

第3章 調査研究・報告

第1節 研究ノート

奈良県における光化学オキシダント (Ox) 生成に寄与する 揮発性有機化合物 (VOC) 調査

高林愛・浦西克維・志村優介・村上友規・杉本恭利

Survey of Volatile Organic Compounds
Contribute to Photochemical Oxidant Formation in Nara Prefecture

TAKABAYASHI Megumi・URANISHI Katsushige・SHIMURA Yusuke・MURAKAMI Yuki
and SUGIMOTO Kiyotoshi

緒言

Oxは、オゾン (O₃)、ペルオキシアセチルナイトレート (PAN, RC(O)O₂NO₂) 及びアルデヒド (RCHO) 等の酸化性物質で、その大部分がO₃である。Ox生成には、ほとんど全てのVOCが関与するとされ¹⁾、大気中のVOCを含む有機化合物と窒素酸化物 (NO_x)の混合体が太陽光(特に紫外線)照射による反応を通して生成するとされている²⁾。

大気中のOx濃度が上昇すると、目及び呼吸器の不調、並びに吐き気や頭痛等の急性症状をひきおこすなどの健康被害の他、O₃自体が温室効果ガスであると同時に植物の光合成を阻害するなど、気候変動及び植生への影響も懸念されている³⁾。こうした背景から環境基本法により、維持することが望ましい基準 (環境基準) として、1時間値が0.06 ppm以下であることが定められている。しかしながら、現在、奈良県におけるOxは県内9カ所の大気常時監視測定局において測定しているが、1977年以降環境基準は全局非達成で、全国的にも達成が困難な状況にある。また、これまで国をあげてOxの前駆物質と目されるVOCやNO_xの削減に取り組んできた結果、全国、当県ともにVOCの一部である非メタン炭化水素 (NMHC) 及びNO_xは経年的に減少傾向にあるものの、昼間のOx1時間値の年平均値は近年、横ばい傾向が継続している。

以上のことより、大気環境の改善及び気候変動対策といった両面から大気環境におけるOx対策は重要な課題である。

本研究では、VOCの反応性は物質ごとに異なることから、効果的なOx削減にはVOC総量規制ではなく、個々のVOCの実態を把握し、個別に評価することが重要であると考え調査を行うこととした。調査にあたり、より多くのVOCの実態調査及びOx生成への寄与を評価するため、こ

れまでに測定実績のあるVOC14成分に新たに85成分を追加した合計99成分を対象とし、GCMSによる一斉分析法を評価・導入した。また、より詳細にVOCの挙動を把握するため、昼夜を分けてのサンプリングや、各季節で連続した5日間のサンプリングを実施し、各条件での濃度実態を調査した。得られた結果より、これまで測定されておらず挙動が不明であったVOCの濃度実態や、各VOCのOx生成への寄与について考察したので報告する。

方法

1. VOCの一斉分析法の検討

VOCの測定は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」(以下「環境省マニュアル」)の容器採取ガスクロマトグラフ質量分析法に準拠した。標準物質混合ガスは、住友精化(株)製HAPs-J44+F7及びPAMS-J58、内標準ガスは住友精化(株)製トルエン_dを用い、計99成分の定性確認及び測定方法の妥当性について検討した。

2. モニタリング調査

採取地点は一般大気汚染測定桜井局に隣接する保健研究センター屋上であり、本地点は県道105号線に面しており交通量が多く、また周辺には山林が多く広がる地域である。

調査期間は春季 (2022年5月23～27日)、夏季 (2022年8月22～26日)、秋季 (2021年10月25～29日)、及び冬季 (2022年1月31日～2月4日)にそれぞれ昼間 (9時～17時)及び夜間 (17時～9時)に分けて、アルデヒド(ALD)及びVOCのモニタリング調査を行った。なお、採取方法及び分析は環境省マニュアルに準拠し、ALDは固相捕集-高速液体クロマトグラフ法、VOCは容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析法にて行った。

調査対象成分とその MIR(Maximum Incremental Reactivity)⁵⁾について表1に示す。なお、これまでに測定実績のある VOC14 成分については斜体表記とした。測定成分について福崎らの報告⁴⁾を参考にして、GCMS によって測定した 90 成分をアルカン類、アルケン類、芳香族炭化水素類、植物を起源とする VOC(BVOC)、及びその他類、HPLC によって測定した ALD2 成分をアルデヒド類に分類し、合計 92 成分、6 成分グループについて解析を行った。また、濃度が検出下限値未満の成分は 0 µg/m³ として扱った。他、Ox 及び NOx の大気常時監視データについては桜井局の 1 時間値から平均値を算出し、気温及び日射量のデータは奈良気象台のデータを用いた。

3. オゾン生成能の評価について

最大オゾン生成能(OFP)(µg-O₃/m³)は、各VOC濃度(µg/m³)にVOCの光化学反応性の指標であるMIRを乗じて算出し、Ox等との関係性を調査した。

結果と考察

1. VOCの一斉分析法の検討結果

1) 定性の確認

標準試料に含まれる99成分のうち、エチレン等の低級炭素4成分及び、3-クロロ-1プロペン等のライブラリー一致率が低かった4成分を除外した。また、保持時間が近く

個別に定量不可であると判断した構造異性体成分(m, p-キシレン)は合算し定量することで合計90成分について定量可能と考えられた。

2) 測定方法の妥当性

測定対象90成分に関して、12.5, 20, 50, 100, 250, 500, 1000, 2500及び5,000 pptの9点による一次式の検量線の直線性を調査した。その結果、塩化ベンジルを除く全ての物質で決定係数が0.99であることを確認した。塩化ベンジルについても決定係数0.98と比較的高い値であったため、本研究では採用した。

トラベルブランク及び操作ブランクを確認したところ、トラベルブランクの測定値と操作ブランクの測定値が全ての物質で同程度であったことから、汚染による定量への影響は少ないと考えられた。また、検量線最低濃度の5回以上の繰り返し測定による標準偏差(s)から、検出下限値(3s)及び、定量下限値(10 s)を算出した。90成分全てにおいて定量下限値は目標定量下及び、目安とされる濃度以下であることが確認できた。よってGCMS法により測定する90成分については全て本研究の手順で定量可能であると判断した。

2. モニタリング調査結果

1) 測定結果の比較

測定結果について従来GCMSにより測定していたVOC 14成分及びALD類2成分の昼夜別の測定結果から全調査

表1 モニタリング調査対象 VOC 及び MIR 値

種別	VOC	MIR	種別	VOC	MIR	種別	VOC	MIR	種別	VOC	MIR
アルカン	Isobutane	1.23	アルケン	1,3-Butadiene	12.61	芳香族	n-Propylbenzene	2.03	その他	1,2-Dichloropropane	0.29
	n-Butane	1.15		Propylene	11.66		3-Ethyltoluene	7.39		c-1,3-Dichloropropene	3.7
	Isopentane	1.45		1-Butene	9.73		2-Ethyltoluene	5.59		t-1,3-Dichloropropene	5.03
	n-Pentane	1.31		trans-2-Butene	15.16		1,2,3-Trimethylbenzene	11.97		1,1,2-Trichloroethane	0
	2,2-Dimethylbutane	1.17		cis-2-Butene	14.24		m-Diethylbenzene	7.1		Tetrachloroethene	0.03
	2-Methylpentane	1.5		1-Pentene	7.21		p-Diethylbenzene	4.43		1,2-Dibromoethane	0.1
	3-Methylpentane	1.8		trans-2-Pentene	10.56	その他	Freon12			Chlorobenzene	0.32
	n-Hexane	1.24		cis-2-Pentene	10.38		Freon114			1,1,2,2-Tetrachloroethane	
	2,4-Dimethylpentane	1.55		2-Methyl-1-pentene	5.26		Chloromethane	0.04		m-Dichlorobenzene	
	Methylcyclopentane	2.19		アルデヒド	Formaldehyde		9.46	Chloroethene		2.83	p-Dichlorobenzene
	2-Methylhexane	1.19	Acetaldehyde		6.54	Bromomethane	0.02	Benzylchloride			
	Cyclohexane	1.25	植物起源	2-Methyl-1,3-butadiene	10.61	Chloroethane	0.29	o-Dichlorobenzene		0.18	
	2,3-Dimethylpentane	1.34		α-Pinene	4.51	Freon11		1,2,4-Trichlorobenzene			
	3-Methylhexane	1.61		β-Pinene	3.52	Freon113		Hexachloro-1,3-butadiene			
	2,2,4-Trimethylpentane	1.26	芳香族	Benzene	0.72	1,1-Dichloroethene	1.79	Freon134a			
	n-Heptane	1.07		Toluene	4	Dichloromethane	0.04	Freon22			
	Methylcyclohexane	1.7		Ethylbenzene	3.04	Acrylonitrile	2.24	Freon142b			
	2,3,4-Trimethylpentane	1.03		m-&p-Xylene	7.795	1,1-Dichloroethane	0.07	Freon123			
	2-Methylheptane	1.07		o-Xylene	7.64	c-1,2-Dichloroethene	1.7	Freon141 b			
3-Methylheptane	1.24	Styrene		1.73	Chloroform	0.02	Freon225ca				
n-Octane	0.9	4-Ethyltoluene		4.44	1,1,1-Trichloroethane	0					
n-Nonane	0.78	1,3,5-Trimethylbenzene	11.76	Tetrachloromethane							
n-Decane	0.68	1,2,4-Trimethylbenzene	8.87	1,2-Dichloroethane	0.21						
n-Undecane	0.61	Isopropylbenzene	2.52	Trichloroethene	0.64						

期間の日平均を算出し、各VOC濃度の合算値(以下「総VOC濃度」)を求めた。その結果、従来の総VOC濃度は16.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (検出13成分)であったのに対し、今回のGCMSによるVOC90成分から算出した総VOC濃度平均は36.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (検出86成分)であった。よって、従来の分析に比べより多くのVOC動態を把握することができた。

2) VOC濃度の変動傾向

季節別のOx及びNOx, VOC濃度について、昼間及び夜間の濃度から算出した日平均値を図1に示す。日平均濃度でみた総VOCは夏季、NOxは冬季、Oxは春季に最大となり、VOC及びNOxのような前駆物質とOxは単純な比例関係にはないことが明らかであった。

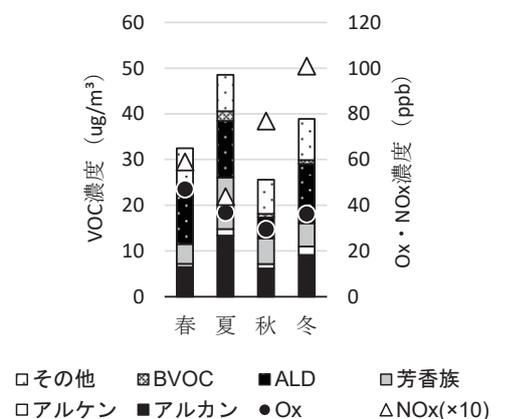


図1 Ox 及び NOx, VOC 濃度季節別日平均値

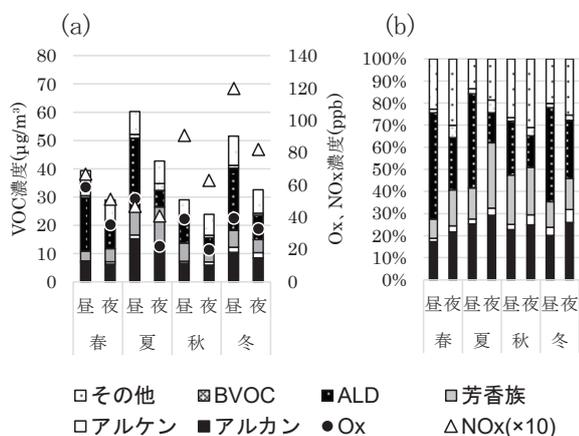


図2 VOC 及び Ox, NOx 濃度の季節別昼夜別平均値 (a)及び、その構成比 (b)

次に、Ox及びNOx, VOC濃度の昼夜別平均値及びその濃度割合をそれぞれ図2a, bに示す。秋季の2日間を除く全調査日において、総VOC濃度は昼間が同日夜間に比べ1.2~2.0倍と高くなる傾向が見られた。グループ別にみたVOC濃度については、アルカン類とALD類は全季節において昼間が夜間より高く、ALD類は秋以外の3季節において、昼間の総VOC濃度に占める割合が最も大きい成分で

あった。よって、昼夜間の総VOC濃度の差はアルデヒドの昼夜での濃度差が影響していると考えられる。一方で植物由来VOC(BOVC)類の濃度は冬を除く全季節で、アルケン類は春及び秋季で、芳香族類は春及び夏季で昼間が同日夜間より低かった。また、その他類の濃度は昼夜で同程度であった。

また、Oxと昼夜別のVOC濃度及び、NOxの相関係数を調査したところ、春季及び夏季におけるOxと総VOC濃度の相関係数は0.8、夏季におけるOxとNOxの相関係数は0.6と、正の相関が見られた。一方で、秋季及び冬季においてはこれらの相関は見られなかった。

3. オゾン生成能の評価結果

1) 昼夜別OFPの変動傾向

OFP及びOx, NOx濃度について、季節及び昼夜別の平均値を図3 (a)に、その割合を図3 (b)に示す。総OFPは、VOC濃度同様に全季節において昼間が夜間より高く、夏季の昼間が最大であった。また、全季節で昼間のALDの総OFPに占める割合が高く、53~81%であった。

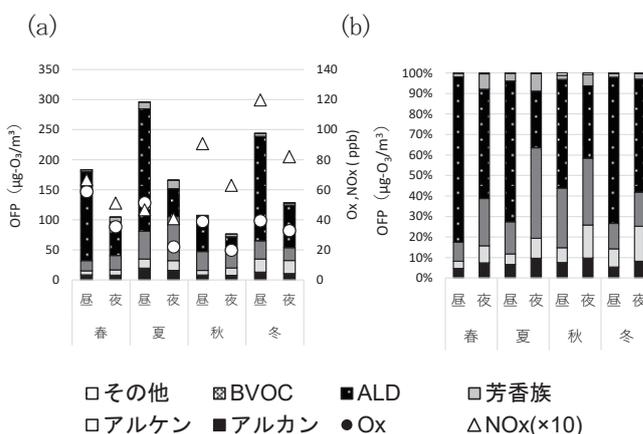


図3 OFP 及び Ox, NOx 濃度の季節別昼夜別平均値 (a)及び、その構成比 (b)

2) Oxと成分グループ別OFP等との相関

一般的にOxは春季及び夏季(以下「暖候期」)に高まることから、以降の解析は暖候期に注目して行った。昼夜別にみたOxと成分グループ別OFP等の相関係数について表2に示す。相関係数0.65以上と比較的強い相関があった成分に注目した。まず、OxとALD類、日射量及び、気温は相関係数0.65以上と正の相関にあることから、ALD類が光化学二次生成に関与していることが示唆された。次にOxと総OFPの相関係数は0.92以上と非常に高く、Ox生成には本調査対象としたVOC成分が重要な役割を果たしている可能性が考えられた。また、OxとBVOC類との相関係数は春季において-0.94、夏季において-0.65と春季にお

いて特に強い負の相関がみられた。既往論文によると、スモックチャンバーを用いた実験から α -ピネンの光化学反応により生成した粒子及びその成分を調査したところ、NOが消費された後、 α -ピネンの減少と同時に、二次生成粒子及びO₃が増加することが報告されている⁶⁾。本調査においてOxとBVOC類は負の相関にあるのは、BVOC類の減少が二次生成粒子及びOx生成等に関与する反応で消費されたことによると推測した。しかしながら、 α -ピネンを一例にした場合でさえ、二次生成粒子等の生成過程は複雑であり、粒子が生成される途中段階であるテルペン酸化体はO₃等による酸化反応で生成される。すなわち、Ox等の生成過程はO₃が消費される反応を含んでおり、その反応の程度は、気象条件等の様々な要因によって左右される可能性がある。そのため、現時点では推測に留まると考える。

表2 昼夜別Oxとグループ別OFP等の相関係数

		春季	夏季
Group	アルカン	0.36	0.59
	アルケン	-0.31	0.24
	芳香族	-0.33	-0.25
	ALD	0.95	0.88
	BVOC	-0.94	-0.65
	その他	-0.15	-0.14
総OFP		0.94	0.92
その他要因	気温	0.79	0.65
	日射量	0.93	0.76
	NOx	0.51	0.60

ここで、BVOC成分である α -ピネン及び2-メチル1,3ブタジエン(イソプレン)、 β -ピネンについて季節別及び昼夜別変動傾向を図4に示す。 β -ピネンは季節を通して変動が少なかった。一方で α -ピネン及びイソプレンは暖候

期に高まり、それらの昼夜変動は異なっていた。具体的には、 α -ピネンは夜間より昼間が低く、イソプレンは夏季の夜間より昼間が高かった。夏季の昼間におけるイソプレンのOFPは全季節における昼間平均の1.8倍、同じ暖候期である春季の昼間平均の8.8倍と大きな差がみられた。イソプレンの放出量は日射量・温度の上昇に伴う植物の活性増大により増加することが報告されており⁷⁾、同様の傾向がみられた。イソプレンのようなテルペン類は反応性が高く局所的なO₃生成に関わる⁸⁾とされており、当県においてもBVOCのOx生成への寄与が大きいと考えられた。本事例のように成分グループと個々の成分の変動傾向が異なる場合があるため、個々のVOC成分に着目し解析することも重要と考えられた。

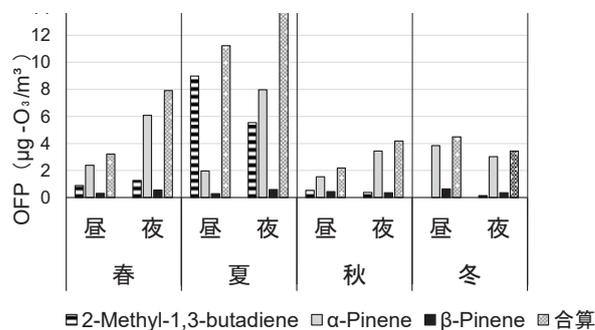


図4 BVOC成分の季節及び昼夜別変動

3) 暖候期における最大オゾン生成能上位成分

暖候期における日平均及び、昼夜別平均の3つの時間区分において、それぞれOFP上位10成分を抽出した(表3)。

全時間区分に共通する成分はアルデヒド、ホルムアルデヒド、トルエン、プロピレン、1,2,4-トリメチルベンゼン、*m*-ジエチルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼンの計

表3 日及び、昼夜別平均でみた最大オゾン生成能上位10成分

順位	日平均						昼平均						夜平均					
	Group		VOC		MIR	割合	Group		VOC		MIR	割合	Group		VOC		MIR	割合
	1	ALD	Formaldehyde	9.46	52.3	31%	ALD	Formaldehyde	9.46	95.3	40%	ALD	Formaldehyde	9.5	30.8	23%		
2	ALD	Acetaldehyde	6.54	40.2	24%	ALD	Acetaldehyde	6.54	80.5	34%	ALD	Acetaldehyde	6.5	20.1	15%			
3	芳香族	Toluene	4	10.4	6%	芳香族	Toluene	4	8.5	4%	芳香族	Toluene	4.0	11.3	8%			
4	アルケン	Propylene	11.66	7.7	5%	アルケン	Propylene	11.66	5.5	2%	アルケン	Propylene	11.7	8.8	6%			
5	植物起源	α -Pinene	4.51	5.4	3%	植物起源	2-Methyl-1,3-butadiene	10.61	4.8	2%	植物起源	α -Pinene	4.5	7.0	5%			
6	芳香族	1,2,4-Trimethylbenzene	8.87	5.3	3%	芳香族	1,2,4-Trimethylbenzene	8.87	3.7	2%	芳香族	1,2,4-Trimethylbenzene	8.9	6.1	4%			
7	芳香族	<i>m</i> -Diethylbenzene	7.1	5.1	3%	アルカン	Isobutane	1.23	3.4	1%	芳香族	<i>m</i> -Diethylbenzene	7.1	6.0	4%			
8	芳香族	1,2,3-Trimethylbenzene	11.97	4.7	3%	芳香族	<i>m</i> -Diethylbenzene	7.1	3.3	1%	芳香族	1,2,3-Trimethylbenzene	12.0	5.5	4%			
9	植物起源	2-Methyl-1,3-butadiene	10.61	3.9	2%	芳香族	1,2,3-Trimethylbenzene	11.97	3.3	1%	芳香族	<i>p</i> -Diethylbenzene	4.4	3.7	3%			
10	芳香族	1,3,5-Trimethylbenzene	11.76	3.2	2%	アルカン	Isopentane	1.45	2.8	1%	芳香族	<i>m</i> -& <i>p</i> -Xylene	7.8	3.6	3%			

単位: $\mu\text{g-O}_3/\text{m}^3$

7成分であった。また日平均においては α -ピネン、イソブレン、1,3,5-トリメチルベンゼン、昼平均においてはイソブレンの他にイソブタン、イソペンタン、夜平均においては、 α -ピネンの他に*p*-ジエチルベンゼン、*m*、*p*-キシレンの各3成分の計7成分(重複成分を除く)が上位成分であった。これら成分のMIRは概ね4.0以上と比較的反応性が高いVOCが多く含まれていた。

また、全時間区分においてBVOC成分が上位となっていることから、人為起源の他に植物起源のVOC影響も大きい可能性が奈良県においても確認された。

次に、暖候期の日及び夜平均におけるOFPは上位10成分で、昼間におけるOFPは上位5成分でそれぞれ総OFPの8割を占めていた。よって今回調査対象とした成分の中でも特にこれら14成分がOx生成への寄与が高く重要な役割を果たしている可能性があると考えられた。

まとめ

GCMSによるVOC多成分分析について検討した結果、99成分のうち90成分について定量可能であった。

GCMS分析によるVOC90成分及びALD2成分を対象とし4季節連続5日間昼夜別のモニタリング調査を行った結果、総VOC及びALD濃度は、概ね昼間の濃度が同日夜間の濃度に比べ高い等、季節及び昼夜別の変動傾向が把握できた。

昼夜別でみた総OFPは夏季の昼間が最も高く、全期間の昼間においてALD類のOFPに占める割合が高かった。

暖候期におけるOxと成分グループ別OFP等との相関係数を求めたところ、Oxと総OFPは正の相関が強いことから、本調査対象VOC成分がOx生成に重要な役割を果たしていることが改めて示唆された。またBVOC類は負の相関にあったことからBVOC類の昼間の減少がOx生成等に寄与すると推測したが、Ox生成過程にはO₃が消費される反応も含まれることから、今回の結果だけでは断言できないと考える。

日及び昼夜別においてOFP上位成分を抽出した結果、14成分がOx生成へ大きく寄与する成分と推定された。暖候期においてこれら上位10成分でOFP全体の約8割以上を占めていたことから、今回対象とした多成分の中でも総OFPへの寄与が大きい成分は一部であることが分かった。今後これらに注目し調査を続ける必要があると考える。

本研究では限られた調査日によるデータ解析であり、OxとVOC等の関係性を明らかにするには不十分である。よって今後も調査を継続し、より多くのデータを用い解析する必要がある。また、VOC成分によっては反応性が高い成分もあるため、より短時間で頻度の高い測定の検討が必要である。

参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局大気環境課：VOCと大気環境に関する資料,S PMとオキシダントの生成メカニズム,
<https://www.env.go.jp/air/osen/voc/materials.html>
(2023.1.27閲覧)
- 2) 板野泰介, 他:都市大気における光化学オキシダント問題の新展開, 生活衛生, 50-3, 115-122(2006)
- 3) 環境省環境省水・大気環境局大気環境課:光化学オキシダント健康影響評価検討会(第4回)の開催について,
https://www.env.go.jp/press/press_00919.html
(2023.1.27閲覧)
- 4) 福崎有希子, 小宇佐友香, 浅木麻衣子, 他:大気環境学会誌, 55-2, 92-99(2020)
- 5) Carter W.P.L., Updated chemical mechanisms for airshed model application revised final report to the California air resources board.
<https://ww3.arb.ca.gov/regact/2009/mir2009/mir10.pdf>
(2023.3 閲覧)
- 6) 竹川秀人, 唐澤正宜, 井上雅枝, 他: *J.Aerosol Res. Jpn*, 15(1), 35-42(2000)
- 7) 戸田敬, 廣田和敏, 徳永航, 他: 分析化学, 60-6, 489-498(2011)
- 8) 谷晃, 望月智貴: 大気環境学会誌, 大気環境と植物の揮発性有機化合物放出, 51, A51-56(2016)

大気中のマイクロプラスチック分析法の精度管理について

村上友規・菊谷有希*・浦西克維

Quality Control of Airborne Microplastics Analysis Methods

MURAKAMI Yuki・KIKUTANI Yuki* and URANISHI Katsushige

緒言

マイクロプラスチック（以下、MPs）は5 mm未満の微小なプラスチックであり、生分解されにくい環境中に長期間存在し続けるだけでなく、残留性有機汚染物質（以下、POPs）を吸着させることが知られている¹⁾。POPsは生物中に蓄積しやすいため、たとえ環境中での存在量が少量であっても、食物連鎖による生物濃縮により高次の捕食者の体内に高い濃度で蓄積し、悪影響を及ぼすことが懸念される。

奈良県では、平山ら²⁾が河川・湖沼マイクロプラスチック調査ガイドライン³⁾に基づき、大和川におけるMPsの実態調査を実施しており、同定されたもののうちポリエチレン及びポリプロピレンの占める割合が80%以上と報告している。しかし一方で、大気中に存在するマイクロプラスチック分析について、これまで奈良県では実態調査等を実施した例がない。中尾ら⁴⁾は、降下ばいじん分析の際に使用するダストジャー内に乾性・湿性沈着により捕集されたMPsを金属フィルターでろ過し、残渣を顕微FT-IRで分析することでMPsを同定している。この方法は、サンプリング及び前処理に際して煩雑な操作を必要としない簡便な方法であり、更に非破壊での測定が実施できる等のメリットがある。そこで本研究では、中尾らの方法を参考にして、大気中マイクロプラスチックの測定方法に係る基礎的検討について実施したので報告する。

方法

1. 使用したMPs及び使用器具

1) 試薬及びMPs

よう化カリウムは富士フィルム和光純薬（株）製（試薬特級）を用いた。超純水は（株）アドバンテック製RFE270NCで作成したものをを用いた。MPsは表1に示すポリエチレン（PE）、ポリスチレン系樹脂（PS）、ポリアクリル（AC）、塩化ビニル（PVC）及びポリエチレンテレフタレート（PET）の5種類を使用した。PEはCospheric

社製 ORGPMS-1.00（粒子径 300-355 μm）を用いた。それ以外の4種類のMPsについては、標準品が入手できなかったため、「2）試薬の調製及びMPsの作成」に示す方法で作成した。

表1 各プラスチック密度

	PE	PS	Acrylic	PVC	PET
density (g/cm ³)	0.91 ~0.97	1.04 ~1.09	1.17 ~1.20	1.35 ~1.45	1.34 ~1.39

2) 試薬の調製及びMPsの作成

(1) 試薬の調製

5Mよう化カリウム溶液は、よう化カリウム83gを水道水100mLに溶解して調製した。

(2) MPsの作成

本検討で使用した5種類のMPsのうち、PE以外の4種類のMPsについては、奈良県産業振興総合センターが保有する遠心粉砕機 Retsch ZM200（ヴァーダー・サイエンティフィック株式会社）を用いて作成した。具体的な作成方法は、各プラスチック原料を粉砕し、目開き500 μmメッシュを通過したものを回収した。更に、回収されたMPsを目開き300 μmのステンレス製ふるいにかかけ、300 μm以上のものを取り分けた。すなわち、本検討では粒子径が300 μm~500 μmの範囲にあるMPsを回収率の検討に使用した。なお、大気中に浮遊するMPsは300 μmより小さいオーダーであることが推察されるが、添加回収試験における作業性を重視し、ピンセットでつまめる程度の大きさである300~500 μm程度のものを使用している。また、各MPsは異なる色のものを使用することにより、回収されたプラスチックの数を目視で確認できるようにした。

3) 使用器具及び同定方法

ステンレスメッシュフィルター（以下、SUSフィルター、奈良科学より購入）は目開き20 μmのものを使用した。同

*奈良県産業振興総合センター

フィルターを 1 cm 角に切り分け、MPs の回収に用いた。MPs の同定にはフーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-6600 (日本分光株式会社) 及びマルチチャンネル赤外顕微鏡 IRT-7200 (日本分光株式会社) を使用し、測定方式は反射法により実施した。得られた IR スペクトルのうち、CO₂ の影響がある約 2350 cm⁻¹ 付近のピークを除去後、スペクトルマネージャにてライブラリ検索を実施した (データベース検索ソフトは Wiley 社の KnowItAll を使用)。なお、本検討で実施するサーチモードはすべて **Correlation mode** で実施した。

2. 現行の分析方法

大気中の MPs を降下ばいじん分析用ダストジャー (有効面積が 113.04 cm²) 内に雨水と共に約 1 ヶ月間捕集した (以下、捕集液)。捕集液を 2 L のペットボトルに移し、強く降り混ぜた後すぐに 200 mL 三角フラスコに移した。更に、三角フラスコを強く振り混ぜ、5 mL 駒込ピペットを用いて捕集液を分取し、吸引ろ過後の SUS フィルター上に MPs を回収した。その後、SUS フィルターを温度 20 ~ 23°C、湿度 30 ~ 40% に調整された恒温槽にて 1 日乾燥し、顕微 FT-IR を用いて MPs を測定した。

3. 検討内容

1) 予備実験

(1) 本検討で使用する“水”の検討

器具洗浄や後述する回収率の検討等で使用する“水”の種類について検討した。超純水及び水道水をそれぞれメスシリンダーを用いて 500 mL ずつ吸引ろ過し、SUS フィルター上の残渣を顕微 FT-IR で確認した。

(2) 比重分離に使用する溶液中の夾雑物について

5M よう化カリウム溶液は MPs の分析において比重分離の目的で使用される⁹⁾。試薬容器はプラスチック製であり、容器由来の MPs の有無を確認するため、5M よう化カリウム溶液のうち 20 mL を駒込ピペットで分取・吸引ろ過し、SUS フィルター上の残渣を顕微 FT-IR で確認した。

2) 精度管理

(1) 回収率の検討方法

静置された三角フラスコ内では、密度の軽い MPs は上層に、密度の重い MPs は底層に分離し、濃度分布に偏りが生じる。そのため、大気環境中の MPs の実態調査を行うにあたり、捕集された全量を測定に使用することが望ましい。しかし、時間的制約の観点から全量測定は極め

て困難であるため、捕集した試料のうち一部を分取し、測定に供しているのが現状である。そこで、測定に供する試料が三角フラスコから均一分取でき、得られた結果が試料全量の代表性を担保出来るのか検証が必要となる。そこで、均一化のために以下の 3 つの方法について検討した。

- ・方法 A) 手混ぜで激しく振とう
- ・方法 B) 30mm スターラーで攪拌
- ・方法 C) 30mm スターラーで強く攪拌

なお「攪拌」及び「強く攪拌」に具体的な定義はないが、目安としては図 2 及び図 3 に示す通り、方法 B) は回転により生じる渦が上層に形成される程度、方法 C) は渦がスターラーまで到達する程度とした。

200 mL 三角フラスコに水道水 200 mL を注ぎ、表 1 に示す MPs を各 50 個ずつ添加した。上記 A) ~ C) に示す各方法で均一化した捕集液から、駒込ピペットを用いて 20 mL 分取し、吸引ろ過を行った。その後、SUS フィルター上に回収された MPs の個数を目視で数え、以下の式で回収率 (%) 及び RSD (%) を算出した。

$$x_{ave} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} \quad (1)$$

$$\text{回収率 (\%)} = x_{ave} \cdot \frac{l}{L} \cdot \frac{1}{D} \cdot 100 \quad (2)$$

$$\text{RSD (\%)} = \frac{\text{標準偏差}}{\text{平均回収個数}} \times 100 \quad (3)$$

各記号について、 i は試行回数、 x_i は i 回目の操作で得られた MPs の個数、 x_{ave} は n 回試行したときに得られた平均個数、 l はろ過に供した液量 (=20 mL)、 L は三角フラスコ内の液量 (=200 mL)、 D は初期に添加した MPs の個数をそれぞれ表す。なお、分取によって液量が減り、攪拌挙動に影響が出ることが懸念されたため、操作を複数回実施する場合は、操作毎に 20 mL の水道水を追加し同攪拌条件で操作を行えるようにしている。

各方法の試行回数について、方法 A) は 6 試行、方法 B) は 9 試行、方法 C) は 15 試行でそれぞれ実施した。

(2) 同定率について

表 1 に示す各 MPs について、顕微 FT-IR によりどの程度同定できるか確認するため、各試行回数 (N 回) に対する、正確に同定できた回数 (J 回) の割合を求め、以下の式 (4) で同定率 (%) を計算した。

$$\text{同定率 (\%)} = J/N \times 100 \quad (4)$$

また、未知スペクトルとライブラリスペクトルとの差を

示す指標である HQI (Hit Quality Index) についても、平均値を算出した。

4. 実大気試料を用いた検証実験

当センターで冷蔵保管していた 2022 年 9 月の降下ばいじん捕集液を使用して、捕集液からの MPs の回収及び同定を試みた。降下ばいじん捕集液は奈良県保健研究センター屋上 (4 階建て) でサンプリングされたものを用いた。屋上にてサンプリングを行うことで、できる限り道路粉塵の影響を受けず、大気中に浮遊する MPs のみを採取することが期待される。均一化の方法として方法 C) で行い、SUS フィルター上の残渣を顕微 FT-IR で測定した。

結果と考察

1. 予備実験

1) 本検討で使用する“水”の検討

「方法 3.1.1)」に従い、水道水の残渣を顕微 FT-IR で確認したところ、微細な繊維が数本含まれていた程度で、MPs の同定に障害となる夾雑物は確認されなかった。一方で、超純水を吸引し過ぎた SUS フィルターを顕微 FT-IR で確認したところイオン交換樹脂やその他不明な夾雑物が確認された。超純水は製造過程でイオン交換樹脂や各種フィルターを通過しており、水道水と比較して夾雑物が混入するリスクが高いと懸念される。以上の結果から、本検討で使用する水として水道水を使用することとした。

2) 比重分離に使用する溶液中の夾雑物について

「方法 3.1.2)」に従い、残渣を顕微 FT-IR で確認したところ、2~3 個の夾雑物が目視で確認できた。顕微 FT-IR にて IR スペクトルを確認したところ、ポリアクリル (HQI=90.03) やカルボキシメチルセルロース (HQI=95.74) の不純物が同定された。よう化カリウムを保管する試薬容器はポリエチレン製のため、検出された夾雑物の混入経路は不明だが、コンタミによる影響を極力防ぐため、今後の検証において比重分離を実施しないこととした。

2. 精度管理

1) 回収率の検討について

方法 A) 手混ぜで激しく振とう

回収率及び RSD (%) の結果を表 2 に示す。結果は、回収率が 33~193.3%、RSD (%) が 50.3~223.6 と大きくばらついた。また、激しく振とう後、分取のために平らな机に三角フラスコを置いたところ、すぐに密度の軽い PE 及び PS は上層へ、密度の重い PVC 及び PET は底層へ分離し、密度が 1.0 に近い AC は一定時間分散することを目視で確認した (図 1)。駒込ピペットによる分取に際し、恣意性を排除するため極力ブラインドでの採取を行っているが、上層に形成された PE 及び PS 層、もしくは下層に形成された PVC 及び PET 層から MPs を採取するか否かで回収率が大きく変動した。

表 2 回収率及び RSD (手混ぜ)

MPs	Average quantity	Recovery rate (%)	Standard deviation	RSD (%)
PE	5.0	100.0	2.5	50.3
PS	9.7	193.3	9.7	100.8
AC	0.3	6.7	0.5	141.4
PVC	1.3	26.7	0.9	70.7
PET	0.2	3.3	0.4	223.6



図 1 回収率及び RSD (手混ぜ)

表 3 回収率及び RSD (スターラー攪拌)

MPs	Average quantity	Recovery rate (%)	Standard deviation	RSD (%)
PE	2.9	57.8	2.1	72.0
PS	3.0	60.0	1.6	52.1
AC	3.0	60.0	1.8	58.8
PVC	5.1	102.2	2.3	44.7
PET	3.1	62.2	1.4	44.0



図 2 回収率及び RSD (スターラー攪拌)

表 4 回収率及び RSD (スターラー強攪拌)

MPs	Average quantity	Recovery rate (%)	Standard deviation	RSD (%)
PE	5.7	114.7	1.3	23.4
PS	4.2	83.1	0.8	18.5
AC	4.3	85.3	1.2	27.7
PVC	4.8	96.0	1.0	21.8
PET	5.5	110.7	1.6	29.4



図 3 回収率及び RSD (スターラー強攪拌)
※15 試行中 2 試行は外れ値

方法B) スターラーで攪拌

回収率及びRSD (%)の結果を表3に示す。結果は、回収率がPVCを除いて概ね60%程度であり、RSD (%)は44.0~72.0と高い値であった。攪拌時に上層で渦を形成し、その渦の中に密度の軽いPE等がフロックを形成したことを目視で確認した(図2)。恣意性は排除しているものの、分取に際し、このフロックを避けて分取しており、結果的に回収率が低くなったのではないかと推察される。

方法C) スターラーで強く攪拌

回収率及びRSD (%)の結果を以下の表4に示す。結果は、回収率が83.1%~114.7%であり、RSD (%)も30%以下と安定していた。また、三角フラスコ内は激しく攪拌されており、目視でもMPsが均一に混ざっていることが確認できた。これまでの方法と比較して、回収率及びRSD (%)が安定して得られたことから、MPsは均一に分散しており、捕集された試料の代表性が確保されていると考えられた。よって、大気環境における実態調査においては方法C)で前処理を実施することが望ましいと思われる。

なお、上記結果についてSmirnov-Grubbs検定による外れ値の検出を実施したところ、PSのみ15試行中2試行で外れ値と判定されたため、表ではPSのみ13試行の結果を記載している。PS以外のMPsについては、外れ値は確認されなかった。なお、検定にはEZRver1.61を使用した⁶⁾。

2) 同定率の検証

「1) 回収率の検討について」で使用した300 μm ~500 μm の大きさの各MPsを顕微FT-IRで測定したところ、ほとんど同定されなかった。また、黒色に近いものほど同定が困難であった。これは、粒子径が大きいとMPs表面の凹凸により反射光が検出器に上手く入らないこと、黒色の場合は赤外光を吸収してしまい反射光が弱くなることなどが原因として考えられ、いずれの場合もS/Nの良いスペクトルを取得できず、解析が困難であった。そこで、同定率の検証に用いるMPsについて、50~150 μm 程度の大きさのものを使用したところ、懸念事項が解消され同定が可能となった。同定率 (%) 及び平均HQIを表5に示す。結果は、概ね60%以上の同定率となり、平均HQIは75.2~88.5、最低値はPETの60.1であった。結果より、HQIが60%程度でも同定可能であることを考慮すると、今後実施する実態調査ではHQIが60%以上で同定されたもののみをMPsとして取り扱うこととする。

ポリスチレン系樹脂はスチレン単体(PS)、アクリロニトリル+スチレン(AS樹脂)、スチレン+ブタジエン

(SBR)、スチレン+アクリロニトリル+ブタジエン(ABS樹脂)などがある。上記はいずれもスチレン由来のピークが強く、アクリロニトリルが混じっていれば(約2240 cm^{-1} C \equiv N伸縮)、ブタジエンが混じれば(約965 cm^{-1} : -CH=CH-変角)のピークを確認することで区別する。これら樹脂は比較的IRスペクトルを確認しやすいATR法を用いても区別することが困難であるが、いずれも共通してPSは含むため、これらを総括して「ポリスチレン系樹脂」として取り扱うこととした。

表5 同定率及びRSD(スターラー強攪拌)

MPs	Identification rate (%)	Average HQI (min~max)
PE	100.0	88.5(78.5~94.3)
PS	100.0	82.5(78.3~87.7)
AC	91.0	85.5(76.4~90.3)
PET	60.0	75.2(60.1~82.1)
PVC	60.0	87.4(82.5~91.8)

3. 実大気試料を用いた検証実験

結果の一部として、測定対象のMPsの写真及び得られたIRスペクトルを図4及び図5に示す。HQIは95.68であった。1100 cm^{-1} のピーク付近についてはライブラリとあまり一致していないものの、2850 cm^{-1} から2922 cm^{-1} でのメチレン基C-Hの対称及び逆対称伸縮のピークが一致していること、また、1459 cm^{-1} にメチレン基C-Hの対称面偏角(はさみ)が一致していることから、当該MPsをポリエチレンと同定した。

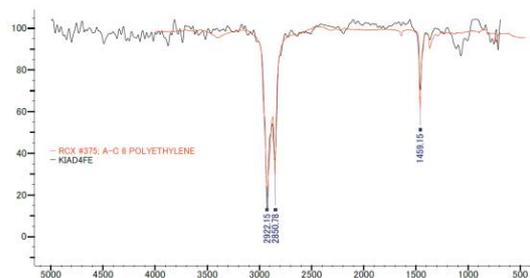


図4 ポリエチレンのIRスペクトル

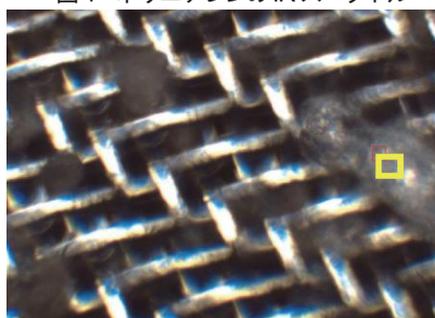


図5 測定対象および照射位置(黄色)

まとめ

本検討では、ダストジャーから均一分取する方法について検討した。比重分離を用いた方法では、試験瓶由来と思われる夾雑物の影響を受けると推察されるため、比重分離は実施しないこととした。スターラーを用いて激しく攪拌することで、均一なサンプリングが実施可能となり、採取された検体の代表性を担保可能となった。

本検討では作業性を優先し 300 μm ~500 μm の大きさの MPs を用いて検討を行ったが、大気環境中に存在する MPs は概ね 100 μm 以下の大きさであることが推察される。そのため、回収率の検討に際し、大気環境中と同程度の大きさの MPs を用いた検討方法についても、今後実施する必要がある。

謝 辞

本検討の実施に当たり、大阪市立環境科学研究センターの中尾様には操作に係る情報提供をいただきましたこと感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 高田秀重：廃棄物資源循環学会誌, 29, 261-269, (2018)
- 2) 平山可奈子：奈良県景観環境総合センター所内研究発表抄録 (2023)
- 3) 環境省水・大気環境局水環境課：河川・湖沼マイクロプラスチック調査ガイドライン (2023)
- 4) 中尾賢志, 秋田耕佑, 浅川大地, 他：大阪湾圏域の海域 環境再生・創造に関する研究助成制度 (令和 3 年度実施) 成果発表会講演集, 5-8, (2022)
- 5) Razegheh Akhbarizadeh , Sina Dobaradaran, Mehdi Amouei Torkmahalleh : *Environmental Research*, 192 , (2021)
- 6) Kanda Y. : *Bone Marrow Transplant*, 48 (3), 452-458 (2013)

微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分分析に係る長期解析について

村上友規・志村優介・高林愛・浦西克維・杉本恭利

Long-Term Analysis of Fine Particulate Matter (PM_{2.5}) Component Analysis

MURAKAMI Yuki・SHIMURA Yusuke・TAKABAYASHI Megumi・URANISHI Katsushige and SUGIMOTO Kiyotoshi

緒言

平成21年9月に「微小粒子状物質による大気汚染に係る環境基準について」が告示され、微小粒子状物質（以下、PM_{2.5}とする）の環境基準が定められた。これを受けて、平成22年3月31日に、「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準について」が改正され、微小粒子状物質の質量濃度の測定に関する記載が追記された。これにより地方公共団体においては、PM_{2.5}の環境基準の達成状況を把握するために、常時監視を実施している。更に、効果的なPM_{2.5}対策の検討のため、二次生成機構を含むPM_{2.5}及びその前駆物質の大気中の挙動等に係る科学的知見の集積、並びに発生源寄与割合の推計に資するという観点から、改正事務処理基準において、PM_{2.5}の成分分析を行うことが求められている。

奈良県においては、天理局（一般局）及び橿原局（自排局）にて平成24年度よりイオン成分を、平成25年度より有機炭素（以下、OC）、元素状炭素（以下、EC）及び無機元素を含めた成分分析を開始している。また、平成28年度以降は橿原局での成分分析を実施せず、天理局及び桜井局（一般局）にて成分分析を実施している。そこで、本報告では、PM_{2.5}成分分析開始以降から現在に至る調査結果について、とりまとめたので報告する。

方法

1. 調査地点及び調査期間

天理局、桜井局及び橿原局は奈良盆地内に存在する大気汚染常時監視局であり、位置関係を図1に示す。天理局及び桜井局は両地点とも市街地郊外に位置し、橿原局は国道24号線沿いに位置している。サンプリング期間は環境省が指定するコア期間を含む春期（5月中旬）、夏期（7月下旬から8月上旬）、秋期（10月下旬から11月上旬）、冬期（1月下旬から2月上旬）で、各季節14日間（合計56日間）実施した。天理局では平成25年から現在

まで、橿原自排局では平成25年から平成27年まで、桜井局では平成28年から現在までの期間について実施された成分分析結果を取りまとめた。なお、令和4年度の結果は速報値を使用している。

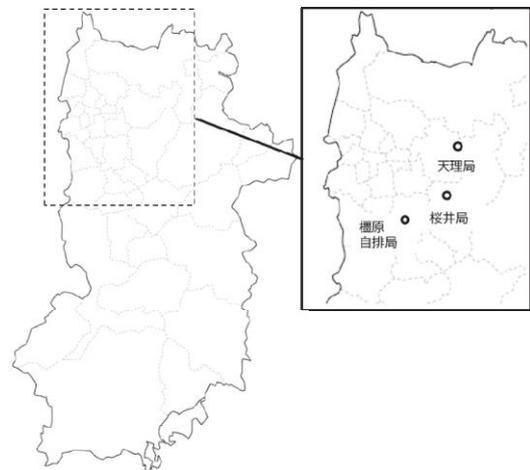


図1 県内サンプリング地点（天理局、桜井局、橿原自排局）

2. 調査対象成分

調査対象成分は表1に示す通りである。PM_{2.5}質量濃度（以下、PM_{2.5}濃度）の測定及び各種成分分析は、環境省マニュアルに準じた¹⁾。PM_{2.5}濃度はフィルタ秤量法により測定し、2回の秤量値の差が±3 μg以内になるまで繰り返し秤量した。イオン成分はPTFEろ紙を2分の1に切断したものを用いて、イオンクロマトグラフ（Thermo Fisher Scientific社製ICS-1100）で測定した。無機元素成分は、イオン成分測定に用いたPTFEろ紙の残り2分の1をマイクロウェーブ（アナリティクイエナ社製TOPwave）を用いて、フッ化水素酸、硝酸および過酸化水素の混合溶液にて酸分解したのち、ICP-MS（Agilent社製7500 ICP-MSおよび7900 ICP-MS）で測定した。炭素成分は石英繊維ろ紙のうち15 cm²を用い、熱分解・光学補正方式（Thermal-Optical）のカーボンアナライザー（Sunset Laboratories社製Model4L）に

て、2成分（有機炭素：OC および元素状炭素：EC）を測定（IMPROVE_Aプロトコル）した。

表1 成分分析対象及び測定方法

対象成分		測定方法
PM2.5濃度		フィルタ秤量法
イオン成分	Cl ⁻ NO ₃ ⁻ SO ₄ ²⁻ Na ⁺ NH ₄ ⁺ K ⁺ Mg ²⁺ Ca ²⁺	イオンクロマトグラフ
無機成分	Na Al Si K Ca Sc Ti V	ICP/MS
	Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn As	
	Se Rb Mo Sb Cs Ba La Ce	
	Sm Hf W Ta Th Pb	
炭素成分	OC1 OC2 OC3 OC4 OCpyro EC1 EC2 EC3	カーボンアナライザー

3. 結果の妥当性及び均質性の確認

1) マスクロージャモデルによる妥当性の検証

成分測定結果の妥当性を検証するため、天理局及び桜井局の成分分析結果について、質量濃度推定手法（マスクロージャーモデル）を適用した。このモデルは、PM_{2.5}濃度といくつかの主要成分（特定のイオン成分、有機炭素、元素状炭素、特定の金属成分）濃度との関係を統計的に求め、その関係を利用して、成分測定結果から質量濃度を推定したのちに、質量濃度の実測値と推定値の一致性を評価し、それぞれの測定値の妥当性を判断するものである。日本の環境に適したモデル案が平成30年3月に環境省より改訂されており、本検討もその方法を適用した¹⁾。解析対象としては、測定値が確定している平成29年から令和3年までの5年間分データを使用した。なお、奈良県ではSiについて測定を行っていないため、以下に示す式にて推定質量濃度を算出し、秤量質量濃度と比較することで、結果の妥当性を確認した。

<CMCモデル式>

$$\begin{aligned} \text{質量濃度推定式} = & 1.586[\text{SO}_4^{2-}] + 1.372[\text{NO}_3^-] + \\ & 1.605[\text{nss-Cl}] + 2.5[\text{Na}^+] + 1.634[\text{OC}] + [\text{EC}] + 9.19[\text{Al}] + 1.40[\text{Ca}] \\ & + 1.38[\text{Fe}] + 1.67[\text{Ti}] \end{aligned} \quad (\text{式})$$

2) 奈良盆地内の均質性の確認

天理局及び桜井局における平成29年から令和3年までの5年間分データを使用して、奈良盆地内におけるPM_{2.5}濃度及び主要成分の均質性について確認した。対象はSO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、その他イオン、OC及びECとした。なお、無機物質については対象成分によって下限値以下となる割合が異なり、評価の妥当性の担保が困難と考え、今回は対象から除外した。

データの正規性確認のため、Kolmogorov-smirnov 検定を実施したところ、全ての成分において p<0.05 となり、

「データが正規分布に従う」とする帰無仮説が棄却された。そのため、以降の検定ではノンパラメトリックによる検定を実施する。また、各地点間の観測結果は互いに独立しており対応がないと考えられたため、Mann-Whitney のU検定を適用した。なお、解析にはEZR ver1.61を使用した²⁾。

4. PM_{2.5}濃度の長期解析について

平成25年度以降のPM_{2.5}成分分析濃度の経年変化について、季節毎に各成分の平均濃度の推移を調査した。成分分析は各季節ごとに14日間の連続サンプリング期間が定められており、調査期間が限定されているため、期間中の高濃度事象の発生有無や天候状況により、必ずしも当該年及び季節の代表性が担保されるとは限らないことに留意する必要がある。また、平成30年度の桜井局における冬期のOCとECは欠測していた。

結果と考察

1. 結果の妥当性及び均質性の確認

1) マスクロージャモデルによる妥当性の検証

フィルタ秤量法による秤量質量濃度とマスクロージャモデルによって推定された推定質量濃度の比較を図2に示す。環境省のマニュアルによれば、秤量質量濃度/推定質量濃度の値が0.8~1.2の範囲に入ることを妥当性判断の基準としている¹⁾。欠測日を除いた546日の観測日のうち535日が範囲内に収まっていることから、両者の値はおおむね一致しており、測定データの妥当性が確認された。

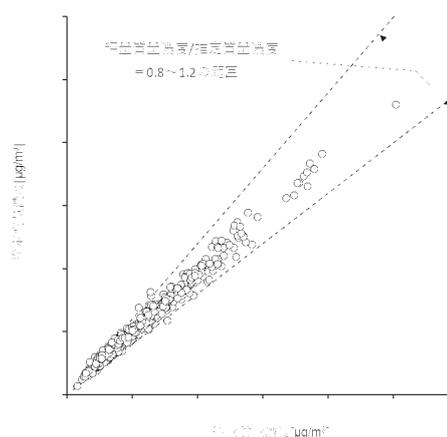


図2 秤量質量濃度及び推定質量濃度の比較

2) 奈良盆地内の均質性の確認

Mann-Whitney のU検定を適用した結果を表2に示す。結果は、全ての対象について p>0.05 であり、「両地点が等しい」とする帰無仮説は棄却されなかった。また、比

較的地域汚染の影響を受けやすい NO_3^- や EC 等の p 値は他の成分と比較して小さな値であった。

この結果を以て奈良盆地内の気塊は均質であるとするのは少々議論が飛躍しているかもしれないが、少なくとも天理局と桜井局で観測された $\text{PM}_{2.5}$ の構成成分は統計的に大差があるわけではないことが明らかになった。

表2 ノンパラメトリック検定結果

成分	Mann-WhitneyのU検定によるp値
$\text{PM}_{2.5}$ 濃度	0.30
NO_3^-	0.12
SO_4^{2-}	0.45
NH_4^+	0.17
その他イオン	0.39
OC	0.88
EC	0.098

2. $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の長期解析について

1) 成分別の傾向について

奈良県において $\text{PM}_{2.5}$ 成分分析を開始した平成25年から現在に至るまでの成分分析濃度の推移を図3に示す。

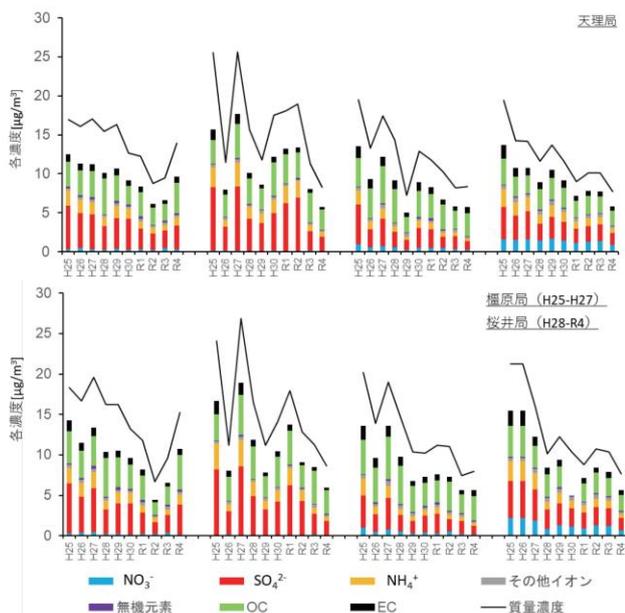


図3 平成25年から令和4年の $\text{PM}_{2.5}$ 成分濃度の推移。天理局（上段）、橿原局（下段：平成25～27年）、桜井局（下段：平成28年以降）

SO_4^{2-} 濃度の年間平均値は漸減傾向であった。同イオンは春期及び夏期に特に高濃度になりやすい。令和2年までは夏期に最も濃度が高くなる傾向にあったが、令和3年及び令和4年は春期に濃度が最も高くなっていた。中

国は世界の石炭消費量の52.9%を消費しているが、 SO_4^{2-} が春期に高濃度になる要因の一つとして、中国における石炭燃焼に伴い発生する SO_4^{2-} が越境汚染により飛来した可能性がある³⁾。また、令和2年以降に濃度が減少した要因として、令和2年1月以降の船舶用燃料油中の硫黄分濃度規制強化や新型コロナウイルス感染症拡大防止に伴う日本及び各国の経済活動抑制等の社会的背景も少なからず影響していると推察される。これらの点に留意しながら今後の成分データの蓄積及び検証していく必要がある。

NH_4^+ 濃度は令和4年度に上昇した。一般的に NH_4^+ は硫酸アンモニウム粒子及び硝酸アンモニウム粒子として $\text{PM}_{2.5}$ 中に存在していることが知られている。硝酸アンモニウム粒子は半揮発性であり、暖候期にはガス態として存在することを考慮すると、春期における NH_4^+ は主に硫酸アンモニウム粒子として存在することが推察される。そのため、 NH_4^+ 濃度が春期に最も濃度が高くなった要因として、同じく春期に高濃度を示した SO_4^{2-} の増減に依存したのではないかと考えられる。

NO_3^- 濃度は冬期に最も濃度が高くなった。先に述べたように、硝酸アンモニウムは半揮発性であり、気温の低下する冬期において粒子態としての存在割合が増加したためと考えられる。測定年度によって若干の増減はあるものの、経年傾向は概ね横ばいであった。

ECは明らかな漸減傾向を示したのに対し、OCはそれほど減少していなかった。OCの経年変化について、夏期では横ばいであったのに対し、春期ではむしろ増加していた。これらの原因について、今後は有機マーカー等の分析を実施してデータを蓄積したい。

2) 季節別の傾向について

春期を除くいずれの季節も $\text{PM}_{2.5}$ 濃度としては漸減傾向であったが、春期は令和2年以降、 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度が上昇していた。

① 春期

令和2年以降に成分分析期間における $\text{PM}_{2.5}$ 濃度が上昇しているが、この傾向が季節代表性を表しているのか確認を行った。図4に成分分析期間中に秤量法で得られた $\text{PM}_{2.5}$ 濃度（黒線）と各年の4月から6月までの期間で自動測定により得られた $\text{PM}_{2.5}$ 濃度平均値（赤線）の経年傾向を比較した。

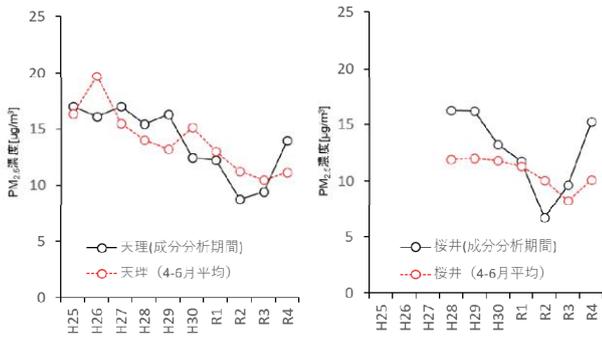


図4 成分分析期間における平均PM_{2.5}濃度（フィルタ秤量法）と4～6月における平均PM_{2.5}濃度（自動測定）の比較（左図：天理 右図：桜井）

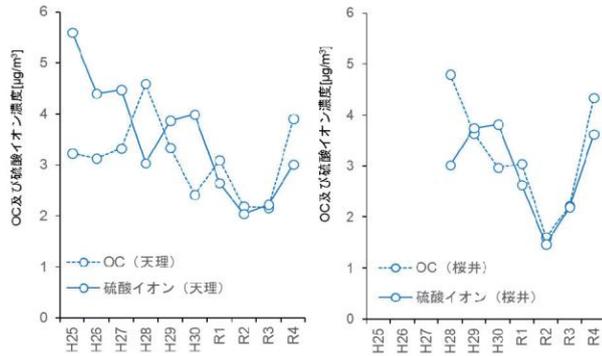


図5 成分分析期間におけるOC及びSO₄²⁻濃度（左図：天理 右図：桜井）

両地点とも、PM_{2.5}濃度の平均値は令和4年度に上昇する類似結果を示した。なお、Mann-Whitney の U 検定を行ったところ、 $p>0.05$ となっており統計的に等しいとする帰無仮説は棄却されなかった。また、図5に天理局及び桜井局におけるSO₄²⁻（実線）及びOC（点線）の平均濃度を示す。両成分とも令和2年度以降に濃度が上昇しており、PM_{2.5}濃度の挙動と一致した。

② 夏期

国際海事機関（IMO）において海洋汚染防止条約が改正され、船舶用燃料油中の硫黄分濃度が以前の3.5%から0.5%以下に規制強化された。船舶の燃料にはA重油とC重油が主に使用されており、中でもC重油はバナジウムなどの不純物が多く、ほかの石油製品と比較して環境負荷が高いことが知られている。図6及び図7は、平成28年から令和4年までのPM_{2.5}成分分析におけるSO₄²⁻及びバナジウム濃度を示すが、バナジウム濃度は令和2年以降急激に減少していたのに対し、SO₄²⁻濃度は令和3年度以降に減少した。内航船舶輸送統計調査⁴によれば、令和2年1月の規制強化以降、C重油からA重油への移行が急速に進んでいることが報告されており、このことが要因にあるのではないかと推察される。また、船舶用燃料油中の硫黄分濃度が令和2年1月より規制強化されたことを考慮すると、令和2年度の夏期にSO₄²⁻濃度が減

少することが想定しうるが、成分分析の結果は平成28年以降で最も高濃度となっている。志村らは令和2年8月におけるSO₄²⁻濃度上昇について、西ノ島の噴火の影響について考察している⁵。また、浅川らも大阪市を含めて西日本地域では、令和2年の夏季の硫酸イオン濃度が前年と同程度に上昇しており、この原因として、令和2年夏季の成分分析期間に、九州南部や太平洋の火山ガス由来の硫黄酸化物が西日本に飛来したことに言及している⁶。同報告で、火山ガスの影響が軽微であったと予想される東北・北海道と関東地域では、令和2年夏季の硫酸イオン濃度はその前年夏季よりも顕著に低下していたことを言及している。

なお、令和3年及び令和4年はSO₄²⁻及びバナジウム濃度は大きく減少しており、今後のデータの集積が期待される。

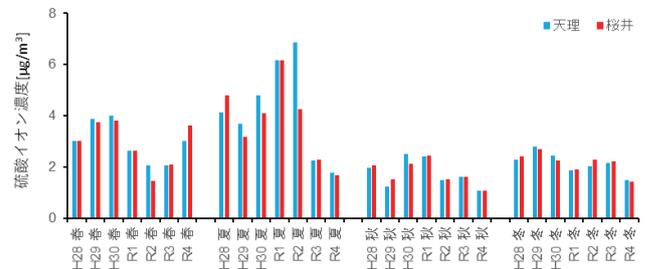


図6 平成28年から令和4年までのSO₄²⁻濃度

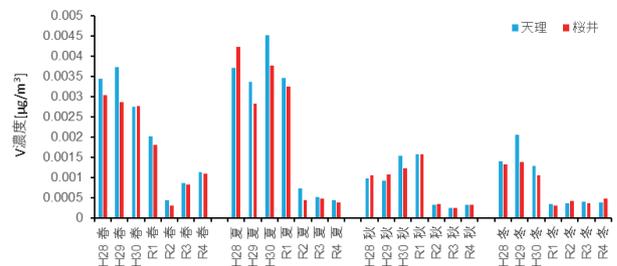


図7 平成28年から令和4年までのバナジウム濃度

③ 秋期

秋期は、天理局及び桜井局について、いずれの期間もOCの占める割合が30%程度と全成分の中で最も高い割合を示した。周囲に田畑の多い天理局及び桜井局は、秋期には野焼きの影響を受けやすく、

過去に吉田らは野焼きによる高濃度事例を確認している⁷。また、浅野らは平成26年度において、OCを構成する代表的なバイオマス燃焼成分であるレボグルコサン濃度とPM_{2.5}濃度との関係を調べ、秋期にR²=0.75、冬期にR²=0.89の相関がみられたことを報告している⁸。秋期におけるOCについては、その構成成分に至るまでを解

析することで更なる実態解明が期待される。そのため、今後はバイオマス燃焼に係る一次有機マーカを用いた観測も実施する予定である。

④ 冬期

冬期の経年変化を見ると $PM_{2.5}$ 濃度は漸減傾向であった。寒候期は、接地逆転層の形成により地域的な汚染が反映されやすい気象条件になることを考慮すると、地域的な発生源の寄与が低下している可能性がある。このことは、自動車から排出される一次粒子である EC の濃度が経年での減少幅が大きいことから支持される。桜井局は平成 28 年度より測定を実施していることから、平成 28 年～令和 3 年における各成分の平均濃度と令和 4 年の各成分濃度を比較すると、 NO_3^- や SO_4^{2-} などは 33.2～36.9%の減少、 NH_4^+ は 47.5～49.5%の減少であった。 NH_4^+ の減少はカウンターパートである NO_3^- や SO_4^{2-} の減少に依存したものと考えられる。

まとめ

フィルタ秤量法による秤量質量濃度とマスクロージャモデルによって推定された推定質量濃度の比較した結果、両者の値はおおむね一致しており、測定データの妥当性が確認された。

天理局及び桜井局の成分データに対して、Mann-Whitney の U 検定を適用した結果、全ての対象について $p>0.05$ であり、「両地点が等しい」とする帰無仮説は棄却されなかった。

春期を除くいずれの季節も $PM_{2.5}$ 濃度としては漸減傾向であったが、春期は令和 2 年以降、 $PM_{2.5}$ 濃度が上昇していた。今後は、春期における SO_4^{2-} 及び OC の挙動にも注目してデータを蓄積したい。

参考文献

- 1) 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
- 2) Kanda Y. : *Bone Marrow Transplant*, 48 (3), 452-458 (2013)
- 3) 経済産業省資源エネルギー庁：令和 3 年度エネルギーに関する年次報告 (第 2 部第 2 章 国際エネルギー動向), 126-130 (2022)
- 4) 国土交通省総合政策局情報政策課交通経済統計調査室：内航船舶輸送統計調査
- 5) 志村優介, 杉本恭利, 山本真緒, 他：奈良県景観・環境総合センター年報, 9, 30-33 (2021)
- 6) 浅川大地：大阪市立環境科学研究センター報告 第 5 集, 29-34 (2021)
- 7) 吉田実希, 山本真緒, 北岡洋平, 他：奈良県景観・環境総合センター年報, 8, 27-31 (2020)
- 8) 浅野勝佳・阪井裕貴・菊谷有希, 他：奈良県景観・環境総合センター年報, 3, 17-23 (2017)

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（第2報）

浦西洋輔・辻本真弓・平山可奈子・田原俊一郎

Examination of Analytical Method of Ciprofloxacin in Environmental Water by LC-MS/MS (Second Report)

URANISHI Yosuke・TSUJIMOTO Mayumi・HIRAYAMA Kanako and TAHARA Syunichiro

緒言

近年、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）の環境中での挙動が注目を集めている。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が、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¹⁾。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²⁾、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。

我々は昨年度、シプロフロキサシンの分析法開発を行い、IDL：0.033 pg（試料換算値：0.00066 μg/L）、添加回収率：107%（サロゲート回収率：96%）、MQL：0.0014 μg/L、CV：4.5%という結果を得ることができた³⁾。しかしながら昨年度の分析法では、特定の地点において添加回収率が著しく低下する（添加回収率50%程度）という問題点があり、マトリックス効果や固相カートリッジへの保持、固相カートリッジからの溶出の確認を実施したが、原因は判明しなかった。本年度は、この添加回収率低下の原因を究明するため、さらなる検討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）標準品は富士フイルム和光純薬(株)製（98%以上）、シプロフロキサシン-*d*₈ 塩酸塩一水和物（以下、シ

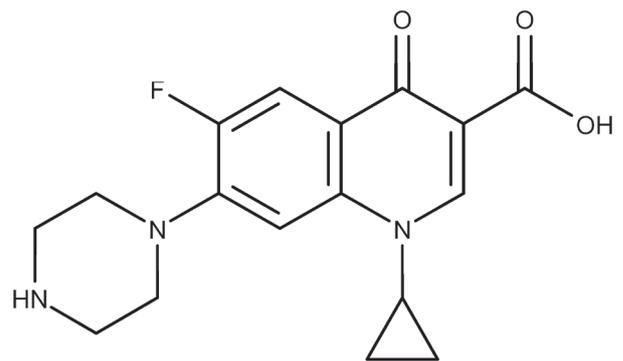


図1 シプロフロキサシンの構造

プロフロキサシン-*d*₈)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⁴⁾、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残留農薬、PCB試験用を用いた。ギ酸及び精製水はLC/MS用、水酸化ナトリウムは試薬特級を用いた。没食子酸一水和物（以下、没食子酸）及び没食子酸プロピルは和光一級、tBHQは和光特級、L(+)-アスコルビン酸（以下、アスコルビン酸）は試薬特級を用いた（以上、富士フイルム和光純薬工業(株)製）。10 mol/l 酢酸アンモニウム溶液は(株)ニッポンジーン製を、2NA(EDTA/2Na)（以下、EDTA）は(株)同仁化学研究所製を用いた。

2. 器具、装置

LC用カラムは、当初は昨年度最もピーク形状が良好であったWaters製ACQUITY Premier HSS T3 (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)を用いていたが、若干のテーリングが見られ

ていたため、メタルフリーカラムである PEEK 製逆相カラム、InertSustain AQ-C18 PEEK (2.1 mm × 150 mm, 1.9µm) (以下、AQ-C18 PEEK) (ジーエルサイエンス社製) を用いたところ良好なピークを得ることが出来たため、AQ-C18 PEEK を用いることとした。

固相カートリッジは Waters 製 Oasis HLB Plus (225 mg) (以下、HLB) を使用し、25 mm GD/X シリンジフィルター (0.45µm 及び 5.0 µm) はワットマン製を使用した。高圧蒸気滅菌機 (以下、オートクレーブ) は平山製作所製 HV-50 を、超音波抽出装置はブランソン・ウルトラソニックス・コーポレーション製 BRANSONIC®5510J-DTH を使用し、LC-MS/MS は Waters 製 ACQUITY UPLC-Xevo TQ MS を使用した。

3. 前処理条件の検討

シプロフロキサシンの添加回収率向上を目標に、下記の項目の検討を行った。なお、各検討における添加回収試験は、特に記載の無い場合次のとおり実施した。河川水 (C 類型) 100 mL に標準液 (100 ng/mL, メタノール溶液) 100 µL を添加・混合後常温で 1 時間放置した後、サロゲート内標準液 (100 ng/mL, メタノール溶液) 100 µL を添加し、水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 調整を行い、固相カートリッジ (Oasis HLB Plus) へ流速約 10 mL/min で通水した。固相カートリッジは事前にメタノール 10 mL、精製水 10 mL にてコンディショニングしたものを使用した。試料通水後、精製水 10 mL で洗浄した。その後、固相中の水分を除去し、0.2% 酢酸メタノール 10 mL で溶出・定容、試験液とし、LC/MSMS にて測定を行った。

1) 固相カートリッジ乾燥時間

試料通水・洗浄後の固相カートリッジの乾燥時間の影響を見るため、固相カートリッジの水分子除去操作を行わなかったもの (以下、窒素吹付 0 分)、遠心分離 (3000 rpm, 10 分)・窒素ページ (15 分) したもの (以下、窒素吹付 15 分)、遠心分離 (3000 rpm, 10 分)・窒素ページ (1 時間) したもの (以下、窒素吹付 1 時間) の 3 条件で、添加回収試験を n=3 で実施した。

2) 試料 pH

試料 pH について、昨年度は pH10 と pH11 のみ比較を行ったが、より幅広く試料 pH の影響を調査するため、試料を pH3, pH 無調整, pH11, pH12, pH13 の 5 条件で調整し、n=3 で添加回収試験を実施した。

3) 試料の滅菌、試料への酸化防止剤添加

シプロフロキサシンは抗菌薬であることから、河川中の細菌類による影響を受けるのではないかと考え、滅菌

による添加回収率への影響を調査した。河川水を、あらかじめオートクレーブで 121 °C, 15 分間滅菌を行った試料 (以下、滅菌後試料) と滅菌を行わなかった試料 (以下、滅菌無試料) の 2 条件準備し、n=3 で添加回収試験を実施した。

また、試料中の夾雑物によりシプロフロキサシンが酸化されたのではないかと考え、酸化防止剤添加による添加回収率への影響についても調査した。河川水に、酸化防止剤 (EDTA, 没食子酸, 没食子酸プロピル, tBHQ, アスコルビン酸) をそれぞれ 0.1% になるよう添加した試料及び酸化防止剤無添加試料の 6 条件を準備し、n=1 で添加回収試験を実施した。

4) 飽和 EDTA 溶液を用いた固相カートリッジのコンディショニング

固相カートリッジのコンディショニングの際、飽和 EDTA を用いて固相カートリッジをマスキングすることで添加回収率が向上する可能性がある⁵⁾。そこで、コンディショニングの際、メタノール 10 mL、精製水 10 mL、飽和 EDTA 10 mL にてコンディショニングした固相カートリッジ (以下、EDTA コンディショニング) とメタノール 10 mL、精製水 10 mL にてコンディショニングした固相カートリッジの 2 条件を準備し、n=3 で添加回収試験を実施した。

5) 河川 C 類型を用いた添加回収試験の再実施及び生活環境項目検査結果との比較

昨年度、県内河川 C 類型 11 ヲ所を用いて添加回収試験を実施した結果、サロゲート回収率が 50% 程度の地点が見られた。昨年度は n=1 で実施していたため、今回 n=3 で実施し、同様の結果が得られるか確認を行った。さらに、得られた結果を生活環境項目 (BOD, COD, DO, SS, T-N, T-P, E.C.) 検査結果と比較し、添加回収率低下の原因究明を行った。なお、生活環境項目の試験は、「公共用水域及び地下水の水質測定計画」⁶⁾記載の分析方法に従い実施した。

6) ろ過

SS 除去による添加回収率への影響を調べるため、河川水 (C 類型) を用いて、0.45 µm または 5.0 µm のメンブレンフィルターに河川水を通水しろ過した試料 (以下、それぞれ 0.45 µm ろ過後試料及び 5.0 µm ろ過後試料) 及びろ過をしない試料 (以下、ろ過無試料) の 3 条件を準備し、n=3 で添加回収試験を実施した。なお、試料への標準液の添加はろ過作業前に行った。

7) ろ過による MDL, MQL, 保存性への影響について

ろ過作業による分析法への影響を調べるため、5.0 µm

ろ過後試料及びろ過無試料の2条件を準備し、それぞれの試料に標準液(1.0 ng/mL, メタノール溶液) 30 µL及びサロゲート内標準液(100 ng/mL, メタノール溶液) 100 µLを添加し、n=7で繰り返し添加回収試験を実施した。

また、ろ過の有無による保存性試験への影響を調べるため、河川水100 mLに標準液(1.0 ng/mL, メタノール溶液) 50 µLを添加し、7日間暗所5°Cで保存した。その後、pH調整、サロゲート添加を行った後、ろ過無試料はそのまま、ろ過有試料は5.0µmのシリンジフィルターにてろ過した後、固相抽出等の前処理を行い、n=2で結果の比較を行った。

4. 環境実態調査

上記検討により確定した分析法を用いて、シプロフロキサシンの県内河川環境実態調査を行った。調査対象地域は、奈良県内人口の9割近くを占める大和平野地域に広がる大和川水系上流域とし、河川採水地点は環境基準点16地点、下水処理施設においては県浄化センター流入水及び放流水を採水した。採水はいずれも2022年5月に実施した。

結果と考察

1. 固相カートリッジ乾燥時間の検討結果

固相カートリッジの乾燥時間別検討結果を表1に示す。固相中の水分を完全に除去した場合、固相中に水分が残っている場合と比べて添加回収率が向上した。昨年度の我々の検討³⁾では、試験液のメタノール/水比率を変えても感度に大きな違いは見られなかった。そのため本結果は、溶出液中に水分が含まれることによる測定感度低下ではなく、固相カートリッジからの目的物質の溶出が水分によって阻害されたのではないかと考えられた。よって、窒素吹付時間は固相中の水分が完全に除去されるまでとした。

2. 試料pHの検討結果

試料pHの検討結果を表2に示す。精製水の場合、pHをpH3もしくはpH12以上に調整した結果、添加回収率が向上した。河川C類型の場合、pHを上げるごとに添加回収率が向上し、pH12で回収率が頭打ちとなった。そのため、より安定して添加回収率を得られるよう、試料pHは12とすることとした。

3. 試料の滅菌、試料への酸化防止剤添加結果

試料滅菌の検討結果を表3に示す。滅菌を行ったことにより若干添加回収率は向上したが、十分に改善したとは言い難く、細菌類が添加回収率低下の主原因とは考えにくかった。また、酸化防止剤添加の検討結果を表4に示すが、こちらも酸化防止剤添加によって添加回収率の向上は見られなかった。

4. 飽和EDTA溶液を用いた固相カートリッジのコンディショニング検討結果

飽和EDTA溶液を用いた固相カートリッジのコンディショニング検討結果を表5に示す。飽和EDTAによるコンディショニングは添加回収試験結果に影響を及ぼさなかった。

5. 河川C類型を用いた添加回収試験の再実施及び生活環境項目検査結果との比較結果

河川C類型における添加回収試験結果を表6に示す。今回の結果においても一部の河川において著しく添加回収率が低くなる地点が見られ、またn=3で実施しても安定して低回収率であった。そこで、本試験におけるLC/MS/MSへの試料注入量を5 µLから1 µLへと減らすことで、マトリックスによるイオン化抑制の影響を減らすことができるのではないかと考えた。しかしながら、試料注入量が1 µLでも添加回収率が十分に改善したとは言い難く、マトリックスによるイオン化抑制の影響はあまりないと考えられた。

続いて、添加回収率が低い原因を究明するため、生活環境項目(BOD, COD, DO, SS, T-N, T-P, E.C.)検査結果と添加回収試験結果との比較を実施した。結果、SSが高い試料の場合、添加回収率が低くなるのではないかと疑われた(St.2, St.7)。また、BODやCODの値が高いSt.5の添加回収率は90%以上を示していたため、BODやCODの値は添加回収率に影響を与えないと考えられた。

6. ろ過検討結果

表6の結果により、SSが添加回収率を下げる原因ではないかと疑われたため、SS除去による添加回収率への影響を調査した。結果を表7に示す。

表7左表に示すとおり、SSが高いSt.2やSt.7は、SS分を取り除くことで添加回収率が大幅に改善された(St.2: 40%→86%, St.7: 29%→88%, 共に絶対回収率平均)。よって、試料中のSS分が添加回収率低下の主原因ではないかと考えられた。また、0.45 µmメンブレンフィルターを用いた試料100 mLのろ過は多大なる労力を要することから、5.0 µmメンブレンフィルターでも同様に添加回収率が改善するか検討した。結果、表7右表に示すとおり、5.0 µmメンブレンフィルターでも添加回収率の向上が見られた。よって本分析法の前処理には、5.0 µmメンブレンフィルターによるろ過が必要であると判断された。

SS除去により添加回収率が改善したが、試料中のSSに吸着したシプロフロキサシンが残存しているのではないかと考え、ろ紙上の残渣についてメタノール10mL及びジクロロメタン10 mLにて10分間超音波抽出を行ったが、どちらからも目的物質は検出されなかった。そのため、SSにはシプロフロキサシンは吸着しておらず、試料中のSS分が固相カートリッジへの目的物質の吸着を阻害し、添

表1 固相カートリッジ中の水分除去操作における窒素吹付時間別添加回収試験結果 (n=3)

	窒素吹付 0分			窒素吹付 15分			窒素吹付 1時間		
	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	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
	5%	8%	95%	12%	10%	89%	35%	36%	92%
	11%	12%	77%	12%	12%	78%	42%	39%	103%
	10%	11%	76%	11%	9%	84%	43%	42%	98%
平均	9%	10%	83%	12%	10%	84%	40%	39%	98%

表2 試料 pH における添加回収試験結果 (n=3)

	pH3			pH無調整			pH11			pH12			pH13		
	絶対 回収率	サロゲート 回収率	補正後 回収率												
精製水	77%	96%	82%	81%	83%	99%	54%	54%	101%	85%	92%	92%	84%	83%	100%
	84%	95%	90%	58%	84%	70%	51%	60%	85%	85%	94%	90%	85%	88%	97%
	97%	95%	103%	79%	83%	97%	51%	56%	91%	87%	93%	93%	87%	92%	94%
	平均	86%	95%	92%	73%	83%	89%	52%	56%	92%	85%	93%	92%	85%	88%
河川 C類型	32%	36%	87%	45%	45%	100%	64%	65%	99%	82%	82%	99%	82%	84%	97%
	30%	43%	69%	34%	37%	93%	68%	73%	94%	78%	78%	99%	82%	82%	100%
	31%	49%	63%	37%	40%	92%	70%	72%	98%	79%	83%	95%	79%	84%	94%
	平均	31%	43%	73%	39%	41%	95%	67%	70%	97%	80%	81%	98%	81%	83%

表3 試料滅菌による添加回収試験結果 (n=3)

	絶対 回収率	サロゲート 回収率	補正後 回収率
	滅菌無試料	60%	55%
68%		59%	111%
69%		58%	114%
平均		66%	57%
滅菌後試料	75%	70%	104%
	72%	70%	100%
	73%	66%	107%
	平均	73%	69%

表4 酸化防止剤添加による添加回収試験結果 (n=1)

	絶対 回収率	サロゲート 回収率
酸化防止剤無添加	60%	62%
EDTA添加	68%	71%
没食子酸添加	66%	74%
没食指酸プロピル添加	16%	17%
tBHQ添加	20%	22%
アスコルビン酸添加	54%	61%

表5 飽和 EDTA 溶液を用いたコンディショニング検討結果 (n=3)

	絶対 回収率	サロゲート 回収率	補正後 回収率
	河川 C類型	82%	82%
78%		78%	99%
79%		83%	95%
平均		80%	81%
河川C類型 (EDTAコンディ ショニング)	81%	85%	96%
	76%	81%	94%
	79%	88%	89%
	平均	79%	85%

表6 河川 C 類型を用いた添加回収試験の装置注入量別結果及び生活環境項目検査結果との比較

	5 μ L注入 (n=3平均値)		1 μ L注入 (n=3平均値)		生活環境項目						
	絶対 回収率	サロゲート 回収率	絶対 回収率	サロゲート 回収率	BOD	COD	DO	SS	TN	TP	E.C.
	St.1	73%	76%	82%	81%	3.4	5.5	13	4	2.6	0.16
St.2	41%	43%	43%	42%	3.4	6.9	12	15	1.3	0.39	110
St.3	68%	69%	74%	75%	4.1	8.7	12	12	1.7	0.30	190
St.4	76%	78%	83%	84%	2.7	6.7	12	3	2.1	0.45	250
St.5	86%	89%	95%	90%	12	13	12	9	1.8	0.18	250
St.6	79%	80%	81%	78%	2.1	5.3	12	3	1.7	0.11	240
St.7	29%	31%	31%	34%	3.1	8.6	13	25	1.8	0.12	190
St.8	60%	62%	67%	65%	2.5	7.0	13	9	1.3	0.11	160
St.9	67%	69%	75%	70%	2.7	6.1	12	6	1.2	0.067	160
St.10	67%	68%	72%	68%	2.5	8.2	12	8	0.97	0.2	160
St.11	67%	70%	71%	72%	3.0	7.0	12	3	2.5	0.14	370

加回収率を低下させたのではないかと考えられた。

7. ろ過によるMDL, MQL, 添加回収率, 保存性への影響

これまでの検討においては、最終検液濃度：1.0 ng/mLにて検討を実施してきたが、検出下限値付近の最終検液濃

度（0.030 ng/mL）でも同様に繰り返し試験で良好な結果を得られるか確認するため、ろ過の有無による MDL, MQL 検査結果の比較を実施した。結果を表8に示す。結果、ろ過の有無に関わらず良好な結果を得ることができたため、ろ過を実施した場合でも低濃度繰り返し試験に問

表7 河川C 類型を用いた添加回収試験の装置注入量別結果及び生活環境項目検査結果との比較
(左表：0.45 μm ろ過, 右表：5.0 μm ろ過)

	ろ過無試料			0.45 μm ろ過後試料			ろ過無試料			5.0 μm ろ過後試料					
	絶対	サロゲート	補正後	絶対	サロゲート	補正後	絶対	サロゲート	補正後	絶対	サロゲート	補正後			
	回収率	回収率	回収率	回収率	回収率	回収率	回収率	回収率	回収率	回収率	回収率	回収率			
St.2		34%	23%	128%	86%	76%	110%	河川水		54%	60%	88%	89%	89%	87%
		44%	34%	116%	85%	83%	101%			55%	64%	86%	89%	89%	89%
		42%	30%	126%	88%	86%	101%			51%	49%	102%	86%	86%	81%
	平均	40%	29%	123%	86%	82%	104%		平均	53%	58%	92%	88%	88%	85%
St.7		30%	24%	106%	90%	79%	113%								
		30%	22%	112%	90%	79%	112%								
		27%	21%	105%	85%	78%	108%								
	平均	29%	22%	107%	88%	79%	111%								
St.8		60%	55%	102%	72%	69%	101%								
		68%	59%	111%	75%	72%	101%								
		69%	58%	114%	71%	70%	98%								
	平均	66%	57%	109%	72%	70%	100%								

表8 ろ過によるMDL, MQL 検査結果の比較

	ろ過無試料			5.0 μm ろ過後試料			
	測定結果	補正後回収率 (%)	サロゲート回収率 (%)	測定結果	補正後回収率 (%)	サロゲート回収率 (%)	
結果1 (μg/L)	0.0030	98	88	結果1 (μg/L)	0.0030	101	96
結果2 (μg/L)	0.0026	86	92	結果2 (μg/L)	0.0029	97	95
結果3 (μg/L)	0.0034	114	93	結果3 (μg/L)	0.0031	104	96
結果4 (μg/L)	0.0036	120	89	結果4 (μg/L)	0.0024	80	97
結果5 (μg/L)	0.0033	110	92	結果5 (μg/L)	0.0029	97	97
結果6 (μg/L)	0.0027	90	87	結果6 (μg/L)	0.0031	102	97
結果7 (μg/L)	0.0030	100	86	結果7 (μg/L)	0.0028	92	92
平均値 (μg/L)	0.0031	103	90	平均値 (μg/L)	0.0029	96	96
標準偏差 (σ _{n-1}) (μg/L)	0.00038			標準偏差 (σ _{n-1}) (μg/L)	0.00025		
MDL (μg/L)^{*1}	0.0014			MDL (μg/L)^{*1}	0.0010		
MQL (μg/L)^{*2}	0.0038			MQL (μg/L)^{*2}	0.0025		
CV (%)	12			CV (%)	8.6		

*1 : MDL = t(n-1, 0.05) × σ_{n-1} × 2, *2 : MQL = σ_{n-1} × 10

表9 ろ過による保存性への影響比較 (n=2)

	調製濃度 (ng/L)	7日後検出濃度 (ng/L)		
		(回収率 (%)*)	サロゲート回収率 (%)	
河川水	ろ過無	50	53 (107)	78
	ろ過有	50	48 (96)	88

* : 検出濃度及び回収率はサロゲート補正後の値

題無いと判断できた。

また、添加回収試験の際は、試料に標準液を添加・混合後1時間常温で静置した後に前処理を開始しているが、長期保管した場合にはSSへ吸着し添加回収率が低下するのではと考え、保存性試験を実施した。結果を表9に示す。結果、ろ過の有無に関わらず保存性は良好であり、7日保存ではSSへのシプロフロキサシンの吸着は無いと判断できた。

8. 確定した分析法と環境実態調査結果

以上の検討により確定した分析法を図2及び表10に示す。本分析法を用いることで、シプロフロキサシンのMDL：0.0010 µg/mL, MQL：0.0025 µg/mL, CV：8.6%, サロゲート平均回収率:96%という安定して良好な結果を得ることができ、シプロフロキサシンの環境中の予測無影響濃度(PNEC-ENVs)：0.57 µg/Lや、最小阻害濃度に基づくPNEC(PNEC-MICs)：0.06 µg/L以下の濃度レベルで環境水中からの定量が可能であると判断できた。

最後に、本分析法を用いて奈良県内河川環境実態調査を実施した。結果、今回調査した河川においてはMQL以上の濃度のシプロフロキサシンは検出されなかった。一方で、県浄化センター流入水からは0.011 µg/L、放流水からは0.0041 µg/L検出されたが、いずれもPNEC以下の値であり、シプロフロキサシンが環境へ与える影響は軽微であると判断できた。

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、昨年度の問題点であった特定地点において添加回収率が著しく低下する原因について原因究明を行った。その結果、試料中に含まれるSS分が添加回収率低下の主な原因と考えられ、5.0 µmメンブレンフィルターを用いて試料をろ過することにより添加回収率が改善することが判明した。改良した分析法を用いて算出したMQLの結果から、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。

本法を用いて県内河川環境実態調査を実施した結果、今回調査した河川においてはMQL以上の濃度のシプロフロキサシンは検出されなかった。一方、県浄化センター流入水放流水からはシプロフロキサシンを検出したが、いずれもPNEC以下の値であった。

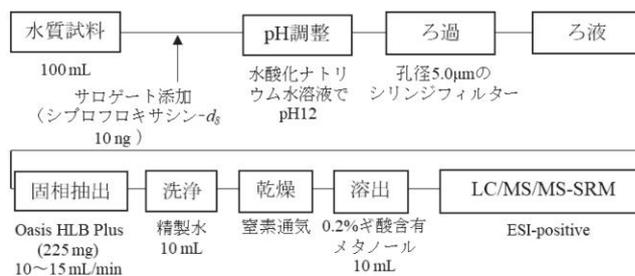


図2 分析法のフローチャート

表10 LC/MS/MS 測定条件

LC-MS/MS	
LC system	Acquity UPLC system (Waters)
カラム	InertSustain AQ-C18 PEEK Φ2.1 mm × 150 mm, particle size 1.9 µm
移動相	A: 0.1% 酢酸 + 25mmol/L 酢酸アンモニウムメタノール B: 0.1% 酢酸 + 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	1 µL
MS/MS system	
イオンモード	Xevo TQ MS (Waters) 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
モニターイオン	シプロフロキサシン : (定量) m/z 331.9 > 230.8 : (定性) m/z 331.9 > 313.9 シプロフロキサシン-d ₈ : (定量) m/z 339.9 > 234.8 : (定性) m/z 339.9 > 248.8

参考文献

- 1) W.T.Jiang, P.H.Chang, Y.S.Wang, et al: *Journal of Hazardous Materials*, 250-251, 362-369(2013)
- 2) H.Wang, C.Hu, L.Liu, et al: *Journal of Hazardous Materials*, 339, 174-181(2017)
- 3) 浦西洋輔, 辻本真弓, 浦西克維, 他: 奈良県景観・環境総合センター研究報告, 9, 42-47(2021)
- 4) 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)
- 5) 平成17年1月24日付厚生労働省通知第0124001号「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」(オキシテトラサイクリン、クロルテトラサイクリン及びテトラサイクリン試験法)
- 6) 奈良県, 令和4年度公共用水域及び地下水の水質測定計画

大和川水系上流域におけるアトルバスタチン環境実態調査

浦西洋輔・北岡洋平・平山可奈子・田原俊一郎

Monitoring of Atorvastatin in the Upper Reaches of the Yamato River System

URANISHI Yosuke・KITAOKA Yohei・HIRAYAMA Kanako and TAHARA Syunichiro

緒言

近年、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）の水環境中における動態研究が進んでいる¹⁴。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。また、多くの医薬品類は継続的に環境中へ流出するため、疑似的に持続性・慢性暴露の性質をも持つと考えられている。そのため著者らは、分析法を開発し検査体制を整備するとともに、県内PPCPs環境実態の網羅的把握に努めてきた⁵⁹。

PPCPsの一つであるアトルバスタチン（Fig.1）は、スタチン系高脂血症薬の有効成分であり、肝臓においてHMG-CoA還元酵素を選択的に阻害しコレステロールの生合成を抑えることで、血液中のコレステロールを減らす作用がある⁹。アトルバスタチンを有効成分とするファイザー社製リピトール[®]の売上高は、ピーク時には100億ドルを超える程世界中で広く使用されている¹⁰。また、アトルバスタチンの国内薬剤使用量（2019年度）は、処方数量をNDBオープンデータ¹¹を用いて算出したところ全国：9,418 kg、奈良県：109 kg程度であり、スタチン製剤の中ではロスバスタチンに次ぐ第2位の処方数量である。

環境中へと流出したアトルバスタチンは、魚類に様々な悪影響を及ぼすことが知られている¹²。例えばニジマスにアトルバスタチンを暴露させた結果¹³、低濃度でも酸化ストレス応答やアポトーシス、代謝に関わる遺伝子に変化を与え、またゼブラフィッシュへの暴露では¹⁴、コレステロール代謝、脂質調整、ステロイド生成への影響の他、骨格筋破壊等の影響が報告されている。

このような状況から、環境省はアトルバスタチンを化学物質環境実態調査の調査対象物質として選定し、分析法の開発を行い、令和4年度には全国調査を実施している。しかしながら、本調査は全国の代表的な地点のみの調査であ

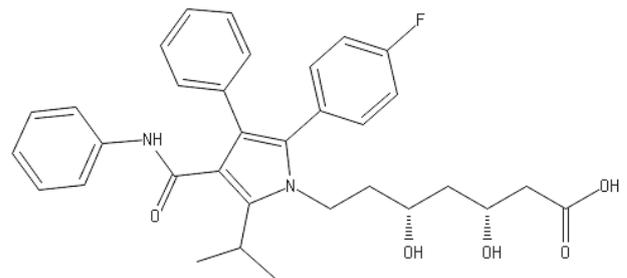


Fig.1 Atorvastatin Structure

り、その地域における詳細な実態までは把握できていない。我々の先行研究⁸においても、PPCPsの網羅的把握によって地点特異的な結果が得られており、代表地点のみならず地域毎に詳細な調査を行う意義は大きい。そこで本研究では、奈良県におけるアトルバスタチンの環境実態をより詳細に明らかにすることを目的に、大和川水系上流域を対象に調査を実施したので報告する。

方法

1. 採水地点・時期

採水地点をFig.2に示す。調査対象地域は、奈良県内人口の9割近くを占める大和平野地域に広がる大和川水系上流域とした。採水時期は、Golovkoら¹⁵の下水処理施設における調査において、冬期にアトルバスタチンの流入濃度が上昇しているとの報告を参考に、冬期に実施することとした。

Sp.17（藤井）を除く環境基準点16地点はR4.12月、R5.1月、2月に、大和川の奈良県内最下流地点であるSp.17、下水流入水及び放流水はR5.1月に採水を実施した。

2. 試薬

アトルバスタチンカルシウム塩は Toronto Reserch Chemicals 製（純度 > 95%）を、アトルバスタチン-d5 ナトリウム塩は Toronto Reserch Chemicals 製（純度 > 90%）を用いた。メタノール、精製水及びギ酸は LCMS 用を、ギ酸

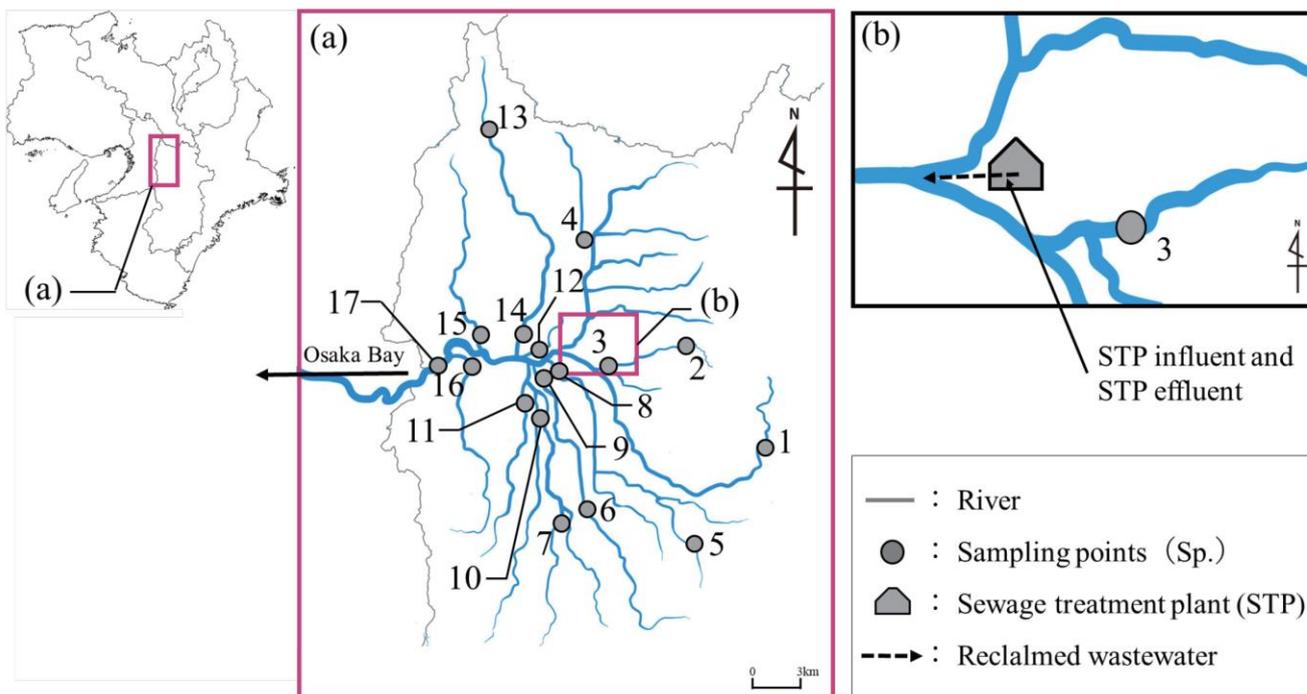


Fig.2 Location of sampling points

(a) : Yamato river basin map, (b) : Enlarged view of the area around the Sewage Center

Table1 Analytical conditions of LC-MS/MS

LC-MS/MS	
LC system	Acquity UPLC system (Waters)
Column	Waters ACQUITY UPLC BEH C18 Φ2.1 mm × 100 mm, particle size 1.7 μm
Mobile Phase	A: 10mmol/L ammonium formate with 0.1% formic acid in water B: 10mmol/L ammonium formate with 0.1% formic acid in methanol
Gradient conditions	0 → 0.5 min A: B = 50: 50 0.5 → 9 min A: 50 → 15, B: 50 → 85 linear gradient 9 → 9.5 min A: 15 → 1, B: 85 → 99 linear gradient 9.5 → 11 min A: B = 1 : 99 11 → 12 min A: 1 → 50, B: 99 → 50 12 → 15 min A: B = 50: 50
Flow Rate	0.2 mL/min
Column Temp	40 °C
Injection Volume	5 μL
MS/MS system	Xevo TQ MS (Waters)
Ionization mode	ESI-Positive
Capillary voltage	0.5 kV
Source temperature	150 °C
Desolvation Temp	250 °C
Desolvation gas	Nitrogen, 1000 L/hr

Table2 LC-MS/MS parameters

	Precursor Ion (<i>m/z</i>)	Product Ion (<i>m/z</i>)	Collision Energy (eV)
Atorvastatin	(Quantification)	559.3	250.1
	(Confirmation)	559.3	440.2
Atorvastatin- <i>d</i> 5	(Quantification)	564.3	255.1
	(Confirmation)	564.3	445.2

アンモニウムは試薬特級を用いた（以上、富士フィルム和光純薬工業（株）製）。

3. 器具, 装置

固相カートリッジは Waters 製 Oasis HLB Plus (225 mg) (以下, HLB) を使用し, LC 用カラムは Waters 製 ACQUITY UPLC BEH C18 (2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm) (以下,

BEH C18) を, LC-MS/MS は Waters 製 ACQUITY UPLC-Xevo TQMS を使用した。

4. 分析方法

分析方法は白本に基づくこととしたが, 当センターで実施したところ装置感度の関係上白本の分析法の検出下限値 (以下, MDL) を満たすことが出来なかったため, 濃縮倍率等を改変し, 以下のとおり実施した。

あらかじめメタノール 10 mL, 精製水 10 mL を順次吸引注入して活性化, 洗浄した固相カートリッジに, サロゲート 10 ng を加えた試料 100 mL を流速 5~10 mL/min で通水した。通水後, 30%メタノール 10 mL で固相カラムを洗浄した後, 遠心分離 (3,000 rpm, 10 分間) 及び窒素通気 (1 時間) により固相カラム内の水分を完全に除去してから, メタノールで溶出し, 5 mL に定容した。LC-MS/MS による測定条件は Table 1 に, SRM 条件は Table 2 に示した。

5. 分析方法の検証

上記の分析方法の検証のため, 「化学物質環境実態調査実施の手引き」¹⁶⁾ (以下, 手引き) に従い, 装置検出下限値 (以下, IDL), 分析法の定量下限値 (以下, MQL) 及び添加回収率を算出した。

IDL は, 検量線に用いる最低濃度の標準液 (50 ng/L, 試料換算濃度 2.5 ng/L) を繰り返し 7 回測定して算出した。MQL は, 検水中のアトルバスタチン濃度が 100 ng/L となるよう, ブランク試料である河川水 100 mL に対し, アト

ルバスタチン標準液 10 µg/L を 50 µL 添加し、4 の方法により測定し算出した (n=7)。添加回収率は、MQL 算出試験結果を用い、添加回収率：70～120%以内、変動係数（以下、CV）：20 %以内であれば良好な結果であると判断した。

結果と考察

1. 分析方法の検証

検量線に用いる最低濃度の標準液を繰り返し 7 回測定して IDL を求めた結果、IDL は 8.6 ng/L (IDL 試料換算値：0.43 ng/L)、CV：4.2 %であった。また、50～5000 ng/L の範囲で検量線を作成したところ、相関係数 0.999 以上と良好な直線性を示した。

添加回収試験を n=7 で実施し MQL を算出した結果、MQL：0.81 ng/L、CV：1.9%、サロゲート回収率：77～91% (平均 83%) であった。また、操作ブランク試料や無添加試料からはアトルバスタチンを検出しなかったことから、分析過程における汚染も無かったと考えられる。よって本法は、環境試料中の 0.81 ng/L レベルのアトルバスタチンを定量可能と判断された。

2. 環境実態調査

Fig2 の採水地点においてアトルバスタチンの冬期河川実態調査を行った。結果、Sp.17 を除く環境基準点 16 地点においては、R4.12 月、R5.1 月、2 月いずれにおいてもアトルバスタチンは MQL 未満であった。一方、R5.1 月に採水を実施した大和川の奈良県内最下流地点である Sp.17、下水流入水及び放流水においては、Sp.17 で 12 ng/L、下水流入水で 53 ng/L、放流水で 18 ng/L が検出された。

白本¹⁹⁾における環境試料の測定結果では、上流に下水処理場等の施設が無い地点の河川水や海水からはアトルバスタチンは検出されず、下水処理場下流河川から 49 ng/L のアトルバスタチンを検出したと報告している。また、カナダでは下水処理施設近隣河川から平均 10～15 ng/L 検出した¹⁷⁾と報告している。今回の我々の調査においても、河川においては下水処理放流水の下流である Sp.17 でのみ検出が見られ、その他の地点からは検出されなかったことから、アトルバスタチンの河川への主要な排出源は下水処理施設であると推察された。

下水処理施設を調べた先行研究では、Lee ら¹⁸⁾がカナダ・オンタリオ州にある 11 の下水処理施設を調査し、アトルバスタチンを流入水：166 ng/L、放流水：77 ng/L (共に中央値) を検出したと報告している。流入水及び放流水の濃度から、下水処理施設におけるアトルバスタチンの除去率 ($((\text{流入濃度} - \text{放流濃度}) / \text{流入濃度}) \times 100$) を

算出したところ、Lee らの調査結果から算出した除去率は 53%であった。我々の調査結果から算出した除去率は 66%であり、本県下水処理施設におけるアトルバスタチンの除去率は先行研究と同程度であったと考えられた。また、Golovko ら¹⁶⁾のチェコ南部における下水処理施設の通年調査では、アトルバスタチンの夏期の除去率は 100%近いのに対し冬期は 80%前後まで落ちている。これは冬期の水温低下によって活性汚泥法を用いた生物処理施設の生分解能が低下したため¹⁹⁾と考えられる。我々の冬期調査における除去率が 66%と低いことも、同様に生物処理能の低下が原因と考えられる。このことから、アトルバスタチンの河川調査は、河川への主要な排出源と考えられる下水処理施設の除去能が低下する冬期に実施する必要があると考えられた。

最後に、得られた実測濃度をもとに水生生物への生態リスク評価を実施した。アトルバスタチンの水生生物への影響濃度は文献情報によって値に差が見られたが、Zhou ら²⁰⁾の調査においては、魚類で 0.00013 mg/L (13 ng/L)、藻類で 0.103 mg/L、甲殻類で 0.001 mg/L といった NOEC (慢性毒性値) が報告されている。今回我々の調査では、河川から 12 ng/L と NOEC に近い濃度でアトルバスタチンを検出しており、下水放流水からは 18 ng/L と NOEC を超える濃度で検出した。また、白本¹⁹⁾の環境実態調査においても NOEC を超える濃度で検出が見られたことから、下水処理水が流入する河川においてはアトルバスタチンが水生生物へ影響を及ぼす危険性が無視できない可能性がある。そのためこれらの結果より、今後も継続的にアトルバスタチンを調査し、濃度推移、環境影響を監視する必要があると考える。

まとめ

大和川水系上流域において、冬期にアトルバスタチン実態調査を実施した。結果、県内大和川最下流地点である Sp.17 を除いて河川からアトルバスタチンは検出されなかったが、Sp.17 においては魚類の NOEC に近い値で検出が見られた。このことより、河川におけるアトルバスタチンの継続的な調査の必要性が示唆された。

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) C. Feneiro, I. Gómez-Motos, J. I. Lombrana, et al: *Sustainability*, 12(2), 725(2020)
- 3) H. J. Leea, K. Kadokami, J. E. Oh, *Science of the Total Environment*, 7

- 13, 136508(2020)
- 4) 塚谷 裕子, 高橋 浩司, 飛石 和大 : 環境化学, **32**, 78-83(2022)
 - 5) 川辺 千明, 浦西洋輔, 浦西克維, 他 : 奈良県景観・環境総合センター研究報告, **7**, 44-49(2019)
 - 6) 辻本 真弓, 浦西洋輔, 浦西克維, 他 : 奈良県景観・環境総合センター研究報告, **8**, 32-36(2020)
 - 7) 浦西洋輔, 辻本 真弓, 浦西克維, 他 : 奈良県景観・環境総合センター研究報告, **9**, 42-47(2021)
 - 8) 浦西洋輔, 浦西克維, 城山 二郎 : 環境化学, **32**, 1-8(2022)
 - 9) 東和薬品株式会社 : アトルバスタチン錠, アトルバスタチンOD錠, 医薬品インタビューフォーム, 2020年5月改定第20版
 - 10) Steven K. Ma, John Gruber, Chris Davis, et al: *Green Chem.*, **12**, 81-86(2010)
 - 11) 厚生労働省 : 第6回NDBオープンデータ, https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/0000177221_00010.html (2022年5月31日閲覧)
 - 12) Manuel Blanc, Jennifer Lima, Joan Carles Balasch, et al: *Animals*, **13** (5), 792(2023)
 - 13) Ellesat K. S, Holth T.F, Wojewodzie M. W, et al: *Ecotoxicology*, **21**, 1841-1856(2012)
 - 14) Al-Habsi A. A., Massarsky A.: *Comp. Biochem. Physiol. B Biochem. Mol. Biol.*, **199**, 87-96(2016)
 - 15) Oksana Golovko, Vimal Kumar, Ganna Fedorova, et al: *Chemosphere*, **111**, 418-426(2014)
 - 16) 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)
 - 17) Chris D. Metcalfe, Xiu-Sheng Miao, Brenda G. Koenig, et al: *Environ. Toxicol. Chem.*, **22**, 2881-2889(2003)
 - 18) Hing-Biu Lee, Thomas E. Peart, M. Lewina Svoboda, et al: *Chemosphere*, **77**(10), 1285-1291(2009)
 - 19) Aydin S., Aydin M. E., Ulvi A., et al: *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **26**, 544-558(2019)
 - 20) S. Zhou, C. Di. Paolo, X. Wu, et al: *Environment International*, **128**, 1-10(2019)

大和川県内最下流域における河川マイクロプラスチック調査

平山可奈子・浦西洋輔・田原俊一郎

River Microplastic Monitoring in the Lowest Reaches of Yamato River
in Nara Prefecture

HIRAYAMA Kanako・URANISHI Yosuke and TAHARA Syunichiro

緒言

海洋プラスチックごみ問題が提起¹⁾されてから半世紀以上たった現在、新たな問題として5 mm以下の微細なプラスチック類であるマイクロプラスチック(以下、MPs)による海洋生態系への影響が懸念されている。プラスチックは、疎水性の高い残留性汚染物質や金属を吸着しやすい性質があり、それらが微細化して表面積が大きくなったMPsにはより多くの汚染物質を吸着することが知られている。実際に、海洋生物がMPsを誤食すると物理的に体内組織を傷つけるうえ、吸着した汚染物質を生体内へ移行させることが報告²⁾されている。

MPs問題の解決には、プラスチックごみ排出量の抑制に加え、現状を把握する必要がある。海洋ごみのうち、漁網や船舶の破片など明らかに海洋起源とされるごみは全体の5%未満であり、ほとんどが陸域由来であるとされている。陸域から海洋へは主に河川を経由して流入するため、河川を漂うごみの劣化具合やMPs実態は非常に重要な情報となる。しかし、海洋MPsの調査は盛んに行われているものの、河川MPsの調査例は少ないうえに、統一手法がなく比較可能なデータが得られていないといった問題を抱えていた。

このような現状を踏まえ、2021年度より国立環境研究所と複数の地方環境研究所等の研究者らが参加する共同研究「河川プラスチックごみの排出実態把握と排出抑制対策に資する研究」(以下、II型研究)が始まり、本県も初年度より参加している。II型研究では、国内河川のMPs実態を正確に把握し、ひいては排出源の特定を行うため、新たに河川MPs調査のためのガイドライン³⁾を策定し統一した手法を用いて日本各地の河川MPs調査を実施している。特に奈良県の主要河川の一つである大和川は、平成17年には日本で最も汚れた川と言われるほど水質が悪化した河川であり、その後の浄化施設等の整備や流域住民・

企業への啓発活動により水質の改善が進んでいるものの、他府県に比べて水質は良いとは言えない。実際、河川を流れるごみが樹木等にひっかかる「ごみの花」と呼ばれる環境問題も未だ発生しており、河川にプラスチックごみのみならずMPsが多数流入していることは想像に難くない。そこで本研究では、大和川県内最下流地点においてMPs環境実態調査を行い、MPsの濃度変動や形状・材質といった現状を明らかとしたので報告する。

方法

1. 調査地点・時期

調査地点は、大和川水系の奈良県最下流域かつ環境基準点でもある王寺町・大正橋とした。採水は季節性を確認するために、冬季(2021年12月)、春季(2022年5月)、夏季(8月)、秋季(10月)に実施した。

2. 試料採取方法

MPsの採取には、採取用のネットとして口径30 cm、ネット長75 cm、目合0.1 mmのプランクトンネット(5512C, 株離合社製)を用い、ネット開口部には瀘水計(2030R6, General Oceanics社製)を取り付け、サンプル採取中のネット内の瀘水量が10 m³以上になるように通水した。ネット内に付着した夾雑物は、あらかじめプランクトンネットに通水した水道水で洗浄しつつ200 mLガラス瓶に捕集して試料とした。

3. 前処理

試料の前処理は、河川マイクロプラスチック調査ガイドラインに基づいて図1のとおり実施した。詳細を以下に示した。

1) ろ過

採取した試料をふるい(目開き300 μm)により脱水し、残渣物を精製水で洗浄しながら捕集した。この際、明らか

に5 mm以上の夾雑物(植物片など)は精製水で洗浄後に除去した。ろ過後、ふるい上の試料をビーカー内へ流し入れた。

2) 酸化処理

試料の入ったビーカーに30%過酸化水素(特級, 富士フィルム和光純薬工業製)を約100 mL加え、55°Cの温浴で5日間酸化処理を行い、表面の有機物を除去した。試料によっては、有機物が多く過酸化水素が不活性となることもあるため、過酸化水素を100 mL追加して反応を促進させた。酸化処理後、目合5 µmのPTFEフィルター(オムニポアメンブレンフィルター, Merck社製)に捕集した。

3) 比重分離

PTFEフィルター上の残渣物を5.3 mol/Lヨウ化ナトリウム(特級, 富士フィルム和光純薬工業製を調整したもの)約50 mLで漏斗内へ流し入れて数時間静置した。溶液の上層と下層をそれぞれ精製水で洗浄し、PTFEフィルターに捕集した。

4) マイクロプラスチック候補粒子の分取

前処理後の試料は、大型マイクロスコープ(VR-3200, 株式会社キーエンス製)を用いてMPs候補粒子の分取を行った。分取した粒子は、撮影した画像からサイズを求め、長径が0.3 mmから5.0 mmの範囲にあるものをMPs候補粒子とした。

5) 材質同定

材質は、フーリエ赤外分光光度計(FT-IR 6600, 日本分光製)を用いて全反射測定(ATR法)を行い、得られたスペクトルをライブラリのスペクトルと比較することで成分を同定した。



図1 MPs前処理におけるフローチャート

結果と考察

1. マイクロプラスチック個数密度

得られたMPsの個数を濾水量で除すことにより、個数密度を算出した。MPs個数密度は、濃度のように河川の

汚濁具合を示す一種の指標として用いられている。

本調査で得られたMPs個数密度、国内河川のMPs個数密度および日本近海のMPsの統計値を表1に示した。

本地点における個数密度は、最大で秋季の1.5 個/m³、最小で冬季の0.98 個/m³、平均は1.3 個/m³であった。片岡ら⁴⁾の日本国内29河川36地点を対象として行われたMPs全国調査では、平均1.6 個/m³であり、本調査結果は先行研究と同程度の値と考えられた。また、環境省の海洋MPs調査結果⁵⁾における海洋MPs個数密度は平均0.66 個/m³であり、今回の調査結果や先行研究と比較すると、河川の方が海洋よりもMPs濃度が高い結果となった。これは、MPsが海洋へと移動する際や海洋中に存在する際に、紫外線や波等の影響によって検出下限である0.3 mmを下回るほど劣化、細分化したためではないかと推察された。そのため、より微細な0.3 mm以下のMPsを調査できれば、また異なった結果となる可能性も考えられた。

しかしながら、本調査範囲においては海洋よりも河川の方がMPsを多く検出したことから、海洋だけでなく河川においてもMPsを調査する必要があると強調し得る結果であった。

工藤ら⁶⁾は、夏季の方が冬季に比べてMPs濃度が高い傾向にあり、これは河川流量が一因ではないかと述べている。本調査では季節によるMPs個数密度の変動は見られなかった。今回の採水時における流量は10~12 m³と、季節間で大きな差は無かったことから、MPs個数密度の変動も少なかったのではないかと推察された。また、今回の採水はいずれも定常時に行ったが、出水時には物質輸送が顕著となりMPs濃度が増大すると想定された。そのため、より詳細にMPs汚染実態を解明するため、採水地点や時期、採水時の状況等の条件を変え、継続して調査していく必要があると考えられた。

表1 MPs個数密度の統計値

	本地点 (個/m ³)	先行研究 (個/m ³)	海洋文献値 (個/m ³)
最大値	1.5	12	6.2
最小値	0.98	0	0
中央値	1.3	0.79	0.24
平均値	1.3	1.6	0.53

2. マイクロプラスチックの形状

採取されたMPs(n=215)の形状分布を表2に示した。MPsが持つ特徴的な形状から破片、繊維、フィルム、球の4種類に分類することとした。

今回検出したMPsは、いずれの季節においても破片状

のものが半分以上を占めた。次いで、繊維が 30%程度確認された。

MPs の形状においては季節性が見られ、冬季に繊維状のものが比較的高い割合で検出された。繊維状の MPs は合成繊維由来と想定された。合成繊維の布地を洗濯すると、洗濯排水から多量の MPs が検出されることが知られており、中でも、フリースはタオルなど他の生地と比較しても圧倒的に繊維 MPs を発生させることが報告されている。

洗濯排水は下水処理施設で処理されるが、MPs はその大きさから、その多くが下水処理施設をすり抜けてしまい、最終的に川や海に流れこむため、下水処理場の放流水が河川における繊維 MPs の主要な発生源のひとつであると考えられた。そのため、冬季にはフリースを着る頻度も増えると想定されることから、その洗濯排水が直接もしくは下水処理施設を通じて河川へ流出し、繊維状の MPs が冬季に多く検出されたのではないかと推察された。

表 2 MPs 形状別割合(単位:%)

	冬季	春季	夏季	秋季
破片	54	53	50	56
繊維	34	27	28	29
フィルム	12	12	17	14
球	0.0	8.2	5.6	1.6

次に、MPs のサイズ分布について図 1 に示す。

平均値は 2.6 mm、最頻値は 2.8 mm であり、比較的大きな MPs が多く検出された。

本調査において最も形状割合の高い破片 MPs は、0.3 mm から 5.0 mm 以上と幅広く検出された。一方で、繊維 MPs は、塊状が多く 2 mm 以上のものが多く検出された。要因として、採水地点の影響が考えられる。本地点での採水は、河川の右岸で行ったため、不定形な他種 MPs よりも塊状の繊維 MPs が内陸側に流れ込む傾向が大きいのではないかと推測した。今後は、河川中州でも採水を行い、採水箇所における MPs 分布を比較する必要がある。

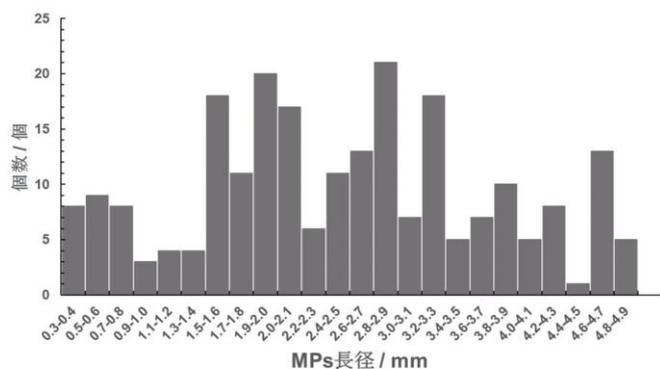


図 2 MPs 長径のサイズ分布

3. マイクロプラスチックの材質

最後に、採取された MPs の材質について図 3 に示す。検出された MPs の材質は、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、その他(ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル等)であった。

本調査では PE、PP が併せて 80%以上と卓越して検出された。この要因として、プラスチックの生産量と採水深度が考えられる。経済産業省によると、PE と PP はともに 2021 年度に最も多く生産されたプラスチックであると報告されている。社会で最も多く使用される材質が、最も多く環境中へと流出することは想像に難くない。また、本調査は水深 50 cm 未満の表層で採水しており、川底に沈殿した MPs は採取せず、浮遊 MPs のみを採取している。そのため、比重が水よりも小さい材質のプラスチック片がよりプランクトンネットに捕集されやすかったのではないかと考えられた。

表 3 に主なプラスチック基材とその比重を示す。使用頻度の高いポリエチレンテレフタレート (PET) は、主なプラスチック基材の中では最も比重が大きい。そのため、本調査ではプランクトンネットに捕集されず、検出されなかったと考えられた。

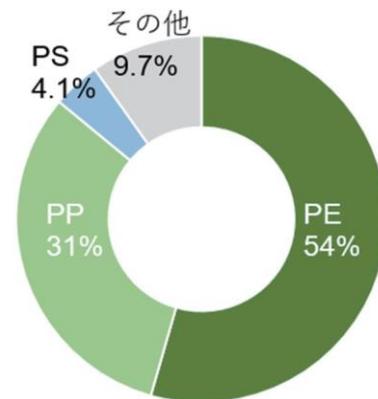


図 3 MPs 材質別割合 (n=215)

表 3 プラスチック種類ごとの比重⁸⁾

主な基材	比重 (g/cm ³)
ポリプロピレン(PP)	0.90~0.91
ポリエチレン(PE)	0.91~0.965
ポリスチレン(PS)	1.04~1.07
ポリアミド(PA)	1.01~1.02
ポリウレタン(PU)	1.20
ポリエチレンテレフタレート(PET)	1.30~1.38

MPs の形状、材質を分類すると特徴的なものが散見された。

一つは、緑色で破片状の MPs である。これらは形状から、人工芝由来の MPs であると想定された。人工芝の構成材料は主に PE, PP, ポリアミド(PA、一般名ナイロン)の3種類である。PE は最も耐候性が高いことから屋外での利用が想定された。一方 PP は、PE より耐候性に劣るものの耐久性に優れ一般的に安価であることから、屋内施設では多数使用されていると考えられた。本調査で得られた人工芝由来とみられる MPs は、90%が PE, 10%が PP で構成されており、PE 製の人工芝が PP 製のものよりも多く環境中に流出していた。屋外利用が多いと想定される PE 製の人工芝がより多く環境中に流出していたことから、屋外において紫外線や風雨にさらされるプラスチック類は、より環境中に流出しやすいと考えられた。本河川のすぐ上流には、屋外に人工芝が敷き詰められた公園があり、人工芝とみられる MPs の一部は公園から流出していると推察された。

また、春季と夏季には少量ながら PS を検出し、その形状は 0.6~1.2 mm 程度の球状であった。PS は比重から考えると沈降するが、中空であることから浮遊し、採取されたと考えられた。PS は主に梱包材、封入剤として使用されている。今回検出した PS は、その形状からビーズクッションの封入材が発生源ではないかと考えられた。ビーズクッション内のビーズは 1 mm~5 mm 程度であり、それらが廃棄や輸送の際に環境中へ漏出したと推定された。

まとめ

奈良県内河川における MPs 実態を把握するために、大和川水系の奈良県最下流域において調査を行った。

結果、いずれの季節においても MPs が検出され、季節によって MPs の個数密度に大きな差異は見られなかった。一方、冬季に繊維状 MPs の割合が比較的高いことから形状による季節性が確認された。また、特徴的な MPs の形状および材質から、人工芝や衣類の繊維などの排出源が考えられた。

次年度以降も、県内河川のより詳細な MPs 実態把握のため継続した調査を行う必要がある。

謝辞

本研究を進めるにあたり、大型マイクロスコープおよび FT-IR を奈良県産業技術総合センターにお借りしました。心より感謝申し上げます。

参考文献

1) K.W.Kenyon. and E.Kridler., *Auk*, 86, 339(1969).

- 2) M.Cole., P.Lindeque., E.Filemanet., et al: *Environ. Sci. Technol.* 49, 1130–1137 (2014).
- 3) 環境省:河川・湖沼マイクロプラスチック調査ガイドライン (令和4年度)
- 4) Tomoya Kataoka, Yasuo Nihei, Kouki Kudou., et al: *Environ.Pollut.* 244, 958-965(2019).
- 5) 環境省:平成29年度 沖合海域における漂流・海底ごみ実態調査請負業務 報告書
- 6) 工藤功貴, 片岡智哉, 二瓶泰雄, 他:土木学会論文集 B1(水工学), 74, 530-534(2018)
- 7) M. A. Browne., P. Crump., S. J. Niven., et al: *Environ. Sci. Technol.*, 45, 9175–9179 (2011)
- 8) 工藤功貴, 片岡智哉, 二瓶泰雄, 他:土木学会論文集 B1(水工学), 73, 1225-1230(2017)

