

平成 15 年度 委託研究報告書

アコヤ貝養殖海域におけるホルマリンの 挙動に関する研究

東海大学海洋学部

齋藤 寛

目次

1. 序論	2
2. ホルマリンの性質	4
2-1 ホルマリンの性質、毒性	
2-2 法律とホルマリン	
3. 試料、使用機材等	9
3-1 試料	
3-2 使用機器、使用器具、使用薬品	
4. 原理	11
4-1 薄層クロマトグラフィー (TLC)	
4-2 高速液体クロマトグラフィー (HPLC)	
4-3 ホルムアルデヒドパックテスト (ホルマリン定量法 I)	
4-4 Nash 法 (ホルマリン定量法 II - i)	
4-5 HPLC を使用した DDL の測定 (ホルマリン定量法 II - ii)	
5. 方法	14
5-1 食品中 (椎茸) に含まれるホルマリン	
5-2 海水中に含まれるホルマリン	
5-2-1 Sea Water Test	
5-2-2 Distilled Water Test	
6. 結果	18
6-1 食品中に含まれるホルマリン	
6-2 海水中に含まれるホルマリン	
6-2-1 Sea Water Test	
6-2-2 Distilled Water Test	
7. 考察	21
8. 参考文献	23
9. 表、図	24

1. 序論

世界最大の水産物消費国である日本は、古くから盛んに海洋で水産物を捕獲し重要なタンパク源として水産物を消費してきた。しかし海洋汚染や乱獲の影響で漁獲量は年々減少している。最新の統計では 2001 年の魚類の総生産量は 612.6 万トに達し、うち海面漁業は 475.3 万ト、養殖業は 125.6 万トという内訳となっている。海においては漁業の 26% が養殖であるということになる（平成 13 年漁業・養殖業生産統計年報（2003）より）これは海面漁業が最大となった 1984 年と比べ海面漁業が 40% と大幅に減少しているのに対し養殖業は 113% と増加している。つまり海面漁業はすでに漁獲量が激減し、「取る漁業から作る漁業」へと移行し、漁獲だけでなく自ら作り育てる漁業へと移行していることがうかがえる。養殖技術の進歩によりさまざまな魚種で完全養殖の技術が確立された。これにより価格の安定化とより多品種の魚種が各家庭へと供給される時代となった。

しかしこのような養殖技術発展の裏では生産増大を目指したために生簀での高密度の養殖、成長速度を早める為に餌料の過剰投与等により、海域の汚染が進行していると言われている。水質汚染が進んだ海域では魚病が発生するようになった。魚病にはウイルス性、細菌性、カビ、寄生虫など、さまざまな魚種で多種多様な魚病が発生している。魚病感染時の治療法には薬浴、経口投与、注射による治療などがあるが治療法が確立されていない魚病も少なくない。実際には治療方法が確立されている魚病であっても、有効な治療の際には多額の費用と時間がかかるのが現状で、魚病が発生した場合には蔓延を防ぐために、発病した生簀の全尾を焼却処分されている。そのため魚病は『治療』よりも『予防』が主に行なわれてきた。

ホルマリンの海洋での不正使用はかなり昔から疑われてきた問題である。水産庁は 1981 年から本年までの間にホルマリン使用禁止の通達を 5 度に渡り出してきた。しかし水産庁の通達には法的拘束力がないこと、代用薬が高価なこと、水温が上昇すると効果が低下するなどの理由から、ホルマリンが影で流通し不正使用されてきたとされている。水産庁の調査では海水中からホルマリンは検出限界値以下であり、不正使用の疑いは無いとされてきた。しかし 2003 年 4 月に長崎でホルマリン不正使用の事実が報道され、その後の水産庁の調査で長崎県のトラフグ養殖企業体 151 のうち 95 企業でホルマリンが不正使用されてきた事が明らかになった。平成 14 年度出荷のトラフグのうちホルマリン使用履歴魚は約 183 万尾、同年のホルマリン使用量は約 520 キロリットル、平成 15 年 4 月現在ではトラフグ養殖尾数約 359 万尾のうちホルマリン使用履歴魚は 166 万尾であることが発表された。

（2003.4.25 水産庁）この事実はホルマリンの不正使用が全国各地で行われている可能性を含んでおり、養殖企業への不信感がつのる報道となった。

本研究で取り扱うホルマリンとは約 37%ホルムアルデヒド水溶液を指す。毒物および劇物取締法で濃度 1%以上のホルマリン液は「劇物」に指定されている。ホルマリンは樹脂の合成、接着剤、衣服の形状記憶などに使用されており、日常生活において使用するさまざまなモノの重要な原料である。平成 13 年度の届出外のホルムアルデヒドの排出量は 27253 トン/年で、排出、移動量の合計上位 10 物質（図 1）に入っている（PRTR 2001）

特に合板に使用された接着剤などから気化したホルムアルデヒドはシックハウス症候群の原因とされており、人体への影響が懸念されている物質でもある。また動物などの標本の固定薬としてホルマリンが使用されていることは説明するまでもない。

トラフグへの不正使用が浮上してきたのにはアコヤガイの赤変化があげられる。トラフグ養殖現場の近くにアコヤガイ抑制籠などが存在し、その付近で大量にアコヤガイの赤変化が起こった。アコヤガイ養殖業者はこの貝の赤変化の原因はホルマリンによる影響だと訴えた。実際にはアコヤガイの赤変化とホルマリンの関係は謎のままだが、実験によって10ppm以下のホルマリン海水中で1ヶ月アコヤガイを飼育しても生残に影響を及ぼさないことや、20ppmでホルマリンに対する忌避行動を行うが、10ppm以下ではほとんどの固体で感受性を示さない事が判明している(秋山信彦、斎藤寛 2001)つまりホルマリンが直接アコヤガイの赤変化には関係しているという証拠はいまだ得られていない。しかし10ppmという濃度は単細胞性の藻類および原生動物のホルムアルデヒドに関する半数致死濃度(LD₅₀)は0.3~22ppm、と表記されている。よって微量のホルムアルデヒドであっても、食物連鎖の最底辺である植物プランクトンなどの単細胞生物の生態系を破壊しうる事が考えられる。

ホルマリンの挙動についてはほとんど明らかになっていない。ホルマリンは海水中で分解しているのか、あるいは他の物質へ変化しているのかという謎はいまだに解明されていないのが現状である。本研究ではホルマリンの海洋での挙動を解明することを目的とし、海洋でのホルマリンの検出状況とホルマリンの変化について研究を行った。

2 ホルマリンの性質

2-1 ホルマリンの性質、毒性（和光純薬工業株式会社 製品安全データシートより）

物質の特定

化学名：	ホルムアルデヒド
別名：	ホルマリン
含有量：	35.0～38.0 % 水溶液 (PRTR 法含量表示 37%)
化学特性（化学式）：	HCHO
分子量：	30.03
官報公示整理番号：	2-482 (化審法・安衛法)
CAS No.：	50-00-0
危険有害成分：	ホルムアルデヒド、メタノール (安定剤としてメタノール 5～10%含有)

危険有害性の分類

最重要危険有害性：	毒性、腐食性
有害性：	吸入または飲み込んだ場合有害であり、慢性症状として肝、腎の障害が起こる。眼、皮膚、粘膜に刺激作用があり、ホルムアルデヒドの蒸気は粘膜を刺激し、鼻カタル、結膜炎、気管支炎などを起こさせる。濃ホルマリンは皮膚に対し、壊疽をおこさせ、しばしば湿疹を生じさせる。
環境影響：	易分解性の物質
物理的及び 化学的危険性：	溶液が高温に熱せられると含有アルコール（メタノール等）が ガス状となって揮発し、これに着火して燃焼する可能性がある。
分類の名称：	急性毒性物質、腐食性物質

環境影響情報

残留性／分解性：	易分解性の物質（通産省既存化学物質安全点検）
生体蓄積性：	データなし
生態毒性	
魚毒性：	データなし

物理・化学的性質

形状： 液体
色： 無色または殆ど無色澄明
臭い： 刺激臭
pH： 中性又はわずかに酸性である。
沸点： 約 100°C
融点： データなし
引火点： データなし
発火点： データなし
爆発限界： 下限; 7.0% 上限; 73.0 (ホルムアルデヒドとして)
蒸気圧： データなし
蒸気密度： 1.03(air 1)
密度： 1.08 (20/4°C)
溶解性

溶媒に対する溶解性：水、エタノールに混和、ジエチルエーテルには不溶。

オクタノール／水分配係数 log Po/w： データなし

有害性情報

急性毒性： 経口 ラット LD50: 100mg/kg 吸入 ラット LC50: 203mg/m³ (RTECS)
皮下 ラット LD50: 420mg/kg 皮下 ラット LD50: 420mg/kg (RTECS)
静脈 ラット LD50: 87mg/kg 経口 マウス LD50: 42mg/kg (RTECS)
吸入 マウス LC50: 454gm/m³/4H 腹腔 マウス LDLo: 16mg/kg (RTECS)
皮下 マウス LD50: 300mg/kg (RTECS)
局所効果： 皮膚刺激 ウサギ 2mg/24H 重度 皮膚刺激 ウサギ 50mg/24H 中程度 (RTECS)
目刺激 ウサギ 750µg/24H 重度 目刺激 ウサギ 10mg 重度 (RTECS)
感作性： 気道感作性物質 第2群 (人間に対しておそらく感作性があると考えられる物質)
(許容濃度等の勧告)
皮膚感作性物質 第1群 (人間に対して明らかに感作性がある物質) (許容濃度等の勧告)
変異原性： データなし
発がん性：
NTP： R (ヒトに対して発がん性がある)
IARC： グループ 2A (ヒトに対しておそらく発がん性がある)
ACGIH： A2 (ヒトに発がん性の疑いあり)
日本産業衛生学会： 「第2群 A」人間に対しておそらく発がん性があると考えられる物質
(証拠がより十分な物質)

その他： EPA;B1(恐らくヒト発がん性物質（限定されたヒトの証拠がある物質）)

適用法令

消防法： 消防活動阻害物質 政令第1条の10「届出を要する物質」
毒物及び劇物取締法： 劇物 包装等級3
労働安全衛生法： 法第57条（令第18条）名称等を表示すべき有害物
法第57条の2(令第18条の2)名称等を通知すべき有害物 No.546、558
特化則第3類特定化学物質
有機溶剤中毒予防規則 第二種有機溶剤
作業環境測定基準、作業環境評価基準
船舶安全法（危規則）： 腐食性物質
航空法： 腐食性物質
海洋汚染防止法： 施行令別表第1 有害液体物質 C類物質
化学物質管理促進法(PRTR法)：第一種指定化学物質 No.310
大気汚染防止法： 第十七条第一項（特定物質）：有害大気汚染物質（優先取組物質）

2-2 法律とホルマリン

水産庁は1981年から5度に渡り通達を出してきた。しかし、水産庁通達には強制力がないため不正使用が続いていたと思われる。トラフグの養殖段階ではホルマリン使用に対する食品衛生法上での規制対象とはならない。1970年以前の食品衛生法では「食品はホルムアルデヒドが検出されるものであってはならない」と規制されていた。しかし天然のタラ、海老、イカ、椎茸からも検出される事が判明しこれを契機に「天然成分として検出される食品中のホルムアルデヒドについては人の健康を損なう恐れがない」と判断され、1970年食品の規格基準から除外された。だが現在も規格基準に「魚介類は抗生物質のほか、化学合成品たる抗蓄性物質を含有してはならない」とされており、人為的にホルマリンを使用した場合は規制の対象となることが考えられる。ホルマリンは食品添加物としても添加は一切認められていない。しかしホルマリン使用が寄生虫駆除である場合、食品添加物とは言えないため明確に規制はできない。

劇物及び毒物取締法では販売や譲渡の方法には規定があり取締対象となる。しかし手続きを踏んで個人で購入し使用する場合は規制対象とはならない。また水産用医薬品リストにはホルマリンは含まれていないため、水産生物に対する医薬品としてホルマリンを使用することはできない。

2003年7月30日からは薬事法が改正され、この中で「人畜に被害を生じる恐れのある農畜、水産物の生産防止」が盛り込まれ、農林水産省の承認を得ていない動物用医薬品の使用を禁止した。(83条の3) これにより海洋でのホルマリン使用は法的に禁止され、未承認医薬品を使用した場合は3年以下の懲役または200万円以下の罰金が科せられる。

3. 試料、使用機材等

3-1 試料

実験に使用した海水は熊本県を中心に「天草の海からホルマリンをなくす会」から送付された海水および泥を含む海水をサンプルとした。また熊本でのサンプリングを行った際に採水した海水および泥を含む海水も使用した。サンプルの採水日時および採水量は表 3-1、採水地点は図 3-1 (A~I) に示す。

3-2 使用機器、使用器具、使用薬品

濾過	漏斗	KIRIYAMA-ROTE SU-60
	濾紙	日本理化学機械株式会社 No.704
試薬	和光純薬 試薬特級	ホルムアルデヒド液 37%
	和光純薬 試薬特級	エタノール
	和光純薬 試薬特級	ヘキサン
	和光純薬 試薬特級	ジエチルエーテル
	和光純薬 試薬特級	ベンゼン
	和光純薬 試薬特級	酢酸エチル
	和光純薬 試薬特級	クロロホルム
	和光純薬 試薬特級	メタノール
	和光純薬 試薬特級	酢酸アンモニウム
	和光純薬 試薬特級	酢酸
	和光純薬 試薬特級	アセチルアセトン
	和光純薬 HPLC 用	メタノール
	和光純薬 HPLC 用	蒸留水
TLCプレート	和光純薬 シリカゲル 70 F ₂₅₄ プレート	
濃縮乾固 (エバポレーター)		
	ロータリーバキュームエバポレーター	IWAKI REN-1 Series
	タンク・アスピレーター	IWAKI ASP-13
	デジタルサーモバス	IWAKI THB-7D
	冷却器	SIBATA COOLMAN PAL C-305
パックテスト	共立理化学研究所	ホルムアルデヒド
シリンジ	TERUMO	テルモシリンジ 10ml SS-10S z
シリンジフィルター	Millipore	Millex-HV 0.45 μm
高圧蒸気滅菌機	TOMY	ES-215 (オートクレーブ)
乾熱滅菌機	Yamato	SG600
HPLC SHIMADZU LC-10A シリーズ (高速液体クロマトグラフィー)		
検出器	SHIMADZU	SPD-10AV
ポンプ	SHIMADZU	LC-10AD
デガッサー	SHIMADZU	DGU-12A
クロマトパック	SHIMADZU	C-R6A
サーモバス		
HPLC カラム	資生堂	CAPCELL PAK C18 UG120 5 μm 46mm×250mm

4. 原理

4-1 薄層クロマトグラフィー (TLC)

クロマトグラフィーには数種類あるが、本実験では薄層クロマトグラフィーを使用して物質の確認、分離と精製を行った。薄層クロマトグラフィーとは、ガラスなどの板上に、シリカゲルなどの吸着剤を薄膜状に固定した薄層プレートを用いるクロマトグラフィーである。通常、薄層クロマトグラフィー (Thin Layer Chromatography) 省略して TLC と呼ばれる。

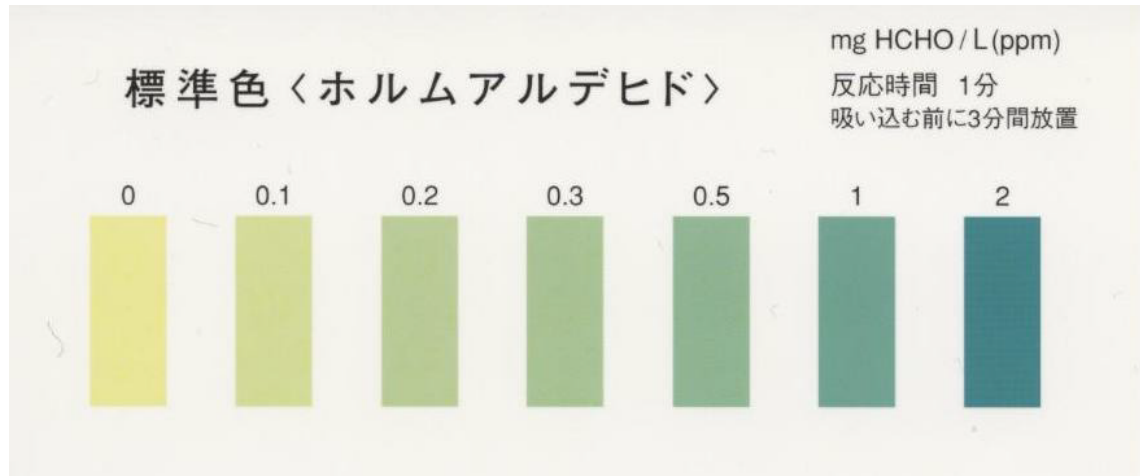
薄層プレート的一端を溶媒に浸すと、吸着剤の間隙を毛細管現象により溶媒が移動する。薄層プレート上に試料物質が存在すると、溶媒の移動にともない試料も移動する。このとき試料の固定層の吸着剤への吸着の強さと移動層の溶媒への溶解性の違いにより、試料の移動する様子 (距離) が異なる。この違いを利用することにより、有機化合物の分離、同定を行う。

4-2 高速液体クロマトグラフィー (HPLC)

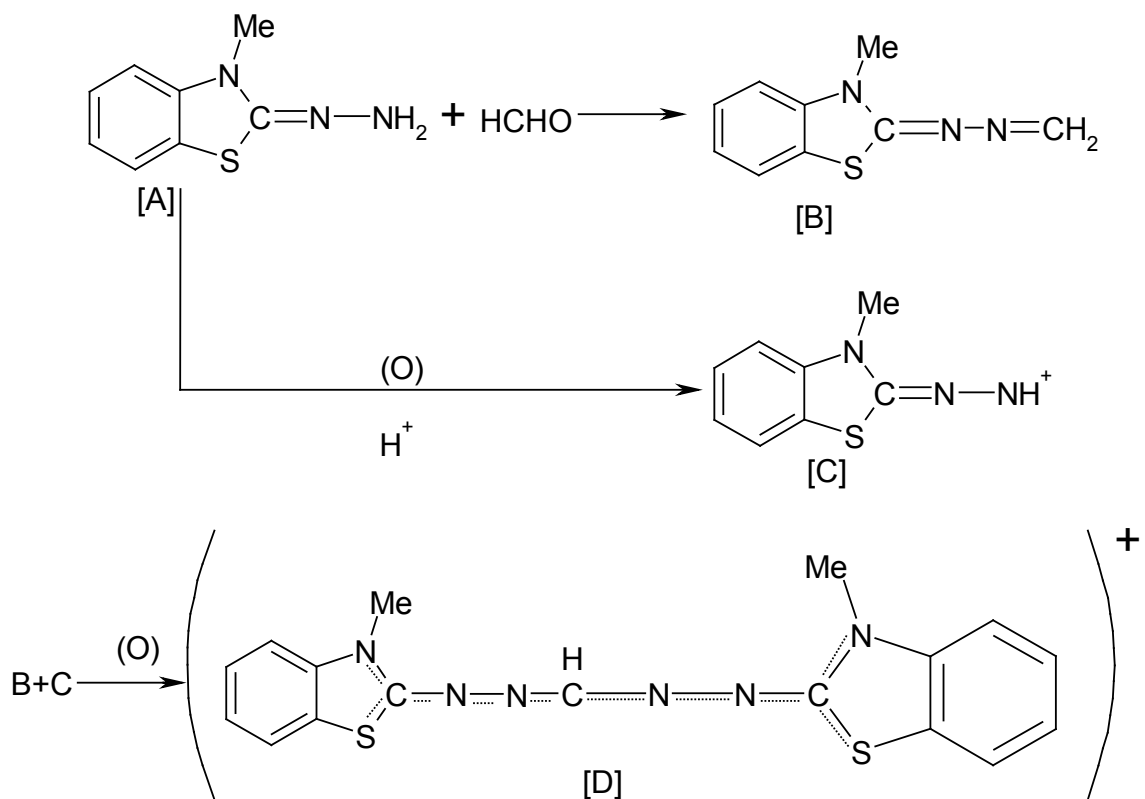
HPLC とは頭文字であり H: High (高)、P: Performance (効率)、L: Liquid (液体)、C: Chromatography (クロマトグラフィー) を指し、用語としては「高速液体クロマトグラフィー」が使用されている。HPLC は分離分析法の一種で吸着剤 (カラム) を固定相に使用し、分析成分は固定相に対する親和性の相違によって各々異なった速度で移動することによって混合物試料を各成分に分離する。得られたクロマトグラムの解析により定性分析と定量分析を行う。また目的成分の分取するのにも利用される。クロマトグラフィーは方法であり、クロマトグラムは得られた結果を表す図形、クロマトグラフは装置のことである。HPLC によってクロマトグラムが得られる様子を図 4-2 に示した。

4-3 ホルムアルデヒドパケットテスト (ホルムアルデヒド定量法 I)

共立理化学研究所より販売されている水質検査用の簡易濃度計測キットで、ホルムアルデヒドの測定範囲は 0.1ppm から 2ppm である。色彩の変化によって濃度の決定ができる。

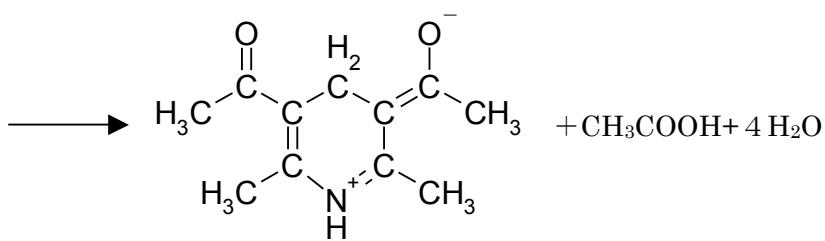


反応式は A でアルデヒドと 3-methyl-2-benzothiazolone hydrazone が反応し、B のようなアジンの形になる。A で反応的な陽イオンから C のような酸化反応が起こり、D で青い陽イオンのホルマリンになる。この反応色により濃度を測定できる。(Eugene,1961)



4-4 Nash 法 (ホルムアルデヒド定量法 II - i)

Nash 法とは Nash の報告による Hantzsch 反応を利用したもので pH5.5~7.0 の条件でホルムアルデヒドがアセチルアセトンおよびアンモニウムイオンに反応して 3,5-ジアセチル-1,4-ジヒドロルチジン(DDL)を生成し黄色を呈する。この DDL は 415nm 付近に最大吸収波長を持つ。この反応に使用するアセチルアセトン溶液は酢酸アンモニウム 150g を水に溶かし、酢酸 3ml およびアセチルアセトン 2ml を加え、さらに水を加えて 1000ml とした。また本法の反応式は次のように考えられている。



Nash 法とは上記で作成したアセチルアセトン溶液と同量のサンプルを混和した溶液を 60°C で 10 分間加温する。その後冷却し最大吸収波長である 415nm を吸光分光光度計で検量線を作成後、測定する。

4-5 HPLC を使用した DDL の測定法 (ホルマリリン定量法 II - ii)

本法では上記 Nash 法で生成した DDL を HPLC を用いて濃度判定を行った。毎回ホルムアルデヒド標準溶液 (0, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5ppm) を Nash 法で DDL を生成し、溶液を HPLC で分析を行った。HPLC システムは上述 SIMADZU 製 LC-10A シリーズ、溶離液には和光純薬製 HPLC 用メタノールと蒸留水を使用し、MeOH : H₂O = 6 : 4 を 1ml / min、カラムは資生堂 CAPCELL PAK C18 UG120 5 μm 46mm × 250mm を 45°C で使用した。検出は DDL の最大吸収波長である 415nm を測定し、検出されるピーク面積から検量線を作成し濃度判別を行った。なお、0.1ppm 以下では正確な濃度判別が行えなかった。作成した検量線は図 4-5 として表した。

5 方法

5-1 食品中（椎茸）に含まれるホルマリン

ホルマリンは食品からも検出され、天然成分のホルムアルデヒドは有害でないとされている。この実験では実際の食品を使ってホルムアルデヒドの検出実験をした。実験では兵庫県産椎茸と干椎茸（いずれも菌種：富士種菌 F312）、中国産の生椎茸と干椎茸の 4 種類で実験を行った。抽出には蒸留水 200ml と 90%メタノール 200ml の 2 種類で 24 時間抽出し、抽出液をパックテストと HPLC を使用した DDL の測定法を用いて測定を行った。

5-2 海水中に含まれるホルマリン

5-2-1 Sea Water Test (以下 SW テストと略す)

送付された泥と海水の混合したサンプルを充分振とう後約 1 時間放置し、その後上澄み液を漏斗：SU-60、濾紙：日本理化学機器株式会社製No.704 を使用してサンプル中の泥が流れ出る寸前まで濾過を行い、濾液、濾紙（海水中の浮遊微粒子）、残泥の 3 つに分けた。それぞれの処理方法は以下の通り行った。（フローチャート：図 5-2-1）

濾液：

ホルムアルデヒド濃度測定①:濾液を 3ml 採取し、パックテスト：共立理化学研究所製ホルムアルデヒドを使用しホルマリン濃度を測定した。

ホルムアルデヒド濃度測定②:濾液 1 ml をサンプル瓶に採取し、メタノールを 2ml 添加し、10ml シリンジと 0.45 μ m のフィルターを使用して濾過した。濾液を Nash 法で反応させ、生成された DDL は HPLC を使用した DDL の測定法を用いて測定した。

消失実験 A：濾液 100ml をコニカルビーカー取り和光純薬試薬特級ホルムアルデヒド液 37% を 2.7 μ l 添加し 10ppm とした。この溶液は 1 日おきに採水しパックテストと HPLC を使用した DDL の測定法で消失までの日数を測定した。

消失実験 B：適量の濾液をオートクレーブ（121°C-20 分）で滅菌し、クリーンベンチ内で 100ml をメスアップした。その後コニカルビーカーに移し、無菌的に和光純薬試薬特級ホルムアルデヒド液 37% を 2.7 μ l 添加し、10ppm とした。この溶液を 1 日おきに採水し、上述ホルムアルデヒド濃度測定②同様に HPLC を使用した DDL の測定法で消失日数を測定した。

濾紙

濾過時に使用した濾紙は和光純薬試薬特級メタノール 200ml で 24 時間抽出を行い、上記の漏斗と濾紙を使い濾過を行った。(ゴミ等の除去) 抽出液はエバポレーターを使用して濃縮乾固を行い重量測定した。乾固した物質に蒸留水 100ml 添加しホルマリン濃度をパックテストと HPLC を使用した DDL の測定法で測定した。さらにエバポレーターを使用して再度濃縮し、TLC を行った。TLC では溶媒として

A 溶媒 (ヘキサン : ジエチルエーテル = 7 : 3)

B 溶媒 (ベンゼン : 酢酸エチル = 7 : 3)

C 溶媒 (クロロホルム : メタノール = 9 : 1)

E 溶媒 (メタノール : 蒸留水 = 7 : 3)

の 4 種を使用した。プレートには和光純薬製シリカゲル 70 F₂₅₄ プレートを使用し、キャピラリーを使用しスポットした後、上記の 4 種類の溶媒を使い展開した。その後 Short-Wave(254nm)と Long-Wave(366nm)の光を照射しスポットを確認した後、ヨウ素で焼きスポットの位置を測定した。スポットの移動距離は溶媒の移動距離 ÷ スポットの移動距離 (Rf 値) を算出し他のサンプルとの相関を調べた。

残泥 Distilled Water Test の処理を行った

5-2-2 Distilled Water Test (以下 DW テストと略す)

Sea Water Test での残泥に Distilled Water(蒸留水)を添加し十分に振とうした後 24 時間放置した。その後さらにもう 1 度振とうを行い 1 時間放置後 SW テストと同様に濾過を行った。濾液は SW-テストと同様にホルムアルデヒド濃度測定、10ppm のホルマリン消失実験を行った。(ただし消失実験 B (滅菌処理) は行っていない) また濾紙についても SW テストと同様、メタノール 200ml で 24 時間抽出し、重量測定、蒸留水添加しパックテスト、TLC を行った。(フローチャート : 表 5-2-2)

6. 結果

6-1 食品中に含まれるホルマリン

兵庫県産椎茸（椎茸約 18g）

蒸留水抽出…パックテストで 5ppm、Nash 法で 0.10ppm となった。

MeOH 抽出…パックテストで 3ppm、Nash 法はサンプル不足で行えなかった。

中国産椎茸（椎茸約 18g）

蒸留水抽出…パックテストで 3ppm、Nash 法で 0.33ppm となった。

MeOH 抽出…パックテストで 3ppm、Nash 法はサンプル不足で行えなかった。

日本産干椎茸（干椎茸約 2g）

蒸留水抽出…パックテストで判定不可能、Nash 法で 0.46ppm となった。

MeOH 抽出…パックテストで判定不可能、Nash 法で 0.16ppm となった。

中国産干椎茸（干椎茸約 2g）

蒸留水抽出…パックテストで判定不可能、Nash 法で 2.11ppm となった。

MeOH 抽出…パックテストで判定不可能、Nash 法で 0.09ppm となった。

干椎茸については比較的高濃度に検出されたため、乳鉢を用いて粉末にし、蒸留水を加えて再度測定を行った。その結果、日本産干椎茸から 2.08ppm、中国産干椎茸から 10.99ppm のホルムアルデヒドが検出された。（表 6-1）

6-2 海水中に含まれるホルマリン

6-2-1 Sea Water Test

①ホルムアルデヒド濃度測定

パックテスト

それぞれのサンプル地点のデータは表 6-2-1-1 として表した。ほとんどのサンプルで比色不可能な色に変色したため濃度判別が不可能であった。また、MeOH で抽出したものは 0.1ppm~0.3ppm となった。特に海底泥を含むサンプルからホルマリンが検出された。

HPLC を使用した DDL の測定法

それぞれのサンプル地点のデータを表 6-2-1-2、図 6-2-1-1 として表した。すべてのサンプルから 0.6ppm 以上のホルムアルデヒドが検出された。最も多い所では 11.2ppm のホルムアルデヒドが検出された。

②抽出物

抽出物はすべてパックテストで検出された値をサンプル水量あたりのホルムアルデヒド濃度に変換した。これについても表 6-2-1-3、図 6-2-1-2 として表した。抽出物量についても表 として表した。値は海水のみのサンプルで 6.7×10^{-4} ppm、その他は $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ ppm と広範囲であった。抽出物の量についても相関はみられなかった。ホルマリン検出濃度と抽出物の量といった関係はみられなかった。

③ 消失実験

各サンプル共に消失実験を行ったが特異的な相関は見られなかった。また滅菌処理行った物と未処理のサンプル（同一サンプル）を比べると、滅菌処理を行ったサンプルはホルムアルデヒド濃度の減少がほとんど見られず、未処理のサンプルはホルムアルデヒド濃度の減少が確認された。（表 6-2-1、滅菌処理と未処理の比較：表 6-2-1-4、図 6-2-1-3）

④ TLC（表 6-2-1-5 図 6-2-1-4）

ホルマリン検出濃度との相関はあまりみられなかった。

6-2-2 Distilled Water Test

① ホルムアルデヒド濃度測定

バックテスト

値については Sea Water Test と同一の表 6-2-1 に示した。ほぼすべてのサンプルより 0.1ppm~0.2ppm のホルムアルデヒドが検出された。

HPLC を使用した DDL の測定法

一部のサンプルからホルムアルデヒドが検出されたものの、ほとんどのサンプルで検出限界値以下であった。(表 6-2-1-2、図 6-2-1-1)

② 抽出物

多くのサンプルから微量のホルムアルデヒドが検出された。値については $1.2 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-3}$ ppm のホルムアルデヒドが検出された。(表 6-2-1)

⑤ 消失実験

各サンプル共に消失実験を行ったが特異的な相関は見られなかった。
(表 6-2-1)

⑥ TLC (表 6-2-2 図 6-2-2)

ホルマリン検出濃度との相関はあまりみられなかった。

7. 考察

本研究を行うにあたり、確認として特に高濃度のホルムアルデヒドが検出されるとされている椎茸を用いて実際に抽出実験を行った。実験で使用した兵庫県産椎茸および干椎茸は栽培の現場で一切ホルムアルデヒドが使用されていないことを確認し、実際の実験に使用した。生椎茸からは国産および中国産の椎茸からは微量ながらもホルムアルデヒドが検出された。干椎茸については中国産が明らかに日本産と比べ高濃度のホルムアルデヒドが検出された。これは特にホルムアルデヒドを生成しやすい菌種を使用していた事も考えられる。菌種とホルムアルデヒドの生成との関連は不明であるが、干椎茸は自身に含有する香り成分レンチニン酸からホルムアルデヒドを生成する機構が明らかになっている。(食品衛生調査研究 1979) しかし、実際報告されているように干椎茸から 30~400ppm ものホルムアルデヒドは検出されなかった。日本産干椎茸と中国産干椎茸とのホルムアルデヒドの検出量は顕著である。ホルムアルデヒドは防腐剤としても使用されるため、日本の食品衛生法では規制されていない事などから、外国産干椎茸に防腐剤としてホルマリンが散布され、輸入されている可能性もあると思われる。

本研究では大きく分けて Sea Water Test と Distilled Water Test の 2 種類を行ってきた。そのうちホルムアルデヒド濃度測定においては SW テストのパックテストではほとんどが判定不能となった。パックテストは「簡易測定」キットであるため、他の有機物を大量に含んだ状態の場合、他の物質に変化してしまうことが考えられる。判定範囲も 0ppm から 2ppm までしか測定できず、目で比色するため人により誤差が生じていた。また Nash 法で測定した場合についても加温することにより溶液が混濁し、正確に測定することが不可能であった。しかし、Nash 法を応用し HPLC を使用しての DDL の測定法からホルムアルデヒド濃度測定法を開発に成功したことにより、海水や有機物を大量に含んだ状態でもホルムアルデヒドの定量を行うことが可能となった。HPLC を使用して測定すると海水中からホルムアルデヒドが 0.6~11.2ppm 検出された。これは単細胞性の藻類および原生動物のホルムアルデヒドに関する半数致死濃度(LD₅₀)は 0.3~22ppm、緑藻類 *Scenedesmus* の LD₅₀ は 0.4ppm、クリプト藻類の *Chilomonas paramaccum* の LD₅₀ は 4.5ppm と報告されている。(WHO Environmental Health Criteria WHO 1989) また、海産性単細胞生眼点藻 *Nannochloropsis oculata* (海産養殖の初期餌料であるシオミズツボムシの餌料) に対して 10ppm では成長阻害が報告されており (吉田宏亮 2003)、また珪藻類の *Chaetoceros gracilis* および *Nitzschia* sp. に対しては共に、5ppm 以上では増殖しなかったと報告されている。(鈴木、徳田 1997) 今回検出された値は生態系に影響を与えうる濃度が検出されたことになり、最も高濃度で検出された海域はホルマリン不正使用で問題となったトラフグの海面養殖施設が隣接していた。表層水からはほとんどホルムアルデヒドは検出量が少ない傾向にあり、殻などに付着した泥や海底泥から多く検出される傾向が見られた。このことから今回検出された高濃度のホルムアルデヒドは、明らかに外部で散布されたものと考えられ、泥の中の何らかの成分と結合し保存されていたと考えられる。その後、人為的に刺激を与えたことによりホルムアルデヒドが遊離し、実際に検出されたものと思

われる。水産庁等の調査では海洋でホルマリンが検出されていない。仮に水産庁等の調査にパックテストが使用されていたと仮定すると、現在まで検出されてこなかったことも説明がつくと考えられる。また DW テストを行った際にもホルムアルデヒドが検出された。これはホルムアルデヒドが濃度の変化により遊離してきたことが考えられる。今後実際の海洋上でありうる塩分濃度（20PSU 程度まで）での実験が必要になると思われるが、塩分濃度が増加すると遊離すると仮定すれば台風などの影響で塩分濃度の変化が起こった際には、遊離と結合が繰り返され、ホルマリンが遊離し実際にはホルマリンが使用されていない海域でもホルムアルデヒドが検出される恐れがある。つまりホルムアルデヒドは遊離と化合物の生成を繰り返しながら広範囲でホルムアルデヒド海底汚染が起こっている事が考えられる。よって HPLC を使用した測定方法のデータはホルマリンが実際の養殖現場で使用されていたことを裏付ける貴重なデータではないだろうか。

ホルムアルデヒドの消失実験については SW テスト DW テスト共に相関がみられなかった。しかし、滅菌を行ったサンプルと未処理サンプルでは未処理のサンプルはホルムアルデヒド濃度が減少し、滅菌処理を処したものは濃度が変化しなかった。これによりホルムアルデヒドは微生物により分解しているものと考えられる。ホルムアルデヒドの分解菌については現在までに数種類の報告があるが、今回は分解菌の単離には至らなかった。

また、抽出物量についてもホルムアルデヒド検出との関係は見られなかった。TLC についても検出されるホルムアルデヒド濃度と TLC スポットとの特異的關係は見られず、NMR を使用した構造特定にはいたらなかった。

9.参考文献

文献

- 危険物救急要覧 成山堂書店(1990)
- Registry of Toxic Effects of Chemical Substances NIOSH(2000)
- 微生物を用いる変異原性試験データ集 エル・アイ・シー (1991)
- 染色体異常試験データ集 エル・アイ・シー (1987)
- 物質の単離と精製 東京大学出版会 (1976)
- 珪藻の増殖に影響を及ぼすホルマリン濃度について 鈴木満平・徳田雅治 (1997)
- WHO Environmental Health Criteria WHO (1989)
- 高速液体クロマトグラフィーハンドブック 日本分析化学会関東支部 (1985)
- 血リンパ接種による軟体部の赤変化を伴うアコヤ貝疾病の再現 森実庸男ら (2001)
- アコヤ貝異常斃死緊急対策事業 大分県海水研事業報告 (2000)
- アコヤガイの鰓換水に及ぼすホルマリンの影響 山元憲一ら (2001)
- 化学物質検査マニュアル 環境省
- 化学物質の環境リスク評価第1巻 環境省環境保険部環境リスク評価室 (2002)
- 化学物質ハザード・データ集 (財)化学品検査協会 (1997)

WEB

- 和光純薬株式会社 <http://www.wako-chem.co.jp/>
- 試薬.com <https://www.siyaku.com/>
- 法令データ提供システム <http://law.e-gov.go.jp/cgi-bin/idxsearch.cgi>
- PRTR <http://www.prtr-info.jp/index.html>
- HPLC における分離の基礎
http://www.cerij.or.jp/ceri_jp/gyoumu/Chromato/pdf/semina03_ishii.pdf

10. 図、表

排出量・移動量合計上位10物質とその量

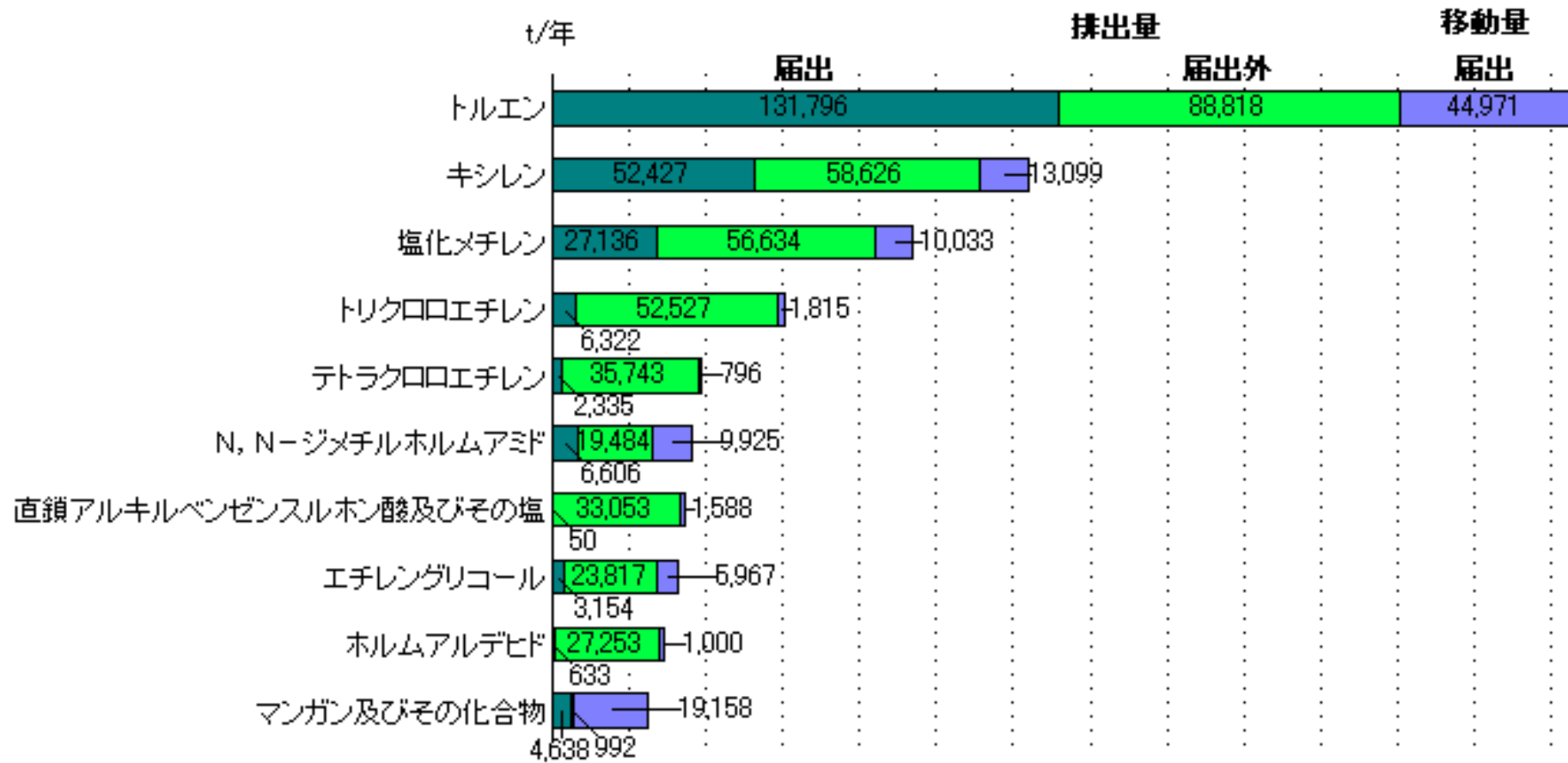


図1 排出、移動量合計上位10物質とその量 (PRTR 排出年度：2001年度 平成15年3月20日公表)

表3-1 各サンプルの採水地点と採水量および採水時間

	日付	時間	水深	採水量	場 所	※分類
1-①	2002/09/25	14:00	10m	4 ^{リットル}	大分県蒲江町 屋形島前	海底泥
1-②	2002/09/25	14:40	15m	4 ^{リットル}	大分県蒲江町猪串湾 真珠籠下の海底泥	海底泥
1-③	2002/09/24	13:30	2m		大分県蒲江町猪串湾 養魚場からの潮溜りの砂	海底泥
1-④	2003/02/27		2m	4 ^{リットル}	熊本県牛深市深海町 九州真珠浅海工場 アコヤガイ籠に積もつ	カゴ泥
1-⑤	2003/03/10	14:00	5m	4 ^{リットル}	熊本県御所浦町長浦 笹山真珠 アコヤガイ抑制籠上の泥	カゴ泥
1-⑥	2003/03/25	15:00	2m	8 ^{リットル}	熊本県倉竹町棚底湾 海老本真珠 アコヤガイ抑制籠上の泥	カゴ泥
2-①	2003/04/06	11:30		4 ^{リットル}	大分県蒲江町小蒲江湾 アコヤガイ籠上の泥 (動噴の廃水)	カゴ泥
2-②	2003/04/06	12:30		4 ^{リットル}	大分県蒲江町猪串湾 陸上ヒラメ養殖施設排水口の泥	海底泥
2-③	2003/04/09			4 ^{リットル}	熊本県大矢野町維和島 カキの上に積もった泥	カゴ泥
3-A	2003/07/14	11:30	0m	15 ^{リットル}	熊本県大矢野町維和島 カキ養殖場の海水	海水
3-Aカキ泥	2003/07/14	11:40		2 ^{リットル}	熊本県大矢野町維和島 カキの上に積もった泥	カゴ泥
3-A海底泥	2003/07/14	11:45		2 ^{リットル}	熊本県大矢野町維和島 海底泥	海底泥
3-B	2003/07/14	14:00	0m	15 ^{リットル}	熊本県御所浦町長浦 笹山真珠 アコヤガイ抑制籠の海水	海水
3-Bカゴ泥	2003/07/14	14:20		10 ^{リットル}	熊本県御所浦町長浦 笹山真珠 アコヤガイ抑制籠の泥	カゴ泥
3-B海底泥	2003/07/14	14:00		2 ^{リットル}	熊本県御所浦町長浦 笹山真珠 アコヤガイ抑制地 海底泥	海底泥
3-C	2003/07/14	15:30	0m	15 ^{リットル}	熊本県倉竹町棚底湾 海水	海水
3-C泥	2003/07/14	15:30		10 ^{リットル}	熊本県倉竹町棚底湾 網上の泥	カゴ泥
CUBE	2003/07/14			10 ^{リットル}	熊本県倉竹町棚底湾 アコヤガイ抑制籠上の泥	カゴ泥
4-①泥	2003/08/19	8:00	3m	10 ^{リットル}	長崎県壱岐島半城湾 湾奥	海底泥
5-A	2003/12/26			2 ^{リットル}	熊本県牛深市二浦町亀浦 宮下真珠前	海水
5-B	2003/12/26			2 ^{リットル}	熊本県牛深市深海町 九州真珠浅海工場前	海水
5-①	2003/09/05	13:30		12 ^{リットル}	長崎県佐世保市浅子地区 アコヤ貝稚貝カゴ上の泥	カゴ泥
5-②	2003/09/05	16:00		12 ^{リットル}	長崎県鹿町町本ヶ浦 アコヤ貝抑制籠上の泥	カゴ泥

※分類 海底泥：海底の泥
カゴ泥：貝および抑制籠等に堆積した泥
海 水：主に表層水



図 3-1 各サンプルの採水地点全体地図



図 3-1-A A 地域詳細地図



図 3-1-B B 地域詳細地図



図 3-1-C C 地域詳細地図



図 3-1-D D 地域詳細地図



図 3-1-E E 地域詳細地図



図 3-1-F F 地域詳細地図



図 3-1-G G 地域詳細地図



図 3-1-H H 地域詳細地図



図 3-1-I I 地域詳細地図

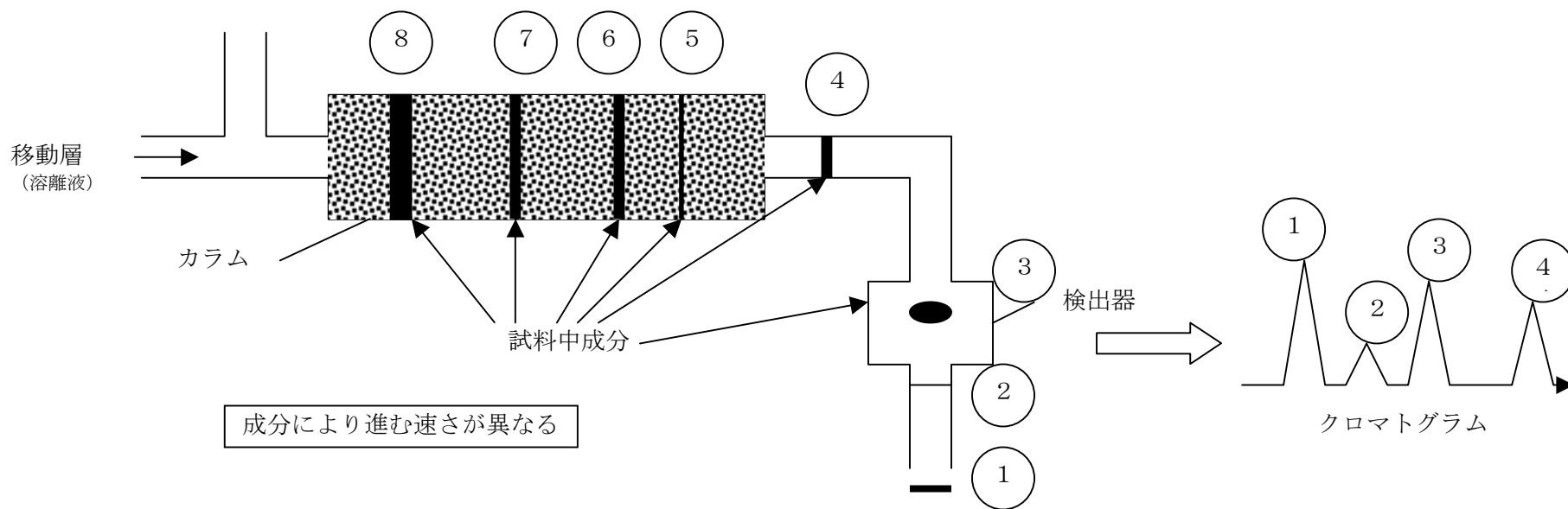
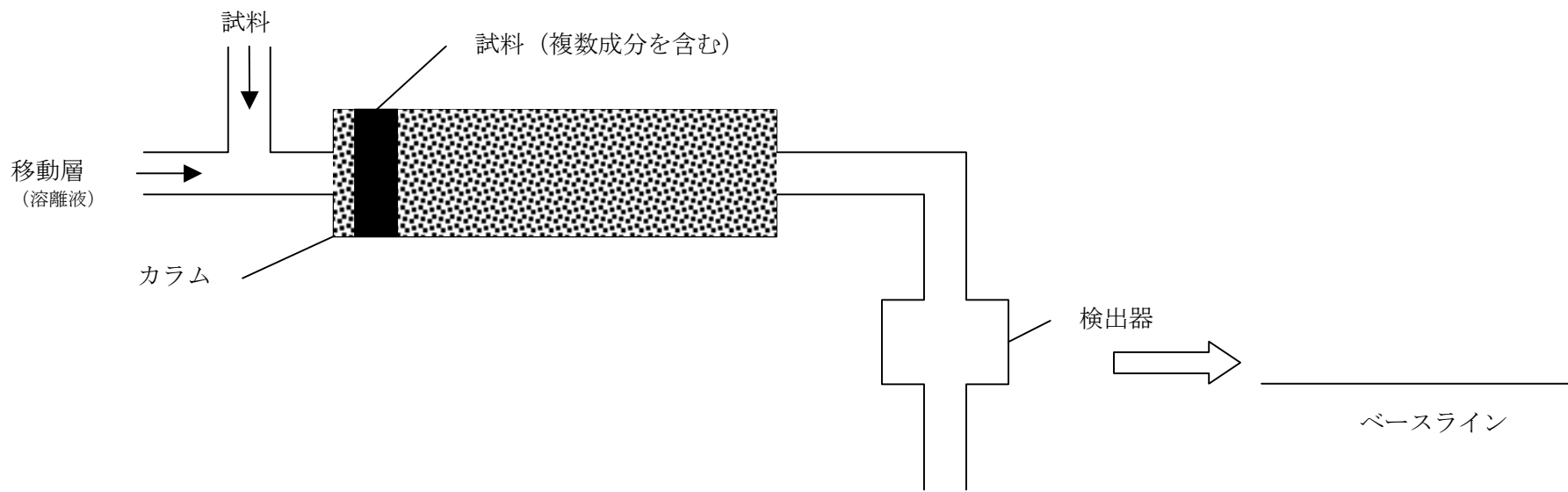


図 4-2 クロマトグラム検出原理

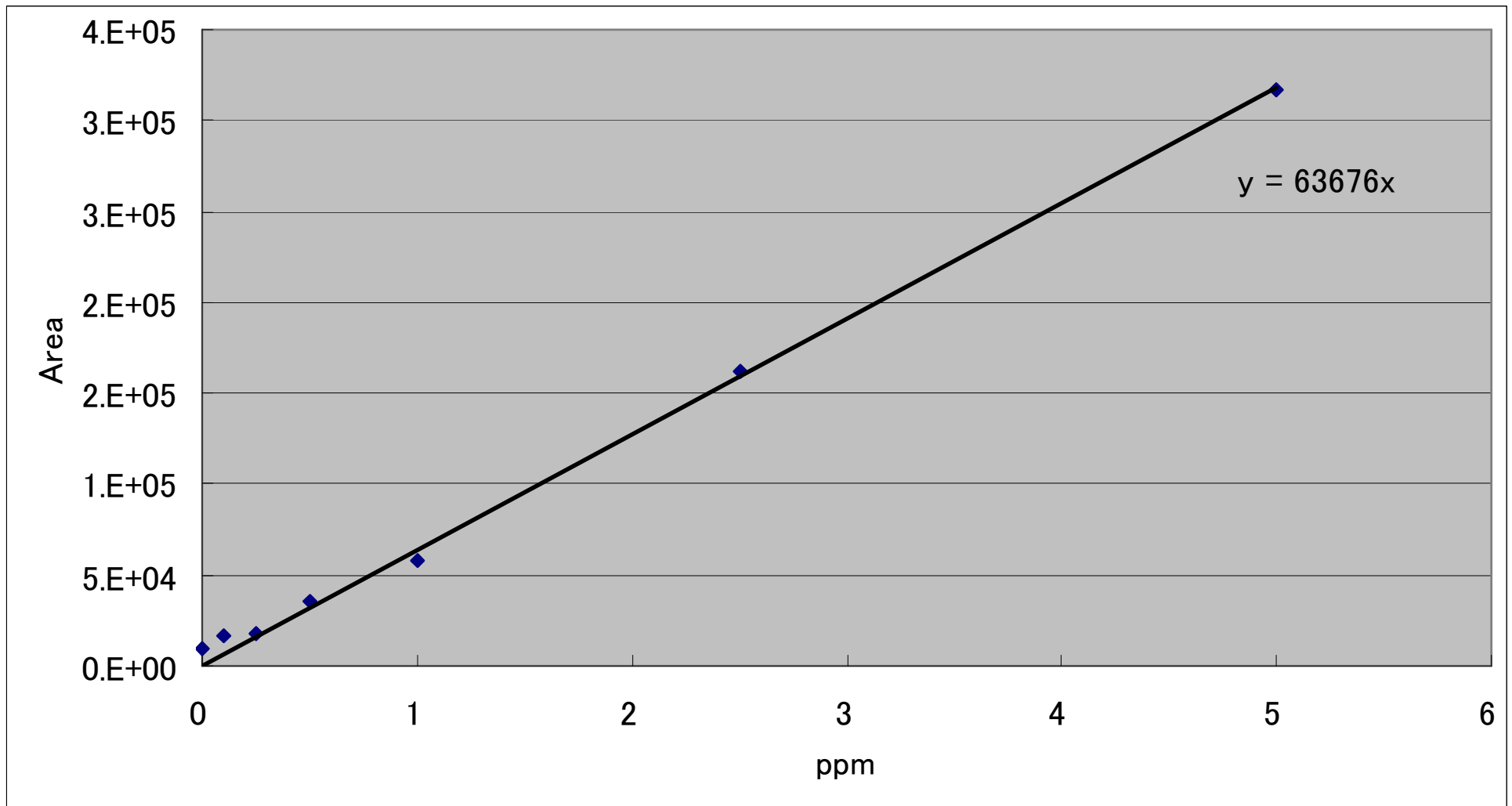


図 4-5 HPLC を使用した DDL の測定法によるホルムアルデヒド検量線

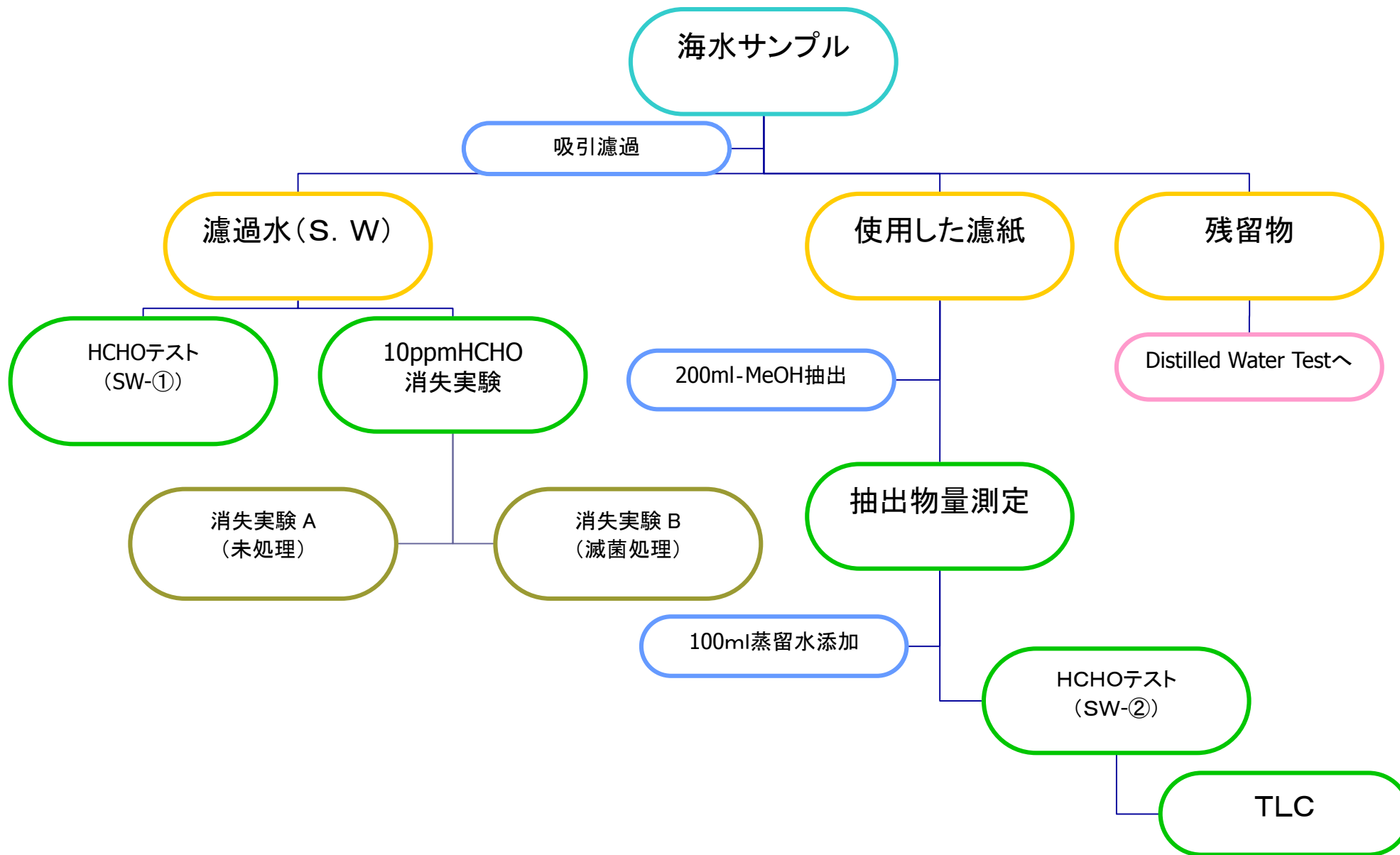


図 5-2-1 Sea Water Test フローチャート

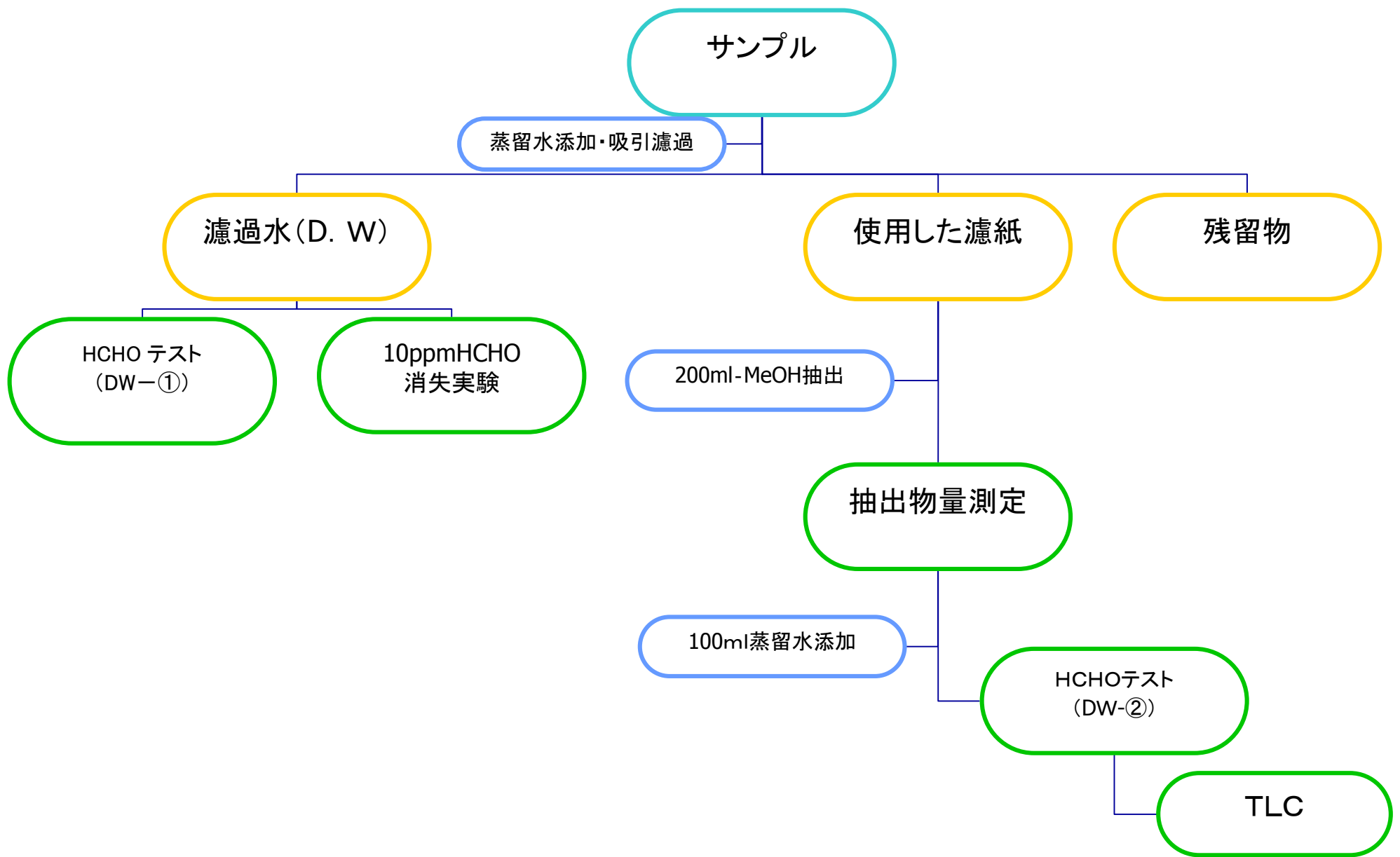


図 5-2-2 Distilled Water Test フローチャート

表 6-1 食品中に含まれるホルマリン

サンプル	面積	傾き	HCHO濃度
中国産生椎茸DW	27920	84232	0.33147
中国産干椎茸DW	177045	83904	2.11009
中国産干椎茸DW(スターラー)	337623	88170	3.82923
中国産干椎茸DW(乳鉢粉末)	968979	88170	10.98989
中国産干椎茸DW(乳鉢粉末2Day)	218719	77132	2.83565
中国産干椎茸DW(粉末-濃縮乾固)	59309	77132	0.76893
中国産干椎茸MeOH	8283	88170	0.09394
日本産生椎茸DW	8597	84232	0.10206
日本産干椎茸(乳鉢粉末)	188190	90350	2.08290
日本産干椎茸(粉末-濃縮乾固)	26699	77132	0.34615
日本産干椎茸DW	38223	83904	0.45556
日本産干椎茸DW(粉末)	55606	77132	0.72092
日本産干椎茸MeOH	13706	88170	0.15545

表 6-2-1-1 ホルムアルデヒドパックテストデータ

サンプル	Sea Water Test			Distilled water Test			消失実験	
	SW-①	SW-②		DW-①	DW-②		Seawater	Distilled
			水量換算※			水量換算※		
1-①	0	0.1ppm	2.5×10^{-3}	0.1ppm	0.1ppm	2.5×10^{-3}	7日	31日
1-②	0	0.1ppm	2.5×10^{-3}	0.1ppm	0.1ppm	2.5×10^{-3}	31日	31日
1-③(砂)	-	-	-	0.1ppm	0.1ppm	-		3日
1-④	0	0.1ppm	2.5×10^{-3}	0.1ppm	0.1ppm	2.5×10^{-3}	9日	9日
1-⑤	判定不能	0.2ppm	5.0×10^{-3}	0.1ppm	0.2ppm	5.0×10^{-3}	6日	9日
1-⑥	判定不能	0.1ppm	1.2×10^{-3}	0.1ppm	0.1ppm	1.2×10^{-3}		9日
2-①	判定不能	0.1ppm	2.5×10^{-3}	0.1ppm	0.1ppm	2.5×10^{-3}	8日	9日
2-②	判定不能	0	0	0.1ppm	0.1ppm	2.5×10^{-3}	7日	31日
2-③	判定不能	0.1ppm	2.5×10^{-3}	0.1ppm	0.1ppm	2.5×10^{-3}		12日
3-A	0	0.1ppm	6.7×10^{-4}	-	-	-	31日	
3-Aカキ泥	判定不能	0.2ppm	1.0×10^{-2}	判定不能	0.1ppm	5.0×10^{-3}	11日	5日
3-A海底泥	0	0.3ppm	1.5×10^{-2}	0.1ppm	0.1ppm	5.0×10^{-3}	9日	9日
3-B	0	0.1ppm	6.7×10^{-4}	-	-	-	31日	
3-Bカゴ泥	判定不能	0.3ppm	3.0×10^{-3}	0.1ppm	0.1ppm	5.0×10^{-3}	11日	4日
3-B海底泥	判定不能	0.2ppm	1.0×10^{-2}	0.1ppm	0.1ppm	1.0×10^{-3}	5日	5日
3-C	0	0.1ppm	6.7×10^{-4}	-	-	-	31日	
3-C泥	判定不能	0	0	0.1ppm	0.2ppm	1.9×10^{-3}	11日	20日
CUBE	判定不能	0.3ppm	3.0×10^{-3}	0.1ppm	0.1ppm	1.0×10^{-3}	11日	10日
4-①	判定不能	0.1ppm	1.0×10^{-3}	0.1ppm	0.2ppm	2.0×10^{-3}	25日	4日
5-①	判定不能	0.1ppm	8.3×10^{-3}	HPLCを使用したDDLの測定法へ移行したため パックテストは行っていません				
5-②	0	0.1ppm	8.3×10^{-3}					
5-A	0.1ppm							
5-B	0.1ppm							

※水量換算＝検出された値をサンプル量(採水量)に換算した値

1-③はサンプルが砂のため水量に換算が不可能

表 6-2-1-2 HPLC を使用した DDL の測定法によるホルムアルデヒド定量

サンプル	SW-①	DW-①	サンプル	SW-①	DW-①
1-①海底泥	0.724 ppm	0.132 ppm	3-B	0.813 ppm	
1-②カゴ泥	0.762 ppm	0.121 ppm	3-Bカゴ泥	3.188 ppm	0.127 ppm
1-③砂		0.620 ppm	3-B海底泥	1.836 ppm	0.043 ppm
1-④カゴ泥	0.792 ppm	0.117 ppm	3-C	0.935 ppm	
1-⑤カゴ泥	0.910 ppm	0.067 ppm	3-C泥	0.950 ppm	0.082 ppm
1-⑥カゴ泥	0.616 ppm	0.147 ppm	CUBE泥		0.215 ppm
2-①カゴ泥	0.772 ppm	0.136 ppm	4-①泥	1.080 ppm	0.078 ppm
2-②海底泥	0.812 ppm	0.114 ppm	5-①泥	1.168 ppm	0.288 ppm
2-③カキ泥	0.832 ppm	0.106 ppm	5-②泥	1.073 ppm	0.133 ppm
3-A	0.733 ppm		5-A	0.766 ppm	0.766 ppm
3-Aカキ泥	11.189 ppm	0.077 ppm	5-B	1.661 ppm	1.661 ppm
3-A海底泥	1.214 ppm	0.098 ppm			

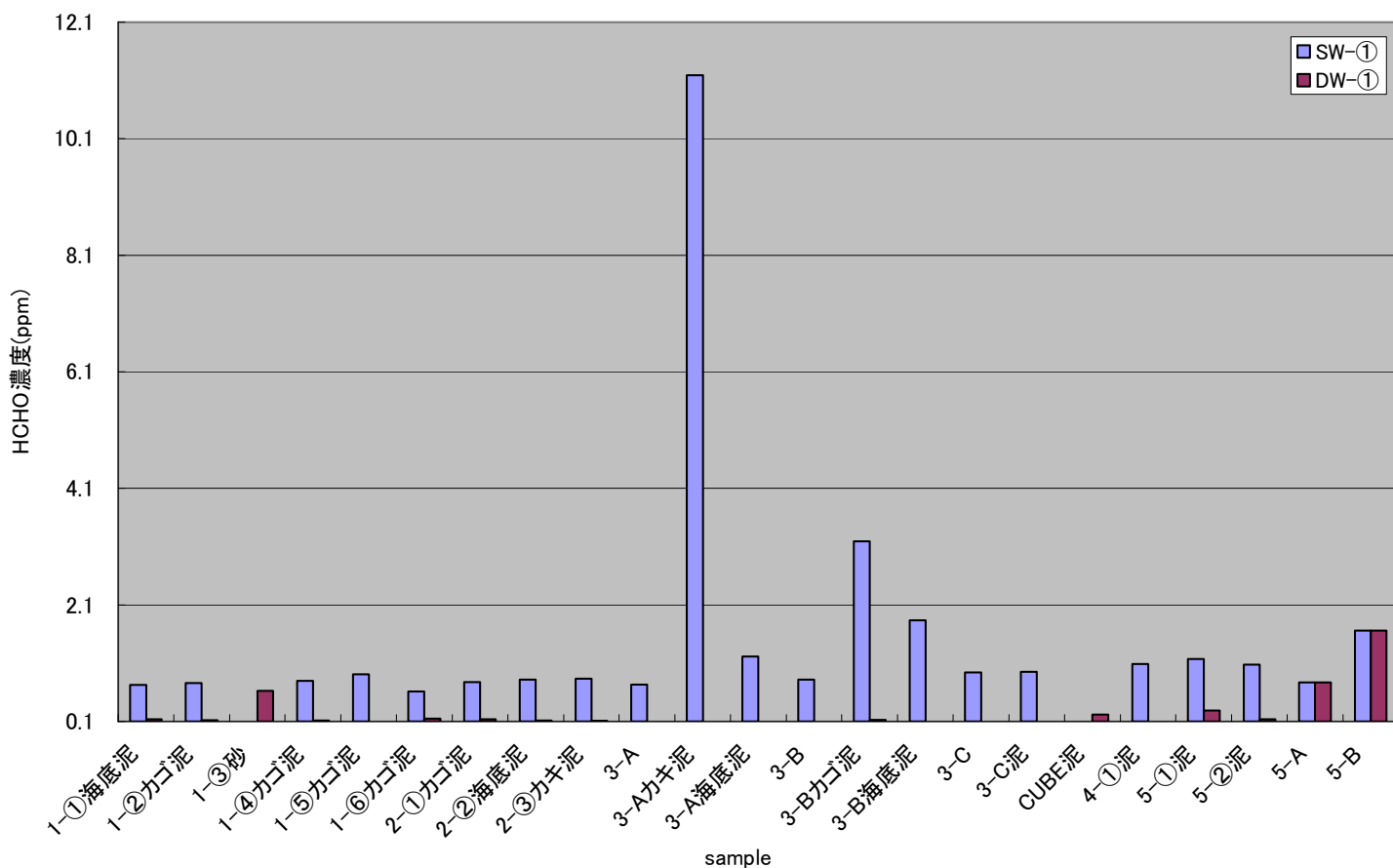


図 6-2-1-1 HPLC を使用した DDL の測定法によるホルムアルデヒド定量

表 6-2-1-3 抽出物の比較

	採水量	SeaWater			DistilledWater			1器中あたりの抽出量(mg)	
		前	後	差	前	後	差	SW-Test	DW-Test
1-①海底泥	4.0L	42.5579	42.5981	0.0402	42.5574	42.5624	0.0050	10.05	1.25
1-②カゴ泥	4.0L	42.5955	42.6586	0.0631	40.4447	40.4503	0.0056	15.77	1.40
1-③砂	2.0L				49.0808	49.0834	0.0026	0.00	1.30
1-④カゴ泥	4.0L	49.7960	49.8925	0.0965	41.6379	41.6454	0.0075	24.12	1.88
1-⑤カゴ泥	4.0L	49.8515	50.1662	0.3147	51.1452	51.1530	0.0078	78.68	1.95
1-⑥カゴ泥	8.0L	46.3363	46.7228	0.3865	40.7923	40.8038	0.0115	48.31	1.44
2-①カゴ泥	4.0L	51.1565	51.2764	0.1199	49.9208	49.9234	0.0026	29.98	0.65
2-②海底泥	4.0L	51.2755	51.2955	0.0200	51.7296	51.7306	0.0010	5.00	0.25
2-③カキ泥	4.0L	51.1143	51.1920	0.0777	50.4380	50.4478	0.0098	19.43	2.45
3-A	15.0L	39.8886	39.9082	0.0196				1.31	0.00
3-Aカキ泥	2.0L	41.2769	41.3290	0.0521	23.3906	23.4153	0.0247	26.05	12.35
3-A海底泥	2.0L	49.5892	49.6098	0.0206	23.9484	23.9555	0.0071	10.30	3.55
3-B	15.0L	50.0069	50.0208	0.0139				0.93	0.00
3-Bカゴ泥	10.0L	50.4644	50.6117	0.1473	51.7445	51.7987	0.0542	14.73	5.42
3-B海底泥	2.0L	50.4713	50.4938	0.0225	24.2478	24.2605	0.0127	11.25	6.35
3-C	15.0L	40.5448	40.6085	0.0637				4.25	0.00
3-C泥	10.0L	40.5448	40.6085	0.0637	41.6354	41.6556	0.0202	6.37	2.02
CUBE泥	10.0L	40.8207	40.9325	0.1118	51.4798	51.5369	0.0571	11.18	5.71
4-①泥	10.0L	50.5794	50.6650	0.0856	40.6951	40.7343	0.0392	8.56	3.92

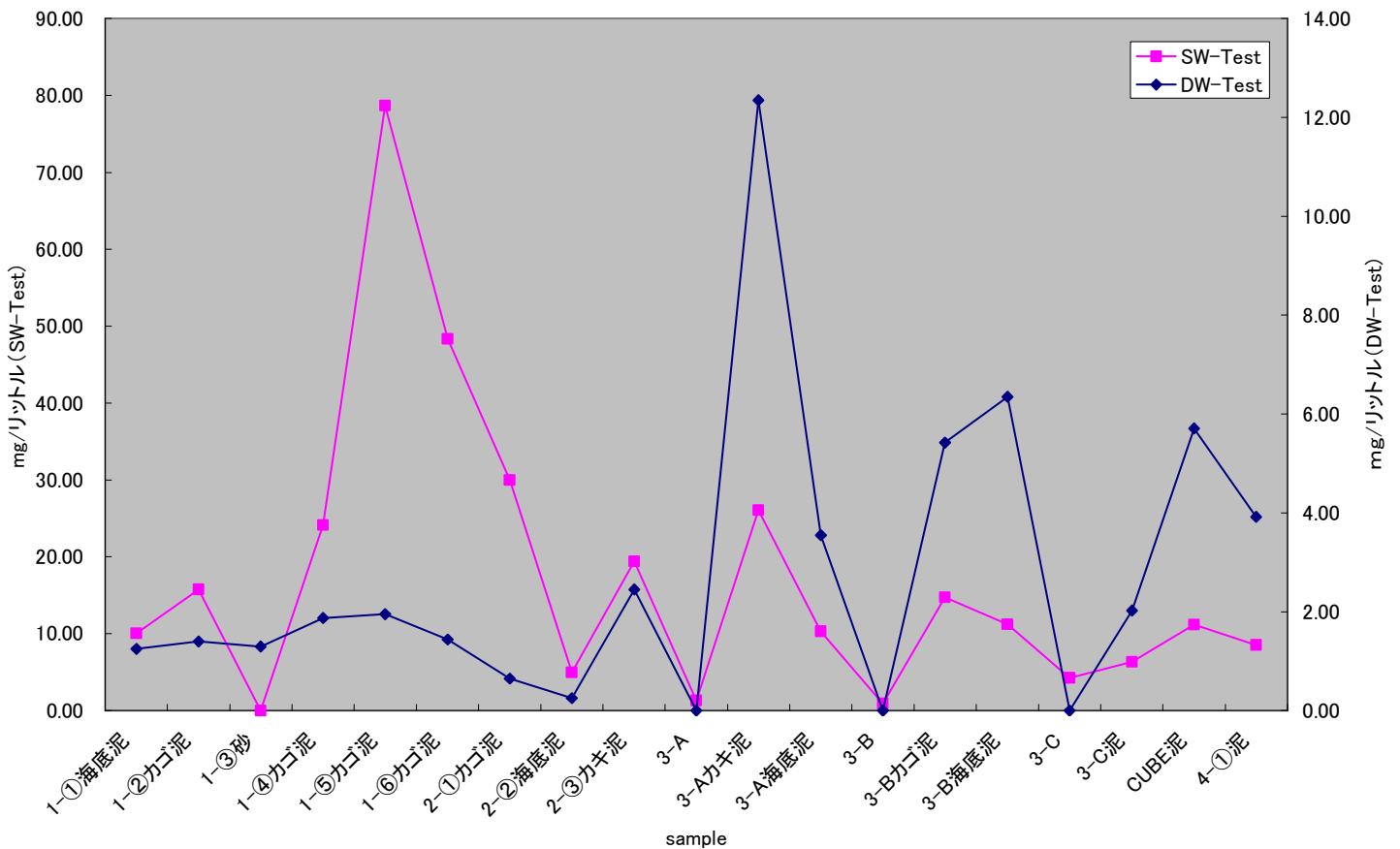


図 6-2-1-2 抽出物の比較

表 6-2-1-4 海水サンプルにおける滅菌処理水と未処理水のホルムアルデヒド濃度の変化

未処理	1月9日	1月29日	2月7日	2月9日	2月12日
5-①	10ppm添加	6.652	1.106	1.161	1.137
5-②	10ppm添加	1.564	0.714	0.826	1.328
5-A	10ppm添加	1.469	1.329	1.084	2.092
5-B	10ppm添加	1.675	0.883	1.024	2.339

オートクレーブ	1月9日	1月29日	2月7日	2月9日	2月12日
5-①	10ppm添加	7.303	9.228	8.507	10.967
5-②	10ppm添加	9.738	10.534	9.951	13.801
5-A	10ppm添加	9.564	10.144	9.914	14.066
5-B	10ppm添加	10.891	11.431	12.368	16.519

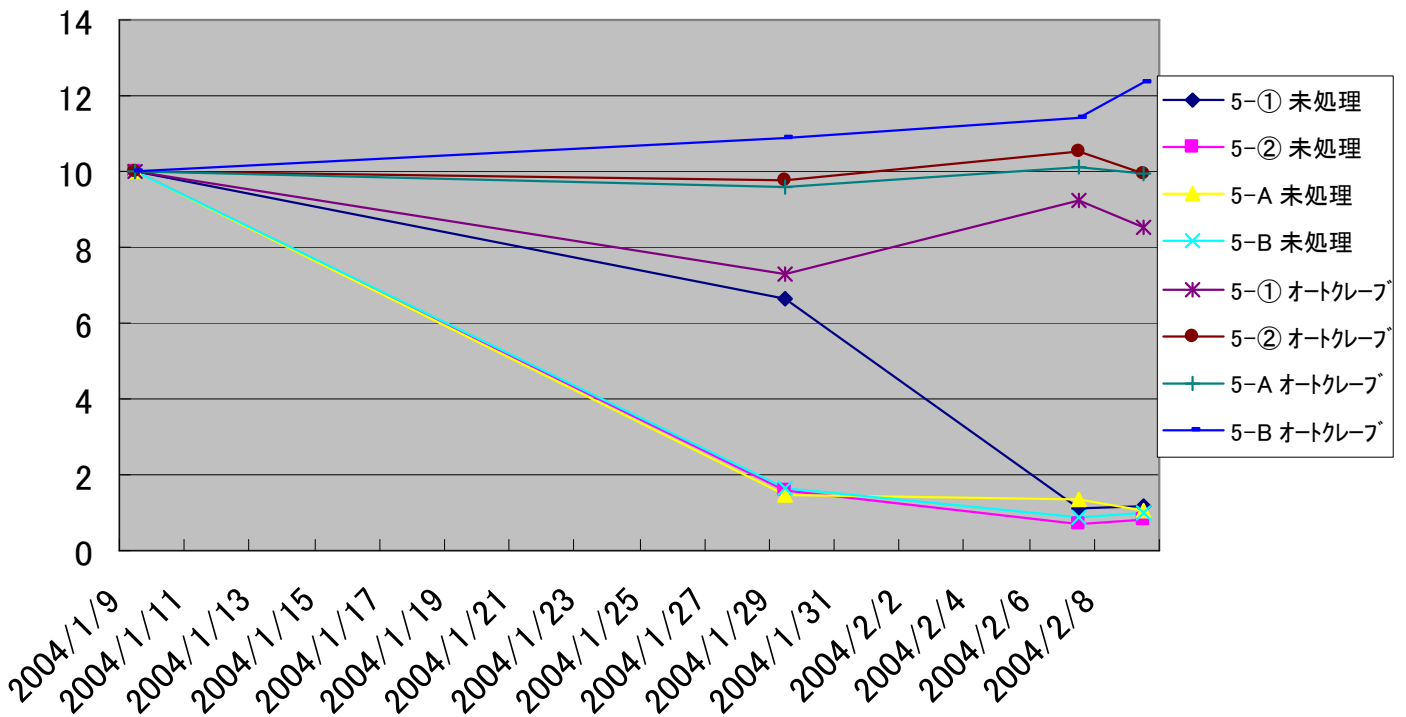


図 6-2-1-3 海水サンプルにおける滅菌処理水と未処理水のホルムアルデヒド濃度の変化

表 6-2-1-5 Sea Water Test TLC による Rf 値 ヨウ素

	A溶媒			B溶媒				C溶媒				E溶媒			
1-①															
1-②															
1-③															
1-④															
1-⑤															
1-⑥															
2-①	0.122	0.854													
2-②				0.537											
2-③				0.512	0.683	0.878	0.951	0.585	0.951	0.976				0.829	
3-A	0			0											0
3-Aカキ泥	0.78			0.805				0	0.488	0.805					0.78
3-A海底泥	0			0				0	0.805						0
3-B															
3-Bカゴ泥	0.122	0.78		0.366	0.585	0.854		0.537	0.659	0.902					0.732
3-B海底泥															
3-C	0.732	0.78													
3-C泥				0.902											0.78
CUBE	0.098	0.268	0.78	0	0.902			0	0.463	0.561	0.805	0.878	0	0.805	
4-①泥				0.927				0.073	0.463	0.902					0.805
5-A															
5-B															
5-①															
5-②															

表 6-2-1-5 Sea Water Test TLC による Rf 値 Long Wave

	A溶媒			B溶媒				C溶媒				E溶媒			
1-①															
1-②				0.098	0.244	0.805									
1-③															
1-④				0.854				0.268	0.415						
1-⑤								0.488	0.537	0.78	0.927				
1-⑥													0.512	0.707	0.732
2-①															
2-②															
2-③								0.488	0.805						
3-A															
3-Aカキ泥	0			0	0.512			0						0.854	
3-A海底泥	0							0							
3-B															
3-Bカゴ泥				0.268	0.732			0.512	0.854						
3-B海底泥	0							0	0.22	0.244					
3-C															
3-C泥															
CUBE								0.463							
4-①泥								0.463							
5-A															
5-B															
5-①															
5-②															

表 6-2-1-5 Sea Water Test TLC による Rf 値 Short Wave

	A溶媒			B溶媒				C溶媒				E溶媒			
1-①															
1-②															
1-③															
1-④															
1-⑤															
1-⑥	0.756														
2-①	0.805			0.78	0.927			0.927	0.951						
2-②															
2-③				0.756				0.756							
3-A															
3-Aカキ泥	0.78			0.927				0.902						0.854	
3-A海底泥															
3-B															
3-Bカゴ泥	0.78			0.902				0.902							
3-B海底泥															
3-C															
3-C泥															
CUBE	0.78			0.878				0.805	0.902						
4-①泥				0.902				0.902							
5-A															
5-B															
5-①															
5-②															

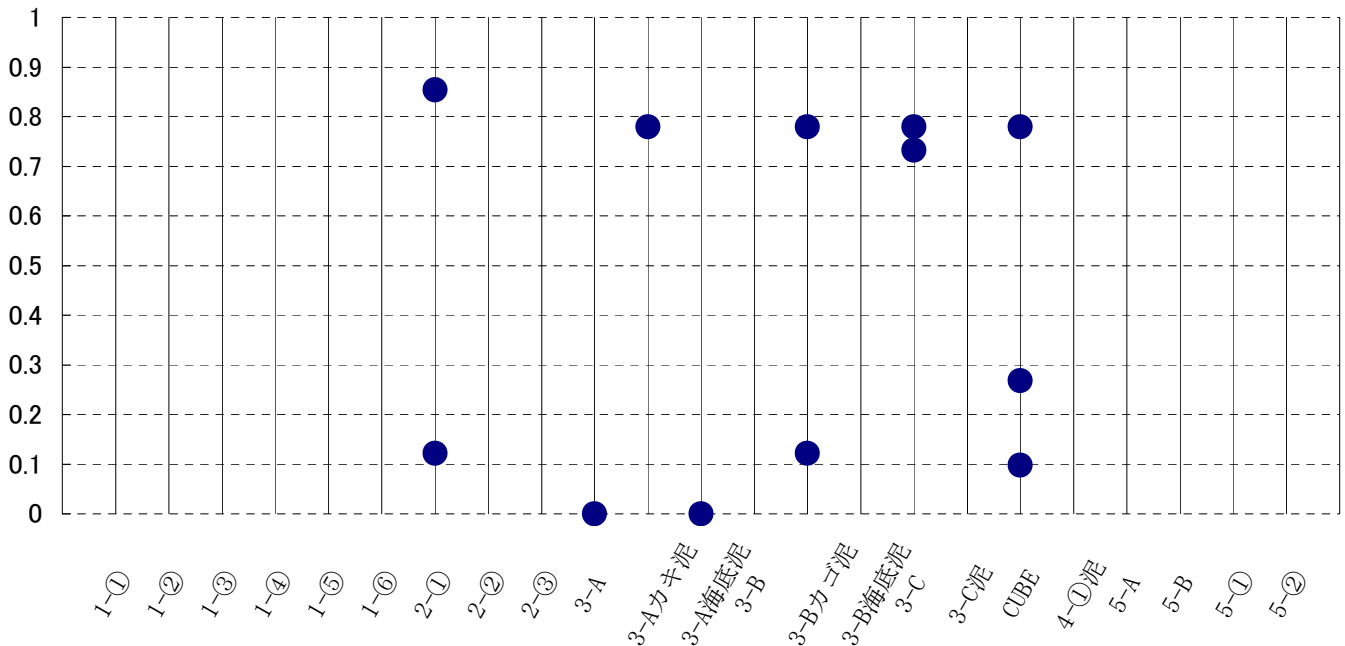


図 6-2-1 TLC Sea Water Test ヨウ素 A 溶媒

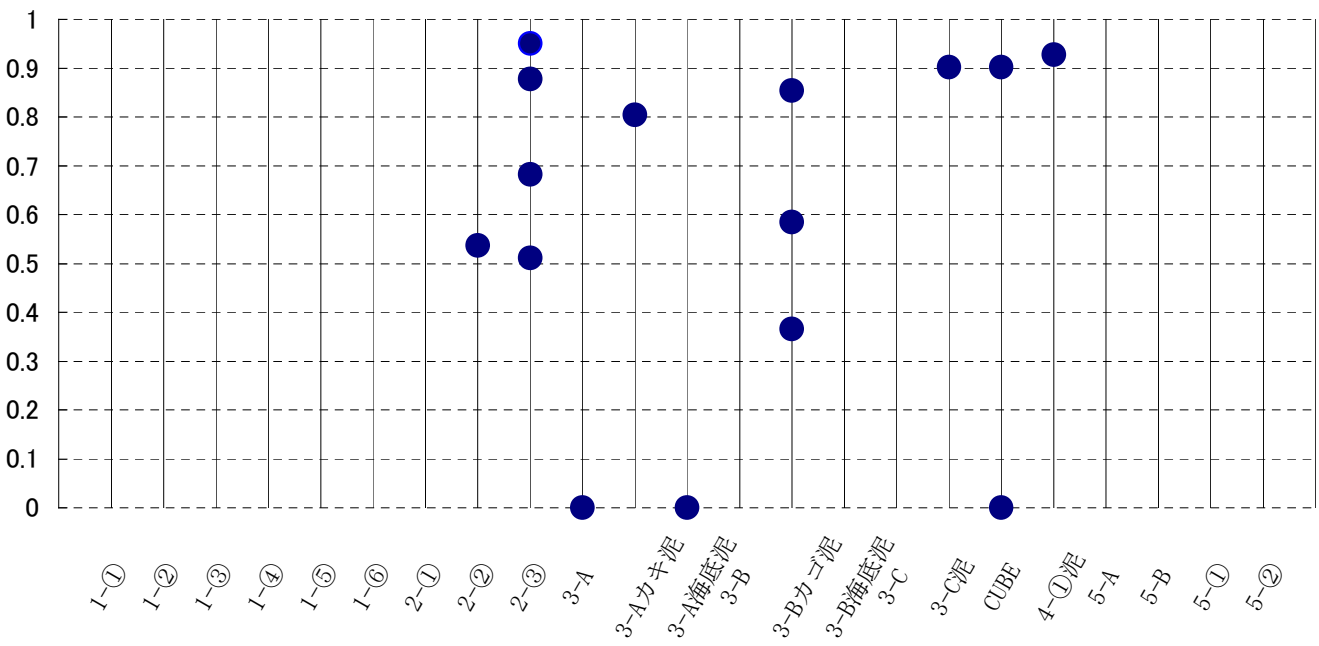


図 6-2-1 TLC Sea Water Test ヨウ素 B 溶媒

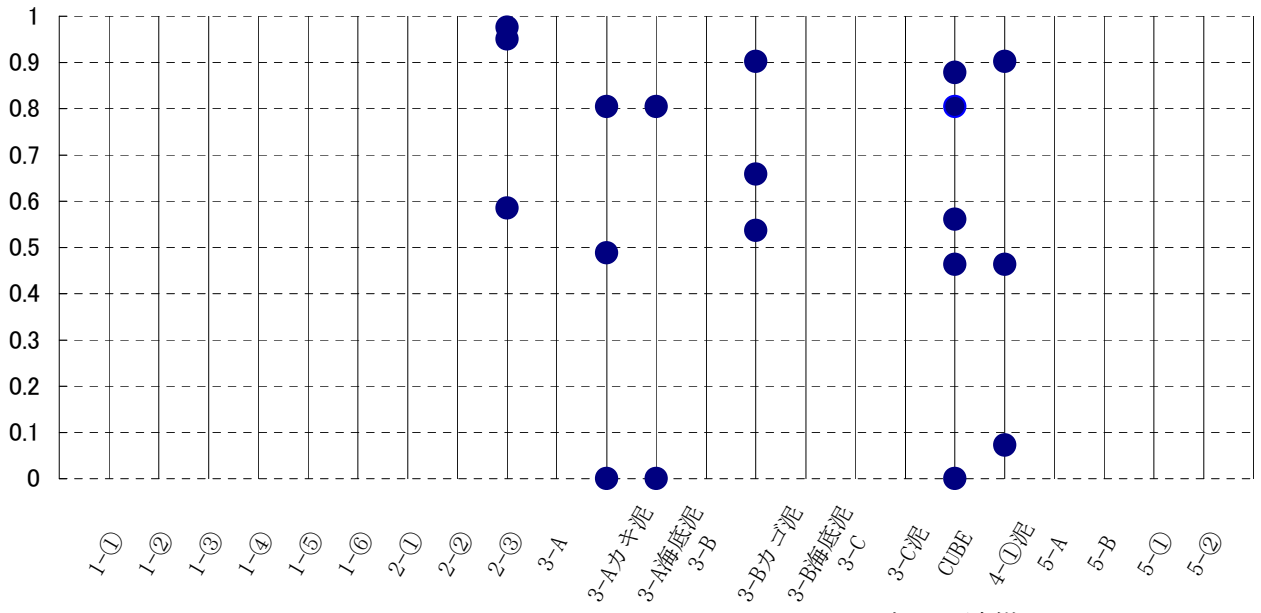


図 6-2-1 TLC Sea Water Test ヨウ素 C 溶媒

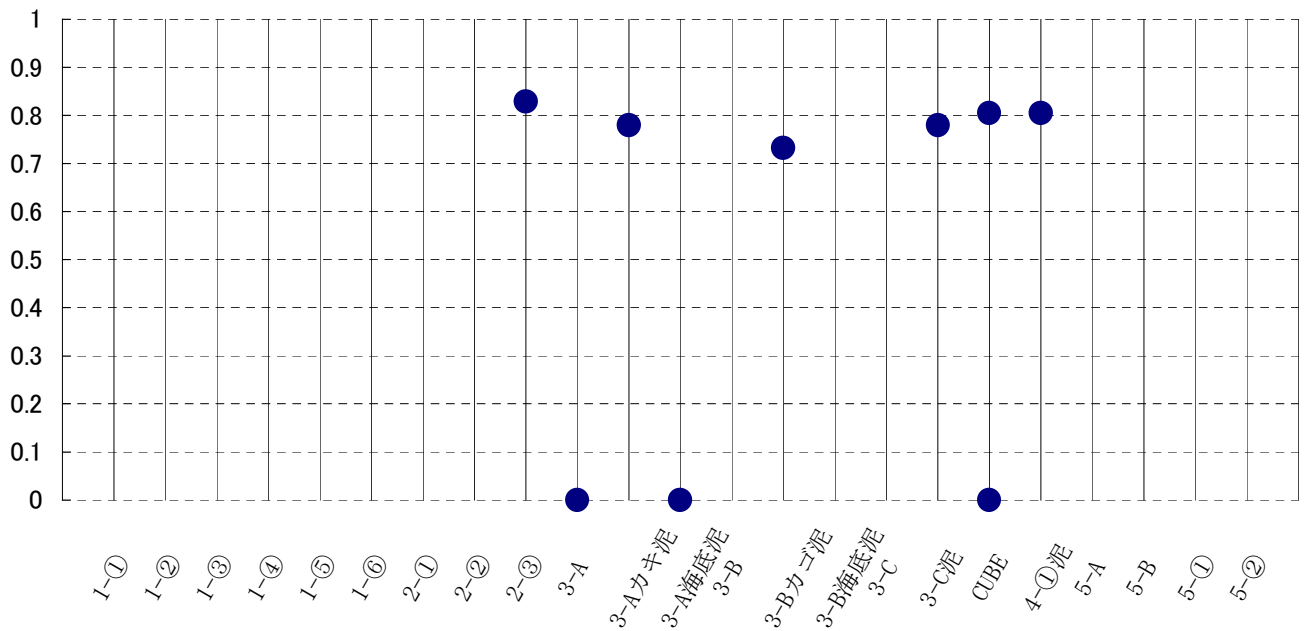


図 6-2-1 TLC Sea Water Test ヨウ素 E 溶媒

TLC SW-T Long Wave A 溶媒はスポットなし

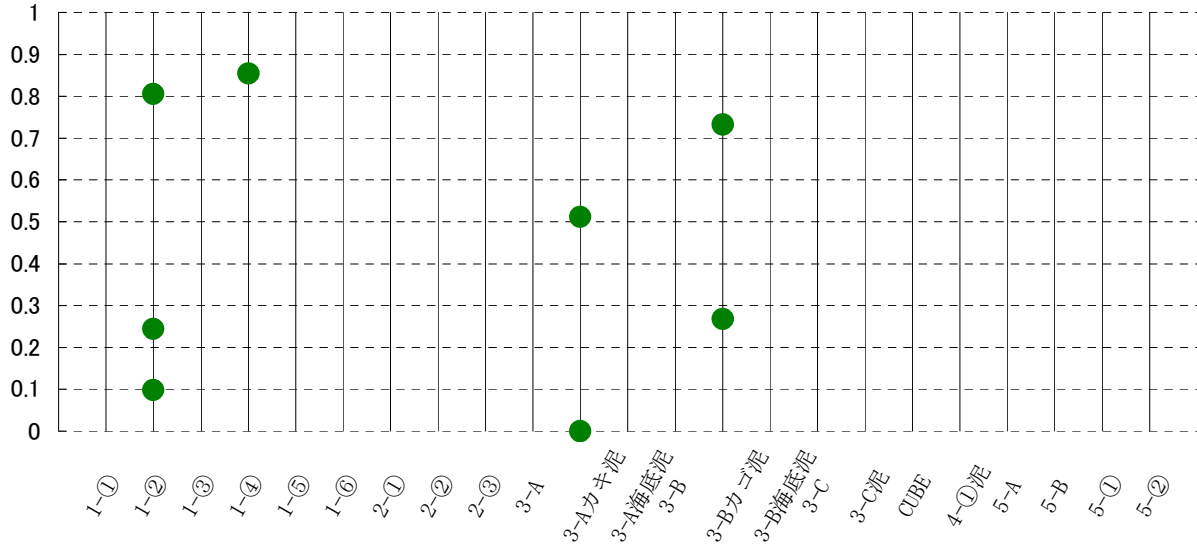


図 6-2-1 TLC Sea Water Test Long Wave B 溶媒

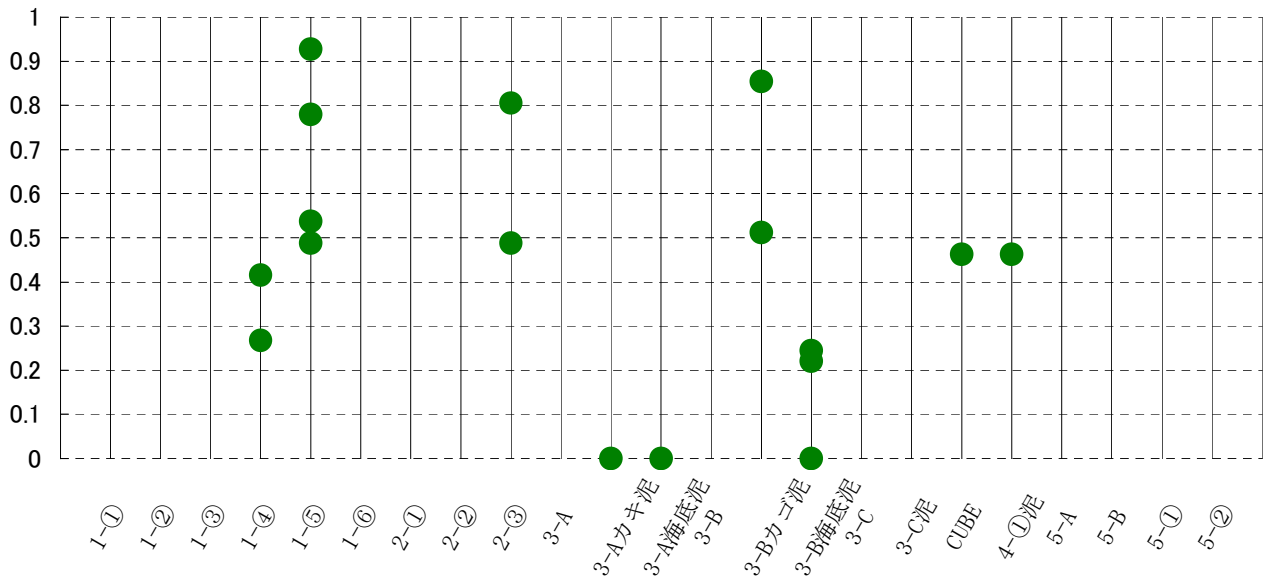


図 6-2-1 TLC Sea Water Test Long Wave C 溶媒

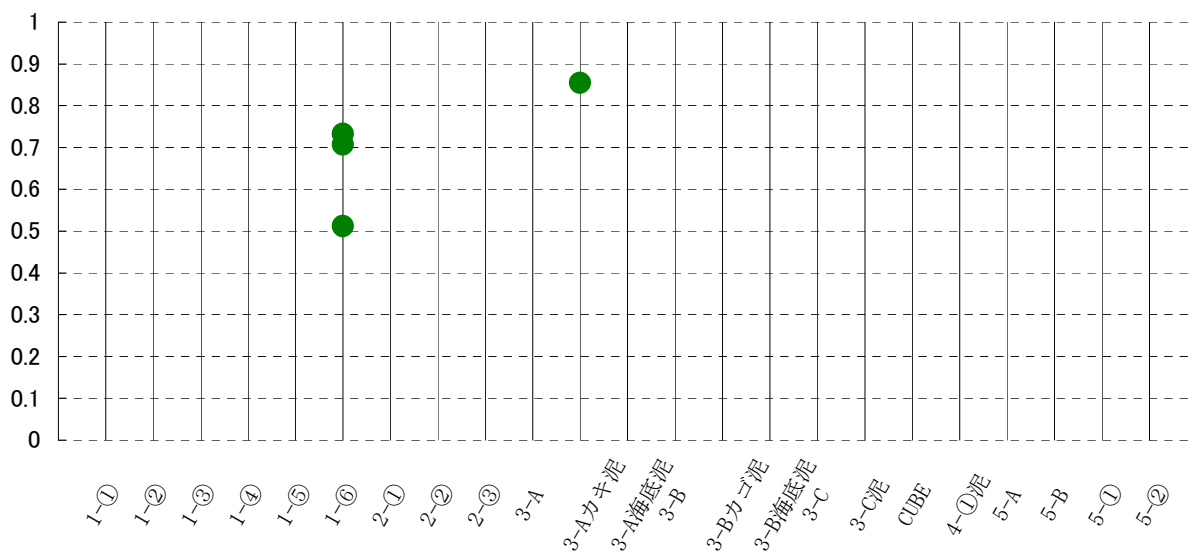


图 6-2-1 TLC Sea Water Test Long Wave E 溶媒

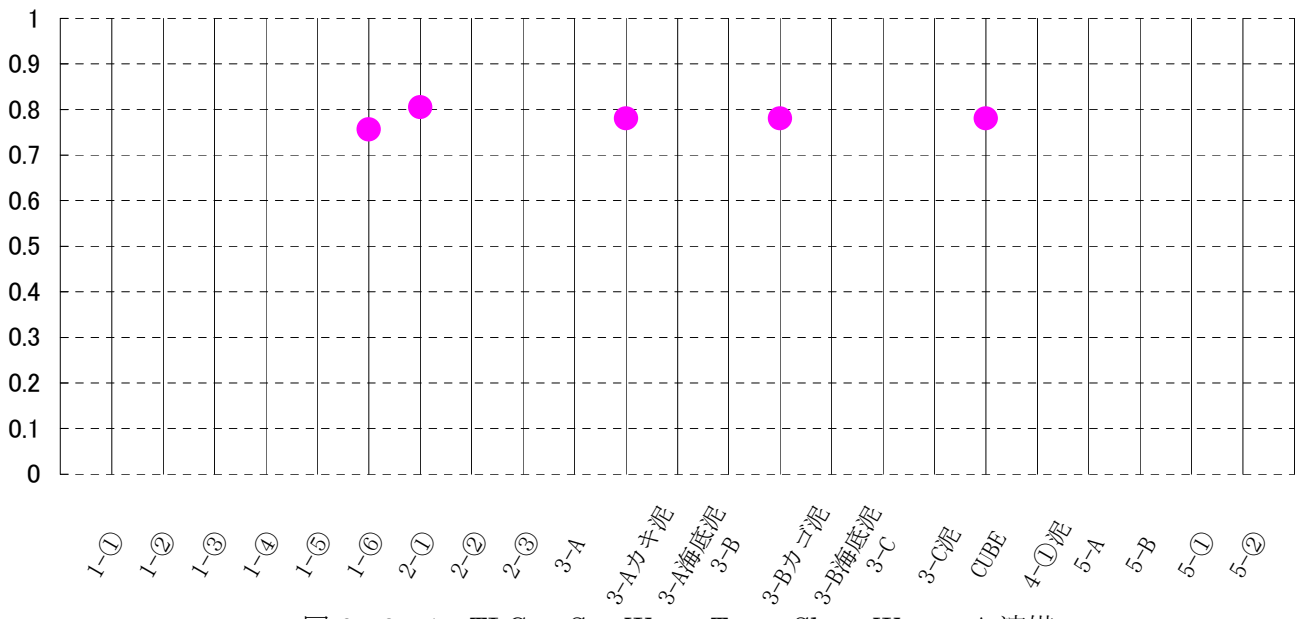


図 6-2-1 TLC Sea Water Test Short Wave A 溶媒

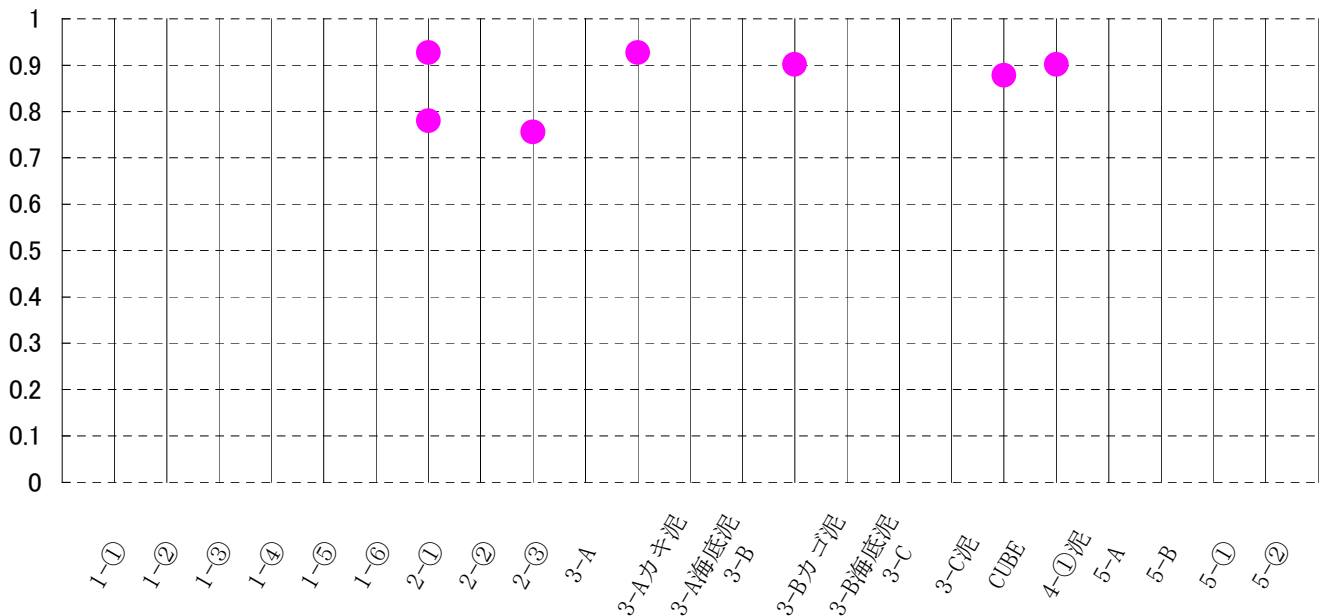


図 6-2-1 TLC Sea Water Test Short Wave B 溶媒

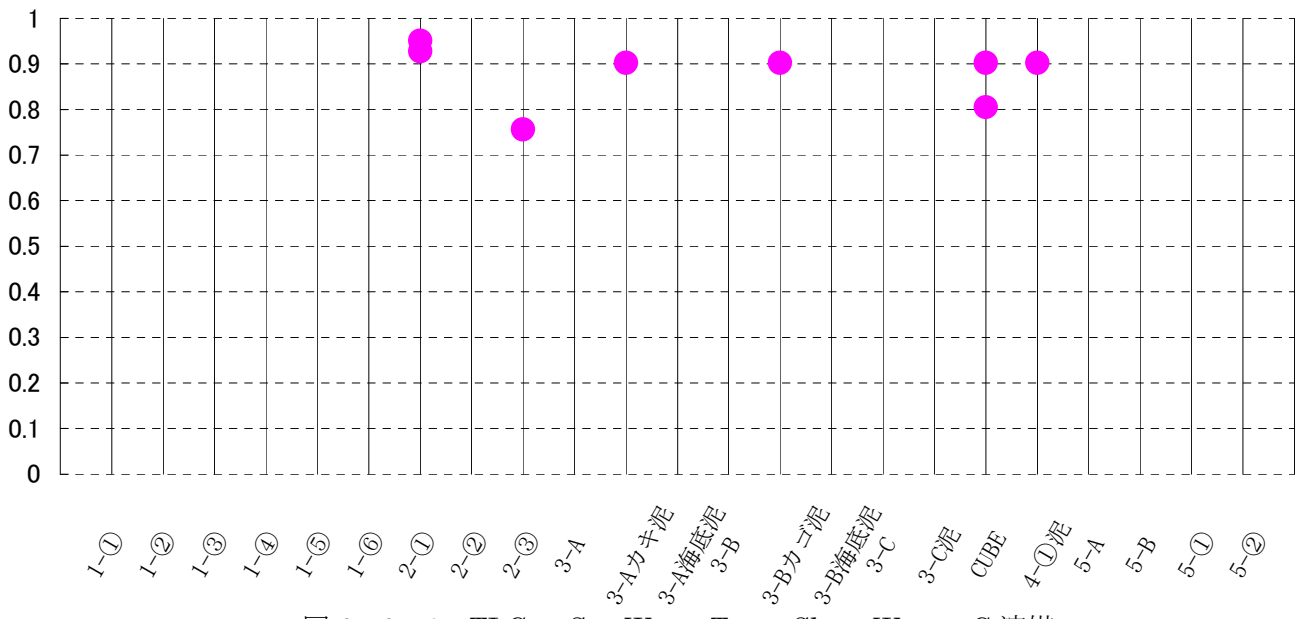


图 6-2-1 TLC Sea Water Test Short Wave C 溶媒

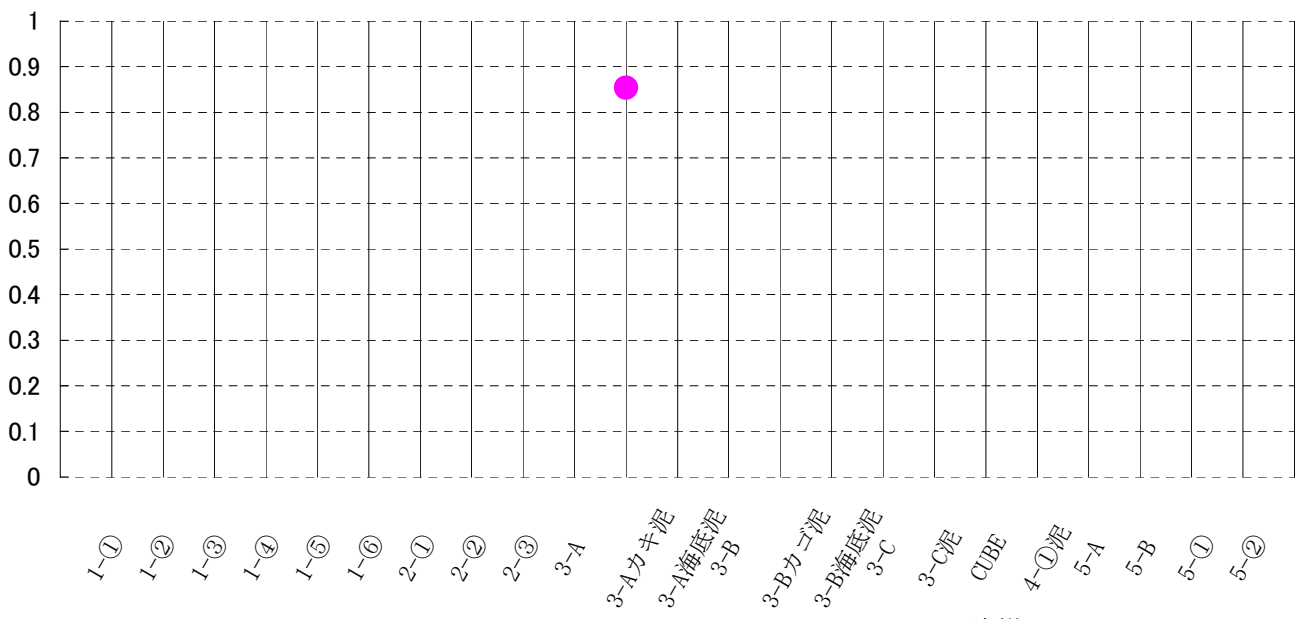


图 6-2-1 TLC Sea Water Test Short Wave E 溶媒

表 6-2-2 Distilled Water Test TLC による Rf 値 ヨウ素

	A溶媒			B溶媒			C溶媒			E溶媒		
1-①												
1-②												
1-③												
1-④												
1-⑤							0.439	0.512				
1-⑥							0.512					
2-①												
2-②												
2-③	0.829			0.878			0.927					
3-A												
3-Aカキ泥												
3-A海底泥												
3-B	0			0						0		
3-Bカゴ泥												
3-B海底泥												
3-C												
3-C泥												
CUBE												
4-①泥												
5-A												
5-B												
5-①												
5-②												

表 6-2-2 Distilled Water Test TLC による Rf 値 Long Wave

	A溶媒			B溶媒			C溶媒			E溶媒		
1-①				0.902								
1-②				0.829			0.439					
1-③												
1-④							0.537	0.902	0.951			
1-⑤							0.463	0.902				
1-⑥							0.537					
2-①												
2-②												
2-③							0.512					
3-A												
3-Aカキ泥												
3-A海底泥												
3-B												
3-Bカゴ泥							0.878					
3-B海底泥				0.756			0.439	0.78				
3-C												
3-C泥				0.756			0.488	0.78				
CUBE				0.78			0.415	0.78				
4-①泥				0.78			0.439	0.78				
5-A												
5-B												
5-①												
5-②												

表 6-2-2 Distilled Water Test TLC による Rf 値 Short Wave

	A溶媒			B溶媒			C溶媒			E溶媒		
1-①												
1-②												
1-③												
1-④												
1-⑤												
1-⑥												
2-①												
2-②												
2-③												
3-A							0.756	0.78				
3-Aカキ泥												
3-A海底泥												
3-B												
3-Bカゴ泥												
3-B海底泥												
3-C												
3-C泥												
CUBE												
4-①泥												
5-A												
5-B												
5-①												
5-②												

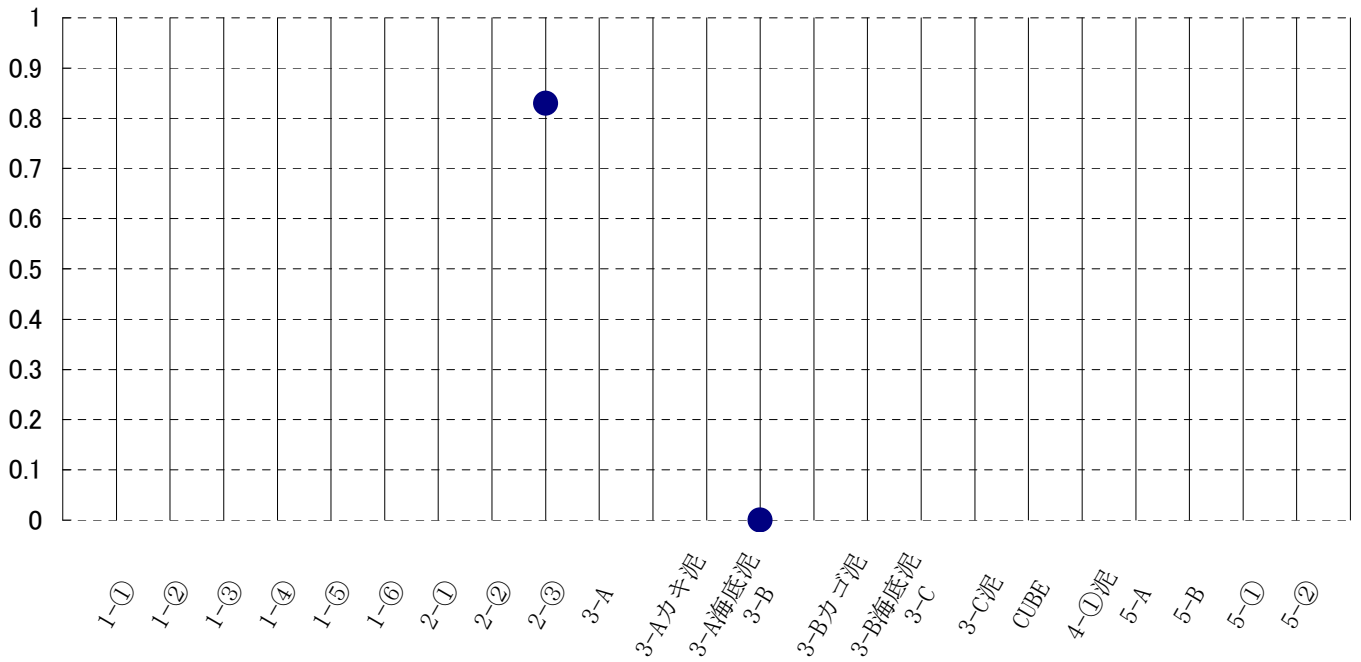


図 6-2-2 TLC Distilled Water Test ヨウ素 A 溶媒

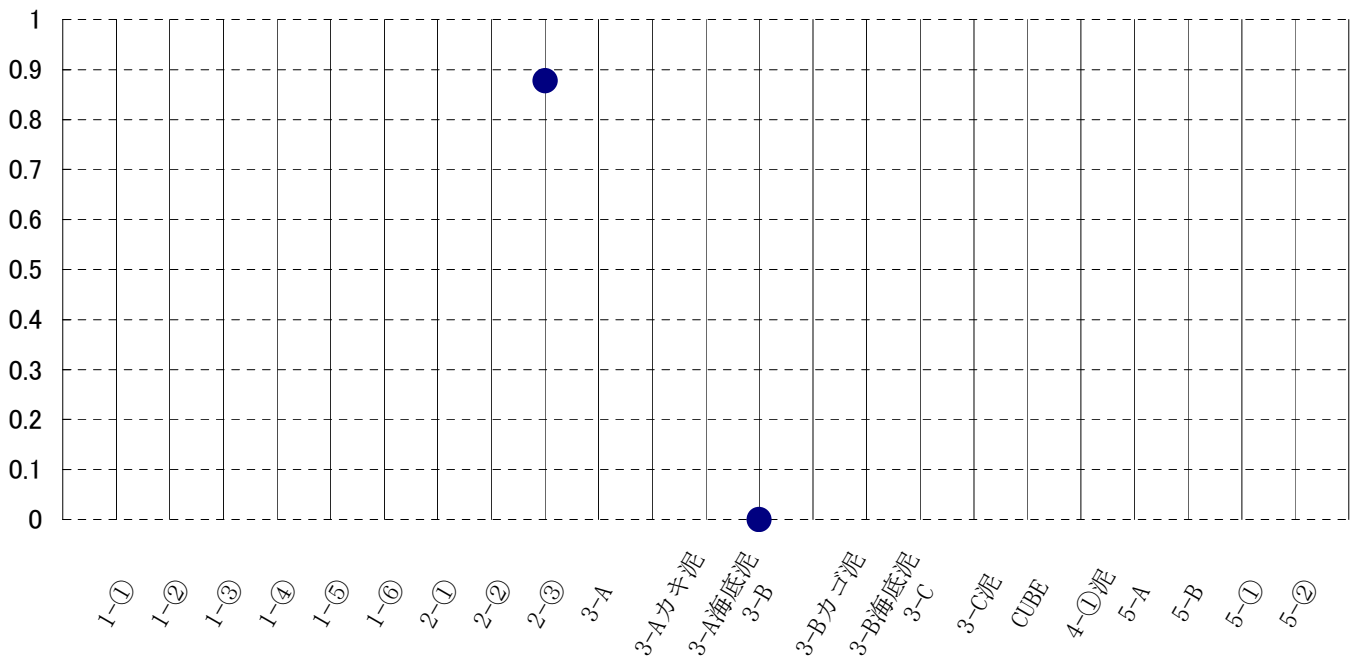


図 6-2-2 TLC Distilled Water Test ヨウ素 B 溶媒

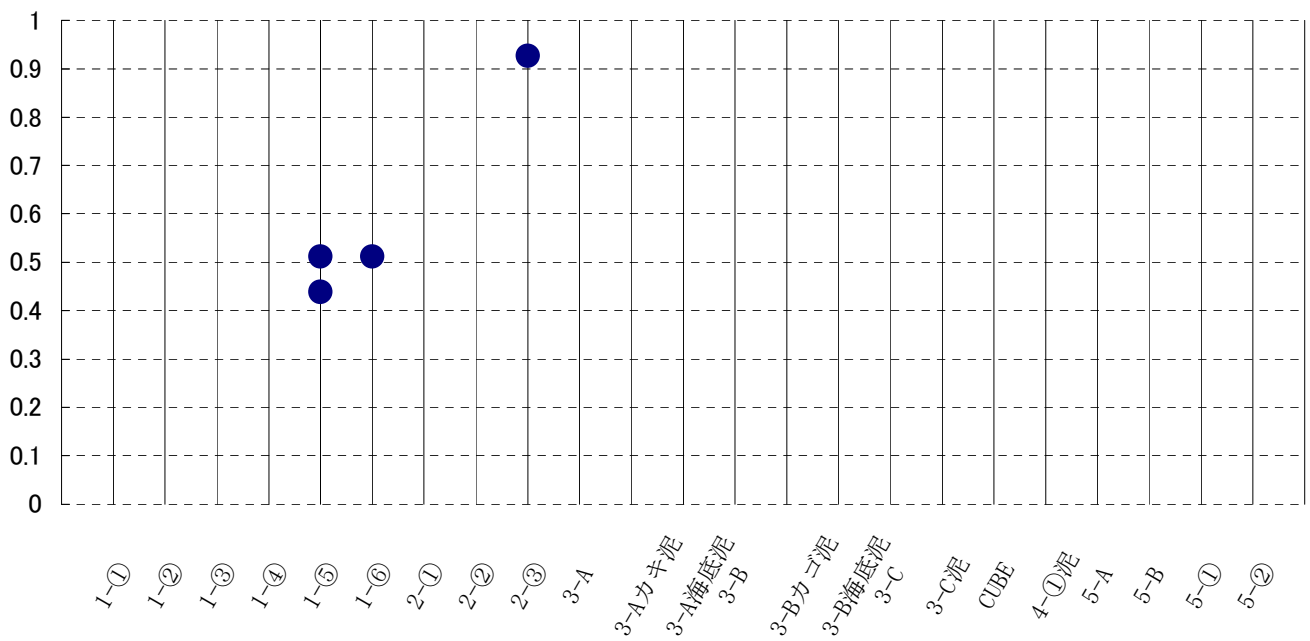


図 6-2-2 TLC Distilled Water Test ヨウ素 C 溶媒

Distilled Water Test ヨウ素 E 溶媒はスポット無し

Distilled Water Test Long Wave A 溶媒はスポット無し

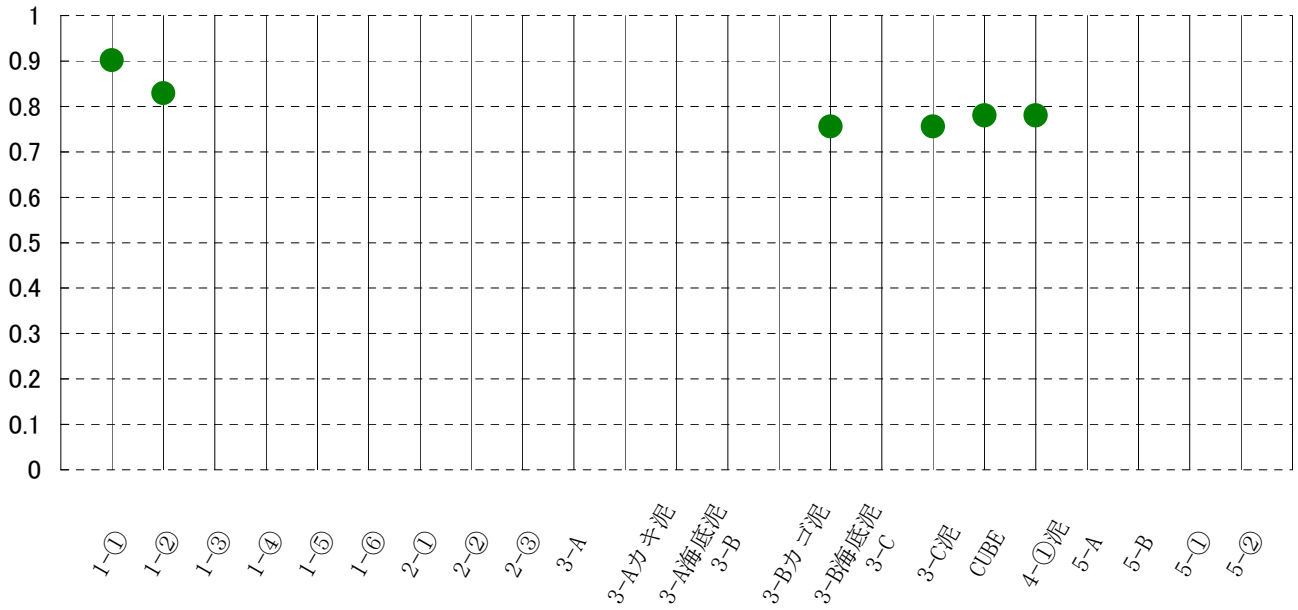


図 6-2-2 TLC Distilled Water Test Long Wave B 溶媒

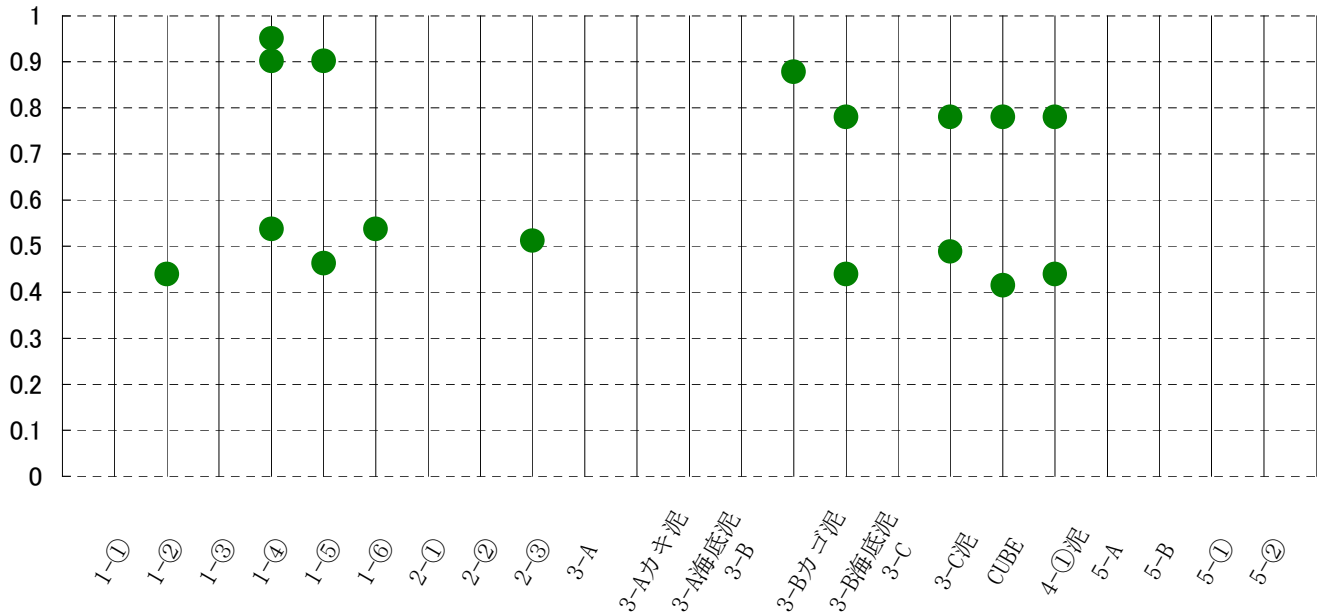


図 6-2-2 TLC Distilled Water Test Long Wave C 溶媒

Distilled Water Test Long Wave E 溶媒はスポット無し

Distilled Water Test Short Wave A 溶媒はスポット無し

Distilled Water Test Short Wave B 溶媒はスポット無し

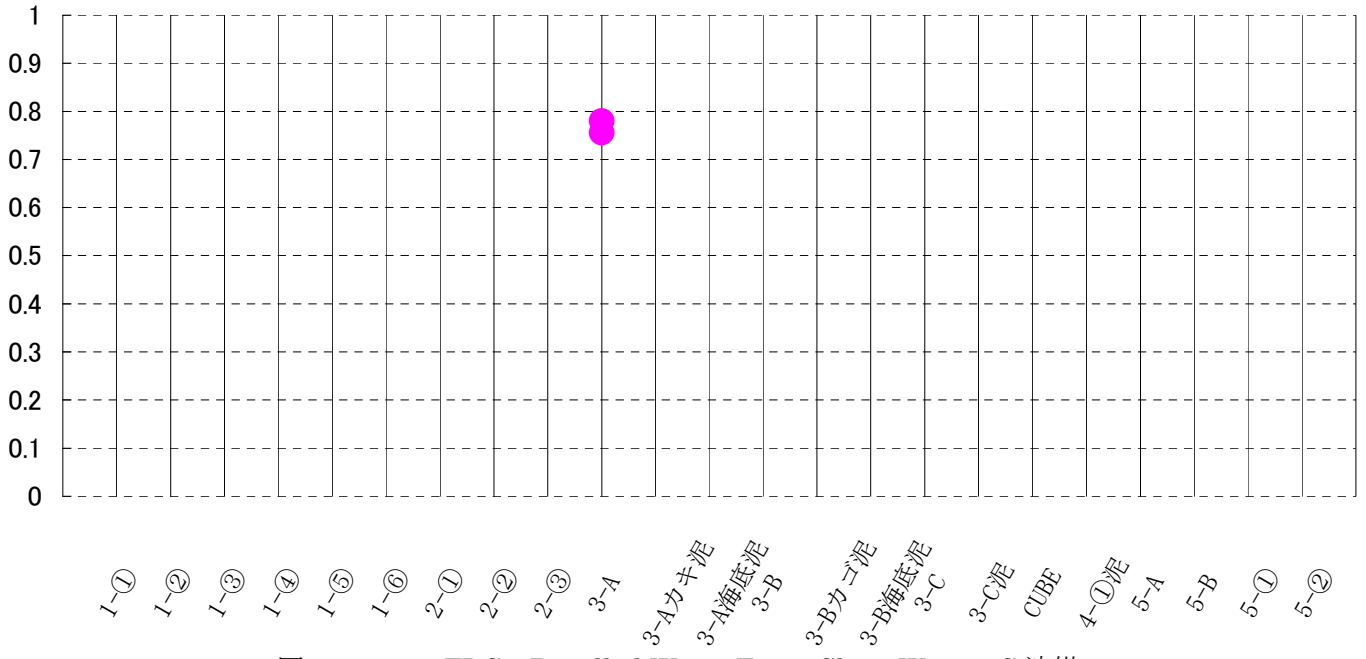


図 6-2-2 TLC Distilled Water Test Short Wave C 溶媒

Distilled Water Test Long Wave E 溶媒はスポット無し