

## 各特性に関する注意事項

1. 通気量
2. 温度
3. 湿度
4. 共存ガス
5. 有効期間
6. 保存方法
7. 廃棄
8. その他

## ガス採取について

- ◇ ガス採取管(活性炭捕集管, シリカゲル捕集管, ニードレックス)の紹介
- ◇ ガス採取関連グッズの紹介

## ガス捕集管関係



活性炭捕集管



シリカゲル捕集管



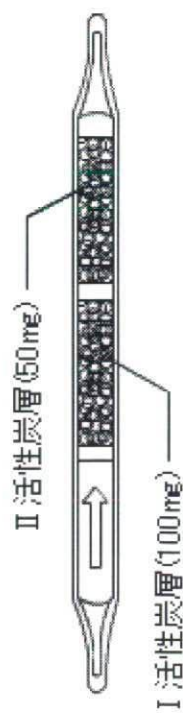
DNPH捕集管



試料濃縮用注射針「NeedlEx」

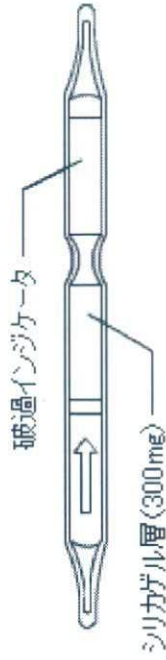
## 活性炭捕集管

ガラス管に充填した活性炭層に試料空気を通気させることにより、有機溶剤蒸気吸着捕集し、適当な溶媒で回収してガスクロマトグラフで分析を行うものです。



## シリカゲル捕集管

活性炭捕集管では十分に捕集、回収が出来ない極性溶剤蒸気たとえばメタノール、アセトン等の捕集に有効です。



シリカゲル層が飽和に近づくとインジケータが試料入り口側より青色から桃色に変色しはじめ、破過点を予告します。

## NeedEx

サンプリング・濃縮・GCインジェクションに……



Direct Syringe Desorption Method

NeedEx  
Needle Extraction



SHINWA CHEMICAL INDUSTRIES LTD.

## NeedEx

NeedEx  
Needle Extraction



真空法ガス採取器 (AP-20, AP-20N)

※AP-20NIは10mLのサンプリングも可能

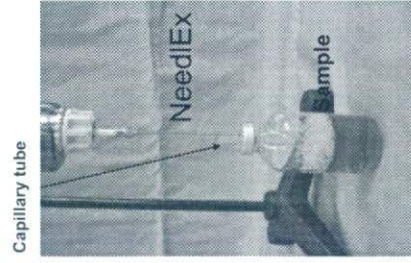
NeedEx

- 有機溶剤用
- 脂肪酸用
- トリメチルアミン用
- 金属用石油



ガスサンプリング  
(10-400mL)

## NeedExによる臭い物質の測定



Capillary tube



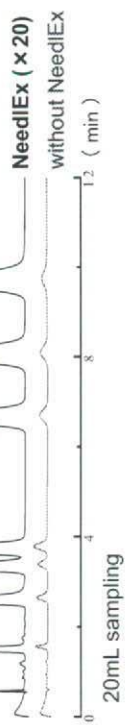


# NeedlEx

Needle Extraction

## 有機溶剤用

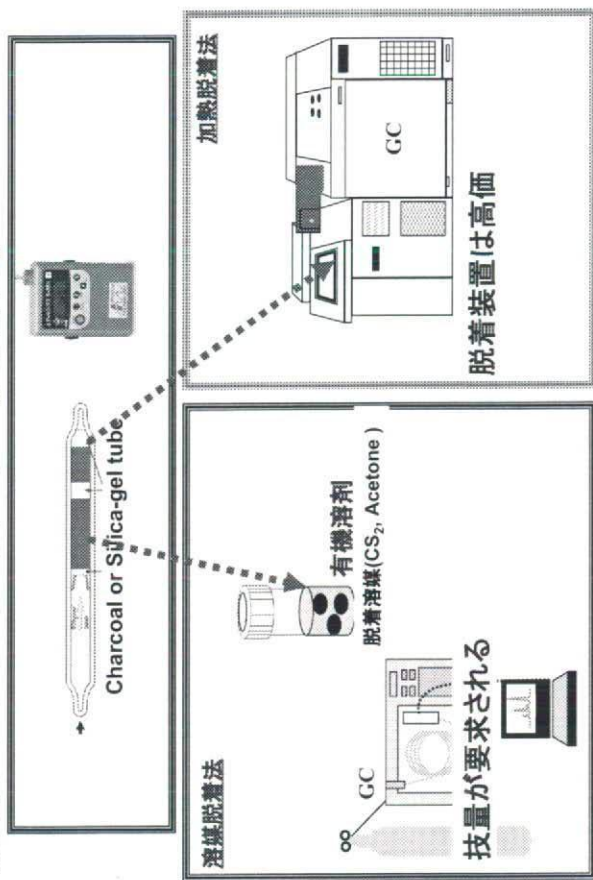
1. Ethyl acetate (4.6 ppm)
2. Isobutanol (4.8 ppm)
3. MIBK (3.6 ppm)
4. Toluene (4.2 ppm)
5. m-Xylene (3.6 ppm)
6. o-Xylene (3.7 ppm)
7. Styrene (3.9 ppm)



Column : 12 % SSS-120  
on SHINCARBON A 80/  
Glass 3 m x 3 mm I.D.  
Column temp : 120 °C  
Injection : 1 mL (200 °C)  
Detector : FID (200 °C)  
Carrier gas: N<sub>2</sub> 50 mL/min

GC analysis condition

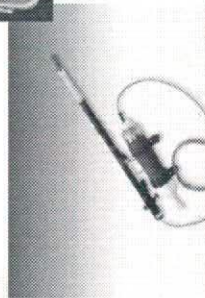
# 従来のサンプリング・脱着法



## ガス採取関連グッズ



ガスサンプリングキット



遠隔採取棒



遠隔気流検査器



注射筒(ガスサンプリング、希釈用)

# 定性手順

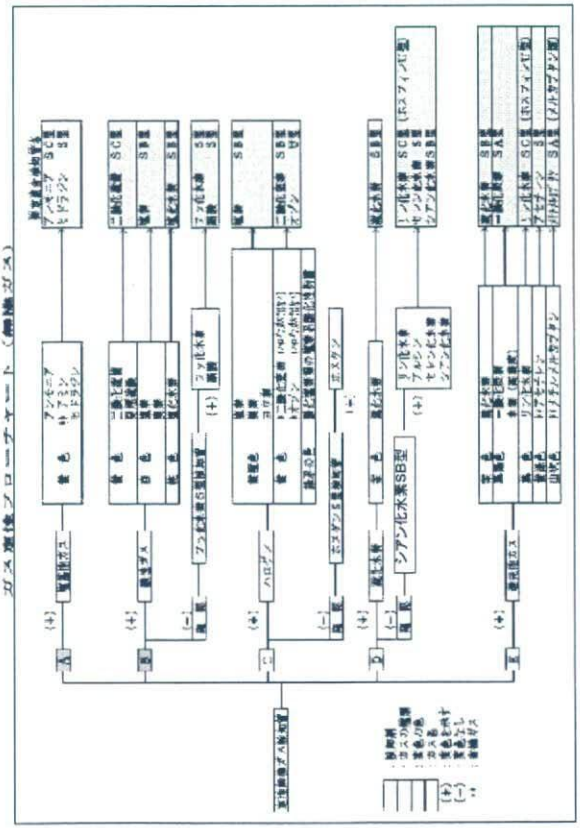
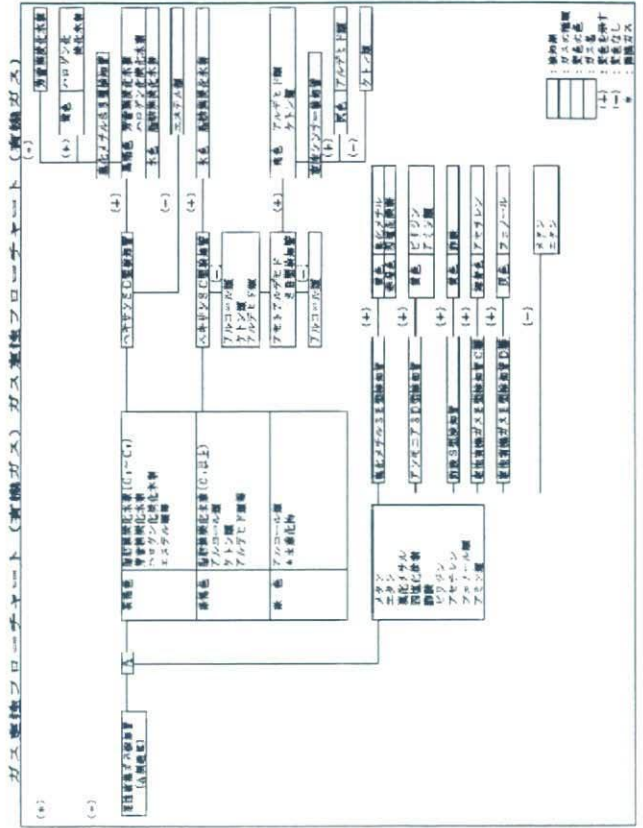
- ① 定性無機ガス検知管で確認
- ② 変色状況を確認
- ③ フッ化水素検知管で確認
- ④ ホスゲン検知管で確認
- ⑤ シアン化水素検知管で確認

- ⑥ 定性有機ガス検知管 A側通気
  - ⑦ 変色状況を確認
  - ⑧ 定性有機ガス検知管 D側通気
- ・ベンゼンSE型検知管  
・トリクロロエチレンSB型検知管

定性無機ガス検知管



定性有機ガス検知管







## 酸素欠乏等について

### 用語の定義

- **酸素欠乏**  
酸素濃度が18%未満の状態
- **酸素欠乏等**  
酸素濃度が18%未満の状態  
または  
硫化水素が10ppmを超える状態

### 注意事項

- **酸欠の自覚症状**  
一般的には16%ぐらいから現れる。  
(安全の限界は18%)
- **硫化水素の匂い**  
100～300ppmで匂いを感じなくなる。  
(臭いで判断しない)

### 注意事項

- **無酸素空気は一吸いでも危険**  
無酸素空気は1回の呼吸で  
意識喪失をきたす。
- **測定結果は平均で評価しない**  
測定結果は個々の値で評価する。  
平均すると部分的な酸欠を  
見逃す恐れがある。

## 注意事項

- 非定常的な酸欠作業場所  
非定常的に酸欠作業を行っている  
作業場での災害が多い。  
(酸欠場所で作業を行っているという  
認識が無い)

## 酸素測定器の使用上の注意

- 酸素センサの寿命  
酸素センサには寿命(1年)がある。
- 清浄な環境で電源を入れる  
清浄な環境(酸素濃度21%)で電源を  
入れ、21%を調整する。

## 酸素測定器の使用上の注意

- 指示が安定しない場合  
温度や気流の影響で指示が安定しな  
い場合がある。  
このときには最低の指示値で危険の判  
定を行う。  
例: 2~4%を行ったり、  
来たりしている場合  
測定値は2%

## 検知管の使用上の注意

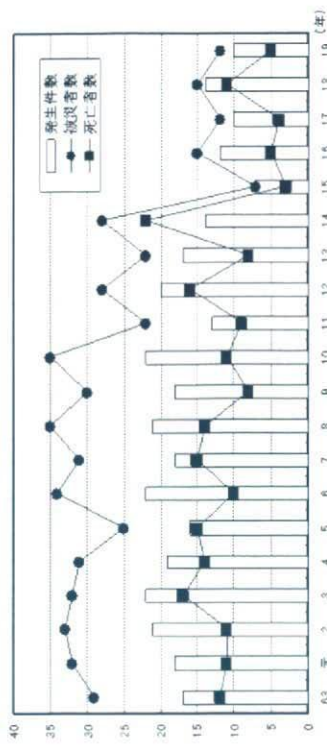
- 有効期限  
検知管には有効期限がある。  
使用前に有効期限内であることを確認する。
- ポンプの漏れ点検  
ポンプは使用前に漏れチェックを行う。  
ポンプに漏れがあると、検知管指示は実際  
の濃度よりも低い指示を示す。

## 酸素欠乏症等の労働災害発生状況 の分析について

基安労発第0701001号  
平成20年7月1日

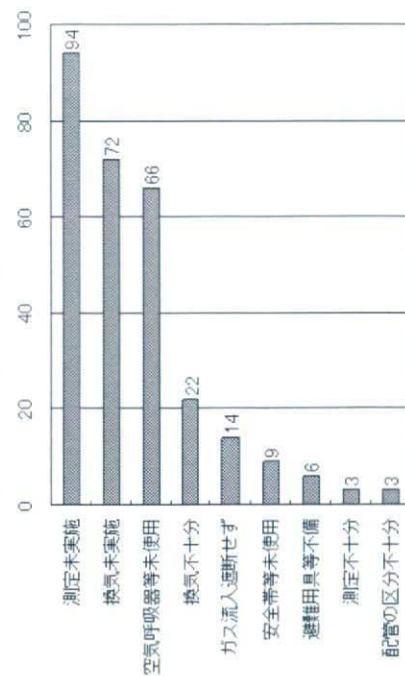
### 1 酸素欠乏症等災害の発生状況の推移 (昭和63年～平成19年)(表1、図1～3)

図1 酸素欠乏症等災害の発生状況(昭和63年～平成19年)



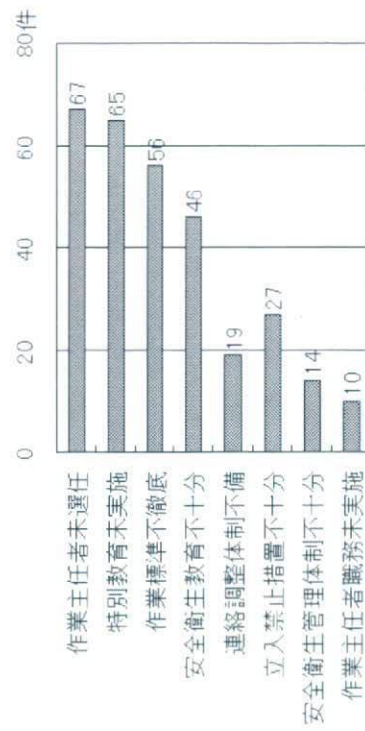
### 2 酸素欠乏症等災害の発生原因 (平成10年～19年)(図4)

図4 酸素欠乏症等災害の発生原因別発生状況(平成10年～19年)



### 3 酸素欠乏症等災害の管理面での問題点(平成10年～19年)(図5)

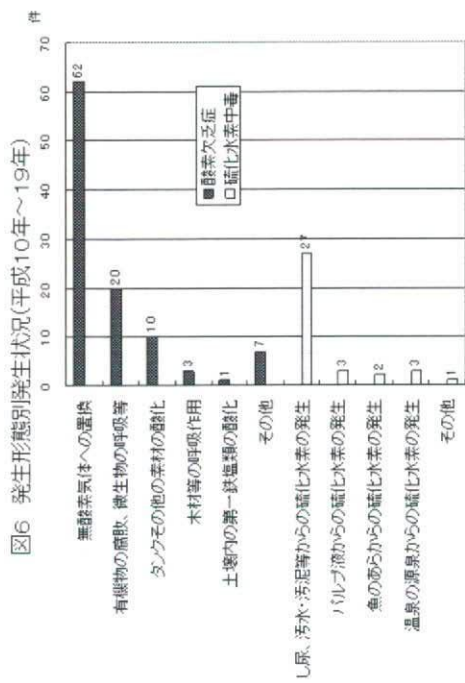
図5 酸素欠乏症等災害の管理面での問題点別発生状況(平成10年～19年)



※ 1件につき複数の災害発生原因があり災害発生件数の合計とは一致しない。

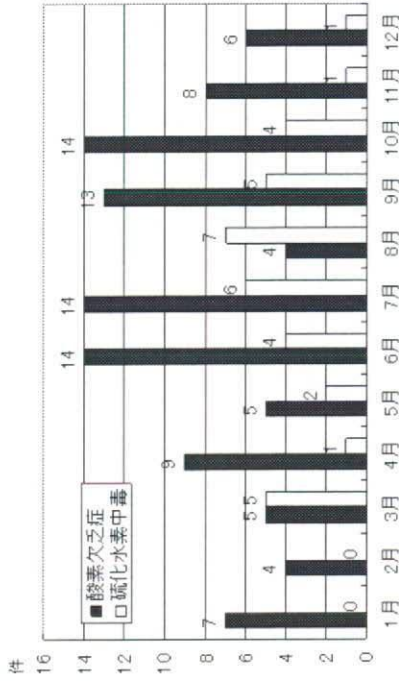


#### 4 酸素欠乏症等災害の発生形態別発生状況 (平成10年～19年) (図6)



#### 5 酸素欠乏症等災害の月別発生状況 (平成10年～19年) (図8)

図8 月別発生状況(平成10年～19年)



#### 6 酸素欠乏症等災害の業種別発生状況 (平成10年～19年) (図9)

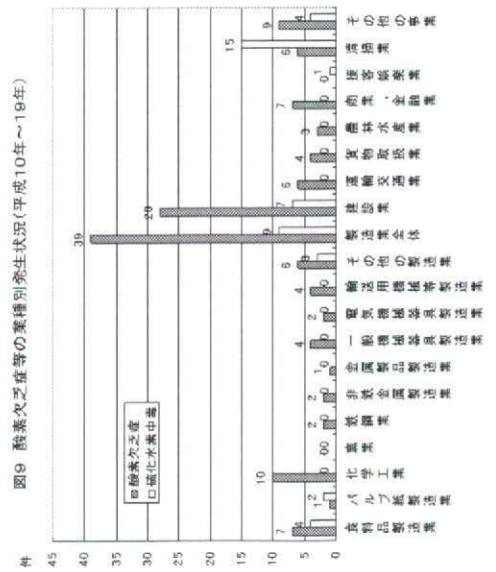
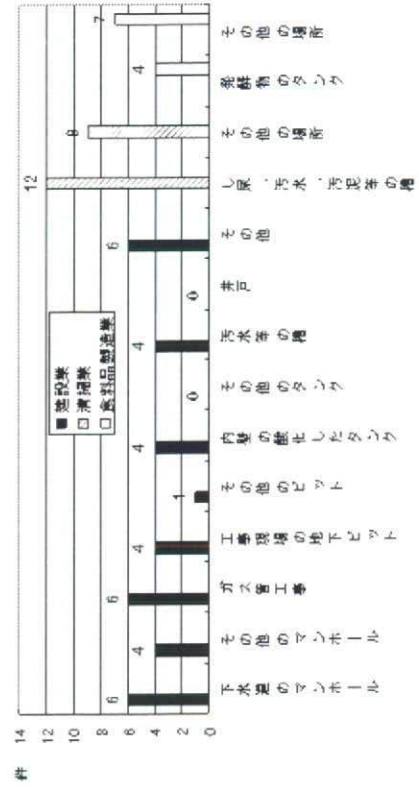


図10 主要業種の発生場所別発生状況(平成10年～19年)



## 7 まとめ

- (1) 酸素欠乏危険作業のリスクの洗い出しを行い、情報を作業者に確実に伝達すること。
- (2) 「酸素欠乏危険作業主任者」を確実に選任して、酸素欠乏症等防止規則に定める職務を行わせること。
- (3) 作業者に対して特別教育を実施すること。
- (4) 監視人の配置等異常を早期に把握するために必要な措置を講じること。
- (5) 酸素欠乏症等にかかった作業者を救出する場合には、その救出者に、空気呼吸器を使用させること。

別添 4

厚生労働科学研究費補助金 (健康安全・危機管理対策総合研究事業)  
分担研究報告書

健康危機発生時の迅速なる検査体制および原因究明に向けた連携体制構築に関する研究  
－迅速検査法の開発に関する研究－

研究分担者 奈女良 昭 広島大学大学院医歯薬学総合研究科

研究要旨：

本研究は、化学物質が関与した災害発生時に、科学的根拠に基づいた治療が施されるように、起因物質を迅速に検索することを目的とする。

本年度は、カーバメート系農薬や硫化水素の迅速検査法を調査し、臨床現場で利用可能な方法（あるいはキット）をリストアップした。また、専用の機器が無くても検査できるように、市販の検査キットを活用・改良することとした。

カーバメート系農薬検査キットと唱われている商品が見つかったが、説明書の詳細を検証した結果、カーバメート系農薬を特異的に検出するキットではなかった。しかし、添加試薬を変更することによって基質特異性を変えることができるため、カーバメート系農薬と有機リン系農薬を区別して検出できる可能性が示された。また、多くの検査キットが環境水や農産物中の農薬検査を対象としており、生体試料中の農薬検査用キットは見つけられなかった。

研究協力者

福家千昭 : 琉球大学大学院医学研究科法医学分野  
屋敷幹雄 : 広島大学学術室

A. 研究目的

東京地下鉄サリン事件や和歌山毒物混入事件を契機に、化学物質の関与した中毒や事件が急増している。急性中毒患者は救急隊の判断で市中の医療機関に搬送されるが、搬送される医療機関によって検査精度の格差があれば、平等な治療を受けることがで

きない。これは厚生労働行政上、重大な問題であり、早急に解決すべき課題と考える。また、一昨年、有機リン系農薬メタミドホスが食品中に混入し、重症患者が出たにも関わらず、多くの医療現場では中毒や化学災害に対する認知不足や“対岸の火事”的な認識である。これらは、瞬時に改革でき



るものではなく、徐々にではあるが化学災害に対する知識を習得させ、継続的に危機意識を植え付けていかざるを得ない。そのためには、情報を集約し、災害時に採るべく方策を想定して、日頃から訓練しておく必要がある。特に、迅速検査や機器による分析結果が十分に精度管理された状態で実施され、分析技術者が中毒全般について理解を深め、薬毒物検査の役割を的確に果たすことが要求される。本研究は、化学物質が関与した災害発生時に、科学的根拠に基づいた治療が施されるように、各検査機関の分析担当者が連携し、起因物質を迅速に検索することを目的とする。

## B. 研究方法

### 1) 迅速検査法の調査と開発・改良

#### 1-1. 農薬

メタミドホスやメソミルなど、有機リン系農薬やカーバメート系農薬による健康被害が発生しており、これら農薬の迅速検査が必要とされている。有機リン系農薬とカーバメート系農薬では、治療法が異なるとされていることから、いずれの農薬による中毒であるかを迅速に区別することが要求される。そこで、有機リン系農薬とカーバメート系農薬とを区別できる検査キットをインターネットや試薬カタログ、メーカーへの聞き取り調査を行い、農薬を対象とした迅速検査法の改良、評価を行う。

#### 1-2. 硫化水素

硫化水素の検出法としては、呈色反応やガス検知管を利用した方法が知られているが、インターネットや試薬カタログ、メーカーへの聞き取り調査を行い、硫化水素を対象とした迅速検査法の改良、評価を行う。

## C. 研究結果

### 1) 迅速検査法の調査と開発・改良

#### 1-1. 農薬

前回検討していたカーバメート系薬剤スクリーニングキット (In Quest OP/Catrbamate Screen : セティ (株))、Agri-Screen Ticket (和光純薬工業 (株)) の2種以外に、アグリケム (マイクロ化学技研 (株))、アグリスティック (エア・ブラウン (株))、残留農薬簡易検出キット (デゲシュ・ジャパン (株)) の3種類が市販されていた。いずれのキットも酵素阻害活性を指標にし、検査試料中の農薬の有無を判断するが、目視的に色の濃淡を判断する必要があり、検出下限付近の農薬の有無を判断するには困難であった。

#### 1-2. 硫化水素

調査の結果、酢酸鉛試験紙、検知管法などが確認できた。酢酸鉛試験紙は、簡便であるが、定量的な判断は困難であった。また、従来用いられている検知管法では、装置の組み立てや無硫黄の試薬を調達する必要があるなど、制約が多く、臨床現場で迅速に検査するには困難が予想された。近年、血液中の硫化水素を検知できる検知管が開発されている。本製品は、前処理管に試料を注入する際に多少経験を要するが、試薬の調製など必要なく、迅速に検査できることが期待される。ただし、定量値が低く出るなどの特性があることを承知しておく必要がある。

## D. 考察

原因物質特定に関する連携体制の構築に留まらず、日常からの継続した評価、検証

が必要であると考える。

今後の課題としては、警察任せではなく、患者の治療に貢献できるような医療機関独自の検査ルートが確保できるよう研究を重ねる必要がある。

- なし
- 2. 実用新案  
なし
- 3. その他  
なし

#### E. 結論

化学物質が関与した災害発生時に、科学的根拠に基づいた治療が施されるように、内閣官房、厚生労働省を始めとする各省庁、大学および企業などの危機管理者や各検査機関の分析担当者が連携し、起因物質を迅速に検索する体制の構築が望まれる。

また、迅速検査や機器による分析結果が十分に精度管理された状態で実施され、分析技術者が中毒全般について理解を深め、薬毒物検査の役割を的確に果たすことも不可欠である。

#### F. 健康危険情報

特になし

#### G. 研究発表

##### 1. 論文発表

L. Hua, M. Nishida, A. Fujiwara, M. Yashiki, M. Nagao, A. Namera, Preliminary screening method for the determination of inorganic arsenic in urine. Legal Med., 11, 80-2, 2009.

##### 2. 学会発表

なし

#### H. 知的財産権の出願・登録状況（予定を含む。）

##### 1. 特許取得

## 別添 4

### 厚生労働科学研究費補助金 (健康安全・危機管理対策総合研究事業) 分担研究報告書

#### 健康危機発生時の迅速なる検査体制および原因究明に向けた連携体制構築に関する研究 ー迅速検査の開発と検査法の集約化に関する研究ー

研究分担者 齊藤 剛 東海大学医学部

#### 研究要旨

近年、店頭で販売されている清涼飲料水にグルホシネートやグリホサートなどの除草剤が混入される事件が相次いだ。これらを含む製品はホームセンターなどで容易に入手可能であり、特別な異臭もしないため大量に摂取した場合には死亡することもある。そこで、これら化学物質を含む製品による中毒を想定して、血液及び清涼飲料水からこれら化合物をガスクロマトグラフ質量分析計を用いて迅速に同定する分析方法の開発を行った。

#### A. 研究目的

平成20年度、スーパーに陳列されている清涼飲料水に除草剤の一種のグルホシネート製剤が混入される事件が数件発生した。グルホシネートは含リンアミノ酸構造を有し、同様の構造を有するグリホサートも除草剤として販売されている。グルホシネートやグリホサート製剤による中毒症状は主にショックであるが、大量摂取の際は死亡する場合もある。更に、これらの中毒の原因は、製品に含まれる界面活性剤によるものといわれているが、界面活性剤の成分についてはメーカー側から公表されていないため分析は困難である。

グルホシネート及びグリホサートの分析は、従来、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)あるいは高速液体クロマトグラフで行われてきたが、分析化合物の物性から

分析前の試料調整に時間を要し迅速性に乏しかった。

そこで、本年は血清中およびペットボトルで市販されているお茶中に含まれるグルホシネート、グリホサートをGC-MSによって迅速に分析する方法について検討を行った。

#### B. 研究方法

グルホシネート及びグリホサートをGC-MSで分析する際、誘導体化は必須である。従来報告されている誘導体化方法は時間を要するため迅速検査には向かない。そこで、グルホシネートとグリホサートを迅速に誘導体化可能な試薬の選択を第一とした。

はじめに、グルホシネート、グリホサー



トの標準品を用いて、種々のアシル化剤、シリル化剤を用いて誘導体化の検討を行ったが、十分に誘導体化されなかった。更に、誘導体化の際、基本的に加熱を要するため時間の短縮に繋がらなかった。そこで、N-methyl-N-(*tert*-butyldimethylsilyl) trifluoroacetamide (MTBSTFA) + 1% *tert*-butyldimethylchlorosilane (TBMCS)を用いたところ、グルホシネート、グリホサート共に誘導体化された。具体的には試料にアセトニトリルとMTBSTFA+1%TBMCSを等量加え、ボルテックスミキサーで攪拌した。誘導体化は数分以内で完了した。

分析条件を以下に示す。

分析条件

GC : Agilent 6890N

MS : Agilent 5975B

カラム : HP-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm)

注入口温度 : 250°C

検出器温度 : 230°C

カラム温度 : 100(3分) - 20°C/分 - 300°C(3分)

次いで、同じく血清及びお茶から迅速にグルホシネート及びグリホサートを抽出する方法の検討を行った。

血清中のグルホシネート、グリホサートを抽出した後に十分な誘導体化を行うには抽出前に除蛋白操作が必要である。除蛋白後の試料の抽出は、グルホシネート、グリホサートが極めて極性が高いことから固相抽出が望ましいため抽出用のカラムの選択を行った。

固相抽出カラムの選択

これまでに報告されていた方法が、イオン交換タイプであったため、最も抽出に汎用されている逆相系の固相抽出カラムを用いた。しかし、グルホシネート、グリホサートがカラムに保持されないため不適當であった。次いで、農薬抽出用の活性炭カラムを用いて同様に検討したところ、グルホシネート、グリホサート共にカラムに保持されなかった。このことから両化合物をイオン交換タイプ以外の固相抽出カラムに一旦保持することは困難であると判断した。

そこで、Sep-Pak® Plus PS-2 cartridge (Waters社製)を用いて抽出(ろ過)したところ分析可能となった。

以下に血液からの抽出方法を記す。

抽出方法 (全血及び血清など)

1. Sep-Pak® Plus PS-2 カートリッジをアセトニトリル、純水各 4 ml で活性化する。
2. 試料 0.2 ml を 0.2 ml のアセトニトリルを添加し、ボルテックスした後に遠心分離。
3. 上清 0.2 ml に 1 μg の内部標準物質 (DL-2-アミノ-3-ホスホノプロピオン酸) と純水 0.2 ml を添加。
4. 試料を活性化したカートリッジ適応する。
5. カートリッジを吸引して乾燥する。
6. 2 ml のアセトニトリルで溶出する。
7. 45 度のヒートブロックで加温しながら窒素気流下で乾固する。
8. アセトニトリルと MTBSTFA+1%TBMCS を各 40 μl 加え、ボルテックスミキサーで攪拌する。
9. 数分後、誘導体化された試料を GC-MS

で分析する。

一方、多くの清涼飲料水には蛋白成分が入っていないため除蛋白操作は必要なく直接抽出が行える。

そこで、実際に市販されているお茶 1000 ml にラウンドアップ 1 ml を添加して濃縮乾固後に分析を行った。

抽出方法（お茶などの水溶液）

1. Sep-Pak® Plus PS-2 カートリッジをアセトニトリル、純水各 4 ml で活性化する。
2. 試料 2 ml を活性化したカートリッジ適応する。
3. カートリッジを吸引して乾燥する。
4. 2 ml のアセトニトリルで溶出する。
5. 45 度のヒートブロックで加温しながら窒素気流下で乾固する。
6. アセトニトリルと MTBSTFA+1%TBDMCS を各 40  $\mu$ l 加え、ボルテックスミキサーで攪拌する。
7. 数分後、誘導体化された試料を GC-MS で分析する。

上記の他、ラウンドアップを添加したお茶の一部を抽出せずに窒素気流下で乾固した。誘導体化後同様に分析した。

#### C. 研究結果

グルホシネート及びグリホサートを MTBSTFA+1%TBDMCS で誘導体化後、GC-MS 分析したマスフラグメントを図 1 に示す。

本誘導体化はボルテックスミキサーによる攪拌のみで反応が進行し、数分以内で完了した。

グルホシネート及びグリホサートを含まない血清と同血清にグルホシネート、グリホサート及び内部標準物質を添加後、抽出、誘導体化を行い分析したクロマトグラフを図 2 に示す。

ラウンドアップが添加されたお茶の一部をそのまま乾固し、誘導体化後に分析したクロマトグラフを図 2 に示す。

血清及びお茶中のグルホシネート及びグリホサートは妨害ピークも無く分析可能であった。

本法における検出限界は 3  $\mu$ g/ml であり、100  $\mu$ g/ml までの範囲で直線性が得られた。

血清中のグルホシネート及びグリホサートの分析は試料調整を含め約 1 時間程度で完了する。また、お茶においては約 30 分で完了する。

#### D. 考察

MTBSTFA+1%TBDMCS による誘導体化の特徴は、アミノ基、カルボキシル基、水酸基、チオール基を同時に誘導体化する点である。通常、これらに対する誘導体化は、チオール基以外はアシル化もしくはシリル化である。グルホシネート及びグリホサートはアミノ酸構造のため、アミノ基、カルボキシル基、水酸基を有する。従って、従来行われていた誘導体化は 2 種類の試薬を用い加熱が必要であった。しかし、MTBSTFA+1%TBDMCS による誘導体化は、試薬添加後に攪拌するだけで、これまでに報告されていた誘導体化と同じマスフラグメントが得られた。従って、これまでより 30 分以上の時間短縮となった。

一方、実際に市販のお茶 1000 ml にラウンドアップ 1 ml を添加後、十分に混和した

ところ、やや白濁しラウンドアップ無添加のお茶とは明らかに色調が異なった。しかし、純水に対して同じようにラウンドアップを添加しても白濁することはなかった。従って、お茶に関しては他の同じ製品と比較することで容易に異物混入を疑うことが可能と思われるものの、内容が見えない容器あるいは飲料水の色調によっては判別が困難と思われる。しかし、色調の変化のみでは添加されている化合物は明らかにならないため、迅速な分析が不可欠であろう。

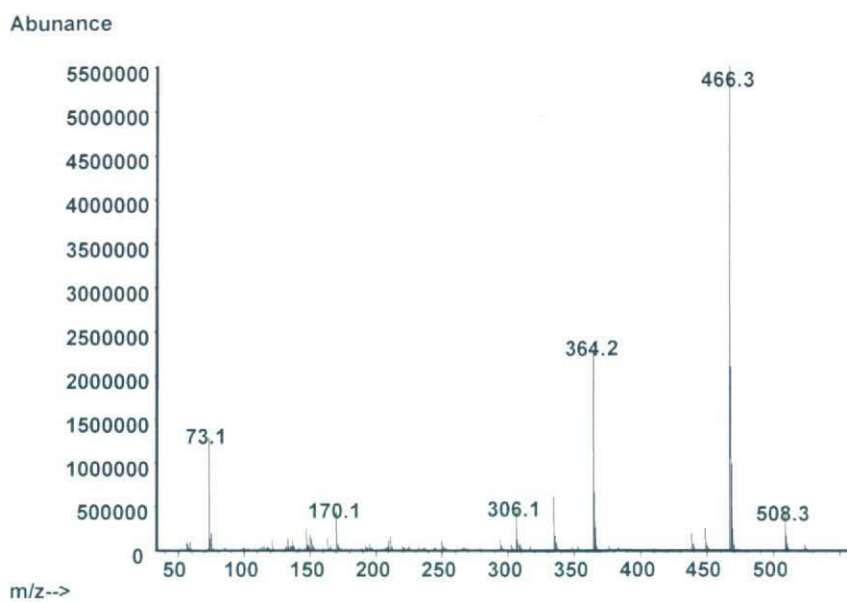
生体内に摂取されたグルホシネート及びグリホサートの大部分は、未変化体となって尿に排泄される。もし、摂取した現物が

無いような場合には、摂取した時間や量にもよるが、尿の分析することによって確認することが可能である。この場合、お茶の場合と同様に、試料の一部を乾固した後に誘導体化を行い分析することになる。実際、グルホシネート及びグリホサートによる中毒症例から得られた尿を用いて応用したところ、十分に応用可能なことを確認した。

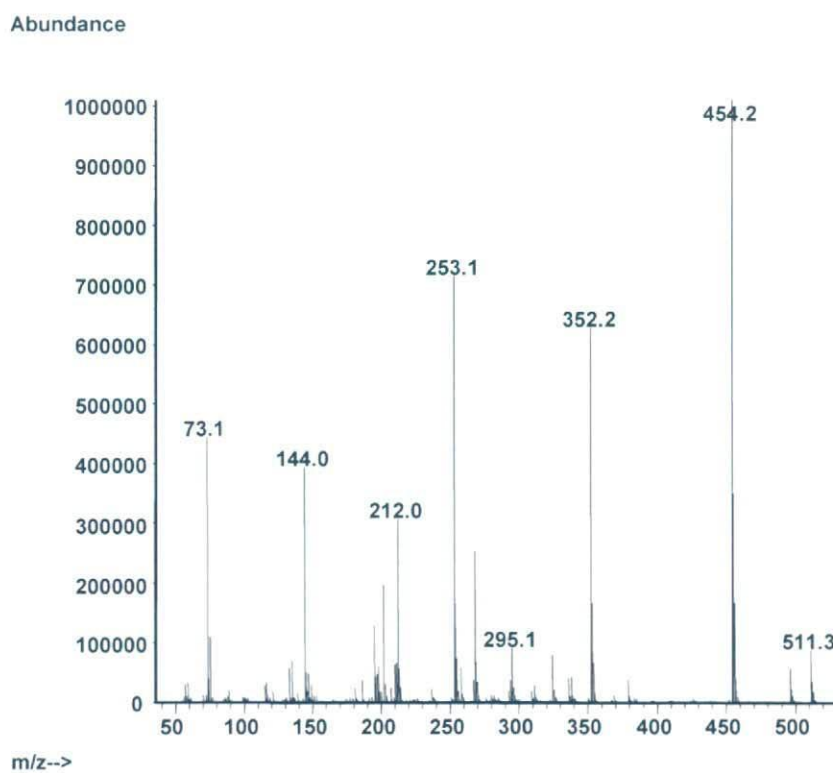
#### E. 結論

清涼飲料水に混入されたグルホシネート及びグリホサートを MTBSTFA+1%TBMCS で迅速に誘導体化し後に GC-MS 分析する方法を開発した。



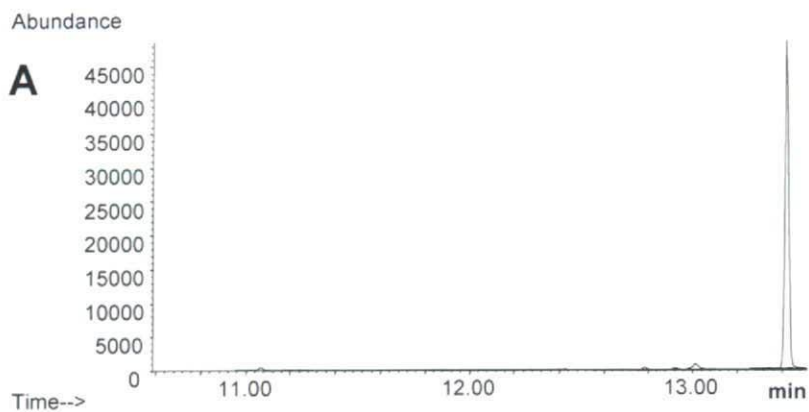


*t*-BDMS化したグルホシネートのマスフラグメント

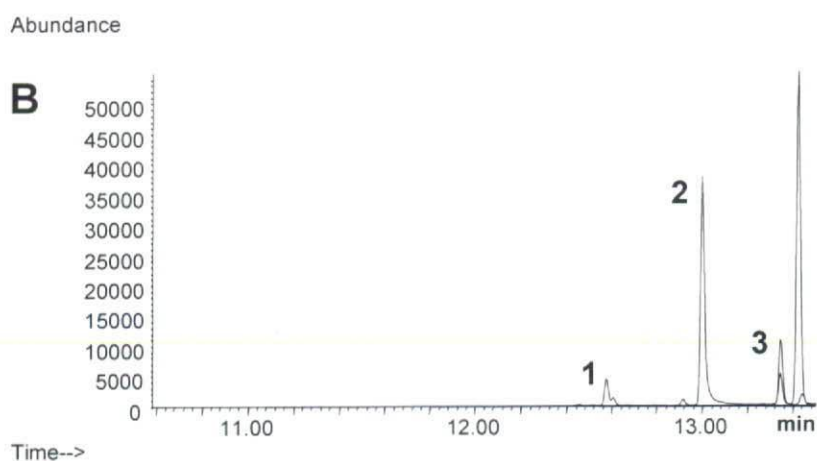


*t*-BDMS化したグリホサートのマスフラグメント

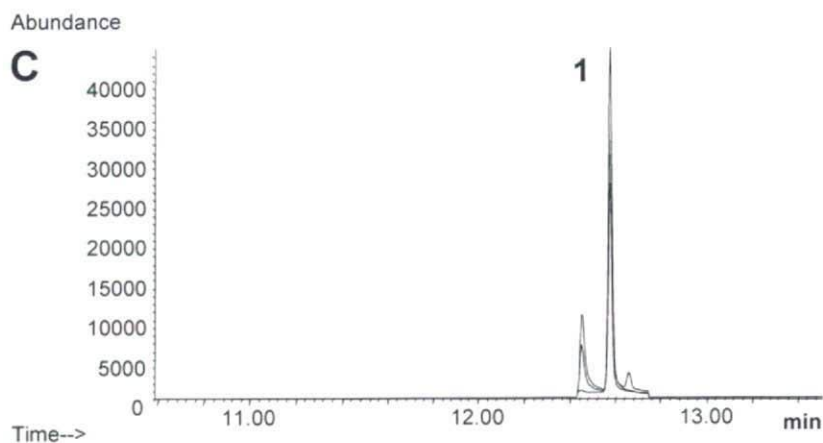
図 1



グリホシネート、グリホサートを含まないブランク血清から抽出



薬物陰性血清にグリホシネート、グリホサートを添加した後に抽出  
1. グリホサート、2. グルホシネート、3. 内部標準物質



市販のペットボトルのお茶にラウンドアップを添加し、乾固した後に分析  
1. グリホサート

図2

## 別添4

### 厚生労働科学研究費補助金 (健康安全・危機管理対策総合研究事業) 分担研究報告書

健康危機発生時の迅速なる検査体制および原因究明に向けた連携体制構築に関する研究  
－各機関における原因物質特定－

研究分担者 福家千昭 琉球大学医学部法医学分野

#### 研究要旨：

各機関における原因物質特定の実地訓練を目的に過去の事例を参考に大規模災害に関連する化学物質を選定することを行った。中毒の原因となる可能性のある物質は 340 事例で 232 種類もあり、非常に多岐にわたっていた (表 1)。最も多く原因となった化合物は塩素で、次いでトルエン、塩化水素、クロルピクリン、ジクロロメタン、硫酸であった。甚大な人的被害を出した化合物としては 2,3,7,8-テトラクロロジベンゾ-p-ダイオキシン、PCB、燐酸トリオルトクレジル (TOCP)、サリン、イソシアン酸メチル、マラチオン、フェニトロチオンがあり、これらの化合物について分析法を確立し、分析できる体制を準備しておく必要があると考える。

#### A. 研究目的

各機関における原因物質特定の実地訓練を目的に過去の事例を参考に大規模災害に関連する化学物質を選定することを行った。

#### B. 研究方法

インターネットや記事などを検索し 1949 年から 2008 年の間に発生した 340 事例について集計した。

#### C. 研究結果

中毒の原因となる可能性のある物質は 340 事例で 232 種類もあり、非常に多岐にわたっていた (表1)。最も多く原因となった化合物は塩素で、次いでトルエン、塩化水素、

クロルピクリン、ジクロロメタン、硫酸であった。

#### D. 考察

甚大な人的被害を出した化合物としては 2,3,7,8-テトラクロロジベンゾ-p-ダイオキシン、PCB、燐酸トリオルトクレジル (TOCP)、サリン、イソシアン酸メチル、マラチオン、フェニトロチオンがあり、これらの化合物について分析法を確立し、分析できる体制を準備しておく必要があると考える。

#### E. 結論

準備した分析法を即実行できるようにマ