

## 第3章 調査研究・報告

### 第2節 資料

## ベンゾ[a]ピレンの捕集・分析におけるふっ素樹脂フィルタ使用の検討

下田明史・長岡孝浩・久保友佳子・村上友規・杉本恭利

An Investigation into the Use of Fluororesin Filters for the Collection and Analysis of Benzo[a]pyrene

SHIMODA Akifumi・NAGAOKA Takahiro・KUBO Yukako・MURAKAMI Yuki and SUGIMOTO Kiyotoshi

## 緒言

奈良県では大気汚染防止法第22条に基づき、有害大気汚染物質の常時監視を実施しており、監視対象物質のうち、重金属類及びベンゾ[a]ピレン（以下、BaP）の捕集には石英繊維製フィルタを使用している。「有害大気汚染物質等測定方法マニュアル」<sup>1)</sup>によれば、重金属類の多元素同時測定方法において「ふっ素樹脂フィルタ（以下、PTFEフィルタ）」及び「石英繊維製フィルタ」を用いた捕集方法が記載されており、うちPTFEフィルタは石英繊維製フィルタと比較してブランクとなる金属元素が少ないとされている。そのため、ブランクの影響を極力排除し、重金属類を精度よく分析するにはブランク値の低いPTFEフィルタの使用が望ましい。そこで、志村ら<sup>2)</sup>はPTFEフィルタを使用した重金属類の分析方法について検討し、PTFEフィルタが当該測定に使用可能であることを報告している。しかし、重金属類及びBaPは同一のフィルタを用いて捕集・分析を行うため、毎月の常時監視にPTFEフィルタを使用するためには、BaPについても使用可能か検討することが必要不可欠となる。

そこで、PTFEフィルタを用いたBaPの捕集及び分析方法を検討し、現在使用している石英繊維製フィルタからの代替可否について考察する。

## 方法

## 1. サンプルング地点及びサンプルング期間

サンプルングは、奈良盆地東南部に位置する保健研究センター屋上（桜井局（一般局））にて3月25日、4月8日、4月24日の3日間行った。

## 2. サンプルング方法

サンプルング方法は、「有害大気汚染物質等測定方法マニュアル」<sup>1)</sup>に準じ行った。サンプルング装置には、紀本電子工業製ハイポリウムエアサンプラーを2台用い、1 m<sup>3</sup>/minの流量で24時間捕集を行った（約1440 m<sup>3</sup>捕集）。サンプルングフィルタには、PALL製石英繊維製フィルタ

2500QAT-UP及び住友電工ファインポリマー製ポアフロンWP500-50を用いた。

## 3. 試料の前処理

試料の前処理は、超音波抽出法を用い、「有害大気汚染物質等測定方法マニュアル」<sup>1)</sup>に準じ行った。捕集したフィルタはステンレス製カッターで直径47 mmの円形に切り抜き試料とした。この試料を10 mL共栓付き褐色試験管に入れ、ジクロロメタン10 mLにて超音波抽出を行った。抽出時間は20 min行った。この抽出液を3000 rpmで10分間遠心沈殿処理した後、上澄み5 mLを採取して、40°Cの温浴上で、窒素気流吹き付けにて乾固直前まで濃縮し、1 mLのアセトニトリルで完全に溶解させ、測定用検液とした。

## 4. 測定方法

## 1) フィルタブランク

同一のPTFEフィルタから2検体分取し、3.で示した試料の前処理を施した後、測定に供した。

## 2) 添加回収試験

添加回収試験は、PTFEフィルタ及び石英繊維製フィルタを使用し、ブランクフィルタに対して実施した。また、マトリックスの影響を確認するために3月25日、4月8日、4月24日捕集のサンプルング済みフィルタに対しても実施した。ただし、4月8日、4月24日はPTFEフィルタに対してのみ実施した。各フィルタから5検体ずつ分取し、BaPの標準液2 ng/mLを添加し、3.で示した試料の前処理を施した後、測定に供した。

## 3) BaP濃度の比較

4月8日捕集の際には、PTFEフィルタ及び石英繊維製フィルタを用い、並行してサンプルングを行った。それぞれのサンプルング済みフィルタから5検体ずつ分取し、3.で示した試料の前処理を施した後、測定に供し、BaP濃度の比較を行った。

## 5. 測定条件

測定は高速液体クロマトグラフ（HPLC）を用いて表1

の条件で行った。

表1 HPLC測定条件

LC system	alliance(Waters)	
カラム	inertsil ODS-P Φ2.1mm×100mm, particle size 3μm	
移動相	A：超純水, B：アセトニトリル	
グラジエント条件 (A:B)	0→20 min	50:50→0:100
	20→25 min	0:100
	25→26 min	0:100→50:50
	26→30 min	50:50
送液	0.25ml/min (20→25min), 0.35ml/min	
カラム温度	38℃	
検出器	蛍光検出器	
波長	励起波長：270nm, 蛍光波長：435nm	

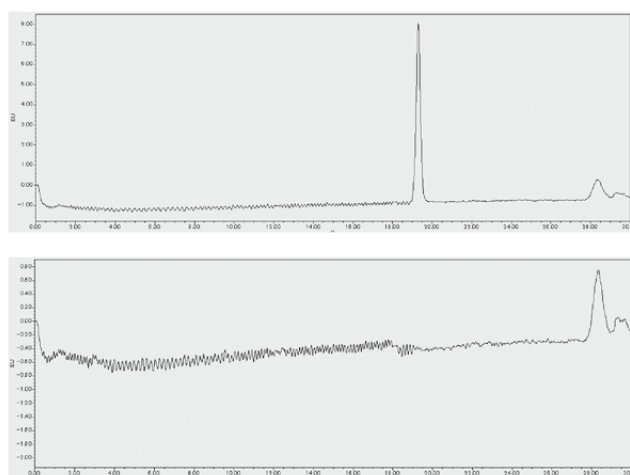


図1 BaP標準液2ng/mL(上), フィルタブランク(下)

## 結果

フィルタブランク, 添加回収試験, BaP濃度の比較について, それぞれ結果を図1, 表2, 表3, 表4に示す。

### 1. フィルタブランク

フィルタブランクの測定結果を図1に示す。表1の条件におけるBaPのリテンションタイムは約19.3minであったが, フィルタブランクにおいてはいずれの検体からも約19.3min付近にピークが出現しなかったことから, 今回使用したPTFEフィルタ自体は妨害物質を含まないことが示唆された。

### 2. 添加回収試験

ブランクフィルタの添加回収試験の結果を表2に示す。ブランクフィルタの添加回収試験では, 回収率は石英繊維製フィルタで105%, PTFEフィルタで98%を示した。いずれのフィルタにおいても良好な回収率を示した。

サンプリング済みフィルタの添加回収試験の結果を表3に示す。3月25日捕集分の添加回収試験では, 回収率は石英繊維製フィルタで101%を示した。一方で, PTFEフィルタは79%を示し, 低い値となった。これは窒素吹き付けの際, 約0.1mLになるまで試料を揮発させる必要があるが, 完全に乾固させてしまったために低くなったものと思われた。このため, PTFEフィルタのみで再度添加回収試験を行った。回収率は, 4月8日捕集の試料では93%となり, 4月24日捕集の試料では101%となった。これによりPTFEフィルタにおいても良好な回収率が確認された。

### 3. BaP濃度の比較

4月8日に捕集した試料について, PTFEフィルタ及び石英繊維製フィルタのBaP濃度を比較した結果を表4に示す。それぞれのフィルタの濃度比は0.92となった。

表2 添加回収試験(ブランクフィルタ)

フィルタ種別	BaP濃度 (ng/m <sup>3</sup> )	回収率 (%)
石英繊維製(n=5)	0.033	105
PTFE(n=5)	0.034	98

表3 添加回収試験(3月25日捕集分)

フィルタ種別	BaP濃度 (ng/m <sup>3</sup> )	回収率 (%)
石英繊維製(n=5)	0.033	101
PTFE(n=3)	0.026	79

表4 BaP濃度の比較(4月8日捕集分)

BaP濃度 (ng/m <sup>3</sup> )		濃度比 (P/Q)
PTFE (P)	石英繊維製 (Q)	
0.042	0.046	0.92

## 考察

添加回収試験の結果から, PTFEフィルタにおいても添加した量が概ね正確に定量されることが確認された。また, BaP濃度の比較の結果では, PTFEフィルタにおいても石英繊維製フィルタと同程度の測定結果が得られ, 代替可能であることが示唆された。しかし, 今後複数回サンプリングを行い, 同程度の結果が得られるのか確認する必要があると考えられる。また, 季節変動等の影響を考慮するためには年間を通して確認する必要があると考えられる。

## 参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局大気環境課; 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(2019), <https://www.env.go.jp/air/osenv/manual2/>
- 2) 志村優介, 上林政貴, 杉本恭利, 他: 奈良県景観・環境総合センター研究報告, 11, 47-51 (2023)

## 大気粉じん中の六価クロム測定に係る検討

長岡孝浩・久保友佳子・下田明史・村上友規・杉本恭利

An Investigation into the Measurement Method for Hexavalent Chromium in Atmospheric Dust

NAGAOKA Takahiro・KUBO Yukako・SHIMODA Akifumi  
・MURAKAMI Yuki and SUGIMOTO Kiyotoshi

### 緒言

環境省は、有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質としてリスト化した 248 物質の中で、特に健康リスクが高いと考えられる 23 物質を優先取組物質に指定している。

「六価クロム化合物（以下、六価クロム）」は優先取組物質として指定された物質の 1 つだが、これまで測定法が定まっていなかったことから、当面は「クロム及びその化合物」として測定を行ってきた。

このような中、令和 5 年 5 月 19 日に「有害大気汚染物質マニュアル（以下、マニュアル）」が改訂され、六価クロムの形態変化を抑制する手法が追加された。これを受け、上林ら<sup>2)</sup>は六価クロム測定時の温度による影響について検討を行い、温度の影響により六価クロム濃度が過小評価となる事例を報告した。そこで本調査では、過小評価が生じる条件について追加の屋内実験を行った。また、奈良県内での実測定結果と屋内実験結果の比較を行い、実測定結果に対する気温の影響について考察したので報告する。

### 方法

#### 1. 温度による六価クロム濃度への影響確認試験

マニュアルに従い作成したアルカリ含侵ろ紙に、六価クロム標準液を抽出時の濃度が 1.0 µg/L となるように添加した。その後、添加したろ紙を、インキュベーター内で 10°C、20°C、30°C、40°C、45°C、及び 50°C で 24 時間静置した。さらに、抽出時の濃度が 0.5 µg/L となるように添加したろ紙を用意し、10°C、20°C、30°C 及び 40°C で 24 時間静置した。静置後はろ紙中の六価クロムの抽出を行い、イオンクロマトグラフ-誘導結合プラズマ質量分析法 (IC/ICP-MS 法) で分析を行った。各条件につき標準液を添加していないろ紙をブランクとして用意し同様に分析を行った。

#### 2. 奈良県内における六価クロム濃度の調査

測定対象期間は 8 月及び 9 月とし、月ごとに 1 回の測定を 3 地点（天理市、大和郡山市、桜井市）で行った。

### 結果

温度による影響確認試験の結果を図 1 及び図 2 に示す。抽出時の六価クロム濃度が 1.0 µg/L となるように添加した場合、六価クロム濃度は 30°C 以上で静置させると減少することを確認した。また、40°C 以上ではさらに減少した。一方、抽出時の六価クロム濃度が 0.5 µg/L となるように添加した場合、30°C 以上で静置しても、濃度の減少は確認されなかった。

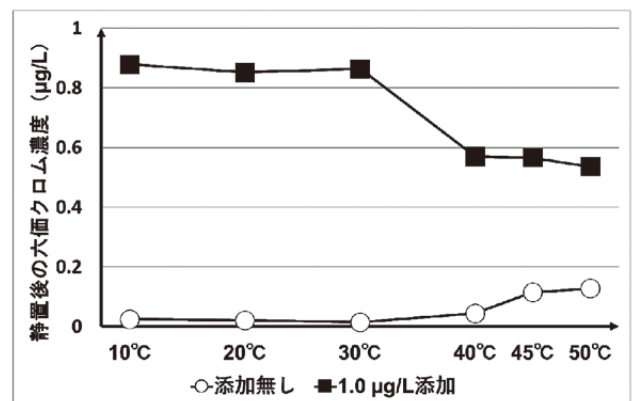


図 1 添加回収試験結果 (1.0 µg/L 添加時)

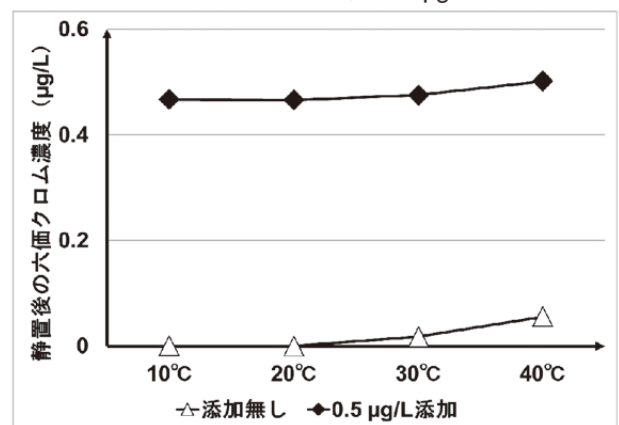


図 2 添加回収試験結果 (0.5 µg/L 添加時)

また、奈良県内における大気粉じん中の六価クロム濃度を測定した結果を表1に示す。

表 奈良県内における六価クロム測定結果

(単位：ng/m<sup>3</sup>)

		測定値	トラベルブランク値	定量下限値
8月	天理市	0.19	0.057	0.048
	大和郡山市	0.21	0.040	
	桜井市	0.15	0.044	
9月	天理市	0.10	0.047	0.033
	大和郡山市	0.12	0.044	
	桜井市	0.0098	0.068	

8月及び9月の測定において定量下限値はいずれも目標定量下限値(0.08 ng/m<sup>3</sup>)を満たした。また、天理市において実施した二重測定(7月:74%, 8月:27%)も良好な結果が得られた。

### 考 察

屋内実験の結果から、温度による六価クロム濃度の過小評価は、アルカリ含浸ろ紙からの抽出濃度が0.5 µg/Lを超え、かつ30度以上で静置された場合に起こることが示唆された。また、実測定において得られた結果を抽出時濃度として計算すると最大でも0.15 µg/Lであり、奈良県内では気温の高くなる夏季においても過小評価の影響は小さいと考えられる。

### まとめ

気温が引き起こす六価クロム濃度の過小評価について、より詳細な条件が判明した。奈良県内では濃度低下の影響は小さいと考えられるが、今後突発的な六価クロムの高濃度事例が発生した場合には、気温の影響について考慮する必要があると思われる。

### 参考文献

- 1) 環境省：有害大気汚染物質等測定方法マニュアル、(令和6年3月改訂)
- 2) 上林政貴, 杉本恭利：奈良県景観・環境総合センター研究年報, 11, 55-56 (2023)

# 大和川水系だるま橋におけるWET手法を用いた生物影響評価について

平井佐紀子・井上ゆみ子

An Evaluation of Daruma Bridge Site, the Yamato River System, with Whole Effluent Toxicity (WET) Tests

HIRAI Sakiko and INOUE Yumiko

## 緒言

大和川水系は、奈良県人口の90%以上が居住する大和平野を流域とし、住宅地だけでなく農地、工業地域及び山間地を包含するきわめて重要な公共用水域である。かつては水質が悪い河川として知られ、近年は改善傾向にあるものの対策が必要な支川も存在している。

本検討では大和川の県内最下流域に近く、近年に住宅開発等が進展した環境基準点であるだるま橋において採取した河川水を対象とし、ニセネコゼミジンコ (*Ceriodaphnia dubia*) を用いたWET手法による生物影響評価を行ったので報告する。

## 方法

### 1. 試料

採取地点：大和川水系葛下川だるま橋（環境基準点）  
 採取日：令和6年6月3日  
 検体種別と数：河川水，1検体

### 2. 飼育水

ニセネコゼミジンコの飼育に使用する水（以下、飼育水）は、水道水をの蛇口直結型浄水器（三菱レイヨン・クリンスイ（株）製のHGC9SWカートリッジを通した水に硬水（コントレックス，硬度1475）を5%加えて硬度76に調整し，24時間以上エアレーションを行ったものを使用した。

表1 繁殖試験条件

生物種	ニセネコゼミジンコ
飼育温度	25±1℃
照明	16時間明/8時間暗
飼育水量及び試験数 (1濃度区あたり)	15 ml /容器×10試験
飼育生物数(開始時)	1匹/容器
飼育期間	7日

### 3. 試験方法

ミジンコ繁殖試験は、環境省で検討されている手法等<sup>1,2)</sup>を参考にした。試料水を飼育水で5濃度区（5%，10%，20%，40%，80%）に希釈したもの及び対照区（0%：飼育水のみ）を用いて生後24時間以内のミジンコを7日間飼育し，その間に生まれた仔虫の数を対照区と比較することにより繁殖に対する慢性毒性を評価した。繁殖試験条件を表1に示す。

### 4. データ解析

データの解析は、日本環境毒性学会のウェブサイトにて配布されている解析ソフトECOTOX<sup>3)</sup>を使用した。このソフトで有意差検定を行い，対照区との有意差が認められた濃度区のうち最も低い濃度区をLOEC（Lowest Observed Effect Concentration：最小影響濃度）とし，LOECの一つ下の濃度区をNOEC（No Observed Effect Concentration：最大無影響濃度）とした。

### 5. 結果及び考察

繁殖試験結果を図1及び表2に示す。だるま橋で採取した試料については80%濃度区において有意差が認められた。従ってNOECは40%となり，本試料はニセネコゼミジンコに対する繁殖毒性が認められた。

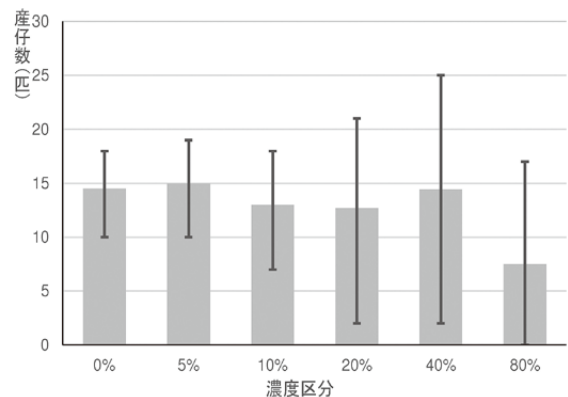


図1 だるま橋試料の繁殖試験結果

表2 ミジンコ繁殖試験結果

濃度区	産 仔 数									
0%	18	15	10	13	13	16	17	14	13	16
5%	14	19	11	10	18	19	14	16	19	10
10%	12	13	10	13	17	16	12	7	18	12
20%	21	13	2	16	8	12	17	17	2	19
40%	12	25	14	2	18	19	8	12	21	13
80%	3	5	12	1	17	0	1	11	10	15

同時に行った金属とイオン成分、農薬等の分析ではいずれも環境基準値を超える検出はなかった。

ニセネコゼミジンコは、化学物質審査規制法による試験法で推奨されるオオミジンコ (*Daphnia magna*) と化学物質に対する感受性大きく変わらないことが報告されており<sup>4)</sup>、かつライフサイクルが短いため生物応答試験に適しているとされる。

今回、試料採取した6月は田植えや夏作物の植え付け等により農薬が多用される時期である。一時的に河川水中の農薬類の濃度が上昇したことにより、農薬に感受性が高いミジンコへの繁殖毒性が認められた要因となったと推察される。

#### まとめ

大和川水系葛下川の環境基準点であるだるま橋で令和6年6月に採取した河川水にはニセネコゼミジンコに対する繁殖毒性が認められた。

今回のWET試験の結果により、通常の水質検査では分析できていない農薬や化学物質などの影響があった可能性が示唆された。すべての化学物質や農薬を測定することは不可能であり、異なる化学物質種による複合的な生物影響については不明であることが多い。WET手法は、河川水など公共用水域における総合的な生物影響を評価するために有効な手段であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 長谷川絵里：名古屋市環境科学調査センター年報, 1, 81-83 (2012)
- 2) 排水（環境水）管理のバイオアッセイ技術検討部会：生物応答を用いた排水試験法（検討案）(2014)
- 3) 日本環境毒性学会 HP:  
<https://www.intio.or.jp/jset/ecotox.htm>
- 4) 新野竜大, 阿部良子, 山口直子, 他：環境化学, 25, 55-60 (2015)