

PM2.5発生源推定のための指標成分に係る測定方法の検討

末松 久枝、松田 貴志、伊東 矢顕*

Examination of measurement method for index ingredients for PM2.5 source inference

Hisae Suematsu, Takashi Matsuda, Naoaki Ito

Key Words : 微小粒子状物質 PM2.5, ケイ素 Silicon (Si), レボグルコサン Levoglucosan

要 旨

微小粒子状物質 (PM2.5) の発生源推定のためにケイ素とレボグルコサンの測定方法について検討を行い、測定方法を確立した。レボグルコサン測定と検体を分け合うことになるイオン成分の妥当性評価も行い、測定値の差が30%以内であることを確認した。

はじめに

微小粒子状物質 (PM2.5) の「成分分析ガイドライン (平成23年7月環境省水・大気環境局)」の中で、PM2.5の成分分析における地方自治体の役割として特定の発生源への対策等、地域独自の対策の検討を実施することとされており、また、大分県長期総合計画においても、PM2.5発生源寄与率の把握のための成分分析と発生源対策を行い、環境基準達成率の向上を図ることとしている。よって、PM2.5の特定の発生源が県内にあるのか、実行可能な対策があるのかを検討する必要があるため、本研究では、「県内の地域的な発生源の影響の検証」及び「越境汚染と地域的な汚染の影響の切り分け」を目的とした。

また、平成27年度から平成29年度にかけて実施した調査結果^{1), 2), 3)}から、県内の2地点でPM2.5に対する越境汚染の影響がともに大きく、1地点でバイオマス燃焼の影響が大きいことが推察された。当該結果を受け、当県におけるPM2.5の環境基準超過の要因等を考察するためには、バイオマス燃焼等の発生源からの影響を詳細に検討することが不可欠であるといえる。そこで、本研究では、黄砂等の越境汚染時に影響が大きくなると考えられる「土壌」を発生源とするケイ素と「バイオマス燃焼」を発生源とするレボグルコサンを新たな指標成分として測定するために測定方法を検討し、最終的にはこれらの成分を常時監視することを目標とした。また、レボ

グルコサンを測定するためにフィルタを分取する必要がある、その分取によりフィルタを分け合うこととなるイオン成分分析への影響の有無についても検討した。

方 法

1 ケイ素

環境省のPM2.5成分分析マニュアル⁴⁾に示されるエネルギー分散型蛍光X線分析法 (以下「EDXRF」という。) による測定法を検討した。

1.1 試料及び試薬

大気試料補集用のフィルタとして、PTFEフィルタ (PALL、Teflo、直径47mm、孔径2 μ m) を用いた。また、EDXRF測定用の薄膜として、プロレンフィルム (Chemplex、No416、厚さ4 μ m)、標準試料として、MICROMATTER社製蛍光X線分析用標準フィルタ (SiO濃度1.45 μ g/cm²、7.2 μ g/cm²及び21.8 μ g/cm²、直径47mm、以下「標準フィルタ」という。) を用いた。

1.2 装置

2018年度及び2019年度は大分県産業科学技術センターが保有するエネルギー分散型蛍光X線分析装置 (エスアイアイ・テクノロジー、SEA-2220A) を使用した。2020年度は、リガク製NEX CGを使用した。

1.3 測定条件

1.3.1 SEA-2220A

管電圧はケイ素の分析線を十分に励起できる電圧とし、また、管電流は、EDXRFで標準試料を測定した際の検出器の不感時間 (デッドタイム) がおお

* 大分県公園・生活排水課

むね30%程度となるように設定した。試料から発生する蛍光X線の大气による吸収を防ぐため、試料測定室内の雰囲気真空にした。その他の条件については、マニュアル⁴⁾を参考にして次のとおりとした。

管電圧：50kV
測定雰囲気：真空
管電流：300 μ A
管球ターゲット元素：Rh
測定時間：600秒
コリメータ直径：10mm
測定方法：検量線法
検出器：SDD

1.3.2 NEX CG

NEX-CGでの測定条件を元に次のとおりとした。

管電圧：25kV
測定雰囲気：真空
管電流：自動
管球ターゲット元素：Rh
測定時間：450秒
コリメータ直径：20mm
測定方法：検量線法
検出器：SDD

1.4 調査内容

各装置での検量線の直線性の確認、実試料での測定を行った。

2 レボグルコサン

2.1 試料及び試薬

標準物質としてレボグルコサン、内部標準物質としてレボグルコサン-13C6を用いた。誘導体化試薬としてN,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド(以下「BSTFA」という。)とクロロトリメチルシラン(以下「TMCS」という。)を混合させたBSTFA+10%-TMCSを用いた。また、抽出、希釈用の溶媒としてジクロロメタン(富士フィルム和光純薬、残留農薬・PCB試験用)、メタノール(和光純薬工業、残留農薬・PCB試験用)及びヘキサン(関東化学、ダイオキシン類分析用)を用いた。カラムは、Agilent社製のDB-5(60m \times 0.25mm \times 0.25 μ m)を用いた。試料捕集用のフィルタとして、石英繊維フィルタ(東京ダイレック、直径47mm、2500 QAT-UP)を用いた。

2.2 装置

測定装置として、ガスクロマトグラフ質量分析計(日本電子、JMS-Q1000GC K9、以下「GC-MS」

という。)を用いた。

2.3 測定条件

測定条件は、マニュアル⁴⁾や文献⁵⁾を参考に次のとおりとした。

オープン温度：60 $^{\circ}$ C (1 min) -10 $^{\circ}$ C/min-200 $^{\circ}$ C-5 $^{\circ}$ C/min-300 $^{\circ}$ C (15min)

キャリアガス：ヘリウム(流速1mL/min)

注入方法：スプリットレス

注入量：1 μ L

注入口温度：270 $^{\circ}$ C

イオン源温度：230 $^{\circ}$ C

測定方法：Scan検出法

定量用質量数：レボグルコサン(333)、レボグルコサン13C6(338)

確認用質量数：レボグルコサン(217)、レボグルコサン13C6(220)

2.4 試験液の調製

試験液の調製は、マニュアル⁴⁾や文献⁵⁾を参考に次のとおりとした。

2.4.1 抽出操作

(1) 石英繊維フィルタ(有効捕集面積12.05cm²)のうち1.5cm²を打ち抜いて、10mLの褐色スピッツ管に入れ、内部標準物質1 μ gを添加した。これに2:1(v/v)ジクロロメタン/メタノールを3mL加え、超音波発生装置内で15分間超音波をかけて対象物質を抽出した。

(2) この抽出液の全量をガラス製シリンジで採取し、PTFEフィルタを装着したディスクフィルタでろ過した。

(3) このろ液に、窒素ガスを穏やかに吹き付けて、乾固するまで溶媒を揮散した。

2.4.2 誘導体化

(1) 2.4.1の抽出液に誘導体化試薬として、BSTFA+10%-TMCS 50 μ Lを加えた。

(2) アルミブロック恒温槽(東京理化工業、MGS-2000E)を用いて70 $^{\circ}$ Cで2時間反応させて、レボグルコサン等の測定対象物質や内部標準物質の誘導体化(トリメチルシリル化)を行った。

(3) 1:1(v/v)ジクロロメタン/ヘキサンを350 μ L加え、GC-MS用の試験液とした。

2.5 調査内容

検量線の直線性、添加回収試験、大気試料測定及び2017年度に採取し冷凍保存していた試料の測定を行った。

3 フィルタ分取によるイオン測定への影響検討

検体試料採取に使用できる機器の台数に制限があり、従来実施しているイオン成分分析用フィルタをレボグルコサン分析用と分け合わなければならない。そのため、フィルタの分取条件の再検討が必要となった。

そこで、イオン成分に使用するフィルタ分取面積の違いによるデータの連続性、また、検出下限値と測定値の精度管理上の問題点等がないか調べ、分析条件を確認した。

3.1 試料及び試薬

試料捕集用のフィルタとして、石英繊維フィルタ（東京ダイレック、直径47mm、2500QAT-UP）を用いた。図1に示すように、従来法として1.5cm²を2枚分取した残りとして1.5cm²を3枚分取した残りを使用した。

測定成分は環境省が公開している「大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアル」「イオン成分測定方法(イオンクロマトグラフ法)第3版」⁶⁾内の目標検出下限値が設定されている8成分とし、標準物質は各イオン成分の標準液（富士フィルム和光純薬、イオンクロマトグラフ用）を混合したものを用いた。

3.2 装置

測定装置として、サーモフィッシャー製イオンクロマトグラフィー（Dionex ICS-1600）を用いた。

3.3 測定条件

「イオン成分測定方法(イオンクロマトグラフ法)第3版」⁶⁾を参考に、以下のとおりとした。

3.3.1 アニオン

使用カラム：イオン交換樹脂（内径4.0mm、長さ20cm）

移動相：炭酸水素ナトリウム溶液（2.7mmol/L）
－炭酸ナトリウム溶液（0.3mmol/L）

流量：1.5mL/min

試料注入量：100μL

カラム温度：35℃

サプレッサ：電解自動再生型

検出器：電気伝導度検出器（35℃）

3.3.2 カチオン

使用カラム：イオン交換樹脂（内径4.0mm、長さ25cm）

移動相：メタンスルホン酸溶液（20mmol/L）

流量：1.0mL/min

試料注入量：50 μL

カラム温度：35℃

サプレッサ：電解自動再生型

検出器：電気伝導度検出器（35℃）

3.4 試験液の調整

石英フィルタをプラスチック遠沈管に入れ、超純水を加え20分間超音波抽出した。加えた超純水は「イオン成分測定方法(イオンクロマトグラフ法)第3版」⁶⁾より1cm²あたり2mlとし、従来法では30mL、検討法では27mLとした。この抽出液をディスポーザブルシリンジで採取し、PTFEフィルタを装着したディスクフィルタでろ過し、測定した。

結 果

1 ケイ素

1.1 SEA-2220A

1.1.1 検量線

SEA-2220Aで作成した検量線の結果について、図2に示す。

1.1.2 大気試料測定

SEA-2220Aで測定した大気試料の結果について、表1に示す。

1.2 NEX-CG

1.2.1 検量線

NEX-CGで作成した検量線の結果について、図3に示す。

1.2.2 大気試料測定

NEX-CGで測定した大気試料の結果について、表2に示す。

2 レボグルコサン

2.1 検量線

検量線の結果について図4に示す。

2.2 添加回収試験

2.2.1 ブランクフィルタによる添加回収試験

ブランクフィルタによる添加回収試験の結果について表3に示す。

2.2.2 大気試料による添加回収試験

大気試料による添加回収試験の結果について表4に示す。

2.4 大気試料測定

本センター屋上にて採取した試料について測定した結果を表5に示す。

2.3 2017年度試料の測定

2017年度採取試料の測定結果について図5に示す。

3 フィルタ分取によるイオン測定への影響検討

定量下限値の結果について表6、大気試料の測定結果について図6に示す。

考 察

1 ケイ素

SEA-2220A及びNEX-CG両装置において検量線は良好な結果を得ることができた。SEA-2220Aは2020年度途中で故障し、修理不能となったため、NEX-CGとの相関性の検討については十分に行えなかった。しかしながら、全体的にNEX-CGの方がX線強度のカウント検出が大きく、精度よく測定できている傾向にあった。2021年度以降の大気常時監視PM2.5成分分析においてはNEX-CGでケイ素の測定を実施する。

2 レボグルコサン

レボグルコサンの処理に当たっては水分の混入に留意しなければならないため、雨天時のサンプリングも行ったが、窒素を吹き付ける際に十分に乾固することで水分に阻害されることなく測定が可能であった。また、2017年度の冷凍保存試料からも測定することができ、地点Bにおいてはかなり高濃度なレボグルコサンが検出された。これは、平成27年度から平成29年度にかけて実施した調査結果^{1),2),3)}とも整合性がとれており、本手法によるレボグルコサン測定が可能となった。レボグルコサンについても2021年度以降の大気常時監視PM2.5成分分析において実施する。

3 フィルタ分取によるイオン測定への影響検討

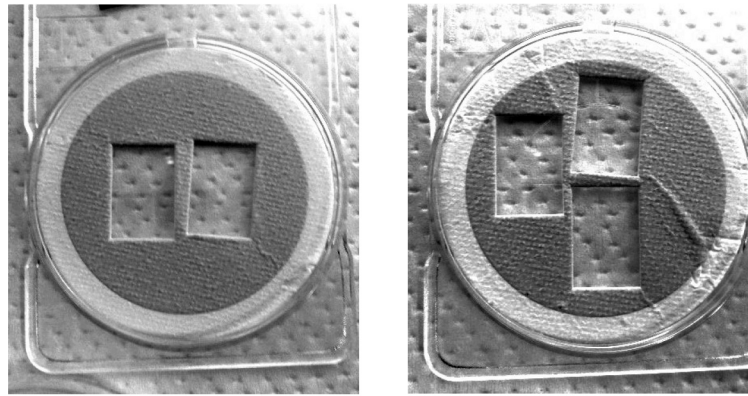
BL試料による検出下限値について、従来法及び検討法とも目標検出下限値を下回り、どちらの条件においても精度管理上妥当であることが分かった。実試料を用いた従来法および検討法での測定値差について、Cl⁻, Na⁺において1試料、Ca²⁺において2試料でコンタミネーションと思われる差が見られたが、そのほかでは30%以下の差であった。環境省マニュアル「イオン成分測定方法（イオンクロマトグラフ法）第3版」⁶⁾内の二重測定項目において、【信頼性を確保するための条件として、同一条件での2つの測定値の差が30%以内であることを確認する（抜粋）】とあるため、検討法も概ね30%以下で信頼性が確保できていると考えられるので、新規分析条件として採用可能であると分かった。

謝 辞

本調査にご協力いただいた大分県産業科学技術センターの方々には深謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 松田貴志、河野公亮、岡本英子、長野真紀、伊東達也：大分県における微小粒子状物質成分の調査（2015），大分県衛生環境研究センター年報, 43, 55-64（2015）
- 2) 松田貴志、伊賀上美紗、河野公亮、伊東矢顕、岡本英子、長野真紀、大森由紀：大分県における微小粒子状物質成分の調査（2016），大分県衛生環境研究センター年報, 44, 45-55（2016）
- 3) 松田貴志、伊賀上美紗、伊東矢顕、河野建人、大森由紀、河野公亮：大分県における微小粒子状物質成分の調査（2017年度），大分県衛生環境研究センター年報, 45, 52-68（2017）
- 4) 大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアル，環境省
- 5) 誘導体化-GC/MS法によるPM2.5中の有機マーカー他成分測定法, 2017年3月，群馬県衛生環境研究所
- 6) 環境省：「大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアル」「イオン成分測定方法（イオンクロマトグラフ法）第3版」2019年5月



石英フィルタ 2 枚分取(従来法)

石英フィルタ 3 枚分取(検討法)

図1 石英フィルタ分取方法

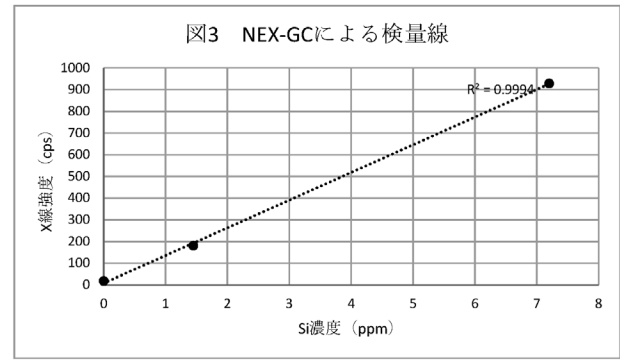
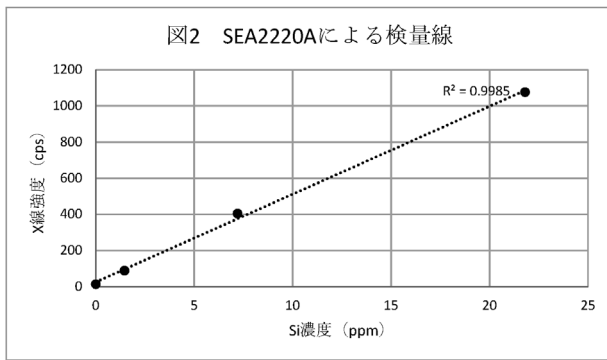


表1 SEA-2220Aでの大気試料測定結果

	cps	濃度 (ppm)	大気濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
SF2019OT015	13.268	0	0.291
SF2019OT016	18.018	20.51	0.319
SF2019OT018	22.596	114.8	0.464
SF2019OT019	24.13	146.41	0.661
SF2019OT021	31.293	293.96	0.904
SF2019OT022	28.84	243.43	0.909
SF2019OT024	56.754	818.39	2.033
SF2019OT025	58.188	847.93	2.200
SF2019OT030	30.696	281.64	0.692
SF2019OT032	31.285	293.78	0.662

表2 NEX-CGでの大気試料測定結果

	cps	濃度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	大気濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
SF2019OT015	65.175	0.449	0.128
SF2019OT016	60.292	0.41	0.117
SF2019OT018	82.631	0.585	0.167
SF2019OT019	87.364	0.622	0.178
SF2019OT021	95.385	0.685	0.195
SF2019OT022	95.462	0.686	0.196
SF2019OT024	162.452	1.21	0.345
SF2019OT025	166.629	1.24	0.354
SF2019OT030	85.928	0.611	0.174
SF2019OT032	83.066	0.618	0.176

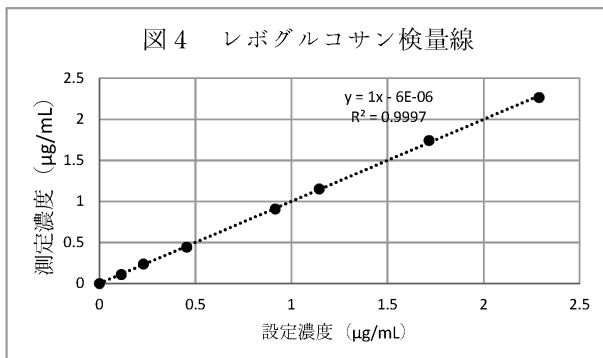


表3 レボグルコサン添加回収試験結果

	μg/mL
添加回収1	0.15606
添加回収2	0.15667
添加回収3	0.15643
添加回収4	0.15633
添加回収5	0.15517
添加回収6	0.15564
添加回収7	0.15061
平均値	0.15527
標準偏差	0.00196
変動率	1.26%

表4 大気試料への添加回収試験結果

サンプル名	添加なし(μg)	0.1μg添加(μg)	回収量(μg)	回収率
SQ2018OT040	0.099	0.213	0.114	99.7%
SQ2018OT041	0.107	0.208	0.101	88.3%
SQ2018OT042	0.11	0.21	0.1	87.4%
SQ2018OT043	0.083	0.194	0.111	97.0%
SQ2018OT044	0.087	0.191	0.104	90.9%
SQ2018OT045	0.081	0.192	0.111	97.0%
SQ2018OT046	0.094	0.198	0.104	90.9%
SQ2018OT047	0.087	0.196	0.109	95.3%
SQ2018OT048	0.087	0.197	0.11	96.2%
SQ2018OT052	0.405	0.52	0.115	100.5%
SQ2018OT053	0.384	0.51	0.126	110.1%
SQ2018OT054	0.42	0.512	0.092	80.4%
平均			0.108	94.5%
標準偏差			0.008	
変動率			7.7%	

表5 雨天時の大気試料測定結果

サンプル名	サンプリング日	雨量(mm)※	レボグルコサン濃度(μg/mL)	平均(μg/mL)	標準偏差	変動率
SQ2020OT0101	2020/6/24	3.5	0.026	0.0247	0.0026	10.6%
SQ2020OT0201			0.027			
SQ2020OT0301			0.021			
SQ2020OT0102	2020/6/24	2.5	0.057	0.0553	0.0012	2.3%
SQ2020OT0202			0.054			
SQ2020OT0302			0.055			
SQ2020OT0103	2020/6/24	0	0.036	0.0400	0.0029	7.4%
SQ2020OT0203			0.041			
SQ2020OT0303			0.043			
SQ2020OT0104	2020/6/24	89	0.049	0.0483	0.0017	3.5%
SQ2020OT0204			0.046			
SQ2020OT0304			0.05			

※雨量は大分県地方気象台発表時間降水量のサンプリング期間(サンプリング日09:00~翌日08:00)データの合計

図5 2017年度レボグルコサン測定結果

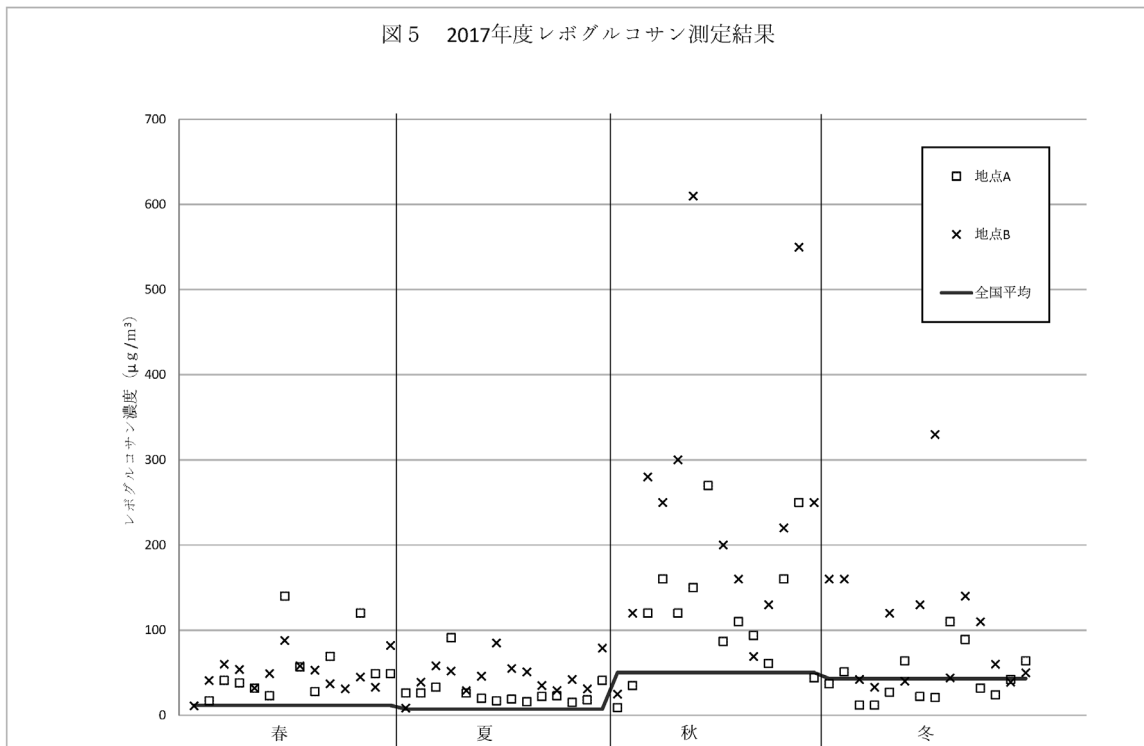
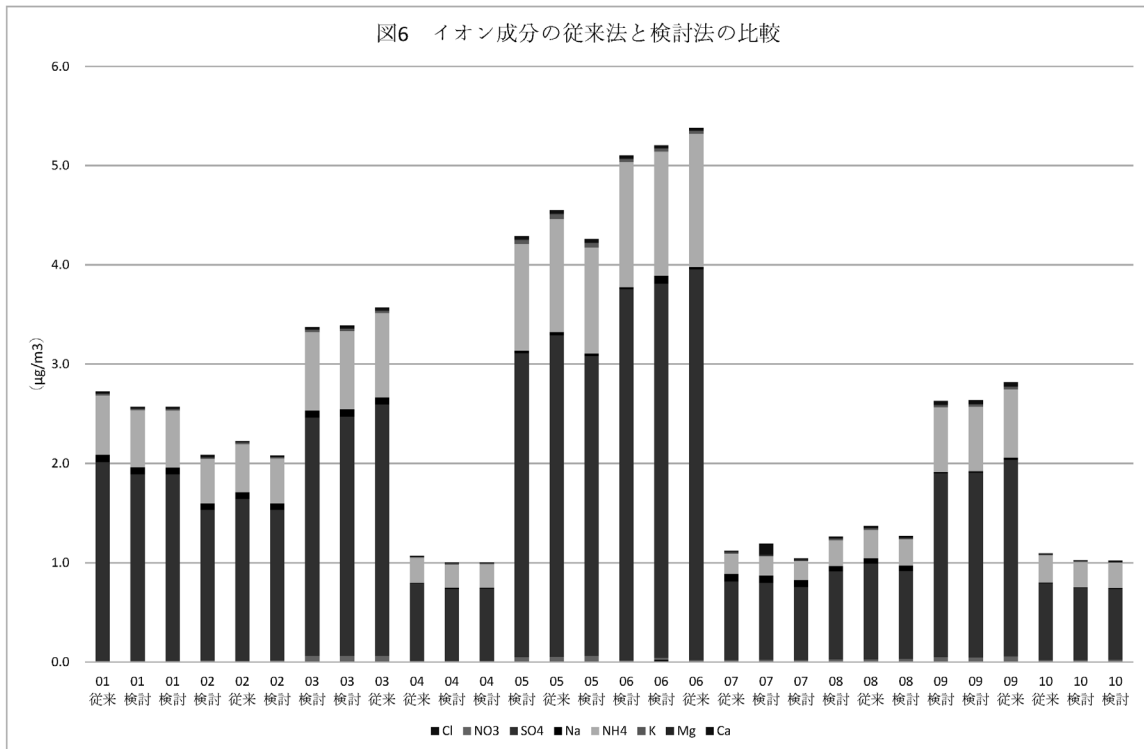


表6 検出下限値 (イオン成分)

		Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
目標検出下限値(μg/m ³)		0.01	0.05	0.05	0.01	0.05	0.01	0.006	0.02
石英ろ紙 2枚分取 (従来)	標準偏差(s)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0000	0.0001	0.0044
	検出下限(3s)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	0.0006	0.0000	0.0002	0.0133
	判定	○	○	○	○	○	○	○	○
石英ろ紙 3枚分取	標準偏差(s)	0.0000	0.0008	0.0014	0.0001	0.0002	0.0000	0.0001	0.0022
	検出下限(3s)	0.0000	0.0024	0.0041	0.0002	0.0006	0.0000	0.0002	0.0066
	判定	○	○	○	○	○	○	○	○

図6 イオン成分の従来法と検討法の比較



公共用水域におけるPFOS及びPFOAの測定

秋吉 貴太

Measurement of PFOS and PFOA in public water areas

Takahiro Akiyoshi

Key Words : 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,
公共用水域public water areas

要 旨

令和2年5月にペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 及びペルフルオロオクタン酸 (PFOA) が要監視項目に追加されたので、当所で分析できるよう方法を確立した。グラジエント条件、固相カラムの種類等を検討し、検量線、添加回収試験等、良好な結果を得た。今後、ペルフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS) が調査対象となったとき、一斉に分析できるように、固相カラムは、陰イオン交換カラムを使用することとし、グラジエント条件は、アセトニトリルの開始濃度を20%とした。また、この方法により、県内の5つの河川で調査を行い、いずれの地点も基準を超えなかった。

目 的

PFOS及びPFOAは、消火剤や撥水剤等として利用されてきたが、近年、POPs条約により特定の用途を除き、制限や廃絶が決定した化学物質である¹⁾。そのような中、令和2年5月28日付け環境省水・大気環境局長通知「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について」²⁾により、PFOS及びPFOAが要監視項目に追加された。今後、国等において物質の特性、使用状況等を考慮し、公共用水域等の水質測定及び測定結果の集約を行うとともに、その後の知見の集積状況を勘案しつつ、水質環境基準への移行等を検討するとされている。本県においても、公共用水域等の水質常時監視でPFOS及びPFOAが定量できるよう、当所での作業手順や装置条件等を検討し、分析方法を確立した。

方 法

1 試薬等

標準試薬は、AccuStandard社製ペルフルオロオクタンスルホン酸カリウム (PFOSK) 標準品 (100 µg/mLメタノール溶液)、PFOA標準品 (100 µg/mLメタノール溶液)、サロゲート物質は、Cambridge Isotope Laboratories社製ペルフルオロオクタンスルホン酸ナトリウム (PFOSNa) (¹³C₈, 99%, 50 µg/mLメタノール溶液)、PFOA (¹³C₈, 99%, 50 µg/mLメタノール溶液)、その他、富士フィルム和光純薬

社製メタノール (PFOS・PFOA分析用)、アセトニトリル (PFOS・PFOA分析用)、酢酸アンモニウム溶液 (1 mol/L HPLC用) を使用した。水は、メルク社製超純水製造装置MilliQ Integralで精製した超純水を使用した。固相カラムは、ジーエルサイエンス社製InertSep MA-2 (250mg/6mL (陰イオン交換カラム))、InertSep PLS-3 (200mg/6mL (逆相カラム)) の2種類使用した。

2 前処理

試料1Lに、サロゲート混合液 (PFOSNa-¹³C₈ 10ng/mL, PFOA-¹³C₈ 10ng/mL) 100 µLを添加した。調製した試料を、ジーエルサイエンス社製吸引マニホールドで毎分10~20mL程度、固相カラムに流下させた。この操作の際、試料容器の洗液も通水した。試料を流下させ、吸引により水分を除去し、固相カラムの上端から、MA-2は0.1%アンモニア含有のメタノールを、PLS-3はメタノールを5mL通すことでPFOS等を溶出させた。東京理化器械社製濃縮装置にて窒素ガスを吹付け、0.1mL程度まで減容し、最終的にメタノール/水 (1:1 v/v) で1mLに定容したものを測定試料とした。

なお、固相カラムのコンディショニング方法として、溶出で使用するものと同様の溶媒を使用し、最終的に超純水を流した。

3 装置及び分析条件

液体クロマトグラフ (LC) は、アジレント・テクノロジー社製1260Infinity II、質量分析計 (MS) は、AB Sciex社製QTRAP4500を使用した。LC-MSの測定条件^{2),3)}は、表1に示す。なお、グラジエント条件は、比較するため、2つ記載している。装置のテフロン等から溶出するPFOS及びPFOAの影響を抑えるために、ジーエルサイエンス社製Delay column for PFASをミキサーとオートサンプラーの間に接続した。

4 グラジエント条件の確認、検量線、装置定量下限値

標準物質とサロゲート物質のピーク面積比から直鎖体の検量線を作成した。装置定量下限値 (IQL) を求めるために、混合標準液 (PFOSK 0.5 μ g/mL, PFOA 0.5 μ g/mL) をメタノール/水 (1:1 v/v) で希釈し、検量線中の標準物質を含む最低濃度(0.1 ng/mL) を調製した。調製した試料を10回繰り返し測定し、得られた分析値から求めた標準偏差の10倍値⁴⁾をIQLとした。グラジエント条件について、サロゲートのリテンションタイム (RT)、面積値等を比較した。

5 添加回収試験及び固相カラムの検討

標準物質を、5ng/Lとなるように超純水に添加して1Lとした。固相カラムは、陰イオン交換カラムであるMA-2と逆相カラムであるPLS-3の2種類を使用し、添加回収試験を行った。

6 河川調査

県内の公共用水域の測定計画の対象とされている河川のうち、大分川の小野屋、玖珠川(筑後川水系)の市の村橋、臼杵川の馬代橋、大野川の犬飼、堅田川(番匠川水系)の柏江橋の5地点でPFOS及びPFOAを測定した。なお、構造異性体は、通知に従い、直鎖体の標準品で作成した検量線により定量した。併せて、標準物質を、2.5ng/Lとなるように超純水に添加し、添加回収試験を行った。

表1 LC-MS測定条件

LC条件	
分析カラム	InertSustain C18
カラム温度	40°C
移動相A	10mmol/L酢酸アンモニウム
移動相B	アセトニトリル
グラジエント条件①	20%B(0.0min-2.0min)→100%B(15.0min)→20%B(15.1min-25.0min) ³⁾
グラジエント条件②	40%B(0.0min-1.5min)→100%B(10.0min-12.0min)→40%B(12.1min-20.0min) ³⁾
流速	0.3mL/min
注入量	5 μ L
MS条件	
イオン化法	ESI(-)
測定モード	MRM
モニターイオン	PFOS 499.0/80.0、PFOS- ¹³ C ₈ 507.0/80.0 PFOA 413.0/369.0、PFOA- ¹³ C ₈ 421.0/376.0

結 果

1 グラジエント条件の確認、検量線、装置定量下限値

グラジエント条件を比較した結果は表2に、グラジエント条件①のクロマトグラムを図1に、条件②を図2に示す。RTを比較すると、グラジエント条件①の方が、条件②よりも保持されている。Delay columnの効果により、装置由来のPFOS及びPFOAは、グラジエント条件①で約19min-22min、条件②で約13min-17minに確認できた。

0 μ g/Lから10 μ g/Lまで7点の検量線を作成した。PFOSの検量線を図3に、PFOAの検量線を図4に示す。PFOSの標準物質を含む最低濃度は、0.1 μ g/Lとした。PFOSの決定係数 (R^2) は、0.9998、PFOAの R^2 は、0.9997と良好な結果となった。

PFOSのIQLは0.018 μ g/L、PFOAのIQLは、0.10 μ g/Lであった。試料を1,000倍濃縮したときのPFOSの目標定量下限値0.1ng/LとPFOAの目標定量下限

値0.2ng/Lを満足している。

2 固相カラムの検討

固相カラムの検討結果を、表3に示す。ブランク値は、どちらのカラムも告示法で示される定量下限値未満となった。PFOS平均回収率は、MA-2で平均82.9% (n=3)、PLS-3で80.0% (n=3) となった。PFOA平均回収率は、MA-2で平均90.1% (n=3)、PLS-3で89.8% (n=3) となった。

3 河川調査

分岐異性体の算出方法は、直鎖体と分岐異性体の感度が同程度であると仮定し、直鎖体の標準品で作成した検量線により定量した。調査結果を表4に示す。回収率は、標準物質の許容範囲が70~120%、サロゲート物質の許容範囲が50~120%⁴⁾であり、ともに満足した。河川の結果については、基準(合計で50ng/L)を超える地点はなかった。

表2 グラジエント条件比較

初期濃度	PFOA RT(min)	PFOS RT(min)	分析時間(min)
移動相B20% (グラジエント条件①)	14.5	16.4	25
移動相B40% (グラジエント条件②)	7.4	10.1	20

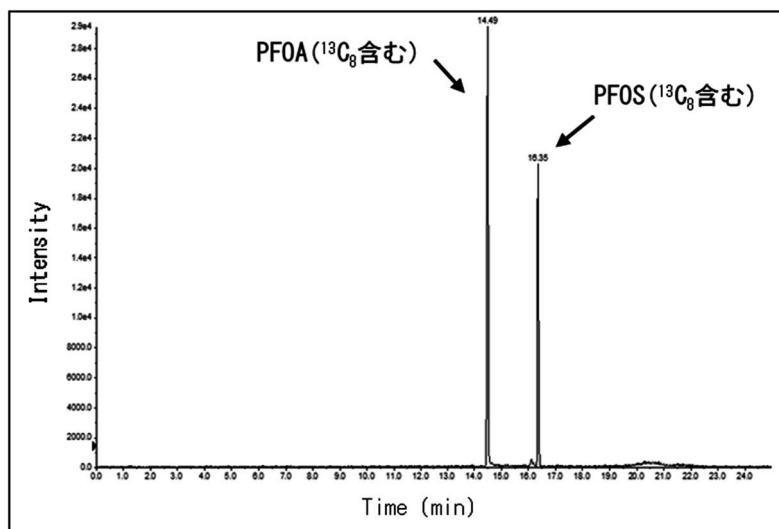


図1 クロマトグラム (条件①)

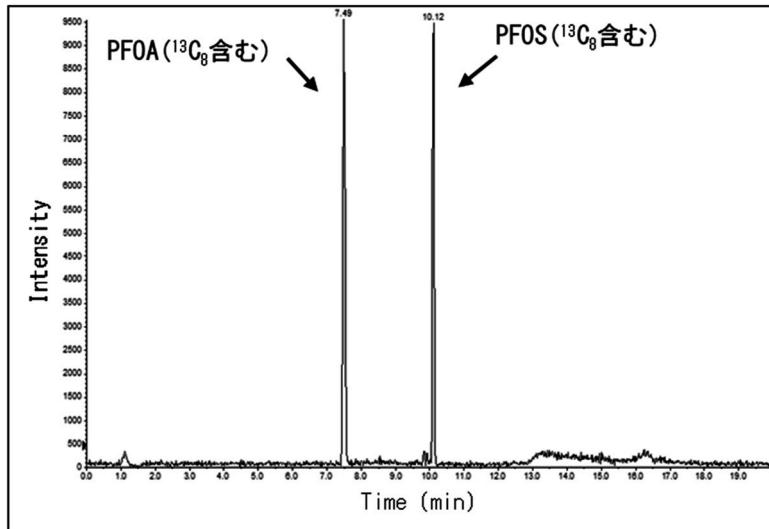


図2 クロマトグラム (条件②)

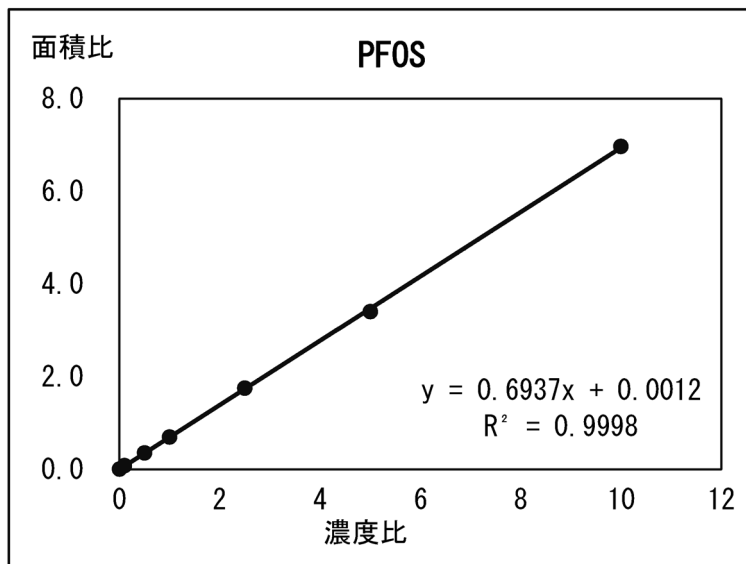


図3 検量線 (PFOS)

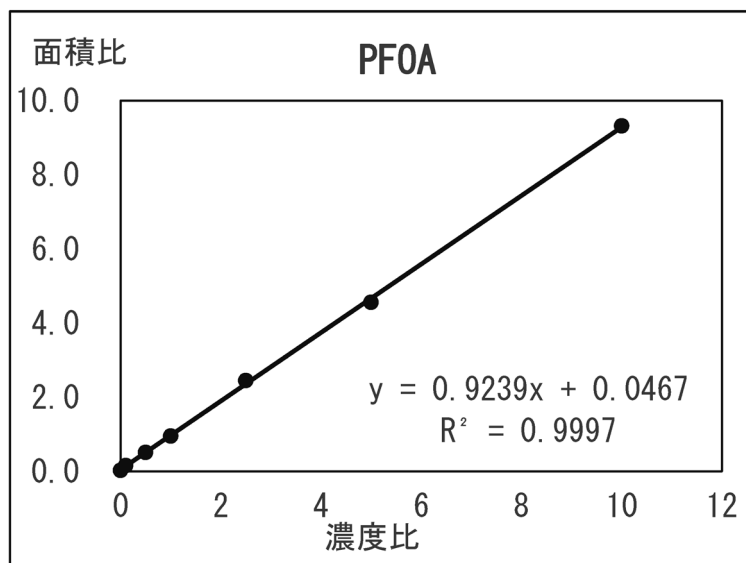


図4 検量線 (PFOA)

表3 固相カラム比較

固相カラム	PFOS		PFOA	
	回収濃度 (ng/L)	回収率 (%)	回収濃度 (ng/L)	回収率 (%)
MA-2 (陰イオン交換カラム)	4.15	83.1	4.62	92.5
	4.11	82.3	4.79	95.9
	4.16	83.2	4.08	81.8
平均	4.14	82.9	4.50	90.1
PLS-3 (逆相カラム)	3.79	75.9	4.33	86.8
	4.22	84.6	4.76	95.2
	3.98	79.6	4.36	87.3
平均	4.00	80.0	4.48	89.8

表4 河川調査結果

	PFOS			PFOA		
	直鎖体 (ng/L)	分岐異性体 (ng/L)	サロゲート 回収率(%)	直鎖体 (ng/L)	分岐異性体 (ng/L)	サロゲート 回収率(%)
ブランク	<0.1	<0.1	93.6	<0.2	<0.2	97.4
添加回収	2.27	-	94.5	2.72	-	98.7
馬代橋	0.19	0.24	69.6	0.40	0.93	86.0
柏江橋	<0.1	<0.1	70.8	<0.2	<0.2	102.6
小野屋	0.11	<0.1	81.7	<0.2	<0.2	112.3
犬飼	<0.1	<0.1	74.2	<0.2	<0.2	114.3
市の村橋	<0.1	<0.1	92.0	0.23	<0.2	113.3

考 察

グラジエント条件の確認でRTを比較すると、アセトニトリルの開始濃度が20%の方が、40%よりもPFOS等を保持しているため、分析時間が長くなる。PFOS、PFOAのみの分析では、どちらの条件でも問題ないが、今後、他の有機フッ素化合物を同時に分析する場合、アセトニトリルの開始濃度が20%の方が、保持が低い物質でも分離できるので、アセトニトリルの開始濃度を20%とした。検量線、IQL等も、良好な結果となった。

どちらの固相カラムも、標準物質の回収率70~120%、サロゲート物質の回収率50~120%⁴⁾を満たしていた。陰イオン交換カラムは、回収率を上げるために、メタノールでの洗い込みが可能なことや、炭素鎖が短い物質も保持が可能である⁵⁾ことを鑑み、陰イオン交換カラムを使用することとした。

河川調査について、ブランク値、添加回収試験ともに良好な結果となった。今回の調査では、河川5地点で、基準を超える地点はなかった。令和3年度からは、幅広く県内の状況を把握するため、公共用水域の水質常時監視で調査を継続する。

参 考 文 献

- 1) 環境省, 水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の見直しについて(第5次答申), (2020).
- 2) 環境省, 水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について(通知), (2020).
- 3) ジーエルサイエンス株式会社, 固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析計を用いた有機フッ素化合物(PFAS)の分析, <https://www.gls.co.jp/technique/app/detail.php?data_number=LT181>, (accessed 2021-3-1).
- 4) 環境省水・大気環境局水環境課, 要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物), (2008).
- 5) 小林憲弘, 2020年4月の水道水質基準と検査方法の改正について, 環境と測定技術vol.47 No.9(2020).

事業場排水等に係る全有機炭素 (TOC) の調査

後藤 郁夫、山崎 信之、安藤 佐和乃、秋吉 貴太、水江 智子*

Research on water quality total organic carbon (TOC) of effluents

Ikuo Goto, Nobuyuki Yamasaki, Sawano Ando, Takahiro Akiyoshi, Satoko Mizue

Key Words : 全有機炭素Total Organic Carbon, 化学的酸素要求量Chemical Oxygen Demand, 事業場排水effluent

要 旨

令和元年度、河川及び湖沼の水質について全有機炭素 (TOC) を測定し、他の水質項目との相関を調べた結果、化学的酸素要求量 (COD) と強い正の相関があることを確認した。令和2年度は、県の監視計画に基づいて採取された特定事業場排水及び産業廃棄物最終処分場の浸透水等についてTOCを測定し、CODとの相関を調べ、河川水等と同様にCOD/TOC (CT比) がおよそ1の強い正の相関があることが確認できた。TOCは、排水中の有機物による水質汚濁の指標として、CODを代替する項目になりうるものと思われる。また、CT比はその実態を明らかにするために有用である。

目 的

河川等の水質と同様に、事業場排水や廃棄物最終処分場の浸透水等についても、有機汚濁の指標として、生物化学的酸素要求量 (BOD) 及びCODが定められている。しかしながら、いずれの項目も、水中に溶存している有機物の性質や、共存する無機物の影響で測定結果が大きく変わることがあり、必ずしも有機汚濁物質の量を正確に反映しない。BODとCODには緩やかな相関があるが、BODが基準値を超過する一方、CODが著しく低くなるような事例もあり、基準超過の原因や排水水質管理の実態を調査し、明らかにしようとするときは、留意しなければならない。そこで、水中の有機物に含まれる炭素を精度よく定量できるTOCを併せて測定することで、有機物による水質汚濁の実態を一層正確に把握し、適切な監視・指導に資することを目的として、本調査を実施した。

方 法

県の監視計画に基づき、当所に搬入される特定事業場排水及び産業廃棄物最終処分場の浸透水等について、昭和49年9月の環境庁告示第64号「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」に規定された方法でCODを測定し、日本産業規格K0102 22.2「燃烧酸化-赤

外線式TOC計自動計測法」に準じた方法によりTOCを測定した。TOC自動計測器は三菱ケミカルアナリティック社製TOC-310V型を使用した。

結果及び考察

1 特定事業場排水のCODとTOC

特定事業場排水の全測定結果について、COD値及びそのCT比をTOC値に対してプロットしたグラフを作成した。(図1)

線形軸のグラフでは、プロットに極端な偏りが生じ、視認性がよくないので、両対数のグラフとした。

COD (mg/L) は1未満から250まで、TOC (mg/L) は1未満から190までの範囲であった。測定結果の95%超は、TOCが30未満であった。測定対象が事業場排水であり、浄化処理しているとはいえ、少なからず有機物による水質汚濁はあるので当然だが、ほとんどの測定結果でTOCが5以下だった河川等¹⁾に比べてプロット範囲が格段に広い。

* 大分県産業科学技術センター

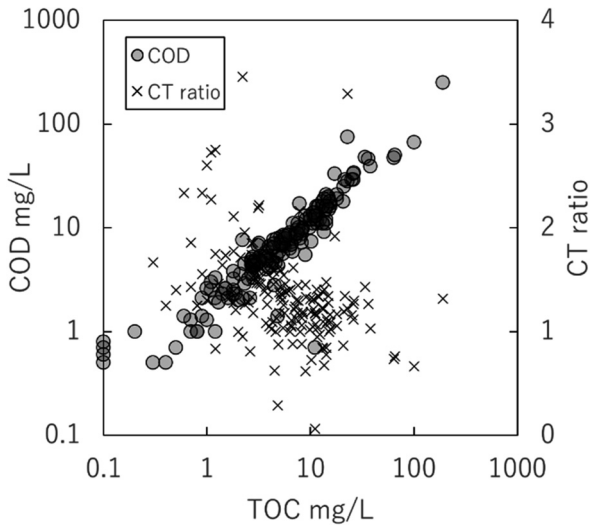


図1 特定事業場排水のCOD及びCT比

プロットから、CODとTOCに直線的な相関があることが推定される。このことをCT比の分布を踏まえて検討した。

CT比は1~2に集中しているが、上下に多少の広がりが見られる。このCT比を元にヒストグラムを作成した。(図2)

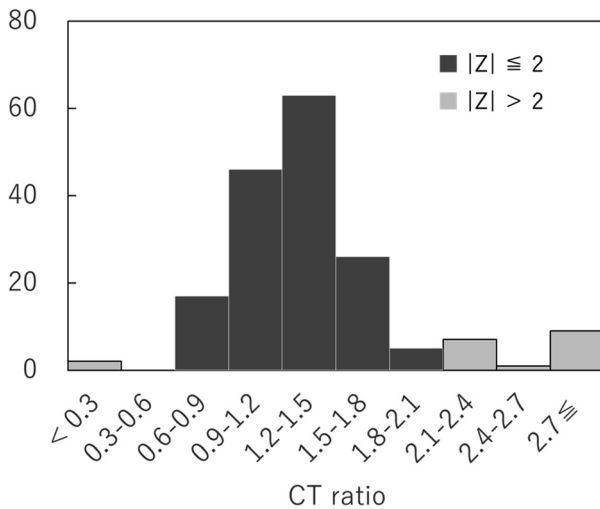


図2 特定事業場排水のCT比の度数分布

CT比0.9~1.5が併せて62%となり大きなピークであることがわかる。ロバストなZスコアで2以下 ($|Z| \leq 2$) となるCT比が0.5~2.1の場合、CODは、有機物による水質汚濁の実態を、おおよそ反映しているとしてよいと思われる。しかしながら、このピークから離れるにつれ、CODは一般的・典型的な例とは異なり、有機物による汚濁の実態を正確に示さなくなる。この場合、CODは有機物以外の共存物質により大きな影響を受けており、CODのみで有機物による水質汚濁の実態を把握するのは困難である。

COD値が、有機物による水質汚濁の程度を正確に示していないと思われる、Zスコアで2を超えるもの ($|Z| > 2$: 存在比10%) を除外し、COD-TOCのグラフを作成した。(図3)

このプロットを線形近似すると、CODはTOCのおおよそ1.1倍であり、決定係数は0.9262と非常に強い相関があることが示された。

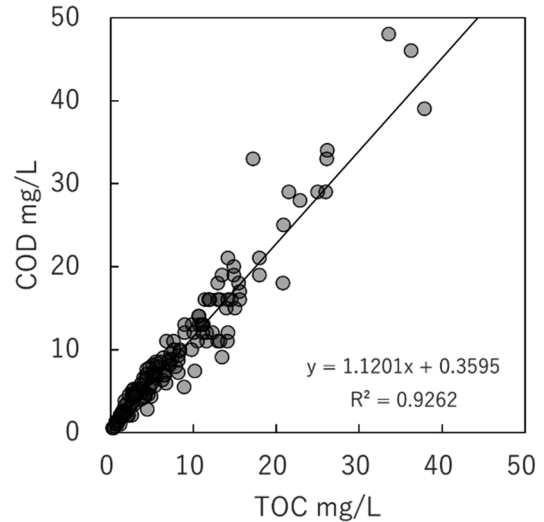


図3 特定事業場排水のCODとTOCの関係
CT比: $|Z| \leq 2$

図3から除外された事例としては、次の[1]~[3]のようなものがあつた。

[1] COD 75, TOC 23, CT比3.3 全窒素96

著しく高い窒素分と反応してCODが高くなったと思われる。

[2] COD 6.8, TOC 3.1, CT比2.2 浮遊物質質量(SS) 14

一般的に、SSが高いとCODが高くなる傾向にある。

[3] COD 0.7, TOC 11, CT比0.06

試料に強い塩素臭。次亜塩素酸等、酸化力のある化学物質の共存によりCODが著しく低くなったと思われる。

河川のCT比は普通1~2である¹⁾。そしてTOCが高くなるにつれ、CT比は1に漸近していく。CT比が2を超える場合、COD値は、有機物による汚濁として測定される場所は相対的には低くなり、共存する重金属や被酸化性無機物の影響が大きくなる。このように、CT比から河川等の有機物による水質汚濁の実態が推測できるので、事業場排水についても、その実態を明らかにするためには、TOCを測定し、CT比を求めることが重要である。

2 産業廃棄物最終処分場のCODとTOC

特定事業場排水の全測定結果について、COD値及びそのCT比をTOC値に対してプロットしたグラフを作成した。(図4)

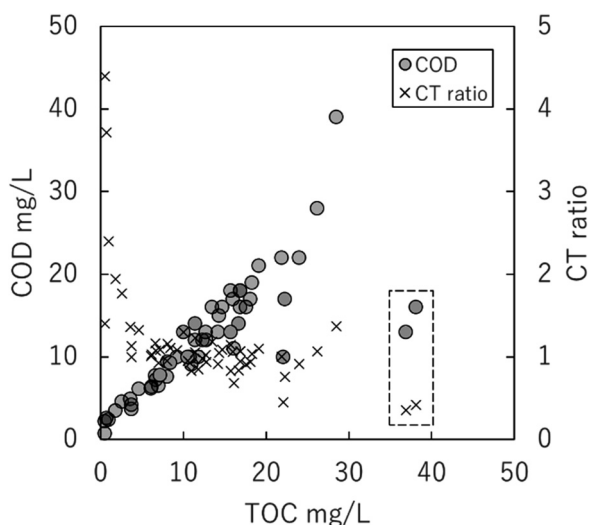


図4 最終処分場浸透水等のCOD及びCT比

COD、TOCともに1未満からおおよそ40までの範囲であった。測定結果の95%超は、TOCが30未満であった。事業場排水に比べて、測定結果の範囲が狭く、また、極端な偏りが無いので、線形軸のグラフとした。

プロットから、CODとTOCに直線的な相関があることが推定される。このことをCT比の分布を踏まえて検討した。

CT比は1の近傍に集中しており、事業場排水ほどの上下への広がりは見られない。このCT比を元にヒストグラムを作成した。(図5)

CT比0.9~1.2が63%となり、最も大きなピークである。事業場排水の度数分布よりも、ピークの形は鋭く、より狭い範囲に集中している。ロバストなZスコアで2以下 ($|Z| \leq 2$) となるCT比は0.47~1.6である。

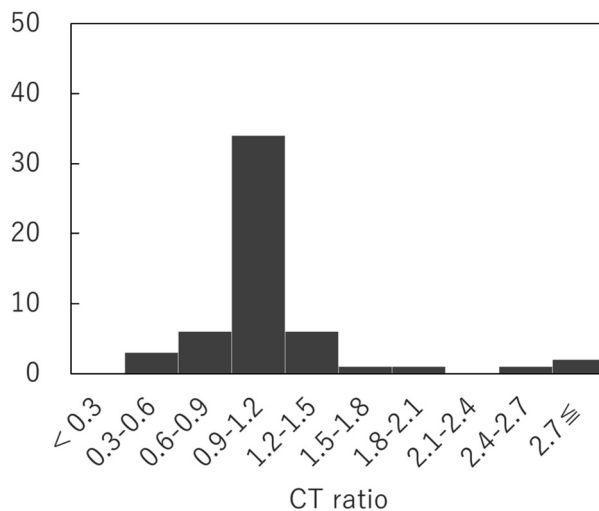


図5 最終処分場浸透水等のCT比の度数分布

特定事業場排水と同様に、有機物による水質汚濁の程度を示していない、Zスコアで2を超えるもの ($|Z| > 2$: 存在比15%) を除外し、COD-TOCのグラフを作成した。(図6)

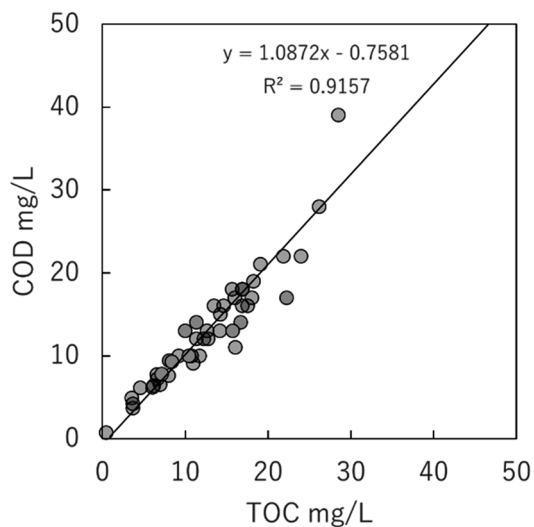


図6 最終処分場浸透水等のCODとTOCの関係
CT比: $|Z| \leq 2$

このプロットを線形近似すると、CODはTOCのおおよそ1.1倍であり、決定係数は0.9157と非常に強い相関があることが示された。

図4のグラフ中、点線の枠で囲まれたプロットは、明らかに他とは異なる傾向にあることが見て取れる。このプロットのA処分場は、通年、調査を実施しており、その水質の推移は図7のとおりである。

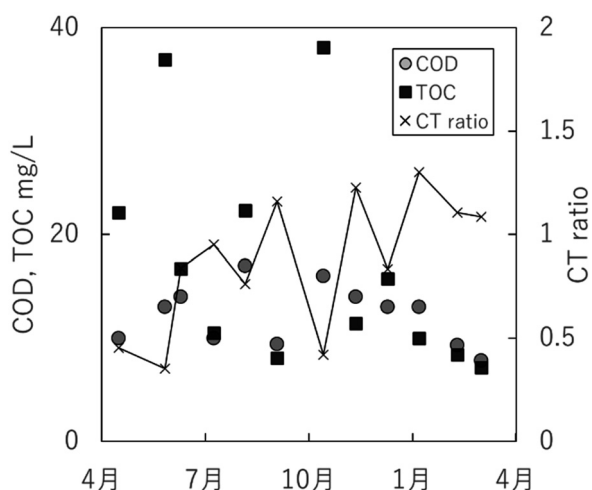


図7 A最終処分場浸透水のCOD等の推移

図7のグラフでは、5月、10月に、TOCが突出して高くなっている。図4のグラフ中、点線の枠内で囲まれたプロットは、この測定結果に当たる。一方、CODはほとんど変化がなく、CT比は0.5を下回っている。BOD等の他の項目からも、低いCT比が説明できないので、この時は化学的酸化し難い、難分解性の有機物の割合が大きかったことが推測される。

参考文献

- 1) 後藤郁夫 他：公共用水域に係る全有機炭素（TOC）の調査，大分県衛生環境研究センター年報, 47, 43-45 (2019)

(2) 資 料

1) 食品の理化学的検査結果（2020年度）	53
2) 九州地方における臨床由来溶血性レンサ球菌の血清型の動向（2020年）	55
3) 大分県における細菌性下痢症サーベイランスの動向（2020年）	63
4) 食品の微生物学的検査成績について（2020年度）	68
5) 感染症発生動向調査からみたウイルスの流行状況（2020年）	71
6) 感染症流行予測調査について（2020年度）	73
7) 大分県における環境放射能調査（2019年度）	75
8) 大分県における湿性沈着中の成分調査（2020年度）	78

食品の理化学的検査結果について (2020年度)

森 智貴*1、鷺野 美希
廣田 梓、武田 亮、松原 輝博

Chemical Examination of Distribution Foods in Oita Prefecture, 2020

Tomoki Mori, Miki Washino
Azusa Hirota, Ryo Takeda, Teruhiro Matsubara

Key word : 化学的検査chemical examination, 収去食品distribution foods

はじめに

2020年度に県下5ブロックの食品衛生監視機動班が「2020年度大分県食品衛生監視指導計画」に基づいて収去した食品の理化学的検査結果について報告する。また、行政依頼検査の結果について報告する。

材料及び方法

1 材料

2020年4月から2021年3月の間に収去・搬入された食品150検体及び行政依頼があった試料36検体について検査を実施した。

2 検査方法

2.1 収去検査

食品衛生法に定められた試験法に準拠した大分県検査実施標準作業書に基づき検査を実施した。

2.2 行政依頼検査

食中毒疑い患者の発生により、ヒスタミン及び銅、苦情の発生により動物用医薬品（オキシテトラサイクリン及びエリスロマイシン）について検査を実施した。

結 果

収去検査及び行政依頼検査結果の検査項目毎の結果は表1のとおりである。

* 1 大分県環境保全課

1 動物用医薬品

県産鶏卵、県産・輸入食肉、県産・輸入養殖魚介類60検体について検査を実施した。県産養殖魚介類2検体からオキシテトラサイクリンが検出されたが、基準値未満であった。

2 残留農薬

県産野菜・果実30検体について検査を実施した。1検体からクレソキシムメチル、クロルピリホス及びシペルメトリン、1検体からクロルフェナピル、1検体からアセタミプリドが検出されたが、基準値未満であった。

3 食品添加物

3.1 漂白剤

県産・国産加工食品(水煮野菜、味噌、果樹酒等)10検体について検査を実施した。7検体から二酸化硫黄が検出されたが、すべて基準値未満であった。

3.2 保存料・甘味料

県産・国産加工食品(果実加工食品、漬物及び食肉製品等)の40検体について保存料(ソルビン酸、デヒドロ酢酸、安息香酸及びパラオキシ安息香酸類)及び甘味料(サッカリンNa)の検査を実施した。4検体からソルビン酸、1検体からパラオキシ安息香酸類、6検体からサッカリンNaが検出されたが、すべて基準値未満であった。

3.3 発色剤

保存料及び甘味料の検査を実施した40検体のうち、食肉製品10検体については同時に発色剤(亜硝酸根)の検査を実施した。9検体から亜硝酸根が検

出され、8検体は基準値未満であったが、1検体で基準値を超過した。

4 特定原材料（アレルギー物質：落花生）

県産加工食品10検体について検査を実施した。すべての検体で陰性であった。

5 食中毒等

食中毒原因物質としてヒスタミンが疑われた2検

体（調理残品）について検査を実施した結果、1検体からヒスタミンが検出された。また、食中毒原因物質として銅が疑われた3検体及び周辺調査22検体について検査を実施した結果、調理残品から高濃度の銅が検出された。また、苦味苦情のあったヒラメ9検体について動物用医薬品の検査を実施した結果、全ての検体からオキシテトラサイクリン及びエリスロマイシンが基準値を超過して検出された。

表1 食品等の理化学的検査結果

検査項目	検体名	検体数	基準値等超過数	結果の概要
収去検査				
動物用医薬品	県産鶏卵	10	0	すべて定量下限値未満
	県産鶏肉	5	0	すべて定量下限値未満
	輸入鶏肉	2	0	すべて定量下限値未満
	県産豚肉	15	0	すべて定量下限値未満
	輸入豚肉	7	0	すべて定量下限値未満
	輸入牛肉	1	0	すべて定量下限値未満
	県産養殖魚介類	10	0	2検体からオキシテトラサイクリンを検出（基準値未満）
	輸入養殖魚介類	10	0	すべて定量下限値未満
残留農薬	県産野菜・果実	30	0	1検体からクレソキシムメチル、クロルピリホス、シベルメトリン、1検体からクロルフェナピル、1検体からアセタミプリドを検出（基準値未満）
漂白剤	県産加工食品	10	0	7検体から二酸化硫黄を検出（基準値未満）
保存料 ^{注1} 甘味料	県産加工食品	37	0	3検体からソルビン酸、1検体からパラオキシ安息香酸類、6検体からサッカリンNaを検出（基準値未満）
	国産加工食品	3	0	1検体からソルビン酸を検出（基準値未満）
発色剤	県産加工食品	7	1	6検体から亜硝酸根を検出（5検体は基準値未満）
	国産加工食品	3	0	3検体から亜硝酸根を検出（基準値未満）
特定原材料（落花生）	県産加工食品	10	0	すべて定量下限値未満
合計		150	1	
行政依頼検査				
食中毒	調理残品	2		1検体からヒスタミンを検出
	調理残品等	25		調理残品から銅を検出
	ヒラメ	9	9	全ての検体から基準値超過のオキシテトラサイクリン及びエリスロマイシンを検出

注1) 40検体のうち食肉製品10検体については、同一の検体を用いて発色剤の検査も実施しており、重複する検体数は合計値に含めない。