

## GIS等を利用した環境情報の提供について

### An Offering of Environmental Information Using a Geographic Information System

吉田 徳行 白取 博志 小室 健一  
渡辺 丈夫

Noriyuki YOSHIDA, Hiroshi SHIRATORI  
Ken-ichi KOMURO, Takeo WATANABE

県が、インターネットもしくは環境白書を通じて公表している環境関連のデータは、大気、水質、特殊公害の測定結果などについて表を使用したものが多く、地理的な位置や経年変化などを視覚的にわかりやすく表現したものがあまりなかった。

そこで、昨年度導入したGISソフトウェアであるArc Viewを用い地図を表示、大気及び水質に係る汚染質の経年変化をホームページに掲載することにより、環境情報の提供を試みた。

地図情報：大気及び水質ごとに宮城県の地図上に測定地点を表示したものを作成し、さらに、保健福祉事務所を1つの単位として拡大表示した地図をポップアップにより表示できるようにした。

汚染質：Excelを用いて25年間の経年変化を折れ線グラフで表示したものを各保健福祉事務所単位の地図画面からポップアップにより表示できるようにした。



図1 宮城県内の大気・水質の観測点

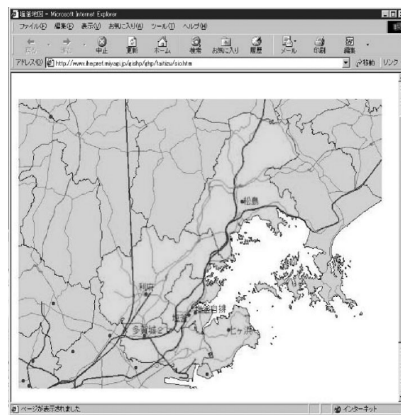


図2 地区毎の大気測定点



図3 地区毎の水質測定点

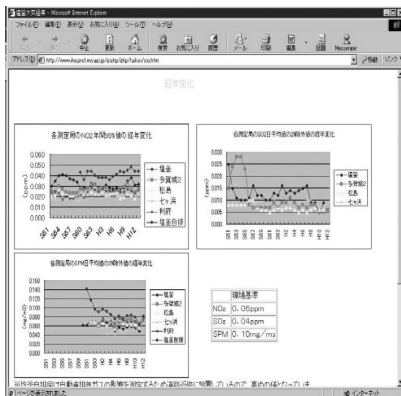


図4 大気の経年変化

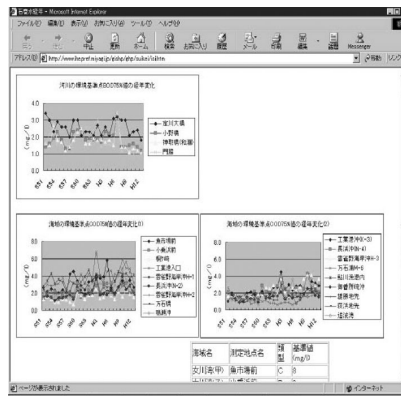


図5 水質の経年変化

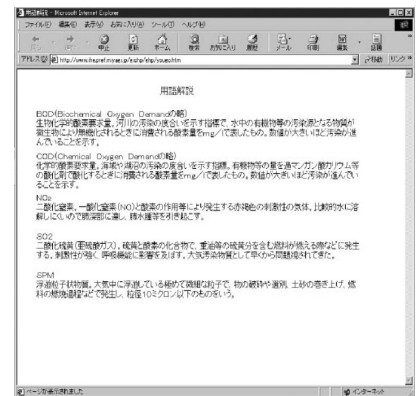


図6 用語解説

# 保健環境センターネットワークシステムの概要について

白取 博志   吉田 徳行   小室 健一  
阿部 和男   渡辺 丈夫   中村 栄一

Hiroshi SHIRATORI, Noriyuki YOSHIDA, Kenichi KOMURO  
Kazuo ABE, Takeo WATANABE, Ei-ichi NAKAMURA

キーワード：ネットワーク，Linux サーバー，グループウェア

Key Words : Network, Linux Server, GroupWare

情報通信技術は社会に大きな変革をもたらしその活用方法によって組織の業績が大きく左右されている。ネットワークの活用により情報の収集・発信と事務改善を図るためOSにLinuxを使用しネットワーク環境を構築した。

## 1 はじめに

保健環境センターは、県民の健康の維持・増進および良質な環境を確保するために地域における情報の収集、解析、提供が求められている。そこで今回我々は情報の収集・発信と事務改善を図るため、フリーかつオープンなOSであるLinuxを用いてネットワークを低予算で構築したので、その概要について報告する。

## 2 方 法

ネットワークサーバーとして、ホームページ公開用のサーバーとイントラネット用サーバーの2台のサーバーを設置した。これらのサーバーと各部のパソコンの接続には、10/100BaseTカテゴリ5 UTPのケーブルとスイッチングHUBを用いた。サーバーのOSにはLinuxを用い、DNS (Domain Name System) サーバー (BIND), Webサーバー (apache), Mailサーバー (qmail), FTP (File Transfer Protocol) サーバー, Telnetサーバー機能を導入した。ホームページ公開用のサーバーは、ルータの代わりにネットワークカードを2枚挿しにliptablesを用いマスカレードの機能を持たせた。Perl, PHPおよ

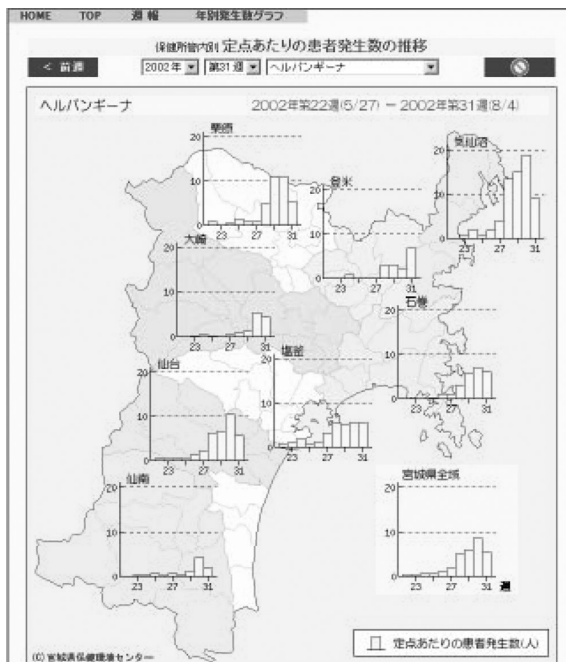


図1 感染症発生動向調査 定点当りの患者発生

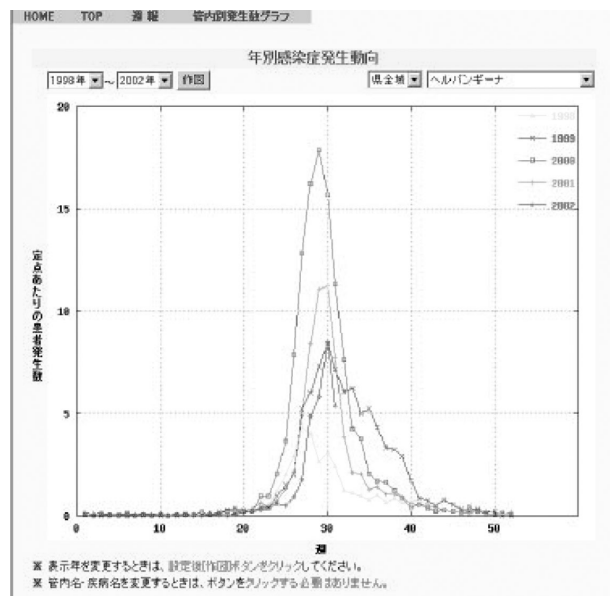


図2 年別感染症発生動向

びPostgreSQLを用いて応答型のホームページおよびイントラネットのグループウェア環境を構築した。

### 3 結 果

#### 3.1 インターネット環境

- ・フレッツADSL（固定IP）を用いてインターネットと常時接続するためにLinuxサーバーにPPPOE（Point to Point Protocol over Ethernet）クライアントソフトウェアを導入し、低額かつ快適なインターネット利用環境を構築した。所内の各端末がインターネット接続可能であり各部が各種の情報収集を行っている。
- ・電子メールについては、サブドメイン（ihe.pref.miyagi.jp）を取得しメールサーバーを立ち上げることにより全職員のメールアカウントを作成した。またSPAMに対するセキュリティを確保した状態で特定のユーザに対してメールのリレーを実現するためPOP before SMTP with gmailを導入した。
- ・cgi（Common Gateway Interface）環境を構築し、リレー

ショナル・データベースにはオープンソースソフトウェアのPostgreSQLを用い、データベースとウェブサーバーを連携させたアプリケーションを作成し動的なホームページを作成した。（図1 - 図4）

#### 3.2 所内イントラネット環境

- ・全職員が書き込み・閲覧できる所内グループウェアcomboard（掲示板，行事予定，会議室予約，学会開催情報，Webメーラー等）を職員がperlを用いて作成し，所内での情報の共有化と効率化を図った。（図5）
- ・保健環境センターの各種事業データや検査データおよび図書データ等をブラウザで自由に閲覧できるように，PHPを用いてシステムを構築した。（図6 - 図8）

#### 3.3 システム管理

- ・データの定期的なバックアップや不正アクセスのチェックなどサーバーのメンテナンスは職員が行っている。ウィルスによる被害の拡大を最小限に抑えるよう各端末にはアンチ・ウィルスソフトを導入している。

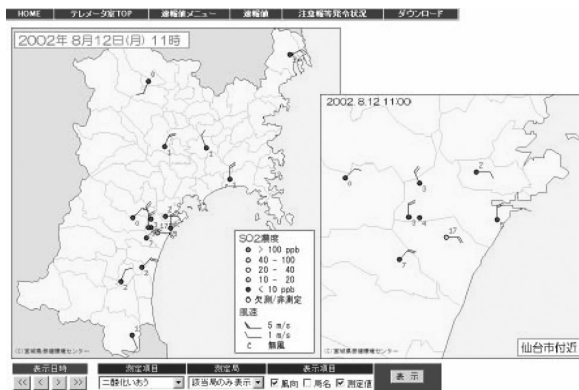


図3 宮城県大気汚染常時監視データ

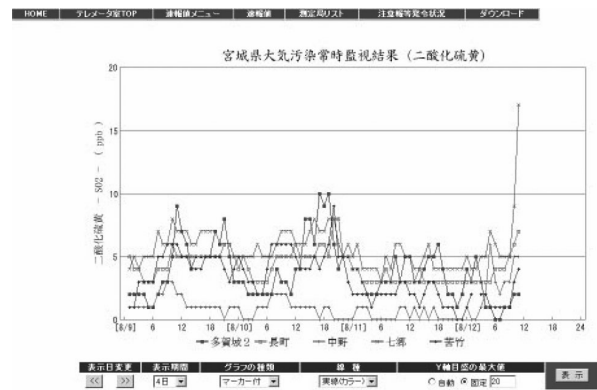


図4 大気汚染常時監視 測定局



|         |
|---------|
| 行事予定    |
| 掲示板     |
| 県庁掲示板   |
| 会議室予約   |
| 学会情報    |
| ユーザー設定  |
| データベース  |
| 定型文書    |
| Webメーラー |

図5 グループウェア COMBOARD トップ画面

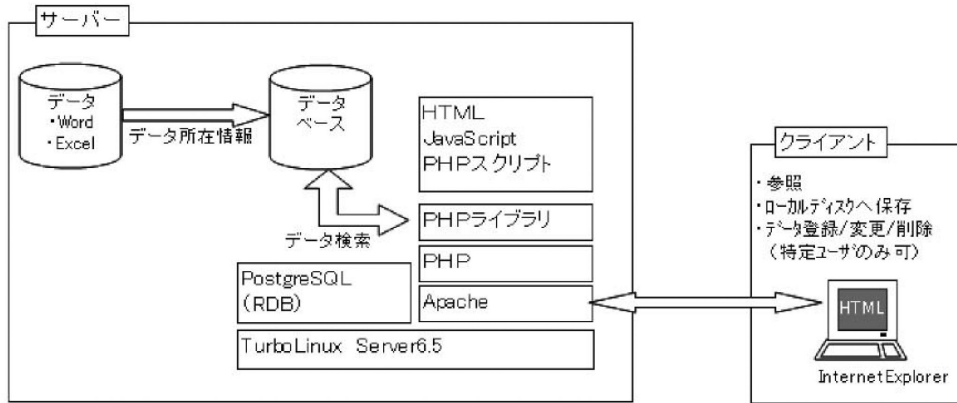


図6 機能配置図



図7 データ管理システム ログイン画面



図8 データ管理システム データ選択画面

### 3 考 察

今回使用した主なソフトウェアを表1に示す。Linuxサーバーの導入により、インターネット、イントラネットの環境が安価に構築でき保健環境センターの情報環境の基盤整備に大きく貢献できたと確信している。近年のウィルス問題でも、メーカーがMicrosoft社のものでなく、独自のWebメーカーを使用している事、サーバーが

Linuxである事により、所内での被害は最小のものとなっている。最近ではウィルスの被害が拡大しており、システム全体の保守の面からサーバーサイドのアンチ・ウィルスソフトの導入が必要と思われる。今後オープンソースソフトGISであるGRASSや全文検索エンジンNamazu等を利用することにより、より安価に県民にわかり易い情報を発信できる可能性が示唆された。

表1 保健環境センターネットワークシステムで使用した主なソフトウェア

| 種 類      | 名 前        | 参 考 URL   |
|----------|------------|---|
| OS       | Linux      | <a href="http://www.linux.or.jp/">http://www.linux.or.jp/</a>   |
| DNSサーバー  | BIND       | <a href="http://www.isc.org/products/BIND/">http://www.isc.org/products/BIND/</a>   |
| Webサーバー  | apache     | <a href="http://www.apache.jp/">http://www.apache.jp/</a>   |
| mailサーバー | qmail      | <a href="http://cr.yo.to/qmail.html">http://cr.yo.to/qmail.html</a>   |
| FTP      | proftpd    | <a href="http://proftpd.linux.co.uk/">http://proftpd.linux.co.uk/</a>   |
| PPPoE    | PPPoE      | <a href="http://www.roaringpenguin.com/pppoe/">http://www.roaringpenguin.com/pppoe/</a>   |
| iptables | iptables   | <a href="http://www.linux.or.jp/JF/JFdocs/iptables-1pt-memo/index.html">http://www.linux.or.jp/JF/JFdocs/iptables-1pt-memo/index.html</a> |
| データベース   | PostgreSQL | <a href="http://www.postgresql.jp/">http://www.postgresql.jp/</a>   |
| 全文検索     | Namazu     | <a href="http://www.namazu.org/">http://www.namazu.org/</a>   |
| GIS      | GRASS      | <a href="http://www.linux.or.jp/JF/JFdocs/GIS-GRASS.html">http://www.linux.or.jp/JF/JFdocs/GIS-GRASS.html</a>                             |



# 宮城県における新生児マス・スクリーニング

## Neonatal Mass-Screening in Miyagi Prefecture

菊地 奈穂子 氏家 恭子<sup>1</sup> 畠山 敬  
白石 廣行<sup>2</sup>

Naoko KIKUCHI, Kyoko UJIIE, Takashi HATAKEYAMA  
Hiroyuki SHIRAISHI

### 1 はじめに

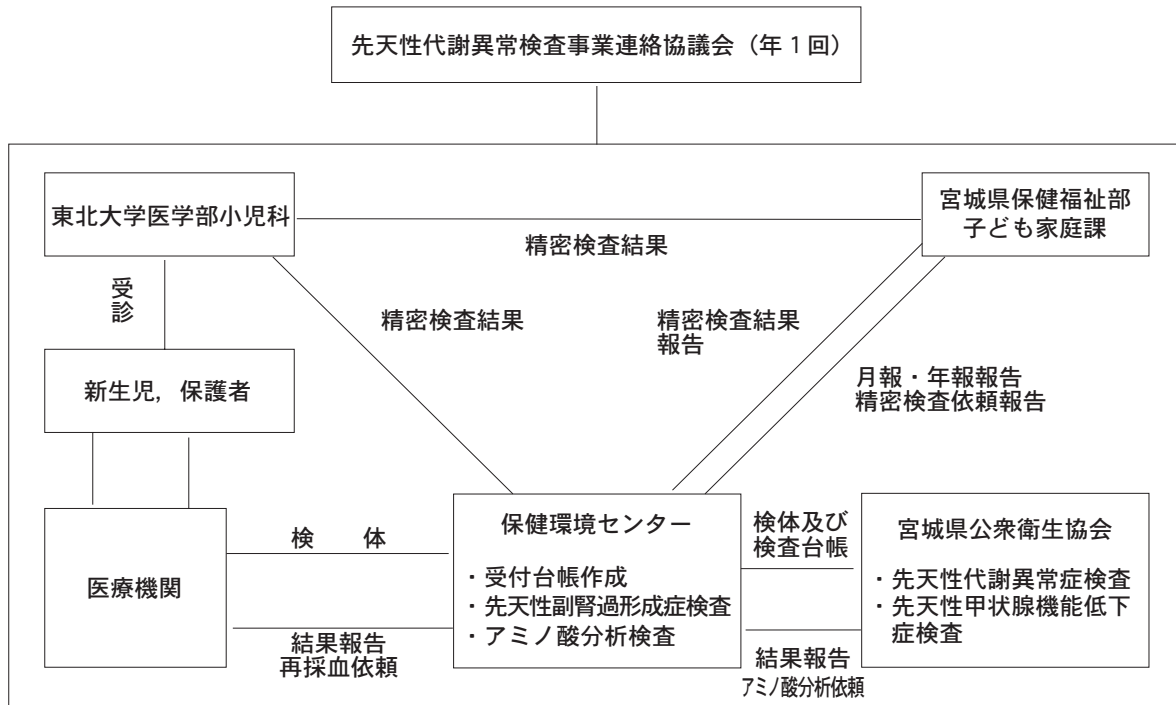
宮城県における新生児マス・スクリーニング事業は、「先天性代謝異常症検査等実施要綱」に基づき、1978年より県内（1989年より仙台市除く）で出生した新生児のうち保護者が検査を希望する者を対象に開始した。開始当時の対象疾患はフェニルケトン尿症、ホモシスチン尿症、メイプルシロップ尿症、ヒスチジン血症、ガラクトース血症の5疾患であったが、1992年9月にヒスチジン血症が除外された。しかし1979年10月から先天性甲状腺機能低下症（クレチン症）が、1989年1月から先天性副腎過形成症検査が追加され、現在は表1に示した代謝異常症4疾患、内分泌疾患2疾患の計6疾患について検査を実施している。

2001年度は11,043名について検査を実施したので報告する。

### 2 実施方法

検査事業システムを図1に示す。

先天性代謝異常症検査及び先天性甲状腺機能低下症検査は、宮城県公衆衛生協会に委託した。先天性副腎過形成症検査及び検査受付台帳の作成、検査結果の発送、再採血依頼や要精密検査児発生の場合の関係機関との連絡は保健環境センターで行った。更に抗生物質を使用しているためにBIA法での検査が不能な検体等については、アミノ酸分析計を用い検査を行った。



先天性代謝異常症検査：フェニルケトン尿症、メイプルシロップ尿症、ホモシスチン尿症、ガラクトース血症

図1 検査事業システムフローチャート

\*1 現 がんセンター \*2 現(財)宮城県公衆衛生協会

表1 新生児マス・スクリーニングの対象疾患

|                       | 疾患名         | 測定項目(測定物質)           | 検査法    | カットオフ値         | 初回精密検査値       |
|-----------------------|-------------|----------------------|--------|----------------|---------------|
| 先天性代謝異常症              | フェニルケトン尿症   | フェニルアラニン             | BIA法   | 4 mg/dl        | 10mg/dl       |
|                       | メイプルシロップ尿症  | ロイシン                 | BIA法   | 4 mg/dl        | 6 mg/dl       |
|                       | ホモシスチン尿症    | メチオニン                | BIA法   | 1.5mg/dl       | 4 mg/dl       |
|                       | ガラクトース血症    | ガラクトース               | ペイゲン法  | 8 mg/dl        | 20mg/dl       |
| Gal-1-P ウリジルトランスフェラーゼ |             | ポイトラー法               | 蛍光なし   | 蛍光なし           |               |
| 内分泌疾患                 | 先天性甲状腺機能低下症 | 甲状腺刺激ホルモン            | ELISA法 | 10.00 μU/ml    | 30.00 μU/ml   |
|                       | 先天性副腎過形成症   | 17-ヒドロキシprogesterone | ELISA法 | 6.0ng/ml (抽出法) | 20ng/ml (抽出法) |

BIA法：細菌生長阻止法 ELISA法：酵素免疫抗体法

### 3 検査方法

#### 3.1 検体

医療機関より郵送された検体(日齢4~6日の新生児のかかとを穿刺して得られた血液をしみ込ませ、乾燥させたろ紙)を3mm ディスクに打ち抜き、各対象疾患の検査に用いた。

#### 3.2 検査方法

対象となる6疾患の測定物質、検査法等について表1に示す。

#### 3.3 判定

表1に示したカットオフ値(異常高値)を基準として再採血を依頼し、再採血の結果カットオフ値を越えた検体については、東北大学医学部小児科に精密検査を依頼した。また、初回受付検査で初回精密検査値を越えた場合については、再採血依頼をせず直接精密検査を依頼した。

### 4 実施状況

#### 4.1 検査結果

各対象疾患について総検査件数、再採血依頼数、要精密検査数とその内訳について、表2に示した。昨年度に比べ、総検査件数は若干増加した。再採血依頼数は先天性副腎過形成症で増加したが、その他の疾患については同程度であった。

表2 検査結果(2001年度)

| 検査対象疾患      | 総検査件数  | 再採血依頼数 | 要精密検査数 | 精密検査結果の内訳 |       |      |
|-------------|--------|--------|--------|-----------|-------|------|
|             |        |        |        | 要治療       | 要経過観察 | 異常なし |
| フェニルケトン尿症   | 11,045 | 2      | 0      | 0         | 0     | 0    |
| ホモシスチン尿症    | 11,053 | 10     | 0      | 0         | 0     | 0    |
| メイプルシロップ尿症  | 11,050 | 7      | 1      | 0         | 0     | 1    |
| ガラクトース血症    | 11,064 | 21     | 2      | 0         | 0     | 2    |
| 先天性甲状腺機能低下症 | 11,301 | 257    | 24     | 6         | 3     | 15   |
| 先天性副腎過形成症   | 11,150 | 107    | 21     | 0         | 4     | 17   |
| 合計          | 66,663 | 404    | 48     | 6         | 7     | 35   |
| 2000年度      | 65,658 | 336    | 30     | 8         | 15    | 7    |

\*総検査件数 = 初回検査件数 + 再検査件数

#### 4.2 不備検体

不備検体の内訳を表3に示す。

不備検体の総数は29件で、昨年度(21件)とほぼ同様であった。約半数が血液量不足による不備であった。現在不備検体の減少を目的として、正しい採血方法についてのお知らせを作成し、再採血依頼時に送付する等の改善を行っている。

表3 検体不備の内訳

| 不備理由                 | 件数     |        |
|----------------------|--------|--------|
|                      | 2000年度 | 2001年度 |
| 血液量不足                | 14     | 7      |
| 生後4日以前の採血            | 4      | 2      |
| 採血後10日以上経過<br>ろ紙の汚染等 | 11     | 12     |
| 0                    | 0      | 0      |
| 合計                   | 29     | 21     |

#### 4.3 患児

2001年度に発見した先天性甲状腺機能低下症患児の症例を表4に示す。発見した6名の患児のうち3名は初回受付検査で精密検査を依頼した。6名とも、現在東北大学医学部小児科にて治療中である。また先天性甲状腺機能低下症の疑いで3名、先天性副腎過形成症の疑いで4名が経過観察中である。

表4 新生児マス・スクリーニング発見患児例(2001年度)

|   | 性別 | 生年月日       | マス・スクリーニング結果(μU/ml) |      |      |
|---|----|------------|---------------------|------|------|
|   |    |            | 測定項目                | 初回検査 | 再検査  |
| 1 | 男  | 2001/6/14  | TSH                 | 15.0 | 17.6 |
| 2 | 男  | 2001/11/21 | TSH                 | 16.0 | 11.9 |
| 3 | 女  | 2001/11/26 | TSH                 | 50.9 | -    |
| 4 | 男  | 2001/12/12 | TSH                 | 19.6 | 15.3 |
| 5 | 男  | 2002/1/9   | TSH                 | 80.0 | -    |
| 6 | 女  | 2002/1/19  | TSH                 | 80.0 | -    |

TSH：甲状腺刺激ホルモン

# 宮城県における6か月児神経芽細胞腫マス・スクリーニング

## Neuroblastoma Mass-Screening for 6-months-old Infants in Miyagi Prefecture

菊地 奈穂子 氏家 恭子\*1 白石 廣行\*2

Naoko KIKUCHI, Kyoko UJIIE, Hiroyuki SHIRAISHI

### 1 はじめに

小児がんの一種である神経芽細胞腫は、神経冠細胞由来の細胞から発生するため、カテコールアミンを産生・分泌する。そのため腫瘍が存在するとカテコールアミンの代謝産物であるバニルマンデル酸(VMA)、ホモバニリン酸(HVA)が尿中に大量排泄される場合が多いことから、それらを指標とする神経芽細胞腫マス・スクリーニングが可能である。

宮城県においては「宮城県神経芽細胞腫検査事業実施要綱」に基づき、1985年10月より6か月児を対象としたマス・スクリーニングを開始した。

2001年度は10,023件(一次検査9,674件 二次検査349件)の検査を実施し、患児2名を発見したので報告する。

### 2 実施方法

神経芽細胞腫検査事業システムを図1に示す。

市町村における3~4か月健康診査時に6か月児神経芽細胞腫マス・スクリーニングについて説明し、採尿セット(ろ紙, 封筒, 説明書)を配布した。

### 3 検査方法

#### 3.1 試料調整

保護者より郵送された検体(東洋ろ紙No.327に受検者尿を滴下し、乾燥させたもの)を9mm ディスクに打ち抜き、蒸留水600μlで室温30分間振とう抽出し試料とした。これを高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用いてVMA, HVA, クレアチニンの同時分析法で測定した。

#### 3.2 測定条件

VMA・HVA分析計: 東ソー製 HLC-726VMA

HPLC: 島津製 LC-10AD VP

UV検出器: 島津製 SPD-10A VP

電気化学検出器: esa製 coulochem

カラム: 島津製 shim-pack NB-VMA

移動相: 島津製 神経芽細胞腫マス・スクリーニングシステム用移動相

流速: 0.8ml/min

カラム温度: 50

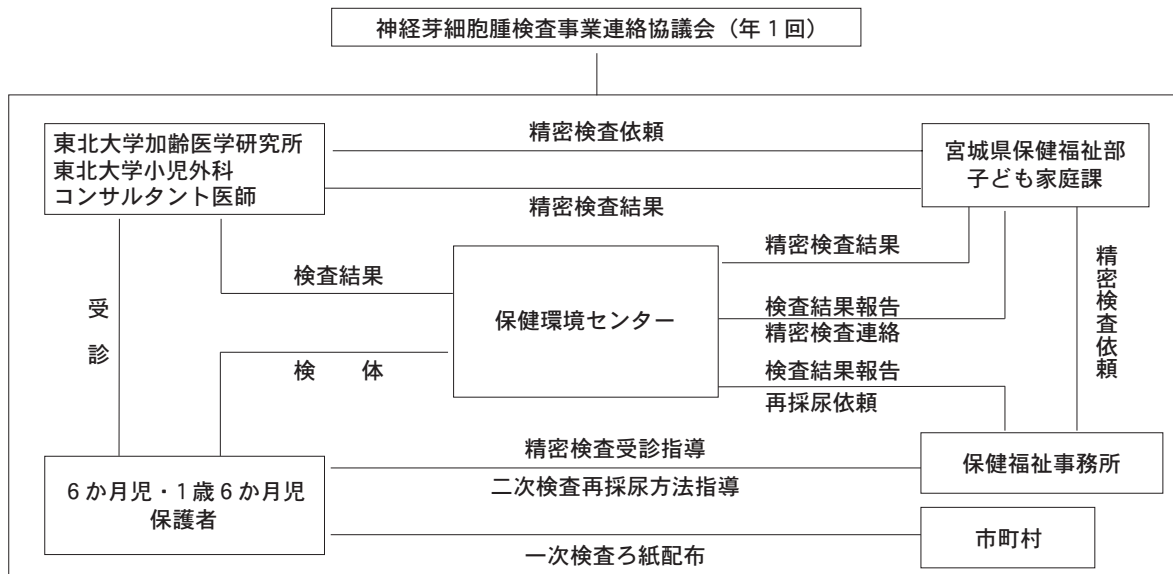


図1 検査事業システムフローチャート

\*1 現 がんセンター

\*2 現 (財)宮城県公衆衛生協会

### 3.3 判定

VMA, HVAの値は尿中のクレアチニンあたりの値に換算し、平均値+2.5SD以上をカットオフ値(異常高値)として判断した。

## 4 実施状況

### 4.1 一次検査結果

一次検査結果を表1に示す。

県内の平均受検率は82.3%と昨年度(81.3%)とほぼ同様であったが、保健福祉事務所ごとに比較すると、若干の差が見られた。疑陽性率についても3.3%と昨年度(3.9%)とほぼ同様であった。

表1 6か月児一次検査結果(2001年度)

| 保健福祉事務所(支所) | 受付数   | 不備数 | 検査件数  | 陰性数   | 疑陽性数(%) <sup>1</sup> | 受検率 <sup>2</sup> |
|-------------|-------|-----|-------|-------|----------------------|------------------|
| 仙南          | 1,407 | 13  | 1,394 | 1,353 | 41(2.9)              | 84.5             |
| 岩沼          | 1,322 | 18  | 1,304 | 1,256 | 48(3.7)              | 86.0             |
| 黒川          | 598   | 9   | 589   | 565   | 24(4.1)              | 84.7             |
| 塩釜          | 1,450 | 34  | 1,416 | 1,367 | 49(3.5)              | 81.5             |
| 大崎          | 1,657 | 27  | 1,630 | 1,573 | 57(3.5)              | 83.2             |
| 栗原          | 520   | 5   | 515   | 504   | 11(2.1)              | 83.7             |
| 登米          | 591   | 9   | 582   | 563   | 19(3.3)              | 80.2             |
| 石巻          | 1,616 | 35  | 1,581 | 1,523 | 58(3.7)              | 76.9             |
| 気仙沼         | 672   | 9   | 663   | 647   | 16(2.4)              | 82.6             |
| 合計          | 9,833 | 159 | 9,674 | 9,351 | 323(3.3)             | 82.3             |
| 2000年度      | 9,839 | 189 | 9,650 | 9,270 | 380(3.9)             | 81.3             |

受付数 - 不備数 = 検査件数 = 陰性数 + 疑陽性数

1 疑陽性数(%) : 疑陽性数 / 検査件数

2 受検率 : 検査件数 / 届出出生数

### 4.2 不備検体

不備理由内訳を表2に示す。

日数経過不備(採尿日から受付日まで10日以上経過したもの)の占める割合が高かった。

内訳の「その他」の9件は、全て採尿月日不明による不備であり、さらに問い合わせの内容もほとんどが採尿月日の記入漏れであった。現在、記入漏れによる問い合わせ数、不備検体数を減らすため、配布する封筒の採尿月日記入欄を赤字で囲み明確にするなどの改善を行っている。

### 4.3 二次検査結果

二次検査結果を表3に示す。

受付数は昨年度よりやや減少した。二次検査における再採尿については、VMA, HVA測定値が疾病以外の要因によって高くなることを除くために、保護者に対し、

食事の影響(HVAは特定の食物を摂取する事により一過性に高値となりやすい)や体調等を考慮した適切な採尿法を各保健福祉事務所を通じ指導している。しかし今年度は二次検査において一次検査結果よりもさらに高値を示す検体が多く、再々検依頼数は昨年度より若干増加する結果となった。

また、2001年度は14名の精密検査を東北大学加齢医学研究所に依頼し、そのうち2名が患児という結果であった。

表2 6か月児不備理由内訳(保健福祉事務所別)

| 保健福祉事務所(支所) | 日数経過 | 6か月未満 | 尿濃度が薄い | 細菌汚染 | その他 | 不備数合計(%) <sup>1</sup> | 問合わせ数(%) <sup>2</sup> |
|-------------|------|-------|--------|------|-----|-----------------------|-----------------------|
| 仙南          | 3    | 2     | 3      | 4    | 1   | 13(0.9)               | 44(3.1)               |
| 岩沼          | 8    | 3     | 2      | 3    | 2   | 18(1.4)               | 37(2.8)               |
| 黒川          | 5    | 1     | 1      | 2    | 0   | 9(1.5)                | 22(3.7)               |
| 塩釜          | 16   | 3     | 11     | 6    | 0   | 36(2.5)               | 59(4.1)               |
| 大崎          | 12   | 2     | 2      | 8    | 1   | 25(1.5)               | 80(4.8)               |
| 栗原          | 2    | 0     | 1      | 0    | 2   | 5(1.0)                | 24(4.6)               |
| 登米          | 6    | 0     | 0      | 2    | 1   | 9(1.5)                | 37(6.3)               |
| 石巻          | 15   | 4     | 6      | 8    | 2   | 35(2.2)               | 60(3.7)               |
| 気仙沼         | 1    | 1     | 3      | 4    | 0   | 9(1.3)                | 31(4.6)               |
| 合計          | 68   | 16    | 29     | 37   | 9   | 159(1.6)              | 394(4.0)              |

1 不備数合計(%) : 不備数 / 受付数

2 問い合わせ数(%) : 問い合わせ数 / 受付数

表3 6か月児二次検査結果

| 年度   | 受付数 | 不備数 | 検査件数 | 陰性数 | 再々検依頼数(%) <sup>1</sup> | 精密検査数(患児数) |
|------|-----|-----|------|-----|------------------------|------------|
| 1997 | 415 | 2   | 413  | 348 | 56(13.6)               | 9(3)       |
| 1998 | 408 | 2   | 406  | 326 | 67(16.5)               | 13(1)      |
| 1999 | 503 | 0   | 503  | 446 | 47(9.3)                | 10(1)      |
| 2000 | 409 | 0   | 409  | 386 | 14(3.4)                | 9(4)       |
| 2001 | 353 | 4   | 349  | 307 | 28(8.0)                | 14(2)      |

受付数 - 不備数 = 検査件数 = 陰性数 + 再々検依頼数 + 精密検査数

1 再々検依頼数(%) : 再々検依頼数 / 検査件数

### 4.4 患児

患児の症例を表4に示す。

症例1は一次検査受検時からVMA・HVAともに高値を示していた。症例2は、VMA・HVAともに二次検査の結果が一次検査よりも大きく上昇していた。どちらも病期で発見されている。



表4 2001年度6か月マス・スクリーニング  
発見患児症例

| 患 児                                       |    | 1              |      | 2         |      |
|---|----|----------------|------|-----------|------|
| 生 年 月 日                                   |    | 2001.2.14      |      | 2001.7.12 |      |
| 性 別                                       |    | 女              |      | 男         |      |
| 出 生 後 月 数                                 |    | 7か月            |      | 6か月       |      |
| 測 定 項 目<br>( $\mu\text{g}/\text{mgCre}$ ) |    | VMA            | HVA  | VMA       | HVA  |
| マス・スクリーニング                                | 一次 | 19.0           | 43.7 | 18.1      | 27.7 |
|   | 二次 | 19.3           | 45.3 | 29.4      | 44.9 |
| 腫瘍発生部位                                    |    | 左横隔膜直上<br>左傍脊椎 |      | 右後腹膜      |      |
| 病 期                                       |    | I              |      | I         |      |

### 5 事業開始からの検査結果

マス・スクリーニング開始時より17年間の検査件数及び発見患児数を表5に示す。

開始時の1985年度は、一次検査がDip法によるVMAの定性検査、二次検査はHPLCによるVMA、HVAの定量検査であったが、1988年7月からは要綱の改正に伴い、一次、二次検査ともにHPLCによるVMA、HVAの定量検査を実施している。

1985年10月の開始より約17年間で239,020名を検査し、37名の患児を発見した。HPLCによる定量検査開始からの患児発見率は1/5,217人である。

表5 6か月児マス・スクリーニング開始時からの  
検査件数及び発見患児数

| 年 度         | 検査件数<br>(受検率) | 発見<br>患児数    | 発見率                         |                             |
|-------------|---------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1985(10月開始) | 9,523(65.5)   | 0            | 1/28,217人<br>Dip法<br>(定性試験) |                             |
| 1986        | 20,961(76.2)  | 1            |                             |                             |
| 1987        | 20,931(77.4)  | 0            |                             |                             |
| (4月~6月)     | 5,019         | 1            |                             |                             |
| 1988        | (7月~3月)       | 15,439(79.5) | 3                           | 1/5,217人<br>HPLC法<br>(定量試験) |
| 1989        | 21,055(86.5)  | 2            |                             |                             |
| 1990        | 20,954(88.6)  | 4            |                             |                             |
| 1991        | 20,680(90.3)  | 5            |                             |                             |
| 1992        | 11,538(89.3)  | 1            |                             |                             |
| 1993        | 11,113(90.1)  | 2            |                             |                             |
| 1994        | 10,879(87.4)  | 3            |                             |                             |
| 1995        | 10,902(87.4)  | 0            |                             |                             |
| 1996        | 10,365(87.1)  | 4            |                             |                             |
| 1997        | 10,580(86.8)  | 3            |                             |                             |
| 1998        | 10,031(83.2)  | 1            |                             |                             |
| 1999        | 9,726(81.9)   | 1            |                             |                             |
| 2000        | 9,650(81.3)   | 4            |                             |                             |
| 2001        | 9,674(82.3)   | 2            |                             |                             |
| 合 計         | 239,020(83.1) | 37           |                             |                             |

# 宮城県における1歳6か月児神経芽細胞腫マス・スクリーニング

## Neuroblastoma Mass-Screening for 18-months-old Infants in Miyagi Prefecture

菊地 奈穂子 氏家 恭子\*<sup>1</sup> 白石 廣行\*<sup>2</sup>

Naoko KIKUCHI, Kyoko UJIIE, Hiroyuki SHIRAISHI

### 1 はじめに

宮城県では、1985年10月から6か月児神経芽細胞腫マス・スクリーニング(以下6MSとする)を実施し、ほぼ毎年患児を発見している。しかしその間、6MS受検時はVMA, HVAともに正常値であったにも拘わらずその後発症した児や、6MSの受検を忘れてその後発症し、死亡した児等が存在したことも判明した。

このように6MSのみだけでは発見できない症例の早期発見を目的として、1992年5月より県内(仙台市を除く)の1歳6か月児を対象とした2回目のマス・スクリーニングを開始した。2001年度は7,520件(一次7,326件、二次200件)の検査を実施したので報告する。

### 2 実施方法

市町村における1歳6か月児健康診査時に、2回目の神経芽細胞腫マス・スクリーニングについて説明し採尿セットを保護者に配布した。

また、検査事業全体のシステムは、前掲の「宮城県における6か月児神経芽細胞腫マス・スクリーニング」の図1に示した。

表1 1歳6か月児一次検査結果(2001年度)

| 保健福祉事務所(支所) | 受付数   | 不備数 | 検査件数  | 陰性数   | 疑陽性数(%) <sup>1</sup> | 受検率 <sup>2</sup> |
|-------------|-------|-----|-------|-------|----------------------|------------------|
| 仙南          | 995   | 15  | 980   | 948   | 32(3.3)              | 59.5             |
| 岩沼          | 967   | 15  | 952   | 925   | 27(2.8)              | 63.4             |
| 黒川          | 491   | 4   | 487   | 475   | 12(2.5)              | 69.2             |
| 塩釜          | 1,039 | 23  | 1,016 | 987   | 29(2.9)              | 58.4             |
| 大崎          | 1,252 | 29  | 1,223 | 1,181 | 42(3.4)              | 64.1             |
| 栗原          | 426   | 6   | 420   | 407   | 13(3.1)              | 68.5             |
| 登米          | 496   | 4   | 492   | 472   | 20(4.1)              | 60.5             |
| 石巻          | 1,262 | 23  | 1,239 | 1,198 | 41(3.3)              | 58.3             |
| 気仙沼         | 528   | 11  | 517   | 507   | 10(1.9)              | 64.4             |
| 合計          | 7,456 | 130 | 7,326 | 7,100 | 226(3.1)             | 61.8             |
| 2000年度      | 7,484 | 137 | 7,347 | 7,223 | 124(1.7)             | 61.8             |

受付数 - 不備数 = 検査件数 = 陰性数 + 疑陽性数

1 疑陽性数(%): 疑陽性数 / 検査件数

2 受検率: 検査件数 / 届出出生数

\*1 現 がんセンター

\*2 現 (財)宮城県公衆衛生協会

### 3 検査方法

試料調整・測定条件・判定については、前掲の「宮城県における6か月児神経芽細胞腫マス・スクリーニング」の「3 検査方法」に示した。

### 4 実施状況

#### 4.1 一次検査結果

一次検査結果を表1に示す。

県内の平均受検率は61.8%で昨年度と変わらなかったが、保健福祉事務所によって若干の差が認められた。疑陽性数の割合は3.1%で昨年度(1.7%)よりやや増加した。

#### 4.2 不備検体

不備理由内訳を表2に示す。

採尿日から受付まで10日以上経過した「日数経過不備」の割合が高かった。「その他」の6件は全て採尿月日不明による不備であった。採尿月日の記入漏れ等による問い合わせの割合は昨年度(377件, 5.0%)と同程度であった。

表2 1歳6か月児不備理由内訳(保健福祉事務所別)

| 保健福祉事務所(支所) | 日経過 | 濃度が薄い | 細菌汚染 | その他 | 不備数合計(%) <sup>1</sup> | 問合せ数(%) <sup>2</sup> |
|-------------|-----|-------|------|-----|-----------------------|----------------------|
| 仙南          | 4   | 3     | 6    | 2   | 15(1.5)               | 49(4.9)              |
| 岩沼          | 8   | 2     | 4    | 1   | 15(1.6)               | 33(3.4)              |
| 黒川          | 2   | 0     | 2    | 0   | 4(0.8)                | 35(7.1)              |
| 塩釜          | 12  | 5     | 6    | 0   | 23(2.2)               | 51(4.9)              |
| 大崎          | 12  | 7     | 8    | 2   | 29(2.3)               | 70(5.6)              |
| 栗原          | 3   | 0     | 3    | 0   | 6(1.4)                | 30(7.0)              |
| 登米          | 4   | 0     | 0    | 0   | 4(0.8)                | 14(2.8)              |
| 石巻          | 10  | 6     | 6    | 1   | 23(1.8)               | 45(3.6)              |
| 気仙沼         | 4   | 4     | 3    | 0   | 11(2.1)               | 22(4.2)              |
| 合計          | 59  | 27    | 38   | 6   | 130(1.7)              | 349(4.7)             |

1 不備数合計(%): 不備数 / 受付数

2 問い合わせ数(%): 問い合わせ数 / 受付数

#### 4.3 二次検査結果

二次検査結果を表3に示す。

受付数は昨年度に比べ、疑陽性数の増加に伴い若干増加したが、再々検依頼数及び割合は昨年度と同程度となっ

た。これは、二次検査における判定基準の緩和（HVAのみ高値を示す患児は全患児の1%以下という全国調査結果から、HVAのみカットオフ値付近の場合は陰性と判定する等）や、保健福祉事務所が各保護者へ個別に行った適切な採尿指導の結果と考えられる。

2001年度は3名の精密検査を東北大学加齢医学研究所に依頼したが、患児は認められなかった。

表3 1歳6か月児二次検査結果

| 年度   | 受付数 | 不備数 | 検査件数 | 陰性数 | 再々検依頼数 (%) <sup>1</sup> | 精密検査数 (患児数) |
|------|-----|-----|------|-----|-------------------------|-------------|
| 1997 | 167 | 2   | 165  | 143 | 20(12.1)                | 2(2)        |
| 1998 | 205 | 2   | 203  | 187 | 13(6.4)                 | 3(2)        |
| 1999 | 200 | 0   | 200  | 185 | 12(6.0)                 | 3(0)        |
| 2000 | 132 | 0   | 132  | 128 | 4(3.0)                  | 0(0)        |
| 2001 | 201 | 1   | 200  | 190 | 7(3.5)                  | 3(0)        |

受付数 - 不備数 = 検査件数 = 陰性数 + 再々検依頼数 + 精密検査数

1 再々検依頼数 (%): 再々検依頼数 / 検査件数

### 5 事業開始からの検査結果

マス・スクリーニング開始時より10年間の検査件数及び発見患児数を表4に示す。

1992年5月の開始より83,065名を検査し、7名の患児を発見した。患児発見率は1/11,866人であった。

表4 1歳6か月児マス・スクリーニング開始時からの検査件数及び発見患児数

| 年 度        | 検査件数(受検率)    | 発見患児数 | 発 見 率                        |
|------------|--------------|-------|------------------------------|
| 1992(5月開始) | 7,912(67.1)  | 0     | 1/11,866人<br>HPLC法<br>(定量試験) |
| 1993       | 9,644(74.6)  | 2     |                              |
| 1994       | 8,975(72.6)  | 0     |                              |
| 1995       | 8,691(69.8)  | 1     |                              |
| 1996       | 8,928(71.6)  | 0     |                              |
| 1997       | 8,283(69.6)  | 2     |                              |
| 1998       | 8,089(66.3)  | 2     |                              |
| 1999       | 7,870(65.6)  | 0     |                              |
| 2000       | 7,347(61.8)  | 0     |                              |
| 2001       | 7,326(61.8)  | 0     |                              |
| 合 計        | 83,065(68.2) | 7     |                              |

# 農産物中のカルボスルファン残留実態調査

## Carbosulfan Residual Survey in Agricultural Products

長船 達也 氏家 愛子 赤間 仁  
大江 浩

Tatsuya OSAFUNE, Aiko UJIIE, Hitoshi AKAMA,  
Hiroshi OOE

キーワード：残留農薬, カルボスルファン, カルボフラン, 3-OH カルボフラン

Key Words: Pesticide Residue, Carbosulfan, Carbofuran, 3-Hydroxy Carbofuran

### 1 はじめに

カルボスルファンはアセチルコリンエステラーゼ阻害活性をもつチオカーバメート系の殺虫剤で、作物残留に係る登録残留基準が設定されている。また、その変化生成体としてカルボフランおよび3-OHカルボフランが存在する。本調査は、平成13年度厚生省委託の食品残留農薬実態調査を受託して実施したものである。

### 2 分析対象農産物・農薬および試薬・装置

#### 2.1 分析対象農産物

いちご、きゅうり、さつまいも、さとうきび、なす、ねぎ、カリフラワー、キャベツ、スイカ、ピーマン、メロン、玄米、大根、大根葉、白菜、馬鈴薯

#### 2.2 分析対象農薬

カルボスルファン, カルボフラン, 3-OH カルボフラン: Dr.Ehrenstorfer

#### 2.3 試薬

アセトニトリル, アセトン, n-ヘキサン, 酢酸エチル: 残農分析用, 関東化学(株)

塩化ナトリウム, 硫酸ナトリウム(無水): 残農分析用, 関東化学(株)

炭酸水素ナトリウム, 炭酸ナトリウム: 特級, 和光純薬工業(株)

硝酸銀, 塩酸: 特級, 関東化学(株)

Mega Bond Elut SAX/PSA: Varian

#### 2.4 装置

GC: HP6890, NPD検出器

GC/MS: HP6890

### 3 方法

#### 3.1 GCおよびGC/MS 分析条件

基本的にはGCによる分析を行ったが、農薬標準ピークとマトリクス成分との分離が困難であったもの(カルボ

スルファン・カルボフラン: ねぎ, 大根, 大根葉, 白菜, 3-OHカルボフラン: 大根, 白菜) については, GC/MSで分析を行った。なお, 分析条件を右上段に示す(表1)。

表1 GCおよびGC/MS分析条件

|       | GC  | GC/MS  |
|-------|---|--|
| カラム   | HP-5<br>0.32mm x 30m φ 25μm                                   | HP-5<br>0.32mm x 30m φ 25μm                                    |
| 昇温条件  | 40 (2min) 20 /min 180 (2min)<br>4 /min 240 20 /min 300 (2min) | 60 (2min) 20 /min 180 (2min)<br>4 /min 230 10 /min 300 (10min) |
| 流量    | 1.0ml/min   | 1.0ml/min  |
| 注入量   | 2μl(パルスドスプリットレス)  | 2μl(パルスドスプリットレス)   |
| 注入口温度 | 250   | 180  |
| 検出器   | NPD   | MASS   |
| 検出器温度 | 280   | 300(トランスファーライン)  |

#### 3.2 添加回収試験

農薬登録残留基準ハンドブック等<sup>1,2)</sup>で示されている試験法では抽出溶媒にジクロロメタンを使用しているが、環境保全の観点から抽出溶媒には、アセトニトリルまたは酢酸エチルを使用した。その他、従来の方法では回収率が良くなかったため、若干の改良を加えたので留意点を以下に示す。

##### 3.2.1 カルボスルファン・カルボフラン

(1) カルボスルファンは酸性下では不安定なため、従来の方法ではpHの調整にリン酸緩衝液を使用しているが、これではpHが中性あるいは弱アルカリ域にならなかった。このため、炭酸水素ナトリウムおよび炭酸ナトリウム(硝酸銀添加時)を使用し、pHを7~8付近に調整した。

(2) チオール基を持つと思われる野菜(ねぎ, カリフラワー, キャベツ, 大根, 大根葉, 白菜)については、

硝酸銀を添加し、ピーク妨害物質の除去およびカルボスルファンの分解を防いだ。

- (3) 硝酸銀を使用する場合は、NaClの添加を抽出後に行った（NaCl由来のCl<sup>-</sup>との反応を防ぐため）。

操作手順

いちご、きゅうり、さつまいも、さとうきび、なす、スイカ、ピーマン、メロン、馬鈴薯

試料10g + 等重量0.2M NaHCO<sub>3</sub>溶液+NaCl 5g

アセトニトリル抽出25mℓ × 2回

（さとうきびは50mℓ × 2）

遠心分離

脱水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10g

濃縮乾固

ミニカラム精製（SAX/PSA）

試料負荷 10% Acetone/Hexan 5mℓ

溶出 50% Acetone/Hexan 10mℓ

濃縮乾固・定容 Acetone 1mℓ

ねぎ、カリフラワー、キャベツ、玄米、白菜、大根、大根葉

試料10g + 等重量0.2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub>（1：4）溶液

（玄米は倍量）+ 硝酸銀0.2g

アセトニトリル抽出後

NaCl 5g 添加 以下同様

3.2.2 3-OHカルボフラン

- (1) 塩酸での加熱還流後、農産物の種類によってはpHを中性あるいは弱アルカリ域にしないと回収率が低下したため、1.0M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>でpHを7～8に調整した。

- (2) 硝酸銀を使用する場合は、酢エチ抽出後に硝酸銀水溶液を添加した（HCl由来のCl<sup>-</sup>との反応を防ぐため）。

操作手順

いちご、きゅうり、さつまいも、なす、スイカ、メロン、ピーマン、玄米、馬鈴薯

試料10g + 0.3N HCl 25mℓ

1時間加熱還流

1.0M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液 5mℓ（pH 7～8へ）+ NaCl 12g

酢エチ抽出 25mℓ × 2回

遠心分離

脱水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10g

濃縮乾固

ミニカラム精製（SAX/PSA）

試料負荷 10% Acetone/Hexan 5mℓ

溶出 70% Acetone/Hexan 10mℓ

濃縮乾固・定容 Acetone 1mℓ

さとうきび

試料10g + H<sub>2</sub>O 24mℓ

バイオトロンでホモジナイズ

6.0N HCl 1.25mℓ添加

1時間加熱還流 以下同様

ねぎ、カリフラワー、キャベツ、大根、大根葉、白菜

試料10g + 0.3N HCl 25mℓ

1時間加熱還流

1.0M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液 5mℓ（pH 7～8へ）+ NaCl 12g

酢エチ抽出 25mℓ × 2回

酢エチ層1%硝酸銀水溶液25mℓ添加

1分間振とう

NaCl 6g 添加

5分間振とう

遠心分離

脱水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10g

濃縮乾固

ミニカラム精製（SAX/PSA）

試料負荷 10% Acetone/Hexan 5mℓ

溶出 70% Acetone/Hexan 10mℓ

濃縮乾固・定容 Acetone 1mℓ

### 3.3 残留農薬実態調査

上記の操作方法に基づき、16種農産物各4検体について残留農薬の実態調査を行った。なお、定量下限値は各農薬とも0.005 μg/gである。

## 4 結 果

### 4.1 添加回収率

回収率はカルボスルファンの回収率とカルボフランおよび3-OHカルボフランの回収率にそれぞれ係数1.72および1.60を乗じてカルボスルファンに換算したものとを和し、以下の式で算出した（表2）。

回収率(%) = (カルボスルファン(%)) + 1.72 \* カルボフラン(%)) + 1.60 \* 3-OHカルボフラン(%)) / 432 \* 100



表2 標準添加回収率（標準添加量0.02 $\mu$ g/g）

| 農産物    | カルボスルファン | カルボフラン | 3-OHカルボフラン | 換算値  |
|--------|----------|--------|------------|------|
| いちご    | 92.8     | 86.5   | 77.9       | 84.8 |
| きゅうり   | 95.6     | 88.6   | 112        | 98.9 |
| さとうきび  | 101      | 91.9   | 74.5       | 87.6 |
| さつまいも  | 86.8     | 83.7   | 85.1       | 84.9 |
| なす     | 87.3     | 89.7   | 92.9       | 90.3 |
| スイカ    | 96.3     | 88.8   | 79         | 86.9 |
| メロン    | 86.3     | 127    | 78.6       | 99.7 |
| ピーマン   | 104      | 99.8   | 109        | 104  |
| 玄米     | 131      | 121    | 95.6       | 114  |
| 馬鈴薯    | 80.4     | 80.4   | 97.1       | 86.6 |
| ねぎ     | 13.3     | 161    | 107        | 107  |
| カリフラワー | 77.4     | 83.7   | 87.6       | 83.7 |
| キャベツ   | 86.7     | 83.4   | 96.5       | 89.0 |
| 大根     | 62.3     | 92.2   | 99.5       | 88.0 |
| 大根葉    | 105      | 104    | 84.1       | 96.9 |
| 白菜     | 132      | 137    | 108        | 125  |

#### 4.2 残留農薬実態調査

16種農産物の各4検体について、カルボスルファン、カルボフラン、3-OHカルボフランのいずれも検出されたものはなかった。

#### 5 参考文献

- 1) 化学工業日報社：農薬登録保留基準ハンドブック，改訂3版，203（1998）
- 2) ソフトサイエンス社：残留農薬分析法，2002年版，90

# シプロジニルおよびオキシリン酸の簡易分析法および農産物中濃度

## A Simple Analysis Method of Cyprodinil and Oxolinic acid and Its Concentration in Agricultural Products

氏家 愛子 菊地 秀夫\*1 新目 眞弓\*2  
大江 浩

Aiko UJIIE, Hideo KIKUCHI, Mayumi ARATAME  
Hiroshi OOE

キーワード：シプロジニル，オキシリン酸，簡易分析法，農産物

Key Words : Cyprodinil , Oxolinic acid , Simple Analysis Method , Agricultural Products

### 1 はじめに

平成14年4月1日現在，食品中に残留する農薬については229種の農薬の基準が設定されており，シプロジニルについては，平成13年2月26日付け厚生労働省告示第56号で追加設定された。本分析法は，平成11年度厚生省委託の食品農薬残留実態調査を受託し，当県で実施している残留農薬分析法<sup>1)</sup>を基に検討したものである。

### 2 試薬および装置

#### 2.1 試薬

アセトニトリル，メタノール等有機溶媒：残留農薬試験用および高速液体クロマトグラフ用

無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用，

塩酸，アンモニア水，クエン酸，リン酸二水素ナトリウム：特級

イオンペア試薬：テトラブチルアンモニウム二水素リン酸

シプロジニル標準試薬：Riedel - de Haen製

オキシリン酸標準試薬：和光純薬工業<sup>(株)</sup>製

#### 2.2 装置

HPLC：島津LC10，蛍光検出器RF - 10，フォトダイオードアレイ検出器SPD - M10AV

### 3 分析法検討結果

#### 3.1 抽出および精製

##### 3.1.1 シプロジニル

平成10年8月31日付け環境庁告示，シプロジニル試験法によると，シプロジニルの分析方法として，メタノール抽出 - ヘキサン転溶 - SCXカラム精製 - シリカゲルカラム精製 - HPLCのフローが示されている。そこで，シプロジニル標準溶液10 μg/ml，100 μlをメタノール/水(1/1)6 mlに添加し，Bond Elut SCXカラムおよびSeppak plus Silicaカラムによる回収率試験を行ったところ，標準品の添加回収率は60.1 ± 1.4% (n = 3)であり，

\* 1 現 産業技術総合センター

\* 2 現 がんセンター

ミニカラム精製法としては不適当と考えられた。当県で残留農薬分析で使用しているBond Elut SAX/PSA二層カラムによる回収率を並行試験したところ，平均95.1%の回収率が得られたため，抽出方法を含め当県の残留農薬試験方法(図1)に切り替え検討を行った。検出下限値は小麦が0.01ppm，果実類が0.005ppmである。

りんご，バナナ，パイナップル，柿，日本なし，小麦について標準添加回収試験結果を表1に示す。

##### 3.1.2 オキシリン酸

オキシリン酸は，種子等の殺菌に使用されるほか，養殖魚に発生する病害を防止するため水産用医薬品としても使用されている。オキシリン酸の分析法については，高槻らがメチル化 - HPLC法<sup>2)</sup>，水素化ホウ素ナトリウム還元 - GC/MS法<sup>3)</sup>を報告しているが，簡便法としてシプロジニルと同様に当県の残留農薬試験方法(図1)を基に検討を行った。



図1 シプロジニルの分析法

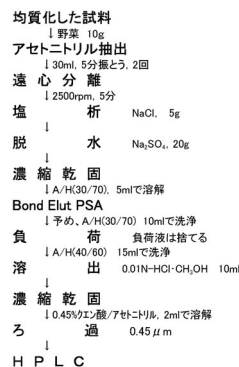


図2 オキシリン酸の分析法(野菜)



図3 オキシリン酸の分析法(玄米)

カラム精製の初期検討では Bond Elut SAX/PSAおよび Seppak plus C18を使用して標準添加回収試験を行ったが、SAX/PSAでは回収率が約30%であり、C18(0.05M-NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 5 ml/負荷, メタノール10ml/溶出)では約80%であった。そこで、にんじん, たまねぎ, キャベツ, だいこん, しょうが, さといもを使用し, C18精製による標準添加回収試験を行ったが, 有色野菜マトリックス由来のピークとオキシソリン酸のピークが重なりHPLC上での分離が困難であった。色素除去を目的としてSEP Cartridge CARBOGRAPH (ジーエルサイエンス(株)製)で精製を試みたが, 溶出溶媒として溶出率の高かったアセトニトリル/トルエン (50/50)では色素は取れるものの, クロマトグラム上の妨害ピークも増加し精製法としては採用できなかった。

更に, Bond Elut PSAによる精製の検討を行い, 標準溶液のみの標準添加回収試験で回収率が93.3%であったため, 図2に示す方法により野菜等への標準添加回収試験を行った。白菜, キャベツ, アスパラガス等のクロロフィルを持つ野菜は, Bond Elut PSAに負荷後, アセトン/ヘキサン (40/60) 15mlで十分洗浄し 0.01N - 塩酸/メタノール10mlで溶出, 濃縮乾固後 0.45%クエン酸/アセトニトリル (75/25) 2mlで溶解したものを東洋ろ紙製 DISMIC - 13HP (0.45µm) でろ過することにより, 妨害ピークを除去することができた。

しかし, ブロッコリーは検体によってはオキシソリン酸のピークと妨害ピークが重なるものがあったため, ブロッコリー抽出液に標準溶液を添加しGPCによる精製を

表1 シプロジニルの標準添加回収率および農産物中濃度 (標準添加量: 玄米0.1ppm, 果実0.05ppm)

| 農産物名   | 回収率 (%)  | 濃度 (ppm) | 検出率 |
|--------|----------|----------|-----|
| りんご    | 90.5±2.6 | <0.005   | 0/4 |
| バナナ    | 104      | <0.005   | 0/4 |
| パイナップル | 91.2     | <0.005   | 0/4 |
| 柿      | 93.8     | <0.005   | 0/4 |
| 日本なし   | 95.1     | <0.005   | 0/4 |
| 小麦     | 81.0     | <0.01    | 0/4 |

注) りんごのみ n = 3

表2 オキシソリン酸の標準添加回収率および農産物中濃度 (標準添加量: 果実0.05ppm)

| 農産物名   | 回収率 (%)  | 濃度 (ppm)     | 検出率 |
|--------|----------|--------------|-----|
| にんじん   | 85.9±2.5 | <0.005       | 0/4 |
| たまねぎ   | 60.1     | <0.005       | 0/4 |
| しょうが   | 96.3     | <0.005       | 0/4 |
| ばれいしょ  | 101      | <0.005       | 0/4 |
| だいこん   | 86.5     | <0.005       | 0/4 |
| かんしょ   | 83.0     | <0.005       | 0/4 |
| やまいも   | 103      | <0.005       | 0/4 |
| さといも   | 92.9     | <0.005       | 0/4 |
| ブロッコリー | 85.9±2.5 | <0.005       | 0/4 |
| レタス    | 82.1     | <0.005-0.17  | 3/4 |
| アスパラガス | 97.3     | <0.005       | 0/4 |
| はくさい   | 76.9     | <0.005-0.023 | 2/4 |
| キャベツ   | 84.2     | <0.005-0.015 | 1/4 |
| 玄米     | 73.9±6.0 | <0.005       | 0/4 |

注) にんじん, ブロッコリー, 玄米のみ n = 3

検討した。カラムは, Waters Envirogel N221 (19×300mm), 移動相はシクロヘキサン/酢酸エチル (1/1), 流速 3 ml/minで行った。この結果, GPC精製のみで回収率60.0%, GPC + Bond Elut PSA精製で回収率61.4%であり, 分取するフラクションを前後1~2分拡大しても回収率の低下が認められただけであった。

オキシソリン酸は熱に安定であることから, 加熱によるクロロフィル変性を行うこととし, ブロッコリー 10gに標準溶液10µg/mlを100µl添加し回収試験を行った。加熱方法は, ①沸騰水浴中で15分加熱, ②精製水を5ml加えサララップで蓋をして1.5分間電子レンジ加熱の二通りの方法で行った。この結果, 回収率は①84.7%, ②89.6%と良好な結果であり, ブロッコリーの分析は加熱処理の行程を追加することとした。

また, 玄米は, 図2のBond Elut PSA精製での回収率が17.3%であり非常に悪かったため, 抽出操作までは野菜と同様に行い, 精製を図3に示す方法に変更した。標準添加回収試験結果および農産物中濃度を表2に, クロマトグラムを図4に示す。検出下限値は0.005ppmである。

### 3.2 HPLC分析条件

オキシソリン酸のHPLC分析については, リン酸緩衝液, 酢酸, クエン酸とアセトニトリルとの移動相について検討を行ったが, リン酸緩衝液/アセトニトリル系ではオキシソリン酸に対する保持力が大きいため, クエン酸/アセトニトリル系を使用することとした。イオンペア試薬としてテトラブチルアンモニウム二水素リン酸 (TBAP) を使用し, マトリックスからの妨害ピークとの分離状況から 0.45%クエン酸/アセトニトリル/TBAP (82:18:0.29) を移動相として使用することとした。各条件を表3に示す。

## 4 分析結果

小麦, りんご, 日本なし, 柿, パイナップル, バナナの6種類の農産物各4検体ずつについてシプロジニルの検査を行ったところ, いずれも検出されなかった。

また, オキシソリン酸は, 玄米, ばれいしょ, さといも,

表3 HPLC分析条件

|           | ジプロジニル                               | オキシソリン酸                                |
|-----------|--------------------------------------|--|
| カラム       | 東ソ - TSK gel ODS-80TS (4.6mm径×150mm) |  |
| 移動相       | メタノール/水 (70/30)                      | 0.45% - クエン酸/アセトニトリル/TBAP (82:18:0.29) |
| 流速        | 1.0ml/min                            | 1.0ml/min                              |
| 試料注入量(µl) | 20                                   | 20                                     |
| カラム温度     | 40                                   | 40                                     |
| 検出器       | フォトダイオードアレイ検出器 270nm                 | 蛍光検出器 Ex: 278nm, Em: 410nm             |

かんしょ、やまいも、だいこん(根)、はくさい、キャベツ、レタス、たまねぎ、アスパラガス、にんじん、ブロッコリー、しょうがの14種類の農産物について各4検体ずつ検査を行った。はくさい(0.018、0.023ppm, 検出率2/4)、キャベツ(0.015ppm, 検出率1/4)、レタス(0.007、0.010、0.17ppm, 検出率3/4)で検出されたが、他の野菜等では検出されなかった。

### 引用文献

- 1) 菊地秀夫, 氏家愛子, 新目眞弓, 大江 浩: 宮城県保健環境センター年報, 18, 70 (2000)
- 2) 高槻圭吾, 菊池 格: 宮城県保健環境センター年報, 8, 77 (1990)
- 3) 高槻圭吾, 菊池 格: 宮城県保健環境センター年報, 9, 67 (1991)

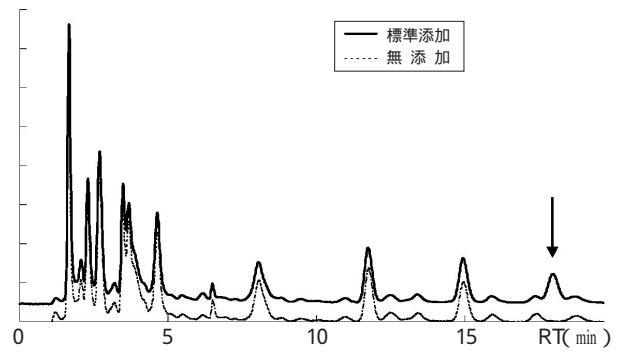


図4 オキシリン酸のクロマトグラム(白菜)

## 農産物中のハロフルスロンメチルおよびメタムアンモニウム塩濃度

### Concentration of Halosulfuron-methyl and Metham ammonium in Agricultural Products

氏家 愛子 菊地 秀夫\*<sup>1</sup> 新目 眞弓\*<sup>2</sup>  
大江 浩

Aiko UJIIE, Hideo KIKUCHI, Mayumi ARATAME  
Hirishi OOE

キーワード：ハロフルスロンメチル，メタムアンモニウム塩，農産物

Key Words：Halosulfuron-methyl, Metham ammonium, Agricultural Products

#### 1 はじめに

ハロフルスロンメチルは除草剤として、メタムアンモニウム塩は殺虫剤として登録保留基準が設定された農薬であり、本調査は、平成12年度厚生省委託の食品農薬残留実態調査を受託して実施したものである。

なお、ハロフルスロンメチルについては、平成14年3月13日付け厚生労働省告示第94号で食品中農薬残留基準（H14.4.1から適用）に追加設定されている。

#### 2 試薬および装置

##### 2.1 試薬

アセトニトリル，酢酸エチル等有機溶媒：残留農薬試験用および高速液体クロマトグラフ用

無水硫酸ナトリウム，塩化ナトリウム：残留農薬試験用，塩酸，酢酸，リン酸二水素カリウム，リン酸水素二ナトリウム：特級

ハロフルスロンメチル標準試薬：和光純薬工業(株)製

メチルイソシアネート標準試薬：関東化学(株)製

メタムナトリウム塩標準試薬：AccuStandard社製

Seppak plus C 18, Seppak plus Accell QMA：Waters社製

##### 2.2 装置

HPLC：島津LC10，フォトダイオードアレイ検出器SPD-M10AV

GC：HP6890，NPD検出器

ディーンスターク蒸留装置

##### 2.3 分析対象食品

ハロフルスロンメチルは、小麦、サトウキビ、とうもろこしの3種の農産物、メタムアンモニウム塩は、だいこん、はくさい、キャベツ、レタス、たまねぎ、アスパラガス、にんじん、トマト、なす、きゅうり、かぼちゃ、すいか、メロン、ほうれんそう、ブロッコリー、しょうが、もも、キウイの18種の農産物各4検体について分析を行った。

#### 3 分析方法

ハロフルスロンメチルは平成11年8月24日付け環境庁告示による、メタムアンモニウム塩は平成12年4月28日

\* 1 現 産業技術総合センター

\* 2 現 がんセンター

付け環境庁告示による農薬登録保留基準試験法によった。分析方法を表1および図1，2に示す。

#### 4 結果

ハロフルスロンメチルの標準添加回収試験は、粉碎した試料10gに標準溶液100μg/mlを10μl添加して行った。添加回収試験結果および食品中の濃度を表2に示す。さとうきび、とうもろこし、小麦中にハロフルスロンメチルは検出されなかった。定量下限値は試料換算で0.01ppmである。

メタムアンモニウム塩は、ディーンスターク蒸留装置で40分加熱還流することにより、メチルイソチオシアネート(CH<sub>3</sub>NCS)に分解することから、メチルイソチオシアネートとして定量し、これに係数1.70を乗じて、メタムアンモニウム塩の濃度を算出する。ディーンスターク蒸留装置の還流部を蒸留水で満たして抽出を行うと、メチルイソチオシアネート標準溶液だけの添加回収率(標準溶液100μg/mlを10μl添加)で63.5±2.7%であり、野菜に添加した回収率はブロッコリーで17.2%、しょうがで42.9%、だいこんで64.9%と非常に低い回収率であった。これは、メチルイソチオシアネートが非常に水に溶けやすいため、還流底部に溜まった酢酸エチル層から還流部に満たした蒸留水にメチルイソチオシアネートが移行し、フラスコにもどってしまうことが原因と考えられた。そこで、還流部に蒸留水を入れず、塩析効果を考慮して、食塩添加量を0g、50g、120gと変えてメチルイソチオシアネート標準液だけの添加回収試験を行ったところ、それぞれ、63.7%、80.7%、98.4%の回収率であり、120gの添加量で最大の回収率得られた。これにより、メタムアンモニウム塩の分析は、試料50gにリン酸緩衝液250ml、食塩120g、酢酸エチル10mlを加え、還流部に蒸留水を入れず、40分加熱還流することで行った。添加回収試験結果および食品中の濃度を表3に示す。定量下限値は試料換算で0.005ppmである。

メタムアンモニウム塩は、なすに0.005ppm(検出率1/4)、きゅうりに0.009~0.016ppm(検出率3/4)、すいかに0.018ppm(検出率1/4)、メロンに0.005~0.026ppm(検出率3/4)、ほうれんそうに0.006ppm(検出率1/4)検出されたが、その他のものは全て定量下限値未満であった。



均質化した試料 10g  
 ↓ 野菜  
**抽出** 0.1% $H_2PO_4^-$ - $CH_3CN/H_2O(1/1)$   
 ↓ 100ml, 30分振とう, 2回目50ml  
**遠心分離**  
 ↓ 2500rpm, 5分  
**上清**  
 ↓  
**酢酸エチル転溶**  
 ↓ 6N-HCl 1ml, 5%-NaCl 100ml  
 ↓  $CH_3COOC_2H_5$  100ml\*2, 5分振とう  
**脱水・濃縮乾固**  
 ↓  $(C_2H_5)_2O$  100ml  
 ↓ 0.5% $Na_2HPO_4/CH_3OH(9/1)$ , 100ml\*2, 5分振とう  
**水層分取**  
 ↓ 6N-HCl 2ml,  $CH_3COOC_2H_5$  100ml\*2, 5分振とう  
**酢酸エチル層分取**  
 ↓  
**脱水・濃縮乾固**  
 ↓  $CH_3CN$  2ml, 溶解  
 ↓ 0.1%- $CH_3COOH$  8ml  
**Seppak plus C18** 予め, 0.1% $CH_3COOH-CH_3CN$  5ml  
 ↓ 0.1% $CH_3COOH$  5mlで洗浄  
**負荷**  
 ↓ 0.1% $CH_3COOH/CH_3CN(3/2)$  10mlで洗浄  
**溶出** 0.1% $CH_3COOH-CH_3CN$  10ml  
 ↓  
**濃縮乾固**  
 ↓  $CH_3COOH/C_2H_5$  10mlで溶解  
**Seppak plus QMA** 予め,  $CH_3COOC_2H_5$  5mlで洗浄  
 ↓  
**負荷**  
 ↓  $CH_3CN$  5mlで洗浄  
**溶出** 0.1M- $Na_2HPO_4/CH_3OH(4/1)$ , 15ml  
 ↓ 1M-HCl 1ml,  $CH_3COOC_2H_5$  20ml\*2, 5分振とう  
**酢酸エチル層分取**  
 ↓  
**脱水・濃縮乾固**  
 ↓  $CH_3CN$  1ml 溶解  
**HPLC**

図1 ハロスルフロメチルの分析方法

均質化した試料 50g  
 ↓ 0.2M- $KH_2PO_4/0.2M-Na_2HPO_4(1/1)$  250ml  
 ↓ NaCl 120g,  $CH_3COOC_2H_5$  10ml  
**ディーンスターク蒸留** 40分還流  
 ↓ トラップ部の  $CH_3COOC_2H_5$  + 水分取  
**塩析** NaCl 15g  
 ↓ 5分振とう  
**酢酸エチル層分取**  
 ↓  
**脱水**  
 ↓  
**GC-NPD**

図2 メタムアンモニウム塩の分析方法

表1 HPLCおよびGC-NPDの分析条件

| ハロスルフロメチル (HPLC)                           | メタムアンモニウム塩 (GC-NPD)                       |
|--|---|
| カラム: 東ソー TSKgel ODS-80Ts<br>4.6mm径 x 150mm | カラム: J&W DB-624<br>0.32mm径 x 60m (膜厚18μm) |
| カラム温度: 40                                  | オープン温度: 50 (2min) 15 /min 200 (1min)      |
| 移動相: アセトニトリル/水/酢酸 50:50:1                  | 平均線速度: 39cm/sec. コンスタントフローモード             |
| 流速: 0.8ml/min                              | 注入口: 温度: 250, 注入量: 2 μl<br>スプリットレスモード     |
| 検出波長: 245nm                                | 検出器温度: 260                                |

表2 ハロフルスロンメチルの標準添加回収率と農産物中濃度

|        | 回収率 (%) | 濃度 (ppm) | 検出率   |
|--------|---------|----------|-------|
| 小麦     | 76.6    | <0.01    | 0 / 4 |
| とうもろこし | 80.7    | <0.01    | 0 / 4 |
| サトウキビ  | 73.1    | <0.01    | 0 / 4 |

表3 メタムアンモニウム塩の標準添加回収率と農産物中濃度

|        | 回収率 (%) | 濃度 (ppm)     | 検出率   |        | 回収率 (%) | 濃度 (ppm)     | 検出率   |
|--------|---------|--------------|-------|--------|---------|--------------|-------|
| だいこん   | 84.8    | <0.005       | 0 / 4 | きゅうり   | 62.7    | <0.005-0.016 | 3 / 4 |
| はくさい   | 111     | <0.005       | 0 / 4 | かぼちゃ   | 75.0    | <0.005       | 0 / 4 |
| キャベツ   | 70.7    | <0.005       | 0 / 4 | ずいか    | 68.0    | <0.005-0.018 | 1 / 4 |
| レタス    | 90.6    | <0.005       | 0 / 4 | メロン    | 64.4    | <0.005-0.026 | 3 / 4 |
| たまねぎ   | 63.3    | <0.005       | 0 / 4 | ほうれんそう | 79.4    | <0.005-0.006 | 1 / 4 |
| アスパラガス | 57.3    | <0.005       | 0 / 4 | ブロッコリー | 61.2    | <0.005       | 0 / 4 |
| にんじん   | 78.1    | <0.005       | 0 / 4 | しょうが   | 73.6    | <0.005       | 0 / 4 |
| トマト    | 77.0    | <0.005       | 0 / 4 | もも     | 85.5    | <0.005       | 0 / 4 |
| なす     | 81.0    | <0.005-0.005 | 1 / 4 | キウイ    | 71.9    | <0.005       | 0 / 4 |

## 平成13年度理化学検査結果

Test Results for Official Inspection of Chemical Substances Containing in Foods, Food Containers, Household Articles, Drugs and Other Products in 2001

理化学部

Department of Chemical Pollution

平成13年度の理化学部における食品, 医薬品, 家庭用品の検査結果は, 表1から表7のとおりである。

表1 分離調整米のカドミウム検査結果

| 分離調整地区名  | カドミウム濃度  |       |               |       |          |       | 合計 |
|----------|----------|-------|---------------|-------|----------|-------|----|
|          | 0.4ppm未満 |       | 0.4以上1.0ppm未満 |       | 1.0ppm以上 |       |    |
|          | 検体数      | 割合(%) | 検体数           | 割合(%) | 検体数      | 割合(%) |    |
| 小原赤井畑地区  | 2        | 100   |               |       |          |       | 2  |
| 新堀・出来川地区 | 3        | 60    | 2             | 40    |          |       | 5  |
| 二迫地区     | 20       | 23    | 56            | 65    | 10       | 12    | 86 |
| 合計       | 25       | 27    | 58            | 62    | 10       | 11    | 93 |

表2 残留動物用医薬品検査結果

単位: µg/g

| 検査品目 | 検査件数 |     | 動物用医薬品     |       |       |        |        |        |       |
|------|------|-----|------------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|
|      |      |     | TBZ,TBZmの和 | ABZm  | SDD   | FBZ    | -TB    | -TB    | ZRN   |
| 豚肉   | 4    | 基準値 | 0.1        | 0.1   | 0.1   | 0.01   | -      | -      | -     |
|      |      | 濃度  | <0.01      | <0.01 | <0.01 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | -     |
| 牛肉   | 4    | 基準値 | 0.1        | 0.1   | 0.1   | -      | -      | 0.002  | 0.002 |
|      |      | 濃度  | -          | <0.01 | <0.01 | <0.005 | <0.005 | <0.002 | -     |
| 鶏肉   | 4    | 基準値 | -          | 0.1   | 0.1   | 0.2    | -      | -      | -     |
|      |      | 濃度  | <0.01      | <0.01 | <0.01 | <0.02  | -      | -      | -     |
| 鶏卵   | 10   | 基準値 | -          | -     | -     | 0.4    | -      | -      | -     |
|      |      | 濃度  | -          | -     | <0.02 | <0.04  | <0.02  | <0.02  | <0.02 |
| 総計   | 22   | 検出率 | 0/8        | 0/12  | 0/22  | 0/22   | 0/18   | 0/18   | 0/10  |

TBZ:チアベンダゾール, TBZm:5-ヒドロキシチアベンダゾール, ABZm:5-プロピルスルホニル1-ベンズイミダゾール-2-アミン  
SDD:スルファジミジン, FBZ:フルベンダゾール, -TB: -トレンボロン, -TB: -トレンボロン, ZRN:ゼラノール

表3 カビ毒及びPCB等検査結果

単位：ppm

| 検体名   | 検体数 |     | 検 査 項 目     |           |             |             |             |              |
|-------|-----|-----|-------------|-----------|-------------|-------------|-------------|--------------|
|       |     |     | PCB         | 総水銀       | トリブチルスズオキシド | トリフェニルスズ化合物 | トリベンチルスズ化合物 | アフラトキシン(4種類) |
| スズキ   | 6   | 結 果 | 0.012~0.020 | 0.09~0.20 |             |             |             |              |
|       |     | 検出率 | 3 / 3       | 3 / 3     |             |             |             |              |
| カキ    | 6   | 結 果 |             |           | <0.01~0.02  | <0.01       | <0.01       |              |
|       |     | 検出率 |             |           | 6 / 10      | 0 / 10      | 0 / 10      |              |
| ピーナッツ | 5   | 結 果 |             |           |             |             |             | <0.01        |
|       |     | 検出率 |             |           |             |             |             | 0 / 5        |

注) 検出率：定量下限値以上の値が検出されたもの。

表4 貝毒検査結果

単位：MU/g

| 検体名 | 検体数 |     | 検 査 項 目    |        |
|-----|-----|-----|------------|--------|
|     |     |     | 麻酔性貝毒      | 下痢性貝毒  |
|     |     |     | 基準値        | 4      |
| アサリ | 10  | 結 果 | <1.91      | <0.05  |
|     |     | 検出率 | 0 / 10     | 0 / 10 |
| ホタテ | 5   | 結 果 | <1.91      | <0.05  |
|     |     | 検出率 | 0 / 5      | 0 / 5  |
| カキ  | 15  | 結 果 | <1.91~1.96 | <0.05  |
|     |     | 検出率 | 0 / 15     | 0 / 8  |
| 合 計 | 30  | 結 果 | 0 / 30     | 0 / 23 |

表5 医薬品等検査結果

| 検査項目    | 検体数 | 検査項目      | 総項目数 | 不適件数 |
|---------|-----|-----------|------|------|
| 外用薬     | 1   | インドメタシン   | 1    | 0    |
|         |     | L-メントール   | 1    | 0    |
|         | 1   | ツロブテロール   | 1    | 0    |
| 内服薬     | 1   | 溶出試験      | 1    | 0    |
|         |     | 一硝酸イソソルビド | 1    | 0    |
| 造影カテーテル | 1   | 外観試験      | 1    | 0    |
|         |     | 溶出物試験     | 5    | 0    |
| 合 計     | 4   |           | 11   | 0    |

表6 家庭用品検査結果

| 検査項目     | 検体数 | 検査項目     | 総項目数 | 不適件数 |
|----------|-----|----------|------|------|
| 乳幼児用繊維製品 | 40  | ホルムアルデヒド | 40   | 0    |
| 合 計      | 40  |          | 40   | 0    |

表7 食品中の残留農薬検査結果

| 検査項目 | 農薬名            | 種別  | 定量限界 ppm | 検査品目及び検体数 |     |           |     |     |         |     |     |
|------|----------------|-----|----------|-----------|-----|-----------|-----|-----|---------|-----|-----|
|      |                |     |          | キュウリ      | トマト | 日本梨       | 馬鈴薯 | 大根  | ほうれんそう  | 白菜  | イチゴ |
| 1    | BHC            | CI  | 0.005    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 2    | DDT            | CI  | 0.005    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 3    | EPN            | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 4    | EPTC           | N   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 5    | アクリナトリン        | Pv  | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 6    | アセタミプリド        | N   | 0.1      | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 7    | アセフェート         | P   | 0.05     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 8    | アミトラス          | N   | 0.01     |           |     | ND        |     | ND  |         |     |     |
| 9    | アラクロール         | N   | 0.005    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 10   | アルジカルブ         | NMC | 0.002    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 11   | アルドリン          | CI  | 0.005    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 12   | イソフェンホス        | P   | 0.002    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 13   | エチオフェンカルブ      | NMC | 0.004    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 14   | エトプロホス         | P   | 0.005    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 15   | エトリムホス         | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 16   | エンドリン          | CI  | 0.005    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 17   | オキサミル          | NMC | 0.002    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 18   | カズサホス          | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 19   | カルバリル          | NMC | 0.002    | ND        | ND  | 0.20-0.43 | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 20   | キナルホス          | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 21   | キノメチオネート       | N   | 0.01     |           |     |           |     |     |         |     | ND  |
| 22   | キャプタン          | CI  | 0.005    | ND        | ND  | ND        | ND  |     |         | ND  | ND  |
| 23   | クロルピリホス        | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND-0.02   | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 24   | クロルフェナピル       | CI  | 0.02     | ND        | ND  | ND-0.03   | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 25   | クロルフェンピホス(CVP) | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 26   | クロルプロファム(IPC)  | N   | 0.001    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 27   | クロルベンジレート      | CI  | 0.05     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 28   | ジエトフェンカルブ      | N   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      |     |     |
| 29   | ジクロロフルアニド      | CI  | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  |     |         |     |     |
| 30   | ジクロロホス(DDVP)   | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  |         | ND  | ND  |
| 31   | ジコホール(ケルセン)    | CI  | 0.01     | ND        | ND  | ND        |     | ND  | ND      | ND  |     |
| 32   | シハロトリン         | Pv  | 0.02     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 33   | シフルトリン         | Pv  | 0.05     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 34   | シプロコナゾール       | N   | 0.02     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 35   | シベルメトリン        | Pv  | 0.04     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 36   | ジメトエート         | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 37   | ダイアジノン         | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 38   | チオベンカルブ        | N   | 0.02     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 39   | チオメトン          | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 40   | ディルドリン         | CI  | 0.005    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 41   | テブコナゾール        | N   | 0.02     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 42   | テブフェンピラド       | N   | 0.02     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 43   | テフルトリン         | Pv  | 0.005    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 44   | デルタメトリン        | Pv  | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 45   | トラロメトリン        | Pv  | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 46   | トリアジメノール       | N   | 0.02     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 47   | トリフルラリン        | CI  | 0.005    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 48   | トルクロホスメチル      | P   | 0.02     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 49   | バクロプロトラゾール     | N   | 0.02     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 50   | パラチオン          | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 51   | パラチオンメチル       | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 52   | ピテルタノール        | N   | 0.05     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 53   | ピフェノックス        | CI  | 0.005    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 54   | ピフェントリン        | Pv  | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 55   | ピラクロホス         | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 56   | ピリダベン          | N   | 0.04     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 57   | ピリフェノックス       | CI  | 0.02     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 58   | ピリプロキシフェン      | N   | 0.05     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 59   | ピリミカルブ         | NMC | 0.002    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 60   | ピリミホスメチル       | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 61   | ピレトリン          | Pv  | 0.2      | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 62   | フェナリモル         | N   | 0.02     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 63   | フェニトロチオン(MEP)  | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 64   | フェノカルブ         | NMC | 0.004    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 65   | フェンスルホチオン      | P   | 0.02     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 66   | フェンチオン(MPP)    | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 67   | フェントエート(PAP)   | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 68   | フェンバレレート       | Pv  | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 69   | フタミホス          | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 70   | フルジオキソニル       | N   | 0.02     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 71   | フルシトリネート       | Pv  | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 72   | フルシラゾール        | N   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 73   | フルトラニル         | N   | 0.025    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 74   | フルバリネート        | Pv  | 0.02     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 75   | プロチオホス         | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 76   | ベルメトリン         | Pv  | 0.02     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 77   | ペンダイオカルブ       | NMC | 0.002    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 78   | ペンディメタリン       | N   | 0.005    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 79   | ホスチアセート        | P   | 0.02     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 80   | マラチオン          | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 81   | ミクロプタニル        | N   | 0.02     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 82   | メタミドホス         | P   | 0.01     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND-0.01 | ND  | ND  |
| 83   | メチオカルブ         | NMC | 0.004    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 84   | メトラクロール        | N   | 0.005    | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 85   | メトリブジン         | N   | 0.05     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 86   | メプロニル          | N   | 0.05     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
| 87   | レナシル           | N   | 0.02     | ND        | ND  | ND        | ND  | ND  | ND      | ND  | ND  |
|      | 検査検体数          |     |          | 4         | 4   | 4         | 4   | 4   | 4       | 4   | 4   |
|      | 検査項目数          |     |          | 82        | 85  | 85        | 84  | 75  | 81      | 80  | 81  |
|      | 総項目数           |     |          | 328       | 340 | 340       | 336 | 300 | 324     | 320 | 324 |

NMC : N - メチルカーバメイト系農薬 CI : 有機塩素系農薬 P : 有機リン系農薬 Py : ビレスロイド系農薬

# 大気汚染常時監視データの公開

## Publishing of Air Pollution Monitoring Data on the Internet

中村 栄一 宮城 英徳 佐藤 信俊  
鈴木 康民

Eiichi NAKAMURA , Hidenori MIYAGI , Nobutoshi SATO  
Yasutami SUZUKI

キーワード：大気汚染常時監視，インターネット，CGI

Key Words : Air Pollution, Continuous Monitoring, Internet, CGI

### 1 はじめに

光化学スモッグ注意報発令など大気汚染緊急時においては、関係する県・国の機関、工場事業場及び県民が大気汚染の状況を逐次確認できることが対策を講ずる上で重要である。大気汚染の状況は保健環境センター大気環境部に置かれた常時監視システムによって監視が行われているが、ここで集められたデータをインターネットを通じてほぼリアルタイムで公開することにより上記の実現を図った。同時に、測定局の保守管理を効率的に行うため保守管理受託業者が保健環境センターにダイヤルアップ接続し測定機器の稼動状況や障害メッセージを確認できるシステムも構築した。

(ホームページのURL <http://ihe.pref.miyagi.jp/telem/>)

### 2 インターネットによるデータ公開

大気汚染常時監視システム(以下「システム」)の中央局を構成するコンピュータはLAN(以下「テレメータLAN」)で互いに接続されている。また、インターネット上でホームページを公開するWEBサーバーは保健環境センターLAN(以下「センターLAN」)上にあり、2つのLANはゲートウェイで接続されている(図1)。

インターネット上での常時監視データの公開は次の手順で行う。1時間毎に各測定局から収集された常時監視データはシステムのデータベース(ORACLE ver.7以下「DB」)に格納される。テレメータLAN上の1台のPCでスケジューラを動かして、1時間毎にDBからデータを取得しRASクライアント用ファイル(後述)に格納するほかゲートウェイを通じてWEBサーバーにもデータを送り込む。WEBサーバーはインターネット上のクライアントのリクエストに応じて、送られたデータからCGIによりページを作成し表示する。WEBサーバーでのデータ保持期間は任意に設定できるが現在は10日分としてある。この手順によって、毎正時にシステムで収集された最新のデータは遅くとも正時10分までにはインターネット上で公開される。(ただし、データチェックは行われぬ。)平成14年7月現在公開されているページの一覧を表1に示す。

光化学スモッグ注意報など緊急時発令も同様にテレメータLAN上のPCから行い、発令種別、時刻、区域等の情報がWEBサーバーに送られる。「注意報等の発令状況」がリクエストされるとCGIプログラムはこの情報を見て地図を作成し発令状況を表示する。

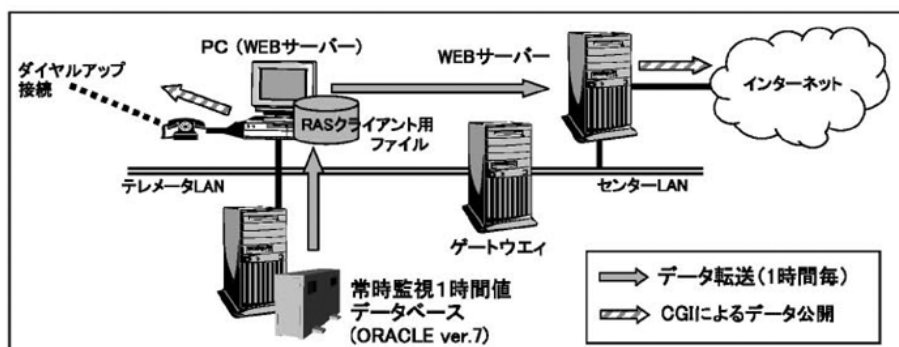


図1 公開までのデータの流れ



### 3 ダイアルアップによるデータ確認

休日等に担当職員が自宅などからデータを確認したり、測定機器保守管理受託業者が機器の稼動状況を確認するため、前述のPCにはセンター外部から電話回線を通して直接アクセスできるようにRASサーバー及びWEBページを公開するHTTPサーバーの機能も持たせてある。電話回線が1回線しかないためアクセスできるのは大気環境部、環境対策課及び仙台管区気象台の関係職員と測定機器の保守管理業者に限っている。ページ作成に使用するデータは前述のRASクライアント用ファイルを利用するものとDBから直接データを取得するものがある。RASクライアント用ファイルはDBの負担を軽減するためとCGIの処理速度を向上させる目的で置いており、全局全項目の1日分データを1つのCSV形式のテキストファイルに収めている。日報は2種類あり、DBのデータ保有期間(495日)内の任意の日の日報を表示するものと、欠測情報の詳細を表示するもの(ただし、表示可能期間は10日間)とがある。前者は4月から9月までの期間中

毎日気象台から送られてくる光化学オキシダント(Ox)の大気汚染気象ポテンシャルも表示する。後者は測定機器の保守管理に有用で、このページによって毎朝行われているテレメータ担当職員と保守管理者との打合せに要する時間が大幅に短縮された。ダイアルアップ接続で閲覧できるWEBページのうち主なものを表2に示す。

### 4 プログラム言語について

DBから定時にデータを読み込みWEBサーバーに転送するプログラム及びWEBページを作成するCGIプログラムは、全てスクリプト言語Perlで書かれている。Perlはフリーのソフトウェアであり、かつ修得が容易であるにもかかわらず強力な文字列処理機能を持っているため世界的にCGIで多用されている。また、DBインターフェイス、クライアントサーバープログラミング、グラフや地図の描画、GUI(グラフィックユーザインターフェイス)など多くの機能がモジュールとして供給されつづけており、現在も進化中の言語である。

表1 インターネットで公開されているページ

| WEBページ         | 概要  |
|----------------|---|
| 大気汚染常時監視結果の速報値 | 真近正時から10日前までの1時間値を日報の形式で表示。                   |
| グラフ表示          | 1時間値の推移を折線グラフで表示。表示期間は最大10日間。                 |
| 地図表示           | 1時間値を宮城県地図上の測定局位置に表示。風向風速も同時表示可能。             |
| 注意報等の発令状況      | 光化学スモッグ注意報等の発令状況(発令種別、発令・解除時刻、発令区域)を表及び地図で表示。 |
| データのダウンロード     | 過去10年間の常時監視データ(1時間値)のダウンロードが可能。               |

表2 ダイアルアップ接続で閲覧可能なページ

| WEBページ         | 概要   |
|----------------|--|
| 大気汚染常時監視結果の速報値 | 1時間値を日報の形式で表示。大気汚染気象ポテンシャルも表示。表示可能期間はデータベースのデータ保持期間(495日)。 |
| 環境大気日報         | 1時間値を日報の形式で表示。欠測情報も表示。表示可能期間は10日前まで。                       |
| 環境大気時報         | 全局全項目の1時間値を1ページに表示。表示可能期間は495日前まで。                         |
| 環境大気10分報       | 全局全項目の10分値を1ページに表示。(10分値収集が行われているときのみ有効。)                  |
| 濃度推移グラフ(環境大気)  | 1時間値の濃度推移グラフを描画。表示可能期間は495日間。                              |
| 発生源日報          | 大規模発生源事業所排出データの1時間値を日報形式で表示。表示可能期間は10日前まで。                 |
| 発生源時報          | 大規模発生源事業所排出データの全局全項目1時間値を1ページに表示。表示可能期間は495日前まで。           |
| 濃度推移グラフ(発生源)   | 発生源データ1時間値の推移グラフを描画。表示可能期間は495日間。                          |
| 大気汚染気象通報       | 仙台管区気象台から送られた光化学オキシダントの大気汚染気象通報を表示。                        |
| 注意報等の発令状況      | 光化学スモッグ注意報の発令状況(発令種別、発令・解除時刻、発令区域)を表及び地図で表示。               |

# 大気中の揮発性有機化合物調査

## Study on Volatile Organic Compounds in Atmospheric Samples

佐久間 隆 小泉 俊一 北村 洋子  
木戸 一博 佐藤 信俊 鈴木 康民

Takashi SAKUMA, Syun-ichi KOIZUMI, Yoko KITAMURA  
Kazuhiro KIDO, Nobutoshi SATO, Yasutami SUZUKI

キーワード：有害大気汚染物質，揮発性有機化合物（VOCs）

Key Words : Hazardous Air Pollutants , Volatile Organic Compounds ( VOCs )

### 1 はじめに

平成8年5月の大気汚染防止法の改正に伴い，地方公共団体は有害大気汚染物質の大気汚染状況の把握に努めなければならないと定められた。本県では平成9年10月から県内4地点において有害大気汚染物質のモニタリング調査を開始し，優先取組物質22物質のうち，現在12物質について測定を実施している。

揮発性有機化合物（以下「VOCs」）は，優先取組物質であるベンゼン，トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレン等の9物質について調査開始当初から測定を行っているが，今回，優先取組物質以外のVOCsについても県内における濃度分布状況を把握する必要があると考え，調査を行ったので報告する。

### 2 方 法

#### 2.1 調査地点

調査は次の4地点で行い，調査区分を括弧内に示した。

大河原町 仙南保健福祉事務所（一般環境）  
名取市 名取自動車排出ガス測定局（沿道）  
塩釜市 塩釜大気汚染測定局（発生源周辺）  
古川市 古川 大気汚染測定局（一般環境）

#### 2.2 調査期間，測定頻度

平成12年4月から平成13年3月までの一年間，月に1回24時間試料採取を実施した。

#### 2.3 調査対象物質

優先取組物質9物質を含むVOCs合計41物質を対象とした。

#### 2.4 試料採取方法及び分析法

「有害大気汚染物質測定方法マニュアル<sup>1)</sup>」に従い実施した。大気試料は真空化した6Lキャニスター容器を用い24時間採取，大気試料濃縮装置(Tecmar社製AUTOCAN)により試料を導入しGC/MS(HP社製HP6890+日本電子社製JEOL JMS-AM 15)で分析を実施した。

### 3 結 果

VOCsの年平均値を表1に示した。年平均値は12回の測定結果を算術平均して算出した。なお，平均値の算出にあたり検出下限値未満の場合は検出下限値の1/2値を用い，検出下限値以上で定量下限値未満の場合は測定値を用いた。優先取組物質9物質のうち大気環境基準の定められているベンゼン，トリクロロエチレン，テトラクロロエチレン及びジクロロベンゼンの4物質について，環境基準を超えた物質は無かった。さらに，優先取組物質について平成11年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果<sup>2)</sup>と比較したところ，塩釜市のアクリルニトリルが高めであったが，その他の物質は同程度か低めであった。

優先取組物質以外の物質について，各調査地点の年平均値を比較をしたところ，フロン類4物質，四塩化炭素及び1,1,1トリクロロエタンは調査地点による差が非常に少なかった。一方，エチルベンゼン，キシレン類は塩釜市で特異的に高い濃度を示した。

### 4 ま と め

優先取組物質に加え優先取組物質以外のVOCsについて，各調査地点における単年度の濃度分布状況を把握した。今後データの蓄積を図り多変量解析等を行うことにより，県内の汚染実態がより明確になると考える。

#### 参考文献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課，有害大気汚染物質測定方法マニュアル，平成10年3月
- 2) 環境庁大気保全課，平成11年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果

表 1 各物質の年平均値

単位：μg/m<sup>3</sup>

| No. | 物質名                       | 大河原町<br>(一般環境) | 名取市<br>(道路沿道) | 塩釜市<br>(発生源周辺) | 古川市<br>(一般環境) | 全体平均   | 最低濃度  | 最大濃度  | 検出下限値(3) |       | 定量下限<br>値(10)<br>平均 | 環境基準 | 全国平均 <sup>(1)</sup><br>(平成11<br>年度) |
|-----|---------------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|--------|-------|-------|----------|-------|---------------------|------|-------------------------------------|
|     |                           |                |               |                |               |        |       |       | 最小       | 最大    |                     |      |                                     |
| 1   | Freon12                   | 2.9            | 2.8           | 3.0            | 2.8           | 2.9    | 2.5   | 4.6   | 0.0066   | 0.051 | 0.043               |      |                                     |
| 2   | Freon14                   | 0.19           | 0.19          | 0.19           | 0.22          | 0.20   | 0.13  | 0.38  | 0.0048   | 0.051 | 0.052               |      |                                     |
| 3   | Chloromethane             | 1.2            | 1.2           | 1.2            | 1.3           | 1.2    | 0.90  | 1.6   | 0.0028   | 0.019 | 0.022               |      |                                     |
| 4   | Chloroethene              | 0.030          | 0.025         | 0.030          | 0.022         | 0.027  | ND    | 0.13  | 0.0026   | 0.019 | 0.023               |      | 0.17                                |
| 5   | 1,3-Butadiene             | 0.18           | 0.39          | 0.19           | 0.16          | 0.23   | 0.050 | 0.70  | 0.0033   | 0.014 | 0.023               |      | 0.32                                |
| 6   | Bromomethane              | 0.067          | 0.065         | 0.37           | 0.067         | 0.14   | ND    | 3.7   | 0.065    | 0.028 | 0.050               |      |                                     |
| 7   | Chloroethane              | 0.075          | 0.063         | 0.065          | 0.050         | 0.063  | ND    | 0.20  | 0.0036   | 0.024 | 0.033               |      |                                     |
| 8   | Freon11                   | 1.5            | 1.5           | 1.5            | 1.5           | 1.5    | 1.4   | 1.7   | 0.0077   | 0.037 | 0.044               |      |                                     |
| 9   | Freon113                  | 0.68           | 0.83          | 0.79           | 0.81          | 0.78   | 0.61  | 1.6   | 0.010    | 0.059 | 0.072               |      |                                     |
| 10  | 1,1-Dichloroethene        | 0.028          | 0.056         | 0.072          | 0.025         | 0.046  | ND    | 0.29  | 0.0054   | 0.066 | 0.49                |      |                                     |
| 11  | Dichloromethane           | 1.5            | 1.8           | 2.6            | 1.0           | 1.7    | 0.38  | 5.6   | 0.0055   | 0.027 | 0.037               | 150  | 2.8                                 |
| 12  | Acrylonitrile             | 0.024          | 0.075         | 0.39           | 0.093         | 0.15   | ND    | 1.3   | 0.0030   | 0.013 | 0.030               |      | 0.17                                |
| 13  | 1,1-Dichloroethane        | 0.0081         | 0.012         | 0.013          | 0.011         | 0.011  | ND    | 0.047 | 0.0054   | 0.051 | 0.038               |      |                                     |
| 14  | c-1,2-Dichloroethene      | 0.0061         | 0.014         | 0.0042         | 0.0083        | 0.0082 | ND    | 0.12  | 0.0053   | 0.025 | 0.028               |      |                                     |
| 15  | Chloroform                | 0.15           | 0.22          | 0.24           | 0.30          | 0.23   | 0.060 | 0.63  | 0.0006   | 0.043 | 0.044               |      | 0.34                                |
| 16  | 1,1,1-Trichloroethane     | 0.27           | 0.34          | 0.26           | 0.26          | 0.28   | 0.20  | 1.1   | 0.0052   | 0.037 | 0.049               |      |                                     |
| 17  | Tetrachloromethane        | 0.62           | 0.75          | 0.61           | 0.61          | 0.65   | 0.57  | 2.2   | 0.0086   | 0.046 | 0.049               |      |                                     |
| 18  | 1,2-Dichloroethane        | 0.11           | 0.18          | 0.15           | 0.11          | 0.14   | ND    | 0.80  | 0.0055   | 0.028 | 0.036               |      | 0.16                                |
| 19  | Benzene                   | 1.5            | 2.6           | 1.8            | 1.4           | 1.8    | 0.90  | 3.4   | 0.0069   | 0.10  | 0.12                | 3    | 2.5                                 |
| 20  | Trichloroethene           | 0.25           | 0.064         | 0.042          | 0.052         | 0.10   | ND    | 0.66  | 0.0074   | 0.11  | 0.077               | 200  | 1.8                                 |
| 21  | 1,2-Dichloropropane       | 0.049          | 0.046         | 0.061          | 0.039         | 0.049  | ND    | 0.18  | 0.0025   | 0.022 | 0.036               |      |                                     |
| 22  | c-1,3-Dichloropropene     | 0.016          | 0.027         | 0.018          | 0.017         | 0.019  | ND    | 0.17  | 0.0062   | 0.021 | 0.036               |      |                                     |
| 23  | Toluene                   | 5.6            | 81            | 14             | 7.7           | 28     | 2.8   | 410   | 0.0051   | 0.039 | 0.055               |      |                                     |
| 24  | t-1,3-Dichloropropene     | 0.017          | 0.023         | 0.0083         | 0.0091        | 0.014  | ND    | 0.083 | 0.0069   | 0.019 | 0.036               |      |                                     |
| 25  | 1,1,2-Trichloroethane     | 0.016          | 0.14          | 0.037          | 0.071         | 0.067  | ND    | 1.3   | 0.0041   | 0.058 | 0.087               |      |                                     |
| 26  | Tetrachloroethene         | 0.13           | 0.52          | 0.24           | 0.12          | 0.25   | ND    | 1.4   | 0.0017   | 0.040 | 0.066               | 200  | 0.77                                |
| 27  | 1,2-Dibromoethane         | 0.024          | 0.021         | 0.026          | 0.021         | 0.023  | ND    | 0.12  | 0.010    | 0.042 | 0.064               |      |                                     |
| 28  | Chlorobenzene             | 0.039          | 0.035         | 0.050          | 0.072         | 0.049  | ND    | 0.38  | 0.0063   | 0.030 | 0.040               |      |                                     |
| 29  | Ethylbenzene              | 0.69           | 14            | 120            | 16            | 39     | 0.39  | 750   | 0.0059   | 0.15  | 0.099               |      |                                     |
| 30  | m- & p-Xylene             | 1.1            | 26            | 380            | 39            | 110    | 0.42  | 2900  | 0.0073   | 0.61  | 0.25                |      |                                     |
| 31  | o-Xylene                  | 0.46           | 9.3           | 185            | 31            | 58     | 0.18  | 1100  | 0.0059   | 0.21  | 0.11                |      |                                     |
| 32  | Styrene                   | 0.15           | 0.75          | 14             | 2.8           | 4.6    | ND    | 75    | 0.0058   | 0.046 | 0.059               |      |                                     |
| 33  | 1,1,2,2-Tetrachloroethane | 0.013          | 0.075         | 0.013          | 0.013         | 0.029  | ND    | 0.53  | 0.012    | 0.053 | 0.084               |      |                                     |
| 34  | 1,3,5-Trimethylbenzene    | 0.24           | 0.63          | 0.41           | 0.27          | 0.39   | 0.050 | 2.0   | 0.0067   | 0.043 | 0.057               |      |                                     |
| 35  | 1,2,4-Trimethylbenzene    | 0.61           | 1.8           | 1.1            | 0.27          | 1.0    | 0.090 | 5.4   | 0.0020   | 0.061 | 0.091               |      |                                     |
| 36  | m-Dichlorobenzene         | 0.065          | 0.048         | 0.061          | 0.057         | 0.057  | ND    | 0.29  | 0.0082   | 0.030 | 0.043               |      |                                     |
| 37  | p-Dichlorobenzene         | 0.54           | 0.60          | 0.84           | 0.32          | 0.58   | 0.037 | 2.8   | 0.0092   | 0.032 | 0.052               |      |                                     |
| 38  | o-Dichlorobenzene         | 0.11           | 0.11          | 0.10           | 0.088         | 0.10   | ND    | 0.47  | 0.0082   | 0.032 | 0.045               |      |                                     |
| 39  | 1,2,4-Trichlorobenzene    | 0.13           | 0.11          | 0.10           | 0.11          | 0.11   | ND    | 0.48  | 0.011    | 0.081 | 0.078               |      |                                     |
| 40  | Hexachlorobutadiene       | 0.043          | 0.068         | 0.069          | 0.019         | 0.051  | ND    | 0.51  | 0.010    | 0.14  | 0.13                |      |                                     |

注：平均濃度の算出にあたり、検出下限値未満の値は検出下限値の1/2を平均値算出に用いた。「ND」は、検出下限値未満を示す。

# 宮城県内で発生した魚類へい死事故の最近の傾向

## The Current Trend of Fish Death Accidents in Miyagi Prefecture

渡部 正弘 阿部 時男

Masahiro WATANABE, Tokio ABE

キーワード：魚類へい死事故，事故原因

Key Words : Fish Death Accidents , Accidental Causes

### 1 はじめに

毎年県内では、数件程度の魚類へい死事故が発生している。県では、事故の通報を受けた直後に原因究明調査を実施しているが、究明に至らない時もある。今後の事故原因究明の参考とするためにも、また、特定の水域の水質悪化の兆候を察知するためにも、定期的に事例をまとめ解析することが必要である。

今回は、最近10年間の魚類へい死事故原因の傾向をまとめたので報告する。

### 2 解析資料

「宮城県環境白書」の平成3年度版から平成12年度版を用いた。

### 3 結果と考察

#### 3.1 発生件数

平成3年度から平成12年度までの年度別発生件数を図1に示す。年に2～8件発生し、10年間で計57件発生している。平成4,5年度と12年度がやや少なくなっている。

また、月別発生件数を図2に示す。これまで宮城県内の魚類へい死事故の傾向をまとめた森<sup>1)</sup>、高橋<sup>2)</sup>、中村<sup>3)</sup>らの報告では、6～9月の夏場に発生が多いとされてきた。しかし、最近10年間では、夏場の件数がやや減り、一方で4月の発生が多くなり、春から夏にかけての発生が多かったといえる。また、1～3月の冬場でも時折発生がみられている。

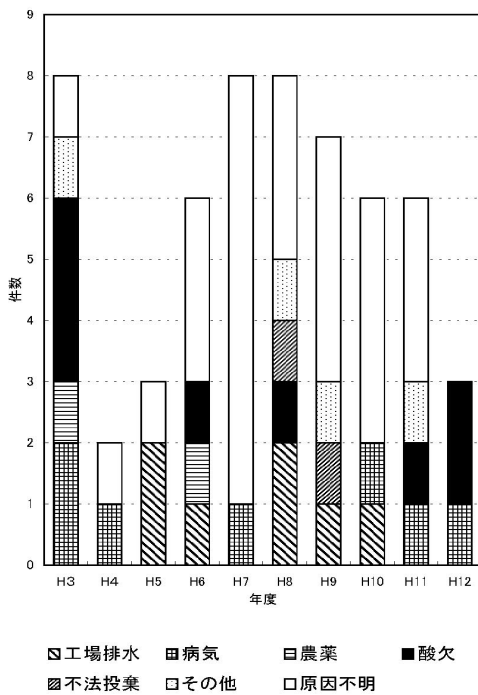


図1 年度別発生件数

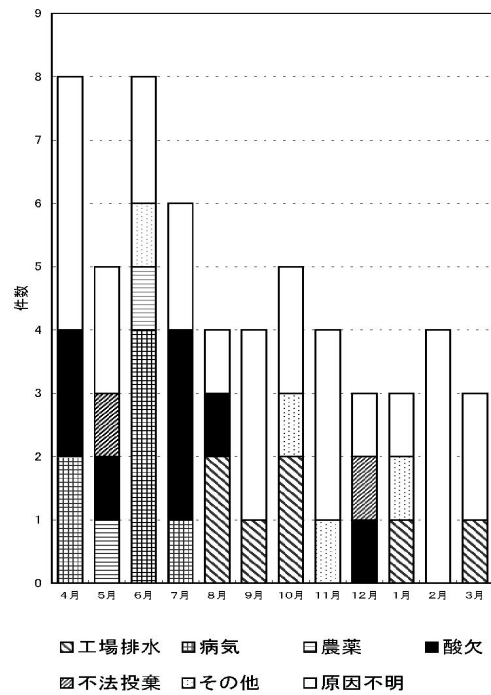


図2 月別発生件数

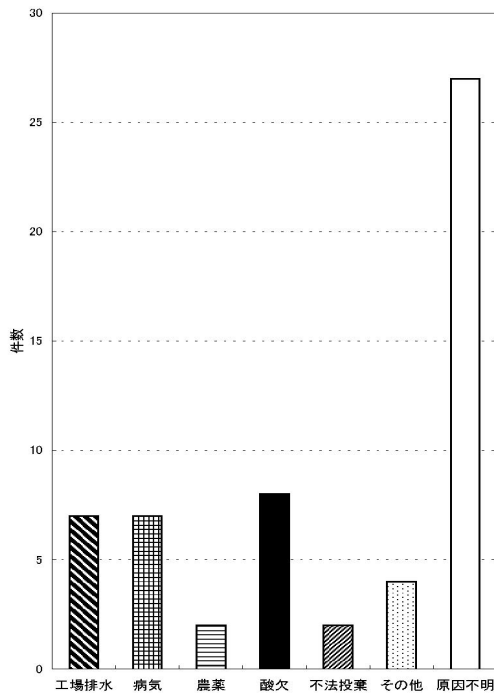


図3 発生原因の頻度

### 3.2 事故原因別事例

魚類へい死事故原因を7分類してその頻度を図3に示す。原因を究明できなかった原因不明を除くと、溶存酸素不足(酸欠)が一番多く、次に病気によるものと工場事業場排水が同数で続く。以下に主だった事例を紹介する。

#### 3.2.1 工場事業場排水によるもの

工場事業場からのアルカリ廃液、消毒用の塩素剤、洗剤、コンクリート、動物の糞尿等で、高pH排水によるものが多かったのが特徴的であった。

#### 3.2.2 病気によるもの

4月から7月にかけて発生がみられ、水温の急変や産卵期等の要因が関係していると推定される。

#### 3.2.3 溶存酸素不足によるもの

春から夏にかけて多く発生がみられた。溶存酸素不足の原因としては、藻類の増殖によるもの、水量の減少や堰き止めによる水の停滞によるもの、一時的な大雨による泥水の流入によるものがあった。

#### 3.2.4 原因不明によるもの

関係者の努力にもかかわらず、原因が究明できなかったケースが47%あった。発生時の水が流れ去ってしまっていたり、環境要因が変化してしまったり、採取した水試料を濃縮して試験しても原因がつかめなくなってしまうことが、原因の究明を困難にしている一因となったと推定される。そこで、今後魚類へい死事故が発生した時には、原因究明のため現場でのへい死魚の分布状況、周辺状況等の調査が一層重要となってくる。

## 4 まとめ

- (1) 県内で平成3年度から平成12年度まで発生した魚類へい死事故57件についてまとめたところ、平成4、5年度と12年度がやや少なくなっていた。
- (2) 最近10年間の月別発生件数では、春から夏にかけての発生が多かった。
- (3) 事故原因別では、溶存酸素不足が一番多く、次に病気によるものと工場事業場排水が多かった。

### 参考文献

- 1) 森 泰明：公衆衛生情報みやぎ，No.108，4 - 6 (1985)
- 2) 高橋正弘：宮城県保健環境センター年報，11，138 - 140(1993)
- 3) 中村朋之，八木 純：宮城県保健環境センター年報，15，135 - 138(1997)



# 伊豆沼における栄養塩類の動態, 及びプランクトン類の消長に関する研究

## A Movement of Nutrient Salts and Seasonal Variation of Plankton in Izunuma Swamp

栗野 健 吾妻 正道\*<sup>1</sup> 水谷 登志喜\*<sup>2</sup>  
渡部 正弘 阿部 郁子 阿部 時男

Takeshi AWANO, Masamichi AZUMA, Toshiki MIZUTANI  
Masahiro WATANABE, Ikuko ABE, Tokio ABE

キーワード：巻き上がり, プランクトン, 伊豆沼

Key Words : Rolling up Phenomenon, Plankton, Izunuma Swamp

ラムサール条約の登録湿地に指定されている伊豆沼は、水の浄化に寄与するとされているハスの繁茂が回復し始めているが、まだ透明度が悪く湖内のCODも依然として環境基準を超えている。流入河川最大の荒川に対し、いろいろな浄化対策が立てられきたが、顕著な効果は上がっていない。そこで平成11年度から平成13年度まで、栄養塩類や底質の調査を行った。また、久しく行われていなかったプランクトン調査を実施したので報告する。

### 1 はじめに

平成9年から3年間、伊豆沼の総合調査を15年ぶりに実施した。引き続き3年間、湖沼内の栄養塩類の動態を観測し、大型二枚貝生息調査、「巻き上がり」を利用した底質除去試験を行った。

### 2 調査内容及び方法

#### ① 水質等調査 (調査地点は図 - 1)

平成11年度：底質の溶出試験予備調査 巻き上がりを利用した底質除去試験調査 (2回)

平成12年度：流入河川汚濁負荷調査 (9回) 巻き上がりを利用した底質除去試験調査 (1回)

平成13年度：流入河川汚濁負荷調査 (5回) 大型二枚貝生息状況調査 (伊豆沼18地点)

#### ② プランクトン調査 (平成11年度から平成13年度)

調査地点：伊豆沼中央、内沼、内沼

伊豆沼藻場 (平成13年のみ)

方 法：動物、植物プランクトンともに固定液 25%グルタルアルデヒド500ml、37%ホルマリン5ml、CaCl<sub>2</sub> 12.5g、0.5%になるように添加。試料1Lをメスシリンダーで24時間静置させ100mlに濃縮。界線入り計測板に取り検鏡。

### 3 結果及び考察

#### ① 水質等調査

流入河川汚濁負荷調査：平成8, 9年の当センター調査研究のデータ及び宮城県実施の工場事業所監視のデータを併せ、伊豆沼へ流入する河川水及び工場事業所排水のCOD負荷量を試算した (表参照)。その結果、荒川流域からの負荷量が全流入水の負荷量の80%を占め、昭和57, 58年の当センター調査と同様な結果となった。荒川上流にある多くの溜池の内部生産、築館町都市下水路、一迫川からの導水への生活排水の流入等が原因であると考えられる。

大型二枚貝生息状況調査：湖沼浄化に寄与していると思われるカラス貝の計測を試みた。伊豆沼内18地点で予想を上回る結果となったが、今後さらに詳細な調査を行う必要がある。

巻き上がりを利用した底質除去試験調査：平成11, 12年度当年報で報告済み

#### ② プランクトン調査

植物プランクトンの優占種は、全地点、全調査日とも珪藻類のMerosiraであり、個体数は、伊豆沼中央が高い傾向にあった。また、動物プランクトンの優占種は、伊豆沼中央で繊毛虫類、内沼でワムシ類、伊豆沼藻場で甲殻類であり、個体数は、12年度が多かった。(伊豆沼中央のみ表参照)

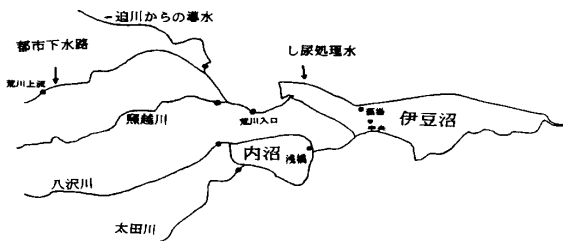


図1 調査地点

表1 伊豆沼に流入する河川等のCOD負荷量 (Kg/Day)

|           | 八沢川 * 1 | 太田川 * 1 | し尿処理水 * 2 | 荒川入口 |
|-----------|---------|---------|-----------|------|
| 負 荷 量     | 12      | 24      | 12        | 193  |
| 全 流 入 割 合 | 5%      | 10%     | 5%        | 80%  |

|        | 照越川 * 1 | 導 水 | 都市下水路 | 荒川上流 | そ の 他 |
|--------|---------|-----|-------|------|-------|
| 荒川の負荷量 | 25      | 19  | 75    | 33   | 41    |

\* 1 現 宮城県仙南仙塩広域水道事務所

\* 2 現 宮城県食肉衛生検査所

\* 1 平成8, 9年測定値 \* 2 工場事業所監視測定値





# クロロフィル測定における前処理操作の影響

## Influence of the Pretreatment in Chlorophyll Measurement

三沢 松子 阿部 郁子 阿部 時男

Matsuko MISAWA, Ikuko ABE, Tokio ABE

キーワード：クロロフィル，蛍光光度法

Key Words : Chlorophyll , Fluorescence Analysis

### 1 はじめに

水中に存在する生物量を測るには、プランクトン等の種類や個体（群体）数を直接計測する方法があるが、正確に計数して現存量を求めるには膨大な労力を要する。そこで、水中の植物プランクトンの量を、第一次生産者である植物プランクトンが持つ光合成色素から間接的に把握する方法が用いられる<sup>1)・2)</sup>。そのうち、クロロフィルaは種類に関係なくすべての藻類に共通に含まれ、また他の光合成色素が吸収した光エネルギーが最終的にクロロフィルaに伝達され光合成に使われることから、一次生産力の指標として重要な意義を持っている<sup>2)</sup>。

水中に含まれるクロロフィルaの定量にあたっては、試料をろ過してガラスフィルターに吸着させた後ホモジナイズして抽出・濃縮（以下「ホモジナイズ法」とする。）等の前処理を行い吸光光度法で定量する方法や蛍光光度法を用いる方法、高速液体クロマトグラフィーによりクロロフィルと初期分解物とを分離・定量する方法も知られている<sup>2)</sup>。

当部では、環境試料中のクロロフィルのルーチン分析において、ホモジナイズ法の前処理方法の中の問題点とされる乳鉢等への付着、乳鉢等から試料を移す際のロス等ばらつく原因となる操作を少なくするため、ガラスフィルターをメンブランフィルターに代え、フィルター

ごとアセトンで溶解させる前処理方法（以下「アセトン溶解法」とする。）とし、吸光光度法に比べ少ない試料水量で高感度に測定できることから蛍光光度法を採用している。さらに、便宜的ではあるが、植物プランクトンの光合成に対する活性の程度を知るため、検液を塩酸処理しその前後の蛍光強度を測定することでクロロフィルa (Chl-a)とフェオフィチン a (Phe-a)を定量する方法をとっている。その手順を図1に示す。これまで、前処理から測定までを一貫して即日作業項目として扱ってきたが、前処理操作がホモジナイズ法に比べ簡便とはいえ、大量の被検体が一度に発生した場合など前処理から測定までを当日中に終わるのにかなりの時間を労している。

試料の採取及び保存については、できるだけ速やかに試験することが原則であるが、やむをえない場合は、前処理のろ過操作までを行い、ろ紙上の沈殿物を -20 で凍結して保存し、3週間以内に試験する<sup>2)</sup>との記述もあるが、他方、当部と同じようにアセトン溶解法による前処理を行っている場合でも、フィルターをアセトンで溶解した後、抽出効率を考慮し一定期間冷凍庫内等で静置している事例がみられる（図2）<sup>3)</sup>。

そこで、今回は前処理操作中の中断ステップや抽出後の検液の保存方法の違いによる測定値への影響について検討を行ったので報告する。

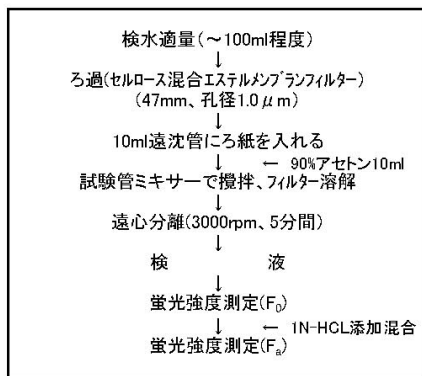


図1 現行の操作手順

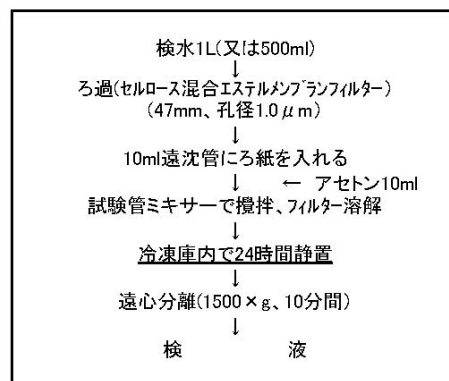


図2 アセトン溶解法の前処理操作例<sup>3)</sup>

## 2 方 法

### 2.1 試料及び蛍光光度法による測定条件

以下のいずれの実験においても、近くの沼で採取した試料を用いて行った。また、蛍光光度計による測定条件は表1に示した。

表1 蛍光光度計による測定条件

|           |                     |
|-----------|---------------------|
| 装         | 置：Shimadzu RF5300PC |
| 測 定 モ ー ド | ：蛍光強度測定             |
| 励 起 波 長   | ：430nm (バンド幅 5 nm)  |
| 蛍 光 波 長   | ：670nm (バンド幅 20nm)  |
| レ ス ポ ン ス | ：Auto               |
| オートシャッター  | ：ON                 |

### 2.2 前処理操作中の中断ステップ及び保存方法に関する検討

試料水をろ過後、(1)アセトンに溶解せずろ紙のまま遠沈管に入れ4 (以下「ろ過・冷蔵」とする。)又は

-20 (以下「ろ過・冷凍」とする。)で保存、(2)アセトンに溶解させた後4 (以下「抽出・冷蔵」とする。)又は-20 (以下「抽出・冷凍」とする。)で保存の4つのパターンを設定(いずれも遮光保存)し、経時的に作業を再開し、室温とした上で測定を行った。なお、検液の調製にあたっては、各パターンごと、各経時段階ごとの試料数 n = 5 とした。

### 2.3 抽出後の試料の保存方法に関する検討

アセトン溶解法での抽出効率に関して、抽出後に4又は-20 で保存し、経時変化を測定した。検液の調製に関しては、2.2と同様に行った。

## 3 結 果

### 3.1 前処理操作中の中断ステップ及び保存方法と測定値

4パターンごとの測定値の経時変化を表2及び図3-1~3-3に示した。

### 3.2 抽出後の試料の保存方法と測定値

抽出後の保存温度による測定値の経時変化を表3及び図4に示した。

表2 前処理操作中の中断ステップ及び保存方法と測定値

| 項 目   | 試 験 区 分 |        | 2日目   | 3日目   | 4日目   | 9日目   | 項 目   | 試 験 区 分 |        | 2日目  | 3日目  | 4日目  | 9日目  |
|-------|---------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|--------|------|------|------|------|
| Chl-a | ろ過・冷蔵   | 平均値    | 15.56 | 14.94 | 15.06 | 14.00 | Phe-a | ろ過・冷蔵   | 平均値    | 6.72 | 7.07 | 7.18 | 6.97 |
|       |         | 標準偏差   | 0.85  | 2.13  | 1.43  | 1.77  |       |         | 標準偏差   | 0.34 | 0.69 | 0.36 | 0.32 |
|       |         | CV (%) | 5.48  | 14.28 | 9.52  | 12.67 |       |         | CV (%) | 5.04 | 9.76 | 4.96 | 4.65 |
|       | ろ過・冷凍   | 平均値    | 15.85 | 16.04 | 16.91 | 16.00 |       | ろ過・冷凍   | 平均値    | 6.92 | 6.95 | 6.85 | 7.25 |
|       |         | 標準偏差   | 0.74  | 0.56  | 1.04  | 1.84  |       |         | 標準偏差   | 0.18 | 0.14 | 0.46 | 0.48 |
|       |         | CV (%) | 4.69  | 3.46  | 6.14  | 11.52 |       |         | CV (%) | 2.57 | 1.96 | 6.67 | 6.69 |
|       | 抽出・冷蔵   | 平均値    | 16.80 | 16.63 | 16.75 | 16.73 |       | 抽出・冷蔵   | 平均値    | 6.87 | 7.19 | 7.62 | 8.43 |
|       |         | 標準偏差   | 1.07  | 0.60  | 0.96  | 1.34  |       |         | 標準偏差   | 0.29 | 0.22 | 0.44 | 0.41 |
|       |         | CV (%) | 6.36  | 3.64  | 5.75  | 8.03  |       |         | CV (%) | 4.19 | 3.00 | 5.74 | 4.82 |
|       | 抽出・冷凍   | 平均値    | 17.84 | 16.88 | 17.45 | 16.89 |       | 抽出・冷凍   | 平均値    | 6.43 | 6.47 | 6.87 | 7.27 |
|       |         | 標準偏差   | 1.03  | 0.52  | 1.28  | 1.51  |       |         | 標準偏差   | 0.23 | 0.07 | 0.28 | 0.37 |
|       |         | CV (%) | 5.76  | 3.05  | 7.32  | 8.94  |       |         | CV (%) | 3.51 | 1.12 | 4.03 | 5.10 |

表3 抽出後の保存方法と測定値

| 項 目   | 試験区分     |        | 当 日   | 2 日 目 | 3 日 目 | 4 日 目 | 9 日 目 | 16 日 目 |
|-------|----------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Chl-a | ろ過・抽出・測定 | 平均値    | 10.48 |       |       |       |       |        |
|       |          | 標準偏差   | 0.67  |       |       |       |       |        |
|       |          | CV (%) | 6.37  |       |       |       |       |        |
|       | 抽出・冷蔵    | 平均値    |       | 9.55  | 9.11  | 9.49  | 9.15  | 7.20   |
|       |          | 標準偏差   |       | 0.36  | 0.43  | 0.20  | 0.06  | 0.34   |
|       |          | CV (%) |       | 3.75  | 4.75  | 2.09  | 0.66  | 4.68   |
|       | 抽出・冷凍    | 平均値    |       | 9.98  | 10.05 | 10.57 | 10.80 | 9.56   |
|       |          | 標準偏差   |       | 0.30  | 0.18  | 0.82  | 0.16  | 0.20   |
|       |          | CV (%) |       | 3.04  | 1.82  | 7.73  | 1.46  | 2.05   |

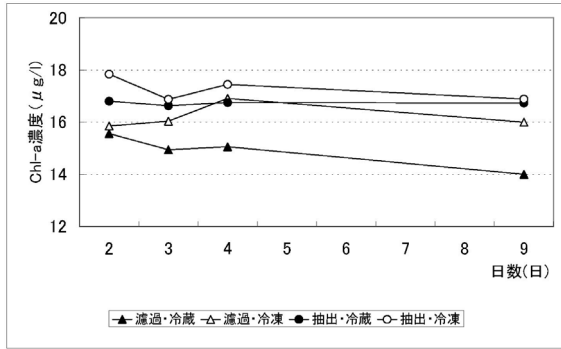


図3-1 Chl-a (平均) の経時変化

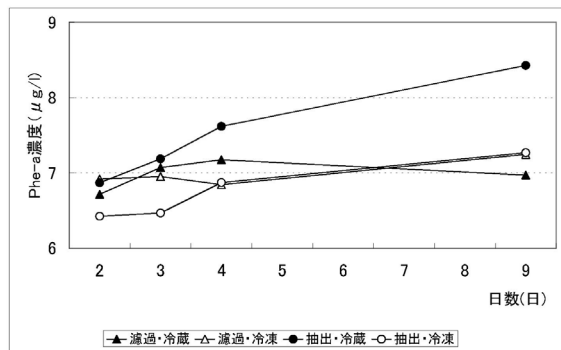


図3-2 Phe-a (平均) の経時変化

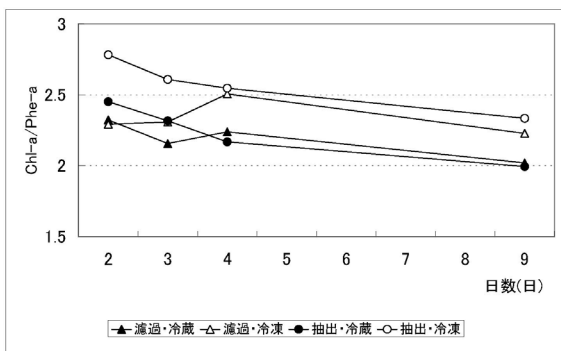


図3-3 Chl-a/Phe-aの経時変化

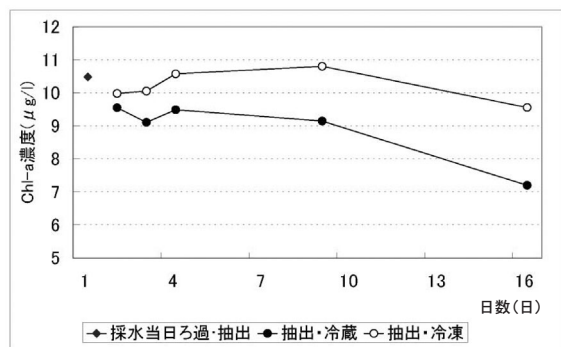


図4 静置時間によるChl-a (平均) の経時変化

## 4 考 察

### 4.1 前処理操作中の中断ステップによる影響

図3-1に示すとおり、ろ過のみで保存した場合、抽出まで行ったものに比べ測定値が低くなる傾向がみられた。逆に、同様に蛍光をもつものの活性は示さないクロロフィルaの分解物であるフェオフィチンaが高くなっている。これは、フィルター乾燥により色素が抽出されにくくなること、あるいは空気中の二酸化炭素とフィルターに残っている水分によって微酸性になりクロロフィルからマグネシウムが離脱してフェオ色素に変化した可能性などが考えられる。

### 4.2 保存温度条件による影響

クロロフィルaの測定値は、同じ前処理であれば冷凍保存のほうが冷蔵保存より安定して高い値を示した。一方、フェオフィチンaはその逆の傾向にあり、保存する場合の温度条件としては冷凍(-20)が相応しいものと考えられる。

### 4.3 抽出効率と保存条件

図4に示すとおり、今回の実験においては、採水当日の測定値に対し、抽出後に冷凍保存した場合は9日目までほぼ同じ値を示している。一方、抽出後に冷蔵保存した場合は低い値で推移している。

緑藻類等の寒天質を持つものの一部にアセトン抽出だけではクロロフィルが抽出されにくいとの報告もあり<sup>4)</sup>、そのような場合には冷凍保存しながら適当な静置時間をとることによって抽出効率を確保することができるものと考えられる。ただし、静置時間は最小限に止める必要があるものと考えられる。

## 5 ま と め

今回の結果から、クロロフィルのルーチン分析において、やむを得ない事由によりすぐに測定が行えない場合には、抽出まで行った後、試料を一時遮光冷凍保存することで対応できることが示唆された。

今後は、蛍光光度法を用いてクロロフィルaを測定する際にクロロフィルbなどの存在によって妨害されるとの報告もあるため<sup>2)5)</sup>、現在の測定方法による試料中の藻類組成との関係、より影響を受けにくい条件の検討等を行う必要がある。

## 参 考 文 献

- 1) 例えば、半田暢彦・金成誠一・井内美郎・沖野外輝夫著：湖沼調査法，p146，古今書院（1987）
- 2) 日本水道協会：上水試験方法・解説（1993）
- 3) 温井信聡：クロロフィルの分析方法の検討，水道協会雑誌，第71巻，第5号，p27，（2002）
- 4) 日本水道協会：上水試験方法（1978）
- 5) 建設省技術管理業務連絡会水質部会：河川水質試験方法（案），技法堂出版（1997）

# 食品中食品添加物検査法の分析精度

## Precision of Analytical Method of Food Additives in Foods

加藤 玲子 助野 典義\*<sup>1</sup>

Reiko KATO, Noriyoshi SUKENO

キーワード：食品添加物，分析精度，検査実施標準作業書

Key Words : Food Additives , Precision , Standard Operating Procedure

食品添加物の使用基準に係る収去検査の検査法の分析精度を確認し，精度不良の場合は検査法を検討し検査実施標準作業書改訂(案)を作成した。

### 1 はじめに

平成9年にGLPが導入され食品衛生法に基づく収去検査は検査実施標準作業書(SOP)により行うことになった。食品添加物の使用基準に係るSOPは、「食品中の食品添加物分析法」<sup>1)</sup>の食品添加物分析法各条と同じ内容で承認されていたが，各種食品について分析精度を順次確認し，精度不良の場合は検査法を検討しSOP改訂(案)を作成した。この作業は平成10年より宮城県環境衛生技術職員研修会部門別業務検討研修会(試験検査部会)で実施してきたものである。発色剤(亜硝酸根NO<sub>2</sub>)，保存料(ソルビン酸SOA・安息香酸BA・パラオキシ安息香酸エステル類PHBA - Es)及び酸化防止剤(ブチルヒドロキシアニソールBHA・ジブチルヒドロキソトルエンBHT・ノルジヒドログアヤレチック酸NDGA・没食子酸プロピルPG・tert - ブチルヒドロキノンTBHQ)について今回取りまとめ報告する。

### 2 方法

#### 2.1 試薬及び装置

HPLC用試薬以外は試薬特級を使用した。

HPLC：日立D7000シリーズ，PDA検出器

Waters600，UV/VIS検出器，

Waters 805 Data Station

GC：HP6890 FID

分光光度計：島津UV260

#### 2.2 分析精度の確認

上記の各食品添加物について，使用基準の1 / 2相当量(但し，すじこ・たらこへのNO<sub>2</sub>添加量は使用基準相当量)を各種食品に添加し，添加回収率及び併行精度を測定した。分析法はSOP1による。HPLC及びGC条件を図3及び図4に示した。

\* 1 宮城県環境事業公社

### 3 結果及び考察

#### 3.1 発色剤(NO<sub>2</sub>)

##### 3.1.1 添加回収率及び併行精度

各種食品についてNO<sub>2</sub>添加回収率及び併行精度を表1に示した。概ね良好であったが，Aコースハムは試検液が白濁し測定不能であった。

表1 NO<sub>2</sub>の併行精度及び添加回収率 n = 3

|              | NO <sub>2</sub> (mg/kg) | 添加回収率(%) |
|--------------|-------------------------|----------|
| い く ら        | 0.0±0.01                | 91.5±1.5 |
| すじこ A        | 0.8±0.22                | 86.2±7.1 |
| すじこ B        | 1.1±0.23                | 99.1±3.2 |
| たらこ A        | 1.2±0.06                | 78.7±1.6 |
| たらこ B        | 0.6±0.03                | 74.1±3.1 |
| ソーセージ        | 12 ±0.34                | 95.6±0.4 |
| サラミ          | 8 ±0.27                 | 102 ±3.8 |
| ジャーキー        | 6 ±0.17                 | 93.3±10  |
| ハム A , B , C | 1)                      | -        |

1) 試料液が白濁，測定不能

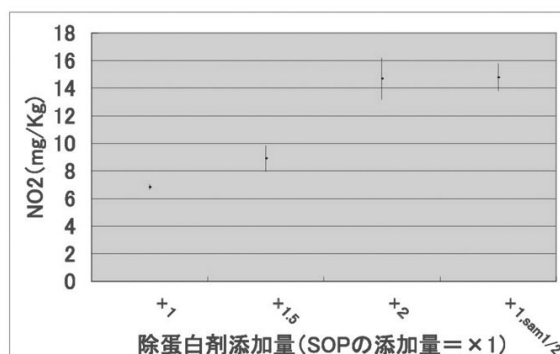


図1 除蛋白剤添加量とNO<sub>2</sub>測定値



3.1.2 SOP改正(案)

分析法を検討したところ以下が明らかになった。①試験液が白濁する試料については、白濁した試験液に酢酸亜鉛液を加えpHを7~8に調整すると澄明な試験液が得られる。②ビーフジャーキー等蛋白質含有率の高い食品は、除蛋白剤添加量を多くするもしくは試料採取量を少なくするとNO<sub>2</sub>測定値が高くなる。(図1)又、ホモジネイトの前に0.5N NaOH全量を加えるとNO<sub>2</sub>測定値が高くなる。③食品により適切なホモジネイト時間を設定する必要がある。④発色試薬2種をすばやく加えた後混和すると発色妨害が阻止される。これらを踏まえSOP改訂(案)(図2)を作成した。下線の部分改訂箇所である。

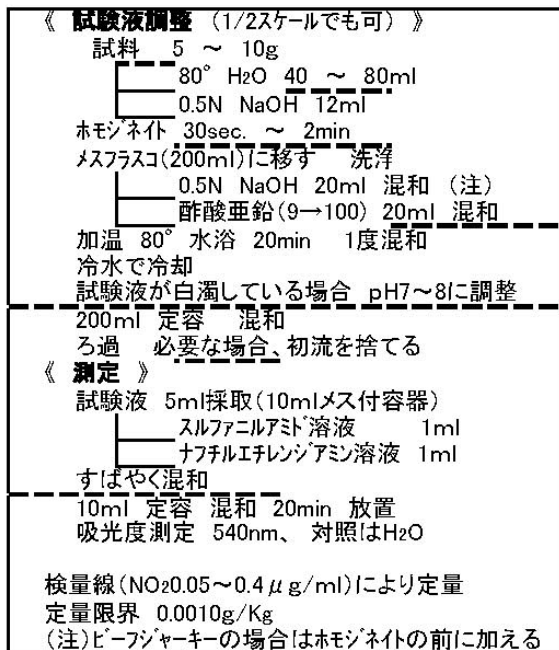


図2 NO<sub>2</sub> SOP改訂(案)

表2 PHBA-Esの添加回収率 n = 5

| 保存料名         | 添加回収率(%)   |             |
|--------------|------------|-------------|
|              | 水蒸気蒸留法     | 固相抽出法       |
| PHBA - Me    | 37.5 ± 2.5 | 99.5 ± 2.7  |
| PHBA - Et    | 76.1 ± 3.2 | 99.8 ± 2.6  |
| PHBA - isPro | 97.2 ± 1.2 | 102.1 ± 1.7 |
| PHBA - Pro   | 91.6 ± 2.4 | 99.6 ± 2.0  |
| PHBA - isoBu | 98.3 ± 1.4 | 100.3 ± 1.7 |
| PHBA - Bu    | 96.3 ± 1.5 | 100.2 ± 1.6 |

3.2 保存料

3.2.1 添加回収率及び併行精度

各種食品についてSOAの添加回収率は92~98%, 併行精度も変動係数が3%程度と良好な結果が得られた。

BAの添加回収率は醤油が78%, 清涼飲料水が100%であった。

醤油のPHBA-Esの添加回収率及び併行精度を表2に示した。PHBAメチルエステル(指定外)及びPHBAエチルエステルの回収率が低かった。

3.2.2 SOP改正・追加(案)

醤油のPHBA-Es分析の精製法として固相抽出(SepPakPlusC18)を用いた場合の添加回収率及び併行精度を表2に示した。水蒸気蒸留法と同等以上の分析精度が得られた。又、GCはHPLCとほぼ同等の感度が得られた。

3.3 酸化防止剤

3.3.1 添加回収率及び併行精度

BHA・BHT・NDGA・PG・TBHQ(指定外)の食品に対する添加回収率及び併行精度を表3に示した。回収率は55~73%と低く、前処理法の検討が必要であると思われる。

表3 酸化防止剤の添加回収率 n = 3

| 酸化防止剤 | 食品   | 添加量 (g/kg相当量) | 添加回収率 (%)  |
|-------|------|---------------|------------|
| BHA   | 煮干   | 0.10          | 72.4 ± 0.8 |
| BHT   | 煮干   | 0.10          | 73.6 ± 0.4 |
| NDGA  | バター  | 0.05          | 55.3 ± 3.5 |
| PG    | バター  | 0.05          | 57.3 ± 3.6 |
| TBHQ  | クッキー | 0.10          | 58.9 ± 3.5 |

| 測定対象       | SOA-EA                       | PHBA-Es                      | BHA・BHT・NDGA・PG・TBHQ         | BHA・BHT・NDGA                 | PG・TBHQ                      |
|------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| column     | TSKgel ODS120Tm 4.6mm x 15cm | TSKgel ODS120Tm 4.6mm x 15cm | TSKgel ODS120Tm 4.6mm x 15cm | TSKgel ODS120Tm 4.6mm x 15cm | TSKgel ODS120Tm 4.6mm x 15cm |
| 温度(°)      | 40                           | 40                           | 40                           | 40                           | 40                           |
| 移動相        | 70:30 酢酸:水                   | 70:30 酢酸:水                   | 70:30 酢酸:水                   | 70:30 酢酸:水                   | 70:30 酢酸:水                   |
| 流量(ml/min) | 1                            | 1                            | 1                            | 1                            | 1                            |
| 注入量(μl)    | 10                           | 10                           | 10                           | 15                           | 15                           |
| 測定波長(nm)   | 263-290                      | 265                          | 260                          | 260                          | 260                          |

図3 HPLC運転条件

| 測定対象   | PHBA-Es                                      |
|--------|--|
| column | HP-1 30m, 0.32mm, 0.25 μm                    |
| C.T(°) | 80(1min) 30/min 170(0min) 15/min 215(0.5min) |
| I.T(°) | 250  |
| D.T(°) | 250  |

図4 GC運転条件

参考文献

1) 「第2版 食品中の食品添加物分析法 2000」(社)日本食品衛生協会



## みやぎ国体に際し実施した弁当虐待試験

### Durability Extreme Conditions Testing on Lunch Boxes in Miyagi National Constitution

後藤 つね子 日野 久美子 氏家 雪乃  
小林 妙子

Tsuneko GOTO, Kumiko HINO, Yukino UJIE  
Taeko KOBAYASHI

キーワード：虐待試験，弁当

Key Words : Durability Extreme Conditions Test , Lunch Box

#### 1 はじめに

平成13年度本県において第51回国民体育大会新世紀みやぎ国体，第1回全国障害者スポーツ大会が開催された。そこで環境生活部部門別業務検討研修会で食品衛生部会との共同調査事業として，平成13年4月から7月に弁当のおかずの虐待試験(30の恒温器中で4時間放置前後の細菌数の測定)を行った。

その結果，虐待後特に未加熱食品で53件中16件に予想外の細菌数減少が見られた(表1)。

このことは沖縄県で行った調査<sup>1)</sup>でも報告がないため，その原因を次のとおり想定し(1)，(2)について追加試験を行った。

- (1) 虐待中恒温器内での乾燥
- (2) 調理またはその後の取扱い(洗浄方法，経過時間，温度の変動等)の差異

#### 2 実施内容

実施期間：平成13年11月

試験品：

古川支所検査室内で調製した生野菜(キャベツ)について千切り後，以下の条件で前処理し試験品とした。

- ① 洗わない
- ② 流水洗い130秒
- ③ 5%酢洗い5秒後，流水洗い130秒
- ④ 120mg/L次亜塩素酸ナトリウム洗い5秒後，流水洗い130秒

方法：

- (1) 恒温器内での乾燥の影響  
上記①の試験品を25gずつ採取し，滅菌ポリ袋に入れ，30の恒温器中で4時間放置する前と後

の重量の測定と細菌数の測定を行った。

- (2) 洗浄方法違いによる影響

虐待前に，上記①～④の条件で前処理した試験品を25gずつ採取し，滅菌ポリ袋に入れ，細菌数の測定を行った。更に試験品の残りから50gを採取し，滅菌ポリ袋に入れ，30の恒温器中で4時間放置して虐待した後に，25gずつ採取し虐待前と同様に実施した。尚，細菌数の測定は検体を適宜希釈後，標準寒天培地で混積培養した。(35±1，48±2時間)

#### 3 結果

- (1) 恒温器内での乾燥の影響についての結果を表2に示す。

虐待前後の重量の減少は平均0.16gであり，虐待後の細菌数の減少も見られず，乾燥の影響はほとんど見られないと考えられた。

- (2) 洗浄方法の違いによる影響についての結果を図1，図2に示す。

図1は流水洗いの試験品を100とし，洗浄方法による細菌数を比較したものである。

図2は虐待前後の細菌数の増減を示したものである。

洗浄方法の違いによる細菌数の減少は，次亜塩素酸ナトリウムによる洗浄が予想通りの効果を示した。虐待前後の細菌数の増加は4回行ったすべてにおいて，細菌数の減少は見られなかった。

表1 虐待試験による細菌数の増減  
(細菌数300個以上の件数)

| 品名     | 件数     | 減少件数(%) | 増加件数(%) |
|--------|--------|---------|---------|
| 未加熱食品  | 和え物    | 5(42)   | 7(58)   |
|        | サラダ    | 7(47)   | 8(53)   |
|        | 生野菜    | 4(15)   | 22(85)  |
| 加熱食品   | 揚げ物    | 8(57)   | 6(43)   |
|        | 煮物     | 4(29)   | 10(71)  |
|        | 焼き物    | 1(20)   | 4(80)   |
| 計 86 件 | 29(34) | 57(66)  |         |

表2 恒温器内での乾燥の影響

| サンプル | 虐待における重量変化(%) |       | 細菌数の変化(個/g) |         |
|------|---------------|-------|-------------|---------|
|      | 前             | 後     | 前           | 後       |
| 1    | 25.01         | 24.91 | 41,000      | 170,000 |
| 2    | 25.05         | 24.93 | 64,000      | 130,000 |
| 3    | 25.12         | 24.82 | 100,000     | 250,000 |
| 4    | 25.03         | 24.88 | 56,000      | 100,000 |
| 5    | 25.09         | 24.94 | 55,000      | 260,000 |
| 平均   | 25.06         | 24.90 | 63,200      | 182,000 |

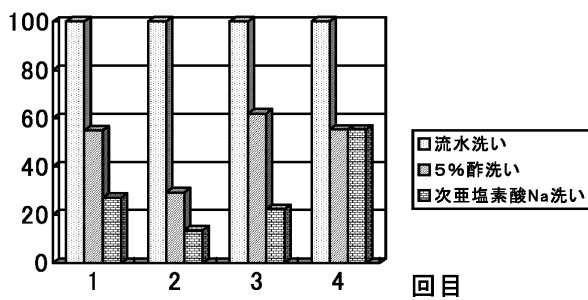


図1 洗浄による細菌数の比較 (虐待前)

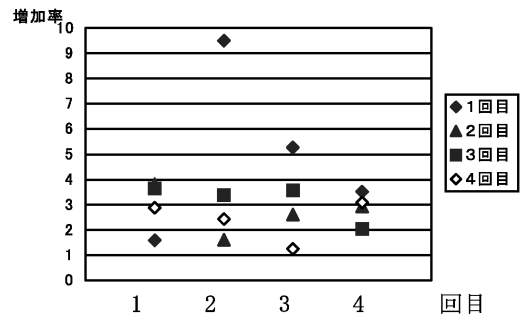


図2 虐待前後の細菌数の増減

4 考 察

洗浄方法により虐待前の細菌数は大きく異なるものの虐待後はいずれも細菌数は増加した。

従って、細菌数が減少した原因について絞り込むことはできなかった。生野菜以外の食品についても減少しているものが見られたため、上記以外の可能性も含め今後更に検討を重ねたい。

参 考 文 献

- 1) 沖縄県南部保健所：弁当の虐待試験について，食品衛生研究，Vol.51，No 7（2001）