

## P-08: 大気粒子中陰イオン界面活性物質の動態と起源推定(1)

廣川諒祐<sup>1)</sup>, 大河内博<sup>1)</sup>, 曾田美夏<sup>1)</sup>, 山之越恵理<sup>1)</sup>, 緒方裕子<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>早稲田大学大学院創造理工学研究科

### 1. はじめに

界面活性物質は水溶液の表面張力を変化させ、水溶液系での疎水性物質の溶解度を変えることが知られており、有害大気汚染物質の動態に影響を与える。また、界面活性物質は雲粒の表面張力を低下させることにより雲粒の寿命を増加させる。その結果として、雲のアルベドの増大や水循環の変化など気候変動に関与する可能性がある。また、界面活性物質を含む微小粒子は呼吸器系の粘膜に作用し、アレルギーや喘息を引き起こす可能性が指摘されている。しかしながら、大気中界面活性物質濃度の報告例は世界的にも限られており、その起源や動態はほとんど解明されていない。本研究では、都市大気中界面活性物質の起源と動態の解明を目的として、都市バックグラウンドと道路沿道で同時採取を行った。また、2015年の夏季観測では富士山頂において、人工界面活性物質であり残留性有機化合物であるパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) およびパーフルオロオクタン酸 (PFOA) の分析をはじめて試みた。ここでは、大気エアロゾル中に界面活性物質を中心に発表を行う。

### 2. 分析方法

観測は、早稲田大学西早稲田キャンパスの4階建て講義棟屋上(都市バックグラウンド)と明治通り沿道(道路沿道)で行った。両地点は約30m離れている。大気エアロゾルは、ハイボリュームエアサンプラー(10 $\mu$ m 100% cut, 吸引流量:1000 L/min)を用いて石英繊維フィルター上に12時間毎(6:00-18:00, 18:00-翌6:00)に捕集した。エアロゾルは純水40 mLで水抽出した後に改良メチレンブルー法(曾田ら, 2013)で界面活性物質を定量した。解析には採取地点から南1.4 kmにある新宿区本庁測定局、北北東200 mにある新宿区戸山測定局、南2.5 kmにある北の丸公園測定局での気象および大気汚染データを用いた。

2015年の富士山頂における夏季集中観測では、大気エアロゾルをローボリュームエアサンプラー(分粒装置無し, 吸引流量:30 L/min)を用いて石英繊維フィルターで12時間毎(2015/7/19 18:00~23 06:00の期間, 日中:6:00-18:00, 夜間:18:00-翌6:00)に一週間程度吸引した。試料は、短冊状に細切れにしてガラス製共栓三角フラスコ(100 mL)に入れた。これに100 mLのメタノールを加え、超音波抽出を行った。抽出液をロータリーエバポレーターで減圧濃縮後、ナイロン製シリンジフィルター(IWAKI製, 孔径0.1 $\mu$ m)でろ過した。このろ液を窒素気流下で溶媒を除去した後、メタノール0.5 mLに再溶解して分析試料溶液としてLC/MS/MSの分析に供した(Table 1)。

### 3. 結果・考察

2011-2015年春の都市バックグラウンドにおける大気エアロゾル中陰イオン界面活性物質(MBAS: Methylene Blue Active Substances)の平均濃度は89.4 pmol/m<sup>3</sup> (n=237)であった。Fig.1に、都市バックグラウンドにおける大気エアロゾル中MBAS濃度の経年季節変化を示す。春季は2011年から2014年まで減少傾向にあったが、2015年春季に急増した。夏季は観測期間を通じて他の季節に比べて低濃度(40.3 pmol/m<sup>3</sup>, n=82)で推移した。秋季は比較的高濃度であり、

Table1 Analytical conditions of PFOA and PFOS

Equipment	Waters Acquity H class UPLC
Column	ACQUITY UPLC BEIT C18 1.7 $\mu$ m 2.1 $\times$ 100mm
LC Mobile phase	A:Acetonitrile B:Ammonium acetate (10mM)
Flow rate [mL/min]	0.2
-----	
Injection Volume [ $\mu$ L]	2.0
MS Equipment	XEVO G2-XS QToF
Ionization mode	Negative,MS
Mass Number (PFOA, PFOS)	412.96,498.93

2014年に最高値を示した。秋季にはNO<sub>2</sub>、COと比較的高い相関を示すことから( $r=0.65, 0.72$ ),自動車排ガスの影響を強く受けていたと考えられる。冬季は他の季節に比べ高濃度を示した(120 pmol/m<sup>3</sup>, n=39)。冬季には他の大気汚染物質濃度も増加することから、排出量の増大ではなく、逆転層の形成など気象要因が影響している可能性が高い。

2015年の夏季集中期間中の富士山頂における大気エアロゾル中PFOA濃度は日中1.211 pg/m<sup>3</sup>(n=1),夜間0.074 pg/m<sup>3</sup>(n=1),PFOS濃度が日中4.027 pg/m<sup>3</sup>(n=1),夜間0.135 pg/m<sup>3</sup>(n=1)であった。日中、夜間ともにPFOA濃度と比べてPFOS濃度が高いが、両者の濃度比(PFOS/PFOA比)は日中の方が高かった。また、日中/夜間における濃度比はPFOAで16.3,PFOSは30.0であり,PFOSの方が昼夜変動が大きいことが分かった。PFOSに比べてPFOAの方が水溶性が高いことから、輸送過程における降水洗浄の可能性もあり、次年度以降は雲水分析を検討している。

Fig.2には、参考として世界各地のPFOA-PFOS濃度を示す。Büsumはドイツの沿岸域の地域、Shenzhenは工業地帯、日本は環境省が行った全国20地点中最低濃度を示している。富士山頂におけるPFOA,PFOSは夜間濃度を示した。富士山頂における濃度はバックグラウンド濃度である可能性があるが、現状では観測例が少ないことから継続調査が必要であろう。

### 参考文献

- 曾田美夏, 大河内博, 緒方裕子, 大川浩和 (2013) メチレンブルー吸光光度法を用いる都市大気エアロゾル中陰イオン界面活性物質の迅速定量. 分析化学, 62, 589-594
- Wang, Z., Xie, Z., Möller, A., Mi, W., Wolschke, H., Ebinghaus, R. (2014) Atmospheric concentrations and gas/particle partitioning of neutral poly- and perfluoroalkyl substances in northern German coast. Atmos. Environ., 95, 207-213
- Li, L., Zhai, Z., Liu, J., Hu, J. (2015) Estimating industrial and domestic environmental releases of perfluorooctanoic acid and its salts in China from 2004 to 2012. Chemosphere, 129, 100-109
- 環境省 (2006), 平成17年度(2005年度)「化学物質と環境」

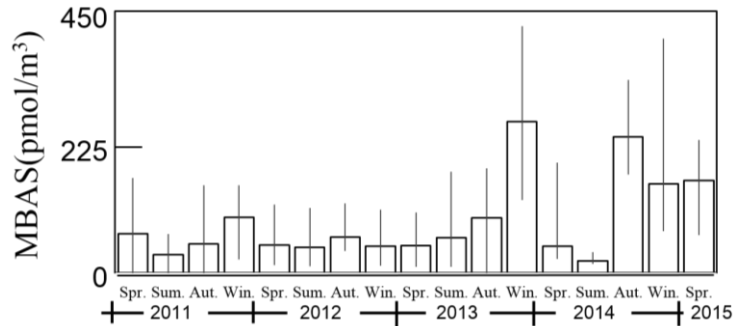


Fig.1 Seasonal change of MBAS concentrations in SPM at urban background from 2011 to 2015.

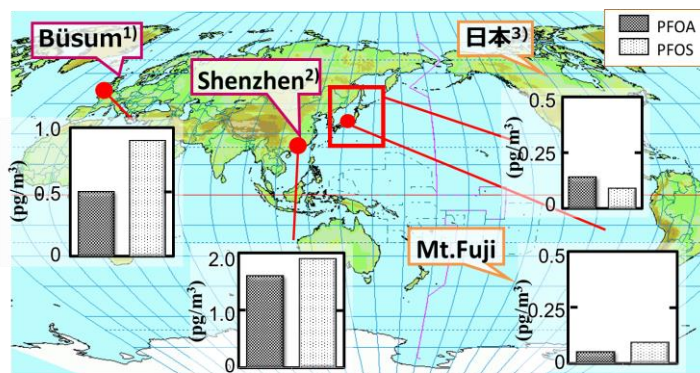


Fig.2 Comparison of PFOS and PFOA concentration in the ambient air at the top of Mt. Fuji with that in some site in the world. 1) Wang et al., 2) Li et al., 3) Min. Env.