

令和元年度

# 奈良県景観・環境総合センター研究報告

No.7

2019

ANNUAL REPORT OF  
NARA PREFECTURE LANDSCAPE  
AND ENVIRONMENT CENTER

## はじめに

平素は、奈良県景観・環境総合センターの業務の推進にご理解ご協力を賜り、厚くお礼申し上げます。

この度、令和元年度奈良県景観・環境総合センター研究報告が出来上がりましたので、ご報告いたします。

当センターは、平成25年4月に(旧)奈良県保健環境研究センターから大気環境担当と水環境担当が分離し、奈良県景観・環境保全センターへ統合されて、名称を奈良県景観・環境総合センターと変更されてできたもので、本冊子はその景観・環境総合センターの研究部門(大気係・水質係)について、研究施設の概要や業務概要、調査研究・報告等を取りまとめたものです。

当センターの研究部門では、環境関連の検査業務や、県が環境施策を実施する上で必要とされる技術的支援、調査研究を行っています。

検査業務については、法令に基づく常時監視のための測定や環境行政上必要な測定、また突発的な異常水質等の発生時の原因特定のための水質測定等を行っています。

調査研究については、行政ニーズを踏まえて課題を設定することを心がけるとともに、広域性と地域性を同時に考慮すべき課題については、国立環境研究所と複数の地方環境研究所等の研究者が参加して共同研究を実施する、いわゆるⅡ型共同研究に積極的に参加するなど、調査研究の充実を図っています。

また、調査研究の実施にあたっては、当センターの実施する調査研究業務に客観的かつ公正な評価を加え、調査研究の充実とその成果の普及を図ることを目的に、外部評価委員会による評価をいただいています。この年報をご覧になった皆様からもご意見、ご助言をいただければ幸いです。

令和元年度の環境に関連した法律として、令和元年5月に「食品ロス削減推進法」が公布され、10月に施行されました。また、同じく5月に「プラスチック資源循環戦略」が策定され、これを受けて12月には「容器包装リサイクル法」の省令改正があり、令和2年7月からレジ袋の有料化が始まりました。このように令和元年度は、国民の生活スタイルに変化が求められる年となりました。われわれも行政ニーズの変化に合わせて対応を行っていく必要があると考えています。

地方環境研究所は、行政の環境施策の実施や危機管理事象への対応を下支えする機関であり、奈良県の実態に即した対策を取るための科学的根拠を示すことが求められています。

これらの期待に応えるべく、日々業務の推進に精励してまいりますので、皆様のご指導、ご支援を賜りますようお願いいたします。

令和2年12月

奈良県景観・環境総合センター  
所長 白川 佳朗

# 目 次

## 第1章 総 説

1. 沿 革	1
2. 組 織	1
(1) 機構と事務分掌	1
(2) 職員構成	2
(3) 職員名簿	2
3. 施 設	3
(1) 土 地	3
(2) 建 物	3
(3) 奈良県景観・環境総合センター試験研究施設 配置図	4
4. 新規購入備品	5
5. 予算及び決算	5
6. 企画情報関連	6
(1) 職員の出席した学会，研究会，講習会，研修会等	6
(2) 当センター職員を講師とする講演会，技術・研修指導	7
(3) 当センターで開催した会議	7
(4) 国立環境研究所・地方環境研究所との共同研究	7
(5) 景観・環境総合センター研究発表会	8
(6) 外部評価制度	8

## 第2章 試験・検査概況

大気係	11
水質係	14

## 第3章 調査研究・報告

### 第1節 研究報告

1. 紀の川水系における農薬残留実態調査	17
浦西洋輔・浦西克維・川辺千明・山下浩一	

### 第2節 研究ノート

1. 奈良県の一般環境における大気粉じん中六価クロムの濃度調査	27
杉本恭利・吉田実希・山本真緒・中西 誠	
2. 奈良県における有害大気汚染物質濃度の経年変化	31
山本真緒・吉田実希・杉本恭利・中西 誠	
3. 奈良県内河川中の大腸菌群数検査における分析法比較	38
浦西克維・山下浩一	

4. 河川水中に混入した土砂等に伴う水質試験結果への影響評価（第2報）	浦西克維・浦西洋輔・山下浩一	41
5. イマザリル等防かび剤5成分の分析における前処理方法の検討	川辺千明・浦西洋輔・浦西克維・山下浩一	44

### 第3節 資料

1. 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	51
2. 平成30年度PM <sub>2.5</sub> 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	53
3. 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	55
4. 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	57
5. 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	59
6. 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	61

### 第4節 研究発表の抄録

#### (1) 外部研究発表抄録

1. 奈良県内の花火要因によるPM <sub>2.5</sub> の局所汚染事例解析	山本真緒・杉本恭利・浦西克維・中西 誠	63
2. 奈良県における大気粉じん中及びPM <sub>2.5</sub> 中六価クロムについて	杉本恭利・吉田実希・山本真緒・中西 誠	63
3. 奈良県内河川中の大腸菌群数検査における分析法比較	浦西克維・山下浩一	64
4. 中国東北部のバイオマス燃焼由来のPM <sub>2.5</sub> 越境汚染に関する大気質モデル解析 —2019年3月北海道におけるPM <sub>2.5</sub> 高濃度汚染事例—	浦西克維・池盛文数・嶋寺 光・近藤 明・菅田誠治	64
5. 奈良県内の河川中の薬用石けん成分の調査	浦西洋輔	65
6. 化学物質環境実態調査の分析法開発に参加して—イマザリルを含む防かび剤5種の同時分析—	川辺千明	65
7. 紀の川水系における農薬残留実態調査	浦西洋輔・浦西克維・川辺千明・山下浩一	66

#### (2) 景観・環境総合センター所内研究発表会要旨

1. 大気中PM <sub>2.5</sub> での局所的汚染事例における要因同定について	山本真緒	67
---	------	----

2. WET 法による河川水の生物影響評価について .....	平井佐紀子	67
3. コンピューターシミュレーションによる環境中における化学物質の動態把握について .....	浦西克維	68
(3) 共同発表業績.....		69
奈良県景観・環境総合センター研究報告投稿規定.....		71



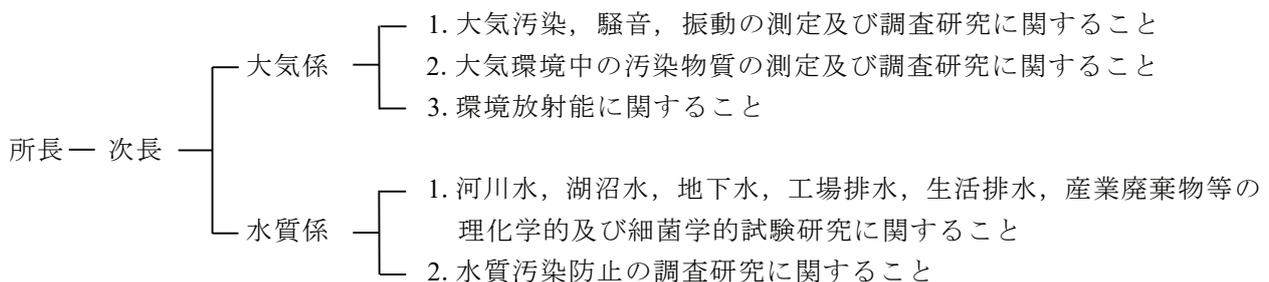
# 第1章 総説

# 1. 沿革

昭和23年 6月25日	奈良県告示第167号を以て、奈良市登大路町奈良県庁内に奈良県衛生研究所を設置
昭和28年 3月31日	奈良県条例第11号を以て、奈良市油阪町に庁舎を新築移転
昭和41年 3月30日	奈良市西木辻八軒町に奈良保健所との合同庁舎を新築移転
昭和46年 3月24日	奈良市大森町に独立庁舎を新築移転
昭和46年 5月 1日	奈良県行政組織規則の改正により、総務課、環境公害課、予防衛生課の3課を設置
昭和48年 4月 1日	奈良県行政組織規則の改正により、食品化学課を新設
昭和50年 2月28日	前庁舎に接して約 1,276 m <sup>2</sup> の庁舎を新築
昭和62年 4月 1日	奈良県行政組織規則の改正により、総務課、公害課、環境課、食品化学課、予防衛生課の5課制に編成替え
平成 2年 4月 1日	奈良県行政組織規則の改正により、総務課、大気課、水質課、食品生活課、予防衛生課に編成替え
平成12年 4月 1日	県感染症情報センターを所内に設置
平成14年 4月 1日	奈良県行政組織規則の改正により、奈良県保健環境研究センターと名称変更し総務課と試験研究グループ(大気環境担当、水環境担当、食品担当、ウイルス・細菌担当)に編成替え
平成18年 4月 1日	奈良県行政組織規則の改正により、総務課、精度管理担当、大気環境担当、水環境担当、食品担当、ウイルス・細菌担当に編成替え
平成22年 4月 1日	技術担当を置く
平成23年 4月 1日	技術担当を解く
平成25年 4月 1日	奈良県行政組織規則の改正により、大気環境担当及び水環境担当は奈良県景観・環境総合センターの試験研究部門として大気係、水質係に編成替え。奈良県保健環境研究センターは奈良県保健研究センターと名称変更し、総務課、精度管理担当、食品担当、細菌担当、ウイルス・疫学情報担当に編成替え。試験研究施設は桜井市栗殿に新築移転。

# 2. 組織(試験研究部門のみ)

## (1) 機構と事務分掌(令和2年4月1日現在)



## (2) 職員構成

(令和2年4月1日現在)

区分	事務職員	技術職員				計
		薬学	獣医学	理工農学	臨床検査学	
所長	1					1
次長				1		1
大気係				6		6
水質係			1	5		6
計	1		1	12		14

## (3) 職員名簿

(令和2年4月1日現在)

係名	職名	氏名	係名	職名	氏名
	所長	白川佳朗			
	次長	高木康人			
大気係	統括主任研究員 副主幹 主任研究員 主任研究員 主任主事 主任主事	伊吹幸代 杉本恭利 北岡洋平 山本真緒 高林愛希 吉田実希	水質係	統括主任研究員 指導研究員 主任研究員 主任研究員 主任研究員 主任研究員	城山二郎 浦西克維 辻本真弓 長尾舞 浦西洋輔 平井佐紀子

### 3. 施 設（試験研究施設のみ）

#### (1) 土 地

（令和2年4月1日現在）

地 名	地 目	面 積	現在の状況	所 有 者
桜井市栗殿 1000 番地	宅 地	8,741.86m <sup>2</sup>	宅 地	奈 良 県

#### (2) 建 物

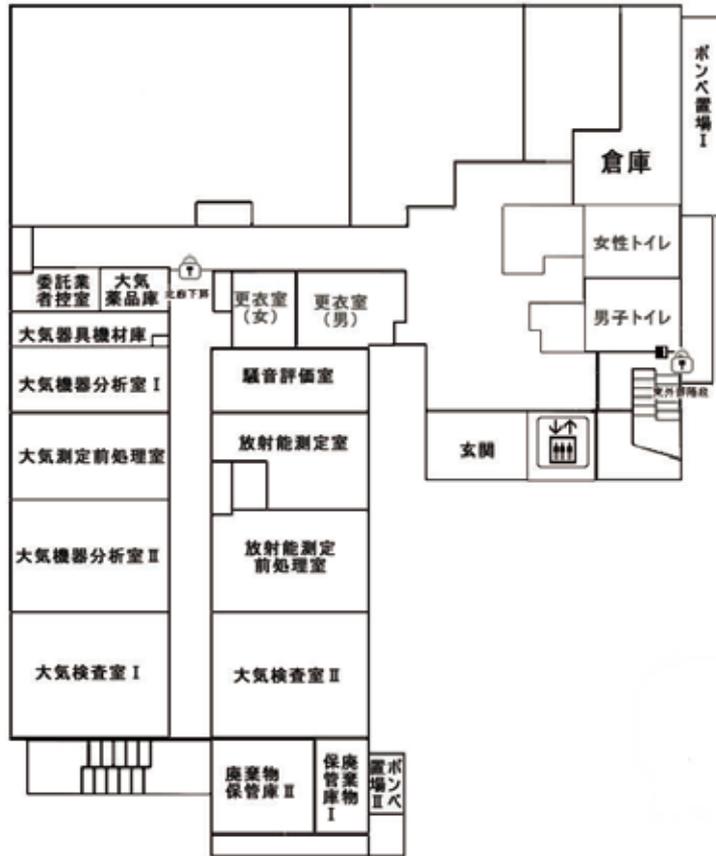
（令和2年4月1日現在）

施 設	面 積	使用開始年月日	建物経過年数	所 有 者
本館鉄筋コンクリート 4 階	3,264.17m <sup>2</sup>	平成 25 年 4 月 1 日	7 年	奈 良 県
（ 本 館 1 階 ）	(860.13)			
（ 本 館 2 階 ）	(786.77)			
（ 本 館 3 階 ）	(786.77)			
（ 本 館 4 階 ）	(786.77)			
（ 本 館 P1 階 ）	(43.73)			
倉庫	7.00	平成 25 年 4 月 1 日	7 年	

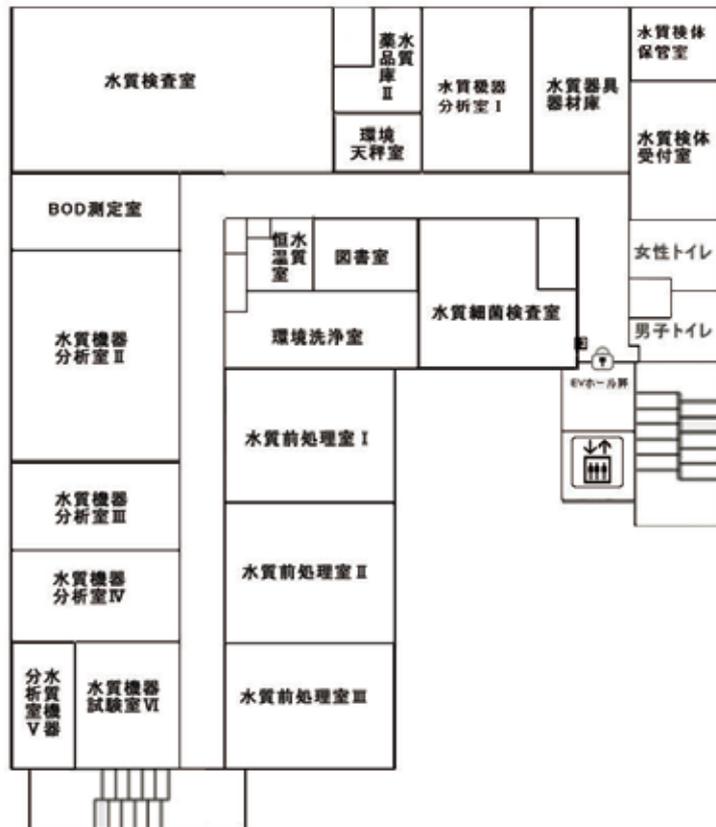
※大気係は1階西棟，水質係は2階全棟にて試験研究を実施.

(3) 奈良県景観・環境総合センター試験研究施設 配置図

(1階)



(2階)



#### 4. 新規購入備品（単価 20 万円以上）

品 名	規 格	購入年月日
ヘッドスペース ガスクロマトグラフ質量分析装置	島津製作所(株)製 HS-20/GCMS-QP2020NX	R1.8.30
卓上型濁度計・色度計	日本電色工業(株)製 WA6000T	R2.2.20
紫外可視分光光度計	Thermo Fisher Scientific社製 Evolution 220	R2.3.13
キャニスターサンプリングタイマー	エンテック社製 TM1200S	R2.3.16

#### 5. 予算及び決算（平成 31 年度）

##### 検査手数料（証紙収納額）

（単位 円）

種 別	内 訳	予 算 額	証紙収納額
景観・環境総合センター手数料	大気試験	143,000	0
	水質試験	3,023,000	2,893,130
合 計		3,166,000	2,893,130

##### 歳 出

（単位 円）

款・項・目	予 算 額	支 出 額	残 額
(款) 医療政策費	329,000	313,213	15,787
(項) 保健予防費	329,000	313,213	15,787
(目) 保健研究センター費	329,000	313,213	15,787
(款) くらし創造費	25,736,050	23,767,201	1,968,849
(項) 環境管理費	25,736,050	23,767,201	1,968,849
(目) 環境保全対策費	17,409,000	16,432,065	976,935
(目) 廃棄物対策費	8,327,050	7,335,136	991,914
合 計	26,065,050	24,080,414	1,984,636

\*景観・環境総合センター大気係および水質係執行分のみ計上（人件費を含まず）

## 6. 企画情報関連

### (1)職員の出席した学会，研究会，講習会，研修会等

#### i) 大気係

年・月・日	内 容	開 催 地
H31. 4. 5 4.23～26	FFT セミナー「基礎からわかる FFT アナライザー」 環境放射能分析研修「環境試料の採取及び前処理法」	横浜市 千葉市
R 1. 6. 5 6. 6 6.25～26	第 12 回食品分析 SEG-EMS (ゲルマニウム検出器) セミナー Dionex IC 技術説明会 2019 II 型共同研究「光化学オキシダント及び PM <sub>2.5</sub> 汚染の地域的・気象的 要因の解明」キックオフ会合	東京都 豊中市 つくば市
9. 6 9.18～20	全国環境研協議会 東海・近畿・北陸支部総会 第 60 回大気環境学会年会	大津市 東京都
10.17	低周波音測定評価方法講習会	大阪市
10.25	第 13 回食品分析 SEG-EMS (ゲルマニウム検出器) セミナー(中級)	東京都
10.28～11. 1	アスベスト分析研修	所沢市
10.31	全国環境研協議会企画部会騒音振動担当者会議	東京都
11. 5～6 11.14～15	II 型共同研究 オキシダント関係グループ会合 第 46 回環境保全・公害防止研究発表会	つくば市 津市
11.15	第 37 回全国環境研協議会 東海・近畿・北陸支部共同調査研究 (越境/広域大気汚染) 勉強会	大津市
11.25～26 12.17	II 型共同研究 PM 高濃度気象解析グループ会合 微小粒子状物質 (PM <sub>2.5</sub> ) の測定精度に関する説明会	つくば市 大阪市
R 2. 1.21	全国環境研協議会総会	東京都
1.22	地方公共団体環境試験研究機関等所長会議	東京都
1.23	II 型共同研究オキシダント PM グループ東海近畿チーム打ち合わせ	大阪市
1.23～24	第 34 回全国環境研協議会 東海・近畿・北陸支部研究会	大阪市
1.23～24	化学物質環境実態調査環境科学セミナー	東京都
1.28	環境放射能分析研修「放射線の人体影響概論」	千葉市
2.13～14 2.25～26	第 35 回全国環境研究所交流シンポジウム Waters システム操作説明会	つくば市 桜井市

#### ii) 水質係

年・月・日	内 容	開 催 地
H31. 4.26	ビーエルテック 告示及び JIS K 0102 ならびに JIS K 0170 の改正に伴 うセミナー	神戸市
R 1. 6. 6 6.11 7. 1	Dionex IC 技術説明会 ビーエルテック 第 7 回オートアナライザー・メンテナンスセミナー II 型共同研究「WET 手法を用いた水環境調査のケーススタディ」	豊中市 名古屋市 村山市

7.19	質量分析フォーラム 2019	大阪市
8. 7	FT-IR サマーセミナー2019	大阪市
9. 5	第 43 回瀬戸内海水環境研会議	広島市
9.30～10.11	環境汚染有機化学物質分析研修	所沢市
11. 4	環境 DNA 学会公開シンポジウム	神戸市
11. 7～8	II型共同研究「LC-MS/MS による分析を通じた生活由来物質のリスク解明に関する研究」	仙台市
11.14～15	第 46 回環境保全・公害防止研究発表会	津市
12.23	II型共同研究「WET 手法を用いた水環境調査のケーススタディ」	熊本市
R 2. 1.23～24	第 34 回全国環境研協議会 東海・近畿・北陸支部研究会	大阪市
1.23～24	化学物質環境実態調査環境科学セミナー	東京都
2.13～14	第 35 回全国環境研究所交流シンポジウム	つくば市
2.21	令和元年度全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部有害化学物質部会	桜井市

(2) 当センター職員を講師とする講演会、技術・研修指導

年・月・日	内 容	対 象 者	担 当
R 1.10.8～10.11	平成 31 年度奈良県立医科大学公衆衛生学実習	奈良県立医科大学 医学部 4 年生 4 名	水質係

(3) 当センターで開催した会議

年・月・日	内 容	出 席 者	担 当
R 2. 2.21	令和元年度全国環境研協議会 東海・近畿・北陸支部有害化学物質部会 (於：奈良県保健研究センター会議室)	地方環境研究所職員等計 31 名	水質係

(4) 国立環境研究所・地方環境研究所との共同研究

地方公共団体環境研究機関等と国立環境研究所との第 II 型共同研究

- 「WET 手法を用いた水環境調査のケーススタディ」水質係 平井佐紀子 長尾舞  
「LC-MS/MS による分析を通じた生活由来物質のリスク解明に関する研究」水質係 浦西洋輔  
「光化学オキシダント及び PM<sub>2.5</sub> 汚染の地域的・気象的要因の解明」  
大気係 杉本恭利 山本真緒 吉田実希

(5)景観・環境総合センター研究発表会 ※詳細は本誌第3章第5節(2)参照

i) 令和元年 6月28日

- 「大気中 PM<sub>2.5</sub> での局所的汚染事例における要因同定について」 大気係 山本真緒  
「WET 法による紀の川水系の生物影響評価について」 水質係 平井佐紀子  
「コンピューターシミュレーションによる環境中における化学物質の動態把握について」 水質係 浦西克維

ii) 令和2年 2月28日

新型コロナウイルス感染症感染拡大防止のため中止

(6)外部評価制度

i) 外部評価制度の導入

調査研究業務に客観的かつ公正な評価を加え、調査研究の充実とその成果の普及を図ることを目的に、平成19年度から保健環境研究センターとして外部評価制度を導入している。

平成25年度からは、保健環境研究センター大気環境担当・水環境担当が、景観・環境総合センター大気係・水質係へと組織変更され、保健環境研究センターは保健研究センターと名称変更されたが、外部評価制度は両者合同で行っている。

外部評価委員 (平成31年4月1日現在)

	氏名	所属
委員	矢野 寿一	奈良県立医科大学
委員	多賀 淳	近畿大学
委員	須崎 康恵	奈良県立医科大学
委員	瀬戸 繭美	奈良女子大学
委員	山田 誠	龍谷大学

ii) 令和元年度評価対象となった調査研究(当センター分のみ抜粋)

担当	主任研究者	課題名	共同研究者
大気係	杉本 恭利	奈良県における大気粉じん中六価クロムの濃度調査	山本 真緒 吉田 実希
水質係	浦西 洋輔	紀の川水系における農薬残留実態調査	浦西 克維

iii) 外部委員による総合評価

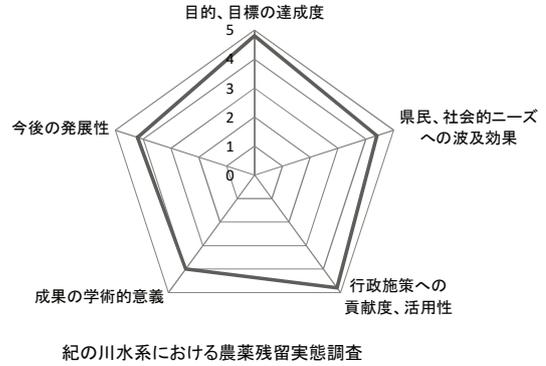
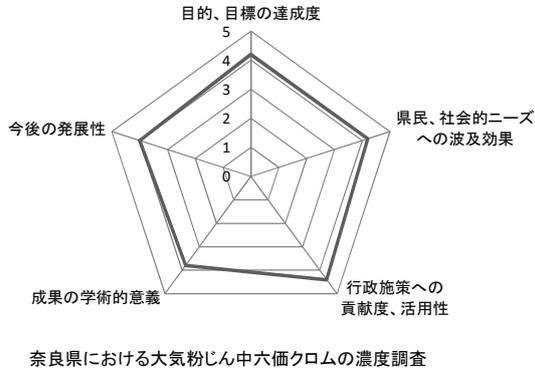
令和元年度の調査研究について、全体を通じ次のように評価された。

- ・学会発表や年報掲載だけでなく、学術誌へ投稿することを期待する。
- ・丁寧な実験を行い、既報の調査も十分にしたうえで、各方法論の最適化、高度化を実現している。
- ・業務が多く負担が大きいだろうが、今後も継続して、積極的に調査研究することを望む。
- ・研究目標に対し、一定の成果が得られた。
- ・一般市民からは成果の重要さの理解が困難と感じられる。特にリスク評価の部分は平易な言葉で説明すると、リスクコミュニケーション面でより高く評価できる。
- ・研究分野の背景などを引用し、研究結果をどのようにつなげていくかを明確にする必要がある。

#### iv) 外部委員による個別評価

外部委員による評価は、①目的・目標の達成度、②県民・社会的ニーズへの波及効果、③行政施策への貢献度、活用性、④成果の学術的意義、⑤今後の発展性の観点から行われる。

それぞれについて、5段階評価で行い各委員の平均で表した。



## 第2章 試験・検査概況

# 大 気 係

大気係の業務は、大気中の特定粉じん、二酸化窒素、降下ばいじんの調査、有害大気汚染物質のモニタリング調査、微小粒子状物質成分分析調査、酸性雨調査、放射能の測定（原子力規制庁委託）、騒音の環境調査等である。

令和元年度に実施した業務内容の概要は以下のとおりである。

## 1. 大気環境

大気汚染物質による大気環境の状況を把握するために以下の調査を実施した。令和元年度に実施した大気汚染関係の検体数及び項目数を表1、表2に示した。

### 1) 特定粉じん（アスベスト）の調査

#### (1) 環境調査

大気中の特定粉じんの環境測定を、住宅地域（天理市）、商業地域（大和高田市）、工業地域（大和郡山市）、旧アスベスト製品取扱工場周辺（王寺町、斑鳩町）の計5箇所ですべて4回（季節毎）行った（60検体）。

#### (2) 発生源調査

解体作業等の現場6カ所で調査を行った（69検体）。

### 2) 大気汚染状況（簡易法による二酸化窒素（NO<sub>2</sub>）等）の調査

大気汚染の常時監視を補完するための調査で、トリエタノールアミン円筒ろ紙法（TEA法）によるNO<sub>2</sub>等の測定を、一般環境2地点と沿道1地点の3地点について毎月行った（36検体）。

### 3) 大気汚染状況（降下ばいじん量）の調査

桜井市において、簡易デポジットゲージ法により、降下ばいじん量の測定を毎月行った（12検体）。

### 4) 有害大気汚染物質調査

#### (1) 優先取組物質【VOCs】の測定

テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ベンゼン等の11物質を、一般環境（天理市）、沿道（橿原市）、発生源周辺（大和郡山市）の3地点でキャニスター採取、GC/MS法で毎月測定した（84検体）。

また、酸化エチレンを一般環境（天理市）、沿道（橿原市）の2地点で捕集管採取、GC/MS法で毎月測定した（72検体）。

#### (2) 優先取組物質【アルデヒド類】の測定

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの2物質を一般環境（天理市）、沿道（橿原市）の2地点で捕集管採取、HPLC法で毎月測定した（72検体）。

表1 令和元年度 大気汚染測定一覧表(検体数)

業務区分	測定内容	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計	
行政測定	特定粉じん	アスベスト	19	9	4	15	0	0	13	29	12	24	4	0	129
	簡易法監視	NO <sub>2</sub>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	36
	降下ばいじん	ばいじん量	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12
	有害大気汚染物質	VOC(11)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		酸化エチレン	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72
		アルデヒド(2)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72
		水銀	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		金属(5)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
	要監視項目	ベンゾ(a)ピレン	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72
		VOC(3)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72
	微小粒子状物質	イオン(9)	0	42	0	0	42	0	0	42	0	0	42	0	168
		無機元素成分(29)	0	42	0	0	42	0	0	42	0	0	42	0	168
		炭素成分(8)	0	42	0	0	42	0	0	42	0	0	42	0	168
		質量濃度	0	42	0	0	42	0	0	42	0	0	42	0	168
	酸性雨	イオン等(11)	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	1	1	9
	小計	69	227	54	65	218	49	62	246	62	74	222	50	1,398	
依頼測定	簡易法監視	SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	浮遊粒子成分	SPM等(10)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	小計	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	自主検査	14	108	16	46	114	18	28	118	21	32	113	21	649	
	合計	83	335	70	111	332	67	90	364	83	106	335	71	2,047	

※有害大気汚染物質、要監視項目及び微小粒子状物質については、二重測定及びブランクを含む。

表2 令和元年度 大気汚染測定一覧表(項目数)

業務区分	測定内容	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計	
行政測定	特定粉じん アスベスト	19	9	4	15	0	0	13	29	12	24	4	0	129	
	簡易法監視 NO <sub>2</sub>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	36	
	降下ばいじん ばいじん量	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12	
	有害大気汚染物質	VOC (11)	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	924
		酸化エチレン	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72
		アルデヒド (2)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	144
		水銀	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		金属 (5)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	420
	ベンゾ(a)ピレン	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72	
	要監視項目 VOC (3)	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	216
	微小粒子状物質	イオン (9)	0	378	0	0	378	0	0	378	0	0	378	0	1,512
		無機元素成分 (29)	0	1,218	0	0	1,218	0	0	1,218	0	0	1,218	0	4,872
		炭素成分 (8)	0	336	0	0	336	0	0	336	0	0	336	0	1,344
		質量濃度	0	42	0	0	42	0	0	42	0	0	42	0	168
酸性雨 イオン等 (11)	11	11	11	11	11	0	0	0	11	11	11	11	99		
小計	195	2,159	180	191	2,150	165	178	2,168	188	200	2,154	176	10,104		
依頼測定	簡易法監視 SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	浮遊粒子成分 SPM等 (10)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	小計	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
自主検査	62	836	64	286	842	66	76	846	69	80	841	69	4,137		
合計	257	2,995	244	477	2,992	231	254	3,014	257	280	2,995	245	14,241		

VOC (11): アクリロニトリル, 塩化ビニルモノマー, クロロホルム, 1,2-ジクロロエタン, ジクロロメタン, テトラクロロエチレン  
トリクロロエチレン, 1,3-ブタジエン, ベンゼン, トルエン, 塩化メチル

アルデヒド (2): ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド

金属 (5): ニッケル化合物, ヒ素及びその化合物, ベリリウム及びその化合物, マンガン及びその化合物, クロム及びその化合物

VOC (3): キシレン類, 四塩化炭素, 1,1,1-トリクロロエタン

イオン (9): SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>

無機元素成分 (29): Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Hf, W, Ta, Th, Pb

炭素成分 (8): 有機炭素 (OC1, OC2, OC3, OC4) 元素炭素 (EC1, EC2, EC3) 炭素補正值 (OCpyro)

イオン等 (11): 降水量, pH, EC, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>

SPM等 (10): SPM, Fe, Mn, Na, Cu, Zn, Pb, Cd, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ベンゾ(a)ピレン

### (3) 優先取組物質【水銀】の測定

一般環境 (天理市), 沿道 (橿原市), 発生源周辺 (大和郡山市)の 3 地点で捕集管捕集法 (アマルガム捕集管), ダブルアマルガム方式水銀測定装置で毎月測定した (84 検体).

### (4) 優先取組物質【金属 5 物質】の測定

一般環境 (天理市), 沿道 (橿原市), 発生源周辺 (大和郡山市)の 3 地点でハイボリュームエアースンプラー採取, マイクロウェーブ加圧容器法で前処理の後, ICP/MS 法により,毎月測定した (84 検体).

### (5) 優先取組物質【ベンゾ(a)ピレン】の測定

一般環境 (天理市), 沿道 (橿原市)の 2 地点でハイボリュームエアースンプラー採取, 超音波抽出, HPLC 法で毎月測定した (72 検体).

### 5) 要監視項目の測定

一般環境 (天理市) 1 地点でキシレン類, 及びオゾン層破壊物質 (四塩化炭素, 1,1,1-トリクロロエタン) 計 3 項目をキャニスター採取, GC/MS 法で毎月測定した (72 検体).

### 6) 微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の成分分析調査

一般環境 (天理局, 桜井局) 2 地点で成分分析調査を実施した. 調査日は令和元年 5 月, 8 月, 11 月, 令和 2 年 2 月の 4 季各 14 日間であった.

### (1) イオン成分の測定

イオン成分 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) 合計 9 項目を測定した (168 検体).

### (2) 無機元素成分の測定

無機元素成分 (Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Hf, W, Ta, Th, Pb) 合計 29 成分を測定した (168 検体).

### (3) 炭素成分の測定

炭素成分 (有機炭素 OC1, OC2, OC3, OC4 元素炭素 EC1, EC2, EC3 炭素補正值 OCpyro) 合計 8 成分を測定した (168 検体).

### (4) 質量濃度の測定

質量濃度を測定した (168 検体).

### 7) 酸性雨調査

桜井市において降雨時自動開放型採取装置で採取した雨水について, 降水量, pH, 導電率, イオン成分濃度の測定を毎月行った (9 検体) (9, 10, 11 月は欠測).

### 8) 化学物質環境汚染実態調査

環境省委託により, 一般環境 (天理局) 1 地点について, 大気試料採取等を実施した.

## 2. 放射能

原子力規制庁委託環境放射能水準調査事業として、降水、大気浮遊じん、降下物、蛇口水の放射性核種の分析及び空間放射線量率の測定については年間を通じて488検体の測定を行った。茶葉等の食品試料については8検体の測定を行った。各検体数および項目数については、表3、表4に示した。

また、原子力規制庁が実施した放射能分析確認調査に参加し、分析比較試料20検体の分析を行った。

## 3. 騒音・振動

### (1) 自動車騒音測定

道路沿道の自動車騒音について、3地点において24時間の騒音測定を行った。

### (2) 発生源周辺調査

事業場周辺の騒音・振動について、騒音、振動の測定はなかった。

### (3) 関係機関への騒音計、振動レベル計の貸出

市町村等関係機関に騒音計、振動レベル計等の貸出を行った(9件)。

## 4. 調査研究等

### 1) 調査研究

(1) 地方公共団体環境研究機関等と国立環境研究所との第Ⅱ型共同研究

「光化学オキシダント及びPM<sub>2.5</sub>汚染の地域的・気象的要因の解明」

(2) 奈良県保健研究センター及び景観・環境総合センター調査研究

「奈良県における大気粉じん中六価クロムの濃度調査」(外部評価)

(3) 奈良県保健研究センター及び景観・環境総合センター研究発表会

「大気中PM<sub>2.5</sub>での局所的汚染事例における要因同定について」

### 2) 事業に係る技術等検討

事業に係る技術等検討として令和元年度は以下の課題について検討を行った。

(1) 県内における有害大気汚染物質による経年的な大気状況の把握について [山本真緒]

(2) 酸性雨モニタリング調査におけるサンプリング方法の比較 [吉田実希]

表3 令和元年度 放射能測定一覧表(検体数)

業務区分	測定区分	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
行政測定	環境放射能	40	38	41	47	41	38	42	37	40	42	39	43	488
	食品放射能	0	0	1	2	2	0	1	0	2	0	0	0	8
	精度管理(その他)	0	0	1	0	2	14	0	1	0	0	1	1	20
	小計	40	38	43	49	45	52	43	38	42	42	40	44	516
	自主検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	合計	40	38	43	49	45	52	43	38	42	42	40	44	516

表4 令和元年度 放射能測定一覧表(項目数)

業務区分	測定区分	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
行政測定	環境放射能	42	40	45	53	43	42	44	39	44	44	41	47	524
	食品放射能	0	0	3	6	6	0	3	0	6	0	0	0	24
	精度管理(その他)	0	0	64	0	128	896	0	64	0	0	64	64	1,280
	小計	42	40	112	59	177	938	47	103	50	44	105	111	1,828
	自主検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	合計	42	40	112	59	177	938	47	103	50	44	105	111	1,828

# 水 質 係

水質係では、水質汚濁防止法に基づく公共用水域の水質常時監視、排水基準監視、地下水の水質常時監視に関する水質検査、廃棄物処理法に基づく一般廃棄物・産業廃棄物施設関係の水質検査、県行政機関依頼の緊急的な水質検査、及び景観・環境総合センター手数料条例に基づく各種の水質検査等を実施した。令和元年度に実施した業務の概要は次のとおりであり、実施した検査の検体数及び項目数を表1、表2に示した。

## 1. 行政検査

### 1) 河川水等の検査

#### (1) 公共用水域の水質監視

公共用水域の水質汚濁状況を常時監視するために、「令和元年度公共用水域及び地下水の水質測定計画」に基づいて大和川、紀の川、淀川の72地点の水質検査を実施した。検査項目は、一般項目として透視度等3項目、生活環境項目としてBOD等10項目、健康項

表1 令和元年度 水質検査一覧表（検体数）

区分			月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合計
河川水等	行政検査	公共用水域	56	34	32	38	33	39	39	33	38	41	24	33	440	
		行政河川	3	55	9	8	9	3	3	11	1	4	12	10	128	
		小計	59	89	41	46	42	42	44	39	45	36	43	568		
	依頼検査	依頼河川	4	7	18	13	4	7	25	5	10	0	27	13	133	
	自主検査	調査	18	30	32	18	34	20	33	34	56	39	0	27	341	
小計			81	126	91	77	80	69	100	83	105	84	63	83	1,042	
排水水等	行政検査	立入	14	9	17	15	16	14	11	24	12	16	8	0	156	
		行政放流水	4	7	7	1	8	5	7	7	3	4	9	2	64	
		小計	18	16	24	16	24	19	18	31	15	20	17	2	220	
	依頼検査	放流水	1	8	1	3	0	4	2	8	1	3	1	2	34	
	自主検査	調査	0	0	1	1	0	0	0	2	0	2	0	0	6	
小計			19	24	26	20	24	23	20	41	16	25	18	4	260	
地下水	行政検査	定期調査	0	0	5	6	19	0	1	0	0	0	0	0	31	
		行政地下水	0	9	1	6	3	9	18	11	13	0	10	0	80	
		再調査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	自主検査	調査	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	2	0	4	
小計			0	9	6	12	22	9	19	13	13	0	12	0	115	
底質・土壌等	行政検査	0	15	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0	0	18	
	自主検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	小計	0	15	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0	0	18	
ゴルフ場排水	行政検査	0	0	0	0	0	11	0	0	0	0	0	0	0	11	
	依頼検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	小計	0	0	0	0	0	11	0	0	0	0	0	0	0	11	
合計			100	174	123	109	127	112	139	138	134	110	93	87	1,446	

表2 令和元年度 水質検査一覧表（項目数）

区分			月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合計
河川水等	行政検査	公共用水域	655	614	843	564	985	1,090	533	406	434	556	345	363	7,388	
		行政河川	28	349	70	111	81	24	14	206	14	49	114	10	1,070	
		小計	683	963	913	675	1,066	1,114	547	612	448	605	459	373	8,458	
	依頼検査	依頼河川	8	92	99	78	48	38	158	70	76	0	133	84	884	
	自主検査	調査	395	41	804	72	814	403	126	1,173	1,870	195	0	102	5,995	
小計			1,086	1,096	1,816	825	1,928	1,555	831	1,855	2,394	800	592	559	15,337	
排水水等	行政検査	立入	87	55	126	86	96	85	68	147	63	98	36	0	947	
		行政放流水	37	157	69	4	32	68	49	31	22	27	63	6	565	
		小計	124	212	195	90	128	153	117	178	85	125	99	6	1,512	
	依頼検査	放流水	6	58	5	23	0	35	11	62	5	23	7	17	252	
	自主検査	調査	0	0	19	18	0	0	0	42	0	24	0	0	103	
小計			130	270	219	131	128	188	128	282	90	172	106	23	1,867	
地下水	行政検査	定期調査	0	0	163	218	957	0	53	0	0	0	0	0	1,391	
		行政地下水	0	72	6	48	24	72	154	107	15	0	109	0	607	
		再調査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	自主検査	調査	0	0	0	0	0	0	0	24	0	0	24	0	48	
小計			0	72	169	266	981	72	207	131	15	0	133	0	2,046	
底質・土壌等	行政検査	0	256	0	0	13	0	0	13	0	13	0	0	295		
	自主検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	小計	0	256	0	0	13	0	0	13	0	13	0	0	295		
ゴルフ場排水	行政検査	0	0	0	0	0	506	0	0	0	0	0	0	506		
	依頼検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	小計	0	0	0	0	0	506	0	0	0	0	0	0	506		
合計			1,216	1,694	2,204	1,222	3,050	2,321	1,166	2,281	2,499	985	831	582	20,051	

目としてカドミウム等 27 項目、特殊項目としてクロム等 6 項目、その他項目として塩化物イオン等 11 項目、要監視項目としてクロロホルム等 26 項目の計 83 項目であった (440 検体, 7,388 項目)。「大和川水質調査強化事業」に基づいて大和川の 5 地点の水質検査を実施した。検査項目は、ATU-BOD 等 3 項目であった (20 検体, 60 項目)。なお、水系別の検体数及び項目数を表 3 に示した。

## (2) 行政河川水等の検査

上記の公共用水域の水質監視を除く河川水等の水質検査を、以下のとおり実施した (128 検体, 1,070 項目)。

### ① 産業廃棄物関係水質検査

産業廃棄物埋立処分施設等の周辺河川水について水質検査を実施した (80 検体, 946 項目)。

### ② その他の水質検査

魚のへい死、事故等による緊急時の検査及び苦情処理等に関わる検査、その他行政が必要とする検査を実施した (48 検体, 124 項目)。

## 2) 排水水等の検査

### (1) 工場・事業場等立入調査

水質汚濁防止法、県生活環境保全条例等により排水基準が適用される工場・事業場、有害物質を排出するおそれのある工場・事業場及び排出量 50 m<sup>3</sup>/日未満の小規模事業場の排水等について水質検査を実施した (156 検体, 947 項目)。

### (2) 行政排水水等の検査

行政依頼による産業廃棄物埋立処分施設等からの排水について水質検査を実施した (64 検体, 565 項目)。

## 3) 地下水の検査

地下水の水質状況を常時監視するために、「令和元年度公共用水域及び地下水の水質測定計画」に基づく 38 地点の定期水質検査を実施した。検査項目は、健康項目としてカドミウム等 27 項目、要監視項目及びその他項目として 23 項目であった (31 検体, 1,391 項目)。

また、全国的に地下水汚染が問題になっている中で、本県における基準超過の地下水について、発生源とその周辺の地下水の追跡調査や、行政上必要な水質検査を実施した (80 検体, 607 項目)。

## 4) 底質等の検査

固体状の検体についての成分等の検査を、以下のとおり実施した (18 検体, 295 項目)。

### (1) 河川底質の検査

大和川水系、淀川水系の底質について検査を実施した (18 検体, 295 項目)。

### (2) 化学物質環境汚染実態調査

環境省委託により大和川本川の 1 地点について、底

質 3 検体及び水質 1 検体の試料採取等を実施した。

## 5) ゴルフ場排水の検査

ゴルフ場排水中の農薬検査を実施した (11 検体, 506 項目)。

## 2. 依頼検査

景観・環境総合センター手数料条例に基づき、手数料を徴収して以下の検査を実施した。

### 1) 河川水等の検査

市町村等からの依頼により水質検査を実施した (133 検体, 884 項目)。

### 2) 排水水等の検査

一般廃棄物処理関連施設等からの依頼により排水の水質検査を実施した (34 検体, 252 項目)。

## 3. 調査等

### 1) 調査研究

#### (1) 国立環境研究所とのII型共同研究

①「WET 手法を用いた水環境調査のケーススタディ」  
環境省では、現在の化学物質の個別規制では対応できない、未知物質や規制対象外の物質、さらには物質間の複合的な影響等も含めて評価する手法として、生物応答を利用した WET 手法の導入を検討している。

県内河川水における水生生物への影響について、ニセネコゼミジンコを用いるミジンコ繁殖試験法を実施し、本年報に掲載した。

②「LC-MS/MS による分析を通じた生活由来物質のリスク解明に関する研究」

医薬品を始めとする生活由来物質による環境汚染リスクを解明するため、これらの生活由来物質を対象に国内をフィールドとした汚染実態、リスク評価をおこなう。令和元度は選定した化学物質群について分析方法の検討を行い、冬季には河川水等のサンプリングを実施した (調査結果は次年度以降に報告予定)。

#### (2) 奈良県保健研究センター及び景観・環境総合センター調査研究

「紀の川水系における農薬残留実態調査」

奈良県内河川 (紀の川水系) について、農薬 230 種を対象に、GC-MS/MS による一斉分析法を用いて農薬残留状況を調査した。

結果については、令和元年度奈良県保健研究センター及び景観・環境総合センター調査研究外部委員会で報告し、本年報に掲載した。

#### (3) 環境省委託事業 化学物質環境実態調査委託業務 (分析法開発調査)

LC-MS/MS によるイマザリル等防かび剤 5 成分の

同時分析法の開発を実施した（開発した分析法については、環境省が令和2年度内に化学物質分析開発調査報告書として公開予定）。

(4) 奈良県保健研究センター及び景観・環境総合センター研究発表会

- ・WET法による紀の川水系の生物影響評価について
- ・コンピューターシミュレーションによる環境中における化学物質の動態把握について

2) 事業に係る技術等検討

事業に係る技術等検討として以下の課題について検討を行った。

(1) WET法による処分場下流の河川水の生物影響評価

について [平井佐紀子]

(2) 公共用水域中の大腸菌群数検査の精度管理手法の検討 [浦西克維]

(3) 地下水等への土砂混入等に伴う水質試験結果への影響 [浦西克維]

(4) 国外バイオマス燃焼によるPM<sub>2.5</sub>の広域輸送解析 [浦西克維]

(5) LC-MS/MSを用いたイマザリル等5成分の分析法開発 [川辺千明]

(6) WET法による県内事業所排水の生物影響評価 [長尾舞]

結果については、本年報に掲載した。

表3 令和元年度 水系別水質検査検体数および項目数

区分		月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合計
大和川	検体数		53	17	16	35	16	16	36	16	22	37	20	17	301
	項目数		619	389	652	527	216	457	496	203	259	517	247	188	4,770
紀の川	検体数		3	4	14	3	4	14	3	4	14	3	4	14	84
	項目数		36	177	165	37	158	165	37	174	165	34	98	165	1,411
淀川	検体数		0	13	2	0	13	9	0	13	2	1	0	2	55
	項目数		0	48	26	0	611	468	0	29	10	5	0	10	1,207
新宮川	検体数		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	項目数		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合計	検体数		56	34	32	38	33	39	39	33	38	41	24	33	440
	項目数		655	614	843	564	985	1,090	533	406	434	556	345	363	7,388

## 第3章 調査研究・報告

### 第1節 研究報告

## 紀の川水系における農薬残留実態調査

浦西洋輔・浦西克維・川辺千明・山下浩一

## Monitoring of Pesticide Residues in the Kinokawa River in Nara Prefecture

URANISHI Yosuke・URANISHI Katsushige・KAWABE Chiaki and YAMASHITA Hirokazu

本県の水道水源河川である紀の川の周辺河川において、GC-MS/MSを用い、計230農薬について環境実態調査を行った結果、除草剤10種、殺菌剤11種及び殺虫剤2種の計23種の農薬を検出した。検出された農薬はいずれも、農薬登録基準値を超過していなかった。また、種の感受性分布を用いたリスク評価を行った結果、無影響濃度を超える農薬はなく、本調査期間中に検出した農薬が生態系へ与える影響は低いと考えられた。

## 緒言

農薬は、病害虫や雑草防除を目的とする化学物質であり、農地・ゴルフ場などの開放系で散布されるため、その一部が水環境中へ移行し、防除対象以外の生物に対して影響を及ぼすことが懸念されている<sup>1)</sup>。

日本では農薬取締法に基づく農薬の登録制度が実施されており、作物や土壌への残留性や水産動植物等への影響、人・家畜等への安全性を基に農薬登録基準が定められている。この基準のうち、水産動植物の被害防止に係る農薬登録基準（以下、水産基準）は、急性影響濃度（AEC：Acute Effect Concentration）と河川水中予測濃度（PEC：Predicted Environmental Concentration）との比較により定められる。AECは、水生生物（魚類、甲殻類、藻類）に対する急性毒性試験値を、それぞれの種間の感受性差に関する不確実係数（魚類と甲殻類は10、藻類は1）で除したものの最小値とされている。このAECと、一定の環境条件下でのPECとを比較し、 $AEC > PEC$ である場合には農薬登録が可能となる<sup>2)</sup>。しかしながら、この評価手法は個々の生物に対する影響評価であり、多種多様な生物が生息する実際の生態系への影響は十分に評価できていない。そのため永井らは、生態系への農薬影響を評価する手法として、統計学的手法である種の感受性分布(SSD：Species Sensitivity Distribution)を用いたリスク評価を提案している<sup>3)</sup>。SSDは、アメリカではすでに30年以上も生態リスク管理に活用されてきており<sup>4)</sup>、またヨーロッパにおいても水域生態リスク評価に用いられている<sup>5)</sup>。

水環境中の農薬濃度の調査及び生物等への影響評

価は全国各地で行われており<sup>6-8)</sup>、本県でも昨年度、液体クロマトグラフ質量分析計（LC-MS/MS）を用い、ゴルフ場使用農薬を中心に40種（代謝物を含めて42種）の農薬について、紀の川水系周辺河川の残留実態調査を実施した<sup>9)</sup>。結果、ゴルフ場使用農薬だけでなく、田畑・農業で使用される農薬を多数検出した。しかしながら、2016年時点において農薬製剤として登録された製品の数は4375件<sup>10)</sup>にもものぼることから、昨年度検出した農薬は県内で使用されている農薬のごく一部であると推測される。

そこで本年度においては、より多種類の農薬を一斉分析できる検査体制を整備し、紀の川水系における農薬残留状況を網羅的に把握することを目的に、農薬多成分同時分析に多数の実績があるガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS/MS）を用いて調査を行った。さらに、その調査結果について各種基準値との比較並びにSSDを用いた評価を行い、水産動植物等の生態系への影響を評価したので報告する。

## 方法

## 1. 採水地点・時期

採水地点は、田畑やゴルフ場が比較的密集している紀の川水系を対象とし、昨年度の調査において比較的高濃度で農薬が検出された地点の周辺11ヶ所を選定した（Fig.）。試料採取期間は、農薬の一般的な適用期間である春期から秋期とし、2019年4月から12月まで月1回月末に採水を行った（計9回）。なお、西川流末（Fig.の6番）については、4～5月は渇水のため採水ができなかった。

## 2. 測定対象農薬

紀の川水系における残留農薬の網羅的把握を目的に、林純薬工業(株)製GC/MS用混合標準溶液に含まれる農薬(PL2005農薬GC/MS Mix I, II, III, IV, V, VI, 7, 計354成分)を測定対象とし、GC-MS/MSを用いて一斉分析を行った。

## 3. 試薬

アセトン、ヘキサンは残留農薬・PCB試験用、ポリエチレングリコール300(以下、PEG300)は試薬一級を使用した(以上、富士フイルム和光純薬(株)製)。農薬混合標準溶液7グループは1 µg/mLとなるようアセトンで希釈混合し、これを作業標準液として用いた。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。

## 4. 装置、器具

固相カラムは、Waters社製Oasis HLB(200 mg, 6 cc)(以下、HLB)、ジーエルサイエンス(株)社製InertSep® PLS-2(270 mg, 6 cc)(以下、PLS2)、Supelco社製Supelclean™ ENVI-Carb/NH<sub>2</sub>(500 mg/500 mg, 6 cc)(以下、ENVI-Carb/NH<sub>2</sub>)を用いた。

GC-MS/MSは島津製作所社製GCMS-TQ8030を使用した。

## 5. 分析方法

試料の前処理は、小林ら<sup>11)</sup>や厚生労働省<sup>12)</sup>の方法を参考とし、以下のとおり実施した。あらかじめアセトン、精製水各5 mLを順次吸引注入して活性化、洗浄した固相カラムに、試料500 mLを流速10 mL/minで通水した。なお、試料通水時に固相カラムが詰まることはなかったため、ろ過は実施しなかった。通水後、精製水20 mLで固相カラムを洗浄した後、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、アセトン6 mLで農薬成分を溶出した。溶出液は、窒素ガスを吹き付け、1 mLに定容し、GC-MS/MS測定用溶液とした。GC-MS/MSによる分析条件は、島津製作所のGC-MS/MS農薬データベース<sup>13)</sup>を参考とし、Table1のとおりとした。

## 6. 分析方法の検討

分析方法については、「化学物質環境実態調査実施の手引き」<sup>14)</sup>(以下、手引き)に従い、検出機器の性能確認、前処理方法の検討、分析方法の確認の順に検討した。

### 1) 検出機器の性能確認

検出機器の性能は、装置検出下限値(以下、IDL)及び変動係数を算出することで確認した。各農薬一律の検出限界として50 µg/L(試料換算濃度0.1 µg/L)を設定し、この濃度を7回繰り返し測定した。IDLが一律の検出限界を下回っていること、及び変動係数が20%以内であれば良好な結果であると判断した。

### 2) 固相カラム及び検量線の検討

前処理に使用する固相カラムとしてHLB, PLS-2, ENVI-Carb/NH<sub>2</sub>の3種類を用い、添加回収試験を行うことで最適な固相を検討した。試験に用いた試料は、試料中の夾雑成分(Matrix)による、GC-MS/MS測定時の影響を考慮し、今回の調査地点において目視で最も懸濁していない地点(Fig.の8番)の河川水(以下、LMS)と最も懸濁している地点(Fig.の9番)の河川水(以下、HMS)の2種類を用いた。この2試料に各農薬0.2 ngを添加し、上記5.の分析方法により測定し(n=3)、添加回収率を求めた。

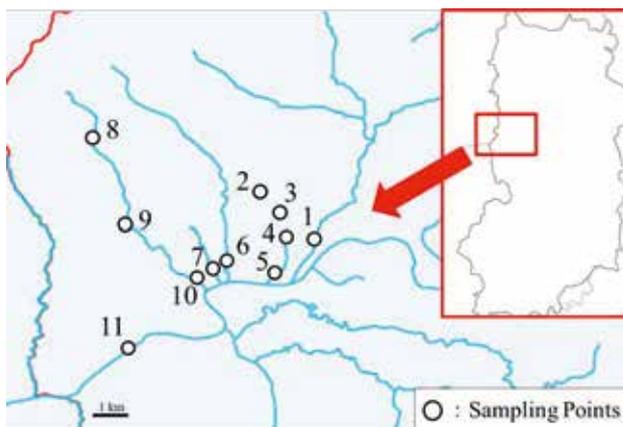


Fig. Location of sampling points  
(Source) National Land Information Division, National Spatial Planning and Regional Policy Bureau, MLIT of Japan : Modified from National Land Image Information

Table1 Analytical conditions of GC-MS/MS

GC-MS/MS	GCMS-TQ8030(Shimadzu)
GC system	
Column	DB-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm
Column Temp	50°C(1 min) → 25°C/min → 125°C(0 min) → 10°C/min → 300°C(15 min)
Carrier gas	He, 1.69 ml/min
Injection Temp	250°C
Injection Volume	Spritless, 1 µL
MS/MS system	
Ionization mode	EI
Ionization energy	70 eV
Interface Temp	250 °C
Ion source Temp	200 °C

添加回収率を求める際には、Matrixによる測定時の影響を考慮し、2種類の検量線を用いて定量を行い、各検量線別の定量値を比較した。すなわち、標準品をアセトンで段階希釈して作成した絶対検量線、及び食品中の残留農薬定量において疑似Matrixとして検量線に添加されるPEG300 (250 ppm) を標準品希釈時に加えて作成したPEG検量線の2種を検討した。

各検量線の性能評価には、LMS試料及びHMS試料が共に添加回収率：70～120%以内であった農薬数を用いた。

### 3) 分析方法の確認

分析方法の適用範囲は、LMS試料及びHMS試料に各農薬0.2 ngを添加し、7回繰り返し測定を行い、分析方法の定量下限値 (以下、MQL) 及び添加回収率を求めることで確認した。添加回収試験結果は、2試料が共に回収率：70～120%以内かつ変動係数 (以下、CV)：20%以内であれば良好な結果であると判断した。

## 7. 生態系への影響評価

本調査で検出した河川水中の農薬濃度について、基準値等との比較を行った。公共用水域における農薬濃度の基準としては、水質汚濁防止法に基づく環境基準や要監視項目に係る指針値を用いることが適切ではあるが、これらが設定されている農薬は一部に限られる。そこで、水質汚濁に係る農薬登録基準 (以下、水濁基準) 値及び水産基準値を農薬濃度の評価に用いることとした。

また、この農薬登録基準値は個々の生物に対する評価値であるが、実際の環境中には多種類の生物が存在する。そのため、現実の生態系への影響については、SSDを用いたリスク評価が適していると考えられる。SSD解析を行うためには、農薬毎に少なくとも5種類以上の生態毒性情報を集める必要があり、各毒性データの収集、信頼性確保は容易ではない。そこで永井らは、独自の農薬生態毒性データベースを構築し、SSDを用いた農薬の生態リスク評価を簡便に行う解析ツールを開発、公開している<sup>15)</sup>。この

解析ツールを使用することにより、河川水中の農薬濃度から、影響を受ける種の割合を求めることができる。そこで、このツールを活用し、本調査で得られた農薬濃度について生態系へのリスク評価を行うこととした。

## 結果と考察

### 1. 分析方法の検討

#### 1) 検出機器の性能確認

IDL算出時、以下の15農薬については感度不良により50 µg/Lが測定不能 (S/N比<10) 又はCVが20%以上であったことからIDL算出対象外とし、計339農薬についてIDLを求めた。

その結果、IDL：0.001～0.033 µg/L、CV：1～11%となり、計339農薬においてIDL：0.1 µg/Lを下回る結果を得た。よって検出下限値を一律で0.1 µg/Lと定めた。(IDL算出対象外農薬：Acetamiprid, Allethrin, Azamethiphos, Azoxystrobin, Bitertanol, Chlorothalonil, Deltamethrin, Hymexazol, Imazamethabenz-methyl, Iprodione metabolite, Naled, Oryzalin, Phenmedipham degradation, Pyrazoxyfen, Tridemorph)

#### 2) 固相カラム及び検量線の検討

固相カラム別及び検量線別の添加回収試験結果をTable2に示す。絶対検量線とPEG検量線による各農薬の定量結果を比較すると、PEG検量線では全体的に回収率が低く出る結果となった。また、HMSとLMSとの結果を比較すると、HMSの方が概ね高く (～30%) 定量される結果となった。絶対検量線を用いた定量によって、LMS・HMS共に添加回収率が70～120%以内であった農薬数は、PLS2 (253物質) > HLB (236物質) > ENVI-Carb/NH<sub>2</sub> (177物質) の順であった。

以上の結果より、本調査地域においては、試料中のMatrixの影響を受けるものの、PEG検量線では過剰に補正してしまうことが判明した。PEG300を疑似Matrixとして検量線に添加する手法は、食品中の残留農薬定量において用いられる手法であり、今回の河川中農薬を定量する手法としては適さなかった。

Table2 Comparison of recovery ratios in LMS and HMS by the three solid-phase extraction GC-MS/MS (n=3)

Recovery ratio	Quantification method		Absolute calibration curve method						PEG calibration curve method					
	Sample		LMS			HMS			LMS			HMS		
	Solid-phase column		HLB	Envi-Carb /NH <sub>2</sub>	PLS2	HLB	Envi-Carb /NH <sub>2</sub>	PLS2	HLB	Envi-Carb /NH <sub>2</sub>	PLS2	HLB	Envi-Carb /NH <sub>2</sub>	PLS2
<70%			76	154	70	17	139	46	191	190	124	45	164	80
70%< >120%			261	182	266	296	195	277	146	148	210	285	171	252
120%<			2	3	3	26	5	16	2	1	5	9	4	7

Table3 Analysis target pesticides

No.	Pesticide	R.T (min)	Target ion (Pre.>Pro.)**		No.	Pesticide	R.T (min)	Target ion (Pre.>Pro.)**	
			Quantification	Confirmation				Quantification	Confirmation
1	Acetochlor	12.94	223.1>132.1	223.1>147.1	59	Dicloran	11.31	206.0>176.0	206.0>160.0
2	Ametryn	13.14	227.1>170.1	227.1>185.1	60	2,6-Dichlorobenzamide	10.70	188.9>172.9	188.9>145.0
3	Anilofos	18.47	226.1>184.0	226.1>157.0	61	Diethofencarb	13.78	267.1>225.1	267.1>196.1
4	Atrazine	11.49	215.1> 58.0	215.1>200.1	62	Difenoconazole	22.08 22.15	323.0>265.0	323.0>202.0
5	Azaconazole	15.99	216.9>172.9	216.9>145.0	63	Diflufenican	17.50	394.1>266.0	394.1>374.1
6	Azinphos-methyl	18.82	160.1>132.1	160.1> 77.0	64	Dimepiperate	14.79	145.1>112.1	145.1> 69.1
7	Benalaxyl	17.04	148.1>105.1	148.1>133.1	65	Dimethametryn	14.54	212.1>122.1	212.1> 94.0
8	Benfuresate	12.72	163.1>121.1	163.1>135.1	66	Dimethenamid	12.85	230.0>154.1	230.0>137.1
9	Benoxacor	12.56	259.0>120.0	259.0>176.0	67	Dimethipin	11.56	118.0> 58.0	118.0> 90.0
10	Bifenox	18.43	340.9>309.9	340.9>280.9	68	Dimethoate	11.32	125.0> 79.0	125.0> 47.0
11	Bromacil	13.61	204.9>187.9	204.9>162.0	69	Dimethomorph	22.84 23.19	301.1>165.1	301.1>139.0
12	Bromobutide	12.85	232.2>114.1	232.2>176.1	70	(E)-Dimethylvinphos	13.64	294.9>109.0	294.9>279.9
13	Bromophos	14.29	330.9>315.9	330.9>285.9	71	(Z)-Dimethylvinphos	13.91	294.9>109.0	294.9>279.9
14	Bromopropylate	18.11	340.9>182.9	340.9>184.9	72	Dioxabenzofos	10.71	216.0>201.0	216.0>183.0
15	Bromuconazole	18.06 18.51	294.9>172.9	294.9>145.0	73	Diphenamid	14.30	167.1>152.1	167.1>128.1
16	Bupirimate	15.96	273.1>193.1	273.1>150.1	74	Diphenylamine	10.16	169.1> 66.0	169.1> 77.0
17	Buprofezin	15.91	172.1> 57.0	172.1>131.1	75	Disulfoton	12.13	186.0> 97.0	186.0>153.0
18	Butachlor	15.30	188.1>160.1	188.1>146.1	76	Disulfoton sulfone	15.26	213.0>153.1	213.0>125.0
19	Cadusafos	10.83	158.9>130.9	158.9> 97.0	77	Dithiopyr	13.42	354.1>306.1	354.1>286.1
20	Cafenstrole	20.42	188.1>119.1	188.1> 82.0	78	Edifenphos	17.08	310.0>173.0	310.0>109.0
21	Captan	14.78	149.1>105.1	149.1> 79.1	79	$\beta$ -Endosulfan	16.40	338.9>160.0	338.9>266.9
22	Carbofuran	11.44	164.1>149.1	164.1>131.1	80	Endosulfan sulfate	17.18	386.8>288.8	386.8>252.9
23	Carbophenothion	16.99	341.9>157.0	341.9>143.0	81	EPN	18.14	169.1>140.9	169.1> 77.0
24	Carboxin	15.89	235.1>143.0	235.1> 87.0	82	Epoxiconazole	17.77	192.0>138.0	192.0>111.0
25	Carfentrazone-ethyl	17.00	340.1>312.1	340.1>151.1	83	Esprocarb	13.59	222.1> 91.0	222.1>162.1
26	Chinomethionat	15.06	234.0>206.0	234.0>148.0	84	Ethion	16.57	230.9>174.9	230.9>184.9
27	Chlorfenapyr	16.20	247.1>227.0	247.1>200.0	85	Ethofumesate	13.58	286.1>207.1	286.1>161.1
28	Chlorfenson	15.47	301.9>175.0	301.9>111.0	86	Ethoprophos	10.27	200.0>158.0	200.0>114.0
29	(E)-Chlorfenvinphos	14.49	323.0>267.0	323.0>295.0	87	Etofenprox	21.00	163.1>135.1	163.1>107.1
30	(Z)-Chlorfenvinphos	14.73	323.0>267.0	323.0>295.0	88	Etoazole	18.28	359.1>187.1	359.1>340.1
31	Chlornitrofen	16.96	316.9>286.9	316.9>235.9	89	Etrimfos	12.33	292.1>181.1	292.1>153.1
32	Chlorobenzilate	16.32	251.0>139.0	251.0>111.0	90	Fenamidone	18.37	268.1>180.1	268.1> 77.0
33	Chloropropylate	16.32	251.0>139.0	251.0>111.1	91	Fenothiocarb	15.14	160.1> 72.0	160.1>106.1
34	Chlorpropham	10.44	213.1>171.1	213.1>127.1	92	Fenoxanil	16.24	293.1>198.0	293.1>155.0
35	Chlorpyrifos-methyl	13.00	285.9> 93.0	285.9>270.9	93	Fenpropathrin	18.24	265.1>210.1	265.1>172.1
36	Chlorthal-dimethyl	14.04 16.26 16.41 16.65	300.9>222.9	300.9>272.9	94	Fenpropimorph	13.87	128.1>110.1	128.1> 70.0
37	Chlorthiophos	16.41 16.65	256.9>239.0	256.9>193.0	95	Fenthion	13.90	278.0>109.0	278.0>125.0
38	Cinmethylin	13.20	169.1>123.1	169.1>107.1	96	Fenvalerate	21.62 21.83	419.1>225.1	419.1>167.1
39	Clomazone	11.58	204.1>107.0	204.1> 78.0	97	Ferimzone	14.93	239.1>107.0	239.1> 95.0
40	Clomeprop	18.50	288.1>120.1	288.1>169.1	98	Flamprop-methyl	15.87	276.1>105.0	276.1> 77.0
41	Crimidine	9.06	156.1>120.1	156.1> 66.0	99	Fluacrypyrim	16.77	352.1>188.1	352.1>320.1
42	Cyanazine	13.95	240.1>225.1	240.1>172.0	100	Flucythrinate	20.91 21.10	199.1>157.1	199.1>107.1
43	Cyanofenphos	17.08	303.1>141.0	303.1>169.0	101	Fludioxonil	15.70	248.0>182.0	248.0>154.0
44	Cyanophos	11.82	243.0>109.0	243.0>116.0	102	Flufenpyr-ethyl	16.34	408.0>345.0	408.0>321.0
45	Cyflufenamid	16.12	412.1>295.1	412.1>118.1	103	Fluquinconazole	20.09	340.0>298.0	340.0>313.0
46	Cyfluthrin	20.40 20.48 20.60	226.1>206.1	226.1>199.1	104	Flusilazole	15.92	233.1>165.1	233.1>152.1
47	Cyhalofop-butyl	18.90	357.1>256.1	357.1>229.1	105	Flusilazole metabolite	10.56	235.0> 77.0	235.0> 95.0
48	Cyhalothrin	18.89 19.08	197.0>161.0	197.0>141.0	106	Flutolanil	15.51	173.0>145.0	173.0> 95.0
49	Cypermethrin	20.71 20.80 20.91	181.1>152.1	181.1>127.1	107	Flutriafol	15.40	219.1>123.1	219.1> 95.0
50	Cyproconazole	16.16	222.1>125.1	222.1> 82.0	108	Fluvalinate	21.79 21.85	250.1> 55.0	250.1>200.0
51	Dialifos	19.52	208.0>181.0	208.0>130.0	109	Fonofos	11.89	246.0>109.1	246.0>137.1
52	Di-allate	10.91 11.09	234.1>150.0	234.1>192.1	110	Formothion	12.57	224.0>125.0	224.0>155.0
53	Diazinon	12.01	304.1>179.1	304.1>162.1	111	Fosthiazate	14.29 14.33	283.0>195.0	283.0>103.0
54	Dichlofluanid	13.70	223.9>123.1	223.9> 77.0	112	Furametpyr	18.62	298.1>176.1	298.1>123.1
55	Dichlofluanid metabolite	10.54	200.1> 45.0	200.1>108.0	113	Furametpyr metabolite	19.07	296.1>278.1	296.1>263.1
56	Diclobutrazol	15.93	270.0>159.0	270.0>201.0	114	$\alpha$ -HCH	11.06	218.9>182.9	218.9>144.9
57	Diclocymet	14.76 15.08	277.1>221.1	277.1>155.0	115	$\beta$ -HCH	11.62	218.9>182.9	218.9>144.9
58	Diclofop-methyl	17.47	340.0>253.0	340.0>281.0	116	$\gamma$ -HCH	11.73	218.9>182.9	218.9>144.9

\*\* Pre.: Precursor ion, Pro.: Product ion

Table3 Analysis target pesticides (Continued )

No.	Pesticide	R.T (min)	Target ion (Pre.>Pro.) <sup>**</sup>		No.	Pesticide	R.T (min)	Target ion (Pre.>Pro.) <sup>**</sup>	
			Quantification	Confirmation				Quantification	Confirmation
117	δ-HCH	12.22	218.9>182.9	218.9>144.9	175	Propachlor	10.08	176.1> 57.0	176.1>120.0
118	Hexazinone	17.41	171.1> 71.0	171.1> 85.0	176	Propanil	12.78	160.9> 99.0	160.9> 90.0
119	Iprobenfos	12.44	204.0> 91.0	204.0>122.0	177	Propaphos	15.05	304.1>140.1	304.1>220.1
120	Iprodione	17.92	314.0>245.0	314.0> 56.0	178	Propargite	17.51	135.1>107.1	135.1> 77.0
121	Isazofos	12.30	257.0>162.0	257.0>119.0	179	Propazine	11.58	229.1>187.1	229.1> 58.0
122	Isofenphos	14.71	213.1>121.1	213.1>185.1	180	Propiconazole	17.12 17.23	259.0> 69.0	259.0>191.0
123	Isoprocarb	9.24	136.0>121.0	136.0>103.0	181	Propoxur	10.04	152.1>110.1	152.1> 64.0
124	Isoxadifen-ethyl	16.89	294.1>204.0	294.1>266.0	182	Pyraflufen-ethyl	17.23	412.0>349.0	412.0>307.0
125	Isoxathion	16.08	313.1>177.1	313.1>130.1	183	Pyributicarb	17.86	165.1>108.1	165.1> 93.0
126	Kresoxim-methyl	15.98	206.1>116.1	206.1>131.1	184	Pyridaben	19.97	147.1>117.1	147.1>132.1
127	Malathion	13.71	173.1> 99.0	173.1>127.0	185	Pyrimethanil	11.97	198.1>183.1	198.1>158.1
128	MCPA-thioethyl	12.27	244.0> 75.0	244.0>155.0	186	(E)-Pyriminobac-methyl	17.29	302.1>256.1	302.1>230.1
129	MCPB-ethyl	12.54	115.1> 87.0	115.1> 45.0	187	(Z)-Pyriminobac-methyl	16.48	302.1>256.1	302.1>230.1
130	Mecarbam	14.74	329.0>131.1	329.0>159.1	188	Pyriproxyfen	18.83	136.1> 78.0	136.1> 96.0
131	Mefenacet	19.00	192.0>136.0	192.0>109.0	189	Pyroquilon	11.91	173.1>130.1	173.1>117.1
132	Mefenpyr-diethyl	17.80	299.0>253.0	299.0>227.0	190	Quinalphos	14.79	157.1>129.0	157.1> 93.0
133	Mepronil	16.71	269.1>119.1	269.1>227.1	191	Quinoclamine	13.69	207.0>172.0	207.0>144.0
134	Metaxyl	13.23	249.2>190.1	249.2>146.1	192	Quinoxifen	17.10	237.1>208.1	237.1>182.1
135	Methacrifos	8.84	240.0>208.0	240.0>180.0	193	Resmethrin	17.50 17.60	171.1>128.1	171.1>143.1
136	Methidathion	15.08	145.0> 85.0	145.0> 58.0	194	Simazine	11.39	201.1>173.1	201.1>186.1
137	Methoprene	14.81	191.2>135.1	191.2>121.1	195	Simeconazole	13.05	211.1>195.1	211.1>121.1
138	Methoxychlor	18.24	227.1>169.1	227.1>212.1	196	Simetryn	13.06	213.1>170.1	213.1>185.1
139	Metolachlor	13.86	238.1>162.1	238.1>133.1	197	Spirodiclofen	19.85	312.0>109.0	312.0>277.0
140	(E)-Metaminostrobin	15.65	238.1>210.1	238.1>197.0	198	Spiroxamine	12.91 13.44	100.1> 72.0	100.1> 58.0
141	(Z)-Metaminostrobin	16.04	238.1>210.1	238.1>197.0	199	Sulfotep	10.82	322.0>202.0	322.0>294.0
142	Metribuzin	12.86	198.1> 82.0	198.1>110.1	200	Swep	11.49	218.9>186.9	218.9>173.9
143	Monocrotophos	10.80	127.1>109.0	127.1> 95.0	201	TCMTB	15.45	179.9>136.0	179.9>109.0
144	Myclobutanil	15.86	179.1>125.0	179.1>152.0	202	Tebuconazole	17.45	250.1>125.1	250.1>153.1
145	Napropamide	15.50	128.1> 72.0	128.1> 57.0	203	Tebufenpyrad	18.30	333.1>171.1	333.1>276.1
146	Nitrofen	16.15	282.9>162.0	282.9>253.0	204	Tebupirimfos	12.41	318.1>152.1	318.1>234.1
147	Norflurazon	17.13	303.0>145.0	303.0>173.0	205	Terbacil	12.20	161.0>144.0	161.0>118.0
148	Oxabetrinil	12.45	129.1> 77.0	129.1> 51.0	206	Terbucarb	12.94	220.2>205.2	220.2>145.2
149	Oxadiazon	15.76	258.0>175.0	258.0>112.0	207	Terbufos	11.79	231.0>174.9	231.0>128.9
150	Oxadixyl	16.61	163.1>132.1	163.1>117.1	208	Terbutryn	13.46	241.2>185.1	241.2>170.1
151	Oxpoconazole-formyl deg.	12.76	252.1>125.1	252.1> 72.1	209	Tetrachlorvinphos	15.25	328.9>109.0	328.9>313.9
152	Oxyfluorfen	15.87	361.0>300.0	361.0>252.0	210	Tetradifon	18.63	355.9>228.9	355.9>159.0
153	Parathion-methyl	13.00	263.0>109.0	263.0>136.0	211	Tetramethrin	18.01 18.13	164.1>107.1	164.1>135.1
154	Penconazole	14.59	248.1>192.1	248.1>157.1	212	Thenylchlor	17.47	288.1>141.1	288.1>174.1
155	Pendimethalin	14.56	252.1>162.1	252.1>191.1	213	Thiamethoxam	14.32	247.0>212.0	247.0>182.0
156	Pentoxazone	18.74	285.0> 70.0	285.0>187.0	214	Thifluzamide	15.95	448.9>428.9	448.9>402.0
157	Permethrin	19.83 19.95	183.1>168.1	183.1>165.1	215	Thiobencarb	13.73	257.1>100.0	257.1> 72.0
158	Phenothrin	18.50 18.60	183.1>168.1	183.1>153.1	216	Thiometon	11.16	125.0> 47.0	125.0> 79.0
159	Phenthoate	14.79	273.9>125.0	273.9>246.0	217	Tolclofos-methyl	13.09	264.9>249.9	264.9> 93.0
160	2-Phenylphenol	9.04	170.1>141.1	170.1>115.1	218	Tolyfluanid	14.69	238.0>137.1	238.0> 91.1
161	Phorate	10.93	260.0> 75.0	260.0>231.0	219	Tolyfluanid metabolite	11.66	214.1> 45.0	214.1>106.0
162	Phosalone	18.79	182.0>111.0	182.0>138.0	220	Triadimefon	14.00	208.1>181.0	208.1>127.0
163	Phosmet	18.11	160.0>133.0	160.0> 77.0	221	Triadimenol	14.79 14.93	168.1>70.0	168.1>112.1
164	Phosphamidon	12.06 12.80	264.1>127.1	264.1>193.1	222	Triazophos	16.83	257.0>162.0	257.0>134.0
165	Phthalide	14.29	242.9>214.8	242.9>178.8	223	Tribufos	15.68	258.0>202.0	258.0>147.0
166	Picolinafen	18.14	376.1>239.1	376.1>348.1	224	Trichlamide	15.15	148.1>121.1	148.1> 93.0
167	Piperonyl butoxide	17.55	176.1>131.1	176.1>117.1	225	Trietazolone	15.74	189.0>161.9	189.0>135.0
168	Piperophos	18.21	320.1>122.1	320.1> 82.0	226	Uniconazole	15.72	234.1>165.0	234.1>216.1
169	Pirimiphos-methyl	13.55	305.1>180.1	305.1>290.1	227	Vinclozolin	12.98	285.0>212.0	285.0>178.0
170	Pretilachlor	15.69	262.1>202.1	262.1>174.1	228	XMC	9.48	122.1>107.1	122.1> 77.0
171	Procymidone	14.91	283.0> 96.0	283.0>255.0	229	Xylylcarb	9.89	122.1>107.0	122.1> 77.0
172	Profenofos	15.65	336.9>266.9	336.9>308.9	230	Zoxamide	17.73	258.1>187.0	258.1>159.0
173	Prohydrojasmon	12.11 12.40	184.1> 83.0	184.1> 96.0					
174	Prometryn	13.20	241.2>199.1	241.2> 58.0					

そのため、以降は絶対検量線を用いて定量を行うこととした。

固相カラムに関しては、ENVI-Carb/NH<sub>2</sub>によって回収できた農薬数が他2つよりも極端に少なかった。ENVI-Carb/NH<sub>2</sub>はENVI-Carb (上層) とLC-NH<sub>2</sub> (下層) からなる2層型SPEチューブである。ENVI-Carbはグラファイトカーボン (以下、GB) を充填剤としており、その骨格は平面積載構造<sup>16)</sup>であることから、平面的な化学構造を有する成分を強く吸着すると考えられている<sup>17)</sup>。飯島ら<sup>18)</sup>は、GBカートリッジからの農薬溶出挙動について、溶出溶媒 (ヘキサン、アセトン、酢酸エチル、アセトニトリル/トルエン混液) 毎に検討している。その結果、アセトニトリル/トルエン混液以外の溶媒では溶出しない農薬があり、それらは比較的強くGB固相担体に吸着している可能性を指摘している。以上から、今回の検討においてもENVI-Carb/NH<sub>2</sub>で回収できる農薬数が少なかった点については、溶出溶媒としてアセトニトリル/トルエン混液を使用することで、回収出来る農薬数が上昇すると考えられた。しかしながら、トルエンは吸入暴露により中毒症状を惹起する<sup>19)</sup>ことがあり、労働安全性の観点から望ましくないため、アセトンを用いた溶出農薬数により固相カラムの評価を行うこととした。

以上の結果より、LMS・HMS共に添加回収率が良好な農薬数が最も多いPLS2を使用することとし、計253農薬について分析方法の確認を行った。

### 3) 分析方法の確認

最適化した方法を用いて添加回収試験 (n=7) を行い分析方法の適用範囲を確認した。LMS・HMS共に添加回収率が70~120%以内、かつCV:20%以内であった農薬は計230成分であったため、この230成分について調査を行うこととした。調査対象農薬をTable3に示す。

また、添加回収試験結果よりMQLを算出したところ、MQL:0.007~0.134 µg/Lであった。よって本法においては、定量下限値を一律で0.2 µg/Lと定めた。

## 2. 環境実態調査

1. にて検証した分析方法を用いて、奈良県内河川の環境実態調査を実施した。結果、4~12月までの9ヵ月間で定量下限値を超えて検出された農薬は計23

種であった。検出された農薬の月次推移、最大検出濃度をTable4に示す。以下、農薬の用途別 (除草剤、殺菌剤、殺虫剤) に詳細を記す。

### 1) 除草剤

除草剤にふくまれる有効成分計10種が、主に6月に検出された。特に、Bromobutide、Hexazinone、Pyriminobac-methylが比較的高濃度 (> 1 µg/L) で検出された。また、Bromacilが6~10月、Bromobutideが5~9月と季節をまたいで長期間検出された。

BromobutideやPyriminobac-methyl等、6月に検出した農薬は主に水田用除草剤の有効成分であった。5~6月は田植時期であることから、これらの農薬を含む除草剤が田植の際に使用され、降雨による流出や中干しによる排水により、水田から流出したと推察された。奈良県農業研究開発センターによる奈良県平坦部の河川調査<sup>20)</sup>においても、Bromobutideが6月上旬から8月下旬まで検出したことが報告されており、今回の調査と同種の事例と考えられた。また、Bromobutideは、6月において全調査地点にて検出される等、流域内広範囲での使用が明らかとなった。

Hexazinone、Bromacilは、公園、駐車場等の緑地管理に使用される除草剤の有効成分である<sup>21)</sup>。Bromacilは、6~10月と長期間検出されたが、横浜市の調査<sup>22)</sup>においてもほぼ1年を通じて検出される等、同種の事例が報告されている。これは、散布後のBromacilの分解が比較的遅く (土壤中の半減期:66.4日<sup>23)</sup>)、土壤中で長期間効果があることと関係していると推察された。

### 2) 殺菌剤

殺菌剤の有効成分は計11種、主に8~9月に検出された。特に、Pyroquilon及びThifluzamideが比較的高濃度 (> 1 µg/L) かつ長期間 (Pyroquilon:5~9月、Thifluzamide:9月を除く全調査期間) 検出された。

Pyroquilonはいもち病防除剤に含有されている<sup>24)</sup>。いもち病は、葉いもち病や穂いもち病等があり、それぞれ発病時期が異なり、また薬剤の使用方法についても、予防的使用や、発病後での使用等、使用時期が多岐にわたる<sup>25)</sup>。そのため、散布時期が分散し長期間検出されたと考えられた。Thifluzamideは昨年度の調査<sup>5)</sup>でもFig.の9番で全調査期間検出されており、残留したThifluzamideの継続流出が今年度も確認された。

Table4 Monthly variation of detected pesticides and Maximum concentration

Type of Pesticide	Compound	The Main Application Crops	Detected month**										Maximum concentration (µg/L)	Registration standard of pesticide (µg/L)		PAF*** (%)	
			Apr.	May	June	July	Aug.	Sep.	Oct.	Nov.	Dec.	Water pollution		Aquatic animals and plants			
Herbicide	Bromacil	Tree, Fruit Tree												0.28	50	27	-
	Bromobutide	Rice Plant												22	100	480	0
	Butachlor	Rice Plant												0.82	26	3.1	2.1
	Cafenstrol	Rice Plant, Grass												0.20	7	2	0.2
	Cyanazine	Vegetables, Grass												0.62	1.4	29	-
	Dimethametryn	Rice Plant												0.28	25	12	-
	Hexazinone	Tree												2.4	130	41	-
	Mefenacet	Rice Plant												0.69	10	32	0
	Propyzamide	Vegetables, Grass												0.25	50	470	-
	Pyriminobac-methyl****	Rice Plant												1.8	50	5900	0
	Fungicide	Cyflufenamid	Vegetables												0.22	100	100
Ferimzone		Rice Plant, Grass												0.79	50	620	-
Fludioxonil		Rice Plant												0.63	870	77	-
Flutolanil		Rice Plant, Grass												0.66	230	310	-
Kresoxim-methyl		Vegetables, Grass												0.51	950	16	-
(E)-Metominostrobin		Rice Plant												0.55	42	480	-
Pyroquilon		Rice Plant												2.3	50	3300	0
Simeconazole		Rice Plant, Grass												0.43	22	1400	-
Tebuconazole		Vegetables, Grass												0.32	77	260	-
Thi flu zamide		Rice Plant, Grass												2.1	37	140	-
Tricyclazole		Rice Plant												0.43	100	2100	0
Insecticide	Carbofuran	-												0.93	-	-	2.6
	Thiamethoxam	Rice Plant, Grass												0.35	47	3.5	0

※ ■ : Upper than Method Quantification Limit, □ : Upper than Instrumental Detection Limit and Less than Method Quantification Limit  
 ※※ PAF: Potentially Affected Fraction, 「-」 : Pesticides not included in the analysis tool  
 ※※※ Pyriminobac-methyl : (E) -Pyriminobac-methyl+ (Z) - Pyriminobac-methyl

### 3) 殺虫剤

殺虫剤の有効成分は、CarbofuranとThiamethoxamの計2種が検出された。

Carbofuranは海外では殺虫剤として用いられているが<sup>26)</sup>、これまで国内では農薬登録された実績は無い<sup>27)</sup>。本物質は、農薬有効成分であるCarbosulfanやBenfuracarbの代謝・分解によって生じることが知られている<sup>28)</sup>。本調査においてCarbosulfan及びBenfuracarbは測定対象ではないが、奈良県における農薬出荷量(2017年)<sup>29)</sup>はCarbosulfan : 31 kg, Benfuracarb : 1218 kgと、県内で流通しており、流域内で使用された可能性がある。Carbosulfanの加水分解半減期(pH 7)は11.4時間<sup>30)</sup>、Benfuracarbは41時間<sup>31)</sup>と非常に短いことから、これら農薬が使用後速やかにCarbofuranに分解したと考えられた。

Carbofuranは、川崎市内の河川において最大0.075 µg/L<sup>32)</sup>、兵庫県内河川において最大0.042 µg/L<sup>33)</sup>、また稲生らによる長野県内河川調査では5月下旬から6月上旬に最大3.4 µg/Lと高濃度で検出される<sup>34)</sup>等、全国的に検出されている。このことから、農薬有効成分原体のみならず、代謝・分解物も環境水中へ流出していると考えられた。そのため、これら農薬の代謝・分解物についても、必要に応じて河川での暴露実態調査及び水生生物に対する毒性評価を行う意義は大きいと考えられる。

### 4) 基準値等との比較

今回の調査で得られた結果を農薬登録基準値と比較したところ、水濁基準値及び水産基準値ともに超過した農薬は見られなかった。Bromobutideは最大で水濁基準値(100 µg/L)の22%、Butachlorは水産基準値(3.1 µg/L)の26%、Cyanazineは最大で水濁基準値(1.4 µg/L)の44%の濃度の地点が見られたが、その他の農薬については全ての調査で各基準値よりも1桁以上低い濃度であった。

一方、Carbofuranは農薬登録されたことが無いため、農薬登録基準値が定められていない。Carbofuranは、環境省によるリスク評価において試験対象種の毒性値の最小値が甲殻類: 1.3 µg/Lと評価されており、これを種間の感受性差に関する不確実係数10で除すと0.13 µg/Lとなる<sup>35)</sup>。今回の調査におけるCarbofuranの最大検出濃度は0.93 µg/Lであり、環境省のリスク評価値を上回る数値となった。この結果から、Carbofuranによる水生生物への影響が無視できない可能性が示唆された。

ただし、農薬登録基準値やリスク評価の数値は個々の生物に対する評価値であり、実際の環境中には多種類の生物が生息していることから、現実の生態系における影響を十分に評価できているとは言い難い。そこで、SSDを用いたリスク評価を行い、生態系への影響を評価することとした。アメリカやヨ

ーロッパ等の諸外国においては、SSDの5パーセント  
イル値に相当する濃度 (HC<sub>5</sub> (5% Hazardous  
Concentration)) を無影響濃度とすることで、水生生  
物保全のための水質基準値の設定根拠として用いら  
れている<sup>15)</sup>。そのため、今回の調査結果においても  
このHC<sub>5</sub>を基準に評価することとした。

SSDを用いたリスク評価の結果をTable4に示す。今  
回検出した農薬のうち、永井らが公開している解析  
ツールに含まれる農薬計9種類についてリスク評価  
を行い、影響を受ける種の割合を算出したところ、  
全てHC<sub>5</sub>よりも低い評価となった。水生生物への影  
響が無視できない可能性が示唆されたCarbofuranの  
最大濃度 (0.93 µg/L) についても、影響を受ける種の  
割合が2.6%になると算出されたことから、本調査期  
間に検出されたCarbofuranが直ちに水産動植物への  
被害を引き起こす可能性は低いと考えられた。

#### まとめ

GC-MS/MSによる農薬一斉分析法を用いて、県内  
河川水中の農薬実態調査を行った。結果、河川水か  
ら調査対象農薬230成分中計23種が検出された。検出  
された農薬のうち、農薬登録基準値を超過したも  
のはなかった。またSSDを用いた生態系へのリスク評  
価を行った結果、HC<sub>5</sub>を超えるものはなかった。

今回の調査では殺虫剤の有効成分である  
Carbosulfan及びBenfuracarbの分解物：Carbofuranが検  
出された。近年では、水環境中に流出した農薬が紫  
外線照射等の作用を受け変異する例<sup>36)</sup>や、光分解・  
酸化作用によって代謝分解物となる例<sup>37)</sup>が報告され  
ており、このような分解物の実態調査<sup>38)</sup>や水生生物  
へ与える影響についての研究がおこなわれている<sup>39)</sup>。  
今後も引き続き、このような代謝・分解物を含めた  
河川中の残留農薬の調査を実施し、水産動植物への  
影響の有無の評価を行うことにより、水産動植物へ  
の被害防止に係る行政施策を検討する際の基礎情報  
を提供したい。

#### 参考文献

- 1) 石原悟：農業環境技術研究所報告，25，1-92  
(2008)
- 2) 平成17年8月1日付環水土発第050801002号告  
示：「農薬取締法第三条第一項第四号から第  
七号までに掲げる場合に該当するかどうかの

基準を定める等の件の一部を改正する件」に  
ついて

- 3) 永井孝志：日本農薬学会誌，42 (1)，133-137  
(2017)
- 4) U.S. EPA: “Guidelines for Deriving Numerical  
National Water Quality Criteria for the Protection  
of Aquatic Organisms and Their Uses,” U.S.  
Environmental Protection Agency, 1985
- 5) SANCO: “Guidance Document on Aquatic  
Ecotoxicology,” European Commission, 2002
- 6) Iwafune T., Inao K., Horio T., et al: *Journal of  
Pesticide Science*, 35, 114-123 (2010)
- 7) 高橋みや子, 茨木剛, 小澤秋男, 他: *Journal of  
Environmental Chemistry*, 27(4), 183-192 (2017)
- 8) 大山浩司, 矢吹芳教, 伴野有彩: 水環境学会  
誌, 42 (6), 277-284 (2019)
- 9) 浦西洋輔, 浦西克維, 山下浩一: 奈良県景観・  
環境総合センター研究報告, 6, 15-20 (2018)
- 10) 日本植物防疫協会: 農薬要覧-2016- (2016)
- 11) 小林憲弘, 久保田領志, 田原麻衣子, 他: 環境  
科学会誌, 25 (5), 378-390 (2012)
- 12) 平成17年1月24日付食安発第0124001号厚生労  
働省医薬食品局食品安全部長通知「食品に残  
留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の  
成分である物質の試験法」
- 13) 島津製作所: GC-MS/MS農薬データベース  
\_Ver.1.03
- 14) 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)
- 15) 国立研究開発法人農業環境技術研究所, 【技術  
マニュアル】農薬の生態リスク評価のための  
種の感受性分布解析, Ver1.0, 2016年3月
- 16) John H.Knox, Bulvinder Kaur, G.R.Millward :  
*J.Chromatogr.A*, 352, 3-25 (1986)
- 17) Sigma-Aldrich固相抽出製品カタログ (2013)
- 18) 飯島和昭, 坂真智子, 小田中芳次, 他: 日本  
農薬学会誌, 31 (2), 190-202 (2006)
- 19) 財団法人化学物質評価研究機構 安全性評価  
技術研究所: CERI有害性評価書 トルエン  
(2006)
- 20) 西川学: 奈良県農業研究開発センターニュース,  
152, (2017)
- 21) 日本植物防疫協会: 農薬適用一覧表, (2004年  
版)

- 22) 酒井学, 多田満: 横浜市環境科学研究所報, 37, 13-18 (2013)
- 23) 奴田原誠克, 市原勝: 高知県農林技術研究所報告, 22, 17-24 (1990)
- 24) C.P.Woloshuk, H.D.Sisler: *J.Pesticide.Sci.*, 7,161-166 (1982)
- 25) 渡部茂: いもちの素性を知る, <https://www.meiji-seika-pharma.co.jp/oryze/imochi-feature/>, 2020年3月閲覧
- 26) 山本都, 登田美桜, 田中敬子, 他: 国立医薬品食品衛生研究所報告, 125, 92-100 (2007)
- 27) (独) 農林水産消費安全技術センター: 登録・失効農薬情報, <https://www.acis.famic.go.jp/toroku/sikkouseibun.htm>, 2020.1.1現在
- 28) 平成30年7月18日中央環境審議会土壌農薬部会農薬小委員会 (第64回) 資料4, 「カルボスルファンとベンフラカルブの共通代謝・分解物カルボフランの取り扱いについて (案)」
- 29) 国立環境研究所: 化学物質データベース WebKis-Plus, (<https://www.nies.go.jp/kisplus/>)
- 30) 平成31年1月16日 中央環境審議会土壌農薬部会農薬小委員会 (第68回) 資料5, 「水産動植物の被害防止に係る農薬登録基準として環境大臣の定める基準の設定に関する資料 (案)」
- 31) 食品安全委員会農薬専門調査会: 農薬評価書「ベンフラカルブ」(案), 2019年12月
- 32) 千室麻由子, 吉川奈保子, 永山 恵, 他: 川崎市環境総合研究所年報, 5, 64-70 (2017)
- 33) 巻幡希子, 川元達彦, 谷本高敏, 他: 兵庫県健康環境科学センター年報, 2, 185-188 (2003)
- 34) 稲生圭哉, 北條敏彦, 安納弘親, 他: 日本農薬学会誌, 36 (3), 413-427 (2011)
- 35) 環境省環境保健部環境リスク評価室: 化学物質の環境リスク評価第6巻, 2008
- 36) Takanashi H, Hama T, Nakajima T, et al: *J.wat. and Environ. Technol.*, 12 (1), 25-32 (2014)
- 37) Thuyet D., D.Watanabe, H. Yamazaki, et al: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 86, 69-75 (2014)
- 38) 古閑豊和, 土田大輔, 松本源生, 他: 全国環境研会誌, 43 (4), 37-42 (2018)
- 39) 岩船敬: 日本農薬学会誌, 44 (1), 20-21 (2019)

## 第3章 調査研究・報告

### 第2節 研究ノート

## 奈良県の一般環境における大気粉じん中六価クロムの濃度調査

杉本 恭利・吉田 実希・山本 真緒・中西 誠

Survey of Hexavalent Chromium in Atmospheric Dust in Nara Prefecture

SUGIMOTO Kiyotoshi・YOSHIDA Miki・YAMAMOTO Mao and NAKANISHI Makoto

### 緒言

クロム化合物には環境中に存在し得るイオン種として、三価と六価のクロム化合物が知られている。三価クロム化合物は人の代謝に関係するなど必須元素であるが、六価クロム化合物は発がん性を有する有害な物質である。したがって、大気中の物質の有害性を評価する上では、クロム化合物の中でも六価クロム化合物の存在量を把握することがより重要である。都道府県等は、「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準について」に基づき、健康リスクがある程度高いと考えられリスト化された優先取組物質(23物質)の常時監視を行っている。クロムは、「六価クロム化合物」及び「クロム及び三価クロム化合物」が指定されているが、これまで「六価クロム化合物」の測定法が定まっていなかったことから、当面は「クロム及びその化合物」(以下、T-Cr)として測定する事となっていた。2019年3月、環境省より大気粉じん中の六価クロム(以下、Cr<sup>6+</sup>)の測定法についてのマニュアル(以下、マニュアル)が示されたことを受け、奈良県における大気粉じん中のCr<sup>6+</sup>の濃度域を明らかにするために、測定法の検討及び実サンプルの測定を行った。また、PM<sub>2.5</sub>中のCr<sup>6+</sup>も併せて測定した。

### 方法

#### 1. 測定方法の確認

分離装置としてメトローム社製 IC-930 コンパクト(ノンサプレッサ方式)、検出器として Agilent Technologies 社製 ICP/MS Agilent7900 を用いて、Cr<sup>6+</sup>の測定を行った(表1)。純水を用いて調製した標準液(0.01~1 ng/ml)及びマニュアルに従って作成したアルカリ含浸ろ紙の抽出液を用いて調製した標準液(0.05~1 ng/ml)を測定し、検量線の直線性及び傾きの確認を行い、装置定量下限値及び方法定量下

限値の算出を行った。また、実試料の検液に0.5 ng/ml相当の標準液を添加し回収率を求めた。

#### 2. ろ紙(No.5C)中のクロム(T-Cr)含有量の確認

アルカリ含浸ろ紙に用いるろ紙について、マニュアルには「本測定で使用するフィルタには、その原材料のパルプに僅かながら含まれているクロムが残留しており、そのクロムが保管中にアルカリ含浸フィルタ内で酸化されて六価クロムとなる可能性がある。」と記載されている。そこで、未処理のろ紙とマニュアルに従って作成したアルカリ含浸ろ紙(図1)について、T-Cr含有量の確認を行った。ろ紙は、ADVANTEC社製 No.5C(47mm)で同一ロットの物を使用した。前処理は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に記載の圧力容器法(B.多元素同時測定)に準じて行い、ICP/MS法にて測定を行った。

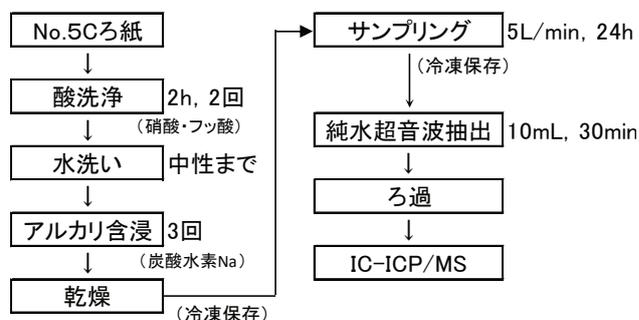


図1 アルカリ含浸ろ紙作成手順及び測定手順

表1 測定条件

IC 930 コンパクト IC Flex Oven/Deg(メトローム)	
溶離液	0.1 mol/L NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (pH 9)
流速	0.2 mL/min
試料注入量	100 µL
カラム温度	30 °C
カラム	Metrosep Carb 2-100/2.0
ICP-MS Agilent7900	
測定質量数	m/z=52
取込み時間	10 分
セルガス	He

### 3. 実態調査

2019年度の有害大気汚染物質調査の採取日（月に1回）に合わせ、桜井局（奈良県保健研究センター屋上）においてCr<sup>6+</sup>及びT-Crをサンプリング、測定し、その濃度域の確認を行った。

Cr<sup>6+</sup>の試料採取は、マニュアルに準じて作成したアルカリ含浸ろ紙をオープン型フィルタホルダに装着し、ムラタ計測器サービス株式会社製ポータブルDC サンプラ MCAS-DC を用いて5 L/min で24時間吸引して行った。その際、多段型のニールフィルタホルダーにインパクト（PM<sub>2.5</sub>用）を装着し、PM<sub>2.5</sub>に分粒したCr<sup>6+</sup>のサンプルも併行して採取しIC-ICP/MS法にて測定した（図1）。

T-Crの試料採取は、石英繊維フィルタ（PALL社製2500QAT-UP）をハイボリュームサンプラー（紀本電子工業（株））に装着し約1000 L/min で24時間吸引して行った。また、PM<sub>2.5</sub>に分粒したT-Cr用のサンプルはPTFE製フィルタ（PALL社製Teflo）を用い、ムラタ計測器サービス（株）製MCAS-SJにて30 L/min、23.5時間採取し、ICP/MS法にて測定した（表2参照）。

表2 捕集方法及び測定方法一覧

測定項目	分粒	ろ紙	吸引条件	測定方法
全粒子中Cr <sup>6+</sup>	なし	アルカリ含浸ろ紙(5C)φ47mm	5L/min×24h	水抽出IC-ICP/MS
PM <sub>2.5</sub> 中Cr <sup>6+</sup>	PM <sub>2.5</sub> インパクト	アルカリ含浸ろ紙(5C)φ47mm	5L/min×24h	水抽出IC-ICP/MS
全粒子中T-Cr	なし	石英繊維フィルタ20×25cm	1000L/min×24h	酸分解ICP/MS
PM <sub>2.5</sub> 中T-Cr	PM <sub>2.5</sub> インパクト	PTFE製フィルタφ47mm	30L/min×23.5h	酸分解ICP/MS

### 結果と考察

#### 1. 検量線・定量下限値・回収率

純水を用いて調製した標準液でCr<sup>6+</sup>の検量線を作成したところ（図2）、R<sup>2</sup>値0.999以上と良好な直線性が得られた。また、0.01 ng/ml標準液を5回繰り返し測定し、装置定量下限値を求めたところ、0.007 ng/ml（0.009 ng/m<sup>3</sup>）であった（溶液の濃度 ng/ml から m<sup>3</sup>あたりの濃度 ng/m<sup>3</sup>への換算は、大気捕集量を7.2 m<sup>3</sup>、抽出量を10 mlとして算出）。以上から、参考にするべきCr<sup>6+</sup>の基準としてマニュアルに記載されているEPA

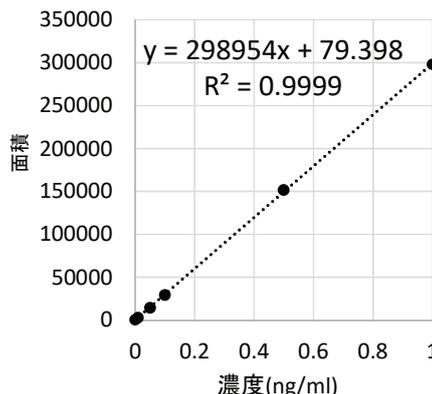


図2 純水で調製した検量線

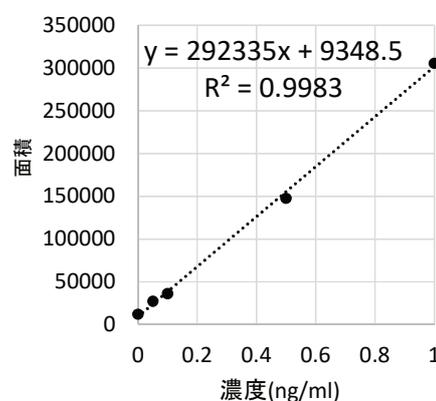


図3 BL抽出液で調製した検量線

（米国環境保護庁）の10<sup>-5</sup>リスクレベル基準0.80 ng/m<sup>3</sup>の10分の1を十分満足する装置定量下限値が得られていることを確認した。

次に、アルカリ含浸ろ紙のブランク抽出液を用いて標準液を調製し検量線を作成した（図3）。純水で調製した検量線と比較したところ、傾きは298954（純水）と292335（抽出液）でほぼ変化はなく、抽出液中のマトリックスによる感度変化はほぼ無いと考えられた。また、実サンプルの検液に0.5 ng/ml相当の標準液を添加し回収率を求めたところ、96～107%（n=3）と良好な結果が得られた。

アルカリ含浸ろ紙のブランク抽出液を5回繰り返し測定し、操作ブランク値及び方法定量下限値（10σ）を求めた。方法定量下限値は0.047 ng/ml（0.065 ng/m<sup>3</sup>）で目標定量下限値0.08 ng/m<sup>3</sup>を下回ることを確認した。操作ブランクの平均値は0.042 ng/m<sup>3</sup>であった。これは、目標定量下限値0.08 ng/m<sup>3</sup>と比べ約2分の1と比較的大きい値を取ることから、ろ紙の作成時や測定時にブランク値が大きくなるよう注意を払う必要がある。

## 2. ろ紙中のクロム(T-Cr)含有量

未処理のろ紙とマニュアルに従って酸洗浄したろ紙について、T-Cr含有量を測定したところ、未処理のろ紙は12.4 ng/枚 (1.7 ng/m<sup>3</sup>)、酸洗浄後のろ紙は5.8 ng/枚 (0.8 ng/m<sup>3</sup>) と、酸洗浄を行っても、未処理のろ紙に対し約半分 (47%) が除去できずに残っていることが確認された。残存している T-Cr は捕集・保管・試験操作中に Cr<sup>6+</sup>に変化する可能性があることから、前処理操作には注意を要する。

## 3. 実態調査

毎月1回桜井局にて、全粒子中の T-Cr・Cr<sup>6+</sup>、PM<sub>2.5</sub>中の T-Cr・Cr<sup>6+</sup>の4種類のサンプリングを行い測定した。測定結果を表3、図4に、総クロム量に対する Cr<sup>6+</sup>

の比率を表4に示す。先行研究<sup>3)</sup>によると全粒子中の Cr<sup>6+</sup>の一般環境濃度レベルは、0.01~0.32 ng/m<sup>3</sup>、また、全粒径中の Cr<sup>6+</sup>と粒径 3.3μm以下の粒子中の Cr<sup>6+</sup>濃度の比は70%とある。今回の全粒子中の Cr<sup>6+</sup>測定結果は、<0.065~0.18 ng/m<sup>3</sup>とその範囲内にあった。また、全粒子中の Cr<sup>6+</sup>と PM<sub>2.5</sub>中の Cr<sup>6+</sup>の比も平均61% (49~76%) と概ね同様な結果が得られた。全粒子中の T-Cr と Cr<sup>6+</sup>の比は平均 3.0%、PM<sub>2.5</sub>中の T-Cr と Cr<sup>6+</sup>の比は平均 6.0%と PM<sub>2.5</sub>中の Cr<sup>6+</sup>の存在比の方が高かった。

図5に全粒子中の T-Cr に対する Cr<sup>6+</sup>の散布図を示す。試料数が限られているため、断定はできないが、両者は比較的強い相関関係を示した。そこで、両者が強い関係にあると仮定し、全粒子中の T-Cr と Cr<sup>6+</sup>の比を過

表3 実試料の測定結果

採取日	(ng/m <sup>3</sup> )			
	全粒子 T-Cr	全粒子 Cr <sup>6+</sup>	PM <sub>2.5</sub> T-Cr	PM <sub>2.5</sub> Cr <sup>6+</sup>
2019/3/5	4.9	0.10	1.3	<0.065
2019/4/4	4.2	0.11	1.4	0.075
2019/5/8	7.9	0.18	2.2	0.091
2019/6/4	3.8	0.14	1.2	0.068
2019/7/4	2.4	0.14	1.1	0.090
2019/8/8	4.2	0.11	1.4	0.085
2019/9/5	<2.4	<0.065	<0.32	<0.065
2019/10/1	<2.4	0.070	0.4	<0.065
2019/12/10	3.6	0.075	2.0	<0.065
2020/1/16	<2.4	<0.065	0.7	<0.065
2020/2/6	<2.4	<0.065	0.4	<0.065
2020/3/5	<2.4	<0.065	0.4	<0.065
最大	7.9	0.18	2.3	0.091
最小	<2.4	<0.065	<0.32	<0.065
平均	2.9	0.09	1.1	0.051

表4 実試料の測定結果(比率)

採取日	(%)		
	全粒子中 Cr <sup>6+</sup> / 全粒子中 T-Cr	PM <sub>2.5</sub> 中 Cr <sup>6+</sup> / PM <sub>2.5</sub> 中 T-Cr	PM <sub>2.5</sub> 中 Cr <sup>6+</sup> / 全粒子中 Cr <sup>6+</sup>
2019/3/5	2.1	-	-
2019/4/4	2.7	5.4	65
2019/5/8	2.3	4.1	51
2019/6/4	3.6	5.8	49
2019/7/4	5.9	8.5	63
2019/8/8	2.6	6.2	76
2019/9/5	-	-	-
2019/10/1	-	-	-
2019/12/10	2.1	-	-
2020/1/16	-	-	-
2020/2/6	-	-	-
2020/3/5	-	-	-
最大	5.9	8.5	76
最小	2.1	4.1	49
平均	3.0	6.0	61

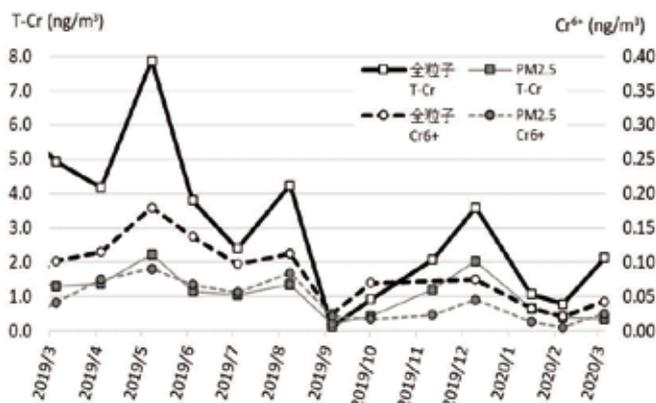


図4 実試料の測定結果

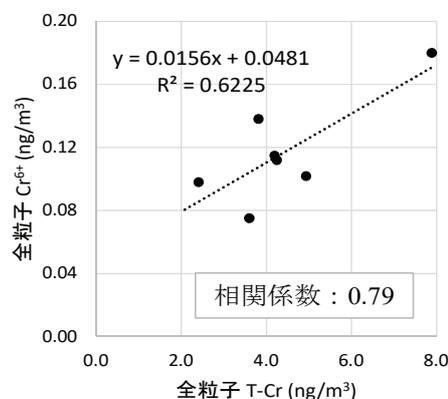


図5 全粒子中 Cr<sup>6+</sup>と全粒子中 T-Cr の散布図

去 (2013年4月～2019年3月) のT-Crに乘じCr<sup>6+</sup>の値を算出した (図6, 7). 比の平均値3.0%を用いた場合のCr<sup>6+</sup>は, 最大0.23 ng/m<sup>3</sup>, 平均0.081 ng/m<sup>3</sup>であった. 比の最大値5.9%を用いた場合でもCr<sup>6+</sup>は, 最大0.46 ng/m<sup>3</sup>, 平均0.16 ng/m<sup>3</sup>とEPAの10<sup>-5</sup>リスクレベル基準0.80 ng/m<sup>3</sup>を越えることはなかった.

### まとめ

大気粉じん中のCr<sup>6+</sup>濃度を調査するため, その分析法(IC-ICP/MS法)について検討を行い, 桜井局 (一般環境局) において有害大気汚染物質調査日 (毎月1回) に合わせ採取測定を行った. 桜井局におけるCr<sup>6+</sup>濃度は, 定量下限値未満～0.18 ng/m<sup>3</sup>, 平均0.11 ng/m<sup>3</sup>と参考となる基準 (0.80 ng/m<sup>3</sup>) に対し十分低い値である事がわかった. 全粒子中のCr<sup>6+</sup>とT-Crには比較的強い相関関係が成立し, その比の平均は3.0%であった.

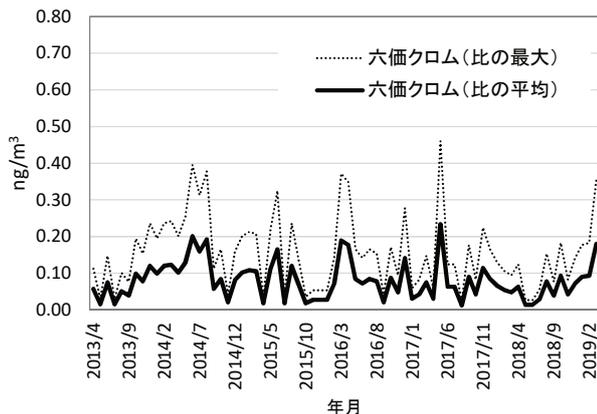


図6 全粒子中Cr<sup>6+</sup>濃度の推定値 (2013/4～2019/3)

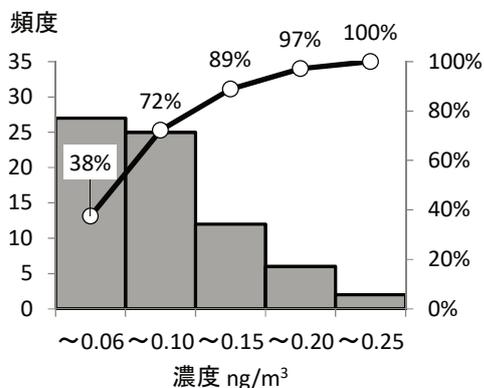


図7 全粒子中Cr<sup>6+</sup>濃度の推定 ヒストグラム (2013/4～2019/3)

また, 捕集に用いたろ紙には元々クロムが含有されており, 精度良く測定を行うには, ろ紙中の残存クロム濃度の低減が重要である事がわかった.

今回測定を行ったのは1地点でデータ点数も少ないため, 今後は他地点も含めデータを積み重ねていく事が重要である.

### 参考文献

- 1) 環境省: 大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気の汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準 (平成13年5月21日環管大第177号、環管自第75号)
- 2) 環境省: 有害大気汚染物質等測定方法マニュアル、(平成31年3月改訂)
- 3) 小林剛: 高リスク大気中六価クロムの極微量分析技術の高度化・評価活用と発生源・発生機構解明, 科学研究費助成事業研究成果報告書 (2013)

## 奈良県における有害大気汚染物質濃度の経年変化

山本 真緒・吉田 実希・杉本 恭利・中西 誠

Long-term Trend of the Concentrations of Hazardous Air Pollutants in Nara Prefecture

YAMAMOTO Mao・YOSHIDA Miki・SUGIMOTO Kiyotoshi and NAKANISHI Makoto

### 緒言

有害大気汚染物質は、大気汚染防止法第2条第15項にて「継続的に摂取される場合には人の健康を損なうおそれがある物質で大気汚染の原因となるもの(ばい煙、特定粉じん及び水銀等を除く。)」と規定されている。これらの物質は、健康被害の未然の防止の見地から、行政は物質の有害性、大気環境濃度等に関する基礎的情報の収集整理に努めるとともに、事業者等は自主的に排出等の抑制に努めることが期待されるものであり、低濃度ではあるが、長期曝露によって人の健康を損なうおそれがあると考えられ、有害大気汚染物質の対策について平成8年度より制度化された。これを受け同年10月「有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質」として234物質、その中でも有害性の程度や大気環境の状況等に鑑み健康リスクがある程度高いと考えられる物質として、22の「優先取組物質」がリスト化され、平成10年度から、大気汚染防止法に基づき、地方公共団体において優先取組物質のモニタリングが本格的に実施されてきた。その後、平成22年10月「有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質」として248物質、「優先取組物質」として23物質に見直され、現在に至っている<sup>1)</sup>。

当県でも、平成9年10月にVOC9物質の測定を開始し、現在21物質のモニタリングを毎月実施している。未実施2物質のうちダイオキシン類は、ダイオキシン類対策特別措置法に基づき別途年2~4回のモニタリングを実施している。「六価クロム化合物」及び「クロム及び三価クロム化合物」については形態別分析方法が確立されていなかったことから「クロム及びその化合物」として測定している。

今回、測定を開始してから20年が経過したのを機に、県内における有害大気汚染物質濃度の経年変化を取りまとめたので報告する。

### 方法

#### 1. 測定地点

測定地点は、平成10年度から現在に至るまで、3地点で行っており、一般環境地点として、一般大気測定天理局(以下、天理局)、固定発生源付近地点として、大和郡山市昭和浄水場(以下、郡山局)、沿道地点として、自動車排ガス測定樫原局(以下、樫原局)で実施してきた。いずれも奈良盆地内に位置している。図1に測定地点の位置図を示す。天理局は、河川の土手沿いに構えており、周辺は田畑が多く広がる地域である。郡山局は、約70企業が立ち並ぶ昭和工業団地内にあり、機械機器、金属製品製造業や食品製造業などが多く占める地域に属している。また北部0.3kmには西名阪自動車道があり、自動車排ガス局の要素も持ち合わせている。樫原局は、国道24号線沿いに立地し、併せて南0.8kmには大和高田バイパスがある。



図1 測定地点の位置図

表 1 測定項目および測定地点

	H9	H10	H11	H12	H13-H15	H16-H23	H24-H25	H26-H30	
VOCs類	アクリロニトリル								
	塩化ビニルモノマー								
	クロホルム								
	1,2-ジクロロメタン								
	ジクロロメタン	T,G,K	T,G,K	T,G,K	T,G,K	T,G,K	T,G,K	T,G,K	
	テトラクロロエチレン								
	トリクロロエチレン								
	1,3-ブタジエン								
	ベンゼン								
	トルエン							T,G,K	T,G,K
塩化メチル									
酸化エチレン				T	T,K	T,K	T,K	T,K	
重金属類	水銀及びその化合物		G	T	T	T,G	T,G	T,G,K	
	ニッケル化合物								
	ヒ素及びその化合物								
	ベリリウム及びその化合物		T	G	T	T	T,G	T,G	T,G,K
	マンガン及びその化合物								
クロム及びその化合物									
ALD類	アセトアルデヒド		T,G	T,K	T,K	T,K	T,K	T,K	
	ホルムアルデヒド								
	BaP		T,G	T,K	T,K	T,K	T,K	T,K	

T: 天理局, G: 郡山局, K: 橿原局

## 2. 評価期間、評価対象物質および測定方法

各局における年度別の測定物質について表 1 に示した。各物質の測定方法については、環境省による有害大気汚染物質測定方法マニュアルに則って測定を実施した<sup>2)</sup>。

今回、経年変化の評価期間として取り上げるのは、年間通して測定を実施した平成 10 年度から平成 30 年度の 21 年間とした。

揮発性有機化合物類 (以下, VOCs 類) は、まず 9 物質を平成 9 年度 10 月から、平成 22 年 10 月の物質の見直しにより、平成 24 年度からトルエンと塩化メチルの測定を追加して、キャニスター採取による GC/MS 法で実施している。酸化エチレンは、平成 12 年 10 月から測定を開始し、現在天理局および橿原局にて、誘導体生成捕集による GC/MS 法で実施している。

重金属類の中で、水銀及びその化合物は、平成 11 年 10 月から実施し、現在は 3 局で金アマルガム捕集による加熱気化冷原子吸光法により実施している。またその他の金属類 5 物質に関しては、平成 10 年から実施し、現在は石英ろ紙捕集による誘導結合プラズマ質量分析法で 3 局にて測定を行っている。

アルデヒド類 (以下, ALD 類) 2 物質は、平成 11 年 10 月から実施し、現在は天理局と橿原局にて、誘導体生成捕集による HPLC 法にて実施をしている。

多環芳香族炭化水素のベンゾ [a] ピレン (以下, BaP) は、平成 11 年度から実施し、現在は天理局および橿原局にて、石英ろ紙捕集による HPLC 法で実施している。

測定開始早期のデータは、年度を通した結果でないことも多く、また、測定局も現在の局と異なっている場合も多くみられ、測定データの安定性という面から除外する事とした。これらの理由から、VOCs 類は平成 10 年度、ALD 類と BaP は平成 12 年度、酸化エチレンは平成 14 年度、重金属類は平成 16 年度からの評価対象とした。

## 3. PRTR 法届出及び届出外排出量との比較

有害大気汚染物質 21 物質について、「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」(以下, PRTR 法) に基づく平成 30 年度の全国及び奈良県における届出排出量、届出外排出量 (推計値) (基準年である平成 16 年度の値との増減を含む) を用い、測定値の推移との比較を行った。

## 結果と考察

### 1. 経年変化

21 物質について、年間平均値による経年変化のグラフを図 2 に示す。環境基準値、指針値を現時点超過している物質はない。測定開始時の平成 10 年度には

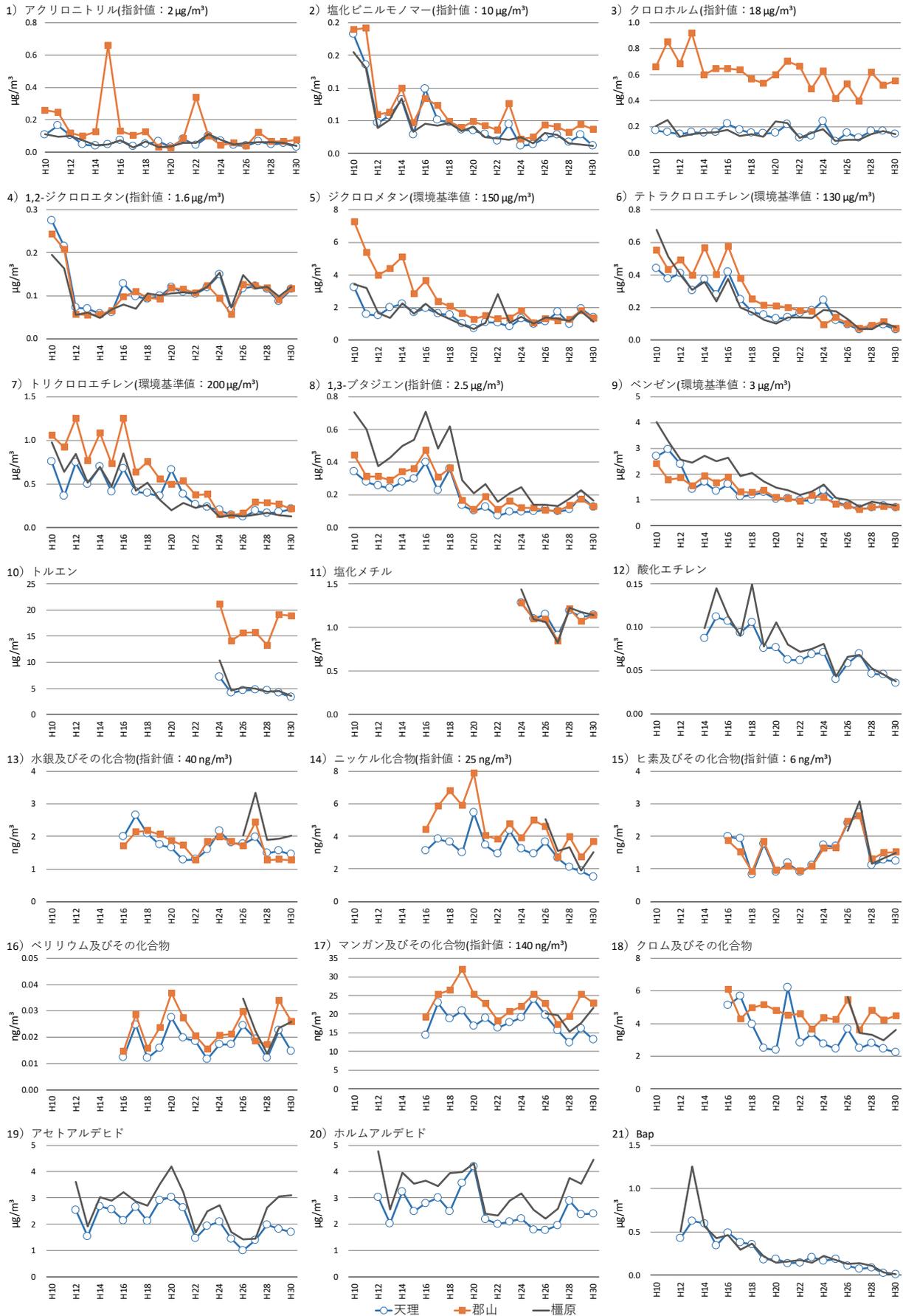


図2 調査物質の年間平均値での経年変化

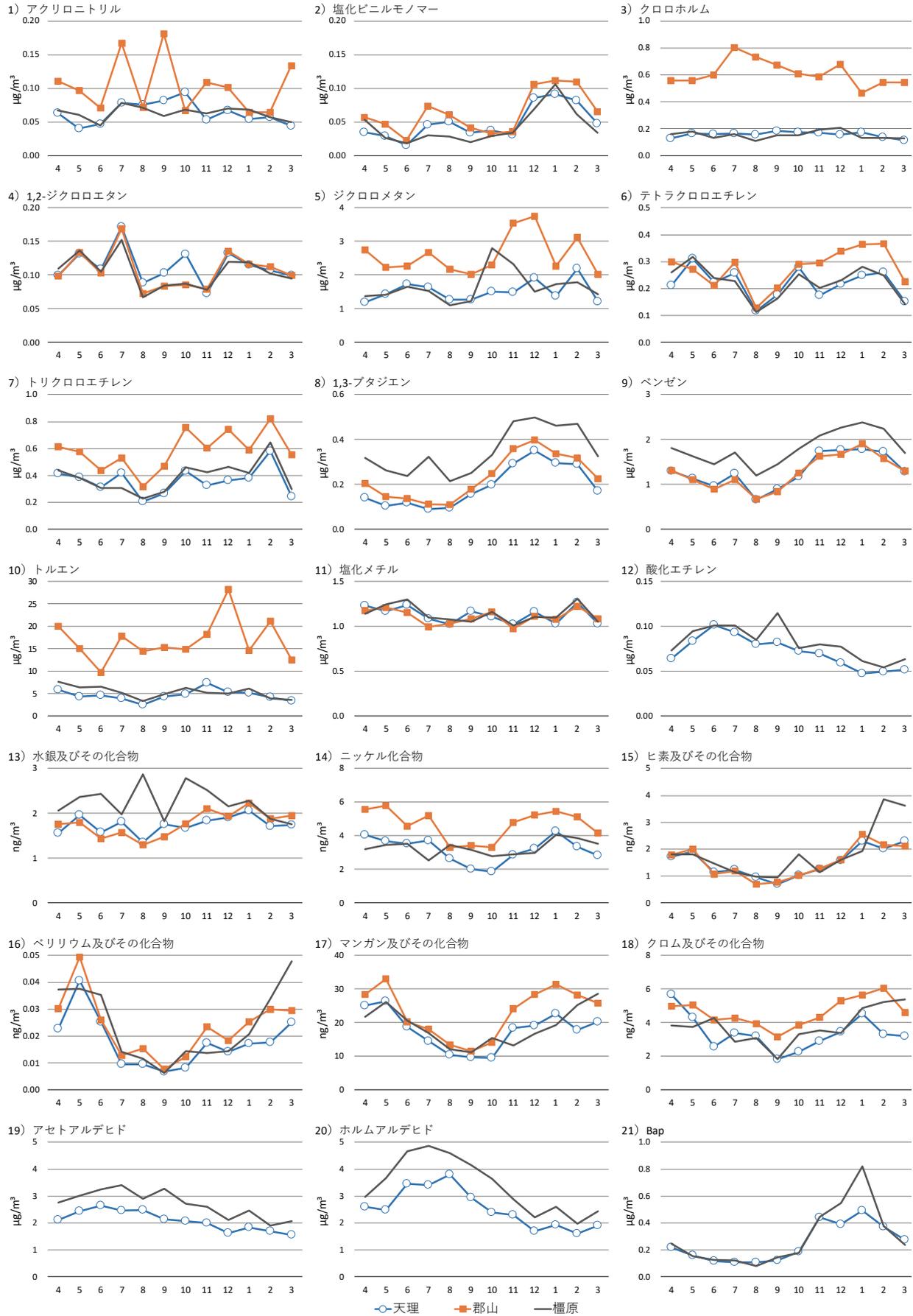


図3 調査物質の月別平均による濃度変化

ベンゼンが環境基準を超過していたが、現在は環境基準値未満に改善されている。

全体の経年傾向としては、VOCs 類及び BaP が減少傾向、重金属類及び ALD 類は横ばい傾向である。具体的には、県内全体で経年的に減少している物質として、2) 塩化ビニルモノマー、5) ジクロロメタン、6) テトラクロロエチレン、7) トリクロロエチレン、8) 1,3-ブタジエン、9) ベンゼン、12) 酸化エチレン、21) BaP であり、平成 12 年頃に VOCs 等は大幅に減少、平成 18 年度から 22 年頃までは徐々に濃度減少をたどり、その後は低い水準で濃度推移している。VOCs に関しては、平成 16 年に中央環境審議会から、法規制と自主的取組の適切な組み合わせによる VOCs 排出抑制対策を行い、VOCs 排出量を平成 22 年度までに平成 12 年度比で 3 割程度削減することが目標とされ、平成 18 年 4 月から規制を開始したことによる減少、また自動車からの排出物質に関しては、ディーゼル車に対する規制などの成果であると考えられた<sup>7)</sup>。

郡山局 (固定発生源付近) で濃度が高い水準で現れた物質として、1) アクリロニトリル、3) クロロホルム、5) ジクロロメタン、6) テトラクロロエチレン、7) トリクロロエチレン、10) トルエン、14) ニッケル化合物、16) ベリリウム及びその化合物、17) マンガン及びその化合物、18) クロム及びその化合物であった。特に 3) クロロホルムは、如実に他地点と異なった傾向を見せており、これは測定地点が浄水場である事が関係していると推察する。水の塩素消毒処理の過程でのフミン質などの有機物と消毒に用いられる塩素剤に含まれるハロゲン元素が反応し、トリハロメタンが生成され、生成されたトリハロメタンの約 8 割がクロロホルムを占めるとされている<sup>8)</sup>。そのため、郡山局の高濃度値は塩素消毒を用いる事により揮発した間接的汚染が考えられた。

橿原局 (沿道) で濃度が高い水準で現れた物質として、8) 1,3-ブタジエン、9) ベンゼン、19) アセトアルデヒド、20) ホルムアルデヒドであった。これら物質については、「大気汚染防止法第 22 条の規定に基づく大気の汚染状況の常時監視に関する事務の処理基準」で自動車からの排出が予想されるとされ、自動車影響によるものであると考えられた<sup>9)</sup>。

重金属類は、経年の傾向は見られず、18) クロム及びその化合物以外の 5 物質については郡山局が若干高い傾向を見せているものの、地点間で傾向は似通っ

ていた。特に、15) ヒ素及びその化合物に関しては地域間濃度差がほぼ見られなかった。ヒ素に関しては、近年でも高濃度になる事例が確認されており、中国などの大陸からの越境汚染や瀬戸内海周辺の近隣工場の石炭燃焼による汚染などが流入している可能性も過去の研究で報告されているため、奈良盆地内での濃度差はないと考えられた<sup>5)9)</sup>。18) クロム及びその化合物は、天理局と郡山局で異なった傾向を示していること、また郡山局では同濃度で推移していることから、郡山局付近の固定発生源による経常的な汚染がある可能性が示唆された。

11) 塩化メチルは、測定年数が短い、地域差がないと考えられた。

## 2. 月別傾向

次に評価物質の月間平均による濃度変化について、図 3 に示す。月別の傾向を検証するため、各年月の値として、年平均値に対して、一桁以上高い値を示した測定値については解析から除外した。

季節による特徴的な変動が見られた物質としては、秋から冬にかけて濃度上昇した 2) 塩化ビニルモノマー、8) 1,3-ブタジエン、9) ベンゼン、21) BaP などがあり、13) 水銀及びその化合物以外の重金属類に関しては、夏期は低濃度となる傾向を示した。

一方、ALD 類 2 物質は春期から夏期に濃度上昇する傾向を示し、上述した物質群とは逆の傾向を示した。ALD 類は、オキシダント濃度と同様の傾向を示すことが分かっており、光化学反応がアルデヒド類の生成・消滅に大きく関与することから、夏期に濃度上昇するオキシダントと同様の変化を示したと推察された<sup>7)</sup>。

## 3. PRTR 法届出及び届出外排出量との比較

有害大気汚染物質 21 物質についての PRTR 法での平成 30 年度の a) 奈良県及び b) 全国の届出排出量、届出外排出量 (推計値) を表 2 に示した<sup>9)</sup>。また、平成 16 年度を 100%としたときの平成 20 年度、25 年度、30 年度の移動量の割合を合わせて表 2 に示した。BaP は、PRTR 法の対象物質でないので評価の対象外とし、ニッケル化合物は、「ニッケル」と「ニッケル化合物」で、クロム及びその化合物は、「クロム及び三価クロム化合物」と「六価クロム化合物」で評価した。

奈良県においては、マンガン及びその化合物以外の届出対象 21 物質は、大気へ排出量が大半を占めていた。また、平成 30 年度結果において、全国における奈良県の移動量の割合は、テトラクロロエチレンを除いて、

表2 有害大気汚染物質のPRTR法での移動量(平成30年度)および移動量の経年増減

a) 奈良県

物質名	物質番号	届出排出量 (kg/年)			届出外排出量(推計値) (kg/年)			県内移動量 合計(kg/年)	増減(H16基準年)			
		大気	水域 土壌 埋立	小計	事業者	家庭	移動体		小計	H20	H25	H30
1 アクリロニトリル	9	0	0	0	0	107	-	107	83%	66%	38%	
2 塩化ビニルモノマー	94	0	0	0	0	-	-	0	-	-	-	
3 クロロホルム	127	490	0	490	663	1167	-	1830	2320	80%	92%	90%
4 1, 2-ジクロロエタン	157	0	2	2	35	-	-	35	37	135%	225%	185%
5 ジクロロメタン	186	41480	2	41482	16274	-	-	16274	57756	92%	53%	41%
6 テトラクロロエチレン	262	22200	2	22202	1079	-	-	1079	23280	85%	34%	227%
7 トリクロロエチレン	281	29030	3	29033	2716	-	-	2716	31749	47%	131%	74%
8 1, 3-ブタジエン	351	0	0	0	476	404	10394	11274	11274	76%	33%	23%
9 ベンゼン	400	1514	2	1515	13211	330	67464	81006	82521	92%	60%	51%
10 トルエン	300	233276	0	233276	143128	9812	310243	463183	696459	81%	46%	45%
11 塩化メチル	128	0	0	0	未推計	-	-	-	-	-	-	-
12 酸化エチレン	56	0	0	0	168	-	-	168	168	46%	13%	4%
13 水銀及びその化合物	237	0	1	1	18	-	-	18	19	10%	20%	190%
14 ニッケル	308	0	0	0	0	-	-	0	0	31%	0%	0%
14 ニッケル化合物	309	0	0	0	530	-	-	530	530	98%	41%	43%
15 砒素及びその無機化合物	332	0	9	9	3	-	-	3	12	82%	91%	109%
16 ベリリウム及びその化合物	394	0	0	0	未推計	-	-	-	-	-	-	-
17 マンガン及びその化合物	412	200	4557	4757	5	-	-	5	4762	87%	76%	94%
18 クロム及び三価クロム化合物	87	0	80	80	38	-	-	38	118	30%	7%	10%
18 六価クロム化合物	88	0	80	80	67	-	-	67	147	19%	7%	6%
20 ホルムアルデヒド	411	3122	0	3122	2896	498	39272	42666	45788	70%	37%	31%
21 アセトアルデヒド	12	0	0	0	450	1899	15201	17550	17550	70%	37%	28%

b) 全国

物質名	物質番号	届出排出量 (kg/年)			届出外排出量(推計値) (kg/年)			全国移動量 合計(kg/年)	増減(H16基準年)			
		大気	水域 土壌 埋立	小計	事業者	家庭	移動体		小計	H20	H25	H30
1 アクリロニトリル	9	114335	4872	119207	21	12503	-	12525	131732	50%	38%	26%
2 塩化ビニルモノマー	94	156693	4628	161321	1382	-	-	1382	162703	40%	26%	27%
3 クロロホルム	127	232599	32100	264699	43097	45659	-	88755	353454	53%	43%	27%
4 1, 2-ジクロロエタン	157	181312	2133	183444	2725	-	-	2725	186169	47%	34%	31%
5 ジクロロメタン	186	9747937	4543	9752480	1980460	-	-	1980460	11732940	70%	49%	47%
6 テトラクロロエチレン	262	622989	1001	623990	142523	-	-	142523	766513	64%	41%	29%
7 トリクロロエチレン	281	2504856	1417	2506274	484875	-	-	484875	2991149	74%	59%	50%
8 1, 3-ブタジエン	351	61872	1811	63683	32865	47253	1001841	1081959	1145642	65%	31%	22%
9 ベンゼン	400	614329	6642	620971	908886	38598	5666805	6614290	7235261	71%	50%	43%
10 トルエン	300	49754396	36747	49791143	19802334	979380	22141309	42923023	92714166	74%	50%	49%
11 塩化メチル	128	977973	4602	982575	0	-	-	0	982575	46%	44%	28%
12 酸化エチレン	56	132562	4550	137111	60041	-	-	60041	197153	92%	54%	45%
13 水銀及びその化合物	237	96	466	562	3057	-	-	3057	3619	33%	30%	60%
14 ニッケル	308	1887	690	2577	285	-	-	285	2862	28%	1%	1%
14 ニッケル化合物	309	2030	124039	126069	81550	-	-	81550	207619	55%	47%	44%
15 砒素及びその無機化合物	332	1480	1051485	1052964	1304	-	-	1304	1054269	14%	16%	17%
16 ベリリウム及びその化合物	394	0	2	2	868	-	-	868	869	148%	112%	121%
17 マンガン及びその化合物	412	48428	1532938	1581366	4051	-	-	4051	1585417	75%	35%	18%
18 クロム及び三価クロム化合物	87	4422	146054	150477	6539	-	-	6539	157015	14%	24%	24%
18 六価クロム化合物	88	186	11675	11861	6380	-	-	6381	18241	22%	7%	7%
20 ホルムアルデヒド	411	248916	16594	265510	444058	58146	5022541	5524746	5790255	65%	39%	37%
21 アセトアルデヒド	12	44762	14636	59398	62209	221814	1785271	2069294	2128692	65%	41%	32%

0.02%~1.14%となっていた(テトラクロロエチレンは、3.0%)。奈良県での移動量が多い物質は、順にトルエン、ベンゼン、ジクロロメタン、ホルムアルデヒド、トリクロロエチレンであった。これは、全国における移動量の上位物質と一致していた。平成16年時からの増減に関しても、全国では平成16年度に比べて平成30年度では多くの物質で5割から3割程度まで削減されており、奈良県では例えばジクロロメタン、1,3-ブタジエン、ベンゼン、トルエン、酸化エチレンなどVOCs類及びALD類を中心に全国レベルと同程度の減少傾向を示していた。以上から、各有害大気汚染物質

の全国的な移動量の減少が有害大気汚染物質測定における測定値の経年減少の一端であると考えられた。減少していた物質の多くは、自動車影響で排出される物質であり、国における自動車排ガス抑制施策が効果を奏している可能性がある。

一方、県内移動量で減少が見られなかった物質(クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエチレン、重金属類)については顕著な減少傾向は確認できなかった。1,2-ジクロロエタン及び重金属類は、いずれも他の物質より移動量が少ないことから、評価が正確とは言えないが、クロロホルムは、国の減少幅に対

して県では乏しく、近年でも減少幅は少ない。これは、奈良県でのクロロホルムの汚染に関しては、家庭からの水道等を介した排出が大半を占めており、減少させる事は難しい為であると考えられた。

テトラクロロエチレンは、平成 30 年度に県内移動量が急増した。これは県内金属製品製造業を営む事業者による届出によるもので、平成 28 年度よりトリクロロエチレンからの転用を行った結果であった<sup>8)</sup>。しかし、事業所の所在地は県南部に属しており、測定地点から大きく離れていることから、測定値には影響は認められなかった。今後も PRTR 法の結果と比較し、有害大気汚染物質の測定結果を評価することは有益であると考えられた。

#### まとめ

県内で平成 10 年度より実施している有害大気汚染物質測定結果について、平成 10～30 年度結果を取りまとめ、年間変動、月間変動について解析を行った。その結果、重金属類以外の物質において、概ね減少傾向を示していた。これは、PRTR 法の移動量の減少傾向とも一致しており、有害大気汚染物質の排出削減対策として、自動車排ガスや工場などの発生源の対策が講じられるなど、官民共同での対策の結果であると考えられた。

今後も調査を続けていく上で、継続した評価を続けていく必要がある。

#### 参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局大気環境課；有害大気汚染物質対策,  
<https://www.env.go.jp/air/osen/law/yugai.html>
- 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/>
- 3) 中西準子, 他; 詳細リスク評価書シリーズ 15 クロロホルム, 29 (2008)
- 4) 環境省水・大気環境局大気環境課；大気汚染防止法第 22 条の規定に基づく大気汚染状況の常時監視に関する事務の処理基準(2001)
- 5) 浅野勝佳, 他；奈良県景観・環境総合センター年報, 3, 35-39 (2015)
- 6) 山本真緒, 他；大気環境学会年会講演要旨集, 57, 353 (2016)
- 7) 中西準子, 他; 詳細リスク評価書シリーズ 11 アセトアルデヒド, 73-75 (2008)
- 8) 環境省環境保健部環境安全課；PRTR インフォメーション広場,  
<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/index.html>

## 奈良県内河川中の大腸菌群数検査における分析法比較

浦西 克維・山下 浩一

A validation Study of the Three Different Coliform Tests in the Rivers, Nara Prefecture

URANISHI Katsushige・YAMASHITA Hirokazu

## 緒言

公共用河川における大腸菌群数は、生活環境項目として、昭和45年5月に追加され、水域の利用目的(類型)に応じた環境基準値が設定されている。大腸菌群数はそれ自体が人の健康を阻害するものとして扱われるわけではないが、水域における糞便汚染は公衆衛生上の問題であり、その指標として、温血動物の腸管内に常在する通性嫌気性菌の中で最も数の多い大腸菌が選択された。しかし、環境基準設定当時の培養技術では、大腸菌のみを検出する技術はなく、大腸菌が有する5つの生化学性状の全て備える細菌群(大腸菌群)をもって大腸菌の代わりとされた(環境省,2018)<sup>1)</sup>。また、大腸菌群数を分析する方法は、「最確数による定量法」と定められ、BGLB 醗酵管を用いて試験を行う旨記載(環境庁告示第59号 別表2 生活環境の保全に関する環境基準(河川)備考4,以下、「告示法」と記載)されている。

しかし、大腸菌群とされる細菌類は糞便と直接関係のない自然環境に存在する細菌類も含まれ、水質を大腸菌群数で評価した場合、糞便汚染を的確に捉えられない問題を抱えている。一方、環境基準設定以後の分析技術の進歩により、酵素基質培地のような目的菌のコロニーを着色で鑑別する特異性の高い培地が開発され、大腸菌単体の菌数を分析することも可能となっている。そのため、他法令では基準となる項目を大腸菌群から大腸菌への改定される流れがある。例えば、水道水質基準では平成16年4月の水道法の水質基準改定の際に、大腸菌群から大腸菌が新たに糞便汚染の指標となった。また、遊泳プールの衛生基準も平成19年5月に大腸菌群数から大腸菌の有無に改定された。なお、現行の環境基準は大腸菌群数、水道水質基準は大腸菌、水浴場の水質判定基準は糞便性大腸菌群数であり、それぞれの基準項目は統一されていない。

そこで、本報では、奈良県内河川における大腸菌群

数および大腸菌数について、告示法を含む複数の方法を用いて測定し、分析方法や使用する培地による結果を比較したので報告する。

## 方法

2019年奈良県内河川において滅菌瓶に採水された33検体の試料を用いた。試料中の大腸菌群数の分析には、表に示す3種の方法を用いた。大腸菌は、コリラート-18培地を用いた Quanti-Tray 法(以下、QT法)とクロモアガーECC培地を用いた疎水性格子付きメンブランフィルター法(以下、HGMF法)の2種類の方法により測定した。以降にQT法、HGMF法の概要について記載する。コリラート-18(アイデックス ラボラトリーズ株式会社(以下、アイデックス社)製)は、上水の告示法である MMO-MUG 培地(製品名:コリラート)の改良型であり、培養時間が24時間から18時間まで短縮されている。大腸菌群の検出には、大腸菌群が特異的に保有する酵素( $\beta$ -ガラクトシダーゼ)の分解活性により、酵素基質である ONPG (o-ニトロフェニル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシド)が黄変するのを利用する。同培地には、大腸菌を検出する酵素基質として MUG (4-メチルウムベリフェリル- $\beta$ -D-グルクロニド)も含まれ、大腸菌が特異的に持っている酵素( $\beta$ -グルクロニターゼ)により MUG を分解させて生じる物質を紫外線照射することにより、蛍光で大腸菌の有無を確認することができる。同培地と Quanti-Tray/2000 というアイデックス社製の菌計数専用トレイ(計数範囲1~2419.6 MPN)を用いることにより大腸菌群と大腸菌を同時に計数した。

HGMF法は、環境省の水浴場水質等調査における疎水性格子付きメンブランフィルター法(HGMF法)を参考に、クロモアガーECC培地(クロモアガー社製)と疎水性格子付メンブランフィルター(HGMF)を用いて測定した(計数範囲1~104 MPN)。同培地は、ア

表 大腸菌群数および大腸菌数の分析法

測定項目	最確数法	培地	培養時間
	告示法	BGLB培地	48時間
大腸菌群	QT法	改良型 MMO-MUG培地 (コリラート-18)	18時間
	HGMF法	クロモアガー-ECC	24時間
大腸菌	QT法	改良型 MMO-MUG培地 (コリラート-18)	18時間
	HGMF法	クロモアガー-ECC	24時間

イデックス社製と組成は異なるが、検出原理は同じく、培地に酵素基質が含まれており、大腸菌群・大腸菌が各々特異的に保有する酵素により基質が分解され、大腸菌のコロニーは青色に、大腸菌群は赤色に発色し菌種を明瞭に区別できる。HGMFは正方形のフィルター内に縦40×横40の疎水性格子による区画が施され、青のみの区画を大腸菌、赤色および青色区画の総数を大腸菌群として、次式により計測した。

$$a = \left[ N \ln \left( \frac{N}{N-x} \right) \right] \times \frac{100}{V} \quad (\text{式1})$$

ここで、a：試料100 mL中の大腸菌(群)数、N：区画の総数(1600)、x：発色した区画の総数、V：ろ過に用いた試料の量(mL)を表す。

なお、各分析法の培養温度は36±1°C、培養時間は、告示法は48時間、QT法は18時間、HGMF法は24時間培養により判定した。

## 結果と考察

### 1. 大腸菌群数

告示法に対して、他の2法(QT法とHGMF法)の結果を比較したものを図1に示す。告示法で計測した大腸菌群数は大半が1,000~100,000 MPN/100mLの範囲に分布していた。また、告示法とQT法およびHGMF法で計測した大腸菌群数はファクター2(告示法の1/2~2倍)の範囲内に収まっており、両者の相関関係も良好であった。HGMF法に対するQT法による大腸菌群数を比較にしたものを図2に示す。両法の結果は、ファクター2(HGMF法の1/2~2倍)の範囲内に収まっており、相関関係も良好であったが、総じて、QT法による大腸菌群数の方が高く計測される傾向を示した。QT法は、培地の違いに加え、メンブレンフィルターによる吸引ろ過等の行程は存在しないため、水中に存在する細菌へのストレスが比較的低い状態で、培養へと移行することができる。これらの手法の違いが計測数の違いに関係している可能性が考えられた。

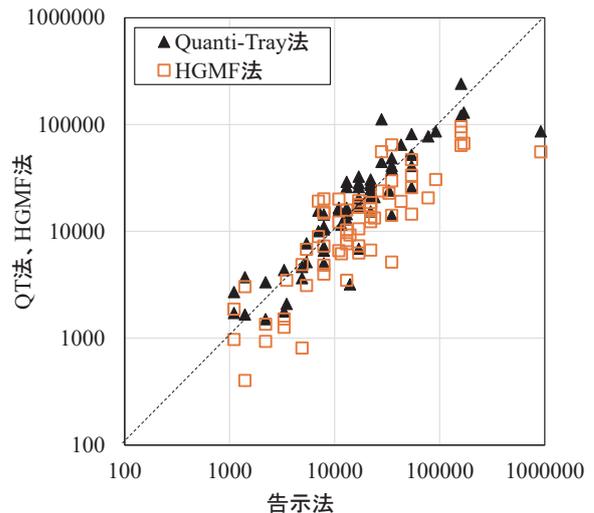


図1 3種の方法による大腸菌群数の比較

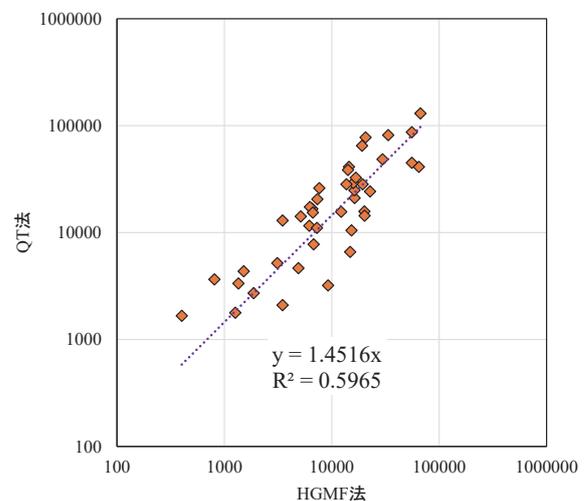


図2 HGMF法、QT法による大腸菌群数の比較

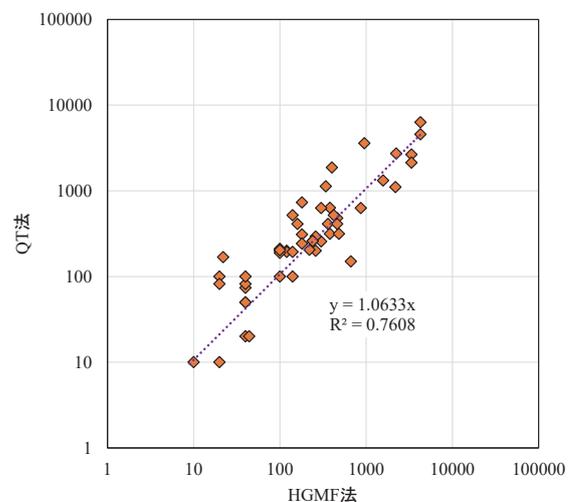


図3 HGMF法とQT法による大腸菌数の比較

## 2. 大腸菌数

HGMF法とQT法による大腸菌数を比較したものを図3に示す。両法の結果は、大腸菌群数と同様にファクター2(HGMF法に対し、QT法の結果が(1/2~2倍)の範囲内に収まっており、相関関係も良好であった。また、QT法による大腸菌数の方がHGMF法よりも、やや高く計測される傾向にあった。大腸菌群数に占める大腸菌数の割合は、HGMF法で0.3~22%、QT法で0.2~10%とやや分布に乖離はあるが、大腸菌数の検出割合が高くなる検体については、共通していた。

### まとめ

奈良県内河川における大腸菌群数および大腸菌数について、告示法を含む3種の最確数法を用いて測定し、結果を比較した。3種の方法による結果はファクター2の範囲内に収まっており、一定の整合性が見られた。告示法は細菌の培養に48時間を必要とする。また、告示法は前日までに培地調製等をしておく必要があるが、作業コストがより多く発生する。万が一、再検査となった場合、検体の再採取を含めて検討する必要があるが、QT法およびHGMF法を代替法として利用すれば、検体の再採取の回避が可能である。さらに、

これら2法は18時間培養もしくは24時間培養で判定が可能で迅速性にも優れている。一方、検査にあたり、3法共通して検知可能な範囲内に試料を適宜希釈することが必要であり、QT法およびHGMF法は検査にかかる試薬、消耗品等のコストが高いという短所がある。特に、大腸菌群数の予測がつかない検体に対して、希釈倍率を変えた複数の試験を行う場合、これら2法については作業コストを含めた判断が必要となることには留意が必要である。

### 謝辞

QT専用シーラー(Model A-01)を用いた大腸菌および大腸菌群数の計測については、アイデックスラボトリーズ株式会社水診断事業部様に多大なご協力をいただきました。

### 参考文献

- 1) 環境省:中央環境審議会水環境部会 生活環境項目環境基準専門委員会(第9回)資料(2018), [https://www.env.go.jp/council/09water/post\\_102.html](https://www.env.go.jp/council/09water/post_102.html) (2020. 4. 30 アクセス)

## 河川水中に混入した土砂等に伴う水質試験結果への影響評価(第2報)

浦西 克維・浦西 洋輔・山下 浩一

Influence of Mixed Soil Particles in the River Water Samples on Metal Ion Concentrations

URANISHI Katsushige・URANISHI Yosuke and YAMASHITA Hirokazu

### 緒言

河川等の採水については、採水日前において比較的晴天が続き水質が安定している日を選び<sup>1)</sup>、底質の巻き上げ等による汚染を防止しつつ<sup>2)</sup>、実施する必要がある。しかし、突発的に発生する事故等における採水では、現場の状況を的確に把握し原因追求と対応策を検討する必要があるため、採水日の自由度が減少する。そのため、採水日当日の気象条件、水量等によっては、採水された水への土砂等異物混入が避けられない状況も考えられる。土砂には自然的な要因(土壌物質に吸着、鉱物に固有する等)で重金属類(鉛、ヒ素、カドミウム、六価クロム、セレン、水銀、フッ素、ホウ素等)が含まれる場合があり<sup>3)</sup>、これら異物が混入した状態で水質試験を実施した場合、水質汚濁の要因を誤って判断してしまう可能性がある。前報<sup>4)</sup>では浮遊物質量(SS)が概ね20 mg/L以上の懸濁した試料を対象に、ろ過によりこれら微量の土砂等の除去方法及び除去した場合の水質試験結果への影響について検討した。今年度は平常時に採水された懸濁状態にない河川水試料を中心に、ろ過手法と水質検査結果との関係を調査した。分析は、日本工業規格工場排水試験方法(JIS K0102)に定めるICP質量分析法による金属成分の試験方法に準じて実施した。なお、フッ素、ホウ素、ヒ素は本来、重金属には該当しないが、我が国の土壤汚染対策法第2条第1項に定める第二種特定有害物質(重金属等)として定められている<sup>5)</sup>ため、ここでは重金属等として取り扱う。

### 方法

#### 1. 試料

2019年度内に採取した県内の河川水を試料として用いた。

#### 2. 試薬等

標準溶液の調製には、混合標準原液としてSPEX社製XSTC-622(10 µg/mL, 5%硝酸ベース)を用いた。内標準溶液は富士フィルム和光純薬(株)製のビスマス標準液(100 µg/mL, 5%硝酸ベース)、ベリリウム標準液(100 µg/mL, 5%硝酸ベース)、イットリウム標準液(1000 µg/mL, 5%硝酸ベース)を用いた。試料の希釈等には小松電子(株)製のうびゅあKE-0147Aで作製した超純水を用いた。硝酸は富士フィルム和光純薬(株)製の硝酸(1.42)を用いた。

試料のろ過には東洋濾紙(株)製の親水性PTFEタイプのメンブランフィルターDISMIC-13HP(0.20 µm)および、溶解性鉄、溶解性マンガン(分析(JIS K 0102))で用いられる5Cろ紙(公称孔径1 µm)を用いた。

#### 3. 試料の調製

試料は富山化学工業(株)製2Lペットボトルに採水した。採水した試料の一部は、異物の除去効果を確認するためメンブランフィルターもしくは5Cろ紙でろ過し、ろ過済試料として使用した。ろ過していない試料を含むすべての試料と空試験用の超純水各50 mLは、SCP SCIENCE社製ポリプロピレン製デジチューブに採取し、硝酸濃度が1.0%(500 µL)となるように硝酸を加えた。これらを密栓後、100°C沸騰水浴中で20分間酸分解した。放冷後、全ての試料をメンブランフィルターでろ過し、試験溶液とした。なお、試料の採水、採取、ろ過の各工程において、試料保管容器、フィルター類等に残留する重金属等の汚染防止を図るため、試料による共洗いを実施した。

#### 4. 試料の測定

Agilent Technology社製ICP-MS 7900を用い、内部標準法により定量した。内標準物質(IS)は、各測定対象元素と質量数の近いものを選定した。装置の測定条件、測定項目をそれぞれ表1, 2に示す。懸濁した検体中の重金属類の分析は15成分(ホウ素(B), アルミニ

ウム (Al), クロム (Cr), 鉄 (Fe), マンガン (Mn), ニッケル (Ni), 銅 (Cu), 亜鉛 (Zn), ヒ素 (As), セレン (Se), モリブデン (Mo), カドミウム (Cd), アンチモン (Sb), 鉛 (Pb), ウラン (U)) を対象とした。検量線はブランク (0), 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10, 50, 100, 500, 1000 ng/mL の範囲で作製し, 検出濃度を含む3点以上の検量線濃度を定量に用いた。解析対象とした項目の定量下限値を表3に示す。

表1 ICP-MSの測定条件

ICP-MS	Agilent ICP-MS 7900
RF Power	1550 W
Sampling depth	8 mm
Carrier gas flow	1.05 L/min
Time for integral calculus	1 sec
Integral calculus	3 times

表2 測定項目

element	B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
mass number	11	27	52	55	56	60	63	66
IS <sup>**</sup>	Be	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
mass number (IS)	9	89	89	89	89	89	89	89
collision gas	He							

element	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
mass number	75	78	95	111	121	208	238
IS <sup>**</sup>	Y	Y	Y	Y	Y	Bi	Bi
mass number (IS)	89	89	89	89	89	209	209
collision gas	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	He	He	He	He	He

<sup>\*\*</sup>IS: Internal Standard

## 結果と考察

複数の重金属成分が検出した河川水試料 (表3に示す10試料) を解析対象とした。SSが最も高かったのは、河川7の26 mg/Lで、次いで河川10の14 mg/Lであった。これらの河川水中のAl, Mn, Fe濃度は他の河川水と比較して高い値を推移しており、浮遊物質中に高濃度の金属成分が含有している可能性が示唆された。以降では、5Cろ紙およびメンブランフィルターのろ過による異物除去効果について考察する。

### 1. 5Cろ紙による異物除去効果

表4(a)に5Cろ紙でろ過した場合の金属成分の残存比 (河川水ろ過後の検出濃度/河川水中の検出濃度)を示す。一部の項目についてはろ過により定量下限値未満となったため、残存比は [定量下限値/検出濃度] 未満として表中に記載した。B, Sb, Uについては、いずれの河川水においてもろ過の有無による濃度変化は確認できなかった (残存比 ≒ 1.0)。一方, Al, Mn, Feについては、当該成分を検出した全試料でろ過後の濃度が大きく減少 (各成分の平均残存比は 0.4~0.55) した。また, Cu, ZnについてはSSが比較的高い河川

(河川7: SS=26 mg/L, 河川10: SS=14 mg/L) において残存比が大きく減少する結果となった。Asについては数%程度、濃度減少する傾向を示したものの、Al, Mn, Feのように大きく残存比は変動しなかった。

### 2. メンブランフィルターによる異物除去効果

表4(b)にメンブランフィルターでろ過した場合の金属成分の残存比を示す。B, Sb, Uについては、5Cろ紙の場合と同様、いずれの河川水においてもろ過の有無による濃度変化は確認できなかったが、5Cろ紙の場合と異なり、それ以外の全ての成分について残存比の減少が確認された。以下では個別成分の結果について述べる。Al, Feについては、5Cろ紙の場合よりも残存比は大きく減少 (平均残存比は、Alで0.40から0.28, Feで0.55から0.22に減少) した。Mnについても定量下限値以上を検出した河川5, 河川9では5Cろ紙以上に残存比が減少していることが確認された。Cu, Znについては5Cろ紙の場合と異なり、SSが比較的高い河川 (河川7, 10) 以外でも残存比が大きく減少する結果を示した。Asも同様に多くの河川において残存比が10%以上減少する結果を示した。前報<sup>4)</sup>においても、概ねSSが上昇するに伴い、ろ過による金属成分の残存率が減少することが確認されており、SSの数値は異なるものの本結果も概ね整合していることが確認された。

## まとめ

平常時に採水した河川水試料を対象に、ろ過操作が重金属類濃度に与える影響を評価した。重金属類15成分を対象にろ過の有無による濃度変化を比較したところ、下記について明らかにした。

- ① 河川水試料10検体を対象に、ろ過手法別に異物除去効果の比較をおこなったところ、5Cろ紙よりも、メンブランフィルターによるろ過の異物除去効果が大きかった。
- ② 特にAl, Mn, Feはろ過による残存比の変動が大きく、メンブランフィルターによるろ過では残存比の平均値で0.22程度まで低下した。
- ③ 前報<sup>4)</sup>の結果と同様、概ねSSが上昇するに伴い、ろ過による残存比が小さくなる傾向がみられた。

本報においては、混入した異物の特定には至っていないが、ろ過による異物除去が検査結果に少なからず影響を与えることが明らかとなった。特に、As, Cd, Pbは人の健康の保護に関する環境基準が設定されている物質であり、環境モニタリングにおいて数値に著しい変動がないか注意深く監視しておく必要

表3 河川水から検出された重金属類 (単位: ng/mL, 検出された項目のみ記載)

	SS (mg/L)	11 B [He]	27 Al [He]	55 Mn [He]	56 Fe [He]	63 Cu [He]	66 Zn [He]	75 As [H <sub>2</sub> ]	121 Sb [He]	238 U [He]
河川1	1未満	52	8.0	-	-	-	-	0.5	-	-
河川2	2	24	19	19	65	2.5	3.2	0.6	-	-
河川3	1未満	37	7.9	-	13	1.1	-	0.3	-	-
河川4	3	-	22	26	94	-	-	0.1	-	-
河川5	4	21	35	71	400	3.6	3.0	0.6	-	-
河川6	7	63	48	65	330	4.0	4.7	1.2	-	-
河川7	26	40	180	150	410	8.5	31	1.3	1.1	-
河川8	8	110	89	54	170	3.6	5.7	1.6	-	0.20
河川9	3	45	24	80	180	3.7	8.8	0.8	-	-
河川10	14	210	100	100	540	4.8	17	1.1	12	-
定量下限値	1	10	0.1	10	10	1.0	1.0	0.1	1.0	0.20

表4 ろ過した河川水から検出された重金属類の残存比

(河川水ろ過後の検出濃度/河川水中の検出濃度): (a) 5C ろ紙、(b) メンブランフィルター

(a) 5Cろ紙 (1 μm)

	SS (mg/L)	11 B [He]	27 Al [He]	55 Mn [He]	56 Fe [He]	63 Cu [He]	66 Zn [He]	75 As [H <sub>2</sub> ]	121 Sb [He]	238 U [He]
河川1	1未満	0.9	0.46	-	-	-	-	0.94	-	-
河川2	2	1.2	0.22	< 0.52	0.44	1.1	0.8	1.1	-	-
河川3	1未満	1.1	0.47	-	0.82	1.1	-	1.1	-	-
河川4	3	-	0.27	< 0.38	0.39	-	-	1.3	-	-
河川5	4	1.2	0.48	0.68	0.71	1.1	1.1	0.94	-	-
河川6	7	1.1	0.31	< 0.15	0.48	1.0	0.89	0.90	-	-
河川7	26	1.2	0.25	0.28	0.42	0.65	0.38	0.93	1.0	-
河川8	8	1.0	0.70	0.32	0.53	1.1	0.70	1.0	-	1.0
河川9	3	1.1	0.63	0.92	0.70	1.1	1.3	0.92	-	-
河川10	14	1.1	0.23	0.28	0.45	0.83	0.5	0.93	1.0	-
平均値		1.1	0.40	0.50	0.55	1.0	0.81	1.0	1.0	1.0

(b) メンブランフィルター (0.20 μm)

	SS (mg/L)	11 B [He]	27 Al [He]	55 Mn [He]	56 Fe [He]	63 Cu [He]	66 Zn [He]	75 As [H <sub>2</sub> ]	121 Sb [He]	238 U [He]
河川1	1未満	1.0	0.35	-	-	-	-	0.85	-	-
河川2	2	1.0	0.15	< 0.52	0.17	0.85	0.65	1.0	-	-
河川3	1未満	1.0	0.21	-	0.16	0.94	-	0.87	-	-
河川4	3	-	0.09	< 0.38	0.25	-	-	0.89	-	-
河川5	4	1.0	0.34	0.21	0.29	0.86	0.36	0.82	-	-
河川6	7	1.0	0.16	< 0.15	0.18	0.85	0.42	0.81	-	-
河川7	26	1.0	0.16	< 0.06	0.19	0.52	0.22	0.88	0.92	-
河川8	8	1.0	0.66	< 0.18	0.21	0.83	0.40	1.0	-	1.0
河川9	3	1.0	0.48	0.80	0.39	0.94	0.89	0.82	-	-
河川10	14	1.0	0.16	< 0.10	0.14	0.70	0.30	0.84	1.0	-
平均値		1.0	0.28	0.51	0.22	0.81	0.46	0.87	1.0	1.0

がある。当日の気象条件等から採水時に異物が混入してしまった場合、重金属類の濃度を過剰に見積もってしまう可能性があることに留意する必要がある。今後も調査を継続し、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) 昭和46年9月30日付け環水管30号環境庁水質保全局長通知「水質調査方法」
- 2) 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), (2016)

- 3) 和田信一郎：土壌中における重金属類の動態, 地球環境, 15(1), 15-21(2010)
- 4) 浦西克維, 浦西洋輔, 山下浩一：奈良県景観・環境総合センター研究報告, 6, 33-36 (2019)
- 5) 環境省：土壌汚染対策法の概要,  
[https://www.env.go.jp/water/dojo/gl\\_ex-me/pdf/01\\_chpt1.pdf](https://www.env.go.jp/water/dojo/gl_ex-me/pdf/01_chpt1.pdf)

## イマザリル等防かび剤5成分の分析における前処理方法の検討

川辺 千明・浦西 洋輔・浦西 克維・山下 浩一

Examination of Pretreatment Method in Analysis of Five Components of Fungicides Including Imazalil

KAWABE Chiaki・URANISHI Yosuke・URANISHI Katsushige and YAMASHITA Hirokazu

### 緒言

柑橘類やバナナなどの果実を輸入する際、長時間の輸送貯蔵中に発生するかびを防ぐことが重要となる。かびの発生を防止するために収穫後に使用される防かび剤は、日本で指定添加物として規制されている。防かび剤のうち、昭和46年にジフェニルが食品添加物として指定され、その後昭和52年にオルトフェニルフェノール、昭和53年にチアベンダゾール、平成4年にイマザリル、平成23年にフルジオキシニル、平成25年にアゾキシストロビンとピリメタニル、平成30年にプロピコナゾールが順次指定された<sup>2-5)</sup>。

果実類中や食品中に含まれる防かび剤の分析法については、既に複数報告されている<sup>6-7)</sup>。しかし、環境水中に存在する防かび剤の分析法については、公に定められた分析法はない。

そこで、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計(LC-MS/MS)で高感度に検出が可能なイマザリル、チアベンダゾール、フルジオキシニル、アゾキシストロビン、ピリメタニルの5種類の防かび剤(表1)について、環境水中からの同時分析をおこなうために、最適な前処理方法について検討した。特に、前処理で使用する固相カートリッジの選定について詳細な検討を行ったので報告する。

### 方法

#### 1. 標準品および試薬等

イマザリル、アゾキシストロビン標準品はPESTANAL製、チアベンダゾール、フルジオキシニル標準品は富士フィルム和光純薬工業(株)製残留農薬試験用、ピリメタニル標準品はDr.Ehrenstorfer GmbH製を用いた。

各標準物質をそれぞれメタノールに溶解し1,000 µg/mLの標準原液とした。検量線作成には、各標準

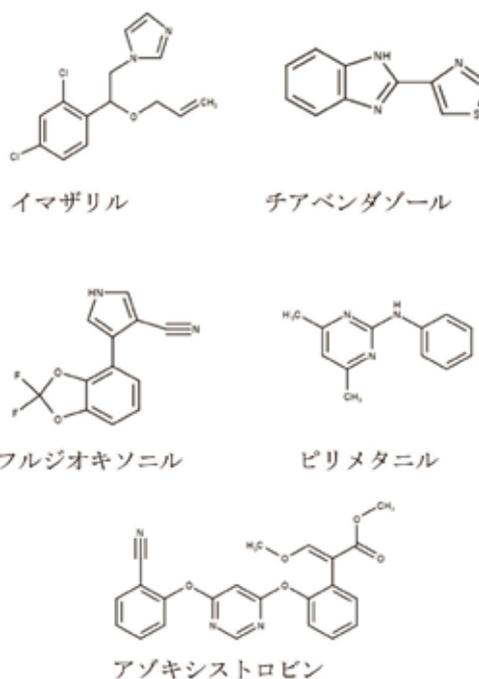


図1 防かび剤5成分の構造式

原液をメタノールで適宜希釈し、0.1 µg/L~100 µg/Lの検量線用混合標準液を作成した。

メタノールは富士フィルム和光純薬工業(株)製高速液体クロマトグラフ用、酢酸アンモニウムは富士フィルム和光純薬工業(株)製特級、精製水は超純水製造装置Milli-Q Reference(MERCK MILLIPORE製)により精製した超純水を用いた。

#### 2. 器具、装置、測定条件

固相カートリッジは、ジーエルサイエンス(株)社製InertSep PLS-2(270 mg, 6 cc)(以下、PLS-2)、Waters社製Oasis HLB(200 mg, 6 cc)(以下、HLB)、Waters社製Oasis HLB Prime(200 mg, 6 cc)(以下、HLB Prime)、Agilent社製Bond Elute C18(500 mg, 6

cc) (以下, Bond Elute C18), ジーエルサイエンス (株) 社製 InertSep C18 (500 mg, 6 cc) (以下, InertSep C18) を用いて検討を行った。

LC-MS/MS は Waters 製 ACQUITY UPLC-Xevo TQ MS を使用した。LC-MS/MS による測定条件を表 1, SRM 条件を表 2 に示した。

表 1 LC-MS/MS 分析条件

LC-MS/MS	
LC system	Waters Acquity UPLC system
カラム	Waters ACQUITY UPLC BEH C18 1.7 µm 2.1 mm × 100 mm
移動相	A: 5 mmol/L 酢酸アンモニウム in 水 B: メタノール
グラジエント 条件	A: 90% (0 min) → 20% (2 min) → 10% (3 min) → 10% (6 min) → 5% (6.1 min) → 5% (11 min) → 90% (11.5 min) → 90% (15 min)
流量	0.3 mL/min
カラム温度	40°C
注入量	5 µL or 1 µL
MS/MS system	
Waters Xevo TQ MS	
イオン化法	IMZ, TBZ, Az, Py : ESI-Positive FLD : ESI-Negative
測定モード	SRM
キャピラリー電圧	3.00 kV
Desolvation温度	500°C
ソース温度	150°C
APIガス	650 L/Hr

表 2 LC-MS/MS での SRM 条件

物質名	プレカーサー	プロダクト	コリジョン
	イオン	イオン	エネルギー
	(m/z)	(m/z)	(eV)
イマザリル	(定量用)	298.82	158.9
	(確認用)	298.82	69.01
チアベンダゾール	(定量用)	202.03	131.04
	(確認用)	202.03	174.99
フルジオキソニル	(定量用)	246.90	125.90
	(確認用)	246.90	179.90
アズキシストロビン	(定量用)	404.01	344.12
	(確認用)	404.01	372.08
ピリメタニル	(定量用)	200.03	106.98
	(確認用)	200.03	82.04

### 3. 固相カートリッジの検討

#### 1) 分画試験

精製水に混合標準液を 100 µg/L となるように添加した試料について, ポリマー充填剤 3 種 (PLS-2, HLB, HLB Prime), シリカゲル系充填剤 2 種 (Bond Elute C18, InertSep C18) の計 5 種類の固相カートリッジを用いて分画試験を行った。あらかじめアセトニトリル, 精製水各 10 mL を順次注入して活性化, 洗浄した固相カートリッジに 10 mL/min で試料水 200 mL を通水した。通水終了後の固相カートリッジを精製水 10 mL で洗浄

した後, 3000 rpm で 5 分間遠心分離し, 15 分間窒素ガスを吹き付けて固相中の水分を除去した。その後, アセトニトリルまたはメタノールを用いて溶出した。アセトニトリル溶出については 10 mL までは 2 mL ずつ分画し, その後は 15 mL まで 5 mL 溶出した。メタノール溶出については 10 mL までは 1 mL ずつ分画し, その後は 15 mL まで 5 mL 溶出した。アセトニトリル溶出液については 40 °C 以下で窒素ガスを吹き付けて濃縮した後, メタノールで 1 mL に定容したものを LC-MS/MS 測定用溶液とした。メタノール溶出については溶出液をそのまま LC-MS/MS 測定用溶液とした。なお, 装置注入量は 5 µL とした。

#### 2) 添加回収試験

固相カートリッジ別の精製効率を比較するため, 高マトリックス試料 (類型 D 相当の河川水, BOD 値 7.5 mg/L 程度) を用いた添加回収試験を実施した。固相カートリッジはポリマー充填剤 2 種 (PLS-2, HLB), シリカゲル系充填剤 1 種 (Bond Elute C18) の計 3 種類の固相を用い, 溶出溶媒はアセトニトリル (溶出量 6 mL) とメタノール (溶出量 4 mL) とした。アセトニトリル溶出液は濃縮後メタノール 1 mL に転溶した。メタノール溶出液は 1 mL まで濃縮した。LC-MS/MS への注入量は 5 µL および 1 µL とし, 試料中マトリックスの効果を検証した。

#### 3) 装置注入量による IDL 値の影響

装置注入量を過度に減少させると, 目的物質の感度低下を招くため, IDL (装置検出下限) 値等へも影響があると考えられる。そのため, 装置注入量と注入液濃度を変えて IDL 試料換算値を算出し, 安定した精度で測定が可能な条件について検討を行った。

## 結果と考察

### 1. 分画試験

分画試験の結果を表 3-1~3-5 示す。溶出溶媒がメタノールの場合, いずれの測定対象物質も 4 mL の溶出で添加量の 80 % 以上が回収できた。すなわち, 検討した全ての固相カートリッジにおいて測定対象物質の保持を確認した。一方, 溶出溶媒がアセトニトリルの場合, 固相カートリッジの充填剤によって測定対象物質が溶出するタイミングが大きく変動した。PLS-2 および HLB では 6 mL 程度の溶出で添加量の 80 % 以上が回収されたが, HLB Prime では 6 mL 以降の分画において測定対象物質が溶出した。また, Bond Elute C18 ではイマザリルは回収できず, InertSep C18 でもイマザリルを 80 % 以

表 3-1 イマザリルのミニカラム別溶出試験, 添加回収試験結果

ミニカラム	溶媒	分取量 [mL] ○ : 80%回収率					添加回収率 (%) (n=1)		比率 : ①/② (Matrix効果)
		0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-15	①5 $\mu$ L注入	
InertSep PLS-2	アセトニトリル						94.6	104.7	0.90
OASIS HLB							83.3	95.6	0.87
OASIS HLB Prime							-	-	-
Bond Elute C18							0.9	0.7	-
InertSep C18							-	-	-
		溶出量 : 6mL							
InertSep PLS-2	メタノール						72.8	76.2	0.96
OASIS HLB							78.1	89.4	0.87
OASIS HLB Prime							-	-	-
Bond Elute C18							80.3	88.7	0.91
InertSep C18							-	-	-
		(データなし) 溶出量 : 4mL							

表 3-2 フルジオキシソニルのミニカラム別溶出試験, 添加回収試験結果

ミニカラム	溶媒	分取量 [mL] ○ : 80%回収率					添加回収率 (%) (n=1)		比率 : ①/② (Matrix効果)
		0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-15	①5 $\mu$ L注入	
InertSep PLS-2	アセトニトリル						96.8	104.9	0.92
OASIS HLB							90.6	99.0	0.92
OASIS HLB Prime							-	-	-
Bond Elute C18							91.2	103.7	0.88
InertSep C18							-	-	-
InertSep PLS-2	メタノール						73.5	75.6	0.97
OASIS HLB							81.1	90.1	0.90
OASIS HLB Prime							-	-	-
Bond Elute C18							88.0	98.6	0.89
InertSep C18							-	-	-
		(データなし)							

上回収するのに、溶出溶媒を 10 mL 程度必要とした。固相抽出後の濃縮操作をなるべく簡便化させることも踏まえると、溶出溶媒を多く必要とする HLB Prime と InertSep C18, またイマザリルを回収できない Bond Elute C18 は本分析法の前処理法には適さず、PLS-2 および HLB が前処理法に用いるのに望ましいと判断された。

## 2. 添加回収試験

添加回収試験の結果を表 3-1~表 3-5 に示す。溶出溶媒別に結果を比較すると、いずれの測定対象物質についても、メタノールよりアセトニトリルの方が、添加回収率が高くなる傾向を示した。ただし、Bond Elute C18/アセトニトリル溶出は、分画試験と同様、イマザリルを回収できなかった。また、各測定対象物質に共通して、InertSep

PLS-2/アセトニトリル溶出の添加回収率が最も高くなる傾向を示した。

装置注入量については、全ての物質に共通して、装置注入量が少ない (5  $\mu$ L よりも 1  $\mu$ L の) 条件で添加回収率が改善した。四ノ宮<sup>®</sup> は、LC-MS/MS を用いてアゾキシストロビンを含む農薬 42 成分を対象に河川水中農薬分析におけるマトリックス効果について検証し、30~50% のイオン化抑制を示す試料液は 5 倍希釈することにより 10% 未満の抑制にできることを報告している。以上から、装置注入量が添加回収率に影響を与えた原因としては、添加回収試験に用いた高マトリックス試料による測定対象物質へのイオン化阻害 (イオンサプレッション) の影響が考えられた。

表 3-3 アゾキシストロビンのミニカラム別溶出試験, 添加回収試験結果

ミニカラム	溶媒	分取量 [mL] ○ : 80%回収率						添加回収率 (%) (n=1)		比率 : ①/② (Matrix効果)
		0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-15	①5 $\mu$ L注入	②1 $\mu$ L注入	
InertSep PLS-2	アセトニトリル							86.6	104.1	0.83
OASIS HLB								74.9	97.0	0.77
OASIS HLB Prime								-	-	-
Bond Elute C18								83.1	89.9	0.92
InertSep C18								-	-	-
InertSep PLS-2	メタノール							62.6	74.0	0.85
OASIS HLB								63.8	85.3	0.75
OASIS HLB Prime								-	-	-
Bond Elute C18								75.2	96.6	0.78
InertSep C18		(データなし)						-	-	-

表 3-4 チアベンダゾールのミニカラム別溶出試験, 添加回収試験結果

ミニカラム	溶媒	分取量 [mL] ○ : 80%回収率						添加回収率 (%) (n=1)		比率 : ①/② (Matrix効果)
		0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-15	①5 $\mu$ L注入	②1 $\mu$ L注入	
InertSep PLS-2	アセトニトリル							69.8	97.6	0.72
OASIS HLB								43.3	72.0	0.60
OASIS HLB Prime								-	-	-
Bond Elute C18								58.1	87.4	0.66
InertSep C18								-	-	-
InertSep PLS-2	メタノール							46.5	68.8	0.68
OASIS HLB								40.1	72.2	0.56
OASIS HLB Prime								-	-	-
Bond Elute C18								48.4	84.7	0.57
InertSep C18		(データなし)						-	-	-

表 3-5 ピリメタニルのミニカラム別溶出試験, 添加回収試験結果

ミニカラム	溶媒	分取量 [mL] ○ : 80%回収率						添加回収率 (%) (n=1)		比率 : ①/② (Matrix効果)
		0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-15	①5 $\mu$ L注入	②1 $\mu$ L注入	
InertSep PLS-2	アセトニトリル							98.2	103.6	0.95
OASIS HLB								86.1	96.7	0.89
OASIS HLB Prime								-	-	-
Bond Elute C18								95	104.4	0.91
InertSep C18								-	-	-
InertSep PLS-2	メタノール							66.3	69.5	0.95
OASIS HLB								76.4	85.6	0.89
OASIS HLB Prime								-	-	-
Bond Elute C18								88.4	95	0.93
InertSep C18		(データなし)						-	-	-

表4-1.

装置注入量5 µLでのIDL試料換算値 (ng/L)

物質名\注入液濃度	0.1 µg/L	0.2 µg/L	0.5 µg/L	1 µg/L
イマザリル	0.36 (9.7)	0.50 (6.2)	0.58 (2.7)	0.90 (2.1)
チアベンダゾール	0.47 (14)	0.29 (3.7)	0.68 (3.2)	1.1 (2.7)
フルジオキシニル	0.54 (11)	0.87 (11)	0.92 (4.5)	2.3 (5.8)
アゾキシストロビン	0.23 (7)	0.38 (4.9)	0.58 (2.9)	0.73 (1.8)
ピリメタニル	0.38 (13)	0.70 (9.4)	0.68 (3.4)	0.76 (1.8)

表 4-2.

装置注入量1 µLでのIDL試料換算値 (ng/L)

物質名\注入液濃度	0.5 µg/L	1 µg/L
イマザリル	1.0 (5.3)	2.1 (5.1)
チアベンダゾール	0.91 (4.2)	1.7 (4.0)
フルジオキシニル	4.5 (21)	7.4 (18)
アゾキシストロビン	1.5 (7.1)	1.6 (3.9)
ピリメタニル	2.3 (11)	2.6 (6.5)

()は変動係数CV%

なお、メタノール溶出した検液には試料中マトリックス由来と思われる着色が見られたが、アセトニトリル溶出では着色は確認できなかった。両溶媒の溶出した検液いずれも、装置注入量を減少させることで添加回収率が改善したことに加え、アセトニトリル溶出と比べてメタノール溶出の添加回収率が低いことから、メタノール溶出の方が検液中により多くのマトリックス成分を溶出させていたと考えられた。

### 3. 装置注入量によるIDL値の影響

本分析に用いたLC-MS/MSの注入液濃度別のIDL試料換算値(ng/L)を表4-1(装置注入量5 µL)、表4-2(装置注入量1 µL)に示す。

化学物質環境実態調査の手引き<sup>9)</sup>では、IDLの算出には、検量線作成用の最低濃度(S/N=10程度)の標準溶液を用いることとなっている。装置注入量1 µLでは、全ての測定対象物質について、注入液濃度0.5 µg/L以上でしかIDL算出の目安であるS/N=10を満たさなかった。またこの時、フルジオキシニルについてはCV(変動係数)が21%と大きくなった。

一方、装置注入量5 µLでは、全ての測定対象物質について、注入液濃度0.1 µg/LでS/N=10を満たし、CVも10%前後であった。よって全ての測定対象物質で安定した精度で測定が可能で、装置注入量5 µL、注入液濃度0.1 µg/LでIDLを測定することとした。

なお、2.の添加回収試験において、マトリックス効果により装置注入量1 µLの方が高い添加回収率結果が得られている。そのため、マトリックス量を減らすことを目的に最終検液量を1 mLから5 mLへ変更(試料水を100倍濃縮から20倍濃縮に変更)し、装置注入量は安定した精度で測定可能な5 µLとした。

### まとめ

環境水中に含まれるイマザリル、チアベンダゾール、フルジオキシニル、アゾキシストロビン、ピリメタニルの同時分析をおこなうにあたり、前処理法について詳細な検討を行った。その結果、固相カートリッジはInertSep PLS-2、溶出溶媒はアセトニトリル、最終検液量は5 mL(20倍濃縮)、装置注入量5 µLが本分析法における最適条件であることがわかった(図2)。

今後は奈良県内河川における防かび剤の存在実態を明らかにするため、イマザリル等5成分について環境実態調査を行う予定である。

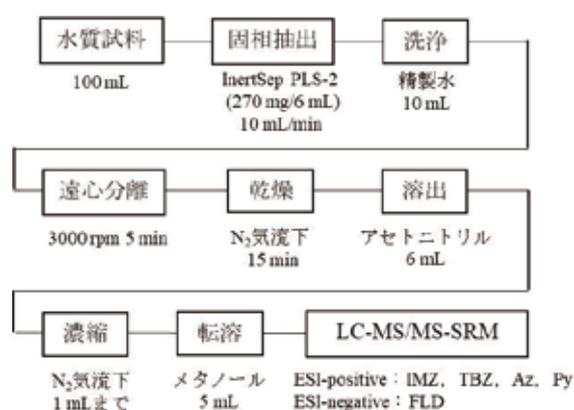


図2 最終分析フローチャート

### 参考文献

- 1) 東京都福祉保健局 HP :  
<https://www.fukushihoken.metro.tokyo.lg.jp/shokuhin/s-hokuten/bokabizai.html>, 2020年3月閲覧
- 2) 一般財団法人東京顕微鏡院 HP :  
<https://www.kenko-kenbi.or.jp/science-center/foods/top-ics-foods/17003.html>, 2020年3月閲覧

- 3) 平成25年8月6日付食安発0806第1号告示：「食品衛生法施行規則の一部を改正する省令及び食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件について」
- 4) 平成30年7月3日付生食発0703第1号告示：「食品衛生法施行規則の一部を改正する省令及び食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件について」
- 5) 南谷巨昭，廣澤智子，上保美奈，他：岐阜県保健環境研究所所報，27，1-14(2019)
- 6) 氏家あけみ，紙本佳奈，上田淳司，他：香川県環境保健研究センター所報，13，58-61(2014)
- 7) 吉岡直樹，林幸子，稲田忠明：食品衛生学雑誌，56(5)，228-232(2015)
- 8) 四ノ宮美保：環境科学，26(4)，191-201(2016)
- 9) 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

## 第3章 調査研究・報告

### 第3節 資 料

## 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 $\beta$ 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 $\gamma$ 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, $\gamma$ 線核種分析,全 $\beta$ 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)<sup>1)</sup>「全 $\beta$ 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」<sup>2)</sup>等に準拠し実施した.

#### 3. 測定装置

全 $\beta$ 放射能測定は $\beta$ 線自動測定装置(アロカ製JDC-5200型), $\gamma$ 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 $\beta$ 放射能調査(降雨ごと)

表1に定時降水試料中の全 $\beta$ 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/km<sup>2</sup>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. $\gamma$ 線核種分析調査

表2に $\gamma$ 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<sup>137</sup>Cs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<sup>3)</sup>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)			
		放射能濃度(Bq/L)			月刊 降水量 (MBq/Km <sup>2</sup> )
		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 (<sup>137</sup>Cs 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 <sup>3</sup>
降下物		桜井市	N.D.	N.D.	MBq/km <sup>2</sup>
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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub>) 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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>) 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/m<sup>3</sup>、桜井局で3.0~36.7 μg/m<sup>3</sup>となり、5/17、7/17、7/19に日平均値環境基準35 μg/m<sup>3</sup>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<sup>1)</sup>。

### 文献

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

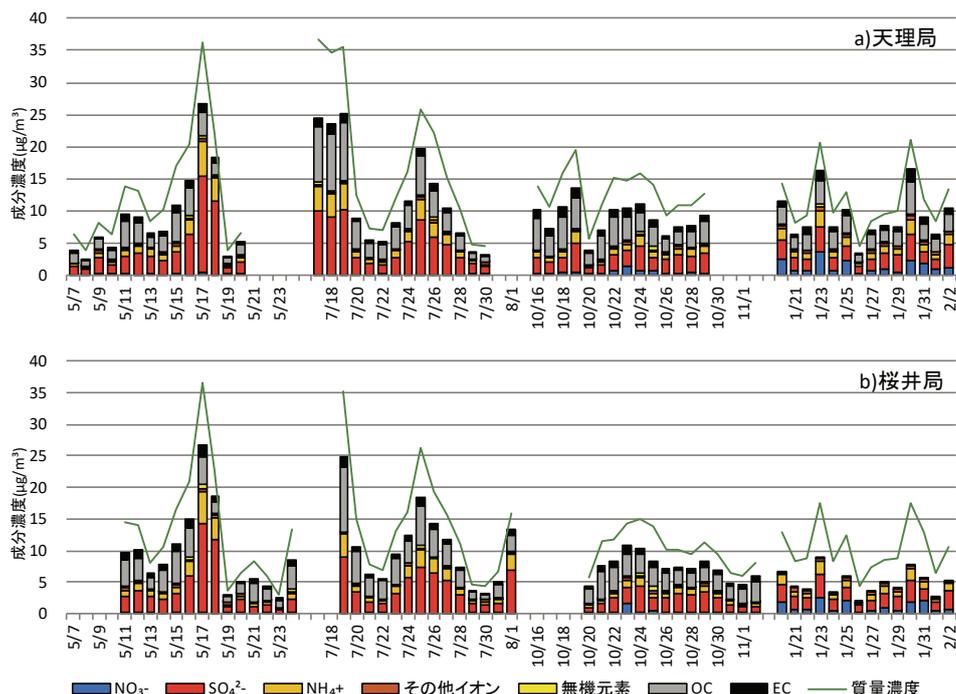


図1 常時監視期間中の成分積み上げグラフ

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

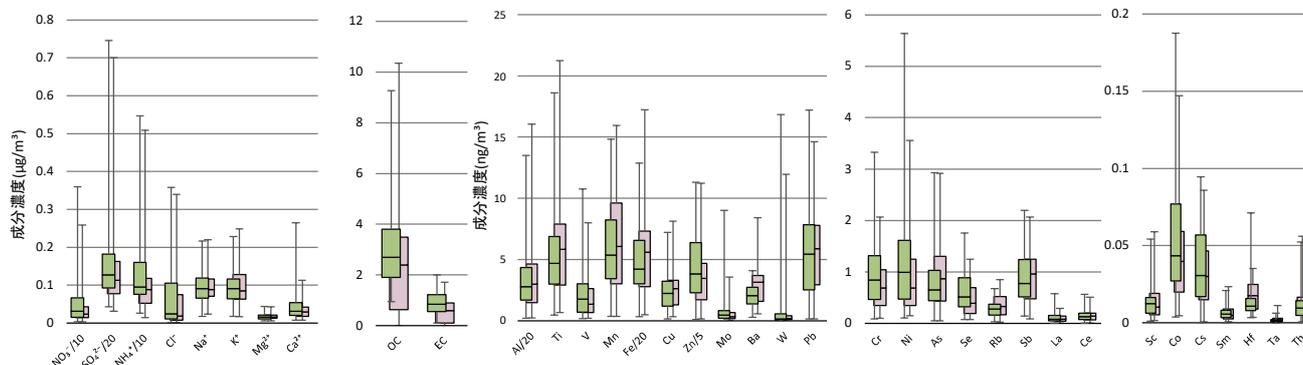


図2 各局における成分別箱ひげ図【天理局（手前/緑），桜井局（奥/桃）】

## 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<sup>1)</sup>。

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<sup>2)</sup>(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<sup>3)</sup>。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<sup>4,5)</sup>、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<sup>6)</sup>や澤津橋ら<sup>7)</sup>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)製うるびゅあ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<sup>7)</sup>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	ECD
Detector Temp	320°C
Make-up gas	N <sub>2</sub> , 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<sup>8)</sup>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<sup>1)</sup>。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<sup>2)</sup>。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<sup>3)</sup>。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、<sup>13</sup>C同位体等で標識したサロゲートを用いることがある<sup>4)</sup>が、GC-ECDでは<sup>13</sup>C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<sup>5)</sup>によると、添加回

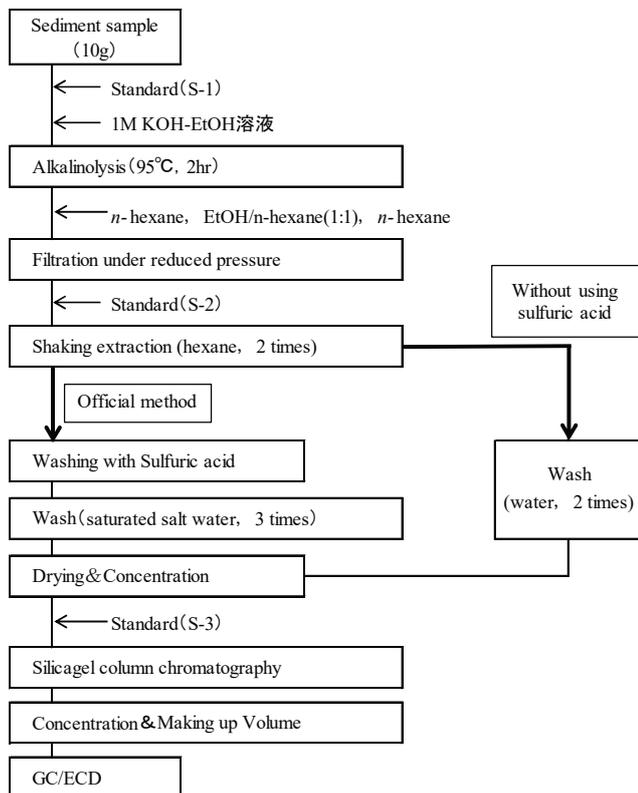


Fig. Pretreatment method for PCBs

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 <sub>2</sub> , 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<sup>6)</sup>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<sup>7)</sup>や、スルホキシドカラムを用いた鉱物油成分の除去方法<sup>8)</sup>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<sup>2)</sup>。

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<sup>3)</sup>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」<sup>4)</sup>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>

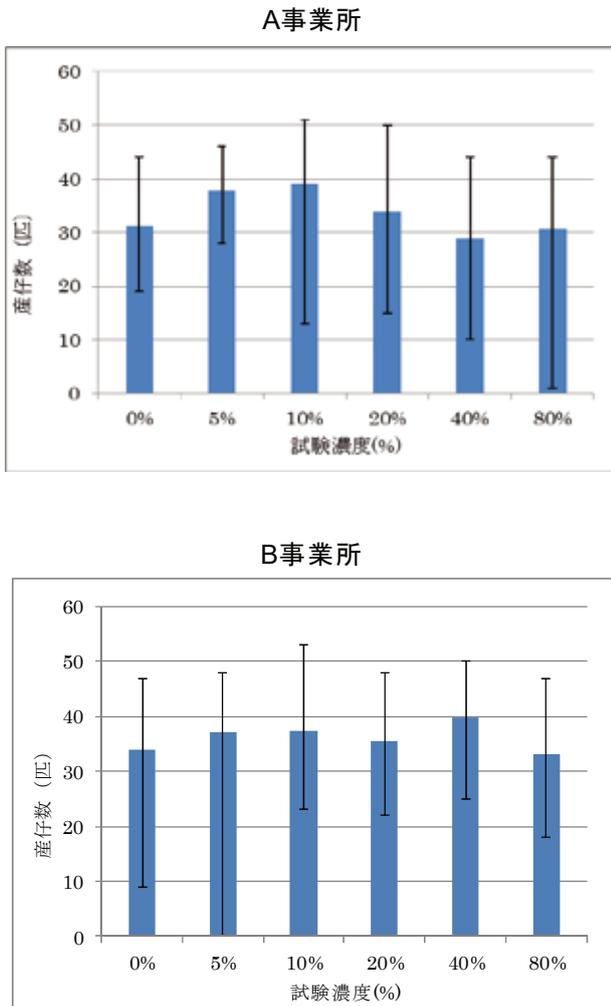


図 試験結果

## 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<sup>1,2)</sup>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 ECOTOX<sup>3)</sup>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](http://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°C
照明	16 時間明/8 時間暗
給餌	クロレラ, YCT

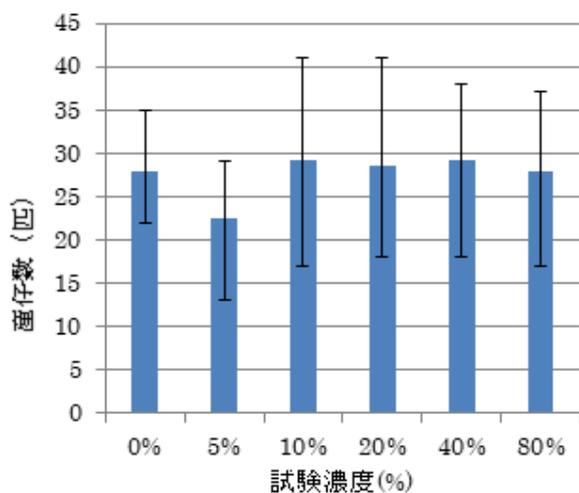


図1 5月採水の繁殖試験結果 NOEC80%以上

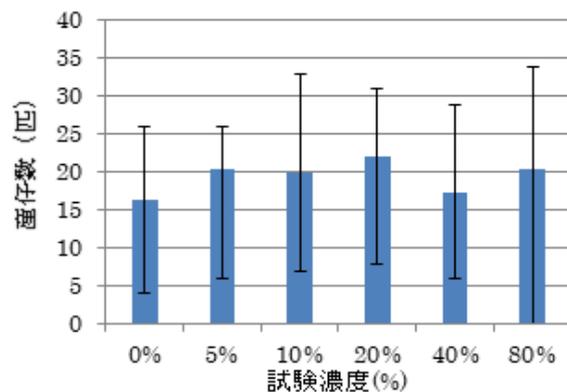


図2 8月採水の繁殖試験結果 NOEC80%以上

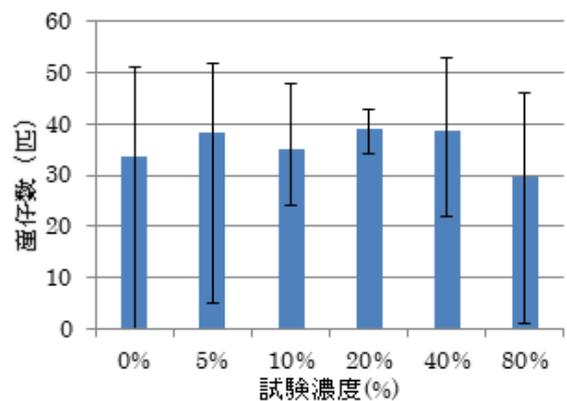


図3 11月採水の繁殖試験結果 NOEC80%以上

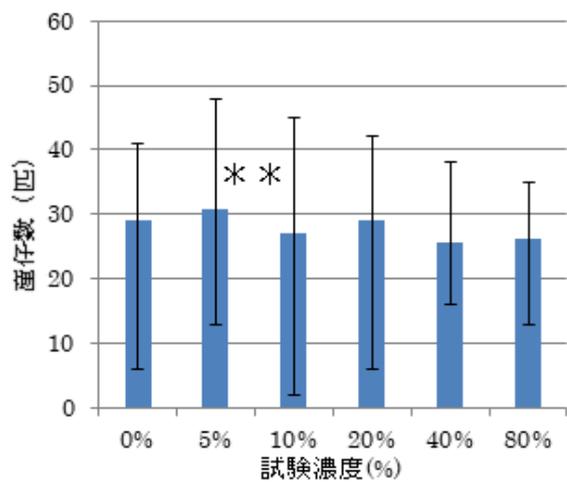


図4 2月採水の繁殖試験結果  
5%で正の有意差有

## 第3章 調査研究・報告

### 第4節 研究発表の抄録

## (1) 外部研究発表抄録

### 奈良県内の花火要因による PM<sub>2.5</sub> の局所汚染事例解析

山本真緒, 杉本恭利, 浦西克維, 中西 誠

令和元年 9 月 18 日 (府中市)

第 60 回大気環境学会年会

2017 年秋期の天理局において K<sup>+</sup> が通常の 10 倍の濃度を示す日が観測されたが、桜井局では同様の濃度変動は確認できなかった。その他 Sr, Ba, Cu, Mg<sup>2+</sup> 等の濃度上昇が確認されたため、事例日において天理局周辺の花火による局所汚染が発生したと疑われた。それに伴い、PM<sub>2.5</sub> の成分濃度解析及びレセプターモデルによる発生源解析を行った結果、花火因子のプロファイルを分離することができ、事例日においては、寄与割合 12.7%、質量濃度換算 2.7 μg/m<sup>3</sup> の影響があったことが推定できた。

### 奈良県における大気粉じん中及び PM<sub>2.5</sub> 中六価クロムについて

杉本恭利, 吉田実希, 山本真緒, 中西 誠

令和 2 年 1 月 23 日 (大阪市)

第 34 回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会

有害大気汚染物質の調査対象である優先取組物質 (23 種) の内、クロムについては「六価クロム化合物」及び「クロム及び三価クロム化合物」が指定されているが、その測定法が定まっていなかったことから、当面は「クロム及びその化合物」として測定する事となっている。しかし、平成 31 年 3 月環境省よりマニュアルが示された事から、桜井局 (一般環境局, 奈良県桜井市) において大気粉じん中六価クロムの測定を行った。併せて「クロム及びその化合物」、PM<sub>2.5</sub> に分粒したサンプルも捕集測定し実態の把握を行った。

## 奈良県内河川中の大腸菌群数検査における分析法比較

浦西克維・山下浩一

令和2年1月23日 (大阪市)

第34回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会

公共用河川における環境基準値が設定されている大腸菌群数は、汚染の指標となる糞便と直接関係のない自然環境に存在する細菌類も含まれるため、水質を大腸菌群数で評価した場合、糞便汚染を的確に捉えられない問題を抱えている。そこで、本報では、奈良県内河川における大腸菌群数および大腸菌数について、告示法を含む3種の方法(HGMF法、QT法)を用いて測定し、分析方法や使用する培地による結果を比較した。3種の方法による結果はファクター2の範囲内に収まっており、一定の整合性が見られた。

## 中国東北部のバイオマス燃焼由来のPM<sub>2.5</sub>越境汚染に関する大気質モデル解析 —2019年3月北海道におけるPM<sub>2.5</sub>高濃度汚染事例—

浦西克維<sup>1),3)</sup>、池盛文数<sup>2)</sup>、嶋寺 光<sup>3)</sup>、近藤 明<sup>3)</sup>、菅田誠治<sup>4)</sup>

- 1) 奈良県景観・環境総合センター、2) 名古屋市環境科学調査センター、  
3) 大阪大学、4) 国立環境研究所

令和2年2月14日 (つくば市)

第35回全国環境研究所交流シンポジウム

2019年2月27日頃から北海道内各地でPM<sub>2.5</sub>濃度が上昇し、3月2日には旭川市、釧路市および北見市において注意喚起が発令されるに至った事例(北海道PM<sub>2.5</sub>高濃度事例)は、衛星観測によるホットスポットの分布、後方流跡線解析等から、シベリア地域東部のバイオマス燃焼(BB)だけでなく中国東北部で発生したBBが北海道へ移流した可能性が高いと指摘されている(北海道、2019)。そこで、PM<sub>2.5</sub>高濃度汚染の要因を解明するため、同時期に中国東北部で大規模発生したバイオマス燃焼(BB)に注目し、大気質モデルCMAQを用いた感度解析を実施した。

※当研究所職員を下線で示した。

## 奈良県内の河川中の薬用石けん成分の調査

浦西洋輔

令和2年2月21日 (桜井市)

令和元年度全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部有害化学物質部会

平成28年9月、厚生労働省は薬用石鹸に関し、トリクロサン等を含有しない製品への切替を国内の製造販売業者に対して要請した。トリクロサンは、抗菌・防腐剤として数多くの製品で使用されてきたため、生活排水の流入する河川での検出が多数報告されている。そこで、本県においても生活排水の影響を受けていると思われる河川について、トリクロサン及びトリクロサンの代替物であるイソプロピルメチルフェノールの汚染実態を調査した。

## 化学物質環境実態調査の分析法開発に参加して —イマザリルを含む防かび剤5種の同時分析—

川辺千明

令和2年2月21日 (桜井市)

令和元年度全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部有害化学物質部会

化学物質環境実態調査の分析法開発として、環境水中に存在する防かび剤5種(イマザリル、チアベンダゾール、フルジオキシニル、アゾキシストロビン、ピリメタニル)について同時分析法の検討を行った。特に、前処理で使用する固相カートリッジの選定について詳細な検討を行った。結果、固相カートリッジはInertSep PLS-2、溶出溶媒はアセトニトリル、最終検液量は5 mL(20倍濃縮)、装置注入量5 µLが本分析法における最適条件であると判明した。

## 紀の川水系における農薬残留実態調査

浦西洋輔・浦西克維・川辺千明・山下浩一

令和2年3月16日（盛岡市）

第54回日本水環境学会年会

紀の川水系周辺河川において、農薬残留状況の調査を行った。農薬の測定にはGC-MS/MSを用い、計230農薬について環境実態調査を行った。結果、除草剤10種、殺菌剤11種、殺虫剤2種の計23種の農薬が検出された。検出された農薬はいずれも、農薬登録基準値を超過していなかった。また、種の感受性分布を用いたリスク評価を行った結果、無影響濃度を超える農薬はなく、本調査期間中に検出した農薬が生態系へ与える影響は低いと考えられた。

## (2) 景観・環境総合センター所内研究発表会要旨

①令和元年6月28日 開催

### 大気中 PM<sub>2.5</sub> での局所的汚染事例における要因同定について

山本真緒

微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) について、県では4季節14日間、計56日間の成分分析による常時監視を天理局及び桜井局にて行っている。平成29年度秋期の天理局の測定において、質量濃度は環境基準値を超えてはいないものの、ある一部の成分において、通常の10倍の濃度を示す日があった。同日における桜井局の測定で同様の結果が見られないことから、天理局周辺での局所汚染であると判断した。その要因について、同定を行った結果を報告した。

### WET 法による河川水の生物影響評価について

平井佐紀子

県内河川で比較的水質の良好な紀の川水系の環境基準点の上流の檜井不動橋と下流の秋野川流末で WET 法を用いた生物影響評価を行った。

その結果、コントロール群と各濃度区でほとんどの地点で有意差が無く、NOEC は 80%以上となり繁殖毒性が見られなかった。しかし、8月に檜井不動橋で採水された水では 80%で有意差があり NOEC は 40%となった。原因究明のために生活環境項目以外の重金属、農薬、VOC、イオン成分等の精密検査を行ったが、原因となる物質は検出されなかった。

## 【話題提供】コンピューターシミュレーションによる 環境中における化学物質の動態把握について

浦西 克維

各自治体が担う環境モニタリングは、日々変化する環境の状況を的確に把握するための有用な手法である。環境モニタリングのデータは、環境施策推進のための基礎情報として、環境行政の推進に多大な貢献をしてきた。一方、近年の技術革新に伴い、計算機の能力が大幅に上昇し、計算機上でも化学物質の環境動態を把握することが可能となりつつある。本報では、大気シミュレーションを活用した化学物質の動態把握事例について紹介する。

※令和 2 年 2 月 28 日に開催予定の研究発表会は、新型コロナウイルス感染症の発生により開催中止となった。

### (3) 共同発表業績

※当研究所職員は下線で示した。

#### 1. 2018年7月におけるPM<sub>2.5</sub>高濃度事例の解析

第60回大気環境学会年会，東京都府中市（令和元年9月18日）

森 育子・梅津貴史・木戸瑞佳・石川千晶・北見康子・熊谷貴美代・長谷川就一・石原 健・山神真紀子・寺本佳宏・中坪良平・山本真緒・金津雅紀・山村由貴・前田卓磨・松本弘子・山口新一・菅田誠治

#### 2. PMF法を用いたPM<sub>2.5</sub>へのバイオマス燃焼影響の評価

第60回大気環境学会年会，東京都府中市（令和元年9月18日）

西村理恵・吉田天平・池盛文数・梅津貴史・柴田 学・熊谷貴美代・武田麻由子・寺本佳宏・平澤幸代・阪井裕貴・浅川大地・中川修平・菅田誠治

#### 3. 2016年10月22日におけるレボグルコサン高濃度事例の解析

第60回大気環境学会年会，東京都府中市（令和元年9月18日）

梅津貴史・柴田 学・武田麻由子・熊谷貴美代・池盛文数・国分秀樹・西村理恵・平澤幸代・杉本恭利・吉田天平・浅川大地・中川修平・菅田誠治

#### 4. 2018年4,5月におけるPM<sub>2.5</sub>高濃度事例の解析

第60回大気環境学会年会，東京都府中市（令和元年9月18日）

梅津貴史・石川千晶・木戸瑞佳・北見康子・熊谷貴美代・長谷川就一・石原健・寺本佳宏・山本真緒・中坪良平・山神真紀子・金津雅紀・松本弘子・佐藤拓・前田卓磨・菅田誠治

#### 5. PM<sub>2.5</sub>中の有機指標物質測定法の精度管理調査

第60回大気環境学会年会，東京都府中市（令和元年9月18日）

小松宏昭，原政之，浦西克維，菅田誠治

## 奈良県景観・環境総合センター研究報告投稿規定

1. 奈良県景観・環境総合センター研究報告は、本センターにおいて行った研究・調査の業績を掲載する。
2. 投稿者は、本センター職員とする。ただし、共同研究者はこの制限を受けない。
3. 原稿の種類と内容
  - (1) 研究報告

調査研究などで新知見を含むまとまったものは、研究報告として投稿できる。研究報告は、基本、表題 (和文, 欧文), 著者名 (和文, 欧文), 要旨 (200 字程度), 緒言, 方法, 結果, 考察, 文献および図表で構成されるものとする。ただし, 上記構成に限らず, 結果および考察等, 上記に相応する内容が含まれている投稿であれば差し支えない。
  - (2) 研究ノート

調査研究などでまとめておく必要のあるものは、研究ノートとして投稿できる。研究ノートは、表題 (和文, 欧文), 著者名 (和文, 欧文), 緒言, 方法, 結果, 考察, 文献および図表で構成されるものとする。ただし, 上記構成に限らず, 結果および考察等, 上記に相応する内容が含まれている投稿であれば差し支えない。
  - (3) 資料

測定技術や調査結果などの知見でまとめておく必要のあるものは、資料として投稿できる。記述の順は、表題 (和文, 欧文), 著者名 (和文, 欧文), 本文とする。本文には緒言, 方法, 結果, 考察に相当する内容を含め, 体裁にとらわれず自由に記述することができる。資料の長さは刷り上り 2 ページを超えない。
  - (4) 他誌掲載論文の要旨

他誌に掲載した論文の内容を紹介する。記述の順は、表題, 著者名, 掲載誌名, 要旨 (欧文も可) とする。
  - (5) 報告書の要旨

本センター職員が携わった研究・調査の業績のうち, 他機関等で発行された報告書に掲載された内容を紹介する。記述の順は、表題, 著者名, 掲載報告書, 要旨 (欧文も可) とする。
  - (6) 研究発表の抄録

内部および外部で開催された学会 (研究会を含む) に発表した内容を紹介する。記述の順は、表題, 発表者名, 学会名 (研究会名), 抄録 (欧文も可) とする。抄録の内容は 400 字以内 (欧文は 10 行以内) にまとめる。また, 共同発表実績についても紹介し, 表題, 学会名, 発表者を表記する。
4. 原稿作成要領
  - (1) 執筆要領
    - 1) 本文は日本語を用いる。日本語 (漢字・ひらがな・カタカナ) は MS 明朝 (全角), 数字・アルファベットは Times New Roman (半角) を用いる。フォントサイズは 10 ポイントとする。
    - 2) すべての原稿はワープロソフトで作成し, 句読点は「, 」 「. 」 (全角) とする。
    - 3) 原稿は A4 版用紙を使用する。表題 (和文, 欧文), 著者名 (和文, 欧文), 要旨は, 1 行 46 文字, 緒言以下は, 1 行 24 文字, 1 頁 46 行の 2 段組とする。
    - 4) 見出しおよび小見出しは MS ゴシック体および Arial を用いる。細分見出しには, MS 明朝および Times New Roman を用いる。基本的に, 頭出しの数字, 括弧, ドット等は半角を用いる。見出しには「1. , 2. , ...」を, 小見出しには「1), 2), ...」を, さらに細文見出しには「(1), (2)...」 「①, ②...」 「i) , ii) ...」等の番号をつける。
    - 5) 単位・表記は国際単位系 (SI) を基本とし, 数字と単位の間は半角スペースを挿入する。
  - (2) 表題, 著者名, 所属機関名
    - 1) 表題の和文は MS ゴシック体とし, 欧文は冠詞, 前置詞・副詞, 接続詞以外の単語は第 1 字目を大文字にする。フォントサイズは表題のみ 12 ポイントとする。
    - 2) 著者名の欧文は, 姓・名の順とする。姓はすべて大文字とし, 名は最初の 1 文字のみを大文

字とする。

- 3) 本センター職員以外の著者名については、その右肩に「\*、\*\*」の記号をつけ、それぞれの所属機関名をその頁の最下段に脚注として記載する。

(3) 図・表および写真

- 1) 図・表および写真は、カラーでの投稿も可とするが、印刷版（白黒）の視認性に配慮し、カラーで投稿する場合、図・表の配色を工夫する。
- 2) 図・写真では下にタイトルと説明を、表では上にタイトル、下に説明を記載する。
- 3) 図は掲載サイズで、印刷時に鮮明となるよう作成する。
- 4) 図・表および写真は、線の太さ、文字の大きさなどを考慮し、本文中に挿入しておく。
- 5) 表の文字は基本的に MS 明朝体と Times New Roman、グラフ中の文字は MS ゴシック体と Arial を用いる。

(4) 脚注および引用文献

- 1) 脚注は「\*」を用い、欄外に入れる。
- 2) 引用文献は<sup>1)</sup>, <sup>1,2)</sup>, <sup>1-3)</sup> のように右肩に示し、最後に一括して番号順に列記する。
- 3) 文献は下記のように著者名（3名まで）、雑誌名、巻、ページ、年号（西暦）の順に記載し、巻数は Arial、欧文雑誌名はイタリック体とする。以下に例を示す。
  - 1) Sano,T.,Takagi,H.,Nagano,K.,et al:*Anal Bioanal Chem*, **399**, 2511-2516 (2011)
  - 2) Draxler,R.R. and Rolph,G.D.:HYSPLIT Model.NOAA Air Resources Laboratory (2011)
  - 3) 彼谷邦光:飲料水に忍び寄る有毒シアノバクテリア, 57-69 (2001)
  - 4) 菊谷有希, 浅野勝佳, 浦西克維, 他:奈良県保健環境研究センター年報, **47**, 58-60 (2012)
  - 5) 環境省総合政策局環境保健部環境安全課:化学物質と環境平成 24 年度化学物質分析法開発調査報告書, 182-208 (2013)

5. 原稿の提出について

- (1) A4 版用紙に印字した原稿を 1 部とする。なお、紙情報にあわせて図・表を含めた原稿を電子情報の形で提出のこと。
- (2) 原稿は所属担当統括主任研究員を経て編集委員に提出する。
- (3) 提出期限は編集委員会で定める。

6. 審査

原稿は編集委員会において審査し、採否を決定する。また編集委員会は必要に応じて、種類・内容の変更を求めることができる。

7. 校正

校正はすべて著者の責任とするが、編集委員会は編集の都合上変更を求めることができる。

8. その他

- (1) 年報編集に関し必要な事項は、すべて編集委員会において決定する。なお編集委員会はセンター所長（編集委員長）、次長、各担当統括主任研究員および編集委員長が指名した編集委員で構成する。
- (2) 編集委員会は、世間の注目を集めた環境問題についてのトピックスを掲載することができる。トピックスは、必要に応じて編集委員会が執筆を依頼する。記述の順は、表題、本文とする。本文には緒言、方法、結果、考察に相当する内容を含め、体裁にとらわれず自由に記述することが出来る。
- (3) 本投稿規定は編集委員会の決議により、改正することが出来る。

9. 附則

- (1) この奈良県景観・環境総合センター研究報告投稿規定は、平成 26 年 4 月 30 日から施行する。
- (2) この規定は、令和 2 年 9 月 1 日から施行する。

編 集 委 員

白 川 佳 朗 (委員長)  
高 木 康 人  
伊 吹 幸 代  
城 山 二 郎  
浦 西 克 維  
山 本 真 緒

奈良県景観・環境総合センター年報

第7号 令和元年度 (2019年)

編集発行人 奈良県景観・環境総合センター

〒633-0062 奈良県桜井市栗殿 1000

電話 0744-47-3162

FAX 0744-43-3416

印刷所 株式会社 明新社

〒630-8141 奈良県奈良市南京終町3丁目464番地

電話 0742-63-0661 (代)

FAX 0742-63-0660