

# 塩素系農薬類分析用魚油標準物質

計測標準研究部門 石川 啓一郎

## 開発の背景

DDTは、BHC、エンドリン、ディルドリンなどと共に有機塩素系殺虫剤のひとつで、1960年代後半には全世界で約200万トンが生産された。土壤に散布されたDDTの一部(2~4万トン)は大気、河川水を経由して海洋、湖沼に移行したと推定される。DDTは、哺乳類に対する急性毒性は比較的低いものの、生体内で徐々にDDE等に代謝(分解)され、動物体内の組織、特に脂肪組織に吸収蓄積されて慢性毒性を示すことが知られている。これらDDTおよびDDTの代謝物は、食物連鎖を通して生体に濃縮されるため、魚およびこれを食する海鳥において、繁殖機能低下といった影響が出ている。環境汚染、慢性毒性などの社会問題から、1971年に国内での販売や使用が禁止されたが、自然環境下で分解されにくく残留性が高いため未だに検出される例がある。

農産物中の残留農薬については、食品衛生法に定める残留農薬基準や、農薬取締法に基づく農薬登録保留基準で規制されている。残留農薬基準は、ヒトが生涯連続摂取しても障害が起こらない1日あたり体重

1kgあたりの量を表す摂取許容量(ADI値)をもとに農産物ごとの成分規格があり、例えば、ほうれん草のDDTの残留農薬基準は0.2ppmと定められている。昨今の輸入食品の残留農薬や無登録農薬等の問題で、食の安全への関心が急速に高まり、残留農薬分析検査の重要性が増してきており、この分析精度管理のためにこれらの分析値が保証された信頼できる標準物質が求められている。

そこで産総研では、天然のサメ肝油中に残留する $p,p'$ -DDT(1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス[ $p$ -クロロフェニル]エタン)とその代謝物である $p,p'$ -DDE(1,1-ジクロロ-2,2-ビス[ $p$ -クロロフェニル]エチレン)の含有量(mg/kg)を認証した標準物質を開発し、2004年4月より供給を開始した。

## 認証値の決定方法

認証値の決定には、一次標準測定法すなわち国際単位系(SI)にトレーサブルな測定を可能とする方法の一つである同位体希釈-ガスクロマトグラフ/質量分析法(ID-GC/MS)を用いた。GC/MSは、GCで分離した有機物をオンラインでMSに導入し、マススペクトルを測定するための装置で、スペクトルのパターンから定性が、ピークの強度から定量ができる。ID-GC/MSは、値付けする目的物質を安定同位体で標識した化合物(標識化合物、例えば $p,p'$ -

DDTでは12個の芳香族炭素( $^{12}\text{C}$ )を $^{13}\text{C}$ に置き換えた $^{13}\text{C}_{12}$ - $p,p'$ -DDT)を内標準物質として定量を行う方法である。この方法は、魚油のような複雑な組成を持つ天然物中の微量成分を、共存成分の妨害を受けずに正確に定量できる利点がある。

すなわち、予め用意した、DDT(およびDDE)の濃度が既知の溶液(以下、校正用標準液と呼ぶ)と、DDT(およびDDE)の濃度が未知の試料のそれぞれに標識化合物を添加し、両者を並行して測定する。この校正用標準液を基準に、内標準物質として添加した標識化合物の信号強度を介して、未知試料中の目的物質の含有量を値付けすることができる。なお、一次標準測定法である示差走査熱量計(DSC)を用いた凝固点降下法、および水素炎イオン化検出器付きGC(GC-FID)により純度を決定した $p,p'$ -DDTや $p,p'$ -DDEを校正用標準液に用いることにより、認証値のSIへのトレーサビリティを確保した。

## 認証値と不確かさ

ID-GC/MSの結果から算出した認証値と不確かさは、下表の通りである。拡張不確かさは、合成標準不確かさに包含係数 $k=2$ を掛けて求めた。なお、 $\gamma$ -HCH( $1\alpha$ ,  $2\alpha$ ,  $3\beta$ ,  $4\alpha$ ,  $5\alpha$ ,  $6\beta$ )-ヘキサクロロシクロヘキサン)についても測定を行い、参考値(0.008 mg/kg)とした。



図 サメ肝油(塩素系農薬類分析用)

|              | 認証値<br>(mg/kg) | 拡張不確かさ<br>(mg/kg) |
|--------------|----------------|-------------------|
| $p,p'$ - DDT | 0.32           | 0.02              |
| $p,p'$ - DDE | 1.50           | 0.04              |

表 NMIJ CRM 7401-aの認証値と拡張不確かさ(k=2)

# 環境と汚染－元素の分布から何がわかるか？

## —全国地球化学図の完成—

地質情報研究部門 今井 登

最近、ヒ素、カドミウム、鉛などの有害物質による土壤汚染が大きな話題になっている。このような有害物質が実際にわれわれの住んでいる周辺にどれくらいの濃度で存在し、どのような影響を与えているのかという素朴な疑問に対して、一目で視覚的に分かるように教えてくれるのが地球化学図である。地球化学図とは様々な元素の濃度分布図のことで、元素分布という日本の国土の基本的な化学情報としても大変重要である。産総研では過去5年間にわたって日本全国の地球化学図を作成してきたが、このほど完成したので報告する。

### 試料

広い地域をカバーするため試料は川の砂を用いた。これは川が流れてくる間に周辺の岩石や堆積物を削って川の中で混合し均質化する性質を用いたもので、一つの試料がその川の流れてきた広い地域の平均値（代表値）と考えることができるからである。今回は日本全国で約3,000カ所の川砂を採取した。この試料を分析して元素の濃度を求め地球化学図を作成した。

### 地球化学図

図1にクロムの地球化学図を示す。この図で特徴的なのはクロムが高濃度に存在する赤い線が四国・近畿を東西方向に横断しているのが見えることである。これは有名な大断層である中央構造線に対応し、この周辺に分布するクロムやニッケルを多量に含有する変成岩（超塩基性岩）に起因すると考えられる。また、北海道の中央部を南北に縦断する構造線に沿って顕著な高濃度の赤い帯が見られるのも同じ理由である。

図2にカドミウムの地球化学図を示す。高濃度に存在する赤い領域が各地に点在するが、これらは主にそこに存在する鉱床によるものと考えられる。図の中で特に濃度が高いのは東北地方北部、関東北部、近畿西部であるが、これらの地域には大規模な鉱床が存在し、その周辺ではカドミウムも高い濃度で存在することが考えられる。ヒ素、鉛、銅、亜鉛、アンチモンなども同様に鉱床による影響を受けた分布を示す元素である。

このほか汚染とは直接関係ないが、その地域を構成する岩石や堆積

物と密接な関係を示す元素もあり、例えばカリウム、リチウム、ルビウムなどは花崗岩などが広く分布する西日本で濃度が高く、東日本では濃度が低いという特徴がある。反対に鉄、スカンジウム、バナジウム等は玄武岩などで濃度が高く、このような岩石、火山灰、堆積物が広く分布する東日本で濃度が高く西日本で濃度が低くなっていることが地球化学図から判かる。

### データの公表

このような地球化学図のデータを広く一般に公開するために、産総研地質調査総合センターでは書籍の出版を近日中に予定している。

また、Web上で広く一般に公開するためにホームページを作成し（図3）、各元素の地球化学図と試料を採取した場所の写真や試料の様子を参照できるようにした。ホームページ上で全国各地3,000カ所の河川の風景を眺めながら、行ったことのない土地に旅行した気分を味わうのもまた楽しい。

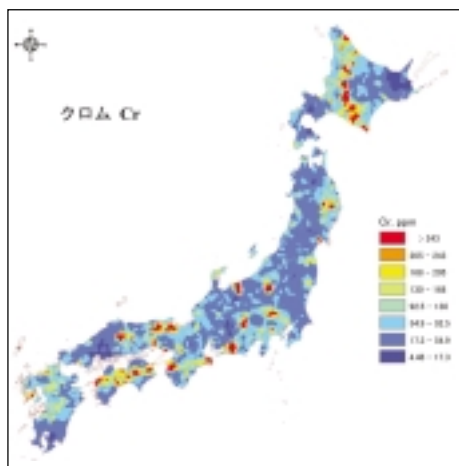


図1 クロムの地球化学図

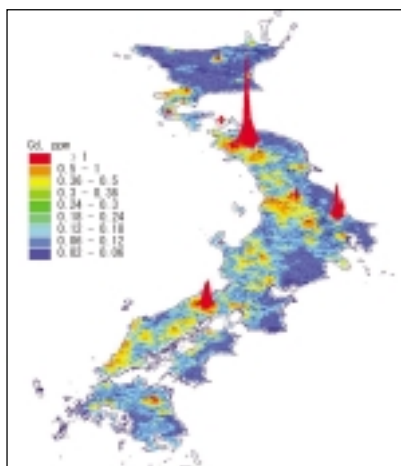


図2 カドミウムの地球化学図



図3 地球化学図ホームページ  
(<http://www.aist.go.jp/RIODB/geochemmap/>)

# パソコンのオーディオ信号入出力性能の測定方法に関する標準情報

人間福祉医工学研究部門、成果普及部門 工業標準部

## 標準情報 (TR) の背景

近年のパーソナル・コンピュータ (以下、パソコンという) には、計算機としての本来の機能に加えて、音声の録音・再生機能をもつオーディオ機器としての使用を想定した製品が多くなっている。しかし、パソコン内部にはオーディオ信号の入出力に直接関与しない装置等が多く存在し、それらの影響によってオーディオ信号にひずみが生じたり雑音が増えたりしやすい (図1)。そのため、音声の録音・再生に十分な性能を備えていないパソコンも散見されることが以前から指摘されていた。

このような背景から、人間福祉医工学研究部門と製品評価技術基盤機構は、標準基盤研究の成果としてパソコンのオーディオ信号入出力性能測定方法の標準情報 (TR) を提案した。この標準情報は、日本工業標準調査会標準部会電子技術専門委員会の審議を経て平成15年7月1日付けでTR C 0028として経済産業大臣から公表された。

## 規格の目的及び概要

この標準情報は、オーディオ装置がパソコンに内蔵または接続された状態で音響性能を測定する方法を規定し、オーディオ装置単体の性能からは予測できなかった音質劣化 (ひずみおよび雑音の程度) を評価することを目的とする。

測定対象とする信号経路は、パソコン内の記憶媒体 (ハードディスク等) からデジタル信号を読み出してヘッドホン出力端子等からアナログ信号を出力する経路およびマイクロホン等からアナログ信号を入力してパソコン内の記憶媒体にデジタル信号を書き込む経路である。デジタル信号は情報圧縮されていないリニアPCM形式 (WAV形式等) と

し、オーディオ装置の基本的な性能を評価できるようにした。

測定方法は、オーディオ・ビジュアル機器のオーディオ信号入出力性能の測定方法に関するIEC規格に沿って規定されている。そのため、一般のオーディオ専用機器と同じ測定方法と指標で音響性能を評価できることになり、パソコンのメーカーとユーザー双方にとって分かりやすい測定結果を得ることができる。

ただし、この標準情報には、パソコン特有の構造と機能を考慮した測定方法が新たに盛り込まれた。例えば、実際のパソコンの使用場面では、オーディオ信号の入出力に直接関わらない作業 (他のソフトウェアの操作等) が同時に行われることが多い。この状態での音響性能を評価するために、動作負荷をパソコンに加える測定条件 (動作負荷条件) を設定した。他の操作を行わない標準測定条件と動作負荷条件を比較すると、動作負荷条件ではオーディオ信号に重畳する雑音が増加しており、音質の劣化を確認することができる (図2)。

また、過渡的なひずみや雑音がオーディオ信号に生じやすいのもパソコンの特徴である。このような非定常な成分は特に耳につきやすく、聴感上の音質劣化の原因となる。そこで、この標準情報では、過渡的なひずみや雑音を評価するために「ピークひずみ率」という評価指標が新たに導入された。

## 今後の動向

この標準情報は、(社)電子情報技術産業協会の協力を得て、現在、IEC規格化の作業が進められている。IEC規格化されることによってメーカー間の適切な競争が促進され、パソコン全体の音響性能の向上が期待できる。さらに、規格に基づく性能測定値がカタログ上に表記されることによって、ユーザーにとってはパソコンの購入前に機種間の性能を比較しやすくなるメリットがある。

この標準情報の公表により、パソコンのオーディオに関心をもつ多くの方々からの意見を収集し、より良い規格の制定に向けた検討を進めていきたいと考えている。

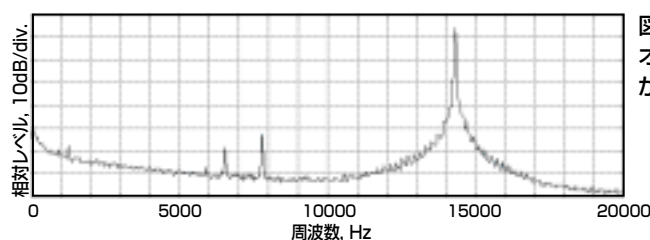


図1  
オーディオ出力に雑音  
が重畳した例

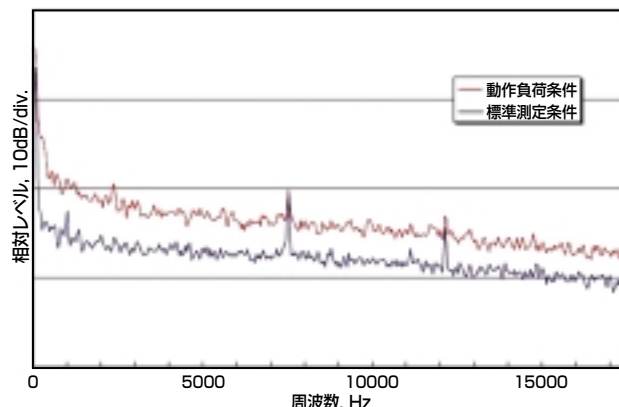


図2  
動作負荷による  
雑音の増加