

平成30年度

奈良県景観・環境総合センター研究報告

No.6

2018

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、平成30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・報告等をと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、国環研と複数の地環研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。

環境関連では、平成30年度4月に「水銀に関する水俣条約」の選択を受けて水銀の排出規制制度が始まっています。また6月には気候変動適用法が制定されて12月に施行となっています。 われわれもそれら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3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]	L
	2	. 組	織														•						•		•				•]	L
	(1)	機構と	事務	分掌										•		•						•		•	•			•]	L
	(2)	職員構	成													•						•		•				•					2	2
	(3)	職員名	簿		•		٠	•		٠	•	•		•	•	•		•		•	•	•		•	٠	•	•	•		•	•	•	2	2
	3	. 旌	設			•		٠	•		٠	•	•		•	•	•		•		•	•	•		•	٠	•	•	•		•	•	•	3	3
	(1)	土 地			•		٠	•		٠	•	•		•	•	•		•		•	•	•		•	٠	•	•	•		•	•	•	3	3
	(2)	建物			•		•	•		•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•		•	٠	•	3	3
	(3)	奈良県	景観	・環	境約																												4	1
	4	. 新	規購入	.備品	•	٠		•																										5	5
	5	. 予	算及び	決算	•	•		٠																										5	5
			:画情報			•		٠																										6	j
	(1)	職員の	出席																														6	j
		,	施設見																															7	7
			当セン																															7	
			国立環																															7	
			景観・																															7	
	(6)	外部評	·価制	度	•		٠	•		•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•		•	•	•	8	3
**	_	-i-	-L: FA	₩-	топ .—	ı																													
			試験・		(城)元 · · ·																													c	_
		気係 質係																																1 2	
	小、	貝尔	3			·		Ť			·	•	•		·	·	·	·		•	·				·	·	·		•		·	•	•	1 2	_
第	3:	章	調査研	究・	報告	-																													
	第	1 飲	i研究	報告																															
		1.	奈良県	.内河]]] ((紀(の川	水	系)	13	お	け	るこ	ゴル	ノフ	場	使	用	農	薬	の ³	環均	竟気	匡怠	!訓	査									
																				1	浦	西洋	羊車	甫・	浦	西	克	維	.	口山	マ浩	<u>-</u>		1 5	5
	第	2 飲	研究	ノー	٢																														
		1.	$PM_{2.5}$)起源	解明	目を	目自	りと	し	たす	旨標	性	有	機具	女ケ	} -	- 斉	分	析	法	0	検	討	と	発生	上源	原解	析							
						٠		٠	•		٠	•	•			阪	井	裕	貴	•	山 [,]	本真	真糸	者·	杉	本	恭	利	• 1	中团	9	誠		2 1	L
		2.	WET	去によ	こる糸	己の	Шл	水系	もの	生生	物景	ク響	評	価	12-	つし	17																		
						•		٠	•		•	•	•		•	•	•	•	-	平:	井1	佐紅	25	子·	長	尾		舞	• [厂山	マ浩	<u>i</u>		3 ()
		3.	河川水	中に	混入	した	た土	:砂	等り	こ付	至う.	水	質記	式縣	紂	果	:^	0)	影	響	評值	価													
						•		•	•		٠	•	•		•	•	•	•	•	1	浦	西克	 抱糸	隹・	浦	西	洋	輔	• [ΤЩ	マ浩	<u>;</u> —		3 3	3
		4.	ニセネ	コゼ	ミジ	ン	コを	·用·	いり	ZW	/ET	广注	に	よ	るり	具内	勺事	事業	美所	翓	扌	(1)	生	物	影	響言	平征	fi (C	. つ	1/2	7				
																				長	尾	43	群	• 7	艺井	佐	紀	子	. [厂山	で浩	i —		3 7	?
		5.	高速向	流ク	ロマ	· ト /	グラ	フ	を月	月レ	た	農	薬り	分析	f法	(O)	開	発																	
						•		•	•		•	•	•		•	•	•	•	•	1	浦间	西泊	羊車	甫・	浦	西	克	維	. [丁山	マ浩	i —		4 (

第3節 資 料	
1. 平成 29 年度 PM ₂₅ 成分分析の結果について	
・・・・・・・・・・・・・・・・・ 山本真緒・阪井裕貴・杉本恭利・中西 誠	4 5
2. 奈良県における環境放射能調査(平成30年4月~平成31年3月)	
····· 中山義博·杉本恭利·中西 誠	4 7
第4節 報告書の要旨	
PM ₂₅ の環境基準超過をもたらす地域的 / 広域的汚染機構の解明	
一Ⅱ型共同研究第6期報告書─ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4 9
第5節 研究発表の抄録	
(1)外部研究発表抄録	
1. 国外バイオマス燃焼による PM ₂₅ の広域輸送解析	
―バイオマス燃焼排出量(FINN および GFED)別の再現性評価 2014 年秋―	
・・・・・・・・・・・・・・・・・浦西克維・池盛文数・嶋寺 光・近藤 明・菅田誠治	5 1
2. 奈良県における PM ₂₅ 中指標性有機炭素成分のモニタリング結果について	
・・・・・・・・・・・・・・・・阪井裕貴・山本真緒・杉本恭利・中西 誠	5 1
3.ニセネコゼミジンコを使用した WET 法による大和川水系の生物影響評価	
・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・長尾 舞・平井佐紀子・山下浩一	5 2
4. 奈良県内河川(紀の川水系)における農薬の環境実態調査	
・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 浦西洋輔・浦西克維・山下浩一	5 2
(2) 景観・環境総合センター所内研究発表会要旨	
1. 河川水中の薬用石鹸成分の調査	
・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 浦西洋輔	5 3
2. 所有する精密騒音計を用いた FFT 解析システムの構築とその利用について	
中西 誠	5 4
3. 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	5 4
(3) 共同発表業績	
	5 5

奈良県景観・環境総合センター研究報告投稿規定 ・・・・・・・・・・・・ 57

CONTENTS

Resea	arch paper	
1.	Monitoring of Pesticide Residues in the Kinokawa River in Nara Prefecture	
	· · · · · Yosuke URANISHI · Katsushige URANISHI and Hirokazu YAMASHITA	1 5
	nical paper	
1.	An Index-related Organic Ingredient for the Purpose of the Elucidation Analyzes	
	Examination and the Outbreak Source of the Analysis all at once in the Origin of ${\rm PM}_{25}$	
	· Hiroki SAKAI · Mao YAMAMOTO · Kiyotoshi SUGIMOTO and Makoto NAKANISHI	2 1
2.	Bioassay in Kino River System using Whole Effluent Toxity (WET) tests	
	· · · · · · · · · · · · · · Sakiko HIRAI · Mai NAGAO · Hirokazu YAMASHITA	3 0
3.	Influence of mixed soil particles in the river water samples on metal ion concentrations	
	· · · · · · · Katsushige URANISHI · Yosuke URANISHI and Hirokazu YAMASHITA	3 3
4.	Whole effluent toxicity (WET) tests of wastewater on Ceriodaphnia dubia	
	· · · · · · · · · · · · · Mai NAGAO·Sakiko HIRAI and Hirokazu YAMASHITA	3 7
5.	Simultaneous Analyses of Pesticides in Environmental Water using High-speed Counter-	
	current Chromatography	
	· · · · · · · Yosuke URANISHI · Katsushige URANISHI and Hirokazu YAMASHITA	4 0
Notes		
1.	The Results of PM2.5 Component Analysis of the 2017 Fiscal Year in Nara	
	\cdot Mao YAMAMOTO \cdot Hiroki SAKAI \cdot Kiyotoshi SUGIMOTO and Makoto NAKANISHI	4 5
2.	Environmental Radioactivity Survey Data in Nara Prefecture (Apr. 2018-Mar. 2019)	
	· · · · · Yoshihiro NAKAYAMA · Kiyotoshi SUGIMOTO and Makoto NAKANISHI	4 7

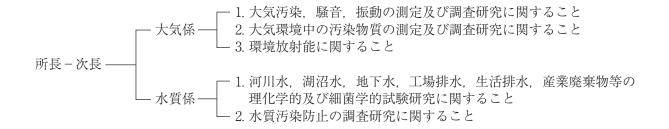
第1章 総 説

1. 沿 革

- (1) 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
- (2) 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
- (3) 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
- (4) 昭和 46 年 3 月 24 日 奈良市大森町に独立庁舎を新築移転
- (5) 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
- (6) 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
- (7) 昭和 50年2月28日 前庁舎に接して約1,276m²の庁舎を新築
- (8) 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
- (9) 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
- (10) 平成12年4月1日 県感染症情報センターを所内に設置
- (11) 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
- (12) 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
- (13) 平成 22 年 4 月 1 日 技術担当を置く
- (14) 平成 23 年 4 月 1 日 技術担当を解く
- (15) 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粟殿に新築移転、

2. 組 織(試験研究部門のみ)

(1) 機構と事務分掌(平成 31 年 4 月 1 日現在)



(平成31年4月1日現在)

(2) 職員構成

	区分		事務職員	ŧ	支	術	職	員	<u>計</u>
			尹笏娰貝	薬 学	叁	獣医学	理工農学	臨床検査学	日
所		長	1						1
次		長					1		1
大	気	係					5		5
水	質	係				1	5		6
	計		1			1	11		13

(3) 職員名簿

(平成31年4月1日現在)

係名	職名	氏	名	係名	職名	氏 名
	所 長 次 長		佳 朗 康 人			
大 気 係	統括主任研究員 総括研究員 主任研究員 主任证事 主任主事	山本高林	恭真实	水質係	統括主任研究員員	山平浦川長浦 一子維明舞輔 一子維明舞輔

3. 施 設(試験研究施設のみ)

(1) 土 地

(平成31年4月1日現在)

地	名	地	目	面	積	現在の)状況	所	有	者
桜井市粟殿	1000 番地	宅	地	8, 741	. 86m²	宅	地	奈	良	県

(2) 建物

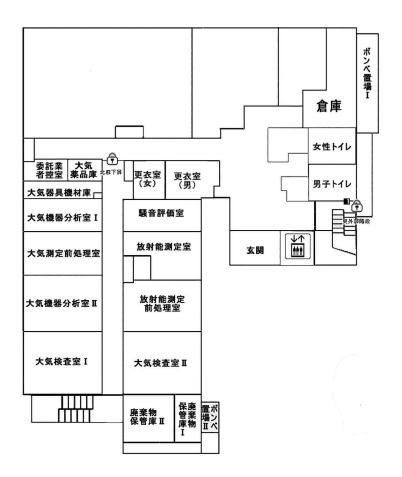
(平成31年4月1日現在)

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. 17m²			
(本館1階)	(860. 13)			
(本館2階)	(786. 77)	平成 25 年	6年	
(本館3階)	(786. 77)	4月1日	0 +	奈 良 県
(本館4階)	(786. 77)			
(本館 P1階)	(43. 73)			
倉庫	7. 00	平成 25 年 4月1日	6年	

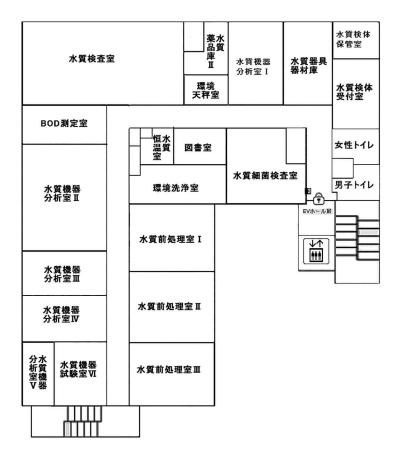
[※]大気係は1階西棟、水質係は2階全棟にて試験研究を実施.

(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
揮発性有機化合物(VOC)測定装置	容器採取 – ガスクロマトグラフ 質量分析計	H30. 12. 14 (保管転換)

5. 予算及び決算 (平成30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 水質試験	143, 000 3, 123, 000	0 2, 955, 180
合 計		3, 266, 000	2, 955, 180

歳 出 (単位 円)

款・項・目	予算額	支 出 額	残額
(款) 医療政策費	263, 000	247, 420	15, 580
(項) 保健予防費	263, 000	247, 420	15, 580
(目) 保健研究センター費	263, 000	247, 420	15, 580
(款) くらし創造費	20, 277, 200	19, 287, 165	990, 035
(項) 環境管理費	20, 277, 200	19, 287, 165	990, 035
(目) 環境保全対策費	17, 338, 200	16, 370, 375	967, 825
(目) 廃棄物対策費	2, 939, 000	2, 916, 790	22, 210
合 計	20, 540, 200	19, 534, 585	1, 005, 615

^{*}景観・環境総合センター大気係及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

左	手・月・日	内 容	開催地
H30.	6. 6	ゲルマニウム検出器セミナー	東京都
	$6.27 \sim 28$	放射化学概論	千葉市
	6. 8	ICP/MS/MS 技術講習会	桜井市
	7. 6	Waters システム操作説明会(メンテナンス)	桜井市
	7. $11 \sim 13$	石綿位相差顕微鏡法研修	所沢市
	$7.23 \sim 8.8$	特定機器分析研修(ICP-MS)	所沢市
	9. $12 \sim 14$	第 59 回大気環境学会年会	福岡市
	10. 12	全環研企画部会騒音振動担当者会議	横浜市
	10. 17 \sim 18	Ⅱ型共同研究「PM ₂₅ の環境基準超過をもたらす地域的 / 広域的	大阪市
		汚染機構の解明」都市汚染グループ会合	
	11. 15 \sim 16	第 45 回環境保全・公害防止研究発表会	松江市
	12. 7	平成 30 年度低周波音測定評価方法講習会(中級編)	大阪市
	12. $20 \sim 21$	Ⅱ型共同研究「PM ₂₅ の環境基準超過をもたらす地域的 / 広域的	つくば市
		汚染機構の解明」拡大リーダー会合	
H31.	$1.21 \sim 22$	化学物質環境実態調査環境科学セミナー	東京都
	1. 23	放射線の人体影響概論	千葉市
	$1.24 \sim 25$	全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会	名古屋市
	$1.6 \sim 7$	JASIS 関西 2019	大阪市
	2. $14 \sim 15$	第 34 回全国環境研究所交流シンポジウム	つくば市
	3. 15	文科省平成 30 年度公開シンポジウム	東京都
	3. 15	平成 30 年度環境測定分析統一精度管理 東海・近畿・北陸支部	京都市
		ブロック会議	
	3. 19	環境放射能水準調査及び監視・収集に係る技術検討会	東京都
	3. 19	PM ₂₅ の化学特性に関する研究会(日本エアロゾル学会)	加須市

ii)水質係

年・月・日	内容	開催地
H30. 4.15 ~ 27	特定機器分析研修(LC/MS/MS)	所沢市
5. 31	Dionex IC 技術説明会	大阪市
6. 14	元素分析セミナー	豊中市
6. 15	国立環境研究所公開シンポジウム 2018 水から考える環境のこ	神戸市
	れから	
6. 22	瀬戸内海における難分解性有機物に関する調査検討 WG 第1	神戸市
	回課題検討会	
7. 12 ~ 13	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」	さいたま市
	平成30年度第1回ワークショップ	
8. 30	第 42 回瀬戸内海水環境研会議	神戸市
9. 12 ∼ 14	第 59 回大気環境学会年会	福岡市
10. 23	クロマトセミナー	奈良市
11.8	環農水研シンポジウム 2018	大阪市
11. 14	平成30年度奈良県災害廃棄物処理図上演習【事前研修】	橿原市

H31.	11. $15 \sim 16$ 11. 21 12. $18 \sim 19$ 1. $21 \sim 22$ 1. $24 \sim 25$ 2. $14 \sim 15$ 2. 22	第 45 回環境保全・公害防止研究発表会 平成 30 年度奈良県災害廃棄物処理図上演習【図上研修】 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」 平成 30 年度第 2 回ワークショップ 化学物質環境実態調査環境科学セミナー 全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会 第 34 回全国環境研究所交流シンポジウム 平成 30 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	松江市 橿原市 桜井市 東京都 名古屋市 つくば市 羽曳野市
	2. 22 3. 7 ~ 9 3. 15		甲府市京都市

(2) 施設見学

年・月・日	見 学 者	人数
Н30. 8. 27	吉野郡(東)科学教育研究会	10人

(3) 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
H30. 10. 30 ~	平成 30 年度奈良県立医科大学	奈良県立医科大学医学部	大気係
11. 2	公衆衛生学実習	4年生 4名	

(4) 国立環境研究所・地方環境研究所との共同研究

独立行政法人国立環境研究所と地方環境研究所等との第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 「PM₂₅の環境基準超過をもたらす地域的 / 広域的汚染機構の解明」

大気係 杉本恭利 山本真緒 阪井裕貴

(5) 保健研究センター研究発表会 ※詳細は本誌第3章第5節(2)参照

i) 平成30年6月22日

「河川水中の薬用石鹸成分の調査」水質係 浦西洋輔

ii) 平成 31 年 2 月 22 日

「所有する精密騒音計を用いた FFT 解析システムの構築とその利用について」

大気担当 中西 誠

「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」

水質係 長尾 舞

(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30年4月1日現在)

	氏 名	所 属
委員長	藤井 智康	奈良教育大学
副委員長	多賀 淳	近畿大学
委 員	矢野 寿一	奈良県立医科大学
委 員	須﨑 康恵	奈良県立医科大学
委 員	瀬戸 繭美	奈良女子大学

ii) 平成30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	阪井 裕貴	「PM ₂₅ の起源解明を目的とした指標性有機炭素成分一斉分析法の検討と発生源解析」	山本 真緒 杉本 恭利
水質係	浦西 洋輔	「奈良県内河川におけるゴルフ場使用農薬の環境 実態調査」	浦西 克維

iii) 外部委員による総合評価

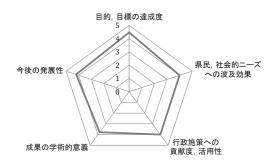
平成30年度の調査研究について、全体を通じ次のように評価された.

- ・日常の業務がある中で、研究も行なっていかねばならないところで苦労されている.
- ・専門外では難しいところもあるが、わかりやすく丁寧に説明、報告されている.
- ・新たに見つかった課題については、解決も向け今後も継続していってください。
- ・成果については論文にして投稿する、また発表会で報告するなど今までもされていると思うが、 継続してほしい.
- ・県民等にどのようにして発信していくのか考えてほしい.

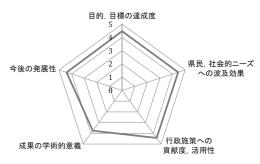
iv) 外部委員による個別評価

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.



PM25 の起源解明を目的とした指標性有機炭素成分 一斉分析法の検討と発生源解析



奈良県内河川におけるゴルフ場使用農薬の環境実態調査

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(原子力規制委員会委託)、騒音の環境調査等である。

平成30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. 平成30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7カ所で調査を行った. (94 検体)

2) 大気汚染状況 (簡易法による二酸化窒素 (NO₂)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_2 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【VOC】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).

耒 1	平成 30 年度	大気汚染測定一覧表	(給休粉)
AY 1	T-111. JU 4-12		(11141 1412 27 8 /

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
	特定粉じん	アスベスト	24	4	19	24	8	5	15	0	23	23	4	5	154
	簡易法監視	NO ₂	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
	1 1	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
	有害大気	アルデヒド (2)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72
	汚染物質	水銀	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
行政測定		金属 (5)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
门以则是		ベンゾ (α) ピレン	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72
	要監視項目	VOC (3)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	60
	微小粒子状物質	イオン (9)	0	42	0	0	42	0	0	42	0	42	0	0	168
		無機元素成分(29)	0	42	0	0	42	0	0	42	0	42	0	0	168
		炭素成分(8)	0	42	0	0	42	0	0	42	0	42	0	0	168
		質量濃度	0	42	0	0	42	0	0	42	0	42	0	0	168
	酸性雨	イオン等(11)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12
	/]	計	73	221	68	73	225	54	64	217	72	240	53	54	1,414
	簡易法監視	SO ₂ , NO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
依頼測定	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	\$	0	127	39	12	86	0	0	85	0	0	89	4	438
	合 i	tt en	73	348	107	85	311	54	64	302	72	240	142	58	1,852

[※]有害大気汚染物質及び微小粒子状物質については、トラベラーズブランクを含む.

表 2 平成 30 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
	特定粉じん	アスベスト	24	4	19	24	8	5	15	0	23	23	4	5	154
	簡易法監視	NO ₂	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
		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
	有害大気	アルデヒド (2)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	144
	汚染物質	水銀	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
行政測定		金属(5)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	420
11 50 1010		ベンゾ(α)ピレン	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72
	要監視項目	VOC (3)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	180
	微小粒子状物質	イオン (9)	0	378	0	0	378	0	0	378	0	378	0	0	1,512
		無機元素成分(29)	0	1,218	0	0	1,218	0	0	1,218	0	1,218	0	0	4,872
		炭素成分(8)	0	336	0	0	336	0	0	336	0	336	0	0	1,344
		質量濃度	0	42	0	0	42	0	0	42	0	42	0	0	168
	酸性雨	イオン等(11)	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	132
	/]	計	197	2,151	192	197	2,155	178	188	2,147	196	2,170	177	178	10,126
	簡易法監視	SO ₂ , NO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
依頼測定	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			1,189	332	184	831	0	0	765	0	0	809	44	4,154
	合 請	Ħ	197	3,340	524	381	2,986	178	188	2,912	196	2,170	986	222	14,280

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-ブタジェン、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): SO₄², NO₃, NO₂, Cl, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca₂⁺, Mg₂⁺ 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) 元素状炭素(EC1, EC2, EC3) 炭素補正値(OCpyro)イオン等(11):降水量,pH,EC,Cl,NO $_3$,SO $_4$ ²,NH $_4$ [†],Na † ,K † ,Ca $_2$ [†],Mg $_2$ [†] SPM 等(10):SPM,Fe,Mn,Na,Cu,Zn,Pb,Cd,NO $_3$,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サンプ 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サンプラー採取, 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(60 検体).

6) 微小粒子状物質 (PM25) 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. 調査日は平成30年5月,8月,11月,平 成31年1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 (SO₄², NO₅, NO₇, Cl, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) 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 状炭素 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)酸性雨調查

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(12 検体).

8) 精度管理調査

- (1) 環境省が実施した環境測定分析統一精度管理調査 に参加し、模擬大気試料中の有害大気汚染物質(12 成分)について測定を行った.
- (2) 大阪府が実施した PM₂₅ 成分分析度クロスチェッ クに参加し、イオン成分(8成分)、金属成分(29成分) について測定を行った.

(3) 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 23 検体の分析を行った.

2. 放射能

原子力規制委員会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483 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。

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(13件).

4. 調査研究等

1)調査研究

「PM_{2.5} の環境基準超過をもたらす地域的 / 広域的汚染機構の解明」Ⅱ型共同研究

「PM_{2.5} の起源解明を目的とした指標性有機炭素成分 一斉分析法の検討と発生源解析」(外部評価)

2) 事業に係る技術等検討

事業に係る技術等検討として平成30年度は以下の 課題について検討を行った.

- (1) ICP-MS による六価クロム測定法の検討 杉本恭利
- (2) 県内微小粒子状物質 (PM₂₅) 自動測定値におけるデータ解析 (対大台局) 山本真緒
- (3) 奈良における環境放射能水準調査試料中の核種濃度の変動について 中山義博
- (4) 国外バイオマス燃焼による PM₂₅ の広域輸送解析 浦西克維

主 2	亚比 20 年度	放射能測定—暫表	(*************************************
₹ .)	T-70 .701 III III		

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
	環境放射能	38	41	43	42	37	44	39	40	41	37	36	45	483
 行政測定	食品放射能	0	0	1	2	2	0	1	0	1	1	0	0	8
11以測化	精度管理 (その他)	0	1	1	0	16	0	2	0	0	2	0	1	23
	小 計	38	42	45	44	55	44	42	40	42	40	36	46	514
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	38	42	45	44	55	44	42	40	42	40	36	46	514	

表 4 平成 30 年度 放射能測定一覧表 (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
	環境放射能	40	43	47	48	39	48	41	42	45	39	38	49	519
行政測定	食品放射能	0	0	3	6	6	0	3	0	3	3	0	0	24
11以測化	精度管理(その他)	0	64	64	0	1,024	0	128	0	0	128	0	64	1,472
	小 計	40	107	114	54	1,069	48	172	42	48	170	38	113	2,015
	自主検査			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	40	107	114	54	1,069	48	172	42	48	170	38	113	2,015	

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。平成30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及び表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

88 190 110 140 153 79 149 97 119 95 114 44 1,378

公共用水域の水質汚濁状況を常時監視するために,「平成30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

		20 1	1 1/3	, 00 -	TIX	小戶	LIXE	元	20 (1	スイナメ	X /					
区分		月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合	計
		公共用水域	40	33	32	40	33	23	54	33	34	40	20	32		414
	行政検査	行政河川	23	80	8	9	15	3	3	12	7	9	13	0		182
河川水等		小 計	63	113	40	49	48	26	57	45	41	49	33	32		596
内川小寺	依頼検査	依頼河川	4	7	19	13	8	3	25	5	10	0	33	5		132
	自主検査	調査	0	4	21	31	40	13	24	8	20	20	0	2		183
	小	計	67	124	80	93	96	42	106	58	71	69	66	39		911
		立 入	17	13	17	20	14	13	16	18	17	15	4	0		164
	行政検査	行政放流水	3	5	2	2	4	3	4	4	6	7	11	1		52
排出水等		小 計	20	18	19	22	18	16	20	22	23	22	15	1		216
孙山小寺	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	12	0	2	3	6	0	0	0	0	0	2		25
	小	計	21	38	20	27	21	26	22	30	24	25	16	5		275
		定期調査	0	0	7	14	17	0	0	0	0	0	0	0		38
	行政検査	行政地下水	0	13	1	6	12	0	17	8	24	0	32	0		113
地下水		再調査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0
	自主検査	調査	0	0	2	0	3	0	4	0	0	0	0	0		9
	小	計	0	13	10	20	32	0	21	8	24	0	32	0		160
	行政	て検査	0	15	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0		18
底質・土壌等	自主	検査	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0		3
	小	計	0	15	0	0	4	0	0	1	0	1	0	0		21
		て検査	0	0	0	0	0	11	0	0	0	0	0	0		11
ゴルフ場排水		検査	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		11

表 1 平成 30 年度 水質検査一覧表 (検体数)

表り	平成 30 年度	水啠烩杏—	告耒 (百日数)	١
~~/	T 1/V)() 44 /5		3 AV \20 D 75V	,

区分			月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合 計
		公共用水土	域	481	597	843	586	973	417	964	394	390	544	301	352	6,842
	行政検査	行政河川		150	429	60	125	123	24	14	234	44	88	117	0	1,408
河川水等		小	it	631	1,026	903	711	1,096	441	978	628	434	632	418	352	8,250
内川小寸	依頼検査	依頼河川		8	92	111	94	56	30	158	70	76	0	185	30	910
	自主検査	調	查	0	32	642	1,182	1,516	546	652	630	840	630	0	8	6,678
	小	計		639	1,150	1,656	1,987	2,668	1,017	1,788	1,328	1,350	1,262	603	390	15,838
		立 .	λ	92	68	100	118	89	88	99	114	113	91	18	0	990
	行政検査	行政放流	水	32	124	37	16	20	62	42	20	37	42	71	5	508
排出水等		小	lt	124	192	137	134	109	150	141	134	150	133	89	5	1,498
が四小寺	依頼検査		水	6	58	5	23	0	35	11	63	5	23	7	17	253
	自主検査	調	查	0	144	0	24	52	72	0	0	0	0	0	38	330
	小	計		130	394	142	181	161	257	152	197	155	156	96	60	2,081
		定期調査		0	0	371	538	748	0	0	0	0	0	0	0	1,657
	行政検査	行政地下:	水	0	90	6	48	96	0	146	64	125	0	164	0	739
地下水		再調査		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	自主検査	調	査	0	0	14	0	36	0	28	0	0	0	0	0	78
	小	計		0	90	391	586	880	0	174	64	125	0	164	0	2,474
	行政	検査		0	256	0	0	13	0	0	13	0	13	0	0	295
底質・土壌等	自主	検査		0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	6
	小	計		0	256	0	0	19	0	0	13	0	13	0	0	301
	行政	検査		0	0	0	0	0	506	0	0	0	0	0	0	506
ゴルフ場排水	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			769	1,890	2,189	2,754	3,728	1,780	2,114	1,602	1,630	1,431	863	450	21,200

3項目,生活環境項目としてBOD等10項目,健康項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(414検体,6,842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(182 検体, 1,408 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(74 検体, 905 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(108 検体,503 項目).

2) 排出水等の検査

(1) 工場·事業場等立入調查

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 m³/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 (164 検体, 990 項目).

(2) 行政排出水等の検査

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(52 検体,508 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,「平成30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(38検体,1,657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(113 検体、739 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(132 検体、910項目).

2) 排出水等の検査

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, 253 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

「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) 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

「奈良県内河川におけるゴルフ場使用農薬の環境実態 調査 |

奈良県内河川(紀の川水系)について、ゴルフ場での使用頻度が高い農薬 40 種を対象に、LC-MS/MS を用いて環境実態調査を行い、農薬残留状況を調査した.

結果については、平成30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) 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
- ・河川水中の薬用石鹸成分の調査
- ・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

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法による河川水の生物影響評価について
- (2) 河川水への土砂混入等に伴う水質試験結果への影響 [浦西克維]
 - (3) WET 法による県内事業所排水の生物影響評価

[長尾 舞]

[平井佐紀子] 結果については、本年報に掲載した.

表 3 平成 30 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	Ш	検	体	数	37	16	16	37	16	0	51	16	18	36	16	16	275
^	Ţμ	711	項	目	数	445	378	652	549	216	0	927	203	215	505	203	177	4,470
紀	の	Ш	検	体	数	3	4	14	3	4	14	3	4	14	3	4	14	84
ᆙ	v)	711	項	目	数	36	170	165	37	146	165	37	169	165	34	98	165	1,387
淀		Ш	検	体	数	0	13	2	0	13	9	0	13	2	1	0	2	55
"		711	項	目	数	0	49	26	0	611	252	0	22	10	5	0	10	985
新	宮	JII	検	体	数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
#/	占	Ш	項	目	数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		計	検	体	数	40	33	32	40	33	23	54	33	34	40	20	32	414
合		āí	項	目	数	481	597	843	586	973	417	964	394	390	544	301	352	6,842

第3章 調査研究·報告 第1節 研究報告

奈良県内河川(紀の川水系)におけるゴルフ場使用農薬の環境実態調査

浦西 洋輔・浦西 克維・山下 浩一

Monitoring of Pesticide Residues in the Kinokawa River in Nara Prefecture

Yosuke URANISHI · Katsushige URANISHI and Hirokazu YAMASHITA

奈良県内河川(紀の川水系)について、ゴルフ場での使用頻度が高い農薬40種を対象に環境実態調査を行い、農薬残留状況を明らかとした、農薬の測定はLC-MS/MSを用いた、結果、除草剤7種、殺虫剤4種、殺菌剤6種の計17種の農薬が検出された。除草剤は、春先に水田用除草剤、晩秋には芝用除草剤が検出され、季節依存性が見られた。殺虫剤はClothianidinが9月に比較的高濃度で検出され、稲収穫前に使用されたと考えられた。殺菌剤はThifluzamideが通年で検出され、残留したThifluzamideが継続して流出したと考えられた。

1. 緒言

農薬は、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、防除対象である雑草・病害虫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¹⁾. 1988 年には、山添村でゴルフ場下流の水道水源から農薬が検出される²⁾ など、ゴルフ場使用農薬による環境汚染が大きな社会問題となった。本事例等を契機として、環境省は平成2年5月、ゴルフ場における農薬使用の適正化を推進し、水質汚濁の防止を図る観点から、「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針」(以下、「指導指針」)を策定した³⁾. 「指導指針」における指導対象農薬は年々増加し続けており、2018年11月15日現在では、水濁指針値314種、水産指針値407種(重複有)まで達していることから、多種多様な農薬の検査体制整備・使用実態把握が求められている.

そのため本研究においては、より多くの農薬を一斉 分析できる検査体制を構築した。さらに、県内河川へ 流出したゴルフ場使用農薬の残留状況を調査・把握し、 水産動植物等の生態系への影響の有無を評価すること を目的とした。

2. 方 法

2.1 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、ゴルフ場周辺の紀の川支川より 13ヶ所(図1)を選定した、採水期間は、農薬の 一般的な適用期間である春期から秋期とし、2018年5 月から 12 月まで月1回の頻度で月末に計8回の採水 を行った.

2.2 測定対象農薬

測定対象農薬は、奈良県内の各ゴルフ場の散布計画表に記載されている農薬及びその代謝物を中心に、LC-MS/MSにて一斉分析可能な農薬として、表1に示す40種類(代謝物を含めて42種類)とした.

2.3 試薬

アセトン, ヘキサンは残留農薬・PCB 試験用, メタノール, 酢酸アンモニウム溶液は LC-MS 分析用, 農薬混合標準原液は, 農薬混合標準液 GF-1 を使用した(以上, 富士フイルム和光純薬㈱製). 標準原液はメタノールで適宜希釈して調製した. 精製水は, 小松電子(株製) るぴゅあ KE-0147A で作製した超純水を用

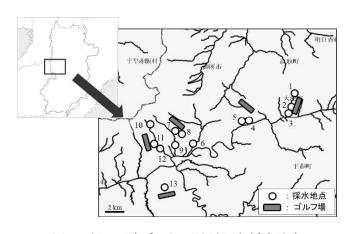


図1. 紀の川水系の河川流域図と採水地点

(出典) 白地図; http://www.sekaichizu.jp

河川流域図;国土交通省国土政策局国土情報課: 国土情報ウェブマッピングシステムを元に加工

表 1. 測定対象農薬及び測定条件, 装置検出下限値(IDL), 添加回収率, 分析法の定量下限値(MQL)算出結果

						算出試験	IDI.	(n=7)	MC)L(n=7)			単位:μg/L
				Target ion (I		添加濃度		.05		0.05				
No.	pesticide	R.T.	ESI	[m/z	z.]	装置注入量	1	μL		1 μL		定量 下限値	水濁 指針値	水産 指針値
		(min)		Quantification	Confirmation	装置感度	CV	IDL	添加回収率	CV	MQL	「限値	担和川戸	祖和川南
1	Acetamiprid	3.6	Posi	223.09 > 126.02	223.09 > 56.00		1%	0.002	82%	6%	0.02	0.1	1800	25
2	Azoxystrobin	8.0	Posi	404.22 > 372.01	404.22 > 328.97		3%	0.006	91%	2%	0.01	0.1	4700	280
3	Bensulide	9.6	Posi	398.15 > 158.00	398.15 > 76.97		7%	0.016	82%	6%	0.02	0.1	-	-
4	Boscalid	8.4	Posi	343.06 > 307.08	343.06 > 139.96		6%	0.011	84%	4%	0.01	0.1	1100	5000
5	Butamifos	10.1	Posi	333.16 > 180.02	333.16 > 95.93		5%	0.011	91%	5%	0.02	0.1	200	620
6	Cafenstrole	8.8	Posi	351.22 > 99.95	351.22 > 71.97		6%	0.011	93%	4%	0.01	0.1	70	20
7	CafenstroleMetabolite	5.2	Nega	250.03 > 186.08	250.03 > 66.85		4%	0.006	82%	4%	0.02	0.1	-	-
8	Clothianidin	3.2	Posi	250.03 > 168.93	250.03 > 131.91		3%	0.007	79%	14%	0.05	0.1	2500	28
9	Cumyluron	8.8	Posi	303.13 > 184.97	303.13 > 124.95		6%	0.012	94%	3%	0.01	0.1	200	900
10	Cyclosulfamuron	6.9	Posi	422.15 > 260.98	422.15 > 218.02		2%	0.003	87%	2%	0.01	0.1	800	35
11	Cyproconazole	9.0	Posi	292.15	292.1595		4%	0.007	85%	4%	0.01	0.1	300	2000
12	Diazinon	8.6 9.9	Posi	> 69.96 305.15	> 124.95 305.15		3%	0.005	86%	4%	0.02	0.07	50	0.77
13	Difenoconazole	10.3	Posi	> 168.99 406.15	> 153.01 408.15		5%	0.010	81%	4%	0.01	0.1	250	750
14	Dithiopyr	10.4	Posi	> 251.03 402.15	> 253.03 402.15		8%	0.016	86%	7%	0.03	0.1	95	560
15	Ethoxysulfuron	5.4	Posi	> 354.02 399.159	> 272.00 399.15		4%	0.007	89%	4%	0.01	0.1	1400	3000
16	Flazasulfuron	3.6	Posi	> 260.99 408.15	> 218.03 408.15		5%	0.009	87%	12%	0.05	0.1	300	170
17	Flutolanil	8.5	Posi	> 182.02 324.16	> 82.94 324.16		2%	0.004	90%	3%	0.03	0.1	2300	3100
18	HalosulfuronMethyl	4.6	Posi	> 262.07 435.09	> 242.04 435.09		2%	0.003	82%	8%	0.03	0.1	2600	50
19	Imidacloprid	3.2	Posi	> 182.03 256.09	> 82.94 256.09		2%	0.003	83%	11%	0.03	0.1	1500	19
20	Isoprothiolane	8.5		> 175.05 291.09	> 209.09 291.09		3%	0.004	88%	3%	0.04	0.1	2600	9200
21	Isoxathion	10.1	Posi Posi	> 230.96 314.09	> 188.92 314.09		3% 4%	0.000	90%	4%	0.01	0.1	80	9200
22				> 104.95 212.96	> 96.85 214.96		6%	0.007	105%	7%		0.1	470	81000
	Mecoprop	5.6	Nega	> 140.93 270.23	> 142.93 270.23						0.03		1000	
23	Mepronil	8.6	Posi	> 119.04 280.23	> 90.99 280.23		3%	0.006	91%	3%	0.01	0.1		4200
24	Metalaxyl Oxaziclomefone	7.2	Posi	> 220.10 376.09	> 192.10 376.09		1%	0.002	92%	3%	0.01	0.1	580	95000
25		10.6	Posi	> 190.07 329.22	> 161.04 329.22		3%	0.006	87%	4%	0.01	0.1	240	8300
26	Pencycuron	10.2	Posi	> 125.02 282.16	> 89.11 282.16		4%	0.008	87%	3%	0.01	0.1	1400	1000
27	Pendimethalin	8.5	Posi	> 130.01 342.15	> 242.03 344.15		7%	0.015	96%	4%	0.02	0.1	3100	140
28	Propiconazole	9.9	Posi	> 158.92 256.09	> 160.92 258.09		9%		86%	3%	0.01	0.1	500	5600
29	Propyzamide	8.5	Posi	> 189.99 331.23	> 191.99 331.23		7%		90%	5%	0.02	0.1	500	-
30	Pyributycarb	10.8	Posi	> 181.01 233.15	> 108.00 233.15		2%	0.004	75%	5%	0.02	0.1	230	100
31	Siduron	8.2	Posi	> 137.02	> 93.97		3%	0.006	89%	4%	0.01	0.1	-	-
32	Simazine	5.6	Posi	202.15 > 124.0	202.15 > 95.99		2%	0.003	94%	4%	0.02	0.1	30	1700
33	Simeconazole	9.2	Posi	294.15 > 70.02	294.15 > 73.01		5%	0.010	85%	4%	0.01	0.1	220	14000
34	Tebuconazole	9.8	Posi	308.22 > 69.96	310.22 > 69.96		2%	0.004	81%	2%	0.01	0.1	770	2600
35	Tebufenozide	9.6	Posi	353.28 > 133.06	353.28 > 297.16		6%	0.011	95%	5%	0.02	0.1	420	830
36	Terbucarb	10.3	Posi	278.1595 > 166.04	278.15 > 108.98		5%	0.011	87%	5%	0.02	0.1	-	-
37	Tetraconazole	9.2	Posi	372.15 > 158.99	372.15 > 70		7%	0.014	82%	6%	0.02	0.1	100	2800
38	Thiamethoxam	2.7	Posi	292.03 > 210.96	292.03 > 181.01		2%	0.003	80%	8%	0.03	0.1	470	35
39	Thifluzamide	9.4	Posi	528.90 > 148.00	528.90 > 167.94		8%	0.016	87%	5%	0.02	0.1	370	1400
40	Triclopyr	8.5	Nega	253.96 > 227.96	255.96 > 229.96		5%	0.009	109%	9%	0.05	0.1	60	-
41	Triflumizole	10.5	Posi	346.15 > 278.00	348.15 > 280.00		6%	0.013	85%	3%	0.01	0.1	390	860
42	TriflumizoleMetabolite	9.1	Posi	295.16 > 175.94	295.16 > 214.99		9%	0.015	90%	12%	0.05	0.1	_	-

いた.

2.4 装置,器具

固相抽出カラムは、Waters 社製の Oasis HLB (200 mg, 6 cc) を用い、アセトン、精製水各 5 mL を順次 吸引注入して活性化、洗浄した後、使用した.

LC-MS/MS は Wates 社製 ACQUITY UPLC 及び Xevo TO MS を使用した.

2.5 分析方法

分析法は、環境省の一斉分析法³⁾(図 2)を参考とした、本研究では、LC-MS/MSによる一斉分析が可能な農薬のみを対象としたこと、及び「指導指針」値の1/10が測定できることを定量下限の目標値としたことから、環境省の方法から改変を行った。

本法における分析法を図3に示す.また,環境省の方法から改変した内容は図2・3中に①~⑥で示した.

- ①試料によってpH が異なるため、一律に塩酸を加えるのではなく、試料のpH が 3.0 になるよう塩酸を加えることとした.
- ②固相使用量削減のため固相量を 500 mg から 200 mg に変更した.
- ③固相量減少に伴い, アセトン抽出量についても, 30 mL から 10 mL に変更した.
- ④ GC-MS 測定用試験溶液を調整する必要が無いため、 減圧濃縮操作を省略し、抽出液の濃縮操作を1回の みとした。
- ⑤水/メタノール (1:1) では不溶な標準品があった ため、メタノールを最終溶媒とした.
- ⑥より低い濃度を測定できるよう、濃縮倍率を 4 倍から 200 倍に変更した.

改変した分析法を用いて得られた試料を、LC-MS/MS を用いて測定した。LC-MS/MS による分析条件は、Waters のアプリケーションノート $^{4)}$ を参考とし、表 2 のとおりとした。

2.6 分析条件の検証

上記の分析方法の検証のため,「化学物質環境実態調査実施の手引き」⁵⁾(以下,手引き)に従い,装置検出下限値(以下,IDL)及び分析法の定量下限値(以下,MQL),添加回収率を算出した.

IDL は、検量線に用いる最低濃度の標準液 (10 μ g/L, 試料換算濃度 0.05 μ g/L) を繰り返し 7 回測定して算出した。MQL は、検水中の各農薬濃度が 10 μ g/L となるよう、ブランク試料である河川水 200 mL に対し、各農薬濃度が 100 μ g/L の農薬混合標準液 100 μ L を添

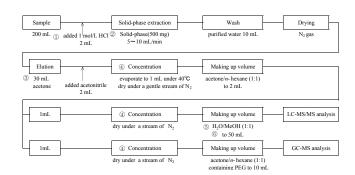


図 2. 環境省分析法

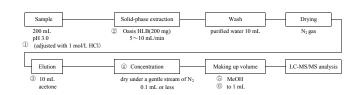


図3. 本法における分析法

表 2. LC-MS/MS 分析条件

LC system	Acquity UPLC system (Waters)
Column	ACQUITY UPLC HSS C18
	$1.7 \mu m, \ 2.1 \times 100 \ mm$
Mobile Phase	A:5 mM Ammonium acetate (aq)
	B: Methanol
Percentage of mobile	$95\% (0 \text{ min}) \rightarrow 95\% (0.7 \text{ min}) \rightarrow 70\% (1.5 \text{ min})$
phase A	\rightarrow 30% (8.5 min) \rightarrow 5% (10.5 min) \rightarrow 95% (12 min)
Flow Rate	0.4 mL/min
Column Temp	40 ℃
Injection Volume	5 μL, 3 μL, 1 μL
MS/MS system	Xevo TQ MS (Waters)
Ionization mode	ESI-Positive, ESI-Negative
Capillary voltage	0.5 kV (Positive, Negative)
Source temperature	150 ℃
Desolvation Temp	600 ℃
Desolvation gas	Nitrogen, 1000 L/hr

加し、2.5 の方法により測定し算出した(n=7). 添加回収率は、MQL 算出試験結果を用い、回収率: $70 \sim 120\%$ 以内、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.

2.7 生態系への影響評価

検証した分析条件を用いて県内河川(紀の川水系)を調査し得られた結果について、生態系への影響の有無を評価した、「指導指針」で定められている水濁指針値、及び水産指針値は、ゴルフ場排水における生態系への毒性を基に設定されており、本研究はゴルフ場農薬について調査を行ったことから、これら指針値を評価指標として用いた。また、日本では農薬取締法に基づく農薬登録を受けなければ、農薬を製造・加工・輸入してはならないと定められている。農薬登録基準である水濁基準値、水産基準値は、公共用水域における生態系への毒性を基に設定されており、本調査は河川水を対象としたことから、農薬取締法における水濁

基準値,及び水産基準値についても,評価指標として用いた.「指導指針」と農薬取締法との関係を表3に示す.

3. 結果と考察

3.1 分析方法の検証

分析方法の検証結果を表 1 に示す.最適化した条件を用いて IDL を求めた結果,IDL: $0.002 \sim 0.016 \, \mu g/L$,CV: $1 \sim 9 \, \%$ であった.

添加回収試験を実施した結果、装置への注入量が 5 μ L の際、回収率が $70 \sim 120$ % 以内から外れた農薬が 数種類見られた。これは、LC-MS/MS による測定時に 検体(河川水)中に存在する夾雑物質(マトリックス)による影響を受けたためと推定された。そこで、装置 に注入する試料の量を減らすことで、マトリックス濃度を低減し、マトリックスによる影響を回避できない か検討した(図 4)。装置への注入量を変化させた結果、注入量を最も減らした 1 μ L の場合、分析法の検討を 行った全 42 種の農薬について良好な結果を得ること が確認された。

添加回収試験結果より MQL を算出したところ, MQL: $0.01 \sim 0.05 \, \mu g/L$, $CV:2 \sim 14\%$ であった. よって本法においては、指針値の 1/10 の濃度が定量できる性能を満たすよう, Diazinon については水産指針値: $0.77 \, \mu g/L$ の 1/10 である $0.07 \, \mu g/L$ を定量下限値と定め、その他 41 種の農薬については、 $0.1 \, \mu g/L$ を定量下限値と定めた.

3.2 環境実態調査

3.1 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, 5~12 月までの8ヵ月間で計17種の農薬が検出された. 以下, 農薬の種類別(除草剤, 殺虫剤, 殺菌剤)に詳細を記す.

3. 2. 1 除草剤

除草剤は計7種検出された。月別の検出状況を表4に示す。 $5\sim6$ 月に検出された除草剤は、Pendimethalinを除き水田用に使用される除草剤の含有成分であった。 $5\sim6$ 月は田植時期であることから、これらの農薬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。一方、 $11\sim12$ 月の秋冬期には、春期とは別種の、主に芝に使用される除草剤が検出された。これらの農薬は、秋冬期の雑草発生抑制目的で使用されたと推察された。

表 3. 指導指針と農薬取締法との関係

		算出根拠	対象地点	対象生物	目的
農薬取締法	水濁基準値	一日摂取許容量 (ADI)	公共用河川	人畜	農薬登録の
締法	水産基準値	急性影響濃度 (AEC)	公共用何川	水産動植物	判断基準
「指導	水濁指針値	水濁基準値×10**	ゴルフ場排水	人畜	ゴルフ場農薬 適正使用の
導指針」	水産指針値	水産基準値×10	コルノ物外小	水産動植物	指導指針

※水濁基準値が設定されていない農薬については、別途設定

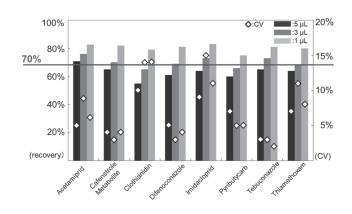


図 4. 添加回収試験検証結果

表 4. 除草剤の月別検出推移及び最大検出濃度

農薬名	6,7) 用途				検出月	1				最大 検出濃度	水濁 指針値	水産 指針値
原2年1日	ЛИ	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	(µg/L)	(μg/L)	(μg/L)
Cafenstrole	稲. 芝									2.3	70	20
Cyclosulfamuron	水稲, 芝									0.1	800	35
Flazasulfuron	芝									0.2	300	170
HalosulfuronMethyl	水稲, 芝									1.7	2600	50
Pendimethalin	陸稲. 芝									0.3	3100	140
Propyzamide	芝									1.5	500	-
Triclopyr	芝									1.3	60	-

※ Cafenstroleは、Cafenstroleの値とCafenstrole Metabolite に 1.39 を乗じた値との合計を示している。

検討した注入条件全てにおいて良好な回収率が得られた農薬については記載を省略し、Acetamipridのみ記載した.

3. 2. 2 殺虫剤

殺虫剤は計4種検出された. 月別の検出状況を表5に示す. 殺虫剤では、Clothianidinが比較的高頻度・高濃度で検出された. そこで、Clothianidinの最大検出濃度を月毎に比較した(図5). その結果、Clothianidinは9月に最も高濃度で検出された. ダントツ®水溶剤等のClothianidinを有効成分とする殺虫剤は稲収穫前の使用を推奨しておりつ、同化合物含有の殺虫剤を稲収穫前に使用した影響と考えられた.

3.2.3 殺菌剤

殺菌剤は計 6 種検出された。月別の検出状況を表 6 に示す。殺菌剤は主に 5 月から 8 月にかけて検出されたが,Thifluzamide のみ経年的に検出された。そこで,Thifluzamide の最大検出濃度を月毎に比較した(図 6)。その結果, $5\sim6$ 月および 9 月に比較的高濃度で検出された。イカルガ 8 35SC 等の Thifluzamide を有効成分とする殺菌剤は,葉腐病(ラージパッチ)やフェアリーリング病に対して防除作用があり 7 ,秋に散布すれば翌春まで予防効果が続くとされている 8 . $5\sim6$ 月および 9 月に高濃度で検出されたことから,Thifluzamideを春と秋の年 2 回使用した影響と考えられた.

また、Thifluzamide は同一地点において毎月検出された。Thifluzamide が検出された地点は、流量が少なく、上流部にはため池がある。Thifluzamide は、成分が土壌中に留まりやすく⁸⁾、暗所かつ水中では安定して存在する⁹⁾ 性状を有している。そのため、残留した Thifluzamide が継続して流出した可能性がある。

3.2.4 指針値等との比較

今回検出された農薬はいずれも、「指導指針」における水濁指針値、水産指針値を下回っていた(表4~6).

一方、農薬登録基準と比較すると、Cafenstrole が水産動植物の被害防止に係る農薬登録基準値 (Cafenstrole:2 µg/L)をわずかに上回る値 (2.3 µg/L)で6月に検出された、水産動植物の被害防止に係る農薬登録基準値は、水産動植物 (魚類、甲殻類、藻類)への毒性評価を基に定められており、Cafenstrole における2 µg/L は藻類に対する半数生長阻害濃度が基になっている。そのため、検出地点において藻類に対する影響 (成長阻害)の有無が懸念される。

総 Cafenstrole 濃度は、Cafenstrole 濃度に加え、代謝物である Cafenstrole Metabolite(代謝物)濃度に 1.39を乗じた値との合計値で算出される。今回検出された Cafenstrole の最大濃度(2 μg/L)は、Cafenstrole: 0.5 μg/L と Cafenstrole 代謝物: 1.3 μg/L で構成されており、Cafenstrole 代謝物は水産動植物への毒性評価がなされていないため、本数値が水産動植物に対してどの程度影響を与えたかは不明である。また、今回採水した地点は環境基準点より上流部であり、水量も少ない場所であったことや、Cafenstrole 代謝物の検出濃度を考慮しても、総 Cafenstrole 濃度は農薬登録基準値をわずかに超える値に留まっていた。そのため、紀の川水系における水産動植物への影響は、採水地点付近のみの限定的なものと推察された。

表 5. 殺虫剤の月別検出推移及び最大検出濃度

農薬名	6,7) 用途				検出月	ı				最大 検出濃度	水濁 指針値	水産 指針値
成果有	ли	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)
Clothianidin	稲. 芝									3.1	2500	28
Imidacloprid	稲									0.1	1500	19
Tebufenozide	稲. 芝									0.3	420	830
Thiamethoxam	稲. 芝									0.7	470	35

表 6. 殺菌剤の月別検出推移及び最大検出濃度

農薬名	6,7) 用途				検出月					最大 検出濃度	水濁 指針値	水産 指針値
JRE-982-12	ли	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)
Cyproconazole	芝									0.1	300	2000
Flutolanil	稲. 芝									0.3	2300	3100
Isoprothiolane	稲. 芝									0.2	2600	9200
Pencycuron	稲. 芝									0.2	1400	1000
Simeconazole	稲. 芝									0.4	220	14000
Thifluzamide	稲. 芝									2.9	370	1400

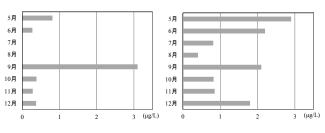


図 5. Clotianidin 最大検出濃度の経月変動

図 6. Thifluzamide 最大検出濃度の経月変動

4. まとめ

LC-MS/MSによる農薬一斉分析法を用いて、県内河川水中の実態調査を行った。結果、河川水から農薬計17種が検出された。検出された農薬は、使用目的に伴い季節依存性が見られたものや継続して検出されたもの、水産基準値をわずかに超過したもの等があった。このような情報を集積し、水産動植物への影響の有無を評価することは、生態系保全の観点から、水産動植物への被害防止の行政施策を検討する際の基礎情報として有益であると考える。

本調査においては、河川中残留農薬の発生源特定には至っていないが、今後は対象農薬の拡大や環境中の 農薬の濃度変動・挙動、発生源解析等の調査を続け、 県内農薬残留状況の解明に努める予定である.

5. 参考文献

- 1) 石原悟:農業環境技術研究所報告, 25, 1-92 (2008)
- 2) 平成二年五月二十九日第百十八回国会衆議院環境 委員会議録第四号
- 3) 平成29年3月9日付け環水大土発第1703091号 環境省水・大気環境局長通知「ゴルフ場で使用さ れる農薬による水質汚濁の防止及び水産動植物被 害の防止に係る指導指針」
- 4) http://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/2011020001j.pdf, (2011)

- 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) 環境省:水産動植物の被害防止に係る農薬登録保 留基準の設定に関する資料
- 7) 日本植物防疫協会:農薬適用一覧表, (2004年版)
- 8) 日産化学工業株式会社:イカルガ®35SC 製品紹介
- 9) 食品安全委員会:農薬評価書「チフルザミド(第 2版)」,(2016)

第3章 調査研究・報告第2節 研究ノート

PM_{2.5} の起源解明を目的とした指標性有機成分 一斉分析法の検討と発生源解析

阪井 裕貴・山本 真緒・杉本 恭利・中西 誠

An Index-related Organic Ingredient for the Purpose of the Elucidation Analyzes Examination and the Outbreak Source of the Analysis all at once in the Origin of PM2.5

Hiroki SAKAI · Mao YAMAMOTO · Kiyotoshi SUGIMOTO and Makoto NAKANISHI

緒言

微小粒子状物質(以下、 $PM_{2.5}$)はイオン成分、無機元素成分、炭素成分等から構成される。有機炭素成分(OC)は $PM_{2.5}$ の約 20 %を占める成分ではあるが、測定上の難しさや、項目の多さから詳細な解析が行われておらず、化学的性質、大気環境での動態などの解明が遅れている。そのような中で、近年 $PM_{2.5}$ 発生源の指標となる成分の挙動に注目した調査が進められている。先行研究においては、レボグルコサン、ジカルボン酸、ピノン酸などが発生源の指標となり得ることが知られている $^{1)}$. 当県では、昨年度ジカルボン酸類を含む 11 種類の成分について測定法検討を行ったところである 20 .

本報では環境省より示されているレボグルコサン 測定方法 (誘導体化/GC-MS 法 ³) によりジカルボン 酸類等 17 成分 (昨年度よりマンノサン, グルコース, アラビトール, 2-メチルスレイトール, 2-メチルエリスリトール, 3-ヒドロキシグルタル酸を追加)の同時分析法を検討した. さらに 2016, 2017 年度の天理局, 桜井局の試料各期 14 日間, 計 225 日分のデータを基に Positive Matorix Factorization (PMF) 解析を行ったので報告する.

方 法

1. 測定方法

測定装置は島津製作所製 GCMS-TQ8030, カラムは Rtx-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μ m) を用いた. 測定条件は表 1 の通りとした. 試料採取には, 村田計測器サービス株式会社製 MCAS-SJ を用い, 流量 30 L/min で 23.5 時間捕集した. フィルターは PALL 社製 2500QAT-UP (石英製, 直径 47 mm) を用いた.

測定方法は環境省より示されているレボグルコサン 測定方法(誘導体化/GC-MS法)に準じて行った. 質量濃度等その他の成分については、大気中微小粒子状物質 $(PM_{2.5})$ 成分測定マニュアル 4 に従い試料採取、測定を行った.

表 1 GC/MS 条件

装置	GCMS-TQ8030
カラム	Rtx-5MS $30m \times 0.25mm \times 0.25\mu m$
オーブン温度	50°C(2min)-20°C/min-120°C-7°C/min-
	200°C-20°C/min-300°C(10min)
キャリア―ガス	He圧力制御65.2kPa(1.16ml)
注入モード	スプリットレス 1µl
気化室温度	250°C
インターフェイス温度	250°C
イオン源温度	230°C
イオン化法	EI法
検出モード	SIM

2. 対象成分

測定対象成分は、昨年度手法を確立した 2 次生成物由来のマロン酸 (C3)、コハク酸 (C4)、グルタル酸 (C5)、アジピン酸 (C6)、ピメリン酸 (C7)、スベリン酸 (C8)、アゼライン酸 (C9)、セバシン酸 (C10)、フタル酸 (Ph)、バイオマス燃焼由来のレボグルコサン (Lev)に追加して、バイオマス燃焼由来のマンノサン (Man)、花粉や生物片などの 1 次粒子由来のグルコース (Glu)、アラビトール (Ara)、イソプレン由来 2 次生成物由来の 2-メチルスレイトール (2-MTT)、2-メチルエリスリトール (2-MET)、 α -ピネン由来の 2 次生成物由来のピノン酸 (Pino)、3-ヒドロキシグルタル酸 (3-HGA) の計 17 成分とした.

ただし、2-メチルスレイトール、2-メチルエリスリトールについては標準物質がないため meso-エリスリトールを代用した.

シュウ酸についても併せて検討した. また, 測定に はイオンクロマトグラムを用いた.

3. 検量線の直線性, 定量下限値の確認及び添加回収 試験

17 成分について標準試料の測定を行い、検量線を作成しその直線性を確認した($10\sim1000~\mu g/L$)。また $50~\mu g/L$ の標準液を $5~0~\mu g/L$ の標準流を $5~0~\mu g/L$ の標準流を $5~0~\mu g/L$ の標準偏差から定量下限値を求めた。

また、PM_{2.5} 実試料を用いて添加回収試験を行った. 採取した試料に混合標準液(500 µg/L 相当量)を添加 した試料と無添加の試料との差により回収率を求めた.

4. 解析方法

2016,17 年度のイオンクロマトグラフにより測定したシュウ酸及び GC-MS 一斉分析法により測定した 17 成分について下記の解析を行った.

1) 基礎的解析

有機成分について季節変動(対年間平均値)の濃度 変動割合について考察を行った. また, 2016,17年度 の各期に対してモニタリングを行った.

2) PMF 解析

 $PM_{2.5}$ の発生源を推定する手段の一つとして,統計的手法であるレセプターモデルの使用の研究が進められている $^{5)}$. 中でも PMF 解析とは、サンプリング地点における各種成分の濃度変動から似通った濃度変動を示す成分を 1 つの因子とし,因子ごとに個別の発生源を当てはめるモデル方法である.

PMF モデルは以下の [1] 式で表される. ここで、 x_{ij} は試料 i 中の成分 j の濃度、 g_{ik} は試料 i に対する因子 k の相対寄与、 f_{kj} は因子 k における成分 j の濃度、 e_{ij} は試料 i 中の成分 j の観測値と計算値の残差である. PMF モデルでは任意の因子数 p について計算を実行し、[2] 式の Q を最小にする g_{ij} 、fkj 及び p を求める. なお、uij は試料 i 中の成分 j の不確かさである o.

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^{p} g_{ik} f_{ki} + e_{ij}$$
 ... [1]

$$Q = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}}\right)^2 \qquad \cdots [2]$$

測定した質量濃度、イオン成分(NO_3 , SO_4 ², CI, Na^+ , NH_4 ⁺, K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})、無機元素成分(Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Cd, Sb, Pb),炭素成分(OC, EC)、2. に記した有機成分 17 成分とシュウ酸を解析対象とした. 無機元素成分については, 成分測定マニュアル及び II 型共同研究第 5 期報告書にて指標性が明らかになっている成分とした. また, データベースサンプル数は、2016、17 年度の 225 サンプルとし、解析を行った. また有機成分による解析結果の影響を見る

ために有機成分を除いた成分でも PMF 解析を行った. 次に,これらの成分でイオンバランスと式 [3] に示すマスクロージャーモデルによりスクリーニングを行い,0.7 以上 1.3 以下の範囲から外れた採取日のデータは精度に問題があるものとして除外するが今回は問題がなかったため,有効サンプル数は 225 サンプルとした.

質量濃度推定式 = $1.375[SO_4^{2-}] + 1.29[NO_3^-]$ + $2.5[Na^+] + 1.4[OC]$ + [EC] + 9.19[AI]+ $1.40[Ca^{2+}] + 1.38[Fe]$ + 1.67[Ti] ··· [3]

また、表2に示した通り、質量濃度については他の 成分すべてのトータル変数であるため、この後の解析 ではカテゴリーを"Weak" (誤差がカテゴリー "Strong" と比較して3倍)となるようにした. 有機成分なし の PMF 解析では、Cl, Ca²⁺, Ni, Pb, OC については解析 途中でモデルと測定値間の再現性が他の成分に比べ て低い結果を得たため、カテゴリーを "Strong" から "Weak"に変更した。Znについては、測定値のうち 検出下限値以下の割合が半数以上であり、PMF 解析 結果の信憑性がないため解析から除外した. 一方有機 成分ありの PMF 解析では、アゼライン酸については 解析途中でモデルと測定値間の再現性が他の成分に比 べて低い結果を得たため、カテゴリーを "Strong" か ら"Weak"に変更した. Zn, アジピン酸, ピメリン 酸、スベリン酸、セバシン酸、フタル酸については、 測定値のうち検出下限値以下の割合が半数以上であり, PMF 解析結果の信憑性がないため解析から除外した. またピノン酸については、夏期、反応により分解、あ るいは揮発している可能性があったため解析対象か ら外した. 解析はアメリカ合衆国環境保護庁(United States Environmental Protection Agency; EPA)が開発し た EPA PMF 5.0 を使用した. いくつの発生源因子に分 けるか、最適な因子数を検討するために、各成分そ れぞれにかかる不確実性(Uncertainty)を 5%, 10%, 15%, 20% の場合で, 因子数を6~15 に変えて検討 した. Q値を考慮し、20回計算した時のQ値のRSD (%) が 0% に近い因子数で、 なおかつ Bootstrap 法で それぞれの因子における発生源を推定する際の指標性 が高い成分が四分位範囲に収まっている割合が高い ものを選んだ、その結果、有機成分なしでも、あり でも Uncertainty = 15%, 因子数 8 の時を最適と判断し た. この条件下で、100回の繰り返し計算を行った上 で, Error Estimation, Bootstrap 計算(100回)を行い, 解の安定性を確かめた.

結 果

1. 一斉分析法の検討

測定成分の検量線の直線性, 検出, 定量下限値及び添加回収試験

有機成分 17 成分について標準物質を測定し、検量線の直線性を確認(10, 50, 100, 500, 1000 μ g/L)した。また添加回収率を 500 μ g/L 相当の混合標準液を用いて行った結果を表 3 に示す。

表 3 より検量線の R² が全て 0.99 以上と直線性は良好であった. また定量下限値も 1 桁台と安定した結果が得られた.

また添加回収率は $70 \sim 120$ %内に収まっており、 良好な結果といえた. ただし、以降の解析では検出下 限値未満の割合が50%を超えた $C6 \sim C8$, C10 は解 析対象から除いた.

2. モニタリング結果

1) モニタリング結果について(全体像)

年間平均値を1として各季節の平均値をとったグラフが図1,図2である.二次生成の指標の目安として,各地における自動測定器で測定しているOxを比較した.

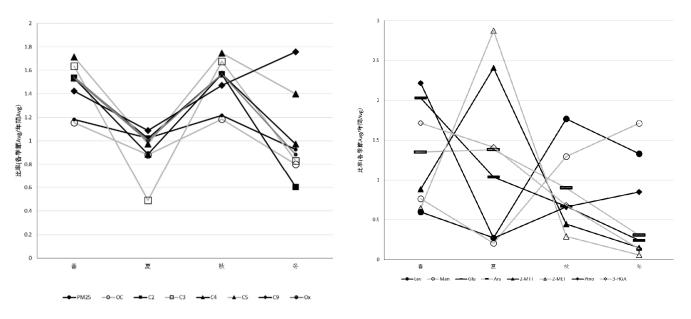
ジカルボン酸類はオキシダントの濃度と共に春期, 秋期に高くなる傾向があり、2次生成による影響が考えられた.レボグルコサンとマンノサンは秋期と冬期に高くなっており、バイオマス燃焼由来の影響が考えられた.グルコースとアラビトールは春期と夏期高くなっており、花粉や生物片などの1次粒子による影響が考えられた.2-メチルスレイトールと2-メチルエリスリトールは春期と夏期高くなっており、この時期植物活性が高まっていると考えられた.ピノン酸は夏期低濃度となっており、揮発したのか、別の物質へ反応が進んだ可能性が考えられた.3-ヒドロキシグルタル酸は春期と夏期高濃度になっており、α-ピネン由来2次生成による影響が考えられた.

表2 PMF 解析カテゴリー分け

	有機成分なし	有機成分あり
Strong	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, As, Se, Rb, Cd, Sb, EC	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ² -, Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, As, Se, Rb, Cd, Sb, Ni, Pb, OC, EC, C2, C3, C4, C5, Lev, Man, Glu, Ara, 2-MET, 2-MTT, 3-HGA
Week	PM2.5(Total Variableに設定), Cl ⁻ , Ca ²⁺ , Ni, Pb, OC	PM2.5(Total Variableに設定), C9
Bad	Zn	Zn, C6, C7, C8, C10, Ph, Pino

表 3 相関係数, 検出下限值, 定量下限值, 回収率

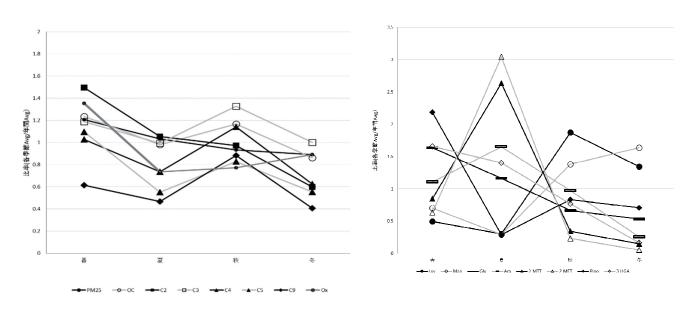
	略号	10-1000ppbR ² 値	検出下限値 (ng/m³)	定量下限值 (ng/m³)	回収率 (n=3)
マロン酸	C3	0.995 以上	2.24	7.48	94 ~ 114%
コハク酸	C4	0.991 以上	0.84	2.79	101 ~ 113%
グルタル酸	C5	0.995 以上	0.73	2.44	95 ~ 117%
アジピン酸	C6	0.997 以上	1.31	4.36	96 ~ 102 %
ピメリン酸	C7	0.996 以上	1.70	5.68	93 ~ 100%
スベリン酸	C8	0.994 以上	1.39	4.63	91 ~ 100%
アゼライン酸	С9	0.993 以上	1.35	4.50	91 ~ 104%
セバシン酸	C10	0.996 以上	0.96	3.21	85 ~ 95%
フタル酸	Ph	0.993 以上	1.55	5.17	$70 \sim 79\%$
レボグルコサン	Lev	0.999 以上	0.41	1.38	86 ~ 116%
マンノサン	Man	0.995 以上	0.63	2.11	106 ~ 113%
グルコース	Glu	0.998 以上	0.22	0.73	$76 \sim 98\%$
アラビトール	Ara	0.998 以上	0.29	0.96	$76 \sim 95\%$
meso-エリスリトール	-	1.000 以上	0.19	0.62	83 ~ 87%
ピノン酸	Pino	0.998 以上	1.18	3.93	$74 \sim 95\%$
3-ヒドロキシグルタル酸	3-HGA	0.997 以上	0.28	0.94	89 ~ 98%



a) ジカルボン酸類

b) その他成分

図1 季節平均値(対年間平均値)の濃度変動割合(天理局)



a)ジカルボン酸類

b) その他成分

図2 季節平均値(対年間平均値)の濃度変動割合(桜井局)

2) モニタリング結果(各期毎)

図1,図2より天理局と桜井局は似たような濃度変動をしている。天理局における各期の濃度が高くなった年度について解析した。

I) 2016 年度春期

2016年度春期天理局におけるモニタリング結果を図3に示した.

グルコース濃度が年間平均値 7.1 ng/m³ に対し、14.9 ng/m³ であった.これは春に芽吹く木の花粉によるのではないかと考えられた.また 5 月 17 日と 21 日はレボグルコサン濃度が上昇していた.17 日については15 日に中国東北部において森林火災起源 7 とされる粒子状物質が発生した影響により高濃度となったと考えられた.21 日は図 4 の後方流跡線より大気が滞留し、21 日にかけて徐々にレボグルコサン濃度が蓄積していったと考えられた.

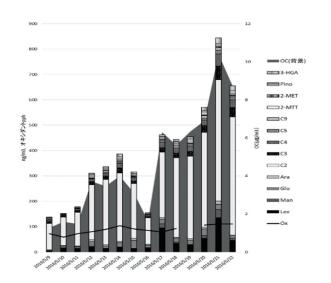


図3 モニタリング結果 (2016年度春期)

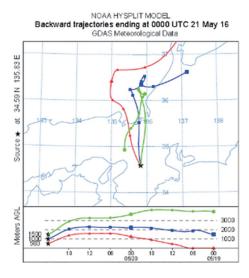


図4 5月21日の後方流跡線解析

 $NOAA\,ARL\,HYSPLIT\,Model$

Ⅱ) 2017 年度夏期

2017年度夏期天理局におけるモニタリング結果を図5に示した.

2-メチルスレイトール年間平均値に対して夏期は2.2 倍,2-メチルエリスリトール年間平均値に対して2.7 倍,3-ヒドロキシグルタル酸年間平均値と比べて1.3 倍と,植物由来2次生成に関する成分濃度が高かった。これは気温が高く植物の活性が高まったことにより高濃度化したのではないかと考えられた。

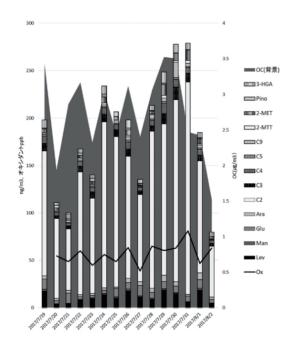


図 5 モニタリング結果 (2017年度夏期)

Ⅲ) 2016 年度秋期

2016年度秋期天理局におけるモニタリング結果を図6に示した.

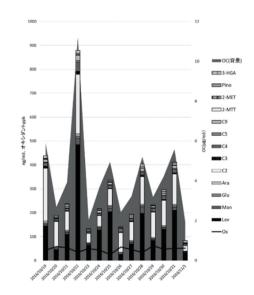


図6 モニタリング結果 (2016年度秋期)

秋期はレボグルコサン濃度が高くなり、相対的にシュウ酸濃度が低く出ていた。また OC の高い方から5つのピークに対していずれもレボグルコサンが高濃度になっており、野焼きによる影響が考えられた。

Ⅳ) 2016 年度冬期

2016年度冬期天理局におけるモニタリング結果を図7に示した.

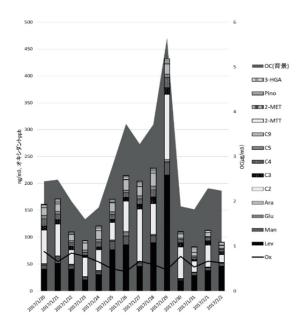


図7 モニタリング結果 (2016年度冬期)

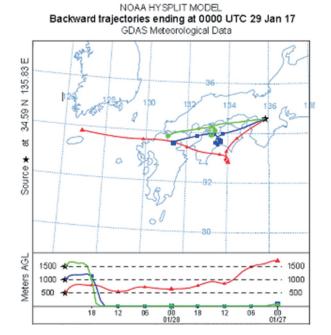


図8 後方流跡線解析

NOAA ARL HYSPLIT Model

冬期は期間を通じてレボグルコサン濃度が高く推移 し,1月29日は特に高くなっていた。後方流跡線解 析(図8)を行ったところ大気が滞留している様子が 見て取れた。

3) PMF 解析結果

有機成分ありの PMF 解析結果のプロファイルを図 9 に示した.

因子 1 は、 SO_4^{2} 、 NH_4^+ 、As, Se などが高いので硫酸系 2 次粒子(石炭)と判断した。因子 2 は、 SO_4^{2} 、 NH_4^+ 、V などが高いので硫酸系 2 次粒子(重油)由来であると考えた。因子 3 は、Al、Ti、Fe、Mn、Cu、Sb などが高いので土壌・道路交通因子であると考えた。因子 4 は、 Na^+ 、 Mg^+ などが高いことから海塩であると判断した。因子 5 は、 $C\Gamma$ 、 NO_3^- 、が高いので半揮発性 2 次粒子と判断した。因子 6 は、レボグルコサン、マンノサンなどが高いことからバイオマス燃焼由来であると考えた。因子 7 は、2-メチルスレイトール、2-メチルエリスリトールが高いことからイソプレン由来 2 次粒子由来であると考えた。因子 8 はグルコース、アラビトール、 $C2\sim5$ 、C9 などが高いことからバイオプライマリー・2 次粒子であると判断した。

2016, 17 年度天理局における PMF 解析有機成分なし, ありの結果を図 10, 11 に示した.

有機成分ありでは、イソプレン由来2次粒子(6.3%)、バイオプライマリー・2次粒子(10.5%)という二つの因子を新たに切り分けることに成功した。しかしながら、その他成分の因子の割合は同程度(29%)であり、有機成分ありでは、硫酸系2次粒子(石炭)因子、硫酸系2次粒子(重油)因子、土壌・道路交通因子の寄与が減った。

土壌と道路交通因子が減少したのは, 硫酸系 2 次粒子 (石炭) に指標成分の濃度が振り分けられた結果によるものだと考えた.

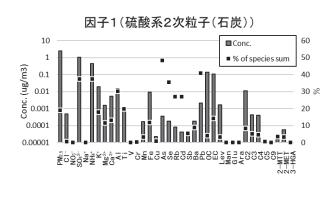
続いて 2016 年度の天理局における四季の PMF 解析 有機成分なし、ありを図 12、13 に示した.

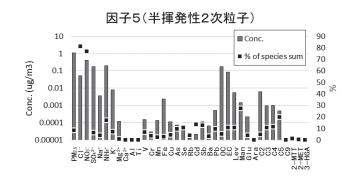
有機成分なしでは、春期と夏期は硫酸系 2 次粒子の寄与が約 35%を占めていた。これはオキシダント濃度が高いことにより SO₂ から硫酸塩への反応が進むからであると考えられた。また約 7%バイオマス燃焼による寄与が見られた。

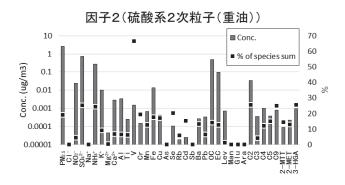
秋期はバイオマス燃焼と半揮発性2次粒子の寄与が 計約23%見られた。

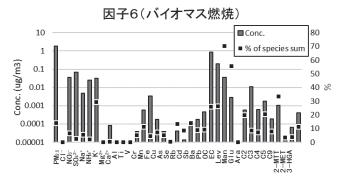
冬期は半揮発性 2 次粒子の寄与が約 32%を占めていた.

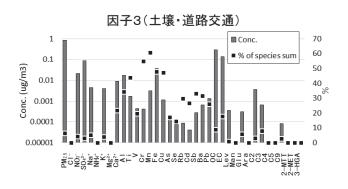
有機成分ありでは、春期は、バイオプライマリー・

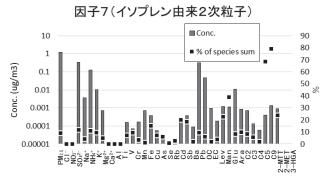


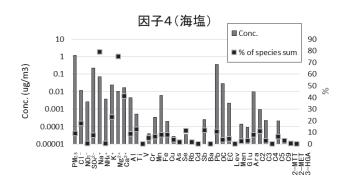












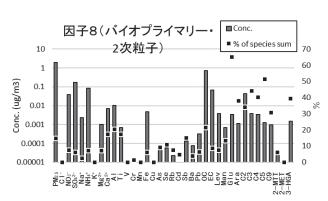


図9 有機成分ありの PMF 解析結果プロファイル

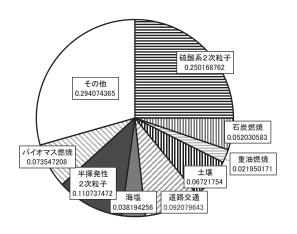


図10 有機成分なし PMF 解析結果

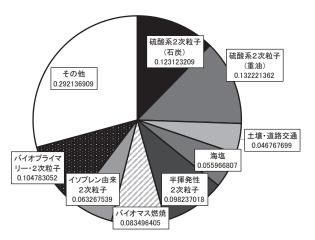


図 11 有機成分あり PMF 解析結果

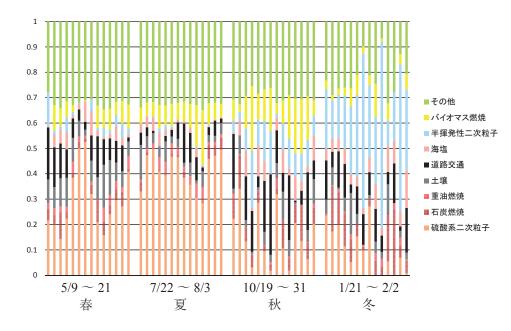


図 12 有機成分なし PMF 解析結果寄与割合図

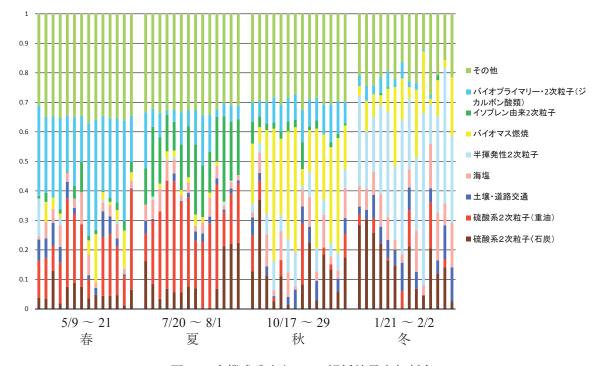


図 13 有機成分あり PMF 解析結果寄与割合

以上のように、有機成分ありによるPMF解析で季 節間での特徴的な影響を捉えることができた.

有機成分なしの解析結果では、春期と夏期は一定程度バイオマス燃焼による寄与が見られたが、有機成分ありでは春期や夏期にバイオマス燃焼の寄与は見られなかったことから、今回測定したレボグルコサンとマンノサンにより、切り分けの精度が上がったものと解釈できる。また有機成分を加えることで新たに抽出されたバイオプライマリー・2次粒子(ジカルボン酸類)とイソプレン由来2次粒子の因子についても主に春期と夏期において精度が上がったものと解釈できた。

考 察

今回有機成分の一斉分析により 17 成分中 12 成分 が精度良く測定可能であったことがわかった. また PMF 解析により有機成分ありでは新たに 2 因子の切 り分けに成功し、四季それぞれで特徴のある因子が分かった.

また今回切り分けられた 2 次粒子(ジカルボン酸類) や、硫酸系 2 次粒子などはオキシダントの影響が大きいと考えられ、今後国との \mathbb{I} 型共同研究でもテーマになっているオキシダント濃度の低減に力を注ぐことは PM_{25} 低減対策にとっても重要であると考えている.

文 献

- 1) 熊谷貴美代, 他:全国環境研会誌, 42, 10-15, (2017)
- 2) 杉本恭利, 他: 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の指標性 のある有機炭素成分の一斉分析の検討とモニタリ ング, 奈良県景観・環境総合センター研究報告, **5**, 17-20 (2017)
- 環境省:レボグルコサン測定方法(誘導体化 GC-MS法), (2014)
- 4) 環境省:水・大気環境局, 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析ガイドライン (2011)
- 5) 飯島明宏:入門講座 大気モデル-第5項レセプ ターモデル-,大気環境学会誌,**46**,(4)A53-A60 (2011)
- 6) 中坪良平,他:兵庫県姫路市における大気中粒子 状物質及びガス状物質の並行測定(2)-PM_{2.5}の 発生源解析-, (財ひょうご環境創造協会兵庫県環 境研究センター紀要, **3**, 21-25 (2012)
- 7) https://tapsidb.cneas.tohoku.ac.jp/public/
- 8) 坂本和彦: 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の測定, 大気環境学会誌, **46** (2011)

WET法による紀の川水系の生物影響評価について

平井 佐紀子・長尾 舞・山下 浩一

Bioassay in Kino River System using Whole Effluent Toxity (WET) tests

Sakiko HIRAI · Mai NAGAO · Hirokazu YAMASHITA

緒言

現在の規制では日々増加する膨大な化学物質の一つ一つの測定も困難で、またこれらの化学物質の複合作用については判らない状態である。これらの課題についての解決法の一つとして、環境中に生息する水生生物への影響を直接的かつ包括的に図る方法(バイオアッセイ)がある。その中でも最近注目されているのがWET法による試験である。

本報では、平成30年度に搬入された、県内河川で比較的きれいな紀の川水系の環境基準点の上流と下流の2か所での河川水について、ニセネコゼミジンコを用いたWET手法による生物影響評価を行い、ミジンコの繁殖毒性に影響する物質の検討を行ったので報告する.

方 法

1. 試料

平成30年4月から平成31年1月に搬入された紀の 川水系の環境基準点の楢井不動橋と秋野川流末の,4 月,8月,1月採水分の6検体を用いた.

2. 方法

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

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

3. 飼育水について

飼育に使用する水は水道水を三菱レイヨン・クリンスイ㈱製の蛇口直結型浄水器(CSPシリーズ)のHGC9SWカートリッジを通した水にコントレックス

(硬度 1475) を 5% 加えて硬度 76 に調整して飼育水とした. 飼育水は調整したのち 24 時間以上エアレーションを行ったものを使用した.

4. データ解析方法

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

この解析ソフトで有意差検定を行い対照区との有意 差が認められた濃度区の最低濃度区を LOEC (最低影響濃度) とし、LOEC の一つ下の濃度区を NOEC (最 大無作用濃度) とした.

5. 結果及び考察

河川水の結果を図1から図6に示す. 図1~6の有意 差有の試験濃度に**を示した.

平成30年4月および平成31年1月に搬入された2地点の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。これらの河川水の繁殖毒性は低いと考えられた。8月に搬入された楢井不動橋については、80%濃度区で有意差有りとなり、NOECは40%となった(図3)。しかし、秋野川流末については有意差無しとなった。平成30年8月の楢井不動橋のNOECが40%と繁殖毒性が高くなったので、当初の水質検査項目である、人の健康に影響するシアンやPb、Cd、As、Se、水銀などの有害重金属類と、ジクロロメタンなどの有害な揮発性物質(VOC)、農薬、イオン成分などを測定したが、いずれの有害物質も環境基準値以下でほとんど検出されず、ミジンコに対して毒性を示すものとは考えられなかった。

まとめ

平成30年8月の楢井不動橋でNOECが40%以下となった以外は有意差が無く、NOECは80%以上でミジンコに対する繁殖毒性は認められなかった.

8月採水の楢井不動橋の生活環境項目, 重金属,

VOC, 農薬, イオン成分については繁殖毒性を示すような有害成分は認められず, 原因物質は不明であった.

文 献

- 1) 長谷川絵里: ニセネコゼミジンコを使用したミジンコ繁殖試験方法,名古屋市環境科学調査センター年報第1号,81-83(2012)
- 2) 排水 (環境水) 管理のバイオアッセイ技術検討部 会:生物応答を用いた排水試験法 (検討案) (2014)
- 3) www.intio.or.jp/jset/ecotox.htm

表 試験条件

項目	方法と条件
生物種	ニセネコゼミジンコ
試験媒体	飼育水
試験方法	半止水式
試験液量	15ml/容器
試験機関	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

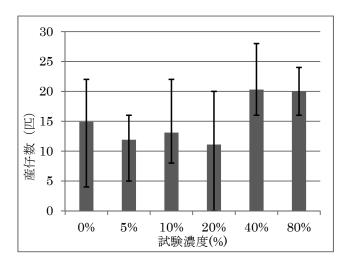


図1 平成30年4月 楢井不動橋 NOEC80%以上

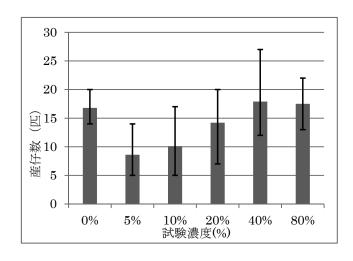


図 2 平成30年4月 秋野川流末 NOEC80%以上

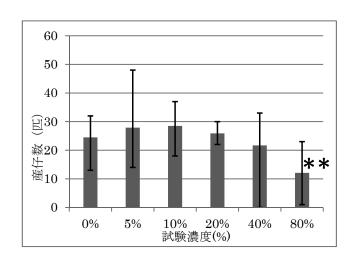


図3 平成30年8月 楢井不動橋 NOEC40%

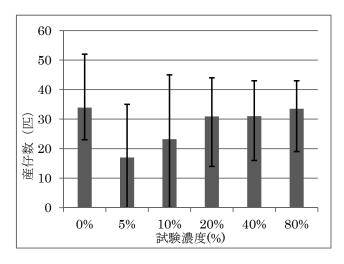


図4 平成30年8月 秋野川流末 NOEC80%以上

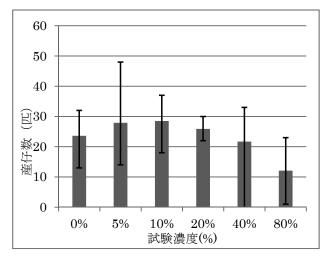


図 6 平成31年1月 秋野川流末 NOEC80%以上

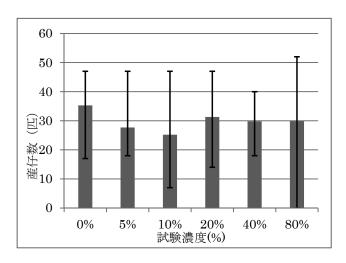


図 5 平成31年1月 楢井不動橋 NOEC80%以上

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

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

Katsushige URANISHI · Yosuke URANISHI and Hirokazu YAMASHITA

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1)。底質の巻 き上げ等による汚染を防止しつつ2)、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3)、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. そこで、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. 試料分析は、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、我が国の土壌汚染対策法第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4)ため、ここでは重金属等として取り扱う.

方 法

1. 試料

2018年度内に搬入された県内の河川水のうち,目 視で懸濁していることが確認でき、浮遊物質量(SS)が概ね20mg/L以上のもの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イルム和光純薬㈱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($100 \mu g/mL$, 5%硝酸ベース)、イットリウム標準液($1000 \mu g/mL$, 5%硝酸ベース)を用いた. 試料の希釈等には小松電子㈱製うるぴゅあ KE-0147A で作製した超純水を用いた. 硝酸は富士フイルム和光純薬㈱製の硝酸(1.42)を用いた.

試料のろ過には東洋濾紙㈱製の親水性 PTFE タイプ のメンブレンフィルター DISMIC-13HP $(0.20 \ \mu m)$ を 用いた.

3. 試料の調製

試料は富山化学工業㈱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レンフィルターでろ過もしくは、2 時間程度静置した後の上層を採取し、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℃沸騰水浴中で 20 分間酸分解した. 放冷後、メンブレ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、測定成分をそれぞれ表 1、2 に示す。懸濁した検体中の重金属類の分析は 13 成分 (ホウ素 (B), クロム (Cr),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.本分析に おける検出下限値を表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 測定成分

element	В	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn
mass number	11	52	55	60	63	66
IS**	Be	Y	Y	Y	Y	Y
mass number (IS)	9	89	89	89	89	89
collision gas	He	He	He	Не	He	He

element	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
mass number	75	78	95	111	121	208	238
IS**	Y	Y	Y	Y	Y	Bi	Bi
mass number (IS)	89	89	89	89	89	209	209
collision gas	H_2	H_2	He	He	He	He	He

*IS: Internal Standard

結果と考察

懸濁した河川水のうち、表3に示す7つの河川水を分析対象とした。河川AのSSは最も高く280 mg/Lであった。また、河川B1~B3は、同日に同一水系内の地点で採取されたものであった。これらの試料を用いて、以下3種類の検討を行った。まず、河川水Aを用いて、ろ過手法による異物除去効果の違いを検証した。その後、異物の成分組成が近いと考えられる同一河川内の3つの試料(B1~B3)を用いて、SS濃度毎に異物除去効果が異なるか比較した。最後に全試料を用いてSS別の異物除去効果について考察した。

1. ろ過手法による異物除去効果の比較

河川 A (SS = 280 mg/L) を対象に、ろ過手法による 異物除去効果の比較をおこなった。具体的には、①沈降分離した後の上澄み液、②メンブレンフィルターろ 過後のろ液、③①をメンブレンフィルターでろ過した 後のろ液の 3 種について比較した。結果を図 1 に示す。 Sb と定量下限値以下の Se と Mo を除く全成分において、 ろ過手法を問わず、 ろ過による異物除去効果があることが確認された。特に Cr, Zn, Cd, Pb, および U はろ過手法に関係なく、 ろ過後の成分濃度がろ過前の 20%未満(残存比 0.2 未満)となっていた。一方, B はどのろ過手法でも残存比は $0.8 \sim 0.9$ の範囲を推

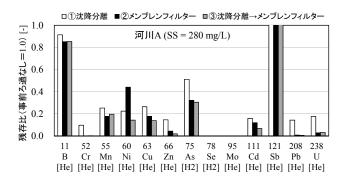


図1 ろ過による異物除去効果

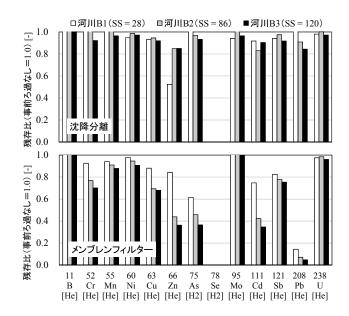


図2 浮遊物質量(SS)別のろ過による異物除去効果 (上:上澄み液,下:メンブレンフィルター)

移し、ろ過による異物除去の効果は小さかった。異物除去効率については、総じて手法①、②、③となるにつれ効果が高くなる傾向を示したが、手法①と比較して手法②と③の違いは小さかったため、以降の検証では手法①と手法②を対象とした。

なお、Ni については、他の成分の除去効果と傾向が異なり、手法①(残存比 0.2)よりも手法②(同比 0.4)の異物除去効果が低い傾向を示した。この要因については現時点でこれ以上の検証が不可能であったため、今後の課題とする。

2. 浮遊物質量 (SS) と異物除去効果

次に、同日に採取された同一水系に属する河川 B の 3 検体(SS = 28, 86, 120 mg/L)を対象に、①沈降分離した後の上澄み液、②メンブレンフィルターろ過後のろ液における、金属成分の残存比を検証した、結果を図 2 に示す、沈降分離は、SS が比較的低い河川 B1 の Zn が残存比 0.5 となる以外は、どの河川水でも残存比は 0.8 以上となっており、2 時間程度

表3 懸濁した河川水から検出された重金属類(単位:ng/mL)

	SS	11 B	52 Cr	55 Mn	60 Ni	63 Cu	66 Zn	75 As	78 Se	95 Mo	111 Cd	121 Sb	208 Pb	238 U
	(mg/L)	[He]	[He]	[He]	[He]	[He]	[He]	[H ₂]	[H ₂]	[He]	[He]	[He]	[He]	[He]
河川A	280	20	2.7	156	2.2	4.5	24.0	0.4	23	-	0.03	0.1	3.5	0.60
河川B1	280	2.062	0.7	677	1.3	1.5	8.5	3.2	_	0.4	0.03	0.1	0.4	0.56
河川B2	86	1,117	0.7	470	0.8	2.6	7.0	1.9	_	0.4	0.01	0.4	1.3	0.43
河川B3	120	1,209	0.5	484	0.9	2.6	5.9	2.5	_	0.3	0.02	0.4	1.3	0.51
河川C	29	592	0.5	1.249	4.6	4.3	15.9	4.7	_	3.6	0.05	0.9	1.1	0.21
河川D	35	184	1.6	2,272	5.5	2.6	50.4	1.0	0.28	61.6	0.10	1.6	1.3	0.62
河川E	86	389	1.5	2,461	9.8	9.4	39.2	7.5	-	3.6	0.09	1.2	2.7	0.15
定量下限值	1	1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	0.1	0.1	0.01

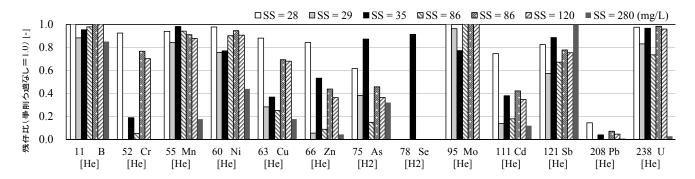


図3 河川水試料をろ過した場合の重金属類の残存比

の静置では成分濃度の変化は少ないことが確認された. 一方,メンブレンフィルターろ過の場合,B,Mo,U と定量下限値未満のSeを除いてSSが大きいほどろ過による異物除去効果が上昇する傾向を示した.河川B3のZn,As,Cdはメンブレンフィルターろ過により,残存比が0.4未満となっており,沈降分離とは対照的にろ過による影響を強く受けていた.また,PbについてはSSに関係なく残存比が0.2未満となっていた.ろ過による著しい異物除去効果が見られた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,突発的に発生する事故等における水質検査の際,検査対象とされる可能性が高い.突発的事例発生時,当日の気象条件等から採水時に異物混入が避けられない場合,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.

3. 全試料を用いた SS 別の異物除去効果

最後に SS が 20 mg/L 以上であった 7 つの河川水試料について、メンブレンフィルターでろ過した場合の残存比を SS 値順で比較した(図 3). 採取した河川が異なり、異物の組成も異なっていることも影響したためか、傾向に一貫性は見られなかったが、概ね SS が上昇するに伴い、メンブレンフィルターによる異物除去効果が上昇していた. 河川水 B と同様に As, Cd, Pb の濃度はろ過による異物除去効果が顕著であり、採水時のサンプル状況が検査結果に大きく影響することが確認された.

まとめ

河川水中に混入した土砂等の異物が重金属類濃度に与える影響を評価した. 重金属類 13 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 A(SS = 280 mg/L)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、沈降分離 よりも、メンブレ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 Cr, Zn, Cd, Pb, および U はろ過手法に関係 なく, 残存比が 0.2 未満にまで低下した.
- ③河川 B から採取された SS の異なる試料 3 種においても、沈降分離より、メンブレンフィルターによる ろ過の異物除去効果が大きい傾向は変わらなかった.
- ④ SS が 20 mg/L 以上であった 7 つの河川水試料においても, 概ね SS が上昇するに伴い, メンブレンフィルターによる異物除去効果が上昇していた.

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。前述したとおり、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、突発的に発生する事故等における水質検査の際、検査対象とされる可能性が高い。このため、突発的事例発生時、当日の気象条件等から採水時に異物混入が避けられない場合は、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) 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

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

Mai NAGAO · Sakiko HIRAI and Hirokazu YAMASHITA

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体的に把握・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¹⁾、現在も WET 法の導入について検討が続けられている。また、一部の企業及び公的研究機関においては、自主的取組の一環として導入している例もある²⁾

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

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4事業所(製品工場)の排水とした(表1).

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

試験は、環境省が設置する「生物応答を利用した水環境管理手法に関する検討会」において平成27年11月に公表されたミジンコ繁殖試験法³⁾に基づき、表2の条件下で実施した。ミジンコ繁殖試験では、生後24時間以内のミジンコを、1濃度区あたり10個体で7日間ばく露し、死亡数及び産まれた仔虫の数を調べ、対象区と各濃度区を比較して、統計学的に有意な低下

が認められた場合にはその濃度区以上について毒性が 認められることとなる.

データ解析には、日本環境毒性学会にて配布されている解析ソフト「ECOTOX」⁴⁾を使用した。解析手順は、まず得られたデータで Bartlett 検定を行い、等分散性が認められる場合にはパラメトリック手法の Dunnet 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	 粘着材・接着剤
B 事業所	化学製品
	(リン酸塩類等)
C 事業所	金属製品
	(アルミ製品)
D 事業所	ゴム製品

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℃
照明	16 時間明 /8 時間暗
給餌	クロレラ, YCT

結果および考察

4事業所について試験を行った結果を図1に示す. 対象区と比較し、有意差が見られた濃度区には「※」 を記す.全ての濃度区で影響が見られなかったのは D 事業所のみで,他の3事業所については影響が見られた.

以上の結果を踏まえ、NOEC とニセネコゼミジンコの産仔数に影響を与えるとされる金属類 $^{5)}$ の測定結果を比較した(表 3)。金属類は 5 B, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Pb, U の 13 項目を測定したが、公共用水域における報告下限値未満のものは記載を省略した。また、記載があるもので、報告下限値未満のものは ND とした。

まず、NOEC \geq 80% の D 事業所では B, Mn が検出され、B は 4 事業所のうち最も高濃度で検出された. しかし、D 事業所では産仔数への影響は見られなかったことから、B, Mn は産仔数に影響を与えないものと考えられる.

次に、A事業所及びC事業所ではZn がそれぞれ 0.010 mg/L, 0.015 mg/L 検出された。また、C 事業所 については、40%, 80% の濃度区における親虫の死亡率が 100% となった。Zn の検出濃度は公共用水域における環境基準値 0.03 mg/L より低い値ではあったが、ニセネコゼミジンコに対するZn の毒性は報告されており $^{5)}$, 比較的低濃度でもニセネコゼミジンコに対して毒性を示すと推察される。

最後に、B事業所では、重金属類はBのみが検出された、D事業所の結果からBが影響する可能性は

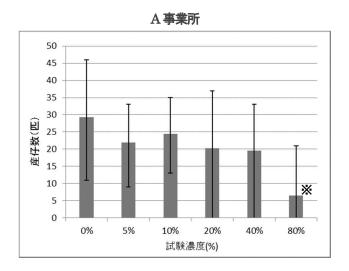
低いと考えると、重金属類以外の要因が考えられる. B事業所では、食品添加物・医薬品添加剤・試薬・工業用薬品等多種多様の製品を製造していることから、環境基準が設けられていない物質の影響や、物質間の複合影響の可能性も考えられる。原因究明には、測定項目を追加し、検討を進める必要がある。

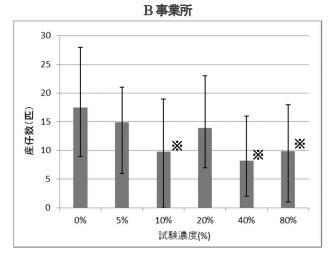
表3 NOEC と金属類濃度の比較

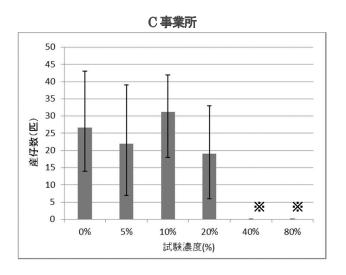
事業所名	NOEC	Zn	Mn	B [mg/L]
A 事業所	40%	0.010	0.15	0.35
B 事業所	5%	ND	ND	0.58
C 事業所	20%	0.015	ND	0.68
D 事業所	≥80%	ND	0.15	3.3

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
- 5) 藤原尚美, 野中信一, 豊久志朗 他:環境化学 Vol.25 No.1, 35-42 (2015)







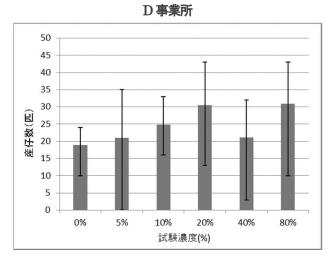


図1 ミジンコ繁殖試験の結果

高速向流クロマトグラフを用いた農薬分析法の開発

浦西 洋輔・浦西 克維・山下 浩一

Simultaneous Analyses of Pesticides in Environmental Water using High-speed Counter-current Chromatography

Yosuke URANISHI · Katsushige URANISHI and Hirokazu YAMASHITA

1. 緒 言

高速向流クロマトグラフィー(high-speed countercurrent chromatography,以下HSCCC)は強い遠心力とアルキメデスのスクリュー効果によってカラム内に液体を固定し、その液体と混和しない他の液体を送液することで、二相間での分配平衡を利用して目的物の分離を行う手法である $^{1\sim3}$). HSCCC は固体充填剤を用いないため、溶質の充填剤表面への不可逆的な吸着が起こらない。更に、固体充填剤に親和性が高く移動相では溶出できない物質でも、固定相が液体であるため、カラム内の液体固定相から目的物を回収できる特徴的なクロマトグラフィーである.

HSCCC は、主にタンパク質の分離・分取に用いられている 4)他、金属イオン 5)や、カテキン類 6)、抗酸化物質 7)、食品中の残留農薬 8)の分離・分析法等、多くの分野で応用されている。しかしながら、環境水中に残留する農薬の分離に HSCCC を適用した報告はなされていない。

そこで本研究では、河川水を試料とし、前処理として HSCCC を用いた多成分農薬一斉分析法について検討した。



図 1. 試料水 (左:LMS, 右:HMS)

2. 実験方法

2. 1 試料

環境水中の農薬調査を想定し、河川水を試料とした. 今回の検討では、添加回収試験における Matrix の影響を調べるため、懸濁物質の少ない(SS: < 1 mg/L)河川水(以下 LMS)と懸濁物質の多い(SS:> 10 mg/L)河川水(以下 HMS)の 2 種類のブランク試料(図 1)を用いた.

2. 2 試薬

アセトン、ヘキサン、トルエンは残留農薬・PCB 試験用、メタノール、酢酸アンモニウム溶液はLC/ MS分析用(以上、富士フイルム和光純薬㈱製)、tert-ブチルメチルエーテル(以下 MTBE)は関東化学㈱ 製残留農薬・PCB 試験用を使用した、農薬混合標準 原液は、富士フイルム和光純薬㈱製の農薬混合標準 液水質-1-2 及び関東化学㈱製の農薬混合標準 液水質-1-2 及び関東化学㈱製の農薬混合標準 液水質-1-2 及び関東化学㈱製の農薬混合標準 で作成した圏純水を用いた。 の147Aで作成した超純水を用いた。



図 2. 高速向流クロマトグラフ

2. 3 装置、器具

前処理用の HSCCC 装置は、クツワ産業㈱製高速向流クロマトグラフ (Easy-PREPccc H型, 図 2) を用いた、カラムチューブには、内径 1.0 mm、内容積 30 mL のテフロンチューブを用いた。固定相の溶出確認は㈱島津製作所製 LC20A SPD20A を用いた。

なお, 前処理後の農薬成分の分析に使用した機器及 び測定条件は表1に示した.

2. 4 前処理方法

HSCCC 装置を用いた前処理方法は次のとおりとした。まず、カラム内に固定相(n-hexane、MTBE、toluene 混合溶液)を充填させた後、移動相(試料 20 mL)を導入し、高速向流クロマトグラフを 3 分間回転させ、固定相と移動相を十分に向流分配させた。次に、固定相を流速 1 mL/min で送液し、固定相を押し出した。農薬は固定相中にトラップされるため、検出器を用いて固定相の溶出を確認し、固定相 1 mL を回収した。回収した固定相は窒素ガス気流下で乾固直前まで溶媒留去し、LC/MS/MS 用の試料はメタノールを、GC/MS 用の試料はアセトンを加えて溶解させ、全量を 1 mL とした。

本調査では、移動相を水(河川水)とし、固定相の 溶媒比率を変化させることで、目的物の分離・抽出効 率の変動について検討した。

表 1. GC/MS 及び LC/MS/MS 測定条件

GC/MS	
GC system	GC-2010 Plus (Shimadzu)
Column	Rtx-5MS
	$30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$
Column Temp	70° C(2 min) $\rightarrow 15^{\circ}$ C/min $\rightarrow 200^{\circ}$ C (0 min)
	\rightarrow 4°C/min \rightarrow 260°C (0 min)
	$\rightarrow 20^{\circ}$ C/min $\rightarrow 280^{\circ}$ C(3 min)
Carrier gas	Helium, 1.47 mL/min
Injection Temp	250°C
Injection Volume	Spritless, 1 μL
MS system	GCMS-QP2010Ultra (Shimadzu)
Interface Temp	250°C
Ion source Temp	230°C
LC/MS/MS	
LC system	Acquity UPLC system (Waters)
Column	ACQUITY UPLC HSS C18
	$1.7 \ \mu m, \ 2.1 \times 100 \ mm$
Mobile Phase	A:5 mM Ammonium acetate
	B: Methanol
Percentage of mobile	95% A (0.7 min) \rightarrow liner gradient, 0.8 min
phase A	\rightarrow 70% A \rightarrow liner gradient, 7 min \rightarrow 30% A
	\rightarrow liner gradient, 2 min \rightarrow 5% A
	\rightarrow liner gradient, 1.5 min \rightarrow 95% A
Flow Rate	0.4 mL/min
Column Temp	40°C
Injection Volume	5 μL
MS/MS system	Xevo TQ MS (Waters)
Ionization mode	ESI-Positive, ESI-Negative
Capillary voltage	0.5 kV (Positive, Negative)
Source temperature	150°C
Desolvation Temp	600°C
Desolvation gas	Nitrogen, 1000 L/hr

表 2. HSCCC-GC/MS 法を用いた添加回収試験結果 (n=1)

Concentration			1 բ	opm			
Sample		Octanol-water					
Solvent			<i>n</i> -hexane:MT	BE: toluene =			partition coefficient (Log Pow)
Pesticides	0:1:0	3:1:0	3:1:0.5	3:1:1	2:2:1	1:3:1	
Alachlor	64%	69%	68%	89%	71%	83%	3.0
Butamifos	33%	45%	38%	73%	36%	52%	4.6
Cafenstrole	42%	62%	58%	96%	46%	57%	3.2
Captan	45%	50%	46%	74%	59%	74%	2.5
Diazinon	52%	48%	47%	73%	61%	77%	3.4
Dithiopyr	48%	55%	45%	82%	49%	63%	4.4
Etofenprox	43%	62%	56%	94%	35%	57%	6.9
Flutoranil	59%	78%	75%	96%	58%	79%	3.7
Iprodione	47%	67%	63%	98%	50%	67%	3.0
Isoprotholane	62%	82%	81%	103%	62%	76%	2.8
Mepronil	48%	67%	66%	96%	49%	72%	3.6
Napropamide	60%	76%	76%	99%	59%	75%	-
Pencycuron	56%	72%	64%	98%	67%	85%	4.6
Propiconazole	55%	76%	73%	93%	51%	74%	3.7
Propyzamide	66%	70%	69%	86%	71%	79%	2.9
Pyributicarb	31%	47%	40%	77%	35%	41%	4.7

※添加回収率が許容範囲(70% \sim 120%)から外れた項目を網囲いで示した.

2. 5 添加回収試験

HSCCC-GC/MS 法 は 1.0 mg/L, HSCCC-LC/MS/MS 法は 0.1 mg/L となるよう混合標準液を河川水に添加し、回収率を求めた.添加回収試験の評価については、化学物質環境実態調査実施の手引き⁹⁾に基づき回収率が 70~120%以内であれば良好な結果であると判断した.測定は、装置への負荷を考慮して、HSCCC-GC/MS 法では懸濁物質の少ない LMS のみを、より感度の高い HSCCC-LC/MS/MS 法については LMS 及び HMS の両方を対象とした。

3. 結果と考察

3. 1 HSCCC-GC/MS 法を用いた添加回収試験

HSCCC装置を用いて前処理を行った後、GC/MS にて測定を行った結果を表2に示す. HSCCC にお ける固定相の検討として, まず非水溶性溶媒である *n*-hexane に、modifier (分離・抽出の改善を目的とし て加える添加材)として水にやや溶けやすい MTBE を組み合わせた. 結果, *n*-hexane: MTBE: toluene = 3:1:0の条件において良好な回収率が得られた農 薬は、6種のみであった、そこで、n-hexaneと MTBE の中間的な水溶性を持つ toluene を加えることとした. toluene の比率として、1 割程度 (n-hexane: MTBE: toluene = 3:1:0.5) では、toluene を全く加えない 結果 (n-hexane: MTBE: toluene=3:1:0) と大きな 変化が無かったため、toluene の比率を上げたところ (n-hexane : MTBE : toluene = 3 : 1 : 1, 2 : 2 : 1, 1 :3:1), *n*-hexane: MTBE: toluene=3:1:1の条件に おいて最も良好な結果が得られ、計16種の農薬につ いて HSCCC 装置を用いた前処理が適用可能であった.

HSCCC を用いて目的物の分離を成功させるためには、適した溶媒系の選択が肝要である。既報 $^{10)}$ では、HSCCC に使用する固定相の選択として、単一の溶媒系で成功することは稀で、modifier を加え $2\sim3$ 種類の溶媒を組み合わせることが多いと述べている。本結果においても、MTBE 単相や n-hexane/MTBE の二相系よりも、n-hexane/MTBE/toluene といった水溶性の異なる三相の溶媒を使用する必要があった。また、これら三相の溶媒比率を変化させることで、抽出効率の上昇が見られた。

3. 2 HSCCC-LC/MS/MS 法を用いた添加回収試験

3.1にて良好な結果が得られた固定相の溶媒比率 (n-hexane: MTBE: toluene = 3:1:1)を用い、HSCCC 装置による前処理を行った後、LC/MS/MS にて測定を行った。 結果、HSCCC-LC/MS/MS 法は計 28 種の農薬

表 3. HSCCC-LC/MS/MS 法を用いた添加回収試験結果 (n = 1)

Concentration	C	.1 ppm	Ostonil
Sample	LMS	HMS	Octanol - water partition
Solvent	<i>i</i> -hexane:	MTBE: toluene =	coefficient
Pesticides		3:1:1	(Log Pow)
Acetamiprid	0%	0%	0.8
Azoxystrobin	104%	86%	2.5
Bensulide	84%	74%	-
Boscalid	103%	112%	2.9
Butamifos	79%	82%	4.6
Cafenstrole	116%	114%	3.2
CafenstroleMetabolite	0%	0%	-
Clothianidin	0%	0%	0.7
Cumyluron	107%	98%	2.6
Cyclosulfamuron	0%	0%	1.5
Cyproconazole	106%	92%	3.1
Diazinon	84%	86%	3.4
Difenoconazole	76%	77%	4.4
Dithiopyr	66%	67%	4.4
Ethoxysulfuron	0%	0%	0.0043
Flazasulfuron	0%	0%	1.3
Flutolanil	99%	100%	3.7
HalosulfuronMethyl	0%	0%	-0.018
Imidacloprid	0%	0%	0.57
Isoprothiolane	101%	108%	2.8
Isoxathion	81%	83%	3.7
Mecoprop	0%	0%	-0.43
Mepronil	102%	96%	3.6
Metalaxyl	0%	0%	1.7
Oxaziclomefone	83%	91%	3.7
Pencycuron	90%	87%	4.6
Pendimethalin	92%	97%	5.1
Propiconazole	95%	92%	3.7
Propyzamide	100%	99%	2.9
Pyributycarb	66%	69%	4.7
Siduron	102%	80%	-
Simazine	0%	0%	2.1
Simeconazole	102%	104%	3.2
Tebuconazole	100%	89%	3.7
Tebufenozide	88%	97%	4.2
Terbucarb	91%	102%	-
Tetraconazole	95%	92%	3.5
Thiamethoxam	0%	0%	-0.13
Thifluzamide	99%	115%	4.1
Triclopyr	103%	101%	-
Triflumizole	85%	84%	5.0
TriflumizoleMetabolit	£ 100%	92%	

※添加回収率が許容範囲 (70%~120%) から外れた項目を網囲いで示した.

について良好な回収率を得ることができた(表 3)。今回の添加回収試験では、LMSと HMSとの間で、添加回収率に大きな差は見られなかった。また、オクタノール/水分配係数(以下 Log Pow)を比較すると、Log Pow: $2.2 \sim 2.5$ を境に、この値より低い農薬は全く回収されなかった(図 3)。

四ノ宮¹¹⁾ は、本報とほぼ同種の農薬について固相カートリッジを用いた前処理を行い、河川水中農薬分析におけるマトリックス効果を調査しているが、保持時間の短い農薬が特に強いイオン化抑制を受けていると報告している。また、Bonfiglioら¹²⁾ は、生体試料

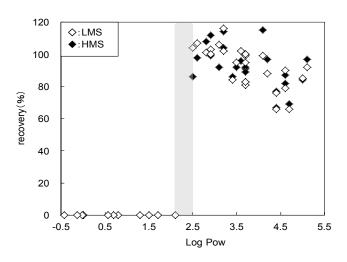


図3. 添加回収率とLog Pow の相関

を対象とした有機化合物の分析において、極性の高い物質ほどイオン化抑制を受けやすい傾向があると報告している。今回、Log Pow の低い親水性の農薬については全く回収されておらず、極性の高い物質におけるイオン化抑制効果を比較することはできなかった。しかし、これら Log Pow の低い農薬がマトリックス成分による影響を受けていた可能性については、今後さらなる検討が必要と考える。例えば、本報では、ハード面、すなわちカラムの回転速度・時間、運転時の温度、流速については検討していない。Duら 130 は、流速が遅いほど固定相への保持は強くなると報告しており、これらの項目について検討すれば農薬の回収率をさらに向上できる可能性がある。

4. まとめ

HSCCC を用いた前処理法を用いて、農薬の一斉分析法について検討した。結果、HSCCC-GC/MS 法において 16 種類、HSCCC-LC/MS/MS 法において 28 種類の農薬について良好な添加回収率を得ることができた。このことから、農薬成分は限定されるが HSCCC 装置が環境水中の農薬一斉分析法に適用できることが判明した。また、HSCCC-LC/MS/MS 法で LMS と HMS

の2種類の試料を用いてMatrixの影響を比較したところ、添加回収率に大きな差は見られなかった。本調査では、Log Powの低い農薬は全く回収できなかったため、今後は流速等の項目についてさらに検討を重ね、農薬の回収率向上に努めたい。

謝辞

本研究において、クツワ産業株式会社様より高速向流クロマトグラフ装置 Easy-PREPccc H型を貸与いただきました。この場を借りて厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) Y. Ito: J. Chromatogr. A, 1065, 145-168 (2005)
- 2) 北爪英一: ぶんせき, 6, 287-293 (2008)
- 3) 岡田靖則: Chromatography, **31 (1)**, 45-50 (2010)
- 4) K. Shinomiya, Y. Kabasawa, K. Ynagidaira, et al : *J. Chromatogr. A*, **1005**, 103-112 (2003)
- 5) 石井一行, 田中由香, 秦恭子, 他: 分析化学 (Bunseki Kagaku), 53 (9), 953-958 (2004)
- 6) A. Yanagida, A. Shji, Y. Shibusawa, et al: *J. Chromatogr. A*, **1112**, 195-201 (2006)
- 7) 井之上浩一, 木村友美, 小島弘之, 他:日本食品 化学学会誌, **18 (2)**, 71-76 (2011)
- 8) 岡田靖則, 岡田吉弘:(公社)日本食品衛生学会 第114回学術講演会公演要旨,(2018)
- 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)
- 10) 原田健一: *Pharmaceutical Society of Japan*, **25 (6)**, 551-556 (1989)
- 11) 四ノ宮美保:環境化学, 26(4), 191-201 (2016)
- 12) Bonfiglio R, King RC, Olah TV, et al: Rapid Commun. Mass Spectrin., 13, 1175-1185 (1999)
- 13) Qizhen Du, Caijuan Wu, Guojun Qian, et al : *J. Chromatogr. A*, **835**, 231-235 (1999)

第3章 調査研究·報告 第3節 資 料

平成 29 年度 PM_{2.5} 成分分析の結果について

山本 真緒・阪井 裕貴・杉本 恭利・中西 誠

The Results of PM2.5 Component Analysis of the 2017 Fiscal Year in Nara

Mao YAMAMOTO · Hiroki SAKAI · Kiyotoshi SUGIMOTO and Makoto NAKANISHI

緒 言

微小粒子状物質 $(PM_{2.5})$ の成分分析常時監視の実施について、当県においては平成 24 年度から開始している。今回は、平成 29 年度実施の $PM_{2.5}$ 成分分析結果をまとめたので、報告する。

方 法

1. 測定地点及び期間

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. 測定対象成分及び方法

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(PM₂₅)

成分測定マニュアルに準じた方法で行った.

結 果

測定を行った結果、年間の質量濃度範囲は天理局で $2.0 \sim 28.3~\mu g/m^3$, 桜井局で $1.2 \sim 27.3~\mu g/m^3$ となり、日平均値環境基準 $35\mu g/m^3$ を超える日はなかった。また、各日の 2 局間の質量濃度差は、秋期の 1 日を除くと \pm $2.1~\mu g/m^3$ (N=35)で、2 局に大きな濃度の相違はなかった。しかし、秋期の 10/26 は、天理局が $+6.2~\mu g/m^3$ となっており、局所汚染の可能性が考えられた。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。しかし、箱ひげ図を見ると、イオン成分で K^+ が、無機元素成分で AI、 Ti、 Fe、 Mo などにおいて、2 局間で最大値に $2 \sim 3$ 倍程度の差が見られた。

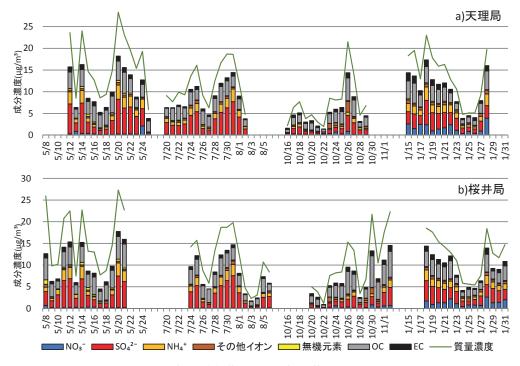


図1 常時監視期間中の成分積み上げグラフ

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		<u></u>		年平均	
		AVG	MAX	AVG	MAX	AVG	MAX	AVG	MAX	AVG	MAX
質量濃度	$(\mu g/m^3)$	16.3	28.3	11.8	18.7	7.3	21.5	13.7	23.0	12.2	28.3
NO_3^-	(µg/m³)	0.42	2.1	0.1	0.2	0.26	0.85	1.6	3.9	0.61	3.9
SO ₄ ²⁻	(µg/m³)	3.9	8.0	3.6	7.6	1.2	3.7	2.8	5.6	2.9	8.0
	(µg/m³)	1.6	3.3	1.3	2.9	0.39	0.96	1.5	3.1	1.2	3.3
NH ₄ ⁺											
CI ⁻	(µg/m³)	0.026	0.11	0.058	0.16	0.14	0.55	0.25	0.57	0.12	0.57
Na ⁺ K ⁺	(µg/m³)	0.055	0.1	0.1	0.16	0.086	0.38	0.11	0.18	0.089	0.38
	(µg/m³)	0.11	0.24	0.1	0.22	0.23	2.1	0.11	0.17	0.14	2.1
Mg ²⁺	(µg/m³)	0.016	0.029	0.019	0.033	0.012	0.048	0.012	0.022	0.015	0.048
Ca ²⁺	(µg/m³)	0.11	0.23	0.09	0.16	0.061	0.13	0.039	0.065	0.075	0.23
ΑI	(ng/m³)	120	240	25	43	20	52	61	140	56	240
Ti	(ng/m^3)	8.9	16.0	2.3	3.8	2.2	5.8	5.8	11	4.8	16.0
V	(ng/m^3)	3.7	8.8	3.2	8.2	0.91	5.1	2.0	6.6	2.5	8.8
Cr	(ng/m^3)	1.3	2.3	0.66	1.1	0.61	1.8	1.1	2.4	0.92	2.4
Mn	(ng/m^3)	7.6	13	2.9	4.8	4.5	12	7.7	17	5.7	17.0
Fe	(ng/m^3)	150	260	47	80	42	110	110	190	87	260
Co	(ng/m^3)	0.076	0.13	0.031	0.054	0.018	0.059	0.055	0.09	0.045	0.13
Ni	(ng/m^3)	1.9	4.0	1.3	2.9	0.64	2.2	1.2	3.5	1.3	4.0
Cu	(ng/m^3)	3.4	6.0	2.7	7.3	2.2	12	3.0	6.5	2.8	12.0
Zn	(ng/m^3)	26	52	13	24	12	42	35	70	22	70.0
As	(ng/m^3)	1.1	2.4	0.61	1.1	0.36	0.94	1.4	3.5	0.85	3.5
Se	(ng/m^3)	0.9	2.0	0.47	0.92	0.24	0.8	0.99	2.3	0.65	2.3
Rb	(ng/m^3)	0.48	0.93	0.16	0.27	0.24	1.5	0.39	0.67	0.32	1.5
Мо	(ng/m^3)	0.87	2.9	0.41	0.84	0.32	0.78	0.58	1.4	0.54	2.9
Sb	(ng/m^3)	1.3	1.9	0.92	1.6	0.68	1.6	1.4	3.8	1.1	3.8
Cs	(ng/m^3)	0.066	0.2	0.015	0.033	0.0075	0.029	0.047	0.082	0.034	0.2
Ba	(ng/m^3)	2.8	4.7	3.2	8.7	2.2	22	1.9	3.5	2.5	22
La	(ng/m^3)	0.21	0.45	0.083	0.19	0.033	0.089	0.11	0.3	0.11	0.45
Ce	(ng/m^3)	0.27	0.46	0.11	0.25	0.062	0.13	0.18	0.39	0.16	0.46
Sm	(ng/m^3)	0.012	0.027	0.0012	0.0025	0.00062	0.0017	0.0066	0.012	0.005	0.027
W	(ng/m^3)	0.4	2.1	0.13	0.34	0.99	5.4	0.35	1.6	0.47	5.4
Pb	(ng/m^3)	7.9	19	3.2	5.7	2.3	5.7	8.0	17	5.4	19
Th	(ng/m³)	0.023	0.046	0.005	0.012	0.0074	0.012	0.011	0.024	0.012	0.046
ОС	(µg/m³)	3.3	4.8	2.7	3.5	2.0	5.2	2.8	4.6	2.7	5.2
EC	(µg/m³)	0.84	1.2	0.49	0.82	0.5	1.2	0.99	1.9	0.71	1.9
001	(μg/m³)	0.38	0.58	0.28	0.39	0.25	0.63	0.4	0.68	0.33	0.6
OC2	(μg/m³)	1.1	1.6	0.97	1.3	0.64	1.6	0.84	1.4	0.89	1.6
OC3	(μg/m³)	0.71	1.1	0.51	0.87	0.53	1.6	0.49	0.9	0.56	1.6
OC4	(μg/m³)	0.5	1.1	0.26	0.37	0.3	1.1	0.36	0.53	0.35	1.1
OCpyro	(μg/m³)	0.63	1.0	0.66	0.97	0.3	0.86	0.7	1.2	0.57	1.2
EC1	(μg/m³)	1.2	1.9	0.89	1.4	0.6	1.4	1.3	2.2	0.98	2.2
EC2	(μg/m³)	0.3	0.54	0.26	0.36	0.19	0.29	0.4	0.64	0.29	0.6
	(μg/m³)	0.006	0.013	0.006		0.008		0.011		0.008	

検出下限値未満が測定日の半数以上の項目は除いた(Sc,Hf,Ta). 金属成分のNa,K,Caはイオン成分Na⁺,K⁺Ca²⁺ の値を用いた. OC1~OC4, EC1~EC3は炭素フラクション, OcpyroはOCの光学補正値であり, OC, ECの測定値算出に用いた.

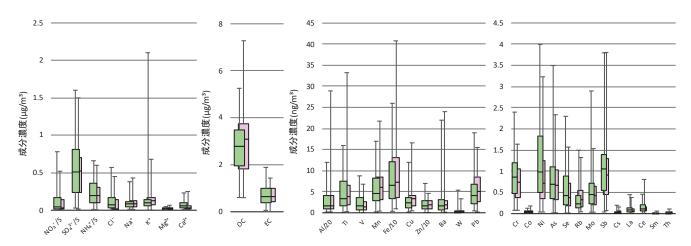


図2 各局における成分別箱ひげ図【天理局(緑), 桜井局(桃)】

奈良県における環境放射能調査(平成30年4月~平成31年3月)

中山義博・杉本恭利・中西 誠

Environmental Radioactivity Survey Data in Nara Prefecture (Apr.2018-Mar.2019)

Yoshihiro NAKAYAMA · Kiyotoshi SUGIMOTO and Makoto NAKANISH

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30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.

調査方法

1. 調查対象

定時降水中の全β放射能,大気浮遊じん・降下物・土壌・陸水・原乳・精米・野菜類・茶葉のγ線核種分析及び環境中の空間放射線量率を調査対象とした。また,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ている。

2. 測定方法

環境試料の採取,前処理, γ 線核種分析,全 β 放射能測定及び空間放射線量率測定は,原子力規制委員会の「環境放射能水準調査委託実施計画書」(平成28年度) 11 「全 β 放射能測定法」,「Ge 半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」 21 等に準拠し実施した.

3. 測定装置

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

結果及び考察

1. 全β放射能調査(降雨ごと)

表 1 に定時降水試料中の全 β 放射能測定結果を示した。100 検体の測定を行い、検出濃度は $N.D. \sim 2.8$ Bq/L、

月間降下量は $0.0 \sim 85 \text{ MBq/km}^2$ 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. y線核種分析調査

表2にγ線核種分析結果を示した.本年は土壌の表層~下層からそれぞれ5.4Bq/kg乾土,5.8Bq/kg乾土の¹³⁷Csが検出されたが,これらの値は福島第一原発事故以前の測定結果³⁾と比較しても大差がなく,過去の核実験由来による例年の数値であると考える.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、 $59 \sim 96$ nGy/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、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。また、平成29年9月には北朝鮮が6回目の核実験を行ったが、その後モニタリングポスト、大気浮遊じん及び降下物等のγ線核種分析結果に於いて異常は認められなかった。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。

文 献

- 1) 原子力規制庁監視情報課防災環境対策室:環境放射能水準調査委託実施計画書(平成28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 15 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)

表 1 平成 30 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)			H 111			
		測定数	最低値	最高値	月間 降下量 (MBq/km²)			
4月	155.5	7	N.D.	2.3	2.3			
5月	249.5	9	N.D.	N.D.	0.0			
6月	200.5	11	N.D.	N.D.	0.0			
7月	220.5	8	N.D.	N.D.	0.0			
8月	97.5	5	N.D.	N.D.	0.0			
9月	285.0	12	N.D.	N.D.	0.0			
10月	28.0	7	N.D.	N.D.	0.0			
11月	52.0	9	N.D.	N.D.	0.0			
12月	57.5	8	N.D.	N.D.	0.0			
1月	26.5	5	N.D.	N.D.	0.0			
2月	56.5	7	N.D.	2.8	47			
3月	84.5	12	N.D.	2.1	85			
年間値	1513.5	100	N.D.	N.D. ∼ 2.8	$0.0 \sim 85$			

備考

1) 採取場所:奈良県保健研究センター屋上(平成25年4月より)

2) N. D.: 「検出されず」を示す.

表 3 平成 30 年度空間放射線量率調査結果

	モニタリングポスト (nGy/h) 放射能濃度(Bq/L)		
調査月	最低值	最高值	平均值
4月	59	89	61
5月	59	83	62
6月	59	77	61
7月	59	81	61
8月	60	66	62
9月	59	74	61
10 月	59	70	62
11月	60	72	62
12月	59	84	61
1月	59	96	61
2月	59	76	61
3月	59	77	61
年間値	59	96	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(平成25年4月より)

表 2 平成 30 年度 γ 線核種分析調査結果 (137 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/m³	
	降下物	桜井市	N.D.	N.D.	MBq/km ²	
陸	水(蛇口水)	桜井市	N.D.	N.D.	mBq/L	
土壌	表層	桜井市	5.4	$3.1 \sim 4.6$	Bq/kg 乾土	
	下層	桜井市	5.8	$3.0 \sim 5.5$		
	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. ~ 0.23	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.

第3章 調査研究・報告 第4節 報告書の要旨

PM_{2.5}の環境基準超過をもたらす地域的/広域的汚染機構の解明 = II 型共同研究第6期報告書=

国立環境研究所・山形県環境科学研究センター・新潟県保険環境科学研究所・札幌市衛生研究所・群馬県衛生環境研究所・埼玉県環境科学国際センター・千葉県環境研究センター・神奈川研環境科学センター・富山県環境科学センター・福井県衛生環境研究センター・岐阜県保健環境研究所・愛知県環境調査センター・三重県保健環境研究所・京都府保健環境研究所・(地独) 大阪府立環境農林水産総合研究所・(公財) ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター・奈良県景観・環境総合センター(杉本恭利・浦西克維・山本真緒)・和歌山県環境衛生研究センター・名古屋市環境科学調査センター・大阪市立環境科学研究センター・島根県保健環境科学研究所・香川県環境保健研究センター・愛媛県立衛生環境研究でもカー・福岡県保健環境研究所・熊本県保健環境科学研究所・大分県衛生環境研究センター・福岡市保健環境研究所・熊本県保健環境科学研究所・大分県衛生環境研究センター・福岡市保健環境研究所・熊本市環境総合センター

Ⅱ型共同研究第6期報告書

平成 $28 \sim 30$ 年度の 3 ヵ年, 地方環境研究機関のべ 51 機関により国立環境研究所と地方環境研究所が共同で研究する制度, II 型共同研究「 $PM_{2.5}$ の環境基準超過をもたらす地域的 / 広域的汚染機構の解明」を行った。この研究では、対象を微小粒子状物質に絞り、常時監視データや成分分析データを用いた全国データ解析、高濃度汚染時の一斉観測及び解析、また汚染要因解析として地域に特化した (都市汚染、輸送汚染、閉鎖性海域汚染)の解析、化学輸送モデルによる地域別寄与評価などを進めて、 $PM_{2.5}$ の実態を解明し、発生源の汚染機構の知見を得る研究を実施した。

第3章 調査研究・報告 第5節 研究発表の抄録

(1) 外部研究発表抄録

国外バイオマス燃焼による $PM_{2.5}$ の広域輸送解析 -バイオマス燃焼排出量(FINN および GFED)別の再現性評価 2014 年秋-

浦西 克維 ^{1), 2)}, 池盛 文数 ³⁾, 嶋寺 光 ¹⁾, 近藤 明 ¹⁾, 菅田 誠治 ⁴⁾

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

平成30年9月13日 (福岡県春日市) 第59回大気環境学会年会

森林火災、農作業に伴う野焼き等が発生源となるバイオマス燃焼(BB)は、発生頻度及び規模等の特定が困難であることから、排出量データの不確実性増加、大気質モデルの再現性低下を引き起こす可能性がある。前回、2014年秋季($10/20\sim11/9$)に中国東北地域で発生した農作業に伴う BB による $PM_{2.5}$ の広域輸送解析では、既存の BB 排出量(FINNv1.5)では $PM_{2.5}$ 高濃度現象を過小評価し、BB 排出量を増加させることで、再現性が向上することを報告した。本報では、BB 排出量として新たにGlobal Fire Emissions Database(GFED) v4.1s による再現性について検証した。

奈良県における PM25中指標性有機炭素成分のモニタリング結果について

阪井 裕貴, 山本 真緒, 杉本 恭利, 中西 誠

平成 31 年 1 月 24 日 (名古屋市) 第 33 回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部「支部研究会」

有機成分はレボグルコサン,ジカルボン酸類(コハク酸等),ピノン酸などを除き総量での測定しかしておらず,指標性有機炭素成分を測定することで,発生源の特定に一定の効果が得られると想定される.環境省のレボグルコサン測定方法を応用し、有機成分の内指標性物質として知られている物質の一斉分析を試み、そのモニタリング結果について解析した結果、春夏秋冬それぞれで特徴のある結果が得られた.

ニセネコゼミジンコを使用した WET 法による大和川水系の生物影響評価

長尾 舞,平井 佐紀子,山下 浩一

平成31年1月24日(名古屋市)第33回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部「支部研究会」

環境への影響や毒性の有無を総体的に把握・評価する手法として、生物応答を利用した排水管理手法 (WET 法) の導入について環境省で検討されているところであり、当センターでもニセネコゼミジンコを使用した WET 法を試験的に導入している.

大和川水系の環境基準点である芝及び弋鳥橋の2地点で、WET 法を用いて河川水の生物影響評価を行ったところ、芝では5%以上の濃度区で、対象区との産仔数の有意な低下が確認された。一方、弋鳥橋では全ての濃度区において有意差は見られなかった。

両地点の生活環境項目の値を比較すると、芝は SS の値が高く、採水を行った平成 29 年 8 月は雷雨や台風の上陸による大雨の影響を受け、採水を行った時点でも濁りが見られた。特に上流の芝では、その影響がニセネコゼミジンコの産仔数にも顕著に現れたものと考える。

奈良県内河川(紀の川水系)における農薬の環境実態調査

浦西 洋輔・浦西 克維・山下 浩一

平成31年3月7日 (甲府市) 第53回日本水環境学会年会

紀の川水系周辺河川について環境実態調査を行い、農薬残留状況を明らかとした。結果、除草剤 7種、殺虫剤 4種、殺菌剤 6種の計 17種の農薬が検出された。除草剤は、春先に水田用除草剤、晩秋には芝用除草剤が検出され、季節性が見られた。6月には Cafenstrole が水産基準値をわずかに超過する濃度で検出された。殺虫剤は Clothianidin が 9月に比較的高濃度で検出された。殺菌剤は Thifluzamide が通年で検出され、残留した Thifluzamide が継続して流出したのではないかと考えられた。

(2) 景観・環境総合センター所内研究発表会要旨 ※今号より掲載

①平成30年6月22日 開催

河川水中の薬用石鹸成分の調査

浦西 洋輔

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え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ので、その結果について報告する。

所有する精密騒音計を用いた FFT 解析システムの構築とその利用について

中西 誠

当センターでは、騒音行政に関する市町村支援を目的として、市町村貸出用に精密騒音計を所有している。騒音計は主として騒音レベルを測定するのに使用されているが、オプションを追加購入することで、騒音対策に有用な FFT 解析(高速フーリエ変換を用いた周波数解析)を行うことが可能である。しかしながらオプションは高価で、FFT 解析の経験がない現状では費用対効果が不明確であり、現時点でのオプションの購入にはリスクが伴う。そこで今回、他の安価な機材を用いることで FFT 解析システムの構築を行い、騒音対策を目的とした FFT 解析を試みたので、その結果を報告する。

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

近年使用されている化学物質の種類は年々増加しているが、現在の化学物質の規制方法では、毒性が未知のものや環境中での複合的な影響については対応できていない、環境省は、排水の水環境への影響や毒性の有無を総体的に把握・評価するため、生物応答を利用した排水管理手法(WET 法)の導入について、平成22年より検討を進めているところである。本研究では、県内事業所の排水についてWET 法を用いた水質評価を行い、若干の知見を得たので報告する。

(3) 共同発表業績

※今号より掲載.

※当研究所職員は下線で示した.

1 2017年5月における PM_{2.5}高濃度事例の解析①

第59回大気環境学会年会、福岡県春日市(平成30年9月12日)

梅津貴史,吉田勤,北見康子,飯島史周,梅田真希,長谷川就一,堀本泰秀,武田麻由子,木戸瑞佳,牧野雅英,山神真紀子,寺本佳宏,森育子,中坪良平,<u>高林愛</u>,金津雅紀,力寿雄,岡田真由,松本弘子,菅田誠治

2 2017 年 5 月における PM_{2.5}高濃度事例の解析②

第59回大気環境学会年会、福岡県春日市(平成30年9月12日)

森育子,梅津貴史,木戸瑞佳,牧野雅英,石川千晶,北見康子,飯島史周,梅田真希,長谷川就一,堀本泰秀,武田麻由子,中込和徳,西山亨,中坪良平,<u>高林愛</u>,久恒邦裕,金津雅紀,山村由貴,山口新一,菅田誠治

3 2017 年 11 月における PM25高濃度事例の解析①

第59回大気環境学会年会,福岡県春日市(平成30年9月12日)

梅田真希,吉田勤,北見康子,飯島史周,長谷川就一,堀本泰秀,木戸瑞佳,牧野雅英,池盛文数, 西山亨,<u>高林愛</u>,西村理恵,中坪良平,金津雅紀,中川修平,中村悦子,土肥正敬,菅田誠治

4 2017 年 11 月における PM₂₅高濃度事例の解析②

第 59 回大気環境学会年会,福岡県春日市(平成 30 年 9 月 12 日)

寺本佳宏, 北見康子, 梅田真希, 長谷川就一, 石井克巳, 久恒邦裕, 西村理恵, <u>高林愛</u>, 中坪良平, 金津雅紀, 中川修平, 菅田誠治

5 PM25中の有機指標物質測定法の精度管理調査

第59回大気環境学会年会,福岡県春日市(平成30年9月12日)

平澤幸代,浅川大地,池盛文数,阿部敦子,熊谷貴美代,武田麻由子,田和佑脩,<u>阪井裕貴</u>,吉田 天平,中川修平,菅田誠治

6 PM_{2.5}中レボグルコサン濃度分布とバイオマス燃焼の影響評価-西日本

第 59 回大気環境学会年会、福岡県春日市(平成 30 年 9 月 12 日)

西村理恵, 熊谷貴美代, 池盛文数, 梅津貴史, 阿部敦子, 武田麻由子, 寺本佳宏, 平澤幸代, <u>阪井</u>裕貴, 吉田天平, 浅川大地, 中川修平, 菅田誠治

7 PM₂₅中レボグルコサン濃度分布とバイオマス燃焼の影響評価-東日本

第59回大気環境学会年会,福岡県春日市(平成30年9月12日)

熊谷貴美代,西村理恵,梅津貴史,阿部敦子,武田麻由子,西山亨,平澤幸代,<u>阪井裕貴</u>,吉田天平,池盛文数,浅川大地,中川修平,菅田誠治

8 2018年3月における PM_{2.5}高濃度事例の解析

第 59 回大気環境学会年会,福岡県春日市(平成 30 年 9 月 13 日)

山村由貴, 松本弘子, 山口新一, 金津雅紀, 中坪良平, <u>山本真緒</u>, 西村理恵, 寺本佳宏, 池盛文数, 木戸瑞佳, 石井克巳, 長谷川就一, 熊谷貴美代, 飯島史周, 北見康子, 石川千晶, 梅津貴史, 菅田誠治

9 2018 年 3 月における PM_{2.5}高濃度事例の有機トレーサー成分の地域特性

第59回大気環境学会年会,福岡県春日市(平成30年9月13日)

池盛文数,熊谷貴美代,石川千晶,梅津貴史,北見康子,飯島史周,長谷川就一,石井克巳,齋藤伸治,木戸瑞佳,寺本佳宏,山本真緒,西村理恵,中坪良平,金津雅紀,中川修平,藍川昌秀,菅田誠治

10 閉鎖性海域周辺における日単位のフィルターパック観測

第59回大気環境学会年会、福岡県春日市(平成30年9月14日)

中坪良平,岩田杉夫,<u>高林愛</u>,上野智子,山神真紀子,浅川大地,山田克明,竹本光義,森兼祥太, 紺田明宏,藍川昌秀,板野泰之,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. 記述の順は、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、文献とする.

(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. 記述の順は、表題(和文、欧文)、著者名(和文、欧文)、緒言、方法、結果、考察、文献とする.

(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) 研究発表の抄録

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.

4. 原稿作成要領

- (1) 執筆要領
 - i) 本文は日本語を用いる.
 - ii) すべての原稿はワープロソフトで作成し、句読点は「.」「.」とする.
 - iii) 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.
 - iv)見出しおよび小見出しはMSゴシック体を用いる.見出しには「1., 2., …」を,細文見出しには「1), 2), …」を,さらなる細文見出しには「(1), (2) …」「①, ②…」「i), ii) …」等の番号をつける.
 - v) 単位・表記は国際単位系(SI)を基本とする.
 - vi) 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を用いる.
- (2) 表題, 著者名, 所属機関名
 - i) 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。
 - ii) 著者名の欧文は、名は最初の1文字のみを大文字とし、姓はすべて大文字とする、
 - iii)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
 - i) 図・表及び写真は原則として白黒とする.
 - ii) 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。
 - iii) 図は基本的に掲載サイズで、印刷時に鮮明となるよう作成する.
 - iv) 本文中に図・表及び写真の挿入箇所を示す.
 - v) 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

- i) 脚注は「*」を用い、欄外に入れる.
- ii) 引用文献は $^{1)}$. $^{2)}$. \cdots のように一画をあたえて右肩に示し、最後に一括して番号順に列記する.
- iii) 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) Tomoharu Sano, Hiroo Takagi, 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) A 4 版用紙に印字した原稿と図・表を各 1 部とする。なお、紙情報にあわせて原稿・図・表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. 審查

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及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・環境総合センター年報投稿規定は、平成26年4月30日から施行する.

編 集 委 員

白 川 佳 朗(委員長)

高 木 康 人

中 西 誠

山下浩一

平 井 佐紀子

中田実希

奈良県景観・環境総合センター年報

第6号 平成30年度(2018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 春日

〒630-8126 奈良市三条栄町9-18 電 話 0742-35-7222