

奈良県における大気粉じん中形態別ヒ素測定法の確立及び実態調査

杉本恭利・志村優介・山本真緒・伊吹幸代

Examination of Arsenic Speciation Analysis in Atmospheric Dust and Monitoring in Nara Prefecture

SUGIMOTO Kiyotoshi・SHIMURA Yusuke・YAMAMOTO Mao・IBUKI Sachiyo

緒言

「ヒ素及びその化合物」は優先取組物質（23物質）の一つで、指針値が年平均値6 ng/m³と定められており（2010年10月第9次答申）、奈良県も常時監視を行っている。全国の一般環境局で指針値を超過している地点はないが（2016～2019年度）、月間値では多くの府県で6 ng/m³を超える値を観測している状況にある（図1）。奈良県においても、通常年平均値1～2 ng/m³のところ、月間値では6～12 ng/m³の高値を数年一度観測している。最近では2016年2、3月、2020年12月に高値を観測している（図2）。

ヒ素には単体のヒ素、無機ヒ素化合物、有機ヒ素化合物があり、それぞれのヒ素化合物には3価と5価のものが存在し、形態により毒性が異なる。一般に、有機ヒ素化合物よりも無機ヒ素化合物の方が、また5価よりも3価のヒ素化合物の方が毒性が強いとされている。従って、大気中ヒ素の毒性実態把握には、形態別の存在量を知ることが重要である。

自然界でのヒ素は土壤中に比較的ありふれた元素であり、風による粉じんの巻き上げや火山活動により大気中に放出される。人為的には、鉱物の精錬、石炭燃焼、廃棄物の燃焼により、3価の無機ヒ素化合物として大気中に放出するとされている。放出された3価の無機ヒ素化合物の一部は酸化され5価となり

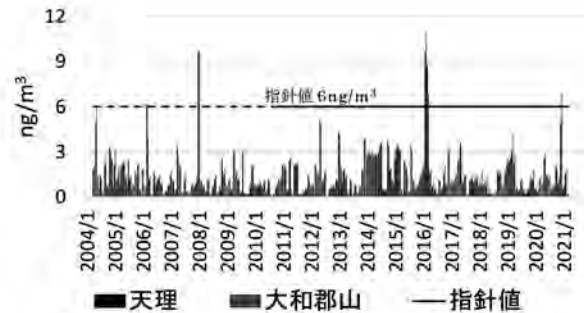


図2 奈良県の大気常時監視地点におけるヒ素の経年変化（天理、大和郡山）

大気中で共存しているとある¹⁾、これまで大気分野において、ヒ素の価数別測定はほとんど検討されておらず、濃度域や比率などは不明である。

今回、大気粉じん中の無機ヒ素の形態別測定法（三酸化二ヒ素：As(III)、五酸化二ヒ素：As(V)）の検討及び実サンプルの測定を行ったので報告する。

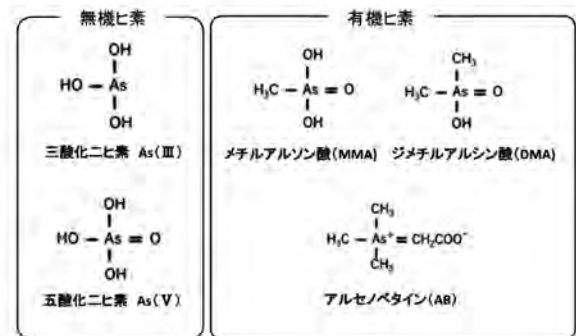


図3 代表的なヒ素化合物

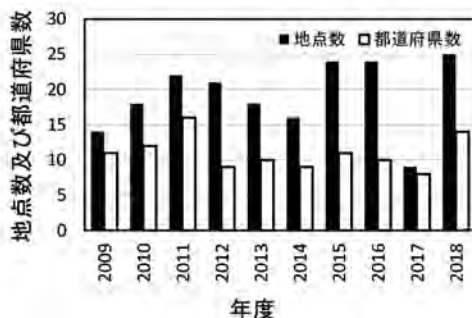


図1 全国一般局の月間値におけるヒ素濃度指針値超過件数の経年変化

方法

1. IC-ICP/MSによる測定法の検討

1)測定条件の検討

分離装置としてメトローム社製IC-930コンパクト、検出器としてAgilent社製 ICP/MS Agilent7900を用いて、測定法を検討した。

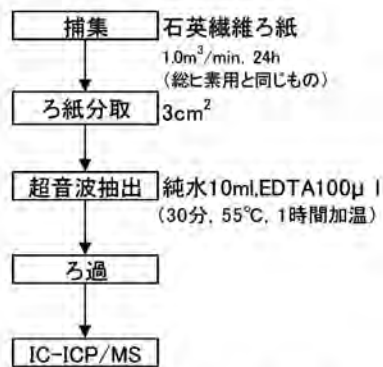


図4 価数別ヒ素の測定方法

各ヒ素化合物標準液を用いて対象ピークの同定、溶出時間の検討を行った後、IC分離条件を決定した。また、当該分離条件下で検量線を作成し、その直線性及び定量下限値の確認を行った。

2)EDTA添加による抽出率の検討

抽出に用いる純水にEDTAを添加することによる抽出率の変動を確認するため、同一試料にEDTA溶液(10 mM)を 0, 100, 500, 1000 µL 添加し、抽出及び測定を行った。

3)抽出条件の検討

最適な抽出条件を決定するために温度(室温, 40°C, 55°C)及び超音波照射30分後の加温時間(0時間, 1時間, 3時間)を変え、抽出率の変動割合を確認した。

4)試料中マトリックスの影響

実サンプルの抽出液に As(III), As(V)の標準液を各々 0.2, 0.5 ng/ml となるよう添加し、試料中マトリックスの影響を確認した。

5)測定作業中における安定性の確認

ヒ素化合物は、その存在環境により価数変化を起こす可能性があることから、抽出溶液の安定性を確認するために、測定2日前に抽出したもの(冷蔵保存, 約5°C)と、当日に抽出したものを比較した。また、捕集したろ紙サンプルの安定性を確認するために、同一ろ紙サンプルを捕集月及び3ヶ月後に測定した(冷蔵保存, 約5°C)。

2. 奈良県の大気粉じん中形態別ヒ素の実態調査

天理市, 大和郡山市, 橿原市の県内3地点にて、2021年4月～2022年3月に月1回の調査を行った。また、T-Asが高値となった2016年2, 3月, 2020年12月の3地点のサンプルについても、保存中のろ紙を用いて、形態別ヒ素濃度を再測定した。

捕集は、石英繊維製ろ紙(PALL社製2500QAT-UP)

を装着したハイボリウムサンプラ(紀本電子工業(株))を用い、流速1.0 m³/min, 24時間行った。保管は冷蔵保存(約5°C)とした。

形態別ヒ素測定用の検液は捕集したろ紙を3 cm²切り出し、純水10 ml (EDTA添加)にて30分間超音波抽出(55°C)1時間加温継続後、シリンジフィルタでろ過し作成した(図4)。総ヒ素(T-As)の測定は、有害大気汚染物質測定方法マニュアルに従い、ICP/MS法にて行った。

結果と考察

1. IC-ICP/MSによる測定法の検討

1)測定条件の検討

無機ヒ素2種(As(III), As(V))及び有機ヒ素3種(メチルアルソン酸:MMA, ジメチルアルシン酸:DMA, アルセノバタイン:AsB)の5種の標準品を入手したが、文献²⁾によると、大気中に存在するヒ素の9割以上が無機ヒ素化合物であり、残りのわずかが有機ヒ素化合物であるとされている。そのため、無機ヒ素2種の分離を主眼に測定条件を決定した。主な測定条件を表1に、クロマトグラフを図5, 6に示す。

表1 装置及び主な測定条件

930 コンパクト IC Flex Oven/Deg(メトローム)	
溶離液	40m mol/L NH ₄ NO ₃
流速	0.2 mL/min
試料注入量	100 µL
カラム温度	30 °C
カラム	Metrosep Carb 2-100/2.0
Agilent 7900 ICP-MS	
測定質量数	m/z=75
取込み時間	8.5 分
セルガス	He

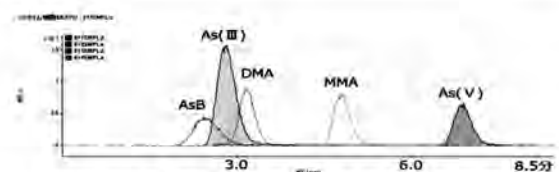


図5 ヒ素標準液(5種)のクロマトグラフ

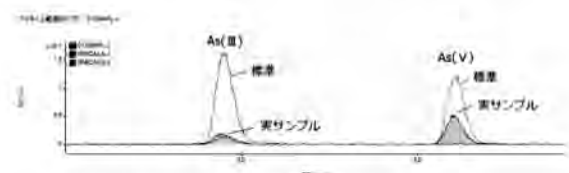


図6 実サンプルのクロマトグラフ

As(III) 及び As(V)の標準液 (0.2~10 ng/ml) を用いて検量線を作成したところ、 R^2 値 0.999 以上と良好な結果が得られた。また、0.2 ng/ml 標準液を 5 回繰り返し測定し、装置定量下限値を求めたところ、As(III) が 0.027 ng/ml、As(V)が 0.044 ng/ml であった。ここで試料採取条件を、捕集ろ紙面積 402 cm² (17.8 cm×22.6 cm)、捕集大気量 1440 m³ (1.0m³/min, 24h)、供試ろ紙面積 3 cm²、抽出液量 10 ml とすると検液の濃度(ng/ml)から大気 1m³ あたりの濃度(ng/m³)への換算係数は 0.93 となる。そのため、定量下限値は、As(III)が 0.025 ng/m³、As(V)が 0.041 ng/m³ と算出された。ヒ素及びその化合物の指針値は年平均 6 ng/m³ であることから、指針値の超過の有無を判定するのに十分な定量下限値が得られた。

2)前処理方法の検討

EDTA 添加結果を図 7 に示す。EDTA を添加したものは無添加のものに比べ抽出率*が上昇しており、回収率の向上に効果のあることが確認出来た。その効果は、添加量を変えても大きな差はなかった。(※抽出率：(As(III)+As(V))/T-As)

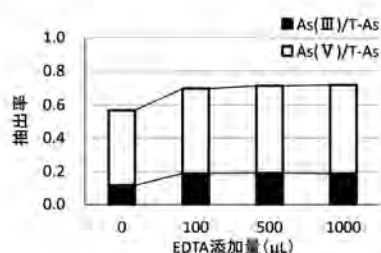


図 7 EDTA 添加量による抽出率

3)抽出条件の検討

超音波抽出時の温度及び加温時間と抽出率との関係を図 8 に示す。超音波照射時間は 30 分とした場合の最適な抽出条件は、超音波照射 55°C、1 時間加温とした判明した。

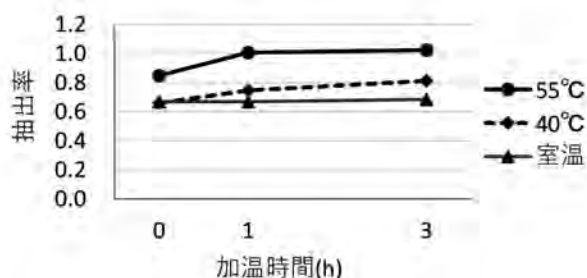


図 8 抽出温度及び時間による抽出率

4)試料中マトリックスの影響

実サンプルに標準添加した結果を表 2 に示す、As(III) が 97~106%、As(V)が 91%~107%と良好な結果が得られ、試料中マトリックスの影響はほぼないと考えられた。

表 2 実サンプルに標準添加した時の回収率

添加量	(%)						
	1	2	3	最小	最大	平均	
As(III)	0.2ppb	100	102	105	100	105	102
	0.5ppb	103	97	106	97	106	102
As(V)	0.2ppb	107	91	96	91	107	98
	0.5ppb	100	98	102	98	102	100

5)測定作業中における安定性の確認

抽出液の安定性の結果を表 3 に示す。2 日間の保存では、濃度変化は特に認められなかった。

捕集ろ紙の保存性の結果を表 4 に示す。3 ヶ月間の保存(冷蔵約 5°C)では濃度変化は概ね認められなかった。

表 3 抽出溶液の安定性

サンプル名	As(III)				As(V)			
	測定3日前に抽出	測定当日に抽出	比	差	測定3日前に抽出	測定当日に抽出	比	差
実検体①	0.142	0.153	1.08	0.011	0.738	0.808	1.10	0.070
実検体②	0.141	0.137	0.97	-0.004	0.647	0.656	1.01	0.009
実検体③	0.146	0.144	0.98	-0.002	0.803	0.824	1.03	0.022
実検体④	0.185	0.187	1.01	0.002	0.923	0.943	1.02	0.020

表 4 捕集ろ紙の保存性

サンプル名	As(III)				As(V)			
	採取直後に測定	3ヶ月後に測定	比	差	採取直後に測定	3ヶ月後に測定	比	差
実検体A	0.107	0.120	1.12	0.013	0.380	0.382	1.00	0.002
実検体B	0.054	0.070	1.30	0.016	0.193	0.212	1.10	0.018
実検体C	0.066	0.067	1.01	0.001	0.181	0.180	0.99	-0.002

2. 実態調査

図 5 のとおり、As(III)のピークは有機ヒ素 (AsB, DMA) のピークと完全には分離出来ていない。しかし、大気中に有機ヒ素は極僅かしか存在しないとされているため¹⁾²⁾、As(III)のピークとして定量を行い、ピーク形状より有機ヒ素の有無を判断し“+”、“-”の記号を附する事とした。

実態調査結果を図 9、表 5 に示す。As(III)と As(V)の和は 0.08~1.83 ng/m³、T-As は 0.07~3.32 ng/m³ で推移しており、3 地点ともほぼ同様な増減を示した。夏季と冬季では、冬季の方が高い傾向であった。

As(III)の平均は 0.22 ng/m³、As(V)の平均は 0.62 ng/m³

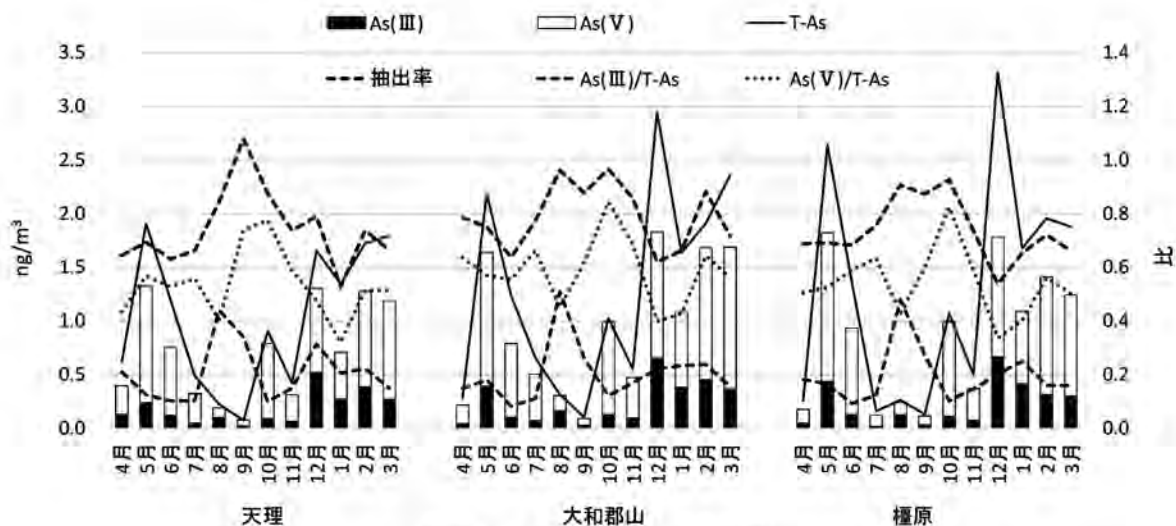


図9 実態調査結果（濃度及び比）

表5 実態調査結果

採取月	項目 地点\単位	As(Ⅲ) ng/m ³	有機ヒ素 痕跡有無	As(V) ng/m ³	As合計 ng/m ³	T-As ng/m ³	抽出率 比	As(Ⅲ)/As(V) 比	As(Ⅲ)/T-As 比	As(V)/T-As 比
4月	天理	0.13	-	0.27	0.40	0.62	0.64	0.48	0.21	0.43
	郡山	0.04	-	0.17	0.22	0.28	0.78	0.24	0.15	0.64
	橿原	0.05	-	0.13	0.18	0.26	0.69	0.36	0.18	0.51
5月	天理	0.24	-	1.08	1.32	1.91	0.69	0.22	0.12	0.57
	郡山	0.39	-	1.25	1.64	2.19	0.75	0.32	0.18	0.57
	橿原	0.44	-	1.38	1.82	2.64	0.69	0.32	0.17	0.52
6月	天理	0.12	-	0.63	0.76	1.20	0.63	0.19	0.10	0.53
	郡山	0.10	-	0.69	0.79	1.24	0.64	0.15	0.08	0.55
	橿原	0.13	-	0.81	0.93	1.37	0.68	0.16	0.09	0.59
7月	天理	0.05	+	0.27	0.32	0.49	0.66	0.19	0.10	0.56
	郡山	0.07	+	0.43	0.51	0.65	0.77	0.17	0.11	0.66
	橿原	0.02	+	0.10	0.12	0.16	0.76	0.19	0.12	0.63
8月	天理	0.10	+	0.09	0.19	0.22	0.84	1.09	0.44	0.40
	郡山	0.16	+	0.14	0.30	0.32	0.96	1.13	0.51	0.45
	橿原	0.13	+	0.11	0.24	0.26	0.91	1.12	0.48	0.43
9月	天理	0.03	+	0.05	0.08	0.07	1.08	0.46	0.34	0.74
	郡山	0.03	+	0.06	0.09	0.10	0.88	0.42	0.26	0.62
	橿原	0.04	+	0.08	0.11	0.13	0.87	0.46	0.27	0.60
10月	天理	0.09	+	0.70	0.79	0.90	0.87	0.13	0.10	0.77
	郡山	0.13	+	0.87	0.99	1.03	0.97	0.14	0.12	0.84
	橿原	0.11	+	0.88	0.99	1.07	0.93	0.12	0.10	0.82
11月	天理	0.06	-	0.25	0.31	0.42	0.74	0.25	0.15	0.59
	郡山	0.09	-	0.38	0.47	0.55	0.86	0.25	0.17	0.69
	橿原	0.07	-	0.30	0.37	0.50	0.74	0.25	0.15	0.59
12月	天理	0.52	-	0.79	1.31	1.65	0.79	0.66	0.31	0.48
	郡山	0.65	-	1.18	1.83	2.95	0.62	0.55	0.22	0.40
	橿原	0.67	-	1.11	1.78	3.32	0.54	0.60	0.20	0.34
1月	天理	0.28	-	0.43	0.71	1.34	0.53	0.64	0.21	0.32
	郡山	0.38	-	0.70	1.08	1.64	0.66	0.55	0.23	0.43
	橿原	0.42	-	0.67	1.09	1.68	0.65	0.62	0.25	0.40
2月	天理	0.38	-	0.89	1.27	1.72	0.74	0.43	0.22	0.51
	郡山	0.45	-	1.23	1.68	1.91	0.88	0.37	0.24	0.64
	橿原	0.31	-	1.09	1.41	1.95	0.72	0.29	0.16	0.56
3月	天理	0.27	-	0.92	1.19	1.79	0.66	0.29	0.15	0.51
	郡山	0.37	-	1.32	1.69	2.36	0.72	0.28	0.16	0.56
	橿原	0.30	-	0.94	1.24	1.88	0.66	0.32	0.16	0.50
	最大	0.67		1.38	1.83	3.32	0.97	0.66	0.31	0.84
	最小	0.02		0.05	0.08	0.07	0.53	0.12	0.08	0.32
	平均	0.22		0.62	0.84	1.19	0.75	0.32	0.16	0.55

(斜体字は集計から除く)

表6 高濃度日の測定結果

採取日	項目 地点\単位	As(III)	有機ヒ素	As(V)	As合計	T-As	抽出率 比	As(III)/As(V)	As(III)/T-As	As(V)/T-As
		ng/m ³	痕跡有無	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³		比	比	比
2016/2/1	天理	3.09	-	3.73	6.82	10.35	0.66	0.83	0.30	0.36
	郡山	1.49	-	4.17	5.66	10.90	0.52	0.36	0.14	0.38
	橿原	3.23	-	4.36	7.59	12.12	0.63	0.74	0.27	0.36
2016/3/8	天理	2.23	-	4.40	6.62	9.25	0.72	0.51	0.24	0.48
	郡山	1.41	-	3.07	4.48	6.85	0.65	0.46	0.21	0.45
	橿原	2.09	-	4.17	6.26	9.31	0.67	0.50	0.22	0.45
2020/12/3	天理	1.92	-	2.15	4.07	5.40	0.75	0.89	0.36	0.40
	郡山	3.19	-	2.61	5.79	6.90	0.84	1.22	0.46	0.38
	橿原	3.64	-	2.78	6.42	7.47	0.86	1.31	0.49	0.37

であった。比較的毒性が強いとされている As(III)は T-As の 2 割程度であった。As(III)/T-As 比は、平均 0.20 (0.08~0.51)、As(V)/T-As 比は、平均 0.55 (0.32~0.84)であった。

8、9月の As(III)/T-As 比が 0.3~0.5 で他の月より増加していたのは、T-As の値が小さいことに加えて、As(III)のピークに有機ヒ素のピークが含まれていたためと考えられた。有機ヒ素の痕跡は、7月~10月で確認されており、これは大気中の有機ヒ素が生物活性の高まる暖候期に増加するという報告と整合する²⁾。そのため、今回の結果は、有機ヒ素の痕跡をとらえたものと考えられた。8、9月を除いた時の As(III)/T-As 比は、平均 0.16 (0.08~0.31)であった。

実態調査における形態別ヒ素の抽出率は、平均 0.76 (0.53~1.08)であった。9月の天理の抽出率が 1 を超過していたのは、As(III)、As(V)、T-As の測定値が定量下限値付近であり、測定値自体の誤差の影響が現れたものと考えられた。9月の天理を除いた場合の抽出率は、平均 0.75 (0.53~0.97)であり、他の地点のヒ素抽出率と同程度であった。T-As の低いとき、抽出率は概ね 8 割以上で良好な結果であったが、6、12、1月など 6 割前後と抽出率が低い値にとどまる事例も存在した。抽出率の変動要因については、今後もデータを収集しつつ、その要因を解明する必要がある。

高濃度日の測定結果を表 6 に示す。2016 年 2、3 月の As(III)/T-As 比は、0.2 前後であるのに対し、2020 年 12 月の As(III)/T-As 比は、0.4 前後と大きくなってい

た。これは、ヒ素の排出源や気塊の経路などの違いが As(III)/T-As 比の違いとなって現れたものと推測されるが、この一例のみで結論を導くことは困難である。今後も継続してデータの蓄積を行い、実態を解明することが重要である。

まとめ

IC-ICP/MS 法によるヒ素の形態別測定法について検討を行い良好な結果が得られた。この方法を用いて、県内 3 地点において実態調査を行ったところ、一般に毒性が強いとされている As(III)の T-As に対する比率は、1~3 割と比較的小さい事が判明した。また、As(III)/T-As 比の異なる試料が得られたことから、As(III)/T-As 比により排出源等の推測を行える可能性を見出した。今後、データの蓄積を行い、その要因を明らかにしていきたい。

参考文献

- 1)化学物質の初期リスク評価書 ver1.0 No.130 砒素及びその無機化合物、独立行政法人 製品評価技術基盤機構・財団法人 化学物質評価研究機構(2008)
- 2)「大気中のヒ素化合物の存在状態とその挙動」田中茂・金子正秀・橋本芳一：日本化学会誌、No.4、637-642 (1984)

奈良県内のPM_{2.5}濃度上昇時の気象的要因

北岡洋平・志村優介・杉本恭利・伊吹幸代

Meteorological Conditions when PM_{2.5} Concentration Rises in Nara prefecture

KITAOKA Yohei・SHIMURA Yusuke・SUGIMOTO Kiyotoshi and IBUKI Sachiyo

緒言

PM_{2.5}質量濃度が上昇する際の気象条件について解析を行った。既報¹⁾の中で、大阪、東京でPM_{2.5}質量濃度が上昇した事例について、移動性高気圧に日本列島が覆われ、その後低気圧が接近するという気象的要因が影響を与えていることが示唆されている部分があり、それを参考に今回、奈良県におけるPM_{2.5}質量濃度の挙動と気象的要因の関係について調査したので報告する。

析した。後方流跡線解析については文献⁴⁾を参考に120時間遡り、基点到達高度は500,1000,1500 mとして計算を行った。

結果および考察

対象となる事例は9事例抽出された。また、PM_{2.5}質量濃度の変動により上昇事例及び非上昇事例の2つのグループに分類を行った結果を表1に示す。上昇事例3及び非上昇事例1を代表として記述する。

方法

1. 対象期間

2018年1～3月、2019年1～3月の計6ヶ月間の内、気象庁公表データより、晴天が2日以上続き雨天(降水量0.5 mL以上)となっている事例を対象とした。

2. 使用データ

天理局で採取し秤量から算出したPM_{2.5}質量濃度および環境省「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に則り測定したPbとZnの濃度、奈良県大気環境常時監視システムのPM_{2.5}質量濃度を使用した。気象庁より奈良地方气象台(奈良市)の風向風速と相対湿度を使用した。また、近隣の国設大阪大気測定所のPM_{2.5}成分自動測定機(ACSA-14)のデータより、PM_{2.5}質量濃度、元素状炭素(OBC)および硝酸イオン(NO₃⁻)のデータを使用した。また、環境省サイト²⁾より中国韓国の都市部のPM_{2.5}質量濃度を使用した。

3. 対象期間の分類

PM_{2.5}質量濃度が降水のある期間にかけて上昇し降水の終了に伴い下降しているものを「上昇」、そうではないものを「非上昇」とした。

4. 無機元素濃度比を用いた解析

天理局のサンプリングデータよりPb/Zn比を算出し文献³⁾を参考に越境汚染の指標とした。

5. 後方流跡線解析

気象庁の天気図の確認及びアメリカ海洋大気局プログラムHYSPLIT Trajectory Model³⁾による後方流跡線解

表1 事例と期間

期間	事例分類
2018/2/7～2/11	上昇事例1
2019/1/18～1/21	上昇事例2
2019/1/29～2/1	上昇事例3 ※上昇事例代表
2018/1/15～1/18	非上昇事例1 ※非上昇事例代表
2018/1/19～1/23	非上昇事例2
2018/2/20～2/26	非上昇事例3
2018/3/2～3/5	非上昇事例4
2018/3/14～3/17	非上昇事例5
2019/3/8～3/11	非上昇事例6

奈良県のデータを補完するため近隣の国設大阪のデータ使用可否について検討するため天理局及び国設大阪両方のPM_{2.5}質量濃度及び成分データが存在する2019/1/20～2/3(10時～翌9時までの平均値)を比較した。図1で示したとおり、PM_{2.5}質量濃度と既報¹⁾で濃度上昇の一因であるとして示唆された成分である硝酸イオンについて比較したところ、絶対量及び増加・減少の傾向が同様であると見受けられたため、ACSA-14の成分データを解析に用いることは支障ないと考えられた。

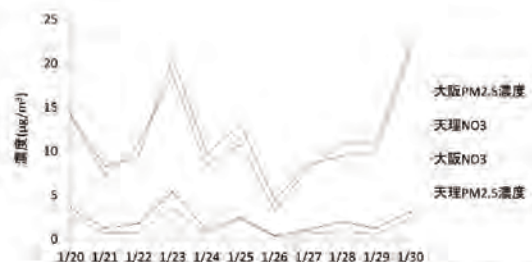


図1 天理局、国設大阪の硝酸イオン濃度

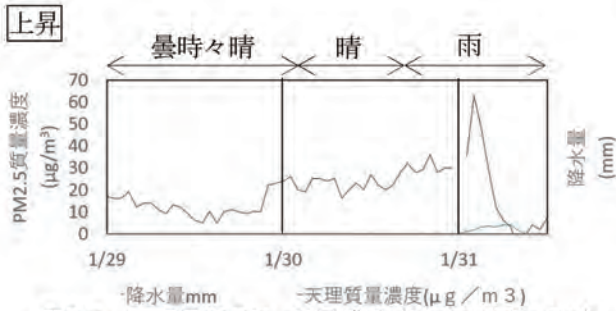


図2-a 天理局のPM_{2.5}質量濃度(2019/1/29~2/1)

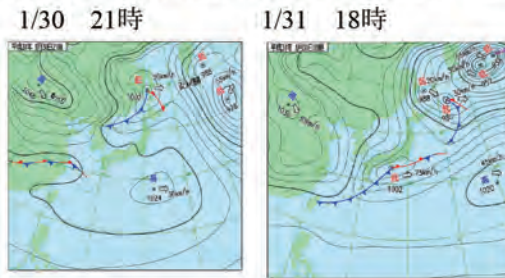


図2-b 天気図の推移(2019/1/29~2/1)

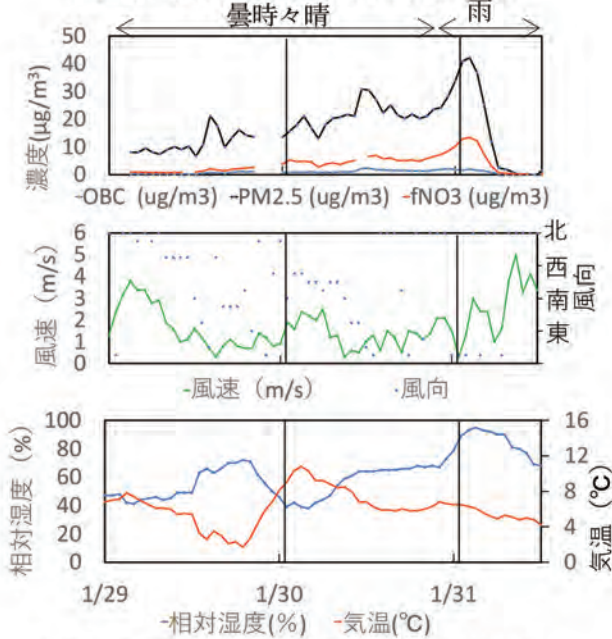


図2-c 国設大阪のPM_{2.5}質量濃度各成分濃度, 風向風速及び相対湿度気温(2019/1/29~2/1)

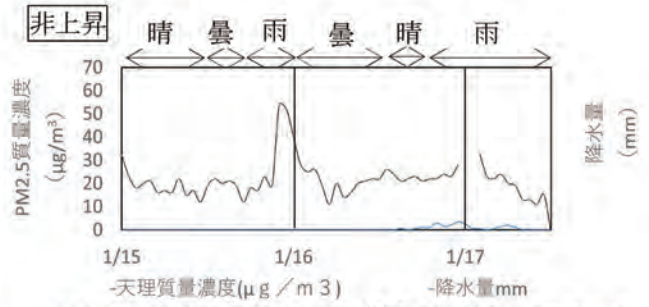


図3-a 天理局のPM_{2.5}質量濃度(2018/1/15~1/18)

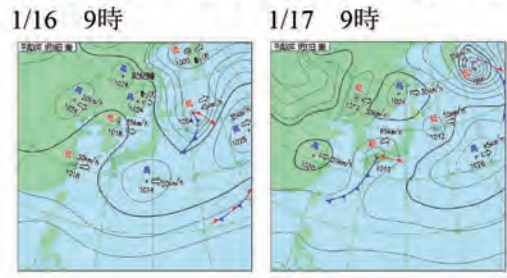


図3-b 天気図の推移(2018/1/15~1/18)

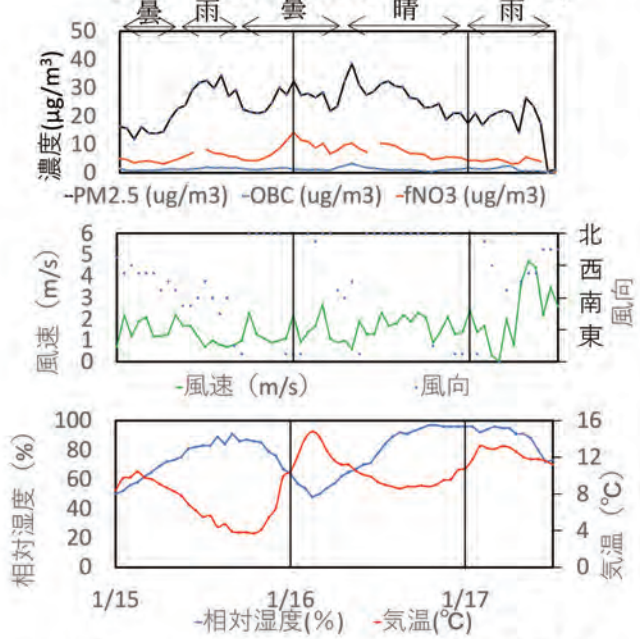


図3-c 国設大阪のPM_{2.5}質量濃度各成分濃度, 風向風速及び相対湿度気温(2018/1/15~1/18)

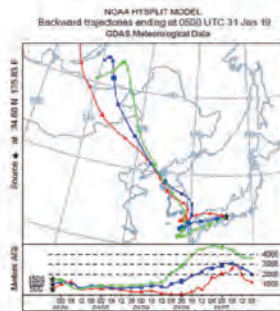


図2-d 後方流跡線
(天理局降水量最大時刻 2019/1/31 14:00 時点)

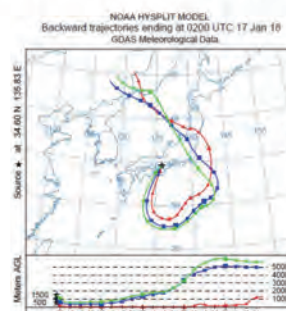


図3-d 後方流跡線
(天理局降水量最大時刻 2018/1/17 11:00 時点)

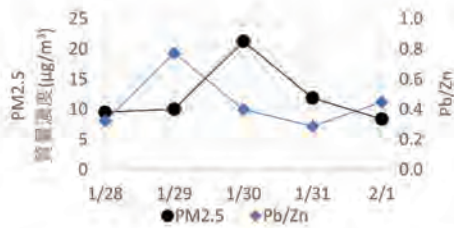


図 2-e 天理局 PM_{2.5}質量濃度と Pb/Zn 比率の関係 (2019/1/28～2/1)

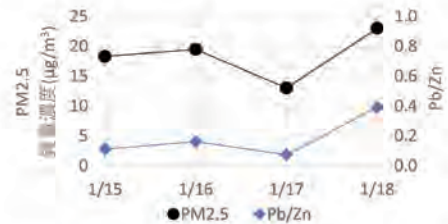


図 3-e 天理局 PM_{2.5}質量濃度と Pb/Zn 比率の関係 (2018/1/15～1/18)

図 2-a～e は上昇事例の図表を、図 3-a～e は非上昇事例の図表を示している。

・上昇事例

図 2-a の晴から雨天に変化する 1/30 21 時前後の天気図を確認したところ図 2-b のとおり移動性高気圧が来た後、低気圧の接近があった。天理局と国設大阪の PM_{2.5} 質量濃度の経時変化は同様であった。図 2-c より、PM_{2.5} 質量濃度増加とともに硝酸イオンも増加しており、低気圧が接近する 1/30 21 時前後の相対湿度の上昇、風向風速の変化があるまで PM_{2.5} 質量濃度が高止まりしていた。局所的汚染であるか越境移流による広域汚染であるかの確認のため図 2-d の通り後方流跡線を描き、Pb/Zn 比を確認した。図 2-e のとおり Pb/Zn 比は 1/29 に 0.8 まで上昇しており文献⁵⁻⁶⁾より越境汚染があった場合 Pb/Zn 比が 0.5～0.6 に上昇するとあり、かつ、1/28 に気塊が通過していたとされる中国国内の PM_{2.5} 質量濃度は 100 µg/m³ を超過するほど高濃度²⁾であり、局地的な上昇ではなく越境汚染の可能性が示唆された。

・非上昇事例

図 3-a について 1/15 22 時前後のピークについては、県内他地点のデータを確認したところ同様のピークが確認されなかった。図 3-c の国設大阪にも存在しておらず局所の上昇であると考えられる。1/16 23 時から 1/17 0 時にかけて晴から雨天に変化する際の天気図を確認したところ図 3-b のとおり移動性高気圧が来た後、低気圧の通過があったが、図 3-c のとおり低気圧通過中・後の相対湿度の上昇、風向風速の変化は見られるものの PM_{2.5} 質量濃度及び成分濃度は下降している。局所的汚染であるか越境汚染であるかの確認のため図 3-d のとおり後方流跡線を描き、図 3-e のとおり Pb/Zn 比を確認した。後方流跡線は一旦太平洋側を経由して流入していることが示され、Pb/Zn 比は 1/15 の

時点で 0.1 と越境汚染がなかったことが示唆された。中国東部の都市部ではない地域から太平洋側を経由しての移流であるため運ばれる成分の絶対量が低いことに加え、二次生成物である硝酸塩生成の促進もされなかったことが、PM_{2.5} 質量濃度が上昇しなかった原因であると考えられる。

表 2 上昇事例と非上昇事例の比較

	上昇事例	非上昇事例
低気圧接近による硝酸イオンの上昇	上昇	非上昇
後方流跡線	迂回せず流入	迂回後流入
Pb/Zn 比	0.8	0.1
流入元	大陸側都市部	大陸側非都市部

表 2 の通り、上昇事例と非上昇事例を比較した。既報⁷⁾で記述のあるとおり、硝酸塩の濃度上昇が PM_{2.5} 質量濃度の上昇に寄与していると考えられる。また、上昇事例の気塊がほぼ直接流入しているのに対し、非上昇事例では太平洋側を経由・迂回しての流入となっており、Pb/Zn 比の値から上昇事例は越境汚染が示唆され非上昇事例では示唆されなかった。流入元の大陸側についても上昇事例では、100 µg/m³ を超過するほど高濃度の都市部からの流入であり、非上昇事例では非都市部からの流入であった。以上より、大陸側都市部から PM_{2.5} 質量濃度が高濃度、つまり成分も高濃度の気塊が直接流入することで、奈良県内に到達した際に湿度が高い状態であれば、大気中の化学変化で硝酸塩の生成が促進され、PM_{2.5} 質量濃度の上昇が引き起こされると考えられる。

まとめ

本検討では上昇事例、非上昇事例を比較することで、大陸側の PM_{2.5} 質量濃度が高濃度²⁾でかつ、高気圧の等圧線が縦になっている気圧配置であれば気塊が太平洋側を迂回せずに流入しやすくなり、上昇事例となると推察された。今後は大陸がどの程度濃度があれ

ば、上昇事例につながるのかを確認するため、調査の範囲を他期間にも拡大したいと考えている。

参考文献

- 1) 吉田実希,杉本恭利,平野真弘,他:第61回大気環境学会年会講演要旨集, O-C-010 (2020)
- 2) 環境省「PM2.5モニタリングデータ(海外)」
<http://www2.env.go.jp/pm25monitoring/index.html>
2021年12月1日閲覧
- 3) 米持 真一, 陈 炫, 繆 萍萍,他:大気環境学会誌,48(3),140-144(2013)
- 4) Naoki Kaneyasu, Shigeyuki Ishidoya, Yukio Terao, et al:*ACS Earth Space Chem*,4,297–304(2020)
- 5) Draxler, R. R. and Rolph, G. D.: HYSPLIT Model. *NOAA Air Resources Laboratory* (2011)
- 6) 浅野勝佳,菊谷有希,浦西克維:奈良県景観・環境総合センター研究報告,1,17-21(2013)

奈良県における大気中のSO₂,NO₂の簡易測定法でのモニタリング結果(2011~2020年度)および濃度換算方法の見直しについて

山本真緒・伊吹幸代

Monitoring Results of SO₂ and NO₂ in the Air in Nara Prefecture using a Simple Measurement Method (FY2011-2020)

YAMAMOTO Mao and IBUKI Sachiyo

緒言

奈良県では、大気汚染常時監視測定局にて、1970年代より大気中の二酸化硫黄および窒素酸化物濃度を監視している。さらに補完的な観測として、1984年からトリエタノールアミン円筒ろ紙法 (TEA法) も採用して、二酸化硫黄 (SO₂) および二酸化窒素 (NO₂) 濃度を測定し¹⁾³⁾、直近では浅野ら³⁾が1996~2010年度のNO₂結果をまとめている。TEA法は、サンプリングおよび測定等の面から簡易な方法であり、測定局の未設置場所においては、10日から40日間程度の長期曝露にて有効であるとされている⁴⁾。しかし、この結果は相対濃度測定法であるため、絶対濃度に換算する場合、自動測定機による測定値との比較を行い、単位換算式にて換算しなければならない。現在、当県では、松本と溝口⁴⁾により、1985年度に奈良県内7地点で自動測定機とTEA法の同時観測した結果から温度補正(NO₂のみ)したのち、算出した単位換算式を用いて絶対濃度に補正を行っている。しかし、式が導かれてから、50年近くが経つにあたり、近年のTEAデータの経年変動を把握した後、TEA法と自動測定機値における相違確認を行い、新しい濃度換算方法の検討を行ったので報告する。

調査方法

1. TEA法のサンプリングおよび測定方法

サンプリングには、窒素酸化物を捕集するために、トリエタノールアミン (TEA) 30%溶液に含浸させた円筒ろ紙を捕集材として使用し、おおむね1ヶ月程度の長期曝露により、ろ紙中に吸着させる方法 (TEA法) を用いた。前処理には、1ヶ月屋外で曝露させた捕集後の円筒濾紙を200 mLの超純水で40°C、30分間超音波抽出を行い、0.45 μmのADVANTEC製DISMIC-25HPフィルターにてろ過後、測定試料とした。測定には、Thermo Fisher Scientific (株) 製Dionex ICS-1100 を用い定量した。定量には、TEA濾紙100 cm²、曝露日数1日当たりの質量に換算した μg/day/100 cm²の単位で表し、二酸化窒素濃度 (TEA) とした。

2. 調査地点

TEA調査地点は、県保健研究センター (以下、桜井局:桜井市粟殿, 2013~)、一般環境大気測定天理局 (以下、天理局:天理市丹波市, 2012~)、自動車排ガス測定橿原局 (以下、橿原局:橿原市八木町, 2005~)の3地点で行った。また、自動測定機によるSO₂, NO₂, 気象条件(気温, 湿度, 風速)の測定値は、付随する測定局(桜井局は、一般環境大気測定桜井局)の値を用いた。

結果 及び 考察

1. 県内の自動測定機におけるNO₂とSO₂の変遷と近年のTEAデータとの比較検証(2011~2020年度)

初めに、県内の大気中のSO₂濃度およびNO₂濃度の経年変動を見るために、天理局での月平均値および年平均値について、測定値を取得出来た1978年度より図1に示した。

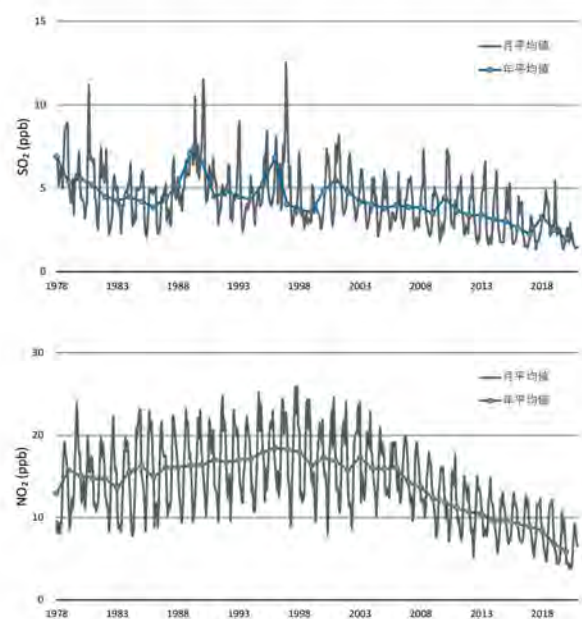


図1 天理局での自動測定機データ経年変動 (上: SO₂ 下: NO₂)

これより、近年SO₂は2010年頃、NO₂は2005年頃より年平均値において、減少傾向を示した。また季節的には、SO₂は5～8月に、NO₂は10月～2月に掛けて濃度のピークがあり、NO₂に比べてSO₂の方が、最高月間値で年度毎にばらつきが見られた。

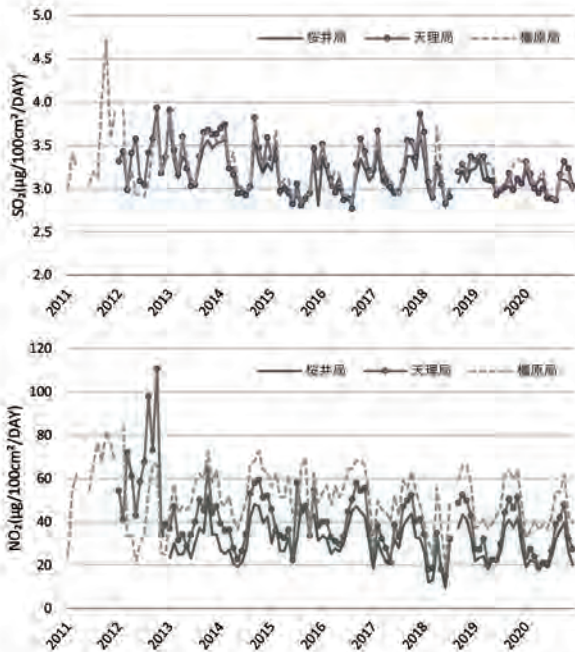


図2 TEA法での測定値(上:SO₂,下:NO₂)

表1 TEA法による5カ年平均値の推移

		SO ₂		NO ₂		
		2011-15	2015-20	2006-11	2011-15	2015-20
一般環境	桜井局	3.2	3.1		33	29
	天理局	3.3	3.1		46	35
	奈良市			61*		
自動車排ガス	橿原局	3.3	3.2	66*	54	49

*文献値

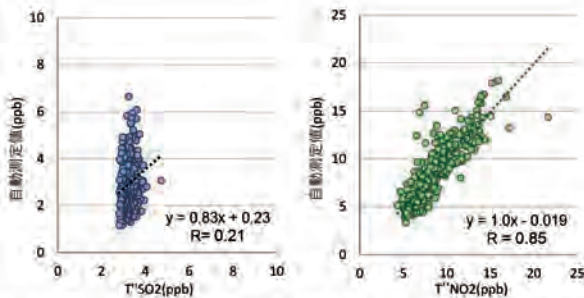


図3 TEA法の現行補正值と自動測定値との相関(左:SO₂【N=313】、右:NO₂【N=318】)

次に近年におけるTEA法での測定値の変動を図2に示した。また、5カ年平均値の推移を表1に記した。図2より経年では自動測定機ほどではないが微減している様に見える。また、SO₂の濃度範囲は近年小さくなっていた。地点別にみると、SO₂の濃度差は見られなかったが、NO₂は自動車の影響を受ける橿原局のみ他の2地点と比べ、平均して10～15 µg/100 cm³/DAYの高い値を示した。表1より、SO₂は経年で微減しているように見えるが、濃度範囲が小さいこともあり、明言は出来ない。しかし、NO₂では、過去の測定⁹⁾での一般環境において唯一の奈良盆地内の測定地点である県保健環境研究センター(奈良市大森町)と比較すると、経年で減少している事が如実に見られた。また、橿原局でも測定開始時から減少する推移を見せた。

2. TEA法での現行補正測定値と自動測定値の比較

当県では、松本⁴⁾による回帰式を用いて、TEA法での測定値から絶対濃度(ppb)への換算を実施している。

SO₂は、

$$TEA''_{SO_2}(ppb) = 0.043 \times TEA_{SO_2} + 2.8$$

TEA_{SO2}: TEA法のSO₂測定値(µg/day/100cm³)

となり、NO₂は温度補正(20°C)を行った後、絶対濃度への換算を行っている。

$$TEA'_{NO_2} =$$

$$TEA_{NO_2} \times (0.051 \times 20 + 4.1) / (0.051 \times K + 4.1)$$

$$TEA''_{NO_2}(ppb) = 0.118 \times TEA'_{NO_2} + 3.3$$

TEA_{NO2}: TEA法のSO₂測定値(µg/day/100cm³)

K: 月間平均気温奈良気象台(°C)

TEA'_{NO2}: 温度補正後のNO₂測定値(µg/day/100cm³)

TEA法での現行補正測定値と併設した自動測定機(橿原、天理、桜井)の3地点との比較を行い、図3に示した。TEAおよび自動測定機の一つが欠測の場合は、評価はしていない。

SO₂は、松本⁴⁾解析時での相関はR=0.69であるのに対し、R=0.21と相関はなかった。低濃度域での相関性の悪さは、濃度域が1.0～7.0 ppb程度であることに対して、補正式の切片が2.8で補正することが起因していると考えられた。また、高濃度域(5.0 ppb～)においても再現できていない事が分かった。そのため、補正方法の見直しが不可欠である。

NO₂に関しては、松本⁴⁾解析時での相関はR=0.79であるのに対し、R=0.85と同様に極めて高い値を示した。これより、補正式は有効であると考えられるが、現在の測定値を用いた補正方法を次項より検討する。

3. 気象条件の影響検討

TEA法は、屋外に開放系で設置されており、気象の影響を受けやすいと考えられる。松本ら⁴⁾も、補正式を策定するにあたり、気象条件（気温、湿度、風速）を考慮している。そこで、松本ら⁴⁾と同様に、TEA法で採取している地点の併設している自動測定機における気温、湿度、風速のうち、気象条件による影響を調べる因子以外の2因子の条件を固定し、同一気象条件内のTEA法と自動測定機によるSO₂とNO₂濃度の測定値を抽出した。これらの測定値について、気象条件による影響を調べる因子の変化に対するサルフェーション率（SR : Sulfation rate）およびナイトレーション率（NR : Nitration rate）（TEA値/自動測定機値）の関係を調べた⁴⁾。SRは自動測定機による1 ppbかつ1日あたりの100 cm²に対するTEA法でのSO₂の吸着量、同様にNRは自動測定機による1 ppbかつ1日あたりの100 cm²に対するTEA法でのNO₂の吸着量である。

全サンプル数は316個で行い、同一気象条件は気温 5.0～20.0 °C、湿度 65～75 %、風速1.5～2.5 m/sとし、そのうち2因子を固定し、それぞれ図4のN数にて解析を行った。図4に個々の気象条件に対するSRおよびNRの関係性を示す。これよりSO₂、NO₂ともに気温影響のみで弱いながら相関が見られ、有意な影響があったとして、温度補正を気温T(°C)として次式で行った。

$$SR_T(\mu\text{g}/100\text{cm}^2/\text{DAY}/\text{ppb}) = 0.015T^2 - 0.66T + 9.2$$

$$NR_T(\mu\text{g}/100\text{cm}^2/\text{DAY}/\text{ppb}) = 0.051T - 4.1$$

補正の妥当性については、次項で検証を行う。

4. TEA法での新補正式策定およびTEA新測定値と自動測定値の比較

3. で補正した値を用いて、TEA法/自動測定機での補正式の検討を行った。図5にSO₂、NO₂における温度補正(20°C)後のTEA法新測定値と自動測定機との関係図を示す。これより回帰式が次式により求められた。

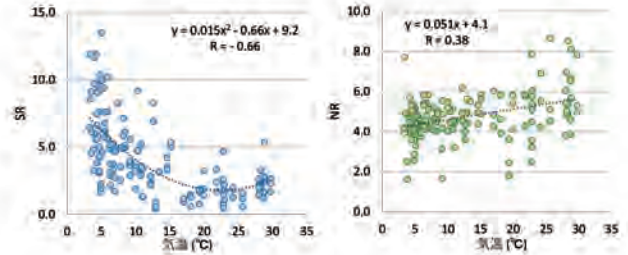
$$TEA''_{SO_2}(\text{ppb}) = 0.14 \times TEA'_{SO_2} + 2.0$$

$$TEA''_{NO_2}(\text{ppb}) = 0.14 \times TEA'_{NO_2} + 2.8$$

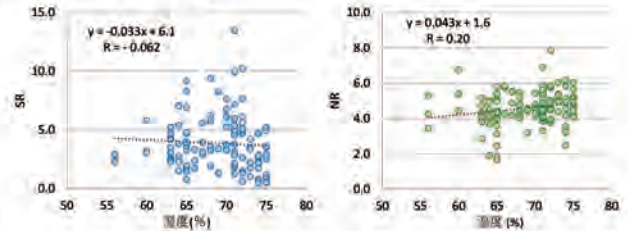
TEA'_{SO_2}, TEA'_{NO_2} : 温度補正後の測定値 (μg/day/100cm²)

以前からの回帰式での換算および上記の回帰式にて換算したTEA値 (ppb) と自動測定機値での比較を図6に示す。SO₂では、自動測定機値に対して、旧換算値ではR=0.21であったが、新換算値ではR=0.56と改善した。図6を見ても温度補正をかけることで、ピークの大小の再現性が上がってい

1) 気温影響 (N=150)



2) 湿度影響 (N=138)



3) 風速影響 (N=134)

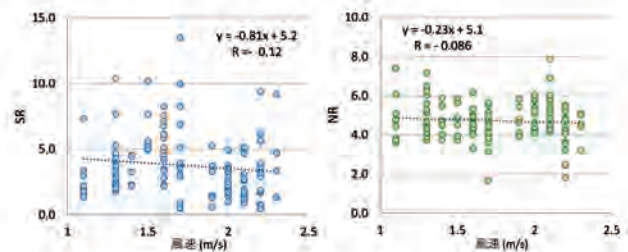


図4 気象条件（気温、湿度、風速）に対するSRおよびNRの関係性

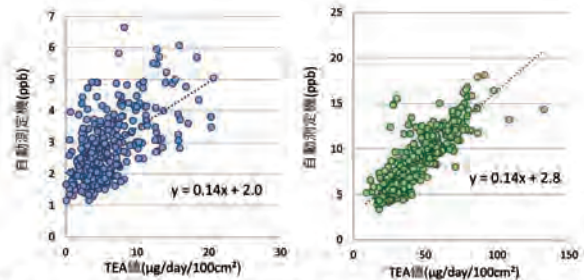
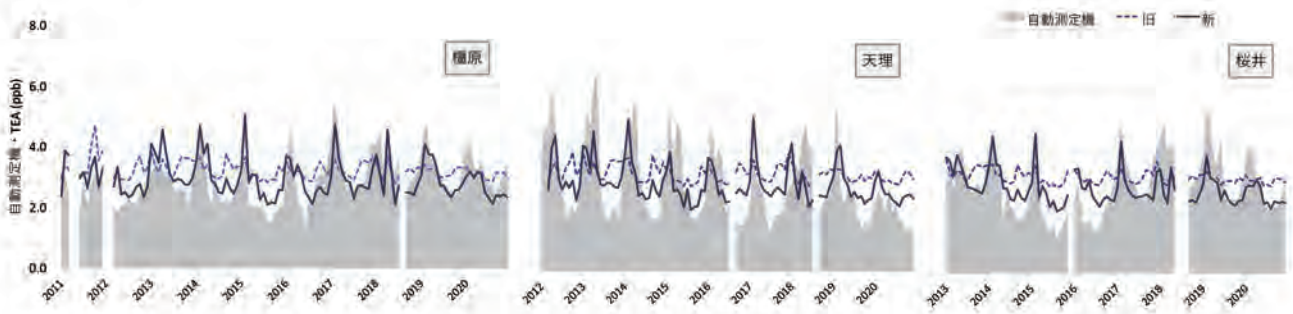


図5 SO₂(左)、NO₂(右)での温度補正(20°C)後のTEA法新測定値と自動測定機との関係図

る事が見てとれ、一定以上の補正による成果はあった。しかし、3 ppb以上の濃度での再現性に対して、2 ppb付近の乖離が大きい。今後はより低濃度域での補正方法の検討が必要である。

次に、NO₂に関しては、自動測定機値に対して、旧換算値では、R=0.85、新換算値でもR=0.83と高い相関が得られた。これより、旧、新回帰式ともに安定した補正方法であり、現在の測定値においても同様の回帰式を導く事が出来た。

【SO₂】



【NO₂】

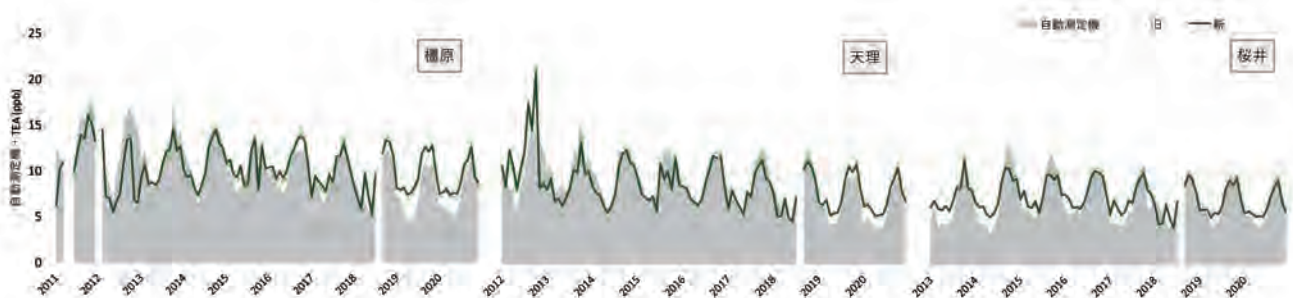


図6 補正(旧・新)TEA値(ppb)と自動測定機値での比較

まとめ

2011～2020年度に奈良県で測定したTEA法(SO₂, NO₂)の結果を用いて、県内の自動測定機におけるNO₂とSO₂の変遷と近年のTEAデータとの比較検証、TEA法での現行補正值と自動測定機値の比較を行ったのち、現在の気象条件に合わせた補正方法の検討を行い、新しい回帰式を見いだした。その結果、SO₂濃度は、温度補正を行う事によって、自動測定機との乖離が少なくなり、一定の補正の効果が見られた。NO₂濃度は、50年前に策定した温度補正後の回帰式での結果と近年の気象条件での結果では、同様の結果を得ることができた。

文献

- 1) 植田直樹, 松本光弘, 西川善孝: 奈良衛生研究所年報, 19, 72-75 (1984)
- 2) 植田直樹, 松本光弘, 田中俊也: 奈良県衛生研究所年報, 27, 45-50 (1992)
- 3) 浅野勝佳, 大畑清嗣, 小川里恵, 他: 奈良県保健環境研究センター年報, 46, 69-70 (2011)
- 4) 松本光弘, 溝口次夫: 大気汚染学会誌, 23, 85-91 (1988)

2020年8月上旬のPM_{2.5}高濃度事例解析

志村優介・杉本恭利・山本真緒・伊吹幸代

The Case Study of High Concentration PM_{2.5} in Early August of 2020

SHIMURA Yusuke・SUGIMOTO Kiyotoshi・YAMAMOTO Mao and IBUKI Sachiyo

緒言

微小粒子状物質（以下、PM_{2.5}）は大気中に浮遊している粒径2.5 μm以下の小さな粒子であり、肺の奥深くまで入りやすいため健康への影響が示唆されている¹⁾。そのため、環境基本法第16条第1項に基づき、質量濃度として年平均値15 μg/m³以下（長期基準）かつ日平均値35 μg/m³以下（短期基準）という環境基準値が平成21年9月に設定されたり、長期基準については、工場・事業場からの排出抑制対策、自動車排出ガス対策、低公害車の普及等の取り組みにより近年の環境基準達成率は全国的に上昇傾向にある²⁾。しかしながら、瀬戸内海や有明海に面する一部地域では長期基準と短期基準をともに超過している地点があり、長期基準を満たしている地点でも気象的条件や局所的汚染により一時的に短期基準を超過する事例は散見される³⁾。

短期基準を超過した事例の一つとして、2020年8月5日から8日にかけて奈良県を始め全国各地でPM_{2.5}濃度が上昇し短期基準値の超過が観測された。本事例について、常時監視データに加え、成分分析データと気象データを用いて解析したので報告する。

方法

解析対象期間はPM_{2.5}質量濃度の上昇がみられた2020年8月5日から8日とその前後とした。主に大気汚染常時監視局・天理局（天理市丹波市町・一般局）のデータを解析対象とし、質量濃度については環境省大気汚染物質広域監視システム（通称：そらまめくん）で公開されている全国各地の常時監視局のデータも適宜参照した。PM_{2.5}成分分析は環境省のマニュアル³⁾に従い、イオン成分、無機元素成分、炭素成分を行った。風速や気温などの気象データをもとに、空気塊がどこから来たのか時間を遡って計算する⁴⁾後方流跡線解析はアメリカ海洋大気庁(NOAA) HYSPLIT Model⁵⁾

を用いて行い、気象解析に用いた天気図は気象庁作成の地上天気図を用いた。

結果と考察

1. PM_{2.5}質量濃度の推移

図1に天理局における8月上旬のPM_{2.5}質量濃度日平均値の推移を示す。8月5日と7日に環境基準値（短期基準で）日平均値35 μg/m³を超過した。

図2には天理局・大牟田局・大阪局・名古屋局におけるPM_{2.5}質量濃度時間値の推移を示す。天理局と近隣の大阪局で同様の濃度推移を示すことから、当事例は野焼き、花火、バーベキューやたばこなどの局所的汚染に起因するものではないと推察された。また、5日から6日にかけては徐々に質量濃度が上昇しているが、その後一旦濃度が低下し、7日には濃度が急上昇していることがわかる。したがって、5日と7日ではPM_{2.5}濃度上昇のメカニズムが異なると考えられた。

6日から8日にかけて、濃度のピークが大牟田→天理→名古屋と西から東へ移動している様子が見て取れる。このことから、天理で7日に観測された高濃度のPM_{2.5}は西から輸送されてきたと推察された。

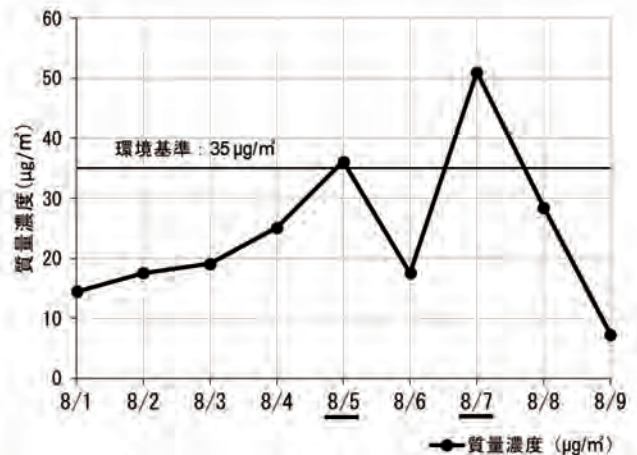


図1 天理局の8月上旬PM_{2.5}質量濃度日平均値

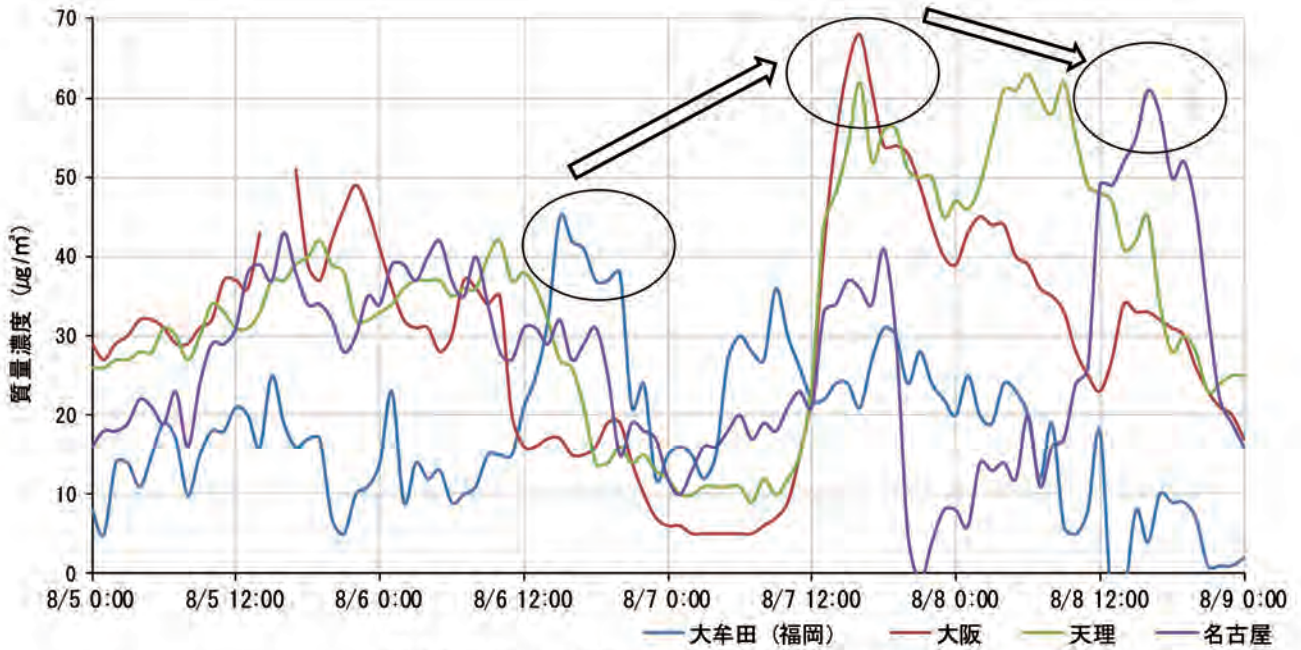


図2 8月上旬のPM_{2.5}質量濃度推移（時間値）

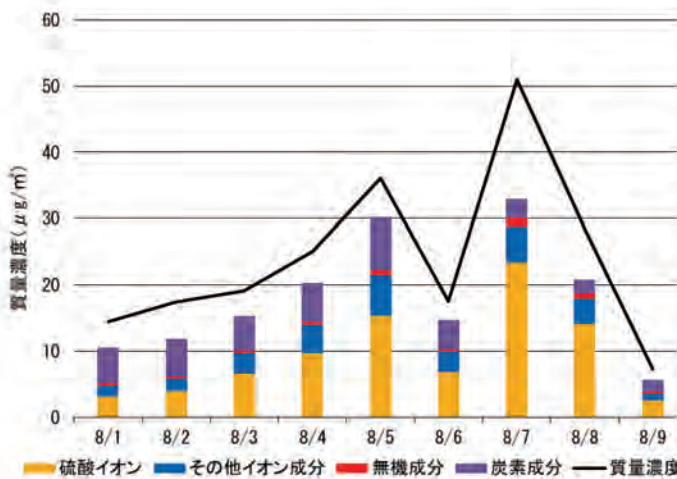


図3 PM_{2.5}成分の概要

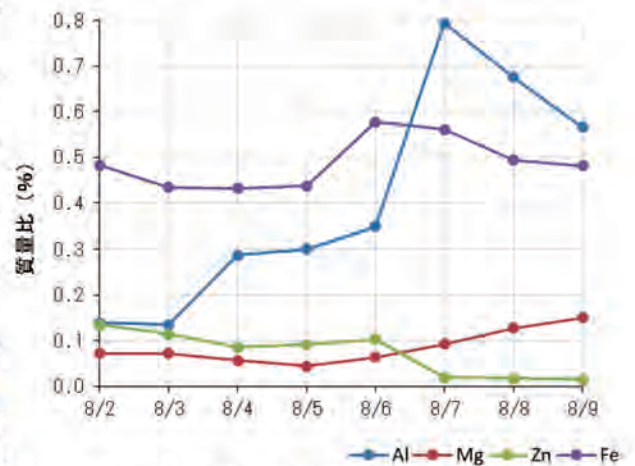


図4 特徴的成分の比率（質量比）

2. PM_{2.5}の成分濃度の推移

本事例の期間に天理局で捕集されたPM_{2.5}の成分の概要を図3に示す。イオン成分の大半は硫酸イオンと硝酸イオンだが、一般に夏季は、高温により硝酸イオンがガス化する一方で、硫酸イオンはガス化しないため相対的に硫酸イオンがPM_{2.5}の主成分となる⁶⁾。7日には特に硫酸イオンの質量濃度が高くなり、その結果PM_{2.5}の質量濃度は大きく上昇した。

図4に無機・イオン成分のうち特徴的な成分の含有率推移（日平均値）を示す。アルミニウムとマグネシウムのPM_{2.5}に占める比率は7日に急上昇している。

一方で、亜鉛や鉄のように7日に比率が上昇しない、または低下する元素も見られた。

3. 当該期間の気象条件について

図5に5日と7日の地上天気図を示す。西日本は8日にかけて広く太平洋高気圧に覆われ、空気塊が滞留しやすい状態だった。一方、7日には太平洋高気圧が日本からやや離れた位置に南下し、太平洋上の空気塊が日本に流入しやすい状況だった。奈良県に流入した空気塊のたどった経路を明らかにするため、後方流跡線解析を5日21時と8日午前3時天理市を起点に行った（図6）。図6に示した結果から、5日の天理市に流

入した空気塊は日本近辺で滞留していたことが示唆される。一方で、7日から8日に流入した空気塊は太平洋上、小笠原諸島周辺を通過していたと考えられる。

2020年7月から8月にかけては小笠原諸島に位置する火山である西之島の活動が活発だった^{7,8)}。一般に、火山ガスは多量の二酸化硫黄を含む⁹⁾。また、火山灰には一般的にアルミニウムが多く含まれており¹⁰⁾、2020年7月から8月の西之島噴火で放出された火山灰にはマグネシウムも比較的多く含まれていた¹¹⁾。また、7日は、西之島付近の空気塊が奈良県に流入していることを図6の後方流跡線が示唆している。したがって、7日の天理局における高濃度は火山ガスに含まれる二酸化硫黄から生じた硫酸イオンと火山灰由来の粒子が寄与したと考えられた。一方、5日の高濃度は夏季によくみられる空気塊の滞留によるPM_{2.5}の蓄積が主因だと推察された。7日のPM_{2.5}濃度上昇は急激に発生したが、5日の濃度上昇は緩やかだったこともこの現象を裏付けている。

まとめ

2020年8月上旬に奈良県内で観測されたPM_{2.5}高濃度事例について原因の解析を行った。その結果、二日間の高濃度日(5日・7日)では濃度上昇のメカニズムが異なることが推察された。5日の濃度上昇は太平洋高気圧が日本を広く覆い空気塊が滞留して発生したと考えられる。このようなケースは夏季にPM_{2.5}濃度が上昇するときしばしばみられる。一方、7日の濃度上昇は太平洋上の火山活動という稀なメカニズムで発生したと推察された。一般的に、7日のように太平洋高気圧が日本からやや離れた位置にある気象条件下では、清浄な太平洋上の空気が流入するため空気塊の滞留が発生しにくく、PM_{2.5}が蓄積せず濃度は低くなることが多い。しかし、今回解析したケースのように火山の影響を受けることがあり、火山から遠く離れた奈良県でも無視できない影響を受けることが確認された。

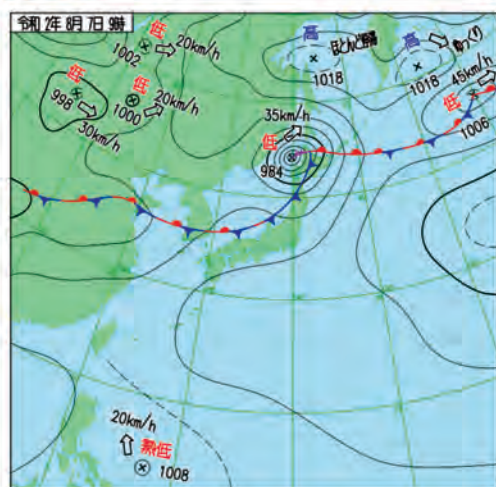
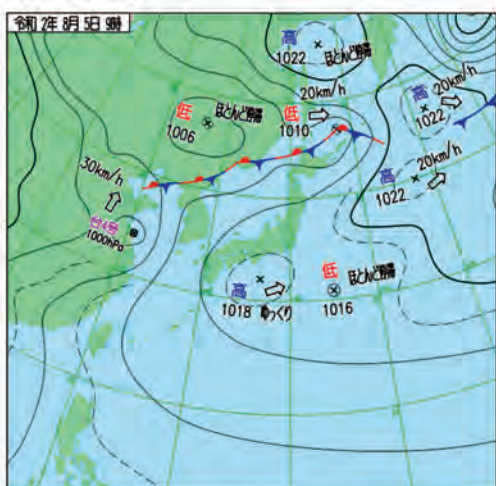


図5 2020年8月5日午前9時(上)と7日午前9時(下)の地上天気図

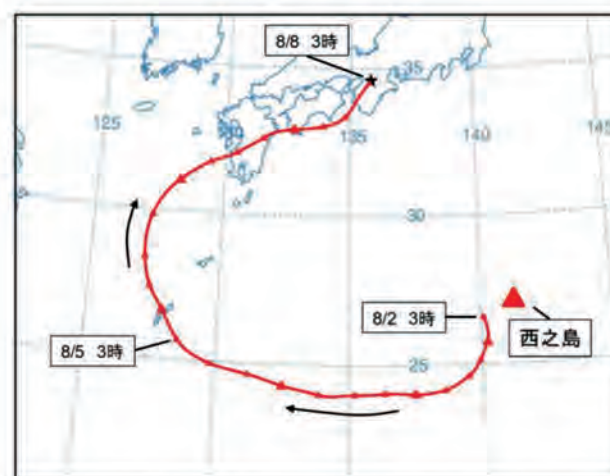


図6 2020年8月5日21時(上)8日3時(下)天理市を起点とした後方流跡線解析

文 献

- 1) 関口和彦：大気環境学会誌, 45 (4), 54-60
(2010)
- 2) 環境省：令和2年度 大気汚染状況について
https://www.env.go.jp/air/osen/jokyo_rl_1/post_97.html
(2023年1月閲覧)
- 3) 環境省水・大気環境局大気環境課；大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル
- 4) 奈良女子大学 理学部 化学生物環境学科 環境科学コース 地球環境科学分野 林田・久慈研究室；流跡線解析ツール SPIRAL の開発
https://www.ics.nara-wu.ac.jp/lab/ozonegroup/study_spiral.html (2023年1月閲覧)
- 5) NOAA Air Resources Laboratory; HYSPLIT Trajectory Model
<https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>
(2023年1月閲覧)
- 6) 長谷川就一：大気環境学会誌, 45 (4), 61-68
(2010)
- 7) 気象庁地震火山部火山監視・警報センター；西之島の火山活動解説資料（令和2年7月）
https://www.data.jma.go.jp/svd/vois/data/tokyo/STOCK/monthly_v-act_doc/tokyo/20m07/326_20m07.pdf
(2023年1月閲覧)
- 8) 気象庁地震火山部火山監視・警報センター；西之島の火山活動解説資料（令和2年8月）
https://www.data.jma.go.jp/svd/vois/data/tokyo/STOCK/monthly_v-act_doc/tokyo/20m08/326_20m08.pdf
(2023年1月閲覧)
- 9) 木下紀正：大気環境学会誌, 50 (4), 48-57 (2015)
- 10) H.E.Taylor and F.E.Lichte: *Geophysical Research Letters*, 7, 949-952(1980)
- 11) 東京大学地震研究所：【研究速報】西之島 2019年-2020年活動の観測
<https://www.eri.u-tokyo.ac.jp/news/11621/>
(2023年1月閲覧)

奈良県内河川におけるPFOS及びPFOAの環境実態調査（2021年度）

浦西克維・城山二郎

Environmental Survey of Perfluorinated Organic Compounds in the Rivers of Nara Prefecture

URANISHI Katsushige and SHIROYAMA Jirou

緒言

ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）、ペルフルオロオクタン酸（PFOA）等の有機フッ素化合物（PFCs）は撥水・撥油性、熱化学的安定性といった物性を示すことから、撥水撥油剤、界面活性剤、半導体用反射防止剤、金属メッキ処理剤、水成膜泡消火剤、殺虫剤及び、調理器具のコーティング剤等の幅広い用途で使用されている。PFCsには炭素鎖の長さが異なる複数の同族体が存在し、その物性は炭素鎖の長さで大きく異なる。炭素数が8のPFOSは、その有害性や蓄積性等から、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（以下「POPs条約」という）の第4回締約国会議（2009年5月4日～5月8日に開催）で附属書Bへの追加掲載が決定され、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律施行令の改正（2010年4月1日施行）により第一種特定化学物質に指定された。また、PFOAは、POPs条約の第9回締約国会議（2019年4月29日～5月10日に開催）において、附属書A（廃絶）に追加されることが決定した。これを受けて、国内では、2020年4月に厚生労働省がPFOS及びPFOAを水道水質基準の水質管理目標設定項目に位置づけ、PFOS及びPFOAの合計値として暫定目標値50 ng/Lを設定したほか、環境省も同年5月にPFOS及びPFOAを人の健康の保護に関する環境基準の要監視項目として、指針値（暫定）として0.00005 mg/L（50 ng/L）以下と設定したところである。

PFOS及びPFOAの国内環境実態については、2000年代前半以降から数多く報告¹⁻⁵⁾されている。国内河川・湖沼79カ所を対象とした調査では、近畿地方の汚染レベルが高く、特にPFOAの高濃度汚染実態が報告⁶⁾されているほか、近畿地方の住民の血液中PFOS及びPFOA濃度が他地域住民に比べて高いとの報告²⁾もある。また、地方環境研究所等による調査により、2010年代前半には奈良県を含め近畿地方におけるPFOS及びPFOAの環境汚染実態が明らかとなった³⁻⁷⁾。これら調査から

数年後に環境省による令和元年度PFOS及びPFOA全国存在状況把握調査⁸⁾が実施された。その結果、調査を実施した171地点（河川106地点、地下水46地点他）中、13都府県の37地点において、指針値（暫定）の超過が確認され、奈良県内の河川でも指針値（暫定）の超過が確認された。

そこで本報では、県内におけるPFOS及びPFOAの環境実態を把握するため、県内の河川環境基準点を中心とした調査を実施したので報告する。

方法

1. 調査対象・時期

2021年11月～12月に採取した大和川水系16地点、紀の川水系4地点、淀川水系13地点の水試料（計32箇所）を対象とした。

2. 測定対象物質

表1に示すPFOS及びPFOAを対象とした。

3. 試薬及び標準品

アセトニトリル、メタノール及び超純水はPFOS/PFOA分析用を、酢酸アンモニウム溶液はLC-MS分析用（全て富士フイルム和光純薬社製）を用いた。また、標準液として富士フイルム和光純薬社製PFOS標準液（100 µg/mL）及び、PFOA標準液（100 µg/mL）を用いた。内部標準物質（サロゲート）はCambridge Isotope Laboratories社製 同位体ラベル化PFOS/PFOA混合標準液（2,000 ng/mL）を用いた。

4. 装置、器具

固相抽出カラムは、Waters HLB Plusを用いた。本固相抽出カラムは、メタノール、超純水各5 mLを順次吸引注入して活性化、洗浄した後、使用した。

LC-MS/MSはWaters社製ACQUITY UPLC及びXevo TQ MSを使用した。

5. 分析方法

図1に分析フローの概略を示す。試料200 mLを200 mLトールビーカーに取り、サロゲート混合液（1 µg/

表1 測定対象物質

	RT (min)	MRM (m/z)	Collision Energy (eV)
PFOS	6.5	499 > 80	39
	6.5	499 > 99	38
PFOS- ¹³ C ₈	6.5	507 > 80	39
	6.5	507 > 99	39
PFOA	5.8	413 > 369	10
	5.8	413 > 169	19
PFOA- ¹³ C ₈	5.8	421 > 376	10
	5.8	421 > 172	10

※灰色セルが定量イオン，白色セルが定性イオン

表2 LC-MS/MS 分析条件

LC-MS/MS	
LC system	Acquity UPLC system (Waters)
Column	ACQUITY UPLC BEH C18 1.7 μm, 2.1 × 100 mm
Mobile Phase	A: Acetonitrile B: 10 mM Ammonium acetate (aq)
Percentage of mobile phase B	95% (0 min) → 95% (2.0 min) → 5% (7.0 min) → 5% (12 min) → 95% (12.1 min) → 95% (17 min)
Flow Rate	0.3 mL/min
Column Temp	40 °C
Injection Volume	2 μL
MS/MS system	Xevo TQ MS (Waters)
Ionization mode	ESI-Negative
Capillary voltage	2.0 kV (Positive, Negative)
Source temperature	120 °C
Desolvation Temp	450 °C
Desolvation gas	Nitrogen, 1200 L/hr

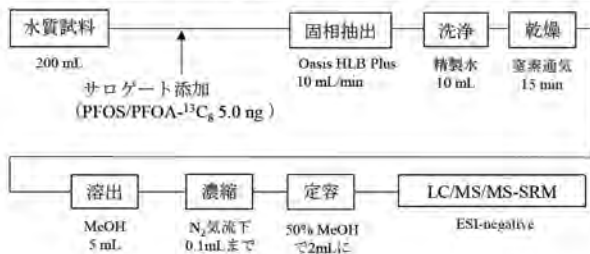


図1 分析法のフローチャート

mL) 50 μLを添加した。次に、ローラーポンプを用いて流速10~20 mL/minで試料を固相抽出カラムに通水させた。試料通水後、10 mLの超純水で固相抽出カラムを洗浄した。その後、固相抽出カラム内の水分を除去するため、遠心分離 (3,000 rpmで10分程度) 及び、窒素ガスの通気を15分程度おこなった。乾燥させた固相抽出カラムにメタノール5 mLを緩やかに流下させ、目盛付き試験管に溶出させた。溶出液に窒素ガスを緩やかに吹き付け、メタノールが0.1 mL程度残るまで濃縮した後、メタノール/水 (1:1 v/v) を加えて正確に1 mLに定容し、試験溶液とした。試験溶液は、LC-MS/MSを用いて表1, 2に示す条件で分析し、内部標準法で

定量した。PFOS及びPFOAは炭素鎖が直鎖状に結合したものの (以下「直鎖体」という) の他に、炭素鎖が分岐した構造異性体 (以下「分岐異性体」という) が存在する。試料中の直鎖体と分岐異性体の検出ピークを明確に分離することが困難であったため、直鎖体と分岐異性体の感度は同等であると仮定し、直鎖体の標準品で作成した検量線を用いて、分岐異性体を含めたPFOS及びPFOA濃度を求めた。PFOS及びPFOAの定量下限値はそれぞれ2.5 ng/Lとした。

6. 分析法の妥当性確認

超純水200 mLに各標準液 (10 ng/mL) 50 μL及び、同位体ラベル化PFOS/PFOA混合標準液 (1,000 ng/mL) 50 μLを添加し、模擬試料とした。模擬試料による添加回収試験 (試行回数3回) を実施し、回収率の平均値から分析法の妥当性確認を実施した。

7. PFOS/PFOA検出状況の集計

各試料中のPFOS及びPFOA検出状況について、過去の検出値^{3,8)}を含めて集計した。

結果と考察

1. 分析法の妥当性確認結果

PFOS 及び PFOA の添加回収試験結果は 107%、106%と良好な値を示し、分析方法の精度に問題がないことが確認された。

2. PFOS/PFOAの検出状況

地点別の PFOS/PFOA 検出結果を表3に示す。PFOSは大和川水系では15地点中12地点、淀川水系では13地点中2地点で検出し、その濃度分布はそれぞれND~10.3 ng/L, 3.1~4.1 ng/Lであった。紀の川水系4地点からはPFOSは検出されなかった。一方、PFOAは大和川水系では全15地点、紀の川水系では4地点中2地点、淀川水系では13地点中11地点で検出し、その濃度分布はそれぞれ11.0~102 ng/L, 2.9~4.8 ng/L, 3.5~43.4 ng/Lであった。各水系別平均濃度 (PFOS/PFOA; 単位 ng/L) を算出したところ、大和川水系 (5.0/29)、紀の川水系 (2.5/3.2)、淀川水系 (2.7/11) であり、両物質とも大和川水系における検出濃度が一般的に高い傾向にあることが判明した。一般的にPFOS, PFOAは幅広い用途で用いられている物質であり、人為的影響の大きい地点で検出することが想定される。大和川水系は奈良県人口の約89%が生活を営む大和平野地域の中心に位置していることから、他の水

表3 PFOS/PFOAの地点別検出状況(単位:ng/L)

地点名	河川・湖沼名	本調査(2021)			環境省調査(2019)			荒堀ら(2011)		
		PFOS	PFOA	PFOS+PFOA	PFOS	PFOA	PFOS+PFOA	PFOS	PFOA	PFOS+PFOA
大和川水系	初瀬取入口	<2.5	11.0	13.5						
	みどり橋	<2.5	13.5	16.0						
	布留川流末	4.6	25.7	30.3						
	秋篠川流末	6.0	24.6	30.6				6.0	45.0	51.0
	神道橋	<2.5	17.5	20.0						
	曾我川橋	3.7	59.7	63.3						
	吐田橋	6.4	25.4	31.7				<1	39.0	40.0
	保田橋	4.6	26.0	30.6				3.0	56.0	59.0
	枯木橋	4.8	21.1	25.9						
	里合橋	6.9	18.4	25.3						
	岡崎川流末	10.3	31.5	41.8	3.4	22.9	26.3			
	芝	5.2	96.9	102	1.9	62.5	64.4	2.0	110	112
	弋鳥橋	4.7	24.4	29.0				6.0	32.0	38.0
	竜田大橋	4.6	26.8	31.4						
	だるま橋	5.9	26.4	32.4						
紀の川水系	櫛井不動橋	<2.5	<2.5	<5.0				<1	<1	<2.0
	秋野川流末	<2.5	4.8	7.3						
	丹生川流末	<2.5	2.9	5.4						
	大迫ダム湖ダムサイト	<2.5	<2.5	<5.0				<1	<1	<2.0
淀川水系	新大東橋	<2.5	4.5	7.0						
	中山川流末	<2.5	37.0	39.5						
	笠間川(宇)流末	<2.5	8.3	10.8						
	岩脇橋	<2.5	<2.5	<5.0						
	木綿橋	<2.5	5.5	8.0						
	宇賀志川流末	<2.5	3.5	6.0						
	和田井堰	<2.5	4.3	6.8						
	岩崎橋	<2.5	5.2	7.7						
	母里川流末	4.1	11.4	15.5						
	天満川流末	3.1	7.1	10.2						
	島谷取水口	<2.5	<2.5	<5.0						
	笠間川(木)流末	<2.5	43.4	45.9						
金比羅橋	<2.5	10.4	12.9							

※PFOS+PFOAは、検出値が定量下限値未満の場合、定量下限値の数値を測定値とみなして算出。PFOS+PFOA欄における太字は指針値(暫定)を超過した値を示す。

系と比較して人為的な汚染が特に多い地域と考えられる。一方、紀の川水系及び、淀川水系は工場・事業場等が少ない中山間地域の割合が多く、河川水量に対する汚染負荷量が少ないことが水系別平均濃度の違いに反映されたと考えられた。2011年度の調査³⁾においても、紀の川、新宮川といった山間地域を流れる河川中のPFOS及びPFOA濃度は不検出もしくは、ごく低濃度の検出に留まっていたが、富雄川(大和川水系)の芝ではPFOAが110ng/Lと高い濃度を検出した。芝は2019年の調査⁴⁾で62.5ng/L、本調査で96.9ng/L検出しており、PFOA単体で指針値(暫定)を超過する状態が長期間にわたって継続していた可能性がある。芝については、地点周辺における詳細調査を実施し、汚染源の特定を含めた調査を今後実施していく必要がある。

また、本調査において、新たに曾我川橋のPFOA濃度が単体で指針値(暫定)を超過していたことが明らかとなった。本地点については、過去の調査データが存在しないため、汚染が長期間にわたるかは不明であるが、芝と同様、今後も継続的な調査を実施し、その発生源等の環境実態についても調査をする必要がある。

なお、2011年度の調査³⁾において、秋野川流末、保田橋はPFOS及びPFOA濃度の指針値(暫定)50ng/Lを超過していたが、今回の調査では指針値(暫定)未満であった。

まとめ

2020年5月に同年5月に人の健康の保護に関する要監視項目として、指針値(暫定)が設定されたPFOS及びPFOAの環境実態調査をおこなった。その結果、

人為的な汚染が特に多いと考えられる大和川水系において、PFOS 及び PFOA は比較的高濃度で検出し、16 地点中 3 地点で指針値（暫定）の超過が確認された。うち 1 地点は、2011 年、2019 年の調査においても、PFOA 単体で指針値（暫定）を超過する濃度が検出されており、長期間にわたり汚染が継続していた可能性が明らかとなった。今後、芝については、地点周辺における詳細調査を実施し、汚染源の特定を含めた調査を今後実施していく必要があると考えられる。また、本調査において、指針値（暫定）を超過することが明らかとなった曾我川橋についても芝と同様、今後も継続的な調査を実施し、その発生源等の環境実態についても調査をする必要がある。

参考文献

- 1) Saito N., Harada K., Inoue K., et al: *Journal of Occupational Health*, 46, 49-59 (2004)
- 2) Harada K., Saito N., Inoue K., et al : *Journal of Occupational Health*, 46, 141-147 (2004)
- 3) 荒堀康史, 浅野勝佳, 兎本文昭: 奈良県保健環境研究センター年報, 46, 46-55 (2012)
- 4) 荒堀康史, 浅野勝佳, 兎本文昭: 奈良県保健環境研究センター年報, 47, 45-48 (2013)
- 5) 津田泰三, 井上亜紀子, 居川俊弘, 他: 環境化学, 20(3), 259-263 (2010)
- 6) 上堀美智子, 清水武憲, 大山浩: 全国環境研会誌, 36(1), 44-51 (2011)
- 7) 竹峰秀祐, 吉田光方子, 松村千里, 他: 兵庫県環境研究センター紀要 (研究報告等), 1, 12-19 (2010)
- 8) 環境省: 令和元年度PFOS及びPFOA全国存在状況把握調査の結果について (2019), <https://www.env.go.jp/press/108091.html>
2021年12月1日閲覧

ゴルフ場排水中の農薬検出状況について（令和元年～3年度）

浦西克維・浦西洋輔・辻本真弓・城山二郎

Environmental Survey of Pesticides in Waste Water at Golf Course

URANISHI Katsushige・URANISHI Yosuke・TSUJIMOTO Mayumi and SHIROYAMA Jirou

緒言

ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁及び水域の生活環境動植物の被害を未然に防止するため、ゴルフ場から排出される農薬の実態を把握し、ゴルフ場に対して適切な指導を行う必要がある。

環境省は、ゴルフ場における農薬使用の適正化を推進し、水質汚濁の防止を図る観点から、平成2年5月に、ゴルフ場の排水中の農薬濃度に係る上限としての水濁指針値を定め、「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針」を策定した。平成29年3月には、水濁指針値に加え、生態系保全の観点から水産動植物被害の防止のための水産指針値を新たに定め、「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止及び水産動植物被害の防止に係る指導指針」を策定した。その後、平成30年の農薬取締法改正に係る令和2年4月1日施行内容を踏まえ、令和2年3月に「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止及び水域の生活環境動植物の被害防止に係る指導指針」（令和2年3月27日環水大土発第2003271号 各都道府県知事宛 環境省水・大気環境局長通知）（以下「指導指針」）を定めている。また、奈良県ではゴルフ場における農薬の安全使用及び環境保全のため、「奈良県ゴルフ場農薬使用指導要綱」を定め監視を行っているところである。

「指導指針」における指導対象農薬は、2021年10月26日現在、水濁指針値344農薬、水産指針値448農薬（重複あり）と年々増加しており、より多くの農薬を同時分析できる体制の整備が急務となっている。当センターでもこれまでLC-MS/MSによる一斉分析法の開発¹⁾等に取り組んできた。

そこで、ゴルフ場における農薬使用実態を把握し、効率的な農薬分析体制を構築するため、上記分析法を用いて、直近3年のゴルフ場排水中の農薬検出状況について取りまとめたので、報告する。

方法

1. 調査対象・時期

令和元年～3年度の9月に奈良市を除く奈良県内ゴルフ場の排水口または調整池から採取した水試料（年11箇所ずつ3年間）を対象とした。

2. 測定対象農薬

測定対象農薬は、奈良県内の各ゴルフ場の散布計画表に記載されている農薬及びその代謝物を中心に、表1に示す既報りで検討済のLC-MS/MS 40項目とした。

3. 試薬

アセトニトリルは残留農薬・PCB試験用、メタノール、酢酸アンモニウム溶液はLC-MS分析用（以上、富士フイルム和光純薬社製）、また農薬標準品は、関東化学社製 農薬混合標準液65（ゴルフ場農薬LC/MS対象43種混合）を用いた。上記農薬混合標準液はメタノールで適宜希釈・調製の上、使用した。精製水は、メルク社製Milli-Q Referenceで作製した超純水を用いた。

4. 装置、器具

固相抽出カラムは、別途GC-MS/MS項目の検査を実施する都合から、既報りとは異なるGL Sciences社製のInert-Sep PLS-2（270 mg, 6 cc, 以後、PLS-2という）を用いた。本固相抽出カラムは、アセトニトリル、精製水各6 mLを順次吸引注入して活性化、洗浄した後、使用した。なお、固相抽出カラム変更に伴う分析法の妥当性確認については後で述べる。

LC-MS/MSはWates社製ACQUITY UPLC及びXevo TQ MSを使用した。

5. 分析方法

試料 1,000 mLを塩酸でpH3.5にした後、ローラーポンプを用いて流速5～10 mL/minで試料をPLS-2に通水させた。10 mLの超純水でPLS-2を洗浄した後、遠心分離機を用いて、15分3,000回転で固相カラム中の水分の大部分を除去した。さらに、PLS-2に窒素ガスを通気し、固相カートリッジ内の水分を完全に除去した。次に、PLS-2にアセトニトリル10 mLを緩やかに流下させ、目盛り付き遠沈管に溶出させた。溶出液に窒素ガスを緩

表1 調査対象農薬、添加回収結果および指針値

農薬名	R.T. (min)	検出法	プリカーサーイオン>プロダクトイオン		回収率平均 (超純水)	回収率平均 (排水)	定量 下限値 [※] μg/L	水濁 指針値	水産 指針値
			定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)					
アセタミプリド	3.59	ESI+	223.09> 126.02	223.09 > 56.00	109%	75%	5	1.8 mg/L	0.057 mg/L
アゾキシストロビン	8.03	ESI+	404.22> 372.01	404.22 > 328.97	112%	79%	1	4.7 mg/L	0.28 mg/L
イソキサチオン	10.06	ESI+	314.09> 104.95	314.09> 96.85	96%	69%	1	0.08 mg/L	-
イソプロチオラン	8.54	ESI+	291.09> 230.96	291.09> 188.92	125%	78%	5	2.6 mg/L	9.2 mg/L
イミダクロプリド	3.16	ESI+	256.09> 175.05	256.09> 209.09	123%	75%	1	1.5 mg/L	85 mg/L
エトキシスルフォン	5.43	ESI+	399.15> 260.99	399.15> 218.03	159%	69%	1	1.4 mg/L	3 mg/L
オキサジクロメボン	10.56	ESI+	376.09> 190.07	376.09> 161.04	104%	81%	1	0.24 mg/L	8.3 mg/L
カフェンストール	8.83	ESI+	351.22> 99.95	351.22> 71.97	116%	78%	1	0.07 mg/L	0.02 mg/L
クミルロン	8.8	ESI+	303.13> 184.97	303.13> 124.95	123%	79%	1	0.2 mg/L	0.9 mg/L
クロチアニジン	3.24	ESI+	250.03> 168.93	250.03> 131.91	126%	71%	5	2.5 mg/L	0.028 mg/L
シクロスルファミロン	6.86	ESI+	422.15> 260.98	422.15> 218.02	135%	74%	1	0.8 mg/L	0.035 mg/L
ジチオビル	10.42	ESI+	402.15> 354.02	402.15> 272.00	88%	51%	1	0.095 mg/L	0.56 mg/L
シデュロン-1,2	8.0, 8.2	ESI+	233.15> 137.02	233.15> 93.97	76%	79%	5	-	-
ジフェノコナゾール	10.26	ESI+	406.15> 251.03	408.15> 253.03	99%	77%	1	0.25 mg/L	0.75 mg/L
シプロコナゾール-1,2	9.0, 8.6	ESI+	292.15> 69.96	292.15> 124.95	118%	76%	5	0.3 mg/L	-
シマジン	5.57	ESI+	202.15> 124.0	202.15> 95.99	113%	75%	1	0.03 mg/L	1.7 mg/L
シメコナゾール	9.16	ESI+	294.15> 70.02	294.15> 73.01	127%	72%	10	0.22 mg/L	14 mg/L
ダイアジン	9.93	ESI+	305.15> 168.99	305.15> 153.01	75%	76%	5	0.05 mg/L	0.00077 mg/L
チアメキサム	2.69	ESI+	292.03> 210.96	292.03> 181.01	115%	76%	1	0.47 mg/L	0.035 mg/L
チフルザミド	9.37	ESI+	528.90> 148.00	528.90> 167.94	131%	80%	1	0.37 mg/L	1.4 mg/L
テトラコナゾール	9.21	ESI+	372.15> 158.99	372.15 > 70	127%	80%	10	0.1 mg/L	2.8 mg/L
テブコナゾール	9.81	ESI+	308.22> 69.96	310.22> 69.96	123%	87%	1	0.77 mg/L	2.6 mg/L
テブフェンジド	9.57	ESI+	353.28> 133.06	353.28> 297.16	115%	77%	1	0.42 mg/L	0.83 mg/L
テルブカルブ	10.34	ESI+	278.15 > 166.04	278.15> 108.98	97%	76%	5	-	-
トリクロビル	8.49	ESI-	253.96> 227.96	255.96> 229.96	117%	95%	1	0.06 mg/L	-
トリフルミゾール	10.48	ESI+	346.15> 278.00	348.15> 280.00	138%	63%	1	0.39 mg/L	0.86 mg/L
ハロスルフォンメチル	4.61	ESI+	435.09> 182.03	435.09> 82.94	160%	61%	1	2.6 mg/L	0.05 mg/L
ピリブチカルブ	10.81	ESI+	331.23> 181.01	331.23> 108.00	69%	52%	5	0.23 mg/L	0.1 mg/L
ブタミホス	10.08	ESI+	333.16> 180.02	333.16> 95.93	107%	72%	1	0.2 mg/L	0.62 mg/L
フラザスルフォン	3.60	ESI+	408.15> 182.02	408.15> 82.94	184%	45%	1	0.3 mg/L	0.17 mg/L
フルトラニル	8.53	ESI+	324.16> 262.07	324.16> 242.04	116%	82%	1	2.3 mg/L	3.1 mg/L
プロピコナゾール	9.93	ESI+	342.15> 158.92	344.15> 160.92	131%	79%	1	0.5 mg/L	5.6 mg/L
プロピザミド	8.49	ESI+	256.09> 189.99	258.09> 191.99	116%	75%	5	0.5 mg/L	-
ベンシクロン	10.21	ESI+	329.22> 125.02	329.22> 89.11	118%	80%	1	1.4 mg/L	1 mg/L
ベンスリド	9.61	ESI+	398.15> 158.00	398.15> 76.97	111%	71%	1	-	-
ベンディメタリン	8.53	ESI+	282.16> 130.01	282.16> 242.03	116%	79%	1	3.1 mg/L	0.14 mg/L
ボスカリド	8.38	ESI+	343.06> 307.08	343.06> 139.96	126%	81%	5	1.1 mg/L	5 mg/L
メコプロップ	5.58	ESI-	212.96> 140.93	214.96> 142.93	169%	39%	10	0.47 mg/L	81 mg/L
メタラキシル	7.18	ESI+	280.23> 220.10	280.23> 192.10	109%	87%	1	0.58 mg/L	95 mg/L
メブロニル	8.57	ESI+	270.23> 119.04	270.23> 90.99	123%	79%	1	1 mg/L	4.2 mg/L

※試料を200倍濃縮した最終検液を測定した際の定量下限値。水試料に対する定量下限値に換算する場合は数値を200で除すること。

やかに吹き付け、正確に2 mLに濃縮した後、0.2 mLをバイアルに分取し、0.3 mLアセトニトリルを加えてC-MS/MS試験溶液とした(200倍濃縮液)、各検液中に懸濁物がある場合は親水性PTFEメンブランフィルター(東洋ろ紙社製DISMIC-13HP 0.20 μm)でろ過した。得られた検液を表1に示す保持時間、イオンによりLC-

MS/MSで定量をおこなった。残り1.8 mLはHPLC用試験溶液、GC-MS用試験溶液として利用したが、本報の目的から外れるため詳細は割愛する。

なお、令和元年、2年度に採取した水試料については、既報りに基づきWaters社製のOasis HLB (200 mg, 6 cc)を用い、アセトン、精製水各5 mLを順次吸引注

入して活性化、洗浄した後、試料前処理に利用した。

6. 分析法の妥当性確認

超純水1,000 mLに各農薬混合標準液を添加したものを模擬試料とした添加回収試験（試行回数3回）を実施し、回収率の平均値から分析法の妥当性確認を実施した。模擬試料には、農薬混合標準液65（10 mg/L）を超純水1,000 mLに0.1 μg分添加（メタノールで10倍希釈したものを100 μL添加）した。一方、実際の排水試料中には多種多様な夾雑物が高濃度で含まれているため、超純水では回収率が良好であっても、試料夾雑物（マトリックス）の影響を受け、目的物質の回収率が変動する可能性に留意する必要がある。LC-MS/MS測定では試料夾雑物からイオン化阻害を受け、見かけ上の回収率が減少する現象が報告されている²⁾。そこで、試料夾雑物による前処理工程およびイオン化阻害の影響を確認するため、ゴルフ場排水に上記農薬を同濃度添加した試料による添加回収試験（試行回数3回）を別途実施した。

7. 農薬検出状況の集計

表1の農薬40項目を対象に、各試料中の農薬検出状況について集計した。集計結果を表1に示す定量下限値に統一するため、令和元年度および2年度の検出状況については、測定データの再解析を実施した。検出した農薬については、用途別（殺菌剤15種、殺虫剤6種、除草剤19種）に分類し検出状況を集計した。

結果と考察

1. 分析法の妥当性結果

LC-MS/MS 項目の添加回収試験結果を表1に示す。超純水試料による添加回収試験では、ピリプチカルブが69%だった以外、全ての項目が70%以上の回収率を示した。しかし、約半数の項目が回収率120%を超過していた。ゴルフ場排水試料では、回収率が100%を超過する項目はなく、メコプロップ39%をはじめとした8項目が回収率70%に満たなかった。既報¹⁾において、河川水試料を用いた添加回収試験を実施し、試料夾雑物の影響により、添加回収率が70~120%を外れる項目が存在したことが報告されている。両試料の添加回収率の違いから、今回用いた試験法及びゴルフ場排水試料についても、夾雑物によるイオン化阻害の影響はあったと判断されるが、2/3以上の項目が回収率70~120%と良好であり、70%未満の回収率であった項目も農薬検出の有無を判定及び、検出濃度レベルを把

握するためのスクリーニング法として活用可能と判断された。以降では、過去3年間の農薬検出状況について議論を進める。

2. 農薬検出状況

検出された農薬数について用途別に集計したものを表2に示す。全農薬の検出頻度は24%と一定値で推移しており、ゴルフ場での使用頻度が高い農薬を継続して検査できていることが明らかとなった。用途別の検出頻度では、いずれの年度でも殺菌剤が最も高く、次いで殺虫剤で、除草剤は最も低い値で推移した。殺菌剤は35-37%と一定の水準で検出したが、殺虫剤、除草剤については年度間で検出頻度にばらつきがみられた。この要因として、殺菌剤は芝生を病原菌の病害から保護するため、定期的に散布される薬剤と考えられる。一方、殺虫剤、除草剤についてはその年の気候により雑草、害虫の発生量・時期が一定しないため、散布量・時期は年により変動する可能性が高い。このような散布条件の違いが年ごとの検出頻度が変動する一因と推測された。

表2 年度・用途別の農薬検出頻度（括弧は該当件数）

地点/ 区分	2019 [11]	2020 [11]	2021 [11]	2019 -2021 [33]
殺菌剤 [15]	37% (61/165)	35% (58/165)	36% (60/165)	36% (179/495)
殺虫剤 [6]	24% (16/66)	21% (14/66)	29% (19/66)	24% (49/198)
除草剤 [19]	15% (32/209)	17% (35/209)	12% (26/209)	15% (93/209)
全体 [40]	24% (109/440)	24% (107/440)	24% (105/440)	24% (321/1320)

次に農薬別検出状況を集計した結果を表3に示す。殺菌剤で最も検出頻度が高かったのは、チフルザミドで97%と33地点中32地点で検出した。次いで、メタラキシルが73%（24/33）、ペンシクロンは61%（20/33）と続いた。一方、ジフェノコナゾール、シメコナゾール、メプロニルは1地点のみで検出した。トリフルミゾールは今回の調査では検出しなかった。チフルザミドは、紀の川水系を対象に2018年5~12月に実施した調査でも毎月検出¹⁾している。この理由として、成分が土壌に蓄積しやすく³⁾、暗所かつ水中では安定して

表3 農薬別検出状況

区分	農薬名	検出頻度	検出濃度範囲 μg/L	(平均値)	指針値 超過数
殺菌剤	アゾキシストロビン	48% (16/33)	ND - 0.91	0.25	0
	イゾプロチオファン	30% (10/33)	ND - 0.14	0.050	0
	ジフェノコナゾール	3% (1/33)	ND - 0.10	0.10	0
	シプロコナゾール	36% (12/33)	ND - 0.53	0.16	0
	シメコナゾール	3% (1/33)	ND - 0.051	0.051	0
	チフルザミド	97% (32/33)	ND - 5.0	1.4	0
	チトコナゾール	24% (8/33)	ND - 0.17	0.073	0
	テブコナゾール	48% (16/33)	ND - 0.19	0.047	0
	フルトラン	55% (18/33)	ND - 0.20	0.053	0
	プロピコナゾール	30% (10/33)	ND - 0.30	0.053	0
	ペンシクロン	61% (20/33)	ND - 6.3	0.51	0
	ボスカリド	30% (10/33)	ND - 0.15	0.051	0
	メタラキシル	73% (24/33)	ND - 0.13	0.049	0
殺虫剤	メブコニル	3% (1/33)	ND - 0.010	0.010	0
	イミダクロプリド	12% (4/33)	ND - 0.034	0.022	0
	クロチアニジン	88% (29/33)	ND - 170	0.23	0
	チアメトキサム	48% (16/33)	ND - 0.35	0.062	0
	エトキシスルフロン	3% (1/33)	ND - 0.010	0.011	0
	オキサジクロメタン	27% (9/33)	ND - 0.065	0.031	0
	カフェンストロール	3% (1/33)	ND - 0.0090	0.0090	0
	クマルロン	12% (4/33)	ND - 0.14	0.046	0
	シクロスルファミロン	12% (4/33)	ND - 0.057	0.021	0
	ジチオビル	18% (6/33)	ND - 0.088	0.035	0
	シデュロン	9% (3/33)	ND - 0.035	0.050	0
	シマジン	55% (18/33)	ND - 0.033	0.021	0
	テルブカルブ	18% (6/33)	ND - 0.24	0.10	0
トリクロビル	12% (4/33)	ND - 0.10	0.071	0	
除草剤	ハロスルフロンメチル	6% (2/33)	ND - 0.031	0.019	0
	プロピザミド	36% (12/33)	ND - 0.090	0.049	0
	ペンディメタリン	70% (23/33)	ND - 0.22	0.049	0

存在する性状を有している⁴⁾ことが報告⁵⁾されている。このことから、当該年度に散布されていなくても地中等に残留した成分が継続して流出し、結果として検出頻度が高くなった可能性がある。

殺虫剤で最も検出頻度が高かったのは、クロチアニジンで88%と33地点中29地点で検出した。次いで、チアメトキサムが48% (16/33)、イミダクロプリドが12% (4/33)と続いた。イソキサチオン、ダイアジノン、テブフェノジドは検出しなかった。クロチアニジンはチアメトキサムの代謝物であり、紀の川水系の調査でも5、6、9～12月に検出⁶⁾している。チアメトキサムは、田植え前および稲収穫前の使用が推奨⁷⁾される等、一般的によく使用されている農薬成分であり、ゴルフ場でも殺虫剤としてよく利用されていると考えられた。

除草剤で最も検出頻度が高かったのは、ペンディメタリンで70%と33地点中23地点で検出した。次いで、シマジンが55% (18/33)、プロピザミドが36% (12/33)と続いた。アセタミプリド、ピリブチカルブ、フラザ

スルフロン、ブタミホス、ペンスリド、メコプロップは検出しなかった。

なお、今回の調査においては、水濁指針値、水産指針値(表1)を超過した農薬は検出されなかった。

ゴルフ場排水中の農薬検出は、散布農薬の分解性、土壌吸着性、水溶解性等の化学的性質や、周辺地形、気象条件、散布量・時期・方法等にも影響される。本報では、過去3年毎年9月に採取した水試料を利用し、県下のゴルフ場における散布農薬の傾向の一部分を把握できたと考えられるが、全容を把握するには試料採取時期および地点を積み重ね、データの精査・解析を継続することが必要である。

まとめ

既報¹⁾で分析法を確立した40物質について、県内のゴルフ場の排水試料を用いてLC-MS/MSによる多成分同時分析をおこない、農薬検出状況を取りまとめた。その結果、検出した農薬全てが水濁指針値、水産指針値未満であり、ただちに周辺環境への影響はないものと判断された。ただし、指針値未満ではあるがごく微量の農薬が排水中からは検出されており、今後も定期モニタリングを継続し、ゴルフ場から排出される農薬の実態を把握し、農薬の適正使用の指導を推進することが必要と考えられる。また、指導対象農薬が年々、増加していることから、より多くの農薬を同時分析できる検査体制を整備していくことも必要である。

参考文献

- 1) 浦西洋輔, 浦西克維, 山下浩一: 奈良県景観・環境総合センター研究報告, 6, 15-20 (2018)
- 2) 四ノ宮美保: 環境化学, 26(4), 191-201 (2016)
- 3) 日産化学工業株式会社: イカルガ®35SC製品紹介
- 4) 食品安全委員会: 農薬評価書「チフルザミド(第2版)」, (2016)
- 5) 日本植物防疫協会: 農薬適用一覧表, (2004年版)

LC-MS/MSによる環境水中のシプロフロキサシン分析法検討

浦西洋輔・辻本真弓・浦西克維・城山二郎

Examination of Analytical Method of Ciprofloxacin in Environmental Water by LC-MS/MS

URANISHI Yosuke・TSUJIMOTO Mayumi・URANISHI Katsushige and SHIROYAMA Jirou

緒言

化学物質は、農薬や医薬品、石油加工製品等をはじめ多種多様な形で生産・使用されており、我々の生活に欠かせないものとなっている。一方、化学物質によるヒトや生態系への悪影響も懸念されており、適切なリスク管理が求められている。そのため、環境経由の曝露による健康影響に対しては、水質汚濁防止法や農薬取締法、化学物質審査規制法等により、環境中への化学物質の放出が健康被害を発生させないよう適正な管理がおこなわれている。一方、規制の対象となっていない化学物質も数多く存在し、医薬品類をはじめとした生活由来化学物質（PPCPs: Pharmaceutical and Personal Care Products）はその一つである。

近年、環境中でのPPCPsの検出事例が顕在化している¹⁾。PPCPsの有効成分として用いられる化学物質は、本来の目的による使用や廃棄にともない環境中へと排出される。PPCPsは特定の生理活性を持つよう設計されているため、環境中の残存量が微量であっても生態系へ影響を及ぼす可能性がある。

PPCPsの一つであるシプロフロキサシン（図1）は、フルオロキノロン系抗菌薬であり、グラム陰性菌と一部のグラム陽性菌を標的とする²⁾。国内におけるシプロフロキサシン処方数量は、NDBオープンデータ⁶⁾を用いて算出したところ全国：1026 kg、奈良県：12 kg程度と推計されるが、その大部分は体内で完全に代謝されず排出されると考えられるため⁷⁾、下水や処理排水等を通じて環境中に流入する可能性がある。環境中に流入したシプロフロキサシンは抗生物質耐性菌（ARB）や抗生物質耐性遺伝子（ARG）の出現と拡散の原因となっており⁸⁾、環境水中に残留するシプロフロキサシンの動態を把握することは、人の健康や水生生物保護の観点から言っても非常に重要である。しかしながら、シプロフロキサシンの環境水中の分析法は公に定められておらず、統一された手法で国内環境中の動態把握することは難しい。今回、環境省委託事業「化学物質環境実

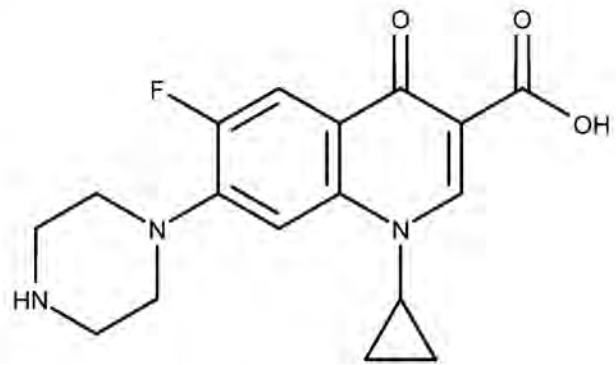


図1 シプロフロキサシンの構造

態調査委託業務（分析法開発調査）として、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計（LC-MS/MS）による水環境中のシプロフロキサシン分析法の開発を行ったので報告する。

方法

1. 試薬

シプロフロキサシン塩酸塩一水和物（以下、シプロフロキサシン）標準品は富士フィルム和光純薬(株)製（98%以上）、シプロフロキサシン-d8 塩酸塩水和物（以下、シプロフロキサシン-d8）は Honeywell 製を用いた。各標準物質をそれぞれメタノールに溶解し 1,000 µg/mL の標準原液とした。検量線作成には、シプロフロキサシン標準原液をメタノールで適宜希釈し、0.02 µg/L～20 µg/L の検量線用混合標準液を作製した。なお、シプロフロキサシンはガラス壁面や金属壁面に吸着することや、光分解性が報告されているため⁹⁾、褐色 PP 容器にて調整・保存を行った。

メタノールは、移動相の調製には富士フィルム和光純薬工業(株)製（LC/MS 用）を、標準液の調製や試料の前処理及び試験液の調製等には富士フィルム和光純薬工業(株)製（残留農薬、PCB 試験用）を用いた。ギ酸及

び精製水は富士フイルム和光純薬工業（株）製（LC/MS用）を、水酸化ナトリウムは富士フイルム和光純薬（株）製（試薬特級）を、10 mol/l 酢酸アンモニウム溶液は（株）ニッポンジーン製を用いた。

2. 器具、装置

LC用カラムは、Waters製 ACQUITY UPLC BEH C18 (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm) (以下、BEH C18), Waters製 ACQUITY UPLC HSS C18 (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm) (以下、HSS C18), Waters製 CORTECS C18+ (100 mm×2.1 mm, 1.6 μm) (以下、CORTECS C18+), Waters製 Atlantis PREMIER BEH C18 AX (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) (以下、PRE BEH C18 AX), Waters製 ACQUITY Premier HSS T3 (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm) (以下、PRE HSS T3) を用いた。固相カートリッジはWaters製 Oasis HLB Plus (225 mg) (以下、HLB) を使用した。

LC-MS/MSはWaters製 ACQUITY UPLC-Xevo TQ MS を使用した。

3. 測定条件の検討

1) 移動相条件の検討

移動相については、以下の検討を実施した。

- ①有機溶媒の種類（メタノール又はアセトニトリル）
- ②緩衝液の種類（25 mmol/L ギ酸アンモニウム又は25 mmol/L 酢酸アンモニウム）
- ③酸及び緩衝液の濃度（0.06%～0.1%・5 mmol/L～25 mmol/L）

各条件について1.0 μg/Lの標準液の測定を行い、ピーク形状、ピーク感度を比較した。LC-MS/MSのSRM条件を表1に示す。

2) LC用カラムの検討

LC用カラムについては、BEH C18, HSS C18, CORTECS C18+, PRE BEH C18 AX 及び PRE HSS T3 の5種類のカラムを用いて検討を行った。1)にて最適化した移動相条件にて1.0 μg/Lの標準液（溶媒：水/メタノール=50/50）の測定を行い、ピーク形状が良好であったものについては、さらに試験液の溶媒のメタノール比率を変化させ（10～100%）、ピーク形状を比較した。

3) 検量線の作成及び装置検出下限（IDL）の算出

1)～2)の検討によって最適化した測定条件を用いて標準液の測定を行い、検量線の作成及び装置検出下限（IDL）を算出した。検量線用標準液は、標準原液をメタノールで適宜希釈し0.02 ng/mL～20 ng/mLを調製した。各濃度の検量線用標準液には、サロゲート内標準としてシプロフロキサシン-d8をそれぞれ1.0 ng/mLになるように添加した。IDLは、化学物質環境実態調査実施の手引き¹⁰⁾（以下、手引き）に従い、検量線の最低濃度である0.02 ng/mLを7回繰り返し測定し算出した。

4) 前処理条件の検討

試料の前処理は食品分析における試験法¹¹⁾を参考に次のとおり実施した。試料100 mLにサロゲート内標準液（0.1 μg/mL, メタノール溶液）を100 μL添加した後、pHを調整する場合はギ酸、アンモニア水又は水酸化ナトリウム水溶液で調整し、十分に混和した。この溶液を固相カートリッジ（HLB）に10 mL/min程度の流速で通水、固相カートリッジを精製水10 mLで洗浄し、窒素ガスを15分間程度通気、固相中の水分を除去した。その後、0.2%ギ酸含有メタノール10 mLを用いて溶出したものを試験液とした。

5) 検出下限値（MDL）及び定量下限値（MQL）の算出

1～4)の検討により決定した分析法を用い、添加回収試験を実施し、本分析法におけるMDL及びMQLを算出した。試験には高マトリックス試料（類型C相当の河川水）にシプロフロキサシンを0.03 μg/L添加した試料を用いた。併せて、標準添加をしていない試料（無添加試料）についても並行して試験を実施し、シプロフロキサシンに由来するピークの有無について確認を行った。MDL及びMQLの算出は手引きに従った。

6) 保存性試験

検体を直ちに分析できない場合の試料水中のシプロフロキサシンの保存性を確認するため、保存性試験を下記の通り実施した。

まず精製水を用いて対象物質の光分解性を確認した。精製水100 mLに、シプロフロキサシンを0.05 μg/L添加した後、暗条件では容器をアルミホイルで包み20°Cの恒温器内で、明条件では室温（10～20°C）で1時間及び7日間保管し、固相抽出等の前処理を行った後、濃度を測定した。次に試料水の保存性確認を実施した。河川水及び海水試料100 mLにシプロフロキサシンを河川水の場合は0.05 μg/L、海水の場合は0.1 μg/L添加した後、7日間暗所で冷蔵保存し、固相抽出等の前処理を行った後、濃度を測定した。

表1 LC-MS/MSのSRM条件

		プリカーサー イオン (m/z)	プロダクト イオン (m/z)	コリジョン エネルギー (eV)
シプロフロキサシン	(定量用)	331.9	230.8	34
	(確認用)	331.9	313.9	22
シプロフロキサシン-d ₈	(定量用)	339.9	234.8	34
	(確認用)	339.9	248.8	24

結果と考察

1. 移動相条件の検討

移動相検討結果のクロマトグラムを図2に示す。有機溶媒にアセトニトリル、酸として0.1%ギ酸を用いた場合、ピークは検出されなかった。そこで、有機溶媒にメタノール、酸として0.1%ギ酸、緩衝液として25 mmol/L ギ酸アンモニウム又は25 mmol/L 酢酸アンモニウムを用いて検討を行った。結果、0.1%ギ酸のみよりも、0.1%ギ酸に25 mmol/L 酢酸アンモニウムを加えた移動相の方が、ピーク形状が良好であった。また、緩衝液として25 mmol/L ギ酸アンモニウムを用いた場合には、ピークは検出されなかった。次に、移動相のギ酸・酢酸アンモニウム濃度（以下、酸濃度）をそれぞれ、0.1%・25 mmol/L、0.06%・15 mmol/L、0.02%・5 mmol/L と変化させ測定を行った。結果、酸濃度が0.02%・5 mmol/L の場合明らかに目的物質の感度が低下し、0.1%・25 mmol/L が最も感度が良かった。

以上の結果より本分析法における移動相は、有機溶媒にメタノールを用い、酸及び緩衝液として0.1%ギ酸及び25 mmol/L 酢酸アンモニウムを添加することとした。

2. LC 条件の検討

シプロフロキサシン：1.0 µg/L（溶媒：水/メタノール=50/50）における、各LC用カラム別クロマトグラムを図3に示す。CORTECS C18+及びPRE BEH C18 AXを用いた場合、ピーク形状のテーリングが認められた。一方、BEH C18、HSS C18及びPRE HSS T3を用いた場合にはピークのテーリングは見られなかった。

そこでBEH C18、HSS C18及びPRE HSS T3を用い、試験液の溶媒のメタノール比率を変化させ（10~100%）

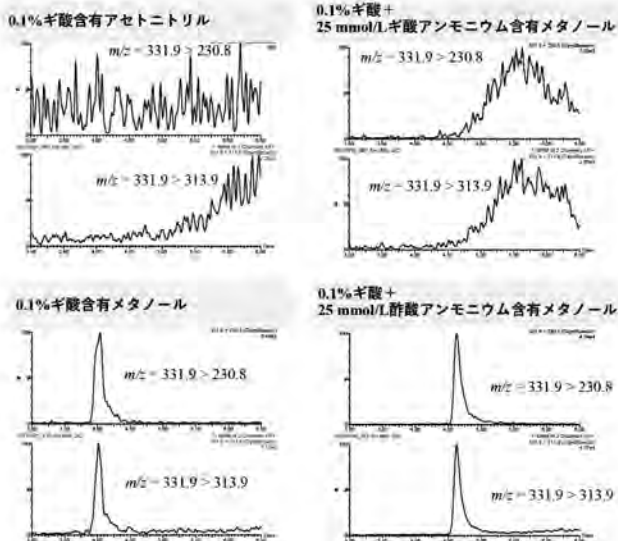


図2 移動相別の対象物質のクロマトグラム
（シプロフロキサシン：1.0 µg/L）

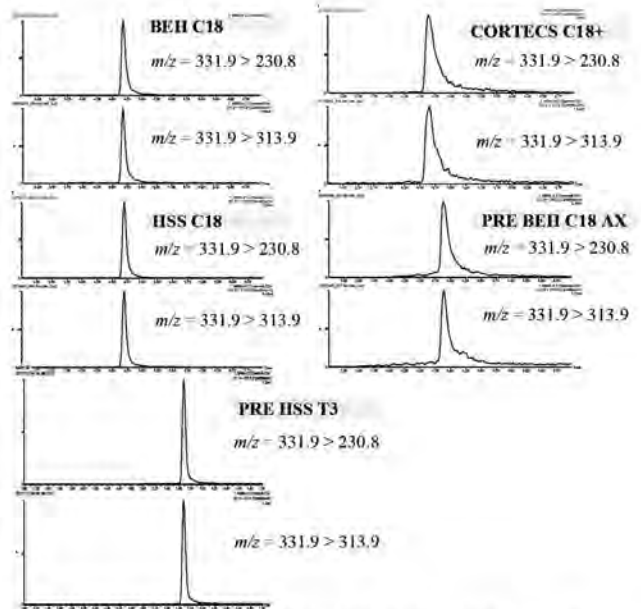


図3 LC用カラム別の対象物質のクロマトグラム
（シプロフロキサシン：1.0 µg/L、溶媒：メタノール/水=50/50）

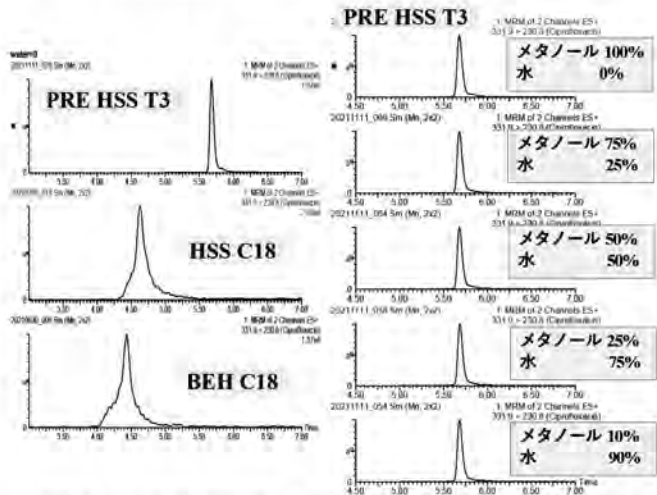


図4 シプロフロキサシン：1.0 µg/L のクロマトグラム
左図：メタノール100%溶媒におけるLCカラム別のクロマトグラム
右図：PRE HSS T3における溶媒のメタノール比率別のクロマトグラム

表2 LC/MS/MS 測定条件

LC-MS/MS	
LC system	Acquity UPLC system (Waters)
カラム	Waters ACQUITY Premier HSS T3 Φ2.1 mm × 100 mm, particle size 1.8 µm
移動相	A: 0.1%ギ酸+25mmol/L酢酸アンモニウムメタノール B: 0.1%ギ酸+25mmol/L酢酸アンモニウム水溶液
グラジエント条件	0 → 2 min A: B = 0: 100 2 → 4 min A: 0 → 35, B: 100 → 65 linear gradient 4 → 6 min A: 35 → 80, B: 65 → 20 linear gradient 6 → 8 min A: 80 → 100, B: 20 → 0 linear gradient 8 → 10 min A: B = 100: 0
流速	0.3 mL/min
カラム温度	40 °C
注入溶媒	メタノール
注入量	5 µL
MS/MS system	
MS/MS system	Xevo TQ MS (Waters)
イオンモード	ESI-Positive
キャピラリー電圧	0.5 kV
ソース温度	150 °C
脱溶媒温度	600 °C
脱溶媒ガス	Nitrogen, 1000 L/hr

ピーク形状の比較を行った。結果を図4に示す。溶媒のメタノール比率が100%の場合、BEH C18, HSS C18ではピークにリーディングが見られたが、PRE HSS T3では見られなかった(図4左図)。次に、PRE HSS T3を用いて溶媒のメタノール比率を100%~10%まで変えて測定したところ、溶媒のメタノール比率を変えても溶媒効果は見られず(図4右図)、感度に関しても大きな差は見られなかった。

よって、容器への吸着や操作性の観点から本分析法における試験液の溶媒はメタノール100%とし、LC用カラムはPRE HSS T3を用いることとした。

3. 検量線の作成及び装置検出下限 (IDL) の算出

以上、1)~2)の検討によって最適化した測定条件を表2に示す。本条件にて測定を行い、検量線を作成したところ、低濃度(0.02~1.0 µg/L)及び高濃度(1.0~20 µg/L)において、それぞれ相関係数0.9997及び0.9991であり、良好な直線性を示した。またシプロフロキサシンのIDLを算出した結果、IDL:0.033 pg(試料換算値:0.00066 µg/L)であった。

4. 前処理条件の検討

4.1 精製水を用いた添加回収試験結果

厚生労働省の試験法¹⁰⁾においては、固相カートリッジへ分析試料を負荷する際、アンモニア水を用いてpH調整を行っている。そこで本検討においてもアンモニア水を用い、精製水をpH10に調整して添加回収試験を実施した。結果、シプロフロキサシン原体(以下、原体)に比べサロゲートの回収率が20%近く低い結果となった(表3)。そこで、より塩基性にpHを調整することを目的に水酸化ナトリウム水溶液を用いて精製水のpHをpH11に調整し添加回収試験を実施した。結果、水酸化ナトリウム水溶液を用いて試料のpHをpH11に調整した場合、原体及びサロゲート共に108~121%と良好な添加回収率を示した。

よって、本分析法における試料のpH調整は水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH11とすることとした。

4.2 河川水を用いた添加回収試験結果

4.1で定めた前処理法に従い、県内C類型河川水を用いて添加回収試験を実施した。県内C類型河川11カ所を調査した結果、サロゲート回収率が50%程度の地点(以下、地点A)が確認された(表4)。本結果は、手引き記載のサロゲート回収率の目安(50~120%)内であり、測定法としては規定の範囲内と判定されるが、低回収率の原因究明のため以下の検討を実施した。

4.2.1 検液内に残存するマトリックスの影響確認

四ノ宮¹²⁾は、LC/MS法では共溶出する試料由来成分によ

ってイオン化の抑制や促進が観測されると述べており、地点Aの試料はマトリックスによるイオン化抑制を受けたのではないかと考えた。そこで、地点Aの無添加試料を4.1で定めた前処理方法に従い抽出し、その試験液にシプロフロキサシン標準液(1.0 µg/mL, メタノール溶液)を加え測定を行った。結果マトリックス添加標準液の濃度は、添加濃度の93%であり、マトリックスの影響により目的物質がイオン化抑制され、回収率が低下したわけではないことを確認した。

4.2.2 固相カートリッジへの保持確認

厚生労働省の試験法¹⁰⁾では、担体充填量150 mgのMAXミニカラムを用いた場合、シプロフロキサシン等の極性の高い分析対象化合物がカラムに保持されず回収率が低下し、500 mgの担体充填量のカラムを用いた際には、実試料(はちみつ)を用いた場合においても良好な回収率が得られたと報告している。そのため、地点A試料においても担体充填量が回収率に影響を及ぼしたのではないかと仮定し、以下の検討を行った。4.1で定めた前処理法に従い、地点A河川水を用いて添加回収試験を実施した際、固相カートリッジへ通水した後の試料を回収し、目的物質の濃度を測定した。結果、通過液から目的物質は回収されず、固相カートリッジ内に目的物質が保持されていると推定された。

4.2.3 固相カートリッジからの溶出確認

4.2.2の結果から、固相カートリッジ内に目的物質が保持されているのであれば、固相カートリッジからの溶出工程が不十分ではないかと仮定し、以下の検討を行った。4.1で定めた前処理法に従い、地点A河川水を用いて添加回収試験を実施した際、通水・洗浄後の溶出工程において、①0.2%ギ酸メタノール10mL⇒②0.2%ギ酸メタノール10mL⇒③メタノール/アセトニトリル/ギ酸(20/75/5)10mLの順に溶出液を回収し、目的物質の濃度を測定した。結果、①の溶出液のみ目的物質が検出され、②③の溶出液からは目的物質が検出されなかった。このことから、固相カートリッジからの目的物質の溶出は0.2%ギ酸メタノール10 mLで問題無いことを確認した。

表3 精製水添加回収試験結果

精製水 (NH ₄ でpH10)			精製水 (NaOHでpH11)		
補正後 回収率	絶対 回収率	サロゲート 回収率	補正後 回収率	絶対 回収率	サロゲート 回収率
129%	86%	66%	91%	108%	121%
125%	85%	67%	108%	116%	109%

表4 河川別添加回収試験結果(サロゲート)

	C類型1	C類型2	C類型3	C類型4	C類型5	C類型6	C類型7	C類型8	C類型9	C類型10	C類型11
サロゲート 回収率	53%	93%	99%	103%	99%	81%	92%	64%	97%	84%	79%

今回の検討結果からは、河川水を用いた添加回収試験の際、特定の地点において添加回収率が著しく低下する原因は判明しなかった。そのため、河川水によっては目的物質の回収率が著しく低下すること、しかし、原体とサロゲートの添加回収率が同程度であることから、シプロフロキサシンの定量はサロゲート内標準物質によって適正に補正できることが判明した。

以上の検討から確定した分析法のフローチャートを図5に示す。

5. 検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL) の算出

確定した分析法を用いて添加回収試験を実施し、MDL及びMQLを算出した結果、本法におけるシプロフロキサシンのMDLは0.00056 µg/L、MQLは0.0014 µg/Lであった。また、シプロフロキサシンの回収率は107% (サロゲート回収率96%)、CVは4.5%であり、再現性良くシプロフロキサシンを回収することができた。Tell¹³⁾によると、シプロフロキサシンの環境中の予測無影響濃度 (PNEC-ENVs)は0.57 µg/L、最小阻害濃度に基づくPNEC (PNEC-MICs, MICsとは24時間培養した後与えられた菌株の目に見える増殖を100%阻害する抗生物質の最低濃度を言う)は0.06 µg/Lと算出されており、本法はPNEC以下の濃度レベルで環境中のシプロフロキサシンを定量可能であると判断された。

6. 保存性試験

保存性試験の結果を表5に示す。精製水を用いた光分解

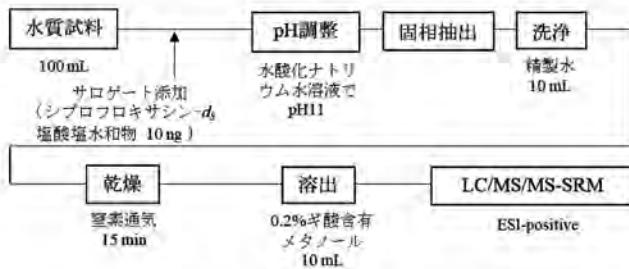


図5 分析法のフローチャート

性確認試験の結果、暗所であれば分解性は認められなかったが、明所では残存率が低下しており、暗所に保存する必要性が認められた。河川水及び海水を用いた保存性試験結果においては、河川水、海水、標準液全ての対象物質において保存性は良好であった。

以上の結果から、試料については7日間の冷蔵保存が可能であるが、暗所での保存が必要であると判明した。

まとめ

環境水中に含まれるシプロフロキサシンの高感度分析法を開発するにあたり、分析条件等について詳細な検討を行った。その結果、分析の際には試料にサロゲート内標準を添加し、固相カートリッジに通水する前に水酸化ナトリウムを用いてpH11に調整する必要があること、試料の保存は暗所にて行う必要があることが判明した。また、算出したMQLの結果から、本法PNEC以下の濃度レベルで環境中のシプロフロキサシンを定量可能であると判断された。

今後は、本法を用いて県内河川におけるシプロフロキサシンの存在実態を明らかにする予定である。

参考文献

- 1) 西野貴裕, 加藤みか, 宮沢佳隆, 他: 環境化学, 30, 37-56(2020)
- 2) Y.Yanga, Y.S.Ok, K.-H.Kim., et al: *Science of the Total Environment*, 596-597, 303-320(2017)
- 3) C.Ferreiro, I. Gómez-Motos, J.I.Lombrana, et al: *Sustainability*, 12(2), 725(2020)
- 4) H.-J.Lee, K.Kadokami, J.E.Oh., *Science of the Total Environment*, 713, 136508(2020)
- 5) W.T.Jiang, P.H.Chang, Y.S.Wang., et al: *Journal of Hazardous Materials*, 250-251, 362-369(2013)
- 6) 厚生労働省: 第6回NDBオープンデータ, <https://www.>

表5 保存性試験結果

試料	試験数	調整濃度 (µg/L)	検出濃度 (µg/L) (残存率(%))*				
			1時間放置後	当日	7日後		14日後
					暗所	明所	
精製水	2	0.05	0.050 (100)	-	0.048 (97)	0.027 (53)	-
河川水	試料	3	-	0.050 (100)	0.048 (96)	-	-
	試験液	3	-	-	-	-	0.050 (100)
海水	試料	3	-	0.10 (106)	0.10 (104)	-	-
	試験液	3	-	-	-	-	0.10 (101)

*残存率(%): 調整濃度に対する検出濃度の割合

mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/0000177221_00010.html (2022年5月31日閲覧)

- 7) Z.Li, H.Hong, L.Liao, et al: *Colloids Surf. B Biointerfaces*, **88**(1), 339-344(2011)
- 8) H.Wang, C.Hu, L.Liu, et al: *Journal of Hazardous Materials*, **339**, 174-181(2017)
- 9) 佐々木珠生, 松木司, 小中ゆかり, 他: 広島市衛研年報, **35**, 31-38(2016)
- 10) 環境省環境保健部環境安全課: 化学物質環境実態調査実施の手引き (平成27年度版)
- 11) 平成17年1月24日付け食安発第0124001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について」別添, エンロフロキサシン、オキシリニック酸、オフロキサシン、オルビフロキサシン、サラフロキサシン、ジフロキサシン、ダノフロキサシン、ナリジクス酸、ノルフロキサシン、フルメキン及びマルボフロキサシン試験法 (畜水産物: はちみつの場合)
- 12) 四ノ宮美保: 環境化学, **26** (4), 191-201(2016)
- 13) J.Tell, D.J.Caldwell, A.Haner, et al: *Integr. Environ. Assess. Manage.*, **15**(3), 312-319(2019)