

2 短報

地方衛生研究所の移設時の危険物管理

○伴 埜 行 則 (管理課疫学情報)

1 はじめに

地方衛生研究所(以下「地研」という。)で扱っている試薬は、新たな課題に対応するための試行的試薬も含め、多種多様な化学物質が対象となる。これらの化学物質のうち危険性の高い物は、入手・使用・保管・量的管理・掲示等について法令等で規制されている¹⁾。

当所は2019年10月に新築移転したが、その際全ての試薬について梱包・運搬され、複数回の試薬の保管場所・保管環境が変更されることになった。

移設作業は試薬の保存状態(常温・冷蔵・冷凍等)を維持したまま実施されたが、試薬の変質・濃縮・容器の破損・漏洩等のリスクはゼロではなく、移設後の保管スペースの確保、消防法が求める危険物の総量規制の順守等にも配慮が必要となる。これらの課題に速やかに対応するためには、関係職員が実際に試薬を取り扱う際に無理なく試薬管理が行え、移設に伴う混乱を回避出来る体制の構築が求められる。

そこで、この目的に沿う試薬管理システムの構築を試み、一定の成果を得たので、その経緯と今後課題についてとりまとめた。

2 方法

(1) 対象とした法令

地方衛生研究所は、行政依頼の検査の他、健康危機に対応する検査を行う機関であり、取り扱う試薬類は現有のものに限らず、多種多様な試薬類が対象となる。試薬管理システムは、それらの試薬類を取り扱う際に課せられる法的規制に適切に対応したものでなければならない。今回対象とした法令は、以下の12の法律及び通知とした。

- ・ 毒物及び劇物取締法(以下「毒劇法」という。)
- ・ 麻薬及び向精神薬取締法
- ・ 覚せい剤取締法
- ・ 医薬品、医療機器等の品質、有効性及び安全性の確保等に関する法律(旧薬事法)

- ・ 消防法(京都市火災予防条例・運用基準、各都道府県消防主管部長あて危険物規制課長通知等を含む。)
- ・ 爆発物の原料となり得る化学物質等の管理強化等に関する警視庁からの依頼について(通知)
- ・ 高圧ガス保安法
- ・ 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律
- ・ 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(以下「化審法」という。)
- ・ 特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律(以下「PRTR法」という)
- ・ 労働安全衛生法
- ・ 武力攻撃事態等における国民の保護のための措置に関する法律(国民保護法)

(2) 試薬管理システムの構築

試薬管理システムを構築する方法としては、市販のソフトウェアを導入する方法と独自のシステムを自作する方法がある。

地研と同様に多様な試薬を取扱う大学においては、その多くがクライアントサーバー型の市販ソフトウェアを導入し、実務者連絡会等も開催され課題が整理されている^{2), 3)}。その中で最も重要な課題として挙げられているのが、法令改正等に適宜対応する更新作業である。しかし、市販ソフトの導入は、高額な初期投資を要する上、随時数千件~数万件のデータの追加・ソフトウェアの更新等が必要で、維持管理に多くの経費を必要とする⁴⁾。

一方、エクセル等で試薬管理システムの自作を試みると、初期投資はほとんど不要となるが、求める機能を発揮するまでかなりの労力を必要とする。当所では予算上の制約もあったことから、エクセルでの自作による試薬管理システムの構築を目指した。

3 結果

(1) 危険物取扱指針の制定

試薬管理システムの運営には、危険性の高い試薬を

取り扱う職員の試薬管理への理解と共通認識が必要となる。そこで「京都市衛生環境研究所危険物取扱指針」(以下「指針」という。)を平成30年12月に制定し、取扱者全員を対象とした説明会を開催した。その後エクセルを用いた試薬管理システムを試作し、試験的な運用を開始し改良を重ねた。全所的に運用できる目途が立った令和元年8月には、指針を一部改正し、試薬管理に試作したシステムを用いることを明記し、その管理責任者(統括)、保守管理者(メンテナンス)及び利用者代表(各部門の窓口)の設置と各々の役割を明確化した。

(2) 試薬管理システムの概要

取り扱う試薬の種類と量は、部門により全く異なることから、保守管理者で作成した試薬管理システムの共通プラットフォームに各部門の情報を個別に入力していく形式とした。結果として部門ごとの試薬管理システムが作成されることになった。

また、試薬・消耗品の発注を試薬管理システムで行うことで、各部門に配分された予算の執行状況が把握できるようにすると同時に試薬の管理も行えるように設計した。システムの概略を図1に示す。

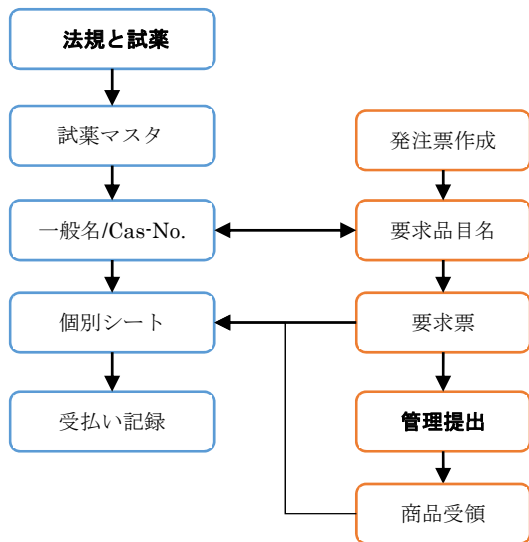


図1 システムの概略

(左: 試薬管理, 右: 発注)

エクセルファイルを起動するとメニュー画面(図2)が表示される。



図2 試薬管理メニュー画面

当所での消耗品の発注は、エクセルシートで作成された「要求票」(図3)に必要な情報を入力し、毎週管理課に提出する。その際の情報は、試薬管理システムの「発注履歴」に保存される。



図3 要求票

要求品目名は、請求者の求める物が確実に納品業者に伝わる表現で記述される。一方、試薬管理で用いる試薬名は、法律で規定された名称となり、発注で用いる品名と試薬管理で用いる試薬名を一致させるリストが必要となる。そのリストを「試薬マスタ」と称し、関数処理で要求品目とリンクさせ、法規制の内容の有無及び内容等を参照させた。「試薬マスタ」にない品目名を入力すると、新規入力フォームが立ち上がり、「試薬マスタ」に追記する。

次いで、発注した試薬の受領時の対応であるが、まず「発注履歴」から未納品をリストアップする。



図4 未納品リスト

該当品目を選択し、必要事項を試薬管理システムに入力する。



図 5 受領時のデータ入力

その際、試薬に添付のラベルが試薬マスタの参照値と整合性が取れているかを確認し、試薬管理用の「個別シート」を作成する。「個別シート」にはロット番号、保管場所、保存条件、有効期限等の情報が入力される。入荷した試薬が毒劇法に該当する場合は、当所の毒物等取扱規程に定められた受払簿（図6）が印字され、以降紙ベースで使用状況を管理する。したがって、毒劇物は、入荷時と使用済み時にのみ試薬管理システムに記録される。

劇物 受払簿							
品名	製造者等の名称	ロット番号	容器の種類及び容量				
水酸化ナトリウム			ビン	500 g			
保管の状況/用途		保管場所	取扱部門				
常温		本館3階					
特殊, GPR		細菌検査室	0				
年/月/日	摘要	受入数量	払出数量	現在残高	取扱者印	確認者印	備考
2019/06/25	<input type="checkbox"/> 購入 <input type="checkbox"/> 払出 <input type="checkbox"/> 点検 <input type="checkbox"/> その他()	1					
/ /	<input type="checkbox"/> 購入 <input type="checkbox"/> 払出 <input type="checkbox"/> 点検 <input type="checkbox"/> その他()						

図 6 毒劇物受払簿

(3) 試薬マスタの管理

法律で定められた物質名と一般名は、異なることが多く、同じ成分でも法律により名称が異なるケースもある。消防法では具体的な物質名は明記されない事が多く、性状による危険性で分類されている（図7）。

対象物が混合物・廃液等となると更に判定に苦慮することになる^{5)~9)}。実際 SDS 記載の消防法の危険物分類が、同一試薬でもメーカーにより異なるケースも見られた。そのため、部門が独自に法規制の内容を判断して試薬マスタを作成すると、同一試薬で部門により異なる扱いになる恐れが生じた。そこで、保守管理者が各部門の作成した試薬マスタを合体させ、試薬の取り扱いに整合

性があるか確認した。

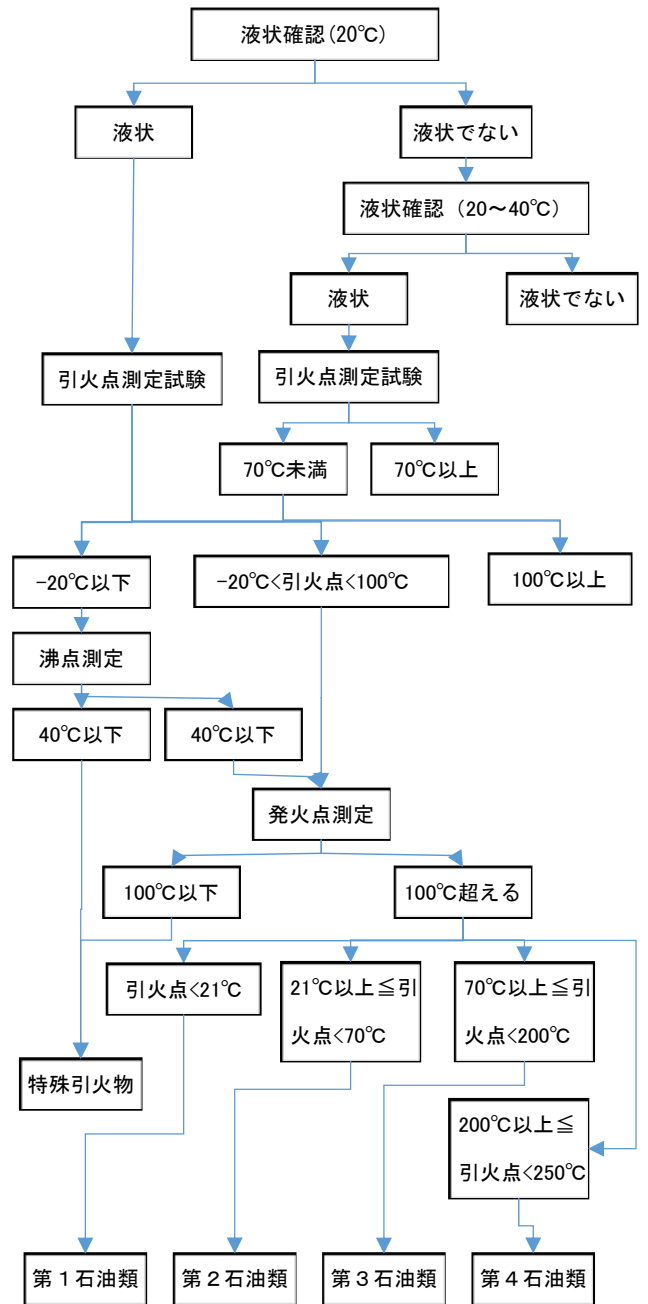


図 7 第4類危険物の判定表

しかし、膨大な種類の試薬について、多くの法規制を確認していく作業は、大変な労力を費やすことになった。

そこで、試薬マスタの元となる一覧表を作成し、試薬と法規制の関係を整理し、この元データと試薬マスタの照合をすることで、一元管理が実現できる方法を検討した。この元データを「法規と試薬」と称し、保守管理者が作成した。

(4) 「法規と試薬」の作成

「法規と試薬」のデータは、労働安全衛生法対象物質の SDS (安全データシート) の情報を載せた文書¹⁰⁾ 及びネット検索により、法令・通達に使用される化合物名、一般に用いられる名称、CAS 登録番号 (以下「CAS RN®」という。)、濃度・物質の状態による各法令の適合条件についてエクセルを用いて一覧表を作成した。

参考にしたホームページは、下記のとおりである。

- ・ 総務省消防庁
<https://www.fdma.go.jp/laws/tutatsu/2019/>
- ・ 危険物技術保安協会 <http://www.khk-syoubou.or.jp/>
- ・ 京都市消防局予防部予防課
<https://www.city.kyoto.lg.jp/shobo/soshiki/25-22-1-0-0.html>
- ・ 一般社団法人 日本試薬協会 <https://www.j-shiyaku.or.jp>
- ・ 高圧ガス保安協会
https://www.khk.or.jp/public_information/legal_trends/h_no_r01.html
- ・ 危険物保安技術協会 <http://www.khk-syoubou.or.jp/>
- ・ 毒物及び劇物取締法に関する通知等ホームページ
<https://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/doku/tuuti.html>
- ・ 薬物関連の通知集
https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/iyakuhin/yakubuturanyou/kanren-tuchi/index.html
- ・ 大阪大学環境安全管理センター
<http://www.epc.osaka-u.ac.jp/yellow/Chemicals&Laws.htm>
- ・ 有害物質を含有する家庭用品に関する法律に関する法令・通知等ホームページ
<http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/katei/hourei.html>
- ・ 安全衛生情報センター
<https://www.jaish.gr.jp/information/horei.html>
- ・ 経済産業省
https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/index.html

- ・ 化学物質データベース Webkis-Plus

<https://www.nies.go.jp/kisplus/>

- ・ 独立行政法人製品評価基盤機構 (nite)

<https://www.nite.go.jp/chem/prtr/law.html>

- ・ 内閣官房国民保護ポータルサイト

<http://www.kokuminhogo.go.jp/gaivou/kokuminhogoho.html>

(5) 試薬マスタと「法規と試薬」の照合

「法規と試薬」の一般名または CAS RN®で試薬マスタのデータとの照合を行った。CAS RN®は、同一化合物に複数の CAS RN®が設定されているケースがある。また、一般名は、複数の異性体を含む総称として用いられるケースがあり¹¹⁾、各々の異性体及び総称にそれぞれ CAS RN®が設定されている場合がある。特殊な試薬になると CAS RN®が設定されていない化合物もある。エクセル関数で照合が上手く行くように、CAS RN®および一般名に任意な記号・文字を使用した。

「法規と試薬」と試薬マスタの照合は、エクセルのオートフィルタ機能と MATCH 関数を組み合わせて半自動化した。

しかし、MATCH 関数は、文字の前後に空白等があると画面上は同じでも完全一致しないため、法規制対象外と処理してしまうケースが生じた。

そこで、照合前に試薬マスタの CAS RN®または一般名を TRIM 関数 (文字列前後のスペースを削除)、SUBSTITUTE 関数 (すべてのスペースを削除する) 及び CLEAN 関数 (改行の除去等) を用いて空白を取り除いた。

しかし、処理後のデータを値貼り付けで別セルに貼り付けると文字数により文末に半角の空白が新たに生じる場合があった。

最終的には不一致データを抽出し、個別に目視で照合した。また空白以外にも紛らわしい文字として、ハイフン、マイナス、ダッシュ、罫線素変、長音符等があった。

「法規と試薬」のデータ量は、極力抑制した結果 1 つの成分を 1 行にまとめたシート 13500 行となった。

一般名または CAS RN®だけでは、法的規制の適応の

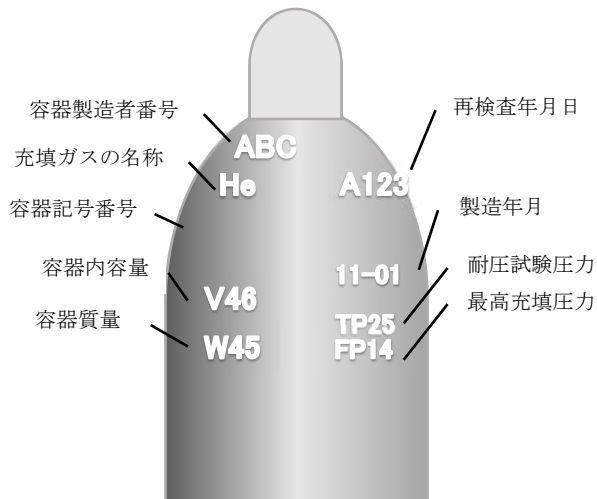


図 9 高圧ガスボンベの表示例

そして、貯蔵所内のボンベ及び装置に接続されたボンベのうち可燃性ガス等は、シリンダーキャビネットに、不活性ガスはボンベスタンドに設置した。

ボンベ庫についても、府市共有となるため、保管スペースが決められ、発注・空ボンベの回収日程を業者と調整する必要がある。

そこで、ボンベ管理簿は別途作成した。ボンベ管理簿には、容器記号番号(図8)を記載しボンベ毎に出入りを管理した。

(10) 試薬管頼システムの職員研修

試薬の発注等は、すべての職員が係わる事項であり、エクセルに不慣れな者も含めて入力方法等に習熟してもらう必要があったため、少人数のグループ研修を複数回実施した。

4 まとめ

試薬管理システムの導入と課題克服の経過を振り返った。

移設前に移設品の総量を減らす目的で汚染の恐れのある開封済み試薬、過去1年間使用実績のない試薬等の整理を行った。

次いで、移設前の物量把握、試薬個別の保管条件及び毒劇物の管理等を行うために試薬管理システムに入力済み試薬のデータを基に移設試薬の全数把握を行った。

移設後には、試薬管理システムの保管場所の設定を更新し、再度照合作業を行いながら格納・整理することで

スムーズな移設が実施できた。

試薬管理システムの維持管理には、法規制更新のチェック、試薬の実数把握、使用者の要望把握とマイナーチェンジ等絶えず手を加えていく必要があり、特に各部門の利用者代表の方々と保守管理者の密接な協力が今後とも必要である。

5 文献

- 1) 山口佳宏, 大学の薬品管理における薬品管理システムの有用性 p51-59, Vol. 2 No. 1(2011)環境と安全
- 2) 川上貴教, 澤村正也他, 化学物質管理システム運用に関する課題整理と管理システム診断マップの開発 p175-185, Vol. 7 No. 3(2016) 環境と安全
- 3) 大学等環境安全協議会
<http://www.daikankyo.org/index.html>
- 4) 藤井邦彦, 大学等の化学物質管理システムにおけるデータベースの保守と改善点の実態調査 p237-246, Vol. 4 No. 3(2013)環境と安全
- 5) 平成元年7月4日 消防危第64号 危険物規制課長通知
- 6) 平成2年5月22日 消防危第57号 危険物規制課長通知
- 7) 平成14年2月26日 消防危第29号 消防庁危険物保安室長
- 8) 長谷川和俊, 危険物第4類試験法, p227-232, Vol. 27 No. 4(1988) 安全工学
- 9) 危険物保安技術協会, 危険物関係用語の解説(第15回), p59-64, No. 135(2011.1), Safety & Tomorrow
- 10) 労働安全衛生法 MSDS 対象物質全データ(改定第2版) 化学工業日報社
- 11) 化学情報協会, CAS RN®正しく活用するためには? p49, www.jaici.or.jp
- 12) 白田憲夫, メチルアミン類, p921-922, 第46巻第9号(1988), 有機合成化学
- 13) 増田昭三, 高圧ガス容器の取扱い方, p43-48, 第34巻第1号(1976)
- 14) 上村信行, 大学における高圧ガスボンベ管理システムに関する課題と考察, p9-16, Vol. 32(2016) 総合保

健科学

- 15) 百瀬英毅, 教育研究における高圧ガスの法律と安全, p159-167, Vol. 5 No. 3 (2014) 環境と安全

京都市内における家庭用品中のホルムアルデヒド検査結果

(平成 21 年度～令和元年度)

生活衛生部門

Analytical Results of Formaldehyde in Controlled Household Products in Kyoto City

(April 2009 to March 2020)

Division of Food and Environment Hygiene

Abstract

平成 21 年度～令和元年度における京都市のホルムアルデヒドに関する試験検査結果について見ると、違反は平成 21 年度に乳幼児用外衣 1 製品、10 年後の令和元年度に乳幼児用 3 製品（下着 2 件、寝具 1 件）あった。また、試買検査では基準値を超過していたが収去検査では検出されず最終的に違反と判定されなかった「違反疑い」事例は、平成 21 年度に乳幼児用外衣 1 製品及び乳幼児用中衣 1 製品、平成 22 年度に乳幼児用おしめ 1 製品、平成 28 年度に乳幼児用中衣 1 製品の 4 例あった。一方、基準値以下のホルムアルデヒドを検出した事例は乳幼児用繊維製品 5,822 製品中 701 製品、子ども・大人用繊維製品 366 製品中 20 製品であった。

Key Words

ホルムアルデヒド formaldehyde, 家庭用品 household products, 繊維製品 textile products

1 はじめに

当所では「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」(以下「家庭用品規制法」)に基づき、ホルムアルデヒドをはじめとする規制対象の有害物質を対象に試買検査を行っている。平成 13 年度～平成 20 年度までに当部門で行ったホルムアルデヒド試買検査について、京都市内における家庭用品中のホルムアルデヒド検査結果(平成 13 年度～平成 20 年度)¹⁾として報告している。

今回、平成 21 年度～令和元年度に行ったホルムアルデヒド試買検査の結果について今後の監視指導方針の一つの指標とするため取りまとめたので報告する。

2 方法

ホルムアルデヒドの試料量は公定法²⁾に従って、出生後 24 ヶ月以内の乳幼児用の繊維製品(以下、「乳幼児用」とする。)は 2.5g、出生後 24 ヶ月以内の乳幼児用のものを除く繊維製品(以下、「子ども・大人用」とする。)は 1.0g を採取した。それぞれ 100ml の蒸留水で 40℃、1 時間抽出し、ガラスろ過器で温時ろ過して試験溶液とした。試験溶液の一部を採取しアセチルアセトン試薬で発色させ、吸光度差(A-A₀)をマイクロプレートリーダー又は分光光度計を用い検出波長 412～415nm で測定した(アセ

チルアセトン法)。さらに、吸光度差(A-A₀)が 0.05 を超えた場合又はホルムアルデヒドの溶出量が 16 μg/g を超えた場合はジメドン法又は高速液体クロマトグラフ法のいずれかの試験により確認試験を行った。

試験の結果、「乳幼児用」は吸光度差(A-A₀)が 0.05 以下又はホルムアルデヒド溶出量として 16 μg/g 以下、「子ども・大人用」はホルムアルデヒド溶出量として 75 μg/g 以下と基準が定められている。

2.1 測定機器

2.1.1 アセチルアセトン法

- ・マイクロプレートリーダー TECAN 製サンライズレインボー RC-R
- ・分光光度計 島津製作所製 UV-1600

2.1.2 ジメドン法

- ・分光光度計 島津製作所製 UV-1600

2.1.3 HPLC/PDA

2.1.3.1 装置

- ・島津製作所製高速液体クロマトグラフ

装置詳細及び測定条件は表 1 及び表 2 のとおり。

表 1 HPLC/PDA 装置

ポンプ	LC-20AT
デガッサー	GU-20A3R
オートサンプラー	SIL-20AC
制御装置	CBM-20A
カラムオープン	CTO-20A
紫外可視分光光度計	SPD-M20A

表 2 HPLC/PDA 条件

カラム	関東化学社製 Mightysil RP-18 GP 150-4.6 (5 μ m)
カラム温度	35℃
移動相	アセトニトリル:水 (20:80)
流速	1mL/min
検出波長	413 nm
注入量	50 μ L

3 結果及び考察

3.1.1 平成 21 年度～令和元年度の試買について

表 3 に平成 22 年度から 26 年度（前期）と平成 27 年度から令和元年度（後期）に分け、乳幼児用製品の種別別製造国検体数を示した。中国製が前期 79%，後期 71% を占めており日本製は前期後期とも 18% 程度であった。また、後期にバングラデシュ製が 0.3% から 5.6% に、カンボジア製が 0% から 2.4% に増加していた。

さらに、ホルムアルデヒドの汚染原因の一つである移染防止につながると考えられる製品の包装の有無を計上したところ、乳幼児用製品のうち「包装有り」は全体の約 5 割から 7 割程度であった。表 4 は乳幼児用製品について検体種類別の「包装有り」検体を開封禁止表示の有無で分けたものである。

3.1.2 ホルムアルデヒドの基準超過事例について

表 5 にアセチルアセトン法による基準違反事例の結果を示した。基準違反の判定方法については厚生省通知「家庭用品規制に係る監視指導について」³⁾に従い、初回違反品は試験結果が基準値を超過した場合には、同一製品の「基準違反のおそれ有り」と判定する（違反疑い）。その後複数店舗から同一製品の収去試験を行い、基準値を超過した時その結果により、基準超過事例と判定した。

図 1 に HPLC/PDA による基準違反事例の確認検査結果の一例を示す。標準溶液、試料溶液共に 6 分付近にピークが検出され、図 2 のとおりピークのスペクトル形状も

同じであることから、検出されたピークはホルムアルデヒドに由来するアセチルアセトン誘導体（ホルムアルデヒドとアセチルアセトンの反応物）であることが確認できた。

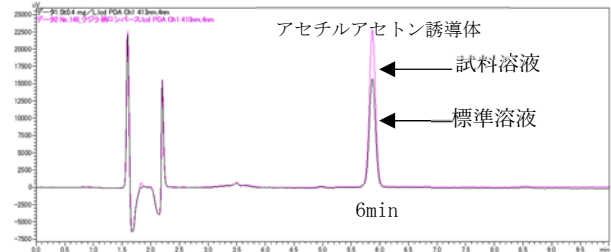


図 1 HPLC/PDA 確認試験

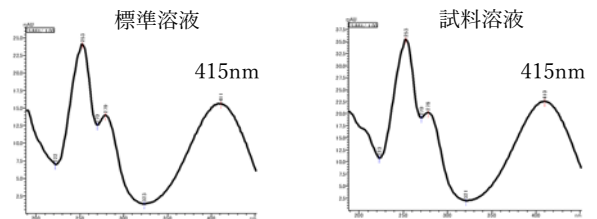


図 2 波長 190～450nm におけるアセチルアセトン誘導体吸収スペクトル

図 3 に、ジメドン法による基準違反事例の確認検査結果の一例を示す。ジメドン添加した検液及び添加していない検液の吸収スペクトルを重ね書きした。ジメドン添加によりアセチルアセトン誘導体の吸収極大波長 412～415nm におけるピークの消失が確認できたことから検出されたピークはホルムアルデヒドに由来していることが確認できた。

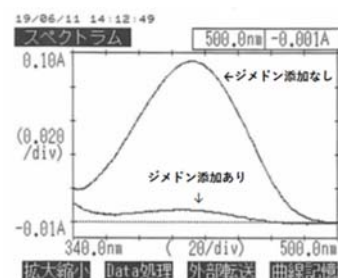


図 3 波長 340～500nm におけるアセチルアセトン誘導体吸収スペクトル

平成 21 年度～令和元年度に基準超過事例となったのは平成 21 年度に収去した中国製の乳幼児用外衣（浴衣）1 製品、令和元年度に試買した中国製の乳幼児用下着（袖なしロンパース）2 製品及び中国製の乳幼児用寝具（丸座布団）1 製品の 4 例であった。平成 21 年度の乳幼児用

外衣(浴衣)は、他県の試買検査で基準超過となり製造元が本市であったため検査を実施した。本市の検査においても基準を超えるホルムアルデヒドが検出された。

令和元年度に違反となった3検体(事例A, B, C)についてはすべて市内の同一専門店で試買したものであり、同店で購入した他の試買品はすべて基準内であった。ただし、事例A及びBについては収去品が試買品と同一製品ではなく、サイズ違いのものしか入手できなかった。また、事例A, B, Cは包装品であり開封禁止表示があった。包装状態はA, B, Cすべて合成樹脂製袋入りであったが、開口部はA, Bがレール式、Cのみシール状であった。また、A, Bについては合成樹脂製袋内に製品と共に台紙となるボール紙が同封されていた。名古屋市の調査⁴⁾によると検体と同封されている台紙からホルムアルデヒドが検体に移染することが報告されている。そこでA, Bと同封されていた台紙及びCの中綿の検査を行った。結果は表6のとおり、事例Aの試買品に同封されていた台紙を除くすべての台紙等からホルムアルデヒドが検出されたが、同封されていた衣類の検出値を超える台紙はなかった。

3.1.3 ホルムアルデヒド「基準違反疑い」事例

表7は、試買検査では基準値を超過していたが、収去検査ではホルムアルデヒドは検出されず最終的に違反と判定されなかった事例を示したものである。平成21年度に乳幼児用外衣1製品及び乳幼児用中衣1製品、平成22年度に乳幼児用おしめ1製品、平成28年度に乳幼児用中衣1製品の4例あった。これらの事例には2つのケースがある。

(ア) 平成21年度の乳幼児用中衣及び28年度の乳幼児用中衣のケースでは、試買品と収去品は同一製品であるが、サイズの異なるものしか入手できなかった事例である。試買品と収去品は異なる時期に入手するため、同一の製品を収去できない場合がある。収去検査ではホルムアルデヒドは検出されないため、ホルムアルデヒドの基準違反の総合的な判定ができず今後課題の残るケースである。

(イ) 平成21年度の乳幼児用外衣及び平成22年度の乳幼児用おしめのケースでは、試買品と収去品は同一製

品であったが、収去検査ではホルムアルデヒドは検出されなかった事例である。同一製品でもホルムアルデヒド含有量にバラツキがあるケースであると推定される。

3.1.4 基準内であるが、ホルムアルデヒドを認めた製品

規制対象家庭用品におけるホルムアルデヒド検出の実態を把握するため⁵⁾基準内であるがホルムアルデヒドを認めた試料数や検出量等を表8に示した。定量限界は吸光度差0.01以上とし、かつ基準値を超えない範囲、すなわち溶出量として換算すると「乳幼児用」製品では3~16 μ g/g、「子ども・大人用」製品では8~75 μ g/gの範囲でホルムアルデヒドを認めた試料となる。

乳幼児用製品5,822製品中701製品から3~15 μ g/gのホルムアルデヒドを認めた。このうち基準値16 μ g/gに近い12~15 μ g/gを認めた6製品は乳幼児用よだれ掛け1製品、乳幼児用下着2製品、乳幼児用中衣2製品、乳幼児用帽子1製品であった。

検査数に対する検出率を品目別にみると検出率が高い順に、乳幼児用中衣19.2%、乳幼児用寝衣16.2%、乳幼児用よだれかけ15.7%であった。経年別にみると平成21年度から平成25年度までは検出率が約10%~30%の間で推移し、平成26年度以降は10%未満と低くなっていた。

子ども・大人用製品366製品中20製品から8~17 μ g/gのホルムアルデヒドを認めた。検査数に対する検出率を品目別にみると検出率が高い順に下着6.1%、寝衣5.6%、くつ下3.9%であった。手袋で検出されたものはなかったがこれは試買数が少ないためと考えられる。

4 まとめ

当部門で行った「家庭用品規制法」に基づくホルムアルデヒド試験検査結果のうち、平成21年度~令和元年度についてまとめた。この間の違反は4製品、平成21年度の乳幼児用外衣(公定法における吸光度差0.30、溶出量として91 μ g/g)、令和元年度の乳幼児用下着2製品(公定法における吸光度差0.12, 0.16、溶出量として36 μ g/g, 49 μ g/g)及び乳幼児用寝具(公定法における吸光度差0.09、溶出量として28 μ g/g)であった。

令和元年度の違反事例では、製品は同一専門店で販売されていたものの製造元は異なる都道府県であった。関

係自治体の調査により製品は輸入前に自主検査を行い合格していたことなどから、自主検査実施後に何らかの原因で汚染があったと考えられる。今回の違反品で実施した製品と同封されていた台紙等の検査では3製品中2製品から乳幼児用製品の基準値を超えるホルムアルデヒドが検出され、残り1製品と同封されていた台紙からも基準値である吸光度差0.05に近い0.04のホルムアルデヒドが検出された。しかし、台紙等から製品に移染したのか又はその逆に製品から台紙等に移染したのかを検出濃度から推定するのは困難であった。

また、試買検査では基準値を超過していたが収去検査ではホルムアルデヒドは検出されず、最終的に違反と判定されなかった事例は4例あった。これは同一製品でもホルムアルデヒド含有量にバラツキがある、又は試買品と同一製品ではあるが、サイズの異なるものしか収去できず、違反かどうか総合的な判断ができなかったためと考えられる。

一方、基準内ではあるがホルムアルデヒドを認めた試料の状況は次のとおりである。乳幼児用繊維製品 5,822製品中701製品から3~15 $\mu\text{g/g}$ 、子ども・大人用繊維製品 366製品中20製品から8~17 $\mu\text{g/g}$ のホルムアルデヒドを認めた。これらのうち、乳幼児用繊維製品で基準に近い値を認めたものが6製品あったが、これら以外はいずれも3~11 $\mu\text{g/g}$ と低い値であった。

これらの結果及び全国的に本試験の違反が毎年報告されていること等から、今後も違反製品が出る可能性を否定できない。よって、本試験の違反についてのみならず基準内ではあるがホルムアルデヒドを認める試料についてその動向を集計することは、規制対象家庭用品におけるホルムアルデヒド検出の実態を把握するうえでも有意義であり、今後も継続する必要があると考える

- 1) 京都市内における家庭用品中のホルムアルデヒド検査結果について、京都市衛公研年報, 135-137 (2009)
- 2) 家庭用品安全対策研究会編: 家庭用品規制関係実務便覧, 2057-2065, 第一法規出版
- 3) 家庭用品安全対策研究会編: 家庭用品規制関係実務便覧, 912-915, 第一法規出版
- 4) 岩間雅彦, 他: 繊維製品に同封のボール紙等によるホルムアルデヒド移染, 名古屋市衛研報, 48, 1-6 (2002)
- 5) 塩田寛子, 他: 東京都における規制対象家庭用品の「ホルムアルデヒド」試験検査結果について (平成21年度から平成26年度), 東京健安研七年報, 66, 125-129 (2015)

表 3 乳幼児用製品の種類別製造国検体数

(平成22年度から26年度)

	おしめ	おしめカバー	よだれ掛け	下着	寝衣	手袋	くつ下	中衣	外衣	帽子	寝具	小計
日本	102	106	27	94	3	12	49	35	21	12	59	520
中国	12	6	162	183	242	54	128	478	691	155	81	2192
インド								2	5			7
インドネシア								1				1
スリランカ									1			1
トルコ			1									1
バングラディッシュ								7	2			9
フィリピン												0
ベトナム									3	1		4
モロッコ								2				2
記載無し	1		1	2			1	1	1	2		9
カンボジア												0
ミャンマー								2	5			7
台湾												0
タイ								2	1	2		5
小計	115	112	191	279	245	66	178	530	730	172	140	2758

※平成21年度のデータ欠落

(平成27年度から令和元年度)

	おしめ	おしめカバー	よだれ掛け	下着	寝衣	手袋	くつ下	中衣	外衣	帽子	寝具	小計
日本	68	49	36	88	11	12	39	48	39	26	50	466
中国	5	1	131	184	228	31	113	410	435	160	83	1781
インド												0
インドネシア									1	11		12
スリランカ										3		3
トルコ												0
バングラディッシュ				1	1	1		58	81			142
フィリピン				1			8		1			10
ベトナム								14	6			20
モロッコ												0
記載無し	3											3
カンボジア				6	12			18	22	2		60
ミャンマー				1				6	17			24
台湾							5					5
タイ												0
小計	76	50	167	281	252	44	165	554	602	202	133	2526

表 4 乳幼児用製品の種類別包装品検体数及び開封禁止表示の有無

検体の種類	開封禁止表示あり/包装品検体数/全検体数									
	平成22		平成23		平成24		平成25		平成26	
	7 / 17 / 17	22 / 27 / 27	13 / 23 / 23	20 / 30 / 30	11 / 18 / 18					
おしめ	7 / 17 / 17	22 / 27 / 27	13 / 23 / 23	20 / 30 / 30	11 / 18 / 18					
おしめカバー	25 / 26 / 26	17 / 22 / 22	11 / 17 / 18	17 / 28 / 28	9 / 18 / 18					
よだれ掛け	22 / 35 / 36	21 / 33 / 35	15 / 29 / 35	31 / 36 / 39	29 / 45 / 46					
下着	44 / 52 / 52	56 / 68 / 69	29 / 54 / 54	45 / 48 / 48	39 / 56 / 56					
寝衣	25 / 33 / 37	30 / 39 / 42	18 / 30 / 55	13 / 27 / 49	18 / 28 / 62					
手袋	5 / 11 / 12	14 / 22 / 22	7 / 11 / 11	4 / 12 / 12	5 / 9 / 9					
くつ下	9 / 29 / 33	26 / 34 / 35	18 / 35 / 35	23 / 35 / 35	36 / 40 / 40					
中衣	3 / 8 / 52	5 / 29 / 73	3 / 14 / 115	1 / 47 / 149	1 / 32 / 141					
外衣	24 / 42 / 129	39 / 48 / 172	7 / 16 / 164	0 / 3 / 140	1 / 1 / 125					
帽子	5 / 10 / 27	12 / 32 / 43	19 / 27 / 33	18 / 22 / 27	6 / 8 / 42					
寝具	8 / 39 / 40	22 / 40 / 40	5 / 10 / 10	7 / 16 / 22	10 / 28 / 28					
小計	177 / 302 / 461	264 / 394 / 580	145 / 266 / 553	179 / 304 / 579	165 / 283 / 585					

※平成21年度のデータ欠落

検体の種類	開封禁止表示あり/包装品検体数/全検体数					
	平成27		平成28		令和元	
	10 / 20 / 20	5 / 18 / 18	11 / 19 / 19	6 / 13 / 13	2 / 6 / 6	
おしめ	10 / 20 / 20	5 / 18 / 18	11 / 19 / 19	6 / 13 / 13	2 / 6 / 6	
おしめカバー	5 / 20 / 20	7 / 16 / 16	3 / 7 / 7	0 / 2 / 2	2 / 5 / 5	
よだれ掛け	32 / 36 / 36	7 / 46 / 46	11 / 30 / 30	9 / 33 / 34	8 / 19 / 21	
下着	47 / 58 / 58	51 / 66 / 66	53 / 56 / 56	42 / 48 / 48	47 / 50 / 53	
寝衣	30 / 37 / 66	17 / 28 / 49	21 / 21 / 36	19 / 20 / 49	25 / 25 / 52	
手袋	6 / 9 / 9	4 / 10 / 10	10 / 13 / 13	4 / 8 / 8	4 / 4 / 4	
くつ下	14 / 27 / 30	21 / 33 / 36	26 / 31 / 36	19 / 27 / 35	16 / 28 / 28	
中衣	41 / 80 / 123	34 / 66 / 107	36 / 64 / 138	51 / 84 / 106	9 / 59 / 81	
外衣	0 / 0 / 114	0 / 26 / 133	0 / 10 / 118	21 / 36 / 161	12 / 22 / 86	
帽子	26 / 34 / 35	16 / 18 / 24	15 / 28 / 48	24 / 28 / 41	12 / 21 / 43	
寝具	9 / 23 / 23	6 / 21 / 21	8 / 29 / 30	8 / 28 / 28	13 / 31 / 31	
小計	220 / 344 / 534	168 / 348 / 526	194 / 308 / 531	203 / 327 / 525	150 / 270 / 410	

表 5 ホルムアルデヒド基準違反事例（平成 21 年度から令和元年度）

年度	区分	種類	吸光度差(A-Ao)		基準値	製造国
			試買検査	収去検査		
平成 21		乳幼児用 外衣	—	0.30		中国
令和 元	事例A	乳幼児用 下着	0.06	0.12*	0.05	中国
	事例B	乳幼児用 下着	0.10	0.16*		中国
	事例C	乳幼児用 寝具	ストライプ地:0.09 灰色無地:0.08	ストライプ地:0.08 灰色無地:0.07		中国

*収去品は試買品と同柄のサイズ違い

表 6 違反事例製品と同封されていた台紙等のアセチルアセトン法の結果（令和元年度）

事例	区分	色	吸光度差(A-Ao)	
			試買検査	収去検査
1	A	ボール紙 白/グレー	0.04	0.08*
2	B	ボール紙 白/グレー	0.10	0.06*
3	C	中綿 白	0.09	0.07

*事例A及びBの収去品と同柄のサイズ違い

表 7 ホルムアルデヒド「基準違反疑い」事例（平成 21 年度から令和元年度）

年度 (平成)	区分	種類	吸光度差(A-Ao)		基準値	製造国
			試買検査	収去検査		
21	乳幼児用	外衣	無地部分:ND ボーダー部分:0.06	無地部分:ND ボーダー部分:ND		中国
21	乳幼児用	中衣	0.06	ND*	0.05	中国
22	乳幼児用	おしめ	0.06	ND		中国
28	乳幼児用	中衣	0.09	ND*		バングラデシュ

*収去品は試買品と同柄のサイズ違い

表 8-1 基準内のホルムアルデヒドを認めた試料数及び検出量

品目	年度	平成 21 ^年	平成 22 ^年	平成 23	平成 24	平成 25	平成 26	小計 (21~26)
乳幼児用 繊維製品 (生後24 カ月以内 のもの)	おしめ	1 * / 11 ** (3) ***	1 / 17 (3)	0 / 27	0 / 23	2 / 30 (3~4)	0 / 18	4 / 108
	おしめカバー	4 / 11 (3~5)	2 / 26 (5~6)	0 / 22	1 / 18 (3)	0 / 28	0 / 18	7 / 105
	よだれ掛け	15 / 45 (3~6)	5 / 36 (3~4)	7 / 35 (3~8)	10 / 35 (3~6)	6 / 39 (3~5)	1 / 46 (7)	44 / 190
	下着	16 / 65 (3~6)	0 / 52	8 / 69 (3~9)	16 / 54 (3~11)	1 / 48 (8)	3 / 56 (3~12)	44 / 288
	寝衣	19 / 47 (3~11)	3 / 37 (3~4)	11 / 42 (3~7)	11 / 55 (3~4)	10 / 49 (3~8)	10 / 62 (3~11)	64 / 230
	手袋	4 / 23 (3~10)	2 / 12 (3)	3 / 22 (3~4)	1 / 11 (3)	3 / 12 (3)	0 / 9	13 / 80
	くつ下	5 / 35 (3~5)	4 / 33 (3~4)	4 / 35 (3~4)	1 / 35 (6)	0 / 35	1 / 40 (3)	15 / 173
	中衣	41 / 75 (3~11)	3 / 52 (3)	14 / 73 (3~6)	22 / 115 (3~13)	44 / 149 (3~14)	19 / 141 (3~8)	143 / 464
	外衣	55 / 181 (3~7)	5 / 129 (3~6)	28 / 172 (3~10)	44 / 164 (3~10)	18 / 140 (3~4)	8 / 125 (3~10)	158 / 786
	帽子	10 / 35 (3~5)	3 / 27 (3~4)	10 / 43 (3~6)	2 / 33 (3)	0 / 27	4 / 42 (3)	29 / 165
	寝具	2 / 10 (3~4)	1 / 40 (4)	11 / 40 (3~8)	0 / 10	2 / 22 (3)	3 / 28 (3~5)	19 / 122
	たび	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
小計	172 / 538	29 / 461	96 / 580	108 / 553	86 / 579	49 / 585	540 / 3296	
(生後24 カ月の 子ども・ 大人用 繊維製品 を除く)	下着	6 / 41 (11~17)	0 / 87	4 / 7 (8~11)	1 / 21 (11)	0 / 8	0 / 9	11 / 173
	寝衣	4 / 12 (8~12)	0 / 18	1 / 9 (9)	0 / 11	0 / 8	0 / 6	5 / 64
	手袋	0 / 0	0 / 2	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 2
	くつ下	2 / 10 (11~13)	0 / 33	0 / 4	1 / 15 (13)	0 / 5	0 / 0	3 / 67
	たび	0 / 2	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 2
	小計	12 / 65	0 / 140	5 / 20	2 / 47	0 / 21	0 / 15	19 / 308

* :ホルムアルデヒドを認めた試料数

** :検査試料数

*** : ()内は検出量(μg/g)

注) 欠落データあり

表 8-2 基準内のホルムアルデヒドを認めた試料数及び検出量

品目	年度	平成 27	平成 28	平成 29	平成 30	令和 元	小計 (26~元)	合計 (21~元)
乳幼児用 繊維製品 (生後24 か月以内 のもの)	おしめ	0 * / 20 **	0 / 18	0 / 19	0 / 13	0 / 6	0 / 76	4 / 184
	おしめカバー	0 / 20	0 / 16	0 / 7	0 / 2	0 / 5	0 / 50	7 / 155
	よだれ掛け	7 / 36 (3~5) ***	4 / 46 (3~12)	0 / 30	1 / 34 (4)	0 / 21	12 / 167	56 / 357
	下着	3 / 58 (3~4)	7 / 66 (3~5)	7 / 56 (3~14)	1 / 48 (3)	15 / 53 (3~10)	33 / 281	77 / 569
	寝衣	0 / 66	4 / 49 (3~4)	2 / 36 (3)	2 / 49 (4~6)	6 / 52 (3~4)	14 / 252	78 / 482
	手袋	0 / 9	0 / 10	0 / 13	0 / 8	0 / 4	0 / 44	13 / 124
	くつ下	0 / 30	1 / 36 (5)	0 / 36	0 / 35	0 / 28	1 / 165	16 / 338
	中衣	18 / 123 (3~7)	14 / 107 (3~12)	9 / 138 (3~7)	6 / 106 (3~7)	6 / 81 (3~8)	53 / 555	196 / 1019
	外衣	6 / 114 (3~6)	4 / 133 (4~6)	7 / 118 (3~8)	11 / 161 (3~7)	7 / 86 (3~11)	35 / 612	193 / 1398
	帽子	0 / 35	1 / 24 (15)	2 / 48 (3~5)	0 / 41	1 / 43 (3)	4 / 191	33 / 356
	寝具	1 / 23 (3)	2 / 21 (3)	3 / 30 (3~5)	2 / 28 (3~4)	1 / 31 (3)	9 / 133	28 / 255
	たび	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
	小計	35 / 534	37 / 526	30 / 531	23 / 525	36 / 410	161 / 2526	701 / 5822
	(生後24 か月の 子ども・ 大人用 繊維製品 を除く)	下着	0 / 3	0 / 5	1 / 6 (8)	0 / 8	0 / 2	1 / 24
寝衣		0 / 3	0 / 6	0 / 2	0 / 3	0 / 11	0 / 25	5 / 89
手袋		0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 2
くつ下		0 / 0	0 / 4	0 / 1	0 / 4	0 / 0	0 / 9	3 / 76
たび		0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 2
小計		0 / 6	0 / 15	1 / 9	0 / 15	0 / 13	1 / 58	20 / 366

* :ホルムアルデヒドを認めた試料数

** :検査試料数

*** : ()内は検出量(μg/g)

QuEChERS 法と分散固相精製を用いたかんきつ類における防かび剤 8 種の一斉迅速分析法の検討

並河幹夫 藪下小雪

Validation of analytical method for eight fungicides in citrus fruits using QuEChERS method and dispersive solid-phase extraction

Mikio NAMIKAWA Koyuki YABUSHITA

Abstract

防かび剤の公定分析法である厚生労働省通知「食品中の食品添加物分析法について」¹⁾ (以下通知法という。) によるとイマザリル (IMZ), オルトフェニルフェノール (OPP), ジフェニル (DP), チアベンダゾール (TBZ) の 4 種の防かび剤を同時に抽出及び測定する方法は示されていない。今回, 添加用試料としてレモンを使用し QuEChERS 法による前処理を行いその後分散固相抽出による精製を行うことにより, アズキシストロビン (AZX), ピリメタニル (PMN), フルジオキシソニル (FLO) 及びプロピコナゾール (PRP) を加えた 8 種の防かび剤について, 濃縮操作を伴わない分析法を検討した。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 (以下ガイドラインという。) に基づき溶媒標準とマトリクス標準で添加回収試験を行ったところ, 溶媒標準で定量した OPP の真度 (回収率) が 120% を超えた以外はガイドラインの目標値を満たしていた。

Key Words

かんきつ類 citrus fruit, 防かび剤 fungicide, QuEChERS 法 QuEChERS method, 分散固相精製 dispersive solid-phase extraction, 液体クロマトグラフィー質量分析計 LCMS, ガスクロマトグラフィー質量分析計 GCMS

1 はじめに

食品添加物のうち防かび剤として指定されている化合物は, 現在 8 種類ありそれぞれに使用基準が定められている。防かび剤の検査方法として IMZ, OPP, DP 及び TBZ の 4 化合物は通知法により示されている。AZX, PMN, FLO 及び PRP については食品中に残留する農薬等に関する試験法として示されている²⁾。具体的には IMZ は HPLC-UV で, OPP, DP, TBZ は HPLC-FL で, AZX, PMN, FLO 及び PRP については個別試験法及び LC-MS による農薬等の一斉試験法で分析することとされており, これら 8 種の防かび剤を同時に分析する方法は示されていない。当部門では IMZ, OPP, DP 及び TBZ の 4 化合物を食品衛生検査指針に基づき酢酸エチルで抽出後固相抽出カラムにより精製し HPLC-UV 及び HPLC-FL で測定している。また, AZX, PMN, FLO 及び PRP については前処理法として QuEChERS 法を適用し, 精製後に試験溶液を作成し液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計 (以下 LC-MS/MS という。) で測定している。

今回, 8 種の防かび剤について QuEChERS 法により前処理を行いその後分散固相抽出により精製後, 濃縮操作を伴うことなく試験溶液とし LC-MS/MS 及びガスクロマトグラフ・タンデム型質量分析計 (以下 GC-MS/MS という。) を用いた一斉迅速分析法を検討したので報告する。

2 実験方法

(1) 試料

京都市内の小売店で購入した予め防かび剤を含有しないことを確認した国産レモンを添加回収試験用試料とした。試料については細切後フードカッターを用いてペースト

状になるよう均一化し冷凍保存した。

試験直前に解凍し均一化したものをブランク試料とした。(2) 試薬および標準品

標準品: Dr. Ehrenstorfer 社製, 富士フィルム和光純薬工業 (株) 製, 林純薬工業 (株) 製の残留農薬分析用標準品を用いた。標準原液および混合標準溶液: 標準品から TBZ はメタノールで, TBZ 以外はアセトニトリルで 1000 µg/ml 溶液を調製し, さらにアセトニトリルで希釈混合して 50 µg/ml 8 種混合標準溶液を調製した。

TBZ 測定用内部標準物質: 林純薬工業 (株) 製チアベンダゾール 13C6 (安定同位体標識化合物) を用い, メタノールで 1000 µg/ml 溶液を調製した後, アセトニトリルで希釈し, 10 µg/ml を内部標準溶液とした。

前処理に使用したアセトニトリルは関東化学 (株) 製, 無水硫酸マグネシウム, クエン酸水素二ナトリウム 1.5 水和物, クエン酸三ナトリウム 2 水和物及び塩化ナトリウムは RESTEK 社製の予め混合された Q-Sep QuEChERS Extraction Packets を用いた。

分散固相充填剤には Agilent Technologies 社製の Bond Elut QuEChERS EMR Lipid (以下 EMR Lipid という。) を使用した。

移動相には関東化学 (株) 製の LC/MS 用メタノール及び蒸留水, Fluka 社製の LC/MS 用酢酸アンモニウム, 富士フィルム和光純薬工業 (株) 製の LC/MS 用ギ酸を用いた。

メンブレンフィルターには ADVANTEC 社製 DISMIC-13HP 0.45 µm を用いた。

3 装置

(1) LC-MS/MS

表1のとおり

(2)GC-MS/MS

表1のとおり

(3)高速ホモジナイザー：IKA ジャパン(株) 製 ULTRA-TURRAX T25

(4)遠心分離機：(株)クボタ製 KUBOTA6000

4 分析条件

(1)装置及び測定条件

装置及び測定条件を表1に示す。

表1 装置及び測定条件

LC/MS/MS	
LC	(株)島津製作所製Nexera
MS	(株)島津製作所製LCMS-8030
カラム	(株)島津製作所製Shim-pack FC-ODS (150×2 mm)
カラム温度	40℃
移動相	A液 10 mM酢酸アンモニウム+0.1%ギ酸 B液 メタノール
グラジエント条件	B液: 15%→40% (1→3.5 min) →50% (6 min) →55% (8 min)→95% (17.5 min→30 min)
流速	0.2 mL/min
注入量	5 µL
イオン化法	エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法
DL温度	250℃
ネプライザーガス流量	1.5 L/min
ヒートブロック温度	400℃
GC/MS/MS	
GC	(株)島津製作所製GC2010Plus
MS	(株)島津製作所製GCMS-TQ8040
カラム	島津製作所製 SH-Rxi-5ms (30m×0.25mm I.D. df=0.25 µm)
カラム温度	90℃ (1min)→25℃/min→140℃→10℃/min→300℃ (15min)
キャリアガス	He (47.2cm/sec, 116.0kPa)
注入口温度	280℃
注入モード	スプリットレス
サンプリングタイム	1min
注入量	1 µL
イオン化法	EI
イオン源温度	230℃
インターフェース温度	250℃
ヒートブロック温度	400℃

(2)保持時間及びMRM条件

表2に各化合物の保持時間及びMRM条件を示した。

5 試験溶液の調製

試験溶液の調製は図1の操作フローチャートに従って行った。50ml 遠心管に細切試料10gを秤量し、標準溶液及び

内部標準溶液を加え 30 分間静置した後、アセトニトリル 10ml を加え高速ホモジナイザーで 1 分間かくはん抽出した。ここに無水硫酸マグネシウム 4g, 塩化ナトリウム 1g, クエン酸三ナトリウム 2 水和物 1g 及びクエン酸水素二ナトリウム 1.5 水和物 0.5 g を加え, 1 分間激しく振とうした。その後 5000 rpm で 5 分間遠心分離した。

次に超純水を 5ml 加えボルテックスミキサーでかくはんしコンディショニングを行った EMRLipid に, 遠心分離後のアセトニトリル層(上層)5 ml を正確に採取して負荷し, ボルテックスミキサーで 1 分間かくはんし 9000 rpm で 5 分間遠心分離した。

その上層を 15ml 遠心管に移し, 硫酸マグネシウム 2 g 及び塩化ナトリウム 0.5g を加え, ボルテックスミキサーで 1 分間かくはんした後, 9000 rpm で 5 分間遠心分離した。

遠心分離後の上層をメタノールで 50 倍希釈後, 0.45 µm メンブレンフィルターでろ過したものを LC-MS/MS 用試験溶液 (0.02g 試料/ml) とした。GC-MS/MS 用試験溶液は遠心分離後の上層をスピッツ管に採取し, 無水硫酸ナトリウムを少量加え軽くかくはん後, 15 分間静置したものをアセトンで 50 倍希釈後, 0.45 µm メンブレンフィルターでろ過したものを試験溶液 (0.02g 試料/ml) とした。

6 添加回収試験

調製した混合標準液を試料 1g に対して 5µg (高濃度添加), 0.5µg (低濃度添加) になるように添加した。

各濃度の防かび剤を添加した試料を試験法に従って 10 回測定し, 得られた定量値の平均値の添加濃度に対する回収率を求めた。

枝分かれ試験については実施者 1 名が同一の添加試料を 1 日 1 回 (2 併行), 5 日間実施する方法で行った。

今回行った各防かび剤の検出限界については 0.025µg/g とし, 試験溶液から得られるピークとブランク試料の試験溶液で調製した 0.5ng/ml 標準溶液から得られるピークの S/N 比が 10 以上であることを確認した (図2及び図3)。

7 定量

LC-MS/MS で測定を行う TBZ は内部標準法により AZX, IMZ, PMN, FLO 及び PRP は絶対検量線法により, GC-MS/MS で測定を行う DP 及び OPP は絶対検量線法により定量を行った。また, PRP は異性体含量値として評価した。

表2 各化合物の保持時間及びMRM条件

Pesticide	RT ² (min)	MRM trace		
		ESI	Precursor ion (m/z)	Product target ion (m/z) / Qualifier ion (m/z)
Azoxystrobin	14.0	+	404.25	372.20 / 344.20
Fhdioxonil	14.7	-	247.10	180.05 / 126.10
Imazalil	12.7	+	297.15	159.05 / 255.10
Propiconazole (I , II)	17.0	+	342.20	69.15 / 159.00
Pyrimethanil	14.9	+	200.30	107.10 / 82.10
Thiabendazole	7.2	+	202.20	175.10 / 131.15
Thiabendazole13C6	7.2	+	208.00	181.05 / 137.05

Pesticide	RT ² (min)	MRM trace		
		EI	Precursor ion (m/z)	Product target ion (m/z) / Qualifier ion (m/z)
Biphenyl	5.5	+	154.1	128.1 / 115.1
2-Phenylphenol	6.80	+	170.1	141.1 / 115.1

検量線は混合標準液をメタノール (LC-MS/MS 用) 及び 2%アセトニトリル含有アセトン (GC-MS/MS 用) で希釈し、0.5~150ng/ml の7点を調整して作成した。溶媒で希釈した溶媒標準溶液及び標準品を添加しないブランク試料溶液を作成し窒素を吹き付け溶媒を除去した後、調整した各濃度の溶媒標準液を加えたマトリクス標準溶液で定量を行った。

8 結果及び考察

図3で示すように GC-MS/MS で測定した DP 及び OPP はマトリクス効果が大きく見られたが (DP 増強, OPP 増強), LC-MS/MS で測定した AZX, IMZ, PMN, FLO 及び PRP ではマトリクス効果はあまり見られなかった。

添加回収試験の集計結果を表3に示した。今回はガイドラインに基づいて溶媒標準とマトリクス標準で真度, 併行精度及び室内精度の確認を行った。溶媒標準で定量した OPP の真度 (回収率) が 120%を超えた以外はガイドラインの目標値を満たしていた。

TBZ は絶対検量線法では他の化合物と比較すると回収率が低い傾向にありサロゲート物質 (チアベンダゾール $^{13}\text{C}_6$) を使用し内部標準法により評価を行ったところ回収率は改善した。

今回検討した一斉迅速分析法は抽出時に QuEChERS 法を採用したことや溶媒濃縮作業を無くしたことにより作業工程を簡素化することができ, 併行精度と室内精度が安定し再現性を向上させることができた。また, 当部門では残留農薬検査と並行して作業を進めることができるため, 作

業効率の向上が期待できる。

基準値を超える違反品を発見した場合, 広く流通する前に回収命令等の行政措置を講じる必要があり, 検査の正確性のもとより迅速性も要求される。さらに毎年行われる検査員の人事異動の影響を最小に抑えるため, なるべく習熟度の差が出ない試験法を導入することが必要である。

今回用いた前処理法は作業工程数が少なく作業効率に優れており, 測定機器, 器具及び試薬の準備を整えれば検体数が 10 検体以下の場合に抽出から最終検液に至るまでの作業を約 2 時間で行うことが可能であり, 上記の要件を十分に満たせるものであった。今後検討を重ねてより正確性, 迅速性, 再現性の高い検査法を目指したい。

今回の検討ではガイドラインに基づき防かび剤が使用されていない国産レモンを用いた。作物それぞれのマトリクス成分は未知数であるため, 今後防かび成分が検出されないグレープフルーツやオレンジ等できるだけ多くの作物種について個別に検討を行うことにより, 標準作業書としての導入を目指したい。

9 文献

- 1) 厚生省生活衛生局食品化学課長通知 別添「第2版 食品中の食品添加物分析法」平成 12 年 3 月 30 日付け衛化第 15 号 (薬生食基発 0628 第 1 号 令和元年 6 月 28 日改正)
- 2) 食品に残留する農薬, 試料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について.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

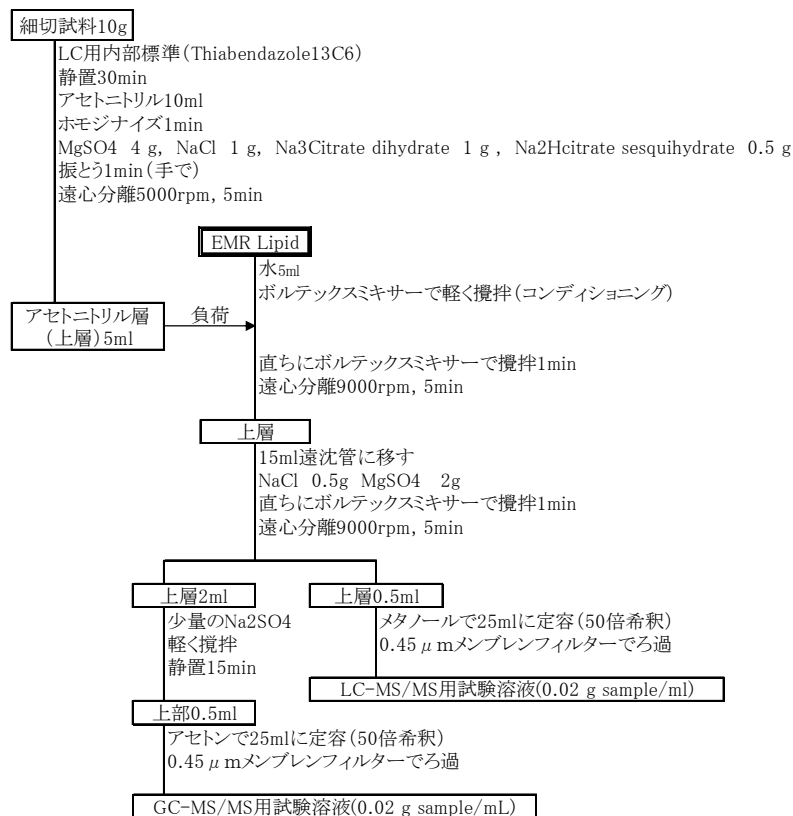


図1 操作フローチャート

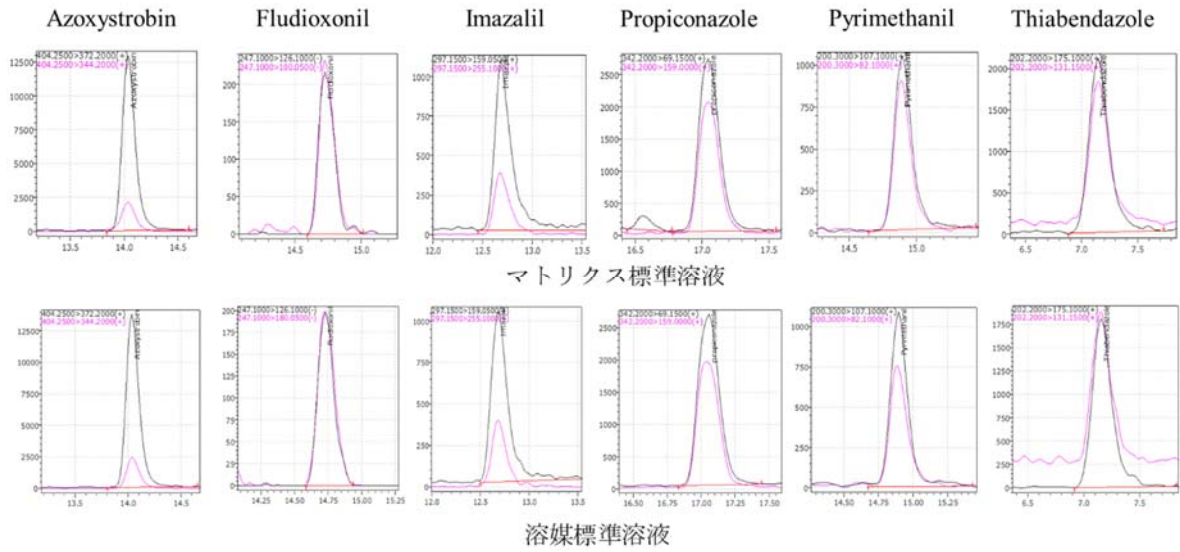


図2 検出限界相当濃度 (0.5ng/ml) のLC-MS/MS分析クロマトグラム

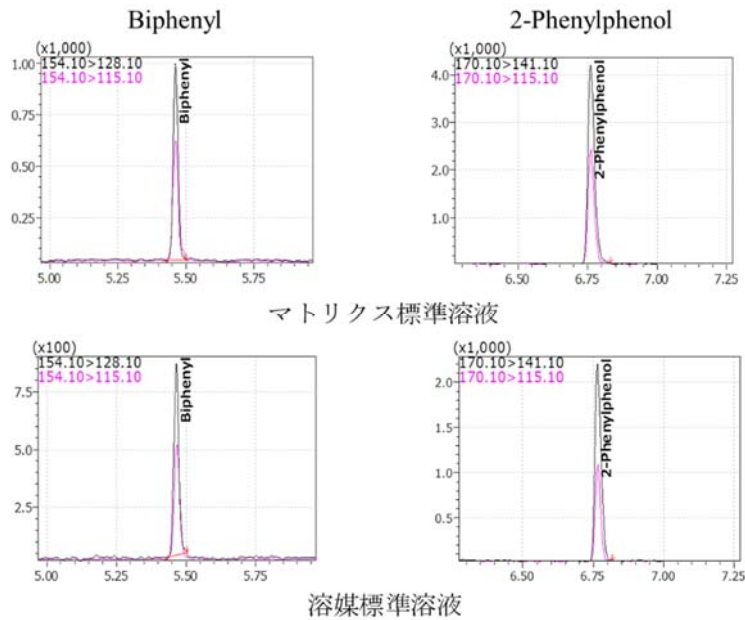


図3 検出限界相当濃度 (0.5ng/ml) のGC-MS/MS分析クロマトグラム

表3 添加回収試験の集計結果

成分名	溶媒						マトリクス					
	0.5 mg/kg			5 mg/kg			0.5 mg/kg			5 mg/kg		
	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
Azoxystrobin	104.6	0.3	4.0	105.2	0.4	0.8	105.0	0.3	4.0	104.8	0.4	0.8
Fludioxonil	104.2	2.1	5.7	103.7	0.9	1.3	103.7	2.1	5.7	102.5	0.9	1.3
Imazalil	98.8	0.7	4.1	99.4	0.6	0.8	99.0	0.7	4.1	99.6	0.6	0.8
Propiconazole	93.2	0.4	4.4	96.0	0.3	0.9	93.1	0.4	4.4	95.4	0.3	0.9
Pyrimethanil	96.2	0.8	4.6	97.6	0.6	1.2	98.0	0.8	4.6	99.7	0.6	1.2
Thiabendazole	99.2	1.0	1.3	103.2	0.6	1.3	97.1	1.1	1.3	101.5	0.6	1.3
Biphenyl	101.1	3.8	4.7	99.3	1.9	1.7	94.4	3.9	4.7	93.6	0.6	1.8
2-Phenylphenol	132.2	2.2	4.2	125.7	1.8	1.8	102.8	2.3	4.4	101.2	1.8	1.8
目標値	70~120	<10	<15	70~120	<10	<15	70~120	<10	<15	70~120	<10	<15

酸性雨の沢の池表層地質であるチャートへの影響に関する一考察

A study on the influence of acid rain on the chert,
which is the surface geology of
Sawanoike pond

橋本貴弘 高倉尚枝 松原三佳 小谷野貴文 大見武夫

Takahiro HASHIMOTO, Naoe TAKAKURA, Mika MATUBARA, Takahumi KOYANO, Takeo OOMI

前報¹⁾において、夏期の沢の池の pH 上昇は、この時期特有の降雨量の多さにより、池周辺の地質であるチャートからアルカリ分を溶出させ、池水の pH を上昇させているのではないかと推察を行った。

今回は沢の池表層地質であるチャートの酸中和能を調査するため、沢の池で水に浸かっているチャートを採取し、カラムに充填し、1年分に相当する模擬酸性雨を30回流し、チャートからの溶出液の pH、イオン類、金属類の経時変化を調査したところ、いくつかの知見が得られたので報告する。

キーワード

acid rain/酸性雨, acid neutralization capacity/酸中和能, chert/チャート, pond/池

1 目的

北欧の湖は酸性雨により酸性化し生物の生息できない「死の湖」が多数存在する。

しかし、同程度の酸濃度の酸性雨が降ったにもかかわらず、全ての湖が「死の湖」になったわけではなく、酸性雨により酸性化が急激に進んだ湖と緩やかに酸性化が進んでいる湖があり、その理由に地域差があることが知られている。

ヨーロッパで典型的な酸性雨被害が現れたのはスカンジナビア半島で、先カンブリア時代の花崗岩を中心とする風化しにくい地質であり、1万年前まで氷河に覆われていたため岩石の露出した地域が広く、植物も少なく土壌が発達していない。このような地質はスウェーデン南部の Götaland に分布しており、この地域の湖は酸性雨により大きな影響を強く受けているが、北部の Norrland は南部とは異なった地質であるため、北部の湖は南部の湖ほど酸性雨による大きな影響を受けていない²⁾。

国内においても、長野県下の河川水の pH 変化を調査した結果、集水域が酸中和能の弱い花崗岩、流紋岩から

なる河川では pH が低下しているのに対し、流水域が酸中和能の大きい安山岩や堆積岩からなる河川では pH の経年変化が明瞭でなかったことが報告されている³⁾。

昨年度の調査研究では、夏期の沢の池の pH 上昇は、この時期特有の降雨量の多さにより、池周辺の地質であるチャートからアルカリ分を溶出させ、池水の pH を上昇させているのではないかと推察を行った¹⁾。

チャートは厚さが数 cm のほとんどが珪酸である部分と数 mm の珪酸をほとんど含まない泥質部が規則的に重なってできた堆積岩の一種で、ハンマーで叩くと火花が出るほど非常に硬く、風化に強い。またチャートを弗酸で処理すると珪質プランクトンの一種である放散虫の化石が走査電子顕微鏡で観察できる。また、陸源の砂類が含まれず、石灰質のものが含まれないことより、遠洋で炭酸塩補償進度 (CCD) である 4000m よりも深い深海のところで放散虫の死骸が積もってできた鉱物と考えられている。チャートは放散虫を由来とするほとんどがシリカの鉱物であるが、微量の粘土鉱物、鉄質、マンガン鉱物等を含むことが知られている⁴⁾。

今回は沢の池の表層地質であるチャートの酸中和能

を調査するため、沢の池のチャートを採取し、カラムに充填し、1年分に相当する模擬酸性雨を30回流し、チャートからの溶出液の pH、イオン類、金属類の経時変化を調査したところ、いくつかの知見が得られたので報告する。

2 調査方法

(1) カラム溶出試験

沢の池で水に浸かっていない場所よりチャートを採取した。直径 6cm 採泥器の下部 2cm に綿を詰め、その上 45cm に採取した 1338g のチャートを詰めた (図 1)。表 1 の組成となる模擬酸性雨濃厚液を調整し⁵⁾、100 倍に超純水で希釈した pH4.14 の模擬酸性雨 4.2L (京都地方の 1981 年～2010 年平均の 1 年分に相当する採泥器上面にもたらされる降雨量) を毎分 230ml の流量でカラム上部よりチャートに流入し、溶出液を採取した。溶出液の採取は 1 日 1 回とし、30 回分を今回の調査対象とした。

表 1 模擬酸性雨濃厚液の組成
(超純水 1L 中)

NaCl	0.5g
KNO ₃	0.1g
CaSO ₄	0.5g
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.3g
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.5g
HNO ₃	0.005mmol
HCl	0.003mmol

(2) pH

BL の模擬酸性雨及びカラム溶出試験の溶出液 1～30 回目分を pH メーター (HORIBA F-72: ガラス電極 9680S) を用いて測定を行った。

(3) イオン類

BL の模擬酸性雨及びカラム溶出試験の溶出液 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 回目分を ADVANTEC CP045AN フィルターでろ過し、アニオン (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻,

PO₄³⁻) を Thermo Scientific ICS-2100 でカチオン (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) を Thermo Scientific ICS-1500 で測定した。



図 1 カラム溶出試験

(4) 金属類

BL の模擬酸性雨及びカラム溶出試験の溶出液 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 回目分は、A1 測定用は 0.45 μm ノンメタルフィルターでろ過し、得られたろ液 50ml に濃硝酸 2.5ml を加え測定用試料とした。

また A1 以外の金属類 (As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Zn) 測定用は、BL の模擬酸性雨及びカラム溶出試験の溶出液 50ml に濃硝酸 5ml を加え約 7.5ml になるまで加熱分解を行った後 ADVANTEC CP045AN フィルターでろ過し超純水 50ml に定容し、測定用試料とした。各測定用試料は島津 ICPMS-2030 で測定を行った。

3 調査結果

(1) pH

カラムからの1回目の溶出液のpHは4.254であり、チャートは模擬酸性雨のpHである4.144よりも0.11分のpHの低下を抑制していることが分かった。

また模擬酸性雨の流入回数が増えるに伴い、多少の増加は見られたが、右肩下がりにpHは低下し、30回目の溶出液のpHは4.166で、模擬酸性雨との差は0.022と模擬酸性雨のpHに近似した(図2)。

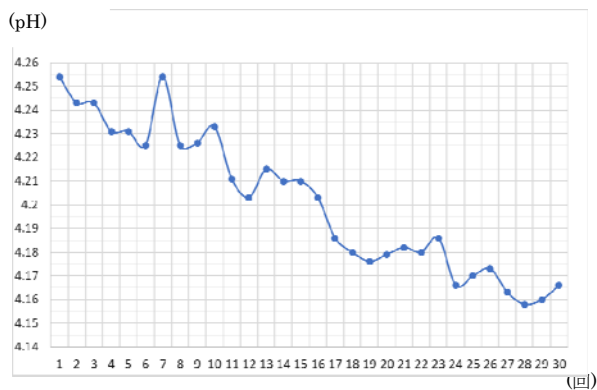


図2 カラム溶出試験 (pH)

検出したイオン類の経時変化では、アンモニアイオンを除き、1回目に多量の溶出があり10回目にかけて溶出量が急激に減少し、15回目から20回目にかけて緩やかに溶出量が増加するが、20から30回目にかけて再び溶出量が減少する傾向が見られた(図4)。

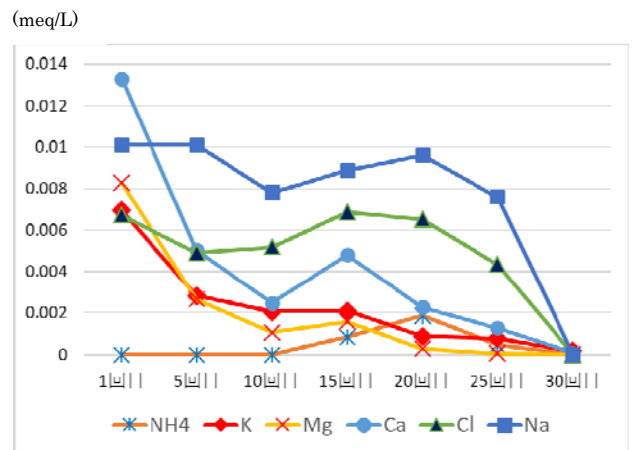


図4 検出したイオン類の経時変化

(2) イオン類

1~30回間に溶出したイオン類のうち、主だったものはナトリウムイオン(36%),塩素イオン(23%),カルシウムイオン(19%),カリウムイオン(11%),マグネシウムイオン(9%)であり、アニオンでは塩化物イオン以外は検出しなかった(図3)。

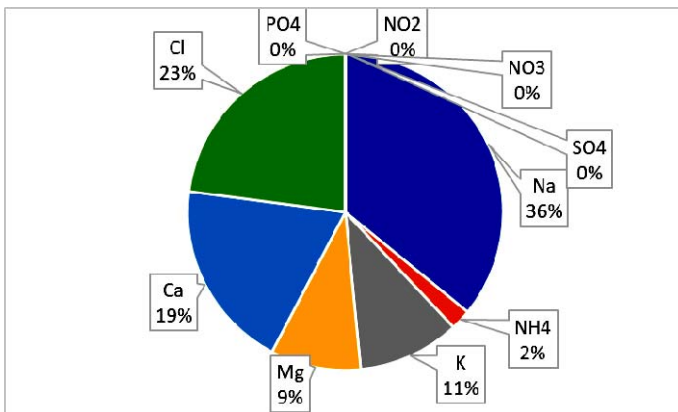


図3 1~30回合計の溶出イオン類の比率

(3) 金属類

1~30回間に溶出した金属類のうち、主だった金属は、鉄(63%),アルミニウム(22%),マンガン(10%),亜鉛(3%),ニッケル(1%),銅(1%)であった(図5)。

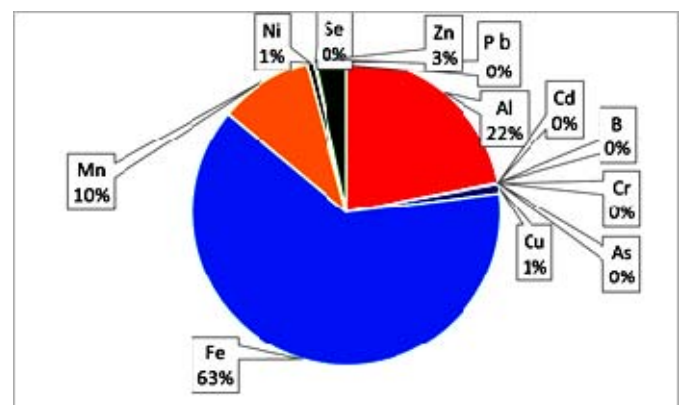


図5 1~30回合計の溶出金属類の比率

金属類の経時変化では、アルミニウムを除く金属類では、1回目に多量の溶出があり5~10回目にかけて溶出量が急激に減少し、多少の溶出量が増減する金属も見られたが、おおむね溶出量の変化が見られなくなった(図6)。アルミニウムは他の金属の経時変化とパターンが異なり1~5回目にかけて溶出量が減少するがその後、10回目で急激に溶出量が増加し維持する傾向が見られた(図6)。

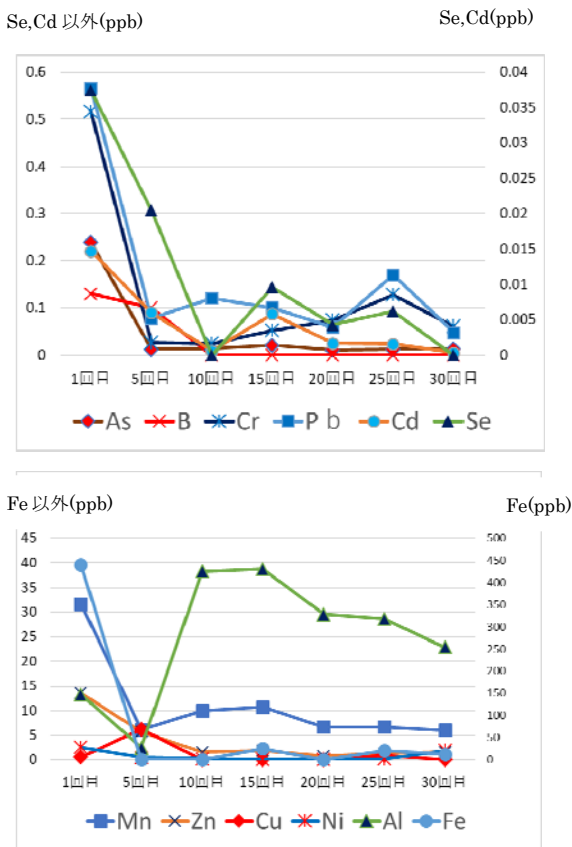


図6 金属類の溶出の経時変化

4 考察

酸緩衝能に関係性の高いカルシウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムに特化して経時変化の比較を行った(図7)。

カルシウムイオンやマグネシウムイオンは代表的な塩基性陽イオンであり、粘土鉱物の表面に付着し、水素イオンとイオン交換が行われることによりこれらのイオンが溶出することで、酸中和能の役割を行うこと

が知られている。

また、アルミニウムについても pH4 等の酸性状態において、水素イオンとのイオン交換が行われることが知られており、カルシウムイオンやマグネシウムイオンと同様に酸中和能の役割を行っている。

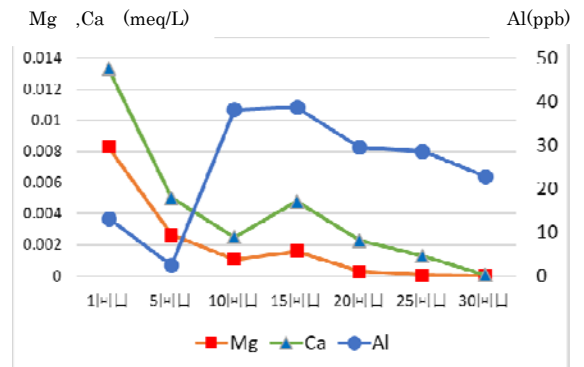


図7 カルシウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムの溶出の経時変化

次に、カルシウム、マグネシウムとアルミニウムの酸中和能の強さの比較を行った。溶出液7回目は正月休暇のためカラム溶出試験が行えず、模擬酸性雨のイオンがチャートに吸着したと考えられたため除外し1~6回目までをカルシウムイオンとマグネシウムイオンが主となる酸中和能(図8)、8~30回目までをアルミニウムが主となる酸中和能(図9)としてpHの減少抑制を比較したところ、アルミニウムの方がpH減少率が低く、酸中和能が高いことが示唆された。

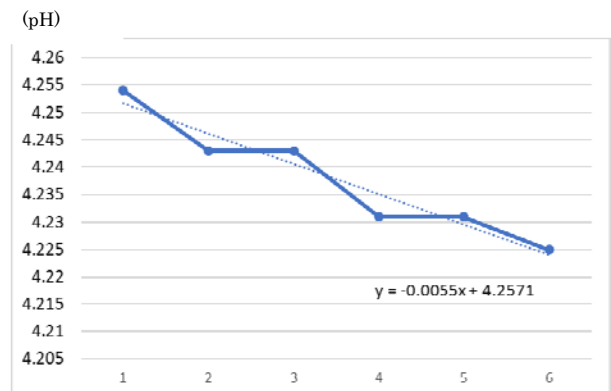


図8 溶出液1~6回目までのpHの変化

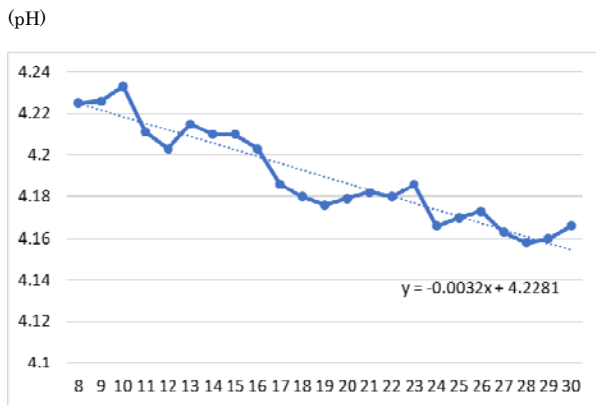


図9 溶出液8～30回までのpHの変化

5 まとめ

今回は沢の池の表層地質であるチャートの酸中和能について調査を行い、カラム溶出試験の結果、現時点では沢の池のチャートにはカルシウムイオンやマグネシウムイオン等の塩基性陽イオンが存在しており、酸中和能の働きが行われていることが分かった。

また、pH4.14の酸性雨が長く降り続いた場合にはチャートよりカルシウムイオンやマグネシウムイオン等の塩基性陽イオンが溶出し続け酸性化を抑制しようとするが、やがて枯渇すると今度はアルミニウムが主となり酸中和能が働くことが分かった。

アルミニウムは酸性化の抑制で有益に働くが、一方で生物に有害な三価のアルミニウムが多く溶出されるため、生物が生息できない環境になることは北欧の酸性雨被害から学ぶことができる。

今回の調査はあくまでも自然界の一部を切り取った実験室での試験であり、本来は土壌、生物、気候等の要因もあわせて酸中和能の検討が必要であると考えている。

6 文献

- 1) 橋本貴弘, 高倉尚枝, 松原三佳, 三林裕, 照岡正樹: 酸性雨モニタリング(陸水)調査について, 京都市衛生環境研究所年報, 85, 91-96(2019)
- 2) 新井正: 陸水の酸性化—北欧の現状とアセスメントの地図化を中心として—, 立正大学文学部論叢,

97, 43-75(1993)

- 3) 栗田秀寶, 堀順一, 浜田安雄, 植田洋匡: 中部山岳地帯河川上流域における河川・湖沼pHの経年的低下と酸性雨の関係について, 大気汚染学会誌 28(5), 308-315(1993)
- 4) 斎藤靖二: チャートという岩石, 自然科学のとびら, 12(4), 26(2006)
- 5) 押尾敏夫, 佐々木淳: 模擬酸性雨試料のpH測定結果, 環境技術, 22, 23-25(1993)

京都市における大気粉じん中の六価クロム化合物濃度について

Analysis of Hexavalent Chromium Compounds Concentrations in Atmospheric Dust in Kyoto City

伴 創一郎

Soichiro BAN

Abstract

In order to recognize the pollution status of hexavalent chromium compound in ambient air in Kyoto City, atmospheric dust samples were collected at 2 sampling points in Kyoto city, Sakyo Ward office and Kyoto City institute of health and environmental sciences from March, 2019 to February, 2020.

The concentrations of the hexavalent chromium compounds were analyzed by ion chromatography coupled with post-column derivatization. Derivatives of hexavalent chromium were isolated by anion exchange chromatography column in the mobile phase condition of 4 mM sodium bicarbonate /40 mM sodium carbonate buffer mixtures, and detected after post column reaction with diphenylcarbazide, that yields a compound with visible absorbance at 540nm.

The concentrations of hexavalent chromium ranged between 0.024 and 0.17 ng/m³ in Sakyo ward office, between 0.070 and 0.52 ng/m³ in Kyoto City institute of health and environmental sciences.

The average ratio of hexavalent chromium compounds and total chromium compounds concentration (Cr⁶⁺/T-Cr) was 3.2 % in Sakyo ward office, 6.5 % in Kyoto City institute of health and environmental sciences. The correlation coefficient between concentration of hexavalent chromium compounds and total chromium compounds was 0.76, suggesting that the concentrations of hexavalent chromium compounds was to be estimated from the that of total chromium compounds.

Total chromium compounds concentration in Kyoto City in past 4years was 2.1 ng/m³ on average, suggesting that the pollution status of hexavalent chromium compound in ambient air in Kyoto City was under the risk level hexavalent chromium concentration of EPA (0.8 ng/m³).

Key words

Hexavalent Chromium/六価クロム, Atmospheric dust /大気粉じん,

Ion Chromatography /イオンクロマトグラフィ, Post column derivatization /ポストカラム誘導体化

1 はじめに

大気環境の状況等に鑑み健康リスクが高いと考えられる有害大気汚染物質として23の「優先取組物質」がリスト化されている。大気汚染防止法に基づき、地方公共団体（都道府県及び大気汚染防止法の政令市）において優先取組物質のモニタリングが実施されている。

23の優先取組物質のうち、「六価クロム化合物」及び「クロム及び三価クロム化合物」についてはクロムの形態別分析方法が確立されていないことから「クロム及びその化合物」として3価と6価を合計した総クロムとして測定されてきた。

六価クロムは人体に有害であり、細胞内のたんぱく質やDNAに結合し代謝異常やがん、皮膚の炎症、喘息、肝臓の損傷を引き起こすと言われている。米国では、米国環境保護庁（EPA）の10⁻⁵リスクレベル基準(0.8 ng/m³)、欧州では、WHO欧州事務局のガイドライン(0.25 ng/m³)が設定されている。2019年3月に環境省から大気粉じん中の六価クロム化合物について試験法¹⁾（イオンクロマトグラフ-ポストカラム法）が発表された。本測定方法では、「アルカリ含浸フィルタ捕集-イオンクロマ

トグラフ-ポストカラム吸光光度法」が採用されている。六価クロム化合物をアルカリ性に処理したフィルターを用いて捕集し、これを超純水により抽出してイオンクロマトグラフに導入し、クロム酸イオンをカラムで分離した後にジフェニルカルボノヒドラジドと反応させ、吸光光度検出器で測定する方法である(図1)。京都市では本試験法に対応した液体クロマトグラフ機器を2017年に導入し、分析条件を検討してきた。²⁾

今回、京都市内の大気粉塵中の六価クロム濃度の実態把握を目的とし、2019年3月に衛生環境研究所屋上で、2019年4月から2020年2月まで左京区総合庁舎屋上でサンプリングを実施し、分析および測定結果の解析を行ったので報告する。

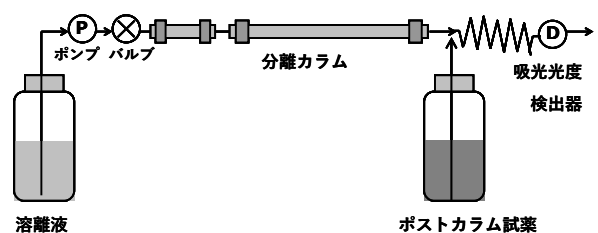


図1 イオンクロマトポストカラム法の配管

2 実験方法

(1) 調査項目

六価クロム化合物

(2) 捕集方法

環境省のマニュアルに従って作成したアルカリ含浸ろ紙にローボリウムポンプ(柴田科学 LV-40BW)又はミニポンプ(柴田科学 MP500 ΣN II)で流量 5 L/min で 24 時間捕集した。

(3) 調査地点及び期間

ア 衛生環境研究所屋上(京都市中京区壬生東高田町)

2019年3月12日～3月22日の平日8日間に各日24時間サンプリングを行った。

イ 左京区総合庁舎屋上(左京区松ヶ崎堂ノ上町)

有害大気汚染物質モニタリング調査の日程に従い、2019年4月から2020年2月まで月1回24時間サンプリングを行った。

(4) 前処理

捕集後のアルカリ含浸ろ紙を、環境省の「大気粉じん中の六価クロム化合物測定方法」¹⁾にしたがって前処理を行った。アルカリ含浸ろ紙を PP 製試験管に移し、超純水を加え超音波洗浄装置で超音波抽出した後、シリンジフィルターでろ過して試験溶液とした。

(5) 分析方法

六価クロム化合物の分析はイオンクロマトグラフ-ポストカラム分析装置を用いた。測定条件を表1に示す。

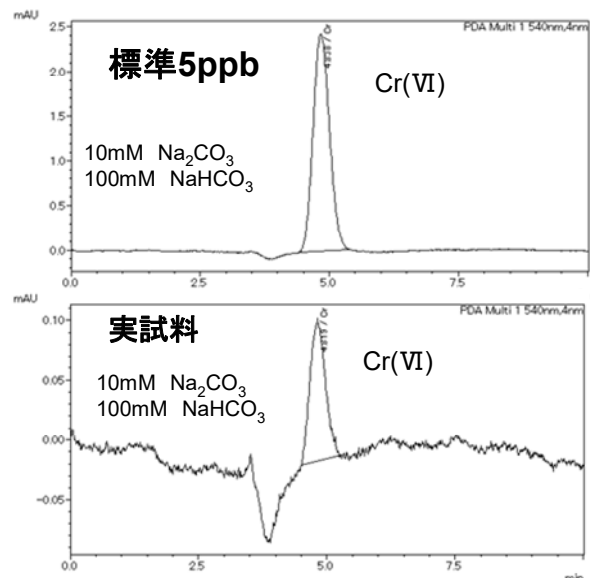
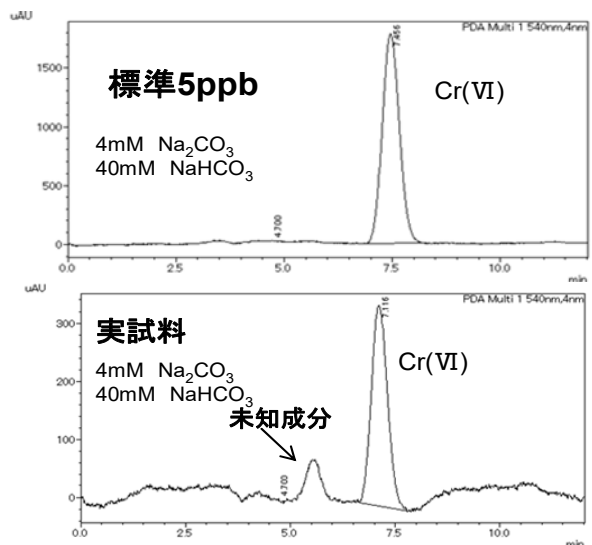
3 結果及び考察

(1) 分析条件の検討

炭酸系移動相用のイオンクロマトカラム (Shim-Pack IC-SA2 内径 4 mm 長さ 25 cm) を用いて分析条件を検討した。当初は、10 mmol/L 炭酸ナトリウム-100 mmol/L 炭酸水素ナトリウムの溶離液で分析を行っていたが、サンプリング後の実試料を分析すると、六価クロムのピークの直前に未知成分が出現する場合があった。また、10 mmol/L 炭酸ナトリウム-100 mmol/L 炭酸水素ナトリウムの条件では未知成分と六価クロムのピークを十分に分離できなかった (図2)。溶離液の濃度を低くすると未知成分と六価クロムが分離するが、ピーク形状が悪化して分析が困難となった。検討の結果 4 mmol/L 炭酸ナトリウム-40 mmol/L 炭酸水素ナトリウムの条件で未知成分と六価クロムの分離とピーク形状が良好であった (図3)。2019年3月以降よりこの条件 (表1) で分析を行うこととした。0.1 ng/mL 標準液を 5 回測定して装置定量下限値を求めたところ 0.0094 ng/m³ となり、目標定量下限値の 0.08 ng/m³ を十分に下回っていた。標準液 (0.1 ng/mL ~ 5 ng/mL) を測定して検量線を作成したところ R² 値 0.9999 の良好な直線性が得られた。(図4)

表1 六価クロム化合物分析条件

溶離液送液ポンプ	: shimadzu LC-20AD
反応液送液ポンプ	: shimadzu LC-20Ai
PDA検出器	: shimadzu SPD-M20A 検出波長540nm
分離カラム	: Shim-Pack IC-SA2内径4mm長さ25cm
保護カラム	: Shim-Pack IC-SA2(G)内径4mm長さ1cm
溶離液	: 4mmol/L炭酸ナトリウム-40mmol/L炭酸水素ナトリウム
反応液	: 2mmol/Lジフェニルカルボノヒドライド-10%メタノール-0.5mol/L硫酸
カラム温度	: 40°C
流量	: 溶離液 1.0 mL/min 反応液 : 0.2mL/min
反応部 (PEEK)	: 内径 0.5mm, 長さ 10m (PEEK)
反応温度	: 40°C
注入量	: 250 μL

図2 六価クロム化合物(溶離液10mM Na₂CO₃ 100mM NaHCO₃)図3 六価クロム化合物(溶離液4mM Na₂CO₃ 40mM NaHCO₃)

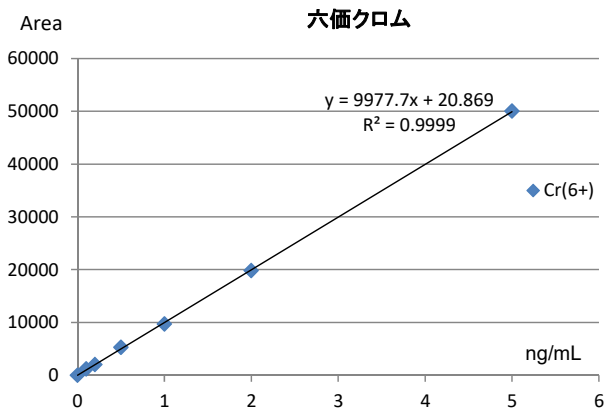


図4 検量線 (溶離液4mM Na_2CO_3 40mM NaHCO_3)

(2) アルカリ含浸ろ紙の作成条件の検討

環境省のマニュアルの作成手順¹⁾ (図5) にしたがって、アルカリ含浸ろ紙を作成し、六価クロム化合物の捕集、分析に用いた。

No5C ろ紙(advantec 製 47 mm ϕ) を硝酸(1+9)+フッ化水素酸(2+98)に浸してフィルタ中のクロムを溶出後、超純水で洗浄後、0.12 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液に浸し、アルカリ含浸ろ紙を作成した。含浸後のフィルタを窒素吹き付け装置で窒素ガスを吹き付けながら乾燥し、冷蔵庫内のデシケータで乾燥後、試料採取まで冷凍保存した。

上記の手順で作成したブランクのアルカリ含浸ろ紙を前処理して分析したところ、ブランクろ紙の抽出液からも六価クロムのピークが出現し、ブランク値のバラツキもみられたため、左京区総合庁舎で実施した2019年4月～2020年2月までの11回の測定を検証したところ、ブランクろ紙の抽出液を繰り返し測定することにより求めた方法定量下限値が、目標定量下限値0.08 ng/m³を超過した月が4回あった。

酸洗浄の時間を長くする、超純水の洗浄回数を増やす等の工夫をしてもブランク値のバラツキは改善されなかったが、2020年1月の第34回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会の奈良県の発表³⁾を参考に、2020年2月から酸洗浄後のろ紙を超純水で洗浄する工程のあと、超純水での超音波洗浄を3回実施する工程を加えた結果、2019年4月から1月までの操作ブランクの平均値が0.09 ng/m³であったのに対し、超音波洗浄実施後の2020年2月の操作ブランクの値は0.03 ng/m³となり、ブランク値を低減することができ、目標定量下限値を達成することができた。2020年2月以降は超音波洗浄の工程を入れたろ紙作成法(図5)で分析した。

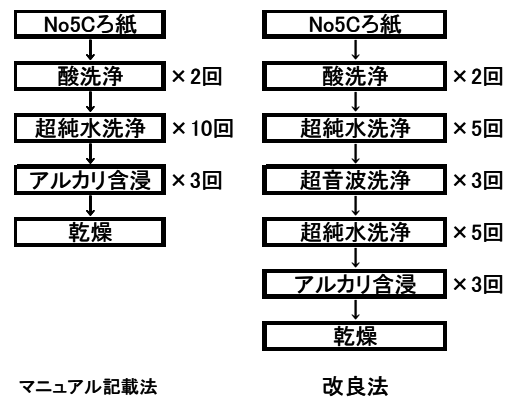


図5 アルカリ含浸ろ紙作成手順

(3) 六価クロム化合物の実態調査結果

左京区総合庁舎で、2019年4月～2020年2月まで有害大気汚染物質モニタリング調査の日程に従い実施した六価クロム化合物の測定結果を表2に示す。

衛生環境研究所(壬生)で実施した2019年3月12日から3月22日の間の平日8日間にわたる六価クロム化合物の測定結果を表3に示す。

表中のT-Crの値は、六価クロム化合物のサンプリングと併行してハイボリュームサンプラーでサンプリングしたTSP中の総Cr濃度である。(3価と6価を合計した総クロムとして測定している。)表中のSPM濃度は京都市大気常時監視情報(<https://taiki.city.kyoto.lg.jp/>)の左京局、壬生局の速報値である。

操作ブランクのろ紙からピークが出現し、定量下限値が大きくなったため、左京区総合庁舎での11回の測定中5回の測定値が検出下限以上定量下限値以下の値となった。また11月の測定値は検出下限値以下となりNDとした。

左京区総合庁舎での六価クロム化合物の測定値は、0.024～0.17 ng/m³の範囲であり平均値は0.069 ng/m³であった。衛生環境研究所(壬生)での六価クロム化合物の測定値は0.070～0.52 ng/m³の範囲であり平均値は0.21 ng/m³であった。いずれの測定値もEPAの10⁻⁵リスクレベル基準(0.8 ng/m³)を下回っていた。

六価クロム化合物とT-Crの濃度比(%)は左京区総合庁舎で平均3.2%であり、衛生環境研究所(壬生)で平均6.5%、全データの平均で4.6%であった。

今回解析した左京区総合庁舎と衛生環境研究所の六価クロム化合物濃度とT-Cr濃度の全データの相関係数を算出すると0.76となり、0.7以上の相関が認められたことから、T-Cr濃度に六価クロム化合物とT-Crの濃度比の推定値を乗ずることにより六価クロム化合物濃度の推定値を算出することができると考えられた。

京都市内で実施した有害大気汚染物質モニタリング調査での過去4年間の一般環境中のT-Cr濃度の年平均値の平均は2.1 ng/m³であったため、今回の測定結果から得られた六価クロム化合物とT-Crの濃度比(%)を考慮すると京都市内の一般環境中の六価クロム濃度は、EPAの10⁻⁵リスクレベル基準(0.8 ng/m³)を十分に下回っていることが推察された。

4 まとめ

左京区総合庁舎で2019年4月～2020年2月に、衛生環境研究所(壬生)で2019年3月にサンプリングを実施し、大気粉じん中の六価クロム化合物の分析および解析を行った。

六価クロム化合物の測定では、ブランクろ紙からピークが出現し、定量下限値が目標定量下限値0.08 ng/m³を超過することがあり、測定値も定量下限値を下回ることが多かった。

アルカリ含浸ろ紙の作成時に超音波洗浄の工程を加えることでろ紙のブランク値が低減し目標定量下限値を達成することができた。

今回実施した左京区総合庁舎および衛生環境研究所(壬生)での六価クロム化合物測定値はEPAの10⁻⁵リスクレベル基準(0.8 ng/m³)を下回っていた。

5 参考文献

- 1)環境省:「大気粉じん中の六価クロム化合物測定方法」(2019)
- 2)京都市衛生環境研究所年報, No84, p107-p111(2018)
- 3)杉本他: 奈良県における大気粉じん中及びPM2.5中六価クロムについて, 第34回全国環境研協議会 東海・近畿・北陸支部研究会講演要旨集 (2020.01)

表2 大気粉じん中六価クロム 左京区総合庁舎 測定結果

測定日	天候	6価Cr	T-Cr	6価Cr/T-Cr	TSP濃度	SPM濃度	検出下限値[ng/m3]	定量下限値[ng/m3]	測定値フラグ※
		[ng/m3]	[ng/m3]	[%]	[μg/m3]	[mg/m3]	[ng/m3]	[ng/m3]	
2019/4/22	晴	0.044	2.8	1.6	76	0.024	0.018	0.063	*
2019/5/16	晴	0.051	1.9	2.8	31	0.011	0.019	0.063	*
2019/6/4	曇	0.17	4.8	3.6	29	0.012	0.015	0.051	
2019/7/8	曇	0.12	2.3	5.1	28	0.017	0.04	0.14	*
2019/8/20	雨	0.092	1.8	5.1	18	0.012	0.04	0.13	
2019/9/12	晴	0.031	1.0	3.0	14	0.008	0.023	0.077	*
2019/10/2	曇	0.072	1.9	3.7	30	0.017	0.009	0.030	
2019/11/27	曇	ND	2.1	-	16	0.008	0.09	0.31	ND
2019/12/16	晴	0.028	3.3	0.9	34	0.009	0.026	0.087	*
2020/1/21	曇	0.064	1.4	4.7	16	0.012	0.005	0.016	
2020/2/13	曇	0.024	1.2	2.0	22	0.010	0.007	0.022	
最大		0.17	4.8	5.1	76	0.024	0.09	0.31	
最小		0.024	1.0	0.9	14	0.008	0.005	0.016	
平均		0.069	2.2	3.2	28	0.013	0.026	0.090	

※ 測定値が検出下限値以上、定量下限値以下となった場合「*」のフラグとする↑

表3 大気粉じん中六価クロム 衛生環境研究所(壬生) 測定結果

測定日	天候	6価Cr	T-Cr	6価Cr/T-Cr	TSP濃度	SPM濃度※	検出下限値[ng/m3]	定量下限値[ng/m3]	測定値フラグ※
		[ng/m3]	[ng/m3]	[%]	[μg/m3]	[mg/m3]	[ng/m3]	[ng/m3]	
2019/3/12	晴	0.13	4.2	3.0	35	0.015	0.03	0.10	
2019/3/13	晴	0.19	2.7	7.1	37	0.012	0.03	0.10	
2019/3/14	曇	ND	2.3	-	36	0.012	0.03	0.10	ND
2019/3/15	曇	0.19	2.4	7.9	22	0.018	0.03	0.10	
2019/3/18	雨	0.52	6.5	8.0	19	0.010	0.03	0.10	
2019/3/19	晴	0.25	3.1	8.0	29	0.012	0.03	0.10	
2019/3/20	曇	0.15	4.5	3.4	52	0.016	0.03	0.10	
2019/3/22	曇	0.070	0.85	8.3	19	0.028	0.03	0.10	*
最大		0.52	6.5	8.3	52	0.028			
最小		0.070	0.85	3.0	19	0.010			
平均		0.21	3.3	6.5	31	0.015			

※ 測定値が検出下限値以上、定量下限値以下となった場合「*」のフラグとする↑