

第3章 調査研究・報告

第2節 研究ノート

平成25年度PM2.5成分分析の結果について

浅野 勝佳・菊谷 有希・浦西 克維・中西 誠

The Results of PM2.5 Component Analysis of the 2013 Fiscal Year in Nara

Katsuyoshi ASANO・Yuki KIKUTANI・Katsushige URANISHI and Makoto NAKANISHI

緒 言

微小粒子状物質（以下PM2.5）の成分分析の実施について、平成22年3月に改正された「大気汚染防止法の常時監視に関する事務処理基準」に基づき、「PM2.5の成分分析ガイドライン」が策定された。そのPM2.5の成分分析ガイドラインによると、各都道府県及び政令市は平成25年度を目処に、成分分析の実施体制を確立するように求められた。奈良県においては、平成24年度からPM2.5成分分析を開始した。平成24年度は、天理局でイオン成分のみの分析であったが、平成25年度からは、天理局と自排櫃原局において、ガイドラインに基づきイオン成分、無機元素成分、炭素成分及び多環芳香族炭化水素類（以下PAHs）の成分分析を行った。今回は、平成25年度のPM2.5成分分析の結果について取りまとめ、解析したので報告する。

方 法

1. 調査地点及び調査期間

調査地点は奈良盆地内の天理局（一般局）と自排櫃原局（道路沿道局）の2カ所であった。調査期間は、環境省が指定するコア期間を含む春期（5月20日から5月2日）、夏期（7月24日から8月6日）、秋期（10月23日から11月5日）、冬期（1月22日から2月5日）の各季節14日間、合計56日間であった。

2. 調査解析対象成分

調査解析対象成分は、イオン成分が塩素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンの8成分であり、無機元素成分がバナジウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケル、亜鉛、ヒ素、アンチモン、バリウム、鉛の10成分であり、炭素成分が有機炭素であるOC1、OC2、OC3、OC4、

OCpyro、OCと無機炭素であるEC1、EC2、EC3、ECの10成分であり、多環芳香族炭化水素類（PAHs）は、Benzo[k] fluoranthene(BkF)、Benzo[a] pyrene(BaP)、Benzo[g,h,i]perylene(BghiP)、Indeno[1,2,3-cd]pyrene(IP)、Coronene(Cor)の5成分であった。

3. 調査解析方法

1) PM2.5構成成分の解析

PM2.5質量濃度に対する調査解析対象成分の日変化、季節変化及び成分割合を解析した。

2) イオン成分の解析

イオン成分に関しては、測定精度確認のため調査期間におけるイオンバランスを調査した。また、調査期間におけるPM2.5質量濃度とイオン成分の関連について解析した。

3) 炭素成分の解析

炭素成分は、主に有機炭素（OC）と無機炭素（EC）に分けることができる。今回は、さらに有機炭素に関しては、揮発分離における分析温度ごとにフラクション（OC1:140℃、OC2:280℃、OC3:480℃、OC4:580℃、分析雰囲気He）に分け解析した。また、無機炭素に関しても、フラクション（EC1:580℃、EC2:740℃、EC3:840℃、分析雰囲気98%He+2%O₂）に分け解析し、計算から低温不完全燃焼炭素成分（char-EC）と高温不完全燃焼炭素成分（soot-EC）も求め解析した。また、調査期間におけるPM2.5質量濃度と炭素成分の関連について解析した。

4) 無機元素成分の解析

無機元素成分は、PM2.5質量濃度と比べ、かなり低濃度である。よって直接的にPM2.5質量濃度に影響を与えるものではないが、無機元素成分間の濃度比からPM2.5の発生源解析に利用できると期待されている。今回は、無機元素成分の濃度範囲等を天理局及び自排

樞原局で比較した。また、特徴的な無機元素間の濃度比を季節平均で解析した。

5)多環芳香族炭化水素類 (PAHs) の解析

PAHsも無機元素成分と同様に、PM2.5の発生源解析に利用できると考えられている。今回は、PAHsの濃度を季節間で比較し、PAHsの日変化とPM2.5質量濃度の関係を解析した。

結果

1. PM2.5構成成分の解析結果

1) 調査解析対象成分濃度の日変化の結果

天理局におけるPM2.5質量濃度に対する調査解析対象成分の積み上げグラフを図1に示した。ただし、

PAHsはPM2.5質量濃度に対して0.01%程度であったため、積み上げグラフからは、除外した。図1からPM2.5質量濃度に対して、個別に測定した各種成分の積み上げ濃度も同様の動きをしていることがわかった。また、PM2.5質量濃度から、今回測定した各種成分濃度の合計を減算した不明物質の濃度をPM2.5質量濃度に対する百分率で示すと最大41%、最小12%、平均で27%であった。不明物質は主に水分や、測定していない土壌由来シリカ、その他無機元素成分と考えられた。また、自排樞原局も不明物質の率は、最大が58%と天理局よりも大きかったが、PM2.5質量濃度が72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と低濃度の時であった。また、最小と平均は、それぞれ12%、26%であり、天理局と同程度であった。

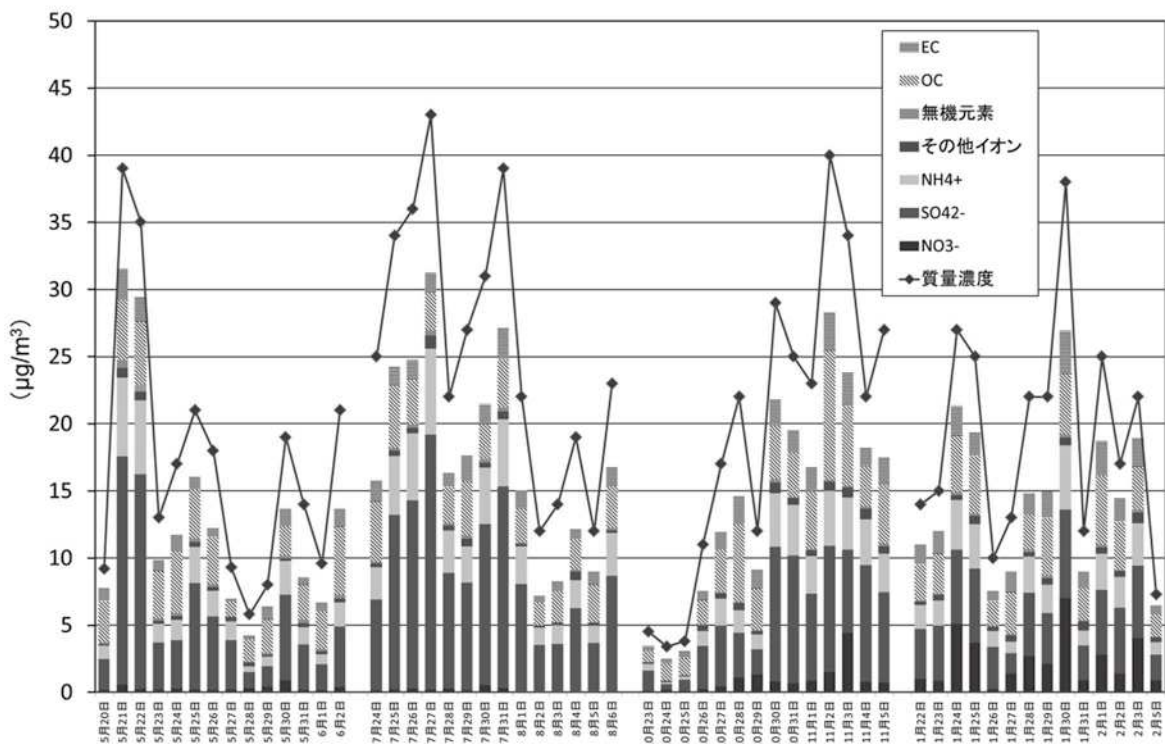


図1 PM2.5質量濃度と主成分濃度積み上げグラフの日変化 (天理局)

2) 季節別の調査解析対象成分濃度の結果

天理局の季節毎における調査解析対象成分の濃度を表1と図2に示した。

表1 季節別構成成分濃度 (天理局)

	PM2.5濃度	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	その他イオン	無機元素	OC	EC	その他成分
春期	17.1	0.3	5.6	2.1	0.31	0.23	3.3	1.0	4.3
夏期	25.6	0.2	9.3	3.2	0.40	0.18	3.1	1.3	8.0
秋期	19.6	0.9	5.2	2.3	0.46	0.10	3.7	1.5	5.4
冬期	19.2	2.4	4.2	2.3	0.46	0.14	3.3	1.8	4.6
平均	20.4	1.0	6.1	2.5	0.41	0.17	3.3	1.4	5.6

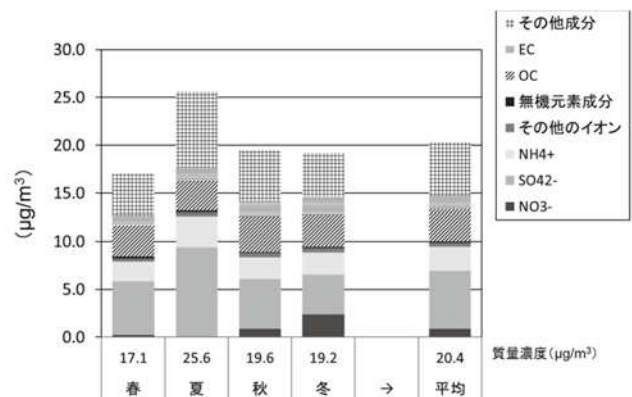


図2 季節別の構成成分濃度積み上げグラフ (天理局)

季節別にみると、平成 25 年度は夏期の濃度が総じて高いことがわかった。これは、夏期の成分分析の期間中に高濃度イベントが2度に渡り発生したためであった。季節別の平均では、硝酸イオンが春から秋にかけては低く、冬期に高い傾向が見られた。硝酸イオンの最小は夏期の0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、最大は冬期の2.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。硫酸イオンは、高濃度イベントのあった夏期を除いては、4.2~5.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であったが、夏期は9.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。アンモニウムイオンは、季節を通して2.1~3.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であったが、最大は、夏期の3.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。その他のイオンの濃度は低く、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンの合計濃度は0.31~0.46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であった。調査解析対象とした無機元素10成分の合計濃度は、0.10~0.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と低く、PM2.5質量濃度に直接的な影響を与えていないことがわかった。ただし、無機元素成分はPM2.5の発生源を推測するのに利用できると考えられており、4) 無機元素成分の解析結果において解析を行った。炭素成分であるOCとECは、それぞれ3.1~3.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1.0~1.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。OCは秋期に、ECは冬期に最大であり、夏期に高かったPM2.5質量濃度とは異なる結果となった。その他成分(不明物質濃度)は、夏期を除いて4.3~5.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であったが、夏期は8.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。高濃度イベントがあった夏期に不明物質濃度も高くなっていることから、今回調査解析対象としていない成分の測定も今後行う必要があると考えられた。また、自排櫃原局においても同様の傾向であった。

3) 調査解析対象成分割合の結果

天理局における調査解析対象成分の割合を平成25年度平均で図3に示した。

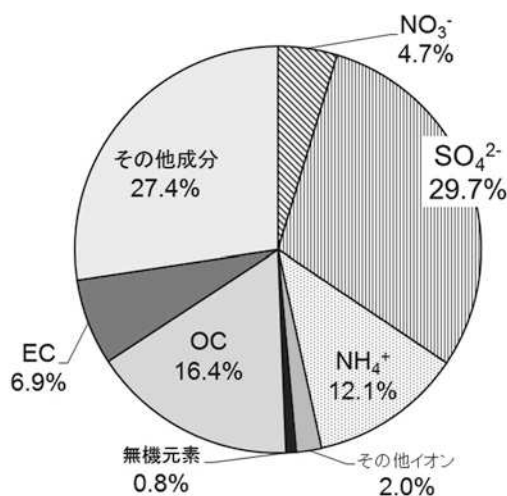


図3 平成25年度 解析対象成分の割合 (天理局)

年度平均でみるとイオン成分は約49% (硝酸イオン4.7%, 硫酸イオン29.7%, アンモニウムイオン12.1%, その他イオン2.0%) であった。炭素成分は約23% (OC16.4%, EC6.9%) であった。無機元素成分は約0.8% であった。その他成分(不明物質)は約27% であった。自排櫃原局も、ほぼ同様の結果であったが、OCが19.0%, ECが8.3%と天理局よりも若干高く、その他成分が21.3%と若干低かった。

2. イオン成分の解析結果

1) イオンバランスの結果

イオン成分分析の精度を確認するためにイオンバランスの調査を行った。その結果、天理局は $\Sigma A/\Sigma C$ の平均が1.08であり、最大1.24, 最小0.94であった。 $\Sigma A/\Sigma C$ が1.20以上となったのは、48サンプル中5回であった。また、自排櫃原局は平均1.09, 最大1.27, 最小0.90であった。 $\Sigma A/\Sigma C$ が1.20以上となったのは、48サンプル中6回であった。全体を通してカチオンリッチであるが、アニオンのフッ素イオンや、リン酸イオン、ジカルボン酸イオンや有機酸もしくは炭酸塩を考慮していないことによるものと考えられた。よって概ね、イオンバランスは良好であると考えられた。

2) PM2.5質量濃度とイオン成分の解析結果

PM2.5質量濃度の変動とイオン成分の関係を解析した。まず、イオン成分の硫酸イオンに着目しPM2.5質量濃度との関係を解析した。天理局における硫酸イオン濃度とPM2.5質量濃度の散布図を図4に示した。両者の相関は R^2 値で0.76と非常に良好であることがわかった。これにより、硫酸イオン濃度の上昇が、PM2.5質量濃度の上昇に大きく寄与していることがわかった。

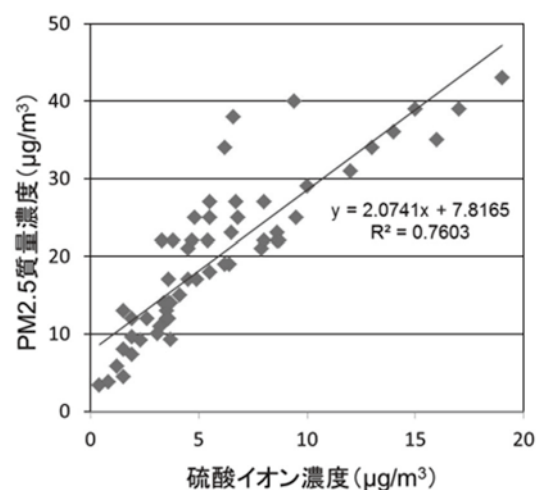


図4 硫酸イオン濃度とPM2.5質量濃度の散布図 (天理局)

次に、天理局における PM2.5 質量濃度の変化と、PM2.5 質量濃度に占める硫酸イオン濃度の関係を調査した。PM2.5 質量濃度に占める硫酸イオン濃度の関係は $(\text{硫酸イオン濃度} - \text{平均硫酸イオン濃度}) / \text{PM2.5 質量濃度}$ (主軸) とし、PM2.5 質量濃度の変化 (第2軸) とともに図5に示した。その結果、春期の5月21～22日及び、夏期の7月25～27日と7月30～31日の

PM2.5 高濃度イベント時に、硫酸イオンのPM2.5 質量濃度に占める割合が増加していた。また、逆に秋期の11月2～3日と冬期の1月29～30日のPM2.5 高濃度イベント時は、減少していた。以上のことから、PM2.5 質量濃度の増加に硫酸イオン濃度が優位に影響を与える場合と、与えない場合が存在することがわかった。

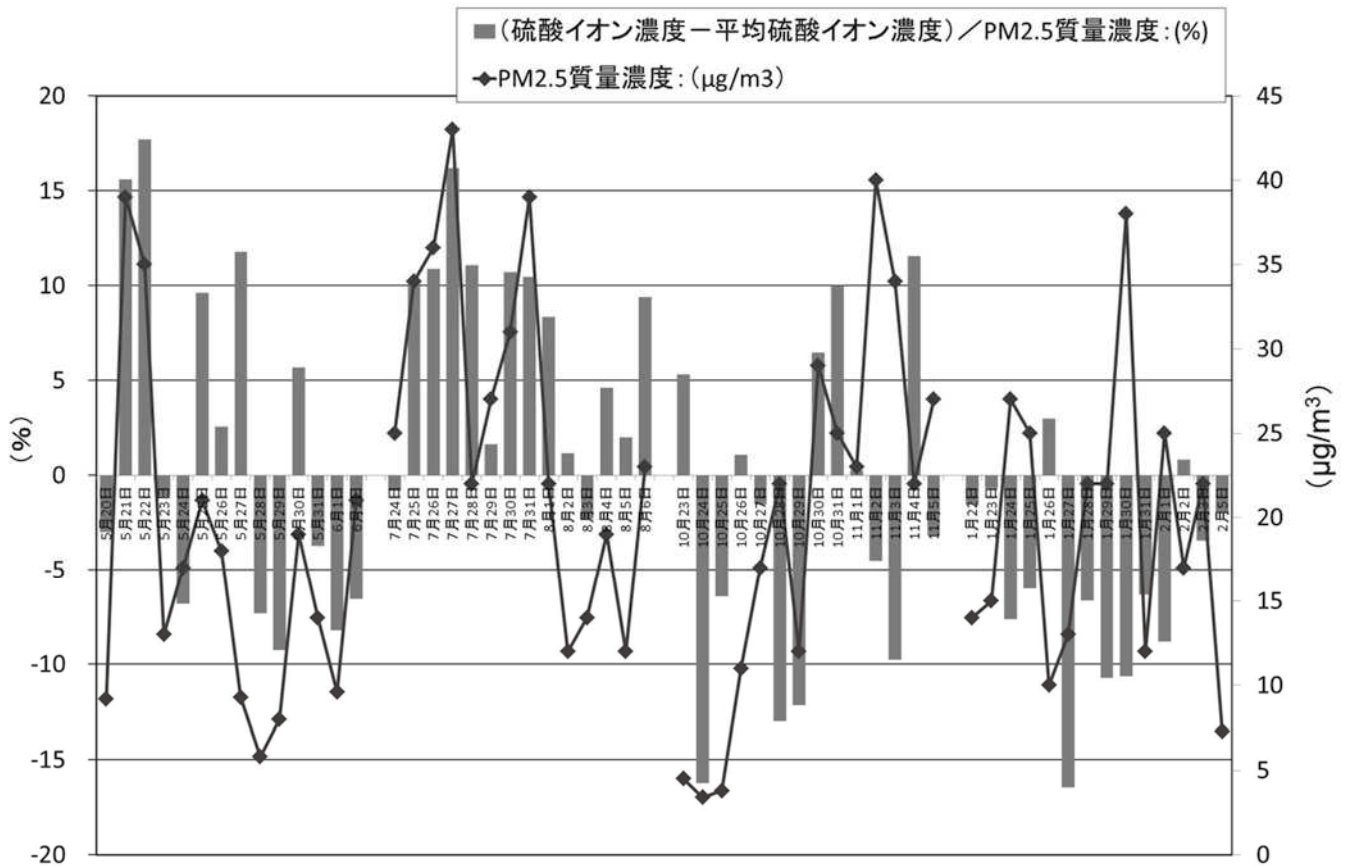


図5 PM2.5 質量濃度の変化と、PM2.5 質量濃度に占める硫酸イオン濃度の関係 (天理局)

次に、PM2.5 質量濃度の関係と硝酸イオンの関係を解析した。冬期の天理局における PM2.5 質量濃度に占める硝酸イオン濃度の割合 (主軸) と PM2.5 質量濃度の変化 (第2軸) を図6に示した。冬期のPM2.5 高濃度イベント時に硫酸イオン濃度が優位に関与していなかったが、図6から冬期のPM2.5 高濃度イベントは、硝酸イオンと関連性が高いことが推測された。

3. 炭素成分の解析結果

1) 炭素成分の解析結果

表2に天理局における炭素成分をフラクション毎に解析した結果を示した。EC3に関しては、検出下限以下の日が多かったので除外した。

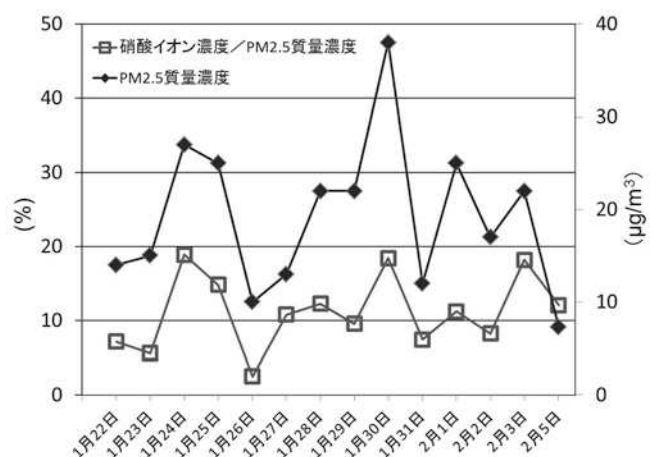


図6 PM2.5 質量濃度の変化と PM2.5 質量濃度に占める硝酸イオン濃度の関係 (天理局)

また、OCpyroは、本来OC1からOC2のフラクション間に存在する有機炭素が測定原理の関係から炭化され、見かけ上EC1に積算され検出されたものを補正する値である。

表2 季節別の炭素成分フラクション (天理局) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	OC1	OC2	OC3	OC4	OCpyro	EC1	EC2
春期	0.15	1.22	0.77	0.26	0.95	1.58	0.37
夏期	0.15	1.33	0.53	0.21	0.87	1.74	0.45
秋期	0.21	1.15	0.95	0.42	1.05	2.35	0.21
冬期	0.28	1.08	0.69	0.29	0.99	2.54	0.20
平均	0.20	1.20	0.73	0.29	0.97	2.05	0.31

表2から、OCに関してはOC2のフラクション濃度が高く、次にOC3、OC4、OC1の順となった。季節別に見ると春期から夏期にかけてOC2が高いことがわかった。ただし、OCpyroが年平均で約 $1.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 存在し、OC1からOC4までの合計($24\mu\text{g}/\text{m}^3$)に対して40%に相当することがわかった。これはOCpyroが、どのフラクションに由来するかにより、本来のOC1からOC4の値に大きな影響をあたえることから、現状ではOC1からOC4のフラクションにおいて考察することは難しいと考えられた。次に、天理局におけるPM2.5質量濃度に対するOC及びchar-EC、soot-ECの結果を表3に示した。

表3 季節別のPM2.5質量濃度に対するOC, char-EC及びsoot-ECの関係 (天理局) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	PM2.5質量濃度	OC	char-EC	soot-EC
春期	17.1	3.35	0.63	0.37
夏期	25.6	3.08	0.87	0.45
秋期	19.6	3.77	1.30	0.21
冬期	19.2	3.33	1.54	0.20
平均	20.4	3.38	1.08	0.31

今回の調査解析期間においては、各季節で14日間のサンプリングであったため、必ずしも季節を代表する傾向を示すとは言えないが、OCに関しては、秋期が高かった。また、低温不完全燃焼炭素成分であるchar-ECは秋期から冬期に明らかに上昇していることがわかった。高温不完全燃焼炭素成分であるsoot-ECは、char-ECよりも低く、秋期、冬期に比べ春期から夏期に高い傾向が見られた。また、夏期は高濃度イベントがありPM2.5質量濃度が、他の季節に比べ高かったが、炭素成分は総じて低かった。夏期の高濃度イベントに炭素成分が関係している可能性は低いと考えられた。また、この傾向は自排櫃原局も同様であった。

2) 炭素成分の日変化の解析結果

天理局におけるPM2.5質量濃度に占める炭素成分の割合(TC/PM2.5)とPM2.5質量濃度の関係を日変化で図7に示した。

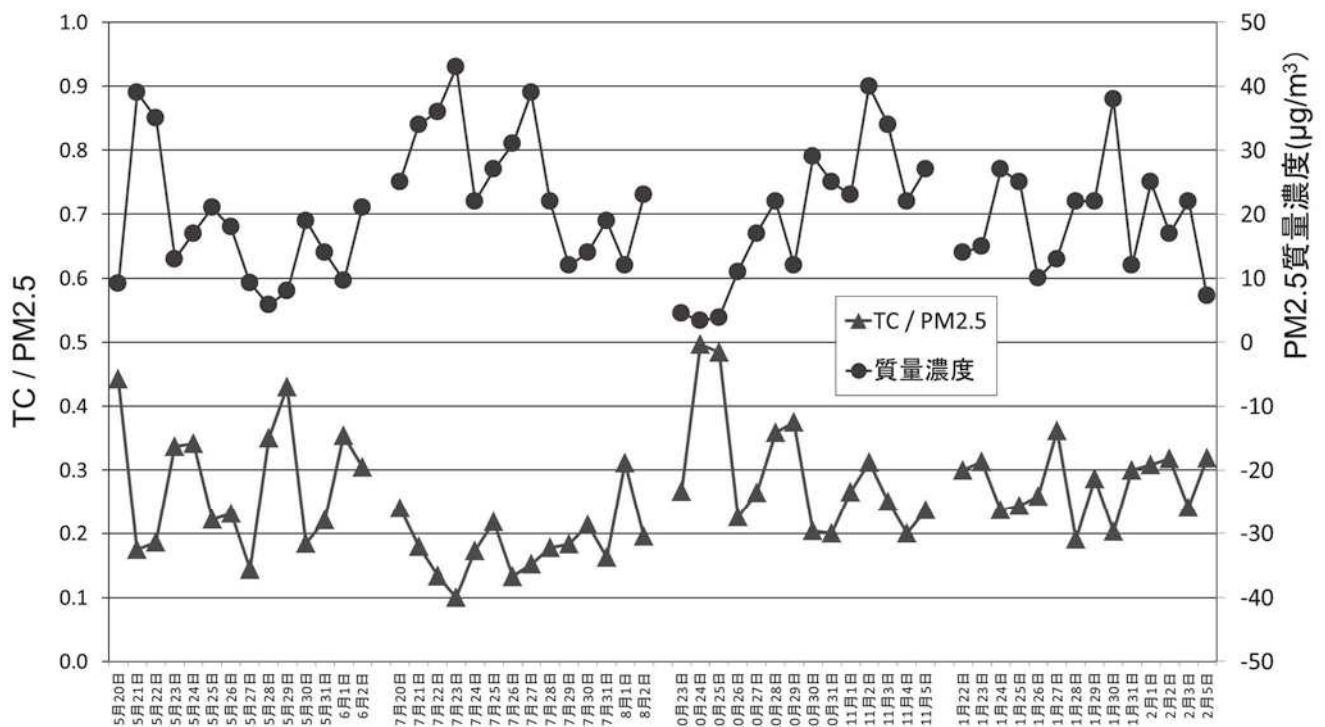


図7 TC/PM2.5とPM2.5質量濃度の日変化

図7から、PM2.5 質量濃度増加時には TC/PM2.5 が減少している可能性も見られた。これは、PM2.5 質量濃度の増加に対して、炭素成分濃度が優位に増加していないことを意味していると考えられた。特に夏期は、その傾向が顕著に出ていると考えられた。自排櫃原局も同様の傾向を示した。ただし TC/PM2.5 と PM2.5 質量濃度は、負の相関を持つが全期間で R^2 値が 0.39 (自排櫃原局 0.32) であり、夏期に限れば 0.47 (自排櫃原局 0.50) であった。

4. 無機元素成分の解析結果

1) 無機元素成分の濃度範囲の結果

調査解析期間の天理局及び自排櫃原局の無機元素成分の濃度範囲を箱ヒゲ図で図8に示した。ただし、鉄と亜鉛は 1/10 濃度で図に示した。期間平均及び 75 % 値で見ると天理局と自排櫃原局は同じ傾向にあると考えられた。濃度的に高い元素は、鉄、亜鉛、鉛、マンガンであった。

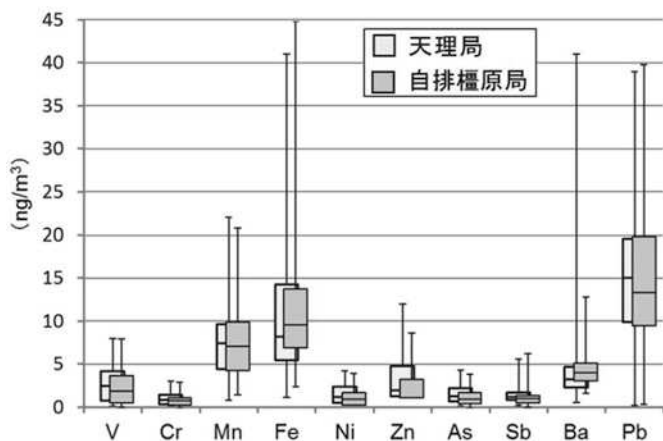


図8 無機元素成分の濃度範囲

2) 無機元素成分間の相関の結果

天理局における無機元素成分間の相関について調査し、その結果を表4に示した。

表4 無機元素成分間の相関 (天理局)

	V	Cr	Mn*	Fe	Ni	Zn	As	Sb	Ba*	Pb
V	1									
Cr	0.49	1								
Mn*	0.52	0.56	1							
Fe	0.38	0.55	0.65	1						
Ni	0.83	0.51	0.56	0.22	1					
Zn	0.16	0.27	0.07	0.13	0.16	1				
As	0.48	0.31	0.45	0.27	0.37	0.17	1			
Sb	0.03	0.04	0.12	0.03	0.08	0.02	0.13	1		
Ba*	0.10	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05	0.30	0.05	1	
Pb	0.28	0.27	0.51	0.38	0.20	0.06	0.70	0.19	0.23	1

1 番相関の高い元素は、バナジウムとニッケルであり、 R^2 値で 0.83 であった。2 番目が、ヒ素と鉛で 0.70 であり、次がマンガンと鉄で 0.65 であった。バナジウムとニッケルは重油燃焼由来、ヒ素と鉛が石炭燃焼由来、マンガンと鉄が鉄鋼工業由来と知られている¹⁾²⁾。今回の調査解析期間においては、それぞれの排出源に応じた物質の組み合わせが相関の高い結果となったことがわかった。

3) 無機元素成分比の結果

特徴的な無機元素成分比について調査した。鉛と亜鉛の比、及びバナジウムとマンガンの比を調査した。鉛と亜鉛の比が 0.2 ~ 0.3 なら国内発生由来、0.5 ~ 0.6 なら大陸由来と報告されている³⁾⁴⁾。また、バナジウムとマンガンの比は、重油燃焼で 77、石炭燃焼で 0.42、廃棄物焼却で 0.082、土壌由来で 0.077 と報告⁵⁾⁶⁾⁷⁾されている。今回の調査解析期間における天理局の鉛と亜鉛の比、及びバナジウムとマンガンの比の結果を表5に示した。

表5 無機元素成分比 (天理局)

	Pb/Zn	V/Mn
春期平均	0.32	0.37
夏期平均	0.41	0.55
秋期平均	0.65	0.20
冬期平均	0.45	0.30
年度平均	0.44	0.36

鉛と亜鉛の比から、秋期は大陸由来の可能性がありますが、その他の季節は、国内発生由来と大陸由来の両方の影響を受けていると考えられた。また、バナジウムとマンガンの比は、石炭燃焼の傾向を示しているが、夏期が他の季節に比べ、若干高い傾向であった。

5. 多環芳香族炭化水素類 (PAHs) の解析結果

1) 季節別解析の結果

天理局における今回調査解析対象とした5つの PAHs 濃度 (主軸) と PM2.5 質量濃度 (第2軸) の季節平均を図9に示した。

PAHs は、化石燃料等の燃焼時の副生成物であり、PAHs の種類によって、燃料及び燃焼の状況が推測される。今回の季節別での解析では、PM2.5 質量濃度との直接的な関係は、見られなかった。また各 PAHs の濃度は ng/m^3 以下程度であり、PM2.5 質量濃度に対し、かなり低いことがわかった。季節別の傾向としては、

春期から夏期にかけては低く、秋期から冬期に高くなる傾向であった。また、秋期及び冬期を見るとBghiP

とIPが同程度の濃度であり、他のPAHsよりも若干高濃度になっていた。

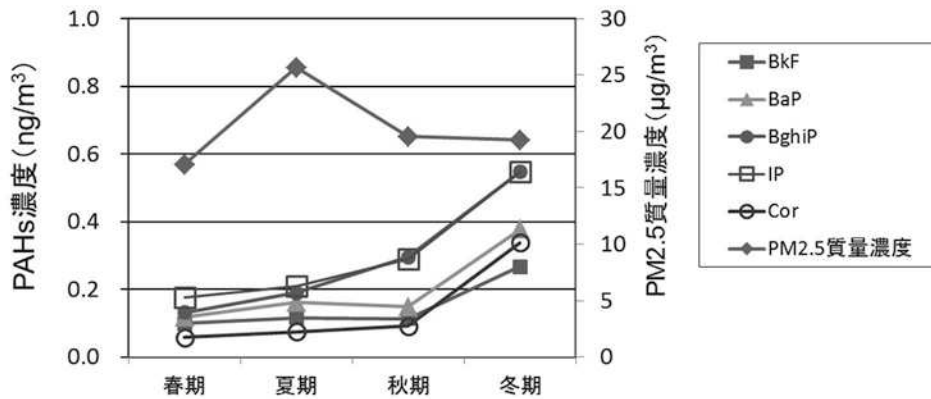


図9 PAHs濃度とPM2.5質量濃度の季節平均 (天理局)

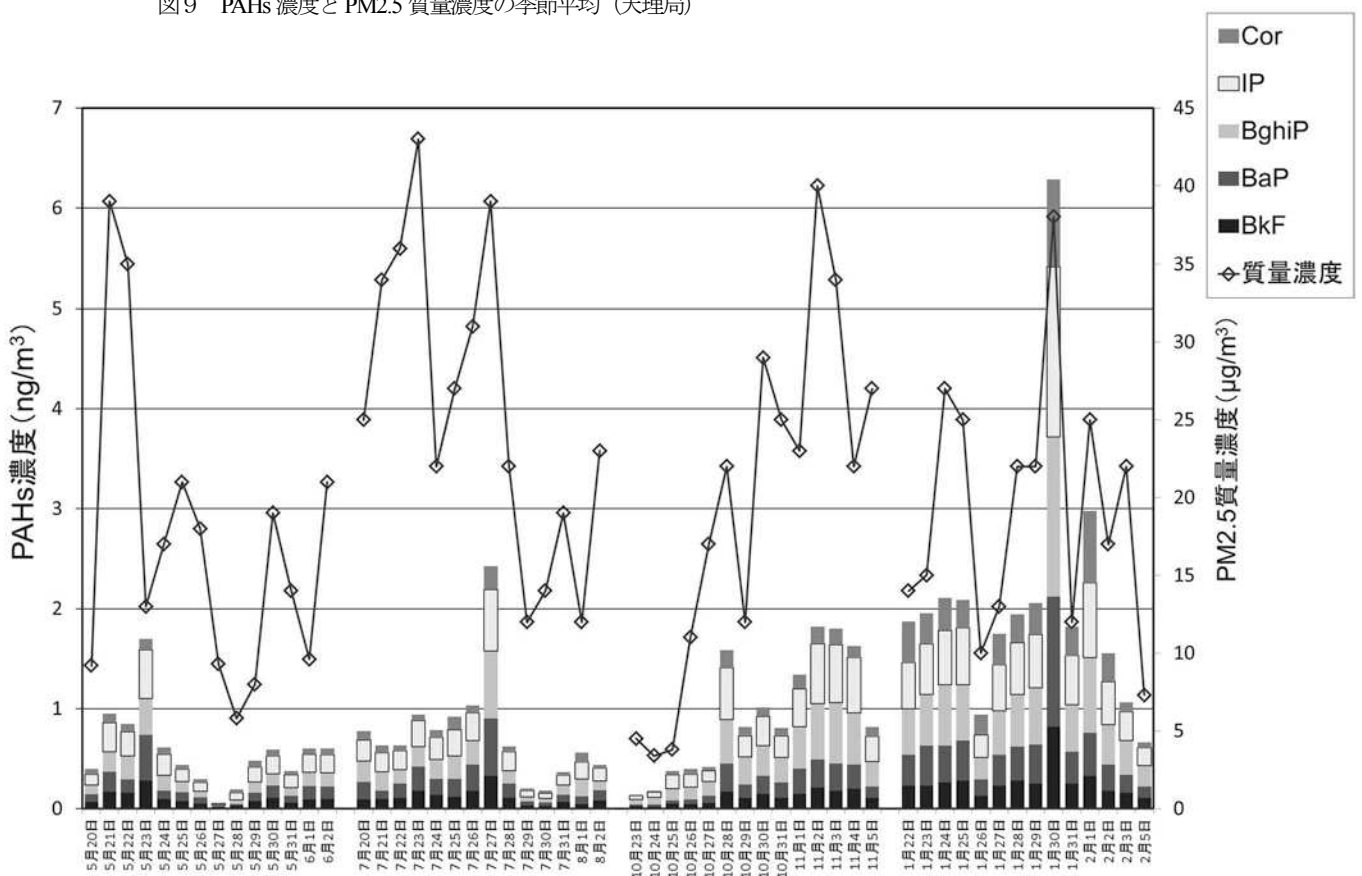


図10 PAHsとPM2.5質量濃度の日変化 (天理局)

2) PAHsの日変化の解析の結果

天理局におけるPAHsとPM2.5質量濃度の関係を図10に示した。PAHsは主軸で積み上げグラフにて、PM2.5質量濃度は第2軸に折れ線グラフで示した。

図10から、PM2.5質量濃度のピークとPAHsのピークが一致する場合とそうでない場合が存在することが

わかった。春期においては、PM2.5質量濃度が低濃度の時、PAHs濃度も低いですが、PM2.5質量濃度のピーク時にPAHsのピークは一致していなかった。夏期においては、PM2.5質量濃度のピークが大きく2つ見られた。その中で、7月27日のピークに関しては、PAHsも同様に高くなっていった。秋期に関しては、PM2.5質量濃度のピークに対してPAHsの濃度上昇は見られな

いが、PM2.5 質量濃度の変化に対して、PAHs も同じような動きをする傾向も見られた。冬期に関しては、1月30日のPM2.5質量濃度のピークに対して、PAHs もきわめて高濃度になっていた。また、秋期と同様にPM2.5 質量濃度の変化に対して、PAHs も同じような動きをする傾向があった。以上のことから、PM2.5 質量濃度のピークに対して、季節及びイベントでPAHs の関与が明確に現れる時と、現れない時が存在することがわかった。このことから、PAHs の変化を追うことは、PM2.5 の発生源推定に利用できると考えられた。

考 察

平成 25 年度のPM2.5成分分析項目(環境省報告分)に対して解析を行った。奈良県では、この平成 25 年度から、環境省が要求する成分分析項目(必須項目)をすべて測定することになった。今回の解析により、奈良県におけるPM2.5質量濃度に占める各成分の割合や、季節ごとの変動や日変化の知見、PM2.5の発生源由来に対する基礎的な資料が得られたと考えられた。ただし、今回報告は、平成 25 年度の 1 年間の観測結果である。しかも分析期間は各季節において 14 日であり、各季節

を必ずしも代表していると言えない。よって、今後も成分分析を継続して行い、さらに解析に必要な成分の見直しや追加も行う必要があると考えられた。また、大気環境に境界や堰はない、よって奈良県だけで解析するのではなく他府県とも協力して、PM2.5の現状を解析し、PM2.5の環境基準を達成するための発生源対策につながる取り組みを行っていく必要があると考えられた。

文 献

- 1) 環境省：微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書(平成20年4月),(2008)
- 2) 環境省：微小粒子状物質暴露影響調査報告書(平成19年7月),(2007)
- 3) 日置 正, 中西貞博, 向井人史, 他：エアロゾル研究, 21(2),160-175(2006)
- 4) 辻 昭博, 日置 正：大気環境学会誌, 48(2),82-91(2013)
- 5) 日置 正, 紀本岳志, 長谷川就一, 他：大気環境学会誌, 44(2),91-101(2009)
- 6) 真室哲夫：大気環境学会誌, 14,190-196(1979)
- 7) 溝畑朗：大気環境学会誌, 15,198-206(1980)

奈良における降水中成分と気象事象の関連性について

中山 義博・浅野 勝佳・中西 誠

Relation between Atmospheric Phenomenon and Compounds in Precipitations Collected in Nara

Yoshihiro NAKAYAMA・Katsuyoshi ASANO and Makoto NAKANISHI

緒言

奈良において全国環境研協議会による酸性雨全国調査に参加し、継続して測定しデータを集めている。

平成16年度から平成25年度にかけて、おもに奈良で実施した調査結果から降水中成分と気象事象の関連性について若干の知見を得たので報告する。

調査方法

1. 調査地点、調査期間

調査地点は、奈良県保健環境研究センター屋上（奈良市大森町、平成25年3月まで採水）及び奈良県保健研究センター屋上とした。平成16年4月から平成26年3月まで1週間ごと（年52回）に雨水を捕集した。

2. 分析対象項目

降水量、pH値（または H^+ ）、電気導電率（以下「EC」という）、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} とした。

3. 使用機器・器具

雨水採水器は小笠原計器製US-41びUS-330、pH計は東亜ディーケーケー製 HM-60G及び堀場製作所製 F-74、電気伝導率計は東亜ディーケーケー製 GM-60S及び堀場製作所製F-74、イオンクロマトグラフは Dionex社製 ICS1100を使用した。

4. 方法

「湿性沈着モニタリング手引き書」¹⁾に従って、自動雨水採水器（開口部314cm²）により1週間ごとの雨水試料を採取し、各分析項目を測定した。イオン成分をろ過後、イオンクロマトグラフ法により測定した。イオン成分等に関して毎年全国での精度管理に参加している。

後方流跡線²⁾は、米国海洋大気局（NOAA）が開発した流跡線解析プログラム HYSPLITを用いて計算した。計算は起点高度1500mから5日間遡る条件で行

った（平成17年度以降）。

結果及び考察

1. 年間沈着量

平成16年度から平成25年度にかけての奈良の主要イオン成分³⁾年度総湿性沈着量の推移を図1に示した。

平成16年度から平成25年度にかけてのイオン成分³⁾の年度総湿性沈着量平均値を近畿・西日本各地点ごとに図2に示した。

2. 黄砂・視程の悪い現象の全国との比較

大気現象によりもたらされる大気中の様々な物質は、レインアウトやウォッシュアウトにより降水中に取り込まれることから、湿性沈着データにも反映されていると考えられる。

沈着量等の増減傾向の要因を以下により検討した。

奈良地方气象台、近畿及び西日本各観測点で平成16年度から平成25年度にかけての黄砂事象観測延べ日数は図3のようになった。黄砂は奈良では多くても年間10日間くらいで平成18年度から減少傾向にあった。奈良での黄砂の観測月は2月から5月にかけてと11月及び12月であった。全国的には観測日数は西日本で多く、東へ行くほど少なくなる傾向であった。近畿各府県の黄砂発生件数はそれほど大差なかった。西から東へ日数が漸減していることで、西方からの影響が距離的に減衰しているのがわかる。図2の各地イオン成分総湿性沈着量とも同様な傾向であった。

黄砂とは別に、湿度75%未満の乾燥状態で視程が10km未満の見通しの悪い状態の出現日数についても検討した。霧やもやと区別するため湿度を75%未満とした。たとえば、奈良では桜井付近や山の辺の道から二上山も生駒山もともに見えない事象の出現日数である。図4にこの事象の平成16年度から平成25年度にかけての近畿・西日本各地点観測延べ日数を示

した。この事象は黄砂の距離的な減衰傾向とは異なっていた。九州で頻度が高く、そこから西に行くにつれて漸減し、近畿の神戸、京都及び和歌山もそれほど目立った増加をしていないが、奈良隣接府県で急激な増加傾向を示した。奈良も他の近畿府県に比べて多く、この現象での西側隣接府県の影響を大きく受けていることがわかった。奈良での事象発生日数は、神戸・京都・和歌山の倍以上であり、この事象に関しては中国影響と同程度の影響を西側隣接府県から受けたと考えられる。図2の各地イオン成分湿性総沈着量ともまったく異なる傾向であった。

また、年度別発生日数を近畿他府県の状況とともに図5に示した。奈良でのこの事象の発生日数は平成17年度及び平成18年度をピークとして平成20年度にかけて急減している。その後は、発生が30日間前後を推移している。平成24年度には最小となった。この傾向は図1の奈良のイオン成分総湿性沈着量年度変動が平成21年度以降漸増していることと異なっている。

さらに湿度75%未満で視程が20km未満（9時のみ）の奈良での事象日数についても検討した。桜井付近や山の辺の道から二上山が見えるときもあれば見えないときもあるが、生駒山はまったく見えないような状態を指す。この結果を図6に示した。平成17年度の179日を最大ピークとして平成24年度（65日）にかけて漸減している。季節的には4月、5月に多く、11月、12月にかけての発生が少ない。平成25年度にはやや増加している。この傾向も図1の奈良のイオン成分総湿性沈着量の年度変動とは異なる傾向であった。視程10km未満及び視程20km未満の各条件の事象変動と総沈着量変動から、視界を遮るような大気中の大きな粒子はかなり減少したが、さらに細かい粒子は減少していないかまたは増加していることが考えられた。

湿度75%未満の乾燥状態で視程が10km未満の事象発生時における気塊の移流経路を調べた。事象発生当日に達した気塊の動きを5日間遡り、その後方流跡線から求めた6種類のカテゴリー区分²⁾を図7に示した。カテゴリー6は国内及びその近海からの流跡とした。移流の経路は図8で示すようにカテゴリー3中国北中部からのものが大半であったが、平成24年度ごろから発生回数とともにその割合も低下している。

3. 球形粒子の光学的な濃度

隣接府県にまたがる奈良北西部の山地が、薄い茶褐色の煙状態によって視界が遮られていることがあり、

降水成分と関連について検討した。近府県によっては年間にわたる湿性沈着記録が無い場合、他の参考資料から関連性を検討した。

生駒（標高626m）での年間風向（図9）をみると西方からの風の占める割合が半分を超えており、奈良西側からの大気影響が大きい。このため、奈良の西側に隣接する八尾での大気中微粒子、大気汚染性エアロゾルの光学的な濃度をレーダー観測で数値化したものを検討項目に加えた。奈良ではこのレーダー観測を実施していない。平成20年度以降の観測データとなっている。

レーダー観測データ⁴⁾は観測光の周波数によって大気中の非球形粒子と球形粒子の2種類に分けられた。

非球形粒子は黄砂などの土壌起源粒子を主としていると考えられ、球形粒子は大気汚染物質を含む粒子状物質が主であると考えられている。球形粒子の光学的な平均濃度を平成20年度からの年度別に図10に示した。下層部分の計算可能部分に限定した。この結果、平成20年度から平成25年度の間では平成21年度で最小となり、平成25年度にかけて漸増傾向を示した。平成25年度がこの間では最大となった。奈良での平成16年度から平成25年度にかけてのSO₂²⁾及びNO₃の年度別湿性沈着イオン量は図11のようになった。この10年間では平成18年度に最大を示し、平成21年度を底に漸増傾向を示している。球形粒子の濃度傾向と同様であった。

月別での球形粒子濃度は、7月前後が高く2月前後が少なかった。

4. 中国での排出傾向との関連

奈良でのSO₂²⁾の年度別湿性沈着イオン量（図11）は図12に示す中国の実際のSO₂排出量⁵⁾傾向とも似通った傾向があり、その影響を受けていることがわかった。中国で大気汚染対策が講じられ一時的には平成21年ごろSO₂排出量の低下があったが、石炭・石油使用量の増加が対策をさらに上回る事態になっており、奈良での結果にも反映していると思われる。

平成16年度から平成25年度にかけての近畿・西日本各府県湿性沈着のNO₃/SO₄²⁻比を図13に示した。中国における大気中へのSO₂とNO₂年間排出量（図12）が平成20年を境に逆転し、SO₂主体であったものがNO₂の方が上回ってきている。西日本他府県はその比が1前後であり、平成20年度を境に比が1を越え始めており、中国のSO₂とNO₂排出量逆転と呼応している。奈良及び京都ではこの10年間常にNO₃/SO₄²⁻比が1を大

大きく上回っており、他の西日本の府県と湿性沈着の質が異なっていることを示した。神戸、和歌山は比が1前後である。奈良と京都は中国影響以外の大気影響の大きいことがわかる。

日本に影響を及ぼす気塊の中身の質の変化にも注意が必要と思われた。

5. 奈良での風向

奈良での湿性沈着に風向が関与していると考え、1時間おきの風向から奈良に影響を及ぼす要因を検討した。奈良の測定地点に近い奈良気象台(標高104 m)の風向観測記録では、年間でみると北からの風が50%~80%を占める結果となった。それほど標高の高くないところで特に夏場に北風の割合が多く、冬場に南からの風の割合が増えるのは意外であった。東西からの風は少なかった。奈良盆地の東西方向に山地が連なる形なので、その地形の影響と考えられた。また、南方からの風は南だけに限定されるという特徴もあった。高度の低い部分では、北に隣接する府県からの排出影響も大きいと考えられた。

6. 紫外線量の傾向

奈良の年度別推定紫外線量平均値(図14、平成17年度以降の気象台データによる)も平成23年度から増加傾向にある。一見大気改善傾向を示しているが、図1の奈良のイオン成分総湿性沈着量年度変動とは異なる傾向であった。このことから、光を遮るような比較的大きな粒子が減少し、より微細な粒子が奈良に到達している可能性を示した。かなり微細な粒子は濃度での寄与は大きくないが、個数的にはかなり大きなウエイトを占める。今は紫外線がかなり強くなったにもかかわらず、大気汚染の改善はあまり進んでいない可能性がある。

大気汚染対策によって、ある程度の大きさの粒子は取り除かれているが、超微細粒子を考慮した設備の設置及び取り組みを検討する段階に入っているとも考えられる。

7. 近畿での火力発電影響

近畿海岸部における火力発電所12ヶ所程度が稼働中であり、その稼働影響を検討した。

図15に電力会社の近畿管内でのSO_x、NO_x年間排出量⁶⁾の推移を示した。近年の排出量が増加傾向にあり、奈良での湿性イオン成分沈着量の漸増に関連していると思われた。また、近畿の火力発電に伴う重油の年間使用量は、平成16年から平成25年の間では平成18年に最大、平成21年に最小となってその後漸増してお

り、奈良県のイオン成分湿性沈着量の推移(図1)と関連性が深かった。

8. 景観と視程

黄砂の発生時期は春と秋に限定されるが、視程悪化の発生は年間を通して起きている。福岡管区気象台では、四国地方・中国地方・朝鮮半島・中国沿岸部を含めた地域の湿度75%・視程10km未満事象の観測情報をほぼ実況で図示している。生活空間での大気質を示す一指標となっており、今後近畿でも大気質に関連して地域の視程に関する観測情報導入を考えてもよいと思われる。現在この情報を近畿では導入していない。この事象は視界を遮り景観を損なう結果、観光面でもマイナスになっているので、地域として関心を高めてもらうのに必要と思われる。

結 論

1. 奈良での湿性沈着量は平成17年度をピークに減少してきたが、近年は漸増傾向にある。
2. 湿度75%未満・視程10km未満の事象発生について、奈良では中国影響の他に近隣影響も原因が同程度以上あることがわかった。
3. レーダー観測による大気汚染粒子の光学的濃度は漸増傾向にある。
4. 湿性沈着NO₃/SO₄比の比較から、奈良と近畿他府県では異なる汚染傾向を示した。
5. 湿性イオン成分沈着量は漸増傾向にあるが、紫外線量等は増しており、微細粒子の増加等大気汚染の質の変化にも注意すべき点があると思われた。
6. 九州、中国及び四国地方と同様に、湿度75%未満・視程10km未満の事象予報を黄砂情報とは別に行う必要があると考える。

文 献

- 1) 環境省：湿性沈着モニタリング手引き書(第2版)、平成12年6月
- 2) 松本光弘、小川理恵、他：奈良県保健環境研究センター年報、45、52-57(2010)
- 3) 全国環境研協議会：酸性雨広域大気汚染調査研究部会湿性沈着測定結果報告書
- 4) 国立環境研究所 HP
- 5) 中国統計年鑑(2005~2013)
- 6) 関西電力 HP

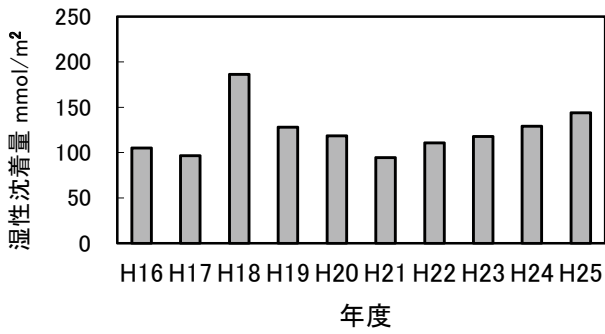


図1 平成16年度～25年度 奈良 年度別イオン成分総湿性沈着量

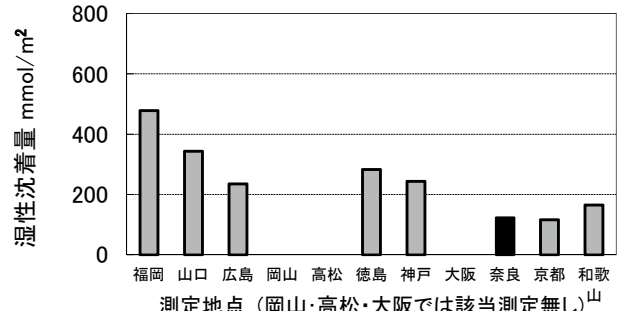


図2 平成16年度～25年度 各府県イオン成分総湿性沈着量の年度平均値

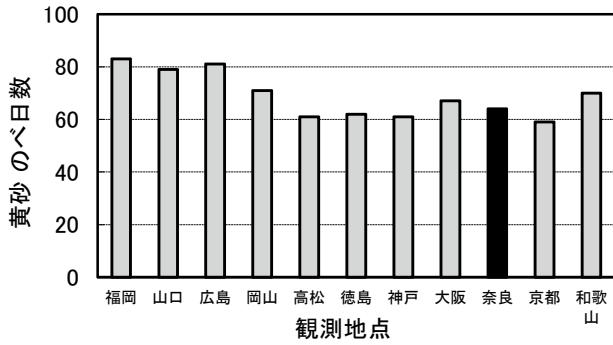


図3 平成16年度～25年度 黄砂 近畿・西日本各地点別のべ観測日数

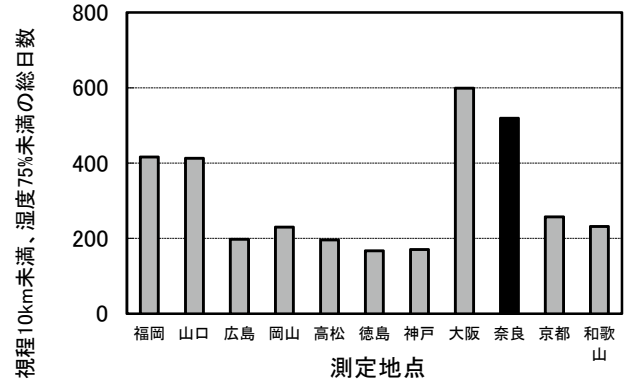


図4 平成16年度～25年度 西日本各府県 視程10km未満、湿度75%未満の事象総出現日数

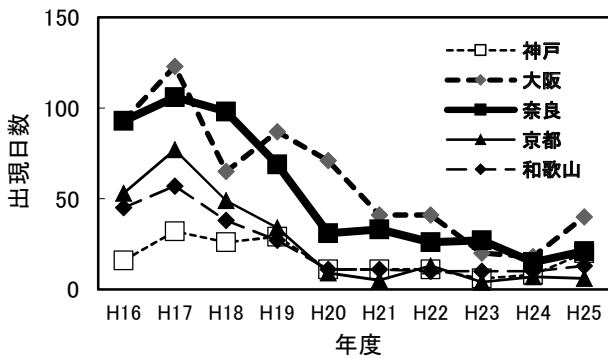


図5 湿度75%未満で視程10km未満の年度別近畿各府県での出現日数

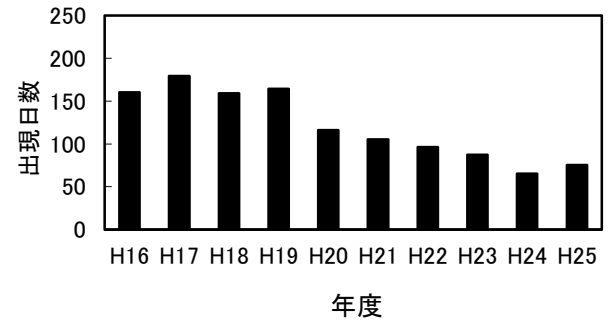


図6 平成16年度～25年度 奈良 年度別 9:00 湿度75%未満、視程20km未満、視程10km未満の事象出現日数

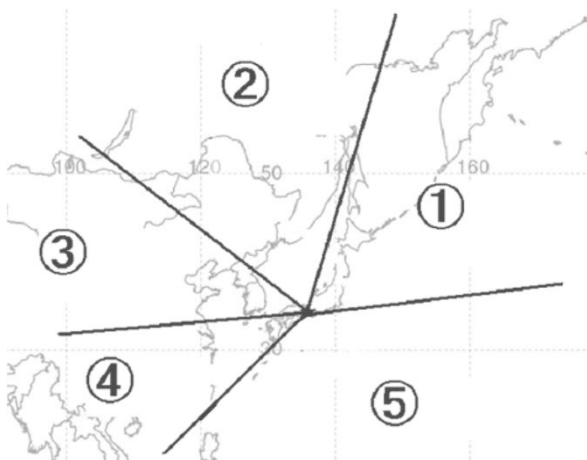


図7 後方流跡線の 카테고리区分

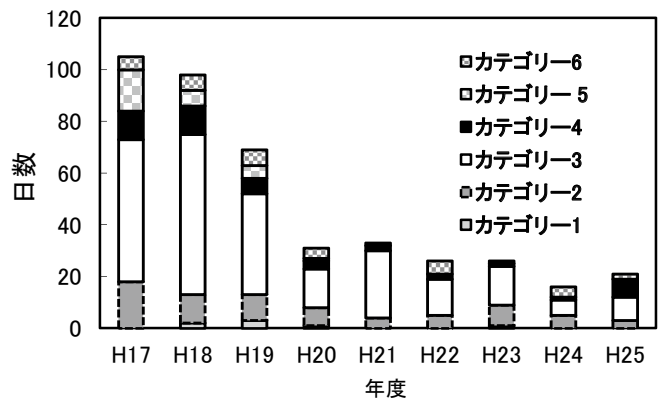


図8 平成17年度～25年度 奈良 年度別 湿度75%未満、視程10km未満の出現日数 気塊経路カテゴリー分類

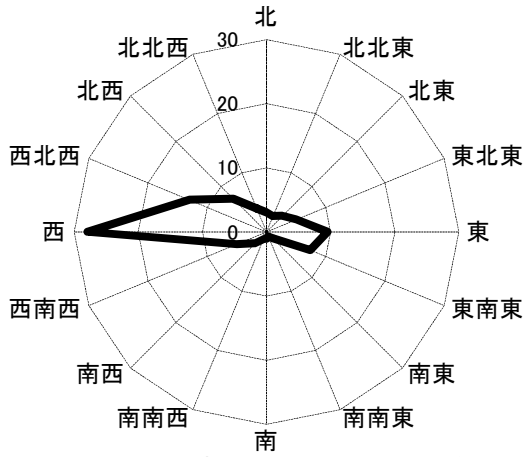


図9 平成16年度～25年度 生駒
1時間ごとの風向割合 %

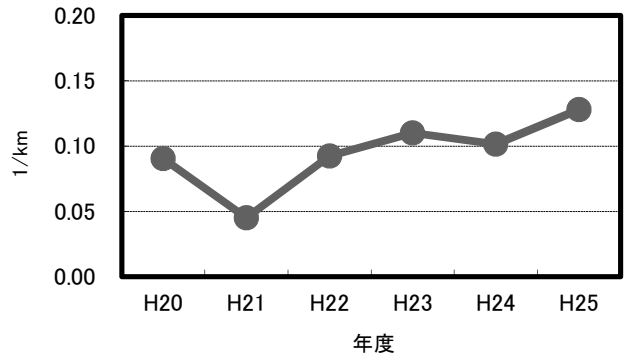


図10 平成20年度～25年度球形粒子レーザー
観測光学的濃度年度平均の推移

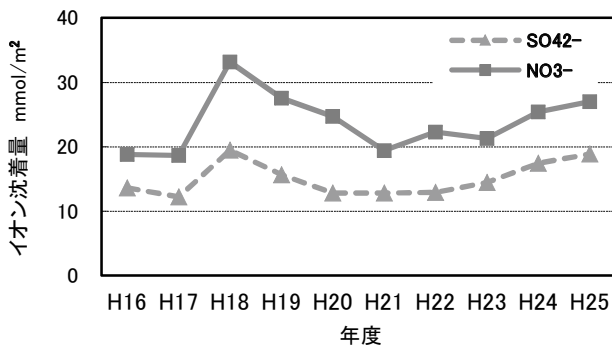


図11 平成16年度～25年度 奈良 湿性SO₄²⁻、
NO₃⁻イオン年度沈着量

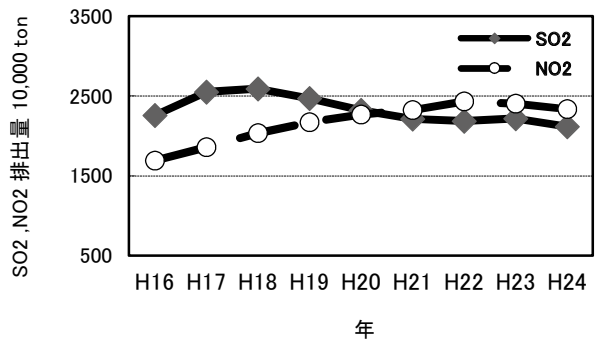


図12 中国におけるSO₂及びNO₂年間排出量

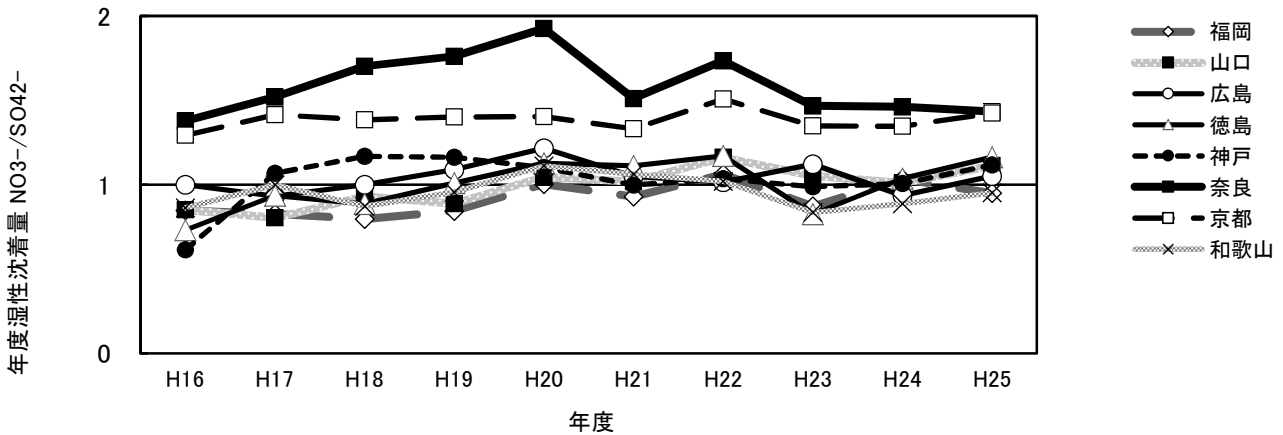


図13 平成16年度～25年度 近畿・西日本各府県
年度湿性沈着量NO₃⁻/SO₄²⁻比

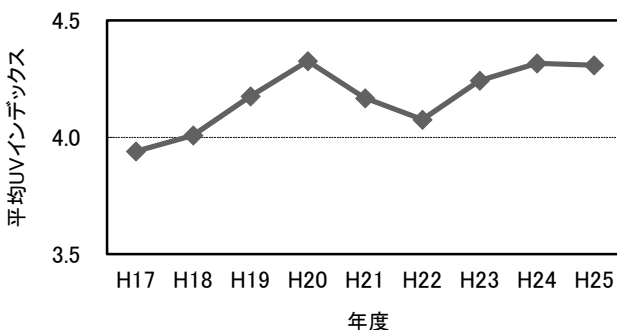


図14 平成17年度～平成25年度
奈良 年度平均気象庁UV推定値

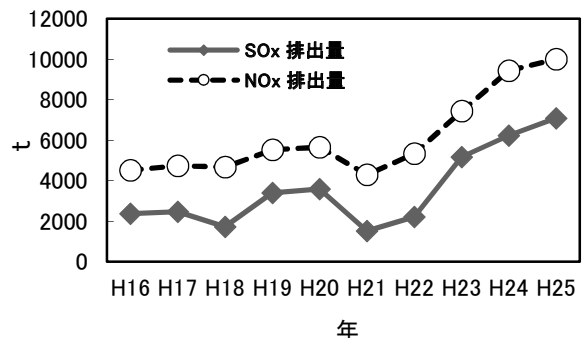


図15 平成16年～25年 関西電力 火力発電用
燃料からの年SO_x、NO_x排出量

奈良県内河川水中のBa, Ce, Co, Tl およびVの実態調査

北村栄治・高木康人

Research on Ba, Ce, Co, Tl and V in River Water in Nara Prefecture

Eiji KITAMURA and Yasuhito TAKAGI

緒言

平成26年3月31日付で環境省は「水環境保全に向けた取組のための要調査項目リスト」の改定を行った。リストの中で人の健康に係る項目の金属は7種類あり、すでに県で定期測定を行っているCuを除き、県内河川中のBa, Ce, Co, Tl, V, Zrについて検討した。

Ba 以外は今回のリストの改定で新たに追加されたもので、Zrを除き過去に環境省において要調査項目存在状況調査¹⁾、あるいは化学物質環境実態調査²⁵⁾により個別に公共用水域でのモニタリング調査が行われたことがある。表1に示すようにこれらの金属は現在も広く用いられており、環境中での実態を明らかにすることはリスク評価をするうえで必要な情報となる。今回は、JIS K0102に記載のあるICP-MSを用いた金属類の試験法に準じて一斉分析の検討を行い、これらの金属の大和川水系、紀の川水系における実態調査を行った。

方法

1. 試薬

標準液として、Ba, Co, Tl, VはAccuStandard社製混合標準液ICP-MS-QC2-1を、Ce, Zr, Yは和光純薬(株)製原子吸光分析用1000mg/Lを、Biは和光純薬(株)製標準液100mg/Lを適宜希釈して用いた。硝酸は和光純薬(株)製超微量分析用を用いた。使用した水はミリポア製超純水製造装置で精製したものを用いた。

2. 装置

ICP-MSはAgilent社製7500ceを用いて、表2, 3の条件で分析を行った。

3. 試料の前処理

50mLポリプロピレン製分解容器に試料50mLを採取し、硝酸0.5mLを添加し、沸騰水浴中で約

1時間加熱処理した。冷却後、0.20 μ gのフィルターでろ過したものを分析に供した。

表1 用途

元素	用途
Ba	ゴム充填剤, 摩擦剤, プラスチック添加材, 塗料, 花火, レントゲン検査造影剤
Ce	研磨剤, 触媒, ガラス添加材, 発火合金
Co	リチウムイオン電池, 合金材料, 磁性材料, 顔料
Tl	殺鼠剤, 光学材料
V	製鋼添加材, 触媒
Zr	被膜材, 触媒, ガラス添加材

表2 測定条件

ICP-MS	Agilent 7500ce
RFパワー	1500 W
サンプリング位置	7.5 mm
プラズマガス	15.0 L/min
キャリアガス	0.76 L/min
メイクアップガス	0.29 L/min
セルガス	He
セルガス流量	4 mL/min

表3 内標準物質

元素	内標準物質
¹³⁷ Ba	⁸⁹ Y
¹⁴⁰ Ce	⁸⁹ Y
⁵⁹ Co	⁸⁹ Y
²⁰⁵ Tl	²⁰⁹ Bi
⁵¹ V	⁸⁹ Y
⁹⁰ Zr	⁸⁹ Y

表4 IDL, MDL, 添加回収

	Ba	Ce	Co	Tl	V
IDL(ng/mL)	0.0022	0.0011	0.0024	0.0011	0.00082
MDL(ng/mL)	0.011	0.0068	0.0054	0.0061	0.0068
添加回収率(%)	103	107	104	107	101
1ng/mL(n=5)					
CV(%)	1.3	1.3	1.2	2.9	1.0

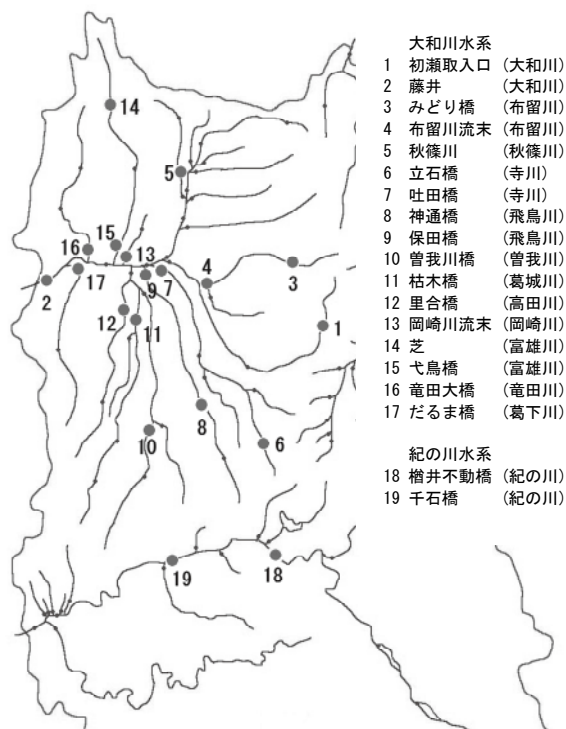


図1 採水地点

4. 調査地点及び調査期間

採水地点は、図1に示す。大和川水系の初瀬取入口、藤井(5月、7月、10月、12月)、紀の川水系の檜井不動橋、千石橋(5月、9月、12月、3月)は年4回、その他の大和川水系環境基準点は年2回(10月、2月)測定を行った。

結果及び考察

混合標準液を用いて0.01~50ng/mLの範囲で検量線を作成したところ、Zr以外は良好な直線が得られたが、Zrは高濃度になるほど検量線が直線にならず、また、標準液の測定後は、5%硝酸で装置の洗浄を行ってもバックグラウンドが容易に下がらないことが分かった。Zrはメモリー効果が特に著しいことが報告されていることから⁶⁾、低濃度の分析を行うには何らかの対策が必要となり、今回は一斉分析の対象から外すことにした。

各項目の装置検出下限値(IDL)、測定方法検出

下限値(MDL)及び添加回収の結果を表4に示す。

実態調査として大和川水系の初瀬取入口、藤井、紀の川水系の檜井不動橋、千石橋において年4回測定した結果を図2に示す。Ba、Ce、Co、Vは紀の川水系より大和川水系の方が濃度は高く、上流より下流の方が濃度は高くなる傾向があった。大和川水系に比べて紀の川水系の採水地点周辺は、人口も少なく、発生源となる事業所などがいないため値が低くなったと思われる。大和川水系は、東部山間部に近い初瀬取入口は汚染が少ないが、人口が密集する平野部の下流に位置する藤井は汚染源の影響を受けて高くなったと思われる。Tlは地点ごとの濃度差が小さく、汚染源はほとんどないと思われた。

濃度が高かった大和川水系について、詳細調査を行う目的で、県管理の環境基準点16か所で年2回測定した結果を表5に示し、各地点の平均値を図3に示す。

Baは全体に下流側で高い値を示す傾向があったが、芝は富雄川上流にもかかわらず特に高い値を示した。Ceは吐田橋で最も高かったが、同じ寺川上流に位置する立石橋は平均値以下だったので吐田橋までの間で発生源があると思われる。また、みどり橋は布留川上流にもかかわらずCeが高い値を示し、布留川流末の値より高いことから、上流に発生源があると思われた。Co、Vは吐田橋で高い値を示した以外は、大きな差はなかった。Tlはだるま橋で高い値を示したが、それ以外は大きな差はなかった。

測定値は、一部を除き環境省のモニタリング調査結果と同等であった。水道水質の要検討項目であるBaの目標値0.7mg/Lを超える地点はなかった。Ce、Co、Vは環境省が行っている化学物質の環境リスク初期評価において対象となった物質で、水生生物の生態リスク判定に用いられた予測無影響濃度(PNEC)が公表されている^{7,8)}。この値を用いて、今回の結果を評価すると、Co(0.38ng/mL(藻類))、V(4.1ng/mL(魚類))は一部を除いて概ねPNECより低い値であったが、Ce(0.057ng/mL(甲殻類))は大半の地点でPNECを超えており詳細な評価が必要と思われる。

文献

- 1) 環境省環境管理局水環境部企画課：要調査項目等調査マニュアル、23-35(2003)
- 2) 環境省環境保健部環境安全課：平成19年度版化学物質と環境、(2008)

- 3) 環境省環境保健部環境安全課：平成 20 年度版
化学物質と環境, (2009)
- 4) 環境省環境保健部環境安全課：平成 23 年度版
化学物質と環境, (2012)
- 5) 環境省環境保健部環境安全課：平成 24 年度版
化学物質と環境, (2013)

- 6) 毛利孝明, :香川県環境保健研究センター所報,
1, 35-40 (2002)
- 7) 環境省環境保健部環境リスク評価室：化学物質
の環境リスク評価 第 10 巻, (2012)
- 8) 環境省環境保健部環境リスク評価室：化学物質の
環境リスク評価 第 11 巻, (2013)

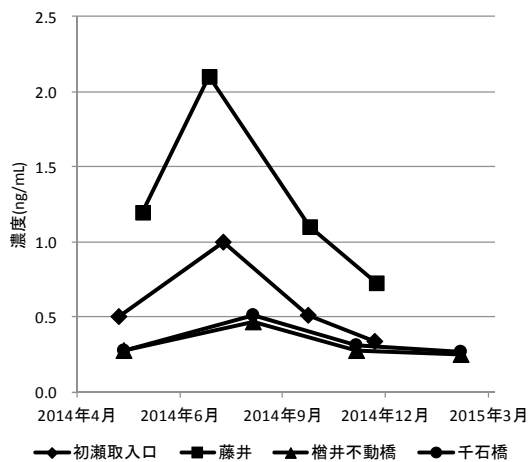
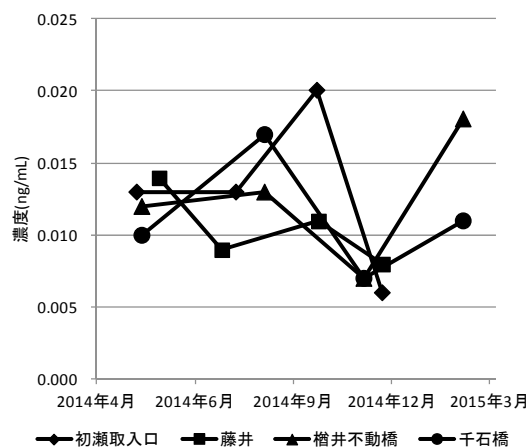
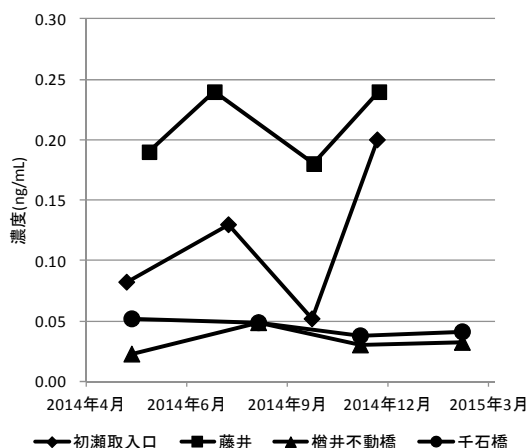
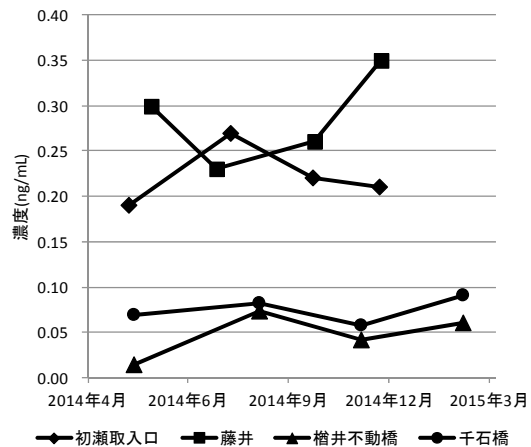
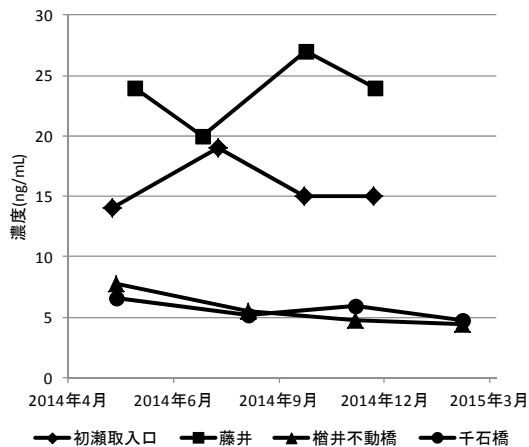


図 2 濃度推移

表5 大和川水系測定値(ng/mL)

基準点	採水日	Ba		Ce		Co		Tl		V	
		2014/10	2015/2	2014/10	2015/2	2014/10	2015/2	2014/10	2015/2	2014/10	2015/2
初瀬取入口	大和川	15	14	0.22	0.21	0.052	0.064	0.020	0.010	0.51	0.28
みどり橋	布留川	16	17	0.84	0.61	0.080	0.084	0.021	0.028	0.68	0.41
布留川流末	布留川	21	24	1.0	0.13	0.13	0.096	0.020	0.008	1.1	0.41
秋篠川流末	秋篠川	38	41	0.16	0.17	0.11	0.19	0.016	0.017	0.52	0.46
立石橋	寺川	12	8.7	0.10	0.027	0.11	0.057	0.011	<0.0061	1.1	0.54
吐田橋	寺川	10	16	0.22	2.8	0.089	0.85	0.016	0.060	1.2	4.2
神道橋	飛鳥川	27	23	0.10	0.15	0.10	0.15	0.011	0.011	0.84	0.53
保田橋	飛鳥川	19	18	0.36	0.18	0.12	0.083	0.015	0.018	1.5	0.57
曾我川橋	曾我川	19	17	0.24	0.19	0.11	0.12	0.012	0.048	1.3	0.63
枯木橋	葛城川	31	29	0.099	0.072	0.098	0.087	0.014	0.023	1.3	0.71
里合橋	高田川	40	39	0.057	0.10	0.10	0.10	0.015	0.017	1.7	0.93
岡崎川流末	岡崎川	36	35	0.26	0.40	0.14	0.14	0.013	0.026	1.2	0.87
芝	富雄川	49	50	0.28	0.49	0.10	0.17	0.017	0.014	0.55	0.52
弋鳥橋	富雄川	40	36	0.20	0.32	0.097	0.15	0.014	0.018	1.2	0.71
竜田大橋	竜田川	31	28	0.10	0.13	0.11	0.14	0.014	0.014	1.1	0.66
だるま橋	葛下川	51	39	0.088	0.17	0.12	0.15	0.012	0.10	1.3	0.72

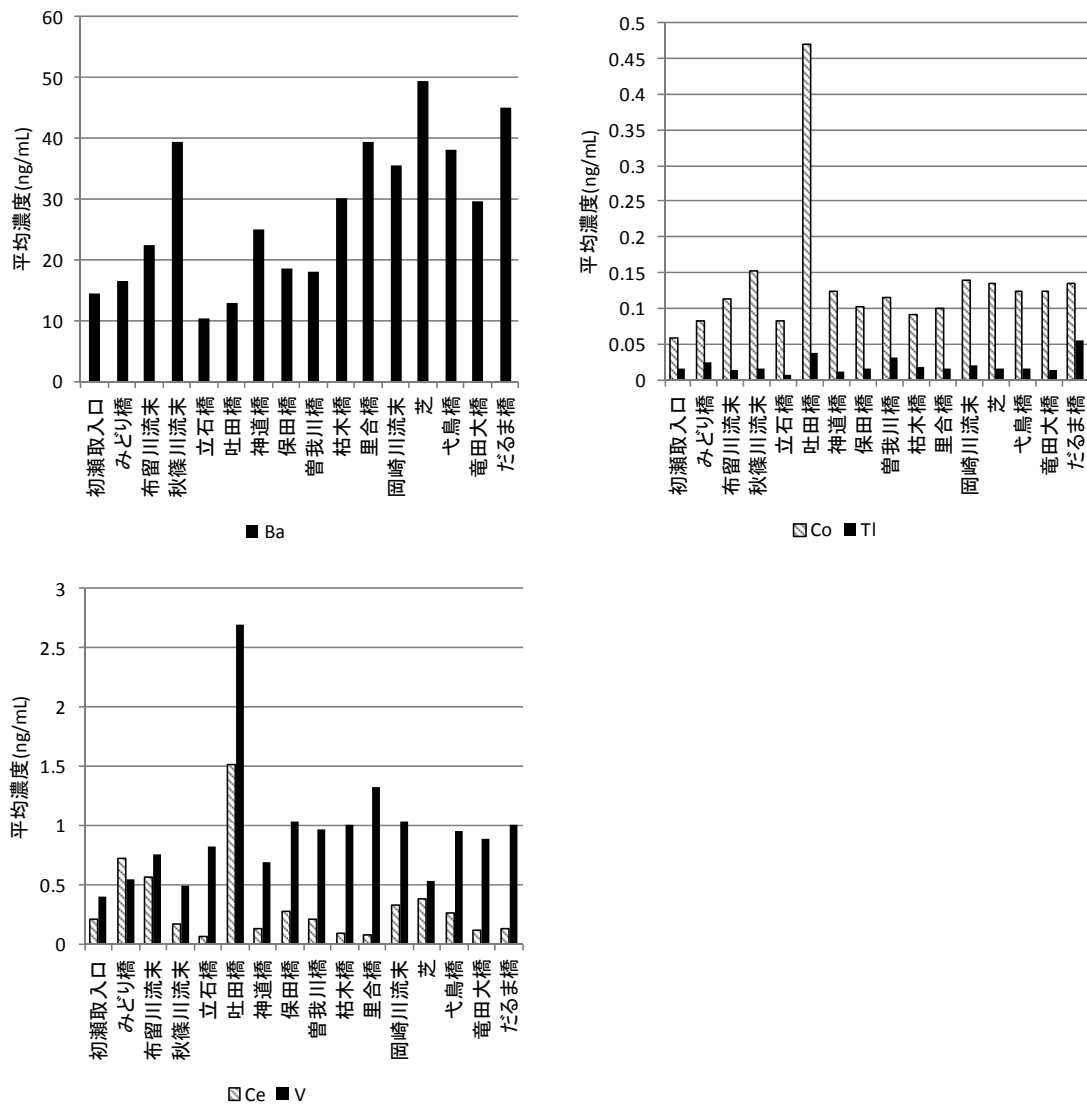


図3 大和川水系平均値

飛鳥川における有機フッ素化合物濃度の経年変化

荒堀康史・榎原智也・山本圭吾・高木康人

Secular Change in Perfluorinated Organic Compounds in Asuka River

Yasushi ARAHORI・Tomoya KUWAHARA・Keigo YAMAMOTO and Yasuhito TAKAGI

緒言

PFOS, PFOAに代表される有機フッ素化合物は、その難分解性や生物濃縮性のため、国際的にはPFOSは残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の第4回締約国会議(2009.5)で付属書Bへの追加掲載が決定され、国内でも平成22年4月1日に改正された化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律施行令により、第一種特定化学物質に指定された。これにより、同年4月1日よりPFOS又はその塩の製造・輸入が禁止され、同年5月1日よりPFOS及びその塩を使用した製品の輸入についても規制された。これにより、PFOSの使用量は大きく減少し、PFOAについても各社とも使用しない方向になっている。しかしながら、環境中からは検出され続けており¹⁻³⁾、奈良県内でも汚染が続いていると思われる。今回、過去に有機フッ素化合物を高濃度で検出した飛鳥川の追跡調査を行い、規制後の経年変化を調査した。

方法

1.対象物質

ペルフルオロオクタンスルホン酸およびその同族体として、PFBS, PFHxS, PFHpS, PFOS, iPFNS, PFDSの6種。ペルフルオロオクタンスルホン酸及びその同族体として、PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUDA, PFDoA, PFTrDA, PFTeDA, PFHxDA, PFODAの13種。

2.試薬

ペルフルオロオクタンスルホン酸及びその同族体、ペルフルオロオクタンスルホン酸及びその同族体はCUS-PFC-MXA及びCUS-LPFOSを、それぞれの物質の¹³Cラベル化体はCUS-M8PFOS及びCUS-MPFC-MXA混合標準品(以上WELINGTON LABORATORIES社製)、メタノールはLC/MS用、

アンモニア水は試薬特級、酢酸アンモニウムはHPLC用、アセトニトリルはLC/MS用、固相抽出カートリッジはPFC-II(以上和光純薬工業株式会社製)を用いた。超純水は小松電子製うるびゅあKE-0147Aから採取した。

3.装置

UPLCはWaters社製H-Class, 質量分析計はWaters社製Xevo-TQを用いた。

4.測定条件

1) UPLCの条件

分離カラム:Waters社製ACQUITY UPLC BEH C18 1.7 μ m 2.1 \times 50mm

リテンションギャップカラム:Waters社製ACQUITY UPLC HSS C18 1.8 μ m 2.1 \times 100mm

オープン温度:50 $^{\circ}$ C

流速:0.3mL/min

注入量:5 μ L

移動相:表1に示す

2)質量分析計の条件

イオン化方式:ESI Negative

キャピラリー電圧:0.6kV

イオンソース温度:120 $^{\circ}$ C

脱溶媒ガス温度:500 $^{\circ}$ C

コーンガス流量:50L/h

脱溶媒ガス流量:1000L/h

表1 UPLC 移動相の条件

時間[min]	移動相A [%]	移動相B [%]	curve
initial	99	1	
8.00	5	95	6
9.00	99	1	11

移動相A: 5mM 酢酸アンモニウム

移動相B: アセトニトリル

表2 各物質のリテンションタイムと質量分析計の設定値

物質名	リテンション タイム [min]	プリカーサ イオン [m/z]	プロダクト イオン [m/z]	コーン 電圧 [V]	コリジョン エネルギー [V]
PFBA	2.75	213 (217)	169 (172)	15	11
PFPeA	3.66	263 (268)	219 (223)	18	9
PFHxA	4.16	313 (318)	269 (273)	18	9
PFHpA	4.56	363 (367)	319 (322)	18	11
PFOA	4.90	413 (421)	369 (376)	18	11
PFNA	5.22	463 (472)	419 (427)	18	11
PFDA	5.52	513 (519)	469 (474)	18	11
PFUdA	5.82	563 (570)	519 (525)	18	15
PFDoA	6.12	613 (615)	569 (570)	24	15
PFTTrDA	6.41	663	618	24	17
PFTeDA	6.69	713	668.7	24	15
PFHxDA	7.24	813.3	768.8	20	20
PFODA	7.70	913.4	868.8	20	15
PFBS	4.18	299	99	51	28
PFHxS	5.00	399 (402)	99 (99)	57	37
PFHpS	5.34	449	99	57	37
PFOS	5.66	499 (507)	99 (99)	69	55
iPFNS	5.86	549	99	65	51
PFDS	6.26	599	99	80	55

※測定イオンの括弧内はサロゲートのm/z

コリジョンガス流量:0.15mL/min

LM Resolution 1:2.88

HM Resolution 1:14.80

LM Resolution 2:2.82

HM Resolution 2:15.00

コーン電圧・コリジョンエネルギー:表 2 に示す。

3)各物質のリテンションタイムと定量イオン:表 2 に示す。

5.試料の前処理

試料水 10 - 200mL に内部標準物質を添加した後、予めコンディショニングした固相カートリッジに毎分 10mL の速度で通水した。固相カートリッジを窒素ガス吹きつけにより乾燥後、0.1%アンモニア含有メタノール 5mL で対象成分を溶出した。この溶液を窒素ガス吹きつけにより 1mL に濃縮して、LC/MS/MSで測定した。

6.環境試料の測定

大和川流域の飛鳥川について、2011年度までに高濃度で検出した地点及びその上流の調査を行った。調査期間は2013年度及び2014年度、調査地点を図に示す。試料水は予めメタノールで洗浄した250mLメジューム瓶に採取した。採水器具はステンレス製を用いた。

結果

飛鳥川に合流する二つの支流（屋就川及び中の橋川）の流末地点及び飛鳥川の支流が合流する直前の地点（山田橋）の測定結果を表 3 に、飛鳥川支流の中の橋川各地点の測定結果を表 4 に示す。なお、PFDA及びそれより炭素数の長い同族体やPFHpS、PFDSについては濃度が低く、検出しない成分も多いため表からは割愛した。

飛鳥川及び飛鳥川に流入する支流流末については、山田橋では PFOA 濃度の変化は小さかったが、PFOA と炭素鎖

の長さが近い PFNA と PFHpA や、PFOA 代替物質と思われる PFHxA の濃度は減少傾向にあった。また、PFOS については 2014 年の調査で濃度が大きく減少していた。続いて山田橋の直下で飛鳥川に合流する屋就川の流末については、PFOA も減少傾向であるが、PFNA が 2013 年に大きく減少していた。一方、PFHxA については、2013 年に減少したものの、2014 年に再び増加しており、2013 年の調査時には一時的な減少であった可能性がある。スルホン酸である PFOS については、2011 年調査時と比較すると 2013 年及び 2014 年には半減していた。もう一つの支流である中の橋川については、PFOA が 2013 年には増加したものの 2014 年には減少していた。PFNA や PFHpA については、年毎に減少する傾向が見られた。PFHxA については、2013 年に 2011 年の 3 倍近い濃度になったが、2014 年には前年比 1/4 以下の濃

度に急減した。また、PFOSについては、こちら

も屋就川流末と同様、2011年と比較すると濃度が半減した。

続いて、PFHxAを1000ng/L以上の高濃度で検出し、周辺に事業所がある中の橋川についての結果である。中の橋川流末とこの川に架かる中野橋地点での濃度は、2回の測定結果がほぼ同じ値で有り、この間からの流入水は有機フッ素化合物に関しては、河川の水質にさほど影響を与えていないことがわかる。各成分については、PFBA以外の成分は2013年から2014年にかけて3/4から1/5程度に減少していた。汚染源を絞り込むため更に上流に遡り、中の橋川に合流する支流について調査を行った。支流①については、PFHxAの濃度が140ng/Lから1060ng/Lへと大きく上昇していた。この支流は水量が非常に少ないため、一時的な変動を大きく受けるが、他の成分はここまで大きい変動は無いことから、PFHxA排出源の影響を大きく受けていると思われる。PFBSについても濃度が3倍程度に上昇しており、他のスルホン酸類と比較して顕著な変化を示していた。支流②についても、PFHxA濃度は89ng/Lから720ng/Lへと8倍に上昇していた。PFNAについては減少しており、スルホン酸類についてもPFOSについては変化していないが、PFBS濃度は2.2ng/Lから8.1ng/Lへと上昇し、排出源では代替物質への置き換えが進められていると思われる。柳辻橋では、PFHxAが16ng/Lから660ng/L

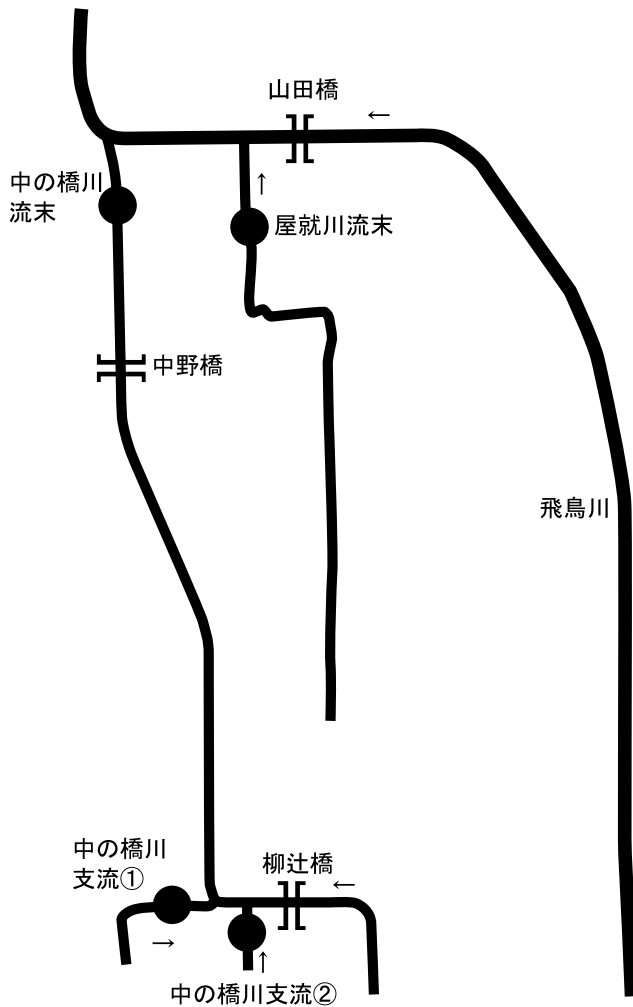


図 調査地点

表3 飛鳥川及び支流流末の測定結果

	PFBA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFBS	PFHxS	PFOS
中の橋川流末								
2011.8	-	1190	18	74	16	9	<1	4
2013.10	47	3440	16	140	10	15	2.5	1.7
2014.9	33	780	7.7	47	2.8	7.4	0.9	1.9
屋就川流末								
2011.8	-	320	11	81	20	11	<1	4
2013.10	10	130	3.7	59	3.7	10	0.7	1.6
2014.9	26	380	7.5	47	3.3	12	1.6	2.1
山田橋(飛鳥川)								
2011.8	-	120	7	63	31	11	<1	5.0
2013.10	14	31	5.8	70	3.7	13	2.8	4.5
2014.9	13	12	3.8	61	3.3	17	1.5	<0.5

単位[ng/L]

表4 中の橋川各地点の測定結果

	PFBA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFBS	PFHxS	PFOS
中野橋								
2013.10	34	3440	17	120	5.6	21	2.5	2.9
2014.9	36	830	8.8	49	2.9	7.5	0.5	2.1
中の橋川支流①								
2013.10	34	140	16	13	3.3	2.4	0.8	1.4
2014.9	31	1060	8.5	40	3.2	7.5	0.9	2.3
中の橋川支流②								
2013.10	38	89	4.9	16	11	2.2	<0.5	1.9
2014.9	28	720	9.5	36	5.0	8.1	1.0	1.8
柳辻橋								
2013.10	15	16	1.9	34	2.3	10	2.4	2.4
2014.9	19	660	9.6	40	5.6	5.9	1.6	3.2

単位[ng/L]

へと40倍以上に上昇し、他のカルボン酸類も濃度が上昇している。その中でもPFHxA、次いでPFHpAの上昇が他の成分と比較して大きく、炭素鎖の短い化合物の使用が進んでいる。スルホン酸類については、他の地点と違いPFBSの濃度が減少していた。

考 察

飛鳥川本川(山田橋)やその支流である中の橋川流末や屋就川流末で、PFOAやPFOSについて減少傾向が見られたことから、全体としては有機フッ素化合物濃度は減少傾向にあると言える。しかしながら、規制の厳しいPFOSが依然として検出され続け、PFOAも支流を遡っていくと前年より高い濃度で検出した。このことについては、一時的な変動の可能性もあるが、依然として排出され続けていることを示している。

PFHxAを高濃度で検出した中の橋川の詳細調査では、流末ではPFHxAの減少が確認出来たものの、遡っていくと濃度が前年より上がっていた。

PFOSやPFOAの代替物質と思われるPFBSやPFHxAについては、地点により濃度が上下しており、代替物質への置き換えや有機フッ素化合物の使用を控える動きのためと考えられる。

もう一つの支流である屋就川については、PFOA、PFNA及びPFOS濃度は減少傾向にあるが、PFHxAやPFBSについては2014年にも2011年と同程度検出されており、代替物質への置き換えが定着していることが示唆された。

文 献

- 1)清水明, 植村匡詞, 栗原正憲, 他:千葉県環境研究センター年報, 有機フッ素化合物の環境汚染実態調査と排出源について(2013)
- 2)栗原正憲, 植村匡詞:千葉県環境研究センター年報, 廃棄物処分場における有機フッ素化合物の実態調査(2013)
- 3)荒堀康史, 兔本文昭:奈良県保健環境研究センター年報, 47, 45-48(2012)

¹⁵N 標識ミクロシスチン類を用いた奈良県内溜池のミクロシスチン類実態調査

荒堀康史・榎原智也・山本圭吾・高木康人

Survey of Microcystins in Resorvor in Nara prefecture using per-¹⁵N-Labeled Microcystins

Yasushi ARAHORI・Tomoya KUWAHARA・Keigo YAMAMOTO and Yasuhito TAKAGI

緒言

池や湖沼で時折発生することのあるアオコの中には有毒物質を生産するものがあり、過去より被害例が多数報告されている^{1,2)}。最近では、2014年にアメリカ合衆国オハイオ州トレドのエリー湖で、アオコの異常発生により水道水が飲用禁止となった事例がある等、世界各地でアオコやその有毒物質について問題となっている。アオコが生産する有毒物質のうち、代表的なものの一つとして、ミクロシスチン類があるが、ミクロシスチンの種類により毒性が異なるため、毒性評価のためには各成分の個別定量を行うことが望ましい。

本調査では、国立環境研究所とのII型共同研究の一環として、アオコが生産する毒素のうち、ミクロシスチン類の測定法の検討を行った。また、この方法を用いて溜池等のミクロシスチン類濃度を調査し、継続してアオコが観察された溜池については、生産されるミクロシスチンの種類と濃度の季節変動を調査した。

方法

1.対象物質

ミクロシスチン -FR,LR,7dmLR,RR,WR,YR各成分

2.試薬

ミクロシスチン -FR,LR,7dmLR,RR,WR,YR及びそれぞれの¹⁵Nラベル化体は、国立研究開発法人国立環境研究所から提供を受けた。メタノール、アセトニトリルはLC/MS用、ギ酸及びギ酸アンモニウムはHPLC用、酢酸は試薬特級、以上和光純薬工業社製を用いた。また、固相抽出用カートリッジはWaters社製OASIS HLB 3cc(60mg)を用いた。超純水は小松電子製うるぴゅあKE-0147Aから採取した。

3.装置

UPLCはWaters社製H-Class、質量分析計はWaters社製Xevo-TQを用いた。

4.測定条件

1)UPLCの条件

カラム:Sigma-Aldrich社製SUPELCO Ascentis Express C18 2.7µm 10cm×2.1mm

オープン温度:50℃

流速:0.3mL/min

注入量:5µL

移動相の組成:表1に示す

2)質量分析計の条件

イオン化方式:ESI Positive

キャピラリー電圧:2.00kV

イオンソース温度:150℃

脱溶媒ガス温度:450℃

コーンガス流量:50L/h

脱溶媒ガス流量:1000L/h

コリジョンガス流量:0.15mL/min

表1 UPLC 移動相の組成

時間[min]	移動相A [%]	移動相B [%]	curve
initial	70	30	
0.5	52	48	11
3.6	47	53	11
8.0	37	63	11
9.7	25	75	11
11.0	15	85	11
13.0	70	30	11
15.0	70	30	1

移動相A:10mM ギ酸アンモニウム+0.1% ギ酸

移動相B:メタノール

表2 各物質のリテンションタイム及び質量分析計の測定条件

物質名	リテンション タイム[min]	測定イオン		コーン電圧[V]	コリジョン エネルギー[V]
		プリカーサ イオン[m/z]	プロダクト イオン[m/z]		
マイクロシスチン - FR	7.11	515.3	135.2	18	12
マイクロシスチン - LR	6.36	498.3	135.2	18	12
マイクロシスチン - 7dmLR	7.59	491.3	135.2	18	12
マイクロシスチン - RR	3.68	520.0	135.2	36	28
マイクロシスチン - WR	6.85	534.8	135.2	18	12
マイクロシスチン - YR	5.15	523.4	135.2	18	12
¹⁵ N - マイクロシスチン - FR	7.11	520.3	135.2	18	12
¹⁵ N - マイクロシスチン - LR	6.36	503.3	135.2	18	12
¹⁵ N - マイクロシスチン - 7dmLR	7.59	496.3	135.2	18	12
¹⁵ N - マイクロシスチン - RR	3.68	526.3	135.2	36	28
¹⁵ N - マイクロシスチン - WR	6.85	540.3	135.2	18	12
¹⁵ N - マイクロシスチン - YR	5.15	528.3	135.2	18	12

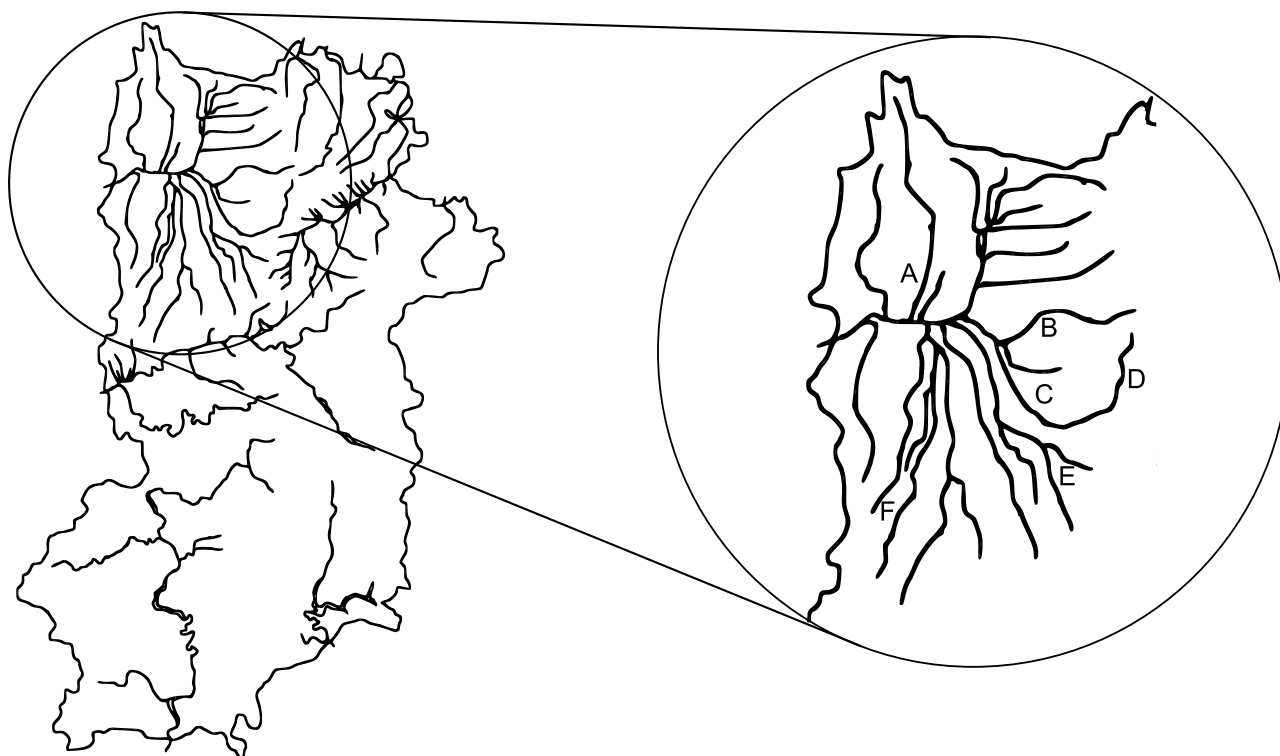


図1 採水地点の概略

LM Resolution 1:2.8
 HM Resolution 1:15.0
 LM Resolution 2:2.8
 HM Resolution 2:14.9

コーン電圧・コリジョンエネルギー:
 表2に示す.

3) 各物質のリテンションタイムと定量イオン
 表2に示す.

4)各物質の定量下限値

各物質の定量下限値は、環境省総合政策局環境保健部環境安全課より示された平成 20 年度環境省化学物質環境実態調査の手引きを参考に行った。試料の濃度は、0.1 ~ 0.4ng/mLとし、繰り返し回数 7 回で行った。

5.試料の前処理

試料の前処理は、環境省環境管理局水環境部企画課:要調査項目等調査マニュアル⁶⁾を基本に、以下の通り行った。又、測定精度を高めるため、佐野らにより開発された⁷⁾ ¹⁵N 標識マイクロシスチン類をサロゲートとして用いた。

試料水適量 (2~100mL)に酢酸濃度 5%となるよう添加し、0.5µg/mLの ¹⁵N ラベル化マイクロシスチン類を 20µL 添加後、超音波を 20 分照射した。試料水が少ない場合は、超純水で 50mL 又は 100mL に希釈して、この操作を行った。超音波照射後、遠沈管に移し、2300rpm で 10 分間遠心分離操作を行った。上澄みを取り出し、残渣にメ

タノールを 10 ~ 15mL 加えて同様に超音波を照射後、再び遠心分離を行い、上澄み液を合わせた。これをメタノール 10mL 及び超純水 20mL でコンディショニングした固相抽出用カートリッジに毎分 10mL の速度で通水した。通水後 20%メタノール 3mL で固相抽出用カートリッジを洗浄し、60%アセトニトリル 1mL でマイクロシスチン類を溶出、超純水 1mL を通液した。アセトニトリル溶液と超純水を合わせて孔径 0.2µm のメンブレンフィルターで濾過し、LC/MS/MSで測定した。

6.環境試料の測定

環境試料として、奈良県内大和川流域の溜池等の表層水を採取した。試料水は予めメタノールで洗浄した 200mL メジューム瓶に採取した。採水器具はステンレス製を用いた。また、調査によりアオコが継続して発生する可能性の高い溜池について、継続調査を行った。採水地点の概略図を図 1 に示す。

結 果

各物質の装置検出限界を表 3 に示す。物質により感度は異なったが、IQL は概ね 0.12 ~ 0.47ng/mLとなった。既報⁸⁾と比較して大きく感度が向上しているが、測定機器の変更及び測定条件の最適化のためと考えられる。測定イオンに関しては、既報ではプリカーサイオンはマイクロシスチン -RR については二価イオン、それ以外の物質は一価のイオンを測定していたが、今回使用した機種では対象とした全ての物質で二価イオンの強度が高かったため、二価イオンで測定を行った。

奈良県内大和川流域の溜池等の測定結果を表 4 に示す。調査は 2013 年の夏から秋にかけて行い、

表3 各物質の検出下限値・定量下限値

	IDL [ng/mL]	IQL [ng/mL]
マイクロシスチン-FR	0.071	0.18
マイクロシスチン-LR	0.050	0.13
マイクロシスチン-7dmLR	0.18	0.46
マイクロシスチン-RR	0.047	0.12
マイクロシスチン-WR	0.19	0.48
マイクロシスチン-YR	0.066	0.17

※IDL…装置検出下限値

IQL…装置定量下限値

表4 各地点のアオコの発生とマイクロシスチン類濃度

採水地点	A	B	C	D	E	F
採水日	Jul.31, 2013	Oct.10, 2013	Oct.10, 2013	Jul.31, 2013	Jul.31, 2013	Jul.31, 2013
アオコの有無	有り	有り	有り	有り	無し	無し
マイクロシスチン - FR	12	0.07	1.2	0.28	<0.01	0.01
マイクロシスチン - LR	20	0.94	10	4.9	0.01	0.13
マイクロシスチン - 7dmLR	0.73	0.64	3.4	0.63	<0.01	0.05
マイクロシスチン - RR	44	2.1	17	7.9	<0.01	0.38
マイクロシスチン - WR	5.8	0.06	1.5	0.21	0.01	0.01
マイクロシスチン - YR	2.7	0.29	1.0	2.1	<0.01	0.02

※ マイクロシスチン類濃度の単位[ng/mL]

アオコの発生を確認した地点や過去に発生が見られた地点、それらの地点の近くにある溜池で採水を行った。アオコが見られた地点 A ~ D ではマイクロシスチン類各成分を検出した。検出した各成分については、マイクロシスチン -RR の濃度が最も高く、次いで LR の濃度が高かった。他に検出した成分については、マイクロシスチン -LR よりメチル基の少ない 7dmLR, マイクロシスチン -YR

を検出しているが、A からは国内では報告例の少ないマイクロシスチン FR や WR を高い濃度で検出した。他の地点でも検出はしているが、濃度や割合は低かった。アオコが見られなかった地点については、E ではマイクロシスチン類はほとんど検出されなかった。一方 F では低濃度ながら各成分が検出された。この地点では調査時にはアオコは見られなかったが、昨年度はアオコの発生を確認

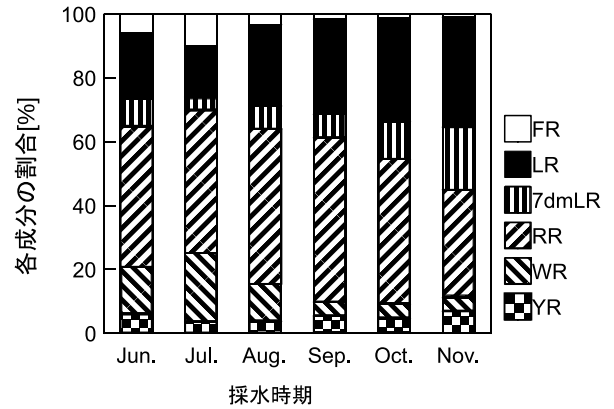
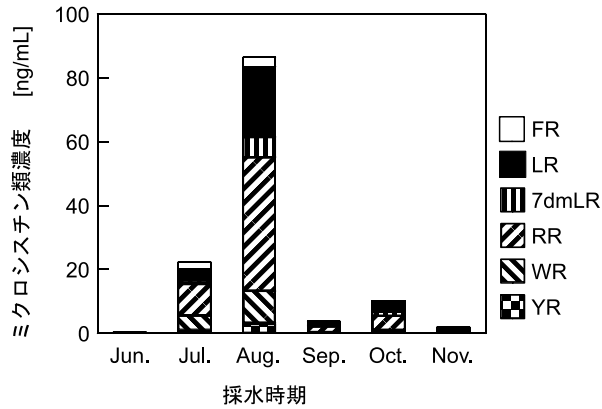


図2 地点 A の採水時期とマイクロシスチン類濃度

図5 地点Aのマイクロシスチン類各成分割合の変化

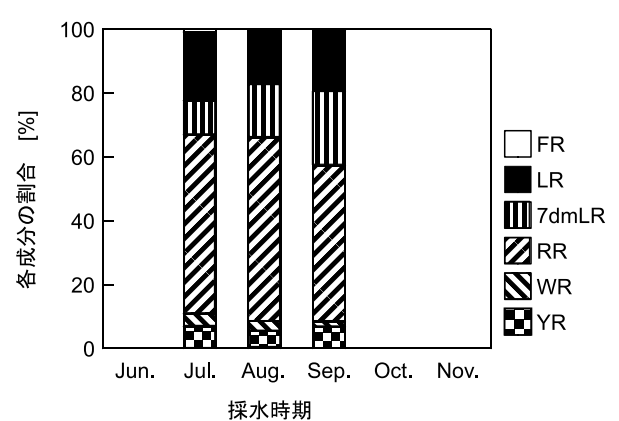
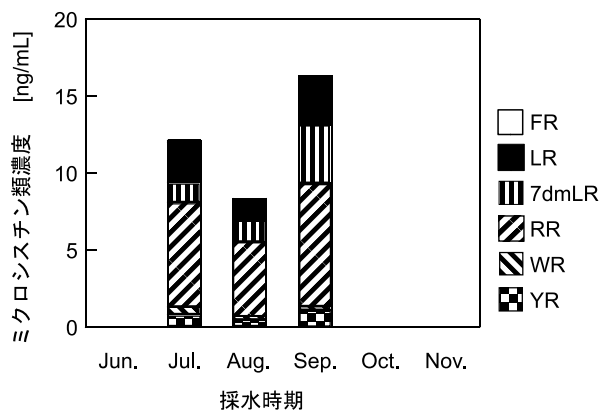


図3 地点 B の採水時期とマイクロシスチン類濃度

図6 地点Bのマイクロシスチン類各成分割合の変化

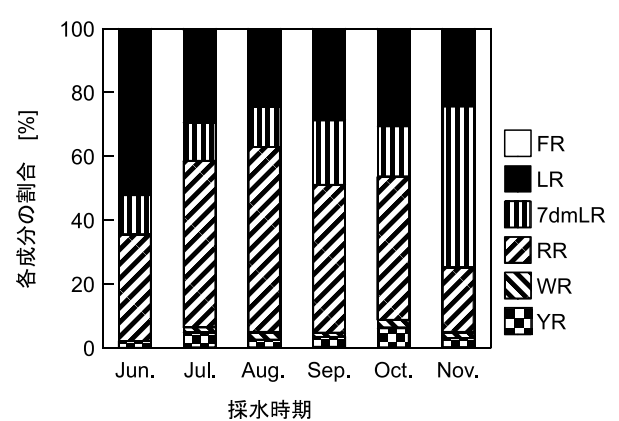
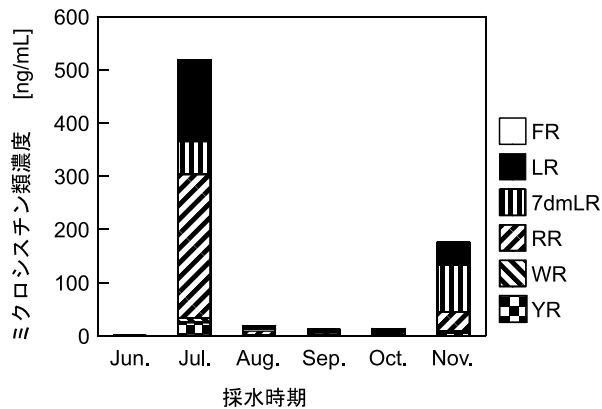


図4 地点 C の採水時期とマイクロシスチン類濃度

図7 地点Cのマイクロシスチン類各成分割合の変化

している等のことから、アオコの発生する可能性がある地点であり、調査日より前に発生していたアオコが生産したものと思われる。

続いて、2013年度にアオコの発生を複数回確認出来た溜池 A～C について、採水時期によるマイクロシスチン類の経時変化を調査した。調査期間は2014年のアオコが発生する時期である6月から11月の期間であるが、溜池 B については5月末まで水を抜いていたため6月はアオコは発生しておらず、9月末に水を抜いていたため、調査期間は7月から9月となった。溜池 A～C のマイクロシスチン類濃度の採水時期による変動を図2から4に、測定したマイクロシスチン類各成分の割合を図5から7に示す。図よりマイクロシスチン類濃度は採水時期により変動し、6成分の合計値で溜池 A では最大 86ng/mL、同様に溜池 B では 16ng/mL、溜池 C では 519ng/mL を検出した。溜池 B ではマイクロシスチン類濃度の変動が小さいが、溜池 A や C で見られたアオコの大量発生が見られなかったためと思われる。マイクロシスチン類の各成分については、溜池 A ではマイクロシスチン RR が主であったが、6月と7月には FR の割合が 5.9%、9.9% と高く、WR についてもそれぞれ 14.7%、21.5% と高い傾向が見られた。一方 LR の割合は7月以降 25% を超え、7dmLR についても10月からその割合が増加して 11.8% となり、11月には 19.6% となった。一方 FR や WR の割合は減少した。溜池 B では調査期間が短かったため、採水時期による変動は小さかったが、全期間を通して RR が主成分で、溜池 A で見られた FR については 1% 未満、WR についても最大 4% と低い割合であった。また、7dmLR の割合は期間中徐々に増加し、9月には 23.3% となった。溜池 C については、6月はアオコは見られずマイクロシスチン類濃度も低かったが、7月には大量にアオコが発生したため、濃度が大きく上昇した。こちらの溜池もマイクロシスチン-RR の割合は7月及び8月は 50% を超えていたが、9月と10月は 45% 近くに減少し、11月は 20% 程度に低下した。マイクロシスチン-LR の割合は、6月を除いて 24～30% 程度であった。溜池 A で特徴的であった FR については、期間を通じて 1% 未満、WR についても、最大 2.6% と低い割合であった。また、7dmLR については、9月頃からその比率が増加し、

11月には 50% となった。

考 察

マイクロシスチン類の LC/MS/MS での測定では、プリカーサイオンの選択に、装置の機種依存性がある。このことについては、当センターでも機種変更したために、既報と条件が異なったが、共同研究者間でも使用機器の違いにより一価のイオンを用いる機関と二価のイオンを用いる機関が見られた。

マイクロシスチン類各成分の濃度については、マイクロシスチン-RR が濃度・比率共に最も大きく、次いで LR であり、今回の調査では YR の濃度が高い事例は見つからなかった。また、マイクロシスチン-7dmLR については、秋になると調査した成分の中での比率が増大する傾向があった。一部の溜池については、他の地点では濃度が低いマイクロシスチン-FR と WR を検出し、その比率は6月から8月に高い傾向がみられた。今回の調査では、マイクロシスチン類の成分比が溜池により、また時期により異なることがわかった。このため、精度の高い毒性の判定には、いくつかの報告⁶⁻⁸⁾にあるようにサロゲートを用いた各成分の高精度な定量が有効である。

文 献

- 1) 彼谷邦光: 飲料水に忍び寄るシアノバクテリア, 1-12(2001)
- 2) 渡辺真利代, 原田健一, 藤木博太: アオコその出現と毒素, 56-61(1994)
- 3) 環境省環境管理局水環境部企画課: 要調査項目等調査マニュアル(H15.3), 164-172(2003)
- 4) Tomoharu Sano, Hiroo Takagi, et al: *Anal Bioanal Chem*, 399, 2511-2516(2011)
- 5) 荒堀康史, 兎本文昭: 奈良県保健環境研究センター年報, 47, 41-44(2012)
- 6) 荒堀康史, 榎原智也, 高木康人, 他: 第41回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集, 26-27(2014)
- 7) 佐野友春: 第41回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集, 28-29(2014)
- 8) 佐野友春, 田中義人, 飛石和夫, 他: 第23回環境化学討論会講演要旨集, 623-624(2014)

奈良県内大和川水系における直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩の実態調査

榎原智也・荒堀康史・高木康人

Survey on Linear Alkylbenzene Sulfonate in Yamatogawa River system in Nara prefecture

Tomoya KUWAHARA・Yasushi ARAHORI AND Yasuhito TAKAGI

緒言

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)は界面活性剤で、その用途の約8割が家庭で使用されている洗濯用洗剤となっている。平成24年度の奈良県内におけるLASの排出量はトルエン、キシレン、アルキルエーテル、エチルベンゼンに次ぎ第5位となっており、県内排出量の多い化学物質である。

また、LASの人や生態系に対する影響については、日常的なLAS洗剤の使用方法では人の健康へ悪影響を及ぼすことはないと判断されている。一方、水生生物に対する影響が懸念されており、平成25年3月環境省告示第30号によりLAS(アルキル基の炭素数がC10~14に限る)が水生生物の保全に係る環境基準に追加された。これに伴い、奈良県では今年度より環境基準点での測定を開始している。しかし、環境基準点のみでは流域全体の実態を把握しきれないと言いがたい。そこで今回は、県内都市部を流れる大和川水系でのLASの濃度レベルを把握するため、環境基準点を含む51地点について夏季および冬季の実態調査を実施したのでその結果を報告する。

方法

1. 試薬等

LASおよび内部標準物質(C8-LAS)は水質試験用、メタノール、アセトニトリルはLC/MS用を用いた(以上和光純薬工業株式会社製)。固相カートリッジはSep-Pak Plus PS-2(Waters製)を用いた。

2. 分析方法

LASの分析は環境庁告示第59号の付表12に準じ固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析(LC/MS/MS)法で行った。なお、大和川水系は本川のみ生物B類型(50 µg/L以下)に属しているが、今回はその他の河川についてもこの基準を適用した。定量下限値は0.2 µg/Lと

した。

1) 前処理方法

試料水500 mLにサロゲートを添加し、予めコンディショニングした固相カートリッジに毎分20 mLの速度で通水した。その後、固相カートリッジを窒素吹きつけにより乾燥させ、メタノール6 mLで溶出させた。溶出液を窒素吹きつけにより約0.1 mLまで濃縮させ、65%アセトニトリルで1 mLに定容し、検液とした。図1に分析フローを示す。

2) 装置及び測定条件

LC/MS/MSのLC部はAQUITY UPLC(Waters製)、MS部はXEVO TQ(Waters製)を用いた。LC/MS/MSの測定条件を表1に示す。

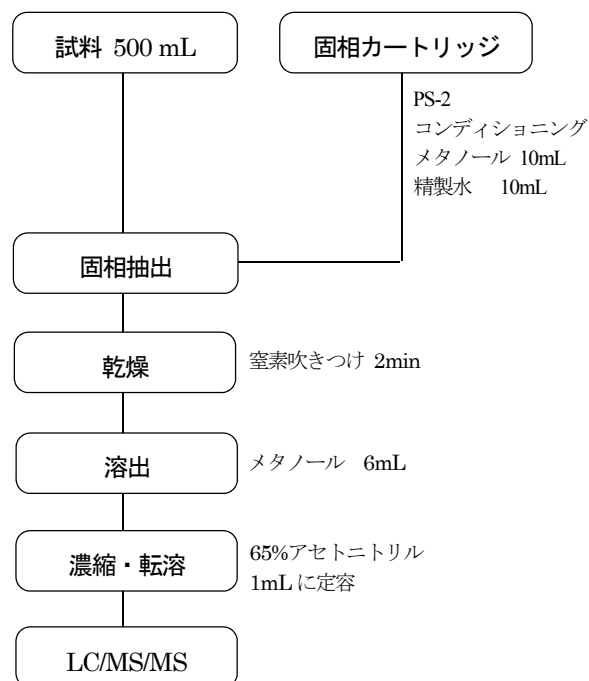


図1 前処理方法

表1 LC/MS/MS の測定条件

LC 部	AQUITY UPLC
カラム	AQUITY UPLC C18 (2.1×100mm, 1.7μm)
カラム温度	40℃
移動相	アセトニトリル:0.1%ギ酸・5mM ギ酸アンモニウム水溶液 =65:35
カラム流量	0.2mL/min
試料注入量	5μL
MS 部	XEVO TQ
イオン化法	ESI-Negative
デゾルバージョン 温度	350℃
ソース温度	100℃
モニターイオン (m/z)	C10-LAS: 297.14 > 182.95 C11-LAS: 311.20 > 182.96 C12-LAS: 325.14 > 182.94 C13-LAS: 339.20 > 182.95 C14-LAS: 353.27 > 183.00

3. 調査地点および調査期間

調査地点は奈良県公共用水域常時監視地点である大和川本川6地点、支川45地点の合計51地点で調査を実施した。調査期間は平成26年7月～8月(夏季)と平成26年12月～平成27年1月(冬季)に行った。

結果及び考察

調査の結果、夏季調査では44地点で検出されたが、ほとんどの地点で20μg/L以下の低濃度であった。冬季調査では51地点すべてで検出され、多くの地点で夏季に比べ冬季に濃度上昇が見られたが、これは水温の低下による生分解能の低下が要因と考えられる。また、比較的高濃度で検出した地点の多くは水量が乏しく、生活排水の影響を受けやすい都市部を流れる上流域や2次支川流末という傾向があり、1次支川流末では濃度が低下している地点がほとんどであった。これはLASが河川の流下に伴う希釈効果や生分解が要因で上流部や2次支川流末考えられる。

現在、水生生物の保全に係る環境基準値(類型生物B, 50μg/L)が設定されている初瀬取入口(大和川上流)及び藤井(大和川奈良県内最流末)の2地点では夏季、冬季ともに環境基準値超過は見られなかった。LAS検出地点のうち50μg/Lを超過した地点は夏季で2地点、冬季で6地点あった。いずれの地点も下水道普及率が低い地域を流れる河川や水量が乏しく生活排水の影響を受けやすい河川であった。

現時点で高濃度検出された地点は水生生物の保全に係る環境基準の類型指定はされていない。しかし、今後類型指定されることも十分予想されるため、経月変化調査等、継続的なデータ蓄積が必要であると考えられる。

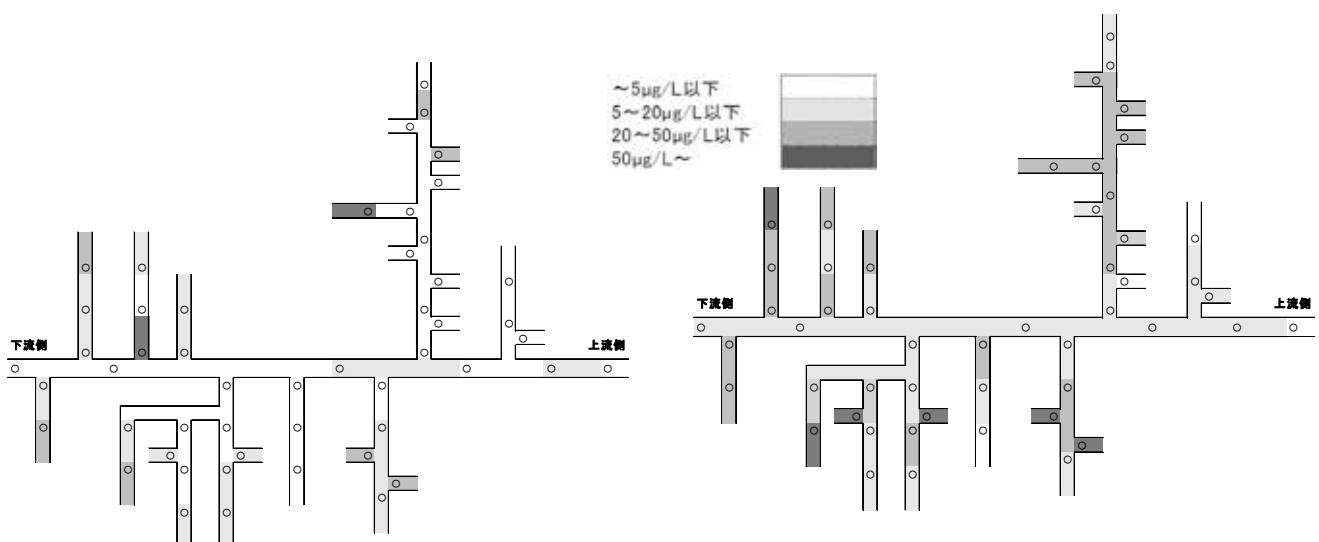


図2 大和川水系における夏季(左)と冬季(右)の調査結果