

湿度影響を受けたアルデヒド類のHPLC測定法の変更検討について

山本真緒・高林愛・杉本恭利・伊吹幸代

Study on Modification of HPLC Measurement Method for Aldehydes Affected by Humidity

YAMAMOTO Mao・TAKABAYASHI Megumi・SUGIMOTO Kiyotoshi and IBUKI Sachiyo

緒言

当県では、有害大気汚染物質であるホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドを平成11年度より毎月県内3地点にて、現在は固相捕集-高速液体クロマトグラフィー(HPLC)法にて常時監視を行っている。HPLCの測定では吸光光度検出器による検出方法を用いているため、試料中のマトリクスとの分離および判別に苦慮する事があり、過去LC-MS/MSによる測定法検討¹⁾を行った経緯はあるが、現在もHPLCを用いて測定を実施している。

今回、HPLCでの従来法によるアセトニトリル/水を移動層に用いたメソッドでは、ホルムアルデヒドの前に湿度影響を受けた妨害ピークが確認される事象が発生した。そこで、適切な定量を目指し、測定メソッド変更の検討を行ったので報告する。

方法

1. 分析対象物質

分析対象物質は、ホルムアルデヒド(FoA)、アセトアルデヒド(AcA)の2種類とした。

2. 測定条件・検討方法

使用装置は、Waters製e2675システムおよび2998PDA検出器を用いた。分離には、ジーエルサイエンス(株)製Inertsil ODS-Pカラム(3.0 μm, 2.1 mm i.d.×100 mm)を用いた。

試料注入量は5.0 μL、カラムオープン温度は38℃、流量は0.25 ml/min、検出波長は360 nmで実施した。

変更部分は、移動相の成分組成とし、従来法は水/アセトニトリルであったが、変更後はメタノールを追加した3液グラジエントにて行った。検討には、和光純薬工業(株)製6種アルデヒド-DNPH混合標準液を調整したものを、検量線等の精度検討に用いた。混合標準液をアセトニトリルで1.0~100 ng/mLに希釈し検量線の作成、また5.0 ng/mL標準液を用い、繰り返し測定(N=5)を実施し、装置定量下限値を求めた。

3. 実サンプルによる分離検討

実サンプルによる分離・定量の検討を行った。サンプリングは、有害大気汚染物質測定方法マニュアル²⁾に記載に従い、任意地点、任意日で行った。アルデヒド捕集カートリッジは紫田科学(株)製DNPHアクティブガスチューブを、オゾンスクラバーにはWaters製Sep-Pak Ozone Scrubberを使用した。カートリッジとオゾンスクラバーは連結し、結露防止のため捕集管加温装置((株)ガステック製GTH-1)内で加温した状態で、サンプリングした。捕集したカートリッジにアセトニトリル10 mLを通液させ、DNPH誘導体化されたアルデヒド類を溶出させ、検液とした。

結果と考察

1. 測定メソッドの変更および精度検証

変更前後の移動相の組成条件を表1に、サンプルAの変更前後のクロマトグラムを図1に示した。移動相にメタノールを加えることにより、妨害ピークとホルムアルデヒドを分離することが可能となった。

次に検量線の検討を行った。図2に変更前後でのそれぞれの成分における検量線を示した。これより変更前後で同程度の強度のピークが得られることが分かり、定量

表1 変更前後の移動相組成条件(単位%)

	時間(分)	H ₂ O	MeCN	MeOH
変更前	0	55	45	-
	15	5	95	-
	16	55	45	-
	24	55	45	-
変更後	0	55	30	15
	15	5	60	35
	18	5	60	35
	19	55	30	15
	24	55	30	15

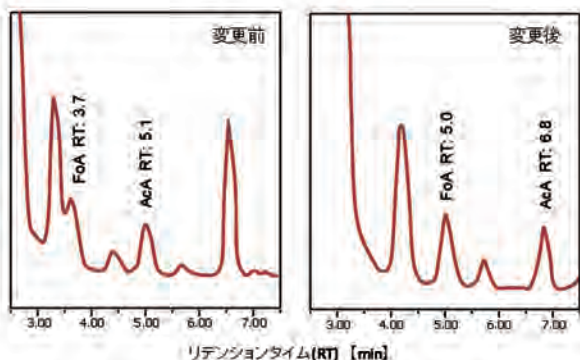


図1 変更前後でのクロマトグラム

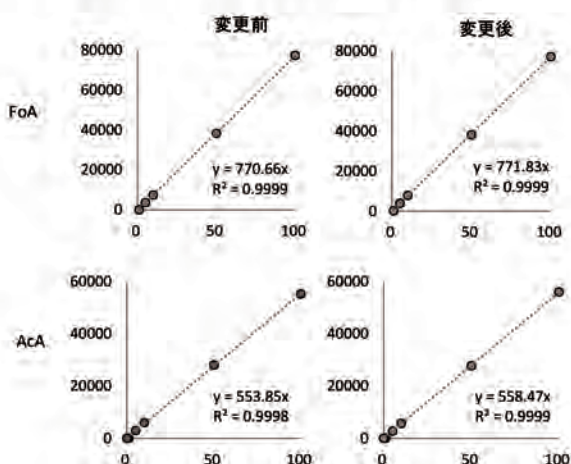


図2 変更前後での検量線情報
【横：濃度(ng/mL) 縦：面積値】

は可能であると判断した。続いて、5回繰り返し測定による装置定量下限値の検討を行った。変更前メソッドでは、FoA：1.9 ng/ml, AcA：1.1 ng/mlであった。変更後メソッドでは、FoA：1.0 ng/ml, AcA：1.7 ng/mlであり、おおむね同程度の値を得ることができた。これより、流量換算(24h, 0.1ml/minの場合)すると、変更前メソッドFoA:0.13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, AcA:0.077 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 変更後メソッドFoA:0.073 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, AcA：0.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。

2. 実サンプルにおける精度評価

実サンプルにおいて、妨害ピークが確認されたサンプル(N=20)において、両メソッドを用いた測定値での測定誤差の検討を行った(表2)。いずれのサンプルも変更後メソッドの方がFoAは値が増加した。AcAも変更後メソッドの方が減少するもの(1~3%)もあったが、おおむね増加した。また、誤差濃度は、両成分で0.0~0.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の誤差程度であった。これより、妨害ピークが確認されたサンプルにおいては、変更前メソッドでは妨害ピークに紛れて定量できかった成分が変更後メソッドで分離するこ

表2 実サンプルでの両メソッド測定値の誤差範囲

	誤差	
	濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	割合 (%)
FoA	0.1~0.6	5~26
AcA	0.0~0.4	0~20

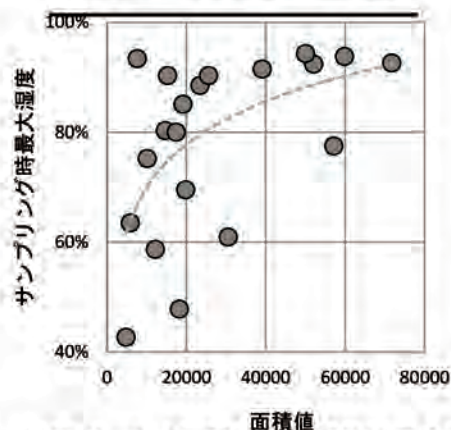


図3 妨害ピーク的面積値 対 捕集時最大湿度

とにより、正確に定量できていると考えられた。これより変更後メソッドを使用することは有益であると考えられ、妨害ピークの有無でメソッドの使い分けを行う事を推奨することとする。

3. 妨害ピークの要因考察

図3に今回妨害ピークが確認されたサンプル(N=20)と最高湿度の関係を示す。湿度情報は採取地点から近傍の大気自動測定局の値を用いた。高湿度条件で捕集されたサンプルほどピークが大きくなる傾向があった。文献³⁾より、高湿度時に妨害ピークを発生させる報告もなされている。

本県では、結露を発生させないために加温器を用いている。しかし、サンプリング時の湿気および加温器の整備状態が何らかの影響を与えた可能性が考えられる。今後も要因究明を行う必要がある。

参考文献

- 1) 菊谷有希, 浅野勝佳, 山本圭吾: 奈良県景観・環境総合センター研究報告, 1, 55-56 (2015)
- 2) 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)
<http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/>
(2021年12月1日閲覧)
- 3) 大貫文, 菱木麻佑, 斎藤育江, 他: 東京都健康安全研究センター年報, 67, 233-239 (2016)

令和2年度PM_{2.5}成分分析の結果について

山本真緒・吉田実希・北岡洋平・杉本恭利・伊吹幸代

The Results of PM_{2.5} Component Analysis of the 2020 Fiscal Year in Nara

YAMAMOTO Mao・YOSHIDA Miki・KITAOKA Yohei・SUGIMOTO Kiyotoshi and IBUKI Sachiyo

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、令和2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 (5/16から5/29)、夏期 (7/27から8/9)、秋期 (10/23から11/13)、冬期 (1/18から2/4) 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。詳細成分は、表1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、桜井局の夏期データは流量異常により参考値である。

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であった。また、箱ひげ図についても、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3.8~50.3 μg/m³となり、8/5と8/7に日平均値環境基準35 μg/m³を超過した。この2測定日は共にSO₄²⁻が39%、47%と多く占めていた。8/7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。2020年8月上旬に太平洋沖西之島およびトカラ列島諏訪之瀬島で噴火し、その粉じん影響が当県まで到達したものであると考えられたり。

文献

1) 志村優介,杉本恭利,山本真緒,他:奈良県景観・環境総合センター研究報告,9,30-33(2021)

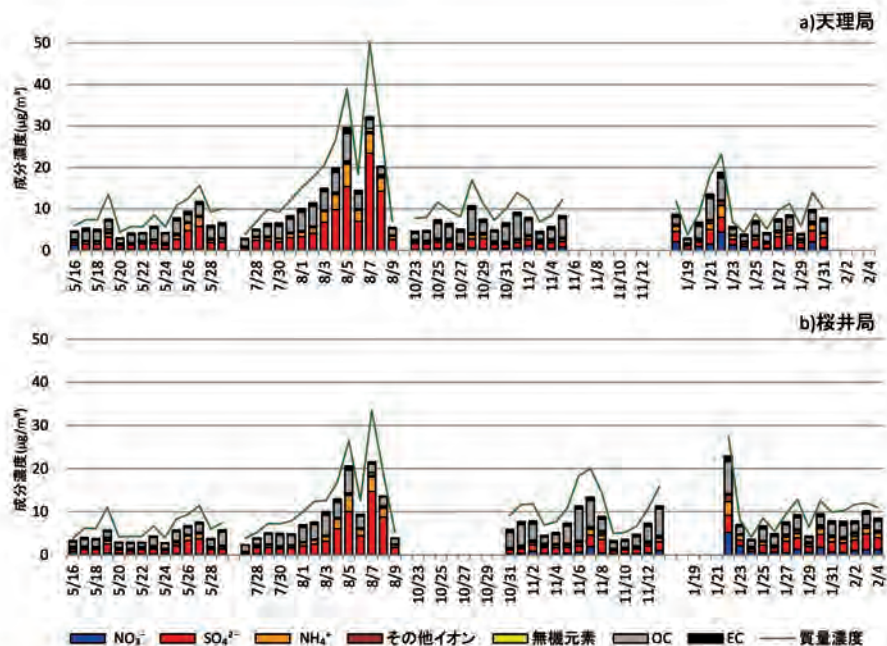


図1 常時監視期間中の成分積み上げグラフ

表1 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 (µg/m³)	8.78	15.6	19.0	50.3	10.3	16.9	10.1	23.1	12.0	50.3
NO ₃ ⁻ (µg/m³)	0.269	1.3	0.0732	0.119	0.446	1.08	1.25	4.42	0.51	4.42
SO ₄ ²⁻ (µg/m³)	2.05	5.6	6.86	23.4	1.49	2.54	2.03	3.57	3.11	23.4
NH ₄ ⁺ (µg/m³)	0.792	2.18	2.1	5.53	0.554	0.872	0.998	2.84	1.11	5.53
Cl ⁻ (µg/m³)	0.0158	0.034	0.00717	0.0152	0.0336	0.0569	0.174	0.747	0.0577	0.747
Na ⁺ (µg/m³)	0.0776	0.185	0.0672	0.102	0.078	0.135	0.104	0.309	0.0817	0.309
K ⁺ (µg/m³)	0.0672	0.118	0.0848	0.16	0.0956	0.165	0.0809	0.26	0.0821	0.26
Mg ²⁺ (µg/m³)	0.0126	0.0287	0.0154	0.047	0.011	0.0178	0.0126	0.0386	0.0129	0.047
Ca ²⁺ (µg/m³)	0.046	0.0866	0.0569	0.182	0.0358	0.047	0.0421	0.0927	0.0452	0.182
Al (ng/m³)	58	328	75	400	55	100	39	154	57	400
Sc (ng/m³)	0.013	0.064	0.0175	0.096	0.013	0.021	0.011	0.035	0.014	0.096
Ti (ng/m³)	4.34	20	4.94	19	4.79	9	3.69	12	4.44	20
V (ng/m³)	0.427	1.02	0.73	1	0.326	0.797	0.357	1.11	0.46	1
Cr (ng/m³)	0.53	1.15	0.694	1.36	0.803	1.31	0.6	1.65	0.613	1.65
Mn (ng/m³)	3.46	10	4.74	9	5.6	11	6.3	26	5.03	26
Fe (ng/m³)	70	263	97	283	83	146	73	201	81	283
Co (ng/m³)	0.0535	0.113	0.0479	0.099	0.0368	0.085	0.0679	0.21	0.0515	0.21
Ni (ng/m³)	0.597	1.18	0.934	1.62	0.432	1.14	0.516	1.26	0.62	1.62
Cu (ng/m³)	1.51	2.6	2.87	8.55	2.35	6.6	2.23	6.78	2.24	8.55
Zn (ng/m³)	10	25	18	36	18	44	17	43	16	44
As (ng/m³)	0.634	2.18	0.59	1.1	1.06	4.0	0.8	3.54	0.772	4.0
Se (ng/m³)	0.338	0.978	0.601	1.4	0.51	1.62	0.619	2.25	0.517	2.25
Rb (ng/m³)	0.192	0.636	0.145	0.236	0.285	0.421	0.23	0.645	0.213	0.645
Mo (ng/m³)	0.356	1.0	0.691	1.34	0.399	1.58	0.489	1.35	0.484	1.58
Sb (ng/m³)	0.535	0.968	0.528	0.86	1.13	2.26	0.899	2.53	0.773	2.53
Cs (ng/m³)	0.0235	0.0878	0.0237	0.0673	0.0451	0.204	0.0248	0.0877	0.0293	0.204
Ba (ng/m³)	1.42	3.76	3.12	11.6	1.81	3	1.37	3.29	1.93	12
La (ng/m³)	0.0592	0.225	0.0839	0.161	0.0747	0.151	0.0525	0.134	0.0676	0.225
Ce (ng/m³)	0.106	0.39	0.106	0.225	0.131	0.225	0.108	0.251	0.112	0.39
Sm (ng/m³)	0.004	0.025	0.00468	0.017	0.00557	0.011	0.0048	0.015	0.00475	0.025
Hf (ng/m³)	0.0059	0.02	0.00589	0.012	0.0075	0.011	0.006	0.019	0.00631	0.02
Ta (ng/m³)	0.0012	0.0041	0.001	0.001	0.00117	0.0024	0.0017	0.007	0.00127	0.007
W (ng/m³)	0.292	1.28	0.171	0.497	2.85	19	0.528	3.03	0.961	19
Pb (ng/m³)	2.66	8	3.03	6	5.66	10	4.87	9	4.06	10
Th (ng/m³)	0.0073	0.0473	0.00521	0.0098	0.0106	0.0189	0.0079	0.0307	0.00776	0.0473
OC (µg/m³)	2.18	3.05	3.29	6.68	3.19	5.74	2.35	5.3	2.74	6.68
EC (µg/m³)	0.46	0.689	0.662	1.32	0.624	0.803	0.662	1.36	0.6	1.36
OC1 (µg/m³)	0.132	0.27	0.15	0.314	0.236	0.479	0.232	0.58	0.188	0.58
OC2 (µg/m³)	0.797	1.2	1.28	2.69	1.01	1.74	0.805	1.78	0.969	2.69
OC3 (µg/m³)	0.608	0.84	0.696	1.21	0.992	1.97	0.488	1.03	0.693	1.97
OC4 (µg/m³)	0.329	0.54	0.604	1.73	0.675	1.2	0.478	1.27	0.52	1.73
OCpyro (µg/m³)	0.317	0.56	0.561	0.88	0.285	0.53	0.343	0.76	0.373	0.88
EC1 (µg/m³)	0.544	1.0	0.887	1.73	0.657	0.93	0.791	1.87	0.715	1.87
EC2 (µg/m³)	0.222	0.337	0.329	0.449	0.244	0.318	0.206	0.28	0.25	0.449
EC3 (µg/m³)	0.01	0.016	0.007	0.01	0.008	0.013	0.008	0.015	0.008	0.016

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。

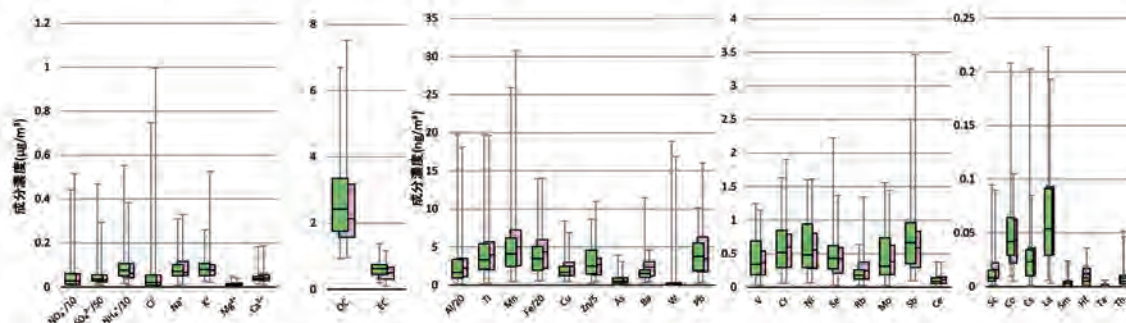


図2 各局における成分別箱ひげ図【天理局(手前/緑), 桜井局(奥/桃)】

奈良県における環境放射能調査 (令和3年4月～令和4年3月)

高林愛・北岡洋平・伊吹幸代

Environmental Radioactivity Survey Data in Nara Prefecture
(Apr.2021-Mar.2022)

TAKABAYASHI Megumi・KITAOKA Yohei and IBUKI Sachiyo

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.令和3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・降下物・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,うだ・アニマルパーク,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」(令和3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.100検体の測定を行い,検出濃度及び月間降下量

についてN.Dであった.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5.3 Bq/kg 乾土,3.2 Bq/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.

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,59～92 nGy/hの範囲にあり,平均値は62 nGy/hで昨年と同程度であった.

結論

今年度の測定については,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.災害や事故等による緊急時に備えるため,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.

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(令和3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 令和 3 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)			
		放射能濃度(Bq/L)			月 間 降下量 (MBq/Km ²)
		測 定 数	最 低 値	最 高 値	
4月	141.5	6	N.D.	N.D.	N.D.
5月	141.0	12	N.D.	N.D.	N.D.
6月	160.0	10	N.D.	N.D.	N.D.
7月	2010.0	9	N.D.	N.D.	N.D.
8月	257.0	12	N.D.	N.D.	N.D.
9月	119.5	13	N.D.	N.D.	N.D.
10月	52.5	6	N.D.	N.D.	N.D.
11月	83.0	8	N.D.	N.D.	N.D.
12月	63.5	7	N.D.	N.D.	N.D.
1月	23.5	3	N.D.	N.D.	N.D.
2月	24.5	6	N.D.	N.D.	N.D.
3月	75.0	8	N.D.	N.D.	N.D.
年間値	3151.0	100	N.D.	N.D.	N.D.

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 令和 3 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	60	73	62
5月	59	81	62
6月	59	84	62
7月	59	92	61
8月	59	79	61
9月	59	77	61
10月	60	75	62
11月	60	84	62
12月	60	90	62
1月	60	80	62
2月	60	70	61
3月	60	86	62
年間値	59	92	62
前年度までの 過去 3 年間の値	58	96	61

備考

- 1) 採取場所：奈良土木事務所

表 2 令和 3 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	5.3	4.9~5.4	Bq/kg乾土
	下 層	桜井市	3.2	5.0~5.8	
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.	N.D.~0.48	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

事業場等排水中のふっ素分析における精度向上への取り組み

浦西克維・浦西洋輔・城山二郎

An Approach to Improve the Accuracy of Fluoride Analysis in Drainage

URANISHI Katsushige・URANISHI Yosuke and SHIROYAMA Jirou

緒言

ふっ素は環境中に広く分布し、地殻中に約625 mg/kg、海水中に約1.4 mg/Lと比較的高い濃度で存在している¹⁾。河川中のふっ素濃度の環境基準値は0.8 mg/L以下であり²⁾、排出源は地質由来もしくは、金属精錬等の工場または事業場排水（以降、「事業場等排水」という）が主と考えられる。事業場等排水中のふっ素およびその化合物は、有害物質として排水基準（水質汚濁防止法の対象となる工場または事業場に対して、海域以外の公共用水域に排出されるものについては8 mg・F/L）が省令（令和元年環境省令第1号）により定められている。

ふっ素の測定方法は、環境大臣が定める排水基準に係る検定方法（昭和49年9月30日 環境庁告示第64号）が引用する日本産業規格工場排水試験方法K0102（以下「JIS K0102」という。）34により、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法、イオン電極法、イオンクロマトグラフ法および、流れ分析法が定められており³⁾、当センターではイオンクロマトグラフ法により測定を実施している。イオンクロマトグラフ法では、対象試料をろ過した後、試料中のふっ化物イオンをイオンクロマトグラフにより定量するが、試料に妨害物質（例えば、アルミニウム、鉄等の共存物質）が含まれる場合には、水蒸気蒸留によりふっ素化合物の状態からふっ化物イオンに分離して定量する必要がある³⁾。ただし、水蒸気蒸留は用いる酸、留出速度といった蒸留条件のわずかな差により回収率が大きく低下するという課題が、既往研究^{4) 46)}により指摘されてきた。そこで、この課題について既往研究の結果も含め、水蒸気蒸留時の操作がふっ素の回収率に与える影響について再検証をおこなった。

方法

1. 試料

令和3年度環境測定分析統一精度管理調査で配布さ

れた模擬排水試料（設定値：ふっ素濃度6 mg/L）および、純水にふっ化物イオン標準液（後述）をふっ素濃度6 mg/Lとなるよう添加したもの（添加試料）を使用した。後者は主として、水蒸気蒸留による操作条件の違いによる添加回収率変動を検証する用途で利用した。

2. 試薬および使用機器

ふっ化物イオン標準液（1,000 mg/L）、過塩素酸（特級）、硫酸（特級、白煙が出るまで加熱して放冷したもの）、りん酸（特級）、水酸化ナトリウム（特級）、二酸化ケイ素（99.9%）（以上は全て富士フィルム和光純薬製）を使用した。なお、二酸化ケイ素の強熱処理にはヤマト科学製 FP-42 型マッフル炉を用い、1150°Cで処理した。純水は、メルク製 Elix Essential で作製した純水を用いた。また、宮本理研工業製 FGC-81DX 型精密水蒸気蒸留装置を用いて水蒸気蒸留をおこない、Thermo Fisher Scientific 製 ICS-2100 イオンクロマトグラフを用いてふっ素濃度測定を実施した。

3. 測定方法および回収率に影響する因子の特定方法

図1 に測定フローを示す。模擬排水試料中の妨害物質の影響および、水蒸気蒸留時の操作がふっ素の回収率に与える影響について検証するため、下記条件で得られるふっ素濃度は、絶対検量線法（2は除く）を用いて測定し、回収率に影響する因子の特定をおこなった。

- 1) ろ過のみ実施した模擬排水試料
- 2) 1) の試料を10倍希釈（試料濃度0.6 mg/L）した後、標準添加法（添加濃度0, 0.5, 1.0, 1.5 mg/L）により定量
- 3) JIS K0102 42.1（アンモニア性窒素測定時の蒸留）を実施
- 4) JIS K0102 34.1（ふっ素測定時に用いる水蒸気蒸留）を実施（硫酸および未処理の二酸化ケイ素を使用）
- 5) 4) の蒸留法で硫酸の代わりに過塩素酸を使用
- 6) 4) の蒸留法で過塩素酸および強熱処理済の二酸化ケイ素を使用



図1 ふっ素の測定フロー

表1 各操作別のふっ素回収率

操作条件	試料	回収率 (%)	備考
1)	模擬排水	57%	-
2)	模擬排水	65%	-
3)-1	模擬排水	12%	-
3)-2	添加試料	11%	-
4)	添加試料	①55% ②18%	220mL の蒸留操作を 2 回実施. 計 73%を回収
5)	添加試料	①60% ②18%	220mL の蒸留操作を 2 回実施. 計 78%を回収
6)-1	添加試料	76%	-
6)-2	模擬排水	76%	-

結果と考察

各操作別のふっ素回収率を表1に示す。操作1)は、回収率が57%であることから、試料中に妨害物質が含まれ、ろ過のみでは正確にふっ素濃度を定量できなかった。同試料を標準添加法で定量した操作2)では、回収率が65%と1)より改善がみられた。標準添加法は、目的成分の応答が試料中の共存成分の濃度によって影響されるGC-MS分析においてよく用いられ、香氣成分分析、ヘッドスペース分析等で利用されている。しかし、本分析では回収率が70%未満であることから、適用は難しいと判断された。操作3)-1, 2)では一般的な蒸留操作によるふっ素蒸留を試みたが、模擬排水、添加試料とも回収率は11~12%と1), 2)よりも著し

く低い値に留まった。

次に、4)~6)において添加試料を用いてJIS K0102 34.1の水蒸気蒸留操作と回収率の関係を検証した。操作4), 5)で、蒸留に用いる酸の種類によるふっ素回収率の違いを検証したところ、過塩素酸を用いた場合の回収率が5%、硫酸よりも良好な結果が得られた。この結果は、近藤らの報告⁹⁾と整合していた。また、両結果とも初回220 mLの蒸留操作では55~60%程度しかふっ素が回収されず、2回目の蒸留操作で70%以上の回収率が得られた。また、操作6)で強熱処理した二酸化ケイ素を用いたところ、添加試料、模擬試料の回収率は76%と良好な回収率が得られた。密度の小さい多孔質の二酸化ケイ素を水蒸気蒸留に使用すると、ふっ素が不揮発性物質となって表面に付着するために、回収率が低下する⁶⁾ことが報告されている。ただし、多孔質の二酸化ケイ素であっても、1150°C以上で強熱することで回収率が改善することから、JIS K0102では1150°Cによる強熱処理するよう規定されている。以上から、操作4), 5)においては未処理の二酸化ケイ素がふっ素蒸留時の回収を困難にさせたと考えられた。

まとめ

事業場等排水中のふっ素分析における精度を向上させるため、蒸留操作がふっ素回収率に与える影響について検証した。結果、水蒸気蒸留を用いた場合でも、用いる酸の種類および、二酸化ケイ素の品質にふっ素回収率は左右されることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 秋枝 薫, 若松勝男, 延原亮司: 環境と測定技術, 41, 3-5 (2014)
- 2) 昭和46年12月28日付環境庁告示59号「水質汚濁に係る環境基準」
- 3) 日本工業規格 工場排水試験方法K0102 34, (2016)
- 4) 常政典貴, 中富光信, 馬部文恵, 他: 広島市衛生研究所年報, 21, 56-59 (2002)
- 5) 近藤笑加, 立野雄也, 有富洋子: 三重県保健環境研究所年報, 21, 76-81 (2019)
- 6) 岡田 實, 今泉 洋, 栗野真理子, 伊藤美奈子, 御園聖子: 日本化学会誌, 7, 973-978 (19

揮発性有機化合物（VOC）の保存性評価

浦西洋輔・浦西克維・城山二郎

Stability of Volatile Organic Compounds in Water Samples

URANISHI Yosuke・URANISHI Katsushige and SHIROYAMA Jirou

緒言

VOC (volatile organic compounds: 揮発性有機化合物) は、工業製品の原料や溶剤、電子金属部品の脱脂・洗浄剤、衣服の洗浄剤、塗料、接着剤などとして広く使用されている。VOCは、その多くが有害性を有することから、河川や地下水・大気への放出による水道水源への汚染や、それに伴う飲料水への影響が危惧されている。VOCはその物理的特性から容易に地下深部や広域に拡散する傾向があるため、環境基本法や水質汚濁防止法等による監視・規制が取り組まれている。

VOCの分析試料採水の際には、「容器に泡立てないように移し入れ、気泡が残らないように満たして密栓する。」とある²⁾。しかし、現場の状況によっては非意図的・不可避免的に気泡が混入することがある。実際筆者らは井戸水の採水の際、ポンプの劣化によるエア噛みにより、気泡の混入が避けられなかった事例を経験している。さらに、「試験は試料採取後直ちに行う。直ちに行えない場合には、4℃以下の暗所で凍結させないで保存し、できるだけ早く試験する。」とある²⁾が、突発的に発生する事故・災害等における採水では、直ちに試験が行えないことや、直ちに4℃以下で保存できないことも想定される。そこで、試料採取時の気泡の有無及び保存時の温度・保存日数による試験結果への影響について検証を行い、VOCの保存性について評価したので報告する。

方法

1. 試薬及び使用機器

標準原液は25種揮発性有機化合物混合標準原液（各1 mg/mL）を、内部標準液は4-プロモフルオロベンゼン（1 mg/mL）を用い、標準原液及び内部標準液の希釈にはトリハロメタン測定用メタノールを用いた。塩析用の塩化ナトリウムは試薬特級を使用した（以上、富士フイルム和光純薬（株）製）。精製

水は、小松電子（株）製うるびゅあ KE-0147A で作製した超純水を用いた。試料採取容器は、あらかじめ105℃±2℃で3時間加熱し放冷した呼び容量40 mL（容積45 mL）のガラス製ねじ蓋付き容器を使用し、試料の保存は、25℃で保存する場合は福島工業（株）製低温インキュベータ FMU-054I を、4℃で保存する場合は PHcbi 製薬用冷蔵ショーケース MPR-312DCN を用いた。試料の測定は、島津製作所社製 GCMS-QP2020NX を用いた。

2. 試料の調整

検体試料は、5℃以下に冷却した超純水に混合標準液（0.02 mg/L）を添加・混合し、ガラス製ねじ蓋付き容器に採水した。試料は、容器中に気泡が無いよう密栓したもの（空隙率0%）と、容器に満水にした後約1 mL 取り除き容器内に空隙を作成し密栓したもの（空隙率約2%）の2種類を用意し、それぞれを25℃及び4℃で保存した。

表1 HS-GCMS 測定条件

HS	HS-20
Headspace conditions	
Sample amount	10 mL (added NaCl 3.0 g)
Oven temp.	60°C
Transfer line temp.	150°C
Vial warming time	10 min
Vial pressurization gas pressure	70kPa
Injection time	1 min
GC cycle time	30 min
GC-MS	GCMS-QP2020NX(Shimadzu)
GC conditions	
Column	Rtx-624 60 m × 0.32 mm × 1.8 µm
Column temp.	40°C(5 min) → 10°C/min → 230°C(5 min)
Carrier gas	He, 48.8 cm/s
Injection temp.	250°C
Split ratio	5:1
MS conditions	
Ionization mode	EI
Ionization energy	70 eV
Interface temp.	230 °C
Ion source temp.	200 °C

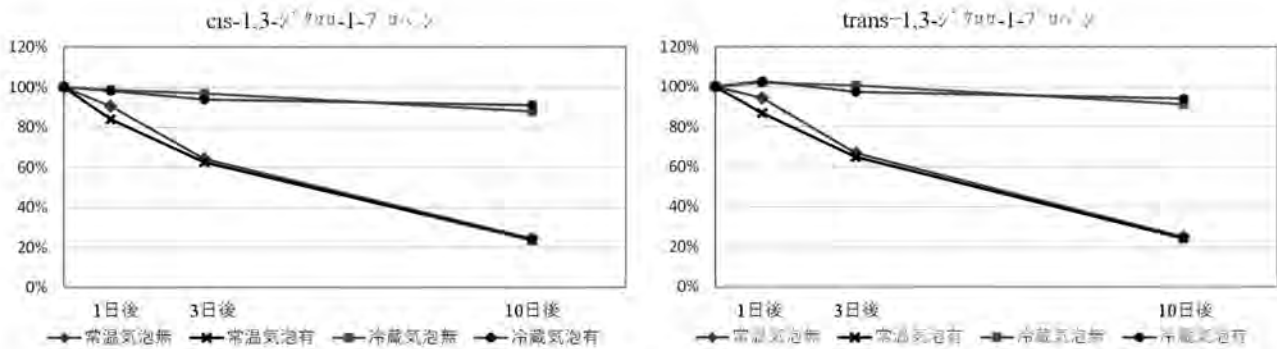
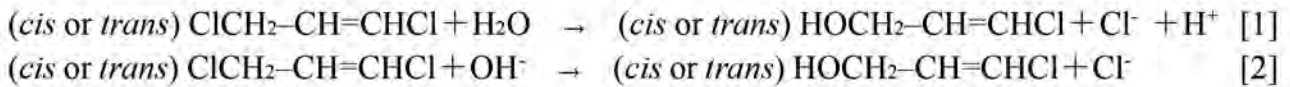


図1 1,3-ジクロロ-1-プロペンの残存率 (常温: 25°C, 冷蔵: 4°C)
(試料調整直後の測定値を100%として計算)



式1 1,3-ジクロロ-1-プロペンの加水分解反応式 (参考文献⁴⁾より転載)

3. 試料の測定

試料の測定は日本産業規格工業排水試験法 (JIS K0125 2016) に準じて実施し, 測定直前に内部標準液を加え, 内部標準法により定量した. 装置測定条件を表1に示す. 測定は調整直後及び1・3・10日後に行い, 調整直後の測定値を100%として残存率を算出した (n=3). 測定対象は, 水質環境基準 (健康項目及び要監視項目) のうち, 1,4-ジオキサンと塩化ビニルモノマーを除くVOC21項目23物質とした.

結果と考察

今回の検討においては, 気泡の有無による測定結果への影響は見られなかった. 上野ら³⁾は, VOC標準液の濃度の精確さに最も影響を与える要因は容器の空隙率であり, 高揮発性物質である1,1-ジクロロエチレン溶液 (1000 mg/L, メタノール溶媒) の場合, 空隙率を5%以下にすればその影響を最小限に抑えることが可能であると述べている. 本検討における溶媒は水であり, 濃度は0.02 mg/Lであるが, 空隙率が2%程度では測定結果に影響が出ないことを確認できた.

保存温度による測定結果への影響については, 一部の物質において常温で放置すると濃度の減少が見られた. 特に1,3-ジクロロ-1-プロペン (以下, 1,3-D) においては cis 型及び trans 型共に急激に濃度の減少が見られ, 3日放置後には約60%, 10日放置後には約20%まで減少した (図1). 1,3-Dは水中で速やか

に加水分解 (式1) され, 20°Cでの半減期は9.8日であることが知られている⁴⁾. また, 1,3-Dの分解は cis 型と trans 型で大きな差は無く, 温度とpHに影響を受けると言われており, cis 型の緩衝液中での半減期は2°Cで100日, 29°Cで1.5日である⁵⁾. 今回, 1,3-Dの残存率は, 冷蔵では10日後も90%以上残存していたが, 常温では急激に濃度の減少が見られた. この結果は, 先行研究と整合しており, 冷蔵保存の重要性を再確認した.

まとめ

水中のVOC分析における精度担保を目的に, 試料採取時の気泡の有無及び保存状態・日数による試験結果への影響を検証した. 結果, 常温で放置した場合には1,3-ジクロロ-1-プロペンが急速に加水分解されることが明らかとなり, 冷蔵保存の重要性が示された.

参考文献

- 1) 田辺顕子, 川田邦明, 水戸部英子, 他: 環境化学, 7(1), 69-79(1997)
- 2) 日本産業規格 工場排水試験方法K0125.(2016)
- 3) 上野博子, 山澤賢, 四角目和広, 他: 分析化学, 59(4), 293-300(2010)
- 4) Mingxin Guo, Sharon K Papiernik, Wei Zheng, et al: *J. Env. Qual.*, 33(2), 612-618(2004)
- 5) H. Van. Dijk: *Agro-Ecosystems*, 1, 193-204(1974)

WET法による紀の川水系の生物影響評価について

平井佐紀子・城山二郎

Bioassay in Kino River System using Whole Effluent Toxicity(WET) Tests

HIRAI Sakiko・SHIROYAMA Jirou

緒言

現在の規制では日々増加する膨大な化学物質の一つ一つの測定も困難で、またこれらの化学物質の複合作用については判らない状態である。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）がある。その中でも最近注目されているのがWET法による試験である。

本報では令和3年度において環境基準点で唯一のダム湖である大迫ダムのサンプル水をプランクトンが増殖する前の5月とプランクトンが増殖する8月に採水された水をニセネコゼミジンコを用いたWET手法による生物影響評価を行い、ミジンコの繁殖にどのような影響があるか確認したので報告する。

方法

1. 試料

令和3年5月と令和3年8月に搬入された紀の川水系の環境基準点の大迫ダムの採水分の2検体を用いた。

2. 試験方法

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1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評価した。

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。

5. 結果及び考察

河川水の結果を図1と図2に示す。

令和3年5月に搬入された大迫ダムの水は80%濃度区で有意差があり、NOECが40%以下となった。8月に搬入された大迫ダムの水では全濃度区で有意差なしでNOECは80%以上で繁殖毒性は認められなかった。

まとめ

令和3年8月に採水された水では、プランクトンの指標のクロロフィルaの値が5月の1mg/Lに比べて3倍の3mg/Lあり、亜硝酸性窒素や硝酸性窒素などの窒素成分の値も5月の0.06 mg/Lに比べて3倍の0.21 mg/Lあったのでミジンコの生育に必要なイオン成分が8月分の水では5月に比べて多くあったためと考えられた。

今回の結果から大迫ダムのような清浄すぎる水では季節により生物が生育するために必要な成分も減少するため8月に比べて5月の方が繁殖阻害されたものと考えられる。

どちらの水からも生活環境項目とともに重金属、農薬、VOC、イオン成分等の精密検査も併せて行ったがミジンコの繁殖を阻害する物質はみつからなかった。

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, 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>
 2021年12月1日閲覧

表1 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	20 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

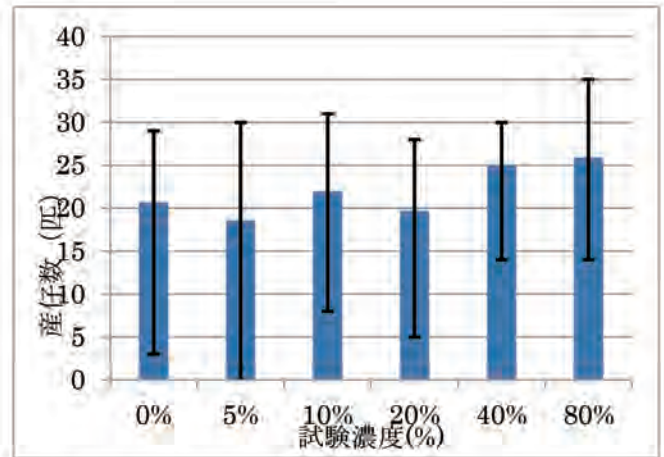


図2 8月採水の繁殖試験結果 NOEC80%以上

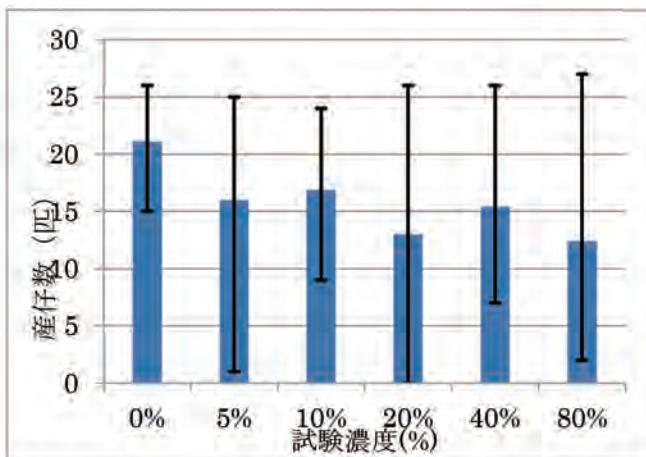


図1 5月採水の繁殖試験結果

80%で有意差あり NOEC40%以上