

Ⅱ 資 料

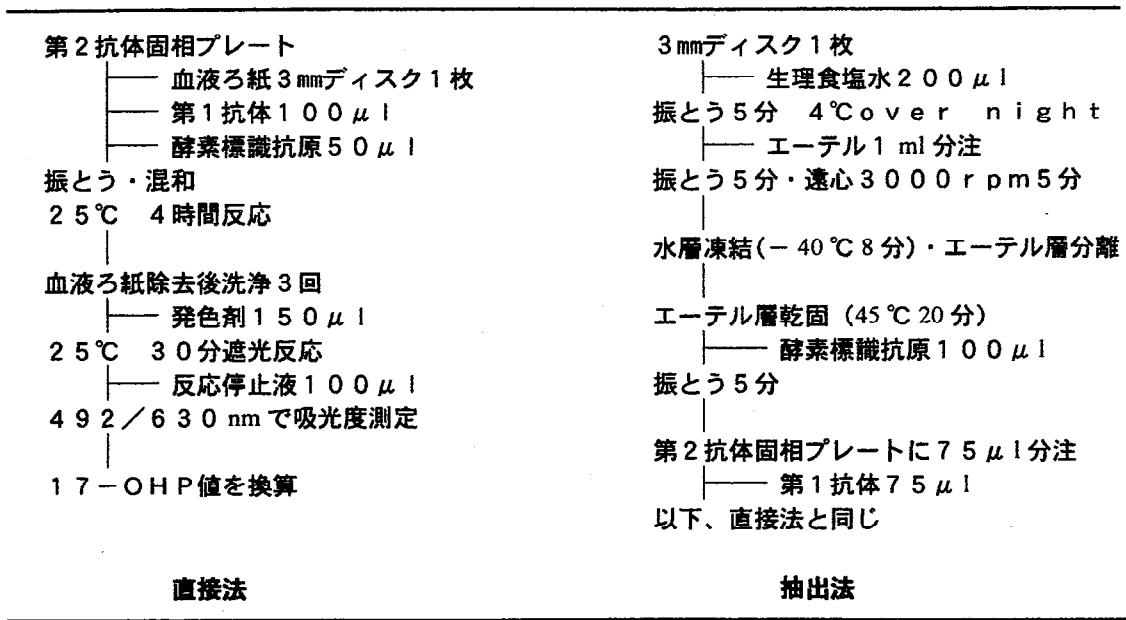


図2 検査法

また、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通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100検体はアミノ酸分析機で測定した。この測定結果Met値が高かった1件を再採血依頼した。

平成10年度の検査結果を表1～3に示した。先天性副腎過形成症1名、フェニールケトン尿症1名及び先天性

甲状腺機能低下症1名の患者を発見し専門医療機関で治療中である。その他数名が経過観察中である。

採血不良等による不備検体は8件で、平成8年度23件、9年度28件に比較し大幅に減少した。これは昨年度不備検体の多かった病院に個別に指導を行い、また連絡協議会を通じて指導を依頼した結果と思われる。回収率は100%であった。

表1 検査結果 (平成10年度)

| 対象疾患 | 総検体数 | 陰性数 | 再採血 依頼数 | 要精密 検査数 |
|-------------|--------|--------|------------|------------|
| フェニールケトン尿症 | 11,352 | 11,341 | 10 | 1 |
| ホモシスチン尿症 | 11,346 | 11,342 | 3 | 1 |
| メイプルシロップ尿症 | 11,361 | 11,340 | 19 | 2 |
| ガラクトース血症 | 11,362 | 11,343 | 19 | 0 |
| 先天性甲状腺機能低下症 | 11,652 | 11,303 | 322 | 27 |
| 先天性副腎過形成症 | 11,370 | 11,335 | 28 | 7 |
| 合計 | 68,443 | 68,004 | 401 | 38 |

*総検体数は、陰性数・再採血依頼数・要精密検査数の総和

表2 検体不備の内訳

| 不備理由 | 件数 | | |
|------------|--------|-----|-----|
| | 平成10年度 | 9年度 | 8年度 |
| 血液量不足 | 4 | 13 | 9 |
| 生後4日以前の採血 | 1 | 0 | 1 |
| 採血後10日以上経過 | 2 | 12 | 13 |
| ろ紙の汚染等 | 1 | 1 | 0 |
| 合計 | 8 | 26 | 23 |

表3 患児陽性例 (平成10年度)

| No. | 性 | 生年月日 | 検査結果 | | 疾患名 |
|-----|---|----------|----------------------|-----------------|-------------|
| 1 | 女 | H10.8.7 | Phe値 | 9.0 mg/dl | フェニールケトン尿症 |
| 2 | 女 | H10.11.7 | 17 α OHP値 抽出法 | 18.4 ng/ml | 先天性副腎過形成症 |
| 3 | 女 | H11.2.14 | TSH値 | 40.3 μ U/ml | 先天性甲状腺機能低下症 |
| 4 | 男 | H10.4.22 | Met値 | 20.0 mg/dl | 高メチオニン血症 |

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

泉澤 淳子 氏家 恭子 佐藤 由紀
白石 廣行

Atsuko IZUMISAWA, Kyoko UJIIE, Yuki SATOH,
Hiroyuki SHIRAIISHI

1. はじめに

神経芽細胞腫は小児がんの一種で、多くの場合カテコールアミンを産生、分泌する。この尿中に多量に排泄される代謝産物のバニルマンデル酸 (VMA)、ホモバニリン酸 (HVA) 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1985年10月より6か月児マス・スクリーニングを開始した。

1998年度は10,234件の検査を実施したので報告する。

2. 検査方法

マス・スクリーニング開始時は「宮城県神経芽細胞腫検査事業実施要綱」に基づき、1次検査はDip法によるVMAの定性検査、2次検査は高速液体クロマトグラフィー (HPLC) によるVMA・HVAの定量検査を行った。しかし1988年7月からは同要綱の改正に伴い、1次、2次検査ともHPLCによるVMA・HVAの定量検査を実施している。また、事業全体のシステムは「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. 実施状況

3.1 一次検査結果

一次検査結果を表1に示した。

保健所により受検率の違いが認められた。全体としての平均受検率は83.2%と昨年度より幾分低下した。昨年度に比較し不備数は減少したが、疑陽性数の割合は同様であった。

3.2 不備検体

保健所ごとの不備理由内訳を表2に示した。「尿濃度が薄い」及び「細菌汚染」による不備数が昨年度までに比較し大きく減少した。これは、本年度より採尿用紙をNo.63からNo.327へ変更した効果と考えられる。

問い合わせ数の割合は昨年度と同程度であり、その内容は採尿月日の記入漏れがほとんどであった。

3.3 二次検査結果

二次検査結果を表3に示した。

受け付け数は昨年度と同程度であった。再々検査の割合、及び精密検査数は増加した。

表1 6か月児一次検査結果 (1998年度)

| 保健所 (支所) | 受付数 | 不備数 (%) *1 | 検査件数 | 陰性数 | 疑陽性数 (%) *2 | 受検率 (%) *3 |
|----------|--------|------------|--------|--------|-------------|------------|
| 仙 南 | 1,401 | 23(1.6) | 1,378 | 1,336 | 42(3.0) | 83.3 |
| 岩 沼 | 1,306 | 31(2.4) | 1,275 | 1,220 | 55(4.3) | 85.4 |
| 黒 川 | 629 | 8(1.3) | 621 | 591 | 30(4.8) | 89.7 |
| 塩 釜 | 1,533 | 36(2.3) | 1,497 | 1,437 | 60(4.0) | 80.5 |
| 大 崎 | 1,622 | 37(2.3) | 1,585 | 1,533 | 52(3.3) | 83.5 |
| 栗 原 | 524 | 7(1.3) | 517 | 499 | 18(3.5) | 83.1 |
| 登 米 | 708 | 19(2.7) | 689 | 660 | 29(4.2) | 86.6 |
| 石 巻 | 1,684 | 32(1.9) | 1,652 | 1,599 | 53(3.2) | 78.4 |
| 気 仙 沼 | 827 | 10(1.2) | 817 | 785 | 32(3.9) | 87.8 |
| 合 計 | 10,234 | 203(2.0) | 10,031 | 9,660 | 371(3.7) | 83.2 |
| 1997年度 | 10,927 | 347(3.2) | 10,580 | 10,211 | 369(3.5) | 86.8 |
| 1996年度 | 10,681 | 316(3.0) | 10,365 | 9,799 | 566(5.5) | 87.1 |

受付数=不備数+検査件数 (陰性数+疑陽性数)

* 1 不備数 (%) : 受付数に対する割合

* 2 疑陽性数 (%) : 検査件数に対する割合

* 3 受検率 (%) : 受検査数の届出出生数に対する割合

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 月 未 満 | 尿 濃 度 が 薄 い | 細 菌 汚 染 | そ の 他 | 不 備 合 計 (%) *1 | 問 合 せ 数 (%) *2 |
|----------|---------|---------|-------------|---------|-------|----------------|----------------|
| 仙 南 | 12 | 3 | 2 | 5 | 1 | 23(1.6) | 55(3.9) |
| 岩 沼 | 14 | 2 | 4 | 8 | 3 | 31(2.4) | 37(2.8) |
| 黒 川 | 4 | 0 | 1 | 3 | 0 | 8(1.3) | 24(3.8) |
| 塩 釜 | 17 | 4 | 7 | 8 | 0 | 36(2.3) | 41(2.7) |
| 大 崎 | 15 | 3 | 3 | 14 | 1 | 36(2.2) | 68(4.2) |
| 栗 原 | 4 | 0 | 2 | 0 | 2 | 8(1.5) | 28(5.3) |
| 登 米 | 5 | 2 | 4 | 6 | 2 | 19(2.7) | 55(7.8) |
| 石 巻 | 9 | 6 | 3 | 13 | 1 | 32(1.9) | 53(3.1) |
| 気 仙 沼 | 3 | 1 | 2 | 4 | 0 | 10(1.2) | 29(3.5) |
| 合 計 | 83 | 21 | 28 | 61 | 10 | 203(2.0) | 390(3.8) |

* 1 不備数 (%) : 受付数 (表1) に対する割合

* 2 問合せ数 (%) : 採尿月日不明等のため保健所、保護者にする問合せ数の受付数に対する割合

3.4 事業開始からの検査実施件数及び発見患児数

マス・スクリーニング開始時より14年間の検査件数及び発見患児数を表4に示した。1985年10月の開始より210,866名を検査し、30名の患児を発見した。

4. 患 児

表3で示すように、年度は再々検依頼数67件のうち13名の精密検査を医療機関に依頼し、1名の患児を発見した。患児のVMA・HVA値を表5に示した。

表3 6か月児二次検査

| 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) |
|------|-----|-----|------|-----|---------------|------------|
| 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) |

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 (%) : 検査件数に対する割合

表4 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

| 期 間 | 検査件数 (受検率%) | 発見患児数 | 発 見 率 |
|----------------|----------------|-------|-------------------------|
| 1985.10~1986.3 | 9,523 (65.5) | 0 | 1/28,217 Dip法 (定性試験) |
| 1986.4~1987.3 | 20,961 (76.2) | 1 | |
| 1987.4~1988.3 | 20,931 (77.4) | 0 | |
| 1988.4~1988.6 | 5,019 | 1 | 1/5,483 HPLC法 (定量試験) |
| 1988.7~1989.3 | 15,439 (79.5) | 3 | |
| 1989.10~1990.3 | 21,055 (86.5) | 2 | |
| 1990.4~1991.3 | 20,954 (88.6) | 4 | |
| 1991.4~1992.3 | 20,680 (90.3) | 5 | |
| 1992.4~1993.3 | 11,538 (89.3) | 1 | |
| 1993.4~1994.3 | 11,113 (90.1) | 2 | |
| 1994.4~1995.3 | 10,879 (87.4) | 3 | |
| 1995.4~1996.3 | 10,902 (87.4) | 0 | |
| 1996.4~1997.3 | 10,365 (87.1) | 4 | |
| 1997.4~1998.3 | 10,580 (86.8) | 3 | |
| 1998.4~1999.3 | 10,031 (83.2) | 1 | |
| 合 計 | 209,970 (83.3) | 30 | |

表5 1998年度6か月マス・スクリーニング発見症例

1998.6.6生 (男) 出生後月数 7か月

| | | VMA ($\mu\text{g}/\text{mg Cre}$) | HVA ($\mu\text{g}/\text{mg Cre}$) |
|------------|----|--|--|
| マス・スクリーニング | 一次 | 42.6 | 42.8 |
| | 二次 | 46.9 | 42.1 |
| 精 密 検 査 時 | | 58.5 | 37.6 |
| 発 生 部 位 | | 右 副 腎 | |
| 病 期 | | Ⅲ | |

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 泉澤 淳子 佐藤 由紀
白石 廣行

Kyoko UJIIE, Atsuko IZUMISAWA, Yuki SATOH
Hiroyuki SHIRAISHI

1. はじめに

小児がんの一種である神経芽細胞腫は、カテコールアミンを産生、分泌する。こ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、生後6か月の乳児を対象に、神経芽細胞腫マス・スクリーニングを1985年10月から開始した。さらに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。

1998年度は8,241件の検査を実施し、患児を2名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に示した。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、できるだけ早い時期に採尿するよう指導した。

3. 実施状況

3.1 一次検査結果

一次検査結果を表1に示した。県内の平均受検率は66.3%と昨年度より低下した。疑陽性数の割合は昨年度よりやや増加した。

3.2 不備検体

保健所ごとの不備理由内訳を表2に示した。保健所による差は認められず、全体の不備数の割合は、表1で示すように昨年度に比較し大幅に減少した。これは細菌汚染不備の減少によるもので、今年度より採尿ろ紙の変更とともに採尿方法をおむつに直接ろ紙をはさむ方法から、脱脂綿に採尿させた後、ろ紙に尿をしぼり落とす滴下法に変更したためと考えられる。採尿月日の記入もれ等による問い合わせ数の割合は昨年度(4.9%)とほぼ同様だった。

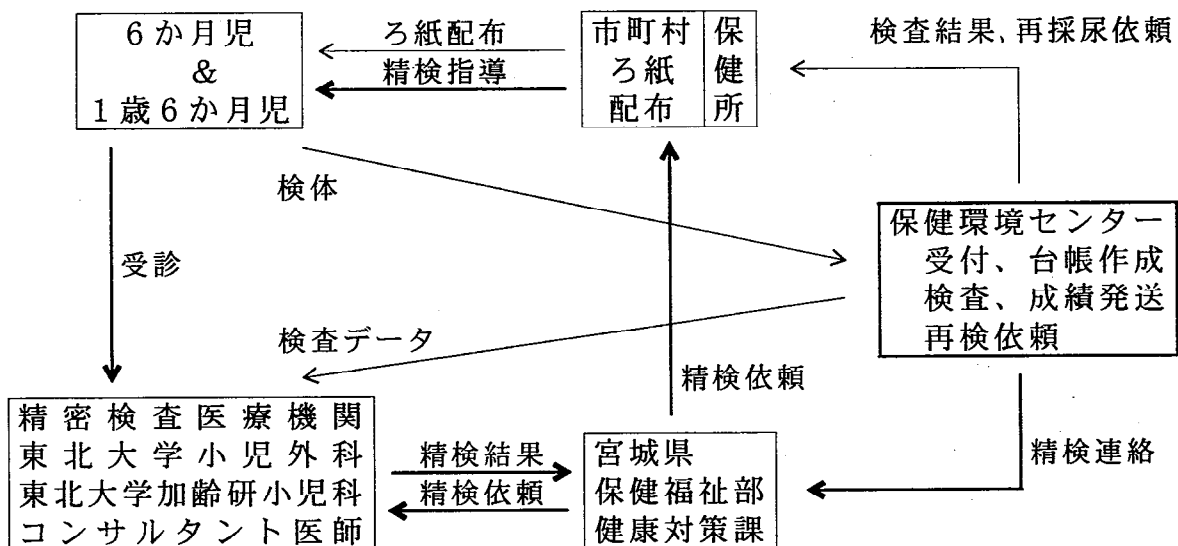


図1 検査事業システムフローチャート

3.3 二次検査結果

二次検査結果を表3に示した。一次検査での疑陽性数の増加に伴い受付数は増加した。再々検依頼数の割合は昨年度より減少した。

3.4 事業開始からの検査実施件数及び発見患児数

マス・スクリーニング開始時より7年間の検査件数及び発見患児数を表4に示した。1992年5月の開始より60,522名を検査し、7名の患児を発見した。

4. 患 児

表3で示すように1998年度は3名の精密検査を医療機関に依頼し、2名の患児が発見された。患児のVMA、HVA値を表5に示した。患児1は6か月児スクリーニングにおいて精密検査となり、要経過観察児であった。

表1 1歳6か月児一次検査結果 (1998年度)

| 保健所 (支所) | 受付数 | 不備数 (%) *1 | 検査件数 | 陰性数 | 疑陽性数 (%) *2 | 受検率 (%) *3 |
|----------|-------|------------|-------|-------|-------------|------------|
| 仙 南 | 1,167 | 22(1.9) | 1,145 | 1,113 | 32(2.8) | 72.0 |
| 岩 沼 | 1,003 | 19(1.9) | 984 | 967 | 17(1.7) | 66.2 |
| 黒 川 | 496 | 8(1.6) | 488 | 473 | 15(3.1) | 71.0 |
| 塩 釜 | 1,236 | 24(1.9) | 1,212 | 1,193 | 19(1.6) | 65.8 |
| 大 崎 | 1,335 | 26(1.9) | 1,309 | 1,276 | 33(2.5) | 66.4 |
| 栗 原 | 457 | 9(2.0) | 448 | 433 | 15(3.3) | 68.6 |
| 登 米 | 550 | 12(2.2) | 538 | 527 | 11(2.0) | 65.5 |
| 石 巻 | 1,330 | 20(1.5) | 1,310 | 1,278 | 32(2.4) | 59.7 |
| 気 仙 沼 | 667 | 12(1.8) | 655 | 633 | 22(3.4) | 69.3 |
| 合 計 | 8,241 | 152(1.8) | 8,089 | 7,893 | 196(2.4) | 66.3 |
| 1997年度 | 8,588 | 305(3.6) | 8,283 | 8,131 | 152(1.8) | 69.6 |
| 1996年度 | 9,246 | 318(3.4) | 8,928 | 8,727 | 201(2.3) | 71.6 |

受付数=不備数+検査件数 (陰性数+疑陽性数)
 *1 不備数 (%) : 受付数に対する割合
 *2 疑陽性数 (%) : 検査件数に対する割合
 *3 受検率 (%) : 受検査数の届出出生数に対する割合

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 | 不備合計 (%) *1 | 問合せ数 (%) *2 |
|----------|---------|---------|---------|-----|-------------|-------------|
| 仙 南 | 10 | 2 | 6 | 4 | 22(1.9) | 51(4.4) |
| 岩 沼 | 10 | 1 | 6 | 1 | 18(1.8) | 55(5.5) |
| 黒 川 | 5 | 2 | 0 | 1 | 8(1.6) | 26(5.2) |
| 塩 釜 | 13 | 0 | 8 | 3 | 24(1.9) | 47(3.8) |
| 大 崎 | 12 | 3 | 6 | 5 | 26(1.9) | 68(5.1) |
| 栗 原 | 8 | 0 | 1 | 0 | 9(2.0) | 24(5.3) |
| 登 米 | 5 | 1 | 2 | 4 | 12(2.2) | 39(7.1) |
| 石 巻 | 6 | 4 | 9 | 1 | 20(1.5) | 49(3.7) |
| 気 仙 沼 | 7 | 0 | 4 | 1 | 12(1.8) | 30(4.5) |
| 合 計 | 76 | 13 | 42 | 20 | 151(1.8) | 389(4.7) |

*1 不備数 (%) : 受付数 (表1) に対する割合
 *2 問合せ数 (%) : 採尿月日不明等のため保健所、保護者にする問合せ数の受付数に対する割合

その後VMA、HVA値の低下により通院を中断しており、1歳6か月児マス・スクリーニングで再び精密検査となり患児と診断された。患児2は6か月児スクリーニング時には明らかに陰性であった。これらの症例により1歳6か月児マス・スクリーニングの意義が再確認された。

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) |
|------|-----|-----|------|-----|---------------|------------|
| 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) |

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 (%) : 検査件数に対する割合

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

| | 検査件数 (受検率%) | 発 見 患 児 数 | 発 見 率 |
|-----------------|---------------|-----------|-------------------------|
| 1992. 5~1993. 3 | 7,912 (67.1) | 0 | 1/8,646 HPLC法 (定量試験) |
| 1993. 4~1994. 3 | 9,644 (74.6) | 2 | |
| 1994. 4~1995. 3 | 8,975 (72.6) | 0 | |
| 1995. 4~1996. 3 | 8,691 (69.8) | 1 | |
| 1996. 4~1997. 3 | 8,928 (71.6) | 0 | |
| 1997. 4~1998. 3 | 8,283 (69.6) | 2 | |
| 1998. 4~1999. 3 | 8,089 (66.3) | 2 | |
| 合 計 | 60,522 (70.3) | 7 | |

表5 1998年度1歳6か月児マス・スクリーニング 発見症例

患児1 (女) 96.9.14生

| | 出生後月数 | VMA | HVA | 発生部位 | 病期 |
|------------------|-------|------|------|------|----|
| 6か月児マス・スクリーニング | 7か月 | 24.1 | 38.4 | 左後縦隔 | I |
| 1歳6か月児マス・スクリーニング | 19か月 | 23.8 | 79.4 | | |
| | 19か月 | 21.2 | 68.9 | | |
| 精 密 検 査 時 | 20か月 | 27.0 | 88.3 | | |

患児2 (女) 97.4.22生

| | 出生後月数 | VMA | HVA | 発生部位 | 病期 |
|------------------|-------|------|------|------|----|
| 6か月児マス・スクリーニング | 6か月 | 9.2 | 21.1 | 左後縦隔 | II |
| 1歳6か月児マス・スクリーニング | 18か月 | 22.0 | 24.4 | | |
| | 18か月 | 29.8 | 35.3 | | |
| 精 密 検 査 時 | 19か月 | 30.1 | 41.2 | | |

VMA, HVA : $\mu\text{g}/\text{mgCre}$

| Cut off値 | VMA | HVA |
|------------------|------|------|
| 6か月児マス・スクリーニング | 15.2 | 24.1 |
| 1歳6か月児マス・スクリーニング | 13.7 | 24.3 |

ポリカーボネート製品中ビスフェノールAの材質試験及び溶出試験

Results on Material Test and Migration Test of Bisphenol A
from Polycarbonate Products高橋 紀世子 氏家 愛子 細矢 義隆
伊藤 孝一*Kiseko TAKAHASHI, Aiko UJIIE, Yoshitaka HOSOYA
Kouichi ITOUキーワード：ビスフェノールA、ポリカーボネート、材質試験、溶出試験
高速液体クロマトグラフィー

Key Words : Bisphenol A, Polycarbonates, Material Test, Migration Test, HPLC

1. はじめに

ポリカーボネートは、一般にビスフェノールAと塩化カルボニル又はジフェニルカーボネートとの縮合ポリマーである。透明性、耐衝撃性に優れ、ほ乳びん等の食器、コンパクトディスク、OA機器等に使用されている。

ビスフェノールAは環境ホルモンの作用が疑われている化学物質の一つであるが、食品衛生法においては、ポリカーボネートを主成分とする合成樹脂の容器又は容器包装中のビスフェノールAの規格が定められており、重合調節剤として添加されるフェノール及びp-tert-ブチルフェノールとの合計値で規定されており、材質試験で500ppm以下、溶出試験で2.5ppm以下と定められている。

平成10年度は、ほ乳びん、計量カップ等のポリカーボネート10検体について、規格基準の材質試験及び種々の溶出条件における溶出試験を実施したので報告する。

2. 方法

2.1 試料

市販品を試買し、ほ乳びん2品目、乳児用マグカップ2品目、搾乳・ほ乳器1品目、計量カップ3品目、コップ1品目、保存容器1品目の合計10品目を試料とした。

2.2 試薬

ビスフェノールA；標準品、関東化学(株)製
フェノール；水質試験用、和光純薬工業(株)製
p-tert-ブチルフェノール；試薬一級、和光純薬(株)製
アセトン、メタノール；残留農薬用、関東化学(株)製
ジクロロメタン；残留農薬用、和光純薬工業(株)製
n-ヘプタン；HPLC用、和光純薬工業(株)製
アセトニトリル；HPLC用、片山化学工業(株)製
酢酸、エタノール；試薬特級、和光純薬工業(株)製

* 現 (財)環境事業公社

水；Millipore社製 MILLI-QSPにて精製したもの。
混合標準液；ビスフェノールA (BPA)、フェノール (PH)、p-tert-ブチルフェノール (PTBP) は、各々メタノールに溶解し200 μ g/mlの標準原液を作成。これを適宜30%アセトニトリルにて希釈し、材質試験用の標準混合溶液とした。又、溶出試験用には30%アセトニトリルで希釈した10 μ g/ml混合溶液を適宜水にて希釈し、標準混合溶液とした。

フィルター；東洋濾紙(株)製、DISMIC-25HP(0.45 μ m)2.3 HPLC装置及び測定条件
(材質試験用)

HPLC；(株)島津製作所製LC-10Aシリーズ
カラム；TSKgel ODS-80Ts(4.6mmI.D×150mm)東ソー(株)製

カラム温度；40℃

移動相；25%アセトニトリルから30%アセトニトリルまで5分、その後リニアグラジェント15分間で100%アセトニトリルとした。

流速；1.0ml/min

検出波長；217nm

注入量；100 μ l

(溶出試験用)

HPLC；Hewlett Packard社製1100シリーズ
移動相；45%アセトニトリル

その他の条件は材質試験用と同じ。

2.4 試験溶液の調整方法

食品、添加物等の規格基準による。

2.5 容器の表面積の測定方法

(付着砂量による測定法)

衛生試験法注解・溶出試験法を参考とした。

即ち、約25gの海砂(MERK社製、0.1~0.3mm)を1

略まで精秤する。グリセリン浸漬ガーゼ（グリセリン・エタノール1:1にガーゼを浸し、堅くしぼり室温10~15分放置する。）で容器表面をかすかに曇る程度に塗布する。海砂を容器に入れ、静かに回して全体に付着させる。表面に付着した海砂の残りを精秤する。予め表面積既知の標準用平板にて単位面積当たりの付着砂量を測定しておく、容器の表面積を算出する。

（計測による測定法）

容器の口径、深さ等を物差しにて測定し、計算にて表面積を算出する。

3. 結果及び考察

3.1 容器の表面積の測定

溶出試験においては、溶出溶媒量を2ml/cm²として換算するため、容器の表面積を測定する必要がある。付着砂量による測定法での単位面積当たりの砂量は、23.3mg/cm² (n=5, cv=4.9%)、ほ乳びんでの繰り返し精度は平均210cm² (n=5, cv=4.1%)であった。

表面積の測定を物差しによる測定法と付着砂量による測定法の比較を表1に示した。両法に大差はなく、簡便な計測方法で充分であることが判明した。

表1 表面積測定方法の比較

| No | 容器種類 | 表面積 cm ² | | 溶媒容積 ml | 溶媒容積(*) 表面積×2 |
|----|--------|---------------------|------|---------|------------------|
| | | 計算法 | 付着砂法 | | |
| 1 | ほ乳瓶 | 232 | 237 | 310 | 0.654 |
| 2 | ほ乳瓶 | 256 | 204 | 275 | 0.674 |
| 3 | マグカップ | 172 | 173 | 250 | 0.723 |
| 4 | マグカップ | 172 | 175 | 255 | 0.729 |
| 5 | 搾乳瓶 | 146 | 130 | 120 | 0.462 |
| 6 | 計量カップ | 181 | 183 | 255 | 0.697 |
| 7 | 計量カップ | 174 | 161 | 223 | 0.693 |
| 8 | アクアカップ | 223 | 198 | 307 | 0.775 |
| 9 | 保存容器 | 288 | 240 | 445 | 0.927 |
| 10 | 計量カップ | 160 | 158 | 223 | 0.706 |

(*) 溶出試験での換算係数 (溶媒量: 2ml/cm²)

3.2 材質試験での回収率及び繰り返し試験

試料換算でPH、BPA、PtBA各10ng/g、100ng/gについての回収率試験結果を表2に、ほ乳びんでの繰り返し試験結果を表3に示した。回収率、繰り返し精度共に満足できるものであった。材質試験の規格基準がPH、BPA、PtBPの総計で500ppm以下であるため、定量下限値は基準値の1/1,000として、0.5ppmとした。

表2 材質試験における全行程の回収率

| 化合物名 | 標準添加量 ng/g | 回収率 % | | 標準添加量 ng/g | 回収率 % | |
|------|---------------|-------|------|---------------|-------|------|
| | | 10 | 100 | | 100 | 100 |
| PH | 10 | 87.8 | 98.5 | 100 | 84.8 | 85.1 |
| BPA | 10 | 103 | 97.5 | 100 | 92.2 | 90.1 |
| PtBA | 10 | 87.9 | 99.4 | 100 | 86.6 | 82.7 |

3.3 溶出試験方法の検討

油脂及び脂溶性食品の容器包装の溶出試験は、公定法ではn-ヘプタンで溶出を行い、アセトニトリルに転溶し

表3 材質試験の繰り返し精度

| ppm | | | | |
|------|-------|-------|-------|-------|
| No | PH | BPA | PtBA | TOTAL |
| 1 | 0.285 | 4.35 | 6.41 | 11.0 |
| 2 | 0.298 | 4.27 | 6.34 | 10.9 |
| 3 | 0.284 | 4.22 | 6.37 | 10.8 |
| 4 | 0.237 | 4.26 | 6.22 | 10.7 |
| 平均値 | 0.276 | 4.26 | 6.33 | 10.8 |
| 標準偏差 | 0.027 | 0.066 | 0.081 | 0.157 |
| CV% | 9.71 | 1.54 | 1.28 | 1.44 |

試料: ほ乳びん (200ml)

HPLC分析することとなっているが、アセトニトリル100%では、ピークがブロードとなって検出できないため水で希釈し、40%アセトニトリル溶液とした。

溶出試験の基準値は、PH、BPA、PtBPの総計で2.5ppm以下である。定量下限値は基準値の1/1000として2.5ppbとした。

3.4 ポリカーボネート製品の材質及び溶出試験結果

図1、図2に標準100ppb、アクアカップ材質試験のクロマトグラムを示した。また、表4に市販ポリカーボネート製品の材質及び溶出試験の結果を示した。材質試験では全ての製品からモノマーが検出されたが、PH、BPA、PtBPの総計で6.5~51ppmであり基準値の約1/80~1/10であった。溶出試験は種々の溶出条件で測定を行ったが、全て定量下限値以下であった。

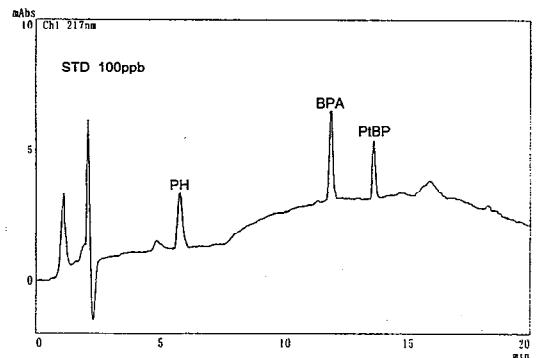


図1 標準溶液のクロマトグラム

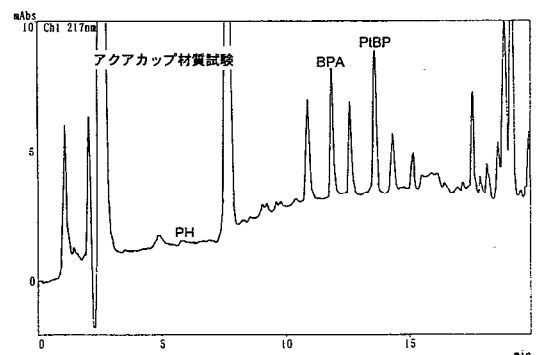


図2 アクアカップ材質試験のクロマトグラム

表4 ポリカーボネート製品ビスフェノールA検査結果

| 品名 | 化合物名 | 材質試験 (ppm) | 溶出試験 (ppb) | | | | |
|---------|------|---------------|------------|----------|----------|----------|----------|
| | | | 水 | | 20%エタノール | 4%酢酸 | n-ヘプタン |
| | | | 60℃・30分 | 95℃・30分 | 60℃・30分 | 60℃・30分 | 25℃・60分 |
| ほ乳びん | PH | 8.1 | | ND | | ND | |
| | BPA | 1.0 | | ND | | ND | |
| | PtBP | ND | | ND | | ND | |
| | 総計 | 9.2 | | ND | | ND | |
| ほ乳びん | PH | ND | | ND | | ND | |
| | BPA | 4.9 | | ND | | ND | |
| | PtBP | 4.9 | | ND | | ND | |
| | 総計 | 9.9 | | ND | | ND | |
| マグカップ | PH | ND | ND | | | ND | |
| | BPA | 5.6 | ND | | | ND | |
| | PtBP | 13 | ND | | | ND | |
| | 総計 | 19 | ND | | | ND | |
| マグカップ | PH | ND | ND | | | ND | |
| | BPA | 1.9 | ND | | | ND | |
| | PtBP | 7.3 | ND | | | ND | |
| | 総計 | 9.3 | ND | | | ND | |
| 搾乳・ほ乳器 | PH | ND | | ND | ND | | |
| | BPA | 18 | | ND | ND | | |
| | PtBP | 3.9 | | ND | ND | | |
| | 総計 | 22 | | ND | ND | | |
| 計量カップ | PH | ND | ND | | ND | ND | |
| | BPA | 2.8 | ND | | ND | ND | |
| | PtBP | 4.8 | ND | | ND | ND | |
| | 総計 | 7.5 | ND | | ND | ND | |
| 計量カップ | PH | ND | ND | | ND | ND | ND |
| | BPA | 1.9 | ND | | ND | ND | ND |
| | PtBP | 4.6 | ND | | ND | ND | ND |
| | 総計 | 6.5 | ND | | ND | ND | ND |
| アクアカップ | PH | ND | ND | | | | |
| | BPA | 3.0 | ND | | | | |
| | PtBP | 4.7 | ND | | | | |
| | 総計 | 7.7 | ND | | | | |
| 保存容器 | PH | ND | ND | | | ND | ND |
| | BPA | 8.5 | ND | | | ND | ND |
| | PtBP | 3.6 | ND | | | ND | ND |
| | 総計 | 12 | ND | | | ND | ND |
| 計量カップ | PH | ND | ND | | ND | ND | ND |
| | BPA | 4.2 | ND | | ND | ND | ND |
| | PtBP | 47 | ND | | ND | ND | ND |
| | 総計 | 51 | ND | | ND | ND | ND |
| 基準値(総計) | | 500ppm以下 | 2.5ppm以下 | 2.5ppm以下 | 2.5ppm以下 | 2.5ppm以下 | 2.5ppm以下 |

ND：材質試験 0.5ppm未満

ND：溶出試験 2.5ppb未満

フォトダイオードアレイ検出器付きHPLCによる 鮮魚中のモナスカス色素の同定

Identification of Monascus Pigment Used for Fishes by HPLC with Photo Diode Array Detector

氏家 愛子 高橋 紀世子 細矢 義隆
伊藤 孝一*

Aiko UJIIE, Kiseko TAKAHASHI, Yositaka HOSOYA
Kouichi ITOU

キーワード：モナスカス色素、HPLC、フォトダイオードアレイ検出器

Key words : Monascus Pigment, HPLC, Photo Diode Array Detector

剥き鮫の着色を目的として使用されたモナスカス色素の同定について、メタノールで抽出した後、フォトダイオードアレイ検出器付HPLCのピークスペクトル分析により、モナスカス色素を簡便に同定することが可能であった。

1. はじめに

天然着色料は、昭和56年から野菜、食肉、鮮魚介類等の生鮮食品への使用が禁止されているが、過去にむき鮫にモナスカス色素を着色の目的で使用した事例があったため、今年度、むき鮫への使用の有無について調査を実施した。

2. 分析方法

2.1 装置

HPLC：島津 LC-10
検出器：フォトダイオードアレイ (PDA) 検出器、SPD-M10AV
オートインジェクター：SIL-10A
カラム恒温槽：CTO-10A
カラム：Inertsil ODS II (4.6mmi. d. ×150mm)、ジーエルサイエンス(株)
分光光度計：島津 UV-2200
紫外灯

2.2 分析条件

カラム温度：40℃
流速：1.0ml/min
移動相：A；メタノール/水/酢酸 (60/40/5)
B；メタノール

| グラジュエント条件； | A | B |
|------------|------|------|
| 0 min | 100% | 0% |
| 20 min | 0% | 100% |
| 30 min | 0% | 100% |

35.01min 100% 0%

測定波長：490nm (スペクトル範囲；350nm~600nm)
試料注入量：20μl

2.3 試薬

メタノール、蒸留水：HPLC用、関東化学(株)
酢酸：非水滴定用、関東化学(株)
ミニカラム：Sep pak plus C18、Waters
モナスカス色素：食品添加物試験用、和光純薬工業(株)
標準原液は、モナスカス色素を精秤し、メタノールで10mlに定容し1,000μg/mlを調整した。

2.4 試料調整法

むき鮫からの色素は、高槻ら¹⁾の方法に従い、ステンレスバットにむき鮫を入れ、鮫の半身が浸る程度にメタノールを入れ(約1リットル)、室温で20分~30分時々液を揺らしながら試料を裏返して抽出した。これを、51Bひだ折りろ紙でろ過し、ろ液のスペクトル測定及びアンモニア、アセトンを加えた時の緑色蛍光の有無を試験した。この時点でモナスカス色素の定性反応がない場合、更にろ液を濃縮してメタノールを留去し、あらかじめメタノール及び水で活性化したC18ミニカラムに負荷し、メタノール4mlで溶出して試料液とした。

3. 結果

モナスカス色素について高槻ら¹⁾は、標準品と市販品食品添加物の可視部吸収スペクトルパターンにおいて425nm付近の吸収に差が認められるが、概ね495nm付近に吸収極大をもつ同様なパターンを示すことを報告している。今回は、標準品だけの入手により、試料の吸収ス

* 現 (財)宮城県環境事業公社

ペクトルパターンはモナスカス色素の標準品（図1）との比較により行った。また、ボイルした鮫にモナスカス色素を着色の目的で使用した加工品から試料調整法により色素を抽出し、検査対照物として使用したが、着色の目的で使用されているものは、メタノール抽出のろ液で赤色が視認でき、可視部吸収スペクトルも標準品と同じパターンを示した。

検査対象の4件のむき鮫は、いずれも抽出液のろ液の呈色が薄く淡黄色であったためロータリーエバポレーターで約10倍に濃縮した。可視部吸収スペクトルを測定したところ、1検体のスペクトルの500nm付近に微増があったためSep pak plus C18による濃縮を行った。このミニカラムからの溶出液は抽出液の約200倍に濃縮されており、可視部吸収スペクトルが495nmに極大を持つパターンを示した。これを更に濃縮して薄層クロマトグラフィによる確認操作を行ったが、濃度が薄すぎて確認はできなかったため、検査結果は「検出せず」とした。このSep pak plus C18溶出液濃度は、分光光度計の495nm吸収での標準品の検量線から8.4 μ g/ml（溶出液4ml中の含有量として33.4 μ g）であった。なお、Sep pak plus C18の標準品の回収率（100 μ g）は83.3%であった。この検体について製造業者に色素の使用の有無を確認したところ、別の水産加工品に使用したモナスカス色素が器具等の共有によりコンタミしたものと判明した。他の3検体についてはモナスカス色素は検出されなかった。

このような濃度の薄いモナスカス色素の確認法について、PDA検出器付きHPLCにより検討を行った。図2に示すように、モナスカス色素のピークは1ピークではなくリテンションタイムが11分頃までのピークパターンを示す。これらのピークについて350nm~600nmのスペクトルをみるとすべてモナスカス色素特有の495nm及び425nm付近に極大を持つパターンが確認された。また、ピークパターンのリテンションタイムが遅くなるピークほど495nmの極大が長波長側へ若干シフトしていることが確認された。このスペクトルパターンを確認することにより微量のモナスカス色素（HPLC注入量として200ng）の確認が可能と考えられた。

上記のコンタミしたと考えられた検体と同じ製造業者のむき鮫について、再度収去検査を行ったところ、図3に示すとおりモナスカス色素特有の吸収スペクトルパターンは認められず、色素は検出されなかった（図3）。

参考文献

- 1) 高槻圭吾悟他、宮城県保健環境センター年報、4、72(1986)

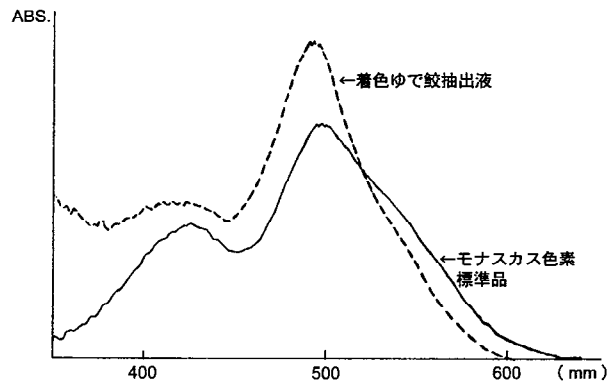


図1 モナスカス色素の可視部吸収スペクトル

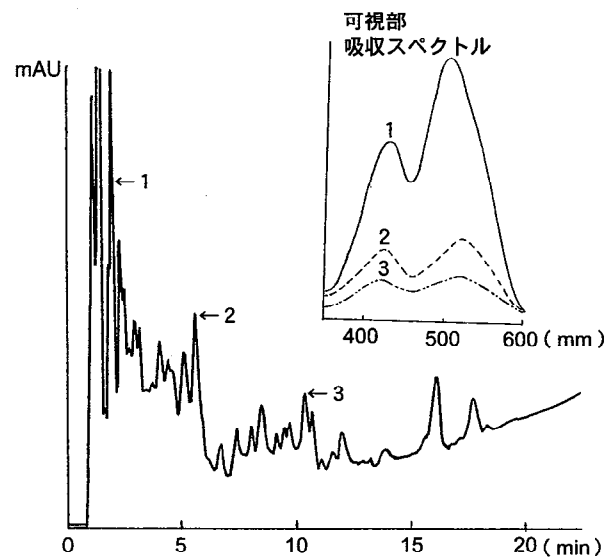


図2 モナスカス色素標準品のHPLCクロマトグラム

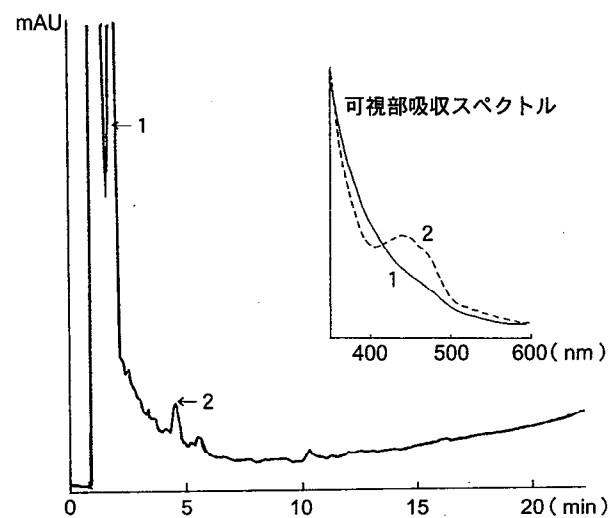


図3 むき鮫抽出液のHPLCクロマトグラム

平成10年度における理化学部検査結果

Surveillance Data of Food Chemicals, Consumer Products and Other Products in 1998

理化学部

Department of Chemical Pollution

平成10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 | 26 | 100 | | | | | 26 |
| 二迫地区 | 84 | 95 | 4 | 5 | | | 88 |
| 合計 | 113 | 97 | 4 | 3 | | | 117 |

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 | | | | |
|---------|-------------------------------------|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | | 水 | | 20%エタノール | 4%酢酸 | n-ヘプタン |
| | | | 60℃・30分 | 95℃・30分 | 60℃・30分 | 60℃・30分 | 25℃・60分 |
| ほ乳瓶 | 3 | 9.2~22 | ND | ND | ND | ND | ND |
| マグカップ | 3 | 7.7~19 | ND | ND | ND | ND | ND |
| メジャーカップ | 3 | 6.5~51 | ND | ND | ND | ND | ND |
| 保存容器 | 1 | 12 | ND | ND | ND | ND | ND |
| 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 | 2.5ppm以下 |

ND: 検出限界未満 溶出試験 2.5ppb未満

表3 残留動物用医薬品検査結果

| 動物医薬品名 | 検体名 (検体数) | 豚肉 (5) | 牛肉 (5) | 鶏肉 (5) | 鶏卵 (10) | 豚肉 (25) |
|----------------------------------|--------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| チアベンダゾールと 5-ヒドロキシチアベンダゾールの和 | 基準値 | 0.10 | 0.10 | — | — | 25 |
| | | 0.01未満 | 0.01未満 | 0.01未満 | 0.02未満 | |
| 5-プロピルスルホニル1-ベンズ イミダゾール-2-アミン | 基準値 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | — | 25 |
| | | 0.01未満 | 0.01未満 | 0.01未満 | 0.02未満 | |
| スルファジミジン | 基準値 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | — | 25 |
| | | 0.01未満 | 0.01未満 | 0.01未満 | 0.02未満 | |
| フルベンダゾール | 基準値 | 0.010 | — | 0.20 | 0.40 | 25 |
| | | 0.005未満 | 0.005未満 | 0.005未満 | 0.04未満 | |
| キノキサリン-2-カルボン酸 | 基準値 | 0.005 | — | — | — | 5 |
| | | 0.005未満 | | | | |
| α-トレンボロン | 基準値 | — | — | — | — | 25 |
| | | 0.005未満 | 0.002未満 | 0.002未満 | 0.02未満 | |
| β-トレンボロン | 基準値 | — | 0.002 | — | — | 25 |
| | | 0.005未満 | 0.002未満 | 0.002未満 | 0.02未満 | |
| ゼラノール | 基準値 | — | 0.002 | — | — | 25 |
| | | 0.005未満 | 0.005未満 | 0.005未満 | 0.02未満 | |
| 合計 | | 40 | 35 | 35 | 70 | 180 |

表4 食品中の有害物質検査結果

単位：ppm

| 検体名 | 検体数 | 検査結果 | 検査項目 | | | | |
|---------------------------|-----|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | PCB | 総水銀 | トリブチルスズ化合物 | 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 | 最高 最低 検出% | 0.03 0.02 100 | 0.12 0.07 100 | | | |
| 銀鮭・かき | 10 | 最高 最低 検出% | | | 0.04 0.01 100 | 0.01未満 0.01未満 0 | |
| ピーナッツ ピスタチオ カシューナッツ | 5 | 最高 最低 検出% | | | | | 0.01未満 0.01未満 0 |

表5 貝毒検査結果

単位：(MU/g) 可食部

| 検体数 | 検体数 | 検査結果 | 検査項目 | |
|-----|-----|------|-------|-------|
| | | | 麻痺性貝毒 | 下痢性貝毒 |
| アサリ | 12 | 最高 | <1.91 | <0.05 |
| | | 最低 | <1.91 | <0.05 |
| | | 検出% | 0 | 0 |
| ホタテ | 3 | 最高 | <1.91 | 0.05 |
| | | 最低 | <1.91 | <0.05 |
| | | 検出% | 0 | 33.3 |
| カキ | 8 | 最高 | <1.91 | <0.05 |
| | | 最低 | <1.91 | <0.05 |
| | | 検出% | 0 | 0 |
| 合計 | 23 | 検出% | 0 | 4.3 |

表6 天然着色料(モナスカス)検査結果

| 検体名 | 検体数 | 試験法 | 検出結果 | 基準 |
|------|-----|------|-------|--------------|
| むきさめ | 5 | 定性試験 | 検出しない | 鮮魚介類に使用しないこと |

表7 医薬品等検査結果

| 検査対象品 | 件数 | 検査対象項目 | 項目数 | 総項目数 | 不適件数 |
|---------|----|--------------|-----|------|------|
| 塗布剤 | 1 | インドメタシン定量 | 1 | 1 | 0 |
| 内服薬 | 1 | 崩壊度試験 | 1 | 1 | 0 |
| | | 一硝酸イソソルビド | 1 | 1 | 0 |
| 消毒薬 | 1 | 塩化ベンザルコニウム定量 | 1 | 1 | 0 |
| 入れ菌安定剤 | 2 | 外観・性状 | 2 | 4 | 0 |
| | | 重金属試験 | 1 | 2 | 0 |
| 造影カテーテル | 1 | 外観試験 | 1 | 1 | 0 |
| | | 溶出物試験 | 5 | 5 | 0 |
| 合計 | 6 | | | 16 | 0 |

表8 家庭用品検査結果

| 検査項目 | 検査対象品目 | 件数 | 項目数 | 総項目数 | 不適件数 |
|----------|----------|----|-----|------|------|
| ホルムアルデヒド | 乳幼児用繊維製品 | 40 | 1 | 40 | 0 |

表9 食品中の残留農薬分析結果

| 検査項目 | | 検出限界 | 検体名及び検体数 | | | | | | | | | 合計 |
|---------------|-----|-------|----------|-----|-----------|-----|-----|-------|---------|---------|-------|----|
| 農薬名 | 種別 | | きゅうり | とまと | 日本梨 | 馬鈴薯 | 大根 | ブロッコリ | 白菜 | いちご | | |
| BHC Total | CI | 0.005 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 40 | |
| DDT Total | CI | 0.005 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 40 | |
| EPN | P | 0.02 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 40 | |
| アクリナトリン | Py | 0.01 | | | nd | | | | | nd | 10 | |
| アセタミプリド | N | 0.01 | | | | | | | | | 0 | |
| アミトラズ | N | 0.01 | | | | | | | | nd | 5 | |
| アルジカルブ | NMC | 0.005 | | | | nd | | | | nd | 10 | |
| アルドリン | CI | 0.005 | | | nd | nd | nd | | | nd | 20 | |
| イソフェンホス | P | 0.002 | | | | | | nd | | | 5 | |
| エチオフェンカルブ | NMC | 0.005 | | nd | | | nd | | | | 10 | |
| エトプロホス | P | 0.005 | nd | nd | | nd | | | | nd | 20 | |
| エトリムホス | P | 0.01 | | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 35 | |
| エンドリン | CI | 0.005 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 40 | |
| オキサミル | NMC | 0.005 | nd | nd | nd | nd | nd | | | nd | 30 | |
| カズサホス | P | 0.01 | | nd | | nd | | | | | 10 | |
| カプタホール | CI | 0.01 | | | nd | | | nd | | nd | 15 | |
| カルバリル | N | 0.005 | | | nd~0.95 | | nd | | nd | | 15 | |
| キナルホス | P | 0.01 | | | nd | | | | | nd | 10 | |
| キノメチオネート | N | 0.01 | | nd | | | nd | nd | nd | nd | 25 | |
| キャプタン | CI | 0.025 | | | | | | | | | 0 | |
| クロルピリホス | P | 0.01 | nd | | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 35 | |
| クロルフェンビンホス | P | 0.02 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 30 | |
| クロルプロファミ | N | 0.001 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 40 | |
| クロルベンジレート | CI | 0.02 | | nd | nd | | | | nd | nd | 20 | |
| ジエトフェンカルブ | N | 0.01 | nd | nd | nd | | nd | nd | nd | nd | 35 | |
| ジクロルアニド | CI | 0.001 | nd | nd | nd | | | nd | nd | nd | 30 | |
| ジクロルボス (DDVP) | P | 0.01 | | | nd | nd | nd | nd | nd | | 25 | |
| ジコホール | CI | 0.005 | | | | | | | | nd~0.02 | 5 | |
| シハロトリン | Py | 0.02 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 40 | |
| ジフェノコナゾール | N | 0.01 | | nd | nd | nd | nd | | | | 15 | |
| シフルトリン | Py | 0.05 | | nd | nd | nd | nd | nd | nd | | 30 | |
| シプロコナゾール | N | 0.005 | | | nd | | | | | | 5 | |
| シベルメトリン | Py | 0.01 | | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 35 | |
| ジメトエート | P | 0.02 | | nd | | nd | | | | | 10 | |
| ダイアジノン | P | 0.01 | nd | nd | nd~0.03 | nd | nd | nd | nd | nd | 40 | |
| チオベンカルブ | N | 0.05 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 30 | |
| チオメトン | P | 0.01 | nd | | nd | | nd | nd | nd | nd | 30 | |
| ディルドリン | CI | 0.005 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 40 | |
| テブフェンピラド | N | 0.01 | nd | nd | 0.01~0.18 | | | | | nd~0.04 | 20 | |
| テフルトリン | Py | 0.01 | | | | | nd | | nd | nd | 15 | |
| デルタメトリン | Py | 0.01 | | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 35 | |
| トラロメトリン | Py | 0.01 | | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 35 | |
| トリアジメノール | N | 0.01 | nd | | | | | | | | 5 | |
| トルクロホスメチル | P | 0.02 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 40 | |
| パラチオン | P | 0.01 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 40 | |
| パラチオンメチル | P | 0.01 | | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 35 | |
| ピテルタノール | N | 0.01 | nd | | 0.01~0.02 | | | | | nd | 15 | |
| ピラクロホス | P | 0.05 | nd | nd | | nd | | | nd | | 20 | |
| ピリダベン | N | 0.01 | | nd | nd~0.04 | | | | | nd | 15 | |
| ピリフェノックス | CI | 0.01 | nd | | | | | | | nd | 10 | |
| ピリミカブ | NMC | 0.005 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 40 | |
| ピリミホスメチル | P | 0.01 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd~0.02 | nd | 40 | |
| ピレトリン | Py | 0.2 | nd | | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 35 | |
| フェニトロチオン(MEP) | P | 0.02 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 30 | |
| フェノブカルブ | NMC | 0.01 | nd | nd | nd | | nd | nd | nd | nd | 35 | |
| フェンスルホチオン | P | 0.02 | | | | nd | | | | | 5 | |
| フェンチオン (MPP) | P | 0.01 | | | | nd | | | | | 5 | |
| フェントエート (PAP) | P | 0.01 | | | nd | | | | | | 5 | |
| フェンバレレート | Py | 0.005 | | nd | nd~0.005 | nd | nd | nd | nd | nd | 35 | |
| ブタミホス | P | 0.01 | nd | | | nd | | | nd | nd | 15 | |
| フルシトリネート | Py | 0.005 | | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 35 | |
| フルトラニル | N | 0.025 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 40 | |
| フルバリネート | Py | 0.01 | | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 35 | |
| プロチオホス | P | 0.01 | | | nd | nd | | | nd | nd | 25 | |
| ベルメトリン | Py | 0.02 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 40 | |
| ベンダイオカルブ | NMC | 0.005 | | | nd | nd | | | | | 10 | |
| ベンディメタリン | N | 0.01 | nd | nd | | nd | nd | nd | nd | | 30 | |
| ホスチアゼート | P | 0.02 | nd | | | nd | nd | nd | | | 15 | |
| マラチオン | P | 0.01 | nd | | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 40 | |
| ミクロブタニル | N | 0.02 | | nd | nd | | | | nd | nd~0.09 | 20 | |
| メタミドホス | P | 0.01 | | | | nd | | nd | | | 10 | |
| メチオカルブ | NMC | 0.004 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 40 | |
| メトラクロール | N | 0.005 | | | | | | nd | nd | nd | 15 | |
| メトリブジン | N | 0.01 | nd | | | nd | | nd | nd | nd | 20 | |
| メプロニル | N | 0.01 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 40 | |
| レナシル | N | 0.05 | nd | | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 30 | |
| 合計 | | | 190 | 225 | 260 | 255 | 215 | 220 | 235 | 250 | 1,850 | |

nd: 検出限界未満 P: 有機リン系農薬 CI: 有機塩素系農薬 Py: ビレスロイド系農薬 N: 含窒素系農薬
 NMC: N-メチルカーバメイト系農薬 ディルドリンはアルドリンを含む
 70%以上、かつ、120%未満の添加回収率が得られた農薬についてのみ報告

平成10年度水道水源実態調査 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 佐々木 ひとえ 浦山 清
加藤 謙一 阿部 時男 助野 典義

Shoetsu KUZUOKA, Hitoe SASAKI, Kiyosi URAYAMA
Ken-ichi KATOU, Tokio ABE, Noriyoshi SUKENO

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のオーシストの検査を行うことになった。本県においては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方法」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法で検査を行った。

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 (図1)

シヨ糖浮遊法 (図2)

2.2 染色方法

間接蛍光抗体法 (図3)

脱水・封入・プレパラート作製 (図4)

2.3 大腸菌・大腸菌群検査 (MUG-MMO法)

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うこととなった。ただし、この調査地点から清水閘門が上流での河川工事を行っており、今年度の検査を中止することとした。また、採水場所を表と地図上に示した。

(表1、図5)

表1 採水場所

| No. | 河川名 | 採水場所 |
|-----|------|--------------------------------|
| ① | 白石川 | 宮城県企業局仙塩仙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 | 角田大橋流心 |
| ④ | 吉田川 | 魚坂堰流心 |
| 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 | 登米大橋流心 |
| ⑪ | 旧北上川 | 神取橋流心 |
| ⑫ | 江合川 | 清水閘門流心 |

4. 結果

4.1 クリプトスポリジウムのオーシスト検査

クリプトスポリジウムのオーシストは調査地点の11ヶ所柴田大橋から検出された。(表2)

原水(河川水)からクリプトスポリジウムのオーシストが検出されたため、同一河川を利用している7浄水場の浄水を検査対象として検査した。この結果すべての浄水場の浄水からクリプトスポリジウムのオーシストは検出されなかった。(表3)

4.2 ジアルジアのシストの検査

ジアルジアのシストは11ヶ所すべての箇所から検出されなかった。

4.3 大腸菌・大腸菌群

大腸菌群は11ヶ所のすべての調査地点で検出された、大腸菌は11ヶ所中七ヶ宿ダムと洞萬橋を除く9ヶ所で検出された。

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3年間の調査である。今回が初回の

調査であり、しかも今回の調査でクリプトスポリジウムや大腸菌が検出されたことでもあり、今後も水道水源の実態調査を実施するとともに浄水処理の強化と濁度管理（厚生省がクリプトスポリジウム対策として浄水処理におけるろ過池出口の水の濁度を常に把握し、ろ過池出口の濁度を0.1以下に維持すること。）の徹底が必要と考えられる。

6. 謝 辞

今回の検査において神奈川県衛生研究所微生物部の黒木俊郎先生には大変お世話になりました。

表2 原水の検査結果

| | 細菌検査 | | 透視度 (透視度) 1.25m | 濾紙枚数 | 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 | | | | | |
| セヶ宿ダム | 陽性 | 陰性 | | 5 | 5 | 検出せず | 検出せず |
| 柴田大橋 | 陽性 | 陽性 | 50cm | 7 | 7 | 1個検出 | 検出せず |
| 角田大橋 | 陽性 | 陽性 | 50cm以上 | 5 | 5 | 検出せず | 検出せず |
| 魚坂橋 | 陽性 | 陽性 | 50cm以上 | 3 | 3 | 検出せず | 検出せず |
| 二子屋 | 陽性 | 陽性 | 35cm | 4 | 4 | 検出せず | 検出せず |
| 志田橋 | 陽性 | 陽性 | 35cm | 4 | 4 | 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 | 35cm | 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 | 4 | 4 | 検出せず | 検出せず |
| 清水間門 | | | | | | | |

表3 浄水の検査結果

| | ろ過水量 (L) | 濾紙枚数 | 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 |
|------------|-------------|------|------|-------------------------|--------------|
| 南部山浄水場 | 40 | 1 | 1 | 検出せず | 検出せず |
| 白石市岩の上簡易水道 | 20 | 1 | 1 | 検出せず | 検出せず |
| 白石市湯元簡易水道 | 40 | 1 | 1 | 検出せず | 検出せず |
| 大河原町金竜 | 40 | 1 | 1 | 検出せず | 検出せず |
| 柴田町山田浄水場 | 40 | 1 | 1 | 検出せず | 検出せず |
| 岩沼市玉崎浄水場 | 40 | 1 | 1 | 検出せず | 検出せず |
| 亘理町田沢浄水場 | 40 | 1 | 1 | 検出せず | 検出せず |

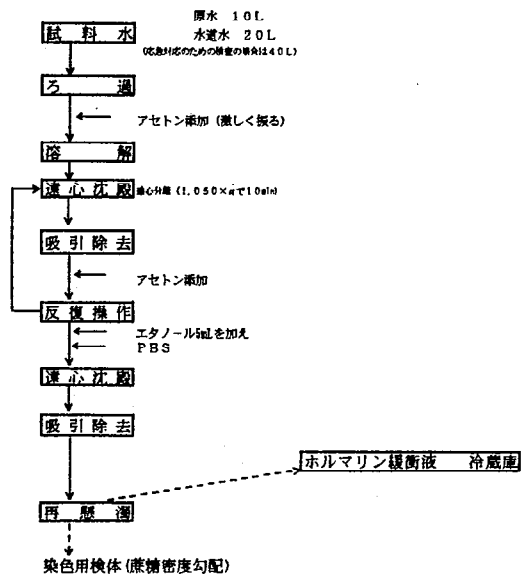


図1 濃縮用フローシート

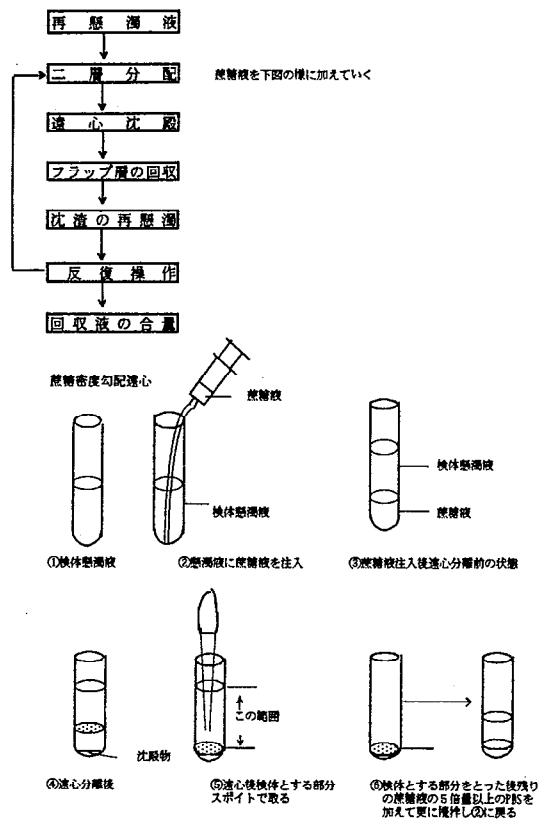


図2 染色用検体の前処理 (蔗糖密度勾配)

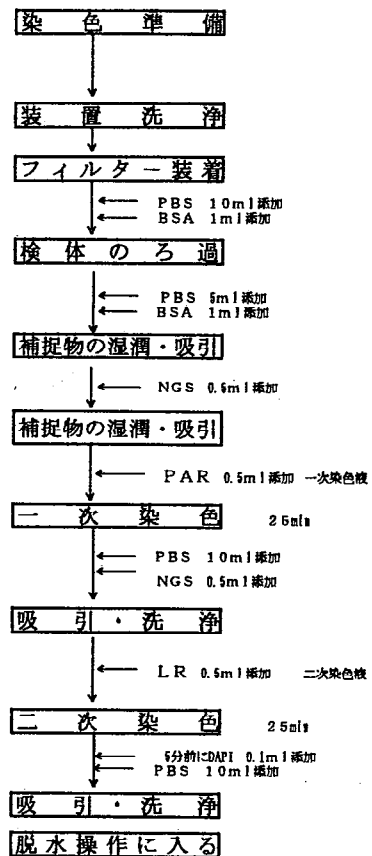


図3 染色用フローシート (ユニット法)

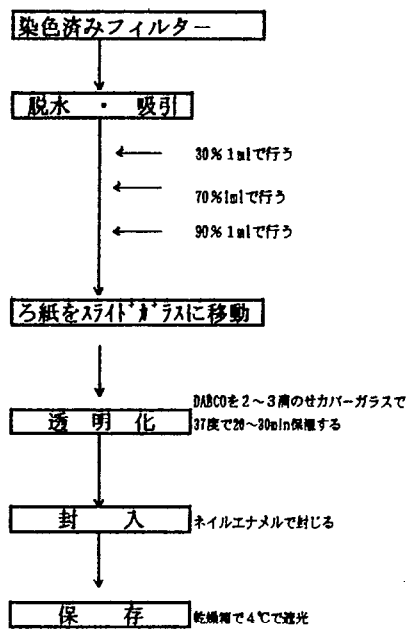


図4 封入・プレパレート作製フローシート(ユニット法)

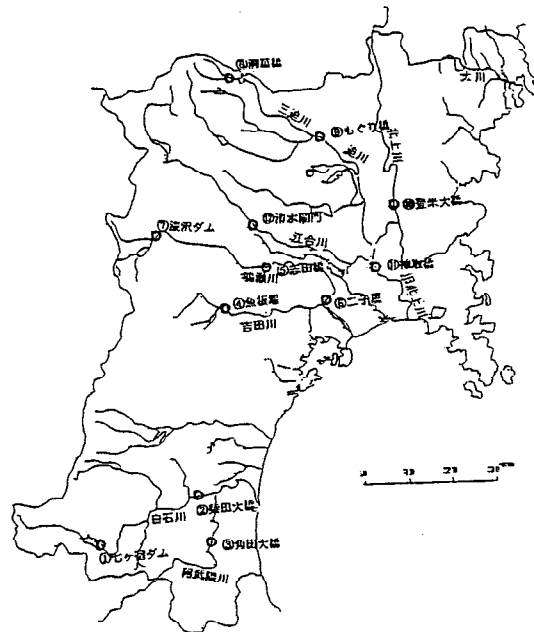


図5 採水場所

産業廃棄物最終処分場の黒色排水成分分析結果

Analysis of Black Leachate in a Landfill Site

加藤 謙一 佐々木 ひとえ 浦山 清
葛岡 勝悦 阿部 時男 助野 典義

Ken-ichi KATO, Hitoe SASAKI, Kiyosi URAYAMA
Shoetu KUZUOKA, Tokio ABE, Noriyoshi Sukeno

キーワード：廃棄物、埋立、排水、硫化物

Keyword : Solid Waste, Landfill, Leachate, Sulfide

1. はじめに

産業廃棄物最終処分場から黒い水が排出されているとして周辺住民から苦情が申し立てられた。この排水中の黒色懸濁物質成分を明らかにすることが、住民の不安に対する回答の一助となると考え分析を実施した。その結果、黒色成分の殆どが硫化鉄 (FeS) と推定された。

2. 方法及び結果

分析フロー及び分析結果は図1及び表1の通りである。

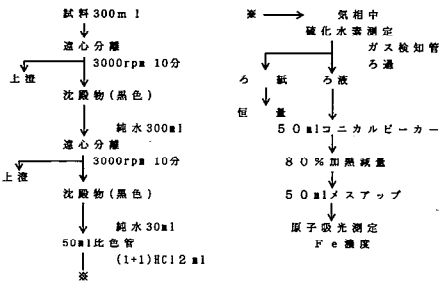


図1 分析フロー

表1 分析結果

| 項目 | 分析結果 | 備考 |
|-----------|---|---------------------------------|
| 場内水 | 外観 臭気 顕微鏡観察 溶解性鉄濃度 7.0 mg/ℓ 浮遊物質 17.0 mg/ℓ 酸溶解性黒色成分 9.53mg/ℓ 酸不溶性ろ過残さ量 7.47mg/ℓ 黒色成分中鉄含量 65.8% 鉄含量由来Fe ₂ S ₃ 量 11.7 mg/ℓ 硫化水素濃度 2,400 μg/ℓ以上 | 計算値 |
| 埋立予定地地下土壌 | 採取点 焼却炉下方浸出水用水点 採取深度 地表下部0.8m 色調 黒泥色 臭気 微腐敗臭 含水率 39.1~47.5% (平均42.6%) 溶出試験 Fe濃度 5.6~14.2mg/ℓ (平均9.8mg/ℓ) SO ₄ 24.6mg/ℓ S分 8.2mg/ℓ | 2ヶ所 素堀法面10cm 2ヶ所 4件平均 同上 |

まず、作業の方向づけのために以下の点を考慮した。黒色沈殿の見られる場内水は

- ① 溶解性鉄濃度が7.0mg/ℓと比較的高い
- ② ろ過により試料液中の黒色粒子状物質がとれた
- ③ 空気と接触した状態で放置した結果、黒色が消失した
- ④ ろ液が黄濁色であった

以上のことから鉄化合物に見当をつけ、さらに硫化水素臭が強く還元状態にあると思われることと、粒子が黒色であることから、硫化第二鉄 (Fe₂S₃) の存在が考えられた。

そこで、溶液から遠心分離により分離した沈殿物を水洗いした後、(1+1) HClを添加したところ、黒色が消失し高濃度の硫化水素が発生し硫化物の存在を確認できた。次にこの溶液をろ過して不溶物の重量を105℃で乾燥後測定し、浮遊物質量との差から酸に溶解した黒色物質の量を求めた。その結果、酸不溶性ろ過残さ量は7.47 mg/ℓであり、酸溶解性黒色成分量は9.53mg/ℓであった。

さらに酸溶解液のろ液中の鉄濃度を測定したところ、酸溶解成分の65.8%が鉄であることが判明した。

測定された鉄濃度をもとに硫化第二鉄量を求めると11.7mg/ℓとなる。この値は測定された黒色物質の量を2割程度上回る。一方硫化鉄 (FeS) 量の場合では9.87 mg/ℓとなって酸溶解性黒色成分量 (9.53mg/ℓ) と極めてよく一致した。つまり黒色物質はほぼ100%が硫化鉄であることが説明できると考えられる。

また、酸に不溶解の物質は、黄白色で繊維状を為し酸加熱分解でほぼ消失することから、当該地区の地質に含まれる植物繊維の腐食質ではないかと推察された。しかしながら

- ① 遠心分離上澄を放置したところ繊維状のものは増加した

- ② 顕微鏡による観察の結果、枝分かれした長い繊維状で節はない
- ③ 若いとみられるものは緑色で、先端部の形状が整っている。古いとみられるものは赤褐色で、所々が切断されている。
- ④ 赤褐色のもの周りには、黒色粒子状物（酸化物、硫化物）が凝着している
- ⑤ グラム染色は陰性であった。
- ⑥ 参考文献中に掲載されている鉄細菌 (*Gallionella fer ruginea*) の写真¹⁾ に酷似している。

これらのことを総合すると、繊維状のものは鉄細菌 (*Gallionella ferruginea*) の菌体の可能性が高いと思われる。

3. 考 察

鉄及び硫黄成分の由来を考察した。

新たに埋立を開始した時点で黒水が発生したことから、埋立予定地の土壤に由来があるのではないかと考え、未着手の地点の土壤を採取し、溶出試験により鉄及び硫酸態の硫黄濃度を分析した。分析結果表に示すように、溶出液の鉄濃度は9.8mg/ℓであり、硫酸態の硫黄濃度は8.2mg/ℓであった。鉄と硫黄分子の存在比を見るとほぼ2:3であり、硫化鉄を想定した場合には硫黄が過剰の状態であった。

つまり黒色沈殿 (FeS) の発生には前記の鉄細菌と、硫酸塩を硫化水素 (H₂S) に還元してエネルギーを得る偏性嫌気性細菌である硫酸塩還元菌²⁾ が関わっていると考えられる。その機構は図2のようなものが推測される。

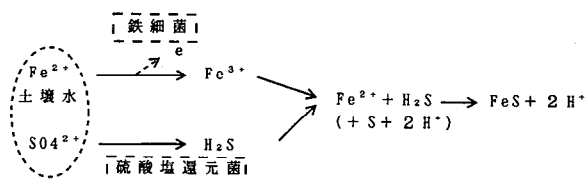


図2 推定発生機構

(参 考 文 献)

- 1) 日本水道協会：日本の水道生物、p171
- 2) 日本水道協会：上水試験方法解説編、p582～584

国立環境研究所とのダイオキシン類分析に関する共同研究 —大気分析を中心として—

Joint research on analysis of dioxins with National Institute for Environmental Studies —Mainly studies on analysis of dioxins in air—

鈴木 滋

Shigeru SUZUKI

1. はじめに

宮城県ではダイオキシン類分析を県が実施するための整備事業を展開中で、平成11年度には保健環境センター内に検査棟を整備し、一部分析を開始する予定である。この整備事業の一環としてダイオキシン類の分析技術者養成の計画が生まれ、著者は平成10年7月から9月までの3ヶ月間国立環境研究所（以下国環研とする。）へ派遣され、大気中のダイオキシン類分析を中心に共同研究を実施してきた。非常に貴重な体験であったので、以下その概要を報告する。

2. 共同研究日程

今回の共同研究の日程の概略を以下に示す。

- 7/7~7/30 フライアッシュ（標準試料）分析
- 7/21~8/10 第1回目 敷地内大気分析
- 8/11~9/21 第2回目 敷地内大気分析
- 8/24~9/28 ダイオキシン類の揮散実験
- 8/29~9/21 敷地内の芝及び土壌分析

3. 研究内容概略

3.1 フライアッシュ（標準試料）分析

3.1.1 目的

フライアッシュはダイオキシン類の含量が高く且つその他の有機物が少ないという特性があり、ダイオキシン類分析に関しては最も初歩的な試料と言われている。そこで、分析の大枠を知る目的で、国環研で調整した標準試料3検体（同じ濃度）についてその分析を実施した。

3.1.2 結果

- 1) クリーンアップスパイク（以下CSとする）の回収率が高塩素体（7, 8塩素体）が150%を越える（最大1,487%）ものが出てきた。これは試料中のC₁₂体（高塩素体）の濃度が極端に高いため、CSの測定イオンに重なったのが原因と推察された。
- 2) 3検体のうち1つはソックスレー抽出（トルエン）の際、溶媒が乾固してしまい、他の1検体は塩酸処理後の脱水が不十分であったため、それぞれ分析値が低くなり、残りの1検体のみが真値に近い値が得られた。

3.2 第1回目国環研敷地内大気分析

3.2.1 目的

大気分析に関し高濃度地域ではサンプリングの際ダイオキシン類の捕集効率が悪いのでは、との指摘があった。そこで¹³C₁₂-1234T₁CDDをサンプリングスパイク（以下SSという）としてろ紙に添加しハイボリウム（Hi-Vol）及びミドルボリウム（Mid-Vol）エアースンプラーそれぞれ2台を使用し国環研敷地内1ヶ所で大気分析を実施した。ろ紙及びウレタンを捕集材とし、Hi-Volはウレタンを3段にし、それぞれ別々に分析した。

3.2.2 結果

- 1) SSの回収率が50%前後の値となり、どこかでロスをしていることが判明した。
- 2) 低塩素体（4, 5塩素）はウレタン、高塩素体（7, 8塩素体）はろ紙に捕集されることが明らかとなった。
- 3) ウレタンはすべて1段目で捕集されており2, 3段目には検出されなかった。
- 4) CSの回収率はほぼ満足できる値で、クリーンアップ中のロスはなかった。
- 5) 分析結果は低レベルであった。

3.3 第2回目国環研敷地内大気分析

3.3.1 目的

第1回目を実施した結果より、SSの回収率が低かったのは、ろ紙にSSを添加した後2時間放置したため、ろ紙上で揮散している可能性が考えられた。そこで今回はSSをろ紙に添加した後シャーレ中に入れて現場まで運び、速やかに（20分後）吸引処理を行い回収率をチェックすることとした。また揮散の可能性があればサンプリング後のろ紙も速やかに処理する必要があると考えられたので、1検体のみサンプリング終了後開放系で1日放置し揮散があるか調べ、その他はすぐ分析を開始した。その他1検体はウレタンの構造が間にXAD樹脂が挟まれたものを使用しダイオキシン類がどこに捕集されるかをチェックした。サンプラーはMid-Vol 4台を使用し敷地内2ヶ所で測定を実施した。

3.3.2 結果

- 1) SSの回収率は89~100%と満足出来る値であった。

- 2) ウレタンはすべて1段目で捕集されており、XAD樹脂及び下段のウレタンではダイオキシン類は検出されなかった。
- 3) サンプリング後の、ろ紙を1日放置しても値に変化はなく、サンプリング後の揮散はないことが判明した。
- 4) サンプリング場所での変化は認められなかった。
- 5) CSの回収率はほぼ満足できる値であった。
- 6) 分析結果は第1回目とほぼ同じレベルであった。
- 7) 7、8塩素体によるコンタミが発生した。ろ紙やウレタンの洗浄不十分か、器具の汚染によるものかは不明であるが今後大気分析を行う場合十分な注意が必要であることが判明した。

3.4 ダイオキシン類の揮散実験

3.4.1 目的

2回の大気分析で $^{13}\text{C}_{12}$ -1234- T_4CDD が極めて素早く大気中に揮散している可能性が示唆された。これが事実ならそれにより実験者が被曝する可能性や分析過程でロスをする可能性が考えられたのでろ紙上及び窒素気流下でのダイオキシン類の揮散の実験を行った。

3.4.2 結果

- 1) ろ紙中に各塩素体100pg (8塩素体のみ倍量) の量を添加しドラフト中に放置すると4塩素体は速やかに揮散することが判明した。
- 2) 40℃ に加温しながら窒素気流を吹き付けると少ない量の場合 (各塩素体100pg、8塩素体のみ倍量) 低塩素体が揮散する。
- 3) 40℃ に加温しながら窒素気流を吹き付けても量が多い場合 (各塩素体1,000pg、8塩素のみ倍量) は低塩素体の揮散は認められない。
- 4) 40℃ に加温しながら窒素気流を吹き付ける場合、窒素圧が高ければ $^{13}\text{C}_{12}$ -1234- T_4CDD はよく揮散する。
- 5) 窒素気流を吹き付ける際、温度が高ければ $^{13}\text{C}_{12}$ -1234- T_4CDD はよく揮散する。(60度ではかなり速く揮散する。)
- 6) $^{13}\text{C}_{12}$ -1234- T_4CDD 単独の場合、40℃ に加温しながら窒素気流を吹き付けると、その揮散の割合は量には関係なくほぼ一定である。
- 7) $^{13}\text{C}_{12}$ -1234- T_4CDD はロータリーエバポレーターでの揮散は明確には認められない。
- 8) 2回の大気分析の結果及び揮散実験の結果より、7月、8月の温度下では、大気中では低塩素体はガス状、高塩素体は粒子状での存在が多いと推察される。実験室での被曝防止及び分析過程でのロスを防ぐためにはダイオキシン類のこれらの性質を十分に勘案しながら実験を行う実験が必要と思われる。

3.5 国環研敷地内芝、土壌サンプル分析

3.5.1 目的

芝及び土壌中のダイオキシン類について1)分析法の検討、2)汚染源の推定等を目的として国環研の敷地内2ヶ所でサンプリングを行い分析を行った。

3.5.2 結果

- 1) 土壌分析の指針では抽出の際、酸処理が入っていないが、今回の結果では酸洗浄をした方が回収率が良いとの結果になった。
- 2) 特定の農薬由来であると推定される2468- T_4CDF が1ヶ所で高い値で検出された。その原因農薬を粗抽出液のGC/MSで検討したが不明であった。
- 3) 芝では低塩素体の割合が高く、低塩素体ほど芝に移行し易いものと推定された。

4. 感想

通常のダイオキシン分析は毒性に係わる17種類 (2378位に塩素を含むもの) だけで良いとされているが、環境分析の場合は汚染源等の推定も必要であることから、全異性体の分析が必要である。今回の共同研究では環境分析との観点からフライアッシュ、大気、芝、土壌等について全異性体分析を実施したが、他の試料例えば食品、人体試料等についても習熟しようとするれば3ヶ月という期間では短いと感じた。

ダイオキシン分析について大きな問題はサンプルの濃縮率が従来の分析に比し極めて高い、ということに尽きる。GC/MSの機械的検出限界が決まっているため (およそ0.1pg) いかんにして検出できるところまで試料を精製し濃縮するか、との技術が重要となる。方法としては硫酸洗浄、シリカゲル、アルミナ、活性炭埋蔵シリカゲル、等のカラムクロマトグラフィー、銅処理 (硫黄成分の除去)、DMSO分配 (油分の除去)、アルカリ分解等々があるが、濃縮率が高くなれば当然バックグラウンドも高くなる可能性があり、分析の困難さの度合いが桁違いになってしまう。例えば使用する溶媒、試薬、器具等すべてのバックグラウンドについて十分注意をする必要がある。また検体により含有量が極端に違うため、特に低濃度の試料は高濃度の試料からのコンタミに絶えず注意する必要がある。

実験は7年間のブランクがあったため出発前は非常に不安であったが、終わってみるとすばらしい環境であったという間の3ヶ月であった。国立環境研究所は緑の多い広大な敷地の中にあり、勤務時間はフレックス制で実験は望めば幾らでも出来る場所であると感じた。

5. 謝辞

3ヶ月もの長期間御指導を頂いた国立環境研究所の森田統括、伊藤主任研究員、橋本氏、東ソー(株)常藤氏をはじめ皆様様に感謝致します。また共同研究者としてアドバイスを頂いた新潟県の村山氏、千葉県半野氏、茨城県の宮崎氏、玉川大学の大高氏にも感謝致します。

最後に、ご多忙の折りこのような長期間の勉強の機会を与えて下さった宮城県の関係各位に感謝致します。

国立環境研究所とのダイオキシン類分析に関する共同研究 —主に底質分析を中心として—

Joint research on analysis of dioxins with National Institute
for Environmental Studies
—Mainly studies on analysis of dioxins in sediment—

中村 朋之

Tomoyuki NAKAMURA

1. はじめに

平成10年10月から12月にかけて環境庁国立環境研究所（以下国環研と略す）と、ダイオキシン類の分析法について分析技術の習得を目的とした共同研究を実施した。共同研究には、宮城県の他に千葉県、東京都、岐阜県及び長崎県の地方公害研究所の職員が参加した。この期間中フライアッシュ、底質、大気、土壌及び水生生物を分析媒体として研究を実施した。筆者はの中で主として底質におけるダイオキシン類の分析法について検討を行った。そこで、全体報告を兼ねながら底質分析を中心に報告する。

2. 日 程

作業日程については表1に示した日程で実施した。

表1 ダイオキシン類分析日程表

| 分析媒体 | 作業日程（全て平成10年） |
|---------|--------------------------|
| フライアッシュ | 10/6～10/27 |
| 底 質 | 10/27～11/18及び11/24～12/18 |
| 大 気 | 10/27～11/20及び11/16～12/22 |
| 土 壌 | 10/27～11/27 |
| 水 生 生 物 | 12/1～12/22 |

3. 分析方法

ダイオキシン類の分析は概ね表2に示した方法に従って行った。このうち、底質、大気、土壌及び水生生物の各分析についてはマニュアルに変更を加え分析を実施した。各々の変更点は下記のとおり。

表2 ダイオキシン類分析法

| 分析媒体 | 使用した分析法 |
|---------|-----------------------------|
| フライアッシュ | 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 |
| 底 質 | ダイオキシン類に係る底質調査暫定マニュアル |
| 大 気 | 有害大気汚染物質測定方法マニュアル |
| 土 壌 | ダイオキシン類に係る土壌調査暫定マニュアル |
| 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 |

3.1 底質分析

- ・抽出前段階における塩酸処理の実施
- ・抽出法の変更
（高速溶媒抽出法（以下ASE法と略す）の採用）
- ・クリーンアップスパイク（以下CSと略す）添加箇所の変更
- ・クリーンアップ時における銅カラム処理の追加

3.2 大気分析

- ・抽出法の変更（高速自動ソックスレー抽出法）
- ・石英繊維ろ紙の塩酸処理の実施

3.3 土壌分析

- ・抽出前段階における塩酸処理の実施
- ・抽出法の変更（ASE法の採用）

- ・CS添加箇所の変更

- ・クリーンアップ時における銅カラム処理の追加

3.4 水生生物分析

- ・アルカリ処理後の残渣のソックスレー抽出省略

4. 研究概要

4.1 フライアッシュ分析

4.1.1 概 略

フライアッシュはダイオキシン類が高濃度であり、全異性体含有し、妨害成分が少ないといった特徴を持つことから、ダイオキシン類の分析に関してはその容易さ故に分析の基本とされている。そこで今回国環研で調製された標準試料3検体（全て同一試料、同一濃度）について分析を行った。

4.1.2 結 果

CSの回収率は高値を得た。分析結果は、3検体いずれも変動係数(C.V値)が10%以内と安定した結果となった。今回の分析から、高濃度にOCDDを含有する試料の場合、CSのOCDFの回収率が上昇することからGC/MS分析時の条件設定には注意が必要であった。

4.2 底質分析

4.2.1 概 略

底質中のダイオキシン類について分析方法及び分布状況の検討を行った。分析は海底質試料と、茨城県内の湖

沼でサンプリングした湖沼底質を使用した。

4.2.2 結 果

- ① 前回のグループが実施した土壌分析では、塩酸処理の工程を行った結果、分析値が約2倍以上に上昇したことから、底質分析暫定マニュアル（以下マニュアルと略す）には、その旨記載がないが塩酸処理を実施した。その結果、今回分析を行った海底質試料には特に効果がなかった。CSの回収率は高塩化物になるほど低下する傾向にあり今後の検討を要する結果となった。
- ② マニュアルでの抽出方法は、ソックスレー抽出法となっているが、この方法は時間的、分析的にも面倒なことが多く、分析工程の律速段階の一つになっている。このことから溶媒も少量ですみ、時間的にも短いダイオネクス社製のASEを用いてソックスレー抽出法との比較を試みた。結果は両方法とも遜色がなかった。
- ③ マニュアルでのクリーンアップ法では硫黄成分が多い場合、多層カラムを使用する旨明記されているが、有機物を多く含む試料の場合、目詰まりを起こすことが報告されている。今回多層カラムは使用せず、硫酸処理を経た後に、硫黄成分の除去工程として銅カラム処理を行い、その後シリカゲルカラム処理を実施した。結果的には硫黄分が存在する場合、GC/MS分析時に見られるPCDFsの消滅もなく、有効な方法であると推測された。また、両底質試料では1368、1379-TCDD及びOCDDが高値に検出されたことから、農薬由来による汚染が推測された。

4.3 大気分析

4.3.1 概 略

大気中のダイオキシン類について、国環研管理区域内及び敷地内にて環境大気の捕集を実施し、分析法の検討も同時に行った。管理区域内の分析ではミドルボリュームエアサンプラー3台をそれぞれ個別の場所に、環境大気中の分析ではハイボリュームエアサンプラー2台を国環研敷地内1ヶ所に設置した。

4.3.2 結 果

- ① 国環研管理区域内の大気中は当然のことながら環境基準を大きく下回る結果となった。同族体別に状況を調べてみると、フライアッシュの結果と比較してPCDFsがPCDDsよりも相対的に高い濃度で検出された。
- ② 抽出時においてマニュアルには明記されていないろ紙の塩酸処理を実施した。効果はTEQのみを見るとあまり無かったが、4塩化物の濃度が高くなる傾向にあった。2重測定で行った結果は、ばらつきも少なく、良好であった。
- ③ 今回の分析では途中からソックスレー抽出法に代わり、高速自動ソックスレー抽出装置（BÜCHI社）で抽出を行った。これは先に挙げたASEと同様、時間短縮と使用溶媒の少量化がはかれるものである。しかしながらその工程において瞬間的であるが、溶媒が乾固してしまうため、CSを添加しダイオキシン類の回収率を

検討した。結果は低塩化物で低い傾向にあった。

4.4 土壌分析

4.4.1 概 略

前回のグループが土壌分析において塩酸処理の工程を行った結果、分析値が約2倍以上、上昇したことから、追実験として今回迅速な前処理法として期待されているASEを用いてその効果を検討した。検体採取地点は、前回グループと同地点とし、比較検討を試みた。

4.4.2 結 果

- ① 塩酸処理による効果は今回の分析については殆どその効果が見られなかった。しかしながら前回グループと抽出法に違いがあるため断定はできなかった。
- ② 分布状況は高塩化物のPCDDs濃度に大きく依存していた。

4.5 水生生物分析

4.5.1 概 略

今回比較的高濃度の分析をした中であって唯一の低濃度分析である。通常河川モニタリングは水質、魚類等の生物底質等が考えられるが、別の指標となる分析法を検討する目的で水生生物の分析を実施した。水生生物はヒゲナガカワトビケラ（通称ザザ虫）を使用した。

4.5.2 結 果

分析の結果1368-、1379-TCDDの濃度が非常に高く、その他CNP由来と推測されるPCDDs及びPCDFsで、検出された殆どのダイオキシン類を占めた。非常に特異的な定量値が得られ、今後のモニタリング指標の可能性を大きく秘めた結果となった。

5. 所 感

今回3ヶ月間という限られた期間の中で、ダイオキシン類分析の難しさ、奥行きを痛感した。

ダイオキシン類分析における大きな問題点は、濃縮倍率の高倍率化、高い安定した抽出効率及びクリーンアップの確実さ、機器類特にHRGC/HRMSの完全な習熟と保守、210種類のダイオキシン及びフラン類と14種類のコプラナーPCBからなるデータ解析の煩雑性が挙げられる。これらのうち一つでもバランスが崩れると、全く意味の無い分析になってしまうことから、ダイオキシン類分析はかなり高度化した、熟練度の高い分析であると実感した。

6. 謝 辞

今回の研究を行うにあたって、多大なる御協力と御尽力をいただいた国立環境研究所伊藤主任研究員、橋本俊次氏、山本貴士氏、玉川大学大高広明氏、(株)環境研究センター今博幸氏に感謝すると共に、3ヶ月間研究を実施した仲間に感謝いたします。

また、長期間に渡る研究に快く応じていただいた水質部の皆様並びに保健環境センターをはじめとする県の関係各位に感謝いたします。

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）

－外因性内分泌攪乱化学物質へのアプローチ－

平成10年度

フタル酸エステル類の食品汚染調査

理化学部

廃棄物処理施設における化学物質（フタル酸エステル類）の環境汚染に関する調査

環境衛生部

大気環境中の外因性内分泌攪乱化学物質（フタル酸エステル類）モニタリング等調査

大気部

フタル酸エステル類（主としてフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等）の水質汚染に関する調査

水質部

2. 経常研究

| 課 題 名 | 期 間 | 担 当 |
|----------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| 集団給食施設栄養管理状況等の集計システムについて | 平成10年度 (共同研究者) | 情 報 管 理 部 健 康 対 策 課 |
| 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) (共同研究者) | 微 生 物 部 仙南食肉衛生検査所 動物愛護センター |
| 呼吸器感染症の迅速診断法 | 平成10～12年度 | 微 生 物 部 |
| 食品残留農薬の多成分一斉分析法の検討 | 平成8～10年度 | 理 化 学 部 |
| 残留動物用医薬品等の分析法の検討 | 平成9～11年度 | 理 化 学 部 |
| ハイテク素材廃棄物からの有害物質の溶出等に関する研究 | 平成9～11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10～11年度 | 環 境 衛 生 部 |
| SPMの発生機序の解明に関する研究 | 平成9～10年度 | 大 気 部 |
| 酸性雨輸送のローカル・モデルに関する研究 | 平成8～10年度 | 大 気 部 |
| 伊豆沼、内沼の水質汚濁負荷調査 | 平成8～10年度 | 水 質 部 |
| 地下水等の揮発性有機化合物の多成分一斉分析法の検討 | 平成9～10年度 | 水 質 部 |
| 宮城県内酸性河川の現況調査 | 平成8～12年度 | 水 質 部 |
| 水質汚濁負荷原単位の基礎調査 | 平成10～12年度 | 水 質 部 |

C そ の 他

I 他誌論文抄録

我が国における食中毒損害賠償金額からみた社会的損失額の推定

阿部 和男 品川 邦汎*
(* 岩手大学農学部)

日本食品微生物学会雑誌：Vol 15(1)、55-60(1998)

食品営業者が提供した食品が食中毒等の健康被害を起こした場合に営業者から被害者に支払われた損害賠償金額を原因菌種別に調査することによって、原因菌種別の症状の程度（強度）を算出し、それに基づいて我が国が5年間に被った細菌性食中毒による社会的損失額を算出した。細菌性食中毒488件、患者数25,391名について調査したところ、支払総額は636,364,654円であった。菌種別に患者1人当たりの平均賠償金額で算出したところ、サルモネラ>腸炎ビブリオ>黄色ぶどう球菌>カンピロバクター>下痢原性大腸菌（腸管出血性大腸菌を除く）の順に高額であり、サルモネラ食中毒では重い症状を呈したり、治療経過の長い患者の割合が高いと推定された。菌種別の1人当たりの平均賠償金額に基づいて、1991年から1995年までに我が国で発生した食中毒事件による社会的損失額を算出したところ5,163,725,643円と推定され、特にサルモネラによる食中毒事件の損失額の割合が大きいことが分かった。

鶏糞由来腸球菌の薬剤耐性状況調査 —バンコマイシン耐性腸球菌（VRE）保有状況—

齋藤 紀行 白石 広行 畑田 篤子*
植木 洋* 千葉 美子* 横関 万喜子*
（* 宮城県総合衛生学院臨床検査学科）

公衆衛生情報みやぎ：No266、21-25、1998

腸球菌は、ヒトをはじめ動物の腸管あるいは我々の周辺環境に広く生息するが、近年、多剤耐性の報告が多くなされ、特にバンコマイシンに耐性を獲得した腸球菌（VRE）による感染症はMRSAと同様に大きな社会問題となっている。そこで、環境におけるVREの実態把握を目的に、宮城県内の養鶏場鶏における腸球菌の保有状況、及び分離採取した腸球菌の薬剤感受性について調査を行った。その結果、バンコマイシンに高度の耐性を獲得した腸球菌は検出されなかったが、バンコマイシン耐性能を誘導する遺伝子の一つである*VanC*遺伝子を保有する腸球菌が分離された。

Ⅱ 学会発表等

学 会 発 表 等

○印 発 表 者

- 1 山形県で発生したレプトスピラ病
○秋山 和夫
第35回レプトスピラ・シンポジウム 平成10年4月5日 松本市
- 2 栗駒火山周辺の水質特性
○清野 茂
1998年度東北地理学会春季学術大会 平成10年5月17日 仙台市
- 3 鶏糞由来腸球菌の薬剤感受性について
○斉藤 紀行 白石 廣行 畑田 篤子*¹ 植木 洋*¹ 高橋 恵美子*² 村松 信一*²
(* 1 宮城県総合衛生学院 * 2 東北厚生年金病院)
第52回日本細菌学会東北支部総会 平成10年8月20日~21日 山形市
- 4 キノロン剤耐性Campylobacter jejuniによる修学旅行集団食中毒
○伊藤 友美 御代田 恭子*¹ 斉藤 紀行 泉 知子*² 荒井 富雄*³ 白石 廣行
八柳 潤*⁴ 斉藤 志保子*⁴
(* 1 宮城県仙南食肉衛生検査所 * 2 宮城県仙南保健所 * 3 宮城県総合衛生学院
* 4 秋田県衛生科学研究所)
第52回日本細菌学会東北支部総会 平成10年8月20日~21日 山形市
- 5 宮城県におけるポリオ中和抗体保有状況
○沖村 容子 秋山 和夫 白石 廣行
第52回日本細菌学会東北支部総会 平成10年8月20日~21日 山形市
- 6 鶏糞由来腸球菌の薬剤感受性について
○斉藤 紀行 伊藤 友美 御代田 恭子*¹ 白石 廣行 植木 洋*²
(* 1 宮城県仙南食肉衛生検査所 * 2 宮城県総合衛生学院)
第34回宮城県公衆衛生学会 平成10年9月11日 仙台市
- 7 宮城県内公用水域における溶性ケイ酸濃度特性
○清野 茂
第34回宮城県公衆衛生学会 平成10年9月11日 仙台市
- 8 宮城県の環境水中溶性ケイ酸濃度特性
○清野 茂
日本陸水学会第63回大会 平成10年9月21日 松本市
- 9 宮城県における神経芽細胞腫1歳6か月児マス・スクリーニング
○泉澤 淳子 氏家 恭子 佐藤 由紀 白石 廣行 林 富*¹ 土屋 滋*²
(* 1 東北大学医学部小児外科 * 2 東北大学加齢医学研究所発達病体)
第26回日本マス・スクリーニング学会 平成10年10月9日~10日 仙台市
- 10 大気中揮発性有機化合物の定量
○小野 研一
第24回北海道・東北ブロック公害研研究連絡会議 平成10年10月13日~14日 青森市

- 11 閉庁日の大気汚染常時測定データの監視について
○榎野 光永* 中村 栄一
(* 現 生活衛生課)
第24回北海道・東北ブロック公害研研究連絡会議 平成10年10月13日～14日 青森市
- 12 水質モニターからみた水環境 -水質自動測定局モニター値の23ヶ年('73~95)の解析-
○清野 茂
第24回北海道・東北ブロック公害研研究連絡会議 平成10年10月13日～14日 青森市
- 13 宮城県内主要海域における有機スズ化合物の濃度分布及び季節変動調査
○渡部 正弘 中村 朋之 佐藤 真貴子 阿部 和男 八木 純
第24回北海道・東北ブロック公害研研究連絡会議 平成10年10月13日～14日 青森市
- 14 宮城県における空中散布等の水田散布農業による水道水源への影響調査
○阿部 時男 高橋 美保* 浦山 清 加藤 謙一 葛岡 勝悦 助野 典義
(* 現 仙南食肉検査所)
第35回全国衛生化学技術協議会年会 平成10年10月22日 高知市
- 15 酸性雨指標の降水量依存性
○仁平 明 榎野 光永* 中村 栄一 佐久間 隆 木戸 一博 沢田 和夫
(* 現 生活衛生課)
第5回大気環境学会北海道東北支部総会 平成10年10月30日～31日 青森市
- 16 pH-EC図による降水データの解析
○仁平 明 榎野 光永* 中村 栄一 佐久間 隆 木戸 一博 沢田 和夫
(* 現 生活衛生課)
第25回環境保全・公害防止研究発表会 平成10年11月12日～13日 岡山市
- 17 わが国における食中毒損害賠償額からみた社会的損失額の推定
○阿部 和男
第12回公衆衛生情報研究協議会 平成11年2月2日～3日 仙台市
- 18 過去10年間に於ける釜房ダム貯水池の水質変動要因
○渡部 正弘 三沢 松子 小葉松 英行 八木 純
第33回日本水環境学会 平成11年3月17日～18日 仙台市
- 19 カキ殻を用いた水路直接浄化の試み
○三沢 松子 清野 茂 八木 純
第33回日本水環境学会 平成11年3月17日～18日 仙台市
- 20 蔵王火山(宮城県側)周辺の水環境
○清野 茂
第33回日本水環境学会 平成11年3月17日～18日 仙台市
- 21 わが国で発生したSRSVによると推定される事例の症状及び潜伏時間の解析の試み
○阿部 和男
平成10年度地方衛生研究所全国協議会北海道・東北・新潟支部公衆衛生情報部会総会
平成11年3月18日～19日 札幌市