論を出すことができたと考えている。今後も健康被害等の発生時に備え、分析知識や技術の向上を目指して、情報収集や技術習得に努める必要がある。

文 献

- 1) 黒見公一他：タンクローリーからの漏出物に関する調査，静岡県環境衛生科学研究所報告，**50**，45～48(2007)
- 2) 小林千恵他：冷凍食品中のマラチオンの緊急検査について，静岡県環境衛生科学研究所報告，**56**，63～66(2013)
- 3) 山崎喜与子他：イヌサフラン食中毒事例緊急検査について，静岡県環境衛生科学研究所報告，**57**，投稿中(2014)

イヌサフラン食中毒事例での緊急検査について

医薬食品部 食品班 山崎喜与子, 大坪昌広, 鈴木明子
小和田和宏

Urgent Determination of Colchicine in *Colchicum autumnale*

Kiyoko YAMAZAKI, Masahiro OTSUBO, Akiko SUZUKI
and Kazuhiro OWADA

今年度、有毒植物であるイヌサフランの誤食が原因と思われる食中毒が発生し、男性が死亡した。当初男性が喫食した植物がイヌサフランであるかは不明であったため、男性が喫食したと思われる植物片および警察により男性自宅から採取した植物片(花卉、球根)について、イヌサフランの有毒成分であるコルヒチンの定性・定量試験を実施することによりイヌサフランの鑑別を行うこととなった。男性が病院に持参した植物片には 2.4mg/g、男性の自宅から採取された花卉には 1.4mg/g、球根には 0.73mg/g のコルヒチンが含有されていることが明らかとなり、本事例はイヌサフランの誤食による食中毒であったことが判明した。

Key words : イヌサフラン, コルヒチン, 食中毒

Colchicum autumnale, Colchicine, food poisoning

はじめに

2014年9月4日御殿場保健所管内で、男性が有毒植物であるイヌサフランをギョウジャニンニクと間違え喫食したことにより、胃痛、吐き気および嘔吐などの食中毒症状を呈し、9月9日に死亡する事故が発生した。イヌサフランはユリ科の球根植物であり、全国でもギョウジャニンニクや玉葱と間違えて誤食される事故が発生している¹⁾。イヌサフランの成分であるコルヒチンは医薬品として痛風やリウマチなどの治療薬として用いられる²⁾。一方で、毒性も強く吐き気や嘔吐などの症状を伴い、重症になると多臓器不全を引き起こすことも知られている³⁾。ヒトの最小致死量は経口で0.086mg/kg(体重)³⁾と少量で死亡事例も報告されている。

男性が医師にかかった際に、原因と思われる植物を持参していたがイヌサフランであるかは不明であったため、当研究所でコルヒチンの定性および定量試験を行い、イヌサフランの鑑別を行うこととなった。また、同時に、男性の自宅から警察が採取した花卉および球根の分析も行った。

試料および方法

1 対象試料

試料は以下のとおりとした。

試料① 男性が病院に持参した花卉(図1)

試料② 男性の自宅から警察が採取した花卉(図2)

試料③ 男性の自宅から警察が採取した球根(図3)

2 試薬

コルヒチン標準品には SIGMA-ALDRICH 社製コルヒチン標準品を用いた。その他の試薬は特級またはそれ以上のものを使用した。

3 方法

試料からのコルヒチンの抽出方法は、グロリオサ中毒事例における LC/MS(/MS) および HPLC によるコルヒチン分析に関する報告等^{4) 5)} に準じた。

1) 試験溶液の調製

試料①0.16g(全量)、試料②1.58g(全量) および試料③5.20g(半量)にメタノール 40mL(試料③については 55mL)を加え、ホモジナイズした。吸引過後、メタノール 15mL を用いて刃を洗浄し、メタノール 5mL を用いてホモジナイザーカップ中の残留物を洗う操作を 3 回繰り返す。これらの洗液をろ液に合わせた。この溶液をメタノールを用いて正確に

100mL (試料③については500mL) とし、0.2 μ mのメンブランフィルターでろ過したものをHPLCの試験溶液とした。また、この溶液をメタノールで50倍希釈(試料③は100倍希釈)したものをLC/MS(/MS)の試験溶液とした(図4)。

2) 標準溶液の調製

コルヒチン標準品 20mg をメタノールに溶かし、正確に 20mL とし、標準原液とした。標準原液1mL を正確にこり、メタノールを加えて正確に 100mL として、標準溶液とした(10 μ g/mL)。また、標準溶液を適宜メタノールで希釈し、検量線確認用標準液(0.05~5 μ g/mL)とした。

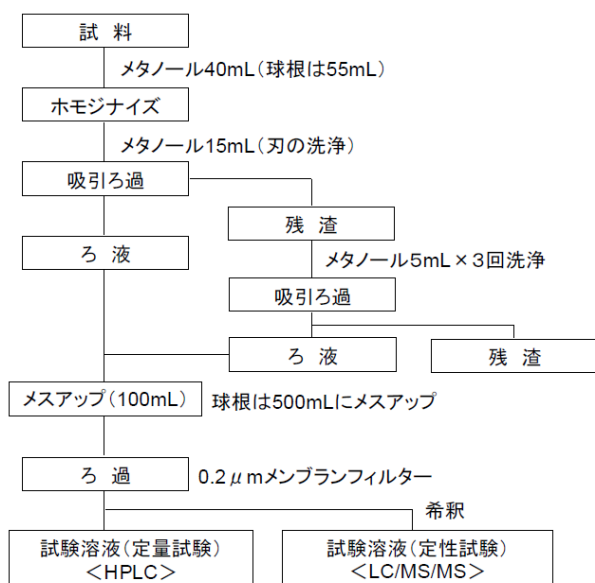


図4 試験溶液の調製方法

4 装置および測定条件

1) LC/MS(/MS)

① 装置

高速液体クロマトグラフは Alliance2695 (Waters 社製), 質量分析計は Quattro Micro API (Waters 社製)を用いた。

② HPLC 条件

カラム : X Bridge C18 (Waters 社製)
(2.1×150mm, 3.5 μ m)

カラム温度 : 40℃

流速 : 0.2mL/min

注入量 : 5 μ L

移動相 : 5mM 酢酸アンモニウム・65%メタノール水溶液

③ MS 条件

イオン化モード : ESI positive

分析モード : MRM, プロダクトスキャン

イオン電圧 : 30V

コリジョンエネルギー : 30eV

ソース温度 : 120℃

脱溶媒温度 : 370℃

コーンガス流量 : 50L/hr

脱溶媒ガス流量 : 600L/hr

注入量 : 5 μ L

MRM プリカーサーイオン : 399.89

MRM プロダクトイオン : 310.01 (定量イオン)

325.89 (確認イオン)

2) HPLC

装置 : Agilent 1100 (Agilent 社製)

カラム : Mygthsil RP-18GP (4.6×250mm, 5 μ m)

移動相 : メタノール:水混液(1:1)

流速 : 0.9mL/min

カラム温度 : 40℃

注入量 : 10 μ L

測定波長 : UV242nm および 280nm



図1 男性が病院に持参した花卉



図2 男性の自宅から警察が採取した花卉



図3 男性の自宅から警察が採取した球根

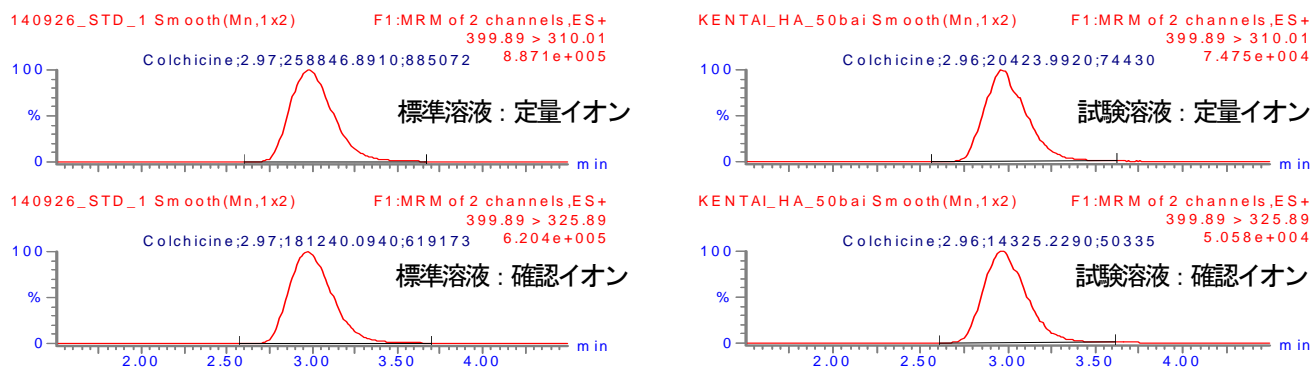


図5 コルヒチンのMRMによるクロマトグラム

結果および考察

1 LC/MS/MSによるコルヒチンの分析

LC/MS/MSのMRMモードにより、定量イオンおよび確認イオンで得られた面積比を比較することによりコルヒチンの定性試験を行った。標準溶液および試験溶液のMRMで得られたクロマトグラムを図5に示したが、標準溶液および試験溶液から得られた確認イオンおよび定量イオンの面積比がほぼ一致した。

また、m/z 399.89をプリカーサーイオンとして得られたプロダクトスキャンモードによるマススペクトルを比較したところ、m/z 310付近に特徴的なピークが観察され、スペクトルパターンも標準溶液と一致した(図6)。

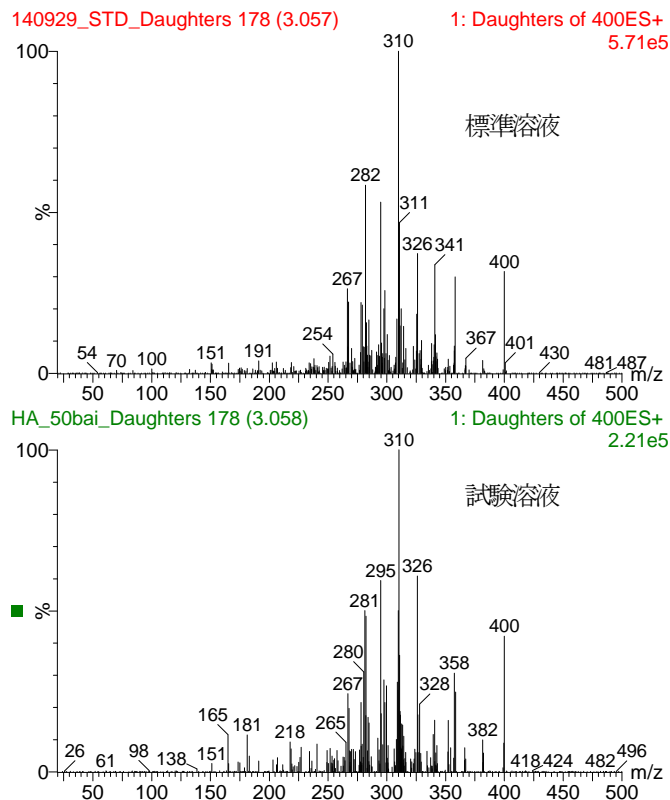


図6 コルヒチンのプロダクトスキャンのマススペクトル

これらの結果より、試験溶液から検出されたピークはコルヒチンであると同定された。

また、LC/MS/MSによる定量を試みたところ、コルヒチンの検量線は0.05~1.00 μg/mLの範囲で相関係数0.999以上と良好な直線性を示し、それぞれのコルヒチン濃度は試料①2.2mg/g、試料②1.5mg/g、試料③0.66mg/gであった。

2 コルヒチンの分析

HPLCでも試験溶液を測定した結果、コルヒチン標準溶液の保持時間約8.67分と一致するピークが検出された(図7)。

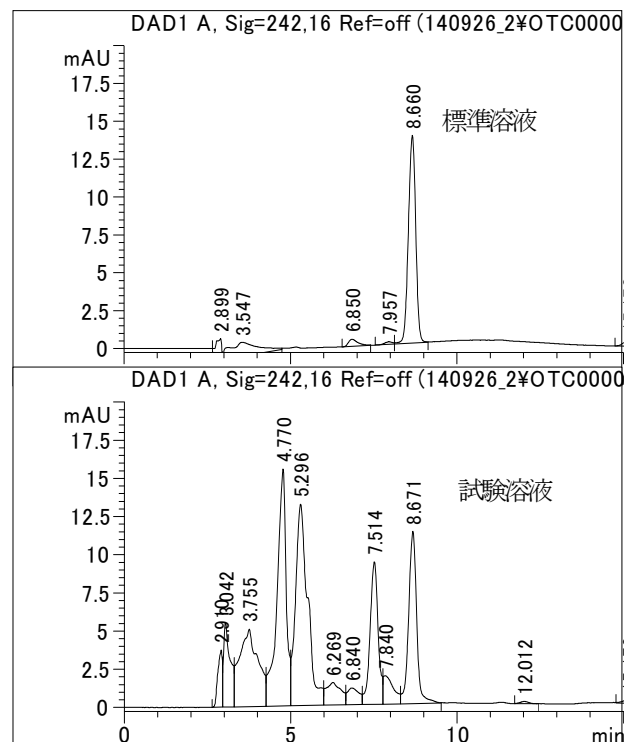


図7 HPLCによるクロマトグラム

また、標準溶液および試料溶液の保持時間約8.67分のピークのUVスペクトルを比較したところ、両者のスペクトルが一致し、このピークがコルヒチンであることが確認できた(図8)。

試験溶液から得られたHPLCクロマトグラムには、保持時間の重なる夾雑ピークが見られたため、HPLCの定量にはピーク高さを用いた。コルヒチンの標準溶液の検量線の相関

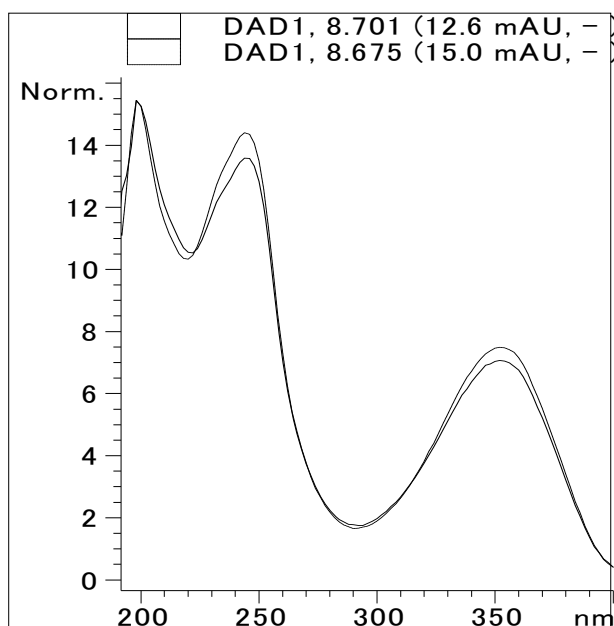


図8 HPLCの保持時間約8.67分のピークのUVスペクトル

文献

- 1) 独立行政法人国民生活センター
http://www.kokusen.go.jp/pdf/n-20080527_1.pdf#search=
イヌサフランによる中毒
- 2) 日本薬局方解説書編集委員会編: 第十六改正日本薬局方解説書, C-1676, 廣川書店, 東京(2011)
- 3) ナカライテクス株式会社: 製品安全データシート No.09305(1999)
- 4) グロリオサ中毒事例における LC/MS(/MS)および HPLC によるコルヒチン分析について, 静岡県環境衛生科学研究所報告, 50, 41-44 (2007)
- 5) 食品に関する化学物質などによる事故および苦情事例 (第13報), 横浜衛研年報, 45, 91-96 (2006)
- 6) 厚生労働省ホームページ自然毒のリスクプロファイル
http://www.mhlw.go.jp/topics/syokuchu/poison/higher_det_02.html

係数は0.999以上と良好であった。

HPLCではUV242nmおよび280nmの2つの波長を用いて定量を試みた。UV242nmでの定量値は、試料①2.6mg/g、試料②1.6mg/g、試料③0.72mg/gであり、また、UV280nmでの定量値は、試料①2.4mg/g、試料②1.4mg/g、試料③0.73mg/gであった。UV280nmでの測定結果はUV242nmで測定した場合に比べ夾雑ピークが少なかった。

まとめ

今回、ギョウジャニンニクと間違えてイヌサフランを喫食した食中毒事件が発生したため、イヌサフランの有毒成分であるコルヒチンをLC/MS/MSおよびHPLCで分析した。LC/MS/MSは非常に選択性が高く、定性に優れており、当該成分はコルヒチンであることが同定できた。また、汎用性が高く定量性に優れたHPLCによりコルヒチンの濃度を定量した結果、UV280nmにおいて、試料①2.4mg/g、試料②1.4mg/g、試料③0.73mg/gのコルヒチンが検出された。

一般にイヌサフランの球根には0.2~0.6%、鱗茎には0.08~0.2%のコルヒチンが含有されているといわれており⁶⁾、今回の測定値もほぼこの濃度範囲にあったことから当該男性はイヌサフラン中のコルヒチンによる食中毒により死亡したと推定された。

また、ヒトにおけるコルヒチンの最小致死量は体重50kgの場合4.3mgであることから、通常の食事で致死量に達することも十分考えられた。

イヌサフランの誤食をはじめ自然毒での食中毒が全国でも多数報告されているため、野草などを採取し喫食することに対し、より一層注意喚起を行っていく必要があると思われる。

お掃除シートに関する調査について

医薬食品部 食品班 横山玲子, 久保山真帆, 小和田和宏

Investigation about Cleaning Sheet for Kitchen

Reiko YOKOYAMA, Maho KUBOYAMA and Kazuhiro OWADA

手軽に使用できる使い捨てタイプのお掃除シートについて、キッチン周辺用のものを対象に、pH、除菌剤の含有量、除菌効果および汚れの拭取り率を調査した。

その結果、お掃除シートの pH は、4.0~9.6 であり、アルカリ電解水を使用していた 4 銘柄の pH は 8.6~9.6 と他の銘柄と比較して高めのアルカリ性であった。また、除菌剤の含有量調査では、除菌剤使用と表示されていた 7 銘柄中 6 銘柄から除菌剤が検出され、6 銘柄すべてに塩化ベンザルコニウムが含まれていた。

除菌効果の確認試験では、一般細菌数および大腸菌群において、お掃除シートで拭く前後で菌数が減少する傾向が認められたが、真菌では、銘柄により除菌効果に差が認められた。

ケチャップ汚れおよびソース汚れの拭取り率を検討したところ、夏期においては両汚れとも同じ 1 銘柄を除き、1 回の拭取りでおよそ半量以上の汚れを拭取ることができたが、冬期においては、その量はおよそ 2 割以下であった。この原因として、空気中の湿度の影響が考えられた。

Key words: キッチン用お掃除シート, 除菌剤, 除菌作用, 汚れの拭取り試験

cleaning sheet for kitchen, bacteria elimination content, bacteria-elimination effect, wipe-over test

はじめに

掃除は、料理、洗濯と並ぶ三大家事のひとつである。日本に掃除の文化が定着したのは、大化の改新前後といわれる。同じころ、中国から仏教の思想が伝来したことで、掃除の文化が仏教の思想とともに、主に貴族階級に普及したものとされる^{1,2)}。平安時代になると、庶民にも掃除という習慣が普及してきたが、当時の庶民の生活は、土間を中心としていたため、掃除をするのは、土間の「かまど周辺」が中心であったと考えられている。また、平安時代の「年中行事絵巻」には、疫病神や死者の怨霊を鎮めるために、掃除用具を持って祭りに参加している姿が描かれている²⁾。掃除による「払う」、「取り除く」行為を祭りという神事に取り入れ、悪い物を追い払うことができると信じられていたところなど、このころには、掃除が精神的な領域に位置づけられていたと言っても良いであろう。

さらに、江戸時代における江戸の町は世界でも屈指の都市であり、世界でも類を見ない様々な独自の文化が発

展する中、ゴミ処理やリサイクルにおいても優れたシステムが確立していったという¹⁾。

そして現在においても、掃除は日常生活の中で欠かせない家事である。しかし、料理や洗濯と比較すると、掃除に対して苦手意識を持つ人も少なくないようである。

掃除といえば、「雑巾で拭く」、「ほうきで掃く」、「ハタキで払う」、「掃除機をかける」などが主なものであるが、最近では、繰り返し使用できる雑巾に替わって、手軽に使える使い捨てタイプのお掃除シートを利用する消費者が増加していると考えられる。

現在、様々な用途のウェットワイパーが市販されており、中でも、住宅内の掃除をするためのお掃除シートは、場所や用途にあわせた多くの種類の商品が流通するようになった。これらお掃除シートは、「除菌効果」をうたった銘柄も多くあり、中には「99%以上除菌」など、大きな効果があると認識できる表示がされている商品も少なくない。近年では、除菌効果を期待して、お掃除シートを求める消費者が増加しているとともに、消費者の除菌に対する意識や清潔志向が高まっていることが考えられる。

そこで、このようなお掃除シートに着目し、静岡県内に流通している、キッチン周辺用のものについて、除菌剤の含有量を調査するとともに、除菌効果や汚れの拭取

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市葵区北安東 4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-ando, Aoi-ku, Shizuoka, 420-8637, Japan)

り率についても調査したので報告する。

試料および方法

1 調査対象

静岡市内での店頭で購入した、キッチン周辺用のお掃除シート 11 銘柄を対象とした (表 1)。

表 1 調査した銘柄

No.	サイズ (mm)	内容量 (枚)	価格 (円)	原紙 (材質)
1	200×300	20	98	不織布
2	200×300	20	98	不織布
3	200×300	24	105	レーヨン, ポリエステル
4	300×200	20	105	—
5	200×300	16	105	レーヨン, ポリエステル
6	205×285	20	348	レーヨン, ポリエステル
7	310×245	12	248	パルプ, ポリエステル
8	190×290	20	99	不織布
9	123×180	100	198	—
10	300×200	20	106	レーヨン, ポリエステル
11	180×300	15	122	レーヨン, ポリエステル

2 方法

1) 試料の調製

検体は、そのまま試料とした。

2) pH の調査

お掃除シートに pH 試験紙 (ADVANTEC 社製) を押し付けて試験紙をぬらしたときの色を、色-pH 値比較表と比較することにより pH を測定した。

3) 除菌剤の含有量調査

① 試験溶液の調製³⁾

シートをはさみで 4 等分した 1 片について、長辺を 5 回たんで遠沈管に入れ、50mM ギ酸・50mM ギ酸アンモニウム含有メタノール 15mL を加えてシートを沈めた。次に、これを 10 分間超音波抽出した後、30 分間振とうして得られた液について、0.45 μ m のフィルターを通過した液を試験溶液とした。

② 調査対象項目

調査対象項目は、除菌効果のある物質のうち以下の 6 物質とした。

塩化ベンザルコニウム (炭素数 12, 14 および 16 のもの)、塩化ベンゼトニウム、グルコン酸クロルヘキシジン、塩化セチルピリジニウム

③ 装置および測定条件

測定は HPLC を用いて行った。測定条件は以下のとおりである。

カラム : Inertsil ODS-3(4.6×150mm, 5 μ m)

カラム温度 : 40°C

溶離液 : 0.1%酢酸 : 0.1%酢酸含有メタノール (40 : 60)

流速 : 1.0mL/min

検出波長 : UV 215, 254, 260 および 272nm

注入量 : 10 μ L

⑤ 定量

それぞれの調査対象項目について、標準溶液における濃度対面積値により作成した検量線から濃度を定量した。

4) 汚れの拭取り率の調査

① 調査対象とした汚れ

対象とした汚れの種類は、市販のケチャップおよびソースを用いた。

② 試験方法

汚れの拭取り方

法を図 1 に示した。

あらかじめ約

10cm 四方のビニールシートの重さを測定し、その上

にケチャップ 0.5g

またはソース 0.3g

を正確に量りとった。次に、ビニールシートの中心に 5cm

幅になるようにこれを均一に塗り広げ、およそ 1 週間乾燥させて汚れを定着させた。汚れが定着したビニールシートは、拭取り試験の前に重さを測定して汚れの量にばらつきがないことを確認した。

このビニールシートをテープで実験台に固定した。次に、底面が 7.5×5cm で重さ 1kg のおもりを、お掃除シートを 2 つ折りにして 2 重にした上に設置し、およそ 10cm/秒の速さでお掃除シートを引っ張ってビニールシートの上を 1 回滑らせた後、再度ビニールシートの重さを測定した。お掃除シートを滑らせる前後の重さを比較して、汚れの拭取り率を算出した。なお、試験は原則として 4 回繰り返して実施し、平均値を算出した。

このビニールシートをテープで実験台に固定した。次に、底面が 7.5×5cm で重さ 1kg のおもりを、お掃除シートを 2 つ折りにして 2 重にした上に設置し、およそ 10cm/秒の速さでお掃除シートを引っ張ってビニールシートの上を 1 回滑らせた後、再度ビニールシートの重さを測定した。お掃除シートを滑らせる前後の重さを比較して、汚れの拭取り率を算出した。なお、試験は原則として 4 回繰り返して実施し、平均値を算出した。

③ 季節による汚れの拭取り率の違い

汚れの拭取り率を、7 月および 2 月に、①および②の方法により調査し、夏期と冬期の違いを検討した。

5) 除菌効果の調査

除菌効果について、以下の方法により調査した。

① 調査対象とした菌および培地

調査した菌の種類は、一般細菌、大腸菌・大腸菌群、ブドウ球菌および真菌とした。菌の採取には、スタンプ型培地である以下のぺたんチェック 10 (栄研化学株式会社製) を使用した。

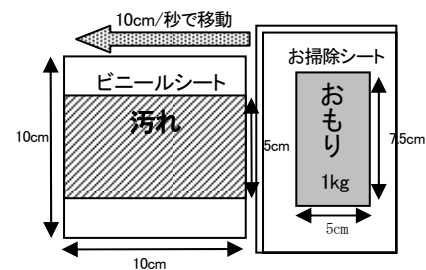


図 1 汚れの拭取り方法

- SCDLP 培地 (一般細菌)
- ES コリマーク培地 (大腸菌・大腸菌群)
- 卵黄加マンニット培地 (ブドウ球菌)
- サブロー培地 (真菌)

② 試験方法⁴⁾

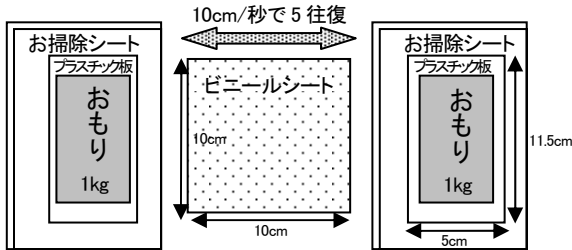


図2 除菌効果の試験方法

除菌効果の試験方法を図2に示した。実験台におよそ10cm四方のビニールシートをテープで固定し、ビニールシートを汚れた台所用スポンジで拭いて菌を均一に広げ、10分間放置した。次に、お掃除シートを2つ折りにして2重にした上に、重さ1kgのおもりを約11×5cmのプラスチック板に固定したものを設置し、およそ10cm/秒の速さでビニールシートの上を5往復拭いた後、5分間放置した。その後、スタンプ型培地をおよそ3秒間押し当てて菌を採取し、SCDLP培地およびESコリマーク培地は37℃・24時間、卵黄加マンニット培地は37℃・48時間、サブロー培地は25℃・5日間培養した後、菌数を計測し、ぺたんチェック10の説明書に示された汚染度判定基準に従って判定した。

別に、①台所用スポンジで拭いて、そのまま15分間放置した後、菌を採取したもの、②クッキングペーパーをぬらして固くしぼったものを用いて、お掃除シートと同様に操作して菌を採取したものについても菌数を計測し、お掃除シートで拭く前後の菌数を比較して除菌効果を確認した。

結果および考察

1 お掃除シートのpH調査

お掃除シートのpHの測定結果を表2に示した。その結果、今回調査したお掃除シートのpHは、4.0~9.6であった。また、アルカリ電解水を使用していた4銘柄(No.1~3, 10)は、使用していない銘柄と比較してpHが高かった。さらに、このうち3銘柄(No.1~3)は、pHが9以上であった。残りの1銘柄(No.10)のpHは8.4であり、他のアルカリ電解水使用の3銘柄より低い値であったが、これは、pH安定剤が使用されているためであ

ると考えられた。

2 除菌剤の含有量調査

調査したお掃除シート11銘柄について、シート1枚に含まれるそれぞれの除菌剤成分の含有量を表2に示した。

その結果、11銘柄中6銘柄において除菌剤の成分が検出され、6銘柄すべてにおいて塩化ベンザルコニウムが検出された。

お掃除シート1枚あたりの含有量は、C12塩化ベンザルコニウム0.58~6.70mg、C14塩化ベンザルコニウム0.24~2.11mg、C16塩化ベンザルコニウム0.24~0.27mgであった。また、塩化ベンザルコニウムのほかに、1銘柄(No.9)からは、塩化セチルピリジニウム0.30mg/枚が検出され、商品に記載された表示とおりの除菌剤成分が検出された。No.5については、「除菌剤」と表示に記載されていたが、今回の調査項目とは違った除菌剤成分を使用していると考えられた。しかし、どのような除菌剤成分がどれだけ使用されているか、解明には至らなかった。

表2 各銘柄のpH

No.	測定値
1*	9.5
2*	9.6
3*	9.4
4	6.0
5	7.8
6	5.2
7	8.6
8	4.0
9	5.5
10*	8.4
11	6.3

*: アルカリ電解水使用

表3 お掃除シート1枚に含まれる除菌剤の含有量

No.	測定値 (mg/枚)					除菌剤の表示
	塩化ベンザルコニウム C12	塩化ベンザルコニウム C14	塩化ベンザルコニウム C16	グルコン酸 クルヘキシジン	塩化セチルピリジニウム	
1	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—
4	1.47	0.34	—	—	—	有
5	—	—	—	—	—	有
6	4.89	2.11	0.27	—	—	有
7	0.84	0.32	—	—	—	有
8	1.66	0.71	—	—	—	有
9	0.58	0.24	—	—	0.30	有
10	6.70	—	0.24	—	—	有
11	—	—	—	—	—	—

3 汚れの拭取り率の調査

お掃除シートでの汚れの拭取り率を、夏期(7月)および冬期(2月)に調査した。お掃除シートで拭く前の汚れの重量を100%とし、お掃除シートで拭取った後の汚れ重量を算出し、汚れ拭取り率とした。

夏期(7月)における調査結果について、4回の測定値を図3, 4に、その平均値を表4に示した。ケチャップ汚れの平均拭取り率は16.2~67.0%であり、1銘柄(No.7)を除いて、おおむね50%以上の汚れを拭取ることができた。No.7については、拭取ることができた汚れ量は16.2%であった。この検体につき、再度、6回繰り返し

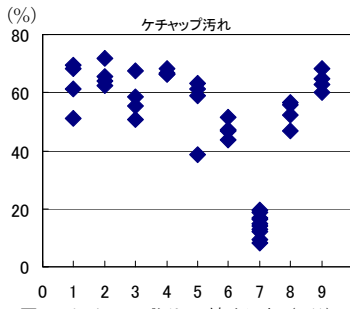


図3 ケチャップ汚れの拭取り率 (7月)

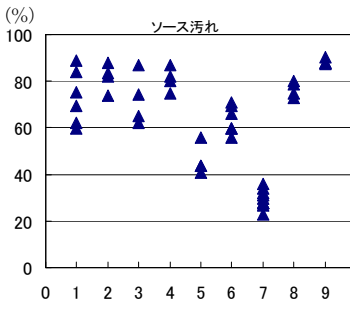


図4 ソース汚れの拭取り率 (7月)

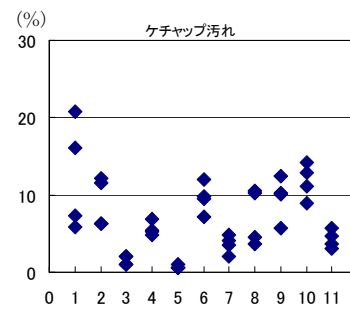


図5 ケチャップ汚れの拭取り率 (2月)

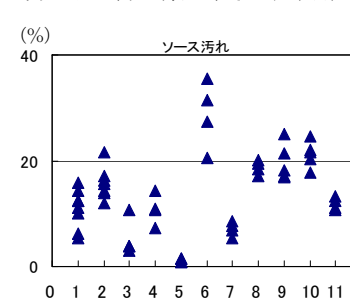


図6 ソース汚れの拭取り率 (2月)

表4 お掃除シート各銘柄の汚れの拭取り率の平均値 (%)

No.	夏期 (7月)		冬期 (2月)	
	ケチャップ	ソース	ケチャップ	ソース
1	62.6	73.3	12.5	8.5
2	65.9	81.8	9.1	16.6
3	58.0	71.9	1.6	5.4
4	67.0	81.0	5.6	10.8
5	55.5	45.9	0.7	1.2
6	47.4	63.7	9.7	28.7
7	16.2	29.0	3.7	7.1
8	52.9	76.4	7.3	18.8
9	64.0	88.3	9.6	20.4
10	—	—	11.8	22.1
11	—	—	4.3	11.8

により試験を実施したところ、その平均値は 13.0%であり、他の銘柄と比較して低い値となった。

また、ソース汚れの拭取り率の結果を図4および表4に示した。その結果、1銘柄 (No.7) を除くすべての銘柄で、おおむね 50%以上の汚れを拭取ることができた。一方、No.7では、拭取ることができた汚れ量は平均 29.0%であった。再度、4回繰り返しの試験を実施したところ、その平均値は 30.3%であり、ケチャップ汚れと同様に、他の銘柄と比較して低い値となった。

今回の方法により汚れ拭取り率を調査した結果、No.7は、ケチャップ汚れおよびソース汚れにおいて、他銘柄に比べ、拭取ることができる量が少なかったが、

この理由として、お掃除シートの形状が考えられた。No.7のお掃除シートには、凹凸の加工がなされており、平らなシートと比較して汚れとの接触面が少なくなることから、今回の調査方法の場合、低い値になった可能性がある。また、お掃除シートの材質なども汚れを拭取る際に影響を及ぼす可能性があると考えられた。

次に、冬期 (2月)における汚れの拭取り率を、夏期 (7月)にはなかった2銘柄を新たに加えて、計 11銘柄について調査した。

まず、ケチャップ汚れの拭取り率を図5および表4に示した。冬期においてケチャップ汚れを拭取ることができた量は、0.7~12.5%であり、全ての銘柄において、夏期 (7月)と比較して低い結果となった。拭取ることができた汚れの量が 10%を超えたものは2銘柄あり、No.1は最も高く 12.5%、次いでNo.10が 11.8%であった。一方、No.3は 1.6%、No.5は 0.7%であり、他の銘柄と比較して非常に低い値であった。

次に、冬期におけるソース汚れでは、拭取ることができた汚れの量は、1.2~28.7%であった (図6および表4)。拭取ることができた量が 20%を超えたものは3銘柄あり、No.6は最も高く 28.7%、次いでNo.10が 22.1%、No.9は 20.4%であった。拭取ることができた汚れ量が 5%以下であった銘柄は1銘柄 (No.5) で 1.2%と他の銘柄と比較して非常に低い値であった。

ソース汚れとケチャップ汚れの拭取り率と比較すると、どの銘柄もソース汚れの方が拭取った汚れの量がやや多かった。

さらに、夏期と冬期とで汚れの拭取りやすさを比較する (No.1~9) と、夏期のほうが汚れを拭取りやすく、冬期は汚れを拭取りにくかった。この理由として、定着した汚れに含まれる水分の影響が考えられた。夏期と冬期と同じ量の汚れを同じ面積になるように塗り広げたが、1週間後に定着した汚れの重量は、ケチャップ汚れもソース汚れも、夏期のほうが冬期より 1割程度重く、さらに1週間乾燥させても汚れの重さに変化はなかった。また、天候にも影響を受け、晴れた日と雨の日を比較すると同じ現象が見られた。これは、空気中の湿度が影響していると考えられ、夏期は湿度が高く、冬期は空気が乾燥しているため、夏期は汚れに含まれる水分が高くなり、冬期と比較して汚れを拭取りやすい結果に結びついたと考えられた。

今回の結果から、キッチン周りなどの汚れは、長時間放置することなく、汚れが乾燥する前にこまめに拭取ることで、容易にきれいな状態を保つことができるといえるであろう。

4 除菌効果の確認試験

お掃除シートで拭取った後の除菌効果を、一般細菌、大腸菌・大腸菌群、ブドウ球菌および真菌を対象に調査した(表5)。

1) 一般細菌

一般細菌については、お掃除シートで拭く前(No.①)には++であった細菌数が、ぬらしたキッチンペーパーで拭いた後(No.②)では+であり、お掃除シート(No.1~11)で拭いた後には、どの銘柄も細菌数が-または±となり、細菌数の減少傾向が確認された。

2) 大腸菌・大腸菌群

大腸菌・大腸菌群については、1枚の培地で確認でき、コロニーの色の違いにより判定できる。大腸菌は青~青紫のコロニーに生育するが、スポンジで拭いて雑菌を広げた今回の方法では、大腸菌は検出されなかった。大腸菌は、糞便汚染の指標となる細菌であるが、今回のスポンジ汚れには糞便由来の汚染はなかったものと考えられる。

また、大腸菌群はピンク~赤紫のコロニーとなり、今回は、この色のコロニーのみが検出された。お掃除シートで拭く前には、大腸菌群は+であったが、お掃除シートで拭いた後は、すべて検出されず、細菌数の減少傾向が確認された。

表5 お掃除シート各銘柄の除菌効果

No.	一般細菌	大腸菌群	真菌
①	++	+	+++
②	+	+	++
1	±	-	+++
2	±	-	+
3	±	-	++
4	±	-	±
5	±	-	+
6	-	-	±
7	±	-	±
8	±	-	+
9	-	-	++
10	±	-	±
11	-	-	++

①：台所用スポンジのみ(拭取り前)

②：キッチンペーパー

(一般細菌, 真菌の判定)

- : 発育なし
- ± : 10 個未満
- + : 10~30 個
- ++ : 31~100 個
- +++ : 100 個以上

(大腸菌群の判定)

- : 集落数ゼロ
- + : 集落数1 個以上

3) ブドウ球菌

ブドウ球菌では、スポンジで拭いて雑菌を広げた今回の方法では、お掃除シートで拭く前であってもブドウ球菌は検出されなかった。

ブドウ球菌は、切り傷や擦り傷などなどの傷口で見られる細菌である。今回使用したスポンジには、ブドウ球菌による汚染は認められなかったが、手や指などに傷がある場合には、周囲の汚染対策に注意が必要であると考えられた。

4) 真菌

真菌については、お掃除シートで拭く前(No.①)には+++であった菌数が、ぬらしたキッチンペーパーで拭いた後(No.②)は++であった。また、お掃除シート(No.1~11)で拭いた後には±~+++まで、銘柄により結果に差が認められた。

日本清浄紙綿工業会が定めた「除菌を標榜するウェットワイパー類の自主基準⁵⁾」によると、「除菌効果を判定するための菌は、大腸菌および黄色ブドウ球菌とし、これら2種類の菌に対する除菌活性の結果をもって、除菌効果を判定する」ことになっていて、「真菌類は含まない」とされている。このため、除菌効果をうたった多くの製品は大腸菌や黄色ブドウ球菌に対して効果がある除菌剤成分を選択しているが、その成分は、真菌に対する効果が弱かった可能性もあると考えられた。

まとめ

多くの消費者が利用しているお掃除シートについて、静岡市内で市販されていた、キッチン周りのお掃除用のもの11銘柄を対象に、除菌剤の種類や含有量、除菌効果等について調査したところ、以下のことが明らかとなった。

- 1 今回調査したすべての銘柄に、「除菌」や「除菌もできる」など、「菌数を減少させることができる」旨の表示があり、「99%以上除菌」など具体的な効果を示す表示があるものも見られた。
- 2 お掃除シートのpHは4.0~9.6であり、アルカリ電解水を使用したお掃除シートのpHは8.4~9.6と高めであった。
- 3 除菌剤の含有量調査では、除菌剤成分が検出されたすべての銘柄において塩化ベンザルコニウムが検出された。
- 4 汚れの拭取り率では、冬期より夏期のほうが汚れをたくさん拭取ることができた。この理由として、汚れに含まれる水分量の影響があり、空気中の湿度の影響がある可能性が考えられた。
- 5 お掃除シートの除菌効果について調査したところ、一般細菌と大腸菌群において、お掃除シートで拭く前後で、菌数の減少傾向が見られたが、真菌では、銘柄により除菌効果に差が認められた。
- 6 商品の注意事項にも記載されているとおり、お掃除シートを長時間使用する場合や皮膚の弱い人は、手袋を使用するなど、皮膚を保護するのが良いと考えられた。

文 献

- 1) 株式会社高砂ホームページ：掃除の歴史,
<http://www.shidapalm.co.jp/knowledge/history.html>
- 2) ダスキン富士宮ホームページ：お掃除の話,
<http://duskin-fujinomiya.jp>
- 3) 宮本紫織他：親水性相互作用クロマトグラフィー
(HILIC)による清浄綿中クロルヘキシジンの分析法の
開発, 愛媛衛環研年報, **8**, 27-31(2005)
- 4) ウエットワイパー類の除菌性能試験方法：一般社団法人
日本衛生材料工業連合会, 平成 25 年 4 月 1 日制定
- 5) 除菌を標榜するウエットワイパー類の自主基準：日本
清浄紙綿類工業会, 平成 25 年 4 月 1 日制定

吊り下げ式防虫剤に関する調査

医薬食品部 食品班 久保山真帆, 横山玲子, 小和田和宏

Investigation of Hanging Insect Repellent

Maho KUBOYAMA, Reiko YOKOYAMA and Kazuhiro OWADA

近年、殺虫剤に代わり空間用の害虫忌避剤の市場が拡大しており、中でも「吊り下げ型」の売り上げが圧倒的に高く、店頭では様々な製品が販売されている。一方で、県民生活センターには、化学物質過敏症等の相談者から、「マンション階下の家でベランダに吊るしている防虫剤が原因で、息苦しく窓も開けられない」等の相談が寄せられている。

そこで、吊り下げ式防虫剤について、製品の適切な使用方法を県民に情報提供するため、化学物質の拡散状況や使用状況による拡散量の変化について調査を行った。

その結果、防虫剤成分の拡散は風向きや防虫剤からの距離による影響を大きく受け、また、長期間の使用期限をうたう製品についても時間の経過と共に防虫剤成分の拡散量の低下が見られた。さらに設置された防虫剤が雨に濡れることを想定した浸水テストを行ったところ、水への防虫剤成分の流出が見られ、防虫剤成分の拡散量にも影響を及ぼすことが予想された。

Key words: 吊り下げ式防虫剤, ピレスロイド, トランスフルトリン, エンペントリン
hanging insect repellent, pyrethroid, transfluthrin, empenethrin

はじめに

近年、殺虫剤に代わり空間用の害虫忌避剤の市場が拡大している¹⁾。空間用害虫忌避剤には、「吊り下げ型」、「置き型」、「網戸用」等があるが、この中でも、「吊り下げ型」の売り上げが圧倒的に高い。

吊り下げ式防虫剤は火や電気を使わずに常温で揮発する薬剤が使用されており、網目状の樹脂等に練り込んだ薬剤が風を受けて少しずつ拡散し、虫が近づかない空間をつくるというもので、雨にさらされても効果が変わらず、一定期間虫よけ効果が持続するとされている。

ハエや蚊を室内で目にしたくない、子どもやペットがいる室内で殺虫剤を使いたくない等、消費者の「虫よけ」ニーズは強まる一方で、各メーカーは消費者の利用場面に合わせた新製品の開発や既存製品の改良に力を入れており、店頭では様々な製品が販売されている。

一方で、県民生活センターには、化学物質過敏症等の相談者から、「マンション階下の家でベランダに吊るしている防虫剤が原因で、息苦しく窓も開けられない」等の相談が寄せられている。

そこで、吊り下げ式防虫剤について、製品の適切な使用方法を県民に情報提供するため、化学物質の拡散状況や使用状況による拡散量の変化について調査を行ったので、報告する。

試料および方法

1 テスト対象

静岡市内のドラッグストア等で購入した吊り下げ式防虫剤8銘柄(No.1~8)およびプッシュ式殺虫剤2銘柄(No.9~10)をテスト対象とした(表1)。

2 試薬および標準品

トランスフルトリン, エンペントリン: AccuStandard, その他の試薬: 特級またはそれ以上のもの

3 方法

1) 表示

製品に記載されている表示を調査した。

2) 吊り下げ式防虫剤からの防虫剤成分の拡散量に関する調査(距離)

吊り下げ式防虫剤は、軒下やベランダに吊り下げて使用するケースが多いと思われるため、防虫剤成分が距離に応じてどのくらい拡散するのかを調査した。

① 試験溶液の調製²⁾

No.1, 2 を対象に、直接外部からの風が当たらない室

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市葵区北安東4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-ando, Aoi-ku, Shizuoka, 420-8637, Japan)

表1 テスト対象

タイプ	No.	適用害虫	有効成分	使用期間など	価格
吊り下げ式 防虫剤	1	ユスリカ、チョウバエ	トランスフルトリン	約200日間	¥984
	2	ユスリカ、チョウバエ	トランスフルトリン	約200日間	¥900
	3	ユスリカ、チョウバエ	トランスフルトリン	約100日間	¥777
	4	ユスリカ、チョウバエ	トランスフルトリン、エンペントリン	約200日間	¥934
	5	ユスリカ、チョウバエ	トランスフルトリン	約150日	¥798
	6	ユスリカ、チョウバエ	トランスフルトリン、エンペントリン	約1年間	¥908
	7	ユスリカ、チョウバエ	トランスフルトリン、エンペントリン	約120日間	¥739
	8	ユスリカ、チョウバエ	エンペントリン	約3週間～1か月	¥105
プッシュ式 殺虫剤	9	蚊成虫およびハエ成虫の駆除	トランスフルトリン	約120回分	¥950
	10	蚊成虫およびハエ成虫の駆除	トランスフルトリン	約120回分	¥934

内に扇風機と吊り下げ式防虫剤を設置し、空気捕集用ポンプ（柴田科学株式会社製 ミニポンプ MP-Σ300）に Sep-Pak C18（Waters 社製）を接続して、一定時間室内空気を捕集した。扇風機の風量は強（2.0m/s）とし、扇風機の風下 50cm 地点に吊り下げ式防虫剤を吊り下げ、さらにその風下 40cm 地点と 100cm 地点、吊り下げ式防虫剤からサイド 40cm 地点と 100cm 地点にポンプを設置した（図1）。ポンプの空気捕集口の先端に、ビニールチューブと Sep-Pak C18 を取り付け、毎分 1L の空気を捕集した。

Sep-Pak C18 は、1 個あたり残留農薬用アセトン約 19mL で溶出した後、20mL に定容し、これを GC/MS 用試料とした。

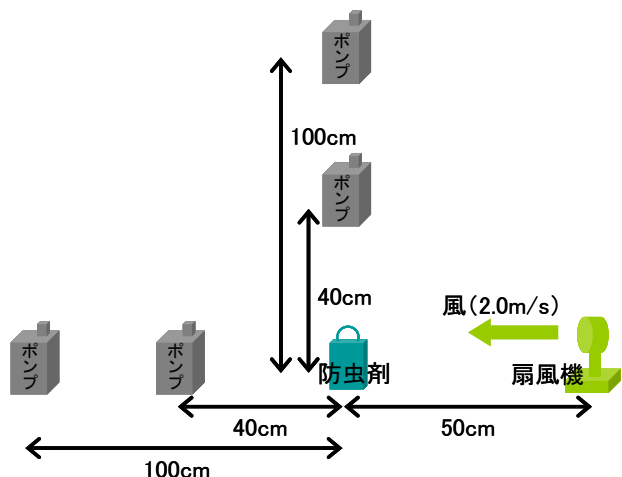


図1 防虫剤の設置位置と空気捕集位置

3) 吊り下げ式防虫剤からの防虫剤成分の拡散量に関する調査（経時変化）

吊り下げ式防虫剤は、製品によって使用期限が異なり、今回購入した銘柄も 30 日から 365 日と使用期限が大きく異なっていた。製品によっては使用方法（設置場所等）によって使用期限は異なるとの記載がある銘柄も見られたが、すべての銘柄を同条件で使用し始めた場合、時間の経過によって防虫成分の拡散量がどのように変化する

かについて調査した。

No.1～8 を雨に濡れない屋根下に設置し、開封直後から 1 か月ごとにサンプリングし、防虫剤成分の拡散濃度を測定した。また、No.1, 2 については、雨に濡れる軒下にも設置し、同様にサンプリングした。

① 試験溶液の調製

No.1～7 について、扇風機の風下 50cm 地点に吊り下げ式防虫剤を吊り下げ、さらにその風下 40cm 地点にポンプを設置して、開封直後から各銘柄の使用期限がくるまで 1 か月ごとに経時的（表2）に一定時間室内空気を捕集し（図2）、①の方法で得たアセトン溶液を GC/MS 用試料とした。

なお、No.8 については防虫剤成分の拡散量が非常に少なく、空気捕集では定量できなかったため、No.8 の製品の中にセットされている薬剤を染み込ませてある紙片（製品 1 個分）を適当な大きさに切断したものをアセトン 30mL で 20 分間超音波抽出を行い、これを 2 回繰り返した溶液をアセトンで適宜希釈し、GC/MS 用試料とした。

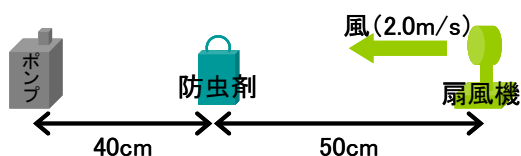


図2 防虫剤の設置位置と空気捕集位置

表2 サンプリング時期

No.	使用期限	サンプリング時期							使用期限後	
		開封直後	1か月	2か月	3か月	4か月	5か月	6か月		7か月
1	200日	○	○	○	○	○	○	○	○	○
2	200日	○	○	○	○	○	○	○	○	○
3	100日	○	○	○	○	-	-	-	-	○
4	200日	○	○	○	○	○	○	○	○	○
5	150日	○	○	○	○	○	-	-	-	○
6	365日	○	○	○	○	○	○	○	○	○※1
7	120日	○	○	○	○	-	-	-	-	○
8	30日	○	-	-	-	-	-	-	-	○

○：実施

※1：使用期限が長いので、7か月で終了とした。

4) 吊り下げ式防虫剤からの防虫剤成分の拡散量における水濡れの影響

今回調査した多くの銘柄で、雨に濡れても効果が変わらない旨の記載が見られたため、水に濡れることにより、その後の防虫剤成分の拡散量にどの程度の影響があるのか、No.1, 2, 5, 7, 8を対象に調査した。製品を水に浸け、浸水前後の製品からの防虫剤成分の拡散量を調べるとともに、製品を浸けた水にどの程度防虫剤成分が含まれているか調べた。

① 試験溶液の調製

開封直後および3Lの水に3時間浸けてから一晩乾燥させた後において、3)①の方法で得たアセトン溶液をGC/MS用試料とした。

また、製品を浸けた水45mLとヘキササン5mLを混合し、ヘキササン層を硫酸ナトリウムで脱水したものを適宜ヘキササンで希釈し、GC/MS用試料とした。

5) プッシュ式殺虫剤に含まれる有効成分

吊り下げ式防虫剤と同じ成分が含まれるプッシュ式殺虫剤について、1プッシュ当たりに含まれる有効成分の量を測定し、吊り下げ式防虫剤と比較した。

① 試験溶液の調製

No.9, 10について、20mLのアセトンの入った比色管に1プッシュ吹き付け、アセトンで適宜希釈し、GC/MS用試料とした。

6) ガスクロマトグラフ・質量分析装置 (GC/MS) 測定条件²⁾

① 装置

ガスクロマトグラフは450-GC (Varian社製)、質量分析計は240-MS (Varian社製)を用いた。

② GC条件

カラム：DB-1ms (0.25mm×30m, 膜厚0.25μm)

キャリアガス：ヘリウム(1.0mL/min)

注入口温度：250℃

カラム昇温：50℃(0min)→10℃/min→240℃(1min)

→5℃/min→300℃(5min)

注入量：1μL

注入方式：スプリット (1:20)

トランスファーライン温度：280℃

③ MS条件

イオン源温度：250℃

イオン化エネルギー：70eV

イオン化法：EI

分析モード：Scan

④ 測定物質

トランスフルトリン

エンペントリン

結果および考察

1 表示

各銘柄は、包装容器に、有効成分や製品の特長をはじめとして、使用方法や使用上の注意事項、保管上の注意事項等に関する記載があった。

有効成分としては、すべての銘柄でトランスフルトリンまたはエンペントリンというピレスロイド系農薬成分が含まれていた。ピレスロイドは除虫菊に含まれる天然殺虫成分であるピレトリンに似た化合物³⁾で、9銘柄 (No.1~7, 9, 10) にトランスフルトリン、4銘柄 (No.4, 6~8) にエンペントリンが含まれていた。ピレスロイドは害虫の神経に作用し麻痺させることで効果を発揮する一方で、ヒト等の哺乳類の体に入っても速やかに分解され、短時間で体外に排出されることから、安全性の高い成分であるとされており、今回の対象銘柄をはじめとして、多くの防虫剤で使用されている。

すべての吊り下げ式防虫剤において、適用害虫は「ユスリカ、チョウバエ」と記載されており、防虫効果を期待している消費者もいると思われる「蚊」は対象外であった。一方、プッシュ式殺虫剤2銘柄の有効成分は吊り下げ式防虫剤と同じトランスフルトリンであるが、医薬部外品に分類され、効能効果として「蚊成虫の駆除」と記載されていた。蚊は衛生害虫に分類されるため、効能効果として「蚊成虫の駆除」を記載することができるのは医薬品及び医薬部外品のみとなる⁴⁾。トランスフルトリンは殺虫効果だけでなく、その濃度が低い場所では虫が近付いてこないという忌避効果があるため³⁾、吊り下げ式防虫剤についても、濃度によっては蚊に対する忌避効果を期待できると予測されるが、雑品として販売されていることから、表示における適用害虫はユスリカ等の不快害虫のみが対象となっていると考えられた。

吊り下げ式防虫剤8銘柄のうち、6銘柄 (No.2~7) で屋外・屋内兼用との記載があったが、製品説明の中の設置場所例としては、玄関や勝手口、ベランダ、窓際等が記載されており、屋内といっても置き型防虫剤のように部屋の中ということではなく、出入り口や窓の屋内側か屋外側に設置することが想定されていると考えられる。

屋外・屋内兼用との記載があった6銘柄 (No.2~7) とNo.1では、雨に濡れても効果が変わらない旨の記載が見られ、これらの製品はプラスチック樹脂や網状のものに薬剤を染み込ませた形状のものであった。なお、No.8は、紙片に薬剤を染み込ませてあるため、水に濡れると薬剤が溶け出すおそれがあり、雨にぬれない場所で使用するよう記載されていた。

このほか、使用期限は使用環境によって異なる旨の記載が6銘柄 (No.1~3, 5~7)、鑑賞魚等のいる水槽の近

くで使用しないようにとの注意書きが7銘柄 (No.1~7) にあった。また、設置場所に関する説明 (設置場所の例示等) は吊り下げ式防虫剤8銘柄すべてに記載されていたが、設置にあたって風向きを考慮したほうがよいとの記載があったのは1銘柄 (No.1) のみであった。

2 吊り下げ式防虫剤からの防虫剤成分の拡散量に関する調査(距離)

製品からの距離によって、防虫成分の拡散量にどの程度の差があるのか、No.1, 2を対象に、捕集した空気1m³当たりのトランスフルトリン濃度を図3に示した。

これら2銘柄について、結果に大きな差は見られず、サイドよりも風下で、また、防虫剤からの距離がより近い場所において防虫剤成分が多く拡散していることが明らかとなった。風下40cm地点における防虫剤成分の量を100%とすると、防虫剤成分の量は風下100cm地点では80%程度であったが、サイド40cm地点では30%程度、サイド100cmでは10%程度まで減少した。

例えば、開放した窓のすぐ外側に防虫剤を設置した場合、窓の風上側かつ近距離に防虫剤が設置されている場合は窓付近に防虫剤成分が拡散することで、外から室内に入ろうとする虫に対してある程度の防虫効果が期待できるが、風向きによってはほとんど効果が期待できない可能性がある。さらに、屋外に設置した場合、風の強さ

によっては、拡散した防虫成分が直ちに拡散してしまうことが考えられるので、この場合も防虫剤による防虫効果が期待できない可能性がある。

このことから、防虫効果を期待する場所からより近くの風上側に防虫剤を設置することが、防虫効果を得るためには重要であるといえる。

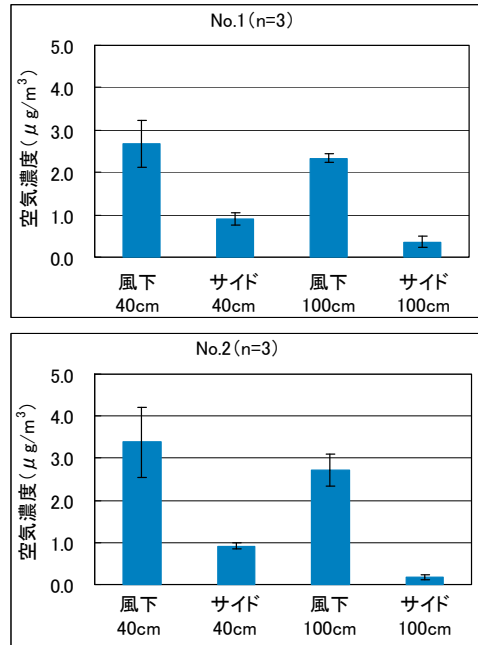


図3 各地点における防虫成分の拡散量

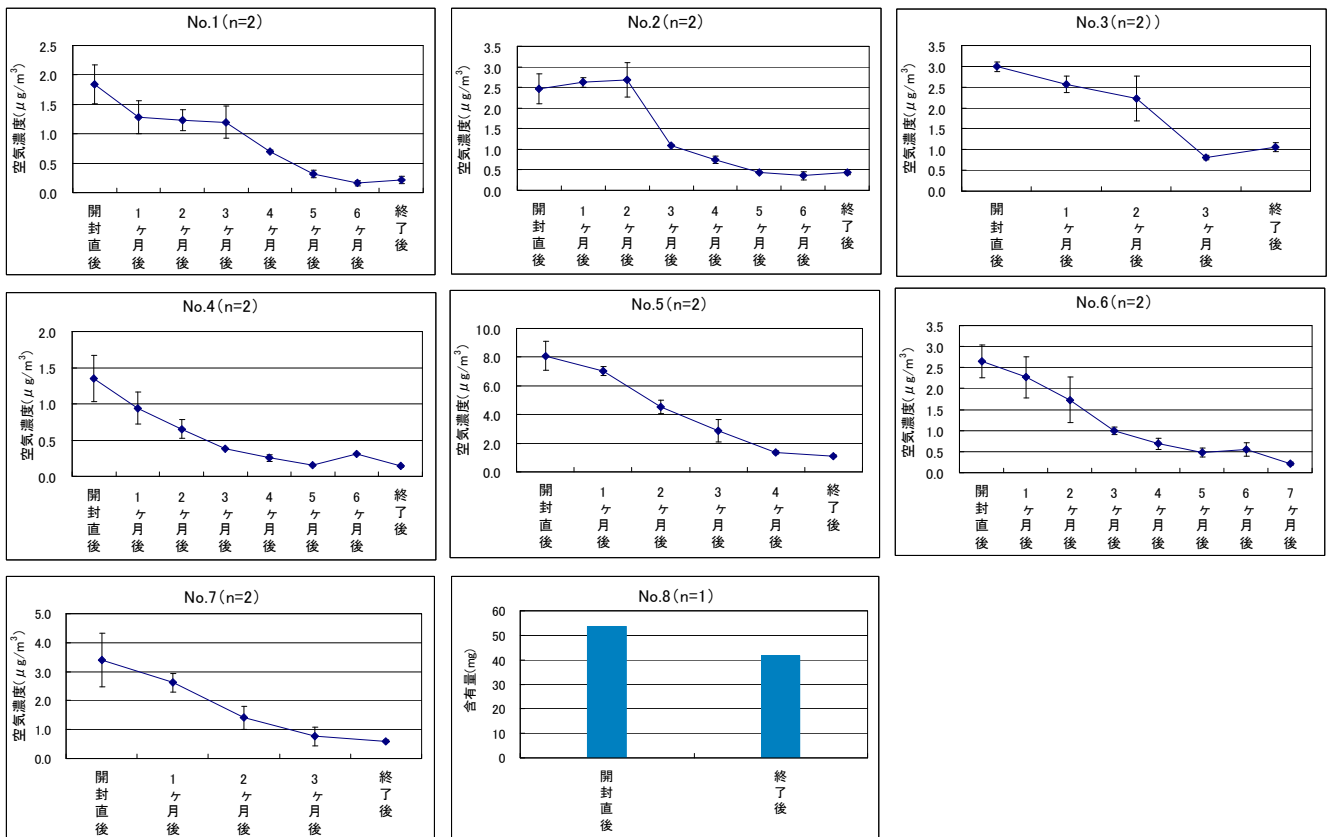


図4 屋根下に設置した各銘柄からの防虫成分の拡散量 (経時変化)

3 吊り下げ式防虫剤からの防虫剤成分の拡散量に関する調査(経時変化)

すべての銘柄を同条件で使用し始めた場合の防虫剤成分の拡散量の変化を図4に示した。なお、No.4, 6, 7については有効成分としてトランスフルトリンと共にエンペントリンも記載されていたが、どの銘柄においても、エンペントリンは定量限界以下であったため、トランスフルトリンの結果のみを示した。

図4に示したとおり、No.1~7は、銘柄や使用期限に関わらず、時間の経過と共に空気中の成分濃度の低下、防虫成分の拡散量が減少している傾向が見られた。若干濃度の上昇が見られた部分もあるが、それほど大きな変化ではなく、サンプリング場所の室温やわずかな風の影響があると推察された。

今回調査した銘柄では、2~4か月経過時点で、開封直後と比較して成分拡散量は50%以下となっていた。特にNo.6は使用期限が1年間と多数販売されている製品の中でも最も使用期限の長い製品であったが、7か月経過時点で成分拡散量は開封直後の約8%まで減少しており、残りの5か月の間、期待する効果が得られない可能性があることが予想された。

No.8については、拡散量が非常に少なく、薬剤を染み込ませた紙片から直接抽出することで変化を調べたが、使用期限となる1か月後にも、紙片には約78%の成分が残っていたことから、成分が拡散しにくく、期待する効果が得られない可能性があることが予想された。

使用期限が記載されていることから、使用期限までの間は変わらずに一定の効果があることを期待する消費者も多いと思われるが、今回テスト対象としたどの銘柄についても、使用期限まで変わらずに同じ効果を得ることは難しいと考えられた。

No.1, 2については軒下(雨に濡れる)に設置したときについても調査し、結果を図5に示した。その結果、No.1, 2共に、屋根下(雨に濡れない)に設置したほうが軒下(雨に濡れる)に設置したものよりも薬剤が緩やかに減少している傾向が見られた。屋根下は軒下よりも直射日光が当たりづらく、雨に濡れない環境であったことが、この差が生じた理由であると考えられる。

4 吊り下げ式防虫剤からの防虫剤成分の拡散量における水濡れの影響

水濡れによって防虫剤からの防虫成分の拡散量にどの程度の変化があるかを調査した。

まず、浸水させた水中の防虫剤成分量を図6に示した。その結果すべての銘柄において、製品を浸水させた水から防虫剤成分が検出されたことから、どの銘柄についても水に濡れることで防虫剤成分が流出することがわかっ

た。調査した5銘柄の浸水条件はすべて同じであったが、浸水前後の防虫成分の拡散量の変化には銘柄間で差があったことから、水による影響の大きさは銘柄によって異なると考えられた。

次に、浸水前後の防虫剤成分の拡散量の割合を図7に示した。設置場所や雨の降り方によって、製品への水の影響の程度は異なるが、水に濡れることによって防虫剤成分は確実に流出していることを考えると、使用期間が長い銘柄も多いことから、できる限り雨に濡れない屋根下等に設置することが望ましいと考えられる。

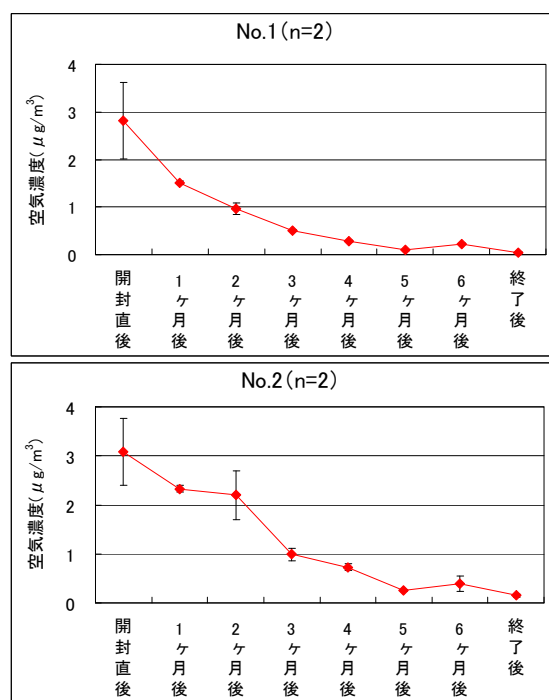


図5 軒下に設置した各銘柄からの防虫成分の拡散量(経時変化)

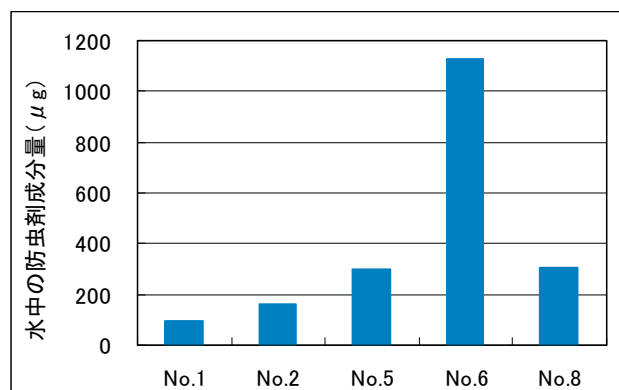


図6 浸水させた水中に含まれる防虫剤成分の量

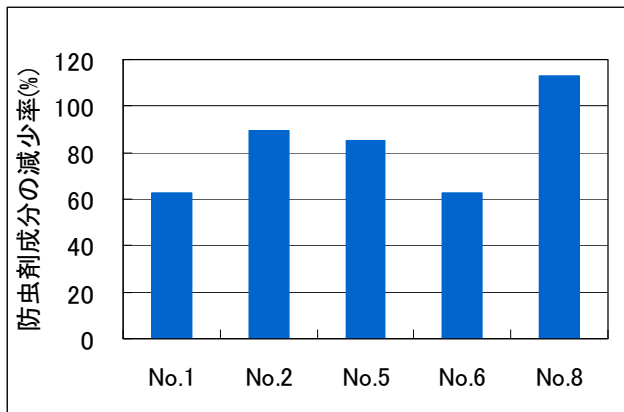


図7 浸水後の防虫成分の拡散量の変化
(浸水前の空气中濃度を100%とする)

5 プッシュ式殺虫剤中に含まれる有効成分

プッシュ式殺虫剤1プッシュ当たりに含まれる有効成分量は、No.9では27.73mg(3回平均)、No.10では8.76mg(3回平均)であった。また、表示から計算した1プッシュ当たりの有効成分量はNo.9では16.67mg、No.10では11.67mgであった。

プッシュ式の製品は、使用者が指で1プッシュ、上から下に力をかけて押す方式であるため、プッシュの押し方(押す深さ、押す時間)によってばらつきが大きいと考えられた。

プッシュ式の製品については、室内用の製品となっており、例えば、6畳程度の一般的な部屋の体積は25m³であるため、1プッシュ分の成分が均等に拡散したと想定すると、濃度はNo.9では1.11mg/m³、No.10では0.35mg/m³となる。吊り下げ式防虫剤7銘柄(No.1~7)の風下40cm地点における開封直後の成分濃度は1.35~8.10μg/m³であり、また、2の結果から、風下からサイド100cm地点ではこの10%程度の濃度となると考えられるため、プッシュ殺虫剤は、吊り下げ式防虫剤と比較すると、有効成分の濃度はかなり高くなることがわかった。

まとめ

- 1 今回調査した吊り下げ式防虫剤、プッシュ式殺虫剤にはピレスロイド系成分であるトランスフルトリンまたはエンペントリンが含まれていた。ピレスロイド系成分は、害虫に対して高い殺虫作用を示すが、哺乳類に対しては安全性が高い、濃度が低い場所では虫が近付いてこないという忌避効果がある等の優れた点があることから、多くの製品で使用されている薬剤である。
- 2 防虫剤成分の拡散状況は、風向きや防虫剤からの距離によって大きな差が見られた。防虫剤の風下以外

で距離がある場合では、成分濃度が大きく低下することから、窓の風上側かつ近距離に防虫剤が設置されている場合には、その付近の室内においてはある程度の防虫効果が期待できるが、風向きによってはほとんど効果が期待できない可能性がある。さらに、屋外に設置した場合、風の強さによっては、製品から拡散した防虫剤成分が直ちに拡散してしまうことが考えられるので、この場合も防虫剤による防虫効果が期待できない可能性がある。このことから、防虫効果を期待する場所からより近く、風上側に防虫剤を設置することが、防虫効果を得るためには重要であるといえる。

- 3 開封後は銘柄や使用期限に関わらず、時間の経過と共に防虫剤成分の拡散量の低下が見られ、使用期限まで開封直後と変わらずに同じ効果を得ることは難しいと考えられた。
- 4 雨に濡れることによってすぐに製品の効果が期待できなくなるわけではないが、雨に濡れることにより、防虫剤成分が流れ出てしまうことから、できる限り雨に濡れない場所に設置することが望ましいと考えられた。
- 5 プッシュ式殺虫剤では、プッシュの押し方(押す深さ、押す時間)によって放出される薬剤量にばらつきがでることが考えられた。また、プッシュ式殺虫剤使用時の空間の薬剤濃度は、吊り下げ式防虫剤と比較してかなり高いと考えられた。

文献

- 1) 日用品化粧品新聞ホームページ、特集・殺虫剤
(<http://www.hpc-news.co.jp/>)
- 2) 国民生活センター、商品テスト結果「一回使い切りタイプの殺虫剤の室内残存量を調べる」(2002)
- 3) 大日本除虫菊株式会社ホームページ、ピレスロイドの特長は？(<http://www.kincho.co.jp/>)
- 4) 日本家庭用殺虫剤工業会ホームページ、害虫について
(<http://sacchuzai.jp/>)

いくらに関する苦情テストについて

医薬食品部 食品班 久保山真帆, 横山玲子, 小和田和宏

Complaint Test about a Artificial Salmon Roe

Maho KUBOYAMA, Reiko YOKOYAMA and Kazuhiro OWADA

当研究所では, 県民生活課および県民生活センターに相談が寄せられた商品について, 原因究明のための「苦情テスト」を実施し, その結果を消費生活相談の処理や消費者啓発に活用している。

今回, スーパーで購入したいくらの醤油漬けを食したところ, 「見た目および食感が不自然で人工のいくらではないかと感じた」との相談が県民生活センターに寄せられた。もし, 人工いくらに対して誤った表示が行われて販売されているとすれば, 消費者にとって不利益が生じることになることから, 県民生活センターからの依頼に基づき, 当該商品が天然のいくらであるか, または人工いくらであるか, 苦情テストを実施した。

苦情品, 当所で作成した人工いくら, 市内スーパーで購入したいくらを対象に, 外観試験, ニンヒドリン試験, カタラーゼ反応試験, 白濁試験および FT-IR を行った結果, 今回の苦情品は人工ではなく, 天然のいくらである可能性が高いとの結論が得られた。

Key words: いくら, 人工いくら, 苦情テスト

salmon roe, artificial salmon roe, complaint test

はじめに

当研究所では, 県民生活課および県民生活センターに相談が寄せられた商品について, 原因究明のための「苦情テスト」を実施し, その結果を消費生活相談の処理や消費者啓発に活用している。

今回, スーパーで購入したいくらの醤油漬けを食したところ, 「見た目および食感が不自然で人工のいくらではないかと感じた」との相談が県民生活センターに寄せられた。

天然のいくらはサケ, マスの卵であるが, かつては本物の供給が少ないのに需要が多く, いくらに似せて作ったコピー商品(人工いくら)が出回っていた。最近では本物のいくらの値段が以前よりも安くなっているため, 人工いくらを販売するメリットが少なくなり, いくらのコピー商品はほとんど出回っていない状況である¹⁾。しかし, 各地の消費者センターには「皮が硬い。人工いくらではないか。」といった苦情が持ち込まれており^{1,2,3)}, 完全に市場から消えたわけではない。皮が硬いというのは人工いくらの特徴¹⁾であるが, 見た目で見分けることは

難しい。

もし, 今回相談者が購入したいくらが人工いくらであり, 「いくら」との誤った表示が行われて販売されているとすれば, 消費者にとって不利益が生じることになることから, 県民生活センターからの依頼に基づき, 当該商品が天然のいくらであるか, または人工いくらであるか, 苦情テストを実施したので報告する。

試料および方法

1 テスト対象

消費者から相談の寄せられた青森県産醤油漬けいくら(以下, 「苦情品」), に加えて, 静岡市内のスーパーで購入した北海道産醤油漬けいくら(以下, 「北海道産いくら」), 当研究所で作製した人工いくら(以下, 「人工いくら」)および人工いくらを醤油漬けにした醤油漬け人工いくら(以下, 「醤油漬け人工いくら」)をテスト対象とした。

2 人工いくらおよび醤油漬け人工いくらの作製⁴⁾

食用色素(赤色102号, 黄色4号)で着色した1%アルギン酸ナトリウム溶液を, 1%塩化カルシウム溶液の中にピペットで1滴ずつ加え, 人工いくらを作製した。

また, 人工いくらを調味液(醤油, みりん, 酒を各大きじ1)に一晩漬け, 醤油漬け人工いくらを作製した。

静岡県環境衛生科学研究所

(〒420-8637, 静岡市葵区北安東4-27-2)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(4-27-2, Kita-ando, Aoi-ku, Shizuoka, 420-8637, Japan)

3 試薬および標準品

特級またはそれ以上のもの

4 方法

1) 表示

苦情品の表示内容を調査した。

2) 外観

苦情品、北海道産いくら、人工いくらおよび醤油漬け人工いからの外観を比較した。

3) ニンヒドリン試験(粒)³⁾

苦情品、北海道産いくら、人工いくらおよび醤油漬け人工いくら各約 2g に 2%ニンヒドリン試薬を約 2mL 加えて、色の変化によりアミノ酸の有無を調べた。

4) ニンヒドリン試験(卵膜と中身)

3)に加え、苦情品と北海道産いくらについては、卵膜と、いくらを潰して卵膜から取り出した中身について、それぞれニンヒドリン試験を行った。

中身を取り出して軽く水で洗った卵膜 1 粒分と中身 0.8g に 2%ニンヒドリン試薬を約 1mL 加えて色の変化を確認した。

5) カタラーゼ反応試験³⁾

苦情品、北海道産いくら、人工いくらおよび醤油漬け人工いくら各約 2g に 30%過酸化水素を約 2mL 加えて、気泡の発生により酵素の有無を調べた。

6) 白濁試験³⁾

苦情品、北海道産いくら、人工いくらおよび醤油漬け人工いくらについて、熱湯に浸した時の色の変化から卵膜のタンパク質の有無を調べた。

7) FT-IR (フーリエ変換赤外分光光度計)

苦情品の卵膜と北海道産いからの卵膜を軽く水洗いして乾燥させた後、FT-IR を用いて分析を行った。

サーモエレクトロン株式会社製フーリエ変換赤外分光光度計 Nicolet380 (スキャン回数:16 回, 分解能:4cm⁻¹, 検出器:DTGS) により 1 回反射 ATR (媒質ダイヤモンド) 測定を行った。

結果および考察

1 表示

苦情品は「自家製」(インスタ加工)の商品であり、JAS 法に基づく表示義務の対象とはなっていなかった。

(図 1)

2 外観

北海道産いくらには、球体の一部に全体よりも色の濃い部分があり、苦情品にも同様に色の濃い部分が観察された(図 2)。

苦情品の大きさは 8.20mm (10 粒平均) であり、北海道産いからの大きさ 6.99mm (10 粒平均) に比べると、

やや大きめであった。

北海道産いくらには粒にしわがよっているものが多かったのに対し、苦情品はあまりしわがなく、張りのある球体であるものが多かった。



図 1 苦情品



図 2 苦情品(左)と北海道産いくら(右)の外観

3 ニンヒドリン試験(粒)

天然のいくらでは、タンパク質(アミノ酸)とニンヒドリン試薬が反応して青~青紫色を呈する。

ニンヒドリン試薬を加えて 10 分後、苦情品および北海道産いからは、いからの色が青紫色に変わり、アミノ酸が含まれていることが確認された。一方、人工いくらおよび醤油漬け人工いくらでは色の変化が見られなかった(図 3, 4)。

4 ニンヒドリン試験(卵膜と中身)

苦情品および北海道産いからの卵膜と中身は、それぞれどちらの試料もニンヒドリン試薬により青紫色に変わり、アミノ酸が含まれていることが確認された(図 5)。

5 カタラーゼ反応試験

動物性の非加熱食品では、カタラーゼという酵素が活性をもっているため、過酸化水素が水と酸素に分解され、酸素が気泡になって出てくる³⁾。しかし、人工のいからの原材料は、海藻抽出物としても知られるアルギン酸ナトリウムであり⁴⁾、植物性であるため、カタラーゼをもっていないことから、酸素を発生しない。

今回、各いくらに過酸化水素を加えたところ、苦情品および北海道産いくらでは、気泡の発生が確認されたが、苦情品は北海道産いくらと比較するとやや気泡は少なめであった。一方、人工いくらおよび醤油漬け人工いくらでは気泡は発生しなかった(図 6)。

6 白濁試験

天然のいからは熱によりタンパク質が変性して皮が白

くなるが³⁾、人工のいくらにはアルギン酸ナトリウムが主成分であるため色が変わらない。

熱湯に浸して2分後、北海道産いくらおよび苦情品は

いくらの色が白濁し、タンパク質が含まれていることが確認された。一方、人工いくらおよび醤油漬け人工いくらでは色は変化しなかった(図7)。

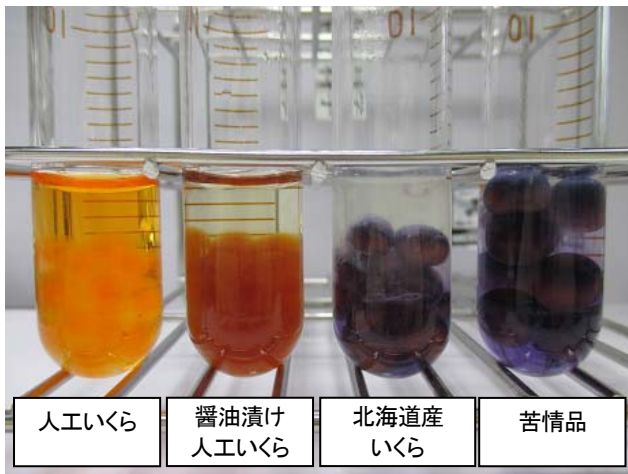


図3 ニンヒドリン試薬を加えた各試料

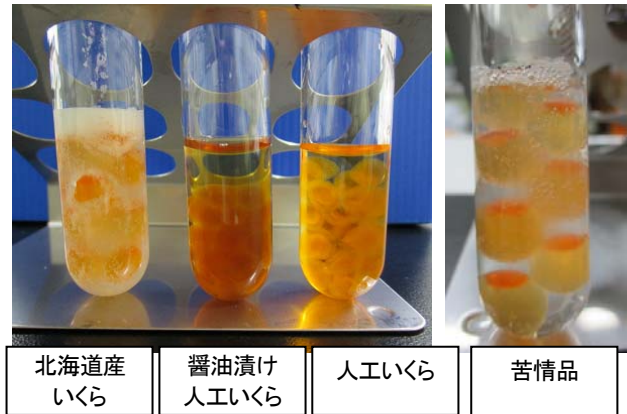


図6 過酸化水素を加えた各試料



図4 ニンヒドリン試薬を加える前後の各試料 (一粒)

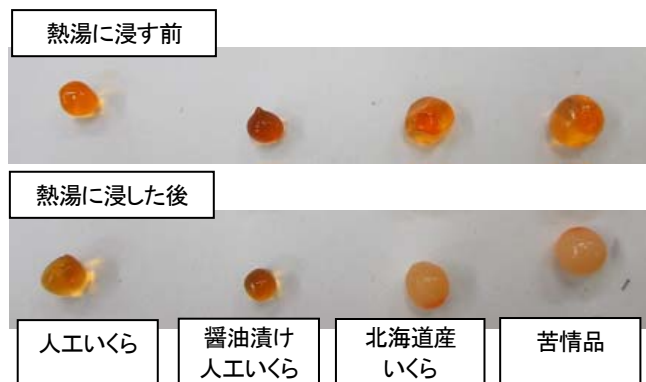


図7 熱湯に浸す前と後の各試料

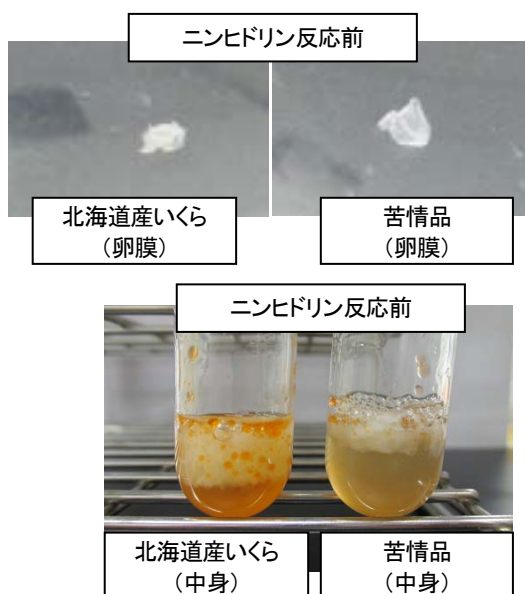
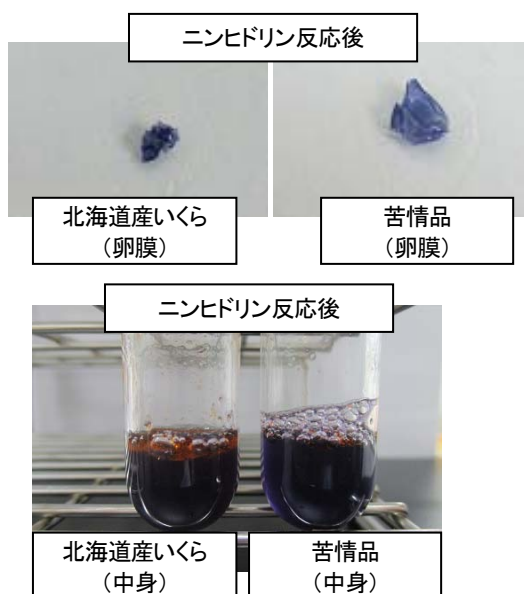


図5 ニンヒドリン試薬を加える前後の各試料 (卵膜、中身)



7 FT-IR(フーリエ変換赤外分光光度計)

苦情品および北海道産いくらの卵膜についてFT-IRを用いて分析した結果を図8に示した。両者のIRスペクトルは類似しており、両者の卵膜は類似成分で、タンパク質を含んでいる可能性が高いという結果であった。

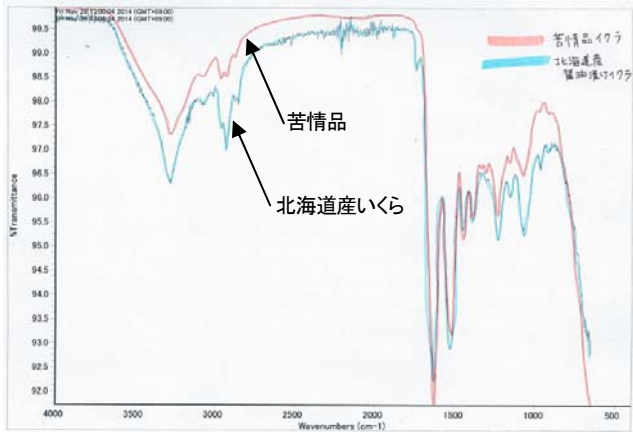


図8 IR スペクトル

まとめ

今回人工いくらではないかと疑われた苦情品をはじめ、スーパーで購入した北海道産いくら、人工いくらおよび醤油漬いくらを試料として実施した各試験結果(表1)から、苦情品は人工いくらではなく、天然のいくらである可能性が高かった。

今回作製した人工いくらは、アルギン酸ナトリウムと塩化カルシウムを使った一重の簡易なものであるが、工場等で機械を使って製造される人工いくらは膜、内容物、色の濃い目玉部分の三重構造となっている⁴⁾。しかし、三重構造の人工いくらの場合も、原材料はアルギン酸ナトリウムやペクチン、ゼラチン、サラダ油、色素等であるため、今回実施したニンヒドリン反応、カタラーゼ反応および白濁試験では、当所で作製した人工いくらと同様の結果になると考えられる。

表1 各種いくらの試験結果

	人工いくら	醤油漬 人工いくら	北海道産 いくら	苦情品
外観	*	*	一部に濃い部分	一部に濃い部分
ニンヒドリン試験 (タンパク酸)	—	—	+	+
カタラーゼ反応試験 (酵素)	—	—	+	+
白濁試験 (タンパク酸)	—	—	+	+
FT-IR (タンパク酸)	*	*	+	+
大きさ (mm)	*	*	6.99	8.20
しわ	*	*	多い	少ない (張りがある)

* : 検査未実施

相談者から県民生活センターに、「見た目や食感から当該商品が人工であると感じた」という話があった苦情品は、スーパーで購入したいくらよりも粒が大きく、しわがない張りのある球体で、また、両方のいくらをつぶしたところ、苦情品の方が、皮が硬いと感じられた。サケやマスが成熟して産期が近づいた産卵直前の完熟卵では、卵粒が大きく、卵膜も厚くなるため^{2,5)}、今回の苦情品はそのような時期の卵であったのではないかと推察される。

今回の苦情品については、表示、製品ともに問題はなく、また、相談者もテスト結果についての報告を求めていなかったことから、本テスト結果をもって県民生活センターにおける苦情処理も終了となった。

文献

- 1) 京都府ホームページ：京都府消費者生活安全センター くらしの情報ひろば
(<http://www.pref.kyoto.jp/shohise/15400094.html>)
- 2) イクラの皮が堅い。人造イクラでは？、東京都平成4年度食品衛生関係苦情処理集計表、90-91 (1994)
- 3) 名古屋市消費生活センターホームページ、商品テスト
- 4) 新潟大学工学部複合微粒試験室ホームページ
- 5) 農林水産省ホームページ、消費者の部屋

静岡県内の微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 濃度状況について (第2報) — 質量濃度測定および成分分析結果 (2013年度) —

大気水質部 大気騒音環境班 三宅健司, 篠原英二郎, 萱沼広行,
前田有美恵

Study on Concentration of PM_{2.5} in the Area of Shizuoka Prefecture (2nd Report)
- Concentration of PM_{2.5} and its Component (FY2013) -

Kenji MIYAKE, Eijiro SHINOHARA, Hiroyuki KAYANUMA
and Yumie MAEDA

微小粒子状物質 (PM_{2.5}: 空気動学的粒径 2.5 μm で 50% カットされた 2.5 μm 以下の微小粒子) は 1990 年代から米国を中心に PM_{2.5} の健康影響に関する研究結果が多数報告され, 国際的に注目されている。日本では, 2009 年 9 月に環境基準が設定され, 本県でも 2011 年度から自動測定機の整備を行い, 質量濃度の測定を開始した。2013 年度の PM_{2.5} 質量濃度の状況は, 前年と同様に春季に高濃度になる傾向が見られたほか, 前年には見られなかった夏季の高濃度事例などの特徴的な濃度変動も確認された。2013 年度から成分分析を開始し, 水溶性イオン成分, 炭素成分, 無機元素成分の 4 季 2 週間の測定を行った。その結果, 硫酸イオン (SO₄²⁻), 硝酸イオン (NO₃⁻), アンモニウムイオン (NH₄⁺) が PM_{2.5} の主要組成成分であり, 炭素成分も比較的高い組成割合であることが明らかになった。また, 成分分析の結果を用いて発生源寄与と推定を行ったところ, 寄与率は年間を通して二次生成粒子が高く, 次いで重油燃焼, 自動車であり, 本調査地点の PM_{2.5} による汚染は, 越境を含めた移流による影響とローカル発生源の影響の複合した結果であることが示唆された。

Key words: 微小粒子状物質, PM_{2.5} 常時監視, 成分分析, 二次生成粒子, 発生源寄与

PM_{2.5}, PM_{2.5} monitoring, component analysis, secondary formation aerosol, source contribution

はじめに

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) に関しては, 2009 年 9 月に環境基準¹⁾が設定されたことを受け, 2010 年 3 月 31 日, 「大気汚染防止法第 22 条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準について (平成 13 年 5 月 21 日環管大第 177 号, 環管自第 75 号)」の一部が改正²⁾され, PM_{2.5} の質量濃度の測定に加え, 成分分析³⁾も実施することとなった。このことから, 本県では 2011 年から測定のための機器整備を行い, PM_{2.5} の調査・観測を開始した。そこで今回, 2013 年度に実施した質量濃度と成分分析の測定結果から県内の PM_{2.5} 濃度状況の把握とレセプターモデル解析を用いた発生源寄与と推定を行ったので報告する。

方法

1 質量濃度

本研究では, 2013 年度 (2013 年 4 月 1 日から 2014 年 3 月 31 日) の PM_{2.5} 県有測定局計 7 局 (一般環境大気測定局 5 局, 自動車排出ガス測定局 2 局) の測定データを用いた。測定機種はすべてハイブリッドモニター SHARP5030 (東京ダイレック株式会社) である。図 1 に県内の測定地点 (県有測定局) を示した。

<一般環境大気測定局 (一般局) >

湖西市役所 (湖西), 掛川市大東支所 (大東), 島田市役所 (島田), 救急医療センター (富士), 裾野市民文化センター (裾野)

<自動車排出ガス測定局 (自排局) >

自排掛川 (掛川), 自排三島 (三島)

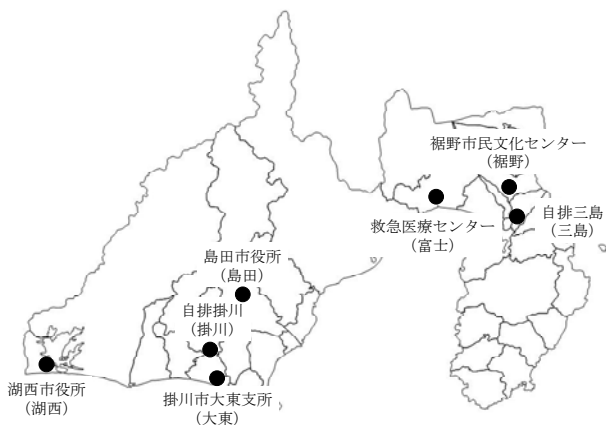


図1 PM_{2.5}測定地点 (2013年度県有測定局)

2 成分分析

1) 調査地点

成分分析調査は、常時監視測定局の一般環境大気測定局である救急医療センター（富士市津田蓮台場 217：標高7m）で行った。当該地点は富士市街地の南東部に位置し、周囲は製紙業を中心とした静岡県を代表する工業地域のひとつである。

2) 調査期間

2013年度の調査については春季、夏季、秋季、冬季の四季ごとに以下に示す期間において24時間×14日間のサンプリングを基本とした。なお、サンプリング開始時刻は10時とした。

春季： 2013年5月8日(水)～5月21日(水)

夏季： 2013年7月30日(火)～8月13日(火)

秋季： 2013年10月23日(水)～11月6日(水)

冬季： 2014年1月22日(水)～2月5日(水)

3) 採取装置及び分析条件

PM_{2.5} 捕集装置は、シーケンシャルエアースンプラー（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 FRM2025）を使用した。この捕集装置を2台設置し、サンプリングフィルターはPTFEメンブレンディスクフィルター（PALL社テフロー）と石英繊維フィルター（PALL社 Model 2500QAT-UP）に捕集し、質量濃度（秤量法）、水溶性イオン成分（Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻）、炭素成分（有機炭素、元素炭素）、無機元素成分（Na、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Mo、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Sm、Hf、W、Ta、Th、Pb、Cd）の分析を行った。なお、捕集および分析法は環境大気常時監視マニュアル（第6版）および成分測定マニュアルに従った。

結果と考察

1 質量濃度

1) 年平均値、日平均値の年間98%値の状況

図2に富士における2013年度日平均値推移、表1に2013年度の年平均値および日平均値の状況を示した。2013年度のPM_{2.5}については、7月、8月の夏季に断続的に日平均値が35μg/m³を超過する高濃度事例があった

(図2)。年平均濃度については、11.6-16.7μg/m³であり、1局（湖西）で15μg/m³（年平均値に係る環境基準値）を超過した。また、日平均値については、年間の98%値が30.4-45.2μg/m³であり、湖西で1日平均値に係る環境基準値35μg/m³を超過した。日平均値が35μg/m³を超過した日数についても湖西が28日間（7.7%）で最も多く、2012年度と比較しても高い結果であった⁴⁾。

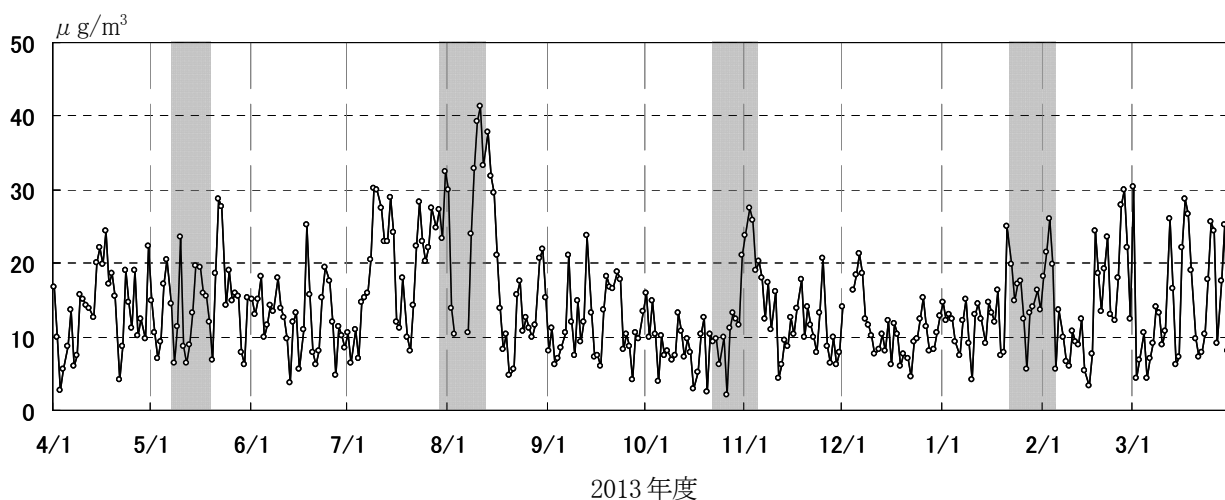


図2 富士における2013年度PM_{2.5}日平均値推移
(※網掛け部は成分分析期間)

表 1 年平均値, 日平均値の状況 (2013 年度)

測定地点名	有効測定 日数	年平均値	日平均値	日平均値35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 超過日数 (割合%)
		$\mu\text{g}/\text{m}^3$	年間98%値 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
裾野	361	12.7	30.8	5 (1.4)
三島	365	13.7	34.0	7 (1.9)
富士	360	13.9	30.4	3 (0.8)
島田	350	11.6	32.3	5 (1.4)
大東	345	13.2	36.2	9 (2.6)
掛川	365	12.4	33.8	5 (1.4)
湖西	364	16.7	45.2	28 (7.7)

2) 日平均値の月別集計結果

日平均値 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過した延べ日数は8月が31日, 次いで3月が12日, 7月が7日, 2月が5日, 11月が4日, 5月, 12月, 1月が各1日であった. 8月については全県的に高濃度となる傾向が見られたが, 3月については12日中10日が湖西と大東であり, 県西部で高濃度日が多かった (図 2). 月平均値については7月, 8月および2月, 3月が比較的高い結果であり, 3月については大東と湖西は他の地点と比べ月平均値が高めであった. また, 前年度と比較すると2月, 3月については同様の傾向であったが, 7月, 8月については前年の傾向とは異なる結果となった (図 3).

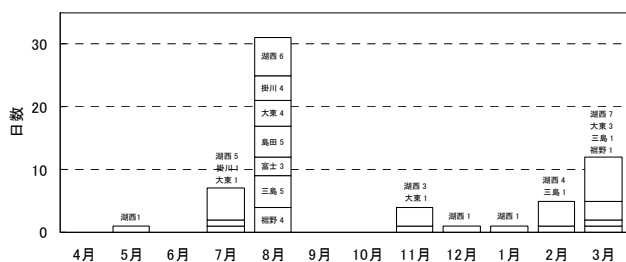


図 2 日平均値 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 月別超過日数

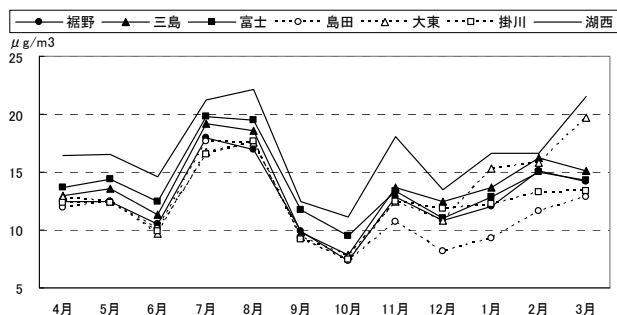


図 3 月平均値の年間変動 (2013 年度)

3) 日平均値変動の地域性

日平均値の変動パターンの測定地点類似性を検証するため, 日平均値データ (データの標準化は行っていない) を用いてクラスター解析 (Ward 法) による地点分類を行った. 解析ツールはフリーの統計解析ソフト R を用いた. 解析結果を図 4 に示した. 湖西は前述のとおり, 県内の

他の地点と比較して変動傾向が特徴的であることから独立した分類となったが, 他の地点については2つのクラスターに分類した場合, 県東部 (三島, 富士, 裾野) と県中西部 (大東, 掛川, 島田) に分かれる結果となった. しかし, 日平均値の変動パターンは時系列的な観点から見ると全局で類似しているため, 日々の濃度変動は, 県全域の濃度変動に地域の特定発生源からの影響が加わり, 複合的な要因によりもたらされることが示唆された.

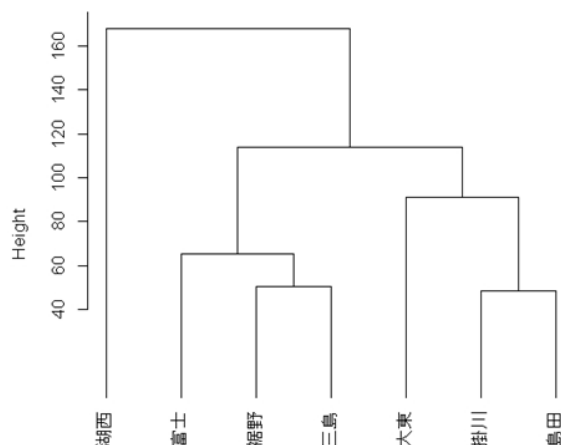


図 4 クラスター解析結果 (n=338)

2 成分分析

成分分析期間の成分測定結果を図 5 に示した.

質量濃度の調査期間平均濃度は夏季が 24.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で最も高く, 春季が 12.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で最も低かった. また, 夏季は期間内の濃度変動が大きく, 期間内の最高値は 44.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8月10日), 最低値は 11.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8月3日) であった.

水溶性イオン成分については, 質量濃度に占める割合の各期間平均が 40-54% の範囲にあり, 特に夏季は期間を通して高い傾向が見られた. また, 組成については SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ の3成分でイオン成分の約 90% を占めており, 季節別では特に, 夏季の SO_4^{2-} の割合が大きく, 質量濃度の約 50% を占めていた. また, 冬季は他の季節と比較し, NO_3^- が多く含まれていた. 富士は沿岸部に位置しているが, Na^+ や Cl^- の値はすべての季節で高くなく, 海塩の影響はそれほど見られなかった.

炭素成分については, 水溶性イオン成分に次いで質量濃度に占める割合が高く, すべての季節で平均的に 20-30% 前後であった. また, 夏季について, 後半の高濃度日には有機炭素の濃度が上昇し, 質量濃度の変動と相関性が高かったが, 元素炭素は濃度の上昇が見られず, 質量濃度の変動との明確な関連は見られなかった (図 6). このことから, 有機炭素も静岡県の $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度要因の

一つであることが示唆された。

無機元素については、分析対象は31元素であったが、全体的に濃度が低く、質量濃度に対する寄与も水溶性イオン成分や炭素成分に比べ低く、元素によっては検出下限値以下のデータが多く見られたものもあった。元素別

で特徴が見られたものはVであり、春季と夏季に高濃度となる傾向が認められた。Pbについては、夏季の後半と冬季の後半の高濃度日に濃度が高くなる傾向が見られ、Pb濃度とPM_{2.5}質量濃度の変動パターンの相関性も認められた。

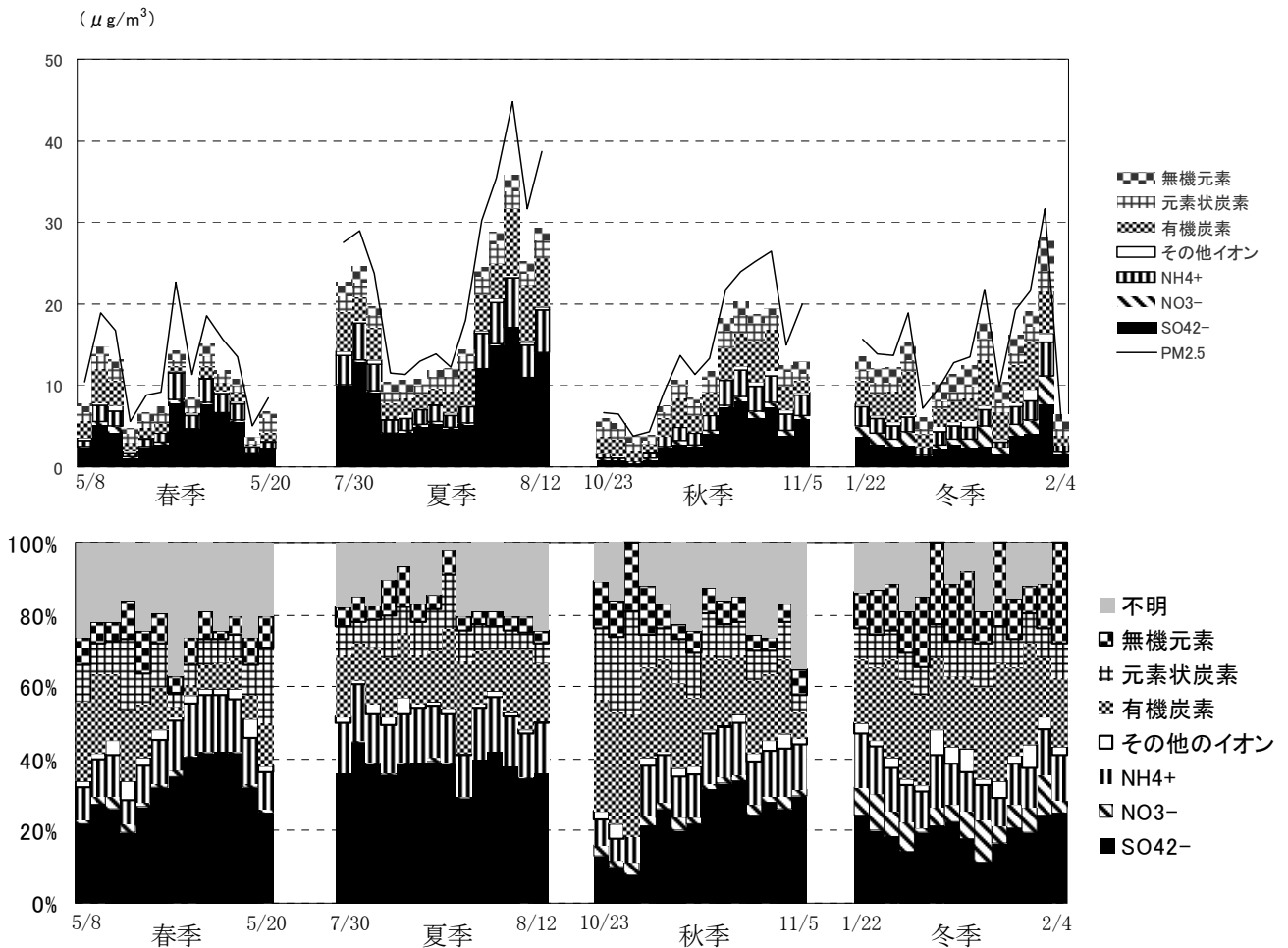


図5 成分分析結果
(上図：濃度 下図：組成比率)

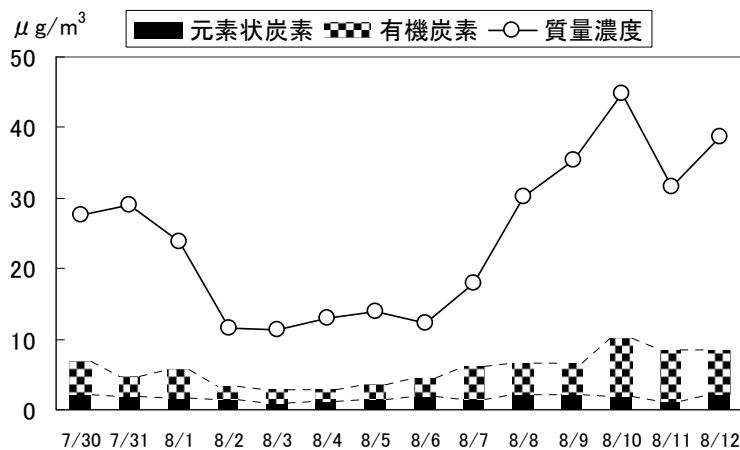


図6 夏季における炭素成分の濃度変動

3 発生源寄与推定

成分分析の結果を用いて発生源寄与率の推定を行った。方法は、レセプターモデル解析手法一つである Chemical Mass Balance(CMB)法により行った。発生源プロファイルは、東京都微小粒子状物質検討会報告書⁵⁾のデータを用いた。発生源は、自動車、重油燃焼、廃棄物燃焼、鉄鋼・工業、海塩、道路粉塵を想定した。また、二次無機粒子は SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ の実測値の総和から、CMB法で算出された一次排出分を差し引いた値、二次有機粒子は有機炭素の実測値から一次排出分を差し引いた値に 1.5 を乗じた値とした。結果を図 7 に示した。寄与率については、二次無機粒子が全季節で最も高く、次いで有機粒子が高い値であった。二次生成粒子（二次無機+二次有機）の比率は夏季が 70.8% と高い結果であった。年間を通してみるとおおむね 60% 程度であり、PM2.5 質量濃度に対する二次生成粒子の寄与が高いことが明らかになった。重油燃焼については、秋季、冬季に比べ春季、夏季に高い傾向にあった。自動車については、8.3 (夏季) ~23.6% (秋季) の範囲であり、一定の寄与が見られた。また、道路粉塵、鉄鋼・工業、廃棄物燃焼、海塩の寄与は季節によって差があったが、それぞれ数%程度であり、質量濃度に対する寄与は低い結果であった。

まとめ

- 1 2013 年度の PM_{2.5} 環境基準については、湖西市役所で短期基準（日平均値の 98 パーセンタイル値 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）および長期基準（年平均値 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、掛川市大東支所の短期基準が未達成であった。それ以外の測定局では基準を達成していた。
- 2 PM_{2.5} 濃度変動については、2013 年度は前年度と異なり夏季に高い傾向が見られた。また、春季に高濃度となる傾向はこれまでと同様であった。
- 3 地域性については、クラスター解析結果より、近隣の測定局間での濃度変動パターンは類似していた。
- 4 富士における成分分析の結果より、水溶性イオン成分、炭素成分が主要な組成成分であり、中でも SO_4^{2-} 、 NH_4^+ の比率が高い結果であった。
- 5 水溶性イオン成分分析より、質量濃度に占める水溶性イオン成分の比率は約 40% であり、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ で水溶性イオン成分の 90% 以上であり、前年の結果と同様であった。
- 6 炭素成分については、元素状炭素は比較的一定の濃度で推移していたが、有機炭素は夏季の後半の高濃度日に高い濃度が観測され、濃度変動と連動していたため、有機炭素は高濃度の要因の一つであると思われる。
- 7 発生源については、CMB法を用いて寄与率推計を行った。その結果、二次生成粒子の比率が最も高く、約 60% 程度であった。また、重油燃焼や自動車などのローカルな発生源の寄与も算出され、本地点の PM_{2.5} は越境汚染を含めた移流の影響とローカル汚染の影響の複合であると考えられる。

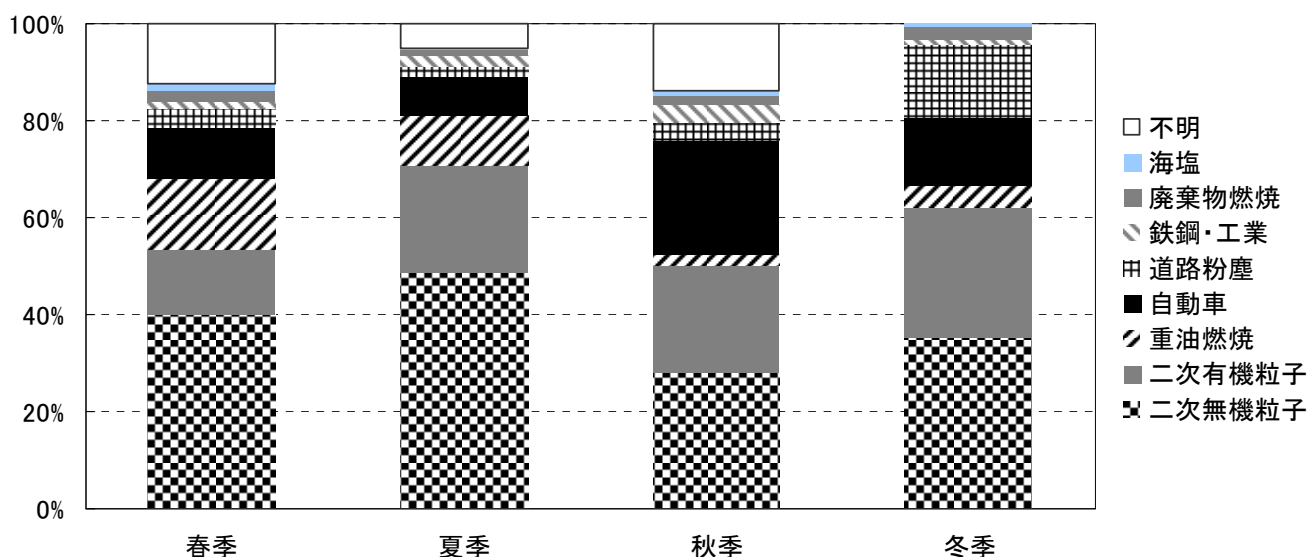


図 7 発生源寄与推定結果

最後に

2013年度、本県では成分分析について、炭素成分と無機元素成分の分析体制を整備し、観測を開始した。特に無機元素成分の分析は、得られる結果が発生源推定のための有用な情報となるため、今後も継続的に観測を行っていく必要がある。また一方で、無機元素成分は組成比率が低く、絶対量も微量であるため、高い精度の分析を維持することが重要であると思われる。

文 献

- 1) 環境省：微小粒子状物質による大気汚染に係る環境基準について、平成21年9月9日付環境省告示第33号
- 2) 環境省：「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務処理基準について」の一部改正について、平成22年3月31日付環水大大発第100331001号 環水大自発第100331002号
- 3) 環境省：微小粒子状物質(PM_{2.5})の成分分析ガイドラインについて、平成23年7月29日、環水大大発第110729001号
- 4) 三宅健司：静岡県内の微小粒子状物質(PM_{2.5})濃度状況について(第1報)、静岡県環境衛生科学研究所報告, 56, 101-106 (2013)
- 5) 東京都微小粒子状物質検討会：東京都微小粒子状物質検討会報告書, 平成23年7月

新幹線鉄道騒音の等価騒音レベルを用いた評価手法の検討

大気水質部 大気騒音環境班 紅林佑希, 本間信行, 篠原英二郎,
萱沼広行, 前田有美恵

Investigation of the Evaluation Method by the Equivalent Noise Level
of the Super-express Railways Noise

Yuuki KUREBAYASHI, Nobuyuki HONMA, Eijiro SHINOHARA,
Hiroyuki KAYANUMA and Yumie MAEDA

静岡県では新幹線鉄道騒音の環境基準達成状況を把握するための測定を実施し、環境省が示す新幹線通過時の最大騒音レベルで評価している。しかし、国際的には環境騒音の評価は騒音のエネルギー値を評価する等価騒音レベルでの評価が主流となりつつある。近年、新幹線鉄道騒音についても等価騒音レベルによる評価方法が検討されていることから、今後予想される評価指標の改正に速やかに対応できるよう備えをしておく必要があると考えた。そこで評価指標の変更により測定・評価方法や測定結果にどのような影響があるのかを検討するため、昨年度の測定結果を基に等価騒音レベルを算出し、現行基準との相関や測定・評価方法の違いについて検討した。新幹線鉄道騒音の評価においては、等価騒音レベルと最大騒音レベルに高い相関が得られ評価指標変更があっても基準達成状況が大きく変わることはないこと、最大騒音レベルによる測定値から等価騒音レベルを推計できることがわかった。また測定方法については測定時間の延長が想定される等大きく変更される可能性があることがわかり、引き続き情報収集を行っていくことが重要と考えられた。

Key words: 騒音, 新幹線鉄道騒音, 等価騒音レベル, 最大騒音レベル
noise, super-express railways noise, equivalent noise level, maximum noise level

はじめに

新幹線鉄道騒音(以下, 新幹線騒音)の環境基準は1975年に制定され¹⁾, その評価には騒音の最大騒音レベル($L_{A,max}$)が用いられている。騒音に関連する環境基準は新幹線騒音以外に, 航空機騒音, 自動車騒音, 一般環境騒音について定められているが, それらの評価には最大値ではなくエネルギー量である等価騒音レベル(L_{Aeq} 又は L_{den})が用いられている(表1)。

等価騒音レベルによる評価は, 1) 音の最大値だけでなく発生時間も加味した騒音暴露量を反映すること, 2) 評価値が人の感覚に近いこと, 3) 他の音源との比較が可能であることから国際的に騒音の評価指標の主流となりつつある。

新幹線騒音についても, 現在は最大騒音レベルによる

表1 騒音の発生源の種類と法制度

発生源種別	評価指標	備考
一般環境	L_{Aeq}	等価騒音レベル
自動車	L_{Aeq}	等価騒音レベル
航空機	L_{den}	等価騒音レベル
新幹線鉄道	$L_{A,max}$	最大騒音レベル

評価を行っているが, 国際的な動向や正確な騒音評価といった観点から等価騒音レベルによる評価への変更が検討されている。そこで今後予想される評価指標変更に備えるための事前検討として, 2013年度の測定結果を基に新幹線騒音の等価騒音レベルを算出し, 現行基準値との相関や測定・評価方法の違いについて検討を行った。

方法

1 環境基準に基づく測定・評価

2013年度に静岡県では県内の新幹線沿線の14地点(図1)において新幹線騒音の測定を行った。測定方法は環境

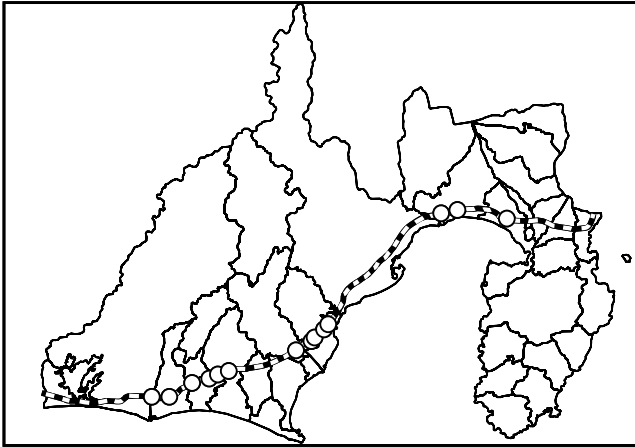


図1 2013年度新幹線騒音測定地点(○で記載)

省が定める新幹線鉄道騒音測定評価マニュアル²⁾に基づいて実施した。各測定地点において新幹線軌道から25m及び50mの位置に騒音計を設置し、上下線あわせて20本分の新幹線騒音を測定した。測定結果のうち上位10本分の最大騒音レベル $L_{A,max}$ の平均値により環境基準評価指標値(以下、環境基準値)を算出した。

2 等価騒音レベルによる評価

1で測定した県内14地点、各20本分の測定結果を用いて等価騒音レベルの算出を行った。新幹線騒音の等価騒音レベル算出については公定法として定められたマニュアルが存在しないため、在来線鉄道騒音測定・評価マニュアル³⁾(以下、在来線マニュアル)を参考として算出を試みた。算出方法の概略は図2に示した。まず新幹線一本ごとの騒音測定結果から騒音レベルの波形解析によりエネルギー値である単発騒音暴露レベル L_{AE} を求めた。 L_{AE} について上下別に平均値を算出し、 L_{AE} の平均値 \times 1日運航本数 / 86,400 (1日の合計秒) を計算することで上下線それぞれに由来する等価騒音レベルを算出し、上下の値を合計することで1日あたりの等価騒音レベルの算出を行った。

3 環境基準値と等価騒音レベル値の比較

1及び2で求めた結果をもとに新幹線一本ごとの測定結果である $L_{A,max}$ と L_{AE} の間、評価指標となる環境基準値と等価騒音レベルの間でそれぞれ比較を行った。グラフの横軸に現行指標である $L_{A,max}$ 又は環境基準値を、縦軸に L_{AE} 又は等価騒音レベルをとってプロットし相関を調べた。さらにグラフの近似直線から最大騒音レベルから等価騒音レベルを推計する近似式を求めた。

4 等価騒音レベル推計式による環境基準値の推計

3で得られた近似式を用いて環境基準値(I類型)である最大騒音レベルで70dBが等価騒音レベル相当値(dB)になるかを推計した。

結果

個別の測定結果について $L_{A,max}$ と L_{AE} の比較の結果を図3に、環境基準値と等価騒音レベルの比較の結果を図4に示した。 R^2 値は $L_{A,max}$ と L_{AE} の間で0.9865、環境基準値と等価騒音レベルの間で0.9534といずれも高い値が見られ、最大騒音レベルによる評価と等価騒音レベルによる評価に高い相関があることがわかった。

最大騒音レベルと等価騒音レベルに高い相関が見られたことから近似式による推計が可能と考え、環境基準値の算出を試みた。また図4において得られた近似式を基に計算したところ、I類型地域に適用される環境基準値である70dBに対応する等価騒音レベルは51.4dBであった。

考察

現行の新幹線騒音測定方法と在来線マニュアルによる等価騒音レベルでの測定方法との比較を表2にまとめた。最も大きな違いは、現行の新幹線騒音測定方法は合計20本の測定であるのに対し、在来線マニュアルでは通日全数調査となる点である。過去の実績から東海道新幹線では20本の騒音測定であれば約2時間弱で済むが、全数調

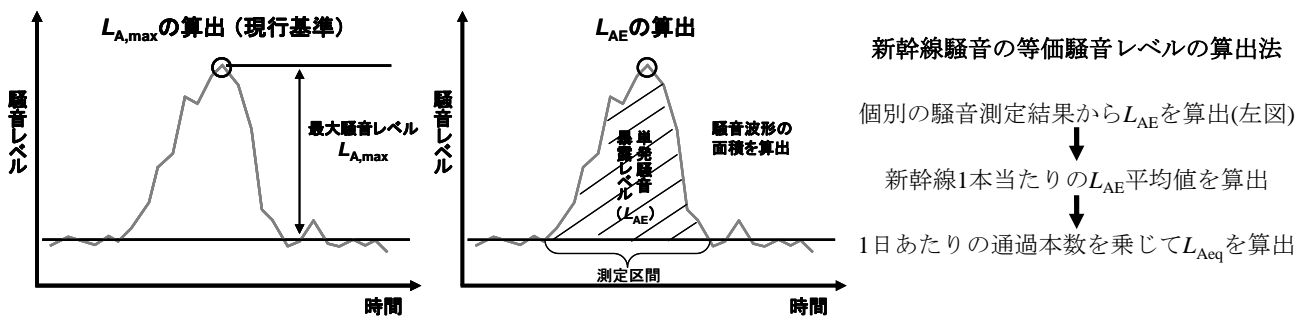


図2 等価騒音レベル算出(推計)の概略

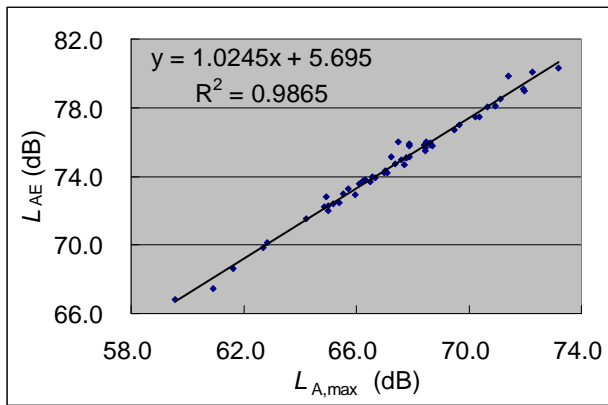


図3 $L_{A,max}$ と L_{AE} の比較

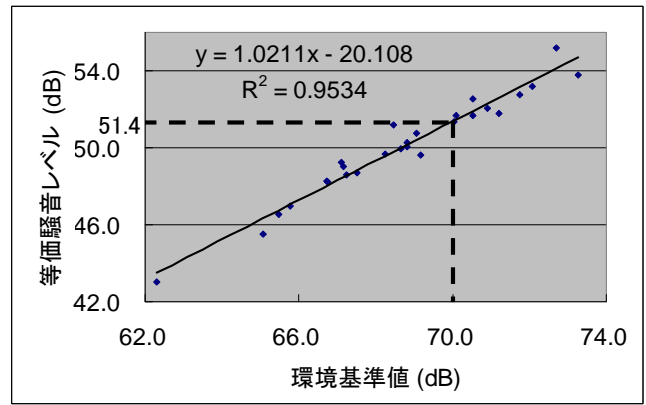


図4 環境基準値と等価騒音レベルの比較

査となれば新幹線の営業時間である午前6時から午後12時までの18時間の測定が必要となる可能性がある。他の環境基準においても等価騒音レベルの測定は24時間調査を原則としていることから測定時間が延長される可能性は高く、評価指標の変更に伴い想定しておかなければならない課題と考えられる。

今回、環境基準値と等価騒音レベルには高い相関が見られた。このことから、評価指標が変更されたとしても基準達成状況等に違いは生じないものと考えられる。また、I類型地域における環境基準値70dBに対応する等価騒音レベルは51.4dBであった(図4)。

現行の各環境基準値等を等価騒音レベルに換算した文献値⁴⁾を表3に示した。東海道新幹線の環境基準70dB相当値は等価騒音レベルで51.5dBと今回の解析結果と同様の結果であった。また、新幹線騒音を等価騒音レベルで評価することで表3のように自動車や飛行機など他の騒音との比較も可能になる。推計値を用いて比較してみると新幹線騒音の基準は航空機や自動車に比べて厳し

い基準であることがわかる。

今回の検討結果より、新幹線騒音の環境基準変更により基準達成状況に大きな差異は生じないが、測定時間が長時間となるなど測定方法が変更される可能性があると考えられた。今後も、基準変更があった場合に迅速に対応が出来るよう情報収集に努めていきたい。

文献

- 1) 新幹線鉄道騒音に係る環境基準について、昭和50年7月29日付け環境庁告示第46号
- 2) 環境省：新幹線鉄道騒音測定・評価マニュアル，平成22年5月
- 3) 環境省 水・大気環境局大気生活環境室：在来鉄道騒音測定マニュアル，平成22年5月
- 4) 加来治郎：シリーズ「騒音に関わる苦情とその解決方法」第3回音響の基礎：騒音の影響と評価・規制方法，総務省機関紙「ちょうせい」，67(2011)

表2 新幹線鉄道騒音と在来線鉄道騒音の測定・評価方法の比較

対象音源	新幹線鉄道騒音	在来線鉄道騒音
測定値	$L_{A,max}$	L_{AE}
測定本数	上下線あわせて20本	1日のうちすべての通過列車
評価法	$L_{A,max}$ が上位10本の値の平均値	等価騒音レベル(昼間・夜間別)
測定地点	軌道より25m地点 (50m以内で地点を追加してもよい)	軌道より12.5m及び25m地点
その他	—	有人測定を原則とする

表3 交通騒音に対する基準値の比較(住居地域，評価量： $L_{Aeq,T}$ ，dB)，参考文献⁴⁾より引用

対象音源	法令名等	昼間	夜間	全日	備考
道路交通-1	環境基準	60-65	55-60	59-64	2車線以上
道路交通-2	環境基準	70	65	69	幹線道路
航空機	環境基準 ($L_{den}=57$)	57.0	47.0	55.0	I類型
新幹線-1	環境基準 ($L_{A,max}=70$)	53.0	—	51.5	I類型，東海道(N=260)
新幹線-2	環境基準 ($L_{A,max}=70$)	50.0	—	48.5	I類型，山陽，東北(N=150-170)
在来鉄道	騒音対策指針	60	55	58.5	新設線

他誌に発表した論文

医薬食品部

- 1) 迅速かつ簡便な前処理法を取り入れた残留農薬一斉分析法の開発
小林千恵, 大坪昌広, 瀧井美樹, 鈴木明子, 小和田和宏
食品衛生研究, 64(5), 31-35 (2014)
県内に流通する農産品のより高い安全性を確保することを目的に, 検査の必要性が高いが, 現在, 当研究所における残留農薬の一斉分析の対象項目にはない40項目の農薬について, 迅速かつ簡便な分析法として注目されているQuEChERS法を前処理に取り入れた一斉分析法を検討した。その結果, 本前処理法を取り入れた一斉分析法は, 従来の方法よりも前処理操作の時間の大幅な短縮や, 検査に要する有機溶媒および検査器具の量の大量削減に効果があった。また, 夾雑物による定量分析結果への影響が大きいレモンと枝豆を試料とし, 本前処理法を取り入れた添加回収試験を行ったところ, 多くの項目において, 妥当性評価ガイドラインの真度と併行精度の目標値を満たす良好な結果が得られた。本前処理法の適用により, 現在の検査項目数よりも多くの農薬を迅速に一斉分析することが可能であると考えられた。

学会・研究会の報告

環境科学部

- | | |
|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1) 駿河湾における富士山地下水海底湧出場所の推定
村中康秀, 神谷貴文, 渡邊雅之, 小野昌彦, 丸井敦尚
日本地球惑星科学連合 2014 年大会
2014. 4. 28 (横浜) 2) 帯水層蓄熱・地下水熱等大地の熱流動統合数値解析
横山孝男, 菅野他人男, 村中康秀, 阪本達雄
第 51 回伝熱シンポジウム
2014. 5. 22 (浜松) 3) 富士山南部地域における湧水の水質特性
神谷貴文
第 23 回日韓水環境シンポジウム
2014. 7. 18 (静岡) 4) 富士山流域における地下水の地球化学特性
井川怜欧, 小野様彦, 神谷貴文, 渡邊雅之, 村中康秀, 丸井敦尚
2014 年度日本水文科学会学術大会
2014. 10. 4 (広島) 5) AMDIS を用いた GC/MSDB 登録物質の紹介と実例及び課題 - 静岡県の取り組み -
小郷沙矢香
平成 26 年度国立環境研究所共同研究ミーティング
2014. 12. 12-13 (つくば) 6) 静岡県における外来不快害虫ヤンバルトサカヤスデの生息状況
神谷貴文, 青山奈都子, 村上 賢 | <p>静岡食品環境フォーラム
2014. 12. 19 (静岡)</p> <ol style="list-style-type: none"> 7) 富士山南部地域の地下水水質から読み解く大気降下物の寄与
神谷貴文, 渡邊雅之, 村中康秀, 申 基澈
第 4 回同位体環境学シンポジウム
2014. 12. 22 (京都) 8) 産地判別法の開発に向けた湧水一ワサビ間の物質動態調査
中村佐知子, 神谷貴文, 大山康一, 伊藤彰, 西島卓也, 申 基澈
第 4 回同位体環境学シンポジウム
2014. 12. 22 (京都) 9) 富士山地域におけるマイクロ水力発電の可能性について
伊藤 彰, 大山康一, 神谷貴文, 村中康秀, 渡邊雅之
第 51 回公衆衛生研究会
2015. 2. 6 (静岡) |
|---|---|

微生物部

- 1) わが国のアナプラズマ症
川森文彦
衛生微生物技術協議会第 35 回研究会
2014. 6. 27 (東京)
- 2) 富士山東山麓地域におけるつつが虫病の疫学的研究
池ヶ谷朝香, 小柳純子, 佐原啓二, 川森文彦

- 平成 26 年度日本獣医公衆衛生学会（中部地区）
2014. 8. 31（静岡）
- 3) One-tube nested PCR による *Orientia tsutsugamushi* の検出
川森文彦, 池ヶ谷朝香, 小柳純子, 黒鳥可奈子,
荒畑沙織, 佐原啓二
第 157 回日本獣医学会学術集会
2014. 9. 10（札幌）
- 4) 静岡県で発生した麻しん症例について
池ヶ谷朝香, 荒畑沙織, 黒鳥可奈子, 佐原啓二
第 29 回地方衛生研究所全国協議会 関東甲信静支部
ウイルス研究部会研究会
2014. 9. 26（長野）
- 5) モノクロラミンによる浴槽水消毒効果の検証
高井健太, 牧田幸久, 平井 愛, 松橋平太, 柴田真也,
長岡宏美, 川森文彦
US フォーラム 2014
2014. 9. 25（静岡）
- 6) アレルギー物質を含む食品の検査状況
平井 愛, 牧田幸久, 高井健太, 松橋平太, 柴田真也,
長岡宏美, 川森文彦
静岡食品環境フォーラム
2014. 12. 19（静岡）
- 7) 静岡県におけるつつが虫病の動向
池ヶ谷朝香, 小柳純子, 佐原啓二, 川森文彦
第 21 回リケッチア研究会
2014. 12. 21（東京）
- 8) 静岡県におけるデング熱発生状況
池ヶ谷朝香, 黒鳥可奈子, 荒畑沙織, 佐原啓二,
川森文彦
第 51 回静岡県公衆衛生研究会
2015. 2. 6（静岡）
- 9) 静岡県におけるインフルエンザの流行および抗インフ
ルエンザウイルス薬剤耐性株の出現
黒鳥可奈子, 荒畑沙織, 池ヶ谷朝香, 山田俊博,
佐原啓二, 川森文彦
第 51 回静岡県公衆衛生研究会
2015. 2. 6（静岡）
- 10) アレルギー物質を含む食品の検査状況
牧田幸久, 高井健太, 平井 愛, 松橋平太, 柴田真也,
長岡宏美, 川森文彦
第 51 回静岡県公衆衛生研究会
2015. 2. 6（静岡）
- 11) モノクロラミンによる浴槽水中のレジオネラ属菌消毒
効果
高井健太, 牧田幸久, 平井 愛, 松橋平太, 柴田真也,
長岡宏美, 川森文彦
第 27 回地方衛生研究所全国協議会 関東甲信静支部
細菌研究部会研究会
2015. 2. 10（川崎）

- 12) 富士山東山麓地域におけるつつが虫病の疫学的研究
池ヶ谷朝香, 小柳純子, 佐原啓二, 川森文彦
平成 26 年度獣医公衆衛生学会
2015. 2. 14（岡山）

医薬食品部

- 1) Identification of sapovirus infection and growth i
nhibitory molecules
Tomoichiro Oka, Naohisa Ogo, Mai Oba,
Takayuki Ando, Chelsea Zhu, Akira Asai,
Kazuhiro Katayama, Qihong Wang, Linda J. Saif
American Society for Virology 33rd Annual Meeting,
2014. 6. 21-25 (Fort Collins, Colorado, USA)
- 2) 化合物ライブラリーシステムの構築と新規抗がん剤探
索への活用
小郷尚久, 稲葉 彬, 大場 舞, 海野雄加, 津金桃実,
山崎竜太, 浅井章良
創薬懇話会 2014 in 岐阜
2014. 7. 10-11（岐阜）
- 3) 医薬品等の規格試験法に関する問題事例
渡辺陽子, 隅 春菜, 岩切靖卓, 菅野尚子, 今津佳子,
小和田和宏
第 51 回全国薬事指導協議会総会
2014. 10. 24（名古屋）
- 4) Discovery of small molecule inhibitors of centromere
protein E as potential new lead compounds for
anti-cancer agent.
Masayoshi Yamane, Naohisa Ogo, Mai Ooba, Yuka
Unno, Junichi Sawada, Akira Asai
The 2nd International Conference on Pharma and Food
2014. 11. 5- 6 (Shizuoka)
- 5) PIC/S 加盟（申請）に伴う地方衛生研究所の公的認定試
験検査機関としての取組と課題
小和田和宏
ファームテクジャパンセミナー
2014. 11. 19（東京）
- 6) 医薬品等の試験検査に関する問題事例について
今津佳子, 隅 春菜, 岩切靖卓, 渡辺陽子, 菅野尚子,
小和田和宏
第 51 回全国衛生化学技術協議会年会
2014. 11. 21（別府）
- 7) ウコン健康食品の品質評価について
久保山真帆, 横山玲子, 小和田和宏
第 51 回全国衛生化学技術協議会年会
2014. 11. 21（別府）
- 8) 冷凍食品中のマラチオンの緊急検査について
大坪昌広, 山崎喜与子, 鈴木明子, 小和田和宏,
瀧井美樹, 小林千恵
第 51 回全国衛生化学技術協議会年会
2014. 11. 21（別府）

- 9) GC/MSによる指定薬物及び医薬品成分等のスクリーニング分析法について
菅野尚子, 隅 春菜, 岩切靖卓, 渡辺陽子, 今津佳子, 上村慎子, 小和田和宏
第47 東海薬剤師学術大会
2014. 11. 30 (静岡)
- 10) 危険ドラッグ検査に関する当研究所の取組について
岩切靖卓, 隅 春菜, 渡辺陽子, 菅野尚子, 小和田和宏
静岡食品環境フォーラム
2014. 12. 19 (静岡)
- 11) 冷凍食品中のマラチオンの緊急検査について
大坪昌広, 山崎喜与子, 鈴木明子, 小和田和宏
静岡食品環境フォーラム
2014. 12. 19 (静岡)
- 12) 医薬品の試験検査における精度管理について
渡辺陽子
静岡県環境保全協会講演会
2015. 1. 27 (静岡)
- 13) ヒヤリハット事例から見た試験検査業務の管理上のチェックポイントについて
今津佳子, 隅 春菜, 岩切靖卓, 渡辺陽子, 菅野尚子, 小和田和宏
第51 回静岡県公衆衛生研究会
2015. 2. 6 (静岡)
- 14) 平成26年度医薬品等品質管理研修について
菅野尚子, 隅 春菜, 岩切靖卓, 渡辺陽子, 今津佳子, 小和田和宏
第51 回静岡県公衆衛生研究会
2015. 2. 6 (静岡)
- 15) 医薬品等の規格試験法に関する問題事例
渡辺陽子, 隅 春菜, 岩切靖卓, 菅野尚子, 今津佳子, 小和田和宏
第51 回静岡県公衆衛生研究会
2015. 2. 6 (静岡)
- 16) 環境衛生科学研究所における危険ドラッグ検査に関する取組
岩切靖卓, 隅 春菜, 渡辺陽子, 菅野尚子, 今津佳子, 小和田和宏
第51 回静岡県公衆衛生研究会
2015. 2. 6 (静岡)
- 17) イヌサフラン中のコルヒチンの緊急検査について
大坪昌広, 山崎喜与子, 鈴木明子, 小和田和宏
第50 回静岡県公衆衛生研究会
2015. 2. 6 (静岡)
- 18) 静岡県における医薬品等製造業者を対象とした品質管理研修について
菅野尚子, 隅 春菜, 岩切靖卓, 渡辺陽子, 今津佳子, 小和田和宏
平成26年度地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部理化学研究部会

2015. 2. 20 (東京)

大気水質部

- 1) 浜名湖における湖水流動の変化に伴う水質の悪化
内山道春
第23 回日韓水環境シンポジウム
2014. 7. 18 (静岡)
- 2) 富士山麓におけるオゾンのブナ林への影響について
金子智英
II 型森林共同研究2014 年度第1 回検討会
2014. 10. 1 (北海道)
- 3) 静岡県のPM_{2.5} の状況
金子智英
平成26 年度 全国環境研協議会関東甲信静支部大気専門部会
2014. 10. 10 (千葉)
- 4) 浜名湖の流動と水質環境 (中間報告)
内山道春
平成26 年度全環研関東甲信静支部水質専門部会
2014. 10. 31 (静岡)
- 5) 静岡県におけるPM_{2.5} 大気環境調査について
三宅健司
静岡食品環境フォーラム
2014. 12. 19 (静岡)
- 6) ADMER を活用した有害化学物質の環境濃度推定手法の検討について
金子智英
平成26 年度しずおか環境調査研究推進連絡会議
2015. 1. 18 (静岡)
- 7) 塩化ビニール管規格による井水の鉛汚染事例
内山道春
平成26 年度しずおか環境調査研究推進連絡会議
2015. 1. 28 (静岡)
- 8) 県内における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の調査・解析結果について
三宅健司, 篠原英二郎, 萱沼広行, 前田有美恵
第51 回静岡県公衆衛生研究会
2015. 2. 6 (静岡)
- 9) 新幹線騒音の等価騒音レベルを用いた評価手法の検討
紅林佑希, 本間信行, 篠原英二郎, 萱沼広行, 前田有美恵
第51 回静岡県公衆衛生研究会
2015. 2. 6 (静岡)
- 10) 地下水由来の硝酸性窒素による河川汚染対策に関する研究
小山祐人, 後藤裕康, 内山道春, 太田 茂, 杉本勝臣, 鈴木恒雄, 前田有美恵
第51 回静岡県公衆衛生研究会
2015. 2. 6 (静岡)

- 11) 富士山麓におけるオゾンのブナ林への影響について
金子智英, 紅林佑希, 中村佐知子
Ⅱ型森林共同研究 2014 年度第 2 回検討会
2015. 3. 11 (神奈川)

表 彰 等

環境科学部

- 1) The 23rd Japan-Korea Symposium on Water Environment
MVP “Most Valuable Presenter”
「富士山南部地域における湧水の水質特性」
2014. 7. 18
神谷貴文

- 2) 第 51 回静岡県公衆衛生研究会第 4 分科会優秀賞
「新幹線騒音の等価騒音レベルを用いた評価手法の
検討」
2015. 3. 3
紅林佑希

微生物部

- 1) 大同生命厚生事業団「地域保健福祉研究助成」
「静岡県におけるレプトスピラ汚染実態に関する
研究」
2014. 10. 14
牧田幸久

医薬食品部

- 1) 独立行政法人日本学術振興会研究助成 (平成 24 年度～
平成 26 年度)
「グリオーマがん性幹細胞を標的とした新規低分子
化合物の開発」
2014. 4. 1
安藤隆幸
- 2) 第 51 回静岡県公衆衛生研究会 第 3 部会(薬事部門)優
秀賞
「環境衛生科学研究所における危険ドラッグ検査に関
する取組」
2015. 3. 3
岩切靖卓
- 3) 静岡県ひとり一改革くらし・環境部長表彰
「1人あたりの取組件数最多」
2015. 3. 13
医薬食品部

大気水質部

- 1) 第 51 回静岡県公衆衛生研究会第 4 分科会優秀賞
「県内における微小粒子状物質 (PM2.5) の調査・解
析結果について」
2015. 3. 3
三宅健司

編集委員会

簾内常行（委員長）

前田有美恵

川森文彦

小和田和宏

川嶋久実

高橋 真

大山康一

森主博貴

山崎喜与子

山内 悟

静岡県環境衛生科学研究所報告

（第 57 号）

平成 27 年 6 月

編集発行 静岡県環境衛生科学研究所
静岡県静岡市葵区北安東 4 丁目 27-2
電話 (054) 245-7655

E-mail kanki@pref.shizuoka.lg.jp

インターネットホームページ

[http:// www6.shizuokanet.ne.jp/eikanctr/](http://www6.shizuokanet.ne.jp/eikanctr/)

印刷所 有限会社 東海美術社
静岡県静岡市葵区古庄二丁目 3 番 21 号
電話 (054) 263-1700 (代)

