

Shizuoka-Ken Kankyō Eisei Kagaku
Kenkyūsho Hōkoku 64(2021)
ISSN 1343-246X

静岡県環境衛生科学研究所報告

令和3年度

Bulletin
of
Shizuoka Institute of
Environment and Hygiene

No.64 2021

静岡県環境衛生科学研究所

はじめに

静岡県は、温暖な気候や世界遺産である富士山をはじめとする豊かで多様な自然環境に囲まれ、多くの自然の恵みを享受して、自然と共生しながら豊かで安全・安心な社会を築いてまいりました。

新型コロナウイルスによる感染症の収束が未だ見通せない中、地球規模の気候変動危機によって脱炭素・循環型社会への構造転換を迫られており、こうした社会情勢や環境課題の変化に適切に対応すべく、本県では令和4年3月に「第4次静岡県環境基本計画」を策定し、地球環境を守り、地域資源を活かし共に支え合う、「環境と生命の世紀」にふさわしい“ふじのくに”の実現を目指しています。

静岡県環境衛生科学研究所は、令和2年7月に静岡市から藤枝市に新築移転し、多様化する環境問題や健康危機管理事案の発生に的確かつ迅速に対応するとともに、環境及び保健衛生の科学的・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の調査研究、試験検査、常時監視測定などの業務に取り組み、その成果や結果を広く情報発信しています。

環境分野では、温暖化や新たな化学物質による環境汚染、大気・水質等に係る環境保全対策や地下水のエネルギー活用等、持続可能な社会を目指し必要な調査研究を行っています。

また、保健衛生の分野では、新型コロナウイルスの遺伝子変異による流行への対応はもとより、食中毒や新たな感染症の発生、医薬品の品質や食品の安全性確保のための試験検査や調査研究、創薬に関連した化合物管理、有機合成研究等を行っています。

本報告は、令和3年度の当研究所における調査研究の成果をとりまとめたものであり、皆様に広く御覧いただき御指導・御助言をいただけましたら幸いです。

令和4年 10 月

静岡県環境衛生科学研究所長 手老 豊

目 次

論 文

環境科学部

- 1 LC/MS/MS による環境試料中のアクリルアミド定量分析
瀧井美樹, 竹下由布子, 村中康秀----- 1

微生物部

- 2 静岡県における動物の重症熱性血小板減少症候群ウイルス侵淫状況について
鈴木秀紀, 牛飼裕美, 小野田伊佐子, 有田世乃, 長岡宏美----- 7
- 3 静岡県における新興食中毒細菌の汚染状況
大越魁, 宮川真澄, 中島慶太郎, 小川紋, 柴田真也
石神勝幸, 長岡宏美----- 10

医薬食品部

- 4 化粧品中の規制対象成分のスクリーニング法の開発
鈴木喬大, 栗原傑, 黒見公一, 金子亜由美
鈴木真紀, 杉山智登勢----- 14
- 5 FT-IR を用いた危険ドラッグの迅速分析法についての研究
栗原傑, 鈴木喬大, 黒見公一, 金子亜由美
鈴木真紀, 杉山智登勢----- 18
- 6 農産食品中の残留農薬検査結果 (2017 年度~2021 年度)
小林千恵, 柴田紘希, 山本幸, 杉山智登勢----- 21
- 7 迅速かつ簡単な前処理法による農薬食品中の残留農薬一斉分析法の検討 (第3報)
小林千恵, 柴田紘希, 山本幸, 杉山智登勢----- 27
- 8 豆乳類に関する調査
辻むつみ, 杉山智登勢----- 36
- 9 ワサビ根茎部の糖類含量の調査
山本幸, 柴田紘希, 小林千恵, 杉山智登勢, 久松奨----- 41

大気水質部

10 光化学オキシダントの当日濃度予測への機械学習の適用	
小田祐一-----	46
11 AI を用いた航空騒音識別の検討	
山口智久, 田村克浩-----	51
12 浜名湖浅海域における塩分の長期的な変動とその要因	
平井一行, 杉浦秀治, 中桐健志, 白岩誉裕希-----	56
学会・研究会報告 -----	63
表彰等 -----	64

CONTENTS

PAPERS

• Department of Environmental Science

- 1 Quantitative Analysis of Acrylamide in Environmental Samples by LC/MS/MS.
Miki TAKII, Yuko TAKESHITA and Yasuhide MURANAKA----- 1

• Department of Microbiology

- 2 Prevalence of Severe fever with Thrombocytopenia Syndrome Virus in Animal of Shizuoka Prefecture.

Hideki SUZUKI, Yumi USHIKAI, Isako ONODA
Yono ARITA and Hiromi NAGAOKA----- 7

- 3 Contamination Level of Emerging Food-borne Pathogenic Bacteria in Shizuoka.
Kai OKOSHI, Masumi MIYAKAWA, Keitaro NAKAJIMA
Aya OGAWA, Shinya SHIBATA, Katsuyuki ISHIGAMI
and Hiromi NAGAOKA----- 10

• Department of Pharmaceutical and Food Science

- 4 Study on Screening Method for Preservatives and UV Absorbers in Cosmetics.
Takahiro SUZUKI, Suguru KURIHARA, Koichi KUROMI
Ayumi KANEKO, Maki SUZUKI and Chitose SUGIYAMA----- 14

- 5 Study on Rapid Analysis Method for Dangerous Drugs by using FT-IR.
Suguru KURIHARA, Takahiro SUZUKI, Koichi KUROMI
Ayumi KANEKO, Maki SUZUKI and Chitose SUGIYAMA----- 18

- 6 Residual Pesticide Test Results in Agricultural Products (Apr.2017-Mar.2022).
Chie KOBAYASHI, Hiroki SHIBATA, Miyuki YAMAMOTO
and Chitose SUGIYAMA----- 21

- 7 Study of the Simultaneous Analytical Method for Pesticide Residues in Agricultural Products by Fast and Easy Preparation (3rd Report).
Chie KOBAYASHI, Hiroki SHIBATA, Miyuki YAMAMOTO
and Chitose SUGIYAMA----- 27

8 Investigation of Soy milkes.	
Mutsumi TSUJI and Chitose SUGIYAMA-----	36

9 Investigation of Suger Content in Rhizome og Wasabi.	
Miyuki YAMAMOTO, Hiroki SHIBATA, Chie KOBAYASHI	
Chitose SUGIYAMA and Susumu HISAMATU-----	41

• Department of Pollution Control

10 Application of Machine Larning to Same-day Forecast of Oxidants Concentration.	
Yuuichi ODA-----	46

11 Examination of Identification by AI in Aircraft Noise.	
Tomohisa YAMAGUICHI and Katsuhiko TAMURA-----	51

12 Study on Long-term Fluctuations of Salinity in the Shallow Waters of Lake Hamana and their Factors.	
Kazuyuki HIRAI, Hideharu SUGIURA, Takeshi NAKAGIRI	
and Takayuki SHIRAIWA-----	56

PRESENTATIONSAT CONFERENCES AND/OR SOCIETY MEETINGS -----	63
--	----

COMMENDATION -----	64
---------------------------	----

LC/MS/MSによる環境試料中のアクリルアミド定量分析

環境科学部 環境科学班 瀧井美樹, 竹下由布子, 村中康秀

Quantitative Analysis of Acrylamide in Environmental Samples by LC/MS/MS

Miki TAKII, Yuko TAKESHITA, Yasuhide MURANAKA

2021年5月の新聞報道において、富士川に流入する山梨県の雨畑川で採石業者が約10年にわたり排水処理汚泥を不法投棄し、凝集剤としてポリアクリルアミドを使用していたこと、富士川中下流域の堆積物にポリアクリルアミドが含まれている可能性があること、またポリアクリルアミドは紫外線などで人体に神経障害の発生や発がん性が懸念されるアクリルアミドに分解されるとの問題が報じられた。そのため静岡県は山梨県と連携し、県民の生活環境及び健康に影響を及ぼすおそれの有無を確認するため、アクリルアミドについて水及び底質中の含有状況を調査することとした。アクリルアミドの分析には、「化学物質分析法開発調査報告書（平成19年度）」に掲載の方法を採用し、予め本方法に従って分析操作を行い要求される感度及び分析精度を満たすことを確認した。続いて、本方法を用いて富士川流域河川環境試料を2021年7月、10月、2022年1月に分析した。その結果、2022年1月の調査において4地点から8.1 ng/L～41 ng/Lの範囲でアクリルアミドを検出したが、水道水の要検討項目の目標値等、人や水生生物への影響を考慮した各種指標値を十分に下回っていた。

Key words: 富士川, アクリルアミド, 水, 底質

Fuji river, acrylamide, aqueous environmental sample, sediment environmental sample

はじめに

2021年5月の新聞報道¹⁾において、富士川に流入する山梨県の雨畑川で採石業者が約10年にわたり排水処理汚泥を不法投棄し、凝集剤としてポリアクリルアミドを使用していたこと^{2,3)}、富士川中下流域の堆積物にポリアクリルアミドが含まれている可能性があること、またポリアクリルアミドは紫外線などで人体に神経障害の発生や発がん性が懸念されるアクリルアミドに分解されるとの問題が報じられた。このことから、2021年7月に山梨県と本県は「富士川の豊かな水環境の保全に向けた山梨県・静岡県協働プロジェクト」に関する覚書⁴⁾を締結し、両県が連携して富士川流域の水や底質等堆積物について調査を行うこととした。本県ではプロジェクトに基づき、県民の生活環境や健康に影響を及ぼすおそれの有無を確認するため、2021年7月から水及び底質等堆積物の調査を開始した。調査項目は、pH、浮遊物質質量(SS)、アクリルアミド、水質環境基準が設定されている項目のうち

アルキル水銀を除く26項目、化学物質排出移動量届出制度(PRTR制度)により富士川への排出が報告されている物質のうち環境基準値または指針値が定められている6物質とした。

調査対象物質のひとつであるアクリルアミドはポリアクリルアミドの単量体であり、水環境を経由した人の健康や生態系への有害な影響について知見の集積が必要な物質として「要調査項目」に選定されている。アクリルアミドの環境リスク評価^{5,6)}によると、本物質は皮膚から容易に吸収され、中毒症状は主に慢性障害で、神経症状と肝障害を起こすとある。また発がんリスクについては、ヒトでの発がん性が示唆されているものの、十分な証拠がないため、国際がん研究機関(IARC)の評価では2A(ヒトに対して恐らく発がん性がある)に分類されている。一方ポリアクリルアミドは、アクリルアミドを重合原料とする高分子化合物で、凝集剤のほか紙力増強剤などで使用され⁷⁾、医薬部外品等の原料として配合することが認められている成分である⁸⁾など毒性が低いとされている⁹⁾。また活性汚泥等の急速な生分解は受け難いものの、生物や光等によりゆっくり分解すると考えられている¹⁰⁾。

アクリルアミドの分析方法は、環境省が1974年から実施する「化学物質環境実態調査」事業で開発され「化学

静岡県環境衛生科学研究所

(〒426-0083, 藤枝市谷稲葉 232-1)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(232-1, Yainaba, Fujieda, 426-0083, Japan)

物質分析法開発調査報告書(平成19年度)¹¹⁾(以下、「白本」とする。)掲載の方法を用いた。化学物質環境実態調査では、環境試料の調査は白本の分析方法に従って実施すること、環境試料の調査実施前に、要求される検出感度及び分析精度を満たすか等分析方法の確認を実施することとなっている。「分析方法の確認」方法については「化学物質環境実態調査実施の手引き(令和2年度版)¹²⁾(以下、「手引き」とする。)」に詳細に示されている。富士川流域河川環境試料中のアクリルアミド調査を実施するにあたり、調査開始前に白本のアクリルアミド分析方法に準拠した分析精度等について本研究所において初めて手引きに従い確認を行ったので、その内容を報告する。また、富士川流域河川環境試料の調査結果についても報告する。

試料及び方法

1 試料

「分析方法の確認」には、水及び底質ともに水域類型Bである朝比奈川(藤枝市)の河川水及び底質を使用した。富士川流域河川環境試料は、富士川に合流する支流の稲瀬川、稲子川、芝川と富士川本流の5~7地点の河川水及び底質とした。

2 試薬等

アクリルアミドは、富士フィルム和光純薬工業(株)製一級、アクリルアミド-¹³C₁は、C/D/N Isotope社製を用いた。その他の試薬は、残留農薬試験用を使用した。

固相抽出カラムは、C18カートリッジカラムにWaters社製Sep-pak Plus C18、活性炭カートリッジカラムにWaters社製Sep-pak Plus AC2を用いた。

3 方法

1) 分析方法の確認

分析方法の確認は、手引きに従い①検量線の作成、②装置検出下限値(IDL)の測定及び算出、③操作ブランク試験、④添加回収試験、⑤分析方法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)の測定及び算出について実施した(図1)。

① 検量線の作成

S/N=10程度(IDLの5倍程度)の濃度を検量線の最低濃度の目安とし、直線性が成立する濃度範囲において5段階以上の濃度の標準液を測定し検量線を作成した。作成した検量線の直線性(R²)が0.990以上(0.995以上が望ましい)であることを確認した。

② 装置検出下限値(IDL)の算出

検量線に用いる最低濃度の標準液を繰り返し(7回程度)分析し、得られた分析値の標準偏差を求め、次式によりIDLを算出した。

$$\text{IDL (ng/mL)} = t(n-1, 0.05) \times \text{標準偏差 (ng/mL)} \times 2$$

$t(n-1, 0.05)$: 危険率5%, 自由度n-1のt値(片側)
n=7の場合は1.9432

$$\text{IDL 試料換算値 (ng/L)} = \text{IDL (pg)} \times \text{最終液量 (mL)} / \text{装置注入量 (μL)} / \text{試料量 (L)}$$

③ 操作ブランク試験

実試料の分析を行う前に、実試料と同量のブランク水(精製水)を用い、実試料と同じ方法で分析した(n=2以上)。

操作ブランクが検出された場合、低減を図るとともに、これから予想されるMDLが白本のMDLを超える可能性がある場合は、操作ブランク試験(n=7以上)を実施し、操作ブランクから算出した標準偏差と環境試料(標準物質添加の繰り返し測定)から算出した標準偏差とを比較し、値が大きい方を用いてMDLを算出した。

④ 添加回収試験

回収率の測定は、実試料の測定に先立って行い、変動を確認するため3回以上行った。河川水に標準物質をMDLの30倍程度の濃度となるよう添加したもの(n=3以上)と無添加のもの(n=1以上)を分析した。調査対象物質の回収率の許容範囲の目安は70~120%、サロゲート内標準の回収率の許容範囲の目安は50~120%とした。

⑤ 分析方法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)の算出

定量下限値付近の濃度とした試料(MDL測定用試料)を用いて、実試料と同じ方法で分析し(n=7程度)、得られた分析値を試料濃度に換算して標準偏差を求め、次式によりMDL及びMQLを算出した。

$$\text{MDL (ng/L)} = t(n-1, 0.05) \times \text{標準偏差 (ng/L)} \times 2$$

$t(n-1, 0.05)$: 危険率5%, 自由度n-1のt値(片側)
n=7の場合は1.9432

$$\text{MQL (ng/L)} = \text{標準偏差 (ng/L)} \times 10$$

なお、算出したIDL又はIDL試料換算値が白本の値を下回った、操作ブランクが検出されない又は白本の操作ブランク以下であった、添加回収試験の結果が70%以上120%以下、サロゲート内標準の回収率が50~120%であった、白本の方法を変更していないとの条件をすべて満足した場合はMDLの測定及び算出を省略し、白本のMDLを報告時の検出下限値とした。

2) 試料の前処理(図2)

① 水

試料水200mLにサロゲートとしてアミド-¹³C₁(5μg/mL)を10μL添加した後、コンディショニング済みのC18カートリッジカラムと活性炭カートリッジカラムに流速5mL/minで通過させた。その後精製水10mLを流

速 5 mL/min で通過させ洗浄した。活性炭カートリッジカラムを取り出し、3000 rpm で 10 分間遠心分離し、窒素を吹き通して脱水した後、メタノール 5 mL でアクリルアミドを溶出させ試料前処理液とした。試料前処理液を窒素気流下で 50 μ L 程度まで濃縮し、精製水を加え正確に 1 mL としたものを試験液とした。

② 底質

底質試料 10 g (湿重量) を 100 mL 遠沈管に採取し、サロゲートとしてアクリルアミド-¹³C₁ (5 μ g/mL) を 10 μ L 添加し、精製水 80 mL を加えて攪拌後、15 分間超音波抽出を行った。その後、2500 rpm で 15 分間遠心分離し、この上澄み液をガラス繊維ろ紙を用いて吸引ろ過した。精製水で使用したガラス繊維ろ紙の洗いこみを数回繰り返し、ろ液とした。このろ液を試料水として、水試料と同様に処理した。

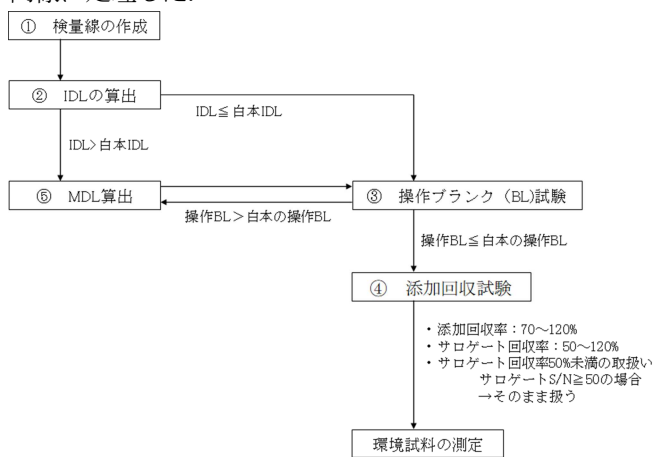
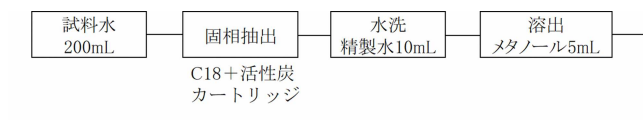


図 1 分析方法の確認フローチャート

<水>



<底質>

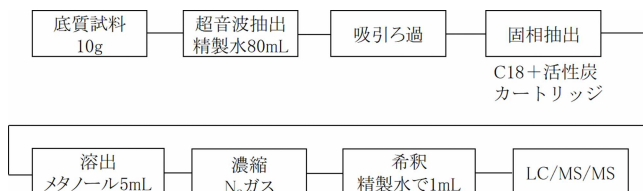


図 2 試料の前処理フローチャート

3) 装置及び分析条件

① 装置

測定機器は、高速液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS/MS) を用いた。高速液体クロマトグラフは AQUITY UPLC H-Class (Waters 社製)、質量分析計は AQUITY TQD (Waters 社製) である。

② LC 条件

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

カラム温度 : 40 $^{\circ}$ C

溶離液 : A : 水

B : メタノール

0→5 min B : 0→0 %

5→6 min B : 0→100 %

6→11 min B : 100→100 %

11→12 min B : 100→0 %

12→25 min B : 0→0 %

流速 : 0.2 mL/min

注入量 : 10 μ L

③ MS 条件

イオン化法 : ESI (+)

キャピラリー電圧 : 3.0 kV

ソース温度 : 150 $^{\circ}$ C

デゾルベーション温度 : 350 $^{\circ}$ C

デゾルベーションガス流量 : 650 L/hr

コーンガス流量 : 50 L/hr

モード : MRM

モニターイオン : アクリルアミド 72.86>55.9

アクリルアミド-¹³C₁ 71.92>54.9

結果及び考察

1 分析方法の確認

アクリルアミドの分析方法について次の 1)~5) について分析操作を実施し、要求される検出感度及び分析精度を満たすことを確認した。以下、確認内容を詳細に示す。

1) 検量線の作成

検量線は、1~100 ng/mL の範囲において 7 段階の濃度の標準液を調製し、サロゲート法により作成した。最低濃度の 1 ng/mL の S/N は 20 程度、検量線の直線性 (R²) は 0.995 以上であり、良好な検量線が作成できた (図 3)。

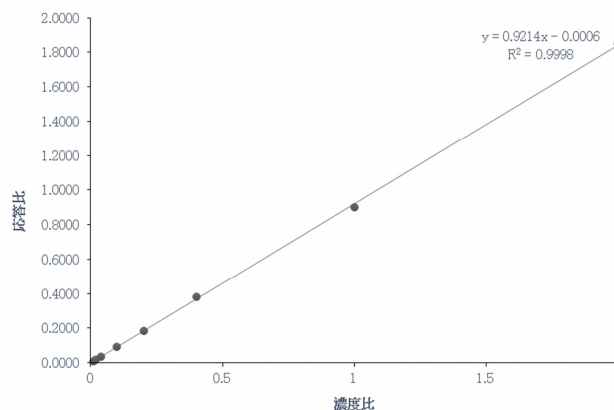


図 3 検量線

2) 装置検出下限値 (IDL) の測定及び算出

検量線に用いる最低濃度である 1 ng/mL の標準液を繰り返し 7 回分析し、一連の分析値の標準偏差から IDL を算出した(表 1)。その結果、IDL は 0.052 ng/mL、IDL 試料換算値 0.26 ng/L (水)、0.0052 ng/g-dry (底質) と算出でき、この値は白本の IDL 0.080 ng/mL、IDL 試料換算値 0.40 ng/L (水)、0.0080 ng/g-dry (底質) より低い値であった。

3) 操作ブランク試験

① 水

操作ブランク試験を実施した結果 (n=2)、ブランクから 3.3 ng/L 検出し、この値は白本のブランク試験の MDL (2.1 ng/L) を超えていた。そのため、手引きの「ブランクが検出された場合の取り扱い」に従い、操作ブランク試験 (n=7) を実施し標準偏差を算出した。その結果、標準偏差は 0.07 ng/mL であった(表 2)。この標準偏差と「分析方法の検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL) の測定及び算出」で算出される標準偏差を比較し、大きい方の標準偏差の値を用い、本分析方法の MDL を算出した。

② 底質

操作ブランク試験を実施した結果 (n=2)、ブランクからの検出はなかった。

表 1 IDL

水試料量 (L)		0.2
底質試料量 (g-dry)		10
最終液量 (mL)		1
注入濃度 (ng/mL)		1.00
装置注入量 (μL)		10
結果 (ng/mL)	test1	0.938
	test2	0.932
	test3	0.959
	test4	0.950
	test5	0.925
	test6	0.954
	test7	0.928
平均値 (ng/mL)		0.941
標準偏差 (ng/mL)		0.013
c.v. (%)		1.4
t (n-1,0.05)		1.9432
IDL (ng/mL)		0.052
IDL 水試料換算 (ng/L)		0.26
IDL 底質試料換算 (ng/g-dry)		0.0052

表 2 ブランク試料の結果 (水)

	アクリルアミド	サロゲート 回収率 (%)
結果 (ng/mL)	test1	0.636
	test2	0.443
	test3	0.526
	test4	0.466
	test5	0.532
	test6	0.429
	test7	0.508
平均値 (ng/mL)		0.506
標準偏差 (ng/mL)		0.0701

4) 添加回収試験

① 水

添加回収試験は、白本と同様に、河川水 200 mL にアクリルアミドを 10 ng を添加し n=3 で実施した。添加量と測定結果から算出される回収率は、96~99%であり、手引きに示す許容範囲 (70%以上 120%以下) 内であった。また、サロゲート法ではサロゲート内標準の回収率について 50~120%の範囲内にあることを目安とすることになっている。サロゲート内標準の回収率は 56~75%であり目安とする 50~120%の範囲内であった(表 3)。

表 3 添加回収試験 (水)

	アクリルアミド	サロゲート 回収率 (%)
無添加濃度 (ng/L)	3.3	55
添加量 (ng)	10	
試験水濃度 (ng/L)	50	
回収率 (%)	test1	99
	test2	96
	test3	97
平均値 (%)		97
c.v. (%)		1.3

② 底質

添加回収試験は、白本と同様に、河川の底質 10 g-wet にアクリルアミドを 10 ng を添加し n=3 で実施した。添加量と測定結果から算出される回収率は、94~95%であり、手引きに示す許容範囲 (70%以上 120%以下) 内であった。サロゲート内標準の回収率は 31~69%であり、一部が目安とする 50~120%の範囲に入らなかった(表 4)。サロゲート内標準の回収率については、活性炭カートリッジ

からの溶出時にカラムとメタノールをなじませる時間を5分以上と長くすることにより改善が見られたが、安定して50%以上の回収率が得られることにはならなかった。その他、活性炭カートリッジに捕集しきれず漏れている可能性、溶出液量5 mLでは活性炭カートリッジから溶出しきれしていない可能性についても検討したが、どちらにも該当していなかった。手引きの「化学物質環境実態調査の精査における確認手順について」では、サロゲート回収率が50%未満の取り扱いについて、サロゲート添加量が定量下限値の10倍程度の場合、S/N \geq 50であればそのまま扱うとある。今回実施した添加回収試験でのサロゲート添加量は定量下限値の50倍程度であるが、S/N=288~499であり添加濃度が5分の1（定量下限値の10倍程度）となっても50以上のS/Nが得られると考えられたため本添加回収試験結果を採用した。

表4 添加回収試験（底質）

	アクリルアミド	サロゲート 回収率 (%)
無添加濃度 (ng/g-dry)	0.06	44
試料量 (g-wet)	10	
含水率	0.213	
添加量 (ng)	10	
試験試料濃度 (ng/g-dry)	1.33	
回収率 (%)	test1	94
	test2	95
	test3	95
平均値 (%)	95	51
c.v. (%)	0.50	37

5) 分析方法の検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL) の測定及び算出

① 水

操作ブランクから検出されたため、MDLの測定及び算出を省略できる条件のうち「操作ブランクが検出されない若しくは操作ブランクがS/N=5未満または白本の操作ブランク以下であること」を満たさなかった。そのため、河川水200 mLにアクリルアミドを2 ng添加しMDL測定 (n=7) を実施した。添加量と測定結果から算出される回収率は、95~115%であり、手引きに示す許容範囲 (70%以上120%以下) 内であった。また、サロゲート内標準の回収率は52~77%であり目安とする50~120%の範囲内であった。MDL測定の結果から算出する標準偏差は0.70 ng/Lであり、3) ① の操作ブランク試験 (n=7) の

標準偏差 (0.07 ng/mL, 試料換算 0.35 ng/L) よりも大きかった。そのため、本分析方法の水のMDLは、環境試料を用いたMDL測定の結果得られた標準偏差0.70 ng/Lを用いて算出し、MDL 2.7 ng/L, MQL 7.0 ng/Lとなり白本の値 (MDL 2.8 ng/L, MQL 7.2 ng/L) を下回った (表5)。

② 底質

底質の試験は、手引きにあるMDLの測定及び算出を省略してもよい条件を満たしたため、MDLの測定及び算出は省略し、白本のMDL 0.086 ng/g-dry, MQL 0.20 ng/g-dryを採用した。

2 富士川流域河川環境試料の調査結果

富士川に合流する支流の稲瀬川、稲子川、芝川と富士川本流の5~7地点の河川水及び底質について調査を実施した。水調査は3回、底質調査は2回実施した。調査概要を表6に、調査地点を図4に示す。

表5 MDL及びMQL (水)

	アクリルアミド	サロゲート 回収率 (%)
試料量 (L)	0.2	
標準添加量 (ng)	2	
試料換算濃度 (ng/L)	10	
最終液量 (mL)	1	
注入濃度 (ng/mL)	2.00	
装置注入量 (μ L)	10	
ブランク (ng/L)	2.5	64
結果 (ng/L)	test1	10.1
	test2	9.97
	test3	9.55
	test4	10.5
	test5	10.8
	test6	9.60
	test7	11.4
平均値 (ng/L)	10.3	65
標準偏差 (ng/L)	0.700	8
c.v. (%)	6.7	12
t (n-1,0.05)	1.9432	
MDL (ng/L)	2.7	
MQL (ng/L)	7.0	

表 6 調査概要

調査地点		調査時期		
		2021.7	2021.10	2022.1
支流	稲瀬川	水	水・底質	水・底質
	稲子川	水	水・底質	水・底質
	芝川	水	水・底質	水・底質
富士川	内房橋付近	—	水・底質	水・底質
	富原橋	水	水・底質	水・底質
	富士川楽座	—	—	水・底質
	富士川橋	水	水・底質	水・底質



図 4 調査地点 (出典：静岡県地理情報システム)

2021年7月の水調査, 2021年10月の水及び底質調査, 2022年1月の底質調査の結果, アクリルアミド濃度は定量下限値 (MQL) 未満であった。2022年1月の水調査では, 4地点からアクリルアミドを検出し, それぞれ稲瀬川 8.1 ng/L, 富原橋 41 ng/L, 富士川楽座付近 38 ng/L, 富士川橋 35 ng/L であった。その他の3地点は定量下限値 (MQL) 未満であった。アクリルアミドは環境基準値等が設定されていないものの, 検出のあったアクリルアミドの濃度は, 水生生物への影響が現れないと予測される濃度の予測無影響濃度 (PNEC) 41,000 ng/L の千分の一程度, 水道水の要検討項目の目標値 500 ng/L, WHO (2011) 飲料水水質ガイドライン¹³⁾値 500 ng/L の十分の一以下であった。また, 2007年度に化学物質環境実態調査¹⁴⁾で全国的に実施した水質中のアクリルアミド調査結果の範囲内 (最大値 49 ng/L) であった。

まとめ

1 分析方法の確認

1) 水のアクリルアミド試験について, 1~100 ng/mL の範囲において検量線は良好であった。測定したIDL 試料換算値 0.26 ng/L は白本の値 (0.40 ng/L) よりも低く, 要求検出感度を満たした。添加回収試験結果も良好であった。調査における報告下限値は MQL 7.0 ng/L とした。

2) 底質のアクリルアミド試験について, 1~100 ng/mL の範囲において検量線は良好であった。測定したIDL 試料換算値 0.0052 ng/g-dry は白本の値 (0.0080 ng/g-dry) よりも低く, 要求検出感度を満たした。添加回収試験結果も許容範囲内であった。調査における報告下限値は MQL 0.20 ng/g-dry とした。

2 富士川流域河川環境試料の調査結果

2021年7月から2022年1月にかけて水調査を3回, 底質調査を2回実施したところ, 2022年1月の3回目の水調査において, 4地点からアクリルアミドを検出した。その他の結果はすべて定量下限値 (MQL) 未満であった。検出のあったアクリルアミドの濃度は, 人や水生生物への影響を考慮した各種指標値を十分に下回っていた。

文献

- 1)静岡新聞：富士川汚泥発生源は山梨, 令和3年5月18日
- 2)静岡新聞：凝集剤 22 トン川に投棄, 令和3年7月27日
- 3)静岡新聞：魚毒性凝集剤が流出, 令和3年8月25日
- 4)静岡新聞 (夕刊)：富士川共同で水質調査, 令和3年7月27日
- 5)環境省環境保健部環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価, 1, 35-46 (2002)
- 6)環境省環境保健部環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価, 2, 1-11 (2003)
- 7)財団法人化学物質評価研究機構, 独立行政法人製品評価技術基盤機構：化学物質の初期リスク評価書 ver.1.0, No.35 アクリルアミド (2007)
- 8)厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課：医薬部外品原料規格 2021
- 9)農林水産省：アクリルアミドの一般情報, https://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/acryl_amide/a_s_yosai/about/info.html
- 10)高分子凝集剤環境協会：高分子凝集剤の安全性について (アニオン・ノニオン編) <改訂版> ver.A_OEC16V01
- 11)環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質と環境 平成19年度 化学物質分析法開発調査報告書, 972-993
- 12)環境省大臣官房環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き (2020)
- 13)World Health Organization : Acrylamide in Drinking-water (2011)
- 14)環境省環境保健部環境安全課：平成20年度版化学物質と環境, 384

静岡県における動物の重症熱性血小板減少症候群ウイルス 浸淫状況について

微生物部 ウイルス班 鈴木秀紀, 牛飼裕美, 小野田伊佐子,
有田世乃, 長岡宏美

Prevalence of Severe Fever with Thrombocytopenia Syndrome Virus in Animal of Shizuoka Prefecture

Hideki SUZUKI, Yumi USHIKAI, Isako ONODA,
Yono ARITA and Hiromi NAGAOKA

重症熱性血小板減少症候群 (Severe Fever with Thrombocytopenia Syndrome : SFTS) は、2013 年に初めて日本での存在が確認された。これまで西日本を中心に発生報告があり、静岡県内での発生報告はなかった。しかし 2020 年 8 月に静岡県初の SFTS 発症ネコが西部地区で確認され、その後も続発している。

そこで、静岡県における SFTS ウイルスの浸淫状況を把握する目的で、動物の SFTS ウイルス遺伝子および抗体保有状況を調査した。その結果、ネコ 1 頭から SFTS ウイルス遺伝子が検出され、タヌキ 1 頭から抗 SFTS ウイルス抗体が検出された。このことから SFTS ウイルスは静岡県内に広範囲に浸淫していることが示唆された。

Key words: SFTS, SFTS ウイルス, 動物, 人獣共通感染症
SFTS, SFTS virus, animal, zoonosis

はじめに

重症熱性血小板減少症候群 (SFTS) は、2011 年に中国で初めて報告されたフアイヤンシャン・バンヤンウイルス (*Huaiyangshan banyangvirus*) [旧名 : SFTS ウイルス] を原因とし、2013 年に初めて日本での存在が確認されたマダニ媒介性感染症である¹⁻²⁾。SFTS は人獣共通感染症であり、マダニに刺されることによる感染のほか、発症動物の体液や排泄物を介した飼い主や獣医療関係者への感染が報告されており、公衆衛生上問題となっている²⁾。

これまで、SFTS は三重県以西での発生であったが³⁾、2020 年 8 月に静岡県初の SFTS 発症ネコが西部地区で確認され、さらに 2021 年 3 月にはヒトの患者発生が中部地区で確認された。そこで本研究では、県内の SFTS ウイルス浸淫状況を把握するため、動物の SFTS ウイルス遺伝子検査および抗体検査を実施した。

材料および方法

2020 年 9 月から 2021 年 12 月に採取された、イヌ 118

頭、ネコ 4 頭、タヌキ 1 頭、シカ 4 頭の血清を検体とした。

イヌは SFTS 疑い症例の 4 頭以外は、屋外飼育犬や猟犬、野山に頻繁に散歩に行くなど、マダニに刺される可能性のある健康なイヌの検体を材料とした。118 頭中 96 頭は動物病院から検体提供を受けた飼犬であり、獣医師の診察により SFTS の兆候が無い事が確認されていたため抗体検査のみ実施、2 頭は SFTS 疑い検査依頼で遺伝子検査のみ実施した。ネコは地域猫または屋内外の行き来が自由な飼猫で、動物病院から SFTS 疑い症例として検査依頼を受けた検体を材料とした。タヌキは路上での死亡個体、シカは西部地区の猟友会が捕獲した個体を材料とした(表 1)。

1 SFTS ウイルス遺伝子の検出

イヌ 22 頭、ネコ 4 頭、タヌキ 1 頭、シカ 4 頭の血清 140 μ L から QIAamp[®] Viral RNA Mini Kit を用い RNA 抽出を行った。抽出した RNA を用いて QIAGEN[®] OneStep RT-PCR kit と国立感染症研究所が設計した S 分節特異的な 2 種類のプライマーを用いた RT-PCR 法⁴⁾により SFTS ウイルス遺伝子の検出を試みた。

2 抗 SFTS ウイルス抗体の検出

表 1 検体情報

動物種	生息地	検体数	備考
イヌ	西部	39	猟犬:15, 保護犬:1 飼犬:23(抗体検査のみ)
	中部	39	屋外飼育犬:2 SFTS 疑いで検査依頼:3 (2 頭遺伝子検査のみ) 飼犬:34(抗体検査のみ)
	東部	25	SFTS 疑いで検査依頼:1 飼犬:24(抗体検査のみ)
	伊豆	15	飼犬:15(抗体検査のみ)
ネコ	西部	1	SFTS 疑いで検査依頼
	中部	3	地域猫:1, 飼猫:2 SFTS 疑いで検査依頼
タヌキ	東部	1	路上で死亡
シカ	西部	4	猟で捕獲
合計		127	

イヌ 116 頭, ネコ 4 頭, タヌキ 1 頭, シカ 4 頭の血清について, SFTS ウイルスに対する抗体を測定した. 測定は国立感染症研究所獣医科学部から示された試験方法 (IgG-ELISA 法) により実施した. すなわち, Coating Buffer で 800 倍希釈した SFTS 抗原 (SFTSV HB-29 感染 Huh-7 細胞抗原) および mock 抗原 (Mock Huh-7 細胞抗原) を 96 well ELISA 用プレートに 100 μ L/well でアプラインプレートをシールして, 37°C・2 時間インキュベートした後 4°C で一晩静置し, 抗原をプレートにコーティングした. プレートの抗原希釈液を除去し, Blocking Buffer を 200 μ L/well 添加し 37°C・30 分インキュベートしブロッキングを行った. Blocking Buffer を除去後 Washing Buffer で 3 回洗浄し, 60°C・30 分で非働化し Dilution Buffer で 100 倍希釈した血清を SFTS 抗原および mock 抗原それぞれに 100 μ L/well 添加し 37°C・30 分インキュベートした. 血清を除去後 Washing Buffer で 3 回洗浄し, 二次抗体として Dilution Buffer で 2500 倍希釈した HRP 標識抗イヌおよびネコ IgG 抗体を 100 μ L/well 添加し 37°C・30 分インキュベートした. 二次抗体液を除去後 Washing Buffer で 3 回洗浄し, KPLABTS[®] Peroxidase Substrate System 2-Component (SeraCare Life Science, Inc) を 100 μ L/well 添加し, 室温で 30 分発色反応後, 発色停止液として 1% SDS 溶液を 100 μ L/well 添加し 405nm の波長の吸光度を測定した. SFTS 抗原と mock 抗原における吸光度の差がイヌおよび野生動物は 0.5 以上、ネコは 0.645 以上の検体を陽性と判定した.

なお, 使用した試薬の組成は以下のとおりとなる.
Coating Buffer [NaHCO₃ : 2.856g, Na₂CO₃ : 1.696g, 超純

水 : 500mL]

Blocking Buffer [PBS(-)に 1/3 量のブロックエース]

Washing Buffer [10×PBS(-) : 100mL, 超純水 : 900mL, Tween-20 : 0.5mL]

Dilution Buffer [PBS(-)に 1/2000 量の Tween-20 を加えさらに 1/9 量のブロックエース]

ブロックエース [ブロックエース[®]粉末 : 4g, 超純水 : 100mL]

結果

1 SFTS ウイルス遺伝子の検出

イヌ 22 頭, ネコ 4 頭, タヌキ 1 頭, シカ 4 頭の検体について SFTS ウイルス遺伝子検査を行った結果, 中部地区の動物病院から SFTS 疑い症例として検査依頼があったネコ 1 検体から SFTS ウイルス遺伝子が検出された(表 2).

表 2 遺伝子検査結果

動物種	生息地	検体数	陽性検体数
イヌ	西部	16	0
	中部	5	0
	東部	1	0
ネコ	西部	1	0
	中部	3	1
タヌキ	東部	1	0
シカ	西部	4	0
合計		31	1

2 抗 SFTS ウイルス抗体の検出状況

イヌ 116 頭, ネコ 4 頭, タヌキ 1 頭, シカ 4 頭の検体について抗 SFTS ウイルス抗体検査を行った結果, 東部地区で回収されたタヌキ 1 検体から抗 SFTS ウイルス抗体が検出された(表 3).

表 3 抗体検査結果

動物種	生息地	検体数	陽性検体数
イヌ	西部	39	0
	中部	37	0
	東部	25	0
	伊豆	15	0
ネコ	西部	1	0
	中部	3	0
タヌキ	東部	1	1
シカ	西部	4	0
合計		125	1

考 察

当所ではこれまでに静岡県における SFTS ウイルス侵淫状況の把握のため、県内全域で採取された野生動物等[シカ 61 頭(2010 年), イノシシ 52 頭(2013~2014 年), 野ネズミ 25 頭(2013~2015 年), イヌ 60 頭(2014~2015 年)] の SFTS ウイルス遺伝子および抗 SFTS ウイルス抗体保有状況の調査を行ったが、結果はすべて陰性であった⁵⁾。しかし 2020 年 8 月に静岡県西部地区のネコで初めて感染が確認され、2021 年 3 月には中部地区でヒトでの発症が確認された。そして 2022 年 2 月現在、西部地区と中部地区においてヒト 4 例、ネコ 6 例(5 例死亡)、イヌ 2 例(2 例死亡)の SFTS 発症例が確認されている。

今回 2020 年 9 月から 2021 年 12 月に採取された検体を検査したところ、2020 年 10 月に採取された東部地区のタヌキ 1 検体から抗 SFTS ウイルス抗体が、2021 年 11 月に採取された中部地区の SFTS 発症疑いネコ 1 検体から SFTS ウイルス遺伝子が検出された。

SFTS はこれまで三重県以西で発生しており、県内初の症例が 2020 年 8 月の西部地区のネコであったことから、SFTS ウイルスは静岡県西部から徐々に東へと広がっていると考えていた。しかし 2021 年 3 月に中部地区でヒトの発症例が確認される以前の 2020 年 10 月に東部で捕獲されたタヌキから抗 SFTS ウイルス抗体が検出されており、この時点ですでに東部地区にもウイルスが侵淫していたことが示された。

本研究により、前回の調査から 5 年間で、SFTS ウイルスが県内の広範囲に広がったことが示唆された。SFTS は致命率の高い人獣共通感染症であり、公衆衛生上も非常に重要な疾患であることから、今後も静岡県における SFTS ウイルスの侵淫状況の調査を継続して実施していきたい。

謝 辞

本研究に対し検体採取の御協力および御助言をいただきました国立感染症研究所獣医学部、公益社団法人静岡県獣医師会、一般社団法人静岡県西部猟友会引佐支部水窪分会・春野分会、富士市役所の関係者の方々に深く感謝いたします。

文 献

- 1) Yu XJ, et al.: Fever with Thrombocytopenia Associated with a Novel Bunyavirus in China. *N Engl J Med*, **364** (16): 1523-1532 (2011) .
- 2) 国立感染症研究所: 重症熱性血小板減少症候群 (SFTS), 2019 年 6 月現在. 病原微生物検出情報 (国立感染症疫学センター), **40**, 111-112 (2019) .

- 3) 国立感染症研究所 獣医学部: SFTS の最新の状況について
<https://www.mhlw.go.jp/content/10900000/000690808.pdf> (最終アクセス: 2022/03/17)
- 4) 国立感染症研究所 獣医学部: 重症熱性血小板減少症候群 (SFTS) の現状 (動物編)
<https://www.mhlw.go.jp/content/10900000/000610420.pdf> (最終アクセス: 2022/03/17)
- 5) 池ヶ谷朝香他: 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, 静岡県環境衛生科学研究所報告, **58**, 35-38 (2015)

静岡県における新興食中毒細菌の汚染状況

微生物部 細菌班 大越魁, 宮川真澄, 中島慶太郎
小川紋, 柴田真也, 石神勝幸, 長岡宏美

Contamination Level of Emerging Food-borne Pathogenic Bacteria in Shizuoka

Kai OKOSHI, Masumi MIYAKAWA, Keitaro NAKAJIMA

Aya OGAWA, Shinya SHIBATA, Katsuyuki ISHIGAMI and Hiromi NAGAOKA

近年, 新たに食中毒起因菌 (新興食中毒細菌) として注目され始めている *Escherichia albertii* (E.a), *Arcobacter butzleri* (A.b) および *Providencia alcalifaciens* (P.a) について, 静岡県内の下水流入水, 環境水, 鶏肉およびスプラウト製品 (計 91 検体) の汚染状況を調査した. 遺伝子スクリーニングでは 16 検体から E.a が, 38 検体から A.b が, 17 検体からは P.a が検出され, そのうち 2 検体から E.a を, 6 検体から A.b を, 1 検体から P.a を分離した. それぞれ食品や環境水から分離されたことから, 加熱不十分な食品の喫食時や野外調理時の食品汚染による食中毒の危険性が示唆された.

Key words : 食中毒菌, *Escherichia albertii*, *Arcobacter butzleri*, *Providencia alcalifaciens*

food-borne pathogen, *Escherichia albertii*, *Arcobacter butzleri*, *Providencia alcalifaciens*

はじめに

Escherichia albertii (E.a), *Arcobacter butzleri* (A.b) および *Providencia alcalifaciens* (P.a) は, 近年食中毒を引き起こす新たな原因菌として注目されている.

E.a は 2003 年に新たに定義された菌で¹⁾, 国内外で本菌が原因とされる食中毒や集団感染が複数報告されている²⁾. 症状は, 下痢, 腹痛および発熱を主として, 頭痛や血便を伴う場合もあり, 潜伏期間は 1~2 日程度である. 推定されている原因食品は, 湧き水, 井戸水, 焼き鳥店での飲食物および野菜類など多岐にわたっている.

A.b はかつて *Campylobacter* 属菌の 1 菌種として考えられていたが, 1992 年に *Arcobacter* 属として分類された³⁾. A.b は腸炎患者, 菌血症患者および敗血症患者からの分離が報告されており, また, 牛や豚の流産胎仔からの分離も報告されている⁴⁾. *Campylobacter* 属菌との鑑別が難しく, 海外ではキャンプ場の飲用水が原因と推定された食中毒事例が報告されている⁵⁾.

P.a は 1962 年に定められた比較的古い菌であり⁶⁾, 長く旅行者下痢症の起因菌として考えられていた⁷⁾. しかし, 1996 年に福井県で発生した大規模食中毒の原因菌として

報告され⁸⁾, 新たに食中毒菌として注目された. 症状は下痢, 腹痛および発熱などの急性胃腸炎症状で, 原因食材として, 惣菜パンやポテトサラダ等が疑われているが, 明らかになっていない^{8,9)}.

E.a および A.b は平成 28 年に農林水産省に新たな危害要因となりうるものとして挙げられており¹⁰⁾, また, P.a は国内外で複数の大規模食中毒を起こしており注目されている¹¹⁾.

これら 3 菌種の検査における公定法はなく, また, 汚染実態調査も不十分で感染リスク因子が定まっていない. そこで本研究では, 当所で行っている検査法を用いて県内の下水流入水, 環境水, 市販食品の汚染状況を調査し, 県内における感染リスクを評価したので報告する.

材料および方法

1 供試検体

2020 年 4 月~2021 年 12 月の間に県内の下水処理施設から採水した下水流入水 22 検体, 環境水 64 検体 (河川水 50 検体および池の水 14 検体), 市販鶏ひき肉 3 検体および市販スプラウト製品 2 検体を供試した. 下水流入水および環境水は, 孔径 0.2 μ m のメンブレンフィルター (メルクミリポア) でろ過濃縮し, 60 倍濃縮したものを供試した. なお, 下水流入水については E.a および A.b のみを対象とした.

2 遺伝子検査

静岡県環境衛生科学研究所

(〒426-0083, 藤枝市谷稲葉 232-1)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(232-1, Yainaba, Fujieda, 426-0083, Japan)

表1 使用したプライマー

菌種	標的遺伝子	Primer 配列 (5' - 3')	product size	引用	
E.a	<i>clpX</i>	Forward	TGG CGT CGA GTT GGG CA	383 bp	12,13)
		Reverse	TCC TGC TGC GGA TGT TTA CG		
	<i>lysP</i>	Forward	GGG CGC TGC TTT CAT ATA TTC TT	251 bp	13)
		Reverse	TCC AGA TCC AAC CGG GAG TAT CAG GA		
	<i>mdh</i>	Forward	CTG GAA GGC GCA GAT GTG GTA CTG ATT	114 bp	13)
		Reverse	CTT GCT GAA CCA GAT TCT TCA CAA TAC CG		
A.b	16S rRNA	Forward	CCT GGA CTT GAC ATA GTA AGA ATG A	401 bp	14)
		Reverse	CGT ATT CAC CGT AGC ATA GC		
P.a	<i>gyrB</i>	Forward	TCT GCA CGG TGT GGG TGT T	73 bp	15)
		Reverse	ACC GTC ACG GCG GAT TAC T		

本調査における遺伝子検査はPCR法で行い、それぞれの菌には表1に示すプライマーを使用した。遺伝子増幅には TaKaRa Ex Taq Hot Start Version (TaKaRa) を使用し、94°C5分、(94°C45秒→59°C1分→72°C1分) ×35cycles、72°C5分のプログラムで行った。

3 E.a の分離・同定法

試料に10倍量のBHI培地(ベクトンディッキンソン)を添加し、37°C24時間培養後、培養液500μLを95°C10分間加熱して遺伝子を抽出し、2で示したPCR法により遺伝子スクリーニングを行った。遺伝子スクリーニングで陽性となった培養液をXLD寒天培地(日本製薬株式会社)に塗抹し、37°C24時間培養後、キシロース非発酵のコロニーを1シャーレにつき最大5コロニーずつ釣菌し、TSI培地(日本製薬株式会社)およびLIM培地(日本製薬株式会社)に穿刺した。37°C24時間培養後にTSI培地でブドウ糖分解および硫化水素産生を示し、LIM培地で運動性を示さない菌株について、再度2で示したPCR法で同定した。

4 A.b の分離・同定法

試料に10倍量のプレストンカンピロバクター選択増菌培地を添加し、25°C48時間培養し、培養液500μLを95°C10分間加熱して遺伝子を抽出した。抽出した遺伝子は2で示したPCR法で遺伝子スクリーニングを行った。遺伝子スクリーニングで陽性を示した培養液をmCCDA寒天培地(関東化学株式会社)に塗抹し、25°C48時間培養後に微小な白色コロニーを

1シャーレにつき最大5コロニーずつ釣菌しグラム染色を行い、グラム陰性らせん菌であることが確認された菌株について再び2に記載のPCR法で同定した。

5 P.a の分離・同定法

試料に10倍量のテトラチオネート培地(OXIDE)を添加し、37°C24時間培養し、培養液500μLを95°C10分間加熱して遺伝子を抽出した。抽出した遺伝子を2で示したPCR法で遺伝子スクリーニングを行い、陽性となった培養液をPAM培地¹⁶⁾に塗抹し37°C24時間培養した。キシロース、マンニトールおよびガラクトース非発酵の白色コロニーを1シャーレにつき最大5コロニーずつ釣菌し、SIM培地(日本製薬株式会社)に穿刺およびSPD培地¹⁶⁾に塗抹し、37°C24時間培養した。SIM培地でIPA反応を示し、SPD培地ではトレハロース、マルトースおよびイノシトール非発酵の白色コロニーを形成し、更に、培地上に10%塩化鉄溶液の滴下後直ちに深緑色へ色調を変化させた株を選択し、2に記載のPCR法で同定した。

結果および考察

汚染状況調査の結果を表2に示した。下水流入水22

表2 汚染状況調査の結果

	検体数	遺伝子スクリーニング陽性検体数(分離株数)		
		E.a	A.b	P.a
下水	22	2 (0)	22 (16)	-
環境水	64	14 (2)	13 (7)	15 (1)
鶏ひき肉	3	0 (-)	2 (1)	2 (0)
スプラウト	2	0 (-)	1 (-)	0 (-)

(- 未実施)

検体中 E.a が 2 検体, A.b が 16 検体から検出された。下水流入水は日常生活を反映していることから, 生活環境に E.a および A.b が存在している可能性が示唆された。環境水からは全ての菌種の遺伝子が検出され, 菌も分離された。3 菌種はいずれも過去に環境水からの分離が報告されており^{5,17-19)}, 今回の成績から県内でも同様に環境水の感染リスクが示唆された。

鶏ひき肉からは A.b および P.a の遺伝子が検出され, A.b が 1 株分離された。これらの 2 菌種はいずれも過去に市販鶏肉からの分離が報告されており²⁰⁻²³⁾, 県内の鶏肉も感染リスクとなりうる事が示唆された。また, A.b は食鳥処理場のふき取り検体等から分離された報告もあることから^{24,25)}, 今後, 県内の食鳥処理場についても同様の検査を行い, A.b および P.a の感染リスクを評価する必要があると思われる。一方, 今回の調査では E.a は鶏ひき肉からは検出されなかったが, 過去に流通鶏肉からの分離が報告されていることから²⁶⁾, 今後も引き続き注視する必要がある。

今回調査した 3 菌種はいずれも, 食品中の発症菌量については明らかになっていないため, 今回の成績から定量的なリスク評価をすることは難しい。しかし, 発症の機序については, E.a は細胞接着因子である *eae*, 志賀毒素のひとつである *stx2* および細胞侵入機構である T3SS を²⁷⁻²⁹⁾, A.b は細胞間の密着結合を形成する *claudin-1, -5*, および *-8* を破壊する機構をそれぞれ保有している³⁰⁾。また, P.a は腸管上皮細胞への接着および侵入性, 赤痢菌と同様の分泌因子および LPS により下痢が惹起されると推測されている³¹⁻³⁴⁾。これらの病原因子の保有の有無が症状の発現に影響していると考えられていることから, 今回分離された菌株については, 今後これらの病原因子について精査し, 発症リスクについても追求する必要があると思われる。また, この回の分離株を用いて, 患者便由来菌株との分子疫学的解析を行い, ヒトの感染源としてのリスク評価の必要性があると思われる。

まとめ

県内の下水流入水, 河川等の環境水および流通食品から新興食中毒細菌である E.a, A.b および P.a を分離した。これにより, 汚染食品の不十分な加熱だけでなく, 日常生活や野外活動時にも感染リスクがあることが示唆された。

文献

- 1) Huys G et al., *Escherichia albertii* sp. nov., a diarrhoeagenic species isolated from stool specimens of Bangladeshi children., International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, **53**, 1807-10(2003)
- 2) 今野貴之, 新しい食中毒エシエリキア・アルバーティイ, 公衆衛生 **81**(6), 488-92(2017)
- 3) Vandamme P et al., Polyphasic taxonomic study of the emended genus *Arcobacter* with *Arcobacter butzleri* comb. nov. and *Arcobacter skirrowii* sp. nov., an aerotolerant bacterium isolated from veterinary specimens., international journal of systematic bacteriology, **42**(3), 344-56(1992)
- 4) Wesley IV., *Helicobacter* and *Arcobacter*: Potential human foodborne pathogen? Trends in Food Science & Technology, **8**(9), 293-9(1997)
- 5) E.W.Rice et al., Isolation of *Arcobacter butzleri* from ground water., Letters in Applied Microbiology, **28**, 31-35(1999)
- 6) Caroline.M.O et al., Classification, identification, and clinical significance of *Proteus*, *Providencia*, and *Morganella*., Clinical Microbiology reviews, **13**(4), 534-46(2000)
- 7) J.Haynes et al., *Providencia alcalifaciens* and travellers' diarrhoea., Br Med J, **299**, 94-5(1989)
- 8) Takashi Murata et al., A large outbreak of foodborne infection attributed to *Providencia alcalifaciens*., **184**, 1050-5(2001)
- 9) Roman C. et al., Diarrhea outbreak among Czech Army Field Hospital personnel caused by *Providencia alcalifaciens*., J Travel Med, **9**, 151-2(2002)
- 10) 農林水産省. 新たに優先的にリスク管理の対象とすることを検討中の危害要因のリスクプロファイル案等」, https://www.maff.go.jp/j/study/risk_kanri/h28_2/pdf/sankou_1.pdf, (2016)
- 11) 朝倉宏, プロビデンシア・アルカリファシエンス, モダンメディア, **57**(5), 47-51(2011)
- 12) J. Lindsay Oaks et al., *Escherichia albertii* in wild and domestic birds., Emerging Infectious Disease • www.cdc.gov/eid, **16**(4), 638-46(2010)
- 13) Katie E. Hyma et al., Evolutionary genetic of a new pathogenic *Escherichia* species: *Escherichia albertii* and related *Shigella boydii* strains., Journal of bacteriology, **187**(2), 619-28(2005)
- 14) Houf K et al., Development of a multiplex PCR assay for the simultaneous detection and identification of *Arcobacter butzleri*, *Arcobacter cryaerophilus* and *Arcobacter skirrowii*., FEMS Microbiol, **193**,

- 89-94(2000)
- 15) 福島博他, リアルタイム PCR 法による食中毒菌の迅速スクリーニングの検討, 感染症学雑誌, **79**, 9, 644-55(2005)
 - 16) B. W. Senior., Media for the detection and recognition of the enteropathogen *Providencia alcalifaciens* in faeces., J. Med. Microbiol, **46**, 524-7(1997)
 - 17) 森田幸雄他, 群馬県の河川水における *Arcobacter* 汚染状況と大腸菌群数の関連性, 日獣会誌, **58**, 415-7(2005)
 - 18) 高橋志保他, 秋田県内の環境水からの *Escherichia albertii* の検出と分離株の性状, 日本食品微生物学会雑誌, **37**(2), 81-6(2020)
 - 19) 青木順子, 新たな食中毒菌等の遺伝子検査体制の確立及び分布に関する検討.
<http://www.pref.niigata.lg.jp/uploaded/attachment/195819.pdf>
 - 20) Huiling DI et al., *Providencia* in retail meats from Guangzhou, China and Osaka, Japan: prevalence, antimicrobial resistance and characterization of classes 1, 2 and 3 integrons., J. Vet. Med. Sci., **80**(5), 829-35(2018)
 - 21) 森田幸雄他, 市販鶏ひき肉における *Arcobacter*, *Campylobacter* および *Salmonella* の汚染状況, 日本獣医学会雑誌, **56**, 401-5(2003)
 - 22) 森田幸雄他, 家畜および市販ひき肉における *Arcobacter*, *Campylobacter*, *Salmonella* の分布状況, 日本獣医学会雑誌, **57**, 393-7(2004)
 - 23) 古茂田恵美子他, 市販ひき肉中の *Arcobacter*, *Campylobacter*, *Salmonella* 汚染状況, 日本家政学会誌, **62**(11), 721-5(2011)
 - 24) Kurt Houf et al., Molecular characterization of *Arcobacter* isolated collected in a poultry slaughterhouse., Journal of Food Protection, **66**(3), 364-9(2003)
 - 25) 山本倫也他, 山口県の食鳥処理場における鶏肉類の *Arcobacter* 属菌および *Campylobacter* 属菌による汚染状況ならびに分離菌の薬剤感受性, 日本食品微生物学会雑誌, **37**(3), 143-52(2020)
 - 26) Nanami Asoshima et al., Isolation of *Escherichia albertii* from raw chicken liver in Fukuoka city, Japan., Jpn. J. Infect. Dis., **68**, 248-50(2015)
 - 27) Lin T. B. et al., Shiga toxin 2a in *Escherichia albertii*., Journal of Clinical Microbiology, **53**(4), 1454-5(2015)
 - 28) Denise Y. et al., *Escherichia albertii*, a novel human enteropathogen, colonizes rat enterocytes and translocates to extra-intestinal sites., Journal PLOS ONE, **12**(2), (2017)
 - 29) Fabiano T. R. et al., Genomic properties and temporal analysis of the interaction of an invasive *Escherichia albertii* with epithelial cells., Frontiers in Cellular and Infection Microbiology, **10**, (2020)
 - 30) Roland B. et al., *Arcobacter butzleri* induces barrier dysfunction in intestinal HT-29/B6 cell., Journal of Infectious Disease, **200**, 756-64(2009)
 - 31) J L Penner. et al., O-serotyping *Providencia alcalifaciens*., J Clin Microbiol, **10**(6), 761-5(1979)
 - 32) S Khashe. et al., Non-invasive *Providencia alcalifaciens* strains fail to attach to Hep-2 cells., Curr Microbiol, **43**(6), 414-7(2001)
 - 33) Filip V Toukach. et al., Structure of the O-polysaccharide of *Providencia alcalifaciens* O8 containing (2S,4R)-2,4- dihydroxypentanoic acid, a new non-sugar component of bacterial glycans., Carbohydr Res., **343**(15), 2706-11(2008)
 - 34) Maszewska A. et al., Enterocyte-like Caco-2 cells as a model for in vitro studies of diarrhoeagenic *Providencia alcalifaciens* invasion., Microb Pathog., **49**(5), 285-93(2010)

化粧品中の規制対象成分のスクリーニング法の開発

医薬食品部 医薬班 鈴木喬大, 栗原傑, 黒見公一,
金子亜由美, 鈴木真紀, 杉山智登勢

Study on the Screening Method for Preservatives and UV Absorbers in Cosmetics

Takahiro SUZUKI, Suguru KURIHARA, Koichi KUROMI,
Ayumi KANEKO, Maki SUZUKI and Chitose SUGIYAMA

化粧品には、紫外線カットを標ぼうするために紫外線吸収剤成分を配合しているものや製品の劣化を防止するために防腐剤成分を配合しているものがある。しかし、紫外線吸収剤成分や防腐剤成分はかぶれ等を引き起こす可能性もあるため、化粧品基準において、その使用に関する制限が規定されているが、本県では、化粧品基準で規制される成分のスクリーニング法は整備されていない。

そこで、化粧品基準において配合が制限されている紫外線吸収剤成分や防腐剤成分について、迅速に複数の成分を分析するためのスクリーニング法を構築した。

Key words: 紫外線吸収剤, 防腐剤, 化粧品, スクリーニング
UV Absorbers, Preservatives, Cosmetics, Screening

はじめに

静岡県における化粧品の生産金額は、経済産業省の生産動態統計によると、令和2年は約1300億円であった。これは、全国第5位の水準であり、化粧品の生産は、本県の重要な産業のひとつとなっている。

また、化粧品には、紫外線吸収剤成分や防腐剤成分を配合しているものがあるが、本県では、化粧品基準で規制される成分のスクリーニング法は整備されていない。

そこで、液体クロマトグラフ(HPLC)を用いた化粧品中の紫外線吸収剤成分等の分析法に関する検討を行い、スクリーニング法を構築したので報告する。

方法

1 標準品および試薬

パラオキシ安息香酸、ジヒドロキシベンゾフェノン、安息香酸、テトラヒドロキシベンゾフェノン、パラアミノ安息香酸エチル、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、パラメトキシけい皮酸 2-エチルヘキシルは、和光

純薬工業製、フェルラ酸は、Combi-Blocks 製、プロピルパラベン、関東化学製、フェニルパラベン、イソブチルパラベン、ベンジルパラベン、サリチル酸フェニルは、東京化成製、ペンチルパラベン、Alfa Aesar 製、トリクロサンは、Sigma-Aldrich 製を標準品として用いた。

アセトニトリルは富士フィルム和光純薬製高速液体クロマトグラフ用、ギ酸は富士フィルム和光純薬製を用いた。

2 標準溶液等の調製

標準品各々約0.1gを精密に量り、アセトニトリルに溶かして正確に20mLとして標準原液(5mg/mL)とした。

標準原液をアセトニトリルで適宜希釈し、単独標準溶液とした。

また、標準原液を混合した後にアセトニトリルで適宜希釈し、混合標準溶液とした。

3 試料

県内の販売店で購入した、化粧水、化粧下地、整髪料、入浴料、歯磨き類、香水を試料とした。

4 試料溶液の調製

試料約50mgを精密に量り、アセトニトリルを加え正確に5mLにした。これを超音波下で5分間抽出した後、メンブランフィルター(孔径0.2 μ m)でろ過し、試料溶液とした。

静岡県環境衛生科学研究所

(〒426-0083, 藤枝市谷稲葉 232-1)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(232-1, Yainaba, Fujiyama, Shizuoka, 426-0083, Japan)

5 添加回収溶液の調製

試料約 50 mg を精密に量り、試料中濃度が 10 mg/g, となるように試料に混合標準溶液を添加し、アセトニトリルを加え正確に 5 mL にした。これを超音波下で 5 分間抽出した後、メンブランフィルター(孔径 0.2 μm)でろ過し、混合標準溶液添加回収溶液とした。

6 HPLC 装置および分析条件

装置：EXTREMA（日本分光製）

カラム：Agilent Technologies Zorbax SB-C8
4.6 mm×250 mm(5 μm)

検出器：紫外可視吸光度計(検出波長：280 nm)
多波長検出器（測定範囲：200 nm～400 nm）

移動相： A：アセトニトリル
B：0.2%ギ酸

グラジエント条件（A：アセトニトリル%）
0 min(40%)→18 min(80%)→18-20 min(80%)
→21 min(40%)→21-25 min(40%)

流速：1 mL/min
カラム温度：40 °C
注入量：2 μL
分析時間：25 分

結果および考察

1 測定対象成分の検討

化粧品基準に示された紫外線吸収剤成分や防腐剤成分およびその分解物のうち、HPLC による分析が可能と考えられる 15 成分(図 1)について検討を行った。

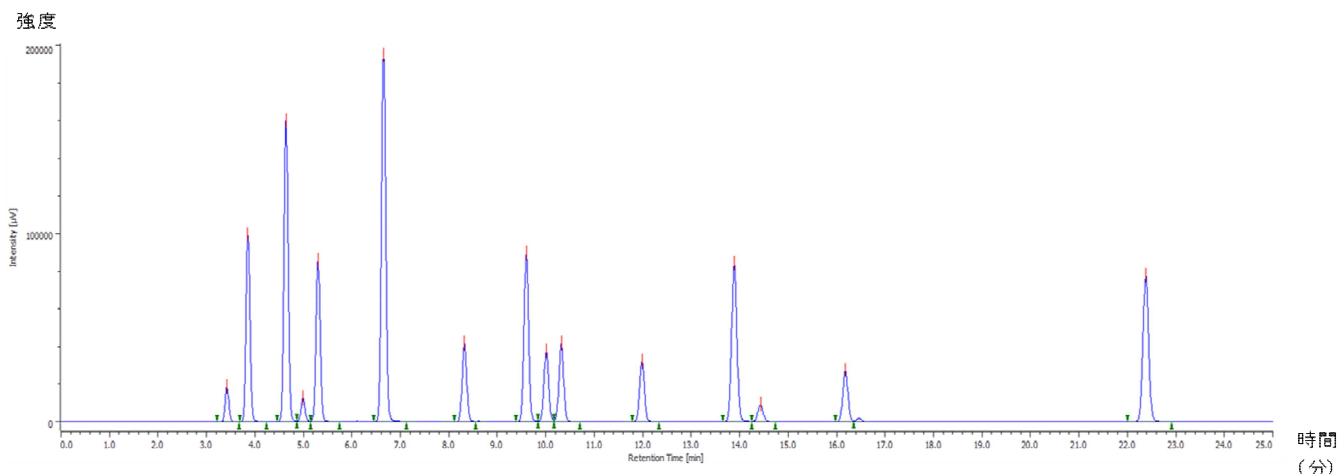
紫外線吸収剤	フェルラ酸	パラアミノ安息香酸エチル
	ジヒドロキシベンゾフェノン	2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン
	テトラヒドロキシベンゾフェノン	パラメキシけい皮酸2-エチルヘキシル
防腐剤	安息香酸	ベンジルパラベン
	プロピルパラベン	ペンチルパラベン
	フェニルパラベン	サリチル酸フェニル
	イソブチルパラベン	トリクロサン
パラベン分解物	パラオキシ安息香酸	

図 1 対象成分

2 HPLC 測定条件の検討

移動相の組成、濃度の調整について、検討した。

まず、対象成分を溶かしたものと同アセトニトリルをA液として、100%～70%にして分析したところ、各成分が重なってしまった。そこで、A液の濃度を時間とともに変化させるグラジエント分析の条件を検討した。その結果、前記の条件で各成分を分離することができた(図 2)。



保持時間	物質名	保持時間	物質名
3.417	パラオキシ安息香酸	10.008	イソブチルパラベン
3.850	フェルラ酸	10.317	ベンジルパラベン
4.642	ジヒドロキシベンゾフェノン	11.975	ペンチルパラベン
4.992	安息香酸	13.883	2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン
5.300	テトラヒドロキシベンゾフェノン	14.425	サリチル酸フェニル
6.650	パラアミノ安息香酸エチル	16.175	トリクロサン
8.317	プロピルパラベン	22.367	パラメキシけい皮酸2-エチルヘキシル
9.592	フェニルパラベン		

図 2 混合標準溶液の分析結果

3 分析法の妥当性

特異性，直線性，精度，真度を確認し，試験法の妥当性を検証した。

決定した分析条件により各項目を実施したところ，良好な結果を得た。

1) 特異性

対象とした 15 成分全てについて各単独標準溶液と混合標準溶液添加試料溶液で保持時間および UV スペクトルの一致するピークが確認され，ブランク試料ではピークが検出されなかった(図 3)。

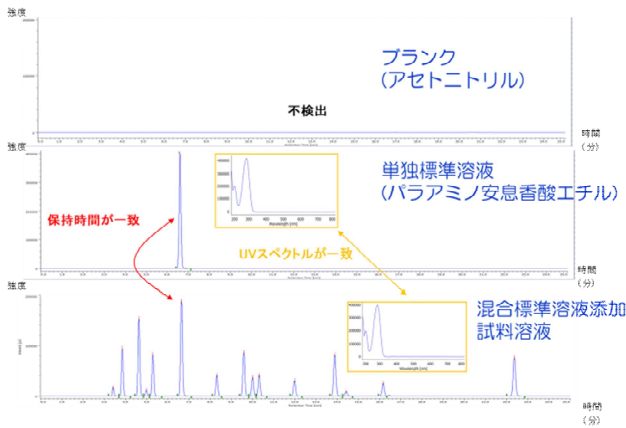


図 3 特異性

2) 直線性および範囲

200 $\mu\text{g/mL}$ ，100 $\mu\text{g/mL}$ ，50 $\mu\text{g/mL}$ ，10 $\mu\text{g/mL}$ ，5 $\mu\text{g/mL}$ ，1 $\mu\text{g/mL}$ ，0.5 $\mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液を調製し，前記の条件で測定し，各成分におけるそれぞれの濃度とピーク面積の関係を確認した。

この範囲における各成分のピーク面積と濃度の相関係

表 1 各成分の濃度とピーク面積の相関係数

成分名	相関係数	範囲
フェルラ酸	0.999735	
ジヒドロキシベンゾフェノン	0.999692	
テトラヒドロキシベンゾフェノン	0.999756	
パラアミノ安息香酸エチル	0.999990	
2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン	0.999990	
パラメキシけい皮酸2-エチルヘキシル	0.999987	
安息香酸	0.999984	200~
プロピルパラベン	0.999983	0.5
フェニルパラベン	0.999970	($\mu\text{g/mL}$)
イソブチルパラベン	0.999976	
ベンジルパラベン	0.999934	
ペンチルパラベン	0.999966	
サリチル酸フェニル	0.999991	
トリクロサン	0.999988	
パラオキシ安息香酸	0.999941	

数は表 1 のとおりであった。全ての分析成分について 0.999 以上であり，良好な結果であった。

3) 精度

100 $\mu\text{g/mL}$ の標準溶液を 6 回繰り返して測定を行い，各成分の保持時間およびピーク面積の再現性を確認した。

結果全ての成分で相対標準偏差は十分に小さいことが確認できた(表 2)。

表 2 各成分の相対標準偏差

成分名	相対標準偏差(%)	
	保持時間	ピーク面積
フェルラ酸	0.119	1.888
ジヒドロキシベンゾフェノン	0.074	1.510
テトラヒドロキシベンゾフェノン	0.120	1.591
パラアミノ安息香酸エチル	0.052	1.074
2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン	0.099	1.017
パラメキシけい皮酸2-エチルヘキシル	0.037	1.081
安息香酸	0.069	1.056
プロピルパラベン	0.076	1.148
フェニルパラベン	0.111	1.341
イソブチルパラベン	0.106	1.399
ベンジルパラベン	0.068	1.369
ペンチルパラベン	0.114	1.913
サリチル酸フェニル	0.077	0.815
トリクロサン	0.063	1.231
パラオキシ安息香酸	0.000	1.463

4) 真度(添加回収率)

試料中濃度が 10 mg/g となるように試料に混合標準溶液を添加し，添加回収率を確認した。各成分において良好な添加回収率であった(表 3)。

表 3 各成分の添加回収率

成分名	添加回収率(%)
フェルラ酸	93~101
ジヒドロキシベンゾフェノン	94~103
テトラヒドロキシベンゾフェノン	94~103
パラアミノ安息香酸エチル	95~103
2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン	95~104
パラメキシけい皮酸2-エチルヘキシル	95~104
安息香酸	93~104
プロピルパラベン	95~104
フェニルパラベン	95~104
イソブチルパラベン	95~104
ベンジルパラベン	95~104
ペンチルパラベン	95~104
サリチル酸フェニル	95~106
トリクロサン	95~104
パラオキシ安息香酸	91~103

4 実サンプルでの検討

県内の販売店で購入した実サンプルを用いて、本分析法が適用できるか検討を行った。独立行政法人製品評価技術基盤機構が示している化粧品の6分類(スキンケア、メイクアップ、ヘアケア、ボディケア、歯磨き類、フレグランス)の製品について紫外線吸収剤成分及び防腐剤成分の混合標準溶液を添加し、分析を行ったところ、全ての分類で混合標準溶液のみで行った結果と同様の結果が得られ、実サンプルにこの分析法を適用できることが確認できた。

次に製品の表示に今回の対象成分である2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン(オキシベンゾン-3)の記載のあるフレグランスで試料溶液を調製し、本試験法の検証を行った。

試料溶液を分析したところ、約13分に2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンのピークが現れた。これは、混合標準溶液の測定結果と一致するものであった。

また、混合標準溶液との比較で定量すると試料溶液1 mLあたり約51 μg の2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンが含まれることが推定された。

次にこの試料溶液に1 mLあたり10 μg の濃度になるように調整した単独標準溶液を添加し、分析した結果、定量値は、1 mLあたり約60 μg であった。(図4)

なお、試料重量から換算した回収率は約110%であった。

文 献

- 1) 「令和2年 生産動態統計年報 化学工業統計編」, 経済産業省
- 2) 「化粧品基準」, 平成12年9月29日付け厚生省告示第331号
- 3) 「身の回りの製品に含まれる化学物質シリーズ 化粧品」, 独立行政法人製品評価技術基盤機構

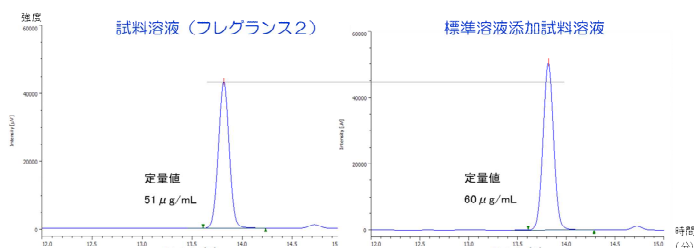


図4 フレグランスの分析結果

まとめ

今回、化粧品中の紫外線吸収剤成分等の分析法に関する検討を行い、15成分についてのスクリーニング法を構築した。本分析法は妥当性の結果から、十分に分析可能なものであった。

今後も県内で製造・流通される化粧品等について、必要に応じて試験検査を行い、県民の安心・安全の一助としていく。

FT-IR を用いた危険ドラッグの迅速分析法についての研究

医薬食品部 医薬班 栗原傑, 鈴木喬大, 黒見公一,
金子亜由美, 鈴木真紀, 杉山智登勢

Study on Rapid Analysis Method for Dengerous Drugs by using FT-IR

Suguru KURIHARA, Takahiro SUZUKI, Koichi KUROMI,
Ayumi KANEKO, Maki SUZUKI and Chitose SUGIYAMA

危険ドラッグによる健康危機事案発生時, 原因となった指定薬物の特定に向けた, FT-IR を用いた迅速絞り込み分析法について検討した.

カチノン系及び合成カンナビノイド系指定薬物を用いて, 粉末, 植物片及び液体の危険ドラッグモデルサンプルを調製した. サンプルについて, FT-IR の ATR 法測定を行うための前処理法について検討したところ, 粉末サンプルはアルコール抽出, 植物片サンプルは液液抽出, 液体サンプルは溶媒留去により指定薬物由来のスペクトルがそれぞれ確認できた. また, 検体のスペクトルとライブラリソフトに登録したスペクトルとの照合により, 危険ドラッグ中の指定薬物を前処理開始から 1 時間程度で絞り込むことができた.

Key words: 危険ドラッグ, 指定薬物, 合成カンナビノイド, カチノン, FT-IR
dangerous drug, scheduled drug, synthetic cannabinoid, cathinone, FT-IR

はじめに

危険ドラッグ使用による健康危機事案発生は, 社会的問題であり, 本県を含め各自治体で指定薬物を含有する危険ドラッグの発見の報告が相次いでいる^{1,2)}. 当研究所では, 県薬事課の依頼により, 危険ドラッグ検査を行っている. 検査は国から示された通知分析法によって行っているが^{3,4)}, GC-MS 又は HPLC-PDA-MS を用いた測定であり, かつ分析条件がそれぞれ 2 種類あることから, 分析に時間を要する. しかし, 健康危機事案発生時には, 迅速な分析が求められる. そこで今回, ごく短時間での測定が可能である FT-IR の ATR 法を用いて, 危険ドラッグ中の指定薬物を迅速に絞り込む分析法の検討を行った.

対象とする指定薬物の成分として, 今回は, 包括指定されており, 指定薬物中の割合のほとんどを占めていることから, カチノン系及び合成カンナビノイド系指定薬物を選定した. また, 危険ドラッグの形態としては, 近年の自治体からの報告を参考に, 乾燥植物片(ハーブ系), 粉末, 液体を対象として選定した.

方法

1 試料および試薬・試液

1) 標準品, 試薬及び器具

カチノン系指定薬物(塩酸塩)および合成カンナビノイド系指定薬物は試薬(Cayman Chemical 社製)又は当所にて合成した試薬⁵⁾を用いた.

メタノール, エタノール, 酢酸エチルおよび炭酸水素ナトリウムは試薬特級(富士フィルム和光純薬株式会社製)を用いた. 0.1 mol/L 塩化水素 酢酸エチル溶液は 1 mol/L 塩化水素 酢酸エチル溶液(東京化成工業株式会社製)を酢酸エチルで 10 倍希釈して調製した.

メンブランフィルターは GL クロマトディスク(ジールサイエンス株式会社製), 0.45 μ m, 25A, 水系または水系/非水系を用いた.

2) モデルサンプル

指定薬物を含有する危険ドラッグの入手が困難であったため, モデルサンプルとして, 以下のとおり調製した. それぞれのモデルサンプル調製に使用した指定薬物の成分については図 1 のとおり.

① 粉末モデルサンプル

カチノン系または合成カンナビノイド系指定薬物 2 mg をとり, それぞれに乳糖水和物(マイラン製薬株式会社製)を加えて 200 mg とし, 粉末モデルサンプルとした.

② 植物片モデルサンプル

カチノン系および合成カンナビノイド系指定薬物 2 mg をとり、植物片としてリコリス (根)、マシュマロウ (根)、レッドクローバー (花)、ラズベリーリーフ (葉) または 19 種類の植物を配合したハーブ (いずれも市販) を各々加えて 200 mg とし、植物片モデルサンプルとした。

③ 液体モデルサンプル

カチノン系指定薬物 2 mg に水とメタノールの等量混合液 2 mL を加えた。別に、合成カンナビノイド系指定薬物 2 mg にメタノール 2 mL を加え、それぞれを液体モデルサンプルとした。

モデルサンプル	カチノン系指定薬物	合成カンナビノイド系指定薬物	
粉末	1	4	
植物片	リコリス	5	
	マシュマロウ	6	
	レッドクローバー	7	
	ラズベリーリーフ	1	4
	19種類配合*	1	4
液体	1	4	

※オレナビール(スイート)、ダンディライオンルート、ネトル、ジンジャー、マテ、ギムネマ、ローズヒップ、シナモン、ダンディライオンリーフ、カルタモン、クローブ、サフラワー、ヤロウ、オート、ペパーミント、ジュニパー、バードック、フェンネル、ミルクシスル(原材料名表示による)

図1 モデルサンプル調製に使用した指定薬物

3) 前処理

① 粉末モデルサンプル

粉末モデルサンプル 200 mg にメタノール又はエタノール 3 mL を加え、10 分間超音波処理した後、水系メンブランフィルターでろ過した。ろ液を溶媒留去したものを測定試料とした。

② 植物片モデルサンプル

植物片モデルサンプル 200 mg に水 20 mL を加え、5 分間超音波処理した後、遠心分離し、上澄液を分取した。上澄液は A 水溶性ルートへ、容器に残った沈殿物は B 脂溶性ルートにより操作した。

(A 水溶性ルート)

上澄液をメンブランフィルターでろ過し、ろ液に酢酸エチル 20 mL 及び飽和量の炭酸水素ナトリウムを加え、15 分間振り混ぜた後、4000 rpm で 5 分間遠心分離した。その後、上層を分取し、分取した液に 0.1 mol/L 塩化水素 酢酸エチル溶液 1 mL を加え、溶媒留去したものを測

定試料とした。

(B 脂溶性ルート)

沈殿物に酢酸エチル 20 mL、水 20 mL 及び飽和量の炭酸水素ナトリウムを加え、15 分間振り混ぜた後、4000 rpm で 5 分間遠心分離した。その後、上層を分取し、分取した液をメンブランフィルターでろ過し、ろ液を溶媒留去したものを測定試料とした。

③ 液体モデルサンプル

液体サンプル 2 mL を溶媒留去したものを測定試料とした。

2 FT-IR 装置および条件

モデルサンプル (前処理なし)、測定試料 (前処理後) 及び標準物質 (指定薬物の純物質) を下記装置及び条件で測定し、得られたスペクトルを比較した。

装置: FT/IR-6700, ATR PRO ONE (日本分光株式会社製)

測定法: ATR 法

積算回数: 16

分解: 4.0cm⁻¹

測定範囲: 4000~400cm⁻¹

結果および考察

1 測定結果

粉末モデルサンプル、植物片モデルサンプルについては、夾雑物のピークと被らない範囲において、測定試料と標準物質のピーク形状が一致した。液体モデルサンプルについては、測定試料と標準溶液のスペクトルが測定範囲においてほぼ一致した (図2)。このことから、上記前処理法を用いて、FT-IR 測定によりカチノン系及び合成カンナビノイド系指定薬物の検出が可能であることが分かった。

2 ライブラリ照合

カチノン系指定薬物 13 種、合成カンナビノイド系指定薬物 18 種及びその他の指定薬物 25 種を上記 FT-IR 解析 PC 内のライブラリソフト (KnowItAll, Wiley Science Solutions 社) に登録し、測定試料のスペクトルとのライブラリ照合を行った。ライブラリソフトの照合結果では、置換基が非常に類似している指定薬物のスペクトルとの比較が困難である場合があったものの、基本骨格単位での絞り込みは容易に可能であった。

これらのことから、検体に含有されている指定薬物の成分が搬入時に不明であった場合でも、本分析法を用いて迅速に原因物質を絞り込むことが可能であると考えられる。

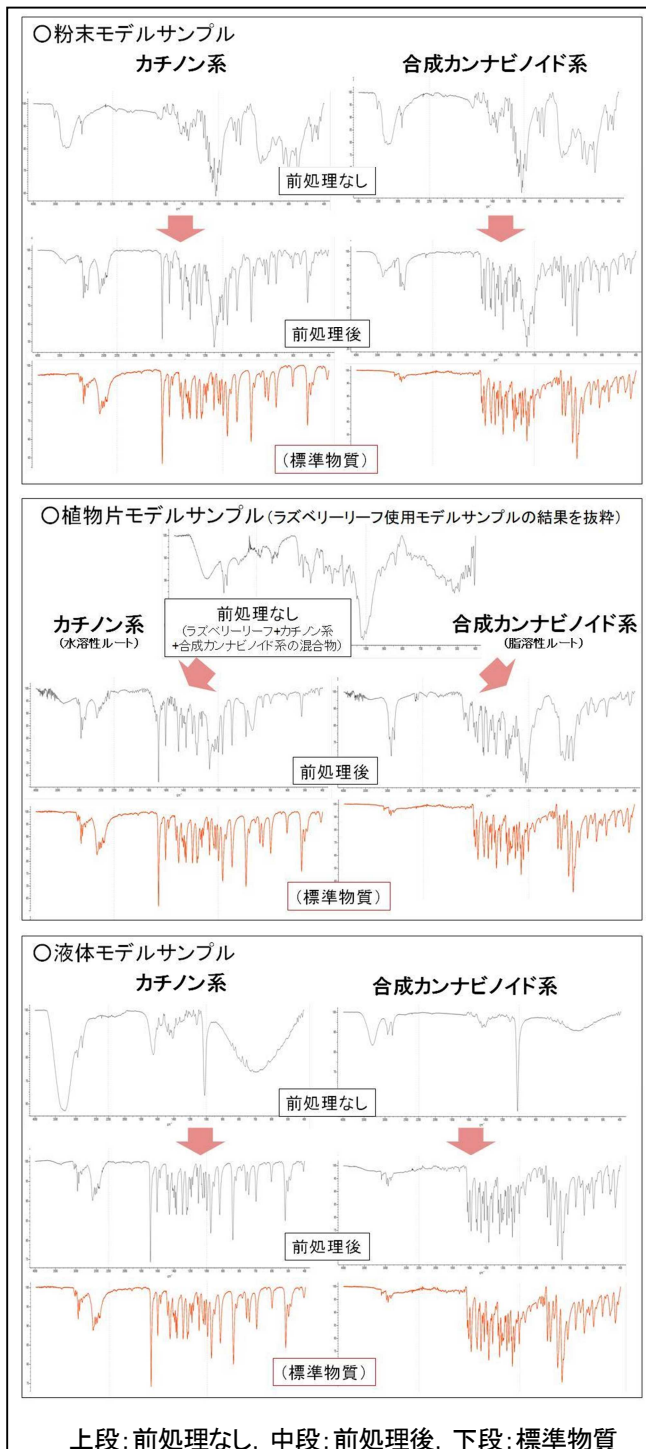


図2 測定スペクトル

まとめ

危険ドラッグによる健康危機事例等は全盛期に比べ減少しているものの、指定薬物を含む危険ドラッグの発見の報告は近年でも続いており、引き続き、検体搬入後すみやかに検査結果を報告できるような検査体制を強化しておくことが重要である。今回の研究で、粉末、植物片、液体のサンプル中に含まれるカチノン系及びカンナビノイド系指定薬物の迅速絞り込み分析法を確立することができた。これにより、検体が緊急に持ち込まれた際、結果報告までの期間の短縮が期待される。

文献

- 1) 指定薬物を含む危険ドラッグの発見について、
<https://pref.shizuoka.jp/kousei/ko-530/yakuji/kikendrug0414.html>
- 2) 京都府：指定薬物検出等 都道府県情報、
<https://www.pref.kyoto.jp/yakurancenter/siteiyakubutodouhukuken.html>
- 3) 厚生労働省医薬食品局監視指導・麻薬対策課長通知：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
- 4) 厚生労働省医薬食品局監視指導・麻薬対策課長通知：指定薬物の測定結果等について、平成22年9月14日付け薬食監麻発第0914第5号
- 5) 岩切靖卓他：指定薬物の分析法に関する研究，静岡県環境衛生科学研究所報告，58，55-60 (2015)

農産食品中の残留農薬検査結果 (2017年度～2021年度)

医薬食品部 食品班 小林千恵, 柴田紘希, 山本幸,
杉山智登勢

Residual Pesticide Test Results in Agricultural Products (Apr. 2017-Mar. 2022)

Chie KOBAYASHI, Hiroki SHIBATA, Miyuki YAMAMOTO
and Chitose SUGIYAMA

県内に流通する農産食品の安全性を確保するため、当研究所では検査対象の農産食品ごとに妥当性を評価した一斉分析法を用いて残留農薬検査を実施している。今回、2020年度の庁舎移転時期を含む2017年度から2021年度における農産食品中の残留農薬検査の実施状況と検出状況とをとりまとめた。

2017年度から2021年度の5年間で320検体の農産食品を検査した結果、114検体から農薬が検出され、検出率は36%であった。検査した12種の農産食品のうち、枝豆の検出率が最も高かった。また、43項目の農薬が延べ169件検出され、アゾキシストロビンの検出件数が最も多かった。

2021年度に実施した検査では、県内産ほうれんそうからエトフェンプロックスが残留基準値である0.01ppm（一律基準）を超過して検出される事例があったため、引き続き検査体制を強化し、行政等は生産者に対し適正な農薬の使用を指導していく必要があると考えられた。

Key words: 残留農薬, 農産食品, 妥当性評価
pesticide residue, agricultural products, method validation

はじめに

静岡県内に流通する食品の安全性を確保するため、当研究所では県保健所が収去した農産食品中の残留農薬検査を実施している。

2006年5月に導入された食品中の残留農薬等におけるポジティブリスト制度の下、当研究所では一斉分析する農薬を増大するため、検査の必要性の高い農薬の選定および分析条件の検討を行ってきた。その結果、2017年10月以降、GC-MS/MSおよびLC-MS/MSを用いて350項目以上の残留農薬分析が可能となっている。

また、厚生労働省から2010年12月に通知された「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」¹⁾（以下、妥当性評価ガイドライン）に対応するため、検査を実施する農産食品ごとに一斉分析法の妥当性評価を行い、評価に適合した項目を対象に検査を行っている。

このような状況の中、当研究所は2020年度の庁舎移

転に伴い試験環境が変化した。そのため、妥当性評価ガイドラインに基づき、新庁舎に移転後、旧庁舎で用いていた一斉分析法の妥当性検証試験を行い、農産食品ごとに検査対象項目を改めて選定後、収去検査を開始した。

今回、県内に流通する農産食品について、庁舎移転時期を含む2017年度から2021年度の5年間における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 検査対象農産食品

健康福祉部衛生課が作成した検査計画に基づき、県保健所の食品衛生監視員が2017年度から2021年度に収去した県内産216検体、輸入104検体の農産食品計320検体を対象とした。

2 検査対象項目

表1に示した農薬のうち、検査対象の農産食品ごとに、一斉分析法の妥当性評価を実施し、妥当性評価ガイドラインが示す目標値に適合した項目とした。表2には、年度ごとに検査を実施した農産食品の検査対象項目数を示した。

表1 検査対象項目*1

1	1-ナフチアルゼトアミド	77	オキサシキシル	153	シマジン	229	ビフルブミド	305	ブレチクロール
2	3-ヒドロキシカルボフラン	78	オキサヘトリニル	154	シメナゾール	230	ビヘロニブトキシド	306	ブクロラズ
3	4,4'-ジクロロヘンソフェノン	79	オキサミル	155	ジメタトリン	231	ビヘロホス	307	ブロシトリン
4	cis-クロルテン	80	オキシフルオルフェン	156	ジメチピン	232	ビラクロストロピン	308	ブロチオホス
5	EPN	81	オメトエート	157	ジメチリモール	233	ビラクロホス	309	ブロニカミド
6	EPTC	82	オリサリシ	158	ジメチルピノホス(E)	234	ビラゾホス	310	ブロバクロール
7	op'-DDT	83	カスカマイシシ	159	ジメチルピノホス(Z)	235	ビラゾリネート	311	ブロバシシ
8	pp'-DDD	84	カスカサホス	160	ジメタナミド	236	ビラフルフェンエチル	312	ブロバニル
9	pp'-DDE	85	カフエンストロール	161	ジメトエート	237	ビラリダフェンチオン	313	ブロバホス
10	pp'-DDT	86	カフタホール	162	ジメトモルブ	238	ビラリダヘン	314	ブロバキグット
11	TCMTB	87	カルハリル	163	シメトリン	239	ビラリフェノックス(E)	315	ブロビコナゾール
12	TFNA	88	カルファントラゾンエチル	164	ジメビヘレート	240	ビラリフェノックス(Z)	316	ブロビサミド
13	TFNG	89	カルヘンタジシム	165	シラフルオフェン	241	ビラリガリト	317	ブロビトシキスモン
14	trans-クロルテン	90	カルホキシシ	166	スピネトラムJ	242	ビラリチカルブ	318	ブロフェノホス
15	XMC	91	カルホフラン	167	スピネトラムA	243	ビラリルキナゾシ	319	ブロバタンホス
16	α-BHC	92	キナホス	168	スピノサトA	244	ビラリロキシフェン	320	ブロバキスル
17	α-エンドスルファン	93	キナキシフェン	169	スピノサトD	245	ビラリヘンカルブ	321	ブロマシ
18	β-BHC	94	キノグラミン	170	スピロキサミン	246	ビラリミカブ	322	ブロメトリン
19	β-エンドスルファン	95	キノメチオネート	171	スピロシクロフェン	247	ビラリシフェン	323	ブロモアチド
20	γ-BHC	96	キヤブタン	172	スピロメシフェン	248	ビラリミハックメチル(E)	324	ブロモアチドレート
21	δ-BHC	97	キントゼン	173	スピロメシフェンアルコール体	249	ビラリミハックメチル(Z)	325	ブロモホスエチル
22	アリナトリン	98	クミロン	174	ゾキサミド	250	ビラリメホス	326	ブロモホスメチル
23	アサコナゾール	99	クレシキシメチル	175	ターバシ	251	ビラリメタニル	327	ハキサクロロヘンゼン
24	アサメチホス	100	クロキントセツトメキシル	176	タギアジシ	252	ビロキロン	328	ハキサコナゾール
25	アジヘンゾラール-s-メチル	101	クロゾリネート	177	タギアレート	253	ピンクゾリン	329	ハキサジシ
26	アジホスメチル	102	クロチアジシ	178	タギムロン	254	ファミフル	330	ハキサフルロン
27	アセタミブリト	103	クロフェンテジシ	179	チアクロブリト	255	ファミキサトシ	331	ハキサチアゾクス
28	アセトクロール	104	クロマゾシ	180	チアヘンタゾール	256	ファイロニル	332	ヘナラキシル
29	アセフェート	105	クロマフェンシト	181	チアメトキサム	257	フェナホス	333	ヘナキサコール
30	アゾキシストロピン	106	クロラントラニリブロール	182	チオファネートメチル	258	フェナリモル	334	ヘバタクル
31	アリナジン	107	クロリダシ	183	チオヘンカルブ	259	フェントロチオン	335	ヘバタクルエホキシトA
32	アニコホス	108	クロルエトキシホス	184	チオメトン	260	フェノキサニル	336	ヘバタクルエホキシトB
33	アバメクチン	109	クロルターシメチル	185	チフルサミド	261	フェノキサブロップエチル	337	ベルタン
34	アマトリン	110	クロルビリホス	186	ティルトリン	262	フェノキシカルブ	338	ベルメトリン
35	アラクロール	111	クロルビリホスメチル	187	テクナゼン	263	フェノチオカルブ	339	ベンコナゾール
36	アルジカルブ	112	クロルフェナピル	188	テトラクロルピノホス	264	フェノトリ	340	ベンシクロ
37	アルドリ	113	クロルフェンソシ	189	テトラコナゾール	265	フェノブカルブ	341	ベンゾフェナブ
38	アレシ	114	クロルフェンピノホス	190	テトラシホシ	266	フェリムゾ	342	ベンダイカルブ
39	イザホス	115	クロルブファミ	191	テニルクロール	267	フェンアミトシ	343	ベンディメタリ
40	イゾカルボホス	116	クロルフルアズロン	192	テブコナゾール	268	フェンクローホス	344	ベントキサゾシ
41	イゾキサチオン	117	クロルブロファミ	193	テブチウロン	269	フェンフルホチオン	345	ベンフルラシ
42	イゾキサチオンオキシシ	118	クロルヘンシト	194	テブフェンシト	270	フェンチオン	346	ベンフルセート
43	イゾキサフルトール	119	クロルヘンシレート	195	テブフェンシトラト	271	フェントエート	347	ホサロン
44	イソフェンホス	120	クロロネブ	196	テフルトリ	272	フェンバレート	348	ホスカリト
45	イソフェンホスオキシシ	121	シアゾファミト	197	テフルヘンズロン	273	フェンビロキシメート(E)	349	ホスチアセート
46	イソプロカルブ	122	シアジシ	198	テメトシ-s-メチル	274	フェンビロキシメート(Z)	350	ホスファミトシ
47	イソプロチオラン	123	シアホス	199	テメタメトリン	275	フェンブコナゾール	351	ホスメット
48	イブロン	124	ジアフエンチウロン	200	テメトリ	276	フェンブロバトリ	352	ホルハット
49	イブロンリカルブ	125	ジアントラニリブロール	201	テメルブホス	277	フェンブロビモルブ	353	ホルホチオン
50	イブロンホス	126	ジエトフェンカルブ	202	トリアジメノール	278	フサライト	354	ホルート
51	イマサメタヘンズメチルエステル	127	シエヒラフェン	203	トリアジメホシ	279	ブタクル	355	マラチオン
52	イマサリ	128	ジオキサチオン	204	トリアジホス	280	ブタフェナシ	356	マイクロタニル
53	イミシアホス	129	ジクロシメット	205	トリアレート	281	ブタミホス	357	ミルハメクチンA3
54	イダクロブリト	130	ジクロホス	206	トリシクゾール	282	ブチレート	358	ミルハメクチンA4
55	イミヘンコナゾール	131	ジクロフェンチオン	207	トリブホス	283	ブビリメート	359	マカルバム
56	イミヘンコナゾール-テヘンシ	132	ジクロフルアト	208	トリフルミゾール	284	ブブロフェシ	360	マタクリホス
57	インダノファン	133	ジクロホップメチル	209	トリフルミゾール代謝物	285	フラチオカルブ	361	メタヘンズチアズロン
58	イントキサカルブ	134	ジクロラン	210	トリフルラシ	286	フラムブロップメチル	362	メタミトホス
59	ウニコナゾールP	135	ジクロホス	211	トリフロキシストロピン	287	フラメトピル	363	メタラキシル
60	エスプロカルブ	136	ジコホール	212	トルクロホスメチル	288	フリラゾール	364	メチオカルブ
61	エタルフルラシ	137	ジスルホトン	213	トルフェンシラト	289	フルアクリピリム	365	メチダチオン
62	エチオフェンカルブ	138	ジスルホトシホシ	214	ナブロアニト	290	フルアジナ	366	メキシクロール
63	エチオン	139	シントシエチル	215	ナブロバミト	291	フルキシコナゾール	367	メキシフェンシト
64	エチブロール	140	シノテフラン	216	ニトラヒリン	292	フルジオキノニル	368	メトアレン
65	エテイフェンホス	141	シノロリン	217	ニトラタルイソブロピル	293	フルシトリネート	369	メトミストロピンE
66	エトキサゾール	142	シノホップブチル	218	フルフルラシ	294	フルシラゾール	370	メトミストロピンZ
67	エトフェンブロックス	143	シフェナミト	219	ババシ	295	フルチアセツトメチル	371	メトラクロール
68	エトフェート	144	ジフェノコナゾール	220	バクロブトラゾール	296	フルトラニル	372	メトリアジン
69	エトブホス	145	シフルトリ	221	バラチオン	297	フルトリアホール	373	メピンホス
70	エトヘンサニト	146	シフルフェナミト	222	バラチオンメチル	298	フルバリネート	374	メチナセツト
71	エトリジアゾール	147	シフルフェニカン	223	フルフェンブロックス	299	フルフェノクスロン	375	メフェンビルシエチル
72	エリホス	148	シフルヘンズロン	224	ビコリナシ	300	フルフェンピルエチル	376	メブロニル
73	エホキシコナゾール	149	シフルメトフェン	225	ビテルタノール	301	フルヘンシアミト	377	モククロホス
74	エンドスルファンシルフェート	150	シブコナゾール	226	ビフェナセート	302	フルミオキサシ	378	ルフェスロン
75	エンドリン	151	シブロシニル	227	ビフェノックス	303	フルミクロラックベンチル	379	レスメトリン
76	オキサジアジン	152	シベルメトリン	228	ビフェントリン	304	フルリトシ	380	レナシ

*1 検査対象の農産食品により採用項目は異なる

表2 検査対象食品および対象項目数*1

農産食品	2017年度	2018年度	2019年度	2020年度*2	2021年度
茶*3	96*4	110	110	300	300
いちご	194	194	194	284	284
ほうれんそう	306	306	306	-	298
チンゲンサイ	285	285	285	-	278
にんじん	-	-	268	-	260
ばれいしょ	-	172	172	-	-
さといも	242	242	-	-	318
みかん	264	264	264	-	-
グレープフルーツ	204*4	207	207	-	204
レモン	236*4	246	246	-	239
枝豆	224*4	249	249	-	-
ブロッコリー	225*4 265	265	265	-	259

*1 対象項目は機器間に重複あり
 *2 新庁舎にて10月から検査開始
 *3 2つの方法に重複項目あり
 *4 GC-MS/MS更新前に実施した検査

3 検査方法

1) 茶を除く農産食品

① いちご(2020年度, 2021年度), さといも(2021年度)
 QuEChERS法を取り入れた残留農薬一斉試験法により,
 当研究所検査実施標準作業書(EI-C-T-051)に基づき
 実施した。

② ①以外の検査

厚生労働省通知²⁾を改良した方法により, 当研究所
 検査実施標準作業書(EI-C-T-037)に基づき実施した。

2) 茶

当研究所検査実施標準作業書(EI-C-T-046)に基づく熱
 湯浸出液中の残留農薬一斉試験法, 検査実施標準作業書
 (EI-C-T-049)に基づく茶溶媒抽出液中の残留農薬一斉
 試験法の2つの方法により実施した。

4 装置

1) GC-MS/MS

① 2017年9月まで使用

GC:CP-3800 (Varian 社製)

MS:GC-MS/MS1200 (Varian 社製)

② 2017年10月から使用

GC:456-GC (Bruker 社製)

MS:EVOQ GC-TQ (Bruker 社製)

2) LC-MS/MS

LC:AQUITY UPLCH-Class system (Waters 社製)

MS:Xevo TQ-S micro (Waters 社製)

3) GC-FPD

Agilent6890N (Agilent 社製)

2017年9月まで使用し, 2017年10月以降, 当該装置の
 測定項目は1)②に移行

結果および考察

1 残留農薬の検出状況

1) 年度別

年度別の残留農薬の検出状況を表3に示した。2017年
 度から2021年度の5年間で, 320検体の残留農薬検査を
 実施し, 114検体から農薬が検出された。検出率は,
 36%であった。

例年, 約75検体の残留農薬検査を実施しているが,
 庁舎が移転した2020年度は, 例年の検査で比較的検出
 率の高い県内産の茶といちご20検体の検査であったた
 め検出率は70%となり, 5年間の中で最も高かった。

また, 県内産と輸入の検出率を比較すると2017年度
 は, 5年間の中で県内産が18%と最も低く, 輸入が53%
 と最も高くなり両者に差が見られた。2017年度は, 他年
 度よりも輸入の枝豆, レモンの検出率が高く, 県内産の
 茶の検出率が低かったことが要因であった。

2018年度, 2019年度および2021年度については, 県
 内産と輸入の検出率に大きな差は見られなかった。

2) 農産食品別

農産食品別の残留農薬の検出状況を表4に示した。県
 内産では, 6種の農産食品73検体から検出され, 検出率
 は34%であった。10検体以上の検査を実施した農産食品
 のうち, チンゲンサイは50%を超える高い検出率であ
 ったが, さといもから検出される検体はなかった。

表3 年度別残留農薬検出状況

年度	県内産			輸入			全体		
	検査検体数	検出検体数	検出率(%)	検査検体数	検出検体数	検出率(%)	検査検体数	検出検体数	検出率(%)
2017	44	8	18	30	16	53	74	24	32
2018	49	17	35	26	8	31	75	25	33
2019	48	18	38	28	12	43	76	30	39
2020	20	14	70	0	0	-	20	14	70
2021	55	16	29	20	5	25	75	21	28
計	216	73	34	104	41	39	320	114	36

輸入では、4種の農産食品41検体から検出され、検出率は39%であった。特に枝豆は65%、レモンは59%と50%を超える高い検出率であった。枝豆については県内産と併せても検出率は65%となり、全ての農産食品の中で最も高かった。一方、県内産、輸入ともにブロッコリーから検出される検体はなかった。

表4 農産食品別残留農薬検出状況

産地	農産食品	検査検体数	検出検体数	検出率(%)
県内産	茶	70	30	43
	いちご	62	26	42
	ほうれんそう	17	6	35
	チンゲンサイ	12	7	58
	にんじん	9	2	22
	枝豆	3	2	67
	さといも	27	0	0
	ブロッコリー	9	0	0
	ばれいしょ	4	0	0
	みかん	3	0	0
	計	216	73	34
輸入	グレープフルーツ	30	9	30
	レモン	27	16	59
	枝豆	23	15	65
	ほうれんそう	3	1	33
	ブロッコリー	21	0	0
	計	104	41	39
	総計	320	114	36

3) 農薬の項目別

農薬の項目別の検出状況を表5に示した。43項目の農薬が延べ169件検出された。アゾキシストロビンの23件が最も多く、枝豆から11件検出されたほか、レモン、いちご等5種の農産食品から幅広く検出された。ついで、ピリプロキシフェンが15件、アセタミプリドが11件、フルジオキシニルおよびヘキシチアゾクスが10件検出された。これらの項目のうちヘキシチアゾクスは全て県内産のいちごから検出されたが、その他は複数の農産食品から検出された。一方、検出された43項目のうち、検出数が2件以下の項目が27項目と半数以上を占めた。検出数は少なかったが、ピリダベン等5項目を除くと県内産のいちご、茶およびチンゲンサイ等から多項目の農薬が幅広く検出されている状況が認められた。

検出された農薬の項目数を農産食品別に比較すると、茶の16項目が最も多く、ついでいちごの14項目が多かったが、その他の農産食品から検出された農薬は10項目未満であった。茶については、溶媒抽出液中の一斉試験法を改良し³⁾、2020年度以降の検査では、検査対象項目が拡大したため(表2)、新たに検査対象となった項目を検出したことが大きな要因と考えられた。いちごについては、収去時に食品衛生監視員が入手した農薬の使用履歴によると20種類以上の農薬の使用が記録されている検体もあり、いちごの生産には多くの農薬が使用されている状況が認められた。また、いちごから検出され

た項目は、アゾキシストロビン、アセタミプリドおよびヘキシチアゾクス等、収穫の前日まで使用可能⁴⁾な農薬が多いため、検出される項目数が多くなった要因と推察された。

2 検出値と残留基準値との比較

農産食品ごとに残留基準値に対する検出値の割合を算出し、表5に示した。169件の検出のうち、検出値が残留基準値の10%を超えた検体は6件あり、全て県内産であった。最も検出値の割合が高かったのは、2021年度に実施した検査において、ほうれんそうから残留基準値0.01ppm(一律基準)のエトフェンプロックスが0.26ppm検出された事例であり、残留基準値を大きく超過した。この事例では基準値超過判明後、検査依頼のあった保健所に迅速に結果を通知し、行政側の早急な対応に繋げることができた。当研究所の残留農薬検査において、基準値を超過した事例は、2009年度の輸入マンゴーから残留基準値0.01ppm(一律基準)のテブコナゾールを1.62ppm検出⁵⁾して以来12年ぶりであった。

ついで、残留基準値に対する検出値の割合が高かった事例は、2020年度に茶からプロシミドン⁶⁾を残留基準値である一律基準の0.01ppmを検出した事例であった。茶は比較的検出率の高い農産食品であるが、5年間の中でプロシミドンが検出されたのは当該検体のみであった。プロシミドンの茶の残留基準値は2018年11月30日に0.1ppmから0.01ppm(一律基準)に規制が強化された⁶⁾。また前述したように、当研究所では2020年度から茶の検査対象項目が拡大し、プロシミドンは新たに検査対象となった項目であったため、規制と検査体制の強化によって基準値の検出に繋がった事例であった。一方、茶の収去検査は、例年5月に一番茶を対象として行っているが、庁舎が移転した2020年度は、10月に秋冬番茶を対象として検査を実施したため、農薬の使用実態や栽培環境が例年の収去時期とは異なり、残留農薬の検出状況に影響した可能性もあると推察された。

輸入の農産食品では、残留基準値に対する検出値の割合が最も高かったのは、グレープフルーツで検出されたクロルピリホスの8%であった。クロルピリホスは、検疫所の輸入農産食品の検査において残留基準値に違反する事例が多い農薬でもある⁷⁾。当研究所の検査においても輸入のレモン、グレープフルーツから検出されており、国外で広く使用されている状況が示唆された。

5年間の残留農薬検査において検出された項目は、96%以上が残留基準値の10%以下であり、県内に流通する農産食品は概ね適正に農薬が使用されていると推察された。しかしながら2021年度の収去検査では、県内

産の農産食品において残留基準値を超過した事例が発生したため、引き続き検査体制の強化と行政や農業協同組合による生産者への適正な農薬使用等の指導が必要と考えられた。

2017年度から2021年度は、分析装置の更新に伴う一斉分析法の妥当性の再評価や庁舎移転による試験環境の変化に伴い妥当性の検証試験を実施し、検査体制の再構築が必要な期間であった。新庁舎移転後は、順調に一斉分析法の妥当性検証試験を進め、計画どおりに収去検査を再開し、検査体制の強化も図ることができた。

今後も農薬の検出状況を定期的に分析し、県内に流通する農産食品の安全性確保の一助となるよう役立てていきたいと考える。

まとめ

2017年度から2021年度の5年間における農産食品中の残留農薬検査の実施状況および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となった。

- 1 320検体の残留農薬検査を実施し、114検体から農薬が検出され、検出率は36%であった。
- 2 農薬が検出された農産食品のうち、枝豆の検出率が最も高く65%であった。ついで、レモン（輸入）、チンゲンサイ（県内産）が50%を超える高い検出率であった。
- 3 43項目の農薬が延べ169件検出され、アゾキシストロビンの23件が最も多く、5種の農産食品から幅広く検出された。
- 4 茶からは16項目、いちごからは14項目の農薬が検出され、他の農産食品よりも多項目の農薬が検出された。
- 5 2021年度には、残留基準値を超過して検出された事例があり、ほうれんそうから残留基準値0.01ppm（一律基準）のエトフェンプロックスが0.26ppm検出された。検査結果は、迅速に検査依頼のあった保健所に通知し、行政側の早急な対応に繋げることができた。

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(一部改正)、平成18年10月3日、食安発第1003001号
- 3) 柴田紘希他:茶中の残留農薬一斉分析法の検討、静岡

県環境衛生科学研究所報告, 63, 28-35 (2020)

- 4) 静岡県農薬安全使用指針農作物病害虫防除基準ホームページ:令和3年度静岡県農業安全使用指針・農作物病害虫防除基準
<http://www.s-boujo.jp/>
- 5) 小林千恵他:静岡県に流通する農産物中の残留農薬調査,第49回全国衛生化学技術協議会年会講演集,全国衛生化学技術協議会,60-61(2012)
- 6) 厚生労働省大臣官房生活衛生・食品安全審議官通知:食品,添加物等の規格基準の一部を改正する件について,平成30年5月30日,生食発0530第1号
- 7) 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_iryuu/shokuhin/yunyu_kanshi/

表5 農薬の項目別検出状況および残留基準値に対する検出値の割合

項目名	用途	検出数	産地	農産食品	検出数内訳	基準値に対する 検出値の割合 (%) *1
アゾキシストロピン	殺菌剤	23	県内産	いちご	4	0.20~4.00
			輸入	枝豆	11	0.20~2.00
			県内産	茶	1	0.10
			輸入	ほうれんそう	1	0.20
			県内産	ほうれんそう	1	2.80
			輸入	レモン	5	0.30~3.40
ピリプロキシフェン	殺虫剤	15	輸入	グレープフルーツ	1	2.00
			県内産	茶	11	0.07~0.20
			輸入	レモン	3	1.00~4.00
アセタミプリド	殺虫剤	11	県内産	いちご	3	0.67~18.67
			輸入	枝豆	4	0.33~2.00
			県内産	チンゲンサイ	3	0.40~2.00
			輸入	ほうれんそう	1	1.33
フルジオクソニル	殺菌剤	10	県内産	いちご	4	0.20~1.40
			輸入	グレープフルーツ	1	3.20
			輸入	レモン	5	1.30~7.70
ヘキシチアゾクス	殺ダニ剤	10	県内産	いちご	10	0.17~2.17
クロルピリホス	殺虫剤	9	輸入	レモン	3	4.00~5.00
			輸入	グレープフルーツ	6	1.00~8.00
フルベンジアミド	殺虫剤	9	県内産	茶	9	0.02~4.82
エトキサゾール	殺虫剤	8	県内産	茶	8	0.07~1.73
	殺ダニ剤					
ルフェヌロン	殺虫剤	8	県内産	いちご	7	1.00~10.00
			輸入	枝豆	1	0.33
トルフェンピラド	殺虫剤	6	県内産	茶	6	0.05~3.20
クロチアニジン	殺虫剤	4	県内産	ほうれんそう	4	0.10~0.43
フェンプロパトリン	殺虫剤	4	輸入	グレープフルーツ	3	0.20~3.20
			輸入	レモン	1	1.00
フルフェノクスロン	殺虫剤	4	県内産	いちご	4	2.00~28.00
エトフェンプロックス	殺虫剤	3	県内産	枝豆	2	0.33~4.33
			県内産	ほうれんそう	1	2600.00
テブコナゾール	殺菌剤	3	県内産	茶	3	0.04~0.10
ピリメタニル	殺菌剤	3	輸入	レモン	3	0.10~3.50
クレソキシムメチル	殺菌剤	2	県内産	いちご	2	1.80~3.20
クロルフェナピル	殺虫剤	2	県内産	ほうれんそう	1	2.33
	殺ダニ剤		県内産	茶	1	0.78
シアントラニリプロール	殺虫剤	2	県内産	茶	2	0.10~0.70
ダイアジノン	殺虫剤	2	県内産	にんじん	2	8.00~22.00
外部寄生虫駆除剤						
チアメトキサム	殺虫剤	2	県内産	チンゲンサイ	2	0.60~1.00
テフルトリン	殺虫剤	2	県内産	茶	2	5.00
ピリダベン	殺ダニ・殺虫剤	2	輸入	レモン	2	1.00
ブプロフェジン	殺虫剤	2	輸入	レモン	2	0.33~0.67
フルバリネート	殺虫剤	2	輸入	グレープフルーツ	2	0.50~1.50
	ダニ駆除剤					
プロシミドン	殺菌剤	2	県内産	茶	1	100.00
			県内産	いちご	1	3.20
ホスメット	殺虫剤	2	輸入	レモン	2	2.20~4.40
メトキシフェノジド	殺虫剤	2	県内産	茶	1	4.95
			県内産	いちご	1	0.50
クロマフェノジド	殺虫剤	1	県内産	チンゲンサイ	1	0.2
シハロトリン	殺虫剤	1	輸入	枝豆	1	2.00
ジフェノコナゾール	殺菌剤	1	県内産	いちご	1	1.00
シフルフェナミド	殺菌剤	1	県内産	いちご	1	1.43
シメコナゾール	殺菌剤	1	県内産	いちご	1	0.67
テトラコナゾール	殺菌剤	1	県内産	茶	1	0.10
テトラジホン	殺ダニ剤	1	県内産	いちご	1	19.00
テブフェノジド	殺虫剤	1	県内産	茶	1	1.00
トリフロキシストロピン	殺菌剤	1	県内産	茶	1	0.40
トルクロホスメチル	殺菌剤	1	県内産	にんじん	1	2.00
ビフェントリン	殺虫剤	1	県内産	茶	1	0.53
フェンピロキシメート(E)	殺虫剤	1	県内産	いちご	1	6.00
	殺ダニ剤					
フェンブコナゾール	殺菌剤	1	県内産	茶	1	0.40
ホスチアゼート	殺虫剤	1	県内産	チンゲンサイ	1	10.00
メタラキシル	殺菌剤	1	県内産	チンゲンサイ	1	0.50

*1 複数検出された項目は最小値と最大値を記載

迅速かつ簡便な前処理法による農産食品中の残留農薬 一斉分析法の検討 (第3報)

医薬食品部 食品班 小林千恵, 柴田紘希, 山本幸,
杉山智登勢

Study of the Simultaneous Analytical Method for Pesticide Residues
in Agricultural Products by Fast and Easy Preparation (3rd Report)

Chie KOBAYASHI, Hiroki SHIBATA, Miyuki YAMAMOTO
and Chitose SUGIYAMA

県内に流通する農産食品のより高い安全性の確保を目的に、多種類の残留農薬を迅速に分析するため、従来法よりも前処理時間の大幅な短縮等に効果がある QuEChERS 法を取り入れた一斉分析法について検討した。

脂質を多く含む枝豆を試料としたため、精製工程を従来から用いている GC/NH₂ カラムに脂質の除去効果がある C18 カラムを連結させた方法に改良し、QuEChERS 法の抽出、塩析、脱水を同時に行う工程と組み合わせて日常 GC-MS/MS を用いて分析を行っている 301 項目の農薬を対象に添加回収試験を行った。

その結果、従来法の妥当性評価適合項目数よりも多くの項目が妥当性評価ガイドラインの真度と併行精度の目標値を満たしたため、本前処理法を取り入れた一斉分析法は、従来法よりも多くの項目が妥当性評価に適合となる可能性が示唆され、枝豆を試料とした残留農薬の検査に有用と考えられた。

Key words: QuEChERS, 残留農薬, 一斉分析, 妥当性評価

QuEChERS, pesticide residue, simultaneous analysis, method validation

はじめに

2006年5月に食品中の残留農薬等の規格基準にポジティブリスト制度が導入されて以来、当研究所では厚生労働省から通知された方法¹⁾をもとに農産食品中の残留農薬の一斉分析法を開発し、現在、GC-MS/MSおよびLC-MS/MSを用い、約350項目の残留農薬分析が可能である。また、2010年12月には厚生労働省から「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」²⁾(以下、妥当性評価ガイドライン)が通知されたため、当研究所では、検査対象の農産食品ごとに、妥当性評価ガイドラインに準拠した方法で試験法の妥当性評価を実施し、当該ガイドラインが示す目標値に適合した項目を検査対象項目として取除検査を実施している。

一方、残留農薬分析の前処理法としてAnastassiadesら

が開発した³⁾ QuEChERS 法は、その優れた点である Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe の頭文字を集めた迅速かつ簡便な方法であり、国内外において残留農薬分析の前処理法として活用されている⁴⁻¹¹⁾。

当研究所では QuEChERS 法のアセトニトリルへの農薬の抽出、塩析、脱水を同時に行う迅速、簡便な工程と、従来法で用いている固相抽出カラムによる精製工程を組み合わせた前処理法の検討を行い、いちご等を試料として一斉分析法の妥当性評価を実施したところ、従来法よりも多くの項目が妥当性評価ガイドラインの目標値に適合する良好な結果を得た¹²⁾。そのため、本前処理法を用いた一斉分析法を取除検査に導入したところ、検査対象項目の増大により検査体制の強化が可能となるとともに、検査の前処理時間の短縮と使用する有機溶媒、器具類の削減も可能となった。

今回、本前処理法を取り入れた一斉分析法の検査対象食品を拡大するため、日常 GC-MS/MS を用いて分析を行っている 301 項目の農薬について、脂質を多く含む枝豆を試料として検討を行い、従来法による妥当性評価結果と比較をしたので報告する。

試料および方法

1 試料

対象とする 301 項目の農薬が検出されていないことを確認した枝豆を用いた。

2 試薬等

1) 標準品等

標準品は、関東化学(株)製、富士フィルム和光純薬(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 1,000 μg/mL の標準原液および市販混合標準品を用い、これらアセトン:ヘキサン混液 (1:1) で希釈し 1μg/mL 混合標準液を調製後、適宜アセトン:ヘキサン混液 (1:1) で希釈したものを検量線の作成に用いた。定量は、試料の前処理により得た試料溶液を乾固した容器に、検量線作成用に希釈した混合標準液を各々溶解して調製したマトリックス検量線を用いて行った。

2) その他試薬等

残留農薬分析用、特級および一級を用いた。

固相抽出カラムは、メルク社製の ENVI-Carb/LC-NH₂ SPE (500mg/500mg)(以下, GC/NH₂ カラム), ジーエルサイエンス社製の InertSep C18 (1g)(以下, C18 カラム)を用いた。

3 方法

1) 検討対象項目

GC-MS/MS を用いて分析を行っている 301 項目の農薬を対象とし、表 1 に保持時間の早いものから順に示した。

2) QuEChERS 法を取り入れた前処理

既報¹²⁻¹⁶⁾の方法を用いて行った。粉碎均一化した試料 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 10mL を正確に加え、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 分間手で振とうした。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から 4mL を正確に分取し、固相抽出カラムに負荷した。

今回、固相抽出カラムは、C18 カラムの脂質等の除去効果を検討するため、従来から使用している GC/NH₂ カラムと同様に C18 カラムもアセトニトリル:トルエン混液 (3:1) 10mL でコンディショニングを行い、C18 カラムの下に GC/NH₂ カラムを連結したものについてもアセトニトリル層 4mL を負荷し、GC/NH₂ カラムのみに負荷した場合と精製効果を比較した。

アセトニトリル層を負荷後、アセトニトリル:トルエン混液 (3:1) 30mL で溶出し、溶出液は 1mL 以下になる

まで 40°C 以下で減圧濃縮後、アセトン 10mL を加え 1mL 以下になるまで 40°C 以下で減圧濃縮し、さらにアセトン 5mL を加え同様に減圧濃縮した。完全に乾固させた後、アセトン:ヘキサン混液 (1:1) 2mL に溶解し、試料溶液とした。現在の検査に適用している前処理方法 (従来法) との比較を図 1 に示した。

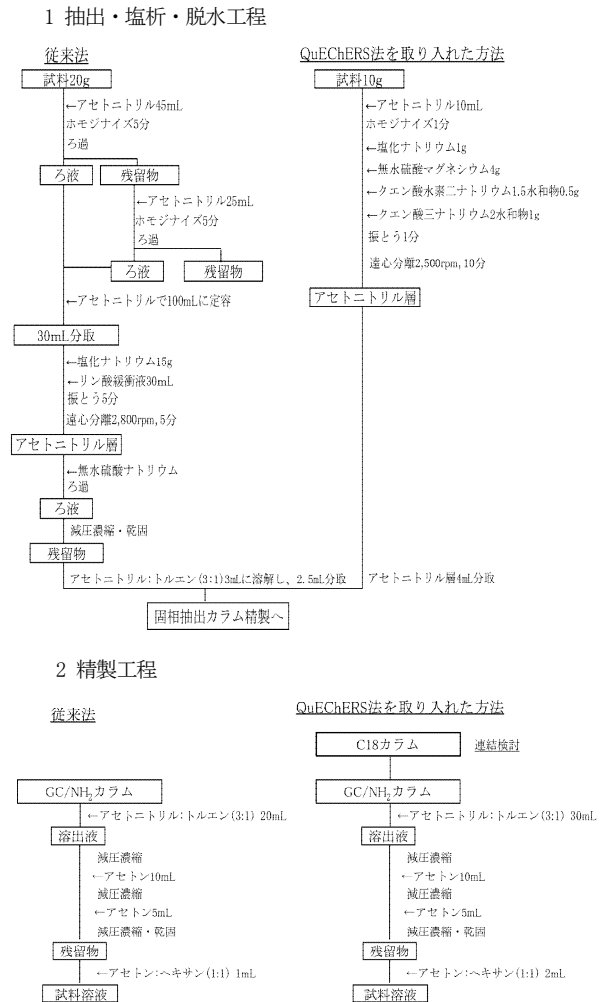


図 1 前処理方法の比較

3) 精製工程の検討

C18 カラムの精製効果を検討するため、2) による前処理で得られた試料溶液についてフルスキャンモード測定を行い、C18 カラムの下に GC/NH₂ カラムを連結した場合と GC/NH₂ カラムのみで精製した場合において、夾雑成分ピークの出現状況を比較した。また、粉碎均一化した試料に各農薬が 0.01ppm となるように添加後、2 つの精製方法を用いて前処理を行い、回収率を算出し、妥当性評価ガイドラインの真度の目標値である 70~120% に適合となる項目数についても比較を行った (n=1)。

4) 添加回収試験による一斉分析法の評価

粉碎均一化した試料に各農薬が 0.01ppm, 0.1ppm となるように添加し、30 分間放置後に 3) の検討結果から選定

した精製方法を取り入れて前処理を行い、試料溶液を調製した (n=5)。そして、得られた定量値から真度(%)と併行精度(RSD%)を算出し、妥当性評価ガイドラインが示す目標値 (添加濃度 0.01ppm:真度 70~120%, 併行精度 25%、添加濃度 0.1ppm:真度 70~120%, 併行精度 15%) と比較した。

5) GC-MS/MS の分析条件

① 装置

ガスクロマトグラフは、456-GC (Bruker 社製)、質量分析計は、EVOQ GC-TQ (Bruker 社製)を用いた。

② GC 条件

カラム:VF-5ms (Agilent Technologies 社製)
(0.25mm×30m, 膜厚 0.25µm)

キャリアガス:ヘリウム(1.2mL/分)

注入口温度:260°C

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

注入量:2µL

注入方法:パルスドスプリットレス(パルス圧 40psi, 1分)

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, フルスキャン

結果および考察

1 精製工程の検討

QuEChERS法は、アセトニトリルへの農薬の抽出、塩析、脱水を同時に行い、精製はPSA(primary secondary amine)粉を投入し、遠心分離により試料溶液を得る方法であるが、厚生労働省通知に基づく従来法よりも精製が不十分という報告がある¹⁷⁾。そのため、当研究所では、QuEChERS法の抽出、塩析、脱水を同時に行う工程と従来法のGC/NH₂カラムを用いる精製工程を組み合わせた一斉分析法の検討を行い、いちご等を試料として妥当性評価を行ったところ、従来法よりも適合項目数が増大する良好な結果を得た¹²⁾。

しかし今回は、脂質を多く含む枝豆を試料としたため、脂質等の夾雑成分の除去が期待されるC18カラムをGC/NH₂カラムに連結した精製工程を検討した。フルスキャンモード測定の結果をGC/NH₂カラムのみで精製した場合と比較すると、保持時間33分から44分に現れるトコフェロールや植物ステロール類の脂溶性夾雑成分のピークがGC/NH₂カラムのみで精製するよりもC18カ

ラムを連結した方が軽減される傾向が見られた(図2)。

また、0.01ppmの添加回収試験の結果、妥当性評価ガイドラインの真度の目標値である70~120%を達成した項目数は、GC/NH₂カラムのみで精製した場合は165項目であったが、C18カラムを連結した場合は192項目になった。目標値を達成した項目数は、GC/NH₂カラムのみで精製するよりもC18カラムを連結した方が27項目多かったため、妥当性評価に適合となる項目数についてもC18カラムを連結した方が多くの項目が適合となる可能性が高いことが示唆された。

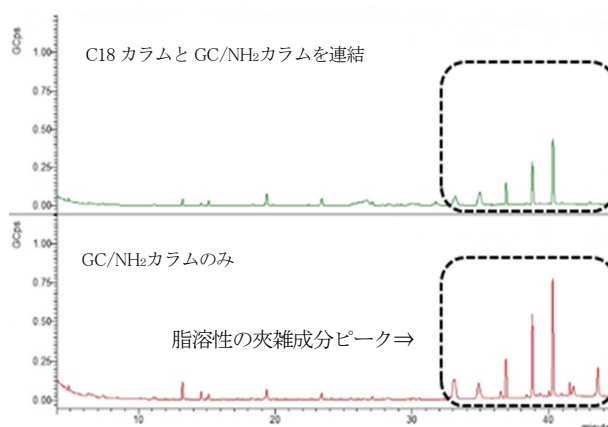


図2 精製工程の違いによる脂溶性夾雑成分ピークの比較

2 添加回収試験による一斉分析法の評価

精製工程の検討結果から、C18カラムの下にGC/NH₂カラムを連結した方法を選定し、一斉分析法の評価を行った。添加濃度0.01ppm, 0.1ppmの添加回収試験を5回繰り返し行った結果、221項目が両添加濃度ともに妥当性評価ガイドラインが示す真度(%)と併行精度(RSD%)の目標値を達成した(表1)。従来法では、188項目が妥当性評価に適合しているため、本前処理法を取り入れた一斉分析法は、従来法よりも多くの項目が妥当性評価に適合となる可能性が示唆された。また、目標値を達成した221項目のうち49項目が従来法では妥当性評価不適合であった。これらの項目は、従来法による妥当性評価の結果、添加濃度0.01ppmの真度が70%未満であったため不適合となった項目に加え、併行精度または室内精度についても目標値を達成できず不適合となった項目もあった。このことから、QuEChERS法を取り入れた本前処理法は減圧濃縮工程が従来法よりも少なく、迅速に試料溶液を調製することができるため、従来法よりも真度の低下と定量値のばらつきを抑えることができると考えられた。

一方、本前処理法を用いて目標値を達成できなかった80項目のうち64項目は従来法においても妥当性評価不適合であった。これらの項目の中で、ジクロロボスや

EPTCのように保持時間の早い項目は、両前処理法ともに真度と併行精度の目標値を達成できない傾向にあり、蒸気圧が高く揮発しやすい物性であるため真度は低く、定量値のばらつきも大きくなったと考えられた。また、両前処理法ともに目標値を達成できなかった項目の中には、どちらの前処理法を用いても添加濃度 0.01ppm の真度が 70%未満のため不適合となった項目が多くあり、前処理方法の違いよりも農薬の物性や枝豆のマトリックス成分が低濃度の添加濃度である 0.01ppm の定量に影響を与えた可能性があると考えられた。

一方、従来法では妥当性評価に適合したが、本前処理法により目標値を達成できなかった項目は 16 項目あり、そのうち 15 項目は本前処理法を用いると添加濃度 0.01ppm において真度が 70%未満であった。添加濃度 0.01ppm 相当の定量は、本前処理法では従来法の 0.05 µg/mL よりも低濃度の 0.02µg/mL の標準溶液で評価する必要がある。そのため、従来法よりも低濃度で評価しなければならない本前処理法を用いた方が、GC-MS/MS測定で感度の低い項目は影響を受けやすく、添加濃度 0.01ppm の真度は目標値を達成することができなかった可能性があると考えられた。本前処理法を検査に適用する際には、低濃度の測定においても良好な感度を保てるように装置のメンテナンスを十分に行うことが必要だと思われた。

今回、脂質の多い枝豆を試料としたため、精製工程に C18 カラムを追加したが、QuEChERS 法を取り入れた本前処理法を用いると、従来法よりも 1 検体あたりの前処理時間が 3 分の 1 に迅速化され、検査に要する有機溶媒量を 2 分の 1 に削減することが可能であった。今後も試料マトリックスの特性を考慮しながら検査対象項目がより多数となるように前処理方法の改良を検討し、より効率的かつ効果的な一斉分析法を確立することで、県内に流通する農産食品の安全性を確保していきたいと考える。

まとめ

迅速かつ簡便な残留農薬検査の前処理法である QuEChERS 法を検査に取り入れることについて、日常 GC-MS/MS を用いて分析を行っている 301 項目の農薬を対象に、枝豆を試料として検討した結果、以下のことが明らかとなった。

1 脂溶性の夾雑成分の除去が期待できる C18 カラムを従来から用いている GC/NH₂ カラムに連結する精製方法を検討したところ、GC/NH₂ カラムのみで精製するよりも多くの項目が妥当性評価に適合となる可能性が高いことが示唆された。

2 GC/NH₂ カラムと C18 カラムを連結した精製工程を取り入れて一斉分析法を評価した結果、従来法の妥当性評価項目数よりも多くの項目が、真度と併行精度において妥当性評価ガイドラインの目標値を達成する良好な結果を得た。

3 今回検討した迅速かつ簡便な前処理法を取り入れた一斉分析法は、脂質を多く含む枝豆を試料とした場合、従来法よりも多くの項目が妥当性評価に適合となる可能性が示唆され、農産食品中の残留農薬の検査に有用と考えられた。

文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知:食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について(一部改正),平成18年10月3日,食安発第1003001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
- 3) Anastassiades, M. et al.: Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “ Dispersive Solid-Phase Extraction ” for the Determination of Pesticide Residues in Produce, J. AOAC Int., **86**, 412-431 (2003)
- 4) Lehotay, S. J : Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate:collaborative study, J . AOAC Int. , **90**, 485-520 (2007)
- 5) European Committee for Standardization : Food of plant origin-Determination of pesticide residues using GC-MS and /or LC-MS/MS following acetonitrile extraction / partitioning and clean-up by dispersive SPE-QuEChERS-method
<https://www.cen.eu>
- 6) Lehotay, S. J et al. : Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables, J. Chromatography A, **1217**, 2548-2560 (2010)
- 7) 大久保祥嗣他 : 3 層ミニカラムを用いた GC-MS/MS による農産物中残留農薬分析法の検討, 食衛誌, **61**, 239-249 (2020)
- 8) 岩越景子他 : LC-MS/MS を用いた農産物中残留農薬の迅速試験法に関する検討, 食衛誌, **55**, 254-260 (2014)
- 9) 山口玲子: QuEChERS 法による農産物の残留農薬一斉

- 分析法の基礎的検討, 千葉県環境保健研究所年報, **20**, 53-58 (2013)
- 10) 平井知里他: LC/MS/MSによる農産物中残留農薬一斉試験法の妥当性評価, 福井県衛生環境研究センター年報, **12**, 108-117 (2013)
 - 11) 悴田祥太他: QuEChERS法を基にした食品中の残留農薬一斉分析法における「いちご」を用いた抽出・精製法の比較, 群馬県食品安全検査センター業務報告, **8**, 17-26 (2020)
 - 12) 小林千恵他: 迅速かつ簡便な前処理法による農産食品中の残留農薬一斉分析法の妥当性評価, 静岡県環境衛生科学研究所報告, **63**, 45-54 (2020)
 - 13) 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)
 - 14) 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**, 57-61 (2013)
 - 15) 小林千恵他: 迅速かつ簡便な前処理法による農産食品中の残留農薬一斉分析法の検討, 静岡県環境衛生科学研究所報告, **61**, 24-31 (2018)
 - 16) 小林千恵他: 迅速かつ簡便な前処理法による農産食品中の残留農薬一斉分析法の検討(第2報), 静岡県環境衛生科学研究所報告, **62**, 20-24 (2019)
 - 17) Kuniyo, S. et al.: Difference in the matrix components by cleanup methods between the notified multiresidue pesticide analysis method in Japan and the QuEChERS method, *J.Pestic.Sci.*, **40**, 200-207 (2015)

表1 対象項目および従来法の妥当性評価結果との比較

No.	項目名	保持時間 (分)	添加濃度0.01ppm		添加濃度0.1ppm		全て目標値に 適合した項目	従来法による 妥当性評価適合項目
			真度(%)	併行精度(%)	真度(%)	併行精度(%)		
1	ジ ⁺ クロホ ⁺ ス	8.116	15	99.8	17	107.9	×	×
2	EPTC	10.093	10	113.2	14	118.1	×	×
3	メヒ ⁺ ンホス	11.441	63	15.9	64	11.8	×	○
4	ブ ⁺ チレート	11.476	21	67.4	21	73.7	×	×
5	ニト ⁺ ラビ ⁺ リン	11.975	18	78.8	23	76.8	×	×
6	エトリジ ⁺ アゾ ⁻ ール	12.008	16	77.7	20	83.0	×	×
7	メタクリホス	12.927	42	42.7	48	36.5	×	×
8	クロネフ ⁺	13.175	46	37.3	49	30.6	×	○
9	テフ ⁺ チウロン	13.545	82	5.4	86	1.8	○	○
10	イソブ ⁺ ロカルブ ⁺	13.785	86	2.5	74	6.8	○	○
11	XMC	14.332	87	7.9	78	3.3	○	×
12	オトエート	14.990	74	5.1	82	3.8	○	×
13	テクナセ ⁺ ン	15.009	41	28.3	45	27.3	×	×
14	フェノフ ⁺ カルブ ⁺	15.265	80	6.0	87	6.5	○	○
15	ブ ⁺ ロバ ⁺ キスル	15.321	80	3.8	86	3.9	○	○
16	ブ ⁺ ロバ ⁺ クロール	15.322	74	2.3	79	6.4	○	○
17	クロルエトキシホス	15.453	50	25.9	50	27.6	×	×
18	テ ⁺ メト ⁻ ス ⁻ メチル	15.616	63	11.3	75	5.3	×	×
19	エトブ ⁺ ロホス	15.882	74	4.2	79	4.8	○	○
20	エタルフルラリン	16.125	52	10.5	66	11.3	×	×
21	クロルブ ⁺ ロファミ	16.381	79	4.4	85	2.8	○	○
22	トリフルラリン	16.466	55	6.6	67	9.6	×	×
23	ジ ⁺ クロトホス	16.515	75	5.9	86	2.2	○	×
24	ベン ⁺ ソフルラリン	16.580	50	7.2	67	10.0	×	×
25	ベン ⁺ タ ⁺ イオカルブ ⁺	16.686	71	8.6	74	12.2	○	○
26	モノクロトホス	16.900	80	2.2	85	2.2	○	×
27	カス ⁺ サホス	16.943	78	4.9	81	4.4	○	○
28	ホレート	17.122	55	15.7	66	12.9	×	×
29	タ ⁺ イアレート	17.272	66	12.5	68	11.9	×	○
30	α-BHC	17.357	67	12.7	69	10.0	×	○
31	ヘキサクロロヘ ⁺ ンセ ⁺ ン	17.473	45	14.1	46	17.0	×	×
32	チオメト ⁺	17.623	57	16.0	68	11.8	×	○
33	ジ ⁺ メトエート	17.877	80	5.4	95	3.0	○	×
34	ジ ⁺ クロラン	17.913	68	6.1	79	1.2	×	×
35	カルボ ⁺ フラン	18.114	80	10.4	87	3.1	○	○
36	シマジ ⁺ ン	18.179	86	3.7	88	2.2	○	○
37	アトラジ ⁺ ン	18.352	84	3.4	88	2.2	○	○
38	クロルブ ⁺ ファミ	18.392	71	9.0	80	3.4	○	×
39	β-BHC	18.416	83	3.0	88	1.1	○	○
40	ジ ⁺ メチビ ⁺ ン	18.436	83	5.0	87	2.3	○	○
41	クロマゾ ⁺ ン	18.469	82	5.5	85	3.4	○	○
42	ブ ⁺ ロバ ⁺ ジ ⁺ ン	18.487	86	1.8	88	2.6	○	○
43	キントセ ⁺ ン	18.500	49	11.8	62	10.7	×	×
44	ジ ⁺ オキサチオン	18.667	85	8.0	76	9.8	○	×
45	γ-BHC	18.730	73	4.0	75	6.0	○	○
46	ブ ⁺ ロバ ⁺ タンホス	18.827	93	7.2	92	0.6	○	○
47	テルブ ⁺ ホス	18.829	59	10.6	76	5.7	×	×
48	シアノホス	18.888	81	5.3	85	3.1	○	○
49	ブ ⁺ ロビ ⁺ サ ⁺ ミト ⁺	19.020	82	4.5	88	1.4	○	○
50	タ ⁺ イアジ ⁺ ノン	19.117	76	3.1	85	3.1	○	○
51	ビ ⁺ ロキロン	19.173	87	4.3	83	3.5	○	○
52	ビ ⁺ リメタニル	19.328	85	3.3	84	2.9	○	○
53	ジ ⁺ スルホト ⁺ ン	19.543	61	11.6	75	4.3	×	×
54	ブ ⁺ ロヒト ⁺ ロジ ⁺ キスモン	19.555	76	4.6	81	3.3	○	○
55	イサゾ ⁺ ホス	19.616	79	3.9	87	2.0	○	○
56	ターバ ⁺ シル	19.651	79	3.5	87	1.5	○	×
57	テフルトリ ⁺ ン	19.667	87	3.5	84	3.6	○	○
58	エトリムホス	19.786	75	5.2	85	2.4	○	○
59	トリアレート	19.849	70	5.5	76	4.4	○	○
60	δ-BHC	19.895	58	22.3	51	31.1	×	○
61	イブ ⁺ ロヘ ⁺ ンホス	20.134	73	2.9	88	1.4	○	○
62	ビ ⁺ リミカーブ ⁺	20.145	84	3.2	88	1.2	○	○
63	オキサヘ ⁺ トリニル	20.215	140	14.8	95	5.2	×	×
64	ヘ ⁺ ノキサコール	20.334	73	6.4	84	2.8	○	○
65	エチオフエンカルブ ⁺	20.464	68	9.7	76	6.3	×	×
66	ホスファミド ⁺ ン	20.687	76	3.4	89	2.6	○	×
67	ベン ⁺ ソフレセート	20.749	95	2.3	91	2.8	○	○
68	ジ ⁺ クロフェンチオン	20.757	79	4.4	82	2.9	○	○
69	ジ ⁺ メナミト ⁺	20.798	81	2.6	88	2.2	○	○
70	ブ ⁺ ロバ ⁺ ニル	20.915	81	5.5	83	1.7	○	×
71	アセトクロー ⁺ ル	20.957	78	2.6	87	2.1	○	○
72	ブ ⁺ ロモフ ⁺ チト ⁺	20.971	74	3.7	90	3.1	○	×
73	ホルモチオン	21.024	74	4.3	83	3.0	○	×
74	クロルビ ⁺ リホス ⁺ メチル	21.025	75	3.5	83	3.9	○	○
75	メトリブ ⁺ ジ ⁺ ン	21.073	73	2.9	85	0.9	○	×

No.	項目名	保持時間 (分)	添加濃度0.01ppm		添加濃度0.1ppm		全て目標値に 適合した項目	従来法による 妥当性評価適合項目
			真度(%)	併行精度(%)	真度(%)	併行精度(%)		
76	ヒンクゾ [®] リン	21.183	84	3.9	87	2.4	○	○
77	3-ヒト [®] ロキシカルボ [®] フラン	21.280	64	11.2	62	16.9	×	○
78	パ [®] ラチオンメチル	21.292	73	4.6	78	2.5	○	×
79	アラクロール	21.312	82	1.3	86	2.4	○	○
80	トルクロホスメチル	21.314	83	3.6	85	3.3	○	○
81	シメトリン	21.500	76	3.8	84	1.4	○	○
82	カルバ [®] リル	21.563	73	14.7	59	19.8	×	○
83	ヘア [®] タクロル	21.586	59	5.9	65	6.0	×	×
84	メタラキシル	21.609	79	3.3	90	1.3	○	×
85	アマトリン	21.646	83	2.3	88	1.0	○	○
86	フェンクロルホス	21.700	78	3.4	81	3.4	○	○
87	ブ [®] ロメトリン	21.753	80	4.7	90	3.9	○	○
88	ピ [®] リミホスメチル	22.163	78	5.2	84	1.7	○	○
89	1-ナフチルアセト [®] アミト [®]	22.231	80	4.8	85	1.6	○	×
90	テルフ [®] トリン	22.258	87	7.0	85	1.2	○	○
91	フェニトロチオン	22.295	60	7.8	78	2.9	×	×
92	メチオカルブ [®]	22.364	77	6.9	80	5.1	○	○
93	エトフメセート	22.367	94	3.4	95	1.0	○	○
94	ブ [®] ロマシル	22.445	77	4.5	84	2.0	○	○
95	ジ [®] クロフルア [®] ント [®]	22.550	1	156.5	4	168.9	×	×
96	エスブ [®] ロカルブ [®]	22.579	85	2.8	86	1.4	○	○
97	マフチオン	22.633	76	5.2	87	1.8	○	×
98	スピ [®] ロキサミン	22.652	84	6.7	84	2.9	○	×
99	キノクラミン	22.769	77	6.8	83	1.8	○	×
100	メトラクロール	22.797	81	5.4	88	2.0	○	○
101	クロルビ [®] リホス	22.888	80	3.6	83	1.8	○	○
102	チネバ [®] ンカルブ [®]	22.952	82	3.2	86	3.1	○	○
103	ジ [®] メチルピ [®] ンホス(E)	22.987	87	4.0	90	1.2	○	○
104	ジ [®] メチルピ [®] ンホス(Z)	22.988	87	2.9	89	1.1	○	○
105	ジ [®] エトフェンカルブ [®]	22.993	85	8.4	89	1.7	○	○
106	アルド [®] リン	23.003	72	2.8	72	3.6	○	○
107	フェンチオン	23.083	87	3.0	87	2.5	○	○
108	クロルタルジ [®] メチル	23.086	89	2.6	87	2.8	○	○
109	フェンブ [®] ロビ [®] モルブ [®]	23.113	92	7.1	89	2.3	○	○
110	シアナジ [®] ン	23.139	80	7.5	87	1.7	○	○
111	パ [®] ラチオン	23.211	55	7.7	78	2.2	×	×
112	イソフェンホスオキソ [®] ン	23.252	78	6.8	89	2.4	○	×
113	トリアジ [®] メホ [®] ン	23.323	84	5.0	91	1.7	○	○
114	テトラコザ [®] ール	23.342	81	8.9	90	1.9	○	○
115	イソカルボ [®] ホス	23.380	74	4.5	92	2.0	○	○
116	ニトロタルイソブ [®] ロビ [®] ル	23.509	52	9.7	76	2.8	×	×
117	4,4'-ジ [®] クロロベンゾ [®] フェノ [®] ン	23.529	85	4.8	84	2.9	○	○
118	ジ [®] コホ [®] ール	23.530	84	4.6	85	2.9	○	○
119	フキライト [®]	23.646	85	1.8	84	2.8	○	○
120	ブ [®] ロモホスメチル	23.759	79	3.7	82	2.6	○	○
121	ジ [®] フェナミト [®]	23.809	85	14.8	91	2.3	○	○
122	ホスチアセ [®] ート	23.971	75	9.5	91	6.8	○	○
123	ベンテ [®] イメタリン	24.200	52	4.7	74	2.9	×	×
124	フィブ [®] ロニル	24.358	77	9.5	85	4.9	○	×
125	クロルフェンピ [®] ンホス	24.429	83	4.3	90	1.5	○	○
126	ベンコナゾ [®] ール	24.455	82	7.0	90	2.4	○	○
127	ジ [®] メタメトリン	24.464	83	4.0	89	1.4	○	○
128	クロツ [®] リネート	24.505	80	4.8	81	4.9	○	○
129	イソフェンホス	24.511	77	5.0	89	1.1	○	○
130	ヘア [®] タクロルエボ [®] キシト [®] A	24.555	81	3.4	82	4.8	○	○
131	ピ [®] リフェノックス(Z)	24.586	72	2.6	86	1.7	○	×
132	アレスリン	24.692	66	9.6	85	4.7	×	×
133	メカルバ [®] ム	24.694	74	6.0	90	2.3	○	○
134	ヘア [®] タクロルエボ [®] キシト [®] B	24.714	81	1.5	81	4.1	○	○
135	フェントエート	24.809	64	4.9	87	2.0	×	×
136	キナルホス	24.844	77	3.3	87	1.1	○	○
137	キャブ [®] タン	24.963	0	- *1)	8	87.3	×	×
138	チアベンタ [®] ゾ [®] ール	24.966	89	10.8	76	1.6	○	×
139	トリアジ [®] メノール	24.983	86	7.5	87	4.4	○	○
140	ブ [®] ロシミト [®] ン	24.991	88	3.2	86	2.9	○	○
141	ジ [®] メヒ [®] ヘ [®] レート	25.000	61	6.8	79	1.7	×	○
142	トリフルミゾ [®] ール	25.055	80	5.9	83	3.3	○	○
143	メトブ [®] レン	25.149	74	5.7	83	3.6	○	○
144	ジ [®] クロシメット	25.180	90	2.8	90	2.5	○	○
145	ホルバ [®] ット	25.188	2	158.8	4	155.9	×	×
146	ブ [®] ロモホスエチル	25.368	77	1.2	80	2.4	○	○
147	メチタ [®] チオン	25.413	64	5.2	84	1.5	×	×
148	パ [®] ーハ [®] ン	25.451	96	2.8	93	4.2	○	○
149	クロルヘ [®] ンシト [®]	25.463	71	1.3	78	2.2	○	○
150	trans-クロルテ [®] ン	25.467	80	3.3	78	3.7	○	○

No.	項目名	保持時間 (分)	添加濃度0.01ppm		添加濃度0.1ppm		全て目標値に 適合した項目	従来法による 妥当性評価適合項目
			真度(%)	併行精度(%)	真度(%)	併行精度(%)		
151	フリラゾール	25.504	75	4.6	88	1.2	○	×
152	ブロハホス	25.505	77	5.2	87	2.2	○	○
153	キノメチオネート	25.567	0	223.6	0	107.8	×	×
154	ビリフェノックス(E)	25.600	77	6.3	81	2.8	○	×
155	テトラクロルヒンホス	25.650	77	3.2	87	2.2	○	○
156	ハクロフトラゾール	25.686	79	7.2	86	4.4	○	○
157	シスルホトンスルホン	25.785	71	5.5	86	4.2	○	×
158	フェノチオカルブ	25.841	82	3.5	87	1.7	○	○
159	cis-クロルデン	25.972	79	3.6	80	1.8	○	○
160	α-エントスルファン	25.980	80	3.4	79	3.0	○	○
161	ブタミホス	26.045	55	6.4	77	3.9	×	×
162	フルリアホール	26.159	79	7.2	85	3.8	○	○
163	フェナミホス	26.219	72	13.3	86	3.7	○	×
164	ナプロハミト	26.261	85	3.5	89	1.6	○	○
165	フルトラニル	26.354	88	2.4	88	1.2	○	○
166	TCMTB	26.399	42	11.4	59	11.7	×	×
167	クロルフェンソ	26.436	89	3.7	87	2.5	○	○
168	ヘキサコナゾール	26.446	80	6.8	86	3.5	○	○
169	イマザリル	26.470	74	6.1	83	3.9	○	×
170	ブロチオホス	26.483	74	3.4	77	3.4	○	○
171	ブタクロール	26.534	74	2.2	87	2.9	○	○
172	ブレチラクロール	26.535	74	3.2	86	1.7	○	○
173	フルシオキノニル	26.563	85	2.5	86	1.6	○	○
174	イソブロチオファン	26.586	90	4.1	88	2.8	○	○
175	イソキサチオンオキノソ	26.591	77	7.5	78	4.6	○	×
176	ブロフェノホス	26.665	75	2.8	84	1.6	○	○
177	トリシラゾール	26.742	87	10.5	79	2.3	○	○
178	オキサシマゾン	26.830	88	4.6	89	1.4	○	○
179	pp'-DDE	26.835	77	0.8	74	3.4	○	○
180	ウニコナゾールP	26.851	80	6.9	87	2.0	○	○
181	チフルホミト	26.864	83	4.9	89	2.2	○	○
182	トリフホス	26.891	78	5.1	85	2.3	○	○
183	フラムアロップメチル	26.931	89	1.6	92	2.5	○	○
184	ミクロフタニル	27.001	78	6.1	89	1.5	○	○
185	テイルトリン	27.038	87	5.6	80	3.2	○	○
186	オキサフルオルフェン	27.063	52	6.3	78	5.5	×	×
187	フルシラゾール	27.069	84	7.4	90	2.6	○	○
188	ブビリメート	27.094	80	2.0	91	2.2	○	○
189	ブアロフェジソ	27.097	81	2.6	87	1.8	○	○
190	クレキシメチル	27.163	74	5.7	90	3.9	○	○
191	カルホキシソ	27.227	73	8.0	79	3.5	○	×
192	イマザメタヘンズメチルエステル	27.238	78	5.8	84	3.1	○	○
193	メトミノストロビンZ	27.240	66	10.1	85	3.5	×	×
194	メトミノストロビンE	27.241	64	11.9	84	5.5	×	○
195	アサコナゾール	27.297	79	4.1	89	2.2	○	○
196	クロルフェナヒル	27.448	85	6.0	87	4.7	○	○
197	イソキサチオン	27.564	62	5.4	76	4.4	×	×
198	シブロコナゾール	27.664	74	7.3	90	3.9	○	○
199	フェノキサニル	27.707	86	4.8	89	1.5	○	○
200	ベルタン	27.795	79	3.9	84	1.9	○	○
201	フルフェンヒルエチル	28.024	86	8.3	89	2.1	○	×
202	ビリミノバクメチル(Z)	28.046	77	5.7	89	1.7	○	○
203	クロルヘンソレート	28.086	82	4.9	86	2.6	○	○
204	フェンスルホチオン	28.184	71	11.5	79	5.6	○	×
205	β-エントスルファン	28.274	82	5.1	83	1.5	○	×
206	エントリン	28.276	81	7.7	82	2.9	○	○
207	イミベンコナゾール-テベンシニル	28.277	80	6.8	85	2.8	○	×
208	エチオン	28.398	56	7.5	84	2.4	×	×
209	オキサジキシル	28.412	93	5.7	87	3.8	○	○
210	pp'-DDD	28.452	79	2.8	80	3.4	○	×
211	op'-DDT	28.531	68	1.9	72	3.0	×	×
212	フルアクリヒリム	28.702	70	12.6	88	6.7	○	○
213	メプロニル	28.968	82	5.1	89	3.0	○	○
214	トリアゾホス	29.029	52	9.9	84	2.9	×	×
215	アサメチホス	29.259	57	6.5	70	3.6	×	×
216	フラムアール	29.287	74	2.8	83	2.4	○	○
217	カルフェントラゾンエチル	29.295	67	6.1	85	2.6	×	×
218	ベナラキシル	29.307	91	2.8	90	0.8	○	○
219	トリフロキシストロビン	29.495	53	6.5	85	4.0	×	×
220	フルララゾン	29.550	79	4.1	87	2.8	○	○
221	エディフェンホス	29.558	72	6.3	85	2.3	○	×
222	エントスルファンスルフェート	29.647	81	1.0	81	2.9	○	○
223	キノキシフェン	29.649	78	1.3	79	0.9	○	○
224	ビリミノバクメチル(E)	29.688	76	5.8	88	2.8	○	○
225	ブロビコナゾール	29.766	82	10.5	82	0.6	○	○

No.	項目名	保持時間 (分)	添加濃度0.01ppm		添加濃度0.1ppm		全て目標値に 適合した項目	従来法による 妥当性評価適合項目
			真度(%)	併行精度(%)	真度(%)	併行精度(%)		
226	レナシル	29.787	77	6.0	82	1.8	○	○
227	ビ ⁺ ラフルフェンエチル	29.809	83	4.6	87	1.7	○	○
228	pp'-DDT	29.868	68	4.3	73	1.8	×	×
229	ヘキサジ ⁺ ノン	30.110	79	2.0	87	0.8	○	○
230	テニルクロール	30.218	74	5.6	85	2.8	○	○
231	テブ ⁺ コナゾ ⁺ ール	30.376	69	13.4	81	5.4	×	×
232	ジ ⁺ クロホップ ⁺ メチル	30.425	87	3.6	85	2.7	○	○
233	ブ ⁺ ロハ ⁺ ルキ ⁺ ット	30.464	87	4.1	88	1.9	○	○
234	ジ ⁺ フルフェエカン	30.471	85	5.1	86	2.1	○	○
235	ビ ⁺ ハ ⁺ ロニルブ ⁺ トキシト ⁺	30.649	72	11.0	83	3.2	○	○
236	レスメトリン	30.726	81	32.7	74	5.5	×	×
237	カブ ⁺ タホール	30.750	1	223.6	6	28.9	×	×
238	エホ ⁺ キシコナゾ ⁺ ール	30.925	69	10.4	86	4.2	×	×
239	ゾ ⁺ キサミト ⁺	30.943	82	9.0	79	3.1	○	×
240	メフェンピ ⁺ ルジ ⁺ エチル	30.970	78	5.3	87	2.5	○	○
241	ビ ⁺ リブ ⁺ チカルブ ⁺	31.092	74	11.8	80	3.4	○	×
242	ビ ⁺ リブ ⁺ フェンチオン	31.325	63	10.3	79	2.4	×	×
243	イブ ⁺ ロジ ⁺ オン	31.371	75	5.7	83	2.4	○	○
244	ビ ⁺ フェントリン	31.619	84	3.2	77	1.9	○	○
245	ホスメット	31.629	52	7.8	74	5.3	×	×
246	EPN	31.719	65	7.0	75	4.0	×	○
247	ブ ⁺ ロモブ ⁺ ロビ ⁺ レート	31.748	80	8.2	83	2.7	○	○
248	ビ ⁺ ハ ⁺ ロホス	31.763	47	12.2	87	2.0	×	×
249	ビ ⁺ コリナフェン	31.778	78	6.4	85	2.1	○	○
250	エトキサゾ ⁺ ール	31.954	71	13.7	84	2.2	○	○
251	メトキシクロール	31.971	77	8.4	82	1.7	○	×
252	フェンブ ⁺ ロバ ⁺ トリン	32.019	74	9.6	82	2.3	○	○
253	フェンアミト ⁺ ン	32.116	74	8.4	85	2.7	○	○
254	テブ ⁺ フェンビ ⁺ ラト ⁺	32.215	84	8.8	84	3.1	○	○
255	アニコホス	32.280	63	14.6	78	2.3	×	×
256	ビ ⁺ フェノックス	32.360	65	17.0	74	3.4	×	×
257	フラチオカルブ ⁺	32.558	77	7.3	90	3.9	○	×
258	テトラジ ⁺ ホン	32.774	80	2.3	84	3.1	○	○
259	フェノトリン	32.894	80	3.7	80	2.9	○	○
260	ホサロン	32.959	68	10.0	80	4.2	×	×
261	アジ ⁺ ンホスメチル	33.150	55	9.5	75	5.2	×	×
262	ビ ⁺ リブ ⁺ ロキシフェン	33.308	75	4.4	81	3.1	○	○
263	シハロホップ ⁺ ブ ⁺ チル	33.377	76	7.6	89	3.2	○	○
264	メフェナセット	33.476	76	9.1	83	2.9	○	○
265	シハロトリン	33.481	68	7.8	78	3.4	×	○
266	アクリナトリン	33.936	29	21.8	42	28.5	×	×
267	ビ ⁺ ラゾ ⁺ ホス	34.009	70	17.1	83	2.7	○	×
268	フェナリモル	34.076	78	11.0	84	3.1	○	○
269	ビ ⁺ ラクロホス	34.606	61	12.7	80	4.7	×	×
270	フェノキサブ ⁺ ロブ ⁺ エチル	34.737	78	8.1	84	3.3	○	○
271	オリサ ⁺ リン	34.856	27	28.9	52	13.6	×	○
272	スピ ⁺ ロジ ⁺ クロフェン	34.978	74	6.6	74	4.6	○	○
273	ビ ⁺ チルタノール	35.233	83	6.6	81	6.5	○	○
274	ハ ⁺ ルメトリン	35.459	82	3.5	80	2.4	○	○
275	ビ ⁺ リブ ⁺ ベン	35.567	83	14.7	79	2.6	○	×
276	フルキンコナゾ ⁺ ール	35.572	75	4.7	80	5.9	○	○
277	ブ ⁺ ロクロラス ⁺	35.666	76	5.0	74	3.3	○	×
278	カフェンストロール	36.190	74	4.7	88	1.7	○	○
279	フェンブ ⁺ コナゾ ⁺ ール	36.347	76	8.7	86	2.3	○	×
280	シフルトリン	36.573	46	16.1	70	5.4	×	×
281	シハ ⁺ ルメトリン	36.742	50	12.2	73	3.4	×	○
282	ハルフェンブ ⁺ ロックス	37.102	47	12.0	75	5.6	×	×
283	フルシトリネート	37.597	71	9.6	82	6.1	○	○
284	エトフェンブ ⁺ ロックス	37.635	88	3.0	79	3.3	○	○
285	シラフルオフェン	37.896	78	8.1	77	3.9	○	○
286	フルリト ⁺ ン	38.156	71	13.1	86	7.0	○	×
287	ビ ⁺ リミジ ⁺ フェン	38.434	79	9.2	80	8.1	○	○
288	フルミオキサジ ⁺ ン	38.829	53	12.4	79	7.8	×	×
289	フェンバ ⁺ リレート	38.990	68	10.9	80	4.7	×	○
290	フルバ ⁺ リネート	39.102	48	5.9	59	18.4	×	○
291	ジ ⁺ フェノコナゾ ⁺ ール	39.918	77	12.5	90	4.4	○	○
292	テ ⁺ ルタメトリン	40.383	39	10.6	54	13.2	×	×
293	フルミクロラックハ ⁺ ンチル	40.696	88	11.1	91	5.6	○	○
294	アゾ ⁺ キシストロピ ⁺ ン	40.798	90	13.3	73	8.9	○	×
295	ビ ⁺ ラクロストロピ ⁺ ン	41.244	- *1)	- *1)	- *1)	- *1)	×	×
296	フェモキサト ⁺ ン	41.259	73	21.4	88	13.4	○	×
297	トルフェンビ ⁺ ラト ⁺	41.423	87	7.1	92	4.5	○	○
298	ジ ⁺ メトモルブ ⁺	41.664	96	6.5	92	4.6	○	×
299	イミハ ⁺ ンコナゾ ⁺ ール	42.608	45	17.0	83	15.2	×	×
300	シニト ⁺ ンエチル	42.939	90	11.2	89	7.3	○	×
301	フルチアセットメチル	43.625	56	8.8	85	7.3	×	×

221項目適合

188項目適合

*1) 算出不可能

豆乳類に関する調査

医薬食品部 食品班 辻むつみ, 杉山智登勢

Investigation of Soy milks

Mutsumi TSUJI and Chitose SUGIYAMA

消費者に豆乳類の製品の特徴を情報提供し、商品選択の一助とすることを目的として豆乳類の摂取に関するアンケート調査および静岡県藤枝市内で市販されていた豆乳類の試買調査を実施した。

静岡県職員を対象としたアンケート調査の結果、93%の人が豆乳類を摂取したことがあり、栄養成分や味を期待して摂取していることが分かった。

試買調査の結果、大豆イソフラボンの濃度は豆乳、調製豆乳、豆乳飲料の順に高かった。1食分を摂取した際に大豆イソフラボンの一日摂取目安量の上限值を超える製品はなく、豆乳類に加えて、他の大豆食品を摂取しても直ちに健康被害に結びつく可能性は低いと考えられた。

食塩や糖類の摂取を控えたい消費者は、購入する豆乳類の検討が必要であり、カルシウム添加、糖質オフ等製品の表示をよく確認することで、自分にあった製品を選択できると考えられた。

Key words: 豆乳類, 大豆イソフラボン, 一日摂取目安量, 糖分, 塩分

soy milk, soy isoflavones, estimated daily intake, sugar, salt

はじめに

豆乳類は大豆を主原料とする清涼飲料水であり、健康志向の消費者やアレルギー等の理由で牛乳を摂取できない消費者に牛乳代替品として受け入れられている。

豆乳類は日本農林規格で豆乳、調製豆乳、豆乳飲料の3つに区分され、豆乳は大豆固形分8%以上、調製豆乳は6%以上、豆乳飲料は4%以上（果実の搾汁の原材料に占める重量の割合が5%以上10%未満のものにあつては2%以上）と規定されている¹⁾（表1）。原材料についても砂糖や食塩などの調味料は調製豆乳と豆乳飲料に、果実の搾汁やコーヒーなどの風味原料は豆乳飲料に使用が認められている。

日本豆乳協会の調査によると、豆乳類の2020年の出荷量は2011年と比較して約2倍に増加しており²⁾、消費者が豆乳類を購入する機会も増えていると考えられる。そこで、消費者に豆乳類の製品の特徴を情報提供し、商品選択の一助とすることを目的として豆乳類に関する調査を実施したのでその結果を報告する。

表1 豆乳類の区分

区分	大豆固形分	砂糖・食塩などの調味料の使用	風味原料の使用
豆乳	8%以上	×	×
調製豆乳	6%以上	○	×
豆乳飲料	4%以上	○	○

(果実の搾汁の原材料に占める重量の割合が5%以上10%未満のものにあつては2%以上)

試料および方法

1 調査対象

藤枝市内のスーパー、ホームセンター等で購入した豆乳10銘柄、調製豆乳8銘柄、豆乳飲料8銘柄の計26銘柄を調査対象品とした。

2 アンケート調査

静岡県職員を対象に豆乳類に関するアンケート調査を実施した。

3 表示、価格調査

原材料、保存方法、栄養成分表示等について、製品の表示を調査した。

4 大豆イソフラボン測定方法

1) 試薬等

メタノール、アセトニトリルは富士フィルム和光純薬株式会社製LC/MS用、酢酸は富士フィルム和光純薬株式会社製試薬特級またはそれ以上のものを使用した。

静岡県環境衛生科学研究所

(〒426-0083, 藤枝市谷稲葉 232-1)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(232-1, Yainaba, Fujieda, 426-0083, Japan)

2) 試料の調製³⁾

試料 5mL をはかり取り、メタノール：2%酢酸（7：3）25mL を加えて振とう混和後、3,000rpm で10 分間遠心分離した。上清を回収し、残渣にメタノール：2%酢酸（7：3）15mL を加えて振とう混和後、5 分間超音波処理して3,000rpm で10 分間遠心分離した。上清を合わせて50mL に定容し、0.45 μm のフィルタでろ過してイソフラボン測定用試料とした。

3) 測定対象大豆イソフラボン

豆乳類に含まれる主な大豆イソフラボンとして、ダイジン、グリシチン、ゲニスチン、ダイゼイン、グリシテイン、ゲニスチン、マロニルダイジン、マロニルゲニスチンの8成分を測定対象とした。各大豆イソフラボンの測定値を配糖体はアグリコン当量に変換し、アグリコンの総量を大豆イソフラボン量とした。

4) 装置および分析条件

装置：U3000HPLC（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製）

カラム：Mightysil RP-18GPAqua（2.0 mm×150 mm，3 μm，関東化学株式会社製）

移動相：A 0.1%酢酸 B 0.1%酢酸含有アセトニトリル
A:B(min)=90:10(0min)-65:35(50min)

カラム温度：40℃

流量：0.2mL/min

注入量：5 μL

検出器（PDA）：260nm

結果および考察

1 アンケート調査結果

静岡県職員を対象に豆乳類に関するアンケート調査を実施したところ、1,405 人から回答を得ることができた。

豆乳類を摂取したことがあるか尋ねたところ、全体の93%が豆乳類を摂取した経験があり、男女別では男性92%に対して女性97%と、男性よりも女性に摂取経験が多いことがわかった（図1）。豆乳を摂取したことがある人の摂取頻度は、月に1回未満が全体の55%と最も多かった。月に1回未満の摂取頻度は男性が60%に対し、女性が45%であり、摂取頻度についても男性よりも女性の方が大きいことがわかった（図2）。

豆乳類の摂取方法として、「市販の調製豆乳をそのまま飲む」が全体では最も多かったが、女性では「市販の豆乳飲料をそのまま飲む」の回答が最も多かった（図3）。また、「料理・菓子に材料として入れる」の回答も多く、豆乳鍋等の料理で豆乳類を使用することが定着していることが推察された。豆乳と調製豆乳はほかのものと混ぜ

て飲むとの回答が11%であったのに対し、豆乳飲料を他のものと混ぜる人はごくわずかであり、豆乳飲料は様々な味が販売されていることから豆乳飲料はそのまま飲むものとして認識されていると考えられた。

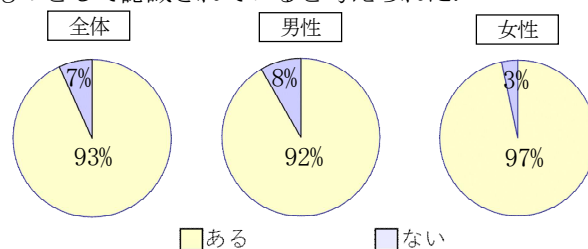


図1 豆乳類の摂取経験（アンケート調査結果）

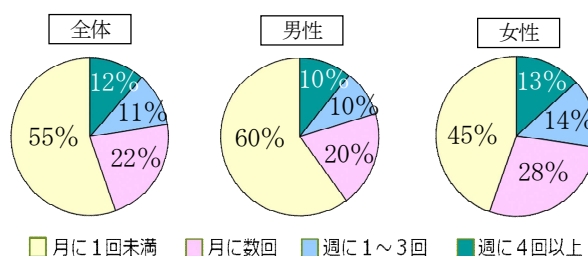
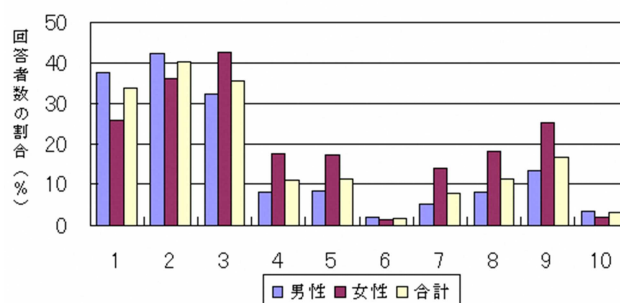


図2 豆乳類の摂取頻度（アンケート調査結果）

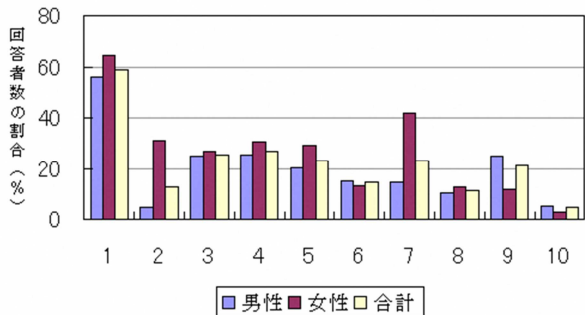


- 1：市販の無調整豆乳をそのまま飲む
- 2：市販の調製豆乳をそのまま飲む
- 3：市販の豆乳飲料をそのまま飲む
- 4：市販の無調整豆乳をほかのものと混ぜて飲む
- 5：市販の調製豆乳をほかのものと混ぜて飲む
- 6：市販の豆乳飲料をほかのものと混ぜて飲む
- 7：飲食店で販売されている豆乳入り飲料を飲む
- 8：市販の豆乳入り料理・菓子を食べる
- 9：料理・菓子に材料として入れる
- 10：その他

図3 豆乳類の摂取方法（アンケート調査結果）

豆乳類を摂取する理由として、「健康に良い」が59%と最も多く、次いで「牛乳のかわり」、「栄養価が高い」、「おいしい」、「大豆イソフラボンの摂取」といった豆乳類の栄養成分や味を期待して摂取しているとの回答が多くみられた（図4）。選択肢のうち、「美容に良い」と「大豆イソフラボンの摂取」は男性よりも女性の回答率が特に高かった。大豆イソフラボンはエストロゲン（女性ホルモン）に構造が類似していることから、女性ホルモン

様の作用を期待して豆乳類を摂取する女性が多いことが考えられた。一方、女性と比較して男性の回答率が多かった選択肢は「なんとなく」であった。「その他」の自由記載欄でも「冷蔵庫に入っているから」等、受動的な理由の記載が男性に多くみられた。



1: 健康に良い 2: 美容に良い
 3: 栄養価が高い 4: 牛乳の代わり
 5: おいしい 6: 低カロリー
 7: 大豆イソフラボンの摂取 8: 体調を整えるため
 9: なんとなく 10: その他

図4 豆乳類の摂取理由 (アンケート調査結果)

2 表示調査

豆乳類の大豆固形分は日本農林規格によって規定されている。今回調査対象とした豆乳類の大豆固形分の表示は、豆乳が「8%以上」～「14%」、調製豆乳が「6%以上」～「9%」、豆乳飲料は全て「4%以上」であり、豆乳と調製豆乳は同じ区分内でも大豆固形分に幅が見られ、大豆固形分の多い銘柄には「特濃」、「濃厚」、「濃い」といった表示がなされる傾向があった。また、豆乳には「大豆本来の味」、「大豆の風味」等の大豆そのものを謳う製品が多く、調製豆乳と豆乳飲料には「すっきり」、「のみやすい」等の飲みやすさを謳う傾向があった。

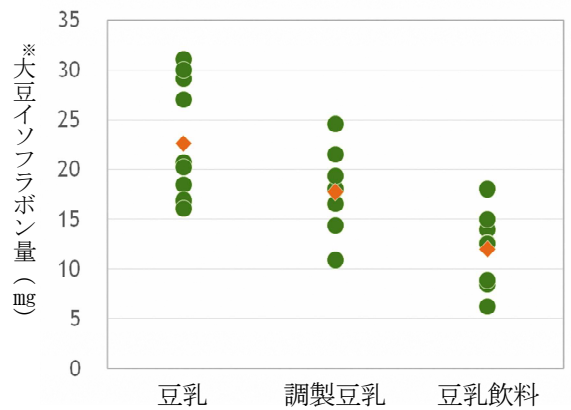
保存方法は、26銘柄中24銘柄が直射日光や高温多湿を避けて保存する旨の表示であり、豆乳1銘柄と調製豆乳1銘柄は要冷蔵(10℃以下)であった。900mL以上の銘柄はキャップがついた製品で、複数回にわけて飲用することが想定されている製品であると考えられるが、保存方法が要冷蔵でない銘柄も、開封後は冷蔵庫に保存し、2、3日を目安に飲むように注意を促す表示があった。

調製豆乳と豆乳飲料には原材料として、大豆のほかに調味料等が使用できるが、原材料欄には大豆の次に砂糖、水あめ、糖類等が表示された銘柄が多く、飲みやすくするために糖類が多く使用されていることがうかがえた。大豆の次に糖類の表示がない銘柄は、カロリーオフや糖質オフ、「甘くない」等、カロリーや糖類の使用について工夫がなされた製品であった。

3 大豆イソフラボン、栄養成分含有量

調査対象の豆乳類100mLに含まれる大豆イソフラボン

量(大豆イソフラボンアグリコン量)の測定結果を豆乳の区分別に図5に示した。製品100mLの平均含有量は豆乳22.6mg、調製豆乳17.7mg、豆乳飲料12.0mgであった。大豆イソフラボンは豆乳類の原材料である大豆に含まれる成分であることから、大豆固形分が多い区分のものほど平均値が大きくなったと考えられる。各区分でも大豆イソフラボン量に差がみられるが、同じ区分内でも製品ごとに大豆固形分に差があることや、原材料に使用した大豆の違いによるものと推察される。アンケート調査では、女性の豆乳類摂取理由として「健康に良い」に次いで「大豆イソフラボン摂取」の回答が多く、摂取方法としては「市販の豆乳飲料をそのまま飲む」の回答が多かったが、大豆イソフラボンの摂取を目的に豆乳類を摂取するのであれば、豆乳飲料よりも豆乳や調製豆乳を選択した方が大豆イソフラボンを摂取しやすいといえる。



●は各銘柄の測定値、◆は各区分の平均値を示す
 *大豆イソフラボンアグリコンとして

図5 豆乳類 100mL 中の大豆イソフラボン量

大豆イソフラボンの濃度測定値から、のみ切パックスの製品は1パック分(120mL~330mL)、900mL~1Lの蓋ができるタイプの製品はコップ1杯(200mL)を1食分として換算した1食分当たり大豆イソフラボン量(大豆イソフラボンアグリコン量)を図6に示した。1食分当たり大豆イソフラボン量の平均値は豆乳が43.7mg、調製豆乳が35.5mg、豆乳飲料が26.9mgであった。豆乳飲料のうち、1銘柄が突出して大豆イソフラボン量が多いが、1パックの内容量が330mLの製品であるため、1食分として大豆イソフラボン量は多い値となった。食品安全委員会では日本人の食経験に基づき、大豆イソフラボンアグリコンの安全な一日摂取目安量の上限値を70~75mgとしている⁵⁾。今回調査対象とした製品には、1食分を摂取した際に上限値を超える製品はなかった。また、食品安全委員会では一日摂取目安量の上限値を設定するにあたり、上限量70~75mg/日は、この量を毎日欠かさず長期間摂取する場合の平均値としての上限値であ

ること、さらに、大豆食品からの摂取量がこの上限値を超えることにより、直ちに、健康被害に結び付くというものではないことを強調している。そのため、今回調査した豆乳類に加えて味噌や豆腐などの大豆製品を摂取しても、大豆イソフラボンが要因となって直ちに健康被害に結び付く可能性は低いと考えられる。

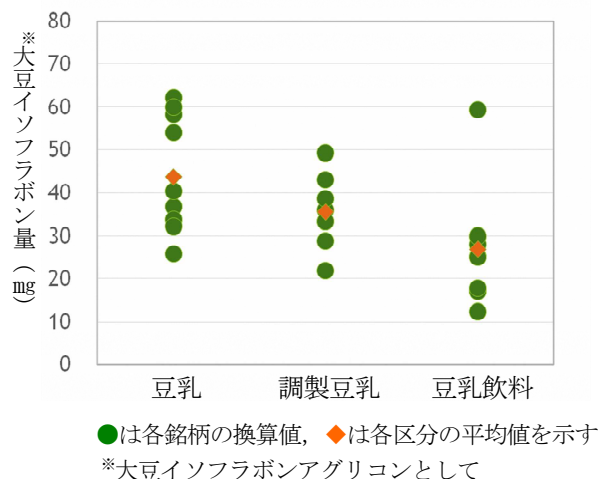


図6 豆乳類1食分の大豆イソフラボン量

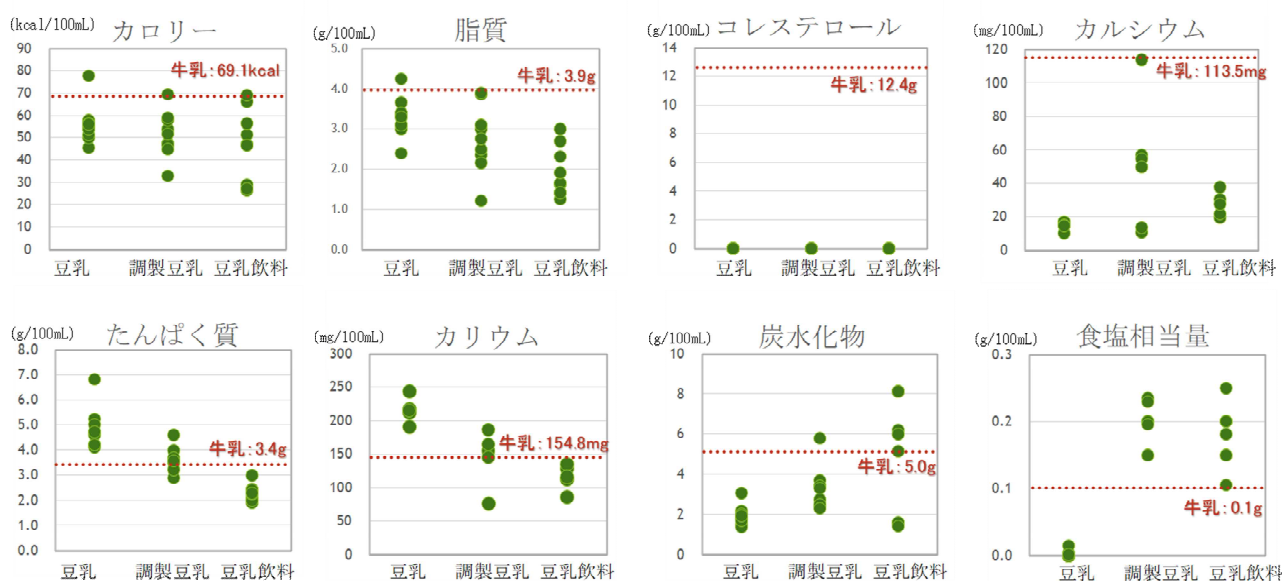
アンケート調査の豆乳類の摂取理由として、「健康に良い」、「牛乳のかわり」の回答が多くみられたことから、一般的な栄養成分としてカロリー、たんぱく質、脂質、コレステロール、炭水化物、食塩相当量、カリウム、カルシウムについて、調査対象銘柄の栄養成分表示値を普通牛乳⁶⁾の値と比較した(図7)。

カロリー、脂質、コレステロール、カルシウムはいずれも豆乳類よりも牛乳の方が高い値を示した。例外とし

てカロリーと脂質を牛乳よりも多く含む豆乳1銘柄は、大豆特濃の製品であり、カロリーと脂質が高い値を示す一方で、大豆イソフラボンを多く含む製品である。コレステロールは調査対象とした全ての銘柄で表示値「0mg」で、牛乳のコレステロール12.4g/100mLと大きな違いがみられた。また、豆乳類は総じてカルシウムが牛乳よりも少ない傾向がみられたが、牛乳と同程度のカルシウムを含む調製豆乳が1銘柄あった。この製品は、原材料としてカルシウムを使用しており、牛乳と同程度のカルシウムを含む旨の強調表示をした製品であった。

たんぱく質とカリウムは豆乳類の原料の大豆に含まれる栄養成分であり、豆乳と調製豆乳に牛乳よりも多く含まれていた。また、炭水化物は豆乳飲料に、食塩相当量は調製豆乳と豆乳飲料に牛乳よりも多く含まれていた。調製豆乳と豆乳飲料は原材料として糖類や食塩の使用が認められており、各銘柄の原材料にも糖類や食塩の記載があったことから、炭水化物と食塩が多い傾向になったと考えられた。

アンケート調査では、豆乳類の摂取理由として「健康に良い」が最も回答者が多かった。低カロリー、低コレステロール、高たんぱく質という点では一般に「健康的」と考えられるが、糖類や食塩の摂取を控えたい消費者は購入する豆乳類の検討が必要である。また、牛乳と含有量に差がある傾向の栄養成分についても、製品によっては牛乳と同程度のカルシウムを含む調製豆乳や、糖質・カロリーオフの表示をした豆乳類があることから、消費者は製品の表示をよく確認することで自分の目的にあった製品を選択できると考えられる。



日本食品標準成分表2020年版(八訂)普通牛乳の値を参照
●は各銘柄の表示値、...は牛乳の値を示す

図7 豆乳類100mLに含まれる栄養成分 - 牛乳との比較 -

まとめ

豆乳類に関するアンケート調査および静岡県藤枝市内で市販されていた豆乳類の試買調査を実施し、以下のことが明らかとなった。

- 1 アンケート調査の結果、93%の人が豆乳類を摂取したことがあり、栄養成分や味を期待して摂取していることが分かった。
- 2 試買調査の結果、大豆イソフラボンの濃度は豆乳、調製豆乳、豆乳飲料の順に高かった。
- 3 1食分を摂取した際に大豆イソフラボンの一日摂取目安量の上限值を超える製品はなかった。また、豆乳類に加えて、他の大豆食品を摂取しても直ちに健康被害に結びつく可能性は低いと考えられた。
- 4 食塩や糖類の摂取を控えたい消費者は、購入する豆乳類の検討が必要である。
- 5 消費者はカルシウム添加、糖質オフ等製品の表示をよく確認することで自分にあった製品を選択できると考えられる。

文 献

- 1) 豆乳類の日本農林規格, 昭和 56 年 11 月 16 日農林水産省告示第 1800 号 (最終改正平成 30 年 3 月 29 日農林水産省告示第 683 号)
- 2) 日本豆乳協会: 豆乳生産量等調査令和 3 年 (公表), https://www.tounyu.jp/shared/PDF/database/seisan_researchR3_4.pdf
- 3) 尾崎巖: UHPLC 用カラム WakopakUltraC18-2 を使用した大豆イソフラボン類の一斉分析, 和光純薬時報, 81, 2 (2013)
- 4) 横山玲子他: 味噌に含まれるイソフラボンに関する調査について, 静岡県環境衛生科学研究所報告, 56, 81-85 (2013)
- 5) 食品安全委員会: 大豆イソフラボンを含む特定保健用食品の安全性評価の基本的な考え方 (2006 年 5 月)
- 6) 文部科学省: 日本食品標準成分表 2020 年版 (八訂)

ワサビ根茎部の糖類含量の調査

医薬食品部 食品班 山本幸, 柴田紘希, 小林千恵,
杉山智登勢, 久松奨*

Investigation of Sugar Content in Rhizome of Wasabi

Miyuki YAMAMOTO, Hiroki SHIBATA, Chie KOBAYASHI,
Chitose SUGIYAMA and Susumu HISAMATU

静岡県の重要な特産品であるワサビの更なる特性解明のため、根茎部における糖類含量を高速液体クロマトグラフー荷電化粒子検出器を用いて定量分析した。

その結果、ワサビ根茎の甘さを構成する主要な糖類はスクロースとグルコースであり、グルコースはワサビの辛味成分を十分に生成させた状態において顕著に増加することが明らかとなった。また、糖類含量は根茎部内において分布に特徴があることが確認された。さらに、生育特性の異なる‘鬼緑’、‘正緑’、‘インダル’の3品種における根茎中位部の糖類含量を調査したところ、品種間に差があることが明らかとなった。

なお、本研究は静岡県新成長戦略研究費（世界農業遺産「静岡水わさびの伝統栽培」を発展させる種苗産業と新栽培体系の確立）により実施した。

Key words : ワサビ, 根茎, 糖類, 高速液体クロマトグラフー荷電化粒子検出器
wasabi, rhizome, sugars, HPLC-CAD

はじめに

ワサビは静岡県の重要な特産品である。2018年3月には「静岡水わさびの伝統栽培」が世界農業遺産に認定され、静岡県産ワサビの需要が高まっている。

当研究所では新成長戦略研究「健康長寿静岡の新たな機能性食品産業の創出」（2016年度～2018年度）において、ワサビの辛味・機能性成分であるアリルイソチオシアネート（AITC）および6-メチルスルフィニルヘキシルイソチオシアネート（6-MSITC）の分析法を確立^{1,2)}し、機能性食品としてのワサビを模索するための基礎データの収集に貢献した。また、2019年度からは新成長戦略研究「世界農業遺産『静岡水わさびの伝統栽培』を発展させる種苗産業と新栽培体系の確立」において、AITCおよび6-MSITCの分析技術を活かし、高付加価値ワサビの開発等に寄与している。

ワサビの品質は、大きさ、色、形状等の外観品質と辛味、香り、甘み、粘り等の内容（すりおろし）品質により評価される。これらの評価項目のうち、辛味や香り成分はワサビに特徴的な成分として注目度が高く、従前から定量的な

調査がなされてきた。一方、ワサビに含まれるグルコースなどの甘味成分は、辛味をより鮮明にしたり、アクなどの苦味を和らげたりすることで、ワサビのおいしさを引き立たせるのに重要な成分であると考えられるが、その含量について定量的な調査はされていない。そこでワサビの甘みの特性を明らかにするために、高速液体クロマトグラフ（HPLC）ー荷電化粒子検出器（CAD）を用いてワサビ根茎の糖類含量を調査したので報告する。

試料および方法

1 試料

ワサビは静岡県伊豆市吉奈の伊豆農業研究センター試験圃場で栽培された水ワサビの根茎を用いた。検体を液体窒素で凍結後、粉碎機（A11, IKA社製）で粉碎したものを試料とした。

2 試薬等

D(-)フルクトース、D(+)-グルコース、スクロースおよびD(+)-マルトース水和物は富士フィルム和光純薬(株)製、水メタノールおよびアセトニトリルはLCMSグレードを用いた。

3 方法

1) 試料溶液の調製

凍結粉碎した試料を遠沈管に1.0g採取し、すみやかに70%メタノール10mLを加え激しく振とう後、遠心分離(1,630×g, 15分間, 5℃)した。上清を採取し、残渣に70%メタノールを

静岡県環境衛生科学研究所

(〒426-0083, 藤枝市谷稲葉 232-1)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(232-1, Yainaba, Fujieda, 426-0083, Japan)

* : 農林技術研究所伊豆農業研究センター

10mL 加え、激しく振とう後、同様に遠心分離した。これをも一度繰り返した。すべての上清をあわせ、70%メタノールで40mL に定容したものを0.45 μ m メンブランフィルタでろ過し、試料溶液とした。

2) 標準溶液の調製

フルクトース、グルコースおよびスクロースは10mg を正確に量り取り、70%メタノールで全量を10mL とし、1,000 μ g/mL の標準溶液とした。マルトース一水和物は10.5mg (マルトースとして10mg) を正確に量り取り、70%メタノールで全量を10mL とし、1,000 μ g/mL の標準溶液とした。これらを70%メタノールで適宜希釈し、混合標準溶液を調製した。

4 装置および測定条件

1) 装置

高速液体クロマトグラフはU3000 HPLC (Thermo Fisher Scientific 社製)、検出器はCorona Veo RS (Thermo Fisher Scientific 社製) を用いた。

2) HPLC 条件

カラム:HILICpak VG-50 4E (ϕ 4.6mm \times 250mm, 粒子径5 μ m, Shodex 社製)

移動相:A液(水), B液(アセトニトリル), C液(メタノール)

グラジエント条件(A:B:C(分)):10:85:5(0) \rightarrow 10:85:5(10) \rightarrow 15:80:5(20) \rightarrow 25:70:5(30) \rightarrow 50:45:5(31) \rightarrow 50:45:5(40)

流速:1.0mL/分

カラム温度:60 $^{\circ}$ C

注入量:10 μ L

3) CAD 条件

ドライイングチューブ温度:45 $^{\circ}$ C

5 ワサビ根茎の糖類部位別分布

試料は2021年8月中旬に収穫した‘鬼緑’3株(根茎新鮮重94~107g)を分析に供試した。ワサビ根茎を茎葉側から上位部、中位部、下位部に3等分し、さらに形成層内部と形成層外部に分けて細切した6部位(図1)について糖類含量を測定し、3株から得られた測定値の平均値を算出した。

また、AITCに代表されるワサビの辛味成分であるイソチオシアネート(ITC)類は、そのままの状態ではワサビ中に存在しているわけではなく、すりおろすことによって細胞が破壊されるとミロシナーゼとカラシ油醜糖体が反応し、ITC類とグルコースが生成する。喫食時と同様にワサビの辛味成分を十分に生成させた状態での糖類含量を調査するため、前述した6部位について凍結粉砕後抽出前に37 $^{\circ}$ C10分間インキュベートする工程²⁾を追加したものについても糖類含量を測定し、インキュベート無しの場合と比較した。

6 ワサビ根茎中位部の糖類含量の品種間差

試料は2021年12月下旬に採取した‘鬼緑’、‘正緑’、‘インダル’の3品種(三好アグリテック(株)のメリクロン苗から栽

培、定植後12ヶ月)を用いた。ワサビ根茎の形成層内部と形成層外部を合わせた中位部における糖類含量を測定し、各糖成分についてWelchの検定により比較した。前処理はインキュベート無しとインキュベート有りの両法を行った。

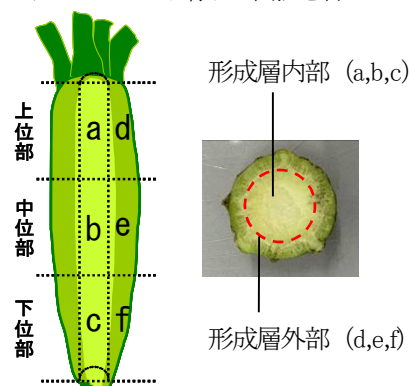


図1 測定部位

結果

1 糖類部位別分布

糖成分ごとの根茎部位別含量および平均値を図2に示した。インキュベート無しの場合、いずれの部位においてもスクロースの含量が最も高く、次にグルコースが高かった。インキュベート有りの場合は、形成層内部ではスクロース含量が高く、次にグルコースが高かったが、形成層外部ではグルコースが高く、次にスクロースが高かった。各糖成分の部位別分布は以下のような特徴がみられた。

1) フルクトース

インキュベート無しの場合、フルクトースは形成層内部では根茎下位部が0.98mg/gと最も高かった。形成層外部は0.05~0.10mg/g含まれ、上中下位部の含量に差はみられなかった。インキュベート有りの場合は形成層外部が0.13~0.21mg/gとなり、インキュベート無しと比較すると増加傾向にあった。形成層内部はインキュベート無しと大きな差はなく、根茎下位部が最も高かった。

2) グルコース

インキュベート無しの場合、グルコースは形成層内部で0.62~1.38mg/g、形成層外部で1.38~1.81mg/gであり、上中下部位の含量に差はみられず、形成層内部より形成層外部で含量が高い傾向にあった。インキュベート有りの場合は形成層内部が1.48~2.12mg/g、形成層外部が7.83~10.48mg/gであり、インキュベート無しに比べ、いずれの部位においても含量が増加し、特に形成層外部のグルコース含量は上中下位部のすべてにおいてインキュベート無しの約5~6倍に増加した。

3) スクロース

インキュベート無しの場合のスクロース含量を部位別に比較すると、上中下の各部位では形成層内部より形成層外

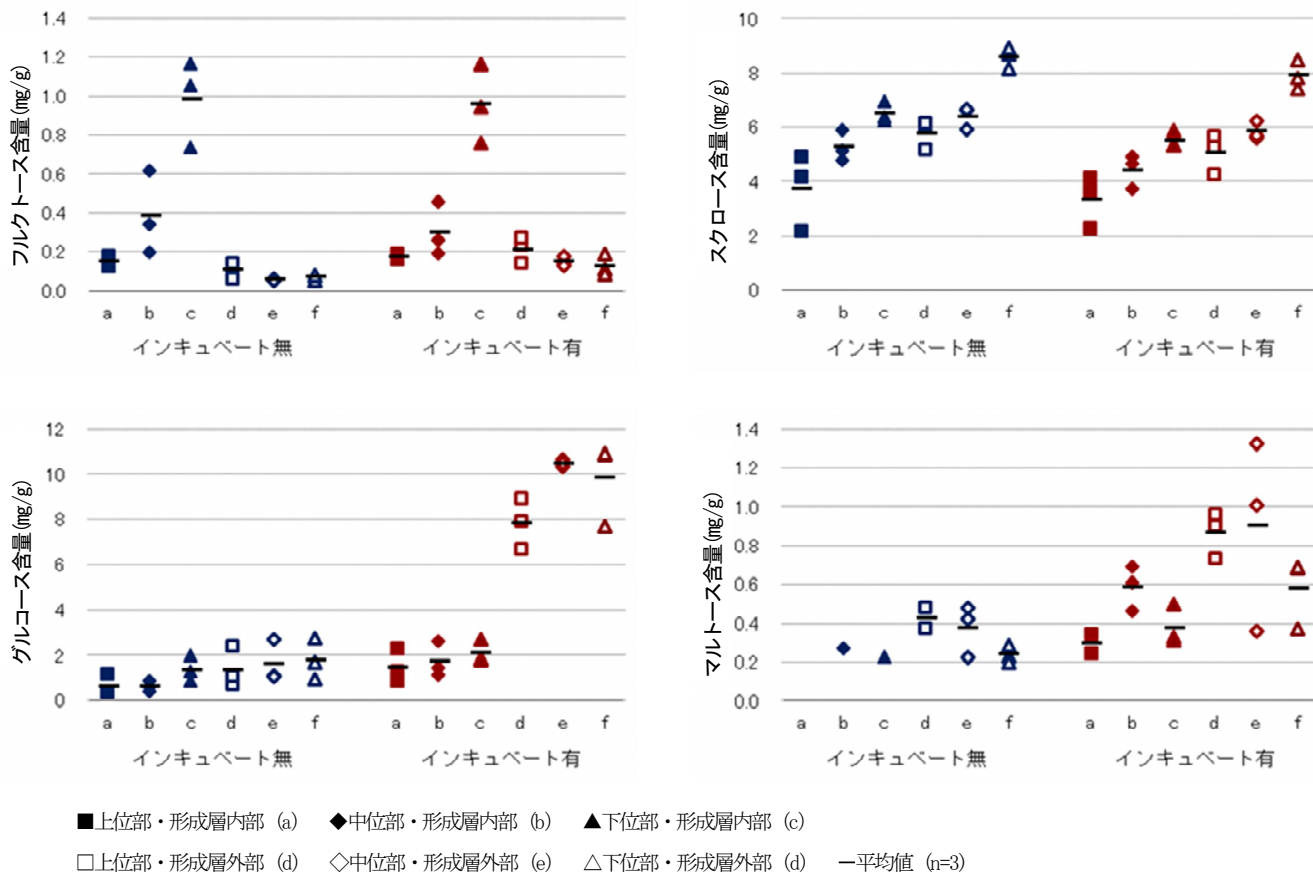


図2 ワサビ根茎部における部位別糖類含量

部で含量が高く、形成層内部および外部ごと上中下位部を比較すると根茎上部より下部ほど高い傾向がみられた。特に根茎下部は形成層外部で8.59mg/gと含量が最も高く、形成層内部と著しい差がみられた。インキュベート有りの場合はインキュベート無しと比較するといずれの部位においても減少傾向にあった。部位別含量は形成層内部より形成層外部で高く、根茎上部より下部で高い傾向はインキュベート無しと変わらなかった。

4) マルトース

インキュベート無しの場合、マルトースは形成層内部の上部部では3株中3株、中下部部では3株中2株が定量限界 (0.20mg/g) 未満となった。形成層外部は0.24~0.43mg/gであり、上部部より下部部で低い傾向にあった。インキュベート有りの場合は形成層内部で0.29~0.58mg/g、形成層外部で0.58~0.90mg/gであり、形成層内部より形成層外部で高い傾向がみられた。形成層外部はインキュベート無しと比較すると2倍程度に増加した。

2 ワサビ1本あたりの含量

各部位の重量と部位別含量からワサビ1本 (100g) あたりの含量を算出し、3株から得られた含量の平均値および標準誤差を表1に示した。ワサビ1本に含まれる糖は、多い方から順にスクロース 608.5mg, グルコース 126.8mg, マル

トース 20.6mg, フルクトース 18.9mg であった。インキュベート工程を追加した場合は、多い方から順にグルコース 640.9mg, スクロース 541.1mg, マルトース 63.3mg, フルクトース 23.7mg であった。

表1 ワサビ1本あたりの糖類含量(mg/100g)

インキュベート	フルクトース	グルコース	スクロース	マルトース
無	18.9±0.7	126.8±26.2	608.5±24.9	20.6±3.8
有	23.7±0.1	640.9±4.6	541.1±31.6	63.3±5.1

(各部位の新鮮重(g)×含量(mg/g)の総和/根茎全体の新鮮重(g)×100(g))

3 ワサビ根茎中位部の糖類含量の品種間差

供試した3品種における採取時の根茎部の生育状況を表2に、根茎中位部における糖類含量および平均値を図3に示した。

生育状況は極早生品種である‘鬼緑’が最も根茎新鮮重が大きく、ついで早生品種である‘インダル’、中生品種である‘正緑’の順であった。

根茎中位部のフルクトース含量はインキュベート無しの場合、‘インダル’が0.32mg/gで最も高く、ついで‘鬼緑’0.27mg/g, ‘正緑’0.08mg/gであった。‘インダル’および‘鬼緑’は‘正緑’より有意に高かった (p<0.05)。インキュベ

ト有りの場合も同様の結果となった。

グルコース含量はインキュベート無しの場合、品種間に大きな差はみられなかった。インキュベート有りの場合は‘鬼緑’が7.81mg/gで最も高く、次いで‘正緑’6.29mg/g, ‘インダル’5.50mg/gの順であった。‘正緑’と‘インダル’に比べ、‘鬼緑’が有意に高かった ($p < 0.05$)。

スクロース含量はインキュベート無しの場合、‘鬼緑’が12.85mg/gで最も高く、次いで‘正緑’11.71mg/g, ‘インダル’10.82mg/gの順であったが、品種間に有意差はみられなかった。インキュベート有りの場合も同様の結果となった。なお、インキュベート無しの場合に‘鬼緑’および‘インダル’で1株ずつ突出した高値を示すものがあり、同株はインキュベート有りの場合も品種内で最高値を示した。また、‘インダル’でスクロース含量の最高値を示した株は、インキュベートの有無にかかわらずフルクトース、グルコースでも品種内で最高値を示した一方、インキュベート有りの場合のマルトース含量は品種内の最低値を示したが、同株の生育状況は品種内で平均的であり大きな特徴はみられなかった。

マルトース含量はインキュベート無しの場合、‘鬼緑’で5株中3株、‘正緑’および‘インダル’は5株中5株が定量限界(0.20mg/g)未満となった。インキュベート有りの場合は‘インダル’が0.89mg/gで最も高く、次いで‘正緑’0.73mg/g, ‘鬼緑’0.53mg/gの順であった。‘インダル’および‘正緑’は‘鬼緑’より有意に高かった ($p < 0.05$)。

表2 ワサビの品種別における採取時の生育状況 (n=5)

品種	根茎部新鮮重(g)	根茎長(cm)	根茎中位部の最大径(cm)
鬼緑	63.0±4.3	8.7±0.4	3.4±0.2
正緑	38.6±2.7	6.4±0.3	2.9±0.0
インダル	42.4±2.4	7.6±0.3	2.9±0.0

2021年12月下旬採取。定植から採取までの期間はいずれも12ヶ月。

平均±標準誤差。

考察

ワサビに含まれる特徴的な成分として辛味および香り成分は注目度が高く、従前より定量的な調査が行われてきたが、甘みを構成する糖類についてはこれまでに定量的な調査の報告はなかった。今回、ワサビのおいしさを評価するうえで重要な甘みの特性を明らかにするため、ワサビに含まれる糖類の定量分析を行った。

これまでのワサビの辛味成分の調査では、葉、葉柄、根茎および根の部位別で含量に差があり¹⁾、さらに根茎部内においても含量に分布があることが判っている³⁾。そこで糖類においても根茎部内で部位別分布があるか調査した。

今回部位別分布の調査に供試した品種‘鬼緑’では、試料

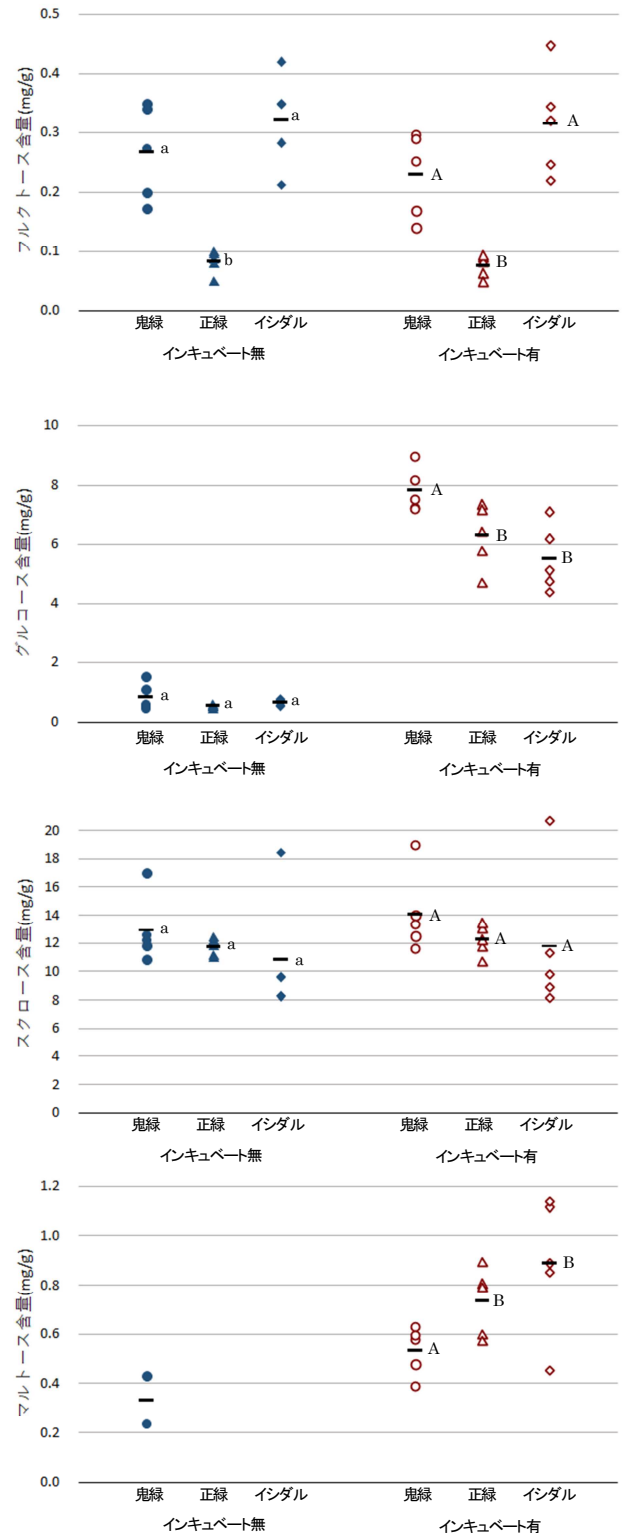


図3 ワサビの品種別の根茎中位部における糖類含量
異符号間 (a, b) (A, B) に5%水準で有意差あり。

—は平均値を示す(n=5)。

を凍結粉碎後ただちに処理した場合、すべての部位においてスクロースの含量が高かった。また、部位別差があり、形成層内部より形成層外部に、上位部(茎葉側)より下位部(根側)に多く含まれる傾向にあり、特に根茎下位部の形成層外部で最も

含量が高いことが明らかとなった。

凍結粉碎後抽出前にインキュベート工程を追加した場合、各部位のグルコースが増加し、特に形成層外部でグルコースが約5~6倍に増加した。荒川ら⁴⁾はワサビに最も多く含まれるカラシ油配糖体であるシニグリンの含量およびシニグリンが分解されて生成するITC類の一つであるAITCの生成量は、根茎外層部で高く中心部で低いと報告している。また、ミロシナーゼは表皮および維管束に多く、髄では活性が認められないとの報告³⁾があることから、形成層外部でのグルコースの顕著な増加はミロシナーゼの作用により、カラシ配糖体が分解されITC類とグルコースが生成したためと考えられた。

この酵素反応によるグルコースの顕著な増加は糖類総量および組成比に大きく影響するためワサビ喫食時の甘さに関与していると考えられることから、ワサビの内容品質の評価にはインキュベート工程を加えた前処理方法による糖類含量を用いることが重要であると思われる。

一方、ワサビ根茎におけるフルクトースおよびマルトース含量はインキュベートの有無にかかわらずいずれも低いことが判った。ワサビにはミロシナーゼの他に著量のβ-アミラーゼが含まれており、その活性は根茎中央部が最大で、根茎上位部、下位部の順であるとの報告がある⁵⁾。インキュベート有りの場合、β-アミラーゼによりデンプンが分解されマルトースが顕著に増加すると予想されたが、今回の調査では根茎中位部の形成層外部でもインキュベート無しの2倍程度であった。

ワサビと同じアブラナ科の大根では糖類含量に季節変動や品種間差があるとの報告がある^{6,7)}。ワサビにおいても糖類の組成比や含量は品種や収穫時期などによって異なる可能性があるため、同時期に定植・採取された生育特性の異なる3品種について糖類含量を測定し品種差の有無を調査した。糖類の部位別分布の調査結果から、糖類含量には分布があることが明らかとなったため、品種間差を比較するには測定部位を統一する必要がある。そこで今回は形成層内部および外部を含めた根茎中位部を供試部位として測定した。供試した3品種の根茎における糖類含量は、品種間差があることが明らかとなった。採取時の根茎部新鮮重および根茎長は、極早生で根茎の太りが良い品種である‘鬼緑’が最も大きく、早生品種である‘インダル’、中生品種である‘正緑’の順で、生育特性をよく表現していた(表2)。一方、糖類含量は高い方から、フルクトースは‘インダル’、‘鬼緑’、‘正緑’、グルコースおよびスクロースは‘鬼緑’、‘正緑’、‘インダル’、マルトースは‘インダル’、‘正緑’、‘鬼緑’の順であり、いずれも根茎重および根茎長との相関はみられなかった。このことから、糖類含量の品種間差

はワサビの生育特性以外の要因によるものと考えられた。

まとめ

ワサビ根茎の甘さを構成する主要な成分はスクロースとグルコースであり、その含量には部位別分布があることが明らかとなった。また、37°C10分間のインキュベート後に抽出を行った場合、形成層外部のグルコースが顕著に増加することが分かった。このことから、ワサビの甘みの評価は測定部位を統一すること、インキュベート(酵素反応)工程を加えた前処理法にて含量を測定することが重要である。

今回、‘鬼緑’、‘正緑’および‘インダル’の3品種において根茎中位部の糖類含量を比較したところ、品種間差があることが明らかとなった。糖類含量は、品種の他にも栽培地、栽培期間、定植・収穫時期等により変動する可能性がある。これらの要因による糖類含量の違いを明らかにすることにより、ワサビの品種開発や品質評価に役立てていけると考える。

参考文献

- 1) 竹下由布子他：ワサビのイソチオシアネート類のGC/MS分析における前処理方法の検討，静岡県環境衛生科学研究所報告，**59**，43-46(2016)
- 2) 山本幸他：ワサビのイソチオシアネート類の分析におけるヘリウムガス供給不足への対応，静岡県環境衛生科学研究所報告，**62**，25-28(2019)
- 3) 木苗直秀他：ワサビのすべて 日本古来の香辛料を科学する，学会出版センター，東京(2006)
- 4) 荒川博他：ワサビ品種・系統における辛味成分含量とその部位別分布，静岡県農業試験場研究報告，**46**，35-43(2001)
- 5) 春日井愛子：わさびβ-アミラーゼに関する研究(第1報)，日本農芸化学会誌，**33**-13，1111-1115(1959)
- 6) 中田由香他：大根の糖及びミネラルの季節と乾燥操作による変動，京都府立大学学術報告「人間環境学・農学」，**57**，7-11(2005)
- 7) 山下絵美他：‘田辺’ダイコンの根部の物性および糖含量の特性，新近畿中国四国農業研究，**2**，1-12(2019)

光化学オキシダントの当日濃度予測への機械学習の適用

大気水質部 大気騒音環境班 小田祐一

Application of machine learning to same-day forecast of oxidants concentration

Yuuichi ODA

大気汚染物質である光化学オキシダント(O_x)は、大気中の窒素酸化物(NO_x)や非メタン炭化水素(NMHC)等の揮発性有機化合物が紫外線による光化学反応を起こすことにより生成する。 O_x の当日濃度の予測は、 O_x が上昇しやすい初夏(5月)から早秋(9月)にかけて、特に休祝日における自治体による O_x 注意報等発令に係る監視体制構築に重要である。しかし、 O_x はその反応機構が複雑で、濃度上昇の要因が気象条件、大気汚染物質濃度等複数あり、古典的統計解析手法では予測モデルの構築が困難であった。そこで今般、 O_x の濃度のランク予測を当日午前10時までに人工知能(AI)の開発を試みた。このAIは、気象データ及び大気汚染物質濃度を学習データとし、予測に用いるアルゴリズムをクラス分類手法であるサポートベクターマシン(Support Vector Machine:SVM)とした。今回の検証では試験的に、一日のうちの最高濃度(日最高濃度)が80ppb以上となった場合を高濃度日(Aランク)と定義し、それよりも低い場合を低濃度日(Bランク)と定義した。検討の結果、 NO_x 、気温、風速、日射量、日照時間、海陸風6特徴量をデータに用い、SVMのパターン認識手法を多項式カーネルにより分類する場合が最も精度が高いことがわかった。

Key words: 光化学オキシダント, 人工知能, 機械学習, サポートベクターマシン
oxidant, artificial intelligence, machine learning, Support Vector Machine

はじめに

大気汚染物質である光化学オキシダント(O_x)は、大気中の窒素酸化物(NO_x)や非メタン炭化水素(NMHC)等の揮発性有機化合物が紫外線による光化学反応を起こすことにより生成し、ヒトへの健康被害等を引き起こす。本県を含めた全国の多くの自治体では、県民への O_x 予測情報提供のため、 O_x 濃度が高くなりやすい初夏から早秋にかけて、当日の O_x 濃度予測が行われている。この O_x 濃度予測の自動化、予測精度の向上を目的に、「 O_x 濃度予測」を行う人工知能(AI)の試作品を作成した。

本研究では、AI開発に汎用されるプログラミング言語のPythonによるAI開発および統計解析に特化したR言語(以下、R)による統計解析を行った。本稿では、Rによるアルゴリズム選定およびデータセットの特徴量検討の過程を報告する。

方法

1 開発環境マシンスペック

PythonによるAI開発並びにRによるアルゴリズム選定およびデータセット中の特徴量検討に用いたPCは、CPU: Intel(R)Core(TM) i7-10510U(定格クロック周波数1.80GHz, 最大クロック周波数4.90GHz), メモリ:16GB, OS:windows10 Home 64bit, 外部GPUなしを使用した。

2 AIの予測に用いるデータセット構築

大気中 O_x の生成には、原因物質である NO_x 、NMHC等の大気汚染物質濃度と、日射量、日照時間、温度、気圧、風向および風速等の気象条件が関係する。

今回、AIによる学習精度向上のため、不要となり得る特徴量を削減することを目的に、3つの統計解析手法を用いて高濃度 O_x 生成に寄与するファクターの解析を行った。

なお、解析に用いたデータセットは、 O_x の他地域からの移流が少ない静岡市常盤公園の一般環境測

定局の大気常時監視データおよび静岡気象台の気象データを用いて構築した。解析対象期間は2016年から2020年の間の5月から9月までとし、基本データは1時間値とした。

以下、相関行列の作成および主成分分析による解析には、統計解析ソフトウェア R4.0.3 を用いた。

1) 0x パーセンタイル区間と各特微量の関連

0x 濃度と、NO_x、NMHC、温度、日射量、風速、現地気圧との関連性を調べるために、各特微量の5時から18時までの1時間値の平均値を、10パーセンタイル区間毎に区分けし、その平均値を求めた。この際、0x 日最高値に対応するNO_x、NMHC、温度、日射量、風速、現地気圧の平均値を求め、2次元平面にプロットした¹⁾。

2) 相関行列

0x 日最高値と、NO_x、NMHC、温度、日射量、日照時間、風速、海陸風の有無、現地気圧についての関連性を、相関係数を用いて数値化した。データは、5時から18時までの1時間値の積算値とした。

ここで、海陸風(夜間は陸から海へ、日中は海から陸へ吹く風)の有無を検討したのは、一般に、0x 高濃度日は海陸風の出現が認められる知見によった^{2),3)}。

3) 主成分分析

2)で検討した大気汚染物質および気象データと、0x 濃度のランクとの関連性を調べるため、主成分分析を行った。ここでは、0x 高濃度を日最高値90ppb以上とし、「A ランク」と表記した。また、90ppbより低値日を「B ランク」と表記した。

主成分分析は、多変量データを少ない変数に縮約してデータを分析する手法で、今回は2変数に縮約して解析を行った。今回、第一主成分と第二主成分のスコアをグラフ化したスコアプロットと、縮約した各成分に対し、各変数のうちいずれが最大の影響を与えているかを示す負荷量プロットいずれも描写したパイプロットを用いた。

3 機械学習アルゴリズムの選定

AI は、深層ニューラルネットワークを用いたディープラーニングによるものと、その他の機械学習

手法がある。本研究では、後者の手法として、50程度の少ないデータセットで最も予測精度が高いとされる「サポートベクターマシン:Support Vector Machine(SVM)」の解析結果について言及する。

本アルゴリズムで、与えられた複数特微量のデータから、0x 濃度が「高くなるか」「低くなるか」のクラス識別が可能となる。SVM の中でも、カーネル法(クラス分類に用いるパターン認識手法)が複数あり、本稿では、「線形カーネル」「多項式カーネル」「ガウシアンカーネル」の3手法の精度を比較した。

データは方法2と同様に、5時から18時までの1時間値の積算値とした。実際の当日予測は、午前10時の時点で行うため、気象データは天気予報の数値データを代入、常時監視データはAIによる時系列予測値代入を想定した。なお、現行の0x 濃度予測は100ppb以上を高値としている。本研究では、0x 日最高値が、80ppb以上または90ppb以上をAランクとした場合の2通りで検討し、いずれもデータセット数は50とした。

また、データセットの特微量数は、方法2までの検討結果で不要と思われた項目を削減して、予測精度の推移を比較した。学習方法は、データの75%を学習用、25%を検証用として、学習回数は5回に設定した。本解析にも方法2と同様に、R(4.0.3)を用いた。

結果

1 0x パーセンタイル区間と各特微量の関連

本解析で検討した、NO_x、NMHC、温度、日射量、風速、現地気圧のうち、日射量は0x 濃度が高パーセンタイル領域になるに従い対応する日射量の数値も増加する傾向がみられ、NO_xも同様に緩やかな増加傾向にあった。

気温、風速は高パーセンタイル領域で、低パーセンタイル領域と比較し、若干の数値の低下がみられたが、NMHC、現地気圧と0x 濃度パーセンタイル間で関連性は見られなかった(図1)。

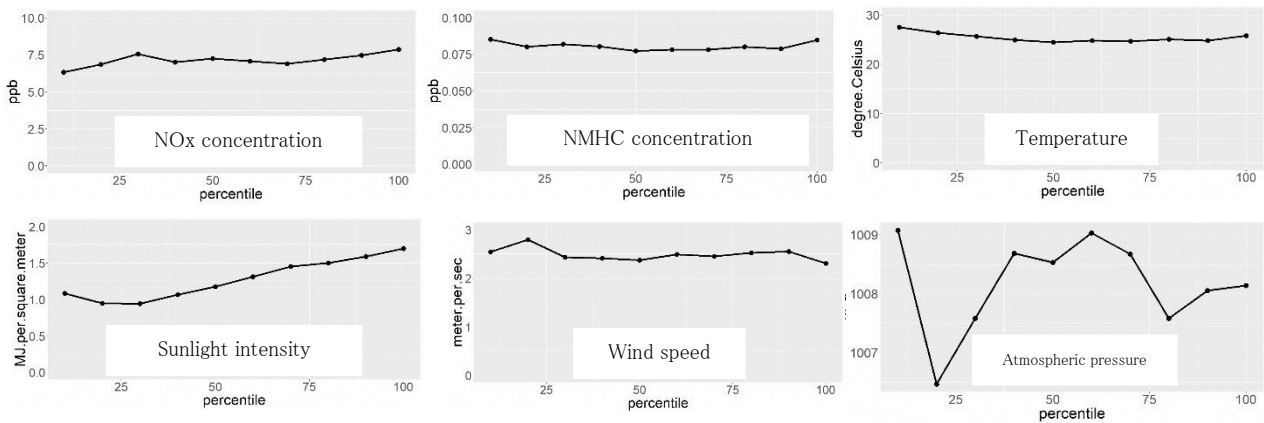


図1 O_x パーセンタイル区間と各特微量の関連

2 相関行列

本解析で O_x 日最高値と各特微量の相関は、日射量および日照時間との相関係数がそれぞれ 0.33 と 0.3 であり、弱い相関がみられた。現地気圧および NMHC は相関係数がそれぞれ 0 と 0.01 であり、極めて低い値であった(図 2)。

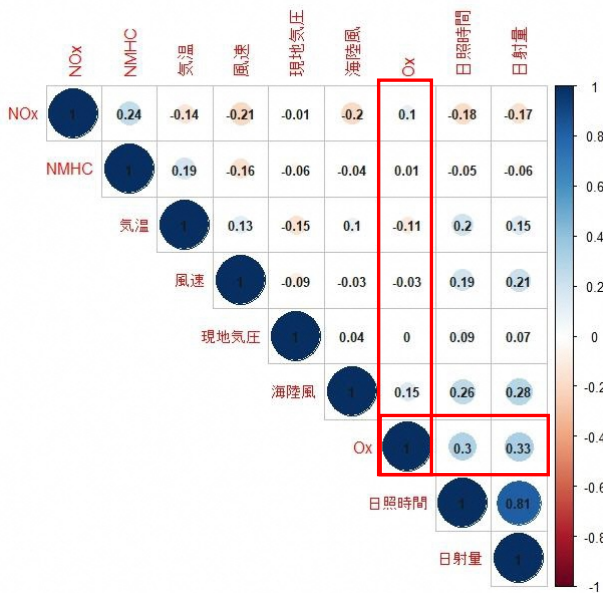


図2 O_x と各特微量の相関係数比較

3 主成分分析

本解析の結果、第一主成分(PC1)と第二主成分(PC2)の寄与率がそれぞれ 32.8%と 17.4%であり、これらはそれぞれ、データ全体を 32.8%、17.4%説明できることを意味する。「日射量」「日照時間」「海陸風の有無」に関するベクトル方向から、第一主成分に関しては、これら3項目が大きく影響を及ぼしていることが示唆された(図 3)。

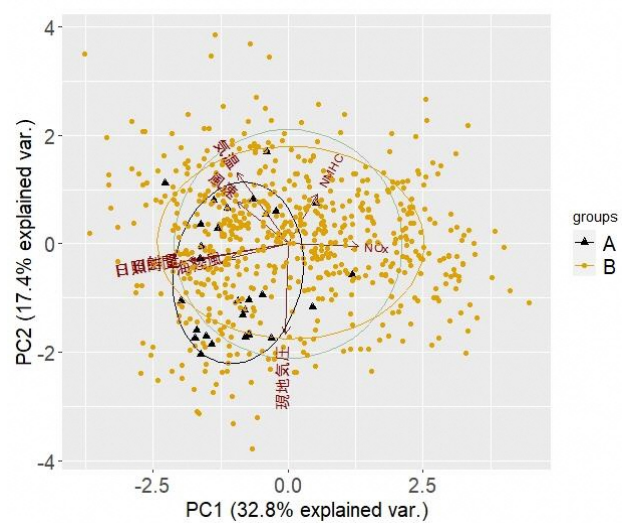


図3 主成分分析の結果

4 機械学習アルゴリズムの選定

今回検討の、「線形カーネル」「多項式カーネル」「ガウシアンカーネル」3手法について AI による予測精度を比較した(表 1)。特微量は結果 3 までのデータから、表 1 下に記した項目とした。まず、80ppb 以上を A ランクとした場合、3つのカーネル法とデータの特微量数を検討した。今回、データセットの特微量として検討した NO_x, NMHC, 気温, 日照時間, 風速, 現地気圧, 日射量, 海陸風の 8 項目うち、O_x 日最高値と相関の低かった現地気圧, NMHC, 気象データおよび、主成分分析の結果、類似性の高い特微量であった日照時間の順に特微量数を漸減させた。このように特微量数を 8 項目から 5 項目に、相関係数の低い順から漸減させた結果, NO_x, 気温, 日照時間, 風速, 日射量, 海陸風 6 項目における精度が最も高かった。

適用したカーネルについては、特徴量数 6 のデータを多項式カーネルで分類した際、A ランクの的中率は 92%であり、B ランクと予測して実際は A ランクであったデータは 1 つのみで、より安全性の高い予測結果となった。次に、90ppb 以上を A ランクとした場合、A ランクの的中率が 0%から 100%とばらつきが極めて大きかった(データ省略)。

表 1 80ppb 以上を A ランクとした場合の的中率
(全データ : A が 25data, B が 25data)

	8 特徴量	7 特徴量	6 特徴量	5 特徴量
線形	79% (77%)	88% (84%)	75% (88%)	62% (58%)
多項式	79% (73%)	75% (69%)	92% (92%)	58% (55%)
ガウシアン	67% (66%)	75% (69%)	75% (88%)	75% (69%)

※全体的中率(A の中率)

8 特徴量:NOx, NMHC, 気温, 日照時間, 風速, 現地気圧, 日射量, 海陸風

7 特徴量:NOx, NMHC, 気温, 日照時間, 風速, 日射量, 海陸風

6 特徴量:NOx, 気温, 日照時間, 風速, 日射量, 海陸風

5 特徴量:NOx, 気温, 風速, 日射量, 海陸風

考察

1 AI の予測に用いるデータセット構築

一般に、AI による学習・予測を行う際には、「訓練データ」で学習し、「テストデータ」で予測を行う。この際、読み込むデータの特徴量数が多い場合、すなわち、モデルが複雑である場合は訓練データに過剰適合する「過学習」を起し、予測精度の低下を招く。また、データが単純すぎる場合も「過小適合」により予測精度の低下を招くため、「適切な複雑さ」を持ったデータセットを構築する必要がある。

今回検討した特徴量のうち、大気汚染物質のデータは NOx と NMHC であったが、NMHC は 0x パーセントイル区間との関連、相関係数、主成分分析いずれの解析手法でも、0x 日最高値と関連があるとはいえなかった。SVM の精度に関しても、データセット中から NMHC の項目を削除した場合、精度の向上がみられた。この結果の解釈に関し、大気中 NMHC について、0x 生成には、人為由来のものより、反応性の高い植物由来の揮発性有機化合物が相当寄与していることが知られている⁴⁾。このような、既存機器で検知

できていない揮発性有機化合物の影響を考慮できていないことが、本結果の一因であると考えられた。

なお、NMHC が 0x 日最高濃度と相関が低かったのは、静岡市における地域特性の可能性があり、大気中に人為由来の揮発性有機化合物の割合の多い富士市等では異なった挙動を示す可能性がある。

気象データの中で、現地気圧の特徴量を検討した理由は、大気汚染物質の滞留に影響し得る評価地点での大気安定度を反映することを期待したからであったが、0x 日最高値との相関係数は 0 であり、他の解析手法でも関連性はみられなかった。実際、SVM の精度に関しても、NMHC と同様に、データセット中から現地気圧の項目を削除した場合、精度の向上がみられた。しかし、大気安定度は大気汚染物質の局地的な生成要因として非常に重要と考えるため、評価地点での大気安定度を反映させる他特徴量を評価する必要がある。

2 機械学習アルゴリズムの選定

本解析の結果で、少なくとも 80ppb 以上の日最高値を予測する場合においては、データセット構築時の特徴量数削減が有効であり、予測的中率からも、採用したアルゴリズムが適切であると考えられた。しかし、90ppb 以上の分類では、全データ数に対する A の割合が非常に低いことに起因し、的中率のばらつきが大きかったため評価不能であった。SVM によりクラス分類を行う場合、検出対象のデータ(本稿では 90ppb 以上の A ランクがあたる)は全データのうち 1/2 ないし 1/3 の比率にするのが一般的である。80ppb 以上を A ランクとした場合、全 50 データセット中の A ランクのデータセット数は 25 であった。しかし、今回解析の対象とした地点および期間では 90ppb 以上のデータが 50 データセット中 8 データと、十分ではなかった。今後、採用するデータの範囲を時間的にさらに遡り、A の母数を増やすこと、データセット中の A の最適比率の模索等を通じ改善を図りたい。

まとめ

今回行った、データセットの特徴量数検討およびカーネル法選定結果の範囲では、NO_x、気温、風速、日射量、日照時間、海陸風 6 特徴量で構築したデータセットを多項式カーネルによる SVM で予測することが、最も精度が高いことがわかった。

この考察として、特徴量については、0x 日最高値が高値になることに寄与すると考えられたものを選定することが重要であった。また、予測アルゴリズムを SVM とした場合、0x 日最高値の A、B いずれかのランク分類は多項式カーネルが最も精度がよかった。これは、0x の濃度変化が原因物質に対し、非線形的に変化することから、分類も非線形的に行うことが有効と考えられた。

本研究のような、SVM のような機械学習手法では、データセットに用いる項目を選別する必要があった。今回のように、目的変数に対する相関係数の評価による特徴量の選別は手法の一つとして有効であると考えられた。

文 献

- 1) 神成陽容:関東・関西地域における光化学オキシダント濃度の週末効果に関する解析 第2報 ダイナミックに変化するオゾン生成レジームの検証, 大気環境学会誌, 41, 220-233 (2006)
- 2) 大平俊男:「光化学スモッグー東京の光化学反応による大気汚染ー」(講談社, 1973)
- 3) Nakane, H. :Sasano, Y. :Structure of a sea-breeze front revealed by a scanning lidar observation, J.Metreool. Soc. Japan, 64, 787-492 (1986).
- 4) 井上ら:関東地方における夏季地表オゾン濃度の NO_x, NMHC 排出量に対する感度の地理分布 第 I 報 大小 2 種類の植物起源 NMHC 排出量推定値を入力した場合の数値シミュレーションによる推定, 大気環境学会誌, 45, 183-194 (2010)

AI を用いた航空機騒音識別の検討

大気水質部 大気騒音環境班 山口智久, 田村克浩

Examination of identification by AI in aircraft noise

Tomohisa YAMAGUCHI and Katsuhiko TAMURA

航空機騒音測定において、人の手で実施する実音聴取等による音源識別は多くの時間と労力を要する。さらに、識別作業に観測者の主観が入ることは、精度にばらつきが生じる要因となる。それらの課題を解決し、作業者の負担を軽減する方法として、音源の自動識別について、当所が過去の航空機騒音測定で取得した録音データを使用し、AIとして畳み込みニューラルネットワーク（CNN）を用いた検討を行った。

その結果、適した epoch 数の条件であれば、学習・評価に使用する画像は、サイズの大小、RGB カラーかグレースケールかに拘わらず、90%以上の識別精度となることが判明した。また、今回使用した CNN モデルで、RGB カラー、128×96 ピクセルの条件では正解率が 95.6%となり、作業者の負担軽減へ応用できることが示唆された。

Key words: 航空機騒音測定, 実音聴取, 音源識別, 畳み込みニューラルネットワーク

Aircraft noise measurement, recorded sound listening, sound source identification, convolutional neural network

はじめに

環境基本法（平成5年法律第91号）第16条第1項で定められた航空機騒音に係る環境基準について、空港周辺での騒音測定により達成状況を把握するため、航空機騒音測定は行われている。

測定における航空機騒音は、対象とする空港において離陸又は着陸する航空機による騒音のことを指し、測定により得られたデータについては、評価を行う上で対象とする空港に由来する航空機騒音か否かを判定すると同時に、鳥の鳴き声や自動車騒音等の暗騒音による影響を確認する必要がある。そのため、作業者はフライトログとの照合や録音データの実音聴取等により音源の識別を行うが、データ量は膨大であり、識別作業には多大な労力を要する。さらに、識別作業に人の手が入ることはデータ精度のばらつきが生じる要因となる。

音源を自動的に識別することができれば、作業者の負担軽減につながり、作業者によるばらつきもなくなると考えられるが、深層学習を利用した研究事例^{1, 2)}は少ない。そこで、航空機騒音測定に係る識別作業について、

当所が過去の航空機騒音測定で取得した録音データをスペクトログラム画像に変換し、AIとして畳み込みニューラルネットワーク（CNN）を用いての検討を行ったので報告する。

方法

1 データセットの構築

1) 録音データ

平成30年度および平成31（令和元）年度の航空機騒音測定により取得した、富士山静岡空港周辺4地点（表1）のデータを使用した。

表1 使用した録音データの航空機騒音測定地点

空港からの方角	備考
北	飛行経路側方
西北西	飛行経路直下
東南東	飛行経路直下
南	飛行経路側方

それぞれの録音データは、航空機自動監視装置から得られた暗騒音より10dB以上大きいもので、1件毎の録音データの長さは5秒である。

2) アノテーション

航空機騒音測定・評価マニュアル³⁾に示された、評価の対象とする航空機騒音（以下「評価対象航空機騒音」

静岡県環境衛生科学研究所

(〒426-0083, 藤枝市谷稲葉 232-1)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(232-1, Yainaba, Fujieda, 426-0083, Japan)

という)と「それ以外の騒音」に分類してラベルを付与した。分類作業は実音聴取及び過去の測定結果資料により行い、「それ以外の騒音」については「評価対象航空機騒音」と同数とするようランダムに抽出した。

3) 録音データの画像への変換

短時間フーリエ変換により、各録音データの特徴(周波数・時間・振幅)を持つスペクトログラム画像を作成した。

2 AIによる音源識別の検討

今回の検討では、AIとして画像の識別で高い性能を示すCNNを使用した。

また、CNNモデルによる評価において識別精度の高い画像の条件を検討するため、RGBカラー画像およびNTST加重平均法により変換したグレースケール画像を用いた。画像サイズについては、32×24、64×48、96×72、128×96および256×192ピクセルの5種類を使用した。また、今回の検討では、CNNモデルとして中間層の数や畳み込み層での出力枚数等を変化させた9パターンを試みた。

結果および考察

1 データセットの構築

富士山静岡空港周辺4地点で取得した録音データについて、5548件分の正解ラベルを付与し(表2)、スペクトログラム画像を作成した(図1)。分類したデータのうち、80%(4438枚)を学習用データ、20%(1110枚)を評価用データとして使用した。

表2 正解ラベルを付与した各測定地点のデータ数

空港からの方角	評価対象 航空機騒音	それ以外の騒音
北	460	460
西北西	157	157
東南東	1127	1127
南	1030	1030

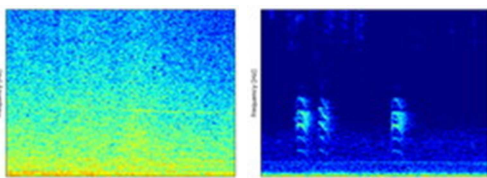


図1 スペクトログラム画像の一例 (RGBカラー, 左:航空機騒音, 右:鳥の鳴き声)

2 AIによる音源識別の検討

RGBカラー画像とグレースケール画像、またサイズの違う5種類の画像、合計10種類のスペクトログラム画像について、複数のCNNモデルを用いて学習・評価した結果の一例を図2、図3に示す。

図2より画像サイズが小さくなるほど、画像識別精度の向上には多くの学習回数が必要になることがわかった。

図3はbest epoch数の条件で、画像サイズを変更した場合及びカラー画像とグレースケール画像の違いによる正答率を示している。画像サイズが小さくなるに従い情報量が減少すること。また、赤(256階調)、緑(256階調)、青(256階調)により色を表現しているRGBカラー画像に比べ、0(黒)~255(白)の256階調で表現されるグレースケール画像の方が1/3に情報量が減少することから正答率が低下すると予測されたが、best epoch数の条件では「評価対象航空機騒音」の識別においては大きな違いは見られず(図3)、90%以上の正解率を示した。このことについて今回検討したすべてのCNNモデルで同様の傾向が見られた。

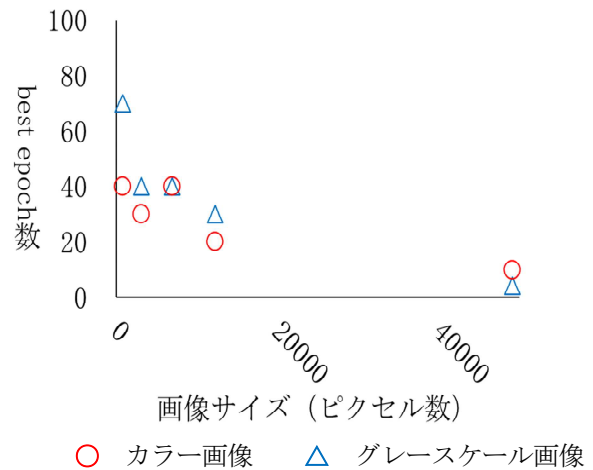


図2 画像の違いとbest epoch数の関係

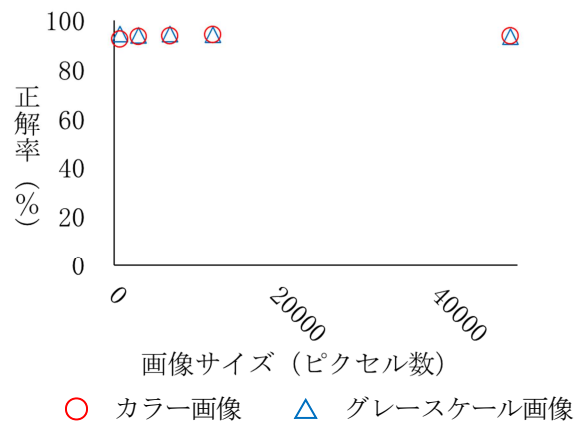


図3 best epoch数での画像の違いと正解率の関係

以下に、今回検討した CNN モデルの内、最も正答率の高かった、RGB カラー、128×96 ピクセルの画像を使用した 3 層の CNN モデル (表 3, 図 4) による結果 (表 4) を示す。

表 3 CNN の構造

特徴量マップ	横×縦× チャンネル数	フィルタサイズ
入力層	128×96×3	—
畳み込み層 1	128×96×16	3×3
プーリング層 1	64×48×16	2×2
畳み込み層 2	64×48×64	3×3
プーリング層 2	32×24×64	2×2
畳み込み層 3	32×24×128	3×3
プーリング層 3	16×12×128	2×2

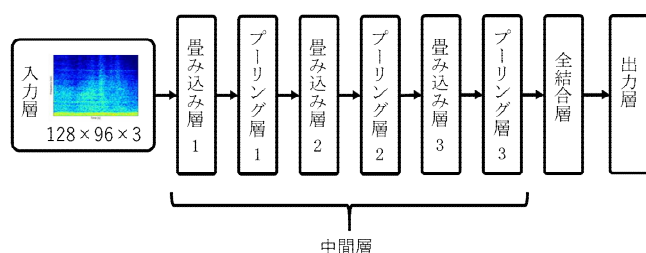


図 4 CNN モデルの概要

表 4 CNN モデルによる航空機騒音の判定結果

		CNN モデルの予測結果	
		「評価対象 航空機騒音」と予測	「それ以外 の騒音」と予測
分類結果 (正解データ)	「評価対象航空機騒音」と分類	538 (TP : 正解)	21 (FN : 不正解)
	「それ以外の騒音」と分類	28 (FP : 不正解)	523 (TN : 正解)

正答率 : $(TP+TN)/(TP+FP+TN+FN)=0.956$

適合率 : $(TP)/(TP+FP)=0.951$

再現率 : $(TP)/(TP+FN)=0.962$

F 値 : $(2 \times TP)/(2 \times TP+FN+FP)= 0.956$

表 4 から TP:FN=25:1 であることがわかる。これは、正解データの「評価対象航空機騒音」に対し、予測を外した値(とりこぼし)が 3.8%であることを示しており、航空機騒音測定・評価マニュアル^{3, 4)}に示される、航空機騒音測定の評価量である Lden の算出にあたり、評価への信頼性は変わらないと考えてよいとされている日単位の欠測率が 10%未満にみなせると考えられる。実際には、測定地点における航空機騒音の発生頻度や個々の単発騒音暴露レベル等の条件によって変わってくることで、本来は「評価対象航空機騒音」よりも「それ以外の騒音」の方が多い等のことから一概には言えないが、CNN モデルが「評価対象航空機騒音」と予測したものだけ実音聴取した場合でも評価への信頼性は変わらず、作業者の負担を大きく低減できることが考えられる。ただし、本報における検討では「評価対象航空機騒音」と「それ以外の騒音」の割合を 1:1 でデータセットを構築しており、本来の測定では、「評価対象航空機騒音」でない暗騒音の割合が大きいことから、今後実際の割合で検証していく必要がある。

また、富士山静岡空港由来の航空機と予測した中で実際に富士山静岡空港由来の航空機と分類していたデータの割合である適合率が 0.951、富士山静岡空港由来の航空機と分類したデータに対し富士山静岡空港由来の航空機と予測できた割合である再現率が 0.962 となった。適合率と再現率の調和平均である F 値が 0.956 と 1 に近い数値であることから、CNN による識別は、どちらかに偏った予測となっていないことが示された。

表 4 で不正解となった結果の内訳について表 5, 6 に示す。表 5 は、「それ以外の騒音」と分類したものの、CNN モデルでは「評価対象航空機騒音」と間違えて判定したデータ (FP) であり、表 6 は実音聴取等によって「評価対象航空機騒音」と分類したものの、CNN モデルでは「それ以外の騒音」と判定したデータ (FN) である。録音データの内容には実音聴取した際の音源データの中身を記載し、備考欄には、実音聴取により航空機が含まれていた際の内容を記載した。

表 5, 6 から FP, FN のどちらにもヘリコプタが含まれていることがわかる。ヘリコプタは飛行機に比べて遙かに離着陸数が少ないが、富士山静岡空港に由来しない場合であっても近くを通過し、大きな騒音となる場合がある。実際、今回の検討において正解ラベルを付与する際にも、実音聴取だけでは富士山静岡空港に由来するかわからず、フライトログとの照合が必要であった。このことから、ヘリコプタの騒音については、今回の検討方法では識別困難なものと示唆される一方で、航空機騒音全体に占める割合が少ないことから、正答率には大きな影

響を与えないことが考えられる。

表5 表4FPの内訳

録音データの内容	備考
生活音, 道路交通	
放送	
航空機	富士山静岡空港に由来しない航空機 (ヘリコプタ)
航空機, 鳥	富士山静岡空港に由来しない航空機
道路交通	
風雨	
道路交通	
新幹線	
道路交通, 鳥	
道路交通	
道路交通, 生活音	
機械の稼働	
風雨, 鳥, 航空機	富士山静岡空港に由来しない航空機
風雨, 航空機	富士山静岡空港に由来しない航空機
航空機, 虫	富士山静岡空港に由来しない航空機
航空機, 鳥	富士山静岡空港に由来しない航空機
航空機, 虫	富士山静岡空港に由来しない航空機
虫	
機械の稼働, 鳥	
道路交通, 虫	
鳥	
鳥, 航空機	富士山静岡空港由来の航空機だが, 鳥の影響が大きく評価の対象外
航空機, 鳥	富士山静岡空港に由来しない航空機
機械の稼働, 航空機	富士山静岡空港に由来しない航空機
航空機	富士山静岡空港に由来しない航空機 (ヘリコプタ)
機械の稼働	
航空機	富士山静岡空港に由来しない航空機
航空機, 虫の鳴き声	富士山静岡空港に由来しない航空機

表6 表4FNの内訳

録音データの内容	備考
航空機	
航空機	
航空機	ヘリコプタ
航空機, 風雨	風雨の影響大, タクシーイング
航空機	
航空機	
航空機	ヘリコプタ
航空機	ヘリコプタ
航空機, 鳥	コンタミ, ヘリコプタ
航空機, 鳥, 虫	
航空機, 虫	コンタミ, 虫の影響大
航空機	
航空機, 鳥, 風雨	ヘリコプタ
航空機, 鳥, 風雨	コンタミ
航空機	
航空機, 風雨	コンタミ
航空機	タクシーイング
航空機	タクシーイング
航空機, 虫	コンタミ, ヘリコプタ
航空機, 鳥	コンタミ, 鳥の影響大
航空機, 鳥, 虫	コンタミ, 虫の影響大

まとめ

CNNを用いた航空機騒音の音源識別の検討した結果, 適した epoch 数の条件であれば, カラー画像とグレースケール画像及び画像の大きさの違うどの条件でも, 90%以上の正解率となることがわかった。また, 今回使用した CNN モデルのうち, 3層の CNN モデルでは, RGB カラー, 128×96 ピクセルの条件で正解率が 95.6%となり, 作業者の負担軽減に, AI の自動識別を応用できることが示唆された。

ただし, 今回の検討では「評価対象航空機騒音」と「それ以外の騒音」を同数でデータセットを構築している。本来の測定では, 「評価対象航空機騒音」でない暗騒音の割合が大きいため, 今後は実際の航空機騒音測定において検証していく必要がある。

文 献

- 1) 大島俊也：航空機騒音測定における音源識別の利用と課題，航空環境研究，No.24，1-8(2020)
- 2) 大島俊也：航空機騒音測定における音源識別の利用と様々な周辺環境への適応，航空環境研究，No.25，1-8(2021)
- 3) 環境省：航空機騒音測定・評価マニュアル，平成 27 年 10 月
- 4) 環境省：航空機騒音測定・評価マニュアル，令和 2 年 3 月

浜名湖浅海域における塩分の長期的な変動とその要因

大気水質部 水質環境班 平井一行、杉浦秀治、中桐健志、
白岩誉裕希

Study on Long-term Fluctuations of Salinity in the Shallow Waters of Lake Hamana and their Factors

Kazuyuki HIRAI, Hideharu SUGIURA, Takeshi NAKAGIRI and Takayuki SHIRAIWA

浜名湖内および遠州灘での塩分について長期的な経年変化をとりまとめ、現状の浜名湖浅海域の塩分環境を考察した。

浜名湖浅海域は1971年以降、高塩分化した。1981～1990年以降、18,000(mg/L)以上の塩素イオン濃度がみられはじめ、1991～2000年にかけてその分布域が拡大した。この要因は外海水の流入の増加と淡水の供給量の減少と考えられ、浅海域では50年の間に外海水量が3.9%増加し、淡水量が37.0%減少したと推定された。特に水温上昇に伴い生物の生産活動が増す5～10月を中心に1971年代と比べると、約1,300～3,000(mg/L)高塩分化しており、生息する生物の種組成や資源水準を左右する再生産機構に影響を与える状況が生じていると考えられた。

Key words: 浜名湖, 塩分, 浅海域, 長期変動

Lake Hamana, salinity, shallow waters, fluctuation

はじめに

浜名湖は、「今切口」を介して、潮汐により遠州灘の海水（以下、「外海水」という）と流出入を繰り返す面積約70 km²、容積33,228万m³の汽水湖で^{1) 2)}、本湖の他、細江湖や庄内湖などの付属湖がある。本湖や庄内湖では概ね水深3m未満の海域（以下「浅海域」という）で、アサリやクルマエビなどが漁獲され、重要な漁業・観光資源となっている。

これまで、湖内の中南部を中心に、1954～1972年にかけて防災上の理由から今切口の幅を約200mに固定化する工事^{2) 3)}や1970～1999年にかけて新漁場の造成のために作濬や削土工事などが行われてきた⁴⁾。その結果、汽水環境を好むアサリやコノシロ等の漁獲量が減少し、高塩分環境を好むタコやカワハギ等の漁獲量が増加していること⁵⁾など、漁獲対象魚種や漁獲量の変化などが報告されている。近年では、1980年代には8,000トン程あったアサリの漁獲量は1/80程に、また、400トン程あったスズキ

やクルマエビなどの重要魚種の漁獲量も1/40程にまで減少するなど、漁業や観光業において大きな問題にもなっている。

そこで、今回、水環境の一つである塩分について、1971～2020年の50年間、浅海域が広がる浜名湖中南部での長期的な変化をとりまとめ、現状の浜名湖浅海域の塩分環境について考察することとした。

方法

1 湖内での塩分の水平分布の推移

湖口※、新居※、新場※、鷺津※、新所、湖心、塩田※、雄踏※、白洲※の観測点（図1、※は浅海域での観測点）で1971～2020年の間に毎月1回実施している静岡県公共用水質測定結果の水深0.5mと2.0mの塩素イオン濃度（以下「塩分」という）の測定値を用い、1971～1980年、1981～1990年、1991～2000年、2001～2010年、2011～2020年（以下それぞれ、「1971年代」、「1981年代」、「1991年代」、「2001年代」、「2011年代」という）の平均値を求め、観測点ごとの年代別の0-2m層の平均塩分とした。

また、年代別にそれぞれの観測点間の平均塩分の差を観測点間の距離に応じて比例配分して、18,000(mg/L)、17,000(mg/L)、16,000(mg/L)、15,000(mg/L)、14,000(mg/L)

静岡県環境衛生科学研究所

(〒426-0083, 藤枝市谷稲葉 232-1)

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene

(232-1, Yainaba, Fujieda, 426-0083, Japan)

の地点を推定し、それぞれ観測点間ごとに得られた同塩分の地点を結び 18,000(mg/L), 17,000(mg/L), 16,000(mg/L), 15,000(mg/L), 14,000(mg/L) と推定される塩分分布曲線を求めた。

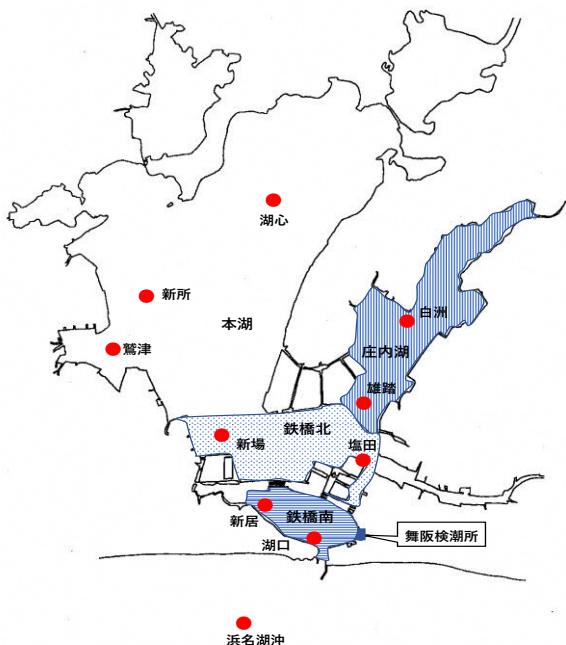


図1 観測点および鉄橋南・鉄橋北・庄内湖の区域図

2 湖内の塩分の長期的な変化

湖口、新居、新場、鷺津、新所、湖心、塩田、雄踏、白洲の観測点で、1971～2020年の間に毎月1回実施している静岡県公共用水質測定結果の0.5mと2.0mの塩分を年ごとに平均して観測点ごとの0-2m層の年平均塩分を求めた。また、1971年代と2011年代について月別に平均して観測点ごとの年代別の月平均塩分を求めた。

なお、0-2m層の年平均塩分の経年変化については一次回帰直線のt検定によりそのトレンドの有意性を判定した。

3 外海水の塩分の把握

今切口に近い遠州灘の浜名湖沖の観測点(図1)で年4回(原則として4,6,8,11月)調査が実施された1977～2020年の静岡県公共用水質測定結果の0.5mと2.0mの塩分を年ごとに平均して浜名湖沖の0-2m層の塩分の年平均を求め、外海水の年平均塩分を把握した。

4 舞阪における年平均潮位、年平均潮位差、年代別月別平均潮位、潮位割合の把握

気象庁が舞阪検潮所(図1)で毎日、毎正時に観測し、公表している舞阪の潮位測定値を用い、1971～2020年の間、1日の平均潮位および1日の最大潮位と最小潮位の差(1日の潮位差)を求め、それらを用いて1971～2020年の年平均(1月1日～12月31日の単純平均)と1971年代と2011年代について月別に平均して、年平均潮位、年平均潮位差、年代別月別平均潮位を求めた。また、1971年の年平均潮位を1とした時のN年の潮位割合をN年の年平均潮位を1971年の年平均潮位で除して求めた。

なお、年平均潮位差の経年変化については一次回帰直線のt検定によりそのトレンドの有意性を判定した。

5 浅海域における外海水量と淡水量の推定

阿井¹⁾が求めた湖内の部分容積(湖口と新居が含まれる鉄橋南297万³m³、新場と塩田が含まれる鉄橋北1,265万³m³、雄踏と白洲が含まれる庄内湖1,583万³m³、図1)を用いて、1971～2020年の間、松田⁶⁾、鈴木⁷⁾の方法を参考に、方法4で求めたN年の潮位割合を用いて舞阪での潮位変動によって湖内の部分容積が同様に変動するものと仮定して、以下の計算式によりN年の浅海域の年平均塩分と年平均外海水量および年平均淡水量を求めた。

N年の浅海域の年平均塩分 = ((湖口と新居の年平均塩分) × 297万³m³ × N年の潮位割合 + (新場と塩田の年平均塩分) × 1,265万³m³ × N年の潮位割合 + (雄踏と白洲の年平均塩分) × 1,583万³m³ × N年の潮位割合) ÷ ((297万³m³ + 1,265万³m³ + 1,583万³m³) × N年の潮位割合)

N年の浅海域の年外海水量 = (N年の浅海域の年平均塩分 ÷ N年の外海水の年平均塩分) × (297万³m³ + 1,265万³m³ + 1,583万³m³) × N年の潮位割合

N年の浅海域の年淡水量 = (297万³m³ + 1,265万³m³ + 1,583万³m³) × N年の潮位割合 - N年の浅海域の年外海水量

結果

1 湖内での塩分の水平分布の推移

観測点ごとに1971～2020年の年代別の0-2m層の平均塩分を表1に示し、それらから推定される年代別の塩分の水平分布を図2に示した。

本湖の浅海域では1971年代には18,000(mg/L)以上の塩分はみられず、ほとんどが17,000(mg/L)未満の塩分で覆われていたと推定された。1981年代になると18,000(mg/L)以上の塩分は新居付近までみられるようになり、浅海域の過半が17,000(mg/L)未満の塩分で覆われるようになったと推定された。その後、1991年代には18,000(mg/L)以上の塩分は新場付近まで拡大するように

なり, 1981 年代に比べて, より広範に 17,000(mg/L)以上の塩分に覆われ, 17,000(mg/L)未満の浅海域はほとんどなくなったものと推定された. それ以降は, 17,000(mg/L)以上の塩分の北上がみられるものの, 概ね 1991 年代の塩分が維持されたものと推定された.

庄内湖では 1971 年代には全て 16,000(mg/L)未満の塩分で覆われていたが, 1991 年代になると 17,000(mg/L)以上の塩分が庄内湖口付近まで広がり, 概ね 1991~2020 年の間は 1971 年代に比べて 1,000(mg/L)程高い塩分が全域に分布しているものと推定された.

表 1 年代別の 0-2m層の平均塩分

	1971 年代	1981 年代	1991 年代	2001 年代	2011 年代
湖口※	17,931	18,083	18,273	18,118	18,190
新居※	17,770	17,962	18,021	18,082	18,046
新場※	16,814	17,285	17,731	17,552	17,701
鷺津※	15,366	15,525	15,850	15,794	15,883
新所	15,418	15,589	15,900	15,901	16,084
湖心	15,180	15,489	15,760	15,759	15,889
塩田※	15,689	16,214	17,193	17,402	17,420
雄踏※	15,944	16,507	16,878	16,704	16,912
白洲※	14,234	14,354	14,406	14,657	14,841

※は浅海域での調査点

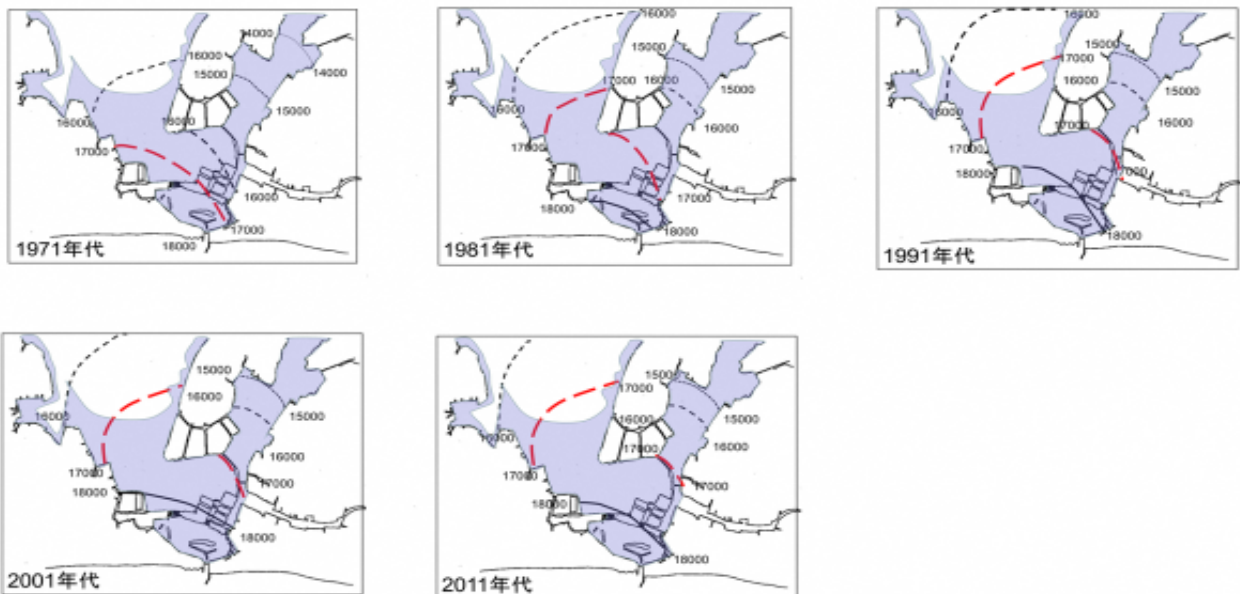


図 2 推定される年代別の塩分の水平分布 : 浅海域

2 湖内の塩分の長期的な変化

湖内の観測点ごとの 1971~2020 年における 0-2m層の塩分の年平均の推移を図 3 に示した. 湖口と白洲を除くすべての観測点で塩分は有意(p<0.05)に増加し, 1971~2020 年の 50 年間で, 今切口に近い新居の塩分は約

300(mg/L), それ以外の本湖, および庄内湖の観測点では約 500(mg/L)以上, 中でも塩田では約 2,000(mg/L), 雄踏と新場では約 1,000(mg/L)増加していた.

観測点ごとの 0-2m層の塩分の年代別の月別平均を図 4 に示した. 湖口や新居では 2011 年代の月別塩分の平均

は1971年代のそれと比べると概ね5~7月にかけて同月で最大1,300~1,500(mg/L),本湖の新場,鷺津,新所,湖心では概ね5~10月にかけて同月で最大2,000~

2,500(mg/L),塩田や庄内湖の雄踏,白洲では概ね通年,同月で最大1,700~3,000(mg/L)の塩分の増加がみられた.



図3 観測点ごとの0-2m層の塩分の年平均の推移

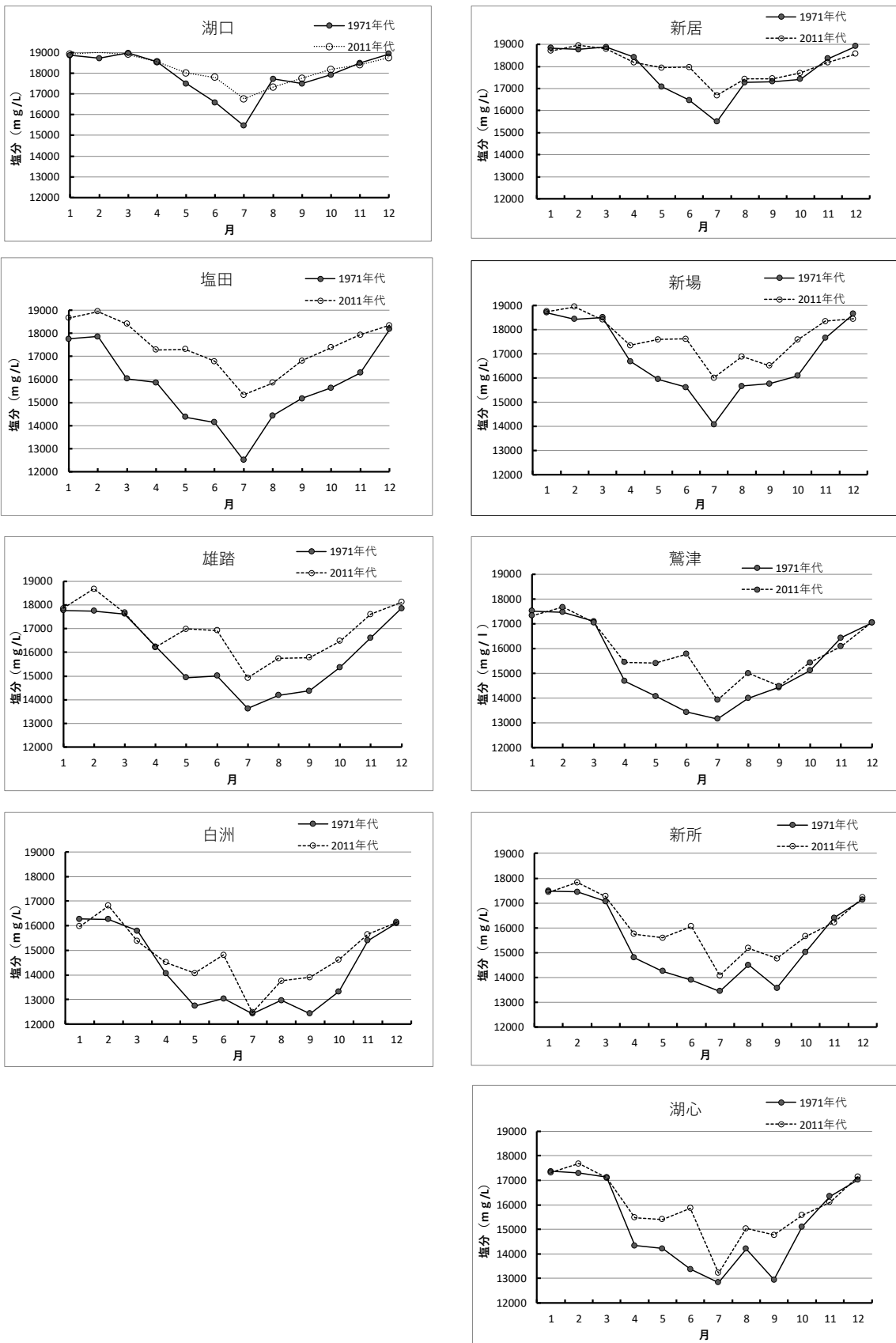


図4 観測点ごとの0-2m層の塩分の年代別の月別平均

3 外海水の塩分の推移

浜名湖沖での0-2m層の塩分の年平均の推移を図5に示した。1977~2020年にかけて塩分の年平均と標準偏差は、 $18,448 \pm 602(\text{mg/L})$ で、安定して推移していた。

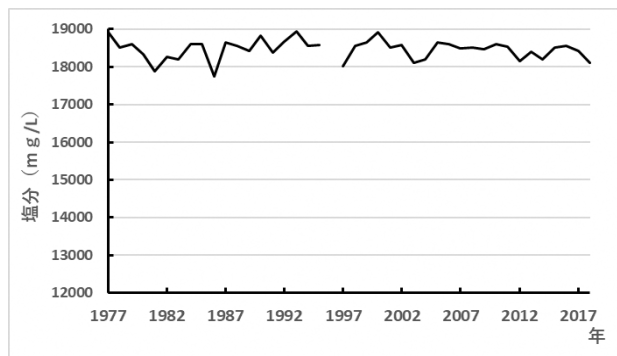


図5 浜名湖沖での0-2m層の塩分の経年変化

4 舞阪における年平均潮位、年平均潮位差、年代別月別平均潮位差、潮位割合の把握

舞阪における年平均潮位の推移を図6に示した。年平均潮位は、 $242.6 \pm 4.6\text{cm}$ で推移しており、10年移動平均も安定して推移していた。

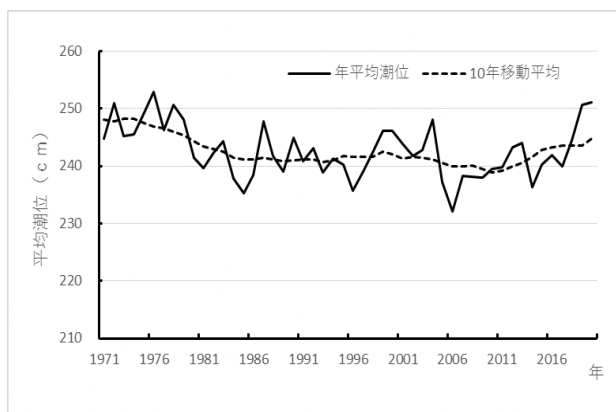


図6 舞阪における年平均潮位の推移

舞阪における潮位差の年平均潮位差の推移を図7に示した。年平均潮位差は、有意($p < 0.05$)に増加し、50年間で約6.1cm増加していた。

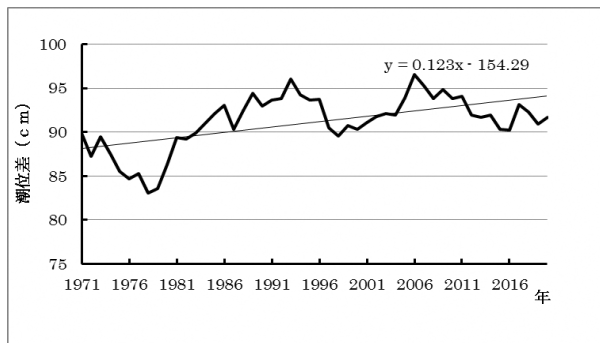


図7 舞阪における年平均潮位差の推移

舞阪における年代別月別平均潮位差を図8に示した。2011年代と1971年代の月別潮位差は年をとおして同様な変動がみられ、月別の平均潮位の差は、 $5.53 \pm 0.99\text{cm}$ とほぼ一定であった。

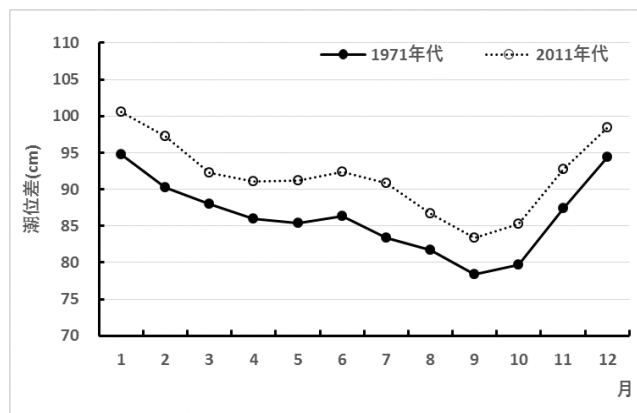


図8 舞阪における年代別月別平均潮位差

舞阪における年潮位割合の推移を図9に示した。潮位割合は、 0.991 ± 0.019 で推移していた。

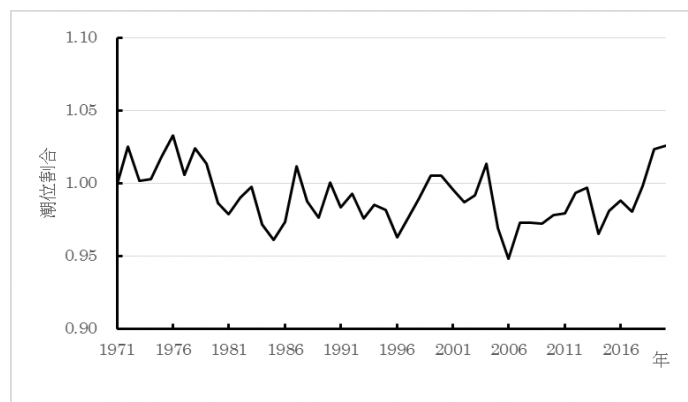


図9 舞阪における潮位割合の推移

5 浅海域における外海水量と淡水量の推定

浅海域における外海水量の年推移を図10に浅海域における淡水量の年推移を図11に示した。1971~2020年の間、外海水量は増加、淡水量は減少する傾向がみられた。また、2011年代の年平均外海水量は2,847万トン、年平均淡水量は277万トンで、1971年代のそれと比べると外海水量は107万トン(3.9%)増加し、淡水量は163万トン(37.0%)減少したと推定された。

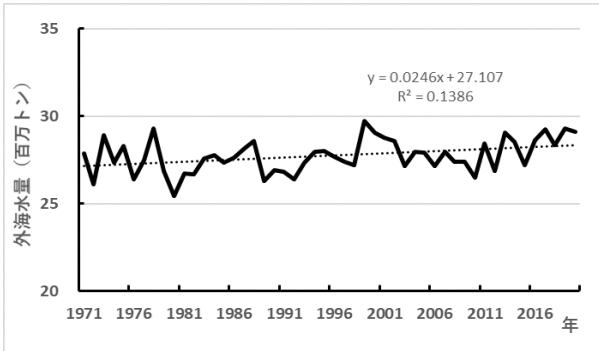


図 10 浅海域における外海水量の推移

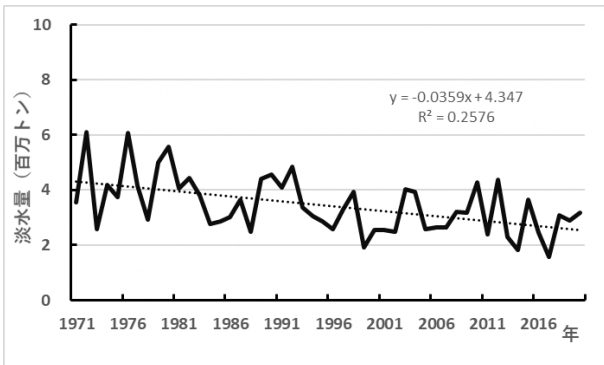


図 11 浅海域における淡水量の推移

考 察

浜名湖浅海域では1971～2020年の50年間に、今切口に近く、外海水の塩分濃度に近い湖口や新居よりも、比較的
低塩分であった塩田、雄踏、新場で顕著に高塩分化がみ
られた。また、この高塩分化は、本湖の湖心や庄内湖の白洲
にまで広く及んでいた。

このことは、年平均潮位差の増大した結果、今切口を介
して湖内に流入する海水の平均流速が増大し、その結果、
外海水の流入の容量や範囲が増加したのではないかと考
えられた。

一方、この高塩分化を潮位差の増大による外海水の流
入量の増加のみで説明しようとする 2011 年代の月別
の潮位差が、1971 年代に比べてどの月もほぼ同程度に増
加していたにもかかわらず、2011 年代の湖内の月別塩分
が雨量の多い5～10月⁸⁾を中心に1971年代に比べて増
加した結果を説明できない。そこで浅海域へ供給される
淡水量を合わせ考えると、5～10月の2011年代の月別塩
分が1971年代と比べて、月別にほぼ同量の降雨量があっ
たにもかかわらず⁸⁾、約1,300～3,000(mg/L)程、高塩分化
したことは、外海水の流入量の増加に加え、降雨由来の
淡水の供給による低塩分化の影響が2011年代では1971
年代に比べて少なかったことも示唆しているのではない
かと考えられる。

つまり、浅海域における高塩分化は外海水の流入の増
加と淡水の供給量の減少の結果と考えられ、現状の浅海
域では50年の間に外海水量が3.9%増加し、淡水量が
37.0%減少した状況になっていると推定された。

また、1年の中でも低塩分になり、水温上昇に伴い生物
の生産活動が増す時期である5～10月を中心に高塩分化
したことは、湖内に生息する生物の種組成や資源水準を
左右する再生産機構に影響を与えた要因の一つとも考え
られた。

謝 辞

本報告は静岡県環境衛生科学研究所、静岡県海洋・水産
技術研究所浜名湖分場、気象庁、浜松市などによって長年
蓄積された資料を用いて検討したものであり、この資料
の収集に携わった方々に謝意を表します。

参考文献

- 1 阿井敏夫：塩素量指標からみた浜名湖水の性状につい
て、水産土木,5(1),37-41(1958)
- 2 伏見 浩：浜名湖の自然-I,はまな,279,1-3(1984)
- 3 伏見 浩：浜名湖の自然-II,はまな,280,1-3(1984)
- 4 津久井文夫：浜名湖における作零事業前後の漁獲量変
化についての一考察、静岡県水産試験場研究報
告,31,19-25(1996)
- 5 後藤裕康：漁獲量変動からみた浜名湖の漁場環境の変
化、静岡県水産試験場研究報告,39,31-50(2004)
- 6 松田義弘：浜名湖の不思議,静岡新聞社,1-124(1999)
- 7 鈴木克宏：浜名湖の塩分の変化について-I,静岡県水
産試験場研究報告,38,1-6(2003)
- 8 平井一行：浜名湖浅海域における塩分の長期的な変動
とその要因について,海洋環境研究集会発表資料(2021)

学会・研究会の報告

環境科学部

- 1) 駿河湾における富士山からの海底湧出地下水
村中康秀
日本アメリカ地球惑星連合 2021 年大会
2022 (Web 開催)
- 2) 静岡県環境衛生科学研究所の紹介と化学物質環境実態調査の取組状況について
瀧井美樹
令和 3 年度化学物質環境実態調査 環境化学セミナー
2022 (Web 開催)

微生物部

- 1) 静岡県におけるマダニの分布相の変化と日本紅斑熱群リケッチア保有状況について
小野田伊佐子, 鈴木秀紀, 牛飼裕美, 有田世乃, 長岡宏美, 大石沙織
第 58 回静岡県公衆衛生研究会
2022. 2 (誌上開催)
- 2) 静岡県における動物の SFTS ウイルス侵淫状況について
鈴木秀紀, 牛飼裕美, 小野田伊佐子, 有田世乃, 大石沙織
第 58 回静岡県公衆衛生研究会
2022. 2 (誌上開催)
- 3) 流入下水からのエンテロウイルス検出とエンテロウイルス感染症の県内流行との関連
牛飼裕美, 鈴木秀紀, 小野田伊佐子, 有田世乃
第 58 回静岡県公衆衛生研究会
2022. 2 (誌上開催)
- 4) 県内におけるバンコマイシン耐性腸球菌の流行
大越魁, 宮川真澄, 中島慶太郎, 小川紋, 柴田真也, 石神勝幸
第 58 回静岡県公衆衛生研究会
2022. 2 (誌上開催)
- 5) *Campylobacter* による有症苦情事例における MLST 法の活用
小川紋, 宮川真澄, 中島慶太郎, 大越魁, 柴田真也, 石神勝幸, 長岡宏美
第 58 回静岡県公衆衛生研究会
2022. 2 (誌上開催)

- 6) 過去 8 年間における当研究所で実施した魚介類寄生虫の検査実績と検査態勢の整備
宮川真澄, 中島慶太郎, 大越魁, 小川紋, 柴田真也, 石神勝幸, 長岡宏美
第 58 回静岡県公衆衛生研究会
2022. 2 (誌上開催)
- 7) 静岡県における動物の SFTS ウイルスの侵淫状況
鈴木秀紀, 牛飼裕美, 小野田伊佐子, 有田世乃
第 3 回 SFTS 研究会学術集会
2021. 9 (Web 開催)
- 8) 河川からの食中毒細菌 *Escherichia albertii* の分離
大越魁, 宮川真澄, 中島慶太郎, 小川紋, 柴田真也, 石神勝幸, 長岡宏美
令和 3 年度日本獣医公衆衛生学会 (中部地区)
2021. 9 (Web 開催)
- 9) MLVA を活用した *L. pneumophila* 対策の提案
中島慶太郎, 宮川真澄, 大越魁, 小川紋, 石神勝幸, 長岡宏美
令和 3 年度日本獣医公衆衛生学会 (中部地区)
2021. 9 (Web 開催)

医薬食品部

- 1) 農産食品中の残留農薬検査へのオービトラップ型 GC-MS の活用
小林千恵, 柴田紘希, 山本幸, 杉山智登勢
日本食品衛生学会第 117 回学術講演会
2021. 10. 14-15 (Web 開催)
- 2) 茶中の残留農薬一斉分析法の検討
柴田紘希, 山本幸, 小林千恵, 杉山智登勢
第 58 回全国衛生化学技術協議会年会
2021. 11. 25-26 (Web 開催)
- 3) 試験品保管室 (室温庫) の複数点モニタリングによる温度調査結果
栗原傑, 鈴木喬大, 黒見公一, 金子亜由美, 鈴木真紀, 杉山智登勢
第 58 回静岡県公衆衛生研究会
2022. 2 (誌上開催)
- 4) 強壯用医薬品類縁体の一斉スクリーニング法の開発
金子亜由美, 栗原傑, 鈴木喬大, 黒見公一, 鈴木真紀, 杉山智登勢
第 58 回静岡県公衆衛生研究会
2022. 2 (誌上開催)

- 5) ワサビにおける糖類の部位別分布の調査
山本幸, 柴田紘希, 小林千恵, 杉山智登勢,
久松奨
第 58 回静岡県公衆衛生研究会
2022. 2 (誌上開催)
- 6) カフェインを含む食品に関する調査
辻むつみ, 杉山智登勢
第 58 回静岡県公衆衛生研究会
2022. 2 (誌上開催)
- 7) 静岡県におけるオキシダント感度レジームの
解析について
小田祐一
第 58 回静岡県公衆衛生研究会
2021. 1 (紙上開催)
- 8) 光化学オキシダント濃度の当日予測を行う人
工知能の自作
小田祐一
第 58 回静岡県公衆衛生研究会
2022. 1 (紙上開催)

大気水質部

- 1) 風車騒音測定用防風スクリーンの開発につい
て
小田祐一
全国環境衛生職員団体協議会・事例研発表
会
2021. 10. 13 (web 開催)
- 2) 航空機騒音調査業務における AI を用いた音源
識別の検討
山口智久
全国環境研協議会企画部会騒音振動担当者
会議
2021. 12. 16 (web 開催)
- 3) 亜鉛分析時の留意点について
中桐健志
令和 3 年度しずおか環境調査研究推進連絡
会議
2021. 12. 22 (静岡県)
- 4) II 型共同研究「沿岸海域における新水質環境
基準としての底層溶存酸素 (貧酸素水塊) と
気候変動の及ぼす影響把握に関する研究」
中桐健志
令和 3 年度しずおか環境調査研究推進連絡
会議
2021. 12. 22 (静岡県)
- 9) 熱海市伊豆山土砂災害におけるアスベスト大
気濃度調査について
杉山優雅
第 58 回静岡県公衆衛生研究会
2022. 1 (紙上開催)
- 10) AI 等を利用したオキシダント濃度予測への
取組
小田祐一
第 37 回全国環境研究所交流シンポジウム
2022. 2. 17 (web 開催)
- 11) 熱海市伊豆山地区において発生した土石流
災害における石綿飛散防止対策の取組みに
ついて
杉山優雅
令和 3 年度第 2 回災害時アスベスト対策
支援のための関東ブロック協議会
2022. 2. 13 (web 開催)
- 12) 機械学習手法を用いた光化学オキシダント
当日濃度ランク予測について
小田祐一
第 5 回アジア地域の化学輸送モデルの現
状と今後の展開に関する研究会
2022. 3. 3 (Web 開催)

表彰等

微生物部

- 1) 令和 3 年度日本獣医公衆衛生学会中部地区学
会長賞
MLVA を活用した *L. pneumophila* 対策の提案
2021. 9. 5
中島慶太郎

医薬食品部

- 1) 地方衛生研究所全国協議会 関東甲信静支部
長表彰
2021. 7. 9
小林千恵

- 5) II 型共同研究「生物応答を用いた各種水質環
境調査方法の比較検討」
平井一行
令和 3 年度しずおか環境調査研究推進連絡
会議
2021. 12. 22 (静岡県)
- 6) 浜名湖浅海域の塩分の長期的な変動とその
要因
平井一行, 杉浦秀治, 中桐健志, 白岩誉
裕希
第 7 回海洋環境研究集会
2021. 12. 27 (兵庫県)

大気水質部

- 1) 大同生命厚生事業団地域保健福祉研究助成
2021. 9. 17
結城（三宅）茜

- 2) 令和3年度全国環境衛生職員団体協議会・事例研究発表会 優秀賞
風車測定用防風スクリーンの開発について
2021. 11. 15
小田祐一

- 3) 第58回 静岡県公衆衛生研究会 優秀演題
熱海市伊豆山土砂災害におけるアスベスト大気濃度調査について
2022. 3. 8
杉山優雅

静岡県環境衛生科学研究所報告
(第 64 号)
令和 4 年 10 月

編集発行 静岡県環境衛生科学研究所
静岡県藤枝市谷稲葉 232-1
電話 (054) 625-9121
E-mail kanki@pref.shizuoka.lg.jp
Website kaneiken.jp

