

福岡市保健環境研究所報

第 47 号

令和 3 年度

福岡市保健環境研究所

はじめに

福岡市保健環境研究所は、市民の健康と快適で良好な生活環境を守るため、昭和45年10月に衛生試験所として発足し、平成9年5月からは、保健環境研究所として、保健及び環境に係る法令に基づく試験検査や調査研究に取り組んでまいりました。本年4月からは、感染症対策等を強化するため新設された保健医療局で新たなスタートを切り、科学的・技術的な機能の拡充・強化を図りつつ、併設された保健環境学習室「まもるーお福岡」において、市民等への情報の発信やNPO等の交流活動の拠点としての機能強化に努めているところです。

昨今、保健衛生分野では、新型コロナウイルス感染症への対応を踏まえた地域保健法の改正により地方衛生研究所が法的に明確に位置づけられるとともに、ポストコロナ時代を見据え、新興・再興感染症の発生や健康危機に備えたサーベイランスの強化が求められています。また、環境分野では、持続可能な社会形成のため、気候変動対策や生物多様性の保全などへの更なる取り組みが重要となっております。

世界の安全保障、経済等の状況は日々刻々と変化しており、検査機器、試薬等の調達が困難になりつつありますが、今後とも社会のニーズや変化に柔軟に対応しながら、様々な行政課題の解決に貢献するため、科学的基礎データの収集と調査研究に取り組み、地方衛生研究所・地方環境研究所に課せられた使命を果たすべく努めてまいります。また、感染症、食中毒、環境事故等への健康危機管理体制の強化はもとより、ワンヘルスやSDGsの理論を踏まえて地域から行動するために、地域に根差した調査研究や情報発信にも引き続き取り組み、地方における中核的な試験研究機関としての役割をしっかりと果たしていく所存です。

この所報は、令和3年度の業務の成果を取りまとめたものです。ご高覧いただき、忌憚のないご意見をお寄せいただければ幸甚に存じます。

令和4年12月

福岡市保健環境研究所
所長 中牟田 啓子

目 次

I 施設・機構

1 沿 革	1
2 施 設	2
3 組織及び事務分掌・職員定数	3
4 職員配置表	4
5 予算（令和4年度当初予算）	4
6 福岡市保健環境研究委員会	5
7 福岡市保健環境研究所倫理委員会	5
8 令和3年度事業実績一覧	6

II 定期業務

1 環境科学（環境科学課）	
1) 水質担当及び生物担当	9
2) 大気担当	12
2 廃棄物（環境科学課）	
1) 資源化担当	14
2) 処理施設担当	14
3 微生物（保健科学課）	
1) 細菌担当	16
2) ウイルス担当	18
3) 感染症担当	19
4 理化学（保健科学課）	
1) 食品化学担当	20
2) 微量分析担当	21
5 危機管理	34

III 非定期業務

1 環境科学（環境科学課）	
1) 水質担当及び生物担当	35
2 廃棄物（環境科学課）	
1) 資源化担当	37
2) 処理施設担当	37
3 微生物（保健科学課）	
1) 細菌担当	38
2) ウイルス担当	38
3) 感染症担当	41
4 理化学（保健科学課）	
1) 食品化学担当	42
2) 微量分析担当	42
5 新型コロナウイルス検査	44

IV	情報発信・提供事業		
1	保健環境学習室「まもる一む福岡」	45	
2	体験学習，講座等	47	
3	施設見学・視察の受け入れ	47	
4	広報誌等における情報の発信	47	
5	調査研究等報告会	48	
V	技術研修等		
1	指導研修	49	
2	学会，研修等（WEB等を含む）	49	
VI	調査・研究		
1	福岡市におけるPM _{2.5} 各成分の経年変化及び発生源寄与割合の推移	55	佐野七穂 ほか
2	1996年から2018年に福岡市で分離した <i>Campylobacter jejuni</i> 及び <i>C. coli</i> の薬剤感受性及び食中毒事例等のPCR-RFLP解析	66	古賀舞香 ほか
VII	報告・ノート		
1	福岡市内河川の底生動物を用いた環境評価－樋井川，2021年－	75	有本圭佑 ほか
2	PM _{2.5} 高濃度事例及び黄砂飛来事例の解析	84	松本弘子 ほか
3	検便輸送培地からのリアルタイムPCR法による <i>Campylobacter jejuni/coli</i> 迅速検出法の検討	93	中野朝美 ほか
4	リアルタイムPCR法による三類感染症の迅速検査法の検討	96	田村佐和子 ほか
5	辛子めんたいこ中の発色剤の分析に伴う測定不確かさの推定	104	佐多建一 ほか
6	スイセンによる食中毒疑い事例発生時の遺伝子による鑑別法	108	近藤芳和子 ほか
7	食品からの食用赤色106号の副成色素の検出	113	小出石千明 ほか
8	フェノール系酸化防止剤混合標準溶液の長期安定性	121	小出石千明 ほか
9	LC-MS/MSによる魚及び消毒液中のクロロフェノール類分析法	129	佐藤秀樹 ほか

VIII 資料

1	令和3年度化学物質環境実態調査（ <i>N</i> -(2,3-ジメチルフェニル)アントラニル酸, 別名：メフェナム酸)	137
2	令和3年度 水質関係苦情処理等依頼検査結果.....	141
3	環境DNA技術を用いた魚類モニタリング調査手法の検討.....	142
4	PM _{2.5} 成分組成（令和3年度）	148
5	令和3年度 福岡市の酸性雨調査結果.....	152
6	福岡市における熱中症救急搬送者の解析（令和3年）	158
7	食中毒等カンピロバクター属菌検出事例の傾向解析	161
8	食中毒起因菌の増菌培地検討	163
9	令和3年度 食中毒，苦情検査結果.....	165
10	令和3年度 感染症（三類）発生状況	168
11	食中毒及び食品に関する相談事例（令和2，3年度）	171
12	六価クロム基準改正に伴うミネラルウォーター類中の元素類一斉試験法の妥当性確認.....	177
13	令和3年度 主要食品添加物の検出状況	180
14	大豆の残留農薬検査における抽出工程でのろ過条件の比較	181

IX 学会等発表抄録

1	令和3年度 学会誌等論文発表	187
2	令和3年度 学会等口頭発表（WEB等を含む）	189

I 施設・機構

1 沿 革

昭和 45 年 10 月	保健所検査室を統合し、1 所（課）、3 係（職員数 13 名）で衛生試験所発足。
昭和 48 年 4 月	部長を新設。1 所（部）、1 次長（課）、3 係（職員数 29 名）となる。
昭和 50 年 4 月	1 所（部）、2 課、3 係（職員数 36 名）となる。
昭和 58 年 4 月	1 所（部）、2 課、4 係（職員数 36 名）となる。
昭和 61 年 4 月	1 所（部）、2 課、4 係、1 主査（職員数 36 名）となる。
平成 元年 4 月	1 所（部）、2 課、4 係、2 主査（職員数 36 名）となる。
平成 2 年 3 月	旧第一病院の仮庁舎に移転。
平成 4 年 4 月	1 所（部）、2 課、4 係、4 主査（職員数 39 名）となる。
平成 5 年 4 月	1 所（部）、2 課、4 係、4 主査（職員数 41 名）となる。
平成 7 年 4 月	1 所（部）、2 課、4 係、5 主査（職員数 42 名）となる。
平成 8 年 4 月	1 所（部）、2 課、5 係、6 主査（職員数 43 名）となる。
平成 9 年 4 月	1 所（部）、3 課、5 係、6 主査（職員数 43 名）となる。
平成 9 年 5 月	保健環境研究所として新たに発足。「まもるーむ福岡」オープン。
平成 11 年 4 月	1 所（部）、3 課、5 係、5 主査（職員数 42 名）となる。
平成 12 年 4 月	保健福祉局から環境局へ移管、1 所（部）、3 課、1 係、9 主任研究員（職員数 43 名）となる。 （技術職の係長、主査制を廃止。主任研究員制とする。）
平成 12 年 10 月	廃棄物試験研究センターが課長制で発足。保健環境研究所の所屬となる。1 所（部）、3 課、1 所（課）、1 係、12 主任研究員（職員数 52 名）となる。
平成 13 年 4 月	スタッフ制導入（課長制を廃止し、主席研究員制とする）。1 所（部）、3 主席研究員、1 所（課）、1 係、12 主任研究員（職員数 49 名）となる。
平成 15 年 4 月	環境局環境啓発課の環境情報係及び主査（有害汚染物質専任）を保健環境研究所に移管し、企画調整課を新設。1 所（部）、1 課、2 主席研究員、1 所（課）、2 係、1 主査、12 主任研究員（職員数 53 名）となる。
平成 19 年 4 月	企画調整課を廃止。企画調整係を総務係に名称変更し、環境情報係・主査（有害汚染物質専任）を環境対策推進部環境保全課に移管。また、環境科学部門の博多湾担当を廃止し、環境生物担当は水質担当に名称を変更。1 所（部）、2 主席研究員、1 所（課）、1 係、11 主任研究員（職員数 46 名）となる。
平成 20 年 4 月	主席研究員を廃止し、環境科学課と保健科学課を設置。総務係を管理係とし、環境科学課に移管。1 所（部）、2 課、1 所（課）、1 係、11 主任研究員（職員数 46 名）となる。
平成 23 年 4 月	廃棄物試験研究センターの工場担当と埋立場担当を統合し、処理施設担当とする。1 所（部）、2 課、1 所（課）、1 係、10 主任研究員（職員数 46 名）となる。
平成 24 年 4 月	新設の環境監理部に環境科学課及び保健科学課を統合。保健環境研究所長を同部長が兼任、また、廃棄物試験研究センターを廃止し、主任研究員以下を環境科学課に統合。保健環境研究所は、2 課、1 係、10 主任研究員（職員 43 名）体制となる。
平成 26 年 4 月	環境監理部より分離。所長は同部長が兼任。副所長を新設（環境科学課長が事務代理）。保健環境管理課を新設し、環境科学課の管理係、資源化担当及び処理施設担当を移管。1 所（部）、3 課、1 係、10 主任研究員（職員 44 名）体制となる。
平成 27 年 4 月	環境科学課環境化学担当、水質担当を環境水質担当、博多湾担当に名称を変更。
平成 28 年 4 月	保健環境管理課管理係を 1 名増員し、職員 45 名体制となる。
平成 29 年 4 月	環境科学課環境水質担当を水質担当に、博多湾担当を生物担当に名称を変更。
平成 30 年 4 月	副所長を廃止。保健環境管理課を廃止し、管理係及び主任研究員以下を環境科学課に統合。保健環境研究所は、2 課、1 係、10 主任研究員（職員 44 名）体制となる。
平成 31 年 4 月	環境科学課管理係を 1 名減員し、職員 43 名体制となる。
令和 3 年 4 月	保健科学課ウイルス担当を 1 名増員し、職員 44 名体制となる。
令和 3 年 10 月	保健科学課ウイルス担当主任研究員を 1 名増員し、職員 45 名体制となる。
令和 4 年 4 月	保健医療局を新設。保健環境研究所は環境局から保健医療局へ移管。環境科学課資源化担当及び処理施設担当は環境局に残置し、廃棄物試験研究センターとして環境監理部に課長制で発足。保健環境研究所長は専任とし、保健科学課ウイルス担当を 1 名減員。1 所（部）、2 課、1 係、9 主任研究員（職員 36 名）体制となる。

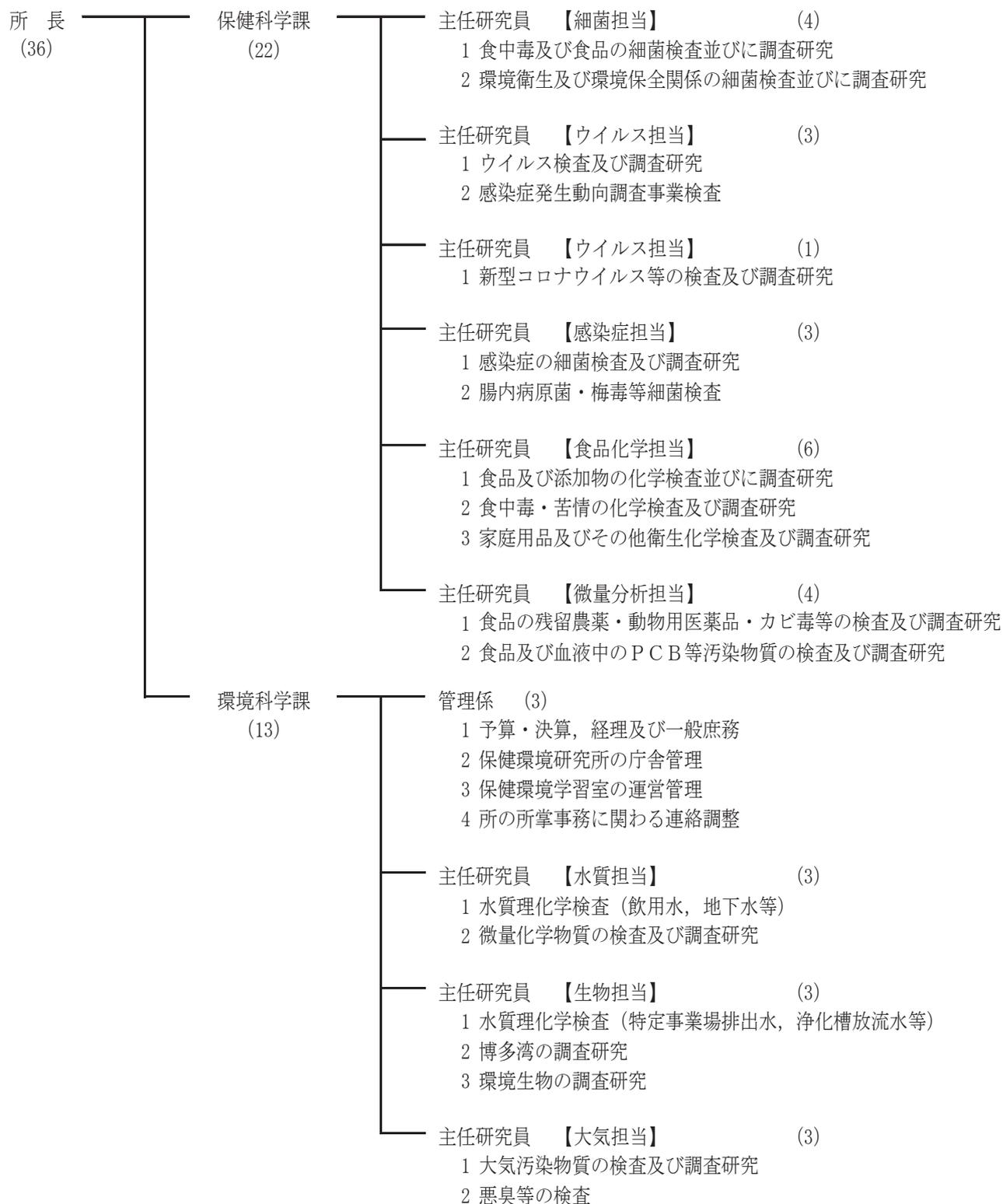
2 施 設

- 1階 まもる一む福岡
2階 会議室・技術研修室
3階 所長室・情報資料室
環境科学課（管理係）
保健科学課（微生物）
〔細菌担当，ウイルス担当，感染症担当〕
4階 保健科学課（理化学）
〔食品化学担当，微量分析担当〕
5階 環境科学課（環境科学）
〔水質担当，生物担当，大気担当〕

敷地面積：2,725.65㎡
延床面積：7,384.41㎡（うち，まもる一む福岡 550㎡）
高 さ：28.4m
構造規模：鉄骨鉄筋コンクリート造地上5階
所 在 地：福岡市中央区地行浜2丁目1-34

3 組織及び事務分掌・職員定数

(令和4年5月1日現在)



*他に会計年度任用職員（検査員等）13名を配置

4 職員配置表

(令和4年5月1日現在)

課 \ 職 種	技 術 職				事 務 職	任 会 用 計 職 年 員 度	計
	衛 生 管 理	獣 医 師	臨 床 検 査 技 師	化 学			
所 長 (部 長)	1						1
保 健 科 学 課 (微 生 物)	10 ^{※1}	2				(7)	12 (7)
保 健 科 学 課 (理 化 学)	9	1				(2)	10 (2)
環 境 科 学 課 (管 理 係)	2 ^{※1}				2	(1) ^{※2}	4 (1)
環 境 科 学 課 (環 境 科 学)	8			1		(3)	9 (3)
計	30	3	0	1	2	(13)	36 (13)

※1 保健科学課長は微生物，環境科学課長は管理係でそれぞれ計上

※2 事務職

※()内は，会計年度任用職員数

5 予 算 (令和4年度当初予算)

1) 歳入

(単位：千円)

科 目	保 健 社 会 福 祉 施 設 使 用 料	保 健 環 境 研 究 所 手 数 料	感 染 症 対 策 費 金	環 境 衛 生 市 民 フ ァ ン ト 受 入 金	健 康 保 険 料	雇 用 保 険 料	厚 年 生 金 保 険 料	環 境 施 設 整 備 事 業 充 当 起 債	そ の 他 の 雑 入	計
金 額	250	1,053	3,641	2,865	2,029	109	3,090	109,000	120	122,157

2) 歳出

(単位：千円)

区 分	保 健 衛 生 総 務 費	感 染 症 対 策 費 (保 健 予 防 課 令 達 分)	環 境 衛 生 費 (生 活 衛 生 課 令 達 分)	食 品 衛 生 費 (食 品 安 全 推 進 課 令 達 分)	環 境 対 策 費 (環 境 局 令 達 分)	計
報 酬	24,861					24,861
給 料	1,935					1,935
職 員 手 当 等	5,653					5,653
共 済 費	10,766					10,766
報 償 費	235					235
旅 費	2,999 ^{※3}	140	97	137		3,373
需 用 費	印 刷 消 耗 品 費	7,789 ^{※3}	12,533	3,157	12,219	51,360
	被 服 費	52				52
	光 熱 水 費	14,985				14,985
	修 繕 料	14,484				14,484
役 務 費	5,641	401				6,042
委 託 料	77,425	640			2,865	80,930
自 動 車 借 上 料	13					13
借 損 料	94,645				3,018	97,663
工 事 請 負 費	136,000					136,000
機 械 器 具 等	8,131			903		9,034
諸 会 議 費 負 担 金	271			66		337
計	405,885	13,714	3,254	16,768	18,102	457,723

※3 地域医療課令達分 449 千円を含む。

6 福岡市保健環境研究委員会

市民の健康を守り生活環境を保全するため、保健環境研究所が実施する調査研究に対して、専門的・客観的な立場から指導・助言を得ることを目的として、学識経験者と行政の委員からなる研究委員会を設置している。

1) 所掌事務

- ・調査研究に関する提言
- ・調査研究に関する指導・助言
- ・調査研究に関する評価
- ・その他調査研究に関し必要な事項

2) 委員（定員 20 人以内）

- ・学識経験を有する者（10 人）
- ・市職員（3 人）

3) 令和 3 年度の開催状況

- ・開催日時 令和 3 年 7 月 27 日（火）15：30～17：30
- ・場 所 オンライン開催
- ・議 題
 - (1) 調査研究実施計画（新規調査研究）について（5 件）
 - 環境 DNA 技術を用いた魚類モニタリング調査の検討
 - PM_{2.5} 成分の経年変化及び PM_{2.5} 高濃度・黄砂飛来事例の解析
 - 有害大気汚染物質モニタリング結果の解析（測定地点の特徴の解明）
 - シリカモノリス捕集剤を用いた迅速分析法の開発
 - 薬剤耐性菌の分子疫学解析法（PFGE 法）の検討
 - (2) 調査研究最終報告について（1 件）
 - 事業系食品廃棄物の排出状況調査

7 福岡市保健環境研究所倫理委員会

保健環境研究所で実施する研究について、「人を対象とする生命科学・医学系研究に関する倫理指針」（令和 3 年 3 月 23 日 文部科学省・厚生労働省・経済産業省告示第 1 号）に基づき意見収集を行うため、福岡市保健環境研究所倫理委員会を設置している。

1) 目的

- 次に掲げる事項について、参考となる意見を収集する。
 - ・研究計画（変更を含む）に関すること
 - ・不服申し立てに関すること
 - ・研究報告に関すること
 - ・試料又は情報の外部提供に関すること
 - ・その他研究の実施に関して必要な事項

2) 委員（定員 7 人以内）

- ・医学、医療の専門家等自然科学の有識者（1 人）
- ・倫理学、法律学の専門家等人文、社会学の有識者（1 人）
- ・研究対象者の観点も含めて一般の立場から意見を述べることができる者（1 人）
- ・研究所に所属する者（2 人）

3) 令和 3 年度の開催状況

- (1) 令和 3 年度福岡市保健環境研究所倫理委員会（令和 4 年 3 月 25 日 書面開催）
 - ・議題 委員長の選任について
 - ・報告 「迅速な意見収集」に係る委員の指名について
- (2) 福岡市保健環境研究所倫理委員会設置要綱第 7 条に基づく迅速な意見収集（令和 3 年 10 月 15 日）
 - 研究の名称：「粘液胞子虫 *Unicapsula seriola* の関与が疑われる集団有症事例-福岡市」

8 令和3年度事業実績一覧

1) 試験・検査, 信頼性確保等事業

部門 (担当課)	項目名	検体数	項目数		
(1) 試験・検査等 環境科学 (環境科学課)	定期業務	公共用水域, 地下水等水質検査	125	1,463	
		公共用水域底質調査	17	34	
		特定事業場検査	24	201	
		生活衛生関係検査	84	346	
		井戸水等検査	951	7,783	
		保健環境研究所排水検査	4	120	
		博多湾プランクトン調査	96	96	
		大気検査	324	8,284	
	非定期業務	行政からの依頼検査	172	1,083	
		環境省委託調査	4	14	
		その他の調査	4	36	
		小計	1,805	19,460	
	廃棄物 (環境科学課)	定期業務	清掃工場(資源化センターを含む) 埋立場	1,306	12,675
			し尿処理施設	74	813
		非定期業務	行政からの依頼検査	615	5,786
		その他の調査	711	2,532	
		小計	3,118	29,012	
微生物 (保健科学課)	定期業務	食品収去検査	459	1,311	
		環境衛生関係検査(プール, 浴場水等)	206	269	
		環境保全関係検査(事業場排水)	19	19	
		HIV検査	1,569	1,569	
		蚊のウイルス検査	0	0	
		感染症発生动向調査事業(ウイルス検査)	81	81	
		感染症発生动向調査事業(細菌検査)	34	63	
		腸内病原菌検査(赤痢, チフス, O157等)	1,288	3,864	
		井戸水等細菌検査 [※]	1,156	1,984	
		梅毒検査	1,259	2,518	
		結核菌遺伝子型別検査	63	63	
	非定期業務	行政からの依頼検査(細菌)	227	1,295	
		行政からの依頼検査(ウイルス)	116	116	
		感染症発生动向調査ウイルス検査(全数把握)	58,527	62,722	
		感染症法に基づく細菌検査	289	289	
		行政からの依頼検査(感染症)	107	107	
		小計	65,400	76,270	
理化学 (保健科学課)	定期業務	食品等行政収去検査	277	9,583	
		家庭用品試買検査	30	42	
	非定期業務	行政(保健所)からの依頼検査(食中毒・苦情)	31	63	
		行政(保健所以外)からの依頼検査	39	172	
		委託事業(血中PCB)	4	4	
	小計	381	9,864		
	計	70,704	134,606		
(2) 信頼性確保等 環境科学 (環境科学課)	外部精度管理		5	41	
	内部精度管理		4	4	
	妥当性評価		2	6	
	小計		11	51	
微生物 (保健科学課)	外部精度管理		31	31	
	内部精度管理		59	63	
	機器日常検査等		10,442	10,442	
	小計		10,532	10,536	
理化学 (保健科学課)	外部精度管理		10	15	
	内部精度管理		93	1,763	
	機器日常検査等		2,098	2,098	
	妥当性評価		302	15,552	
	小計		2,503	19,428	
	計		13,046	30,015	
	総計		83,750	164,621	

※新型コロナウイルス感染症関連の業務の増加により, 環境科学課で実施した.

2) 情報提供, 技術研修, 研究発表等

区 分	件数(回数)	人数	
情報提供・啓発	まもる一む福岡による講座・イベント等	136	2,695
	体験学習, 講座等	2	17
	施設見学・視察の受け入れ	2	29
	広報誌等における情報提供	6	-
	調査研究等報告会	2	154
計	148	2,895	
技術研修等	研修生受入	1	-
	講師派遣	4	4
	学会, 研修等派遣	60	223
計	65	227	
調査・研究	紙上発表	5	-
	学会誌等	6	-
	所報	11	-
	小 計	8	-
	口頭発表等	8	-
小 計	8	-	
計	19	-	
総 計	232	3,122	

3) 調査研究等一覧

部門 (担当課)	タイトル	概要	実施計画期間
環境科学 (環境科学課) 8件	災害時等の緊急調査を想定したGC/MSによる化学物質の網羅的簡易迅速測定法の開発	災害時等における有害化学物質漏洩等の危機管理事案に対し, 迅速に原因物質の推定を行う網羅的スクリーニング分析法の開発を行う (II型共同研究) .	R1年度~R3年度
	シリカモノリス捕集剤を用いた迅速分析法の開発	シリカモノリス捕集剤を用いて, 空気中の化学物質の捕集から検査室での機器分析までを迅速に行う分析法の開発を行う.	R3年度~R4年度
	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	博多湾の物質循環の指標(有機物分解等に伴う溶存酸素消費, 栄養塩の量と質)の測定と既存の測定データを基にした評価・解析を行い, 貧酸素水塊の実態を把握するとともに, DOロガーによる連続調査を実施し, DO濃度と関連項目の関係について解析する. また, 博多湾の公共用水域データを基に長期水質変動の解析を行う (II型共同研究) .	R2年度~R4年度
	環境DNA技術を用いた魚類の網羅的モニタリング調査の検討	博多湾環境保全計画(二次)の指標となっている魚類の調査に用いられている捕獲調査等に代わる効率的なモニタリング手法として, 環境DNA技術を用いた調査の検討を行う.	R3年度~R5年度
	里海里湖流域圏が形成する生態系機能・生態系サービスとその環境価値に関する研究	博多湾のアマモ場周辺に生息している魚類について, 環境DNA技術を用いた網羅的調査により, アマモ場の生態系機能に係る効果を検証する (II型共同研究) .	R3年度~R5年度
	光化学オキシダントおよびPM _{2.5} 汚染の地域的・気象的要因の解明	環境省が公表しているPM _{2.5} 成分自動測定結果やライダーによる測定結果(鉛直)等の高時間分解能データを用いて, 気象解析等によるPM _{2.5} 高濃度要因の解明を行う (II型共同研究) .	R1年度~R3年度
	有害大気汚染物質モニタリング結果の解析(測定地点の特徴の解明)	平成28年度~令和2年度までの有害大気汚染物質モニタリング調査で得られた優先取組物質の結果について, PMF解析, クラスタリングによる局間比較を行うことで, 測定地点の特徴を明らかにし, 地点の見直しに向けた課題を整理する.	R3年度
	PM _{2.5} 成分の経年変化及びPM _{2.5} 高濃度・黄砂飛来事例の解析	本市のPM _{2.5} 成分分析結果を用いた各成分の経年変化及びPMF法, CMB法による発生源解析結果について考察する. また, PM _{2.5} 成分分析結果や気象データを用いて, 平成29年度以降の本市のPM _{2.5} 高濃度事例及び黄砂飛来事例について解析する.	R3年度

廃棄物 (環境科学課) 3件	家庭系不燃性廃棄物の組成調査	家庭系不燃性廃棄物のごみ組成及び発生量等を経年的に把握し、ごみ減量や再資源化を推進するための基礎資料とするとともに、処理困難物や自然発火物等の混入状況などを総合的に調査する。	H16年度～
	家庭系可燃ごみ袋中の雑がみ等排出状況調査	家庭系可燃ごみの多くを占めている雑がみ等に着眼し、ごみ減量に向けた施策推進のための基礎資料を得ることを目的に、世帯ごとの雑がみ等の排出状況(段ボール、新聞、紙バック、雑がみ及び雑誌)を調査する。	R2年度～R5年度
	街ごみに関する調査	令和元年度に実施した調査結果から、博多湾の海ごみ問題については、陸域からの発生が主であることが分かっている。海ごみの起源となる、市街地で散乱しているごみ「街ごみ」の排出状況を調査する。	R3年度～R4年度
微生物 (保健科学課) 4件	食品及びヒトから分離した <i>Campylobacter jejuni/coli</i> の疫学的解析	食中毒防止対策に必要とされてきているカンピロバクター属菌の解析方法の確立を目的とし、当所で分離した約1000株に対して菌株情報解析、薬剤感受性試験及びPCR-RFLP解析を実施する。	H30年度～R3年度
	食中毒細菌迅速検査法の輸送培地への応用	食中毒検査において、より迅速なスクリーニング検査法の確立を目的として、増菌培養前の液体輸送培地を用いた食中毒細菌の遺伝子検出法を検討する。	R1年度～R3年度
	三類感染症の迅速検査法(qPCR化)の検討	腸管出血性大腸菌(EHEC)、赤痢菌、コレラ菌等の三類感染症について、より迅速に正確な検査結果を出せるよう分離培地・培養条件等の検討、病原遺伝子検査のqPCR化を図る。	R1年度～R3年度
	薬剤耐性菌の分子疫学解析法(PFGE法)の検討	国内での院内感染発生事例があり、問題となっている薬剤耐性菌感染症のうち報告数が多い菌種について、酵素の反応条件や泳動条件等の検討を行い、マニュアルを作成して検査体制を整備する。	R3年度～R5年度
理化学 (保健科学課) 4件	輸入食品中の指定外食品添加物一斉試験法の開発	収去検査においてより多くの項目を検査することを目的とし、LC-QTOFMSによる輸入食品中の指定外食品添加物一斉試験法を開発する。	R1年度～R4年度
	加工食品中のアレルギー物質検査における遺伝子検出法	加熱加工食品を対象としたアレルギー物質の検査において、リアルタイムPCR法による高感度かつ特異性の高い遺伝子検出法の開発を目指す。	R1年度～R4年度
	健康危機管理のためのLC-Q/TOFMSを用いた植物性自然毒一斉分析法の開発	植物性自然毒による健康危機管理事案発生時の迅速な原因究明を目的として、代表的な植物性自然毒に関する一斉分析法を開発する。	H30年度～R4年度
	LC-MS/MSを用いた加工食品中セレウリドの迅速検査法の検討	セレウス菌が産生する嘔吐型毒素セレウリドについて、迅速に検査結果を出すことを目的とし、分析法を開発する。	R1年度～R3年度

4) 研究協力等一覧

部門 (担当課)	概要
環境科学 (環境科学課) 2件	<p>生活由来化学物質による環境リスク解明に関する研究に協力した。(公益財団法人東京都環境公社東京都環境科学研究所依頼)</p> <p>全国の一般居住住宅の室内空気汚染実態を明らかにすることを目的とした全国実態調査に参加した。(国立医薬品食品衛生研究所依頼)</p>
微生物 (保健科学課) 2件	<p>食品での <i>Escherichia albertii</i> の検査法のコラボレイティブスタディに参加した。(厚生労働科学研究費 食品の安全確保推進研究事業)</p> <p>EHECの検出状況解析への協力及びMLVA・PFGEの精度管理に参加した。(厚生労働科学研究費 新興・再興感染症及び予防接種政策推進研究事業)</p>

Ⅱ 定期業務

1 環境科学（環境科学課）

定期業務として、河川等公共用水域、事業場排水水及び井戸水等の水質検査並びに大気環境中の大気汚染物質及び悪臭物質等の検査を行った。

また、検査の信頼性を確保するために精度管理を実施した。

1) 水質担当及び生物担当

(1) 公共用水域及び地下水等の水質検査

環境局環境保全課依頼により行った水質検査の検体数及び項目数を表1に示す。

区分	検体数	項目数
河川調査	19	111
博多湾調査	41	296
地下水調査	61	936
ゴルフ場農薬調査	4	120
計	125	1,463

①河川調査

環境基準の類型指定がなされている5河川（唐の原

川、多々良川、須恵川、宇美川、御笠川）の8地点（環境基準点）で年1回、要監視項目の水生生物保全項目である4-*t*-オクチルフェノール及び2,4-ジクロロフェノールについて検査を行った。また、全環境基準点19地点で年1回、令和2年5月に要監視項目に指定されたペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）及びペルフルオロオクタン酸（PFOA）について検査を行った。調査地点を図1に示す。

②博多湾調査

博多湾の環境基準点のうち東部、中部、西部海域各1地点（E-2、C-4、W-3）で年4回、環境基準の水生生物保全項目であるノニルフェノール、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩（LAS）の検査を行った。さらに、東部海域の環境基準点2地点（E-2、E-6）で年1回、要監視項目の水生生物保全項目である4-*t*-オクチルフェノール及び2,4-ジクロロフェノールの検査を行った。また、全環境基準点8地点で年1回、ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）及びペルフルオロオクタン酸（PFOA）について検査を行った。調査地点を図1に示す。

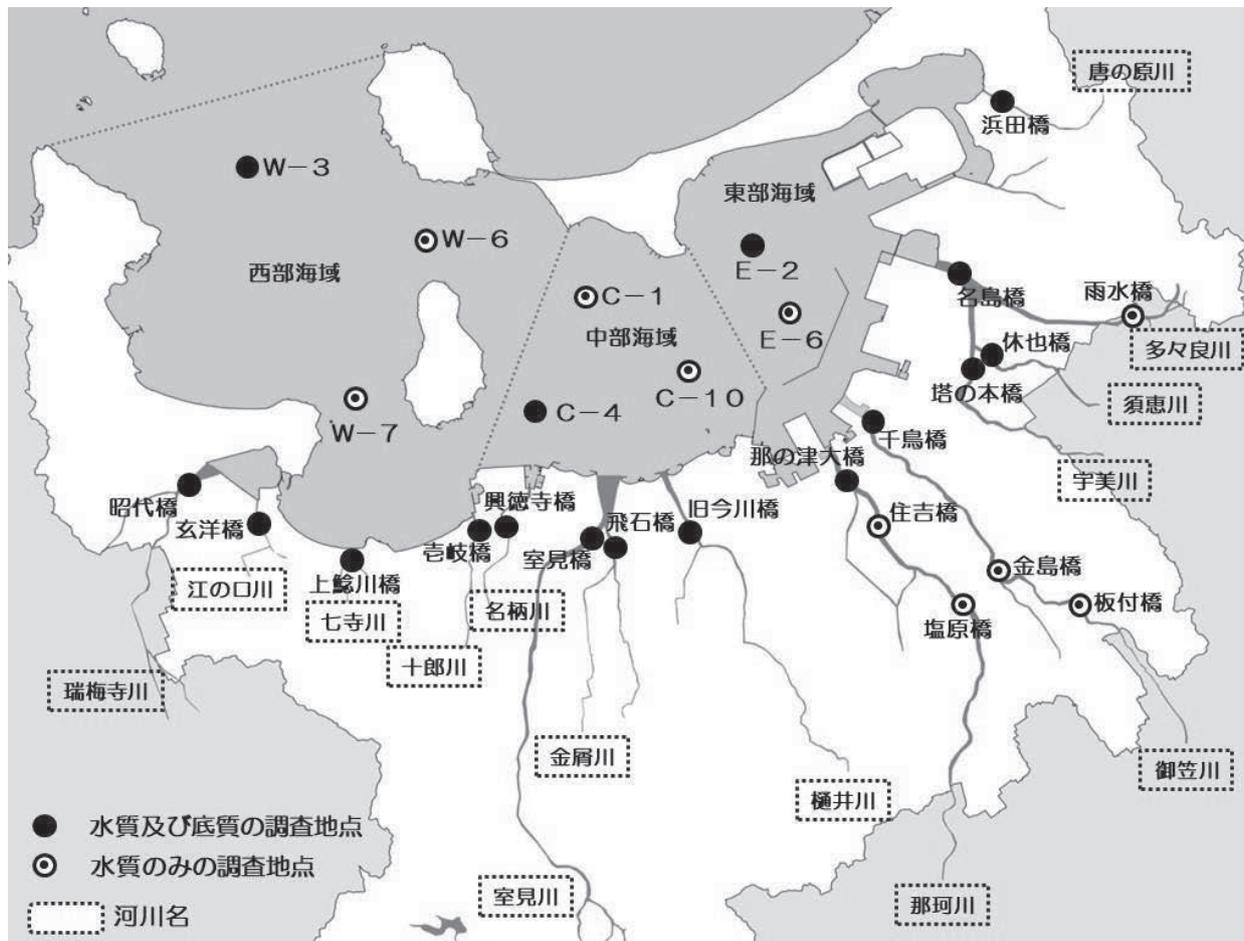


図1 河川及び博多湾調査地点

③地下水調査

市内の地下水汚染状況を調べる概況調査において、16地点で主に環境基準項目の検査を年1回行った。また、継続監視調査として、クリーニング所の周辺井戸等22地点で地下水環境基準を超えたテトラクロロエチレン及びその分解生成物であるジクロロエチレン等の低沸点有機塩素化合物の検査を、六価クロムによる土壌汚染が判明した土地の周辺井戸2地点で六価クロ

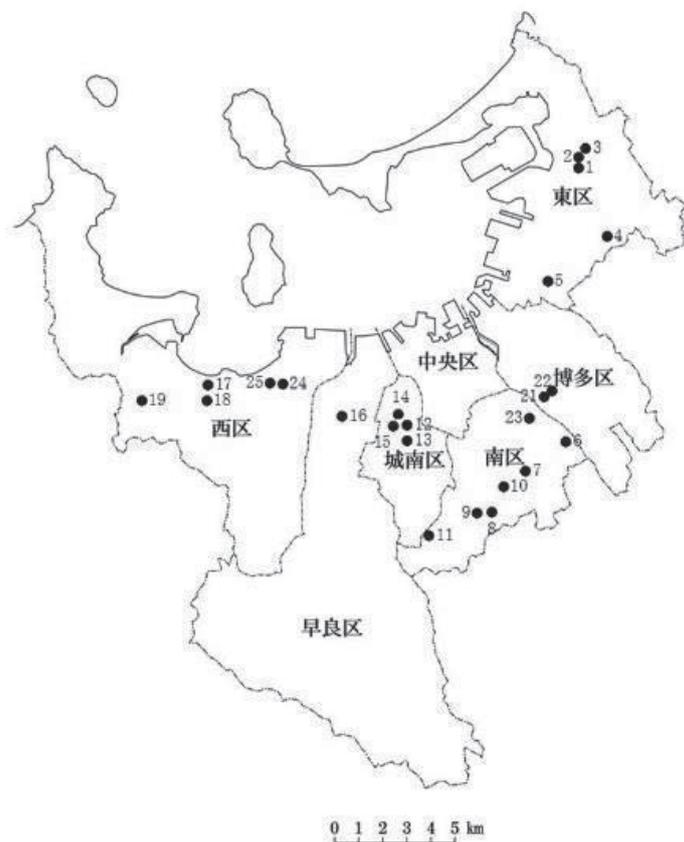
ムの検査を年2回行った。それらの検査項目を表2に示す。また、継続監視調査の地点を図2に示す。

④ゴルフ場農業調査

市内の3ゴルフ場の排水等について、「福岡県ゴルフ場農業適正使用指導要綱」に基づき、ゴルフ場で使用されている農薬50種類の検査を年1回行った。

表2 地下水検査項目

<環境基準項目>			
カドミウム	1,1-ジクロロエチレン	硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素	
全シアン	1,2-ジクロロエチレン	ふっ素	
鉛	1,1,1-トリクロロエタン	ほう素	
六価クロム	1,1,2-トリクロロエタン	1,4-ジオキサン	
砒素	トリクロロエチレン		
総水銀	テトラクロロエチレン	<一般項目及びその他の項目>	
アルキル水銀	1,3-ジクロロプロペン	pH	
PCB	チウラム	電気伝導率	
ジクロロメタン	シマジン	シス-1,2-ジクロロエチレン	
四塩化炭素	チオベンカルブ	トランス-1,2-ジクロロエチレン	
1,2-ジクロロエタン	ベンゼン		
クロロエチレン	セレン		



No.	測定地点
1	東区香椎駅前 No.1
2	東区香椎駅前 No.2
3	東区香椎駅前 No.3
4	東区土井
5	東区原田
6	南区井尻
7	南区中尾
8	南区花畑 No.1
9	南区花畑 No.2
10	南区皿山
11	南区桧原
12	城南区田島 No.1
13	城南区田島 No.2
14	城南区茶山 No.1
15	城南区茶山 No.2
16	早良区南庄
17	西区今宿駅前
18	西区今宿東
19	西区周船寺
21	博多区博多駅南 No.2
22	博多区博多駅南 No.3
23	南区那の川
24	西区下山門 No.1
25	西区下山門 No.2

※No.20 はポンプ故障のため欠測

図2 地下水継続監視地点図

(2) 公共用水域の底質調査

環境局環境保全課依頼により、図1に示す河川及び博多湾の17地点の底質について、環境基準及び要監視項目の水生生物保全項目であるノニルフェノール及び4-*t*-オクチルフェノールの調査を年1回行った。検体数及び項目数を表3に示す。

表3 公共用水域の底質調査状況

区分	検体数	項目数
河川調査	14	28
博多湾調査	3	6
計	17	34

(3) 特定事業場の検査

環境局環境保全課依頼により水質汚濁防止法に定める特定事業場(14施設)の排水水についてBOD等の生活環境項目、重金属等の有害物質の検査を行った。検体数及び項目数を表4に示す。

表4 特定事業場検査状況

区分	検体数	項目数
特定事業場排水	24	201

(4) 生活衛生関係検査

各区衛生課依頼による遊泳用プール水(32施設)及び各区生活環境課依頼によるし尿浄化槽放流水(31浄化槽)の水質検査を行った。検体数及び項目数を表5に示す。

表5 生活衛生関係検査状況

区分	検体数	項目数
遊泳用プール水	53	160
し尿浄化槽放流水	31	186
計	84	346

(5) 井戸水等検査

市民依頼の井戸水等の水質検査を行った。飲用井戸等衛生対策要領に基づく検査のうち、依頼が最も多かったのは簡易項目(pH、濁度、色度、臭気、硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、塩化物イオン、カルシウム、マグネシウム等(硬度)、有機物(全有機炭素(TOC)の量)、鉄及びその化合物)であり、その他、味等の定性試験項目や相談の内容に応じて任意の項目の分析を行う任意項目の依頼があった。また、建築物における衛生的環境の確保に関する法律に基づくビル管項目の依頼があった。検体数及び項目数を表6に示す。なお、令和3年度は例年保健科学課で行っている細菌検査も環境科学課で行った(16頁3(4)参照)。

表6 井戸水等検査状況

区分	検体数	項目数
簡易項目	744	7,440
定性試験項目	194	194
任意項目	5	7
ビル管項目	8	142
計	951	7,783

(6) 保健環境研究所排水検査

下水道法に定める特定事業場である保健環境研究所の下水排水水について、重金属等の有害物質の検査を年4回行った。検体数及び項目数を表7に示す。

表7 保健環境研究所排水検査

区分	検体数	項目数
保健環境研究所排水	4	120

(7) 精度管理

精度管理の実施状況を表8に、外部精度管理の実施状況内訳を表9に示す。

表8 精度管理の実施状況総括

区分	検体数	項目数
外部精度管理	2	11
内部精度管理 (日常的添加回収)	4	4
妥当性評価	2	6
計	8	21

表9 外部精度管理の実施状況内訳

区分	調査項目
環境測定分析	
(模擬水質試料)	ノニルフェノール 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸 及びその塩(LAS)
(模擬排水試料)	COD 全燐 ふっ素 ほう素

(8) 博多湾プランクトン調査

環境局環境調整課依頼により博多湾の環境基準点E-6、C-10、C-4、W-7において月1回、植物プランクトン出現数の計測を実施した。調査地点を図1に、検体数及び項目数を表10に示す。

表 10 博多湾プランクトン調査状況

区 分	検体数	項目数
植物プランクトン	96	96
計	96	96

2) 大気担当

環境局環境保全課依頼により大気検査を行った。検体数及び項目数を表 11 に示す。

表 11 大気検査状況

区 分	検体数	項目数
降下ばいじん	11	132
アスベスト（空气中濃度）	7	42
酸性雨	84	924
フロン類	6	18
有害大気汚染物質（一般環境）	52	572
特定悪臭物質	4	36
PM _{2.5} 成分分析	160	6,560
計	324	8,284

(1) 降下ばいじん

デポジットゲージ法により、博多区の 1 地点で測定を行った。

測定項目は、捕集液総量、降下ばいじん総量、不溶性物質（総量、タール性物質、タール性物質以外の可燃性物質、灰分）、溶解性物質（総量、灰分、強熱減量）、pH、硫酸イオン及び塩化物イオンである。

(2) アスベスト（空气中濃度）

アスベスト使用建築物の解体工事現場の敷地境界における空气中アスベスト濃度の測定を行った。

測定項目は、クリソタイル、アモサイト、クロシドライト、トレモライト、アクチノライト、アンソフィライト及び総繊維数である。

(3) 酸性雨

早良区の曲淵ダム、城南区の城南区役所の 2 地点で雨水を採取し測定を週 1 回行った。

曲淵ダム、城南区役所における測定項目は、湿性沈着物の降水量、pH、電気伝導率、硫酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン及びマグネシウムイオンである。

(4) フロン類

オゾン層破壊物質であるフロン 11、フロン 12、フロン 113 の大気環境濃度の測定を年 2 回行った。

(5) 有害大気汚染物質（一般環境）

大気汚染防止法に基づき、一般環境中の有害大気汚染物質の測定を月 1 回行った。

測定項目は、国において定められた優先取組物質 23 物質のうちベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、1,3-ブタジエン、塩化メチル、トルエンの 11 物質である。

(6) 特定悪臭物質

悪臭防止法に基づき、2 施設で特定悪臭物質の測定を行った。測定項目は、特定悪臭物質 22 物質のうちアンモニア、メチルメルカプタン、硫化水素、硫化メチル、二硫化メチル、プロピオン酸、ノルマル酪酸、ノルマル吉草酸、イソ吉草酸の 9 物質である。

(7) PM_{2.5} 成分分析

市役所局及び元岡局において、季節毎に各 2 週間連続で毎日採取した PM_{2.5} の成分分析を行った。

測定項目は、イオン成分（塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン）、無機元素成分（ナトリウム、アルミニウム、ケイ素、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素、セレン、ルビジウム、モリブデン、アンチモン、セシウム、バリウム、ランタン、セリウム、サマリウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、鉛、トリウム）、炭素成分（有機炭素、無機炭素）及び質量濃度である。

(8) 精度管理

精度管理の実施状況を表 12 に、外部精度管理の実施状況内訳を表 13 に示す。

表 12 精度管理の実施状況総括

区 分	検体数	項目数
外部精度管理	3	30

表 13 外部精度管理の実施状況内訳

区 分	調査項目
酸性雨 (模擬降水試料)	pH EC イオン成分 8 項目 (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})
環境測定分析 (模擬大気試料)	無機元素成分 10 項目 (ニッケル, 亜鉛, 鉄, 鉛, アルミニウム, マンガン, 銅, カルシウム, ナトリウム, カリウム)

2 廃棄物（環境科学課）

定期業務として、家庭系ごみ・資源化センター搬入ごみ等の調査や清掃工場・埋立場等廃棄物処理施設の適正な維持管理に必要な検査を行った。

1) 資源化担当

資源化担当では、これまでのごみ減量・リサイクルの推進に関する施策の効果検証等を目的として、家庭系（可燃，不燃）ごみ，資源化センター搬入ごみ，事業系一般廃棄物（可燃）の組成調査等を実施した。

調査試験結果については、施設の適正な維持管理を行うため、各施設へ速報値のフィードバック等を行った。検体数及び項目数を表1に示す。

表1 資源化担当関係調査試験検体数

区 分	検体数	項目数
清掃工場・資源化センター		
ごみ		
家庭系（可燃）	12	636
家庭系（不燃）	4	184
資源化センター	8	856
事業系（可燃）	99	891
計	123	2,567

(1) 家庭系可燃ごみ

臨海工場及び西部工場に搬入される家庭系可燃ごみの組成調査を行った。本調査では、地域特性を踏まえた今後のごみ減量，再資源化の推進のための基礎資料の取得も行うため，市内の指定地域から収集された家庭系可燃ごみを調査対象試料とした。

(2) 家庭系不燃ごみ

資源化センターに搬入される家庭系不燃ごみの組成調査，適正処理困難物の排出状況調査及び家電製品の排出状況等について調査を行った。本調査では，地域特性の把握も目的としており，市内の指定地域より収集された家庭系不燃ごみを調査対象試料とした。

(3) 資源化センター

資源化センターに搬入される不燃ごみ並びに同センターにて破砕選別された処理物の組成調査を行い，資源化センターにおける破砕選別処理による減容・減量効果を確認した。

(4) 事業系可燃ごみ

市内から発生する事業系一般廃棄物（可燃）の事業用途別組成調査を行った。また，調査結果から市平均の事

業系一般廃棄物（可燃）組成を推計した。

2) 処理施設担当

清掃工場，埋立場等の環境保全のための法規制に関する検査及び清掃施設の適正な維持管理に必要な検査を行った。また，検査結果を各施設へ速やかにフィードバックすることにより，適正な維持管理の向上に努めた。検体数及び項目数を表2に示す。

表2 処理施設担当関係試験検体数

区 分	検体数	項目数
清掃工場・資源化センター		
ごみ	26	1,116
灰質		
焼却灰	168	672
集じん灰	26	204
水質		
下水排水等	119	2,289
ボイラ水	250	1,884
排ガス	76	844
臭気	27	359
騒音・振動	12	103
粉じん等	176	306
アスベスト	46	276
ダイオキシン類*	257	2,055
小計	1,183	10,108
埋立場		
水質	199	5,458
臭気	3	3
発生ガス	170	737
アスベスト	8	48
ダイオキシン類*	32	960
小計	412	7,206
し尿処理施設		
水質	48	547
汚泥	12	72
臭気	14	194
小計	74	813
計	1,669	18,127

※コプラナーPCBを含むダイオキシン類の他，測定時の運転状況等を示す項目（一酸化炭素，SS等）を含む。

(1) 清掃工場・資源化センター

①ごみ

清掃工場に搬入される可燃ごみ及び資源化センターの破砕可燃物について，ごみ組成並びに発熱量の検査を行った。

②灰質

清掃工場の焼却灰及び集じん灰の検査を行った。

③水質

清掃工場の排水処理装置やボイラの適正な維持管理に必要な水質の検査を行った。

④排ガス

清掃工場の燃焼管理や排ガス処理装置の適正な維持管理に必要な排ガスの検査を行った。

⑤臭気・騒音・振動・粉じん等

清掃工場及び資源化センターの敷地境界等における臭気，騒音，振動，粉じん等の検査を行った。

⑥アスベスト

清掃工場及び資源化センターの地域の生活環境への影響並びに作業環境の実態把握のため，アスベストの検査を行った。

⑦ダイオキシン類

清掃工場から排出される排ガスや排水等及び作業環境中のダイオキシン類の検査（委託）を行った。

(2)埋立場

①水質

浸出水及び汚水処理場の適正な維持管理に必要な水質の検査を行った。

②臭気

敷地境界における臭気の検査を行った。

③発生ガス

安定化の指標となるメタンガスや二酸化炭素等の検査を行った。

④アスベスト

地域の生活環境への影響及び作業環境の実態把握のため，アスベストの検査を行った。

⑤ダイオキシン類

供用中埋立場及び埋立終了埋立場からのダイオキシン類の汚染状況を把握するため，埋立場周縁地下水のダイオキシン類の検査（委託）を行った。また，汚水処理場放流水のダイオキシン類の検査（委託）を行った。

(3)し尿処理施設

①水質

適正な維持管理に必要な水質の検査を行った。

②汚泥

脱水汚泥の含水率，発熱量等の検査を行った。

③臭気

敷地境界等における臭気の検査を行った。

3 微生物（保健科学課）

定期業務として、食品衛生法、感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律（以下、「感染症法」とする。）及び感染症発生動向調査に基づく細菌及びウイルス検査を行った。

1) 細菌担当

食品衛生法及び環境衛生・環境保全関係の法令に基づき、行政収去による各種細菌検査を実施した。

検査区分ごとの検体数の総括を表1に示す。新型コロナウイルス感染症の影響による収去検査中止（5月1日～7月4日、8月2日～10月3日、1月17日～3月31日）や環境衛生・環境保全関係検査計画の変更もあり、例年に比べ検体数は大幅に減少した。

また、検査の信頼性を確保するための精度管理を実施した。

表1 検体数総括

区分	検体数	行政検査	
		保健所	その他
食品収去検査	459	459	
環境衛生関係検査	206	206	
環境保全関係検査	19		19
計	684	665	19

(1) 食品収去検査

食品収去検査は459検体、1,311項目実施した。食品分類別検体数及び項目数を表2に示す。

(2) 環境衛生関係検査

環境衛生関係検査はプール水、公衆浴場水、飲用温泉水、リネンサプライ（おしぼり）等の細菌検査を実施した。検体数及び項目数を表3に示す。

(3) 環境保全関係検査

環境保全関係検査は、事業場排水の細菌検査（大腸菌

群）を実施した。検体数及び項目数を表4に示す。

表4 環境保全関係検体数及び項目数

区分	検体数	項目数
事業場排水	19	19

(4) 井戸水等細菌検査

市民依頼の井戸水等の細菌検査は、例年保健科学課で行っているが、令和3年度は新型コロナウイルス感染症関連の業務の増加により、環境科学課で行った。検体数及び項目数を表5に示す。各月の検体数及び不適検体数を表6に示す。

表5 井戸水等検査検体数及び項目数

区分	検体数	項目数
細菌検査	1,156	1,984

(5) 精度管理

検査の信頼性を確保するための精度管理の実施状況総括を表7に示す。

表7 精度管理の実施状況総括

区分	検体数	項目数
外部精度管理		
食品細菌	9	9
レジオネラ属菌	1	1
小計	10	10
内部精度管理		
陽性対照試験	9	9
指定する試験品による精度管理	15	15
小計	24	24
機器日常・定期検査	3,761	3,761
計	3,795	3,795

表3 環境衛生関係検体数及び項目数

区分	検体数	項目数計	項目					官能検査
			一般細菌数	大腸菌群	黄色ブドウ球菌	大腸菌	レジオネラ属菌	
プール水	55	108	53			53	2	
公衆浴場水	147	147					147	
飲用温泉水	1	2	1	1				
リネンサプライ等	3	12	3	3	3			3
計	206	269	57	4	3	53	149	3

表2 食品収去検査食品分類別検体数及び項目数

食品分類	検体数	検査項目数計	生菌数	大腸菌群	黄色ブドウ球菌	サルモネラ属菌	E. coli	乳酸菌	腸炎ビブリオ	恒温試験	細菌試験	リステリア・モノサイトゲス	VTEC
牛乳	2	6	2	2	2								
乳製品	7	13		6				6				1	
アイスクリーム類	4	12	4	4	4								
清涼飲料水	19	38	19	19									
魚介類	83	198	83	43					40				32
食肉製品類	7	21			7	7	7						
弁当・惣菜類	196	588	196	196	196								
菓子類	80	275	80	80	80	35							
穀類・麺類	34	102	34	16	34		18						
豆腐	16	32	16	16									
瓶詰・缶詰・レトルト	7	14								7	7		
その他	4	12	4	4	4								
計	459	1,311	438	386	327	42	25	6	40	7	7	1	32

表6 井戸水等細菌検査検体数及び不適検体数（月別）

検体種類	検体数												
	計	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
井戸水	695 (156)	37 (4)	55 (15)	73 (16)	99 (24)	61 (18)	61 (17)	88 (22)	63 (8)	44 (8)	28 (5)	45 (12)	41 (7)
水道水	104 (2)	3 (0)	4 (0)	2 (0)	8 (0)	1 (0)	71 (1)	4 (1)	3 (0)	1 (0)	5 (0)	0 (0)	2 (0)
プール水	44 (0)	4 (0)	4 (0)	4 (0)	4 (0)	0 (0)	4 (0)	4 (0)	4 (0)	4 (0)	4 (0)	4 (0)	4 (0)
船舶水	22 (1)	2 (0)	2 (1)	1 (0)	1 (0)	1 (0)	0 (0)	2 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	13 (0)
その他	8 (3)	0 (0)	1 (0)	1 (1)	1 (0)	0 (0)	1 (0)	0 (0)	1 (1)	0 (0)	3 (1)	0 (0)	0 (0)
雑用水	283 (4)	24 (0)	23 (0)	24 (1)	23 (0)	24 (0)	22 (1)	25 (1)	22 (0)	25 (0)	24 (1)	23 (0)	24 (0)
計	1,156 (166)	70 (4)	89 (16)	105 (18)	136 (24)	87 (18)	159 (19)	123 (24)	93 (9)	74 (8)	64 (7)	72 (12)	84 (7)

() は不適数

2) ウイルス担当

市民から依頼される HIV の血清検査及び調査業務として行っている感染症発生動向調査に関わるウイルス検査を行った。

各試験検査の検体数を表 8 に示す。

表 8 検体数総括

区分	検体数
市民からの依頼検査	
HIV検査	1,569
行政からの依頼検査	
ヒトスジシマカのウイルス検査	0
調査業務	
感染症発生動向調査（ウイルス・定点把握）	81
計	1,650

(1) HIV 検査

昭和 62 年 10 月から HIV（HIV-1, HIV-2）検査を保健所で受け付け、当所で検査を実施している。

令和 3 年度は 1,569 検体の検査を実施し、このうちスクリーニング検査陽性の 9 検体について、確認検査を行った結果、8 検体が陽性であり、残りの 1 検体は陰性であった。

また、平成 29 年度からの年度別検体数の推移を表 9 に示す。

表 9 HIV 検体数の推移

年度	平成 29	30	令和元	2	3
検体数	3,306	3,752	3,288	1,460	1,569
陽性数	15	15	17	9	8

(2) ヒトスジシマカのウイルス検査

福岡市感染症危機管理専門委員会の意見に基づき、蚊媒介感染症に係る平常時の対策として、平成 28 年 6 月から、ヒトスジシマカのウイルス保有状況を調査している。令和 3 年度は新型コロナウイルス感染症の影響で依

頼がなかった。

(3) 感染症発生動向調査（ウイルス・定点把握）

感染症発生動向調査は、8 医療機関に 9 つの病原体定点が指定されており、当所で検査を実施している。

令和 3 年度は表 10 のとおり患者 41 名から採取された 81 検体について、ウイルス分離を行った。表 11 に月別のウイルス検出状況を示す。令和 3 年度は季節性インフルエンザの流行が見られず、季節性インフルエンザの検体は搬入されなかった。

表 10 感染症発生動向調査（ウイルス・定点把握）

年度	検体数の推移				
	平成 29	30	令和元	2	3
患者数	130	112	82	25	41
検体数	183	201	106	50	81

(4) 精度管理

検査の信頼性を確保するための精度管理の実施状況を表 12 に示す。

外部精度管理として、厚生労働省が行う外部精度管理事業「新型コロナウイルス核酸検出検査」、国立感染症研究所のインフルエンザサーベイランス「ウイルス分離培養・同定技術の実態調査（iTips）」に参加した。

内部精度管理として、培養細胞のマイコプラズマ汚染否定試験を 1 回実施した。また、PCR によるウイルスゲノム検出確認試験を 6 回実施した。

機器の日常検査は 4,173 件実施した。

表 12 精度管理の実施状況統括

区分	検体数	項目数
外部精度管理	11	11
内部精度管理	23	26
機器の日常検査	4,173	4,173
計	4,207	4,210

表 11 令和 3 年度検体採取月別ウイルス検出状況

臨床診断名	検出ウイルス	検体採取月別ウイルス検出状況												検出数		
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3			
RS ウイルス感染症	RS ウイルス				2											2
無菌性髄膜炎	エコーウイルス 6 型					2	3	1	1	2						9
手足口病	エコーウイルス 6 型						2									2
手足口病	エコーウイルス 1 型								1							1
	計	0	0	0	2	2	5	2	1	2	0	0	0			14

3) 感染症担当

市民等からの依頼による腸内病原菌検査及び梅毒検査並びにサーベイランス業務として結核菌遺伝子型別検査及び感染症発生動向調査に関わる細菌検査を行った。検査区分ごとの検体数の総括を表13に示す。

表13 検体数総括

区 分	検体数	項目数
腸内病原菌検査	1,288	3,864
梅毒検査	1,259	2,518
結核菌遺伝子型別検査	63	63
感染症発生動向調査（細菌）	34	63
計	2,644	6,508

(1) 腸内病原菌検査

腸内病原菌検査は1,288検体実施し、赤痢菌、サルモネラ属菌（チフス・パラチフス含む）及び腸管出血性大腸菌の3菌種について、それぞれ病原菌の検索を行った。陽性はサルモネラ属菌が4検体（0.31%）であった。検体は市民等からの依頼による一般検便であり、依頼別検体数を表14に示す。

(2) 梅毒検査

梅毒検査は1,259検体についてTP抗原法とSTS法を同時に実施した。陽性は100検体（7.9%）であった。

(3) 結核菌遺伝子型別検査

「福岡市結核菌病原体サーベイランス事業」に基づき、当所に搬入された結核菌63株について結核菌遺伝子型別検査（VNTR法）を実施した。

(4) 感染症発生動向調査（細菌）

感染症発生動向調査について、全数把握五類感染症の

薬剤耐性菌感染症29検体、定点把握五類感染症の細菌性髄膜炎5検体の検査を実施した。検体数の内訳を表15に示す。

表15 感染症発生動向調査（細菌）検体数

区 分	検体数	項目数
全数把握対象五類感染症		
カルバペネム耐性腸内細菌科細菌	27	54
バンコマイシン耐性腸球菌	2	4
定点把握五類感染症		
細菌性髄膜炎	5	5
計	34	63

(5) 精度管理の実施状況

検査の信頼性を確保するための精度管理の実施状況総括を表16に示す。

外部精度管理は、「結核菌遺伝子型別外部精度評価」における結核菌DNA3検体、「パルスネット九州ブロック精度管理」における腸管出血性大腸菌4検体、国が行う「外部精度管理事業」におけるチフス菌・パラチフスA菌3検体について実施した。

内部精度管理として、PCRによる陽性対照確認試験を12回実施した。

機器の日常検査は2,508件実施した。

表16 精度管理の実施状況総括

区 分	検体数	項目数
外部精度管理	10	10
内部精度管理	12	13
機器日常検査	2,508	2,508
計	2,530	2,531

表14 腸内病原菌検査依頼別検体数

区 分	計	東	博多	中央	南	城南	早良	西
検体数	1,288	167	253	558	159	60	38	53

4 理化学（保健科学課）

定期業務として、食品衛生法、食品表示法及び家庭用品規制法に基づき、市内で製造し又は流通している食品中の食品添加物、成分規格、残留農薬、動物用医薬品及びその他の理化学検査並びに家庭用品の検査を実施した。

検査区分ごとの検査実施状況総括を表1に、項目分類ごとの検査実施状況総括を表2に示す。新型コロナウイルス感染症の影響による収去検査中止期間（5月1日～7月4日、8月2日～10月3日、1月17日～3月31日）があり、例年に比べ検体数は大幅に減少した。

食品等の行政収去検査については、食品分類ごとの検査実施状況を表3に示す。違反事例を表4に示す。

また、検査の信頼性を確保するための精度管理の実施状況総括を表5に示す。

表1 検査区分ごとの検査実施状況総括

区分	検体数	項目数
食品等行政収去検査	277	9,583
（うち項目間の重複）	(15)	
家庭用品試買検査	30	42
計	307	9,625

（項目間の重複 15 検体を除く合計は 292 検体）

表2 項目ごとの検査実施状況総括

区分	検体数	項目数
食品添加物	137	1,069
成分規格	16	24
残留農薬	31	7,927
動物用医薬品	10	480
カビ毒	2	2
成分規格	16	24
その他	81	81
家庭用品	30	42
計	307	9,625

（項目間の重複 15 検体を除く合計は 292 検体）

表4 違反事例

食品名	検査項目	検出値	基準値等
たらこ	亜硝酸根	0.0069g/kg	≦0.005g/kg

1) 食品化学担当

食品化学担当では試験検査業務として、食品添加物、成分規格、その他の理化学検査及び家庭用品の検査を表6及び表7のとおり実施した。

表5 精度管理の実施状況総括

区分	検体数	項目数
外部精度管理	10	15
内部精度管理		
日常的添加回収	87	1,752
濃度未知試料分析	6	11
機器日常検査	2,098	2,098
妥当性評価	302	15,552
計	2,503	19,428

表7 家庭用品検査実施状況

家庭用品分類	検体数	項目数
家庭用繊維製品		
よだれかけ	2	2
帽子（24月以内）	3	3
寝具（24月以内）	1	1
下着（24月以内）	5	5
寝衣（24月以内）	5	5
靴下（24月以内）	3	3
外衣（24月以内）	1	1
中衣（24月以内）	3	3
手袋（24月以内）	1	1
家庭用化学製品		
家庭用接着剤	3	3
家庭用洗剤	3	15
計	30	42
違反件数	0	0

(1) 食品の検査

食品中の食品添加物検査として、保存料、甘味料、酸化防止剤、発色剤、漂白剤、着色料等の検査を実施した。このうち発色剤の使用基準及びたらこの成分規格に適合しないものが1件あった（表4）。

成分規格等の検査は、米、乳及び乳製品について実施した。いずれも基準に適合していた。主要食品添加物の検出状況は「Ⅷ 資料（令和3年度 主要食品添加物の検出状況）」に掲載する。

(2) 家庭用品の検査

家庭用繊維製品 24 検体及び家庭用接着剤 3 検体について、ホルムアルデヒドの検査を実施した。また、家庭用洗剤 3 検体について、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び容器試験を実施した。いずれも基準に適合していた。

2) 微量分析担当

微量分析担当では試験検査業務として食品中の残留農薬、動物用医薬品、カビ毒等の検査を実施した。

(1) 農薬の検査

穀類、豆類、野菜及びこれらの加工品の計31検体について農薬の検査を実施した。検体数、項目数を表8に示す。それぞれの検査項目は表9に示す。その結果、表10に示す農薬を検出した。検出した農薬はいずれも基準値以内であった。

表 8 農薬検査実施状況

検体名	検体数		項目数	
穀類*	15	(6)	3,468	(1,728)
豆類	3	(3)	858	(858)
野菜*	13	(13)	3,601	(3,601)
計	31	(22)	7,927	(6,187)

※加工品を含む

()内は輸入品(内数)

(2) 動物用医薬品の検査

乳類及び養殖魚介類の計 10 検体について動物用医薬品の検査を実施した。検体数及び項目数を表 11 に示す。それぞれの検査項目は表 12 に示す。その結果、いずれも定量下限未満であった。

表 11 動物用医薬品検査実施状況

検体名	検体数		項目数	
乳類	4	(0)	204	(0)
養殖魚介類	6	(0)	276	(0)
計	10	(0)	480	(0)

()内は輸入品(内数)

(3) カビ毒の検査

牛乳 2 検体についてアフラトキシン M1 の検査を実施した結果、いずれも定量下限(0.05 µg/kg) 未満であった。

表 10 農薬の検出状況

検体名	原産国	農薬名	検出数/ 検体数*	検出率 (%)	検出値		残留 基準値 (ppm)
					平均 (ppm)	範囲 (ppm)	
えだまめ	台湾	アゾキシストロビン	1/3	33	0.02	0.02	5
えだまめ	タイ	シペルメトリン	1/3	33	0.32	0.32	5.0
えだまめ	台湾	ビフェントリン	1/3	33	0.03	0.03	0.6
玄米	国産	イソプロチオラン	1/5	20	0.19	0.19	10
玄米	国産	エトフェンプロックス	1/5	20	0.04	0.04	0.5
玄米	国産	トリシクラゾール	1/5	20	0.05	0.05	3
玄米	国産	フラメトビル	1/5	20	0.02	0.02	0.5
玄米	国産	メトミノストロビン	1/5	20	0.07	0.07	0.5
こまつな	中国	シロマジン	1/1	100	0.51	0.51	10
小麦	アメリカ	メトプレン	3/7	43	0.16	0.09~0.26	5.0

※同一の食品分類の検体のうち、当該農薬が検出された検体の割合

表3 食品等行政収去検査実施状況（総括）

検体分類名	検体数	総検査項目数	食品添加物							残留農薬	動物用医薬品等	P C B	カビ毒	オカダ酸	成分規格			その他	
			保存料	甘味料	酸化防止剤	漂白剤	発色剤	着色料	品質改良剤等						食品添加物製剤等	乳化学	金属類	器具容器包装・おもちゃ	食品理化学
検査件数合計 (輸入品)	262 (58)	9,583 (6,468)	165 (48)	110 (32)	158 (111)	7 (3)	41 (84)	552 (84)	36	7,927 (6,187)	480	2			19	5	51	2	28
基準等違反件数 (輸入品)	1	1				1												(2)	(1)
魚介類 (輸入品)	51	321								276							45		
魚介類加工品 (輸入品)	66	462	36	24		34	348										6		14
肉卵類及びその加工品 (輸入品)	8	47	24	16		7													
乳・乳製品及びその加工品 (輸入品)	12	236	6	4						204	2				19				1
アイスクリーム類・氷菓 (輸入品)																			
穀類及びその加工品 (輸入品)	38 (8)	3,518 (1,730)	3	2		1 (1)		36	3,468 (1,728)							5			3 (1)
野菜類・果物及びその加工品 (輸入品)	19 (5)	1,000 (867)	21 (3)	14 (2)	1	6 (2)	96		858 (858)									2 (2)	2
菓子類 (輸入品)	18 (6)	82 (42)	21 (9)	14 (6)	27 (27)		12												8
清涼飲料水 (輸入品)	1 (1)	5 (5)	3 (3)	2 (2)															
酒精飲料 (輸入品)	8 (6)	143 (120)	24 (18)	16 (12)	7 (6)		96 (84)												
冷凍食品 (輸入品)	13 (13)	3,601 (3,601)							3,601 (3,601)										
かん詰・びん詰食品 (輸入品)	17 (17)	89 (89)	12 (12)	8 (8)	69 (69)														
添加物及びその製剤 (輸入品)																			
器具及び容器包装 (輸入品)																			
おもちゃ (輸入品)																			
その他（上記以外） (輸入品)	11 (2)	79 (14)	15 (3)	10 (2)	54 (9)														

表6 食品等取去検査実施状況 (詳細) 1/4

検体分類名	食品添加物 検体数	食品添加物 項目合計	保存料			甘味料			酸化防止剤									
			検体数	項目数	項目数	検体数	項目数	項目数	検体数	項目数	項目数							
検査件数合計 (輸入品)	137 (35)	1,069 (278)	55 (16)	165 (48)	55 (16)	55 (16)	55 (16)	55 (16)	46 (34)	158 (111)	6 (6)	16 (11)						
基運等運反件数 (輸入品)	1	1																
魚介類 (輸入品)																		
魚介類加工品 (輸入品)	46	442	12	36	12	12	12	12	12	24	12	12	12					
肉卵類及びその加工品 (輸入品)	8	47	8	24	8	8	8	8	8	16	8	8	8					
乳・乳製品及びその加工品 (輸入品)	2	10	2	6	2	2	2	2	2	4	2	2	2					
アイスクリーム類・氷菓 (輸入品)																		
穀類及びその加工品 (輸入品)	20 (1)	42 (1)	1	3	1	1	1	1	1	2	1	1	1					
野菜類・果物及びその加工品 (輸入品)	14 (2)	138 (7)	7 (1)	21 (3)	7 (1)	7 (1)	7 (1)	7 (1)	7 (1)	14 (2)	7 (1)	7 (1)	7 (1)	1				
菓子類 (輸入品)	10 (6)	74 (42)	7 (3)	21 (9)	7 (3)	7 (3)	7 (3)	7 (3)	7 (3)	14 (6)	7 (3)	7 (3)	7 (3)					
清涼飲料水 (輸入品)	1 (1)	5 (5)	1 (1)	3 (3)	1 (1)	1 (1)	1 (1)	1 (1)	1 (1)	2 (2)	1 (1)	1 (1)	1 (1)					
酒精飲料 (輸入品)	8 (6)	143 (120)	8 (6)	24 (18)	8 (6)	8 (6)	8 (6)	8 (6)	8 (6)	16 (12)	8 (6)	8 (6)	8 (6)					
冷凍食品 (輸入品)																		
かん詰・びん詰食品 (輸入品)	17 (17)	89 (89)	4 (4)	12 (12)	4 (4)	4 (4)	4 (4)	4 (4)	4 (4)	8 (8)	4 (4)	4 (4)	4 (4)					
添加物及びその製剤 (輸入品)																		
器具及び容器包装 (輸入品)																		
おもちゃ (輸入品)																		
その他(上記以外) (輸入品)	11 (2)	79 (14)	5 (1)	15 (3)	5 (1)	5 (1)	5 (1)	5 (1)	5 (1)	10 (2)	5 (1)	5 (1)	5 (1)	6 (1)	6 (1)	6 (1)	6 (1)	6 (1)

表 6 食品等収去検査実施状況 (詳細) 4/4

検体分類名	その他検体数		その他項目合計		食品理化学				遺伝子組換え食品				特定原材料													
	81 (3)	45	81 (3)	45	検 体 数	項 目 数	シ ア ン 化 合 物	V B N	ヒ ス タ ミ ン	水 分	塩 分	P H	酸 価	過 酸 化 物 価	ダ ニ	検 体 数	項 目 数	遺 伝 子 組 換 え 大 豆 (定 量)	検 体 数	項 目 数	卵	乳	小 麦	そば	落 花 生	え び ・ か に
検査件数合計 (輸入品)	81 (3)	45	81 (3)	45	51	51	51	51	51							2 (2)	2 (2)	2 (2)	2 (2)	28 (1)	28 (1)	15 (1)	13			
基準等違反件数 (輸入品)																										
魚介類 (輸入品)	45		45		45	45	45	45	45																	
魚介類加工品 (輸入品)	20		20		6	6	6	6	6											14	14	2	12			
肉卵類及びその加工品 (輸入品)																										
乳・乳製品及びその加工品 (輸入品)	1		1																	1	1	1				
アイスクリーム類・米菓 (輸入品)																										
穀類及びその加工品 (輸入品)	3 (1)		3 (1)																	3 (1)	3 (1)	3 (1)				
野菜類・果物及びその加工品 (輸入品)	4 (2)		4 (2)																	2 (2)	2 (2)	1	1			
菓子類 (輸入品)	8		8																	8	8	8				
清涼飲料水 (輸入品)																										
酒精飲料 (輸入品)																										
冷凍食品 (輸入品)																										
かん詰・びん詰食品 (輸入品)																										
添加物及びその製剤 (輸入品)																										
器具及び容器包装 (輸入品)																										
おもちゃ (輸入品)																										
その他(上記以外) (輸入品)																										

表9 農薬検査項目及び定量下限一覧

No.	項目	定量下限				試験法
		穀類	豆類	野菜	小麦粉	
(1)	1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-エチルフェニル)エタン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(2)	2-(1-ナフチル)アセタミド	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(3)	BHC	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(4)	DDT	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(5)	EPN	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(6)	MCPB	0.01	-	-	-	LC/MS/MS
(7)	XMC	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(8)	アイオキシニル	0.01	-	0.01	-	LC/MS/MS
(9)	アクリナトリン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(10)	アザコナゾール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(11)	アザメチホス	0.01	-	-	-	LC/MS/MS
(12)	アシフルオルフェン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(13)	アジムスルフロン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(14)	アジンホスメチル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(15)	アセタミプリド	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(16)	アセフェート	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(17)	アゾキシストロピン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(18)	アトラジン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(19)	アニコホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(20)	アメトリン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(21)	アラクロール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(22)	アラマイト	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(23)	アルジカルブ及びアルドキシカルブ	0.01	-	-	-	LC/MS/MS
(24)	イザゾホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(25)	イソキサチオン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(26)	イソキサンジフェンエチル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(27)	イソフェンホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(28)	イソプロカルブ	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(29)	イソプロチオラン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(30)	イプロバリカルブ	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(31)	イプロベンホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(32)	イマザキン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(33)	イマザメタベンズメチルエステル	0.01	0.01	-	-	GC/MS/MS
(34)	イマゾスルフロン	-	0.01	-	-	LC/MS/MS
(35)	イミダクロプリド	0.01	0.01	-	-	LC/MS/MS
(36)	インダノファン	-	-	0.01	-	LC/MS/MS
(37)	エスプロカルブ	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(38)	エタメツルフロンメチル	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(39)	エタルフルラリン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(40)	エチオン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(41)	エディフェンホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(42)	エトキサゾール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(43)	エトキシスルフロン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(44)	エトフェンプロックス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(45)	エトプロホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(46)	エトリムホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(47)	エンドスルファン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(48)	オキサジアゾン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(49)	オキサジキシル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(50)	オキサミル	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(51)	オキシカルボキシ	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(52)	オキシフルオルフェン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(53)	オメトエート	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(54)	オリサストロピン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(55)	オリザリン	0.01	-	-	-	GC/MS/MS
(56)	カズサホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(57)	カフェンストロール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(58)	カルバリル	-	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(59)	カルフェントラゾンエチル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(60)	キナルホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(61)	キノキシフェン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS

表9 農薬検査項目及び定量下限一覧

No.	項目	定量下限				試験法
		穀類	豆類	野菜	小麦粉	
(62)	キノクラミン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(63)	キントゼン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(64)	クミルロン	-	0.01	-	-	LC/MS/MS
(65)	クレソキシムメチル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(66)	クロキントセットメキシル	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(67)	クロジナホップ酸	-	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(68)	クロチアニジン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(69)	クロフェンテジン	-	-	0.01	-	LC/MS/MS
(70)	クロプロップ	0.01	-	-	-	LC/MS/MS
(71)	クロマゾン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(72)	クロマフェノジド	0.01	0.01	-	-	LC/MS/MS
(73)	クロランスラムメチル	-	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(74)	クロリダゾン	0.01	0.01	-	-	LC/MS/MS
(75)	クロリムロンエチル	0.01	0.01	-	-	LC/MS/MS
(76)	クロルエトキシホス	0.01	0.01	-	-	GC/MS/MS
(77)	クロルスルフロン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(78)	クロルタールジメチル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(79)	クロルデン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(80)	クロルピリホス	0.01	0.01	0.01	0.01	GC/MS/MS
(81)	クロルピリホスメチル	0.01	0.01	0.01	0.01	GC/MS/MS
(82)	クロルフェナピル	0.01	-	0.01	-	GC/MS/MS
(83)	クロルフェンゾン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(84)	クロルフェンビンホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(85)	クロルブファム	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(86)	クロルベンシド	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(87)	クロロネブ	0.01	0.01	-	-	GC/MS/MS
(88)	クロロベンジレート	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(89)	シアゾファミド	-	0.01	-	-	LC/MS/MS
(90)	シアナジン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(91)	シアノホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(92)	ジウロン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(93)	ジエトフェンカルブ	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(94)	シクラニリド	0.01	0.01	-	-	LC/MS/MS
(95)	ジクロスラム	-	0.01	-	-	LC/MS/MS
(96)	シクロスルファムロン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(97)	ジクロトホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(98)	ジクロフェンチオン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(99)	ジクロホップメチル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(100)	ジクロラン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(101)	ジコホール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(102)	ジスルホトン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(103)	シニドンエチル	0.01	-	0.01	-	GC/MS/MS
(104)	シノスルフロン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(105)	ジノテフラン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(106)	シハロホップブチル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(107)	ジフェナミド	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(108)	ジフェノコナゾール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(109)	シフルトリン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(110)	ジフルフェニカン	0.01	-	0.01	-	GC/MS/MS
(111)	ジフルベンズロン	-	-	0.01	-	LC/MS/MS
(112)	シプロコナゾール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(113)	シプロジニル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(114)	シベルメトリン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(115)	シマジン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(116)	シメコナゾール	-	0.01	-	-	LC/MS/MS
(117)	ジメタメトリン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(118)	ジメチリモール	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(119)	ジメチルビンホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(120)	ジメテナミド	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(121)	ジメトエート	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(122)	シメトリン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS

表9 農薬検査項目及び定量下限一覧

No.	項目	定量下限				試験法
		穀類	豆類	野菜	小麦粉	
(123)	ジメピペレート	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(124)	シロマジン	-	-	0.01	-	LC/MS/MS
(125)	スピロキサミン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(126)	スルフェントラゾン	0.01	0.01	-	-	LC/MS/MS
(127)	スルホスルフロン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(128)	ゾキサミド	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(129)	ターバシル	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(130)	ダイアジノン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(131)	ダイアレート	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(132)	ダイムロン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(133)	チアクロプリド	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(134)	チアベンダゾール	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(135)	チアメトキサム	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(136)	チオベンカルブ	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(137)	チジアズロン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(138)	チフェンスルフロメチル	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(139)	チフルザミド	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(140)	テクナゼン	0.01	-	-	-	GC/MS/MS
(141)	デスメディファム	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(142)	テトラクロルビンホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(143)	テトラコナゾール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(144)	テトラジホン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(145)	テニルクロール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(146)	テブコナゾール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(147)	テブチウロン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(148)	テブフェンピラド	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(149)	テフリルトリオン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(150)	テフルトリン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(151)	テフルベンズロン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(152)	デメトン-S-メチル	0.01	0.01	-	-	GC/MS/MS
(153)	テルブトリン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(154)	トリアジメノール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(155)	トリアジメホン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(156)	トリアスルフロン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(157)	トリアゾホス	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(158)	トリアレート	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(159)	トリクロルホン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(160)	トリシクラゾール	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(161)	トリブホス	-	-	0.01	-	GC/MS/MS
(162)	トリフルスルフロメチル	0.01	-	0.01	-	LC/MS/MS
(163)	トリフルミゾール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(164)	トリフルラリン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(165)	トリフロキシストロピン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(166)	トリフロキシスルフロン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(167)	トルクロホスメチル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(168)	トルフェンピラド	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(169)	ナブタラム	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(170)	ナプロアニリド	-	0.01	-	-	LC/MS/MS
(171)	ナプロバミド	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(172)	ニトロタールイソプロピル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(173)	ノバルロン	-	-	0.01	-	LC/MS/MS
(174)	バクロブトラゾール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(175)	バラチオン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(176)	バラチオンメチル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(177)	ハルフェンブロックス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(178)	ハロキシホップ	-	0.01	-	-	LC/MS/MS
(179)	ハロスルフロメチル	0.01	0.01	-	-	LC/MS/MS
(180)	ビコリナフェン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(181)	ビテルタノール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(182)	ビフェノックス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(183)	ビフェントリン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS

表9 農薬検査項目及び定量下限一覧

No.	項目	定量下限				試験法
		穀類	豆類	野菜	小麦粉	
(184)	ビペロニルブトキシド	0.01	0.01	0.01	0.01	GC/MS/MS
(185)	ビペロホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(186)	ピラクロストロビン	0.01	0.01	-	-	LC/MS/MS
(187)	ピラクロニル	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(188)	ピラクロホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(189)	ピラゾスルフロンエチル	0.01	0.01	-	-	LC/MS/MS
(190)	ピラゾホス	0.01	-	0.01	-	GC/MS/MS
(191)	ピラゾリネート	0.01	-	-	-	LC/MS/MS
(192)	ピラフルフェンエチル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(193)	ピリダフェンチオン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(194)	ピリダベン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(195)	ピリフェノックス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(196)	ピリフタリド	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(197)	ピリプチカルブ	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(198)	ピリプロキシフェン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(199)	ピリミカーブ	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(200)	ピリミジフェン	-	-	0.01	-	LC/MS/MS
(201)	ピリミノバックメチル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(202)	ピリミホスメチル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(203)	ピリメタニル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(204)	ピロキロン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(205)	ピンクロゾリン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(206)	フィプロニル	-	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(207)	フェナミホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(208)	フェナリモル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(209)	フェニトロチオン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(210)	フェノキサニル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(211)	フェノチオカルブ	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(212)	フェノトリン	-	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(213)	フェノブカルブ	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(214)	フェリムゾン	0.01	0.01	-	-	LC/MS/MS
(215)	フェンアミドン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(216)	フェンクロルホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(217)	フェンスルホチオン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(218)	フェントエート	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(219)	フェントラザミド	-	0.01	-	-	LC/MS/MS
(220)	フェンバレレート	0.01	0.01	0.01	0.01	GC/MS/MS
(221)	フェンピロキシメート	0.01	-	-	-	LC/MS/MS
(222)	フェンブコナゾール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(223)	フェンプロパトリン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(224)	フェンプロピモルフ	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(225)	フサライド	0.01	-	0.01	-	GC/MS/MS
(226)	ブタクロール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(227)	ブタミホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(228)	ブピリメート	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(229)	ブプロフェジン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(230)	フラムプロップメチル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(231)	フラメトピル	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(232)	ブリミスルフロンメチル	0.01	0.01	-	-	LC/MS/MS
(233)	フリラゾール	-	0.01	-	-	GC/MS/MS
(234)	フルアクリピリム	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(235)	フルキンコナゾール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(236)	フルジオキサニル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(237)	フルシトリネート	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(238)	フルシラゾール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(239)	フルチアセットメチル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(240)	フルトラニル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(241)	フルトリアホール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(242)	フルバリネート	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(243)	フルフェノクスロン	0.01	-	-	-	LC/MS/MS
(244)	フルフェンピルエチル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS

表9 農薬検査項目及び定量下限一覧

No.	項目	定量下限				試験法
		穀類	豆類	野菜	小麦粉	
(245)	フルミオキサジン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(246)	フルミクロラックペンチル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(247)	フルメツラム	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(248)	フルリドン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(249)	プレチラクロール	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(250)	プロシミドン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(251)	プロスルフロン	-	-	0.01	-	LC/MS/MS
(252)	プロチオホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(253)	プロパキザホップ	0.01	-	-	-	LC/MS/MS
(254)	プロバジン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(255)	プロパニル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(256)	プロバホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(257)	プロバルギット	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(258)	プロピコナゾール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(259)	プロピザミド	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(260)	プロヒドロジャスモン	0.01	-	0.01	-	GC/MS/MS
(261)	プロフェノホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(262)	プロポキスル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(263)	プロマシル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(264)	プロメトリン	-	-	0.01	-	GC/MS/MS
(265)	プロモキシニル	0.01	-	-	-	LC/MS/MS
(266)	プロモプロピレート	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(267)	プロモホス	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(268)	プロモホスエチル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(269)	ヘキサコナゾール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(270)	ヘキサジノン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(271)	ヘキサフルムロン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(272)	ヘキシチアゾクス	0.01	0.01	-	-	LC/MS/MS
(273)	ベナラキシル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(274)	ベノキサコール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(275)	ベノキススラム	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(276)	ヘプタクロル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(277)	ペルメトリン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(278)	ペンコナゾール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(279)	ペンシクロン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(280)	ベンスルフロンメチル	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(281)	ベンゾフェナップ	-	-	0.01	-	LC/MS/MS
(282)	ベンダイオカルブ	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(283)	ペンディメタリン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(284)	ベンフルラリン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(285)	ベンフレセート	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(286)	ホサロン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(287)	ボスカリド	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(288)	ホスチアゼート	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(289)	ホスファミドン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(290)	ホスメット	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(291)	ホメサフェン	-	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(292)	ホラムスルフロン	-	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(293)	ホルクロルフエニユロン	0.01	0.01	-	-	LC/MS/MS
(294)	ホレート	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(295)	マラチオン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(296)	ミクロブタニル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(297)	メカルバム	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(298)	メソスルフロンメチル	0.01	0.01	-	-	LC/MS/MS
(299)	メタベンズチアズロン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(300)	メタミドホス	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(301)	メタラキシル及びメフェノキサム	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(302)	メチダチオン	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(303)	メトキシクロール	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(304)	メトキシフェノジド	-	-	0.01	-	LC/MS/MS
(305)	メトスラム	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS

表9 農薬検査項目及び定量下限一覧

No.	項目	定量下限				試験法
		穀類	豆類	野菜	小麦粉	
(306)	メトスルフロメチル	-	-	0.01	-	LC/MS/MS
(307)	メトプレシ	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(308)	メトミノストロピシ	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(309)	メトラクロール	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(310)	メピンホス	0.01	-	0.01	-	LC/MS/MS
(311)	メフェナセツ	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(312)	メフェンピルジエチル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(313)	メプロニル	0.01	0.01	0.01	-	GC/MS/MS
(314)	モノクロトホス	0.01	0.01	-	-	GC/MS/MS
(315)	モノリニユロン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(316)	ラクトフェシ	-	0.01	-	-	LC/MS/MS
(317)	レスメトリシ	-	0.01	-	-	GC/MS/MS
(318)	レナシル	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS

※ 単位は全てppm

表 12 動物用医薬品検査項目及び定量下限一覧

No.	項目	定量下限				試験法
		食肉	魚介類	乳	卵	
(1)	2-アセチルアミノ-5-ニトロチアゾール	0.01	-	0.01	0.01	LC/MS/MS
(2)	エトパペート	-	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(3)	エリスロマイシン	-	-	0.01	-	LC/MS/MS
(4)	オキサシリン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(5)	オキシテトラサイクリン	-	0.02	-	-	LC/MS/MS
(6)	クロルテトラサイクリン	-	0.02	-	-	LC/MS/MS
(7)	テトラサイクリン	-	0.02	-	-	LC/MS/MS
(8)	オキシテトラサイクリン、クロルテトラサイクリン及びテトラサイクリン	0.02	-	0.02	0.02	LC/MS/MS
(9)	オキシベンダゾール	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(10)	オルビフロキサシン	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(11)	オルメトプリム	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(12)	キシラジン	0.01	-	0.01	0.01	LC/MS/MS
(13)	クロピドール	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(14)	ケトプロフェン	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(15)	サラフロキサシン	-	-	-	0.01	LC/MS/MS
(16)	ジアベリジン	0.01	0.01	-	0.01	LC/MS/MS
(17)	ジクロキサシリン	0.01	-	0.01	-	LC/MS/MS
(18)	スルファエトキシピリダジン	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(19)	スルファキノキサリン	-	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(20)	スルファクロピリダジン	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(21)	スルファジアジン	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(22)	スルファジミジン	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(23)	スルファジメトキシ	-	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(24)	スルファセタミド	-	-	0.01	0.01	LC/MS/MS
(25)	スルファチアゾール	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(26)	スルファドキシ	-	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(27)	スルファトロキサゾール	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(28)	スルファニトラン	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(29)	スルファピリジン	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(30)	スルファプロモメタジナトリウム	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(31)	スルファベンズアミド	-	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(32)	スルファメトキサゾール	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(33)	スルファメトキシピリダジン	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(34)	スルファメラジン	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(35)	スルファモノメトキシ	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(36)	スルフィソミジン	0.01	-	0.01	0.01	LC/MS/MS
(37)	タイロシン	-	-	-	0.01	LC/MS/MS
(38)	チアベンダゾール	0.01	-	0.01	0.01	LC/MS/MS
(39)	トリペレナミン	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(40)	トリメトプリム	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(41)	ナリジクス酸	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(42)	ピランテル	-	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(43)	ピリメタミン	0.01	-	0.01	-	LC/MS/MS
(44)	ピロミド酸	0.01	-	0.01	-	LC/MS/MS
(45)	ファミフル	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(46)	フェネチシリン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(47)	フェノキシメチルペニシリン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(48)	フェノブカルブ	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(49)	ブラジクアンテル	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(50)	ブリフィニウム	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(51)	フルベンダゾール	-	0.01	-	0.01	LC/MS/MS
(52)	フルメキン	0.01	0.01	0.01	-	LC/MS/MS
(53)	プロマシル	-	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(54)	マホブラジン	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(55)	メロキシカム	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(56)	メンプトン	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(57)	リンコマイシン	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS
(58)	レバミゾール	0.01	0.01	0.01	0.01	LC/MS/MS

※ 単位は全てppm

5 危機管理

生物剤や化学剤によるテロ、感染症・食中毒及び災害に伴う環境汚染等の危機発生時に、的確な検査を行う等

検査体制を強化するため、地方衛生研究所全国協議会九州ブロック実施の模擬訓練等を行った。令和3年度に実施した危機管理に関する研修・訓練を表1に示す。

表1 危機管理に関する研修・訓練

研修・訓練名	内容	日程	参加者
特定原材料分析訓練	・特定原材料による健康被害を想定した検査(ウエスタンプロット)	5/27～28	保健科学課 7名
ヒスタミン分析訓練	・ヒスタミンによる食中毒を想定した検査	6/17	保健科学課 7名
危機管理研修(書面)	・保健環境研究所危機管理体制 ・危機事案における保健環境研究所の対応 ・B事案発生時の対応と事例	7/1～7/14 11/2～11/19 1/20～2/28	環境科学課 11名 保健科学課 23名
防護服着脱訓練	・防護服着脱訓練	7/12	環境科学課 3名 保健科学課 17名
重金属等混入事案訓練	・重金属による食中毒を想定した検査(ICP-MS)	10/15～29	環境科学課 10名 保健科学課 21名
検知管による有害ガス検知実習訓練	・検知管の特徴、種類、測定方法(座学) ・標準サンプルの測定	10/28	環境科学課 7名 保健科学課 6名
健康被害原因物質探査分析訓練	・有害物質による食中毒が疑われる場合の原因物質の探査(LC-QTOFMS)	11/4～5	保健科学課 7名
健康被害原因物質探査分析訓練	・地方衛生研究所全国協議会九州ブロックが実施する模擬訓練(テトラミン食中毒を想定した事案)	11/11～12	保健環境研究所長 環境科学課 11名 保健科学課 23名
アスベスト分析訓練	・電子顕微鏡(SEM)によるアスベスト分析	11/19	環境科学課 7名 保健科学課 5名
炭疽菌研修・訓練	・炭疽菌検査	12/13	保健科学課 8名
農薬等混入事案訓練	・高濃度の農薬を含む加工食品による食中毒を想定した検査	12/16	環境科学課 1名 保健科学課 8名
水質事故等を想定した危機管理用分析訓練	・全自動同定定量システム(AIQS)の原理(座学) ・データベースソフトによる解析	2/22	環境科学課 4名

III 非定期業務

1 環境科学（環境科学課）

非定期業務として、行政からの依頼検査及び環境省委託調査を行った。検体数及び項目数を表1に示す。

表1 非定期業務総括表

区分	検体数	項目数
行政からの依頼検査（水質検査）	172	1,083
環境省委託調査	4	14
その他の調査	4	36
計	180	1,133

1) 水質担当及び生物担当

(1) 行政からの依頼検査

行政依頼検査の検体数及び項目数を表2に示す。

表2 行政からの依頼検査状況

区分	検体数	項目数
水質関係相談等依頼検査	13	103
地下水継続監視関連調査	5	50
地下水栄養塩調査	79	615
世界水泳関連調査	24	60
那珂川水質調査	51	255
計	172	1,083

①水質関係相談等依頼検査

市民からの相談を受けた行政部局から、臨時に依頼されたもの等である。検体数及び項目数を表3に、詳細を「Ⅷ 資料（令和3年度 水質関係苦情処理等依頼検査結果）」に示す。

表3 水質関係相談等依頼検査状況

区分	検体数	項目数
環境局環境保全課	6	96
各区生活環境課	3	3
その他	4	4
計	13	103

②地下水継続監視関連調査

環境局環境保全課依頼により、地下水継続監視調査地点である西区周船寺の井戸について、同井戸周辺の地下水調査を実施した。検体数及び項目数を表4に示す。

表4 地下水継続監視関連調査状況

地区	検体数	項目数
西区周船寺周辺	5	50
計	5	50

③地下水栄養塩調査

環境局環境調整課依頼により、地下水中の栄養塩（硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素、リン酸態リン、T-P、アンモニア性窒素、T-N）濃度を把握するため、地下水概況調査及び継続監視調査地点において水質調査を実施した。検体数及び項目数を表5に示す。

表5 地下水栄養塩調査状況

区分	検体数	項目数
概況調査地点	32	240
継続監視調査地点	47	375
計	79	615

④世界水泳関連調査

市民局世界水泳担当依頼により、事前調査として、会場となる中央区地行浜における晴天時及び雨天後の水質調査（水温、油膜の有無、COD、透明度）を実施した。検体数及び項目数を表6に示す。

表6 世界水泳関連調査状況

区分	検体数	項目数
晴天時調査	12	30
雨天後調査	12	30
計	24	60

⑤那珂川水質調査

那珂川の水質汚濁対策検討のため、平常時及び赤潮時等の水質調査を実施した。検体数及び項目数を表7に示す。

表7 那珂川水質調査状況

区分	検体数	項目数
平常時調査	45	234
赤潮時等調査	6	21
計	51	255

(2) 環境省委託調査

環境省が化学物質の環境中の残留状況を調べるために実施している化学物質環境実態調査について、本市では令和3年度に、初期環境調査、詳細環境調査及びモニタリング調査の3つの調査を受託した。

初期環境調査、詳細環境調査及びモニタリング調査では、博多湾の水質（1検体）及び底質（3検体）のサンプリング並びに基礎項目の分析を行った。さらに、初期環境調査では、N-(2,3-ジメチルフェニル)アントラニル酸（メ

フェナム酸)の分析を行った。詳細を「Ⅷ 資料(令和3年度化学物質環境実態調査(N-(2,3-ジメチルフェニル)アントラニル酸, 別名:メフェナム酸)」に示す。調査状況を表8に示す。

表8 化学物質環境実態調査状況

項目	海水	底質	合計
pH	1	0	1
濁度	1	0	1
電気伝導率	1	0	1
COD	1	0	1
DO	1	0	1
SS	1	0	1
塩化物イオン	1	0	1
メフェナム酸	1	0	1
水分含有量	0	3	3
強熱減量	0	3	3
計	8	6	14

(3) その他の調査

樋井川の環境評価のための底生動物及び水質の調査を年1回4地点で行った。検体数及び項目数を表9に示す。

表9 その他の調査状況

区分	検体数	項目数
河川の底生動物調査	4	36
計	4	36

2 廃棄物（環境科学課）

非定期業務として、廃棄物処理施設及び関係課等行政からの依頼検査及びその他の調査を行った。検体数及び項目数を表1に示す。

表1 非定期業務総括表

区 分	検体数	項目数
行政からの依頼検査	615	5,786
その他の調査	711	2,532
計	1,326	8,318

1) 資源化担当

関係課からの依頼検査及びその他の調査を行った。検体数及び項目数を表2に示す。

表2 資源化担当関係調査試験検体数

区 分	検体数	項目数
行政からの依頼検査		
選別施設搬入空きびん・ペットボトルに関する調査	4	96
ペットボトルに関する調査		
ペットボトルに関する調査	2	58
小計	6	154
その他の調査		
家庭系可燃ごみ袋中の雑がみ等排出状況調査	588	1,176
事業系プラスチック類排出状況調査	95	1,140
街ごみに関する調査	4	28
小計	687	2,344
計	693	2,498

(1) 行政からの依頼検査

①選別施設搬入空きびん・ペットボトルに関する調査

環境局管理課依頼により、空きびん・ペットボトル選別処理施設に搬入されたペットボトルについてキャップの有無、異物混入、中汚れ等の分類による排出状況を調査した。

②ペットボトルボトルに関する調査

環境局管理課依頼により、空きびん・ペットボトル選別処理施設で成型されたペットボトルボトルについてキャップの有無、異物混入、中汚れ等の分類による排出状況を調査した。

(2) その他の調査

①家庭系可燃ごみ袋中の雑がみ等排出状況調査

古紙の排出実態に関する調査として、リサイクル可能な段ボール、新聞、紙パック、雑がみ、雑誌について、家庭系可燃ごみ中の排出状況を調査した。

②事業系プラスチック類排出状況調査

市内から発生する事業系一般廃棄物（可燃）に排出されたプラスチック類について、用途等により7種類に分類した。事業所別に排出状況を把握するため、調査は1事業所ごとに行った。

③街ごみに関する調査

博多湾の海ごみの大半は、過去の調査から陸域から河川を通じて流出した生活ごみであり、流入抑制施策に資するよう、市街地で散乱しているごみ「街ごみ」の実態調査を行った。

2) 処理施設担当

廃棄物処理施設等行政からの依頼検査及びその他の調査を行った。検体数及び項目数を表3に示す。

表3 処理施設担当関係試験検体数

区 分	検体数	項目数
行政からの依頼検査		
清掃工場・資源化センター	203	1,327
埋立場	364	4,179
し尿処理施設	42	126
小計	609	5,632
その他の調査		
埋立場に関する調査	24	188
小計	24	188
計	633	5,820

(1) 行政からの依頼検査

清掃工場、資源化センター、埋立場及びし尿処理施設からの依頼により、施設の運転管理等に関する検査を行った。

依頼が多かった検査は、埋立場からの依頼で浸出水の水質に関するものであった。

(2) その他の調査

埋立場から発生する浸出水の次亜塩素酸ナトリウムによる重金属処理の検討を行った。

3 微生物（保健科学課）

非定期業務として、行政からの依頼検査、感染症発生动向調査に関わるウイルス検査及び感染症法に基づく細菌検査を行った。検体数及び項目数を表1に示す。

表1 非定期業務総括表

区 分	検体数	項目数
1) 細菌担当		
行政からの依頼検査（細菌）	227	1,295
2) ウイルス担当		
行政からの依頼検査（ウイルス）	116	116
感染症発生动向調査 （ウイルス・全数把握）	58,527	62,722
3) 感染症担当		
感染症法に基づく細菌検査	289	289
行政からの依頼検査（感染症）	107	107
計	59,266	64,529

1) 細菌担当

食中毒・有症苦情・無症苦情等の依頼検査を実施した。細菌検査の検体数の総括を表2に示す。

表2 依頼検査の検体数総括

区 分	検体数
食中毒・有症苦情	198
無症苦情	4
その他	25
計	227

(1) 食中毒・有症苦情検査

20事例の食中毒・有症苦情があり、細菌担当では、そのうち20事例、198検体について検査を行った。これらのうち、保健所により病因物質が断定又は推定されたものは15事例、判明率は75%であった。

病因物質が断定又は推定できたものの内訳は、カンピロバクター・ジェジュニ/コリ9事例、ノロウイルス5事例、リステリア・モノサイトゲネス1事例であった。項目数の内訳を表3に、詳細を「Ⅷ 資料（令和3年度 食中毒、苦情検査結果）」に示す。

(2) 無症苦情検査

2事例、4検体について検査を行った。項目数10の内訳を表4に示す。詳細を「Ⅷ 資料（令和3年度 食中毒、苦情検査結果）」に示す。

(3) その他の依頼検査

その他の依頼検査の内訳を表5に示す。

表5 その他の依頼検査の内訳

区 分	検体数	検査項目（項目数）
給茶機	8	大腸菌群（8）
海水浴場	12	糞便性大腸菌群数（12）
喀痰	5	レジオネラ属菌（5）
計	25	（25）

2) ウイルス担当

保健所から依頼される食中毒・集団胃腸炎及び感染症発生动向調査において全数把握の対象となる感染症のウイルス検査を実施した。

(1) 食中毒・有症苦情検査

20例の食中毒・有症苦情があり、ウイルス担当では、そのうち8事例、61検体について検査を行った。6事例、31検体からノロウイルスを検出した。月別の検出事例数を表6に示す。

(2) 食中毒以外の集団胃腸炎の検査

食中毒以外の集団胃腸炎20事例、55検体について、検査を行い、7事例、15検体からノロウイルスを検出した。月別の検出事例数を表6に示す。ノロウイルスが検出されなかった13事例のうち、追加検査を依頼された9事例の検体について、アストロ・サポ・アイチウイルスの検査を行い、7事例、14検体からアストロウイルス、1事例、1検体からサポウイルスを検出した。

(3) 感染症発生动向調査（ウイルス・全数把握）

感染症発生动向調査における全数把握対象疾患（58,482症例、58,527検体）のウイルス検査結果を表7に示す。新型コロナウイルス感染症（COVID-19）の流行を受け、新型コロナウイルス（SARS-CoV-2）の検査数が最も多くなっている。

表7 感染症発生动向調査（ウイルス・全数把握）の検査状況

対象疾患	検査項目	陽性数
E型肝炎	2	2
SFTS	24	0
つつがむし病	30	1
日本紅斑熱	32	6
麻しん	17	0
風しん	17	0
COVID-19	62,600	8,375
計	62,722	8,384

表3 食中毒・有症苦情 検査項目内訳

	検査項目																		
	検体数	検査項目数計	サルモネラ属菌	コアグラーゼ陽性ブドウ球菌	腸炎ビブリオ	腸管出血性大腸菌	その他の病原性大腸菌	ウェルシュ菌	セレウス菌	エルシニア	カンピロバクター	ビブリオ・フルビアリス	ハエロモナス ハイドロフィラ	エロモナスソブリア	シゲロイデス プレシオモナス	NAGビブリオ	セプトテンククタータ グドア・	コレラ菌	大腸菌群
ヒト便・吐物	148	1,087	137	137	86	4	86	86	86	86	108	86	1	1	86	11	137	35	
菌株	3	3								2								1	
食品(残物・参考品)	9	11							2	3								6	
ふきとり	38	159	38	38			11	11		19						1	38	3	
その他																			
計	198	1,260	175	175	86	4	97	97	88	132	86	1	1	86	12	175	45		

表4 無症苦情 検査項目内訳

	検査項目																			
	検体数	検査項目数計	サルモネラ属菌	コアグラーゼ陽性ブドウ球菌	腸炎ビブリオ	腸管出血性大腸菌	その他の病原性大腸菌	ウェルシュ菌	セレウス菌	エルシニア	カンピロバクター	ビブリオ・フルビアリス	ハエロモナス ハイドロフィラ	エロモナスソブリア	シゲロイデス プレシオモナス	NAGビブリオ	セプトテンククタータ グドア・	コレラ菌	大腸菌群	その他
食品(残物・参考品)	4	10		2			2	2												4
計	4	10		2			2	2												4

表6 食中毒・有症苦情及び集団胃腸炎事例のノロウイルス検出事例数（月別）

	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
食中毒・有症苦情				1				1	2	1		1	6
食中毒以外の集団胃腸炎	2	2						1		1	1		7
計	2	2		1				2	2	2	1	1	13

3) 感染症担当

感染症法に基づく細菌検査（健康診断）及び保健所等から依頼されるその他の検査を実施した。検体数及び項目数を表 8 に示す。

表 8 検体数総括

区 分	検体数	項目数
感染症法に基づく細菌検査	289	289
その他の依頼検査	107	107
計	396	396

(1) 感染症法に基づく細菌検査

感染症法に基づく細菌検査（健康診断）は 289 件であった。それらの依頼別検体数を表 9 に、詳細を「Ⅷ 資料（令

和 3 年度 感染症（三類）発生状況）」に示す。

(2) その他の依頼検査

その他の依頼検査の内訳を表 10 に示す。

表 10 依頼検査の内訳

区 分	検体数	検査項目 (件数)
病原菌同定検査	76	腸管出血性大腸菌 (76)
IS-printing system 解析	6	腸管出血性大腸菌 O157 (6)
分子疫学解析 (PFGE)	25	腸管出血性大腸菌 (20) 薬剤耐性菌 (5)
計	107	(107)

表 9 感染症法に基づく細菌検査依頼別検体数

区 分	東	博多	中央	南	城南	早良	西	計
腸管出血性大腸菌	22	52	23	110	25	38	19	289

4 理化学（保健科学課）

非定期業務として、食中毒・相談等に伴う保健所からの依頼検査、行政機関からのその他の依頼検査、血中PCBの検査を実施した。検体数及び項目数を表1に示す。

表1 依頼検査の総括

区分	検体数	項目数
食中毒・相談等に伴う保健所からの依頼検査	31	63
行政機関からのその他の依頼検査	39	172
血中PCBの検査	4	4
計	74	239

1) 食品化学担当

(1) 食中毒・相談等に伴う保健所からの依頼検査

食中毒・相談等に伴う保健所からの依頼検査では、表2のとおり異物の検査を14検体、35項目、ヒスタミンの検査を8検体、8項目実施した。なお、No.7については、サバのヒスタミンによる食中毒と断定された。

(2) 行政機関からのその他の依頼検査

依頼検査内訳を表3に示す。福岡地区水道企業団の依頼により、水の検査を4検体8項目、保健福祉局の依頼により、稚ヤリイカ及びウミシダの検査を5検体、10項

目、いわゆる健康食品の医薬品成分の検査を10検体、70項目実施した。また、博多保健所からの依頼により、消毒副生成物調査の一貫としてサケの水分の検査を4検体、4項目実施した。

2) 微量分析担当

(1) 食中毒・相談等に伴う保健所等からの依頼検査

食中毒・相談等に伴う保健所等からの依頼検査では、表4のとおりクルビタシン、下痢性貝毒、テトラミン、アフラトキシン、テトロドトキシン等の検査を9検体、20項目実施した。

(2) 行政機関からのその他の依頼検査

依頼検査内訳を表5に示す。博多保健所からの依頼により、消毒副生成物調査のため、サケ、アジ、サバ及び消毒液について、クロロフェノール類の検査を16検体、80項目実施した。

(3) 血中PCBの検査

福岡県油症一斉検診に参画した。新型コロナウイルス対策により分析依頼数がかなり少なく、本市には分析依頼がなかったが、関係分析機関の精度管理として、対照血液4検体（ポジティブコントロール1検体及びネガティブコントロール3検体）についてのみ血中PCBの検査を実施した。

表2 食中毒・相談等に伴う保健所からの依頼検査内訳

No.	依頼日	依頼元	検体	主な検査項目	検体数	項目数
1	4月12日	博多	カレー中の異物	検鏡, SEM, EDS	3	9
2	5月26日	中央	菓子パン中の異物	検鏡, ヨウ素デンプン反応	4	8
3	6月4日	早良	チキンカツ中の異物	検鏡, SEM, EDS, FT-IR	1	4
4	6月22日	博多	五目揚げ中の異物	検鏡, SEM, EDS	2	6
5	7月5日	博多	オニオングラタンスープ中の異物	検鏡, FT-IR	3	6
6	10月27日	早良	松前漬	ヒスタミン	1	1
7	11月8日	東	サバ	ヒスタミン	7	7
8	1月27日	東	塩漬赤唐辛子中の異物	検鏡	1	2
計					22	43

表3 行政機関からのその他の依頼検査内訳

No.	依頼日	依頼元	検体	主な検査項目	検体数	項目数
1	4月 7日	水企) 水質センター	水	LC-QTOFMS による未知物質のスクリーニング検査	4	8
2	5月13日	保) 食品衛生検査所	稚ヤリイカ, ウミシダ	カンタキサンチン, ビリルビン	5	10
3	11月18日	博多区	サケ	水分	4	4
4	12月 3日	保) 地域医療課	いわゆる健康食品	医薬品成分	10	70
計					23	92

表4 食中毒・相談等に伴う保健所等からの依頼検査内訳

No.	依頼日	依頼元	検体	主な検査項目	検体数	項目数
1	7月20日	早良区	メロン	ククルビタシン (E, D, B, I)	2	8
2	10月27日	早良区	松前漬	下痢性貝毒, テトラミン	4	8
3	1月 7日	南区	ピスタチオ	検鏡, アフラトキシン	1	2
4	1月31日	保) 食品安全推進課	患者尿及び血清	テトロドトキシン	2	2
計					9	20

表5 行政機関からのその他の依頼検査内訳

No.	依頼日	依頼元	検体	主な検査項目	検体数	項目数
1	11月18日	博多区	サケ	クロロフェノール類	4	20
2	12月 3日	博多区	サケ, アジ, サバ及び消毒液	クロロフェノール類	12	60
計					16	80

5 新型コロナウイルス検査

新型コロナウイルス感染症（COVID-19）は、令和元年12月に中華人民共和国湖北省武漢市において確認され、日本国内でも令和2年1月に初の感染者が報告された。当所においては、令和2年1月27日に第1例目の疑い症例の検査を行い、以降、継続して検査を実施した。

1) 検査実績

月別のSARS-CoV-2検査数、陽性数、変異株スクリーニング検査数及びゲノム解析実施数を表1に示す。

(1) SARS-CoV-2 検査

令和3年度は58,460検体の検査を実施し、8,375検体が陽性であった。

(2) 変異株スクリーニング検査

令和3年度はスパイクタンパク質のN501Y変異株スクリーニング検査を4月から6月にかけて1,350検体、スパイクタンパク質のL452R変異株スクリーニング検査を6月から1月にかけて1,821検体実施した。N501Y変異株スクリーニング検査ではアルファ株疑いを1,110検体検出した。L452R変異株スクリーニング検査では、6月から12月にかけてデルタ株疑いを910検体、12月から1月にかけてオミクロン株疑いを324検体検出した。

(3) ゲノム解析

令和3年9月末に次世代シーケンスシステムを導入し、12月からゲノム解析を開始した。969検体のゲノム解析を実施し、デルタ株を47検体、オミクロン株を728検体検出した。

2) 検査体制

SARS-CoV-2検査数については昨年と同様、1日当たり最大500検体の検査体制を継続した。ゲノム解析については、1週間当たり94検体の検査が可能である。

(1) 対応人員の確保

ウイルス担当職員だけでなく、他の保健科学課職員もトレーニングを行い、交代で検査に従事した。また、福岡市保健環境研究所新型インフルエンザ等検査対応マニュアル等に基づき、検査数の増加に合わせ、環境科学課職員2名に兼任辞令を発令し、検査人員を増やして対応した。検体受付については、環境科学課職員も交代で従事することで対応した。

(2) 検査設備の増強

検査機器の新規導入を行い検査設備の増強を行った（表2）。

表2 検査設備の増強

年月	導入機器・設備
令和3年9月	次世代シーケンスシステム1台 クリーンベンチ2台 薬用保冷庫1台
令和4年1月	薬用冷凍庫1台

(3) 業務の効率化

感染拡大の長期化に伴い、新型コロナウイルス検査と通常業務を併行して行う体制へと変更する必要が生じた。そこで、迅速かつ正確に多検体を検査できるような検査手法の改善等、業務の効率化を行った。

表1 SARS-CoV-2検査数、陽性数、変異株スクリーニング検査数及びゲノム解析実施数（月別）

	令和3年										令和4年			計
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3		
SARS-CoV-2 検査数	6,823	10,951	1,722	5,164	11,439	5,924	454	341	497	7,832	3,897	3,416	58,460	
SARS-CoV-2 陽性数	584	782	117	512	2,069	862	59	8	36	1,470	1,145	731	8,375	
N501Y 変異株 PCR 検査数	502	825	23										1,350	
L452R 変異株 PCR 検査数			102	381	862			5	34	437			1,821	
ゲノム解析									52	91	278	548	969	

IV 情報発信・提供事業

1 保健環境学習室「まもる一む福岡」

保健や環境に関する情報の提供と学習の場として、子どもから大人まで楽しく学べる保健環境学習室「まもる一む福岡」を保健環境研究所に併設している。

映像クイズや実験など体験しながら学ぶ「体験学習ゾーン」とタッチパネルでの学習クイズや展示物を見て学ぶ「展示学習ゾーン」を開設しており、保健や環境に関する書籍・DVD 等教材の無料貸出を行っているほか、週末には、専門家による講座や体験型イベント等を開催している。

また、環境保全活動に取り組む NPO 団体や個人等の交流・連携の支援も行っており、福岡市の活動者たちが情報交換しあう交流会等を開催している。

令和 3 年度来館者数は 4,506 人であり、新型コロナウイルス感染拡大防止のため臨時休館（5/12～6/20, 8/9～9/30）やイベントの定員制限を行った影響等で、前年度に引き続き、来館者数は大きく減少した。施設の運営にあたっては、消毒や検温など基本的な感染対策を徹底したほか、感染状況に応じてオンライン講座（年間通じての参加者数計 107 人）に変更するなど、手段を工夫しながら事業を実施した。

来館者 人数	大人・子ども別内訳		団体・一般別内訳	
	大人	子ども	団体	一般
4,506 人	2,207 人	2,299 人	867 人	3,639 人

書籍・DVD 等 の貸出	利用者数	貸出数
	687 人	1,843 冊

1) 企画イベント

環境や保健衛生、生物多様性をテーマに、子どもから大人までを対象とした講座や観察会等を実施した。

講座名	対象	回数	参加者数	プログラム
特別講座	小学生～大人	14 回	275 (31) 人	福岡のシロウオの話と生き物の豊かなまちづくり、 こんなにありますいろいろな食中毒 等
実験教室	小学生	8 回	214 人	ハンドメイド化粧水を作ろう、 昆虫標本づくり 等
ラボ体験	子ども～大人	14 回	290 人	カブトガニのペーパークラフト、 何のニオイかあててみよう 等
カブトガニ観察会	子ども～大人	3 回	73 人	
連携講座	子ども～大人	3 回	92 人	動物園のお仕事いろいろ、星空教室 等

※ () 内はオンライン参加者数(内数)



博多湾にはどんな魚がいる？見てさわって、
環境 DNA で調べる魚類の多様性



線虫がん検査の話



あっとびっくり，測ってみよう放射線



もっとわれないシャボン玉を作ろう

2) 常設体験プログラム

クイズを中心に保健や環境について学ぶ映像シアター「ガイア」や，実験や工作などを通して学ぶミラクルラボ体験教室を随時実施した。

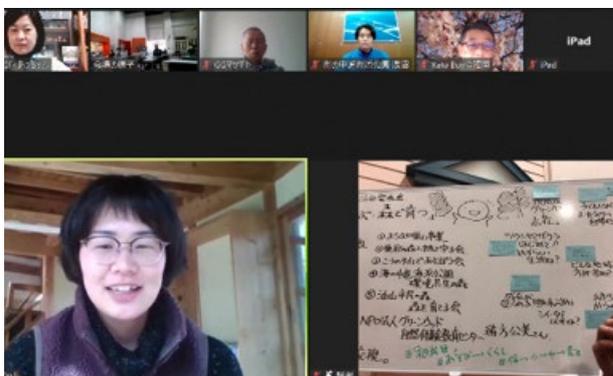
	実施回数	利用者数	プログラム
映像シアター「ガイア」	56 回	977 人	海の色のみみつ，おうちがなくなる？ 等
ミラクルラボ体験教室	31 回	670 人	色を分離してみよう，バランストンボ 等

3) NPO 等との共働・連携

環境保全活動推進のための連携体制の構築を目指し，環境保全活動に取り組む NPO 団体や個人，事業者等が，交流や情報交換を行う場として，「生きものと私たちの暮らしトーク・カフェ」「ふくおか環境連絡交流会」「ふくおか環境活動発表会」を開催した。前年度に引き続き，新型コロナウイルス感染症感染拡大防止のため，オンライン参加も可能な形での開催とした。

講座名	回数	参加者数	プログラム
生きものと私たちの暮らし トーク・カフェ	3 回	59 (42) 人	子どもの遊びと自然との出会い， 秋の野草と Plantago な暮らし， 動物を描くという表現
ふくおか環境連絡交流会	1 回	23 (23) 人	生きもの写真でかたろう
ふくおか環境活動発表会	1 回	22 (11) 人	森で育つ・森で学ぶ

※ () 内はオンライン参加者数(内数)



ふくおか環境活動発表会「森で育つ・森で学ぶ」
(オンライン配信の様子)



トーク・カフェ
「子どもの遊びと自然との出会い」

4) 環境活動 NEWS の発行

環境活動を行う NPO 団体や個人、事業者等の交流や連携を支援する取組みについて、情報発信を行った。

No.	発行月
環境活動 NEWS5 号	R3. 12 月
環境活動 NEWS6 号	R4. 3 月

2 体験学習、講座等

1) ほかんけん研究者体験

新型コロナウイルス感染症感染拡大防止のため、令和 3 年度は開催なし。

2) 出前講座

福岡市では、平成 13 年 11 月から市の担当職員が地域に出向いて、市の取り組みや暮らしに役立つ情報などを説明する「出前講座」を行っており、令和 3 年度は 2 つのテーマで募集した。

令和 3 年度テーマ	実施回数	参加者数
捨てないで！「使用済小型家電」は貴重な資源！ (使用済小型家電のリサイクル)	1 回	17 人
食品添加物の話	0 回	0 人
計	1 回	17 人

3) 環境フェスティバルへの出展

例年、環境関連情報の発信のためブース出展を行っているが、令和 3 年度は新型コロナウイルス感染拡大の影響でオンライン開催となり、専用ホームページで活動内容などを紹介した。

○開催期間 令和 3 年 12 月 10 日（金）～令和 4 年 1 月 10 日（月祝）

○会場 オンライン開催

3 施設見学・視察の受け入れ

区分	回数	延人数
学校関係	1 回	11 人
行政関係	1 回	18 人

4 広報誌等における情報の発信

1) 「ほかんけんだより」の発行

市民へ保健衛生に関する情報の発信を行った。

No.	発行月	掲載記事
第 29 号	R3. 5 月	新型コロナウイルス検査の最前線～大量検体に対しても迅速に～

2) マスコミを通じた情報提供

テレビ、新聞等を通して、広く市民に保健や環境に関する情報の提供を行った。

期 日	内 容	取材機関
R3. 6.29	(まもる一む福岡) 生きものと私たちのくらしトーク・カフェ 「子どもの遊びと自然との出会い」の告知	西日本新聞
R3. 7.16	(まもる一む福岡) 「採るぞ！知るぞ！学ぶぞ！この夏のダーウ インは君だ！」の告知	糸島新聞
R3.10.22	福岡市保健環境研究所について (特集記事)	読売新聞
R3.10.27	福岡市保健環境研究所について (特集記事)	朝日新聞
R3.11.12	(まもる一む福岡) 生きものと私たちのくらしトーク・カフェ 「動物を描くという表現」の告知	西日本新聞

3) インターネット等による情報発信

保健環境研究所のホームページ (<https://www.city.fukuoka.lg.jp/hokanken/>) に業務内容や調査研究、所報等の他、保健や環境に関する各種情報を定期的に掲載して情報発信を行った。併せて、市環境局の facebook (<https://www.facebook.com/fukuoka.ecofes>) においても環境や保健に関する各種情報を定期的に発信した。

5 調査研究等報告会

1) 保環研 (廃棄物担当) 業務報告会

業務上関連のある所属の職員を対象に、廃棄物担当で実施した各種検査や調査研究の報告会を開催した。

- 開催日 令和3年12月24日(金) 14:00~16:00
- 会場 オンライン開催
- 参加者数 21名
- プログラム
 - ①埋立場の堤内貯留時における水質調査
 - ②排水処理キレート剤の違いによる工場排水のよう素消費量調査
 - ③家庭系可燃ごみ袋中の雑がみ等排出状況調査
 - ④小型家電回収ボックスによる回収状況調査
 - ⑤令和3年度ペットベール調査結果

2) 保健環境研究所保健科学課業務報告会

業務上関連のある所属の職員を対象に、保健科学課で実施した各種検査や調査研究の報告会を書面で開催した。

- 開催日 令和4年3月16日(水)~3月29日(火)
- 参加者数 133名
- プログラム
 - ①福岡市における動物性自然毒食中毒事例と検査体制について
 - ②辛子めんたいこ及びたらこ中の亜硝酸根の除去検査状況と検査の信頼性確保
 - ③粘液胞子虫による寄生虫性食中毒疑い事例の検査について

※新型コロナウイルス感染症の影響等により、令和3年度は「県内保健環境研究所合同成果発表会」の開催なし。

V 技 術 研 修 等

1 指導研修

1) 研修生受入

研修・実習内容	日程	研修生・実習生	開催方式	対応課
令和3年度新任食品衛生監視員研修	6/28	新任食品衛生監視員	書面開催	保健科学課

2) 講師派遣

用務	日程	主催	派遣先	派遣職員数
2021年度公益社団法人日本技術士会九州本部年次大会（第56回）及び講演会における講師派遣 「新型コロナウイルス感染症の検査と地方衛生研究所の役割」	7/17	公益社団法人日本技術士会九州本部	福岡市	保健環境研究所長 1名
令和3年度火災調査科教育における講師派遣	7/30	消防局消防学校教育課	福岡市消防学校	環境科学課 1名
JAPIC 環境委員会第16回ブルーカーボン研究会における講師派遣 「博多湾の生態系に着目した活動事例等の紹介」	11/2	JAPIC（一般社団法人日本プロジェクト産業協議会）	WEB開催 （東京都中央区）	環境科学課長 1名
新年のつどいにおける講師派遣 「新型コロナウイルスと水環境」	1/11	九州ウォータークラブ	福岡市	保健環境研究所長 1名

2 学会、研修等（WEB等を含む）

1) 学会等

用務	日程	主催	開催方式 （開催都市）	参加職員数
大気環境学会関東支部 科学コミュニケーション部会キックオフセミナー	5/20	大気環境学会関東支部科学コミュニケーション部会	WEB開催	環境科学課 3名
大気環境学会関東支部講演会	5/28	大気環境学会関東支部	WEB開催	環境科学課 3名
II型共同研究「光化学オキシダントおよびPM _{2.5} 汚染の地域的・気象的要因の解明」PM高濃度気象解析グループ会合①	6/10	国立環境研究所及び地方環境研究所	WEB開催	環境科学課 2名
II型共同研究「光化学オキシダントおよびPM _{2.5} 汚染の地域的・気象的要因の解明」PM高濃度気象解析グループ会合②	6/16	国立環境研究所及び地方環境研究所	WEB開催	環境科学課 3名
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」令和3年度全体会議（第1回）	6/18	国立環境研究所及び地方環境研究所	WEB開催	環境科学課 3名
国立研究開発法人国立環境研究所公開シンポジウム2021	8/17	国立環境研究所	WEB開催	環境科学課 1名

用 務	日 程	主 催	開 催 方 式 (開催都市)	参 加 職 員 数
大気環境モデリング分科会講演会	9/14	大気環境学会大気環境モデリング分科会	WEB開催	環境科学課 3名
環境大気モニタリング分科会講演会	9/15	大気環境学会環境大気モニタリング分科会	WEB開催	環境科学課 3名
酸性雨分科会講演会	9/17	大気環境学会酸性雨分科会	WEB開催	環境科学課 3名
第3回SFTS研究会・学術集会	9/17	国立感染症研究所	WEB開催 (東京都)	保健科学課 4名
都市大気エアロゾル分科会講演会	9/21	大気環境学会都市大気エアロゾル分科会	WEB開催	環境科学課 3名
第47回九州衛生環境技術協議会	10/7～8	九州衛生環境技術協議会	WEB・書面開催 (佐賀県)	環境科学課 8名 保健科学課 6名
第32回廃棄物資源循環学会研究発表会	10/25～27	一般社団法人廃棄物資源循環学会	WEB開催	環境科学課 3名
II型共同研究「里海里湖流域圏が形成する生態系機能・生態系サービスとその環境価値に関する研究」令和3年度第1回連絡会議	11/2	国立環境研究所及び地方環境研究所	WEB開催	環境科学課 3名
令和3年度地方衛生研究所全国協議会近畿支部 自然毒部会研究発表会	11/5	地方衛生研究所全国協議会近畿支部	WEB開催 (奈良県)	保健科学課 11名
第48回環境保全・公害防止研究発表会	11/18～19	環境省及び全国環境研協議会	WEB開催	環境科学課 2名
全国大気汚染防止連絡協議会第66回全国大会	11/19	全国大気汚染防止連絡協議会	WEB開催	環境科学課 2名
第58回全国衛生化学技術協議会年会	11/25～26	全国衛生化学技術協議会	WEB開催 (名古屋市)	保健科学課 9名
第23回火災調査研究発表会	12/14～15	福岡市火災科学調査研究会	会場 (福岡市)	環境科学課 4名
大気環境学会中部支部講演会	1/11	大気環境学会中部支部	WEB開催	環境科学課 3名
令和3年度 化学物質環境実態調査環境科学セミナー	1/17	環境省	WEB開催	環境科学課 1名
第67回日本水環境学会セミナー	1/21	日本水環境学会	WEB開催	環境科学課 2名
第43回全国都市清掃研究・事例発表会	1/25～27	公益社団法人全国都市清掃会議	書面開催	環境科学課 1名
第37回全国環境研究所交流シンポジウム	2/16	国立環境研究所	WEB開催	環境科学課 6名

用 務	日 程	主 催	開 催 方 式 (開催都市)	参 加 職 員 数
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」令和3年度全体会議（第2回）	2/22	国立環境研究所及び地方環境研究所	WEB開催	環境科学課 2名
令和3年度地域保健総合推進事業九州ブロック模擬訓練事業結果検討会議	2/25	地方衛生研究所全国協議会	WEB開催 (福岡県)	保健科学課 2名
II型共同研究「里海里湖流域圏が形成する生態系機能・生態系サービスとその環境価値に関する研究」令和3年度第2回連絡会議	2/28	国立環境研究所及び地方環境研究所	WEB開催	環境科学課 3名
東アジア域の化学輸送モデルの現状と今後の展開に関する研究集会	3/3	九州大学応用力学研究所全国共同利用研究集会	WEB開催	環境科学課 1名
日本農薬学会	3/7～9	日本農薬学会	WEB開催	保健科学課 5名
第56回日本水環境学会年会	3/16～18	公益社団法人 日本水環境学会	WEB開催 (富山県)	環境科学課 3名
関東地方大気環境対策推進連絡会・大気環境学会関東支部粒子状物質部会講演会	3/18	関東地方大気環境対策推進連絡会	WEB開催	環境科学課 3名
II型共同研究「災害時等の緊急調査を想定したGC/MSによる化学物質の網羅的簡易迅速測定法の開発」最終ミーティング	3/25	国立環境研究所及び地方環境研究所	WEB開催	環境科学課 3名

2) 研修等

用 務	日 程	主 催	開 催 方 式 (開催都市)	参 加 職 員 数
第4回コロナゲノムNGS技術研修会	5/17～19	国立感染症研究所	WEB開催 (東京都)	保健科学課 4名
衛生微生物技術協議会第41回研究会	6/9～10	国立感染症研究所	WEB開催 (東京都)	保健科学課 11名
第5回コロナゲノムNGS技術研修会	7/5～7	国立感染症研究所	WEB開催 (東京都)	保健科学課 4名
衛生微生物協議会アルボウイルスおよびリケッチアレファレンスセンター等関連会議	7/9	国立感染症研究所	WEB開催 (東京都)	保健科学課 3名
第6回コロナゲノムNGS技術研修会	8/19	国立感染症研究所	WEB開催 (東京都)	保健科学課 4名
II型共同研究「災害時等の緊急調査を想定したGC/MSによる化学物質の網羅的簡易迅速測定法の開発」オンライン研修会	8/24, 27	国立環境研究所及び地方環境研究所	WEB開催	環境科学課 3名

用 務	日 程	主 催	開 催 方 式 (開催都市)	参 加 職 員 数
令和3年度環境研究総合推進費 S17 セミナー「化学物質事故等に備えた化学物質分析データベースに関するセミナー」	9/2	国立保健医療科学院 生活環境研究部・国立環境研究所環境リスク・健康領域	WEB開催	環境科学課 3名
令和3年度 動物由来感染症レファレンスセンター Web ミーティング	9/6	国立感染症研究所	WEB 開催 (東京都)	保健科学課 3名
水質汚濁に係る環境基準の見直し等に関する説明会	9/9	環境省	WEB 開催	環境科学課 1名
新型コロナウイルス感染拡大防止に向けた地域プラットフォーム形成シンポジウム 第2回テーマ：「新型コロナウイルス感染症最前線の動きと感染防止に向けた新たな PCR 検査体制」	9/24	公益財団法人 全日本科学技術協会	WEB 開催	保健科学課 4名
令和3年度関東支部オンライン施設見学会	10/5	一般社団法人廃棄物資源循環学会関東支部	WEB 開催	環境科学課 1名
第7回コロナゲノム NGS 技術研修会	10/5～7	国立感染症研究所	WEB 開催 (東京都)	保健科学課 4名
令和3年度薬剤耐性菌の検査に関する研修	10/20～21	国立感染症研究所	WEB 開催 (東京都)	保健科学課 4名
放射線モニタリング研修会	10/28	福岡県環境部環境保全課	WEB 開催	環境科学課 2名
オフフレーバー研究会 第11回勉強会	11/16	一般財団法人 オフフレーバー研究会	WEB 開催	保健科学課 6名
令和3年度地域保健総合推進事業に基づく地域専門家会議(九州ブロック)細菌感染症とゲノム解析について	11/25	地方衛生研究所全国協議会	WEB 開催 (福岡県)	保健科学課 6名
アニサキスを中心とした寄生虫性食中毒に関する技術講習会	11/26	地方衛生研究所全国協議会	WEB 開催	保健科学課 5名
「災害事故対応に向けた講習会」の開催について	12/7	環境省	WEB 開催	環境科学課 3名
シンポジウム「新型コロナウイルス感染症～今後の発生時に備えた体制強化に向けて～」	12/14	日本公衆衛生協会	WEB 開催	保健科学課 5名
ISO/IEC 17025:2017 規格の監査研修会	1/12	公益社団法人日本食品衛生協会	WEB 開催	保健科学課 1名
第8回コロナゲノム NGS 技術研修会	1/12～14	国立感染症研究所	会場 (東京都 新宿区)	保健科学課 1名

用 務	日 程	主 催	開 催 方 式 (開催都市)	参 加 職 員 数
令和3年度衛生化学分野研修会	1/21	地方衛生研究所全国協議会	WEB開催	保健科学課 5名
令和3年度検査機関に対する検査能力・精度管理等の向上を目的とした講習会	1/24～25	国立感染症研究所	WEB開催 (東京都)	保健科学課 2名
第35回公衆衛生情報研究協議会研究会	1/27～28	国立保健医療科学院	WEB開催	保健科学課 5名
令和3年度希少感染症診断技術研修会	2/17～18	厚生労働省健康局結核感染症課	WEB開催 (東京都)	保健科学課 12名
令和3年度ヒアリング講習会	2/25	環境省	WEB開催	環境科学課 1名
大気汚染シミュレーション支援システム講習会	2/25	国立環境研究所	WEB開催	環境科学課 1名
第9回コロナゲノムNGS技術研修会	3/23	国立感染症研究所	WEB開催 (東京都)	保健科学課 5名

VI 調 査 ・ 研 究

福岡市における PM_{2.5} 各成分の経年変化 及び発生源寄与割合の推移

佐野七穂・副田大介・辻井温子・松本弘子

福岡市保健環境研究所環境科学課

Trends in Chemical Composition and Source Apportionment of PM_{2.5} in Fukuoka City

Nanaho SANO, Daisuke SOEDA, Atsuko TSUJII and Hiroko MATSUMOTO

Environmental Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

Summary

We started analyzing the components of PM_{2.5} in the autumn of 2011 in Fukuoka City. We summarized the annual variation in the chemical composition of PM_{2.5} to evaluate trends in source apportionment using the PMF and CMB methods. The average annual concentration of mass gradually decreased in Shiyakusho and Motooka. SO₄²⁻, NH₄⁺, and EC showed a downward trend while NO₃⁻, OC, and inorganic element components did not. Pb/Zn showed a downward trend. It was estimated that the contribution rate from the continent decreased in Shiyakusho and Motooka. The results calculated using the PMF method revealed that the contribution ratio of coal and sulfate decreased and the contribution ratio of nitrates increased. The results from the CMB method revealed that the contribution ratio of sulfate tended to decrease, and the contribution ratio of nitrate and organic particles tended to increase. The source apportionment calculated using the PMF and CMB methods indicated a trend of decreasing sulfate and increasing nitrate.

Key Words : 微小粒子状物質 PM_{2.5}, 成分組成 Chemical Composition, 経年変化 Annual Variation, 発生源寄与割合 Source Apportionment

1 はじめに

微小粒子状物質（以下、「PM_{2.5}」とする。）は肺の奥深くまで入りやすく、喘息などの呼吸器系疾患の健康影響が懸念されている物質であることから、平成 21 年 9 月に環境基準が設定された¹⁾。また、「大気汚染防止法第 22 条の規定に基づく大気汚染の常時監視に関する事務の処理基準」²⁾及び「環境大気常時監視マニュアル」³⁾が平成 22 年 3 月に改正されたことにより、効果的な対策を検討するため、質量濃度測定に加え、PM_{2.5}の発生源寄与割合の推計に資する成分分析の実施などが追記された。福岡市では、これを踏まえて、平成 23 年秋季より PM_{2.5}の成分測定を市役所測定局（以下、「市役所局」とする。）で開始した。平成 25 年度からは元岡測定局（以下、「元岡局」とする。）、平成 26 年度からは西新測定局（以下、「西新局」とする。）をそれぞれ追加し、西新局は平成 30 年度まで成分測定を実施した。

本市の PM_{2.5}の質量濃度は、全国同様に減少傾向であり、令和 3 年度には全局で環境基準を達成した^{4, 5)}。本市は九州北部に位置しており、地理的に大陸からの影響を受けやすい⁶⁾が、都市型の地域汚染や火山の影響も考えられる⁷⁾ことから、PM_{2.5}の発生源寄与を把握することは重要である。そこで、これまでの PM_{2.5}質量濃度及び各成分の経年変化についてとりまとめるとともに、Positive Matrix Factorization (PMF) 法及び Chemical Mass Balance (CMB) 法を用い、本市における発生源寄与割合の推移を評価したので結果を報告する。

2 方法

2.1 測定地点及び測定期間

測定地点である大気常時監視測定局の市役所局（北緯 33 度 35 分，東経 130 度 24 分），元岡局（北緯 33

度 35 分, 東経 130 度 15 分) 及び西新局 (北緯 33 度 35 分, 東経 130 度 21 分) を Fig. 1 に示す. 市役所局は, 本市の中心地である天神に位置する一般環境大気測定局である. 用途区分は商業地域であり, 周辺には多くの商業施設が立ち並ぶとともに, 交通の要所となっている. 元岡局は, 市役所局から西に約 14 km の場所に位置する一般環境大気測定局である. 用途区分は市街化調整区域であり, 周辺には住宅と田畑がある. 西新局は, 市役所局と元岡局の間に位置する自動車排出ガス測定局である. 用途区分は商業地域で, 周辺には商業施設が多く, 市道千代今宿線交差点に近い.

測定は, 平成 24 年度～令和 2 年度にかけて, 春季 (5 月), 夏季 (7～8 月), 秋季 (10～11 月) 及び冬季 (1～2 月) の各季節 2 週間, 全測定局同時に試料採取を実施した.

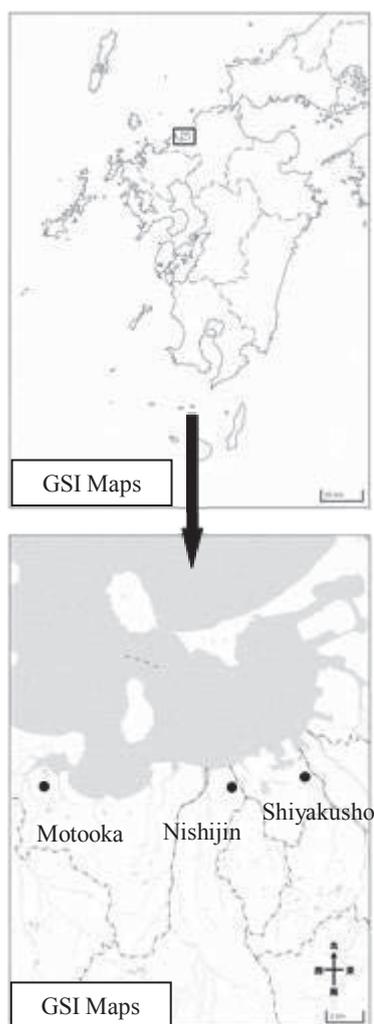


Fig. 1 Map of sampling site

2.2 試料採取及び測定方法

試料採取及び測定方法は, 「大気中微小粒子状物質

(PM_{2.5}) 成分測定マニュアル」⁸⁾ に従った.

PM_{2.5}採取は, すべての地点でローボリウムエアースンプラーを用いて行った. フィルターはサポートリング付き PTFE 及び石英フィルターを使用した. 流速はすべて 16.7 L/min で採取した.

2.2.1 質量濃度

質量濃度測定には PTFE フィルターを用いた. PM_{2.5}質量濃度は, 捕集前後に PTFE フィルターを温度 21.5±1.5 °C, 相対湿度 35±5 %の室内で 24 時間以上静置したものを秤量し, 捕集前後の差によって求めた.

2.2.2 イオン成分

イオン成分分析には石英フィルターを用いた. 石英フィルターの 1/4 片を超純水 10 mL で 20 分間超音波抽出し, 孔径 0.45 μm の PTFE ディスクフィルターでろ過後, イオンクロマトグラフ (Dionex 製:平成 28 年度まで ICS-1600, 2100, 平成 29 年度以降 ICS-1100, 2100) で測定した. 測定項目は, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ の 8 項目とした.

2.2.3 炭素成分

炭素成分分析には, 石英フィルターの 1 cm² を使用し, 炭素分析装置 (Sunset Laboratory 製:ラボモデル) で IMPROVE プロトコルに従い測定した. 測定項目は OC1, OC2, OC3, OC4, EC1, EC2, EC3, OCPyro の 8 項目とした. 有機炭素 (OC) は OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OCPyro, 元素状炭素 (EC) は EC = EC1 + EC2 + EC3 - OCPyro で算出した.

2.2.4 無機元素成分

無機元素成分分析には PTFE フィルターを用いた. 圧力容器分解装置 (令和元年度まで Perkin Elmer 製: Multiwave, 令和 2 年度は Anton paar 製: Multiwave PRO) により酸分解し, ICP-MS (平成 28 年度夏季まで Agilent 製: 7700x, 平成 28 年度秋季以降 Thermo Fisher Scientific 製: iCAP RQ) により, Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Hf, W, Ta, Th, Pb の 29 元素を分析した. また, エネルギー分散型蛍光 X 線装置 (平成 27 年度まで島津製作所製: EDX-900HS, 平成 28 年度以降 Bruker 製: S2 RANGER) により, Si を分析した.

2.3 解析期間

PM_{2.5}質量濃度及び各成分の経年変化は, 市役所局, 元岡局の平成 25 年度から令和 2 年度までの測定結果^{9～16)} を対象とした. また, PMF 法及び CMB 法による発生源寄与割合の推定には, 平成 24 年度から令和 2 年度までの市役所局, 平成 25 年度から令和 2 年度までの元岡局に加え, 西新局の平成 26 年度から 30 年度までの測定結果^{9～16)} を用いた.

3 結果及び考察

3.1 PM_{2.5}各成分の経年変化

3.1.1 PM_{2.5}質量濃度及び各成分の経年変化

市役所局及び元岡局（以下、「両局」とする。）のPM_{2.5}の質量濃度及び各成分（イオン成分、炭素成分、無機元素成分）について、平成25年度から令和2年度の4季節全て（以下、「年間」とする。）の平均濃度及び各季節の平均濃度における経年変化を Fig. 2~8 に、経年変化の一次回帰式の傾きを Table 1 に示す。傾きは年度あたりの $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 単位での変化量を表す。

1) 質量濃度

両局の質量濃度の年間及び各季節の平均濃度を Fig. 2 に示す。質量濃度の年間平均濃度は、年度によって増加や減少がみられるものの、両局とも全体的に減少しており、減少量は、市役所局で $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ 、元岡局で $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ であった。

季節別では、春季の減少量が市役所局で $2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ 、元岡局で $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ と、両局ともに春季が最も減少していた。夏季、秋季、冬季においても減少傾向であるが、夏季の減少量は両局とも $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ で、他の季節と比較して減少傾向は顕著ではなかった。春季はアジア大陸起源の汚染物質が長距離輸送によって九州北部に到達することが報告されている⁶⁾が、近年は、中国において、排出対策規制によりPM_{2.5}質量濃度が減少しており¹⁷⁾、本市における春季の質量濃度の顕著な減少に影響していると考えられた。夏季は光化学反応が最も盛んで、光化学オキシダントやPM_{2.5}の生成が促進される。また、太平洋高気圧に支配され、季節風は海洋の清浄な空気を我が国へと運んでいる¹⁸⁾ため、夏季は、国内発生源に起因した地域規模の輸送の影響を受けていた可能性が示唆された。

2) 硫酸イオン (SO₄²⁻)

SO₄²⁻の年間及び各季節の平均濃度を Fig. 3 に示す。SO₄²⁻の年間平均濃度は、両局ともに、減少傾向であった。

季節別では、春季における減少量が、両局とも $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ で、減少が最も顕著であった。夏季、秋季、冬季においても減少傾向がみられたが、夏季の減少量は市役所局で $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ 、元岡局で $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ と、他の季節に比べて減少傾向は緩やかであった。これらの傾向は、質量濃度と同様の理由によるものと考えられた。また、令和2年度夏季は、前年度に比べてSO₄²⁻濃度が高くなっている。SO₄²⁻の国内における主な発生源としては、工場や船舶、発電所等における化石燃料の燃焼に伴う人為由来のもの他、火山や海水などの自然由来のもの等がある¹⁹⁾。気象データの解析から、

太平洋沖に高気圧が停滞しており、約1000 km離れた西之島の噴煙が4~5日かけて福岡に到達したことが明らかになっており²⁰⁾、西之島噴火の影響を受けていた可能性が示唆された。

3) 硝酸イオン (NO₃⁻)

NO₃⁻の年間及び各季節の平均濃度を Fig. 4 に示す。NO₃⁻の年間平均濃度の減少量は、両局ともに、 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ であり、はっきりとした傾向はみられなかった。

季節別のNO₃⁻濃度は、夏季が $0.1\sim 0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、冬季が $1.7\sim 3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、夏季が低く、冬季が高かった。夏季は気温が高く、NO₃⁻（粒子）がHNO₃（気体）へ気化しやすいためと考えられた。

4) アンモニウムイオン (NH₄⁺)

NH₄⁺の年間及び各季節の平均濃度を Fig. 5 に示す。NH₄⁺の年間平均濃度は減少傾向で、減少量は、両局ともに $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ であった。

季節別では、春季、秋季、冬季の減少量が $0.2\sim 0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ であったが、夏季の減少量は $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ と、他の季節に比べて緩やかだった。NH₄⁺の年間及び各季節の平均濃度はSO₄²⁻と同様の傾向を示しており、NH₄⁺は主にSO₄²⁻の対イオンとして存在していることが示唆された。

5) 有機炭素 (OC)

OCの年間及び各季節の平均濃度を Fig. 6 に示す。OCの年間平均濃度について、市役所局では減少傾向はみられなかった。元岡局は、 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ で減少傾向はあったものの、はっきりとした傾向ではなかった。

季節別では、秋季および冬季の減少量は両局とも $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ で、緩やかに減少していた。夏季は平成29年度まで増加傾向であったが、平成30年度以降は年々減少していた。春季は横ばいであった。OCの発生源は自動車排気やバイオマス燃焼等で、一次生成粒子及び二次生成粒子を含む。OCは元岡局より市役所局で高い傾向がみられ、都市地域に由来する自動車排気の影響が一因となった可能性が考えられた。

6) 元素状炭素 (EC)

ECの年間及び各季節の平均濃度を Fig. 7 に示す。ECの年間平均濃度は、両局ともに減少傾向で、減少量は $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ であった。

季節別においても、両局ともに減少傾向で、減少量は $0.1\sim 0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ であった。ECは、炭化水素が高温で不完全燃焼する際などに生成し、その発生源は自動車排気やバイオマス燃焼等による一次生成粒子であるため、交通量の多い市役所局の方が、郊外にある元岡局より高かった可能性が考えられた。

7) 無機元素成分

2.2.4 で示した 30 元素の無機元素成分測定結果を合計した濃度について、年間及び各季節の平均濃度を Fig. 8 に示す。年間平均濃度は、両局ともに減少傾向がみられなかった。

季節別では、市役所局は、冬季で $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ /年の増加傾向がみられたが、春季、夏季、秋季は横ばいであった。元岡局は、春季で $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ /年の減少傾向であったが、夏季、秋季、冬季は横ばいであった。

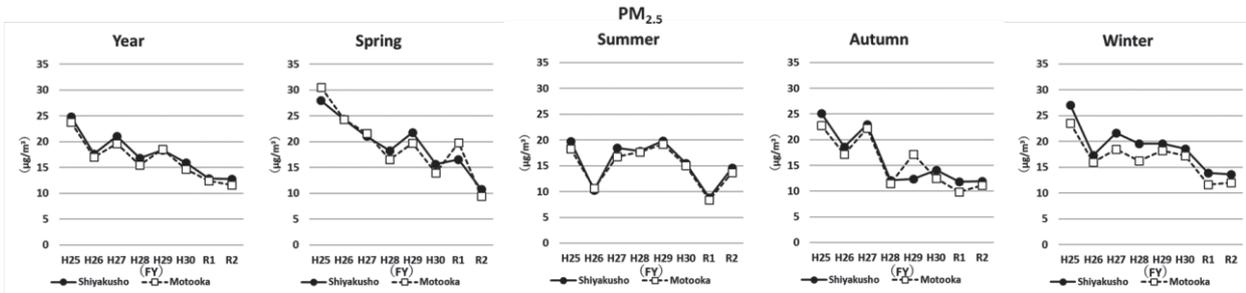


Fig. 2 Trends in the annual mean concentration of $\text{PM}_{2.5}$

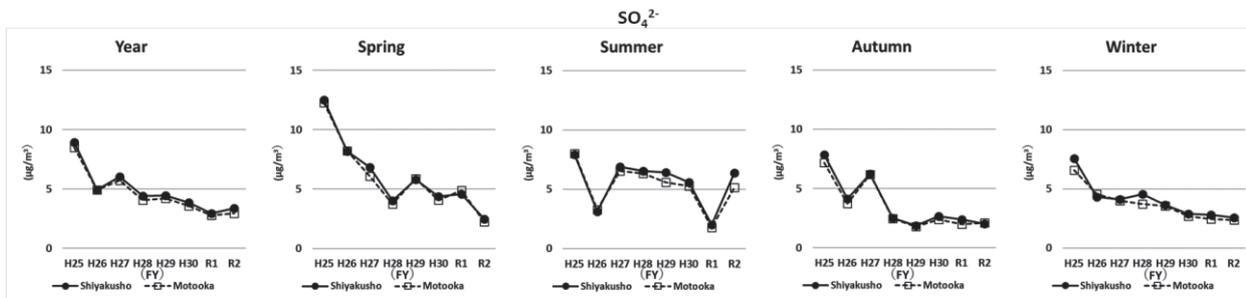


Fig. 3 Trends in the annual mean concentration of SO_4^{2-}

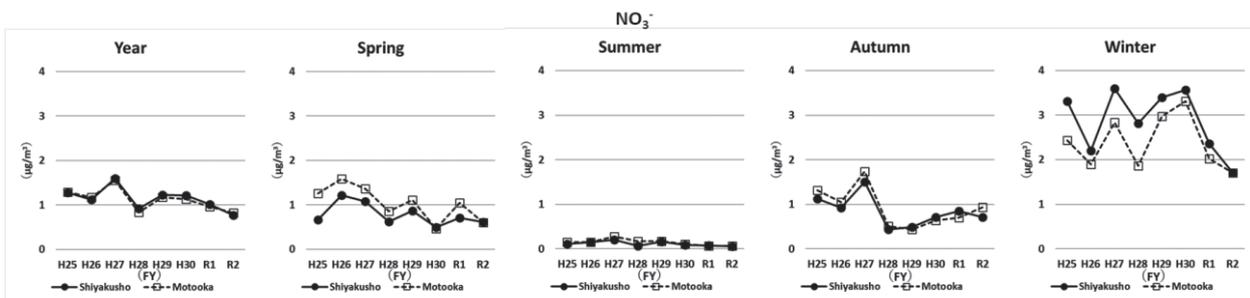


Fig. 4 Trends in the annual mean concentration of NO_3^-

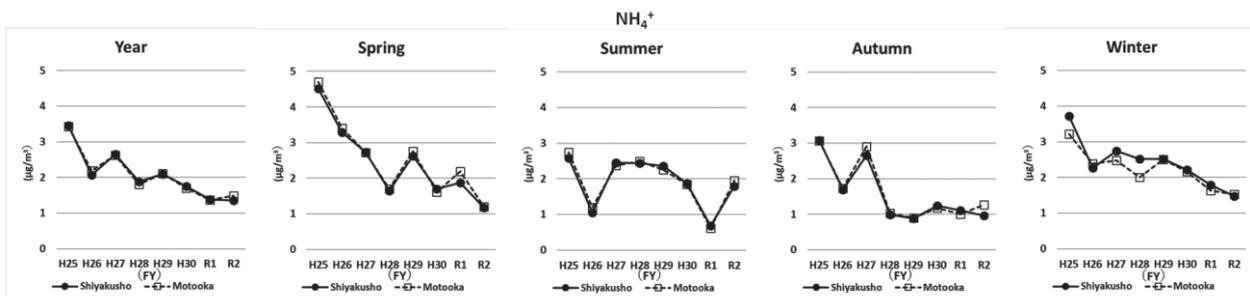


Fig. 5 Trends in the annual mean concentration of NH_4^+

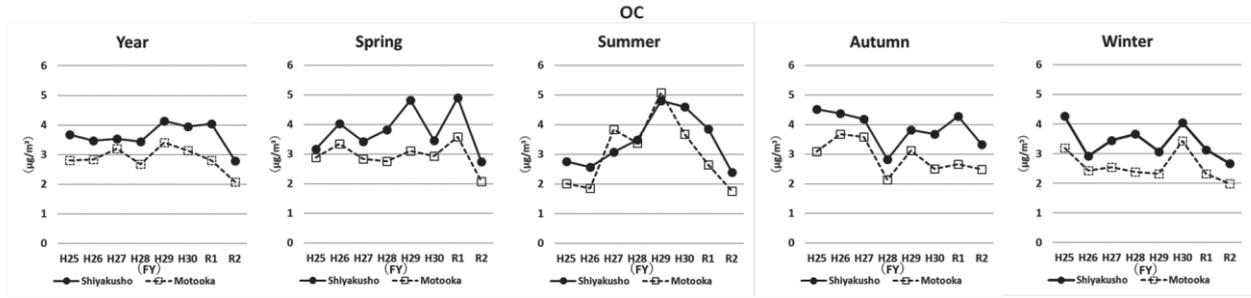


Fig. 6 Trends in the annual mean concentration of OC

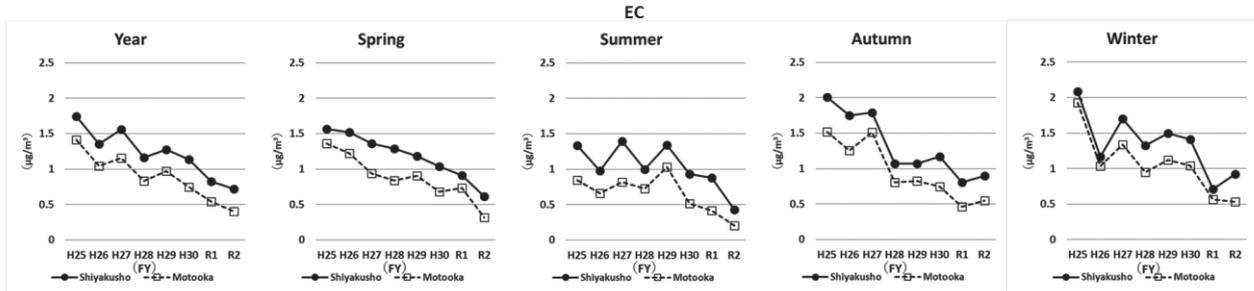


Fig. 7 Trends in the annual mean concentration of EC

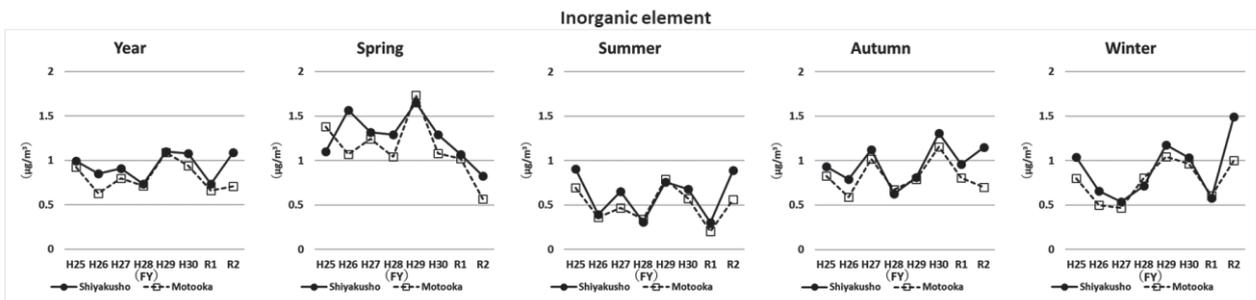


Fig. 8 Trends in the annual mean concentration of inorganic element

Table 1 Slope of linear regression equation($\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{year}$)

		Year	Spring	Summer	Autumn	Winter
Mass Concentration	Shiyakusho	-1.5	-2.1	-0.6	-1.8	-1.4
	Motooka	-1.4	-2.3	-0.6	-1.7	-1.2
SO_4^{2-}	Shiyakusho	-0.7	-1.1	-0.2	-0.7	-0.6
	Motooka	-0.7	-1.1	-0.4	-0.7	-0.5
NO_3^-	Shiyakusho	-0.1	-0.1	0.0	-0.1	-0.1
	Motooka	-0.1	-0.1	0.0	-0.1	0.0
NH_4^+	Shiyakusho	-0.2	-0.4	-0.1	-0.3	-0.2
	Motooka	-0.2	-0.4	-0.1	-0.3	-0.2
OC	Shiyakusho	0.0	0.0	0.1	-0.1	-0.1
	Motooka	-0.1	0.0	0.0	-0.1	-0.1
EC	Shiyakusho	-0.1	-0.1	-0.1	-0.2	-0.1
	Motooka	-0.1	-0.1	-0.1	-0.2	-0.2
inorganic elements	Shiyakusho	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
	Motooka	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0

3.1.2 PM_{2.5} 成分組成比の経年変化

両局におけるPM_{2.5}の各成分(SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, その他のイオン成分, 無機元素成分, OC, EC, その他)の平成25年度から令和2年度の測定結果について, 年間の平均濃度を積み上げたものをFig. 9, 10に示す. 各成分の積み上げが質量濃度を表している. 質量濃度の年間平均濃度は, 両局ともに全体的に緩やかに減少していた.

両局のPM_{2.5}成分組成比の経年変化をFig. 11, 12に示す. PM_{2.5}の平均化学組成は, 都市大気及び郊外大気ともにSO₄²⁻とOCの割合が高い¹⁾⁹⁾. 本市においても, 全ての年度において, SO₄²⁻とOCを合わせた比率が全体の40%を超えていた. SO₄²⁻は, 両局とも減少傾向であった. OC, NO₃については, 両局ともに増加傾向であった.

3.1.3 無機元素濃度比の経年変化

両局の平成25年度から令和2年度の無機元素成分測定結果のうち, V, Mn, Ni, Zn, Pbについて, これらの元素を組み合わせ, 元素濃度比の経年変化をみた.

解析対象としたV, Mn, Ni, Zn, Pbの5元素の主たる発生源はVおよびNiは石油燃焼, Mnは鉄鋼工業, Zn及びPbは廃棄物焼却や鉄鋼業とされている²⁾¹⁾.

1) Pb/Zn比

両局のPb/Zn比の経年変化をFig. 13に示す. 日本海側の大気中のPbは中国大陸における石炭燃焼等の人為起源からもたらされることが示唆されており²⁾²⁾, Pb/Zn比は長距離輸送の指標として取り扱われている²⁾³⁾. Pb/Zn比の経年変化は両局ともに減少傾向であった. Pb/Zn比は国内起源の場合0.2~0.3程度, 大陸起源の場合0.5~0.6程度と推定されており²⁾³⁾, 大陸由来の寄与割合が減少したことが推定された. 季節別でも, 同様に減少傾向であった. また, 両局ともに平成25年度~28年度までは, 冬季のPb/Zn比が高い傾向がみられた. 冬季は西高東低の気圧配置となり, 北西の季節風が卓越し, それに伴う大陸からの輸送¹⁾⁸⁾による可能性が考えられた.

2) V/Mn比

エアロゾル中のVおよびMnについては, 既述したようにVは石油燃焼, Mnは鉄鋼工業が主たる起源である²⁾¹⁾が, その他いずれの元素も土壌にある程度含まれており, 地殻中のV/Mn比は0.16²⁾⁴⁾である. また, 我が国の大気エアロゾル中のV/Mn比は, 微小粒子で0.21~0.28, 粗大粒子で0.1程度, 全粒径で0.2程度であるとされている²⁾³⁾.

両局のV/Mn比の経年変化をFig. 14に示す. V/Mn比の経年変化は, 両局ともに, 平成28年度までは増加

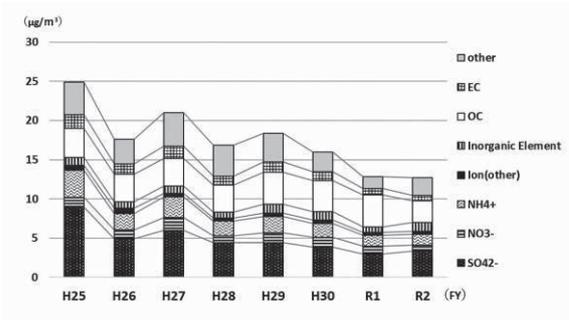


Fig. 9 Trends in the annual mean concentration of PM_{2.5} (Shiyakusho)

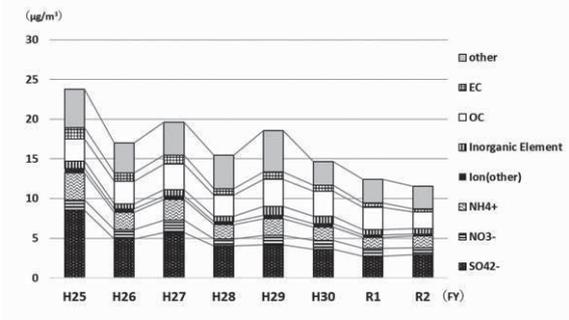


Fig. 10 Trends in the annual mean concentration of PM_{2.5} (Motooka)

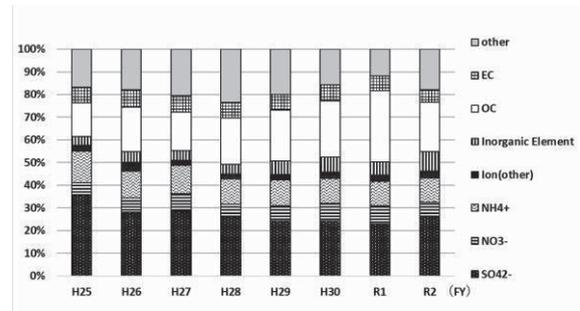


Fig. 11 Trends in the chemical composition of PM_{2.5} (Shiyakusho)

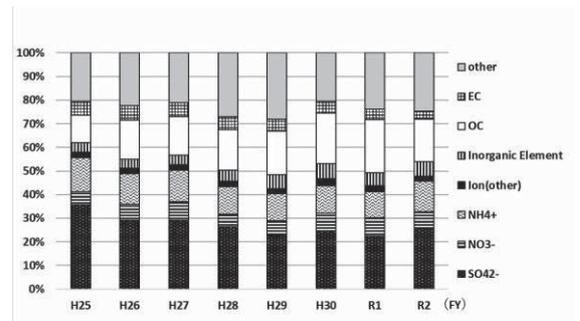


Fig. 12 Trends in the chemical composition of PM_{2.5} (Motooka)

傾向であったが、平成 29 年度から令和 2 年度にかけては減少傾向であった。季節別では、平成 26 年度から令和元年度は、両局ともに、夏季に高く冬季に低くなる傾向がみられた。年平均の V/Mn 比は、令和 2 年度を除いて両局ともに報告値の 0.21~0.28^{2,3)} よりも高く、石油燃焼の影響を強く受けていたと推定された。

3) V/Ni 比

V/Ni 比は、既報では 2.1~3.1 で船舶の影響が大きい可能性があるとしてされている^{2,5)}。重質重油を燃料とした大型船排気の V/Ni 比は 2.6 程度^{2,6)} であり、この値は報告値 2.1~3.1^{2,5)} の範囲内である。両局の V/Ni 比の経年変化を Fig. 15 に示す。両局の V/Ni 比は、平成 25 年度から令和元年度にかけて報告値^{2,5)} と同程度で

あり、船舶の影響を受けている可能性が示唆された。

また、両局ともに平成 28 年度までは増加傾向であったが、平成 29 年度以降減少傾向に転じ、特に令和 2 年度は顕著に減少し、V/Ni 比は 1 以下であった。国際海事機関 (IMO) の海洋汚染防止条約 (MALPOL 条約) 附属書 VI の規定により、令和 2 年 1 月から船舶燃料は原則硫黄分 0.5% 未満とすることが義務付けられた。燃料の変更に伴い、V も減少することが予想され、令和 2 年度の V/Ni 比の減少に影響した可能性が考えられたが、その関連性は不明である。なお、MALPOL 条約改正と新型コロナウイルス流行の時期が重なっており、入港船舶数が減少したことによる影響の可能性も考えられた。

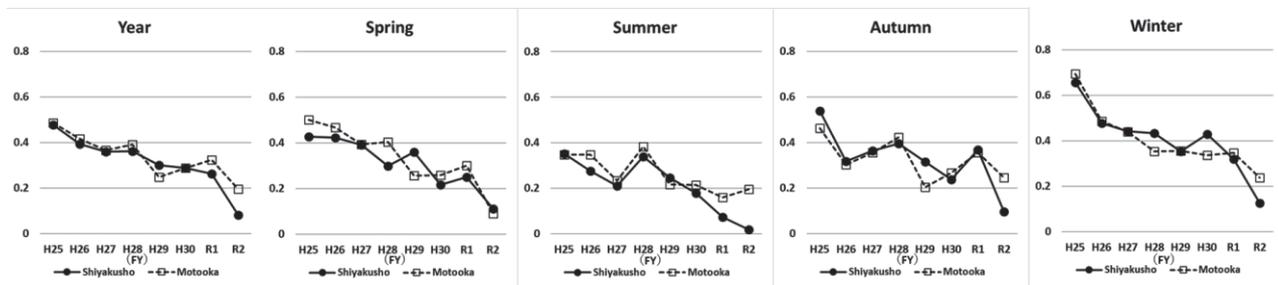


Fig. 13 Trends in the annual mean concentration of Pb/Zn

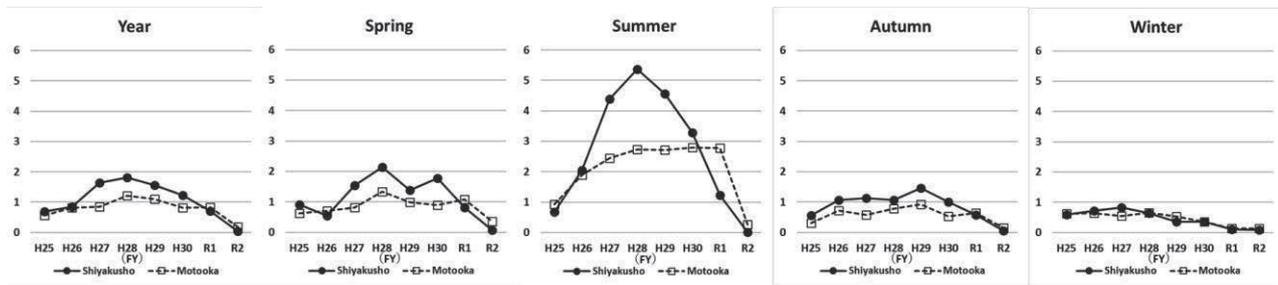


Fig. 14 Trends in the annual mean concentration of V/Mn

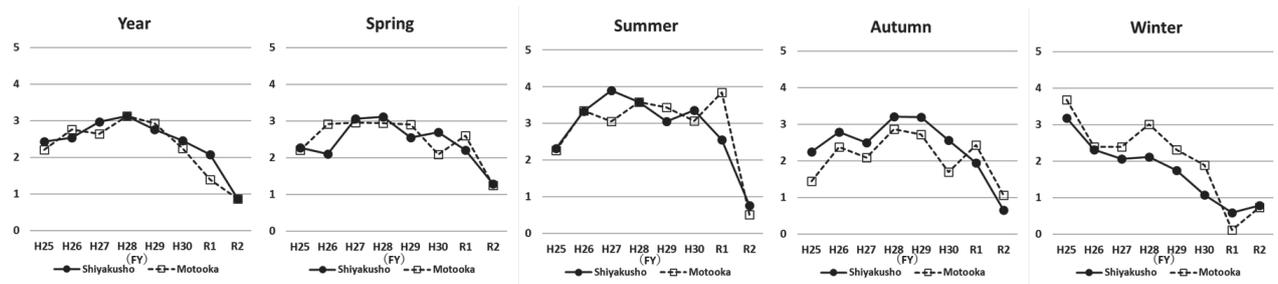


Fig. 15 Trends in the annual mean concentration of V/Ni

3.2 発生源寄与割合の推定

発生源寄与割合の推定は、平成 24 年度から令和 2 年度の市役所局、平成 25 年度から令和 2 年度の元岡局及び平成 26 年度から 30 年度の西新局の測定結果を対象とした。発生源の推定方法には、環境濃度から発生源を推定するレセプターモデルが使用される。今回は PMF 法及び CMB 法を用いた。

3.2.1 測定結果の妥当性評価

解析に用いる測定データについて、結果の妥当性を評価した。評価は、環境省より提案されているイオンバランス法および質量濃度推定手法（マスクロジャーモデル）（Chemical mass closure model）を用いた²⁷⁾。まず、測定結果について、陰イオン（Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻）及び陽イオン（Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺）の分析結果について、陰イオンと陽イオンの等量濃度それぞれの合計の比が、許容比率範囲内の 0.8~1.2 であること（陰イオン等量濃度合計/陽イオン等量濃度合計=0.8~1.2）を確認した。次に、マスクロジャーモデルを適用した。このモデルは、粒子状物質の質量濃度といくつかの主要成分との関係を統計的に求めておき、以後の測定において成分測定結果から質量濃度を推定し測定質量濃度の妥当性が評価できるというものである。用いた質量濃度推定式を以下に示す。

$$M = 1.375[SO_4^{2-}] + 1.29[NO_3^-] + 2.5[Na^+] + 1.4[OC] + [EC] + [SOIL]$$

$$[SOIL] = 1.89[Al] + 1.40[Ca] + 1.38[Fe] + 2.14[Si] + 1.67[Ti]$$

M: 質量濃度

マスクロジャーモデルを用い、秤量により求めた質量濃度と、推定した質量濃度（M）の比が 0.8~1.2 の範囲にあること（秤量質量濃度/推定質量濃度（M）=0.8~1.2）を確認した 758 の測定結果を使用した。

3.2.2 PMF 法による発生源寄与割合の推定

PMF 法は、発生源の寄与を推定する手法の一つで、発生源のデータを必要とせず、環境データの変動に着目して解析を行う方法である²⁷⁾。得られた PM_{2.5} 成分測定結果に対し、PMF 法により PM_{2.5} 発生源寄与割合の推定を行った。最終的に採用した成分は、Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Al, Si, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Pb, OC, EC の 22 成分である。計算には米国環境保護庁が Web 上で公開しているソフトウェア EPA PMF 5.0²⁸⁾を用いた。

1) 因子（Factor）数の決定

PMF 法は、重み付けされた最小二乗法によってレセプターモデルを解くため、誤差を示す Q 値が小さい方がモデルの精度が良いとされる。一般的に因子数が増えると Q 値は減少する傾向にある。一方、因子数が増えると発生源として特定できない因子が出現する。そ

こで、因子数について 3~10 まで変化させ、各因子数で 20 回計算を行い、Q 値の計算値（Q(true)及び Q(robust)）が理論値（Q(Theory)）に近似しているか、また、各因子数における Q(True)及び Q(robust)の相対標準偏差を確認し、6 因子とした。

2) 発生源因子の推定

各因子における成分の質量濃度および各成分における因子の相対比を Fig. 16 に示す。因子の由来については以下のように推定した。

因子 1: Al, Fe, Ca²⁺の比率が高いことから「土壌」由来と推定した。

因子 2: NO₃⁻, Cl⁻の比率が非常に高いことから、「二次生成硝酸塩」由来と推定した。

因子 3: Na⁺, Mg²⁺の比率が高いことから「海塩」由来と推定した。

因子 4: V, Ni の比率が高いことから「重油燃焼」由来と推定した。

因子 5: As, Pb の比率が高いことから「石炭燃焼」由来と推定した。

因子 6: SO₄²⁻, NH₄⁺の比率が高いことから「二次生成硫酸塩」由来と推定した。

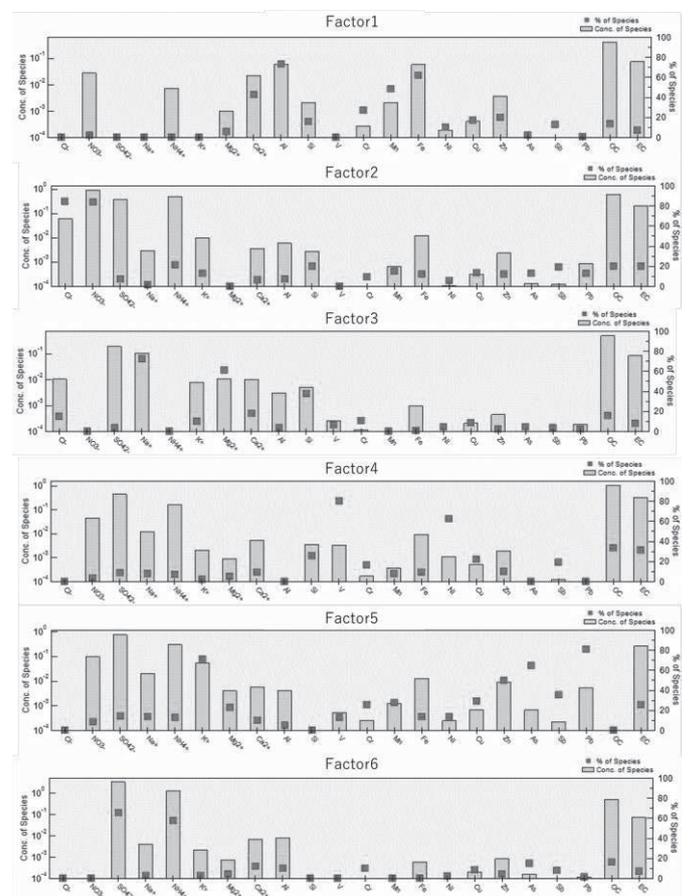


Fig. 16 Mass concentration and relative ratio of factors

3) 発生源の寄与濃度及び寄与割合の推移

期間別（平成 24 年度～26 年度，平成 27 年度～29 年度，平成 30 年度～令和 2 年度）の発生源寄与濃度を Fig. 17 に示す．各発生源の寄与濃度の合計は減少傾向であった．各発生源では，二次生成硫酸塩，石炭燃焼で減少傾向，二次生成硝酸塩で増加傾向がみられた．土壌，海塩の寄与濃度は変化がみられなかった．重油燃焼の寄与濃度は，平成 27 年度～29 年度で増加したが，平成 30 年度～令和 2 年度で減少に転じた．期間別の各発生源の寄与割合を Fig. 18 に示す．二次生成硫酸塩と石炭燃焼で減少傾向がみられ，二次生成硝酸塩で増加傾向がみられた．これらは，寄与濃度と同様の傾向であった．

3.2.3 CMB 法による発生源寄与割合の推定

CMB 法は，発生源の寄与を推定する手法の一つで，環境データと発生源プロフィールを用い，指標となる成分を関連付けて解析を行う方法である²⁷⁾．得られた PM_{2.5}成分測定結果に対し，CMB 法により PM_{2.5}発生源寄与割合の推定を行った．使用する発生源プロフィールを踏まえ，解析に使用する成分は Na⁺，NH₄⁺，K⁺，Ca²⁺，Cl⁻，SO₄²⁻，NO₃⁻，Al，Sc，V，Cr，Mn，Fe，Zn，As，Se，Sb，La，OC，EC の 20 成分とした．計算には米国環境保護庁が Web 上で公開しているソフトウェア EPA CMB 8.2²⁹⁾ を用いた．

1) 発生源プロフィール

発生源プロフィールは「東京都微小粒子状物質検討会 レセプターワーキング報告書」³⁰⁾ のプロフィールを用いた．ただし，臭素 (Br) は分析対象外のため除外した．発生源は，土壌・道路粉じん，海塩，鉄鋼業，石油燃焼，廃棄物焼却，自動車排出ガス及びブレイキ粉じんの合わせて 7 種類に分類した．

CMB 法による計算は一次粒子のみであるため，二次生成が主である OC，NH₄⁺，NO₃⁻，SO₄²⁻を算出した．OC は，成分分析結果の OC 濃度に対して，一次粒子として割り当てられた OC 濃度を差し引いて二次粒子分を算出し，補正係数である 1.4 を乗じて算出した．NH₄⁺，NO₃⁻，SO₄²⁻は，成分分析結果の NH₄⁺，NO₃⁻，SO₄²⁻濃度に対して，一次粒子として割り当てられた各濃度を差し引いて二次粒子分を算出した．

2) 発生源の寄与濃度及び寄与割合の推移

期間別（平成 24 年度～26 年度，平成 27 年度～29 年度，平成 30 年度～令和 2 年度）の各発生源の寄与濃度の合計を Fig. 19 に示す．発生源寄与濃度の合計は減少傾向であった．各発生源では，SO₄²⁻，NH₄⁺，自動車排ガスで減少していた．NO₃⁻の寄与濃度は増加傾向であった．期間別の各発生源の寄与割合を Fig. 20 に示す．

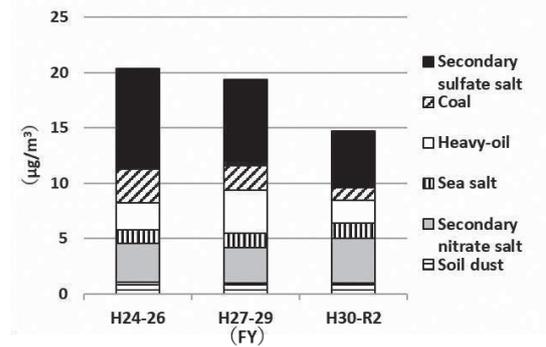


Fig. 17 Trends in source contributions from the PMF model

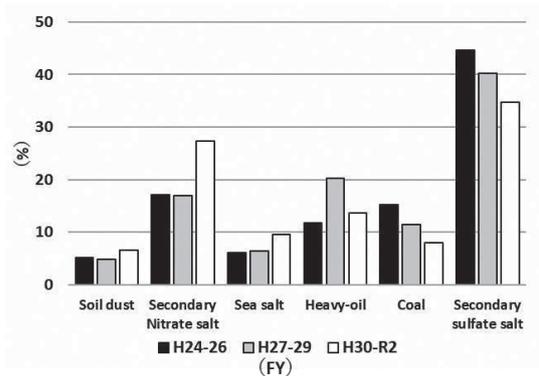


Fig. 18 Trends in source apportionment from the PMF model

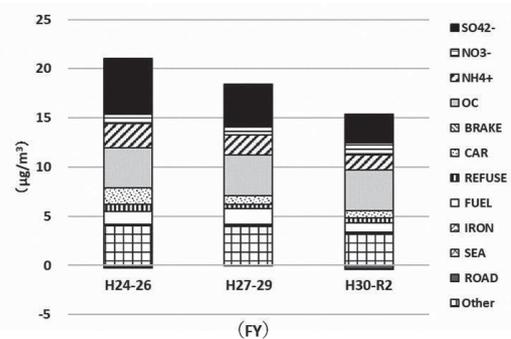


Fig. 19 Trends in source contributions from the CMB model

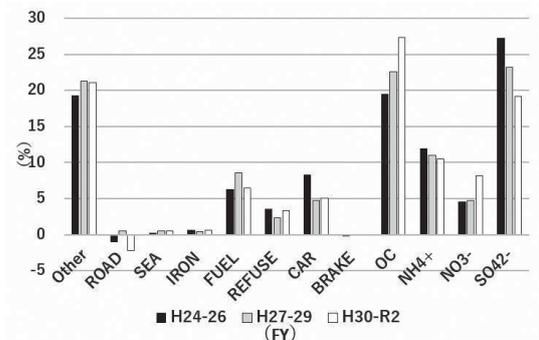


Fig. 20 Trends in source apportionment from the CMB model

SO₄²⁻, NH₄⁺, 自動車排ガスの寄与割合が減少しており, NO₃⁻, 有機粒子の寄与割合は増加傾向であった。

国内汚染の影響を受けにくい長崎県福江島では, 平成 24 年から平成 31 年までの春季 (2~4 月) の観測で硫酸塩の減少および硝酸塩の増加が確認されており, 中国における SO₂ 減少に伴い, 従来硫酸アンモニウムの形成に使われていた NH₃ が余剰となり, 硝酸アンモニウムの生成・越境輸送量が増加したことで PM_{2.5} の化学組成が変化した可能性があると考えられている¹⁷⁾。PMF 法及び CMB 法により算出された各発生源の寄与割合は, どちらも硫酸塩 (SO₄²⁻) が減少傾向, 硝酸塩 (NO₃⁻) が増加傾向で, 硫酸塩 (SO₄²⁻) および硝酸塩 (NO₃⁻) の発生源寄与に占める割合が変化しており, 原因として, 越境輸送における化学組成の変化による可能性が考えられた。

4 まとめ

市役所局, 元岡局の PM_{2.5} の質量濃度及び各成分 (イオン成分, 炭素成分, 無機元素成分) の平成 25 年度から令和 2 年度の測定結果について, 年間及び各季節の平均濃度, PM_{2.5} 成分組成比, 無機元素成分比の経年変化をみた。

PM_{2.5} の質量濃度及び各成分 (イオン成分, 炭素成分, 無機元素成分) の経年変化について, 質量濃度, SO₄²⁻, NH₄⁺ の年間平均濃度は減少傾向がみられた。季節別では, 夏季でははっきりとした減少傾向がみられなかった。NO₃⁻ の年間平均濃度は, はっきりとした減少傾向がみられず, 季節別では夏季が低く, 冬季が高かった。OC 及び EC の年間平均濃度を地点別で比較すると, 市役所局が元岡局よりも高い傾向にあり, 自動車排気の影響が一因となった可能性が考えられた。また, 令和 2 年度の夏季における SO₄²⁻ の濃度上昇が, 西之島噴火による影響である可能性が示唆された。

PM_{2.5} 成分組成比の経年変化について, 両局とも SO₄²⁻ が減少傾向, OC, NO₃⁻ は増加傾向であった。

無機元素成分測定結果のうち, V, Mn, Ni, Zn, Pb について, これらの元素を組み合わせ, 元素濃度比の経年変化をみた。Pb/Zn 比の経年変化は, 市役所局, 元岡局ともに減少傾向であり, 大陸由来の寄与割合が小さくなっていることが推定された。V/Mn 比の経年変化は, 両局ともに報告値の 0.21~0.28 よりも高く, 石油燃焼の影響を強く受けていたと推定された。V/Ni 比の経年変化は, 両局ともに平成 25 年度から令和元年度にかけて報告値の 2.1~3.1 程度で, 船舶の影響を受けている可能性が示唆された。

平成 24 年度から令和 2 年度の市役所局, 平成 25 年度から令和 2 年度の元岡局及び平成 26 年度から 30 年度の西新局の測定結果を対象とし, PMF 法および CMB 法を用い, 発生源寄与割合の推移を評価した。PMF 法による算出結果は, 石炭, 硫酸塩の寄与割合は減少傾向, 硝酸塩の寄与割合は増加傾向であった。CMB 法による算出結果は, SO₄²⁻ の寄与割合は減少傾向, NO₃⁻, 有機粒子の寄与割合は増加傾向であった。PMF 法及び CMB 法により算出された各発生源の寄与割合は, どちらも硫酸塩 (SO₄²⁻) が減少傾向, 硝酸塩 (NO₃⁻) が増加傾向で, 硫酸塩 (SO₄²⁻), 硝酸塩 (NO₃⁻) の発生源寄与に占める割合が変化しており, 原因として, 越境輸送における化学組成の変化による可能性が考えられた。

本研究により, 本市における PM_{2.5} 各成分の経年変化及び発生源寄与割合の推移を評価し, 大陸由来の影響の低減が示唆された。今後も引き続き PM_{2.5} の成分分析を実施し, 発生源寄与割合の傾向を注視していく必要があると考える。

謝辞

本研究を行うにあたり, ご助言及びご指導いただいた九州大学鶴野伊津志名誉教授, 福岡大学林政彦教授並びに行政関係者の皆様に御礼申し上げます。

文献

- 1) 環境省：微小粒子状物質による大気汚染に係る環境基準について, 2009
- 2) 環境省：大気汚染防止法第 22 条の規定に基づく大気汚染の常時監視に関する事務の処理基準, 2010
- 3) 環境省：環境大気常時監視マニュアル第 6 版, 2010
- 4) 環境省：大気汚染状況 (平成 25 年~令和 2 年度)
- 5) 福岡市：令和 3 年度の環境監視の結果
- 6) 兼保直樹, 他：九州北部における春季の高濃度 PM_{2.5} と長距離輸送, 大気環境学会誌, 45 (5), 2010
- 7) 山村由貴, 他：夏季の太平洋高気圧条件下における高濃度 PM_{2.5} に対する火山の寄与解析, 大気環境学会誌, 56 (4), 2020
- 8) 環境省：大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル, 2019
- 9) 環境科学課大気担当：福岡市における PM_{2.5} の成分組成 (平成 25 年度), 福岡市保健環境研究所報, 39, 123~126, 2014
- 10) 環境科学課大気担当：福岡市における PM_{2.5} の成

- 分組成 (平成 26 年度), 福岡市保健環境研究所報, 40, 190~193, 2015
- 11) 環境科学課大気担当: 福岡市における PM_{2.5} の成分組成 (平成 27 年度), 福岡市保健環境研究所報, 41, 123~125, 2016
 - 12) 環境科学課大気担当: 福岡市における PM_{2.5} の成分組成 (平成 28 年度), 福岡市保健環境研究所報, 42, 154~156, 2017
 - 13) 環境科学課大気担当: 福岡市における PM_{2.5} の成分組成 (平成 29 年度), 福岡市保健環境研究所報, 43, 125~127, 2018
 - 14) 環境科学課大気担当: 福岡市における PM_{2.5} の成分組成 (平成 30 年度), 福岡市保健環境研究所報, 44, 131~133, 2019
 - 15) 環境科学課大気担当: 福岡市における PM_{2.5} の成分組成 (令和元年度), 福岡市保健環境研究所報, 45, 189~192, 2020
 - 16) 環境科学課大気担当: 福岡市における PM_{2.5} の成分組成 (令和 2 年度), 福岡市保健環境研究所報, 46, 94~97, 2021
 - 17) Uno, I, et al : Paradigm shift in aerosol chemical composition over regions downwind of China, Scientific reports, 10 (1) 6450, 2020
 - 18) 大気環境学会: 大気環境の事典, 158~159, 2019
 - 19) 藤田慎一, 他: 越境大気汚染の物理と化学, 2017
 - 20) FUKUDAism : 九州地方 8 月上旬の煙霧は「西之島噴火」の噴煙が原因, 2020
 - 21) 溝畑朗, 他: 堺における大気浮遊粒子状物質中の諸元素の発生源の同定 (I), 大気汚染学会誌, 15, 198~206, 1980
 - 22) 丸本幸治, 他: 大気・降水中の水銀の発生源評価ー日本海側におけるアジア大陸からの長距離輸送ー, 電力中央研究所報告・研究報告, No.T00024, 2001
 - 23) 日置正, 他: 松山, 大阪, つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析, 大気環境学会誌, 44 (2), 2009
 - 24) 国立天文台: 理科年表, 2006, 624, 丸善
 - 25) Bressi, M., et al : Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France), Atmos Chem Phys., 14, 8813~8839, 2014
 - 26) 海洋政策研究財団: 平成 19 年度船舶起源の粒子状物質 (PM) の環境影響に関する調査研究報告書, 2008
 - 27) 環境省: 微小粒子状物質曝露影響調査報告書, 2007
 - 28) United States Environmental Protection Agency; EPA Positive Matrix Factorization(PMF)Model.
 - 29) United States Environmental Protection Agency; EPA Chemical Mass Balance(CMB)Model.
 - 30) 東京都微小粒子状物質検討会: 東京都微小粒子状物質検討会レセプターワーキング報告書, 2011

要約

福岡市では, 平成 23 年秋季に PM_{2.5} の成分分析を開始した. 今回, PM_{2.5} 各成分の経年変化についてとりまとめるとともに, PMF 法及び CMB 法を用いて本市における発生源寄与割合の推移を評価した. PM_{2.5} の経年変化は, 市役所局, 元岡局ともに, 質量濃度の年間平均濃度は緩やかに減少していた. 成分別にみると, SO₄²⁻, NH₄⁺, EC は減少傾向を示したが, NO₃⁻, OC, 無機元素成分ははっきりとした減少傾向がみられなかった. 市役所局, 元岡局ともに Pb/Zn 比は減少傾向であり, 大陸由来の寄与割合が減少したことが推定された. 発生源寄与割合について, PMF 法による算出結果は, 石炭, 硫酸塩の寄与割合は減少傾向, 硝酸塩の寄与割合は増加傾向であった. CMB 法による算出結果は, 硫酸塩の寄与割合は減少傾向, 硝酸塩, 有機粒子の寄与割合は増加傾向であった. PMF 法及び CMB 法により算出された各発生源の寄与割合は, どちらも硫酸塩が減少傾向, 硝酸塩が増加傾向であった.

1996年から2018年に福岡市で分離した *Campylobacter jejuni* 及び *C. coli* の薬剤感受性及び食中毒事例等の PCR-RFLP 解析

古賀舞香・中野朝美・田上紗弥加・光安志織・松永典久

福岡市保健環境研究所保健科学課

Antimicrobial Susceptibility and PCR-RFLP Analysis of *Campylobacter jejuni* and *C. coli* Isolated in Fukuoka City (1996–2018)

Maika KOGA, Asami NAKANO, Sayaka TANOUE, Shiori MITSUYASU
and Norihisa MATSUNAGA

Health Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

Summary

We evaluated the antimicrobial susceptibility and PCR-RFLP(Polymerase Chain Reaction Restriction Fragment Length Polymorphism) analysis of *Campylobacter jejuni* and *Campylobacter coli* isolated from Fukuoka City between 1996 and 2018. Antimicrobial susceptibility tests showed that most strains were resistant to the 1st-3rd-generation cephalosporin agents but were sensitive to the 4th-generation agent. *C. coli* had significantly higher resistance to nine agents than did *C. jejuni*. The resistance of human-derived *C. coli* to selected quinolone agents was assessed to be 87.0–90.7%, which is higher than that of human-derived *C. jejuni*, animal-derived *C. jejuni*, and animal-derived *C. coli* (27.6–43.2%). In addition, from PCR-RFLP analysis of food poisoning cases, the relationship between isolated strains was inferred.

Key Words : カンピロバクタージェジュニ・コリ *Campylobacter jejuni/coli*, 薬剤感受性 antimicrobial susceptibility, 食中毒 food poisoning, PCR-RFLP Polymerase Chain Reaction Restriction Fragment Length Polymorphism

1 はじめに

Campylobacter jejuni subsp. *jejuni* (*C. jejuni*) 及び *Campylobacter coli* (*C. coli*) は食中毒の病因物質の一つで、カンピロバクター症の有症者数は日本全国で年間150万人にもものぼると推定されており¹⁾、その公衆衛生学的重要性は大きい。

カンピロバクター症は、JAID/JSC 感染症治療ガイドライン²⁾に示されるように一般的には補液などの対症療法のみで自然軽快することがほとんどであるが、重症例や免疫不全者の場合などには抗菌薬の投与が適応となるため、抗菌薬の投与は治療における選択肢の一つとなっている。一方、*C. jejuni/coli* はキノロン系薬剤への耐性化が世界的に進んでいる。このため、現在はマクロライド系薬が第一選択となっているが、近年マクロライド耐性の菌も出現してきており問題となっている。さらに、*C. jejuni/coli* は主に鶏が消化管内に保菌することから、動物用抗菌性物質の影響を受けているものと推察され、

薬剤耐性の実態を調査することは厚生労働省が提唱しているワンヘルス・アプローチの面からも重要である。こうした状況から、*C. jejuni/coli* の薬剤耐性の実態を把握する必要性が高まってきている。そこで、福岡市における *C. jejuni/coli* の薬剤耐性状況の把握を目的として、ヒトの便、市販鶏肉等から分離した菌株の薬剤感受性試験を行った。

また、食中毒事例及び食中毒疑い事例（以下、「食中毒事例等」とする。）の調査において、感染経路及び原因食品を推定するためには、事例内で分離された *C. jejuni/coli* が同一株であるか否かが重要となる。*C. jejuni/coli* の分子疫学的解析法には、Multilocus Sequence Typing (MLST) 法、pulsed-field gel electrophoresis (PFGE) 法等があるが、いずれも手技が煩雑でありコストも高く、本市では詳細な解析を行っていない。そこで、MLST 法や PFGE 法よりも操作が簡便でコストも低い Polymerase Chain Reaction based Restriction Fragment Length Polymorphism (PCR-RFLP) 法による

遺伝子型別解析を行ったので、薬剤感受性試験結果と合わせて報告する。

2 方法

2.1 薬剤感受性試験

2.1.1 供試菌株

1996年から2018年までの間に当所で分離し保存した1,158株のうち、復帰できた878株(*C. jejuni* 787株, *C. coli* 91株)を用いた。菌株の由来一覧をTable 1, 2に示す。食中毒事例等における有症者、従事者及び無症者の便から分離した株をヒト由来株とした。また、食中毒事例等、収去検査等における鶏肉、豚肉、牛肉、器具のふき取り等から分離した株を動物等由来株とした。分離方法は、糞便、食品、ふき取り液等を原則、プレストン培地(日研生物)又はボルトン培地(Oxoid)に接種して42°Cで24~48時間好気培養し、その培養液をバツラー培地(Oxoid)及びmodified charcoal cefoperazone desoxycholate agar (mCCDA)培地(Oxoid)に塗抹して42°Cで24~48時間好気培養した。いずれかの培地で*C. jejuni/coli*を疑う集落があった場合には、その集落を、原則、形態観察、生化学性状試験及び遺伝子検査法によりカンピロバクター属菌の同定を行った。分離株は試験に供するまで-80°Cで20%グリセリン(富士フィルム和光純薬)添加ミューラーヒントン液体培地(ベクトン・ディッキンソン)中に保存した。

Table 1 Source of samples and number of isolates strains

	Source of sample	<i>C. jejuni</i>	<i>C. coli</i>	total
human	Food poisoning cases	421	54	475
	Food poisoning cases	78	15	403
	Administrative surveillance inspections	288	22	

Table 2 Origin of samples and number of isolates strains

	Origin of sample	<i>C. jejuni</i>	<i>C. coli</i>	total
human	patient	385	49	475
	employee	29	5	
	asymptomatic person	7	0	
animals	chicken	349	31	403
	pork	0	5	
	beef	11	1	
	instrument	6	0	

2.1.2 試験方法

米国臨床検査標準協会(Clinical and Laboratory Standards Institute, CLSI)の提唱する微量液体希釈法³⁾に従い、Table 3に示す16薬剤(キノロン系のナリジクス酸(NA)、ニューキノロン系のシプロフロキサシン(CPFX)、ノルフロキサシン(NFLX)及びオフロキサシン(OFLX)、サルファ剤であるスルファメソキサゾールとトリメトプリムの合剤(ST)、ペニシリン系のアンピシリン(ABPC)、セファロスポリン系のセファレキシシン(CEX)、セフォキシチン(CFX)、セフチブテン(CETB)及びセフェピム(CFPM)、ホスホマイシン系のホスホマイシン(FOM)、アミドグリコシド系のゲンタマイシン(GM)、テトラサイクリン系のテトラサイクリン(TC)、クロラムフェニコール系のクロラムフェニコール(CP)並びにマクロライド系のエリスロマイシン(EM)及びクラリスロマイシン(CAM))について、ドライプレート‘栄研’(栄研化学)を使用し、最小発育阻止濃度(Minimum Inhibitory Concentration, MIC)を測定した。

各薬剤の薬剤濃度、精度管理限界値をTable 3に示した。精度管理は、*C. jejuni* ATCC 33560株を用いて実施した。耐性限界値(以下、「BP」とする。)はCLSI³⁾又はJVARM(Japanese Veterinary Antimicrobial Resistance Monitoring System)⁴⁾が規定したものについてはその値とし、その他の薬剤は、それぞれの抗菌剤に耐性を示した株をプロットし、2峰性以上の分布をした場合に、各ピーク値の中間値を耐性のBPとした。また、BP<MICである株は薬剤に耐性(R)、BP>MIC(1管)である株は薬剤に中間(I)、BP>MIC(2管以上)である株は薬剤に感性(S)であると判定した。

また、MICの結果から、50%の菌株の発育を阻止した濃度であるMIC₅₀、90%の菌株の発育を阻止した濃度であるMIC₉₀を求めた。

耐性率については、薬剤に耐性と判定した菌株数を全体の菌株数で除することにより求め、各薬剤に対する菌種別の耐性率の有意性については χ^2 検定を用い、 $p < 0.05$ を有意水準として統計処理した。

2.2 PCR-RFLP

2.2.1 供試菌株

1996年から2018年までの間に当所で検査を実施した食中毒事例等の253事例を情報解析し、一つの事例において患者由来菌株が複数復帰できた86事例・391株等を試験に供した。

Table 3 Antimicrobial agents used in this survey and quality control limit values

Antimicrobial class	Antimicrobial agent	Concentration (µg/mL)	Accuracy control			
			limit(µg/mL) (<i>C. jejuni</i> ATCC 33560)	Break point	Reference	
quinolone	nalidixic acid (NA)	1-32	8-32	32	JVARM	
	ciprofloxacin(CPFX)	0.12-4	0.12-1	4	CLSI	
new quinolone	norfloxacin(NFLX)	0.5-16	Not determined	4	this study	
	ofloxacin(OFLX)	0.25-8	Not determined	4	this study	
sulfonamide	sulfamethoxazole -trimethoprim(ST)	4.75/0.25-76/4	Not determined	9.5	this study	
β-lactam	penicillin	ampicillin(ABPC)	1-32	Not determined	32	JVARM
	first-generation cephalosporin	cephalexin(CEX)	1-32	Not determined	2	this study
	second-generation cephalosporin	cefoxitin(CFX)	1-32	Not determined	2	this study
	third-generation cephalosporin	ceftibuten(CETB)	1-32	Not determined	2	this study
	fourth-generation cephalosporin	cefepime(CFPM)	1-32	Not determined	32	this study
fosfomycin	fosfomycin(FOM)	4-128	Not determined	128	this study	
aminoglycoside	gentamicin(GM)	0.5-16	0.5-4		None	
tetracycline	tetracycline(TC)	0.5-16	1-4	16	CLSI	
chloramphenicol	chloramphenicol(CP)	1-32	1-8	16	JVARM	
macrolide	erythromycin(EM)	1-32	1-8	32	CLSI	
	clarithromycin(CAM)	1-32	Not determined	32	this study	

2.2.2 試験方法

熱抽出法 (100°C, 10 分加熱処理. 13,000 × g, 1 分遠心.) により DNA を抽出した. PCR 条件を Table 4~6 に示す. PCR 産物 10 µL に対して, 2 種類の制限酵素 (DdeI 及び HinfI, TAKARA) それぞれ 3U を添加した反応バッファー25 µL を混ぜ, 37°C で 3 時間反応させた後, 2200 TapeStation (DNA/RNA 分析用全自動電気泳動システム, Agilent) を用いて泳動を行った. 事例別に菌株のバンドパターン分類を行い, DdeI については大文字, HinfI については小文字のアルファベットを A から順に付した.

Table 4 Primers

Sequence (5'→3')	Reference
Forward ATGGGATTTTCGTATTAACAC	5)
Reverse CTGTAGTAATCTTAAACATTTTG	

Table 5 Reagent composition

2x Multiplex PCR Master Mix (QIAGEN Multiplex PCR Plus Kit)	25 µL
DW	18 µL
Forward Primer (10 µM)	1 µL
Reverse Primer (10 µM)	1 µL
DNA template	5 µL

Table 6 PCR reaction conditions

	Temperature (°C)	Time (min)
Denaturation	95	5
Denaturation (×35)	95	0.5
Annealing (×35)	50	1.5
Extension (×35)	72	1.5
Final Ext	68	10
Cool down	4	hold

3 実験結果

3.1 薬剤感受性試験

878 株の各薬剤に対する MIC 分布と耐性率を Table 7 に示す. なお, GM は CLSI で BP が設定されておらず, また, MIC の分布も二峰性でないことから, BP を設定できなかったため, 耐性率等は算出できなかった.

C. jejuni/coli 両菌種併せての耐性率は ST, CEX, CFX, CETB, NFLX, CPFX, OFLX, NA, TC, ABPC, FOM, EM, CAM, CFPM, CP の順で高かった. 第一~三世代セファロsporin系の CEX, CFX 及び CETB はほとんどの株が耐性を示したが, 第四世代の CFPM は感受性を保っていた.

Table 7 MIC distribution and antimicrobial resistance of 878 *C. jejuni/coli* strains isolated from humans and animals

Antimicrobial agent	MIC range (μg/mL)	MIC ₅₀ (μg/mL)	MIC ₉₀ (μg/mL)	Resistance (%)
NA	≦1 ->32	4	>32	34.6
CPFEX	≦0.12 ->4	0.5	>4	36.3
NFLX	≦0.5 ->16	1	>16	37.2
OFLX	≦0.25 ->8	1	>8	36.2
ST	≦4.75 - 76	>76	>76	99.0
ABPC	≦1 ->32	4	32	11.7
CEX	≦1 ->32	>32	>32	98.9
CFX	≦1 ->32	>32	>32	98.9
CETB	≦1 ->32	>32	>32	98.6
CFPM	≦1 ->32	≦1	2	0.9
GM	≦0.5	-	-	-
FOM	≦4 ->128	16	64	5.9
TC	≦0.5 ->16	≦0.5	>16	34.2
CP	≦1 ->32	≦1	2	0.7
EM	≦1 ->32	≦1	≦1	3.1
CAM	≦1 ->32	≦1	2	3.1

次に、菌種別の各薬剤に対する MIC 分布と耐性率を Table 8, 9 に示す。 *C. jejuni/coli* それぞれの耐性率について χ^2 検定を行った結果、 *C. coli* は *C. jejuni* に比べて NA (p<0.001), CPFEX (p<0.001), NFLX (p<0.001), OFLX (p<0.001), FOM (p=0.031), TC (p<0.001), CP (p=0.001), EM (p<0.001), CAM (p<0.001) において耐性率が有意に高値であった。特に、マクロライド系の EM 及び CAM について、 *C. jejuni* は耐性率 1.4%であったのに対して、 *C. coli* は耐性率 17.6%と 10 倍以上の差があったが、他の剤の耐性率の差は、大きいものでも 2 倍程度であった。なお、 ABPC は *C. jejuni* の方が *C. coli* より耐性率が高かったが有意差があるとは言えなかった。

Table 8 MIC distribution and antimicrobial resistance of 787 *C. jejuni* strains isolated from humans and animals

Antimicrobial agent	MIC range (μg/mL)	MIC ₅₀ (μg/mL)	MIC ₉₀ (μg/mL)	Resistance (%)
NA	≦1 ->32	4	>32	31.3
CPFEX	≦0.12 ->4	0.25	>4	32.5
NFLX	≦0.5 ->16	≦0.5	>16	33.4
OFLX	≦0.25 ->8	0.5	>8	32.3
ST	≦4.75 - 76	>76	>76	98.9
ABPC	≦1 ->32	4	32	12.3
CEX	≦1 ->32	>32	>32	98.9
CFX	≦1 ->32	>32	>32	98.7
CETB	≦1 ->32	>32	>32	98.6
CFPM	≦1 ->32	≦1	2	0.9
GM	≦0.5	-	-	-
FOM	≦4 ->128	8	32	5.3
TC	≦0.5 ->16	≦0.5	>16	32.1
CP	≦1 ->32	≦1	2	0.4
EM	≦1 ->32	≦1	≦1	1.4
CAM	≦1 ->32	≦1	≦1	1.4

Table 9 MIC distribution and antimicrobial resistance of 91 *C. coli* strains isolated from humans and animals

Antimicrobial agent	MIC range (μg/mL)	MIC ₅₀ (μg/mL)	MIC ₉₀ (μg/mL)	Resistance (%)
NA	2 ->32	>32	>32	63.7
CPFEX	≦0.12 ->4	>4	>4	69.2
NFLX	≦0.5 ->16	>16	>16	70.3
OFLX	≦0.25 ->8	>8	>8	70.3
ST	19 - 76	>76	>76	100.0
ABPC	≦1 ->32	4	16	6.6
CEX	≦1 ->32	>32	>32	98.9
CFX	11 ->32	>32	>32	100.0
CETB	≦1 ->32	>32	>32	98.9
CFPM	≦1 ->32	≦1	4	1.1
GM	≦0.5	-	-	-
FOM	≦4 ->128	8	128	11.0
TC	≦0.5 ->16	16	>16	51.6
CP	≦1 ->32	2	4	3.3
EM	≦1 ->32	≦1	≦1	17.6
CAM	≦1 ->32	≦1	≦1	17.6

さらに、由来別の各薬剤に対する MIC 分布と耐性率を菌種別に Table 10~13 に示す。キノロン系の NA 並びにニューキノロン系の CPFEX, NFLX 及び OFLX について、ヒト由来 *C. jejuni*、動物等由来 *C. jejuni* 及び動物等由来 *C. coli* の耐性率は 27.6~43.2%であるのに対して、ヒト由来 *C. coli* の耐性率は 87.0~90.7%であった。

Table 10 MIC distribution and antimicrobial resistance of 421 *C. jejuni* strains isolated from humans

Antimicrobial agent	MIC range (μg/mL)	MIC ₅₀ (μg/mL)	MIC ₉₀ (μg/mL)	Resistance (%)
NA	≦1 ->32	8	>32	34.4
CPFEX	≦0.12 ->4	0.25	>4	36.1
NFLX	≦0.5 ->16	1	>16	36.6
OFLX	≦0.25 ->8	1	>8	35.9
ST	≦4.75 - 76	>76	>76	99.3
ABPC	≦1 ->32	4	32	13.3
CEX	≦1 ->32	>32	>32	99.8
CFX	≦1 ->32	>32	>32	99.5
CETB	≦1 ->32	>32	>32	99.5
CFPM	≦1 ->32	≦1	2	1.0
GM	≦0.5	-	-	-
FOM	≦4 ->128	16	32	3.6
TC	≦0.5 ->16	≦0.5	>16	30.4
CP	≦1 ->32	≦1	2	0.2
EM	≦1 ->32	≦1	≦1	0.2
CAM	≦1 ->32	≦1	≦1	0.2

Table 11 MIC distribution and antimicrobial resistance of 366 *C. jejuni* strains isolated from animals

Antimicrobial agent	MIC range (μg/mL)	MIC ₅₀ (μg/mL)	MIC ₉₀ (μg/mL)	Resistance (%)
NA	≦1 ->32	4	>32	27.6
CPFX	≦0.12 ->4	≦0.12	>4	28.4
NFLX	≦0.5 ->16	≦0.5	>16	29.8
OFLX	≦0.25 ->8	0.5	>8	28.1
ST	≦4.75 - 76	>76	>76	98.4
ABPC	≦1 ->32	4	32	11.2
CEX	≦1 ->32	>32	>32	97.8
CFX	≦1 ->32	>32	>32	97.8
CETB	≦1 ->32	>32	>32	97.5
CFPM	≦1 ->32	≦1	2	0.8
GM	≦0.5	-	-	-
FOM	≦4 ->128	8	32	7.4
TC	≦0.5 ->16	≦0.5	>16	34.2
CP	≦1 ->32	≦1	2	0.5
EM	≦1 ->32	≦1	≦1	2.7
CAM	≦1 ->32	≦1	≦1	2.7

Table 12 MIC distribution and antimicrobial resistance of 54 *C. coli* strains isolated from humans

Antimicrobial agent	MIC range (μg/mL)	MIC ₅₀ (μg/mL)	MIC ₉₀ (μg/mL)	Resistance (%)
NA	2 ->32	>32	>32	87.0
CPFX	≦0.12 ->4	>4	>4	88.9
NFLX	≦0.5 ->16	>16	>16	90.7
OFLX	≦0.25 ->8	>8	>8	88.9
ST	19 - 76	>76	>76	100.0
ABPC	≦1 ->32	8	16	9.3
CEX	≦1 ->32	>32	>32	100.0
CFX	11 ->32	>32	>32	100.0
CETB	≦1 ->32	>32	>32	98.1
CFPM	≦1 ->32	≦1	4	0.0
GM	≦0.5	-	-	-
FOM	≦4 ->128	16	128	16.7
TC	≦0.5 ->16	16	>16	53.7
CP	≦1 ->32	2	4	1.9
EM	≦1 ->32	≦1	≦1	16.7
CAM	≦1 ->32	≦1	≦1	16.7

Table 13 MIC distribution and antimicrobial resistance of 37 *C. coli* strains isolated from animals

Antimicrobial agent	MIC range (μg/mL)	MIC ₅₀ (μg/mL)	MIC ₉₀ (μg/mL)	Resistance (%)
NA	2 ->32	8	>32	29.7
CPFX	≦0.12 ->4	0.25	>4	40.5
NFLX	≦0.5 ->16	1	>16	43.2
OFLX	≦0.25 ->8	1	>8	43.2
ST	38 - 76	>76	>76	100.0
ABPC	≦1 ->32	2	8	2.7
CEX	32 ->32	>32	>32	94.6
CFX	32 ->32	>32	>32	100.0
CETB	2 ->32	>32	>32	89.2
CFPM	≦1 ->32	≦1	2	2.7
GM	≦0.5	-	-	-
FOM	≦4 ->128	≦4	64	2.7
TC	≦0.5 ->16	4	>16	48.6
CP	≦1 ->32	2	2	5.4
EM	≦1 ->32	≦1	≦1	18.9
CAM	≦1 ->32	≦1	≦1	18.9

3.2 PCR-RFLP

復帰できた患者由来菌株が複数あった事例のうち、患者由来菌株のバンドパターンが全て一致した事例が約 4 割あり、また、一部一致した事例を含めると、全体の約 7 割において、バンドパターンが一致した。今回の解析において事例内で菌株間の関連性が認められた例をいくつか示す。

3.2.1 修学旅行中の食中毒事例

2017 年、市内の中学校において修学旅行で大阪、京都及び奈良に行った生徒約 270 名のうち 167 名が下痢、腹痛、発熱等を発症した。患者 20 名、関連施設 A (福岡市) の従事者 6 名、ふき取り 8 検体及び検食 1 検体並びに関連施設 B (B 市) の従事者 16 名、ふき取り 24 検体及び検食 92 検体を、当所及び B 市にて検査し、患者 13 名及び関連施設 B の従事者 1 名から *C. jejuni* を検出した。保健所の調査の結果、原因施設及び食品は特定されなかったが、医師により複数の患者の食中毒患者等届出票が提出されたこと、潜伏期間及び症状がカンピロバクターによる食中毒と一致すること、並びに、医療機関による検便及び行政検便にて *C. jejuni* が検出されたことから病因物質は *C. jejuni* と断定された。さらに発症日時の流行曲線の形状が一峰性であることから、旅行中の飲食物が原因のカンピロバクター食中毒であると判断された。

患者由来 13 株について PCR-RFLP を行った結果、当所で分離した患者由来菌株のバンドパターンが全て一致した (Fig. 1, Table 14)。

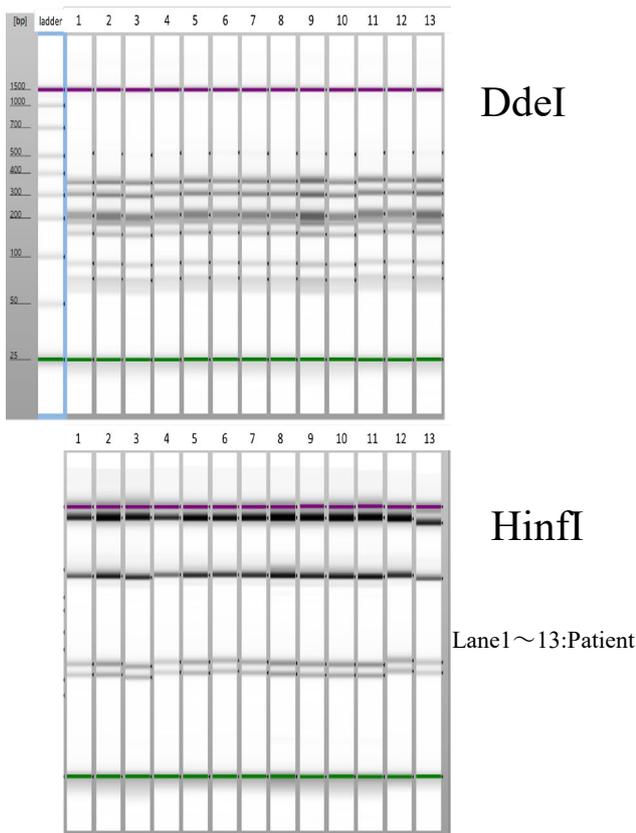


Fig. 1 PCR-RFLP pattern (Cases in a school excursion)

Table 14 Grouping of PCR-RFLP pattern
(Cases in a school excursion)

	Lane	DdeI	HinfI
<i>C. jejuni</i>	1~13	A	a

3.2.2 親族グループにおける食中毒事例

2009年、市内飲食店で1グループ27名が鶏ささみ刺、鶏肝のたれ煮、手羽先の唐揚げ、鶏の水炊き、雑炊等を喫食し、8名が腹痛、下痢、発熱等を発症した。保健所による調査の結果、患者の共通食は当該飲食店で提供された食品のみであった。患者8名、飲食店従事者3名及び施設のふき取り4検体を検査し、患者4名から *C. jejuni* を検出した。

患者由来 *C. jejuni* 4株について PCR-RFLP を行った結果、バンドパターンが全て一致した (Fig. 2, Table 15)。

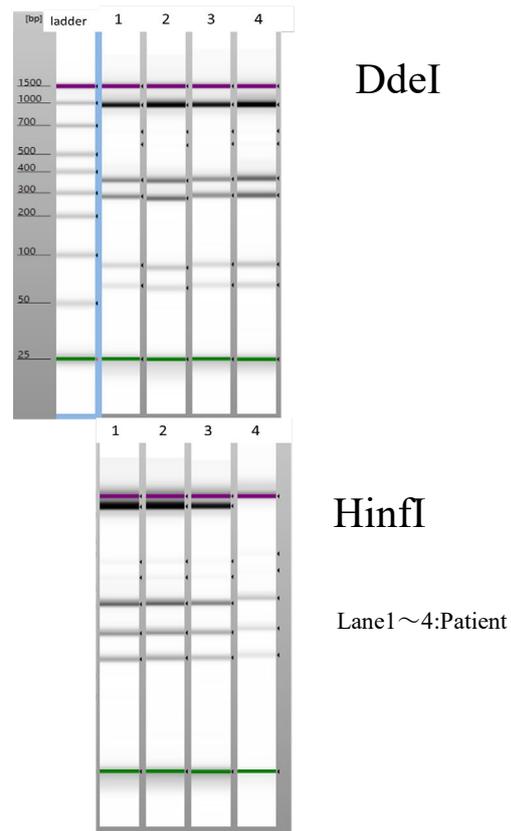


Fig. 2 PCR-RFLP pattern (Cases in meals with relatives)

Table 15 Grouping of PCR-RFLP pattern
(Cases in meals with relatives)

	Lane	DdeI	HinfI
<i>C. jejuni</i>	1~4	A	a

3.2.3 患者、従事者及び参考品からカンピロバクター属菌を検出した食中毒事例

2009年の初夏、市内飲食店で8名が鶏レバーの刺身を含む鶏料理を喫食し、うち6名が下痢、腹痛、発熱等を発症した。患者4名、飲食店従事者3名及び参考品 (鶏レバー) 1検体を検査し、患者2名、飲食店従事者3名及び参考品1検体から *C. jejuni* を検出した。

患者1名、飲食店従事者3名、参考品 (鶏レバー) 由来の計5株について PCR-RFLP を行った結果、患者、飲食店従事者2名及び参考品 (鶏レバー) の4株のバンドパターンが一致した (Fig. 3, Table 16)。

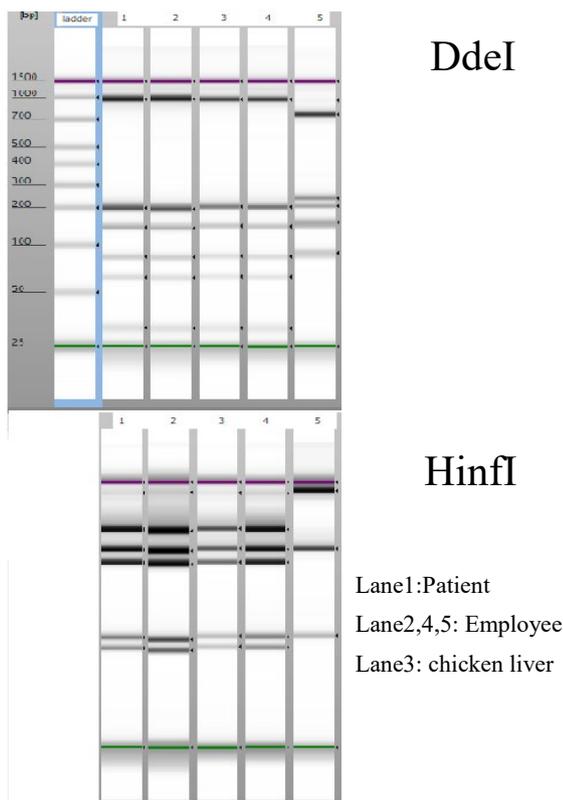


Fig. 3 PCR-RFLP pattern (Cases in which *Campylobacter* was detected in patient, employees and chicken liver)

Table 16 Grouping of PCR-RFLP pattern (Cases in which *Campylobacter* was detected in patient, employees and chicken liver)

	Lane	DdeI	HinfI
<i>C. jejuni</i>	1~4	A	a
	5	B	b

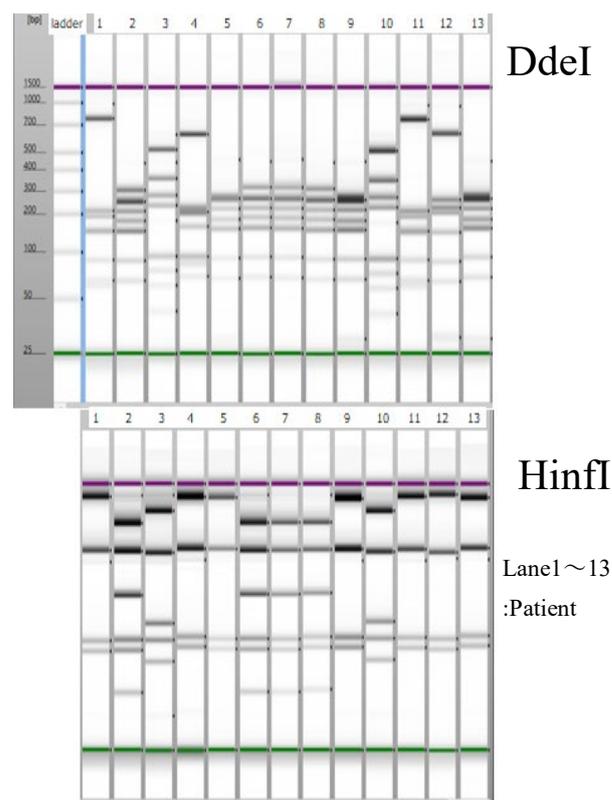


Fig. 4 PCR-RFLP pattern (Cases in an overseas school excursion)

Table 17 Grouping of PCR-RFLP pattern (Cases in an overseas school excursion)

	Lane	DdeI	HinfI
<i>C. jejuni</i>	1, 11	A	a
	4	D	
	12	F	
<i>C. coli</i>	2, 6, 7, 8	B	b
	3, 10	C	c
	5	E	d
	9, 13	E	a

3.2.4 海外への修学旅行中の食中毒事例

2017年の冬に市内高校の海外修学旅行に参加した225名のうち118名の生徒・引率者が体調不良となった(全てが食中毒によるものであったかは不明)。当所に検査依頼のあった患者23名のうち13名から、*C. jejuni* 5株、*C. coli* 9株を検出した(1名は*C. jejuni/coli* 検出)。原因食品は特定されなかったが、調査においてチキンライスの鶏肉が半生であったという多数の証言が得られた。

患者由来の13株についてPCR-RFLPを行った結果、*C. jejuni* 3種類及び*C. coli* 4種類のバンドパターンが得られ、一部一致していた(Fig. 4, Table 17)。

4 考察

一般的に、MIC₉₀が低い場合は大部分の株が感受性であり、MIC₅₀が高い場合には大部分が耐性化していると判断でき、MIC₉₀とMIC₅₀の幅が広い場合には耐性株が増加、あるいは、耐性化傾向にあると考えることができる⁶⁾。薬剤感受性試験の結果、CFPM、CP、EM及びCAMは、MIC₅₀とMIC₉₀の差がない、又は1管差であり、かつ、MIC₉₀が低かったことから、感受性が保たれており、ST、CEX、CFX及びCETBはMIC₅₀が高く、大部分が耐

性であった。また、NA, CPF, NFLX, OFLX, ABPC, FOM 及び TC は、MIC₅₀ と MIC₉₀ の差が 2 管以上あったことから、耐性化傾向にあることが推察された。

キノロン系薬剤の NA 及びニューキノロン系薬剤の CPF については、由来及び菌種別の耐性率において、大石らの報告⁷⁾、すなわちヒト由来 *C. coli* は、食肉由来 *C. jejuni*、ヒト由来 *C. jejuni* 及び食肉由来 *C. coli* と比較して耐性率が高かったという報告と一致していた。また、菌種別の耐性率において、衛生微生物技術協議会研究会におけるレファレンス委員会活動報告⁸⁾ による 2005～2008 年の下痢散発事例で収集された *C. jejuni/coli* の耐性率と比較し、*C. jejuni* においては大きな差はみられなかったが、*C. coli* ではやや高い傾向を示した。本市で分離された *C. coli* がニューキノロン系薬剤に対してやや高い耐性率を示した理由は不明であるが、今後も薬剤耐性状況に注視していく必要がある。

今回、PCR-RFLP 法を用いた食中毒事例等における保存菌株の分子疫学的解析の結果、復帰できた患者由来菌株が複数あった 86 事例のうち、患者由来菌株のバンドパターンが全て一致した事例は約 4 割に当たる 35 事例であった。菌株のバンドパターンが一致した場合は、患者は単一の *C. jejuni/coli* に汚染された同一食品を喫食したと推察される。また、患者由来菌株のバンドパターンが全て一致した事例のうち、残品から *C. jejuni/coli* を分離した事例は無かったが、参考品から分離した事例が 7 事例あり、うち 2 事例は患者由来菌株のバンドパターンと一致した。原因食品と参考品の関連性の強弱はさまざまであるが、食材の仕入れ先が継続して同一の *C. jejuni/coli* に汚染されていたことも考えられる。さらに、患者由来菌株のバンドパターンが全て一致した 35 事例の中で、原因施設の従事者から *C. jejuni/coli* を分離した事例が 4 事例あり、うち 2 事例は患者由来菌株のバンドパターンと一致した。この 2 事例は、客に提供された原因食と従事者のまかない食の原材料が共通していたこと、器具の洗浄不足などにより同一の菌に汚染されていたこと等も考えられる。また、患者由来菌株のバンドパターンが複数のグループに分かれた事例もあり、この場合は、原因食品が複数種類の *C. jejuni/coli* に汚染されていた可能性が考えられた。このようにいくつかの事例においては、PCR-RFLP 解析を行うことにより、事例内の菌株間の関連性を推察することができた。

本研究において、患者由来菌株の PCR-RFLP の結果、同一のバンドパターンが得られなかった事例が全体の 3

割弱であった。その理由の一つとして、試験に供した菌株が保存菌株に限られていたことが考えられる。本市ではこれまで、1 検体 1 菌種につき 1 株の保存を行ってきたため、原因食品が複数の株に汚染されていた場合、保存菌株は全ての株を保存できていないことになる。実際の食中毒発生時に分子疫学的解析を行う際には、患者等から分離した複数の株を解析することにより、事例のより詳細な解析が可能となると予想された。今後、行政側に有益な情報を還元し、全市的にカンピロバクター食中毒の発生低減へ役立てるため、実用化にむけてさらなる検討を行っていきたい。

文献

- 1) 窪田邦宏, 他: 食品衛生関連情報の効率的な活用に関する研究, 分担研究報告書, 厚生労働科学研究費補助金 食品の安心・安全確保推進研究事業, 2010
- 2) 一般社団法人日本感染症学会, 公益社団法人日本化学療法学会, JAID/JSC 感染症治療ガイド・ガイドライン作成委員会腸管感染症ワーキンググループ: JAID/JSC 感染症治療ガイドライン 2015—腸管感染症一, 2016
- 3) Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI): Methods for antimicrobial dilution and disk susceptibility testing of infrequently isolated or fastidious bacteria M45, 3rd ed., 2015
- 4) National Veterinary Assay Laboratory Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries: Report on the Japanese Veterinary Antimicrobial Resistance Monitoring System 2016-2017, 2020
- 5) TRUDY M. WASSENAAR, et al: Genotyping of *Campylobacter* spp., APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY, 1~9, 2000
- 6) 農林水産省動物医薬品検査所検査第二部抗生物質製剤検査室: 薬剤耐性菌についての Q&A, 第二版, 2010
- 7) 大石明, 他: 食肉およびヒトの便から分離した *Campylobacter jejuni/coli* の薬剤感受性試験並びに耐性遺伝子変異の検討, 感染症学雑誌, 89(2), 244~253, 2015
- 8) 食品安全委員会通知府食第 368 号別添: 食品健康影響評価のためのリスクプロファイル～鶏肉等における *Campylobacter jejuni/coli* ～ (改訂版), 令和 3 年 6 月 22 日

要約

1996～2018年に福岡市で分離した *Campylobacter jejuni* 及び *C. coli* について、薬剤感受性試験及び PCR-RFLP 解析を行った。薬剤感受性試験の結果、第1～3世代セファロsporin系薬剤はほとんどの株が耐性を示したが、第4世代の薬剤は感受性を保っていた。9種の薬剤において *C. coli* は *C. jejuni* に比べて耐性率が有意に高値であった。また、キノロン系1種及びニューキノロン系3種について、ヒト由来 *C. coli* の耐性率は87.0～90.7%であり、ヒト由来 *C. jejuni*、動物等由来 *C. jejuni* 及び動物等由来 *C. coli* (27.6～43.2%) に対して高い傾向であった。さらに、食中毒事例等の PCR-RFLP 解析により、分離された菌株間の関係性を推察できると考えられた。

VII 報 告 ・ ノ ー ト

福岡市内河川の底生動物を用いた環境評価 — 樋井川, 2021 年 —

有本圭佑・八児裕樹・小林斎哉

福岡市保健環境研究所環境科学課

Evaluation of River Environment by Bottom Fauna in Fukuoka City (Hii River, in 2021)

Keisuke ARIMOTO, Hiroki YACHIGO and Masaya KOBAYASHI

Environmental Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

要約

福岡市内河川の水環境について水質検査だけでは把握できない総合的・長期的な環境の実態を把握することを目的として、福岡市保健環境研究所では河川底生動物を指標とした水質評価を、5河川においてそれぞれ5年毎に実施している。2021年は樋井川の淡水域について上流より、柏原7丁目、貴船橋、田屋橋、友泉亭橋の計4地点で底生動物の調査を実施し、ASPT (Average score per taxon)、水生生物による水質判定を用いて環境評価を行った。ASPTは柏原7丁目が7.1、貴船橋が6.8、田屋橋が6.6、友泉亭橋が6.2で「良好」となった。水生生物による水質判定によると、柏原7丁目、貴船橋、田屋橋、友泉亭橋で「きれいな水」とであると評価された。

Key Words: 淡水域 freshwater area, 底生動物 bottom fauna, 樋井川 Hii River, ASPT average score per taxon

1 はじめに

河川の水環境について総合的・長期的な環境の実態を把握するため、福岡市保健環境研究所では1992年から市内に流入する5河川(多々良川、那珂川、御笠川、樋井川、室見川)の底生動物調査を1年に1河川ペースで実施し、これを用いた水質評価を行っている。2021年は市の中心部を流れる樋井川について調査した。樋井川は油山(597 m)を水源とし、福岡市城南区、早良区、中央区を経て博多湾に注ぐ、延長12.9 km、流域面積27 km²の二級河川¹⁾である。

2 調査方法

2.1 調査地点

2021年3月17日に樋井川上流より柏原7丁目、貴船橋、田屋橋、友泉亭橋の計4地点で調査を行った。調査地点を図1に示す。



図1 調査地点

2.2 採取及び検査方法

底生動物の採取方法は環境省の「水生生物による水質評価法マニュアル—日本版平均スコア法—」（以下、「水質評価マニュアル」とする。）²⁾に従った。採取は各調査地点で3回ずつ行い、タモ網に入った底生動物を250 mL 管瓶に入れ、直ちに70%エチルアルコールで固定し持ち帰った。同定を「河川生物の絵解き検索」³⁾、「滋賀の水生昆虫・図解ハンドブック」⁴⁾、「日本産水生昆虫検索図説」⁵⁾、「神奈川県版河川生物の絵解き検索」⁶⁾に従い、科（一部は綱）まで行った。流れの速さの測定は電磁流速計（KENEK 社 LP2100）を用いて行った。流れの速さの判定は「川の生き物を調べよう」⁷⁾を参考に流れの速さが1秒間に30 cm 以下の場合には「おそい」、1秒間に30～60 cm の場合には「ふつう」、1秒間に60 cm 以上の場合には「はやい」とした。

また河川水を採取し、持ち帰った後水質検査を行った。pH（水素イオン濃度）はJIS K 0102 12.1 ガラス電極法、DO（溶存酸素）はJIS K 0102 32.1 よう素滴定法、BOD（生物化学的酸素消費量）はJIS K 0102 21 及びJIS K 0102 32.3 隔膜電極法、SS（浮遊物質）は昭和46年環境庁告示第59号 付表9、T-N（全窒素）はJIS K 0102 45.2 紫外線吸光度法、T-P（全りん）はJIS K 0102 46.3.1 ペルオキシ二硫酸カリウム分解法、EC（電気伝導率）はJIS K 0102 13 電気伝導率に従い測定した。

2.3 評価方法

底生動物の同定により得られた結果から、ASPT（Average score per taxon）の算出や水生生物による水質判定を行った。

ASPT は水質状況に周辺環境も合わせた総合的河川環境の良好性を相対的に表す指数で、水質評価マニュアル²⁾に従い、スコア表^{2), 8)}を用いて算出する。底生動物の科ごとに決められたスコアが1から10まであり、出現した底生動物のスコアの合計（以下、「TS」とする。）を出現した底生動物の科の総数で割った値で示される。ASPT は小数点第二位を四捨五入し、小数点第一位までとした。ASPT の範囲と河川水質の良好性を表1に示す。水環境はASPT と TS で評価した。

水生生物による水質判定は、水質階級を4段階（I～IV）の階級毎に定められた指標生物を基に定める手法である。水質階級と水のきれいさの程度を表2に示す。水質階級の判定は「川の生きものを調べよう」⁷⁾に従った。

表1 ASPT の範囲と河川水質の良好性

ASPT の範囲	河川水質の良好性
7.5 以上	とても良好
6.0 以上 7.5 未満	良好
5.0 以上 6.0 未満	やや良好
5.0 未満	良好とはいえない

表2 水質階級と水のきれいさの程度

水質階級	水のきれいさの程度
I	きれいな水 (水が透明で川底まで見えるところ)
II	ややきれいな水 (周りに田んぼがあって、水がやや濁っているところ)
III	きたない水 (排水路が川につながっていたり、周りには多くの人家が見られたりするところ)
IV	とてもきたない水 (周りには工場なども多く、人がたくさん住んでいるところ)

3 結果及び考察

3.1 各調査地点における底生動物出現状況

樋井川における各調査地点の様子を図2～5、底生動物の出現状況を表3、優占科を表4、TS 及びASPT を表5、水質階級を表6に示す。

3.1.1 柏原7丁目

調査地点の中で最も上流部に位置する。山間部に位置しており、川の周囲は田畑が多く人家が点在する地点である。コンクリート護岸であるが、護岸内に草が生えており、頭大の石が多く見られた。採取場所の水深は10～20 cm、流れの速さは33～40 cm/s と「ふつう」であった。

出現科数は26科で、総個体数は1317であった。そのうちスコア4のミミズ綱（その他）が383で最も多く、次いでスコア6のユスリカ科（腹鰓なし）が369となり上位2種で約半数を占めていた。

ASPT は7.1で「良好」、水質階級はIの「きれいな水」であった。

3.1.2 貴船橋

柏原7丁目よりも下流に位置する。川の周囲には住宅が多く、両岸はコンクリート護岸で、こぶし大の石が多く見られた。採取場所の水深は12～20 cm、流れの速さは95 cm/s と「はやい」であった。

出現科数は20科で、総個体数は850であった。そのうちスコア6のユスリカ科（腹鰓なし）が568で全体の半数以上を占め、次いでスコア6のコカゲロウ科が79であった。

ASPTは6.8で「良好」、水質階級はIの「きれいな水」であった。

3.1.3 田屋橋

貴船橋よりも下流に位置する。川の周囲は住宅が多く、両岸はコンクリート護岸で、こぶし大の石や小石、砂が多くみられた。採取場所の水深は15～25 cm、流れの速さは26～75 cm/sであった。

出現科数19科で、総個体数は2655であった。そのうち、スコア6のユスリカ科（腹鰓なし）が2036で全体の過半数を占め、次いでスコア4のミミズ綱（その他）が140であった。

ASPTは6.6で「良好」、水質階級はIの「きれいな水」であった。

3.1.4 友泉亭橋

田屋橋よりも下流に位置する。川の周囲は住宅や事業所が多く、両岸はコンクリート護岸で、こぶし大の石や小石、砂が多くみられた。採取場所の水深は15～20 cm、流れの速さは20～38 cm/sと「ふつう」又は「おそい」であった。

出現科数は14科で、総個体数は936であった。そのうちスコア6のユスリカ科（腹鰓なし）が527で全体の半分以上を占め、次いでスコア8のヒメドロムシ科が186であった。

ASPTは6.2で「良好」、水質階級はIの「きれいな水」であった。

3.2 全地点における底生動物出現状況

各調査地点で14科～26科の底生動物が出現し、TSは87～184、ASPTは6.2～7.1、水生生物による水質判定における水質階級はいずれの地点もIであった。柏原7丁目は調査地点の中で最も上流部に位置することもあり、ASPTが7.1で「良好」、TSが184、検出した科も26であり、コンクリート護岸であるが、今回の調査地点の中で水環境が最も良好な状態であった。貴船橋はASPTが6.8で「良好」、TSが136、検出した科が20であったことから、柏原7丁目と比べると劣るものの、水環境が良好であると考えられた。田屋橋はASPTが6.6で「良好」、TSが125、検出した科が19であり、貴船橋と同様に水環境が良好であると考えられた。友泉亭橋はASPTが6.2で「良好」、TSが87、検出した科が14であり、貴船橋や田屋橋と比べると劣るものの、水環境が良好であると考えられた。

3.3 各地点の水質分析結果

水質分析結果を表7に示す。pH、SS、T-N、T-Pについては採水地点による値の大きな差は認められなかった。

BODについて、上流から下流に向かって値が高くなる傾向が見られた。

3.4 過去の御笠川とのデータとの比較

3.4.1 ASPT

各調査地点ASPTの推移を図6に示す。過去のデータは福岡市保健環境研究所報^{9～13)}を引用した。1996年、2006年、2011年は秋も調査を行っているが、今回の調査に合わせて春のデータを引用した。

柏原7丁目において、ASPTは2006年が7.0、2011年が7.2、2016年が7.3と水環境は維持できていると考えられた。貴船橋において、1996年から2011年までは多少の変動はあるものの経年的に見てASPTは上昇傾向を示しており、その後は横ばいの傾向であることから、長期的には水環境は改善傾向であると考えられた。田屋橋において、経年的にASPTはゆるやかな上昇傾向を示しており、水環境は改善傾向であると考えられた。友泉亭橋において、多少の変動はあるものの経年的にASPTは大幅に上昇傾向を示しており、水環境は改善傾向であると考えられた。

3.4.2 水質分析結果

各調査地点のBOD、T-N、T-Pの推移を図7に示す。BODについて近年は低い値で推移しており、ほぼ横ばいの傾向であった。T-Nは過去の結果と比較して2006年度をピークに減少傾向であった。T-Pは若干の変動はあるが全体を通して低い値で推移していた。福岡市では水質汚濁防止法に基づく公共用水域の常時監視を福岡県が定めた水質測定計画に基づき行っており、今回の調査地点の最下流である友泉亭橋でも、月に1回水質測定を行っている¹⁴⁾。図8に、1996年以降の友泉亭橋におけるBOD年間平均値の推移を示す。1996年をピークに経年的には減少傾向を示しており、その後は横ばいの傾向であることから、長期的には水環境は改善傾向であると考えられ、ASPTの結果と概ね一致していた。

3.5 市内を流れる他の河川との比較

2017年以降に調査を行った市内を流れる他の河川（以下、「他の河川」とする。）のデータとの比較を行った。調査地点及びASPTを図9に示す。他の河川のASPTは福岡市保健環境研究所報^{15～18)}を引用した。最下流調査地点の友泉亭橋はASPTが6.2で他の河川の淡水域最下流調査地点のASPT5.9～7.2と比較すると、室見川以外の河川とは同程度の値となった。最上流調査地点の柏原7丁目のASPTは7.1で、他の河川の最上流調査地点のASPT7.1～8.0と比較して大きく差があるわけではない。

が低めの値を示した。また、いずれの河川においても ASPT は上流域から下流域へ向かい低くなる傾向が見られ、樋井川でも同様の傾向が見られた。

4 まとめ

樋井川の淡水域について底生動物調査を実施し、ASPT 及び水生生物による水質判定を用いて環境評価を行った。

ASPT は 6.2~7.1 で、上流域になるにつれて高くなり、柏原 7 丁目が 7.1、貴船橋が 6.8、田屋橋が 6.6、友泉亭橋が 6.2 で全ての地点で「良好」と評価された。水生生物による水質判定によると、柏原 7 丁目、貴船橋、田屋橋、友泉亭橋で「きれいな水」と評価された。また、過去の調査結果と比較したところ、柏原 7 丁目は ASPT が横ばいの傾向であり、水環境を維持できていると考えられた。貴船橋と田屋橋と友泉亭橋は ASPT が上昇傾向であり、水環境が改善傾向であると考えられた。



図 2 柏原 7 丁目



図 3 貴船橋



図 4 田屋橋



図 5 友泉亭橋

表3 樋井川における底生動物出現状況 (2021年)

科名	スコア	個体数				
		柏原7丁目	貴船橋	田屋橋	友泉亭橋	
ヒメフタオカゲロウ	<i>Ameletidae</i>	8	9			
コカゲロウ	<i>Baetidae</i>	6	123	79	35	6
トビイロカゲロウ	<i>Leptophlebiidae</i>	9	1			
マダラカゲロウ	<i>Ephemerellidae</i>	8	97	16	1	2
ヒメシロカゲロウ	<i>Caenidae</i>	7				1
サナエトンボ	<i>Gomphidae</i>	7	4	6	16	1
アミメカワゲラ	<i>Perlodidae</i>	9	3	1		
カワゲラ	<i>Perlidae</i>	9	8	2		
ヘビトンボ	<i>Corydalidae</i>	9	2			
カワトビケラ	<i>Philopotamidae</i>	9		1		
イワトビケラ	<i>Polycentropodidae</i>	9			87	
シマトビケラ	<i>Hydropsychidae</i>	7	38	3	4	7
ナガレトビケラ	<i>Rhyacophiidae</i>	9	2	12	113	132
ヤマトビケラ	<i>Glossosomatidae</i>	9			5	
ヒメトビケラ	<i>Hydroptilidae</i>	4	1	3		
カクスイトビケラ	<i>Brachycentridae</i>	10	29			
コエグリトビケラ	<i>Apataniidae</i>	9	2			
ニンギョウトビケラ	<i>Goeridae</i>	7	4	2	1	
カクツツトビケラ	<i>Lepidostomatidae</i>	9	129	3	1	
ゲンゴロウ	<i>Dytiscidae</i>	5	1			
ヒラタドロムシ	<i>Psephenidae</i>	8	5			
ヒメドロムシ	<i>Elmidae</i>	8	74	30	122	186
ガガンボ	<i>Tipulidae</i>	8	2	17	8	
チョウバエ	<i>Psychodidae</i>	1	5			
ブユ	<i>Simuliidae</i>	7	1	27	5	5
ユスリカ (腹鰓なし)	<i>Chironomidae</i>	6	369	568	2036	527
ヌカカ	<i>Ceratopogonidae</i>	7	2	17	60	15
サンカクアタマウズムシ	<i>Dugesidae</i>	7			1	10
カワニナ	<i>Pleuroceridae</i>	8		1		
シジミガイ	<i>Corbiculidae</i>	3			6	
ミミズ綱 (その他)	<i>Oligochaeta</i>	4	383	57	140	24
ヒル綱	<i>Hirudinea</i>	2	1	4	3	4
ヨコエビ	<i>Gammaridae</i>	8	22			
ミズムシ	<i>Asellidae</i>	2		1	11	16
総個体数			1317	850	2655	936
出現科数			26	20	19	14

表4 樋井川における優占科 (2021年)

調査地点	優占科1	優占科2
上流	柏原7丁目	ミミズ綱 (その他)
↓	貴船橋	ユスリカ (腹鰓なし)
下流	田屋橋	ユスリカ (腹鰓なし)
	友泉亭橋	ユスリカ (腹鰓なし)

表 5 樋井川における TS 及び ASPT (2021 年)

調査地点	TS	n	ASPT
柏原7丁目	184	26	7.1
貴船橋	136	20	6.8
田屋橋	125	19	6.6
友泉亭橋	87	14	6.2

ASPT=TS/n

TS:検出された科のスコアの合計

n:検出した科の総数

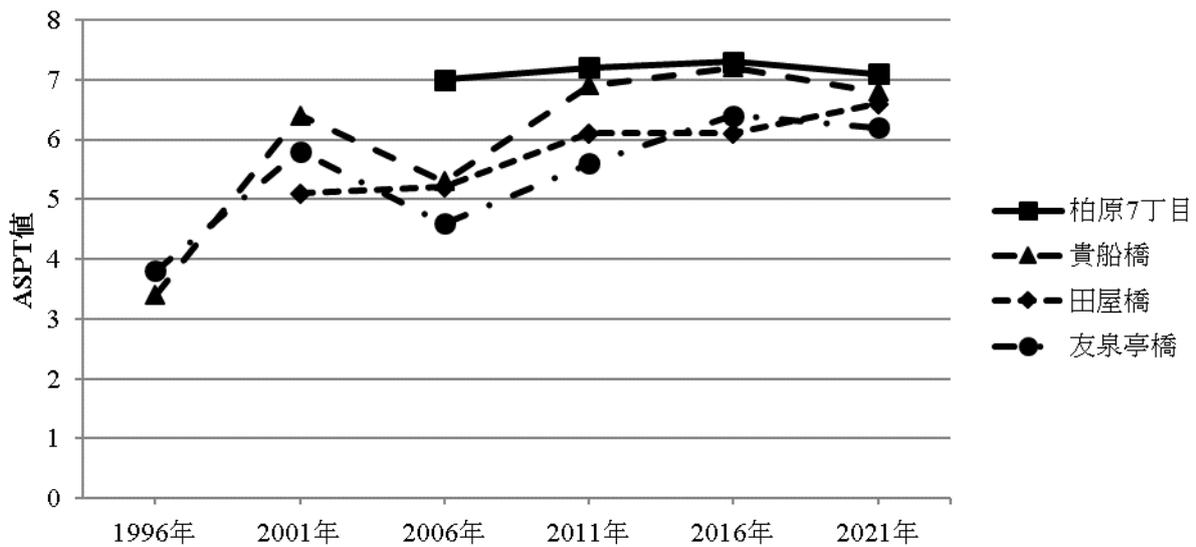
表 6 樋井川における水質階級 (2021 年)

水質階級	指標生物	柏原7丁目	貴船橋	田屋橋	友泉亭橋
I きれいな水	カワゲラ	8 ○	2 ○		
	ナガレトビケラ	2 ○	12 ●	113 ●	132 ●
	ヤマトビケラ			5 ○	
	ヒラタカゲロウ				
	ヘビトンボ	2 ○			
	ブユ	1 ○	27 ●	5 ○	5 ○
	アミカ				
	ウズムシ			1 ○	10 ○
	サワガニ				
	ヨコエビ	22 ●			
II やや きれいな水	コガタシマトビケラ	38 ●	3 ○	4 ○	7 ○
	オオシマトビケラ				
	ヒラタドロムシ	5 ○			
	ゲンジボタル				
	コオニヤンマ				
	カワニナ		1 ○		
	ヤマトシジミ イシマキガイ				
III きたない水	ミズムシ		1 ○	11 ●	16 ●
	ミズカマキリ				
	ヒル	1 ○	4 ○	3 ○	4 ○
	タニシ				
	イソコツブムシ ニホンドロソコエビ				
IV とても きたない水	セスジユスリカ				
	チョウバエ	5 ○			
	エラミミズ				
	サカマキガイ アメリカザリガニ				
水質階級の判定	水質階級	I II III IV			
	○と●の数	5 2 1 1	3 2 2 0	4 1 2 0	3 1 2 0
	●の数	1 1 0 0	2 0 0 0	1 0 1 0	1 0 1 0
	合計(1欄+2欄)	6 3 1 1	5 2 2 0	5 1 3 0	4 1 3 0
その地点の水質階級	I	I	I	I	

見つかった指標生物の欄に○印, そのうち, 数の多い2種類 (3種類が同じくらいの数であれば3種類) に●印をつける.

表 7 樋井川における水質分析結果 (2021 年)

調査場所	柏原7丁目	貴船橋	田屋橋	友泉亭橋
調査日	2021年3月17日	2021年3月17日	2021年3月17日	2021年3月17日
調査時刻	14:06	15:09	12:14	10:54
気温(°C)	18.5	20.9	20.5	19.8
水温(°C)	-	19.5	18.9	15.5
流速(cm/S)	33~40	95	26~75	20~38
pH	8.0	8.1	7.6	7.9
DO(mg/L)	9.7	8.8	9.4	10
BOD(mg/L)	0.6	0.8	0.9	1.1
SS(mg/L)	1	1	<1	<1
T-N(mg/L)	0.54	0.41	0.60	0.62
T-P(mg/L)	0.027	0.021	0.024	0.015
EC(mS/m)	9	13	15	18
ASPT	7.1	6.8	6.6	6.2
水質階級	I	I	I	I



ASPT は 1996 年, 2001 年, 2006 年, 2011 年は旧スコア表⁸⁾,
2016 年, 2021 年は新スコア表¹⁾ によって算出した。

図 6 樋井川における ASPT の推移

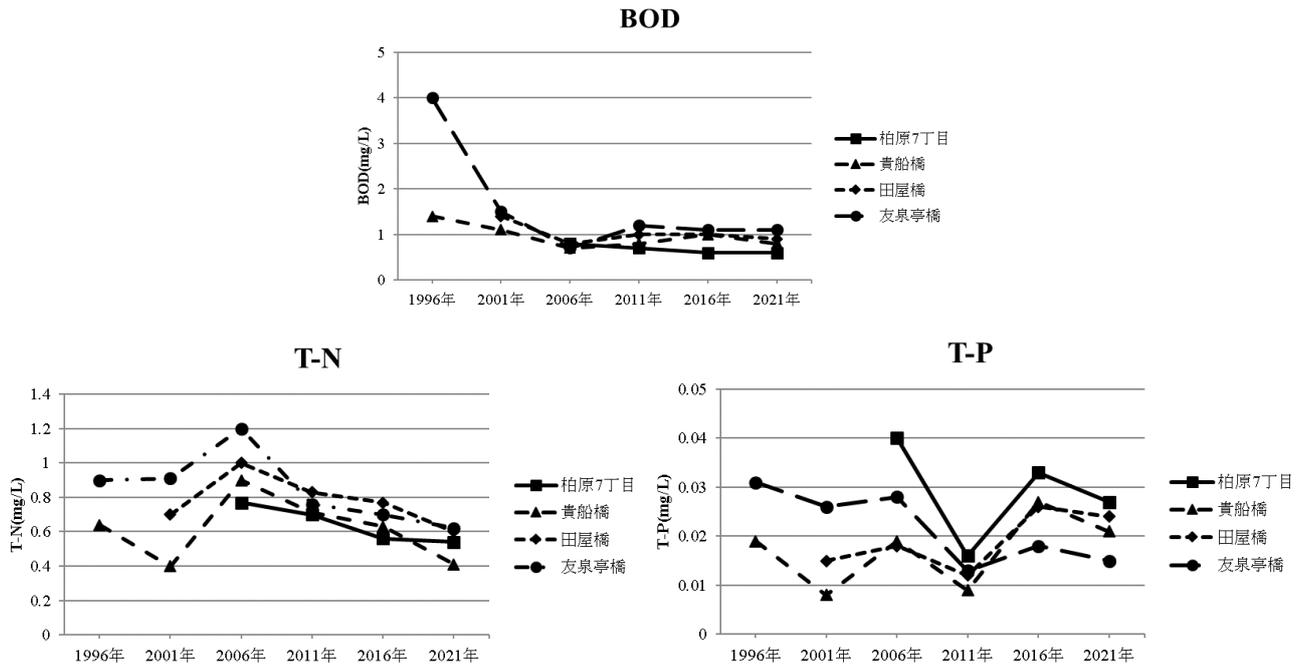


図7 樋井川における BOD, T-N, T-P の推移

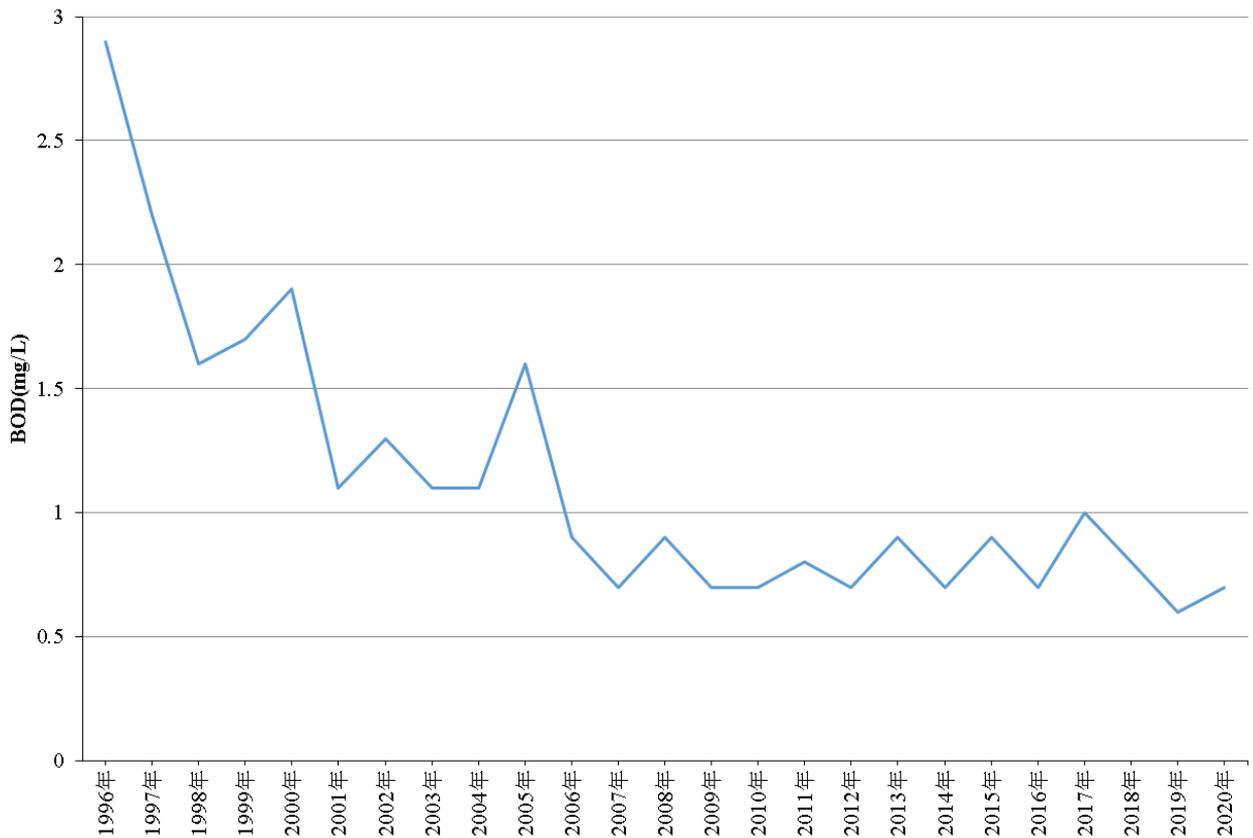


図8 1996年以降の友泉亭橋における BOD 年間平均値の推移



図9 市内を流れる河川のASPT

文献

- 1) 福岡市総務企画局企画調整部統計調査課編：福岡市統計書令和2年版，2021
- 2) 環境省水・大気環境局：水生生物による水質評価法マニュアルー日本版平均スコア法ー，2017
- 3) 環境省水・大気環境局：河川生物の絵解き検索，2017
- 4) 滋賀の理科教材研究委員会編：滋賀の水生昆虫・図解ハンドブック，2016
- 5) 川合禎次編：日本産水生昆虫検索図説，東京大学出版会，1985
- 6) 神奈川県環境科学センター：神奈川県版河川生物の絵解き検索，2021
- 7) 環境省水・大気環境局，国土交通省水管理・国土保全局編：川の生きものを調べよう 水生生物による水質判定，日本水環境学会，2012
- 8) 山崎正敏，他：河川の生物学的な水域環境評価基準の設定に関する研究ー全国公害研協議会環境生物部会共同研究成果報告ー，全国公害研会誌，21，114～145，1996
- 9) 石松一男，他：福岡市内河川の水生底生動物に関する調査研究ー樋井川，1996年ー，福岡市保健環境研究所報，22，92～102，1997
- 10) 濱本哲郎，他：福岡市内河川の水生底生動物に関する調査研究ー樋井川，2001年ー，福岡市保健環境研究

- 所報，27，111～115，2002
- 11) 廣田敏郎，他：福岡市内河川の底生動物をもちいた環境評価ー樋井川，2006年ー，福岡市保健環境研究所報，32，66～73，2007
- 12) 清水徹也，他：福岡市内河川の底生動物をもちいた環境評価ー樋井川，2011年ー，福岡市保健環境研究所報，37，45～52，2012
- 13) 谷口勝彦，他：福岡市内河川の底生動物を用いた環境評価ー樋井川，2016年ー，福岡市保健環境研究所報，42，62～69，2017
- 14) 福岡市環境局：福岡市水質測定結果報告書
- 15) 益尾実希，他：福岡市内河川の底生動物を用いた環境評価ー室見川，2017年ー，福岡市保健環境研究所報，43，67～75，2018
- 16) 益尾実希，他：福岡市内河川の底生動物を用いた環境評価ー多々良川，2018年ー，福岡市保健環境研究所報，44，68～76，2019
- 17) 益尾実希，他：福岡市内河川の底生動物を用いた環境評価ー那珂川，2019年ー，福岡市保健環境研究所報，45，108～116，2020
- 18) 有本圭佑，他：福岡市内河川の底生動物を用いた環境評価ー御笠川，2020年ー，福岡市保健環境研究所報，46，47～55，2021

PM_{2.5} 高濃度事例及び黄砂飛来事例の解析

松本弘子・辻井温子・佐野七穂・副田大介

福岡市保健環境研究所環境科学課

Analysis of cases of PM_{2.5} high concentration and yellow sand flying

Hiroko MATSUMOTO, Atsuko TSUJII, Nanaho SANO and Daisuke SOEDA

Environmental Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

要約

福岡市の PM_{2.5} 濃度は年々減少傾向であるが、黄砂飛来時等において一時的に PM_{2.5} が高濃度となる事例がある。そこで、本市における PM_{2.5} 高濃度事例の要因を把握することを目的として、2017 年度から 2020 年度における PM_{2.5} 高濃度事例及び黄砂飛来事例について、PM_{2.5} 成分分析結果（環境省自動分析装置）、気象データ（天気図、日射量、高層気象等）、大気予測・観測データ（後方流跡線、CFORS、ライダー等）を用いて解析した。市役所局及び元岡局で PM_{2.5} 濃度の日平均値が 35 µg/m³ 以上かつその前後で 1 時間値が 35 µg/m³ 以上であった日を PM_{2.5} 高濃度事例、気象庁の黄砂観測日を黄砂飛来事例として、25 事例を解析対象とした。PM_{2.5} 高濃度事例は 16 事例、黄砂飛来事例は 6 事例、両者の複合事例は 3 事例であった。PM_{2.5} が高濃度となる要因として越境大気汚染等の総観気象が多いものの、局地的な気象要因等による地域大気汚染や火山の影響も受けていることが分かった。

Key Words: 微小粒子状物質 PM_{2.5}, 成分分析 componential analysis, 黄砂飛来 yellow sand flying, 越境大気汚染 transboundary air pollution, 地域大気汚染 local air pollution

1 はじめに

福岡市の PM_{2.5} 濃度は年々減少傾向である^{1, 2)}が、黄砂飛来時等において一時的に PM_{2.5} 濃度が高濃度となる事例がある。九州北部は大陸からの越境移流による影響を受けやすいことが指摘されており^{3, 4)}、濃度上昇を引き起こす要因を明らかにすることは重要である。本市が参加した国立環境研究所と地方環境研究所とのⅡ型共同研究「光化学オキシダントおよび PM_{2.5} 汚染の地域的・気象的要因の解明」では、PM_{2.5} の成分自動測定機による高時間分解能の成分分析データを活用し、越境汚染や地域汚染による PM_{2.5} 高濃度の気象要因の解明を目的とした研究が行われており⁵⁾、これをふまえて、本市の PM_{2.5} 高濃度・黄砂飛来事例について解析を行った。

の PM_{2.5} 成分自動分析装置（ACSA-14, PX-375）による測定結果を使用した。ACSA-14（紀本電子工業製）については PM_{2.5} 質量濃度、SO₄²⁻、NO₃⁻、WSOC（水溶性有機炭素）、OBC（光学的元素状炭素）の濃度が 1 時間単位で測定されており、PX-375（堀場製作所製）については Al、Fe、Pb、Zn 等の金属成分 15 項目が 4 時間単位で測定されている。気象解析には気象庁の天気図及び福岡管区気象台の観測データを、移流経路解析には国立環境研究所地球環境研究センターが開発した METEX (<http://db.cger.nies.go.jp/metex/index.jp.html>) や、九州大学と国立環境研究所が共同で開発した化学天気予報システム CFORS (<https://www-cfors.nies.go.jp/~cfors/index-j.html>)、九州大学応用力学研究所に設置されたライダー観測データ (<https://www-lidar.nies.go.jp/Fukuoka/index2.html>) を使用した。

2 方法

2.1 使用データ

PM_{2.5} 成分分析データは、福岡大学に設置された環境省

表1 PM_{2.5}高濃度事例

高濃度日	PM _{2.5} 最高濃度※ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	濃度上昇に寄与した成分	Pb/Zn比	総観気象			地域気象			補足事項 特記事項
				前線通過	移動性高気圧 高気圧からの 吹き出し	台風	黄砂	海陸風	逆転層 混合層 高度の 低下	
2017年7月27日	35	SO ₄ ²⁻	0.1~0.35							◎ 7/25桜島噴火
2017年9月19日 ~9月21日	52	SO ₄ ²⁻ , Al	0.4~0.65		◎	○	○		○	9/17台風通過 9/19気象庁煙霧観測
2018年2月23日 ~2月25日	44	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , WSOC	0.4~0.6		◎				○ ○	
2018年3月24日 ~3月28日	57	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	0.2~0.4		◎			○	○ ○	
2018年4月29日 ~5月1日	46	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	0.2~0.4		◎				○ ○	
2018年7月17日 ~7月20日	51	SO ₄ ²⁻	0.2~0.4 0.7 (7/19)							◎ 7/16桜島噴火
2019年1月14日 ~1月16日	59	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , WSOC	0.4~0.5	◎						
2019年1月22日 ~1月24日	35	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , WSOC, OBC	0.2~0.4		◎			○	○ ○	
2019年2月25日 ~2月27日	29	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , WSOC, OBC	0.2~0.4		◎			○	○	
2019年3月1日 ~3月2日	42	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	0.4		◎			○	○	
2019年3月22日 ~3月23日	49	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , WSOC	0.4	◎	○					
2019年4月5日 ~4月7日	37	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	0.2~0.4 0.4~0.6 (4/7)		◎			○	○ ○	
2019年6月20日 ~6月22日	43	SO ₄ ²⁻	0.3 0.2~0.8 (6/22)		○			○	○	
2020年2月10日 ~2月12日	60	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	0.6~0.8 (2/10, 11)		◎			○	○ ○	2/5, 6, 10阿蘇山火山ガス観測 2/10桜島噴火
2020年8月2日 ~8月7日	82	SO ₄ ²⁻	0.2~1.0 0.1~0.2 (8/4~6)					○	○ ○	◎ 日本の南の高気圧に覆われる 西之島噴火
2021年2月7日 ~2月8日	39	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	0.2~0.6		○					

※ACSA-14によるPM_{2.5}1時間値の最高値

表2 黄砂飛来事例

黄砂観測日	PM _{2.5} 最高濃度※ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	濃度上昇に寄与した成分	Pb/Zn比	総観気象			地域気象			補足事項 特記事項
				前線通過	移動性高気圧 高気圧からの 吹き出し	台風	黄砂	海陸風	逆転層 混合層 高度の 低下	
2018年4月6日 ~4月7日	45	SO ₄ ²⁻ , WSOC, Si, Al	0.1~0.4	○	○		◎			4/6-7気象庁黄砂観測
2018年4月15日 ~4月17日	48	Si, Al, Fe	0.2~0.4	○	○		◎	○		4/15-17気象庁黄砂観測
2020年4月4日 ~4月5日	30	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	0.2~1.0	○			◎			4/4-5気象庁黄砂観測
2020年5月13日	18	SO ₄ ²⁻ , Si, Fe	0.2~0.3		○		◎			5/13気象庁黄砂観測
2021年1月16日	40	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Si, Al, Fe	0.3~0.5	○			◎			1/16気象庁黄砂観測
2021年3月17日 ~3月18日	20	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Si, Al, Fe	0.1~0.6		○		◎			3/17-18気象庁黄砂観測

※ACSA-14によるPM_{2.5}1時間値の最高値

表3 PM_{2.5}高濃度かつ黄砂飛来複合事例

高濃度日	PM _{2.5} 最高濃度※ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	濃度上昇に寄与した成分	Pb/Zn比	総観気象			地域気象			補足事項 特記事項
				前線通過	移動性高気圧 高気圧からの 吹き出し	台風	黄砂	海陸風	逆転層 混合層 高度の 低下	
2017年5月6日 ~5月9日	78	SO ₄ ²⁻ , Si, Al	0.3~0.5	○	○		◎		○ ○	5/6-8気象庁黄砂観測
2019年11月1日 ~11月3日	40	SO ₄ ²⁻ , Si, Al, Fe	0.2~0.4 0.3~0.8 (11/3)		○		◎	○	○ ○	11/1-2気象庁黄砂観測
2021年3月29日 ~3月31日	115	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Si, Al, Fe	0.2~0.4		○		◎			3/29-31気象庁黄砂観測

※ACSA-14によるPM_{2.5}1時間値の最高値

2.2 事例の抽出

市役所局及び元岡局で PM_{2.5} 濃度の日平均値が 35 μg/m³ 以上かつその前後で 1 時間値が 35 μg/m³ 以上であった日を「高濃度日」と定義した。黄砂飛来事例については気象庁が黄砂を観測した日を抽出した。また、ほぼ同一の要因と考えられる場合は、1 事例とした。なお、抽出期間は 2017 年度から 2020 年度の「高濃度日」とした。

2.3 解析方法

高濃度となったと推察される気象的な要因について星取形式で表にまとめた(表 1~3)。気象的な要因については総観気象要因によるものと地域気象要因によるものに分類した。その中で PM_{2.5} 成分分析データ、後方流跡線(METEX)、化学天気予報システム(CFORS)、ライダー観測データを総合的に判断し、高濃度の主要因となるものを「◎」、主要因ではないが高濃度の要因となっているものを「○」で示した。なお、後方流跡線の解析では、市役所局上空 500 m を起点とし、該当日の 12 時から 3 日間遡った。

した後、1 月 24 日の 12 時以降は減少した。PM_{2.5} 濃度の増加に伴い、SO₄²⁻、NO₃⁻、WSOC、OBC 濃度が増加しており、特に高濃度時に NO₃⁻ 濃度の割合が高くなっていた。天気図(図 3)によると、1 月 23 日に寒冷前線が本州を南下していた。気象データより夜間の気温の低下、相対湿度の上昇及び弱風といった条件が揃った際に NO₃⁻ 濃度が高くなる傾向があったため、高湿度下での不均一反応による NO₃⁻ の生成が促進されたものと考えられた。更に 9 時時点の高層気象(図 4)によると 1 月 23、24 日に逆転層が形成されていたため PM_{2.5} の滞留が考えられた。また、後方流跡線(図 5)より、期間中の大陸からの流れ込みが確認された。1 月 23 日の 9 時の CFORS データ(図 6)からは本市における黄砂の影響は確認されず、大陸から九州、四国さらには本州に跨る広範囲な SO₄²⁻ の移流が確認された。

以上の結果を踏まえ、本事例は越境汚染及び地域汚染の複合汚染事例と考えられた。

3 結果および考察

期間中の解析対象事例は 25 事例で、うち PM_{2.5} 高濃度事例は 16 事例(表 1)、黄砂飛来事例は 6 事例(表 2)、PM_{2.5} 高濃度かつ黄砂飛来の複合事例は 3 事例(表 3)であった。以下に代表的な事例の解析を示す。

3.1 PM_{2.5} 高濃度事例

PM_{2.5} 高濃度事例について解析した結果、総観気象が主要因となっているものは 11 事例、火山汚染(地域気象)が主要因となるものは 3 事例であった。総観気象を主要因とする事例のほとんどの後方流跡線は大陸由来であることを示し、越境汚染であることが示唆されたが、成分分析結果及び気象データを解析することで地域汚染の影響も受けていることが示唆された。越境汚染と地域汚染の複合汚染として 2019 年 1 月 22 日~1 月 24 日の事例、火山汚染として 2020 年 8 月 2 日~8 月 7 日の事例の解析結果を以下に示す。

3.1.1 越境汚染と地域汚染の複合汚染事例(2019 年 1 月 22 日~1 月 24 日の事例)

ACSA-14 による測定結果及び気象データを図 1 に、PX-375 による測定結果を図 2 に示す。PM_{2.5} 濃度は 1 月 23 日の 1 時から上昇し、5 時に期間中の最大濃度 34.8 μg/m³ となった。1 月 23 日の 19 時には 12.3 μg/m³ まで減少したものの、再び濃度が上昇し、25 μg/m³ 前後で推移

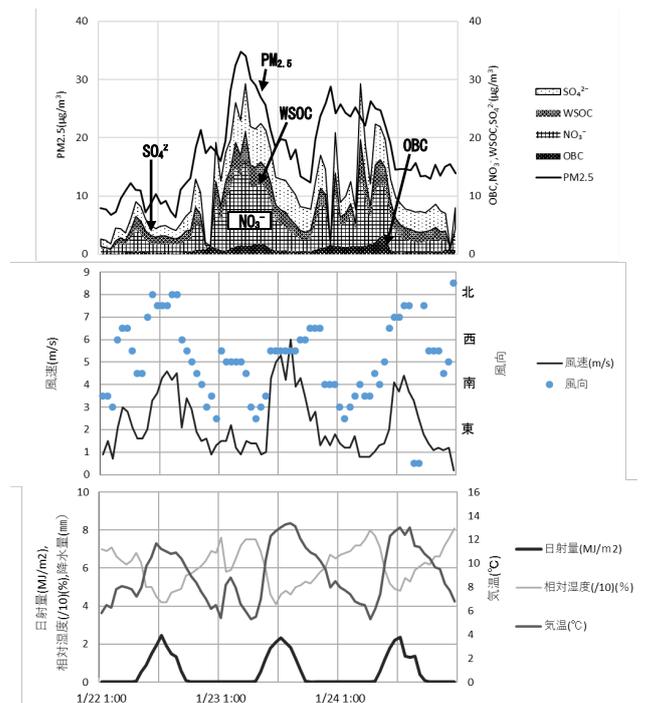


図 1 ACSA-14 測定結果及び気象データ (1/22~1/24)

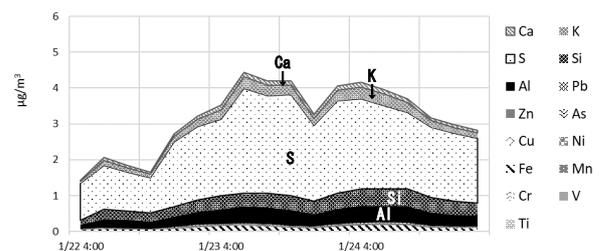


図 2 PX-375 測定結果 (1/22~1/24)

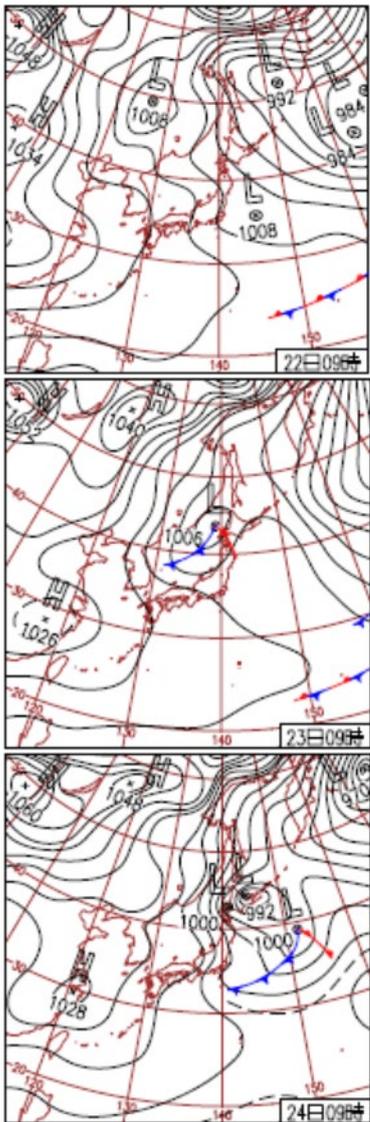


図3 天気図 (1/22~1/24)

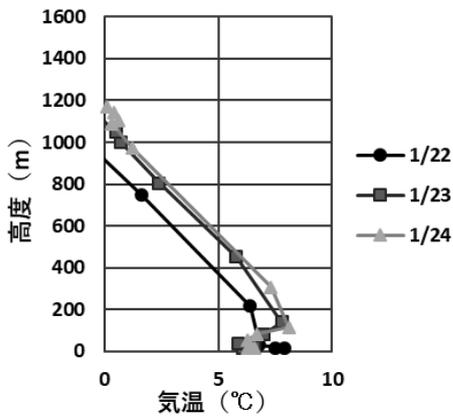


図4 高層気象 (1/22~1/24)

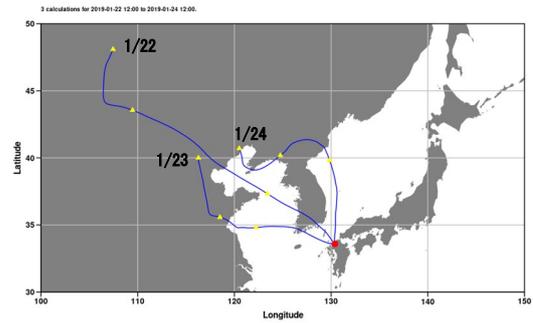
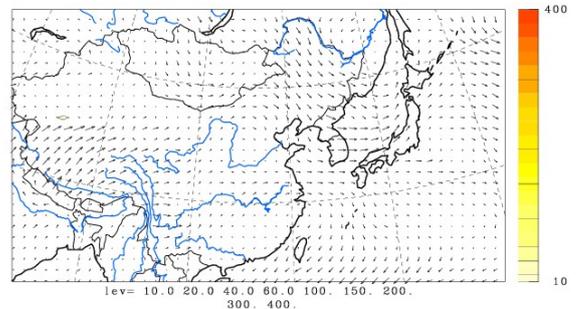


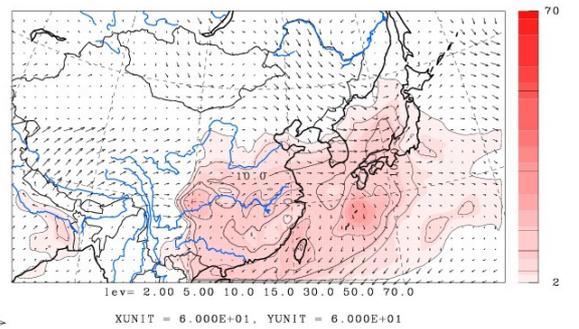
図5 後方流跡線 (1/22~1/24)

U-V&Dust total m/s&ug/m³ JST
2019/01/23.09:00:00



©九州大学応用力学研究所(RIAM)/国立環境研究所(NIES)

U-V&Sulfate m/s&ug/m³ JST
2019/01/23.09:00:00



©九州大学応用力学研究所(RIAM)/国立環境研究所(NIES)

図6 CFORS データ (上: 土壌性ダスト, 下: 硫酸塩エアロゾル)

3.1.2 火山汚染事例 (2020年8月2日~8月7日の事例)

ACSA-14 による測定結果及び気象データを図7に, P X-375 による測定結果を図8に示す. PM_{2.5}濃度は8月2日の14時から上昇し, 8月5日4時以降に減少した. 8

月6日10時から再び濃度が上昇し、最大 81.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を観測したのち、8月8日8時に減少した。PM_{2.5}濃度増加に伴い、SO₄²⁻濃度が増加していた。天気図(図9)によると、期間中は高気圧に覆われていた。最大風速は8月2日14時の6.3 m/sであったが、全般的には弱風で、期間中の逆転層の形成はなかった。後方流跡線(図10)によると、期間中日本列島の南の海上から流れ込みが確認された。Pb/Zn比は国内起源の場合は0.2~0.3程度、大陸起源の場合は0.5~0.6程度と推定されている⁶⁾。PX-375の測定結果からPb/Zn比を計算したところ、8月3日12時から8月6日16時はPb/Zn比が0.3未満であり、SO₄²⁻濃度上昇の要因は国内汚染の可能性が考えられた。越境汚染以外でPM_{2.5}濃度及びSO₄²⁻濃度上昇に寄与する要因として地域的人為起源によるものや火山からのSO₂がある⁷⁾。火山活動資料(気象庁)によると7月以降小笠原諸島西之島の活発な火山活動が報告され、西之島の噴煙が4~5日程かけて福岡に到達したという報告⁸⁾もあり、PM_{2.5}濃度とSO₄²⁻濃度の挙動が一致していることからこの期間における濃度上昇は火山汚染に起因すると考えられた。

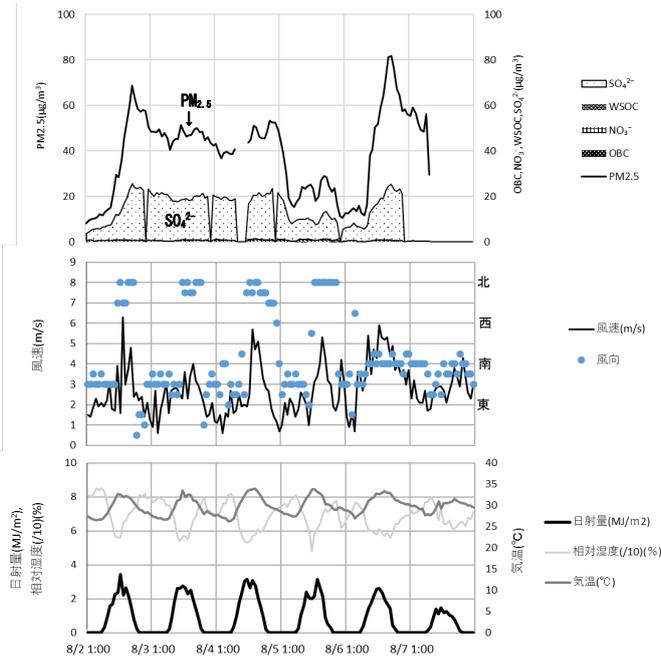


図7 ACSA-14 測定結果及び気象データ (8/2~8/7)

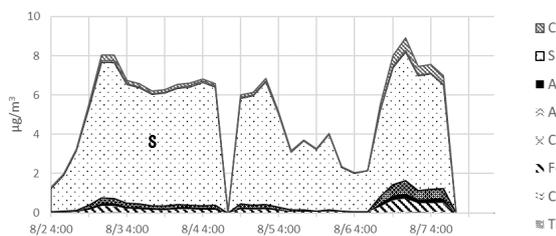


図8 PX-375 測定結果 (8/2~8/7)

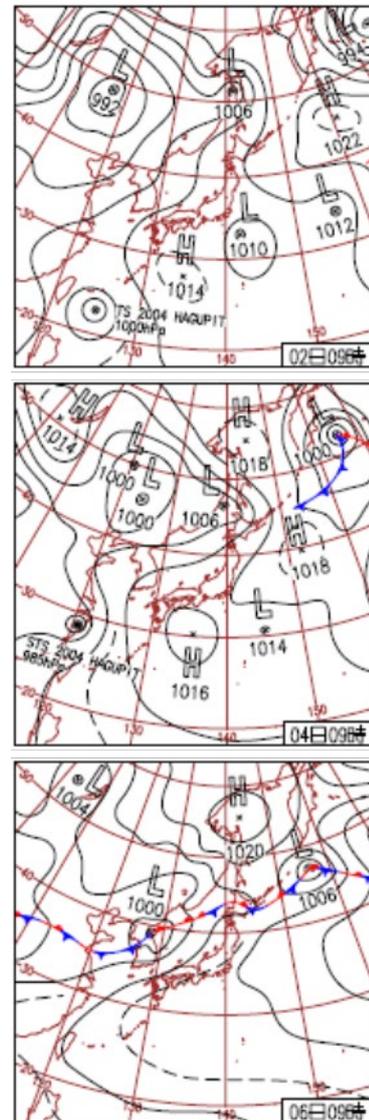


図9 天気図 (8/2, 8/4, 8/6)

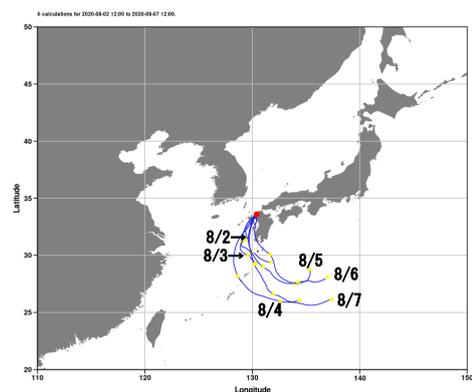


図10 後方流跡線 (8/2~8/7)

3.2 黄砂飛来事例 (2018年4月15日~4月17日の事例)

ACSA-14による測定結果及び気象データを図11に、

PX-375 による測定結果を図 12 に示す。PM_{2.5}濃度は4月15日3時から上昇し、4月17日の18時以降に減少した。PM_{2.5}濃度の増加に伴い、Si, Al, Fe, SO₄²⁻の濃度が増加していた。天気図(図13)によると、4月15日に寒冷前線が通過し、その後は高気圧に覆われ4月17日の降水に伴いPM_{2.5}濃度の減少がみられた。最大風速は4月16日15時の6.4 m/sで、期間中は風速3.0 m/s前後で推移し、逆転層の形成は見られなかった(図14)。後方流跡線(図15)によると、4月16、17日に大陸北西部からの流れ込みが確認された。黄砂由来の土壌性ダストの特徴的な成分としてSi, Al, Feが挙げられる⁹⁾が、PX-375成分データよりSi, Al, Feが増加しており、CFORS(図16)データからも大陸からの黄砂の影響が示唆された。また、黄砂の移流と同時に期間中SO₄²⁻の濃度は3μg/m³前後で推移しておりSO₄²⁻の寄与率は低いものの、黄砂の輸送経路上の影響を受け、人為汚染物質が若干混在していると考えられた。

以上の結果を踏まえ、本事例では黄砂の飛来により一時的にPM_{2.5}濃度が上昇したと考えられた。

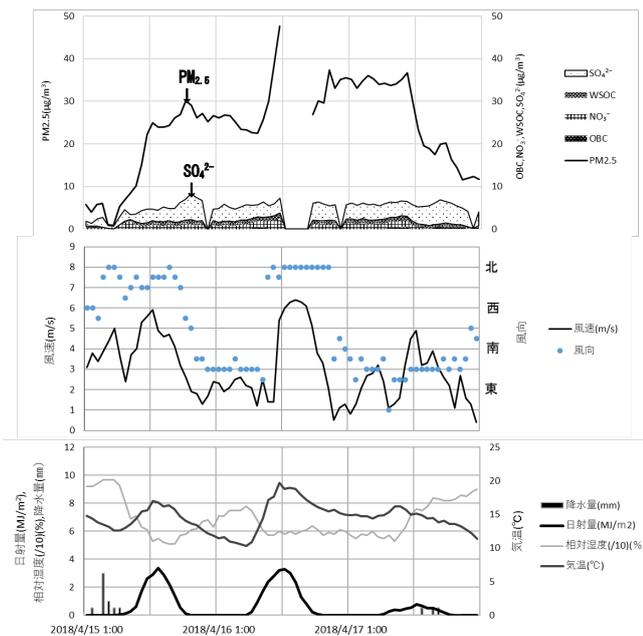


図 11 ACSA-14 測定結果及び気象データ (4/15~4/17)

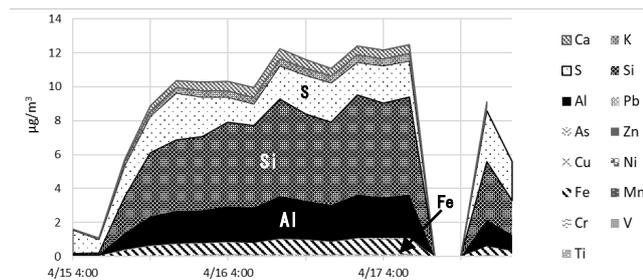


図 12 PX-375 による測定結果 (4/15~4/17)

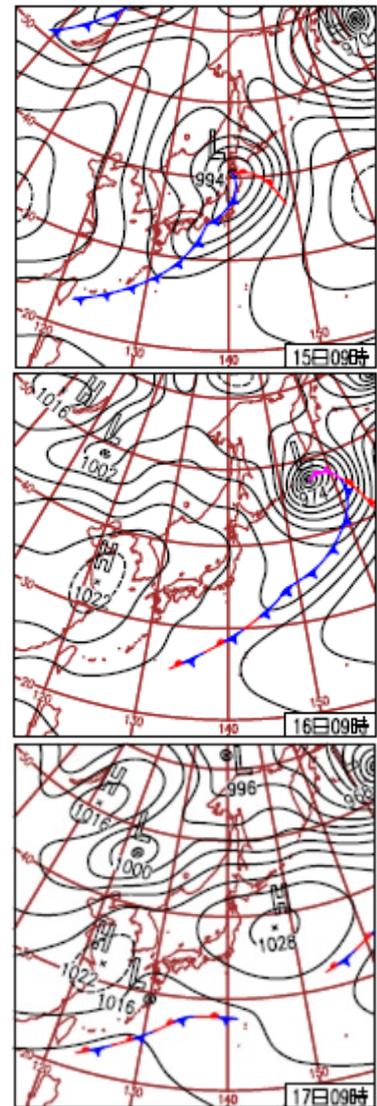


図 13 天気図 (4/15~4/17)

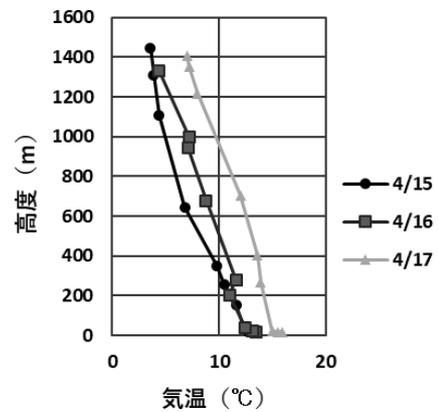


図 14 高層気象 (4/15~4/17)

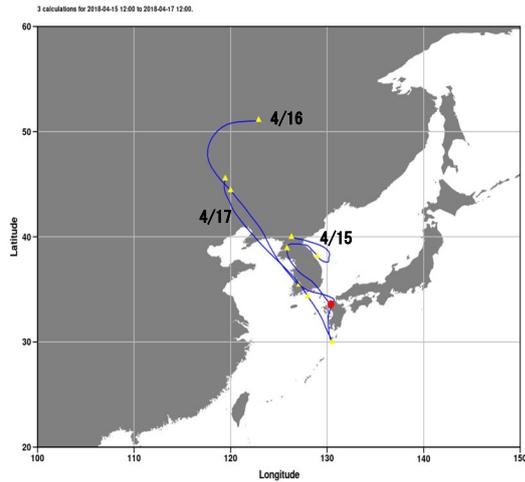


図 15 後方流跡線 (4/15~4/17)

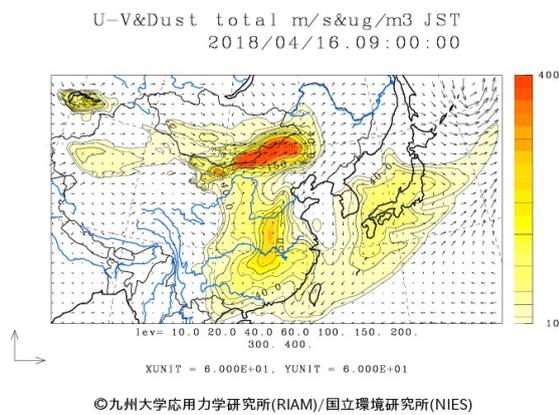


図 16 CFORS データ (土壌性ダスト)

3.3 PM_{2.5} 高濃度かつ黄砂飛来複合事例 (2017 年 5 月 6 日~5 月 9 日の事例)

ACSA-14 による測定結果及び気象データを図 17 に、PX-375 による測定結果を図 18 に示す。PM_{2.5} 濃度は 5 月 6 日 17 時から上昇し、5 月 7 日 3 時以降に減少した。5 月 7 日 13 時から再び濃度が上昇し、最大 77.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を観測したのち、5 月 9 日 7 時に減少した。PM_{2.5} 濃度の増加に伴って SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、WSOC、Si、Al 濃度が上昇していた。天気図 (図 19-1、19-2) によると、5 月 7 日に寒冷前線が通過し、その後は高気圧に覆われ 5 月 8 日に大陸南部からのびてきた前線が 9 日に九州付近を東進していた。最大風速は 5 月 9 日 17 時の 7.8 m/s であったが期間中は風速 2.5 m/s 前後で推移し、5 月 8 日に逆転層の形成 (図 20) が見られた。後方流跡線 (図 21) によると、5 月 7 日から 5 月 9 日に大陸からの流れ込みが確認された。また、CFORS データ (図 22) より 5 月 7 日から 5 月 9 日に大陸からの黄砂の移流が確認された。5 月 6 日に SO_4^{2-} 濃度が 13.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ まで上昇し人為汚染物質の流入が

示唆された。5 月 7 日から 5 月 9 日に Al、Si の濃度が上昇し、黄砂により PM_{2.5} 濃度の高い状態が続いたと考えられた。5 月 8 日から 5 月 9 日にさらに PM_{2.5} 濃度が上昇した理由としては同期間に Pb/Zn 比が 0.5 前後で推移していたため黄砂の飛来に加えて中国大陸南部からの移流の影響も受けていたことが示唆された。

以上の結果を踏まえ、本事例では越境汚染、黄砂の飛来による複合的な要因により PM_{2.5} 濃度が上昇したと考えられた。

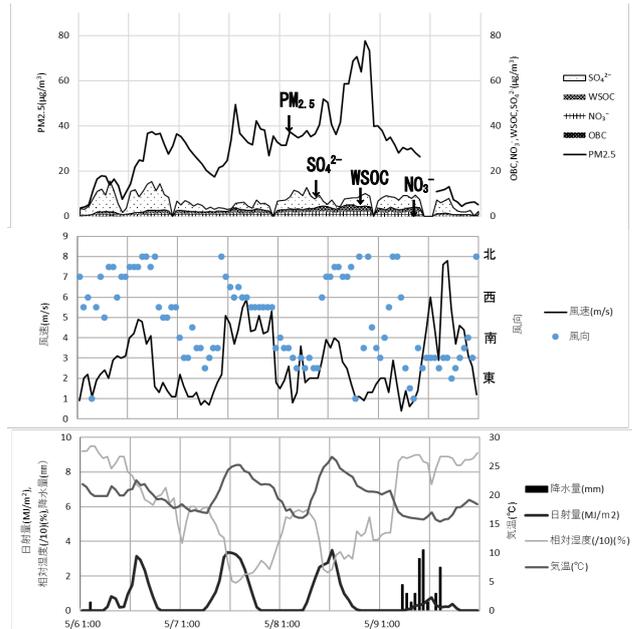


図 17 ACSA-14 測定結果及び気象データ (5/6~5/9)

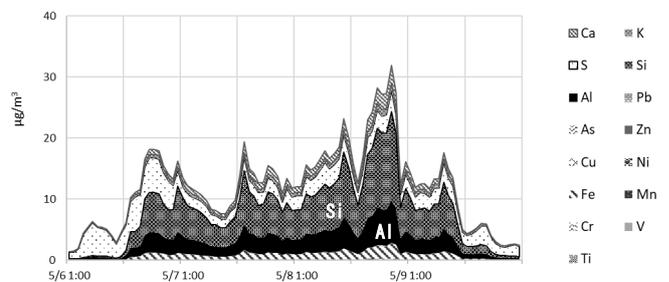


図 18 PX-375 測定結果 (5/6~5/9)

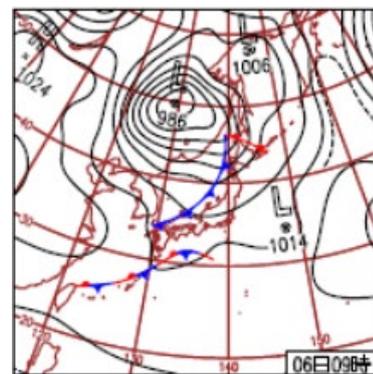


図 19-1 天気図 (5/6)

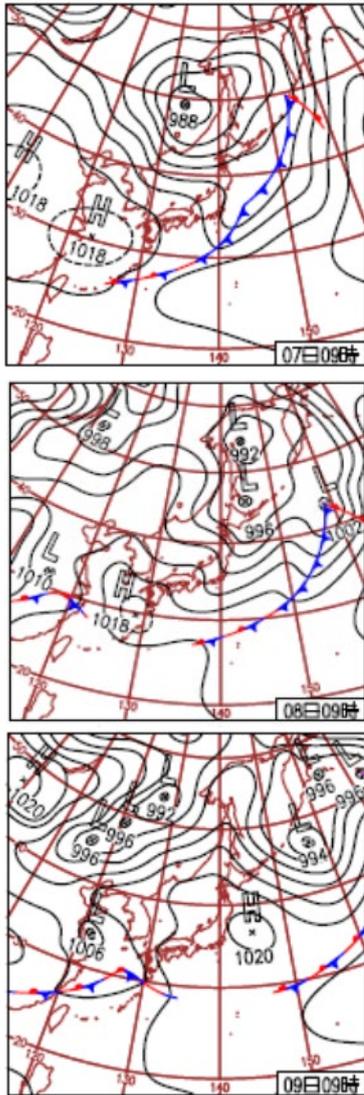


図 19-2 天気図 (5/7~5/9)

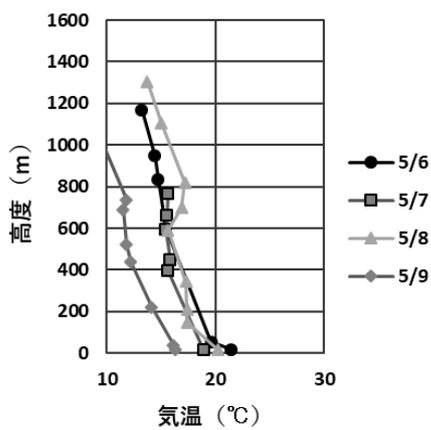


図 20 高層気象 (5/6~5/9)

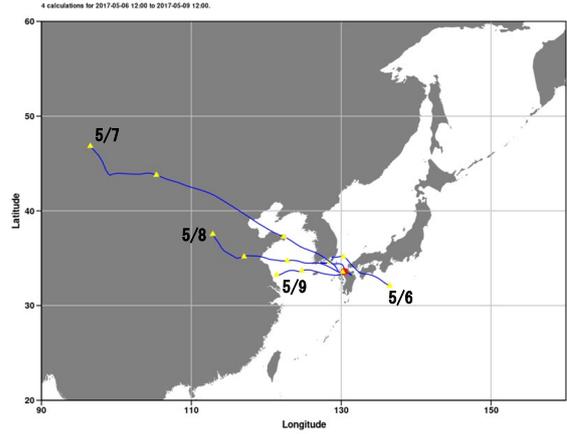
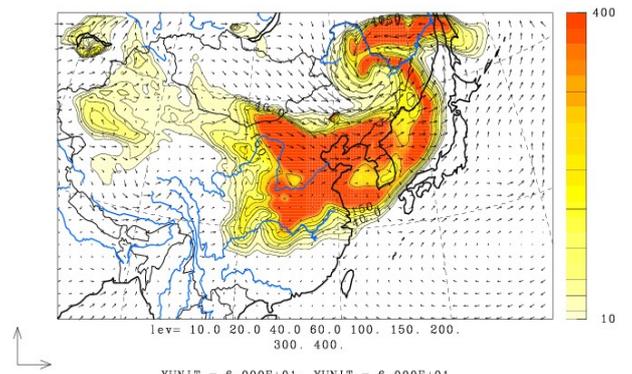


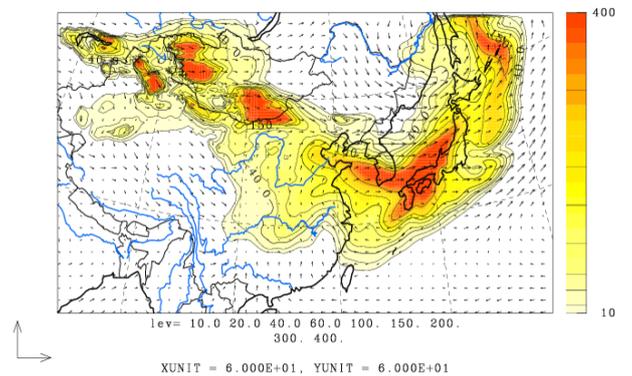
図 21 後方流跡線 (5/6~5/9)

U-V&Dust total m/s&ug/m3 JST
2017/05/06.09:00:00



©九州大学応用力学研究所(RIAM)/国立環境研究所(NIES)

U-V&Dust total m/s&ug/m3 JST
2017/05/07.21:00:00



©九州大学応用力学研究所(RIAM)/国立環境研究所(NIES)

図 22 CFORS データ (土壌性ダスト)

4 まとめ

本市の PM_{2.5} 高濃度及び黄砂飛来事例の解析を行った結果、解析対象とした 25 事例のうち PM_{2.5} 高濃度事例は 16 事例、黄砂飛来事例は 6 事例、両者の複合事例は 3 事例であった。対象事例の約 7 割が 1 月から 4 月にかけて出現しておりほとんどの後方流跡線は大陸由来であることを示し、越境汚染であることが示唆された。一方で、海陸風及び逆転層の形成といった局地的な気象条件による地域汚染や、夏季の太平洋高気圧による火山噴火の影響を受けている事例があることがわかった。また、黄砂飛来事例については、気象条件や輸送経路の影響により黄砂成分と連動して人為汚染物質が上昇する事象や黄砂飛来に加えて中国大陸南部からの移流が示唆される事象が確認された。今後も本市における PM_{2.5} 濃度の推移について注視していく必要がある。

文献

- 1) 鶴野 伊津志, 他: PM_{2.5} 越境問題は終焉に向かっていくのか?, 大気環境学会誌, 52 (6), 177~184, 2017
- 2) Uno, I. et al: Paradigm shift in aerosol chemical composition over regions downwind of China, Scientific Reports, 10, Article number 6450 (4月15日発行), 2020
- 3) 兼保 直樹, 他: 九州北部における春季の高濃度 PM_{2.5} と長距離輸送, 大気環境学会誌, 45 (5), 227~234, 2010
- 4) Kaneyasu, N., et al: Impact of long-range transport of aerosols on the PM_{2.5} composition at a major metropolitan area in the northern Kyushu area of Japan, Atmos. Environ., 97, 416~425, 2014
- 5) 国環研と地環研等との第Ⅱ型共同研究: PM_{2.5} の環境基準超過をもたらす地域的/広域的汚染機構の解明 (平成 28 年~平成 30 年度)
- 6) 日置正, 他: 松山, 大阪, つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析, 大気環境学会誌, 44 (2), 91~101, 2009
- 7) 山村由貴, 他: 夏季の太平洋高気圧条件下における高濃度 PM_{2.5} に対する火山の寄与解析, 大気環境学会誌, 55 (4), 169~181, 2020
- 8) FUKUDAism: 九州地方8月上旬の煙霧は「西之島噴火」の噴煙が原因, 2020
- 9) 西川雅高: 黄砂エアロゾルのふるまいについて, 環境化学, 3 (4) 673~682, 1993

検便輸送培地からのリアルタイム PCR 法による *Campylobacter jejuni/coli* 迅速検出法の検討

中野朝美・古賀舞香・田上紗弥加・光安志織・松永典久

福岡市保健環境研究所保健科学課

Investigation of the Rapid Detection Method of *Campylobacter jejuni/coli* from Transport Medium by Real-Time PCR

Asami NAKANO, Maika KOGA, Sayaka TANOUE, Shiori MITSUYASU
and Norihisa MATSUNAGA

Health Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

要約

福岡市保健環境研究所では、増菌培地からのリアルタイム PCR 法による迅速検査法を開発し、食中毒検査に要する日数を短縮してきた。本研究では、より速やかに結果を取得し、食中毒調査の方針決定に資する情報を得ることを目的として、ヒト糞便を浸出した検便輸送培地からのリアルタイム PCR 法による *Campylobacter jejuni/coli* 迅速検出法の検討を行った。ヒト糞便を浸出した検便輸送培地及びこの検便輸送培地をプレストン培地に接種し増菌培養した後の増菌培地から遺伝子抽出を行い、リアルタイム PCR 法で検査したところ、前者が陰性 (*C. jejuni/coli* の遺伝子不検出) の場合は後者も全て陰性となり、偽陰性はなかった。このことから、検便輸送培地からのリアルタイム PCR 法による *C. jejuni/coli* 迅速検出法によって、より速やかに食中毒調査の方針決定に資する情報を得ることが可能であると示された。

Key Words: カンピロバクター属 *Campylobacter*, 輸送培地 Transport medium, リアルタイム PCR Real-Time PCR

1 はじめに

福岡市では食中毒疑い事例が発生した場合、スワブを用いて調査対象者の直腸をぬぐい、便を採取する。そして、直腸をぬぐったスワブは、アミーズ液体培地（以下、「輸送培地」とする。）を含む輸送容器に保存後、速やかに福岡市保健環境研究所に搬入されることになっている。

食中毒疑い事例の発生時には、迅速かつ正確な検査が感染拡大の防止に大きく寄与するが、細菌検査は培養検査が主となるため、通常、細菌の分離・同定に 2～5 日を要している。そのため当所では、*C. jejuni/coli*、サルモネラ属菌及び腸管出血性大腸菌が原因として疑われる事例においては、直接培養及び増菌培養後に平板培地に塗抹培養する方法（以下、「培養法」とする。）と並行して、ヒト糞便を浸出した輸送培地を増菌培地

に接種して増菌培養後に遺伝子抽出を行い、リアルタイム PCR（以下、「qPCR」とする。）法を用いて目的遺伝子の検出を行う方法（以下、「増菌後検出法」とする。）により、速やかに原因菌を推定できるよう努めている。

しかし、増菌後検出法では、既報^{1, 2)} 及び通知³⁾ を参考に、各菌に対応する増菌培地を用いて 24 時間培養した後、アルカリ熱抽出法で遺伝子抽出を行い、その遺伝子を qPCR 法で検査して結果を得るため、結果判明までに検体搬入後 24 時間以上を要していた。

本研究では、増菌後検出法より速やかに *C. jejuni/coli* の遺伝子を検出し、食中毒調査の方針決定に資する情報を得ることを目的として、細菌性食中毒の中で最も発生件数が多い *C. jejuni/coli* を対象に、検便輸送培地からの qPCR 法による *C. jejuni/coli* 迅速検出法（以下、「輸送培地検出法」とする。）の検討を行った。

2 実験方法

試料には、平成31年度から令和3年度までに福岡市で発生した、カンピロバクター食中毒事例関連で採取された143検体を用いた。

増菌後検出法では、ヒト糞便を浸出した輸送培地をボルテックスミキサーで混和後、プレストン培地（ブチトーカンピロ（日研生物医学研究所））10 mLに接種し、42°Cで24時間微好気培養した増菌液100 µLを試料として、アルカリ熱抽出法（13,000×gで5分遠心し、上清除去後、沈渣に50 mM NaOH 85 µLを添加し、100°Cで10分加熱処理。その後、1 M Tris-HCl (pH7.0)（ニッポンジーン）15 µLを加えて中和し、さらに13,000×gで5分遠心。）で遺伝子抽出し、qPCRを行い、Ct値が得られたものを陽性とした。

輸送培地検出法では、ヒト糞便を浸出した輸送培地をボルテックスミキサーで混和後、500 µL分取し、分取した試料からアルカリ熱抽出法で遺伝子抽出し、qPCRを行い、Ct値が得られたものを陽性とした。

なお、増菌後検出法及び輸送培地検出法のqPCR法に用いた試薬には、Premix Ex Taq (Perfect Real Time)（タカラバイオ）を用い、終濃度0.2 µMプライマー、0.2 µMプローブとなるよう混合し、5 µLの鋳型遺伝子（テンプレート）を加えて計25 µLの反応系とした。qPCRに使用したプライマー及びプローブの配列、qPCR反応液の組成、qPCR反応条件は表1～3のとおりで、qPCR装置にはQuantStudio® 5 (Thermo Fisher Scientific)を用いた。

表1 使用したプライマー及びプローブの配列

標的	名称	配列 (5'-3')	文献
<i>C. jejuni</i>	hipO-F	CTTGCGGTCATGCTGGACATAC	4)
	hipO-R	AGCACCAACCAAAACCCTCTTCA	
	hipO-P	VIC-ATTGCTTGCTGCAAAGT-MGB	
<i>C. coli</i>	glyA-F	AAACCAAAGCTTATCGTGTGC	4)
	glyA-R	AGTGACGCAATGTGTGCAATG	
	glyA-P	FAM-CAACTTCATCCGCAAT-MGB	

表2 qPCR 反応液の組成

	液量 (µL)
Premix Ex Taq (Perfect Real Time)	12.5
滅菌水	4.8
25×Primer mix	1
<i>C. jejuni</i> 検出用MGB Probe	0.6
<i>C. coli</i> 検出用MGB Probe	0.6
ROX Reference Dye II	0.5
テンプレート	5
合計	25

表3 qPCR 反応条件

ステップ	温度条件
初期変性	95°C30秒
PCR 反応 45 サイクル	95°C5秒
	60°C20秒

3 実験結果

輸送培地検出法及び増菌後検出法の結果を表4に示す。輸送培地検出法で陰性となった55検体は、増菌後検出法でも全て陰性となった。輸送培地検出法で陽性となった69検体のうち、54検体は増菌後検出法でも陽性となったが、残り15検体は増菌後検出法では陰性となった。

なお、通常の食中毒検査と並行して実験を行ったため、増菌後検出法実施前に直接培養でコロニーが得られた場合には、増菌後検出法を行わなかった。

表4 輸送培地検出法と増菌後検出法の比較

	増菌後検出法 (検体数)	
	陽性	陰性
輸送培地 検出法 (検体数)	陽性 54 陰性 0	15 55

4 考察

本研究では、増菌後検出法より速やかに*C. jejuni/coli*の遺伝子を検出し、食中毒調査の方針決定に資する情報を得ることを目的として、輸送培地検出法の検討を行った。

ヒト糞便を対象として、輸送培地検出法と増菌後検出法の結果を比較したところ、輸送培地検出法で陰性の検体は、増菌後検出法でも全て陰性となったが、輸送培地検出法で陽性の検体には、増菌後検出法で陰性となるものも含まれており、これは主にVBNC (Viable But Non Culturable) 状態又は死菌のいずれかの理由によるものではないかと推察された。

食中毒発生時において、増菌後検出法では検体搬入翌日に*C. jejuni/coli*の遺伝子の有無を判定するが、輸送培地検出法では、輸送培地から直接遺伝子抽出を行い、検体搬入後約2時間で結果を得られるため、より

迅速に食中毒調査の方向性に関する情報を得ることが可能であることが示された。

また、輸送培地検出法で *C. jejuni/coli* 両方の遺伝子を検出し、増菌後検出法では *C. jejuni* の遺伝子のみを検出した検体が2検体あった。これは、*C. coli* がプレストン培地に含まれる抗生物質に対して感受性を有すると報告されている^{5, 6)}ことから、プレストン培地では増殖できなかつた可能性があると考えられた。*C. jejuni/coli* の増菌培地としては、プレストン培地とボルトン培地が広く用いられるが、糞便等の夾雑菌が多い検体には、ボルトン培地より選択性が高いプレストン培地を用いることが多い。また、食中毒発生時に持ち込まれる検食等の検体は冷凍保存されていることが多く、菌の損傷が想定されるが、重度の損傷が想定される検体から *C. jejuni/coli* を検出するためには、損傷からの回復を考慮した培地の使用が必要といわれている⁷⁾。輸送培地検出法では、培地等の影響を受けず、採取した便中の *C. jejuni/coli* の菌種を正確に把握できるため、輸送培地検出法の結果に基づいた培地選択により、培養法による目的菌種の検出率向上が期待できると示唆された。

今後も検討を続け、より迅速かつ詳らかな検査法の確立を目指し、これまで以上に保健所を始めとする行政部署の食中毒疑い事例への迅速な対応の一端を担っていきたい。

文献

- 1) 高橋直人, 他: リアルタイム PCR 法を用いたヒト糞便及び鶏肉からの *Campylobacter jejuni/coli* 検出法の検討, 福岡市保健環境研究所報, 43, 43~51, 2018
- 2) 古賀舞香, 他: SYBR Green real-time PCR 法を用いた食品中のサルモネラ属菌スクリーニング法の検討, 福岡市保健環境研究所報, 42, 96~99, 2017
- 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課長通知 食安監発 1120 第 1 号: 腸管出血性大腸菌 O26, O103, O111, O121, O145 及び O157 の検査法について, 平成 26 年 11 月 20 日
- 4) Mily Leblanc-Maridor et al.: Rapid identification and quantification of *Campylobacter coli* and *Campylobacter jejuni* by real-time PCR in pure cultures and in complex samples, BMC Microbiology, 11, 113, 2011
- 5) 伊達佳美, 他: 凍結鶏肉からのカンピロバクター検出のための選択培地に関する検討, 神奈川県衛生研究所研究報告, 39, 4~7, 2009
- 6) 下島優香子, 他: 食肉中のカンピロバクター検出法の検討, 東京都健康安全研究センター研究年報, 61, 227~231, 2010
- 7) 岩田剛敏: 畜産物におけるカンピロバクター損傷菌の発生と対策, 日本食品科学工学会誌, 65 (5), 270~274, 2018

リアルタイム PCR 法による三類感染症の迅速検査法の検討

田村佐和子・久保田晶子・生石育代・阿部有利

福岡市保健環境研究所保健科学課

Improvement of Rapid Real-Time PCR Assays for Detecting Pathogens of Category III Infectious Diseases

Sawako TAMURA, Akiko KUBOTA, Ikuyo OISHI and Yuri ABE

Health Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

要約

発生時に迅速な対応が求められる三類感染症について、迅速かつ特異性の高い検査法の確立を目的に、各病原体についてリアルタイム PCR (qPCR) 法による遺伝子検出法の検討を行った。各病原体に特徴的な遺伝子をターゲットにインターカレーター法及び TaqMan プローブ法の 2 種類の検出系について検討し、検出感度の確認を行った。検討した検出系が糞便からのスクリーニング検査に導入可能であるか、糞便の増菌培養液に各病原体の希釈調整菌液を添加した糞便増菌培養菌液を模擬検体として、検出感度の確認を行った。各病原体における糞便増菌培養菌液での検出下限値は、インターカレーター法で赤痢菌： 1.8×10^3 cfu/mL、コレラ菌 (O1)： 1.2×10^3 cfu/mL、サルモネラ属菌： 1.7×10^3 cfu/mL、TaqMan プローブ法で腸管出血性大腸菌： 1.7×10^3 cfu/mL、赤痢菌： 1.8×10^2 cfu/mL、コレラ菌 (O1)： 1.2×10^2 cfu/mL、コレラ菌 (O139)： 8.3×10^2 cfu/mL、チフス菌： 3.8×10^2 cfu/mL、パラチフス A 菌： 4.9×10^2 cfu/mL、サルモネラ属菌： 1.7×10^2 cfu/mL であった。糞便中に含まれる DNA 増幅阻害物質の影響を受けやすい糞便増菌培養液で、全ての病原体において十分な検出感度が確認され、本法は三類感染症の迅速遺伝子検査法として有用であることが示された。

Key Words : リアルタイム PCR Real-Time PCR, 腸管出血性大腸菌 enterohemorrhagic *Escherichia coli*, 赤痢菌 *Shigella* spp., コレラ菌 *Vibrio cholerae*, チフス菌 *Salmonella* Typhi, パラチフス A 菌 *Salmonella* Paratyphi A

1 はじめに

福岡市保健環境研究所では、感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律（以下、「感染症法」とする。）の分類における三類感染症の発生時に、感染症法に基づき、患者や接触者等の病原体検査を実施している。三類感染症の中でも腸管出血性大腸菌（以下、「EHEC」とする。）や赤痢菌による感染症は発生頻度が高く、乳幼児や高齢者では症状が重篤化することがあり、保育園等での集団感染のリスクも高い。そのため、他の感染者の早期発見やまん延防止の措置が必要となり、迅速かつ正確に検査結果を還元することが求められている。

当所での検査方法は図 1 に示すとおり、便から直接分離培養と増菌培養を並行して行い、増菌培養後の増菌液から、病原体に特徴的な遺伝子について PCR によるスク

リーニング検査を実施している。スクリーニング検査陽性時には、増菌液からも分離培養を行う。目的の病原体について菌の分離と同定、特徴的な遺伝子の確認等を行い、結果を判定している。細菌の分離・同定には一定の時間を要するため、検査の迅速化には、遺伝子検査法の改良が求められる。当所では、平成 30 年度から EHEC のベロ毒素（以下、「VT」とする。）遺伝子検査にリアルタイム PCR（以下、「qPCR」とする。）法を導入しているが、その他の三類感染症病原体（赤痢菌、コレラ菌、チフス菌、パラチフス A 菌）の遺伝子検査については、コンベンショナル PCR 法を用いており、qPCR 法と比較すると結果の還元までに時間を要していた。

そこで、三類感染症の病原体検査について、迅速かつ特異性の高い検査法の確立を目的に、qPCR 法による遺伝子検出法の検討を行った。なお、検査体制の強化のため、検出特異性は高いが検査コストが高い TaqMan プロ

ープ法と、検査コストが安く反応系の構築も容易だが TaqMan プローブ法に比べて検出特異性に劣るインターカレーター法の2種類の検出系で検討を行った。

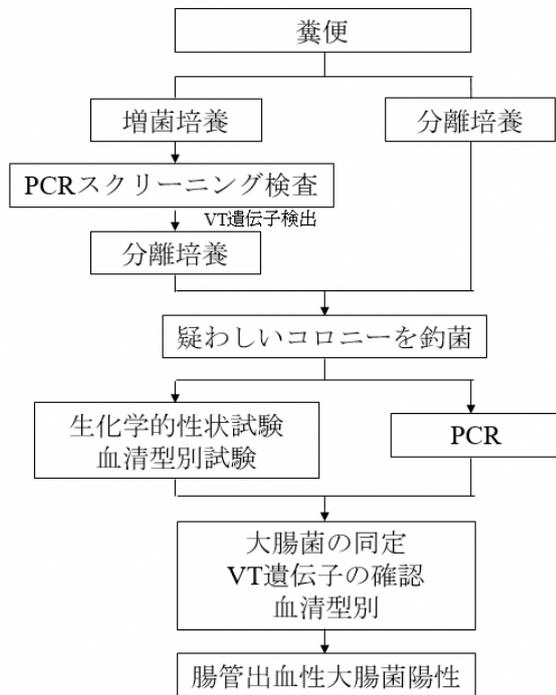


図1 便からの検査手順（腸管出血性大腸菌）

2 実験方法

2.1 qPCR 検出系の検討と検出感度の確認

2.1.1 使用菌株及び使用培地

当所保存の6菌種7株（表1）を用い、菌数計測及び増菌培養に表2の培地を使用した。

表1 使用菌株

対象疾病	菌種
腸管出血性大腸菌感染症	enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> (EHEC) (O157 VT1,2)
細菌性赤痢	<i>Shigella sonnei</i>
コレラ	<i>Vibrio cholerae</i> (O1) <i>Vibrio cholerae</i> (O139)
腸チフス	<i>Salmonella Typhi</i>
パラチフス	<i>Salmonella Paratyphi A</i>
サルモネラ感染症 (腸チフス・パラチフス含む)	<i>Salmonella Oranienburg</i>

表2 使用培地

菌種	菌数計測用培地	増菌用培地
EHEC <i>S. sonnei</i> <i>S. Typhi</i> <i>S. Paratyphi A</i> <i>S. Oranienburg</i>	標準寒天培地	Tryptic Soy Broth (TSB) 培地
<i>V. cholerae</i>	Trypto Soya Agar (TSA) 培地	アルカリペプトン水

2.1.2 インターカレーター法

1) プライマー

3菌種の標的遺伝子検出用に4種類のプライマーを選定した（表3）。また、PCR内部増幅標準（以下、「IAC」とする。）として、*Yersinia ruckeri* (JCM15110)から抽出したDNAを用い、*Y. ruckeri*の16S rRNA遺伝子を増幅するIAC検出用プライマーを使用した（表3）。

表3 プライマー（インターカレーター法）

セット	菌種	標的遺伝子	名称	塩基配列 (5'→3')	増幅産物の大きさ (bp)	Tm値	文献																																			
A	<i>S. sonnei</i>	<i>ipaH</i> 細胞侵入性因子遺伝子	ipaH1672-F	CTCTCAGAGGGTGGCTGACC	90	85.2	1																																			
			ipaH1761-R	TCACGCATCACCTGTGCA				B	<i>V. cholerae</i>	<i>ctxA</i> コレラ毒素遺伝子	ctxA-F	TCCGGAGCATAGAGCTTGGA	120	82.9	2	ctxA-R	TCGATGATCTTGGAGCATTCC	<i>ompW</i> 種特異外膜タンパク遺伝子	ompW-F	AACATCCGTGGATTGGCATCTG	89	80.9	1	ompW-R	GCTGGTTCCTCAACGCTTCTG	C	<i>Salmonella</i> spp.	<i>invA</i> 侵入性因子関連遺伝子	invA139	GTGAAATTATCGCCACGTTCCGGCAA	284	85	3	invA141	TCATCGCACCGTCAAAGGAACC	IAC	<i>Yersinia ruckeri</i>	<i>16S rRNA</i>	yers-F	GGAGGAAGGGTTAAGTGTTA	68	77.3
B	<i>V. cholerae</i>	<i>ctxA</i> コレラ毒素遺伝子	ctxA-F	TCCGGAGCATAGAGCTTGGA	120	82.9	2																																			
			ctxA-R	TCGATGATCTTGGAGCATTCC						<i>ompW</i> 種特異外膜タンパク遺伝子	ompW-F	AACATCCGTGGATTGGCATCTG	89	80.9	1	ompW-R	GCTGGTTCCTCAACGCTTCTG	C	<i>Salmonella</i> spp.	<i>invA</i> 侵入性因子関連遺伝子	invA139	GTGAAATTATCGCCACGTTCCGGCAA	284	85	3	invA141	TCATCGCACCGTCAAAGGAACC	IAC	<i>Yersinia ruckeri</i>	<i>16S rRNA</i>	yers-F	GGAGGAAGGGTTAAGTGTTA	68	77.3	1				yers-R	GAGTTAGCCGGTGCTTCTT		
		<i>ompW</i> 種特異外膜タンパク遺伝子	ompW-F	AACATCCGTGGATTGGCATCTG	89	80.9	1																																			
			ompW-R	GCTGGTTCCTCAACGCTTCTG				C	<i>Salmonella</i> spp.	<i>invA</i> 侵入性因子関連遺伝子	invA139	GTGAAATTATCGCCACGTTCCGGCAA	284	85	3	invA141	TCATCGCACCGTCAAAGGAACC	IAC	<i>Yersinia ruckeri</i>	<i>16S rRNA</i>	yers-F	GGAGGAAGGGTTAAGTGTTA	68	77.3	1				yers-R	GAGTTAGCCGGTGCTTCTT												
C	<i>Salmonella</i> spp.	<i>invA</i> 侵入性因子関連遺伝子	invA139	GTGAAATTATCGCCACGTTCCGGCAA	284	85	3																																			
			invA141	TCATCGCACCGTCAAAGGAACC				IAC	<i>Yersinia ruckeri</i>	<i>16S rRNA</i>	yers-F	GGAGGAAGGGTTAAGTGTTA	68	77.3	1				yers-R	GAGTTAGCCGGTGCTTCTT																						
IAC	<i>Yersinia ruckeri</i>	<i>16S rRNA</i>	yers-F	GGAGGAAGGGTTAAGTGTTA	68	77.3	1																																			
			yers-R	GAGTTAGCCGGTGCTTCTT																																						

2) qPCR 反応条件

qPCR 装置には QuantStudio 5 (ライフテクノロジーズ ジャパン) を用い, 反応試薬には TB Green[®] Premix DimerEraser[™] (Perfect Real Time) (タカラバイオ) を用いた. PCR 反応液の組成は表 4 のとおりである. 表 5 に示す反応条件で PCR を行い, 増幅曲線で増幅を確認し, 増幅産物の融解曲線分析で標的遺伝子の陽性コントロールと同一の Tm 値が得られたものを陽性とした.

表 4 PCR 反応液の組成 (インターカレーター法)

試薬	使用量 (μL)
TB Green Premix DimerEraser	10
ROX Reference Dye II	0.4
Primer F (10 μM)	0.6
Primer R (10 μM)	0.6
IAC Primer F (10 μM)	0.6
IAC Primer R (10 μM)	0.6
滅菌精製水	3.2
IAC DNA	2
template DNA	2
計	20

表 5 PCR の反応条件 (インターカレーター法)

ステージ	温度 (°C)	時間 (秒)	サイクル数
初期変性	95	30	1サイクル
	95	3	
PCR反応	55	34	35サイクル
	72	40	
	95	15	
融解曲線分析	60	60	1サイクル
	95	15	

2.1.3 TaqMan プローブ法

1) プライマー及びプローブ

6 菌種の標的遺伝子検出用に 10 種類のプライマー及びプローブを選定した (表 6). また, IAC として, 16S rRNA 遺伝子又は人工合成遺伝子を用い, 各 IAC を増幅する IAC 検出用プライマー及びプローブを使用した (表 6).

2) qPCR 反応条件

qPCR 装置には QuantStudio 5 (ライフテクノロジーズ ジャパン) を用い, 反応試薬には Premix Ex Taq[™] (Perfect Real Time) (タカラバイオ) を用いた. PCR 反応液は Premix Ex Taq[™] の添付説明書に従い調製し, 表 6 に示す

終濃度になるようプライマー及びプローブを混合し, 人工合成遺伝子 1 μL (IAC として人工合成遺伝子を用いる場合), 鋳型 DNA 5 μL を加えて計 25 μL の反応系とした. 表 7 に示す反応条件で PCR を行い, 増幅曲線で Ct 値が得られたものを陽性とした.

表 7 PCR の反応条件 (TaqMan プローブ法)

ステージ	温度 (°C)	時間 (秒)	サイクル数
初期変性	95	30	1サイクル
PCR反応	95	5	45サイクル
	60	20	

2.1.4 検出感度の確認

各供試菌株を表 2 の菌数計測用培地で 36°C, 24 時間培養後, 分離されたコロニーを滅菌生理食塩水に懸濁し, McFarland Standard 4 (ビオメリュー・ジャパン) に濁度を合わせた調整菌液を作成した. 各菌株の調整菌液を滅菌生理食塩水で段階希釈を行い, 希釈系列を作成して段階希釈菌液とした. 各菌株の段階希釈菌液 100 μL を各菌数計測用培地 (n=3) に塗抹し, 36°C, 24 時間培養後コロニー数を計測した. コロニー数が 30~300 個の範囲の段階希釈菌液を基準とし, 希釈倍率から菌数を算出した.

続いて, 菌数オーダー 10^8 cfu/mL の段階希釈菌液を EHEC の通知法¹⁰⁾ に従い, アルカリ熱抽出法で DNA 抽出を行った. 菌液 100 μL を 12,000 rpm, 5 分間遠心後, 上清除去した沈渣に 50 mM NaOH 85 μL 加え 98°C, 10 分間加熱処理した. その処理液を 1M Tris-HCl (pH7.0) 15 μL で中和し, 12,000 rpm, 5 分間遠心した上清を DNA 抽出液とした. DNA 抽出液を TE buffer (pH8.0) で菌数が 1×10^8 cfu/mL となるように段階希釈したものを鋳型 DNA とし, 2.1.2 2), 2.1.3 2) の各条件で qPCR を実施した. Ct 値が陽性判定の上限となる時の菌数 (cfu/mL) を検出下限値として算出した.

2.2 糞便増菌培養液での検出感度の確認

2.2.1 qPCR 法

表 1 の菌株を用い, 2.1.2 と 2.1.3 で検討したインターカレーター法及び TaqMan プローブ法の 2 種類の検出系で qPCR を実施した.

2.2.2 検出感度の確認

ヒト糞便を表 2 の増菌用培地で 36°C, 24 時間培養後, あらかじめ標的遺伝子が陰性であることを確認したもの

表 6 プライマー及びプローブ (TaqMan プローブ法)

セット	菌種	標的遺伝子	名称	塩基配列 (5'→3')	終濃度 (μ M)	増幅産物の 大きさ (bp)	文献
A	EHEC	<i>stx1</i> VT1遺伝子	stx1-F	GGTTACATTGTCTGGTGACAGTAGCT	0.16	71	4
			stx1-R	GCATCCCCGTACGACTGATC	0.16		
			stx1-P	FAM-ACGTTACAGCGTGTTC-BHQ1	0.12		
		<i>stx2</i> VT2遺伝子	stx2-F	GAACGTTCCGGAATGCAAAAT	0.16	63	4
			stx2-R	CTCCATTAACGCCAGATATGATGA	0.16		
			stx2-P	HEX-AGTCGTCACCTACTGGT-BHQ1	0.12		
B	<i>S. sonnei</i>	<i>ipaH2</i> 細胞侵入性因子 遺伝子	ipaH2-F	GCACGCCAACACCTTTTCC	0.20	59	5
			ipaH2-R	TGCGTGCAGAGACGGTATC	0.20		
			ipaH2-P	FAM-CCTTGACCGCCTTTCC-BHQ1	0.20		
C	<i>V. cholerae</i>	<i>ctxA</i> コレラ毒素遺伝子	ctxA-F	TCCGGAGCATAGAGCTTGGGA	0.20	120*	2
			ctxA-R	TCGATGATCTTGGAGCATTCC	0.20		
			ctxA-P	FAM-CCGTGGATTTCATCATGCACCGCCACGG-BHQ1	0.20		
		<i>ompW</i> 種特異外膜タンパク 遺伝子	ompW-F	AACAAACCATTTGCGGC	0.20	104	6
			ompW-R	TACCGAGGCAATACCGG	0.20		
			ompW-P	HEX-CACCAAGAAGGTGACTTTATTGTGCG-BHQ1	0.20		
D	<i>V. cholerae</i>	O1- <i>rfb</i> O1抗原遺伝子	O1-F	GTAAAGCAGGATGGAACATATTC	0.20	113	7
			O1-R	TGGGCTTACAACTCAAGTAAG	0.20		
			O1-P	FAM-AGAAGTGTG/ZEN/TGGGCCAGGTAAAGT-BHQ1	0.20		
		O139- <i>rfb</i> O139抗原遺伝子	O139-F	CATACCAACGCCCTTATCCATT	0.20	160	2
			O139-R	GCATGACTGGCATCCAAAAT	0.20		
			O139-P	HEX-CGGGTGAGAAAAGACAGCAATAACACCCG-BHQ1	0.20		
E	<i>S. Typhi</i>	<i>ST</i> チフス菌特異遺伝子	ST-F	CGCGAAGTCAGAGTCGACATAG	0.20	131	8
			ST-R	AAGACCTCAACGCCGATCAC	0.20		
			ST-P	FAM-CATTGTCTGAGCAGGCTGACGG-BHQ1	0.20		
	<i>S. Paratyphi A</i>	<i>Pa</i> パラチフスA菌 特異遺伝子	Pa-F	ACGATGATGACTGATTTATCGAAC	0.20	104	8
			Pa-R	TGAAAAGATATCTCTCAGAGCTGG	0.20		
			Pa-P	HEX-CCCATAACAATTCATTCTTATTGAGAATGCGC-BHQ1	0.20		
F	<i>S. Oranienburg</i>	<i>invA</i> 侵入性因子関連 遺伝子	invA-F	AGCGTACTGAAAAGGGAAAAG	0.20	115	9
			invA-R	ATACGCCAATAAAGTTCACAAAAG	0.20		
			invA-P	FAM-CGTCACCTTTGATAAACTTCATCGCA-BHQ1	0.20		
IAC		<i>16S rRNA</i> セットAに使用	16SrRNA-F	CCTCTTGCCATCGGATGTG	0.04		10
			16SrRNA-R	GGCTGGTCATCCTCAGACC	0.04		
			16SrRNA-P	CY5-GTGGGGTAACGGCTCACCTAGGCGAC-BHQ3	0.12		
		IAC セットB~Fに使用	IAC-F	CTAACCTTCGTGATGAGCAATCG	0.10	145	11
		IAC-R	GATCAGCTACGTGAGGTCCTAC	0.10			
			IAC-P	※-AGCTAGTCGATGCACTCCAGTCCCTCCT-BHQ1	0.10		

*本研究で得られた値.

※セット B, F は蛍光色素 HEX, セット C~E は蛍光色素 Cy5 を使用.

を糞便増菌培養液として使用した。3.6 mL の糞便増菌培養液に 2.1.4 で作製した各菌株の段階希釈菌液を 400 μ L 加えた糞便増菌培養菌液を供試検体とした。各供試検体 100 μ L を 2.1.4 と同じアルカリ熱抽出法で DNA 抽出し、鋳型 DNA とした。2.1.2 2), 2.1.3 2) の各条件で qPCR を実施した。1 菌株あたりヒト糞便 3 検体を用い、1 希釈系列につき同一試験を 3 回繰り返した (計 9 テスト)。9 テスト全てにおいて陽性となった最小菌数 (cfu/mL) を検出下限値とした。

3 実験結果

3.1 qPCR 検出系の検出感度

インターカレーター法及び TaqMan プローブ法における各菌種の検出下限値を表 8, 9 に示す。インターカレーター法による検出下限値は、赤痢菌 : 10^3 cfu/mL, コレラ

菌 : 10^3 cfu/mL, サルモネラ属菌 : 10^3 cfu/mL であり, TaqMan プローブ法による検出下限値は EHEC : 10^3 cfu/mL, 赤痢菌 : 10^1 cfu/mL, コレラ菌 : 10^2 cfu/mL, チフス菌 : 10^2 cfu/mL, パラチフス A 菌 : 10^2 cfu/mL, サルモネラ属菌 : 10^2 cfu/mL であった。

3.2 糞便増菌培養液での検出感度

3.2.1 インターカレーター法

インターカレーター法による検出感度の測定結果を表 10, 各菌種の qPCR の融解曲線分析結果を図 2 に示す。各菌株の菌液を添加した糞便増菌培養菌液での検出下限値は赤痢菌 : 1.8×10^3 cfu/mL, コレラ菌 (O1) : 1.2×10^3 cfu/mL, サルモネラ属菌 : 1.7×10^3 cfu/mL であった。

3.2.2 TaqMan プローブ法

TaqMan プローブ法による検出感度の測定結果を表 11 に示す。各菌株の菌液を添加した糞便増菌培養菌液での検出下限値は, EHEC : 1.7×10^3 cfu/mL, 赤痢菌 : 1.8×10^2

表 8 インターカレーター法における検出感度

対象疾病	菌種	標的遺伝子	検出下限値 (cfu/mL)
細菌性赤痢	<i>S. sonnei</i>	<i>ipaH</i>	10^3
コレラ	<i>V. cholerae</i>	<i>ctxA</i>	10^3
		<i>ompW</i>	10^3
サルモネラ感染症 (腸チフス・パラチフス含む)	<i>S. Oranienburg</i>	<i>invA</i>	10^3

表 9 TaqMan プローブ法における検出感度

対象疾病	菌種	標的遺伝子	検出下限値 (cfu/mL)
腸管出血性大腸菌感染症	EHEC	<i>stx1, stx2</i>	10^3
細菌性赤痢	<i>S. sonnei</i>	<i>ipaH2</i>	10^1
コレラ	<i>V. cholerae</i>	<i>ctxA, ompW</i>	10^2
		O1- <i>rfb</i>	10^2
		O139- <i>rfb</i>	10^2
腸チフス	<i>S. Typhi</i>	<i>ST</i>	10^2
パラチフス	<i>S. Paratyphi A</i>	<i>Pa</i>	10^2
サルモネラ感染症 (腸チフス・パラチフス含む)	<i>S. Oranienburg</i>	<i>invA</i>	10^2

表 10 糞便増菌培養菌液での検出感度 (インターカレーター法)

対象疾病	菌種	標的遺伝子	菌数オーダー (cfu/mL)	10 ²	10 ³	10 ⁴
			細菌性赤痢	<i>S. sonnei</i>	<i>ipaH</i>	菌数 (cfu/mL)
			陽性数/n	1/9	9/9	9/9
コレラ	<i>V. cholerae</i> (O1)	<i>ctxA</i>	菌数 (cfu/mL)	1.2×10 ²	1.2×10 ³	1.2×10 ⁴
			陽性数/n	2/9	9/9	9/9
		<i>ompW</i>	菌数 (cfu/mL)	1.2×10 ²	1.2×10 ³	1.2×10 ⁴
			陽性数/n	0/9	9/9	9/9
サルモネラ感染症 (腸チフス・パラチフス含む)	<i>S. Oranienburg</i>	<i>invA</i>	菌数 (cfu/mL)	1.7×10 ²	1.7×10 ³	1.7×10 ⁴
			陽性数/n	0/9	9/9	9/9

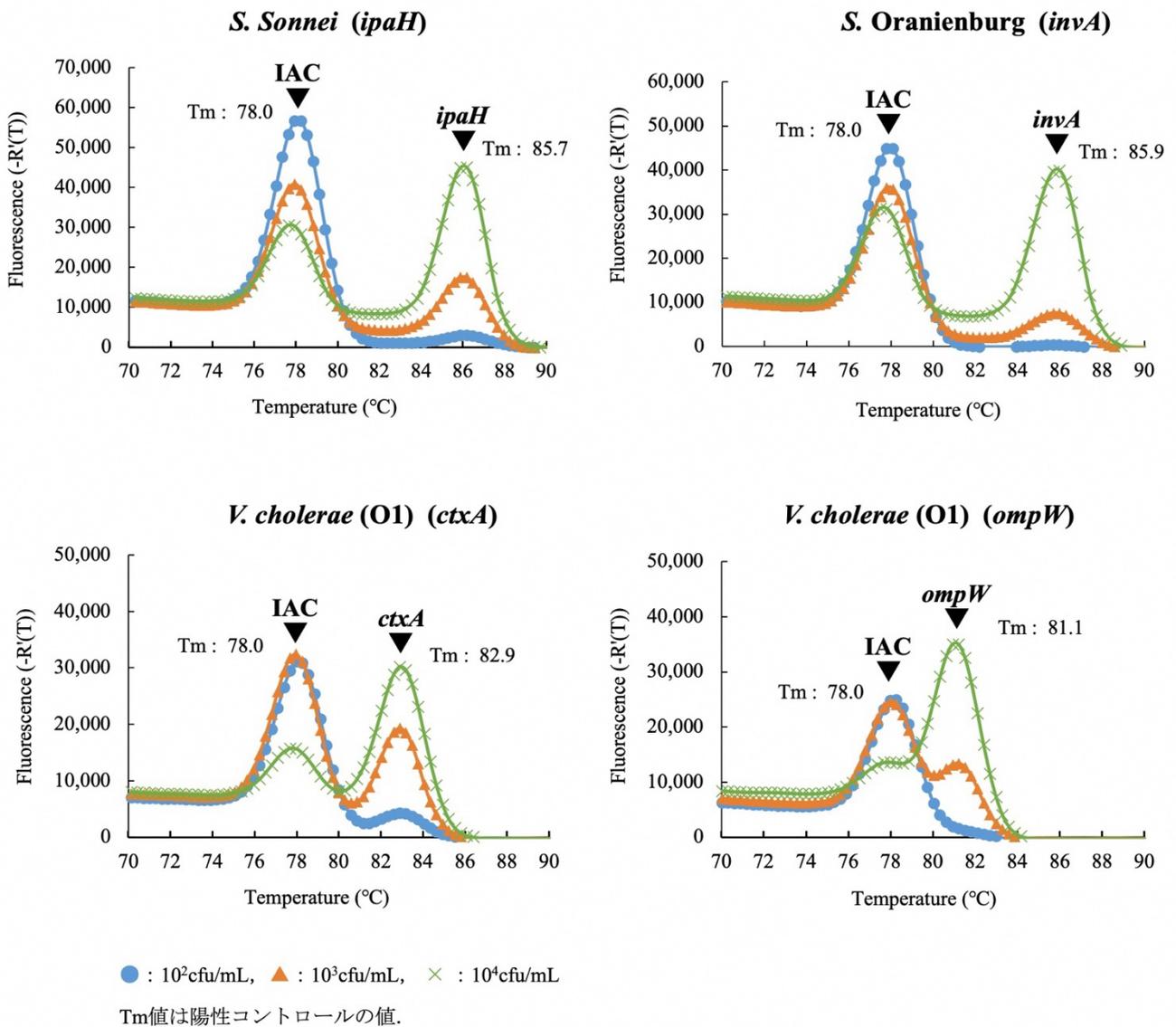


図 2 各菌種における融解曲線分析

表 11 糞便増菌培養菌液での検出感度 (TaqMan プローブ法)

対象疾病	菌種	標的遺伝子	菌数オーダー (cfu/mL)	10 ¹	10 ²	10 ³
腸管出血性大腸菌感染症	EHEC	<i>stx1, stx2</i>	菌数 (cfu/mL)	1.7×10 ¹	1.7×10 ²	1.7×10 ³
			陽性数/n	1/9	6/9	9/9
			平均Ct値 (<i>stx1</i>)	37.71	39.61	36.27
			平均Ct値 (<i>stx2</i>)	37.38	40.26	37.09
細菌性赤痢	<i>S. sonnei</i>	<i>ipaH2</i>	菌数 (cfu/mL)	1.8×10 ¹	1.8×10 ²	1.8×10 ³
			陽性数/n	4/9	9/9	9/9
			平均Ct値	38.83	35.40	32.23
コレラ	<i>V. cholerae</i> (O1)	<i>ctxA, ompW</i>	菌数 (cfu/mL)	1.2×10 ¹	1.2×10 ²	1.2×10 ³
			陽性数/n	5/9	9/9	9/9
			平均Ct値 (<i>ctxA</i>)	37.12	34.41	31.45
		平均Ct値 (<i>ompW</i>)	39.83	39.20	36.25	
		O1- <i>rfb</i>	菌数 (cfu/mL)	1.2×10 ¹	1.2×10 ²	1.2×10 ³
			陽性数/n	3/9	9/9	9/9
	平均Ct値		38.60	36.72	32.80	
	<i>V. cholerae</i> (O139)	<i>ctxA, ompW</i>	菌数 (cfu/mL)	8.3×10 ¹	8.3×10 ²	8.3×10 ³
			陽性数/n	9/9	9/9	9/9
			平均Ct値 (<i>ctxA</i>)	37.01	34.09	30.98
		平均Ct値 (<i>ompW</i>)	38.51	35.50	32.52	
		O139- <i>rfb</i>	菌数 (cfu/mL)	8.3×10 ¹	8.3×10 ²	8.3×10 ³
陽性数/n			3/9	9/9	9/9	
平均Ct値	38.95		35.36	32.34		
腸チフス	<i>S. Typhi</i>	<i>ST</i>	菌数 (cfu/mL)	3.8×10 ¹	3.8×10 ²	3.8×10 ³
			陽性数/n	3/9	9/9	9/9
			平均Ct値	39.14	36.42	32.77
パラチフス	<i>S. Paratyphi A</i>	<i>Pa</i>	菌数 (cfu/mL)	4.9×10 ¹	4.9×10 ²	4.9×10 ³
			陽性数/n	2/9	9/9	9/9
			平均Ct値	39.83	38.29	35.00
サルモネラ感染症 (腸チフス・パラチフス含む)	<i>S. Oranienburg</i>	<i>invA</i>	菌数 (cfu/mL)	1.7×10 ¹	1.7×10 ²	1.7×10 ³
			陽性数/n	2/9	9/9	9/9
			平均Ct値	38.55	38.34	34.41

cfu/mL, コレラ菌 (O1) : 1.2×10^2 cfu/mL, コレラ菌 (O139) : 8.3×10^2 cfu/mL, チフス菌 : 3.8×10^2 cfu/mL, パラチフス A 菌 : 4.9×10^2 cfu/mL, サルモネラ属菌 : 1.7×10^2 cfu/mL であった。2 種類の検出系を検討した赤痢菌, コレラ菌及びサルモネラ属菌については, インターカレーター法による測定結果より 1 オーダー優れた検出感度が得られた。

4 まとめ

三類感染症の迅速検査を行うため qPCR 法を検討し, 各病原体における標的遺伝子の検出感度の確認を行った。その結果, インターカレーター法の検出下限値は 10^3 cfu/mL, TaqMan プローブ法の検出下限値は $10^1 \sim 10^3$ cfu/mL で, 検討した条件下で標的遺伝子を高感度に検出できた。また, 糞便からの遺伝子スクリーニング検査法として導入可能であるか確認するため, 糞便の増菌培養液に各病原体の希釈調整菌液を添加したものを実際の検体と見立て, 標的遺伝子の検出感度の確認を行った。その結果, インターカレーター法の検出下限値は $1.2 \times 10^3 \sim 1.8 \times 10^3$ cfu/mL, TaqMan プローブ法の検出下限値は $1.2 \times 10^2 \sim 1.7 \times 10^3$ cfu/mL であった。DNA 増幅阻害物質の影響を受けやすい糞便増菌培養液においても十分な検出感度が確認され, 本法が三類感染症の迅速遺伝子検査法として有用であることが示された。また, インターカレーター法と TaqMan プローブ法の 2 種類の検出系を整備したことで, 目的や用途に応じて検査法が選択できるようになり, 検査体制の強化を図ることができた。

今回検討した qPCR 法を導入することで, 検査時間の大幅な短縮を図ることが可能となり, 感染症のまん延防止及び行政対応の迅速化に寄与できるものと考え。

文献

- 1) Fukushima H et al. : Simultaneous Screening of 24 Target Genes of Foodborne Pathogens in 35 Foodborne Outbreaks Using Multiplex Real-Time SYBR Green PCR Analysis, *International Journal of Microbiology*, 18pages, 2010
- 2) Huang et al. : Quadruplex Real-Time PCR Assay for Detection and Identification of *Vibrio cholerae* O1 and O139 Strains and Determination of Their Toxigenic Potential, *Applied and Environmental Microbiology*, 75(22), 6981~6985, 2009
- 3) Iida N et al. : Development of Duplex SYBR Green Real-Time PCR for Rapid and Simultaneous Detection of 16 Specific Genes of 16 Major Foodborne Bacteria, *日本食品微生物学会雑誌*, 30(3), 160~164, 2013
- 4) Harada T et al. : Multiplex Real-Time PCR Assays for Screening of Shiga Toxin 1 and 2 Genes, Including All Known Subtypes, and *Escherichia coli* O26-, O111-, and O157-Specific Genes in Beef and Sprout Enrichment Cultures, *Journal of Food Protection*, 78(10), 1800~1811, 2015
- 5) P.Cremonesi et al. : Development of 23 individual TaqMan® real-time PCR assays for identifying common foodborne pathogens using a single set of amplification conditions, *Food Microbiology*, 43, 35~40, 2014
- 6) Bielawska-Drozd A et al. : Development of Real-Time PCR Assay for Detection of *Vibrio cholerae*, *Polish Journal of Environmental Studies*, 21(2), 279~288, 2012
- 7) Nasreen T et al. : Simultaneous Quantification of *Vibrio metoecus* and *Vibrio cholerae* with Its O1 Serogroup and Toxigenic Subpopulations in Environmental Reservoirs, *Pathogens*, 9(12), 2020
- 8) Nga et al. : The sensitivity of real-time PCR amplification targeting invasive *Salmonella* serovars in biological specimens, *BMC Infectious Diseases*, 10, 2010
- 9) Kasturi et al. : Real-Time PCR Method for Detection of *Salmonella* spp. in Environmental Samples, *Applied and Environmental Microbiology*, 83(14), 2017
- 10) 厚生労働省通知食安監発 1120 第 1 号 : 腸管出血性大腸菌 O26, O103, O111, O121, O145 及び O157 の検査法, 平成 26 年 11 月 20 日
- 11) D.M.Deer et al. : A versatile internal control for use as DNA in real-time PCR and as RNA in real-time reverse transcription PCR assays, *Letters in Applied Microbiology*, 50(4), 366~372, 2010

辛子めんたいこ中の発色剤の分析に伴う測定不確かさの推定

佐多建一・菅弘樹・宮崎悦子

福岡市保健環境研究所保健科学課

Estimation of Measurement Uncertainty Arising from Analysis of Nitrite as a Color Fixative in Spicy Cod Roe

Kenichi SATA, Hiroki KAN and Etsuko MIYAZAKI

Health Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

要約

測定不確かさは、分析により明らかにしようとする値である真値が存在する範囲を示すものであり、この推定値により分析値の品質を定量的に示すことができる。福岡市では、福岡市食品衛生監視指導計画において、特産品である辛子めんたいこの衛生対策を重点項目としており、他の食品と比較して多くの検体の収去検査を行っている。保健環境研究所では、発色剤としての亜硝酸根の検査において、分析結果の信頼性確保のため、検査毎に原材料のたらこの基準値相当 (0.0050 g/kg) の亜硝酸ナトリウムの標準品を添加して、添加回収試験を実施している。そこで、平成29年度から令和3年度までの間に実施した添加回収試験のデータを用いて、トップダウンアプローチによる、辛子めんたいこ中の亜硝酸根分析における測定不確かさの推定を行った。

解析の結果、添加回収試験の分析値に付随する拡張不確かさは0.00044 g/kgであり、平均値0.0044 g/kgに拡張不確かさを考慮した分析値の範囲は0.0039~0.0048 g/kgであった。拡張不確かさ0.00044 g/kgは、CAC/GL 54-2004「測定の不確かさに関するガイドライン」から予測される拡張不確かさの下限值0.0011 g/kgよりも小さかった。この結果から、当所における辛子めんたいこ中の亜硝酸根分析法により得られた分析値は妥当であると考えられた。

Key Words : 辛子めんたいこ spicy cod roe, 測定不確かさ measurement uncertainty, 発色剤 color fixative, トップダウンアプローチ top-down approach

1 はじめに

収去検査に代表される食品の規格基準の適合判定を目的とする検査において、分析値の品質を保証することは重要である。食品衛生法に基づく検査における品質保証の指針となる「食品衛生検査施設における検査等の業務管理要領」¹⁾では、検査の信頼性を確保するため、精度管理及び外部精度管理等の結果に基づいた不確かさの評価の検討に努めることが求められている。測定の不確かさは、分析により明らかにしようとする値である真値が存在する範囲を意味している。言い換えれば、測定の不確かさは分析値が分布する範囲を示すパラメータであり、この値が小さければ、真値が狭い範囲に存在することになり、分析値に基づく基準適合等の判断をより正しく行うことができる。よって、不確かさを推定すること

によって分析値の品質を定量的に示すことが可能になる。

亜硝酸ナトリウムは発色剤として使用が認められている食品添加物であり、いくら、すじこ及びたらこにおける食品衛生法上の使用基準は、亜硝酸根としての最大残存量が、0.0050 g/kg以下と定められている。福岡市では、福岡市食品衛生監視指導計画において、市の特産品である辛子めんたいこの衛生対策を重点監視項目としており、毎年約40検体(毎年総検体数の約5~16%)と、他の食品に比べ多くの検体の検査を実施してきた。保健環境研究所では、辛子めんたいこ中の亜硝酸根の分析結果の信頼性を確保するため、収去検査に際し、検査毎に2併行の添加回収試験を実施してきたことから、この結果を用いて測定不確かさの推定を行うこととした。

不確かさの一般的な評価方法としては、ボトムアップ

アプローチ及びトップダウンアプローチがある。ボトムアップアプローチは分析の工程ごとに不確かさの要因を評価し、積み上げることによって測定不確かさを評価する方法だが、食品の理化学検査では試料の多様さや前処理工程の複雑さから、要因ごとの単独評価が難しく、ボトムアップアプローチによる評価は困難である。一方、トップダウンアプローチは、再現精度の値等を用いる統計処理を用いて不確かさを評価する方法であり、食品添加物の検査結果の評価に用いることができる。そこで、これら添加回収試験のデータを用いて、トップダウンアプローチによる辛子めんたいこ中の亜硝酸根分析における測定不確かさの推定を行ったので結果を報告する。

2 実験方法

2.1 期間及び試料

平成 29 年度から令和 3 年度までの 5 年間に実施した収去検査において、検査日毎に福岡市内製造の辛子めんたいこから 1 検体を選択し、亜硝酸ナトリウムの標準品を添加したものを試料とした。検査は 1 日 1 検体 2 併行で行い、平成 29 年度に 5 日間、平成 30 年度に 4 日間、平成 31 年度（令和元年度）に 3 日間、令和 2 年度に 7 日間、令和 3 年度に 3 日間の計 22 日間実施した。

2.2 標準品及び試薬

亜硝酸ナトリウム標準原液：富士フィルム和光純薬（株）製の特級亜硝酸ナトリウム 150 mg を蒸留水に溶解し、正確に 100 mL とした（亜硝酸根として 1,000 µg/mL）。

添加用亜硝酸ナトリウム標準溶液：亜硝酸ナトリウム標準原液 5 mL に蒸留水を加えて正確に 100 mL とした（亜硝酸根として 50 µg/mL）。

その他試薬等については、第 2 版食品中の食品添加物分析法に記載の比色法²⁾（以下、「比色法」とする。）の調製方法に従って調製した。

2.3 装置

（株）島津製作所製紫外可視分光光度計 UVmini-1240

2.4 添加量の設定

たらこの成分規格値相当である 0.0050 g/kg とするよう、添加した。

2.5 試料液の調製及び測定方法

検体の辛子めんたいこ 10 g を量り採り、亜硝酸根濃度が 0.0050 g/kg とするよう添加用亜硝酸ナトリウム標準溶

液 1 mL を添加し、添加回収試験用試料とした。この試料をアルカリ性条件下にて抽出し、酢酸亜鉛を加えて除タンパクを行った後ろ過し、試料液とした。試料液をスルファニルアミド及びナフチルエチレンジアミンを用いて発色後 20 分静置し、波長 540 nm の吸光度を測定した。

3 実験結果及び考察

3.1 添加回収試験結果

22 日間にわたり実施した、1 日 2 併行の添加回収試験の結果を表 1 に示す。2 併行分析から得られた濃度の平均値を求め、添加濃度に対する割合から平均回収率を求めた。また、分析により得られた濃度の総平均値を求め、添加濃度に対する割合から真度を求めた。その結果、回収率は 78～96% (0.0039～0.0049 g/kg) であり、濃度の総平均値は 0.0044 g/kg、真度は 87%であった。回収率は、精度管理の一般ガイドライン³⁾ の目標値である 70～120% の範囲内であった。

表 1 添加回収試験結果

No.	n1 (g/kg)	n2 (g/kg)	平均値 (g/kg)	平均回収率 (%)
1	0.0042	0.0044	0.0043	86
2	0.0041	0.0043	0.0042	85
3	0.0045	0.0045	0.0045	90
4	0.0042	0.0041	0.0042	84
5	0.0046	0.0046	0.0046	92
6	0.0040	0.0040	0.0040	81
7	0.0044	0.0044	0.0044	88
8	0.0042	0.0046	0.0044	89
9	0.0043	0.0045	0.0044	88
10	0.0043	0.0043	0.0043	86
11	0.0044	0.0042	0.0043	86
12	0.0042	0.0043	0.0042	85
13	0.0039	0.0039	0.0039	78
14	0.0041	0.0041	0.0041	82
15	0.0044	0.0044	0.0044	88
16	0.0046	0.0046	0.0046	92
17	0.0044	0.0045	0.0045	89
18	0.0046	0.0046	0.0046	92
19	0.0045	0.0044	0.0045	89
20	0.0044	0.0042	0.0043	86
21	0.0046	0.0046	0.0046	91
22	0.0049	0.0048	0.0048	96

総平均値 0.0044 g/kg

真度 87%

3.2 不確かさの推定

添加回収試験から得られた結果をヒストグラムに示した(図1)。分析値は正規分布しているとみなし、トップダウンアプローチを用いて不確かさの推定を行った。

一元配置の分散分析を行い、分散を V 、1日当たりの試行回数を N として併行標準偏差 ($\sigma_{併行}$)、日間標準偏差 ($\sigma_{日間}$)、それらを合成した室内標準偏差 ($\sigma_{室内}$) を以下の式を用いて算出した。その結果を表2及び表3に示す。

$$\sigma_{併行} = \sqrt{V_{併行}}$$

$$\sigma_{日間} = \sqrt{(V_{日間} - \sigma_{併行}^2)/N}$$

$$\sigma_{室内} = \sqrt{\sigma_{併行}^2 + \sigma_{日間}^2}$$

さらに、各標準偏差の値から併行分析のばらつき RSD_{併行}、日間のばらつき RSD_{日間}、試験所内でのばらつき RSD_{室内} を算出した。また、標準不確かさを $u = \sigma_{室内}$ とし、 $\sigma_{室内}$ の自由度が20を超えているため、正規分布に基づく包括係数 $k=1.96$ を用いて $U = k \times u$ の式に従い、拡張不確かさ (U) を算出した(表4)。

併行分析のばらつき RSD_{併行} は2.3%であり、日間のばらつき RSD_{日間} は4.6%、試験所内でのばらつき RSD_{室内} は5.1%であった。拡張不確かさは0.00044 g/kgであり、拡張不確かさを考慮した分析値の範囲は0.0039~0.0048 g/kgであった。

CAC/GL 54-2004「測定の不確かさに関するガイドライン」⁴⁾によると、共同試験からの室間再現標準偏差を使用した化学分析に関して、試験所が報告する拡張不確かさの予測値は、名目濃度0.01 g/kgにおいてはその22%、0.001 g/kgにおいては32%とされている。添加濃度0.0050 g/kgはこの範囲内にあることから、この分析における拡張不確かさの予測値の範囲は22~32% (0.0011~0.0016 g/kg) と考えられる。実際の分析値から算出した拡張不確かさ0.00044 g/kgは予測値の下限(0.0011 g/kg)より小さかった(表5)。定期的に特定の分析を行っている極めて経験豊かな試験所では、得られる不確かさの値は予測値よりも小さいとされており、当所の辛子めんたいこ中の亜硝酸根の分析についても、同様に多くの検査経験によるものと考えられる。

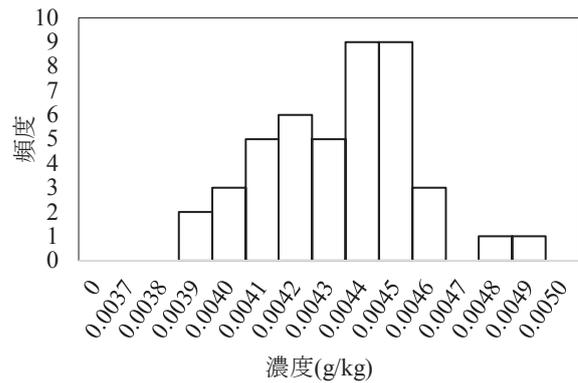


図1 添加回収試験から得られた分析値のヒストグラム

表2 分散分析表

変動要因	偏差平方和	自由度	分散
併行	2.2E-07	22	1.0E-08
日間	1.9E-06	21	8.9E-08

表3 各要因の標準偏差

	NO ₂
併行標準偏差 $\sigma_{併行}$ (g/kg)	0.00010
日間標準偏差 $\sigma_{日間}$ (g/kg)	0.00020
室内標準偏差 $\sigma_{室内}$ (g/kg)	0.00022

表4 各変動要因の分析値のばらつき及び拡張不確かさ

項目	NO ₂
併行分析でのばらつき RSD _{併行} (%)	2.3
日間のばらつき RSD _{日間} (%)	4.6
試験所内でのばらつき RSD _{室内} (%)	5.1
拡張不確かさ(g/kg)	0.00044
拡張不確かさを考慮した分析値の範囲(g/kg)	0.0039~0.0048

表5 共同試験からの室間再現標準偏差を使用した拡張不確かさの予測値

濃度(g/kg) : 0.0050	
拡張不確かさの予測値の範囲(%)	22~32
拡張不確かさの予測値の範囲(g/kg)	0.0011~0.0016

3.3 Horwitz 式に基づき予測される値との比較

分析法やマトリクス、分析対象となる化合物に依存せず、濃度による分析値のばらつき（標準偏差）を予測するための経験式として Horwitz 式が知られている⁵⁾。Horwitz 式において、濃度 C における室間再現精度の予測値（標準偏差） $\hat{\sigma}_R$ 及び室間再現相対標準偏差の予測値（PRSD_R (%) ; predicted reproducibility relative standard deviation) は次式を用いて求められる。

$$\hat{\sigma}_R = 0.02C^{-0.8495}$$

$$\text{PRSD}_R (\%) = 2C^{-0.1505}$$

亜硝酸根の添加濃度 0.0050 g/kg における Horwitz 式による予測値は表 6 のとおりである。一般的に、 $\sigma_{\text{室内}} < \hat{\sigma}_R$ と考えられるが、添加回収試験から求めた室内標準偏差 $\sigma_{\text{室内}}$ 0.00022 g/kg と試験所内でのばらつき (RSD_{室内}) 5.1% はいずれも予測値より小さい値であった。

表 6 Horwitz 式による予測値

濃度(g/kg) : 0.0050	
室間再現精度予測値 $\hat{\sigma}_R$ (g/kg)	0.00063
室間再現相対標準偏差予測値 PRSD _R (%)	13

CAC/GL 72-2009「分析用語に関するガイドライン」⁶⁾によると、実際の値から推定した併行相対標準偏差 (RSD_{併行}) と、Horwitz の式を用いて算出した室間再現相対標準偏差の予測値 (PRSD_R) との比 HorRat (r) は次式を用いて求められる。

$$\text{HorRat} (r) = \text{RSD}_{\text{併行}} / \text{PRSD}_R$$

亜硝酸根の添加濃度 0.0050 g/kg における PRSD_R 値と実際の値から推定した RSD_{併行} との比として HorRat (r) を計算した結果 0.2 であった。試験室内試験に適用する場合、HorRat (r) は一般的に 0.3~1.3 の範囲であるとされており、1.3 を超える場合、分析値のばらつきが通常予想されるより大きいと解される一方で、0.3 より小さい場合、分析値の作為的な操作等の疑いがあるとされている⁷⁾。しかし、このような例はケルダール法の室間共同試験でも見られ、ケルダール法が測定者や測定機器が異なる試験室間でも測定値がほとんど変わらない再現性の高い測定法であるためと考えられている⁸⁾。当所における結果も同様に、吸光度法が再現性の高い測定法であることから、HorRat 値が 0.3 を下回ったと考えられた。

以上の結果から、当所における辛子めんたいこ中の亜硝酸根分析法からは妥当な分析値が得られていると考えられた。

4 まとめ

辛子めんたいこ中の亜硝酸根の分析について、日常的な分析値の品質管理として 22 日間で実施した添加回収試験から得られたデータを用いてトップダウンアプローチによる拡張不確かさの推定を行った。その結果、当所における辛子めんたいこ中の亜硝酸根の分析値に付随する拡張不確かさは 0.00044 g/kg と推定され、拡張不確かさを考慮した分析値の範囲は 0.0039~0.0048 g/kg であった。算出した拡張不確かさは、共同試験からの室間再現標準偏差を使用した予測値より小さい値であった。また、当所で得られた室内標準偏差 $\sigma_{\text{室内}}$ と試験所内でのばらつき RSD_{室内} は Horwitz 式から予測される値と比較して小さかった。

以上の結果から、当所における辛子めんたいこ中の亜硝酸根における分析値の信頼性を定量的に説明することが可能になるとともに、妥当な分析値が継続して得られていると考えられた。

文献

- 1) 厚生省生活衛生局食品保健課長通知衛食第 8 号：別紙食品衛生検査施設における検査等の業務管理要領，平成 9 年 1 月 16 日
- 2) 厚生省生活衛生局食品化学課長通知衛化第 15 号：別添第 2 版食品中の食品添加物分析法，平成 12 年 3 月 30 日
- 3) 厚生省生活衛生局食品保健課長通知衛食第 117 号：別添精度管理の一般ガイドライン，平成 9 年 4 月 1 日
- 4) CAC/GL 54-2004 “測定の不確かさに関するガイドライン”，2004
- 5) William Horwitz : The certainty of uncertainty, J. AOAC Int., 86, 109~111, 2003
- 6) CAC/GL 72-2009 “分析用語に関するガイドライン”，2009
- 7) 農林水産省：分析法の妥当性確認に関するガイドライン，2019
- 8) Nozawa Shintaro, *et al.* : Method performance Study of the Determination of Total Nitrogen in Soy Sauce by the Kjeldahl Method, *Anal. Sci.*, 21, 1129, 2005

スイセンによる食中毒疑い事例発生時の遺伝子による鑑別法

近藤芳和子・宮崎悦子

福岡市保健環境研究所保健科学課

Method for Detection of *Narcissus* as a Food Poisoning Plant by Real-time PCR

Kanako KONDOU and Etsuko MIYAZAKI

Health Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

要約

福岡市内におけるスイセンによる食中毒疑い事例発生に備えて、原因植物の迅速な特定に有用なリアルタイム PCR を用いた遺伝子によるスイセンの鑑別法の導入を検討した。まず、2つのキットによる DNA 抽出法の検討を行い、50 mg のスイセンから PCR の鋳型として十分な純度と収量の DNA 抽出が可能となった。次に、リアルタイム PCR の試薬等の検討を行い、Standard mode よりも短時間で増幅ができる Fast mode を用いた増幅が可能となった。続いて、実際の食中毒事例を参考に、ニラ DNA にスイセン DNA を混入させ、スイセン DNA の割合を 0, 0.01, 0.1, 1, 10 及び 100% と変化させたときのスイセン遺伝子の検出を確認した。その結果、スイセン DNA 0.01% から 100% まで検出可能であった。また、沸騰水中でニラ及びスイセンを 10 分間加熱した試料を用いて、同様にスイセン DNA の割合を変化させ検討を行った結果、スイセン DNA 0.01% から 100% まで検出可能であった。

Key Words : スイセン *narcissus*, 食中毒 food poisoning, リアルタイム PCR real-time PCR (qPCR), 鑑別法 method for detection

1 はじめに

スイセンはリコリン等のアルカロイドを有毒成分として含んだヒガンバナ科の植物であり、誤食すると、嘔吐、下痢、発汗、頭痛、昏睡等の症状が出る事が知られている。スイセンの葉はニラと、鱗茎はタマネギと似ており、毎年全国で誤食による食中毒事例が報告されている。厚生労働省の食中毒統計（平成 24 年から令和 3 年）

(https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/yuudoku/index.html) によると過去 10 年間の有毒植物による食中毒の発生件数は 201 件であり、そのうち約 3 割にあたる 62 件がスイセンによる食中毒であった。福岡市では、平成 22 年度に発生して以来、スイセンによる食中毒の発生事例はないが、スイセンなどの園芸植物による食中毒事例は増加傾向¹⁾ にあり、今後も発生するおそれは十分にある。これまで福岡市保健環境研究所では、スイセン誤食による食中毒疑い事例が発生した場合は、LC-MS/MS などの機器を用いてスイセンの有毒成分であるリコリン等を分析していたが、リコリン等

のアルカロイドはスイセン以外のヒガンバナ科の植物も有しているため、リコリン等が検出されても原因植物の特定には至らないおそれがあった。スイセンの判別法については国立医薬品食品衛生研究所の「有毒の高等植物 5 種の判別法」²⁾ (以下、「参考法」とする。) があり、PCR-RFLP 法^{2, 3)} 及びリアルタイム PCR (以下、「qPCR」とする。) 法が報告されている。

そこで、qPCR を用いたスイセンの遺伝子による鑑別を行うために、参考法を改良し、少量の試料から PCR 反応に十分な収量及び純度の鋳型 DNA を抽出することができる抽出法並びに Standard mode よりも短時間で増幅ができる Fast mode を用いた qPCR 法の検討を行った。

2 実験方法

2.1 試料

当所の敷地内で栽培したスイセンの葉及び市販のニラを使用した。各々、使用するまで -20°C で保管し、2 mm

程度に細切したものを試料とした。また、各々の試料を 0.6 g 量り、超純水 50 mL 中でそれぞれ 10 分間沸騰状態で加熱したものを加熱試料とした。

2.2 試薬及び装置

2.2.1 試薬

DNA 抽出キット：(株)キアゲン製 DNeasy Plant Mini Kit (以下、「シリカゲル膜タイプキット」とする。), タカラバイオ(株)製 Plant DNA Isolation Reagent (以下、「塩化ベンジル法キット」とする。)

マスターミックス：サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製 TaqMan Universal PCR Master Mix 及び TaqMan Fast Advanced Master Mix

2-プロパノール：富士フィルム和光純薬(株)製分子生物学用 2-プロパノール

エタノール：富士フィルム和光純薬(株)製分子生物学用エタノール (99.5)

TE buffer: (株)ニッポンジーン製遺伝子工学研究用 TE (pH8.0)

超純水：アドバンテック東洋(株)製 RFU666HA で製造した超純水を用いた。

2.2.2 装置

qPCR 装置：サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製 QuantStudio5

冷却遠心機：久保田商事(株)製 6200, 久保田商事(株)製 3780, (株)トミー精工製 CAX-571

分光光度計：サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製 NanoDrop One

超純水製造装置：アドバンテック東洋(株)製 RFU666HA

2.3 分析方法

2.3.1 DNA 抽出法の検討

1) シリカゲル膜タイプキットによる抽出

参考法に示された DNA 抽出精製法に従った。すなわち、1.5 mL チューブに試料を 100 mg 入れ、マッシャーで 2 分間すりつぶし、Buffer AP1 400 μ L 及び RNase A ストック溶液 (100 mg/mL) 4 μ L を加えボルテックスミキサーで混合し、3 分毎に攪拌を繰り返して 65°C で 10 分間静置した。Buffer P3 を 130 μ L 加え、混和後 5 分間水上で静置した。20,000 \times g で 5 分間遠心分離したのち、上清を 1.5 mL チューブ内の QIAshredder Mini Spin Column に入れ、20,000 \times g で 2 分間遠心分離した。Column 通過液に 1.5 倍量の Buffer AW1 を加えた混合液 650 μ L を 2 mL チューブ内の DNeasy Mini Spin Column に移し、6,000 \times g で 1 分間遠心分離し、ろ液を捨て、混合液がなくなるまで繰り返した。DNeasy Mini Spin Column を新し

い 2 mL コレクションチューブに移し、Buffer AW2 を 500 μ L 添加し、6,000 \times g 以上で 1 分間遠心操作した。ろ液を捨て、更に 500 μ L の Buffer AW2 500 μ L を DNeasy Mini Spin Column に添加し、20,000 \times g で 2 分間遠心してメンブレンを乾燥した。DNeasy Mini Spin Column を新しい 1.5 mL チューブに移し、Buffer AE を 40 μ L 添加し、室温で 5 分間インキュベートした後、6,000 \times g 以上で 1 分間遠心分離する作業を 2 回行い、DNA 溶液を 80 μ L 得た。

2) 塩化ベンジル法キットによる抽出

キット付属の説明書を参考に一部を改変し、抽出を行った。すなわち、1.5 mL チューブに試料を 50 mg 入れ、マッシャーで 2 分間すりつぶし、Extraction Solution 1 を 400 μ L 加え、ボルテックスミキサーで混合し、Extraction Solution 2 を 80 μ L 加え混合した。Extraction Solution 3 を 150 μ L 加え混合し、50°C で 15 分間静置した後、16,000 \times g, 4°C, 15 分間遠心分離した。上層を 1.5 mL チューブに移し、移した上層液と同量の 2-プロパノールを加え転倒混和後、16,000 \times g, 4°C, 10 分間遠心分離した。上清を除去し、エタノールを 1 mL 加え、16,000 \times g, 4°C, 3 分間遠心分離した。上清を除去後、沈殿を乾燥させ、TE Buffer を 80 μ L 加えて溶解させ、DNA 溶液を 80 μ L 得た。

2.3.2 純度、濃度の確認及び調製

分光光度計を用いて DNA 溶液の 260 nm の吸光度から DNA 濃度を、280 nm に対する 260 nm 吸光度の比 (以下、「A260/A280」とする。) から純度を確認し、滅菌超純水を用いて DNA 溶液の濃度が 20 ng/ μ L となるよう調製した。

2.3.3 プライマー対及びプローブ

DNA 抽出及び qPCR 反応が適切に行われていることを確認する陽性コントロールとして、植物に共通の配列⁴⁾を検出する植物検知用 qPCR 反応 (以下、「植物検知系」とする。) には、プライマー対

(Chloroplast-F:5'-AAGATAGAGTCCCGTTCTACATGTC AAT-3'及び

Chloroplast-R:5'-TTTTAAGTCGACGGATTTTCTCTTA -3') 及びプローブ

(Chloroplast-T:5'-FAM-CTGGCAACAATGA AATT-NFQ-MGB-3') を用いた。

参考法²⁾ に従い、スイセン検知用 qPCR 反応 (以下、「スイセン検知系」とする。) にはスイセンの遺伝子を検出するプライマー対 (Narcissus-matK-F1 :

5'-CTTTTGGAACTTTTCTTGAACGAACAC-3'及び

Narcissus-matK-R1 :

5'-GAAAGGATCTTTGAAGAACCAGGAG-3') 及びプローブ

(Narcissus-matK-P1 : 5'-FAM-TCCTATGAAAAT CGTTACGA-MGB-3') を用いた。

プライマー対はいずれもサーモフィッシャーサイエン

ティフィック (株) に合成を依頼した。

2.3.4 qPCR

1) Standard mode

qPCR に供する試薬は、TaqMan Universal PCR Master Mix 12.5 μL に 50 $\mu\text{mol/L}$ のプライマー対溶液を各 0.25 μL , 10 $\mu\text{mol/L}$ のプローブ溶液を 0.5 μL , 20 ng/ μL の DNA 溶液を 2.5 μL 加え、滅菌超純水で全量が 25 μL となるように調製した。植物検知系及びスイセン検知系は、同一の 96 穴プレート上で行い、95°C 10 分間保持した後、95°C 15 秒間及び 60°C 1 分間を 1 サイクルとして 45 サイクル繰り返した。

2) Fast mode

qPCR に供する試薬は、TaqMan Fast Advanced Master Mix 12.5 μL に 50 $\mu\text{mol/L}$ のプライマー対溶液を各 0.25 μL , 10 $\mu\text{mol/L}$ のプローブ溶液を 0.5 μL , 20 ng/ μL の DNA 溶液を 2.5 μL 加え、滅菌超純水で全量が 25 μL となるように調製した。植物検知系及びスイセン検知系は、同一の 96 穴プレート上で行い、50°C 2 分間、95°C 20 秒間保持した後、95°C 1 秒間及び 60°C 20 秒間を 1 サイクルとして 45 サイクル繰り返した。

3) 判定方法

qPCR の増幅曲線の Threshold line を 0.2, baseline を 3 から 15 と設定⁵⁾ したときの Ct 値が 40 未満となったときを増幅とした。植物検知系での増幅を確認した後、対応する DNA 溶液のスイセン検知系での増幅を認めた場合にスイセン遺伝子を検出と判定した。

2.4 DNA 混合試験

2.4.1 混合 DNA 溶液の調製

ニラ及びスイセン試料並びに各々の加熱試料について、2.3.1 の 2) に従って DNA を抽出し、20 ng/ μL となるように調製したものを、各々 DNA 溶液、加熱試料 DNA 溶液とした。

ニラ DNA 溶液にスイセン DNA 溶液を表 1 の割合で混合し、混合 DNA 溶液を調製した。ニラ及びスイセンの加熱試料 DNA 溶液についても同様に混合し、加熱試料混合 DNA 溶液を調製した。

表 1 ニラ及びスイセン DNA 溶液の混合割合

DNA溶液	混合割合 (%)					
	100	99.99	99.9	99	90	0
ニラ	100	99.99	99.9	99	90	0
スイセン	0	0.01	0.1	1	10	100

2.4.2 qPCR の Run mode 及びメソッド

2.3.4 の 2) に従い、植物検知系及びスイセン検知系を行った。

2.4.3 判定方法

2.3.4 の 3) のとおり判定を行った。

3 実験結果及び考察

3.1 DNA 抽出法の検討

一般的に、植物は細胞壁を持つため DNA を抽出することが難しい。そこで、植物からの DNA 抽出に使用実績のあるシリカゲル膜タイプキット及び塩化ベンジル法キットの 2 種類の DNA 抽出キットを検討した。2.3.1 の 1) 及び 2) に従って、ニラ及びスイセンから各々 3 併行 ($n = 3$) で抽出した。結果を表 2 に示す。試料採取量はシリカゲル膜タイプキット 100 mg, 塩化ベンジル法キット 50 mg とした。シリカゲル膜タイプキットでは、ニラ試料 100 mg から 0.2~0.3 μg の DNA が抽出され、A260/A280 は 1.8~2.0 であった。スイセン試料 100 mg からは、0.2 μg の DNA が抽出され、A260/A280 は 1.8~1.9 であった。一方、塩化ベンジル法キットでは、ニラ試料 50 mg から 7.0~7.8 μg の DNA が抽出され、A260/A280 は 2.0 であった。スイセン試料 50 mg からは、4.7~6.4 μg の DNA が抽出され、A260/A280 は 1.7~1.8 であった。シリカゲル膜タイプキット、塩化ベンジル法キットいずれもニラとスイセンの試料の違いによる DNA の収量及び純度に大きな差は認められなかった。しかし、シリカゲル膜タイプキットと塩化ベンジル法キットを比較すると、試料採取量の少ない塩化ベンジル法キットの方が DNA の収量が多かった。その理由として、塩化ベンジルは、セルロースなどの細胞壁成分の水酸基をベンジル化し細胞壁を破壊する⁶⁾ ため、鋳型 DNA に十分な量の DNA を抽出することができたと考えられた。よって、塩化ベンジル法キットを用いることとした。

表 2 2 種類のキットを使用してニラ及びスイセンから抽出した DNA の収量及び A260/A280 ($n = 3$)

キット	試料	試料採取量 (mg)	DNA収量 (μg)	A260/A280
シリカゲル膜タイプキット	ニラ	100	0.2	1.8
			0.3	2.0
			0.3	1.9
	スイセン	100	0.2	1.9
			0.2	1.8
			0.2	1.8
塩化ベンジル法キット	ニラ	50	7.4	2.0
			7.0	2.0
			7.8	2.0
	スイセン	50	4.7	1.7
			6.4	1.8
			4.7	1.8

3.2 qPCR の検討

qPCR による増幅について、参考法で採用されている Standard mode と増幅時間が短い Fast mode を比較検討した。スイセンの DNA 溶液を 20, 2, 0.2, 0.02 及び 0.002 ng/μL となるように調製し、2.3.4 の 1)Standard mode 及び 2)Fast mode に供し、検量線の直線性及び増幅効率を比較した。図 1 に Standard mode を図 2 に Fast mode の結果を示す。スイセンの検量線の決定係数 (R²) は Standard mode で 1.000, Fast mode で 0.998, 増幅率は Standard mode で 85.5%, Fast mode で 85.9%であった。20 ng/μL のスイセン DNA 溶液を各 Run mode で 6well ずつ qPCR に供したときの Ct 値を表 3 に示す。6well の平均 Ct 値は Standard mode では 21.9 で、Fast mode では 21.4 であった。増幅時間は Standard mode は約 90 分間、Fast mode は約 30 分間であった。

以上のことから、Fast mode は、Standard mode と比べて検量線の直線性、増幅率及び Ct 値で大きな差はなく迅速性に優れているため、食中毒疑い事例発生時の検査法として有用であると考えられた。よって、Fast mode を用いることとした。

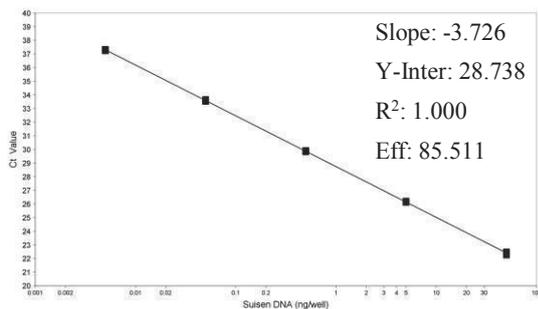


図 1 スイセンの検量線 (Standard mode)

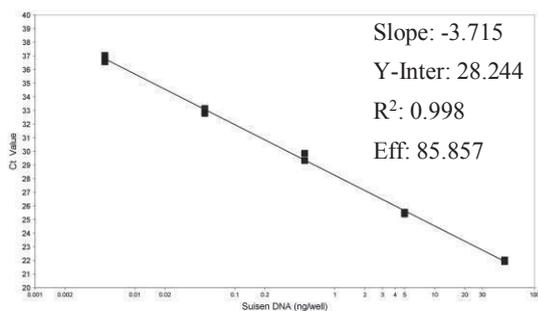


図 2 スイセンの検量線 (Fast mode)

表 3 Run mode とスイセン DNA 溶液の Ct 値

Run mode	スイセンDNA溶液(50ng/well)のCt値	平均Ct値
Standard mode	21.9 / 21.9 / 21.9 / 21.9 / 21.9 / 21.8	21.9
Fast mode	21.7 / 21.4 / 21.4 / 21.4 / 21.3 / 21.3	21.4

3.3 DNA 混合試験

3.3.1 混合 DNA 溶液

実際の食中毒事例を参考に、ニラにスイセンが混入している残品を想定し、ニラ DNA にスイセン DNA を混入させ、スイセン DNA の割合を 0, 0.01, 0.1, 1, 10 及び 100%と変化させたときのスイセン遺伝子の検出の有無を確認した。

2.4.1 に従って、混合 DNA 溶液を調製し、2.4.2 の植物検知系及びスイセン検知系をそれぞれの混合 DNA 溶液あたり 2well (n = 2) で測定した。その結果を表 4 に示す。スイセン検知系の Ct 値は、スイセン DNA 溶液で 21.9 及び 22.0 であり、0.01%のスイセン DNA を含む混合 DNA 溶液で 36.6 及び 37.0 であった。また、スイセン DNA を含まないニラ DNA 溶液では、想定したとおり、植物検知系の Ct 値は得られたがスイセン検知系の Ct 値は得られなかった。2.4.3 に従って判定し、0.01, 0.1, 1, 10 及び 100%のスイセン DNA を含む混合 DNA 溶液はスイセン遺伝子検出と判定した。

表 4 混合 DNA 溶液の Ct 値 (n = 2)

混合DNA溶液の混合割合 (%)		Ct値	
ニラ	スイセン	植物検知系	スイセン検知系
100	0	25.9 / 26.2	no Ct / no Ct
99.99	0.01	25.9 / 25.6	36.6 / 37.0
99.9	0.1	26.0 / 26.0	33.1 / 32.8
99	1	26.3 / 25.9	29.3 / 29.8
90	10	26.4 / 26.2	25.5 / 25.4
0	100	26.3 / 26.1	21.9 / 22.0

3.3.2 加熱試料混合 DNA 溶液

実際の食中毒事例を参考に、おひたし、味噌汁等の加熱された残品を想定し、ニラ及びスイセンの加熱試料を用いて、3.3.1 と同様にスイセン DNA の割合を変化させたときのスイセン遺伝子の検出を確認した。

2.4.1 に従って、加熱試料混合 DNA 溶液を調製し、2.4.2 の植物検知系及びスイセン検知系をそれぞれの加熱試料混合 DNA 溶液あたり 2well (n = 2) で実施した。その結果を表 5 に示す。スイセン検知系の Ct 値は、加熱スイセン DNA 溶液で 2well とともに 22.1 であり、0.01%のスイセン DNA を含む加熱試料混合 DNA 溶液で 34.8 及び 34.0 であった。また、スイセン DNA を含まない加熱ニラ DNA 溶液では、想定したとおり、植物検知系の Ct 値は得られたがスイセン検知系の Ct 値は得られなかった。2.4.3 に従って判定し、0.01, 0.1, 1, 10 及び 100%のスイセン DNA を含む加熱試料混合 DNA 溶液はスイセン遺伝子検

出と判定した。

以上のことから、未加熱の試料の場合と同様に、10分間沸騰水中で加熱された試料においても、0.01%以上のスイセン DNA を含んでいれば、スイセン遺伝子が検出できることを確認した。

表5 加熱試料混合 DNA 溶液の Ct 値 ($n=2$)

加熱試料混合DNA溶液の混合割合 (%)		Ct値	
ニラ	スイセン	植物検知系	スイセン検知系
100	0	25.4 / 25.1	no Ct / no Ct
99.99	0.01	28.2 / 25.7	34.8 / 34.0
99.9	0.1	26.0 / 26.0	33.5 / 33.7
99	1	26.1 / 26.3	29.8 / 29.9
90	10	25.9 / 25.9	25.8 / 25.6
0	100	25.7 / 26.0	22.1 / 22.1

4 まとめ

福岡市内におけるスイセンによる食中毒発生に備えて、従来の LC-MS/MS 等を用いた機器分析によるリコリン等の有毒成分の検出に加え、原因植物の迅速な特定に有用なリアルタイム PCR を用いた遺伝子による鑑別法の導入を検討した。

抽出法の検討では、シリカゲル膜タイプキットと塩化ベンジル法キットを比較した。シリカゲル膜タイプキットでは 100 mg の試料から 0.2~0.3 μg の DNA が抽出されたのに対し、塩化ベンジル法キットは、50 mg の試料から 4.7~7.8 μg の DNA が抽出された。塩化ベンジル法キットを使用することで、少量の試料からでも十分な量の DNA 抽出が可能となり、残品にごくわずかなスイセンしか含まない場合であってもスイセン遺伝子を検出できる可能性が高くなると考えられた。

また、Fast mode を使用した qPCR 法の検討では、Standard mode 及び Fast mode の検量線の直線性及び増幅効率の比較及び同一 DNA 試料の Ct 値を比較したところ、大きな違いは認められなかった。そのため、迅速に

結果を得られる Fast mode の使用が食中毒疑い事例発生時の原因植物特定の際には適していると考えられた。

塩化ベンジル法キットを用いて DNA を抽出後、Fast mode を用いて qPCR 反応を行い、スイセン遺伝子を検出する方法を鑑別法とし、食中毒疑い事例に適用が可能かどうかを確認した。実際の食中毒事例を参考に、ニラにスイセンが混入している残品及び加熱調理されている残品を想定し、ニラ DNA 溶液にスイセン DNA 溶液の割合を変化させて混入する DNA 混合試験を行った。その結果、0.01, 0.1, 1, 10 及び 100% のスイセン DNA を含む混合 DNA 溶液において、スイセン遺伝子を検出した。また、加熱試料を用いた場合も同様に 0.01, 0.1, 1, 10 及び 100% のスイセン DNA を含む加熱試料混合 DNA 溶液において、スイセン遺伝子を検出した。

以上のことから、残品が数 g 程度と少量の場合、調理野菜にスイセンが混入している場合及び加熱調理されている場合であってもスイセン遺伝子の検出が可能であることが確認でき、鑑別法は食中毒疑い事例発生時の検査法として有用であると考えられた。

文献

- 1) 登田美桜, 他: 過去 50 年間のわが国の高等植物による食中毒事例の傾向, 食品衛生学雑誌, vol.55, No.1, 55~63, 2014
- 2) 国立医薬品食品衛生研究所: 有毒の高等植物 5 種の判別法
- 3) 篠崎淳一, 他: 食中毒事例の多い有毒植物の PCR-RFLP 法による鑑別, 食品衛生学雑誌, vol.59, No.3, 134~140, 2018
- 4) Etsuko Miyazaki *et al.*: Improvements in Method to Detect Wheat in Heat-processed Foods by Real-time PCR, Food Science and Technology Research, 26, 517~526, 2020
- 5) 消費者庁次長通知 消食表第 389 号: 「食品表示について」の一部改正について, 令和 3 年 9 月 15 日
- 6) Heng Zhu *et al.*: Isolation of genomic DNAs from plants, fungi and bacteria using benzyl chloride, Nucleic Acids Research, 21(22), 5279~5280, 1993

食品からの食用赤色 106 号の副成色素の検出

小出石千明・戸渡寛法*・安川幸恵**・宮崎悦子

福岡市保健環境研究所保健科学課

*福岡市環境局環境監理部環境保全課

**福岡市東区保健福祉センター衛生課

Detection of the Subsidiary Color of Food Red No. 106 from a Processed Food

Chiaki ODEISHI, Hironori TOWATARI, Sachie YASUKAWA and Etsuko MIYAZAKI

Health Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

*Environmental Conservation Section, Environmental Control Department, Fukuoka City Environmental Bureau

** Hygiene Section, Health and Welfare Center, Fukuoka City Higashi Ward Office

要約

指定食品添加物である食用赤色 106 号には、副成色素、未反応原料及び反応中間体の含量の上限値が設けられている。市販の食用赤色 106 号には、一定量の副成色素等が含まれているとの調査報告があるが、これまでに、製造時に着色目的で食用赤色 106 号が使用された食品に含まれる副成色素等について検討された報告はなかった。そこで、まず市販の食用赤色 106 号標準品中の副成色素等について確認した。さらに、食用赤色 106 号が使用されることが多い魚肉ねり製品について、抽出液を濃縮し、高速液体クロマトグラフで測定したところ、食用赤色 106 号と異なる保持時間のピークが検出された。当該ピークについて、高速液体クロマトグラフで測定した際の検出波長 550 nm における面積値は食用赤色 106 号の約 5%であった。また、液体クロマトグラフ四重極飛行時間型質量分析計を用いて当該ピークの構造推定を試みたところ、食用赤色 106 号の副成色素であると推定された。以上から、製造時に使用された食用赤色 106 号に含まれる副成色素は、最終製品である魚肉ねり製品からも検出されることを確認した。

Key Words : 食用赤色 106 号 (R106) food red No. 106, 副成色素 subsidiary color, 魚肉ねり製品 boiled fish-paste product, 高速液体クロマトグラフ high performance liquid chromatograph (HPLC), 液体クロマトグラフ四重極飛行時間型質量分析計 liquid chromatograph quadrupole time-of-flight mass spectrometer (LC-QTOFMS)

1 はじめに

指定食品添加物である食用赤色 106 号(以下、「R106」とする。)は、食品衛生法第 21 条の規定に基づき、食品添加物公定書で成分規格が定められている^{1, 2)}。平成 30 年に第 9 版が制定された際には、R106 の純度試験に、副成色素、未反応原料及び反応中間体(以下、「副成色素等」とする。)の含量が 10%以下と上限規格値が定められた。また、建部らにより、市販の 19 種の R106 には、約 0.5~8%の副成色素等が含まれていたことが報告されている³⁾。

R106 の副成色素等の安全性についての報告はなく、食

品の安全性を担保する上で、食品中からの副成色素等の検出の有無について知見を得ることは重要である。また、食品中の着色料検査において、使用された食用タール色素の副成色素等や食用タール色素が変化して生成した化合物が不明色素として検出される事例が複数報告されている^{4~6)}。不明色素が検出された場合、指定外の着色料であるか添加された食用タール色素の副成色素等であるか判別することは食品衛生行政上、非常に重要となる。

福岡市保健環境研究所では、通常使用している R106 標準品中に含まれる副成色素等について確認したことはなかった。また、製造時に着色目的で R106 が使用された最終製品に含まれる副成色素等について検討された報

告もなかった。そこで、当所で使用している R106 標準品からの副成色素等の検出の有無を確認するとともに、R106 が使用されることが多い魚肉ねり製品を試料に用い、抽出液を濃縮した試験溶液を、フォトダイオードアレイ検出器付き高速液体クロマトグラフ（以下、「HPLC-PDA」とする。）及び液体クロマトグラフ四重極飛行時間型質量分析計（以下、「LC-QTOFMS」とする。）で測定し、食品からの R106 の副成色素等の検出の有無を検討したので報告する。

2 方法

2.1 試料

市販の板付蒲鉾（赤）で R106 の使用表示があるものを用い、赤色に着色された部分を試料として用いた。

2.2 試薬等

R106 標準品及び食用赤色 3 号（以下、「R3」とする。）標準品：東京化成工業（株）製（官封食用色素）

スルホローダミン G（以下、「SRG」とする。）標準品：Sigma-Aldrich Co. LLC 製（純度 $\geq 60\%$ ）

R106 標準溶液：R106 標準品 10 mg を量り、蒸留水に溶解して 10 mL とし、標準原液とした。標準原液を蒸留水で適宜希釈して標準溶液（100 $\mu\text{g/mL}$ ）を調製した。

R3 標準溶液：R3 標準品 10 mg を量り、蒸留水に溶解して 10 mL とし、標準原液とした。標準原液を蒸留水で適宜希釈して標準溶液（10 $\mu\text{g/mL}$ ）を調製した。

SRG 標準溶液：SRG 標準品 10 mg を量り、蒸留水に溶解して 10 mL とし、標準原液とした。標準原液を蒸留水で適宜希釈して標準溶液（10 $\mu\text{g/mL}$ ）を調製した。

ポリアミド：富士フィルム和光純薬（株）製ポリアミド C-200

ポリアミドカラム：あらかじめ水洗したポリアミド 0.5 g を内径 1 cm、長さ 25 cm のコック付きガラス製クロマト管に湿式充填し、10%酢酸 10 mL でコンディショニングした。

抽出液：アンモニア水 35 mL を量り、99.5%エタノール 700 mL を加え、これに蒸留水を加え 1,000 mL とした。

溶出液：アンモニア水 18 mL を量り、蒸留水を加えて 500 mL とした液に、99.5%エタノールを加え 1,000 mL とした。

薄層クロマトグラフィー（以下、「TLC」とする。）用展開溶媒（N 系展開溶媒）：アンモニア水、2.5%クエン酸ナトリウム水溶液及び 99.5%エタノールを 2 : 7 : 1

で混合した。

TLC 用展開溶媒（P 系展開溶媒）：1-プロパノール、酢酸エチル及び蒸留水を 6 : 1 : 3 で混合した。

0.1 mol/L 酢酸アンモニウム水溶液・アセトニトリル混液（99 : 1）：酢酸アンモニウム 7.7 g を量り、超純水で溶解し 1,000 mL とし、その 990 mL にアセトニトリル 10 mL を加えた。

アセトニトリル：富士フィルム和光純薬（株）製 HPLC 用又は Honeywell International Inc. 製 LC/MS 用を用いた。

超純水：水道水を超純水製造装置で処理したもの（比抵抗 $> 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、TOC $< 5 \text{ ppb}$ ）を用いた。

蒸留水：水道水を蒸留水製造装置で処理したものを用いた。

その他の試薬：富士フィルム和光純薬（株）製及び関東化学（株）製試薬特級品を用いた。

2.3 器具

TLC 用プレート：MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG 製 Cellulose MN 400 (AVICEL[®])、CEL 400-10、10 \times 20 cm、層厚 0.10 mm。メタノールで空展開後、乾燥機にて 120 $^{\circ}\text{C}$ 、15 分間処理したものを用いた。

メンブランフィルター：アドバンテック東洋（株）製 DISMIC-13HP、親水性 PTFE、孔径 0.20 μm 及び 0.45 μm

2.4 装置

HPLC-PDA：（株）島津製作所製 ポンプ；LC-30A、検出器；SPD-M20A

LC-QTOFMS：LC 部；（株）エービー・サイエックス製 Exion LC AC、MS 部；（株）エービー・サイエックス製 X500R QTOF システム

超純水製造装置：オルガノ（株）製 PURELAB flex-UV
蒸留水製造装置：アドバンテック東洋（株）製 RFD240NA

2.5 測定条件

2.5.1 TLC 法

TLC 用プレートに R106 標準溶液及び試験溶液をスポットし、風乾後、N 系及び P 系展開溶媒を用いて展開し、色調及び移動度を確認した。

2.5.2 HPLC-PDA 法

HPLC-PDA の測定条件を表 1 に示す。

2.5.3 LC-QTOFMS 法

LC-QTOFMS の測定条件は、LC 条件を表 1 と同一とし、MS 条件を表 2 のとおりとした。

表1 HPLC-PDA の測定条件

カラム	Inertsil ODS-2 2.1×150 mm, 5 μm
カラム温度	40℃
移動相 A	0.1 mol/L 酢酸アンモニウム水溶液・アセトニトリル混液 (99 : 1)
移動相 B	アセトニトリル
グラジエント	B : 4% (0分) -70% (30分)
条件	-75% (35分)
ポストラン	15分
流速	0.2 mL/min
注入量	4 μL
サンプル温度	4℃
測定波長	190~700 nm

表2 LC-QTOFMS の MS 条件

イオン化	ESI-Negative
データ取得モード	IDA
カーテンガス流量	30 psi
ヒーター温度	500℃
ネブライザガス流量	60 psi
ターボガス流量	60 psi
スプレー電圧	-4,500 V
TOFMS scan 範囲	<i>m/z</i> 100~1,000
TOFMSMS scan 範囲	<i>m/z</i> 30~1,000

2.6 試験溶液の調製

試料 10 g を 2 併行で 50 mL 遠沈管に採取し、抽出液 40 mL を加え、60℃で 30 分間加温抽出した。氷冷後、10,000×g, 4℃, 10 分間遠心分離した。2 併行の抽出液を合わせてろ紙ろ過後、ろ液に *n*-ヘキサン 20 mL を加え、10 分間振とうし、脱脂した。水層を少量になるまで減圧濃縮後、6%酢酸を適宜加えて pH 4 程度としたものをポリアミドカラムに負荷し、1%酢酸 50 mL、熱蒸留水 50 mL 及び 70%エタノール 10 mL で順次洗浄した。溶出液 15 mL で溶出させ、6%酢酸で中和後、減圧乾固し、適宜蒸留水に溶解させ、メンブランフィルターでろ過したものを試験溶液とした。

3 実験結果及び考察

3.1 TLC 法

R106 標準溶液及び試験溶液を TLC 法で測定したところ、試験溶液から R106 以外の赤系色素は検出されなかった（データ示さず）。

3.2 HPLC-PDA 法及び LC-QTOFMS 法

3.2.1 標準溶液

当所では、通常、食品中の食用タール色素の検査において、10 μg/mL 以下の濃度範囲の標準溶液を測定しており、これまでに食用タール色素以外のピークが検出されたことはなかった。R106 に含まれる副成色素等は、成分規格における上限規格値から 10%以下と想定し、通常測定している上限濃度の 10 倍である 100 μg/mL の R106 標準溶液を HPLC-PDA で測定し、副成色素等の検出の有無を確認した。100 μg/mL の R106 標準溶液について、通常当所で用いている赤系色素の検出波長である 520 nm に加え、R106 の副成色素等の検出波長である 254 nm^{1~3)}、R106 の極大吸収波長付近の 565 nm 及び R106 の主たる副成色素である脱エチル化体（以下、「R106-SubA」とする。）の極大吸収波長として報告されている 550 nm³⁾ におけるクロマトグラムを図 1 に示す。いずれの検出波長においても R106 と保持時間の異なる微小なピーク（以下、「ピーク①」とする。）が認められた。これは、R106 の副成色素等と考えられ、検出波長 550 nm におけるピーク①の面積値は、R106 のピーク面積値に対し約 0.7% であった。また、検出波長 254 nm では、保持時間約 20~27 分に極微小なピークが複数認められ、これらのピークも R106 の副成色素等の可能性があるが、赤系色素の検出波長での吸収は認められなかった。そこで、本検討では、R106 に次いでピーク面積値が大きく、R106-SubA の極大吸収波長である 550 nm 付近に吸収のあるピーク①に着目して検討を進めることとした。

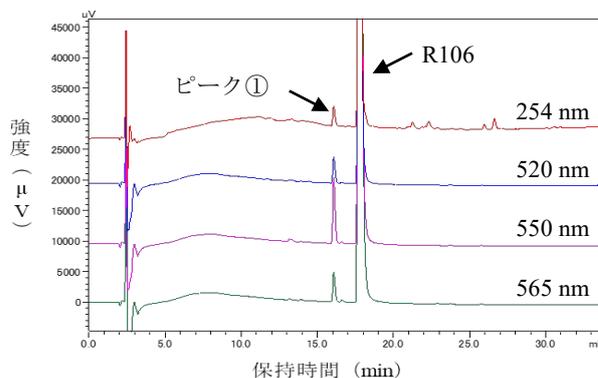


図1 R106 標準溶液のクロマトグラム

R106 標準溶液中の R106 及びピーク①について、吸収スペクトルを図 2 (A) 及び (B) に示す。ピーク①の極大吸収波長は、549 nm であり、R106 と異なっていたが、吸収スペクトルの形状は R106 と類似しており、R106 と同じキサンテン系骨格を持つ化合物であると考えられた。また、ピーク①の極大吸収波長は、R106-SubA の極大吸収波長である 550 nm²⁾ とほぼ一致し、吸収スペクトルも同様の形状であり、R106 の副成色素である可能性が

考えられた。そこで、ピーク①について、LC-QTOFMSを用いて構造推定を試みた。

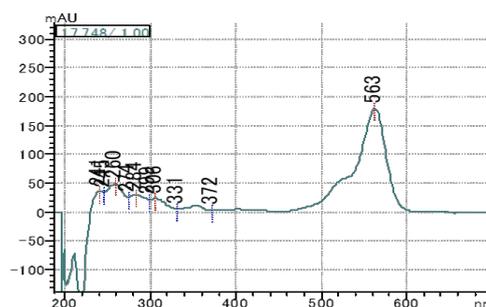
R106 標準溶液を LC-QTOFMS で測定し、HPLC-PDA で測定した際のピーク①に相当するピークのマスペクトルを図 3 に示す。複数のイオンが検出されており、特にイオン強度が高いのは m/z 529.11 であった。 m/z 529.11 をプリカーサーイオンとするプロダクトイオンスペクトルを図 4 に示す。これらのスペクトルについて、(株) エービー・サイエックス製の解析ソフト (SCIEX OS Software) で構成元素及びその最大含有数を C50, H100, N10, O20, S5, I10, Cl10, Br10 として化合物の組成式を推定した結果、 $C_{25}H_{26}N_2O_7S_2$ という組成式が推定された。この組成式について化学データベースである Chemspider (<http://www.chemspider.com/>) で検索した結果、複数の化合物が候補として挙げられた。HPLC-PDA の測定結果から、ピーク①は R106 の構造 (図 5) と類似するキサンテン系骨格を持つ赤系色素であると考えられ、Chemspider で挙げられた $C_{25}H_{26}N_2O_7S_2$ という組成式の化合物の中では、図 6 に示す化合物 (Chemspider ID 58696, 4-[(3E)-6-(Ethylamino)-3-(ethylimino)-2,7-dimethyl-3H-xanthen-9-yl]-1,3-benzenedisulfonic acid) (以下、「候補化合物」とする。) のみであった。また、Chemspider では候補として表示されなかったが、R106 の主たる副成色素として報告されている R106-SubA も組成式は $C_{25}H_{26}N_2O_7S_2$ である (図 7)^{2, 3)}。

そこで、ピーク①から検出された各々のイオンスペクトルを、候補化合物及び R106-SubA の構造に帰属させたところ、両化合物とも約 8 割のイオンが帰属され、いずれの構造であっても矛盾しないことが明らかとなった。すなわち、ピーク①は候補化合物又は R106-SubA のいずれかの構造を示す R106 の副成色素であると推定された。しかし、ピーク①が候補化合物又は R106-SubA のいずれであるか LC-QTOFMS 法の測定結果からは判別できなかった。

ピーク①が候補化合物又は R106-SubA のいずれであるか判別するため、候補化合物のナトリウム塩である SRG (図 8) の標準溶液を HPLC-PDA 及び LC-QTOFMS で測定した。SRG 標準溶液を LC-QTOFMS で測定し、SRG のマスペクトル及び m/z 529.11 のプロダクトイオンスペクトルを描画したところ (図 9 及び図 10), R106 標準溶液のピーク①の各々のスペクトルと類似しており、LC-QTOFMS 法の測定結果ではピーク①が候補化合物か R106-SubA のいずれであるか判別できなかった。SRG 標準溶液を HPLC-PDA で測定し、R106 標準溶液と同様の検出波長におけるクロマトグラムを描画した (図 11)。SRG のピークトップの吸収スペクトルを図 12 に示す。また、R106 標準溶液及び SRG 標準溶液の各ピークの保

持時間及び極大吸収波長を表 3 に示す。SRG と R106 標準溶液のピーク①は、保持時間及び極大吸収波長がいずれも異なっていたことから、R106 標準溶液のピーク①は候補化合物と異なる化合物であると考えられた。そのため、ピーク①は、R106 の副成色素である R106-SubA の可能性が高いと考えられた。しかし、R106-SubA は標準品が入手できないため、ピーク①が R106-SubA であることの確認はできなかったため、今後更に検討の余地がある。

(A) 標準溶液の R106



(B) 標準溶液のピーク①

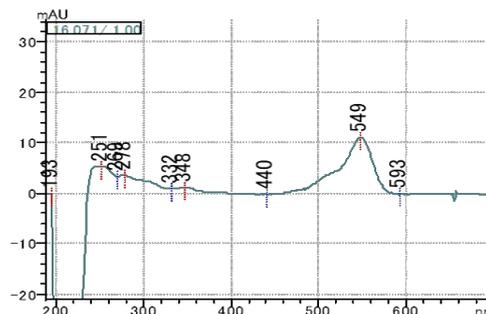


図 2 R106 標準溶液の各ピークにおけるピークトップの吸収スペクトル

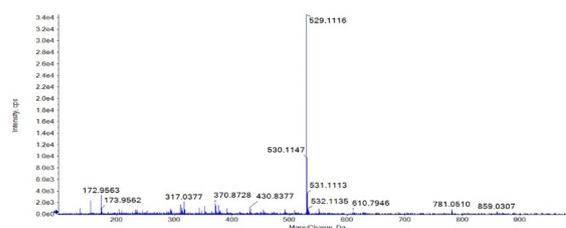


図 3 R106 標準溶液のピーク①のマスペクトル

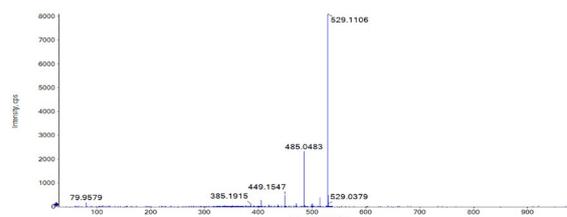


図 4 R106 標準溶液のピーク①の m/z 529.11 のプロダクトイオンスペクトル

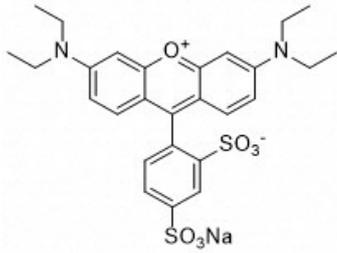


図 5 R106 の構造 (C₂₇H₂₉N₂NaO₇S₂)

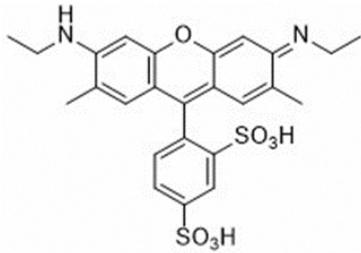


図 6 候補化合物の構造 (C₂₅H₂₆N₂O₇S₂)

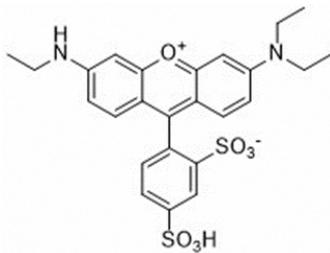


図 7 R106-SubA の構造 (C₂₅H₂₆N₂O₇S₂)

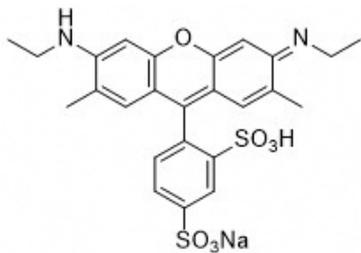


図 8 SRG の構造 (C₂₅H₂₅N₂NaO₇S₂)

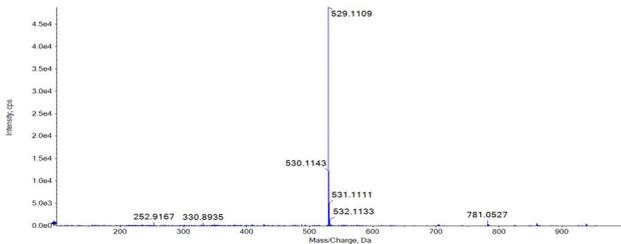


図 9 SRG のマスペクトル

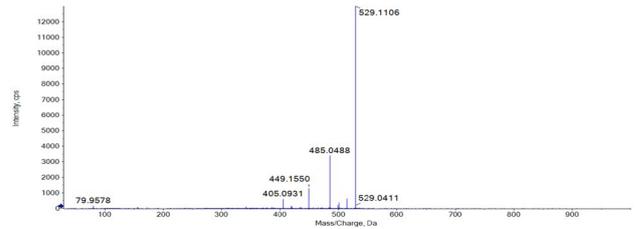


図 10 SRG の m/z 529.11 の
プロダクトイオンスペクトル

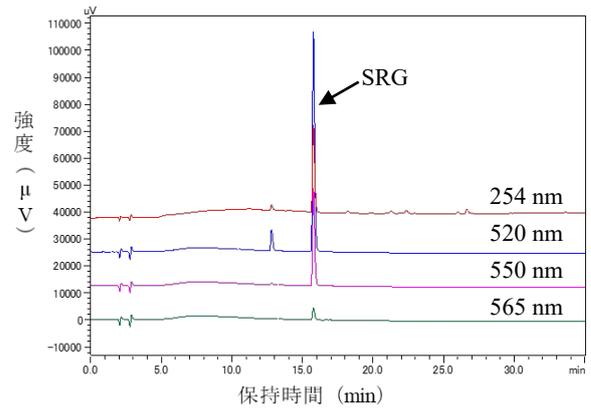


図 11 SRG 標準溶液のクロマトグラム

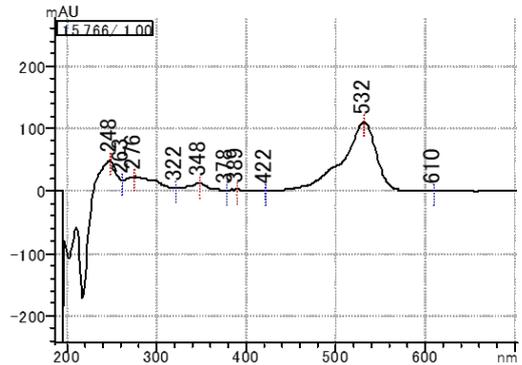


図 12 SRG 標準溶液のピークトップの吸収スペクトル

表 3 各標準溶液の各ピークの保持時間 (R.T.)
及び極大吸収波長 (λ max)

測定溶液	ピーク	R.T. (min)	λ max (nm)
R106 標準溶液	R106	17.7	563
	ピーク①	16.1	549
SRG 標準溶液	SRG	15.8	532

なお、ピーク①の保持時間は、R3の保持時間と近接しており(図13)、HPLC-PDAの自動解析ソフトではR3と判定された。魚肉ねり製品のような高タンパクの食品からのR3等のキサンテン系色素の検出は困難であることが多い^{7~10)}。そのため、高タンパクの食品の着色料

の検査では、試験溶液を濃縮して検査することも多く、R106 が高濃度に使用された検体を濃縮して検査した場合等に、ピーク①を R3 と機器の解析ソフトで誤判定してしまうおそれがある。当所の測定条件下で R106 の副成色素が R3 と近接した保持時間に検出されるという知見が得られたことは今後の着色料検査における重要な基礎資料となった。ただし、R3 の極大吸収波長は 530 nm で、ピーク①の極大吸収波長とは約 20 nm 異なることから、実際の着色料の検査では保持時間に加えて極大吸収波長を確認するため、R3 と誤同定することはないと考えられる。

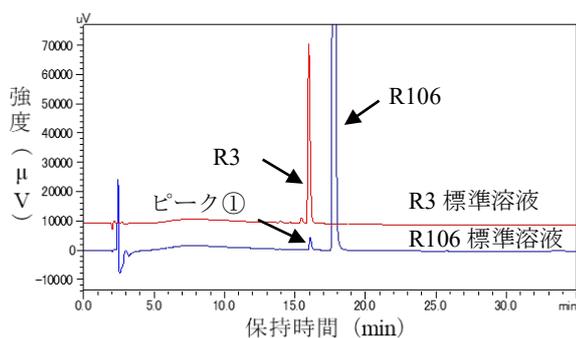


図 13 R106 及び R3 標準溶液の 520 nm におけるクロマトグラム

3.2.2 試験溶液

当所で使用している R106 標準品から R106 の副成色素が検出されることが確認できたため、R106 が使用された食品中の R106 の副成色素等の検出の有無を確認した。R106 使用表示のある魚肉ねり製品から調製した試験溶液を HPLC-PDA で測定し、R106 標準溶液と同様の検出波長におけるクロマトグラムを描画した (図 14)。254 nm, 520 nm, 550 nm 及び 565 nm のいずれの検出波長でも、R106 標準溶液のピーク①と同一の保持時間にピークが認められた (以下、「ピーク②」とする。)。検出波長 550 nm におけるピーク②の面積値は、R106 のピーク面積値に対し約 5%であった。TLC 法では、試験溶液から R106 以外の赤系色素は検出されなかったが、HPLC-PDA 法は TLC 法よりも検出感度が高いため、TLC 法では検出されなかった赤色の化合物が検出されたものと考えられた。

また、検出波長 254 nm では、保持時間約 20~27 分に R106 標準溶液同様の極微小なピークが複数認められた他、約 9~15 分にも極微小なピークが認められ、約 6.4 分にはピーク②よりも面積値が大きいピークが認められた。これらのピークについては、食品のマトリクス又は R106 の副成色素等に由来するものと考えられた。以降は、R106 標準溶液のピーク①と保持時間が同一であったピーク②に着目して検討した。

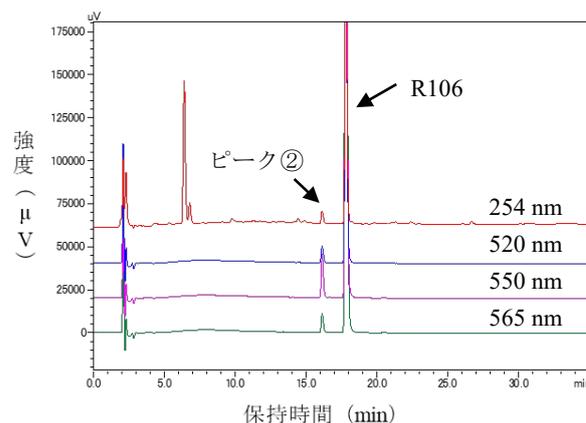


図 14 試験溶液のクロマトグラム

試験溶液のピーク②の保持時間及び極大吸収波長を表 4 に、ピークトップの吸収スペクトルを図 15 に示す。試験溶液のピーク②について、保持時間及び極大吸収波長は R106 標準溶液のピーク① (表 3) と一致しており、吸収スペクトルの形状が R106 標準溶液のピーク① (図 2 (B)) と酷似していた。

表 4 試験溶液のピーク②の保持時間 (R.T.) 及び極大吸収波長 (λ max)

測定溶液	ピーク	R.T. (min)	λ max (nm)
試験溶液	ピーク②	16.1	549

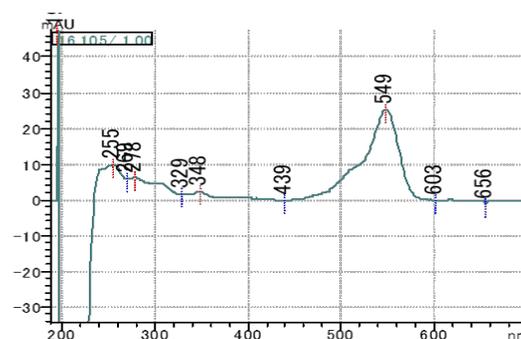


図 15 試験溶液のピーク②のピークトップの吸収スペクトル

ピーク②について、その構造を推定するため、R106 標準溶液と同様に LC-QTOFMS で測定した。ピーク②に相当するピークのマススペクトルを図 16 に、特にイオン強度が高かった m/z 529.11 のプロダクトイオンスペクトルを図 17 に示す。これらのスペクトルは R106 標準溶液のピーク①のスペクトル (図 3 及び図 4) と酷似していた。更に R106 標準溶液と同一の条件で、解析ソフトを用いた化合物の組成式の推定を行った結果、ピーク①で推定された組成式と同一の組成式である $C_{25}H_{26}N_2O_7S_2$ と

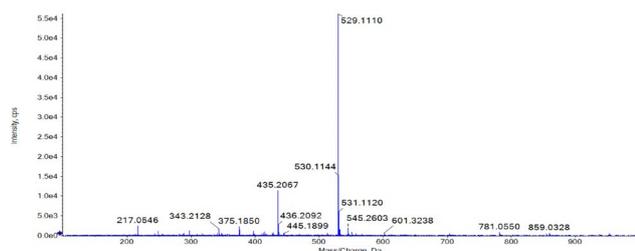
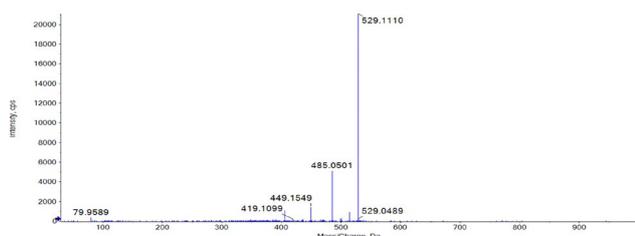


図 16 試験溶液のピーク②のマススペクトル

図 17 試験溶液のピーク②の m/z 529.11 の
プロダクトイオンスペクトル

推定された。そこで、ピーク②から検出されたそれぞれのスペクトルについても、候補化合物及び R106-SubA の構造に帰属させたところ、両化合物とも約 8 割のイオンが帰属され、R106 標準溶液のピーク①と同様、いずれの構造でも矛盾しないことが明らかとなった。すなわち、試験溶液のピーク②は R106 標準溶液のピーク①と同じく、候補化合物又は R106-SubA のいずれかの構造を示す R106 の副成色素であると推定され、HPLC-PDA 法の測定結果から、R106-SubA である可能性が高いと考えられた。

なお、試験溶液から検出された R106 の副成色素は、極大吸収波長が 549 nm であることから、仮に意図的に相当な量を添加すれば着色の効果はあると考えられるものの、TLC 法の測定結果及び HPLC-PDA 法における R106 とのピーク面積比から、試料から検出された副成色素による着色の効果はないと判断した。そのため、試験溶液から検出された R106 の副成色素は、製造時に使用された R106 に含まれていた副成色素が検出されたものと考えられる。

以上のことから、R106 の使用表示がある魚肉ねり製品の抽出液を濃縮した試験溶液から検出されたピーク②は、製造時に使用された R106 の副成色素のうち、組成式 $C_{25}H_{26}N_2O_7S_2$ の化合物又はその塩であると推定した。

今回は、通常の着色料の検査方法よりも意図的に濃縮率を上げて R106 の濃度が高くなるよう試験溶液を調製したため、R106 の副成色素の検出が可能であった。R106 の副成色素は試験溶液調製時の精製過程において、R106 と同様の挙動を示すと考えられ、今後、通常の着色料検査でも R106 の添加量が多い場合や、食品中に R106 と合

わせて使用された R3 等のキサンテン系色素の検出のために濃縮率を上げて試験溶液を調製する場合、機器の検出感度が大幅に向上した場合等には、R106 の副成色素が検出されるおそれがあることを視野に入れて検査に臨む必要がある。

4 まとめ

指定食品添加物である R106 は、平成 30 年に副成色素等の量が 10%以下と上限規格値が定められた。また、市販の R106 には副成色素等が一定量存在していることが報告されている。しかし、副成色素等の安全性に関する報告はなく、また、食品の製造時に使用された R106 の副成色素等の最終製品からの検出の有無を確認した報告はなかった。R106 の副成色素等について、食品からの検出の有無を把握しておけば、食品中の着色料の検査において不明色素が検出された際に、当該色素が R106 の副成色素等又は指定外の着色料のいずれであるか迅速に判断することが可能となる。そのため、食品からの R106 の副成色素等の検出の有無について知見を得ることは、食品の安全性の担保及び行政判断に資する重要な課題である。そこで、R106 の使用表示がある魚肉ねり食品について、R106 の副成色素等の検出の有無を検討した。

まず、当所で使用している R106 標準品から R106 の副成色素等の検出の有無を確認したところ、HPLC-PDA 法及び LC-QTOFMS 法により、組成式 $C_{25}H_{26}N_2O_7S_2$ の化合物又はその塩であると推定される R106 の副成色素が認められた。これは、R106 の主たる副成色素として報告されている R106-SubA の可能性が高いと考えられた。続いて、魚肉ねり製品の抽出液を濃縮した試験溶液を、標準溶液と同様に HPLC-PDA 法及び LC-QTOFMS 法で測定した結果、R106 標準溶液で R106-SubA の可能性が高いと考えられたピークと同様のピークが認められた。当該ピークは R3 と保持時間が近接しているため、今後の着色料検査においては、注意が必要である。これらのことから、製造時に使用された R106 の副成色素は、最終製品である魚肉ねり製品からも検出されることを確認した。

文献

- 1) 厚生労働省：第 9 版食品添加物公定書，平成 30 年 2 月 1 日
- 2) 川西徹，他：第 9 版食品添加物公定書解説書，D-1217 ~D-1222，(株) 廣川書店（東京），2019
- 3) Chiye Tatebe, *et al.* : Determination of starting

- materials, intermediates, and subsidiary colors in the coloradditive Food Red No. 106 (Sulforhodamine B) using high-performance liquid chromatography, *Food Chemistry*, 237, 733~742, 2017
- 4) 石川ふさ子, 他: はじかみ(生姜)から検出された不明色素の構造, *食品衛生学雑誌* Vol. 46 (3), 93~98, 2005
 - 5) 新藤哲也, 他: 乾燥いちごから検出された不明赤色素の構造解析, *食品衛生学雑誌*, 53 (1), 1~7, 2012
 - 6) Naoki Ochi, *et al.*: Identification of the mono brominated derivative of Acid Red 52 (Food Red No. 106) in pickled vegetables, *Food Additives & Contaminants: PartA*, 33 (9), 1387~1395, 2016
 - 7) 大須賀愛幸, 他: 高タンパク食品中の酸性タール色素分析—精製カラムに負荷する溶液のpHの影響についての検討—, *食品衛生学雑誌*, 57 (6), 207~212, 2016
 - 8) 古賀梓美, 他: 福岡市における辛子明太子の着色料検出状況と精製法の検討, *福岡市保健環境研究所報*, 37, 77~80, 2011
 - 9) 日高千恵, 他: 辛子明太子における法定タール色素の表示と検査結果について, *福岡市衛生試験所報*, 18, 100~103, 1992
 - 10) 石川ふさ子, 他: 固相抽出及び HPLC を用いた高タンパク食品中の 21 種タール色素の分析法, *食品衛生学雑誌*, 41 (3), 194~199, 2000

フェノール系酸化防止剤混合標準溶液の長期安定性

小出石千明・江副サハラ・常松順子・宮崎悦子

福岡市保健環境研究所保健科学課

Long-term Stability of Standard Mixture for Phenolic Antioxidants During Storage in a Refrigerator or Freezer

Chiaki ODEISHI, Sahara EZOE, Junko TSUNEMATSU and Etsuko MIYAZAKI

Health Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

要約

福岡市保健環境研究所では、食品中のフェノール系酸化防止剤9項目について、高速液体クロマトグラフ法による一斉分析を行っている。酸化防止剤は一般的に不安定な化合物であるため、標準原液及び混合標準溶液は用時調製としているが、これらの保存条件、使用期限等に定めはなく、各試験所で定める必要がある。そこで、検査の信頼性確保を目的として、フェノール系酸化防止剤の混合標準溶液について、濃度、温度及び他の酸化防止剤の有無が各々異なる条件において長期間保存し、経時的に安定性を確認した。試験方法は、100 µg/mL 及び 10 µg/mL の混合標準溶液を調製後に 4°C 及び -30°C で保存し、経時的に高速液体クロマトグラフで測定した。また、保存安定性の向上を期待し、フェノール系酸化防止剤以外の酸化防止剤として L-アスコルビン酸パルミチン酸エステルを添加した場合の安定性についても検討した。その結果、フェノール系酸化防止剤の種類により保存安定性に差はあったものの、いずれの酸化防止剤も 100 µg/mL の混合標準溶液中で、-30°C の保存では少なくとも3か月間は安定であることが分かった。また、L-アスコルビン酸パルミチン酸エステルの添加によるフェノール系酸化防止剤の安定性の向上は認められなかった。

Key Words: フェノール系酸化防止剤 phenolic antioxidants, 混合標準溶液 standard mixture, 長期安定性 long-term stability, L-アスコルビン酸パルミチン酸エステル L-ascorbyl palmitate

1 はじめに

フェノール系酸化防止剤は、食品に含まれる油脂の酸化防止を目的として広く使用されている食品添加物である。福岡市保健環境研究所では、食品中のフェノール系酸化防止剤9種について、第2版 食品中の食品添加物分析法等^{1~3)} に準じて高速液体クロマトグラフ（以下、「HPLC」とする。）による一斉分析を行っている。当所で分析を行っているフェノール系酸化防止剤は、指定添加物3項目（没食子酸プロピル（以下、「PG」とする。）、ブチルヒドロキシアニソール（以下、「BHA」とする。）、ジブチルヒドロキシトルエン（以下、「BHT」とする。））及び指定外添加物6項目（2,4,5-トリヒドロキシブチロフェノン（以下、「THBP」とする。）、*tert*-ブチルヒドロキノン（以下、「TBHQ」とする。）、ノルジヒドログアヤレチック酸（以下、「NDGA」とする。）、4-ヒドロキシメチル-2,6-di-*tert*-ブチルフェノール（以下、

「HMBP」とする。）、没食子酸オクチル（以下、「OG」とする。）、没食子酸ラウリル（以下、「DG」とする。））である。酸化防止剤は一般的に不安定な化合物であり、当所では、これら9種のフェノール系酸化防止剤の標準原液及び混合標準溶液を用時調製して検査を実施している。標準原液及び混合標準溶液の保存条件、使用期限等に定めはなく^{1~5)}、各試験所で定める必要がある。

当所では、これまでにフェノール系酸化防止剤の混合標準溶液の長期安定性については確認したことがなかった。また、一部のフェノール系酸化防止剤の標準溶液や BHT, BHA 及び TBHQ の混合標準溶液については、既に報告があるものの^{6~8)}、9種のフェノール系酸化防止剤の混合標準溶液について長期安定性を確認した報告はこれまでになかった。そこで、検査の信頼性確保を目的として、9種のフェノール系酸化防止剤の混合標準溶液の濃度、温度及び他の酸化防止剤の有無が各々異なる条件下における長期安定性を評価した。他の酸化防止剤と

して、L-アスコルビン酸パルミチン酸エステル（以下、「AP」とする。）の添加を検討した。APは、脂溶性の酸化防止剤として食品への使用が認められている食品添加物である。L-アスコルビン酸（以下、「AA」とする。）の添加により、TBHQ、NDGA及びPGの分析中の分解を抑制する効果が報告されており^{7, 8)}、TBHQ試験法⁵⁾においては、分析操作中のTBHQの酸化による減少を防止するために抽出溶媒に0.01 w/v%となるようAPを添加することとされている。そこで今回は、TBHQ試験法⁵⁾を参考として、フェノール系酸化防止剤の分解を抑制する効果を期待してAPの添加を検討した。

なお、HPLC測定時の検出感度誤差を補正することを目的とし、フェノール系酸化防止剤のHPLC分析において内部標準物質として使用実績がある⁹⁾2,4,6-トリメチルフェノール（以下、「TMP」とする。）を並行して測定した。

2 実験方法

2.1 標準品・試薬等

各標準原液：PG, BHA, BHT, TBHQ及びDGは関東化学（株）製、THBPはFluka Co. 製、NDGAは富士フイルム和光純薬（株）製、HMBP及びOGは東京化成工業（株）製を用いた。各々100 mgをエタノールに溶解して正確に100 mLとした。

AP無添加混合標準溶液：各標準原液を混合溶媒で100 µg/mL及び10 µg/mLとなるよう調製した。

AP添加混合標準溶液：各標準原液を1 w/v% AP溶液、0.01 w/v% AP溶液及び混合溶媒を用いて、100 µg/mL及び10 µg/mLとなるよう調製した。いずれもAPの終濃度はTBHQ試験法⁵⁾に従い0.01 w/v%となるように調製した。

混合溶媒：アセトニトリル、2-プロパノール及びエタノールを2：1：1で混合した。

AP溶液：APはMP Biomedicals, LLC製を用いた。AP 1 mgを混合溶媒で溶解し、正確に100 mLとし1 w/v% AP溶液とした。これを混合溶媒で希釈し0.01 w/v% AP溶液を調製した。

TMP溶液：TMPは東京化成工業（株）製を用いた。TMP 100 mgを混合溶媒で溶解し、正確に100 mLとした。これを混合溶媒で200 µg/mL及び20 µg/mLとなるよう調製した。

酢酸：富士フイルム和光純薬（株）製試薬特級を用いた。

メタノール、アセトニトリル及びエタノール：関東化学（株）製高速液体クロマトグラフィ用を用いた。

2-プロパノール：富士フイルム社和光純薬（株）製高速液体クロマトグラフ用を用いた。

水：水道水を超純水製造装置で処理した水（比抵抗18.2 MΩ, TOC<2 ppb）を用いた。

2.2 装置・器具

HPLC：（株）島津製作所製 ポンプ；LC-20ADXR, 蛍光検出器（FLD）；RF-20ADXR, ダイオードアレイ検出器（DAD）；SPD-M30A

超純水製造装置：オルガノ（株）製 PURELAB flex-UV
カラム：GLサイエンス（株）製 Inertsil ODS-SP 2.1×150 mm, 5 µm

冷蔵庫：PHC（株）製 MPR-N450FH

冷凍庫：PHC（株）製 MDF-MU500H-PJ

褐色ガラス製バイアル：サーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製

2.3 測定条件

HPLCの測定条件を表1に示す。TBHQはFLDで、その他のフェノール系酸化防止剤はDADで測定した。TMPは、FLD及びDADで測定した。

表1 HPLCの測定条件

分析カラム	Inertsil ODS-SP 2.1×150 mm, 5 µm (GLサイエンス (株) 製)
カラム温度	40°C
移動相 A	5%酢酸
移動相 B	アセトニトリル：メタノール＝(1：1)
グラジエント条件	B：30% (0分) -75% (15分) -75% (30分)
ポストラン	15分
流量	0.3 mL/min
注入量	4 µL
測定波長 (DAD)	280 nm
測定波長 (FLD)	励起波長 275 nm, 測定波長 365 nm

2.4 保存安定性の評価方法

2.4.1 保存条件

2.1のとおり調製したAP無添加及びAP添加の各混合標準溶液について、保存安定性を評価した。一般的に市販されている標準溶液の多くは室温又は冷蔵保存とされていることが多いが^{10~15)}、フェノール系酸化防止剤の標準溶液については、冷凍保存を検討した例もある^{6, 7)}。本検討では、フェノール系酸化防止剤が一般的な化合物よりも不安定であること及び混合溶媒は冷凍でも凍

結せず、密閉した容器内では標準品の濃度変化を引き起こす可能性は低いと考えられたことから、4℃（冷蔵庫）での保存に加えて-30℃（冷凍庫）において遮光条件下で保存した（表 2）。また、試験期間中に複数回開閉及び採取を繰り返すことによる温度、酸素及び光による酸化の影響を排除するため、各混合標準溶液はその 1.5 mL を 15 本の 2 mL 容褐色ガラス製バイアルに予め採取した上で、フリーザーラックに入れ、各温度条件下で測定まで保存した。なお、冷蔵庫及び冷凍庫は当所の機器保守標準作業書に基づいて管理しているものを用いた。

表 2 各混合標準溶液の濃度、AP 添加の有無及び保存温度

No.	濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	AP 添加の有無	保存温度 ($^{\circ}\text{C}$)
(1)	100	無	4
(2)	100	無	-30
(3)	100	有	4
(4)	100	有	-30
(5)	10	無	4
(6)	10	無	-30
(7)	10	有	4
(8)	10	有	-30

2.4.2 保存期間及び測定時期

各混合標準溶液の保存期間は 12 か月間とした。測定時期は、調製から 1, 2, 3 及び 4 週間後並びに 2, 3, 4, 6, 8, 10 及び 12 か月後とし、混合標準溶液 (1) ~ (8) を各 1 本冷蔵庫及び冷凍庫から取り出し測定した。

2.4.3 保存安定性評価

TMP 溶液の保存期間中における安定性が良好であることを確認した上で次のとおり評価した。

各混合標準溶液中のフェノール系酸化防止剤の面積値を同一日に同一検出器で測定した TMP の面積値で除し、面積比を求めた。なお、100 $\mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液は 200 $\mu\text{g/mL}$ の TMP 溶液、10 $\mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液は 20 $\mu\text{g/mL}$ の TMP 溶液との面積比とした。調製直後の面積比を 100% とし、過去の報告を参考に調製直後から 5% の減少を許容誤差として設定し¹⁵⁾、保存安定性を評価した。

3 実験結果及び考察

3.1 TMP 溶液の保存期間中における安定性

TMP は、フェノール系酸化防止剤の HPLC 分析において、抽出溶媒に内部標準物質として添加した報告があり

⁹⁾、フェノール系酸化防止剤と同条件で測定が可能であると考えられる。また、TMP は水溶液中で光酸化を受けるとの報告はあるものの¹⁶⁾、フェノール系酸化防止剤と比較した場合には化学的に安定であると考えられる。そこで、TMP 溶液の安定性を確認するとともに、当所の測定条件下でフェノール系酸化防止剤の内部標準物質として適用可能か確認した。

TMP は 2.3 に示した測定条件での保持時間は約 9.4 分で、最も保持時間の近い NDGA（保持時間約 10.3 分）との分離度はいずれの検出器においても 1.5 以上であり、ベースライン分離していた。また、TMP 溶液を-30℃で 12 か月間遮光保存した際の面積値の経時的な変動を図 2 に示す。TMP の 12 か月間の面積値の変動は 5% 以内であり、安定して測定可能であることが分かった。

以上から、TMP 溶液は安定であることが確認された。しかし、TMP を混合標準溶液中に予め添加した場合、TMP とフェノール系酸化防止剤が相互に作用し、フェノール系酸化防止剤の安定性を純粋に評価できない可能性がある。さらに、保存期間中に生じるフェノール系酸化防止剤の分解物等のピークと TMP のピークが適切に分離しない可能性がある。そのため、TMP を混合標準溶液と同一のバイアル中に添加して内部標準として使用することは適切ではないと判断した。そこで、TMP は各混合標準溶液へ内部標準としては添加せず、各混合標準溶液とは別に TMP 溶液を並行して測定し、TMP とフェノール系酸化防止剤の面積比を求めることで保存期間中の HPLC の検出感度誤差を補正することとした。

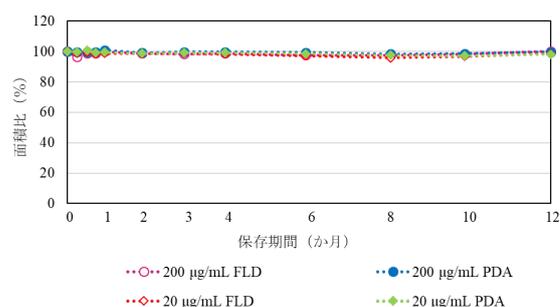


図 2 TMP 溶液の調製直後と比較した面積比の推移

3.2 混合標準溶液の保存安定性

AP 無添加（混合標準溶液 (1), (2), (5) 及び (6)）及び AP 添加（混合標準溶液 (3), (4), (7) 及び (8)）混合標準溶液中の各フェノール系酸化防止剤の保存期間における面積比の推移を図 3 及び図 4 に、12 か月後の面積比を表 3 に示す。

なお、-30℃で保存した各混合標準溶液は、保存期間中、凍結、内容物の凝集等の性状の変化は認められなかった。

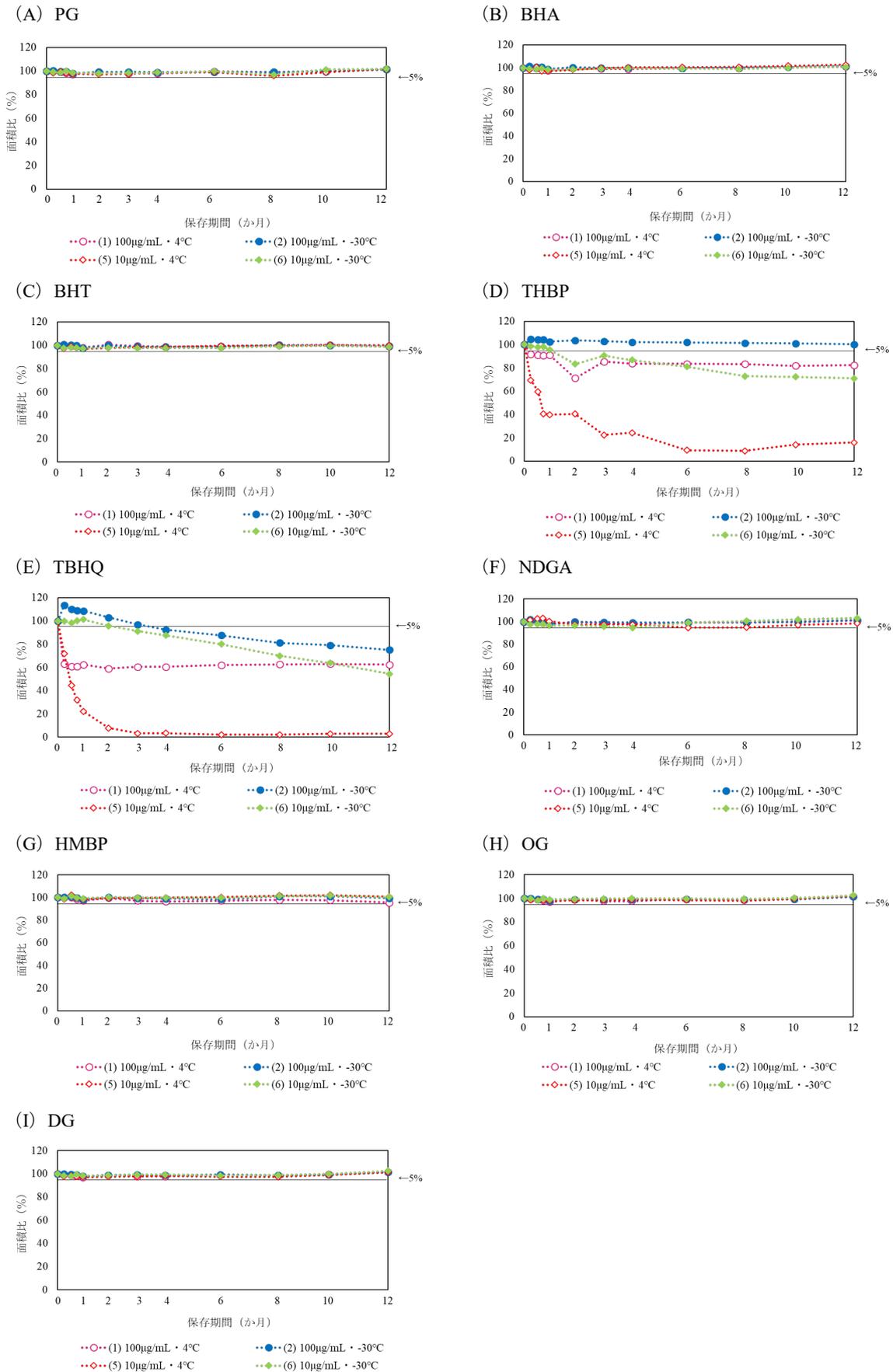
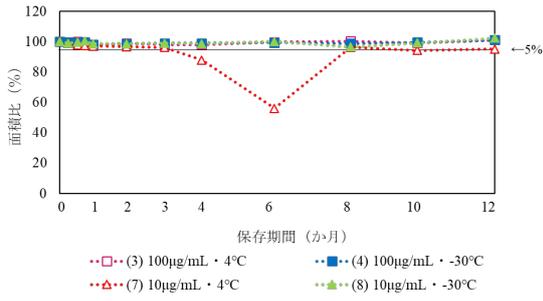
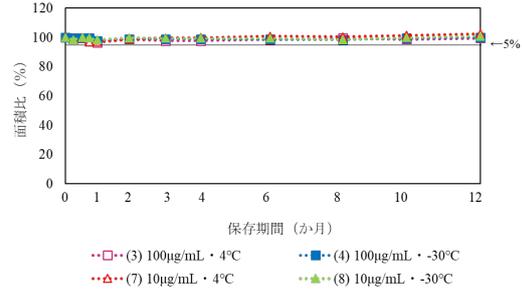


図3 AP無添加混合標準溶液の面積比の推移

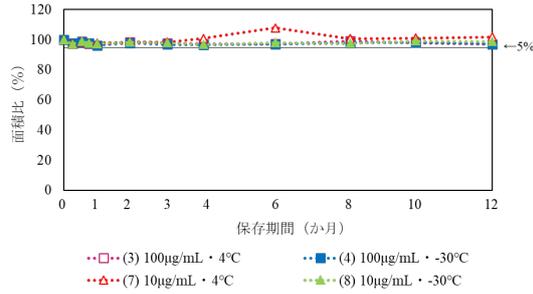
(A) PG



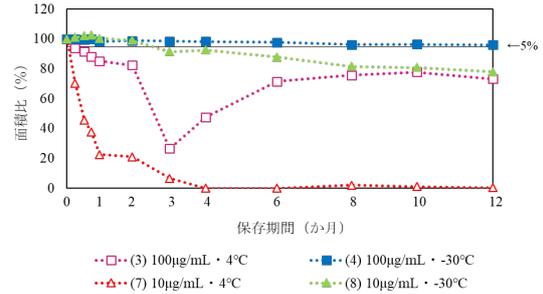
(B) BHA



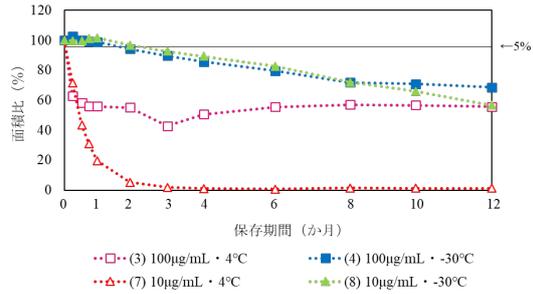
(C) BHT



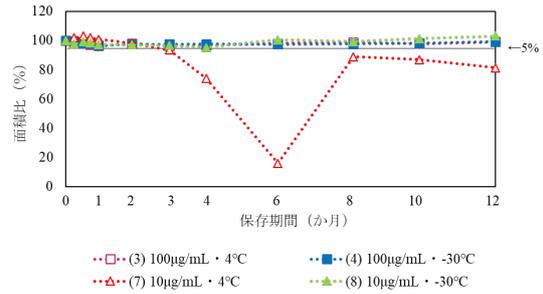
(D) THBP



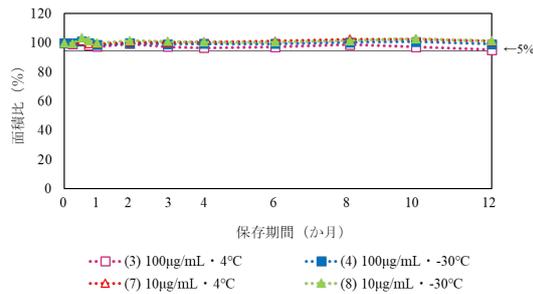
(E) TBHQ



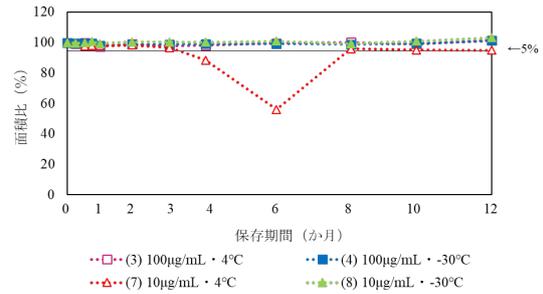
(F) NDGA



(G) HMBP



(H) OG



(I) DG

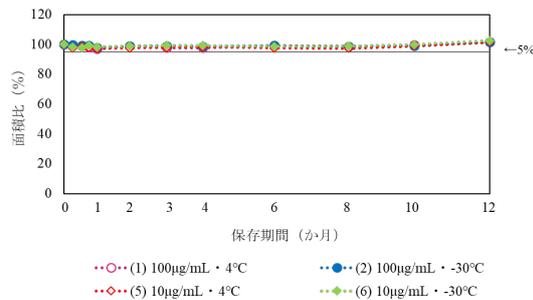


図4 AP添加混合標準溶液の面積比の推移

表 3 各混合標準溶液の 12 か月後の面積比

No.	濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	AP 添加 の有無	保存温度 ($^{\circ}\text{C}$)	12 か月後の面積比 (%)								
				PG	BHA	BHT	THBP	TBHQ	NDGA	HMBP	OG	DG
(1)	100	無	4	101	101	99	82	62	101	96	101	102
(2)	100	無	-30	101	101	99	100	75	101	99	101	101
(3)	100	有	4	101	100	97	73	56	99	95	101	102
(4)	100	有	-30	101	100	97	96	69	99	99	101	102
(5)	10	無	4	101	103	100	16	3	98	101	102	101
(6)	10	無	-30	102	101	99	71	54	103	100	103	102
(7)	10	有	4	95	103	102	0	1	81	101	95	95
(8)	10	有	-30	102	101	99	78	57	103	101	103	103

※塗りつぶしセルは、AP 添加混合標準溶液

3.2.1 AP 無添加混合標準溶液の保存安定性

保存期間中、PG, BHA, BHT, NDGA, HMBP, OG 及び DG はいずれの保存条件でも面積比の減少が 5% 以内であり、安定であった。一方、TBHQ は、いずれの保存条件でも保存期間中に 5% を超える面積比の減少が認められ、THBP は、 -30°C 保存した $100 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液を除き、5% を超える面積比の減少が認められた。

9 種のフェノール系酸化防止剤の中では、TBHQ の面積比の減少が最も大きい傾向であった。 4°C 保存では、 $100 \mu\text{g/mL}$ 及び $10 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液において、面積比は、それぞれ 1 週間後に調製直後の 63% 及び 72% まで減少し、許容誤差の範囲を超えた。 -30°C 保存での面積比は $10 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液において、調製 3 か月後に 91% まで減少し、 $100 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液においては調製 4 か月後に 92% まで減少し、いずれも許容誤差の範囲を超えた。一般的な化合物同様、濃度が低い方が安定性は低く、 4°C 保存した $10 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液中の TBHQ の面積比は、調製 3 か月後には調製直後の 5% 未満まで減少した。THBP は 4°C 保存では、 $100 \mu\text{g/mL}$ 及び $10 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液において、面積比は、それぞれ 1 週間後に調製直後の 92% 及び 69% まで減少し、許容誤差の範囲を超えた。 -30°C 保存での面積比は $10 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液においては調製 2 か月後に 83% まで減少したが、 $100 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液においては調製 12 か月後でもその変動が許容誤差の範囲内であった。なお、当所の測定条件下では TBHQ 及び THBP の面積値の減少に伴い、同程度の面積のフェノール系酸化防止剤以外のピークの増加は認められなかった。ただし、調製直後を除き、NDGA に近接した保持時間にフェノール系酸化防止剤以外の微小な不明ピークが認められた。NDGA の面積比の減少は許容誤差の範囲内であったが、NDGA の面積値の減少に伴い、微小な不明ピーク的面積値が増加している傾向があったため、NDGA の分解物等が検出された可能性が考えられた。

以上から、最も安定性の低い TBHQ でも、 -30°C で保存した $100 \mu\text{g/mL}$ の AP 無添加混合標準溶液においては、3 か月後の面積比が 97% と許容誤差の範囲内であったことから、 -30°C の保存条件下では $100 \mu\text{g/mL}$ の AP 無添加混合標準溶液中で 9 種のフェノール系酸化防止剤は少なくとも 3 か月間は安定であることが分かった。また、AP 無添加混合標準溶液の保存試験では、9 種のフェノール系酸化防止剤で各々保存安定性が異なることが判明した。特に TBHQ の安定性が低く、これは既報の結果と同様の傾向であった^{6, 7)}。また、TBHQ に次いで THBP の安定性が低いことが分かった。また、 4°C 保存の場合はいずれの濃度でも、調製後 1 週間以内で TBHQ 及び THBP の面積比の減少が許容誤差の範囲を超えた。一方、 -30°C 保存の場合は $10 \mu\text{g/mL}$ では調製 2 か月後まで、 $100 \mu\text{g/mL}$ では調製 3 か月後まで 9 種のフェノール系酸化防止剤の面積比の減少が許容誤差の範囲内であった。

3.2.2 AP 添加混合標準溶液の保存安定性

3.2.1 で 4°C 保存において調製 1 週間後に面積比の減少が許容誤差の範囲を超えた TBHQ 及び THBP については、AP を添加したことによる安定性の向上は認められなかった。その他のフェノール系酸化防止剤についても、3.2.1 と比較して、安定性の向上は認められなかった。TBHQ は、 4°C 保存では、 $100 \mu\text{g/mL}$ 及び $10 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液において、面積比が、1 週間後に調製直後の 63% 及び 72% まで減少し、いずれも許容誤差の範囲を超えた。 -30°C 保存での面積比は $10 \mu\text{g/mL}$ は調製 3 か月後に 93% まで減少し、 $100 \mu\text{g/mL}$ は調製 2 か月後に 94% まで減少し、いずれも許容誤差の範囲を超えた。3.2.1 と比較すると、 -30°C 保存した $10 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液を除き、AP 添加混合標準溶液の方が AP 無添加混合標準溶液よりも安定性は若干低い傾向であった。 4°C 保存の $10 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液の面積比は、3.2.1 と同様に調製 3 か月後には調製直後の 5% 未満まで減少した。THBP は、 4°C 保存での $10 \mu\text{g/mL}$ 及び $100 \mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液に

において、面積比は、1週間後に調製直後の70%及び94%まで減少し、いずれも許容誤差の範囲を超えた。-30℃保存での面積比は10 µg/mLの混合標準溶液においては調製3か月後に91%まで減少したが、100 µg/mLの混合標準溶液においては調製12か月後でもその変動は許容誤差の範囲内であった。3.2.1と比較すると、THBPもTBHQと同様に、-30℃保存した10 µg/mLの混合標準溶液を除き、AP添加混合標準溶液の方がAP無添加混合標準溶液よりも安定性は若干低い傾向があった。その他、PG、OG、DGの没食子酸類に加えて、NDGAについても、4℃保存した10 µg/mLの混合標準溶液において、AP添加混合標準溶液の方がAP無添加混合標準溶液よりも安定性は低い傾向が認められた。APは、AAにパルミチン酸が結合したエステルであり、AA同様、酸化防止剤としての性質を有する^{17,18)}。AAの酸化還元反応は可逆的であり、周囲の環境や共存化合物との相対的な酸化還元電位の差により、酸化防止剤にも酸化促進剤にもなり得る。AAは、酸素等により可逆的に酸化されて酸化型AAとなるが、AAより相対的に酸化されやすい化合物の共存下では、酸化型AAは、AAに再生される。そのため、今回のAP添加混合標準溶液の保存試験条件下においては、APよりも酸化されやすいフェノール系酸化防止剤が共存することで、酸化型に変化したAPが酸化促進剤として作用した可能性がある。過去の報告では、AAよりもBHAの方が酸化されやすいこと¹⁹⁾やAAの添加により、BHTの酸化が促進されたこと⁷⁾を示唆する報告があるが、今回の保存試験条件下では、BHA及びBHTについては、APによる酸化促進の影響はなく、溶解している溶媒や共存するその他のフェノール系酸化防止剤等の差によるものと考えられる。また、TBHQにAP⁵⁾やAA⁷⁾を添加することで、酸化防止できるとの報告や、BHT、BHA、TBHQ、NDGA、PGにAAを添加することで、50時間安定して保存できたとの報告⁸⁾があるが、今回の保存条件においては、APの添加による、フェノール系酸化防止剤の保存安定性の向上は認められなかった。

TBHQ及びTHBPについては、4℃保存したAP添加混合標準溶液について、フェノール系酸化防止剤の濃度が100 µg/mLのものについては、調製3か月後に一時的に面積比が大きく減少したものの、その後また面積比が増加する現象が認められた。その他、PG、OG、DGの没食子酸類に加えて、NDGAについては、4℃保存したAP添加混合標準溶液について、フェノール系酸化防止剤の濃度が10 µg/mLのものは、調製6か月後に一時的に面積比が大きく減少したものの、その後また面積比が増加する現象が認められた。一時的に面積比が減少した調製6か月後のクロマトグラムには、複数の微小な不明ピークが認められており、それらのピークは調製8か月後以降

には認められなかった。一方、BHA及びBHTについては、保存期間中に同様の現象は認められなかった。本検討では、AP及び酸化型APの定量は行っていないため、APに起こった反応は不明であり、一時的にフェノール系酸化防止剤の面積比が減少した詳細な原因は不明である。しかし、-30℃保存では同様の現象が認められなかったことから、-30℃よりも反応性が高いと思われる4℃保存の条件下では、各フェノール系酸化防止剤とAPが可逆的に反応した可能性がある。全ての化合物で一律に同じ現象は認められなかったことから、同じフェノール系酸化防止剤でも構造等の違いにより、APとの反応性が異なるものと考えられた。

以上から、AP添加混合標準溶液では、-30℃保存の場合は10 µg/mLでは調製2か月後まで、100 µg/mLでは調製1か月後まで9種のフェノール系酸化防止剤の面積比の減少が許容誤差の範囲内であった。3.2.1の結果と比較してフェノール系酸化防止剤の安定性の向上は認められず、APの添加は、本検討における冷蔵及び冷凍保存条件下における9種のフェノール系酸化防止剤の長期安定性の向上には寄与しないことが明らかとなった。

4 まとめ

検査の信頼性確保を目的として、当所で一斉分析を行っているフェノール系酸化防止剤9項目について、混合標準溶液の長期安定性を評価した。濃度、温度及び他の酸化防止剤の有無が各々異なる条件において長期保存し、経時的に安定性を確認した。100 µg/mL及び10 µg/mLの混合標準溶液を調製後に4℃及び-30℃で12か月間保存した。また、保存安定性の向上を期待し、APを添加した場合の保存安定性についても検討した。

その結果、AP無添加の場合、いずれのフェノール系酸化防止剤も100 µg/mLの混合標準溶液中で、-30℃の保存条件下では少なくとも3か月間は安定であることが分かった。また、フェノール系酸化防止剤の種類により保存安定性に差があり、特にTBHQ及びTHBPの保存安定性が低いことが明らかとなった。当初期待したAP添加によるフェノール系酸化防止剤の長期安定性の向上は認められなかったものの、9種のフェノール系酸化防止剤について、濃度及び保存温度が各々異なる条件下における混合標準溶液中の安定性が明らかとなった。

文献

- 1) 厚生省生活衛生局食品化学課長通知衛化第15号：食品中の食品添加物分析法について 別添「第2版 食品

- 中の食品添加物分析法」, 平成 12 年 3 月 30 日
- 2) 厚生労働省監修: 食品衛生検査指針 2003 食品添加物編, 65~70, 社団法人日本食品衛生協会(東京), 2003
 - 3) 公益社団法人日本薬学会: 衛生試験法・注解 2015, 345~348, 金原出版(株)(東京), 2015
 - 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課長通知食安監発第 0323007 号: 食品衛生検査施設における検査等の業務管理について, 平成 16 年 3 月 23 日
 - 5) 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課長通知食安監発第 0303001 号: *tert*-ブチルヒドロキノン(TBHQ)に係る試験法について, 平成 17 年 3 月 3 日
 - 6) 見上葉子, 他: 食品中酸化防止剤の迅速 LC 分析条件と標準溶液の長期安定性の検討, 第 139 回日本薬学会要旨集, 21PO-pm229, 2019
 - 7) 見上葉子, 他: 食品中酸化防止剤の迅速 HPLC 法および標準溶液の長期安定性の検討, 食品衛生学雑誌, 63 (1), 12~19, 2022
 - 8) Sumiko Tsuji, *et al.*, Determination and Confirmation of Five Phenolic Antioxidants in Foods by LC/MS and GC/MS, *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, 46 (3), 63~71, 2005
 - 9) A. W. Archer: The determination of phenolic anti-oxidants in edible oils and fats by high-performance liquid chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 128, 235~237, 1981
 - 10) 上野博子: 標準液の基礎知識, THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS, 64 (1), 2021
 - 11) 田中龍彦, 他: シアンイオン希薄標準溶液の安定性の検討, *分析化学*, 24, 133~135, 1975
 - 12) 平原嘉親, 他: 農薬標準溶液の経時的安定性について, *衛生化学*, 40 (4), 393~398, 1994
 - 13) 小川麻萌, 他: ソルビン酸使用食品における水蒸気蒸留法と透析法との定量値の比較ならびに冷蔵下における混合標準溶液の保存安定性, 東京健康安全研究センター年報, 68, 171~175, 2017
 - 14) 外館史祥, 他: pH 標準液の安定性の検討, 神奈川県衛生研究所研究報告, 50, 11~14, 2020
 - 15) 牟田朱美, 他: ソルビン酸・安息香酸・デヒドロ酢酸混合標準溶液の長期安定性, 福岡市保健環境研究所報, 42, 178~180, 2017
 - 16) Paul G. Tratnyek, *et al.*, Photo-oxidation of 2,4,6-trimethylphenol in aqueous laboratory solutions and natural waters: kinetics of reaction with singlet oxygen, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 84 (2), 153~160, 1994
 - 17) 林建樹: アスコルビン酸の化学と食品への利用, *日本食品工業学会誌*, 33 (6), 456~462, 1986
 - 18) 石井謙二, 他: L-アスコルビン酸とその酸化分解, *栄養学雑誌*, 48 (4), 149~156, 1990
 - 19) Kim, H., *et al.*, Relative Effectiveness of BHA and Ascorbic Acid in Retarding the Rancidity Development of Potato Chips Stored in Various Conditions, *Korean Journal of Food Science and Technology*, 4 (4), 245~251, 1972

LC-MS/MS による魚及び消毒液中のクロロフェノール類分析法

佐藤秀樹・常松順子・松永美樹・河野嘉了・田中志歩

福岡市保健環境研究所保健科学課

Analysis of Chlorophenol Compounds in Fish and Disinfectant by LC-MS/MS

Hideki SATO, Junko TSUNEMATSU, Miki MATSUNAGA,
Yoshinori KAWANO and Shiho TANAKA

Health Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

要約

市内保健所から異臭事案対応のため、魚及び殺菌目的で使用する次亜塩素酸ナトリウム溶液中のクロロフェノール類 5 項目の分析依頼があったことから分析法の検討を行った。高速液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計を用い、LC 条件は逆相クロマトグラフィーを用いたグラジエント分析とした。MS 条件は、APCI 法を用いることで臭気の閾値が低い項目にも対応できるようにした。試験溶液の調製は、魚ではメタノール抽出後、HLB カートリッジで精製を行い、次亜塩素酸ナトリウム溶液では L-アスコルビン酸で遊離残留塩素を除去後、ろ過を行った。クロロフェノール類 5 項目の定量下限を求めたところ、0.033~0.081 ng/g となり、臭気の閾値が 1 ng/g と最も低い 2,6-ジクロロフェノールを分析するのに十分な感度が得られた。性能評価試験として、クロロフェノール類 5 項目をそれぞれ 1 ng/g と 10 ng/g になるよう添加し、5 併行で添加回収試験を行ったところ、良好な結果が得られたことから、有効な分析法であることが確認できた。

Key Words : クロロフェノール chlorophenol , 魚 fish, 次亜塩素酸ナトリウム sodium hypochlorite, 高速液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計 LC-MS/MS

1 はじめに

食品の異味異臭は、健康被害につながる腐敗や異物混入などの衛生事案と混同されるおそれがあり、実際には安全性に問題がなくても、社会問題化しやすい事案である¹⁾。クロロフェノール類は、異臭の原因物質として知られており、食品で検出した事例として、塩蔵マッシュルーム（食品に付着したフェノールと次亜塩素酸又は残留塩素との反応で生成と推定）²⁾、人参（人参成分と次亜塩素酸ナトリウム溶液との反応で生成）³⁾、甘納豆（製造所内配管のシール材・塗料から溶出したフェノール類と残留塩素が反応し生成と推定）⁴⁾などの報告があり、次亜塩素酸又は残留塩素存在下でのクロロフェノール類生成が推定されている。次亜塩素酸ナトリウム溶液による殺菌は、大量調理施設衛生管理マニュアル

⁵⁾において、魚介類、食肉類、野菜、果物に対して必要に応じ使用することが示されており、一般的に使用されている。

市内保健所から、魚の下処理において殺菌目的で使用する次亜塩素酸ナトリウム溶液と魚中の成分との反応によるクロロフェノール類生成を検証するため、魚及び次亜塩素酸ナトリウム溶液中のクロロフェノール類 5 項目の分析依頼があった。そこで、2-クロロフェノール（以下、「2-MCP」とする。）、4-クロロフェノール（以下、「4-MCP」とする。）、2,4-ジクロロフェノール（以下、「2,4-DCP」とする。）、2,6-ジクロロフェノール（以下、「2,6-DCP」とする。）、2,4,6-トリクロロフェノール（以下、「2,4,6-TCP」とする。）の高速液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計（以下、「LC-MS/MS」とする。）を用いた分析法の検討を行ったの

で報告する。

2 実験方法

2.1 試料

魚の種類は保健所の依頼に基づきサケとし、市販のサケ切身をフードプロセッサで混合均質化したものを試料とした。

次亜塩素酸ナトリウム溶液は、高杉製薬社製 6%次亜塩素酸ナトリウムを、超純水で希釈し試料とした。濃度は、大量調理施設衛生管理マニュアルで、魚介類の殺菌に使用するときの濃度として示された 200 mg/L とした。

2.2 標準品・試薬等

混合標準液：富士フィルム和光純薬社製 1,000 mg/L フェノール類 6 種混合標準液（アセトン溶液）を用いた。

混合標準溶液：混合標準液をメタノールで希釈し、10 mg/L を調製した。

添加回収用混合標準溶液：混合標準溶液をメタノールで希釈し、10 ng/mL, 100 ng/mL, 1,000 ng/mL を調製した。

検量線用混合標準溶液：混合標準溶液をメタノール及び超純水（1：1）混液で希釈し、0.05～10 ng/mL の範囲内で段階的に調製した。

マトリックス添加検量線用混合標準溶液：検量線用混合標準溶液 100 μL に、魚試料から調製した試験溶液 900 μL を加え、0.1～1 ng/mL の範囲で調製した。

メタノール：試験溶液調製時の試料からの抽出時には、関東化学社製残留農薬試験用を用いた。標準溶液調製、試験溶液調製時の精製工程以後及び LC-MS/MS の移動相用には日本ハネウェル社製 LC-MS 用を用いた。

1 mol/L 塩酸：富士フィルム和光純薬社製容量分析用を用いた。

L-アスコルビン酸：関東化学社製特級を用いた。

蒸留水：アドバンテック東洋社製 RFD240 により製造した蒸留水を用いた。

超純水：アドバンテック東洋社製 RFU666HA により製造した超純水を用いた。

2.3 装置・器具等

振とう機：タイテック社製 RECIPRO SHAKER SR-2w

遠心機：久保田製作所製 フロア型冷却遠心機 S700FR

超音波洗浄器：アズワン社製 MCS-10

吸引マニホールド：ジーエルサイエンス社製イナートセップ吸引マニホールド

HLB カートリッジ：ジーエルサイエンス社製 InertSep HLB FF（粒子径 60 μm, 充填量 200 mg, カートリッジサイズ 20 mL）を用い、あらかじめメタノール 10 mL 及び蒸留水 10 mL でコンディショニングした後、使用した。

メンブレンフィルター：アドバンテック東洋社製の 13 HP020AN（孔径 0.2 μm）

PP 製遠沈管：エッペンドルフ社製コニカルチューブ（50 mL 容, 15 mL 容）

バイアル：アジレント・テクノロジー社製 2 mL 不活性化ガラス

LC-MS/MS：

LC部；エービー・サイエックス社製 EXION LC AD SYSTEM

MS部；エービー・サイエックス社製 QTRAP6500+

2.4 測定条件

LC-MS/MS の測定条件を表 1 に、対象化合物の測定イオン等を表 2 に示す。

2.5 定量

検量線用混合標準溶液、各試験溶液 20 μL を LC-MS/MS へ注入し、絶対検量線法でクロロフェノール類を定量した。なお、添加回収試験において、添加回収用混合標準溶液添加前の試料（以下、「ブランク」とする。）で定量値に影響を及ぼすピーク（添加濃度に相当するピーク面積値の 10%以上⁶⁾）を認める場合は、マトリックス添加検量線用混合標準溶液を用いて定量した。

2.6 定量下限値の算出

検量線用混合標準溶液 0.1 ng/mL を 10 回繰り返し測定し、得られたクロマトグラムの S/N 比が 10 以上であることを確認した後、分析値の標準偏差の 10 倍を試料換算することで定量下限値を算出した。

2.7 試験溶液の調製

2.7.1 魚試料

試料 5 g を 50 mL 容 PP 製遠沈管に量り取り、メタノール 10 mL を加え、5 分間超音波及び 5 分間振とう抽出を行った後、3,000 × g で 10 分間遠心分離し、上清をデカンテーションで 100 mL 比色管に採取した。残渣にメタノール 10 mL を加え、同様に抽出操作し、遠心分離後の上清を合わせた。これに蒸留水約 70 mL を加え、1 mol/L 塩酸で pH2 程度に調整後、蒸留水で 100 mL に定容した。この全量を HLB カートリッジに負荷し、蒸留

水 5 mL で洗浄した。通液後の HLB カラムを 3,000 ×g で 5 分間遠心機にて脱水した後、10 分間吸引マニホールドで通気乾燥を行った。メタノールを正確に 5 mL 加え、シリンジを用い全量を 15 mL 容 PP 製遠沈管に溶出した。溶出液に正確に超純水を 5 mL 添加し、転倒混和後、0.2 μm メンブレンフィルターでろ過したものを試験溶液とした。試験溶液は、必要に応じメタノール及び超純水 (1 : 1) 混液で希釈することとした。分析フローを図 1 に示す。

2.7.2 次亜塩素酸ナトリウム溶液試料

次亜塩素酸ナトリウム溶液試料に L-アスコルビン酸を適量添加し、DPD 試薬で遊離残留塩素の除去を確認した後、0.2 μm メンブレンフィルターでろ過した。ろ液 0.5 mL にメタノール 0.55 mL 添加し、1 mol/L 塩酸 0.05 mL で pH2 程度に調整したものを試験溶液とした。試験溶液は、必要に応じメタノール及び超純水 (1 : 1) 混液で希釈することとした。分析フローを図 2 に示す。

2.8 試料マトリックスの分析への影響

クロロフェノール類を含まない魚試料を用いて調製した試験溶液 900 μL と 100 ng/mL 検量線用混合標準溶液 100 μL を混合し、10 ng/mL マトリックス添加混合標準溶液とした。これと同濃度の検量線用混合標準溶液に対するピーク面積比を求めて試料マトリックスの分析への影響を確認した。

2.9 添加回収試験

2.9.1 魚試料

魚試料に添加回収用混合標準溶液を 1 ng/g 及び 10 ng/g になるように添加し、30 分間放置後、「2.7 試験溶液の調製」に従い、5 併行で操作を行い、試験溶液を調製した。

2.9.2 次亜塩素酸ナトリウム溶液試料

試料に添加回収用混合標準溶液を 1 ng/mL 及び 10 ng/mL になるように添加し、30 分間放置後、「2.7 試験溶液の調製」に従い、5 併行で操作を行い、試験溶液を調製した。

表 1 LC-MS/MS 測定条件

分析カラム	ジーエルサイエンス社製 InertSustain C18 HP (2.1 mm×100 mm, 3 μm)
流速	0.3 mL/min
注入量	20 μL
カラム温度	40 °C
移動相	A液：超純水 B液：メタノール
グラジエント条件	B液：40%(0 min)→90% (6 min) →90% (8 min) →40% (8.01 min) →40% (10 min)
測定モード	MRM
イオン化モード	APCI (-)
カーテングス (CUR)	30 psi
脱溶媒温度 (TEM)	400°C
ネブライザーガス (GS1)	20 psi
ターボガス (GS2)	0 psi
コリジョンガス (CAD)	9 psi
イオンスプレー電圧 (IS)	-4,500 V

表 2 対象化合物の測定イオン等

No.	化合物名	保持時間 (min)	Q1(m/z)	定量イオン			確認イオン		
				Q3(m/z)	DP(V)	CE(V)	Q3(m/z)	DP(V)	CE(V)
1	2-MCP	3.4	126.8	34.9	-41	-33	90.9	-41	-21
2	4-MCP	3.8	126.8	34.9	-41	-30	90.9	-41	-21
3	2,4-DCP	4.9	160.8	34.9	-47	-36	124.9	-47	-30
4	2,6-DCP	4.3	160.8	34.9	-47	-36	124.9	-47	-33
5	2,4,6-TCP	5.8	194.8	35.0	-67	-42	158.8	-67	-33

DP : Declustering Potential CE : Collision Energy

3 結果及び考察

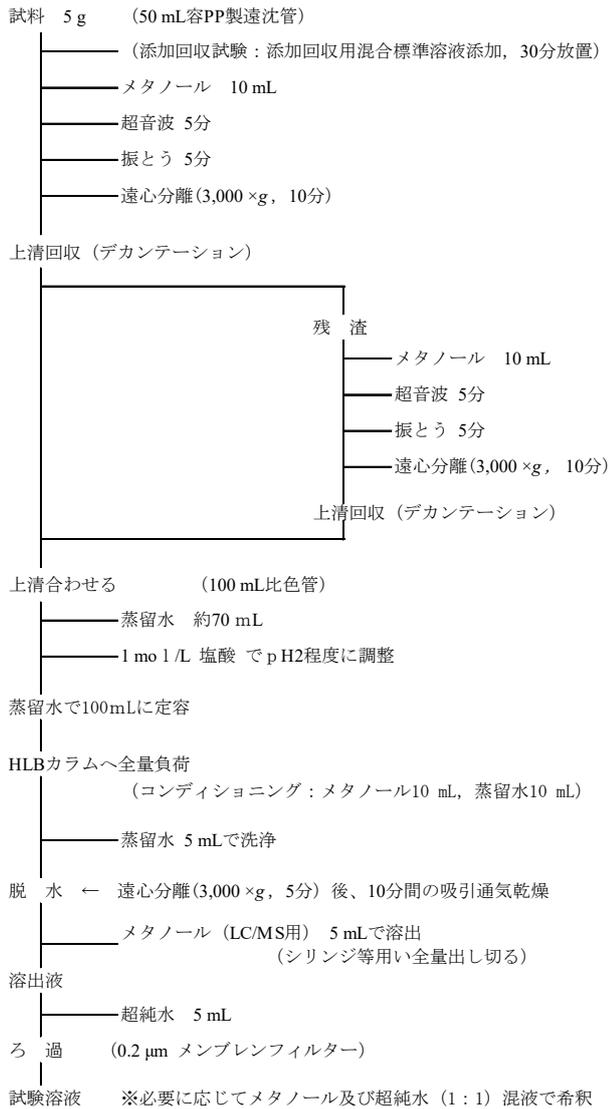


図1 魚試料の試験溶液調製法

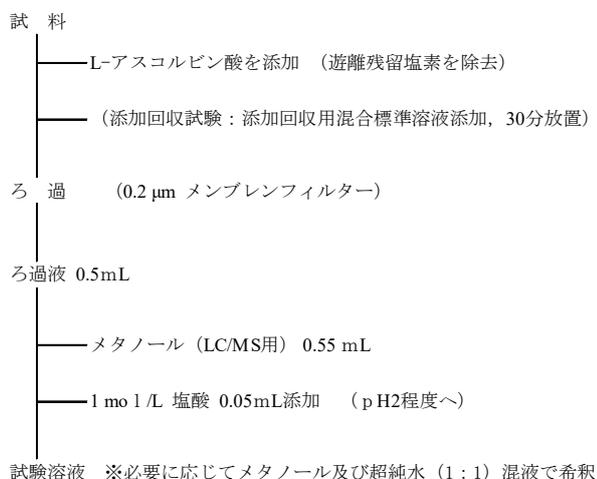


図2 次亜塩素酸ナトリウム溶液試料の試験溶液調製法

3.1 MS及びLC条件の検討

MS条件について石井ら²⁾は、クロロフェノール類をエレクトロスプレー (ESI) 法で分析した場合、強度の高い特徴的なプロダクトイオンスペクトルが得られないこと、2-MCPのイオン化効率が悪く数 ng/gの測定が不可能なことを報告している。今回の測定対象がタンパク質や脂質などのマトリックス成分を含む魚であり、閾値が低い臭気物質を分析対象としているため、選択性と低濃度分析が可能な方法が求められる。そこで、水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法⁷⁾ (以下、「告示検査法」とする。)を参考に、強度の高いプロダクトイオンスペクトルの取得が可能な大気圧化学イオン化 (APCI) 法 (ネガティブモード) でイオン化させ、MRMモードで分析することとした。

LC条件は、告示検査法⁷⁾を参考に、移動相は超純水とメタノールを使用し、分析カラムはODSカラムを使用することとした。ODSカラムは、農薬等の検査で日常的に使用しているジーエルサイエンス社製 InertSustain C18 HP (2.1×100 mm, 3 µm) を選択することで、突発的に発生する苦情・相談にも対応できるようにした。

測定する試験溶液はメタノール 100%溶液で測定した場合、5項目すべてで良好な形状のピークが得られず、分離も不十分であった。告示検査法⁷⁾では、試験溶液の調製をメタノールの4倍量の精製水を加えて行うこととしているが、今回は食品中の微量のクロロフェノール類を分析するため、希釈倍率を抑えたメタノール及び超純水 (1:1) 混液で調製した。この条件で検量線用混合標準溶液 0.1 ng/mL を分析したところ、各項目のピークの分離度は改善し、良好なピーク形状及び感度が得られることを確認した。クロマトグラムを図3に示す。

3.2 検量線

検量線用混合標準溶液を「2.4 測定条件」に従い分析し、各項目の定量イオンのピーク面積値を用いて、絶対検量線を作成した。その結果、0.05~10 ng/mLの範囲で直線性が確認でき、決定係数は0.999以上であった。検量線を図4に示す。

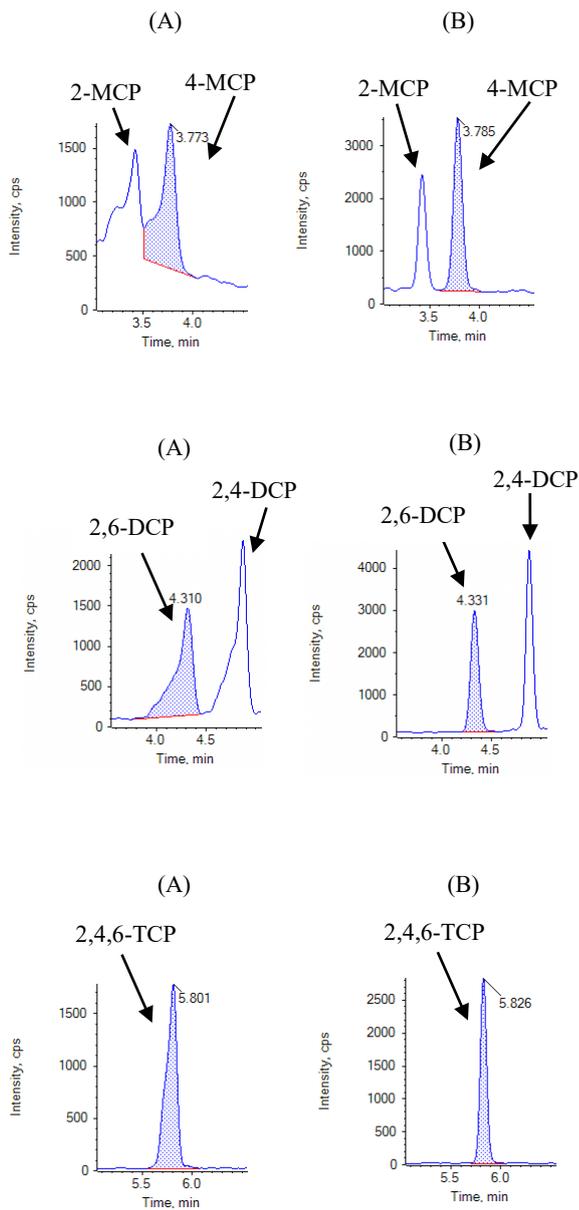


図3 0.1 ng/mL クロロフェノール類のクロマトグラム
(A)100%メタノールで調製
(B)メタノール及び超純水 (1:1) 混液で調製

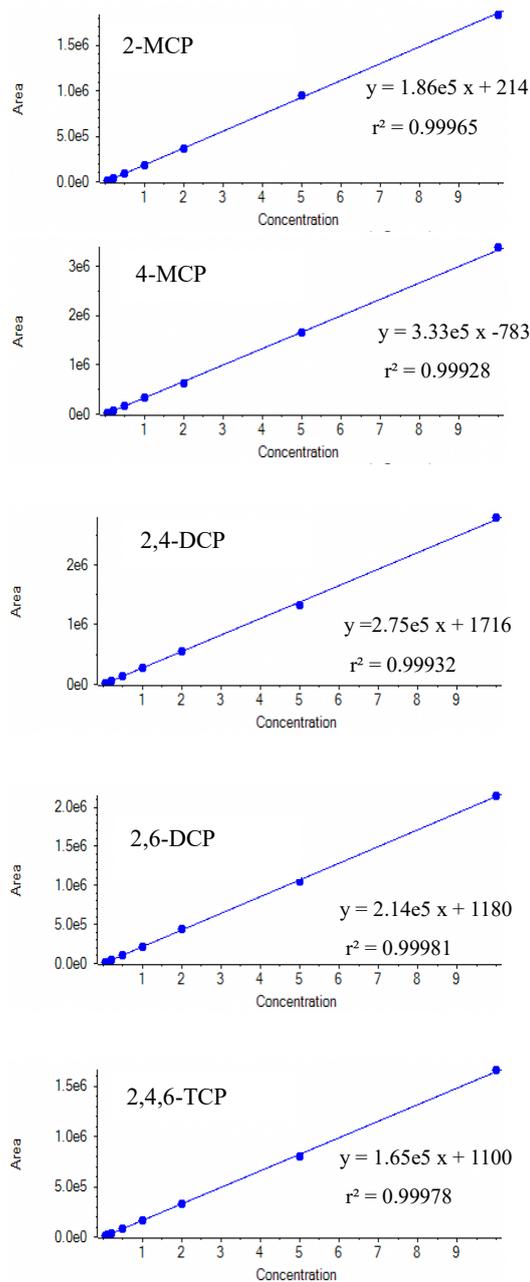


図4 検量線

3.3 定量下限値の算出

クロロフェノール類の臭気の閾値は、深谷ら³⁾が調理缶詰モデルを用いて検討しており、2-MCP 及び 2,6-DCP で 1~10 ng/g, 4-MCP 及び 2,4-DCP で 10~100 ng/g, 2,4,6-TCP で 1,000~10,000 ng/g と報告している。

10 回の繰り返し分析値から定量下限値を求めた結果及び分析した 0.1 ng/mL 検量線用混合標準溶液の S/N 比を表 3 に示す。いずれの項目も臭気の閾値より低濃度を十分に測定可能な定量下限値であった。

表 3 定量下限値の算出結果 (n=10)

項目名	2-MCP	4-MCP	2,4-DCP	2,6-DCP	2,4,6-TCP
平均値(ng/mL)	0.104	0.101	0.096	0.096	0.095
標準偏差	0.0026	0.0041	0.0017	0.0025	0.0022
併行精度 RSD%	2.5	4.0	1.7	2.6	2.4
定量下限値(ng/g) (試料換算: 魚)	0.052	0.081	0.033	0.051	0.045
定量下限値(ng/mL) (試料換算: 次亜※1)	0.057	0.089	0.037	0.056	0.049
S/N 比 (平均) ※2	108	145	190	124	920

※1 次亜塩素酸ナトリウム溶液 ※2 0.1 ng/mL 検量線用混合標準溶液

3.4 前処理方法の検討

3.4.1 魚試料の前処理

魚試料の前処理方法は、石井ら²⁾の試験溶液調製方法を参考にした。保健所の依頼が魚表面でクロロフェノール類が生成することを想定したものであったことから、不要なマトリックス成分の溶出を抑えるため、最初の抽出方法をホモジナイズから超音波抽出に変更し、HLB カートリッジからメタノール溶出後の濃縮作業を省略して、前処理の簡易化・迅速化を検討した。使用する試薬や器具を少なくすることで、突発的に分析が必要になった時にも対応しやすくなるようにした。

まず、試料からの抽出方法の検討を行った。超音波抽出の時間は、その後の振とう抽出時間と同じ5分間とした。クロロフェノール類は臭気物質でもあるため、抽出方法による揮発等の損失の有無を確認することとした。具体的には、10 ng/mL 標準溶液（メタノール溶液）10 mL を5分間超音波処理した検体、30秒ホモジナイズした検体及び5分間振とうした検体をそれぞれ調製し分析した。分析後の確認は、各検体を同量の超純水で希釈したものを分析するため、5 ng/mL 検量線用混合標準溶液のピーク面積値と比較した。結果を表4に示す。いずれの抽出方法でも混合標準溶液と同等のピーク面積値となり、結果に影響がないことが確認できたため、抽出方法は、超音波と振とう抽出の組み合わせを採用した。

表4 各抽出方法によるピーク面積値

	ピーク面積値			5 ng/mL 標準溶液
	超音波 (5分)	ホモジナイズ (30秒)	振とう (5分)	
2-MCP	8.6×10 ⁴	8.5×10 ⁴	8.6×10 ⁴	8.3×10 ⁴
4-MCP	1.5×10 ⁵	1.5×10 ⁵	1.5×10 ⁵	1.5×10 ⁵
2,4-DCP	1.4×10 ⁵	1.3×10 ⁵	1.4×10 ⁵	1.3×10 ⁵
2,6-DCP	1.0×10 ⁵	9.8×10 ⁴	9.5×10 ⁴	9.4×10 ⁴
2,4,6-TCP	7.4×10 ⁴	7.5×10 ⁴	7.5×10 ⁴	7.4×10 ⁴

次に、精製工程に用いる HLB カートリッジの水分除去・乾燥の検討を行った。石井ら²⁾は HLB カートリッジ (200 mg) からのクロロフェノール類のメタノール溶出において、固相に残存する水分を10分間吸引通気で除去・乾燥することで固相に有機溶媒が浸透しやすくなり、回収率が約10%向上したと報告している。小高ら⁸⁾は、酢酸エチル溶出 (GC/MS による分析) ではあるが、測定結果の良好な再現性を得るためには、HLB カートリッジ (225 mg) を90分間程度の空気通気により乾燥する必要があると報告している。90分間の乾燥時間は長いため、10分間の吸引通気前に、遠心機で3,000 ×g、5分間の脱水を加えることで、短時間で HLB カートリッジの脱水・乾燥を行い、回収率の向上を検討

した。具体的には、10 ng/mL 混合標準溶液 (20%メタノール溶液) 5 mL を HLB カートリッジに負荷し、蒸留水 5 mL で洗浄後、10分間吸引通気した場合と10分間吸引通気前に遠心機脱水を加えた場合の回収率を比較した (n=1)。溶出はメタノール 5 mL で行い、これに5 mL の超純水を加えたものを検体とした。表5に示す結果のとおり、遠心機脱水を加えることで、回収率が向上したことから、前処理に遠心機脱水を加えることとした。

表5 固相の脱水・乾燥方法の違いによる回収率

	回収率 (%)	
	吸引通気のみ	遠心機+吸引通気
2-MCP	89	97
4-MCP	95	100
2,4-DCP	87	100
2,6-DCP	93	96
2,4,6-TCP	86	94

3.4.2 次亜塩素酸ナトリウム溶液試料の前処理

試料は、魚の漬け込み殺菌に用いた次亜塩素酸ナトリウム溶液であり、「3.3 定量下限値の算出」の結果から閾値として最も低濃度の1 ng/mL を十分に測定可能であることから濃縮作業は行わず、メンブレンフィルターによるろ過のみの前処理とした。酸性物質であるクロロフェノール類の解離を抑制するために、ろ過した試料0.5 mL に対し、メタノール0.55 mL と1 mol/L 塩酸0.05 mL 加えたものを試験溶液とした。

3.5 魚試料マトリックスの分析への影響

魚試料のタンパク質や脂質等マトリックス成分によるイオン化抑制又は促進の影響を調べた。

結果を表6に示す。ピーク面積比は0.95~1.15であり、イオン化への影響はほとんどないと考えられた。

表6 各10 ng/mL 混合標準溶液でのピーク面積比

	2-MCP	4-MCP	2,4-DCP	2,6-DCP	2,4,6-TCP
面積比 (a/b) ※	1.06	1.02	0.95	1.04	1.15

※a: マトリックス添加混合標準溶液, b: 検量線用混合標準溶液

3.6 添加回収試験結果

クロロフェノール類の閾値付近での回収率を確認するため、添加濃度は1 ng/g (1 ng/mL) とその10倍量とした。魚ブランク試験溶液の2-MCP, 4-MCP のピーク面積値が、0.5 ng/g 検量線用混合標準溶液 (1 ng/g 添加試料の試験溶液濃度に相当) のピーク面積値の18%程度検出したことから、魚試料への1 ng/g 添加時の定量は全

成分でマトリックス添加検量線用混合標準溶液を用い、それ以外は検量線用混合標準溶液を用いた。

評価は、精度管理の一般ガイドライン⁹⁾に準じて、回収率を評価した。

表 7~10 に結果を、図 5~10 に試料ブランクと 1 ng/g 又は 1 ng/mL 添加試料のクロマトグラムを示す。クロロフェノール類 5 項目すべてにおいて回収率の目標値 (70~120%) を満たすことを確認した。

以上の結果から、今回検討した分析法は、魚試料及び次亜塩素酸ナトリウム溶液試料中のクロロフェノール類 5 項目の分析に有効な方法であることが確認できた。

表 7 魚試料へ 1 ng/g 添加時の回収試験結果 (n=5)

	回収率 (%)	併行精度 (RSD%)
2-MCP	92	4.4
4-MCP	97	4.1
2,4-DCP	94	2.8
2,6-DCP	93	3.4
2,4,6-TCP	87	5.9

表 8 魚試料へ 10 ng/g 添加時の回収試験結果 (n=5)

	回収率 (%)	併行精度 (RSD%)
2-MCP	88	5.8
4-MCP	95	4.2
2,4-DCP	89	4.1
2,6-DCP	95	2.7
2,4,6-TCP	90	4.0

表 9 次亜塩素酸ナトリウム溶液試料へ 1 ng/mL 添加時の回収試験結果 (n=5)

	回収率 (%)	併行精度 (RSD%)
2-MCP	102	4.7
4-MCP	100	2.3
2,4-DCP	105	2.7
2,6-DCP	109	2.4
2,4,6-TCP	118	2.2

表 10 次亜塩素酸ナトリウム溶液試料へ 10 ng/mL 添加時の回収試験結果 (n=5)

	回収率 (%)	併行精度 (RSD%)
2-MCP	103	2.4
4-MCP	102	1.6
2,4-DCP	104	0.8
2,6-DCP	111	1.2
2,4,6-TCP	118	1.4

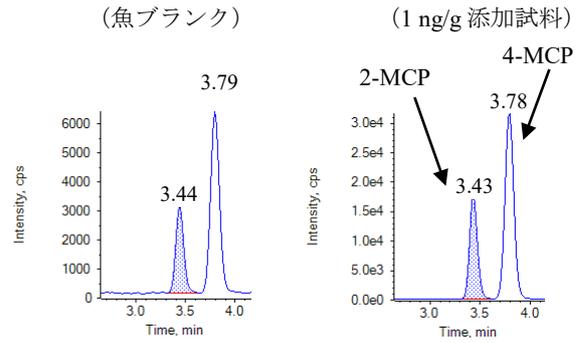


図 5 魚ブランクと 1 ng/g 添加試料 (2-MCP, 4-MCP)

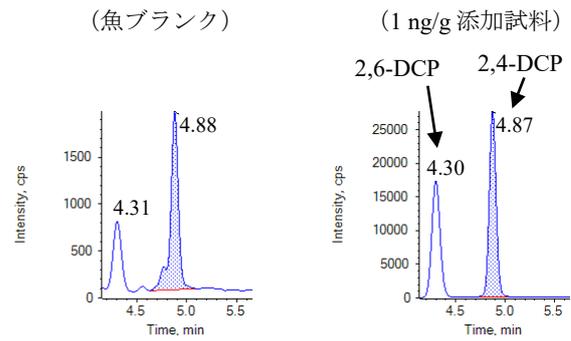


図 6 魚ブランクと 1 ng/g 添加試料 (2,4-DCP, 2,6-DCP)

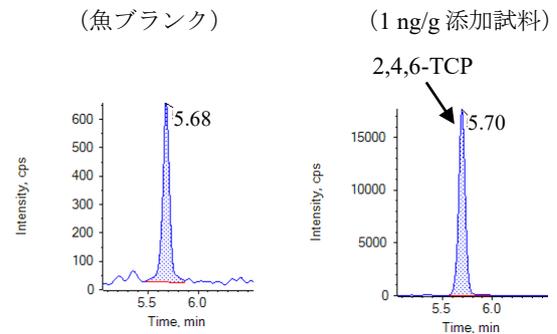


図 7 魚ブランクと 1 ng/g 添加試料 (2,4,6-TCP)

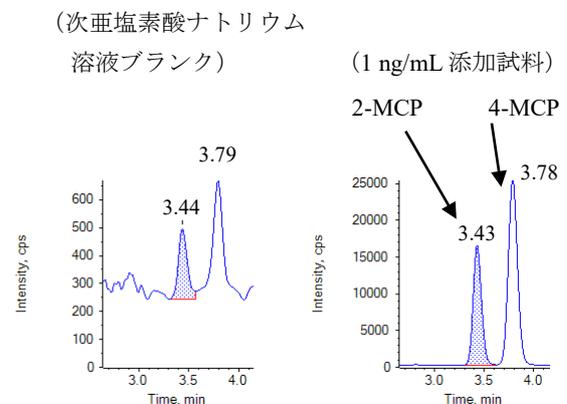


図 8 次亜塩素酸ナトリウム溶液ブランクと 1 ng/mL 添加試料 (2-MCP, 4-MCP)

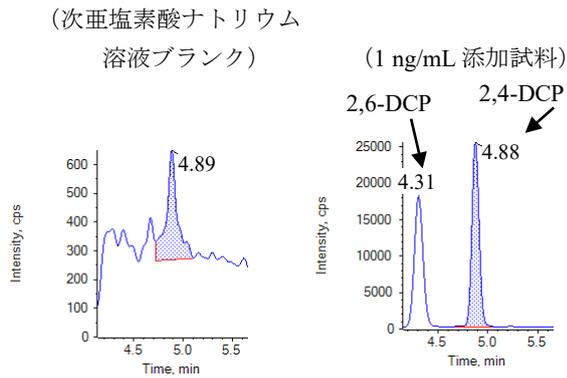


図9 次亜塩素酸ナトリウム溶液ブランクと1 ng/mL 添加試料 (2,4-DCP, 2,6-DCP)

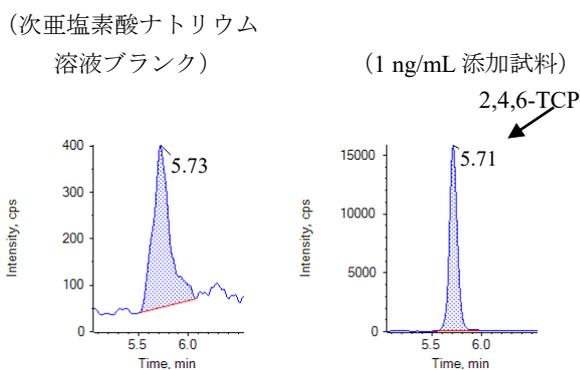


図10 次亜塩素酸ナトリウム溶液ブランクと1 ng/mL 添加試料 (2,4,6-TCP)

4 まとめ

魚試料及び次亜塩素酸ナトリウム溶液試料中に含まれるクロロフェノール類 5 項目 (2-MCP, 4-MCP, 2,4-DCP, 2,6-DCP, 2,4,6-TCP) を LC-MS/MS で定量分析する方法を検討した。LC-MS/MS 分析におけるイオン化法で、農薬分析等多くの分析で使用される ESI 法は、クロロフェノール類に対しては強度の高い特徴的なプロダクトイオンスペクトルが得られず、十分な感度が得られない項目があるとの報告²⁾があることから、APCI 法を用いた。これにより、5 項目すべてで強度の高いプロダクトイオンスペクトルが得られた。

魚試料の前処理法は、石井ら²⁾の方法を参考としたが、魚表面で次亜塩素酸ナトリウム溶液との反応によりクロロフェノール類が生成することを想定した検討であるため、試料からの抽出方法をホモジナイズと振とう抽出を組み合わせた方法から変更し、超音波と振とう抽出を組み合わせた方法とした。また、HLB カートリッジを

用いた精製工程では、固相の水分除去・乾燥方法で、吸引マニホールドによる通気乾燥前に遠心機での脱水を加えることで、回収率が向上した。次亜塩素酸ナトリウム溶液試料の前処理法は、精製や濃縮作業は行わず、フィルターろ過を行い、酸性物質であるクロロフェノール類の解離を抑制するための pH 調整のみ行ったものを試験溶液とした。

分析法の性能評価として、臭気の閾値で最も低濃度の 1 ng/g (1 ng/mL) とその 10 倍濃度の 2 濃度での添加回収試験を行った結果、クロロフェノール類 5 項目はいずれの濃度でも精度管理の一般ガイドライン⁹⁾の回収率の目標値 (70~120%) を満たした。

以上の結果により、今回検討した分析法は、魚試料及び次亜塩素酸ナトリウム溶液試料中のクロロフェノール類 5 項目を定量分析するのに有効な方法であることが確認できた。

文献

- 1)厚生労働省医薬・生活衛生局食品監視安全課長通知 薬生食監発 0614 第 3 号：牛乳等における異味異臭疑い事案の調査について、平成 30 年 6 月 14 日
- 2)石井里枝，他：食品を汚染したクロロフェノール類の LC/MS による分析，食衛誌 Vol.49(5)，356~360，2008
- 3)深谷哲也，他：人参の次亜塩素酸ナトリウム処理による 2,6-ジクロロフェノールの生成，日本食品工業学会誌，Vol.40(4)，244~249，1993
- 4)荻原勉，他：クロロフェノール類を異臭の原因物質とした甘納豆の苦情事例，東京健安研セ年報，54，227~230，2003
- 5)厚生省生活衛生局長通知 衛食第 85 号：大規模食中毒対策等について，平成 9 年 3 月 24 日
- 6)厚生労働省通知食安発第 1115001 号：食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて，平成 19 年 11 月 15 日
- 7)厚生労働省告示 第 261 号：水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法，平成 15 年 7 月 22 日
- 8)小高陽子，他：飲料水中のフェノール類分析過程における水分除去操作の影響，千葉衛研報告，29，56~59，2005
- 9)厚生省生活衛生局食品保健課長通知 衛食第 117 号：食品衛生検査施設等における検査等の業務の管理の実施について，平成 9 年 4 月 1 日

VIII 資 料

令和3年度化学物質環境実態調査 (*N*- (2,3-ジメチルフェニル) アントラニル酸, 別名：メフェナム酸)

環境科学課 水質担当

1 はじめに

福岡市では、環境省が実施している化学物質環境実態調査（以下、「エコ調査」とする。）に開始当初から毎年参加してきた。エコ調査は、一般環境中における化学物質の残留状況を把握することを目的に実施されており、分析法開発調査、初期環境調査、詳細環境調査及びモニタリング調査から構成されている¹⁾。そのうち、初期環境調査において令和3年度は、環境残留医薬品等（PPCPs）を含む環境リスクが懸念される化学物質について11物質群が調査対象とされており²⁾、博多湾の海水中に含まれる*N*- (2,3-ジメチルフェニル) アントラニル酸（以下、「メフェナム酸」とする。）については、福岡市保健環境研究所で分析を実施したのでその詳細について報告する。

メフェナム酸は解熱・消炎・鎮痛剤として使用される医薬品である³⁾。構造及び性状を表1に示す³⁾。博多湾環境保全計画では、生活関連化学物質の実態とその影響について注視していく必要があるとしており⁴⁾、本所でも過去のエコ調査等で医薬品の分析を積極的に実施してきた^{5~9)}。そこで、幅広い疾患に使用されるメフェナム酸を分析対象物質として選定した。

表1 構造及び性状等

メフェナム酸	
分子式	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂
分子量	241.29
CAS 番号	61-68-7
沸点	397.98℃
融点	230~231℃
水溶解度	20 mg/L (30℃)
蒸気圧	5.83 × 10 ⁻⁸ mmHg (25℃)
分配係数	5.12
pKa	4.2

2 方法

2.1 調査地点及び調査日

調査は令和3年11月9日に実施した。調査地点は博多湾の環境基準点のうち中部海域 C-4 地点を選定し、表層水のサンプリングを行った。調査地点を図1に示す。



図1 調査地点図（博多湾中部海域 C-4）

2.2 試薬等

2.2.1 標準品

標準品はメフェナム酸：東京化製工業製（98%以上）、サロゲート内標準物質はメフェナム酸 ¹³C₆: Honeywell 製（99%以上）を使用した。

2.2.2 その他試薬

メタノール：富士フィルム和光純薬製 LC/MS 用
メタノール：富士フィルム和光純薬製 残留農薬, PCB 試験用

ギ酸：富士フィルム和光純薬製 LC/MS 用
精製水：富士フィルム和光純薬製 超純水 LC/MS 用
固相カートリッジ：GLサイエンス製 InertSep PLS-2 (270 mg / 6 mL)

2.3 装置及び測定条件

LC-MS/MS の LC 部は島津製 LC-20Series, MS 部は AB SCIEX 製 QTRAP4500 を使用した。LC-MS/MS の条件を表2に示す。

表2 LC-MS/MS の測定条件

分析カラム	GL Science 製 Inert Sustain C18HP (100 mm×2.1 mm, 3.0 μm)
移動相	A 液 : 0.1%ギ酸水溶液 B 液:0.1%ギ酸メタノール
グラジエント	0→1 min A=60% B=40%
条件	1→6 min A=60%→5% B=40%→95% 6→15 min A=5% B=95% 15→16 min A=5%→60% B=95%→40% 16→20 min A=60% B=40%
流量	0.25 mL/min
カラム温度	40℃
注入量	5 μL
イオン化法	ESI-positive
イオン源温度	700℃
ESI キャピラリー電圧	5.5kV
検出モード	SRM
モニターイオン	メフェナム酸 (定量) m/z 242 > 224 (確認) m/z 242 > 209 メフェナム酸- ¹³ C ₆ (定量) m/z 248 > 230 (確認) m/z 248 > 215

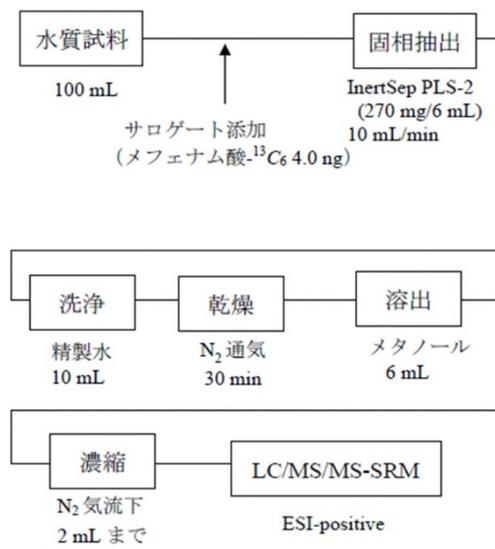


図2 分析フロー

及び IQL を算出した.

$$IDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1,1} \times 2$$

$$IQL = 10 \times \sigma_{n-1,1}$$

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

$\sigma_{n-1,1}$: IDL 算出のための測定値の標準標準偏差

2.4 分析方法

分析方法は「令和2年度化学物質分析法開発調査報告書」³⁾に準拠して行った. 水質試料 100 mL にサロゲート内標準液 (0.10 μg/mL, メタノール溶液) を 40 μL 添加し, 十分混和した後, メタノール 6 mL, 精製水 6 mL でコンディショニングした固相カートリッジに 10 mL/min の流量で通水した. 通水後, 固相カートリッジを精製水 10 mL で洗浄し, 窒素ガスを 30 分間通気し, 固相中の水分を除去し, メタノール 6 mL を用いて固相から共栓遠沈管に溶出した. 溶出後は, 窒素ガス気流下にて 40℃ で 2 mL 以下まで濃縮し, メタノールで 2 mL に定容した後, LC-MS/MS で分析した. 分析フロー³⁾ を図 2 に示す.

結果を表 3, 定量イオンのクロマトグラムを図 3 に示す. 「令和2年度化学物質分析法開発調査報告書」³⁾における IDL は 0.0074 μg/L となっており, 今回はこれよりも良好な結果となった.

表3 装置検出下限値(IDL)

平均値 (μg/L)	変動係数 (%)	IDL (μg/L)	IDL 試料換算値 (μg/L)	S/N 比
0.041	4.4	0.0070	0.00014	10

3 結果

3.1 装置検出下限値 (IDL) 及び定量下限値 (IQL)

「化学物質環境実態調査実施の手引き (令和2年度版)」¹⁰⁾に準拠し, 検量線の最低濃度 0.04 ng/mL の標準溶液を 7 回繰り返し LC-MS/MS に導入して分析し, 一連の分析値の標準偏差を求め, 以下の式により IDL

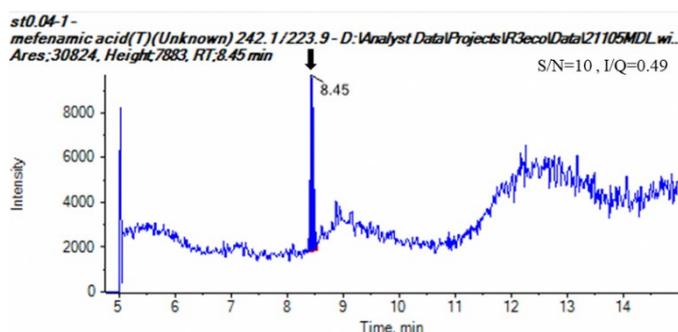


図3 IDL 測定クロマトグラム
(メフェナム酸定量イオン $m/z=242>224$)

3.2 測定方法の検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL)

「化学物質環境実態調査実施の手引き (令和2年度版)」¹⁰⁾ に準拠し、環境試料 (海水, メフェナム酸は不検出) に標準物質を 0.0016 µg/L となるように添加し、試料の前処理操作, 試験液の調製及び LC-MS/MS による測定までを行った。この操作を7回繰り返し、得られた分析値を試料濃度に換算して標本標準偏差を求め、以下の式により MDL 及び MQL を算出した。

$$MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1,M} \times 2$$

$$MQL = 10 \times \sigma_{n-1,M}$$

$t(n-1, 0.05)$: 危険率 5%, 自由度 n-1 の t 値 (片側)

n=7 の場合は 1.9432

$\sigma_{n-1,M}$: MDL 算出のための測定値の標本標準偏差

結果を表 4, 定量イオンのクロマトグラムを図 4 に示す。「令和2年度化学物質分析法開発調査報告書」³⁾ における MDL は 0.00016 µg/L, MQL は 0.00041 µg/L となっており、今回はこれよりも良好な結果となった。

表 4 測定方法の検出下限値(MDL)及び定量下限値 (MQL)

平均値 (µg/L)	変動 係数 (%)	MDL (µg/L)	MQL (µg/L)	サロゲート 回収率 (%)
0.0018	2.2	0.00015	0.00039	89

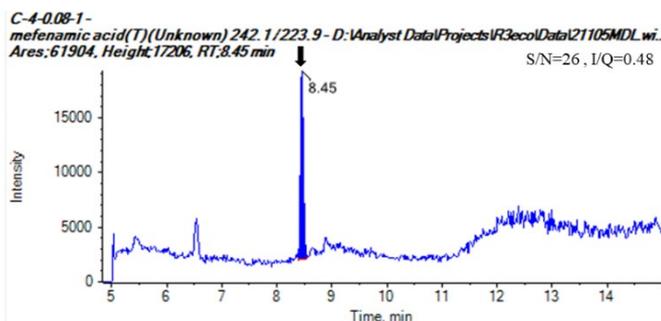


図 4 MDL 測定クロマトグラム
(メフェナム酸定量イオン m/z 242 > 224)

3.3 添加回収試験

「化学物質環境実態調査実施の手引き (令和2年度版)」¹⁰⁾ に準拠し、添加回収試験を実施した。環境試料 (海水) に標準物質を 0.0016 µg/L となるように添加し、前処理から LC-MS/MS による測定までを3回行い、以下の式により調査対象物質の回収率及びサロゲート回収率を算出した。

調査対象物質の回収率 (%) = (「標準物質を添加した試料の濃度」 - 「試料の濃度」) ÷ 「添加した標準物

質分の濃度」 × 100

サロゲート回収率 (%) = 「試料中のサロゲート内標準のピーク強度」 ÷ 「検量線のサロゲート内標準のピーク強度」 × 100

結果を表 5, 定量イオンのクロマトグラムを図 5 に示す。調査対象物質の回収率の分析基準は 70-120%, サロゲート回収率の分析基準は 50-120% であり、いずれもこの基準を満たしていた。

表 5 添加回収試験

平均値 (µg/L)	無添加 環境試料 (µg/L)	変動係数 (%)	回収率 (%)	サロゲート 回収率 (%)
0.0018	ND	3.1	115	106

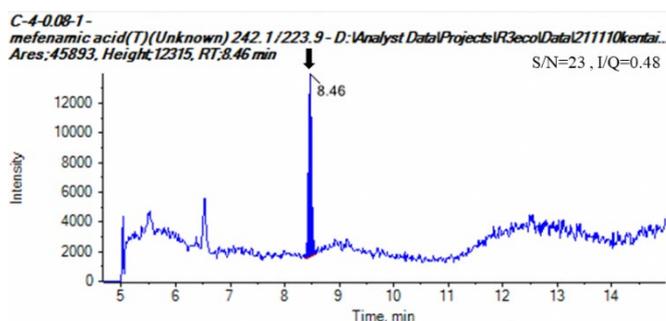


図 5 添加回収測定クロマトグラム
(メフェナム酸定量イオン m/z 242 > 224)

3.4 試料測定結果

博多湾中部海域 C-4 地点でサンプリングを行った環境試料について分析を行った結果、メフェナム酸は検出下限値未満であった。定量イオンのクロマトグラムを図 6 に示す。

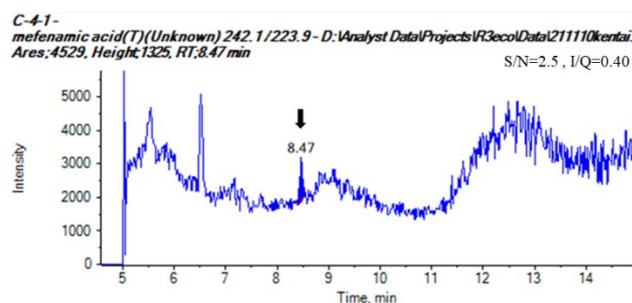


図 6 C-4 環境試料クロマトグラム
(メフェナム酸定量イオン m/z 242 > 224)

4 まとめ

博多湾中部海域 C-4 地点においてメフェナム酸の分析

を行った。その結果、メフェナム酸は検出下限値未満であった。

この調査は令和3年度化学物質環境実態調査委託業務として実施したもので、結果については、環境省で取りまとめ、今後の施策検討に活かされる。

文献

- 1) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課：令和2年度版化学物質と環境，令和3年3月
- 2) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課：令和3年度化学物質環境実態調査詳細要領，令和3年6月
- 3) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課：化学物質と環境令和2年度化学物質分析法開発調査報告書，令和4年2月
- 4) 福岡市環境局：博多湾環境保全計画（第二次），平成28年9月
- 5) 宇野映介，他：福岡市における水環境中のPPCPsの存在実態と季節変動および生態リスク初期評価，福岡市保健環境研究所報，39，51～57，2014
- 6) 宇野映介，他：福岡市における水環境中のPPCPsの存在実態と季節変動および生態リスク初期評価（Ⅱ），福岡市保健環境研究所報，40，61～66，2015
- 7) 山下紗矢香，他：平成27年度化学物質環境実態調査（*N,N*-ジメチルアセトアミド），福岡市保健環境研究所報，41，55～58，2016
- 8) 八兒裕樹，他：平成28年度化学物質環境実態調査，福岡市保健環境研究所報，42，146～151，2017
- 9) 八兒裕樹，他：LC-MS/MSを用いた環境水のカルバマゼピン，カフェイン及びケトプロフェンの一斉分析法の検討，福岡市保健環境研究所報，43，100～108，2018
- 10) 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（令和2年度），令和3年3月

令和3年度 水質関係苦情処理等依頼検査結果

環境科学課 水質担当・生物担当

1 環境局

依頼日	件名	項目	検体数	項目数	依頼部局
7月29日	地下水の水質調査	カドミウム, 全シアン, 鉛, 六価クロム, 砒素, 四塩化炭素, ふっ素等	4	92	環境保全課
3月18日	農業用水路水の水質調査	電気伝導度, 魚毒性試験	2	4	環境保全課
合計			6	96	

2 各区生活環境課

依頼日	件名	項目	検体数	項目数	依頼部局
6月17日	水路の油状物質調査	油種分析	1	1	東区生活環境課
11月16日	水路の油状物質調査	油種分析	1	1	東区生活環境課
3月14日	水路の油状物質調査	油種分析	1	1	東区生活環境課
合計			3	3	

3 その他

依頼日	件名	項目	検体数	項目数	依頼部局
12月16日	船舶衝突に伴う博多湾油流出事故調査	ノルマルヘキサン抽出物質	4	4	港湾空港局 みなと環境政策課
合計			4	4	

環境 DNA 技術を用いた魚類モニタリング調査手法の検討

環境科学課 生物担当

1 はじめに

本市では博多湾環境保全計画を推進するための現状把握・施策評価の一環として、能古島及び志賀島のアマモ場にて捕獲による魚類のモニタリング調査を行っている。近年、環境 DNA メタバーコーディング法を用いた魚類のモニタリング調査手法が開発されており、捕獲調査に劣らない精度を持つことが報告されている¹⁾。今回、前述した魚類の捕獲調査と環境 DNA メタバーコーディング法による調査（以下、「環境 DNA 調査」とする。）を同時に行い、結果を比較したため報告する。

2 方法

2.1 調査地点及び調査時期

博多湾に位置する能古島及び志賀島のアマモ場 2 地点（図 1）において、魚類の捕獲調査及び環境 DNA 調査を同時に行った。調査は、年 4 回の頻度で大潮の干潮時に行った。



図 1 調査地点

2.2 令和元年度～令和 2 年度調査

2.2.1 調査日

原則として、魚類の捕獲調査及び環境 DNA 調査を同時に行った。能古島調査は、令和元年 10 月 11 日、令和 2 年 1 月 10 日、4 月 22 日及び 7 月 19 日に行った。ただし、令和元年 10 月 11 日の調査では捕獲調査のみを実施し、環境 DNA 調査は令和元年 11 月 11 日に実施した。

志賀島調査は、令和元年 10 月 13 日、令和 2 年 1 月 11 日、4 月 23 日及び 7 月 20 日に行った。ただし、令和 2 年 1 月 11 日の調査では捕獲調査のみを実施し、環境 DNA

調査は令和 2 年 1 月 24 日に実施した。

2.2.2 調査方法

1) 捕獲調査

アマモ場を中心に地引網（長さ 10 m、高さ 1.5 m、目合 1 mm）を用い、約 30 m の距離を 2 回引網して魚類を捕獲した。

2) 環境 DNA 調査

(1) 採水

捕獲調査を行ったアマモ場の中心で表層水をあらかじめ次亜塩素酸ナトリウム溶液で除染したポリエチレン製の容器に 1 L 採水し、DNA 分解抑制のため 10%塩化ベンザルコニウム液を 1 mL 添加した。

(2) 分析

採水した試料は、外部検査機関に環境 DNA メタバーコーディング法による分析を依頼した。プライマーは MiFish-U²⁾ 及び MiFish-E²⁾ の混合プライマーを使用した。

分析結果から得られた代表配列のうち、リード数が 100 未満のものは除外し、BLAST 検索結果の塩基配列の相同性が 97%以上合致した魚種の中から、過去の生息状況調査の結果を考慮して検出魚種を判断した。魚種間で MiFish 領域の配列に差がなく、複数種候補がある場合は、検出された魚種の分布域と過去の捕獲調査結果から種を特定した。魚種の分布域と過去の捕獲調査結果から特定できない場合は、属名までの識別又は複合種群とした。

2.3 令和 3 年度調査

2.3.1 調査日

環境 DNA 調査は、能古島で令和 3 年 4 月 28 日、7 月 21 日、10 月 20 日、令和 4 年 1 月 18 日、志賀島で令和 3 年 4 月 26 日、7 月 22 日、10 月 21 日、令和 4 年 1 月 17 日に実施した。捕獲調査は能古島および志賀島ともに令和 3 年 4 月 26 日、7 月 22 日、10 月 19 日、令和 4 年 1 月 17 日に実施した。

2.3.2 調査方法

1) 捕獲調査

2.2.2 1)と同様の方法で行った。

2) 環境 DNA 調査

(1) 採水

捕獲調査を行ったアマモ場周辺の 5 か所にて、表層水及び底層水を 1 L ずつ採水し混合した後、ステリベクス（孔径 0.45 μm , Merck）を用いて、最大 1 L 現地でもろ過を行った。ろ過後はステリベクス内の水分を除去し、

DNA 分解防止のため RNAlater™ Solution (Thermo Fisher Scientific) を 2 mL 添加した。実験室に持ち帰った後、-20℃で凍結させたものを試料とした。

(2) 分析

2.2.2 2) (2)と同様の方法で行った。

3 結果

3.1 令和元年度～令和2年度調査

表1に能古島、表2に志賀島で確認(検出)された種数を示す。また、表5、6に両調査で確認(検出)された魚種の一覧を示す。一致率は、捕獲調査の確認種に対する環境DNA調査の検出種の比率であり、捕獲調査で確認された種を環境DNA調査でどの程度検出できたかを示している。

能古島では、捕獲調査で21種、環境DNA調査で40種が確認(検出)された。志賀島では、捕獲調査で26種、環境DNA調査では17種が確認(検出)され、環境DNA調査で検出された種の方が少なく、能古島とは異なる傾向だった。一致率は能古島で0～62%、志賀島で0～42%の範囲だった。

3.2 令和3年度調査

表3に能古島、表4に志賀島で確認(検出)された種数を示す。また、表7、8に両調査で確認(検出)された魚種の一覧を示す。能古島では、捕獲調査で22種、環境DNA調査では34種、志賀島では、捕獲調査で32種、環境DNA調査で33種が確認(検出)された。両地点とも環境DNA調査の検出種数の方が多かった。一致率は能古島で25～50%、志賀島で0～63%の範囲だった。

表1 能古島調査結果(令和元年度～令和2年度調査)

能古島	R1.10	R2.1	R2.4	R2.7	種数
捕獲確認種数	10	2	7	13	21
環境DNA検出種数	16	24	6	14	40
両調査で確認(検出)	3	0	2	8	12
一致率	30%	0%	29%	62%	57%

表2 志賀島調査結果(令和元年度～令和2年度調査)

志賀島	R1.10	R2.1	R2.4	R2.7	種数
捕獲確認種数	15	8	10	12	26
環境DNA検出種数	3	7	5	9	17
両調査で確認(検出)	0	1	3	5	8
一致率	0%	13%	30%	42%	31%

表3 能古島調査結果(令和3年度調査)

能古島	R3.4	R3.7	R3.10	R4.1	種数
捕獲確認種数	10	8	10	4	22
環境DNA検出種数	10	19	24	6	34
両調査で確認(検出)	5	3	5	1	14
一致率	50%	38%	50%	25%	64%

表4 志賀島調査結果(令和3年度調査)

志賀島	R3.4	R3.7	R3.10	R4.1	種数
捕獲確認種数	8	22	8	5	32
環境DNA検出種数	6	17	21	5	33
両調査で確認(検出)	1	7	5	0	14
一致率	13%	32%	63%	0%	44%

4 まとめ

能古島及び志賀島のアマモ場において、地引網による魚類の捕獲調査と環境DNAメタバーコーディング法を同時に行い、結果の比較を行った。捕獲調査の確認種に対する一致率は0～63%の範囲であり、捕獲調査で確認されたが環境DNA調査では検出されなかった種が見られた。一方で、捕獲調査で確認されなかったが環境DNA調査で検出された種も見られた。また、環境DNA調査の検出種数は採水地点を増やすほど、一地点あたりの採水回数を増やすほど増加することが報告されている³⁾。今後は環境DNA調査の検出種数の向上並びに捕獲調査との一致率向上に向け、採水方法や分析結果の解析方法について検討していく。

文献

- 1) 北川哲郎, 他: 河川水辺の国勢調査(魚類)における環境DNAメタバーコーディング解析の適用事例分析, 河川技術論文集, 第26巻, 319～324, 2020年6月
- 2) 一般社団法人環境DNA学会: 環境DNA調査・実験マニュアル Ver. 2.2, 61～62, 2020年4月
- 3) 環境省自然環境局生物多様性センター: 環境DNA分析技術を用いた淡水魚類調査手法の手引き 第2版, 53～56, 2021年6月

表5 令和元年度～2年度調査結果（能古島）

科名	種名	R1.10		R2.1		R2.4		R2.7		種数	
		捕獲	DNA	捕獲	DNA	捕獲	DNA	捕獲	DNA	捕獲	DNA
アイゴ	アイゴ	○	●						●	○	●
アイナメ	クジメ		●		●	○		○	●	○	●
アカエイ	アカエイ		●								●
アジ	マアジ				●						●
	ヒラマサ				●						●
イサキ	イサキ				●						●
	コショウダイ				●						●
イソギンボ	イダテンギンボ		●								●
	イソギンボ		●								●
ウナギ	ニホンウナギ				●						●
ウミタナゴ	ウミタナゴ属		●		●	○		○	●	○	●
カタクチイワシ	カタクチイワシ						●				●
カレイ	マコガレイ						●				●
カワハギ	アミメハギ	○		○		○		○		○	
	カワハギ							○		○	
	ウマヅラハギ				●						●
キス	シロギス	○			●					○	●
ゴンズイ	ゴンズイ	○	●					○	●	○	●
ササウシノシタ	ササウシノシタ	○								○	
サバ	サワラ				●						●
シマイサキ	シマイサキ								●		●
スズキ	スズキ					○	●			○	●
スズメダイ	オヤビッチャ				●						●
タイ	クロダイ		●		●				●		●
	マダイ				●						●
タウエガジ	ダイナンギンボ		●		●						●
トウゴロウイワシ	トウゴロウイワシ								●		●
ニシキギンボ	ギンボ					○				○	
ニシン	サツバ属		●								●
ネズッコ	ハタタテヌメリ				●						●
ハゼ	ニクハゼ							○		○	
	シロウオ	○								○	
	ヒメハゼ	○		○				○	●	○	●
	ツマグロスジハゼ	○								○	
	スジハゼ	○						○	●	○	●
	アカオビシマハゼ		●		●		●	○	●	○	●
ヒモハゼ				●						●	
ハタ	アカイサキ				●						●
ヒイラギ	ヒイラギ				●				●		●
ヒメジ	ヒメジ							○		○	
フグ	トラフグ属	○	●		●	○	●	○	●	○	●
ベラ	イラ				●						●
ボラ	ボラ		●		●		●		●		●
ミシマオコゼ	ミシマオコゼ				●						●
メジナ	メジナ				●			○	●	○	●
メバル	メバル属					○				○	
ヨウジウオ	ヨウジウオ		●					○		○	●
	タツノオトシゴ		●								●
	サンゴタツ		●								●
計		10	16	2	24	7	6	13	14	21	40

表 6 令和元年度～2年度調査結果（志賀島）

科名	種名	R1.10		R2.1		R2.4		R2.7		種数	
		捕獲	DNA	捕獲	DNA	捕獲	DNA	捕獲	DNA	捕獲	DNA
アイゴ	アイゴ	○						○	●	○	●
アイナメ	クジメ					○		○	●	○	●
アカエイ	アカエイ		●								●
アジ	マアジ				●						●
イソギンボ	ニジギンボ							○		○	
	ナベカ								●		●
	ホシギンボ								●		●
ウシノシタ	クロウシノシタ				●					●	
ウミタナゴ	ウミタナゴ属	○						○	●	○	●
カジカ	アナハゼ					○		○		○	
	アサヒアナハゼ					○				○	
カタクチイワシ	カタクチイワシ	○			●					○	●
カワハギ	アミメハギ	○		○				○	●	○	●
	カワハギ	○						○		○	
	ヨソギ	○								○	
キス	シロギス	○								○	
ゴンズイ	ゴンズイ	○				○	●	○		○	●
シマイサキ	シマイサキ	○								○	
	コトヒキ			○						○	
スズキ	スズキ				●						●
タイ	クロダイ		●		●				●		●
タウエガジ	ダイナンギンボ						●				●
	タウエガジ			○						○	
タカノハダイ	タカノハダイ					○				○	
ニシキギンボ	ギンボ			○		○				○	
ハオコゼ	ハオコゼ	○		○						○	
ハゼ	シロウオ	○								○	
	ヒメハゼ	○		○						○	
	スジハゼ					○		○		○	
ヒイラギ	ヒイラギ							○		○	
フエダイ	シロダイ	○								○	
フグ	トラフグ属	○		○	●	○	●	○	●	○	●
ボラ	ボラ		●		●		●		●		●
メバル	メバル属					○	●			○	●
ヨウジウオ	ヨウジウオ	○		○		○		○		○	
計		15	3	8	7	10	5	12	9	26	17

表 7 令和3年度調査結果（能古島）

科名	種名	R3.4		R3.7		R3.10		R4.1		種数	
		捕獲	DNA	捕獲	DNA	捕獲	DNA	捕獲	DNA	捕獲	DNA
アイゴ	アイゴ			○			●			○	●
アイナメ	クジメ	○			●					○	●
アカエイ	アカエイ				●		●				●
イソギンポ	イダテギンポ						●				●
	イソギンポ				●						●
	ナベカ				●				●		●
ウミタナゴ	ウミタナゴ属	○	●		●		●			○	●
カジカ	アナハゼ	○								○	
カタクチイワシ	カタクチイワシ		●				●				●
カレイ	マコガレイ		●		●				●		●
カワハギ	アミメハギ			○	●		●			○	●
キス	シロギス					○	●			○	●
ゴンズイ	ゴンズイ				●		●				●
サヨリ	サヨリ		●								●
スズキ	スズキ	○		○			●		●	○	●
	ヒラスズキ		●								●
タイ	クロダイ				●		●				●
	ヘダイ				●		●				●
	キチヌ						●				●
タウエガジ	ダイナンギンポ						●				●
	タウエガジ			○						○	
	ムスジガジ								●		●
ツバクロエイ	ツバクロエイ				●					●	
トウゴロウイワシ	トウゴロウイワシ				●		●			●	
ニシキギンポ	ギンポ	○	●							○	●
ニシン	サッパ属						●				●
ネズッコ	ネズミゴチ・ヌメリゴチ・ヨメゴチ複合種群				●		●				●
ハゼ	ニクハゼ	○		○						○	
	シロウオ					○				○	
	ヒメハゼ	○	●			○	●	○		○	●
	ツマグロスジハゼ					○				○	
	スジハゼ				●			○		○	●
	アカオビシマハゼ				●	○	●			○	●
モヨウハゼ						●				●	
ヒイラギ	ヒイラギ				●	○	●		●	○	●
フグ	トラフグ属	○	●	○	●		●	○	●	○	●
ボラ	ボラ		●		●		●				●
メジナ	メジナ			○	●		●			○	●
メバル	メバル属	○	●				●			○	●
ヨウジウオ	ヨウジウオ	○		○		○		○		○	
	ヒメタツ					○				○	
	オクヨウジ					○				○	
計		10	10	8	19	10	24	4	6	22	34

表 8 令和3年度調査結果（志賀島）

科名	種名	R3.4		R3.7		R3.10		R4.1		種数	
		捕獲	DNA	捕獲	DNA	捕獲	DNA	捕獲	DNA	捕獲	DNA
アイゴ	アイゴ			○			●			○	●
アイナメ	クジメ	○		○	●					○	●
アカエイ	アカエイ				●						●
イソギンボ	イソギンボ				●		●	○		○	●
	イダテンギンボ						●				●
	ナベカ				●		●				●
	ニジギンボ			○						○	
ウシノシタ	クロウシノシタ	○					●			○	●
ウミタナゴ	ウミタナゴ属			○	●					○	●
カジカ	アナハゼ			○						○	
カタクチイワシ	カタクチイワシ		●				●				●
カレイ	マコガレイ				●						●
カワハギ	アミメハギ			○		○				○	
	カワハギ			○						○	
キス	シロギス			○	●	○	●			○	●
キュウリウオ	アユ							○		○	
ゴンズイ	ゴンズイ			○	●		●			○	●
サバ	サワラ						●				●
タイ	クロダイ		●		●		●				●
	マダイ			○						○	
タウエガジ	ガズナギ	○								○	
タカノハダイ	タカノハダイ	○								○	
ダツ	ダツ				●						●
トウゴロウイワシ	トウゴロウイワシ				●		●				●
ドチザメ	ドチザメ			○						○	
ニシキギンボ	ギンボ	○								○	
ニシン	コノシロ		●				●				●
	サツバ属						●				●
ネズッコ	ネズミゴチ・ヌメリゴチ・ヨメゴチ複合種群		●	○		○		○		○	●
	セトヌメリ・トビスメリ複合種群								●		●
	ハナビヌメリ								●		●
ハゼ	シロウオ							○		○	
	ヒメハゼ					○		○		○	
	スジハゼ			○		○	●			○	●
	アカオビシマハゼ						●				●
	セジロハゼ				●						●
	シモフリシマハゼ	○								○	
カツワハゼ						●				●	
ヒイラギ	ヒイラギ			○	●					○	●
ヒメジ	ヨメヒメジ			○						○	
ヒラメ	ヒラメ				●						●
フエフキダイ	イトフエフキ					○	●			○	●
フグ	トラフグ属	○	●	○	●	○	●		●	○	●
バラ	キュウセン	○		○		○	●			○	●
	ホンバラ			○	●					○	●
ボラ	ボラ		●				●		●		●
メジナ	メジナ				●		●		●		●
メバル	メバル属			○						○	
	カサゴ			○						○	
ヨウジウオ	ヨウジウオ			○						○	
	タツノオトシゴ			○						○	
計		8	6	22	17	8	21	5	5	32	33

PM_{2.5} 成分組成（令和 3 年度）

環境科学課 大気担当

1 はじめに

福岡市では、平成 22 年 3 月 31 日に改正された「大気汚染防止法第 22 条の規定に基づく大気汚染の常時監視に関する事務の処理基準について」¹⁾に基づき、平成 23 年秋季より PM_{2.5} の成分測定を市役所測定局（以下、「市役所局」とする。）で開始した。地域特性の把握のため、平成 25 年度からは元岡測定局（以下、「元岡局」とする。）を追加し、成分測定を行っている。

本報告では、令和 3 年度に実施した市役所局及び元岡局における PM_{2.5} 質量濃度並びに PM_{2.5} の主要成分であるイオン成分、炭素成分及び無機元素成分の測定結果について述べる。

2 方法

2.1 調査地点及び調査期間

調査地点である大気常時監視測定局の市役所局（北緯 33 度 35 分，東経 130 度 24 分）及び元岡局（北緯 33 度 35 分，東経 130 度 15 分）を図 1 に示す。市役所局は、本市の中心地である天神に位置する一般環境大気測定局である。用途区分は商業地域であり、周辺には多くの商業施設が立ち並ぶとともに、交通の要所となっているため、交通量は非常に多い。元岡局は、市役所局から西に約 14 km の場所に位置する一般環境大気測定局である。用途区分は市街化調整区域であり、周辺には住宅と田畑があり、付近の道路の交通量はさほど多くない。

調査は、以下の期間の午前 10 時から翌日の午前 9 時までとし、毎日実施した。

- ・ 春季（令和 3 年 5 月 13 日～5 月 27 日）
- ・ 夏季（令和 3 年 7 月 22 日～8 月 5 日）
- ・ 秋季（令和 3 年 10 月 21 日～11 月 4 日）
- ・ 冬季（令和 4 年 1 月 20 日～2 月 3 日）

2.2 試料採取及び測定方法

試料採取及び測定方法は、「大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分測定マニュアル」²⁾に従った。

試料採取は、すべての地点でローボリウムエアサンプラー（Thermo scientific 製：FRM2000）を用いて行った。

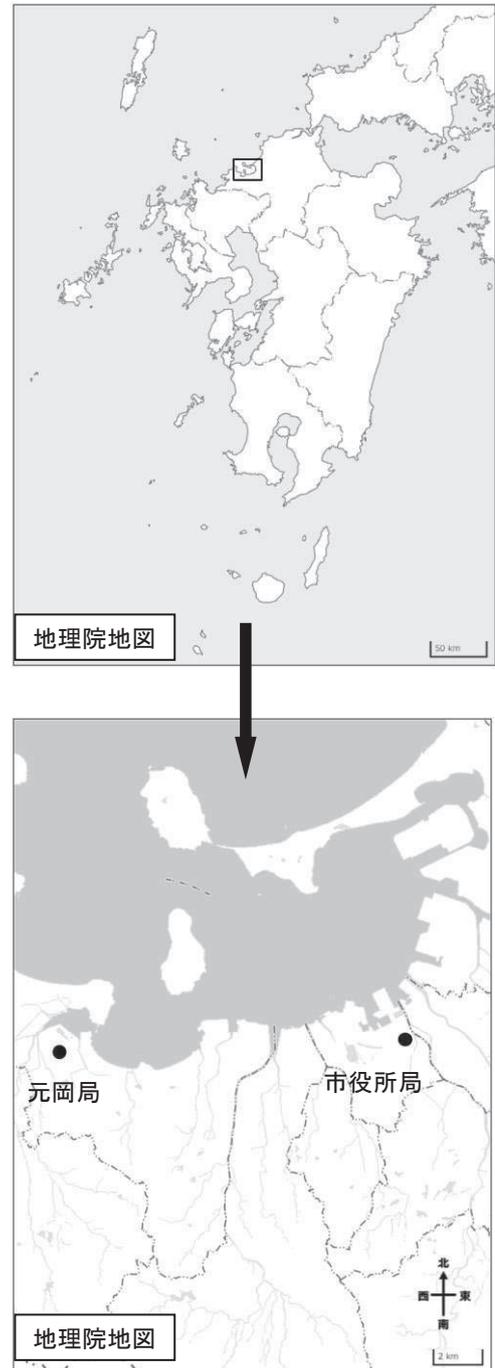


図 1 調査地点

フィルターは、サポートリング付き PTFE フィルター（Whatman 製）及び石英フィルター（Pall 製）を使用した。

PM_{2.5} 質量濃度は、捕集前後に PTFE フィルターを温度 21.5±1.5℃、相対湿度 35±5%の室内で 24 時間以上静置したものを秤量し、捕集前後の差によって求めた。

イオン成分は、石英フィルターの 1/4 片を超純水 10 mL で 20 分間超音波抽出し、孔径 0.45 μm の PTFE ディスクフィルターでろ過後、イオンクロマトグラフ（Dionex 製：ICS-1100, 2100）で測定した。測定項目は SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ の 8 項目とした。

炭素成分は、石英フィルターの 1 cm² を使用し、カーボンアナライザー（Sunset Laboratory 製：ラボモデル）で IMPROVE プロトコルに従い測定した。測定項目は OC1, OC2, OC3, OC4, EC1, EC2, EC3, OCPyro とした。有機炭素（OC）は OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OCPyro、元素炭素（EC）は EC = EC1 + EC2 + EC3 - OCPyro で算出した。

Si を除く無機元素成分は、PTFE フィルターの 1/2 片をマイクロウェーブ（Perkin Elmer 製：Multiwave（春季）、Anton Paar 製：Multiwave Pro（夏季・秋季・冬季））で酸分解した後、ICP-MS（Thermo scientific 製：iCAP RQ）で測定した。測定項目は、Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Hf, W, Ta, Th, Pb の 29 項目とした。Si は、捕集フィルターを蛍光 X 線分析装置（BRUKER 製：S2 RANGER）で測定した。

3 結果

3.1 PM_{2.5} 質量濃度と各成分

PM_{2.5} 質量濃度、イオン成分、炭素成分及び無機元素成分の測定結果について、各季節及び年間の平均濃度を算出した。なお、イオン成分、炭素成分及び無機元素成分の濃度算出にあたり、検出下限値未満については検出下限値の 1/2 の値を使用した。

3.1.1 PM_{2.5} 質量濃度

PM_{2.5} 質量濃度の測定結果を表 1 に示す。年間平均濃度（濃度範囲）は、市役所局では 11.2 μg/m³（2.9～34.8 μg/m³）、元岡局では 10.9 μg/m³（2.4～32.9 μg/m³）であった。

表 1 PM_{2.5} 質量濃度

	春季	夏季	秋季	冬季	年間
市役所局	10.3	8.8	11.8	14.0	11.2
最小値	2.9	4.5	4.5	4.6	2.9
最大値	20.2	15.6	20.8	34.8	34.8
元岡局	9.9	8.2	12.1	13.5	10.9
最小値	2.4	4.1	4.6	3.4	2.4
最大値	24.5	15.2	21.1	32.9	32.9

（単位：μg/m³）

3.1.2 イオン成分

PM_{2.5} イオン成分の測定結果を表 2 に示す。各イオン成分合計の年間平均濃度（濃度範囲）は、市役所局で 5.1 μg/m³（1.1～25 μg/m³）、元岡局で 5.1 μg/m³（1.6～20 μg/m³）であった。

イオン成分中では SO₄²⁻ の割合が最も多く（年間平均濃度：市役所局 2.5 μg/m³、元岡局 2.4 μg/m³）、次いで NH₄⁺（年間平均濃度：市役所局 1.3 μg/m³、元岡局 1.4 μg/m³）であった。

表 2 PM_{2.5} イオン成分

	春季	夏季	秋季	冬季	年間	
SO ₄ ²⁻	2.0	2.1	2.8	3.1	2.5	
NO ₃ ⁻	0.46	0.077	0.59	2.9	1.0	
Cl ⁻	0.021	0.015	0.030	0.11	0.043	
NH ₄ ⁺	0.89	0.86	1.3	2.3	1.3	
Na ⁺	0.075	0.086	0.070	0.089	0.080	
市役所局	K ⁺	0.053	0.023	0.077	0.10	0.064
Ca ²⁺	0.097	0.047	0.084	0.040	0.067	
Mg ²⁺	0.011	0.008	0.007	0.012	0.010	
合計	3.6	3.2	5.0	8.7	5.1	
最小値	0.9	1.1	1.5	1.8	0.9	
最大値	6.8	7.7	9.9	25	25	
元岡局	SO ₄ ²⁻	1.9	2.3	2.6	2.7	2.4
NO ₃ ⁻	0.84	0.082	0.77	2.5	1.1	
Cl ⁻	0.055	0.036	0.069	0.15	0.078	
NH ₄ ⁺	1.1	1.0	1.4	2.1	1.4	
Na ⁺	0.067	0.083	0.057	0.080	0.072	
K ⁺	0.066	0.029	0.068	0.092	0.064	
Ca ²⁺	0.041	0.027	0.025	0.022	0.029	
Mg ²⁺	0.005	0.005	0.007	0.010	0.007	
合計	4.1	3.6	5.0	7.7	5.1	
最小値	0.9	1.0	1.6	1.7	0.9	
最大値	9.0	9.3	9.1	20	20	

（単位：μg/m³）

3.1.3 無機元素成分

PM_{2.5}無機元素成分の測定結果を表4に示す。年間平均

濃度（濃度範囲）は、市役所局で 640 ng/m³（110～5200 ng/m³），元岡局で 520 ng/m³（95～6700 ng/m³）であった。

表4 PM_{2.5}無機元素成分

	春季	夏季	秋季	冬季	年間		春季	夏季	秋季	冬季	年間
Na	81	98	69	78	81	Na	76	78	65	75	73
Al	83	26	52	49	53	Al	94	34	41	33	50
Si	460	65	220	150	220	Si	420	45	180	130	200
K	98	40	94	120	87	K	100	40	85	100	82
Ca	120	51	60	42	69	Ca	40	22	37	28	32
Sc	0.019	0.0044	0.0078	0.0071	0.0097	Sc	0.021	0.0028	0.0060	0.0055	0.087
Ti	5.8	1.8	3.5	3.2	3.6	Ti	5.2	1.4	2.9	2.4	3.0
V	1.1	0.69	0.46	0.57	0.70	V	0.95	0.58	0.42	0.45	0.60
Cr	0.78	0.45	0.89	1.1	0.79	Cr	0.64	1.5	1.6	1.5	1.3
Mn	6.6	2.0	4.5	4.9	4.5	Mn	3.2	1.0	3.4	2.7	2.6
Fe	130	43	76	68	78	Fe	82	30	63	45	55
Co	0.069	0.041	0.031	0.043	0.046	Co	0.054	0.039	0.034	0.038	0.041
Ni	1.2	0.93	0.70	0.82	0.92	Ni	0.96	0.95	0.94	0.90	0.94
Cu	1.6	1.2	1.9	2.8	1.9	Cu	2.8	0.97	1.6	1.8	1.8
Zn	20	12	17	22	18	Zn	11	7.7	18	20	14
As	1.1	0.34	0.89	1.7	1.0	As	1.0	0.34	0.96	1.4	0.93
市役所局 Se	0.58	0.35	0.60	0.75	0.57	元岡局 Se	0.56	0.34	0.60	0.71	0.55
Rb	0.29	0.11	0.27	0.33	0.25	Rb	0.29	0.082	0.22	0.26	0.21
Mo	0.39	0.33	0.41	0.50	0.41	Mo	0.33	0.29	0.47	0.69	0.44
Sb	0.58	0.33	0.63	0.80	0.58	Sb	0.37	0.73	0.76	0.83	0.67
Cs	0.034	0.011	0.032	0.039	0.029	Cs	0.031	0.0084	0.028	0.034	0.025
Ba	5.3	5.3	4.8	3.4	4.7	Ba	4.3	4.7	4.8	7.0	5.2
La	0.072	0.023	0.052	0.057	0.051	La	0.063	0.020	0.044	0.044	0.043
Ce	0.11	0.030	0.061	0.061	0.066	Ce	0.11	0.023	0.045	0.043	0.055
Sm	0.0069	0.0019	0.0031	0.0031	0.0037	Sm	0.0081	0.0015	0.0026	0.025	0.0037
Hf	0.0088	0.0048	0.0081	0.0068	0.0071	Hf	0.0099	0.0036	0.0064	0.0039	0.0060
W	0.15	0.26	0.19	0.15	0.19	W	0.13	0.21	0.17	0.11	0.16
Ta	0.0035	0.0015	0.0020	0.0006	0.0019	Ta	0.0015	0.0013	0.0004	0.0005	0.0009
Th	0.014	0.0030	0.0073	0.0062	0.0077	Th	0.017	0.0024	0.0065	0.0050	0.0076
Pb	4.6	1.8	4.1	6.4	4.3	Pb	4.3	1.3	4.1	5.6	3.8
合計	1000	350	610	560	640	合計	860	270	510	460	520
最小値	130	110	230	180	110	最小値	110	95	270	130	95
最大値	5200	870	1200	1100	5200	最大値	6700	630	840	1100	6700

(単位：ng/m³)

3.1.4 炭素成分

PM_{2.5}炭素成分の測定結果を表3に示す。年間平均濃度（濃度範囲）は、市役所局でOC：2.8μg/m³（1.4～4.9μg/m³）、EC：0.78μg/m³（0.12～2.4μg/m³）、元岡局でOC：2.3μg/m³（0.81～4.6μg/m³）、EC：0.52μg/m³（0.024～2.0μg/m³）であった。

表3 PM_{2.5}炭素成分

		春季	夏季	秋季	冬季	年間
市役所局	OC	2.7	2.8	3.3	2.7	2.9
	最小値	1.5	1.9	1.6	1.4	1.4
	最大値	4.1	3.5	4.9	4.9	4.9
	EC	0.81	0.70	0.70	0.91	0.78
	最小値	0.15	0.13	0.26	0.25	0.13
	最大値	1.3	1.5	1.2	2.4	2.4
元岡局	OC	2.2	2.3	2.6	2.1	2.3
	最小値	0.97	1.9	1.4	0.81	0.81
	最大値	4.6	3.0	4.4	3.7	4.6
	EC	0.42	0.28	0.63	0.76	0.52
	最小値	0.024	0.13	0.21	0.19	0.024
	最大値	1.0	0.42	1.2	2.0	2.0

（単位：μg/m³）

3.2 PM_{2.5}成分組成

PM_{2.5}成分組成を表5に示す。年間平均でPM_{2.5}質量濃度に対する割合が高い成分は、市役所局ではSO₄²⁻が22%、OCが25%、元岡局ではSO₄²⁻が22%、OCが21%であった。

表5 PM_{2.5}成分組成

		春季	夏季	秋季	冬季	年間	
市役所局	SO ₄ ²⁻	19	24	24	22	22	
	NO ₃ ⁻	4.4	0.88	5.0	21	9.0	
	NH ₄ ⁺	8.6	9.7	11	16	12	
	その他イオン	2.5	2.0	2.3	2.5	2.3	
	OC	26	31	28	20	25	
	EC	7.9	8.0	5.9	6.5	7.0	
	無機元素	9.9	4.0	5.1	4.0	5.7	
	その他	22	20	19	8.1	16	
	元岡局	SO ₄ ²⁻	19	28	21	20	22
		NO ₃ ⁻	8.5	1.0	6.4	19	9.7
NH ₄ ⁺		11	12	11	15	13	
その他イオン		2.4	2.2	1.9	2.7	2.3	
OC		22	28	22	16	21	
EC		4.3	3.4	5.2	5.7	4.8	
無機元素		8.7	3.3	4.2	3.4	4.8	
その他		24	21	28	18	23	

（単位：%）

文献

- 1)環境省：大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気の汚染の常時監視に関する事務の処理基準について、2010
- 2)環境省：大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分測定マニュアル、2019

令和3年度 福岡市の酸性雨調査結果

環境科学課 大気担当

1 はじめに

酸性雨は大気中の汚染物質が地表に沈着することで土壌、湖沼などを酸性化する原因となる。福岡市では、全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部会による酸性雨全国調査に参加し、市内の酸性雨調査を行っている。

今回、令和3年3月29日から令和4年3月28日までの間、図1に示す城南区役所（城南区鳥飼）と曲漕ダム（早良区曲漕）の2地点で酸性雨（湿性沈着）調査を行った結果について報告する。



図1 調査地点

2 調査方法

2.1 調査地点

城南区役所は、本市の中心部から南西約3 kmに位置し、商業地域に属する。南東約130 mに国道202号線が通り、周囲にはマンションが多く建ち並んでいる。

曲漕ダムは、本市の中心部から南西へ約13 km、室見川上流の谷間標高約170 m地点に位置し、市街化調整区域に属する。南側約300 mに国道263号が通っているが、市街地に比べると交通量は少ない。

2.2 試料採取方法及び分析方法

降雨の採取は、通年で原則1週間毎に降雨時開放型自動雨水採取装置（小笠原計器US-330H）を用いて行った。測定項目は、降水量、pH、電気伝導率（EC）及びイオン成分（ SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、

Mg^{2+} ）である。

採取した試料は、貯水量を計量後、湿性沈着モニタリング手引き書（第2版）¹⁾ に準じて測定・分析した。

3 結果及び考察

3.1 令和3年度調査結果

令和3年度の城南区役所の調査結果を表1に、曲漕ダムの調査結果を表2に示す。pH及び電気伝導率の平均値は、分析に供した降水量の加重平均により算出した。イオン成分沈着量は、各イオン成分に対し、分析に供した降水量を乗じて算出した。なお、城南区役所は4月5日～4月12日、4月19日～4月26日、5月6日～5月10日、6月21日～6月28日、7月19日～7月26日、9月27日～10月11日、10月25日～11月8日、1月31日～2月7日、2月21日～2月28日及び3月7日～3月14日が、曲漕ダムは4月5日～4月12日、4月19日～4月26日、5月6日～5月10日、10月4日～10月11日、10月25日～11月1日、1月31日～2月7日、2月21日～2月28日及び3月7日～3月14日が、少雨のため欠測となった。また、8月11日～16日は、2地点ともに大雨によるオーバーフローのため、城南区役所の降水量はアメダス（福岡）の、曲漕ダムの降水量は曲漕ダム（水道局）雨量計の降水量を代替した。

年間降水量は、城南区役所で1946.9 mm、曲漕ダムで2539.3 mmであり、曲漕ダムの方が多かった。pHは、城南区役所では3.85～5.93の範囲で、年平均値が5.08であった。また、曲漕ダムでは4.12～5.72の範囲で、年平均値が5.08であった。環境省の令和2年度酸性雨調査結果（<https://www.env.go.jp/air/acidrain/monitoring/r02/index.html>）の全国の年平均値5.01と比較して、城南区役所、曲漕ダムともに、若干高い値であった。

城南区役所及び曲漕ダムのイオン成分の年間沈着量は、海塩由来と考えられる Na^+ 、 Cl^- が高かった。また、イオン成分の年間沈着量は、 NH_4^+ を除いて曲漕ダムの値が城南区役所の値よりも高かった。

3.2 令和3年度経月変動

令和3年度の月毎の降水量、pH及び電気伝導率を図2に示す。城南区役所と曲漕ダムの降水量は、1年を通じて同様の変動を示し、最も多かったのは8月で800 mmを超

えていた。一方、冬季は少なく平均は50 mm以下であった。2地点間の比較では、1年を通じて曲淵ダムの降水量が城南区役所の降水量より多い傾向であった。pHは2地点ともに冬季に低い傾向を示し、城南区役所は12月および2月、曲淵ダムは12月が最も低かった。電気伝導率は2地点ともに夏季に低く、秋季から冬季に高い傾向を示しており、城南区役所は11月、曲淵ダムは12月が最も高かった。

酸性成分 (nss-SO_4^{2-} , NO_3^-) 及び塩基性成分 (NH_4^+ , nss-Ca^{2+}) の月間沈着量を図3に示す。 nss-SO_4^{2-} 沈着量、 NO_3^- 沈着量及び nss-Ca^{2+} 沈着量は、曲淵ダムが城南区役所より高い傾向であった。

酸性成分及び塩基性成分の月間加重平均濃度の経月変化を図4に示す。酸性成分、塩基成分ともに夏季に低く、冬季に高い傾向を示した。城南区役所は、4月と12月が他の月に比べて高く、4月は曲淵ダムより高い値を示し、 NO_3^- を除く成分で1年における最高値であった。曲淵ダムは、酸性成分、塩基性成分ともに12月が最も高かった。

酸性成分及び塩基性成分の等量濃度比の経月変化を図5に示す。酸性成分比 ($\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$) は、4月が NO_3^- の割合が最も小さく、7月が NO_3^- の割合が最も大きかった。塩基性成分比 ($\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$) は、春季において小さく、 NH_4^+ の割合が小さかった。

表 1 城南区役所（湿性沈着物）

採取期間	降水量 mm	p H	電気 伝導率 mS/m	硫酸 イオン mmol/m ²	硝酸 イオン mmol/m ²	塩化物 イオン mmol/m ²	アンモ ニウム イオン mmol/m ²	ナトリウム イオン mmol/m ²	カリウム イオン mmol/m ²	カルシウム イオン mmol/m ²	マグネ シウム イオン mmol/m ²	水素 イオン mmol/m ²
3/29 - 4/5	7.6	5.01	1.6	0.16	0.14	0.21	0.29	0.18	0.02	0.05	0.02	0.07
4/5 - 4/12	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4/12 - 4/19	13.5	5.89	1.4	0.33	0.25	0.27	0.52	0.21	0.02	0.22	0.05	0.02
4/19 - 4/26	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4/26 - 5/6	52.9	5.93	0.8	0.41	0.57	1.16	0.68	0.96	0.04	0.46	0.14	0.06
5/6 - 5/10	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5/10 - 5/17	38.2	4.90	1.1	0.38	0.68	0.15	0.70	0.13	0.02	0.12	0.04	0.48
5/17 - 5/24	72.0	5.61	0.3	0.19	0.33	0.13	0.49	0.13	0.03	0.04	0.04	0.18
5/24 - 5/31	21.0	5.34	0.4	0.11	0.12	0.03	0.19	0.03	0.01	0.03	0.01	0.10
5/31 - 6/7	66.1	5.39	0.4	0.23	0.46	0.13	0.57	0.11	0.03	0.05	0.04	0.27
6/7 - 6/14	10.8	5.89	0.8	0.07	0.22	0.16	0.37	0.10	0.01	0.04	0.01	0.01
6/14 - 6/21	48.7	4.85	0.9	0.44	0.46	0.25	0.70	0.13	0.02	0.07	0.03	0.70
6/21 - 6/28	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6/28 - 7/5	9.8	4.97	1.0	0.09	0.18	0.11	0.24	0.09	0.01	0.03	0.01	0.11
7/5 - 7/12	32.5	5.04	0.9	0.18	0.49	0.45	0.50	0.41	0.02	0.05	0.05	0.30
7/12 - 7/19	9.3	4.54	2.5	0.14	0.61	0.09	0.33	0.07	0.01	0.11	0.02	0.27
7/19 - 7/26	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7/26 - 8/2	30.5	5.04	0.9	0.18	0.61	0.21	0.69	0.15	0.01	0.03	0.02	0.28
8/2 - 8/11	180.3	4.89	1.5	2.21	1.78	8.05	3.25	6.98	0.19	0.31	0.76	2.33
8/11 - 8/16	488.0	5.72	0.2	0.56	1.02	0.66	0.90	0.65	0.16	0.22	0.23	0.92
8/16 - 8/23	168.2	5.38	0.3	0.32	0.55	0.91	0.55	0.79	0.07	0.09	0.12	0.70
8/23 - 8/30	32.0	4.96	0.9	0.18	0.45	0.47	0.38	0.41	0.02	0.04	0.05	0.35
8/30 - 9/6	182.8	5.27	0.4	0.52	0.99	1.15	1.03	0.98	0.07	0.15	0.14	0.99
9/6 - 9/13	16.2	4.84	1.2	0.18	0.25	0.14	0.31	0.12	0.01	0.02	0.02	0.24
9/13 - 9/21	49.9	5.02	1.7	0.46	0.42	3.94	0.41	3.43	0.07	0.10	0.36	0.47
9/21 - 9/27	2.7	5.07	1.2	0.03	0.06	0.07	0.10	0.04	0.00	0.01	0.01	0.02
9/27 - 10/4	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10/4 - 10/11	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10/11 - 10/18	24.4	5.19	2.8	0.30	0.21	4.30	0.30	3.74	0.07	0.10	0.40	0.16
10/18 - 10/25	26.8	5.00	4.8	0.55	0.49	7.83	0.41	6.94	0.14	0.21	0.77	0.27
10/25 - 11/1	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11/1 - 11/8	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11/8 - 11/15	90.6	4.86	5.5	2.48	2.92	28.29	2.94	24.90	0.53	0.75	2.78	1.26
11/15 - 11/22	30.9	4.76	1.1	0.35	0.25	0.36	0.31	0.31	0.02	0.07	0.04	0.54
11/22 - 11/29	1.0	5.43	15.1	0.08	0.08	1.04	0.10	0.88	0.02	0.04	0.09	0.00
11/29 - 12/6	42.3	4.85	2.9	0.64	1.09	5.71	1.06	5.09	0.11	0.18	0.55	0.59
12/6 - 12/13	11.1	4.42	4.1	0.27	0.39	1.57	0.31	1.36	0.03	0.06	0.15	0.42
12/13 - 12/20	24.4	4.60	2.7	0.46	0.60	2.04	0.48	1.78	0.04	0.17	0.20	0.62
12/20 - 12/27	1.2	3.85	10.2	0.12	0.15	0.12	0.12	0.10	0.01	0.03	0.02	0.16
12/27 - 1/4	1.6	4.33	4.3	0.05	0.16	0.11	0.14	0.11	0.00	0.02	0.01	0.07
1/4 - 1/11	13.7	4.72	2.3	0.23	0.57	0.64	0.71	0.56	0.02	0.05	0.06	0.26
1/11 - 1/17	2.0	4.07	12.0	0.14	0.43	0.81	0.31	0.77	0.02	0.05	0.08	0.17
1/17 - 1/24	30.7	4.73	1.5	0.39	0.30	0.94	0.33	0.89	0.02	0.05	0.10	0.58
1/24 - 1/31	4.6	4.36	4.1	0.12	0.24	0.52	0.19	0.44	0.02	0.03	0.05	0.20
1/31 - 2/7	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2/7 - 2/14	10.7	4.27	3.1	0.23	0.38	0.45	0.30	0.18	0.01	0.07	0.03	0.57
2/14 - 2/21	11.4	4.85	1.5	0.14	0.12	0.55	0.14	0.48	0.01	0.03	0.05	0.16
2/21 - 2/28	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2/28 - 3/7	6.8	4.92	1.8	0.16	0.17	0.14	0.35	0.11	0.01	0.03	0.01	0.08
3/7 - 3/14	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3/14 - 3/22	70.4	4.94	1.4	0.81	0.97	2.96	0.90	2.63	0.07	0.47	0.31	0.80
3/22 - 3/28	7.5	5.58	0.6	0.05	0.08	0.07	0.08	0.06	0.01	0.04	0.01	0.02
合計	1946.9	-	101.9	14.96	20.24	77.22	22.69	67.43	2.01	4.68	7.89	15.80
平均	-	5.08	-	0.37	0.51	1.93	0.57	1.69	0.05	0.12	0.20	0.40
最大値	488.0	5.93	15.1	2.48	2.92	28.29	3.25	24.90	0.53	0.75	2.78	2.33
最小値	0.0	3.85	0.2	0.03	0.06	0.03	0.08	0.03	0.00	0.01	0.01	0.00

表2 曲淵ダム (湿性沈着物)

採取期間	降水量 mm	p H	電気 伝導率 mS/m	硫酸 イオン mmol/m ²	硝酸 イオン mmol/m ²	塩化物 イオン mmol/m ²	アンモ ニウム イオン mmol/m ²	ナトリウム イオン mmol/m ²	カリウム イオン mmol/m ²	カルシウム イオン mmol/m ²	マグネ シウム イオン mmol/m ²	水素 イオン mmol/m ²
3/29 - 4/5	48.0	5.19	3.5	0.81	0.41	10.06	0.54	8.53	0.23	0.32	0.98	0.31
4/5 - 4/12	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4/12 - 4/19	23.5	5.12	1.4	0.47	0.30	0.64	0.46	0.53	0.11	0.22	0.09	0.18
4/19 - 4/26	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4/26 - 5/6	59.4	5.71	0.7	0.50	0.60	1.01	0.50	0.84	0.07	0.51	0.16	0.12
5/6 - 5/10	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5/10 - 5/17	54.1	4.77	1.1	0.52	0.83	0.36	0.67	0.31	0.04	0.11	0.06	0.91
5/17 - 5/24	121.1	5.44	0.3	0.29	0.40	0.16	0.44	0.15	0.05	0.05	0.06	0.44
5/24 - 5/31	21.9	5.52	0.3	0.07	0.07	0.02	0.10	0.02	0.01	0.02	0.01	0.07
5/31 - 6/7	49.4	5.37	0.4	0.15	0.26	0.04	0.28	0.04	0.03	0.04	0.03	0.21
6/7 - 6/14	6.0	5.72	0.7	0.03	0.11	0.08	0.12	0.05	0.01	0.03	0.01	0.01
6/14 - 6/21	50.6	4.75	1.0	0.46	0.43	0.21	0.46	0.10	0.03	0.05	0.03	0.91
6/21 - 6/28	1.3	4.80	3.4	0.06	0.10	0.02	0.12	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02
6/28 - 7/5	13.4	4.74	1.8	0.17	0.41	0.45	0.33	0.42	0.03	0.06	0.05	0.25
7/5 - 7/12	31.2	4.98	1.0	0.21	0.46	0.69	0.41	0.62	0.03	0.06	0.07	0.32
7/12 - 7/19	31.0	4.86	1.0	0.23	0.60	0.17	0.52	0.17	0.02	0.07	0.03	0.42
7/19 - 7/26	4.0	5.06	0.8	0.05	0.03	0.01	0.08	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03
7/26 - 8/2	27.7	5.14	0.8	0.14	0.47	0.14	0.57	0.10	0.02	0.03	0.02	0.20
8/2 - 8/11	202.5	5.20	0.8	1.45	1.05	4.62	1.87	4.10	0.16	0.24	0.46	1.29
8/11 - 8/16	590.5	5.68	0.2	0.68	1.10	0.84	0.81	0.91	0.21	0.33	0.31	1.25
8/16 - 8/23	237.1	5.41	0.3	0.43	0.63	1.10	0.50	0.95	0.10	0.14	0.16	0.92
8/23 - 8/30	56.5	5.02	1.1	0.38	0.64	1.52	0.57	1.28	0.05	0.08	0.14	0.54
8/30 - 9/6	173.5	5.12	0.6	0.63	1.11	1.86	1.00	1.63	0.09	0.11	0.20	1.33
9/6 - 9/13	12.3	4.73	1.3	0.16	0.14	0.07	0.19	0.06	0.01	0.01	0.01	0.23
9/13 - 9/21	118.3	4.99	2.1	1.13	0.70	13.60	0.53	11.86	0.26	0.27	1.29	1.20
9/21 - 9/27	2.8	5.18	0.7	0.01	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02
9/27 - 10/4	2.2	4.48	5.1	0.10	0.16	0.31	0.12	0.31	0.02	0.04	0.04	0.07
10/4 - 10/11	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10/11 - 10/18	85.5	5.17	0.8	0.38	0.55	2.35	0.53	2.18	0.06	0.09	0.22	0.57
10/18 - 10/25	22.2	4.97	3.5	0.33	0.32	4.53	0.18	3.99	0.07	0.11	0.44	0.24
10/25 - 11/1	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11/1 - 11/8	1.2	4.47	9.5	0.09	0.33	0.25	0.28	0.25	0.01	0.05	0.04	0.04
11/8 - 11/15	87.6	4.75	4.8	2.06	2.65	22.44	2.19	19.57	0.42	0.59	2.18	1.57
11/15 - 11/22	40.6	4.92	0.8	0.32	0.33	0.37	0.30	0.33	0.02	0.08	0.05	0.49
11/22 - 11/29	16.6	4.98	5.2	0.45	0.39	5.14	0.44	4.53	0.10	0.15	0.50	0.17
11/29 - 12/6	52.2	4.83	2.1	0.65	0.87	4.62	0.84	4.03	0.10	0.15	0.44	0.77
12/6 - 12/13	11.4	4.50	3.6	0.26	0.40	1.47	0.31	1.29	0.04	0.05	0.14	0.36
12/13 - 12/20	36.1	4.62	3.3	0.85	1.54	3.67	1.27	3.21	0.09	0.39	0.37	0.86
12/20 - 12/27	1.7	4.16	6.3	0.11	0.16	0.13	0.11	0.12	0.01	0.04	0.02	0.12
12/27 - 1/4	1.1	4.15	5.1	0.04	0.12	0.09	0.07	0.10	0.00	0.01	0.01	0.08
1/4 - 1/11	14.4	4.67	2.1	0.23	0.60	0.40	0.68	0.34	0.02	0.04	0.04	0.31
1/11 - 1/17	6.7	4.12	12.0	0.49	1.04	3.16	0.79	3.00	0.08	0.13	0.32	0.50
1/17 - 1/24	36.2	4.82	2.2	0.55	0.48	2.89	0.38	2.62	0.06	0.28	0.29	0.55
1/24 - 1/31	2.0	4.63	3.2	0.04	0.11	0.18	0.06	0.18	0.01	0.02	0.02	0.05
1/31 - 2/7	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2/7 - 2/14	12.6	4.34	2.8	0.28	0.38	0.34	0.25	0.21	0.01	0.07	0.03	0.57
2/14 - 2/21	16.4	4.95	1.9	0.22	0.17	1.25	0.15	1.13	0.03	0.06	0.12	0.18
2/21 - 2/28	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2/28 - 3/7	7.7	5.18	1.4	0.17	0.16	0.14	0.41	0.10	0.03	0.03	0.02	0.05
3/7 - 3/14	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3/14 - 3/22	117.1	5.01	2.0	1.46	1.40	11.26	1.36	10.00	0.22	0.71	1.10	1.14
3/22 - 3/28	30.8	5.41	0.4	0.14	0.14	0.16	0.13	0.16	0.07	0.06	0.03	0.12
合計	2539.3	-	103.0	18.26	23.19	102.91	21.94	90.39	3.05	5.91	10.59	19.98
平均	-	5.08	-	0.41	0.53	2.34	0.50	2.05	0.07	0.13	0.24	0.45
最大値	590.5	5.72	12.0	2.06	2.65	22.44	2.19	19.57	0.42	0.71	2.18	1.57
最小値	0.0	4.12	0.2	0.01	0.03	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01

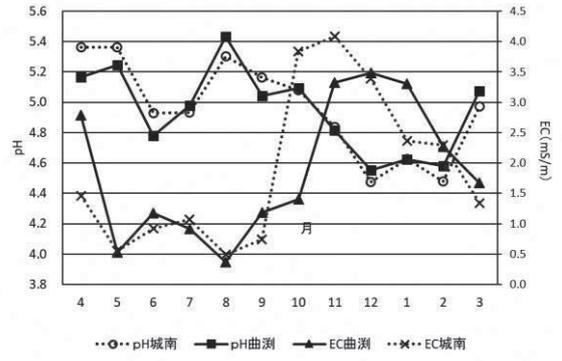
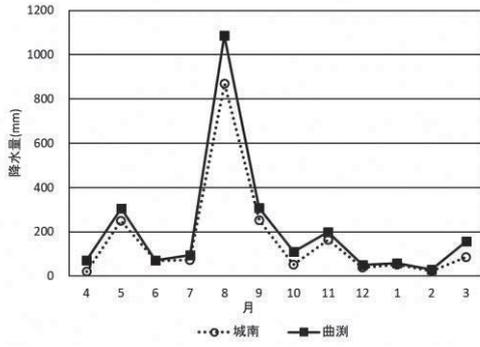


図2 令和3年度降水量, pH, 電気伝導率 (EC) の経月変化 (城南区役所, 曲測ダム)

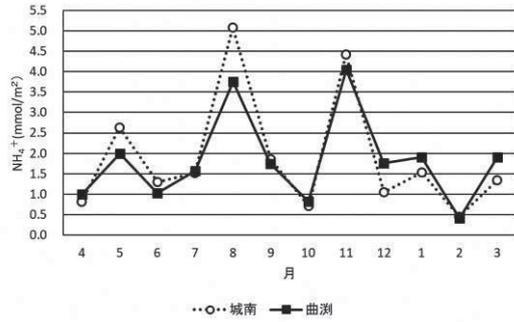
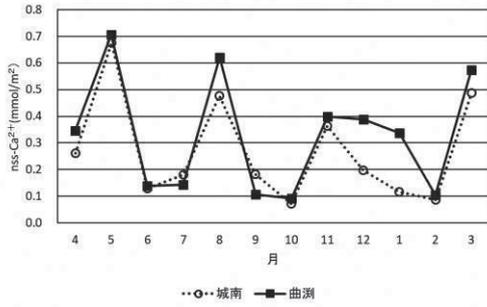
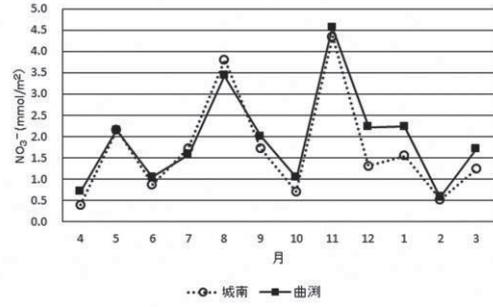
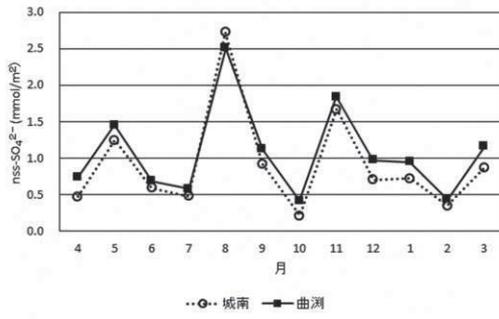


図3 令和3年度イオン成分月間沈着量の経月変化 (nss- SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , nss- Ca^{2+})

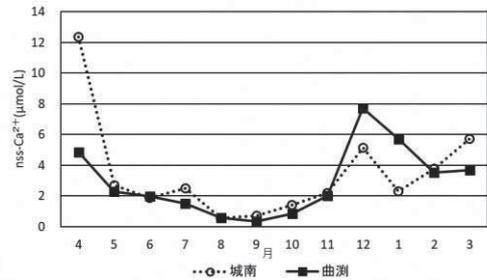
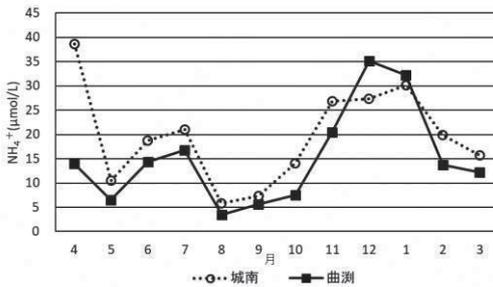
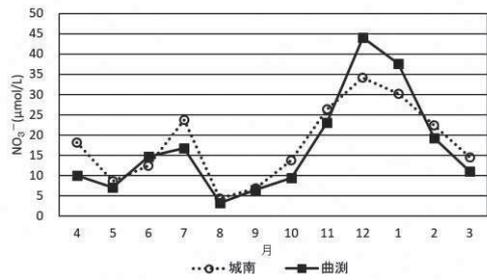
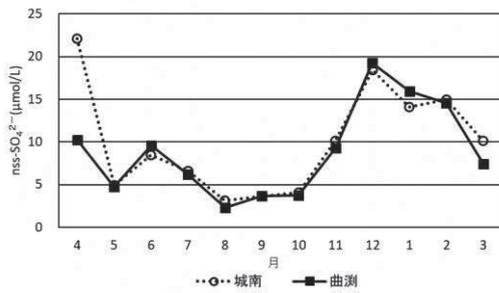


図4 令和3年度イオン成分月間加重平均濃度の経月変化 (nss- SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , nss- Ca^{2+})

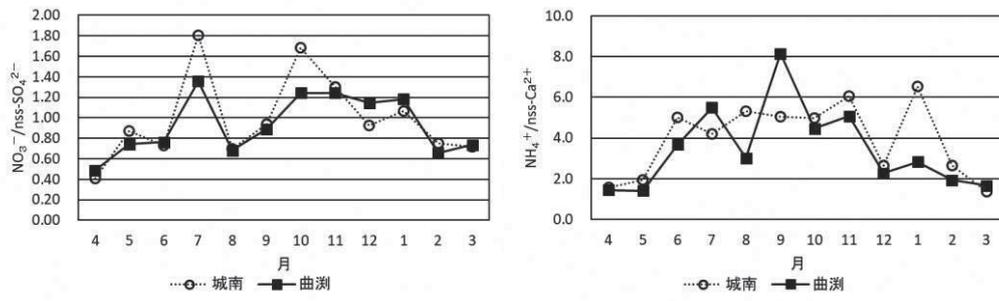


図5 令和3年度酸性成分及び塩基性成分の等量濃度比の経月変化

文献

- 1) 環境省：湿性沈着モニタリング手引き書（第2版），
2001

福岡市における熱中症救急搬送者の解析（令和3年）

環境科学課 大気担当

1 はじめに

福岡市では、熱中症対策を総合的に推進し、市民の生命及び健康を保護することを目的として、平成26年から福岡市熱中症対策推進本部、令和2年からは「福岡市温暖化対策推進会議熱中症部会」にて、熱中症に関する啓発及び注意喚起を始めとした各種施策を実施している。

福岡市保健環境研究所では、熱中症対策に資するため、令和3年の本市における熱中症救急搬送者（以下、「搬送者」とする。）の発生状況や気象条件との関連について解析するとともに、本市の校区別搬送者の分布状況を調べた。

2 方法

搬送者データは福岡市消防局から提供を受け、気象条件は気象庁（<http://www.jma.go.jp/jma/index.html>）及び環境省（<http://www.wbgt.env.go.jp/>）のホームページから福岡（福岡市中央区大濠）のデータを用いた。また、小学校区データは国土交通省の国土数値情報（<http://nlftp.mlit.go.jp/ksj/>）を用いた。

3 結果・考察

3.1 福岡市の搬送者の発生状況

性別搬送者数及び夏（6～8月）の平均気温の年次推移を図1に示す。令和3年は男性が281名、女性が187名であり、総数は前年の532名に比べて64名少なかった。令和3年夏（6～8月）の福岡の平均気温は26.9℃であり、平年（26.4℃）よりも高かった。

性別・年齢階級別（0～6歳、7～17歳、18～64歳、65～74歳、75歳以上の5区分）の搬送者割合を図2に示す。男性は18～64歳が42%と最も多く、女性は75歳以上が42%で最も多かった。

行政区別の搬送者数及び人口を図3に示す。行政区人口が最も多い東区の搬送者数が89人と7区の中で最も多く、行政区人口が最も少ない城南区では搬送者数が33人で最も少なかった。

消防局が搬送者を探知した覚知時刻別の搬送者割合を図4に示す。14時と15時の搬送者割合が10%を超えており、搬送者の大半が昼間に発生していたが、20時以降の夜間においても発生がみられた。

年齢階級別・発生場所別の搬送者割合を図5に示す。0～17歳では約8割が教育機関を含む公衆で発生しており、75歳以上では約6割が住宅で発生していた。

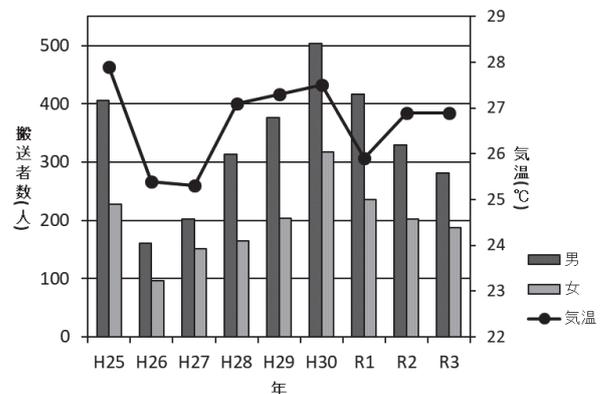


図1 性別搬送者数及び夏（6～8月）の平均気温の年次推移（H25～R3）

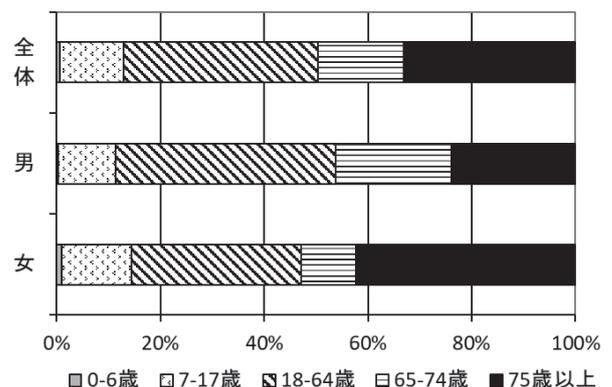


図2 性別・年齢階級別の搬送者割合（令和3年）

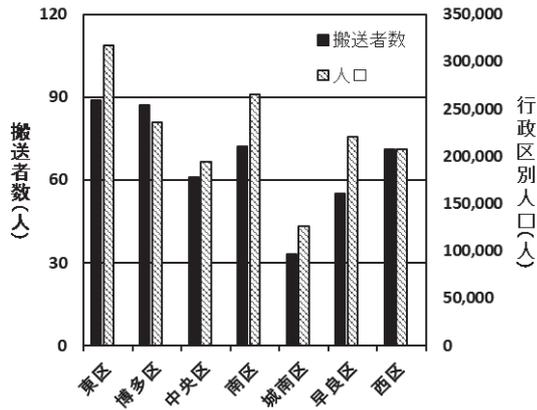


図3 行政区別の搬送者数及び人口（令和3年）

℃で搬送者数が増加しており、警戒とされる WBGT25～28℃¹⁾でも注意が必要である。

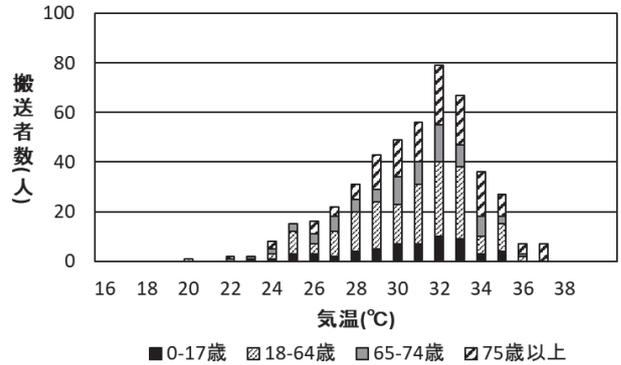


図6 覚知時気温と年齢階級別搬送者数（令和3年）

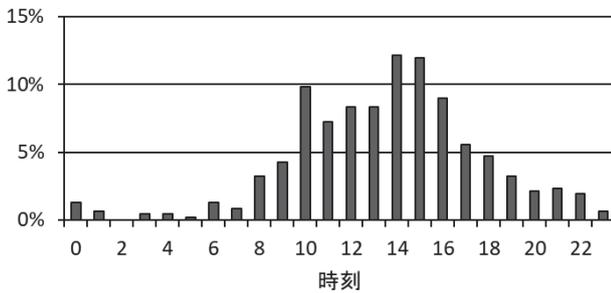


図4 覚知時刻別の搬送者割合（令和3年）

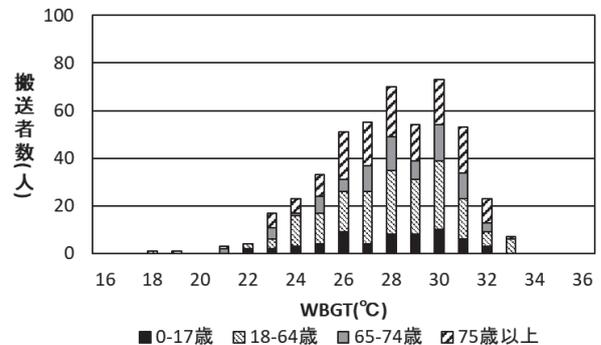


図7 覚知時 WBGT と年齢階級別搬送者数（令和3年）

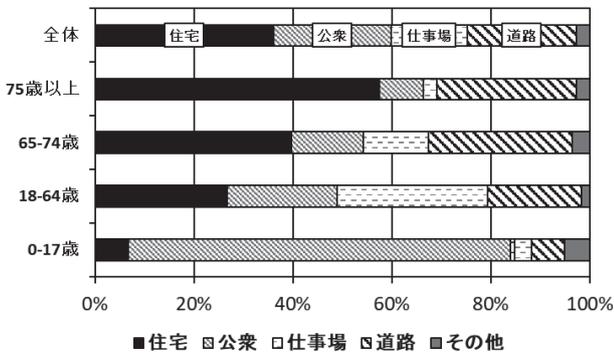


図5 年齢階級別・発生場所別の搬送者割合（令和3年）

3.2 搬送者と気象条件

3.2.1 搬送者と気温、WBGT との関係

覚知時の気温と年齢階級別搬送者数を図6に示す。搬送者数は気温が高くなるにつれ徐々に増加し、29℃で40人を超え、32℃で最も多かった。

覚知時の暑さ指数（湿球黒球温度：Wet Bulb Globe Temperature, 以下、「WBGT」とする。）と年齢階級別搬送者数を図7に示す。搬送者の約5割が厳重警戒とされる WBGT 28～31℃¹⁾に分布していた。また、WBGT26

3.2.2 搬送者と風向、風速との関係

覚知時の風向を図8に、覚知時の風速を図9に示す。覚知時の風向は北、北北西が多く、本市の日中の風向を反映していると考えられた。また、搬送者数の約9割が覚知時の風速5m/s以下に分布していた。

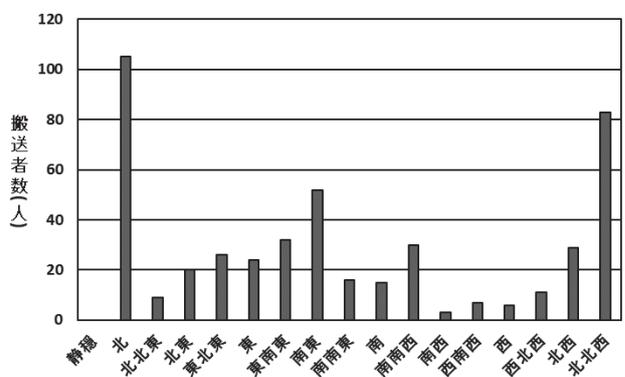


図8 覚知時の風向（令和3年）

4 まとめ

本市における令和3年の熱中症搬送者の発生状況及び気象条件等との関連性について解析を行った。

搬送者数は女性より男性が多く、年齢階級別では男性は18～64歳が42%と最も多く、女性は75歳以上が42%で最も多かった。行政区別の搬送者数が最も多いのは東区で、最も少ないのは城南区であった。覚知時刻別の搬送者数は、日中の搬送者が多いものの、夜間の発生もみられた。年齢階級別・発生場所別の搬送者は、0～17歳では約8割が公衆で発生しており、75歳以上では約6割が住宅で発生していた。

搬送者と気象条件との関連について、気温は33℃で搬送者が最も多く、WBGTは28～31℃で搬送者の約5割を占めていた。覚知時の風向は北、北北西が多く、風速は5 m/s以下で約9割を占めていた。

また、搬送者の分布状況をみるために校区別の搬送者数を調べたところ、東区、博多区、中央区、西区、南区で搬送者が多い校区が散見された。令和元年～令和3年の搬送者数上位校区をみると、舞鶴校区、堅粕校区は、いずれの年も搬送者数上位校区であった。

文献

- 1) 日本生気象学会：日常生活における熱中症予防指針 Ver.3 確定版，2016年
- 2) 環境科学課大気担当：福岡市における熱中症救急搬送者の解析（令和2年），福岡市保健環境研究所報，46，104～106，2021
- 3) 環境科学課大気担当：福岡市における熱中症救急搬送者の解析（令和元年），福岡市保健環境研究所報，45，180～182，2020
- 4) 環境科学課大気担当：福岡市における熱中症救急搬送者の解析（平成30年），福岡市保健環境研究所報，44，140～142，2019

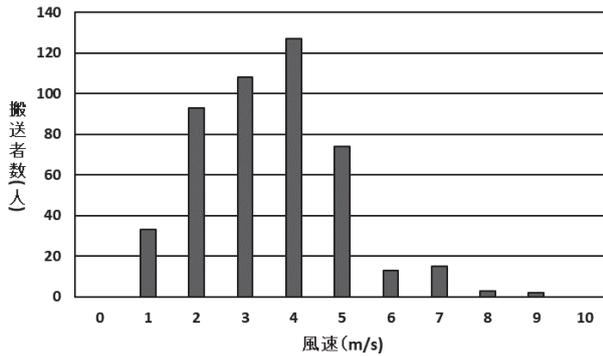
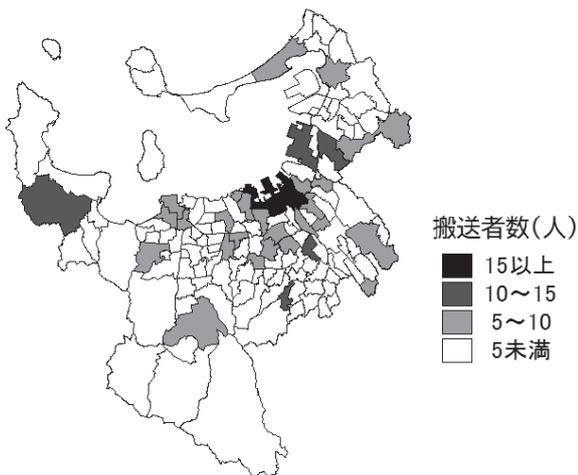


図9 覚知時の風速（令和3年）

3.3 校区別の搬送者の分布

本市の校区別の全年齢の搬送者数を図10に示す。全年齢の搬送者数は、市内の中心部である舞鶴校区の他、博多校区、元岡校区、松島校区、箱崎校区で多かった。その他、東区、博多区、中央区、西区、南区で搬送者数が比較的多い校区が散見された。令和元年～令和3年の搬送者数上位校区（表1）をみると、舞鶴校区、博多校区は、いずれの年も搬送者数上位校区であった^{2, 3)}。



国土交通省国土政策局「国土数値情報（小学校区データ（データ基準年：2016年）」をもとに作成

図10 校区別搬送者数（全年齢）分布状況（令和3年）

表1 搬送者数上位校区（全年齢）
（令和元年～令和3年）

R1		R2		R3	
博多	(18)	舞鶴	(21)	舞鶴	(15)
箱崎	(18)	堅粕	(11)	博多	(15)
舞鶴	(17)	多々良	(10)	元岡	(12)
那珂川南	(17)	香椎下原	(10)	松島	(11)
堅粕	(14)	板付, 元岡	(10)	箱崎他2校区	(10)

※カッコ内は搬送者数を示す。

食中毒等カンピロバクター属菌検出事例の傾向解析

保健科学課 細菌担当

1 はじめに

近年、福岡市ではカンピロバクター属菌が原因である食中毒事例(以下、「カンピロバクター食中毒」とする.)が多発しているが、その発生時期や原因について長期的にまとめられたものはない。

本資料では、当所に検査を依頼された過去の食中毒(疑いを含む)事例のうち、カンピロバクター属菌が検出された事例(以下、「カンピロバクター属菌検出事例」とする.)の傾向をまとめたので報告する。

2 方法

1988年から2018年までに本市が厚生労働省に報告した細菌性食中毒事例を対象として、病因物質別件数、1996年から2018年までのカンピロバクター属菌検出事例を対象として、原因施設、原因食品及び有症者数のデータを集計、分析し、その傾向を解析した。

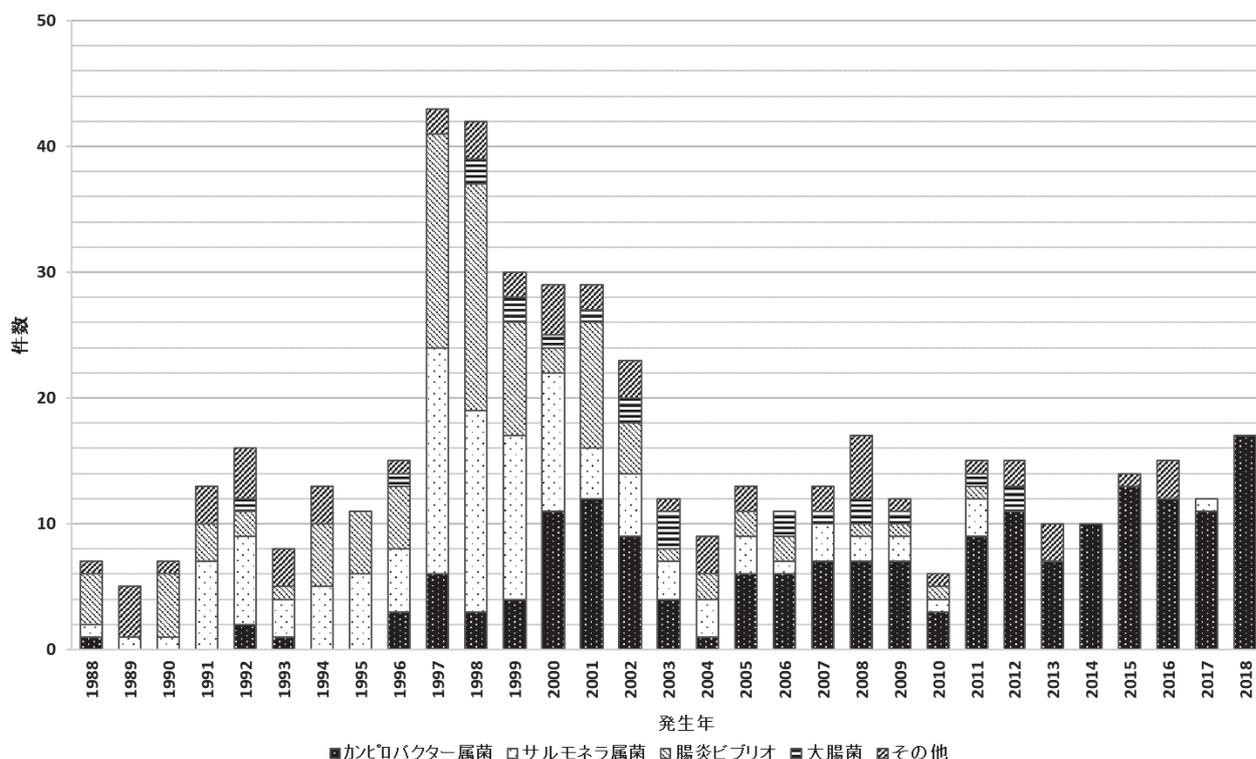
3 結果

1988年から2018年までに発生した細菌性食中毒の病因物質別件数を図1に示す。492件の細菌性食中毒のうち、カンピロバクター食中毒は、183件であった。

年間の総事例数は、サルモネラ属菌、腸炎ビブリオ及び腸管出血性大腸菌の食中毒事例が多発した1997年から2002年までを除くと、概ね年間10~20件で推移した。2000年以降における年間の総事例数に占めるカンピロバクター食中毒の割合は増加傾向を示しており、2000年に4割程度、2006年以降は例外の年があったものの5割以上を占めていた。特に、2014年以降は細菌性食中毒事例のうちカンピロバクター食中毒がほとんどであった。

次に、1996年から2018年までのカンピロバクター属菌検出事例247件について、原因施設の内訳を図2に、原因食品の内訳を図3に、有症者数の内訳を図4に示す。

まず、原因施設の内訳から、大半が飲食店だったことが判明した。



※ 2012年のカンピロバクター属菌のうち1件は、大腸菌(腸管出血性大腸菌O157)も検出

図1 福岡市における細菌性食中毒の病因物質別件数

しかし、家庭生活の原因となった場合は、家族内の共通食や長い潜伏期間の影響もあり、保健所から当所に検査依頼がされないこともあるため、計上数が減った可能性もある。

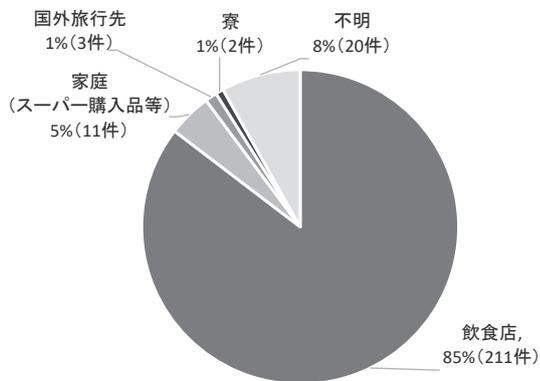
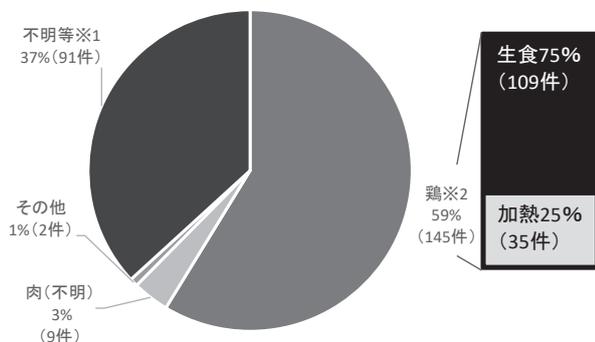


図2 カンピロバクター属菌検出事例原因施設内訳

次に、原因食品の内訳から、鶏肉を喫食して発生した事例が半数以上確認された。



- ※1 1事例は、原因食品の記録なし
- ※2 鶏のうち1件は、生食又は加熱の別不明

図3 カンピロバクター属菌検出事例原因食品内訳

特に、鶏肉を喫食したことが原因の事例のうち、75%は鶏肉を生食していた事例であった。残りの25%は鶏肉

を加熱していた事例であり、2014年以降は焼鳥店で半生のレバーを食べたという事例が多くみられた。

なお、原因食品の特定については、食中毒調査の段階で疑わしい食品が既に廃棄されていた事例、カンピロバクター属菌が死滅又は減少したことで食品から分離できない事例等が多く、原因食品が不明となった事例が全体の3割程度確認された。

最後に、有症者数の内訳から、市内で発生したカンピロバクター属菌検出事例は、10人未満の事例が多いことが判明した。

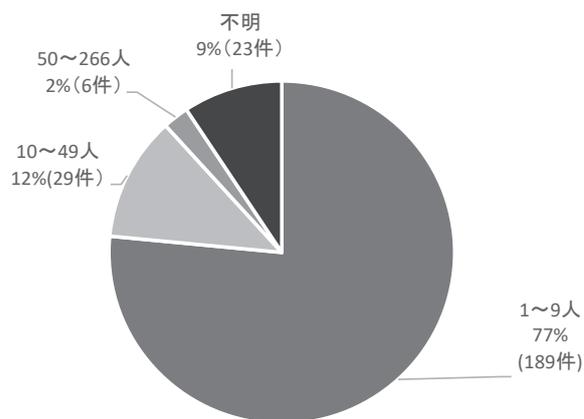


図4 カンピロバクター属菌検出事例有症者数内訳

4 まとめ

本資料では、1988年から2018年までの細菌性食中毒の病因物質別件数及びカンピロバクター食中毒の発生状況並びに1996年から2018年までのカンピロバクター属菌検出事例について原因施設、原因食品及び有症者数の傾向を解析した。

本市における細菌性食中毒は、概ね年間10~20件で推移しており、そのうちカンピロバクター食中毒については、2006年以降、例外の年があったものの細菌性食中毒の5割以上を占めていた。また、カンピロバクター属菌検出事例については、飲食店で鶏肉を生食していたことが発生原因の事例が多く、10人未満の事例が多かった。

食中毒起因菌の増菌培地検討

保健科学課 細菌担当

1 はじめに

食中毒発生時には、原因究明のため、便及び食品から食中毒起因菌の検出が重要であるが、当所では現在、各菌に応じた増菌培地を使用しているため、その準備等に時間を要している。

そこで、当所で増菌培養することが多いサルモネラ属菌、病原性大腸菌、腸炎ビブリオ及びウエルシュ菌を対象に、増菌培地をトリプチケースソイブロス (Tryptic Soy Broth, 以下、「TSB」とする.) 又は緩衝ペプトン水 (Buffered peptone water, 以下、「BPW」とする.) に統一するための検討を行ったので報告する。

2 方法

2.1 使用菌株

菌株には、*Salmonella enterica* subsp. *enterica* serovar Abony (ATCC BAA-2162), *Escherichia coli* (ATCC 8739), *Vibrio parahaemolyticus* (ATCC 17802) 及び *Clostridium perfringens* (ATCC 13124) を使用した。

2.2 使用培地

統一用の増菌培地には、TSB (ベクトンディッキンソン) 及び BPW (メルクミリポア) を用いた。また、比較用の増菌培地には、常法に従い、サルモネラ属菌には BPW, 大腸菌には mEC ブイヨン (以下、「mEC」とする.) (関東化学), 腸炎ビブリオにはアルカリ性ペプトン水 (以下、「APW」とする.) (日水製薬), ウエルシュ菌にはチオグリコレート培地 (以下、「TGC」とする.) (日水製薬) を用いた。

2.3 予備実験

各菌株をリン酸緩衝生理食塩水 (セントラル科学貿易) に懸濁した菌液 (以下、「菌液」とする.) をリン酸緩衝生理食塩水で希釈し、2.2 に示す統一用及び比較用の増菌培地に 1 mL あたり約 10^1 cfu となるよう添加して、 35°C 好気条件下 (ウエルシュ菌の統一用増菌培地は嫌気条件下) で静置培養を行い、24 時間培養した。なお、添加菌数の測定については、サルモネラ属菌及び大腸菌については標準寒天培地を、腸炎ビブリオは 3% 塩化ナト

リウム (和光) 添加標準寒天培地を、ウエルシュ菌は CW 寒天培地 (栄研化学) を用い、食品衛生検査指針¹⁾ に従い、実施した。

2.4 本実験

2.4.1 サルモネラ属菌, 大腸菌及び腸炎ビブリオ

各菌液をリン酸緩衝生理食塩水で希釈し、統一用及び比較用の増菌培地に 1 mL あたり 10^1 cfu 以下となるように各 4 本に添加して、 35°C 好気条件下で静置培養を行い、1 本については 6 時間培養後の菌数を、残り 3 本については 24 時間培養後の菌数を測定し平均値を求めた。添加菌数及び培養後の菌数の測定については、2.3 に示す方法と同様に実施した。

2.4.2 ウエルシュ菌

菌液をリン酸緩衝生理食塩水で希釈し、統一用及び比較用の増菌培地に 1 mL あたり 1.2×10^2 cfu, 1.2×10^1 cfu, 1.2×10^0 cfu となるように各 2 本に添加して、統一用の増菌培地は 35°C 嫌気条件下、TGC は 35°C 好気条件下にて静置培養を行い、24 時間培養後の増菌結果を確認した。

なお、添加菌数の確認については、2.3 に示す方法と同様に実施した。

3 結果

各菌の増菌結果を表 1~4 に示す。サルモネラ属菌及び大腸菌については TSB, BPW のいずれにおいても 6 時間培養後には 10^4 cfu/mL 程度に達し、24 時間培養後には 10^8 cfu/mL に達した。

次に、腸炎ビブリオについては、6 時間培養後の TSB のみ 10^1 cfu/mL であったものの、BPW 及び APW においては 10^3 cfu/mL となり、24 時間後にはいずれの培地においても 10^7 cfu/mL 以上に達した。

ウエルシュ菌については、予備実験で統一用増菌培地での増菌を確認できなかったため、複数の希釈段階の菌液を統一用及び比較用の増菌培地に添加し、添加菌数と増菌結果の関係を確認したところ、TGC は 1.2×10^1 cfu/mL 添加で、TSB は 1.2×10^2 cfu/mL 添加で増菌が認められたが、BPW では 1.2×10^2 cfu/mL 添加でも増菌は確認できなかった。

表1 サルモネラ属菌の増菌結果

増菌培地	菌数 (cfu/mL)		
	0h	6h	24h
TSB	1.0×10^1	1.4×10^4	7.8×10^8
BPW	1.0×10^1	1.1×10^4	7.3×10^8

表2 大腸菌の増菌結果

増菌培地	菌数 (cfu/mL)		
	0h	6h	24h
TSB	9.2×10^0	3.1×10^4	6.4×10^8
BPW	9.2×10^0	1.6×10^4	5.3×10^8
mEC	9.2×10^0	3.0×10^3	6.1×10^8

表3 腸炎ビブリオの増菌結果

増菌培地	菌数 (cfu/mL)		
	0h	6h	24h
TSB	5.9×10^0	1.5×10^1	1.1×10^8
BPW	5.9×10^0	1.5×10^3	8.2×10^7
APW	5.9×10^0	6.9×10^3	6.1×10^7

表4 ウエルシュ菌の増菌を認めた本数

増菌培地	添加菌数 (cfu)		
	1.2×10^2	1.2×10^1	1.2×10^0
TSB	2	1	0
BPW	0	0	0
TGC	2	2	1

4 まとめ

食中毒起因菌の増菌培地を TSB 又は BPW に統一するための検討を行ったところ、サルモネラ属菌は TSB において、現在検査に使用している BPW と同程度まで増菌することを確認した。また、大腸菌及び腸炎ビブリオは、現在検査に使用している増菌培地と同程度まで増菌することを確認した。今後、損傷菌においても増菌が確認されるか検証が必要である。

文献

- 1) 公益社団法人日本食品衛生協会：食品衛生検査指針微生物編，公益社団法人日本食品衛生協会（東京），2018

令和3年度 食中毒, 苦情検査結果

保健科学課 細菌, ウイルス担当

1 令和3年度 食中毒, 有症苦情 検査結果

No.	保健所	受付日	喫食又は購入施設	喫食者数	発症者数	潜伏期間	主症状	原因食品	検体 (陽性数/検体数)	病因物質	備考
1	博多	5/7	飲食店	45	29	不明	下痢, 嘔気, 嘔吐等	当該施設が5/2, 5/3に提供したブッフエ料理 (ポイルズワイ蟹, エビの茶碗蒸し, ローストビーフ, カップデザート, 牛肉のステーキ鉄板焼き等)	有症者便 (0/1)	不明	名古屋市依頼
2	東	6/2	家庭	7	3	不明	発熱, 頭痛等	不明	菌株 (1/1) 有症者便 (2/2) 残品 (2/6)	リステリア・モノサイトゲネス	
3	中央	7/17	飲食店	4	2	67、69時間	下痢, 腹痛, 発熱	鶏むね肉のこぶじめマリネ (推定)	有症者便 (1/1) 従業員便 (0/2) ふきとり (0/2)	カンピロバクター・ジエジュニ	
4	東早良	7/21	飲食店 (仕出し)	13	12	不明	下痢, 発熱, 吐気	不明	有症者便 (0/22) 吐物 (0/1) 従業員便 (0/9) ふきとり (0/11) ウイルス有症者便 (0/7)	不明	ユニカプセラ・セリオラエ 遺伝子検出
5	東博多南早良	7/25	飲食店	95	不明	7-57時間	下痢, 嘔吐, 発熱等	当該施設が7/22に提供した食事	有症者便 (0/12) 従業員便 (0/11) ウイルス有症者便 (6/6) ウイルス従業員便 (5/17)	ノロウイルスG II	
6	城南西	9/21	飲食店	不明	3	不明	下痢, 腹痛, 発熱, 頭痛	不明	有症者便 (2/2)	カンピロバクター・ジエジュニ	
7	南	10/26	飲食店	不明	1	不明	下痢, 腹痛	不明	有症者便 (0/1) 菌株 (1/1) 従業員便 (0/3) ふきとり (0/4) 参考品 (0/1)	カンピロバクター・ジエジュニ	
8	早良	11/5	飲食店	不明	3	不明	下痢, 頭痛, 腹痛等	不明	有症者便 (2/2) 従業員便 (0/3) 参考品 (0/1)	カンピロバクター・ジエジュニ	
9	中央	11/6	飲食店	7	5	不明	下痢, 嘔吐, 発熱等	不明	有症者便 (0/5) 従業員便 (0/4) ふきとり (0/4) ウイルス有症者便 (3/3) ウイルス従業員便 (0/4)	不明	ノロウイルスGI 検出
10	博多中央南	11/12	飲食店	4	3	58-63時間	下痢, 発熱	鶏レバ刺し又は生つくね (推定)	有症者便 (3/4) 従業員便 (0/2) ふきとり (0/3)	カンピロバクター・ジエジュニ	

No.	保健所	受付日	喫食又は購入施設	喫食者数	発症者数	潜伏期間	主症状	原因食品	検体 (陽性数/検体数)	病因物質	備考
11	博多	11/13	飲食店	5	4	不明	下痢, 腹痛, 発熱等	当該施設が11/6に提供した食事	有症者便 (4/4) 従業員便 (0/3)	カンピロバクター・ジェジュニ	
12	南	11/14	飲食店	7	2	不明	下痢, 発熱等	当該施設が11/6に提供した食事	有症者便 (1/1) 菌株 (1/1) 従業員便 (0/3)	カンピロバクター・ジェジュニ	
13	早良	11/16	飲食店	9	7	28-70時間	下痢, 発熱, 腹痛等	当該施設が11/5及び11/6に提供した食事	有症者便 (2/3) ふきとり (0/2) 参考品 (0/1)	カンピロバクター・ジェジュニ	
14	南城南	12/7	飲食店	不明	1	不明	下痢, 腹痛, 発熱, 頭痛	不明	有症者便 (1/2) ウイルス有症者便 (0/2)	カンピロバクター・ジェジュニ	
15	東中央南早良	12/22	飲食店	22	13	不明	下痢, 発熱等	当該施設が12/17及び12/18に提供した食事	有症者便 (0/13) 従業員便 (0/2) ふきとり (0/4) ウイルス有症者便 (8/9) ウイルス従業員便 (1/2)	ノロウイルスGⅡ	
16	中央	12/27	飲食店	2	2	不明	下痢, 嘔吐, 発熱等	不明	有症者便 (0/1) 従業員便 (0/2) ふきとり (0/4) ウイルス有症者便 (1/1)	不明	1名からノロウイルスGⅡ検出
17	南	1/11	集団給食施設	不明	18	不明	嘔吐, 下痢, 発熱等	不明	有症者便 (0/12) 従業員便 (0/5) ウイルス有症者便 (3/4) ウイルス従業員便 (1/5)	ノロウイルスGⅡ	
18	東城南	1/20	飲食店	不明	不明	不明	嘔吐, 下痢, 発熱等	当該施設が1/15に提供した食事	有症者便 (0/2) ウイルス有症者便 (3/3)	ノロウイルスGⅡ	福岡県依頼
19	東	3/14	菓子製造施設	2	2	6時間	嘔吐, 下痢, 吐気	不明	有症者便 (0/1) 吐物 (0/1)	不明	
20	中央南早良	3/24	飲食店	44	20	12-62時間	下痢, 嘔吐, 嘔気, 腹痛, 発熱等	不明	有症者便 (0/4) 従業員便 (0/2) ふきとり (0/4) ウイルス有症者便 (2/4) ウイルス従業員便 (2/3)	ノロウイルスGⅡ	福岡県依頼

2 令和3年度 無症苦情 検査結果

No.	保健所	受付日	苦情品	状 況	結 果
1	早良	10/27	魚介類加工品	購入した当該食品を自宅で喫食したところ、数時間後から、嘔吐・下痢の症状を呈した。 (無症苦情として検査依頼)	黄色ブドウ球菌及び黄色ブドウ球菌エンテロトキシンは陰性であった。
2	博多	11/26	容器包装詰加圧加熱殺菌食品	容器包装詰加圧加熱殺菌食品が膨張していた。	容器包装詰加圧加熱殺菌食品の成分規格(2)細菌試験は陽性であったが、ウェルシュ菌、セレウリド合成遺伝子保有セレウス菌、ボツリヌス毒素及びボツリヌス菌は陰性であった。

令和3年度 感染症（三類）発生状況

保健科学課 感染症担当

1 腸管出血性大腸菌

令和3年度は60事例76名の感染者が発生した。腸管出血性大腸菌の月別感染者数を図1に、発生状況を表1に示す。血清型は、O157が25名(32.9%)、O26とO111がそれぞれ7名(9.2%)、O103が6名(7.9%)、OUTが5名(6.6%)、O91とO128がそれぞれ4名(5.3%)、O76が3名(3.9%)、O105とO115がそれぞれ2名(2.6%)、O5、O38、O55、O101、O112ab、Og125、O166、O174、O176、O178、O183がそれぞれ1名であった。集団発生事例はなかったが、昨年度より事例数は増加しており、感染者数はわずかに増加していた。また無症状病原体保有者は31名(40.8%)であった。

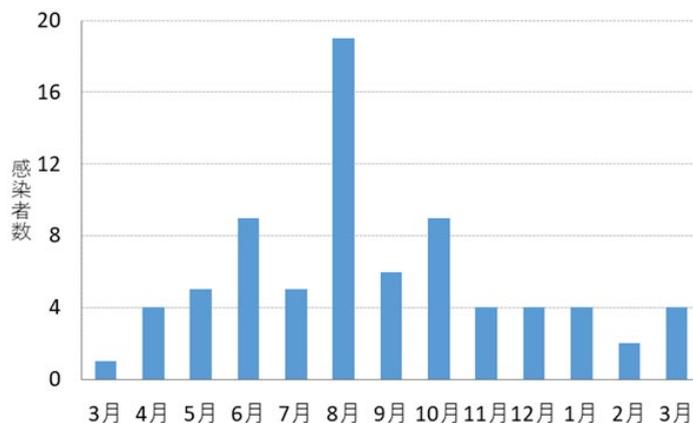


図1 令和3年度腸管出血性大腸菌の月別感染者数（令和3年度検査分）

表1 腸管出血性大腸菌感染症の発生状況

事例	発生日	年齢	性別	保健所	血清型	毒素型	参考情報
1	2021/3/22	46	M	南	OUT:H14	VT2	無症 定期検便
2	2021/4/7	41	F	中央	OUT:H20	VT2	無症 定期検便 牛肉（レア）喫食
3-1	2021/4/8	9	M	東	O111:H-	VT1&2	入院事例
3-2	2021/4/8	2	F	東	O111:H-	VT1&2	入院事例 3-1の家族
4	2021/4/16	67	M	東	O91:H14	VT1&2	無症 定期検便
5-1	2021/5/14	2	F	西	O157:H7	VT2	入院事例
5-2	2021/5/19	39	F	西	O157:H7	VT2	無症 5-1の家族 焼肉喫食
6-1	2021/5/17	1	F	西	O111:H-	VT1	
6-2	2021/5/20	28	M	西	O111:H-	VT1	6-1の家族 焼肉喫食
7-1	2021/5/28	49	M	博多	O26:H11	VT1	
7-2	2021/6/3	40	F	博多	O26:H11	VT1	7-1の家族
7-3	2021/6/3	4	M	博多	O26:H11	VT1	7-1の家族
8	2021/6/1	42	F	早良	OUT:H21	VT1	無症 定期検便
9	2021/6/2	73	M	城南	O111:H-	VT1&2	入院事例
10	2021/6/2	8	M	城南	O111:H-	VT1&2	
11	2021/6/21	23	M	早良	O157:H-	VT1&2	生レバー、ユッケ喫食
12-1	2021/6/25	3	M	中央	O105:H7	VT2	

事例	発生日	年齢	性別	保健所	血清型	毒素型	参考情報
12-2	2021/7/1	43	M	中央	O105:H7	VT2	12-1 の家族
13	2021/6/26	23	F	西	O157:H7	VT2	無症 定期検便
14	2021/6/29	28	F	早良	O103:H2	VT1	無症 定期検便
15	2021/7/7	1	M	南	OUT:H2	VT1	
16	2021/7/9	21	F	中央	O157:H-	VT1&2	焼肉喫食
17	2021/7/15	84	F	南	O157:H-	VT1&2	入院事例
18	2021/7/28	35	F	博多	O157:H7	VT1&2	
19	2021/8/2	5	M	南	O157:H7	VT2	入院事例 焼肉喫食
20	2021/8/3	26	F	博多	O91:H-	VT1&2	無症 定期検便
21	2021/8/5	27	F	中央	O157:H-	VT1&2	入院事例 ジビエ肉喫食
22-1	2021/8/10	6	M	早良	O103:H2	VT1	
22-2	2021/8/14	6	M	城南	O166:H49	VT2	22-1 と同一人物
23	2021/8/10	24	F	南	O38:H26	VT1	無症
24	2021/8/11	60	F	南	O26:H11	VT1	無症 定期検便
25	2021/8/14	45	M	西	O183:H18	VT1	無症 定期検便 焼肉喫食
26	2021/8/16	31	M	中央	O157:H7	VT1&2	
27	2021/8/16	48	F	中央	O157:H7	VT2	無症 定期検便
28	2021/8/17	1	F	南	O157:H7	VT2	入院事例
29-1	2021/8/20	4	M	早良	O157:H7	VT2	焼肉喫食
29-2	2021/8/25	36	M	城南	O157:H7	VT2	29-1 の家族 無症
30-1	2021/8/24	6	F	早良	O157:H7	VT2	
30-2	2021/8/26	41	M	早良	O157:H7	VT2	30-1 の家族
30-3	2021/8/26	8	M	早良	O157:H7	VT2	30-1 の家族
30-4	2021/8/26	46	F	早良	O157:H7	VT2	30-1 の家族
31	2021/8/24	29	M	早良	O157:H7	VT2	入院事例 焼肉喫食
32	2021/8/30	59	F	西	O112ab:H2	VT1	無症 定期検便 焼鳥喫食
33	2021/9/1	3	F	西	O157:H7	VT2	
34	2021/9/1	28	F	早良	O115:H10	VT1	
35	2021/9/14	46	F	博多	O101:H9	VT2	無症 定期検便 ハンバーグ, 焼鳥喫食
36-1	2021/9/22	22	F	南	O128:H2	VT1&2	無症 定期検便
36-2	2021/10/1	24	F	南	O128:H2	VT1&2	無症 定期検便 36-1 の同居人
37	2021/9/27	24	M	東	O128:H2	VT1&2	定期検便 ハンバーグ喫食

事例	発生日	年齢	性別	保健所	血清型	毒素型	参考情報
38	2021/9/29	3	F	南	O157:H7	VT2	入院事例
39	2021/10/1	23	F	南	O128:H2	VT1&2	無症 定期検便
40	2021/10/12	41	M	博多	O157:H7	VT2	焼肉, 鳥刺し喫食
41	2021/10/13	58	M	博多	OUT:H9	VT2	無症 定期検便
42	2021/10/18	20	F	南	O176:H-	VT1	無症 定期検便
43-1	2021/10/19	5	F	中央	O26:H11	VT1	焼肉喫食
43-2	2021/10/27	1	F	中央	O26:H11	VT1	43-1 の家族
44	2021/10/20	21	M	東	O76:H19	VT1&2	無症 定期検便
45	2021/10/29	12	F	早良	O111:H-	VT1&2	ハンバーグ喫食
46	2021/11/1	9	F	南	O103:H2	VT1	
47	2021/11/2	24	F	南	O91:H-	VT1&2	無症 定期検便
48	2021/11/12	24	F	南	O157:H-	VT1&2	無症 定期検便
49	2021/11/22	30	M	博多	O26:H11	VT1	
50	2021/12/17	23	F	南	O174:H8	VT1&2	無症 定期検便
51	2021/12/17	26	F	南	O76:H19	VT1&2	無症 定期検便
52	2021/12/17	20	F	南	O76:H19	VT1&2	無症 定期検便
53	2021/12/20	24	M	南	O178:H7	VT1	無症 定期検便
54-1	2022/1/10	22	F	博多	Og125:H19	VT1	無症 定期検便
54-2	2022/1/27	22	F	博多	O5:H-	VT1&2	54-1 と同一人物
55	2022/1/12	17	M	東	O157:H7	VT2	入院事例 焼肉喫食
56	2022/1/13	4	F	中央	O157:H7	VT1&2	入院事例
57	2022/2/18	23	F	南	O91:H-	VT1&2	無症 定期検便
58	2022/2/22	9	F	南	O55:H9	VT2	焼肉喫食
59-1	2022/3/10	9	F	博多	O103:H2	VT1	
59-2	2022/3/12	10	M	博多	O103:H2	VT1	59-1 の家族
59-3	2022/3/12	3	M	博多	O103:H2	VT1	59-1 の家族
60	2022/3/15	21	M	東	O115:H10	VT1	無症 定期検便

食中毒及び食品に関する相談事例（令和2，3年度）

保健科学課 食品化学担当

1 はじめに

福岡市保健環境研究所では、市内の各区保健福祉センター衛生課（以下、「保健所」とする。）に寄せられる食品に関する相談の解決のための分析を行っている。令和2，3年度における理化学分野の依頼件数は、体調不良となった事例が3件、異物混入に関する事例が8件の計11件であった（表1）。体調不良となった3件のうち、1件は食中毒と断定された。異物混入に関する事例8件では、分析の結果、食品由来が4件、金属片が2件、繊維及び歯科材料がそれぞれ1件と推察された（表2）。

本報では、今後の相談事例の分析の参考とするため、上記相談事例11件のうち、食中毒事例1件及び異物混入に関する事例5件について報告する。

表1 相談内容別事例数（令和2，3年度）

相談の分類	件数
体調不良となった事例	3
異物混入に関する事例	8
合計	11

表2 異物の分析結果別事例数（令和2，3年度）

異物の分類（推察）	件数
食品由来	4
金属片	2
繊維	1
歯科材料	1
合計	8

2 使用機器

フォトダイオードアレイ検出器付きキャピラリー電気泳動装置（CE-PDA）：大塚電子製 Agilent 7100CE

実体顕微鏡：ニコン製 SMZ-10A

エネルギー分散型 X 線分析装置（EDS）：日本電子製 JED-2300

フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）：島津製作所製 IRAffinity-1S

走査型電子顕微鏡（SEM）：日本電子製 JSM-6510 及び JCM-7000

3 事例

3.1 保育園で発生した食中毒事例

3.1.1 概要

保育園で給食を喫食した職員7名及び園児74名のうち園児25名が、喫食直後に顔に発疹等の症状を呈した。給食のメニューにはサバのみそ煮があった。

3.1.2 試料

給食として提供されたサバのみそ煮の残品（以下、「給食残品」とする。）1検体（図1）、3歳未満のクラスでの上記の症状の発症を受け、3歳以上のクラスでの給食としての提供を中止し冷蔵保管していたサバのみそ煮（以下、「未提供品」とする。）3検体、保育園で保存されていた材料のサバのフィレ（以下、「保育園保存品」とする。）1検体及び保育園にサバのフィレを納品した鮮魚店に保存されていたサバのフィレ（以下、「鮮魚店保存品」とする。）2検体の計7検体。

3.1.3 分析方法及び結果

当所の検査実施標準作業書に基づき、各検体から試験溶液を調製し、CE-PDAを用いてヒスタミンを測定した。その結果、ヒスタミンが給食残品から850 ppm 検出され、未提供品3検体からはそれぞれ1,200 ppm, 900 ppm, 720 ppm, 保育園保存品からは1,600 ppm 検出された。また、鮮魚店保存品2検体中のヒスタミンについてはいずれも定量下限値（50 ppm）未満であった。

3.1.4 考察

ヒスタミン食中毒と食品中のヒスタミン濃度の関係については、食品中のヒスタミン濃度が100～200 ppm

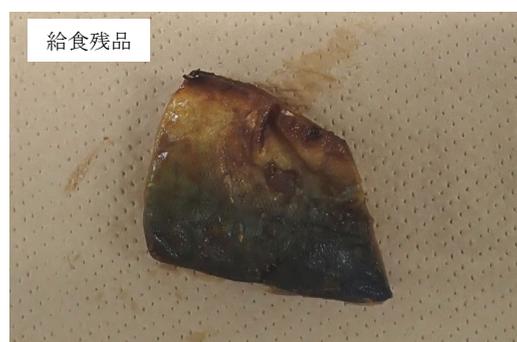


図1 給食残品の写真

を超える場合に食中毒が誘発される可能性が生じると報告されている¹⁾。給食残品、未提供品及び保育園保存品それぞれから食中毒を誘発される目安の200 ppmを超えるヒスタミンが検出されたことから、ヒスタミンが病因物質であると推察された。

本事例は、保健所による患者調査において、有症者の症状及び発症までの時間から、サバのみそ煮を原因食品とするヒスタミン食中毒であると断定された。しかし、ヒスタミンが生成された原因施設の特定には至らなかった。

3.2 サンドイッチ及びオレンジジュースの喫食中に発見された爪様異物の事例

3.2.1 相談内容

飲食店でサンドイッチとオレンジジュースを喫食したところ、爪のような異物が入っていることに気付いた。

3.2.2 試料

硬質、薄茶色の異物(約7mm) (図2)。

3.2.3 分析方法及び結果

実体顕微鏡による検鏡の結果、異物は多数の細孔を有していた(図3)。EDSによる元素組成分析の結果、異物の主成分は酸素、炭素及びケイ素であった(図4)。FT-IRにより得られた異物の赤外吸収スペクトルからは、有機物に特徴的なC-H伸縮振動に由来する $2,900\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク及びケイ酸塩に特徴的なSi-O伸縮振動に由来する $1,050\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークが検出された(図5)。

3.2.4 考察

分析の結果から、異物は酸素、炭素及びケイ素を主成分とする人工物で、有機物とガラスに類似した物質の混合物であると推察され、コンポジットレジンの可能性があった。コンポジットレジンは、歯科材料である歯冠修復物の一つで、虫歯等により歯の上部に小さな欠損が生じた場合に使用されるアクリル系樹脂及びフィラーと呼ばれるシリカ系粉末を混合された充填剤である^{2, 3)}。コンポジットレジンは通常容易に剥離するもので



図2 サンドイッチ及びオレンジジュースの喫食中に発見された異物の写真

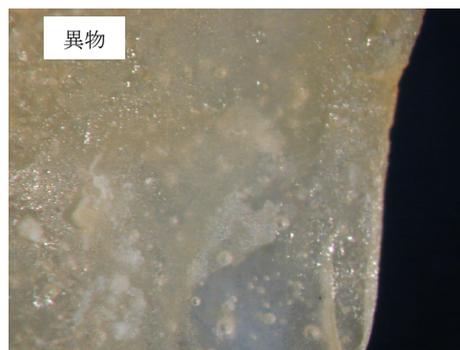


図3 サンドイッチ及びオレンジジュースの喫食中に発見された異物の実体顕微鏡写真

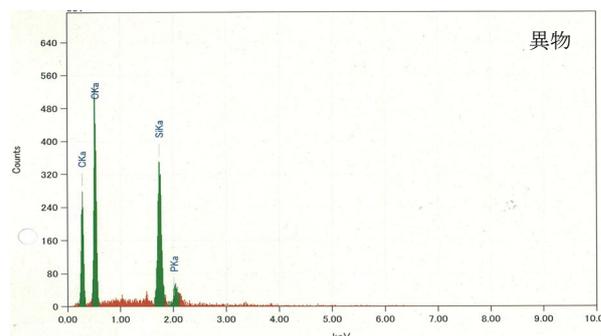


図4 サンドイッチ及びオレンジジュースの喫食中に発見された異物のEDS測定結果

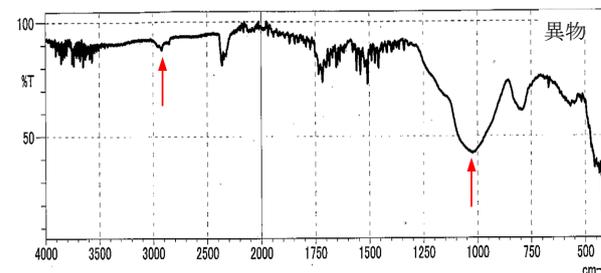


図5 サンドイッチ及びオレンジジュースの喫食中に発見された異物のFT-IR測定結果

はないが、長期使用による接着剤劣化や歯の接着面に虫歯ができた場合等に、飲食中に剥離することがある。そのため、剥離したコンポジットレジンはサンドイッチ中に混入した可能性が考えられた。しかし、その後の保健所による調査の結果、異物及び混入経路の特定には至らなかった。

3.3 カレーライスに混入した金属片様異物の事例

3.3.1 相談内容

出前のカレーライスを喫食中に硬いものを噛んだため吐き出したところ、金属片のような異物が混入していた。

3.3.2 試料

銀色及び黄褐色、硬質、凹凸のある異物(図6)。対

照品として、調理に使用された寸胴鍋の取っ手部品及び雪平鍋の破損片。

3.3.3 分析方法及び結果

実体顕微鏡による検鏡の結果、異物は金属様の光沢がある部分と黄褐色の部分と混在した凹凸のある形状で、対照品の寸胴鍋の取っ手部品と類似していた。一方で、対照品の雪平鍋の破損片は金属様の光沢はあるが凹凸はなく、異物とは外観が異なっていた（図7）。EDSによ



図6 カレーライスに混入した異物の写真

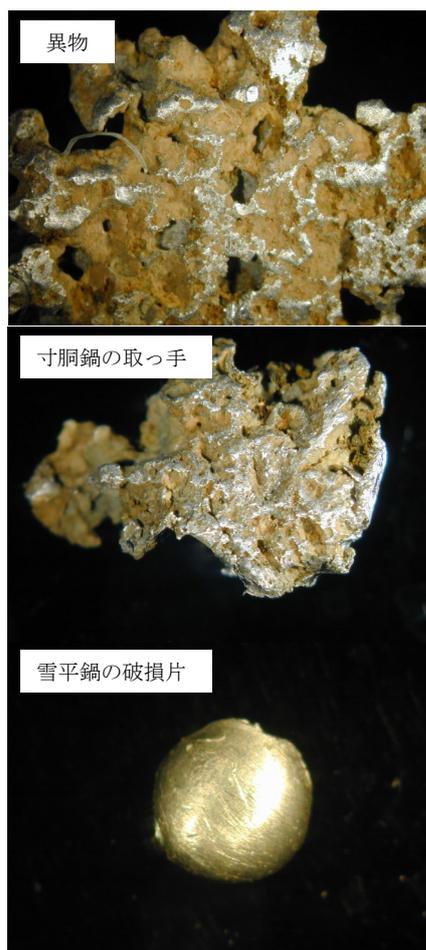


図7 カレーライスに混入した異物及び対照品の実体顕微鏡写真（上段：異物，中段：寸胴鍋の取っ手，下段：雪平鍋の破損片）

る元素組成分析の結果、異物はアルミニウム 87%、炭素 10%、酸素 3%の組成であった。また、対照品の寸胴鍋の取っ手部品はアルミニウム 90%、炭素 8%、酸素 2%であり、異物と元素組成比率が類似していた。それに対し、対照品の雪平鍋の破損片はアルミニウム 77%、炭素 19%、酸素 4%、鉄 0.4%であり、異物とは元素組成比率が異なっており、微量の鉄を含んでいた（図8）。

3.3.4 考察

分析の結果から、異物は調理に使用された寸胴鍋の取っ手部品であると推察された。

異物の原因と推測される物質を対照品として分析することは、異物の鑑別及び混入経路の究明をするうえで重要な情報となる。本事例では、保健所による製造所調査において、製造工程で使用された寸胴鍋及び雪平鍋に破損が確認されたため、異物と併せてこれらを分析したことで、異物及び混入経路の特定に至った。

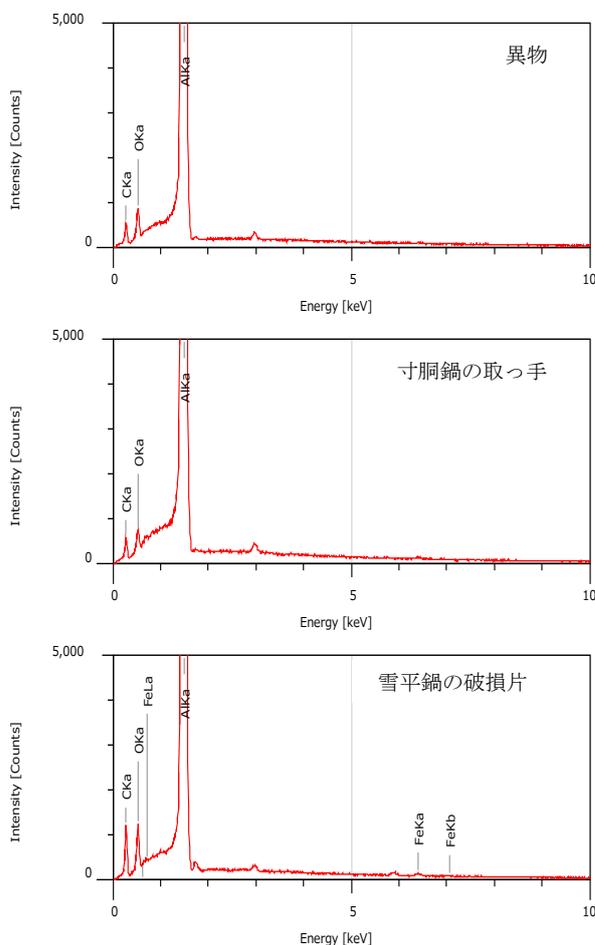


図8 カレーライスに混入した異物及び対照品のEDS測定結果（上段：異物，中段：寸胴鍋の取っ手，下段：雪平鍋の破損片）

3.4 マリトッツォのクリームに混入した黒色異物の事例

3.4.1 相談内容

パン屋で購入したマリトッツォを喫食していたところ、生クリームに黒い異物が入っていることに気付いた。

3.4.2 試料

黒色の異物（約4mm）（図9）。対照品として、同店舗で製造された別種類のパン生地。

3.4.3 分析方法及び結果

実体顕微鏡による検鏡の結果、異物は均質な灰色で光沢があり、大小様々な大きさの黒色物質が多数含まれていた。異物は生クリーム由来の油脂を含んでいると考えられたため、対照品の別種類のパン生地をサラダ油に浸漬し検鏡した結果、異物と類似していた（図10）。ヨウ素液を異物及び対照品に滴下したところ、ともに濃紫色に変色した（図11）。

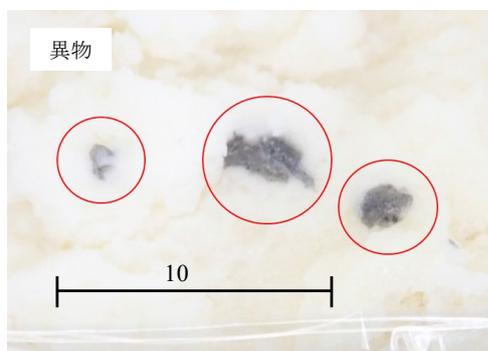


図9 マリトッツォのクリームに混入した異物の写真

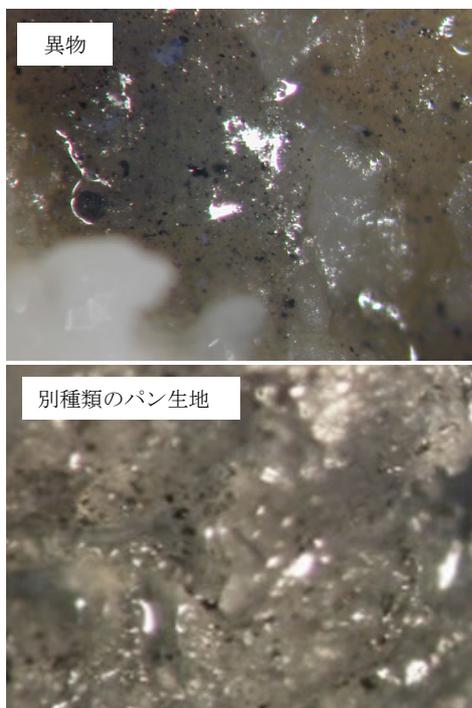


図10 マリトッツォのクリームに混入した異物及び対照品の実体顕微鏡写真（上段：異物，下段：対照品）

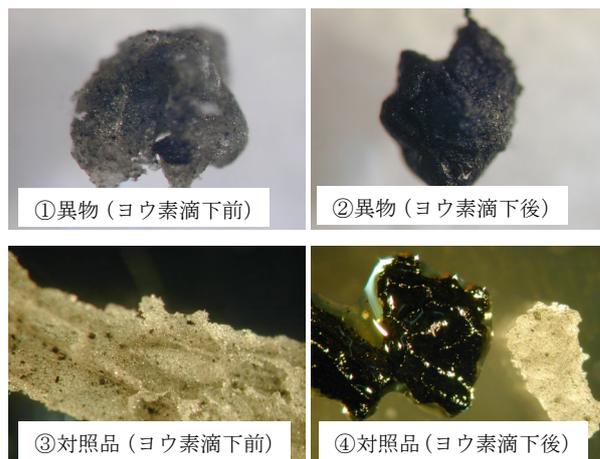


図11 マリトッツォのクリームに混入した異物及び対照品のヨウ素滴下前後の写真

（①異物（滴下前），②異物（滴下後），
③対照品（滴下前），④対照品（滴下後））

3.4.4 考察

分析の結果から、異物は同店舗で製造された別種類のパン生地の一部であると推察された。

保健所による製造所調査で、直前に製造した別種類のパン生地が製造作業中に相談品に混入した可能性が高いことが判明した。本事例のように、他の食品を同じ調理場で製造している場合に、他の食品の一部が混入する事例が報告されている⁴⁾。このような事例の再発防止のためには、製造前の器具の交換や清掃、製品ごとに調理場所を分ける等の対策の徹底が重要である。

3.5 チキンカツに混入した白色異物の事例

3.5.1 相談内容

店舗でチキンカツを購入し、自宅で喫食したところ、白色の異物が入っていることに気付いた。

3.5.2 試料

白色の硬質異物（図12）。

3.5.3 分析方法及び結果

実体顕微鏡による検鏡の結果、異物は白色結晶状及び



図12 チキンカツに混入した異物の写真

繊維状の構造であった（図13）。SEMによる検鏡の結果、異物は層状の構造で多数の細孔を有していた（図14）。EDSによる元素組成分析の結果、異物は炭素46%、酸素38%、カルシウム8%、リン4%の組成であった（図15）。FT-IRにより得られた異物の赤外吸収スペクトルからは、リン酸塩に特徴的な $1,010\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークが検出された（図16）。

3.5.4 考察

分析の結果から、異物はリン酸カルシウムを主成分とする骨組織由来のものであると推察された。

保健所が施設調査を行ったところ、製造工程で骨片が混入する可能性が低いことから、異物はチキンカツの材料である鶏肉由来の骨片であることが疑われた。同様の事例として、材料として使用された豚肉由来の骨片の混入事例が報告されている⁵⁾。異物の鑑別においては、

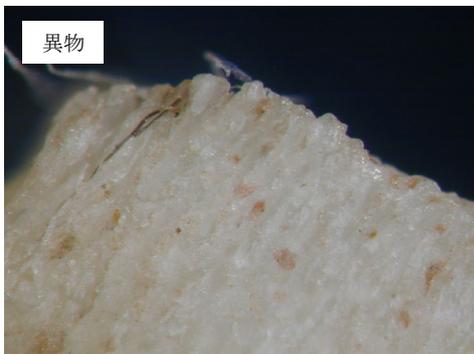


図13 チキンカツに混入した異物の実体顕微鏡写真

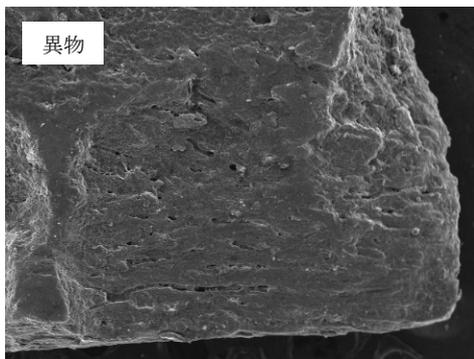


図14 チキンカツに混入した異物のSEM写真

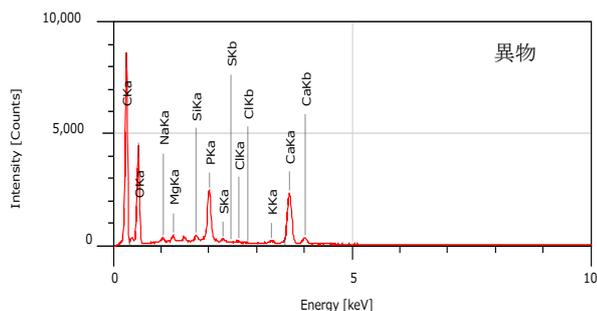


図15 チキンカツに混入した異物のEDS測定結果

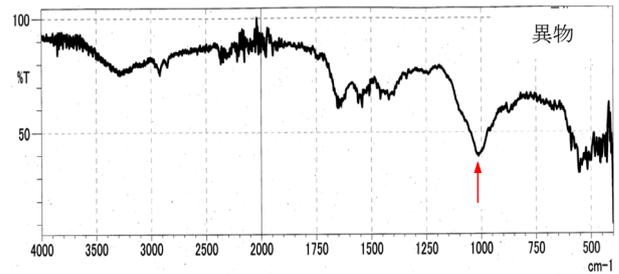


図16 チキンカツに混入した異物のFT-IR測定結果

外的要因だけでなく、使用していた食品の原材料等由来のものである可能性があることも視野に入れ、総合的に判断することが重要である。

3.6 五目揚げに混入した硬質異物の事例

3.6.1 相談内容

ケータリングサービスで購入した五目揚げを切ったところ、中から硬質の異物が出てきた。

3.6.2 試料

黒色及び赤褐色の硬質異物（図17）。対照品として、製造時に使用されるスライサーの錆。

3.6.3 分析方法及び結果

異物及び対照品であるスライサーの錆に磁石を近づけたところ、いずれも磁石に引き寄せられた。実体顕微鏡及びSEMによる検鏡の結果、異物及び対照品のスライサーの錆は黒色及び赤褐色で表面の性状が酷似していた（図18, 19）。EDSによる元素組成分析の結果、異物は鉄33%、酸素40%、炭素25%の組成であり、対照品のスライサーの錆の分析結果と類似していた（図20）。

3.6.4 考察

分析の結果から、異物は製造時に使用されたスライサーの錆であると推察された。

本事例では、保健所の製造所調査において、製造工程で使用するスライサーへの錆の発生が確認されたため、異物と併せて錆を分析したことで、異物及び混入経路の特定に至った。

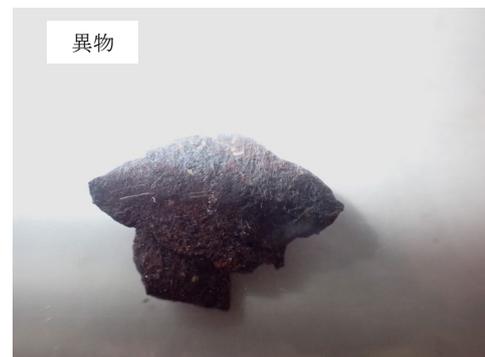


図17 五目揚げに混入した異物の写真

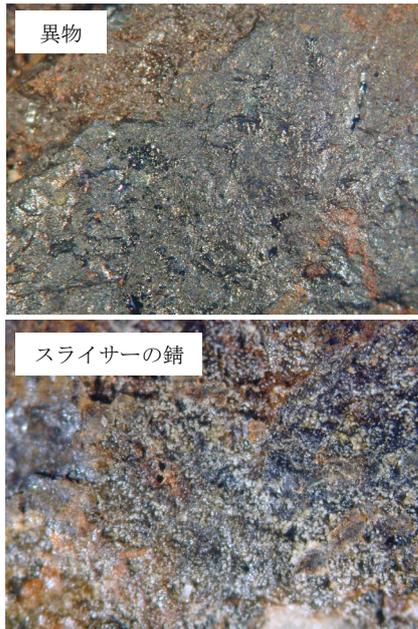


図 18 五目揚げに混入した異物及び対照品の
実体顕微鏡写真
(上段：異物，下段：スライサーの錆)

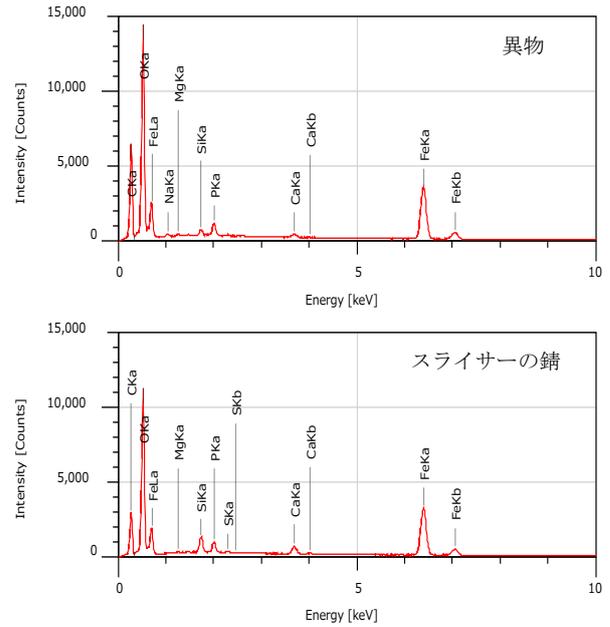


図 20 五目揚げに混入した異物及び対照品の
EDS 測定結果
(上段：異物，下段：スライサーの錆)

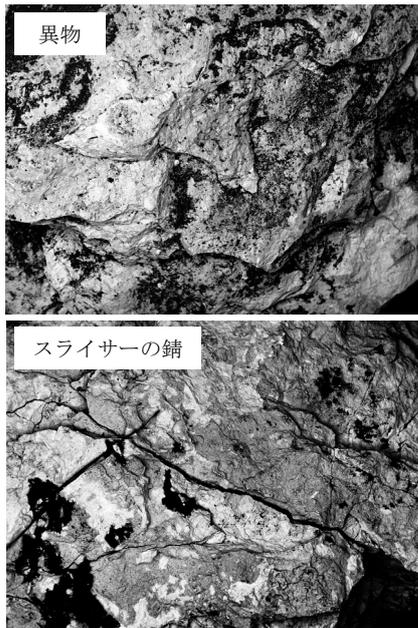


図 19 五目揚げに混入した異物及び対照品の SEM 写真
(上段：異物，下段：スライサーの錆)

4 まとめ

令和 2, 3 年度に依頼された食品に関する相談のうち、「保育園で発生した食中毒事例」, 「サンドイッチ及びオレンジジュースの喫食中に発見された爪様異物の事例」, 「カレーライスに混入した金属片様異物の事例」,

「マリトッツォのクリームに混入した黒色異物の事例」, 「チキンカツに混入した白色異物の事例」及び「五目揚げに混入した硬質異物の事例」の 6 事例について報告した。なお、これらの調査は各区保健所と協力して実施したものである。

文献

- 1) 登田美桜, 他: 国内外におけるヒスタミン食中毒, 国立医薬品食品衛生研究所報告, 127, 31~38, 2009
- 2) 平雅之, 他: コンポジットレジジン配合フィラーの製品分析, 調製と機能評価, 岩手医科大学歯学雑誌, 26, 125~131, 2001
- 3) 公益社団法人日本食品衛生協会編: 食品衛生検査指針理化学編 追補 2019 第 10 章 異物, 126~130, 270~275, 公益社団法人日本食品衛生協会 (東京), 2019
- 4) 株式会社技術情報協会編: 異物の分析, 検出 事例集, 502~503, 株式会社技術情報協会 (東京), 2020
- 5) 田中智哉, 他: 食品の苦情事例 (令和元年度), 東京都健康安全研究センター年報, 71, 181~185, 2020
- 6) 戸渡寛法, 他: 食品中の異物に関する苦情相談事例 (平成 27~30 年度), 福岡市保健環境研究所報, 44, 112~117, 2019
- 7) 保健科学課食品化学担当: 食中毒及び食品に関する苦情相談事例 (令和元年度), 福岡市保健環境研究所報, 45, 210~214, 2020

六価クロム基準改正に伴うミネラルウォーター類中の 元素類一斉試験法の妥当性確認

保健科学課 食品化学担当

1 はじめに

福岡市保健環境研究所では、ミネラルウォーター類の成分規格のうち、ICP-MSによる同時測定が可能な元素類10項目（ホウ素（B）、六価クロム（クロム（Cr）として）、マンガン（Mn）、銅（Cu）、ヒ素（As）、セレン（Se）、カドミウム（Cd）、アンチモン（Sb）、バリウム（Ba）及び鉛（Pb））については通知試験法¹⁾に準じた一斉試験法²⁾による検査を実施している。

令和3年6月29日付厚生労働省大臣官房生活衛生・食品安全審議官通知³⁾により、ミネラルウォーター類における六価クロムの成分規格が0.05 mg/L以下から0.02 mg/L以下に改正された。そこで、新基準に対応した一斉試験法に改正し、ガイドライン⁴⁾に基づき、試験法の妥当性を確認したので報告する。

2 方法

2.1 器具等

ガラス器具からの測定対象元素の溶出及び器具への吸着を防ぐため、標準溶液及び試験溶液の調製に使用する器具類はすべてポリテトラフルオロエチレンまたはポリプロピレン製とした。いずれも硝酸（2→100）溶液に一夜以上浸漬後に超純水で洗浄したものを使用した。

2.2 試薬等

超純水：オルガノ社製 PURELAB flex により製造したもの（比抵抗>18.2 MΩ・cm, TOC<5 ppb）。

硝酸：関東化学社製 硝酸 1.42, Ultrapur-100

硝酸（1→100）溶液：適量の超純水に硝酸 10 mL を加え、超純水で 1,000 mL としたものを。

検量線用及び添加用標準液：関東化学社製標準液（B, Cr, Mn, Cu, As, Se, Cd, Sb, Ba, Pb（各 1,000 mg/L））

内部標準液：関東化学社製標準液（ベリリウム（Be）、コバルト（Co）、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、タリウム（Tl）、イットリウム（Y）（各 1,000 mg/L））

2.3 標準溶液の調製

検量線用の標準溶液は、六価クロムの基準改正に伴い

試料の希釈倍率を 10 倍から 1 倍に変更し、それに合わせて Cr の濃度範囲を 0.25~5 ng/mL から 1~20 ng/mL に変更した。また、B 濃度の検量線において低濃度でばらつきがみられたため、濃度範囲を 2.5~50 ng/mL から 25~500 ng/mL に変更し、表 1 のとおり 5 段階の濃度レベルとなるよう調製した。

内部標準溶液は、B 濃度変更に合わせて Be 濃度を 100 ng/mL から 1,000 ng/mL に変更した。そのほか、Co 10 ng/mL, Ga 10 ng/mL, Y 1 ng/mL, In 1 ng/mL, Tl 10 ng/mL となるよう調製した。

表 1 検量線用標準溶液濃度

試験項目	レベル1	レベル2	レベル3	レベル4	レベル5
B	25	50	100	250	500
Cr	1	2	4	10	20
Mn	0.25	0.5	1	2.5	5
Cu	0.5	1	2	5	10
As	0.5	1	2	5	10
Se	0.5	1	2	5	10
Cd	0.25	0.5	1	2.5	5
Sb	0.25	0.5	1	2.5	5
Ba	0.5	1	2	5	10
Pb	0.25	0.5	1	2.5	5

単位：ng/mL

2.4 試験溶液の調製

既報²⁾のとおり調製した試験溶液を、変更した検量線濃度範囲で定量できるよう表 2 のとおり希釈し、ICP-MS 測定に供した。

2.5 装置及び測定条件

ICP-MS iCAP RQ（Thermo Fisher Scientific 社製）を使用し、表 3 の条件で測定した。測定対象元素及び対応する内部標準元素の質量数を表 4 に示す。

2.6 妥当性確認の方法

ガイドライン⁴⁾に基づき妥当性確認を実施した。なお、精度確認のための枝分かれ実験計画は、表 5 のとおり分析者 4 名が 2 日にわたり 1 日 2 併行で計 5 回分析することとした。

表2 試験溶液の希釈倍率

試験項目	希釈倍率
Cr	1倍
As	1倍
Se	1倍
Cd	1倍
Sb	1倍
B	10倍
Pb	10倍
Mn	100倍
Cu	100倍
Ba	100倍

表3 ICP-MS 測定条件

装置	ICP-MS iCAP RQ (Thermo Fisher Scientific 社製)
スプレーチャンバー	サイクロン型
補助ガス (Ar) 流量	0.8 L/min
ネブライザーガス (Ar) 流量	1.08 L/min
CCT1 ガス (He) 流量	4.83 L/min
高周波出力	1,550 W
測定モード	He-KED

表4 測定対象元素及び内部標準元素の質量数

対象元素	質量数	内部標準	質量数
B	11	Be	9
Cr	52	Co	59
Mn	55		
Cu	65	Ga	71
As	75	Y	89
Se	78		
Cd	111		
Sb	121	In	115
Ba	137		
Pb	208	Tl	205

表5 枝分かれ実験計画

実施日	1日目	2日目	2日目	2日目	2日目
分析者	A	A	B	C	D

3 結果及び考察

3.1 検量線

2.3 及び 2.5 の方法により調製、測定したところ、全て

の試験で決定係数 (R^2) 0.999 以上の良好な直線性を示した。

3.2 選択性

2.3, 2.4 及び 2.5 により調製、測定したところ、ブランク試料の分析対象元素の試料由来の信号強度は、標準溶液を添加した試料の信号強度の 10 分の 1 未満であり、ガイドラインに記載の目標値を満たしていた。

3.3 真度

選択性を除く妥当性確認の結果を表 6 に示す。評価濃度と比較した真度は 94~102% であり、ガイドラインの目標範囲である 90~110% を満たしていた。

3.4 精度

表 6 に示すとおり、併行精度は 0.6~3.4 RSD%、室内精度は 2.6~5.0 RSD% であり、ガイドラインの目標範囲である 15 RSD% 未満を満たしていた。選択性、真度及び精度の結果から、本試験法の妥当性が確認された。

表6 妥当性確認結果

試験項目	評価濃度 (mg/L)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	判定
B	5	99	3.4	5.0	適合
Cr	0.02	98	1.1	3.3	適合
Mn	0.4	99	0.9	3.1	適合
Cu	1	98	0.8	3.5	適合
As	0.01	97	1.6	4.1	適合
Se	0.01	94	2.2	3.8	適合
Cd	0.003	96	1.7	3.0	適合
Sb	0.005	102	0.6	3.7	適合
Ba	1	98	1.4	2.6	適合
Pb	0.05	98	1.1	3.1	適合
目標値		90~110	15	15	

4 まとめ

令和3年のミネラルウォーター類の成分規格の改正³⁾を受け、既報²⁾と同様にミネラルウォーター類中の元素類一斉試験法の妥当性確認を実施した。選択性、真度及び精度を確認した結果、いずれもガイドラインに示された目標値を満たしており、本試験法の妥当性が確認された。

文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発1222第4号：清涼飲料水等の規格基準の一部改正に係る試験法について，平成26年12月22日
- 2) 保健科学課食品化学担当：新基準におけるミネラルウォーター類中の元素類一斉試験法の妥当性確認，福岡市保健環境研究所報，44，166～168，2018
- 3) 厚生労働省大臣官房生活衛生・食品安全審議官通知生食発0629第4号：食品，添加物等の規格基準の一部を改正する件について（清涼飲料水の規格基準の一部改正），令和3年6月29日
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発1222第7号：食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性確認ガイドラインについて，平成26年12月22日

大豆の残留農薬検査における抽出工程でのろ過条件の比較

保健科学課 微量分析担当

1 はじめに

大豆の残留農薬の一斉試験法では、大豆を粉砕しその粉砕試料 10 g に対し水 20 mL を加え 30 分放置後、アセトニトリルを加えホモジナイズすることで抽出液を調製する。ホモジナイズ後のろ過は、通知試験法である GC/MS による農薬等の一斉試験法（農産物）

（<https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/0000075497.htm>）では吸引ろ過が採用されている。一方、ホモジナイズ後の大豆試料を定量ろ紙（5 種 A）で自然ろ過したところ目詰まりなくろ過できたことから、ろ過器具等が少ない自然ろ過を行うことができれば操作の効率化が期待される。そこで、試験法の効率化の参考とするため、大豆を用いて、GC-MS/MS による残留農薬検査における抽出工程での吸引ろ過と自然ろ過との比較を行ったので報告する。

2 分析方法

2.1 試料

大豆を、粉砕機にて 2,000 rpm で 20 秒粉砕後、粒子径が 1 mm 以下になるよう 10,000 rpm で 20 秒粉砕し、均一化したもの。

2.2 試薬

標準原液：農薬混合標準品は、林純薬工業（株）PL2005 GC/MS MixI～VI 及び 7 (20 mg/L アセトン溶液) を用いた。個別の農薬標準品は、各残留農薬用標準品を 10～30 mg の範囲で精秤し、1,000 mg/L となるようアセトンで定容した。

混合標準原液：各農薬混合標準品及び個別標準品を混合し、1 mg/L となるようにアセトン及び *n*-ヘキサン（1:1）混液で希釈した。

混合標準溶液：混合標準原液 1 mg/L をアセトン及び *n*-ヘキサン（1:1）混液で希釈し 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 mg/L の混合標準溶液を調製した。

検量線用マトリックス添加混合標準溶液：大豆ブランク試料溶液をガラスインサートに適量分取し、窒素ページにて濃縮乾固後、分取量と同量の混合標準溶液を注入し、0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 mg/L のマトリックス添加混合標準溶液を調製した。

アセトニトリル：関東化学（株）製の高速液体クロマトグラフィー用を使用した。

0.5 mol/L リン酸緩衝液（pH7.0）：リン酸水素二カリウム 52.7 g 及びリン酸二水素カリウム 30.2 g を量り採り、水約 500 mL に溶解し、1 mol/L 水酸化ナトリウム又は 1 mol/L 塩酸を用いて pH を 7.0 に調整した後、水を加えて 1 L としたものを使用した。

C18 カートリッジカラム：GL サイエンス（株）製 InertSep C18/DRY（1 g/3 g/12 mL）をアセトニトリル 10 mL でコンディショニングしたものを使用した。

GC/NH2 カートリッジカラム：GL サイエンス（株）製 InertSep GC/NH2（1 g/1 g/20 mL）をアセトニトリル及びトルエン（3:1）混液 10 mL でコンディショニングしたものを使用した。

その他の有機溶媒：残留農薬試験用

その他の試薬：残留農薬試験用又は特級品

水：蒸留水製造装置で処理した水を使用した。

2.3 装置・器具等

ガラス繊維ろ紙：ADVANTEC®東洋濾紙（株）製 GA200 ろ紙：ADVANTEC®東洋濾紙（株）製 定量ろ紙 5 種 A 蒸留水製造装置：ADVANTEC®（株）東洋製作所製 RFD240NC

粉砕機：ヴァーダー・サイエンティフィック（株）製 グラインドミックス GM 200

吸引ろ過セット：ガラスフォルダータイプ

ガラス製ロート

GC-MS/MS：GC 部；（株）島津製作所製 GC-2010 Plus, MS 部；（株）島津製作所製 TQ8050

2.4 測定条件

GC-MS/MS の測定条件を表 1 に、測定イオンを表 2 に示す。

表 1 GC-MS/MS の測定条件

注入口温度	250 °C
インターフェース温度	280 °C
分析カラム	SH-Rxi-5Sil MS (0.25 mm i.d. × 30 m, 0.25 µm)
カラム温度	105 °C (3 min) - 10 °C/min - 130 °C - 4 °C/min - 200 °C - 8 °C/min - 290 °C (6 min) - 290 °C (6 min) - 10 °C/min - 300 °C (3 min)
カラム流量	1.4 mL/min
注入量	2 µL (スプートレットレス 1min)
イオン化モード (電圧)	EI (70 eV)

表 2 GC-MS/MS の測定イオン

化合物名	RT (min)	定量イオン Q1(m/z)>Q3(m/z)	確認イオン Q1(m/z)>Q3(m/z)	化合物名	RT (min)	定量イオン Q1(m/z)>Q3(m/z)	確認イオン Q1(m/z)>Q3(m/z)	化合物名	RT (min)	定量イオン Q1(m/z)>Q3(m/z)	確認イオン Q1(m/z)>Q3(m/z)
1 1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-イソプロピルフェニル)エタン	26.9	167.1>152.1	167.1>128.1	73 シロロチン アチル	31.1	256.1>120.1	357.1>256.1	145 フェンソート	24.1	273.9>125.0	273.9>246.0
2 2-(1-ナフチル)アセチド	20.8	141.1>115.1	185.1>141.1	74 ジフェナド	22.9	239.1>167.1	239.1>72.0	146 フェンレト-1,2	34.8	225.1>119.1	225.1>147.1
3 BHC-alpha	15.2	180.9>144.9	218.9>182.9	75 ジフェノコジ -β-1,2	35.5	323.0>265.0	265.0>139.0	147 フェンコジ -β	33.0	129.1>102.1	129.1>78.0
4 BHC-beta	16.4	180.9>144.9	218.9>182.9	76 シロロチン-1,2,3,4	33.3	163.1>127.1	226.1>206.1	148 フェンロ トリ	30.2	181.1>152.1	265.1>210.1
5 BHC-delta	18.1	180.9>144.9	218.9>182.9	77 ジフェノコジ -β-1,2	26.8	222.1>125.1	222.1>82.0	149 フェンロ トロ	22.4	128.1>110.1	128.1>84.0
6 BHC-gamma - (リデジ)	16.7	180.9>144.9	218.9>182.9	78 ジフェノコジ	23.4	224.1>208.1	224.1>197.1	150 ブチロ	25.2	176.1>147.1	188.1>160.1
7 DDD-p,p'	27.4	235.0>199.0	237.0>202.0	79 ジフェノコジ-1,2,3,4	33.5	163.1>127.1	163.1>109.1	151 ブチル	25.4	286.1>202.1	200.1>65.0
8 DDE-p,p'	26.0	246.0>211.0	317.9>283.0	80 ジフェン	16.4	201.1>173.1	201.1>186.1	152 ブチル	26.4	273.1>108.1	273.1>193.1
9 DDT-o,p'	27.4	237.0>199.0	237.0>202.0	81 ジフェノコジ	23.8	212.1>122.1	212.1>94.0	153 ブチル	26.3	172.1>57.0	175.1>132.1
10 DDT-p,p'	28.5	235.0>199.0	237.0>199.0	82 ジフェノコジ-EZ	21.8	294.9>109.0	296.9>109.0	154 フェンロコジ	26.2	230.0>170.0	276.1>105.0
11 EPN	29.9	169.1>140.9	156.9>77.0	83 ジフェノコジ	24.2	145.1>112.1	145.1>69.1	155 フェンロ	16.2	262.0>220.0	220.0>82.0
12 XMC	12.0	107.1>77.0	122.1>77.0	84 ジフェノコジ-1	20.1	100.1>58.0	100.1>72.0	156 フェンロ	27.9	320.1>183.1	352.1>188.1
13 フェノコジ-1,2	31.3	181.1>152.1	181.1>127.1	85 ジフェノコジ-2	21.3	100.1>58.0	100.1>72.0	157 フェンコジ	32.6	340.0>298.0	340.0>313.0
14 フェノコジ	26.4	172.9>145.0	216.9>145.0	86 ジフェノコジ	29.3	187.0>159.0	258.1>187.0	158 フェンコジ	25.8	248.0>127.0	248.0>154.0
15 フェノコジ	30.8	160.1>132.1	160.1>77.0	87 ジフェノコジ-代謝物	24.4	187.0>159.0	242.0>214.0	159 フェンコジ-1,2	34.0	157.1>107.1	199.1>107.1
16 フェノコジ	16.6	215.1>58.0	215.1>173.1	88 ジフェノコジ	17.7	304.1>179.1	179.1>137.1	160 フェンコジ	26.3	232.1>165.1	266.1>151.1
17 フェノコジ	30.3	226.1>157.0	226.1>184.0	89 ジフェノコジ-1,2	15.5	234.1>150.0	234.1>192.1	161 フェンコジ	37.9	403.0>56.0	403.0>84.0
18 フェノコジ	20.5	227.1>170.1	212.1>122.1	90 ジフェノコジ	21.9	257.1>100.0	125.0>89.0	162 フェンコジ	25.7	281.1>173.0	173.0>125.0
19 フェノコジ	20.1	188.1>160.1	188.1>132.1	91 ジフェノコジ	26.2	448.9>428.9	446.9>426.9	163 フェンコジ	25.3	219.1>123.1	219.1>95.0
20 フェノコジ-1,2,3,4	26.6	185.0>63.0	185.0>59.0	92 ジフェノコジ-代謝物	16.0	181.1>122.1	181.1>109.1	164 フェンコジ-1,2	34.8	262.0>55.0	250.1>200.0
21 フェノコジ	18.2	257.0>162.0	257.0>119.0	93 フェノコジ	25.0	328.9>109.0	330.9>109.0	165 フェンコジ	27.3	408.0>345.0	408.0>321.0
22 フェノコジ	28.1	294.1>204.0	204.0>177.0	94 フェノコジ	22.6	336.0>204.0	336.0>218.0	166 フェンコジ	34.6	287.1>259.1	354.1>326.1
23 フェノコジ	26.7	177.1>130.1	313.1>177.1	95 フェノコジ	30.5	226.9>199.0	355.9>159.0	167 フェンコジ	35.9	423.1>318.1	308.1>280.1
24 フェノコジ	23.9	213.1>121.0	213.1>185.1	96 フェノコジ	28.7	288.1>141.1	141.1>126.1	168 フェンコジ	24.3	283.0>96.0	283.0>96.0
25 フェノコジ	22.5	201.0>121.0	229.1>121.0	97 フェノコジ	28.8	250.1>125.1	125.1>89.0	169 フェンコジ	25.7	266.9>238.9	309.0>238.9
26 フェノコジ	11.4	121.0>103.0	121.0>93.0	98 フェノコジ	30.3	333.1>171.1	333.1>276.1	170 フェンコジ	16.7	125.0>89.0	125.0>99.0
27 フェノコジ	25.8	231.1>189.0	290.1>118.0	99 フェノコジ	18.5	177.0>137.1	197.0>141.1	171 フェンコジ	19.6	217.0>161.0	160.9>99.0
28 フェノコジ	18.7	204.0>91.0	204.0>122.0	100 フェノコジ-S-代謝物(フェノコジ)	13.4	141.9>79.0	141.9>112.0	172 フェンコジ	24.9	304.1>220.1	304.1>140.1
29 フェノコジ	25.4	187.0>144.0	256.1>187.0	101 フェノコジ	21.2	241.2>185.1	241.2>170.1	173 フェンコジ	29.0	135.1>107.1	135.1>77.0
30 フェノコジ	14.3	276.0>202.0	316.1>276.0	102 フェノコジ-1,2	24.5	168.1>70.0	128.1>100.1	174 フェンコジ	28.6	259.0>69.0	259.0>173.0
31 フェノコジ	27.4	153.0>97.0	230.9>129.0	103 フェノコジ	22.4	208.1>181.0	208.1>111.0	175 フェンコジ	17.4	172.9>109.0	254.9>225.9
32 フェノコジ	28.2	310.0>109.0	310.0>109.0	104 フェノコジ	18.4	268.1>184.0	270.1>186.0	176 フェンコジ	25.9	338.9>268.9	336.9>266.9
33 フェノコジ	30.1	359.1>187.1	330.1>300.1	105 フェノコジ	24.5	206.1>179.1	278.1>73.0	177 フェンコジ	13.2	152.1>110.1	110.1>92.0
34 フェノコジ	33.9	163.1>95.0	163.1>95.0	106 フェノコジ-代謝物	16.8	236.0>167.1	221.0>201.0	178 フェンコジ	21.5	204.9>187.9	206.9>189.9
35 フェノコジ	13.7	200.0>158.0	158.0>97.0	107 フェノコジ	14.7	306.1>264.1	264.1>160.1	179 フェンコジ	29.9	340.9>182.9	340.9>184.9
36 フェノコジ	18.4	181.1>153.1	292.1>181.1	108 フェノコジ	28.4	222.1>190.1	222.1>130.1	180 フェンコジ	22.8	330.9>315.9	328.9>313.9
37 フェノコジ-alpha	25.0	194.9>160.0	194.9>125.0	109 フェノコジ	19.9	264.9>249.9	264.9>93.0	181 フェンコジ	24.7	302.9>284.9	335.9>330.9
38 フェノコジ-beta	27.0	194.9>160.0	194.9>125.0	110 フェノコジ	36.5	383.1>171.1	211.1>91.0	182 フェンコジ	25.6	214.0>159.0	214.0>172.0
39 フェノコジ	26.2	258.0>175.0	302.0>175.0	111 フェノコジ	25.5	128.1>72.0	100.0>72.0	183 フェンコジ	28.6	171.1>85.0	128.1>83.0
40 フェノコジ	27.3	163.1>132.1	132.1>117.1	112 フェノコジ	22.9	236.1>148.0	254.1>212.0	184 フェンコジ	28.1	148.1>105.1	148.1>79.1
41 フェノコジ	26.4	252.0>196.0	361.0>300.0	113 フェノコジ	24.9	236.1>125.0	236.1>167.0	185 フェンコジ	18.8	176.0>120.0	259.0>120.0
42 フェノコジ	15.0	158.9>97.0	126.9>99.0	114 フェノコジ	22.3	291.1>109.0	291.1>137.0	186 フェンコジ	20.0	271.8>236.9	273.8>238.9
43 フェノコジ	32.9	188.1>119.1	188.1>82.0	115 フェノコジ	19.9	263.0>109.0	263.0>246.0	187 フェンコジ	23.6	352.8>253.0	354.8>253.0
44 フェノコジ	28.2	340.1>312.1	312.1>151.1	116 フェノコジ	33.6	263.0>117.0	263.0>235.0	188 フェンコジ	23.4	352.8>262.9	354.8>264.9
45 フェノコジ	24.1	146.1>91.0	157.1>129.0	117 フェノコジ	30.0	376.1>239.1	238.1>145.1	189 フェンコジ	32.4	183.1>153.1	183.1>168.1
46 フェノコジ	28.3	237.1>208.1	307.1>237.1	118 フェノコジ-1,2	32.2	170.1>141.1	170.1>115.1	190 フェンコジ	32.5	183.1>153.1	163.1>127.1
47 フェノコジ	21.4	207.0>172.0	172.0>89.0	119 フェノコジ	30.3	340.9>309.9	340.9>188.9	191 フェンコジ	23.7	248.1>157.1	159.1>123.1
48 フェノコジ	16.5	264.8>236.8	294.8>236.8	120 フェノコジ	29.9	181.1>179.1	181.1>153.1	192 フェンコジ	14.7	166.1>151.1	166.1>126.1
49 フェノコジ	26.5	206.1>131.1	206.1>116.1	121 フェノコジ	29.2	176.1>131.1	176.1>117.1	193 フェンコジ	23.4	252.1>162.1	252.1>191.1
50 フェノコジ	16.6	204.1>107.0	204.1>78.0	122 フェノコジ	29.9	320.1>122.1	140.1>98.0	194 フェンコジ	14.9	292.1>264.0	292.1>160.0
51 フェノコジ	13.3	153.0>97.0	153.0>125.0	123 フェノコジ	31.9	194.0>138.0	360.1>194.0	195 フェンコジ	19.3	256.1>163.1	163.1>121.1
52 フェノコジ	22.1	298.9>220.9	300.9>222.9	124 フェノコジ	28.6	412.0>349.0	412.0>289.0	196 フェンコジ	30.7	182.0>102.0	367.0>182.0
53 フェノコジ-cis	25.0	374.8>265.9	372.8>263.9	125 フェノコジ	29.6	340.0>199.1	199.1>92.0	197 フェンコジ	33.5	342.1>140.1	140.1>85.0
54 フェノコジ-trans	24.4	374.8>265.9	372.8>263.9	126 フェノコジ	32.5	147.1>119.1	364.1>147.1	198 フェンコジ	23.0	195.0>103.0	195.0>60.0
55 フェノコジ	21.9	313.9>257.9	313.9>285.9	127 フェノコジ	24.9	262.0>91.0	262.0>227.0	199 フェンコジ	17.6	127.1>109.1	264.1>127.1
56 フェノコジ	19.7	285.9>93.0	287.9>93.0	128 フェノコジ	23.8	262.0>91.0	262.0>227.0	200 フェンコジ	19.4	127.1>109.1	264.1>127.1
57 フェノコジ	25.6	301.9>175.0	301.9>111.0	129 フェノコジ	29.5	181.1>108.1	181.1>93.0	201 フェンコジ	29.7	160.0>105.0	316.9>160.0
58 フェノコジ	23.5	323.0>267.0	267.0>159.0	130 フェノコジ	31.0	136.1>78.0	136.1>96.0	202 フェンコジ	15.1	260.0>75.0	231.0>129.0
59 フェノコジ	23.9	323.0>267.0	267.0>159.0	131 フェノコジ	28.5	302.1>230.1	330.1>254.1	203 フェンコジ	21.8	173.1>99.0	173.1>127.0
60 フェノコジ	16.7	223.1>53.0	223.1>171.0	132 フェノコジ	27.2	302.1>230.1	302.1>83.0	204 フェンコジ	26.2	179.1>125.0	179.1>152.0
61 フェノコジ	24.6	125.0>99.0	127.0>89.0	133 フェノコジ	21.2	290.1>125.0	290.1>233.1	205 フェンコジ	24.1	329.0>131.1	329.0>159.1
62 フェノコジ	27.1	139.0>85.0	251.0>75.0	134 フェノコジ	17.7	198.1>183.1	198.1>118.1	206 フェンコジ	24.6	145.0>58.0	125.0>45.0
63 フェノコジ	10.7	206.0>141.0	193.0>113.0	135 フェノコジ	19.9	212.0>172.0	285.0>212.0	207 フェンコジ	30.0	227.1>212.1	274.1>239.1
64 フェノコジ	17.1	243.0>109.0	125.0>47.0	136 フェノコジ	25.6	303.1>195.1	288.1>260.1	208 フェンコジ	24.8	191.2>135.1	191.2>121.1
65 フェノコジ	22.3	225.1>168.1	267.1>225.1	137 フェノコジ	31.4	251.0>139.0	330.0>139.0	209 フェンコジ	25.8	238.1>210.1	191.0>133.0
66 フェノコジ	14.5	127.1>109.0	127.1>95.0	138 フェノコジ	21.2	277.0>260.0	277.0>109.1	210 フェンコジ	31.0	192.0>109.0	148.0>120.0

2.5 試験方法

試験方法を図1に示す。

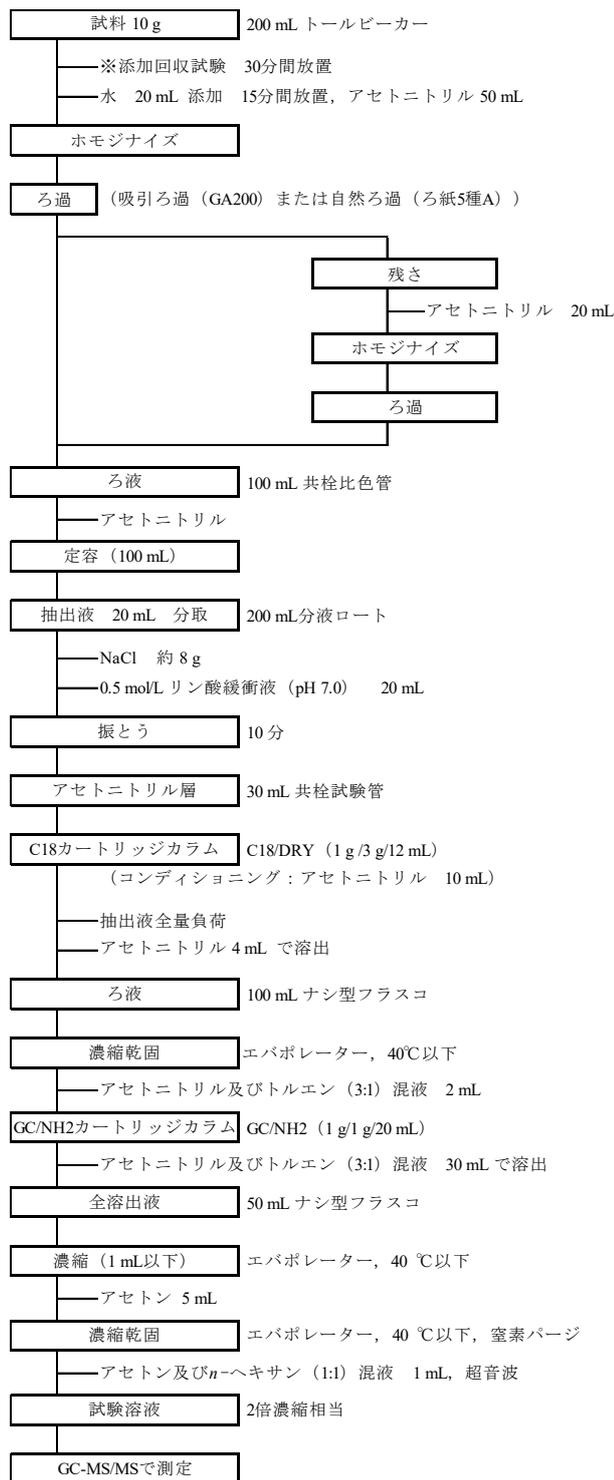


図1 試験溶液調製のフローチャート

2.6 添加回収試験

2.5の試験方法について、ホモジナイズ後のろ過を吸引ろ過と自然ろ過の2種類のろ過条件で行った。添加濃度は試料換算濃度として一律基準濃度である0.01 mg/kg及びガイドライン¹⁾に従い「各農薬等の基準値に近い一定の

濃度」として選択した0.1 mg/kgの2濃度とし、各濃度の添加回収試験を5併行で実施した。定量は検量線用マトリックス添加混合標準溶液による絶対検量線(検量線範囲は0.01 mg/kgでは0.01~0.1 mg/L, 0.1 mg/kgでは0.05~0.5 mg/L)を用いて行った。ガイドライン¹⁾に従い選択性を評価し、真度(以下、「回収率」とする。)及び併行精度を求めた。

3 分析結果及び考察

3.1 添加回収試験結果

マトリックス検量線の決定係数が0.99以上を満たさない化合物は吸引ろ過条件(以下、「吸引ろ過」とする。)の0.01 mg/kgでのメトプレンだけであった。また、分析対象である農薬等を含まない試料(以下、「ブランク試料」とする。)溶液での選択性が得られなかった化合物は、吸引ろ過ではトリアジメノール、ベナラキシル及びメトプレンの3化合物、自然ろ過条件(以下、「自然ろ過」とする。)ではXMC、ジスルホトン、トリアジメノール、プロマシル及びメトプレンの5化合物であり、ろ過条件により化合物に違いが見られた。

本比較の目的は抽出工程でのろ過条件による回収率への影響の確認であるため、ろ過条件の比較を行う対象は、選択性に問題がなく定量可能な化合物を選択することとし、上記化合物を除外した条件で、0.01 mg/kgで208化合物、0.1 mg/kgで213化合物に対して回収率を比較した。なお、各濃度の対象化合物の併行精度はガイドライン¹⁾の目標値を満たしていたことから、ろ過条件による影響については回収率だけで評価することとした。それぞれのろ過条件において、0.01 mg/kgでの回収率比較を図2に、0.1 mg/kgでの回収率比較を図3に示す。

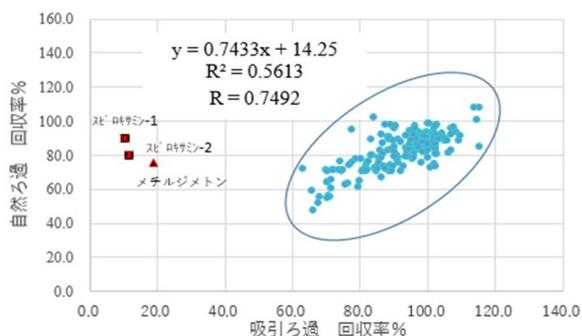


図2 0.01 mg/kg 添加回収試験におけるそれぞれのろ過条件での回収率比較

0.01 mg/kgの回収率では、スピロキサミン(異性体1, 異性体2)及びメチルジメトンの3化合物が吸引ろ過で20%未満であったのに対し、自然ろ過では76~90%と高

くガイドライン¹⁾の範囲内であった。そこで、上記3化合物を除く化合物の吸引ろ過と自然ろ過の回収率に対して相関係数及び決定係数を確認した結果、相関係数0.7492と強い正の相関が確認されたが、決定係数は0.5613であった。自然ろ過の回収率は、近似直線式の数値から吸引ろ過の回収率より低くなると考えられ、決定係数が0.6未満であったことから吸引ろ過とやや異なる変動を示すと示唆された。

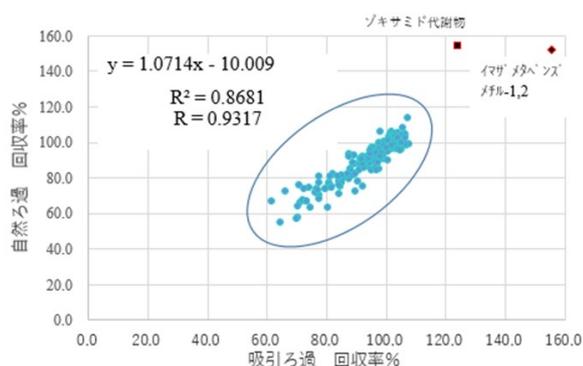


図3 0.1 mg/kg 添加回収試験におけるそれぞれのろ過条件での回収率比較

一方、0.1 mg/kg の回収率についても、回収率が120%を超えたイマザメタベンズメチル及びゾキサミド代謝物の2化合物を除く化合物の吸引ろ過と自然ろ過の回収率に対して相関係数及び決定係数を確認した結果、相関係数0.9317とかなり強い正の相関が確認され、決定係数は0.8681であった。自然ろ過の回収率は、近似直線式の数値から吸引ろ過と同程度と考えられ、決定係数が0.8以上であったことから吸引ろ過と同様の変動を示すと示唆された。

3.2 回収率のろ過条件による有意差の検定

回収率のろ過条件による有意差の有無を確認するため、Excelのデータ分析を用いて、一対の標本による平均の差の検定(t検定)を行うこととした。有意水準については、最初5%で行ったところ、有意差が確認されたため1%に引き下げ、対立仮説は「回収率は吸引ろ過の方が自然ろ過よりも大きい」として片側検定を行った。対象の化合物の選定については、3.1と同様、選択性に問題がなく定量可能な化合物とした。0.01 mg/kg 添加回収試験でのろ過条件による有意差の検定結果を表3に、0.1 mg/kg 添加回収試験でのろ過条件による有意差の検定結果を表4に示す。

いずれの濃度においても、回収率の平均値は吸引ろ過の方が大きく、片側検定の結果P値は<0.01であったことから、「回収率は吸引ろ過の方が自然ろ過よりも大きい」と示唆された。

一方、各濃度のそれぞれのろ過条件の回収率平均値を比

較すると、0.01 mg/kg では吸引ろ過の方が8.4ポイント高いのに対し、0.1 mg/kg では吸引ろ過の方が3.1ポイント高かったことから、0.1 mg/kg では0.01 mg/kg よりもろ過条件による回収率の差は小さいと示唆された。

表3 0.01 mg/kg 添加回収試験でのろ過条件による回収率の有意差のt検定結果(有意水準 1%)

	吸引ろ過	自然ろ過
平均	91.519952	83.107893
分散	201.72173	111.12858
観測数	208	208
ピアソン相関	0.5631832	
仮説平均との差異	0	
自由度	207	
t	10.102775	
P(T<=t)片側	4.587E-20	
t境界値片側	2.344497	

表4 0.1 mg/kg 添加回収試験でのろ過条件による回収の有意差のt検定結果(有意水準 1%)

	吸引ろ過	自然ろ過
平均	95.256188	92.09692
分散	115.42067	162.91265
観測数	208	208
ピアソン相関	0.9322795	
仮説平均との差異	0	
自由度	207	
t	9.5729108	
P(T<=t)片側	1.657E-18	
t境界値片側	2.344497	

3.3 各化合物の物理的特性等と回収率

3.3.1 ろ過条件による試料マトリックスへの影響

試料マトリックスは、測定へ影響を与える一因であると考えられるため、回収率に影響を及ぼす可能性がある。そこで、添加回収試験においてそれぞれのろ過条件で試料マトリックスに有意差があるかどうかを確認するため、3.1で選定した0.01 mg/kgの208化合物を対象に、マトリックス添加混合標準溶液0.05 mg/Lの混合標準溶液0.05 mg/Lに対するピーク面積の比をそれぞれのろ過条件での試料マトリックス比とし、比較した。結果を図4に示す。さらに、それらの比について一対の標本による平均の差の検定(t検定)を行うこととした。有意水準については、最初5%で行ったところ、有意差が確認されたため1%に引き下げ、対立仮説は「試料マトリックス比は吸引ろ過の方が自然ろ過よりも大きい」として片側検定を行った。結果を表5に示す。

各条件での試料マトリックス比の変動幅は、吸引ろ過が0.62~1.64、自然ろ過が0.51~1.80であり、変動の幅は自然ろ過の方が大きかった。なお、自然ろ過の方が吸引ろ過

よりも回収率が良好だった3化合物については、吸引ろ過が1.05~1.11, 自然ろ過が0.97~1.17で、3化合物の各試料マトリックス比は1に近かった。

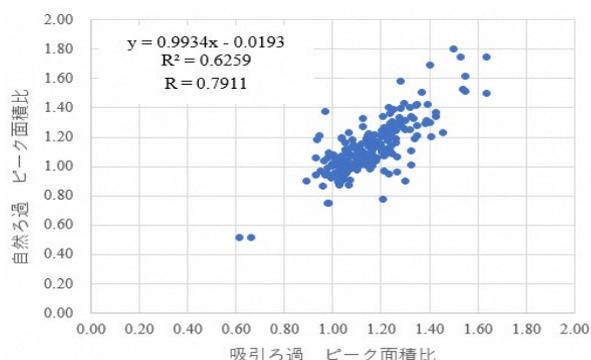


図4 添加回収試験におけるろ過条件による試料マトリックス比の比較

各ろ過条件の試料マトリックス比の比較のため相関係数及び決定係数を確認した結果、相関係数は0.7911と強い正の相関が確認されたが、決定係数は0.6259であった。近似直線式の数値から自然ろ過は吸引ろ過と同程度の試料マトリックス比であると推察されたが、決定係数が0.6程度であったことから吸引ろ過とはやや異なる変動を示すと推察された。

表5 添加回収試験でのろ過条件による試料マトリックス比の有意差のt検定結果(有意水準 1%)

	吸引ろ過	自然ろ過
平均	1.1529851	1.1261169
分散	0.0224159	0.0353456
観測数	208	208
ピアソン相関	0.7911239	
仮説平均との差異		0
自由度		207
t	3.3696138	
P(T<t)片側	0.0004489	
t境界値片側	2.344497	

一方、試料マトリックス比の平均値は吸引ろ過の方が大きく、片側検定の結果P値は<0.01であったことから、「試料マトリックス比は吸引ろ過の方が自然ろ過よりも大きい」と考えられた。試料マトリックス比が大きくなると回収率はガイドラインの範囲外になることが予想される。しかし、吸引ろ過の試料マトリックス比は1.15と1に近いこと、定量はマトリックス添加混合標準溶液による検量線を用いて行っていること、回収率の平均値は試料マトリックス比の平均値が高い吸引ろ過の方が高かったことから、試料マトリックスについては、ろ過条件による回収率への影響が少ないものと推測された。

3.3.2 各化合物のオクタノール/水分係数とそれぞれのろ過条件での回収率と比較

オクタノール/水分係数(以下、「LogP_{ow}」とする)は化学物質の疎水性の尺度であることから、各化合物のLogP_{ow}が回収率に影響を与えることが予想される。そこで、厚生労働省の職場のあんぜんサイトのGHSモデルSDS情報(https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/GHS_MSD_FND.aspx)等^{2~6)}でLogP_{ow}を確認できた184化合物(異性体については同じ値とした)に対し、3.1と同様、選択性に問題がなく定量可能な化合物を各濃度で選択し(0.01 mg/kgで181化合物, 0.1 mg/kgは184化合物)、各化合物のLogP_{ow}と各濃度におけるそれぞれのろ過条件の回収率を比較した。

0.01 mg/kgでのそれぞれのろ過条件での結果を図5に、0.1 mg/kgでのそれぞれのろ過条件での結果を図6に示す。なお、自然ろ過の方が吸引ろ過よりも回収率が良好だったスピロキサミンのLogP_{ow}は2.89, メチルジメトンのLogP_{ow}は1.32であった。

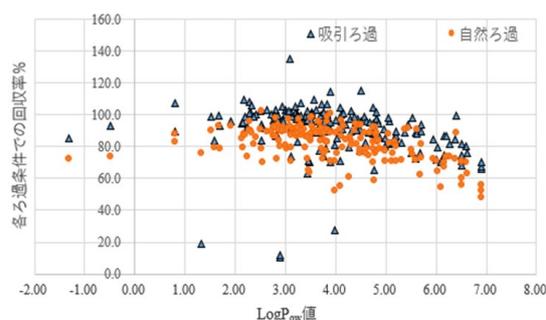


図5 0.01 mg/kg 添加回収試験におけるそれぞれのろ過条件での各化合物のLogP_{ow}と回収率比較

0.01 mg/kg 添加回収試験では、LogP_{ow}が4までは、同程度のLogP_{ow}の場合、自然ろ過で回収率が良好なスピロキサミン(異性体1, 異性体2)及びメチルジメトンを除く化合物で、回収率が100%に近い化合物は吸引ろ過が多かった。LogP_{ow}が4を超えるとどちらのろ過条件でも回収率は比例して低くなっていたが、回収率が高い化合物は吸引ろ過が多かった。さらに、LogP_{ow}が6以上の9化合物(DDD-p,p', DDE-p,p', DDT-o,p', DDT-p,p', エトフェンプロックス, クロルデン-trans, フェノトリン(異性体1,異性体2), ヘプタクロル及びペルメトリン-cis)は、自然ろ過で回収率70%を下回り、DDE-p,p', DDT-o,p'及びDDT-p,p'の3化合物については吸引ろ過でも回収率70%を下回っていた。

0.1 mg/kg 添加回収試験では、LogP_{ow}が4までは、ろ過条件に関わらず回収率は100%に近い化合物が多かったが、LogP_{ow}が4を超えるとそれぞれのろ過条件ともに回収率は低下し、LogP_{ow}が6以上の6化合物(DDE-p,p', DDT-o,p', DDT-p,p', ビフェントリン, ヘプタクロル及

びペルメトリン-cis) は、自然ろ過で回収率 70 %を下回っていた。

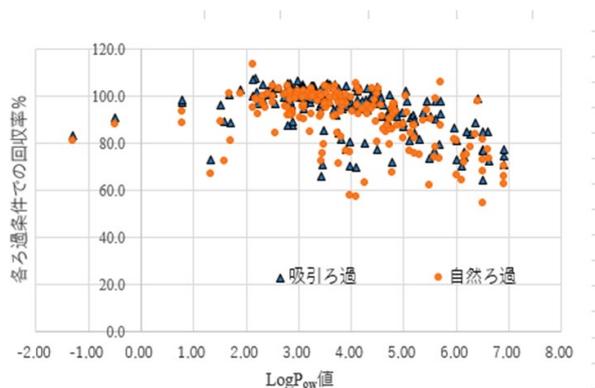


図5 0.1 mg/kg 添加回収試験におけるそれぞれのろ過条件での各化合物の LogPow と回収率比較

以上のことから、0.01 mg/kg 添加回収試験では LogPow に関わらず回収率は吸引ろ過の方が高くなる傾向にあったが、0.1 mg/kg では 0.01 mg/kg よりもろ過条件による回収率の差は小さいと推測された。一方、LogPow が 4 より大きくなると添加濃度に関わらず回収率は低下する傾向にあり、LogPow が 6 以上になると、自然ろ過の方が回収率 70%を下回るものが多かった。

4 まとめ

試験法の効率化の参考とするため、大豆を用いた GC-MS/MS による残留農薬検査について、2 濃度 (試料換算濃度 0.01 mg/kg 及び 0.1 mg/kg) の添加回収試験を行い、抽出工程での吸引ろ過と自然ろ過との比較を行った。その結果、いずれの濃度においても回収率は吸引ろ過が高くなる傾向があると示唆されたが、0.1 mg/kg では 0.01 mg/kg よりもろ過条件による回収率の差は小さいと示唆された。また、0.01 mg/kg については、スピロキサミ

ン (異性体 1, 異性体 2), メチルジメトンの 3 化合物の回収率は、吸引ろ過で 20%未満であったのに対し、自然ろ過では 76~90%と高くガイドライン¹⁾ の範囲内であった。なお、試料マトリックスについては、ろ過条件による回収率への影響が少ないものと推測された。

各化合物の LogPow と回収率との比較では、添加濃度によりろ過条件による変動の差が確認された。一方、LogPow が 4 より大きくなると添加濃度に関わらず回収率は低下する傾向にあり、LogPow が 6 以上になると、自然ろ過の方が回収率 70%を下回るものが多かった。

文献

- 1) 厚生労働省通知食安発 1224 第 1 号: 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
- 2) 環境省: 水域の生活環境動植物の被害防止に係る農薬登録基準
<https://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun.html> (2021.3.25 閲覧)
- 3) 国際化学物質安全性カード (ICSCs) https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.listCards3?p_lang=ja (2021.3.25 閲覧)
- 4) 環境ホルモンとして疑われている化合物の例, 環境ホルモンとして疑われている化合物の例とその有機性・無機性など http://www.ecosci.jp/env/eh_jmol.html (2021.3.25 閲覧)
- 5) 陣矢大助, 他: 固相抽出法と GC-MS 自動同定定量データベース法による水資料中半揮発性化学物質の包括分析法の開発, 環境化学, 21 (1), 35~48, 2011
- 6) 富士フィルム和光純薬株式会社 HP 農薬・動物用医薬品混合標準液検索
<https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/search/pesticides.html> (2021.3.25 閲覧)

IX 学会等発表抄録

1 令和3年度 学会誌等論文発表

演 題 名	氏 名	雑 誌 名	巻(号)・頁・年(西暦)	抄録 No.
LC-MS/MS による加工食品中セレウリド迅速分析法	河野嘉了 佐藤秀樹 古賀舞香 松永典久 日高千恵 中牟田啓子	日本食品化学学会誌	28 (2), 98-106, 2021	1)
腸管凝集性大腸菌 O15:H1 を原因とする食中毒事例	古賀舞香 野上有美 中野朝美 松永典久 大屋賢司 工藤由起子 日高千恵	日本食品微生物学会雑誌	38 (4), 153-159, 2021	2)
粘液胞子虫 <i>Unicapsula seriolae</i> の関与が疑われる集団有症事例 - 福岡市	古賀舞香 中野朝美 田上紗弥加 光安志織 松永典久 佐野由紀子	病原微生物検出情報 (IASR)	42, 287-288, 2021	3)
Parent and alkylated PAHs profiles in 11 petroleum fuels and lubricants: Application for oil spill accidents in the environment	Yuta Goto Keiko Nakamuta Haruhiko Nakata	Ecotoxicology and Environmental Safety	224, 112644, 2021	4)
Complete Genome Sequence of <i>Campylobacter coli</i> Bacteriophage CAM-P21	Hung-Hsin Huang Yu Zhang Nanami Asoshima Hoang Minh Duc Jun Sato Yoshimitsu Masuda Ken-ichi Honjoh Takahisa Miyamoto	Microbiology Resource Announcements	10 (15), e00223-21, 2021	5)

学会誌等論文発表抄録

1) LC-MS/MS による加工食品中セレウリド迅速分析法

河野嘉了・佐藤秀樹・古賀舞香・松永典久，日高千恵，中牟田啓子

日本食品化学学会誌

加工食品中におけるセレウス菌が産生する嘔吐毒セレウリド（以下，「CER」とする．）の迅速で簡便な分析法を開発した．70%含水アセトニトリル及び *n*-ヘキサンで CER を抽出した．*n*-ヘキサン層を分取し溶

媒を除去後，アセトニトリルで再溶解し，アセトニトリル飽和 *n*-ヘキサンで脱脂を行い，アセトニトリル層を LC-MS/MS で測定した．分析法の性能評価を行うため，セレウス菌食中毒事例がある食品のうち，米飯，チャーハン，ピラフ及びパスタに CER を 1 ng/g 及び 100 ng/g となるよう添加し回収試験を行ったところ，回収率は 1 ng/g で 75~92%，100 ng/g で 70~91% となり，併行精度その他のすべての性能パラメーターの目標値等を満たした．チャーハンを対象にセレウス菌接

種試験を行った結果、6 時間培養した試料から CER を検出可能であった。

2) 腸管凝集性大腸菌 O15:H1 を原因とする食中毒事例

古賀舞香・野上有美・中野朝美・松永典久・大屋賢司・工藤由起子・日高千恵

日本食品微生物学会雑誌

福岡市内で発生した食中毒について原因究明を行ったところ、病因物質は、日本では報告の少ない EAggEC であることが判明したため事例を報告した。本事例は、施設ふきとり、検食及び調理従事者直腸ぬぐい液から原因菌は分離されなかったが、患者の直腸ぬぐい液から EAggEC O15:H1 が分離された。分離された EAggEC はリジン脱炭酸酵素弱陽性及び乳糖非分解の非定型性状を示す大腸菌であり、血清型は O15:H1 であった。病原性関連遺伝子保有状況を確認したところ、EAggEC の 40% が保有するとされる EAST1 毒素をコードする *astA* 遺伝子を本事例の分離株は保有していなかったが、炎症の誘発に関与する *sepA* 遺伝子は保有していた。また、簡便に実施可能な Clump 形成試験にて表現型における病原性の推定を迅速に行い、その後、細胞付着性試験にて病原因子の確認を行った。薬剤感受性については、多くの大腸菌が耐性であるノボビオシン以外の薬剤について、耐性化は認められなかった。

3) 粘液胞子虫 *Unicapsula seriolae* の関与が疑われる集団有症事例 - 福岡市

古賀舞香・中野朝美・田上紗弥加・光安志織・松永典久・佐野由紀子

病原微生物検出情報 (IASR)

福岡市内で、粘液胞子虫 *Unicapsula seriolae* の関与が疑われる集団有症事例が発生したので、その概要を報告した。本事例では、13 名が仕出し弁当を喫食し、12 名が短時間の潜伏期間を経て消化器症状を呈しており、クドアによる食中毒に類似していた。仕出し弁当には冷蔵流通のカンパチ、チルド流通のサーモン、冷凍流通のイカの刺身が含まれていた。有症者吐物、有症者便、従事者便及び未洗浄の仕出し弁当容器中皿（以下、中皿）のふきとり検体の細菌検査及び寄生虫検査として特異的定性 PCR にて *Kudoa septempunctata*, *K. hexapunctata*, *K. iwatai*, *U. seriolae* それぞれの遺伝子の有無を検査した。その結果、細菌検査において、食中毒菌は検出されなかったが、有症者便及び中皿のひとつであるカンパチ等の刺

身及び大根が盛られていた皿のふきとり検体から *U. seriolae* 特異的遺伝子を検出した。*U. seriolae* の毒性はまだ証明されていないが、カンパチの生食に伴う有症苦情事例と *U. seriolae* との間に関連性が示唆されていることから、本事例は *U. seriolae* が病因物質である可能性が考えられた。

4) Parent and alkylated PAHs profiles in 11 petroleum fuels and lubricants: Application for oil spill accidents in the environment

Yuta Goto・Keiko Nakamuta・Haruhiko Nakata
Ecotoxicology and Environmental Safety

Eleven types of petroleum fuels and lubricants including regular gasoline, premium gasoline, jet fuel, kerosene, light oil, bunker A, bunker A–white, bunker A–low sulfur, bunker C, quench oil and lubricant samples were analyzed for parent and alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Naphthalene was the predominant compound in gasolines, jet fuel and kerosene, constituting > 95% of the parent PAHs, whereas dibenzothiophene and other high molecular weight PAHs were predominant in bunker A and bunker C. PAH compositions in petroleum fuels differ because of differences in their refining temperatures and the boiling points of individual PAHs. Principal component analysis classified into four groups of petroleum fuels. Further, oil samples were clearly separated into five groups based on their ratios of select alkyl homologs ($C0/(C0+C1)$ and $C4/(C2+C4)$ naphthalenes): ‘gasolines’ ‘light oil’ ‘bunker oils’ ‘kerosene’ and ‘quench oil’. A wide variety and detailed profiles of PAHs in petroleum fuels and lubricants in this study can be used for baseline data in oil fingerprinting analyses to identify the potential source of oil spill accidents in the environment.

5) Complete Genome Sequence of *Campylobacter coli* Bacteriophage CAM-P21

Hung-Hsin Huang・Yu Zhang・Nanami Asoshima, Hoang Minh Duc・Jun Sato・Yoshimitsu Masuda・Ken-ichi Honjoh・Takahisa Miyamoto

Microbiology Resource Announcements

Bacteriophage CAM-P21, isolated from a beef mince sample in Japan using *Campylobacter coli*, has a 12,587-bp genome encoding 18 putative coding sequences with an average GC content of 31.19%.

2 令和3年度 学会等口頭発表（WEB等を含む）

演 題 名	発 表 者 (口演者○印)	学 会 名	会 期	開催方式 (開催都市)	抄 録 No.
魚肉ねり製品中の着色料検査における未知ピークの構造推定	○小出石千明 戸渡寛法 安川幸恵 宮崎悦子	令和3年度食品衛生研究発表会	8/23	書面開催 (福岡市)	1)
気象的要因に着目した越境汚染・地域汚染複合型PM _{2.5} 高濃度事例の解析(2) —2019年5月—	○佐野七穂 松本弘子	第62回大気環境学会年会	9/15～17	WEB開催 (茨城県土浦市)	2)
福岡市における大気中の優先取組物質の評価	○副田大介 佐野七穂 松本弘子	第47回九州衛生環境技術協議会合同事例研究発表会	10/7	WEB開催 (佐賀県)	3)
辛子明太子中の発色剤の分析に伴う不確かさの推定	○菅弘樹	第58回全国衛生化学技術協議会年会	11/25～26	書面・WEB開催 (名古屋市)	4)
健康危機管理のための植物性自然毒一斉分析法の検討とイヌサフラン分析	○佐藤秀樹 河野嘉了 田中志歩 常松順子 松永美樹 佐野由紀子	第58回全国衛生化学技術協議会年会	11/25～26	書面・WEB開催 (名古屋市)	5)
家庭系可燃ごみ袋中の雑がみ等排出状況調査	○徳田三郎 小西友彦 財津修一 小林登茂子	第43回全国都市清掃研究・事例発表会	1/25～27	書面開催 (愛媛県松山市)	6)
福岡市における微小粒子状物質(PM _{2.5})各成分の経年変化及び発生源寄与の推定	○佐野七穂 副田大介 松本弘子	第22回大気環境学会九州支部研究発表会	3/11	WEB開催 (福岡県太宰府市)	7)
環境DNA技術を用いた魚類の網羅的モニタリング調査の検討	○八兒裕樹 有本圭佑 小林斎哉	第56回日本水環境学会年会	3/16～18	WEB開催 (富山県)	8)

学会等口頭発表抄録（WEB等を含む）

1) 魚肉ねり製品中の着色料検査における未知ピークの構造推定

保健科学課 小出石千明・戸渡寛法*・安川幸恵***・宮崎悦子

*環境局環境監理部環境保全課

***東区保健福祉センター衛生課

令和3年度食品衛生研究発表会

指定食品添加物である食用赤色106号には、副成色素、未反応原料及び反応中間体の含量の上限値が設けられている。市販の食用赤色106号には、一定量の副成色素等

が含まれているとの実態調査報告があるが、実際に食用赤色106号が使用された食品中に含まれる副成色素等について調査、検討された例はない。そこで、食用赤色106号が使用されることが多い魚肉ねり製品について、抽出液を濃縮し、高速液体クロマトグラフで測定したところ、食用赤色106号と異なる保持時間の未知ピークが検出された。液体クロマトグラフ四重極飛行時間型質量分析計を用いて当該未知ピークの構造推定を試みたところ、食用赤色106号の副成色素であると推定された。

2) 気象的要因に着目した越境汚染・地域汚染複合型 PM_{2.5} 高濃度事例の解析 (2) —2019 年 5 月—

環境科学課 佐野七穂・松本弘子
名古屋市環境科学調査センター 池盛文数
埼玉県環境科学国際センター 長谷川就一
日本自動車研究所 早崎将光
国立環境研究所 清水厚・菅田誠治

第 62 回大気環境学会年会

PM_{2.5} の高濃度汚染をもたらす気象条件を明らかにするため、2019 年 5 月 24 日～28 日に全国規模で生じた高濃度事例について環境省の PM_{2.5} 成分自動測定機 (ACSA-14, PX-375)、そらまめ君、気象庁の観測、国立環境研究所のライダー観測、九州大学・国立環境研究所の化学天気予報システム CFORS の各データを用いて解析を行った。2019 年 5 月 24 日～28 日に全国規模で生じた高濃度事例は、大陸からの硫酸塩エアロゾルの流れ込みによる越境汚染の影響と、気圧配置や気温等の気象的要因により汚染物質が生成・滞留したことによる地域汚染の影響を受けていた。越境汚染・地域汚染複合型の事例について、各データを用いることで期間やエリアを細分化して高濃度事例の解析を行うことができた。

3) 福岡市における大気中の優先取組物質の評価

環境科学課 副田大介・佐野七穂・松本弘子

第 47 回九州衛生環境技術協議会合同事例研究発表会

福岡市における優先取組物質の大気中濃度の経年変化とその要因を明らかにすることを目的に香椎局、西新局における平成 10 年度から令和元年度までの有害大気汚染物質モニタリング調査結果の解析を行った。福岡市大気中の優先取組物質は対象期間内で環境基準値や指針値を下回っており、長期的に減少傾向であったが、唯一 1,2-ジクロロエタンの濃度上昇が確認された。

因子分析により優先取組物質の発生源として工業排出、自動車排出、二次生成、移流の 4 つを推定した。各発生源の特徴的な成分としては、工業排出ではマンガン及びその化合物等の重金属類、自動車排出では 1,3-ブタジエン等の VOC、移流では 1,2-ジクロロエタン、二次生成ではホルムアルデヒド等のアルデヒド類が挙げられた。また、平成 10 年度から工業排出及び自動車排出の因子得点は顕著な減少がみられた。二次生成の因子得点は平成 16 年度や平成 19 年度を濃度のピークとして、それ以降の高濃度の年はなかった。移流の因子得点は、増減を繰り返しながら長期的に微増の傾向であった。このように推定された発生源ごとに経年的な傾向が異なることが確認され、因子分析による発生源推定によって福岡市

の大気汚染の状況を系統的に把握できることが示唆された。

4) 辛子明太子中の発色剤の分析に伴う不確かさの推定

保健科学課 菅弘樹

第 58 回全国衛生化学技術協議会年会

収去検査に代表される食品の規格基準の適合判定を目的とする検査において、分析値の品質を保証することは重要である。「食品衛生検査施設における検査等の業務管理要領」では、検査の信頼性を確保するため、測定の不確かさの評価の検討に努めることとされている。

福岡市では、食品衛生監視指導計画において辛子明太子の衛生対策を重点項目としている。そこで、21 日間 2 併行で実施した添加回収試験のデータを解析し、トップダウンアプローチによる辛子明太子中の亜硝酸根分析における不確かさの推定を行った。

その結果、当所における辛子明太子中の亜硝酸根の分析値に付随する拡張不確かさは 0.00040 g/kg と推定され、拡張不確かさを考慮した分析値の範囲は 0.0040～0.0047 g/kg であった。これにより、辛子明太子中の亜硝酸根における分析値の信頼性を定量的に説明することが可能となった。

5) 健康危機管理のための植物性自然毒一斉分析法の検討とイヌサフラン分析

保健科学課 佐藤秀樹・河野嘉了・田中志歩・
常松順子・松永美樹・佐野由紀子

第 58 回全国衛生化学技術協議会年会

有毒植物による食中毒は、家庭や学校での事例が多く、特に家庭での事例は全体の 7 割以上を占めている。家庭での事例では自ら採取し、又は知人から譲り受けたものの喫食が多い。調理法によっては植物体の形態観察が難しく、原因食品に気づきにくいことも考えられる。

そこで、迅速な原因究明のため、高速液体クロマトグラフ四重極飛行時間型質量分析装置を使用し、6 植物の有毒成分 16 項目を対象とした植物性自然毒一斉分析法を検討した。試験溶液の調製は、突発事案に対応するため、試験室に常にある溶媒を用いた迅速かつ簡易な調製方法とした。性能評価として添加回収試験を行った結果、健康危機事案発生時の分析法として有効であることを確認した。また、死亡事例があるイヌサフランで抽出回数検証を行った結果、1 回の抽出で問題ないと判断した。これにより試料の前処理から機器分析・解析まで 60 分程度で行うことが可能となった。

6) 家庭系可燃ごみ袋中の雑がみ等排出状況調査

環境科学課 徳田三郎・小西友彦・財津修一・小林登茂子

第 43 回全国都市清掃研究・事例発表会

福岡市における家庭系可燃ごみとして排出されている紙類は、ごみ全体の約 35% (重量ベース) を占めており、その約半部分がリサイクル可能な紙であることがこれまでの調査でわかっている。これまでの調査では、複数の世帯から排出されたごみを一つの試料として調査していたが、本調査では、1 世帯が 1 袋のごみを排出していると仮定してごみ袋 1 袋ごとの調査を行い、世帯ごとの排出状況を把握することを目的とした調査を実施した。

調査したごみ袋の 95.2% にリサイクル可能な紙が含まれていた。さらに、リサイクル可能な紙を段ボール、新聞、紙パック、雑誌及びそれら以外の「雑がみ」に分け、それぞれの排出状況を確認したところ、雑がみが含まれていたごみ袋の割合が 93.2% と最も高かった。ごみに占める重量割合では、調査したごみ全体の 14.7% がリサイクル可能な紙であり、そのうち雑がみの重量割合が 8.0% と最も高かった。1 袋に含まれていたリサイクル可能な紙の重量に対する袋数の分布は、100 g 未満が最も多く、紙重量が増えるにつれて段々と減少していく傾向であった。また、約半数の世帯から排出されたリサイクル可能な紙の重量が 200 g 未満であることがわかった。

7) 福岡市における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 各成分の経年変化及び発生源寄与の推定

環境科学課 佐野七穂・副田大介・松本弘子

第 22 回大気環境学会九州支部研究発表会

平成 23 年秋季より開始された PM_{2.5} 成分分析の測定結果を用いて、各成分の経年変化について取りまとめると

ともに PMF 法及び CMB 法による発生源寄与の推定を行った。質量濃度は市役所局、元岡局ともに全体的に緩やかに減少している。市役所局と元岡局の成分分析の結果を比較すると、質量濃度、無機元素成分、OC、EC については、都市地域にある市役所局が元岡局よりも濃度が高い傾向にあり、大陸からの越境汚染だけではなく地域汚染の影響も受けている可能性が示唆された。PMF 法及び CMB 法による解析結果はどちらも硫酸塩が減少傾向、硝酸塩が増加傾向であり、中国における発生源寄与に占める割合が変化していると考えられた。

8) 環境 DNA 技術を用いた魚類の網羅的モニタリング調査の検討

環境科学課 八見裕樹・有本圭佑・小林斎哉

第 56 回日本水環境学会年会

本市では、博多湾浅海域のアマモ場において、地引網を用いた捕獲による魚類の生息状況調査を行っている。今回、捕獲調査と環境 DNA メタバーコーディング法による調査 (以下、環境 DNA 調査) を同時に行い、捕獲調査で確認された魚種と環境 DNA 調査で検出された魚種の比較を行った。

能古島では環境 DNA 調査での検出数が捕獲調査での出現数よりも多く、志賀島では環境 DNA 調査での検出数が出現数よりも少なく、能古島とは異なる傾向であった。一致率 (捕獲調査の確認種に対する環境 DNA 調査の検出種の比率) は、能古島で 0~64%、志賀島で 0~29% であり、河川調査で報告されている一致率よりも低かった。この要因として、海域は潮流や風等の影響により、河川よりも移流や拡散が広範囲であることが考えられる。また、採水後に希薄な環境 DNA が分解していること等も考えられた。

編集委員

中牟田 啓子・宮尾 義浩・船越 吾朗・和佐野 ちなみ
宮崎 悦子・島田 友梨・田上 紗弥加・小出石 千明
中島 亜矢子・園田 佳世

福岡市保健環境研究所報 (ISSN 1343-3512) 第 47 号

令和3年度版

発行所 福岡市保健環境研究所

〒 810-0065 福岡市中央区地行浜 2 丁目 1 番 3 4 号

T E L 092(831)0660 (代)

F A X 092(831)0726

<https://www.city.fukuoka.lg.jp/hokanken/index.html>

(所報Web版を掲載しておりますのでご参照下さい)

印刷所 株式会社 ビー・ピー・シー

〒 811-0216 福岡市東区大字上和白辺分野 2 1 9 番 3

T E L 092(608)1606

Annual Report
of
Fukuoka City Institute
of Health and Environment

Volume 47

December 2022

福岡市保環研報

Ann.Rep.Fukuoka Inst. of Health and Environment
--

Fukuoka City Institute of Health and Environment

2-1-34 Jigyohama

Chuo-ku Fukuoka Japan

<https://www.city.fukuoka.lg.jp/hokanken/index.html>

福岡市保健環境研究所報

第47号

令和3年度

令和四年十二月