

(公3—07)
コンテナ貨物の損害に関する調査研究
報告書

令和2年3月31日

一般社団法人 日本海事検定協会

大島商船高等専門学校

目次

1. 背景及び目的	3
2. 実験概要	3
(1) 実験方法	3
(2) 実験場所	3
3. カメムシ臭の特定	5
3-1 試料と方法	5
(1) 供試試料（カメムシ）	5
(2) 臭気成分の分析方法	5
3-2 カメムシ臭の特定結果	5
3-3 カメムシ臭と貨物素材の分子極性（考察）	6
3-3-1 貨物素材の分子極性	6
3-3-2 カメムシ臭物質の分子極性	6
3-3-3 小括	6
4. コンテナ貨物への着臭実験	7
4-1 試料と方法	7
(1) 供試試料（貨物）及び実験条件	7
(2) 分析対象成分	7
4-2 分析結果	7
(1) 官能検査結果	7
(2) 臭気分析結果	7
4-3 小括（考察）	7
5. 総括	8
【巻末資料】	9

1. 背景及び目的

近年、貨物輸送は海上から陸上に至るまでコンテナを利用した物流網が形成されている。ただし、世界中を移動する海上コンテナは有害動植物及び侵略的外来種を含むその他の生物の侵入及びまん延の経路となっていることが知られている。外来生物（以下、ヒッチハイカー害虫）がコンテナ内に侵入するリスクとして、貨物の保管時に付着し持ち込まれるケースや外部から飛来し侵入するケース、コンテナの清掃状態が悪くコンテナ内に付着したままのケース等が考えられる。

ヒッチハイカー害虫として知られているアジア型マイマイガ（AGM）に加えて、カメムシ¹も外航船舶の主要な懸念害虫としてオーストラリアやニュージーランド、チリ等で警戒されている。カメムシは冬眠の際に隙間に入り込む習性があり、外航船の輸送コンテナ、車輛、機械などの貨物に紛れ込む事例が発生している。さらに、カメムシは外敵から身を守る防御物質や性・集合・警報フェロモンを放出するため、カメムシ由来の臭気成分（以下、カメムシ臭）の貨物への着臭が懸念される。

本調査では以下の2つの事項を目的とした。

- (1) カメムシ臭を特定し、それが何に（材質）着臭し易いかを極性から推測する。
- (2) コンテナ貨物の着臭トラブルを想定し、カメムシ臭の着臭の有無を確認する。

2. 実験概要

(1) 実験方法

コンテナ内にカメムシを放し、そのコンテナ内に貨物を想定した物品（一般雑貨・原材料・食品・産業製品など）を設置した（写真2）。一定期間保管した後、物品を回収し、官能検査による着臭の有無の確認、並びに SPME-GCMS 法（固相抽出ガスクロマトグラフ質量分析計）によるカメムシ臭の計測を行った。

(2) 実験場所

保管実験用コンテナは大島商船高等専門学校²の敷地内に設置した（写真1）。実験場は雨が少なく温暖な瀬戸内海気候である。位置情報及び天候情報は図1・図2の通りである。



写真1 コンテナ外観

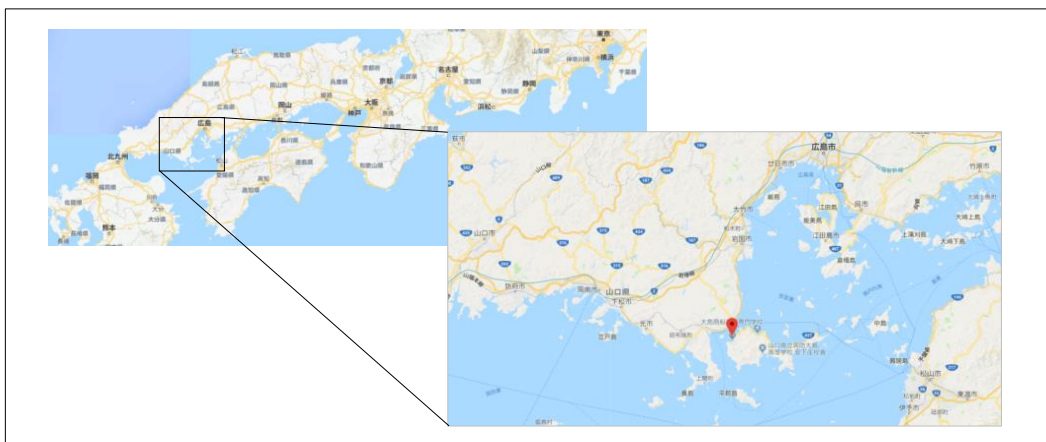


図1 コンテナ設置場所

¹ クサギカメムシ（Brown marmorated stink bug）

² 山口県大島郡周防大島町大字小松南 1091-1



写真2 コンテナ内の実験イメージ

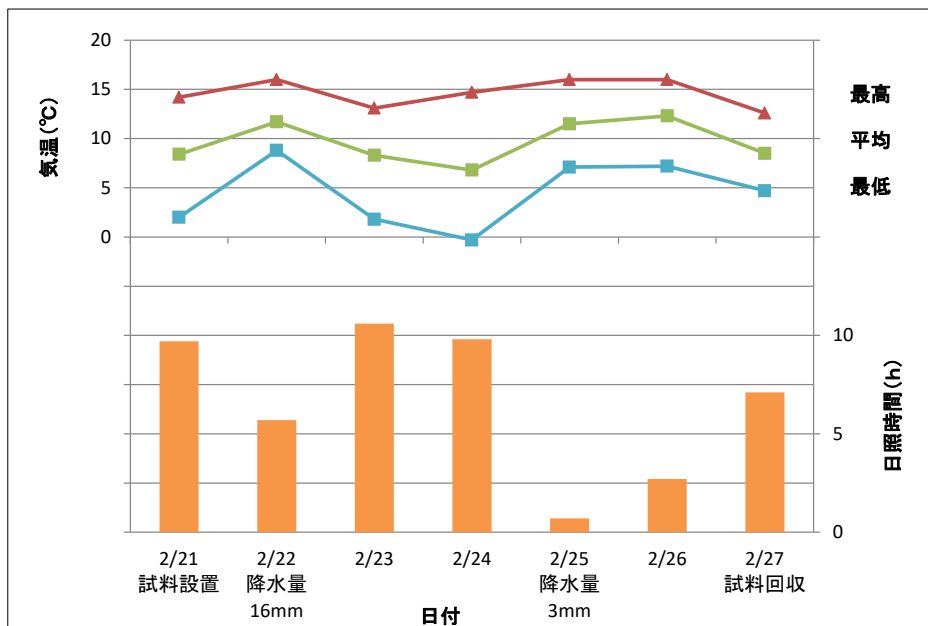


図2 保管期間中の気温及び日照時間の変化
(気象庁 HP のデータ参照)

3. カメムシ臭の特定

3-1 試料と方法

(1) 供試試料（カメムシ）

試験用昆虫として販売されているクサギカメムシ (*Halyomorpha halys*) 及びチャバネアオカメムシ (*Plautia crossota stali*) のうち、本調査では入手可能なチャバネアオカメムシを用いた。

(2) 臭気成分の分析方法（巻末資料2）

① エーテル抽出-GCMS 法

カメムシをエーテルに浸漬してカメムシ臭物質を抽出し、GCMS 分析によってカメムシ臭の原因物質を特定した。

② SPME-GCMS 法

カメムシをバイアルに密閉し、軽く振とうすることにより刺激を与えてカメムシ臭を放出させながら、SPME に吸着させた臭気成分を GCMS 分析によって特定した。



出典：住化テクノサービス株式会社

写真3 チャバネアオカメムシ

3-2 カメムシ臭の特定結果

分析手法①及び②の分析結果から、カメムシ臭として表1の10成分を特定し、コンテナ実験の分析対象成分にした。なお、これらの臭気成分はカメムシ臭の代表成分として知られているものである^{3,4,5}。表中の「無機/有機比」「推定沸点」「推定分散係数」は有機概念図の原理に基づいて算出した⁶。

表1 検出したカメムシ臭の極性

No.	カメムシ臭物質	無機/有機比	沸点℃(推定値)	分配係数(推定値)
1.	4-オキソ-2-ヘキセナール	1.10	186	1.01
2.	2-デセン酸 [*]	0.77	279	2.19
3.	2-ヘキセナール	0.58	124	1.55
4.	2-デセン-1-オール [*]	0.51	230	2.54
5.	2-オクテナール	0.43	160	2.18
6.	酢酸-2-ヘキセニル	0.40	155	2.22
7.	2-デセナール [*]	0.35	196	2.79
8.	酢酸-2-オクテニル	0.32	191	2.83
9.	酢酸-5-ドデセニル [*]	0.23	246	3.74
10.	トリデカン [*]	0.00	187	4.16
—	—	親油性	一度付着するとなかなか蒸散しない。蒸発し易いとは言い難い。	全て親油性（油性）で水には殆ど溶けない。

※ SPME-GCMS 法によって特定したカメムシ臭

³ 野下浩二「カメムシ臭気成分の化学生態学的研究」, 日本農薬学会誌 40(2),152-156(2015)

⁴ 山下俊和・兼久勝夫「カメムシ類の悪臭成分に関する研究」, 農学研究 50:13-18(1979)

⁵ Tetsuya Yasuda *et al.*: Appl. Entomol. Zool. 43 (2): 219-226 (2008)

⁶ http://www.ecosci.jp/sheet/orgs_help.html → 有機概念図計算用 Excel ブック最新版によって算出。(2020年3月閲覧)

3-3 カメムシ臭と貨物素材の分子極性（考察）

3-3-1 貨物素材の分子極性

有機概念図によって貨物素材の分子極性を算出し、極性の向きとして図示した。

（図 3）

- (1) セルロース・デンプンは糖のポリマーであることから、OH 基を多量に含み、次いでエーテル基 (R-O-R) などの極性官能基を含んでいる。全体として高極性である。
- (2) リグニンとは図 4 に示す通り、巨大な分子であり、極性基も無極性基も多く含まれている。算出結果は全体として中極性である。
- (3) 油脂・プラスチックは概して極性官能基が少なく、全体としては無極性とも言える物質群である。
- (4) 一般論として、セルロース等の極性物質は高極性な臭気物質を吸着・分配し易く、極性の低い油脂・プラスチックは無極性物質が着臭し易い傾向にあると考えられる。
- (5) リグニンは極性官能基も無極性官能基も含んでおり、広範囲に着臭物質を多く吸着・分配し得るものと考えられる。

3-3-2 カメムシ臭物質の分子極性

カメムシ臭物質の有機性と無機性を算出した値を表 1 に、プロットした点を図 3 に示した。

- (1) カメムシ臭には中極性から低極性に至る範囲の物質が含まれている。
- (2) 沸点から推察して、一度着臭したカメムシ臭は蒸散し難いと考えられる。

3-3-3 小括

着臭物質と被着臭物質は、相互に分子極性が近いもの同士が吸着・分配し易いことから、そうした組合せになることで着臭現象を引き起こし易くなる（平成 30 年度（公 3-07）報告書）。

したがって、カメムシ臭については、中極性から低極性に至る範囲の親油性の貨物に着臭し易く、着臭した後は蒸散しにくいと推測される。

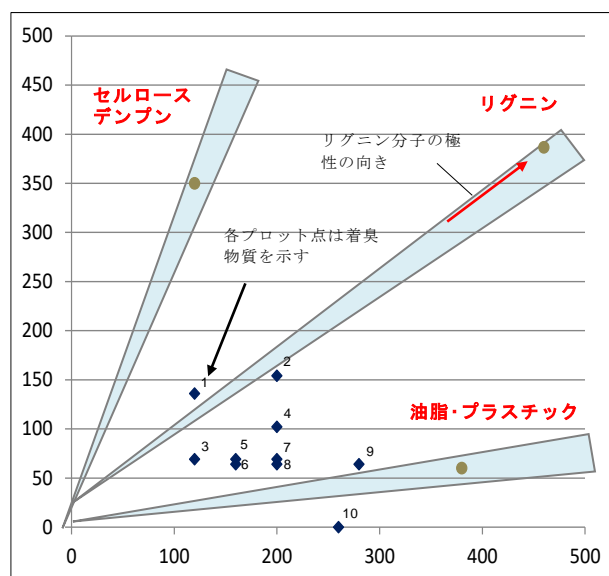


図 3 貨物素材とカメムシ臭の分子極性

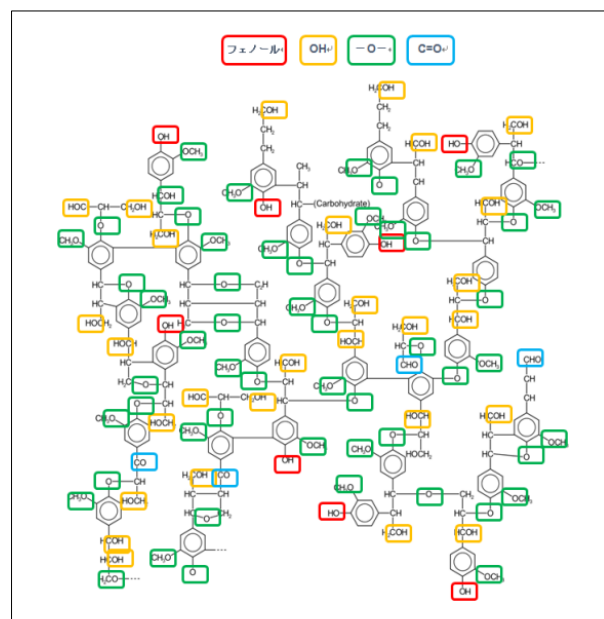


図 4 リグニン分子 ^{Wikipedia} と極性官能基

4. コンテナ貨物への着臭実験

4-1 試料と方法

(1) 供試試料（貨物）及び実験条件

コンテナ内に設置した試料は表2の通りである。試料を設置した後、カメムシを試料の周囲に放した。なお、カメムシはつついたりして刺激を与えた35匹を放し、そのうち5匹は潰してカメムシ臭を発生させた。

供試試料を1週間保管した後（2020年2月21日～2020年2月27日）、試料を回収してカメムシ臭の有無について分析した。また、カメムシ臭の無い比較試料として、予め保管開始前の段階で別途用意した物品を乾燥状態で保管したものをを用いた。

(2) 分析対象成分

カメムシ臭として酢酸-5-ドデセニル及び2-デセナール、2-デセン-1-オール等、合計10成分を分析対象とした（表2）。また、分析手法としてSPME-GCMS法を適用した。

4-2 分析結果

コンテナから回収した試料について以下の分析を行った。

(1) 官能検査

保管試料と比較試料の臭気に差異はなく、すべての試料からカメムシ臭は感じられなかった。

(2) 臭気分析（SPME-GCMS）

すべての試料からカメムシに由来する臭気成分は検出されなかった。（表2、巻末資料3）

4-3 小括（考察）

(1) 保管試料と比較試料の臭気に差異はなく、すべての試料からカメムシ臭は感じられなかった。

(2) 保管が終了した時点で、SPME-GCMS法によってカメムシ臭の測定を行ったが、検出された成分はなかった。

(3) カメムシの発生・活動時期は春から秋にかけてであり、冬の間は越冬のため隙間に隠れてあ

表2 分析結果（コンテナ貨物への着臭実験）

供試試料 分析対象成分	高 ← 分子極性 → 低																			
	衣類	白米	トウモロコシ	パレット	コンテナ床材	カートン	ペーパータオル	ポケットティッシュ	メモ用紙	ペット樹脂	ゴミ袋（白）	大豆	ペットボトルラベル	ペットボトルキャップ	レジャーシート	衣類外装袋	ポケットティッシュ外装	コンテナ塗膜	チャバネアオカメムシ	
4-オキソ-2-ヘキセナール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2-デセン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	●
2-ヘキセナール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2-デセン-1-オール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	●
2-オクテナール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
酢酸-2-ヘキセニル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2-デセナール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	●
酢酸-2-オクテニル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
酢酸-5-ドデセニル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	●
トリデカン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	●

●：検出， —：不検出

まり活動しないため、外的な刺激が直接伝わらないと臭気を放出しないものと考えられる。本実験は実施時期が冬季であったため、予めカメムシに刺激を与えて臭気成分を放出させた積りでいたが、カメムシ臭の貨物への着臭はなかった。

5. 総括

今回の実験では、官能検査でも化学分析でもカメムシ臭は検知されなかった。それは、カメムシが臭気成分を多量に放出するのは外的な刺激が加わったときであり、かつ気温が低いと活動が低下するため、冬季にはカメムシ臭の着臭ダメージが起こり難いことを意味している。

ただし、カメムシ臭による貨物トラブルは、季節・地域及び海上航路、貨物の積み方など、以下の要因が重なると、着臭トラブルとして顕在化するリスクがあると考えられる。

- (1) 冬季に積み込まれた貨物であっても、熱帯の赤道を通過する航路をとれば、カメムシの活動が活発となり、カメムシ臭が放出される可能性がある。
- (2) 実際の海上コンテナ内には貨物が満載されることがあり、貨物が揺れ動くとき貨物間の隙間で潰されて、カメムシ臭が貨物に直接着臭する可能性がある。

したがって、海上コンテナへの積み込み時の害虫の不在証明検査は害虫の侵入を防ぐためだけでなく、その害虫に起因する着臭トラブルを避けるためにも、今後も徹底して実施する必要がある。

【巻末資料】

- 1 カメムシ臭の発生
- 2 SPME-GCMS の測定条件
- 3 カメムシ臭の抽出イオンクロマトグラム

1. カメムシ臭の発生

- (1) カメムシ類（成虫）の臭気は後ろ足の付け根の分泌腺から放出される。分泌物は複雑な成分で構成され、種類によっても異なるが、臭気成分の本体は不飽和のアルデヒド類などである。（図5）
- (2) カメムシは刺激されたり、危険を察知すると臭いを出して敵を退散させる。また、臭いの中にはフェロモンが含まれており、仲間に危険を知らせる時も臭いを出す。
- (3) カメムシは越冬する虫で、軒下の隙間などに身を潜めたり、空調が整っている室内に侵入し物陰に隠れていたりする。
- 4月頃になるとカメムシは活動し始めて繁殖をし、5月～8月には20～100個近く産卵する。卵は約1週間～10日で孵化し、秋頃にはカメムシが大発生する。

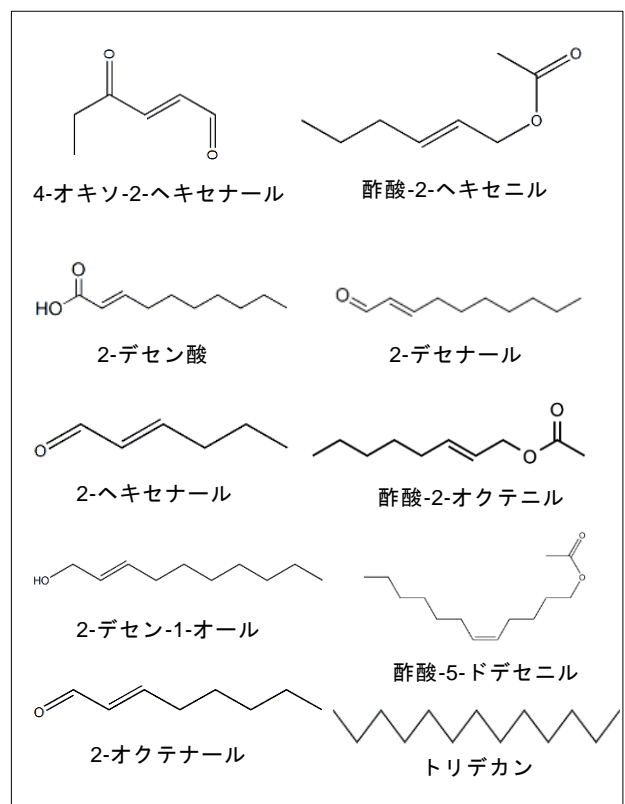


図5 分析対象成分

2. SPME-GCMS の測定条件

GCMS 分析メソッド

SPME 条件

ファイバー :
抽出時間 : 20 分
抽出温度 : 60°C

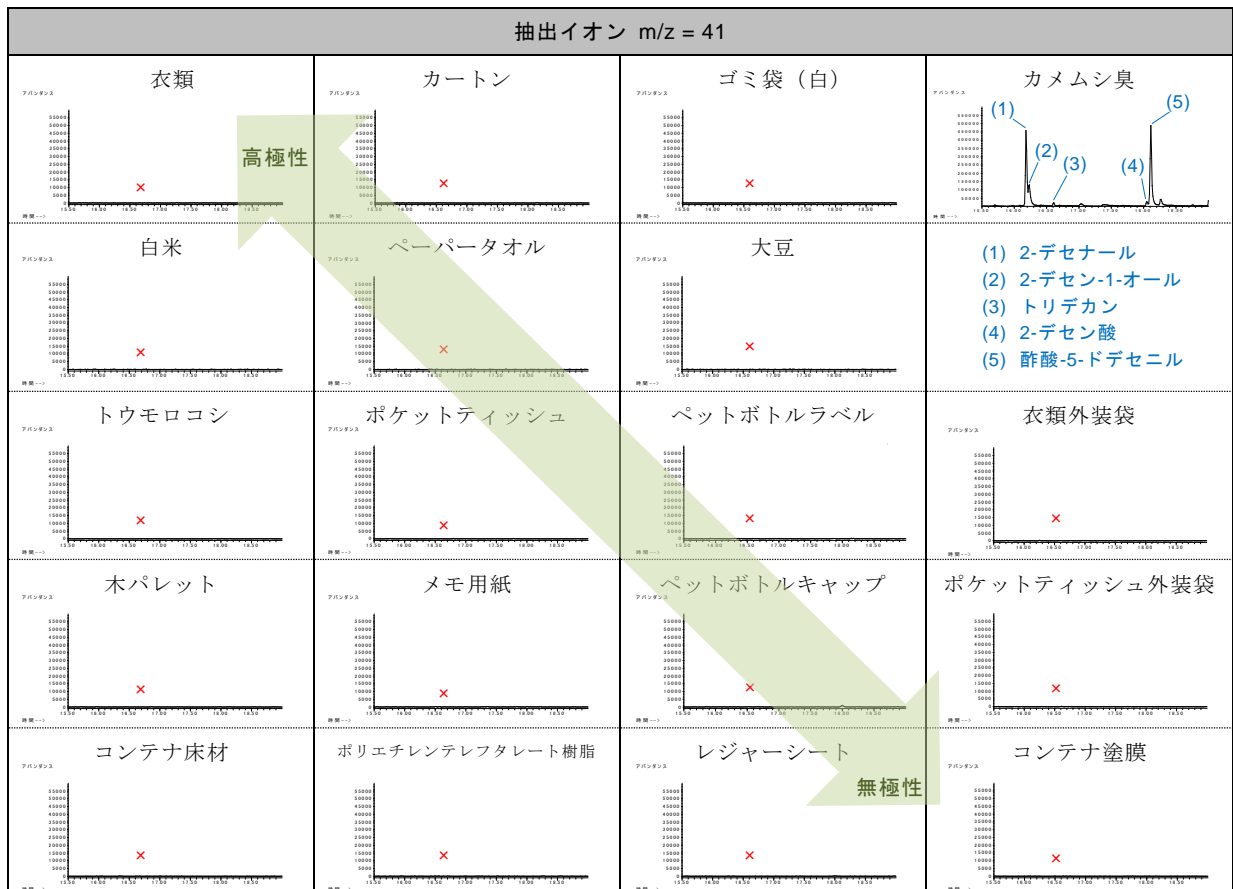
GC 条件

カラム : DB-5MS 30 m x 0.25 mm x 1.00 μ m
オープン : 35°C → 10°C/min → 320°C (エーテル抽出液)
35°C → 10°C/min → 250°C (PEG ファイバー)
35°C → 10°C/min → 300°C (Carboxen/PDMS ファイバー)
注入口 : 240°C, Spritless (エーテル抽出液)
240°C, Spritless (PEG ファイバー)
280°C, Spritless (Carboxen/PDMS ファイバー)
キャリアガス : ヘリウムガス (1.5mL/min)

MS 条件 :

イオン化法 : EI 法
測定モード : Scan モード

3. カメムシ臭の抽出イオンクロマトグラム



× : 不検出