

第3章 調査研究・報告

第1節 研究報告

奈良県における PM_{2.5} 中の SOA トレーサー及び VOC の昼夜別観測

村上友規・高林愛*・久保友佳子・上林政貴・杉本恭利

Day and Night Observations of SOA Tracers and VOCs in PM_{2.5} in Nara

MURAKAMI Yuki・TAKABAYASHI Megumi・KUBO Yukako・KAMBAYASHI Masaki・SUGIMOTO Kiyotoshi

SOA 及び前駆物質である VOC の昼夜別観測を実施した。植物由来 VOC について、 α ピネンは季節を問わず昼<夜の傾向を示した一方で、イソプレンは夏期のみ明瞭に高濃度となり昼>夜の傾向を示した。また、植物由来の SOA の挙動については、共に昼>夜の日内変動を示した。トルエン濃度は明確な昼夜別の差は確認できなかったが、トルエンの分解物である DHOPA については、夏期に明瞭な昼>夜の日内変動を示した。

緒 言

2021年9月、世界保健機関（WHO）により微小粒子状物質（PM_{2.5}）の推奨値が年平均 $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ に引き下げられたことから、今後は更なるPM_{2.5}濃度の低減が望まれている¹⁾。PM_{2.5}に関する科学的知見の集積のため、2013年度以降より全国的にPM_{2.5}成分分析が実施されており、これまでの奈良県におけるPM_{2.5}成分分析結果を長期解析したところ、PM_{2.5}を構成する成分のうち硫酸イオン（SO₄²⁻）等の濃度は43.8～47.9%程度減少している一方で、主要成分である有機炭素（OC）の濃度は約9%程度の減少に留まっている²⁾。また、全国規模でも同様の解析がなされており、OC濃度に経年的な減少が見られないことが報告されている^{3,4)}。このことから、今後のPM_{2.5}濃度低減に向けた取り組みに際し、OCの環境動態の解明が重要な課題となる。

OCは一次有機エアロゾル（POA）と二次有機エアロゾル（SOA）に大別される。前者は自動車排ガスや固定発生源等から直接排出され、後者は各種発生源から放出された揮発性有機化合物（VOC）が大気中のO₃ラジカルやOHラジカル等と反応することで二次生成されることが知られている⁵⁾。それ故、今後のOC濃度の低減には、SOAの環境動態の解明が必要不可欠であるが、そのためにはSOAの前駆物質であるVOCの環境動態も合わせて議論する必要がある、新たな知見の蓄積が望まれている。そこで、奈良県におけるSOA及びVOCの環境動態の解明を目的として、昼夜別の同時観測を実施した。また、SOAの挙動把握に際し、発生源から一次排出或いは二次生成された特有の有機指標成分となるいくつかの有機トレーサーのうち、特にSOAトレーサーの挙動に着目した。得られた結果から、季節別及び時間別の傾向についての知見が得られたので報告する。

方 法

1. 観測について

PM_{2.5}及びVOCの観測は、奈良県桜井市にある景観・環

境総合センター屋上（以下、桜井）にて実施した。桜井は地方都市の市街地に位置し、北側20mに中和幹線（県道105号）、西側30mに天理街道（国道169号）と、県内の主要な幹線道路が交差する位置にある。また、東側には森林地帯が広がっており、周辺には田畑も点在する。そのため、暖候期には α ピネンやイソプレンなどの植物を起源とするVOC（BVOC）、寒候期には野焼き等のバイオマス燃焼の影響を受けやすい地域でもある。観測期間は昼9～17時、夜17～翌9時の時間分解で行い、夏期（2022年8月22日～26日）、秋期（2022年11月14日～18日）、冬期（2023年1月30日～2月3日）及び春期（2023年5月22日～26日）の期間で1週間連続サンプリングを実施した。PM_{2.5}はハイボリュームエアサンプラ（以下、HV）にSIBATA製PM_{2.5}インパクトを取り付け、石英繊維フィルタに捕集した。VOCは昼夜共に6Lキャニスターの約8割程度まで大気試料を捕集できるようリトリクタ及びマスフローコントローラーを調整し、一定流量で捕集した。なお、冬期はPM_{2.5}のみ捕集した。考察に用いたPM_{2.5}質量濃度等の常時監視データ及び気温や風向風速等の気象データは常時監視局である桜井局（一部、天理）のデータを利用した。



図1 県内サンプリング地点（桜井局）

*奈良県水道局広域水道センター

2. 有機トレーサー成分の分析

有機トレーサー成分の分析は、池盛らの方法を参考にを行った⁹⁾。具体的には、捕集後の石英繊維フィルタの一部を試験管に切り出し、ジクロロメタン/メタノールを用いて、石英繊維フィルタから対象となる有機トレーサー成分を超音波抽出した。遠心分離後、抽出液の一部を分取し、窒素吹付けにより乾固させ、*N,O*-Bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) と Trimethylsilyl chloride (TMCS) の混合試薬 (BSTFA+1%TMCS) を 40 μ L、更にピリジンを 10 μ L 加え、恒温槽内にて 75°C で 2 時間加熱し、誘導体化を行った。誘導体化後、イソオクタン 200 μ L を用いて希釈し GC/MS で測定した。VOC は環境省の有害大気汚染物質測定方法マニュアルの方法に従い、PAMS ガスや HAPs ガスに含まれる VOC 成分を測定した⁷⁾。なお、試薬は全て富士フィルム和光純薬製のものを使用した。

3. 対象となる VOC 及び SOA

各 SOA トレーサーの前駆物質となる VOC について、針葉樹林由来は α ピネン、広葉樹林由来はイソプレン及び人為起源由来はトルエンとした。各 SOA トレーサー成分について、以下に詳細を記述する。

1) α ピネン由来 SOA トレーサー

α ピネンに由来する SOA トレーサー成分としては、Pinic acid (以下、PA)、Pinonic acid、3-Methylbutane-1,2,3-tricarboxylic acid (以下、MBTCA) 及び 3-Hydroxyglutaric Acid などがあり、大気中のエージングにより、Pinonic acid から、PA、MBTCA と酸化段階が進行することが知られている⁸⁾。なお、Pinonic acid については、サンプリングに石英繊維フィルタを用いた場合、ガス吸着の影響が大きく、解析の際には注意が必要となる⁹⁾。その為、本研究で取り扱う α ピネンに由来する SOA トレーサーとしては、PA 及び MBTCA のみを取り扱うこととした。

2) イソプレン由来 SOA トレーサー

イソプレン由来の SOA トレーサーとしては、2-methyl erythritol (以下、2ME)、2-methylthreitol (以下、2MT) 及び 2-methylglyceric acid (以下、2MGA) などがあり、これらは、大気中の NO_x 濃度によりそれらの二次生成挙動が影響されやすいことが知られている。なお、Pinonic acid ほどではないが、2ME や 2MT も石英繊維フィルタにガス吸着することが知られているため⁹⁾、データの取り扱いには注意が必要である。本研究における分析を実施した時点では、これら成分を定量する際に標準物質を保有していなかったため、定量は阪井らの方法¹⁰⁾を参考に Erythritol による検量線を用いた。以上のことから、得られた定量値には若干の不確かさを含んでいる。そのため、イソプレン由来の SOA トレーサーの考察を行う際には定量値は参考値とし、

その値の日内変動に焦点を当てることとする。

3) 人為起源由来 SOA トレーサー

人為起源の SOA トレーサーとしては、2,3-Dihydroxy-4-oxopentanoic acid (以下、DHOPA) やフタル酸等が知られており、前者は主にトルエンなどの単環芳香族を、後者はナフタレンなどの二環芳香族を前駆物質にもつことがチャンバー実験などの結果からも知られている¹¹⁾。本研究では、ナフタレンについては測定していないため、単環芳香族の分解物である DHOPA とその前駆物質であるトルエンについてのみ記述する。

以上を総括すると、各 SOA トレーサーについて、 α ピネンの分解生成物としては PA 及び MBTCA を、イソプレンの分解生成物としては 2ME、2MT 及び 2MGA を、トルエンの分解生成物としては DHOPA をそれぞれ対象成分とした。

結果と考察

1. 常時監視結果及び気象条件

図 2 に観測期間中における $\text{PM}_{2.5}$ 濃度、 NO_x 濃度、非メタン炭化水素濃度 (NMHC)、光化学オキシダント濃度 (Ox) 及び光学的黒色炭素粒子 (OBC) の常時監視結果を、図 3 に気温、及び風向風速の気象データを示す。

春期の $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度は 5 月 22 日 20:00~23:00 にかけて急上昇し、最高で 38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した後に急減した。同時期に観測を実施していた $\text{PM}_{2.5}$ 成分分析の結果では、 Ca^{2+} 及び NO_3^- 濃度が上昇している。黄砂は日本の表層土と比較して Ca^{2+} の含有量が高いことが知られており、 NO_3^- は主として大気中の HNO_3 が黄砂粒子表面の Ca^{2+} と反応して $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を生成することが報告されている¹²⁾。また、図には示していないが、別に後方流跡線解析を実施した結果からも、黄砂による高濃度事例であることが推察された。

夏期は連日 30°C を超え、観測期間を通じて降雨がなく、二次生成が起りやすい環境であった。 Ox 濃度は 8 月 26 日の 16:00 に 88 ppb を示し、観測期間を通じて最も高い濃度となった。

秋期の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度は 11 月 14 日から 11 月 18 日にかけて、緩やかな右肩上がりで見られた。また、春期及び夏期と比較して、NMHC の値もスポット的に上昇する時間帯が見られた。秋期の特徴として、OBC 濃度が 11 月 17 日の 18:00 から 6.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ まで急上昇し、その後、約 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の高濃度を示した。OBC は物質が燃焼したときに発生する”スス”に近い性質であり、燃焼時に多く放出されることが知られている¹³⁾。稲の収穫が盛んになる季節である事からも、OBC 濃度の急上昇は野焼きによる影響が疑われた。

冬期の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度は 2 月 1 日の 11:00 に 24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示したが、観測期間を通じて平均 7.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と他の季節と比較して

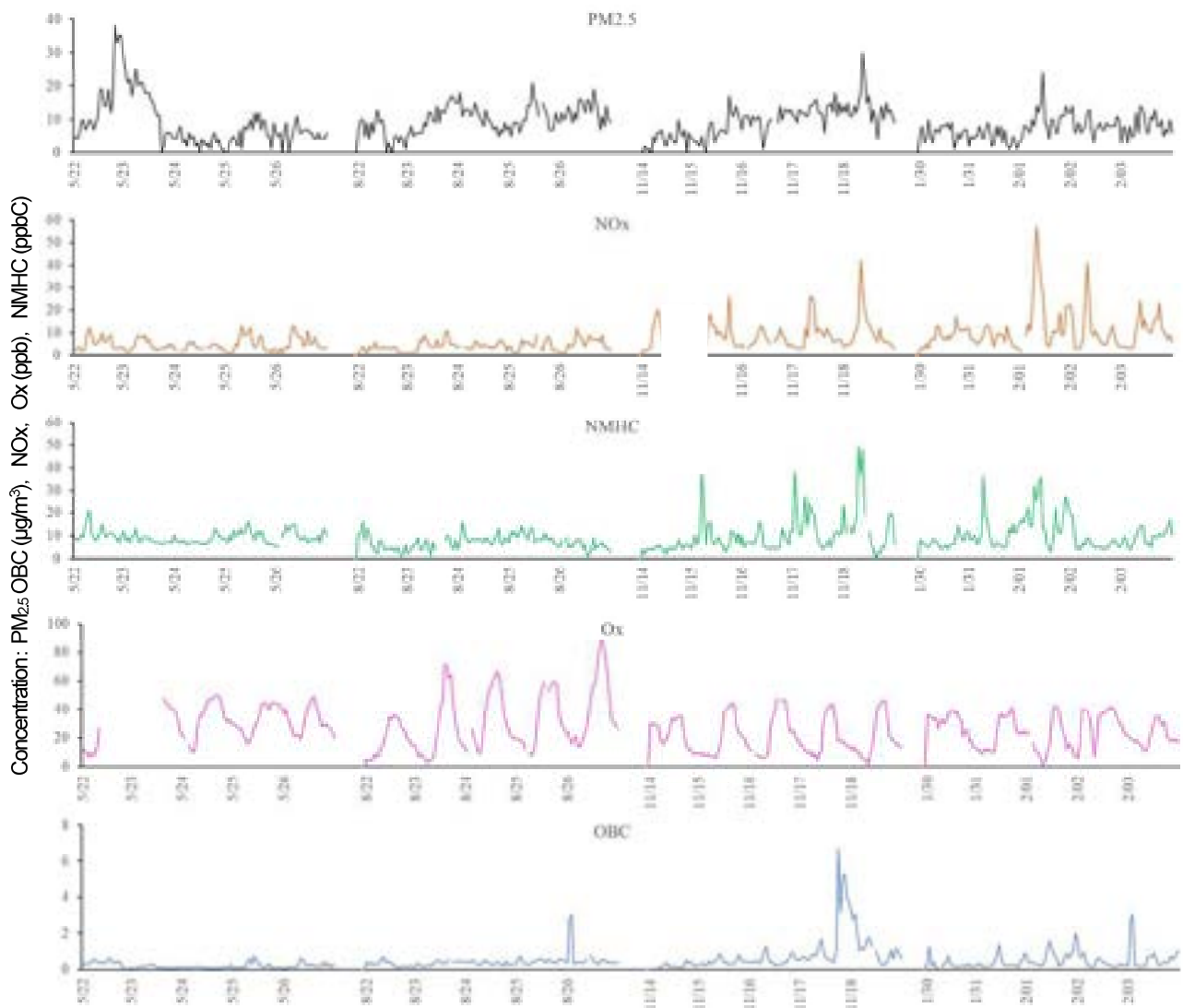


図2 桜井局(OBC, NMHCは天理)におけるPM_{2.5}, NO_x, NMHC, Ox, OBC データ

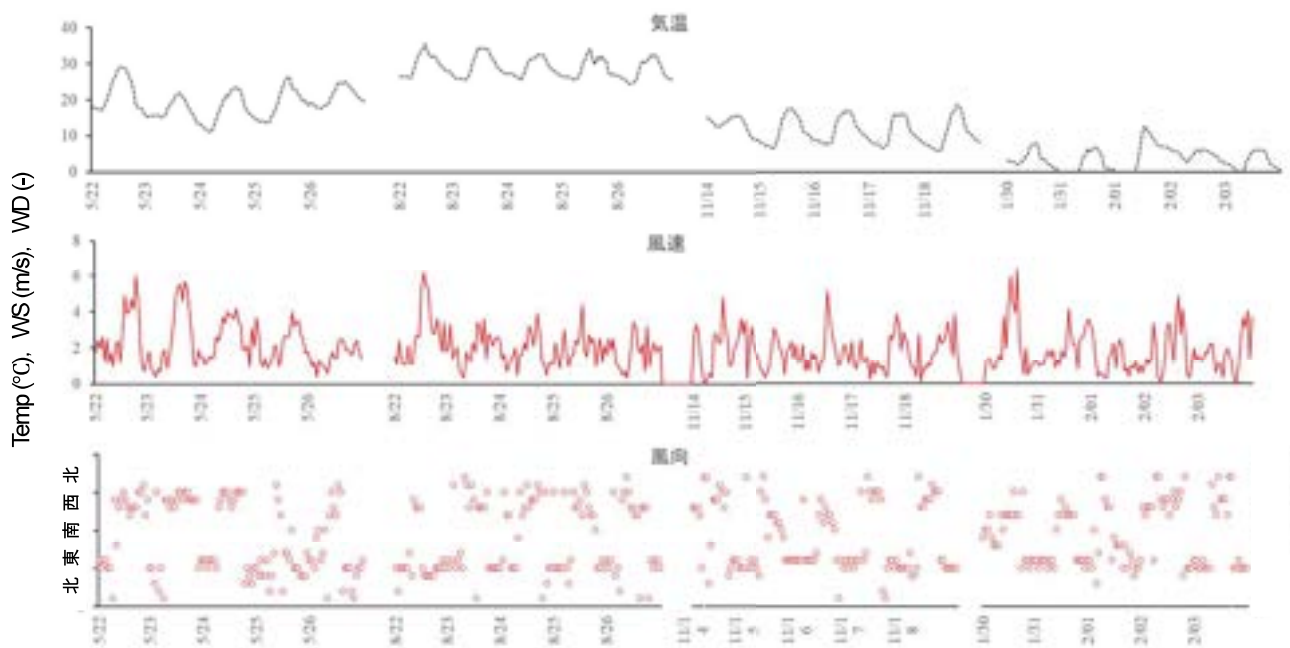


図3 桜井局における気温, 風速, 風向データ(2022年8月22日~2023年5月26日)

低濃度となった。しかし一方で、 NO_x 濃度は4季節のうち最も高い濃度を示した。気象条件は、気温は春期に 25°C の夏日を超える日が3日あり、うち5月22日は約 30°C と真夏日に迫る日もあったが、夏から冬にかけては、概ね平年通りであった。風向風速は年間を通じて昼は北から西風の影響を、夜は東から南風の影響を受ける地理的特徴であった。

2. 針葉樹林由来の BVOC 及び SOA について

前駆物質である α ピネン、及び SOA トレーサーである PA 及び MBTCA の日内変動について図4に示す。

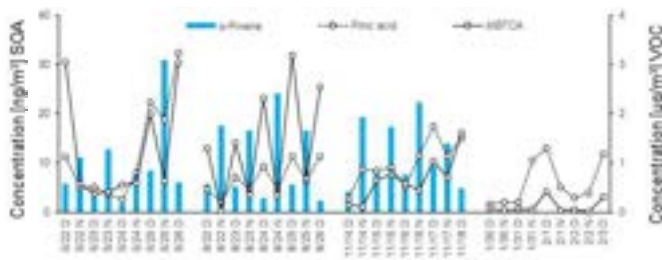


図4 α ピネン(棒グラフ)と SOA トレーサー(折れ線グラフ)

結果は、 α ピネン濃度は季節を問わず昼く夜の傾向を示した。 α ピネン及び β -ピネンに代表される BVOC は主に針葉樹林などから発生し、葉の貯蔵組織から気孔を介して放散されることから、それらの放散速度 E_M は温度に依存する関数であることが知られている。参考までに、G93 モデルにより提案されている推計式として、以下のようなものがある¹³⁾。

$$E_M = E_S \exp\{\beta(T - T_S)\} \quad \text{式(1)}$$

E_S : 植種ごとの基礎放出速度、 β : 実験値からの経験的係数

T : 葉温(K), T_S : 基準温度(303K), E_M : 各植種からの放出速度($\mu\text{mol/g} \cdot \text{h}$)

式(1)によれば α ピネンの発生は温度の関数となるため、理論上は気温が最も高くなる昼間に発生量が最大となるはずである。しかし、観測結果は図4のとおり、夜間に VOC 濃度が高くなる挙動を示していた。この理由として、昼間は α ピネンの発生と並行して O_3 ラジカルやOHラジカルによる α ピネン分解の影響も同時に受けるため、発生と分解の収支関係により結果的に夜間の濃度が高くなったことが推察された。

前駆物質である VOC から SOA の二次生成は、一般的に気温や全天日射量が増加し、光化学反応の影響が強くなる夏期に盛んになることが知られている。 α ピネン由来の SOA トレーサーである PA や MBTCA 濃度の日内変動について季節ごとに概観すると、特に夏期において明瞭に昼>夜の傾向を示した。本研究と共同で観測を実施した池盛らの報告によれば、大阪府と名古屋市では同様の日

内変動は確認できておらず、桜井のみの特有な挙動となっている¹⁴⁾。それ故、 α ピネンの発生源とされる吉野杉針葉樹林帯に近い桜井の地理的特徴ではないかと推察される。MBTCA の生成経路として α ピネンの分解からピノン酸および PA を経て MBTCA が生成することが知られており、この生成段階の違いを利用して、PA と MBTCA の比率である PA/MBTCA 比が酸化進行の指標として利用されている¹⁵⁾。そこで、本研究における季節別の MBTCA/PA 比を比較したものを表1に示す。結果は、夏期の昼間において最も高い値を示した、一方で、寒候期は0に近い値となったことから夏期における光酸化の影響が示唆された。また、5月25日夜には α ピネン濃度が急上昇した一方で、MBTCA/PA 比は0.35 と春期で最も低い値を示した。同日には県南部(風屋観測所)で最大 4.7 m/s の南風が観測されていた。また、夜間は OH ラジカルが発生しないため、酸化が進行しにくい条件であり、Pinic acid から MBTCA への酸化が起こりにくいと考えられる。そのため、針葉樹林帯から排出された酸化の進んでいない気塊が観測地点へ輸送された可能性が推察された。

表1 MBTCA/PA 比(桜井4季節)

		Pinic acid	MBTCA	MBTCA / Pinic acid
春期	昼間	14.74	18.01	1.22
	夜間	8.99	5.54	0.62
夏期	昼間	8.77	21.52	2.45
	夜間	4.50	3.57	0.79
秋期	昼間	9.79	8.07	0.82
	夜間	8.21	4.13	0.50
冬期	昼間	6.27	1.88	0.30
	夜間	5.38	0.39	0.07

3. 広葉樹林由来の VOC 及び SOA について

前駆物質であるイソプレン及び SOA トレーサー成分である 2ME、2MT 及び 2MGA の日内変動について図5に示す。

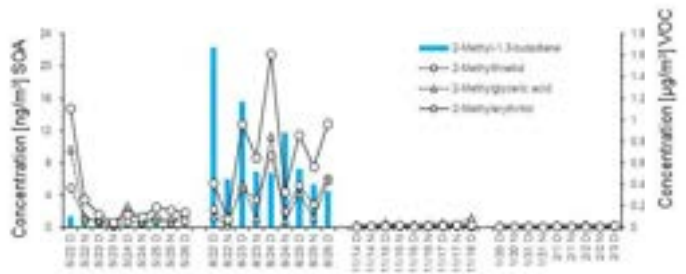


図5 イソプレン(棒グラフ)と SOA トレーサー(折れ線グラフ)

イソプレン濃度は夏期のみ明瞭に高濃度となり、それ以外の季節は低濃度となった。また、同濃度の日内変動は植物からの放出が活発に行われる昼間に比較的高濃度になる傾向にあり、 α ピネンの日内変動とは異なる傾向を示した。イソプレンは広葉樹林などからの光合成に伴

って植物から大気中へ放散されることから、それらの大気中への放散速度 E_f は温度及び光強度に依存することが知られている。参考までに、モノテルペン類と同様に G93 モデルにより提案されている推計式¹³⁾として、式(2)～(4)がある。

$$E_f = \epsilon \times C_L \times C_T \quad \text{式(2)}$$

$$C_L = \frac{\alpha C_{L1} L}{\sqrt{1 + \alpha^2 L^2}} \quad \text{式(3)}$$

$$C_T = \frac{\exp\{C_{T1}(T - T_M)/(RT_S T)\}}{1 + \exp\{C_{T2}(T - T_S)/(RT_S T)\}} \quad \text{式(4)}$$

ϵ : 基礎放出速度, C_L : 日射量経験式, C_T : 温度経験式, T_S : 標準条件での葉温(K), L : 光合成有効光量子束密度(PPFD), T : 葉温, R : 気体定数 ($J/K \cdot mol$) α , C_{L1} , C_{T1} , C_{T2} , T_M : 経験的な係数

推計式より、日光の当たらない夜間において光合成有効光量子束密度は 0 に近くなることから、イソプレンは夜間にほとんど放出されないことがわかる。そのため、夜間はイソプレンの分解のみが進行し昼間と比較して低濃度となったことが推察された。

イソプレン由来の SOA トレーサーのうち、2ME 及び 2MT は、前駆物質であるイソプレンと同様に、夏期に高濃度となり、日内変動は昼>夜の傾向を示していた。また、春期の SOA トレーサー濃度は 5 月 22 日の昼間に高濃度となっていたが、先述のとおり、当日は黄砂とみられる現象があったが、因果関係については不明である。

イソプレン由来の SOA トレーサーは環境中の NO_x 濃度に影響を受けることが知られている。そこで、観測期間における NO_x 濃度と 2ME、2MT 及び 2MGA 濃度の関係について比較した。図 6 に常時監視局で測定された NO_x 濃度の値 (折れ線グラフ) と、2ME、2MT 及び 2MGA の合計値を 100%とした濃度の割合を示す。季節ごとの結果は、 NO_x 濃度の低い春期及び夏期には 2ME 及び 2MT の割合が大きくなった一方で、 NO_x 濃度の高くなる秋期及び冬期は 2MGA の割合が大きくなる傾向を示した。本研究では桜井の結果のみの報告となるが、 NO_x 濃度の異なる地点 (例えば、 NO_x 濃度が高濃度となる都市部) との比較観測を行うことで、より詳細な考察が可能になると考えられる。



図6 イソプレン由来 SOA トレーサー(棒グラフ)と NO_x 濃度(折れ線グラフ)

4. 人為起源由来 VOC 及び SOA について

前駆物質であるトルエン及び SOA トレーサー成分である DHOPA の日内変動について図 7 に示す。トルエンは期間を通じて夜間に濃度が上昇しやすい傾向であったが、必ずしも全期間に共通したことなく、日によっては昼間にトルエン濃度が増加することもあった。トルエンは固定発生源等を含む様々な発生源から排出され、さらに植物起源 VOC と比較して大気寿命が長いことから分解に比較的時間を要し、排出と分解の収支関係が複雑な関係となっている。そのため昼夜別観測を行った場合、トルエン濃度の日内変動はランダムな挙動を示した。

トルエン由来の SOA トレーサーである DHOPA については、夏期に明瞭な昼>夜の日内変動を示した。この要因として、昼間の二次生成も一部寄与していることが推察されるが、前述の通り、前駆物質であるトルエンは、固定発生源や移動発生源など複数の発生源が存在するため、本研究データをもって解析を行うことは困難である。その為、人為由来の VOC と併せた考察については、時間分解を高めた観測等を実施し、今後もデータの蓄積が望まれる。



図7 トルエン(棒グラフ)と SOA トレーサー(折れ線グラフ)

まとめ

α ピネン濃度は、観測期間において季節を問わず昼<夜の傾向を示した。また、 α ピネン分解物のうち、PA や MBTCA 濃度について、 α ピネンとは対照的に明瞭な昼>夜の日内変動を示した。季節別の MBTCA/PA 比を比較したところ、夏期の昼間において最も高い値を示し、OH ラジカルによる光酸化の影響が示唆された。一方で、寒候期は 0 に近い値となり、光酸化が起こりにくい状況にあった。

イソプレン濃度は観測期間を通じて夏期のみ明瞭に高濃度となった。また、日内変動については、植物からの放出が活発に行われる昼間に高濃度になる傾向にあった。イソプレン由来の SOA トレーサーのうち、2ME 及び 2MT は、前駆物質であるイソプレンと同様に、夏期に高濃度となった。また、夏期の 2ME 及び 2MT の日内変動については、昼>夜の傾向を示していた。

人為起源 VOC について、前駆物質であるトルエンは期間を通じて夜間に濃度が上昇しやすい傾向であったが、必ずしもすべての期間に共通したことなく、日によ

っては昼間の方がトルエン濃度が高いときもあった。また、トルエンの分解物である DHOPA については、夏期に明瞭な昼＞夜の日内変動を示した。前駆物質であるトルエンは複数の発生源があり、そのことが解析を困難にしている。その為、人為由来の VOC と併せた考察については、今後もデータの蓄積が望まれる。

謝 辞

本研究に関する内容は、国立環境研究所と地方環境研究所のII型共同研究の一環として実施しました。また、有機トレーサーの分析方法をご指導いただきました名古屋市の池盛様を初め、関係各位に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) WHO : WHO global air quality guidelines (2021)
- 2) 村上友規,志村優介,高林愛,他 : 奈良県景観・環境総合センター研究報告, 10, 27-31(2022)
- 3) 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)
- 4) Kumagai, K.: *The 62nd Annual Meeting of Japan Society for Atmospheric Environment*, 134-135 (2021)
- 5) 佐坂公規:埼玉県環境科学国際センター講演会要旨, 9-12(2021)
- 6) Ikemori, F., *Eaorozoru Kenkyu*, **37**(1), 45-56 (2022)
- 7) 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
- 8) Szmigielski, R., Suratt, J. D., Gomez-Gonzalez, Y., et al.: *Geophys. Res. Lett.*, **34** L24811 (2007)
- 9) 池盛文数 山神真紀子, 菅田誠治, 他 : 大気環境 学会誌, **53**(2), 70-78 (2018)
- 10) 阪井裕貴, 山本真緒, 杉本恭利, 他 : 奈良県景観・環境総合センター研究報告, **6**, 21-29(2018)
- 11) Sato, K., Ikemori, F., Ramasamy, S.: *Atmospheric Environment*, **14**, 100169 (2022)
- 12) Mizohata, A and Ito, N.: *Eaorozoru Kenkyu*, **10**(2), 127-134 (1995)
- 13) Okumura, M.: *Eaorozoru Kenkyu*, **36**(1), 19-24 (2021)
- 14) 池盛文数, 上田真久, 村上友規, 他 : 第 40 回エアロゾル科学・技術研究討論会, (2023)
- 15) Ikemori, F., Nishimura, R, Saito, S.: *Atmosphere*, **12**, 579 (2021)

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

Monitoring of Microplastics in the Yamato River Downstream Site in Nara Prefecture

HIRAYAMA Kanako・URANISHI Yosuke and TAHARA Syunichiro

奈良県内河川におけるマイクロプラスチック（以下、MPs）の実態を把握するために、人口密集地を流れる大和川水系において2年間調査を実施した。調査は河川と、河川MPsの流入源の一つとされる下水処理施設の放流水を対象に行った。結果、河川においては、他の国内河川と同程度のMPsが奈良県内河川でも存在していることを明らかとしたが、採水時期によるばらつきが大きかった。一方、放流水においては、流量・MPs個数密度ともに河川より小さく、形状割合・材質も河川と異なる傾向であった。このことから、放流水から河川へのMPs寄与は小さいことが明らかとなった。

緒 言

海洋プラスチックごみ問題が提起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¹⁾。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³⁾とされている。

しかしながら、海洋へ流出するごみの実態については、十分なデータの蓄積には至らず、現在も実態把握のための調査研究が進められている。それは、陸域から海洋への主な流入源として考えられている河川も同様であり、河川ごみの実態調査は極めて重要であると言える。

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、その後の浄化施設等の整備や流域住民や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、他の一級河川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と想定される。

そこで本研究では、令和4年度より奈良県内河川においてMPsの継続的な環境実態調査を行い、その濃度分布や季節変動といった実態を把握することを目的とした。

方 法

1.調査地点・時期

河川の調査地点は、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。採水は既報³⁾に加え、冬季（2022年12月）、春季（2023年5月）、夏季（10月）、秋季（9月）、冬季（11月）に実施した。

また本河川には、下水処理施設放流水が流れ込んでおり、下水処理施設の放流水には洗濯物由来等のMPsが数多く含まれている⁴⁾と知られている。そこで本研究では、MPsのより詳細な実態把握のために、第一浄化センターからの放流水についても調査した。採水は夏季（2022年8月）、冬季（12月）、春季（2023年5月）、夏季（7月）、秋季（9月）、冬季（11月）に実施した。なお、放流水は河川と同日に採水した。

2.試料採取方法

MPsの採取は、既報³⁾に準じて採取用のネットに口径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で通水した水道水で洗いながら 200 mL ガラス瓶に捕集して試料とした。得られた試料は、前処理を行うまで冷暗所にて保管した。

3.前処理

既報³⁾に準じて図1のとおり実施した。詳細を以下に示す。

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^(株)製）を約 100 mL 加え、55 $^{\circ}\text{C}$ 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）約 50 mL で漏斗内へ流し入れて数時間静置した。溶液の上層を精製水で洗浄し、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)キーエンス製）を用いて目視で 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 候補粒子として色や形状と共に記録した。

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。

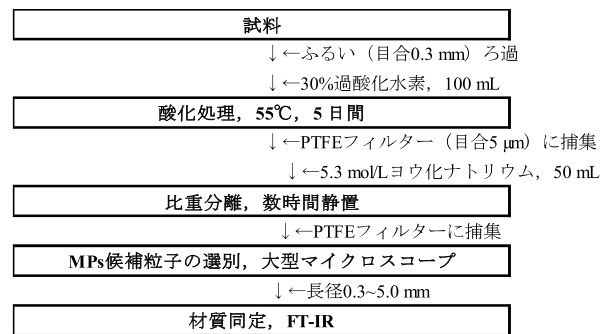


図 1 MPs 前処理におけるフローチャート

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。

本調査で得られた河川 MPs 個数密度を図 2 に、放流水 MPs 個数密度を図 3 に示す。

河川 MPs の個数密度は、最大で 3.6 個/ m^3 、最小で 0.52 個/ m^3 と、採水月によってばらつき（CV：60%）がみられた。本調査における平均値は 1.6 個/ m^3 であり、片岡ら⁹⁾の日本国内 29 河川 36 地点を対象として行われた MPs 全国調査結果（平均値 1.6 個/ m^3 ）と同程度の値であった。

一方、放流水 MPs 個数密度は、最大で 1.4 個/ m^3 、最小で 1.1 個/ m^3 とばらつき（CV：8.3%）が小さく、河川とは異なる傾向を示した。平均値は 1.2 個/ m^3 であり、河川の平均値である 1.6 個/ m^3 よりも低い結果となった。また、各採水地点の流量を比較した結果、河川 MPs 採水地点である王寺町・藤井の流量⁹⁾は 12.5 m^3/s に対し、第一浄化センター放流水の平均流量⁷⁾は 2.4 m^3/s と、放流水の流量は河川の 20%程度であった。個数密度、流量ともに放流水は河川よりも低いことから、放流水から河川への寄与は小さいと考えられた。河川 MPs の主要な流入源解明のためにも、採水地点や時期、河川周辺の土地活用状況などを継続して調査していく必要がある。

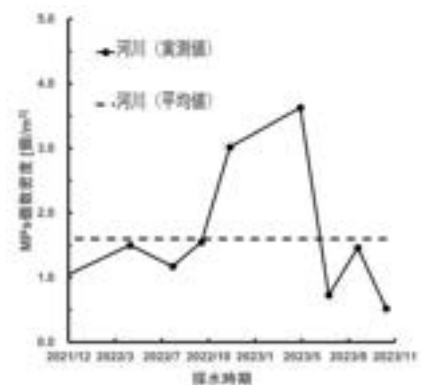


図 2 河川 MPs 個数密度

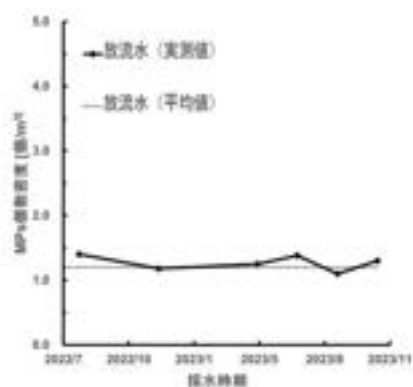


図3 放流水 MPs 個数密度

2. マイクロプラスチックの形状およびサイズ

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。表1に河川、表2に放流水のMPs形状割合について示す。

河川においては、いずれの季節においても破片MPsが半分程度を占めていた。次いで繊維MPsが30%程度確認された。MPsの形状割合は採水月による変動が小さく、ばらつきが大きかった個数密度とは異なる傾向を示した。

一方、放流水においては、繊維MPsの割合が夏季（7月・8月）よりも秋・冬季（9月・11月・12月）のほうが高いといった季節性が見られ、河川とは異なる傾向を示した。この要因として、洗濯排水の影響が考えら

れた。先行研究⁴⁾によると、合成繊維の布地を洗濯した際、洗濯排水から多量の繊維MPsが検出されることが知られており、特に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を発生させると報告されている⁴⁾。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、放流水に繊維MPsが多く検出されたのではないかと考えられた。

次に、MPsの長径サイズ分布について図4に河川、図5に放流水を示す。

河川の平均値は2.1mm、中央値は2.0mm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、0.3mmから5.0mm以上と幅広く存在していた。

一方で、繊維MPsは、塊状が多く2mmから4mm程度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。

放流水の平均値は1.6mm、中央値は1.2mmであり、河川と比して微小なMPsが多く検出した。放流水の繊維MPsは河川とは異なり、0.3mmから1.0mmの範囲のものが多かったためだと考察した。

表1 河川 MPs 形状割合

単位:%

	2021年	2022年				2023年			
	12月	5月	8月	10月	12月	5月	7月	9月	11月
破片	54	53	50	56	55	40	68	74	58
繊維	34	27	28	29	35	41	18	21	33
フィルム	12	12	17	14	10	17	14	6.0	10
球	0.0	8.2	5.6	1.6	0.0	3.2	0.0	0.0	0.0

表2 放流水 MPs 形状割合

単位:%

	2021年	2022年				2023年			
	12月	5月	8月	10月	12月	5月	7月	9月	11月
破片	-	-	62	-	27	35	52	22	17
繊維	-	-	32	-	68	54	40	75	83
フィルム	-	-	4.2	-	5.1	11	7.4	3.2	0
球	-	-	1.8	-	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0

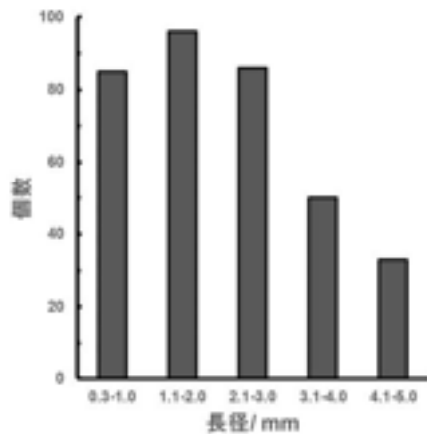


図4 河川 MPs 長径のサイズ分布

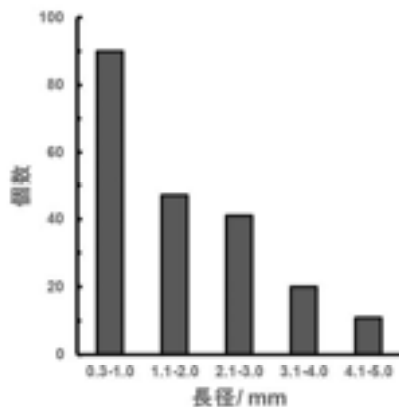


図5 放流水 MPs 長径のサイズ分布

3. マイクロプラスチックの材質

採取された MPs の材質について図6に河川 MPs、図7に放流水 MPs のそれぞれの割合を示す。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)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、その他 (ポリアミド、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル等) であった。

本調査では河川、放流水ともに PE、PP が併せて 80% 以上検出された。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 2022 年度⁸⁾ 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、浮遊した MPs のみを採取している。そのため、比重が水よりも大きく、浮遊しづらい PS 等のプラスチックよりも、比重が水よりも小さく沈殿しにくい PE、PP の方が、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。

材質の季節性については、河川では見られなかった

ものの、放流水は秋・冬季のみに PET が少量確認された。PET はポリエステル材料であり、ポリエステルは合成繊維の中でも最も多く生産⁸⁾ され、用途としても衣服に多く使用されている。合成繊維の中でもポリエステルは特に保温性に優れていることから、フリースなどに使用される材質である。冬季にフリースの洗濯回数が増加し、材質が PET の MPs が検出されたと推察した。

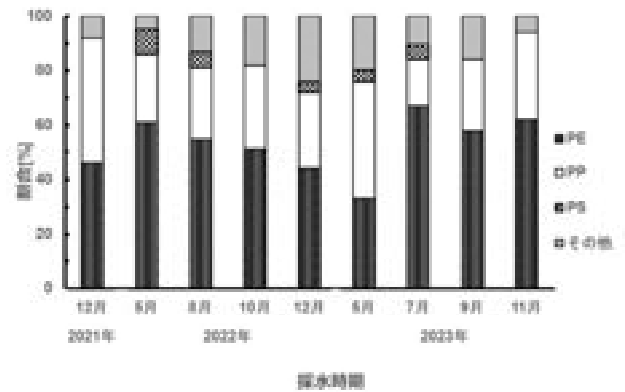


図6 河川 MPs 材質割合

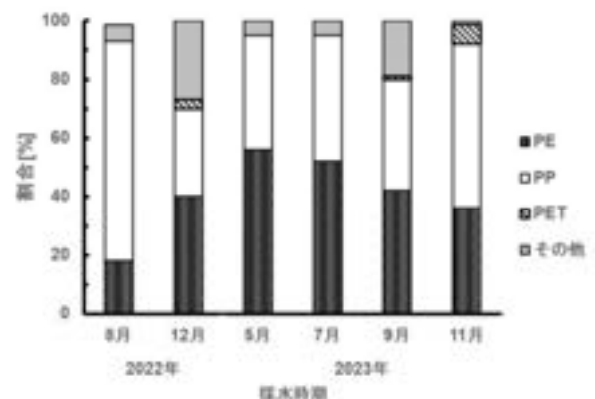


図7 放流水 MPs 材質割合

4. マイクロプラスチック排出源の推定

昨年度に引き続き特徴的な MPs として、緑色で破片状のものが多く見られた。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る。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る。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る。

調査地点のすぐ上流には、屋外に人工芝が敷き詰められた公園があり、MPsの一部は公園から流出していると考えられる。

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 2 年間調査を行った。

結果、他の国内河川と同程度の MPs が奈良県内河川でも存在していることを明らかとしたが、採水時期によるばらつきが大きかったため、今後はより詳細な実態把握のためにも継続的な調査が必要と考えられた。一方、放流水においては、流量・MPs 個数密度ともに河川より小さく、形状割合・材質も河川と異なる傾向であった。このことから、放流水から河川への MPs の寄与は小さかった。そのため、今後は屋外から河川へと流入する MPs の調査が重要であると考えられた。また、排出源を推定するために MPs の形状・材質の解析を実施した結果、屋外利用の人工芝由来と想定される MPs を検出したことから、屋外に曝されているプラスチック類は環境中へと流出しやすいといえる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、下水処理施設の放流水を浄化センターからご提供いただきました。また、MPs 解析のために使用した大型マイクロスコープおよび FT-IR は奈良県産業振興総合センターにお借りしました。ご協力いただいた皆様に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Kenyon. K. and Kridler. E., *Auk*, 86, 339(1969).
- 2) Cole. M., Lindeque. P., Fileman. E., et al ; *Calanus helgolandicus*. *Environ. Sci. Technol.* 49, 1130–1137 (2014).
- 3) 平山可奈子, 浦西洋輔, 田原俊一郎 : 奈良県景観・環境総合センター研究報告, 10, 42-45 (2022)
- 4) Browne. M. A., Crump. P., Niven. S. J., et al : *Environ. Sci. Technol.* 45, 9175–9179 (2011)
- 5) Kataoka. T., Nihei. Y., Kudou. K., et al. : *Environ. Pollut.* 244, 958–965 (2019).
- 6) 国土交通省近畿地方整備局 : 大和川水系の定期水質調査結果(令和 5 年),
<https://www.kkr.mlit.go.jp/yamato/environment/outline/water/index.html> (2024 年 3 月 21 日閲覧)

- 7) 奈良県流域下水道センター : 令和 4 年度業務年報 (2022)
- 8) 経済産業省 : 経済産業省生産動態統計 年報(2022 年),
https://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/chiran/08_seidou.html (2024 年 3 月 21 日閲覧)

