

II 資 料

宮城県における新生児マス・スクリーニング

Neonatal Mass Screening (to find the Congenital Metabolism fault.)

畠山 敬 佐藤 由紀* 氏家 恭子
白石 廣行

Takashi HATAKEYAMA, Yuki SATO, Kyoko UJIE
Hiroyuki SHIRAIISHI

キーワード：先天性副腎過形成症，先天性甲状腺機能低下症，先天性代謝異常症，
新生児マス・スクリーニング

Key Words : Congenital Adrenal Hyperplasia, Congenital Hypothyroidism,
Newborn error of Metabolism, Neonatal Mass-Screening

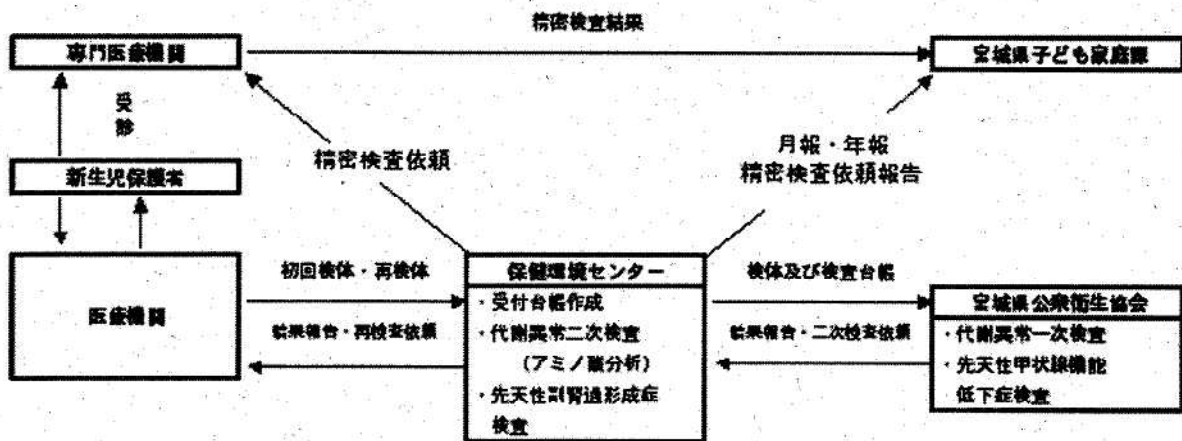
宮城県の先天性代謝異常症マス・スクリーニング事業は、先天性代謝異常症検査等実施要綱に基づき、昭和53年より県内（平成元年より仙台市を除く）で出生の全新生児を対象に5疾患（現在はヒスチジンを除く4疾患）の検査を開始した。次いで昭和54年10月から先天性甲状腺機能低下症（クレチン症）の検査が、平成元年1月から先天性副腎過形成症検査が追加され、現在は表1に示した6疾患について検査を実施している。

平成12年度は、県内（仙台市を除く）の医療機関で出生し、保護者が検査を希望する10,887名について検査を実施したので報告する。

検査事業システムを図1に示した。

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。検体の受け付け、検査結果の発送、再採血依頼のための関係機関との連絡は従来どおり当センターで行った。更に、先天性代謝異常症の二次検査（抗生物質使用でガスリー法検査不能検体等）136件をアミノ酸分析機で測定した。

先天性副腎過形成症（CAH）の検査方法を図2に示した。CAH検査は、酵素免疫抗体法で直接法により検査を実施し、カットオフ値より高値の検体、及び上位5%の値を示した検体について、さらに抽出法により測定した。



検査方法

代謝異常一次検査：ガスリー法、ポイトラー法、ペイゲン法
 代謝異常二次検査：アミノ酸分析法
 先天性甲状腺機能低下症：酵素免疫抗体法
 先天性副腎過形成症：酵素免疫抗体法

図1 検査事業システムフローチャート

* 現 中南部下水道事務所

その結果、抽出法カットオフ値より高値を示した検体を再採血依頼とした。

総検体数は10,939件で抽出法を実施した検体は1,272件(11.6%)、再採血依頼した検体は54件(0.5%)であった。精密検査依頼は9件で、このうち4件は経過観察中である。

平成12年度の検査結果を表1～3に示した。先天性甲状腺機能低下症患者を8名発見し専門医療機関で治療中である。また、ホモシスチン尿症、先天性甲状腺機能低下症で数名が経過観察中である。

採血不良等による不備検体は21件と昨年(10件)より、若干増加したが、再検査率は100%であった。

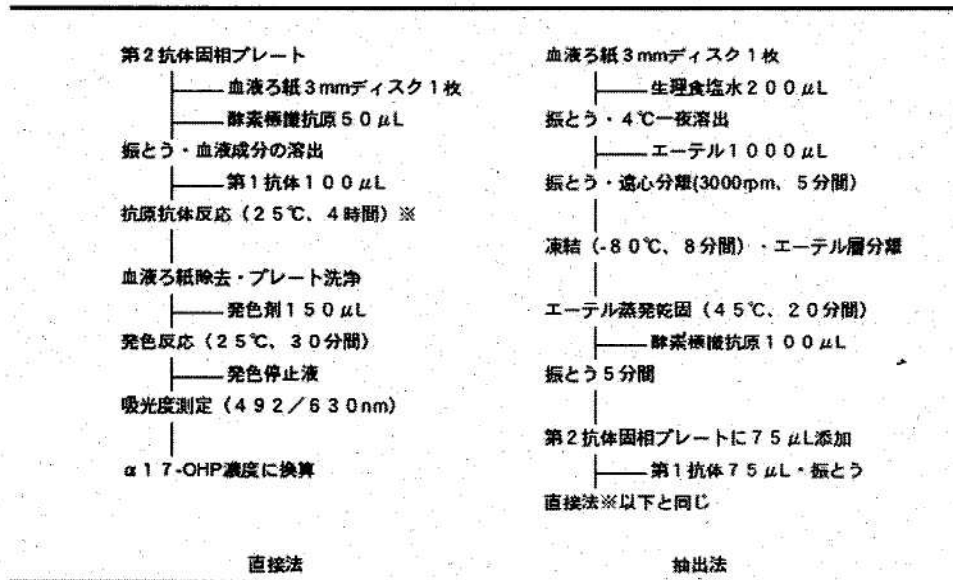


図2 検査法

表1 検査結果(平成12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
フェニルケトン尿症	10,892	6	1
ホモシスチン尿症	10,890	3	2
メイプルシロップ尿症	10,903	18	2
ガラクトース血症	10,910	23	2
先天性甲状腺機能低下症	11,124	238	14
先天性副腎過形成症	10,939	54	9
合計	65,658	342	30

表2 検体不備の内訳

不備理由	件数	
	平成12年度	平成11年度
血液量不足	7	5
生後4日以前の採血	2	0
採血後10日以上経過	12	4
ろ紙の汚染等	0	1
合計	21	10

表3 患児陽性例(平成12年度)

No	性	生年月日	検査結果	疾患名
1	女	H12. 8. 4	TSH 80 μU/ml以上	先天性甲状腺機能低下症
2	男	H12. 8. 11	TSH 24.8 μU/ml	先天性甲状腺機能低下症
3	男	H12. 9. 13	TSH 34.7 μU/ml	先天性甲状腺機能低下症
4	男	H12. 12. 12	TSH 17.5 μU/ml	先天性甲状腺機能低下症
5	男	H12. 12. 29	TSH 38.9 μU/ml	先天性甲状腺機能低下症
6	男	H13. 1. 22	TSH 14.6 μU/ml	先天性甲状腺機能低下症
7	女	H13. 3. 6	TSH 20.3 μU/ml	先天性甲状腺機能低下症
8	女	H13. 3. 13	TSH 80 μU/ml以上	先天性甲状腺機能低下症

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

氏家 恭子 野池 道子*¹ 佐藤 由紀*²
白石 廣行Kyoko UJIIE, Michiko NOIKE, Yuki SATO
Hiroyuki SHIRAIISHI

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。

2000年度は10,059件（一次検査9,650件 二次検査409件）の検査を実施し、患児4名を発見したので報告する。

2 実施方法

市町村における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。

また、検査事業全体のシステムは、次掲の「1歳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。

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500 μ lで室温30分間振とう抽出したものを試料とした。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

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 II

カラム: 野村化学製 Develosil ODS-HG-5

移動相: 50mM KH_2PO_4 : CH_3CN =915:85 (pH 2)

3 mM 1オクタスルホン酸ナトリウム

*1 現 仙南・仙塩広域水道事務所

*2 現 中南部下水道事務所

EDTA・2 Na (10mg/1 l)

流速: 1.2ml/min

カラム温度: 65 $^{\circ}$ C

VMA・HVA分析計: 東ソー製 HLC-726VMA II

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(n)+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81.3%と昨年度(81.9%)とほぼ同様であった。疑陽性率は3.9%と昨年度(5.0%)と比較し、若干減少した。

表1 6か月児一次検査結果(2000年度)

保健所 (支所)	受付数	不備数	検査 件数	陰性数	疑陽性数 (%) ^{*1}	受検率 ^{**}
仙南	1,346	22	1,324	1,272	52(3.9)	80.4
岩沼	1,292	24	1,268	1,217	51(4.0)	84.5
黒川	620	9	611	590	21(3.4)	86.9
塩釜	1,432	27	1,405	1,357	48(3.4)	80.7
大崎	1,552	29	1,523	1,462	61(4.0)	79.8
栗原	531	7	524	501	23(4.4)	85.5
登米	674	21	653	625	28(4.3)	80.3
石巻	1,728	38	1,690	1,626	64(3.8)	79.2
気仙沼	664	12	652	620	32(4.9)	81.2
合計	9,839	189	9,650	9,270	380(3.9)	81.3
1999年度	9,867	141	9,726	9,236	490(5.0)	81.9

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6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に伴うもので、今後、何らかの改善策が必要と思われる。

4.3 二次検査結果

二次検査結果を表3に示す。

再々検依頼数は5年前と比較して、5分の1にまで減少した。これは、近年、学会等で研究発表されているように、HVAのみが高値を示していた患児は患児全体の1%以下であることや、HVAのカットオフ値は平均値+2.5SD以上ではなく+3.0SD以上で良いとする説があることと、宮城県におけるマス・スクリーニング発見患児で、HVAのみ高値の患児がいない事などから、二次検査でHVAのみがカットオフ値付近のものは陰性と判定したことが一因である。この結果から、再々検依頼に伴う、保護者の心理的負担を減らすことが出来たと考えている。

また、2000年度は9名の精密検査を医療機関に依頼し、そのうち4名が患児であった。

表2 6か月児不備理由内訳（保健所別）

保健所(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 (%) ※1	問合せ数 (%) ※2
仙南	8	5	1	4	4	22(1.6)	57(4.2)
岩沼	9	2	5	8	0	24(1.9)	43(3.3)
黒川	4	3	1	1	0	9(1.5)	38(6.1)
塩釜	12	4	4	6	1	27(1.9)	56(3.9)
大崎	13	4	3	9	0	29(1.9)	61(3.9)
栗原	1	3	1	2	0	7(1.3)	34(6.4)
登米	13	2	1	4	1	21(3.1)	37(5.5)
石巻	17	7	5	9	0	38(2.2)	48(2.8)
気仙沼	7	2	1	2	0	12(1.8)	28(4.2)
合計	84	32	22	45	6	189(1.9)	402(4.1)

※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 (%) ※1	精密検査数 (患児数)
1996	727	1	726	580	135(18.6)	11(4)
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)

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。

4名は全て病期Iで発見されている。

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16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、1次検査がDip法によるVMAの定性検査、2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16年間で、229,346名を検査し、35名の患児を発見した。患児発見率は1/5,240人であった。

表4 2000年度6か月マス・スクリーニング
発見患児症例

患児	1	2	3	4
生年月日	1999.10.21	2000.1.24	2000.2.11	2000.6.18
性別	男	男	男	男
出生後月数	6か月	6か月	6か月	7か月
測定項目 (µg/mgCre)	VMA HVA	VMA HVA	VMA HVA	VMA HVA
マス・スクリーニング	一次	一次	一次	一次
	34.9 36.9	32.6 24.6	41.3 51.9	62.6 70.8
	二次	二次	二次	二次
	32.3 46.0	30.9 29.0	39.7 53.3	62.0 68.2
腫瘍発生部位	副腎	骨髄腔内	副腎	腎臓
病期	I	I	I	I

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(受検率)	発見患児数	発見率
1985 (10月開始)	9,523(65.5)	0	1/28,217人 Dip法(定性試験)
1986	20,961(76.2)	1	
1987	20,931(77.4)	0	
1988 (4月~6月)	5,019	1	1/5,240人 HPLC法(定量試験)
(7月~3月)	15,439(79.5)	3	
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	
合計	229,346(83.2)	35	

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

氏家 恭子 野池 道子*1 佐藤 由紀*2
白石 廣行

Kyoko UJIE, Michiko NOIKE, Yuki SATO
Hiroyuki SHIRAIISHI

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。これら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)が患者尿中に多量に排泄される場合が多く、VMA等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。

宮城県では、1985年10月から実施した6か月児神経芽細胞腫マス・スクリーニングに加え、1992年5月から仙台市を除く全県下において、1歳6か月児を対象にした2回目の神経芽細胞腫マス・スクリーニングを開始した。これは6か月児スクリーニング受検時にVMA・HVA値が正常でその後これらが陽性となり発症する症例や、6か月児スクリーニングを受け忘れその後発症する症例等の早期発見を目的としたものである。

2000年度は7,479件(一次7,347件、二次132件)の検査を実施したので報告する。

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。

当センターでは、検体を検査(一次、二次)し検査結果を保健所へ通知、さらに要精密検査児発生の場合、子ども家庭課に急報を行っている。

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No327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500μlで室温30分間振とう抽出したものを試料とした。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。

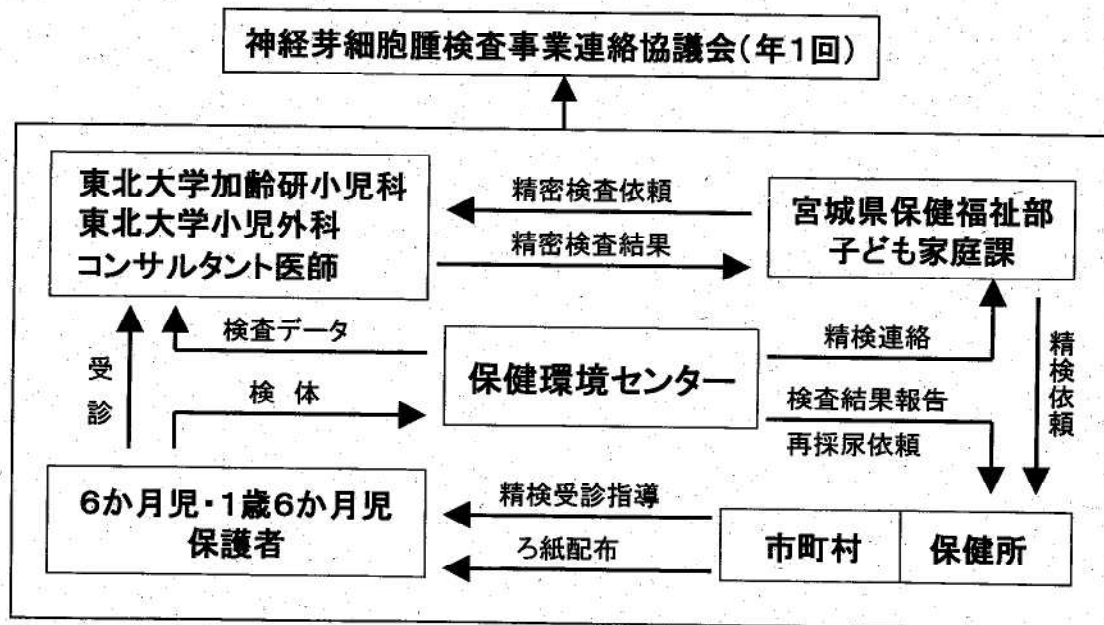


図1 検査事業システムフローチャート

*1 現 仙南・仙塩広域水道事務所
*2 現 中南部下水道事務所

3.2 測定条件

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 II
 カラム: 野村化学製 Develosil ODS-HG-5
 移動相: 50mM KH₂PO₄:CH₃CN=915:85 (pH 2)
 3mM 1オクタスルホン酸ナトリウム
 EDTA・2Na (10mg/1ℓ)

流速: 1.2ml/min

カラム温度: 65℃

VMA・HVA分析計: 東ソー製 HLC-726VMA II

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(n)+2.5SD以上をカットオフ値(異常高値)として判断した。

表1 1歳6か月児一次検査結果(2000年度)

保健所(支所)	受付数	不備数	検査件数	陰性数	疑陽性数(%) ^{※1}	受検率 ^{※2}
仙南	983	17	966	951	15(1.6)	62.0
岩沼	915	13	902	891	11(1.2)	59.4
黒川	486	14	472	467	5(1.1)	66.5
塩釜	1,123	20	1,103	1,080	23(2.1)	60.9
大崎	1,252	26	1,226	1,210	16(1.3)	62.5
栗原	405	13	392	379	13(3.3)	63.4
登米	536	4	532	522	10(1.9)	66.8
石巻	1,227	21	1,206	1,188	18(1.5)	58.0
気仙沼	557	9	548	535	13(2.4)	65.3
合計	7,484	137	7,347	7,223	124(1.7)	61.8
1999年度	7,997	127	7,870	7,666	204(2.6)	65.6

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/届出生数

表2 1歳6か月児不備理由内訳(保健所別)

保健所(支所)	日数経過	尿濃度が薄い	細菌汚染	その他	不備数合計(%) ^{※1}	問合せ数(%) ^{※2}
仙南	12	0	3	2	17(1.7)	49(5.0)
岩沼	8	0	5	0	13(1.4)	25(2.7)
黒川	10	2	2	0	14(2.9)	22(4.5)
塩釜	10	3	5	2	20(1.8)	57(5.1)
大崎	11	2	12	1	26(2.1)	64(5.1)
栗原	10	2	1	0	13(3.2)	33(8.1)
登米	4	0	0	0	4(0.7)	41(7.6)
石巻	11	5	5	0	21(1.7)	63(5.1)
気仙沼	4	5	0	0	9(1.6)	23(4.1)
合計	80	19	33	5	137(1.8)	377(5.0)

※1 不備数(%) : 不備数/受付数

※2 問い合せ数(%) : 問い合せ数/受付数

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, 保健所によって若干の差が認められた。疑陽性数の割合は1.7%となり昨年度(2.6%)より減少した。

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。採尿月日の記入もれ等による問い合せ数の割合は昨年度(4.6%)と同程度で改善されなかった。

4.3 二次検査結果

二次検査結果を表3に示す。

受付数は疑陽性数の減少に伴い減少した。再々検依頼数及び割合は年々減少傾向にある。これは, 二次検査においてHVAの判定基準を6か月児マス同様, 緩和してきたことや, 保健所より保護者へ適切な採尿指導が行われたため等と考えられる。

2000年度は要精密検査児は認められなかった。

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9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75,739名を検査し, 7名の患児を発見した。患児発見率は1/10,820人であった。

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(%) ^{※1}	精密検査数(患児数)
1996	212	0	212	197	13(6.1)	2(0)
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)

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

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	1/10,820人 HPLC法(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	
合計	75,739(68.9)	7	

牛乳中の異物分析 — 苦情食品 —

Analysis of a Foreign Matter in the Milk — Consumer-dissatisfied Foods —

赤間 仁 新目 眞弓*¹ 氏家 愛子
菊地 秀夫*² 高橋 紀世子 石川 潔
大江 浩

Hitoshi AKAMA, Mayumi ARATAME, Aiko UJIE
Hideo KIKUCHI, Kiseko TAKAHASHI, Kiyoshi ISHIKAWA
Hiroshi OOE

1 はじめに

平成12年7月17日、県北部の中学校の給食に提供された200ml紙パック容器の牛乳に黒色異物が混入しているとの通報が管轄保健所に入り、その検査を行ったところ、今後の参考となる若干の知見を得たので、その概要を報告する。

2 苦情品の概要

品 名：牛乳
容 量：200ml
包装形態：紙パック
品質保持期限：00.7.24

3 搬入された検体

3.1 異 物 1個

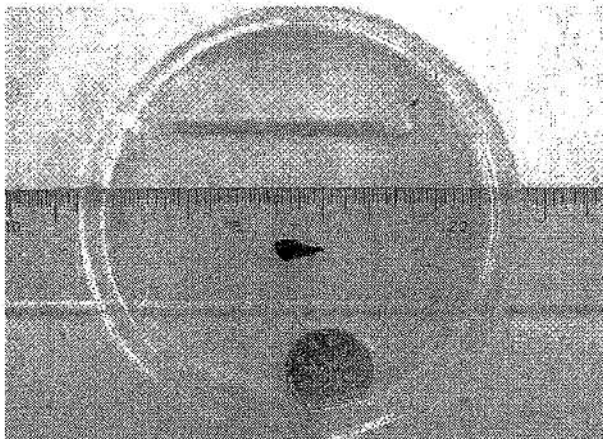


図1 異物(中央)の写真
上部はマッチ棒, 下部の円は一円玉

3.2 異物の混入していた紙パック 1枚

3.3 未開封牛乳 2パック

*1 現 がんセンター

*2 現 産業技術総合センター

4 検査の目的

異物は前に示した写真のとおり微量であったため、検査項目については限られたものであった。

そこで、異物が製品に由来するものなのか、容器包装に由来するものなのか、あるいは、そのどちらにも由来しないのかを判断することに主眼をおき、外観試験のほか、成分構成検査(強熱減量試験及び無機質分析試験)に絞り込んで実施した。

5 外観試験

5.1 異物の形状

重 量：46.6mg
大きさ：長 端 11.0mm
最大幅 5.0mm
最大厚 4.0mm

色 調：黒褐色(一部焦げ茶, 灰褐色)
臭 気：焦げ臭(微臭)
切 片：気泡あり, コークス状(鏡検)

5.2 紙パックの形状

重 量：8.3g
大きさ：縦 12.3cm, 横 4.5cm, 奥 4.0cm

6 成分構成検査

6.1 強熱減量試験

6.1.1 サンプル重量

異 物：16.1mg
牛 乳：15.3953g
紙パック：10.055g

6.1.2 試験方法

サンプルをるつばにとり、電気炉で700℃2時間(有機物を分解する温度)加熱し灰化後の重量を測定する。

電気炉：TMF-3100

6.1.3 強熱減量試験結果

強熱減量の結果は表1に示すとおりであり、異物、牛

乳及び紙パックとも特に有意差は認められなかった。

表1 強熱減量試験結果

検体名	強熱減量 (%)
異物	98
牛乳	99
紙パック	99

6.2 無機質分析試験

6.2.1 サンプルング

異物：約5mgを精秤(5.3mg)

牛乳：検体約5gを精秤(5.3486g)

紙パック：検体の内側を洗浄後、乾燥し約1gを精秤(1.0173g)パックは約1mm~2mm角に細切。

6.2.2 分析法

サンプルングした試料を100mlのトールビーカーに入れる。

それぞれの試料に硝酸10ml、過酸化水素5mlを入れホットプレート上(235℃)で加熱分解。

濃硝酸、過酸化水素水を追加。(褐色煙がかなり出ますが、中盤、時計皿で蓋をして還流。)

牛乳、パックは有機質成分が多いため、硝酸、過酸化水素水で十分に分解後、過塩素酸を使用。(白煙がでてきたら時計皿で蓋をし、還流。)

乾固。(過塩素酸を使用した試料は白煙が出なくなるまで乾固)

2%-硝酸5mlをそれぞれのビーカーに入れ、ホットプレート上で加温溶解。

目盛り付き共栓試験管に溶解した液を移し、少量の2%-硝酸でビーカー内壁を洗浄。

洗浄液を共栓試験管に合わせ、10mlにメスアップする。

Na, Ca, Mg, Kのフレーム原子吸光光度計で分析(ゼーマン補正)。

(イオン化抑制剤として塩化ランタン溶液を添加)

・原子吸光光度計：日立、Z-8230

フレーム：アセチレン-空気

(アセチレン：7 l/min (Na,Mg), 1.9 l/min (Ca,K), 空気：15 l/min)

・標準液の調製：混合標準液 (Na : Ca : Mg : K = 1 : 1 : 1) の各濃度5mlに塩化ランタン溶液 (Laとして500ppm) 1ml添加。

分解液：分解液を検量線内の濃度に希釈し、5mlに塩化ランタン溶液1mlを添加。

分析条件：表2

表2 原子吸光光度計分析条件

元素名	測定波長 (nm)	検量線濃度 (ppm)				
Na	330.2	0	1.0	2.5	5.0	10.0
Ca	422.7	0	1.0	2.5	5.0	
Mg	285.2	0	0.1	0.5	1.0	
K	766.5	0	0.5	1.0	2.5	5.0

7 結果

強熱減量試験の結果(表1)では有意差は認められなかったものの、紙パックは無機質分析試験の結果から、異物との成分構成比は図1・表3のとおりCa/K構成比が明らかに異なっており、Ca/Mg構成比に関しても異物及び牛乳に比べ低い傾向であった。

一方、異物と牛乳のそれぞれの構成比は必ずしも一致しなかったものの、Mg, Na及びKとも類似した結果となった。

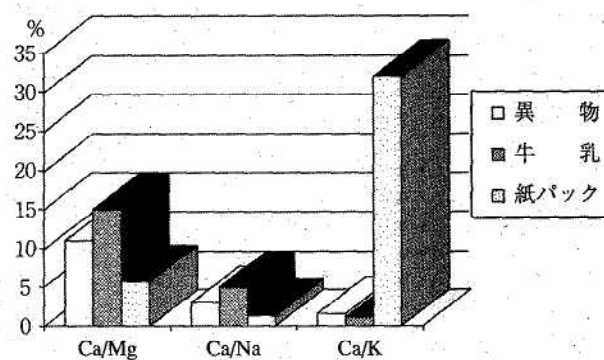


図2 元素比

表3 成分構成検査結果

検体名	無機成分 (濃度) mg/kg				無機成分 (構成比) %		
	Ca	Mg	Na	K	Ca/Mg	Ca/Na	Ca/K
異物	14,000	1,300	4,600	8,600	11	3.0	1.6
牛乳	1,600	110	320	1,400	15	5.0	1.1
紙パック	570	100	420	18	5.7	1.4	32

8 まとめ

これらの分析結果並びに管轄保健所の調査内容を踏まえ、生活衛生課はこの異物が牛乳由来の焦げであると判断し、製造業者に対し適切な指導が行われた。

OASISカートリッジを精製法に使用したフォトダイオードアレイ検出器付き HPLCによる食肉中の残留動物用医薬品の同時分析法の検討

A Study of Simultaneous Determination of Residual Veterinary Drugs in Meats after Cleanup with OASIS Cartridge by HPLC with Photo Diode Array Detector

石川 潔 高橋 紀世子 赤間 仁
大江 浩

Kiyoshi ISHIKAWA, Kiseko TAKAHASHI, Hitoshi AKAMA
Hiroshi OOE

キーワード：HPLC, 残留動物用医薬品, 同時分析, OASISカートリッジカラム
フォトダイオードアレイ検出器

Key words : HPLC, Residual Veterinary Drugs, Simultaneous Determination,
OASIS Cartridge Column, Photo Diode Array Detector

1 はじめに

平成13年1月現在食品衛生法により20種類の動物用医薬品の残留基準値と個別試験法が設定されている。動物用医薬品の同時分析法についてはすでに特徴ある方法が報告^{1)~3)}されているが、できるだけ多くの医薬品を簡便な操作で迅速に分析できる方法として堀江らの方法²⁾に準じ、メタリン酸：アセトニトリル：メタノール混合液を除蛋白抽出液に用い、OASISカートリッジカラムで妨害物の除去を行った後にフォトダイオードアレイ検出器付きHPLCで分析する方法を検討した。

2 方法

2.1 分析対象食品及び動物用医薬品

分析対象食品は豚肉(筋肉)、牛肉(筋肉)、鶏肉(筋肉)とした。

動物用医薬品としてキノキサリン-2-カルボン酸(QCA)、5-ヒドロキシ-チアベンダゾール(TBZm)、5-プロピルスルフォニル-1H-ベンズイミダゾール-2-アミン(ABZm)、チアベンダゾール(TBZ)、スルファジミジン(SDD)、フルベンダゾール(FBZ)、ゼラノール(ZER)、 α -トレンボロン(α -TB)、 β -トレンボロン(β -TB)、クロルテトラサイクリン(CTC)、オキシテトラサイクリン(OTC)、テトラサイクリン(TC)、オキソリン酸(OXA)、スルファモノメトキシシ(SMM)とした。

2.2 装置

HPLC：フューレットバグガード社 HP 1100シリーズ
検出器：フォトダイオードアレイ検出器
カラム：TSK-GEL ODS 80TS (4.6mm i.d. ×150mm)、東

ソー(株)

2.3 分析条件

HPLC条件については氏家ら³⁾の方法に準じた。測定波長は241nm(QCA, SMM, FBZ)、265nm(FBZ, OTC, SDD, OXA, ZER)、285nm(ABZm, CTC)、305nm(TBZ, QCA, FBZ, ZER, TBZm)、350nm(α 、 β -TB)を採用し、妨害ピークの少ない波長により定量することとした。また、ABZm, TBZ, OXAについては蛍光波長を採用し、励起波長280nm、蛍光波長325nmとした。

2.4 試薬

OASISカートリッジカラム：Waters OASIS HLB 60mg、標準原液：各動物用医薬品100 μ g/ml(メタノール溶液)、標準添加回収用標準溶液：CTC, OTC, SMMについてはそれぞれ5 μ g, 4 μ g, 2 μ g/ml、他の医薬品については1 μ g/mlアセトニトリル溶液とした。

3 結果

3.1 TSK-GEL ODS 80TS カラムによる検討動物用医薬品の分離

各動物用医薬品は35分以内で分離されたが、TCはSDDとリテンションタイムが完全に一致するので今回は検討の対象とは出来なかった。CTCはリーディングするため検量線の直線性が悪く回収率の検討のみにとどめ定量の対象にはしなかった。

3.2 標準品のOASISによる回収率

標準添加回収用標準溶液1mlを40℃で窒素パージして乾固後1.0%メタリン酸20mlに超音波処理して転溶する。メタノール5ml、精製水5mlで活性化したOASIS HLBカラムに負荷し、20mlで水洗してからメタノール10mlで溶

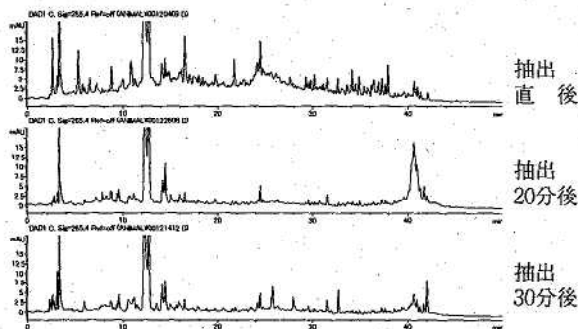


図1 静置時間によるクロマトグラムの変化

出した。溶出液を45℃で乾固しアセトニトリル/0.025M-リン酸二水素カリウム溶液 (25/75) 1 mlに溶解しHPLCに供した。

動物用医薬品はOASIS HLBカラムにほぼ完全に吸着し、メタノール10mlでほぼ完全に溶出された。

3.3 除蛋白・抽出液の検討

メタリン酸：アセトニトリル：メタノール系は除蛋白・抽出にすぐれている¹¹⁾ことから、メタリン酸濃度を0.25%とし、アセトニトリル、メタノールそれぞれの組成を変えて牛肉への標準添加回収率と除蛋白効果を検討した。0.25%メタリン酸：アセトニトリル：メタノール (60：20：20) でのクロマトグラムが妨害が比較的少なく、回収率も72%~96%と良好であった。

3.4 静置時間の検討

牛肉5gに対し、0.25%メタリン酸：アセトニトリル：メタノール (60：20：20) 系除蛋白・抽出溶液100mlを用いパイオトロンで60秒間抽出した後のクロマトグラムを検討した結果、静置時間によってクロマトグラム上の妨害物に大きな差がでることがわかった。図1に示したように抽出直後にろ過した場合、どの波長においてもクロマトグラム上の妨害が多かった。しかし、10分、20分、30分の静置により大部分の妨害物は除去された。また、静置時間による回収率の変化はOTCの場合を除き、20分までは安定した回収率を示しているが、30分ではやや低下する傾向がみられた。回収率とクロマトグラムの状況から静置時間は15分が適当であった。

3.5 除蛋白・抽出温度の検討

抽出温度のクロマトグラムと回収率に及ぼす影響は、4℃から10℃の低温であり静置時間を十分にとれば安定して高い回収率が得られた。

3.6 分析方法

今回検討した結果から、分析法を以下のように決定した。試料5gに4℃に冷却した0.25%メタリン酸：アセトニトリル：メタノール (60：20：20) 100mlで抽出する。15分間静置してからNo.5 Cのろ紙上に約2mmになるようにハイフローズーパーセルを湿式充填した桐山ロートで吸引ろ過する。ろ液を45℃で約25mlまで減圧濃縮する。これをメタノール5ml、精製水5mlで活性化したOASIS HLBカートリッジカラムに負荷し精製水20mlで洗浄し

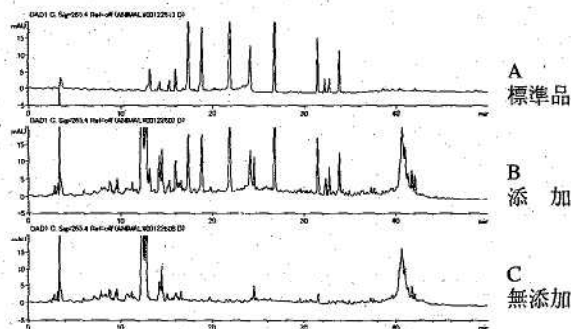


図2 動物用医薬品標準と牛肉への添加回収クロマトグラム

表1 牛肉、豚肉、鶏肉の添加回収率 (n=3)

	Added ($\mu\text{g}/5\text{g}$)	Beef		Pork		Chicken	
		AV	CV%	AV	CV%	AV	CV%
TBZm	1	72.2	6.7	88.8	5.4	74.8	1.3
ABZm	1	89.9	3.1	87.0	4.5	81.2	3.5
QCA	1	93.1	2.2	82.4	9.7	85.0	4.2
TBZ	1	94.9	2.8	90.1	2.2	79.2	4.0
SDD	1	86.9	6.4	76.1	3.2	76.0	2.2
FBZ	1	93.5	5.2	88.2	1.6	77.7	7.5
β -TB	1	77.1	4.8	79.5	4.4	81.2	7.7
α -TB	1	89.0	2.9	89.1	0.8	73.3	3.0
ZER	1	96.2	2.4	90.8	3.4	75.3	7.6
OXA	1	96.1	2.2	96.7	3.3	83.7	5.6
SMM	2	91.8	3.5	92.7	2.9	86.2	3.7
CTC	5	92.9	3.0	87.6	4.3	82.5	2.5
OTC	4	58.5	14.5	81.7	8.5	71.7	9.9

てからメタノール10mlで溶出する。溶出液は45℃で濃縮乾固しアセトニトリル/0.025M-リン酸二水素カリウム溶液 (25/75) 1 mlに溶解してHPLCに供する。図2に動物用医薬品標準と牛肉に対する添加回収クロマトグラムを示した。

3.7 牛肉、豚肉、鶏肉への添加回収率

表1に各食肉への標準添加回収率を示した。OTCを除き、いずれの試料についてもそれぞれの添加量において70%以上の良好な回収率が得られ、変動係数も8%以下の低い値で安定していた。

4 まとめ

本法による検出限界は設定基準値が低い β -TBとZERが0.002ppm、QCAが0.005ppmであり、他の9種の医薬品も設定残留基準値を十分に満足するものであり、11種類の一斉分析が可能となった。しかし、ZERとQCAは肉質によっては妨害と重なり定量下限値を満足できない場合があることから、今後HPLCカラムと移動相を変えるなどの検討が必要である。

参考文献

- 1) 石井理枝他, 食品衛生学会誌, 35, 173-179 (1994)
- 2) 堀江正一他, 食品衛生学会誌, 39, 383-389 (1998)
- 3) 氏家愛子他, 宮城県保健環境センター年報, 17, 74-78(1999)

残留農薬一斉分析法への対象農薬追加の検討

Application of Pesticides to The Simultaneous Determination of Pesticide Residue

菊地 秀夫*1 氏家 愛子 新目 眞弓*2
大江 浩

Hideo KIKUCHI, Aiko UJIIE, Mayumi ARATAME
Hiroshi OOE

1 はじめに

食品中の残留農薬については、食品衛生法で基準が設定されており、基準設定農薬は年々追加指定されている。平成13年2月26日の告示で新たに15農薬が追加され、残留基準設定農薬は214種となった。

理化学部では残留農薬の一斉分析法を開発し、分析法に改良を加えることにより対象農薬を増やしてきたが、GLP制度の導入もあり、検査には多くの労力と時間を要するものとなっている。迅速、かつ、効率的な検査を目的として、平成11年度にはガスクロマトグラフ（以下「GC」という。）測定と液体クロマトグラフ（以下「LC」という。）測定の前処理を同一とする分析法¹⁾を開発した。また、平成11年度に整備されたガスクロマトグラフ質量分析計（以下「GC/MSD」という。）を活用することにより、農薬の定性・定量の効率化を図った。

平成12年度は、平成11年度に開発した分析法をもとに新たに分析可能となる農薬を検討した。GC測定では宮城県内で使用量が多いものとCNP代替農薬として使用されているもの、LC測定ではGCで測定対象としていた農薬の中で測定が難しいものと本来がLC測定であるものを対象農薬とした。GC測定は農薬を検出した場合に農薬の確認も同時に可能であるGC/MSDで行った。

2 試薬・装置

2.1 試薬

試薬・有機溶媒：残留農薬試験用試薬及び有機溶媒
液体クロマトグラフ測定用または同等品

精製用ミニカラム：BOND ELUT SAX/PSA
(6 ml/1 g, Varian製)

農薬標準：標準品として入手できるもの

2.2 装置

粉碎器：松下電器製、MX-V100他

振とう器：ヤヨイ製、8-1-W、8-20-W他

遠心分離器：KUBOTA製、KN-45他

ロータリーエバポレータ：東京理化機械製

GC/MSD：Hewlett Packard製 HP6890, HP5973

*1 現 産業技術総合センター

*2 現 がんセンター

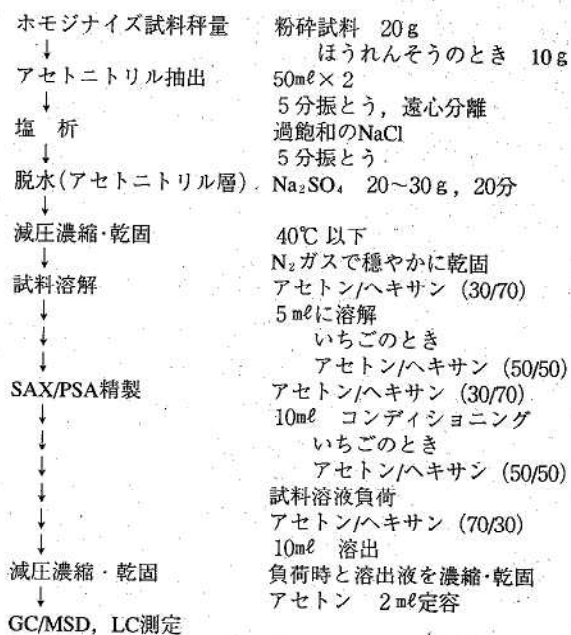
LC：島津製 LC-10, CRB-6A

検出器：蛍光検出器、フォトダイオードアレイ検出器

2.3 農薬及び標準溶液

検討を加えた農薬を以下に示す。

GC測定農薬としては、使用量の多い農薬でGC測定が可能と考えられるアセフェート、イソプロチオラン、エスプロカルブ、エディフェンホス、シメトリン、ヒメキサゾール、ピラゾスルフロンエチル、ピロキロン、プロベナゾール、プロポキスル、ペンスルフロンメチル、ホスメット、メタラキシル、メフェナセツト、モリネート、CNP代替農薬としてピフェノックス、ピリプチカルブ、ブタクロール、プレチラクロールを検討対象とした。LC対象農薬としてはアセタミプリド、アミトラス、イソプロカルブ、イプロジオン、イプロジオン代謝物、カプタホール、キャプタン、クロルピリホス、ジエトフェンカルブ、ジフェノコナゾール、シロマジン、トリアジメノール、トリフルミゾール、ピテルタノール、プロパモカル



1 ml メタノール置換 LC測定

残溶液 GC/MSD測定

図1 残留農薬一斉フロー

ブ、ミクロブタニルを検討対象とした。使用量は宮城県病害虫防除所の「植物防疫年報」によった。

農業標準品を溶解し、GC/MSD測定用には1000ppm濃度のアセトン溶液、LC測定用には100ppm濃度のアセトニトリルまたはメタノール溶液を調製し標準原液とした。検量線は、GC/MSDでは試料に起因する妨害があるため、標準原液を実試料を処理して得られたマトリックス溶液で希釈して作成した。LCでは妨害が少ないため標準原液をメタノールで希釈して検量線を作成した。

3 実 験

3.1 標準溶液による試験

検討対象とした農業について、最初に標準原液を希釈しGC/MSD測定とLC測定を行ない分析可能性を判断した。次に、分析可能となったGC測定検討農業について、SAX/PSA二層カラム精製における回収試験を行った。GC/MSDの測定は昨年と同じ条件で行った。LCの測定は既報²⁾と同じ条件であるが、蛍光検出器を用いるカーバメイト系農薬ポストカラムの前にフォトダイオードアレイ検出器を接続して農業を測定した。

3.2 実試料を用いた添加回収試験

定量が可能となった農業について、実際の試料に農業標準を添加し回収率を調べた。農業の分析フローは図1に示すとおり、昨年と同一であるが、試料により一部変更している。

4 結 果

4.1 標準溶液による試験

農業標準によるGC/MSD測定結果では、ヒメキサゾール、ペンシルフロメチル及びピラゾスルフロニエチルはGC内で熱分解を起こしているとみられ、本分析法に適用できなかった。ピリプチカルブとプロボキスルはピークが2本であった。定量可能と考えられた農業について、SAX/PSA二層カラム精製における回収試験を行った。二層カラムを30%アセトン/ヘキサン溶液10mlでコンディショニングを行い、標準の入った30%アセトン/ヘキサン溶液5mlを負荷し70%アセトン/ヘキサン10mlで溶出した。負荷時と溶出時の溶液を濃縮・乾固後アセトンで定容し回収率を求めた。回収試験の結果を表1に示す。アセフェートが一番低く、次にモリネートとプロベナゾールが低かったが、その他の農業はほぼ70%から120%の範囲内であった。変動係数はアセフェートとモリネートが大きかった。

農業標準によるLC測定結果では、アミトラズ、イソプロカルブ、カプタホール、トリアジメノール、トリフルミゾール及びプロパモカルブでピークがみられず本分析法に適用できなかった。アセタミプリドとジエトフェンカルブが測定波長245nm、ビテルタノールが測定波長257nmで保持時間が重ならない農業として分析可能な農業であった。アセタミプリドとビテルタノールはGC/MSDで測

表1 SAX/PSA精製時の回収率

単位：% (試料数：3)

農 業 名	RT(min)	平 均	標準偏差	変動係数
プロボキスル-1	6.31	120	14.0	11.7
アセフェート	8.30	37	11.7	32.0
モリネート	9.14	66	18.3	27.8
プロボキスル-2	9.82	108	8.0	7.4
ピロキロン	12.04	110	8.0	7.3
シメトリン	13.86	112	5.3	4.7
メクラキシル	14.20	112	5.3	4.7
エスプロカルブ	14.82	105	5.0	4.8
プロベナゾール	14.88	69	5.0	7.3
ブタクロール	18.21	113	5.8	5.1
イソプロチオラン	18.80	107	5.8	5.4
プレチラクロール	19.02	109	5.8	5.3
エディフェンホス	21.88	121	12.1	9.9
ピリプチカルブ-1	23.77	107	6.4	6.0
ホスメット	23.97	107	9.0	8.4
ピフェノックス	24.71	106	13.1	12.4
ピリプチカルブ-2	25.01	123	13.3	10.8
メフェナセット	25.52	117	11.0	9.4

定対象となっている農業であるが、回収率が悪い傾向にある農業である。

4.2 実試料を用いた添加回収試験結果

農業標準による検討結果をもとに、実試料を用いて農業標準による添加回収試験を行った。

GC/MSDの結果を表2に示す。プロベナゾールは回収率が低く変動係数も大きかったが、他の農業についてはほぼ70%から120%の範囲内であった。きゅうりでアセフェートの回収率は低かった。標準品による二層カラムでの添加回収試験で回収率が低かったアセフェート(きゅうりを除く)とモリネートの回収率は70%以上となった。これは共存する試料に起因する成分が影響していると考えられたが、理由は不明である。

LCの結果を表3に示す。70%から120%の回収率を示す結果も得られたが、ほうれんそう、いちご、大根(根)及び白菜では妨害成分の影響を受けており、回収率が高いかまたは定量できない結果となった。LCにより、カーバメイト系農薬と同時測定をする対象農業を増やすことは限界に近く、別のLC分析条件を検討するか、質量選択検出器を備えたLC/MSD測定を採用すべきと考えられる。対象農業の種類が多くなってきている現在、妨害成分を質量数で区別できるLC/MSD測定がより効率的であり整備が望まれる。

今回対象とした農業で、現行の農業分析に新たに追加が可能となった農業について、基準の設定状況を表4に示す。食品衛生法に基づく残留基準が設定されていない農業が多く、環境庁(現在環境省)長官が設定する登録残留基準では米に設定されている農業が多い。

表2 GC/MSDによる農薬標準の添加回収率

単位：％（試料数：3）

農薬名	ほうれんそう			きゅうり			いちご		
	平均	標準偏差	変動係数	平均	標準偏差	変動係数	平均	標準偏差	変動係数
プロボキスルー1	87.3	8.3	9.5	83.1	5.4	6.4	121.9	10.9	9.0
アセフェート	72.7	1.2	1.6	58.2	0.5	0.8	72.2	3.8	5.3
モリネート	88.7	1.2	1.3	92.6	1.9	2.1	77.8	4.0	5.1
プロボキスルー2	92.7	1.2	1.2	99.5	1.5	1.6	94.2	0.4	0.4
ピロキロン	97.3	1.2	1.2	93.0	0.9	1.0	85.3	0.6	0.8
シメトリン	96.7	1.2	1.2	99.4	1.1	1.1	90.2	1.5	1.7
メトラキシル	98.0	2.0	2.0	97.4	0.9	0.9	95.5	1.2	1.2
エスプロカルブ	100.7	3.1	3.0	99.8	1.6	1.6	93.9	0.2	0.2
プロベナゾール	58.0	10.0	17.2	53.1	5.4	10.2	89.2	2.7	3.1
ブタクロール	98.7	3.1	3.1	99.7	2.2	2.2	95.8	2.2	2.3
イソプロチオラン	98.7	3.1	3.1	98.1	2.6	2.6	90.4	3.6	3.9
プレチラクロール	98.0	3.5	3.5	99.8	1.4	1.4	91.4	2.3	2.5
エディフェンホス	95.3	6.1	6.4	97.6	3.9	4.0	89.4	3.5	3.9
ピリプチカルブ-1	96.0	6.0	6.3	92.1	3.7	4.0	73.4	4.2	5.7
ホスメット	92.0	9.2	10.0	93.3	5.1	5.5	87.5	4.5	5.2
ピフェノックス	93.3	10.1	10.8	93.3	5.7	6.1	80.8	5.1	6.3
メフェナセット	98.0	6.9	7.1	88.2	3.3	3.8	92.0	3.2	3.4
ピリプチカルブ-2	91.3	13.3	14.6	92.6	5.5	6.0	86.7	4.8	5.5

表3 LCによる農薬標準の添加回収率

単位：％

試料名	アセタミプリド	ジエトフェンカルブ	ピテルタノール
トマト	93.2	98.3	91.9
馬鈴薯	87.1	89.2	100.0
日本なし	100.2	116.9	96.2
ほうれんそう	150.2	171.6	63.9
いちご	90.7	106.3	-
だいこん(根)	75.1	491.2	259.1
白菜	-	-	-

注) トマトは3試料, 他は1試料での回収率を表す

表4 農薬の基準設定状況

農薬名	主な用途	登録保留基準 (環境庁長官)	残留基準 (食品規格)
アセフェート	殺虫剤	-	有
イソプロチオラン	殺虫剤, 殺菌剤等	有(米, 果実)	-
エスプロカルブ	除草剤	-	有
エディフェンホス	殺菌剤	-	有
ジエトフェンカルブ	殺菌剤	-	有
シメトリン	除草剤	有(米)	-
ピフェノックス	除草剤	有(米)	有
ピリプチカルブ	除草剤	有(米)	-
ピロキロン	殺菌剤	有(米)	-
ブタクロール	除草剤	-	有
プレチラクロール	除草剤	-	有
プロベナゾール	殺菌剤	有(米, 野菜)	-
プロボキスル	殺虫剤	有(米, 麦等)	-
ホスメット	殺虫剤	有(米, 果実等)	-
メトラキシル	殺菌剤	有(米, 果実等)	-
メフェナセット	除草剤	-	有
モリネート	除草剤	有(米)	-

注) 登録保留基準設定状況は、「農業登録保留基準ハンドブック(改訂3版)」化学工業日報社による。残留基準は2001年4月1日現在。

5 まとめ

昨年開発した残留農薬一斉分析法で分析可能となる農薬を調べた。農薬は、GC/MSD測定では宮城県内で使用実績の多いもの、CNP代替農薬として使用されているもの、LC測定では現行のGC測定対象のなかで測定が難しいものと本来がLC測定であるものを対象とした。

検討した結果、表4に示す17種の農薬について分析が可能であることがわかった。アセタミプリドとピテルタノールはGC/MSD測定に加えてLC測定も可能となり、分析可能な農薬数は101種となった。しかし、増加する基準設定農薬への対応が十分ではなく、GC/MSDの増設とLC/MSDの整備が必要と考えられる。

引用文献

- 1) 菊地秀夫 氏家愛子 新目真弓 大江浩：保健環境センター年報, 18, 70 (2000)
- 2) 氏家愛子 高橋紀世子 細矢義隆 伊藤孝一：保健環境センター年報, 17, 70 (1999)

農産物中の残留農薬検出事例

Detection of Pesticide Residue in Agricultural Product

新目 眞弓*¹ 菊地 秀夫*² 氏家 愛子
大江 浩

Mayumi ARATAME, Hideo KIKUCHI, Aiko UJIIE
Hiroshi OOE

1 はじめに

食品衛生法では、食品中の残留農薬の基準設定を2000年までに200農薬という当初の目標に従って平成4年に降逐次進めてきている。2001年3月現在、199農薬につき約130種の農産物ごとに残留基準値が定められており基準値の総数では約9,000にも上る。平成11年10月の告示により規格基準が一部改正され「告示法と同等以上の性能を有すると認められる試験法」が追加されたことで、基準の増加に対応すべく検討を重ねてきた多成分一斉分析法の意義もさらに高まった。

平成11年度からはガスクロマトグラフ質量分析計の導入、高速液体クロマトグラフとの前処理統一、精製の簡便化などの改良を加えおよそ100農薬の一斉分析を行ってきたが、今回はこの方法¹⁾により平成12年度に実施した分析の結果とその具体的な事例について報告する。

2 方 法

2.1 対象農産物

すべて県内で生産されたきゅうり、トマト、日本なし、馬鈴薯、ほうれん草、大根、白菜、いちごの計8農作物。

2.2 対象農薬

塩素系18農薬（9種の異性体および代謝物を含む）、リン系27農薬（1種の異性体を含む）、窒素系27農薬、ピレスロイド系13農薬、N-メチルカーバメート系14農薬（6種の代謝物を含む）の合計99農薬。

2.3 試験法

菊地らの方法による¹⁾

3 結果および考察

表1及び表2に示すとおり。残留基準値を超えたものはなかった。

表1 検出総括表

検査対象 農作物	検査試料数	対象農薬数		検出農薬数	
		基準値 有	基準値 無	基準値 有	基準値 無
大 根	5	42	29	1	0
ほうれん草	5	41	33	2	1
日本なし	5	57	24	1	1
ト マ ト	5	62	18	1	0
きゅうり	5	62	18	2	0
い ち ご	5	60	25	2	1
白 菜	5	48	30	0	0
馬 鈴 薯	5	58	20	0	0

表2 検出結果表

(単位: ppm)

検査対象 農作物	検出農薬	残 留 基準値	定 電 限 界	検出濃度	検出数/検体数
大 根	オキサミル	0.50	0.005	0.005~0.015	3/5 (60.0%)
	トリフルラリン	0.05	0.01	0.01	2/5 (40.0%)
ほうれん草	フェンバレレート	0.50	0.02	0.08	1/5 (20.0%)
	ジメトエート		0.02	0.08	1/5 (20.0%)
日本なし	カルバリル	1.0	0.005	0.46~0.90	4/5 (80.0%)
	キャプタン		0.005	0.01~0.05	4/5 (80.0%)
ト マ ト	アセタミプリド	5	0.01	0.15~0.72	3/5 (60.0%)
きゅうり	キャプタン	5.0	0.005	0.031	1/5 (20.0%)
	ディルドリン (含アルドリン)	0.02	0.005	0.006~0.007	2/5 (40.0%)
い ち ご	アセタミプリド	5	0.005	0.05~0.18	3/5 (60.0%)
	テブフェンピラド	1	0.02	0.08	1/5 (20.0%)
	ホステアゼート		0.02	0.03	1/5 (20.0%)

*1 現 がんセンター

*2 現 産業技術総合センター

3.1 日本なしでの農薬検出例

カルバリル及びキャプタンともに5検体中4検体と高い検出率を示した。そこで、『果皮部分』と食品衛生法で検体部位とされている【花おち、しん、果梗の基部を除去したもの】すなわち『果肉・果皮部分』とに分けて濃度を比較したところ、図1のようになった。

カルバリルはN-メチルカーバメート系の殺虫剤で日本なしでは、1.0ppmの残留基準が設定されている。一方、キャプタンは基準設定がないものの殺菌剤としてなしに対しては2か月間に最大9回にわたり散布される有機塩素系農薬である。ともに散布剤ということから『果皮部分』に農薬が偏在しているのではないかと推察されたが、実際この図のように『果肉・果皮部分』の濃度に比較して『果皮部分』にはカルバリルで約1.5倍～数倍程度、キャプタンで約10倍～数十倍の農薬が含まれていた。これは、共に残効性が高い農薬ではあるもののカルバリルの散布回数は4回までであるのに対しキャプタンは9回まで散布できること、カルバリルは収穫14日前までに散布を終了すべきところキャプタンは収穫7日前まで散布できることなどが起因しているものと思われる。

3.2 きゅうりでの農薬検出例

ディルドリンが5検体中2検体で検出され、濃度は0.006~0.007ppm（アルドリンを含む）であった。これもまた、検出頻度の高い事例のひとつである。

アルドリンは土壤中で酸化されディルドリンとして残留するため食品衛生法の残留基準値もディルドリンに含

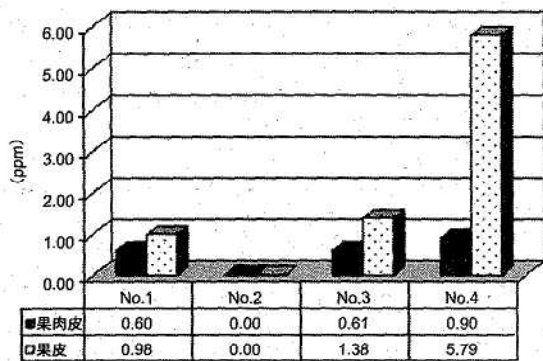
めて設定されているが、共に農薬としての登録は失効しており、1981年には化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律で第一種特定化学物質に指定され、すべての用途で製造及び使用が禁止されている。アルドリン、ディルドリン及びディルドリンの異性体であるエンドリンは、生産・出荷とも1975年には事実上停止している。しかし土壌残留性が高く使用停止になって25年余り経つ現在も農作物に吸収され可食部への残留が認められる。

4 ま と め

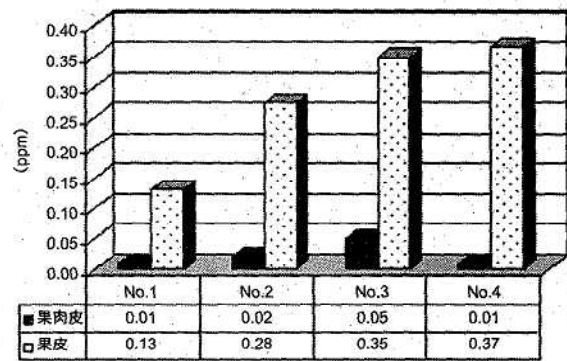
- 1) カルバリル、キャプタンの日本なし中への残留は部位および個体による偏りが大きく、農薬の散布方法による影響があるものと推察できる。
- 2) アルドリン、ディルドリンは国内での生産、出荷がすべて停止した1975年から25年経てもなお土壌中への残留があると思われ、きゅうり等農作物可食部への移行が認められることから、引き続きモニタリングしていく必要がある。
- 3) 農作物個々に使用頻度の高い農薬でも残留基準値の設定がなされておらず、実際に農作物中への残留が認められる。

参 考 文 献

- 1) 菊地秀夫ほか:宮城県保健環境センター年報, 18, 70 (2000)



(1) カルバリル



(2) キャプタン

図1 日本なしの残留農薬部位別濃度

医薬品の収去検査に伴う特異的事例

Peculiar Status on Administrative Examination of the Medicine

赤間 仁 高橋 紀世子 石川 潔
大江 浩

Hitoshi AKAMA, Kiseko TAKAHASHI, Kiyoshi ISHIKAWA
Hirosi OOE

1 はじめに

本県では、毎年、県内の医薬品製造施設に対しGMP査察を実施しており、対象施設製造の医薬品の収去検査も併せて実施しているところである。

今回、生薬製剤を製造する製造業者から収去した製品を、当部において検査したところ、主薬成分含量が製造承認内容と著しく異なる結果となった事例があったので報告する。

2 収去品の概要

製 品：生薬製剤
内容量：1包 (1.4g) × 30包
性 状：茶褐色・微粉末・特異臭
包 装：紙製・内装アルミコーティング

3 製品の主成分含量規格 (製造承認書)

本品は1包 (1.4g) を定量するとき、グリチルリチン酸17.8~33.0mgを含有する。

4 検査方法および結果等

4.1 承認内容に基づく定量試験

4.1.1 試験方法

サンプル一包 (1.4g) をとり、希エタノール70mLを加え15分間振とう抽出後、2500rpmで10分間遠心分離を行い、上澄み液をとり、さらに、残渣に希エタノール25mLを加え同様に操作し、それぞれの上澄み液を併せ、減圧留去する。

精製水50mLに溶解し、分液ロート中で酢酸エチル50mLを加え振とう後、水層を減圧留去する。

溶離液で100mLに定容し、0.45 μ mメンブランフィルターでろ過後HPLCで試験を行う。

標準品は日本薬局方標準品を用い、10.0mgを精秤しメタノールに溶解して、100mLに定容後HPLCで試験を行う。

4.1.2 HPLC条件等

HPLC：Hewlett Packard社製 HP-1100シリーズ
注入量：10 μ L
グリチルリチン酸保持時間：23min
カラム：TSKgelODS-80 (内径4.6mm, 長さ150mm)

カラムオープン：40℃

検出器：紫外外部吸光度計 (測定波長：254nm)

移動相：10mMテトラ-n-アミルアンモニウムブロミド (TAA) を含む水/アセトニトリル (52/48) pH6.0

4.2 検査結果

表1 当部の定量結果 (単位：mg/包)

	Sample1	Sample2	Sample3	平均値	標準偏差	CV%
1回目	5.89	6.62	8.14	6.88	1.148	16.7

5 検査結果の確認と検証

5.1 再試験

当部の検査結果 (表1) が承認の規格の範囲 (前記3) を逸脱したため、実験計画を再確認しつつ再試験を行ったが結果は同じ (表2) であった。

表2 再試験の定量結果 (単位：mg/包)

	Sample1	Sample2	Sample3	平均値	標準偏差	CV%
再試験	8.77	8.60	5.73	7.70	1.708	22.2

1回目 (表1) と再試験 (表2) を合わせて算出した平均値・標準偏差・変動係数は (表3) のとおりである。

表3 1回目・再試験の定量結果総表

平均値 (mg) / 包	標準偏差	CV%
7.29	1.376	18.9

5.2 自主検査結果との比較

製造者の自主検査結果 (表4) との比較を行ったところ、当部の検査結果は自主検査結果の約3分の1であった。

表4 自主検査結果 (単位：mg/包)

	Sample1	Sample2	Sample3	平均値	標準偏差	CV%
Lot.A	20.94	21.25	21.47	21.22	0.2663	1.25
Lot.B	32.38	32.58	32.38	32.45	0.1155	0.356
Lot.C	22.44	22.10	22.68	22.41	0.2914	1.30

また、サンプルLot.A・B・Cの平均値は25.4mgであった。(表5)

表5 3 Lot.の総表

平均値 (mg) /包	標準偏差	CV%
25.4	5.345	21.1

5.3 主薬成分の回収状況

本試験方法(4.1.1)による水層の回収率を確認したところ、回収率は3回平均値で76.4%、変動係数は3.88%であった。また、酢酸エチル層での回収率は参考値ではあるが15.0%であった。(表6)

表6 標準品添加回収率 (数値は面積)

	水層回収率	酢酸エチル層回収率
STD 1	79.8	15.0
STD 2	75.3	-
STD 3	74.2	-
平均値	76.4	-
標準偏差	2.97	-
CV%	3.88	-

5.4 分包重量の確認

4.1の結果が、当該収去品固有のものである可能性もあるため、一包あたりの分包重量を秤量したところ、平均分包重量は1.3283g(表7)であり、表示の1.4gに満たなかったものの、定量結果に影響を及ぼすような大きな重量の誤差はなかった。

表7 試料一包中の重量変動 (単位:g/包)

試料	全体重量	内容重量
Sample 1	1.9063	1.1984
Sample 2	2.0490	1.3643
Sample 3	2.1130	1.4314
Sample 4	2.0536	1.3612
Sample 5	1.9859	1.2861
平均値	2.0216	1.3283
標準偏差	0.07858	0.08897
CV%	3.89	6.70

5.5 配合量からの換算値

主薬の単品の成分含有量の規定を日本薬局方で確認したところ、「その乾燥物に対し、グリチルリチン酸2.5%以上含む」とあり、また、同解説書¹⁾には含有量の幅として「成分としておよそ3~6%を含む。」とあったので、その範囲内での換算を行った。(表8)

当該医薬品1包あたりの主薬の配合重量は承認の配合割合から換算すると1包あたり約0.27gであり、これを局方の成分含有量にしてみると、0.00675g(6.75mg)以上となる。

表8 局方換算値

	1日量	換算値	1包量	換算値
2.5%換算値	0.80g	20.0mg	0.27g	6.75mg
3%換算値		24.0mg		8.10mg
6%換算値		48.0mg		16.2mg

局方で規定する含有量の換算値と結果を比較して見ると、(表9)のとおり、自主検査結果の値は日本薬局方換算値の1日量の範囲に入り、当部の検査結果は同換算値である一包量の範囲内であったため、承認書の定量方法に誤りがある可能性が思料された。

このことから、承認書全体の内容の突き合わせを行ったところ、製品の規格に対応する試料の採取量に誤りがあることが推定された。

表9 承認書と結果の比較 (単位:mg)

日本薬局方換算値	1包量	1日量
	6.75~16.2	20.0~48.0
承認書	17.8~33.0	
自主検査結果	25.36	
検査結果	7.29	

4 結果と考察

今回の事例は、薬務課の調査により一部変更承認申請時の誤りであることが判明し、効能や安全性そのものに問題はないことから、再度一部変更承認申請の手続きを行うよう指導がなされたが、以下のような問題点が洗い出された。

- ・製造者が、一部変更承認申請書の内容を十分精査せずに提出したこと。
- ・一部変更承認申請の際に記載事項に不合理があったことを、審査する側も認識できなかったこと。
- ・製造者の自主検査が、承認内容に従って実施されていなかったこと。
- ・過去に、当該製品について収去検査を実施していなかったこと。

などがあげられるが、医薬品の安全性を確保するという点で、行政の試験検査機関が収去検査を実施することの必要性を改めて認識させられた一つの事例ではないだろうか。

参考文献

- 1) 東京廣川書店：第十三改正日本薬局方解説書1996

平成12年度における理化学検査結果

Test Results for Official Inspection of Chemical Substances Containing in Foods, Food Containers, Household Articles, Drugs and Other Products in 2000

理化学部

Department of Chemical Pollution

平成12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9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	3	100					3
新堀・出来川地区	5	100					5
二迫地区	33	36	58	63	1	1	92
合計	41	41	58	58	1	1	100

表2 ビスフェノールA検査結果

品名	検体数	材質試験 (ppm)	溶出試験 (ppb)			
			水		4%酢酸	n-ヘプタン
			60℃・30分	95℃・30分	60℃・30分	25℃・60分
ほ乳瓶	8	10~28	-	<1.0~1.3	-	-
保存容器(大)	1	4.1	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
保存容器(小)	1	4.4	-	-	<1.0	-
ベビー用食器	1	99	<1.0	-	<1.0	-
基準値(総計)	フェノール ビスフェノールA p-tertブチルフェノール	500ppm以下	2.5ppm以下	2.5ppm以下	2.5ppm以下	2.5ppm以下

表3 残留動物用医薬品検査結果

単位: µg/g

検査品名	検査件数		動物用医薬品						
			TBZ, TBZm の和	ABZm	SDD	FBZ	α-TB	β-TB	ZRN
豚肉	5	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	<0.005
牛肉	5	基準値	0.1	0.1	0.1	-	-	0.002	0.002
		濃度	<0.01	<0.01	<0.01	<0.005	<0.002	<0.002	-
鶏肉	5	基準値	-	0.1	0.1	0.2	-	-	-
		濃度	<0.01	<0.01	<0.01	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
鶏卵	10	基準値	-	-	-	0.4	-	-	-
		濃度	-	-	-	<0.04	<0.02	<0.02	<0.02
総計	25	検出率	0/15	0/15	0/15	0/25	0/25	0/25	0/20

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, α-TB: α-トレンボロン, β-TB: β-トレンボロン, ZRN: セラノール

表4 一酸化炭素検査結果

単位：μg/kg

検体名	検体数	使用の判断基準	一酸化炭素	
			結果	超過率
冷凍マグロ (パチマグロ, 本マグロ)	6	0日目:200以上 且つ 2日目:0日目の値が顕著に減	結果	14~244*
			超過率	0/6
冷凍ブリ	1	0日目:350以上	結果	32
			超過率	0/1

注) 1. *印:血合いの部分が多く, 2日目の濃度が微増したため使用していないと判断されたもの。
2. 定量下限値:2 μg/kg

表5 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	アフラトキシン(4種類)
スズキ	5	結果	0.011~0.019	0.13~0.23			
		検出率					
カキ	9	結果			0.04~0.14	<0.01~0.04	
		検出率			9/9	6/9	
ピーナッツ	4	結果					<0.01
カシューナッツ	1	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6 貝毒検査結果

単位:MU/g

検体名	検体数		検査項目	
			基準値	結果
				麻痺性貝毒
アサリ	9	基準値	≤4	≤0.05
		結果	<1.91	<0.05
ホタテ	6	結果	<1.91	<0.05~0.1
		検出率	0/6	1/6
カキ	8	結果	<1.91	<0.05
		検出率	0/8	0/8
赤貝	1	結果	<1.91	<0.05
		検出率	0/1	0/1
合計	24	検出率	0/24	1/24

表7 医薬品等検査結果

検査品目	検体数	検査対象項目	総項目数	不適件数
外用薬	1	リドカイン	1	0
		崩壊度試験	1	0
内服薬	1	一硝酸イソソルビド	1	0
		グリチルリチン酸	1	1
造影カテーテル	1	外観試験	1	0
		溶出物試験	4	0
合計	4		9	1

表8 家庭用品検査結果

検査品目	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	2
不適繊維製品(原因追及調査)	8	ホルムアルデヒド	15	4
合計	48		55	6

表9 食品中の残留農薬分析結果

検査項目		定量限界 ppm	検査品目及び検査体数									
農薬名	種別		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	
BHC	Cl	0.005	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DDT	Cl	0.005	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
EPN	P	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
EPTC	N	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
アクリナトリン	Pv	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
アセタミプリド	N	0.1	ND	ND~0.72	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.18
アミトラズ	N	0.01					ND					
アラクロール	N	0.005	ND	ND	ND	ND		ND		ND		ND
アルジカルブ	NMC	0.005	ND	ND	ND	ND		ND		ND		ND
アルドリン	Cl	0.005	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
イソフェンホス	P	0.002	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エチオフェンカルブ	NMC	0.005	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エトプロホス	P	0.005	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エトリムホス	P	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エンドリン	Cl	0.005	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
オキサミル	NMC	0.005	ND	ND	ND	ND	ND~0.015	ND		ND		ND
カズサホス	P	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
カルバリル	NMC	0.005	ND	ND	ND~0.90	ND		ND		ND		ND
キナルホス	P	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
キノメチオネート	N	0.01										ND
キャプタン	Cl	0.005	ND~0.031		ND~0.05	ND					ND	ND
クロルピリホス	P	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロルフェナピル	Cl	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロルフェンピホス	P	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロルプロファミ	N	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロルベンジレート	Cl	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ジエトフェンカルブ	N	0.01	ND	ND	ND	ND	ND					ND
ジクロフルアニド	Cl	0.01	ND	ND	ND	ND					ND	ND
ジクロロホス (DDVP)	P	0.01	ND	ND	ND		ND	ND		ND		ND
ジコホール	Cl	0.01	ND	ND	ND	ND					ND	ND
シハロトリン	Pv	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シフルトリン	Pv	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シプロコナゾール	N	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
シベルメトリン	Pv	0.04	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ジメトエート	P	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.08		ND		ND
ダイアジノン	P	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
チオベンカルブ	N	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
チオメトン	P	0.01			ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
デイルドリ(含アルドリ)	Cl	0.005	ND~0.007	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
テブコナゾール	N	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
テブフェンピラド	N	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.08
テフルトリン	N	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
テルタメトリン	Pv	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
トラロメトリン	Pv	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
トリアジメノール	N	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
トリフルラリン	Cl	0.005	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.01		ND		ND
トルクロホスメチル	P	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
バクプロトラゾール	N	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
バラチオン	P	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
バラチオンメチル	P	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ピテルタノール	N	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ピフェントリン	Pv	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ピラクロホス	P	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ピリダベン	N	0.04	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ピリフェノックス	Cl	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ピリプロキシフェン	N	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ピリミカーブ	NMC	0.005	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ピリミホスメチル	P	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ピレトリン	Pv	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
フェナリメル	N	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
フェニトロチオン(MEP)	P	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.01		ND		ND
フェノブカルブ	NMC	0.005	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
フェンスルホチオン	P	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
フェンチオン(MPP)	P	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
フェントエート(PAP)	P	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
フェンバレレート	Pv	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.08		ND		ND
フタミホス	P	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
フルジオキシソール	N	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
フルシトリネート	Pv	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
フルシラゾール	N	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
フルトラニル	N	0.025	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
フルバリネート	Pv	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
プロチオホス	P	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ベルメトリン	Pv	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ベンダイオカルブ	NMC	0.005	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ベンダイメタリン	N	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ホスチアゼート	P	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.03
マラチオン	P	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
マイクロブタニル	N	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
メタミドホス	P	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
メチオカルブ	NMC	0.004	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
メトラクロール	N	0.005	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
メトリブジン	N	0.01	ND	ND	ND	ND	ND					ND
メプロニル	N	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
レナシル	N	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
検査検体数			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
検査項目数			81	80	83	79	73	75	80	81		
総項目数			405	400	415	395	365	375	400	405		

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

平成12年度水道水源中のクリプトスポリジウム検査結果

Determination and Survey of Water Supply Detection of Cryptosporidium Oocysts

葛岡 勝悦*1 佐々木 ひとえ 泉澤 啓
佐藤 真貴子 佐藤 好克 嵯峨 京時*2

Shoetsu KUZUOKA, Hitoe SASAKI, Kei IZUMISAWA
Makiko SATO, Yoshikatsu SATO, Kyoji SAGA

キーワード：水道水，水源，河川，クリプトスポリジウム

Key word：Tap water, Water Supply, Rivers, Cryptosporidium

1 はじめに

平成8年、埼玉県越生町において水道水中にクリプトスポリジウムのオーシストが混入し、下痢患者が多数発生する事件があった。この事件が発端となり、厚生省では平成10年より水道水中のクリプトスポリジウムオーシストの検査を行うことになった。本県においては平成10年度より水道水の水源となる河川を12ヶ所設定して検査を行ったので、その結果を報告する。

2 検査方法

厚生省から通知があった、水道におけるクリプトスポリジウム暫定対策指針「水道に関するクリプトスポリジウムのオーシストの検出のための暫定的な試験法」の改正後の方法に従って検査を行った。また、採水した検体については指標菌でもある大腸菌、大腸菌群についてもMUG-MMO法とクロムアガーを用いて検査を行った。

2.1 濃縮方法

メンブランフィルター吸引ろ過-アセトン溶解法

シヨ糖浮遊法

2.2 染色方法

間接蛍光抗体法

脱水・封入・プレバレート作製

2.3 大腸菌・大腸菌群

MUG-MMO法・クロムアガー

3 採水場所

県内主要河川の内、水道水の水源として利用されている7河川12ヶ所を定点として3年間連続して調査を行った。今年は3年目で12ヶ所を5月から6月と12月の2回にわたり調査した。なお、採水地点は表1と地図上に示した。

*1 現 瀬峰病院 *2 現 原子力センター

表1 採水場所

No.	河川名	採水場所
①	白石川	宮城県企業局仙塩南広域水道南部山浄水場七ヶ宿ダム取水口
②		柴田大橋流心
③	阿武隈川	角田橋流心
④	吉田川	魚坂橋流心
⑤		志田橋流心
⑥	鳴瀬川	松島町二子屋浄水場取水口付近
⑦		宮城県企業局大崎広域水道麓山浄水場取水口付近門沢(漆沢ダム)
⑧	迫川	三迫川洞萬橋流心
⑨		もぐり橋流心
⑩	北上川	登木大橋流心
⑪	旧北上川	神取橋流心
⑫	江合川	清水開門流心

4 結果

4.1 クリプトスポリジウムのオーシストの検査

クリプトスポリジウムのオーシストは5月から6月における調査及び12月での調査では全ての箇所で見出されなかった。

4.2 ジアルジアのシストの検査

ジアルジアのシストは5月から6月における調査及び12月での調査では全ての箇所で見出されなかった。

4.3 大腸菌・大腸菌群

大腸菌群は12ヶ所すべての調査地点で5月から6月の調査で見出された。12月の調査では、七ヶ宿ダム以外の11カ所で見出された。大腸菌は5月から6月における調査では12ヶ所中、漆沢ダム、七ヶ宿ダム及び洞萬橋以外の9カ所で見出された。11月から12月における調査でも12ヶ所中、七ヶ宿ダム及び洞萬橋以外の10ヶ所から見出された。

5 考察

クリプトスポリジウムのオーシストの検査は、県の水系感染症事業として平成10年から行っている調査である。今回の調査では、クリプトスポリジウムのオーシスト及びジアルジアのシストは見出されなかった。しかし、平成10年の検査では原水11カ所中クリプトスポリジウムの

オーシストが1カ所から検出され、同じく平成11年度の検査では原水12カ所中クリプトスポリジウムのオーシストが1カ所から、ジアルジアのシストが2カ所から検出されている。また、大腸菌群及び大腸菌は多くの地点で

検出されている。

これまでの結果から今後も浄水処理の強化と濁度管理の徹底が必要と考えられる。

表2 原水の検査結果 (平成12年5月から6月)

(個/10ℓ)

	細菌検査		透視度	ろ紙枚数	標本枚数	クリプトスポリジウム オーシスト	ジアルジア シスト
	大腸菌群	大腸菌					
七ヶ宿ダム	陽性	陰性	50cm以上	2	2	検出せず	検出せず
柴田大橋	陽性	陽性	50cm以上	3	3	検出せず	検出せず
角田橋	陽性	陽性	50cm以上	3	3	検出せず	検出せず
魚坂橋	陽性	陽性	50cm以上	4	4	検出せず	検出せず
二子屋	陽性	陽性	50cm以上	4	4	検出せず	検出せず
志田橋	陽性	陽性	50cm以上	2	2	検出せず	検出せず
漆沢ダム	陽性	陰性	50cm以上	1	1	検出せず	検出せず
神取橋	陽性	陽性	50cm以上	4	4	検出せず	検出せず
洞萬橋	陽性	陰性	50cm以上	1	1	検出せず	検出せず
もぐり橋	陽性	陽性	50cm以上	4	4	検出せず	検出せず
登米大橋	陽性	陽性	50cm以上	3	3	検出せず	検出せず
清水開門	陽性	陽性	50cm以上	3	3	検出せず	検出せず

表3 原水の検査結果 (平成12年12月)

(個/10ℓ)

	細菌検査		透視度	ろ紙枚数	標本枚数	クリプトスポリジウム オーシスト	ジアルジア シスト
	大腸菌群	大腸菌					
七ヶ宿ダム	陰性	陰性	50cm以上	2	2	検出せず	検出せず
柴田大橋	陽性	陽性	50cm以上	2	2	検出せず	検出せず
角田橋	陽性	陽性	50cm以上	3	3	検出せず	検出せず
魚坂橋	陽性	陽性	50cm以上	2	2	検出せず	検出せず
二子屋	陽性	陽性	50cm以上	3	3	検出せず	検出せず
志田橋	陽性	陽性	50cm以上	2	2	検出せず	検出せず
漆沢ダム	陽性	陽性	50cm以上	2	2	検出せず	検出せず
神取橋	陽性	陽性	50cm以上	4	4	検出せず	検出せず
洞萬橋	陽性	陰性	50cm以上	1	1	検出せず	検出せず
もぐり橋	陽性	陽性	50cm以上	3	3	検出せず	検出せず
登米大橋	陽性	陽性	50cm以上	3	3	検出せず	検出せず
清水開門	陽性	陽性	50cm以上	2	2	検出せず	検出せず

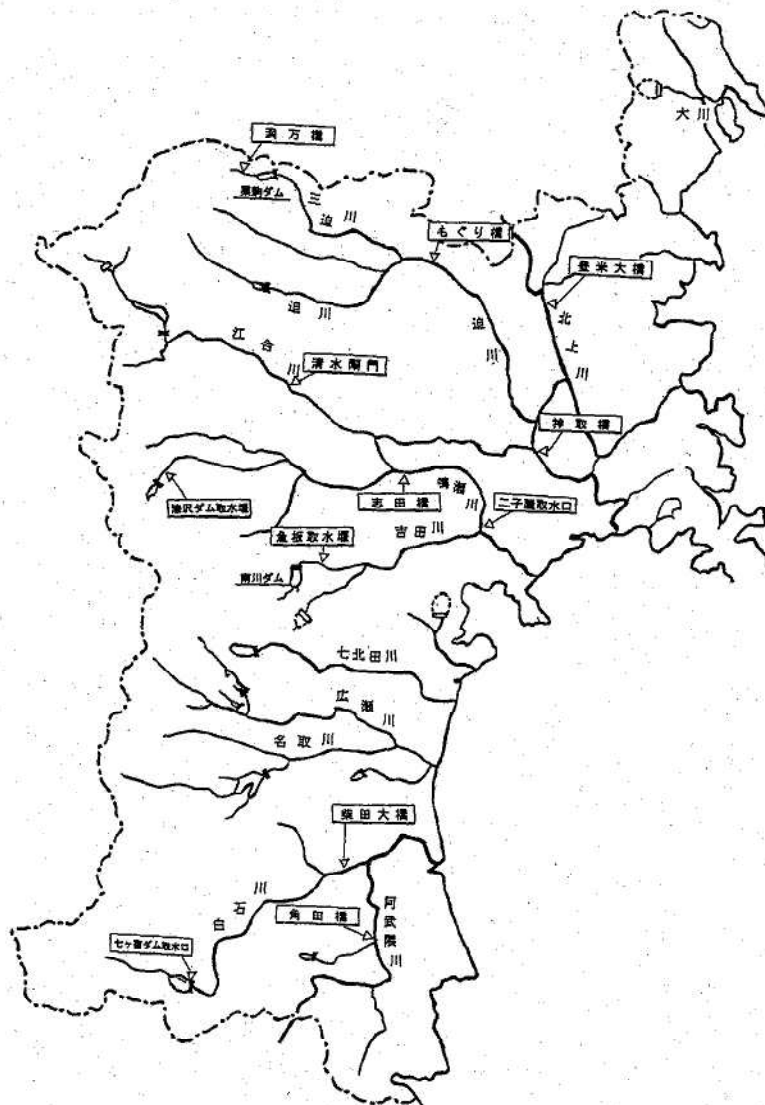


図1 平成12年度水道水源実態調査採取地点図

廃棄物最終処分場におけるフタル酸エステル類の調査

The Survey of Phthalate Esters on the Landfill Site

佐藤 真貴子 佐々木 ひとえ 泉澤 啓
 佐藤 好克 加藤 謙一 浦山 清*¹
 葛岡 勝悦*² 嵯峨 京時*³

Makiko SATO, Hitoë SASAKI, Kei IZUMISAWA
 Yoshikatsu SATO, Ken-ichi KATO, Kiyoshi URAYAMA
 Shoetsu KUZUOKA Kyoji SAGA

1 はじめに

外因性内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)による環境汚染が危惧され、環境庁では平成10年にSPEED'98を策定し67物質について重点的に汚染実態調査、影響等の調査研究を開始した。当センターではプロジェクト研究として平成10年度から環境ホルモンの疑いのある数種のフタル酸エステル類の調査研究に取り組み、廃棄物最終処分場排水等についての調査結果がまとまったので報告する。

2 方法

2.1 前処理

器具類はすべてアセトン、ヘキサン洗浄後使用直前に200℃で2時間以上加熱した。塩化ナトリウムは700℃で3時間加熱し、さらに使用直前に200℃で2時間以上加熱した。

2.2 操作法

環境庁暫定マニュアル版(平成10年)を参考にできるだけ簡便化した。概略を図1に示した。抽出溶媒のヘキサンは測定毎に新しいものを開封した。

分析フロー	GCD条件	
試料 95ml	カラム HP-5 30m 0.25mm 0.25μm	
↓塩化ナトリウム10g	カラム温度 100℃(2分)~20℃/分~270℃(10分)	
ヘキサン2ml抽出	注入温度 230℃	
↓	検出器温度 280℃	
ヘキサン層	注入量 1μl, スプリットレス	
GCD測定	検出法 SIM	
GCD: HP G1800A	定量イオン	確認イオン
	DEP 149m/z	177m/z
	DIBP 149m/z	223m/z
	DBP 149m/z	223m/z
	DHPp 149m/z	265m/z
	DEHP 149m/z	167m/z

図1 分析法フロー

2.3 対象

測定項目はフタル酸ジエチル (DEP), フタル酸ジブチル (DBP), フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP), フタル酸ジイソブチル (DIBP), フタル酸ジヘプチル (DHPp) の5物質とした。

*1 現 環境対策課 *2 現 瀬峰病院
 *3 現 原子力センター

最終処分場の採水は、平成11年7月~8月に一般廃棄物11施設、産業廃棄物7施設、平成12年7月~8月にそれぞれ11施設、8施設で実施し、浸透水、放流水等を、可能なところは中間処理水や原水を採取した。

3 結果

測定対象物質 1pgのGCD3回注入の変動係数は6.3~20.1%であった。ブランク値としてのヘキサン中濃度を表1に示した。DBPが高い値で検出され、日変動も大きかった。トラベルブランクはヘキサン中のブランク値と同程度かそれ以下だった。これらからDBPのGCD定量下限値は15μg/l, 他は1μg/lとし、分析法の定量下限値はDBPは0.3μg/l, 他は0.1μg/lとした。

添加回収試験は100μg/l, 500μg/l, 1,000μg/l添加でそれぞれDEPが81%, 81%, 106%, DIBPが78%, 98%, 102%, DBPが79%, 103%, 95%, DEHPが58%, 99%, 62%であった(それぞれn=3, 2, 2)。

表1 ヘキサン溶媒のブランク値 単位: μg/l

測定日	n	DEP	DIBP	DBP	DHPp	DEHP
7.13	範囲	0.3-0.7	nd-0.2	2.2-4.2	nd-0.3	0.3-0.6
	平均	0.47	0.12	3.20	0.10	0.47
	標準偏差	0.163	0.075	0.792	0.155	0.121
8.9	範囲	nd-0.2	nd-0.1	1.3-3.1	nd	nd-0.5
	平均	0.075	0.025	2.375	nd	0.15
	標準偏差	0.0957	0.0500	0.8139		0.2380
8.10	範囲	nd-0.2	nd-0.1	4.9-6.1	nd	nd-0.4
	平均	0.1	0.025	5.75	nd	0.125
	標準偏差	0.0816	0.0500	0.5745		0.1893
8.23	範囲	nd-0.1	nd-0.1	11.3-15.5	nd	0.2-0.5
	平均	0.075	0.05	13.125	nd	0.3
	標準偏差	0.0500	0.0577	1.8482		0.1414
8.24	範囲	nd-0.1	nd-0.1	7.4-11.6	nd	nd-0.2
	平均	0.075	0.05	10.125	nd	0.1
	標準偏差	0.0500	0.0577	1.8644		0.1155
8.30	範囲	nd	nd-1.9	0.3-2.4	nd	0.4-1.3
	平均	nd	0.475	0.85	nd	0.675
	標準偏差		0.9500	1.0344		0.4193
8.31	範囲	nd	nd	0.2-0.4	nd-0.6	0.4-0.7
	平均	nd	nd	0.3	0.15	0.575
	標準偏差			0.0816	0.3000	0.1500
全体	範囲	nd-0.7	nd-1.9	0.2-15.5	nd-0.6	nd-1.3
	平均	0.137	0.107	4.977	0.040	0.350
	標準偏差	0.1903	0.3443	4.570	0.1303	0.2862

一般廃棄物最終処分場の調査結果を表2に示した。22施設32件中、7施設(31.8%)7件からフタル酸エステル類を検出した。DEPが1件(0.76 $\mu\text{g}/\ell$)、DBPが7件(0.33~16 $\mu\text{g}/\ell$)、DEHPが2件(1.1~2.7 $\mu\text{g}/\ell$)で、DBPの検出率が21.9%と高かった。DIBP、DHPpは検出しなかった。

産業廃棄物最終処分場の調査結果を表3に示した。15施設20件中、13施設(86.7%)16件からフタル酸エステル類を検出した。DEP4件(0.28~5.7 $\mu\text{g}/\ell$)、DIBP3件(0.11~3.7 $\mu\text{g}/\ell$)、DBP13件(0.33~75 $\mu\text{g}/\ell$)、DEHP12件(0.10~67 $\mu\text{g}/\ell$)で、検出率はそれぞれ20.0%、15.0%、65.0%、60.0%とDBP、DEHPの検出率が高かった。DHPpは検出しなかった。

4 考 察

測定対象のフタル酸エステル類は、一般廃棄物最終処分場より産業廃棄物最終処分場の方が検出率が高く濃度も高かった。最高濃度はDEPが5.7 $\mu\text{g}/\ell$ 、DIBPが3.7 $\mu\text{g}/\ell$ 、DBPが47 $\mu\text{g}/\ell$ 、DEHPが67 $\mu\text{g}/\ell$ であった。検出率の高かったDBP、DEHPの濃度と埋立年数、埋立済み容量との相関は見られなかった。

今回の調査では、廃棄物最終処分場からフタル酸エステル類が微量ながら環境中へ流出していることがわかったが、排水濃度等から見ると公共用水域への負荷量は小さいと考えられた。

表2 一般廃棄物最終処分場調査結果

単位: $\mu\text{g}/\ell$

処分場	埋立開始年	主 埋 立 品	採水場所	DEP	DIBP	DBP	DHPp	DEHP	調査年度
A	H8	焼 却 残 渣	処 理 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
B	H7	焼却残さ・し尿汚泥	原 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
			放 流 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
C2*	S48	不燃物・焼却残さ	原 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
			浸 出 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
C	H11	不燃物・焼却残さ	放 流 水	<0.1	<0.1	16	<0.1	<0.1	H12
			原 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
D	S54	焼却残さ・プラスチック	放 流 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
			原 水	0.76	<0.1	1.5	<0.1	<0.1	H12
E	S61	焼却残さ・破砕残さ	放 流 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
			原 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
F	H11	焼 却 残 渣	放 流 水	<0.1	<0.1	0.33	<0.1	<0.1	H12
			原 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
G	H7	焼却残さ・不燃物	放 流 水	<0.1	<0.1	0.35	<0.1	<0.1	H12
			原 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
H*	S45	不燃物・土砂	浸 出 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
			原 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
I	H1	不燃物・焼却残さ	処 理 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
			原 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
J	S46	不燃物	放 流 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
			原 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
K	H6	不燃物	浸 出 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
			原 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
J	S46	不燃物	浸 出 水	<0.5	<0.5	1.6	<0.5	<0.5	H11
			原 水	<0.5	<0.5	3.4	<0.5	2.7	H11
C2	S48	不燃物・焼却残さ	浸 出 水	<0.5	<0.5	3.4	<0.5	2.7	H11
			原 水	<0.5	<0.5	3.8	<0.5	1.1	H11
L	H1	焼却残さ・不燃物	放 流 水	<0.5	<0.5	3.8	<0.5	1.1	H11
			原 水	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	H11
H*	S45	不燃物・土砂	浸 出 水	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	H11
			原 水	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	H11
M	H8	焼 却 残 渣	放 流 水	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	H11
			原 水	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	H11
N	S63	焼却残さ・不燃物	放 流 水	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	H11
			原 水	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	H11
O	H7	焼却残さ・不燃物	放 流 水	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	H11
			原 水	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	H11
P	S41	焼却残さ・不燃物	浸 出 水	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	H11
			原 水	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	H11
Q	S58	焼却残さ・不燃物	浸 出 水	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	H11
			原 水	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	H11
R	S61	焼 却 灰	放 流 水	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	H11
			原 水	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	H11
S	H8	焼 却 灰	放 流 水	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	H11
			原 水	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	H11

*:調査時埋立完了

表3 産業廃棄物最終処分場調査結果

単位: $\mu\text{g}/\ell$

処分場	埋立開始年	種 類	主 埋 立 物	採水場所	DEP	DIBP	DBP	DHPp	DEHP	調査年度
T	S62	安定型	建 設 廃 材	浸 透 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	0.10	H12
U	H5	安定型	安 定 5 品 目	浸 透 水	<0.1	<0.1	0.68	<0.1	<0.1	H12
				施 設 外 水	0.28	0.11	1.1	<0.1	0.13	H12
				放 流 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	1.1	H12
V	S59	安定型	安 定 5 品 目	浸 透 水	4.8	0.54	75	<0.1	8.3	H12
				原 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
W	S61	安定型	建 設 廃 材	浸 透 水	<0.1	<0.1	0.35	<0.1	<0.1	H12
				原 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	0.31	H12
X	H2	安定型	廃 プ ラ ス チ ッ ク	浸 透 水	<0.1	<0.1	0.33	<0.1	0.31	H12
				原 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
Y	H8	安定型	建 設 廃 材 ・ 廃 プ ラ ス チ ッ ク	浸 透 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
				原 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
Z	S62	管理型	燃 え 設	放 流 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
				原 水	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	H12
AA	H2	安定型	建 設 廃 材 ・ 廃 プ ラ ス チ ッ ク	浸 透 水	<0.1	<0.1	0.35	<0.1	<0.1	H12
				原 水	<0.5	<0.5	5.3	<0.5	2.2	H11
AB	H3	安定型	廃 プ ラ ス チ ッ ク	放 流 水	0.95	<0.5	9.3	<0.5	6.7	H11
				原 水	<0.5	<0.5	4.3	<0.5	2.2	H11
X	H2	安定型	建 設 廃 材 ・ 廃 プ ラ ス チ ッ ク	浸 透 水	5.7	3.7	47	<0.5	2.2	H11
				原 水	<0.5	<0.5	7.1	<0.5	1.4	H11
AA	H2	安定型	建 設 廃 材 ・ 廃 プ ラ ス チ ッ ク	浸 透 水	<0.5	<0.5	3.8	<0.5	2.7	H11
				原 水	<0.5	<0.5	7.0	<0.5	0.70	H11
AC	S63	安定型	建 設 廃 材 ・ 廃 プ ラ ス チ ッ ク	浸 透 水	<0.5	<0.5	7.0	<0.5	0.70	H11
				原 水	<0.5	<0.5	7.0	<0.5	0.70	H11
AD	S49	管理型	汚 泥 ・ 建 設 廃 材	地 下 水	<0.5	<0.5	3.8	<0.5	2.7	H11
				原 水	<0.5	<0.5	7.0	<0.5	0.70	H11
AE	S63	安定型	建 設 廃 材 ・ 廃 プ ラ ス チ ッ ク	浸 透 水	<0.5	<0.5	7.0	<0.5	0.70	H11
				原 水	<0.5	<0.5	7.0	<0.5	0.70	H11

ダイオキシン類分析の課題

Analytical problems of Dioxins measurement

中村 朋之 清野 陽子 鈴木 滋
加藤 謙一 嵯峨 京時*

Tomoyuki NAKAMURA, Yoko KIYONO, Shigeru SUZUKI
Ken-ichi KATO, Kyozi SAGA

キーワード：ダイオキシン類，分析方法

Key Words : Dioxins, Analytical method

1 はじめに

ダイオキシン類については、平成12年1月のダイオキシン類対策特別措置法の施行を受け、各種試料媒体における公定法の整備も行われてきているが、分析法は依然として種々の問題を抱えている。そこで現状の課題を挙げ、問題点解決に向けて考案されている手法を提示する。

2 分析方法の課題

一般的に分析方法は、サンプリング、抽出、精製、機器分析、データ解析、データ評価の6工程に大別されるため、各工程毎に言及する。

2.1 サンプリング

本工程では排ガス、水質、大気試料について以下試料媒体ごとに示す。

2.1.1 排ガス試料

排ガスサンプリング時における現行のインピンジャー法は、使用ガラス器具の多様さ故にコンタミネーションや移動中の破損、設置工程の複雑化等の問題点を有し、使用溶媒や扱いの難しい吸着剤の存在が抽出工程をも煩雑化している。このことを受け、繊維状アルミナを棒状にした新しいダイオキシン類採取フィルターが発売され、適用性について学会で発表されている。定量値も公定法とほぼ同様な数値が得られており、小型化による高速溶媒抽出（以下ASEと略記）への対応も可能なことなど、現行の問題点を解消できる方法として期待されている。

2.1.2 水質試料

水質試料は超低濃度であり、機器の絶対検出量の限界により採取量を多くする必要があることから、採取容器

表 ダイオキシン類分析方法一覧

分析媒体	分 析 方 法	告 示 先
工場排水 工業用水	JIS K0312	財団法人 日本規格協会
環境水	ダイオキシン類に係る水質調査マニュアル JIS K0312	環境庁水質保全局水質規制課 財団法人 日本規格協会
底質	ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル	環境庁水質保全局水質管理課
水生生物	ダイオキシン類に係る水生生物調査暫定マニュアル	環境庁水質保全局水質管理課
土壌	ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル	環境庁水質保全局土壌農業課
大気	ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル	環境庁大気保全局大気規制課
排ガス・煤塵	JIS K0311	財団法人 日本規格協会
食品	食品中のダイオキシン類及びコプラナー PCB測定方法 暫定ガイドライン	厚生省生活衛生局食品保健課
水道原水 水道浄水	水道原水及び浄水中のダイオキシン類調査マニュアル	厚生省生活衛生局水道環境部 水道整備課
野生生物	野生生物のダイオキシン類汚染状況調査マニュアル	財団法人 自然環境研究センター
廃棄物	廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル	厚生省生活衛生局水道環境部 環境整備課

* 現 原子力センター

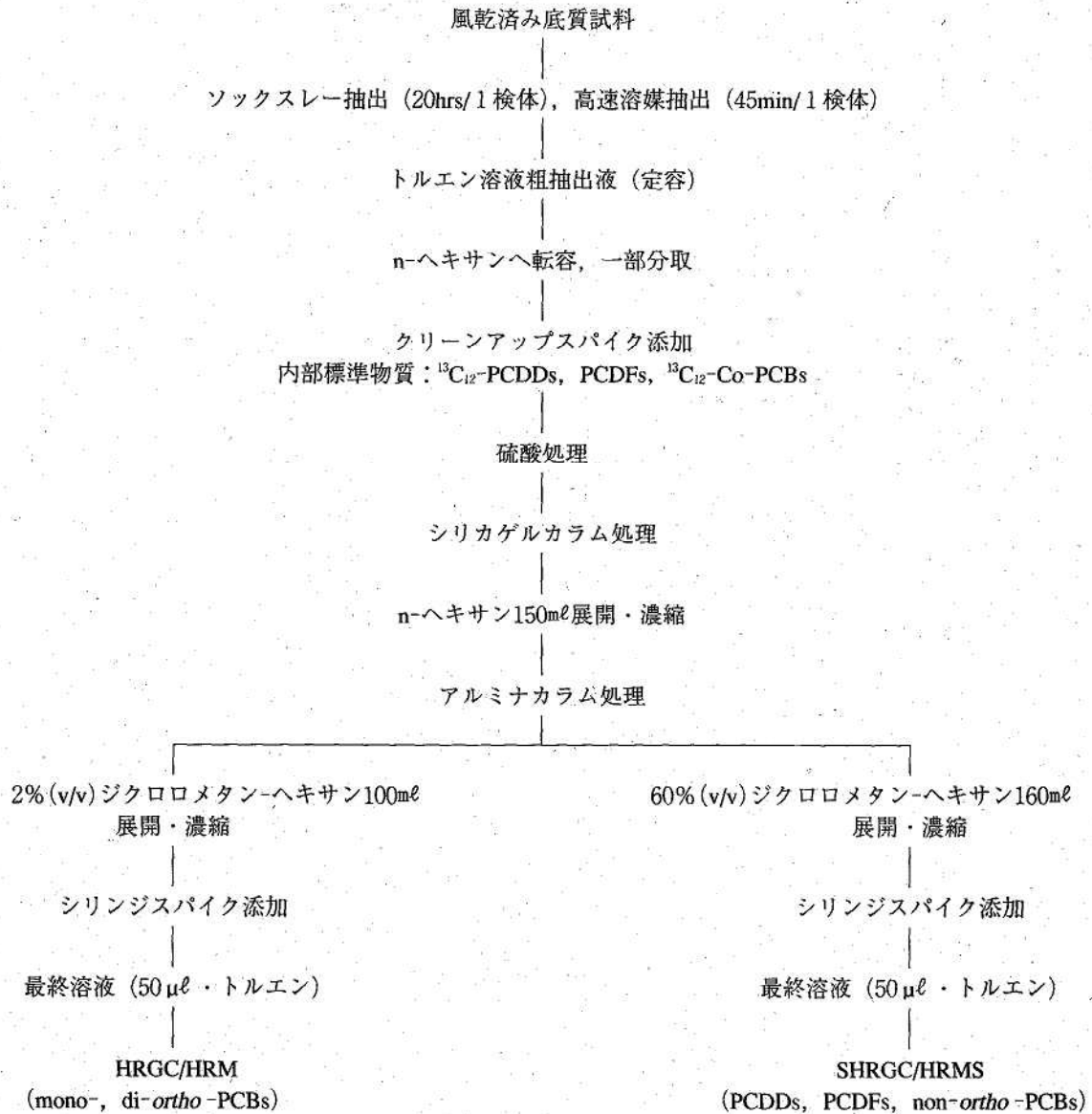


図 ダイオキシン類分析工程例 (底質試料)

の増大によるコンタミネーションや輸送中の破損等が懸念される。また公定法に記載されている固相抽出法では濃縮作業時間の長期化といった問題も生じている。このため現在大口径のろ紙とポリウレタンフォーム (以下 PUF と略記) を組合わせた現場型試料採取濃縮装置が考案されている。本法は採水現場にて 1 l/min の流速で通水ができ、短時間による大容量の採取が可能となる。現在では水道原水及び浄水中のダイオキシン類調査マニュアル (厚生省生活衛生局水道環境部水道整備課) に掲載されており、環境水への適用が待たれる。

2.1.3 大気試料

大気試料に関しては、現在ハイボリュームエアサンプラーによるサンプリングが公定法として採用されているが、気象条件等の影響による日間誤差が大きく、採気量も人間の呼吸量を大きく超えるため、平均的な濃度レベルの把握やリスク評価を考えると難しい状況にある。

このことを受け、現在ローボリューム及びミドルボリュームエアサンプラーを使用した方法が試行され、公定法化に向けての試験が継続されている。

2.2 抽出

公定法ではソックスレー装置を用いた抽出法が規定されているが、抽出時間が長時間にわたること、有害かつ危険な有機溶媒を大量に使用すること等問題が多い。本所では抽出時間の短縮化、使用溶媒の削減を考慮に入れ固形試料の抽出を念頭に ASE 装置 (ダイオネクス社 ASE-200) を導入した。本装置による分析値の評価については、学会などで発表されており、本センターにおいても国立環境研究所との共同研究成果として発表し有効性を確認した。本装置以外に抽出法の迅速化として高速還流を母体としたものが数社から発売されており、他には超音波抽出、超臨界 CO₂ 抽出等があり、学会等で発表されている。

2.3 精製

本工程では煩雑なカラムクロマトが処理速度の律速になっている。現在市販のカートリッジカラムを使用した精製法が試行され、一部の地方公害研究所では実際の試料に適用しているところもある。本所においても簡易分析法の精製工程に導入を計画している。

2.4 機器分析

現在の公定法における機器分析は、二重収束型の高分解能GC/MSが適用されている。しかしながら本装置は非常に高価であり、維持管理の難しさ故に高度な技術が要求される。また、夾雑物を数多く含んだ試料の導入は著しく装置の性能を低下させるため、より完全な精製工程の必要性が生じ、分析時間の長期化を招いている。これに対し比較的夾雑物を多く含んだ試料にも対応でき、低価格、操作性の容易さ等から近年イオントラップ型GC/MS/MSによる分析法が学会等で発表され始め注目されている。本所においても本装置を導入し簡易分析法の検討機器として使用している。

ダイオキシン類の機器分析において1本のGCカラムで全ての2,3,7,8位置換異性体を分離することは現在不可能であるため、公定法では、微極性及び強極性の2本のGCカラムによる分析が推奨されている。しかしながらカラム交換による分析時間の律速や強極性カラムの調整の難しさ等、分析上問題点が多い。そこで、ある程度の分離が可能な1本のカラムで定量を行う方法と2本以上のカラムを使用する推奨法間で分析値の比較を行っており、検討に耐え得る測定データ数が集まった時点での考察を行いたいと考えている。

2.5 データ解析

以上の操作過程を経て得られたデータは、定量値の確認を行う異性体数が150を超える膨大な数であるため、解析には多くの時間と労力を要し、全体の分析時間に占める割合も多い。迅速かつ正確な解析処理が求められる中で、現在様々な形でその手法が検討されている。

2.6 データ評価

最終的に得られたデータに関しては、データの信頼性を確認するための評価、即ち精査作業が必要となる。スクリーニング的な精査項目については第9回環境化学討論会の中で大阪市立環境科学研究所の先山らが発表している。環境基準を超過した場合や異常値などが検出された場合には、再計算の必要があるため分析全体の様子が把握できる資料を整備しなくてはならず、仕様書・報告様式等の統一化を実施していく必要がある。

また得られた精確なデータを基に、統計的な手法を用いたダイオキシン類の発生源予測を行う手法も検討されており、今後の展開が期待されている。

3 ま と め

以上各工程毎に分け、分析法上の問題点及びその解決策について述べてきたが、本格的にダイオキシン類の対策がとられてからまだ日が浅く、依然として多くの問題があるといえる。今後は各分析機関との連携を強化しながらダイオキシン類分析の技術向上をはかっていきたい。

4 参 考 文 献

- 1) 日本環境化学会：第8回環境化学討論会講演要旨集(1999)
- 2) 日本環境化学会：第9回環境化学討論会講演要旨集(2000)
- 3) 環境ホルモン学会：第2回研究発表会要旨集(1999)
- 4) 環境ホルモン学会：第3回研究発表会要旨集(2000)
- 5) 19th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants & POPs: ORGANOHALOGEN COMPOUNDS (1999)
- 6) 20th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants & POPs: ORGANOHALOGEN COMPOUNDS (2000)

水環境におけるダイオキシン類濃度と透視度の関係

Relationship between the concentration of Dioxins and Transparency in Water Environment

加藤 謙一 中村 朋之 清野 陽子
鈴木 滋

Ken-ichi KATO, Tomoyuki NAKAMURA, Yoko KIYONO
Shigeru SUZUKI

キーワード：ダイオキシン類, SS, 透視度

Key Words : Dioxins, SS, Transparency

平成10年7月に環境庁がまとめたダイオキシン類に係る水質調査マニュアルには採水時期として、「…採水日は、原則として採水日前において比較的晴天が続き水質が安定している日を選ぶ。」とある。この水質が安定していることを確認する目安として現場で簡単に測定できる透視度を用い、ダイオキシン類の濃度と透視度の関連を推定した。

1 はじめに

平成10年度から県内における公共用水域のダイオキシン類の調査が始まり、延べ3カ所の採水地点で水質環境基準の1 pg-TEQ/lを超過しているのが観測された。県では各々について再調査を実施したが、いずれの地点でも水質中のダイオキシン類の同族体パターンと底質中のダイオキシン類の同族体パターンが一致していた。底質の質によってもそこに含有されるダイオキシン量は異なるが、水質と底質の同族体パターンが一致していたことから巻き上がった底質が大きな要因になると考え、平成11, 12年度の公共用水域（河川、湖沼）のデータを用いて浮遊物質（SS）とダイオキシン類の濃度の相関を求めた。（図1）

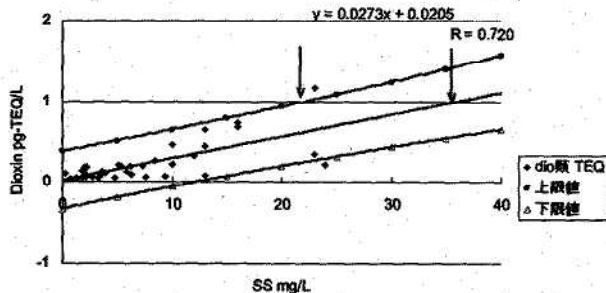


図1 Dioxin濃度-SS散布図

2 結果

得られた河川における相関係数は0.72(n=39)であり、有意水準1%で相関があると考えられる。湖沼も同様であった。河川毎に係数は変化すると思われるが検出され

るダイオキシンの多くはSSに伴って存在しているという従来の説が確認された。

回帰式から見ればダイオキシン類が1 pg-TEQ/lを超えるのはSSが36mg/lのときであるが、95%信頼区間を考慮したとき、SSが22mg/lを超過した場合に1 pg-TEQ/lを超える可能性があることが分かる。

次にSSと透視度の関係について解析を行った。データは、10年度の公共用水域のデータを用いたが、年間のデータ全てが測定範囲を外れたものは除外した。また、SSにおいて1未満の値のものは0.5、透視度において50以上の値のものは60の数値をそれぞれに仮定して相関係数の計算を行った。その結果、河川におけるSSと透視度の相関係数は(-0.259~-0.994)、平均(-0.827)であり、各々の河川において有意水準1%でかなりの相関が見られた。（表1, 2）

係数が(-0.5)を下回るものが二つあり、どちらも1データ以外がすべて測定範囲を外れるものであった。さらに目安となる透視度を求めるために50度を超えるデータを除外して透視度の対数値とSSの回帰式を求めたところ実測データと良く一致した。（図2, 3）

3 まとめ

これらの結果からダイオキシン類が1 pg-TEQ/lを超える恐れのあるSSが22mg/lのときの透視度を求めると、河川平均で透視度30、湖沼平均で透視度24度付近が目安になると考えられる。

過去の採水の履歴から調査対象の平均的透視度を優先に参考とすべきことは言うまでもないが、以上の結果を念頭に採水を実施することも肝要と思われる。

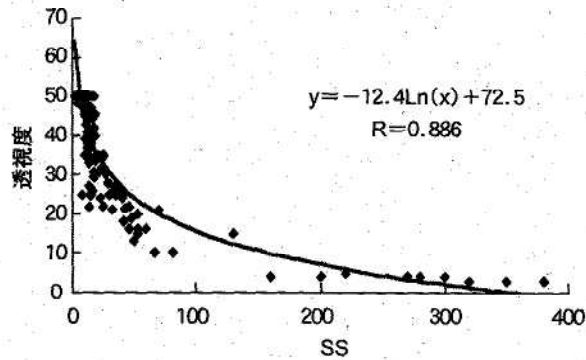


図2 透視度とSS (河川A類型の例)

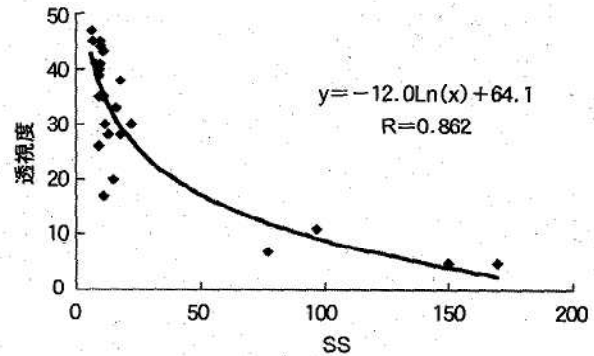


図3 透視度とSS (湖沼B類型例)

表1 県内河川における透視度とSSの相関

河川名	地点名	水域類型	相関	河川名	地点名	水域類型	相関	河川名	地点名	水域類型	相関
迫川上流	花山ダム流入部	AA	-0.996	阿武隈川中流(2)	羽出庭橋	B	-0.796	五間堀川(1)	江戸橋	C	-0.917
白石川上流(1)	川原子沢合流前	AA	-0.852	大川下流(神山)	神山橋	B	-0.994	五間堀川(2)	矢ノ目橋	C	-0.950
白石川上流(2)	内川橋	AA	-0.996	迫川下流(1)	西前橋(二ツ屋)	D	-0.866	五間堀川(3)	と場前	C	-0.935
鳴瀬川上流	筒砂子橋	AA	-0.951	迫川下流(2)	宮橋	B	-0.973	五間堀川(4)	堀内	C	-0.721
名取川上流(1)	いもくぼ橋	AA	-0.999	江合川下流(1)	短台	B	-0.679	五間堀川(5)	宝橋	C	-0.957
名取川上流(2)	北川橋	AA	-0.999	江合川下流(2)	荒雄	B	-0.845	五間堀川(6)	葉の木堀サイホン	C	-0.918
名取川上流(3)	北向橋	AA	-0.999	鳴瀬川中流(4)	小野	B	-0.877	鶴田川下志田橋		C	-0.778
大倉川	大倉川最下流	AA	-0.828	七北田川中流(1)	福田大橋	B	-0.828	面瀬川尾崎橋		C	-0.968
迫川中流	若柳	A	-0.948	七北田川中流(2)	今市橋	B	-0.860	梅田川(1)	福田橋	D	-0.811
阿武隈川下流(1)	阿武隈大橋(岩沼)	A	-0.726	名取川下流(1)	關上犬橋	B	-0.751	梅田川(2)	大田見橋	D	-0.702
阿武隈川下流(2)	槻木大橋	A	-0.840	名取川下流(2)	名取橋	B	-0.354	砂押川上流(1)	多賀城堰	D	-0.729
阿武隈川下流(3)	江尻橋	A	-0.844	増田川中流	小山橋	B	-0.930	砂押川上流(2)	市川橋	D	-0.841
白石川下流(1)	白幡橋	A	-0.752	旧北上川上流(2)	鹿又	B	-0.699	下堀用水路	箱塚橋	D	-0.774
大川上流(大川)	館山大橋	A	-0.920	旧北上川下流	門脇	B	-0.833	貞山運河(1)	赤井橋	-	-0.905
江合川中流	清水開門	A	-0.948	吉田川下流(1)	善川橋	B	-0.593	貞山運河(2)	北釜大橋	-	-0.939
鳴瀬川中流(1)	感恩橋(南郷)	A	-0.910	吉田川下流(2)	鹿島台	B	-0.938	貞山運河(3)	阿武隈川合流前	-	-0.932
鳴瀬川中流(2)	三本木	A	-0.867	吉田川下流(3)	落合	B	-0.603	貞山運河(4)	七北田川合流前	-	-0.649
鳴瀬川中流(3)	下中の目	A	-0.908	齊川	江坪橋	B	-0.583	貞山運河(5)	深沼橋	-	-0.746
七北田川上流(1)	七北田橋	A	-0.823	鹿折川	浪板橋	B	-0.839	貞山運河(6)	名取川合流前	-	-0.626
七北田川上流(2)	鼻毛橋	A	-0.724	八幡川下流	湊橋	B	-0.937	鏡川防潮堤樋門		-	-0.719
増田川上流	薬師橋(ダム流入部)	A	-0.941	川内沢川	河内橋	B	-0.993	北上運河(1)	蛇田新橋	-	-0.819
北上川(1)	登米	A	-0.924	高城川	明神橋	C	-0.946	北上運河(2)	上浜橋	-	-0.883
北上川(2)	大泉	A	-0.968	出來川	小牛田橋	C	-0.819	東名運河	亀岡橋	-	-0.940
北上川(3)	飯野川	A	-0.820	古川市内河川	新堀サイホン入口	C	-0.831	最大		-	-0.994
旧北上川上流(1)	神取橋(和潤)	A	-0.756	定川	定川大橋	C	-0.895	最小		-	-0.259
松川	清水原橋	A	-0.977	七北田川下流	高砂橋	C	-0.743	平均		-	-0.832
荒川	葦神橋	A	-0.867	芥川	名取川合流前	C	-0.259				
阿武隈川中流(1)	丸森橋	B	-0.838	増田川下流	毘沙門橋	C	-0.873				

表2 県内湖沼における透視度とSSの相関

河川名	地点名	水域類型	相関	河川名	地点名	水域類型	相関	河川名	地点名	水域類型	相関
栗駒ダム	栗駒ダム出口	湖沼AA	-0.970	伊豆沼(3)	伊豆沼中央	湖沼B	-0.856	月山池	月山池出口	-	-0.848
花山ダム	花山ダム出口	湖沼AA	-0.947	長沼	長沼出口	湖沼B	-0.737	牛野ダム	牛野ダム出口	-	-0.791
鳴子ダム	鳴子ダム出口	湖沼AA	-0.895	化女沼	化女沼出口	-	-0.933	平筒沼	平筒沼出口	-	-0.046
漆沢ダム	漆沢ダム出口	湖沼AA	-0.968	馬牛沼	馬牛沼出口	-	-0.856	富士沼	富士沼出口	-	-0.838
大倉ダム	大倉ダム	湖沼AA	-0.081	町内ため池	町内ため池出口	-	-0.899	最大		-	-0.970
七北田ダム	七北田ダム出口	湖沼A	0.163	丸太沢ため池	丸太沢ため池出口	-	-0.911	最小		-	0.163
伊豆沼(1)	伊豆沼出口	湖沼B	-0.779	阿川沼	阿川沼中央	-	-0.855	平均		-	-0.747
伊豆沼(2)	内沼出口	湖沼B	-0.993	青下ダム	青下ダム出口	-	-0.964				

Ⅲ 調查研究課題一覽

調 査 研 究 課 題 一 覧

1. プロジェクト研究

化学物質の環境汚染に関する調査研究 (平成10年度～平成12年度)

ー外因性内分泌攪乱化学物質へのアプローチー

平成12年度

フタル酸エステル類の食品汚染調査

廃棄物処理施設におけるフタル酸エステル類の環境汚染に関する調査

大気環境中のフタル酸エステル類実態調査

フタル酸エステル類の水質汚染に関する調査

理化学部
環境衛生部
大気部
水質部

2. 経常研究

課 題 名	期 間	担 当
地域環境ガイドの構築による住民要求度調査	平成11～13年度	情 報 管 理 部
病原性大腸菌の血清型別と毒素産生性に関する調査	平成9～13年度 (共同研究者)	微 生 物 部 仙南食肉衛生検査所
呼吸器感染症の迅速診断法	平成10～12年度 (共同研究者)	微 生 物 部 動物愛護センター
県内における家畜のEHEC保有状況調査	平成12～14年度 (共同研究者)	微 生 物 部 仙北食肉衛生検査所
残留動物用医薬品等の分析法の検討	平成12～14年度	理 化 学 部
水田用初中期除草剤の魚介類中における残留実態調査	平成11～13年度	
残留農薬一斉分析法の改良ー新基準農薬適用への検討	平成11～13年度	
資源循環システムの構築に関する研究	平成12～14年度	環 境 衛 生 部
室内環境中における揮発性化学物質に関する研究	平成10～12年度	
新環境基準に係る環境基準達成状況調査マニュアルの作成	平成12～13年度	大 気 部
石巻工業港後背地における浮遊粉じん発生源とその沈着範囲の調査	平成11～13年度	
宮城県内酸性河川の現況調査	平成8～12年度	水 質 部
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調査	平成11～13年度	