

再生砂による浅場づくり実証試験事業 第3報 令和2年(2020年)度事後調査結果

粕谷智之, 豊村 誠, 橋本京太郎

令和2年(2020年)度事後調査結果を基に、覆砂区の現況を生物の多様性を含めて検討した。森園では新規加入したアサリが多数出現したことによって、覆砂区におけるアサリ生息密度はこれまでの調査で最大である 2314 個体/m²に達したが、被捕食などによって、殻長 20 mm 以上となるまで生残する個体は依然として極めて少ない状況である。森園で行っている環境学習のプログラムとして捕食防止に効果が見られた被覆網をより広い範囲で実施する必要がある。生物群ごとの RI 指数の変化から、森園では砂の移動による一部エリアの礫化や再生砂の固化体が生物相に影響している可能性が示唆された。二枚貝の生息場を維持するために、砂を戻す取り組みを早急に行うべきである。崎野では航走波による底質の細粒化は同エリアの特性と言えることから、覆砂区でアサリを増やすためには航跡波が到達したときの流速を抑える対策、例えば網張りや支柱式ノリ養殖施設などの設置が必要不可欠と考えられる。

キーワード: 干潟、アサリ、二枚貝、大村湾、親水性

はじめに

県民生活環境部は、平成 26 年(2014 年)度から「再生砂による浅場づくり実証試験事業」に取り組んでおり、平成 28 年(2016 年)度大村市森園地先(以降、森園)に廃ガラスを原材料とする再生砂を覆砂して、広さ 1 ha の浅場を造成した(図 1)。さらに、平成 30 年(2018 年)度には、時津町崎野自然公園地先(以降、崎野)に、森園と同様に廃ガラスの再生砂を覆砂して、広さ、0.1 ha の浅場を造成した(図 1)。

本事業では、県環境保健研究センターは覆砂効果の検証を担当しており、覆砂した区画(覆砂区)と覆砂しなかった区画(対照区)における、覆砂前(事

前調査)と覆砂後(事後調査)のアサリの生息密度などをモニタリングしている^{1~4)}。本研究では、令和2年(2020年)度事後調査結果を基に、覆砂区の現況を生物多様性などを含めて検討した。

調査エリア概況

覆砂区: 森園は造成から5年以上が経過し、底質環境は一部のエリアでは砂の移動によって埋まっていた大礫や巨礫が露出した状態にある(図 2a)。また、固化した再生砂が板状となった固化体が覆砂区全域で散在している(図 2b)。崎野では固化体は見られないものの、森園と同様に一部で大礫や巨礫が露出した状態である(図 2a)。

対照区: 森園および崎野ともに、覆砂区に隣接するエリアを対照区とした(図 1)。森園および崎野ともに、大礫や巨礫の合間を砂泥が埋める底質環境である(図 2c)。

材料と方法

調査日程を表 1 に、調査測点を図 1 に示す。調査は干潮時に行い、測点へは陸上より徒歩で赴いた。底生生物の採集は原則として杓取りで行った。30×30 cm 枠内の海底の土砂を深さ 10 cm 程度まで採取した後、目合 1 mm の篩にかけ、残ったものの中から目視で底生生物を取り出した。杓取りは 1 測点当たり 3 回行い、合わせて 1 サンプルとした。崎

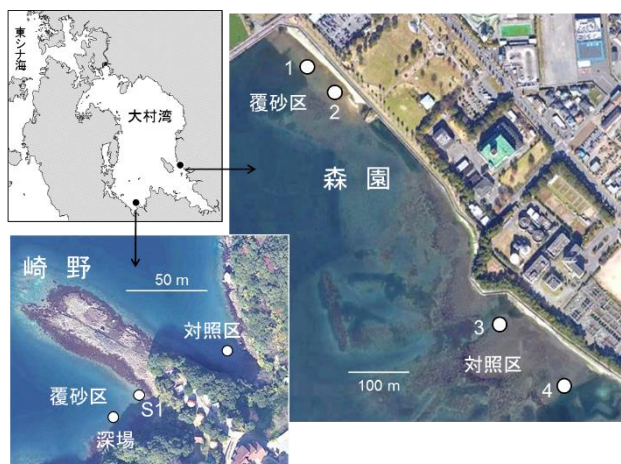


図 1 森園および崎野における調査地点位置図。測点印(○)横の数字および文字は測点名を表す。上空写真は Google Earth より引用。



図 2a 森園(左列)および崎野(右列)における覆砂区の底面の推移。上空写真は Google Earth より引用。



図 2b 森園の覆砂区で見られる板状の固化体(左写真)。再生砂の原料であるガラス片が固化しているのが分かる(右写真)。



図 2c 森園(左写真)および崎野(右写真)の対照区の状況

野における覆砂区の測点‘深場’は水深が 1 m 以上あり、枠取りが困難であることから、採集にはエクマンバージ採泥器(開口部の広さ:15×15 cm)を用いた。採泥器を複数回投入して海底の土砂を得た後、それを目合 1 mm の篩にかけて、残ったものの中から底生生物を取り出した。得られた底生生物は可能な限り種まで同定し、個体数を計数するとともに、アサリについては最大 100 個体までを無作為に選んで殻長を計測した。

底質は口径 35 mm、長さ 50 cm のアクリルパイプを用いて採取した。パイプを海底に深さ 10 cm 程度

表 1 森園および崎野における調査日程

森園	底生生物				底質				
	覆砂区		対照区		覆砂区		対照区		
	1	2	3	4	1	2	3	4	
事前調査	2014年10月24日	○	○	○	○	○	○	○	○
	2015年1月26日	○	○	○	○	—	—	—	—
	2015年8月13日	○	○	○	○	○	○	○	○
事後調査	2016年9月26日	○	○	○	○	○	○	○	○
	2017年1月17日	○	○	○	○	○	○	○	○
	2017年8月18日	○	○	○	○	○	○	○	○
	2018年1月10日	○	○	○	○	—	—	—	—
	2018年8月21日	○	○	○	○	○	○	○	○
	2019年1月9日	○	○	○	○	○	○	○	○
	2019年8月27日	○	○	○	○	○	○	○	○
	2020年1月16日	○	○	○	○	○	○	○	○
	2020年8月24日	○	○	○	○	○	○	○	○
	2021年1月18日	○	○	○	○	○	○	○	○

崎野	底生生物				底質		
	覆砂区		対照区		覆砂区		対照区
	S1	深場	S2	深場	S1	深場	S2
事前調査	2017年6月6日	○		○	○		○
	2017年8月21日	○		○	○		○
	2018年8月22日	○		○	○		○
事後調査	2019年1月11日	○		○	○		○
	2019年8月26日	○	○	○	○	○	○
	2020年1月15日	○	○	○	○	○	○
	2020年8月26日	○	○	○	○	○	○
	2021年1月20日	○	○	○	○	○	○

まで差し込み、金属製のへらを使ってパイプ下部を塞いだ後、パイプ内部の底質が落ちないようにゆっくりと引き抜いた。パイプ内の海水を静かに排水した後、底質をサンプルビンに移した。採取は 1 測点当たり 3 回行い、合わせて 1 サンプルとした。崎野における‘深場’では、アクリルパイプによる採泥は困難なことから、底質の採集には上述のエクマンバージ採泥器を用いた。

底生生物の生息密度に関わる項目として、中央粒径、強熱減量、泥分率を、それぞれ JISA1204(ふるい分析)、底質調査方法(平 24)II 4.2、および 4.3 に従い分析した。

崎野の覆砂区と対照区それぞれにおいては、海底直上 10 cm の位置に JFE アドバンテック社製のワイパー式メモリー水温塩分計(INFINITY-CTW)、およびワイパー式メモリー DO 計(RINKO W)を設置して、水温と塩分、そして溶存酸素量を連続観測した。

生物多様性の検討には中村の RI 指数⁵⁾を用いた。出現した底生生物の個体数を 6 段階に分けて、種ごとにランク値を当てはめ、次式によって RI 指数を求めた(参考資料参照)。

$$RI = \sum Ri / \{S \times (M - 1)\}$$

ここで、S は種数、Ri は i 番目の種の個体数ランク、M は個体数ランクの段階数(すなわち、6 段階: 0, 1,

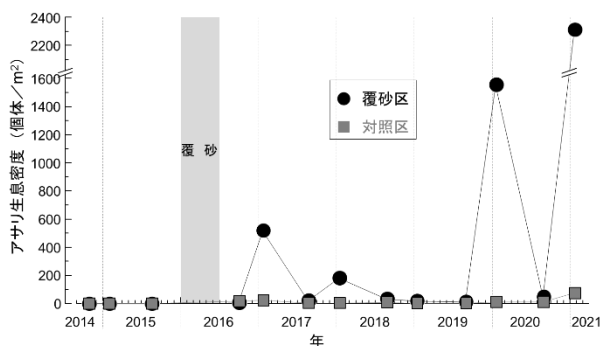


図 3 森園におけるアサリ生息密度の推移。生息密度は覆砂区および対照区ともに、それぞれ 2 測点の平均値を表す。

2, .., 5)を表す。

結果

1 アサリ生息密度と殻長組成 (森園)

森園におけるアサリ生息密度の推移を図 3 に示す。覆砂区では、2020 年 1 月の生息密度が 1559 個体/m²であったものの、2020 年 8 月には 50 個体/m²まで低下した。しかし、2021 年 1 月には 2314 個体/m²に回復し、これまでの調査結果の中で最大となった。一方、対照区におけるアサリ生息密度は、2020 年 8 月で 11 個体/m²、2021 年 8 月では 74 個体/m²であり、覆砂区と比較して非常に低い結果となった。

覆砂区に出現したアサリの殻長組成の推移を図 4a に示す。2020 年 8 月は殻長 20 mm 以上の個体は出現しなかった。2021 年 1 月は新規加入群と思われる殻長 5 mm 未満の個体が多く出現したものの、2020 年 8 月と同様に殻長 20 mm 以上のアサリは出現しなかった。対照区では 2020 年 8 月調査で殻長 30 mm 以上のアサリが 1 個体採集されたものの、覆砂区と同様に殻長 20 mm 以上の個体は非常に少ない結果となった(図 4b)。また、1 月調査時の覆砂区で見られるような、殻長 10 mm 未満の稚貝個体数の大きなピークは、2021 年 1 月を除き見られなかった。

崎野におけるアサリ生息密度の推移を図 5 に示す。覆砂区の S1 および‘深場’におけるアサリ生息密度は覆砂後も大きな変化は見られず、2020 年 8 月でそれぞれ 18 個体/m² および 0 個体/m²、2021 年 1 月ではそれぞれ 3 個体/m² および 0 個体/m² であり、森園と比較すると極めて少ない生息密度であった。対照区におけるアサリ生息密度は、2020 年 8 月は 3 個体/m²、2021 年 1 月では 11 個体/m² であり、覆砂区とほぼ同様であった。

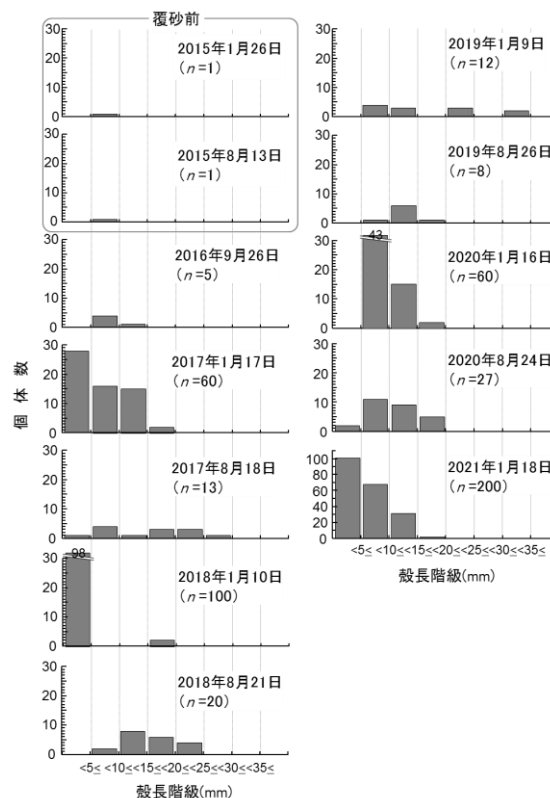


図 4a 森園の覆砂区におけるアサリ殻長組成図。2 測点(測点 1 および 2)の殻長データを合わせて作成した。

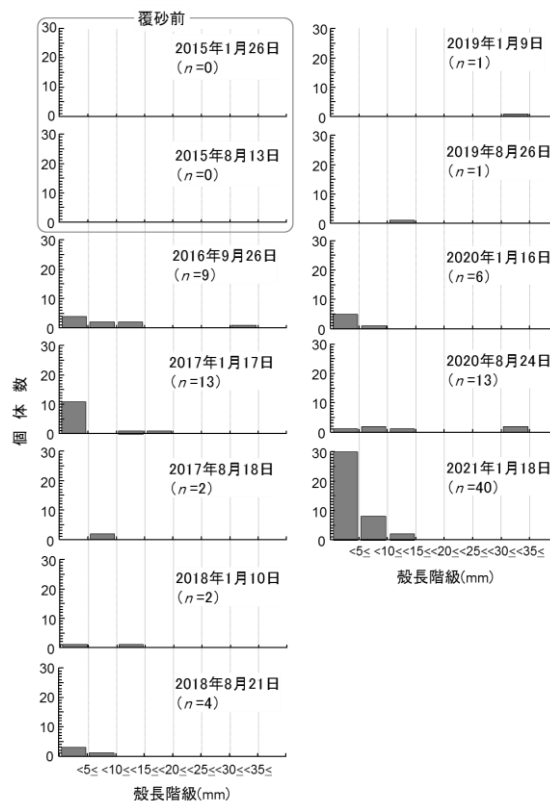


図 4b 森園の対照区におけるアサリ殻長組成図。2 測点(測点 3 および 4)の殻長データを合わせて作成した。

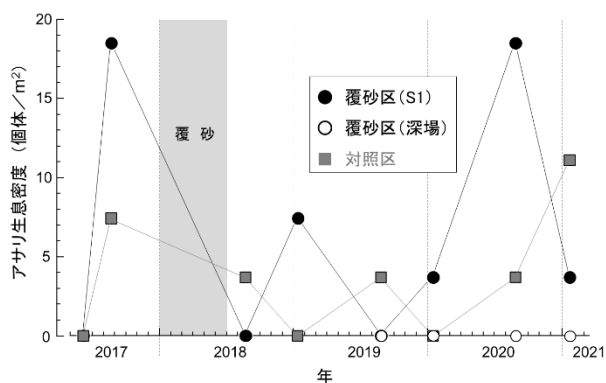


図 5 崎野におけるアサリ生息密度の推移

崎野の覆砂区におけるアサリの殻長組成の推移を図 6a に示す。覆砂の前後を通じて、崎野の覆砂区では森園で見られるような殻長 10 mm 前後の稚貝個体数の大きなピークは無く、また、殻長 15 mm 以上の個体も出現しなかった。対照区の殻長組成についても同様であった(図 6b)。

2 底質 (森園)

森園における底質の推移を図 7 に示す。覆砂後、覆砂区の中央粒径値は 2018 年までは 1 mm 前後で推移していたが、2020 年 8 月は 1.9 mm、2021 年 1 月は 1.4 mm となり、2019 年以降は上昇する傾向が見られた。一方、対照区の中央粒径値は、2020 年 8 月は 0.24 mm、2021 年 1 月は 0.17 mm であり、調査期間を通じて変化は見られなかった。

泥分率は覆砂の前後を通じて、2018 年 8 月までは覆砂区では 4.8%~7.8%の範囲(平均 6.2%)であったのに対して、対照区では 3.5%~5.8%の範囲(平均 4.2%)であり、覆砂区で高い傾向が見られた。しかし、覆砂区では 2019 年 1 月~2021 年 1 月にかけて 1.7%~3.2%(平均 2.4%)の範囲で推移し、対照区の 2.9%~4.6%(平均 3.5%)よりも低い状況であった。

強熱減量は、覆砂以前は覆砂区で 2.2%、対照区で 1.7%~1.8%であり、覆砂区で高かったが、覆砂以降は覆砂区で 0.5%~1.1%の範囲(平均 0.83%)、対照区では 1.7%~2.6%の範囲(平均 1.9%)で推移し、覆砂区で低い状況が続いている。

アサリの成育に良いとされる底質環境は、中央粒径値で 0.5~4 mm、泥分率では 2~30%、強熱減量で 3.0%未満である^{6,7)}。覆砂区の底質はいずれもこれらの範囲内にあり、2021 年 1 月時点で覆砂効果の持続が確認された。

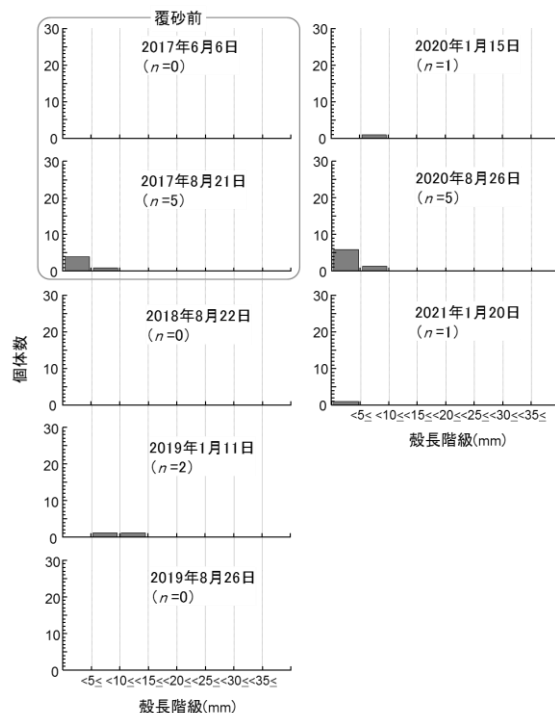


図 6a 崎野の覆砂区におけるアサリ殻長組成図

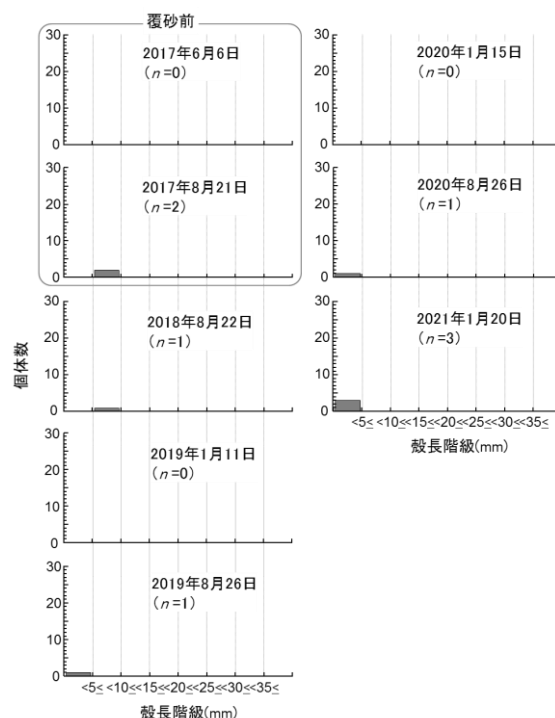


図 6b 崎野の対照区におけるアサリ殻長組成図。2 測点(S1 および深場)の殻長データを合わせて作成した。

(崎野)

崎野における底質の推移を図 8 に示す。中央粒径値は覆砂区の S1 では覆砂前は 0.16~0.19 mm(平均 0.17 mm)であったのに対して、覆砂後は 0.22 mm~0.29 mm の範囲(平均 0.25 mm)であり、覆砂によ

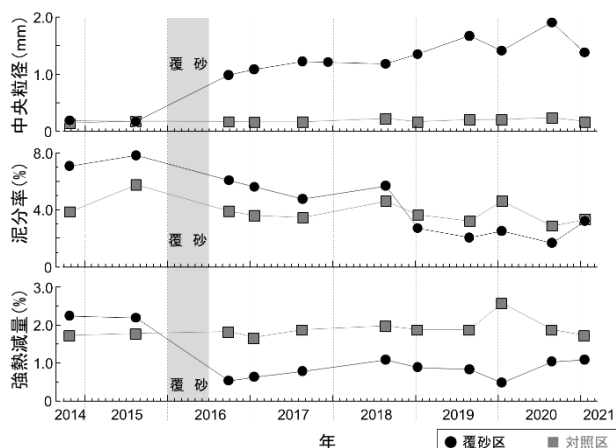


図 7 森園における底質の推移。各項目の値は覆砂区および対照区ともに、それぞれ 2 測点の平均値を表す。

って若干上昇した。また‘深場’においては、中央粒径値は 0.28 mm～0.71 mm の範囲(平均 0.51 mm)で推移し、S1 よりも高い傾向が見られた。対照区における中央粒径値は、0.18 mm～1.8 mm の範囲(平均 0.56 mm)であり、2018 年 8 月および 2020 年 8 月にそれぞれ 1.2 mm および 1.8 mm と高い値となったものの、それ以外の調査においては 0.18 mm～0.26 mm の範囲で、覆砂区と比較して大きな差は見られなかった。

泥分率は S1 では覆砂前は 8.0%～10.8%(平均 9.4%)であったのに対して、覆砂後は 6.7%～14.4%の範囲(平均 9.2%)であり、大きな変化は見られなかった。‘深場’の泥分率は 4.0%～11.3%の範囲(平均 7.1%)であり、S1 と比較して若干低い値を示した。対照区の泥分率は覆砂区よりも低く、2020 年 8 月は 0.5%、2021 年 1 月では 2.2%となり、これまでの観測結果 2.2%～4.9%(平均 3.2%)よりも低い傾向が見られた。

強熱減量については、S1 では覆砂前は 2.7%～3.6%(平均 3.1%)であったのに対して、覆砂後は 0.6%～2.5%の範囲(平均 1.5%)に低下した。‘深場’では、0.6%～1.3%の範囲(平均 1.0%)であり、S1 よりも低い傾向が見られた。対照区では強熱減量は 1.8%～4.1%の範囲(平均 2.6%)で推移し、覆砂以降は覆砂区よりも概ね高い値を示した。

前述のアサリの成育に良いとされる底質環境^{6,7)}と照らし合わせると、崎野における覆砂区の底質は、泥分率と強熱減量では範囲内にあるものの、中央粒径値については覆砂以降も S1 では好ましくない状況、‘深場’でも下限値を少し上回る程度であった。

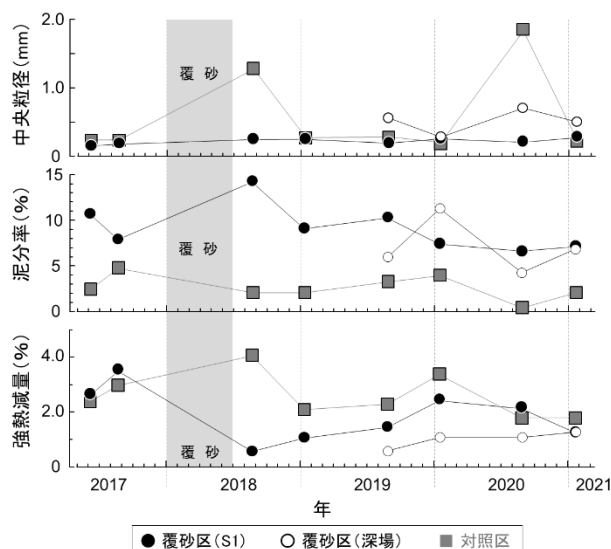


図 8 崎野における底質の推移

3 水質(崎野)

崎野における水温、塩分、および溶存酸素飽和度の推移を図 9a, b に示す。水温は、夏期はおよそ 23～32℃、冬期は 9～13℃の範囲であった。また、塩分は、夏期はおよそ 17～31、冬期は 30～33 の範囲、溶存酸素飽和度については、夏期は 25～250%、冬期は 75～115%の範囲であった。溶存酸素飽和度については、冬期に覆砂区で対照区よりも若干低い傾向があったものの、水温と塩分については覆砂区と対照区との間に大きな差は見られなかった。

アサリの生息に適した水質環境は、一般に水温 10～30℃、塩分 20～35 の範囲である⁸⁾。また、溶存酸素飽和度が 10%以下(水温 15℃)の環境下では 13 日程度で斃死が起こる⁸⁾。崎野では夏期の水温が 30℃以上となった日が 3 日あったものの昼間のみで

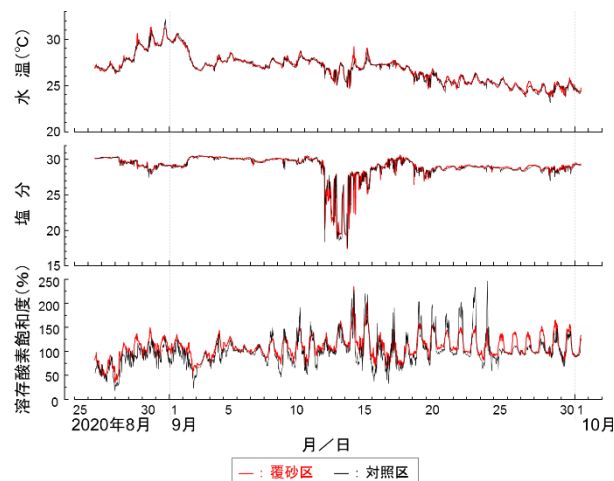


図 9a 崎野における夏期の水質変動

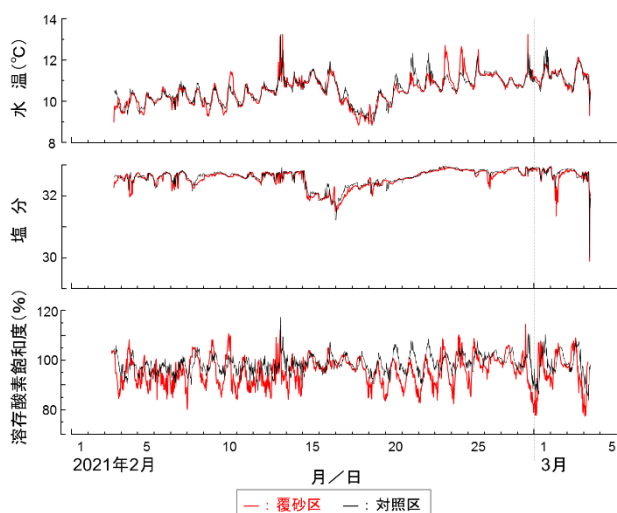


図 9b 崎野における冬期の水質変動

あった。また、冬期には水温 10℃を下回ることがあったものの、連続的に 10℃を下回ったのは 2021 年 2 月 17～18 日のみであり、それ以外の期間については、水質は夏期および冬期ともに、ほぼ適正範囲内であった。

4 生物多様性 (森園)

本調査では生物多様性の指標として、個体数の均一性の影響を受けにくく、一般的な印象に近い結果が得られる中村の RI 指数⁵⁾を用いた(参考資料)。算出した森園における RI 指数の推移を図 10 に示

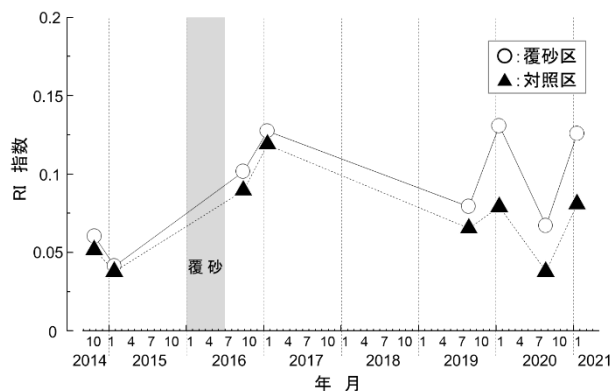


図 10 森園における生物多様性(中村の RI 指数)の推移。RI 指数は覆砂区および対照区ともに、それぞれ 2 測点のデータを合わせて算出した。

す。覆砂区の RI 指数は、覆砂以前は 0.060 および 0.041 であったのに対して、覆砂以降は 0.067～0.131 の範囲(平均 0.105)に上昇した。対照区の RI 指数は、覆砂以前は 0.051 および 0.037 であったのに対して、覆砂以降、0.037～0.118 の範囲(平均 0.078)に上昇した。RI 指数は、覆砂区でやや高い傾向が見られるものの、覆砂区と対照区で同様の変動を示し、覆砂以降の調査では 2020 年 8 月の調査結果が最も低い値となった。

生物群ごとの RI 指数を図 11 に示す。覆砂区では、覆砂以前は多毛類の RI 指数が 0.13 と最も高く、二枚貝類や腹足類は 0.05 以下であった。覆砂以降、多毛類の RI 指数は、2018 年 1 月は 0.20 と高かった

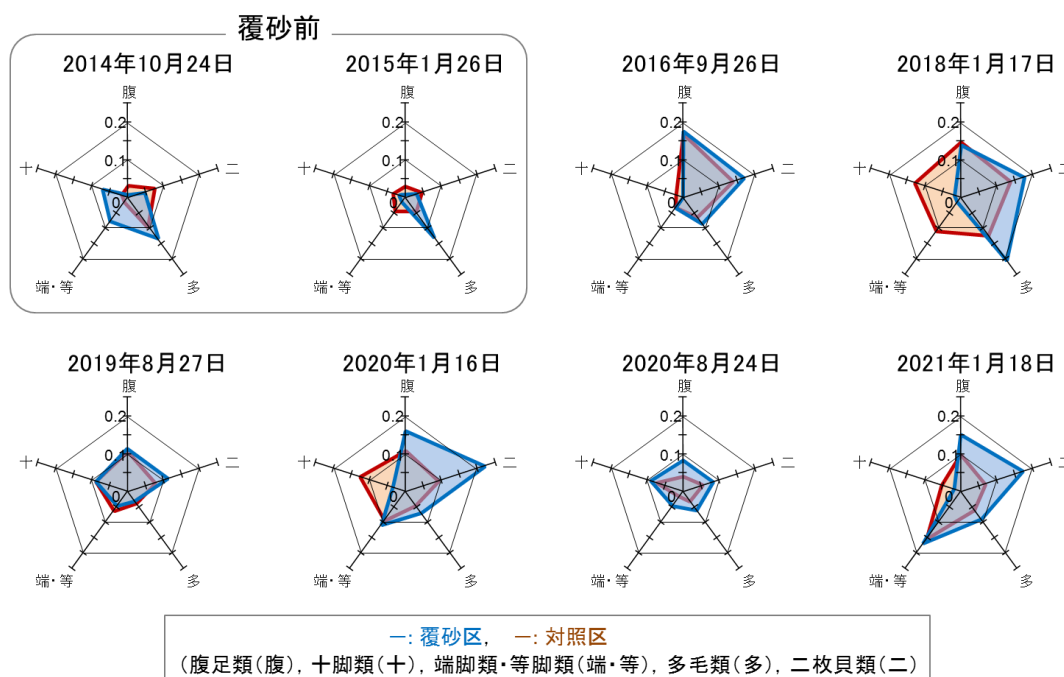


図 11 森園における生物群ごとに求めた RI 指数のレーダーチャート。RI 指数は覆砂区および対照区ともに、それぞれ 2 測点のデータを合わせて算出した。

ものの、その他の調査では 0.030~0.092 の範囲(平均 0.091)となり、覆砂以前より低下した。対照的に、腹足類および二枚貝類は、覆砂以降それぞれ 0.084~0.17(平均 0.13)、および 0.084~0.17(平均 0.15) の範囲となり、覆砂以前より上昇した。端脚類・等脚類および十脚類の RI 指数は、覆砂以前はそれぞれ 0.076 と 0.015(平均 0.046) および 0.072 と 0.018(平均 0.045)であったのに対して、覆砂以降は 0.036~0.12(平均 0.069) および 0~0.090(平均 0.042) の範囲となり、端脚類・等脚類で上昇した。一方、対照区では各生物群の RI 指数は、覆砂前は平均 0.030~0.065 の範囲であり、多毛類(0.065)と二枚貝類(0.061)で高かった。覆砂以降、多毛類と二枚貝類の RI 指数はそれぞれ平均 0.063 および 0.094 であり、二枚貝類で上昇した。また、腹足類や端脚類・等脚類、そして十脚類についても、RI 指数の平均値はそれぞれ 0.030 から 0.11、0.030 から 0.079、そして 0.027 から 0.081 へと大幅に上昇した。

(崎 野)

崎野における全出現種を対象とした RI 指数を図 12 に示す。覆砂区では、2019 年 8 月および 2020 年 1 月の RI 指数は、S1 でそれぞれ 0.10 および 0.11、'深場'では 0.029 および 0.062 であったが、2020 年 8 月および 2021 年 1 月については、S1 でそれぞれ 0.048 および 0.085、'深場'では 0.029 および 0.059 であり、S1 でやや低下した。一方、対照区における RI 指数は、2019 年 8 月および 2020 年 1 月はそれぞれ 0.059 および 0.041 であったのに対して、2020 年 8 月および 2021 年 1 月ではそれぞれ 0.039 および 0.057 であり、大きな変化は見られなかった。

生物群ごとの RI 指数を図 13 に示す。覆砂区の S1 では 2019 年 8 月および 2020 年 1 月においては腹足類と二枚貝類、および十脚類で RI 指数は比較的高く、0.095~0.18 の範囲であったが、2020 年 8 月および 2021 年 1 月には十脚類は出現せず、その RI 指数は 0 となった。'深場'および対照区の 2020 年 8 月および 2021 年 1 月における RI 指数は二枚貝類で高く、それぞれ 0.071 および 0.12 であった。また、レーダーチャートの形状は S1 と類似した。

考 察

1 アサリ生息密度の変動要因 (森 園)

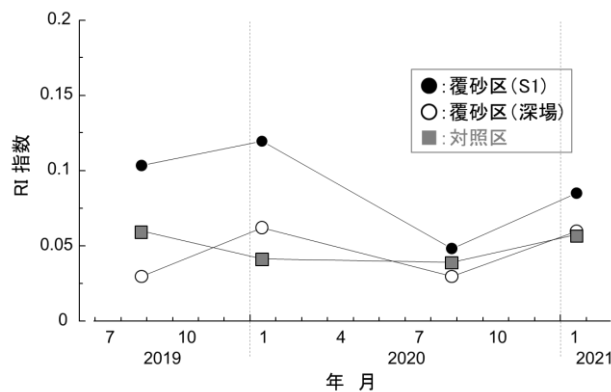


図 12 崎野における生物多様性(中村の RI 指数)の推移

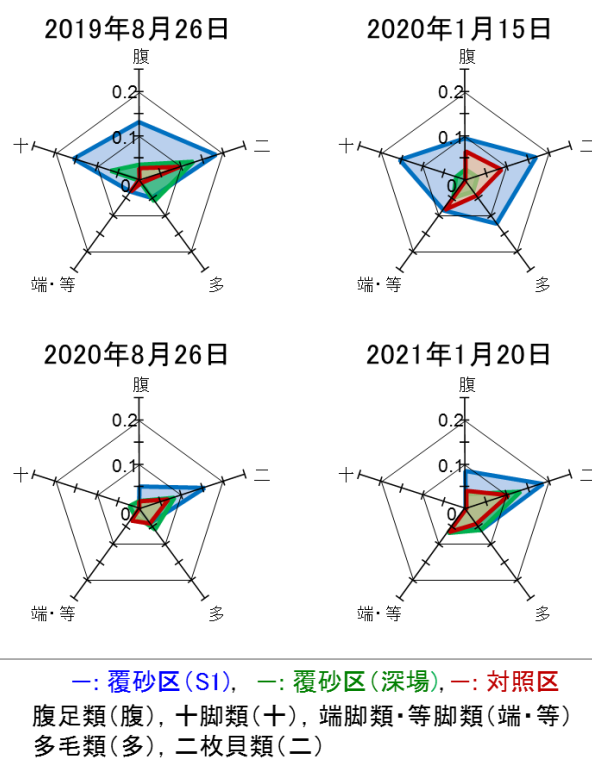


図 13 崎野における生物群ごとに求めた RI 指数のレーダーチャート

これまでの調査から、森園の覆砂区におけるアサリ生息密度は、夏期に生まれた後、秋期にかけて殻長 5 mm 前後まで成長したアサリ稚貝が 1 月調査で採集されることによって、1 月に高く、8 月に低くなる傾向があることが明らかとなったが、2020 年度も同様であった。2021 年 1 月のアサリ生息密度は、これまで最も多かった 2020 年 1 月の 1500 個体/m² を大幅に超える 2300 個体/m² 以上に達し、また、覆砂区のみならず対照区においても比較的多くのアサリが出現した。2021 年 1 月に出現したアサリの多くは殻長 10 mm 以

下の個体群であり、これらが産まれたと思われる 2020 年の夏期は 2019 年と同様に多数の台風が長崎県に接近または上陸し、特に 2020 年 9 月 7 日に通過した台風 10 号は県下に大きな被害をもたらした。2018 年 8 月以降、覆砂区の底質については中央粒径に上昇傾向が見られるうえに、泥分率が低下していることから、森園においては底質の大きな攪乱があったと考えられる。台風にもなう底質の攪乱はアサリ稚貝の逸散および斃死など、アサリ個体群に対して負の影響を及ぼす可能性があり⁹⁾、森園においては 2019 年 1 月の新規加入個体群激減の一因となったと考えられている³⁾。一方で、台風による底質攪乱作用は底質中の酸揮発性硫化物態硫黄含量や強熱減量の値を下げ、底質環境を改善する正の影響も持つと考えられている⁹⁾。また、大村湾では台風などの強風による水柱の攪拌で底層の貧酸素状態が解消され、青潮の抑制に繋がること指摘されている⁷⁾。森園の覆砂区では、2019 年 1 月および 2020 年 1 月に台風に起因すると思われる強熱減量の低下が見られた(図 7)。加えて、2019 年および 2020 年ともに、魚介類の大量斃死を引き起こす青潮発生の事例は報告されていないことから、2020 年度はアサリ産卵個体群の生残率が高く、幼生発生数が多かった可能性がある。

一方で、覆砂区では波浪などによって砂が移動し、一部のエリアで埋没していた礫が底面に出現してしまっていることから(図 2a)、二枚貝が生息できる面積の減少が懸念される。また、アサリは砂の厚さが減少すると潜砂深度が浅くなり、イシガニなどの外敵に捕食されやすくなることが報告されている¹¹⁾。覆砂区では依然として殻長 20 mm 以上の 2 年貝や 3 年貝は殆ど出現しておらず(図 4)、2020 年 1 月に高密度に出現した稚貝の多くは成貝となるまで生残できなかったことから、2021 年 1 月に高密度に出現した個体群についても同様の推移となる可能性がある。現在、森園で行っている環境学習では、エイによる捕食防止対策として浅場底面をネットで覆う手法の効果を調べており、ネットの下ではアサリは殻長 30 mm 以上に成長していることが確認できたことから、エイなどによる食害は無視できないレベルにあると思われる。捕食防止ネットは食害対策のみならず、荒天時のアサリ稚貝の逸散を軽減する効果があると思われることから¹²⁾、同手法をより広範囲で実施することが重要と考えられる。また、砂の厚さが減少したエリアに砂を再投入す

長崎県環境保健研究センター所報 66, (2020) 報文
ることは生息場面積を維持するとともに、捕食防止対策としても有効と思われる。

(崎 野)

崎野では覆砂区のアサリ生息密度は対照区と大きな差はなく、森園で過去最大となった 2021 年 1 月においても、生息密度は森園の僅か 0.1%であった。崎野では新規加入群が殆ど出現しないことがアサリが増えない主因と言えるが、これまでの調査において、水温などの測定データからはアサリが斃死するような環境悪化は観測されなかった。また、底質については、中央粒径値を除き、アサリの適正範囲内であった。アサリ浮遊幼生については、森園では 2021 年 1 月に高密度の新規加入群が出現したことから、崎野においても十分量の供給があったと考えられる。崎野の沖合は時津港と長崎空港を結ぶ高速船の航路となっていることから、崎野地先の海岸は森園と異なり航走波が頻繁に打ち寄せる環境にあり、水深が 0.5 m の海底では砂は航走波によって浮遊移動すると予測された¹³⁾。覆砂区では浅場で浮遊した粒径の小さな再生砂が深場にも移動し堆積している可能性があり、航走波に起因すると思われる底質の細粒化は崎野の特性と考えられる。アサリ漁場では流速を抑えてアサリの逸散を防ぐために網張りや支柱式ノリ養殖施設を設置する試みが行われており¹⁴⁾、崎野においても同様の取り組みが必要と考えられる。

2 生物多様性

(森 園)

出現種全体を対象とした RI 指数は、覆砂区、対照区ともに夏期に低く、冬期に高い傾向を示し、2020 年年度も同様であった。これまでの調査から、



図 14 豪雨災害後間もない 2020 年 7 月 9 日における森園覆砂区の様子。各地の海岸には 7 月 6 日に発生した豪雨災害によって大村湾に流出した多くの葉や枝木などが漂着した。

出現種全体を対象とした RI 指数は、全湾的な環境変化の影響を検討するツールとして有効であることが示唆された³⁾。2020年7月6日に長崎県で発生した豪雨災害では、大村湾に注ぐ郡川や上大戸川、そして針尾川などが氾濫した結果、森園には大量の葉や枝木などが漂着した(図14)。2020年8月のRI指数の低下は豪雨災害にともなう生息環境の悪化が一因と考えられる。

生物群ごとのRI指数は、覆砂以前は一般に日和見種(環境かく乱後、短期間で加入する生物)である多毛類などで高く、二枚貝類や腹足類で低かったが、覆砂以降は二枚貝や腹足類などのRI指数は増加しており、対照区と比較しても高いことから、覆砂区はこれら生物群の生息場所として依然として機能していると判断できる。

2019年度以降は、十脚類や端脚類・等脚類でRI指数に上昇傾向が見られた。また、2019年度と2020年度の8月および1月の覆砂区のレーダーチャートの形状はそれぞれ類似した。新たに造成した干潟などでは生物相が安定するまでに2~3年掛かることから¹⁶⁾、造成後5年以上が経過した覆砂区では、生物相は安定してきている可能性がある。十脚類や端脚類および等脚類には、ヤドカリやコツブムシなど、礫下などに生息する種が含まれる上に(参考資料1)、前述のように、覆砂区では2019年以降、一部エリアで礫の露出が顕著となっている(図2a)。また、再生砂の固化体には底面との間に隙間が生じているものも多く(図2b)、イシガニなどが隠れ場所として利用していることから、十脚類や端脚類・等脚類のRI指数の上昇は底質環境の礫化および再生砂の固化の影響を反映している可能性がある。「再生砂による浅場づくり」は二枚貝を増やして水質浄化に繋げることを目的の一つとしていることから、礫化したエリアに砂を戻すなどの二枚貝の生息場を維持するための取り組みが必要と考えられる。

(崎野)

崎野におけるRI指数は調査期間を通じて8月と1月で大きな差は見られず、森園のような顕著な季節パターンは見られなかった。調査期間中、崎野では森園で見られるような夏期のアオサの大量漂着などは観察されなかったことから、突発的な生物生息環境の悪化は起こりにくいと思われる。

覆砂区ではアサリは殆ど出現しなかったものの、S1における生物群ごとのRI指数は二枚貝や腹足類で

長崎県環境保健研究センター所報66,(2020) 報文対照区よりも高くなったことから(図13)、これらの生物群が生残しやすい環境であると考えられる。一方、2020年度は、2019年度に非常に多く出現したテナガツノヤドカリなどが全く採集されなかったことから、覆砂区における十脚類のRI指数は大幅に低下した。対照区でも同様であることから、共通の要因が関わっていると考えられるが詳細は不明である。

参 考 文 献

- 1) 粕谷智之, 他:大村湾における底生水産生物浮遊幼生に関する研究, *長崎県環境保健研究センター所報*, **53**, 54-61(2007).
- 2) 粕谷智之:リサイクル材を活用した二枚貝生息場造成の可能性について—IV 底質およびアサリ出現密度の推移について, *長崎県環境保健研究センター所報*, **59**, 80-83(2013).
- 3) 粕谷智之:再生砂による浅場づくり実証試験事業 平成30年度事後調査結果—ガラスの砂浜(大村湾)におけるアサリ生息密度の変遷—, *長崎県環境保健研究センター所報*, **64**, 44-52(2018).
- 4) 粕谷智之:再生砂による浅場づくり実証試験事業 平成31年度事後調査結果—底生生物の多様性について—, *長崎県環境保健研究センター所報*, **65**, 43-52(2019).
- 5) 中村寛志:昆虫群集を使った環境評価手法について—RI指数とグループ別RI指数法—, *環動昆*, **24**, 7-14(2013).
- 6) 新保裕美, 他:アサリを対象とした生物生息地適性評価モデル, *海岸工学論文集*, **47**, 1111-1115(2000).
- 7) 清水康弘, 他:アサリ母貝場干潟造成効果評価事業, *三重県水産研究所 平成29年度事業報告*, (2018).
- 8) 水産庁増殖推進部:二枚貝漁場環境改善技術導入のためのガイドライン, 平成25年3月, (2013).
- 9) 水田浩二, 他:台風が諫早湾小長井町地先の造成アサリ漁場に及ぼした影響. *水産増殖*, **59**, 75-88(2011).
- 10) 飯塚昭二:(長崎)大村湾における環境保全—無酸素化現象とその解除について—, *環境管理*, **16**, 21-24(1987).
- 11) 高橋宏司, 他:イシガニによるアサリ捕食のメカ

- ニズムとその対策, *日本水産学会誌*, **82**, 706-711 (2016).
- 12) アサリ資源全国協議会 他:提言 国産アサリの復活に向けて(平成21年3月改訂), (2009).
- 13) 長崎県環境部:再生砂による浅場づくり実証事業に係る調査及び工事設計業務委託 報告書, (2018).
- 14) 樋渡武彦, 他:網張り試験による流速減衰と二長崎県環境保健研究センター所報 66, (2020) 報文枚貝浮遊幼生着底促進効果について, *環境工学研究論文集* **44**, 555-561 (2007).
- 15) 長谷川夏樹, 他:支柱式ノリ養殖施設によるアサリ稚貝の定着促進効果, *水産工学* **49**, 125-132 (2012).
- 16) 川上佐知, 他:人工的に生成した干潟の成熟性評価に関する研究, *海岸工学論文集*, **50**, 1231-1235 (2003).

Population Density Changes of *Ruditapes philippinarum* in Shallow Waters created using Recycled Glass Sand in Omura Bay, Nagasaki Prefecture III

Tomoyuki KASUYA, Makoto TOYOMURA, Kyotaro HASHIMOTO

We investigated the abundance of the clam *Ruditapes philippinarum* in an artificial tidal flat adjacent of Morisono and Sakino, created by sand capping using recycled glass sand in Omura Bay since 2014. In Morisono, as many recruits of *R. philippinarum* (<10 mm shell length) was present in January in 2020, the density of the clam on the artificial tidal flat reached the largest number of 2314 individuals/m² among previous surveys. Nevertheless, only a few of them grown to over 20mm of shell length, due to causes such as heavy predatory impact from a stingray. Because covering a bottom surface with a small net, used on an experimental basis in the environmental learning on the artificial tidal flat of Morisono, was helpful to prevent clams from a predation, it might necessary to set in a wider area of artificial tidal flat. Using the RI index which is a biodiversity index provided by Nakamura (2013), we also investigated the macro- and megabenthic faunal biodiversity. The RI index for decapods, isopods and amphipods, such as hermit crabs and Sphaeromatidae, abundant in a shingle beach, increased since 2019, which seems to result of a change to partly shingle bottom surface due to a decrease of a recycled grass sand by a wave. In Morisono, an afresh sand capping would need to maintain a habitat of clams.

In Sakino, *R. philippinarum* was very a few, probably due to disturbance of bottom sediment caused by ship waves. At an artificial tidal flat in Sakino, a countermeasure, such as horizontal spreading a net on a surface as a laver aquaculture, would need to decrease a disturbance by ship waves reaching.

Key words: Bivalves, Tidal flat, Benthos, Water park

参考資料 3 崎野における覆砂区および対照区に出現した底生生物出現種と RI 指数計算シート(その 1)。日付列の数値は個体数を表す。個体数は 2 測点の合計値である。

線形動物門	種名	覆砂区 (S1)					覆砂区 (深場)					対照区								
		2019.8	2020.1	2020.8	2021.1	2019.8	2020.1	2020.8	2021.1	2019.8	2020.1	2020.8	2021.1							
		ラング値	ラング値	ラング値	ラング値	ラング値	ラング値	ラング値	ラング値	ラング値	ラング値	ラング値	ラング値							
線形動物門	NEMATODA sp.	0	0	0	10	2	0	0	0	0	6	1	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Lumella coronatus coreensis</i>	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	スガイ	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Smaragda</i> sp.	0	4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	スガイ	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Centrium daleucum</i>	0	0	6	1	3	18	2	0	0	2	1	2	1	0	0	0	0	0	0
軟体動物	スガイ	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Rhinoclavis kochi</i>	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Diala semistriata</i>	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Diala semistriata</i>	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Alaba pecta</i>	32	2	25	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	シマハマツボ	6	1	2	1	10	2	156	4	0	15	2	0	0	0	0	0	0	0	28
軟体動物	<i>Eufanelia subpellucida</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Fineella</i> sp.	0	0	0	0	0	12	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Scaliole</i> sp.	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Zafra</i> sp.	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Zafra</i> sp.	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Massanotus festivus</i>	9	1	2	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Massanotus livescens</i>	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4
軟体動物	<i>Nassanidae</i> sp.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Orinella</i> sp.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Orinella</i> sp.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Nudibranchia</i> sp.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Bedeja brikleffi</i>	6	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Pupa strigosa strigosa</i>	4	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Acteonidae</i> sp.	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	オオソノミガイ科の一種	13	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Retusa</i> sp.	1	1	17	2	0	0	0	0	18	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Philine</i> sp.	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Haminoeidae</i> spp.	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	イガイ科の仲間	5	1	1	1	1	1	1	1	4	1	4	1	1	1	1	1	1	1	0
軟体動物	ウミアサガイ	1	1	0	0	5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Urosalpinx</i> sp.	24	106	4	89	3	91	3	21	2	73	3	25	2	26	2	0	0	16	2
軟体動物	フタバシガキ科の一種	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	フタバシガキ科の一種	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	テコリガイ	45	2	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Pitar</i> sp.	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Ruditapes philippinarum</i>	0	0	1	1	5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	<i>Vermetidae</i> sp.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
軟体動物	ヒメカノコアサリ	8	13	2	2	1	42	2	9	1	10	2	1	1	7	1	2	1	0	0
軟体動物	ニッコウガイ科の仲間	0	0	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	ハマチドリ	2	1	0	0	1	211	5	78	3	7	1	1	1	7	1	1	1	1	44
軟体動物	<i>Solen stractus</i>	2	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	マテガイ	2	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	ハカガイ科の一種	2	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟体動物	オオソノミガイ科の一種	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

個体数別ラング値	ラング値
0	0
1	1
10	2
50	3
100	4
200	5

(その 2 に続く)

農産物の多様性に応じたGC-MS/MS検査対象農薬の検討

試験法妥当性評価手法による農産物グループ設定

吉村 裕紀

農産物に対し使用される農薬については、市販流通時に残留基準を超えないことが求められている。長崎県においても市販の農産物について検査を行っており、検査対象はポジティブリスト制度により定められた800種類を超える農薬の中から、代表的な作物により試験法妥当性を確認した一律200農薬（うちGC-MS/MS対象165農薬）について検査を行ってきた。しかしながら、現行の試験法は限定的な作物で評価されたもので多種多様な農産物が市場に出ている現在では、検査の範囲を狭めることが懸念される。そこで、今回、現行の農産物の分類に加え、農産物中の成分の物理化学的性質等もグループ形成に必要な農薬検査結果に影響すると考え、グループの見直し及び必要に応じた細分化を検討した。対象として検査事例が多い農産物をグループ化及びGC-MS/MSを用いた試験法の妥当性評価を繰り返し実施し、最適なグループ形成を試みた。結果として、近年搬入実績がある農産物は10グループに分けられ、全ての要件を満たした農薬数は、各グループにおいて138-170農薬で、延べ197農薬となった。また、真度範囲を50-150%に拡大して評価すると、147-190農薬、延べ214農薬について真度が50-150%かつ精度良好であり、これらはスクリーニング検査として適用可能と考えられた。

キーワード：農産物、残留農薬検査、妥当性評価、ガスクロマトグラフ・タンデム質量分析計、ポジティブリスト制度

はじめに

野菜、果物等農産物に対し使用される農薬については、市場流通時に食品衛生法に基づく残留基準が定められており、基準を超えて残留している農産物の販売は禁止されている。そのため、長崎県においても県内に市販されている農産物について、毎年10~20種類、残留農薬検査を行っている。

現行、長崎県において検査対象としている農薬は厚生労働省が発出した妥当性評価ガイドラインの通知¹⁾に従い、代表的な作物10種類について妥当性評価を行った結果をもとに一律200農薬（うちGC-MS/MS165農薬）を選定している。

しかしながら、検査と併行して様々な農産物の添加回収試験を行う中で、回収率良好であるが検査対象でない農薬、また回収率不良であるが検査対象としている農薬が一部に見られた。

また、平成29年1月に厚生労働省が示したデータ²⁾において、同じ農薬でも食品の種類によって試験法の真度・精度が異なることが示されるなど、食品の多様性に適応した検査が求められる状況であった。

そのような中、大阪府においては円滑かつ効率的に評価結果を行政検査に反映させるため、類型を考案し、業務改善手法として用いられるPDCA（P

LAN, DO, CHECK, ACTION)サイクルにより活用する取り組み³⁾を行っている。そこで今回、当所においても、保有していたGC-MS/MSの更新を機に、効率的かつ信頼性の高い農薬検査を行うことを目的に、当県の搬入状況に合わせ農産物グループごとに検査対象農薬を設定する試みを行った。近年搬入のある農産物について仮の農産物グループを作成し妥当性評価を行い、実験結果および評価結果に基づき農産物グループを再編成した。最終的に、延べ197農薬について妥当性評価ガイドラインにおける目標値を満たしたので、その内容を報告する。

方法

1 試料

県内に流通している農産物のうち、近年の検査により農薬が検出されなかったものをブランク試料として用いた。ただし、りんごについては、一部農薬が検出されたものを用い、当該農薬の評価は行わなかった。

2 試薬

標準品は関東化学株式会社製の農薬混合標準液48、63、70、77、79を使用した。

アセトニトリル、アセトン、トルエン、ヘキサンは関

東化学株式会社製の残留農薬・PCB分析用5000倍濃縮品を、塩化ナトリウムは関東化学株式会社製の残留農薬・PCB試験用を、無水硫酸ナトリウムは関東化学株式会社製の特級品を、リン酸二水素ナトリウムおよびリン酸水素ナトリウムは富士フィルム和光純薬工業株式会社製の特級品を使用した。水はLC/MS用超純水(富士フィルム和光純薬工業株式会社製)を使用した。

グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラムはSupelco製ENVI-Carb/LC-NH₂(500 mg/500 mg)を用いた。

3 装置

試料の均質化には予冷式ドライアイス凍結粉碎キット(株式会社アイスティサイエンス製)を用いた。

ガスクロマトグラフ・タンデム質量分析計(GC-MS/MS)として、GCMS-TQ8040(株式会社島津製作所製)を用いた。GCカラムはDB5-MS+DG(内径0.25 mm、長さ30 m + ガードカラム10 m、膜厚0.25 μm、アジレント・テクノロジー株式会社製)を用いた。

4 添加回収試験

添加回収試験は通知の試験法を一部変更して行った(図1)。

あらかじめドライアイスを用い凍結粉碎したブランク試料20 gに、試料中濃度0.01 ppm(一律基準)となるよう標準溶液を添加し、30分静置した後、アセトニトリル50 mLを加え、振とうした後遠心し、上清をろ過した。残渣にアセトニトリル20 mLを加え、振とうした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に100 mLとした。

抽出液20 mLを採り、塩化ナトリウム10 g及び0.5 mol/Lリン酸緩衝液(pH7.0)20 mLを加え、振とうした。静置した後、分離した水層を捨てた。アセトニトリル層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、無水硫酸ナトリウムをろ別した後、ろ液を40 以下で濃縮し、溶媒を除去した。残留物にアセトニトリル及びトルエン(3:1)混液2 mLを加えて溶かした。グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラム(500 mg/500 mg)に、アセトニトリル及びトルエン(3:1)混液10 mLを注入し、流出液は捨てた。このカラムに溶液を注入した後、アセトニトリル及びトルエン(3:1)混液20 mLを注入し、全抽出液を40 以下で1 mL以下に濃縮した。これにアセトン10 mLを加えて40 以下で1 mL以下に濃縮し、再度アセトン5 mLを加えて濃縮し、溶媒を除去した。残留物をアセトン及びn-ヘキサン(1:1)混液に溶かして、正確に2 mLとし、2.5%PEG含有アセトンを20 μL加え、GC-MS/MSにより測定した。ただし、アセタミプリド、アセ

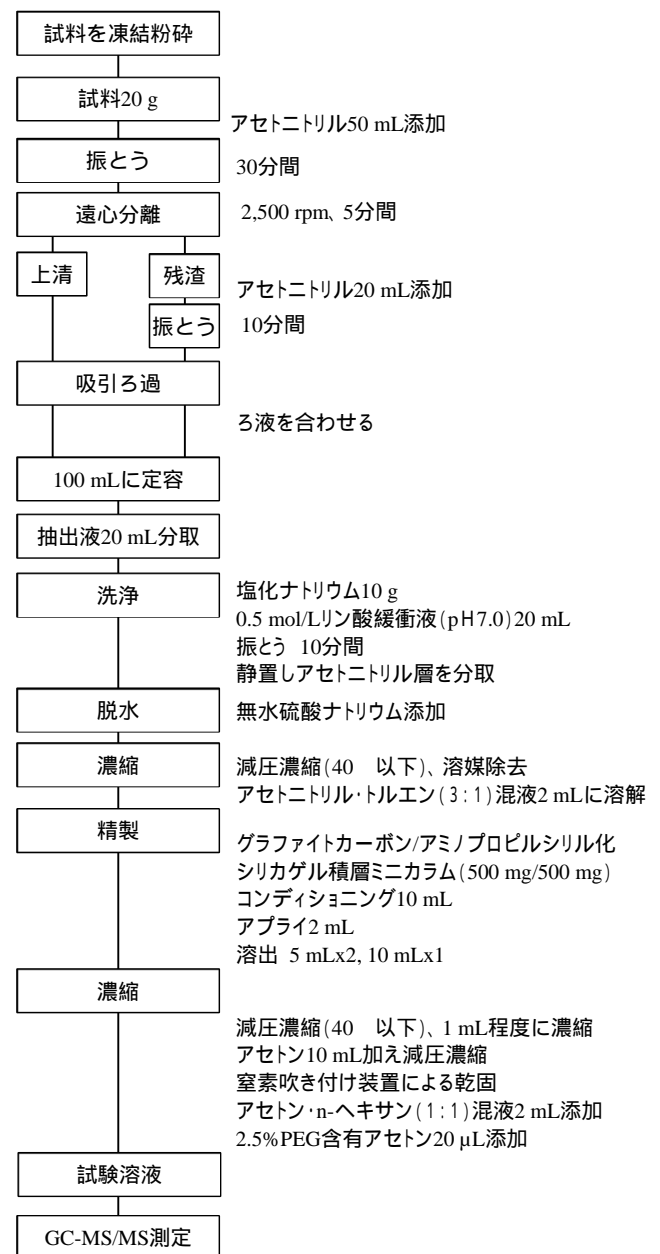


図1 前処理フロー

フェート、メタミドホスについては混合標準液中に他の農薬の5倍量含まれていたため、添加濃度を0.05 ppmとした。

5 グループ化および妥当性評価

大阪府立公衆衛生研究所(現・大阪健康安全基盤研究所)の既報³⁾を参考に、PDCAサイクルにより実施した。初めに、長崎県における仮の農産物グループを作成した(PLAN)。その後、仮のグループに属する農産物について2併行5日間の枝分かれ試験を行い、妥当性評価ガイドラインに記載のある選択性、真度、併行精度、室内精度、定量限界について目標値との比較により評価を行った(DO)。検証した濃度は、一律基準値 0.01 ppm(アセタミプリド等一

表1 作成した農産物グループおよびグループごとの検査対象農薬数

グループ名	A	B	C	D (Aグループから派生)	E	F	G	H	I (Aグループから派生)	J (Cグループから派生)
分類	根菜1	酸性果実	ナス科ウリ科1	根菜2	柑橘類	その他果実	緑黄色葉菜花菜	淡色葉菜未成熟豆類	根菜3	ナス科ウリ科2
農産物名	かんしょ さといも だいにん れんこん	いちご うめ みかん* りんご	きゅうり トマト	にんじん	あまなつ スイートスプリング ダイダイ はっさく レモン	かき まくわうり 未成熟メロン メロン びわ	こまつな チンゲンサイ ブロッコリー キャベツ ほうれんそう みずな	アスパラガス 未成熟いんげん レタス	ばれいしょ	かぼちゃ なす ニガウリ
農薬数	153	165	170	168	139	146	138	154	168	165
スクリーニング適用可(追加数)	166 (13)	182 (17)	179 (9)	177 (9)	155 (16)	147 (1)	190 (52)	180 (26)	189 (21)	172 (7)

*みかんは外果皮を含まない部位を検体として使用した。

部0.05 ppm)とした。また、結果に基づいて一部の仮農産物グループについて細分化し、再度妥当性評価を行った(CHECK)。最終的にガイドラインを満たす農薬数を最大にする農産物グループを再設定した(ACTION)。

結果及び考察

1 評価結果

最終的な農産物のグループ及び設定した農薬数を表1に、対象農薬の真度・精度の評価結果を表2に示した。

全ての要件を満たした農薬数は、各グループにおいて138-170農薬で、延べ197農薬となった。また、近年の動向としてスクリーニング分析法の性能評価方法が検討されている⁴⁾ことを踏まえ、本検討においてもスクリーニング検査への適用可能性を検討した。他機関の事例⁵⁻⁶⁾にならい、真度範囲を50-150%に拡大して評価すると、147-190農薬、延べ214農薬が該当し、これらはスクリーニング検査に適用可能と考えられた。

なお、アセタミプリドは一部の農産物(みかん、ダイダイ)中において保持時間の標準液とのずれを確認した。

2 結果を受けた再検討と検査項目の設定

当初にんじんは根菜類Aグループに含んでいた

が、他の根菜と違う挙動を示した。そのため、にんじんについてはAグループから独立するために2併行5日間の妥当性評価を行い検査項目を設定した。

3 検査への適用と検査中に生じた事象への対応

令和2年度の検査において適用したところ、当初グループAの根菜に分類していたばれいしょについて、併行して行った添加回収試験の回収率が50%を下回る事例があった。検証のため複数のばれいしょについて併行して添加回収試験を行ったところ、フェンアミドン等一部農薬について個体ごとに異なる回収率が得られた。同一の農産物についても個体差があり、食品成分由来のマトリックスが検査に影響を与えることが知られている⁷⁾。そのため、ばれいしょについては起源の異なる複数の農産物を用い独立して妥当性評価を行い、試験法が適用可能な農薬を再設定した(グループI)。

また、検査時点でどのグループにも属していなかった未成熟メロンが搬入されたため、別途添加回収試験を実施し、挙動が類似していた果実が対象であるグループFへ適用し再評価した。新たなグループFで妥当性再評価の結果、トリアジメノールの異性体の1つが未成熟メロンのマトリックスの影響で夾雑物が供出し、選択性不良となり検査対象から外れた。一方、ウニコナゾール-Pの室内精度が改善し、新たに妥当性が確認された。なお、他はすべて分類済

みの農産物が搬入され、適切に検査を遂行できた。加えて、令和2年度の検査において搬入率、農薬検出率が共に高かったきゅうりおよびトマトについて、他のナス科ウリ科野菜と区別して妥当性の再評価を行ったところ、対象農薬数を向上できたため、ナス科ウリ科グループを細分化した(グループCおよびJ)。

平成29年度～令和元年度の3年間に本県において検出された農薬と農産物の組み合わせ⁸⁻¹⁰⁾について今回の検査項目に含まれているか検証したところ、15組がGC-MS/MS対象で、全ての組み合わせが今回の検査対象に含まれていた。

対象を全国の国産品に拡大し、平成30年度の全国の農薬検出状況¹¹⁾をもとに検証を行ったところ、今回検討を行った35種の農産物からは延べ943件検出されており、そのうち752件(80%)が今回設定した検査対象に含まれていた。スクリーニング検査も含めると、全国で検出された実績の8割が検査可能であった。なお、これまで適用していた検査対象に含まれていたものは617件(65%)であり、今回の変更によって、農薬が含まれている農産物について検出率を向上できるものと考えられた。

4 今後の課題

今後は、検査と併行して行う添加回収試験の結果等を見ながら、適宜PDCAサイクルを実施し改善をはかる。その中で、以下の点についても確認を行っていく。

(1) スクリーニング適用時の対応

真度が50%-70%または120-150%、かつ精度が良好な農薬についてはスクリーニング検査として適用可能と考えられる。その場合、検出時には、正確な値を求めるための追加試験が必要となる。

農産物由来マトリックスが影響していると見受けられるものが多く、検出時にはマトリックス添加検量線を作成し併行試験の回収率を確認する必要がある。

また、個別試験法が示されている農薬については、当該試験法を用いた添加回収試験を行い、真度の改善を確認した上で試験を重ね、試験法妥当性評価を行ったのち再試験することも考慮したい。

(2) 基準超過疑い時の対応

今回検討を行ったのは一律基準値相当の0.01 ppmのみであるが、基準値は農産物と農薬の組み合わせにより異なり、今回検討した濃度の数百倍となるものも多く見られる。

基準値を超え高濃度の農薬を検出した場合、その濃度付近における、真度・精度を含む試験法の妥当性を確認することにより対応したい。

(3) アセタミプリドの0.01 ppm評価

使用した混合標準液にはアセタミプリドが5倍量含まれている。そのため、当該農薬については0.05 ppmにおける評価となった。今回検討した農産物の基準値は最低0.2 ppm(かんしょ等)、最高10 ppm(レタス)の範囲となり基準適否の判定に支障はないが、基準値が0.02 ppmであるにんにくや、一律基準適用の農産物であるごぼうやたけのこ等が搬入された場合には、より低濃度における評価を行う必要がある。

(4) 同名称農産物の個体差への対応

今回の検討・検査において、同名称の農産物においても一部の農薬の回収率が大きく異なる事例がみられた。時期や品種によって成分分布が異なることが考えられるため、今後も絶えずバッチごとに回収率のモニタリングを実施していく。

まとめ

試験法の妥当性を保ちつつ、より効率的な検査を行う目的のもと、農産物を10グループに分け、それぞれについてGC-MS/MSによる試験法の妥当性評価を行った。各グループごとに138-170農薬、延べ197農薬が妥当性評価ガイドラインの目標値を満たしており、スクリーニング的には147-190農薬、延べ214農薬が検査可能と考えられた。本検討において設定した検査対象農薬の一部を令和2年度の検査に適用したところ概ね適切に検査を遂行できた。しかしながら、PDCAサイクルの考え方をもとに今後データを蓄積し逐次改良していくとともに、LC-MS/MSによる農薬の確認も引き続き行う必要があると考えられた。

参考文献

- 1) 食安発1224第1号 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知:「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について」(2010年12月24日)。
- 2) 厚生労働省医薬・生活衛生局生活衛生・食品安全部基準審査課残留農薬等基準審査室「GC/MSによる農薬等の一斉試験法(農産物)の妥当性評価試験結果(平成22～25年度)」(2017年1月)。
- 3) 山口聡子, 他:妥当性評価ガイドラインを踏まえた残留農薬検査における大阪府の取り組み, 第51回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 60-61 (2014)。
- 4) 志田(齊藤)静夏, 他:残留農薬等のスクリーニング分析法の性能評価方法の検討, 第115回日本

食品衛生学会学術講演会講演要旨集, 89 (2019).

- 5) 安永恵, 他: GC/MSMSによる農産物中の残留農薬一斉分析法の妥当性評価, *香川県環境保健研究センター所報*, **14**, 84-88 (2015).
- 6) 難波順子, 他: GC-MS/MS及びLC-MS/MSを用いた穀類及び豆類中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価(第1報), *岡山県環境保健センター年報*, **40**, 85-97 (2014).
- 7) 根本 了: 残留農薬等公示試験法の見方・考え方, 平成25年度残留農薬等研修会.(2013).
- 8) 吉村裕紀, 他: 農産物中の残留農薬の検査結果

(2017年度), *長崎県環境保健研究センター所報*, **63**, 128-130 (2017).

- 9) 吉村裕紀, 他: 農産物中の残留農薬の検査結果 (2018年度), *長崎県環境保健研究センター所報*, **64**, 117-119 (2018).
- 10) 松尾広伸, 他: 農産物中の残留農薬の検査結果 (2019年度), *長崎県環境保健研究センター所報*, **65**, 114-116 (2019).
- 11) 厚生労働省ホームページ: 「平成30年度 食品中の残留農薬等検査結果について」(2020年8月19日) https://www.mhlw.go.jp/stf/newpage_13044.html (最終アクセス日 2021年3月17日).

表2 対象農薬の真度・精度の評価結果

No	農薬名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-エチルフェニル)エタン	-	-	a	-	-	-	a	a	a	-
2	2-(1-ナフチル)アセタミド	-	-	a	-	-	-	a	a	a	-
3	DDT (p, p'-DDD, p, p'-DDEのみ)	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
4	EPN	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
5	EPTC	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-
6	TCMTB	c+	c+	c+	b+	c+	b+	c+	c+	c+	c+
7	XMC	b+	b+	b+	a	c+	a	a	a	a	a
8	δ-BHC	c+	b+	c+	A	b+	a	c+	c+	b+	c+
9	アクリナトリン	c+	c+	c+	c+	c+	c+	c+	c+	c+	c+
10	アザコナゾール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
11	アジンホスメチル	a	a	b+	a	b-	a	a	a	a	a
12	アセタミプリド	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
13	アセトクロール	a	a	a	a	a	a	b-	b-	a	a
14	アセフェート	a	a	a	b-	b-	b-	c-	c-	b-	b-
15	アトラジン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
16	アニコホス	b-	a	a	a	a	a	a	a	a	a
17	アマトリン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
18	アラクロール	a	a	a	a	a	b-	a	a	a	a
19	アレスリン	c+	c+	c+	c+	c+	c+	a	a	a	b+
20	イサゾホス	a	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-	a
21	イソキサチオン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
22	イソキサチオン オキシソ	a	a	a	b+	a	a	b-	a	a	a
23	イソフェンホス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
24	イソプロカルブ	a	a	a	c+	a	a	a	a	b-	a
25	イソプロチオラン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
26	イブロジオン	c+	a	c+	b-	c+	b+	c+	c+	c+	c+
27	イブロベンホス	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
28	イマザメタベンズメチルエステル	c-	c-	b+	c-	c-	b-	c-	b-	c+	a
29	イミベンコナゾール	c+	b+	c+	a	b+	a	a	a	b+	a
30	ウニコナゾール - P	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
31	エスプロカルブ	a	a	a	a	a	a	b-	b-	a	a
32	エタルフルラリン	c-	b-	b-	b-	b-	c-	c-	b-	c-	b-
33	エチオフェンカルブ	c+	c+	b+	a	c+	c-	b-	b-	c-	c-
34	エチオン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
35	エディフェンホス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
36	エトキサゾール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
37	エトフェンプロックス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
38	エトフェメセート	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
39	エトプロホス	b-	b-	b-	b-	b-	b-	b-	b-	c-	b-
40	エポキシコナゾール	-	-	a	-	-	-	a	a	a	-
41	エンドスルファンサルフェート ¹	-	-	c+	-	-	-	a	a	b+	-
42	オキサジアゾン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
43	オキサジキシル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a

No	農薬名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
44	オキシフルオルフェン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
45	カズサホス	b-	a	a	a	b-	b-	b-	b-	c-	a
46	カフェンストロール	c+	b+	c+	a	b+	b+	a	b+	c+	b+
47	カブタホール	c+	c+	c+	c-	c+	c+	c+	c+	c+	c+
48	カルバリル	c+	b+	c+	a	c+	b+	c+	c+	c+	c+
49	カルフェントラゾンエチル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
50	カルボキシシ	b+	c+	c-	b-	a	c-	c-	c-	c-	c-
51	カルボフラン ²	c+	b+	c+	a	c+	a	c+	c+	b+	b+
52	キナルホス	a	a	a	a	c+	a	a	a	a	a
53	キノキシフェン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
54	キノクラミン	a	a	a	a	a	a	a	b-	b-	a
55	キノメチオナート	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-
56	キャプタン	c+	c+	c+	c+	c+	c+	c+	c+	c+	c+
57	キントゼン	b-	b-	b-	b-	b-	c-	b-	b-	c-	b-
58	クレソキシムメチル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
59	クロソリネート	-	-	c+	-	-	-	b+	b+	b+	-
60	クロマゾン	a	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-	a
61	クロルエトキシホス	-	-	c-	-	-	-	c-	c-	c-	-
62	クロルタールジメチル	a	a	a	a	a	a	b-	b-	a	a
63	クロルピリホス	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
64	クロルピリホスメチル	b-	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-	a
65	クロルフェナビル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
66	クロルフェンソン	-	-	a	-	-	-	b-	a	a	-
67	クロルフェンピンホス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
68	クロルブファミ	b+	a	b+	a	a	a	a	a	a	a
69	クロルプロファミ	a	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-	a
70	クロルベンシド	-	-	a	-	-	-	b-	b-	b-	-
71	クロロネブ	-	-	c-	-	-	-	b+	c+	c-	-
72	クロロベンジレート	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
73	シアナジン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
74	シアノホス	b-	a	a	b-	b-	b-	b-	b-	b-	a
75	ジエトフェンカルブ	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
76	ジオキサチオン	-	-	c+	-	-	-	c-	c-	c-	-
77	ジクロシメット	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
78	ジクロトホス	-	-	a	-	-	-	a	a	a	-
79	ジクロフェンチオン	a	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-	a
80	ジクロフルアニド	a	c+	b+	c+	c+	b+	c-	c-	b+	c+
81	ジクロホップメチル	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
82	ジクロラン	a	a	a	a	a	b-	b-	a	b-	a
83	ジクロルボス	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-
84	ジコホール (分解物のみ評価)	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
85	ジスルホト	-	-	c-	-	-	-	c-	c-	c-	-
86	シニドンエチル	-	-	c+	-	-	-	a	a	a	-
87	シハロトリン	c+	c+	c+	b+	c+	b+	b+	b+	c+	b+
88	シハロホップブチル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
89	ジフェナミド	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
90	ジフェノコナゾール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
91	シフルトリン	c+	c+	c+	b+	c+	c+	b+	b+	c+	b+
92	ジフルフェニカン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
93	シプロコナゾール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
94	シベルメトリン	c+	c+	c+	b+	c+	c+	b+	b+	c+	b+
95	シマジ	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
96	ジメタメトリン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
97	ジメチピン	b+	b+	b+	a	a	a	a	a	a	a
98	ジメチルピンホス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
99	ジメテナミド	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
100	ジメトエート	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
101	シメトリン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
102	ジメビベレート	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
103	シラフルオフェン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
104	スピロキサミン	a	a	b+	a	a	a	b-	b-	b-	a
105	スピロジクロフェン	a	a	a	a	b-	a	a	a	a	a

No	農薬名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
106	ソキサミド	c+	c+	c+	b+	c+	c+	c+	c+	c+	c+
107	ターバシル	a	a	a	a	c+	a	a	a	a	a
108	ダイアジノン	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-	b-	a
109	ダイアレート	-	-	b-	-	-	-	c-	c-	c-	-
110	チオベンカルブ	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
111	チオメトン	a	b+	c-	c-	a	c-	c-	c-	c-	c-
112	チフルザミド	a	a	a	a	b-	a	a	a	a	a
113	テクナゼン	c-	c-	c-	c-	b-	c-	c-	c-	c-	c-
114	テトラクロルピソス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
115	テトラコナゾール	-	-	a	-	-	-	a	a	a	-
116	テトラジホン	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
117	テニルクロール	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
118	テブコナゾール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
119	テブフェンピラド	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
120	テフルトリン	a	a	a	a	a	a	a	a	b-	a
121	デメトン-S-メチル	c+	c+	c-	b-	a	c-	c-	c-	c-	c-
122	デルタメトリン	c+	c+	c+	c+	c+	c+	b+	c+	c+	c+
123	テルブトリン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
124	テルブホス	a	a	b-	b-	b-	c-	b-	b-	c-	b-
125	トリアジメノール	a	a	c+	a	a	a	c+	a	a	b+
126	トリアジメホン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
127	トリアゾホス	a	a	a	a	a	a	b+	a	a	a
128	トリアレート	b-	b-	a	b-	b-	b-	b-	b-	b-	b-
129	トリシクラゾール	a	a	a	a	a	a	b-	b-	a	a
130	トリブホス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
131	トリフルラリン	b-	b-	a	b-	b-	b-	b-	b-	c-	b-
132	トリフロキシストロピソ	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
133	トルクロホスメチル	b-	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-	a
134	トルフェンピラド	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
135	ナブロバミド	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
136	ニトロタールイソプロピル	a	a	a	a	a	b-	b-	a	a	a
137	ノルフルラゾン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
138	バクロブトラゾール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
139	バラチオン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
140	バラチオンメチル	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
141	ハルフェンプロックス	c+	a	a	a	a	a	a	a	a	a
142	ピコリナフェン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
143	ピテルタノール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
144	ピフェノックス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
145	ピフェントリン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
146	ピペロニルブトキシド	-	-	a	-	-	-	a	a	a	-
147	ピペロホス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
148	ピラクロホス	b+	b+	b+	a	a	a	a	a	a	a
149	ピラソホス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
150	ピラフルフェンエチル	a	a	b+	a	a	a	a	a	a	b-
151	ピリダフェンチオン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
152	ピリダベン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
153	ピリフェノックス	a	b-	a	c-	a	a	b-	a	a	b-
154	ピリブチカルブ	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
155	ピリプロキシフェン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
156	ピリミカーブ	a	a	a	a	a	a	b-	b-	a	a
157	ピリミジフェン	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-
158	ピリミノバックメチル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
159	ピリミホスメチル	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
160	ピリメタニル	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
161	ピロキロン	a	a	a	a	a	a	b-	b-	b-	a
162	ピンクロゾリン	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
163	フィプロニル	b+	b+	a	a	a	a	a	a	a	a
164	フェナミホス	a	b+	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-
165	フェナリモル	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
166	フェントロチオン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
167	フェノキサニル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
168	フェノチオカルブ	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a

No	農薬名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
169	フェトリン	a	c+	c+	a	a	a	a	b+	a	c+
170	フェノブカルブ	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
171	フェンアミドン	a	a	a	a	a	a	a	b-	b-	a
172	フェンクロルホス	-	-	a	-	-	-	b-	b-	b-	-
173	フェンスルホチオン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
174	フェンチオン	a	a	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-
175	フェントエート	a	a	a	a	b-	a	b-	a	a	a
176	フェンバレレート	c+	c+	c+	c+	c+	c+	b+	b+	c+	c+
177	フェンブコナゾール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
178	フェンプロパトリン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
179	フェンプロピモルフ	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
180	フサライド	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
181	ブタクロール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
182	ブタミホス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
183	ブチレート	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-
184	ブピリメート	a	a	a	a	a	a	b-	b-	a	a
185	ブプロフェジン	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
186	フラムプロップメチル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
187	フルアクリピリム	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
188	フルキンコナゾール	c+	c+	c+	b+	c+	c+	c+	c+	c+	c+
189	フルジオキソニル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
190	フルシトリネート	c+	c+	c+	b+	c+	c+	b+	b+	c+	c+
191	フルシラゾール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
192	フルチアセットメチル	c+	b+	c+	b+	c+	b+	a	a	c+	a
193	フルトラニル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
194	フルトリアホール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
195	フルバリネート	c+	c+	c+	b+	c+	c+	c+	c+	c+	c+
196	フルフェンビルエチル	-	-	c+	-	-	-	a	a	b+	-
197	フルミオキサジン	a	a	b+	a	a	a	a	a	a	a
198	フルミクロラックベンチル	c+	b+	c+	a	b+	a	a	a	b+	a
199	フルリドン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
200	ブレチラクロール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
201	プロシミドン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
202	プロチオホス	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
203	プロバクロール	b-	b-	b-	b-	b-	c-	b-	b-	c-	b-
204	プロバジン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
205	プロバニル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
206	プロバホス	-	-	a	-	-	-	b-	b-	b-	-
207	プロバルギット	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
208	プロビコナゾール	a	a	a	a	b-	a	b-	a	a	a
209	プロビザミド	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
210	プロヒドロジャスモン	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-	b-	a
211	プロフェノホス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
212	プロボキシル	b+	b+	b+	a	b+	a	a	a	a	a
213	プロマシル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
214	プロメトリン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
215	プロモブチド	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
216	プロモプロピレート	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
217	プロモホス	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
218	プロモホスエチル	-	-	a	-	-	-	b-	a	a	-
219	ヘキサコナゾール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
220	ヘキサジン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
221	ベナラキシル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
222	ベノキサコール	a	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-	a
223	ベルメトリン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
224	ベンコナゾール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
225	ベンダイオカルブ	c+	b+	c+	a	c+	b+	c+	c+	b+	b+
226	ベンディメタリン	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
227	ベンフルラリン	b-	b-	b-	b-	b-	c-	b-	b-	c-	b-
228	ベンフレセート	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
229	ホサロン	c+	b+	c+	a	b+	b+	a	a	c+	b+
230	ホスチアゼート	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
231	ホスファミドン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a

No	農薬名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
232	ホスメット	c+	c+	c+	b+	c+	c+	c+	c+	c+	c+
233	ホルモチオン	-	-	c+	-	-	-	b+	c+	b+	-
234	ホレート	b-	a	b-	b-	b-	c-	c-	c-	c-	c-
235	マラチオン	a	a	b+	a	a	a	a	a	a	a
236	マイクロブタニル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
237	メカルバム	-	-	a	-	-	-	a	a	a	-
238	メタミドホス	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-
239	メタラキシル及びメフェノキサム	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
240	メチオカルブ	c+	b+	c+	b+	c+	b+	c+	c+	c+	c+
241	メチダチオン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
242	メトキシクロール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
243	メトブレン	c+	b+	c+	c+	a	c+	c+	c+	a	c+
244	メトミノストロピン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
245	メトラクロール	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
246	メビンホス	c-	b-	b-	b-	b-	c-	c-	c-	c-	b-
247	メフェナセツ	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
248	メフェンビルジエチル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
249	メブロンル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
250	モノクロトホス	a	b+	c+	c+	b+	b+	a	a	a	a
251	レスメトリン	-	-	c-	-	-	-	c-	c-	a	-
252	レナシル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a

真度 a:70-120%, b:50-70%(b-)または120-150%(b+), c:50%未満(c-)または150%超過(c+)

選択性が目標を満たさなかったものはセルを網掛け、定量限界が目標を満たさなかったものは文字を網掛け表示した。

併行精度あるいは室内精度が目標を満たさなかったものは斜体にて表示した。

1 エンドスルファンサルフェートは、定量下限濃度に相当する標準溶液にてピークが検出されないことがあった。

2 カルボフランの代謝物である3-OHカルボフランは、定量下限濃度に相当する標準溶液にてピークが検出されないことがあった。

Validation of optimal combination of crop groups and pesticide residues analyzed by GC-MS/MS

Hiroki Yoshimura

Pesticide residues in agricultural products are required to not exceed residue standards at the time of sale. We have tested pesticide residues in commercial agricultural products in the Nagasaki Prefecture. We selected 200 kinds of target pesticides (165 pesticides for gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS)) from the positive list system, which contains more than 800 kinds of pesticides, as method validation for representative crops. However, the current method is validated with restrictive crops and is concerned about narrowing the range of tests because there is such a wide range of agricultural products in the market today. Therefore, in addition to classifying current agricultural products, we examined the review of product groups and subdivisions (if necessary) with the hypothesis that the physicochemical properties of the ingredient of agricultural products influence pesticide test results necessary for group formation. We attempted the most suitable group formation by repeatedly grouping agricultural products with many inspection examples and method validation using GC-MS/MS. As a result, agricultural products imported in recent years were divided into ten groups, and the number of pesticides that met all requirements totaled 197 pesticides, with 138–170 pesticides in each group. In addition, when target

trueness is expanded to 50%–150%, 147–190 pesticides, a total of 211 pesticides were thought to be applicable as a screening test with 50%–150% trueness and good precision.

Keywords: agricultural product, pesticide residue testing, method validation, gas chromatography-tandem mass spectrometry, positive list system

LC-MS/MSを用いた畜水産物中動物用医薬品の 迅速一斉分析法の検討

松尾広伸, 辻村和也

長崎県では県民の健康被害を未然に防ぐために、基準値を超過した動物用医薬品が残留する畜水産物が流通しないように、平成2年度より畜水産食品の残留有害物質モニタリングを実施している。検査対象および検査項目の見直しが適宜行われており、現在は県産のマダイ、ブリおよび乳を対象に、魚類12項目、乳8項目で検査を行っている。平成21年度よりQuEChERS法を適用して前処理を行ってきたが、今回前処理の見直しを行った。これまで粉体で用いていたエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムを高濃度水溶液として用いることで、秤量操作の効率化を図った。さらに、魚類において遠心操作を-10℃で行うことで、テトラサイクリン系抗生物質の回収率を約10～20%改善することができた。本分析法の妥当性評価を行ったところ、全ての項目について、真度70-120%を含む妥当性ガイドラインが示す性能パラメータを満たすことができたため、動物用医薬品の検査法として利用可能と考えられた。

キーワード：動物用医薬品、テトラサイクリン系抗生物質、LC-MS/MS、EDTA-2Na

はじめに

本県では、平成2年度より畜水産物中動物用医薬品のモニタリングを開始し、食の安心・安全のために検査を行ってきた。当センターではLC-MS/MSを用いて対象成分の一斉分析を行っており、モニタリング開始当初は、通知試験法である「HPLCによる動物用医薬品等の一斉試験法Ⅲ（畜水産物）¹⁾」（一斉試験法Ⅲ）に則って検査を行っていたが、減圧濃縮と固相抽出の工程があることにより、検体の前処理に長時間を要しており、加えて一部の対象成分では低回収率が課題であった。平成22年より、通知試験法を含めて動物用医薬品で用いる試験法は「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²⁾」（ガイドライン）に則って妥当性評価を実施し、基準を満たすことが求められることとなったが、一斉試験法Ⅲでは低回収率のため全ての対象成分について基準を満たすことが難しいと考えられた。そこで、前処理の簡略化とガイドラインで求められている基準を満たすことを目的として、平成24年よりQuEChERS法(Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe)の頭文字をとって名付けられた試料前処理法)を

利用した分析法を導入した。この分析法では、溶媒等による粉碎抽出後の上清に分散固相およびEDTA-2Naによるバッチ精製を行う分析法であり、前処理の簡略化と回収率の改善を達成することができた。一方で、分散固相のキットが市販されていないことから分散固相やEDTA等複数の粉体試薬を全て秤量する必要があるため、多検体の検査においては精製工程が煩雑であり、また検体によっては高価な内部標準試薬を用いる必要があった。

そこで今回は、近年検査対象の見直しがあったことから内部標準試薬を省き、さらに精製工程の簡便化を目的として、分析法の見直しを行い、新規分析法について妥当性評価を実施したので報告する。

方法

1 試薬等

(1) 標準品

富士フィルム和光純薬株式会社製の動物用医薬品混合標準液キノロン剤、マクロライドおよびPL2-1を用いた。これらに含まれていない分析対象については富士フィルム和光純薬株式会社性の単品を用いた。

(2) その他の試薬等

- ・アセトニトリル:富士フィルム和光純薬株式会社製、LC/MS用
- ・メタノール:富士フィルム和光純薬株式会社製、LC/MS用
- ・ギ酸:富士フィルム和光純薬株式会社製、LC/MS用
- ・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA-2Na)株式会社同仁化学研究所製
- ・クエン酸:富士フィルム和光純薬株式会社製、特級
- ・リン酸水素二ナトリウム:関東化学株式会社製、特級
- ・0.2M EDTA水溶液:EDTA-2Na 37.2 gを精密に量り、精製水に溶解して正確に500 mLとする
- ・0.2M EDTAクエン酸緩衝液:EDTA-2Na 37.2 g、クエン酸6.4 g及びリン酸水素二ナトリウム13.8 gを精密に量り、精製水に溶解して正確に500 mLとする
- ・50 mLチューブ用セラミックホモジナイザー:アジレント・テクノロジー株式会社製
- ・フィルターバイアル(0.2 µm PTFE):トムソン製

(3) 混合標準原液および検量線用標準液の調製

各標準品を秤量した後、メタノールに溶かし、それらと混合標準品を混合して1 µg/mLになるように調製して混合標準原液とした。混合標準原液は適宜メタノールで希釈して、5、10、25、50、100、200 ng/mLの混合標準液を調製した。

各試料の抽出用液1 mLに対して、各混合標準液100 µLを加え、0.5、1、2.5、5、10、20 ng/mL 検量線用標準液とした。

2 分析対象

スルファメラジン(SMR)、スルファジミジン(SDD)、スルファモノメトキシシン(SMMX)、スルファジメトキシシン(SDMX)、スルファキノキサリン(SQX)、オキシテトラサイクリン(OTC)、テトラサイクリン(TC)、クロルテトラサイクリン(CTC)、スピラマイシン I (SPM)、ネオスピラマイシン I (neo-SPM)、オキシリン酸(OA)、チアンフェニコール(TP)、チアベンダゾール(TBZ)、5-ヒドロキシチアベンダゾール(5-OH-TBZ)の内、試料の検査対象である化合物を分析対象とした。

3 試料

予め動物用医薬品が含まれていないことを確認したマダイ、ブリ、乳を用いた。マダイとブリは包丁で細切し

て均質化した。-30°Cで保管し、検査の際に解凍して用いた。また試料ごとの検査対象物質を表1に示す。

4 装置

高速液体クロマトグラフ質量分析装置はアジレント・テクノロジー株式会社製Agilent 1290 Infinity LC + 6460を用いた。

5 LC-MS/MS測定条件

- ・注入量:5 µL
 - ・カラム:アジレント・テクノロジー株式会社製ZORBAX Eclipse Plus C₁₈(内径2.1 mm、長さ100 mm、粒子径1.8 µm)
 - ・カラム温度:40°C
 - ・流量:0.3 mL/min
 - ・移動相:A:アセトニトリル B:0.3%ギ酸
A:B=95:5(0 min)→20:80(5 min)
→20:80(6.7 min)
 - ・イオン化モード:AJS (Agilent Jet Stream)-ESI
 - ・測定モード:MRM
- 化合物ごとのプリカーサーイオン(Q1)、プロダクトイオン(Q3)、フラグメンター電圧および衝突エネルギー(CE)については表2に示した。

表1. 検査対象物質

化合物	マダイ	ブリ	乳
SMR	○	○	—
SDD	○	○	○
SMMX	○	○	—
SDMX	○	○	—
SQX	○	○	—
OTC	○	○	○
TC	○	○	○
CTC	○	○	○
SPM	○	○	○
neo-SPM	○	○	○
OA	○	○	—
TP	○	○	—
TBZ	—	—	○
5-OH-TBZ	—	—	○

表2. 対象化合物のMS/MSパラメータ

化合物	Q1>Q3(定量) (m/z)	Q1>Q3(確認) (m/z)	フラグメンター 電圧(V)	CE (eV)	極性
SMR	265>92	265>108	110	25	positive
SDD	279>186	279>92	110	13	positive
SMMX	281>92	281>108	110	25	positive
SDMX	311>156	311>92	140	17	positive
SQX	301>156	301>92	140	13	positive
OTC	461>426	461>443	110	17	positive
TC	445>410	445>154	110	17	positive
CTC	479>444	479>154	110	17	positive
SPM	422>174	422>101	120	16	positive
neo-SPM	350>160	350>174	120	8	positive
OA	262>244	262>160	110	13	positive
TP	354>290	354>185	140	4	negative
TBZ	202>175	202>131	160	24	positive
5-OH-TBZ	218>191	218>147	160	24	positive

6 前処理法

妥当性評価試験に用いた前処理法を図1に示した。

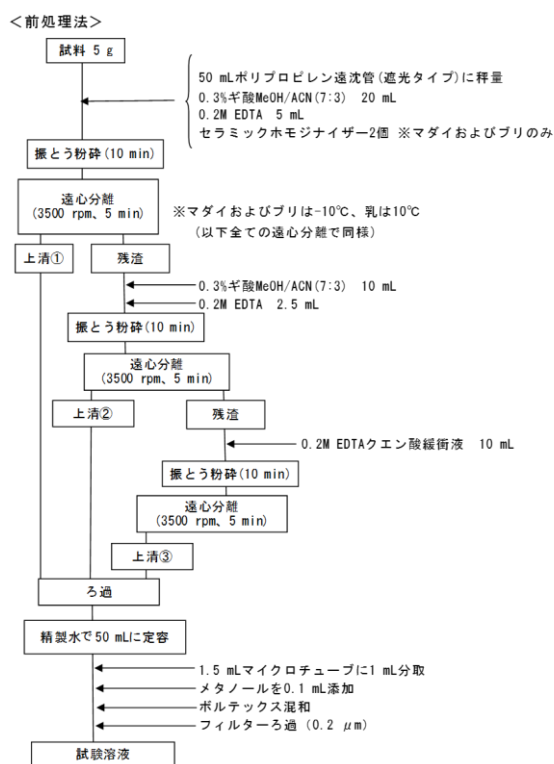


図1. 前処理法

7 妥当性評価試験

ガイドラインに則って実施した。ブリ、マダイおよび乳5 gに対して、低濃度側は混合標準原液を50 μL(試料中濃度:0.01 μg/g)、高濃度側は混合標準原液を250 μL(試料中濃度:0.05 μg/g)それぞれ添加し、30分間静置したものを妥当性評価試験用試料とした。

妥当性評価試験の性能パラメータは、選択性、定量限界、真度および精度(n=2, 2濃度、5日間)とした。

結果および考察

1 MS/MS条件の検討

MS/MSトランジション、フラグメンター電圧およびCEはMasshunter Optimizer(アジレント・テクノロジー株式会社)を用いて最適化し、最も強度の高いMS/MSトランジション、フラグメンター電圧およびCEの組み合わせを測定条件として選定した(表2)。

全ての対象化合物について、0.5~20 ng/mLの範囲内で、決定係数 $R^2 \geq 0.99$ の良好な直線性を確認した。

2 前処理方法の検討

(1) 粉砕方法の検討

試料から目的成分を抽出するために、シャフト式のホモジナイザーを用いることが一般的であるが、試料間で刃の洗浄を行う必要があるため、多検体における処理が煩雑となり、加えてコンタミネーションの恐れがある。これまで代替法としてガラスビーズでの粉砕抽出が報告されており³⁾、今回はセラミックホモジナイザーで粉砕抽出を行うことにした。

(2) 乳における抽出試薬の検討

前処理の簡便化のために、固相抽出法による精製を行わない前処理法が望ましい。既往として、3段階の振とう抽出を行う前処理法⁴⁾が報告されており、この方法を参考に、複数回数の振とう抽出を行う前処理法を検討することにした。

まず抽出溶媒の組成およびギ酸濃度の検討を行った。テトラサイクリン系抗生物質(TCs)と金属イオンのキレート形成による抽出阻害を防ぐために、EDTAの添加が有効であるとの報告⁵⁾がある。粉体を秤量して加えると、特に多検体を扱う場合、操作が煩雑になることから、2M EDTAを調製し、試液として取り扱うことで操作の簡便化を図った。抽出に用いる有機溶媒中のギ酸濃度については、0.25%が最も抽出効率が良かったという報告⁶⁾があるため、抽出溶媒全体としてほぼ同値になるように0.3%とした。抽出に用いる有機溶媒および0.2M EDTAの量については、割合を複数パターン試行し、最も全体的に回収率が良好であったことから、1回目の抽出を0.3%ギ酸メタノール/アセトニトリル(7/3)を20mL、0.2M EDTA 5 mLとし、さらに洗いを兼ねて2回目の抽出は1回目の半量として2回振とう抽出を行うことにした。

しかし5-OH-TBZについては、回収率が約40%と低回収率であった。そこで、TCsの抽出効率改善も意図して、3段階目の抽出では0.2M EDTAクエン酸緩衝液を用いたところ、回収率を改善することができた。

以上の予備検討で、乳においては、全ての対象化合物の回収率が、ガイドラインの目標値である70-

120%以内と、良好な結果が得られた。

(3) マダイおよびブリにおける抽出試薬の検討

乳の前処理方法をマダイおよびブリに適用したところ、TCsの回収率のばらつきが大きい傾向があり、さらにCTCの回収率は70%未満であった。

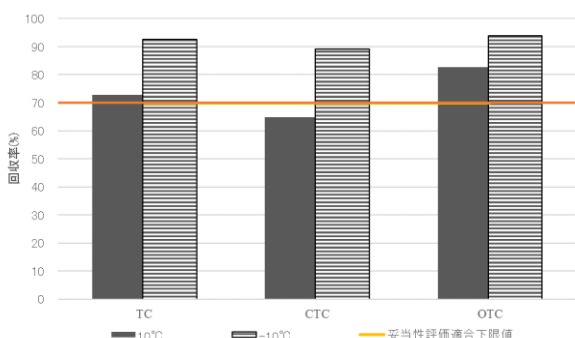


図2. 遠心時の温度の違いによるTCs回収率比較
(ブリを用いた試行回数n=2の平均値)

そこで、TCsは、温度が高いほど分解しやすいという報告⁷⁾⁸⁾があるため、低温での遠心分離を行うことで分解を抑制することを試みた。また魚中の脂質のためにイオン化が安定しないと考え、同時に低温によって脂質を固化して除去することで、ばらつきの低減を図った。乳における前処理法では、遠心分離時の温度は10°Cであったところを、-10°Cに変更して添加回収試験を行い、結果を図2に示した。両者を比較したところ、TCでは約20%、CTCでは約25%回収率が改善した。このため、乳については遠心分離の温度を10°C、マダイおよびブリについては-10°Cとして妥当性評価を行った。

3 妥当性評価

検査対象である乳8成分、マダイおよびブリ12成分について、5日間2併行で妥当性評価を行った。

(1) 選択性

ブランク試料について、定量を妨害するピークの有無を確認した。全ての試料で妨害ピークは存在しなかった。

(2) 検出限界

検体中濃度を一律基準の0.01 µg/gとなるように、ブランク試料に混合標準液を添加し、分析を行った。全ての対象化合物のピークは、ガイドラインの目標値であるSN>10を満たした。

(3) 真度および精度

結果を表3および表4に示す。全ての成分について、目標値(真度70~120%、低濃度側の併行精度<25%、高濃度側の併行精度<15%、低濃度側の室内精度<

30%、高濃度側の室内精度<20%)を満たした。

まとめ

乳、マダイおよびブリについてTCsを含む動物用医薬品の一斉分析法の見直しのため、主に抽出操作の検討を行った。

抽出操作については、操作の効率化も踏まえつつ、対象となる動物用医薬品の抽出効率改善を検討した。操作の効率化については2点改善した。1点目は抽出粉碎の際にセラミックホモジナイザーを用いることで、これにより多検体への対応性向上と、コンタミネーションのリスクの軽減が期待できる。2点目は、TCsの抽出効率向上のために用いられていたEDTAを検体ごとに秤量分取するのではなく、高濃度水溶液として分注することで、より迅速な前処理が可能となった。

また、抽出効率改善の面では、抽出溶媒の組成やギ酸濃度について検討を行い、最適と考えられる条件を選定した。さらに魚においては、TCsの分解を抑制し、併せて脂質の除去により分析のばらつきを軽減するために、遠心操作時の温度を-10°Cとすることで、TCsの添加回収率が約10~25%改善することができた。

本法の妥当性評価を行ったところ、乳8項目、マダイおよびブリ12項目の全ての対象動物用医薬品について、ガイドラインの目標値を満たした。

以上により、前処理に要する時間が軽減され、分析の簡便化・迅速化が実現できた。今年度から本法を当センターの検査法として適用しており、より効率的な検査を実施している。

参考文献

1. 食安発第0124001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知:食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について(2005年1月24日)
2. 食安発第1224号 厚生労働省医薬品食品局食品安全部長通知:食品中に残留する農薬等に関する妥当性評価ガイドラインの一部改正について(2010年12月24日)。
3. 藤田瑞香, 他:ガラスビーズ粉碎法を用いたLC/MS/MSによる畜水産食品中のサルファ剤の分析, 食品衛生学雑誌, 40, 411-415 (2008).
4. 松本理世, 他:LC/MS/MSを用いた畜水産物中動物用医薬品等の迅速一斉分析法の検討(第3報), 熊本県保健環境科学研究所報, 44, 28-37 (2014).
5. 吉田絵美子, 他:乳および乳製品中のTCsを含めた動物用医薬品一斉分析の検討, 食品衛生

- 学雑誌, 50, 216-222 (2009).
6. 吉田絵美子, 他:加工食品中の動物用医薬品迅速一斉試験法の検討, 食品衛生学雑誌, 52, 59-65 (2011).
7. 内藤宏孝:LC-MS/MSによる水環境試料中の

- TCs及びその代謝物の定量, 分析化学, 64, 25-34 (2015).
8. 河端俊治:食品衛生の立場から見た問題点, 日本水産学会誌, 28, 125-131 (1962)

表3. 妥当性評価結果(乳)

化合物	評価	乳					
		低濃度側(0.01 μg/g)			高濃度側(0.05 μg/g)		
		真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
SMR	—	—	—	—	—	—	—
SDD	○	96.7	3.4	7.2	98.7	1.3	13.5
SMMX	—	—	—	—	—	—	—
SDMX	—	—	—	—	—	—	—
SQX	—	—	—	—	—	—	—
OTC	○	94.8	7.5	9.0	95.2	9.2	10.6
TC	○	85.2	5.8	6.4	87.5	7.1	12.4
CTC	○	89.2	6.0	11.7	84.9	4.8	11.9
SPM	○	92.6	7.6	8.8	96.8	2.0	7.9
neo-SPM	○	94.9	4.2	6.2	100.8	3.2	8.1
OA	—	—	—	—	—	—	—
TP	—	—	—	—	—	—	—
TBZ	○	93.6	2.9	5.6	96.3	1.1	6.7
5-OH-TBZ	○	93.6	2.9	7.3	98.0	1.0	6.5

表4. 妥当性評価結果(マダイおよびブリ)

化合物	評価	マダイ						ブリ						
		低濃度側(0.01 μg/g)			高濃度側(0.05 μg/g)			低濃度側(0.01 μg/g)			高濃度側(0.05 μg/g)			
		真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	
SMR	○	94.6	5.0	10.8	101.7	4.7	8.0	○	88.9	5.1	5.5	99.0	4.7	8.0
SDD	○	93.1	4.0	10.9	102.3	4.2	9.2	○	89.1	2.1	5.2	101.2	4.2	9.2
SMMX	○	99.6	4.2	13.3	103.8	4.6	11.7	○	81.5	5.6	7.8	98.5	4.6	11.7
SDMX	○	89.7	4.9	10.7	101.9	4.4	8.8	○	87.4	1.4	4.3	98.8	4.4	8.8
SQX	○	85.4	5.3	7.7	95.6	4.7	14.2	○	84.2	5.0	5.6	99.8	4.7	14.2
OTC	○	79.6	7.9	8.9	88.1	4.3	8.4	○	79.8	5.8	11.6	93.1	4.3	8.4
TC	○	80.5	8.7	9.1	87.4	3.1	5.1	○	75.7	2.1	6.5	87.3	3.1	5.1
CTC	○	81.5	10.2	11.0	84.2	2.3	8.0	○	75.5	3.7	7.2	80.6	2.3	8.0
SPM	○	89.7	4.7	12.0	99.5	4.4	8.0	○	91.5	2.2	5.1	96.9	4.4	8.0
neo-SPM	○	90.5	1.8	11.2	103.4	3.7	11.1	○	90.7	3.4	9.4	98.5	3.7	11.1
OA	○	89.5	3.0	6.1	98.1	4.7	6.3	○	86.6	2.6	4.9	98.8	4.7	6.3
TP	○	91.2	8.7	12.2	98.2	6.4	7.9	○	97.2	5.9	6.7	96.0	6.4	7.9
TBZ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5-OH-TBZ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Development and Validation of Rapid Analysis Method for Multi-Class Residual Veterinary Drugs in Livestock and Marine Foods by LC-MS/MS

Hironobu Matsuo, Kazunari Tsujimura

In Nagasaki Prefecture, monitoring surveys have been conducted since 1990 to monitor the distribution of foods that exceed the maximum residual standard value for the residue of veterinary drugs in livestock and

marine foods. Currently, eight milk drugs and 12 red seabream and yellowtail drugs are being monitored. Since 2009, such monitoring has been performed using the QuEChERS method as a pretreatment operation, and it has not been revised since then. Therefore, the pretreatment process in analytical methods was revised and revalidated in this study. To simplify weighing, a highly concentrated ethylenediaminetetraacetic acid solution was used instead of its powder, and centrifugation in fish was performed at -10°C , increasing the recovery rate of tetracyclines by approximately 10%–25%. Drug recovery rates ranged from 84.9% to 100.8% for milk, 79.6% to 103.8% for red seabream, and 75.5% to 101.2% for yellowtail. Relative standard deviations for repeatability were $<12.0\%$, whereas those within laboratory reproducibility were $<15.0\%$. Consequently, the revised rapid analysis method for multi-class residual veterinary drugs in milk and fish was validated following Japanese guidelines for the validation of analytical methods for residual agricultural chemicals in food, and it has been used to conduct monitoring surveys since this year.

Keywords: veterinary drugs, tetracyclines, LC-MS/MS, EDTA-2Na