

感染症発生動向調査における病原体検出状況

Infectious Agents Surveillance in Miyagi Prefecture

沖村 容子 田村 広子 菊地 奈穂子
佐々木 美江 山口 友美*¹ 山木 紀彦
後藤 郁男 植木 洋 畠山 敬
御代田 恭子*² 秋山 和夫

Yoko OKIMURA, Hiroko TAMURA, Naoko KIKUCHI,
Mie SASAKI, Yumi YAMAGUTI, Norihiko YAMAKI,
Ikuo GOTO, Yo UEKI, Takashi HATAKEYAMA,
Yasuko MIYOTA, Kazuo AKIYAMA

キーワード：定点；検出率；呼吸器系疾患；腸管系疾患

Keywords : Clinic Sentinels ; Rate of Isolation ; Respiratory Infectious Disease ;
Gastroenteric Infectious Disease

1 はじめに

1999年4月1日から施行された「感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律」の中で感染症発生動向調査は大きな柱であり、感染症の発生を予防するための中心として位置づけられ充実が図られている。本調査は、患者の発生を週報単位で収集・分析・提供・公開する患者情報と、患者への良質かつ適切な医療の提供や感染症発生の予防およびまん延防止のための病原体情報の機能を有している。宮城県では、2002年4月より宮城県医師会と県内の医療機関および保健所の協力を得て「宮城県結核・感染症発生動向調査事業実施要綱」¹⁾に基づき感染症の病原体検査を開始した。今回は2003年4月～2004年3月31日に得られた病原体検出状況を報告する。

2 方法と材料

2.1 対象疾病

病原体検査を開始するに当たり健康対策課と協議し、要綱で定めている定点把握対象の4類感染症（2003年時点での感染症法に基づく分類）の中から、インフルエンザ、咽頭結膜熱、A群溶血性レンサ球菌咽頭炎、感染性胃腸炎、ヘルパンギーナ、手足口病、麻疹、急性出血性結膜炎、流行性角結膜炎、急性脳炎、無菌性髄膜炎の11疾患を病原体検査対象とした。

2.2 検体採取協力医療機関

要綱の基準に従って宮城県医師会が選定した病原体定

* 1 現 宮城県拓桃医療療育センター

* 2 現 宮城県動物愛護センター

点医療機関は3小児科定点、1眼科定点、7基幹定点および6インフルエンザ定点（そのうち3定点は小児科定点を兼ねる）で、さらに、患者情報を考慮して一部の患者定点医療機関へも検体採取を依頼した。なお、検体採取から報告までは図1のフローに従って実施した。

2.3 検査材料

インフルエンザと他の呼吸器系疾患、ヘルパンギーナ、手足口病等の10疾患については、主に咽頭ぬぐい液、感染性胃腸炎と他の腸管系疾患については糞便を採取し検体とした。

2.4 検査対象病原体

インフルエンザ等の呼吸器疾患の細菌検査は、主にA群溶血性レンサ球菌を対象とし、ウイルス検査は、インフルエンザ、パラインフルエンザ、RSウイルス、アデノウイルスを対象とした。また、感染性胃腸炎等の腸管系疾患の細菌検査は、病原性大腸菌、赤痢菌、サルモネラ属菌、カンピロバクター、黄色ブドウ球菌およびエルシニアを対象とし、ウイルス検査は、ノロウイルス、ロタウイルス、エンテロウイルス、アデノウイルスを対象とした。

2.5 検査法

細菌検査は直接選択培地に塗抹後、疑わしいコロニーについて直接鏡検や生化学性状検査、血清型別検査、ラテックス凝集反応、薬剤感受性試験、およびPCR法等による病因因子の検索を行い同定した。ウイルス検査は、HEp-2, LLC-MK2, RD-18s, Vero, MDCKおよびHMV-IIの6種類の細胞と、コクサッキーA群の分離には哺乳マウスも併用して分離培養を行った。分離されたウイル

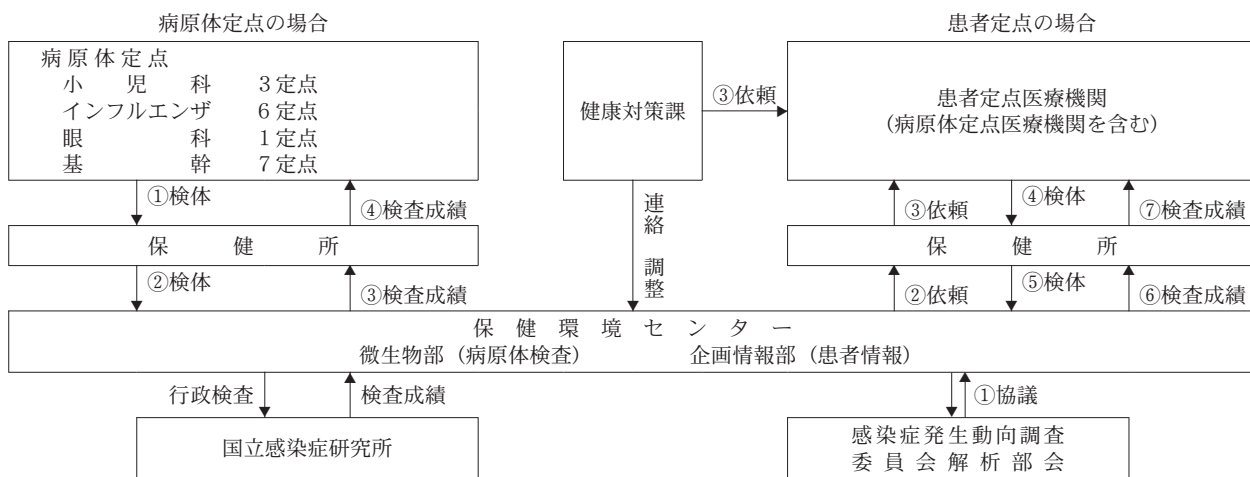


図 1 病原体検査の流れ

表 1 月別・診断名別検体数

診断名	月	計	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
インフルエンザ		168									5	106	53	4
上気道炎		84										54	29	1
急性扁桃炎・咽頭結膜炎		2					2							
かぜ症候群		1									1			
その他の呼吸器疾患		2									2			
感染性胃腸炎		77								1	29	16	24	7
嘔吐・下痢症		6									1	5		
ヘルパンギーナ		40			29		11							
手足口病		28			4	15	6				2	1		
麻疹		11			11									
A群溶血性レンサ球菌咽頭炎		9			4	4								1
咽頭結膜熱		4				4								
記載無し		2												2
計		434			48	23	19			1	40	182	106	15

スは中和試験、赤血球凝集抑制試験、RT-PCR法により同定した。加えて、迅速化のため抗原検出ELISA法キットの使用や増幅した遺伝子のシーケンスも行った。

3 結果と考察

5 保健所管内の15定点医療機関の協力により検体を採取した。内訳は病原体定点の3医療機関および患者定点の12医療機関であった。2保健所管内から全く検体が採取されず、また、病原体定点の11医療機関からは検体採取ができなかった。しかし、患者情報を基にして積極的に患者定点医療機関へ協力依頼をすることによって、県内の病原体情報の詳細を得ることに努めた。

採取された434件の月別・診断名別検体数を表1に示した。診断名別に見ると、インフルエンザが168件、上気道炎が84件、急性扁桃炎等が5件で、呼吸器系疾患の検体が257件(59.2%)と半数を占めており、呼吸器系の類似疾患に偏る傾向が認められた。続いて感染性胃腸炎

の77件を含む腸管系疾患が83件(19.1%)、ヘルパンギーナが40件(9.2%)、手足口病が28件(6.5%)、麻疹が11件(2.5%)、A群溶血性レンサ球菌咽頭炎が9件(2.1%)、咽頭結膜熱が4件(0.9%)等であった。また、眼科対象である急性出血性結膜炎と流行性角結膜炎の2疾患、および基幹定点対象である急性脳炎、無菌性髄膜炎については全く採取されず、11疾患全ての病原体把握には至らなかった。

月別の主な検体採取状況は、6月初旬にヘルパンギーナ29件が採取され、その後、麻疹の地域的な流行があり11件が採取された。7月には手足口病15件、8月にはヘルパンギーナ11件と手足口病6件が採取された。その後、感染性胃腸炎の検体採取を積極的に医療機関へ依頼した結果、12月は感染性胃腸炎29件を含む40件が採取された。2004年1月はインフルエンザ106件、上気道炎54件と呼吸器疾患の検体数が増加し、引き続き2月も呼吸器疾患の検体数が82件と多く、また、感染性胃腸炎の検

体も24件採取された。3月には、呼吸器疾患、腸管系疾患ともに流行が下火となり、それにもない検体数は減少した

診断名別の病原体検出状況を表2に示した。インフルエンザが確定または疑われた検体168件中141件（検出率83.9%）から病原体が検出された。内訳は、インフルエンザウイルス139件、A群溶血性レンサ球菌（Aレン菌）1件およびインフルエンザウイルスとAレン菌の複数の病原体が分離された例が1件あった。また、上気道炎、急性扁桃炎・咽頭結膜炎等の呼吸器疾患89件中46件（51.7%）から検出され、内訳はインフルエンザウイルス40件とアデノウイルス、コクサッキーA群ウイルス、

Aレン菌が各々2件であった。このように呼吸器系疾患からは併せて257件中187件、72.8%と昨年度に引き続き高い検出率であった。

全国的な傾向では、2004～2005年シーズンのインフルエンザは圧倒的にA香港（H3）型が多く、県内の検出率の高さとも一致していた。また、3月には全国的にB型の分離も報告されているが、当センターの検査では共同研究医療機関からの検体より1件分離されたのみで、3月後半からはA群溶血性レンサ球菌咽頭炎の患者報告が急増し、4月に採取された検体からはAレン菌が分離されている。

感染性胃腸炎の検体77件中48件（62.3%）から病原体

表2 診断名別病原体検出状況

病原体名	診断名	インフルエンザ	上気道炎	急性扁桃炎・咽頭結膜炎	かぜ症候群	その他の呼吸器疾患	感染性胃腸炎	嘔吐・下痢症	咽頭結膜熱	A群溶血性レンサ球菌咽頭炎	ヘルパンギーナ	手足口病	麻疹	記載無し
検体数		168	84	2	1	2	77	6	4	9	40	28	11	2
Influenza virus A (H3)		139	40											
Adenovirus	2型								1		1			
	3型					2								
	5型								1					
Measle virus													11	
Enterovirus	71型											12		
Coxsackievirus	A10型			2					1		35	7		
	A16型											1		
	B2型										1			
Norovirus	G I型						1							
	G II型						34	5						
Rotavirus							5							2
<i>Campylobacter jejuni</i>							2							
<i>Salmonella Javiana</i>							1							
<i>Escherichia coli</i>							1							
group A Streptococcus	T3型		1							4				
	T4型		1											
	T12型									3				
	T28型									1				
	serovar unknown		1											
1検体より複数の病原体		1*					4*							

* 1 Influenza virus A (H3)・group A Streptococcus T1型

* 2 Norovirus G II型・*Escherichia coli*
Rotavirus・*Escherichia coli*
Norovirus G II型・Rotavirus
Rotavirus・Adenovirus 2型

が検出され、内訳はノロウイルス35件、ロタウイルス5件、カンピロバクター2件、サルモネラと下痢原性大腸菌、各々1件およびノロウイルスとロタウイルス等の複数の病原体が検出された例が4件あった。また、嘔吐・下痢症6件からノロウイルス5件が検出され、合計すると腸管系疾患から分離された病原体はノロウイルスが圧倒的に多く75.5%を占めていた。この原因は、12月から2月のノロウイルス流行期に採取された検体が多いことによると推測された。また、腸管系疾患からは併せて83件中53件、63.9%と呼吸器系疾患の検出率に比べて若干低くなった。これは1検体より複数の病原体が検出された例が4件あったことに現れるように、原因病原体が多彩であることを示唆しており、現在、検査対象とした病原体以外も想定して検査を行う必要があると考えられた。

その他の診断名の病原体検出状況では、6月に県中部地域で麻疹患者の報告が急増したため、4医療機関の協力を得て11件の検体を採取し、全件からB95a細胞を用いて麻疹ウイルスを分離した。分離ウイルスはRT-PCRおよび増幅産物をシーケンスし同定後、系統解析を行った結果、近年、全国で報告^{2)~4)}されているH1型麻疹ウイルスと判明した。従来、日本においてはD3およびD5型が検出されていたが、2002年ごろから主に中国や韓国で分離されているH1型の報告が多くなっている。両系統での臨床症状やワクチンの有効性は同じであるが、H1型麻疹ウイルスは、感染が拡大しやすいとされている。よって、発生動向調査委員会においてH1型麻疹ウイルスの分離報告を行い、関係行政機関への注意喚起を行った。

4 ま と め

2002年度より本格的に開始された宮城県感染症発生動向調査の病原体検査において、一部保健所管内や病原体定点医療機関で定期的な検体採取が行われず、患者情報

を基にした検体採取に頼らざるをえない状況であったが、434件と昨年度を越える検体数となった。その内訳はインフルエンザを含む呼吸器系疾患の検体が257件(59.2%)、感染性胃腸炎を含む腸管系疾患が83件(19.1%)、ヘルパンギーナ等の疾患が94件(21.7%)であった。また、病原体の検出率も434件中321件、74.0%と高く、県内の病原体状況を効率的に把握することができた。検出した主な病原体はインフルエンザウイルスが180件、コクサッキーウイルスが47件、ノロウイルスが42件、ロタウイルスが10件、A群溶血性レンサ球菌が12件等であった。加えて、麻疹流行の初期に検体採取、遺伝子解析による病原体検索等を実施することにより、従来とは異なるH1型麻疹ウイルスを検出し、その結果を、発生動向調査委員会をとおして行政機関および医療機関に還元することができた。

5 謝 辞

本調査を実施するに当たり宮城県医師会及び定点医療機関の先生方、並びに保健福祉事務所健康対策班の方々に御協力を戴き深謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 宮城県保健福祉部健康対策課：“宮城県感染症対策マニュアル”，p.184（2000），（宮城県保健福祉部健康対策課）。
- 2) 国立感染症研究所 厚生労働省健康局結核感染症課：病原微生物検出情報，22，278（2001）。
- 3) 国立感染症研究所 厚生労働省健康局結核感染症課：病原微生物検出情報，24，262（2003）。
- 4) 国立感染症研究所 厚生労働省健康局結核感染症課：病原微生物検出情報，25，68（2004）。

食中毒検査実績－ウイルス検査および食中毒原因菌の特殊検査実施状況－

Test Results of Food Poison

微生物部

Department of Microbiology

キーワード：食中毒；ノロウイルス；カンピロバクター

Keywords : Food poison ; Norovirus ; *Campylobacter jejuni*

1 はじめに

食中毒検査は、食中毒発生時に患者の症状、喫食調査、関連施設の状況等の調査と併行して、原因病原体および原因物質（食品）の早期究明を行い、健康被害の拡大を防止することを目的としている。微生物部は食中毒検査のうちで、①原因としてウイルスが疑われる場合の検査②分離や性状確認が困難な病原菌の検査および病原遺伝子検査③パルスフィールド電気泳動（PFGE）やシーケンスによる遺伝子解析を担当している。

2 検査実績

2.1 ウイルス検査

検査材料は患者糞便、推定原因施設の従業員糞便および食材で、主にノロウイルス（NV）を対象としてNV遺

伝子の検索を行った。検査法は4～11月の間はRT-PCRによる定性法、12月以降は、平成15年11月5日付け食安監発第115001号により定量PCR法による検査が公定法と認められたため、迅速性を重視して主に定量PCR法で行った。なお、定量PCR法による判断基準は、実測値10コピー以上を陽性とした。

結果は表1に示すとおり、14事例142件について検査を行い、12事例44件からNV遺伝子を検出した。患者糞便からの検出が84件中42件（50%）で最も多く、原因病原体の特定には、ウイルス検査においても検査材料として患者糞便が最適であった。また、食材は、生かき等に限定して検査を行ったがNV遺伝子は検出されず、原因食品を特定することはできなかった。ウイルスは細菌と異なり食品中で増殖しないことや食品からの抽出が難しいた

表1 食中毒等検査実績（ウイルス検査）

No.	受付月日	発生場所	推定原因食品	検体数	検体の内訳			検出病原体	備考
					患者便	従業員便	食品		
1	H 15. 4. 28	柴田町	家庭の食事	6(4)	5(4)		1(0)	NV (G I, G II)	有症苦情
2	5. 23	石巻市	小, 中学校給食	40(1)	20(1)	20(0)		NV (G I)	食中毒
3	5. 27	山形県	鮮魚店の食事	7(3)	7(3)			NV	関連調査
4	6. 12	気仙沼	旅館の食事	1(0)	1(0)			検出せず	有症苦情
5	12. 8	長崎県	ホテルの食事	10(6)	10(6)			NV (G II)	関連調査
6	12. 11	白石市	施設の食事	3(3)	3(3)			NV (G II)	有症苦情
7	12. 11	名取市	飲食店の食事	10(0)		10(0)		検出せず	有症苦情
8	12. 26	仙台市	家庭の食事	5(3)	5(3)			NV (G II)	食中毒
9	H 16. 1. 9	静岡県	ホテルの食事	1(1)	1(1)			NV (G II)	関連調査
10	1. 15	石巻市	飲食店の食事	6(2)	2(2)	3(0)	1(0)	NV (G I, G II)	有症苦情
11	1. 21	岩沼市	寮の食事	19(6)	16(6)	3(0)		NV (G II)	食中毒
12	2. 11	河北町	旅館の食事	20(7)	6(6)	9(1)	5(0)	NV (G I, G II)	食中毒
13	2. 25	青森県	旅館の食事	1(1)	1(1)			NV (G I)	関連調査
14	3. 5	白石市	飲食店の食事	13(7)	7(6)	6(1)		NV (G I, G II)	食中毒
合計				142(44)	84(42)	51(2)	7(0)		

()内はNV検出数

め、今後、効率的な抽出および濃縮法の検討が必要とされる。検出されたNV遺伝子は、G I型2事例、G II型5事例、G I、G IIの混合4事例、その他1事例であった。発生時期は、冬季が圧倒的に多く、14事例中10事例(71.4%)であった。従来より、NVによる食中毒は二枚貝、特に生かきが原因とされることが多い。しかし、この時期は、同じくNVを原因とする感染性胃腸炎患者が増加する時期と重なるため、感染性胃腸炎患者か、感染性胃腸炎患者による食品汚染か、生かき等による食中毒か判断が難しい。実際、食中毒疑いで調査を始めたところ、感染性胃腸炎であった例が3事例確認された(表2)。一般的に、感染性胃腸炎が関連する事例は、遺伝子型が一種類のことが多く、かきが原因の事例は複数の型が含まれると報告されており、患者と原因食品を特定するには、遺伝子型別に加えてより詳細な遺伝子解析が有効な手段となろう。

2.2 分離や性状確認が困難な病原菌や病原因子の検査

毒素産生菌株による食中毒は、菌の存在の有無にかかわらず、食品中に残存する毒素により引き起こされ、そ

の代表がブドウ球菌やセレウス菌の産生する耐熱性毒素である。検査法は、ブドウ球菌毒素の濃縮はトリクロル酢酸を用いた方法で行い、セレウス菌の嘔吐型毒素の確認はHEp-2細胞を用いた生理活性試験により判定するが、本年度は、これら特殊検査の依頼はなかった。

2.3 パルスフィールド電気泳動(PFGE)による食中毒菌の遺伝子パターン解析

食中毒事件に際して、事件の規模や疫学的な広がりを把握するための手段として、分離された菌株の遺伝子パターン解析が重要となる。試験検査部から食中毒由来のカンピロバクター菌株が20株と古川支所から同じく3株の検査依頼があった。

3 ま と め

ウイルス検査は14事例142件について行い、12事例44件よりノロウイルスを検出した。また、パルスフィールド電気泳動による解析では、カンピロバクター菌株23株を検査した。

表2 感染性胃腸炎検査

No.	受付月日	発生場所	検体数	検体の内訳			検出病原体	備考
				患者便	従業員便	吐物		
1	H 15. 12. 18	東 和 町	16 (10)	15 (10)		1 (0)	NV (G II)	
2	H 16. 3. 5	金 成 町	4 (3)		4 (3)		NV (G II)	
3	3. 29	蔵 王 町	1 (1)	1 (1)			NV (G II)	
合計			21 (14)	16 (11)	4 (3)	1 (0)		

()内はNV検出数

宮城県における神経芽細胞腫マス・スクリーニング

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

菅原 直子 佐藤 由美 秋山 和夫

Naoko SUGAWARA, Yumi SATO, Kazuo AKIYAMA

1 はじめに

小児がんの一種である神経芽細胞腫は神経冠細胞由来の細胞から発生し、腫瘍細胞の多くはカテコールアミンを産生・分泌する。そのため、腫瘍が存在する場合カテコールアミンの代謝産物であるバニルマンデル酸(VMA)、ホモバニリン酸(HVA)が尿中へ大量に排泄されることが多く、これらを指標とする神経芽細胞腫マス・スクリーニングが1984年から全国的に開始された。

宮城県においても「宮城県神経芽細胞腫検査事業実施要綱」に基づき、1985年10月より生後6か月児を対象としたマス・スクリーニングを開始し、実施してきたが、2003年7月に厚生労働省は現行のマス・スクリーニングでは死亡減少効果が明確で無いこと等を理由に、2004年度からの集団検診休止を通知、これを受け宮城県も2004年3月をもって事業を休止した。

2003年度は、7,475件(一次検査7,214件 二次検査261件)の検査を実施し、患児1名を発見したので報告する。

2 実施方法

市町村における3~4か月児の乳児健康診査の際に、保護者に対し保健師が神経芽細胞腫マス・スクリーニングについての説明、採尿セット(ろ紙、封筒、説明書)の配布を行い、生後6~7か月となった後に採尿、センターへ郵送された検体について検査を実施した。

3 検査方法

3.1 試料調整

保護者より郵送された検体(東洋ろ紙No.327に受検者尿を滴下し、乾燥させたもの)を9mmディスクに打ち抜き、蒸留水600 μ lで室温30分間振とう抽出し試料とした。これを高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用い、VMA, HVAは蛍光及び電気化学検出器、クレアチニンはUV検出器で測定した。

3.2 測定条件

VMA・HVA分析計：東ソー製 HLC-726VMA II

HPLC：島津製 LC-10AD VP

UV検出器：島津製 SPD-10A VP

電気化学検出器：esa製 coulochem II

カラム：島津製 shim-pack NB-VMA

移動相：島津製 神経芽細胞腫マス・スクリーニング

システム用移動相

流速：0.8ml/min

カラム温度：50℃

3.3 判定

VMA, HVAの値は尿中のクレアチニン濃度に換算し、平均値+2.5SD以上をカットオフ値(異常高値)として判定した。

4 実施状況

4.1 一次検査結果

一次検査結果を表1に示す。

受検率は保健福祉事務所によって差が見られたが、県全体で77.5%であり、受付数とともに昨年度よりも低い値であった。これは、集団検診休止の報道等の影響と考えられた。疑陽性率は2.8%であった。

4.2 不備検体

不備理由内訳を表2に示す。

日数経過、細菌汚染や尿濃度が薄い不備がほぼ同程度であり、次いで生後6ヶ月未満に採尿された不備が11件あった。その他の4件は、全て採尿月日が不明のための不備であった。例年に比べ、細菌汚染不備の割合が少な

表1 2003年度一次検査結果

保健福祉事務所(支所)	受付数	不備数	検査件数	陰性数	疑陽性数(%) ^{*1}	受検率(%) ^{*2}
仙南	988	20	968	932	36(3.7)	76.2
岩沼	1,000	8	992	971	21(2.1)	81.6
黒川	478	6	472	459	13(2.8)	77.4
塩釜	1,077	23	1,054	1,029	25(2.4)	76.2
大崎	1,215	19	1,196	1,157	39(3.3)	78.8
栗原	389	13	376	366	10(2.7)	79.0
登米	475	11	464	450	14(3.0)	76.1
石巻	1,248	38	1,210	1,176	34(2.8)	74.6
気仙沼	493	11	482	471	11(2.3)	79.0
合計	7,363	149	7,214	7,011	203(2.8)	77.5
2002年度	9,783	171	9,612	9,309	303(3.2)	82.4

受付数-不備数=検査件数=陰性数+疑陽性数

※1 疑陽性数(%): 疑陽性数/検査件数

※2 受検率: 検査件数/届出出生数

表2 不備検体の理由内訳

保健福祉事務所(支所)	日数経過	6か月未満	尿濃度が薄い	細菌汚染	その他	不備数合計(%) ^{※1}	問合せ数(%) ^{※2}
仙南	8	1	6	5	0	20(2.0)	27(2.7)
岩沼	1	1	1	5	0	8(0.8)	30(3.0)
黒川	1	0	2	3	0	6(1.3)	25(5.2)
塩釜	11	1	4	5	2	23(2.1)	41(3.8)
大崎	6	2	5	5	1	19(1.6)	48(4.0)
栗原	5	1	4	3	0	13(3.3)	13(3.3)
登米	3	0	6	2	0	11(2.3)	17(3.6)
石巻	9	3	13	12	1	38(3.0)	45(3.6)
気仙沼	0	2	5	4	0	11(2.2)	16(3.2)
合計	44	11	46	44	4	149(2.0)	262(3.6)

※1 不備数合計(%)：不備数/受付数

※2 問い合わせ数(%)：問い合わせ数/受付数

表3 2003年度二次検査結果

年度	受付数	不備数	検査件数	陰性数	再々検依頼数(%) ^{※1}	精密検査数(患児数)
1999	503	0	503	446	47(9.3)	10(1)
2000	409	0	409	386	14(3.4)	9(4)
2001	353	4	349	307	28(8.0)	14(2)
2002	302	0	302	264	26(8.6)	12(2)
2003	265	4	261	233	24(9.2)	4(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(%)：再々検依頼数/検査件数

かったのは初回一次検査の受付が1月末で終了し、ろ紙が乾燥しにくく細菌汚染の不備が多い冬場の受付数が少なかったためと考えられた。不備検体については、再採尿依頼時に採尿方法の注意を記載したお知らせを同封することなどによる効果が認められ、ほとんどが適切に採尿され、再検査が行われた。

4.3 二次検査結果

二次検査結果を表3に示す。

受付数は一次検査同様に昨年度より減少した。また、二次検査の対象となった場合、保健福祉事務所の保護者に対する個別指導によって、適切に採尿された検体を送付され、その多くは陰性の結果が得られたことから、一次検査で疑陽性と判定された要因には、食事（HVAは特定の食物摂取により一過性に高値になりやすい）や体調などの影響が考えられた。また、2003年度は4名の精密検査を東北大学加齢医学研究所に依頼した。そのうち1名が患児であった。

4.4 患児

患児の症例を表4に示す。

一次検査受検時からVMA・HVAともに高値を示し、病期Ⅲで発見されていた。

表4 2003年度マス・スクリーニング発見患児症例

生年月日	2002. 9. 13		
性別	男		
出生後月数	8か月		
測定項目(μg/mgCre)	VMA	HVA	
マス・スクリーニング	一次	68.2	72.5
	二次	72.3	92.8
腫瘍発生部位	腎門部やや尾側脊椎傍部		
病期	Ⅲ		

表5 マス・スクリーニング開始時からの検査件数及び発見患児数

年度	検査件数(受検率)	発見患児数	発見率
1985(10月開始)	9,523(65.5)	0	1/28,217人 Dip法 (定性試験)
1986	20,961(76.2)	1	
1987	20,931(77.4)	0	
1988(4月~6月)	5,019	1	
(7月~3月)	15,439(79.5)	3	1/5,247人 HPLC法 (定量試験)
1989	21,055(86.5)	2	
1990	20,954(88.6)	4	
1991	20,680(90.3)	5	
1992	11,538(89.3)	1	
1993	11,113(90.1)	2	
1994	10,879(87.4)	3	
1995	10,902(87.4)	0	
1996	10,365(87.1)	4	
1997	10,580(86.8)	3	
1998	10,031(83.2)	1	
1999	9,726(81.9)	1	
2000	9,650(81.3)	4	
2001	9,674(82.3)	2	
2002	9,612(82.4)	2	
2003	7,214(77.5)	1	
合計	255,846(83.1)	40	

5 事業開始からの検査結果

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を表5に示す。

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

1985年10月の開始より約18年間で255,846名を検査し、40名の患児を発見した。HPLCによる定量検査開始からの患児発見率は1/5,247人であった。

感染症流行予測調査

National Epidemiological Surveillance of Vaccine-preventable Diseases

沖村 容子 菊地 奈穂子 後藤 郁男
秋山 和夫

Yoko OKIMURA, Naoko KIKUCHI, Ikuo GOTO,
Kazuo AKIYAMA

キーワード：日本脳炎；ポリオ；インフルエンザ；風疹

Keywords : Japanese Encephalitis ; Polio ; Influenza ; Rubella

1 はじめに

感染症流行予測調査は「集団免疫の現況把握および病原体の検索等の調査を行い、各種疫学資料と併せて検討し、予防接種事業の効果的な運用を図り、さらに長期的視野に立ち総合的に疾病の流行を予測する」ことを目的として、昭和37年より開始された。この調査は厚生労働省の依頼により全国的な規模で実施され、国民の免疫状況および病原体の潜伏状況を把握し、予防接種事業の効果的な運用に貢献してきた。

宮城県は開始当初より種々の調査に参加しており、平成15年度は日本脳炎感染源、ポリオ感染源、新型インフルエンザを想定した感染源および風疹感受性調査を実施したので、その結果について報告する。

2 検査材料と方法

2.1 日本脳炎感染源調査

検査対象は仙南地方で飼育された6ヶ月令のブタ183頭で、調査期間は8月11日から10月20日までの間に7回行った。検査は感染症流行予測調査事業検査術式（検査術式と略す）に従った。ブタ血清をアセトン処理し非特異的血球凝集抑制因子を除去した後、U型マイクロプレートを使い2倍階段希釈を行い、これらに市販の日本脳炎ウイルスJaGAr01株HA抗原を4単位加え、4℃で一夜反応、ガチョウ血球を加えHI抗体価を測定した。HI抗体価10倍以上を陽性とし、20倍以上を示した血清は、新鮮感染の有無をみるため2ME処理後、再度、検査を行った。

2.2 ポリオ感染源調査

検査対象は白石市在住の0～6才までの乳幼児69名で、ポリオ生ワクチン投与後2ヶ月が経過した12月13日～18日に糞便を採取した。検査は検査術式に従い、3種類（Vero, RD-18s, HEp-2）の細胞を用いてポリオウイルスを含むエンテロウイルスの分離を行った。分離ウイル

スの同定は、ウイルス力価100TCID₅₀に調整し、同量の抗血清と30℃、60分、中和し行った。また、RT-PCRおよび遺伝子解析も併用した。

2.3 新型インフルエンザを想定した感染源調査

検査対象は日本脳炎感染源調査で採取したブタ血清70件（10件/回）で、検査は検査術式に従った。血清をRDEとニワトリ血球で処理後、国立感染症研究所より分与された3種抗原、A/HongKong/213/2003（H5N1）、A/HongKong/1073/99（H9N2）、A/mallard/Netherlands/12/2000（H7N3）を4単位に調整し、室温で60分反応後、ニワトリ血球を加えHI抗体価を測定した。

2.4 風疹感受性調査

検査対象は県内在住の0～60才の健康住民315名（男性143名、女性165名、性別年齢不明7名）で、11月13日～12月24日の期間に採血を行った。検査は検査術式により、血清をカオリンおよびガチョウ血球で処理後、U型マイクロプレートを使い2倍階段希釈を行い、これらに風疹HA抗原4単位を加え、室温で60分反応後、ガチョウ血球を加えHI抗体価を測定した。

3 結果および考察

3.1 日本脳炎感染源調査

日本脳炎ウイルスに対するブタ血清中のHI抗体価および2ME感受性抗体価の推移を表1に示した。10倍以上の陽性を示したのは10月6日の1頭（4.2%）のみで、その2ME感受性検査では抗体価の減少は1/2に留まり、新鮮感染抗体は検出されなかった。冷夏の影響もあり、今期の日本脳炎ウイルスの県内での活動は少なかったと推測された。

3.2 ポリオ感染源調査

検査結果は表2に示すとおり、ポリオウイルスは検出されなかったが、アデノウイルス3件が分離された。アデノウイルス2型、3型は小児の呼吸器疾患の原因とな

表 1 日本脳炎感染源調査結果

採血日	出荷地	頭数	HI 抗体 価						陽性率
			<10	10	20	40	80	160≤	
H15. 8. 11	角田市	27	27						4.2%
H15. 8. 18	名取市	26	26						
H15. 8. 26	角田市	30	30						
H15. 9. 8	角田市	22	22						
H15. 9. 24	角田市	30	30						
H15. 10. 6	角田市	24	23		1*				
H15. 10. 20	角田市	24	24						

* 2ME感受性は10倍で陰性

るウイルスであるが、健康人の糞便からも検出されることが報告されている。

3.3 新型インフルエンザを想定した感染源調査

国立感染症研究所より分与された3抗原に対するHI抗体価はすべて10倍以下で上昇は確認されず、新型インフルエンザのブタへの感染は認められなかった。

3.4 風疹感受性調査

検査結果は表3に示すとおりで、抗体保有状況は男性が88.8%、女性が92.1%であり、女性の抗体保有率が高かった。とくに、20才以上の各年齢群では、女性の抗体保有率が男性を上回って、ほぼ100%であり、1977年からの女子中学生（12～15才）への定期接種の効果と考えられる。また、各年齢群ともに集団発生をおさえることが可能とされる70%以上の抗体保有率であった。

母子手帳の記載等でワクチン接種歴が明らかな19才以下についてみると、ワクチン接種者は5～9才群の女性1名を除いて抗体を保有しており、ワクチンの効果は確認された。一方、ワクチン接種歴が無いかまたは不明で抗体を保有している例があり、散発的な流行による自然感染と推測された。

抗体価分布をみると、ワクチン接種対象年齢の9才以下では1例を除き、接種者はすべて16倍以上の抗体価を獲得していた。その後、年齢を経過するとともに低下する傾向が認められたが、なかにはワクチン接種後の自然感染や、その逆のケースにより追加免疫を受けたと考えられる高い抗体価を示す例もあった。

なお、検査対象は315名であったが、性別・年齢不明の7名は表より省いた。

4 ま と め

平成15年度は日本脳炎感染源、ポリオ感染源、新型インフルエンザを想定した感染源および風疹感受性調査を行った。日本脳炎感染源調査ではブタのHI抗体測定結果より新鮮感染抗体は検出されず、ウイルスの活動は少なかったと推測された。ポリオ感染源調査では、アデノウイルス3株が分離された。新型インフルエンザを想定した感染源調査では、ブタ血清中の動物インフルエンザウイルスに対するHI抗体は検出されなかった。風疹感受性調査では、抗体保有率が男性で88.8%であったのに対して、女性が92.1%と高く、特に20才以上の女性はほぼ100%であった。

表 2 ポリオ感染源調査結果

年齢(才)	男性	女性	備考
0	0	0	
1	3	2(1)	アデノウイルス2型
2	10	5(1)	アデノウイルス3型
3	7	6(1)	アデノウイルス2型
4	8	3	
5	11	5	
6	5	4	
計	44	25(3)	

() 内はウイルス分離数

参 考 文 献

- 1) 国立感染症研究所感染症流行予測調査事業委員会：“感染症流行予測調査事業術式”，(2002)，(厚生労働省健康局結核感染症課)。

表3 風疹感受性調査結果

年齢区分 (才)	性別	件数* ワクチン 接種者数	H抗体価								抗体 保有率 (%)	
			<8	8	16	32	64	128	256	512		1024
0～4	男	18	2			2	2	4	8			88.9
		15			2	2	3	8				100.0
	女	16	4			2	4	1	5			75.0
		12				2	4	1	5			100.0
5～9	男	18	1			4	3	1	7	1	1	94.4
		16				3	3	1	7	1	1	100.0
	女	20	2		2	1	6	6	3			90.0
		19	1		2	1	6	6	3			94.7
10～14	男	11	1	1		3	4	1	1			90.9
		6		1		1	3		1			100.0
	女	12	2		2	1	1	3	3			83.3
		7				1	1	3	2			100.0
15～19	男	23	2	1	1	4	5	4	5	1		91.3
		10		1		1	2	3	3			100.0
	女	67	4	1	2	2	15	19	20	2	2	94.0
		40		1	1		9	14	13	1	1	100.0
20～24	男	7	1			3	2			1		85.7
		1				1						100.0
	女	21			2	2	13	2	2			100.0
		14			2	2	8	1	1			100.0
25～29	男	15	1				5	5	4			93.3
		0										
	女	6				1	1	3	1			100.0
		3						2	1			100.0
30～34	男	10	2				2	4		2		80.0
		0										
	女	4					3			1		100.0
		1					1					100.0
35～39	男	5	1		1			1	1		1	80.0
		0										
	女	3					2		1			100.0
		0										
40才以上	男	36	5		5	6	6	3	9	2		86.1
		0										
	女	16	1			8	1	3	3			93.8
		2				1	1					100.0
合計	男	143	16	2	7	22	29	23	35	7	2	88.8
		48	0	2	0	8	10	7	19	1	1	100.0
	女	165	13	1	8	17	46	37	38	3	2	92.1
		98	1	1	5	7	30	27	25	1	1	99.0
総計		308	29	3	15	39	75	60	73	10	4	90.6
		146	1	3	5	15	40	34	44	2	2	99.3

*件数はワクチン接種者を含む総検体数

食品の安全性確保に関する調査研究 —食品汚染物質の一日摂取量—

Investigation on Safety Reservation of Food Daily Intake of a Food Contaminant

赤間 仁 長船 達也*¹ 曾根 美千代
氏家 愛子 高橋 紀世子 石川 潔
佐藤 信俊

Hitoshi AKAMA, Tatsuya OSAFUNE, Michiyo SONE,
Aiko UJIIE, Kiseko TAKAHASHI, Kiyoshi ISHIKAWA,
Nobutoshi SATO

キーワード：一日摂取量；食品汚染物質；トータルダイエットスタディー；経年変化

Keywords : Daily intake ; Food contaminant ; Total diet study ; Secular change

1 はじめに

近年、輸入食品が日本の食生活の約6割を占め多岐にわたるようになり、食品の安全性を確保するには、国内生産食品の検査だけでは対応できないのが実状である。また、「食の安全安心」を確保する立場からは、日常の食生活を「トータル」として人体への安全性や、潜在的な危険性を評価することは重要な課題であると考えられる。一方、食品すべてに個別試験を実施することは労力的にも極めて困難であるので、日常食から摂取する汚染物を網羅的に把握する調査による評価も重要な業務である。そこで、発ガン性やホルモン作用を有するもの、急性、慢性毒性を有するもの、不安を感じているもの、アレルギーの原因物質などの危険因子を県民がどの程度摂取しているのかを調査した。この調査手法はトータルダイエットスタディーとして広く利用されており^{1)~4)}今回分析方法の検討なども含めて摂取量調査を行ったので報告する。

2 方 法

厚生省（現厚生労働省）委託事業のトータルダイエットスタディー用に調製（調製方法：図1、2002年度購入食品：表1）した1999年から2002年までの保存試料（-18℃保存）を分析対象とし、検出が想定される物質を食品群毎に分析し、その結果から1日摂取量等を求めた。また、当部で実施した過去のデータがあるものについては⁵⁾それと比較することで経年変化等安全性を評価した。（東北地区食品群別一日摂取量と分析対象項目：表2）

3 分析対象項目及び試料

今回実施する分析項目は、水銀、PCB、有機スズ化合物、農薬、動物用医薬品、組換え遺伝子の114項目となる。全群で全項目を測定することを理想とするが、今回は表2下欄に示すように群ごとの分析項目を選定した。

・水銀（X群魚介類、XI群肉・卵類）・PCB（X群魚介類、XI群肉・卵類、XII群乳・乳製品）・有機スズ（TBT）（X群魚介類）・残留農薬（92種類）（I群～XII群（IV、IXを除く））・残留動物用医薬品（15種類）（X群魚介類、XI群肉・卵類）・GMO（V群豆・豆加工品）なお、2002年度の試料はX群（魚介類）、XI群（肉卵類）及びXII群（乳・乳製品）は対象食品種が多く、また、種類によって汚染レベルが大きく異なることが考えられるため、同一群について3種類の異なる組合せ試料を調製した。

4 結果と考察

4.1 水 銀

水銀についてはツナ缶などへの残留が世界的に話題を呼んでいるが、今回の調査でも魚介類（X群）からの摂取量が肉類（XI群）に比べ高いことがわかる。（図-2）

また、JEFCA（2003年6月26日 FAO/WHO合同食品添加物専門会議）が示したメチル水銀のPTWI（週間耐用摂取量）から換算される24 μ g/日に比べ2分の1程度と少ない摂取量であったが、日本人の水銀摂取量は他国よりも高く、今後も注目すべきであろう。

4.2 P C B

PCBについては1982年度を境に著しく減少しその後徐々に減少傾向を示すが、水銀と同様に他の群に比べX群からの摂取量が多い。このことは、X群とXI群の食品

* 1 現 食と暮らしの安全推進課

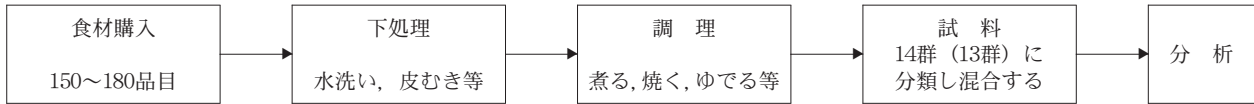


図1 試料調製フロー図

表1 調製食品名 (マーケットバスケット品目)

2002年度購入分

食品群	食品類名	おもな食品名	食品数
I	米, 加工品	精白米, もち	3
II	穀類, 種実類, いも類	大麦, 薄力粉, 食パン, あんパン, うどん, 中華生そば, ゆでめん, そうめん, 即席めん, ポップコーン, アーモンド, さつまいも, ジャガイモ, やまのいも, こんにゃく, ポテトチップ	19
III	砂糖, 菓子類	上白, いちごジャムびん詰, あめ玉, あられ, ショートケーキ, ビスケット, クラッカー, うぐいすもち, かりんとう, 中華まんじゅう, ようかん, シュークリーム, チョコレート, ワッフル	16
IV	油脂類	バター, マーガリン, 植物油, ラード, マヨネーズ, ドレッシング	11
V	豆類	豆みそ, とうふ, あぶらあげ, 凍り豆腐, おから, あずき・乾燥	6
VI	果実類	みかん, りんご, バナナ, いちご, ほしがき, マスクメロン, 洋梨, ぶどうジュース (濃厚), りんごジュース (濃厚)	9
VII	緑黄色野菜	にんじん, ほうれん草, ピーマン, トマト, しゅんぎく, アスパラガス・グリーン, かぼちゃ	7
VIII	その他野菜, きのこと, 海藻類	大根, たまねぎ, きゃべつ, きゅうり, はくさい, かぶ・生, はなやさい, もやし, なす, のぎわな・つけもの, 大根・つけもの	14
IX	調味・嗜好飲料	しょうゆ, トマトケチャップ, 食塩, めんつゆ, 焼肉のたれ, 日本酒, ビール, ブドウ酒, 各種コーラ, ココア, 日本茶	15
X	魚介類	さけ, トラウトサーモン, かつお, めじまぐろ, びんちょうまぐろ, まだい, 赤魚, かれい, なめたかれい, まあじ, さば, さんま, にしん, うなぎ, ぶり・生, その他生魚, いか・生, くるまえば, ずわいがに, たこ・まだこ, うに, あさり・生, かき・生, 塩さけ, 塩たら, しらす干し, さんまみりん干し, ししゃも, 乾燥ちりめん, いわし味付かん詰, さば水煮かん詰, さんま味付かん詰, その他魚介類かん詰, こうなご佃煮, わかさぎ佃煮, かまぼこ, さつまあげ, 魚肉ソーセージ	45
XI	肉, 卵類	牛肉もも, ばら, 牛・舌, 豚肉もも, かた, ばら, 鶏肉, ささみ, 冷凍赤肉, 馬肉, 合鴨, ロースハム, ベーコン, ウインナーソーセージ, 鶏卵	21
XII	乳類	牛乳, チーズ・カテージ, チーズ・プロセス, クリームチーズ, 練乳, 生クリーム, ヨーグルト含脂	9
XIII	その他の食品	酢, カレールー, ハヤシルー	4

食品数合計 179

表2 東北地区の年度別一日摂取量と分析対象項目

単位: g

調査年度	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
	米	雑穀・芋	砂糖・菓子	油脂	豆・豆加	果実	有色野菜	野菜海藻	嗜好品	魚介	肉・卵	乳・乳製品	加工食品
1997	171.8	159.2	28.8	16.9	94.6	144.7	102.9	241.1	208.3	120.6	119.5	148.8	4.6
1999	174.3	158.3	30.5	14.7	85.7	143.8	94.7	239.1	182.3	110.8	105.6	151.4	5.5
2000	173.4	151.9	29.9	14.3	90.8	139.0	102.5	234.3	191.4	107.4	110.9	132.0	5.0
分析対象項目										◎	◎		
水										◎	◎	◎	
銀										◎	◎		
P										◎			
C										◎			
B										◎			
有機スズ										◎	◎	◎	◎
残留農薬	◎	◎	◎		◎	◎	◎	◎		◎	◎	◎	◎
残留動物薬										◎	◎		
G													
M													
O					◎								

◎: 測定項目

摂取量がほぼ同量であることから、濃度の差がそのまま反映したものであり、使用が禁止されて30年が経過した現在でも水系の食物連鎖による魚介類への汚染が継続していると言える。(図-3)

4.3 有機スズ (TBT)

有機スズについては個別にモニタリングを行っているカキ、銀鮭について継続して検出されているが、この結

果を基にX群に含まれるカキの摂取量から計算で求めたTBTOの一日摂取量は平均0.07 μ gであり、本調査の摂取量と比較すると大部分がカキ由来であることが推察される。(図-4) なお、2000、2002年度は、カキ中濃度から換算した値が他の年度の約3倍となっており、検査に使用したカキの濃度が大きく影響したものと考えられた。(図-5、表3：2002年度試料、X群構成食品)

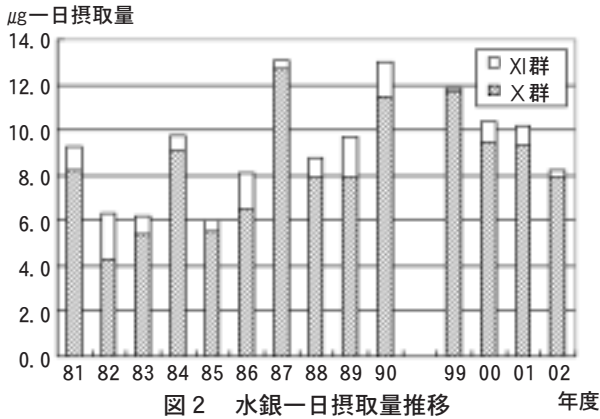


図2 水銀一日摂取量推移

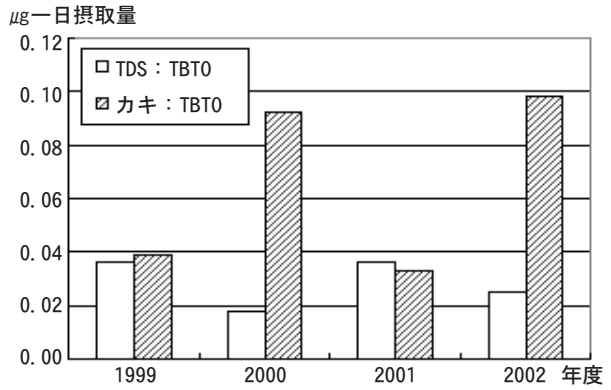


図4 X群、カキ TBTO一日摂取量比較図

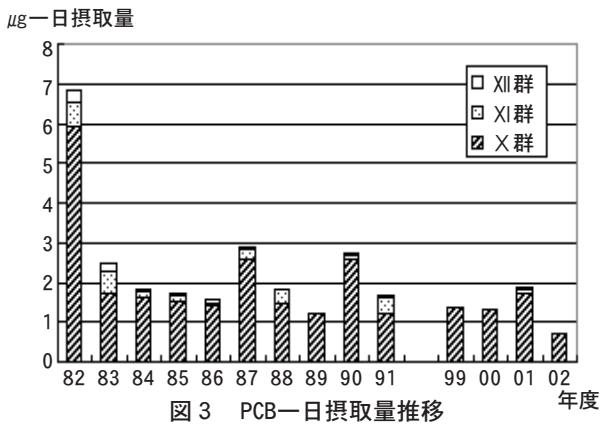


図3 PCB一日摂取量推移

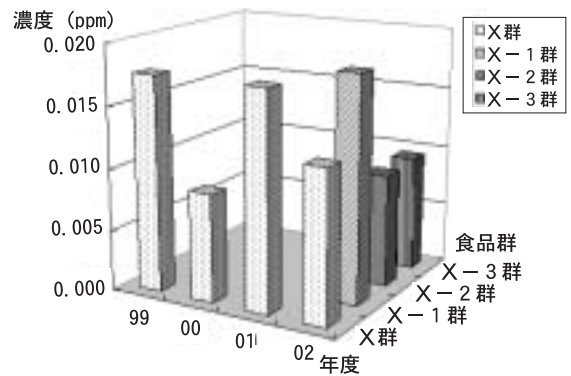


図5 有機スズ (TBT) 一日摂取量推移

表3 2002年度X群各構成食品

表中の数値は試料重量 (単位: g)

食品群細分類	X-1		X-2		X-3	
	食品名	重量 (g)	食品名	重量 (g)	食品名	重量 (g)
さけ、ます	生鮭	48.7	生鮭	55.8	トラウトサーモン	63.0
まぐろ類	めばちまぐろ	30.8	かつお (たたき)	30.5	びんちょうまぐろ	30.5
たい、かれい類	まだい	31.8	かれい	58.6	なめたかれい	52.7
	赤魚 (冷凍)	28.7				
あじ、いわし類	まあじ	27.3	にしん	63.0	しめさば	63.0
	さんま	26.3				
その他の生魚	うなぎ (蒲焼き)	34.3	さより	18.8	ぶり	31.7
いか、たこ、かに	生いか	36.5	ずわいがに	36.5	うに (生)	35.0
	むきえび (冷凍)	29.0				
貝類	あさり (殻付き)	24.5	かき	24.5	たこ (ポイル)	38.0
	魚 (塩蔵)	52.7				
魚介 (生干し、乾物)	塩さけ	52.7	ししゃも	35.2	さんまみりんぼし	37.6
	乾燥ちりめん	42.5				
魚介かん詰	いわし味付缶詰	21.0	さば水煮缶詰	21.0	さけ水煮缶詰	21.1
魚介佃煮	こうなご佃煮	2.00	わかさぎ佃煮	2.00	わかさぎ佃煮	2.00
魚介練製品	かまぼこ	52.5	さつまあげ	51.5	ちくわ	50.1
魚肉ハム、ソーセージ	魚肉ソーセージA	4.00	魚肉ソーセージB	4.00	魚肉ハム	3.60

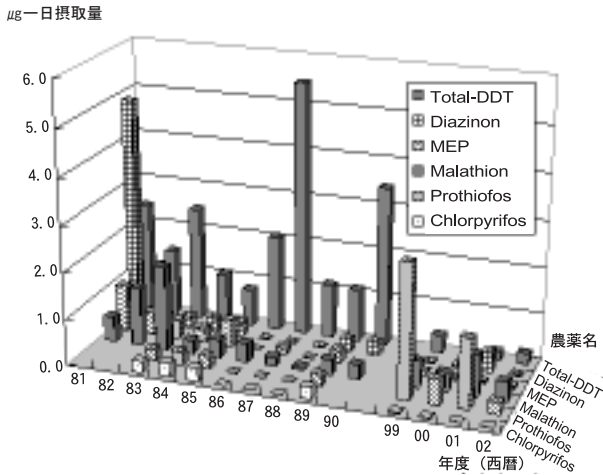


図6 残留農薬一日摂取量推移

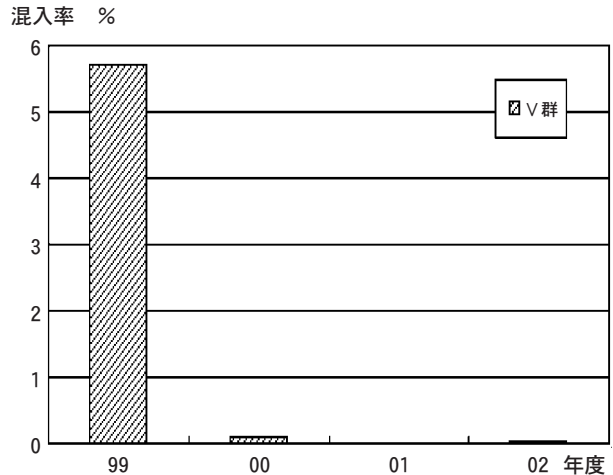


図7 遺伝子組換え食品推移

4.4 残留農薬

残留農薬については穀類、菓子類や乳製品等から微量ではあるものの難分解性の有機塩素系の農薬やポストハーベストとして使用される有機リン系の農薬が検出されており、今後汚染食品やその経路を明らかにする必要がある。(図-6) 残留農薬の分析結果の詳細については別に報告した。(文献：p. 64)

4.5 残留動物用医薬品

残留動物用医薬品については、チアベンダゾール等害虫駆除剤4種、オキソリン酸等抗菌剤8種及びゼラノール等ホルモン剤3種の合計15種類について検査を行ったが、X群、XI群ともに全ての医薬品で定量下限値未満であった。

また、定量下限値の2分の1を基に一日摂取量を算出した結果、最も高いβ-トレンボロン、ゼラノールで2.2 μg/日程度であった。

4.6 GMO (遺伝子組換え体)

GMOについては遺伝子組換えの表示の有無によらず無作為に食材を購入しているが、法制度施行を前に明らかに減少している。(図-7) このことは、業界が組換え原料を使用することを控えたためと考えられる。

5 まとめ

今回の調査の結果、分析項目によってはADI(一日許容摂取量)と直接比較できないものもあるが一日摂取量としてはいずれも問題となるものはなかった。しかし、用いた試料は1999年からの比較的新しい試料であったが、原材料を保存していないため主たる汚染食品を確認することはできなかった。

なお、過去の試料については-18℃での長期間保存であったが、物質によっては経年による分解等も考えられ今後の課題である。

参考文献

- 1) “千葉県における日常食品からの一日摂取量”：千葉県衛生研究所報告，8～21(1984～1997)。
- 2) 厚生労働省医薬局食品保健部基準課：“食品中の残留農薬，平成13年2月”，p7(2001)。
- 3) 照屋菜津子，玉那覇康二，古謝あゆ子，上原隆：沖縄県衛生環境研究所報，36，55(2002)。
- 4) 西岡千鶴，吉田明美，藤田久雄，毛利孝明，塚本武，黒田弘之：香川県保健研究センター所報，創刊号，91(2002)。
- 5) 佐藤信俊，鈴木滋，小野研一，菊池秀明，石川潔，鈴木孝，堺敬一：宮城県衛生研究所年報，56，64(1981)。

乳幼児用ポリ塩化ビニル製玩具の可塑剤組成

Composition of Plasticizer in Soft Polyvinyl Chloride Baby Toys

高橋 紀世子 赤間 仁 佐藤 信俊

Kiseko TAKAHASHI, Hitoshi AKAMA, Nobutoshi SATO

キーワード：ポリ塩化ビニル；玩具；フタル酸エステル；O-アセチルクエン酸トリブチル；GC/MS

Keywords : polyvinyl chloride ; toy ; phthalate ; tributyl O-acetylcitrate ; GC/MS

1 はじめに

プラスチックの可塑剤であるフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)(DEHP)は、動物実験で発ガン性や生殖発生毒性のあることが明らかとされているが、食品、添加物等の規格基準の一部が改正され、「おもちゃにはDEHPを原材料として用いたポリ塩化ビニル(PVC)を主成分とする合成樹脂を原材料として用いてはならない。乳幼児が口に接触することをその本質とするおもちゃ(おしゃぶり等)には、フタル酸ジイソノニル(DINP)を原材料として用いたPVCを主成分とする合成樹脂を原材料として用いてはならない。」¹⁾²⁾とされ、平成15年8月1日から適用された。

今回、県事業として、平成15年度12月に試買でのおもちゃ中のDEHP検査を実施した結果と、DINPを含めた他の可塑剤についても分析し、おもちゃ中の可塑剤の種類と含有量について調査したので報告する。

2 方 法

2.1 試 料

再現性、添加回収試験用としては仙台市内の店舗から2件を購入した。

買上検体は登米保健所管内から6件、塩釜保健所岩沼支所管内から5件が搬入された。

2.2 分 析 法

2.2.1 試 薬

DEHP：関東化学(株)環境分析用、DINP：関東化学(株)環境分析用及び和光純薬工業(株)特級、アジピン酸ジイソノニル(DINA)；和光純薬工業(株)一級、アジピン酸ビス(2-エチルヘキシル)(DEHA)；関東化学(株)プラスチック可塑剤7種混合標準液、O-アセチルクエン酸トリブチル(ATBC)；和光純薬工業、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル-3,4,5,6,-d)

2.2.2装置及び分析条件

GC/MS：HP-6890/HP-5973、カラム：HP-5MS(i.d. 0.25mm×30m, 0.25µm film)、カラム温度：50°C(1min)

表1 モニターイオン

項目	m/z	
	ターゲットイオン	クオリファイアーイオン
ATBC	185	129
DEHA	129	57
DEHP	149	167
DEHPd ₄	153	—
DINA	129	57
DINP	149	71

-20°C/min-280°C(5min)、注入口温度：250°C、Heガス：1ml/minコンスタントフロー、注入法：パルスドスプリットレスモード；パルス圧30psi、パルス時間1min、ページ流量150ml/min、ページ時間1min、注入量：1µl、インターフェース温度：300°C、測定モード：SIM(モニターイオン表1)及びSCAN

2.2.3試験溶液の調製

公定法に準じ、細切した試料1gを精秤し、アセトン、n-ヘキサン(3：7)混液30mlを加え、37°Cで一晩振とうした。冷却後TPFEメンブランフィルターで濾過後、アセトンを加え50mlとし、この溶液5mlにアセトンを加え100mlとし、試験溶液とした。

3 結果と考察

3.1 再現性試験

軟塩ビ製おもちゃ2種類(A, B)の3回平行繰り返し試験結果を表2に示した。AにはDINAが14%、BにはDEHPが0.28%と微量のDINPを含有していた。公定法の試料調整法はポリマーを溶解せず、添加剤のみを溶解する方法であるが、変動係数が2.0~4.4%であることから一晩の振とうで可塑剤が充分溶出していると考えられた。

3.2 添加回収試験

対象となる可塑剤を含有していないAにDEHPとDINPを、BにDINAを、また両方にDEHPd₄を各々0.05%添加し回収率を求め表3に示した。各回収率は98~104%と良好であった。

表2 おもちゃでの可塑剤定量再現性試験

単位%				
A	DIN	B	DEHP	DINP
1	14.5	1	0.282	0.094
2	14.1	2	0.282	0.095
3	13.3	3	0.272	0.102
AV	14	AV	0.28	0.097
STD	0.6098	STD	0.0057	0.0043
CV%	4.4	CV%	2.0	4.4

表3 標準添加回収試験 単位%

A	DEHPd ₄	DEHP	DINA	B	DEHPd ₄	DINA
回収率	102	102	104	回収率	96	102
	100	98	100		98	100
	96	94	96		104	110
AV	99	98	100	AV	99	104
STD	3.055	4.000	4.000	STD	4.163	5.292
CV%	3.1	4.1	4.0	CV%	4.2	5.1

試料1gに各物質を0.05%添加

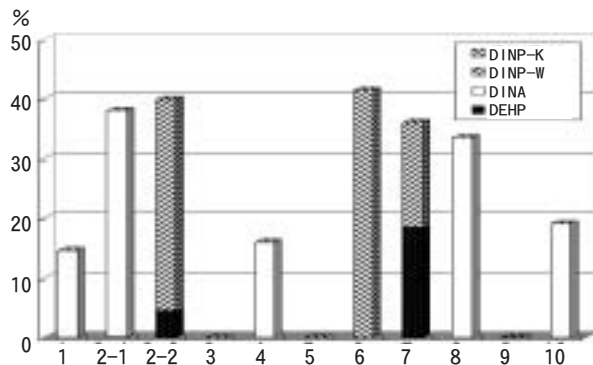


図1 塩ビおもちゃの可塑剤濃度 I

3.3 買上検体の可塑剤濃度

塩ビおもちゃの可塑剤含有濃度を図1に示した。買上試料11件中8件は非フタル酸エステル系可塑剤使用の表示があった。可塑剤表示のない3試料(試料2-2, 6, 7)のうち、試料2-2と7に基準値超過のDEHPが、各々4.5, 19%検出された。試料2-2は2-1と同じ店舗で販売されたロットの異なる製品であり、試料7はバラ売りで製造所等の表示がない製品であった。これらは法律改正前に製造されたものが、法律改正後もそのまま販売されていたものであった。

DINAとDINPはイソノニル基の分枝が多様な異性体混合物であり、DINPは製造方法の違いによりCAS番号で2種類が存在するが³⁾、おもちゃからもこれら2種類のDINPが検出され、試料6は市販標準品のKANTOとクロマトが一致し、試料2-2と7は標準品のWAKOにクロマトが一致しており、DINPが18~41%検出された。図

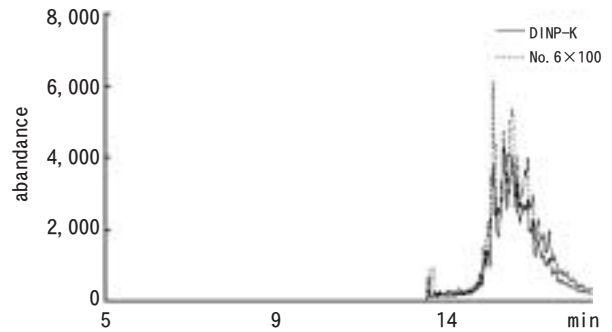


図2 イオンクロマト(m/z149)DINP-KANTO/No. 6

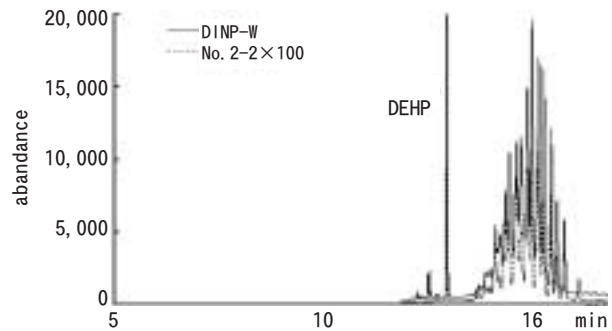


図3 イオンクロマト(m/z149)DINP-WAKO/No. 2-2

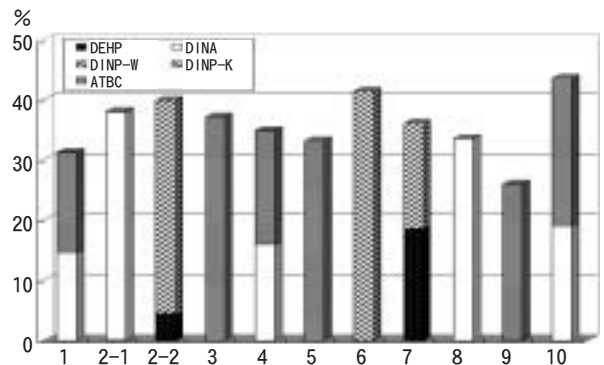


図4 塩ビおもちゃの可塑剤濃度 II

2, 3に各々のクロマトを示した。

アジピン酸エステルについては、殆どがDINAであり、その含有量は15~38%であった。環境庁speed'98でDEHPと同様に環境ホルモンの疑いのある物質として指摘されたDEHAは試料2-1で微量に検出された。DEHPについてはその後の調査で環境ホルモン作用は認められないとの報告が出てきている⁴⁾。

試料1の原材料としてPVCの他にATBC使用の表示があったが、ATBCは脂肪酸誘導体の柔軟剤であり、ラップフィルム等で使用増加傾向のある可塑剤である⁵⁾。買上検体についてATBCを分析したところ、図1で可塑剤が検出されていなかった試料3, 5, 9を含む6検体からATBCが17~37%検出された。今回分析したDEHP, DINA, DINP, ATBCの4種類の可塑剤でおもちゃの26~44%を占めていた。図4にATBCを含めたおもちゃの可塑剤含有濃度を示した。

塩ビ製品には可塑剤が20～50%含まれるとされており、今回の総可塑剤量と大体一致していた。これらの可塑剤の毒性に関するデータを表4に示した。平山⁶⁾の報告によると、Hodgeらの評価に従えばLD50値が15g/kg以上はほとんど無害にランクされるとしているが、急性毒性に関する毒性が弱くてもDEHPやDEHAのように動物実験での発ガン性や催腫瘍性があるものもあり、子供が口に接触する商品については安全性についての十分な配慮が必要である。今回は基準改正直後の検査であるが、まだ売り手側の認識が充分でなく情報の周知徹底も必要と思われた。なお、今回の検体にはDINPの規制がなされるおしゃぶり等のおもちゃは含まれていなかった。

4 ま と め

- 1) おもちゃの可塑剤の再現性試験はCV2.0～4.4%、標準添加回収試験は98～104%と良好であった。
- 2) 買上試料11件中2件から基準超過のDEHPが検出された。違反品には可塑剤に関する表示はなく、改正基準適用前に製造されたものであり、販売者への情報周知がなされていなかった。
- 3) おもちゃからDEHP, DINP, DINA, ATBCが主に検出され、その総量は26～44%であった。
- 4) DINP規制がなされるおもちゃは無かった。

文 献

- 1) 厚生労働省告示第267号(2002)“食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件”平成14年8月2日

表4 可塑剤の毒性

	毒 性	文献
DEHP	LD50 30.6 g/kg (ラット, 経口)	7)
	TDI 40～140µg/kg	2)
DINP	TDI 150µg/kg	2)
DEHA	LO50 9.1 g/kg (ラット, 経口)	7)
DINA	LD50 36.3 g/kg (マウス, 経口)	6)
ATBC	LD50 30ml/kg以上 (ラット, 経口)	8)
	LD50 4 gm/kg以上 (マウス, 腹腔)	9)

- 2) 平川秀樹：食品衛生研究, 52 (11), 7 (2002).
- 3) 河村葉子：食品衛生研究, 52 (11), 17 (2002).
- 4) “内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について追補(平成15年10月10日)” <http://www.env.go.jp/chemi/end/endindex.html>. (2004, 2, 16)
- 5) 河村葉子, 互井千恵子, 前原玉枝, 山田隆：食品衛生学雑誌, 40, 274 (1999).
- 6) 平山クニ, 中岡正吉, 堀口佳哉, 渡辺重信：衛生化学, 37, 251 (1991).
- 7) 中沢裕之, 宮崎泰之, 竹葉和江：“生活関連化学物質データブック”, (1999), (林純薬工業)
- 8) 馬場二夫, 細川守, 山田明男：大阪市環境科学研究所報告, 50, 61 (1987).
- 9) Siyaku.Com “O-アセチルくえん酸トリブチル”, <http://www.siyaku.com>, (2003. 12. 25)

平成15年度生活化学部検査結果

Surveillance Data of Chemical Substances in Foods, Food Containers, Household Articles, Drugs and Other Products in 2003

生活化学部

Department of Chemical Pollution

平成15年度の生活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8のとおりである。

表1 残留動物用医薬品検査結果

単位：µg/g

検査品目	検査件数	動物用医薬品														
		チアベンダゾール, 5-ヒドロキシチアベンダゾールの和	5-プロピルスルホニル-1H-ベンズイミダゾール	フルベンダゾール	オルメトプリム	スルファジミジン	フラゾリドン	キノキサリン-2-カルボン酸	ピリメタミン	オキサリニン酸	スルファメチン	スルファキサン	α-トレンボロン	β-トレンボロン	ゼノール	
鶏卵	6	基準値	-	-	0.40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		濃度	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	-	<0.02	<0.02	<0.02	-	<0.02	<0.02	<0.02
鶏肉	6	基準値	-	0.10	0.20	-	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		濃度	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-	<0.01	<0.01	<0.01	-	<0.01	<0.01	<0.01
豚肉	5	基準値	0.10	0.10	0.010	-	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		濃度	<0.01	<0.01	<0.010	<0.01	<0.01	<0.01	-	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-	-	<0.01
牛肉	5	基準値	0.10	0.10	-	-	0.10	-	-	-	-	-	-	0.002	0.002	-
		濃度	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-	-
総計	22	検出率	0/22	0/22	0/22	0/22	0/22	0/22	0/22	0/22	0/22	0/22	0/16	0/22	0/12	0/17

表2 カビ毒及びPCB等検査結果

単位：ppm

検査品目	検査件数		検査項目						
			PCB	総水銀	TBTO	TPT塩化物	TPeP塩化物	DBT塩化物	アフラトキシン(4種類)
スズキ	4	結果	0.010~0.017	0.12~0.23					
		検出率	4/4	4/4					
カキ	6	結果			<0.01~0.02	<0.01	<0.01	<0.01	
		検出率			2/6	0/6	0/6	0/6	
銀鮭	3	結果			<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
		検出率			0/3	0/3	0/3	0/3	
ナッツ類	5	結果							<0.01
		検出率							0/5

注) 検出率：定量下限値以上の値が検出されたもの。TBTO：トリブチルスズオキシサイド、TPT：トリフェニルスズ、TPeP：トリペンチルスズ、DBT：ジブチルスズ

ナッツ類：ピーナッツ2検体、カシューナッツ1検体、アーモンド1検体、ピスタチオ1検体

表3-1 遺伝子組換え食品検査結果（定性）

検体名	検体数	結果 検出率	組換え遺伝子 不検出 0/2
きな粉	3		
凍り豆腐	7	結果 検出率	不検出 0/8
豆腐	10	結果 検出率	不検出：2，検出：8 8/10
総計	20	検出率	8/20

組み換え遺伝子： 豆腐；RRS

表3-2 遺伝子組換え食品検査結果（定量）

検体名	検体数	組換え遺伝子 混入率
大豆加工品(豆腐)	1	0.1%未満
大豆	3	0.1%未満

表4 おもちゃの材質検査結果

おもちゃ中のフタル酸ビス（2-エチルヘキシル）（DEHP）の検査

検体名	検体数	検査項目	DEHP
		基準値	0.1%
おもちゃ（買上検査）	11	定量下限値	0.05%
		結果	0.10~19%
		検出率	3/11
おもちゃ（収去検査）	2	結果	10%
		検出率	1/2

買上検査の結果、2件のおもちゃから基準（0.1%以下）を超過するDEHPが検出されたが、おもちゃの原材料規格が適用される前に製造されたものであった。再検査（収去検査）の結果、1件から再びDEHPが検出され、保健所の指導により廃棄処分がなされた。

表5 医薬品等検査結果

検査品目	検体数	検査項目	項目数	不適件数
外用薬	1	リドカイン定量	1	0
		外観試験	1	0
造影カテテル	1	溶出物試験	5	0
合計	2		7	0

表6 家庭用品検査結果

検査品目	検体数	検査項目	項目数	不適件数
乳幼児（24ヶ月以内）用繊維製品	20	ホルムアルデヒド	1	0
上記を除く繊維製品	21	ホルムアルデヒド	1	0
合計	41		41	0

表8 食品中の無登録農薬残留検査結果

No.	農薬名	用途	定量下限 (ppm)	検査結果	
				りんご	日本なし
1	カプタホール	殺菌剤	0.01	ND	ND
2	シヘキサチン	殺虫剤	0.02	ND	ND
3	1-ナフチル酢酸	落下防止剤	0.002	ND	ND
検体数				8	8
検査項目数				3	3
総項目数				24	24

基準値：不検出

水中における低濃度レベルの環境ホルモンの分析法の検討

Analytical Methods of Endocrine Disrupters in Aqueous Environmental Samples

柳 茂 泉澤 啓^{*1} 高橋 正弘^{*2}
齋藤 善則

Shigeru YANAGI, Kei IZUMISAWA, Masahiro TAKAHASHI,
Yoshinori SAITO

キーワード：環境ホルモン；水質；分析法

Keywords：endocrine disrupters；water quality；analytical method

1 はじめに

内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）は環境中において極低濃度で生態系に影響を与えることが報告されており、環境省では優先的にリスク評価に取り組む物質として12物質を指定した。また、宮城県でも環境水中でノニルフェノール等、10数種類の環境ホルモンが検出されている。環境ホルモンの分析は、一般の分析法よりも1～2桁検出限界を下げて測定する必要があることから、前処理法及び機器分析法について検討し、水環境中の低レベル領域の各物質の分析法の確立を目的とした。

表－1 フタル酸エステル類のモニターイオン

化合物名	定量イオン	(確認イオン)
フタル酸ジエチル	149	(177)
フタル酸ジプロピル	149	(209)
フタル酸ジ-n-ブチル	149	(223)
フタル酸ジ-n-ペンチル	149	(237)
フタル酸ジ-n-ヘキシル	149	(251)
フタル酸ブチルベンジル	149	(206)
フタル酸ジシクロヘキシル	149	(167, 55)
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	149	(167, 71)

2 フタル酸エステル類

2.1 分析条件

2.1.1 検討項目

フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-n-ペンチル、フタル酸ジ-n-ヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル

2.1.2 装置

GCMS：(株)島津製作所GCMS-QP2010、MS：Quadrupole Mass Filter、Column：DB-5MS (0.25mm i. d. ×30m, 0.25 μm)

2.1.3 装置分析条件

昇温条件 100℃ (2 min) →10℃/min→280℃ (11min)
Injector：250℃ Interface：250℃ Ionsource：200℃
Injection method：splitless, 2min for purge-off time
Carrier gas：He, 1ml/min Ionization method：EI
Monitor ion：(表－1)

2.2 分析方法の検討 (図－1)

2.2.1 検出下限値および定量下限値の検討

フタル酸混合標準液 (7種類) にサローゲート物質

* 1 現 食と暮らしの安全推進課

* 2 現 女川原子力センター



※ 使用するガラス器具は、200℃ 2 hr加熱。
※ NaClは、700℃ 3 hr以上で加熱。

図－1 フタル酸エステル類分析方法

(ビフェニルd-10, フェナントレンd-10, クリセンd-12, ペリレンd-12) を加えて5～500 μg/Lの6点検量線を作成した。超純水に標準液を添加し、0.5 μg/L溶液を調製し、4回繰り返し測定を行い、得られた測定値から検出力 (Dn) を算出し、その3倍を検出下限値、10倍値を定量下限値とした。

2.2.2 添加回収試験

超純水に標準液を添加し、0.1 μg/L溶液を調製し、添加回収試験を行った。

2.3 結果

2.3.1 検出下限値および定量下限値の検討

検出下限値は0.03から0.26 μg/Lの範囲、定量下限値は

0.1から0.9 $\mu\text{g/L}$ の範囲であった(表-2)。

2.3.2 添加回収試験

添加回収試験の結果、回収率：62.3~133, CV (%) : 2.0~27であった(表-3)。

表-2 フタル酸エステル類の検出下限値及び定量下限値

Name	(n=4, $\mu\text{g/L}$)	
	検出下限値 (D3)	定量下限値 (D10)
フタル酸ジエチル	0.13	0.42
フタル酸ジプロピル	0.028	0.092
フタル酸ジ-n-ブチル	0.21	0.71
フタル酸ジ-n-ペンチル	0.087	0.29
フタル酸ジ-n-ヘキシル	0.10	0.33
フタル酸ブチルベンジル	0.043	0.14
フタル酸ジシクロヘキシル	0.076	0.25
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.26	0.87

※ サンプル100ml (0.5 $\mu\text{g/L}$) を1mlまで濃縮。

表-3 フタル酸エステル類の添加回収試験

Name	添加量 0.1 $\mu\text{g/L}$ (試料換算)	
	%Rec.	CV%
フタル酸ジエチル	62.3	4.4
フタル酸ジプロピル	99.1	2.0
フタル酸ジ-n-ブチル	133	11
フタル酸ジ-n-ペンチル	84.1	2.6
フタル酸ジ-n-ヘキシル	76.0	3.5
フタル酸ブチルベンジル	78.1	6.1
フタル酸ジシクロヘキシル	65.4	9.1
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	94.5	27

3 有機スズ化合物

3.1 分析条件

3.1.1 検討項目

有機スズ化合物(2種類)(トリブチルスズ:以下「TBT」と略す。トリフェニルスズ:以下「TPT」と略す。)

3.1.2 装置

GCMS:(株)島津製作所GCMS-QP2010, MS:Quadrupole Mass Filter, Column:GL Sciences TC-5 (0.25mm i.d. \times 30m, 0.25 μm)

3.1.3 装置分析条件

Temperature Oven: 80 $^{\circ}\text{C}$ (2min) \rightarrow 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 130 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 250 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 290 $^{\circ}\text{C}$ (2min)

Injector: 250 $^{\circ}\text{C}$ Interface: 250 $^{\circ}\text{C}$ Ion source: 200 $^{\circ}\text{C}$

Injection method: splitless, 2min for purge-off time

Carrier gas: He, 1ml/min Ionization method: EI

Monitor ion: (表-4)

3.2 分析方法の検討(図-2)

3.2.1 装置検出限界値(IDL), 検出下限値および定量下限値の検討

3.2.1.1 装置検出限界値(IDL)

標準溶液にサローゲート物質2種類(TBT-d27, TPT-d15)を加えて, TBTは5~500 $\mu\text{g/L}$ の4点検量線, TPTは1~500 $\mu\text{g/L}$ の5点検量線を作成し, 最低濃度の標準溶

表-4 有機スズ類のモニターイオン

化合物名	定量イオン	(確認イオン)
TBT	275	(277)
TPT	351	(349)
TBT-d27	295	(293)
TPT-d15	366	(364)
TeBT-d27	318	(316)

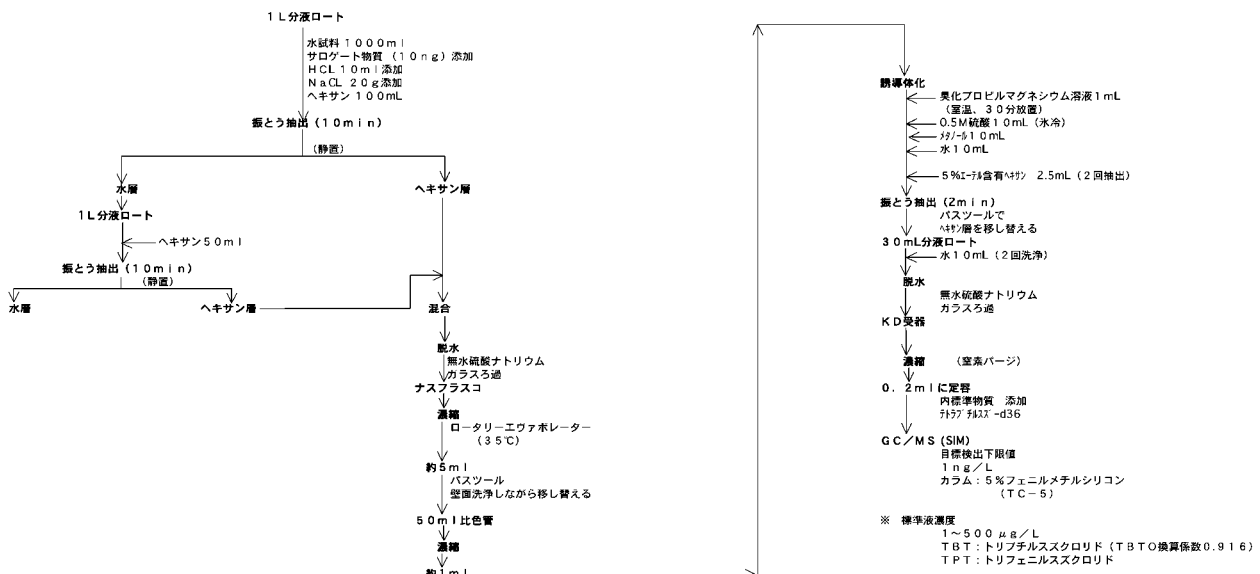


図-2 有機スズ化合物分析方法

液を5回繰り返して測定しIDLを算出した。

3.2.1.2 検出下限値および定量下限値

TBTは5 ng, TPTは1 ngを超純水1 Lに添加し, 4回繰り返して測定し得られた測定値から検出力 (Dn) を算出し, その3倍を検出下限値, 10倍値を定量下限値とした。

3.2.2 操作Blank値の検討

TBTは微量であるが, 操作Blankが認められたので, 添加試薬 (塩化ナトリウム等) による影響を調べた。

3.2.3 添加回収試験

環境水への添加回収試験を行った。また, 超純水, 水道水, 河川水, 海水もそれぞれ分析した。

3.3 結果

3.3.1 装置検出限界値 (IDL), 検出下限値および定量下限値の検討

3.3.1.1 装置検出限界値 (IDL)

IDLはTBTが1.6pg/ μ L (5000倍濃縮のため, 試料換算濃度0.32ng/L), TPTが0.22pg/ μ L (試料換算濃度0.044ng/L) であった。

3.3.1.2 検出下限値および定量下限値

検出下限値はTBTが0.93ng/L, TPTが0.19ng/L, 定量下限値はTBTが3.1ng/L, TPTが0.62ng/Lであった。TBTについては公定法では, 定量イオンとして, 感度が良い277が採用されているが, blankで妨害があるため, 275を選択した。(表-5)。

3.3.2 Blank値の検討

試料として超純水を加えずに, 試薬のみのBlank操作を行った結果, TBTについては, ポリ容器保存NaClを使用した場合は0.46ng/L, ガラス容器保存NaClは0.39ng/Lと, ほぼ通常操作のBlank値に相当する値が得られた。従ってTBTのblankは超純水に起因するものではなく, 大部分が添加する塩化ナトリウム等試薬によるものと判明した。(表-6)。

3.3.3 添加回収試験

環境水の添加回収 (5 ng/L) においては, TBTが海水で103% (サロゲート回収78.4%), TPTが97.0% (サロゲート回収96.5%) と回収率は良好で, CV (%) : 2.5~

表-5 有機スズ化合物の検出下限値および定量下限値 (ng/L)

Name	検出下限 (D3)	定量下限 (D10)
TBT	0.93	3.1
TPT	0.19	0.62

表-6 有機スズ化合物のBlank値検討 (ng/L)

Name	ポリ容器保存 NaCl使用 + 超純水	ポリ容器保存 NaCl使用 (超純水無し)	ガラス容器保存 NaCl使用 (超純水無し)
TBT	0.46	0.45	0.39
TPT	ピーク不検出	ピーク不検出	ピーク不検出

8.9であった。河川水についても回収率は良好であった。TBTは超純水で0.46ng/L, 水道水で0.54ng/L, 河川水で0.55ng/L (この3試料は塩化ナトリウム等試薬による操作blankの影響が大きいものと思われる。), 海水で1.3ng/Lであった。TPTは海水で若干のピークが見られたが, 水道水では添加したサロゲートが半減し測定不能であった。(表-7)。

4 アルキルフェノール類, ビスフェノールA

4.1 分析条件

4.1.1 検討項目

アルキルフェノール類 (7種類), ビスフェノールA (1種類) (4-tert-butylphenol, 4-n-hexylphenol, 4-n-heptylphenol, 4-tert-octylphenol, 4-n-octylphenol, nonylphenol (mix), 4-n-pentylphenol, bisphenol A)

4.1.2 装置

HPLC: Agilent 1100, MS: Agilent 1100MSD VL, Column: ZORBAX Eclipse XDB-C18

4.1.3 装置分析条件

Mobile phase : H2O/MeOH=30 : 70 Flow rate : 0.2ml/min Oven temp : 40°C Ionization : Electrospray Fragmentor : 100V~150V Mode : Negative mode Monitor ion : (表-8)

表-7 有機スズ化合物の添加回収試験等

Name	海水 (n=5) 注1)			河川水 (n=1)		
	%Rec.	サロゲート %R.	CV%	%Rec.	サロゲート %R.	CV%
TBT	103	78.4	8.8	95.8	71.7	-
TPT	97.0	96.5	2.6	103	89.1	-

注1) NaCl無添加測定

(2) 環境水等測定値 (ng/L)

Name	超純水 n=1	水道水 n=1	河川水	海水注1)
TBT	0.46	0.54	0.55	1.3
TPT	ピーク不検出	測定不能注2)	ピーク不検出	<0.2

注1) NaCl無添加測定

注2) 添加したサロゲートが半減しており, 測定不能であった。

表-8 アルキルフェノール類等のモニターイオン

Name	Monitor Ion
4-tert-butylphenol	149
4-n-pentylphenol	163
4-n-hexylphenol	177
4-n-heptylphenol	191
4-tert-octylphenol	205
4-n-octylphenol	205
nonylphenol (mix)	219
bisphenol A	227

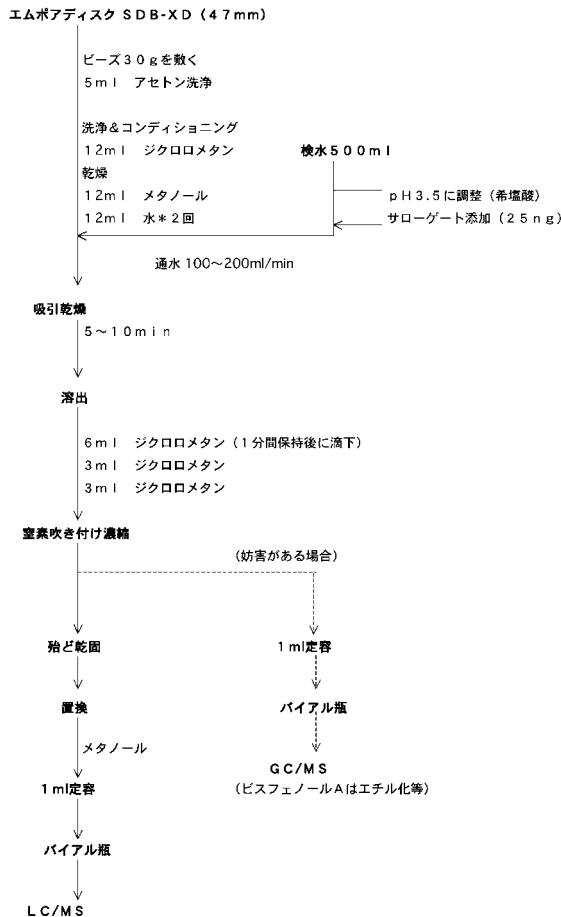


図-3 アルキルフェノール類・ビスフェノールA分析手法

4.2 分析手法の検討 (図-3)

4.2.1 装置検出限界値 (IDL), 検出下限値および定量下限値の検討

4.2.1.1 装置検出限界値 (IDL)

標準溶液 (7種類) にサローゲート物質 2種類 (bisphenol A-d16, 4-n-nonylphenol-d4) を25 μ g/L加えて 1~50 μ g/L (nonylphenol (mix) は10~500 μ g/L) の5点検量線を作成し, 5 μ g/L (nonylphenol (mix) は50 μ g/L) の標準溶液を7回繰り返して測定しIDLを算出した。

4.2.1.2 検出下限値および定量下限値

5 μ g/L (nonylphenol (mix) は50 μ g/L) の標準溶液を7回繰り返して測定し, 標準偏差の3倍を装置の検出下限値, 10倍値を定量下限値とした。

4.2.2 添加回収試験による抽出溶媒の検討

抽出溶媒としてDichloromethane (以下DCM), Acetonitrile (以下CH₃CN), Methanol (以下MeOH) を用いて添加回収試験を行い抽出力の検討を行った。

4.3 結果

4.2.1 装置検出限界値 (IDL), 検出下限値および定量下限値の検討

4.2.1.1 装置検出限界値 (IDL)

各検討物質のIDL範囲は0.092~1.6pg/ μ L, IDL試料濃

表-9 アルキルフェノール類等の装置検出限界値 (IDL)

Name	IDL (n=7) (pg/ μ L)
4-tert-butylphenol	0.18
4-n-pentylphenol	0.52
4-n-hexylphenol	0.16
4-n-heptylphenol	0.28
4-tert-octylphenol	0.14
4-n-octylphenol	0.092
nonylphenol (mix)	1.6
bisphenol A	0.52

表-10 アルキルフェノール類等の検出下限値および定量下限値 (n=7, ng/L)

Name	検出下限 (3 σ)	定量下限 (10 σ)
4-tert-butylphenol	0.56	1.9
4-n-pentylphenol	1.6	5.4
4-n-hexylphenol	0.50	1.7
4-n-heptylphenol	0.87	2.9
4-tert-octylphenol	0.44	1.5
4-n-octylphenol	0.28	0.95
nonylphenol (mix)	4.9	16
bisphenol A	1.6	5.4

表-11 アルキルフェノール類等の添加回収試験による抽出溶媒検討 (n=1, %Rec)

Name	(1)		(2)	
	DCM	MeOH	DCM	CH ₃ CN
4-tert-butylphenol	59.1	32.7	84.4	84.2
4-n-hexylphenol	79.0	50.6	66.1	88.6
4-n-heptylphenol	79.5	53.6	90.7	104
4-tert-octylphenol	81.7	54.8	129	150
4-n-octylphenol	72.7	52.5	104	111
4-n-pentylphenol	71.4	44.8	80.9	112
nonylphenol (mix)	67.4	50.3	107	119
bisphenol A	83.6	26.4	122	131

添加量0.05 μ g/L (試料換算) (nonylphenolは0.5 μ g/L)

度換算値は0.18~3.2ng/L (濃縮率500倍) であった (表-9)。

4.2.1.2 装置の検出下限値および定量下限値の検討

装置の検出下限値は試料換算で0.28~4.9ng/L, 定量下限値は0.95~16ng/Lであった (表-10)。

4.2.2 添加回収試験による抽出溶媒の検討

添加回収試験 (0.05 μ g/L, nonylphenol (mix) は0.5 μ g/L) の結果, 抽出溶媒としてはMeOHに比べDCMが優れ, DCMとCH₃CNはほぼ同等であった (表-11)。また, DCMを使用した繰り返しの回収率は89.7~115.3, CV(%) :

表-12 アルキルフェノール類等の添加回収試験 (超純水添加) (n=3)

Name	% Rec.	CV%
4-tert-butylphenol	92.1	22.7
4-n-hexylphenol	101	16.3
4-n-heptylphenol	103	12.4
4-tert-octylphenol	105	18.0
4-n-octylphenol	115	14.3
4-n-pentylphenol	101	18.7
nonylphenol (mix)	89.7	9.7
bisphenol A	100	13.8

添加量0.05 μ g/L (試料換算) (nonylphenolは0.5 μ g/L)

9.7~22.7であった(表-12)。しかし、環境水に添加し、DCMを使用した場合には回収率が低下した例もあり(表-13)、特に4-tert-octylphenol, bisphenol-Aについては、Blankや妨害ピークの確認が必要で、場合によってはGC/MSによる分析確認が必要となることもある。

5 まとめ

5.1 フタル酸エステル類

検出下限値は0.03~0.26 μ g/Lの範囲、定量下限値は0.1~0.9 μ g/Lの範囲であった。8種類のフタル酸類化合物すべてにおいて、環境省の定めた目標検出下限値0.2 μ g/L(フタル酸ジ-n-ブチル, フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは0.5 μ g/L)を下回った。また、超純水の添加回収においては、0.1 μ g/L添加時に、62.3~133%と回収率が良好であった。

5.2 有機スズ化合物

検出下限値はTBTが0.93ng/L, TPTが0.19ng/L, 定量下限値はTBTが3.1ng/L, TPTが0.62ng/Lであった。環境省が定めた目標検出下限値1.0ng/L(GC/MS)を下回る結果が得られた。また、環境水の添加回収においては、5ng/L

表-13 アルキルフェノール類等の添加回収試験 (環境水添加) (n=2, %Rec)

Name	(1)	(2)	AVERAGE
4-tert-butylphenol	113	102	107
4-n-hexylphenol	124	107	116
4-n-heptylphenol	97.3	78.4	87.8
4-tert-octylphenol	69.4	57.9	63.7
4-n-octylphenol	99.9	63.7	81.8
4-n-pentylphenol	115	86.7	101
nonylphenol (mix)	116	98.0	107
bisphenol A	64.9	29.4	47.1

添加量0.05 μ g/L (試料換算) (nonylphenolは0.5 μ g/L)

添加時に、海水でTBTが103%, TPTが97.0%と回収率が良好であった。

5.3 アルキルフェノール類, ビスフェノールA

検出下限値は0.28~4.9ng/L, 定量下限値は0.95~16ng/Lの範囲であった。これは、環境省が定めた目標検出下限値0.01 μ g/L(ノニルフェノール類は0.1 μ g/L)よりも低い値だった。抽出溶媒としてはMeOHに比べDCMが優れ、DCMとCH₃CNはほぼ同等であった。超純水の添加試験においては、DCMを使用した場合の回収率は89.7~115.3, CV(%):9.7~22.7であった。しかし、環境水においては、特に4-tert-octylphenol, bisphenol-Aについては、ブランクや妨害ピークの確認が必要であり、場合によってはGC/MSによる分析確認が必要となる。

参考文献

- 1) 環境省水質保全局水質管理課: 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質, 底質, 水生生物)(1998, 10).
- 2) 阿部公恵, 渡部正弘, 三沢松子, 阿部時男: 宮城県保健環境センター年報, 21, 102 (2003).