

奈良県における環境放射能調査 (平成31年4月～令和2年3月)

杉本 恭利・山本 真緒・中西 誠

Environmental Radioactivity Survey Data in Nara Prefecture
(Apr.2019-Mar.2020)

SUGIMOTO Kiyotoshi・YAMAMOTO Mao and NAKANISHI Makoto

緒言

平成元年度から科学技術庁(平成13年1月からは文部科学省,平成25年4月からは原子力規制委員会)委託環境放射能水準調査事業に参加し,環境試料より放射能測定を継続実施している.平成31年度に実施した環境放射能水準調査結果について取りまとめたのでその概要を報告する.

方法

1. 調査対象

定時降水中の全 β 放射能,大気浮遊じん・降水物・土壌・陸水・原乳・精米・野菜類・茶葉の γ 線核種分析及び環境中の空間放射線量率を調査対象とした.なお,この水準調査の環境試料採取にあたり,農業研究開発センター,大和茶研究センター及び大和野菜研究センターに協力を依頼した.

2. 測定方法

環境試料の採取,前処理, γ 線核種分析,全 β 放射能測定及び空間放射線量率測定は,原子力規制委員会の「環境放射能水準調査委託実施計画書」(平成31年度)¹⁾「全 β 放射能測定法」,「Ge半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」²⁾等に準拠し実施した.

3. 測定装置

全 β 放射能測定は β 線自動測定装置(アロカ製JDC-5200型), γ 線核種分析はGe半導体検出器(セイコーEG&G製GEM25-70型),空間放射線量率測定はモニタリングポスト(アロカ製MAR-22型)によりそれぞれの測定を行った.

結果及び考察

1. 全 β 放射能調査(降雨ごと)

表1に定時降水試料中の全 β 放射能測定結果を示した.104検体の測定を行い,検出濃度はN.D.～2.8Bq/L,

月間降水量はN.D.～32MBq/km²の範囲にあった.これらの結果は本県の例年のデータと比較しても大差のない数値であった.

2. γ 線核種分析調査

表2に γ 線核種分析結果を示した.本年は土壌の表層～下層からそれぞれ4.9Bq/kg乾土,5.1Bq/kg乾土の¹³⁷Csが検出されたが,これらの値は福島第一原発事故以前の測定結果³⁾と比較しても大差がなく,過去の核実験由来による例年の数値であると考えられる.平成29年度より土壌の採取地点を橿原市から桜井市に変更した.

3. 空間放射線量率調査(連続測定)

表3に各月におけるモニタリングポストによる空間放射線量率測定結果を示した.測定結果は,59～92nGy/hの範囲にあり,平均値は61nGy/hで昨年と同じであった.

結論

今年度の測定については,核実験等の特筆すべき事象もなく,いずれの試料も福島原発事故以前の通年と同様の結果であった.しかしながら,今後も環境放射能の動態について監視を継続する必要があると考える.

参考文献

- 1) 原子力規制庁監視情報課放射線環境対策室:環境放射能水準調査委託実施計画書(平成31年度)
- 2) 文部科学省編「放射能測定法シリーズ」昭和51年～平成31年改訂版
- 3) 文部科学省:第53回環境放射能調査研究成果論文抄録集(平成22年度)

表 1 平成 31 年度定時降水試料中の全 β 線放射能調査結果

採取月	降水量 (mm)	降水の定時採取 (定時降水)				月刊 降水量 (MBq/Km ²)
		放射能濃度(Bq/L)				
		測定 値	最低 値	最高 値		
4月	64.5	9	N.D.	2.8	22	
5月	92.0	6	N.D.	1.9	32	
6月	187.5	9	N.D.	N.D.	N.D.	
7月	251.0	13	N.D.	N.D.	N.D.	
8月	218.0	9	N.D.	N.D.	N.D.	
9月	54.5	6	N.D.	N.D.	N.D.	
10月	248.0	10	N.D.	N.D.	N.D.	
11月	42.0	6	N.D.	N.D.	N.D.	
12月	55.0	7	N.D.	N.D.	N.D.	
1月	61.0	10	N.D.	N.D.	N.D.	
2月	73.5	9	N.D.	N.D.	N.D.	
3月	109.5	10	N.D.	N.D.	N.D.	
年間値	1456.5	104	N.D.	N.D. ~2.8	N.D. ~32	

備考

- 1) 採取場所：奈良県保健研究センター屋上
- 2) N.D.:「検出されず」を示す

表 3 平成 31 年度空間放射線量率調査結果

調査月	モニタリングポスト (nGy/h)		
	最低 値	最高 値	平均 値
4月	59	75	61
5月	59	75	61
6月	59	82	61
7月	59	84	61
8月	59	81	61
9月	59	74	62
10月	59	77	61
11月	60	79	61
12月	59	92	61
1月	59	82	61
2月	59	78	61
3月	59	78	61
年間値	59	92	61
前年度までの 過去3年間の値	57	97	61

備考

- 1) 採取場所：奈良土木事務所

表 2 平成 31 年度 γ 線核種分析調査結果 (¹³⁷Cs の値)

試料名		採取地	本年度	過去3年間	単位
大気浮遊じん		桜井市	N.D.	N.D.	mBq/m ³
降下物		桜井市	N.D.	N.D.	MBq/km ²
陸水(蛇口水)		桜井市	N.D.	N.D.	mBq/L
土 壌	表層	桜井市	4.9	3.1~5.4	mBq/kg乾土
	下層	桜井市	5.1	3.0~5.8	
精米		桜井市	N.D.	N.D.	Bq/kg精米
野菜		宇陀市	N.D.	N.D.	Bq/kg生
茶葉		奈良市	N.D.~0.21	N.D.~0.45	Bq/kg乾物
原乳		宇陀市	N.D.	N.D.	Bq/L

備考

- 1) N.D.:「検出されず」を示す

平成30年度PM_{2.5}成分分析の結果について

山本 真緒・吉田 実希・杉本 恭利・中西 誠

The Results of PM_{2.5} Component Analysis of the 2018 Fiscal Year in Nara

YAMAMOTO Mao・YOSHIDA Miki・SUGIMOTO Kiyotoshi and NAKANISHI Makoto

緒言

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析常時監視の実施について、当県においては平成25年度から開始している。今回は、平成30年度実施のPM_{2.5}成分分析結果をまとめたので、報告する。

方法

1. 測定地点および期間

調査地点は天理局と桜井局 (共に一般局) であった。調査期間は、環境省が指定するコア期間を含む春期 (5/7 から 5/24)、夏期 (7/17 から 8/1)、秋期 (10/16 から 11/2)、冬期 (1/20 から 2/2) の内、各季節14日間、合計56日間であった。

2. 測定対象成分および方法

測定成分は、質量濃度、イオン成分、炭素成分、無機元素成分である。詳細成分については、表の成分とする。また、測定は、大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアルに準じた方法で行った。なお、桜井局での冬季の炭素成分については機器不良のため、欠測となっている。

結果

図1に常時監視期間中の成分積み上げグラフを示した。また、表に天理局における季節別の測定成分の平均、最大値を示し、図2には、各局における成分別箱ひげ図を示した。同一測定日については、2局間で各成分同様の動きを見せた。また、箱ひげ図を見ても、濃度範囲は概ね同様であった。年間の質量濃度範囲は天理局で3.8~36.8 μg/m³、桜井局で3.0~36.7 μg/m³となり、5/17、7/17、7/19に日平均値環境基準35 μg/m³を超過した。5/17は、Al、Fe、Tiなどの土壌由来の無機元素の上昇が確認されたため、季節的にも黄砂の影響を受けたと考えられた。また、7/17~19の高濃度は、西日本を中心に質量濃度の上昇が確認され、一部では7/16の桜島の噴火の影響が示唆されている¹⁾。

文献

- 1) 森育子, 他: 2018年7月におけるPM_{2.5}高濃度事例の解析, 第60回大気環境学会, (2019)

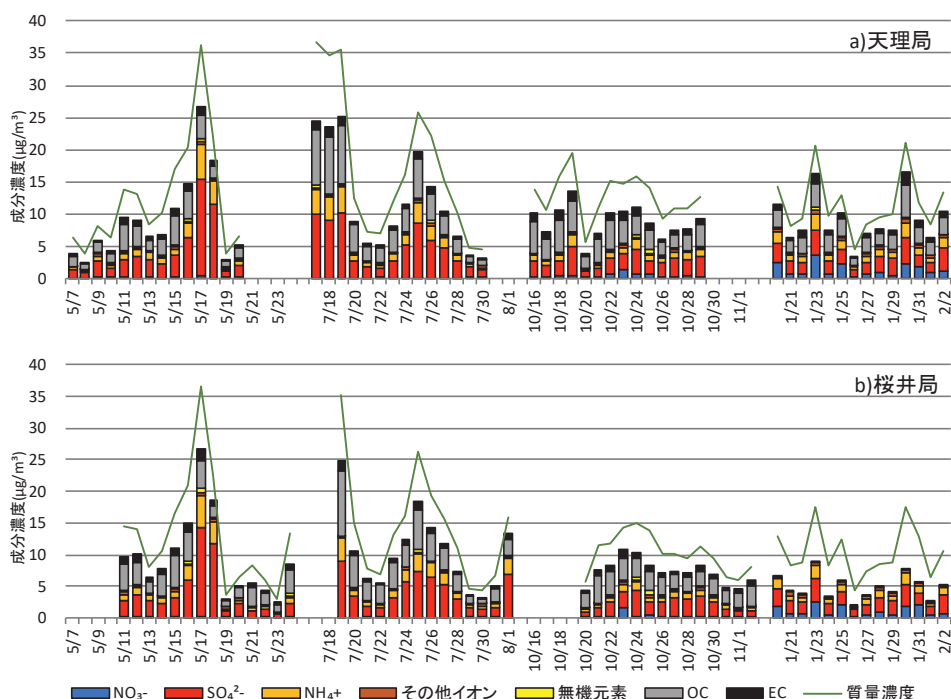


図1 常時監視期間中の成分積み上げグラフ

表 季節別及び年平均値の各成分の平均値と最大値（天理局）

		春		夏		秋		冬		年平均	
		AVG	MAX	AVG	MAX	AVG	MAX	AVG	MAX	AVG	MAX
質量濃度	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	12.6	36.2	17.5	36.8	12.9	19.6	11.6	21.2	13.7	36.8
NO ₃ ⁻	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.21	0.44	0.12	0.31	0.51	1.5	1.4	3.6	0.56	3.6
SO ₄ ²⁻	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	4.0	15.0	4.8	10.0	2.5	4.5	2.4	3.9	3.4	15.0
NH ₄ ⁺	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.4	5.5	1.8	4.0	0.93	1.7	1.2	2.6	1.3	5.5
Cl ⁻	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.027	0.12	0.024	0.16	0.031	0.086	0.19	0.36	0.068	0.36
Na ⁺	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.082	0.21	0.11	0.22	0.074	0.17	0.12	0.18	0.096	0.22
K ⁺	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.07	0.16	0.073	0.14	0.11	0.14	0.12	0.23	0.091	0.23
Mg ²⁺	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.02	0.044	0.016	0.026	0.015	0.036	0.015	0.021	0.017	0.044
Ca ²⁺	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.045	0.12	0.055	0.26	0.042	0.099	0.022	0.053	0.041	0.26
Al	(ng/m^3)	77	270	62	210	90	270	55	100	71	270
Sc	(ng/m^3)	0.014	0.052	0.0089	0.039	0.020	0.055	0.014	0.023	0.014	0.055
Ti	(ng/m^3)	6.0	17	5.3	19	7.1	19	4.5	9	5.7	19
V	(ng/m^3)	2.7	8.5	4.5	11	1.5	2.8	1.3	3.1	2.5	11
Cr	(ng/m^3)	0.81	1.9	1.0	3.4	1.0	2.2	0.8	1.7	0.92	3.4
Mn	(ng/m^3)	4.9	12	4.9	13	8.2	15	6.7	14	6.2	15
Fe	(ng/m^3)	96	260	93	220	120	230	87	160	100	260
Co	(ng/m^3)	0.048	0.13	0.061	0.19	0.061	0.12	0.047	0.084	0.054	0.19
Ni	(ng/m^3)	1.3	3.8	2.0	5.7	1.0	2.1	0.84	1.7	1.3	5.7
Cu	(ng/m^3)	2.3	6.2	2.9	6.7	3.0	7.3	2.2	5.1	2.6	7.3
Zn	(ng/m^3)	18	42	22	57	26	56	22	45	22	57
As	(ng/m^3)	0.58	1.7	0.79	3.0	0.97	2.2	0.91	1.9	0.81	3.0
Se	(ng/m^3)	0.53	1.4	0.65	1.7	0.68	1.2	0.63	1.8	0.62	1.8
Rb	(ng/m^3)	0.24	0.65	0.2	0.37	0.39	0.69	0.35	0.65	0.3	0.69
Mo	(ng/m^3)	0.43	1.1	1.5	9.1	0.57	1.1	0.55	1.4	0.75	9.1
Sb	(ng/m^3)	0.77	1.6	0.85	2.0	1.3	2.2	0.81	1.6	0.94	2.2
Cs	(ng/m^3)	0.029	0.077	0.027	0.068	0.046	0.083	0.045	0.096	0.037	0.096
Ba	(ng/m^3)	1.7	4.2	2.5	3.9	2.4	4	1.9	4.1	2.1	4
La	(ng/m^3)	0.097	0.27	0.16	0.59	0.094	0.16	0.094	0.2	0.11	0.59
Ce	(ng/m^3)	0.16	0.44	0.19	0.57	0.16	0.36	0.12	0.23	0.16	0.57
Sm	(ng/m^3)	0.0057	0.017	0.0039	0.015	0.0094	0.022	0.0076	0.011	0.0067	0.022
Hf	(ng/m^3)	0.02	0.072	0.014	0.043	0.012	0.02	0.012	0.018	0.014	0.072
Ta	(ng/m^3)	0.0017	0.0052	0.0015	0.0048	0.002	0.0046	0.0032	0.0068	0.0021	0.0068
W	(ng/m^3)	0.73	4.9	0.84	3.1	2.2	17	0.13	0.38	0.97	17
Pb	(ng/m^3)	4.0	8	4.4	10	6.9	13	7.8	17	5.8	17
Th	(ng/m^3)	0.011	0.041	0.0081	0.036	0.018	0.053	0.01	0.017	0.012	0.053
OC	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.4	4.5	4.3	9.2	3.3	5.0	2.5	5.0	3.1	9.2
EC	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.69	1.4	0.78	1.6	1.1	1.7	0.93	2.0	0.88	2.0
OC1	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.16	0.34	0.18	0.47	0.17	0.31	0.25	0.52	0.19	0.52
OC2	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.84	1.6	1.6	3.4	1.0	1.6	0.82	1.6	1.1	3.4
OC3	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.62	1.2	0.95	1.6	0.95	1.9	0.54	1.2	0.77	1.9
OC4	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.18	0.31	0.32	0.66	0.41	0.67	0.38	0.93	0.32	0.93
OCpyro	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.63	1.4	1.3	3.3	0.79	1.2	0.55	0.86	0.81	3.3
EC1	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.0	2.1	1.7	4.2	1.6	2.6	1.3	2.6	1.4	4.2
EC2	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.29	0.51	0.35	0.55	0.27	0.35	0.18	0.26	0.27	0.55
EC3	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.008	0.014	0.011	0.017	0.013	0.03	0.006	0.014	0.01	0.03

金属成分のNa,K,Caはイオン成分Na⁺,K⁺,Ca²⁺の値を用いた。

OC1~OC4, EC1~EC3は炭素フラクション, OCpyroはOCの光学補正值であり, OC, ECの測定値算出に用いた。

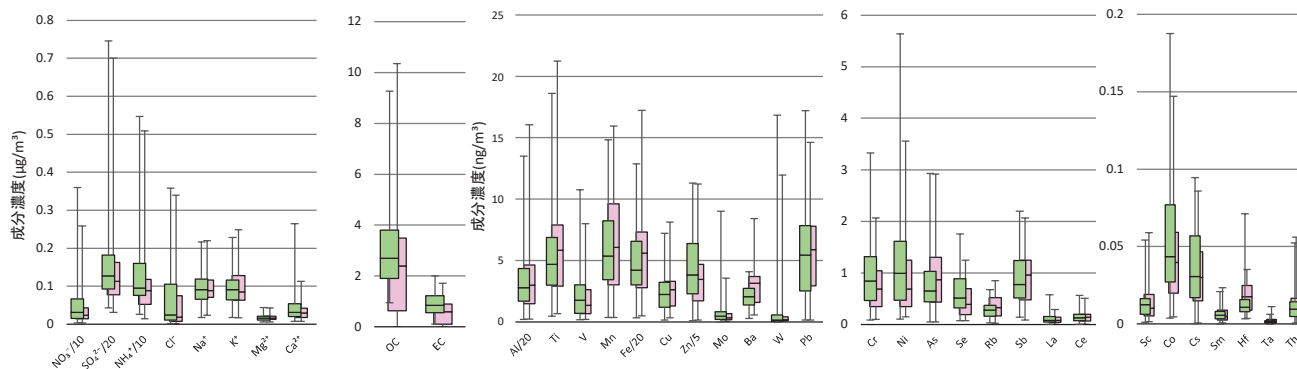


図2 各局における成分別箱ひげ図【天理局（手前/緑），桜井局（奥/桃）】

固相抽出法を用いた河川水中PCBs分析方法に関する検討

浦西 洋輔・浦西 克維・山下 浩一

Study on the Solid-Phase Extraction Method for Pretreatment of PCBs Detection Tests

URANISHI Yosuke・URANISHI Katsushige and YAMASHITA Hirokazu

緒言

ポリ塩化ビフェニル (PCBs) は、難分解性の有機塩素化合物群であり、1974年に製造や使用が禁止されてから40年以上が経過した今でも、環境中に残留している¹⁾。

河川水中の PCBs を分析する場合の前処理方法では、ヘキサンによる溶媒抽出法²⁾(以下、公定法) が適用されている。しかしながら、本手法は水質汚濁に係る環境基準項目のうち最も操作が煩雑なもののひとつであり、前処理に2日間を要する。一方、近年では化学物質の分析において、操作の簡便な固相抽出法が主流となりつつある。固相抽出法は、現在公定法には適用されていないが、日本産業規格 (以下、JIS) ではPCBs分析について、「溶媒抽出法に代え、固相抽出を用いてもよい」と記載されている³⁾。実際、他の地方環境研究所において固相抽出法を用いたPCBs検査の検討が実施され^{4,5)}、スクリーニング試験として有効であることが報告されている。

そこで本県においても、河川水中のPCBs分析について固相抽出法の適用を検討した。しかし、JISには具体的な手法の記載がなく、先行研究として高柳ら⁶⁾や澤津橋ら⁷⁾等の報告を参考とした。ただし、テフロンやガラスへのPCB吸着を防ぐために添加するアセトン量については、定まった知見がない。そこで本報においては、試料へのアセトン添加量によるPCBs添加回収率への影響について明らかにし、河川水中のPCBs分析において固相抽出法の適用可能性を検討した。

方法

1. 試料

2019年度内に採水した県内河川水のうち、PCBsが定量下限値未満 (<0.0005 mg/L) であり、河川A類型相当のものを試料として用いた。

2. 試薬等

アセトン、*n*-ヘキサン、硫酸ナトリウム (無水) は

残留農薬・PCB試験用を使用した (以上、富士フィルム和光純薬 (株) 製)。PCBs標準原液は、ジーエルサイエンス (株) 製のカネクロール混合液を使用し、ヘキサンで適宜希釈して調製した。精製水は、小松電子 (株) 製のうびゅあKE-0147Aで作成した超純水にヘキサンを20 vol.%となるよう添加し、1回洗浄したものを使用した。固相カートリッジはアジレント・テクノロジー (株) 製 Bond Elut C18 (500 mg) を使用した。

3. 実験方法

試料の前処理は、澤津橋ら⁷⁾の方法に準じて以下のとおり実施した。あらかじめ *n*-ヘキサン 10 mL、アセトン 10 mL、精製水 10 mL の順で通液しコンディショニングした固相カートリッジに、試料 500 mL を流速 10 mL/min で通水した。試料には、PCBs混合標準液 10 µg/mL を 100 µL 加えた後、アセトンを添加 (1 vol.%, 5 vol.%, 10 vol.%, 15 vol.%) し、十分に混和した。通水後、精製水 20 mL で固相カートリッジを洗浄した後、遠心分離 (3000 rpm, 10 分間) 及び窒素通気 (15 分間) により、固相カラム内の水分を除去してから、ヘキサン 6 mL で成分を溶出した。溶出液は、無水硫酸ナトリウムによる脱水後、窒素ガスを吹き付け、1 mL に定容し、GC-ECD 測定用溶液とした。

4. 試料の測定

試料の測定は、キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器 (GC-ECD) を用いて行った。装置の測定条件を Table1 に示す。定量は 1 µg/mL に調整した PCBs 混合標準液を用い、1 点検量線により行った。

結果と考察

結果を Table2 に示す。PCBs の実験器具への吸着を防止するため試料に添加したアセトン量については、加えたアセトンの量が増えるにつれ、回収率も上昇し

Table1 Analytical conditions of GC-ECD

GC-ECD	
GC system	GC-2010 Plus (Shimadzu)
Column	DB-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
Column Temp	100°C(1 min) → 30°C/min → 160°C(0 min) → 5°C/min → 270°C(5 min)
Carrier gas	He, 40 cm/sec
Injection Temp	250°C
Injection Volume	Spritless, 2 μL
Detector	
Detector Temp	320°C
Make-up gas	N ₂ , 30 mL/min

Table2 Recovery ratio of PCBs in river water(n=3)

	Acetone (vol.%)			
	1	5	10	15
Average recovery rate(%)	32.8	55.9	61.2	85.7
CV(%)	14	17	13	5.0

た。化学物質環境実態調査の手引き⁸⁾によると、分析対象物質の添加回収率の許容範囲の目安は 70~120%以内とされている。今回、この許容範囲に収まった条件はアセトンを 15 vol.%加えた場合のみであった。このことから、アセトンの添加量が少ない場合 PCBs が器具類に吸着し十分な回収率を得ることができないが、試料にアセトンを 15 vol.%程度加えることにより固相抽出法を用いた河川中の PCBs 分析が可能であると判明した。

今回の調査では、比較的清浄な河川水を用いたためか、回収率の低下や妨害ピーク等は見られなかった。しかしながら、試料に多量のアセトンを加えることから、試料によっては検液に多量の夾雑物が入り込む可能性がある。そのため、今後は排水等のより夾雑物や有機物の多い試料についても検討することが必要と考えられる。

まとめ

河川水中の PCBs 分析について、試料へアセトンを 1~15 vol.%添加し、PCBs 回収率への影響について検討した。結果、下記について明らかとした。

- 1) 添加量が増加するに従って、回収率も増加する傾向が見られた。
- 2) アセトン添加量 15 vol.%において、回収率 85.7%と許容範囲内に収まった。

今回の結果より、固相抽出法は PCBs 分析に適用可能であると判明した。

今後は、PCB 廃棄物の処理が進むにつれて、機器類からの漏れなどによる環境への流出影響は減少すると考えられるが、その適正な処理状況の検証を含め、環境中の PCBs を監視していくことは重要であると考えられる。

参考文献

- 1) 中田英昭：The 85th Anniversary of JSFS, **84**, S141-S161 (2018)
- 2) 昭和 46 年 12 月 28 日環境庁告示第 59 号付表 4
- 3) JIS K 0093 : 2006
- 4) 渡口輝, 玉城不二美, 仲宗根一哉：沖縄県衛生研究所所報, **42**, 101-106 (2008)
- 5) 橋治廣, 田中博義, 田中宏和：福井県衛生環境研究センター年報, **6**, 76-78 (2007)
- 6) 高柳学, 田中與三次郎：環境技術, **33**, 152-154 (2004)
- 7) 澤津橋徹哉, 塚原千幸人, 嬉野絢子, 他：環境科学, **19(2)**, 229-243 (2009)
- 8) 環境省環境保健部環境保全課：化学物質環境実態調査実施の手引き (平成 27 年度版)

河川底質中PCBs分析方法に関する検討

浦西 洋輔・浦西 克維・山下 浩一

Determination of PCBs in the River Sediment Samples

URANISHI Yosuke・URANISHI Katsushige and YAMASHITA Hirokazu

緒言

ポリ塩化ビフェニル (PCBs) は、難分解性の有機塩素化合物群であり、1974年に製造や使用が禁止されてから40年以上が経過した今でも、環境中に残留している¹⁾。底質中のPCBsは水生生物を介して人体へ取り込まれる可能性があるため、残留濃度の測定は継続的に行われている。

土壌・底質中のPCBsを測定する場合の前処理方法として、アルカリ分解-溶媒抽出法(以下、公定法)が通常用いられている²⁾。しかしながら、この方法は高温でのアルカリ分解処理を行うため、高塩素化ビフェニルが分解されることが指摘されている³⁾。また、煩雑かつ長時間を要することから、実験操作における目的物の損失も考えられる。そのため、測定値の信頼性を担保する上でも、一連の操作過程における損失を評価する必要がある。一般的に、分析操作による損失・変動を補正する手法としては、¹³C同位体等で標識したサロゲートを用いることがある⁴⁾が、GC-ECDでは¹³C同位体を識別出来ないため、使用出来ない。そこで本報では、前処理過程で段階的に標準液を添加し、それぞれの回収率を求めることにより、操作過程におけるPCBsの損失を評価した。さらに、公定法の煩雑な前処理工程についても簡略化出来ないか検討を行った。

方法

1. 試料

2019年度内に採泥した県内の河川底質試料のうち、PCBsが定量下限値未満(<0.01 mg/kg)であり、泥状を呈しているものを試料として用いた。

2. 試薬等

アセトン、ヘキサン、エタノール(99.5%)、硫酸ナトリウム(無水)、塩化ナトリウムは残留農薬・PCB試験用、水酸化カリウム、硫酸は試薬特級、ワコーゲル®S-1は130°Cで18時間以上活性化させたものを使用した

(以上、富士フイルム和光純薬(株)製)。PCBs標準原液は、ジーエルサイエンス(株)製のカネクロール混合液を使用し、ヘキサンで適宜希釈して調製した。精製水は、小松電子(株)製のうびゅあKE-0147Aで作成した超純水にヘキサンを20 vol.%となるよう添加し、1回洗浄したものを使用した。

3. 前処理及び添加回収試験方法

試料の前処理は、①公定法に準じて行った手法、および②公定法のうち硫酸処理を省略し代わりに水洗を行った手法(以下、硫酸処理省略法)の2法とした。概略をFig.に示す。これらの2法について、前処理工程におけるPCBsの損失を評価するため、PCBs混合標準液(1 µg/mL)を以下の3段階にわけて添加し、回収率を求めた。すなわち、加熱アルカリ分解前に標準品を添加した試料(S-1)、ヘキサン転溶前に標準品を添加した試料(S-2)、シリカゲルカラムクロマトグラフィー前に標準品を添加した試料(S-3)の3条件とした。

4. 試料の測定

試料の測定は、キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器(GC-ECD)を用いて行った。装置の測定条件Table1に示す。定量は1 µg/mLに調整したPCBs混合標準液を用い、1点検量線にて行った。

結果と考察

結果をTable2に示す。①公定法に準じて前処理を行い、PCBs標準液を段階的に加え回収率を算出した。結果、工程毎にPCBsの損失が見られた。添加回収率から各工程のPCBs損失割合を算出すると、加熱アルカリ分解及びろ過により2.8%、ヘキサン転溶及び硫酸処理・洗浄・脱水・濃縮により10.7%、シリカゲルカラムクロマトグラフィー・濃縮により5.4%の損失であった。

化学物質環境実態調査の手引き⁵⁾によると、添加回

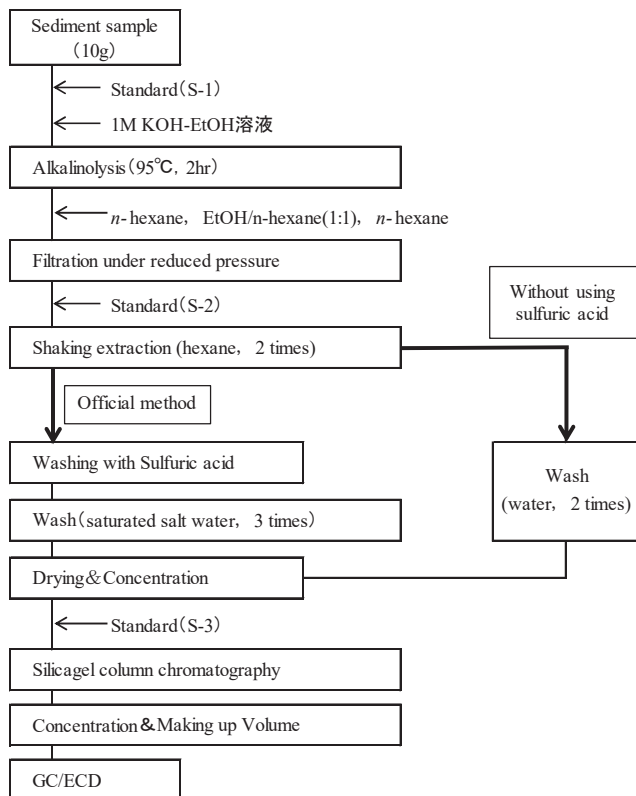


Fig. Pretreatment method for PCBs

Table1 Analytical conditions of GC-ECD

GC-ECD	
GC system	GC-2010 Plus (Shimadzu)
Column	DB-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
Column Temp	100°C(1 min) → 30°C/min → 160°C(0 min) → 5°C/min → 270°C(5 min)
Carrier gas	He, 40 cm/sec
Injection Temp	250°C
Injection Volume	Spritless, 2 μL
Detector	ECD
Detector Temp	320°C
Make-up gas	N ₂ , 30 mL/min

Table2 Recovery ratio of PCBs in sediment sample(n=1)

	Official method			Without using sulfuric acid		
	S-1	S-2	S-3	S-1	S-2	S-3
Recovery ratio (%)	81.1	83.9	94.6	89.8	105	101

収率の許容範囲の目安は70~120%以内とされている。

① 公定法による前処理結果においては、全体を通じた添加回収率は80%を超えており、また各工程における損失率も概ね10%以内であったことから、適切に試験が実施出来たと評価できる。

② 硫酸処理省略法においては、S-2及びS-3において添加回収率が100%を超える結果となった。硫酸処理は、二重結合、三重結合を有する有機化合物類や脂肪分・着色成分の除去に有効⁶⁾であることが知られている。そのため、これらの夾雑物に含まれるハロゲン

化合物により、測定結果を過大に評価した可能性がある。

まとめ

河川底質中のPCBs測定について、前処理過程で段階的に標準液を添加し、一連の操作過程による損失を評価した。結果、下記について明らかとした。

- 1) 前処理過程においてPCBsの損失が見られたが、極端な損失は見られず、添加回収率は81.1~105%と許容範囲内に収まった。
- 2) 硫酸処理工程を省略すると、回収率が公定法より高く出る傾向が見られた。これは処理工程の簡略化による損失の減少、及び試料夾雑物による影響と考えられる。

本報では、硫酸処理工程の省略によって試料夾雑物による添加回収率に影響が見られた。底質中の夾雑物除去方法としては他にも、硫酸洗浄に比べて酸化分解能力が高い硫酸シリカゲル処理を行う手法⁷⁾や、スルホキシドカラムを用いた鉱物油成分の除去方法⁸⁾等も報告されている。さらにこれらの手法を用いてクリーンアップを行うことで、より正度の高い分析を行える可能性がある。また、試料中の夾雑物を除去することは、測定機器への負荷低減にも繋がる。今後は、これらの手法についても検討を行い、検査結果の信頼性の向上に努める予定である。

参考文献

- 1) 中田英昭：The 85th Anniversary of JSFS, 84, S141-S161 (2018)
- 2) 環境省 水・大気環境局：底質調査方法, (平成24年8月)
- 3) 高菅卓三, 青野さや香, 秋月哲也, 他：日本環境化学会第10回環境化学討論会要旨集, p7 (2001)
- 4) Takashi Yarita, Atuko Nakama, Masahiko Numata, et al: *BUNSEKI KAGAKU*, 52(11), 1011-1017 (2003)
- 5) 環境省環境保健部環境保全課：化学物質環境実態調査実施の手引き(平成27年度版)
- 6) 剣持堅志：全国環境研会誌, 26(3), 151-160 (2001)
- 7) 岸田 真男, 山本 仁史, 服部 幸和：大阪府環境情報センター所報, 23, 67-75 (2003)
- 8) 船越康嗣, 岩村幸美, 梶原葉子, 他：日本環境化学会第19回環境化学討論会要旨集, 406 (2010)

ニセネコゼミジンコを用いた WET 法による 県内事業所排水の生物影響評価について

長尾 舞・平井 佐紀子・山下 浩一

Whole Effluent Toxicity (WET) Tests of Wastewater on *Ceriodaphnia Dubia*

NAGAO Mai・HIRAI Sakiko and YAMASHITA Hirokazu

緒言

現在の化学物質の規制方法は、有害性が明らかにされた物質を個別に規制しているが、毒性情報が未知のものや規制に至らない化学物質の影響、さらには環境中での物質間の複合的な影響については対応できていない。そこで、水環境への影響や毒性の有無を総合的に把握・評価する手法として、生物応答を利用した排水管理手法 (Whole Effluent Toxicity: 以下, WET 法) が注目されている。

WET 法は、欧米では 1990 年代に水質規制に導入されており、日本でも環境省により平成 22 年度に「生物応答を利用した水環境管理手法に関する検討会」が設置されてから、現在も WET 法の導入について検討が続けられている。また、一部の企業及び公的研究機関においては、自主的取組の一環として導入している例もある²⁾。

本調査では、県内事業所の排水について WET 法による生物影響評価を行い、ニセネコゼミジンコへの影響を総合的に評価した。

方法

試料は、水質汚濁防止法に基づき定期立入している県内事業所のうち、昨年度の調査でニセネコゼミジンコへの影響が見られた 2 事業所の排水とした (表 1)。

試験には、国立研究開発法人 国立環境研究所から提供を受けたニセネコゼミジンコ (*Ceriodaphnia dubia*) を用いた。ニセネコゼミジンコは、欧州、北米、アフリカなどに生息する外来種で、成虫の体長は約 1 mm、成熟期間は約 3 日である。

試験は、環境省が設置する「生物応答を利用した水環境管理手法に関する検討会」において平成 27 年 11 月に公表されたミジンコ繁殖試験法³⁾に基づき、表 2 の条件下で実施した。ミジンコ繁殖試験では、生後 24 時間以内のミジンコを、1 濃度区あたり 10 個体で 7 日

間ばく露し、死亡数及び産まれた仔虫の数を調べ、対象区と各濃度区を比較して、統計学的に有意な低下が認められた場合にはその濃度区以上について毒性が認められることとなる。

データ解析には、日本環境毒性学会にて配布されている解析ソフト「ECOTOX」⁴⁾を使用した。解析手順は、まず得られたデータで Bartlett 検定を行い、等分散性が認められる場合にはパラメトリック手法の Dunnett の検定を、等分散性が認められない場合にはノンパラメトリック手法の Steel の検定を用いて、対照区と各濃度区の有意差を検定した。これらの解析により、有意な低下が見られる最低の試験濃度を最小影響濃度 (LOEC)、LOEC の一段階下の濃度区を最大無影響濃度 (NOEC) とし、試料間の NOEC について比較した。

表1 対象事業所

事業所名	主な製品
A事業所	化学製品(リン酸塩類等)
B事業所	金属製品(アルミ製品)

表2 試験条件

項目	方法と条件
生物種	ニセネコゼミジンコ
試験方法	半止水式
試験液量	15ml / 容器
試験期間	7日
試験濃度	5濃度区 (5, 10, 20, 40, 80%)
生物数	10匹 / 濃度区 (n=10)
試験温度	25±1°C
照明	16時間明 / 8時間暗
給餌	クロレラ, YCT

結果と考察

2事業所について試験を行った結果を図1に示す。両事業所ともNOECは80%以上となり、ニセネコゼミジンコに対する毒性は確認されなかった。

昨年度はA事業所のNOECは5%、B事業所のNOECは20%と影響が見られ、B事業所は80%、40%の濃度区のニセネコゼミジンコが全滅するなど、生体毒性が確認された。今年度は両事業所とも生体毒性が確認されず、事業所排水におけるニセネコゼミジンコへの影響の変化を確認することができた。

まとめ

2年間に渡り、WET法を用いて県内事業所排水を試験することで、事業所排水における生体毒性の有無の変化を確認することができた。

今後も水質を総合的に評価する手法として、試験を継続していく。

参考文献

- 1) 生物応答を利用した水環境管理手法に関する検討会：生物応答を利用した排水管理手法の活用について (2015)
- 2) 長谷川 絵理, 西 史江, 岡村 祐里子他：名古屋市環境科学調査センター年報, 81-83 (2012)
- 3) 排水(環境水)管理のバイオアッセイ技術検討分科会：生物応答を用いた排水試験法 (検討案), 20-24 (2013)
- 4) 日本環境毒性学会 HP : <http://jset.jp>

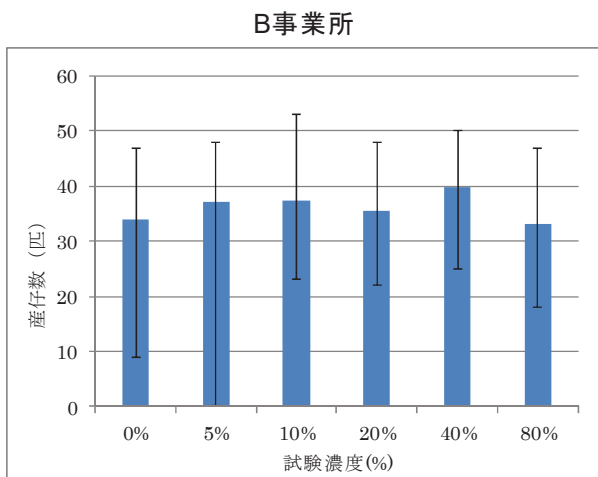
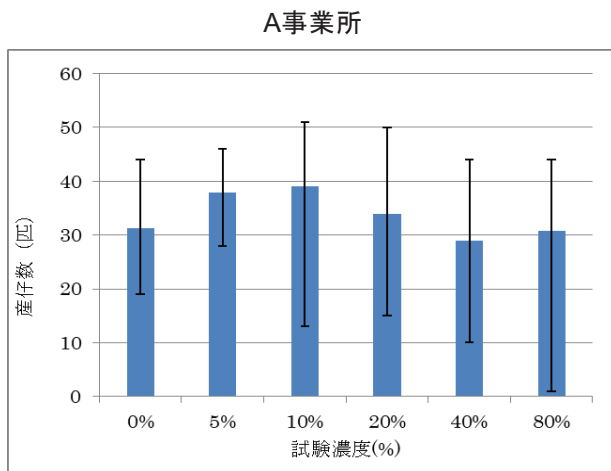


図 試験結果

WET 法による事業場下流の河川水の生物影響評価について

平井 佐紀子・長尾 舞・山下 浩一

Bioassay in Downstream of Workplace Wastewater System using Whole Effluent Toxicity (WET) Tests

HIRAI Sakiko・NAGAO Mai and YAMASHITA Hirokazu

緒言

環境中に放出された膨大な種類の化学物質について物質ごとに検出し、定量することは困難であり、またこれらの化学物質の複合作用について明らかにすることは事実上不可能である。これらの課題についての解決法の一つとして、環境中に生息する水生生物への影響を直接的かつ包括的に図る方法（バイオアッセイ）が検討され、その中でも生物応答を利用した排水管理手法（Whole Effluent Toxicity:以下、WET 法）が注目されている。

本報では、令和元年度に搬入された県内事業場下流の河川水について、ニセネコゼミジンコを用いた WET 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

令和元年5月から令和2年2月に搬入された事業場下流の河川水のうち5月、8月、11月及び2月採水分の4検体を用いた。

2. 方法

各試料を0%（対照区）と5濃度区（5%、10%、20%、40%、80%）に調整し、ニセネコゼミジンコを用いる繁殖試験法^{1,2)}を実施した。試験条件は表に示すとおりである。

ミジンコ繁殖試験では、生後24時間以内のミジンコを試料を含む飼育水に7日間ばく露し、死亡数及び生まれた仔虫の数を調べ、対照区と比較することによりミジンコの繁殖に対する慢性毒性を明らかにした。

3. 飼育水について

飼育に使用する水は水道水を三菱レイヨン・クリンスイ（株）製の蛇口直結型浄水器（CSP シリーズ）のHGC9SWカートリッジを通した水にコントレックス（硬度1475）を5%加えて硬度76に調整して飼育水とした。飼育水は調整したのち24時間以上エアレーショ

ンを行ったものを使用した。

4. データ解析方法

データの解析は、環境毒性学会のサイトにて配布されている解析ソフト ECOTOX³⁾を使用した。

この解析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最低濃度区を LOEC（最低影響濃度）とし、LOEC の一つ下の濃度区を NOEC（最大無作用濃度）とした。

結果および考察

事業場下流の河川水の結果を図1～4に示す。また、有意差有の試験濃度に**を示した。令和元年5月、8月、11月搬入された河川水はすべての濃度区で有意差が無く、NOECが80%以上となった。令和2年2月に搬入された河川水では5%濃度区で正の有意差有でそのほかの濃度区では有意差無しとなった。これらの河川水の繁殖毒性は低いと考えられた。

まとめ

いずれの時期に採水した河川水も NOEC が80%以上となり各濃度区では有意差無しとなり、令和2年年2月採水分の河川水では、5%濃度区で正の有意差有となった。以上により本河川水はミジンコに対する繁殖毒性は認められなかった。なお、令和2年2月採水の5%濃度区で正の有意差有となったのは栄養塩類がミジンコの繁殖に至適濃度であったと考えられる。

参考文献

- 1) 長谷川絵里:ニセネコゼミジンコを使用したミジンコ繁殖試験方法, 名古屋市環境科学調査センター年報第1号, 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) www.intio.or.jp/jset/ecotox.htm

表 試験条件

項目	方法と条件
生物種	ニセネコゼミジンコ
試験媒体	飼育水
試験方法	半止水式
試験液量	15 ml/容器
試験期間	7~8日
試験濃度	公比2, 5濃度区
生物数	10匹/濃度区
試験温度	25±1℃
照明	16時間明/8時間暗
給餌	クロレラ, YCT

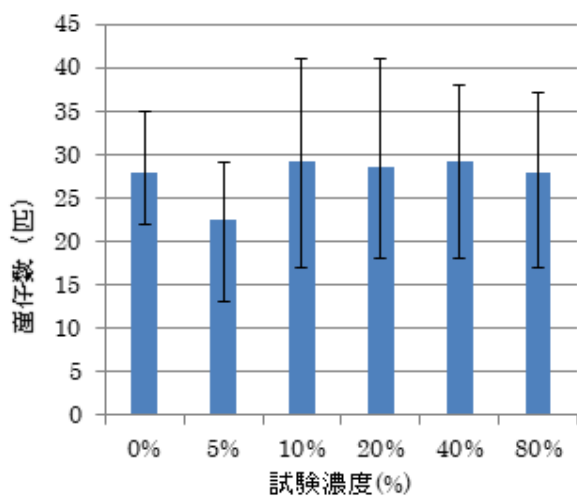


図1 5月採水の繁殖試験結果 NOEC80%以上

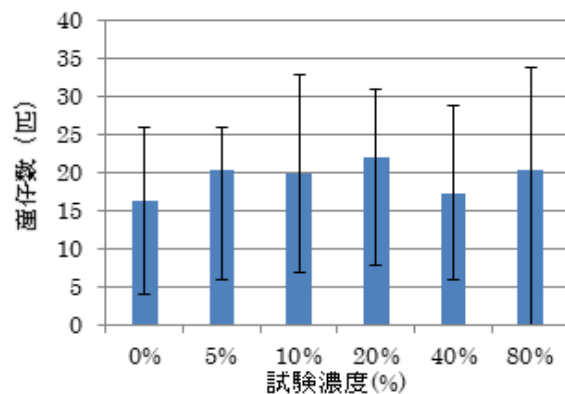


図2 8月採水の繁殖試験結果 NOEC80%以上

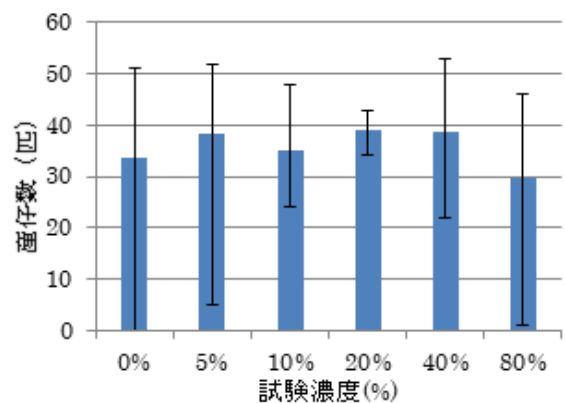


図3 11月採水の繁殖試験結果 NOEC80%以上

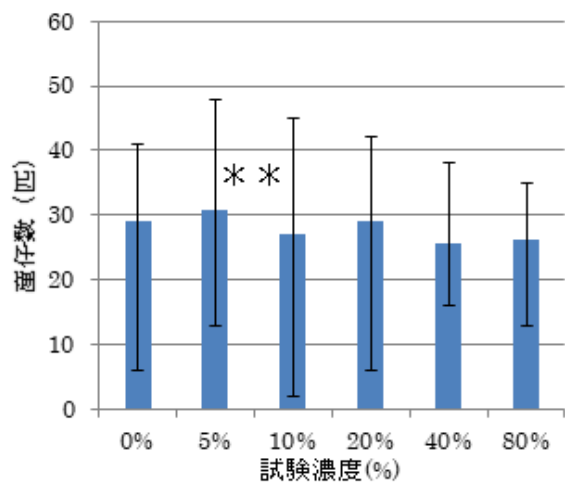


図4 2月採水の繁殖試験結果
5%で正の有意差有