

ISSN 1341-4232

CODEN:KEKNDS

# 京都府保健環境研究所年報

平成20年度

第 54 号

Annual Report of Kyoto Prefectural Institute of  
Public Health and Environment

NO.54

 京都府保健環境研究所

## 年報発刊にあたって

新型インフルエンザが世界中で猛威を振るっております。世界中では既に6千数百人の死者が報告され、国内でも死者が100人を越す状況にあります。当研究所では現在、京都府内（京都市を除く）で現在入院中の患者さんの新型インフルエンザのウイルス遺伝子検査＜入院サーベイランス（監視）＞を行っており、連日、多くの陽性検査結果が得られております。特に今後、小児や児童の感染による重篤化を防がなければなりません。そのために小児や児童に優先的にワクチン接種を行うことになりました。府民の皆様には、京都府のホームページをご覧になるなど、正確な情報を得ると共に、手洗い、うがいなどを必ず励行していただきたいと思っております。

当研究所は昭和24年設立以来、60年に亘り京都府民の生命を守る健康危機管理に努めて参りました。業務内容としては、新型インフルエンザ、麻疹などのウイルス検査や結核などの細菌検査、食品や残留農薬検査、廃棄物検査、水質や土壌などの汚染検査、ダイオキシン、光化学スモッグ、黄砂などの大気汚染検査、放射線検査など人間や他の生物にとって生命にかかわる多岐に亘る事象に対する検査を保健所や行政と連携を取りながら行っております。また、検査精度の向上や迅速性を企むための調査研究や保健所職員や他の行政機関の職員のための技術研修などの他に、青少年地球環境科学教室と称し、小中学生の理科離れの解消のため年1回の理科実験学習などを行っております。さらに、京都府民の皆様にも京都環境フェスティバルなどを通していろいろと啓発活動を行っております。

当研究所は所員も40数名という限られた人数で業務を行っておりますが、団塊の世代の人達が順次定年退職を迎える中、それらの人達が開発した検査・研究技術を若い世代の人達にいかにして円滑に伝播して行くかが大きな課題であります。また、当研究所は研究機関でありますので、若い人達には行政検査のうえに是非研究にもエネルギーを費やしてもらいたいと思っております。

今年度の年報の内容につきましては、感染症（インフルエンザ、麻疹ウイルス、結核菌検査）、食品苦情、農産物の残留農薬検査、廃棄物の性状検査、水質検査など調査研究結果が網羅されております。是非ご高覧いただきまして、ご意見、ご批評をいただければ幸甚と存じます。所員一同心を一つにし、府民の皆様の健康保持と生命維持のために努力をすると共に研究所のより一層の発展に尽力いたします。当研究所のような地方衛生（環境）研究所の設立には、保健所設置の際の根拠となる「地域保健法」といったような根拠法がございません。この点、是非とも国において法整備を行っていただきたいと思っております。府民の皆様には当研究所へのご理解とご支援をお願い申し上げます。

平成22年1月

京都府保健環境研究所長 井 端 泰 彦

# 目 次

## 調査研究

1	感染症発生動向調査（2008年）－ウイルス検査－	1
	木上 照子、塚本 智子、石崎 徹、柳瀬 杉夫	
2	感染症流行予測調査事業（2008-2009）－インフルエンザ感受性調査、感染源調査及び麻疹感受性調査－	8
	石崎 徹、塚本 智子、木上 照子、柳瀬 杉夫	
3	京都府感染症情報センター 感染症発生動向調査（2008年）－全数把握感染症－	15
	中嶋 智子、奥村 真友美、棟久 美佐子、柳瀬 杉夫	
4	京都府感染症情報センター 感染症発生動向調査（2008年）－定点把握感染症－	20
	中嶋 智子、奥村 真友美、棟久 美佐子、柳瀬 杉夫	
5	京都府感染症発生動向調査－結核感染者の発生動向（2007年-2008年）－	26
	中嶋 智子、奥村 真友美、柳瀬 杉夫	
6	京都府の麻しん患者の発生状況（2008年）－感染症発生動向調査－	30
	棟久 美佐子、中嶋 智子、奥村 真友美、柳瀬 杉夫、岡嶋 伸親	
7	食品の苦情事例－平成20年度－	34
	大藤 升美、茶谷 祐行、松本 洋亘、濱田 幸子、近藤 博文、田口 寛、 宮野前 亜希、浅井 紀夫、中嶋 智子、石崎 徹、太田 浩子	
8	LC－MS/MSによる農産物中のプロモプチドの分析法の検討	40
	大脇 成義、茶谷 祐行、太田 浩子	
9	農産物中の残留農薬の検査結果－平成20年度－	46
	茶谷 祐行、大藤 升美、大脇 成義、西内 一、松本 洋亘、太田 浩子	
10	乳幼児用繊維製品中のホルムアルデヒドの調査結果（平成16年度～20年度）	51
	松本 洋亘、中村 昌子、西内 一、太田 浩子	
11	埋立終了後の産業廃棄物最終処分場の浸出水の性状について（Ⅱ）	54
	宮尻 久美、棟久 美佐子、関 誠一、一二三 純子、日下 哲也、岡嶋 伸親	
12	平成19年度の京都府内のダイオキシン類発生源監視結果とその精度管理について	58
	日下 哲也、大脇 成義、辻 昭博、近藤 博文、古山 和徳、田口 寛	
13	由良川の水質状況－水温の長期変動について－	62
	田口 寛、日下 哲也	
14	水道水質検査機関を対象とした分析精度管理調査結果－平成20年度－	66
	辻 厚男、山田 豊、近藤 博文、田口 寛	

他誌発表、学会等発表	71
------------	----

## 食品の苦情事例

— 平成 20 年度 —

大藤 升美 茶谷 祐行 松本 洋亘 濱田 幸子 近藤 博文 田口 寛  
宮野前 亜希\* 浅井 紀夫 中嶋 智子 石崎 徹 太田 浩子

キーワード：食品苦情、化学性食中毒、異臭、異味、酢酸エチル、塩化ベンザルコニウム

### はじめに

平成 20 年 1 月の中国産冷凍ギョウザによる健康被害事件以降、全国的に食品苦情及び相談が急増している<sup>1,2)</sup>。食品に異常を認めるが健康被害がない場合、他に同様の苦情がない単独の場合であっても、後に重大な健康被害を引き起こす可能性があるため迅速な対応が求められている。化学物質が原因と推定される事例には、同年 10 月にウインナーの風味苦情でトルエンが検出された事例<sup>3)</sup>、11 月に和菓子を食べてナフタリンのような臭い、異味を感じた苦情でフェニトロチオンが検出された事例<sup>4)</sup>がある。

京都府では保健所で食品苦情を受付し、必要に応じて研究所で検査を行っており、本報では平成 20 年度に当所で実施した食品苦情検査のうちの 2 事例について報告する。

### 事例

#### 1. 牛井の異臭

##### 1.1 苦情の概要

平成 20 年 10 月に Y 保健所管内の店主が、「牛井 2 個を購入した客から『セメダインのような臭いがした。』と苦情があった」と、苦情品を保健所に持ち込んだ。

客は牛井を 2 個購入し、帰宅後冷蔵庫に保管していた。消費期限は購入した日であった。翌日の昼頃に 1 個を喫食し、異臭に気づいたものの全量を食べ、健康被害はなかった。さらに、夜 7 時頃にその家族が残った 1 個を食べようとしたところ、同様の臭いがしたため店舗に連絡した。

保健所の調査によると、牛井は食品スーパー店舗内で炊飯したご飯をプラスチック容器に入れ、冷凍パウチ品の「牛井の素」をパウチごと約 10 分間ボイルしたのち開封してご飯の上に載せ、紅生姜をトッピングしたもので、

(平成 21 年 8 月 31 日受理)

\* 山城北保健所

平成 20 年度地方衛生研究所全国協議会近畿支部理化学部会研修会、平成 21 年 2 月 6 日、姫路市にて報告の一部を発表

平成 21 年度全国衛生化学技術協議会年会、平成 21 年 11 月 12、13 日、盛岡市にて報告の一部を発表

同時に 5 個製造した。製造後 3 時間は室温で店舗のレジ近くの陳列台に並べられ、その後客が購入するまでの 3 時間は 4℃のショーケースに入れられていた。全品を販売したが他に苦情はなかった。また、店舗の厨房内には有機溶剤系の薬品は置いていないこと、市販の洗剤と漂白剤のみを使用し、薬剤くん蒸はしていないことを確認した。また、「牛井の素」は屋外のフリーザーに他の食材とともに保管し、その日に使用する分を取り出した後は施錠されていた。プラスチック容器は袋に入れた状態で保管されていた。

複数の保健所職員が苦情品はシンナーのような臭いがすることを確認した。また、ホルムアルデヒド検知管で陽性反応が認められた。

#### 1.2 試料

試料は店主が保健所に持ち込んだ牛井 1 個（苦情品）、陰性対照は研究所近くで購入した牛井を用いた。

#### 1.3 原因物質の検索と結果

保健所で試料容器内のガスをホルムアルデヒド検知管で検査したところ陽性反応がみられたことから、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドを HPLC 法で、異臭原因物質を GC/MS 法で測定した。

##### (1) ホルムアルデヒド等の定性試験

有害大気汚染測定マニュアル<sup>5)</sup>に準じて、試料容器内のガスから試験溶液を調製し、HPLC 法で測定した。標準品は 2 種アルデヒド-DNPH 混合標準液（和光純薬工業製大気汚染物質測定（HPLC）用）を希釈して用いた。また、アセトニトリルを DNPH 捕集管に通しブランクとした。標準品、苦情品、陰性対照、ブランクのクロマトグラムを図 1 に示した。苦情品及び陰性対照からはホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド標準品と保持時間が一致するピークが認められたが、苦情品と陰性対照のピーク面積がほぼ等しかったことから、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドは異臭の原因物質ではないと考えられた。

##### (2) 異臭原因物質の GC/MS 法による定性試験

試料容器内のガスをガスタイトシリンジで採取し GC/MS 法で測定した。なお、室内空気をブランクとした。GC/MS 測定条件を表 1 に示した。その結果、図 2 に示すように苦情品のみから保持時間 8.1 分付近に未知ピークが検出された。このピークのマスマスペクトルはライブラリ（The NIST Mass Spectral Search Program for the

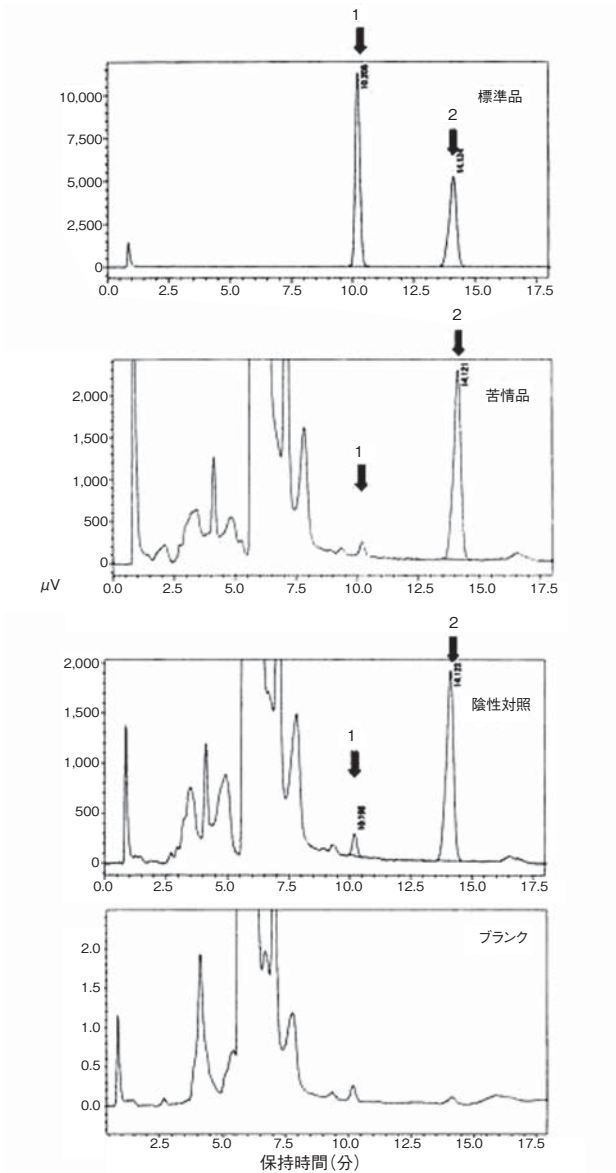


図1 ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの定性試験のクロマトグラム  
1：ホルムアルデヒド、2：アセトアルデヒド

表1 GC/MS 測定条件

GC部	装置	サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 Trace GC Ultra
	カラム	J&W社製 DB-624 60m (内径0.32mm、膜厚1.8μm)
	定性及び定量試験共通	カラム温度 35°C (1分間)、-10°C/分-230°C (2分間)
		ガス及び流量 ヘリウム1.5mL/分
		インジェクション温度 200°C
		注入法 スプリットレス注入 (1分間)、マニュアル注入
	定性試験	注入量 (採取量) 25μL
注入部	装置	ヒューレットパッカード社製 HP7694
	注入法	ヘッドスペース法
	定量試験	Sample volume 14mL
		温度 Oven:70°C、Loop:80°C、Transfer line:90°C
		圧力 Carr. 21Psi、Vial 24Psi
	Event time	Vial equilibration time 30min、Pressurization time 0.2min Loop fill time 0.2min、Loop equilibration time 0.05min Injection time 1.00min
MS部	装置	サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 Polaris Q
	定性及び定量試験共通	イオン源温度 200°C
		イオン化モード EI (+)
		イオン化電圧 70eV
	定性試験	測定モード SCANモード (m/z 26-250)
	定量試験	SCANモード (m/z 25-200)

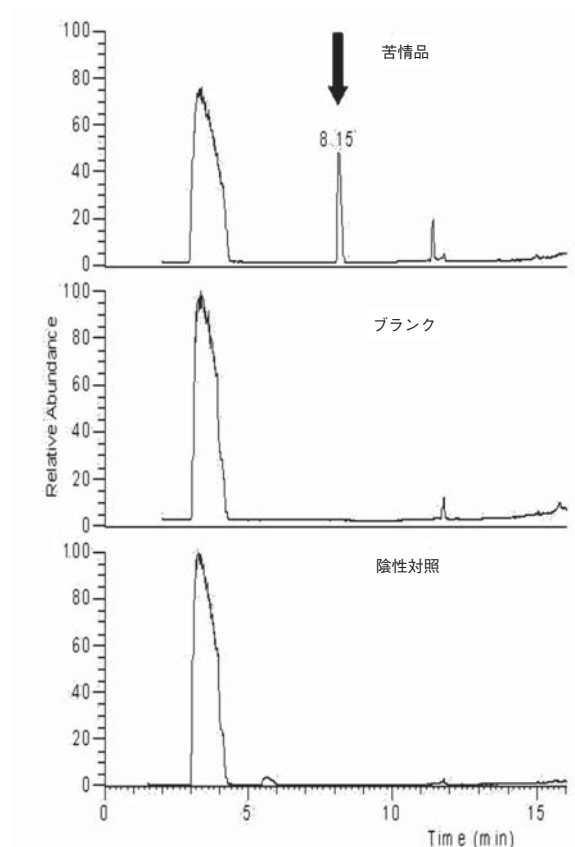


図2 GC/MSのトータルイオンクロマトグラム

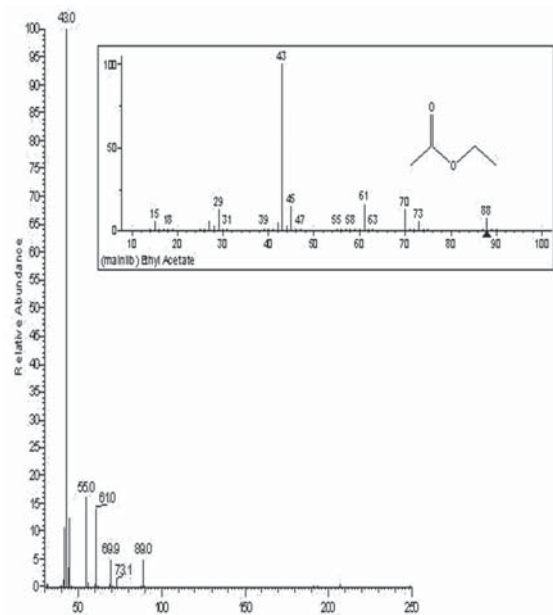


図3 苦情品の保持時間8.1分付近のピークのマススペクトル  
(枠内は酢酸エチルのライブラリデータ)

NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library Version 2.0d,build Apr26 2005) から酢酸エチルであることが推定され(図3)、これが異臭の原因物質であると考えられた。

### (3) 酢酸エチルの定量試験

衛生試験法・注解 2005「有機溶剤のガスクロマトグラフィーによる定性及び定量」<sup>6)</sup> に準じ、ヘッドスペース-GC/MS法で測定した。

試料約 100g を採取し、ホモジナイズ後約 0.1g をヘッドスペースバイアル瓶 (20mL) に精密に採取し、水 14mL を加え直ちに蓋をして振とうし、ヘッドスペースサンプラー付き GC/MS で測定した。GC/MS 測定条件は表 1 に示した。標準品は酢酸エチル (和光純薬工業製残留農薬 PCB 試験用) を用いた。酢酸エチル標準原液は酢酸エチル 1g を正確に量り、水を加え正確に 100mL とし、適宜希釈して用いた。定量は標準添加法によった。すなわち、試料約 0.1g に対して酢酸エチル標準溶液を 0.1mg または 0.4mg 相当を添加し測定した。最終濃度は各々 7.1、28.6  $\mu\text{g}/\text{mL}$  となる。定量イオンは  $m/z43$  を用いた。クロマトグラムを図 4 に示した。陰性対照からは酢酸エチルのピークが見られなかった。苦情品の酢酸エチル濃度は 1100  $\mu\text{g}/\text{g}$  であった。

#### 1.4 考察

苦情品の酢酸エチル濃度は 1100  $\mu\text{g}/\text{g}$  であった。酢酸エチルが検出された苦情事例としては、うどんから 450  $\mu\text{g}/\text{g}$ <sup>7)</sup>、生めんから 470  $\mu\text{g}/\text{g}$ <sup>8)</sup>、れんこんの炒め物から 980  $\mu\text{g}/\text{g}$ <sup>8)</sup>、寿司弁当から 640 ~ 1100ppm<sup>9)</sup>、粒あん入りよもぎ団子から 940ppm<sup>10)</sup> が報告されている。これらの多くからはハンゼヌラ属の酵母が検出されているため、酵母が食品で増殖し酢酸エチルを産生し、シンナー臭を発生<sup>11)</sup> させたと考えられている。ハンゼヌラ属の酵母は自然界に生息し、25 ~ 30℃ が生育適温で、60℃、5 ~ 6 分間の加熱で死滅する<sup>12)</sup> が低温でも増殖する<sup>13)</sup>。そのため、調理器具等を加熱殺菌するなど十分に洗浄し汚染を避け、調理後は低温で保管し、20 時間以内に消費されるように管理する<sup>14)</sup> 必要がある。

今回の酢酸エチルの検出レベルはこれらの報告事例と

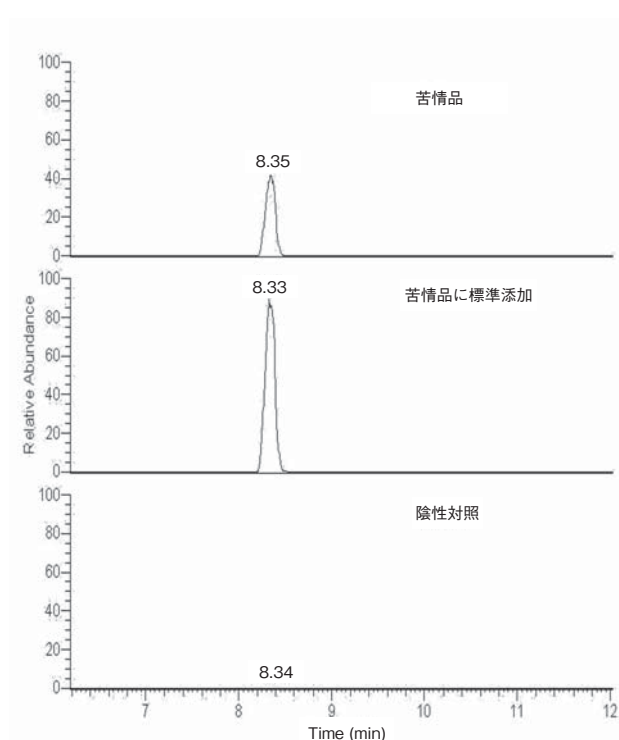


図 4 GC/MS のマスクロマトグラム ( $m/z43$ )

(上: 苦情品、中: 苦情品に酢酸エチル標準添加 (7  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )、下: 陰性対照)

同程度で、また、保健所の調査で酵母が検出された<sup>15)</sup> ことから、酵母の発酵により酢酸エチルが産生したものと推察された。

後日、検出された酵母を分離培養し、菌株について塩基配列の決定 (シーケンス) 及び BLAST (basic local alignment search tool) による解析を当所で行った結果、*Pichia anomala* に対して 97% の相同性を示し、本菌は *Pichia anomala* と考えられた。*Pichia anomala* はかつてハンゼヌラ属に分類され、酢酸エチルを産生する酵母<sup>16)</sup> として知られている。

本事例については、所内で複数課の職員で対応し、異臭原因物質をつきとめることができた。異臭による苦情が増加している<sup>1)</sup> ため、検査法を確立して対応することが今後の課題である。

## 2. 輸入リキュール (発泡性) の異味

### 2.1 苦情の概要

平成 20 年 11 月に Y 保健所管内の住民から「購入した缶入りリキュール (発泡性) (以下、「発泡性リキュール」という。) を飲んだところ、異常な味がした」と苦情があり、苦情品及び未開封品が提出された。苦情品は石鹸のような臭い及び発泡性リキュールの泡とは異なる消えない泡が出ることを保健所職員が確認した。保健所の調査では、苦情者は約 2 週間前に近くの販売店で 24 本を購入し毎日 1 本ずつ飲んでいたが異常はなく、当日に飲んだ苦情品のみが異常であった。開封時、缶には異常が認められず、また、発泡性リキュールはグラスに注いで飲んでた。苦情者は 500mL 缶の約 3 分の 1 程度を飲んだが健康は害していない。なお、販売店では同様の苦情はなかった。本庁生活衛生課が輸入者に調査を依頼したが、輸入者からは特に回答はなかった。

### 2.2 試料

試料は苦情者が保健所に持ち込んだ 500mL 缶入り輸入発泡性リキュールのうち、苦情者が開封した 1 本 (苦情品)、保健所で開封した 1 本 (陰性対照)、未開封品 3 本を用いた。

### 2.3 原因物質の検索と結果

#### (1) 外観及び官能試験等

苦情品の缶容器には、穴、変形等の異常は見られなかった。苦情品及び陰性対照について外観 (色等)、官能試験 (臭い、味) 及び pH を調べ、結果を表 2 に示した。臭い、色及び pH については陰性対照と違いが認められなかったが、味については苦情品は強い苦みが認められた。また、陰性対照では軽く振ると泡立ち、泡はすぐに消えるが、苦情品では消失しにくい泡が認められた。

表 2 外観及び官能試験等の結果

試料	缶の外観	項目				pH
		外観		官能試験		
		色	泡	臭い	味	
苦情品	正常*	正常*	消失しにくい	正常*	強い苦み	4.5
陰性対照						4

\*陰性対照と比べて大差がないことを正常と判定した。

(2) 陰イオン界面活性剤

苦情品では泡が消えにくく、界面活性剤等の混入が疑われたため、陰イオン界面活性剤の検査を実施した。検査ははじめにメチレンブルー法（比色法）<sup>17)</sup>、次いでHPLC法<sup>18)</sup>に準じて行った。

メチレンブルー法は、試料1mLに水9mL、アルカリ性リン酸水素二ナトリウム溶液1mL、中性メチレンブルー溶液0.5mL、クロロホルム1.5mLを加え1分間振とうした後、あらかじめ水6mL、酸性メチレンブルー溶液0.3mLを入れておいた分液漏斗にクロロホルム層を移し1分間振とうした。クロロホルム層は必要に応じて遠心分離した。空試験、標準液も試料と同様の操作を行い、形成する錯体の青色を目視で比較した。その結果、陰性対照に標準添加したときのクロロホルム層は青色を呈したが、苦情品に標準添加したときは着色が認められなかった。苦情品に含まれる物質により呈色が妨害されたと考えられ、メチレンブルー法は適用できなかった。

次に、HPLC法により実施した。試料1mLにメタノールを加え2mLとし試験溶液とした。標準品は陰イオン界面活性剤混合標準液（和光純薬工業製）を用いた。HPLC測定条件を表3に示した。検出器は、蛍光検出器と併せてフォトダイオードアレイ検出器(PDA検出器)も用いた。その結果、図5に示すように苦情品では陰イオン界面活性剤は検出されなかったが、保持時間12分付近に大きな未知ピークが認められた。このピークは陰性対照では認

表3 HPLC測定条件

カラム: Mightysil RP-18 MS (4.6mm i.d. × 150mm, 粒径5μm)	
ガードカラム: LiChrospher 100 RP-18e (粒径5μm)	
移動相*1: アセトニトリル・水 (65:35) 含0.1M過塩素酸ナトリウム	
移動相*2: アセトニトリル・水 (75:25) 含0.1M過塩素酸ナトリウム	
流速: 1mL/min	カラム温度: 40℃
検出器*1: 蛍光検出器 (励起波長: 221nm, 蛍光波長: 284nm)	
検出器*2: PDA検出器 (検出波長: 200-350nm, 定量波長: 265nm)	
注入量: 20μL	

\*1 陰イオン界面活性剤測定条件

\*2 塩化ベンザルコニウム測定条件

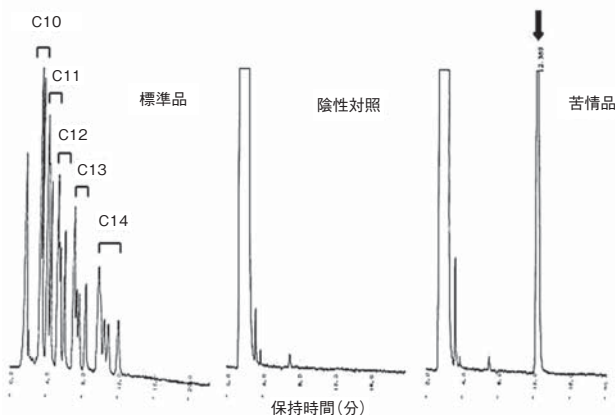


図5 HPLCクロマトグラム

められず、原因物質である可能性が考えられたため、PDA検出器で未知ピークの紫外吸収スペクトルを求め、日本薬局方の紫外吸収スペクトルデータ<sup>19)</sup>と照合したところ塩化ベンザルコニウムであることが示唆された。

(3) 塩化ベンザルコニウム

検査はHPLC法<sup>20)</sup>に準じて行った。試験溶液は、苦情品は試料1mLにメタノールを加え8mLとし、未開封品は試料1mLにメタノールを加え2mLとした。HPLC測定条件を表3に示した。標準品はベンジルジメチルドデシルアンモニウムクロリド（以下「C12」という。）(Fluka製)、ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロリド水和物（以下「C14」という。）(東京化成製)、ベンジルセチルジメチルアンモニウムクロリド水和物（以下「C16」という。）(東京化成製)を用いた。

一般に塩化ベンザルコニウムはアルキル鎖の炭素数が主に12、14、16の成分からなる<sup>20,21)</sup>ため、各成分毎にHPLC法で定量した。また、C12及びC14については紫外吸収スペクトルが一致することを確認した。クロマト

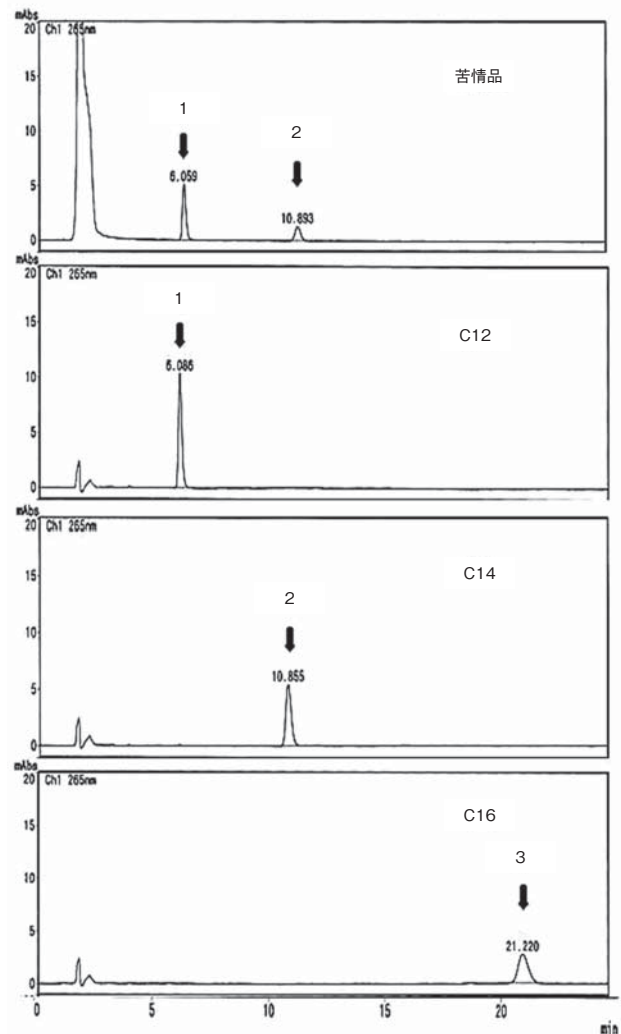


図6 HPLCクロマトグラム

上から苦情品 (8倍希釈)、塩化ベンザルコニウム C12標準品 (100μg/mL)、同 C14標準品 (100μg/mL)、同 C16標準品 (100μg/mL) 1: C12、2: C14、3: C16

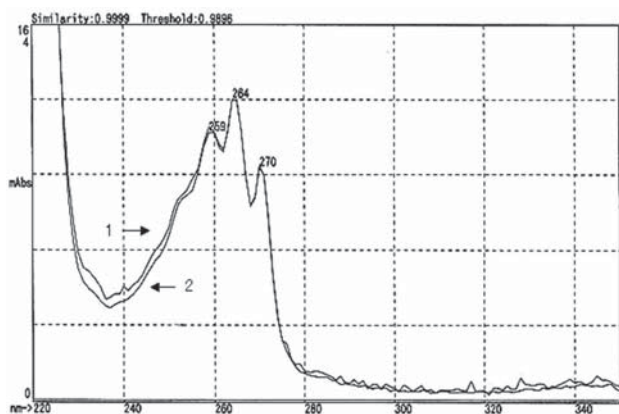


図7 塩化ベンザルコニウム標準品及び苦情品の紫外吸収スペクトル

1: 塩化ベンザルコニウム C12 標準品 (100 μg/mL)  
 2: 苦情品 (2倍希釈)

グラムを図6に、C12の紫外吸収スペクトルを図7に、結果を表4に示した。苦情品では塩化ベンザルコニウムが570 μg/mL検出された。なお、陰性対照及び未開封品3本からは検出されなかった。

## 2.4 考察

塩化ベンザルコニウムのヒト経口推定致死量は50～500mg/kg<sup>22)</sup>であり、体重50kgの人の場合2.5～25gとなり、苦情品を最少で4.4L(500mL缶9本相当)飲むと死に至る可能性がある。中毒量については明らかではないが粘膜の刺激作用を有する<sup>22)</sup>ため、経口摂取した場合は咽頭痛、腹痛、嘔吐等の症状を起こすことが考えられる。

塩化ベンザルコニウムは手指等の消毒に飲食店などではよく用いられている<sup>23)</sup>。混入事例としては、塩化ベンザルコニウム希釈液(200倍)の入った一升瓶を日本酒と誤って旅館の客に提供し、客が咽頭痛を訴えた事例<sup>24)</sup>が報告されている。また、手指の消毒をするのに塩化ベンザルコニウムを使用し十分な水洗いをせずにコールスローサラダを製造したため混入し、客が舌のしびれ、苦みを感じた事例<sup>25)</sup>では320～450 μg/gが検出されている。飲食店でもつを洗うのに塩化ベンザルコニウムを使用したため、もつ焼きそばに残留し、飲食した客が吐き気、嘔吐、下痢の症状を訴えた事例<sup>26)</sup>では89 μg/gが検出されている。今回の事例では、幸いにして健康被害には至らなかったが、検出された濃度は、これらの事例と同レベルかやや高いレベルであった。

保健所は塩化ベンザルコニウムが検出されたことを苦情者に伝え、苦情者宅での当該消毒薬等の使用及び保管が無いことを確認した。また、本庁生活衛生課は以上の結果を厚生労働省に報告し、輸入者を所管する東京都が調査を行った。その結果、平成21年2月に、「同様の苦

情はなく、工場内での塩化ベンザルコニウムの使用はなく、混入原因を究明できなかった」と京都府に報告があった。これを受けて本事例については混入の原因は不明とされた。

## まとめ

平成20年度に原因物質の究明を行った食品苦情事例のうち、1.牛井の異臭、2.輸入発泡性リキュールの異味の2事例について報告した。苦情の原因物質は、前者は酵母が産生した酢酸エチル、後者は塩化ベンザルコニウムであった。

## 引用文献

- 1) 東京都福祉保健局:食品の苦情(平成19年度),[http://www.fukushihoken.metro.tokyo.jp/kenkou/anzhen/shokuhin\\_kujo/index.html](http://www.fukushihoken.metro.tokyo.jp/kenkou/anzhen/shokuhin_kujo/index.html) (2009年8月14日)
- 2) なごや 食の安全・安心情報ホームページ:苦情処理状況,<http://www.shokunoanzen.city.nagoya.jp/action/page/view?path=/claim/2> (2009年8月14日)
- 3) 食品安全委員会:あらびきウインナーからトルエンが検出された事案について、平成20年10月31日作成平成20年11月12日更新,<http://www.fsc.go.jp/sonota/toluene.html> (2009年7月24日)
- 4) 福岡県記者発表資料:和菓子からフェニトロチオン(スミチオン)の検出について、平成20年11月17日,<http://www.pref.fukuoka.lg.jp/fl17/fenitorotion.html> (2009年7月24日)
- 5) 環境省 水・大気環境局 大気環境課:“有害大気汚染物質測定方法マニュアル”平成20年10月
- 6) 日本薬学会編:衛生試験法・注解2005, 607, 金原出版, 東京(2005)
- 7) 尾崎麻子ほか:大阪市立環科研報告, 第70集, 15(2008)
- 8) 福岡市保健環境研究所 保健科学課(理化学):食品苦情事例集(メサージュ) Le Message No.3 きんぴらのシンナー臭(2000.10), <http://www.fch.chuo.fukuoka.jp/dna/message/04t.html> (2009年7月24日)
- 9) 平成13年度食中毒・苦情等関係理化学検査結果 理化学課:福岡市保環研報, 第27号, 203(2002)
- 10) 桐ヶ谷忠司ほか:横浜衛研年報, 46号, 95(2007)
- 11) 東京都福祉保健局:カビとカビ毒,<http://www.fukushihoken.metro.tokyo.jp/shokuhin/kabi/image/kabi.pdf> (2009年8月11日)
- 12) 財団法人食品産業センター:食品事故Q&A,[http://www.shokusan.or.jp/jikoqa/data/jiko\\_01\\_0130.html](http://www.shokusan.or.jp/jikoqa/data/jiko_01_0130.html) (2009年8月14日)
- 13) 東京都衛生局生活環境部食品保健課:食品の苦情Q&A, 219, 保文社, 東京(1991)
- 14) 財団法人食品産業センター:食品事故Q&A,[http://www.shokusan.or.jp/jikoqa/data/jiko\\_01\\_0141.html](http://www.shokusan.or.jp/jikoqa/data/jiko_01_0141.html)

表4 塩化ベンザルコニウムの測定結果

	試料中濃度(μg/mL)			
	C12	C14	C16	計
苦情品	372.4	196.8	<25	569.3



(2009年8月14日)

- 15) 宮野前亜希ほか：第50回近畿食品衛生監視員研修会資料, 55 (2009)
- 16) 千葉隆司ほか：東京健安研七年報, 57号, 159 (2006)
- 17) 工場排水試験法 JIS K-0102-30.1.1
- 18) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2005, 752, 金原出版, 東京 (2005)
- 19) 日本薬局方解説書編集委員会編：第十五改正日本薬局方解説書, E-115, 廣川書店, 東京 (2006)
- 20) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2005, 691, 金原出版, 東京 (2005)
- 21) 日本薬局方解説書編集委員会編：第十五改正日本薬局方解説書, C-4012, 廣川書店, 東京 (2006)
- 22) 大垣市民病院薬剤部編：急性中毒情報ファイル, 第3版, 529, 廣川書店, 東京 (1996)
- 23) 日本食品衛生学会編：食品安全の事典, 181, 朝倉書店, 東京 (2009)
- 24) 工藤雅志：食衛誌, 40, J378 (1999)
- 25) 牛山博文ほか：東京衛研年報, 53号, 144 (2002)
- 26) 牛山博文ほか：東京健安研七年報, 54号, 214 (2003)

## LC-MS/MS による農産物中のブロモブチドの分析法の検討

大脇 成義 茶谷 祐行 太田 浩子

キーワード：農産物、農薬、ブロモブチド、deBr-ブロモブチド、残留基準、一斉試験法、LC-MS/MS、妥当性評価

## はじめに

アミド系除草剤であるブロモブチド (図1) は、イネに対して高い選択性を有することから、我が国においては、水稲用除草剤の有効成分として利用されている。

農産物中のブロモブチドの残留基準は、ポジティブリスト制度導入時には、玄米について暫定基準 (1ppm) が設定されたが、その後、基準が見直され、0.7ppm に改正されるとともに、代謝物である *N*-(*a*,*a*-ジメチルベンジル)-3,3-ジメチルブチルアミド (以下「deBr-ブロモブチド」と記す。) (図1) についても、ブロモブチド換算量として基準が適用されることとなった<sup>1)</sup>。このため、新基準に対応したブロモブチドの分析法の整備が必要となった。

今回、厚生労働省の委託を受け、代謝物を含めたブロモブチドの分析法として、基準が設定されている玄米を含む代表的な10種類の農産物に対し、厚生労働省通知の一斉試験法<sup>2)</sup> (以下「一斉試験法」と記す。) により試験溶液の調製を行い、液体クロマトグラフタンデム型質量分析計 (LC-MS/MS) で測定する分析法の適用を試みたので、その検討結果について報告する。

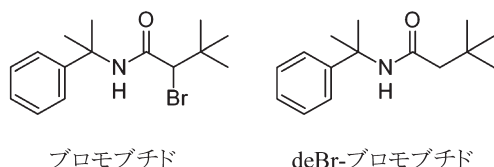


図1 構造式

## 実験方法

## 1. 試料

市販の穀類 (玄米)、豆類 (大豆)、茶 (緑茶)、野菜 (ばれいしょ、ほうれんそう、キャベツ、にんじん、きゅうり) 及び果実 (りんご、オレンジ) の合計10種類の農産物を用いた。

これらの農産物の選定に当たっては、厚生労働省通知の妥当性評価ガイドライン<sup>3)</sup> (以下「妥当性評価ガイドライン」と記す。) を参考に、脂肪酸、デンプン、葉緑素、イオウ系化合物、有機酸等の特徴的な成分を含む農産物の中から、代表的なものを選定した。

## 2. 試薬等

標準品は和光純薬工業社製のブロモブチド標準品 (純度99.9%) 及び deBr-ブロモブチド標準品 (純度99.5%) を用いた。標準原液はブロモブチド標準品及び deBr-ブロモブチド標準品にメタノールを加え、1,000mg/L に調製した。標準溶液は標準原液を適宜メタノールで希釈し調製した。混合標準溶液はブロモブチド標準溶液及び deBr-ブロモブチド標準溶液を混合した後、適宜メタノールで希釈し調製した。

アセトニトリル、トルエン、アセトン、*n*-ヘキサン及び無水硫酸ナトリウムは残留農薬試験用、水 (移動相) 及びメタノールは LC-MS 用、酢酸アンモニウムは HPLC 用、その他の試薬は特級品を用いた (すべて和光純薬工業社製)。なお、塩化ナトリウムは 550°C で5時間加熱したのを用い、0.5mol/L リン酸緩衝溶液 (pH7.0) は一斉試験法のとおり調製した。

オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラム (ODS ミニカラム) は Varian 社製の Mega Bond Elut C18 (1,000mg)、グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラム (GC/NH<sub>2</sub> ミニカラム) は Sigma-Aldrich 社製の Supelclean ENVI-Carb/LC-NH<sub>2</sub> (500mg/500mg)、シリカゲルミニカラムは Sigma-Aldrich 社製の Discovery DSC-Si (500mg) を用いた。

## 3. 装置

## 3.1 LC 部

Agilent Technologies 社製 Agilent 1100 Series

## 3.2 MS/MS 部

Applied Biosystems 社製 API 3000

## 3.3 制御及び解析

Applied Biosystems 社製 Analyst Software Ver.1.4.2

## 4. 測定条件

## 4.1 LC 条件

LC 条件は一斉試験法のとおりとした。

カラム : Waters 社製 XTerra MS C18 (内径 2.1mm、長さ 150mm、粒径 3.5 $\mu$ m)

カラム温度 : 40°C

移動相 : 5mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液 (A 液) 及び 5mmol/L 酢酸アンモニウムメタノール溶液 (B 液) を表1の濃度勾配で送液

(平成21年8月31日受理)

移動相流量：0.20mL/分  
 注入量：5μL

表1 濃度勾配

時間(分)	A液(%)	B液(%)
0	85	15
1	60	40
3.5	60	40
6	50	50
8	45	55
17.5	5	95
30	5	95

4.2 MS/MS 条件

デクラスティングポテンシャル (DP)、コリジョンエ

ネルギー (CE) 等の MS/MS 条件を表2に示す。イオン化はESI (+)、測定はマルチプルリアクションモニタリング (MRM) モードで行った。

5. 試験溶液の調製

5.1 玄米及び大豆

試験溶液の調製手順を図2に示す。

粉碎した試料 10.0g に水 20mL を加え、30 分間放置した後、一斉試験法のとおり、試験溶液を調製した。

5.2 茶、野菜及び果実

試験溶液の調製手順を図3に示す。

茶の場合、粉碎した試料 5.0g に水 20mL を加え、30 分間放置した後、野菜及び果実の場合、細切した試料 20.0g を量り採り、一斉試験法のとおり、試験溶液を調製した。

表2 MS/MS 条件

農薬	測定イオン(定量)			測定イオン(確認)			共通条件	
	MRM トランジション (m/z)	DP (V)	CE (eV)	MRM トランジション (m/z)	DP (V)	CE (eV)	イオン スプレー電圧 (V)	ターボガス 温度 (°C)
プロモプチド	312 → 194	38	15	312 → 119	38	22	+2000	200
deBr-プロモプチド	234 → 116	29	16	234 → 119	29	23		

玄米及び大豆の場合

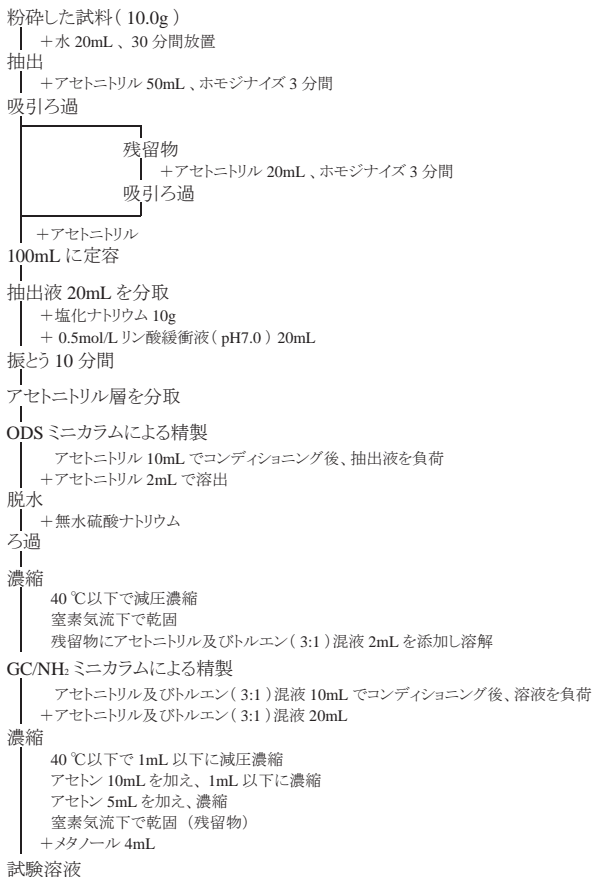


図2 玄米及び大豆の試験溶液調製手順

茶の場合

野菜及び果実の場合

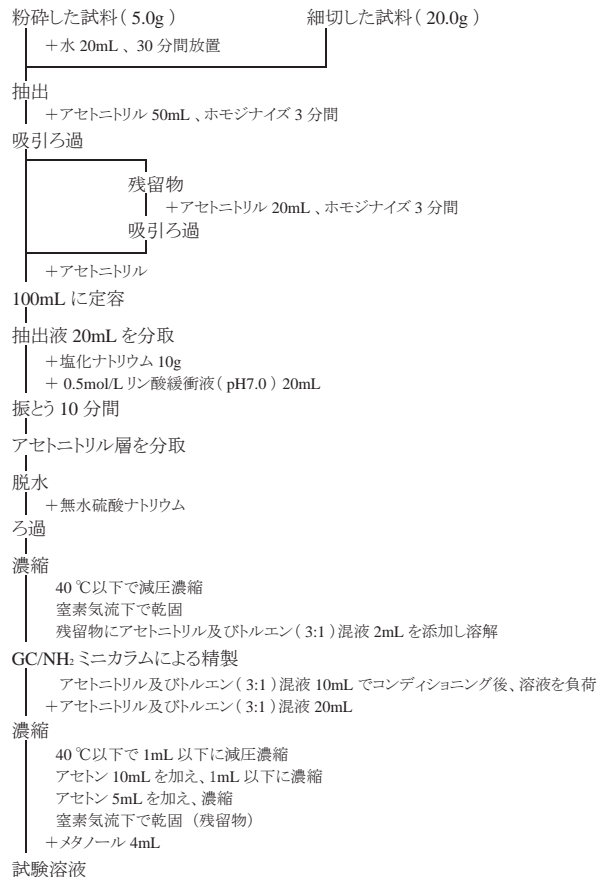


図3 茶、野菜及び果実の試験溶液調製手順

## 6. 添加回収試験溶液の調製

粉碎又は細切した試料にプロモブチド及び deBr- プロモブチドの試料中濃度が基準値となるよう、玄米では 7mg/L の混合標準溶液を正確に 1mL、大豆、茶、野菜及び果実では 0.1mg/L の混合標準溶液をそれぞれ正確に 1mL、0.5mL、2mL 加えて 30 分間放置した後、試験溶液の調製と同様の操作を行い、各農産物について 5 併行で添加回収試験溶液を調製した。

## 7. 定量

添加回収試験溶液中のプロモブチド及び deBr- プロモブチドの濃度に対し、25%、50%、75%、100%、200% の 5 濃度の混合標準溶液の測定で得られた MRM クロマトグラムのピーク面積から絶対検量線法により検量線を作成した。各農産物の検量線の濃度範囲は、玄米では 0.0875 ~ 0.7mg/L、大豆では 0.00125 ~ 0.01mg/L、茶では 0.000625 ~ 0.005mg/L、野菜及び果実では 0.0025 ~ 0.02mg/L である。これを用いて添加回収試験溶液の測定で得られた MRM クロマトグラムのピーク面積からプロモブチド及び deBr- プロモブチドを定量した。

## 8. マトリックス添加標準溶液の調製

各農産物について、試験溶液の調製と同様の操作を行い、GC/NH<sub>2</sub> ミニカラムによる精製操作で得た残留物に、試料中濃度に換算すると基準値となるよう、玄米では 0.35mg/L、大豆では 0.005mg/L、茶では 0.0025mg/L、野菜及び果実では 0.01mg/L の混合標準溶液を正確に 4mL 加えてマトリックス添加標準溶液を調製した。

## 9. シリカゲルミニカラムによる精製

精製操作手順を図 4 に示す。

試験溶液の調製と同様の操作を行い、GC/NH<sub>2</sub> ミニカラムによる精製操作で得た残留物にアセトン及び *n*-ヘキサン (1:9) 混液 2mL を加えて溶解した。

シリカゲルミニカラムに、アセトン及び *n*-ヘキサン (1:9) 混液 10mL を注入し、流出液を捨て、コンディショニングした後、先の溶液を注入し、さらにアセトン及び *n*-ヘキサン (1:9) 混液 10mL を注入し、全溶出液を採取した。採取した溶出液を 40℃ 以下で濃縮した後、窒素気流下で溶媒を除去した。残留物にメタノールを正確に 4mL 加えて溶かしたものを試験溶液とした。

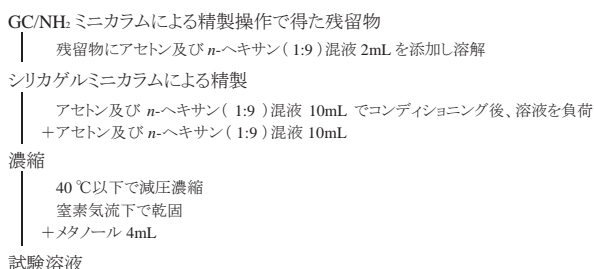


図 4 精製操作手順

## 結果と考察

### 1. 測定イオン

プロモブチド及び deBr- プロモブチドの測定イオンは、インフュージョンの過程で、ともにプロトン化分子 [M+H]<sup>+</sup> が観測されたことから、これをプリカーサーイオンとし、そのプロダクトイオンの中から感度の良好なものを定量イオン及び確認イオンとして選定した (表 2)。この時、プロモブチドについては、臭素原子の同位体由来するプリカーサーイオンも観測された。プロモブチド及び deBr- プロモブチドのプリカーサーイオンについて、プロダクトイオンスキャンにより得られた MS/MS スペクトルを図 5 に示す。表 2 の MS/MS 条件については、感度が最大となるようインフュージョン及びフローインジェクションにより最適化を行い設定した。

選定した測定イオンについて、実験方法に示した測定条件でプロモブチド及び deBr- プロモブチドの 0.01mg/L の混合標準溶液を測定して得られた MRM クロマトグラムを図 6 に示す。プロモブチドは約 20 分、deBr- プロモブチドは約 19 分にそれぞれ溶出し、ピーク形状はともに良好であった。

同様の測定条件で各農産物の試験溶液を測定したところ、MRM クロマトグラムに関しては、プロモブチド及び deBr- プロモブチドの保持時間付近に、定量及び確認の妨害となるようなピークは観察されなかった。

### 2. 定量限界

プロモブチド及び deBr- プロモブチドの試験溶液中の定量限界 (S/N > 10) は、ともに 0.0005mg/L であった。試料中の定量限界としては、玄米及び大豆では 0.001mg/kg、茶では 0.002mg/kg、野菜及び果実では 0.0005mg/kg であり、各農産物の基準 (玄米 0.7ppm、その他の農産物 0.01ppm) の測定に対応できるものであった。

### 3. 添加回収試験

添加回収試験溶液の測定結果から回収率及び相対標準偏差を算出し、妥当性評価を行った。その結果、表 3 に示すとおり、プロモブチドでは回収率 90.2 ~ 97.8%、相対標準偏差 1.17 ~ 4.74%、deBr- プロモブチドでは回収率 90.1 ~ 102.7%、相対標準偏差 1.65 ~ 3.94% の範囲にあり、妥当性評価ガイドラインに示されている回収率 (70 ~ 120%) 及び相対標準偏差 (玄米 10% 未満、その他の農産物 25% 未満) の目標値に適合していた。

### 4. 検量線

添加回収試験の定量に用いた検量線の相関係数は、設定した濃度範囲で、プロモブチドでは 0.999 以上、deBr- プロモブチドでは 0.996 以上であり、直線性は良好であった。

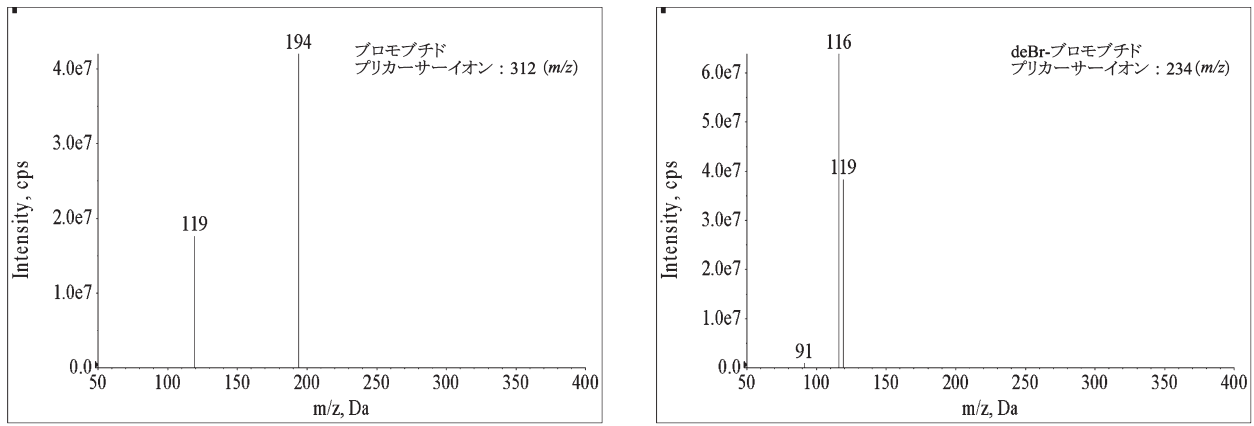


図5 MS/MS スペクトル

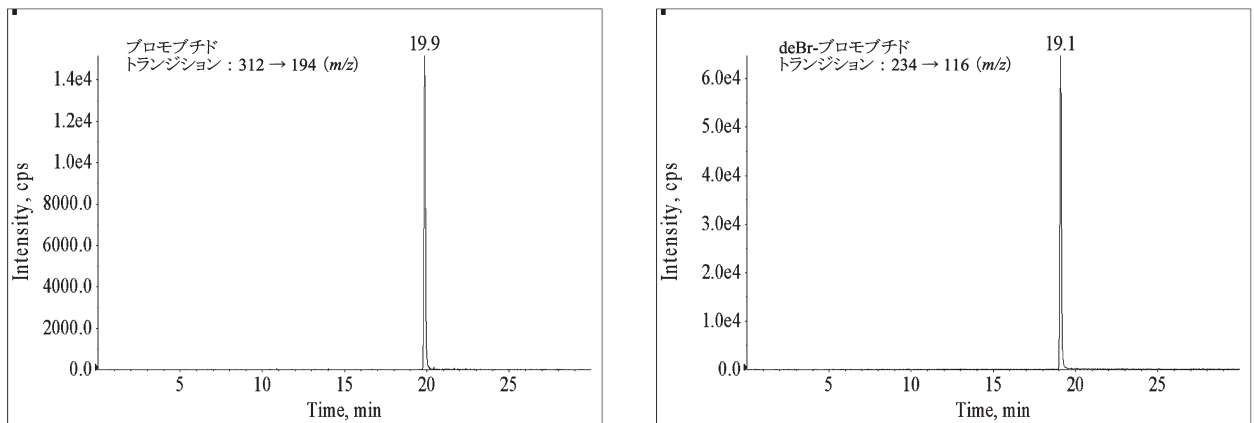


図6 MRM クロマトグラム

表3 添加回収試験の結果

農産物	添加濃度 (mg/kg)	プロモブチド		deBr-プロモブチド	
		回収率(%)	相対標準偏差(%)	回収率(%)	相対標準偏差(%)
玄米	0.7	97.0	1.58	102.7	2.03
大豆	0.01	91.6	4.61	90.4	3.84
茶	0.01	90.2	2.56	90.1	2.85
ばれいしょ	0.01	92.5	1.17	95.1	3.94
ほうれんそう	0.01	97.8	4.74	97.8	1.65
キャベツ	0.01	96.8	2.27	96.2	2.63
にんじん	0.01	93.7	1.64	93.1	3.39
きゅうり	0.01	95.3	2.03	93.2	3.14
りんご	0.01	92.2	2.20	90.9	3.35
オレンジ	0.01	92.3	2.26	90.4	1.91

\* N = 5

5. マトリックスの影響

LC-MS/MSの測定では、マトリックスの影響により、イオン化の増強や抑制が発現し、目的成分の定量精度が低下することがある。このため、マトリックス添加標準溶液と混合標準溶液を交互に2回測定し、得られたMRMクロマトグラムのピーク面積 ( $A_{mat}$  及び  $A_{std}$ ) の平均の比

( $\bar{A}_{mat} / \bar{A}_{std}$ ) をマトリックス効果として算出し、マトリックスの影響を評価した。その結果、表4に示すとおり、プロモブチドでは0.96～1.03、deBr-プロモブチドでは0.94～1.02の範囲にあり、マトリックスの影響は認められなかった。

表4 マトリックス効果

農産物	プロモブチド	deBr-プロモブチド
玄米	1.01	1.02
大豆	1.03	1.02
茶	0.98	0.97
ばれいしょ	0.99	1.00
ほうれんそう	1.01	1.01
キャベツ	1.02	0.99
にんじん	0.99	1.00
きゅうり	1.00	0.98
りんご	1.01	1.00
オレンジ	0.96	0.94

また、各農産物の試験溶液を LC 部に付属のフォトダイオードアレイ (PDA) で検出波長 190 ~ 700nm の範囲を測定したところ、茶及びオレンジでは、図7 (上段) に示すとおり、試料マトリックス由来のピークが観察された。これらのピークは、プロモブチド及び deBr-プロモブチドの保持時間の近傍で観察されたが、重複しなかったことから、マトリックス効果が発現しなかったものと考えられる。

その他の農産物では、試薬ブランク (メタノール) を測定した場合と比較して大差なく、試験溶液の精製度は、測定上支障のないレベルであった。

## 6. シリカゲルミニカラムによる精製

茶及びオレンジの試験溶液については、LC-PDA の測定で試料マトリックス由来のピークが観察されたことから、マトリックス効果が発現した場合の対応として、シリカゲルミニカラムの適用について検討した。

実験方法に示したシリカゲルミニカラムによる精製操作を追加し調製した試験溶液を LC-PDA で測定したところ、図7 (下段) に示すとおり、試料マトリックス由来のピークが、試薬ブランクの場合と大差のないレベルにまで低減した。

また、精製操作を追加した上で、添加回収試験を行ったところ、表5 に示すとおり、回収率及び相対標準偏差に大きな影響なく、該当するマトリックスを除去できることが分かった。

## まとめ

プロモブチドの新基準に対応した分析法として、玄米を含む代表的な 10 種類の農産物に対し、一斉試験法により試験溶液を調製し、LC-MS/MS で測定する分析法の適用を試みた。

選定したプロモブチド及び deBr-プロモブチドの測定イオンについては、MRM クロマトグラムでの妨害ピークは観察されず、定量限界は各農産物の基準値レベルで

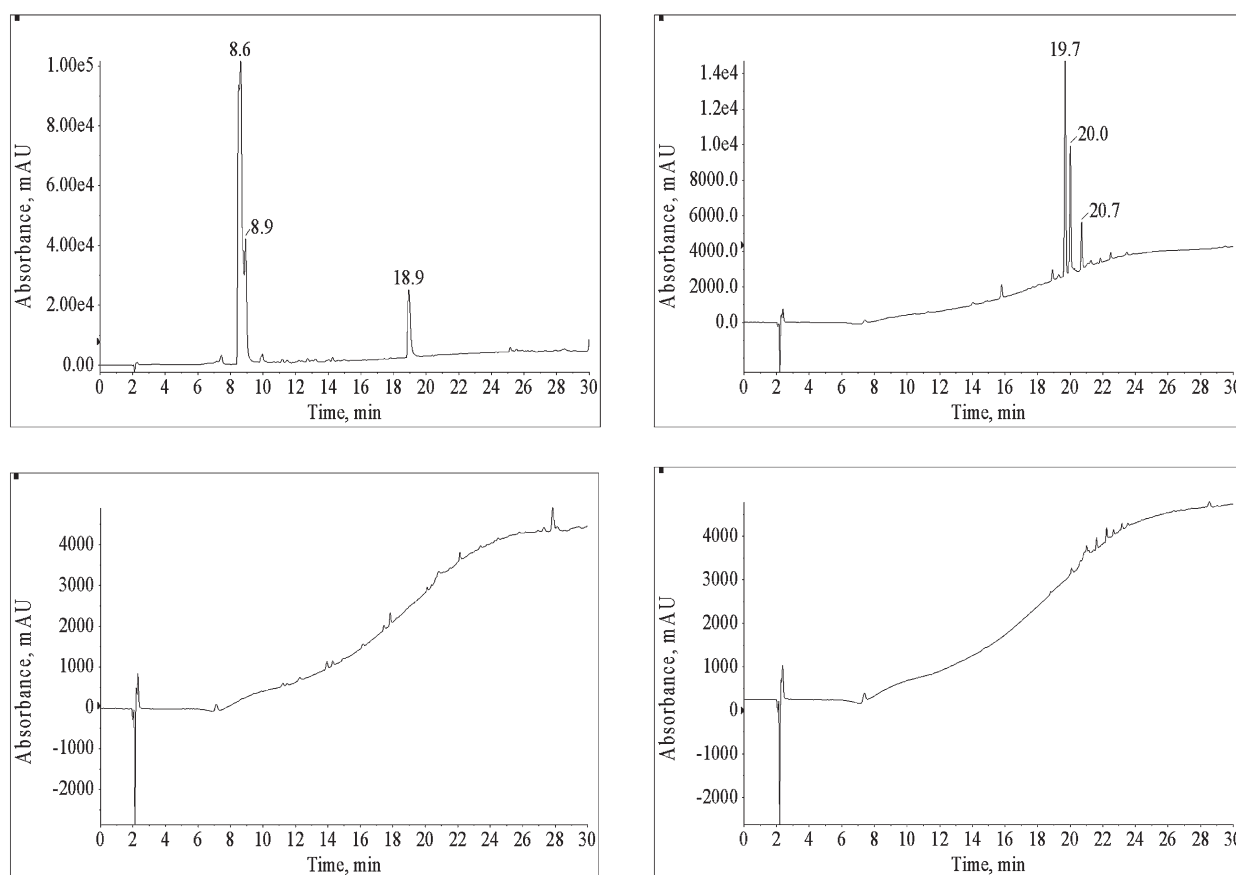


図7 LC-PDA の測定で得られた茶 (左) 及びオレンジ (右) の試験溶液のクロマトグラム (上段：一斉試験法の場合、下段：精製操作を追加した場合)

表5 精製操作を追加した場合の添加回収試験の結果

農産物	添加濃度 (mg/kg)	プロモブチド		deBr-プロモブチド	
		回収率(%)	相対標準偏差(%)	回収率(%)	相対標準偏差(%)
茶	0.01	91.7	5.80	90.5	2.49
オレンジ	0.01	94.0	3.39	94.2	1.47

\* N = 5

の測定に対応できるものであった。

分析法の妥当性評価については、各農産物に対し、プロモブチド及び deBr-プロモブチドの基準値レベルでの添加回収試験を行ったところ、マトリックス効果は認められず、回収率及び相対標準偏差ともに、妥当性評価ガイドラインの目標値に適合していた。

なお、茶及びオレンジの試験溶液については、LC-PDAの測定で試料マトリックス由来のピークが観察されたことから、シリカゲルミニカラムによる精製操作の追加を検討したところ、該当するマトリックスを効果的に除去することができた。

### 謝辞

本研究は、厚生労働省の残留農薬等分析法検討会の構成員として、「食品に残留する農薬等の成分である物質の

試験法開発業務」(平成20年度厚生労働省委託事業)に参画し、実施したものである。御指導いただきました関係者の皆様に深謝いたします。

### 引用文献

- 1) 食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件について(平成20年6月30日付け食安発第0630001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知)
- 2) 食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法(平成17年1月24日付け食安発第0124001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知の別添)
- 3) 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン(平成19年11月15日付け食安発第1115001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知)

# 農産物中の残留農薬の検査結果

## — 平成 20 年度 —

茶谷 祐行 大藤 升美 大脇 成義 西内 一 松本 洋亘 太田 浩子

キーワード：農産物、残留農薬

### はじめに

京都府では食品衛生監視指導計画に基づき、府内で収去された農産物中の残留農薬検査を実施しており、その結果について毎年本誌で報告している<sup>1~6)</sup>。

平成 18 年度からポジティブリスト制度の導入に伴い通知試験法に準じた試験方法<sup>7)</sup>で検査を実施してきた<sup>5,6)</sup>。

平成 20 年度においては、京都府内で生産された農産物 107 検体及び府内で流通していた輸入野菜等 24 検体について残留農薬検査を実施したので、その結果を報告する。

### 検査方法

#### 1. 検査対象試料

平成 20 年度に府内の集荷場、小売店等で収去された農産物等 20 種 131 検体を対象とし、このうち国産品は 16 種 107 検体であった。輸入品は 7 種 24 検体で冷凍品を含む一般農産物及び冷凍加工品等であった。なお、国産品 107 検体についてはすべて府内産であった。

種類としては、穀類（玄米）、豆類（大豆）、野菜（アスパラガス、えだまめ（加熱調理済みを含む）、かぼちゃ、きょうな、しゅんぎく、だいこん、とうがらし、トマト、なす、にんにく、ねぎ（きざみねぎを含む）、ピーマン、ブロッコリー、ほうれんそう、みぶな、果実（日本なし）、茶（煎茶）、小麦粉であった。

#### 2. 検査対象農薬

検査対象農薬の選定に当たっては、①過去の府内産農産物の使用履歴、②過去に検出された農薬、③農薬の出荷量等を考慮し、表 1 の農薬を検査対象とした。検査農薬数は国産品及び小麦粉については 112 農薬、輸入品は 180 農薬とした。

#### 3. 試験方法

試験方法は、既報<sup>6)</sup>と同様に厚生労働省通知<sup>7)</sup>の「GC/MS による農薬等の一斉試験法（農産物）」及び「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I（農産物）」（以下「一斉試験法」と記す。）に準じた。なお、茶については、既報の方法<sup>8)</sup>に準じた。

測定は、国産品 112 農薬については 91 農薬を GC/MS

で、21 農薬を LC/MS/MS で行い、輸入品 180 農薬については 103 農薬を GC/MS で、77 農薬を LC/MS/MS で行った。

### 結果及び考察

#### 1. 検査結果の概要

検査検体数、検出率等を表 2、検出農薬、検出値等を表 3 に示した。

検査した農産物等 20 種 131 検体中 12 種 34 検体（府内産 11 種 30 検体、輸入品 3 種 4 検体）から農薬が検出されたが、基準値の超過はなかった。

農産物全体の検出率（検出試料率）は 26%（府内産 28%、輸入品 17%）であり、過去 3 年間の検出率<sup>4,6)</sup>（平成 17 年度 31%、平成 18 年度 27%、平成 19 年度 31%）と同様の傾向であった。しかし、府内産と輸入品を比較すると輸入品の方が検出率は低く、平成 19 年度<sup>6)</sup>（府内産 33%、輸入品 31%）と比べると輸入品は低くなっていた。

検出率の高かった農産物は、えだまめ（府内産及び輸入品）が検出率 100%、日本なし 83%、ピーマン 80% 等であった。

検出された農薬は 16 農薬であった。同じ検体から複数の農薬が検出されることもあり、農薬の延べ検出数は 42 件であった。延べ検出数は平成 19 年度 74 件に比べかなり減っていたが、これは検査対象農産物の違いによるものと考えられた。

検出値については、ほうれんそうのフェンピロキシメート 1 検体が基準値の 19% 及びきょうなのダイアジノン 1 検体が基準値の 10% 検出された他はすべて基準値の 10% 未満であった。

検出頻度の高い農薬はシベルメトリン 7 検体、ベルメトリン 7 検体、イミダクロプリド 5 検体、エトフェンプロックス 5 検体等であり、ピレスロイド系殺虫剤が多かった。

#### 2. 農産物別の検出状況

##### 2.1 穀類

府内産玄米 8 検体中 2 検体から農薬が検出され、アゾキシストロビンが 0.01ppm（基準値 0.2ppm）及びエトフェンプロックスが 0.01ppm（基準値 0.5ppm）であった。

##### 2.2 豆類

府内産大豆 4 検体から農薬は検出されなかった。

（平成 21 年 8 月 31 日 受理）



表1 検査対象農薬

農薬名	検体		測定方法		農薬名	検体		測定方法	
	国産品	輸入品	GC/MS	LC/MS/MS		国産品	輸入品	GC/MS	LC/MS/MS
BHC	○	○	○		チアメトキサム	○	○		○
DDT	○	○	○		チオジカルブ及びメソミル	○	○		○
EPN	○	○	○		チオベンカルブ	○	○	○	
アクリナトリン	○	○	○		テトラクロルビンホス		○	○	
アザフェニジン		○		○	テトラコナゾール		○	○	
アザメチホス		○		○	テトラジホン	○	○	○	
アシベンゾラル-S-メチル		○		○	テブフェノジド	○	○		○
アジンホスメチル		○		○	テブフェンピラド	○	○	○	
アセタミプリド	○	○	○		テフルトリン	○	○	○	
アセフェート		○		○	デルタメトリン及びトラロメトリン	○	○	○	
アゾキシストロピン	○	○	○	○	トリアジメノール	○	○	○	
アニロホス		○		○	トリアゾホス	○	○	○	
アバメクチン		○		○	トリクロルホン		○		○
アラクロール	○	○	○		トリフルミゾール	○	○		○
アラマイト		○		○	トリフルラリン	○	○	○	
アルジカルブ		○		○	トルクロホスメチル	○	○	○	
アルドキシカルブ		○		○	トルフェンピラド	○	○	○	
アルドリン及びディルドリン	○	○	○		ナプロアネリド		○		○
イソキサチオン	○	○	○		バクロプロトラゾール	○	○	○	
イソキサフルトール		○		○	バラチオン	○	○	○	
イソプロカルブ		○		○	バラチオンメチル	○	○	○	
イソプロチオラン	○	○	○		ハルフェンプロックス	○	○	○	
イプロジオン	○	○	○	○	ビデルタノール	○	○	○	
イプロバリカルブ		○		○	ピフェントリン	○	○	○	
イマザリル	○	○	○	○	ピメトロジン		○		○
イミダクロプリド	○	○	○	○	ピラクロホス	○	○	○	
イミベンコナゾール	○	○	○		ピラズスルフロニエチル		○		○
インドナファン		○		○	ピラズリレート		○		○
インドキサカルブ		○		○	ピリダベン	○	○	○	
エチオフェンカルブ		○		○	ピリフタリド		○		○
エチオン	○	○	○		ピリプロキシフェン	○	○	○	
エディフェンホス	○	○	○	○	ピリミカルブ		○		○
エトキサゾール	○	○	○	○	ピリミジフェン		○		○
エトフェンプロックス	○	○	○	○	ピリミホスメチル	○	○	○	
エトプロホス	○	○	○		ピリメタニル	○	○	○	
エポキシコナゾール		○		○	フェナリモル	○	○	○	
エマメクチン安息香酸塩		○		○	フェントロチオン	○	○	○	
エンドスルファン	○	○	○	○	フェノキシカルブ		○		○
エンドリン	○	○	○	○	フェノプカルブ	○	○		○
オキサジアゾン	○	○	○	○	フェリムゾン		○		○
オリザリン		○		○	フェンチオン	○	○	○	
カズサホス	○	○	○	○	フェントエート	○	○	○	
カルバリル	○	○	○	○	フェンバレレート	○	○	○	
カルプロバミド	○	○	○	○	フェンピロキシメート	○	○		○
カルボフラン	○	○	○	○	フェンプロバトリン	○	○	○	
キサロホップエチル		○		○	フサライド	○	○	○	
キナルホス	○	○	○		ブタクロール	○	○	○	
キャプタン		○		○	ブタフェナシル		○		○
キントゼン	○	○	○	○	ブタミホス	○	○	○	
クミルロン		○		○	ブプロフェジン		○		○
クレソキシムメチル	○	○	○		フラチオカルブ		○		○
クロキントセットメキシル		○		○	フラメトビル		○		○
クロチアニジン	○	○	○	○	フルジオキソニル	○	○	○	
クロフェンテジン	○	○	○	○	フルシトリネート	○	○	○	
クロマフェノジド		○		○	フルシラゾール	○	○	○	
クロメプロップ		○		○	フルトラニル	○	○	○	
クロリダゾン		○		○	フルバリネート	○	○	○	
クロルスルフロン		○		○	フルフェノクスロン	○	○		○
クロルピリホス	○	○	○		ブクロラズ	○	○		○
クロルピリホスメチル	○	○	○		ブロシミドン	○	○	○	
クロルフェナビル	○	○	○	○	プロチオホス	○	○	○	
クロロクスロン		○		○	プロバルギット	○	○	○	
クロロタロニル	○	○	○	○	プロピコナゾール	○	○	○	
クロロベンジレート	○	○	○	○	プロビザミド	○	○	○	
シアソファミド		○		○	プロフェノホス		○		○
シアノホス	○	○	○	○	プロモプロピレート	○	○	○	
ジウロン		○		○	ヘキサコナゾール	○	○	○	
ジエトフェンカルブ	○	○	○	○	ヘキシチアゾクス	○	○		○
シクロエート		○		○	ヘプタクロル	○	○	○	
ジクロフルアニド		○		○	ベルメトリン	○	○	○	
ジスルホトン		○		○	ベンシクロン		○		○
シハロトリン	○	○	○	○	ベンゾフェナップ		○		○
シハロホップブチル	○	○	○	○	ベンダイオカルブ		○		○
ジフェノコナゾール	○	○	○	○	ベンディメタリン	○	○	○	
シフルフェナミド	○	○	○	○	ホサロン	○	○	○	
シプロジニル	○	○	○	○	ホスチアゼート	○	○	○	
シベルメトリン	○	○	○	○	ホスメット	○	○	○	
シメコナゾール	○	○	○	○	ホルベット	○	○	○	
ジメチリモール		○		○	マラチオン	○	○	○	
ジメテナミド	○	○	○	○	ミクロブタニル	○	○	○	
ジメトエート	○	○	○	○	メタベンズチアズロン	○	○		○
ジメトモルフ		○		○	メタラキシル及びメフェノキサム	○	○	○	
シメトリン	○	○	○	○	メチオカルブ		○		○
シラフルオフェン		○		○	メチダチオン	○	○	○	
シンメチリン		○		○	メトキシフェノジド		○		○
スピノサド	○	○	○	○	メトリブジン		○		○
ダイアジノン	○	○	○	○	メガニピリム		○		○
ダイムロン		○		○	メフェナセット	○	○	○	
チアクロプリド		○		○	メプロニル	○	○	○	
チアベンダゾール		○		○	モリネート		○		○

## 2.3 野菜

### (1) アスパラガス

輸入品アスパラガス 5 検体から農薬は検出されなかった。

### (2) えだまめ

府内産えだまめ 6 検体及び輸入品のえだまめ（加熱調理済み）2 検体すべてから農薬が検出された。

府内産についてはエトフェンプロックスが 3 検体から 0.03 ~ 0.19ppm（基準値 5ppm）、シベルメトリンが 5 検体から 0.02 ~ 0.13ppm（基準値 5.0ppm）、フェンピロキシメートが 1 検体から 0.038ppm（基準値 2.0ppm）、ペルメトリンが 2 検体から 0.02、0.06ppm（基準値 3.0ppm）検出された。

府内産えだまめについて平成 19 年度の結果と比較すると<sup>6)</sup>、平成 20 年度に検出された 4 農薬は平成 19 年度にも検出されていたが、検出濃度は平成 19 年度に比べ相対的に低かった。

輸入品については 2 検体のそれぞれからインドキサカルブが 0.01ppm（基準値 1ppm）、ピフェントリンが 0.009ppm（基準値 0.1ppm）検出された。

### (3) かぼちゃ

府内産かぼちゃ 5 検体から農薬は検出されなかった。

### (4) きょうな

府内産きょうな 8 検体中 1 検体からダイアジノンが 0.01ppm（基準値 0.1ppm）検出された。

### (5) しゅんぎく

府内産しゅんぎく 8 検体から農薬は検出されなかった。

### (6) だいこん

府内産だいこん 6 検体中 1 検体からペルメトリンが 0.006ppm（基準値 0.1ppm）検出された。

### (7) とうがらし

府内産とうがらし 8 検体から農薬は検出されなかった。

### (8) トマト

府内産トマト 5 検体中 1 検体からエトフェンプロックスが 0.02ppm（基準値 2ppm）検出された。

### (9) なす

府内産なす 9 検体中 3 検体から農薬が検出され、2 検体からフルジオキシニルが 0.01、0.02ppm（基準値 2ppm）、1 検体からクロロタロニルが 0.01ppm（基準値 2ppm）検出された。

### (10) にんにく

輸入品にんにく 7 検体から農薬は検出されなかった。

### (11) ねぎ

府内産ねぎ 6 検体中 2 検体から農薬が検出され、シベルメトリンが 0.03、0.04ppm（基準値 5.0ppm）検出された。府内産ねぎは 18 年度にも 5 検体の検査を実施しており<sup>5)</sup>、その結果は平成 20 年度と検出農薬、検出濃度も同様の傾向にあった。

輸入品ねぎ（きざみねぎ）2 検体のうち 1 検体からプロシミドンが 0.04ppm（基準値 5ppm）検出された。

### (12) ピーマン

府内産ピーマン 5 検体中 4 検体から農薬が検出され、イミダクロプリドが 4 検体から 0.010 ~ 0.015ppm（基準値 3ppm）、メトラキシル及びメフェノキサムが 1 検体から 0.02ppm（基準値 2ppm）検出された。府内産ピーマンは 18 年度にも検査を実施しており<sup>5)</sup>、4 検体中 3 検体から今回の報告と同じ農薬が検出されている。

### (13) ブロッコリー

輸入品ブロッコリー 5 検体中 1 検体からインドキサカルブ 0.01ppm（基準値 0.2ppm）が検出された。

### (14) ほうれんそう

府内産ほうれんそう 4 検体中 2 検体からイミダクロプリド 0.006ppm（基準値 5ppm）、フェンピロキシメート 0.094ppm（基準値 0.5ppm）が検出された。

輸入品ほうれんそう 2 検体から農薬は検出されなかった。

### (15) みぶな

府内産みぶな 7 検体から農薬は検出されなかった。

## 2.4 果実

府内産日本なし 6 検体中 5 検体から農薬が検出され、ペルメトリンが 4 検体から 0.03 ~ 0.04ppm（基準値 2.0ppm）、クレソキシムメチルが 1 検体から 0.01ppm（基準値 5ppm）、テトラジホンが 1 検体から 0.009ppm（基準値 1ppm）検出された。なお、平成 19 年度にも 8 検体の検査を実施し<sup>6)</sup>、今回検出率の高かったペルメトリンが 4 検体から検出されていた。

## 2.5 茶

府内産の茶（煎茶）10 検体中 3 検体からエトキサゾールが 0.08ppm ~ 0.22ppm（基準値 15ppm）検出された。

## 2.6 小麦粉

小麦粉 1 検体（カナダ・アメリカ産 90%、国産 10%の混合品）から農薬は検出されなかった。

## 3. 使用農薬と検査対象農薬

当所では、府内産農産物収去後に個々の農産物ごとに農薬の使用履歴を受け取っている。今回、使用農薬の検査対応状況を把握するため、平成 20 年度の使用農薬数と検査対象農薬数等を表 4 にまとめた。

府内産農産物 107 検体に使用された農薬は 123 種類の農薬であった。そのうち検査対象とした農薬は 57 農薬であり、検査対象外の農薬は、一斉試験法に該当する農薬が 17 農薬、個別試験法等の農薬が 23 農薬、基準値又は検査法が無い農薬が 26 農薬であった。

検査対象外農薬のうち、個別試験法等に該当する農薬や基準値及び検査法が無い農薬については個々の農薬ごとの検査や検査法の開発等が必要なため検査対応は難しいが、一斉試験法に該当する農薬については検査可能であり、検出される可能性も高く、今後検査対象項目に加えていく必要があると考えられた。

使用履歴のある農薬を逐次検査対象項目に加えていくには本庁生活衛生課等との連携を進め、農薬使用履歴の早急な入手を行い、予め LC/MS/MS 等の測定条件設定

表2 検査検体数、検出検体数、検出率

農産物 区分	種類	検査検体数			検出検体数			検出率 (%)		
		国産品	輸入品	合計	国産品	輸入品	合計	国産品	輸入品	合計
穀類	玄米	8		8	2		2	25		25
豆類	大豆	4		4						
野菜	アスパラガス		5	5						
	えだまめ	6		6	6		6	100		100
	えだまめ (加熱調理済み)		2	2		2	2		100	
	かぼちゃ	5		5						
	きょうな	8		8	1		1			
	しゅんぎく	8		8						
	だいこん	6		6	1		1	17		17
	とうがらし	8		8						
	トマト	5		5			1	20		20
	なす	9		9	3		3	33		33
	にんにく		7	7						
	ねぎ	6		6	2		2	33		38
	ねぎ (ぎざみねぎ)		2	2		1	1		50	
	ピーマン	5		5	4		4	80		
	ブロッコリー		5	5		1	1		20	20
	ほうれんそう	6	2	8	2		2	33		33
みぶな	7		7							
果実	日本なし	6		6	5		5	83		83
茶	茶 (煎茶)	10		10	3		3	30		30
小麦粉			1*注	1						
合計		107	24	131	30	4	34	28	17	26

注 カナダ・アメリカ産 90%、国産 10%の混合物

表3 検出農薬、検出値、基準値、定量下限値

区分	種類	検体		検出農薬	農薬区分*	検出値 (ppm)	基準値 (ppm)	定量下限値 (ppm)
		府内産	輸入品					
穀類	米 (玄米)	○		アゾキシストロビン	メトキシアクリレート系殺菌剤	0.01	0.2	0.005
		○		エトフェンプロックス	ピレスロイド系殺虫剤	0.01	0.5	0.005
野菜	えだまめ	○		エトフェンプロックス	ピレスロイド系殺虫剤	0.19	5	0.01
		○		シベルメトリン	ピレスロイド系殺虫剤	0.03	5.0	0.01
		○		ベルメトリン	ピレスロイド系殺虫剤	0.06	3.0	0.01
		○		シベルメトリン	ピレスロイド系殺虫剤	0.13	5.0	0.01
		○		ベルメトリン	ピレスロイド系殺虫剤	0.02	3.0	0.01
		○		シベルメトリン	ピレスロイド系殺虫剤	0.03	5.0	0.01
		○		エトフェンプロックス	ピレスロイド系殺虫剤	0.03	5	0.01
		○		シベルメトリン	ピレスロイド系殺虫剤	0.02	5.0	0.01
		○		フェンピロキシメート	殺ダニ剤	0.038	2.0	0.005
		○		エトフェンプロックス	ピレスロイド系殺虫剤	0.12	5	0.01
		○		シベルメトリン	ピレスロイド系殺虫剤	0.03	5.0	0.01
		○		フェンピロキシメート	殺ダニ剤	0.060	2.0	0.005
	○	○	えだまめ (加熱調理済)	インドキサカルブ	合成殺虫剤	0.01	1 (暫定)	0.01
	○	○		ピフェントリン	ピレスロイド系殺虫剤	0.009	0.6	0.005
	○		きょうな	ダイアジノン	有機リン系殺虫剤	0.01	0.1 (暫定)	0.01
	○		だいこん	ベルメトリン	ピレスロイド系殺虫剤	0.006	0.1	0.005
	○		トマト	エトフェンプロックス	ピレスロイド系殺虫剤	0.02	2	0.01
	○		なす	フルジオキソニル	合成殺菌剤	0.02	2	0.01
	○		○	クロロタロニル	合成殺菌剤	0.01	2	0.01
	○		○	フルジオキソニル	合成殺菌剤	0.01	2	0.01
	○		ねぎ	シベルメトリン	ピレスロイド系殺虫剤	0.04	5.0	0.01
	○		○	シベルメトリン	ピレスロイド系殺虫剤	0.03	5.0	0.01
	○	○	ねぎ (ぎざみねぎ)	プロシミドン	ジカルボキシミド系殺菌剤	0.04	5	0.02
	○		○	イミダクロプリド	ネオニコチノイド系殺虫剤	0.015	3 (暫定)	0.005
○		○	イミダクロプリド	ネオニコチノイド系殺虫剤	0.014	3 (暫定)	0.005	
○		○	メタラキシル及びメフェノキサム	酸アミド系殺菌剤	0.02	2 (暫定)	0.01	
○		○	イミダクロプリド	ネオニコチノイド系殺虫剤	0.015	3 (暫定)	0.005	
○		○	イミダクロプリド	ネオニコチノイド系殺虫剤	0.010	3 (暫定)	0.005	
○		○	ブロッコリー	インドキサカルブ	合成殺虫剤	0.01	0.2 (暫定)	0.01
○		○	ほうれんそう	イミダクロプリド	ネオニコチノイド系殺虫剤	0.006	5 (暫定)	0.005
○		○	○	フェンピロキシメート	殺ダニ剤	0.094	0.5	0.005
果実	日本なし	○		ベルメトリン	ピレスロイド系殺虫剤	0.04	2.0	0.01
		○		ベルメトリン	ピレスロイド系殺虫剤	0.04	2.0	0.01
		○		クレソキシムメチル	メトキシアクリレート系殺菌剤	0.01	5	0.01
		○		テトラジホン	殺ダニ剤	0.009	1	0.005
		○		ベルメトリン	ピレスロイド系殺虫剤	0.03	2.0	0.01
		○		ベルメトリン	ピレスロイド系殺虫剤	0.03	2.0	0.01
茶	煎茶	○		エトキサゾール	殺ダニ剤	0.10	15	0.05
		○		エトキサゾール	殺ダニ剤	0.22	15	0.05
		○		エトキサゾール	殺ダニ剤	0.08	15	0.05

\*農薬区分は社団法人日本植物防疫協会編:「農薬ハンドブック 2005 年版 (改定新版)」,社団法人日本植物防疫協会、東京 (2005) に従った。

表4 農薬使用履歴と検査対象等農薬数

農薬使用履歴の農薬数	内 訳		57 (内検出農薬 13)
	検査対象農薬		
123	検査対象外農薬	一斉試験法に該当する農薬 *	17
		個別試験法等の農薬 **	23
		基準値、検査法等が無い農薬	26

\* : GC/MS による農薬等の一斉試験法 (農産物) 及び LC/MS による農薬等一斉試験法 I (農産物) に該当する農薬。

\*\* : \* 以外の試験法で検査する農薬

や標準品有無の確認等の準備を行い検査対応していく必要がある。

検出頻度の高い農薬は、シベルメトリン (7 検体)、ベルメトリン (7 検体)、イミダクロプリド (5 検体)、エトフェンプロックス (5 検体) 等であった。

### まとめ

平成 20 年度に京都府内で収去された農産物等 20 種 131 検体について残留農薬検査 (府内産 107 検体、輸入品 24 検体) を行った。

農産物全体の検出率は 26% であり、過去 3 年間の検出率<sup>46)</sup>と同程度であった。

検出率の高かった農産物は、えだまめ (検出率 100%)、日本なし (同 88%)、ピーマン (同 80%) であった。検出された農薬は 16 農薬であり、延べ検出数は 42 件であったが、基準値の超過はなかった。

42 件の検出値は、ほうれんそうのフェンピロキシメート 1 検体が基準値の 19%、きょうなのダイアジノン 1 検体が基準値の 10% 検出されたが、他は基準値に対し 10% 未満の低い濃度であった。

### 引用文献

- 1) 柳瀬杉夫ほか：本誌、48、75 (2003)
- 2) 柳瀬杉夫ほか：本誌、49、67 (2004)
- 3) 柳瀬杉夫ほか：本誌、50、55 (2005)
- 4) 柳瀬杉夫ほか：本誌、51、50 (2006)
- 5) 都築英明ほか：本誌、52、33 (2007)
- 6) 大脇成義ほか：本誌、53、18 (2008)
- 7) 食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法 (平成 17 年 1 月 24 日付け食安発第 0124001 号 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知)
- 8) 山田 豊ほか：本誌、52、14 (2007)

# 乳幼児用繊維製品中のホルムアルデヒドの調査結果 (平成 16 年度～ 20 年度)

松本 洋亘 中村 昌子 西内 一 太田 浩子

キーワード：ホルムアルデヒド、乳幼児用繊維製品、樹脂加工、移染

## はじめに

セルロース系繊維製品へ防縮性を付与する等の機能強化を図る加工剤として、ホルムアルデヒド含有樹脂が広く利用される。このため繊維製品にホルムアルデヒド(以下「HCHO」という。)が残留することがあり、HCHOは繊維製品の使用によって発症する皮膚障害の重要な要因のひとつである<sup>1)</sup>。したがって、繊維製品中の遊離HCHOの量を規制することは国民の健康にとって極めて重要であり、有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律(昭和48年10月12日法律第112号、以下「家庭用品規制法」という。)によって規制の対象となる繊維製品及び基準値が定められている(表1)。現在、家庭用品規制法ではHCHOをはじめ20の物質について規制されているが、なかでもHCHOは基準値の超過事例が継続して報告<sup>2)</sup>されていることから、重要な監視対象物質となっている。

このため、京都府では繊維製品の使用による健康被害の発生を未然に防ぐことを目的として、京都府内に流通する製品について、薬務課、各保健所及び当研究所が連携して試買調査を実施してきた。また、基準値を超過する繊維製品については行政指導の対象者を特定することを目的として、樹脂加工又は移染のいずれに由来するHCHOであるのか、その要因について調査を実施した。

今回、平成16年度から平成20年度までに実施した調査の結果をまとめたので報告する。

## 実験方法

### 1. 試薬

HCHOは日本薬局方ホルマリン(含有量35.0～38.0%、日興製薬社製)を用いた。アセトニトリルは高速液体クロマトグラフ用(和光純薬工業社製)を用いた。そのほ

かの試薬は、市販の特級品を用いた。

高速液体クロマトグラフ法におけるオクタデシルシリル化シリカゲルカラムはCOSMOSIL 5C<sub>18</sub>-MS-II(ナカライテスク社製)を用いた。

### 2. 装置

紫外可視分光光度計は日立製作所社製U-2001形ダブルビーム分光光度計を使用した。高速液体クロマトグラフは、島津製作所社製のLC-10AD型及びLC-10AD<sub>VP</sub>型ポンプ、SIL-10AD<sub>VP</sub>型オートサンブラ、CTO-10AC<sub>VP</sub>型カラムオープン、SPD-M10A<sub>VP</sub>型フォトダイオードアレイ紫外可視検出器を接続して用い、制御及びデータ解析にはCLASS-LC10又はLC Solutionシステムを用いた。

### 3. 試料

平成16年度から平成20年度までに京都府内の店舗で購入した出生後24月以内の乳幼児用の繊維製品(以下「製品」という。)の計105製品を検体とし、製品の種類ごとの検体数を表2に示した。検体の相互の汚染及び外部からの汚染を防ぐため、購入後速やかに検体を個々に密封し、外気から遮断した。

なお、試料は公定法<sup>3)</sup>に従い検体から採取した。

### 4. 分析方法及び試薬の調製

分析方法及び試薬の調製は、公定法に準じた。

まず、各試料について公定法のアセチルアセトン吸光度法により測定を実施した。アセチルアセトン吸光度法において吸光度差の値が基準値を超えた場合には、公定法の確認試験のうち高速液体クロマトグラフ法に準じて確認を実施した。高速液体クロマトグラフ法では、アセチルアセトン吸光度法において調製した試料溶液とアセチルアセトン試液を加え同条件で調製したHCHO標準液について、それぞれ10μLずつ採り、保持時間及

表1 家庭用品規制法におけるHCHO規制対象繊維製品及び基準値

	規制対象繊維製品	基準値
出生後24月以内の乳幼児用繊維製品	おしめ、おしめカバー、よだれ掛け、下着、寝衣、手袋、くつした、中衣、外衣、帽子、寝具	吸光度差0.05以下又は試料1gについてのホルムアルデヒド溶出量が16μg以下
出生後24月以内の乳幼児用のものを除く繊維製品	下着、寝衣、手袋、くつした	試料1gについてのホルムアルデヒド溶出量が75μg以下

(平成21年8月31日受理)

びピーク面積について比較した。

なお、平成 19 年度の基準値超過事例については、樹脂加工又は移染のいずれに由来するものかを推定するために、塩酸加水分解を利用した段階抽出法の改良法<sup>4)</sup>(以下「改良法」という。)で分析を実施した。

## 結果

公定法による調査結果を表 2 及び 3 に示した。分析した総数は 105 検体であり、2 検体が基準値を超過することを明らかにした。基準値を超過した 2 検体のうち、平成 17 年度の検体はよだれ掛けであり、吸光度差 0.06 (HCHO 溶出量として 18 $\mu$ g/g) であった。平成 19 年度の検体は帽子であり、吸光度差 0.07 (HCHO 溶出量として 20 $\mu$ g/g) であった。

平成 19 年度の基準値超過事例の検体について、HCHO を検出した要因の調査を改良法により実施した。肌と検体が接する繊維のうち、異なる 3 か所 (部位 A、B、C) から採取したものを分析したところ、表 4 の結果が得られた。吸光度差で表した HCHO の溶出量が部位によって異なる理由は、採取した部位の素材の違いによって HCHO 含有量が異なっていたためと考えられる。いずれ

表 2 平成 16～20 年度において調査した製品ごとの検体数及び違反件数

製品の種類	検体数	違反件数
おしめ	9	0
おしめカバー	6	0
よだれ掛け	8	1
下着	20	0
寝衣	10	0
手袋	0	0
くつした	9	0
中衣	13	0
外衣	11	0
帽子	7	1
寝具	12	0
計	105	2

の部位からも公定法である 1 回目抽出において基準値を超過しており、この結果は基準違反の判定基準のひとつである「製品一着を検体としていずれの部位からでも必要量を採取して試験を行っても基準以下でなければならない。」<sup>5)</sup>ということからも、この検体の違反の事実を支持している。一方、岩間ら<sup>6~9)</sup>、五十嵐ら<sup>4)</sup>は水と塩酸加水分解による段階的抽出による溶出量を比較した場合、製品においては樹脂加工に由来する HCHO は塩酸を利用した抽出による方が HCHO の溶出量が多くなることを明らかにしている。また、岩間らの樹脂加工又は移染の判別基準<sup>9)</sup>は、五十嵐らによってその妥当性が評価<sup>4)</sup>されている。そこで、岩間らの判別基準にしたがって表 4 の結果について判別したところ、3 回目抽出 (0.1% 塩酸) と 2 回目抽出 (水) の吸光度差の平均は 0.02 となり、これは判別基準の「塩酸加水分解を利用した抽出と 2 回目抽出の吸光度差が 0.02 以下であれば加工はなく、基準違反の原因は移染と考えられる。」に該当し、検出した HCHO は移染に由来する可能性が高いことが示された。

## 考察

平成 16 年度から平成 20 年度において京都府内を流通する製品中の HCHO について調査したところ、105 検体のうち 2 検体が公定法の試験に適合しないことが判明した。全国における違反率は 0.90% (平成 16～19 年度) に対し、京都府における違反率は 1.9% であった。

また、平成 19 年度における製品中の HCHO の基準値超過事例について、岩間らの「判別基準」を用いて評価を行ったところ、汚染の要因は移染による可能性が高いことが示唆された。この結果は、これまで困難であった行政指導における対象者の特定を可能としたものである。今後の検出事例においても汚染の要因について調査することは、科学的な根拠をもって監視指導することに役立てられるものと考えられる。

表 3 京都府及び全国における製品中の HCHO の年度別調査結果

		平成 16 年度	平成 17 年度	平成 18 年度	平成 19 年度	平成 20 年度	計*
京都府	検体数	21	21	21	21	21	105
	違反件数	0	1	0	1	0	2
全国 <sup>3)</sup>	検体数	5548	5775	5571	5567	—	22461
	違反件数	72	52	30	49	—	203

\*全国の値は平成 16 年度から平成 19 年度までの合計

表 4 改良法による基準値超過検体の吸光度差

抽出回数	1 回目抽出	2 回目抽出	3 回目抽出	4 回目抽出
抽出溶媒	水	水	0.1% 塩酸	1% 塩酸
部位	A	0.065	0.009	0.028
	B	0.061	0.009	0.036
	C	0.078	0.023	0.045

## 引用文献

- 1) 厚生省生活衛生局企画課・家庭用品安全対策室：逐条解説有害物質含有家庭用品規制法、改訂版、株式会社ぎょうせい、東京（1986）
- 2) <http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/katei/PDF/kiseiyugaibusituh19.pdf>、厚生労働省、（平成 21 年 8 月 1 日）
- 3) 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律施行規則（昭和 49 年 9 月 26 日厚生省令第 34 号）
- 4) 五十嵐良明ほか：国立衛研報、**122**、21（2004）
- 5) 厚生労働省医薬食品局化学物質安全対策室：平成 20 年度全国家庭用品安全対策担当係長会議資料、家庭用品に含有される有害物質の試験法について、平成 20 年 7 月 25 日
- 6) 岩間雅彦ほか：名古屋市衛研報、**37**、66（1991）
- 7) 岩間雅彦ほか：名古屋市衛研報、**37**、70（1991）
- 8) 岩間雅彦ほか：名古屋市衛研報、**42**、11（1996）
- 9) 岩間雅彦ほか：名古屋市衛研報、**49**、1（2003）

## 埋立終了後の産業廃棄物最終処分場の 浸出水の性状について (Ⅱ)

宮尻 久美 棟久 美佐子 関 誠一 一二三 純子 日下 哲也 岡嶋 伸親

キーワード：産業廃棄物最終処分場、浸出水

### はじめに

産業廃棄物の処理施設は、廃棄物処分になくなくてはならない施設であるが、その立地・操業については地域の注目度も高く、あまり歓迎されない傾向がある。なかでも最終処分場は、排水の影響や地下水汚染等の懸念から、府民の目が厳しい。

最終処分場は、産業廃棄物の埋立終了後も長期にわたり浸出水等の管理が義務づけられており、処分場の廃止には、排水処理施設の有無にかかわらず、浸出水の水質が排水基準等に適合しなければならない<sup>1)</sup>。

平成 21 年 3 月末現在、京都府内（京都市を除く。）の産業廃棄物最終処分場は 13 施設であり、このうち 7 施設が埋立を終了している。京都府では、安全確認のため、埋立中及び埋立終了後の最終処分場について定期的に放流水等の検査を行い、排水基準等の適否を評価してきた。

埋立を終了した 7 施設のうち 2 施設について、年報第 48 号 (2003)<sup>2)</sup> で昭和 61 年度から平成 14 年度の検査結果をまとめ報告した。今回は、その後（平成 15 年度～平成 20 年度）に実施した浸出水の検査結果をまとめたので報告する。

### 調査方法

#### 1. 調査対象施設の概要

表 1 調査対象施設の概要

	A 処分場	B 処分場	
		B 1 処分場	B 2 処分場
埋立面積 (m <sup>2</sup> )* <sup>1</sup>	9,800	24,800	
		12,800	12,000
埋立容量 (m <sup>3</sup> )* <sup>1</sup>	258,000	460,000	
		223,000	237,000
埋立廃棄物の種類	燃えがら、汚泥、廃プラスチック類、紙くず、木くず、繊維くず、ゴムくず、金属くず、ガラス陶磁器くず、がれき類、ばいじん、一般廃棄物の焼却灰	廃プラスチック類、紙くず、木くず、繊維くず、ゴムくず、金属くず、ガラス陶磁器くず、がれき類	
埋立年数	3 年	3 年	6 年
施設設備年数	昭和 59 年度	昭和 62 年度	平成元年度
埋立終了年度	昭和 62 年度	平成 2 年度* <sup>2</sup>	平成 7 年度

\* 1：埋立面積及び埋立容積は概数。

\* 2：当時の資料から判断。

調査対象の 2 施設の概要は表 1 のとおりである。どちらも京都府南部に所在し、浸出水は放流せずに汲み出し、他の産業廃棄物処分業者に処分を委託している。

A 処分場は採石跡地の窪地を最終処分場としたもので、底部はすり鉢状の構造になっており、放射状に汚水集水管を配備して、中央付近に集水桝を設置し、そこから浸出水をポンプで汲み上げている。窪地を埋め立てており、周囲とほぼフラットな地形である。燃えがら等 12 種類の産業廃棄物の埋立許可を受け、3 年間で約 26 万 m<sup>3</sup>を埋立て、埋立終了後 21 年が経過している。また、一般廃棄物の焼却灰も処分している。

B 処分場は土砂採取跡地に設置され、2 つの流域に分かれて埋め立てているため、以下、B1 処分場と B2 処分場とする。

B1 処分場は昭和 62 年に、B2 処分場は平成元年に設置された。浸出水は堰堤の下部から集水管でピットに集め、ポンプで汚水タンクに汲み上げている。汚水タンクに貯留された浸出水は、当初は他の産業廃棄物処分業者に処分を委託していたが、B1 処分場の埋立終了後、B1 処分場内に地下パイプで散水し循環させる装置を設置し、余剰水のみ処分を委託している。B1 処分場及び B2 処分場とも廃プラスチック類等 8 種類の産業廃棄物の埋立許可を受けており、B1 処分場は 3 年間で約 22 万 m<sup>3</sup>を埋立て、終了後 18 年が、B2 処分場は 6 年間で約 24 万 m<sup>3</sup>を埋立て、終了後 13 年が経過している。

#### 2. 調査対象試料及び検査項目

調査対象とした試料は、処分場の浸出水であり、検査項目は、採水時の pH 及び水温、有機汚濁の指標となる BOD、COD、総窒素（以下「T-N」という）、アンモニア性窒素（以下「NH<sub>4</sub>-N」という）、亜硝酸性窒素（以下「NO<sub>2</sub>-N」という）、硝酸性窒素（以下「NO<sub>3</sub>-N」という）及び総リン（以下「T-P」という）である。

#### 3. 検査方法

検査は産業廃棄物最終処分場の放流水等が法令<sup>1)</sup>で定める基準に適合しているか監視することを目的として毎年度 1 回以上行っている。検査方法は表 2 のとおりである。

(平成 21 年 8 月 31 日受理)



表2 調査対象項目の検査方法・定量下限値

	検査方法	定量下限値
BOD	JIS* K0102 の 21	0.5 mg/l
COD	JIS K0102 の 17	0.5 mg/l
T-N	JIS K0102 の 45	1 mg/l
NH <sub>4</sub> -N	JIS K0102 の 42	1 mg/l
NO <sub>2</sub> -N	JIS K0102 の 43.1	1 mg/l
NO <sub>3</sub> -N	JIS K0102 の 43.2	1 mg/l
T-P	JIS K0102 の 46.3	1 mg/l

\* : JIS ; 日本工業規格

## 結果と考察

### 1. A 処分場の状況

浸出水の BOD、COD、T-N、NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N 及び T-P (以下「BOD 等」という) の検査結果について、表 3 及び図 1～3 に示した。

pH は埋立期間中から 8.0 前後であったが、平成 11 年度以降は 7.5 前後で推移している。

水温は、図 1 に示すように、埋立終了直後の昭和 63 年度に最高温度 62℃を示したが、その後は次第に低下し、平成 15 年度以降は 25℃前後となっている。

BOD 及び COD は、図 2 に示すように、埋立終了後 2～3 年にピークを示した後、4 年目に急激に下がった。以降徐々に低下し、平成 15 年度以降は、BOD 15～32mg/l、COD 25～76mg/l の範囲で推移している。

T-N は、埋立終了後 2 年目にピークを示した後、徐々に低下し、平成 15 年度以降は 61～150mg/l である。T-N の大半は NH<sub>4</sub>-N であり、NO<sub>2</sub>-N 及び NO<sub>3</sub>-N が 1mg/l 未満である傾向は、平成 15 年度以降も変化はなかった。

T-P は、図 3 に示すように、埋立終了後 3 年目に最高値 8mg/l を示した後、徐々に低下してきたが、平成 17 年に 8mg/l と再び高い値を示した。18 年度も高い値が続いたが、平成 20 年度は 1mg/l 未満に低下した。

BOD/COD 比は、図 2 に示すように、埋立終了後 2～4 年までは 1.0～2.0 と高い値を示した後 0.5 前後で推移していたが、平成 18,19 年度は高い値を示した。

BOD/COD 比については、埋立中から埋立終了後の初期にかけて高くなる傾向が報告されている<sup>3,4)</sup>。即ち、易生物分解性成分が急速に分解された後、ほぼ COD としてのみ分解・測定される比較的難分解性の成分が徐々に分解されるためと推定される。しかし、20 年経過後の平成 18,19 年度に再び高い値を示したことについては、原因不明である。

表3 A 処分場浸出水の検査結果

検査年度	H15	H16	H17	H18	H19	H20	排水基準
検査年月日	H15.7.23	H17.1.19	H18.1.24	H19.2.28	H19.9.19	H20.9.24	
水温 (℃)	28.3	23.5	23.0	20.7	26.7	25.6	—
PH	7.2	7.5	7.3	7.6	7.7	7.7	5.8～8.6
BOD (mg/l)	21	24	32	27	30	15	60
COD (mg/l)	63	76	58	25	32	29	90
T-N (mg/l)	100	107	150	61	98	56	120 (日間平均 60)
NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	73	93	86	51	78	55	200 (NH <sub>4</sub> -N に 0.4 を乗じたもの、NO <sub>2</sub> -N 及び NO <sub>3</sub> -N の合計値)
NO <sub>2</sub> -N (mg/l)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
NO <sub>3</sub> -N (mg/l)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
T-P (mg/l)	<1	2	8	5	2	<1	1.6 (日間平均 8)

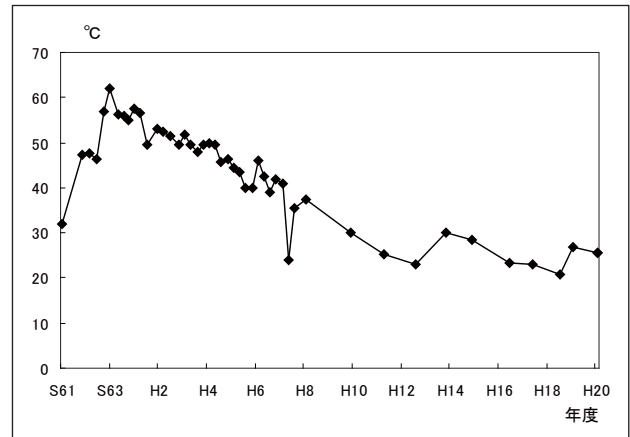


図1 A 処分場浸出水の水温

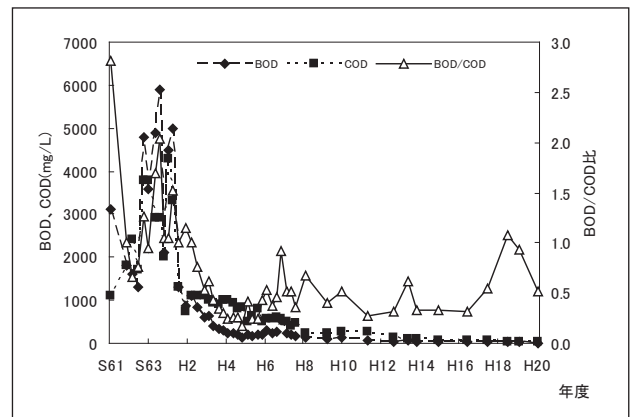


図2 A 処分場浸出水の BOD、COD とその比 (S61～H20)

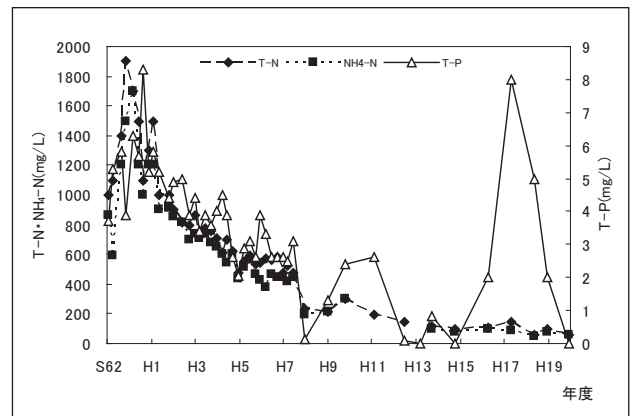


図3 A 処分場浸出水の T-N・NH<sub>4</sub>-N・T-P (S62～H20)

### 2. B 処分場の状況

#### (1) B1 処分場について

浸出水の BOD 等の検査結果について、表 5 及び図 4～6 に示した。

pH は埋立期間中から 7.5 前後で推移してきたが、平成 15 年度以降は 7.0 前後に落ち着いている。

水温は、図 4 に示すように、埋立期間中から現在に至るまで 10～30℃であり、A 処分場のような埋立終了直後の急上昇は見られない。

BOD 及び COD は、図5に示すように、埋立開始2～3年にピークを示した後、急激に減少し、その後、徐々に低下した。平成15年度以降は、BOD 21～33mg/l、COD 47～91mg/lの範囲で推移している。

T-N は、図6に示すように、埋立終了後3年後の平成4年度にかけて上昇した後、少しずつ低下し、平成15年度以降は93～190mg/lの範囲である。T-Nに占めるNH<sub>4</sub>-Nでの割合は、埋立開始当初の40%前後から、T-Nの上昇と共に増加し、最近の3年間は70%程度となっている。NO<sub>2</sub>-N及びNO<sub>3</sub>-Nは埋立開始以降、ほぼ1mg/l未満であったが、平成20年度にNO<sub>3</sub>-Nが10mg/lと初めて高い値を示した。

T-P は、図6に示すように、埋立終了後1年目に最高値を示した後、徐々に低下し、平成9年度以降は1mg/l未満に低下している。

BOD/COD比は図5に示すように、埋立期間中は1.0以上の高い値を示したが、埋立終了後は0.5以下で推移し、A処分場よりも早く易分解性成分が分解したと推定される。平成17年度からは0.6を超えることがあり、やや上昇傾向にある。

B1処分場は埋立終了後19年を経過し、浸出水のBOD及びCODは法令<sup>1)</sup>で定める放流水の排水基準をほぼ下回ってきた。

しかし、T-Nは放流水の基準を超過しており、A処分場と同様、T-N中に占めるNH<sub>4</sub>-Nの割合が高く、安定化にはなお時間が必要と推定される。

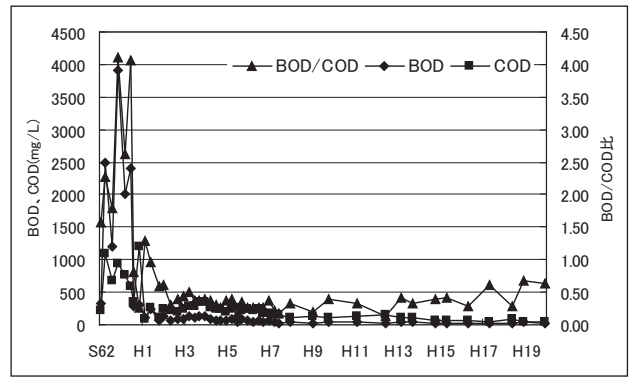


図5 B1処分場浸出水のBOD、CODとその比 (S62～H20)

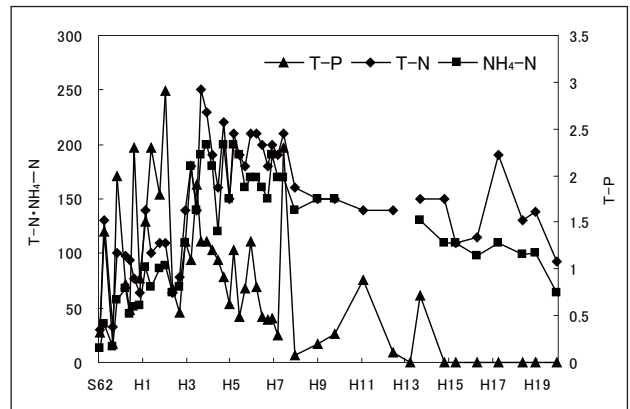


図6 B1処分場のT-N、NH<sub>4</sub>-N、T-P

表4 B1処分場浸出水の検査結果

検査年度	H15	H16	H17	H18	H19	H20	排水基準	
検査年月日	H15.7.23	H16.1.8	H17.1.19	H18.1.24	H19.2.28	H20.9.24		
水温 (°C)	24.5	15.2	17.6	16.4	15.3	28.8	21.0	—
PH	7.0	6.9	7.1	7.0	7.0	7.2	7.2	5.8～8.6
BOD (mg/l)	27	29	21	32	26	33	30	60
COD (mg/l)	70	69	74	52	91	49	47	90
T-N (mg/l)	150	110	115	190	130	138	93	120 (日間平均60)
NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	110	110	98	110	99	100	64	200 (NH <sub>4</sub> -Nに0.4を乗じたもの、NO <sub>2</sub> -N及びNO <sub>3</sub> -Nの合計量)
NO <sub>2</sub> -N (mg/l)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
NO <sub>3</sub> -N (mg/l)	<1	1	<1	1	2	1	10	
T-P (mg/l)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	16 (日間平均8)

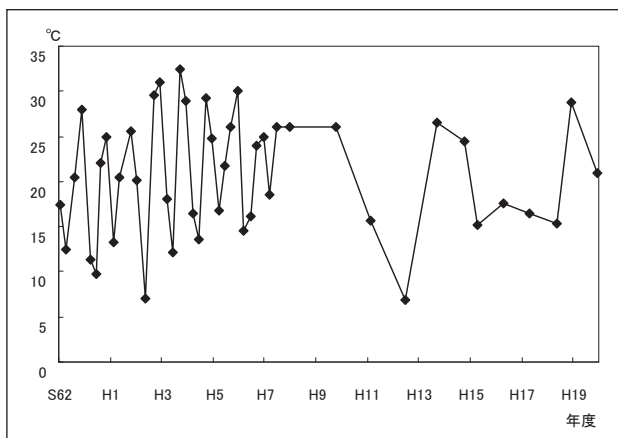


図4 B1処分場浸出水の水温

(2) B2処分場について

浸出水のBOD等の検査結果について、表5及び図7～9に示した。

B2処分場は、B1処分場に隣接して設置されており、構造等はほぼ類似の処分場と推定している。

pH値は埋立期間中から大きな変動はなく、ほぼ7.0前後で推移している。

水温は、図7に示すように、埋立期間中から10～35°CでありB1処分場と同様、A処分場のような上昇は見られない。

BOD及びCODは、図8に示すように、B1処分場と同様に埋立開始1～2年にピークを示した後急激に減少し、それ以降は徐々に低下して、平成15年度以降は、BOD 34～52mg/l、COD 64～130mg/lの範囲で推移している。

T-Nは、図9に示すように、埋立終了後2年目(平成8年度)にかけて濃度が上昇し、その後次第に低下したが平成14年度からやや上昇し、平成15年度以降は160～280mg/lの範囲で推移している。T-Nに占めるNH<sub>4</sub>-Nでの割合は、埋立開始初期には60%であったが、その後上昇し、埋立開始後3年目以降はほぼ80%以上で推移している。NO<sub>3</sub>-NはB1処分場の様な上昇は見られない。

T-Pは、図9に示すように、埋立開始後1年目(平成元年度)に最高値を示した後、徐々に低下し、平成15年度以降は、1mg/l未満に低下している。

BOD/COD比は、図8に示すように、埋立開始後3年

目にBOD, CODの値と共に急激に減少し、その後は0.5以下で推移している。

BOD, COD及びBOD/COD比の挙動はB1処分場とよく似た傾向を示しており、埋立開始後初期の段階で易生物分解性の成分がまず急速に分解されたのではないかと推定される。

B2処分場は埋立終了後14年を経過し、B1処分場と同様に浸出水のBOD及びCODは法令<sup>1)</sup>で定める放流水の水質基準を下回ってきた。しかし、T-Nの濃度は放流水の基準を上回り、NH<sub>4</sub>-Nの割合も高い。T-N, NH<sub>4</sub>-Nの濃度はB1処分場より高く、B1処分場よりも埋立終了後の経過年数が短いことから、安定化にはさらに相当期間必要であると推定される。

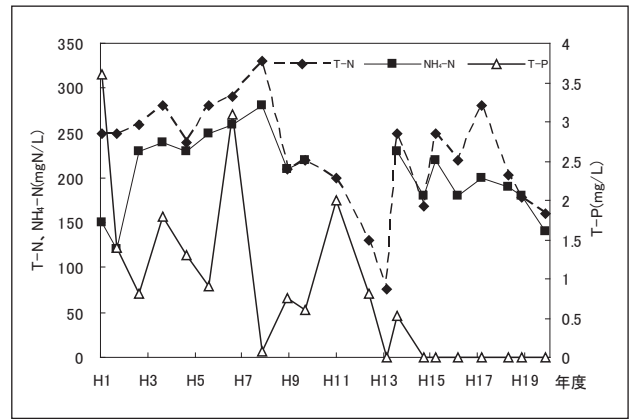


図9 B2処分場浸出水のT-N, NH<sub>4</sub>-N, T-P (H1～H20)

表5 B2処分場浸出水の検査結果

検査年度	H15		H16		H17		H18		H19		H20		排水基準
検査年月日	H15.7.23	H16.1.8	H17.1.19	H18.1.24	H19.2.28	H19.9.19	H20.9.24						
水温(°C)	27.5	24.7	25.2	23.9	20.9	27.3	25.1						—
PH	7.0	7.2	7.3	7.1	7.2	7.2	7.5						5.8～8.6
BOD(mg/l)	34	52	36	44	39	37	35						60
COD(mg/l)	120	130	120	98	71	69	64						90
T-N(mg/l)	169	250	220	280	203	179	160						120(日間平均60)
NH <sub>4</sub> -N(mg/l)	180	220	180	200	190	280	120						200(NH <sub>4</sub> -Nに0.4を乗じたもの、NO <sub>2</sub> -N及びNO <sub>3</sub> -Nの合計)
NO <sub>2</sub> -N(mg/l)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1						<1
NO <sub>3</sub> -N(mg/l)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1						<1
T-P(mg/l)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1						1.6(日間平均8)

### まとめ

埋立終了後の産業廃棄物最終処分場の管理対策に資するため、京都府内の2処分場について過去の浸出水測定データを取りまとめた。

2処分場は、どちらも排水を放流しない処分場として、岩石又は土砂採取跡地を利用して、概ね同じ頃に建設・供用されたが、その浸出水性状の変化には大きな違いが生じていることがすでにわかっている。<sup>2)</sup>

A処分場は、BOD及びCODの濃度が埋立終了後3年目まで上昇し、水温もかなり高温であった。一方B処分場は、BOD及びCODの濃度が埋立開始直後に上昇したが、2～3年後には急激に減少し、水温の上昇は認められなかった。

これは、両処分場の構造及び埋立廃棄物の種類が異なるため、A処分場では埋立終了後まで有機物の好気性分解が行われていたと考えられる。

CODは前報<sup>2)</sup>のとおり、平成14年には両処分場とも放流水の排水基準を上回っていたが、平成18年度以降は、両処分場ともBOD及びCODの濃度が基準をほぼ下回っている。T-Pについては、両処分場とも埋立期間中から放流水の基準を下回っている。しかし、T-Nは放流水の基準を上回っており、形態別では分解初期のNH<sub>4</sub>-Nの割合が高く、安定化には今後さらに相当期間必要であると推定された。

### 引用文献

- 1) 一般廃棄物の最終処分場及び産業廃棄物の最終処分場に係る技術上の基準を定める省令(昭和52年総理府・厚生省令第1号)
- 2) 川戸伸一ほか: 本誌、48、105(2003)
- 3) 大槻良子ほか: 宮城県保健環境センター年報、10、60-63(1992)
- 4) 長森正尚ほか: 第16回全国都市清掃研究発表会講演論文集、238-240(1994)

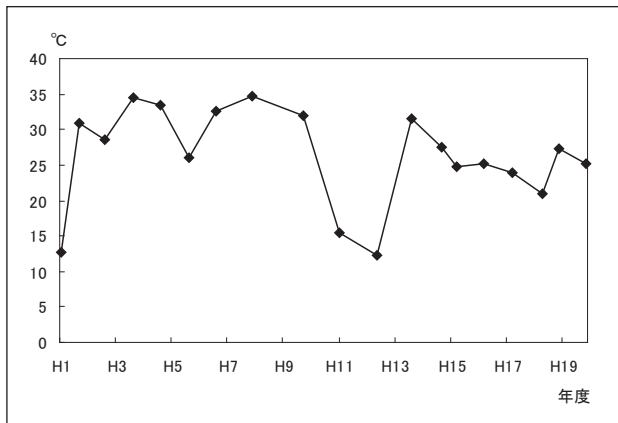


図7 B2処分場浸出水の水温

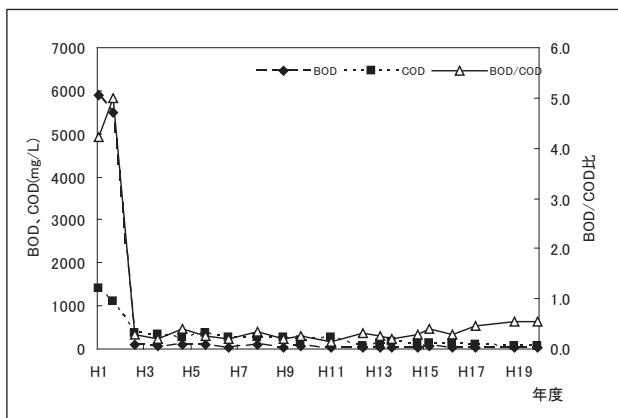


図8 B2処分場浸出水のBOD, COD及びその比 (H1～H20)

# 平成 19 年度の京都府内のダイオキシン類 発生源監視結果とその精度管理について

日下 哲也 大脇 成義 辻 昭博 近藤 博文  
古山 和徳 田口 寛

キーワード：ダイオキシン類、発生源、精度管理、京都府

## はじめに

京都府では、平成 12 年度から府内の民間分析機関に委託して、ダイオキシン類の調査を開始しており、測定結果に対する信頼性を確保するため、平成 14 年度に学識経験者等で構成する「ダイオキシン類測定精度管理検討会」が設置された。同検討会の作業部会では、分析機関から提出された測定結果の評価、分析機関への査察、クロスチェックの実施等により、分析機関に対する精度管理を実施するとともに、調査結果から府内のダイオキシン類の汚染状況について評価を行っており、その結果は既に報告している<sup>1-14)</sup>。

今回、平成 19 年度ダイオキシン類発生源監視結果を報告するとともに、委託分析機関に対する精度管理上の評価について報告する。

## 発生源監視の概要と評価の方法

### 1. 発生源監視の概要

平成 19 年 11 月～平成 20 年 3 月にかけて、府は行政検査としてダイオキシン類対策特別措置法（平成 11 年法律第 105 号）の対象施設である廃棄物焼却炉等の排出ガス、ばいじん、燃え殻及び事業場排水のダイオキシン類の濃度測定を行った。測定対象施設数は表 1 のとおり、排出ガスは 8 施設、ばいじんは 8 施設、燃え殻は 8 施設、事業場排水は 1 施設であった。

なお、採取を含めた分析は府内の民間分析機関の A 社が実施した。

### 2. ダイオキシン類の測定方法

#### 2.1 排出ガス、事業場排水

ダイオキシン類対策特別措置法施行規則（平成 11 年総理府令第 67 号、以下「規則」という。）第 2 条第 1 項第 1 号及び第 2 号に基づく方法で測定した。

#### 2.2 ばいじん、燃え殻

規則第 2 条第 2 項第 1 号に基づく方法で測定した。

### 3. 評価の実施方法

A 社から提出された調査結果報告書について、ダイオキ

シン類の環境測定に関する各指針<sup>15,16)</sup>に基づき、添付資料を確認し、その内容を検討するとともに、二重測定、トラベルブランク、クリーンアップスパイク及びサンプリングスパイクの回収率について、その適否を各指針<sup>15,16)</sup>に基づき評価した。

表 1 ダイオキシン類発生源監視測定数

区分		測定数	
大気基準適用施設 (廃棄物焼却炉)	排出ガス	新設*	1 施設
		既設	7 施設
	ばいじん	8 施設	
	燃え殻	8 施設	
水質基準適用事業場	排水	1 事業場	

\*：新設とはダイオキシン類対策特別措置法施行（平成 12 年 1 月 15 日）以降に設置の施設である

## 結果と考察

### 1. 発生源監視結果

ダイオキシン類発生源監視結果を表 2 のとおり（検体名を a～y として）示した。検体 a～h は排出ガス、i～p はばいじん、q～x は燃え殻、y は事業場排水の検体である。

また、a と q、c と s、f と v、g と k、h と o、及び l と x は同じ事業場の検体である。

#### 1.1 排出ガス

すべての検体において、ダイオキシン類対策特別措置法で定められている規制基準値（以下「基準値」という）未満であり、問題はなかった。

また、各事業場がダイオキシン類対策特別措置法に基づき測定を行っている自社測定結果との比較を図 1 に示した。

検体 d は自社測定結果が府の測定結果に比べて、およそ 1/10 の結果となっており、差が大きかったが、その他については概ね近い値であった。

この差は採取時期や事業場の稼働状況、分析機関による差等に起因すると考えられるが、自社測定における詳細なデータがないため、特定までには至らなかった。

表2 発生源監視測定結果

区分	検体名		測定結果	自社測定結果	基準値	単位
排ガス	既設	a	0.13	0.18	10	ng-TEQ/m <sup>3</sup>
	既設	b	0	0	10	
	既設	c	2.2	1.0	10	
	既設	d	2.0	0.19	10	
	既設	e	0.053	—	5	
	新設	f	0.00062	0.00042	5	
	既設	g	0.86	0.23	10	
	既設	h	0.43	0.83	10	
ばいじん		i	0.00017	0.0023	3	ng-TEQ/g
		j	0.62	0.29		
		k	3.6	3.8		
		l	7.9	2.3		
		m	0.10	0.12		
		n	0.21	0.92		
		o	2.1	0.85		
		p	0.80	1.8		
燃え殻		q	0	0.0055	3	ng-TEQ/g
		r	0.078	0.048		
		s	0	0.0024		
		t	0	0		
		u	0.000040	—		
		v	0	0.0000070		
		w	0	—		
		x	0.0045	0		
事業場排水		y	0.0030	0.0050	10	ng-TEQ/L

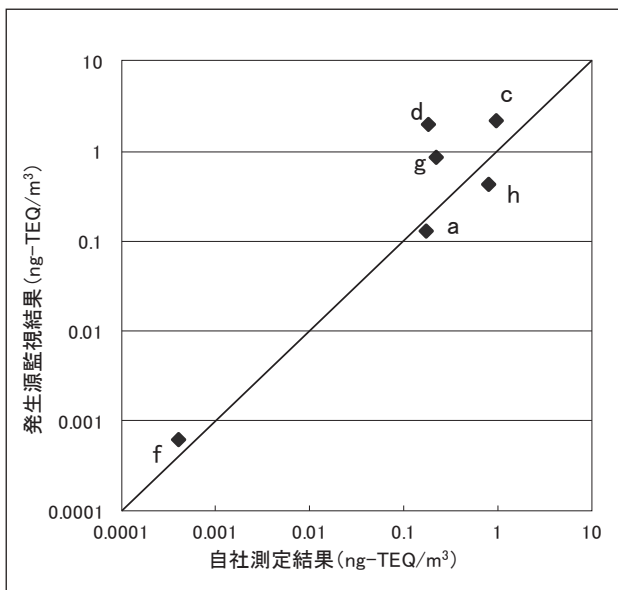


図1 排ガス測定結果対数比較

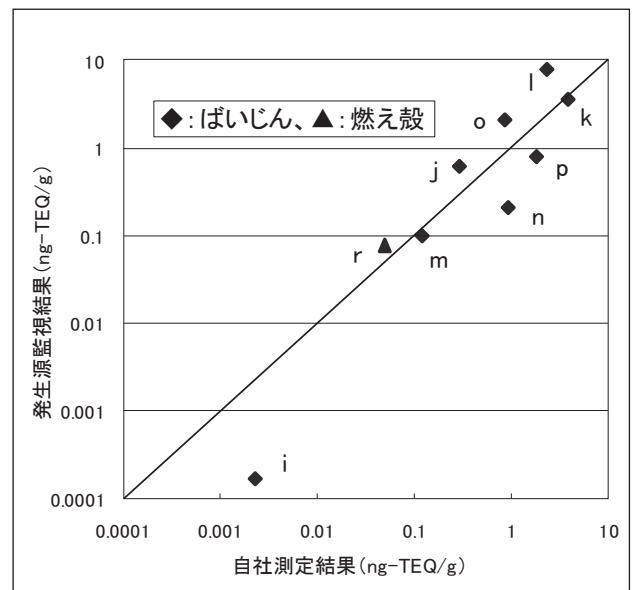


図2 ばいじん・燃え殻測定結果対数比較

## 1.2 ばいじん

検体 k 及び検体 l が処理基準値の 3ng-TEQ/g を超過した。

また、排出ガスと同様に自社測定結果との比較を図 2 のとおり示した。

いずれの検体も発生源監視結果と自社測定結果で大きな違いは見られず問題はなかったが、検体 k は処理基準値を超過しており、特別管理産業廃棄物として処理する必要があったため、ばいじんの処理について調査したところ、適正に処理がなされており、問題がないことを確認した。また、検体 l は自社測定では処理基準値未満であるが、発生源監視調査結果では処理基準値を 2 倍以上超過しており、特別管理産業廃棄物として適正な処理がなされたかについて確認の必要があった。これについても常に特別管理産業廃棄物として処理がなされていることを確認し、問題はなかった。

検体 i は自社測定結果の方がおよそ 10 倍高い結果であったが、基準値に比べてかなり低値であるので、問題ないものと考えられた。この違いの原因は、採取した時期の焼却状態の違いや分析機関の定量下限の違いなどが考えられたが、排出ガスの検体 d と同様に自社測定の詳細な結果がないため断定はできなかった。

## 1.3 燃え殻

処理基準値の 3ng-TEQ/g を超過するものは見られなかった。

表 2 に示したとおり、自社測定結果との違いが見られる検体もあるが、基準値に比べかなり低値であるため、問題はないと考えられた。

## 1.4 事業場排水

基準値の 10pg-TEQ/l を超過していなかった。

自社測定結果と比較しても、ほぼ同じ結果であることから問題はないと考えられた。

## 2. 委託分析機関に対する精度管理上の評価

分析を委託した A 社から提出された調査結果報告書について、精度管理上の評価を行った。

記録については、報告書において日付などの誤記が多く見られ、採取記録表では確認者印（署名）のないものがあり、SOP に従ったチェック体制がしっかりなされていない。この問題は、各部門の責任者及び品質管理者によるチェックで防止できるものであり、更なる厳しいチェック体制が必要と考えられた。

また、分析上の問題点としては、検体により採取日から抽出開始日まで、1 ヶ月半近くかかっているものもみられ、検体の性状が変化する可能性があるため、改善が望まれた。

GC/MS 測定に関しては、クロマトグラムにロックマスの落ち込みが見られる箇所が散見された。特に、定量付近での落ち込みがあるものについては、精度管理上、定量値に問題が生じかねないため A 社に確認を行った。

A 社からの回答は、提出したクロマトグラムでは落ち

込みが定量対象のピーク時と重なるように見えるが、微妙にずれており、定量に影響しないものと判断したというものであった。また、他にも同様にロックマスの落ち込み付近で定量されているものがあったが、それらは落ち込みが 20% 以内であるとの回答であり、今回、問題であるとは断定はできなかった。しかし、いずれの場合においても、ロックマスの落ち込みの原因は、フタル酸エステル類の影響が考えられ、クリーンアップの操作や作業環境の見直しが必要と考えられた。

なお、二重測定では、ばいじんにおいて実施されていたが、対象となる異性体物質に関して、基準の ± 30% 以内であり、クリーンアップスパイクの回収率についてもいずれの検体も同様に基準 (50 ~ 120%) 内であり、問題はなかった。

さらに、排出ガスにおけるサンプリングスパイクの回収率についても、基準 (50 ~ 120%) 内であり、トラベルブランクについても定量に影響を与える濃度レベルではなく問題はなかった。

## まとめ

1. 排出ガスにおいて基準値を超過したものはなかった。
2. ばいじんにおいて、処理基準値を 2 倍以上超過するものが見られたが、特別管理産業廃棄物として適正に処理されており、問題はなかった。
3. 燃え殻は処理基準値を超過したものはなかった。
4. 事業場排水は基準値を超過したものはなかった。
5. 分析委託機関における精度管理については、誤記の防止など、チェック体制の更なる強化が必要であった。
6. 抽出開始までにかかなり日が経過しているものが見られ、速やかに処理できるように改善する必要があった。
7. ロックマスの落ち込みが散見されたことから、クリーンアップ操作や作業環境のチェックが必要と推察された。

## 謝辞

今回の検討にあたり、御助言をいただいた愛媛大学農学部環境計測室 松田宗明博士に深謝します。

## 引用文献

- 1) 茶谷祐行ほか：本誌、48、16 (2003)
- 2) 日下哲也ほか：本誌、49、30 (2004)
- 3) 安田知生ほか：本誌、49、34 (2004)
- 4) 中西貞博ほか：本誌、49、39 (2004)
- 5) 古山和徳ほか：本誌、49、44 (2004)
- 6) 中嶋智子ほか：本誌、50、75 (2005)
- 7) 中西貞博ほか：本誌、51、14 (2006)
- 8) 日下哲也ほか：本誌、51、82 (2006)
- 9) 鳥居南豊ほか：本誌、51、100 (2006)
- 10) 都築英明ほか：本誌、52、36 (2007)

- 11) 日下哲也ほか：本誌、52、42 (2007)
- 12) 鳥居南豊ほか：本誌、52、76 (2007)
- 13) 日下哲也ほか：本誌、53、38 (2008)
- 14) 田口寛ほか：本誌、53、59 (2008)
- 15) 環境庁：ダイオキシン類の環境測定に係る精度管理  
指針 (平成12年11月14日)
- 16) 環境省：ダイオキシン類の環境測定を外部に委託する  
場合の信頼性の確保に関する指針 (平成13年3月30日)

# 由良川の水質状況

## — 水温の長期変動について —

田口 寛 日下 哲也

キーワード：由良川、水温、時系列

### はじめに

近年、地球温暖化が懸念されてきたが<sup>1, 2)</sup>、気候変動に関する政府間パネル (IPCC) が2007年に発表した報告書では、最近100年間の地球の陸地の平均気温が0.74℃上昇しており、地球温暖化は疑う余地がなく、人間活動が大きく影響していることが報告された<sup>3)</sup>。我が国でも、100年間で約1℃の気温上昇、桜の開花日の早まり、高山植物の減少、動物の生息域の変化等温暖化の影響が報告されている<sup>1, 2)</sup>。

地球温暖化による水環境への影響について、琵琶湖<sup>4~6)</sup>や淀川水系の河川<sup>7, 8)</sup>、そして東京湾に流入する河川の水温上昇が観察され、気温の影響が大きいこと<sup>9)</sup>が報告されている。これらの多くは、都市域を流下する河川の調査であり、人為的な影響もみられ、下水処理場の排水や生活排水が水温上昇の一因と考えられている<sup>10~12)</sup>。しかし、人為的影響が大きくないと考えられる地域や日本海へ流れる河川についての水温に関する調査が少なく、日本全体の温暖化を考える上で、日本海側の調査を進めることには意義がある。

一方、日本沿岸域での水温と水質変化の調査が、地方環境研究所との連携で国立環境研究所によってなされており、東京湾では、河川における水温変動が沿岸域での水温変化に及ぼす影響について調査されている<sup>9)</sup>。

また、水温は、気温と共に季節変動が大きく、経年変化を調べるためには、季節変動を除くために移動平均や年間平均値を用いての検討がなされる場合が多い<sup>13, 14)</sup>。それらの方法や重回帰式を用いた方法等を検討するとともに、京都府においても同様な調査を行うべく、京都府中央部から日本海へ流下する由良川の水温の長期変動について解析したところ、若干の知見が得られたので報告する。

### 方法

由良川は、図1に示したように、京都、滋賀、福井の府県境の三国岳を發し、福知山で北へ流れを変え、日本海へ注ぐ、流域面積1,880km<sup>2</sup>、流路延長146km、流域のおおよそ90%が山地の1級河川である<sup>15)</sup>。環境基準の類型指定は、上流部がAA類型で、中流より下流部ではA類型であり、良好な水質が維持されている<sup>16)</sup>。

(平成21年8月31日受理)



図1 由良川採水地点

水温の解析は、京都府が公表している「公共用水域及び地下水の水質測定結果」の1981年度から2007年度までの由良川水系に係るデータ<sup>16)</sup>を用いた。また、由良川下天津に設置されている国土交通省の自動観測装置のデータ<sup>17)</sup>も利用した。

解析方法として、移動平均に基づく季節調整変動法から得られるトレンド成分、年平均値の経年変化、個々のデータそのままの直線の傾向線の傾き、そして、ダミー変数に人為的な意図が加わる重回帰法との比較を行った。ダミー変数については、下天津の自動観測データを参考に、採水日や採水時刻に応じて設定した。また、トレンドの有無を判断するケンドールの順位相関や相関係数も計算し、水温等の水質データへの適用可能性を検討した。

また、水温等の時系列を調査する場合、毎月のデータを用いる場合が多いが、由良川の場合、奇数月のみの採水地点もあるため、両者の差を比較した。

### 結果と考察

#### 1. 解析方法

一般に、経年的に存在するデータには、長期的な増減の傾向、すなわちトレンド成分と、季節ごとに規則的に変化する季節成分、そして長期と季節の中間的に増減する周期成分、及び、一定の傾向のない不規則成分からなると考えられている<sup>18, 19)</sup>。特に、気温、水温のデータでは、季節変動が大きく、周期成分を取り出すことが難しく、また、そのままではトレンドを直接判断しづらい場合が



表1 1981年度から年12回のデータを用いた年増加率(直線回帰の傾き)及び気温と水温の関係

地点名		単回帰法	連関比率法	重回帰法	移動平均法	HW法	移動平均法2	年回帰法	気温と水温						
									全データ		年平均値		年平均値		
									平均値	ケンドールの順位相関	相関係数	直線傾き	相関係数	直線傾き	
安野橋	気温	-0.056	-0.046	-0.011	-0.023	0.012	-0.03	-0.028	16.7	-0.049	0.94	0.73	0.49	0.32	
	水温	0.0034	0.019	0.030	0.021	0.057	0.022	0.023	13.1	0.0038					
山家橋	気温	0.17	0.52	0.18	0.22	0.38	0.20	0.20	18.4	0.14 (注)	0.93	0.71	0.74	0.31	
	水温	0.035	0.064	0.064	0.056	0.098	0.056	0.055	14.8	0.038					
依久田橋	気温	-0.018	0.032	0.037	0.013	0.089	0.014	0.013	16.6	-0.015	0.94	0.69	0.62	0.35	
	水温	-0.0077	0.018	0.028	0.013	0.054	0.012	0.013	14.9	-0.0084					
音無瀬橋	気温	0.082	0.30	0.094	0.12	0.10	0.11	0.11	18.2	0.069	0.94	0.75	0.82	0.41	
	水温	0.027	0.064	0.050	0.049	0.097	0.048	0.048	15.6	0.028					
波美橋	気温	0.068	0.28	0.093	0.11	0.095	0.097	0.10	17.0	0.055	0.96	0.74	0.78	0.42	
	水温	0.015	0.054	0.045	0.037	0.088	0.036	0.037	15.5	0.015					
由良川橋	気温	0.062	0.36	0.076	0.093	0.11	0.091	0.093	15.9	0.050	0.95	0.76	0.63	0.33	
	水温	0.0067	0.048	0.032	0.026	0.084	0.029	0.030	15.8	0.0069					
単位		℃/年							℃	-		-		-	

単回帰法：全データと年月日数を表すシリアル値でみた最小二乗法による直線回帰  
 連関比率法：データの比から計算する連関比率法に基づいた直線回帰(青木 繁伸；http://aoki.si.gunma-u.ac.jp/R/SeasonalIndex.html)  
 重回帰法：採水日と採水時刻にダミー変数を設定した重回帰法に基づく傾き  
 移動平均法：移動平均法によるトレンド成分の直線回帰  
 HW法：上記トレンド成分に HoltWinters 法を適用した時の直線回帰  
 移動平均法2：移動平均法と少し異なった考え方に基づいたフリーソフト R の stl 関数を適用したトレンド成分の直線回帰  
 年回帰法：年平均値と年度でみた直線回帰  
 (注) 5%の有意水準の検定で、気温と年月日数とに相関がある。

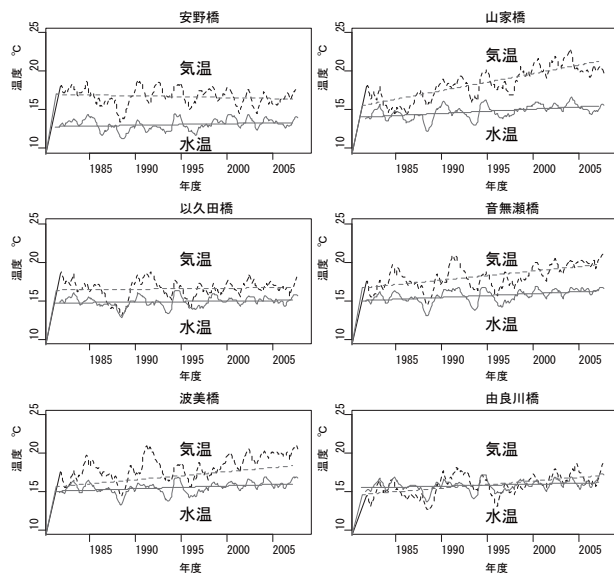


図2 由良川6地点の気温と水温の移動平均によるトレンド成分と直線回帰線

多いため、種々の統計手法を用いて、その季節成分を除外し、周期成分を含んだトレンド成分として、解析される場合が多い。また、最適な解析方法はないとされており<sup>19)</sup>、複数の方法での解析が必要と考えられた。

各解析方法により得られた回帰直線の傾きを年増加率に変換した結果等を表1に、毎月のデータがある6地点の気温と水温の移動平均法によるトレンド成分を図2に示した。これらと各法によるトレンド成分等から、移動平均法とダミー変数を用いる重回帰法の2法を解析方法に用いることとした。

また、奇数月のみのデータを用いた解析結果は、図3のように毎月データのそれとよく一致したので、別個に考察に加えた。

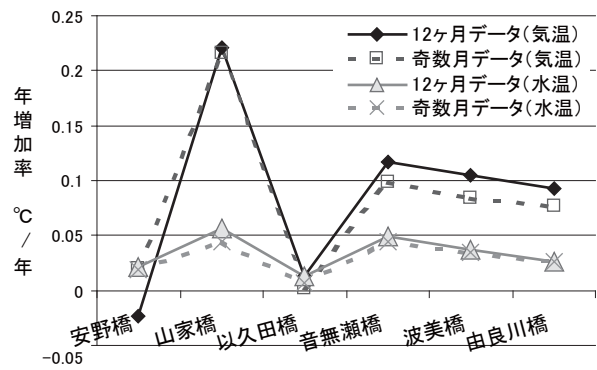


図3 12ヶ月データと奇数月データでの移動平均による計算結果

## 2. 毎月データのある6地点の解析

水温は気温に大きく影響され、低流量の河川水や、ダムや湖などの表層水は、気温と一致した温度や挙動を示すことが明らかとなっており<sup>20, 21)</sup>、表1に示すように由良川の各地点での気温と水温の相関も非常に大きかった。平衡水温モデルでの研究で、気温1℃の上昇につき、水温が0.8℃程度の上昇となると試算されており<sup>1)</sup>、今回の全データの気温と水温の直線の傾きは0.69から0.76の範囲にあり、試算値よりやや小さいが、ほぼ同じ程度であった。

気温について、重回帰結果では、上流の安野橋は-0.01℃/年と増加傾向はみられなかったが、下流の山家橋では、0.18℃/年と他の地点より大きな増加率であった。これは、ケンドールの順位相関が5%の有意水準で増加傾向を示したと一致していた。下流の以久田橋では、0.04℃/年と小さくなり、さらに下流の音無瀬橋では、0.09℃/年の増加率を示すが、以降下流に行くほ

ど少しではあるが増加率が小さくなっていった。最近の100年間の気温上昇は、地球全体の陸地平均で0.7℃とされており、それと比べると一桁以上高い上昇率となるが、これからの10年間では、2℃という予想もされており、上昇傾向は、さらに大きくなっていると考えられる。10年で考えると、山家橋で2℃程度となる。一方、安野橋と以久田橋では気温の上昇はみられない。これは、地域の環境が市街地ではなく、自然が残っている場所であることが関係していると推定された。

また、水温の上昇率は、厳密には気温の増加率に対応していないが、変動の傾向は気温と水温も同じであり、水温は気温の影響を大きく受けていることを示していた。河川の場合、流下過程での周辺環境や流入河川等の影響もあるためと考えられる。また、都市域での河川水温の年増加率は、0.04～0.08℃/年の範囲にあるという報告<sup>8)</sup>(1980年から2005年まで)もあり、それらに比べやや小さい程度であるが、増加傾向は明らかと考えられた。

地点ごとの増加率は、山家橋が大きく、以久田橋が小さいことが際だっていた。後者は、以久田橋における気温の低さが水温の上昇率を低下させていると考えられた。これは、以久田橋周辺の環境は、山あいから盆地に広がる途中に位置していることから、風の流れ等の影響による可能性もあると考えられた。一方、山家橋での増加率が大きい理由として、安野橋と山家橋の途中にある、大野ダム、和知ダムと由良川ダムの影響が考えられたため、次に、中間地域の水温データとの比較を行った。

### 3. 奇数月データでの9地点の解析

上流地点の出合橋とダム群の中間にある大野ダム下、須川橋は、1989年度からの調査であり、奇数月のみのデータであるため、すべての地点で、1989年度からのデータを用い、再度統計計算を行った。結果を表2に、その直線回帰による増加率を図4に示した。気温の増加率が小さくなっており、これは、1990年からの数年間が高温

表2 1989年度からのデータを用いた計算結果(年換算値)

地点名		移動平均法	重回帰法	気温と水温の関係		
				全平均値	相関係数	直線傾き
出合橋	気温	-0.18	-0.16	14.7	0.95	0.70
	水温	0.053	0.050	11.8		
安野橋	気温	-0.059	-0.059	17.1	0.95	0.72
	水温	0.042	0.031	13.2		
大野ダム下	気温	-0.027	-0.014	17.7	0.91	0.68
	水温	0.052	0.057	14.4		
須川橋	気温	0.0038	0.036	18.6	0.96	0.76
	水温	0.034	0.085	15.0		
山家橋	気温	0.20	0.18	19.4	0.93	0.70
	水温	0.036	0.036	15.0		
依久田橋	気温	-0.039	0.029	17.0	0.93	0.68
	水温	0.039	0.057	14.8		
音無瀬橋	気温	0.099	0.056	19.2	0.95	0.75
	水温	0.051	0.071	16.0		
波美橋	気温	0.014	0.050	17.7	0.96	0.42
	水温	0.056	0.072	15.6		
由良川橋	気温	-0.023	0.010	16.7	0.96	0.74
	水温	0.035	0.053	15.9		
単位		℃/年	℃/年	℃	-	-

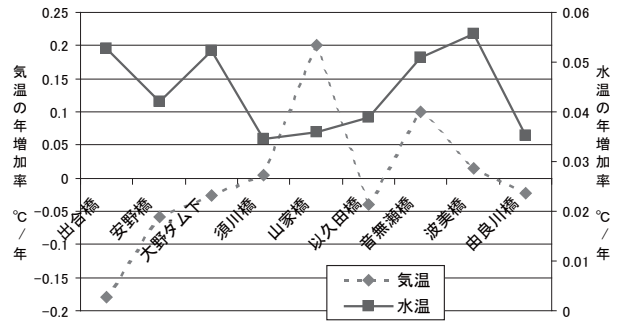


図4 1989年度からの奇数月のデータを用いた9地点の移動平均法によるトレンド成分の気温と水温の年増加率

傾向であったことから(図2)、計算上増加率が小さくなったものであり、増加率を検討する場合、その期間の設定の難しさを示したものと考えられた。一方、水温はすべての地点で回帰直線の傾きがプラスとなっており、大野ダム下ではダムで停滞した水の水温上昇による影響も考えられるが、ダムの上流でも水温上昇傾向が観察されることは、気温と水温の差による影響が大きいことが考えられた。

また、波美橋での水温と気温の直線の傾きが小さく、また、1981年度から年増加率より高くなっていることは、近年の水温上昇が気温の上昇とともに別の要因が関係していることが考えられた。河川での水温上昇は人為的な要素の影響が大きく、都市域の河川では、明瞭にその影響が現れる場合が多いとする報告<sup>10, 12)</sup>がある。特に、生活排水が流入する中小河川や下水処理場排水の影響が大きい地点ではそれが大きく表れるとされている。音無瀬橋と波美橋の途中に流入する河川である土師川と牧川の気温と水温の年増加率を移動平均法で計算すると、土師川土師橋で、気温が0.034℃/年、水温が0.04℃/年、牧川天津橋は、それぞれ、0.12℃/年、0.10℃/年となった。牧川が高い水温増加率を示しているのは、由良川水系で唯一わずかではあるが、人口の増加がみられる福知山市の都市化<sup>15, 22)</sup>の影響があることが考えられたが、結論づけるためには更なる詳細な検討が必要である。

由良川橋では、気温と水温が同程度の温度となっており、流下の過程で、下流に行くほど、気温で暖められ、水温が上昇したためと考えられた。気温の上昇に応じて由良川橋での水温が上昇することが考えられた。

また、6地点の水温の年増加率の平均は、1981年度からは0.029℃/年、1989年度からは0.042℃/年となり、後者の方が水温の増加率が高い地点が多く、最近になるほど水温上昇が生じている可能性が示された。今後、水温の更なる上昇が起こる可能性が大きくなっていることを窺わせ、それに伴う水生生物の活動の変化や人間活動への影響にも注意を払っていく必要があると考えられた。

## まとめ

由良川の気温と水温の長期変動の解析を行ったところ、気温、水温とも上昇していると考えられる地点が多くあり、気温と水温との差の影響、都市化との関係が示唆される地点も見いだされた。

## 謝辞

この報告は、日本水環境学会関西支部環境モニタリング情報部会の活動の一環としてとりまとめたものであり、御協力いただきました部会員の皆様に感謝いたします。

## 文献

- 1 環境省地球温暖化問題検討委員会温暖化影響評価ワーキンググループ；「地球温暖化の日本への影響 2001」, 218 (2001)
- 2 環境省ほか地球温暖化の市民生活への影響検討会；「地球温暖化の市民への影響調査」成果報告書（中間とりまとめ）, 平成 15 年 9 月
- 3 環境省；気候変動に関する政府間パネル（IPCC）第 4 次報告書について, (2007)
- 4 遠藤ほか；陸水学雑誌, 60, 233 (1999)
- 5 中室ほか；水環境学会誌, 31, 713 (2008)
- 6 田村くに江；淀川水質機構調査, 23, 95 (2003)
- 7 福永ほか；大阪人間科学大学紀要, (2007)
- 8 服部ほか；第 41 回水環境学会年会講演要旨集, 559 (2007)
- 9 安藤ほか；東京都環境科学研究所年報 1999, 60 (1999)
- 10 中室ほか；水環境学会誌, 28, 177 (2006)
- 11 和波ほか；東京都環境科学研究所年報 2008, 38 (2008)
- 12 木内豪；水分・水資源学会誌, 17, 13 (2004)
- 13 二宮ほか；水環境学会誌, 19, 480 (1996)
- 14 樋口 知之；統計数理, 45, 319 (1997)
- 15 建設省近畿地方建設局福知山工事事務所；「由良川」, 平成 10 年 3 月
- 16 京都府；公共用水域及び地下水の水質測定結果, 昭和 56 年度～平成 19 年度
- 17 国土交通省水文水質データベース；<http://www1.river.go.jp/>
- 18 田中孝文；「R による時系列分析入門」, 東京 (2008)
- 19 川崎ほか；統計数理, 45, 245 (1997)
- 20 新井 正；陸水学雑誌, 61, 25 (2000)
- 21 森 雅佳；陸水学雑誌, 61, 51 (2000)
- 22 京都府統計協会；統計京都, 426 (2008)

# 水道水質検査機関を対象とした分析精度管理調査結果

— 平成 20 年度 —

辻 厚男 山田 豊 近藤 博文 田口 寛

キーワード：全有機炭素、フェノール類、精度管理

## はじめに

飲用水の水質検査では、安全性を保証するため、結果が正確であり、信頼性の高さが要求される。そのため、水道水質検査を行う検査機関においては、精度管理が極めて重要となる。当研究所では平成6年度から、京都府水道水質検査計画に基づき、府内の水道水の水質検査を行っている検査機関の分析技術の改善と測定精度の向上を目的に外部精度管理調査を実施している。更に、調査結果から得られた知見を検査業務に反映させるべく、研修会を開催して測定上の問題点を指摘するとともに、その改善についての技術指導を行っている。平成18,19年度に実施した精度管理調査では、フェノール類について、クロマトグラフでのピーク同定ミス等の重大な問題点が、複数の検査機関において見受けられた<sup>1,2)</sup>。このため、平成20年度も引き続き、フェノール類の精度管理調査を実施した。また、平成20年12月22日付け厚生労働省令第174号により、平成21年度から基準値が5 mg/Lから3 mg/Lに変更されることとなった全有機炭素についても、同時に精度管理調査を行った。これらの調査結果の概要を報告する。

## 方法

### 1. 参加機関

京都府における水道事業者等公的検査機関8機関（うち5機関は全有機炭素についてのみ参加）、府内の検査を受託している民間の登録検査機関28機関、合計36機関が参加した。

### 2. 配付試料の組成及びその調製方法

#### 2.1 全有機炭素

120℃で2時間加熱し、デシケーター中で放冷させたフタル酸水素カリウム212.5mgを超純水に溶かして100mLに定容したものを原液（炭素として1,000 mg/L）とした。次に、この原液5mLを蒸留水で希釈して5Lとし、これを容量30Lの高密度ポリエチレン製広口瓶に入れ、6回同じ操作を行って合計30Lを調製し、攪拌しながら500 mL容量のガラス瓶に分注した（設定濃度：1mg/L）。調製した試料は即日、冷蔵便にて各機関へ配付した。

(平成21年8月31日受理)

なお、分注した試料について、濃度の均一性及び安定性を保証するため、配付用に分注した順に等間隔に5本を抜き取り、調製日に測定した。また、試料調製日から、2、14日後に配付用に調製した試料の中から無作為に1本を抜き取り測定した。抜き取った7本の試料濃度はいずれも設定濃度に対して±3%以内の誤差であり、2週間での濃度変動も認められず、試料調製直後の実測濃度に対して±5%以内の誤差であった。従って、配付した試料間による濃度のばらつきや、測定開始日の違いは、本精度管理調査結果に影響しないことが確認された。

#### 2.2 フェノール類

フェノール類として分析の対象となっている物質は、フェノール、2-クロロフェノール、4-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、2,6-ジクロロフェノール及び2,4,6-トリクロロフェノールである。今年度はフェノールは添加せず、測定対象外の2,3-ジクロロフェノール及び2,4,5-トリクロロフェノールを加えてこれまでと同様の方法<sup>1,2)</sup>で試料を作製し、冷蔵便で各機関に配布した。

試料の濃度の均一性及び安定性を検討するため、全有機炭素と同様に5本の試料を抜き取りフェノール類の検査を行った。試料調製の翌日に測定した結果は各成分とも4%以内の変動係数であり、配布試料間の濃度のばらつきは調査結果に影響を与えないことを確認した。

また試料調製日から1、21日後に測定した結果は、各成分ともほぼ10%以内の変動であり、測定開始日の違いによる調査結果への影響はないと考えられた。

### 3. 分析方法

全有機炭素については、配付試料を、「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（平成15年7月2日厚生労働省告示第261号、平成18年3月30日一部改正）（以下、公定法という）の別表第30全有機炭素計測定法」により測定することを指定した。

フェノール類については、配布試料を精製水で10倍に希釈した後、公定法別表第29に定められた方法、すなわち、フェノール類を固相抽出した後、誘導体化し、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で測定する方法とした。

いずれの項目においても、測定は5回の並行分析とし、その平均値をもって報告データとした。また、データの誤差要因を検討する際の資料とするため、分析手順、機

器の測定条件、検量線データ等も報告するよう指示した。

4. 統計解析

まず、Grubbs-Smirnovの検定(有意水準5%)により、統計的外れ値の有無を確認し、外れ値が計算ミス等に起因する明らかな異常値であると判断される場合は、これを解析対象データから除外した。各測定値の精度評価の指標としてZスコアを利用した。ZスコアはJIS-Q0043-1に示されているとおり、 $(測定値 - 中央値) \div \{ (第3四分位数 - 第1四分位数) \times 0.7413 \}$ により算出し、その絶対値が2以下であれば「満足」、3以上であれば「不満足」、それ以外は「疑義あり」と判定した。

結果及び考察

1. 全有機炭素

36機関より報告された測定値を表1に示す。

Grubbs-Smirnovの検定により外れ値として検出された

測定値はなく、全測定値の平均値、中央値はそれぞれ1.10、1.09 mg/Lであった。空間変動係数は9.8%であり、全体的に良好な結果であったと判断できる。しかし、個々の測定値について、Zスコアの絶対値により、「疑義あり」又は「不満足」と判定される機関がそれぞれ2機関ずつ認められた。

測定方法別では、全36機関中、2機関が湿式で、ほとんどの機関は燃焼式の測定機であり、方式の違いによる差はなかった。

標準原液(炭素として1,000mg/L)については、市販の標準原液を使用している機関は8機関で、粉末試薬から自己調製している機関は28機関あった。使用期限については、市販標準液には保証期限の記載があるため全機関から回答があった。一方、粉末の標準試料から作成した機関では、作成後2ヶ月以内の期限としている機関が15機関、2ヶ月を超える機関が3機関あり、この機関はいずれも1年程度の使用期限としていた。また、未回答は10機関であった。公定法には全有機炭素標準原液の濃

表1 平成20年度水道水質検査精度管理における各機関の報告データ(全有機炭素)

機関コード	報告値(mg/L)	標準偏差	変動係数(%)	Zスコア	判定
1	1.08	0.0089	0.83	-0.23	満足
2	1.10	0.0591	5.37	0.26	満足
3	1.09	0.0100	0.92	0.00	満足
4	1.09	0.0045	0.41	0.00	満足
5	1.06	0.0102	0.96	-0.70	満足
6	1.12	0.0106	0.95	0.70	満足
7	1.05	0.0581	5.53	-0.94	満足
8	1.15	0.0182	1.58	1.41	満足
9	1.10	0.0029	0.27	0.23	満足
10	1.07	0.0062	0.58	-0.47	満足
11	1.04	0.0110	1.06	-1.17	満足
12	1.05	0.0181	1.72	-0.94	満足
13	1.08	0.0150	1.39	-0.23	満足
14	1.09	0.0038	0.35	0.00	満足
15	1.20	0.0187	1.56	2.58	疑義あり
16	1.13	0.0153	1.35	0.94	満足
17	1.20	0.0051	0.42	2.58	疑義あり
18	1.04	0.0023	0.22	-1.17	満足
19	1.22	0.0230	1.89	3.05	不満足
20	1.03	0.0000	0.00	-1.41	満足
21	1.06	0.0038	0.36	-0.70	満足
22	1.04	0.0100	0.96	-1.17	満足
23	1.13	0.0123	1.09	0.94	満足
24	1.24	0.0370	2.98	3.52	不満足
25	1.12	0.0178	1.59	0.70	満足
26	1.08	0.0410	3.80	-0.23	満足
27	1.02	0.0089	0.87	-1.64	満足
28	1.07	0.0134	1.25	-0.47	満足
29	1.10	0.0140	1.27	0.23	満足
30	1.08	0.0100	0.93	-0.23	満足
31	1.09	0.0217	1.99	0.00	満足
32	1.08	0.0150	1.39	-0.28	満足
33	1.12	0.0218	1.95	0.70	満足
34	1.08	0.0123	1.14	-0.23	満足
35	1.12	0.0090	0.80	0.70	満足
36	1.13	0.0380	3.36	0.94	満足

度は1,000mg/Lで、この原液は冷暗所に保存すると2か月間は安定であると記載されており、それ以上の期間使用する場合は、安定性の確認が必要である。

報告では併せて標準原液から一次希釈した標準液（公定法にある全有機炭素標準液に相当する標準液）の濃度と調製日の記入を求めたが、回答のあった機関が24機関、検量線用の標準系列の調製濃度として回答した機関が12機関であり、回答のあったすべての機関は標準原液からの希釈調製は測定日当日に行なっており、標準液の作り置きはなかった。

試験に使用した精製水は、各機関とも超純水製造装置によるものを使用しており、炭素濃度を数 $\mu\text{g/L}$ 以下に保証している市販品を使用している機関はなかった。

検量線については、告示方法では装置の補正方法に従い補正（原点移動）するとあり、測定機器メーカーの説明書にも「標準液を調製した純水中の炭素分の影響を除くため、原点移動することにより補正している。」とある。しかし、今回原点移動により補正を行った機関の検量線ブランクの平均値は0.1mg/Lほどあり、本来数 $\mu\text{g/L}$ レベルと考えられる超純水の全有機炭素値としては高すぎ、測定結果への影響が大きいのと思われる。今回Zスコアで「疑義あり」及び「不満足」と判定された4機関はすべてプラスに外れており、うち3機関において原点補正を行っていた。提出のあった分析装置のチャート等を確認したところ、装置の保守管理の不備によるもの、試料注入量や添加試薬注入量の設定不備、測定前の機器のエージング不足によることが原因と考えられた。

最後に、各機関における分析日は、試料作成日に測定を開始した機関は1機関、翌日（宅配便試料到着日）に測定を開始した機関が9機関、2日後に測定した機関が8機関、3日後に測定を開始した機関が3機関、それ以降に測定を開始した機関が15機関あり、最長で16日後に検査を開始した機関があった。今回の試料については14日後までの安定を確認していたが、告示方法の「試料の採取及び保存」の頃では、速やかに試験できない場合は、冷暗所に保存し、24時間以内に試験すると記載されており、一般の検体では、汚染やバクテリアによる消費もあることから、決められて期間内に検査をする必要があると考えられた。

## 2. フェノール類

今年度は31機関から報告があり、表2に結果を示した。

各機関が使用した分離カラムの種類は14機関が100%ジメチルポリシロキサン系（DB1等）を、12機関が5%フェニルメチルポリシロキサン系（DB5等）を使用し、この2種類で80%以上を占めていた。

固相カラムは22機関がAquisis PLS-3（Jr.）を、8機関がOASIS HLB plusを使用していた。

Grubbs-Smirnovの検定により1機関が外れ値として棄却され、Zスコアでは1機関が「疑義あり」と判定された。

フェノール類が棄却された1機関は、全ての成分につ

いて異常値を報告していた。この機関は前年度もフェノール類で平均値の2倍程度の値を報告しており、前処理からGC/MSによる測定まで、分析法全体を見直す必要があると思われた。

外れ値棄却後の空間変動係数は7.5%で18年度の13.3%、19年度の10.8%よりも良好な結果であった。

各成分の同定精度については、平成18年度は参加23機関中の15機関が、19年度は32機関中の2機関が、2,4-ジクロロフェノールと2,6-ジクロロフェノールを取り違えて同定していたが、平成20年度では同定の間違いはみられなかった。しかし4機関が、2,4-ジクロロフェノールと2,6-ジクロロフェノールを結果の記載時に取り違えて報告を行っていた。また、3-クロロフェノール、2,3-ジクロロフェノール及び2,4,5-トリクロロフェノールを妨害物質として加えたが、同定間違いはなかった。

成分別の空間変動係数は、最も変動係数の高い2,6-ジクロロフェノールで10.7%、他の成分はいずれも10%未満の比較的良好な結果であった。

このように、この3か年で分析精度の改善はみられたが、なお、記載ミス等があることから、十分なデータの再点検を行う必要があると考えられた。

公定法では、空試験の値を差し引いた後、検量線の作製を行うこととされているが、3か年とも40%程度の機関が空試験を検量線の一部として使用しており、若干異なる分析結果を与えるため、公定法どおりに実施することが必要と考えられる。

## まとめ

京都府内の水道水質検査を行っている36の検査機関を対象に、全有機炭素及びフェノール類についての精度管理調査を行い、次の結果を得た。

1. 全有機炭素については36機関からデータの報告があり、外れ値として棄却されたデータはなかった。報告値の平均値は1.10mg/L、空間変動係数は4.75%で良好であった。Zスコアが2を超える機関が2機関、3を超える機関が2機関あった。これらは機器のエージング不足や保守点検不足が原因と考えられた。

2. フェノール類については、平成18年度及び平成19年度の調査では、成分の取り違いによる同定ミスが多かったが、平成20年度では同定の間違いはみられなかった。しかし報告書への記載時の取り違いがみられ、チェック体制の強化が必要と考えられた。また異常値棄却後のフェノール類の空間変動係数は3年間で約2分の1程度まで改善された。しかし約40%の機関が空試験の結果を検量線の1つとして使用しており、分析結果が異なる場合もあるため、公定法どおりに試験操作を実施することが必要である。

表2 平成20年度水道水質検査精度管理における各機関の報告データ (フェノール類)

機関 コード	報告値 ( $\mu\text{g/L}$ )	標準偏差	変動係数 (%)	Zスコア	判定
1	3.65	0.0470	1.29	0.37	満足
2	3.45	0.0875	2.54	-0.30	満足
3	3.58	0.0439	1.23	0.13	満足
4	3.38	0.1100	3.25	-0.53	満足
5	3.39	0.0120	0.35	-0.50	満足
6	3.04	0.1240	4.08	-1.66	満足
7	3.50	0.1220	3.49	-0.13	満足
8	3.27	0.2990	9.14	-0.90	満足
9	3.77	0.1220	3.24	0.77	満足
10	3.72	0.0356	0.96	0.60	満足
11	3.55	0.0150	0.42	0.03	満足
12	3.73	0.1570	4.21	0.63	満足
13	3.76	0.0243	0.65	0.73	満足
14	3.18	0.0806	2.53	-1.20	満足
15	3.53	0.0408	1.16	-0.03	満足
16	3.32	0.0700	2.11	-0.73	満足
17	3.33	0.1150	3.45	-0.70	満足
18	3.21	0.0715	2.23	-1.10	満足
19	3.90	0.2710	6.95	1.20	満足
20	3.89	0.1250	3.21	1.17	満足
21	3.59	0.1940	5.40	0.17	満足
22	3.45	0.0349	1.01	-0.30	満足
23	3.25	0.1782	5.48	-0.97	満足
24	2.92	0.2084	7.14	-2.06	疑義あり
25	3.76	0.0489	1.30	0.73	満足
26	3.69	0.0490	1.33	0.50	満足
27	<b>0.0552</b>	0.0069	12.50	---	---
28	3.25	0.0230	0.71	-0.97	満足
29	3.60	0.0853	2.37	0.20	満足
30	3.97	0.1070	2.70	1.43	満足
31	3.84	0.0527	1.37	1.00	満足

注)「報告値」中の斜体太字は、Grubbsの検定により有意水準5%で外れ値と判定されたデータを示す。

## 引用文献

- 1) 鳥居南豊ほか：本誌、52、83 (2007)
- 2) 坂雅宏ほか：本誌、53、53 (2008)

## 他誌発表

N,Fujinami : Study of Radon Progecy Distribute and Radiation Dose Rate in the Atmosphere Jpn.J.Health Phys., 44, 89-94, 2009

松山、大阪、つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析, 大気環境学会誌第44巻, 第2号, 91-101, 2009

日置正・紀本岳志・長谷川就一・向井人史・大原利眞・若松伸司

M.Saka,N.Tada,and Y.Kamata: Cross-reactivity of a polyclonal antibody against *Chinemys reevesii* vitellogenin with the vitellogenins of other turtle species:*Chelydra serpentina*,*Macrochelys temminckii*, and *Pelodiscus sinensis*. *Zoological Science* 25 (9) :907-911,2008

2007年度における京都府内のSPM高濃度事例の解析結果, 全国環境研会誌, 第34巻, 第1号, 41-52.2009

河村秀一, 日置正, 藤波直人

## 学会等発表

中嶋 智子: 京都府の結核患者発生動向の疫学的解析, 平成20年度地研近畿支部疫学情報部会第24回定期研究会(京都市), 2008.11.21

大藤 升美、茶谷 祐行、松本 洋亘、田口 寛、太田 浩子: 輸入リキュール(発泡性)の異味苦情事例, 平成20年度地研協議会近畿支部理化学部会研修会, 2009.2.6

一二三 純子: クロマグラソテツシジミ *Chilades pandava* - 今夏の京都府での発生状況と今後について, 日本環境動物昆虫学会創立20周年記念大会(京都市), 2008.11.17

日下 哲也: 京都府でのセアカゴケグモ苦情の発生状況 2005年~2008年, 日本環境動物昆虫学会創立20周年記念大会(京都市), 2008.11.17

日置 正: 松山, 大阪, つくばで同時観測した浮遊粉じん中微量金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染の解析, 25回エアロゾル科学・技術研究討論会 招待講演(金沢市), 2008.8.20-22

日置 正: 大阪における大気エアロゾルの総合観測-粒徑別金属元素濃度比の日内変動と季節変動(2)-, 第49回大気環境学会年会(金沢市), 2008.9.17-19

日置 正: 松山, 大阪, つくばで観測した浮遊粉じん中微量金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析, 第23回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部「支部研究会」(富山市), 2009.3.9

河村秀一: 平成19年度における京都府内のSPM高濃度事例の解析結果, 第35回環境保全・公害防止研究発表会(広島市), 2008.11.18-19

辻 昭博: 全環研酸性雨全国調査・フィルターパック法による乾性沈着成分濃度の動向, 第49回大気環境学会年会(金沢市), 2008.9.17-19

辻 昭博: 全国酸性雨調査(60)~乾性沈着(フィルターパック法による粒子・ガス成分濃度~, 第49回大気環境学会年会(金沢市), 2008.9.17-19

坂 雅宏: 個別暴露方式によるカエル変態アッセイの試み, 第14回日本環境毒性学会・バイオアッセイ研究会合同研究発表会(つくば市), 2008.8.29

坂 雅宏: 甲状腺機能攪乱化学物質を検出するためのカエル変態アッセイ, 日本爬虫両棲類学会第47回大会(宇都宮市), 2008.10.26

坂 雅宏: カエルの奇形(過剰肢)はなぜ発生するのか?, 第18回日本ウミガメ協議会ゼミナール(枚方市), 2009.3.13

多田 哲子: クサガメの雄における性成熟時期と精子形成サイクル, 第17回日本ウミガメ協議会ゼミナール(枚方市), 2008.6.13

多田 哲子: クサガメの雄における性成熟到達時期と精巣周期, 日本爬虫両棲類学会第47回大会(宇都宮市), 2008.10.25

多田 哲子: 河川中の環境ホルモンによるクサガメへの影響, 第18回日本ウミガメ協議会ゼミナール(枚方市), 2009.3.13

## 総論・解説

藤波 直人: 第7章第4節「空間放射線の線量率及び空気中の放射性物質」中国語書籍「環境自動連続監測技術」、石田耕三 監修, 季虎 編著・監訳, pp.216-223, 化学工業出版社, 北京市(2008)