

Shizuoka-Ken Kankyō Eisei Kagaku
Kenkyūsho Hōkoku 58(2015)
ISSN 1343-246X

静岡県環境衛生科学研究所報告

平成 27 年度

Bulletin
of
Shizuoka Institute of
Environment and Hygiene

No.58 2015

静岡県環境衛生科学研究所

はじめに

静岡県では「快適な暮らしと事業活動を実現する低炭素社会の構築」を目指し、平成 27 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。その実現のため、本年3月に第3次静岡県環境基本計画の改定を行い、徹底した省エネルギー化や新エネルギー等の導入推進のほか、フロン類の排出抑制についての施策も実施しています。

また、保健衛生の分野においても、頻発するノロウイルス食中毒、中東呼吸器症候群(MERS)やジカウイルス感染症などの新興感染症、指定薬物を含む危険ドラッグのインターネット販売など、県民の生命や健康を脅かす問題が発生しております。

このような中、当研究所は、環境と保健衛生の科学的・技術的中核機関として、本県の環境と県民の健康を守るため、公共用水域や環境大気の常時監視・測定、危険ドラッグの買上げ検査等の試験検査などの業務を実施しています。

また、当研究所では調査研究として、地下水熱資源の有効活用、PM2.5 の注意喚起、大気・水質環境の保全対策、病原微生物の迅速検査法、ファルマバレープロジェクトの一翼を担う創薬探索、医薬品・食品等の新たな検査技術などの重要課題のほか、県民生活に密着した商品の品質テストに関する課題について、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実施するとともに、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・評価をいただき、研究の内容や職員の研究者としての資質向上に努めています。

今回、当研究所の平成27年度の調査研究の概要を広く県民の皆様や研究機関等に情報発信するため、「静岡県環境衛生科学研究所報告 No.58」として取りまとめましたので、御高覧の上、御指導・御助言を賜れば幸いです。

平成 28 年6月

静岡県環境衛生科学研究所長 岡山 英 光

目 次

論 文

大気水質部

1 浜名湖の流動と水質環境に関する研究

—第1報 夏季の深層海水の移動実態—

内山道春, 山内 悟, 後藤裕康, 鈴木恒雄, 菅谷則子,
清水麻希, 小山祐人 ----- 1

2 浜名湖の流動と水質環境に関する研究

—第2報 深層海水による水質への影響—

内山道春, 山内 悟, 後藤裕康, 鈴木恒雄, 菅谷則子,
清水麻希, 小山祐人, 谷 幸則 ----- 9

3 地下水の硝酸性窒素汚染対策に関する研究

—今之浦川於福橋における地下水に由来する硝酸性窒素の寄与率の評価—

小山祐人, 山内 悟, 後藤裕康, 内山道春, 太田 茂,
杉本勝臣, 鈴木恒雄, 菅谷則子 ----- 15

4 静岡県内の微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 濃度状況について (第3報)

—質量濃度測定および濃度予測に関する研究—

三宅健司, 宮原鐘一, 川嶋久実 ----- 23

環境科学部

5 廃止に至らない県内一般廃棄物最終処分場の実態把握

大山康一, 伊藤 彰, 鈴木光彰, 村中康秀, 簾内常行 ----- 29

微生物部

6 静岡県における重症熱性血小板減少症候群ウイルスの浸淫実態および媒介マダニに関する研究

池ヶ谷朝香, 荒畑沙織, 酒井悠希子, 佐原啓二, 川森文彦 ----- 35

7 食中毒起因菌迅速検査法の実用化に関する研究

森主博貴, 鈴木秀紀, 牧田幸久, 松橋平太, 柴田真也,
長岡宏美, 荒畑沙織, 佐原啓二, 川森文彦 ----- 39

8 食肉と家畜における薬剤耐性菌の汚染実態に関する研究	柴田真也, 鈴木秀紀, 牧田幸久, 森主博貴, 松橋平太, 長岡宏美, 川森文彦	45
9 本県温泉の泉質に適した新たな消毒法の検討	鈴木秀紀, 牧田幸久, 森主博貴, 松橋平太, 柴田真也, 長岡宏美, 川森文彦	51
医薬食品部		
10 指定薬物の分析法に関する研究	岩切靖卓, 大場 舞, 瀧野瑠衣, 金子亜由美, 渡辺陽子, 安藤隆幸, 今津佳子, 小和田和宏	55
11 加工食品中に混入された農薬の一斉分析法の開発	山崎喜与子, 竹下由布子, 鈴木明子, 小和田和宏	61
12 消臭スプレーに関する調査	横山玲子, 長倉美由紀, 小和田和宏	69
13 下痢性貝毒(オカダ酸群)検査の妥当性評価について	竹下由布子, 山崎喜与子, 鈴木明子, 小和田和宏	77
14 農産物中の残留農薬検査結果(2011年度~2015年度)	鈴木明子, 竹下由布子, 長倉美由紀, 山崎喜与子, 横山玲子, 小和田和宏	81
15 浅漬け, 麴漬け等の調味液に関する調査	長倉美由紀, 横山玲子, 小和田和宏	89
16 食品検査における外部精度管理調査結果(2006-2015)	小和田和宏, 竹下由布子, 山崎喜与子, 長倉美由紀, 鈴木明子, 横山玲子, 今津佳子	95
学会・研究会の報告		101
表彰等		104
学位取得		105

CONTENTS

PAPERS

• Department of Pollution Control

- 1 Research on Lake Current and Water Quality in Lake HAMANA
-Report 1 The Actual Situation of Lower Layer Water Flow in Summer-
Michiharu UCHIYAMA, Satoru YAMAUCHI, Hiroyasu GOTO,
Tsuneo SUZUKI, Noriko SUGAYA, Maki SHIMIZU,
and Yuto KOYAMA ----- 1

- 2 Research on Lake Current and Water Quality in Lake HAMANA
-Report 2 Effect for Water Quality by Lower Layer Water -
Michiharu UCHIYAMA, Satoru YAMAUCHI, Hiroyasu GOTO,
Tsuneo SUZUKI, Noriko SUGAYA, Maki SHIMIZU,
Yuto KOYAMA and Yukinori TANI ----- 9

- 3 Study on Nitrate Nitrogen Pollution of Groundwater
-Evaluation of the Contribution Rate of Nitrate Nitrogen Derived
from the Groundwater in Imanoura River Ofuku Bridge-
Yuto KOYAMA, Satoru YAMAUCHI, Hiroyasu GOTO,
Michiharu UCHIYAMA, Shigeru OTA, Katuomi SUGIMOTO,
Tsuneo SUZUKI and Noriko SUGAYA ----- 15

- 4 Study on of PM_{2.5} Concentration in the Area of Shizuoka Prefecture (3rd Report)
-Concentration of PM_{2.5} and its Prediction-
Kenji MIYAKE, Shoichi MIYAHARA and Kumi KAWASHIMA ----- 23

• Department of Environment Science

- 5 Study on State of Non-abolitionary General Wastes Landfill-site in Shizuoka Prefecture
Koichi OYAMA, Akira ITO, Mitsuaki SUZUKI,
Yasuhide MURANAKA and Tsuneyuki SUNOUTI ----- 29

• Department of Microbiology

- 6 Prevalence and Vector Tick of SFTS Virus in Shizuoka Prefecture
Asaka IKEGAYA, Saori ARAHATA, Yukiko SAKAI,
Keiji SAHARA and Fumihiko KAWAMORI ----- 35

- 7 Study on Practical Use to Rapid Diagnostic Method of Foodborne Pathogenic Bacteria

	Hiroataka MORINUSHI, Hideki SUZUKI, Yukihiisa MAKITA, Heita MATSUHASHI, Shinya SHIBATA, Hiromi NAGAOKA, Saori ARAHATA, Keiji SAHARA and Fumihiko KAWAMORI -----	39
8	Study on Meat and Domestic Animal Contamination with Antibiotic Resistant Bacteria Shinya SHIBATA, Hideki SUZUKI, Yukihiisa MAKITA, Hiroataka MORINUSHI, Heita MATSUHASHI, Hiromi NAGAOKA and Fumihiko KAWAMORI -----	45
9	Study on New Disinfectant which is Appropriate for Quality of Hot Spring at Shizuoka Prefecture Hideki SUZUKI, Yukihiisa MAKITA, Hiroataka MORINUSHI, Heita MATSUHASHI, Shinya SHIBATA, Hiromi NAGAOKA and Fumihiko KAWAMORI -----	51
• Department of Drug and Food Science		
10	Study on Designated Substances Analysis Yasutaka IWAKIRI, Mai OHBA, Rui TAKINO, Ayumi KANEKO, Yoko WATANABE, Takayuki ANDO, Yoshiko IMAZU and Kazuhiro OWADA -----	55
11	Development of Simultaneous Analysis Method of the Agricultural Chemicals Mixed in the Processed Food Kiyoko YAMAZAKI, Yuko TAKESHITA, Akiko SUZUKI and Kazuhiro OWADA -----	61
12	Investigation of Deodorizing Spray Reiko YOKOYAMA, Miyuki NAGAKURA and Kazuhiro OWADA -----	69
13	Validation Study for Analytical Method of Diarrhetic Shellfish Poisons, Okadaic Acid Analogues Yuko TAKESHITA, Kiyoko YAMAZAKI, Akiko SUZUKI and Kazuhiro OWADA -----	77
14	Pesticide Residues in Agricultural Products (Apr.2011–Mar.2016) Akiko SUZUKI, Yuko TAKESHITA, Miyuki NAGAKURA Kiyoko YAMAZAKI, Reiko YOKOYAMA and Kazuhiro OWADA -----	81

15	Investigation of Liquid Preparation for Pickles	
	Miyuki NAGAKURA, Reiko YOKOYAMA and Kazuhiro OWADA -----	89

16	Survey Result of the External Quality Control for the Food Sanitation Inspection Facilities (2006 - 2015)	
	Kazuhiro OWADA, Yuko TAKESHITA, Kiyoko YAMAZAKI, Miyuki NAGAKURA, Akiko SUZUKI, Reiko YOKOYAMA and Yoshiko IMAZU -----	95

	PRESENTATIONS AT CONFERENCES AND/OR SOCIETY MEETINGS -----	101
--	---	------------

	COMMENDATION -----	104
--	---------------------------	------------

	DOCTRATE -----	105
--	-----------------------	------------

浜名湖の流動と水質環境に関する研究 —第1報 夏季の深層海水の移動実態—

大気水質部 水質環境班

内山道春, 山内 悟, 後藤裕康*1,
鈴木恒雄, 菅谷則子, 清水麻希*2,
小山祐人

Research on Lake Current and Water Quality in Lake HAMANA
-Report 1 The Actual Situation of Lower Layer Water Flow in Summer-

Michiharu UCHIYAMA, Satoru YAMAUCHI, Hiroyasu GOTO,
Tsuneo SUZUKI, Noriko SUGAYA, Maki SHIMIZU
and Yuto KOYAMA

浜名湖の水質は1993年頃から改善傾向にあったが、2004年頃からCOD値が上昇傾向に転じ、一部の地点では環境基準超過が続いている。このCOD値上昇の原因究明を前研究「浜名湖の水質保全について」で行った結果、栄養塩豊富な湖心部深層海水が夏季に浅海域へ移動していることが確認され、この深層海水の移動がプランクトン増殖を助長し、水質悪化の原因のひとつになっている可能性が示唆された。

しかし、これまでの流速計による観測では深層海水の移動を検出することが困難であった。そこで、深層海水の移動時に浅海域の底層水温が一時的に低下・回復する変動を示すことに着目して水層ごとの水温測定を行い、この水温変動を検出することで深層海水移動の確認を試みた。その結果、深層海水の移動は5月から8月までの間に日常的に発生していること、その影響は「新所」から約1km離れた「鷺津航路」まで到達していることが確認され、長期間・広範囲に影響を及ぼしている可能性が示唆された。

Key words : 浜名湖, COD, 燐酸態リン, 深層海水, 水温

lake Hamana, chemical oxygen demand, phosphoric phosphate, lower layer water, water temperature

はじめに

浜名湖は今切口で遠州灘と繋がる汽水湖であるが、1953年の台風被害復旧を機に今切口が幅200mに固定されて以降湖水の塩分濃度が増大¹⁾し、現在では閉鎖性内湾といった様相を呈している。

浜名湖では県、浜松市により水質の常時監視が行われてきた。図1に示すとおり、浜名湖における過去のCOD値²⁾は湖奥側の「新所」・「湖心」で環境基準を超過し、湖口側の「新居」では環境基準達成という状況が続いていたが、1993年以降は改善傾向にあり2001年からは全

地点で環境基準を達成した(図2)。しかし、2005年以降は全測定地点で水質が悪化する傾向を示し、2006年からは「新所」で、2008年からは「湖心」でも環境基準を超過し、現在に至っている。

湖中央に近く陸水の影響を受けにくい「新所」・「湖心」でCOD値が上昇傾向にある原因究明を前研究「浜名湖の水質保全について」で取り組んだ結果、2010年8月24日から25日に「新所」で実施した25時間調査で底層での

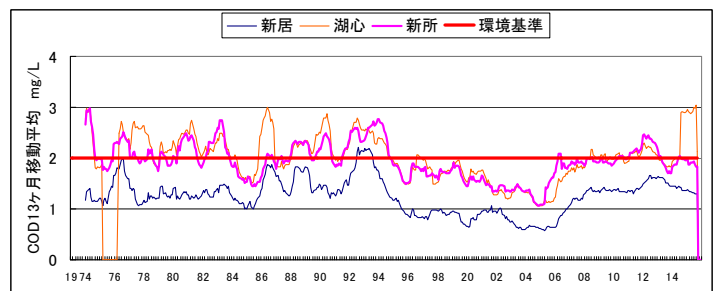


図1 浜名湖における水質の長期的変動

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: 静岡県水産技術研究所

*2: 静岡県東部健康福祉センター

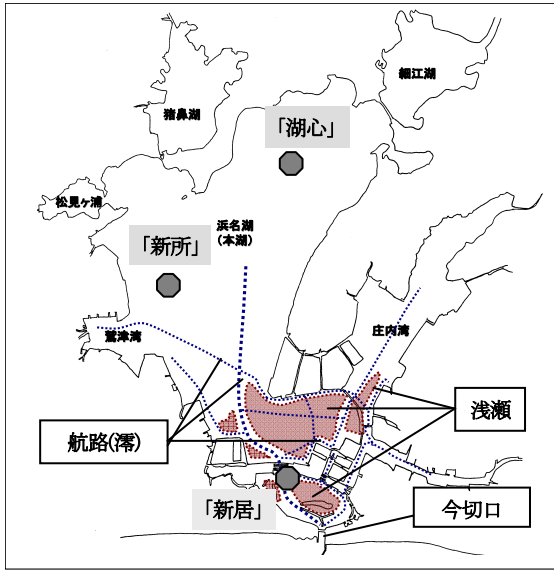


図2 浜名湖の測定地点等

磷酸態リン・DO・水温など水質の変動(図3)が観測された。この水質変動は無酸素状態を好む光合成硫黄細菌に由来する Isoreniertene の濃度変動と連動(図4)していたことから、貧酸素状態にある湖心部深層海水が夏季に「新所」(浅海域)へ移動していることが確認³⁾された。また、深層海水は栄養塩に富むことから、この移動による栄養塩の供給が植物プランクトンの増殖、ひいては水質悪化の原因のひとつになっていることが示唆⁴⁾された。実際、浜名湖湖水中の溶存態CODは年間を通じて変動は小さいが、懸濁態CODは夏季と秋季に高まる(図5)。この変動は色素濃度の変動と同調しており、植物プランクトンの増殖との関連が窺われる。

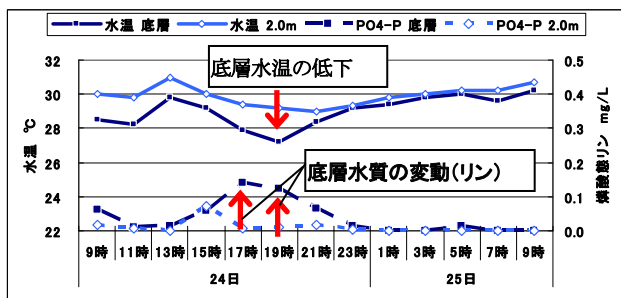


図3 「新所」における水質(水温・リン)の変動

これらの深層海水の移動が水質に影響するかを確認するためには、湖水流動を解明する必要があるが、これまでの流速計による観測では明確な深層海水の流動を検出できなかった。そこで、深層海水が浅海域へ移動して水質が変動する際に、底層水温も一時的に低下・回復する変動(図3)を示すことに着目し、これを検出することで深層海水の移動の推定を試みた。

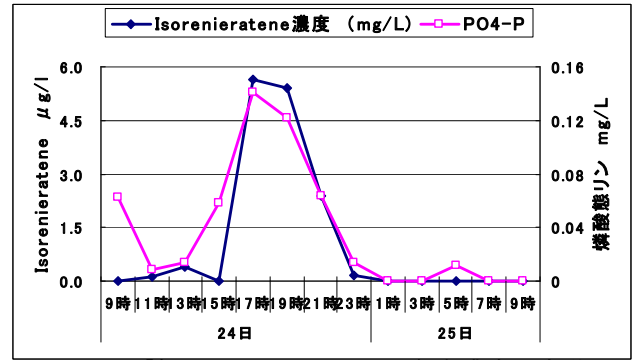


図4 「新所」におけるリンと色素濃度の変動

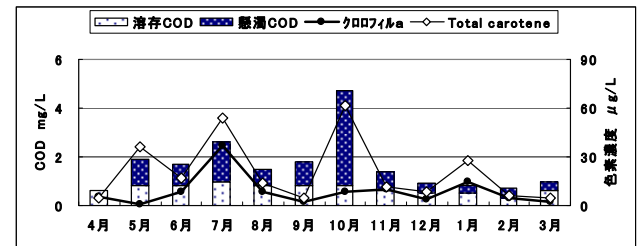


図5 CODと色素濃度の変動(2010年「湖心」)

調査・実験方法

1 浅海域水質調査

「新所」以外の浅海域における深層海水の影響の有無を確認するため、2013年8月23日8時から12時の間、表1・図6の地点において水温・DO・磷酸態リンの経時変動を調査した。測定水深は底層をB、底層の1m上層をB-1、底層の2m上層をB-2と示し、以下同様に記す。また、分析項目および分析法は表2に示した。

表1 水温調査地点一覧(2013年8月23日)

地点	場所	調査水層
中41	中央航路41番ポール	B,B-1,B-2,B-3
中33	中央航路33番ポール	B,B-1,B-2
中17	中央航路17番ポール	B,B-1,B-2
鷺5	鷺津航路5番ポール	B,B-1,B-2

表2 水質分析法

項目	測定・分析法
水温	手動または自記温度計(TidbiT)
DO	よう素滴定法
磷酸態リン	JIS K0102 46.1.1(50mmセル)

2 水温調査

「1 浅海域水質調査」と同様に深層海水の影響の確認を目的として、湖内にサーミスタ・チェーン(図7)を設置し、水層ごとの水温変動を調査した。測定地点は表3-1・3-2・図6のとおりである。

表 3-1 水温調査地点一覧 (2014 年)

地点	水深	期間	調査水層
新所	3.5m	5/23-10/27	B, B-2
中 41	5.5m	7/9-10/3	B, B-2, B-4
鷺 7	2.5m	7/9-10/3	B, B-1.5
横山沖	6.8m	7/9-2/11	B, B-2, B-4
都築沖	5.7m	7/9-10/3	B, B-2, B-4

※ 「新所」の比較地点「遊走境界 3 番ポール」でも実施

表 3-2 水温調査地点一覧 (2015 年)

地点名	水深	期間	調査水層
新所	3.5m	5/28-9/8	B, B-2
中 41	5.5m	5/28-9/8	B, B-2, B-4
鷺 6	2.5m	5/28-9/8	B, B-1.5

※ 「新所」の比較地点「遊走境界 3 番ポール」でも実施

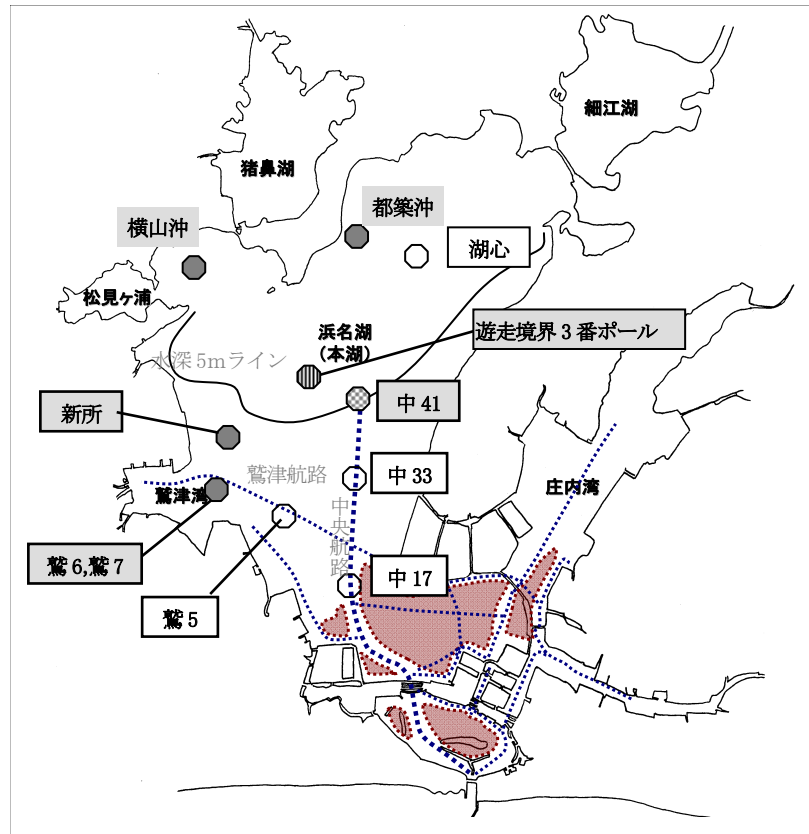


図 6 水温測定地点 (2013-2015 年)

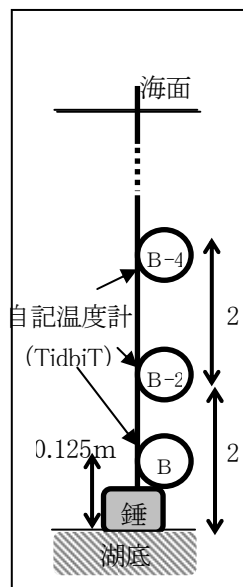


図 7 サーミスタ・チェーン概略

結果および考察

1 浅海域水質調査

2013年8月23日8時から各地点を巡回しつつ測定・採水を行った。時間経過に伴う水温・DO・磷酸態リン濃度の変動を図8-1~8-3に示した。

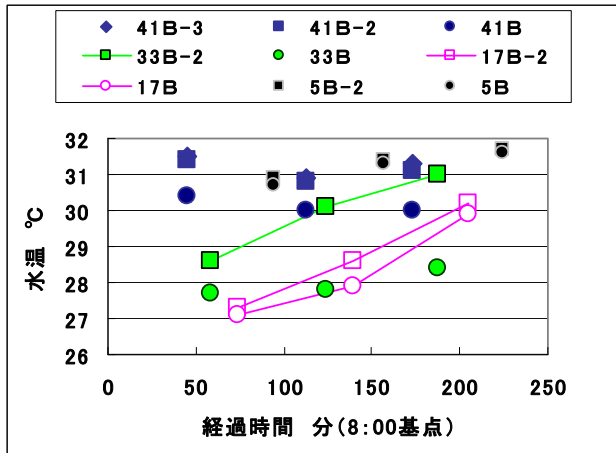


図 8-1 時間経過による水温の変動

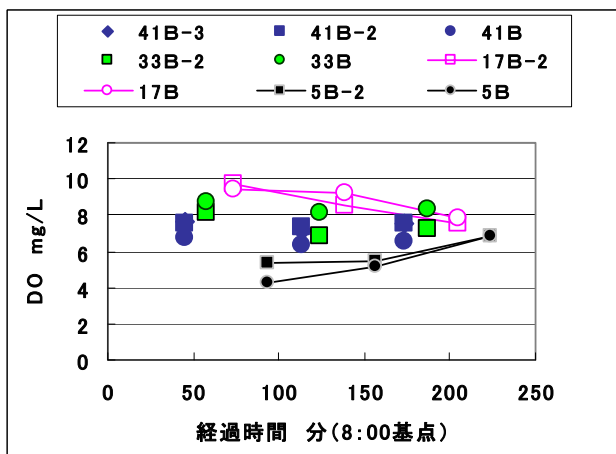


図 8-2 時間経過による DO の変動

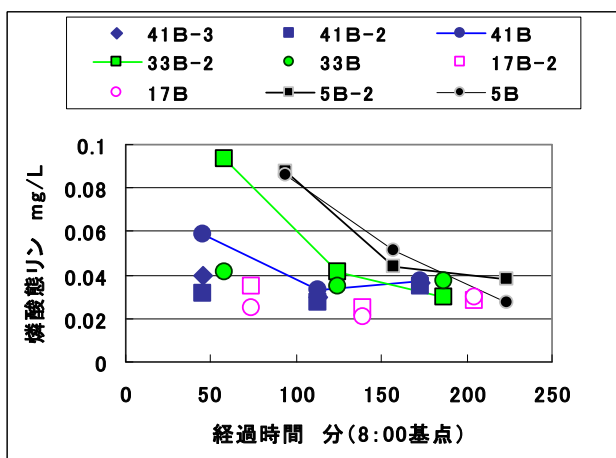


図 8-3 時間経過による磷酸態リン濃度の変動

経過時間 120 分 (10 時) 頃から現地では表層の下げ潮を目視確認した。

図 8-1 において、水温は「中 33」底層の 2m 上層、「中 17」底層および底層の 2m 上層で時間経過とともに上昇傾向にあった。

図 8-2 において、DO は「鷺 5」底層および底層の 2m 上層で時間経過とともに上昇傾向にあった。また、「中 17」底層および底層の 2m 上層では時間経過とともに DO は下降傾向にあった。

図 8-3 において、磷酸態リン濃度は「中 41」底層、「中 33」底層の 2m 上層、「鷺 5」底層および底層の 2m 上層で時間経過とともに低下傾向にあった。

これらの地点において下げ潮により深層海水の影響が解消されるとすれば、水温と DO の上昇および磷酸態リン濃度低下の観測が期待されるが、これら三つの条件を満たす変動は観測されなかった。しかし、磷酸態リン濃度の低下が見られた中央航路 41 番ポール、33 番ポールおよび鷺津航路 5 番ポール付近は深層海水の影響を受けている可能性が考えられ、2014 年・2015 年の水温調査では中央航路 41 番および鷺津航路 7 番ポールを湖南部の測定地点とした。

2 水温調査

2014 年・2015 年の「新所」における水温の長期変動は図 9-1・9-2 に示した。

「新所」における底層水温の低下は、2014 年は 5 月から 8 月上旬と 8 月下旬に、2015 年は 5 月から 8 月下旬までの期間に観測された。このことから、「新所」における深層海水の移動は、一時的な中断はあるが、ほぼ日常的に発生していることが判明した。

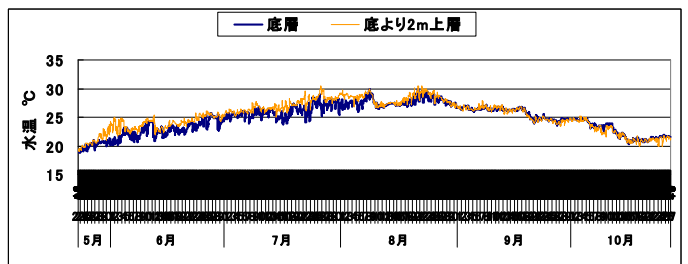


図 9-1 「新所」における水温変動 (2014 年)

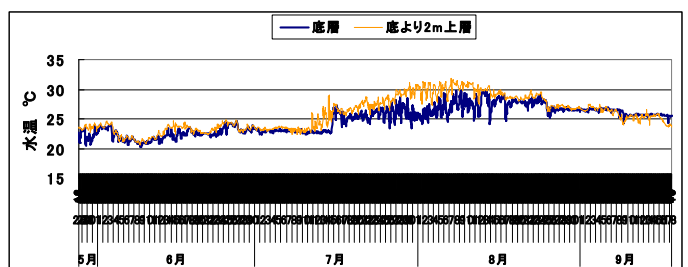


図 9-2 「新所」における水温変動 (2015 年)

2014年・2015年の「鷺7」・「鷺6」における水温の長期変動を図10-1・10-2に示した。2014年の「鷺7」と「新所」,2015年の「鷺6」と「新所」の底層水温の比較した結果を図10-3・10-4に示した。また、底層水温低下のピークについて、時間差・水温差を表4-1・4-2に示した。

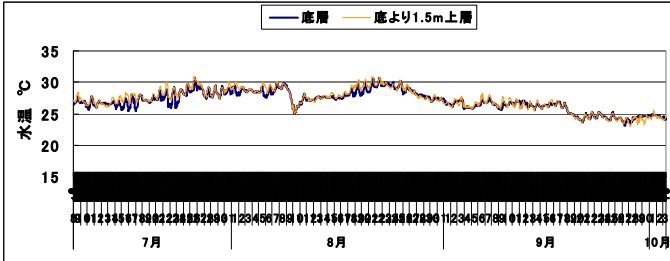


図 10-1 「鷺 7」における水温変動

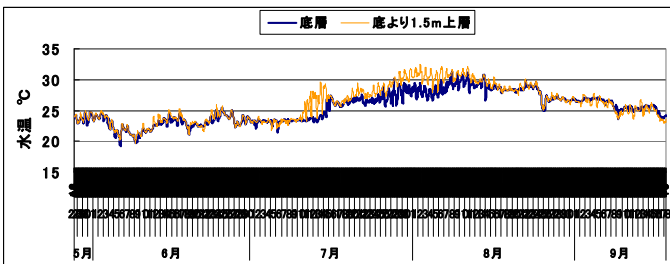


図 10-2 「鷺 6」における水温変動

図 10-1 および図 10-2 から、「鷺7」・「鷺6」では「新所」と同様に 底層水温の低下・回復が確認された。底層水温の変動は、2014年「鷺7」においては7月中旬から8月中旬にかけて断続的に、2015年「鷺6」においても7月中旬から8月中旬にかけて顕著に観測された。

「新所」と「鷺津」では同じ時期に底層水温の変動が観測(図10-3・10-4)された。「鷺津」での底層水温低下のピークは、「新所」より1~3時間程度遅れて観測される事例が多かった。また、ピーク時の「鷺津」の水温は、「新所」より常に 1.4~3.6℃高かった(表4-1・4-2)。

この比較結果から、湖心部深層海水は「鷺津航路」まで到達していると推察された。

表 4-1 「新所」と「鷺7」の底層水温低下の時差・温度差

日付	新所		鷺7		時間差	水温差
	ピーク	水温	ピーク	水温		
7/16	19時	23.7℃	22時	26.5℃	3時間	+2.8
7/17	19時	23.9℃	20時	26.1℃	1時間	+2.2
7/22	19時	24.1℃	22時	26.8℃	3時間	+2.7
7/23	19時	24.2℃	19時	26.4℃	0時間	+2.2

表 4-2 「新所」と「鷺6」の底層水温低下の時差・温度差

日付	新所		鷺6		時間差	水温差
	ピーク	水温	ピーク	水温		
7/25	16時	24.3℃	20時	26.2℃	4時間	+1.9
7/26	18時	23.4℃	20時	25.2℃	2時間	+1.8
7/27	15時	24.0℃	16-18時	27.6℃	1-3時間	+3.6
7/28	21時	24.3℃	23時	25.7℃	2時間	+1.4
8/4	15時	25.1℃	21時	26.6℃	6時間	+1.5
8/9	15時	25.3℃	18時	28.2℃	3時間	+2.9
8/11	21時	24.6℃	23時	27.7℃	2時間	+3.1
8/14	19時	24.2℃	1時	26.5℃	6時間	+2.3

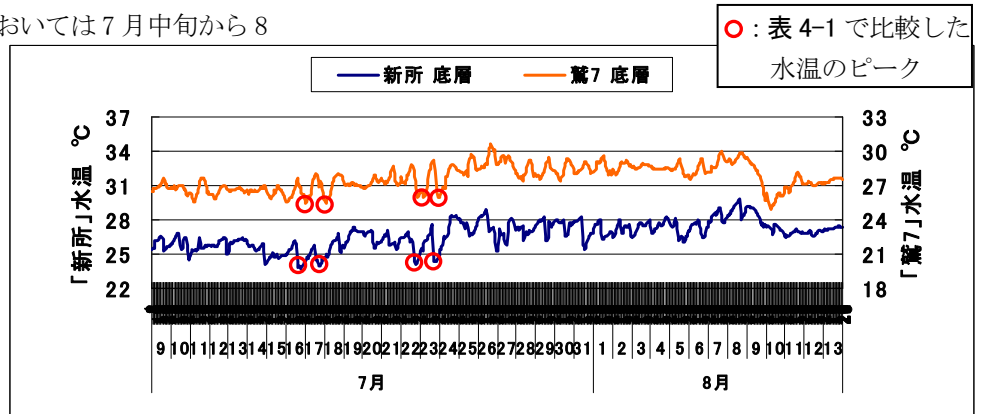


図 10-3 「新所」と「鷺7」(2014年7月9日-8月13日)

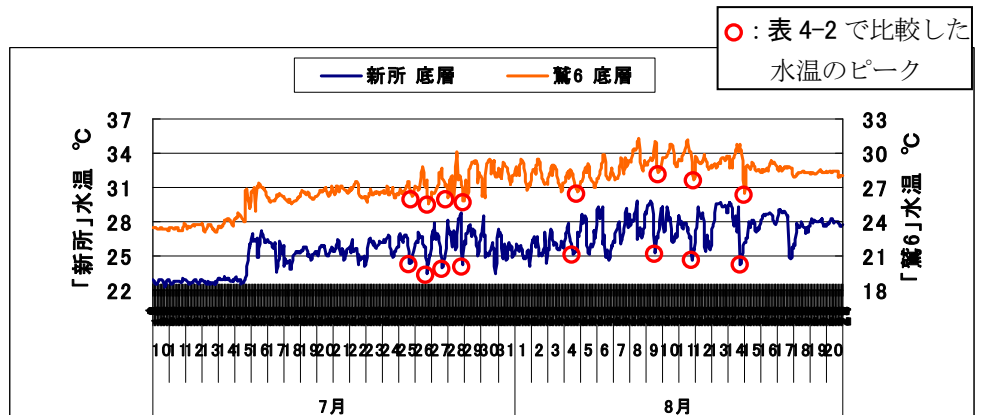


図 10-4 「新所」と「鷺6」(2015年7月10日-8月20日)

2014年・2015年の「中41」における水温の長期変動を図11-1・11-2に示した。2014年・2015年における「中41」と「新所」の底層水温の比較した結果を図11-3・11-4に示した。また、底層水温低下のピークについて、時間差・水温差を表5-1・5-2に示した。

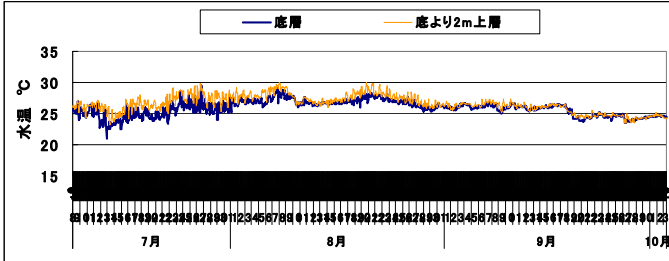


図 11-1 「中41」における水温変動

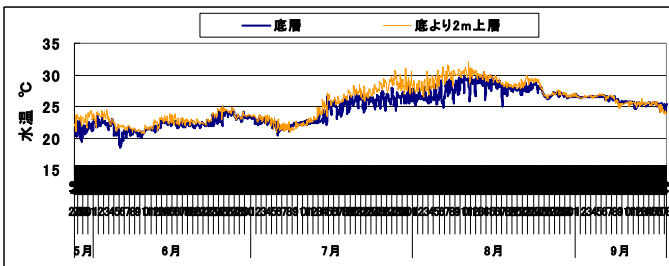


図 11-2 「中41」における水温変動

図11-1および図11-2から、「中41」で「新所」と同じ時期に底層水温の低下・回復が確認された。底層水温の変動は、2014年「中41」においては7月中旬から8月中旬にかけて、2015年「中41」においても7月中旬から8月中旬に観測された。

図11-3および11-4から、「中41」での底層水温低下のピークは、「新所」の1時間前から6時間後まで幅広く確認され、特定の傾向は見られなかった。また、ピーク時の「中41」の水温は、「新所」とほぼ等しかった。(表5-1・5-2)。

この比較結果から、「中41」の深層海水移動は「新所-鷺津」とは別のルート移動があると考えられた。

表 5-1 「新所」と「中41」の底層水温低下の時差・温度差

日付	新所		中41		時間差	水温差
	ピーク	水温	ピーク	水温		
7/22	19時	24.1℃	24時	26.2℃	5時間	+2.1
7/23	19時	24.2℃	22時	26.0℃	3時間	+1.8

表 5-2 「新所」と「中41」の底層水温低下の時差・温度差

日付	新所		中41		時間差	水温差
	ピーク	水温	ピーク	水温		
7/24	16時	24.9℃	18時	24.4℃	2時間	-0.5
7/25	16時	24.3℃	19時	24.7℃	3時間	+0.4
7/26	18時	23.4℃	21時	24.3℃	3時間	+0.9
7/27	15時	24.0℃	14時	25.7℃	-1時間	+1.7
7/28	21時	24.3℃	20時	24.4℃	-1時間	+0.1
8/5	14時	25.2℃	14時	25.3℃	0時間	+0.1
8/6	14時	24.9℃	18時	25.5℃	4時間	+0.6
8/8	13時	26.5℃	16時	26.1℃	3時間	-0.4
8/11	21時	24.6℃	21時	25.8℃	0時間	+1.2
8/12	16時	25.4℃	22時	27.1℃	6時間	+1.7
8/14	19時	24.2℃	22時	25.9℃	3時間	+1.7
8/17	21時	24.7℃	3時	25.0℃	6時間	+0.3

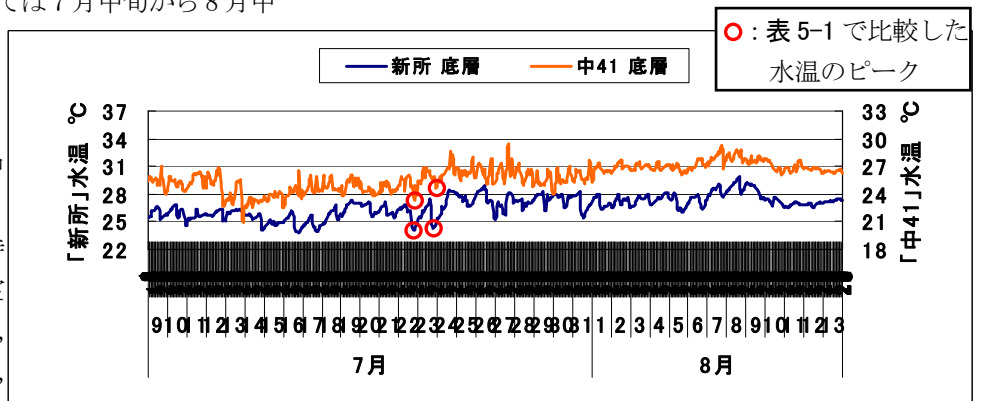


図 11-3 「新所」と「中41」(2014年7月9日-8月13日)

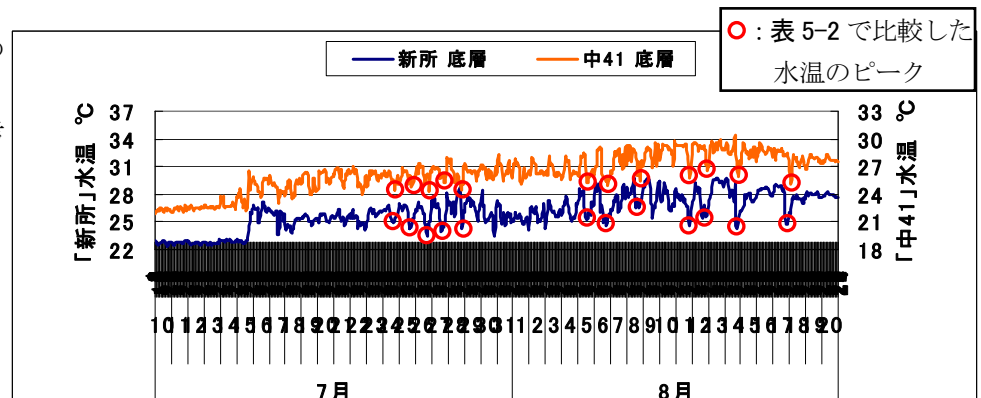


図 11-4 「新所」と「中41」(2015年7月10日-8月20日)

2014年の「横山沖」・「都築沖」における水温の長期変動を図12-1・12-2に示した。

図12-1のとおり、「横山沖」では底層水温の変動が確認されたが、水温の変動幅は小さく、底層より2m上層のほうが変動幅は大きかった。この水層間の水温差は常に大きく、「新所」(図9-1・9-2)のように水層間の温度差が収束することはなかった。また、「新所」における同様の水温変動との時間的関連性は見られず、底層水温も「新所」より低い状況であった。これは今回の設置水深が6.8mと深かったこともあり、「横山沖」底層の水温変動は湖心部深層海水が浅海域へ移動した際の変動ではなく、湖心部につながる深層海水そのものの水温変動と考えられた。

「都築沖」でも図12-2のとおり底層水温の変動が確認されたが、「横山沖」と同様に水温の変動幅は小さく、底層より2m上層のほうが変動幅は大きかった。また、水層間の温度差縮小がなかったことから、湖心部につながる深層海水そのものの水温変動と考えられた。

今回は、「横山沖」および「都築沖」での深層海水移動実態は明らかにできなかった。今後湖心部北側での深層海水移動を評価するためには、水温差を検出しやすいより浅い地点での観測が必要と思われた。

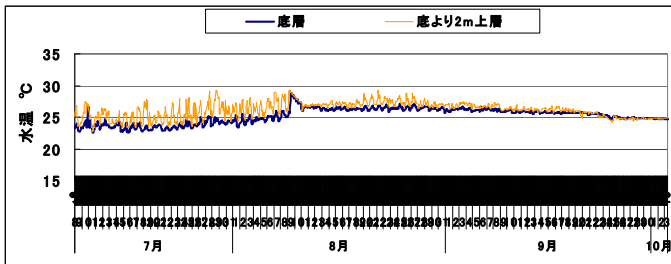


図12-1 「横山沖」における水温変動(2014年)

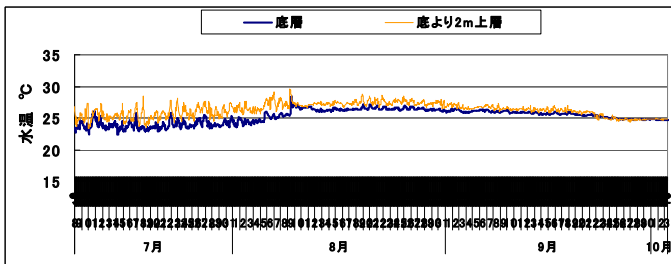


図12-2 「都築沖」における水温変動(2014年)

まとめ

夏季の浜名湖における湖心部深層海水の浅海域への移動について調査を実施したところ、得られた知見は以下のとおりであった。

- 1 「新所」において、湖心部深層海水の移動に伴う水質変動時には底層水温の一時的な低下が観測されることから、水層ごとの水温を自記温度計で連続測定することにより長期的な湖水流動が監視可能となった。
- 2 「新所」における水温の連続測定結果から、深層海水の浅海域への移動は5月から8月までの間、日常的に発生していることが判明した。
- 3 「鷺津航路7番ポール」・「鷺津航路6番ポール」・「中央航路41番ポール」においても底層水温の低下・回復が観測され、湖心部深層海水の移動は湖心部南側の広域に影響していると考えられた。
- 4 「鷺津航路」と「新所」の底層水温の比較により、同じ時間帯に底層水温の低下が観測され、「鷺津航路」では「新所」より高めの水温で1~3時間遅れる事例が多かったことから、湖心部深層海水は「新所」,「鷺津航路」へ到達していると推察された。
- 5 「中央航路41番ポール」での底層水温低下は、「新所」とほぼ同じ時間帯に多く観測され、「新所」と同等ないし高めの水温であることから、「新所-鷺津」とは別のルートで深層海水の移動があると推察された。
- 6 「横山沖」や「都築沖」でも底層の水温変動は確認されたが、底層とその上層の水温差は収束せず、「新所」と同様の一時的な底層水温低下は観測されなかった。これらの5m以上水深のある地点では深層海水の流動は推定できなかった。

文献

- 1)鈴木克宏他：静岡県水産試験場研究報告，38，1-6，(2003)
- 2)静岡県：静岡県公共用水域および地下水水質測定結果，(1971-2015)
- 3)後藤裕康他：静岡県環境衛生科学研究所報告，55，77-83，(2012)
- 4)内山道春他：静岡県環境衛生科学研究所報告，55，85-94，(2012)

浜名湖の流動と水質環境に関する研究 — 第2報 深層海水による水質への影響 —

大気水質部 水質環境班 内山道春, 山内 悟, 後藤裕康*¹,
鈴木恒雄, 菅谷則子, 清水麻希*²,
小山祐人
静岡県立大学 谷 幸則*³

Research on Lake Current and Water Quality in Lake HAMANA
-Report 2 Effect for Water Quality by Lower Layer Water -

Michiharu UCHIYAMA, Satoru YAMAUCHI, Hiroyasu GOTO,
Tsuneo SUZUKI, Noriko SUGAYA, Maki SHIMIZU,
Yuto KOYAMA and Yukinori TANI

浜名湖の水質は1993年頃から改善傾向にあったが、2004年頃からCOD値が上昇傾向に転じ、一部の地点では環境基準の超過が続いている。このCOD値上昇の原因究明を前研究「浜名湖の水質保全について」で行った結果、栄養塩豊富な湖心部深層海水が夏季に浅海域へ移動していることが確認され、この深層海水の浅海域への移動がプランクトンの増殖を助長し、水質悪化の原因のひとつになっている可能性が示唆された。しかし、前研究「浜名湖の水質保全について」で行った明暗法による培養試験ではDOの上昇は認められず、一部の区でCOD値が増大したことから、深層海水の移動が水質悪化の原因のひとつである可能性が示唆されるにとどまった。

そこで培養条件等を見直して再試験を行った結果、試料水中の磷酸態リン濃度の低下に反比例してDOおよび懸濁態COD値の上昇が認められた。また色素分析でFucoxanthinが増加したことから、珪藻の増殖が確認された。これらの結果から、深層海水の浅海域への移動は植物プランクトンの増殖を助長し、夏季の水質悪化原因のひとつとなっていることが確認された。

Key words : 浜名湖, COD, 磷酸態リン, 深層海水, 植物プランクトン

Hamana lake, chemical oxygen demand, phosphoric phosphate, lower layer water, phytoplankton

はじめに

近年の浜名湖では湖中央部の「新所」・「湖心」(図1)でCOD値が上昇傾向¹⁾(図2)にあり、その原因究明を前研究「浜名湖の水質保全について」で取り組んだ結果、栄養塩豊富な湖心部深層海水が夏季に「新所」(浅海域)

へ移動していることが確認^{2) 3)}された。

また、深層海水の浅海域への移動による栄養塩の供給がプランクトンの増殖につながり、水質悪化の原因のひとつになっている可能性が示唆された。

水質悪化については、これまで明暗法による確認を試みたがDOの増大は認められず、一部の試験区でCOD値が増加し、深層海水の移動が水質悪化の原因である可能性が示唆されるに止まった。そこで今回培養条件等を見直し、深層海水の浅海域への移動と水質悪化の関連性の確認を試みた。

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 : 静岡県水産技術研究所

*2 : 静岡県東部健康福祉センター

*3 : 静岡県立大学 食品栄養科学部環境生命科学科

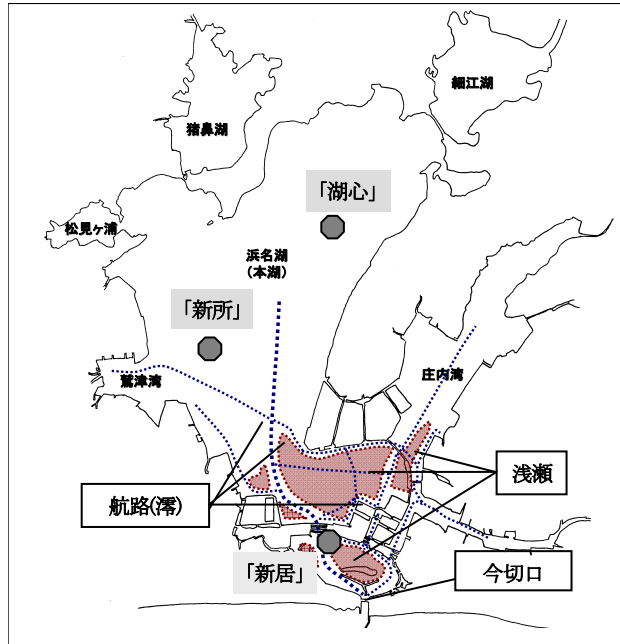


図1 浜名湖の測定地点・採水地点等

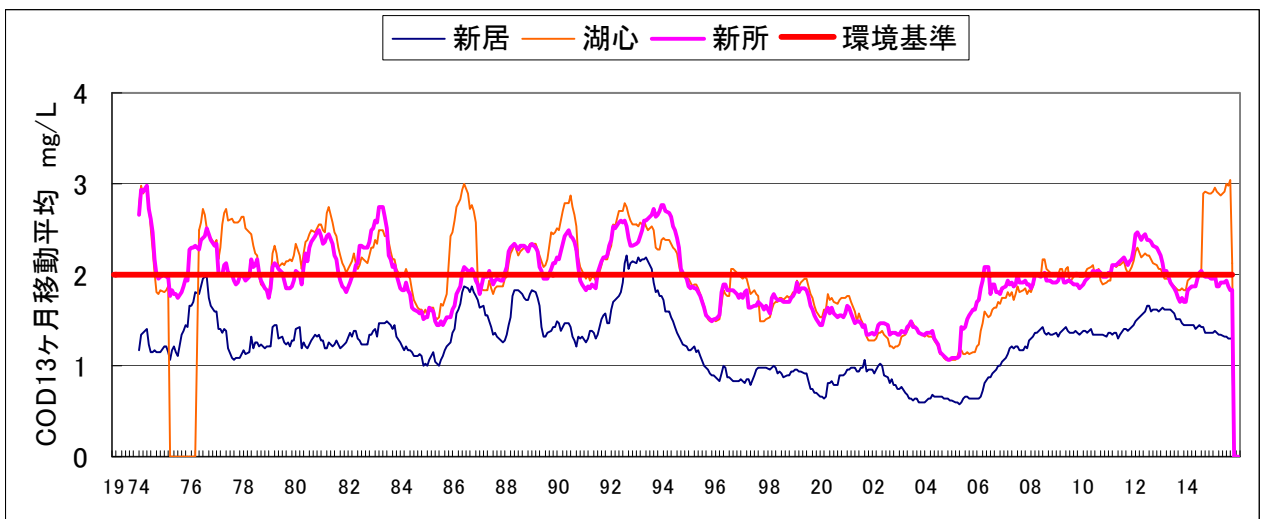


図2 浜名湖における水質の長期的変動

調査・実験方法

1 予備試験

浅海域に移動した湖心部深層海水が水質に及ぼす影響を確認するため、2014年8月25日から27日の間、予備試験を実施した。試料は「新所」表層水・「湖心」底層水およびこれらの1:1混合水で、さらに「湖心」底層水および1:1混合水は曝気の有無で比較を行った。

これら試料 1800ml をペットボトルに封入し、コンテナに納め、屋外の明条件下で48時間培養した。水温のコントロールは近傍海水の掛け流しで行い、夏季の浜名湖浅海域の自然環境再現を試みた(表1)。また、分析項目および分析法は表2に示した。

表1 予備試験の区の構成・培養条件

区	試験区の内容		備考
	試料	曝気	
1	「新所」表層	無	試料：1800ml
2	「湖心」底層	無	容器：2L容PET 光：屋外(明条件)
3	「湖心」底層	有	培養時間：48時間 (8月25-27日)
4	混合海水1:1	無	温度制御：海水掛け流し
5	混合海水1:1	有	(24.3-27.8℃)

表2 水質分析法

項目	測定・分析法
磷酸態リン	JIS K0102 46.1.1(50mm セル)
DO	よう素滴定法
色素分析	HPLC-PDA 検出波長 300-800nm

※：色素分析は静岡県立大学が実施

2 培養試験

「1 予備試験」と同様の目的・手法で培養試験を実施した。前年との培養条件の違いは、全ての試料を曝気せず、容器をアルミホイルで遮光して明条件・暗条件の比較を行ったことである。なお、各区3反復で実施した(表3)。

試験は2015年8月10日と8月31日の2回実施したが、このうち8月10日開始の試験では、近傍海水掛け流しの準備が整わず、環境衛生科学研究所構内で水道水の掛け流しにより実施した。分析項目および分析法は表4に示した。

なお、通常通り分析したCODと溶存態COD(Wattman GF/Fでのろ液)の分析値の差から懸濁態CODを算出した。

表3 培養試験の区の構成・培養条件

区	試験区の内容		備考
	試料	遮光	
SL	「新所」表層	有	試料：950ml
SD	「新所」表層	無	試料海水：曝気なし
KL	「湖心」底層	有	容器：1L容PET
KD	「湖心」底層	無	光：屋外(明条件)
ML	混合海水1:1	有	培養時間：48時間
MD	混合海水1:1	無	温度制御：掛け流し
			8/10(水道26.8-38.3℃)
			8/31(海水26.1-27.6℃)

表4 水質分析法

項目	測定・分析法
磷酸態リン	JIS K0102 46.1.1(50mm セル)
DO	よう素滴定法
COD _{OH}	JIS K0102 19
色素分析	HPLC-PDA 検出波長 300-800nm

※：色素分析は静岡県立大学が実施

結果および考察

1 予備試験

8月25日から27日にかけて実施した予備試験の結果を表5・図3に示した。

表5のとおり、「新所」表層(1区)は磷酸態リン濃度が0.005mg/Lと低く、培養後のリン濃度低下はなかったが、2~5区では濃度低下が確認された。

また、DOは3・4・5区で大幅に増加した。特に混合海水の4・5区は培養後のDOが10mg/Lに達し、増加が顕著であった。

色素分析の結果、1区を除く全ての区で総色素量・Fucoxanthinの増加が確認された。培養前後での増減について他の色素との比較例を図4に示す。

表5 培養後の各項目の増減(8月25日-27日)

区	試料	曝気	培養前後の増減 (mg/L)			
			磷酸態リン	DO	色素量	Fucoxanthin
1	「新所」表層	無	0	0.3	0.26	0.27
2	「湖心」底層	無	-0.20	-0.1	3.31	3.74
3	「湖心」底層	有	-0.09	2.2	2.62	3.66
4	混合海水1:1	無	-0.12	2.2	2.76	3.62
5	混合海水1:1	有	-0.09	2.9	2.04	1.09

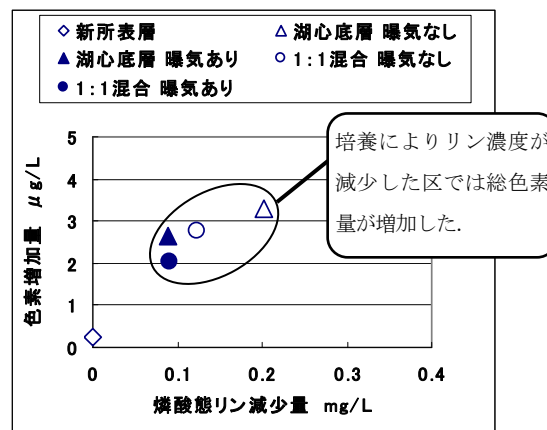


図3 磷酸態リン減少量と総色素量の増減

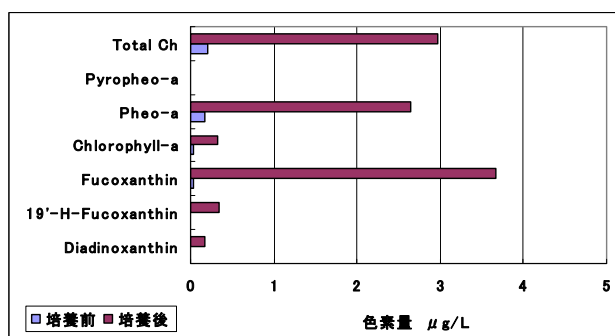


図4 培養前後の色素量の変化(4区：混合海水曝気無し)

2 培養試験

8月10日から12日にかけて実施した培養試験の結果を表6・図5に示した。

表6のとおり、「新所」表層（SL・SD区）は磷酸態リン濃度が低く（ $<0.005\text{mg/L}$ ）、培養後のリン濃度低下はなかった。しかし、「新所」以外の明条件区（KL・ML区）では磷酸態リン濃度低下が確認された。また、暗条件の全区（SD・KD・MD区）とも、培養後の磷酸態リン濃度は増減がなかった。

CODの増加は混合海水明条件区（ML区）のみであったが、懸濁態CODは明条件の「湖心」・混合海水区（KL・ML区）で増加が確認された。

表6 培養後の各項目の増減（8月10日-12日）

区	試料	培養	培養前後の平均増減量 (mg/L)			
			磷酸態リン	DO	COD	懸濁態COD
SL	「新所」	明条件	0.00	1.4	0.8	0.1
SD	表層	暗条件	0.02	-1.0	-0.6	-0.8
KL	「湖心」	明条件	-0.29	11.6	-0.4	1.5
KD	底層	暗条件	0.02	4.8	-2.5	-0.4
ML	混合	明条件	-0.19	6.9	2.1	1.7
MD	海水	暗条件	0.01	0.3	-1.4	-0.2

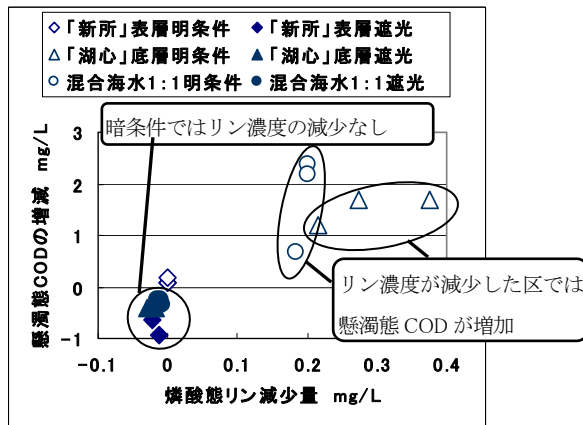


図5 リン減少量と懸濁態COD(8月10日-12日)

8月31日から9月2日にかけて実施した培養試験の結果を表7・図6に示した。

表7のとおり、磷酸態リン濃度は明条件の「湖心」・混合海水区（KL・ML区）で低下が確認された。これ以外の4区（SL・SD・KD・MD区）では、磷酸態リン濃度の増減はなかった。

DOは明条件・暗条件の「湖心」区（KL・KD区）で増加、明条件の混合海水区（ML区）で微減した。残りの区（SL・SD・MD区）では減少した。

全ての区において、CODの著しい増減はなく、懸濁態CODは微減または減少であった。

表7 培養後の各項目の増減（8月31日-9月2日）

区	試料	培養	培養前後の平均増減量 (mg/L)			
			磷酸態リン	DO	COD	懸濁態COD
SL	「新所」	明条件	0.00	-2.1	0.4	-0.6
SD	表層	暗条件	0.02	-4.3	-0.8	-1.2
KL	「湖心」	明条件	-0.29	4.8	-0.4	-0.8
KD	底層	暗条件	0.02	3.9	-0.4	-0.7
ML	混合	明条件	-0.19	-0.1	0.2	-0.4
MD	海水	暗条件	0.01	-1.8	-0.7	-1.0

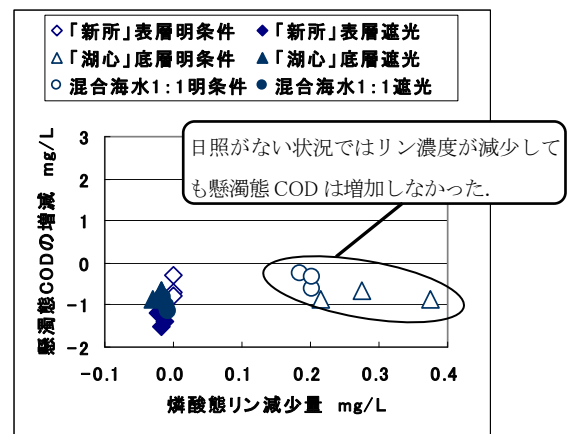


図6 リン減少量と懸濁態COD(8月31日-2日)

8月10日から12日にかけての培養試験の結果から、予備試験と同様に磷酸態リンの消費量に比例してDO・懸濁態CODの増加が確認された（図5・表6）。この結果から、プランクトン増殖が示唆された。

ただし、KL区ではML区以上にDOが増加しているが、これは培養前のKL区のDOが $<0.5\text{mg/L}$ と極端に低かったためと考えられる。また、KD区でもDOが増加しているが、これも培養前のDOが極端に低いことに加え、培養容器内の気層からの溶解が原因と考えられた。8月31日から9月2日にかけての培養試験のKL・KD区におけるDOの増加も同様の理由によると考えられた。

また8月10日から12日にかけての培養試験におけるKL区では培養後にCODが微減している。夏季の湖心底層では、無酸素状態で磷酸態リンの他にアンモニア態窒素濃度が上昇することが知られており、このため培養前のCOD分析にあたって酸化剤を過剰消費してCOD値が過大になった結果、培養後にCODが微減したと考えられる。

8月31日から9月2日にかけての培養試験では、予備試験や8月10日の培養試験と異なって植物プランクトン増殖の傾向が全く見られなかったが、これは表8に示すように日照が極めて短かったためと考えられた。予備試験を実施した2014年8月25日から27日の天候は薄曇り時々晴れで、アメダスでの日照時間は7時間に止まるが、実際にはこれ以上の日照があった。一方、2015年8月31日の培養試験では激しい降雨が続き、日照時間は2.3時間で48時間の培養終了直前にかろうじて日照があったという状況であった。このように、遮光条件下や日照時間が極端に減少した状況では懸濁態CODの増加が見られなかった。

表8 アメダス気象データ

参照 地点	測定開始 日時	48時間合計値		
		日照時間	気温 (Max-Min)	降水量
浜松	8/25 15時	7.0h	30.8-24.9°C	1.0mm
静岡	8/10 15時	18.7h	33.4-21.5°C	0.0mm
浜松	8/31 13時	2.3h	30.5-23.1°C	135.5mm

今回の結果を総合すると、湖心部深層海水が浅海域へ移動し、光等の条件が満たされれば、植物プランクトンが増殖し、懸濁態CODが増加することが確認された。

また、浜名湖のほとんどの測定地点でN/P比が12以上であることから、リンが内部生産の制限因子とされてきた⁴⁾が、今回の結果はそれを裏付けるものであった。

まとめ

夏季の浜名湖における湖心部深層海水による水質への影響について調査を実施したところ、得られた知見は以下のとおりであった。

- 1 培養試験の結果、試料水中の磷酸態リン濃度の減少量に比例してDO・懸濁態COD値が上昇した。
- 2 遮光した暗条件や日照量の少ない条件ではDO・懸濁態COD値は上昇しないことから、この水質変動は植物プランクトンの増殖によると考えられた。
- 3 培養試験において、DO・懸濁態COD値の上昇とともに珪藻に由来する色素Fucoxanthinの増加の事例もあったことから、湖心部深層海水の浅海域への移動は植物プランクトンの増殖と懸濁態COD値の上昇を促進し、浜名湖における夏季の水質悪化要因のひとつとなることが確認された。

謝辞

今回用いた培養試験方法については、東京大学大学院農学生命科学研究科水域保全学研究室の岡本研先生から御助言をいただきました。記して感謝申し上げます。

文献

- 1) 静岡県環境衛生科学研究所：静岡県公共用水域および地下水水質測定結果，(1971-2015)
- 2) 内山道春他：静岡県環境衛生科学研究所報告，55，89-90，(2012)
- 3) 谷幸則他：日本水処理生物学会，31，90，(2011)
- 4) 静岡県環境・文化環境保全課：浜名湖水質環境管理計画（第2次），49，(1993)

地下水の硝酸性窒素汚染対策に関する研究

— 今之浦川於福橋における地下水に由来する硝酸性窒素の寄与率の評価 —

大気水質部 水質環境班 小山祐人, 山内 悟, 後藤裕康^{*1},
内山道春, 太田 茂^{*2}, 杉本勝臣^{*3},
鈴木恒雄, 菅谷則子

Study on Nitrate Nitrogen Pollution of Groundwater
— Evaluation of the Contribution Rate of Nitrate Nitrogen Derived
from the Groundwater in Imanoura River Ofuku Bridge —

Yuto KOYAMA, Satoru YAMAUCHI, Hiroyasu GOTO,
Michiharu UCHIYAMA, Shigeru OTA, Katuomi SUGIMOTO,
Tsuneo SUZUKI and Noriko SUGAYA

今之浦川於福橋での水質常時監視において、「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」濃度が高値で推移している。一方、今之浦川周辺では地下水の硝酸性窒素汚染が確認されているが、これらの関連は明確になっていない。そこで於福橋における「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」濃度に対する地下水寄与率を調査した。

於福橋における地下水寄与率は流量で 63%、「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」負荷量で 78%、全窒素発生負荷量で 82%と高く、地下水流入が於福橋における「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」濃度を押し上げていた。

今之浦川へ流入する地下水と磐田原台地の地下水をクラスター解析で分類した結果、「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」濃度の高い流入地下水と磐田原台地の地下水は同系統であった。磐田原台地を流域に含む河川の、土地系全窒素に占める茶園割合は 54~85%と高く、また、滝本らが過去に磐田原台地茶園で行った研究¹⁾では最大 32 mg/L の硝酸性窒素が地中へ溶脱することが確認されていることから、於福橋における「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」濃度に磐田原台地茶園での施肥が大きく影響していると考えられた。

Key words: 今之浦川, 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素, 地下水, 寄与率

Imanoura river, nitrate nitrogen, groundwater, contribution rate

はじめに

今之浦川(表 1 および図 1)は磐田市内を流れ、源流域に茶園地帯を有する太田川水系の 2 級河川である。静岡県では今之浦川の水質常時監視を於福橋で行っており、図 2 に示すとおり「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」(以下、NO₃-NO₂)濃度が環境基準(10mg/L)を超えていないもの的高値(平均 8.5mg/L)で推移²⁾している。

一方、今之浦川周辺では地下水の硝酸性窒素汚染^{2,3,4,5)}が確認されているが、於福橋における NO₃-NO₂濃度が高値で推移していることとの関連は明確になっていない。そこで於福橋における NO₃-NO₂負荷量に対する地下水寄与率を調査したので結果を報告する。

表 1 今之浦川水系の流域区分

記号	流域区分
A	今之浦川上流
B	加茂川
C	安久路川
D	西貝塚・上南田地区排水路
E	久保川
F	倉西川
G	大原地区排水路
その他	加茂川および久保川末端付近の単独流入水

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 水産技術研究所

*2 危機管理局消防保安課

*3 退職



図1 測定地点および今之浦川水系の流域区分

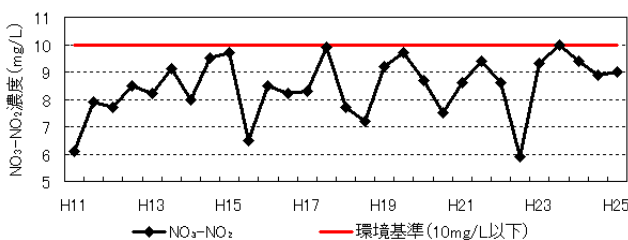


図2 今之浦川於福橋における NO₃-NO₂濃度の推移

調査方法

1 流況調査

今之浦川は潮汐の影響を受ける河川のため、通日調査と溯り調査により流況調査を実施した。

1) 通日調査

今之浦川の流況等の経時変化を確認するため、今之浦川橋(図1)で25時間連続(1時間ごと)で流量・水質測定(表2)を行った。

表2 流量・水質測定項目および分析方法

測定項目	分析法
流量	流速計
pH	ガラス電極法
EC(電気伝導度)	EC計
硝酸性窒素	イオンクロマトグラフ ブルシン吸光光度法
亜硝酸性窒素	イオンクロマトグラフ ブルシン吸光光度法
陽イオン (Na ⁺ ,K ⁺ ,Mg ²⁺ ,Ca ²⁺ ,NH ₄ ⁺)	イオンクロマトグラフ
陰イオン (F ⁻ ,Cl ⁻ ,SO ₄ ²⁻ ,NO ₂ ⁻ ,NO ₃ ⁻ ,PO ₄ ³⁻)	イオンクロマトグラフ

2) 溯り調査

於福橋における地下水からの NO₃-NO₂負荷を調査するため、今之浦川水系の各流域の河川・水路(表1および図1)の末端から上流に向かい、流入水の流量・水質測定および起源確認を行った。

また、流域の工場・事業場の一部では用水として地下水を使用しているため、排水中の地下水量および地下水由来の NO₃-NO₂量についてアンケート調査を行った。

3) クラスタ解析による地下水の分類

地下水同士の関連を確認するため、今之浦川周辺の地下水を、標準化したイオン組成(Na⁺,K⁺,Mg²⁺,Ca²⁺,Cl⁻,NO₃⁻,SO₄²⁻)を用いてクラスタ解析(ユークリッド距離・ウォード法)で系統別に分類した。

2 原単位法による発生負荷量試算

今之浦川水系の流域区分(表1および図1)ごとに表3の資料を用いて要因別(土地系,生活系,畜産系,事業系)に発生源を求め、これに表4の資料から引用した原単位を乗じて全窒素発生負荷量を算出した。

1) 土地系発生源

H25 自然環境保全基礎調査を用いて各流域内を茶園・水田・畑・山林・その他(市街地等)に区分し、それぞれの面積を静岡県総合基盤地理情報システムで測定した。

2) 生活系発生源

磐田市の地区別人口に下水道非接続率を乗じて下水道非接続人口を算出し、この下水道非接続人口を合併浄化槽と単独浄化槽の設置比率で振り分けた。複数の流域にまたがる地区は、地区に占める流域面積比率で人口を振り分けた。

3) 畜産系発生源

磐田市内の畜産家畜頭数(畜産統計調査)を磐田市の面積に占める流域面積比率で振り分けた。なお、畜産家畜(牛、豚、鶏)のうち日常的に排水のない肉牛・養鶏は除外した。

4) 事業系発生源

水質汚濁防止法の特定施設を所在地に基づいて流域別に振り分け、特定施設の種類ごとに届出排水量を集計した。

表3 発生源に係る資料一覧

資料名 (公表機関)	要因
H25 自然環境保全基礎調査(環境省)	土地系
H27.8 地区別人口(磐田市)	
H27 磐田市下水道接続率(磐田市)	生活系
H26 市町別浄化槽設置状況等(静岡県)	
H19 畜産統計調査(磐田市)	畜産系
水質汚濁防止法に基づく届出(静岡県)	事業系

表4 原単位に係る資料一覧

資料名 (公表機関)	要因
H18 静岡県環境衛生科学研究所報告 ⁶⁾ (静岡県)	土地系 ^{*1}
流域別下水道整備総合計画調査指針と解説(国土交通省)	土地系 ^{*2}
	生活系
H25 水質汚濁物質排出量総合調査(環境省)	畜産系
	事業系

*1 茶園,水田の原単位を引用

*2 山林,その他(市街地等)の原単位を引用

結果と考察

1 流況調査

1) 通日調査

平成26年11月20日11時から21日11時にかけて今之浦川橋で通日調査を行った結果を図3に示した。

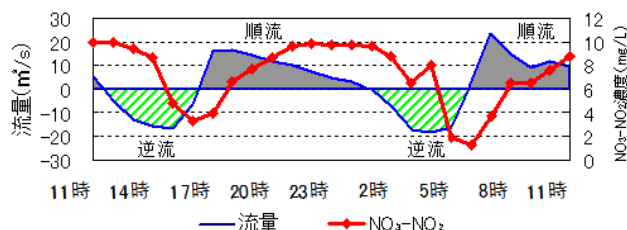


図3 通日調査結果(H26.11.20~21)

今之浦川橋における流量は潮汐の影響を受けて順流と逆流を繰り返しながら-18.4~23.4m³/sと変化しており、NO₃-NO₂濃度も1.3~10mg/Lと変化した。

今之浦川橋における順流時の流量と逆流時の流量の差から日流下量を算出したところ、13.1万m³/日であり、同様に今之浦川橋におけるNO₃-NO₂負荷量を算出したところ939kg/日であった。

今之浦川橋における順流時と逆流時のNO₃-NO₂濃度を比較すると順流時の方が高く、NO₃-NO₂汚染源は今之浦川橋上流側にあると推察された。

2) 溯り調査

平成27年9月から11月にかけて実施した溯り調査結果に工場・事業場排水中の地下水量を加えた結果を表5および表6に示した。

表5 溯り調査における各流域の起源別流入量

単位: m³/日

流域区分	地下水	水田排水	工場排水	生活排水	不明	合計
A	21,737	0	27	0	0	21,764
B	7,449	0	0	0	0	7,449
C	7,165	0	1,732	0	1,118	10,015
D	839	6,188	0	0	0	7,027
E	8,383	9,670	0	0	318	18,371
F	15,380	8,025	1,611	1,066	0	26,082
G	0	5,702	0	0	0	5,702
その他	551	0	0	0	0	551
合計	61,504	29,585	3,370	1,066	1,436	96,961

* 流域区分A~その他は表1および図1参照

* 工場・事業場排水中の地下水量はアンケート調査結果から推定した。

表6 湖り調査における各流域の起源別 NO₃-NO₂負荷量

単位: kg/日

流域区分	地下水	水田排水	工場排水	生活排水	不明	合計
A	316	0	0	0	0	316
B	135	0	0	0	0	135
C	85	0	1	0	8	94
D	17	86	0	0	0	103
E	20	21	0	0	5	46
F	133	37	18	6	0	194
G	0	23	0	0	0	23
その他	10	0	0	0	0	10
合計	716	167	19	6	13	921

* 流域区分 A~その他は表1および図1 参照

* 工場・事業場排水中の地下水量はアンケート調査結果から推定した。

各流域の流量を合計して於福橋における日流下量を算出すると 9.70 万 m³/日であり、このうち地下水寄与率は 63%(6.15 万 m³/日)であった。また、同様に於福橋における NO₃-NO₂負荷量を算出すると 921kg/日であり、地下水寄与率は 78%(716kg/日)であった。これらの結果から、於福橋における流量および NO₃-NO₂負荷量における地下水寄与率が高いことが確認された。

「公共用水域の水質常時監視」結果²⁾(H11-H25)の平均値 8.5mg/L を基準にして、各河川・水路末端の流量および NO₃-NO₂濃度から各河川・水路からの流入水が於福橋における NO₃-NO₂濃度に与える影響を検討した(図4)。

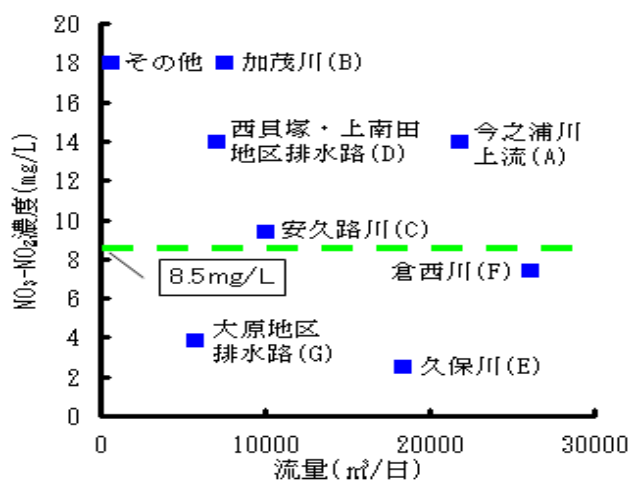


図4 各河川・水路の流量および NO₃-NO₂濃度

今之浦川上流,加茂川,安久路川,西貝塚・上南田地区排水路,その他から NO₃-NO₂濃度の高い水が今之浦川に流入しており,これらの河川・水路が於福橋における NO₃-NO₂濃度を上昇させていると考えられた。

湖り調査で確認された地下水(湧水・井水)が今之浦川へ流入する地点を図5に示した。



図5 今之浦川への地下水(湧水・井水)流入地点

* 複数の流入地点が集中している場合は、流量は 合計値,濃度は平均値を記載した。

今之浦川上流,加茂川および安久路川周辺では,NO₃-NO₂濃度の高い(最大値 29mg/L)地下水が複数の地点から流入していた。特に今之浦川新進橋付近では NO₃-NO₂濃度 7.7~16mg/Lの地下水が大量に湧出(湧出量 2.1 万 m³/日,NO₃-NO₂負荷量 316kg/日)しており,於福橋における

この地点の割合は流量で 22%,NO₃-NO₂負荷量で 34%であった。

3) クラスタ解析による地下水の分類

溯り調査で確認された今之浦川へ流入する地下水と、本研究所が平成 21 年度に磐田原台地周辺で調査した地下水をクラスタ解析で分類した結果を図 6 に示した。

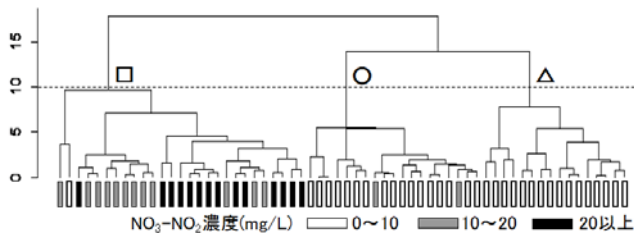


図 6 クラスタ解析による地下水分類結果

地下水は□,○,△の 3 系統に分類され、このうち□系統に NO₃-NO₂濃度の高い地下水が集中した。

さらに分類結果を地図上(図 7)にプロットすると、□系統の地下水が確認された地点は今之浦川に NO₃-NO₂濃度の高い地下水が流入している地点(今之浦川上流,加茂川および安久路川周辺)と磐田原台地に集中して分布した。また、分類結果および地形から地下水は河川に沿うように磐田原台地から今之浦川に向かって流れていると推察され、NO₃-NO₂濃度の高い地下水は磐田原台地を起源としていると考えられた。

磐田原台地には茶園が密集しており、滝本らが過去に磐田原台地の茶園で行った研究¹⁾では茶園から最大 32mg/L の硝酸性窒素が地中へ溶脱することが確認されている。これは先述の NO₃-NO₂濃度の高い地下水の起源が磐田原台地と推察されたことと一致する。

今之浦川本川沿いの井戸および湧水のうち、採水地点および湧出地点の海拔が確認された地点(ア~サ)を図 8 に示した。

地下水は磐田原台地中で最高で海拔 46m 付近まで分布しており、これが地表の海拔が 1~5m になる地点に至って湧出していると考えられた。

○および△系統の地下水は天竜川または太田川から流下してくる地下水脈上に多く見られることから、両河川の伏流水もしくは伏流水を一部含んだ地下水と考えられた。

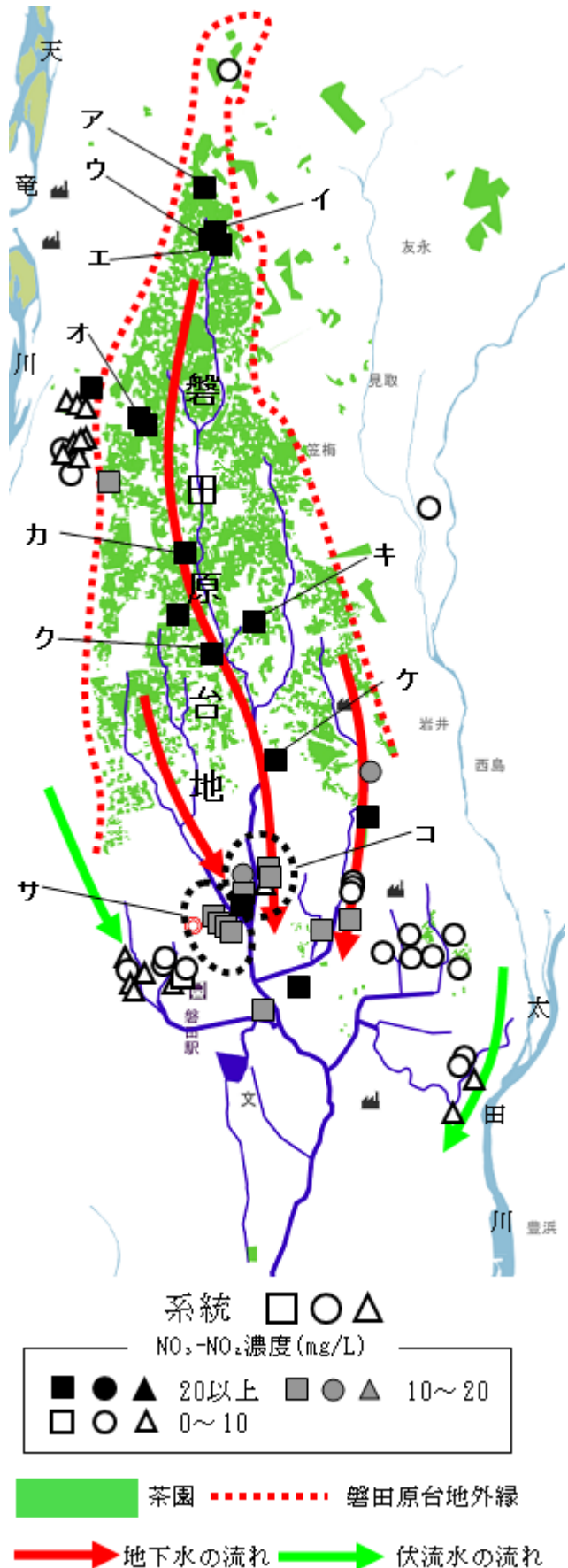


図 7 地下水の分類結果と茶園分布

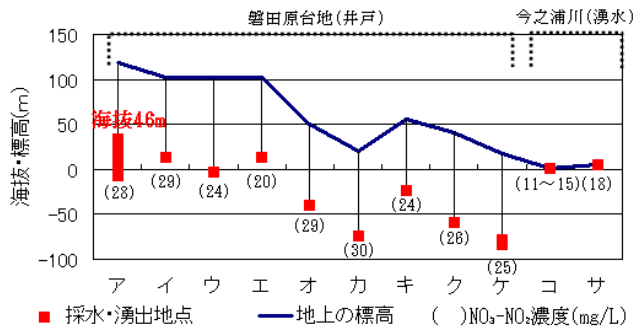


図8 地下水の採水深度および湧出地点の海拔

2 原単位法による負荷量試算

原単位法によって今之浦川水系の全窒素発生負荷量を試算した結果を表7に示した。

表7 原単位法による全窒素発生負荷量試算結果

単位：kg/日

流域区分	土地系	生活系	畜産系	事業系	合計
A	205	17	3	12	237
B	86	12	1	4	103
C	57	25	2	28	112
D	1	2	0	0	3
E	57	46	3	98	204
F	26	11	1	121	159
G	5	2	0	2	9
合計	437	115	10	265	827

* 流域区分A～Gは表1および図1参照

今之浦川水系の全窒素発生負荷量は827kg/日であり、要因別の全窒素発生負荷量では土地系が最も高く437kg/日(53%)、次いで事業系265kg/日(32%)、生活系115kg/日(14%)、畜産系10kg/日(1%)であった。

土地系の全窒素は地下水を介して河川へ排出されると想定されることから、「土地系＝地下水」と仮定すると、於福橋における全窒素発生負荷量の地下水寄与率は53%であった。また、アンケート調査から事業系に含まれる地下水(239 kg/日)を土地系に加えると地下水寄与率は82%となる。

この原単位法における地下水寄与率82%は、溯り調査におけるNO₃-NO₂負荷量の地下水寄与率と近似しており、今之浦川において原単位法による負荷量試算は有用性が高いと考えられた。

磐田原台地を流域に含む河川(今之浦川上流、加茂川および安久路川)の土地系全窒素の内訳を表8に示した。

表8 土地系全窒素の発生源別割合

単位：kg/日

流域区分	茶園	水田	畑	山林	その他	合計
A	169	0	5	2	29	205
B	73	0	2	1	10	86
C	31	0	0	1	25	57

* 流域区分A～Cは表1および図1参照

磐田原台地を流域に含む河川では土地系発生全窒素のうち茶園が占める割合が最も高く、今之浦川上流で82%、加茂川で85%、安久路川で54%であった。

磐田原台地から流下してくる地下水には茶園が大きく影響していると考えられた。

まとめ

1 地下水が今之浦川のNO₃-NO₂濃度に与える影響

今之浦川上流、加茂川および安久路川付近を中心にNO₃-NO₂濃度10mg/Lを超える地下水が大量に湧出していることが確認された。特に今之浦川新進橋付近では、於福橋における流量の22%、NO₃-NO₂負荷量の34%に相当する大量の地下水が湧出していた。

於福橋における地下水寄与率は流量で63%、NO₃-NO₂負荷量で78%、全窒素発生負荷量で82%と推定され、地下水寄与率は高かった。

これらの結果から、地下水が於福橋におけるNO₃-NO₂濃度を押し上げていることが確認された。

2 地下水中のNO₃-NO₂の起源

通日調査の結果、今之浦川橋において順流状態で高いNO₃-NO₂濃度を示すことから、NO₃-NO₂汚染源は今之浦川橋上流側にあると推察された。

クラスター解析による分類の結果、今之浦川上流部および新進橋付近で湧出しているNO₃-NO₂濃度の高い地下水と磐田原台地に分布している地下水は同系統であった。

磐田原台地を流域に含む河川について、土地系全窒素発生負荷量に占める茶園からの発生量割合を求めたところ、今之浦川上流で82%、加茂川で85%、安久路川で54%と高かった。

また、滝本らが過去に磐田原台地の茶園で行った研究¹⁾では茶園から最大32mg/Lの硝酸性窒素が地中へ溶脱することを確認している。

これらの結果から地下水中のNO₃-NO₂の起源は磐田原台地の茶園の可能性が高いと考えられた。

3 今之浦川の NO₃-NO₂濃度抑制対策

本研究の結果,於福橋における NO₃-NO₂濃度抑制には磐田原台地の茶園での減肥対策等が有効と考えられる.

文 献

- 1)滝本俊晴他：減肥が茶園の土壤水に及ぼす影響について 静岡県環境衛生科学研究所報告, 48, 101-105 (2005)
- 2)静岡県：公共用水域および地下水の水質測定結果
- 3)静岡県：磐田地区非特定汚濁負荷概要調査報告書 平成 17 年 3 月
- 4)工業技術院地質調査所：静岡県磐田市における地下水汚染に関する水文地質及び水文化学調査報告書 平成 2 年 3 月,平成 4 年 3 月
- 5)磐田市：磐田の環境
- 6)滝本俊晴：非特定汚染源の水域への面的負荷量の評価とその削減対策 静岡県環境衛生科学研究所報告, 49, 83-86 (2006)

静岡県内の微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 濃度状況について (第3報) — 質量濃度測定および濃度予測に関する研究 —

大気水質部 大気騒音環境班 三宅健司, 宮原鐘一, 川嶋久実

Study on of PM_{2.5} Concentration in the Area of Shizuoka Prefecture (3rd Report)
- Concentration of PM_{2.5} and its Prediction -

Kenji MIYAKE, Shoichi MIYAHARA and Kumi KAWASHIMA

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 年度から自動測定器の整備を行い, 質量濃度の測定を開始した. また, 2013 年 2 月には PM_{2.5} に関する専門家会合が開かれ, 注意喚起のための暫定的な指針が示され, 本県においても同年 3 月からこれに基づき運用を開始した. 運用開始からこれまでの本県での注意喚起発表事例は 1 例のみであり高濃度事例数としては少ない. しかし, 指針値である日平均値 70 μg/m³ 以下においても, 高感受性者では健康への影響が懸念されるため, より低い濃度レベルの情報提供は有用となる. そこで, 日平均値 70 μg/m³ を下回る濃度レベルについて, その事前予測の可能性について検討を行った. その結果, 当日の日平均値については前日の値との自己相関があり, 降雨は濃度を低下させる効果があることが示唆された. このことから, 前日の PM_{2.5} 日平均値と当日の天候予測をもとに, 当日の PM_{2.5} 濃度レベル予測手法についても検討を行った.

Key words: 微小粒子状物質, PM_{2.5} 常時監視, 予測, ベイズ統計学
PM_{2.5}, PM_{2.5} monitoring, prediction, Bayesian statistics

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 日付け環管大第 177 号, 環管自第 75 号)」の一部が改正²⁾され, PM_{2.5} の質量濃度の測定が追加されることとなった. 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. また, 2013 年 2 月には PM_{2.5} に関する専門家会合が開かれ, 注意喚起のための暫定指針³⁾が示された. その中で, 注意喚起のための暫定指針値である日平均値 70 μg/m³ の超過の可能性の判断を行い注意喚起情報の発表を行うこととされており, 静岡県の現行の注意喚起情報発表基準は, ①午前の活動に備えるため, 5時から7時までの1時間値の平均値が2測定局以上で85 μg/m³を超過した場

合, ②午後からの活動に備えるため, 5時から12時までの1時間値の平均値の最大が80を超過した場合の1日2段階の発表体制となっている. また, 光化学オキシダントの緊急時対応のような注意報発令地域の区分けは行っておらず, 全県1区体制としている. こうした中で, 2014年4月18日に湖西市役所の5時から12時までの1時間値の平均値が判断基準値である80 μg/m³を超過したことから, 県内初の注意喚起情報発表に至った. しかしながら, 2015年度末時点で本県ではこの1事例のみにとどまっており, 県内全域的に注意喚起に至らない濃度レベルでの推移が続いている. 一方, 日平均値70 μg/m³以下の濃度においても小児, 高齢者, 呼吸器系に持病がある方等の PM_{2.5} に対する高感受性者は体調の変化に注意が必要とされており, より低い濃度レベルでの予測や情報提供が有用である. また, 現行の判断は当日の濃度予測を当日に行うこととなっているため, これより事前の判断が出来れば, マスクの着用や屋外活動の自粛等の対策も可能となる. そこで今回, 過去の PM_{2.5} 測定データから統計学的手法を用いて, 事前の簡易的な濃度レベル予測手法の検討を試みたので報告する.

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)

方法

1 質量濃度測定データ

本研究では、2011年度から整備を進めてきたPM_{2.5}自動測定器（県有測定局）の日平均濃度データを用いた。また、自動測定器の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2014年度末時点の静岡県内の県有測定局を示した。

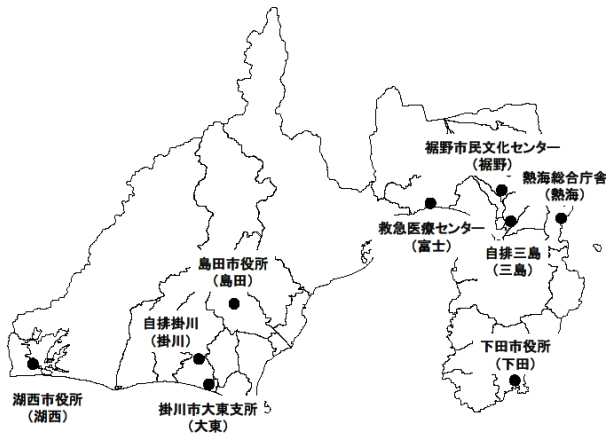


図1 PM_{2.5}測定地点（2014年度県有測定局）

<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）、下田市役所（下田）、熱海総合庁舎（熱海） ※熱海は2014年度途中で整備

<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）

2 気象データ

PM_{2.5}の濃度変動をもたらす要因の一つとして降水の有無の影響の検討を行った。降水量データは気象庁データベース⁴⁾からダウンロードした。降雨の有無については日別値を用いて、降水量0.5mm未満の場合は降雨無し、0.5mm以上の場合は降雨ありとした。

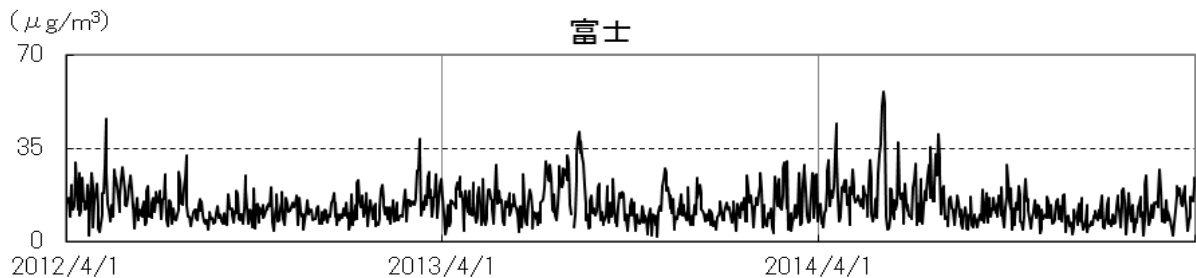


図2 富士におけるPM_{2.5}日平均値推移
(2012年度～2014年度)

結果と考察

1 質量濃度

1) 2014年度の年平均値、日平均値の年間98%値の状況

表1に2014年度の年平均値および日平均値の状況を示した。2014年度のPM_{2.5}については、年平均値は全地点で環境基準の長期的評価基準値である15μg/m³未満を達成していた。また、短期的評価基準値である日平均値の98%値については、9測定局中5局で35μg/m³を超過していた。月別に見ると、日平均値が35μg/m³を超過した日は全地点で4月から7月までの春季から初夏に集中していた。さらに、地点別に見ると、湖西は日平均値35μg/m³超過日数が前年度と比較して減少したものの、14日と最も多い結果となった(2013年度は28日)。また、熱海については、自動測定器の設置時期が高濃度時期以降となったため、他の地点と比較して年平均値および日平均値の98%値ともに低い結果となった。

表1 年平均値、日平均値の状況（2014年度）

測定地点名	有効測定日数	年平均値	日平均値年間98%値	日平均値35μg/m ³ 超過日数(割合%)
下田	365	11.3	33.4	7 (1.9)
熱海	259	9.7	24.2	0 (0.0)
裾野	356	12.2	36.7	9 (2.5)
三島	341	13.5	33.9	7 (2.1)
富士	363	13.9	37.5	11 (3.0)
島田	350	12.6	38.8	12 (3.4)
大東	360	12.6	35.1	8 (2.2)
掛川	357	12.0	34.6	7 (2.0)
湖西	361	13.8	39.7	14 (3.9)

2) PM_{2.5}日平均値の経年変化について

図2に県内のPM_{2.5}測定地点の代表として、富士における2012年度から2014年度までの3年間の日平均濃度推移を示した。35μg/m³を超過した日数は、2012年度は2日間、2013年度は3日間、2014年度は11日間であり、3月から8月までの上半期に集中していた。また、2012年度からの3年間の年平均値は、13.3μg/m³、13.9μg/m³、13.9μg/m³であり年度による差はあまり見られなかった。

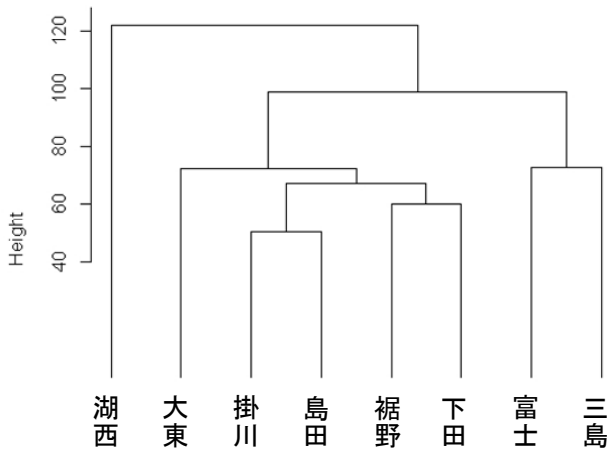


図3 クラスタ分析結果
(2014年度日平均値)

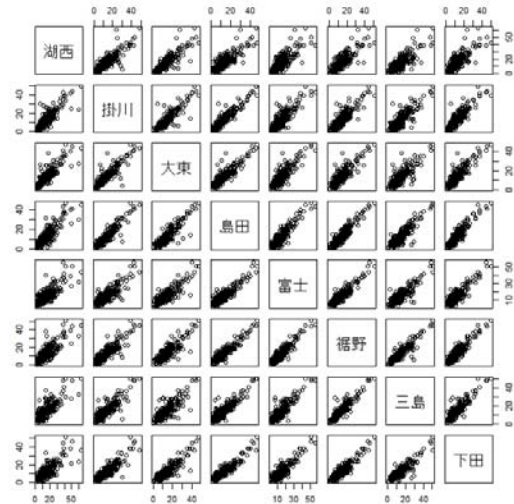


図4 散布図行列
(2014年度日平均値)

3) PM_{2.5}日平均値の地域性について

図3に2014年度日平均値のクラスタ分析（ユークリッド距離、Ward法）結果を示した。なお、分析ツールはフリーの統計解析ソフトRを用いて行った。クラスタは3つに分類すると、富士・三島のグループ、大東・掛川・島田・裾野・下田のグループ、湖西に分けられた。おおむね近隣の地点は同じグループに分類され、日平均値の変動に地域性が見られた。しかし、散布図行列（図4）を見るとほとんどの地点間で濃度の非常に強い相関（相関係数0.8以上）があり、最も低い湖西と富士の相関係数も0.78であり強い相関が見られたことから、濃度変動の大局的なトレンドは全局的にはほぼ同じであると示唆された。また、湖西が単独のクラスタに分類されたこと、特に春季に局地的な高濃度事例が見られたことが要因と考えられる。

2 濃度レベル予測

前述のクラスタ分析や散布図行列の結果から、静岡県全域におけるPM_{2.5}濃度変動傾向は類似していることが示唆されたため、予測方法の検討については、富士を代表地点として行った。

1) 日平均値の連続性

前述のクラスタ分析の結果から、静岡県のPM_{2.5}は地域の発生源よりも圏外からの移流の影響を比較的強く受けていると示唆される。このことからPM_{2.5}の測定濃度は経時的に見れば、極端な変化は少なく前時間の影響を受けることが考えられる。そこで、日平均値の連続性を評価するため、偏自己相関分析を行った。結果を図5に示した。この結果、当日の日平均値と前日（Lag 1）の日

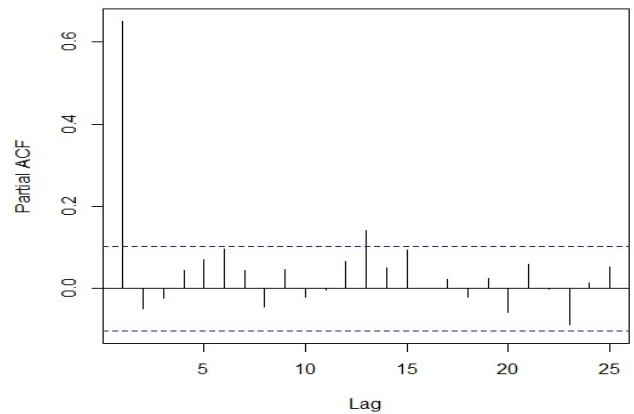


図5 日平均値の偏自己相関係数
(2014年度 富士)

平均値の偏自己相関係数が0.65であり、高い相関関係が見られた。

2) 降雨の影響

次に、降雨の有無が日平均値濃度に与える影響を考察した。データは2012年から2014年までの3年間分を用いた。降雨の有無は前日と当日の状況で4パターンに場合分けし、日平均値の前日からの増減を評価した。結果を図6に示した。

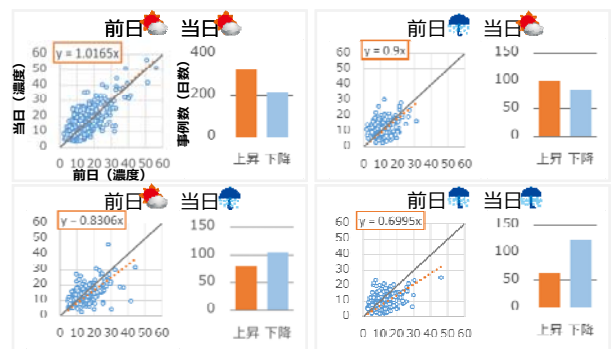


図6 降雨による日平均値の前日からの増減

この結果、前日と当日ともに降雨なしの場合（図 6 左上）、前日から濃度が上昇した日数が下降した日数よりも多く、前日に降雨があった場合（図 6 右上）、同様の傾向が見られたが、 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える比較的濃度の高い日は見られなかった。また、当日に降雨があった場合（図 6 右左下）、前日より濃度が下降した日数が上昇した日数を上回っていた。これらのことから、降雨は濃度を低下させる効果があることが示唆された。

3) 季節性の検討

経年的な季節性を比較するために、2012 年度から 2014 年度までの 3 年間の月別平均値を算出した。結果を図 7 に示した。一般的に例年 3 月から 5 月までの春季に濃度が上がりやすい傾向が見られるが、富士においても他の時期と比較し濃度が高い傾向が見られた。また、9 月から 2 月までの時期は月別では平均的に低い濃度レベルであった。

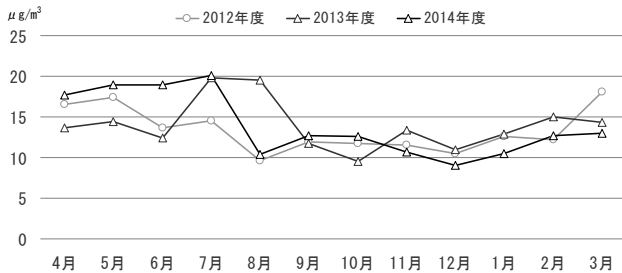


図 7 日平均値の月別平均値
(2012 年度～2014 年度 富士)

4) 濃度予測手法の検討

前述の 1) 日平均値の連続性、2) 降雨の影響、3) 季節性の検討結果を用いて、ベイズ統計学的手法による濃度予測を試みた。予測は日平均値に応じて A～F の 6 段階のランク予測若しくは高・中・低の 3 段階のレベルとした（表 2）。また、予測の実行は解析ソフト Weka を使用した。Weka (Waikato Environment for Knowledge Analysis) はニュージーランドのワイカト大学で開発された機械学習ソフトウェアで、Java で書かれており、GNU General Public License でライセンスされているフリーソフトウェアである。まず、富士における 2012 年度から 2014 年の日平均値のランク分類をを行い、親のノード T

表 2 濃度ランクと濃度レベル

日平均値	濃度ランク	濃度レベル
35 <	A	高
25 <	B	中
15 <	C	
10 <	D	
5 <	E	低
≦ 5	F	

に当日の濃度ランクの関係（表 3）、子ノード Y に当日濃度ランクの前日濃度ランクにおける条件付き確率関係（表 4）を入力して、これらに関連付けた。さらに、事前条件として、降雨の有無と季節による濃度ランクの関係を追加し、ベイジアンネットワークを形成した（図 8 左）。また、季節は 3 月から 5 月を春季、6 月から 8 月を夏季、9 月から 11 月を秋季、12 月から 2 月を冬季とした。そして、子ノードに前日濃度ランクをエビデンスとして入力し、更新される当日の濃度ランクの事後確率分布の中で、最も確率の高いランクを予測ランクとした（図 8 右）。

表 3 濃度ランクの条件付き事前確率分布

降雨	季節	当日濃度ランク					
		A	B	C	D	E	F
なし	春	0.027	0.115	0.487	0.257	0.115	0.000
なし	夏	0.067	0.115	0.315	0.285	0.188	0.030
なし	秋	0.000	0.016	0.227	0.416	0.324	0.016
なし	冬	0.004	0.050	0.202	0.336	0.370	0.038
あり	春	0.014	0.071	0.286	0.286	0.271	0.071
あり	夏	0.000	0.028	0.239	0.257	0.440	0.037
あり	秋	0.000	0.011	0.136	0.330	0.409	0.114
あり	冬	0.000	0.020	0.317	0.267	0.347	0.050

表 4 当日濃度ランクの前日濃度ランクにおける条件付き確率

当日濃度ランク	前日濃度ランク					
	A	B	C	D	E	F
A	0.438	0.375	0.125	0.063	0.000	0.000
B	0.102	0.220	0.508	0.136	0.034	0.000
C	0.007	0.099	0.428	0.318	0.147	0.000
D	0.000	0.014	0.212	0.357	0.380	0.038
E	0.003	0.015	0.166	0.305	0.435	0.077
F	0.000	0.024	0.119	0.381	0.405	0.071

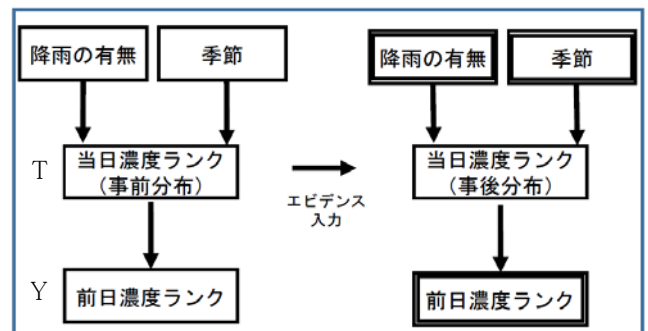


図 8 降雨と季節を追加したベイジアンネットワーク

平成 27 年 4 月 1 日から平成 28 年 3 月 25 日までのデータを対象に模擬的に予測を行った。なお、降雨は気象庁のアメダスデータの結果から降雨の有無を判断し、エビデンスとして用いた。その結果、濃度ランクとして 6 段階予測の場合、C～E ランク事例はおおむね 50% 程度の的中率となったが、比較的高濃度の A、B ランクや最

も低濃度のFランクの的中率は0%となった(表5)。これは、この予測手法では、当日の濃度ランクは前日の濃度ランクに大きく影響を受けるため、確率的に発生事例数が少ない濃度ランクは、散発的に発生すると予測が困難であると考えられる。

表5 濃度ランク予測結果

濃度ランク	事例数(日)	的中数(日)	的中率(%)
A	1	0	0
B	16	0	0
C	80	40	50
D	133	58	43.6
E	112	56	50
F	18	0	0

また、濃度レベルとして高、中、低濃度の3段階の予測を行った場合、低濃度事例の的中率は約80%であり、比較的良好であった。中濃度事例の的中率は56%であり、Bランク事例の多くが予測ではCランクとなっていたため判定上は的中となり、濃度レベル予測(中濃度)ではランク予測(Cランク)よりも高い値となった。高濃度事例は事例数が少なく、予測が困難であった(表6)。このようなことから、今回検討を行った予測手法のみでは的確な予測が困難であり、予測の判定方法の検討や他の予測手法との組合せを行うことで、改善が可能であると思われる。

表6 濃度レベル予測結果

濃度レベル	事例数(日)	的中数(日)	的中率(%)
高	1	0	0
中	96	54	56.3
低	263	212	80.6

まとめ

- 1 2014年度のPM_{2.5}環境基準については、すべての県有局で環境基準の長期的評価基準(年平均値15μg/m³)を達成していたが、短期的評価基準(日平均値の98パーセンタイル値35μg/m³)は9測定局中5局で超過していた。
- 2 PM_{2.5}濃度変動については、2014年度は前年度と異なり4月から6月までの春季に高い傾向が見られ、35μg/m³超過の高濃度日もこの時期に集中していた。
- 3 日平均値変動は前日の値との有意な関係性があり、前日との日平均値の連続性が認められた。

- 4 降雨の有無は日平均値の濃度変動への影響があり、濃度を低下させる効果があることが示唆された。また、前日に0.5mm以上の降雨があると、当日に日平均値35μg/m³を超える高濃度日は減少していた。
- 5 日平均値の連続性、降雨の有無、季節性を考慮し濃度ランク予測のためのベイジアンネットワークを形成した。
- 6 ランク予測については、予測結果がこれまでの事例数(発生頻度)に左右されるため、35μg/m³を超える高濃度や低濃度域(5μg/m³以下)の予測は困難であった。

最後に

静岡県では2011年度からPM_{2.5}観測のための機器整備が進められ、現在29局体制(政令市分を含む)で観測が行われている。2014年度には本県でも初の注意喚起情報の発表が行われ、PM_{2.5}に対する関心も一層高まっている。こうした中で、常時監視測定結果を用いた、より「正確・迅速・簡易」な情報提供が今後の課題になると思われる。

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日付け環境省告示第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日付け環水大大発第100331001号 環水大自発第100331002号
- 3) 環境省:「注意喚起のための暫定的な指針」、平成25年3月1日付け環水大大発第130313号
- 4) 気象庁過去の地点気象データ、<http://www.jma.go.jp/jma/index.html>
- 5) 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)
- 6) 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2報)、静岡県環境衛生科学研究所報告, 57, 57-62 (2014)
- 7) 横内大介, 青木義充:現場ですぐ使える時系列データ分析 データサイエンティストのための基礎知識, 74-81, 技術評論社, 東京(2014)
- 8) 藤田一弥:見えないものをさぐる—それがベイズ〜ツールによる実践ベイズ統計〜, 84-104, オーム社, 東京(2015)

廃止に至らない県内一般廃棄物最終処分場の実態把握

環境科学部 環境科学班 大山康一, 伊藤 彰, 鈴木光彰,
村中康秀, 簾内常行

Study on State of Non-abolitionary General Wastes Landfill-site
in Shizuoka Prefecture

Koichi OYAMA, Akira ITO, Mitsuaki SUZUKI,
Yasuhide MURANAKA and Tsuneyuki SUNOUTI

廃棄物最終処分場を廃止するためには廃止基準を満たす必要があるが、この基準を満たさないことにより、埋立て終了後の維持管理期間が極めて長くなるケースが生じている。そこで、埋立ては終了したが廃止には至っていない県内最終処分場の抱えている問題点などをアンケート調査により抽出し、その実態を把握した。その結果から、県内最終処分場の「維持管理期間の長期化」の主たる要因として、埋立地内からの発生ガスおよび埋立地の保有水等の pH 超過が挙げられた。

アンケート調査結果に基づき選定した県内最終処分場の 1 施設において、電気探査等による埋立地内部状況の調査を行った。さらに、ボーリング試料を用いたインキュベーション試験等を実施し、埋立地内の原因層の特定を試みた。電気探査等の非破壊的な調査の結果、調査施設における埋立地内部状況の一部を推定することができた。さらに、ボーリング試料を用いた試験の結果から、「維持管理期間の長期化」の原因層を推察した。

Key words: 一般廃棄物最終処分場, 埋立地発生ガス, 維持管理期間, 比抵抗電気探査
general wastes landfill-site, landfill gas, maintenance period, electrical resistivity survey

はじめに

家庭などから排出された一般廃棄物は、その多くが無害化、減容化、安定化を図るため中間処理施設に運ばれ、処理された廃棄物のうち再資源化できないものは、廃棄物最終処分場に埋め立てられる。現在、廃棄物の減量化や再資源化などが進められているが、最終的に埋立処分される廃棄物が生じる限り、廃棄物最終処分場はなくてはならない施設の 1 つであると言える¹⁾。環境省の実施した一般廃棄物処理実態調査の結果によると、2014 年度における全国の一般廃棄物の総排出量は 4,432 万トン（静岡県：125 万トン）であり、中間処理後、最終処分場に埋立処分された量は 430 万トン（静岡県：7 万トン）であった²⁾。

廃棄物最終処分場は埋立てられる廃棄物の種類や性質により必要な構造設備が異なる。図 1 に示すような構造設備を有する一般廃棄物最終処分場（以下、最終処分場）

では、埋立て開始から周辺的环境保全を目的とした浸出水の処理や定期モニタリングなどの維持管理が必要となる¹⁾。維持管理を終えるには、埋立てが終了した後、環境保全上の支障が生じないことを確認するための基準を満たし、最終処分場の廃止手続きを完了する必要があるが、この廃止基準を満たさないことにより、埋立て終了後の維持管理期間が極めて長くなるケースが生じている。このことは、最終処分場の管理者にとっては大きな負担となり、また、最終処分場やその管理者に対する地域住民の理解や信頼の低下にも繋がる³⁾。

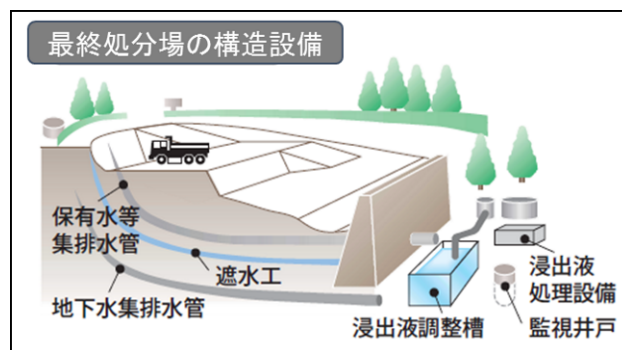


図 1 遮水工等を有する廃棄物最終処分場の概略図

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)

そこで、本研究では、県内の最終処分場を対象に、埋立ては終了したが廃止には至っていない（以下、閉鎖中）最終処分場の抱えている問題点などをアンケート調査により抽出し、その実態を把握した。また、県内閉鎖中最終処分場の1施設において、比抵抗電気探査等の非破壊的な方法による埋立地内部状況の調査および推定を行った。さらに、調査対象施設の管理者の協力のもと、ボーリング調査を行い、採取した埋立物試料を用いた室内試験を実施し、埋立地内の原因層の特定を試みたので、その結果を報告する。

方法

1 アンケート調査

県内の埋立中または閉鎖中の最終処分場 48 施設を対象に、構造設備の概要、埋立物内容、埋立方法、維持管理状況等についてのアンケート調査を電子メールにより実施した。

2 埋立地内部状況調査

アンケート調査結果に基づき選定した現在閉鎖中の最終処分場1施設において、以下に述べる調査を実施し、その結果から埋立地内部状況を推定した。調査対象施設の概要を表1に、平面図を図2に示す。なお、この最終処分場は埋立て終了後10年以上経過しているが、設置されたガス抜き管の3本からメタンおよび高濃度の二酸化炭素の発生が継続して認められている。当該事象は埋立地内部状況の影響が大きく関係していることが予測されたため、本施設を調査対象として選定した。

表1 調査対象施設の概要

埋立期間	1994年4月～2004年3月
埋立面積（容量）	21,900 m ² （144,000 m ³ ）
埋立物種類	主に不燃ごみ、焼却灰、汚泥
処理水の放流先	河川

1) ガス抜き管内部温度および保有水位調査

調査対象施設管理者が実施している定期検査において、継続的なメタンおよび高濃度の二酸化炭素の発生が認められたガス抜き管ⅠおよびⅡ（図2）の内部温度を、デジタルサーミスタ温度計（立山科学工業(株)製）により深度1m毎に測定した。また、ガス抜き管内保有水位を、ロープ式水位計（アルファ光学(株)製）により測定した。

2) ガス抜き管内の発生ガス濃度調査

ガス抜き管ⅠおよびⅡにおいて、ガス採取用ミニポンプ（柴田科学(株)製）を用いて、地表下2m地点のガスをアルミニウムガスバッグに2L程度採取した。採取した

ガス試料のメタンおよび二酸化炭素濃度を、ガスクロマトグラフ/熱伝導度検出器（(株)島津製作所製）により測定した。

3) 浸出水の水質調査

水処理施設流入口（図2）において浸出水を採水し、現地にてpHおよびECをポータブル計測器（東亜ディーケーケー(株)）により測定した。また、BODおよびCODを日本工業規格K0102に定める方法に従い測定し、TOCを燃焼酸化式TOC計（(株)島津製作所製）により測定した。

4) 電気探査による埋立地内部比抵抗調査

電気探査は、最終処分場の埋立地内の非破壊的モニタリング手法の一つとしてその有用性が注目されており、これまでに埋立地内の水分分布等の把握への適用性について報告されている^{4,5)}。そこで、ガス抜き管ⅠおよびⅡ周辺において、電気探査装置（応用地質(株)製）による二次元比抵抗探査を行い、埋立地の比抵抗断面図を求めた。側線はガス抜き管近傍を通る保有水等集排水管と直交するように設定した（図2）。電極間隔1m、電極数32本、ダイポール・ダイポール法により測定した。

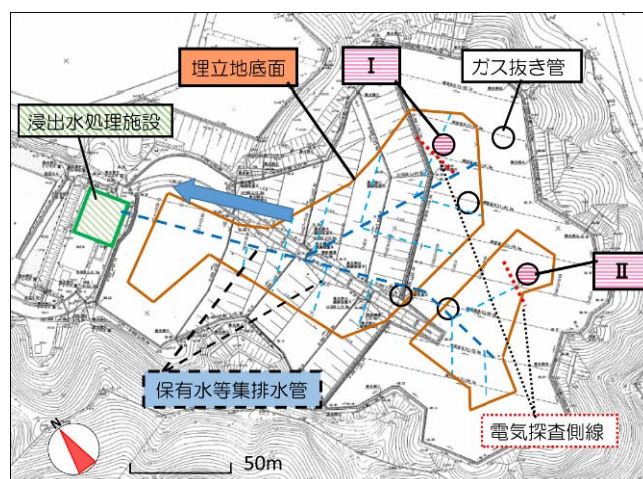


図2 調査対象最終処分場の平面図

3 ボーリング調査および埋立物試料を用いた試験

最も高濃度のメタンが検出されているガス抜き管Ⅱから北に3mの位置において、深さ7m、孔径85mmのオールコアボーリングを実施し、得られた各階層の埋立物試料を用いて以下の分析を行った。なお、ボーリングおよびTOC測定は調査対象施設管理者が実施した。

1) 含水比測定

測定には、各階層の試料を2mm目の篩に通したものをを用いた。ただし、大きな廃棄物を多く含む階層の試料については、目視によりこれらを取り除いたものをを用いた。調製した試料を磁製るつぼに10g程度入れ、秤量した。100℃にて2時間乾燥し、1時間放冷後、秤量した結果が

ら、含水比 (%) を算出した。

2) TOC 測定

各階層の試料を風乾し、粗砕後、2mm 目の篩に通したものにイオン交換水を加え、6 時間連続振とう後、0.45 μm のフィルターでろ過した液を測定に用いた。

3) 炭素含有率測定

測定には、各階層の試料を 80℃ で 2 時間乾燥し、0.5mm 目の篩に通した後、再度 80℃ で 2 時間乾燥させたものを用いた。調製した試料を全窒素・全炭素測定装置 ((株)住化分析センター製) により測定した。

4) インキュベーション試験

試料の調製は、1) と同様の工程で行った。試験は図 3 に示すように、容積 100mL のバイアル瓶に調製した試料 30g (乾燥質量) および精製水 40mL を注入し、混合後、異なる運転温度に設定した 3 台のインキュベータ内にそれぞれ設置して行った。なお、メタン発酵は嫌気性微生物により行われる⁶⁾。バイアル瓶内を嫌気条件下とするため、精製水は脱気したものを用い、窒素ガスを充填した後、密封した。また、インキュベータの運転温度は中温メタン発酵の最適温度である 35℃、高温メタン発酵の最適温度である 55℃

および一般的な低温微生物の最適温度である 15℃ とした。試験開始 7, 21, 42 日後に、バイアル瓶内のメタンおよび二酸化炭素濃度を、ガスクロマトグラフ/熱伝導度検出器 ((株)島津製作所製) により測定した。

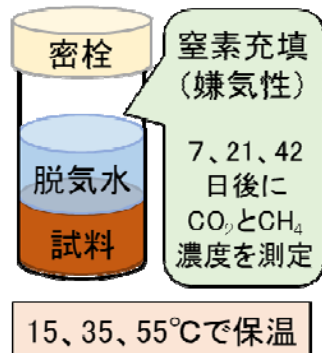


図 3 試験装置の概要

結果および考察

1 アンケート調査

対象とした最終処分場全 48 施設から回答を得た。そのうち、閉鎖中最終処分場は 14 施設であった。図 4 に閉鎖中最終処分場の維持管理期間年数の回答結果を示す。14 施設中 8 施設の維持管理期間が 10 年を超えていることがわかった。また、図 5 に閉鎖中最終処分場における水処理や検査などの年間維持管理費用の回答結果を示す。ほとんどの施設が 100 万円以上と回答し、1000 万円以上と回答した最終処分場も認められた。

廃止に至らない理由についての選択式の質問に対する回答結果を表 2 に示す。保有水等の水質および埋立地内発生ガス以外の廃止基準に不適合である施設はなかった。また、「保有水等の水質が排水基準等に不適合」と回答した 6 施設中 4 施設において、pH が基準をアルカリ側に超

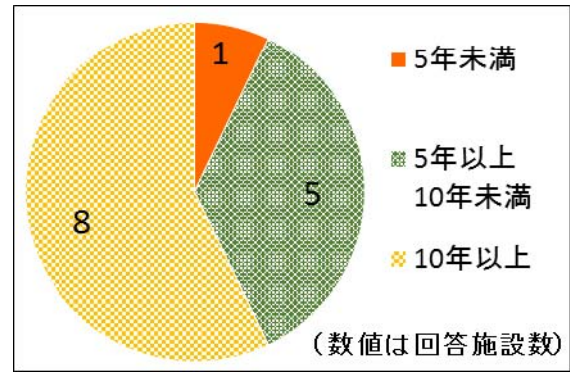


図 4 維持管理期間年数についての回答結果

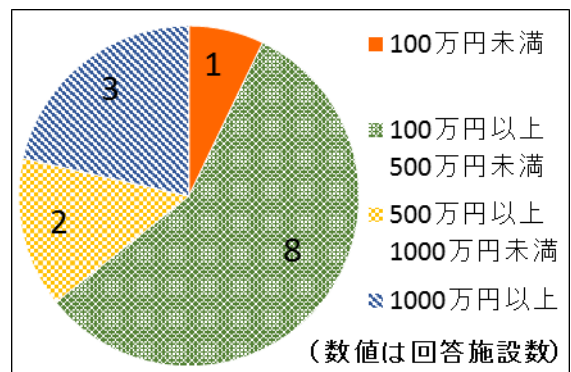


図 5 年間維持管理費用についての回答結果

過していた。以上のことから、県内最終処分場の「維持管理期間の長期化」の主たる要因として、埋立地内からのガスの発生および埋立地の保有水等の pH 超過が挙げられた。なお、エ. の理由としては、隣接する新最終処分場と水処理施設が共通であるため、土地返還条件の協議が終了していないため、などの回答があった。

表 2 廃止に至らない理由についての回答結果

ア 保有水等の水質が排水基準等に不適合	6施設
イ 埋立地内からガスの発生が認められる	3施設
ウ その他の廃止基準に不適合	0施設
エ 上記以外の理由	5施設

2 埋立地内部状況調査

各調査は 2015 年 1 月から 11 月まで、2 か月毎に計 6 回実施した。

1) ガス抜き管内部温度および保有水位調査

表 3 に示すように、ガス抜き管 I および II は季節によらず 30℃ 以上の高い内部温度を示した。これは、廃棄物内に含まれる有機物の生物化学反応によるものと考えられることから、両ガス抜き管周辺の埋立地内部において活発な分解が起きていることが示唆された。なお、調査期間中、両ガス抜き管内に保有水は認められなかった。

表 3 ガス抜き管内部温度および保有水位測定結果

調査項目	2016年1月		2016年3月		2016年5月		2016年7月		2016年9月		2016年11月	
	管 I	管 II	管 I	管 II	管 I	管 II	管 I	管 II	管 I	管 II	管 I	管 II
深度1m地点	8	21	21	21	25	25	32	32	27	29	25	24
深度2m地点	9	25	21	22	25	26	27	31	26	31	27	26
深度3m地点	12	27	26	26	26	27	26	32	29	33	31	29
深度4m地点	21	32	26	29	29	31	26	32	30	34	31	31
深度5m地点	21	32	25	32	29	30	29	33	30	34	31	31
深度6m地点	24	33	26	30	29	30	30	33	31	34	31	31
深度7m地点	27	33	24	30	28	31	31	33	31	34	30	32
深度8m地点	26	33	27	30	30	31	31	33	31	34	31	31
深度9m地点	26	35	28	31	30	31	31	34	31	33	31	31
深度10m地点	27	-	27	-	30	-	31	-	31	-	31	-
深度11m地点	27	-	28	-	30	-	31	-	31	-	31	-
深度12m地点	28	-	29	-	31	-	31	-	31	-	32	-
深度13m地点	30	-	28	-	31	-	31	-	31	-	31	-
外気温(°C)	7.2	8.3	16.9	16.2	19.9	21.7	30.1	32.6	27.3	26.7	23.4	23.4
地下水水位	無し	無し	僅か	僅か	僅か	僅か	無し	僅か	無し	僅か	無し	僅か
管の深さ(m)	12.7	8.6	12.7	8.6	12.7	8.6	12.7	8.6	12.7	8.6	12.7	8.6

2) ガス抜き管内の発生ガス濃度調査

結果を図6に示す。なお、2015年1月以前の数値は調査対象施設からの提供資料より抜粋した。二酸化炭素は有機物の分解過程で生成されるため、内部の分解程度を把握する指標となる⁷⁾。ガス抜き管IおよびIIは高い二酸化炭素濃度を示したことから、1)と同様に両ガス抜き管周辺の埋立地内部における活発な分解が示唆された。また、ガス抜き管IIにおいては高いメタン濃度も認められたことから、嫌気条件下における有機物分解が進んでいることが推察された。

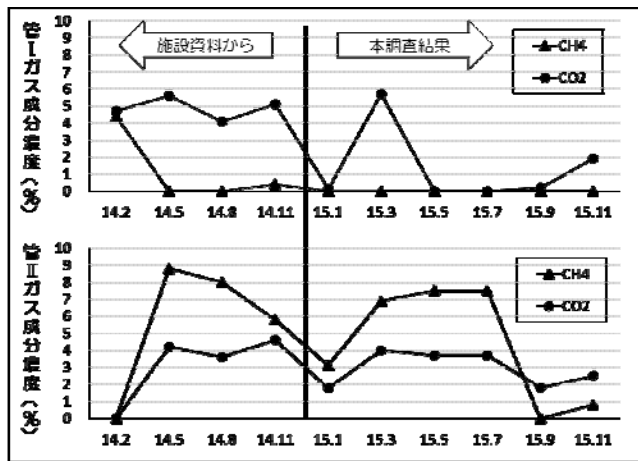


図 6 ガス抜き管内ガス濃度測定結果

3) 浸出水の水質調査

表4に示すように、BODおよびCOD共に廃止基準以下の低い値を示し、また、TOCについても低い値を示したことから、現在、埋立地全体の降雨による易分解性有機物の洗い出しは収束しているものと考えられた。

表 4 浸出水水質分析結果

調査項目	単位	15.1	15.3	15.5	15.7	15.9	15.11	廃止基準
pH(水素イオン濃度)	-	8.1	8.2	8.2	8.1	8.4	8.4	5.8~8.6
COD(化学的酸素要求量)	mg/L	5.1	4.4	5.9	7.6	4.7	5.3	10以下※
BOD(生物学的酸素要求量)	mg/L	0.5	0.4	0.9	1.9	0.3	0.2	10以下※
TOC(全有機炭素量)	mg/L	4.0	4.5	5.1	5.9	5.0	5.7	-
EC(電気伝導度)	s/m	0.26	0.23	0.29	0.27	0.25	0.25	-

※ 地元との協定値

4) 電気探査による埋立地内部比抵抗調査

電気探査の結果から求めたガス抜き管IおよびII周辺の比抵抗断面図(2015年7月調査時)を図7に示す。ガス抜き管I(上図)に比べ、ガス抜き管II(下図)の比抵抗が全体的に低いことが示された。一般的に、水分を多く含む層では比抵抗値が低くなることから、ガス抜き管II周辺の埋立地内部は水が滞留しやすく、空気の透過性も低いことが考えられた。なお、本調査においては、比抵抗断面図の大きな季節変動は認められなかった。

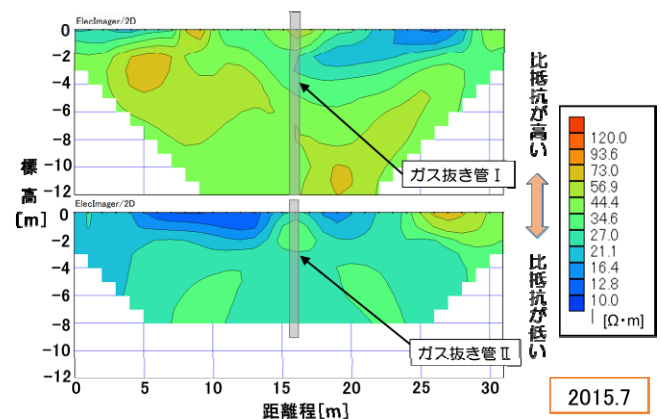


図 7 電気探査による比抵抗断面図

3 ポーリング調査及び埋立物試料を用いた試験

オールコアポーリングにより得られた埋立物試料を図8に示す。地表から1m程度の最終覆土層、その下2m強の脱水汚泥層、それより下のビニール、プラスチック、

木片、ガラス片などが混じった不燃ごみ層に分類できた。また、廃棄物層内にはいくつかの中間覆土層が認められた。各階層の試料を図8のAからGの箇所にて採取した。各試料の採取場所および性状、構成物の概要を表5に示す。これら試料を調製し、各測定を実施した。

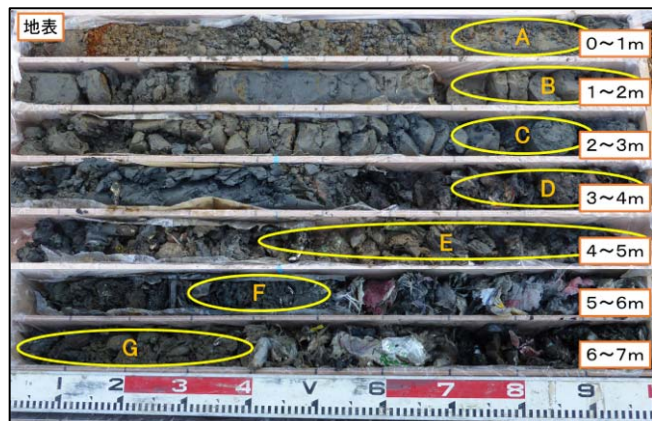


図8 ボーリングにより得られた埋立物試料

表5 各埋立物試料の採取場所および性状等

試料名	採取深度 (m)	層の性状、構成物
A	0.7-0.9	砂質シルト主体の覆土。
B	1.7-2.0	砂質シルト主体の覆土と粘性のある砂混じりシルト主体の脱水汚泥様 廃棄物層。
C	2.7-2.9	粘性のある砂混じりシルト主体の脱水汚泥様廃棄物層。
D	3.7-4.0	土砂の混じった不燃物廃棄物層。ビニール、プラスチック、布、陶器片、ガラス片、木片など。
E	4.4-5.0	土砂の混じった不燃物廃棄物層。ビニール、プラスチック、布、陶器片、ガラス片、木片など。
F	5.3-5.5	土砂の多く混じった不燃物廃棄物層。ビニール、プラスチック、布、陶器片、ガラス片、木片など。
G	6.0-6.4	砂質シルト主体の中間覆土層と土砂の多く混じった不燃物廃棄物層。

1) 含水比、TOC、炭素含有率測定

各測定結果を表6に示す。なお、炭素含有率については試料 B, C, D, E, G を用いて測定した。砂質シルト主体の覆土を多く含む試料 A, G は TOC、炭素含有率共に低い値を示した。また、脱水汚泥を多く含む試料 B, C と不燃ごみを多く含む試料 D, E, F を比較すると、TOC 量は同等であったが炭素含有率は D, E が顕著に大きかった。このことから、不燃ごみ層に未分解の有機物が多く残留していることが示された。

試料 D から G の含水比は、試料 A から C に比べて大きかった。このことから、不燃ごみ層は多くの水分を含んでいることが示唆された。

2) インキュベーション試験

インキュベーション試験の結果、すべての温度条件で42日後においてもメタンは検出されなかった。インキュベーション期間が短かったために、嫌気性分解が進むよ

うな還元状態にまで至らなかったものと考えられる。

二酸化炭素濃度は図9に示すように、日数と共に増加し、有機物分解の程度を確認することができた。すべての温度条件においても試料 C, D, E の二酸化炭素濃度が高く、分解の程度が大きかった。

1), 2)の結果から、有機物が未だ多く残留し、有機物分解の主たる場である試料 D, E の層、つまり不燃ごみ層が発生ガスの原因層であると考えられた。

表6 各階層の埋立物試料測定結果

試料名	採取深度 (m)	含水比 (%)	TOC (mg/L)	炭素含有率 (%)
A	0.7-0.9	20.8	2.7	-
B	1.7-2.0	22.1	12.1	0.8
C	2.7-2.9	23.9	11.5	0.8
D	3.7-4.0	32.8	8.3	6.9
E	4.4-5.0	27.7	13.1	2.5
F	5.3-5.5	32.7	8.4	-
G	6.0-6.4	28.1	4.3	0.4

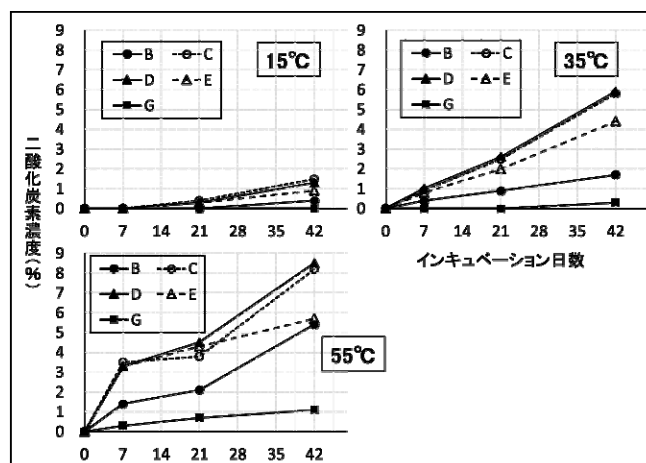


図9 インキュベーション試験結果

まとめ

アンケート調査結果より、県内最終処分場の「維持管理期間の長期化」の主たる要因として、埋立地内からの発生ガス、埋立地の保有水等の pH 超過が確認できた。

埋立地内部状況調査の結果から、調査対象最終処分場の埋立地内部において、現在も活発な有機物分解が起こっていることが示唆された。また、メタンガスが継続的に発生しているガス抜き管周辺では水が滞留しやすく、空気の透過性も低いことが考えられた。

ボーリング調査および埋立物試料を用いた試験の結果から、調査対象施設における「維持管理期間の長期化」の要因であるメタン等の埋立地内発生ガスの原因層を推察することができた。地表から 4m 以深に広がる不燃ご

み層には、水分が多く含み、さらには、様々な種類の廃棄物が大小様々なサイズで混在し、木片や布製品も散見されるなど、多くの未分解の有機物が残留しているものと考えられる。

以上のことから、当該最終処分場の埋立地内部、特に不燃ごみ層のメタン発生のポテンシャルは高いものと考えられた。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、現地調査およびボーリング調査にご協力いただいた最終処分場管理者様、調査や試験に関する助言をいただいた東京大学大学院農学生命科学研究科環境地水学研究室の皆様、分析機器使用の許可および助言をいただいた静岡県工業技術研究所環境科ならびに静岡県農林技術研究所果樹研究センター生産環境科の皆様に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 国立環境研究所, 環境儀, No. 24 (2007)
- 2) 環境省ホームページ, 一般廃棄物処理実態調査結果(平成 26 年度調査結果)
http://www.env.go.jp/recycle/waste_tech/ippan/h26/index.html
- 3) 堀井安雄: 最終処分場の廃止に向けた取り組み, 都市清掃, 311, 17-23 (2013)
- 4) 磯部友護他: 廃棄物埋立地内における水分等の移動現象解明のための基礎研究, 埼玉県環境科学国際センター報, 8, 136 (2007)
- 5) 辻祥代穂他: 電気探査技術の活用による廃棄物最終処分場の調査手法の検討, 神奈川県環境科学センター研究報告, 35, 48-52 (2013)
- 6) 李玉友: メタン発酵技術の概要とその応用展望, JEFMA, 53, 4-18 (2005)
- 7) 環境庁: 廃棄物最終処分場安定化監視マニュアルについて, 平成元年 11 月 30 日付環水企第 311 号

静岡県における重症熱性血小板減少症候群ウイルスの 浸淫実態および媒介マダニに関する研究

微生物部 ウイルス班 池ヶ谷朝香, 荒畑沙織, 酒井悠希子,
佐原啓二, 川森文彦

Prevalence and Vector Tick of SFTS Virus in Shizuoka Prefecture

Asaka IKEGAYA, Saori ARAHATA, Yukiko SAKAI,
Keiji SAHARA and Fumihiko KAWAMORI

重症熱性血小板減少症候群 (severe fever with thrombocytopenia syndrome : SFTS) は、全数報告がなされる四類感染症であり、2013年に日本での存在が初めて確認された。毎年、西日本を中心に数十人の患者が報告されているが、静岡県内での発生は報告されていない。そこで、静岡県内における SFTS ウイルスの浸淫状況を把握し、県内での SFTS ウイルス感染のリスクの有無を調べる目的で、マダニや動物の SFTS ウイルス保有状況を調査した。その結果、動物からは SFTS ウイルスは検出されなかったが、植生から採取したフタトゲチマダニの若虫 1 検体から SFTS ウイルス遺伝子が検出され、静岡県内での SFTS ウイルスの存在が確認された。

Key words: SFTS, SFTS ウイルス, マダニ, 動物, フタトゲチマダニ
SFTS, SFTS virus, tick, animal, *Haemaphysalis longicornis*

はじめに

重症熱性血小板減少症候群 (severe fever with thrombocytopenia syndrome: SFTS) は、SFTS ウイルスを持ったマダニの刺咬により感染する。主な症状は、発熱、消化器症状 (嘔気、嘔吐、下痢、下血等) であり、白血球減少、血小板減少等の検査所見も認められ、致死率は 6.3~30%と報告されている¹⁾。SFTS ウイルスは、2011年に中国で発見されて以降²⁾、2013年に日本と韓国でも発見され、日本では2015年末までに西日本を中心に20府県で45例の死亡を含む169例が報告されている。中部地方では、三重県と石川県で2015年に各県初となる SFTS 患者が報告されたが、静岡県における患者の発生は確認されていない¹⁾。

2014年に国立感染症研究所が全国的に行ったマダニの調査では、タカサゴキララマダニ (*Amblyoma testudinarium*)、フタトゲチマダニ (*Haemaphysalis longicornis*)、キチマダニ (*H. flava*)、オオトゲチマダニ

(*H. megaspinosa*)、ヒゲナガチマダニ (*H. kitaokai*) 等から SFTS ウイルスが検出されている。この報告の中で、静岡県のマダニから SFTS ウイルスが検出されているが、ウイルスが検出されたマダニの種類やウイルス保有率等についての詳細は公表されていない^{3,4)}。今回は、静岡県内における SFTS ウイルスの浸淫状況を明らかにするため疫学調査を行った。

材料および方法

1 マダニの採取調査

1) マダニの採取および同定

植生マダニは、2013年5月から2015年7月に静岡県内の97地点において白布に植生上のマダニを付着させる旗ふり法を用いて採取した。

動物寄生マダニは、静岡県猟友会等により2013~2015年に捕獲されたイノシシ371頭およびシカ1頭、著者らが捕獲した野ネズミ64頭ならびに静岡県動物管理指導センターに搬入されたイヌ60頭の体表からマダニを採取した。

採取したマダニは、実体顕微鏡下において形態学的特徴から種類、雌雄および発育段階 (成ダニ、若ダニ、幼ダニ) を同定した後、冷凍保存 (-80℃) した。

表1 採取されたマダニの種類および匹数

マダニの種類	植生マダニ	動物寄生マダニ				計
		イノシシ	シカ	野ネズミ	イヌ	
フタトゲチマダニ	1,175	278	0	0	3	1,456
キチマダニ	1,140	226	3	0	12	1,381
タカサゴキラマダニ	107	1,202	0	0	1	1,310
ヒゲナガチマダニ	292	0	0	2	0	294
オオトゲチマダニ	162	23	71	0	0	256
ヤマトマダニ	118	1	0	20	0	139
シュルツェマダニ	80	2	0	0	0	82
タカサゴチマダニ	52	4	0	0	0	56
ヤマアラシチマダニ	45	6	0	0	0	51
アカッコマダニ	41	0	0	0	0	41
タイワンカクマダニ	2	26	0	5	0	33
タネガタマダニ	8	0	0	0	0	8
ヒトツトゲマダニ	3	0	0	0	0	3
合計	3,225	1,768	74	27	16	5,110

2) SFTS ウイルス遺伝子の検出

同一場所で採取したマダニの種類ごとに同性あるいは同世代の1~数匹を1検体としRNAを抽出した。なお、一部のものについては、同種異性マダニ複数匹を1検体とした(複合検体)。RNA抽出方法は、マダニ1検体をPBS(-)1mLが入ったイージー・ビーズ(エーエムアール)で破碎後、遠心して得られた上清140μLをQIAamp Viral RNA Mini Kit(QIAGEN)を用いて行った。この抽出RNAについて、国立感染症研究所から提供された「SFTSV Standard Operating Procedure/OneStep real-time RT-PCR (SOP ver2.1)」に従いOne Step PrimeScript™ RT-PCR Kit (Perfect Real Time)(タカラバイオ)を使用し、SFTS ウイルスのSセグメントを標識とするMGBプローブを用いたreal-time PCR法によりSFTS ウイルスの検出を試みた。また、一部の検体についてはSuper Script® III OneStep RT-PCR System with Platinum® Taq(Thermo Fisher Scientific)を使用したRT-PCR法を併用した。

検出マニュアルが改訂された後は「マダニからのSFTS ウイルス検出マニュアル」⁵⁾に従い、成ダニは1匹を1検体、若ダニおよび幼ダニは5匹前後を1検体としてRNAを抽出した。マダニをISOGEN II(ニッポンジーン)1mLと微生物破碎用ビーズが入った2.0mLスクリューキャップマイクロチューブに入れ、細胞破碎装置で破碎後、遠心して得られた上清1mLにp-Bromoanisole(和光純薬工業)5μLを添加した。これを遠心した上清800μLについてエタノール沈殿処理を行い、DEPC処理水20μLを添加し得られたRNAについてRNA-direct™ Realtime PCR Master Mix(東洋紡)を用いてreal-time PCR法を実

施した。遺伝子の増幅が認められた検体については、そのPCR産物を電気泳動しエチジウムブロマイドで染色後、紫外線下にて164bpのバンドの有無を確認した。

2 動物のSFTS ウイルス検査

1) SFTS ウイルス遺伝子検査

2014~2015年に静岡県動物管理指導センターに搬入されたイヌ60頭、2010年に採取し当所に保存していたシカ61頭および2013~2015年に捕獲した野ネズミ26頭の各血清140μLについてQIAamp Viral RNA Mini Kitを用いてRNA抽出を行った。抽出したRNAはOne Step PrimeScript™ RT-PCR Kit (Perfect Real Time)を用いたreal-time PCR法によりSFTS ウイルスの検出を試みた。プライマーおよびプローブは、マダニからのSFTS ウイルス遺伝子検出で使用したものと同一である。

2) 抗SFTS ウイルス抗体の検出

前述のイヌ60頭、シカ59頭および2013~2014年に捕獲されたイノシシ52頭の血清について、SFTS ウイルスに対する抗体の有無を国立感染症研究所から示された試験方法にてIgG-ELISA法により測定した。すなわち、96穴ELISA用プレートにコーティングしたSFTS ウイルス感染細胞および非感染細胞に20%Baking-One(ナカライテスク)を100μLずつ添加し、室温で1時間静置した。0.05%Tween20加PBS(-)(T-PBS)で1回洗浄後、100倍希釈した血清を各100μLずつ添加し、37°Cで1時間反応させ、T-PBSで3回洗浄した。これに20,000倍希釈した2次抗体(ImmunoPure® Protein A/G Peroxidase Conjugated)(Thermo Fisher Scientific)100μLを添加し37°Cで1時間反応させた後、T-PBSで3回洗浄しABTS

表2 マダニからのSFTSウイルス遺伝子検出結果

マダニの種類	成ダニ♀	成ダニ♂	若ダニ	幼ダニ	複合検体*	計
フタトゲチマダニ	0/176**	0/ 51	1/212	0/11	0/ 5	1/ 455
キチマダニ	0/233	0/161	0/168	0/ 1	0/13	0/ 576
タカサゴキララマダニ	0/350	0/231	0/121	0/ 1	0/34	0/ 737
ヒゲナガチマダニ	0/143	0/ 72		0/ 2		0/ 217
オオトゲチマダニ	0/ 88	0/ 10	0/ 37	0/ 1		0/ 136
ヤマトマダニ	0/ 55	0/ 37	0/ 4	0/ 8		0/ 104
シュルツェマダニ	0/ 11	0/ 5	0/ 6			0/ 22
タカサゴチマダニ	0/ 2	0/ 1	0/ 16			0/ 19
ヤマアラシチマダニ	0/ 17	0/ 15	0/ 6			0/ 38
アカッコマダニ	0/ 7		0/ 15			0/ 22
タイワンカクマダニ	0/ 16	0/ 8	0/ 2	0/ 1	0/ 2	0/ 29
タネガタマダニ	0/ 1	0/ 1	0/ 2			0/ 4
ヒトツトゲマダニ	0/ 1	0/ 2				0/ 3
合計	0/1,100	0/594	1/589	0/25	0/54	1/2,362

*複合検体：同種異性マダニ複数匹を混合した検体

**検出数/検体数

溶液 (Roche Diagnostics) 100 μ L を添加し発色させた。30 分後に 405nm の波長で吸光度を測定した。SFTS ウイルス感染細胞と非感染細胞に添加した同一検体の OD 値の差が 0.3 以上を陽性と判定した。

3 ヒトの SFTS ウイルス遺伝子検査

2013～2015 年に感染症発生動向調査においてマダニ刺咬の稟告があった症例等、SFTS が疑われた 20 症例について「SFTS ウイルス検査マニュアル」⁶⁾に従い、SFTS ウイルス遺伝子検査を行った。すなわち、患者血清 140 μ L を QIAamp Viral RNA Mini Kit により抽出した RNA について Super Script® III OneStep RT-PCR System with Platinum® Taq を用いて 2 種類の RT-PCR を実施した。

結果

1 マダニの採取状況

採取したマダニは、植生マダニ 3,225 匹、イノシシ寄生マダニ 1,768 匹、シカ寄生マダニ 74 匹、野ネズミ寄生マダニ 27 匹およびイヌ寄生マダニ 16 匹で合計 5,110 匹 (4 属 13 種) であった。最も多く採取されたマダニはフタトゲチマダニ 1,456 匹 (28.5%) であり、次いでキチマ

ダニ 1,381 匹 (27.0%) およびタカサゴキララマダニ 1,310 匹 (25.6%) であった。

植生マダニではフタトゲチマダニ 1,175 匹が最も多く採取され、イノシシはタカサゴキララマダニ 1,202 匹、シカはオオトゲチマダニ 71 匹、野ネズミはヤマトマダニ 20 匹、イヌはキチマダニ 12 匹が最多であった (表 1)。

2 マダニにおける SFTS ウイルス遺伝子の検出状況

採取したマダニ 5,110 匹から得られた 2,362 検体のうち 1 検体から SFTS ウイルス遺伝子が検出された。この 1 検体は、植生から採取したフタトゲチマダニの若ダニ 5 匹をプールした検体であった (表 2)。

3 動物における SFTS ウイルス遺伝子検出状況

シカ 61 頭、野ネズミ 25 頭およびイヌ 60 頭について SFTS ウイルス遺伝子検査を行ったが、すべての個体において SFTS ウイルス遺伝子は検出されなかった (表 3)。

4 抗 SFTS ウイルス抗体の検出状況

イノシシ 52 頭、シカ 59 頭およびイヌ 60 頭について抗 SFTS ウイルス抗体の検出を試みたが、全検体が抗体陰性であった (表 3)。

5 ヒトの SFTS ウイルス遺伝子検査結果

SFTS が疑われた 20 症例について、SFTS ウイルス遺伝子検査を行ったが、SFTS ウイルス遺伝子は検出されなかった。

考察

本研究により、フタトゲチマダニから SFTS ウイルス遺伝子が検出されたことにより、静岡県のマダニが SFTS ウイルスを保有していることが明らかとなった。また、採取されたマダニ 5,110 匹のうち、国立感染症研究所の調査において SFTS ウイルスが検出されている 5 種のマ

表3 動物のSFTSウイルス検査結果

動物種	遺伝子検査	抗体検査
イノシシ	NT*	0/52**
シカ	0/61	0/59
野ネズミ	0/25	NT
イヌ	0/60	0/60
合計	0/146	0/171

*検査せず **陽性数/検査頭数

ダニ（フタトゲチマダニ，タカサゴキラマダニ，キチマダニ，オオトゲチマダニ，ヒゲナガチマダニ）の採取数は4,697匹（91.9%）であり，静岡県に生息するマダニの多くがSFTSウイルスを保有する可能性のある種類であることが判明した。

今回，動物からSFTSウイルス抗体および遺伝子の検出はできなかったが，全国的にはシカ，イノシシ，アライグマ，タヌキ，サル，アナグマ，ハクビシン等においてSFTSウイルスに対する抗体が検出されている。また，サルからSFTSウイルス遺伝子が検出され，アライグマからはSFTSウイルスが分離された報告がある⁷⁸⁾。このことから，検査に供する動物種や頭数を増やすことで，静岡県内の動物における詳細なSFTSウイルスの浸淫状況が把握できるものと思われる。

ヒトのSFTS疑い症例において，SFTSウイルス遺伝子は確認されなかったが，類症鑑別のために麻しん，風しん，伝染性紅斑，つつが虫病および日本紅斑熱等の検査を実施した。その結果，2症例が日本紅斑熱であることが判明した。日本紅斑熱は，*Rickettsia japonica*を保有するマダニに刺咬されることで感染し，発熱と発疹を主徴とする四類感染症である。日本紅斑熱は，SFTS患者の発生がない千葉県でも毎年複数の患者が報告されているが⁹⁾，SFTSと同様に西日本を中心に発生しており，マダニに刺咬されて感染する点が共通している。このことから，日本紅斑熱はSFTSの類症鑑別として注意が必要な疾患であり，日本紅斑熱が発生している地域では，SFTSの発生が特に懸念される。

今回，マダニ2,362検体（5,110匹）のうちSFTSウイルス遺伝子が検出されたのは1検体のみであり，その検出率は約0.02～0.1%と低かった。また，動物からはSFTSウイルス遺伝子や抗SFTS抗体が検出されず，患者の発生もみられないことから，静岡県におけるSFTS感染のリスクは極めて低いと推察される。しかし，2015年には患者が新たに5府県で報告されており，今後のSFTSの発生動向に注意していく必要がある。さらに，本県においてSFTS患者が発生した場合に備えて速やかに疫学調査ができるように準備を整えておくことが重要である。

謝 辞

本調査を行うにあたり，イノシシ等の検体を採取していただいた一般社団法人静岡県猟友会，湖西市野生鳥獣等管理協会，熱海わなの会に深謝いたします。

文 献

1) 国立感染症研究所：重症熱性血小板減少症候群（SFTS）とは

<http://www.nih.go.jp/niid/ja/sfts/3143-sfts.html>

- 2) Yu XJ, et al.: Fever with Thrombocytopenia Associated with a Novel Bunyavirus in China. *N Engl J Med*, **364**(16): 1523-1532 (2011).
- 3) 森川茂他：重症熱性血小板減少症候群（SFTS）の国内分布調査結果（第一報）．病原微生物検出情報（国立感染症疫学センター），**34**, 303-304 (2013).
- 4) 森川茂他：重症熱性血小板減少症候群（SFTS）の国内分布調査結果（第二報）．病原微生物検出情報（国立感染症疫学センター），**35**, 75-76 (2014).
- 5) 国立感染症研究所獣医学部第三室：マダニからのSFTSウイルス検出マニュアル
<http://www0.nih.go.jp/~auda/tick-SFTS-manual.pdf>
- 6) 厚生労働科学研究 新型インフルエンザ等新興・再興感染症研究事業「現在，国内で分離・同定できないウイルス性出血熱等の診断等の対応方法に関する研究」班：SFTSウイルス検査マニュアル，平成25年3月13日。
- 7) 下田宙他：国境を超える感染症 重症熱性血小板減少症候群（SFTS）．*Dokkyo J Med Sci*, **42**(3), 203-205 (2015)．
- 8) 下田宙他：獣医学の立場から見た重症熱性血小板減少症候群（SFTS）ウイルス．*モダンメディア*, **62**(2), 7-14 (2016)．
- 9) 千葉県ホームページ：感染症情報センター
<https://www.pref.chiba.lg.jp/eiken/c-idsc/index.html>

食中毒起因菌迅速検査法の実用化に関する研究

微生物部 細菌班 森主博貴, 鈴木秀紀, 牧田幸久,
松橋平太, 柴田真也, 長岡宏美,
ウイルス班 荒畑沙織, 佐原啓二, 川森文彦

Study on Practical Use to Rapid Diagnostic Method
of Foodborne Pathogenic Bacteria

Hiroataka MORINUSHI, Hideki SUZUKI, Yukihiisa MAKITA,
Heita MATSUHASHI, Shinya SHIBATA, Hiromi NAGAOKA,
Saori ARAHATA, Keiji SAHARA and Fumihiko KAWAMORI

リアルタイム PCR 法を用いた一斉迅速検査法を食品検体へ応用するための食品の前処理方法として, 黄色ブドウ球菌について, 処理方法による回収率の比較を行ったところ, デンプンを多く含む食品についてはアミラーゼ処理を行うことにより添加菌が効率良く回収できることが解明された. また, 細菌とウイルスの同時抽出によるリアルタイム PCR 法を試みたところ, サルモネラ属菌, ウェルシュ菌, ノロウイルスおよびサポウイルスを添加した糞便から, 添加した病原体と同種の病原体遺伝子が検出された. 今回得られた基礎データをもとに他の食品や病原体について検討を行うことで, 検査の効率化や迅速な検査対応が可能になると思われる.

Key words: 食中毒起因菌, マルチプレックスリアルタイム PCR 法, α アミラーゼ
foodborne pathogenic bacteria, multiplex real-time PCR analysis, α -amylase

はじめに

静岡県では「人口 10 万人当たりの食品を原因とする健康被害の発生者数 10 人以下」を目標とし, 食中毒防止対策に取り組んでいる. この目標達成のためには, 食中毒疑い事例発生時に病因物質の迅速な特定を行い, 適切な行政対応による被害拡大抑制措置及び再発防止措置を講じることが重要である.

細菌性食中毒の検査には培養法が公定法として存在するが, 培養法は結果が得られるまでに 3~6 日の期間を必要とし, さらに, 菌種ごとに検査法が異なるために煩雑な作業を要し, 培地や試薬に多くの費用がかかる. そこで, 我々はリアルタイム PCR 法を用いた一斉迅速スクリーニング検査法 (以下リアルタイム PCR 法) を確立し, 糞便のスクリーニング検査として導入することにより検査の簡便化及び検出感度の向上を目指してきた¹⁾.

食中毒と判断する根拠として, 原因と思われる食品からの食中毒起因菌検出は重要である. 食品に付着している細菌量は糞便に含まれる細菌量よりはるかに少ない上, 油分, 粘性, 固さなど検出効率に影響を及ぼすと思われる特性は食品により多種多様であるので, 本研究では, 食品からの効率的な菌回収方法を検討した.

米飯などデンプンの多い食品残さの粘性低減方法の一つとして, アミラーゼ処理がある. アミラーゼ消化により検体の精製度が増加し, PCR 阻害物質の混入が減少する可能性が考えられることから, ノロウイルスの濃縮に関する研究で使用されている. さらに Shoji²⁾, Noda³⁾らは, アミラーゼ処理を用いたカキからのノロウイルス濃縮法を検討し, 操作性や回収率について良好な結果を報告している. そこで, アミラーゼ処理法を細菌に応用するために, α アミラーゼを用いた前処理法による食中毒起因菌の添加回収試験を行い, 操作性, 菌回収率について調べた.

リアルタイム PCR 法に供する DNA 試料は, 病因物質が細菌の場合は検体から直接抽出することが可能だが,

RNA ウイルスの場合は RNA 抽出後、逆転写酵素で DNA を得る必要がある。本研究では食中毒起因菌およびウイルスを添加した糞便から DNA と RNA を同時に抽出し、試作したリアルタイム RT-PCR 系による病原体検出を試み、実用性を検討した。

材料および方法

1 食品検体からの DNA 抽出方法の検討

1) 接種菌種および被検食品

菌株は主要食中毒菌のひとつである黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*) を使用し、被検食品には唐揚げ、豆腐、米飯、たくあんを用いた。

2) 試験方法

① 添加回収試験

被検食品 20g の表面および内部に、BHI broth(Difco)で培養し菌量が $10^6 \sim 10^7$ CFU/mL となるよう調整した菌液を $500 \mu\text{L}$ 接種した後、室温にて 60 分放置した。それぞれに 2 種類の緩衝液、PBS(-) および PBS(-)-TrisGlycine/SDS (1:1) 混合液を 80mL 添加し、ストマッキングあるいは洗い出し処理後、全ての溶出液を回収した。溶出液を 3000rpm で 20 分遠心後、沈渣を PBS(-)5mL に再浮遊させ、回収液とした。回収液を PBS(-)で 10 倍段階希釈し、各希釈液 $100 \mu\text{L}$ をマンニット食塩寒天培地に塗抹し 37°C で 18~24 時間培養後、コロニー数をカウントした。(図 1)

② アミラーゼ処理を加えた添加回収試験

米飯 20g の内部に、前述同様に調整した菌液を $500 \mu\text{L}$ 接種し、室温にて 30 分放置した。緩衝液 PBS(-)を 50ml 添加しストマッキング処理後、全ての溶出液を回収した。溶出液 1ml につき 100U 量の α アミラーゼ浮遊液を添加した後、室温で 30 分振とうしアミラーゼによる消化を行った。以降は①と同じ操作で実施した(図 2)。なお、アミラーゼは枯草菌由来 α -Amylase(MP-Bio)を使用した。

③ DNA 抽出法

回収液からの DNA 抽出は、DNeasy Mini Kit(QIAGEN)を用い、血液・体液からの DNA 精製プロトコールにより実施し、リアルタイム PCR における鋳型として用いた。

④ リアルタイム PCR 反応

調整した DNA 試料について、飯田ら⁹⁾のリアルタイム PCR 法(黄色ブドウ球菌検出系のみ)を実施した。装置は Applied Biosystems 7500 RealTime PCR system(ABI7500)を使用した。

2 細菌およびウイルスの一斉迅速診断法の開発

1) 細菌とウイルスの個別抽出によるリアルタイム PCR

① 対象病原体

細菌は、主要食中毒起因菌であるサルモネラ属菌

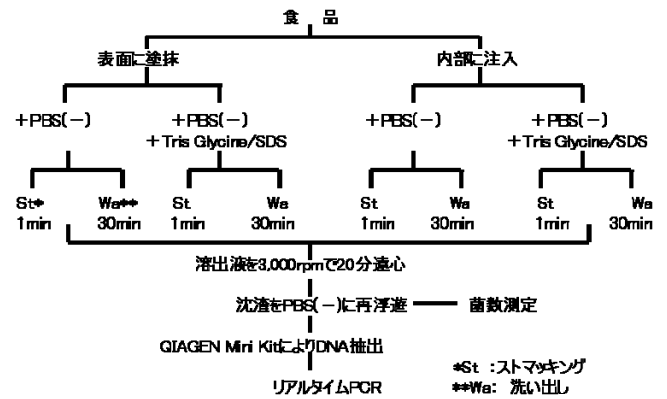


図 1 添加回収試験方法

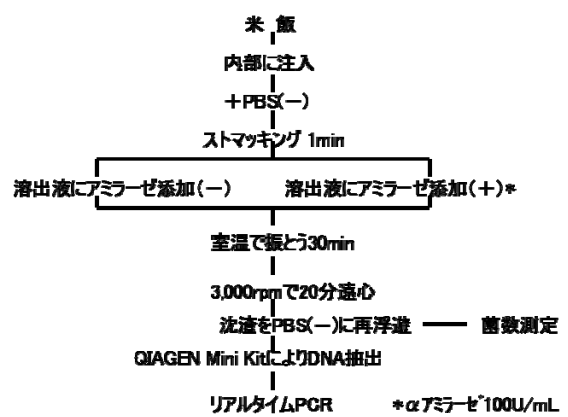


図 2 アミラーゼ処理を加えた添加回収試験方法

(*Salmonella enteritidis*) とウェルシュ菌 (*Clostridium perfringens*) を対象とした。サルモネラ属菌は BHI broth, ウェルシュ菌は TGC で増菌培養後、それぞれ SSB およびカナマイシン加 CW 培地に塗抹した。発育したコロニーを滅菌生理食塩水で 10 倍段階希釈し、各菌が 10^6 CFU/ $100 \mu\text{L}$ となるように調製した。ウイルスは、上記試験菌と潜伏期間や症状が類似しているノロウイルスおよびサポウイルスを対象とし、各ウイルスを保有する糞便を材料とした。

② DNA および RNA 抽出法

細菌は、試験菌液 $200 \mu\text{L}$ を 100°C で 10 分加熱した。次に $15,000\text{rpm}$ で 4°C 、5 分間遠心した後、その上清を Template とした。ウイルスは、QIAmp RNA Mini Kit (QIAGEN)を用いて、検体 $140 \mu\text{L}$ から RNA($60 \mu\text{L}$)を抽出した。

③ リアルタイム PCR 反応

リアルタイム PCR は、Applied Biosystems 7500 RealTime PCR system(ABI7500)を使用し、検出用プライマー及びプローブは、表 1 に示したのものを用いた。各 PCR 反応液の組成は表 2 のとおりである。細菌のリアルタイム PCR で

は、95°C30 秒加熱後、95°C5 秒、60°C34 秒を 40 サイクル反応させた。ウイルスの逆転写反応は、PrimeScript RT Regent Kit(TaKaRa)を用いた。ウイルスのリアルタイム PCR の反応条件は、95°C30 秒加熱後、95°C5 秒、60°C35 秒を 45 サイクル実施した。

2) 細菌とウイルス同時抽出によるリアルタイム PCR

① 試験検体の調整

食中毒疑い事例で搬入された患者便（ノロウイルスまたはサポウイルス陽性）に、菌液を加えて試料とした。試験菌としてサルモネラ属菌（ 10^6 CFU/100uL）およびウェルシュ菌（ 10^3 CFU/100uL）を用い試料に添加した。

② DNA および RNA 抽出法

Power Viral Environmental DNA/RNA Isolation Kit(Mo Bio Laboratories)を用いて試料 0.25g から DNA/RNA を抽出した。

③ リアルタイム PCR 反応

反応液組成を表 3 に示す。逆転写反応は 37°C、15 分で行い、PCR 反応条件は、95°C 30 秒加熱後、95°C 5 秒、60°C 34 秒を 30 サイクルで行い、増幅産物の確認を行った。得られた結果について、その有用性を検討した。

結果

1 食品検体からの DNA 抽出方法の検討結果

市販 4 食品について、添加回収試験を行い、リアルタイム PCR の検出結果を比較した（表 4）。検査対象とした食品については、緩衝液および前処理方法の違いによる回収量に大きな差は認められなかった。

米飯については、さらにアミラーゼ処理後、添加回収試験を行い、リアルタイム PCR の検出結果を比較したところ、回収率はアミラーゼ処理群が非処理群に比べ増加した。等分散を仮定した 2 標本による t 検定を行った結果、有意水準 5% で t 値は 14.0、p 値は 0.005 となり、有意差が得られた。リアルタイム PCR 法では、アミラーゼ処理群、非処理群ともに黄色ブドウ球菌を検出することができた（表 5）。

2 細菌およびウイルスの一斉迅速診断法の開発

サルモネラ属菌およびウェルシュ菌を標的とした Multiplex real-time PCR は、細菌単独抽出では良好な検出感度が得られた。ウイルス単独抽出では Multi ではノロウイルス G I を添加した場合、G I と G II の検出が認められ、特異性に問題があった（表 6）。これらで用いたプライマーおよびプローブをノロウイルス・サルモネラ属

表 1 Multiplex PCR に使用したプライマーとプローブ

Target	Primer or Probe	Sequence (5'-3')	Reference
<i>Salmonella sp.</i>	invA-176F	CAACGTTTCCTGCGGTACTIONGT	4)
	invA-291R	CCCGAACGTGGCGATAATT	
	inVA-HEX-208	HEX-CTCTTTTCGTCTGGCATTATCGATCAGTACCA-TAMRA	
<i>C. perfringens</i>	CPerf165F	CGCATAACGTTGAAAGATGG	5)
	CPerf209R	CCTTGGTAGGCCGTTACCC	
	CPerf187F	FAM-TCATCATTCAACCAAAGGAGCAATCC-TAMRA	
Sapovirus	SaV124F	GAYCASGCTCTCGCYACCTAC	6)
	SaV1F	TTGGCCCTCGCCACCTAC	
	SaV5F	TTTGAACAAGCTGTGGCATGCTAC	
	SaV1245R	CCCTCCATYTCAAACACTA	
	SaV124TP	FAM-CCRCCTATRAACCA-MGB	
	SaV5TP	FAM-TGCCACCAATGTACCA-MGB	
Norovirus G I	COG1F	CGYTGATGCGNTTYCATGA	6)
	COG1R	CTTAGACGCCATCATCATTYAC	
	RING1-TP(a)	HEX-AGATYGCATCYCCTGTCCA-BHQ	
	RING1-TP(b)	HEX-AGATCGCGGTCTCCTGTCCA-BHQ	
Norovirus G II	COG2F	CARGARBCNATGTTYAGRTGGATGAG	6)
	ALPF	TTTGAGTCCATGTACAAGTGGATGCG	
	COG2R	TCGACGCCATCTTCATTACA	
	RING2AL-TP	TAMRA-TGGGAGGGSGATCGCRATCT-BHQ	

表2 細菌用リアルタイム PCR 組成

Multiplex	
DW	5.5 μ L
PremixExTaq(2x)	12.5 μ L
Primer(each 10uM)	0.75 μ L
Probe(each 10uM)	0.5 μ L
ROX Reference Dye II	0.5 μ L
DNA	2.5 μ L

表3 ウイルス用リアルタイム PCR 組成

Multiplex	
DW	2.0 μ L
PremixExTaq(2x)	10.0 μ L
Primer(each 25uM)	0.4 μ L
Probe(10uM)	0.4 μ L
ROX Reference Dye II	0.4 μ L
cDNA	2.0 μ L

表4 前処理方法別添加回収試験結果

食品の種類	添加方法	回収菌量 (リアルタイム PCR による遺伝子検出状況)							
		ストマッキング		洗い出し		ストマッキング		洗い出し	
		PBS(-)		PBS(-)		PBS(-)+TrisGlycine/SDS		PBS(-)+TrisGlycine/SDS	
唐揚げ	表面	5.1 $\times 10^3$	(+)	5.4 $\times 10^3$	(+)	NT*		NT	
	内部	1.0 $\times 10^4$	(+)	1.1 $\times 10^4$	(+)	NT		NT	
豆腐	表面	3.3 $\times 10^4$	(+)	4.1 $\times 10^4$	(-)	3.0 $\times 10^3$	(+)	2.9 $\times 10^3$	(+)
	内部	3.4 $\times 10^4$	(+)	5.9 $\times 10^4$	(+)	5.7 $\times 10^3$	(+)	9.7 $\times 10^2$	(+)
米飯	表面	1.1 $\times 10^4$	(-)	1.2 $\times 10^4$	(-)	3.4 $\times 10^3$	(-)		(-)
	内部	4.5 $\times 10^3$	(-)	4.9 $\times 10^3$	(-)		(-)	3.1 $\times 10^3$	(-)
たくあん	表面	1.5 $\times 10^5$	(+)	7.8 $\times 10^4$	(+)	NT		NT	
	内部	1.2 $\times 10^5$	(+)	5.6 $\times 10^4$	(+)	NT		NT	

NT : 検査せず

表5 アミラーゼ処理による添加回収試験結果

添加菌量	回収菌量	
	(リアルタイム PCR による遺伝子検出結果)	
	アミラーゼ処理なし	アミラーゼ処理あり
1.90 $\times 10^5$	5.4 $\times 10^3$ (+)	5.4 $\times 10^3$ (+)
1.60 $\times 10^6$	1.1 $\times 10^4$ (+)	1.1 $\times 10^4$ (+)

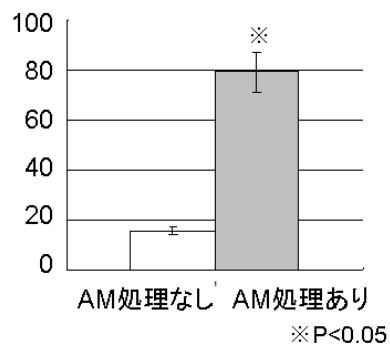


図3 黄色ブドウ球菌回収率

菌・ウェルシュ菌のセットおよびサポウイルス・サルモネラ属菌・ウェルシュ菌のセットで使用し、PCRを実施した。細菌・ウイルス同時抽出ではGIとGIIをまとめてノロウイルスとして評価を行った。その結果、それぞれの組み合わせにおいて同時抽出した検体から正しく検出することができた(表6)。

考察

食品検体から病原細菌のDNAを抽出する場合、食品成分の影響を考慮する必要がある。そのため、前処理段

階で食品検体中の夾雑物を除去し、効率良く目的の病原細菌を回収することが望まれる。今回は油分の多い食品の代表としてから揚げ、たんぱく質を主成分とする食品の代表として豆腐、炭水化物を主成分とする食品の代表として米飯(おにぎり)、検査頻度が高い食品の代表としてたくあんを検査対象とした。検査対象とした4食品中3食品で、緩衝液にPBSを用いてストマッキング処理することで、リアルタイムPCR法で遺伝子を検出することができた。PBSとストマッキング処理の組み合わせは簡便であり、多くの食品の前処理法として有効であると考

えられる。

米飯のようなデンプンを多く含む食品の前処理については、アミラーゼ処理の有用性について検討を行った。今回実施した菌数範囲 (10^6 CFU/500 μ L) では、黄色ブドウ球菌で良好な回収率を示したことから、アミラーゼ処理によって、生菌の生物学的活性が損なわれる可能性が低いことが示唆された。アミラーゼ処理を加えることにより、回収量が増加した理由としては、アミラーゼの消化により食品検体中の夾雑物が除去され、PCR 阻害物質の混入が減少した可能性が考えられる。アミラーゼ処理が PCR 反応に与える影響は極めて低いと考えられ、操作が簡便で、反応も短時間で済むことから日常的な検査に適していると考えられる。アミラーゼ非処理群においてはリアルタイム PCR で検出できた事例とできなかった事例があった。リアルタイム PCR 法で検出されなかった事例であるが、回収菌量が $10^3 \sim 10^4$ であったことが原因であると思われる。検出された事例では、回収菌量が $10^5 \sim 10^6$ に増加しており、この付近に検出限界があることが推察される。Kameyama ら⁷⁾はマルチプレックスリアルタイム PCR 法において黄色ブドウ球菌の標的遺伝子である femB 遺伝子の検出限界は 1.0×10^5 CFU/mL 程度と報告しており、これと一致している。しかし、米飯以外の食品では $10^3 \sim 10^4$ で検出できていることから、食品により検出限界が異なる可能性がある。また、炭水化物を主成分とする食品では、菌量が少ない場合、プロテナーゼ K による分解では抽出が不十分であることも考えられる。

アミラーゼ処理は本研究では、ストマッキング溶出液

1mL につき α アミラーゼ浮遊液を 100U 添加し、30 分振とうすることにより、添加菌の 70%以上を回収することが可能であった。処理時間の短縮や適正な濃度について、検討することにより、細菌を効率よく回収するために、有用な方法になる可能性が示唆された。しかし、市場には様々な食品が流通しているため、今後、実際の検査でアミラーゼ処理を適用するためには、多種多様な食品で対応の可否を検討し、さらにデータを集積する必要があると思われる。

食中毒が発生した場合、速やかな行政判断が重要であり、そのためには迅速な検査が求められる。細菌性食中毒検査における培養法は、生菌を検出するという点で最も信頼が置かれている。しかし迅速性には欠けており、菌種ごとに異なる培地や試薬に多くの費用がかかり、操作も煩雑である。そこで、本研究では、リアルタイム PCR 法を用いた細菌およびウイルスの迅速検査法を導入し、その結果を還元することにより、培養法の迅速化に反映させることを目指した。

Multiplex real-time PCR を実施するには、対象となる各食中毒起因病原体を全て検出することが可能な PCR 条件でなければならない。そのため PCR 反応条件とプライマーおよびプローブについて、検査対象が特異的かつ良好な感度で検出できる条件を確認した。

糞便を用いて 4 種類の病因物質について Multiplex real-time PCR を行ったところ、今回対象とした病原体については、正しく検出することができた。糞便中に含まれる DNA 増幅を阻害する夾雑物の影響は少ないと思わ

表 6 Multiplex real-time PCR による病原微生物検出状況

添加病原体	抽出対象	細菌用 PCR		ウイルス用 PCR		
		<i>Salmonella enteritidis</i>	<i>Clostridium perfringens</i>	Sapovirus	Norovirus G I	Norovirus G II
SE	DNA	+	—	NT*	NT	NT
CP	DNA	—	+	NT	NT	NT
SE+CP	DNA	+	+	NT	NT	NT
SV	RNA	NT	NT	+	—	—
G1	RNA	NT	NT	—	+	+
G2	RNA	NT	NT	—	—	+
SV+G1	RNA	NT	NT	+	+	+
SV+G2	RNA	NT	NT	+	—	+
SV+G1+G2	RNA	NT	NT	+	+	+
SE+CP+SV	DNA+RNA	+	+	+	—	—
SE+CP+ G1+G2	DNA+RNA	+	+	—	+	+

※NT：検査せず

SE : *Salmonella enteritidis*, CP : *Clostridium perfringens*, SV : Sapovirus, G1 : Norovirus G I, G2: Norovirus G II

れるが、ウイルスについてはノロウイルス G I と G II が鑑別できない点など、さらなる検討が必要である。また健康保菌者や調理従事者など菌量またはウイルス量が少ないと思われる検体では、感度が不十分な可能性も考えられる。これらの問題を解決した後、細菌とウイルスについて Multiplex real-time PCR を利用して多くの病原体を同時に測定することで、迅速な結果報告だけでなく、少ない検体で検査が可能となる。高齢者福祉施設でのノロウイルス集団感染症事例の際、ノロウイルスとともに同一血清型のウェルシュ菌が多数分離される事例が報告されている。細菌とウイルスの同時検出は、このような複合感染事例では有用であると思われる。同時に高い感度と特異度が要求されることから、プライマーの設定等至的反応条件の検討が必要である。

文 献

- 1) 飯田奈都子他：リアルタイム PCR 法による食中毒起因菌の一斉迅速スクリーニング法の検討，静岡県環境衛生科学研究所報告，**53**,19-24 (2010)
- 2) 庄司美加他：アミラーゼを用いたカキからのノロウイルス濃縮法の検討，宮城県保健環境センター年報，**26**, 42-43 (2008)
- 3) 野田衛他：混合カキ検体からのノロウイルス濃縮操作におけるアミラーゼ処理の有用性，広島市衛研年報，**25**, 35-43 (2006)
- 4) N.Gonzalez-Escalona et al. : Detection of Live Salmonella sp. Cells in Produce by a TaqMan-Based Quantitative Reverse Transcriptase Real-Time PCR Targeting invA mRNA, Appl. Environ. Microbiol. , **75**, 3714-3720 (2009)
- 5) M.G.Wise and G.R.Siragusa : Quantitative Detection of Clostridium perfringens in the Broiler Fowl Gastrointestinal Tract by Real-Time PCR, Appl. Environ. Microbiol. , **71**, 3911-3916 (2005)
- 6) Shoichi Niwa et al.:Triplex real-time polymerase chain reaction assay for detection and quantification of norovirus(G I and G II)and sapovirus
- 7) 亀山光博他：Multiplex Real-Time PCR 法を用いた食中毒菌 24 遺伝子の網羅的検索法，山口県環境保健センター所報，**55**, 47-50 (2012)

食肉と家畜における薬剤耐性菌の汚染実態に関する研究

微生物部 細菌班 柴田真也, 鈴木秀紀, 牧田幸久,
森主博貴, 松橋平太, 長岡宏美,
川森文彦

Study on Meat and Domestic Animal Contamination with Antibiotic Resistant Bacteria

Shinya SHIBATA, Hideki SUZUKI, Yukihiisa MAKITA,
Hiroataka MORINUSHI, Heita MATSUHASHI, Hiromi NAGAOKA
and Fumihiko KAWAMORI

静岡県内で採取した市販食肉, 家畜糞便および家畜拭取り検体における薬剤耐性菌の汚染実態について調査した。その結果, 10年前に実施した同様の調査成績と比較すると, サルモネラ属菌でテトラサイクリン(TC)に対する耐性率が上昇し, セフトキシム(CTX)耐性菌が新たに出現した。大腸菌では, アンピシリン(ABPC), CTX, TCで耐性率が低下した。黄色ブドウ球菌では, CTX耐性菌が出現し, エリスロマイシン(EM), クロラムフェニコール(CP), シプロフロキサシン(CPFX)で耐性率が上昇した。また今回の調査では, メチシリン耐性黄色ブドウ球菌(MRSA), 基質特異性 β -ラクタマーゼ(ESBL)産生菌, カルバペネム耐性腸内細菌科細菌(CRE), バンコマイシン耐性腸球菌(VRE)については分離されなかった。

Key words: 薬剤耐性菌, 食肉, 家畜, 薬剤感受性試験

antibiotic resistant bacteria, meat, domestic animal, antibiotic susceptibility test

はじめに

近年, 多くの細菌種で多剤耐性化が進行しており, 特に医療分野で重要な問題となっている。これらの薬剤耐性菌は環境, 食品などに広く存在しており, それらがヒトへの感染源の一つと考えられている。さらに最近ではカルバペネマーゼを産生する多剤耐性菌が国内で確認されるなど, 耐性出現状況の変化も認められる。したがって, 耐性菌による感染症や食中毒の予防対策を進めるとともに, 耐性菌の汚染状況を把握することは公衆衛生上重要であると思われる。

2004年~2006年に当所で行った調査では, アンピシリンとテトラサイクリンに対しては様々な菌種で耐性率が高いことが解明された¹⁾。その一方で, セフトキシムやイミペネムに対して耐性を示す菌は極めて少

なかったが, 近年の耐性菌出現状況の変化に伴い, これらの薬剤に耐性を示す基質特異性拡張型 β -ラクタマーゼ(ESBL)産生菌やカルバペネム耐性腸内細菌科細菌(CRE)の出現が危惧される。

そこで, 市販食肉および家畜糞便等から分離した3菌種(サルモネラ属菌, 大腸菌, 黄色ブドウ球菌)の薬剤感受性試験を実施し, 現在の耐性状況と2004年~2006年の状況を比較した。また, 院内感染や市中感染症で問題となっているバンコマイシン耐性腸球菌(VRE), メチシリン耐性黄色ブドウ球菌(MRSA), ESBL産生菌およびCREの分離を試みた。

材料および方法

1 供試材料

市販食肉90検体(鶏肉, 豚肉, 牛肉各30検体), 腸内容物300検体(鶏, 豚, 牛各100検体)および家畜拭取り300検体(鶏翼下部100検体, 豚および牛の鼻腔各100検体)の計690検体を供試した。

2 菌分離方法

1) サルモネラ属菌

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)

食肉および腸内容物を BPW (Difco) で増菌培養後、RV 培地 (関東化学) で増菌培養した。培養液を DHL 寒天培地 (日水) に塗抹し培養後、疑いのあるコロニーを TSI 培地 (栄研化学) と LIM 培地 (栄研化学) を用いて確認培養を行い同定した。さらに、同定された分離株については血清型別試験を実施した。なお、家畜腸内容物については前増菌培養を省略した。

2) 大腸菌

食肉は BPW (Difco) で増菌培養後、DHL 寒天培地に塗抹培養し、疑わしいコロニーを TSI 培地 (栄研化学) と LIM 培地 (栄研化学) による確認培養および IMViC 試験を実施し同定した。なお、家畜腸内容物については、直接 DHL 寒天培地に塗抹した。

3) 黄色ブドウ球菌

食肉は 7.5%NaCl 加 HI Broth (Difco) で増菌培養後、卵黄加食塩マンニット培地 (日水) に塗抹培養し、定型的集落についてコアグラージェ試験を行い同定した。なお、家畜腸内容物及び拭取り検体については増菌培養を実施しなかった。

3 薬剤感受性試験

1) 薬剤感受性試験用菌液の調整

それぞれの菌株を BHI 寒天培地 (BD) に塗抹し 37°C で一晩培養後、Muller Hinton Broth (Difco) に McFarland 0.5 になるように懸濁し接種菌液とした²⁾。

2) 薬剤感受性試験

アンピシリン (ABPC)、セフトキシム (CTX)、ゲンタマイシン (GM)、エリスロマイシン (EM)、テトラサイクリン (TC)、クロラムフェニコール (CP)、シプロフロキサシン (CPFX)、イミペネム (IPM) およびホスホマイシン (FOM) の 9 薬剤についてディスク拡散法を実施した。薬剤の選択については、2004 年～2006 年の試験に準じ、試験に用いた薬剤含有ディスクはすべて KB ディスク (栄研) を使用した。

4 薬剤耐性菌の分離

1) MRSA

食肉、家畜拭取り検体を 7.5%NaCl 加 HI Broth を用いて 37°C で 48 時間増菌培養した。培養液をクロモアガー MRSA (関東化学) に塗抹し、37°C で 48 時間培養した。MRSA を疑うコロニーに対し、オキサシリンに対する薬剤感受性試験 (ディスク拡散法) を実施し、阻止円径 10mm 以下を MRSA と判定した。

2) CRE

食肉および家畜腸内容物を BPW で 37°C 一晩増菌培養し、chromID CARBA (シスメックス) に塗抹し、37°C で 24 時間培養した。CRE を疑うコロニーに対し、メルカプト酢酸 (SMA)、セフトキシム (CAZ)、イミペネム

(IPM) を用いた薬剤感受性試験 (ディスク拡散法) を行い、阻止円径が CAZ は 12mm 以下、IPM は 22mm 以下を CRE と同定した。

3) VRE

食肉および腸内容物を AC Broth (日水) を用いて 37°C で 18 時間増菌培養後、クロモアガー VRE (関東化学) に塗抹し、37°C で 48 時間培養した。培養後、VRE 疑いのあるコロニーについてバンコマイシン (VCM)、テイコプラニン (TEIC) を用いた薬剤感受性試験 (ディスク拡散法) を実施し、阻止円径が VCM で 14mm 以下を VRE と同定した。

4) ESBL 産生菌

食肉と盲腸内容物から分離された大腸菌 199 株にセフトキシム (CPDX)、セフトキシム (CAZ)、セフトキシム (CTX) に対する薬剤感受性試験 (ディスク拡散法) を実施した。この 3 剤のうち 1 剤でも ESBL 産生菌の判定基準 (阻止円径が CPDX と CAZ は 22mm 以下、CTX は 27mm 以下) に当てはまった菌株について、クラブラン酸 (CVA) を添加した薬剤含有ディスクを用いた追加試験を実施し、阻止円径が 5mm 以上拡大した菌株を ESBL 産生菌と同定した。

結果

1 菌の分離状況

サルモネラ属菌 34 株、大腸菌 199 株、黄色ブドウ球菌 12 株が分離された (表 1)。

前回 (2004 年～2006 年) の調査と比較すると、黄色ブドウ球菌の分離率の減少が顕著で、特に市販食肉と家畜拭取り検体からの分離率が大きく減少していた。また、サルモネラ属菌の分離率は上昇していたが、大腸菌の分離率には大きな変化が見られなかった (図 1)。

表 1 材料別分離状況

畜種	検体	検体数	分離数		
			サルモネラ	大腸菌	黄色ブドウ球菌
鶏	盲腸内容物	100	20	87	3
	翼下部拭取り	100	NT*	NT	0
	市販食肉	30	7	7	0
豚	盲腸内容物	100	7	23	1
	鼻腔拭取り	100	NT	NT	7
	市販食肉	30	0	5	1
牛	直腸内容物	100	0	71	0
	鼻腔拭取り	100	NT	NT	0
	市販食肉	30	0	6	0
計		690	34	199	12

*NT:検査せず

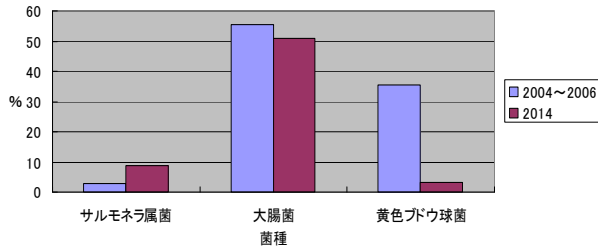


図1 前回の調査との菌種別分離率の比較

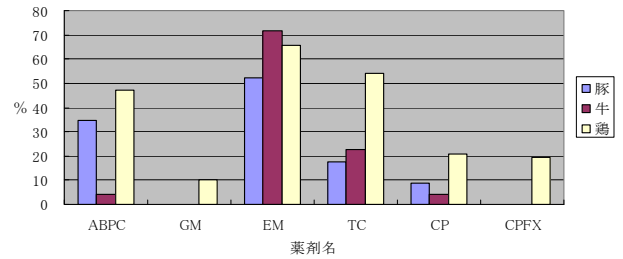


図2 大腸菌の畜種別薬剤耐性状況

表2 分離株の薬剤耐性出現状況

菌種	株数		耐性株数 (%)																		
			ABPC		CTX		GM		EM		TC		CP		CPF		IPM		FOM		
	2004	2015	2004	2015	2004	2015	2004	2015	2004	2015	2004	2015	2004	2015	2004	2015	2004	2015	2004	2015	
サルモネラ	28	34	2(7.1)	6(17.6)	0	6(17.6)	0	0	NT*	23(67.6)	14(50.0)	32(94.1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
大腸菌	305	199	93(30.2)	26(28.1)	3(1.0)	0	5(1.6)	9(4.5)	NT	124(62.3)	140(45.9)	73(36.7)	22(7.2)	24(12.0)	11(3.6)	18(9.0)	0	0	0	0	0
黄色ブドウ球菌	238	12	115(48.3)	7(58.3)	0	7(58.3)	12(5.0)	2(16.7)	30(12.6)	5(41.7)	76(31.9)	4(33.0)	19(8.0)	4(33.3)	25(10.5)	4(33.3)	0	0	NT	0	0

*NT:実施せず

表3 畜種別薬剤耐性状況

菌種	畜種	株数	耐性株数 (%)								
			ABPC	CTX	GM	EM	TC	CP	CPF	IPM	FOM
サルモネラ	豚	7	0	0	0	5(71.4)	6(85.7)	0	0	0	0
	鶏	20	6(30.0)	6(30.0)	0	16(80.0)	20(100.0)	6(30.0)	0	0	0
大腸菌	豚	23	8(34.8)	0	0	12(52.2)	4(17.4)	2(8.7)	0	0	0
	牛	71	3(4.2)	0	0	51(71.8)	16(22.5)	3(4.2)	0	0	0
黄色ブドウ球菌	豚	8	6(75.0)	6(75.0)	0	3(37.5)	4(50.0)	4(50.0)	4(50.0)	0	0
	鶏	3	1(33.3)	1(33.3)	1(33.3)	1(33.3)	0	0	0	0	0

2 分離株の薬剤耐性出現状況

分離株の菌種別薬剤別耐性株出現状況を表2に示した。2004年の調査と比較して、サルモネラ属菌のTCに対する耐性率が上昇し、前回の調査では見られなかったCTX耐性菌が出現した。大腸菌では、ABPC、CTX、TCで耐性率が低下し、前回感受性だった薬剤(IPM、FOM)については今回も耐性株は出現しなかった。黄色ブドウ球菌は、CTX耐性菌が出現し、EM、CP、CPFで耐性率が上昇した。

各菌種についての畜種別薬剤耐性状況を表3に示した。サルモネラ属菌では豚由来株は、EMとTCの2剤にのみ耐性がみられたが、鶏由来株では、ABPC、CTX、EM、TC、CPの5剤に対し耐性が出現していた。大腸菌では、ABPCが牛に比べ、豚と鶏で高い耐性率を示し、EMはそれぞれの畜種で高い耐性率となった。また、TCとCPでは鶏が豚と牛に比べ高い耐性率を示し、GMとCPFは鶏のみで耐性菌株出現が確認された(図2)。黄

色ブドウ球菌については分離株数が少なく前回の調査での畜種別データがないため、耐性の進行度は不明であった。

分離菌株数の多かった大腸菌について、畜種別耐性薬剤数を図3に示した。

豚では9種類の薬剤すべてに感受性を示す菌株が約4割、1薬剤に耐性の菌が約4割でこの2つのパターンで約8割を占めていた。3薬剤に耐性の菌株が8.7%、4剤に耐性の菌株は4.3%確認された。牛では9種類すべてに感受性を持つ菌株が21.1%、1薬剤耐性株が59.2%、2薬剤耐性株が15.5%、3薬剤耐性株は4.2%認められた。豚と牛は、9薬剤すべてに感受性か1薬剤に耐性の株が約8割と大半を占めていた。鶏は9薬剤すべてに感受性を示す菌株が13.8%で、残りの菌株はすべて何らかの薬剤に耐性を持っており、1薬剤耐性株は33.3%、2薬剤耐性株は20.7%、3薬剤耐性株は12.6%、4薬剤耐性株は5.7%、5薬剤耐性株は10.3%、6薬剤耐性株は3.4%認められた。

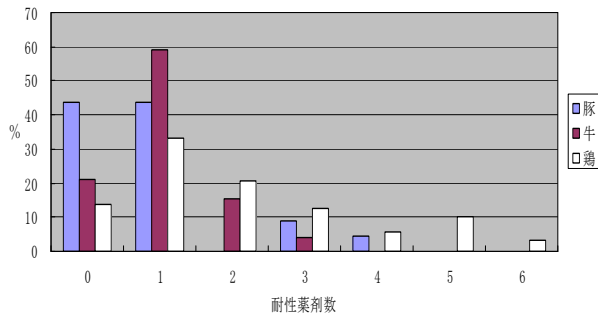


図3 大腸菌の畜種別耐性薬剤数

3 薬剤耐性菌分離状況

今回の調査では、MRSA、CRE、VRE および ESBL 産生菌は市販食肉、家畜由来検体のいずれの検体からも分離されなかった(表4)。なお、前回の調査では市販食肉から MRSA が 3%分離され、鶏糞便由来大腸菌から ESBL 産生菌が 13.5%確認されている。

考察

今回の調査で黄色ブドウ球菌の分離率が前回(2004年～2006年)に比べ大きく減少したが、これは市販食肉については販売店の衛生管理の向上が要因の一つと考えられる。一方、サルモネラ属菌については、分離率が他の地域の調査結果と同様に上昇傾向にあった³⁾。

前回の調査から10年以上経過し、家畜に対する抗菌性物質の使用の規制が厳しくなり^{4,5)}、また生産者の衛生管理も向上していることが想定される今回の調査でも、薬剤耐性の出現率は減少傾向とはいえなかった。特に今回の調査では、ヒト用医薬品として需要度の高いニューキノロン系抗生物質である CPFX に対する耐性出現率が増加傾向にあった。CPFX については、2013年に農林水産省が行った耐性菌のモニタリング⁵⁾の、鶏由来大腸菌で耐性率(5.4%)に比べ、今回の調査では耐性出現率が19.5%と高い結果となった。ヒトの医療において重要な抗菌性物質に対する耐性菌が生じた場合、適切な治療が困難となるため⁶⁻⁸⁾、今後の耐性出現状況に注視していく必要があると思われる。

今回の調査で、鶏から分離された大腸菌で5剤以上の耐性を持つ菌株の由来鶏は2つの生産者に集中していた。この生産者では、抗菌性飼料と抗菌性薬剤の使用や生育環境が、他の生産者とは異なる可能性が考えられる。また、鶏の輸送に使用される籠は使い回しされていたことから、他の生産者に耐性を持った菌が広まっていくことも危惧される。特に1生産者は、調査したすべての検体から5剤耐性のサルモネラ属菌が分離された。この生産者は静岡県外で銘柄鶏を生産していた。銘柄鶏には地鶏の

表4 薬剤耐性菌分離状況

材料	分離株数/検体数			
	MRSA	CRE	VRE	ESBL
鶏盲腸内容物	0/100	0/19	0/100	0/100
豚盲腸内容物	0/100	0/19	0/100	0/100
牛直腸内容物	0/100	0/42	0/100	0/100
鶏翼下部拭取り	0/100	NT*	NT	NT
豚鼻腔拭取り	0/100	NT	NT	NT
牛鼻腔拭取り	0/100	NT	NT	NT
市販鶏肉	0/30	0/30	0/30	0/30
市販豚肉	0/30	0/30	0/30	0/30
市販牛肉	0/30	0/30	0/30	0/30
合計	0/690	0/170	0/390	0/390

*NT:実施せず

ような厳密な規定はないが、ブロイラーに比べ飼料、飼育方法、飼育期間など独自に改良を加えて味を高めている。今回の銘柄鶏については、飼育方法の詳細はわからなかったが、引き続き薬剤耐性状況の調査を継続する必要があると考えられる。また、他県からこのような家畜が持ち込まれることにより、県内の家畜の薬剤耐性菌の汚染が進行することも危惧される^{9,10)}。地鶏とブロイラーの中間に位置し手ごろなブランド鶏としてスーパーなどの小売店で存在感のある銘柄鶏は消費者にとって身近な存在であるだけに、今後も継続して定期的な薬剤耐性菌の発生状況の調査が必要であると考えられる。

謝辞

今回の調査にあたり御協力をいただいた食肉衛生検査所の関係各位に深く感謝いたします。

文献

- 1) 廣井みどり他：食肉由来細菌および家畜由来細菌の薬剤感受性に関する調査、静岡県環境衛生科学研究所報告, 49,7-12 (2006)
- 2) 松井真理：病原体検出マニュアル 薬剤耐性菌, 国立感染症研究所 細菌第二部第一室, 平成24年12月改訂版
- 3) 加藤玲他：国内産鶏肉から検出されたサルモネラ属菌の血清型と薬剤耐性(1992～2012年), 感染症学雑誌, 89(1),46-52 (2015)
- 4) 江藤麻希他：食肉を汚染する抗菌薬耐性菌, モダンメディア, 55(7),1-5 (2009)
- 5) 農林水産省消費・安全局畜産安全管理課：平成25年度と畜場及び食鳥処理場における家畜由来細菌の薬剤耐性モニタリング結果, 平成27年6月22日
- 6) 田村豊：わが国の食用動物由来耐性菌対策と耐性菌の現状, モダンメディア, 61(6),1-8(2015)
- 7) 山本実：薬剤耐性菌のリスク評価について, 畜産分野における薬剤耐性菌対策に関する意見交換会, 平成26

年2月17日

- 8) 石井良和：食肉に混入する薬剤耐性菌の現状，モダンメディア，**61**(8),9-16 (2015)
- 9) 小野一晃：市販鶏肉のカンピロバクター及びサルモネラ汚染状況と分離株の薬剤感受性，日獣会誌，**67**, 442-448 (2014)
- 10) 浅井鉄夫：家畜に由来する薬剤耐性菌問題への取り組みと課題，化学生物総合管理，**11**(1),20-27 (2015)

本県温泉の泉質に適した新たな消毒法の検討

微生物部 細菌班 鈴木秀紀, 牧田幸久, 森主博貴,
松橋平太, 柴田真也, 長岡宏美,
川森文彦

Study on New Disinfectant which is Appropriate for Quality of Hot Spring at Shizuoka Prefecture

Hideki SUZUKI, Yukihiisa MAKITA, Hirotaka MORINUSHI,
Heita MATSUHASHI, Shinya SHIBATA, Hiromi NAGAOKA
and Fumihiko KAWAMORI

遊離塩素消毒剤はアルカリ性の泉質や、アンモニア態窒素、鉄などを含む泉質では十分な消毒効果が得られない。そのため、遊離塩素消毒に替わる新たな消毒法としてモノクロラミンの有用性を検討し、実験室レベルで、これらの泉質中で遊離塩素消毒剤より濃度の減少が少ないことが解明された。そこで循環ろ過式浴槽を使用している営業施設の浴槽水中（含鉄泉）のモノクロラミン濃度を 3mg/L で保持し、実証試験を行ったところ、遊離塩素消毒時よりレジオネラ属菌数および一般細菌数が減少したことが確認され、モノクロラミン消毒が有効であることが実証された。また、遊離塩素に替わる配管洗浄方法として高濃度モノクロラミン（5 および 10mg/L）による配管洗浄を行ったところ、10mg/L で 1 時間洗浄を実施することでレジオネラ属菌および一般細菌に対して十分な殺菌効果があることが確認された。

Key words: レジオネラ属菌, モノクロラミン, 浴槽水, 入浴施設
Legionella, monochloramine, bath water, bathing facilities

はじめに

本県における浴槽水等の消毒方法に関する規則では、循環式浴槽水の消毒に使われる遊離塩素を 0.2mg/L（気泡発生装置等を使用の場合は 0.3mg/L）以上に保ち、かつ 1.0mg/L を超えない濃度で管理することが定められている。

しかし、遊離塩素消毒剤として用いられている次亜塩素酸ナトリウムは、温泉の泉質により遊離塩素の消失がみられ、濃度を維持するのが困難なことから、十分な消毒効果が得られず、消毒を行っているにもかかわらずレジオネラ属菌が検出されることがある^{1, 2)}。

本研究では遊離塩素消毒に替わる新たな消毒法として、米国の水道水の消毒剤として使用されている結合塩素であるモノクロラミンを用いて^{3, 4)}、営業施設におけるレジオネラ属菌に対する検証試験を行った。

さらに配管洗浄剤としてモノクロラミンの導入を検討するため、高濃度モノクロラミンによる配管洗浄を行い、レジオネラ属菌および一般細菌の殺菌のための適正濃度、消毒時間についても併せて行った。

材料および方法

1 各種因子の塩素剤に与える影響に関する試験

塩素消毒効果を阻害するとされるアンモニア態窒素、フミン酸、鉄がモノクロラミンと遊離塩素に与える影響を調べた。

市水と各因子を混合後、モノクロラミン又は遊離塩素を添加し、直後、30 分および 1 時間後の濃度の推移を、インドフェノール法、DPD 法で測定した^{5, 6)}。

2 営業施設におけるモノクロラミン消毒の検証試験

県内 2 箇所の循環式浴槽を使用している営業施設で実施した（表 1）。モノクロラミン濃度は 3mg/L で維持されるように管理した。

施設 A では遊離塩素管理時とモノクロラミン管理 1 日後の浴槽水を採取した。施設 B はモノクロラミンによる管理を 3 週間行い、遊離塩素管理時、モノクロラミン管

理開始直後および1週間に1回採水を行った。

浴槽水からのレジオネラ属菌の分離は国立感染症研究所検出マニュアル⁷⁾に従い実施した。すなわち、浴槽水500mLをメンブランフィルター法により100倍に濃縮した原液および原液を50°C、20分処理をしたもの100μL、原液に等量の0.2M KCl-HCl 緩衝液 (pH 2.2) を加え室温にて4分放置したもの200μLをGVPC寒天培地(ピオメリュー)に接種した。37°Cで培養を行い、2日目以降にレジオネラ属菌が疑われたコロニーは実体顕微鏡による斜光観察およびレジオネラ鑑別培地(極東製薬)を用いて同定し、培養10日目に100mLあたりのCFU (Colony Forming Unit) を算出した。また、施設Aにおいては、一般細菌数についても常法により測定した^{8,9)}。

3 モノクロラミンを用いた配管洗浄の検証試験

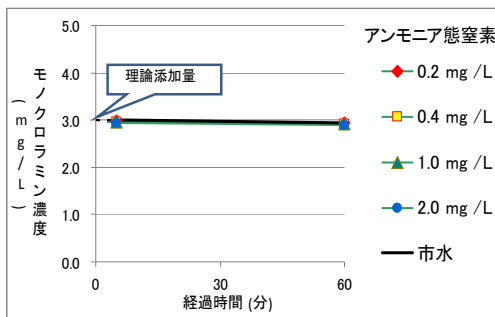
当研究所に設置した循環ろ過式浴槽にpH 8.4の井水を満たし、40°Cに維持した浴槽水に当研究所職員が入浴し有機物汚染を施した後、1週間かけてレジオネラ属菌を増殖させた。その後、5あるいは10mg/Lのモノクロラミンで配管洗浄し、1時間後と2時間後の浴槽水、配管、集毛器およびろ材におけるレジオネラ属菌数、一般細菌数を測定した。

配管および集毛器は綿棒で拭き取り、10mLのPBSに

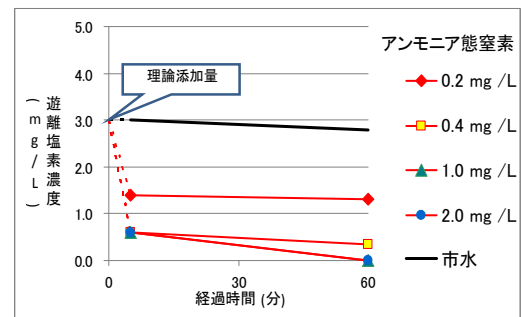
回収後5000rpm、30分遠心して得られた沈渣を3mLのPBS(-)で再浮遊したものを試験原液とした。ろ材は、1gに対し滅菌蒸留水9mLを加えて攪拌後、軽く遠心した上清を3000rpm、10分遠心し、得られた沈渣を拭き取り検体と同様に調節した。浴槽水の前処理法と全ての検体のレジオネラ培養と一般細菌数の測定は2の方法に従った。

表1 実証試験に用いた施設の概要

		A	B
施設	分類	公衆浴場	ホテル
	利用者数 (1日当たり)	平均20人	平均100人超
泉質	泉質	含鉄泉 (全鉄イオン: 10 mg/L)	カルシウム- ナトリウム塩化 物泉
	pH	6.9	6.97
質	アンモニア 態窒素	1.0mg/L	0.3mg/L

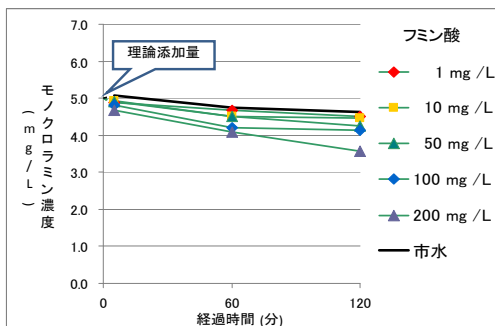


モノクロラミン

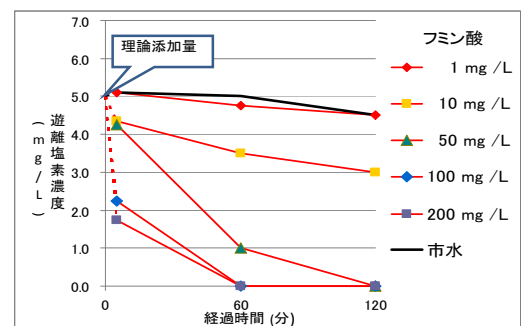


遊離塩素

図1-A アンモニア態窒素 (0.2~2.0mg/L) が与える塩素剤への影響



モノクロラミン



遊離塩素

図1-B フミン酸 (1~200mg/L) が与える塩素剤への影響

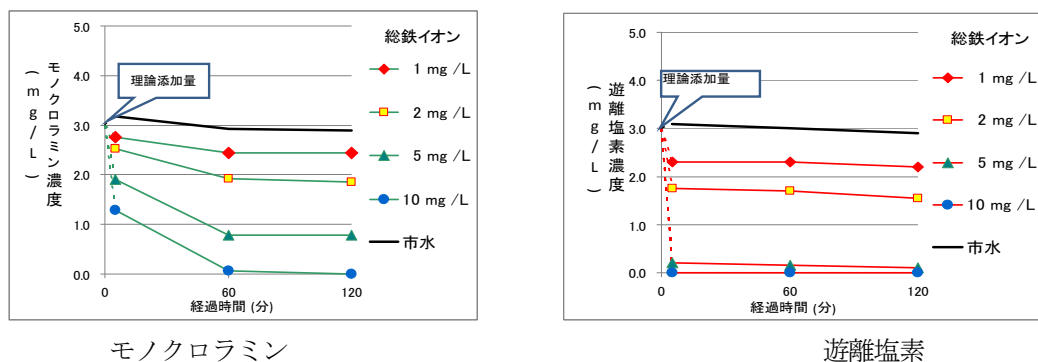


図 1-C 総鉄イオン (1~10mg/L) が与える塩素剤への影響

結果

1 各種因子の塩素剤に与える影響

アンモニア態窒素とフミン酸では、モノクロラミン濃度の減少がほとんどみられなかった。鉄イオンは、遊離塩素だけではなくモノクロラミンについても濃度の減少がみられたが、添加直後の消失はモノクロラミンの方が少なかった (図 1)。

2 営業施設におけるモノクロラミン消毒の検証結果

1) 施設 A の結果

レジオネラ属菌は、遊離塩素管理時では 20CFU/100mL 検出されたが、モノクロラミン管理時には検出されなくなり、一般細菌数も大幅に減少した (表 2)。

2) 施設 B の結果

遊離塩素管理時ではレジオネラ属菌が 210CFU/100mL 検出されたが (表 3)、モノクロラミン管理に変更後 1 週間以降は浴槽水からレジオネラ属菌は検出されなかった。

3 モノクロラミンを用いた配管洗浄の検証結果

循環ろ過式浴槽にレジオネラ属菌を増殖させ、モノクロラミンを注入し配管洗浄を行った結果、浴槽水、配管、集毛器およびろ材において、いずれの濃度においても全

ての測定時間でレジオネラ属菌が検出されなかった (表 4)。一般細菌数はどちらの濃度でも、1 時間後に大幅な減少が確認され、2 時間後には検出限界以下となった (表 5)。

表 2 施設 A における微生物検出状況

消毒法	レジオネラ属菌数	一般細菌数
遊離塩素	20CFU/100mL	9.5×10 ³ CFU/mL
モノクロラミン	<10CFU/100mL	<30CFU/mL

表 3 施設 B におけるレジオネラ属菌検出状況

消毒法	採取時間	検出菌数
遊離塩素	注入前	210CFU/100mL
	注入直後	130CFU/100mL
モノクロラミン	1週間	<10CFU/100mL
	2週間	<10CFU/100mL
	3週間	<10CFU/100mL

表 4 モノクロラミンを用いた配管洗浄におけるレジオネラ属菌検出状況

モノクロラミン濃度	採取時間	浴槽水(CFU/100mL)	配管 A	配管 B	集毛器	濾材
5 mg/L	洗浄前	1.4×10 ²	—	+	+	+
	1時間後	<10	—	—	—	検査せず
	2時間後	<10	—	—	—	—
10mg/L	洗浄前	4.7×10 ⁶	+	+	+	+
	1時間後	<10	—	—	—	検査せず
	2時間後	<10	—	—	—	—

表5 モノクロラミンを用いた配管洗浄における一般細菌数

モノクロラミン濃度	採取時間	浴槽水(CFU/mL)	配管 A	配管 B	集毛器	濾材
5 mg/L	洗浄前	3.2×10 ⁵	+	+	+	-
	1時間後	1.0×10 ²	+	-	-	検査せず
	2時間後	<30	-	-	-	-
10mg/L	洗浄前	2.0×10 ³	+	+	+	+
	1時間後	<30	-	+	-	検査せず
	2時間後	<30	-	-	-	-

考 察

レジオネラ属菌は、土壌や水中など自然環境中に広く存在しており、それが浴槽内に直接またはレジオネラ属菌が付着した入浴者によって持ち込まれていると考えられている。また、温泉資源保護のために循環ろ過式浴槽を導入している施設が多く、この様な施設ではろ材等にアメーバなどの原生生物が繁殖し、そこにレジオネラ属菌が入り込み増殖することが知られている¹⁰⁾。そのため浴槽水の衛生管理は、消毒剤による殺菌だけではなく、配管のバイオフィルムの除去も重要である^{11), 12)}。

本研究では遊離塩素の欠点を補う薬剤として結合塩素であるモノクロラミンに注目した。その消毒効果について泉質の異なる2営業施設における実証試験を実施したところ、2施設ともモノクロラミン管理でレジオネラ属菌は検出されなくなり、モノクロラミンの浴槽水におけるレジオネラ属菌の消毒効果が優れていることが示唆された。

モデル浴槽を用いた配管洗浄の検証実験結果から、モノクロラミン濃度 10mg/L で1時間配管洗浄を行うことで十分な殺菌効果が期待できることが確認された。しかし高度な汚染等で殺菌・洗浄が不十分な場合は、必要に応じて配管洗浄の濃度や時間を増やして実施する必要があるものと思われる。

遊離塩素消毒の問題点として、温泉には多種多様な泉質がある中で、例えば鉄が多く含まれる泉質では遊離塩素消毒が困難とされている。今回は含鉄泉およびCa-Na塩化物泉について検証し、いずれにおいてもモノクロラミンがレジオネラ属菌の消毒に有効であることが示唆された。

今後、多くの入浴施設へモノクロラミンによる管理が導入されることで、浴槽水のレジオネラ汚染が抑制され、レジオネラ症患者発生が低減することが期待できる。

文 献

1) Taguri, T. et al : A rapid detection method using flow cytometry to monitor the risk of *Legionella* in bath water, J Microbiol Methods, **86**, 25-32 (2011)

2) 村上光一他：浴場施設でのレジオネラ属菌と宿主アメーバの関連、およびレジオネラ属菌を塩素消毒により制御する場合の問題点、防菌防黴学会誌, **36**, 749-756 (2008)

3) Seidel, C.J. et al : Have utilities switched to chloramines?, J Am Water Works Assoc, **97**, 87-97 (2005)

4) Flannery, B. et al : Reducing *Legionella* colonization in water systems with monochloramine, Emerg Infect Dis, **12**, 588-596 (2006)

5) 杉山寛治他：モノクロラミン消毒による浴槽レジオネラ属菌の衛生対策, 健康医療科学, **59**, 109-115 (2010)

6) Lee, W. et al : Formation of organic chloramines during water disinfectin-chloramination versus chloramination, Water Res, **4**, 2233-2239 (2009)

7) 国立感染症研究所:感染症マニュアル レジオネラ症, 平成23年10月7日改訂

8) 社団法人日本温泉協会・温泉研究会編：温泉必携, 116-118 (2004)

9) 社団法人日本水道協会編：上水試験方法 2001年度版, 606 (2001)

10) 加藤尚之他：温泉施設に分布する *Legionella pneumophila* の進入経路の解明に関する研究, 温泉科学, **60**, 434-444 (2011)

11) Kool, J.L. et al : Effect of monochloramine disinfection of municipal Drinking water on risk of nosocomial Legionnaires' disease, Lancet, **353**, 272-277 (1999)

12) 杉山寛治：モノクロラミン消毒による浴槽水の衛生対策, ビルと環境, **148**, 34-41 (2015)

指定薬物の分析法に関する研究

医薬食品部 医薬班 岩切靖卓, 大場 舞, 瀧野瑠衣,
金子亜由美, 渡辺陽子, 安藤隆幸,
今津佳子, 小和田和宏

Study on Designated Substances Analysis

Yasutaka IWAKIRI, Mai OHBA, Rui TAKINO,
Ayumi KANEKO, Yoko WATANABE, Takayuki ANDO,
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、県民の生命および健康を守るため、2007年度から危険ドラッグの試験検査を実施してきた。国や県の地道な啓蒙活動、販売店への継続的な立入検査等により、県内に最大で6店舗あった危険ドラッグ販売店は姿を消したが、依然インターネット等を経由して県民が危険ドラッグを購入できる状態にある。

指定薬物の包括指定制度の導入により幅広い構造異性体が同時に規制されるようになり、その判別は従来のLC-PDA-MSやGC-MSを用いた方法では困難なことが多く、分析の指標となる標準物質についても販売がされていないものがほとんどである。また、危険ドラッグ中の未知成分のほとんどは麻薬や指定薬物等の構造類縁体であり、規制される化学構造を逃れているとはいえ、類似の毒性を示すことが容易に推察されるが、現在のLC-MSやGC-MSのみを用いた方法では、その化合物の判別が困難である。これらの課題を解決するため核磁気共鳴装置(NMR)を用いた解析法および化学合成について検討した。

Key words: 危険ドラッグ, 指定薬物, LC-MS, GC-MS, NMR

kiken-drug, shitei-yakubutsu (designated substance), LC-MS, GC-MS, NMR

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している。また、他の違法薬物規制にはない、包括指定という類縁の化学物質を一挙に規制する制度の導入もあり、2016年3月現在、その数は2,342物質にも及ぶ。

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として作成し^{1,2)}、2007

年度から危険ドラッグに関する試買検査を実施³⁾している。当研究所における試験スキームを図1に示した。本スキームは、国から示された通知分析法⁴⁾を効率的に実施するためのものであるが、標準物質による確定が必要となる。一方、指定薬物で標準物質が入手可能なものは数百程度であり、2,000物質近くが入手困難である。また、入手可能であったとしても、そのほとんどは国内流通がないため、入手までに数箇月程度を要し、本試験スキームでは、スクリーニングで指定薬物の検出が疑われたとしても、確定することができないか確定までに長い時間が必要となる。

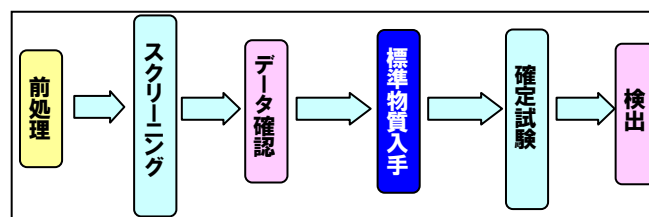


図1 当研究所における指定薬物の試験スキーム

また、危険ドラッグに試験時に規制されていない未知物質が含有されていた場合、麻薬様の構造を持つ化合物である可能性が高く、規制薬物と同等またはそれ以上の毒性を持つことが容易に考えられ、県民への健康被害の防止という観点からすれば、その化合物がどのようなものであるか確認することが望まれるが、現在の質量分析装置のみを用いた方法では困難である。

そこで、これらの課題を解決するために、核磁気共鳴装置(NMR)を用いた分析法と、標準物質の化学合成について検討を行った。

方法

1 標準品および試薬

FUB-JWH-018 は試薬 (Cayman Chemical 社製), 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), 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), 化学合成用試薬は試薬特級, 重メタノールはNMR用(C.E.SACLAY社製), 重DMSOはNMR用(関東化学社製)を用いた。

2 化学合成

カチノン系およびカンナビノイド系化合物を、それぞれ下記スキームに従って合成した。

1) カチノン系化合物(図2)

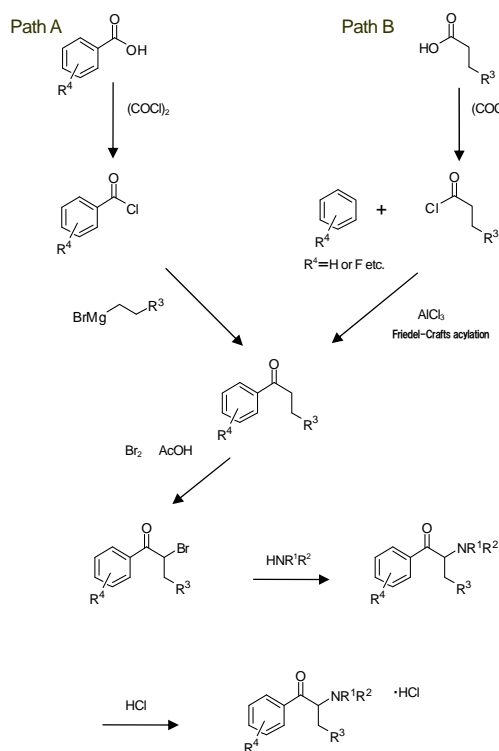


図2 カチノン系化合物の合成

カチノン系化合物の合成には、安息香酸誘導体を出発物質とするPath Aまたは脂肪酸を出発物質とするPath B

の合成ルートが可能であるが、Path Bにおいてはベンゼン環へのフリーデルクラフツアシル化反応におけるアシル基の位置選択的導入に制約があるため、ベンゼンまたは置換部位が選択的であるフルオロベンゼン等を用いる場合のみの適用となる。しかしながら、出発物質の価格が安価であり、反応操作が簡便であるという利点がある。

2) カンナビノイド系化合物(ケトン) (図3)

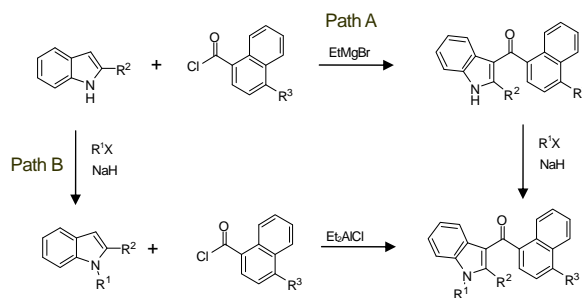


図3 カンナビノイド系化合物(ケトン)の合成

カンナビノイド系化合物(ケトン)は Huffman 等による報告^{5,6)}に従い化学合成を行った。インドールとナフトエ酸の炭素-炭素結合形成の後、インドール窒素をアルキル置換する Path A またはインドール窒素をアルキル置換後にインドールとナフトエ酸の炭素-炭素結合形成反応を行う Path B の2つの合成ルートがある。インドール窒素のアルキル置換反応が比較的簡便かつ短時間で可能であるため、Path A の経路が効率よく多種物質を合成可能であるが、ナフトエ酸の4位の置換基によっては炭素-炭素結合形成反応が低収率となる場合があるため、そのような場合は Path B が有用である。

3) カンナビノイド系化合物(エステル) (図4)

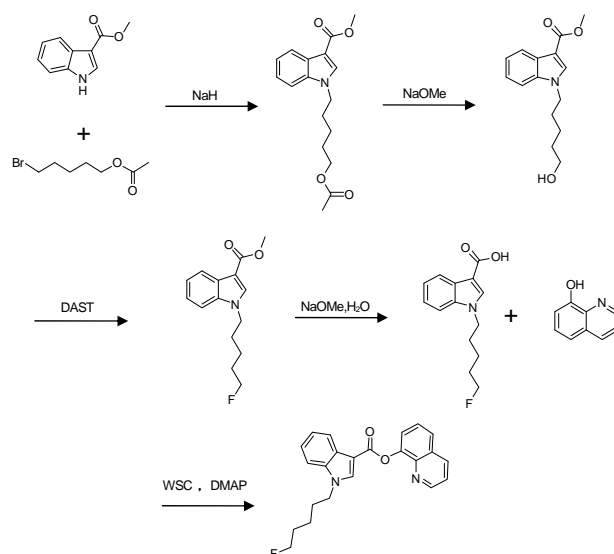


図4 カンナビノイド系化合物(エステル)の合成

カンナビノイド系化合物(エステル)はインドール-3-

カルボン酸と 8-キノリノールとのエステル化反応を行った後にインドール窒素の置換反応を実施することを試みたが、これらのWSC 反応物は目的エステルとほぼ同一の Rf 値の不純物の混合物であり、分離困難であった。そこで、インドールの窒素アルキル化の後にエステル化を試みたところ、良好な収率で目的のエステルを得ることが可能であった。本反応はアミド系物質合成においても有用であることが予想される。

2 標準溶液等の調製

キノリン-8-イル=1-(5-フルオロペンチル)-1*H*-インドール-3-カルボキシラート(5F-QUPIC)のアセトニトリル溶液、1-(4-フルオロフェニル)-2-(メチルアミノ)ヘキサ-1-オン(4FMHP)および[1-(4-フルオロベンジル)-1*H*-インドール-3-イル](ナフタレン-1-イル)メタノン(FUB-JWH-018)のメタノール溶液を1 μ g/mL となるように調製し各標準溶液とした。

3 試料

2014 年度にインターネットを經由して買上げた危険ドラッグ 1 検体(試料 1, 粉末), 危険ドラッグ 1 検体(試料 2, 植物片)および 2015 年度にインターネットを經由して買上げた危険ドラッグ 1 検体(試料 3, 植物片)を試料とした。

4 試料溶液の調製

1) スクリーニングおよび確定試験

試料 1

約 10mg 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、メンブレンフィルター(孔径 0.2 μ m)でろ過し、メタノールで希釈(1 \rightarrow 1000)し試料溶液とした。

試料 2

フィンガーマッシャーで粉碎したものの約 100mg を精密に量り、アセトニトリル 2mL を正確に加え、超音波下で 5 分間抽出した後、メンブレンフィルター(孔径 0.2 μ m)でろ過し、アセトニトリルで希釈(1 \rightarrow 1000)し試料溶液とした。

試料 3

フィンガーマッシャーで粉碎したものの約 100mg 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、メンブレンフィルター(孔径 0.2 μ m)でろ過し、メタノールで希釈(1 \rightarrow 1000)し試料溶液とした。

2) NMR 解析

試料 1

約 10mg をとり、重メタノール約 0.8mL に溶解し、試料溶液とした。

試料 2

スクリーニング試料溶液をプレパラティブ TLC (ヘキサン/酢酸エチル混液(3:1)で展開)により精製し、酢酸エチルを用いて再結晶し、約 5mg の結晶を得た。本結晶を重 DMSO 0.8mL に溶解し試料溶液とした。

5 LC-MS 装置および分析条件

装置: Waters TQD (Waters)

分析条件: 国通知分析法⁴⁾に準ずる

6 GC-MS 装置および分析条件

装置: VARIAN 240-NIS

分析条件: 国通知分析法⁴⁾に準ずる

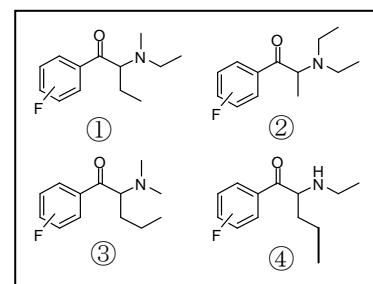
7 NMR 装置

装置: JEOL AL400 分解能: ¹H 400MHz ¹³C 100MHz

結果および考察

1 試料 1 の分析結果

LC-PDA-MS によるスクリーニングを実施したところ [M+H]⁺=224, UV 極大吸収 253nm のピークが検出された。分子量から組成式 C₁₃H₁₈FNO であるカチノン系包括指定の 12 物質(図 5)



の可能性が示唆された。UV 極大吸収もこれまでの分析例の示されているカチノン類と酷似しており、

GC-MS による分析結果もケトンの α 位で割裂した m/z=100 を主ピークとするスペクトルであり、これらの 12 種のカチノン類から予想されるものであった。また、IR による分析を実施したところ波数 1689cm⁻¹にケトン由来の吸収が確認された。

そこで、入手すべき標準物質を絞り込むために、NMR による検討を行った。¹H NMR の結果(図 6), 3ppm 付近に 3H 分の鋭いシングレットが観測されたことから隣接プロトンを持たないメチル基を 1 つ持つ構造が示唆され、図 5 の物質の中では①の可能性が残ったが、アルキル基末端メチル基に見られる 3H 分のトリプレットが 1 つしか観測されなかったことから、図 5 中の指定薬物の可能性は否定された。

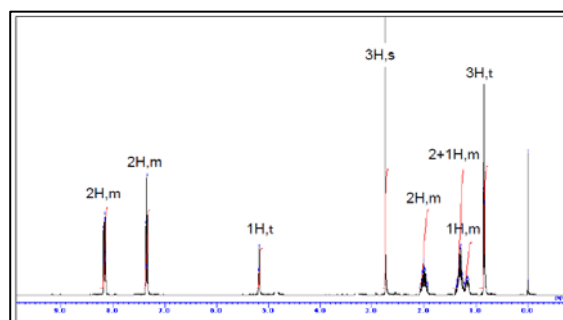


図 6 試料 1 の¹H NMR スペクトル

しかし、この化合物は指定薬物と類縁の構造を持つことが推測されたため、さらに解析を行った。積分比からプロトン数 17 が予想されたが、測定溶媒が重メタノールであるため 1H 分の NH プロトンが検出されなかったと考えられ、2級アミンである可能性が示唆された。1H NMR および 13C NMR の結果からパラフルオロベンゼン環特有の化学シフトが観察され、4FMHP の構造が推定された。そこで HHCOSY, CHCOSY および HMBC 等の二次元測定を行ったところ、推定構造から予想されるものと、良好な相関(図 7)が得られ、構造を確定した(表 1)。

表1 4-FMHP ケミカルシフトとカップリング定数

4-FMHP塩酸塩		
CD ₃ OD		
	¹³ C	¹ H
1	195.2	
2	64.6	5.18 (1H, t, J=5.6Hz)
3	31.1	1.99 (1H, m)
4	27.0	1.14~1.19 (1H, m)
5	23.4	1.26~1.35 (1H, overlapped)
6	13.9	1.26~1.35 (2H, overlapped)
N-CH ₃	32.6	0.85 (3H, t, J=7.2Hz)
1'	131.7	
	(d, J=2.4Hz)	
2'	133.1	8.14~8.18 (2H, m)
	(d, J=9.9Hz)	
3'	117.5	7.33~7.38 (2H, m)
	(d, J=22.4Hz)	
4'	168.2	
	(d, J=255Hz)	

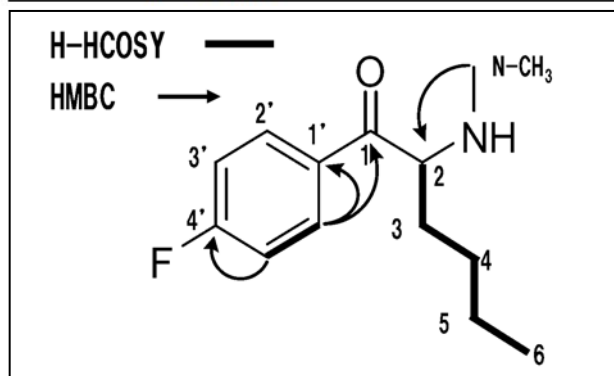


図 7 4-FMHP の構造と NMR 相関

なお、構造確定後に厚生労働省から分析例⁷⁾が示され、LC-PDA-MS, GC-MS の結果は試料 1 のものと一致していた。また、図 2 に従い 4FMHP を化学合成し、1H NMR, LC-PDA-MS, GC-MS 等のデータを比較したところ試料 1 中の成分は合成品と完全に一致した。

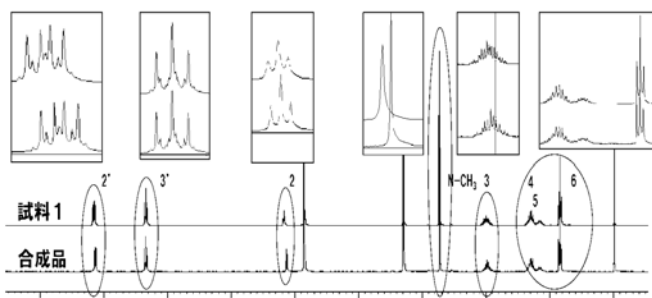


図 8 試料 1 と合成品の 1H NMR

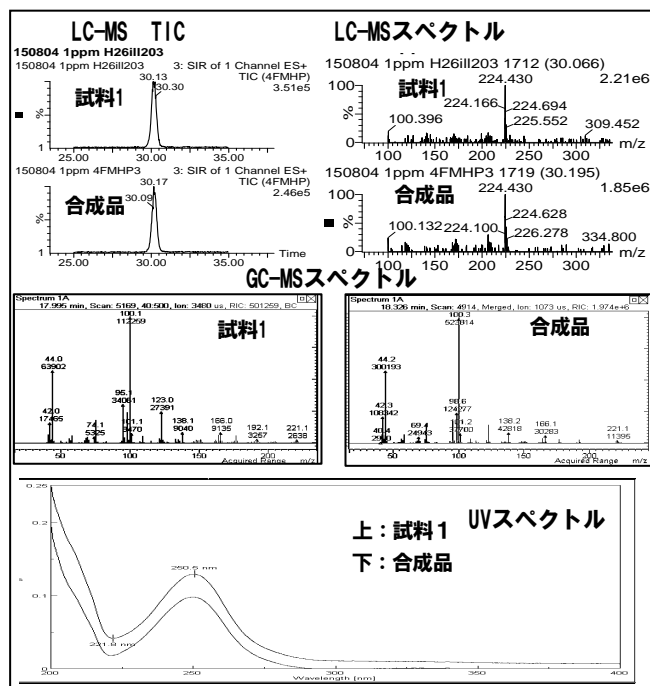
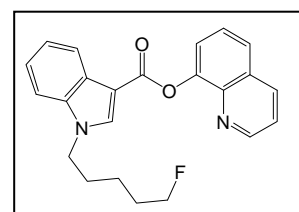


図 9 4-FMHP の各種クロマトグラム, スペクトル
2 試料 2 の分析結果

LC-PDA-MS によるスクリーニング試験を実施したところ $[M+H]^+ = 377$, UV 極大吸収 232, 295nm のピークが検出され、厚生労働省が示している 5F-QUPIC の分析例⁸⁾と酷似していた。また GC-MS では 5F-QUPIC のインドール基側のフラグメントのメチルエステル体と推定されるピークが検出された。分析例では抽出溶媒がアセトニトリルであったので、改めてアセトニトリルを用いて抽出し分析を行ったところ、分析例と一致するピークが検出された。標準品を所有していなかったため、入手を試みたが、麻薬であることから困難であった。

そこで、すでにスクリーニング用に抽出した溶液をプレパラティブ TLC により処理し、5F-QUPIC と思われる結晶を単離精製し、本結晶について NMR による解析を行った。



5F-QUPIC の¹H NMR および ¹³C NMR の分析例は Vadim らにより示されており⁹⁾, ¹H NMR および ¹³C NMR の結果は酷似していた。また、5-フルオロペンチル基を持つことは明らかであり、水素および炭素の数は 5F-QUPIC と一致し、5F-QUPIC の構造を否定する結果は得られなかった。さらに二次元 NMR 等を測定し完全帰属を試みたが、芳香環由来のプロトンが重複し困難であり、キノリン環の異性体の可能性を完全に否定することはできなかった。

そこで、本化合物を図 4 に従って化学合成し、¹H NMR, LC-PDA-MS, GC-MS 等のデータを比較したところ本試

料中成分は合成品と完全に一致した。

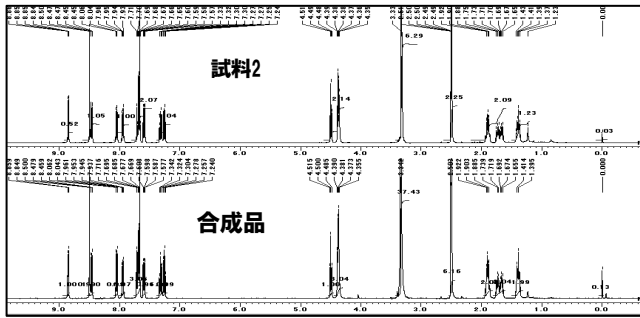


図 11 試料 2 と合成品の¹H NMR スペクトル

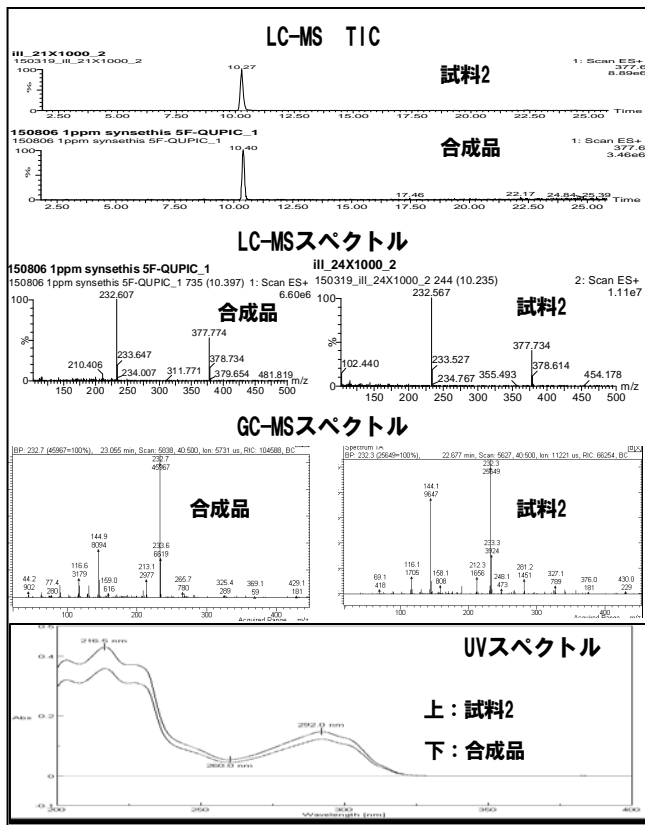
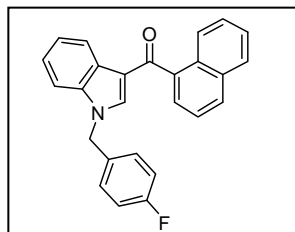


図 12 5F-QUPIC の各種スペクトル

3 試料 3 の分析結果

スクリーニングの結果、 $[M+H]^+=380$ のピークが検出された。カンナビノイド系指定薬物の包括指定において、同一の $[M+H]^+$ が予想されるものが4物質あったが、全て塩素を含んでいたため、LC-MS スペクトルからそれらの可能性は否定された。

しかし、カンナビノイド系指定薬物類縁物質の可能性が高いと考えられたため、国立医薬品食品衛生研究所に分析データの確認を依頼したところ、当時未規制物質であった



FUB-JWH-018 の可能性が示唆された。そこで、Cayman 社から標準物質の入手を手配したが、輸入のため入手まで時間を要することから、

本化合物の化学合成を検討した(図 3)。細かな合成条件の検討を行わなかったため、低収率(約 1%)であったがわずかに2日間でFUB-JWH-018を11mg得ることができた。

試料 3、購入標準物質および化学合成品について LC-PDA-MS、GC-MS 等のデータ(図 13)を比較したところ、3 者は完全に一致し、後に厚生労働省から示された指定薬物指定時の分析例¹⁰⁾とも一致した。

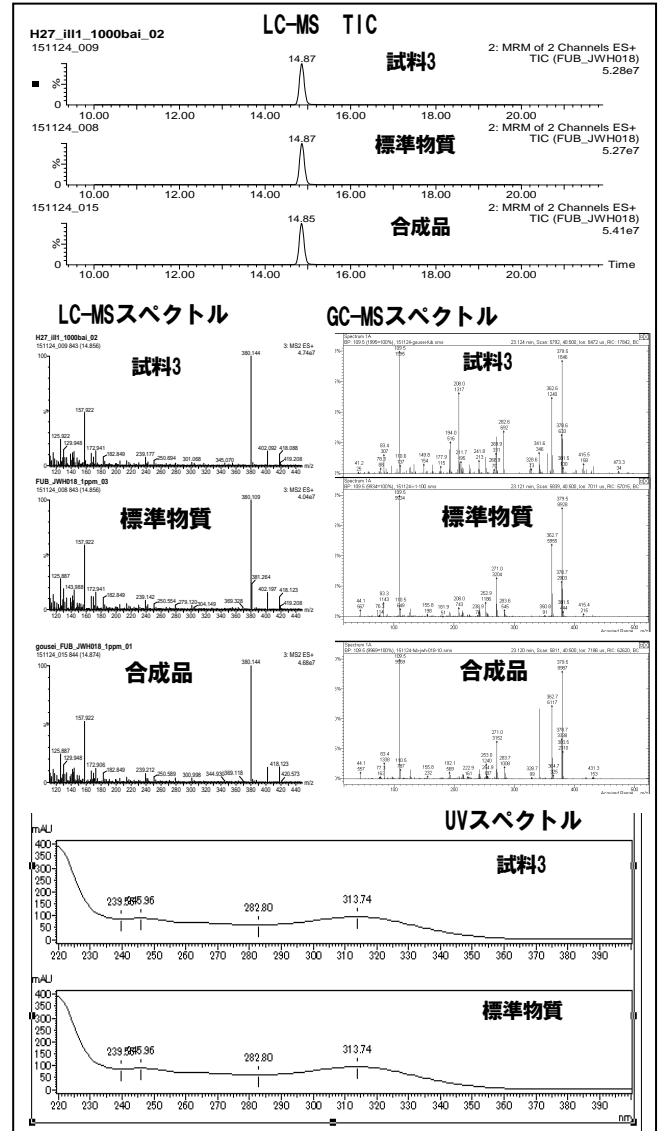


図 14 FUB-JWH-018 の各種クロマトグラム、スペクトル

4 定量試験

試料 1 は 4FMHP 塩酸塩の原末であり、試料 2 は 5F-QUPIC を 33mg/g、試料 3 は FUB-JWH-018 を 20mg/g 含有していた。

まとめ

国や県による販売店への監視指導の強化により県内の危険ドラッグ販売店は姿を消したが、その販売はインターネットやデリバリーなどを介したアンダーグラウンド化の現象が見られ、試買製品からの麻薬や指定薬物の検

出率も高くなっている。

初めて危険ドラッグ検査へNMRの適用を試みた試料1については、¹H NMRの結果を解析することにより検出が疑われた包括指定カチノンの可能性を否定することが可能であり、さらに¹³C NMRやHHCOSY, CHCOSYおよびHMBC等の二次元NMR測定を組み合わせることにより、混入物質の化学構造を決定することが可能となった。あわせて、構造決定した化学物質そのものの化学合成にも成功し、より信頼性の高い試験検査が達成された。

また、NMRのみによる化学構造の確定が困難であった試料2や、他機関からの情報提供により化学構造が推定された試料3に含まれていた化合物については疑われる物質を化学合成し、従来の試験スキーム(図1)における標準物質とすることで含有成分を確定することができた。

これらの結果から、既指定の指定薬物については旧来のLC-PDA-MSおよびGC-MSを用いた手法にNMRによる解析や化学合成を組み合わせることによりほとんどの物質の検査が可能であり、また、未指定の化学物質であっても、既指定のもの異性体を含む類縁物質や、最近の検出物質として情報を得られたものについては対応可能であると考えられた。しかし、当研究所には高分解能の質量分析装置は設置されておらず、完全に未知で新たな母骨格を持つような物質が危険ドラッグ中に混入された場合、その構造の確認は単独の力では困難である。また、多くの地方衛生研究所はNMRを所有しておらず、解析可能な人材が少ないことが考えられるが、今回の試料1および2の化合物の構造決定においては、静岡県立大学薬学部の協力も大きな力となった。地域の薬系大学には構造決定に必要な高分解能の質量分析装置やNMRが基本的に設置されており、さらには単独で絶対構造まで決定できるX線結晶解析装置が設置されていることもある。各地方衛生研究所間の連携に加えて、そのような地域での連携を深めることで、より効率的な違法薬物規制が可能となるものと考えられた。

当研究所の試験結果により、県薬事課はより迅速な県民への注意喚起による健康被害の防止を目的とし、試料1および2について県民へ公表した。これは標準物質によらず危険ドラッグ中の成分を同定し公表した当県における初の事例であった。

今後は、このようなNMRを用いた分析法や化学合成品を用いた検査結果を行政処分等の科学的根拠とすることが可能となるか、試験の信頼性や妥当性の確保等の問題を県薬事課と協力して解決し、より迅速かつ正確な検査実施に努めていく。

試料3中の混入物質については麻薬であるJWH-018類似の構造であり、毒性を持つ可能性が高いと考えられ

たため、県薬事課が指定薬物指定のための動物試験の実施が可能な東京都へ情報提供したことにより、新たな指定薬物の指定に繋がった。今後も他の地方衛生研究所等との連携を深め、違法薬物の無い社会の実現に尽力していきたい。

謝 辞

危険ドラッグ中成分の同定に御助言いただいた国立医薬品食品衛生研究所花尻瑠璃先生、ならびに、NMR解析および化学合成に御助言いただいた静岡県立大学薬学部医薬品製造化学分野教授菅敏幸先生および同助教浅川倫宏先生に深謝いたします。

文 献

- 1) 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)
- 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(第2報)、静岡県環境衛生科学研究所報告、**51**, 21-25 (2008)
- 3) 岩切靖卓他：指定薬物の検出事例について、静岡県環境衛生科学研究所報告、**57**, 29-32 (2014)
- 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
- 5) Huffman et al: Design, synthesis and pharmacology of cannabimimetic indoles. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **4**, 563-566(1994)
- 6) Huffman et al: Structure-activity relationships for 1-alkyl-3-(1-naphthoyl)indoles at the cannabinoid CB1 and CB2 receptors: steric and electronic effects of naphthoyl substituents. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **13**, 89-112(1995)
- 7) 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27年4月3日付け薬食監麻発0403第2号
- 8) 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
- 9) Vadim et al: Analytical characterization of some synthetic cannabinoids, derivatives of indole-3-carboxylic acid. *Forensic Sci. Int.* **232**, 1-10 (2013)
- 10) 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27年11月25日付け薬食監麻発1115第1号

加工食品中に混入された農薬の一斉分析法の開発

医薬食品部 食品班 山崎喜与子, 竹下由布子, 鈴木明子,
小和田和宏

Development of Simultaneous Analysis Method of the Agricultural Chemicals
Mixed in the Processed Food

Kiyoko YAMAZAKI, Yuko TAKESHITA, Akiko SUZUKI
and Kazuhiro OWADA

2013年12月に冷凍食品にマラチオンが混入された事件が発生したが、それ以前にも類似の混入事件が発生している。加工食品は生産工程が多いこともあり、農薬等の混入のリスクが大きく、流通も広範囲となるため健康被害が拡大する危険性を伴う。そのため、健康被害拡大防止には迅速な対応が必須となる。

しかし、農作物と異なり原材料が多岐にわたるため夾雑物質が多く、脂質の含有量も多いため精製が簡易な方法では測定機器への負担が大きい。そこで、抽出精製方法が簡便で、かつ精製精度がよい分析法として、QuEChERS法による抽出とC18カラムおよびENVI-Carb/LC-NH₂SPEカラムを連結した精製による方法を開発した。本分析法の性能評価を実施したところ、90%以上の項目が選択性、真度および併行精度が良好であった。

Key words: QuEChERS, 農薬, 一斉分析, 加工食品

QuEChERS, pesticide, simultaneous analysis, processed food

はじめに

現代社会において、加工食品は多様さや手軽さの理由により頻繁に用いられ、広く流通している。その中で2013年にアクリフーズ群馬工場で冷凍食品にマラチオンが混入され、混入の疑われる冷凍食品が全国に流通し、大きく報道された。静岡県でも、混入が疑われた35検体が当研究所に搬入され、検査を行った。その際、当研究所では、平成25年12月22日付け厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の迅速検出法について」¹⁾ (以下通知)で示されていた検出法を用いたが、検出法の性能評価を行ってから検出法を用いるとされていたため、実際の検査に取り掛かるまでに時間を要した。また、通知に示されていた3つの検出法のうち2つは、当研究所の通常検査で使用しておらず常には保有していない固相カラムを用いていたこともあり、即日検査を行うためカラム精製の無い迅速

検出法-1を用いることとした。そのため、加工食品に多く含まれる色素および脂質について精製が十分とは言えず、測定に用いたLC/MS/MSの感度低下が問題となった。

今後同様の事件が発生した際に、より迅速に対応できる検査体制を整備するため、当研究所において農作物からの抽出法として検討を行ったことのあるQuEChERS法による抽出^{2,3)}とカラム精製による分析法を検討し、その性能評価を行うこととした。今回は、GC/MS/MSによる検討を行ったので報告する。

試料および方法

1 試料

静岡市内のスーパーで購入した冷凍食品ピザ、パイシート、からあげ、ぎょうざおよびコロケの5品目を用いた。

2 試薬等

標準品は、関東化学(株)製、和光純薬工業(株)製および林純薬(株)製の農薬標準品を用いた。混合標準液は、各標準品をアセトンに溶解して調製した1000ppmの標準原液および市販混合標準品を用い、これらをアセトン:ヘキサン混液(1:1)で希釈し1ppm混合標準液を調製後、適宜希

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)

釈した標準溶液を検量線の作成に用いた。

固相抽出カラムは、Supelco 社製の ENVI-Carb/LC-NH₂ SPE (500mg/500mg) およびジーエルサイエンス(株)社製 InertsepC18(1g)を用いた。

3 方法

1) 検討対象項目

GC/MS/MS を用いて現在農産品の残留農薬の検査を行っている 156 項目に加えて GC-FPD を用いて行っている 33 項目を新たに GC/MS/MS 対象項目とし、189 項目の農薬を対象とした(表 1)。

2) QuEChERS 法による前処理

粉碎し均一化した試料 10g を 50mL のポリプロピレン製遠心管に採取し、アセトニトリル 20mL を加え、1 分間ホモジナイズした。これに、塩化ナトリウム 1g、無水硫酸マグネシウム 4g、クエン酸水素二ナトリウム 1.5 水和物 0.5g およびクエン酸三ナトリウム 2 水和物 1g を加え、1 分間振とうした。その後、遠心分離 (2,500rpm, 10 分間) し、得られたアセトニトリル層を 20mL に定容し、抽出液とした(図 1)。

3) カートリッジ固相カラムによる精製

InertsepC18(1g), ENVI-Carb/LC-NH₂SPE (500mg/500 mg)の順で連結し、アセトニトリル:トルエン(3:1)混液 10 mL を用いてコンディショニングを行った後、抽出液 2 mL をカラムに負荷し、同じくアセトニトリル:トルエン(3:1)混液 20 mL で溶出した。得られた溶出液について減圧下で溶媒を留去し、アセトン:ヘキサン(1:1)混液 1 mL に溶解し、測定溶液とした(図 2)。

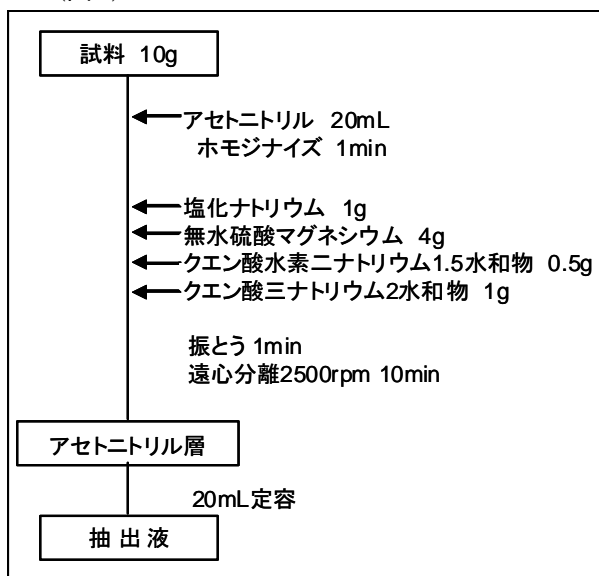


図 1 QuEChERS 法による抽出

3) 性能評価

均一化した試料 10g に 0.1ppm となるよう各農薬を添加し、3 回の繰返し試験を行った。

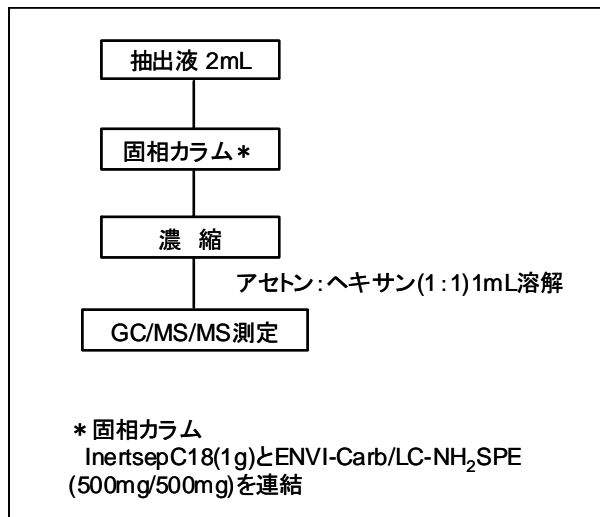


図 2 固相カラムによる精製

①対象とした加工食品

ピザ、パイシート、からあげ、ぎょうぎおよびコロケの 5 種類を用いた。

②添加した農薬

GC/MS/MS で測定を行う 189 項目を用いた(表 1)。

③検量線

混合標準液 (1ppm) を適宜希釈し、0.01ppm から 0.5ppm の間で標準溶液を調製して 5 点マトリクス検量線を作成した。

④性能パラメーター

通知に基づき、選択性、真度 50~200%および併行精度 ≤30%を判定基準とした。

4) GC/MS/MS の分析条件

① 装置

ガスクロマトグラフは、CP-3800(Varian 社製)、質量分析計は、GC-MS/MS1200(Varian 社製)を用いた。

② GC 条件

カラム：VF-5ms (Agilent Technologies 社製)

(0.25mm×30m, 膜厚 0.25 μm)

キャリアガス：ヘリウム(1.2mL/min)

注入口温度：260°C

カラム昇温：50°C(1min)→25°C/min→125°C(4min)→5°C/min→300°C(6min)

注入量：2 μL

注入方法：パルスドスプリットレス(パルス圧 40psi, 1min)

トランスファーライン温度：280°C

③ MS 条件

イオン源温度：230°C

イオン化エネルギー：70eV

イオン化法：EI

分析モード：MRM

表1 加工食品ごとの性能評価

NO	農薬名	Col.energy (eV)	Q1	Q3	ピザ パイシート からあげ ぎょうざ コロッケ				
					選択性、真度50%~200%、併行精度 \leq 30%				
1	イソプロカルブ	-20	121	77	○	○	○	○	○
2	フェノプロカルブ	-25	150	103	○	○	○	○	○
3	プロホキシル	-20	110	63	○	○	○	○	○
4	プロパクロール	-20	176	92	○	○	○	○	○
5	エタルフルリン	-10	276	202	○	○	○	×	○
6	クロプロロファミ	-10	213	171	○	○	○	○	○
7	トリフルリン	-15	306	264	○	○	○	○	○
8	ベンフルリン	-15	292	206	○	○	○	×	○
9	ベンダイオカルブ	-10	223	166	○	○	○	○	○
10	α -BHC	-20	219	145	○	○	○	×	○
11	フリラゾール	-15	220	83	○	○	○	○	○
12	カルホフラン	-15	164	149	○	○	○	○	○
13	シマジン	-10	201	173	○	○	○	○	○
14	アトラジン	-10	215	200	○	○	○	○	○
15	β -BHC	-20	219	145	○	○	○	○	○
16	キントゼン	-30	237	143	×	×	×	×	×
17	クロマゾン	-35	204	78	○	○	○	○	○
18	γ -BHC	-20	219	145	○	○	○	×	○
19	シアノホス	-10	243	109	○	○	○	○	○
20	プロピサミド	-20	173	145	○	○	○	○	○
21	ピリメタニル	-40	198	118	○	○	○	○	○
22	イサゾホス	-25	257	119	○	○	○	○	○
23	トリアレート	-15	268	226	○	×	○	○	○
24	δ -BHC	-20	219	145	○	○	○	×	○
25	イプロベンホス	-10	204	91	○	○	○	○	○
26	ピリミカルブ	-25	166	96	○	○	○	○	○
27	ペノキサコール	-15	259	120	○	○	○	○	○
28	ホスファミトン	-35	264	109	○	○	○	○	○
29	ジクロフェンチオン	-25	279	223	○	○	○	○	○
30	ベンフレセート	-25	256	163	○	○	○	○	○
31	ジメテナミド	-20	230	154	○	○	○	○	○
32	アセトクロール	-20	146	130	○	○	○	○	○
33	プロモブチド	-15	232	176	○	○	○	○	○
34	クロルピリホスメチル	-30	286	241	○	○	○	○	○
35	メトリブジン	-15	198	82	○	○	○	○	○
36	ピンクロゾリン	-20	212	172	○	○	○	○	○
37	アラクロール	-11	160	132	○	○	○	○	○
38	ヘプタクロル	-15	272	237	○	×	×	○	○
39	カルバリル	-20	144	115	○	○	○	○	○
40	メタリキシル	-10	206	132	○	○	○	○	○
41	アメトリン	-15	227	170	○	○	○	○	○
42	プロ外リン	-10	241	184	○	○	○	○	○
43	エトフメセート	-10	207	137	○	○	○	○	○
44	ジクロフルアニド	-35	224	77	×	○	×	×	○
45	エスプロカルブ	-10	222	91	○	○	○	○	○
46	メトラクロール	-15	238	162	○	○	○	○	○
47	チオベンカルブ	-11	125	89	○	○	○	○	○
48	ジエトフェンカルブ	-15	267	196	○	○	○	○	○
49	クロルタールジメチル	-20	301	223	○	○	○	○	○
50	フェンプロヒモルフ	-25	128	70	○	○	○	○	○
51	シアナジン	-15	225	189	○	×	○	○	○
52	トリアジメホン	-10	208	181	○	○	○	○	○
53	テトラコナゾール	-30	336	204	○	○	○	○	○
54	ニトロタールイソプロピル	-15	236	194	○	○	○	○	○
55	ジコホール	-25	139	75	○	○	○	○	○
56	フサライド	-35	243	144	○	○	○	○	○
57	プロモホスメチル	-30	331	286	○	○	○	○	○
58	シフェナミド	-25	239	167	○	○	○	○	○
59	ベンディメタリン	-10	252	162	○	○	○	○	○
60	フィプロニル	-25	367	213	○	○	○	○	○

表 1 加工食品ごとの性能評価 (続き)

NO	農薬名	Col. energy (eV)	Q1	Q3	ピザ パイシート からあげ ぎょうぎ コロッケ				
					選択性、真度50%~200%、併行精度≤30%				
61	ペンコナゾール	-20	248	157	○	○	○	○	○
62	ジメトリン	-20	212	94	○	○	○	○	○
63	ヘブタコルエホキシト ^B	-20	353	263	○	○	○	○	○
64	ピリフェノックスZ	-20	262	200	○	○	○	○	○
65	ヘブタコルエホキシト ^A	-15	183	155	○	×	○	○	○
66	ジクロシメット	-15	277	154	○	○	○	○	○
67	キャブタン	-10	149	79	×	○	×	×	○
68	ジメベレート	-20	145	69	○	○	○	○	○
69	フロシモン	-15	283	96	○	○	○	○	○
70	トリアジメノール	-10	168	70	○	○	○	○	○
71	トリフルミゾール	-15	206	179	○	○	○	○	○
72	ホルベット	-10	260	130	×	×	×	×	○
73	メチダチオン	-15	145	85	○	○	○	○	○
74	ピリフェノックスE	-20	262	200	○	○	○	×	○
75	テトラクロルピリンホス	-25	329	109	○	○	○	○	○
76	バクロプロトラゾール	-10	236	125	○	○	○	○	○
77	フタクロール	-15	237	160	○	○	○	○	○
78	フェノチオカルブ	-15	160	72	○	○	○	○	○
79	フルトリアホール	-30	219	95	○	○	○	○	○
80	フェナミホス	-10	288	260	○	○	○	○	○
81	ナプロバミド	-15	271	72	○	○	○	○	○
82	フルトラニル	-25	173	145	○	○	○	○	○
83	ヘキサコナゾール	-30	214	152	○	○	○	○	○
84	メミノストロピンE	-20	191	133	○	○	○	○	○
85	ブレチラクロール	-15	176	147	○	○	○	○	○
86	イソプロチオラン	-5	290	204	○	○	○	○	○
87	フルシオキシニル	-20	248	154	○	○	○	○	○
88	プロフェノホス	-10	339	268	○	○	○	○	○
89	オキサジアゾン	-10	175	112	○	○	○	○	○
90	ウニコナゾールP	-15	234	137	○	○	○	○	○
91	トリフホス	-10	202	147	○	○	○	○	○
92	チフルザミド	-10	194	166	○	○	○	○	○
93	フラムフロップメチル	-25	230	170	○	○	○	○	○
94	ミクロフタニル	-10	179	125	○	○	○	○	○
95	オキシフルオルフェン	-30	252	146	○	○	○	○	○
96	プロプロフェジン	-20	172	115	○	○	○	○	○
97	フピリメート	-15	273	193	○	○	○	○	○
98	クレソキシムメチル	-7	206	116	○	○	○	○	○
99	メミノストロピンZ	-20	191	133	○	○	○	○	○
100	アサコナゾール	-20	217	173	○	○	○	○	○
101	クロルフェナピル	-20	328	247	○	○	○	○	○
102	シプロコナゾール	-15	222	125	○	○	○	○	○
103	ピリミノハックメチルZ	-15	302	256	○	○	○	○	○
104	クロルベンジレート	-20	251	139	○	○	○	○	○
105	エチオン	-15	231	175	○	○	○	○	○
106	オキサジキシル	-20	163	132	○	○	○	○	○
107	フルアクリピリム	-15	204	189	○	○	○	○	○
108	メフロニル	-10	269	119	○	○	○	○	○
109	ファミフル	-30	218	109	○	○	○	○	○
110	ベナラキシル	-10	234	174	○	○	○	○	○
111	カルフェントラゾンエチル	-25	312	151	○	○	○	○	○
112	トリフロキシストロピン	-10	222	130	○	○	○	○	○
113	プロピコナゾール	-10	259	191	○	○	○	○	○
114	キノキシフェン	-35	237	208	○	×	○	○	○
115	ピリミノハックメチルE	-15	302	256	○	○	○	○	○
116	レナシル	-20	153	136	○	○	○	○	○
117	ピラフルフェンエチル	-25	412	349	○	○	○	○	○
118	ヘキサジン	-20	171	71	○	○	○	○	○
119	テニルクロール	-10	288	141	○	○	○	○	○
120	テブコナゾール	-15	250	125	○	○	○	○	○

表 1 加工食品ごとの性能評価 (続き)

NO	農薬名	Col.energy (eV)	Q1	Q3	ピザ パイシート からあげ ぎょうぎ コロッケ				
					選択性、真度50%~200%、併行精度 \leq 30%				
121	ジクロホップメチル	-15	253	162	○	○	○	○	○
122	ジフルフェニカン	-25	266	218	○	○	○	○	○
123	カフタホル	-10	79	79	×	×	×	×	○
124	ピリフチカルブ	-15	165	108	○	○	○	○	○
125	ヒリダフェンチオン	-10	340	199	○	○	○	○	○
126	ホスメット	-15	160	133	○	○	○	○	○
127	ヒフェントリン	-10	181	166	○	○	○	○	○
128	プロモプロピレート	-30	341	185	○	○	○	○	○
129	ピペロホス	-10	320	122	○	○	○	○	○
130	ヒコリナフェン	-40	376	238	○	○	○	○	○
131	メキシクロル	-25	227	169	○	○	○	○	○
132	フェンプロパトリン	-10	265	210	○	○	○	○	○
133	フェンアミドリン	-10	238	132	○	○	○	○	○
134	テブフェンピラト	-15	318	131	○	○	○	○	○
135	ヒフェノックス	-15	341	310	○	○	○	○	○
136	シハロリン	-5	197	141	○	○	○	○	○
137	ヒリプロキシフェン	-10	136	96	○	○	○	○	○
138	シハロホップメチル	-15	256	120	○	○	○	○	○
139	アクリナトリン	-20	289	93	○	○	○	○	○
140	ピラゾホス	-15	221	193	○	○	○	○	○
141	フェナリモル	-20	251	139	○	○	○	○	○
142	ヘルメトリン	-11	183	153	○	○	○	○	○
143	ヒリダベン	-11	147	119	○	○	○	○	○
144	フルキンコナゾール	-20	340	298	○	○	○	○	○
145	カフェンストロール	-30	188	119	○	○	○	○	○
146	フェンブコナゾール	-20	198	129	○	○	○	○	○
147	シフルトリン	-25	206	151	○	○	○	○	○
148	シヘルメトリン	-10	163	91	○	○	○	○	○
149	ハルフェンプロックス	-25	263	115	○	○	○	○	○
150	フルシトリネート	-15	199	157	○	○	○	○	○
151	フェンハレレート	-10	429	225	○	○	○	○	○
152	フルミオキサジン	-20	354	176	○	○	○	○	○
153	フルバリネート	-25	250	200	○	○	○	○	○
154	ジフェノコナゾール	-25	323	265	○	○	○	○	○
155	テルタトリン	-10	253	172	○	○	○	○	○
156	フルミクロラックペンチル	-15	423	318	○	○	○	○	○
157	ジクロロホス (DDVP)	-10	220	184	×	×	×	×	×
158	エトプロホス	-5	242	158	×	○	×	×	○
159	カスサホス	-10	159	131	×	×	×	×	×
160	チオメトン	-10	246	88	×	×	×	×	×
161	テルブホス	-15	231	175	×	○	×	×	○
162	ダイアジン	-10	304	179	×	○	×	×	○
163	エトリムホス	-10	292	181	○	○	○	○	○
164	パラチオンメチル	-10	263	109	○	○	○	○	○
165	ピリミホスメチル	-20	290	125	○	○	○	○	○
166	フェントロチオン	-10	277	260	○	○	○	○	○
167	ジメチルピリンホス E	-20	295	109	○	○	○	○	○
168	マラチオン	-15	173	99	○	○	○	○	○
169	ケルヒリホス	-15	314	258	○	○	○	○	○
170	ジメチルピリンホス Z	-20	295	109	○	○	○	○	○
171	フェンチオン	-25	278	109	○	○	○	○	○
172	パラチオン	-10	291	109	○	○	○	○	○
173	イソフェンホスオキソン	-15	229	201	○	○	○	○	○
174	ホスチアゼート	-10	195	103	○	○	○	○	○
175	クロルフェンピリンホス α	-15	267	159	○	○	○	○	○
176	イソフェンホス	-10	213	185	○	○	○	○	○
177	クロルフェンピリンホス β	-15	267	159	○	○	○	○	○
178	フェントエート	-10	274	121	○	○	○	○	○
179	キナルホス	-5	298	156	○	○	○	○	○
180	プロモホスエチル	-20	359	303	○	○	○	○	○

表 1 加工食品ごとの性能評価 (続き)

NO	農薬名	Col. energy (eV)	Q1	Q3	ピザ パイシート からあげ ぎょうざ コロケ				
					選択性、真度50%~200%、併行精度≤30%				
181	プロチオホス	-15	309	239	○	○	○	○	○
182	フェニルホチオン	-12	293	125	○	○	○	○	○
183	トリアゾホス	-25	161	77	○	○	○	○	○
184	エチフェンホス	-10	310	173	○	○	○	○	○
185	EPN	-11	157	110	○	○	○	○	○
186	ホサロン(ピトックス)	-11	182	111	○	○	○	○	○
187	ピラクロホス	-10	360	194	○	○	○	○	○
188	ブタミホス	-10	286	202	○	○	○	○	○
189	トルクロホスチル	-10	265	93	○	○	○	○	○

結果

1 QuEChERS 法による前処理

農作物を対象とした QuEChERS 法では、抽出溶媒であるアセトニトリル 10mL を用いるが^{2,3)}、今回は高濃度の混入を想定していることから、抽出溶媒量を 20mL とした。今回評価を行った全ての加工食品で、90%以上の項目が適合していたことから、QuEChERS 法は加工食品での抽出にも問題なく用いることができると考えられた。

2 カートリッジ固相カラムによる精製

QuEChERS 法により得られたピザの抽出液について、InertsepC18(1g)および ENVI-Carb/LC-NH₂SPE カラムを別々に精製を試みたところ、回収率および併行精度が適合したのは項目の 83%であった(表 2)。これに対し同一の溶出溶媒を用い、2つのカラムを連結する精製方法では、94%の項目が適合となり、良好な結果が得られた。分析法の真度の評価目標が 50%から 200%であることを考えると、カラムを連結する本精製方法は迅速性の面からも適した方法である。

表 2 カートリッジ固相カラムによる精製(ピザ)

使用カラム	回収率併行精度の適合割合(%)
C18+ ENVI-Carb/LC-NH ₂ SPE	83
C18+ (連結) ENVI-Carb/LC-NH ₂ SPE	94

3 性能評価

5つの冷凍食品について本分析法を適用したところ、ピザとパイシートについては 189 項目中 178 項目、からあげ 177 項目、ぎょうざ 172 項目、コロケ 185 項目が適合と良好な評価結果を得られた(表 1)。

考察

QuEChERS 法で抽出を行ったのち、C18 カラムと ENVI-Carb/LC-NH₂SPE カラムを連結することで、最終溶液は脂質および色素を除去できたと考えられた。

精製方法についても、C18 カラムと ENVI-Carb/LC-NH₂SPE カラムを連結した場合と個別で精製した場合を検討

したが、連結して同一の溶出溶媒を用いることで適合項目数が減少することはなく、かえって個別にカラム精製する場合は、溶媒除去の操作を行う過程での消失により適合項目が減少した。

また、5種の加工食品すべてで不適合となった項目キントゼン、ジクロロボス、チオメトン、そして4種の加工食品で不適合となった項目ホルペット、カプタホールについては、キントゼン、ジクロロボスおよびチオメトンは当研究所で行っている農作物での妥当性評価においても回収率が不適となっている。ホルペットおよびカプタホールについては、食品成分と反応し分解することが報告⁴⁾されているため、今回の検討した分析法そのものが原因ではないと考えた。以上の結果から、今回検討した分析法を緊急時の検査の際に用いることが可能であると考えられた。

まとめ

県民の健康被害拡大防止に資することを目的として、緊急事案発生時により迅速に検査実施するため、加工食品中に混入されたことを想定した農薬の一斉分析法を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1 加工食品中に混入された農薬を抽出するため QuEChERS 法が有効であり、今回評価した 189 項目の農薬の約 90%以上が適用可能であった。
- 2 QuEChERS 法で得られた抽出液を C18 カラムおよび ENVI-Carb/LC-NH₂SPE カラムの 2つの固相カラムを連結する精製方法は 94%の項目に適用可能であった。
- 3 検討した本分析法を 5種の加工食品に適用したところ良好な真度および併行精度が得られた。

今回は GC/MS/MS を用いて測定を行ったが、マトリクスの影響によりイオン化促進され、標準液 0.1ppm とマトリクス標準液 0.1ppm では面積値に大きな乖離が見られたため、マトリクス検量線を用いた。しかし、緊急時対応では迅速性を求められるため、事件発生時に検査を行う食品ごとにマトリクス検量線を作成することは困難である。そのため今後は、今回 GC/MS/MS で測定した項目のうち、LC/MS/MS でも測定可能な項目の

LC/MS/MS での分析の可能性を検討するとともに、他の加工食品への適用についても検討を行っていく。

文 献

- 1) 平成 25 年 12 月 22 日付け厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の迅速検出法について」
- 2) 小林千恵他:農産食品中の残留農薬一斉分析法に関する検討, 静岡県環境衛生科学研究所報告, **55**, 45-49 (2012)
- 3) 小林千恵他:農産食品中の残留農薬一斉分析法に関する検討(第2報), 静岡県環境衛生科学研究所報告, **56**, 57-62 (2013)
- 4) 外海泰秀他:定量操作中に分解し易いキャプタン, カプタホール等 12 種殺菌剤の一斉分析法の検討, 衛生化学, **38**(3), 270-281 (1992)

消臭スプレーに関する調査

医薬食品部 食品班 横山玲子, 長倉美由紀, 小和田和宏

Investigation of Deodorizing Spray

Reiko YOKOYAMA, Miyuki NAGAKURA and Kazuhiro OWADA

多くの消費者が日常生活で利用している消臭剤について、衣類・布製品用の消臭・除菌を目的としたスプレー型（ミスト式）のものを対象に、消臭効果、除菌効果、除菌剤の含有量およびpHを調査した。

消臭効果の官能試験では、消臭剤をスプレーした後ニオイが「弱くなった」、「同じ」、「強くなった」と意見が分かれた銘柄もあった。ニオイや香りの感じ方は人の感覚であるため、ニオイが付着した同じ布であってもその感じ方はそれぞれの人で違うと考えられるが、全体では、消臭剤をスプレーした後「ニオイが弱くなった」と答えたテスターが多く、消臭剤の使用により一定の消臭効果があると考えられた。

除菌効果を一般細菌数を対象に調査したところ、一般細菌数を顕著に減少させることは難しいと考えられ、「全ての菌を減少できるわけではない」点に注意が必要と考えられた。

除菌剤の含有量を調査したところ、18銘柄中12銘柄から除菌剤成分である塩化ベンザルコニウムが検出され、その含有量は0.03~1.36 $\mu\text{g/mL}$ であった。また、消臭剤のpHは4.5~7.8であった。

Key words: 消臭スプレー, 除菌剤, 除菌効果, 消臭効果

deodorizing spray, bacteria elimination content, bacteria-elimination effect, deodorizing effect

はじめに

洗濯機で頻繁に洗濯することができないカーテンやソファなどの布製品に吹きつけることで消臭できるスプレー型の製品が発売されて以来、各社から様々な種類・用途の製品が発売されるようになった。

消臭剤が日本の一般家庭に普及し始めたのは、1970年代といわれる¹⁾。当時、「汚い」、「暗い」、「くさい」の3Kと呼ばれ日陰の存在であったトイレを「快適な空間にするため」に開発されたものであった。そして、「よい香りが長持ちすること」、「飽きないデザインであること」などを目指したこれらの消臭剤は、当時の消費者にとって「初めて見る」、「未知」の存在であった。

その後、1980年代には、水洗トイレの普及等に伴いトイレのにおいに対する悩みは徐々に改善されつつある一方で、生活空間においては、ペットブームや住宅の気密性が高まったことなどによる「お部屋のこもったニオイ」の悩みに対応するため、部屋用の消臭剤が流通するようになった。

そして、1999年、カーテンやソファなど頻繁に洗濯することができない、布製品に吹きつけて使用するミスト式の消臭スプレーが発売されて以降、各社から様々な種類・用途の消臭剤が販売されている。

「芳香消臭脱臭剤協議会」によると、現在、消臭剤等の市場規模はおよそ500億円で、近年横ばいの状況が続いている²⁾が、中でも、スプレー型や液体型の製品は増加傾向にあるとみられている。また、用途別では、トイレ用や冷蔵庫用の生産量が横ばいや減少の傾向にある中で、居室用や車用のものは増加傾向にあるとみられている。

中には、100種類にも及ぶ消臭剤等を製造しているメーカーもあるなど、消臭剤は私たちの日常生活に取り入れられていて、芳香消臭脱臭剤協議会によると、現在、日本国内の3,000万世帯が年間5個ずつの消臭剤等を消費していると考えられている²⁾。

このように多くの消費者が日常生活の中で利用している消臭剤は、商品に記載されている表示やテレビコマーシャルなどにより、「除菌率99%」等、大きな「除菌効果」があるとうたわれているものもある。これらコマーシャルを見て、消費者は、製品の効果に過度の期待を持つことが考えられる。さらに、「除菌効果」を強調した映像やキャッチフレーズなどから、消臭剤等を使用すれば

洗濯しなくても良いと考える消費者が生じる可能性もある。

一方で、消臭剤については「使用することによってのどがおかしく声が出にくくなった」などの相談が寄せられていることから、消費者に対し適切な注意喚起が必要である。

そこで、静岡県内に流通している消臭剤等について、消臭効果や除菌効果を調査するとともに除菌成分の含有量等についても調査したので報告する。

試料および方法

1 消臭剤に関するアンケート調査

商品テスト実習講座の受講者を対象に、「日常生活でニオイが気になるか」や「消臭剤を使用したことがあるか」などについて、アンケート調査を実施した。

2 調査対象

静岡市内での店頭で購入した、衣類・布製品の消臭と除菌を目的としたミスト式の商品 18 銘柄を対象とした(表 1)。

表 1 調査した消臭剤の銘柄

No.	品名	内容量 (mL)	価格 (円)
1	衣類・布製品用消臭剤	370	410
2	衣類・布製品用消臭剤	370	410
3	衣類・布製品・空間用消臭剤	370	410
4	衣類・布製品・空間用消臭剤	370	410
5	衣料・布製品用・空間用消臭剤	370	306
6	衣類用・布製品用消臭剤	360	298
7	衣類・布製品用消臭剤	350	308
8	衣類・布製品消臭剤	300	108
9	布製品用消臭剤	380	108
10	布製品用消臭剤	380	108
11	布製品用消臭剤	380	108
12	記載なし	280	410
13	衣類・布製品用芳香剤	200	306
14	衣類・布製品用芳香剤	200	306
15	衣料用お手入れ剤	200	358
16	衣料用お手入れ剤	200	358
17	衣料・布製品用・空間用消臭剤	370	213
18	繊維製品用消臭剤	320	97

3 方法

1)表示調査

使用されている成分等、商品の表示を調査した。

2) 試料の調製

検体は、そのまま試料とした。

3)消臭効果の官能試験

当研究所の職員をテスターとして、消臭効果の官能試験を実施した。

あらかじめ 5cm 四方に切った布を必要枚数入れたチャック付きビニール袋にニオイの元を入れ、約 10 分間放置してニオイを布につけた。その後、チャック付きビニール袋から布を出し、そのままの布を対照として、約 20cm 離れたところから消臭剤を 1 スプレーしておよそ 30 分経過した布について、においが弱くなったかどうか官能試験を実施した。消臭剤をスプレーしない布のニオイと比較して、「強い」、「弱い」、「同じ」のいずれかニオイの強さを判定した。

対象としたニオイは「酢酸」および「タバコの煙」とした。

4)除菌効果の確認試験

除菌効果について、以下の方法により調査した。

①一般細菌数の調査

調査対象とした菌の種類は一般細菌数とした。菌の採取にはスタンプ培地(栄研化学株式会社製ぺたんチェック10, SCDLP 培地)を使用した。

まず、一晩着用したパジャマを約 10cm 四方に切断し、銘柄の数だけ用意した。消臭剤を布 1 枚に 1 銘柄を 1 スプレーして 30 分放置した後、スタンプ培地を 3 秒間押しつけて菌を採取した。

この培地を 37℃24 時間培養した後、菌数を計測した。

また、別に、消臭剤の代わりに水を 1 スプレーして同様に操作したものについて、菌数を計測して対照とした。

②食パンを用いた調査

8 枚切りの食パンのミミをとって 4 等分し、1 切れずつシャーレに入れた。次に、シャーレに入れたパン 1 枚に消臭剤 1 銘柄を 1 スプレーした後、ふたをしてパラフィルムで密封した。別に、消臭剤の代わりに水を 1 スプレーしたものについても同様に操作し、対照とした。

これを棚の中で保管し、1 日 1 回観察した。

3) 除菌剤の含有量調査³⁾

① 試験溶液の調製

試料をそのまま試験溶液とした。

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。

装置：HPLC (日本分光(株)製)

カラム：Inertsil ODS-3(4.6×150mm, 5 μm)

カラム温度：40℃
 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 μL

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。

2) pH の調査

試料約 50mL を 100mL ビーカーに採取し、pH メータ (堀場製作所社製 F-55) により測定した。

結果および考察

1 表示調査

各銘柄の表示に関する調査結果を表 2 に示した。

今回調査した 18 銘柄は、スプレー型 (ミスト式) の商品であり、消臭剤 13 銘柄、芳香剤 2 銘柄、衣料用お手入れ剤 2 銘柄、品名のないもの 1 銘柄であって、全ての銘柄が衣類や布製品を「消臭」、「除菌」することを目的としたものであった。

今回調査した 18 銘柄中 17 銘柄に「除菌」の表示があり、大きめの文字で商品の目につきやすいところに記載されていた。また、「99.9%除菌」1 銘柄 (No.2)、「24 時間抗菌」2 銘柄 (No.3, 4) は、具体的効果を表示している銘柄であった。使用成分の表示では、1 銘柄を除き全

表 2 消臭剤の表示

No.	除菌		消臭	
	表示	成分	表示	成分
1	○	○	○	○
2	○	○	○	○
3	○	○	○	○
4	○	○	○	○
5	○	○	○	○
6	○	○	○	○
7	○	○	○	○
8	○	—	○	○
9	—	○	○	○
10	○	○	○	○
11	○	○	○	○
12	○	○	○	○
13	○	○	○	○
14	○	○	○	○
15	○	○	○	○
16	○	○	○	○
17	○	○	○	○
18	○	○	○	○

ての銘柄において「除菌剤」、「抗菌剤」または「除菌成分」という記載があった。「消臭剤」または「消臭成分」との記載は 18 銘柄中 13 銘柄であったが、「消臭剤」等の記載がない銘柄は「緑茶エキス」や「緑茶ポリフェノール」などの植物エキスの記載があり、これら天然成分による消臭効果が期待される商品と考えられた。「除菌剤」および「消臭剤」について、具体的な物質名が表示されている銘柄はなかった。

また、エタノールを使用したものが 18 銘柄中 13 銘柄、香料を使用したものが 15 銘柄あった。

2 アンケート調査結果

1) 日常生活の中でのニオイについて (図 1)

「あなたはニオイに敏感だと思いますか」という質問に対し、「非常に敏感」11.5%、「敏感」36.1%を合わせて 47.6%であり、およそ 2 人に 1 人が自分はニオイに敏感であると答えた。

また、「日常生活で気になるニオイがありますか」という質問では、「よくある」20.7%、「時々ある」70.7%、合わせて 91.4%と、10 人中 9 人が日常生活の中で気になるニオイがあると答え、多くの消費者が、日頃、ニオイの悩みを抱えていることが明らかとなった。

「どのようなニオイが気になりますか」では、「生ゴミ」73.8%、「トイレ」62.3%、「タバコ」54.1%、「ペット」24.6%、「カビ」24.6%であり、「わからない」と答えた人も 3.3%

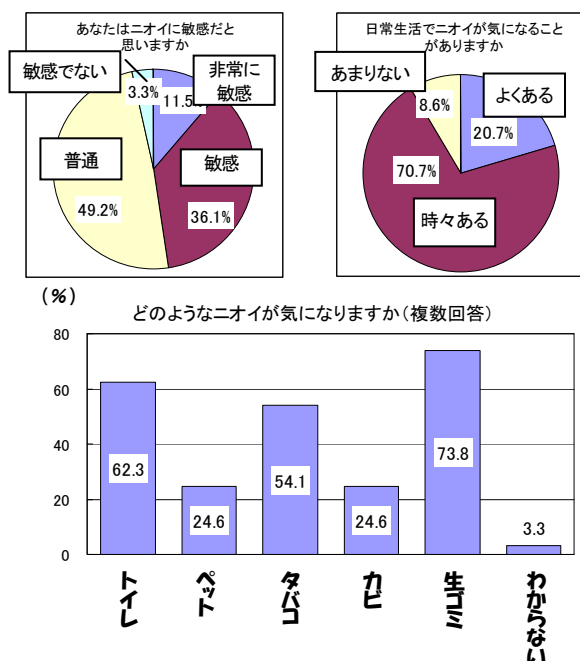


図 1 アンケート結果 (日常生活の中でのニオイ)

あった。

2) 消臭剤の使用状況について (図 2)

「消臭剤を使用したことがありますか」という質問では、「自分が以前使用していた」25.4%、「自分が現在使

用している」52.4%を合わせた77.8%が自分が使用経験があり、「家族が以前使用していた」6.3%、「家族が現在使用している」7.9%を合わせると92.0%であった。また、「どのようなタイプの商品ですか」では、「置き型」55.7%、「エアゾール」32.8%、「ミスト」29.5%、「泡状」6.6%であり、「置き型」を使用する人が多かった。

その用途は、「トイレ」用72.1%、「生ゴミ」用23.0%、「タバコ」用19.7%、「ペット」用13.1%、「カビ」用8.2%であった。

消臭剤を使用した時の効果の満足度について質問した

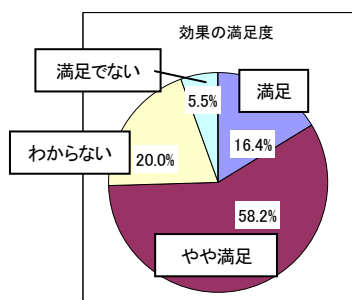
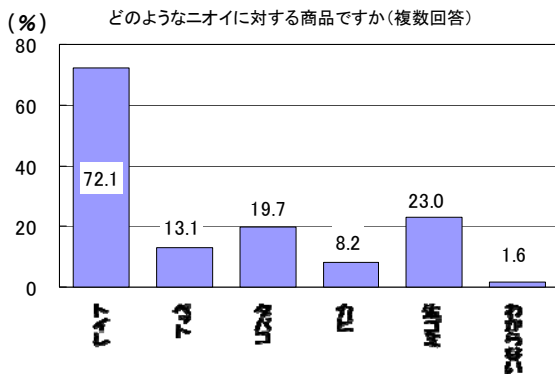
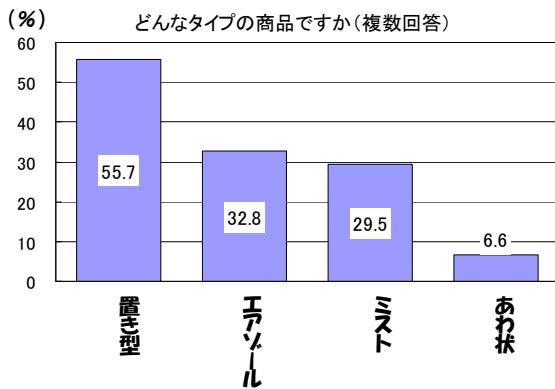
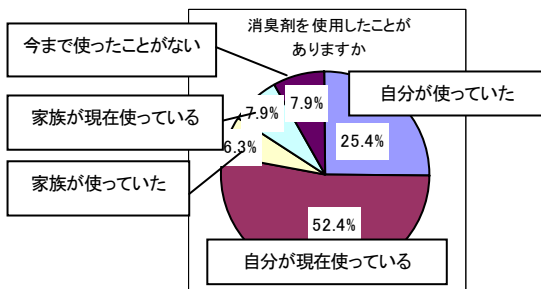


図2 アンケート結果 (消臭剤の使用状況)

ところ、「満足」16.4%、「やや満足」58.2%であり、合わせて74.6%、およそ4人に3人がその効果に満足していて、「日常生活のニオイの悩みを消臭剤の使用により解消できている」と考えられた。一方で、全体の5%が「満足でない」と答え、消臭剤を使用することでニオイの悩みを解決できない人もいることが示された。

これらの結果から、消費者は、嫌なニオイについては消臭剤などを用いて積極的に解消したいと考えていることがうかがえた。さらに、避けることができない「トイレ」のニオイについては、特に問題意識を持っていると考えられた。

一方、消臭剤を「使用したことがない」人が8.0%あった。

3) 消臭剤の気になることについて (図3)

「消臭剤を使用して気になること」について質問したところ、「香りが強すぎる」41.0%、「香りが気に入らない」9.8%、「効果がなかった」13.1%と、使用した商品に対する意見を挙げる人もいた。一方、「化学物質が心配」27.9%、「周囲への付着が心配」18.0%、「アレルギーとの関連」14.8%と、「消臭剤を使用すること」が「化学物質を拡散させていること」であり、消臭剤全般の使用に関して、「健康への不安」を感じている人もいることがわかった。

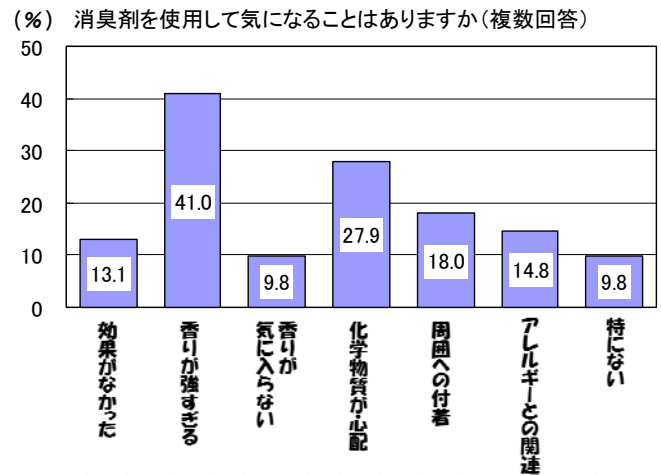


図3 アンケート結果 (消臭剤の気になること)

3 消臭効果の官能試験

調査対象銘柄を4~5銘柄ずつ4グループに分け、当研究所の職員をテスターとして、消臭効果の官能試験を実施した。

1) タバコのニオイに対する消臭効果 (図4)

消臭剤1~4について13人に調査を実施した。その結果、「消臭剤をスプレーしたあとニオイが弱くなった」と答えたテスターは、銘柄1は11人、2は9人、3は10

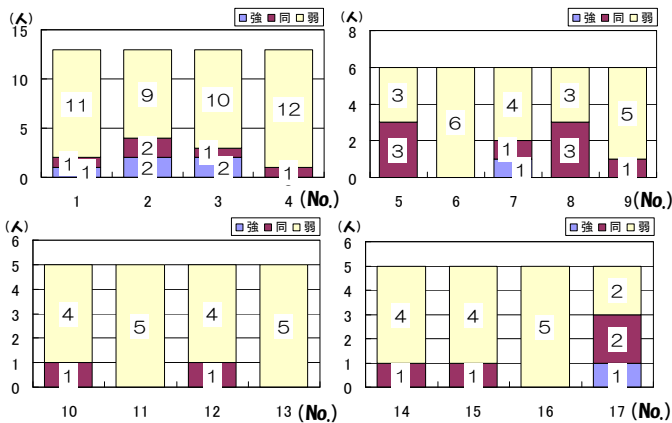


図4 タバコのニオイに対する消臭効果

人、4は12人であった。また、銘柄1~3においては「スプレー後ニオイが強くなった」と答えたテストターもいた。

銘柄5~17についても4~5銘柄ずつ3グループに分けて、テストター5~6人を対象に実施した。その結果、同じ銘柄であっても、消臭剤をスプレーした後「ニオイが弱くなった」と答えたテストターも「強くなった」と答えたテストターもいた銘柄もあったが、銘柄6、11、13および16では、全てのテストターが「スプレー後にニオイが弱くなった」と答えた。

ニオイの感じ方はヒトの感覚であるため、テストターによって感じ方が違うが、全体では、消臭剤をスプレー後に「ニオイが弱くなった」と答えたテストターが多く見られ、タバコのニオイに対する消臭剤の消臭効果について一定の効果があると考えられた。

2) 酢酸のニオイに対する消臭効果 (図5)

銘柄1~4について、19人に調査を実施した。「消臭剤をスプレーした後ニオイが弱くなった」と答えた人は、銘柄1と2ではそれぞれ8人、3は17人、4は12人であった。また、「消臭剤をスプレーした後ニオイが強くなった」と答えた人がどの銘柄でも複数見られた。

銘柄5~17についても、4~5銘柄ずつ3グループに分けてテストター4~5人を対象に実施した。その結果、消

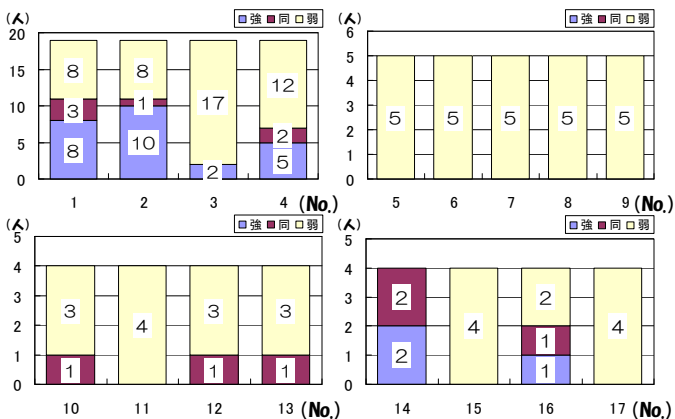


図5 酢酸のニオイに対する消臭効果

臭剤をスプレーした後、「ニオイが弱くなった」、「同じ」、「強くなった」と意見が分かれた銘柄も見られたが、銘柄5~9、11、15、および17については、全てのテストターが「スプレー後にニオイが弱くなった」と答えた。

ニオイの感じ方はテストターによって違うが、全体では、消臭剤をスプレー後に「ニオイが弱くなった」と答えたテストターが多く見られ、酢酸のニオイに対する消臭剤の消臭効果について、一定の効果があると考えられた。

4 除菌効果の確認試験

1) 一般細菌

一般細菌について調査した結果、24時間培養後、水を1スプレーした対照で一般細菌が生えていることが確認できた。また、消臭剤をスプレーしたものについても、全て一般細菌が生えていた。菌数を、スタンプ培地の判定基準に従って判定したところ、水をスプレーした対照は判定が++であったが、消臭剤をスプレーした後は全ての銘柄で+~++であり、顕著な一般細菌数の減少は認められなかった(表3)。

日本石鹼洗剤工業会や日本清浄紙綿工業会では、除菌効果を判定するための菌は「大腸菌」と「ブドウ球菌」と定めている⁴⁾⁶⁾。一方、芳香消臭脱臭剤協議会では、除菌に関する基準は定めていないため、各メーカーは、社内の決められた方法によって除菌効果を確認していると考えられるが、今回の結果からは一般細菌数を2桁以上減少させることは難しいと考えられ、「全ての菌を除菌できるわけではない」点に注意が必要であると考えられた。

表3 一般細菌数の判定

No.	判定	No.	判定	No.	判定
対照	++	6	+	12	++
1	++	7	+	13	++
2	++	8	+	14	+
3	++	9	++	15	+
4	++	10	+	16	+
5	+	11	+	17	+

対照：水をスプレー

(一般細菌の判定)

-：発育なし

±：10個未満

+

++：31~100個

+++：100個以上

2) 食パンを用いた調査

消臭剤8銘柄 (No.1~3, 6, 10, 13, 15 および 17) について、各2枚ずつ調査した結果、3日目までは全てのパンに菌が生えていなかった。菌が初めて確認されたのは4日目であり、対照2枚とともに、No.10 および 17を

表 4 除菌剤に含まれる除菌剤の含有量

No.	測定値 (mg/mL)						除菌剤使用 の 表示の有無
	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 クロルヘキシジン	塩化 ベンゼトニウム	塩化セチル ピリジニウム	
1	—	—	—	—	—	—	有
2	—	—	—	—	—	—	有
3	0.89	0.40	0.07	—	—	—	有
4	0.87	0.40	0.06	—	—	—	有
5	0.28	0.06	0.01	—	—	—	有
6	0.30	0.11	0.02	—	—	—	有
7	—	—	—	—	—	—	有
8	—	—	—	—	—	—	有
9	0.26	0.11	—	—	—	—	有
10	0.27	0.11	0.02	—	—	—	有
11	0.41	0.15	0.02	—	—	—	有
12	0.01	0.02	—	—	—	—	有
13	—	—	—	—	—	—	有
14	0.03	0.03	—	—	—	0.02	有
15	—	—	—	—	—	—	有
16	0.01	0.01	—	—	—	0.02	有
17	0.34	0.09	—	—	—	—	有
18	0.28	0.16	—	—	—	—	有

スプレーしたパンについても、どちらも2枚とも菌が生えていることが確認された。

8日目には、No.3 および 13 では菌が全く生えていないことが確認できたが、他の6銘柄は菌が生えていた。

10日目には、全ての銘柄において菌が生えていることが確認されたが、No.2の1枚とNo.13の1枚では菌は生えていなかった。また、4日目に菌が確認されたNo.10 および 17 は、対照と比較して多くの菌が生えていることが確認されたが、他の6銘柄は対照より菌の生育が抑制されている傾向が見られた。

5 除菌剤の含有量調査

調査した消臭剤 18 銘柄について、それぞれの除菌剤成分の含有量を表 4 に示した。

その結果、18 銘柄中 12 銘柄において除菌剤の成分が検出され、その 12 銘柄全てにおいて塩化ベンザルコニウムが検出された。

除菌剤が検出された銘柄 1mL 当たりの含有量は、塩化ベンザルコニウム (炭素数 12) 0.01~0.89mg, 塩化ベンザルコニウム (炭素数 14) 0.01~0.40mg, 塩化ベンザルコニウム (炭素数 16) 0.01~0.07mg であった。また、塩化ベンザルコニウムのほかに、2 銘柄 (No.14, 16) からは、どちらも塩化セチルピリジニウム 0.02mg/mL が検出された。除菌剤の合計量は 0.03~1.36mg/mL であった。

除菌剤が検出されなかった 6 銘柄については、「除菌

剤」または「除菌成分」と商品の表示に記載があったが、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、特定には至らなかった。

6 消臭剤の pH 調査

消臭剤の pH の測定結果を表 5 に示した。その結果、今回調査した消臭剤の pH は、4.5~7.8 であった。また、pH4.5~6.0 のものが 18 銘柄中 7 銘柄あり、ミストが肌に触れた場合であっても、肌への刺激が少ない商品であると考えられた。

表 5 各銘柄の pH

No.	測定値	No.	測定値	No.	測定値
1	6.7	7	4.6	13	4.6
2	6.7	8	6.5	14	4.5
3	7.8	9	7.4	15	5.1
4	7.8	10	6.8	16	5.0
5	4.8	11	7.6	17	4.8
6	7.0	12	7.7	18	7.7

まとめ

多くの消費者が利用している消臭剤等について、静岡県内で市販されていた、衣類・布製品の消臭と除菌を目的としたスプレー型(ミスト式)の商品 18 銘柄を対象に、消臭効果や除菌効果、除菌剤の含有量等について調査し

たところ、以下のことが明らかとなった。

- 1 表示調査では、今回調査した 18 銘柄中 17 銘柄において「除菌」の文字が大きめに商品の目につきやすいところに記載されていた、「99.9%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 価格調査では、商品 1 本当たり 4.2 倍の価格差があった。また、100mL 当たりでは 6 倍以上であった。
- 3 アンケート調査の結果から、日頃、ニオイの悩みを抱えている消費者が多く、そのうち多くの人は消臭剤を使用することによって「ニオイの悩みを解消できている」ことがうかがえた。
- 4 アンケート調査の結果から、使用した消臭剤に対する意見を持つ人もいたが、消臭剤製品全般について、健康への不安を挙げる人も多かった。
- 5 「ニオイの悩み」について、「消臭剤を使用することで解消する」という方法もあるが、「こまめに換気する」や「こまめに掃除する」ことによっても「ニオイの悩み」を軽減できると考えられた。
- 6 消臭効果の官能試験では、「タバコ」と「酢酸」のニオイをつけた布に消臭剤をスプレーした後「ニオイが強くなった」「ニオイが変わらない」と答えた人もいたが、全体では、「ニオイが弱くなった」と答えた人が多かった。
- 7 消臭剤の除菌効果に関して一般細菌数を調査したところ、消臭剤をスプレーすることにより菌数の顕著な減少は見られなかった。「除菌」という表示があっても「全ての菌を減少できるわけではない」点に注意が必要である。
- 8 除菌剤の含有量調査では、除菌剤成分が検出された全ての銘柄において塩化ベンザルコニウムが検出された。

6) 除菌を標榜するウェ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

文 献

- 1) 「生活空間の香り価値」を提案し続ける小林製薬～芳香消臭剤における 35 年の歩みとこれからの挑戦～：小林製薬ニュースレター（2010.10.6 号）
- 2) 長谷川靖之：芳香消臭脱臭剤の安全性への取り組み，第 16 回シックハウス問題に関する検討会発表資料，2013，東京
- 3) 横山玲子他：お掃除シートに関する調査について，静岡県環境衛生科学研究所報告，57，41-46(2014)
- 4) 熊谷善敏：洗濯用洗剤の除菌試験方法がまとまりました～台所用洗剤，住宅用洗剤，洗濯用洗剤の 3 つの除菌試験方法が出揃う～，CLEAN AGE，No.238（2014）
- 5) 「除菌」表示基準の概要：洗剤・石けん公正取引協議会（日本石鹼洗剤工業会事務局内），
http://jsda.org/w/web_jftc/sekkensenzai_ftc.html

下痢性貝毒（オカダ酸群）検査の妥当性評価について

医薬食品部 食品班 竹下由布子, 山崎喜与子, 鈴木明子
小和田和宏

Validation Study for Analytical Method of Diarrhetic Shellfish Poisons, Okadaic Acid Analogues

Yuko TAKESHITA, Kiyoko YAMAZAKI, Akiko SUZUKI
and Kazuhiro OWADA

下痢性貝毒とは、主に二枚貝に蓄積される有毒成分で、下痢などの消化器症状を主症状とする食中毒を引き起こす。その代表的な成分として、オカダ酸とその同族体であるジノフィシストキシン群が知られている。下痢性貝毒は大規模な食中毒を発生させることがあり、食中毒防止のためには生産地又は出荷地における対策がもっとも重要である。

現在、静岡県では下痢性貝毒による食中毒防止のため、定期的に県内産の貝についてマウス毒性試験法による検査を行っているが、今般、平成27年3月6日付け食安基発0306第3号・食安監発0306第1号により、新たにLC-MSを用いた機器分析法が採用されたため、当研究所でもこれに対応する検査実施標準作業書の作成が必要となった。

今回、例年静岡県で買い上げ検査を行っているアサリおよびカキについて、機器分析法の妥当性評価を行った結果、全ての項目について基準に適合した。

Key words : 妥当性評価, 下痢性貝毒, オカダ酸, ジノフィシストキシン, 液体クロマトグラフータンデム質量分析計 validation study, diarrhetic shellfish poison, okadaic acid, dinophysistoxin, LC-MS/MS

試料および方法

1 試料

アサリは殻付きで販売されていたものをむき身にして、その全量を用いた。カキはむき身で販売されていたものの水を切って、その全量を用いた。アサリおよびカキについて、厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知^{1,2)}に従い、フードプロセッサーで細切均一化して試料とした。

2 試薬等

オカダ酸(OA)は和光純薬工業株式会社の標準品を、ジノフィシストキシン-1(DTX1)およびジノフィシストキシン-2(DTX2)は、National Reserch Council Canadaの認証標準品を用いた。

固相抽出カラムはGL Sciences社製InertSep C18 200 mg / 3 mLを用いた。

3 装置および分析条件

1) 装置

液体クロマトグラフはAQUITY UPLC system (Waters社製)、質量分析計はXevo TQ-S micro (Waters社製)を用いた。

2) LC 条件

カラム: Mightysil RP-18 GP, 2.1 x 150 mm (3 μm)

移動相:

A: 水 (2 mM ギ酸アンモニウムおよび 50 mM ギ酸含有)

B: 95%アセトニトリル (2 mM ギ酸アンモニウムおよび 50 mM ギ酸含有)

グラジエント: 40% B (0 min) - 40% B (4 min) - 100% B (9 min) - 100% B (20 min)

流速: 0.2 mL / min

カラム温度: 40°C

注入量: 5 μL

3) MS 条件

イオン化モード: ESI negative

分析モード: MRM

キャピラリー電圧: 2.31 kV

ソース温度: 150°C

脱溶媒温度: 500°C

コーンガス流量: 50L/hr

脱溶媒ガス流量: 1,000L/hr

その他の条件は表 1 に示した

表 1 MS 条件

項目	測定イオン	コーン電圧 (V)	コリジョンエネルギー(eV)
OA,	803.4 > 255.0	30	60
DTX2	803.4 > 112.9	30	50
DTX1	817.4 > 255.0	30	50
	817.4 > 112.9	30	50

4 試験溶液の調製方法

試験溶液の調製は通知法に準じて図 1 のとおり実施した。すなわち、試料 2.00 g を精密に量り、メタノールで抽出後、20 mL にメスアップした。この抽出液 2.0 mL を正確に取り、アルカリ性で加水分解したのち、ヘキサンで分配し、メタノール-水層を固相抽出カラムで精製した。得られた溶出液を乾固して、試験溶液とした。

5 妥当性評価方法

1) 選択性

ブランク試料のクロマトグラムについて、定量を妨害するピークがないことを確認した。

2) 真度および精度

抽出操作後の試料を 2.0 mL 分取したものに、通知に従い可食部当たり 0.05 ppm となるよう添加し、実験者 2 名が 1 日 1 回 (2 併行)、3 日間実施する枝分かれ試験を行った。得られたデータを解析し、真度および精度を求めた。

結果および考察

1 クロマトグラム

オカダ酸群標準溶液のクロマトグラムを図 2 に示した。同じクロマトグラム上に検出される OA と DTX-2 の分離度は 2.4 と良好であった。

2 検量線

0.001 ppm から 0.02 ppm の範囲で調製した標準溶液を測定し、絶対検量線を作成したところ、相関係数は 0.99 以上と、良好であった (図 3)。

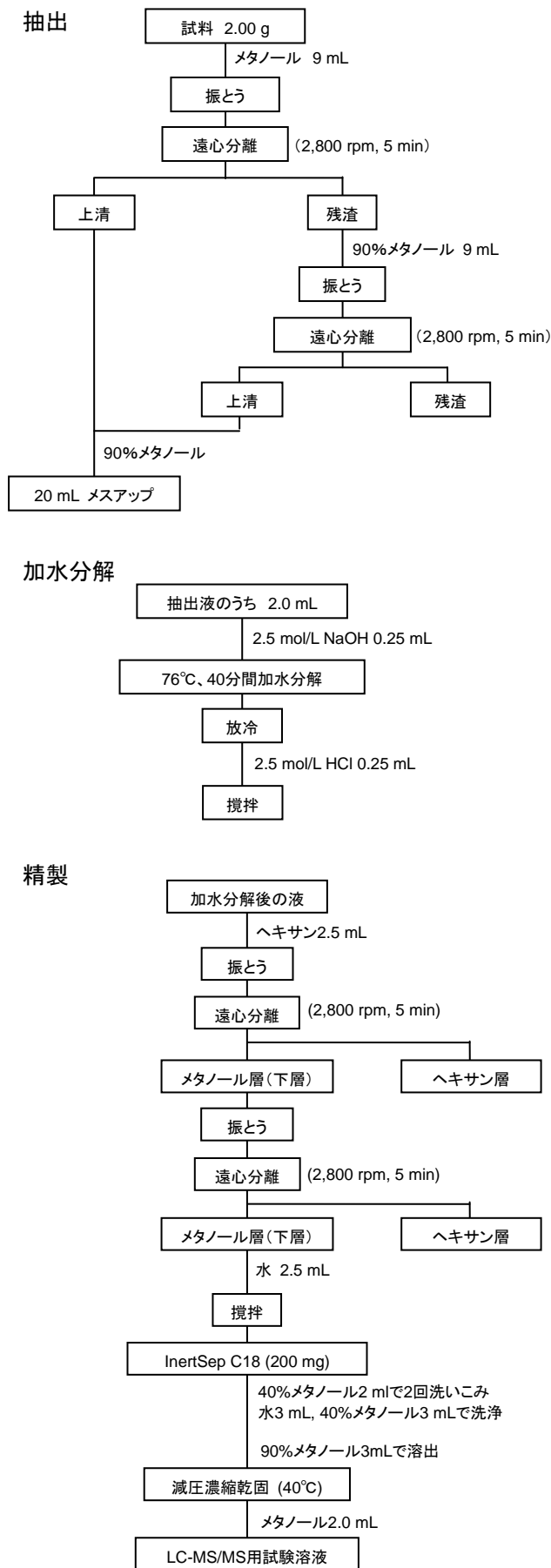


図 1 試験溶液の調製方法

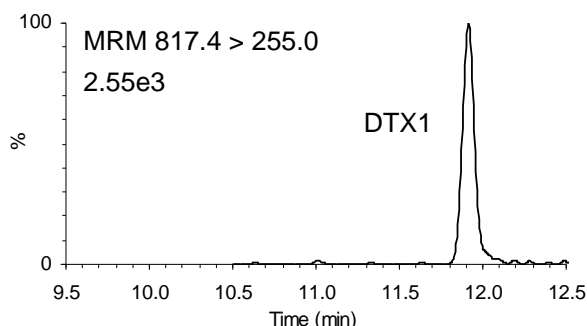
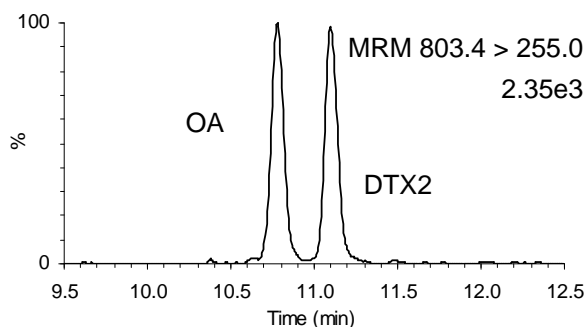


図2 オカダ酸群のクロマトグラム (0.001 ppm)

3 定量限界

通知で示された定量限界である可食部当たり 0.01 ppm (標準溶液 0.001 ppm) における, 3 項目の S/N 比は 10 以上であり, 試験法として適切であると考えられた。

4 機器分析法の妥当性評価結果

1) 選択性

アサリおよびカキのブランク試料のクロマトグラムから, 全ての項目について, 定量の妨害となるようなピークは検出されなかった。

2) 真度および精度

機器分析法の妥当性評価は通知²⁾に従い, 真度 70~120%, 併行精度 15% \geq , 室内精度 20% \geq を目標値とした。

評価結果を表 2 に示したが, アサリでは真度 74.8~88.4%, 併行精度 8.1~11.2%, 室内精度 8.1~11.6%の範囲であった。また, 同様にカキにおいても真度 72.8~80.9%, 併行精度 5.1~7.1%および室内精度 5.2~10.5%と目標値を満たした。

まとめ

当研究所における下痢性貝毒の機器分析法を確立し, 分析法の妥当性評価を実施した。

アサリおよびカキについて分析法の妥当性評価を行った結果, 真度は 72.8%~88.4%, 併行精度は 13.1%以下, 室内精度は 11.6%以下と, 全ての項目について適合した。

この結果から, 今後の除去検査への適応が可能であることが確認されたので, 検査実施標準作業書を作成することとしている。

参考文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「麻痺性貝毒等により毒化した貝類の取り扱いについて」(平成 27 年 3 月 6 日, 食安発 0306 第 1 号)
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「下痢性貝毒(オカダ酸群)の検査について」(平成 27 年 3 月 6 日, 食安基発 0306 第 3 号, 食安監発 0306 第 1 号)

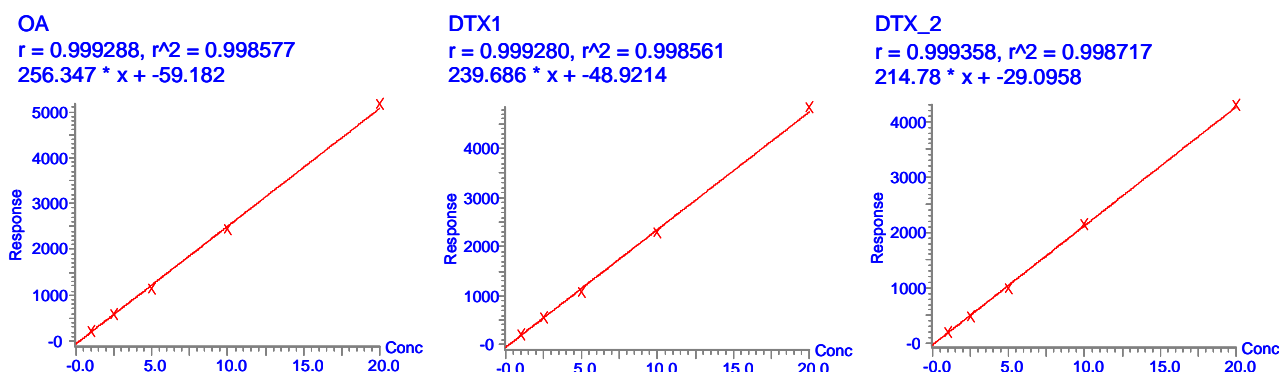


図3 オカダ酸群絶対検量線 (Conc: ppb)

表 2 妥当性評価結果

検体	項目	選択性	真度 (%)	併行精度 (%)	室内精度 (%)	判定
アサリ	OA	○	88.4	11.2	11.1	○
	DTX1	○	74.8	13.1	11.6	○
	DTX2	○	87.9	8.1	8.1	○
カキ	OA	○	80.9	6.4	8.0	○
	DTX1	○	72.8	7.1	10.5	○
	DTX2	○	78.5	5.1	5.2	○
評価基準			70~120	15 \geq	20 \geq	

下痢性貝毒（オカダ酸群）検査の妥当性評価について

医薬食品部 食品班 竹下由布子, 山崎喜与子, 鈴木明子
小和田和宏

Validation Study for Analytical Method of Diarrhetic Shellfish Poisons, Okadaic Acid Analogues

Yuko TAKESHITA, Kiyoko YAMAZAKI, Akiko SUZUKI
and Kazuhiro OWADA

下痢性貝毒とは、主に二枚貝に蓄積される有毒成分で、下痢などの消化器症状を主症状とする食中毒を引き起こす。その代表的な成分として、オカダ酸とその同族体であるジノフィシストキシン群が知られている。下痢性貝毒は大規模な食中毒を発生させることがあり、食中毒防止のためには生産地又は出荷地における対策がもっとも重要である。

現在、静岡県では下痢性貝毒による食中毒防止のため、定期的に県内産の貝についてマウス毒性試験法による検査を行っているが、今般、平成27年3月6日付け食安基発0306第3号・食安監発0306第1号により、新たにLC-MSを用いた機器分析法が採用されたため、当研究所でもこれに対応する検査実施標準作業書の作成が必要となった。

今回、例年静岡県で買い上げ検査を行っているアサリおよびカキについて、機器分析法の妥当性評価を行った結果、全ての項目について基準に適合した。

Key words : 妥当性評価, 下痢性貝毒, オカダ酸, ジノフィシストキシン, 液体クロマトグラフータンデム質量分析計 validation study, diarrhetic shellfish poison, okadaic acid, dinophysistoxin, LC-MS/MS

試料および方法

1 試料

アサリは殻付きで販売されていたものをむき身にして、その全量を用いた。カキはむき身で販売されていたものの水を切って、その全量を用いた。アサリおよびカキについて、厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知^{1,2)}に従い、フードプロセッサーで細切均一化して試料とした。

2 試薬等

オカダ酸(OA)は和光純薬工業株式会社の標準品を、ジノフィシストキシン-1(DTX1)およびジノフィシストキシン-2(DTX2)は、National Reserch Council Canadaの認証標準品を用いた。

固相抽出カラムはGL Sciences社製InertSep C18 200 mg / 3 mLを用いた。

3 装置および分析条件

1) 装置

液体クロマトグラフはAQUITY UPLC system (Waters社製)、質量分析計はXevo TQ-S micro (Waters社製)を用いた。

2) LC 条件

カラム: Mightysil RP-18 GP, 2.1 x 150 mm (3 μm)

移動相:

A: 水 (2 mM ギ酸アンモニウムおよび 50 mM ギ酸含有)

B: 95%アセトニトリル (2 mM ギ酸アンモニウムおよび 50 mM ギ酸含有)

グラジエント: 40% B (0 min) - 40% B (4 min) - 100% B (9 min) - 100% B (20 min)

流速: 0.2 mL / min

カラム温度: 40°C

注入量: 5 μL

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) MS 条件

イオン化モード: ESI negative

分析モード: MRM

キャピラリー電圧: 2.31 kV

ソース温度: 150°C

脱溶媒温度: 500°C

コーンガス流量: 50L/hr

脱溶媒ガス流量: 1,000L/hr

その他の条件は表 1 に示した

表 1 MS 条件

項目	測定イオン	コーン電圧 (V)	コリジョンエネルギー(eV)
OA,	803.4 > 255.0	30	60
DTX2	803.4 > 112.9	30	50
DTX1	817.4 > 255.0	30	50
	817.4 > 112.9	30	50

4 試験溶液の調製方法

試験溶液の調製は通知法に準じて図 1 のとおり実施した。すなわち、試料 2.00 g を精密に量り、メタノールで抽出後、20 mL にメスアップした。この抽出液 2.0 mL を正確に取り、アルカリ性で加水分解したのち、ヘキサンで分配し、メタノール-水層を固相抽出カラムで精製した。得られた溶出液を乾固して、試験溶液とした。

5 妥当性評価方法

1) 選択性

ブランク試料のクロマトグラムについて、定量を妨害するピークがないことを確認した。

2) 真度および精度

抽出操作後の試料を 2.0 mL 分取したものに、通知に従い可食部当たり 0.05 ppm となるよう添加し、実験者 2 名が 1 日 1 回 (2 併行)、3 日間実施する枝分かれ試験を行った。得られたデータを解析し、真度および精度を求めた。

結果および考察

1 クロマトグラム

オカダ酸群標準溶液のクロマトグラムを図 2 に示した。同じクロマトグラム上に検出される OA と DTX-2 の分離度は 2.4 と良好であった。

2 検量線

0.001 ppm から 0.02 ppm の範囲で調製した標準溶液を測定し、絶対検量線を作成したところ、相関係数は 0.99 以上と、良好であった (図 3)。

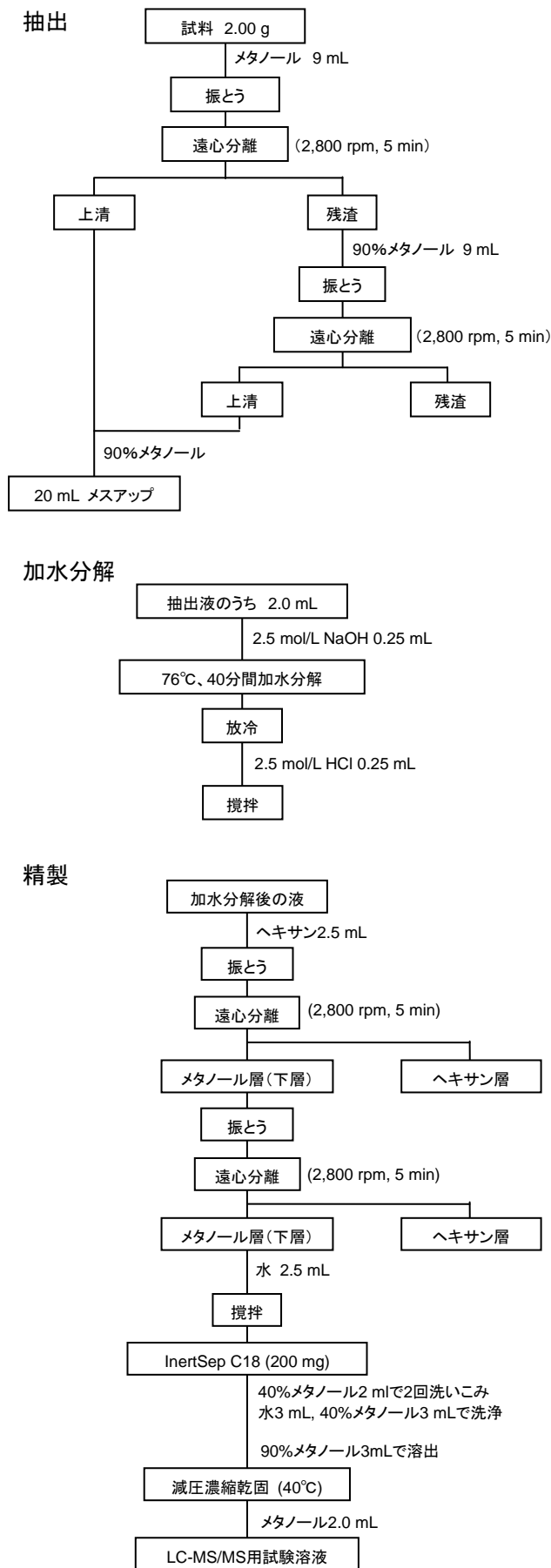


図 1 試験溶液の調製方法

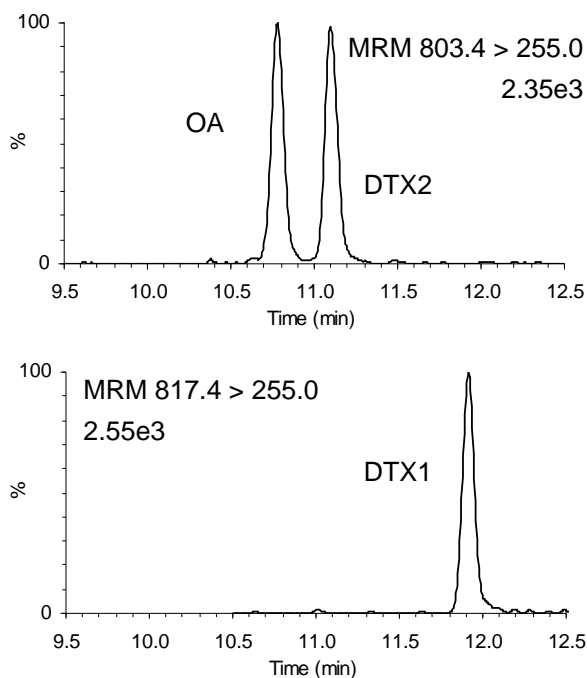


図2 オカダ酸群のクロマトグラム (0.001 ppm)

3 定量限界

通知で示された定量限界である可食部当たり 0.01 ppm (標準溶液 0.001 ppm) における, 3 項目の S/N 比は 10 以上であり, 試験法として適切であると考えられた。

4 機器分析法の妥当性評価結果

1) 選択性

アサリおよびカキのブランク試料のクロマトグラムから, 全ての項目について, 定量の妨害となるようなピークは検出されなかった。

2) 真度および精度

機器分析法の妥当性評価は通知²⁾に従い, 真度 70~120%, 併行精度 15% \geq , 室内精度 20% \geq を目標値とした。

評価結果を表 2 に示したが, アサリでは真度 74.8~88.4%, 併行精度 8.1~11.2%, 室内精度 8.1~11.6%の範囲であった。また, 同様にカキにおいても真度 72.8~80.9%, 併行精度 5.1~7.1%および室内精度 5.2~10.5%と目標値を満たした。

まとめ

当研究所における下痢性貝毒の機器分析法を確立し, 分析法の妥当性評価を実施した。

アサリおよびカキについて分析法の妥当性評価を行った結果, 真度は 72.8%~88.4%, 併行精度は 13.1%以下, 室内精度は 11.6%以下と, 全ての項目について適合した。

この結果から, 今後の除去検査への適応が可能であることが確認されたので, 検査実施標準作業書を作成することとしている。

参考文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「麻痺性貝毒等により毒化した貝類の取り扱いについて」(平成 27 年 3 月 6 日, 食安発 0306 第 1 号)
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「下痢性貝毒(オカダ酸群)の検査について」(平成 27 年 3 月 6 日, 食安基発 0306 第 3 号, 食安監発 0306 第 1 号)

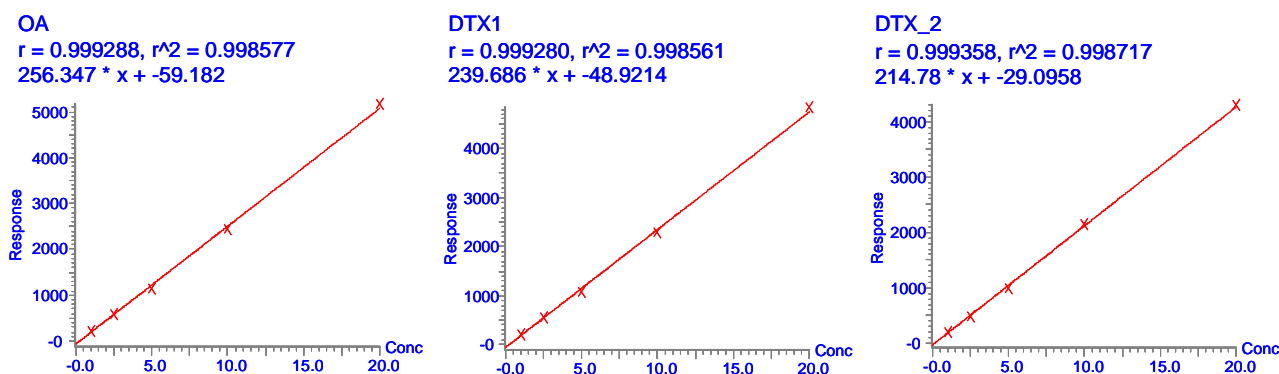


図3 オカダ酸群絶対検量線 (Conc: ppb)

表 2 妥当性評価結果

検体	項目	選択性	真度 (%)	併行精度 (%)	室内精度 (%)	判定
アサリ	OA	○	88.4	11.2	11.1	○
	DTX1	○	74.8	13.1	11.6	○
	DTX2	○	87.9	8.1	8.1	○
カキ	OA	○	80.9	6.4	8.0	○
	DTX1	○	72.8	7.1	10.5	○
	DTX2	○	78.5	5.1	5.2	○
評価基準			70~120	15 \geq	20 \geq	

農産物中の残留農薬検査結果 (2011年度～2015年度)

医薬食品部 食品班 鈴木明子, 竹下由布子, 長倉美由紀,
山崎喜与子, 横山玲子, 小和田和宏

Pesticide Residues in Agricultural Products (Apr.2011-Mar.2016)

Akiko SUZUKI, Yuko TAKESHITA, Miyuki NAGAKURA
Kiyoko YAMAZAKI, Reiko YOKOYAMA and Kazuhiro OWADA

静岡県内に流通する食品の安全性を確保するため、毎年度策定される静岡県食品衛生監視指導計画および試験検査実施計画要領に基づき、県内に流通する県内産および輸入農産物の残留農薬検査を実施している。2011年度から2015年度における農産物の残留農薬検査の実施状況と、農薬の検出状況とをとりまとめた。

2011年度から2015年度の5年間で県内産農産物109検体、輸入農産物111検体の計220検体の残留農薬検査を実施し、84検体から122項目の農薬が検出された。検査検体数に対する農薬検出率は38.2%であったが、基準値を超えて農薬が検出された検体はなかった。

輸入柑橘類のレモン、グレープフルーツおよびオレンジからは7割の検体から、また、枝豆・茶豆からは5割を超える検体から農薬が検出された。県内農産物では、レタスおよびいちごからの農薬の検出率が高かった。検出頻度の高い農薬はアセタミプリド、アゾキシストロビンおよびクロルピリホスであった。

Key words: 残留農薬, 農産物
pesticide residue, agricultural product

はじめに

当研究所では、静岡県内に流通する食品の安全性を確保するため、毎年度策定される静岡県食品衛生監視指導計画および試験検査実施計画要領に基づき、県保健所が収去した静岡県内に流通する県内産および輸入農産物の残留農薬検査を実施している。

今回、2011年度から2015年度の5年間における農産物の残留農薬検査の実施状況と、農薬の検出状況とをとりまとめたので報告する。

方法

1 対象農産物

県内における収穫時期や流通時期等を考慮し、健康福祉部衛生課が作成した計画に基づき、県保健所の食品衛生監視員が2011年度から2015年度に収去した県内産農産物109検体(茶を除く)、輸入農産物111検体の計220

検体を対象とした。

2 検査項目

農薬259項目(表1)を対象として検査を実施した。報告値は、健康福祉部衛生課との協議により、検査と併行して行う添加回収試験の結果を考慮した上で、2011年度から2013年度においては150～200項目を、2014年度以降は妥当性評価ガイドライン¹⁾に基づく評価適合項目を採用した。

3 検査方法

厚生労働省通知²⁾「GC-MSによる農薬等の一斉試験法(農産物)」を改良した当研究所検査実施標準作業書(EI-C-T-037)により実施した。

4 装置

検査に使用した分析機器は、以下のとおりである。

GC/MS/MS

GC:CP-3800(Varian社製)

MS:GC-MS/MS1200(Varian社製)

LC/MS/MS

(2015年8月まで)

LC:Alliance2695(Waters社製)

MS:Quattro Micro API(Waters社製)

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 検査対象農薬

1	α-BHC	66	クロチアジソン	131	トリアゾホス	196	フラトピル
2	β-BHC	67	クロフェンチン	132	トリアレート	197	アリラール
3	γ-BHC	68	クロマゾン	133	トリシラゾール	198	フルアクリリム
4	δ-BHC	69	クロマフェノシト	134	トリブホス	199	フルキシナゾール
5	pp'-DDD	70	クロリダゾン	135	トリフルシゾール	200	フルジギソニル
6	pp'-DDE	71	クロルタルシメチル	136	トリフルリン	201	フルシトリン
7	pp'-DDT	72	クロルピリホス	137	トリプロキシトピリン	202	フルシラゾール
8	op'-DDT	73	クロルピリホスメチル	138	トルクロホスチル	203	フルトラニル
9	EPN	74	クロルフェナヒル	139	ナプロアニリト	204	フルリアホール
10	アクリナリン	75	クロルフェンピリンホス(E)	140	ナプロバシト	205	フルバリン
11	アサコナゾール	76	クロルフェンピリンホス(Z)	141	ニトタルイブピリン	206	フルフェクソロン
12	アサチホス	77	クロルフルアスロン	142	ハクロブトラゾール	207	フルオキサジン
13	アソベンゾラル-S-メチル	78	クロルプロアム	143	ハチオン	208	フルシロラックベソチル
14	アソホスチル	79	クロルベンシレート	144	ハチオンチル	209	ブチラクロール
15	アセタミプリト	80	シアソファミト	145	ハルフェンプロックス	210	ブロシトリン
16	アセトクロール	81	シアソジン	146	ヒコリナフエン	211	ブチホス
17	アソキシトピリン	82	シアノホス(CYAP)	147	ヒテラタノール	212	ブロハクロー
18	アトジン	83	シエトフェンカルブ	148	ヒフェノックス	213	ブピコナゾール
19	アエロホス	84	シクロシメト	149	ヒフェントリン	214	ブピサミト
20	アヘルメグチンB1a	85	シクロフェンチオン	150	ヒヘホス	215	ブロフェノホス
21	アメトリン	86	シクロフルアニト	151	ヒラコホス	216	ブホキスル
22	アラクロー	87	シクロホップメチル	152	ヒラソホス	217	ブメトリン
23	アルジカルブ	88	シクロホス(DDVP)	153	ヒラソリネート	218	ブモブチ
24	アルトリン	89	シコホール	154	ヒラフルフェンエチル	219	ブモブピレート
25	イゾホス	90	シハロリン	155	ヒラタフェンチオン	220	ブモホスチル
26	イソキサフルトール	91	シハロホップチル	156	ヒラタベン	221	ブモホスチル
27	イソフェンホスチン	92	シフェナシト	157	ヒラフェノックス(E)	222	ベキサコナゾール
28	イソフェンホス	93	シフェノコナゾール	158	ヒラフェノックス(Z)	223	ベキサノ
29	イソプロカルブ	94	シフルトリン	159	ヒララト	224	ベキサフルムロン
30	イソプロチオラン	95	シフルフェナシト	160	ヒララチカルブ	225	ベキサアソックス
31	イソロハリカルブ	96	シフルフェンカン	161	ヒララロキシフェン	226	ベナラキル
32	イソロハソホス(IPP)	97	シフルベンズロン	162	ヒラミカブ	227	ベナキソール
33	イソノファン	98	シプロコナゾール	163	ヒラミシフェン	228	ベタクロ
34	イソトキサカルブ	99	シプロシニル	164	ヒラミハックスチル(E)	229	ベタクロルホホキントA
35	ウニコナゾールP	100	シヘルメトリン	165	ヒラミハックスチル(Z)	230	ベタクロルホホキントB
36	エスプロカルブ	101	シマシ	166	ヒラミホスチル	231	ベルメトリン
37	エタルフルリン	102	シメコナゾール	167	ヒラメタニル	232	ベソコナゾール
38	エチフェンカルブ	103	シメタメトリン	168	ヒソクロリン	233	ベソシクロ
39	エチオン	104	シメチモール	169	ファミール	234	ベソソフェナツ
40	エチイフェンホス	105	シメチルピリンホス(E)	170	フィロニル	235	ベソタイカルブ
41	エトキサゾール	106	シメチルピリンホス(Z)	171	フェナホス	236	ベソテイタリン
42	エトフェンプロックス	107	シメチナシト	172	フェナリモル	237	ベソトキサジン
43	エトフェセト	108	シメヒレート	173	フェントチオン	238	ベソフルリン
44	エトプロホス	109	シラフルオフェン	174	フェキシカルブ	239	ベソフレセト
45	エトベンサシト	110	タイアソノ	175	フェチカルブ	240	ホサロン(ルビトックス)
46	エトリムホス	111	タイムロン	176	フェノカルブ	241	ホサチセト
47	エントリン	112	チアクロプリト	177	フェルムゾン	242	ホサファシト
48	チキサソアソ	113	チアベンダゾール	178	フェニアシト	243	ホサメト
49	チキサシキル	114	チアメトキサム	179	フェンシホチオン	244	ホルベツ
50	チキサシ	115	チオベンカルブ	180	フェンチオン	245	マラチオン
51	チキサシフルアルフェン	116	チオメト	181	フェントエト	246	ミクロタニル
52	チキサシリン	117	チフルサシト	182	フェンハレレート	247	メタベソソチアソロン
53	カスサホス	118	テイルトリン	183	フェンピロキシメト(E)	248	メタキル
54	カフエントロール	119	テトラクロルピリンホス	184	フェンピロキシメト(Z)	249	メタチオン
55	カフタホール	120	テトラコナゾール	185	フェンプロコナゾール	250	メタシクロール
56	カルバリル	121	テニルクロール	186	フェンプロトリン	251	メタシフェンシト
57	カルフェントラゾニエチル	122	テブコナゾール	187	フェンプロピモル	252	メタシトピリン(E)
58	カルボファン	123	テブフェノシト	188	フサイト	253	メタシトピリン(Z)
59	キノホス	124	テブフェンピラト	189	ブタクロール	254	メトラクロール
60	キノキシフェン	125	テフルトリン	190	ブタフェナシ	255	メトリブシ
61	キヤブタン	126	テフルベソスロン	191	ブタホス	256	メプロニル
62	キソセ	127	テフルタメトリン	192	ブピリメト	257	リンデン
63	クミロン	128	テフルホス	193	ブプロフェン	258	ルフェソ
64	クレソキシメチル	129	トリアシメノール	194	フラチオカルブ	259	レナシ
65	クロキシトピリン	130	トリアシメホ	195	フラムプロップメチル		

(2015年9月以降)

LC:AQUITY UPLC H-Class system (Waters 社製)

MS:Xevo TQ-S micro (Waters 社製)

GC-FPD

Agilent6890N(Agilent 社製)

結果および考察

1 農産物ごとの検査検体数および報告項目数

年度別の収去検査検体数と報告項目数を農産物の分類ごとに表2に示した。

県内産農産物は9作物109検体の検査を実施したが、105検体が県内の農協から収去された検体であった。

輸入農産物は、11作物111検体の検査を実施した。青果市場、スーパー等量販店から収去されており、野菜は73検体中63検体が冷凍野菜(冷凍食品)であった。

また、報告項目数については、2014年度以降は項目数を縛ることなく、妥当性評価ガイドラインに基づく評価における適合項目としたため、農産物により報告数の変

動はあるものの、全体として、2011～2013年度の採用項目数と同等またはそれ以上の項目数を採用し報告することができている。

一方、農薬を検出したが、妥当性評価不適合等の理由により報告値として採用できなかったものが計37件あった。いずれも添加回収試験の回収率等から総合的に判断して基準値超過の可能性は低いものであったが、それらの対応については、今後検討していく必要がある。

2 農薬検出状況

1) 年度別の農薬検出検体の状況

年度別の検出検体数を表3に示す。220検体のうち84検体から農薬が検出されたが、基準値を超えて検出された検体はなかった。なお、検査検体数に対する農薬検出率は全体で38.2%であり、特に2012年度以降は輸入農産物からの検出が高い傾向であった。

表2 年度別の収去検査検体数と報告項目数

産地別	分類	農産物	検体数 (1検体あたりの報告項目数)					計	
			2011年度	2012年度	2013年度	2014年度	2015年度	検体数	総項目数
県内産	果実	みかん	4 (153)	—	—	—	—	4	612
		いちご	16 (153)	5 (150)	—	11 (155)	12 (167)	44	6,907
		果実 計	20	5	0	11	12	48	7,519
	野菜	ちんげんさい	3 (153)	—	3 (150)	—	—	6	909
		パセリ	2 (153)	—	—	—	—	2	306
		レタス	8 (153)	5 (150)	—	—	—	13	1,974
		ほうれんそう	2 (153)	—	7 (150)	3 (173)	3 (198)	15	2,469
		さといも・えびいも	—	—	—	7 (106)	11 (138)	18	2,260
		じゃがいも	—	—	—	—	1 (143)	1	143
		ブロッコリー	—	—	—	3 (183)	3 (193)	6	1,128
野菜 計	15	5	10	13	18	61	9,189		
県内産 計	35	10	10	24	30	109	16,708		
輸入	果実	レモン	—	2 (150)	2 (150)	5 (177)	4 (186)	13	2,229
		グレープフルーツ	—	4 (150)	2 (150)	—	11 (163)	17	2,693
		オレンジ	—	4 (150)	—	—	—	4	600
		マンゴー	4 (200)	—	—	—	—	4	800
		果実 計	4	10	4	5	15	38	6,322
	野菜	枝豆・茶豆	5 (200)	6 (150)	6 (150)	8 (147)	9 (163)	34	5,443
		いんげん	3 (200)	—	—	—	—	3	600
		パプリカ	5 (200)	—	—	—	—	5	1,000
		オクラ	2 (200)	1 (150)	—	—	—	3	550
		ほうれんそう	—	—	—	—	11 (181)	11	1,991
		にんじん	1 (200)	—	—	—	—	1	200
		ブロッコリー	—	3 (150)	—	7 (169)	6 (189)	16	2,767
	野菜 計	16	10	6	15	26	73	12,551	
	輸入 計	20	20	10	20	41	111	18,873	
	合計	55	30	20	44	71	220	35,581	

表3 年度別農薬検出検体数

年度	検出検体数/検査検体数 (検出率 (%))					
	総数		うち県内産		うち輸入	
2011	18	55 (33)	14	35 (40)	4	20 (20)
2012	18	30 (60)	6	10 (60)	12	20 (60)
2013	9	20 (45)	2	10 (20)	7	10 (70)
2014	11	44 (25)	2	24 (8)	9	20 (45)
2015	28	71 (39)	7	30 (23)	21	41 (51)
計	84	220 (38)	31	109 (28)	53	111 (48)

2) 農産物別の農薬検出状況

農産物別の農薬検出状況を表4および表5に示す。

220検体中、84検体から122項目の農薬が検出された。

1検体から3項目以上の農薬が検出されたものは、県内産農産物ではいちご2検体、輸入農産物ではレモン3検体、グレープフルーツ2検体、マンゴー1検体、枝豆1検体の計9検体であった。そのうち県内産いちご1検体ではアセタミプリド、エトキサゾール、クレソキシムメチルおよびフェンピロキシメート(E)の4項目の農薬が検出された。

1ppm以上の高濃度で検出されたのは、輸入柑橘類のレモンおよびオレンジの3検体で、チアベンダゾール3件、フルジオキシニル1件であった(表5)。いずれの検体も、収去時に添付された資料中に、防かび剤として使用されている旨の情報が付記されていた。

検体検出率で見ると、輸入農産物では輸入果実のレモン、グレープフルーツおよびオレンジから7割以上の検体から何らかの農薬が検出された(表4)が、防かび剤としての使用が認められているチアベンダゾール、アゾキシストロビン、フルジオキシニルが多く検出されていることによる(表5)。また、枝豆・茶豆はいずれの検体も冷凍食品であり、検体検出率は5割を超えた(表4)。

検査検体数10件以上の県内産農産物ではレタスおよびいちごからの検出率が高かった(表4)。いちごは、県内においても農薬使用回数が他の作物と比較して多い³⁾ことが、検出率が高い要因のひとつと思われる。また、いちごから3件以上検出されている農薬アセタミプリド、アゾキシストロビン、プロシミドンおよびルフェヌロンは、いずれも収穫前日まで使用できる農薬であった⁴⁾(表5)。

表4 農産物別の農薬検出検体数と項目数

産地	農産物	検査 検体数	検査 項目数	検出 検体数	検出 項目数	検体 検出率 (%)	項目 検出率 (%)
県内産	みかん	4	612	—	—	—	—
	いちご	44	6,907	19	28	43.2	0.41
	ちんげんさい	6	909	2	4	33.3	0.44
	パセリ	2	306	1	1	50.0	0.33
	レタス	13	1,974	9	10	69.2	0.51
	ほうれんそう	15	2,469	—	—	—	—
	さといも・えびいも	18	2,260	—	—	—	—
	じゃがいも	1	143	—	—	—	—
	ブロッコリー	6	1,128	—	—	—	—
	県内産 計		109	16,708	31	43	28.4
輸入	レモン	13	2,229	13	24	100.0	1.08
	グレープフルーツ	17	2,693	13	20	76.5	0.74
	オレンジ	4	600	4	5	100.0	0.83
	マンゴー	4	800	1	3	25.0	0.38
	枝豆・茶豆	34	5,443	19	24	55.9	0.44
	いんげん	3	600	—	—	—	—
	パプリカ	5	1,000	2	2	40.0	0.20
	オクラ	3	550	—	—	—	—
	ほうれんそう	11	1,991	1	1	9.1	0.05
	にんじん	1	200	—	—	—	—
	ブロッコリー	16	2,767	—	—	—	—
輸入 計		111	18,873	53	79	47.7	0.42
総計		220	35,581	84	122	38.2	0.34

表5 農産物別の農薬検出状況

農産物	産地	検出 検体数	農薬名	検出数	農薬用途	検出濃度 (単位: ppm)					基準値*1			
いちご	県内産	19	アセタミプリド	5	殺虫剤	0.02	0.02	0.07	0.09	0.12		3		
			アゾキシストロビン	5	殺菌剤	0.06	0.07	0.09	0.09	0.79		10		
			エトキサゾール	1	殺ダニ剤	0.04							0.5	
			クレキシムメチル	1	殺菌剤	0.26							5	
			シフルフェナミド	1	殺菌剤	0.02							0.7	
			チアクロプリド	1	殺虫剤	0.07							5	
			テブフェンラト	1	殺ダニ剤	0.10							1	
			フェンピロキシメート(E)	1	殺ダニ剤	0.02							0.5*2	
			フルシタキニル	1	殺菌剤	0.08							5	
			フルフェノクスロン	1	殺虫剤 殺ダニ剤	0.02							0.5	
			プロシミドン	3	殺菌剤	0.02	0.08	0.09					10	
			ヘキシチアゾックス	1	殺ダニ剤	0.07							2	
			マイクロブタニル	1	殺菌剤	0.05							1	
			ルフェヌロン	5	殺虫剤 殺ダニ剤	0.02	0.02	0.03	0.12	0.31			1	
ちんげんさい	県内産	2	アセタミプリド	1	殺虫剤	0.09						5		
			クロルフェピル	1	殺虫剤 殺ダニ剤	0.28						10		
			シアザファミド	1	殺菌剤	0.30						3		
			メタラキシル	1	殺菌剤	0.02						2		
パセリ	県内産	1	テフルリン	1	殺虫剤	0.01					0.5			
レタス	県内産	9	アセタミプリド	1	殺虫剤	0.09						5		
			アゾキシストロビン	1	殺菌剤	0.16						30.0		
			チアメトキサム	3	殺虫剤	0.01	0.03	0.06				3		
			プロシミドン	5	殺菌剤	0.03	0.07	0.09	0.15	0.23		5		
レモン	輸入	13	アゾキシストロビン	2	殺菌剤	0.32	0.46					10		
			クロルピリホス	7	殺虫剤	0.03	0.05	0.06	0.07	0.16	0.17	0.30	1	
			チアヘンダゾール	5	殺菌剤	0.04	0.18	0.25	0.41	1.22			10	
			フルシタキニル	10	殺菌剤	0.02	0.07	0.17	0.2	0.22	0.23	0.25	0.26	0.29
グレープフルーツ	輸入	13	アゾキシストロビン	1	殺菌剤	0.01						10		
			クロルピリホス	7	殺虫剤	0.01	0.02	0.03	0.03	0.04	0.04	0.08	1	
			シフルヘンズロン	4	殺虫剤	0.01	0.01	0.02	0.02				3.0	
			チアヘンダゾール	4	殺菌剤	0.06	0.38	0.51	0.96				10	
			フェンプロパトリン	4	殺虫剤 殺ダニ剤	0.02	0.02	0.04	0.05				5	
オレンジ	輸入	4	メチダチオン	1	殺虫剤 殺ダニ剤	0.58						5		
			チアヘンダゾール	4	殺菌剤	0.09	0.86	2.00	2.73				10	
マンゴー	輸入	1	アゾキシストロビン	1	殺菌剤	0.03						1		
			クレキシムメチル	1	殺菌剤	0.03							5	
			フェンチオン	1	殺虫剤	0.03							5	
枝豆 茶豆	輸入	19	アセタミプリド	8	殺虫剤	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.05	0.07	3
			アゾキシストロビン	6	殺菌剤	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03			5
			クロルピリホス	1	殺虫剤	0.09								0.3
			シハロトリン	2	殺虫剤	0.03	0.03							1.0
			シハロトリン	2	殺虫剤	0.03	0.07							5.0
			ヒフェントリン	3	殺虫剤 殺ダニ剤	0.01	0.03	0.04						0.6
			フェンバレート	1	殺虫剤 殺ダニ剤	0.03								1.0
			メタラキシル	1	殺菌剤	0.01								0.2
パプリカ	輸入	2	ルフェヌロン	2	殺虫剤 殺ダニ剤	0.02	0.03					1		
ほうれんそう	輸入	1	アセタミプリド	1	殺虫剤	0.01						3		

*1 基準値は検査実施時の値

*2 E体とZ体の和として

表6 農薬別検出数

農薬名	農薬用途	検出数	産地	農産物	検出数
アセタミプリド	殺虫剤	16	県内産	いちご	5
			県内産	ちんげんさい	1
			県内産	レタス	1
			輸入	枝豆・茶豆	8
			輸入	ほうれんそう	1
アゾキシストロビン	殺菌剤	16	県内産	いちご	5
			県内産	レタス	1
			輸入	レモン	2
			輸入	グレープフルーツ	1
			輸入	マンゴー	1
			輸入	枝豆	6
クロルピリホス	殺虫剤	15	輸入	レモン	7
			輸入	グレープフルーツ	7
			輸入	枝豆	1
			輸入	レモン	5
チアベンダゾール	殺菌剤	13	輸入	グレープフルーツ	4
			輸入	オレンジ	4
			輸入	オレンジ	4
フルシオキシニル	殺菌剤	11	県内産	いちご	1
			輸入	グレープフルーツ	10
プロシメトン	殺菌剤	8	県内産	いちご	3
			県内産	レタス	5
ルフェヌロン	殺虫剤 殺ダニ剤	7	県内産	いちご	5
			輸入	パプリカ	2
ジフルベンスロン	殺虫剤	4	輸入	グレープフルーツ	4
フェンプロパトリン	殺虫剤 殺ダニ剤	4	輸入	グレープフルーツ	4
ピフェントリン	殺虫剤 殺ダニ剤	3	輸入	枝豆	3
チアメトキサム	殺虫剤	3	県内産	レタス	3
クレキシムメチル	殺菌剤	2	県内産	いちご	1
			輸入	マンゴー	1
シハロトリン	殺虫剤	2	輸入	枝豆	2
シベルメトリン	殺虫剤	2	輸入	枝豆	2
メタラキシル	殺菌剤	2	県内産	ちんげんさい	1
			輸入	枝豆	1
エトキサゾール	殺ダニ剤	1	県内産	いちご	1
クロルフェニル	殺虫剤 殺ダニ剤	1	県内産	ちんげんさい	1
シアソファミド	殺菌剤	1	県内産	ちんげんさい	1
シフルフェナミド	殺菌剤	1	県内産	いちご	1
チアクロプリド	殺虫剤	1	県内産	いちご	1
テアフェンピラト	殺ダニ剤	1	県内産	いちご	1
テフルトリン	殺虫剤	1	県内産	パセリ	1
フェンチオン	殺虫剤	1	輸入	マンゴー	1
フェンハレレート	殺虫剤 殺ダニ剤	1	輸入	枝豆	1
フェンピロキシメト(E)	殺ダニ剤	1	県内産	いちご	1
フルフェノクスロン	殺虫剤 殺ダニ剤	1	県内産	いちご	1
ヘキシチアグクス	殺ダニ剤	1	県内産	いちご	1
マイクロタニル	殺菌剤	1	県内産	いちご	1
メチチチオン	殺虫剤 殺ダニ剤	1	輸入	オレンジ	1

さといも・えびいもは、2013年12月に県内農協が出荷したえびいもからフルトラニルが検出され、自主回収された事例⁵⁾の発生により、2014年度より収去検査を実施しているが、検査した18検体からいずれの農薬も検出されなかった(表4)。

3) 農薬別の検出状況

農薬別の検出数を表6に示す。

29項目の農薬が延べ122件検出された。15件以上の検出が認められた検出頻度の高い農薬は、アセタミプリド(殺虫剤)、アゾキシストロビン(殺菌剤)およびクロルピリホス(殺虫剤)であった。

アセタミプリドは県内産、輸入を問わず、幅広い農産物から検出された。アゾキシストロビンは、輸入果実の防かび剤としての使用のほか、県内産いちごや輸入枝豆から多く検出された。クロルピリホスが検出された15検体はいずれも輸入農産物であった。クロルピリホスは、検疫所における輸入食品違反事例⁶⁾においても違反事例数の多い農薬であり、当研究所の検査結果からも国外にて広く使用されていることが示唆された。

県内産いちごやレタスから検出された農薬は、同一農協に所属する別生産者の農産物からも検出される傾向が一部みられ、農協による農薬の選定や生産指導が行われていることが推察される。

3 農薬検出値と残留基準値との比較

農薬検出値の残留基準に対する割合を表7に示した。

検出値の約9割は基準値に対して10%未満の低い濃度であった。

県内産農産物は、多くが県内の農協から収去されたものであったが、その検出値は43件中42件が基準値に対して15%未満であり、生産者が概ね適正に農薬を使用していることがうかがえる結果となっていた。

表7 農薬検出値の残留基準に対する割合

検出値/基準値 (%)	件数	(内訳)	
		県内産	輸入
1%未満	40	12	28
1%以上5%未満	55	23	32
5%以上10%未満	14	4	10
10%以上15%未満	5	3	2
15%以上20%未満	3	—	3
20%以上25%未満	1	—	1
25%以上30%未満	1	—	1
30%以上	3	1	2
計	122	43	79

まとめ

2011年度から2015年度の5年間における農産物の残留農薬検査の実施状況と、農薬の検出状況を取りまとめた結果、以下のことが明らかになった。

- 1 農産物 220 検体（県内産 109 検体，輸入 111 検体）のうち，84 検体（38.2%）から 122 項目の農薬が検出されたが，基準値を超えて検出された検体はなかった。
- 2 検出された農薬の検出値の約 9 割は基準値に対して 10%未満の低い濃度であった。
- 3 1ppm 以上の高濃度で検出されたのは，輸入柑橘類のレモンおよびオレンジの 3 検体で，防かび剤として使用されているチアベンダゾールおよびフルジオキサニルのみであった。
- 4 輸入果実のうち，レモン，グレープフルーツおよびオレンジからは 7 割以上の検体から何らかの農薬が検出された。
- 5 冷凍の輸入枝豆・茶豆からも 5 割を超える検体から農薬が検出された。
- 6 県内産農産物では，レタスおよびいちごからの農薬の検出率が高かった。
- 7 検出頻度の高い農薬は，アセタミプリド，アゾキシストロビンおよびクロルピリホスであった。

当該 5 年間は，食品衛生法の規格基準への適否の判断に妥当性評価ガイドラインに基づく評価が必須となる平成 25 年 12 月 13 日をはさんだことから，その前後において，検査を行った作物や報告採用項目数に変動はあったものの，概ね順調にシフトしたものとする。

当研究所では，農産物の種類ごとに試験法の妥当性評価を行っている。過去に農薬が検出されている農作物であっても妥当性評価が未評価のものもあることから，今後も，これらの知見や他機関での検出状況のほか，生産・流通状況を踏まえ，行政側と協議しながら，対象作物を増やしていく予定である。

文 献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知:食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について，平成 22 年 12 月 24 日，食安発 1224 第 1 号
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知:食品中に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について，平成 17 年 1 月 24 日，食安発第 0124001 号
- 3) 静岡県ホームページ：農山村共生課農産環境班
<https://www.pref.shizuoka.jp/sangyou/sa-325/kankyo/>

- 4) 静岡県病虫害防除所ホームページ:平成 27 年度 静岡県農薬安全使用指針・農作物病虫害防除基準
<http://www.s-boujo.jp/>
- 5) 静岡県ホームページ：記者提供資料
<https://www2.pref.shizuoka.jp/>
- 6) 厚生労働省ホームページ：輸入食品監視業務
http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryou/shokuhin/yunyu_kanshi/

浅漬け, 麴漬け等の調味液に関する調査

医薬食品部 食品班 長倉美由紀, 横山玲子, 小和田和宏

Investigation of Liquid Preparation for Pickles

Miyuki NAGAKURA, Reiko YOKOYAMA and Kazuhiro OWADA

市販されている「漬物の素」と呼ばれる調味液の成分を調べるとともに, 調味液に漬ける前後における食品の塩分, 旨味成分 (イノシン酸およびグルタミン酸) の変化等について調査を行った。

市販の漬物の素には, グルタミン酸とイノシン酸の両方が含まれていた。液体の漬物の素に野菜を漬けたところ, グルタミン酸, イノシン酸およびナトリウムは, 30 分間漬けるよりも 24 時間漬けた方が野菜中の濃度は上がる傾向があった。ペースト状および粉末状の漬物の素では, 野菜中の成分の変化は液体の漬物の素とは異なる傾向が見られた。鶏肉を漬物の素に漬けた場合も, 野菜と異なる傾向が観察され, 漬物の素の形状や漬ける食材, 漬ける時間によって, 漬物の中の成分濃度には異なる特徴が出るということがわかった。

Key words: グルタミン酸, イノシン酸, ナトリウム, 漬物
glutamic acid, inosinic acid, sodium, pickle

はじめに

漬物は, 食料の保存の目的で古くから利用されてきた。塩漬けによる食料の保存の記録は, 奈良時代に遡ることができる¹⁾。江戸時代になると, 漬ける時間を短くし, 野菜の風味を主体に楽しむ浅漬け等の方法が研究され, 単に野菜の貯蔵のみを目的とする域に留まらなくなった²⁾。また, 同時期にはぬか漬が発明され, 多くの家庭で作られたことで, 漬物は庶民にますますなじみの深いものになっていった³⁾。

現在, 食料品店等では, 消費者の嗜好に合わせ多種多様な漬物用調味液が販売されている。これらの調味液は漬ける時間が短くてすみ, 手軽に使用できることから, 自宅で漬物を手作りしている人も多いと考えられる。また, 野菜を美味しく食べられるということで, レシピ紹介サイトでは様々な調理法が提案されており, 消費者の関心も高いことが伺える。そこで, 浅漬け等の調味液の成分を調べるとともに, 調味液に漬ける前後における食品の塩分, 旨味成分の変化, 調味液や漬ける食材 (野菜, 肉), 漬ける時間等による成分変化の違いについて調査を行うことにした。

今回は旨味成分として, グルタミン酸とイノシン酸に着目した。グルタミン酸は昆布に, イノシン酸は鰹節や煮

干等にそれぞれ多く含まれ, ともに調味料として食品添加物に指定されている代表的な旨味成分である^{4,5)}。また, イノシン酸は単独では呈味が弱い, グルタミン酸の共存下で強い呈味力を発揮することが知られている^{4,6)}。さらに, 生活習慣病予防の観点から, 消費者の関心が高いと考えられるナトリウム (食塩量) についても測定を行った。以上の 3 成分について漬物の素の調査を行った結果を報告する。

試料および方法

1 テスト対象

静岡県内の食料品店で購入した漬物の素 8 銘柄をテスト対象とした (表 1)。

2 試薬および標準品

イノシン酸: MP バイオメディカル社, ナトリウム標準液 (1004mg/L): 和光純薬工業株式会社, 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原材料, 成分および使用方法等の表示を調査した。

2) 試料の調製^{7,8)}

漬物の素に漬ける食材は, 野菜 (きゅうり, 白菜および大根), 鶏肉 (モモ肉) とした。商品に表示された使用方法に従い, 野菜は全ての銘柄を, 鶏肉は No.7 のみを対象とした。細切した野菜または鶏肉を, ポリエチレン袋に

約200g量り取り,漬物の素を加え,軽くもんだ後,30分間または24時間冷蔵庫に保存した.保存後,袋から取り出し,フードプロセッサーで均一にしたものを試料とした.No.7については記載された使用方法に従い,漬けた後の野菜や肉を水洗いしたものを均一化した.

加えた漬物の素の量は,液体のものは野菜の3分の2が沈む程度(野菜200gに対し約150mL)とし,No.7およびNo.8は製品の使用方法に記載されている量に従った.すなわち,No.7は野菜200gに対し約60gまたは鶏肉200gに対し約30gを加え,No.8は野菜200gに対し約5gを加えた.漬物の素は検体をそのまま試料とした.

3) グルタミン酸およびイノシン酸の測定

① 試験溶液の調製

試料5gを遠沈管に正確に量り取り,水約30mLを加え,沸騰水中で30分間加熱した.30秒間ホモジナイザーで粉碎した後,水で50mLに定容し,No.5Cろ紙でろ過した.

漬物の素は試料5gを正確に量り取り,水で50mLに定容し,No.5Cろ紙でろ過した.ろ液をさらに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.UPLC用試験溶液はHPLC用試験溶液を適宜メタノールで希釈して調製した.

② イノシン酸の測定⁹⁾

装置:Chrom NAV LC-2000 Plus(日本分光株式会社製)
カラム:CAPCELL PAK C18 UG120(4.6mm \times 250mm,5 μ m,資生堂株式会社製)

移動相:22mM ジエチルアミノエタノールを含む20mMりん酸水溶液

カラム温度:40 $^{\circ}$ C

流量:1mL/min

検出器(PDA):UV254nm

③ グルタミン酸の測定¹⁰⁾

装置:ACQUITY UPLC H-Class(Waters株式会社製)

カラム:X-Bridge Amide(2.1mm \times 150mm,3.5 μ m,Waters株式会社製)

移動相:0.2%ギ酸水溶液:0.2%ギ酸/アセトニトリル水溶液=25:75

カラム温度:30 $^{\circ}$ C

流量:0.2mL/min

測定モード:MRM(ESI+)

測定イオン:148.0 \rightarrow 83.9

4) ナトリウムの測定¹¹⁾

① 試験溶液の調製

試料2gをポリエチレン製遠心瓶に正確に量り取り,0.1%塩酸を100mL加え,30秒間ホモジナイザーで粉碎した後,0.1%塩酸を100mL加えた.振とう器で150分間振とうした後,4 $^{\circ}$ C,3,200rpmにて60分間遠心分離し,

上清を0.1%塩酸で適宜希釈し0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過したものをナトリウム分析用試験溶液とした.

② 測定

原子吸光光度計(contr300,アナリティクイエナジャパン製)で測定した.

5) 漬物の素のpHの測定

液体の漬物の素を対象にpHを測定した.試料はそのまま測定し,pH計はF-55(堀場製作所製)を使用した.

表1 購入した漬物の素

銘柄 No.	品名	形状	内容量	金額	漬ける時間の目安
1	浅漬けの素	液体	500mL	¥188	30分
2	浅漬けの素	液体	500mL	¥188	30分
3	浅漬けの素	液体	500mL	¥198	30分
4	浅漬けの素	液体	500mL	¥158	30分
5	浅漬けの素	液体	500mL	¥198	30分
6	ぬか漬けの素	液体	500mL	¥198	30~60分
7	米麴調味料	ペースト	400g	¥398	一晩
8	漬物の素	粉末	40g (10g \times 4袋)	¥158	2~4時間

結果および考察

1 表示

テスト対象とした漬物の素は全ての銘柄で,食品表示法等に基づく必要な記載(名称,原材料名,内容量,賞味期限,製造者等の氏名または名称および住所)があった.8銘柄中6銘柄が液体のもので,1銘柄はペースト状,1銘柄は粉末状であった(表1).原材料は共通して食塩が使われており,No.7以外の全てにおいて調味料(アミノ酸等)が添加されていた.

漬ける時間の目安については,No.1,2,3,4および5は30分,No.6は30~60分,No.7は一晩,No.8は2~4時間であった.特にNo.1,2,3および6に関しては,「塩,糖類などの浸透圧を利用し,おいしく短時間で漬かるように仕上げている」と書かれていた.一方,No.5,6および8は,長く漬けると味が濃くなるため,好みによって時間を延ばすと良い旨が記載されていた.

2 漬物の素に含まれる旨味成分,ナトリウムの量および漬物液のpH

1) 漬物の素に含まれる旨味成分について

各漬物の素に含まれる旨味成分の濃度を図1に示した.No.7を除く全ての漬物の素からグルタミン酸とイノシン酸の両方が検出されたことから,呈味力の相乗効果が期待される.No.2,5,6および8は,原材料に昆布若しくは昆布エキスを用いているため,グルタミン酸濃度が高いと推測されたが,昆布等を用いていないNo.1,3および4でもグルタミン酸が高濃度に検出されたことから,調

味料としてグルタミン酸を直接添加し、味を整えているのではないかと推測された。同様に、イノシン酸においても、鰹エキスを用いている No.3 よりも No. 4,5 および 8の方が濃度が高かった。一方、調味料を用いていない No.7 については、グルタミン酸およびイノシン酸濃度は他より低い値であった。

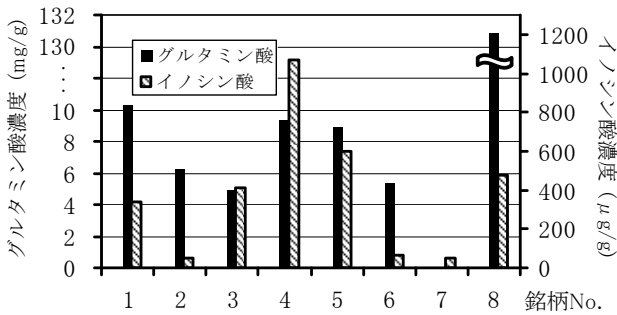


図1 漬物の素に含まれる旨味成分の濃度

2) 漬物の素に含まれるナトリウムについて

各漬物の素に含まれるナトリウムの濃度を図2に示した。液体およびペースト状の漬物の素のナトリウム濃度は、いずれも 30mg/g 付近で同様の値であった。No.8のナトリウム濃度は、液体の漬物の素に比べて10倍近く高い値であったが、同じ量の野菜に加える重量は、液体のもののおよそ30分の1であることを考えると、漬物に添加される食塩の量はむしろ液体のものより少ないと考えられた。それぞれの漬物の素のナトリウムの測定値は、製品の栄養成分表示のナトリウム値に対し、-11~+18%の範囲で、食品表示法に定める許容差の範囲内であった。

なお、37°Cの条件下では塩化ナトリウム濃度が8.5%以上(ナトリウム濃度としておよそ 33.56mg/g)のとき腸管出血性大腸菌 O-157 の増殖が見られないという報告^{12,13)}を考慮すると、これらの漬物液では O-157 が増殖しにくいものと推測された。

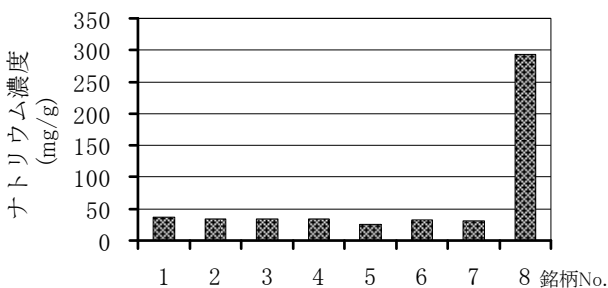


図2 漬物の素のナトリウム濃度

3) 液体の漬物の素の pH 値について

液体の漬物の素の pH を図3に示した。pH の値は 3.8

~4.4で、平均値は4.2であり、原材料として醸造酢やりんご酢が添加されているために pH が低かったものと考えられた。O-157 の発育可能な最低 pH が 4.6 であるという報告¹³⁾を考慮すると、これらの漬物液では O-157 が増殖しにくいものと推測された。

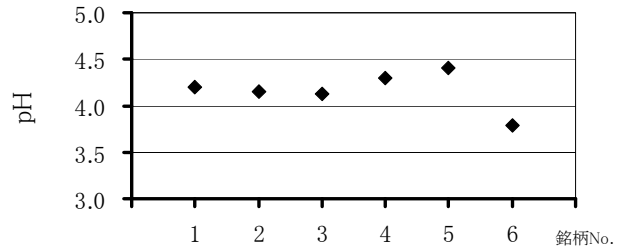


図3 液体の漬物の素の pH

3 野菜の漬物のグルタミン酸濃度

30 分間および 24 時間漬けた場合の白菜の漬物のグルタミン酸濃度を図4、大根の漬物のグルタミン酸濃度を図5、きゅうりの漬物のグルタミン酸濃度を図6に示した。野菜には天然のグルタミン酸が含まれているが、今回の測定でも検出され、測定値は白菜 0.193mg/g、大根 0.076mg/g、きゅうり 0.059mg/g であった。

いずれの野菜および漬物の素においても、30 分間よりは 24 時間漬けたものの方が野菜中のグルタミン酸濃度が高くなった。漬ける時間の目安が 30 分間であり、「おいしく短時間で漬かるように仕上げています」と表示された No.1,2,3 および 6 においても、24 時間漬けたものの方がグルタミン酸濃度が高くなった。No.7 は漬物の素を洗い流すタイプであり、漬けた野菜のグルタミン酸濃度は他の銘柄に比べて低い傾向があった。

野菜の種類によってグルタミン酸濃度の違いがあり、きゅうり (果菜類) や大根 (根菜類) よりも、白菜 (葉菜類) の方がグルタミン酸が浸透しやすい可能性が示唆された。

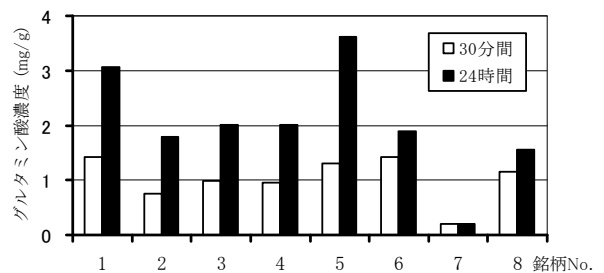


図4 白菜の漬物のグルタミン酸濃度の変化

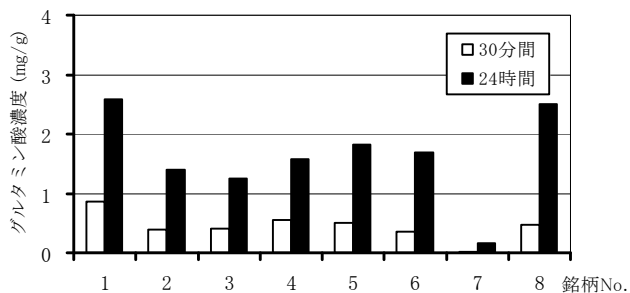


図5 大根の漬物のグルタミン酸濃度の変化

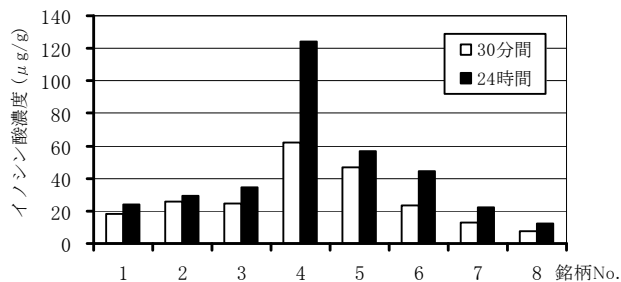


図8 大根の漬物のイノシン酸濃度の変化

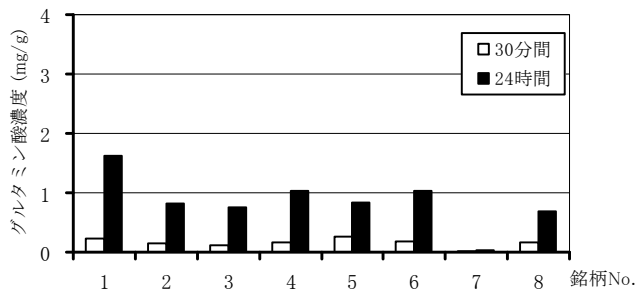


図6 きゅうりの漬物のグルタミン酸濃度の変化

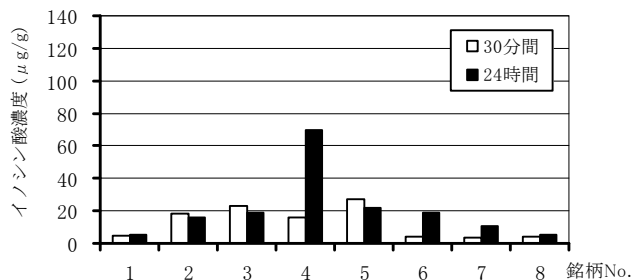


図9 きゅうりの漬物のイノシン酸濃度の変化

4 野菜の漬物のイノシン酸濃度

30分間および24時間漬けた場合の白菜の漬物のイノシン酸濃度を図7、大根の漬物のイノシン酸濃度を図8、きゅうりの漬物のイノシン酸濃度を図9に示した。野菜にはイノシン酸はほとんど含まれないと言われているが、今回の測定でも検出限界未満であった。全体として、漬ける時間が長くなるほど野菜の成分濃度が増すというグルタミン酸と同様の傾向が見られた。特にNo.4で漬けた野菜は高い濃度であったが、これは図1に示したように漬物の素そのものに含まれるイノシン酸濃度が高かったためと考えられた。No.1,2および3で漬けた野菜については、長く漬けてもイノシン酸濃度があまり増えなかったが、漬ける時間の目安が30分間であること、おいしく短時間で漬かるように仕上げている旨の記載を裏付ける結果であった。

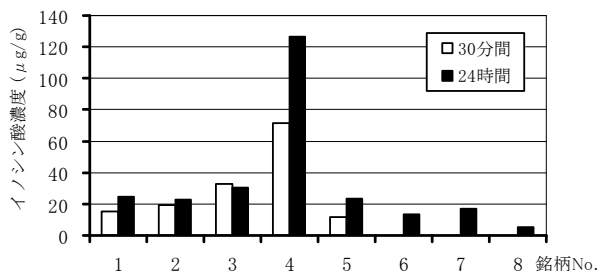


図7 白菜の漬物のイノシン酸濃度の変化

5 野菜の漬物のナトリウム濃度

30分間および24時間漬けた場合の白菜の漬物のナトリウム濃度を図10、大根の漬物のナトリウム濃度を図11、きゅうりの漬物のナトリウム濃度を図12に示した。漬ける前の野菜のナトリウム濃度は、白菜 0.059mg/g、大根 0.121mg/g、きゅうり 0.005mg/gであった。いずれの野菜でも、漬ける前の野菜に比べて漬けたあとのナトリウム量は増加し、特にきゅうりは多いもので1,000倍以上の濃度になることがわかった。

液体の漬物の素で漬けた野菜について、30分間漬けたものは、ナトリウム濃度が7.8mg/g未満であるが、24時間漬けたあとは、液体の銘柄では10mg/gを上回り、長く漬けると顕著にナトリウム濃度が増加することがわかった。

一般に市販漬物の塩化ナトリウム含有量は、2~12% (ナトリウム濃度としておよそ7.8~47.2mg/g)程度とされており^{1,14)}、30分間漬けたもののナトリウム濃度は市販品を下回り、24時間漬けたものは市販品と同程度になることがわかった。したがって、市販品より薄い味付けにしたい場合は、製品に記載された使用方法に則り30分間程度漬けて込むのが良いと考えられた。

一方、ペースト状のNo.7で漬けた野菜、粉末状のNo.8で漬けた野菜では、ナトリウム濃度は液体の銘柄ほど上昇することはなかった。特に漬物の素を洗い流すタイプのNo.7では、漬けた野菜のナトリウム濃度は他の銘柄に比べて低い傾向があった。また、No.7は本来、一晚漬けておくものであるが、30分間漬けたものと24時間漬けたもの

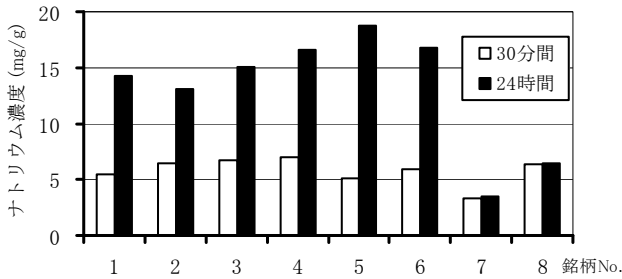


図10 白菜の漬物のナトリウム濃度の変化

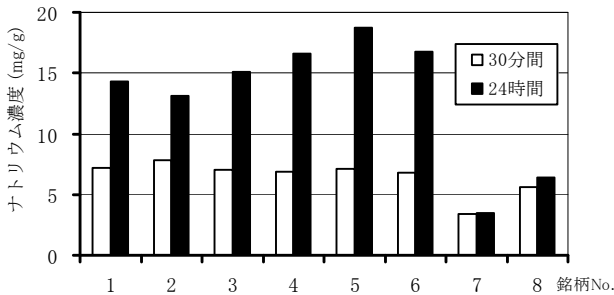


図11 大根の漬物のナトリウム濃度の変化

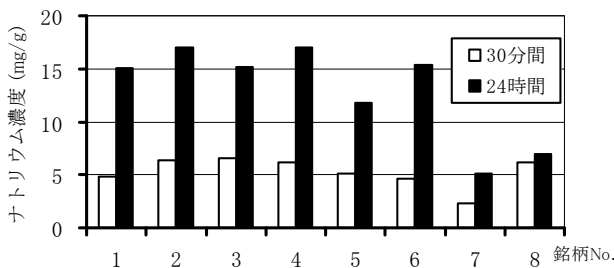


図12 きゅうりの漬物のナトリウム濃度の変化

とでは、ナトリウム濃度にはほとんど差がないことがわかった。さらに、No.8で30分間漬けたものと24時間漬けたもののナトリウム濃度がほとんど変わらないのは、グルタミン酸濃度が長く漬けることによって顕著に上昇した(図4~図6)のと対照的であり、粉末状の漬物の素では、漬けた野菜の旨味成分が増えても塩分濃度は増えにくいという可能性が示唆された。

厚生労働省「日本人の食事摂取基準¹⁵⁾」によると、ナトリウムの1日当たりの目標量は、食塩相当量として成人男性では8.0g未満、成人女性では7.0g未満である。平成26年の国民健康栄養調査¹⁶⁾によると、食塩の平均摂取量は、成人男性が10.9g、成人女性が9.2gで、過去10年間で減少しているものの、目標量を達成していない。今回の調査では、漬物のナトリウム濃度は漬ける前の野菜の数十倍から数千倍になったため、ナトリウムの過剰摂取を控えるために食べ過ぎに注意が必要であると考えられる。

6 鶏肉における旨味成分およびナトリウム濃度の変化

鶏肉における旨味成分およびナトリウム濃度の変化を図13に示した。30分間漬けた鶏肉と24時間漬けた鶏肉とでは、旨味成分はほとんど変化しないが、ナトリウム濃度は大きく増加し、野菜と異なる傾向を示すことがわかった。

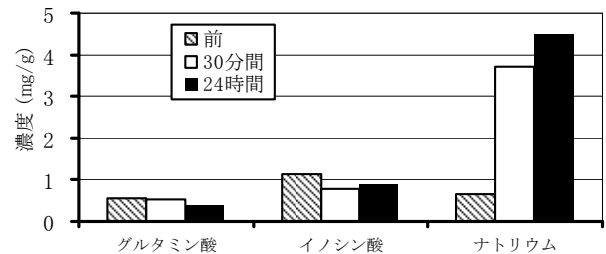


図13 鶏肉の漬物の旨味成分およびナトリウム濃度の変化

まとめ

市販されている「漬物の素」について、調味液に漬ける前後のグルタミン酸、イノシン酸およびナトリウム野菜を漬物の素で漬けた場合、長く漬けるほど、旨味成分およびナトリウムの濃度が増加する傾向があることがわかった。しかし、鶏肉を漬けた場合は、旨味成分はほとんど変化せず、ナトリウム濃度のみが増加した。

ペースト状の漬物の素は、旨味成分、ナトリウムともに少ない傾向があり、これは食べる前に漬物の素を洗い流すためと推察された。また、粉末状の漬物の素は、漬ける時間が長いほど旨味成分は増える一方、ナトリウムはあまり増えなかった。このように、漬物の素の形状や漬ける食材、漬ける時間によって、漬物の中の成分濃度には異なる特徴が出るということがわかった。

漬物は、食材を保存し、美味しく食べることのできる製品であるが、塩分の過剰摂取等、注意する点のある食べ物でもある。今回の調査結果を踏まえ、県民に対して漬物の素の使用法に関する情報提供を行い、健康的な食生活に寄与できるように啓発を行っていく。

文献

- 1) 前田安彦他: 漬物の機能と科学, 1-7, 朝倉書店, 東京 (2014)
- 2) 柳田友道: うま味の誕生-発酵食品物語-, 130, 岩波新書, 東京(1991)
- 3) 中西戴慶: 微生物利用, 166, 実教出版, 東京(2014)
- 4) 太田静行: うま味調味料の知識, 23-41, 幸書房, 東京 (1992)
- 5) 日本うま味調味料協会ホームページ: うま味の成分,

- http://www.umamikyo.gr.jp/knowledge/component_print.html
- 6) 藤本正雄:食品大百科事典 独立行政法人食品総合研究所編, 170-174, 朝倉書店,東京(2001)
- 7) 公益社団法人日本薬学会編:食品衛生法注解, 195-197, 金原出版,東京(2015)
- 8) 堀江秀樹:野菜の加熱こともなうグアニル酸の生成, 日本調理科学会誌, **45**(5), 346-351(2012)
- 9) 資生堂株式会社ホームページ魚肉中核酸関連物質の検出,
http://www.shiseido.co.jp/hplc_bin/2003/app/ap_list.asp
- 10) 日本ウォーターズ株式会社ホームページ ACQUITY UPLC/MS/MS によるアミノ酸の直接分析法 (I),
<http://www.waters.com/waters/libraryList.htm?cid=511436&locale=ja-JP&filter=documenttype%7CAPNT>
- 11) 財団法人日本食品分析センター: 分析実務者が解説 食品表示のための成分分析のポイント , 128-135, 中央出版,東京(2007)
- 12) Glass,K.A.et al.:Fate of *Escherichia coli* O157:H7 as Affected by pH or Sodium Chloride and in Fermented, Dry Sausage.Applied and environmental microbiology, **58** (8), 2513-2516(1992)
- 13) 伊藤武:腸管出血性大腸菌O157感染症と食品, 食品衛生学雑誌, **38** (5), 275-285(1997)
- 14) 砂原千寿子:浅漬けにおける腸管出血性大腸菌O157の消長について, 香川県環境保健研究センター所報告, **6**, 69-75(2007)
- 15) 厚生労働省ホームページ日本人の食事摂取基準の概要,
<http://www.mhlh.go.jp/file/04-Houdouhappyou-10904750-Kenkoukyoku-Gantaisakukenkouzoushinka/0000041955.pdf>
- 16) 厚生労働省ホームページ平成 26 年国民健康・栄養調査結果の概要,
<http://www.mhlh.go.jp/file/04-Houdouhappyou-10904750-Kenkoukyoku-Gantaisakukenkouzoushinka/0000106547.pdf>

食品検査における外部精度管理調査結果 (2006-2015)

医薬食品部 食品班 小和田和宏, 竹下由布子, 山崎喜与子,
長倉美由紀, 鈴木明子, 横山玲子,
今津佳子

Survey Result of the External Quality Control for the Food Sanitation Inspection Facilities
(2006 - 2015)

Kazuhiro OWADA, Yuko TAKESHITA, Kiyoko YAMAZAKI,
Miyuki NAGAKURA, Akiko SUZUKI, Reiko YOKOYAMA
and Yoshiko IMAZU

当研究所では農産品中の残留農薬や農畜水産物中の残留動物用医薬品などを収去検査している。また、1997年度からは食品衛生検査施設における検査等の業務管理 (GLP) に従い、年1回、一般財団法人食品薬品安全センター秦野研究所が実施する外部精度管理調査に参加し、実施結果の評価を受けている。

今回は、2006年度からの外部精度管理調査結果を振り返り、最近10年間で経験した「報告値の外れ値による除外」や「範囲管理限界線外」の原因究明と外部精度管理調査時における予備試験の導入、前処理方法の変更、必要に応じたマトリックス検量線の使用など外れ値にならないための再発防止策とその後の改善状況などをまとめて報告する。

Key words: 食品衛生検査施設, 外部精度管理, 残留農薬, 残留動物用医薬品

food sanitation inspection facilities, external quality control, pesticide residue, veterinary drug residue

はじめに

当研究所は静岡県内に流通する違反食品等を排除し、食品等の安全を確保するため、健康福祉部生活衛生局衛生課が毎年度作成する静岡県食品衛生監視指導計画および試験検査実施計画要領に従って食品関係の収去検査を実施している。

収去検査の実施に当たっては、1997年度から実施された食品衛生検査施設における検査等の業務管理¹⁾ (GLP) に従って標準作業書の作成および記録の作成・保管などを行っている。また、静岡県検査等精度管理委員会設置運営要領²⁾に基づいて策定される検査等精度管理事業基本方針および事業計画³⁾では、毎年度外部精度管理を実施するよう定められている。

検査所をはじめ、地方衛生研究所、保健所、食肉衛生検査所等の食品衛生検査施設は、厚生労働省から外部精

度管理調査実施機関として認定された一般財団法人食品薬品安全センター秦野研究所 (以下、秦野研究所という。) が実施する食品衛生外部精度管理調査に参加して、技能評価を受けている。

当研究所では、他の食品衛生検査施設と同様、1998年度からこの秦野研究所の外部精度管理調査に参加してきた。

この間、2005年の残留動物用医薬品 (フルベンダゾール) の調査において、平均値が下部管理線 (LCL) を下回った。当時、前処理に使用していたアルミナカラムが通常購入しているものと性質 (溶出パターン) が大きく異なっていたため、フルベンダゾールの回収率が悪く、平均値が低下したと結論づけ、アルミナカラムなどロット差が大きい固相カラムを用いる場合の溶出パターンの事前確認などのチェックを標準作業書に記載することとした。

今回は、2006年度以降の10年間の結果⁴⁾を整理し、この間に経験した「報告値の外れ値による除外」や「範囲の管理限界線外」の原因究明、再発防止策とその後の改善状況などをまとめたので報告する。

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)

表1 食品衛生検査施設としての10年間の外部精度管理調査結果

年度	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
試料	かぼちゃペースト	かぼちゃペースト	にんじんペースト	とうもろこしペースト	かぼちゃペースト	ほうれんそうペースト	にんじんペースト	とうもろこしペースト	かぼちゃペースト	ほうれんそうペースト
農薬等	クロルピリホス	クロルピリホス	クロルピリホス	クロルピリホス	クロルピリホス	クロルピリホス	クロルピリホス	クロルピリホス	クロルピリホス	クロルピリホス
添加濃度ug/g	0.02	0.03	0.18	0.06	0.05	0.02	0.05	0.24	0.04	0.02
平均値	0.01930	0.02740	0.16210	0.05596	0.04556	0.01885	0.04779	0.22402	0.03703	0.020115
標準偏差	0.00226	0.00321	0.01965	0.00760	0.00541	0.00220	0.00431	0.02832	0.00399	0.003211
報告値	0.0213	0.0243	0.1598	0.0485	0.0433	0.0179	0.0513	0.1974	0.0361	0.02016
Zscore	0.89	-0.97	-0.12	-0.99	-0.41	-0.44	0.81	-0.94	-0.24	0.29
UCL120%	0.024	0.036	0.216	0.072	0.060	0.024	0.060	0.288	0.048	0.024
LCL70%	0.014	0.021	0.126	0.042	0.035	0.014	0.035	0.168	0.028	0.014
R平均値	0.0016	データ不明	0.0126	0.00368	0.00314	0.00136	0.00311	0.0146	0.00232	0.00145
報告値	0.0008	0.001	0.013	0.0057	0.0035	0.0016	0.0043	0.017	0.0022	0.0018
UCL	0.0033	データ不明	0.0267	0.00778	0.00663	0.00287	0.00658	0.0308	0.0049	0.00307
コメント										
年度	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
試料	かぼちゃペースト	かぼちゃペースト	にんじんペースト	とうもろこしペースト	かぼちゃペースト	ほうれんそうペースト	にんじんペースト	とうもろこしペースト	かぼちゃペースト	ほうれんそうペースト
農薬等	EPN	フェニトロチオン	マラチオン	フェニトロチオン	フェントエート	フェニトロチオン	マラチオン	フェニトロチオン	EPN	マラチオン
添加濃度ug/g	0.18	0.15	0.36	0.54	0.08	0.05	0.36	0.5	0.24	0.8
平均値	0.16610	0.13580	0.34560	0.49091	0.07363	0.04761	0.34324	0.45785	0.21406	0.739322
標準偏差	0.02877	0.01843	0.06152	0.07710	0.01128	0.00875	0.03313	0.06164	0.00308	0.107392
報告値	0.1642	0.1252	0.3176	0.4222	0.0612	0.0382	0.4896	0.4800	0.2390	0.7184
Zscore	-0.07	-0.58	-0.46	-0.89	-1.10	-1.08	4.42	-1.19	0.81	-0.19
UCL120%	0.216	0.180	0.432	0.648	0.096	0.060	0.432	0.600	0.288	0.960
LCL70%	0.126	0.105	0.252	0.378	0.056	0.035	0.252	0.350	0.168	0.560
R平均値	0.0141	データ不明	0.0245	0.0304	0.00517	0.00327	0.0218	0.029	0.015	0.049
報告値	0.017	0.005	0.024	0.019	0.0052	0.0034	0.048	0.048	0.018	0.041
UCL	0.031	データ不明	0.0517	0.0643	0.01093	0.0069	0.0461	0.061	0.0317	0.1036
コメント	2σ除外									
年度	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
試料	液卵	液卵	鶏肉ペースト	鶏肉ペースト	鶏肉ペースト	鶏肉ペースト	鶏肉ペースト	鶏肉ペースト	鶏肉ペースト	鶏肉ペースト
農薬等	フルベンダゾール	フルベンダゾール	スルファジミジン	スルファジミジン	スルファジミジン	スルファジミジン	スルファジミジン	スルファジミジン	スルファジミジン	スルファジミジン
添加濃度ug/g	0.2	0.32	0.2	0.18	0.12	0.16	0.2	0.15	0.18	
平均値	0.18520	0.28250	0.18110	0.16235	0.10772	0.14598	0.19370	0.14364	0.16669	
標準偏差	0.02972	0.04102	0.02853	0.02305	0.01495	0.02051	0.11263	0.02306	0.02253	
報告値	0.1726	0.2618	0.1934	0.1552	0.1368	0.1370	0.2168	0.1730	0.1716	
Zscore	-0.51	-0.50	0.43	-0.31	1.95	-0.44	1.33	1.27	0.22	参加せず
UCL120%	0.240	0.384	0.240	0.216	0.144	0.192	0.240	0.180	0.216	
LCL70%	0.140	0.240	0.140	0.126	0.084	0.112	0.140	0.105	0.126	
R平均値	0.0143	データ不明	0.0149	0.01324	0.0086	0.0119	0.0124	0.015	0.0118	
報告値	0.015	0.01	0.014	0.014	0.013	0.013	0.026	0.032	0.008	
UCL	0.0302	データ不明	0.0315	0.028	0.0183	0.0251	0.0261	0.031	0.025	
コメント	R管理限界線									

方法

1 外部精度管理調査の実施と報告

毎年度、秦野研究所が実施する外部精度管理調査に参加するため、県健康福祉部生活衛生局衛生課を通じ、参加申込を行った。

当研究所の食品班では、例年、残留農薬検査 I および残留動物用医薬品検査に参加し、2014 年は全国で 484 機関が調査に参加した。

2 残留農薬検査 I の実施方法

2006 年度以降、残留農薬検査の試料はにんじん、とうもろこし、かぼちゃ、ほうれんそうペーストの基材に、クロルピリホスおよびマラチオン、フェントロチオン、フェントエート、EPN 中の 1 農薬が添加されていた。試料調製は 2006 年度から 2012 年度の 7 年間は、当研究所の個別試験法により、アセトンによる液-液抽出で、また、2013 年度以降は実際の収去検査で用いている一斉分析法によりアセトニトリル抽出後、固相カラム精製により実施した。

また、分析機器は 10 年間、GC-FPD を用い、検量線は 5 点による絶対検量線法、2014 年度からは必要に応じてマトリックス検量線法を用いた。

3 残留動物用医薬品の試験方法

2006 年度および 2007 年度の試料は、液卵中にフルベンダゾールが、2008 年度以降は鶏肉ペーストを基材にスルファジミジンが添加されていた。

2006 年度から 2014 年度の 9 年間は、アセトニトリルによる抽出後、特に精製工程を経ず実施した。

また、分析機器は、LC-MS を用い、検量線は 5 点による絶対検量線法、2013 年度からは原点を通さない検量線を作成した。

4 10 年間の外部精度管理調査結果のまとめ

試験検査結果は、秦野研究所において測定値の照査、異常値の検出などのデータのスクリーニングののち、n=5 の測定値を用いた平均値、分散、標準偏差などの統計量が算出された。

報告値の評価は、X bar R 管理図ならびに Z-スコアにより行われた。X bar 管理図は各機関から報告された n=5 の測定値から得た平均値と全機関平均値および管理限界線(添加量の 120%および 70%)による解析、R 管理図は各機関の報告値の範囲(最大値と最小値の差)と全機関の平均範囲および管理限界線による解析、Z-スコアは各機関の報告値の平均値と全機関の総平均値および全機関の平均値の標準偏差から算出され

た。

測定値の分布には外れ値やゴミの混入などを伴うことがあるが、こうした外れ値の影響を受けにくい統計量としてロバスト統計量を用いる場合がある。秦野研究所では従来方式およびロバスト方式の統計量の評価を行っているが、今回の報告では、従来方式のデータを用いた。

結果および考察

1 10 年間の外部精度管理調査結果

1) X bar 管理図による評価

2006 年度から 2015 年度の 10 年間の外部精度管理調査結果(総括表)を表 1 に示した。

また、10 年間のクロルピリホスの結果を図 1 に示した。クロルピリホスに関する当研究所の報告値は添加量および全機関の総平均値より低めで推移しているが、添加量に対して 70 から 120%で設定される管理限界線の中に収まっていた。

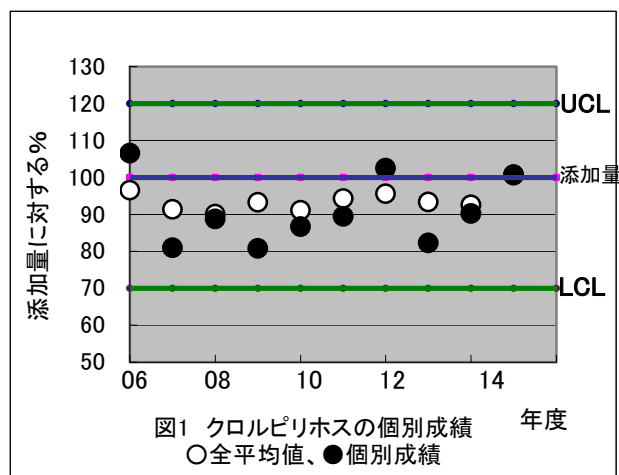
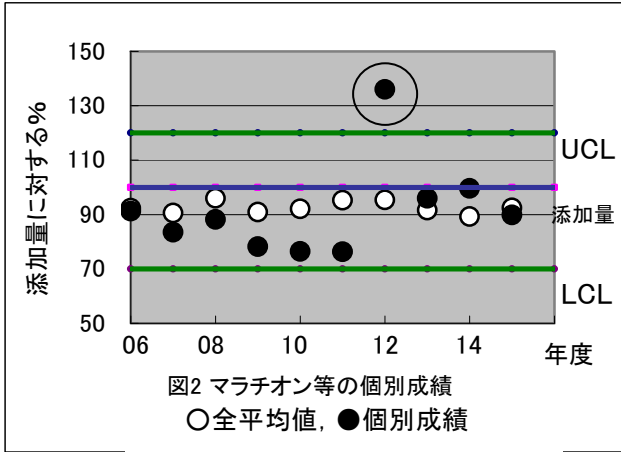


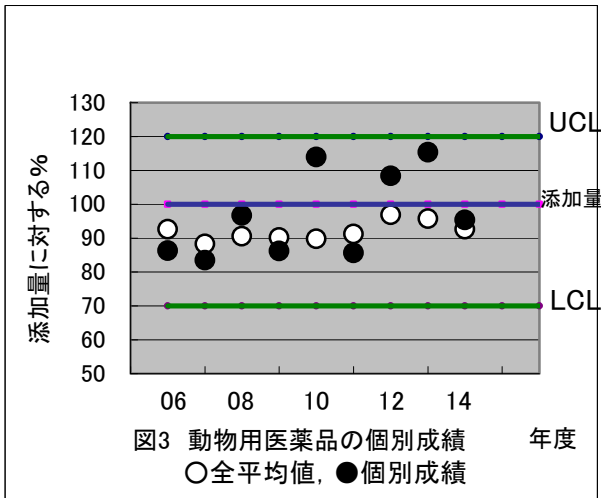
図1 クロルピリホスの個別成績
○全平均値、●個別成績

毎年実施しているクロルピリホスのほかに添加されている農薬マラチオン、フェントロチオン、フェントエートまたは EPN の結果を一括して図 2 に示した。

マラチオン、フェントロチオン、フェントエートまたは EPN については、総平均値より低い水準で推移し、特に 2009 年度から 2011 年度の 3 年間は下部管理限界線に近いものであった。しかし、2012 年度は一転して、上部管理限界線を上回り、報告値は 2 シグマ法で「外れ値」として棄却されることとなった。2013 年度以降、報告値は総平均値および添加量とも近く、良好な値を報告できている。



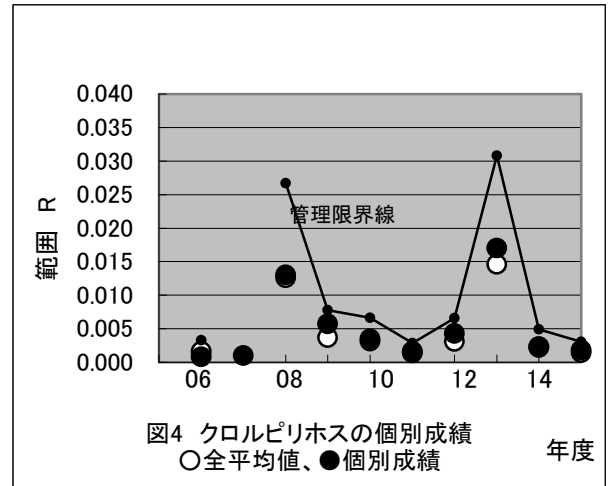
動物用医薬品フルベンダゾール（2006、2007 年度）およびスルファジミジン（2008～2014 年度）の結果を図 3 に示した。フルベンダゾールおよびスルファジミジンについては、2006 から 2009 年度までは比較的総平均値と近い報告値を報告してきたが、2010 年度以降は当研究所の報告値は総平均値より高めであり、添加量をも上回る年度も見られた。報告値が添加量に対して 70 から 120% で設定される管理限界線の中には収まっていた。なお、2015 年度は調査に参加しなかった。



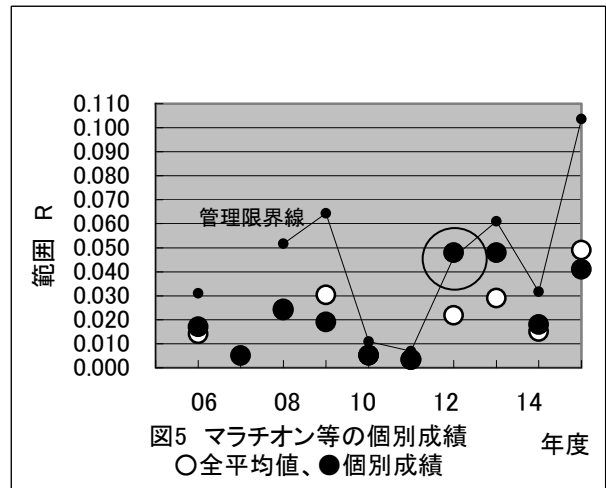
2) R 管理図による評価

当研究所の報告値の最大値と最小値の差、すなわち範囲についても同様に、10 年間のデータを整理した。

クロルピリホスの R 管理図を図 4 に示した。クロルピリホスの報告値の範囲はほぼ総平均値と重なり、範囲の管理限界線の中に収まっていた。



マラチオン等の R 管理図の結果を図 5 に示した。2012 年度および 2013 年度の報告値の範囲が総平均値に比べ高めであったが、管理限界線を超えるものはなかった。



フルベンダゾールおよびスルファジミジンの R 管理図の結果を図 6 に示した。動物用医薬品 2 種の範囲については、例年総平均値に近い数値を報告してきたが、2012 年度および 2013 年度の範囲は総平均値に比べ高めであり、特に 2013 年度の報告値はわずかに管理限界線を超え、範囲が管理限界線を超える旨の報告を受けた。

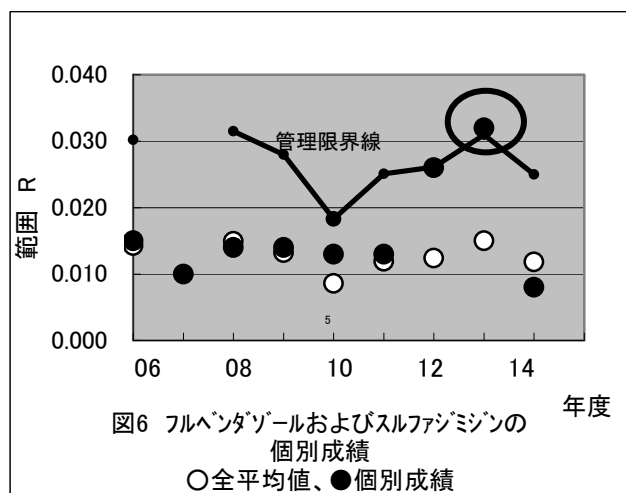


図6 フルベンダゾールおよびスルファジミジンの個別成績
○全平均値、●個別成績

2 改善措置が必要と評価された内容と原因究明

1) 2012年度のマラチオンの報告値が2シグマ処理で除外された事例

マラチオンの報告値が2シグマ処理で「除外」されたことを受け、原因究明および改善措置を行った。

マラチオンの報告値が総平均値及び添加量を上回り、2シグマ処理で除外された原因としては、以下の2点が考えられた。2012年度の試料への添加量が、通常収去検査で実施している濃度よりも高く、予め作成した検量線の範囲に入らなかったため、検量線の範囲に入るよう、GC-FPDへの注入溶液を希釈して再注入する必要があったが、この希釈操作の精度が高くなかったこと、さらに調査試料で配布されたにんじんペーストは通常の収去検査で取り扱わない試料であり、本調査後の実験でマトリックスを添加した検量線を作成して分析することにより、低めの結果が得られたことが明らかとなり、作物由来のマトリックスが分析値に影響していた可能性が考えられた。

そこで、このように検量線の範囲を上回る濃度の農薬が検出される可能性がある場合には、希釈操作の精度をあげるか、または、試料溶液を検量線の範囲に入るよう調製し直すこと、にんじんなど作物由来のマトリックスが影響する場合は、マトリックスを加えた検量線を作成して、結果を求めることも必要なケースがあることを十分認識し、今後の検査に対応していくため標準作業書を改定した。

2) 2013年度動物用医薬品スルファジミジンの検査において測定値の範囲Rが管理限界線を上回った事例

スルファジミジンの報告値の範囲が「管理限界線を越えた」要因について検討した結果、秦野研究所からの総括報告書において、「各検査機関からの報告値の機関内変動は総じて小さい」との記載があったことか

ら、相対的に各検査機関の報告値の絶対値に比べ、最大値と最小値の差である範囲が極めて小さかった。なお、管理限界線 (UCL=0.031) と当所報告値 (R=0.032) の差は、実際の収去検査においては端数処理される桁の差であった。

しかし、当研究所の報告値が管理限界線を越えたとの所見を受けたことから、今後も検査の各工程においてダブルチェックを行うなど、常に細心の注意を払いながら今後も精度の高い操作を心がけるとともに、検査結果については、自主基準への適合や異常の有無を確認した上で、結果を報告していく。

3 改善措置後の外部精度管理調査結果

2012年度および2013年度に外部精度管理調査結果の不適合事例を経験し、前処理方法等の変更等を行った。

残留農薬の調査においては、2013年度から実際に収去検査で用いている方法の妥当性評価が完了したため、通常の試験で用いているアセトニトリル抽出に固相カラムを用いた精製方法を組み合わせた手法で調査を実施し、必要に応じてマトリックスを添加した検量線を作成した。また、調査においては、予めn=1での予備試験を実施し、おおよその推定添加量を予測した上で、機器に注入したあと試験溶液を再希釈しなくても済むよう、定められた検量線内に収まるように試験溶液を調製することにした。

その結果、クロルピリホスおよびマラチオン等の残留農薬の調査においては、2013年度以降の当研究所の報告値は全平均値および添加量に近い報告値を提出することができている。

また、スルファジミジン等の残留医薬品検査調査においても、n=5のデータのばらつきを最小限に抑えることができ、範囲Rの評価においても管理限界線以下で範囲の総平均値に近い評価を得ている。

4 外部精度管理結果から見える当研究所の検査結果の傾向(主としてZスコアの結果から)

過去10年間における当研究所のZスコアを図7に示した。Zスコアは外れ値を棄却した全報告値の各機関の総平均値と個々の測定値の差を全機関の報告値の標準偏差で除して表されるが、一般的に、「スコアの絶対値が2未満の範囲にある」と「良好」、2以上3未満であると「改善措置が必要か否かの検討が必要」、3以上であると「改善の必要あり」と判断される⁴⁾。

当研究所のこの10年間の報告値のZスコアは概ね±2の範囲に入っており、ほとんどが1シグマの範囲

に入る良好な結果であった。

残留農薬であるマラチオンの報告値が2シグマ処理で「除外」された2012年のスコアは4.4とスコア3を超え、改善措置が必要と判断される数値であった。

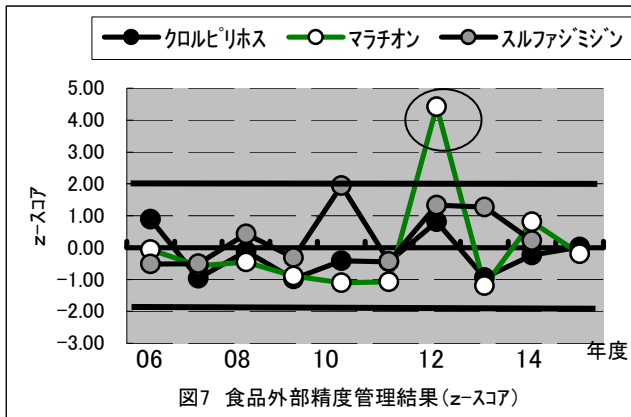


図7 食品外部精度管理結果(z-スコア)

外部精度管理調査の結果、Z-スコアが±2の範囲に入っていることは大前提であり、2012年のマラチオンの報告値はそれを大きく上回るものであり、静岡県食品衛生監視指導計画および試験検査実施計画要領に従って食品関係の収去検査を実施している機関として猛省すべき事例であった。

10年間のクロロピリホスおよびマラチオン等の残留農薬のZ-スコアを通して評価すると、2011年以前のスコアは±2の範囲内とはいえ、0を下回る「-」の評価が多かった。すなわち、研究所の報告値が全平均値を下回る数値であり、当研究所の数値は抽出の不十分や抽出過程後のロスをはじめ何らかの「-」傾向を示す要因があったのではないかと推察される。2013年以降は、スコア「0」を挟んで「+」と「-」を適度に行き来する理想的なスコアになっている。

また、動物用医薬品の調査では、2010年のスルファジミジンのスコアは1.95で、良好と判断されたものの、改善措置が必要か否かの判断を求められる数値に近いものであった。10年間のZ-スコアは±2以内に入っており、スコアは「0」を挟んで「+」および「-」を繰り返しており、研究所の報告値が「+」傾向や「-」傾向が強いとは言えない状況と考えられる。

まとめ

2012年度の外部精度管理調査において、残留農薬マラチオンの報告値が機関平均値及び添加量を上回り2シグマ処理で「除外」されたことから、2013年度以降の調査においては、従来この調査で実施していた個別試験法ではなく、妥当性評価を終了した通常の収去検査で用いている方法をベースに試験をすることとし

た。

また、予めn=1での予備試験を実施し、おおよその添加量を予測した上で、n=5の検査及び調査検体への添加回収試験(n=1)を実施し、検査結果については、検量線(相関係数0.99以上)、n=5の定量値(変動係数10%以下)及び添加回収試験(回収率70~120%)について自主基準を設け、適合することを確認した上で報告値を作成している。

さらに、検査をしていく上で、試料のマトリックスの影響が避けられない場合には、マトリックス検量線を作成するよう検査標準作業書を改定した。

2012年度の残留農薬の外部精度管理調査において2シグマ処理で「除外」されるほど他機関と離れた数値を報告したこと、2013年度の残留医薬品検査において報告値の範囲が「管理限界線を超えたこと」を受け、今後の収去検査の各工程については、常に細心の注意を払い、今後も更なる残留農薬検査および動物用医薬品等検査の真度や精度を追及し、県民の食生活に対する安全や安心に寄与できるよう努めていく。

文献

- 1) 厚生省：都道府県が設置する食品衛生検査施設における検査又は試験(検査等)に関する事務の管理基準、食品衛生法施行規則の一部を改正する省令(厚生省令第2号)、平成9年1月16日
- 2) 静岡県健康福祉部生活衛生局薬事課：検査等精度管理委員会設置運営要領、平成26年4月1日
- 3) 静岡県検査等精度管理委員会：平成27年度検査等精度管理事業の基本方針等について、平成27年5月19日
- 4) 一般財団法人食品薬品安全センター秦野研究所：食品衛生外部精度管理調査結果報告書—総括報告書—、平成18年度~平成27年度(神奈川県)

学会・研究会の報告

環境科学部

- 1) 富士山の地下水の保全と活用について
村中康秀
平成 27 年度「富士市民大学前期ミニカレッジ」
2015. 5. 21 (富士)
- 2) 駿河湾における富士山地下水海底湧出場所の推定(II)
村中康秀, 神谷貴文, 伊藤 彰, 大山康一,
渡邊雅之, 小野昌彦, 丸井敦尚
日本地球惑星科学連合 2015 年大会
2015. 5. 26 (千葉)
- 3) ストロニウム同位体比によるわさび産地判別の有用性
神谷貴文, 中村佐知子, 伊藤 彰, 大山康一,
西島卓也, 申 基澈
日本地球惑星科学連合 2015 年大会
2015. 5. 27 (千葉)
- 4) カーテンに含有する難燃剤の実態調査及び放散試験
小郷沙矢香, 久米一成
第 24 回環境化学討論会
2015. 6. 24 (札幌)
- 5) 富士山地域の地下水の特徴と持続可能な地下水利用
神谷貴文
「自然と医療の調和」シンポジウム 2015
2015. 9. 5 (富士宮)
- 6) 市販カーテンに含有される難燃剤の実態調査及び放散
挙動について
小郷沙矢香, 久米一成
環境科学会 2015 年会
2015. 9. 8 (大阪)
- 7) 静岡県における外来種ヤンバルトサカヤスデの分布の
推移
神谷貴文
第 18 回自然系調査研究機関調査研究・活動事例発表
会
2015. 11. 5 (千葉)
- 8) エミッションセルを用いたカーテンから放散される難
燃物質の評価について
小郷沙矢香, 久米一成
平成 27 年度室内環境学会学術大会
2015. 12. 3 (沖縄)
- 9) 室内におけるホルムアルデヒド発生源オンサイトスク
リーニング法の開発
鈴木光彰, 小郷沙矢香, 河上 由行
第 52 回全国衛生化学技術協議会年会
2015. 12. 4 (静岡)
- 10) 廃止に至らない県内一般廃棄物最終処分場の実態把握
大山康一, 村中康秀, 鈴木光彰, 伊藤 彰,
小郷沙矢香

第 52 回全国衛生化学技術協議会年会
2015. 12. 4 (静岡)

- 11) 富士山南麓の地下水の特徴と保全・活用方策について
神谷貴文
公益財団法人粟井英朗環境財団第 5 回水資源講座
2015. 12. 5 (富士宮)
- 12) 室内環境中にカーテンから放散される難燃剤の実態調
査及び放散挙動
小郷沙矢香, 久米一成
静岡食品環境フォーラム
2015. 12. 17 (静岡)
- 13) ストロニウム安定同位体比によるワサビ産地判別の
可能性
神谷貴文, 中村佐知子, 伊藤 彰, 小郷沙矢香,
申 基澈, 西島卓也, 大山康一, 村中康秀
第 5 回同位体環境学シンポジウム
2015. 12. 25 (京都)
- 14) 県内ゴルフ場の排水に含まれる残留農薬の監視状
及び県内河川における未規制化学物質調査状況について
小郷沙矢香, 大山康一
平成 27 年度しずおか環境調査研究推進連絡会議
2016. 1. 22 (静岡)
- 15) エミッションセルを用いたカーテンから放散される難
燃物質の評価について
小郷沙矢香, 久米一成
第 52 回静岡県公衆衛生研究会
2016. 2. 12 (静岡)
- 16) 廃止に至らない県内一般廃棄物最終処分場の実態把握
大山康一, 伊藤 彰, 鈴木光彰, 村中康秀,
簾内常行
第 52 回静岡県公衆衛生研究会
2016. 2. 12 (静岡)
- 17) 震災時における湧水活用マップの作成
伊藤 彰
新成長戦略研究チャレンジ研究成果発表会
2016. 3. 3 (磐田)

微生物部

- 1) 静岡県における SFTS ウイルスの浸淫実態
池ヶ谷朝香, 荒畑沙織, 佐原啓二, 川森文彦,
大橋典男
第 23 回ダニと疾患のインターフェースに関するセミ
ナー (SADI)
2015. 6. 26 (宮城)
- 2) One-tube nested PCR による *Oriental tsutsugamushi* の
検出
川森文彦, 池ヶ谷朝香, 荒畑沙織, 佐原啓二,
大橋典男
第 23 回ダニと疾患のインターフェースに関するセミ

- ナー (SADI) 2015. 11. 28 (東京)
2015. 6. 26 (宮城)
- 3) リケッチア感染症の迅速検査法体系の構築
川森文彦, 池ヶ谷朝香, 荒畑沙織, 佐原啓二
平成 27 年度日本獣医公衆衛生学会 (中部地区)
2015. 8. 29 (新潟)
- 4) 静岡県の野生動物におけるレプトスピラ保菌状況
牧田幸久, 松橋平太, 長岡宏美, 川森文彦
平成 27 年度日本獣医公衆衛生学会 (中部地区)
2015. 8. 29 (新潟)
- 5) 気泡発生装置使用浴槽におけるモノクロラミン消毒効果の検証
長岡宏美, 市村祐二, 青木信司, 江口大介, 神野透人,
小坂浩司, 泉山信司, 八木田健司, 縣 邦雄,
片山富士男, 榎原広里, 和田裕久, 杉山寛治,
倉文明
日本防菌防黴学会第 42 回年次大会
2015. 9. 2 (大阪)
- 6) ダニ媒介性感染症 (SFTS) の静岡県での感染リスク
池ヶ谷朝香, 荒畑沙織, 酒井悠希子, 佐原啓二,
川森文彦
平成 27 年度静岡県森林・林業技術研究発表会
2015. 9. 4 (静岡)
- 7) マイクロミニピッグを用いたノロウイルス感染増殖系の検討
荒畑沙織, 池ヶ谷朝香, 佐原啓二, 川森文彦,
記野秀人, 鈴木哲朗
第 30 回地研全国協議会 関東甲信静支部ウイルス研究部会研究会
2015.10.1 (さいたま)
- 7) マイクロミニピッグ腸内でヒトノロウイルスは増殖できるか?
荒畑沙織, 池ヶ谷朝香, 佐原啓二, 川森文彦,
記野秀人, 鈴木哲朗
静岡県立大学 US フォーラム 2015
2015. 9. 29 (静岡)
- 8) 静岡県のイノシシにおける E 型肝炎ウイルスの浸淫状況
荒畑沙織, 池ヶ谷朝香, 佐原啓二, 川森文彦
第 36 回日本食品微生物学会学術総会
2015. 11. 12 (川崎)
- 9) 食中毒事例で検出されたウェルシュ菌の分子疫学解析
鈴木秀紀, 牧田幸久, 森主博貴, 松橋平太,
柴田真也, 長岡宏美, 川森文彦
第 36 回日本食品微生物学会学術総会
2015. 11. 12 (川崎)
- 10) 静岡県における日本紅斑熱の疫学的考察
川森文彦, 池ヶ谷朝香, 荒畑沙織, 酒井悠希子,
佐原啓二, 大橋典男
第 22 回リケッチア研究会
- 11) 食中毒事例で検出されたウェルシュ菌の分子疫学解析
鈴木秀紀, 牧田幸久, 森主博貴, 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
2015. 12. 17 (静岡)
- 12) 静岡県内で捕獲した野生動物におけるレプトスピラ検出状況
牧田幸久, 鈴木秀紀, 森主博貴, 松橋平太,
柴田真也, 長岡宏美, 川森文彦,
第 28 回地研全国協議会 関東甲信静支部細菌研究部会研究会
2016. 2. 10 (静岡)
- 13) 本県で発生した食中毒事例から検出されたウェルシュ菌の分子疫学解析
鈴木秀紀, 牧田幸久, 森主博貴, 松橋平太,
柴田真也, 長岡宏美, 川森文彦, 高橋奈緒美,
八木美弥, 西尾智裕, 高原勝行, 三輪好伸
第 52 回静岡県公衆衛生研究会
2016. 2. 12 (静岡)
- 14) 静岡県のイノシシにおける E 型肝炎ウイルス保有状況
荒畑沙織, 酒井悠希子, 池ヶ谷朝香, 佐原啓二,
川森文彦
第 52 回静岡県公衆衛生研究会
2016. 2. 12 (静岡)
- 15) モノクロラミンの浴槽水消毒条件の検討
牧田幸久, 鈴木秀紀, 森主博貴, 松橋平太,
柴田真也, 長岡宏美, 川森文彦, 小澤匡宏,
山内薫明, 森 健, 青木信和, 市村祐二
第 52 回静岡県公衆衛生研究会
2016. 2. 12 (静岡)
- 16) 静岡県の野生動物におけるレプトスピラ保菌状況
牧田幸久, 松橋平太, 長岡宏美, 川森文彦
平成 27 年度日本獣医師会獣医学術学会年次大会
2016. 2. 26 (秋田)
- 17) リケッチア感染症の迅速検査法体系の構築
川森文彦, 池ヶ谷朝香, 荒畑沙織, 佐原啓二
平成 27 年度日本獣医師会獣医学術学会年次大会
2016. 2. 26 (秋田)
- 医薬食品部**
- 1) 指定薬物の検出事例について
岩切靖卓, 瀧野瑠衣, 金子亜由美, 渡辺陽子,
今津佳子, 小和田和宏
第 52 回全国薬事指導協議会総会
2015. 10. 23 (東京)
- 2) 静岡県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について
前田有美恵, 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 48 回東海薬剤師学術大会
2015. 11. 29 (四日市)
- 3) 加工食品中に混入された農薬の一斉分析法の開発
山崎喜与子, 竹下由布子, 鈴木明子, 小和田和宏
第 52 回全国衛生化学技術協議会年会
2015. 12. 4(静岡)
- 4) カテキン又はクロロゲン酸を含有する健康食品
長倉美由紀, 横山玲子, 久保山真帆, 小和田和宏
第 52 回全国衛生化学技術協議会年会
2015. 12. 4(静岡)
- 5) つり下げ式防虫剤の防虫成分の飛散状況
横山玲子, 久保山真帆, 長倉美由紀, 小和田和宏
第 52 回全国衛生化学技術協議会年会
2015. 12. 4(静岡)
- 6) 電解水を用いたお掃除シートに関する調査
横山玲子, 久保山真帆, 長倉美由紀, 小和田和宏
第 52 回全国衛生化学技術協議会年会
2015. 12. 4(静岡)
- 7) ファルマバレープロジェクト創薬探索研究
安藤隆幸, 大場 舞, 小郷尚久, 小和田和宏,
浅井章良
第 52 回全国衛生化学技術協議会年会
2015. 12. 4(静岡)
- 8) 静岡県の医薬品等収去検査体制
今津佳子
第 52 回全国衛生化学技術協議会年会
2015. 12. 4(静岡)
- 9) 指定薬物の構造決定事例について
岩切靖卓, 瀧野瑠衣, 金子亜由美, 渡辺陽子,
今津佳子, 小和田和宏
静岡食品環境フォーラム
2015. 12. 17 (静岡)
- 10) 加工食品中に混入された農薬の一斉分析法の開発
山崎喜与子, 竹下由布子, 鈴木明子, 小和田和宏
第 52 回静岡県公衆衛生研究会
2016. 2. 12 (静岡)
- 11) 下痢性貝毒(オカダ酸群)検査の妥当性評価について
竹下由布子, 山崎喜与子, 鈴木明子, 小和田和宏
第 52 回静岡県公衆衛生研究会
2016. 2. 12 (静岡)
- 12) 指定薬物の検出と迅速な県民への情報提供について
岩切靖卓, 瀧野瑠衣, 金子亜由美, 渡辺陽子,
今津佳子, 小和田和宏
第 52 回静岡県公衆衛生研究会
2016. 2. 12 (静岡)
- 13) 医薬品等試験検査の妥当性確認について
渡辺陽子, 岩切靖卓, 瀧野瑠衣, 金子亜由美,
今津佳子, 小和田和宏
第 52 回静岡県公衆衛生研究会
2016. 2. 12 (静岡)
- 14) 吊り下げ式防虫剤に含まれる防虫成分の拡散状況
横山玲子, 久保山真帆, 長倉美由紀, 小和田和宏
第 52 回静岡県公衆衛生研究会
2016. 2. 12 (静岡)
- 15) 電解水を用いたお掃除シートに関する調査
横山玲子, 久保山真帆, 長倉美由紀, 小和田和宏
第 52 回静岡県公衆衛生研究会
2016. 2. 12 (静岡)
- 16) 抗ノロウイルス活性を有する低分子化合物の探索
大場 舞, 岡智一郎, 安藤隆幸, 荒畑沙織,
池ヶ谷朝香, 高木弘隆, 小郷尚久, 小和田和宏,
川森文彦, 浅井章良
日本薬学会第 136 年会
2016. 3. 28(横浜)
- 大気水質部**
- 1) 浜名湖の流動と水質環境
内山道春
Ⅱ型研究「沿岸海域環境の物質循環現状把握と変遷解析に関する研究」平成 27 年度第 1 回全体会議
2015. 6. 30 (東京)
- 2) 関東甲信静における PM_{2.5} のキャラクターゼーション
(第 6 報)
三宅健司
第 56 回大気環境学会年会
2015. 9. 15 (東京)
- 3) 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
生活と環境全国大会全国環境衛生職員協議会事例研究発表会
2015. 10. 21 (京都)
- 4) 今之浦川於福橋における湧水に由来する硝酸性窒素寄与率の評価
小山祐人
平成 27 年度全国環境研協議会関東甲信静支部水質専門部会
2015. 10. 23 (長野)
- 5) 静岡県における平成 26 年度の PM_{2.5} 常時監視結果について
紅林佑希
平成 27 年度全国環境研協議会関東甲信静支部大気専門部会
2015. 11. 13 (静岡)
- 6) 夏季の浜名湖における湖心部深層海水の移動と水質への影響
内山道春
浜名湖をめぐる研究者の会
2015. 12. 5 (浜松)

- 7) 夏季の浜名湖における湖心部深層海水の移動と水質への影響
内山道春
静岡食品環境フォーラム
2015. 12. 17 (静岡)
- 8) 微小粒子状物質 (PM2.5) の濃度予測に関する研究
三宅健司, 宮原鐘一, 川嶋久実
第 52 回静岡県公衆衛生研究会
2016. 2. 12 (静岡)
- 9) 微小粒子状物質 (PM2.5) の常時監視について
紅林佑希, 三宅健司, 篠原英二郎, 宮原鐘一, 川嶋久実
第 52 回静岡県公衆衛生研究会
2016. 2. 12 (静岡)
- 10) 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
Ⅱ型研究「山地森林生態系の保全に係わる生物・環境モニタリング」2015 年度第 2 回検討会
2016. 3. 15 (新潟)

表 彰 等

環境科学部

- 1) 第 52 回全国衛生化学技術協議会年会環境・家庭用品部門優秀発表賞
「廃止に至らない県内一般廃棄物最終処分場の実態把握」
2015. 12. 4
大山康一
- 2) 第 52 回静岡県公衆衛生研究会第 4 分科会優秀演題
「廃止に至らない県内一般廃棄物最終処分場の実態把握」
2016. 3. 7
大山康一、伊藤 彰、鈴木光彰、村中康秀、簾内常行

微生物部

- 1) 大同生命厚生事業団「地域保健福祉研究助成」
「イノシシにおける食中毒起因菌保有実態の解明」
2015. 10. 14
森主博貴, 松橋平太
- 2) 平成 27 年度日本獣医師会獣医学術学会賞 (公衆衛生部門)
「リケッチア感染症の迅速検査法体系の構築」
2016. 2. 28
川森文彦, 池ヶ谷朝香, 荒畑沙織, 佐原啓二
- 3) 第 52 回静岡県公衆衛生研究会第 3 分科会 (生活衛生部門) 優秀演題
「モノクロラミンの浴槽水消毒条件の検討」
2016. 3. 7
牧田幸久, 鈴木秀紀, 森主博貴, 松橋平太, 柴田真也, 長岡宏美, 川森文彦, 小澤匡宏, 山内薫明, 森 健, 青木信和, 市村祐二

医薬食品部

- 1) 三級知的財産管理技能士 (管理業務) 検定合格
2015. 8. 24
安藤隆幸
- 2) 第 3 種放射線取扱主任者免許取得
2015. 10. 21
竹下由布子
- 3) 職務発明認定 (ノロウイルス感染抑制剤)
2015. 11. 12
大場 舞, 安藤隆幸
- 4) 第 52 回静岡県公衆衛生研究会第 3 分科会(食品衛生部門)優秀演題
「加工食品中に混入された農薬の一斉分析法の開発」
2016. 3. 7
山崎喜与子

大気水質部

- 1) 全国環境研協議会関東甲信静支部長表彰
2015. 10. 16
内山道春
- 2) 生活と環境全国大会全国環境衛生職員協議会事例研究発表会優秀発表奨励賞
2015. 10. 21
紅林佑希
- 3) 第 52 回静岡県公衆衛生研究会第 4 分科会優秀演題
「微小粒子状物質 (PM2.5) の濃度予測に関する研究」
2015. 3. 7
三宅健司
- 4) 静岡県ひとり一改革くらし・環境部長表彰
「広報グランプリ」
2016. 3. 15
大気水質部大気騒音環境班

学 位 取 得

医薬食品部

- 1) 博士(薬科学) 静岡県立大学
「抗ノロウイルス活性を有する低分子化合物の探索」
2016. 3. 17
大場 舞

大気水質部

- 1) 博士(生命薬科学) 静岡県立大学
「シアリダーゼの蛍光基質を用いたインフルエンザ
ウイルス感染細胞の可視化法」
2016. 3. 17
紅林 祐希

編集委員会

平松裕志（委員長）

前田有美恵

佐原啓二

小和田和宏

川嶋久実

高橋 真

大山康一

森主博貴

大場 舞

宮原鐘一

静岡県環境衛生科学研究所報告

（第 58 号）

平成 28 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)



環境の理想郷“ふじのくに”の創造