

(1) 報 文

- 1) 台所用洗剤における食品混入時の対応について
— LC/MS/MSによる洗剤の識別方法の検討 — 19
- 2) 河川水中のダイオキシン類濃度特性について (第3報) 27
- 3) 早朝における光化学オキシダント高濃度事例 (2010年度) の解析
— 中国大陸からの移流の影響に関する検討 — 36

台所用洗剤における食品混入時の対応について — LC/MS/MSによる洗剤の識別方法の検討 —

林(本松) 由美、安井 玉樹*、森崎 澄江

Addressing dishwashing detergents mixed in food — Examination of how to identify dishwashing detergents by LC/MS/MS —

Yumi Hayashi(Motomatsu), Tamaki Yasui* and Sumie Morisaki

Key Words : 食中毒 Food poisoning, 台所用洗剤 Dishwashing detergents, LC/MS/MS(高速液体クロマトグラフ/タンデム四重極型質量分析法)

要 旨

台所用洗剤が食品中に混入した場合を想定し、洗剤の中に含まれる界面活性剤の検出が可能かどうかと、製品の推定が行えるかをLC/MS/MSにより検討した。

まず、市販の台所用洗剤を測定したところ、使用されている界面活性剤の特有なピークパターンや濃度比がそれぞれ異なることが判明し、購入した19種類の台所用洗剤を定性識別することができた。

次に、食品から界面活性剤の抽出が行えるかを、洗剤添加回収試験により検討した結果、食品からの回収率は76.9~105.5%と良好であった。

以上のことから、台所用洗剤が食品に混入した場合、その原因究明のために残渣物である食品をLC/MS/MSによって測定することが有用であると考えられた。

は じ め に

過去に発生した毒物入りカレー事件や農薬混入ギョウザ事件のように、事件や事故により食品には様々な化学物質が混入するおそれがあり、それを喫食すると人体に深刻な影響をもたらすことがある。

今回、化学物質における食中毒の危機管理体制を整える一環として、2000年から2009年に全国で発生した食中毒状況について調査した¹⁾。その結果、自然毒を除く化学物質による食中毒では、ヒスタミン、洗剤、油脂の酸化物、銅、農薬の順に患者数が多く、今後も同じような事例が発生するおそれがある。なかでも洗剤は、調理場に常備されている身近な存在であり、実際に、調理中に食用油と洗剤を誤って使用した事例があった。洗剤を摂取した場合の中毒症状は、嘔吐、下痢などの消化器症状や泡によ

る呼吸困難、痙攣が報告されている²⁾。

洗剤による中毒発生時に原因を究明する際、洗剤の有効成分である界面活性剤の種類や量を特定することができれば、食品中に混入した洗剤のメーカー名や個々の製品名が判明すると考えた。しかし、分析対象が酸性の強い胃内容物や、油分・糖類の多い食品であるとき、それらから界面活性剤のみを抽出することは困難が予想された。また、界面活性剤の分析には、呈色試験法、薄層クロマトグラフ試験法、赤外吸収スペクトル法などの手法が報告³⁾⁻⁵⁾されているが、これらの方法は煩雑な前処理を必要としたり、あらゆる種類の界面活性剤を一斉に分析することは難しい方法であった。

そこで、安達らの方法⁶⁾を参考に食品中の界面活性剤を抽出し、定性能力に優れているLC/MS/MSを用いて、緊急時に簡便、かつ迅速にスクリーニングできる方法を検討したので報告する。

*豊肥保健所

材料および方法

1 試料及び試薬

1.1 試料

試料は市販の洗剤19種類（イオン社製：検体番号1、2、花王社製：検体番号3～7、サラヤ製：検体番号8、9、三油脂製：検体番号10、ニッサン石鹼製：検体番号11、P&G社製：検体番号12、13、ライオン社製：検体番号14～19）を用いた。

1.2 試薬及び器材

界面活性剤標準品はメーカー（花王株式会社及び川研ファインケミカル株式会社）から提供を受けたもの（脂肪酸アルカノールアミド：AA、アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム：AES、アルキルグリコシド：AG、アルキルアミンオキシド：AO、脂肪酸カリウム：FAT、アルキルヒドロキシスルホベタイン：HSB、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム：LAS、ポリオキシエチレンアルキルエーテル：POE）を使用した。

メタノールはHPLC用（和光）、他はすべて特級試薬（和光）を用いた。

超純水はAUTOPURE WR700により製造したものを使用した。

精製に使用したOasis HLB(60mg、3mL)はWaters社製、フィルターDISMIC-13HPはMillipore社製を使用した。

2 方法

2.1 試料及び標準液の調整

洗剤及び標準品を溶媒〔メタノール：水（7：3）に最終濃度10mMになるよう酢酸アンモニウムを添加したもの〕で1000倍希釈したものを試料溶液とした。

2.2 LC/MS/MS分析条件

LC-MS装置及び測定条件を下記に示した。

LC部

装置：Agilent1200, カラム：Symmetry C18 (2.1mm i.d.×150mm, 粒子径3.5 μ m, Waters Corp.), カラム温度：30 $^{\circ}$ C, 移動相：溶離液A：10mM酢酸アンモニウム, 溶離液B：メタノール, グラジエント条件：溶離液B 65%～95% (0～20min) 後10min保持, 流速：0.2mL/min, 試

料注入量：10 μ L

MS部

装置：Agilent6460, イオン化モード：ESI+, ESI-, Vcap:4000V, Drying gas：10L/min, 350 $^{\circ}$ C, 装置の制御及びソフトウェア：Mass Hunter (Version B.03.01.)

2.3 界面活性剤の測定方法

標準品8種を用いて定量条件を検討するとともに、さらに詳しく標準品の物質構造情報を得るため、分子イオンのプロダクトイオンスキャンを行った。

2.4 市販洗剤の分析

洗剤の1000倍希釈液を用いてm/z100から800までをスキャンモードによりデータを取得し、各洗剤に含有する界面活性剤及び添加剤などのピークパターンを解析することによる定性を行った。

2.5 食品への洗剤添加試験

洗剤が食品に混入する食中毒の場合、高濃度で混入することが予測されるため、食品に添加する洗剤濃度を低くすると、実際の事例に対応できないおそれがあり、さらに、洗剤に入っている添加剤の影響も確認することができなくなる。したがって、代表的な界面活性剤が入っている4種（検体番号3、8、9、10）の洗剤を混合し、1000倍希釈したものを1mLずつ食品に添加し、図1の操作手順に従い処理した。回収率は、最終処理液の界面活性剤成分のピーク面積値から求めた。

添加回収に用いた食品は、油と洗剤を間違えて調理しやすいきんぴらごぼう、ドレッシング及び洗剤容器と外観が似ているはちみつを用いた。

結果と考察

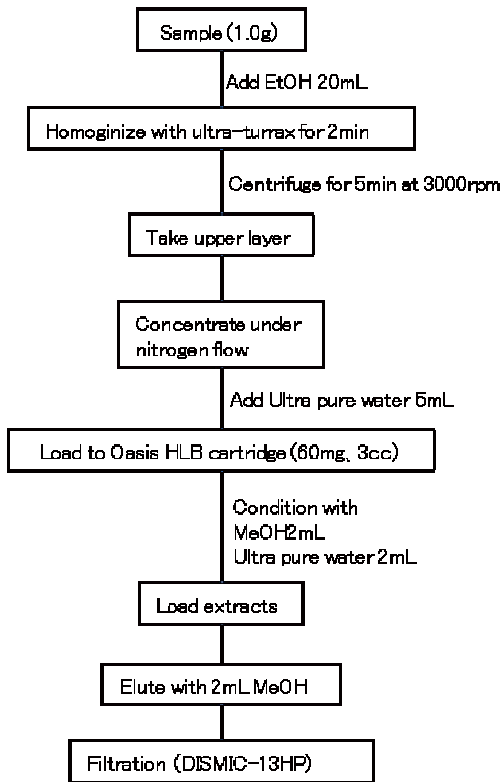


図1 試料前処理法 (フロー)

1 標準品の測定

各標準品の測定条件を設定するにあたって、陽イオン界面活性剤についてはポジティブモード、陰イオン界面活性剤についてはネガティブモードで測定を行ったが、ポジティブモードの中で、非常に感度の悪いものがあった。それについては、プリカーサーイオンをもとに検出されたプロダクトイオンを第二選択まで探索し、測定メソッドに加えて測定した。最終的に決定した測定条件は表1のとおりとなり、この条件を用いて各標準品の検量線を作成した結果、どの成分も相関係数は、0.98以上と良好な値が得られ、その一例を図2に示した。

表1 ターゲットイオンの決定

Polarity	Surfactant	m/z	
		Precursor Ion	Product Ion
Positive mode	AA	316.3	106.1
	AG	338.2	145.0
	AO	258.4	58.2
	HSB	352.3	184.1
Negative mode	AES	353.3	97.0
	FAT	281.3	97.3
	LAS	325.3	183.1

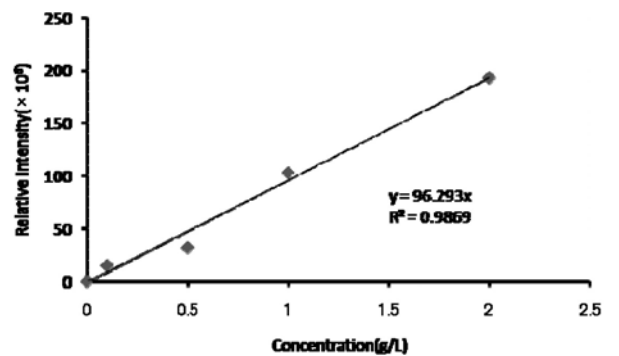


図2 AAの検量線

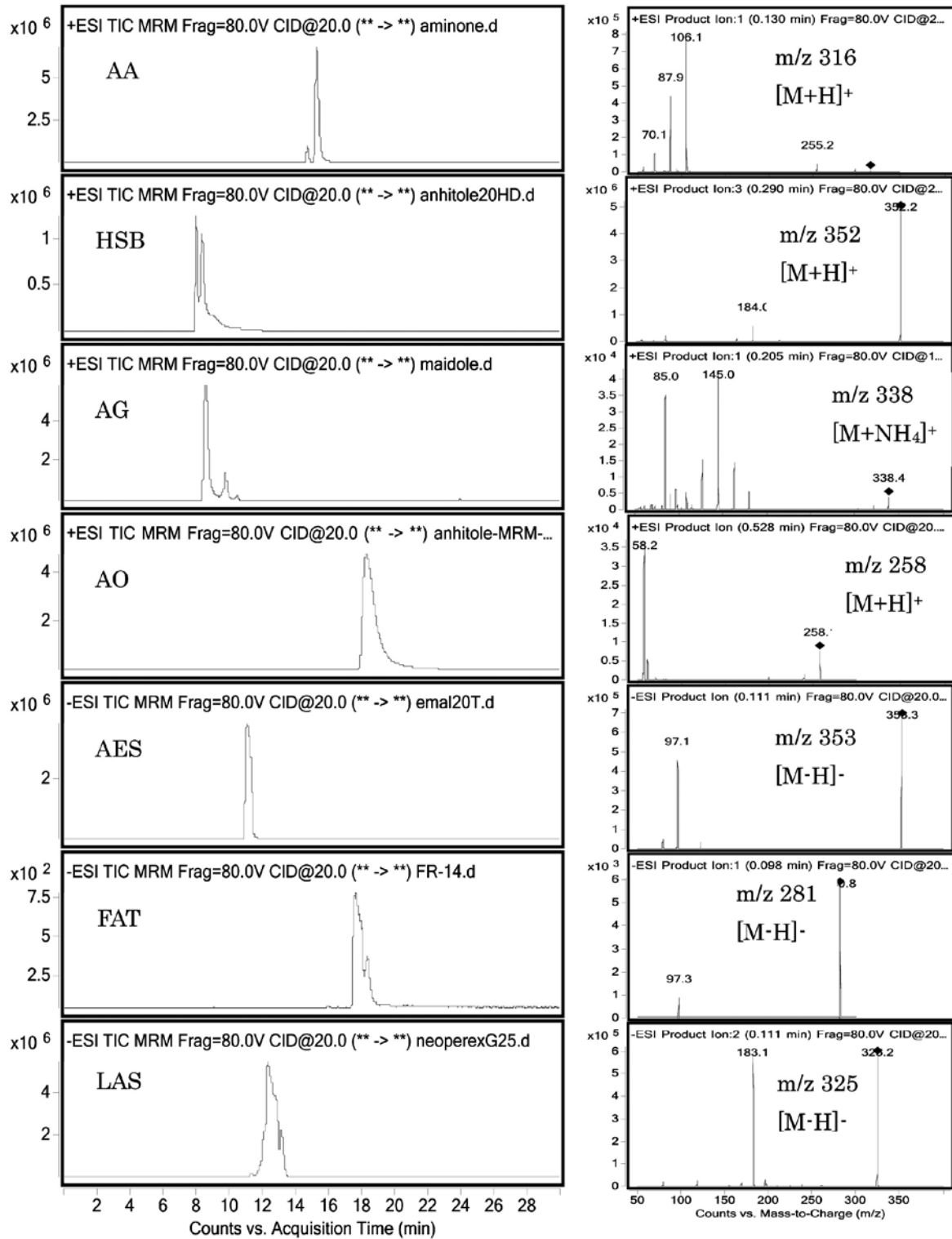


図3 標準品のマススペクトル

定量下限値 (S/N=10) については、最も感度の良いAAが50 μg/mL、最も感度の悪かったFATが100 μg/mLであった。

次に、POEを除く標準品の分子イオンにおけるプロダクトイオンスキャンでは、図3に示したとおり定性に用いることができる良好なパターンが得られた。

なお、POEについては、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m-$

$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ [n : 酸化エチレン ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$: m/z 44) の付加モル数を示す、m : アルキル基鎖長 (CH_2 : m/z 14) を示す] で表される複数の化合物があり、図4のトータルイオンクロマトグラム (TIC) に示すように単一ピークを分離することができなかった。また、今回供与された標準品は図4に示したように、少なくとも3種のPOEが確認された。

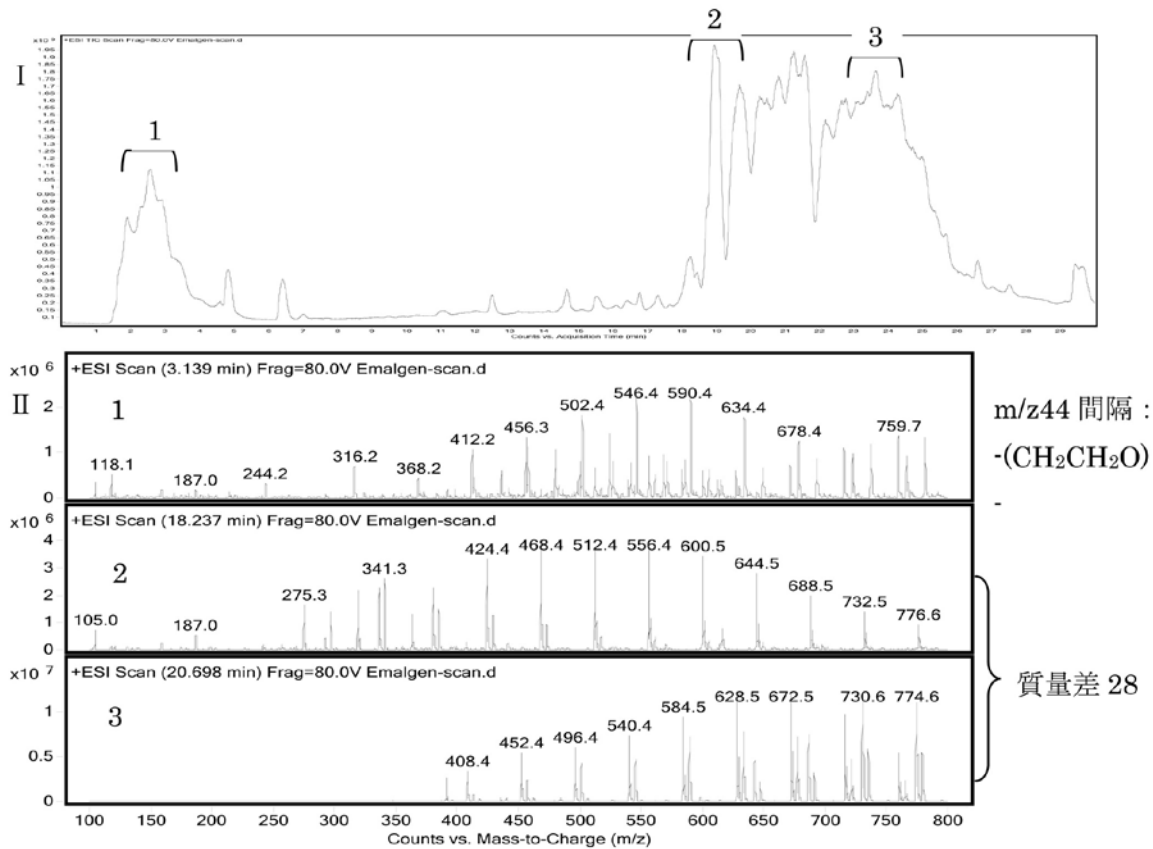


図4 標準品 POE のトータルイオンクロマトグラム (TIC)

2 市販洗剤の分析

19種類の市販洗剤の1000倍希釈液をQ1 スキャンして得られたピークのスペクトルを、標準品と比較し、市販洗剤に含まれる界面活性剤の成分を同定した。さらに、表2のとおり、1で得られたそれぞれの検量線から各界面活性剤の濃度を算出した。この結果は洗剤に表示されていた界面活性剤と一致した。

また、市販洗剤の多くは同じ名前の界面活性剤であっても、複数の界面活性剤を含有しており、含有される界面活性剤特有のピークパターンや濃度比を把握しておくことにより、個々の製品を区別でき、

食品に混入した場合の危機管理対応に利用できるものと思われた。

3 食品への洗剤添加確認試験

マルチプルリアクションモニタリング (MRM) で食品への洗剤添加試験を行った。各試料 (n=3) に1000倍希釈した洗剤を添加し、回収率を求めた結果を表3に示した。

その結果、どの食品においても各界面活性剤ごとの回収率のばらつきは比較的少なく、平均回収率も76.9~105.5%と良好な結果を示した。例として、きんぴらごぼうに混合洗剤を添加したものと、混合

表2 洗剤のパターン解析結果

(Continued)

Selling Agency	No.	m/z	Abundance (×10 ⁹)	RT (min)	Surfactant ² (Conc.%)	
Ibn	1	232.1	82	4	AA(6.4)	
		260.0	68	9		
		297.8	110	12	LAS(10.8)	
		289.2	115	14.9	AA(5.1)	
		459.4	120	16		
		529.8	10.8	17.8		
		344.8	110	23	AA(11)	
	2	232.1	82	4	AA(8.1)	
		260.0	68	9		
		297.8	110	12	LAS(1.1)	
		353.8	110	14	AES(8.0)	
		289.2	115	14.9	AA(2.5)	
		459.4	120	16		
		515.5	100	21		
Kao	3	202.1	80	9.7		
		352.8	140	11	HSB(5.6)	
		339.2	60	12	AG(8.5)	
		230.2	40	16.5	AO(3.7)	
		259.2	120	21	AO(8.9)	
		515.5	100	21		
		339.2	70	12	AG(3.7)	
	4	459.4	120	16.5		
		595.4	22.5	22		
		332.1	95	8		
		202.1	80	9.7		
	5	352.8	80	11.2	HSB(10.0)	
		339.2	60	12	AG(2.2)	
		230.2	40	16.5	AO(0.2)	
		259.2	120	21	AO(3.5)	
		515.5	100	21		
		6	202.1	80	9.7	
			352.8	80	11.2	HSB(3.5)
	339.2		60	12	AG(1.1)	
	301.2		100	14.6		
	230.2		40	16.5	AO(0.2)	
259.2	120		21	AO(2.0)		
515.5	100		21			
7	202.1	80	9.7			
	352.8	80	11.2	HSB(3.3)		
	339.2	60	12	AG(1.1)		
	230.2	40	16.5	AO(0.4)		
	259.2	120	21	AO(1.5)		
	515.5	100	21			
	Saraya	8	143.2	160	3	FAT
171.2			160	6.9	FAT	
199.8			170	12.8	FAT	
227.8			150	18.5	FAT(8.1)	
279.8			160	20		
255.8			160	22.1	FAT	
281.4			160	22.4	FAT(14.1)	
283.4			160	24.7	FAT	
9		232.8	140	4	AA(5.3)	
		260.8	140	8.7	AA(3.8)	
		288.8	145	14.7	AA(1.8)	
		316.4	130	19.4	AA(7.0)	
		344.4	140	23	AA(3.1)	
		370.4	140	23.8	AA(2.8)	
sanjyou	10	372.4	130	26	AA	
		353.8	160	15.4	AES(5.6)	
		381.8	160	19.2	AES	
		297.2	150	12.8	LAS(9.7)	
		311.8	160	15.7	LAS(8.1)	
		325.8	160	16.8	LAS(7.8)	
nissan	11	339.8	160	18.5	LAS(5.6)	
		403.4	135	9.5		
		353.4	130	14.2	AES(5.8)	
		381.4	110	18	AES	
		230.2	65	18	AO(1.8)	
P&G	12	259.2	80	21	AO(0.8)	
		524.5	60	21.6		
		202.1	14	9.5		
		353.4	90	14.3	AES(2.0)	
		367.4	70	16.3	AES	
		230.2	22	17.4	AO(4.8)	
		381.5	40	18	AES	
	18	259.2	80	21	AO(0.8)	
		468.8	20.5	22		
		211	18	4.5		
Lalon	14	353.4	90	14	AES(5.6)	
		289.2	60	15	AA(2.1)	
		244.1	72	15.4		
		230.2	55	16	AO(0.8)	
		367.4	70	16.2	AES	
15	381.5	40	18	AES		
	259.2	13.5	21	AO(0.8)		
	353.4	90	14	AES(5.7)		
	289.2	60	15	AA(3.1)		
	244.1	72	15.4			
	230.2	58	16	AO(6.8)		
	367.4	70	16.2	AES		
16	381.5	40	18	AES		
	259.2	13.5	21	AO(0.1)		
	353.4	90	14	AES(3.7)		
	289.2	60	15	AA(3.4)		
	244.1	72	15.4			
	230.2	68	16	AO(5.5)		
	367.4	70	16.2	AES		
17	381.5	40	18	AES		
	259.2	13.5	21	AO(0.3)		
	353.4	90	14	AES(4.1)		
	289.2	60	15	AA(3.1)		
	244.1	72	15.4			
	332.2	80	16			
	459.4	90	16			
18	367.4	70	16.2	AES		
	381.5	40	18	AES		
	230.2	5	21			
	601.5	49	27			
	353.4	90	14	AES(5.4)		
	289.2	60	15	AA(2.0)		
	244.1	72	15.4			
19	332.2	80	16			
	459.4	90	16			
	367.4	70	16.2	AES		
	381.5	40	18	AES		
	230.2	5	21			
	601.5	49	27			
20	297.1	120	12	LAS(12.8)		
	311.1	100	12.5	LAS(7.2)		
	353.2	130	13.8	AES(6.6)		
	325.1	130	15	LAS(6.8)		
	339.1	120	16.6	LAS(7.8)		
381.2	125	18	AES			

表3 食品添加回収試験結果

Surfactant	Recovery (%) mean ± S. D. (n=3)		
	Kimpira	Dressings	Honey
AA	105.3 ± 7.2	101.4 ± 14.1	105.5 ± 2.6
AG	89.1 ± 1.2	76.9 ± 1.8	78.9 ± 3.8
AO	84.0 ± 5.5	79.8 ± 1.7	88.7 ± 9.1
HSB	100.5 ± 0.64	99.9 ± 2.2	101.7 ± 7.0
AES	92.2 ± 1.1	98.0 ± 2.4	103.1 ± 0.42
FAT	96.6 ± 5.8	97.6 ± 3.2	97.7 ± 4.1
LAS	95.5 ± 1.0	97.8 ± 5.3	101.6 ± 10.3

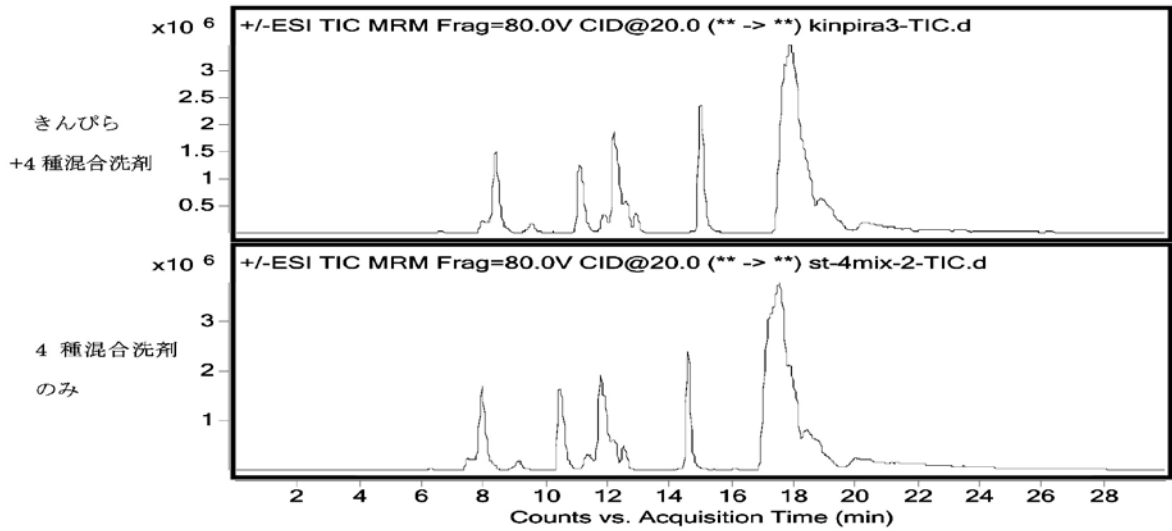


図5 食品中に添加した界面活性剤成分の抽出結果 (TIC)

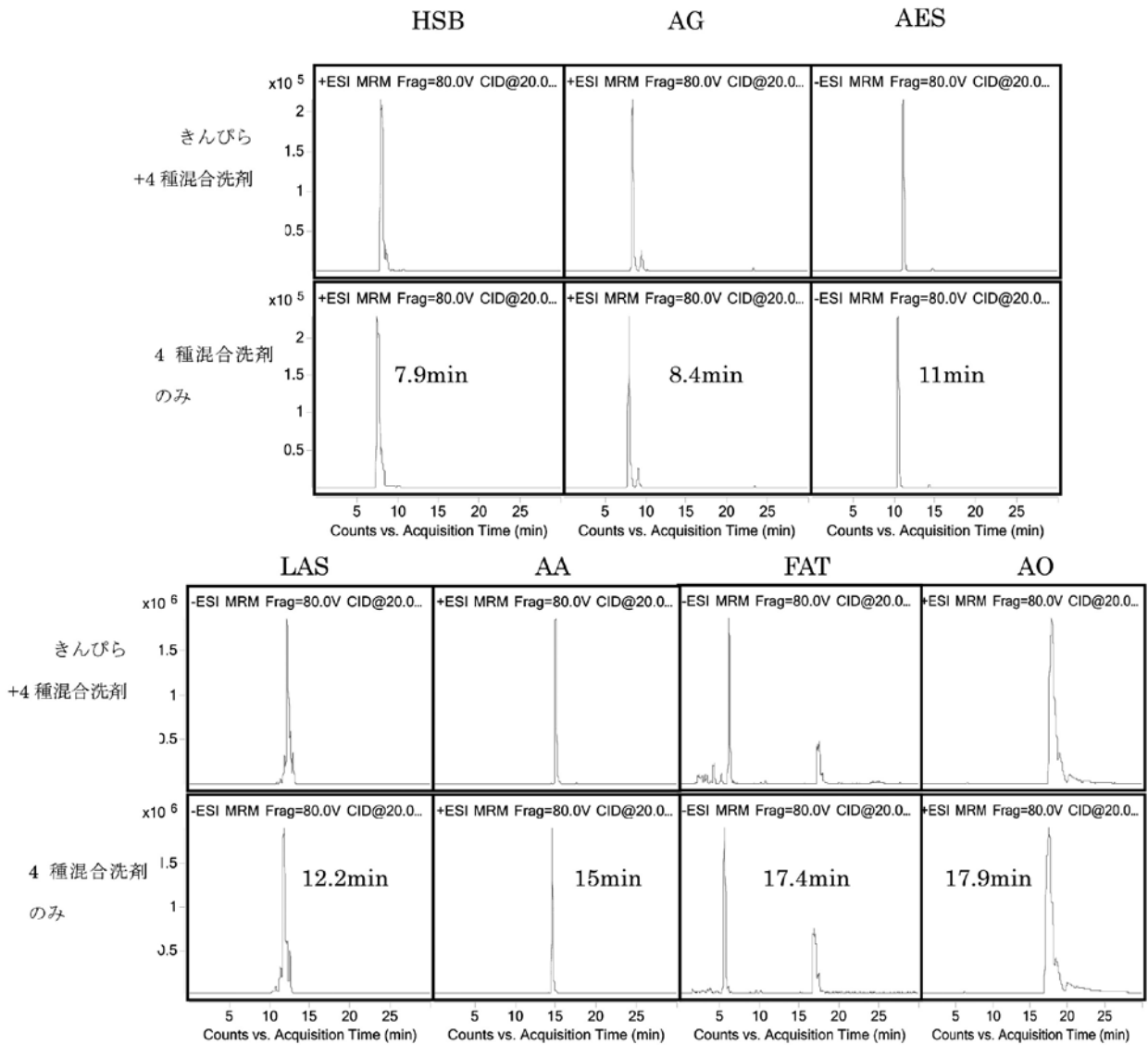


図6 各界面活性剤におけるクロマトグラム

洗剤のみのTICを示し、その各界面活性剤成分における定量イオンのマスキングとリテンションタイムを図5、図6に示した。

以上の結果から、含有される界面活性剤特有のピークの有無やピークパターンにより、個々の製品を区別できると判断した。

また、市販洗剤をパターン解析したことにより、混入した未知洗剤に使用されている界面活性剤成分の推定が可能であると考えられた。

お わ り に

洗剤は多種多様で、洗剤そのものがある場合には各種試験法を適用することができるが、食品中の洗剤を測定する場合、多くの夾雑物が存在するため、極めて分析が困難である。

LC/MS/MSにて詳細に測定条件を設定し、界面活性剤の測定が可能であるかどうか試みたところ、添加回収試験及び市販洗剤を用いた検出結果は良好であった。よって、本方法は緊急対応時のスクリーニング試験法として十分に実用可能であると考えた。

しかしながら、汎用されている成分の1つであるPOEは、LC/MS/MSによる条件設定が不十分であったため、更なる検討が必要であり、今後の課題とする。

文 献

- 1) 安井玉樹、森崎澄江：化学物質による食中毒への危機管理対応について、大分県食品衛生監視員・と畜食鳥検査員・狂犬病予防員研究発表会(2010)抄録集より
- 2) 日本石鹼洗剤工業会ホームページ試料、<http://jsda.org/w/3goingoyou/index22.html>
- 3) 吉田寧子ら：高速液体クロマトグラフ/質量分析法を用いたアルキルフェノールエトキシレート及び関連物質の定量，水環境学会誌，27 41-46 (2004)
- 4) 石綿鉄也、石澤不二雄：洗剤の（臨床）中毒学的スクリーニング法についての検討，中毒研究，14：239-245 (2001)
- 5) 赤外吸収スペクトルによる界面活性剤の分析，Jasco Report，2，6，1-8，1965
- 6) 安達美和、高橋和行：食器用洗剤混入事件のための界面活性剤抽出，法科学技術12(1)，45-51 (2007)

河川水中のダイオキシン類濃度特性について (第3報)

長野真紀、嶋崎みゆき*、中田高史、上田精一郎

Characteristics of Dioxins in River Waters (III)

Maki Nagano, Miyuki Shimazaki, Takashi Nakata, Seiichiro Ueda

Key words: ダイオキシン類 dioxins, 毒性等量 toxicity equivalency quantity,
河川水 river water

要 旨

県内の河川水中における年間のダイオキシン類濃度変動等の特性を調査した事例はなく、2008年度から県内15の中小河川において河川水中のダイオキシン類濃度特性について調査を行っている。¹⁻²⁾2010年度は新たに寄藻川、桂川、伊美川及び田深川において同様の調査を行い、ダイオキシン類濃度特性について解析したところ、6月から7月の田植え時期に河川水中のダイオキシン類濃度が一時的に上昇する傾向を示すことが認められた。また、同族体組成比パターンは、水田農薬由来のパターンに類似していることが認められた。このことから、過去に使用された水田除草剤に不純物として含まれていたダイオキシン類が、田植え時期に土壌中から流出し、河川水中ダイオキシン類濃度の極大を示す原因となっている示唆を得た。

はじめに

河川水中のダイオキシン類濃度の田植えによる一時的な上昇、または過去に使われた除草剤に不純物として含まれていたダイオキシン類が河川水のダイオキシン類濃度に寄与しているという報告は、以前からいくつもなされている。³⁻⁵⁾

当センター年報においても犬丸川において田植え時期に、河川水中のダイオキシン類濃度が一時的に上昇傾向を示すことを報告した。⁶⁾

2008年度以降は、他の河川において田植え時期に河川水中のダイオキシン類濃度がどのように変動するか、その特性を明らかにすることにより、水質の常時監視に係る行政施策を講ずるうえでの参考資料を得ることを目的として調査を行うこととし、2010年度は4河川において調査を行った。

図1に示すように4河川において感潮域直上流の地点を各河川1地点ずつ選定し、2010年4月から10月の7か月間に毎月1回、河川水を採取した。なお、伊美川及び田深川における4月の調査試料は、2011年4月に採取した。調査地点は図1に、調査河川の概要を表1に示した。

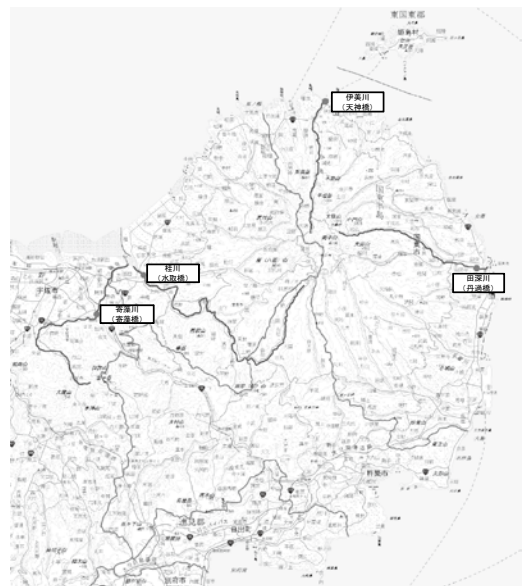


図1 調査地点図

方 法

1 調査地点及び調査頻度

* 豊肥保健所

表1 調査河川の概要

河川名	幹川流路延長 (m)	流域面積 (km ²)
寄藻川	17,120	89.6
桂川	29,457	138.8
伊美川	13,637	22.3
田深川	14,073	41.6

備考1 平成7年度河川海岸表(大分県)による。
備考2 流域面積は支川を含む。

2 分析方法

ダイオキシン類は、「工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法」(JIS K 0312)に定める方法により分析測定し、ダイオキシン類を定量解析した。また、併せてpH、SS及び電気伝導率を測定した。

結 果

1 毒性等量及びSSとの相関

調査した4河川における毒性等量の最高値は、田

深川(丹過橋)の2.1pg-TEQ/L(6月)と環境基準値を超えた値であった。調査期間中における河川別の最高値及び最低値は、それぞれ寄藻川(寄藻橋)は0.63pg-TEQ/L(8月)、0.27pg-TEQ/L(10月)、桂川(水取橋)は0.70pg-TEQ/L(7月)、0.18pg-TEQ/L(4月)、伊美川(天神橋)は0.76pg-TEQ/L(6月)、0.19pg-TEQ/L(4月、5月)及び田深川(丹過橋)は2.1pg-TEQ/L(6月)、0.15pg-TEQ/L(10月)であった。(表2、表3、図2)なお、田深川における最高値は環境基準値(1pg-TEQ/L)を超えているが、調査期間7か月の平均値は0.53pg-TEQ/Lで、環境基準適合性の評価の年平均値と比較すると、環境基準を満たしている。毒性等量とSSについては、田深川で強い相関が認められたが、その他の河川は相関関係が認められなかった。(図3)採取時期のSS変動は6月から8月にかけて極大を示したが、田深川は6月に顕著に高いSSを示した。(図4)各調査地点近傍の気象観測所における採取前3日間、7日間及び10日間の雨量を見ると、6月は各地点とも10日間雨量が3mm以下と他の月に比べて非常に少ない雨量を記録している。(図5)

表2 調査結果概要

調査地点	調査月日	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月
		2010/4/8 2011/4/4	2010/5/20	2010/6/9	2010/7/8	2010/8/18	2010/9/6	2010/10/7
寄藻川 (寄藻橋)	毒性等量 (pg-TEQ/L)	0.40	0.31	0.46	0.55	0.63	0.30	0.27
	SS(mg/L)	8.5	4.9	1.6	5.3	18.9	7.0	3.8
	pH	7.5	7.4	7.0	7.0	7.4	7.3	7.5
	EC(μS/cm)	166.2	190	176.8	127.1	241	434	500
桂川 (水取橋)	毒性等量 (pg-TEQ/L)	0.18	0.44	0.39	0.70	0.28	0.35	0.30
	SS(mg/L)	1.7	9.1	5.8	4.4	1.7	10.9	4.9
	pH	7.8	7.5	7.1	7.3	7.6	7.2	7.5
	EC(μS/cm)	143.9	139.3	1221	124.8	393	5850	689
伊美川 (天神橋)	毒性等量 (pg-TEQ/L)	0.19	0.19	0.76	0.30	0.32	0.26	0.22
	SS(mg/L)	1.5	5.8	4.1	3.7	3.3	3.0	2.5
	pH	7.4	7.4	7.1	7.3	7.5	7.2	7.0
	EC(μS/cm)	272	190.8	248	176	247	264	247
田深川 (丹過橋)	毒性等量 (pg-TEQ/L)	0.26	0.33	2.1	0.43	0.20	0.27	0.15
	SS(mg/L)	0.4	4.2	12.7	4.6	2.3	1.2	1.1
	pH	7.8	7.5	7.4	7.5	7.7	7.2	7.1
	EC(μS/cm)	173.6	128.5	190.6	147.9	197.3	203	191.1

備考 伊美川及び田深川の4月の結果は2011/4/4採取試料のデータを表す。

表3 同族体別毒性等量

単位: pg-TEQ/L

調査地点	調査月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月
寄藻川 (寄藻橋)	PCDDs	0.32	0.25	0.38	0.47	0.51	0.24	0.22
	PCDFs	0.066	0.052	0.071	0.082	0.11	0.055	0.044
	コプラナー PCBs	0.0086	0.0056	0.0086	0.0016	0.0017	0.0036	0.0035
	ダイオキシン類	0.40	0.31	0.46	0.55	0.63	0.30	0.27
桂川 (水取橋)	PCDDs	0.15	0.36	0.33	0.60	0.23	0.28	0.25
	PCDFs	0.024	0.080	0.057	0.10	0.044	0.063	0.047
	コプラナー PCBs	0.0026	0.0046	0.0046	0.0017	0.0016	0.0057	0.0036
	ダイオキシン類	0.18	0.44	0.39	0.70	0.28	0.35	0.30
伊美川 (天神橋)	PCDDs	0.15	0.15	0.67	0.26	0.28	0.22	0.18
	PCDFs	0.025	0.035	0.081	0.032	0.036	0.032	0.031
	コプラナー PCBs	0.0097	0.0071	0.0092	0.0082	0.0072	0.0060	0.0088
	ダイオキシン類	0.19	0.19	0.76	0.30	0.32	0.26	0.22
田深川 (丹過橋)	PCDDs	0.23	0.28	1.9	0.37	0.17	0.23	0.12
	PCDFs	0.029	0.049	0.25	0.055	0.026	0.042	0.022
	コプラナー PCBs	0.0036	0.0046	0.0056	0.0046	0.0036	0.0036	0.0016
	ダイオキシン類	0.26	0.33	2.1	0.43	0.20	0.27	0.15

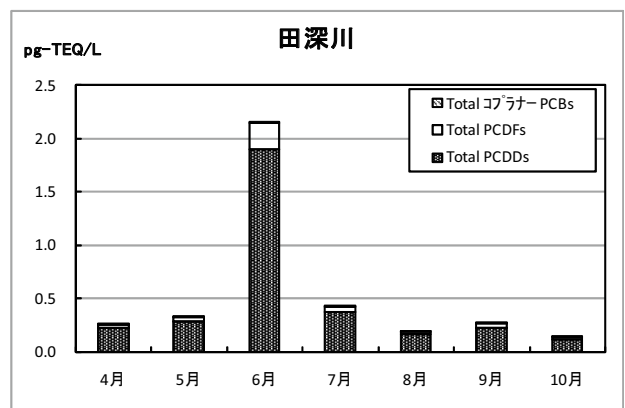
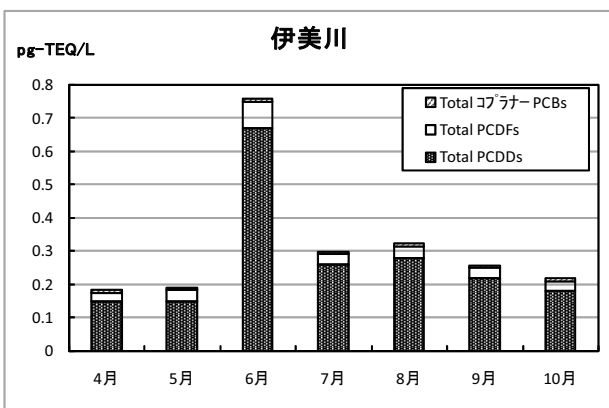
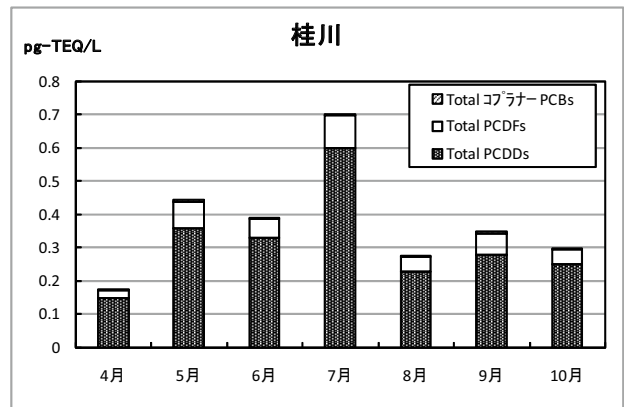
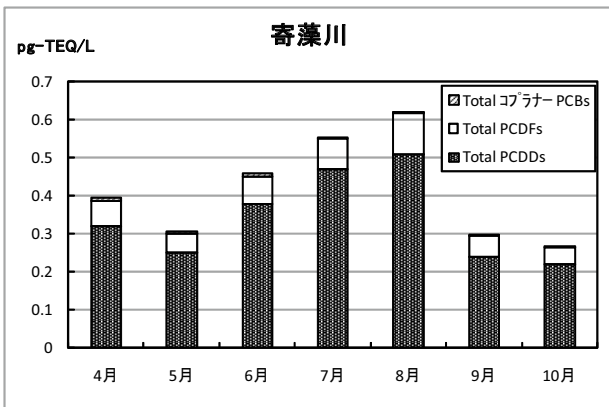


図2 毒性等量

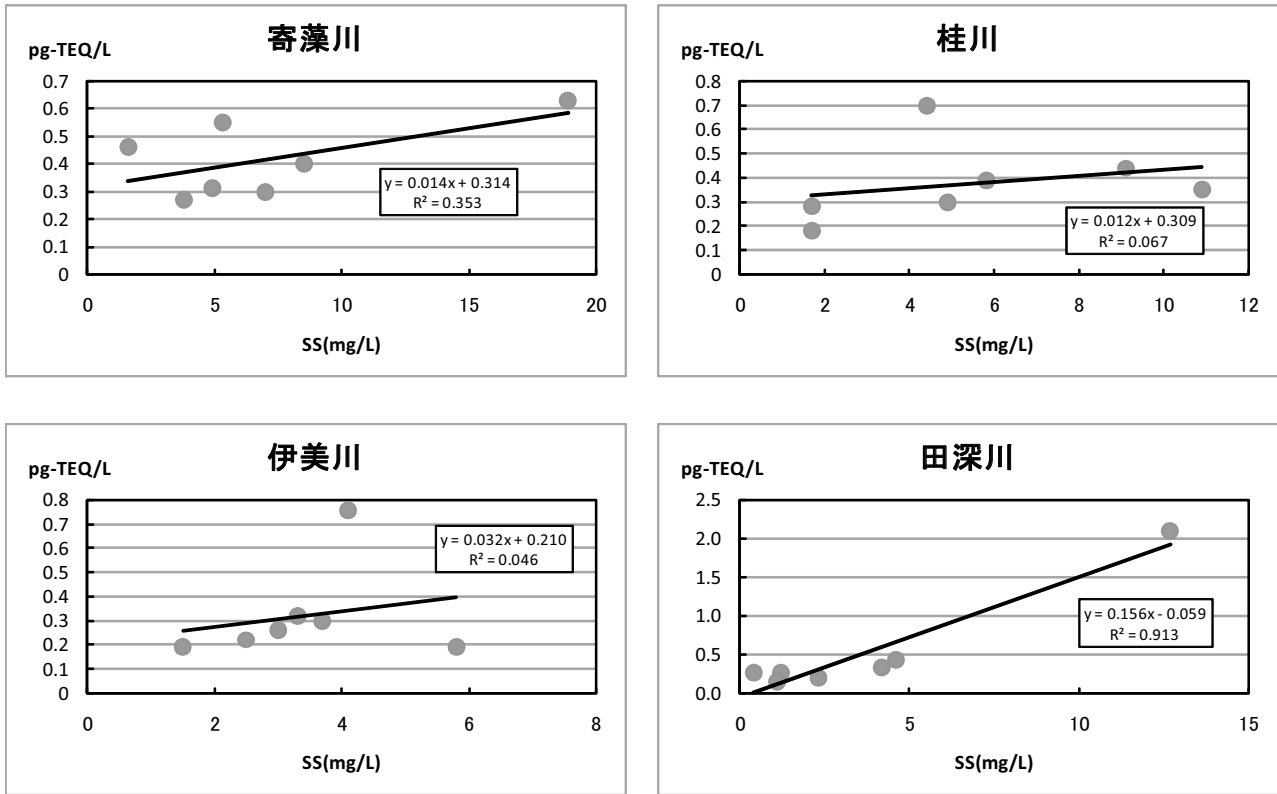


図3 毒性等量とSSの相関

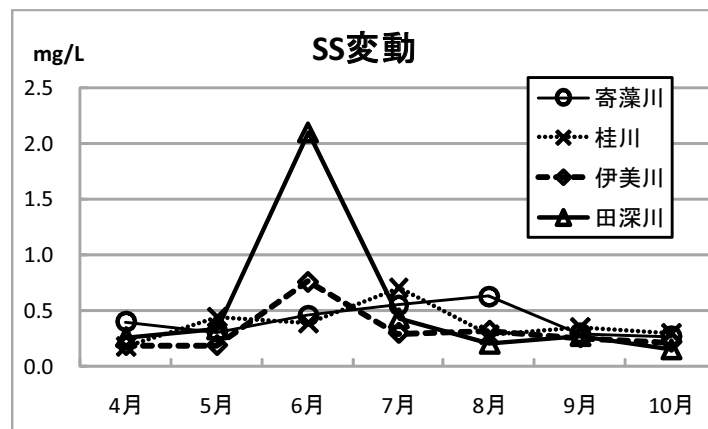


図4 SS変動

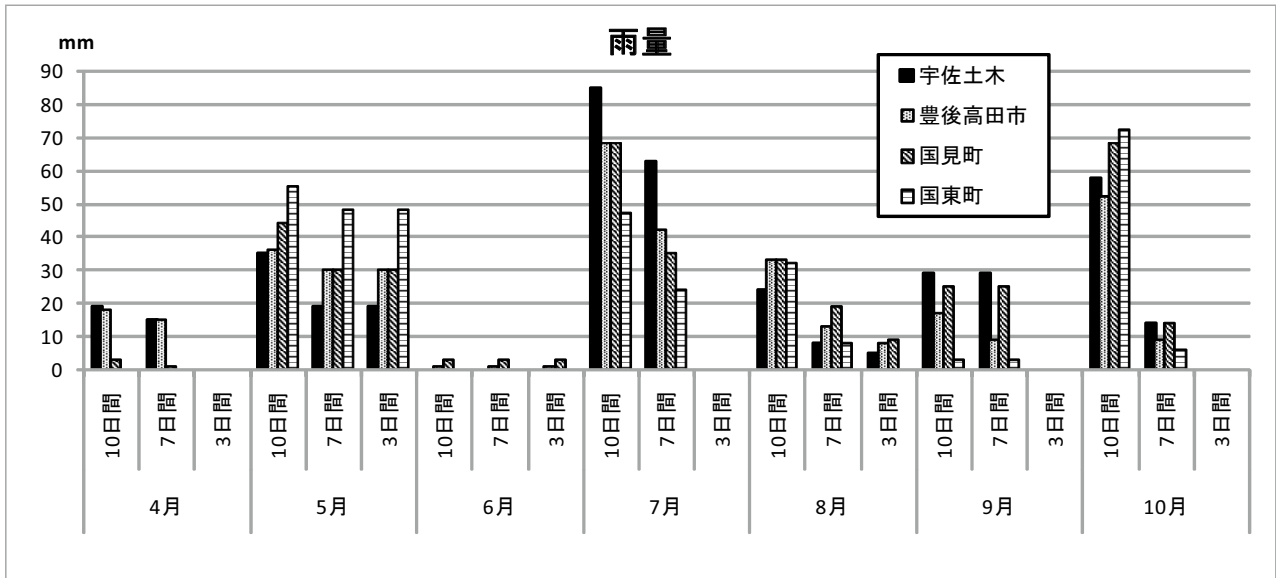


図5 雨量

2 濃度

ダイオキシン類濃度 (Total PCDDs+Total PCDFs+Total Co-PCBs) の最高値は、田深川の1659pg/L (6月)であった。調査期間中における河川別の最高値及び最低値は、それぞれ寄藻川

は538pg/L(8月)、231pg/L(10月)、桂川は602pg/L(7月)、139pg/L(4月)、伊美川は640pg/L(6月)、128pg/L(4月)及び田深川は1659pg/L(6月)、93pg/L(10月)であった。(表4、表5、図6)

同族体別の濃度はダイオキシン類濃度の最高値を示した月において4河川ともOCDDの濃度上昇が

表4 同族体別濃度(1)

単位: pg/L

調査地点	調査月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月
寄藻川 (寄藻橋)	PCDDs	320	220	320	450	510	230	220
	PCDFs	12	9.1	12.0	18	21	9.4	8.2
	コプラナーPCBs	4.8	3.5	3.0	3.3	7.0	3.8	2.6
	合計	337	233	335	471	538	243	231
桂川 (水取橋)	PCDDs	130	340	290	570	210	240	210
	PCDFs	5.8	14	10	25	8.9	11	8.8
	コプラナーPCBs	3.6	6.1	5.8	7.1	4.9	6.8	4.7
	合計	139	360	306	602	224	258	224
伊美川 (天神橋)	PCDDs	82	130	600	240	250	190	140
	PCDFs	4.0	5.4	16	7.1	8.6	7.3	5.0
	コプラナーPCBs	43	23	24	25	25	16	44
	合計	128	158	640	271	283	214	190
田深川 (丹過橋)	PCDDs	110	280	1600	300	150	190	86
	PCDFs	4.6	9.1	53	12	5.2	7.6	3.3
	コプラナーPCBs	5.2	4.1	5.8	4.5	5.8	5.7	3.3
	合計	120	293	1659	317	161	203	93

表5 同族体別濃度(2)

単位: pg/L

調査地点	調査月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月
寄藻川 (寄藻橋)	TeCDDs	120	65	82	110	170	76	73
	PeCDDs	18	10	15	24	26	12	11
	HxCDDs	4.8	3.0	4.8	6.4	7.8	3.4	2.9
	HpCDDs	16	14	25	32	32	14	14
	OCDD	160	130	200	270	280	130	120
	TeCDFs	3.7	2.7	3.0	5.2	6.5	2.9	2.6
	PeCDFs	1.8	1.2	1.4	2.1	2.6	1.3	0.97
	HxCDFs	1.7	1.3	1.7	2.5	2.8	1.3	1.1
	HpCDFs	2.5	2.1	3.1	4.1	4.7	2.1	1.9
	OCDF	2.2	1.9	2.7	3.6	4.2	1.8	1.6
	合計	331	231	339	460	537	245	229
桂川 (水取橋)	TeCDDs	37	71	52	150	53	52	56
	PeCDDs	5.6	11	8.8	24	7.7	9.4	8.3
	HxCDDs	2.0	4.3	4.6	7.4	3.1	4.0	3.1
	HpCDDs	10	23	27	42	17	19	16
	OCDD	77	230	190	350	130	150	130
	TeCDFs	1.9	3.1	2.4	8.1	2.6	2.7	2.6
	PeCDFs	0.65	1.5	1.0	2.6	0.98	1.3	1.0
	HxCDFs	0.81	1.9	1.4	3.1	1.2	1.6	1.2
	HpCDFs	1.3	3.4	2.7	5.6	2.1	2.5	2.0
	OCDF	1.1	3.6	2.7	5.3	1.9	2.4	1.9
	合計	137	353	293	598	220	245	222
伊美川 (天神橋)	TeCDDs	18	37	85	56	72	50	38
	PeCDDs	2.6	4.8	14	7.4	8.2	6.6	4.8
	HxCDDs	1.9	1.9	9.3	3.3	3.5	2.8	2.2
	HpCDDs	9.3	8.9	56	17	18	13	11
	OCDD	51	75	430	150	150	120	87
	TeCDFs	1.3	1.9	4.0	2.5	3.2	2.2	1.8
	PeCDFs	0.50	0.73	1.6	0.87	0.95	0.81	0.63
	HxCDFs	0.48	0.72	2.1	0.93	1.1	1.0	0.67
	HpCDFs	0.88	1.1	4.3	1.4	1.8	1.7	0.97
	OCDF	0.92	0.90	4.3	1.4	1.4	1.5	0.90
	合計	128	133	611	241	260	200	148
田深川 (丹過橋)	TeCDDs	22	46	250	71	34	46	20
	PeCDDs	3.6	7.1	46	11	4.9	7.3	2.7
	HxCDDs	2.2	3.3	22	4.8	2.6	2.9	1.4
	HpCDDs	11	20	130	25	13	13	6.6
	OCDD	75	200	1200	190	100	120	56
	TeCDFs	1.3	2.3	9.5	3.3	1.6	2.2	0.92
	PeCDFs	0.59	0.96	4.5	1.3	0.62	0.91	0.39
	HxCDFs	0.69	1.1	7.0	1.7	0.78	1.1	0.49
	HpCDFs	1.1	2.3	15	2.6	1.1	1.8	0.79
	OCDF	1.0	2.4	17	2.8	1.1	1.6	0.71
	合計	120	285	1701	314	160	197	90

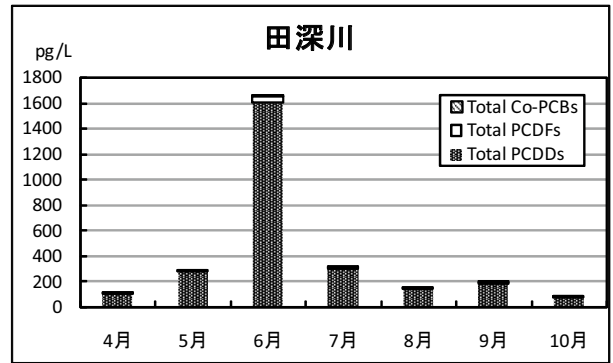
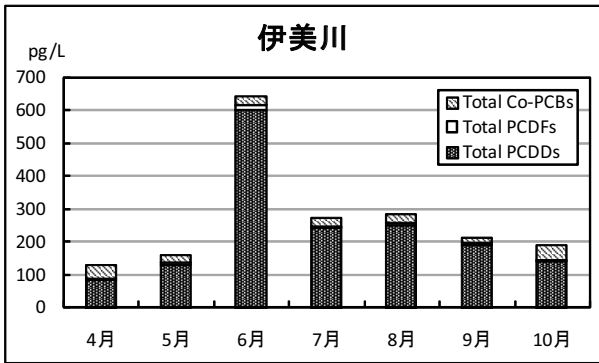
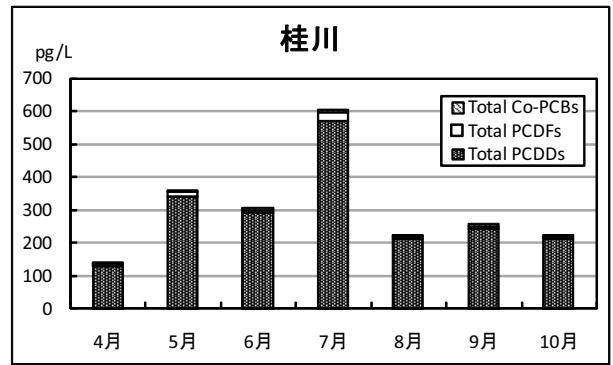
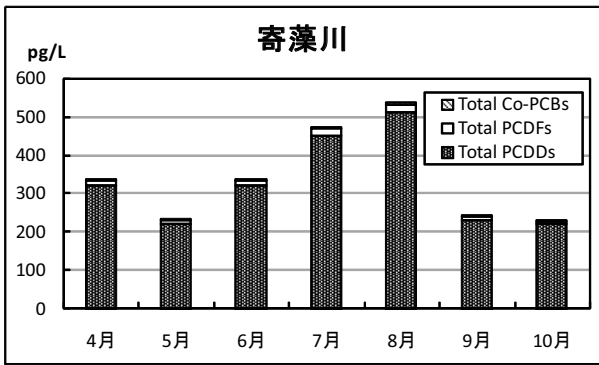


図6 ダイオキシン類濃度

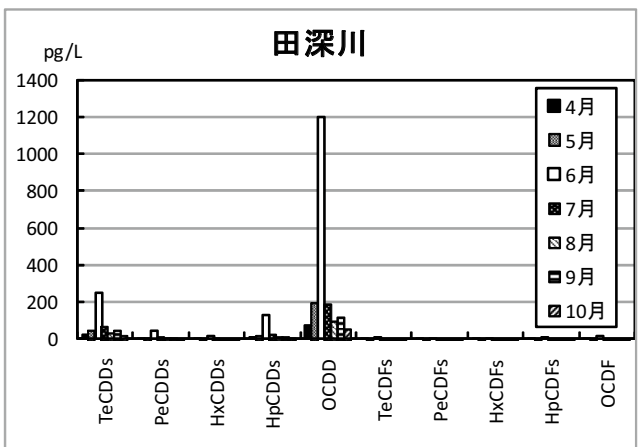
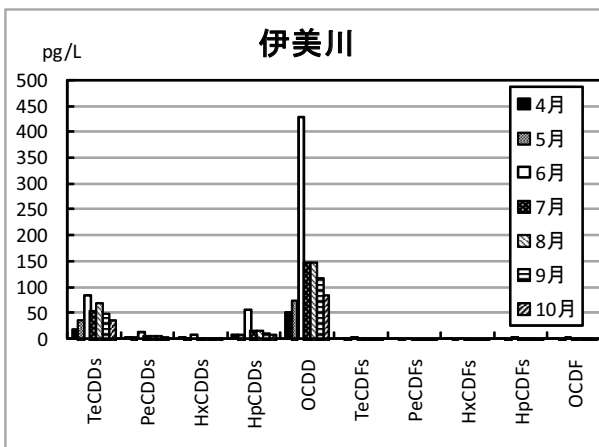
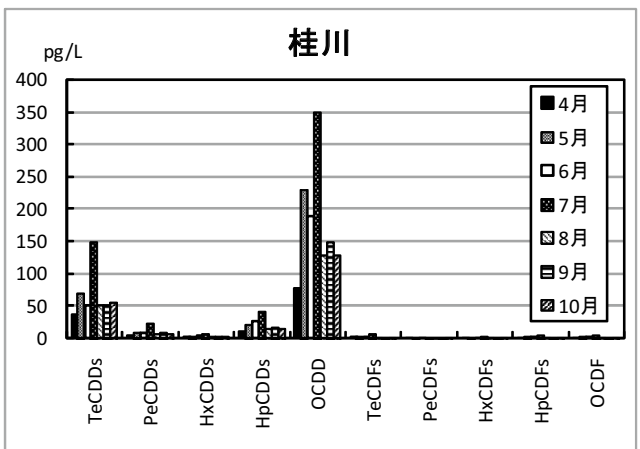
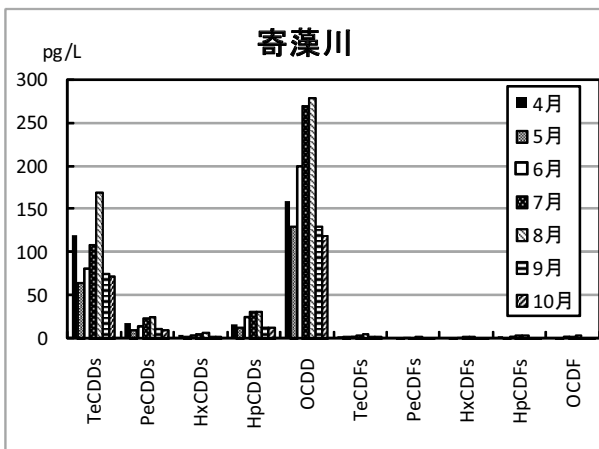


図7 同族体別PCDDs,PCDFs濃度

顕著だった。(図7)

3 同族体組成

同族体組成比は、各河川とも月ごとの顕著な変

動はほとんど認められず、寄藻川を除く3河川でOCDDが60%程度、寄藻川で50%程度と最も比率が高かった。次いでTeCDDsが20~30%と高かった。(図8)

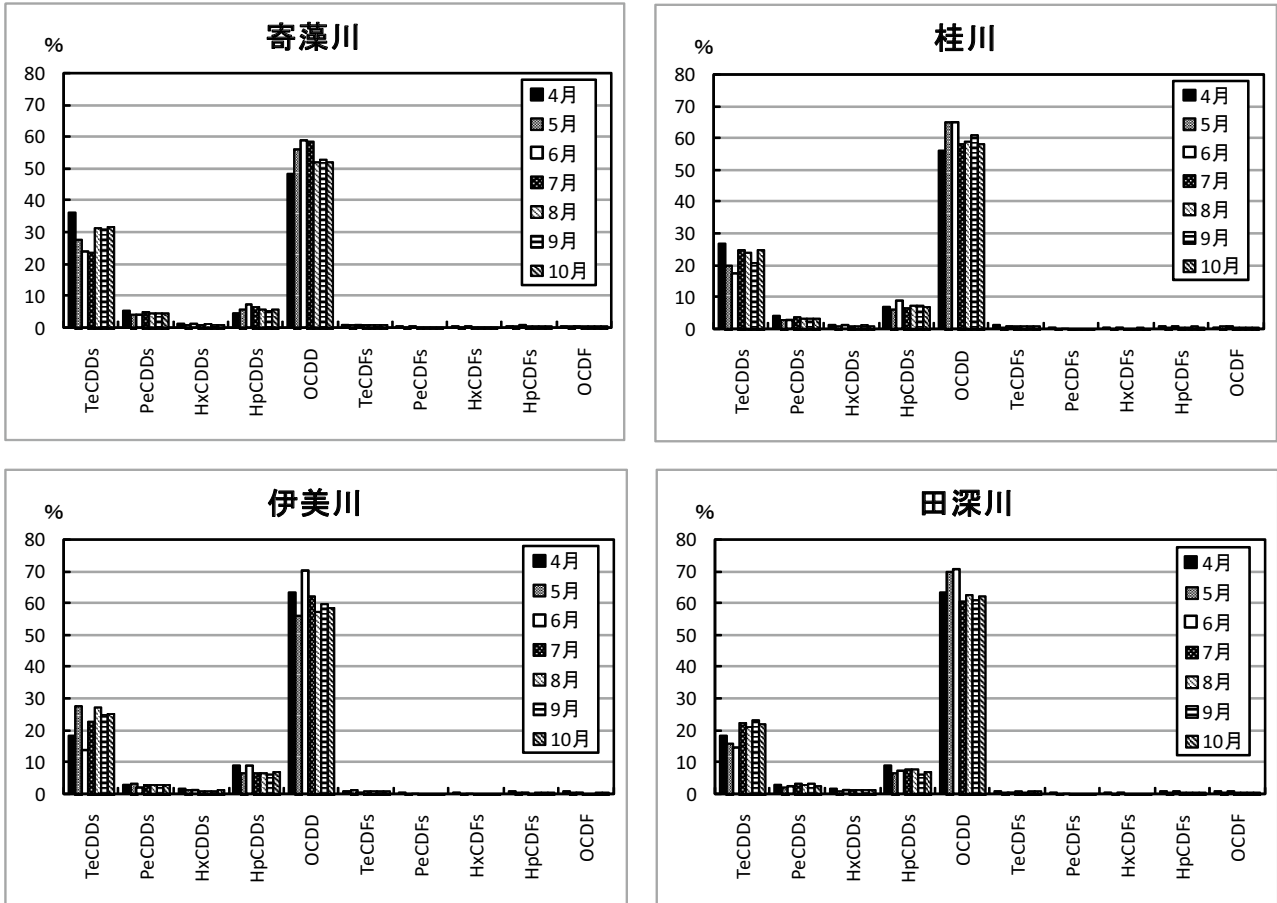


図8 同族体組成比パターン

考 察

毒性等量及びダイオキシン類濃度は、4河川とも田植え時期に一時的に上昇傾向を示した。(図2、6、7)

また、PCDDs及びPCDFs同族体別濃度を比較すると、4河川とも田植え時期にOCDDの濃度上昇が顕著に見られた。(図7)

毒性等量とSSの相関については、田深川において強い相関が認められたが、その他の河川については相関関係は認められなかった。(図3)

同族体組成比パターンは環境省が2001年度に実施した田植え時期の水田排水調査の同族体組成比パターンと類似しており⁷⁾、組成比は調査期間を通し

て顕著な変動は見られなかった。(図8)ただ、各河川ともOCDDの比率が最高を示した月はTeCDDの比率も上昇する特徴が見られた。

4河川における同族体組成比の特徴については、宇佐市を主な流域とする寄藻川、豊後高田市を主な流域とする桂川、国東市国見町を主な流域とする伊美川、国東市国東町を主な流域とする田深川の組成比パターンは、いずれもOCDDは60%程度、TeCDDsは20~30%程度を占めており、地域差は認められなかった。(図8)

以上のことから、2003~2004年度にかけて犬丸川で行った調査結果と同様に、過去に使用された水田除草剤に不純物として含まれていたダイオキシン類が、田植え時期に土壤中から流出し、河川水中ダイオキシン類濃度の極大を示す原因となっている示唆を得た。

参 考 文 献

- 1) 上田精一郎、長野真紀、二村哲男：大分県衛生環境研究センター年報，河川水中のダイオキシン類濃度特性について，21-28 (2008)
- 2) 上田精一郎、長野真紀、二村哲男：大分県衛生環境研究センター年報，河川水中のダイオキシン類濃度特性について，24-32 (2009)
- 3) 飯田勝彦、加藤陽一：水田土壤中のダイオキシン類の河川水への影響，神奈川県環境科学センター業務報告，67-69 (2004)
- 4) 吉澤正ら：千葉県公共用水域ダイオキシン類常時監視結果の特徴と問題点，千葉県環境研究センター年報，3, 171-175 (2003)
- 5) 安田裕、村瀬秀也、大平武俊：岐阜県内河川環境中のダイオキシン類，岐阜県保健環境研究所報，11, 9-14 (2003)
- 6) 上田精一郎、二村哲男、久枝和生、佐々木清：大分県衛生環境研究センター年報，河川水中のダイオキシン類濃度について，19-22 (2004)
- 7) 環境省環境管理局水環境部土壤環境課農薬環境管理室：水田等農用地を中心としたダイオキシン類の排出実態調査結果について (2002)

早朝における光化学オキシダント高濃度事例（2010年度）の解析 ～ 中国大陸からの移流の影響に関する検討 ～

中田 高史、小野 由加里、酒盛 早美、上田 精一郎

Analysis of the Photochemical-oxidants High Concentration Phenomenon in the early morning (2010) —Study on the influence of the advection of Air pollution from Asian Continent—

Takashi Nakata, Yukari Ono, Hayami Sakamori, Seiichiro Ueda

Key words : 光化学オキシダント photochemical oxidants

早朝における高濃度 high concentration phenomenon in the early morning

中国大陸からの移流 advection of air pollution from Asian continent

要 旨

光化学オキシダント（以下、オキシダントという。）による大気汚染は、1970年代から光化学スモッグとして大きな社会問題となっている。近年、オキシダント濃度は全国的に増加傾向¹⁾にあり、大分県においても2000年度から2009年度までの過去10年間で増加の傾向²⁾にある。

今回、2010年度に大分市の敷戸小学校測定局（以下、敷戸小局という。）において、早朝5時にオキシダント濃度が高濃度となる事例が発生した。そこで、その原因を解明することを目的として、2010年度に敷戸小局においてオキシダント濃度が高濃度(100ppb以上)となった計4事例について検討を行った。その結果、2事例について中国大陸からの移流の影響が強く示唆された。

は じ め に

オキシダントは、窒素酸化物や揮発性有機化合物が太陽光（特に紫外線）を受けることにより、光化学反応を起こして発生するため、紫外線が強い昼間に高濃度となることが多い。

本県では、「大分県大気汚染緊急時等対策実施要綱」³⁾に基づき、オキシダントの緊急時等の発令を行うこととしており、2000年度から2009年度までの過去10年間に光化学スモッグ注意報又は光化学スモッグ予報が発令された事例は、いずれも昼間にオキシダント濃度が上昇している²⁾。本県において、2010年度に光化学スモッグ注意報又は光化学スモッグ予報が発令された事例はなかったが、2010年5月25日早朝5時に、敷戸小局においてオキシダント濃度が高濃度(121ppb)となる事例が発生し、当日は九州北部地域においても同様の傾向⁴⁾がみられた。

そこで、2010年度に敷戸小局においてオキシダント濃度が高濃度(100ppb以上)となった4事例について、中国大陸からの移流の影響に関する検討を行った結果、若干の知見を得たので報告する。

検 討 内 容

1 検討した事例

表1に示すとおり、敷戸小局において2010年5月25日早朝5時にオキシダント濃度が高濃度(121ppb)となった事例、及び2010年度に同測定局において高濃度(100ppb以上)となった計4事例について検討した。

表1 敷戸小局で100ppb以上となった事例

年度	月日	時間	オキシダント 最高濃度(ppb)
2010	5月8日	16:00	101
	5月25日	5:00	121
	6月5日	15:00	107
	6月6日	12:00	106

2 移流に関する検討方法

オキシダント濃度と中国大陸からの移流の影響に関する評価については、硫酸イオン濃度のデータ、天気図による高気圧の移動状況、後方流跡線による気塊の移動状況、浮遊粒子状物質濃度の上昇、高濃度オキシダント地域の広域性について検討した。

今回検討したデータについては、硫酸イオン濃度は当衛生環境研究センターで、ローボリュームサンプラーを用いて24時間捕集し、イオンクロマトグラフ法で分析したデータを、高気圧の移動状況は天気

図(気象庁)⁵⁾、気塊の移動状況は国立環境研究所の提供する後方流跡線のデータ⁶⁾、浮遊粒子状物質濃度は大気常時監視測定局のデータ、高濃度オキシダント地域の広域性は、環境省大気汚染物質広域監視システムデータ(そらまめ君)⁷⁾のデータを千葉大学環境リモートセンシング研究センター⁴⁾で解析したものをそれぞれ使用した。

結 果

敷戸小局において、早朝にオキシダント濃度が高濃度となった2010年5月25日及びその前日の本県内の大気常時監視測定局におけるオキシダント濃度の推移は図1に示すとおりである。すべての測定局において、前日の夜間から当日の早朝にかけて、オキシダント濃度が高濃度で推移していることが分かる。

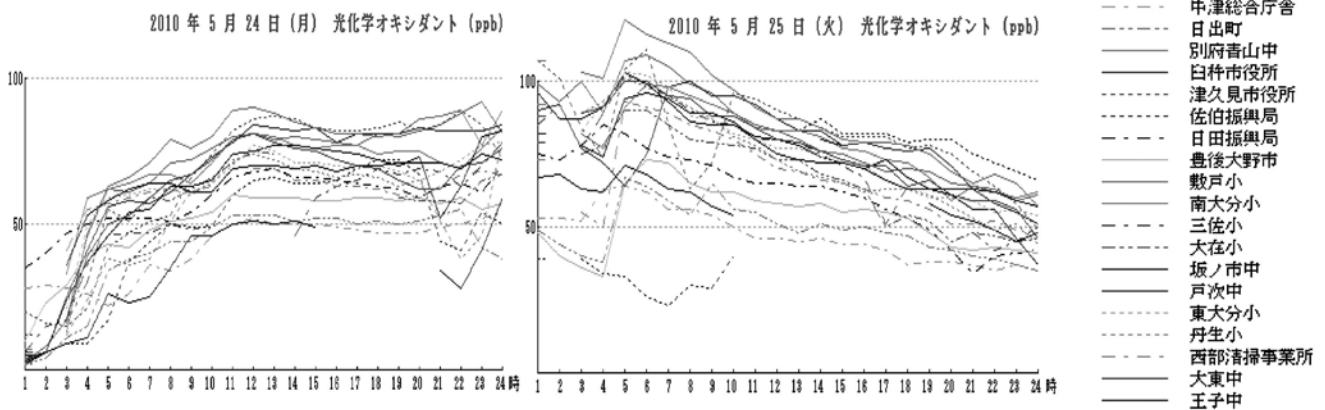


図1 県内測定局における前日及び当日のオキシダント濃度の推移

硫酸イオンは、石炭など化石燃料を燃やした時に発生することから、石炭を大量に使用している中国大陸からの気塊の移流を示す指標の一つとされる。

国内における通常の二酸化硫黄濃度から考えると、硫酸イオン濃度が $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上であれば、中国大陸から気塊が移流した可能性が考えられる¹⁾。

2010年4~6月までの敷戸小局におけるオキシダント濃度と、硫酸イオン濃度の日変動は図2に示す

とおりである。早朝にオキシダント濃度が高濃度となった2010年5月25日には、当衛生環境研究センターでの硫酸イオン濃度は $6.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (試料採取期間: 5月25日9時30分~26日9時30分)であり、前日の5月24日の硫酸イオン濃度は $19.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (試料採取期間: 5月24日9時30分~25日9時30分)と高濃度になっており、5月25日5時には中国大陸からの移流の影響が推察された。

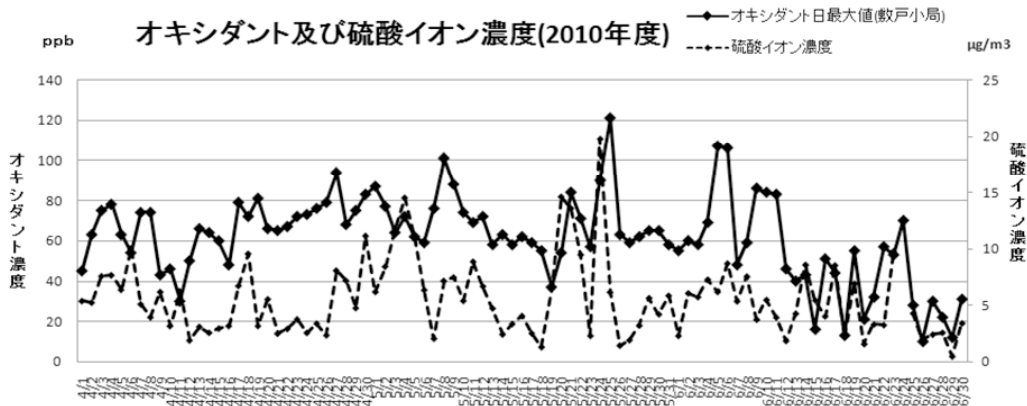
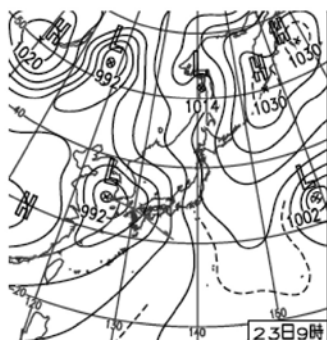


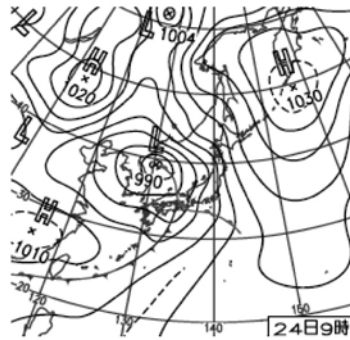
図2 敷戸小局のオキシダント濃度と硫酸イオン濃度の日変動

5月25日の前々日からの天気図は、図3に示すとおりである。前日までの気圧の谷による前線が太平洋側へ移動し、5月25日には中国大陸からの高気圧

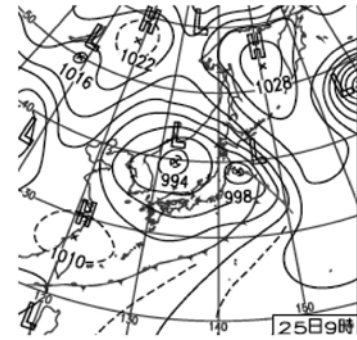
が東に進んでいる。また、九州から近畿地方にかけて広く黄砂が観測されており、中国大陸からの気塊が日本に流れ込んだことが推察された。



23日(日)九州で非常に激しい雨
晴れたのは北海道と東北部の日本海側、南西諸島の一部。その他は雨や曇り。低気圧と前線の影響を受け、西日本では各地で非常に激しい雨を観測。熊本県天草市牛深74.5mm/1h。



24日(月)西日本で大雨
日本海の低気圧に暖かく湿った空気が流れ込み、西日本の一部で前日から記録的な大雨、高知県では朝までに350mm/24h前後。北海道根室市でチシマザクラ満開。



25日(火)今年のサクラ観測終了
西～東日本の太平洋側は晴れて夏日が広がる。北海道と本州の日本海側は雨や曇り。九州～近畿で黄砂。北海道稚内市でエゾヤマザクラが満開になり、今年のサクラ観測終了。

図3 前々日からの天気図

5月25日5時の気塊の移動状況を、国立環境研究所の提供する後方流跡線のデータ⁶⁾により、高度500mにおける三次元法で遡及時間を72時間として

解析した結果は図4に示すとおりである。後方流跡線をたどると、中国上海方向からの気塊が、九州方面へ移流していることが分かる。

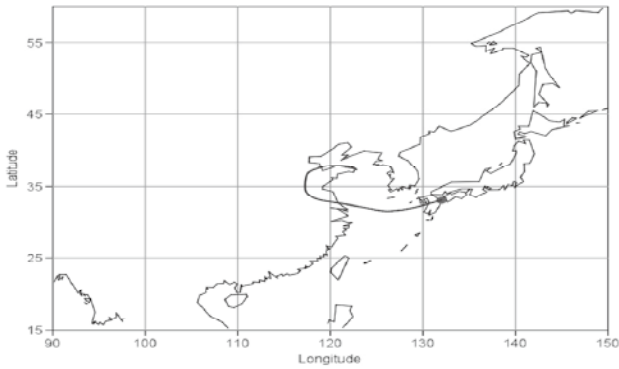


図4 気塊の移動状況

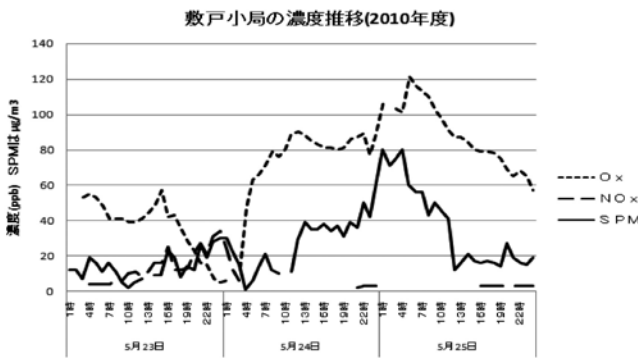
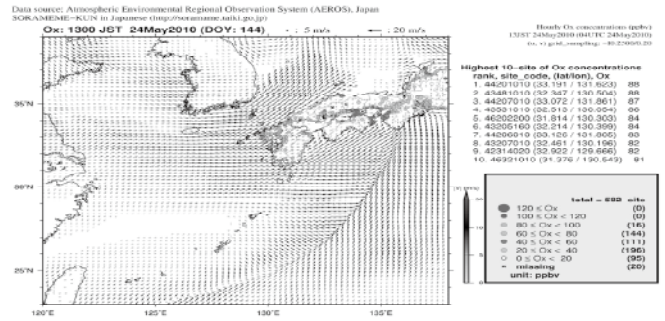


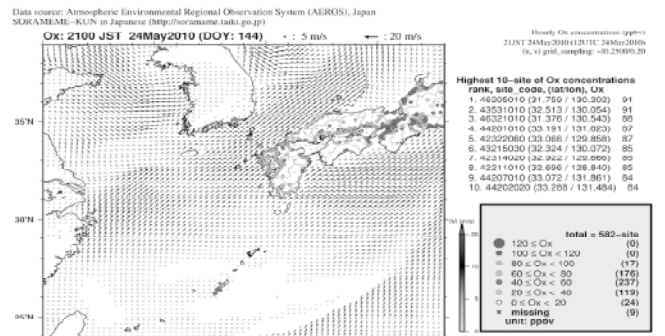
図5 福岡小局における各物質濃度の推移

福岡小局における5月23日から5月25日までのオキシダント、浮遊粒子状物質及び窒素酸化物濃度の推移は図5に示すとおりである。浮遊粒子状物質濃度は、前日の5月24日午後から5月25日の早朝にかけて上昇している。またオキシダント濃度が高濃度となった地域の広域性は、図6に示すとおりである。

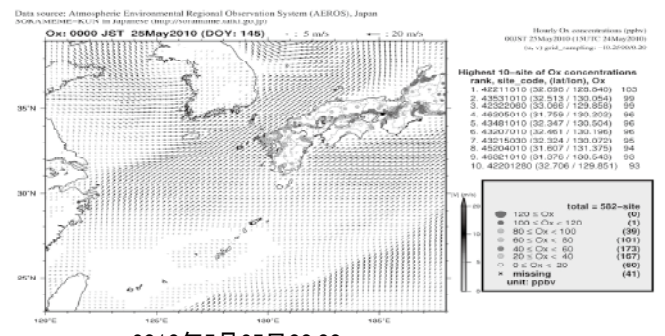
オキシダント濃度は5月24日の夜間から長崎県の離島をはじめ九州西部から上昇しており、本県においても福岡小局で5月25日5時にオキシダント濃度が高濃度(121ppb)となった。なお、九州北部でも100ppb以上となるなど、オキシダント濃度の高濃度地域が広域化しており、中国大陸からの移流の影響を受けた可能性があると考えられた。



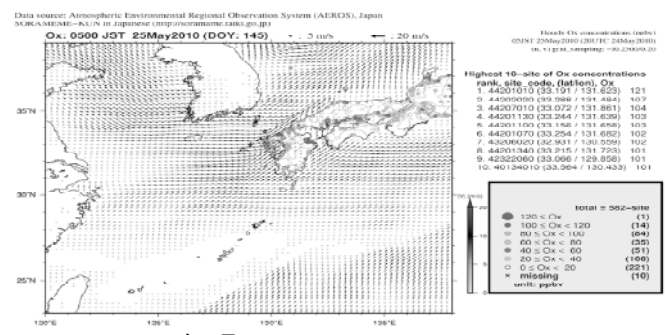
2010年5月24日 13:00



2010年5月24日 21:00



2010年5月25日 00:00



2010年5月25日 05:00

図6 高濃度オキシダント地域の広域性

考 察

今回、2010年度に敷戸小局において高濃度(100ppb以上)となった計4事例について、要因別に検討した結果は表2に示すとおりである。

4事例のうち、5月8日と5月25日の事例は中国大陸からの移流の影響があることが示唆され、特に5月25日の事例では、早朝に高濃度となったことから、地元発生源による影響とは考えられず、検討したすべての要因から、中国大陸からの移流の影響が強く示唆された。

表2 敷戸小局における要因別検討結果

月 日	オキシダント 日最高濃度 (ppb)	硫酸イオン 濃度の上昇 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	天気図	後方流跡線 (方向)	浮遊粒子状物 質濃度の上昇	広域性	検討結果
5月 8日	101	×(7.2)	○	○(北西)	○	○	○
5月25日	121	○(19.7)	○	○(西)	○	○	○
6月 5日	107	×(6.2)	×	×(東)	×	×	×
6月 6日	106	×(8.7)	×	×(東)	×	×	×

(表中、○は中国大陸からの移流の可能性が高く、×はその可能性が低いことを示す。)

参 考 文 献

- 1) 光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性解明に関する研究：国立環境研究所・地方環境研究所C型研究（国立環境研究所研究報告，第203号），（2010年1月）
- 2) 伊東 達也、中田 高史、上田 精一郎：大分県における高濃度光化学オキシダント発生メカニズムの検討，大分県衛生環境研究センター年報，37，43-48(2009)
- 3) 大分県生活環境部：大分県大気汚染緊急時等対策実施要綱(2010年4月)
- 4) 千葉大学環境リモートセンシング研究センター：大気汚染常時監視局データ（速報値）の広域分布図，Hp.<http://www.cr.chiba-u.jp/indexjp.htm>
- 5) 気象庁：日々の天気図(2010年5，6月)，Hp.<http://www.data.jma.go.jp/fcd/yoho/hibiten/index.html>
- 6) 国立環境研究所地球環境研究センター：トラジェクトリ(流跡線)計算(NIES-CGER)，Hp.<http://db.cger.nies.go.jp/metex/trajectory.jp.html>
- 7) 環境省：大気汚染物質広域監視システムデータ(そらまめ君)，Hp.<http://soramame.taiki.go.jp/>