

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法の検討とモニタリング

杉本 恭利・阪井 裕貴・高林 愛・山本 真緒・中西 誠

Study of the simultaneous analysis of Organic Markers in PM_{2.5}
and Monitoring The Results in Nara Prefecture

Kiyotoshi SUGIMOTO・Hiroki SAKAI・Megumi TAKABAYASHI・Mao YAMAMOTO
and Makoto NAKANISHI

緒 言

微小粒子状物質 (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が、炭素成分のうち有機物を主体とする粒子 (有機炭素成分: OC) は、大きな割合を占めるにもかかわらず、その起源や動態の解明が遅れている。そこで、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 (バイオマス燃焼)、ジカルボン酸類 (光化学反応) やピノン酸 (植物由来) が発生源の指標 となり得ることが知られている。¹⁾

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)²⁾ の対象成分にジカルボン酸類 9 成分を加え、計 11 成分の同時分析法を検討した。さらに、本法を用いて 2016 年度に天理局で採取した試料 56 日分 (各季節 14 日分) について 11 成分を測定し、季節別濃度分布および指標成分としての利用可能性を調査したので報告する。

方 法

1. 測定方法

測定装置は島津製作所社製 TQ8030 及び GC2010、カラムは Rtx-5MS (0.25 μm, 30 m, 0.25 mm) を用いた。

表 1 GC/MS の条件

装置	GC-2010Plus, GCMS-TQ8030
カラム	Rtx-5MS 30m×0.25mm×0.25 μ m
オープン温度	50°C (2min)-20°C /min-120°C -7°C /min -200°C -20°C /min-300°C (10min)
キャリアーガス	He 圧力制御 65.2kPa(1.16ml)
注入モード	スプリットレス 1 μ L
気化室温度	250°C
インターフェース温度	250°C
イオン源温度	230°C
イオン化法	EI 法
検出モード	SIM

測定条件は表 1 のとおりとした。試料採取には、ムラタ計測器サービス株式会社製 MCAS-SJ を使用し、流量 30 L/min で 23.5 時間採取した。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) (以下、環境省のマニュアル) に準じて行った。

質量濃度等他の項目は、大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアルに従い試料採取、測定を行った。

2. 測定対象成分

測定対象成分は、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸のジカルボン酸類 (光化学反応の指標)、レボグルコサン (バイオマス燃焼)、ピノン酸 (植物由来) の 11 成分 (表 2) とした。

表 2 対象成分一覧表

	対象成分名	略号	RT	定量イオン (M/Z)
1	マロン酸	C3	8.32	233
2	コハク酸	C4	9.84	247
3	グルタル酸	C5	11.23	261
4	アジピン酸	C6	12.89	275
5	ピメリン酸	C7	14.48	289
6	スベリン酸	C8	16.01	303
7	アゼライン酸	C9	17.51	317
8	セバシン酸	C10	18.63	331
9	フタル酸	Ph	16.08	295
10	レボグルコサン	Levo	16.37	333
11	ピノン酸	Pino	13.34	171

3. 誘導体化試薬の検討

環境省のマニュアルに記載されている誘導体化試薬 2 法 (a 法: BSTFA+10%-TMCS, b 法: BSTFA+1%-TM CS, ピリジン併用) に加え、a 法と b 法を組合わ

せたc法（BSTFA+10%-TMCS）の3法について検討を行った。

4. 検量線の直線性及び検出下限値の確認

ジカルボン酸類、レボグルコサン及びピノン酸の11成分について標準試料の測定を行い、検量線を作成し、その直線性の確認（10～1000 µg/L）を行った。また、50 µg/Lの標準液を5回測定し、その標準偏差から検出下限値および定量下限値を求めた。

5. マトリックスの影響の確認

天理局で採取した試料2日分を用いて標準添加法による測定を行い、その傾きを比較することにより、マトリックスの影響の有無について確認を行った。測定は、混合標準液（100, 500, 1000 µg/L相当量）を添加した試料と無添加の試料の4点で行った。

6. 添加回収試験

PM_{2.5}実試料を用いて添加回収試験を行った。採取した試料を環境省のマニュアルに基づき作製した試料の溶液に混合標準溶液（500 µg/L相当量）を添加したものと無添加のものとの差より回収率を求めた。

7. モニタリング方法

天理局（一般局）における2016年5月～2017年2月の実サンプル56日分（各季節14日分）について測定を行い、その濃度域の確認を行った。

結 果

1. 一斉分析法の検討

1) 誘導体化試薬

前述の3法について、同一濃度の混合標準液をそれぞれの方法で誘導体化し測定した。結果を図1に示す。これよりc法（BSTFA+10%-TMCS, ピリジン併用）が最も多くの成分において感度が良いことがわかった。

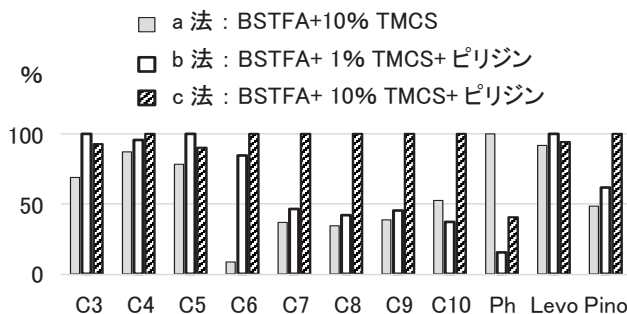


図1 誘導体化試薬の比較
(各成分の最大値で正規化)

このことから、誘導体化試薬はBSTFA+10%-TMCS, ピリジン併用とすることとした。これ以外の部分については、環境省のマニュアルに従い測定を行うこととした。

2) 測定成分の検量線の直線性及び検出下限値

11成分について標準試料を測定し、検量線の直線性を確認（10, 50, 100, 500, 1000 µg/L）した。結果を表3に示す。コハク酸（C4）からセバシン酸（C10）の7成分はR²値が0.99以上で検量線の直線性は良好であったが、マロン酸は0.99を下回る結果となった。レボグルコサン、ピノン酸は0.99以上で良好であった。検出下限値については、マロン酸が9.2 ng/m³と他の成分よりも著しく感度が低くなった。他のジカルボン酸類の検出下限値は0.79～3.2 ng/m³の範囲であった。ジカルボン酸類の検出下限値はレボグルコサンの検出下限値（0.61 ng/m³）に比べ、値が高い傾向にあった。

表3 直線性及び検出下限値の一覧

番号	対象成分名	略号	R ² 値	検出下限値 (3σ)ng/m ³
1	マロン酸	C3	0.980	9.2
2	コハク酸	C4	0.996	0.79
3	グルタル酸	C5	0.999	1.6
4	アジピン酸	C6	0.995	1.6
5	ピメリン酸	C7	0.996	2.0
6	スベリン酸	C8	0.994	2.4
7	アゼライン酸	C9	0.998	1.3
8	セバシン酸	C10	0.999	3.2
9	フタル酸	Ph	0.992	2.9
10	レボグルコサン	Levo	0.999	0.61
11	ピノン酸	Pino	0.990	0.91

3) マトリックスの影響及び回収率

マトリックスの影響を見るため標準添加法による測定を行い、その傾きを比較した。検量線の傾きと試料の傾きが異なる場合感度が変化しており、マトリックス等何らかの影響を受けていることが推察される。結果を表4に示す。傾きの比率は多くの成分で±10%の範囲に入っていたが、マロン酸が+12%とやや外れていた。また、フタル酸は+30%台とジカルボン酸類の中では最も傾きの変化が大きかった。また、ピノン酸は-40%と大きく外れていた。

回収率も多くの成分が±10%の範囲に入っていたが、フタル酸は±20%の範囲外であった。また、ピノン酸はプラス側に大きく外れていた。この2成分は前述の感度変化も大きかったことから、定量を行う際には標準添加法も含め、引き続き検討を行う必要があると考えられた。

表 4 標準添加法による測定時の傾きの変化

	対象成分名	略号	検量線の傾き (a)	試料①の傾き (b)	試料②の傾き (c)	比率① (b/a)	比率② (c/a)	傾きの変動 ± 10%	回収率 ①	回収率 ②	回収率 70 ~ 120%
1	マロン酸	C3	561	630	625	112	111	×	104	98	○
2	コハク酸	C4	639	664	672	104	105	○	111	108	○
3	グルタル酸	C5	65.3	69.1	72.2	106	110	○	100	95	○
4	アジピン酸	C6	112	109	111	97	99	○	110	108	○
5	ピメリン酸	C7	148	138	144	93	97	○	109	106	○
6	スベリン酸	C8	57.5	61.0	64.2	106	112	○	87	87	○
7	アゼライン酸	C9	34.5	34.7	36.7	100	106	○	86	86	○
8	セバシン酸	C10	15.3	13.8	14.4	91	94	○	90	90	○
9	フタル酸	Ph	410	532	567	130	138	×	77	59	△
10	レボグルコサン	Levo	513	502	508	98	99	○	110	107	○
11	ピノン酸	Pino	400	241	360	60	90	×	169	122	×

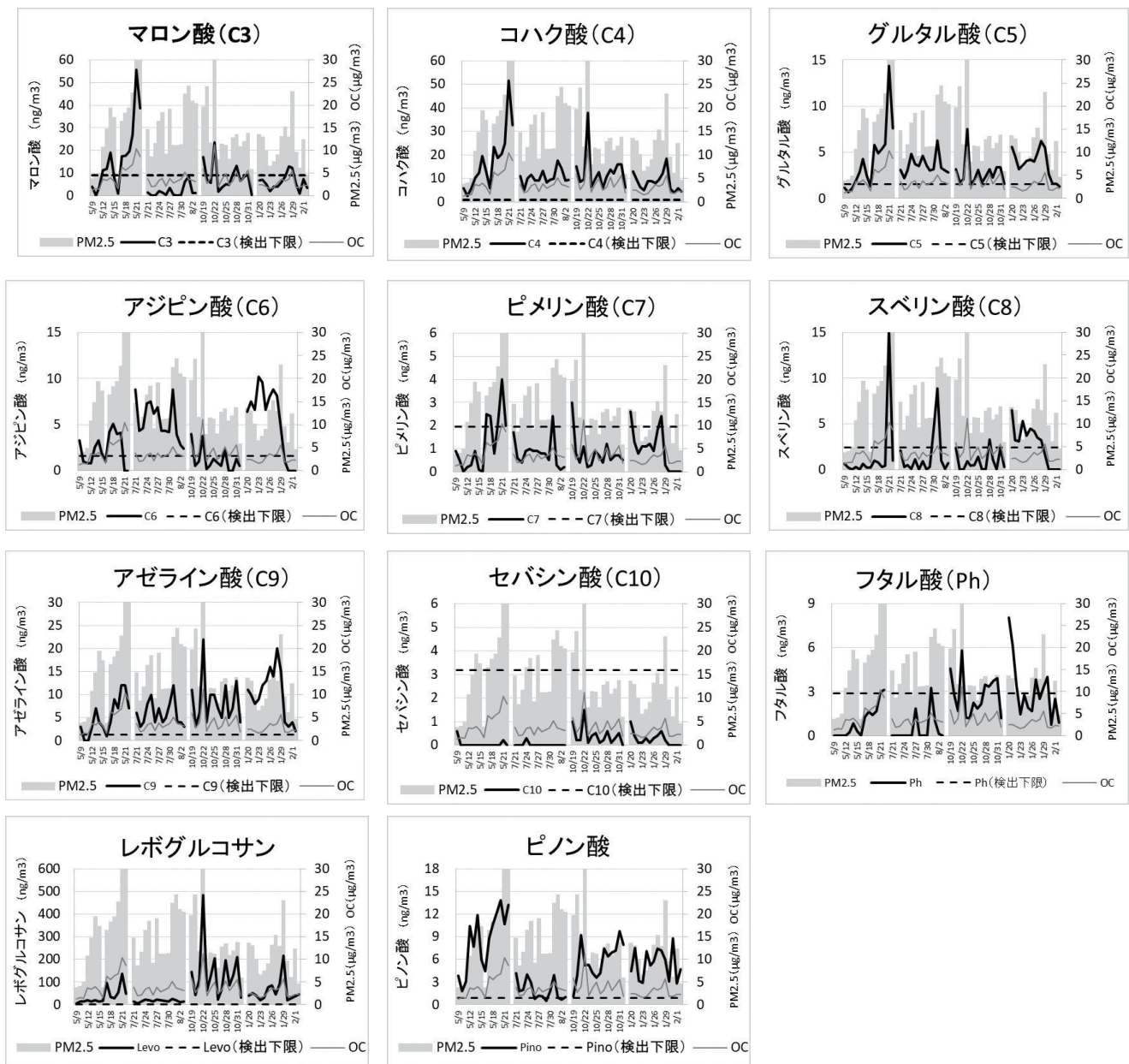


図 2 各成分の測定結果

2. モニタリング結果

測定期間における 11 成分の濃度分布および検出下限値、PM_{2.5} 質量濃度、有機炭素 (OC) 濃度の比較を図 2 に示す。コハク酸やレボグルコサンは、測定期間の大半で検出下限値以上の濃度で推移していたが、セバシン酸は全期間で濃度は検出下限値未満であった。測定期間中、各成分濃度が検出下限値および定量下限値以上の値を示した割合を表 5 に示す。PMF 解析において、検出下限値未満の観測値はモデル解の不確実性を増加させるため、入力データとして利用する場合、一般的に、検出下限値以上の観測値の割合が 50% 以上の成分が利用されている。検出下限値以上の頻度が 50% 以上であったのはコハク酸、グルタル酸、アジ

ピン酸、アゼライン酸、レボグルコサン、ピノン酸の 6 成分で、これらについては PMF 解析に利用可能と考えられる。

表 6 は PM_{2.5} 質量濃度もしくは有機炭素 (OC) と 11 成分との相関係数を示す。マロン酸、コハク酸、グルタル酸と OC の相関係数はいずれも 0.7 以上で他の成分と比較して強い相関を示した。一方、アジピン酸、スベリン酸、ピノン酸の相関係数はいずれも 0.5 未満と、OC との相関が弱い結果となった。各成分と PM_{2.5} 質量濃度との相関についても、OC と類似した傾向を示したが、OC の相関係数は総じて高い値で推移していた。

表 5 検出下限値及び定量下限値以上の頻度の割合

対象成分名 略号	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	レボグルコサン Levo	ピノン酸 Pino
検出下限値(3σ)以上の割合(%)	29	100	89	63	16	23	95	0	27	100	93
定量下限値(10σ)以上の割合(%)	4	98	18	27	0	4	61	0	0	100	73

表 6 PM_{2.5} 質量濃度及び OC との相関

	OC	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	レボグルコサン Levo	ピノン酸 Pino
PM _{2.5}	0.83	0.68	0.81	0.70	0.07	(0.45)	0.27	0.44	(0.26)	0.32	0.44	0.25
OC	—	0.83	0.93	0.78	-0.06	(0.57)	0.35	0.55	(0.36)	0.34	0.66	0.47

()付きは検出下限以上のデータ数20%以下

まとめ

環境省のレボグルコサン測定方法 (誘導体化 / GC-MS 法) を用いて、ジカルボン酸類等 11 成分一斉分析の検討を行った。誘導体化試薬は既存の方法ではなく、改良法 (BSTFA+10% -TMCS にピリジンを用) にすることで感度良く測定できる成分が増加することが判明した。ジカルボン酸類の検量線の直線性はレボグルコサンより若干劣るものの 0.99 以上と良好であった。検出下限値は、レボグルコサン、コハク酸、ピノン酸で 0.6 ~ 1 ng/m³、他のジカルボン酸類で 1 ~ 3 ng/m³ であった。2016 年度に天理局で捕集した試料 56 日分 (各季節 14 日分) について、11 成分の測定を行ったところ、検出下限値以上の検出割合が 50% 以上のものは 6 成分であった。OC との相関については、マロン酸、コハク酸、グルタル酸の比較的

分子のものが相関が強い傾向を示していた。今回の測定では、測定成分と発生源との関係までは明らかとならなかったが、今後更にデータを蓄積していくことにより、PM_{2.5} の発生源や寄与割合の解析に活用していきたいと考えている。

文献

- 1) 熊谷貴美代, 他: 全国環境研会誌, **42**, 10-15, (2017)
- 2) 環境省: レボグルコサン測定方法 (誘導体化 / GC-MS 法), (2014)

平成28年度PM_{2.5}成分分析の結果について

阪井 裕貴・高林 愛・山本 真緒・杉本 恭利・中西 誠

The Results of PM_{2.5} Component Analysis of the 2016 Fiscal Year in Nara

Hiroki SAKAI・Megumi TAKABAYASHI・Mao YAMAMOTO・Kiyotoshi SUGIMOTO and Makoto NAKANISHI

緒 言

微小粒子状物質（以下PM_{2.5}）の成分分析の実施について、平成22年3月に改正された「大気汚染防止法の常時監視に関する事務処理基準」に基づき、「PM_{2.5}の成分分析ガイドライン¹⁾（以下、ガイドライン）」が策定された。そのガイドラインによって、各都道府県及び政令市は平成25年度を目処に、成分分析の実施体制を確立するように求められた。これを受け奈良県では、平成24年度からPM_{2.5}成分分析を開始している。平成24年度は天理局においてイオン成分のみ分析していたが、平成25年度からは天理局と自排権原局において、平成28年度からは天理局と桜井局においてイオン成分、無機元素成分、及び炭素成分の成分分析を行っている。本報では、平成28年度のPM_{2.5}成分分析の結果について取りまとめ、解析したので報告する。

方 法

1. 調査地点及び調査期間

調査地点は、奈良盆地内の天理局（一般局）と桜井局（一般局）の2カ所とした。調査期間は、春期（5月9日から5月22日）、夏期（7月21日から8月8日）、秋期（10月19日から11月1日）、冬期（1月16日から2月2日）の各季節14日間、合計56日間とした。

2. 対象成分及び測定手法

ガイドラインが示す方法に基づき、イオン成分8成分（塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン）は、イオンクロマトグラフ法により測定した。無機元素成分29成分（バナジウム、クロム、マンガン、鉄、チタン、

ニッケル、亜鉛、ヒ素、アンチモン、バリウム、鉛等）はICP-MS法により測定した。炭素成分は有機炭素（以下OC）と無機炭素（以下EC）の2成分をサーマルオプティカル・リフレクタンス法によって測定した。また、バイオマス燃焼由来物質であるレボグルコサンは、LC/MS/MS法²⁾により測定を行った。

3. 観測データの解析方法

1) PM_{2.5}構成成分の変動

PM_{2.5}質量濃度に対する各成分の割合を年平均、季節平均に分けてその変動傾向を調べた。イオン成分については、主に硫酸イオンと硝酸イオンの変化に注目し、発生源を特定する指標成分として、無機元素成分の濃度変化を組み合わせる解析した。無機元素成分は、PM_{2.5}質量濃度と比べかなり低濃度であり、直接的にPM_{2.5}質量濃度に影響を与えるものではないが、先行研究においてもPM_{2.5}の発生源解析に利用されている³⁾。具体的には、重油燃焼由来の成分として、バナジウム（V）、石炭燃焼由来のヒ素（As）、鉛（Pb）、土壌由来のチタン（Ti）が報告されており^{4) 5)}、本報でもこれらの成分を中心に解析した。炭素成分については、OCとECの変動について解析した。また、レボグルコサンについては、試料採取中における分解等が少ない時期である秋期、冬期に着目して解析を行った。なお、PM_{2.5}濃度の上昇がみられるものの年平均値と比べ比較的高濃度でかつ、無機元素成分との関連性が少なく、発生源についての情報が得にくい日（5月21日、8月1日）については、後方流跡線解析（Backward trajectory analysis）をおこない、観測地点までの気塊の経路地を確認した。後方流跡線の作成には、OAAARL HYSPLIT Modelを用いた。

表 1 天理局の PM_{2.5} 構成成分濃度（季節毎の平均）

	質量濃度	NO ₃ ³⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁴⁺	その他イオン	無機元素	OC	EC	その他成分
春期	15.4	0.24	3.0	1.2	0.23	0.13	4.6	0.72	5.3
夏期	15.7	0.11	4.1	1.5	0.23	0.11	3.3	0.72	5.5
秋期	14.3	0.53	2.0	0.79	0.33	0.088	4.3	1.1	5.2
冬期	11.7	1.4	2.2	1.2	0.49	0.10	2.7	0.91	2.7
平均	14.3	0.57	2.8	1.2	0.32	0.11	3.7	0.86	4.7

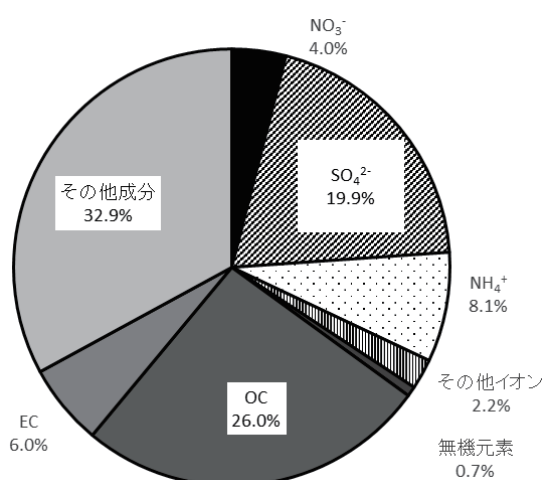


図 1 天理局の PM_{2.5} 構成成分濃度（季節毎の平均）

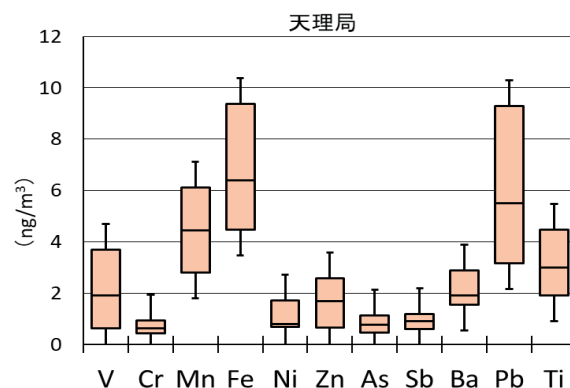


図 2 平成 28 年度 無機元素の濃度分布（箱ひげ図）

結果

1. PM_{2.5} 質量濃度および構成成分の濃度分布

1) PM_{2.5} 質量濃度

天理局の PM_{2.5} 質量濃度の年平均値は、14.3 μg/m³ で環境基準値（長期基準）を達成し、平成 27 年度の年平均値 18.6 μg/m³ から大きく減少していた（表 1）。季節別では夏期の濃度が最も高い（15.7 μg/m³）点では平成 27 年度と同傾向であったものの、平成 27 年度夏期の PM_{2.5} 質量濃度（25.7 μg/m³）よりも大幅に減少したことが年平均値の減少に影響していた。

2) PM_{2.5} 構成成分

PM_{2.5} に占める構成成分の割合は、イオン成分は約 34%（硝酸イオン 4.0%、硫酸イオン 19.9%、アンモニウムイオン 8.1%、その他イオン 2.2%）、無機元素成分は約 0.7%、その他成分（不明成分）は約 32.9% であった（図 1）。桜井局もほぼ同様の結果であった。平成 27 年度の構成成分の割合と比較すると硫酸イオンが減少、OC が上昇する傾向が顕著であり、硫酸イオンの減少は国外人為起源排出による硫酸イオンの越境汚染が減少した可能性を示唆していた。ただし、PM_{2.5} の質量濃度の季節性に特徴は見られなかつ

た。なお、本調査は各季節 14 日間しかサンプリングしていないため、調査期間内の評価としては妥当であると考えられるが、季節全体に適用できるかは、より詳細な調査が必要であると思料する。

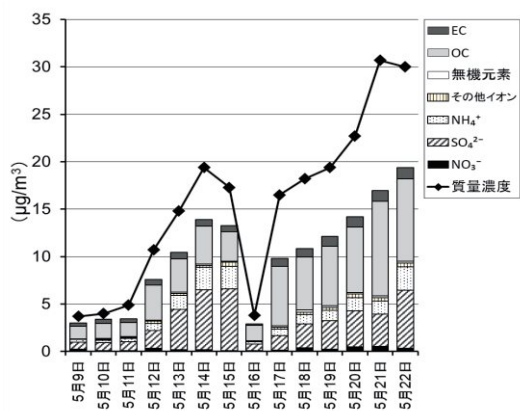
3) PM_{2.5} 構成成分（無機元素）

天理局における無機元素の濃度分布を図 2 に示す。なお、鉄と亜鉛は 1/10 濃度で図に示している。年平均及び 75% 値で見ると、桜井局も天理局と同じ傾向であった。また無機元素の濃度分布は平成 27 年度の濃度分布と大きな違いは見られなかった。

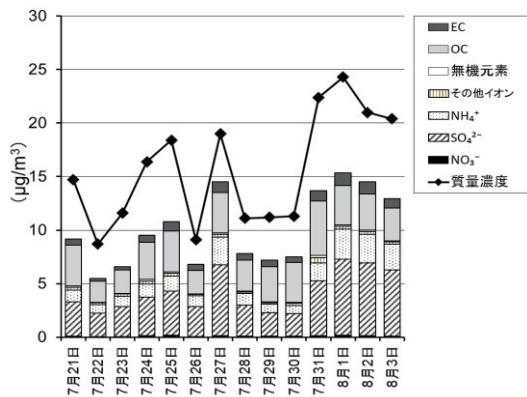
2. 季節別の日平均濃度による詳細解析

天理局における各季節の質量濃度と解析対象成分について図 3a) ~ d) に、質量濃度と無機元素成分について図 4a) ~ d) に示した。

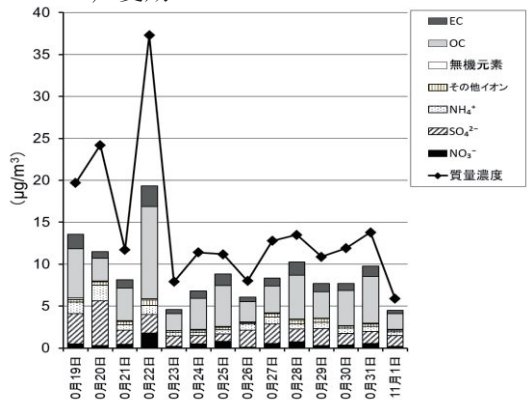
春期、夏期は OC 濃度、硫酸イオン濃度の上昇が見られたことから、PM_{2.5} の二次粒子生成による影響が、秋期、冬期はレボグルコサンが高く出ていることから、バイオマス燃焼による影響が強かったと推察された。以下では、各季節（春期～冬期）における解析結果について述べる。



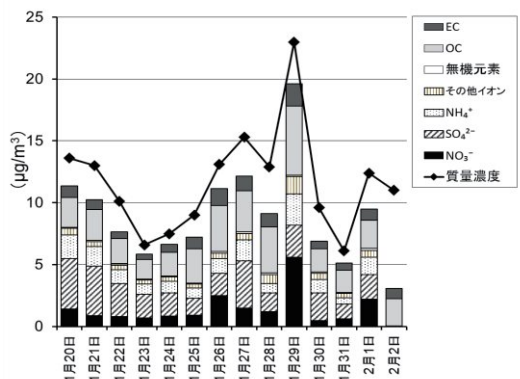
a) 春期



b) 夏期

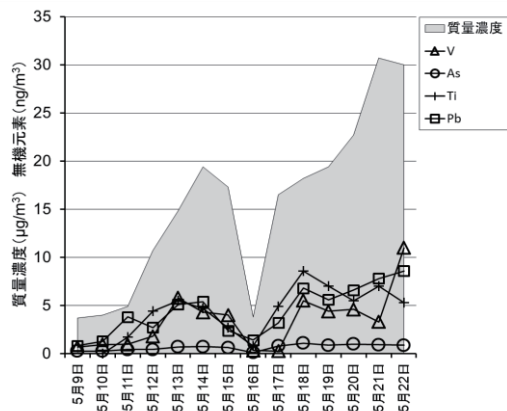


c) 秋期

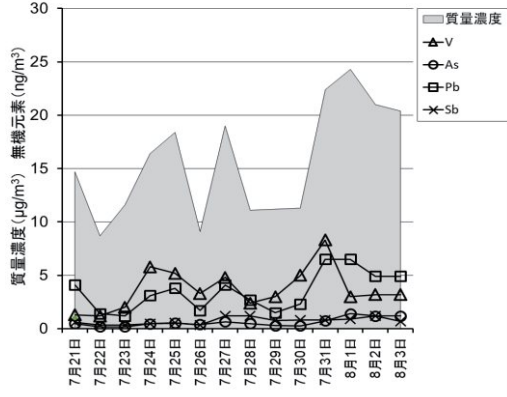


d) 冬期

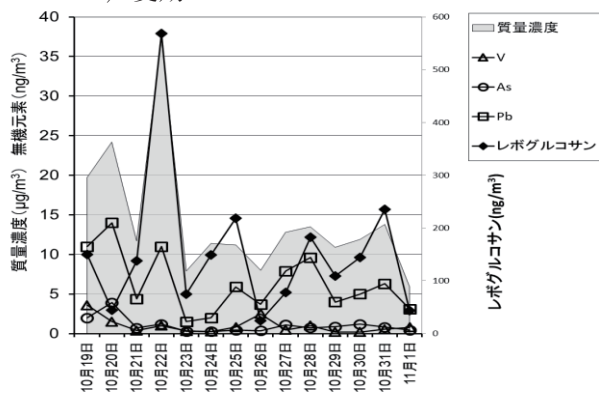
図3 質量濃度と解析対象成分の積上グラフ



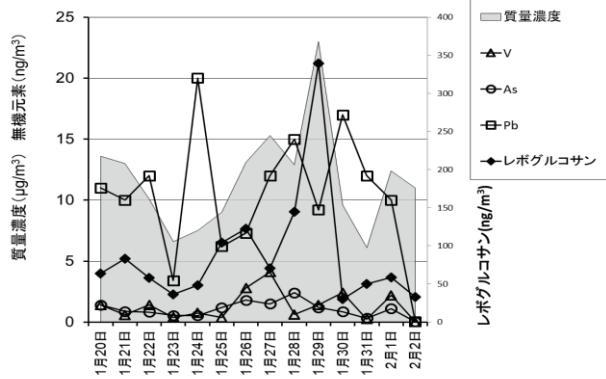
a) 春期



b) 夏期



c) 秋期



d) 冬期

図4 質量濃度と無機元素成分の関係

1) 春期 (5月9日～5月22日)

春期におけるPM_{2.5}質量濃度と解析対象成分の積上グラフを図3a)に示した。春期のPM_{2.5}質量濃度の平均は15.4 μg/m³、最小が3.7 μg/m³、最大が30.7 μg/m³であった。解析対象成分の積上濃度とPM_{2.5}質量濃度は同様の動きを示した。期間の後半はOC濃度が高くなる傾向が見られた。

次に、PM_{2.5}質量濃度と無機元素成分の関係を解析した結果を図4a)に示した。5月21、22日にPM_{2.5}質量濃度のピークがあり、わずかにVが検出されているが、Vの濃度は測定期間中の他の日の濃度と大差無く、PM_{2.5}質量濃度上昇と特定の発生源とを関連付けることはできなかった。同日における後方流跡線が近畿周辺を蛇行していた(図5)。

以上から、PM_{2.5}質量濃度と無機元素成分との関連が薄いこと、大気の滞留からOC等の二次生成物が生じやすい環境下にあったことを考慮すると、春期のPM_{2.5}に影響を及ぼす主要因子は近距離の発生源によると考えられた。

なお、昨年度は土壌由来とされるTi濃度が上昇したことから、黄砂による影響が考えられたが、本年度はTi濃度の動きはそれほど活発ではないため、黄砂による影響は少ないと考えられた。

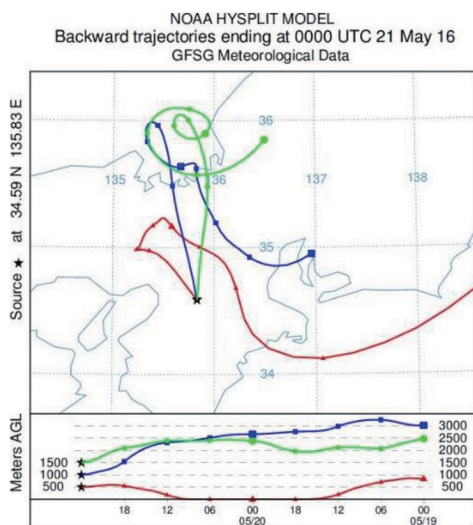


図5 5月21日の後方流跡線

2) 夏期 (7月21日～8月3日)

夏期におけるPM_{2.5}質量濃度と解析対象成分の積上グラフを図3b)に示した。夏期のPM_{2.5}質量濃度の平均は15.7 μg/m³、最小が8.7 μg/m³、最大が24.3 μg/m³であった。解析対象成分の積上濃度とPM_{2.5}質量濃度は同様の動きを示した。期間の後半には硫酸イオンによるピークが見られた。

次に、PM_{2.5}質量濃度と無機元素成分の関係を解析した結果を図4b)に示した。7月31日についてはPbとVの上昇が見られたが、8月1日～3日にかけては無機元素成分の特徴的なピークは見られなかった。後方流跡線も北陸周辺を蛇行し(図6)、大気が滞留しやすい状況だったと考えられた。したがって近距離の発生源からの影響を受けやすい状況だったと考えられた。なお、昨年度は地域由来と考えられるV(重油燃焼起源)と広域移流と考えられるPb(石炭燃焼起源)が混ざった複合的なイベントが見られたが、本年度はVもPbも目立った濃度上昇を示さず、特定の発生源との関連性はみられなかった。

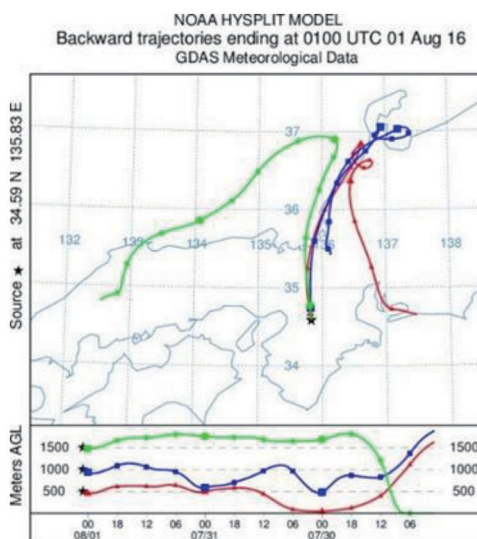


図6 8月1日の後方流跡線

3) 秋期 (10月20日～11月1日)

秋期におけるPM_{2.5}質量濃度と解析対象成分の積上グラフを図3c)に示した。秋期のPM_{2.5}質量濃度の平均は14.3 μg/m³、最小が5.9 μg/m³、最大が37.3 μg/m³であった。解析対象成分の積上濃度とPM_{2.5}質量濃度は同様の動きを示した。主要成分でみると、10月20日は硫酸イオンが、22日はOC濃度が高かった。

次に、PM_{2.5}質量濃度と無機元素成分の関係を解析した結果を図4c)に示した。10月20日は硫酸イオンとPbが高濃度で検出されており、これは主要成分と無機元素成分との関係から大陸の人為起源による濃度上昇と考えられた。また、22日の結果はレボグルコサンとPM_{2.5}質量濃度が連動しており、既報²⁾の通りバイオマス燃焼由来のPM_{2.5}の影響を受けていたと考えられた。

なお、昨年度も同様のレボグルコサンによるピークが検出されており、秋期はバイオマス燃焼由来が増加する傾向があると考えられた。

4) 冬期（1月20日～2月2日）

冬期におけるPM_{2.5}質量濃度と解析対象成分の積上グラフを図3d)に示した。冬期のPM_{2.5}質量濃度の平均は11.7 µg/m³、最小が6.1 µg/m³、最大が23.0 µg/m³であった。解析対象成分の積上濃度とPM_{2.5}質量濃度は同様の動きを示した。主要成分で見ると、硝酸イオンが全期間検出され、特に1月29日のピーク時には高濃度であった。

次に、PM_{2.5}質量濃度と無機元素成分の関係を解析した結果を図4d)に示した。29日はレボグルコサンが高濃度であり、秋期同様バイオマス燃焼由来と推測された。

なお、昨年度も同様にレボグルコサンによるピークが検出されており、硝酸イオンも高濃度であったことから、冬期は半揮発性粒子起源、及びバイオマス燃焼起源が増加する傾向があると考えられた。

まとめ

平成28年度の成分分析の結果について、年度平均及び各季節の状況について解析した。今年度の観測期間においては、前年度のようなPM_{2.5}の高濃度事象を捉えておらず、特定の発生源との結びつきの強い無機元素成分との関連性も見られなかった。低濃度事象における発生源解析は、高濃度事象よりも難しい。今回、PM_{2.5}質量濃度の短期基準である35 µg/m³を越えたイベントは、秋期の10月22日だけであったため、低い濃度でも精度が担保できる無機元素（V, As, Ti, Pb）

と、バイオマス燃焼の指標成分であるレボグルコサンを主な解析対象とした。無機元素成分に関する特徴的な変動は見られなかったが、レボグルコサンについてはPM_{2.5}質量濃度との連動が観測され、バイオマス燃焼由来のピークと推定することが出来た。また、後方流跡線解析を活用することで、気象条件を踏まえ、発生源について考察することができた。

今後も継続して調査を実施することで、越境汚染や地域汚染の原因究明の一助となるデータを提供できると考える。

文献

- 1) 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）
- 2) 浅野勝佳，他：LC/MS/MSを用いたPM_{2.5}成分レボグルコサン類の測定法検討とモニタリングの結果について，奈良県景観・環境総合センター研究報告，**3**，17-23（2015）
- 3) 日置正，他：松山，大阪，つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析，大気環境学会誌，**44**，91-101（2009）
- 4) 環境省：微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書（平成20年4月），（2008）
- 5) 環境省：微小粒子状物質暴露影響調査報告書（平成19年7月），（2007）

奈良における空間放射線量率の変動要因について

中山義博・杉本恭利・中西 誠

Variation factors of Air Dose Rates in Nara

Yoshihiro NAKAYAMA・Kiyotoshi SUGIMOTO and Makoto NAKANISHI

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、環境試料の放射能測定を継続実施している。奈良土木事務所でのモニタリングポストによる空間放射線量率測定もその中に含まれている。この線量率測定における最小値の日々変動は極めて小さいが、最大値では大きな変動が見られることがある。一般的に測定局での空間線量率の測定値は、原子力施設事故や核実験による影響を受ける可能性があるほか、人為的な放射性同位元素の接近等によっても影響を受けることがある。また、降雨等による自然放射線の変動によっても影響を受ける。このため、自然現象以外の影響の異常の有無を的確に監視するためにも、日々の空間線量率の変動の特徴やその要因について把握しておくことが重要である。そこで、平常時の空間放射線量率の変動について、これまでに蓄積されたデータを基に、季節変動や日変動等の特徴を様々な視点から解析し、その特徴を明らかにするとともに、変動をもたらす要因について検討したので、その概要を報告する。

調査方法

1. 調査対象

環境中の空間放射線量率（nGy/h）を調査対象とした。奈良土木事務所（奈良市内）に設置してあるモニタリングポスト測定データを対象とした。平成25年度から平成29年度の5年間のデータを対象とした。表1にモニタリングポスト空間放射線量率測定結果の概要を示した。測定結果は計1826日分で54～97 nGy/hの範囲にあり、平均値は61 nGy/hであった。

表1 平成25年度～平成29年度の空間放射線線量率日々の測定値の変動（1時間平均値）

全測定日数	1826日	
最大値の変動範囲	59～97 nGy/h	SD 4.7
平均値の変動範囲	59～69 nGy/h	SD 1.3
最小値の変動範囲	54～63 nGy/h	SD 0.84

空間放射線量率は、ある時間内に空気中を通過する放射線（ γ 線）の量で、平常時や緊急時の環境モニタリングにおける重要な測定項目のひとつである。

モニタリングポストは、大気中の放射線うちの γ 線を連続して測定する据え置き型の装置で、戸外に置く検出器及び室内に置く測定部分からなっている。放射線が検出器に当たると、検出器内でかすかな光を発する仕組みになっており、その光を検出・増幅して測定器で放射線量として計測する。

2. 測定方法

空間放射線量率測定は、主に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29年度）等¹⁾、²⁾に準拠し実施した。検出器は、毎年校正を含む保守点検を実施し、国家標準とのトレーサビリティを確保している。

3. 調査解析方法

空間放射線量率をモニタリングポスト（アロカ製MAR-22型）により地上1mで測定している。測定データは1分間ごとに当センターに設置したサーバーに転送され、空間放射線量率として、10分間、1時間及び1日毎の平均値、最大値、最小値を算出している。

結果及び考察

1. 空間放射能線量率調査

表2に日々の空間放射線量率測定集計結果（1時間平均値）を示した。

測定データ及び各種知見をもとに空間放射能線量率との関連を検討した。

地面の中には、天然の放射性物質が微量含まれているので自然の状態でも地表面からは常に放射線が放たれている。地面に含まれる自然放射性物質の量は地質等により異なるため、地域によって観測される空間放射線量の平常値に違いが出る。この平常値は日々の最小値に当たる。平常値に対して日々の値としては最大値が存在し、その変動は最小値に比べかなり大きい。そこで1日のうちの最大値と最小値の差を「日変動」として注目した。

表2 平成25年度～平成29年度の空間放射線線量率
日々の測定値集計結果（全日数 1826日）

最大値と最小値の差	日数	全データ中
5 nGy/h以上10nGy/h未満	218日	11.9%
10nGy/h以上15nGy/h未満	125日	6.8%
15nGy/h以上20nGy/h未満	60日	3.3%
20nGy/h以上25nGy/h未満	26日	1.4%
25nGy/h以上30nGy/h未満	5日	0.3%
30nGy/h以上	3日	0.2%

2. 気象要素

平常時には主に気象要素が設置モニタリングポストの測定値に影響を及ぼす。今回の検討に当たっては、対象異常値データを各種気象事象ごとに分類して解析を行った。この分類は、奈良地方気象台の気象データに基づいて行った。

この気象要素のうち、特に降雨の有無による影響³⁾があるとされている。

降雨の月別日数は図1のとおりで、1日の降雨量が0.5 mm以上の日数は6月から11月にかけて多かった。0.0 mm以上の降雨日数は5月が65日と少なく、他の月は5年間で90日前後の同程度の日数であった。

この他の様々な気象要素との関連についても検討した。その結果、雷と雷雲、さらにもやが影響要因として考えられた。

雷の発生日数を月別に見ると、図2に示すように7月、8月に多かった。

雷雲の発生日数を月別に見ると図3で示すように、6月から9月にかけて特に多いが、1年中雷雲の発生

は見られた。

もやの発生日数を月別に見ると図4で示すように6月と11月に多いが、ほとんど1年中同程度の発生日数があった。

空間放射線量率の日変動が10 nGy/h以上であった日のうち、10分間最大降水量が1.0 mm以上2.0 mm未満である日数が、他の雨量範囲の日より最も多く、この雨量でもやの発生日数も多かった。

一般的には降雨によって上空の自然放射性物質がウォッシュアウトされて地上付近にもたらされる。このため降雨のときは空間放射線量率が上昇³⁾する。土壌中には、ウラン系列やトリウム系列といった天然の核種が含まれている。そのRn-222が壊変してPb-214やBi-214といった自然核種になりγ線を出す。ラドンは気体なので、地中から徐々に大気中に染み出してくる。Rn-222は絶えず地中から供給されるが、3.8日の半減期で消滅していくため平衡状態となり、大気中の濃度は地域ごとにほぼ一定で推移している。大気中を漂う固体（微粒子）の放射性物質はラドン娘核種であり、いずれも半減期が短いので短期間に放射線を出しながら次々とその姿を変えていく。

大気中には、これらの自然核種が漂っており、降雨によって線量は一時的に急上昇する。Pb-214の半減期は約30分、Bi-214は約20分なので、降下しても線量の減少は早い。これらの核種は、一時上昇をしても速やかに線量は下がる。雨が降り止んだ後、2時間～3時間程度でほとんどが消滅し元の空間放射線量のレベルに戻る。

空間線量率と降雨の状況の一例の時系列変化図を図5に示した。このときの降雨による空間線量率の上昇は自然現象による通常の変動であった。

もや（霧）とは、霧と同様に空気中の水蒸気が凝結して細かい水滴となり浮かんでいて視程が妨げられている状態であるが、霧よりも薄いものを指す。視程が1 km未満のものが霧、1 km以上10 km未満のものがもやである。湿度条件は75%以上である。地表面上にある空気も湿り気が多い状態で、風が弱いと少し空気が冷やされて、空気中に含まれていた水分（湿気）が、たいへん小さな水滴となる。この水滴が空気中に浮かんでいる状態となりもやが発生する。もやは霧ほどに濃くはないが、空気がぼんやりかすんでいる状態である。もやにはいくつかの発生条件があり、それぞれ放射・移流・蒸気・前線・上昇などにより発生する。

もやは大気の状態が安定し、地表近くの空気が上空に対流しなくなる状態のため、大気中のラドン娘核種が地表付近に多く溜まり、観測される空間放射線量が

高くなることがある。空間放射線量の上昇は、高いときには 10 nGy/h を超えることがあるが、もやが無くなるとラドン娘核種が上空に拡散して解消する。

全データ 1826 日分のうち、空間放射線量率の日変動が 5 nGy/h 以上であった日数は 437 日 (23.9%)、10 nGy/h 以上は 219 日 (12.0%) であった。

気象全データ中、0.0 mm 以上の降雨が確認された日数は 1116 日 (61.1%)、0.5 mm 以上の降雨が確認された日数は 590 日 (32.3%) であった。雷雲（雷注意報の発令があった）の発生した日数は、616 日 (33.7%) であった。もやの発生した日数は、537 日 (29.4%) であった。雷の発生した日数は、133 日 (7.3%) であった。

空間放射線量率の日変動が 10 nGy/h 以上の観測日 219 日のうち、0.5 mm 以上の降雨があった日数は 217 日 (99.1%) であった。日変動 10 nGy/h 以上の 219 日のうち、雷雲（雷注意報の発令があった）の発生した日数は、141 日 (64.3%) であった。もやの発生した日数は、163 日 (74.4%) であった。雷の発生した日数は、36 日 (16.4%) であった。

日変動が 10 nGy/h 以上の観測日数 219 日のうち、10 分間空間放射線量率の時系列変化図から見て、降雨と雷雲が主原因と考えられるものは 34 日 (15.9%)、降雨ともやが主原因と考えられるものが 60 日 (28.0%)、降雨と雷雲ともやが主原因と考えられるものが 69 日 (32.2%)、降雨と雷が主原因と考えられるものが 20 日 (9.3%) であった。ほとんどのケースで降雨が関係しているが、雷雲、もや、雷の関与もかなりあった。実際にはこれらが複合的に組み合わさったものであった。降雨のみ、降雪などの原因が単独の場合もごく少数あった。

空間放射線量率の日変動が 20 nGy/h 以上の場合で、観測点上空か近辺を雷雲が通過するときの雲内 γ 線発生と急激な降雨による自然核種の降下が重なって、空間線量率の急上昇（時系列変化図 図 6）した例もあった。

また、もやが原因の一つと考えられる日には、長時間降雨による大気中の自然核種の継続的な降下と、観測点近辺空間での核種滞留が一定期間継続したことによる空間線量率の緩やかな上昇がみられた。もやの発生がある場合は空間線量率の時系列変化は、なだらかな丘状態の変化を示した。雷雲や雷の関連する場合は、急峻な立ち上がりが見られた。どちらの場合も空間放射線量率上昇の立ち上がり形状が、降雨の直近の累積雨量の形状に類似していた。いずれの場合も時間経過とともに通常の値に戻った。

急峻な立ち上がりのものは急降下で値が低下する傾

向にあり、なだらかな上昇を見せるものはなだらかに低下する傾向にあった。

1 日の中で、降雨と雷雲による上昇と別に、降雨ともやによる上昇の見られた日もあった。

また、降雨と雷雲の組み合わせでも、少量降雨の連続したものと雷雲の急峻上昇の組み合わせも見られた。雪や降雨のみによる空間放射線量率上昇した場合が 8 日あった。

降雨が確認されていないにもかかわらず、日変動が 5 nGy/h 以上あった日数が、15 データあった。

5 年間で空間放射線量率の日変動が 10 nGy/h 以上であった日数を月別に図 7 に示した。4 月から 6 月、8 月、11 月から 1 月が多かった。原因としては、4 月、5 月、11 月から 1 月にはもやの影響が大きいと考えられた。6 月から 9 月にかけては雷、雷雲の影響割合が大きかった。年間での比較では夏場の降雨量、雷や雷雲の発生の多さに比べて、その影響による空間放射線量率の日変動が 10 nGy/h 以上の日数がそれほど多くなかった。冬場の雷雲が、夏場よりも日変動 10 nGy/h 以上の発生割合に影響を及ぼしていた。

季節的には、日変動 10 nGy/h の発生日数が 7 月、9 月、10 月に少ないのが特徴的であった。特に 7 月は雷雲の発生日数も多く、0.5 mm 以上の降雨日数も多いにもかかわらず、日変動 10 nGy/h 以上の発生日数が少ないのが意外であった。

夏季の雷雲では強電場領域を形成する -10°C 高度が冬季に比べてはるかに高く、同じメカニズムで放射線が発生したとしても地上に届く前に減衰してしまうと考えられた。一般的に雷雲から発生した高エネルギーの放射線は空気中で減衰するため、雲底高度が数 km 程度ある夏季の積乱雲から到来する放射線を地上で検知しにくい傾向がある。一方、冬季雷雲は数百 m ~ 1 km 程度と低いため、地上での検知がしやすい。

雷雲の電荷生成機構については、 -10°C 高度での急激なあらゆる電荷符号変化とその高度で雷雲の主要な電荷の生成と蓄積が起きていると推測されている。

雷は、大気中で大量の正負の電荷分離が起こり、放電する現象である。放電する際に発生する音が雷鳴で、光が電光である。雲と地上の間で発生する放電を対地放電（落雷）とし、雲の中や雲と雲の間などで発生する放電を雲放電としている。

雷活動時に観測された線量上昇は、雷雲中で発生した放射線が地上まで到達し、検出器に捉えられたものと考えられる。

雷放電を伴わない雷雲の通過時においても γ 線が観測⁴⁾ されている。冬季雷雲、夏季雷雲いずれも γ 線

が発生している。雷雲に伴う γ 線の発生は、雷雲内では激しい上昇気流によって雲を形成する粒子が摩擦を起こす関係で電荷をもつ領域が形成され、強い電場を帯びている。その強電場内でエネルギーを得てある速度まで加速した電子が空気分子と衝突し、次々と電子を生じ、新しく生成された電子がまた次々と空気分子と衝突することで、雪崩的に制動放射が起き、高エネルギーの放射線を放出する。雷雲は自然界における天然の加速器として働き、電子を光速近くまで加速⁵⁾できるとされている。

雷雲の接近は雷注意報の発令を参考とした。雷に伴って電磁波が発生する空電現象によって、ラジオにバリバリという雑音が入ることがある。雷監視システムは、全国に設置された検知局にて雷から放射された空電現象による電磁波をアンテナで受信して、その位置、発生時刻等の情報を作成している。

空間放射線量率上昇の原因について、検出器に入射した光子が、雷雲の強電場中で加速された2次宇宙線電子により発生した制動放射線であると考え、雷雲の成長とともに電子加速に十分な大きさにまで強められた電場が雷放電で消失するまでの間、継続的に発生すると考えられる。従って、継続時間は線量率上昇に寄与した個々の雷雲の性状に依存し、事例ごとに異なると考えられた。現状では雲性状と継続時間を確認する手段は無かった。

落雷のときには、最初に落雷の瞬間に非常に強い γ 線が発生し、次に落雷から続くショートバースト γ 線が発生すると考えられる。さらに、電子とその反物質である陽電子が衝突して放出される電子・陽電子の対消滅 γ 線が落雷後に発生する。極短寿命であるが、中性子や陽電子が雷で生成されていることになる。

加速された電子からの γ 線が、雷雲の通過に伴って数分間にわたり地上に降り注ぐ。雷雲中では、イオンに比べ軽い電子であれば、観測できるほど十分な量の γ 線が制動放射で作られる。さらに γ 線は、電子に比べ、大気中を5倍から10倍以上、ずっと長く進むので、遠方で発生しても地上で観測している装置まで到達できる。空間線量率の測定結果から、雷雲で加速された電子そのものではなく、それが放射した γ 線を検出できていることになる。

今回の一連の測定結果は、過去5年間で検出された空間放射線量率ピークの上昇は一見すると顕著であるが、実際には人体への影響はまったく問題ない。1回の胸部X線検診で浴びる放射線量は0.05 mSV程度あるが、雷や雷雲に関する γ 線の放射線量はおよそ 1×10^{-9} mSV程度である。

降雨によるような長い時間変化とは明らかに異なる突発的な空間放射線量率増加を観測した箇所は、雷または雷雲からの γ 線によるものと考えられた。

モニタリングポストデータの測定値において雷及び雷雲に関するピークが突発的な形状であることから、放射線の放射も急激に停止するという特徴をもっていることになる。このことは雷雲中の電場によって粒子が加速され、加速された粒子から制動放射等によって γ 線が放射された後、粒子を加速していた電場領域が急激に破壊または極端に弱まったと考えられた。

空間線量率のその他の上昇要因としては、一般的にモニタリングポストの近隣での非破壊検査によるX線照射の影響、人体内の放射性医薬品及びレントゲン撮影車の影響によるもの⁶⁾があげられる。

まとめ

1. 奈良土木事務所での平成25年度から平成29年度にかけての空間放射線量率は54～97 nGy/hの範囲にあり、平均値は61 nGy/hであった。全ての地点のデータは公衆の年線量当量限度1 mSv/年の時間換算量114 nGy/hを下回っており、全く問題は無かった。
2. 異常値の原因が降雨、もや、雷雲、雷であることがわかった。これらが複合的に組み合わさって空間線量率上昇をもたらした。
3. 降雨ともや、降雨と雷雲または雷等の組み合わせの原因により空間放射線量率時系列の上昇・下降形態に影響があった。
4. 雷の発生が確認されなくても雷雲の通過によっても空間線量率上昇が起こった。

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29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29年改訂版
- 3) 平成29年度柏崎刈羽原子力発電所周辺環境放射線監視調査結果速報第2四半期（7月～9月）、35-39（2017）
- 4) 山崎 興樹：新潟県放射線監視センター年報、1、29-37（2003）
- 5) Enoto, T et al : *Nature*, **551**, 481-484（2017）
- 6) 小西 浩之、他：東京都健康安全研究センター、64,173-179（2013）

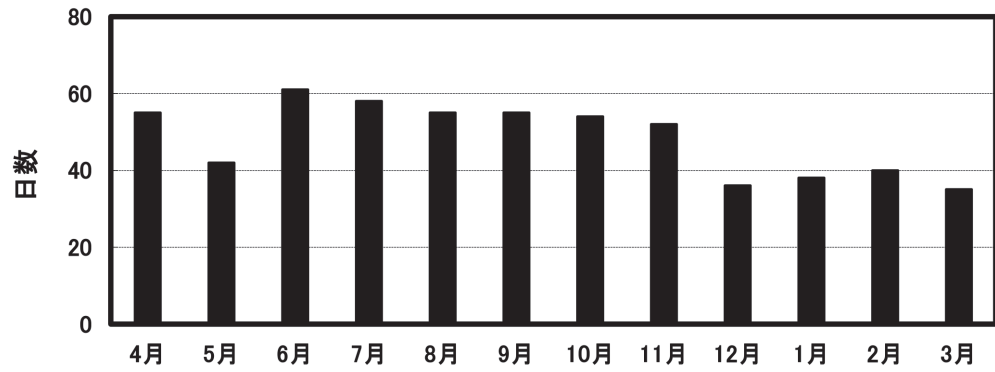


図1 奈良市内降雨0.5 mm以上の月別日数 平成25年4月～30年3月

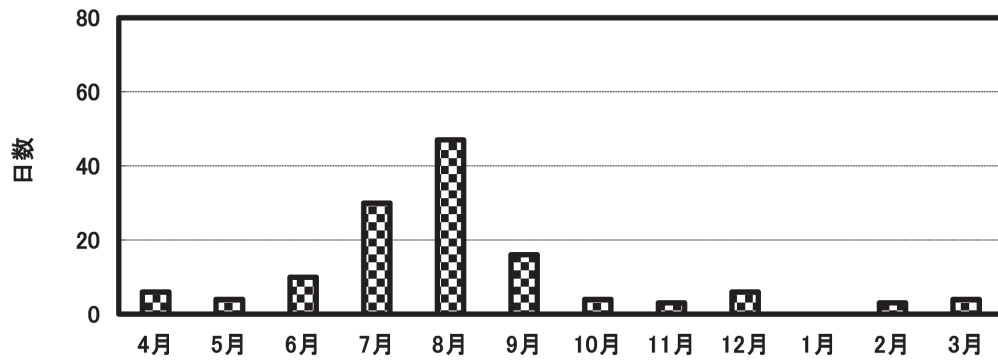


図2 奈良市内雷発生の月別観測日数 平成25年4月～30年3月

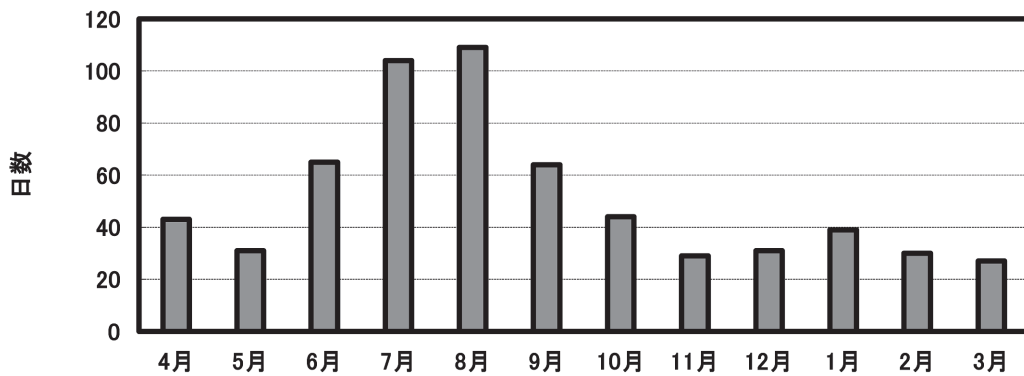


図3 奈良市内雷注意報発令の月別日数 平成25年4月～30年3月

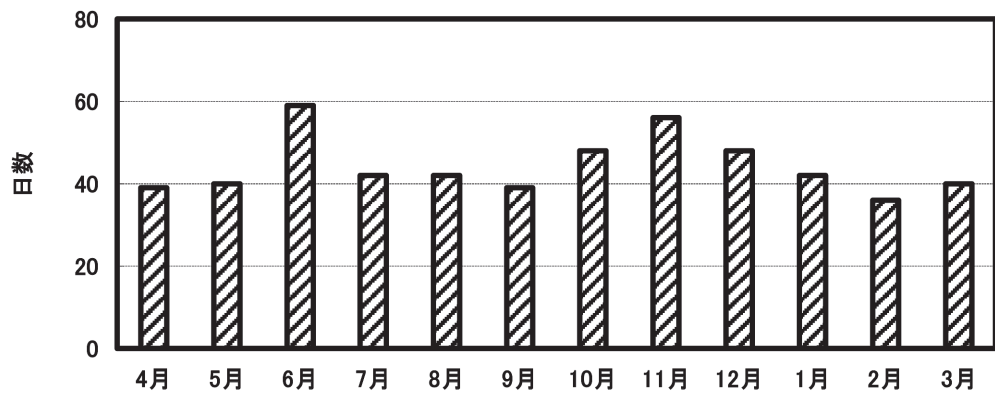


図4 奈良市内もや発生の月別日数 平成25年4月～30年3月

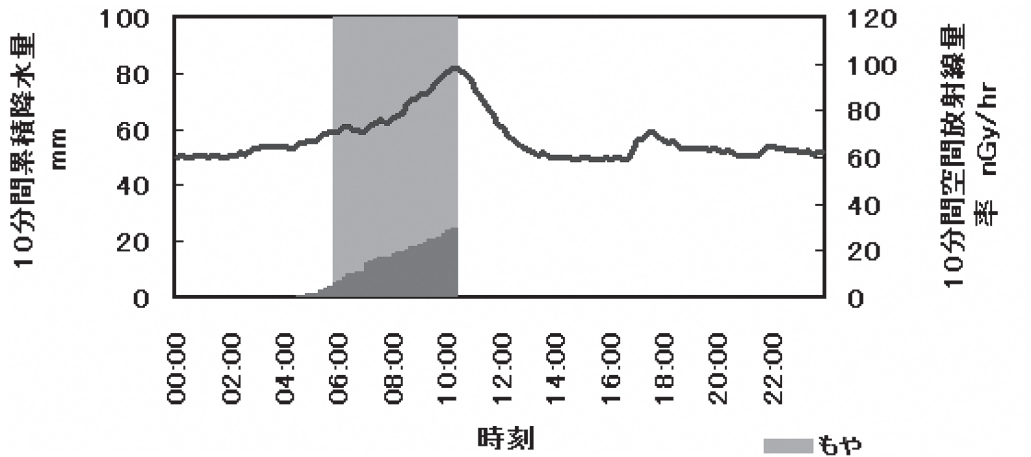


図5 平成28年12月27日 奈良土木事務所、
10分間空間線量率、10分間降水量一部、もや発生

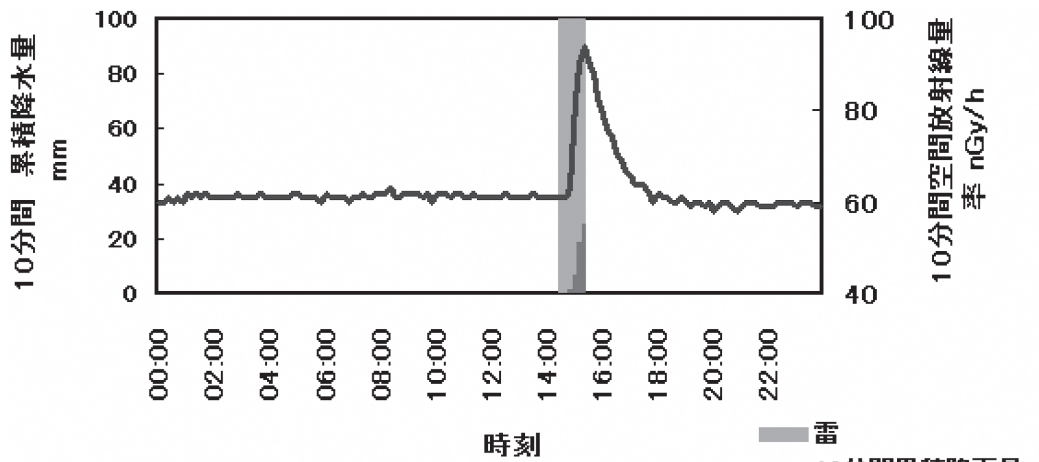


図6 平成26年7月20日 奈良土木事務所モニタリングポスト
10分間空間線量率、雷及び10分間累積降水量一部

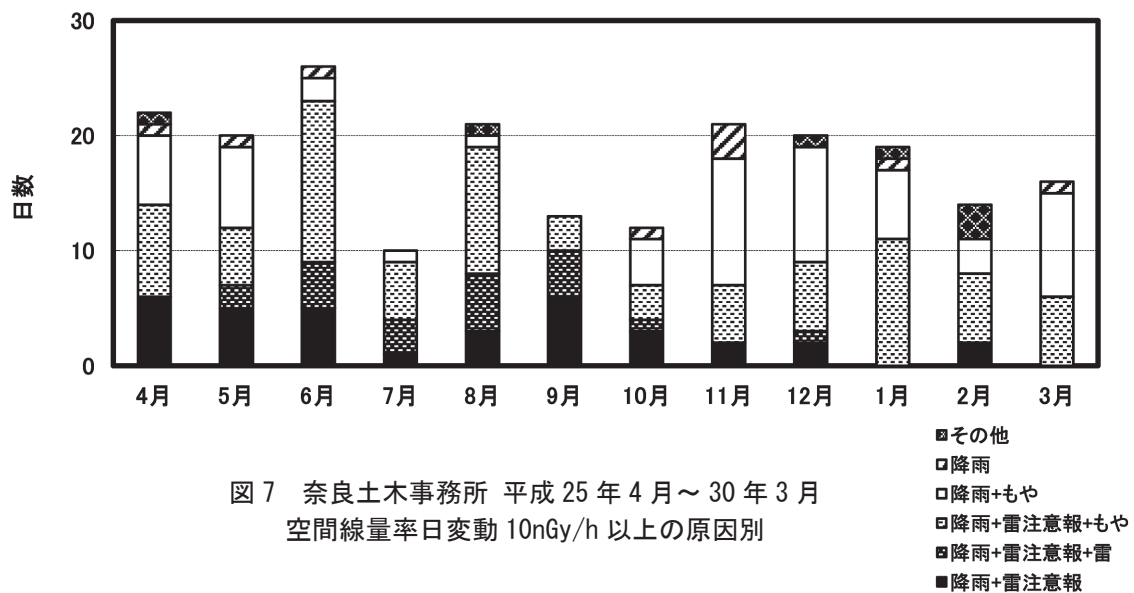


図7 奈良土木事務所 平成25年4月～30年3月
空間線量率日変動10nGy/h以上の原因別

河川水中の薬用石鹼成分の調査

北村栄治・浦西洋輔・佐羽俊也

Monitoring Study of Ingredients of antibacterial Soaps in River Water

Eiji KITAMURA・Yosuke URANISHI and Toshiya SABA

緒言

平成28年9月アメリカ食品医薬品局がトリクロサン(2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether)等を含む薬用石けんに対して販売停止の措置をとったことを受け、厚生労働省は9月30日付で国内の製造販売業者に対して、対象成分を含有しない製品への切替えを要請した¹⁾。特にトリクロサンは、環境省が水環境保全に向けた取組のための要調査項目リストにも上げられており、石鹼以外でも歯磨き剤や洗髪剤など多数の製品に抗菌・防腐剤として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、水生生物への影響が懸念されている²⁾。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として今後使用量が増加すると思われるイソプロピルメチルフェノール(4-isopropyl-3-methylphenol)の汚染実態を調査した。

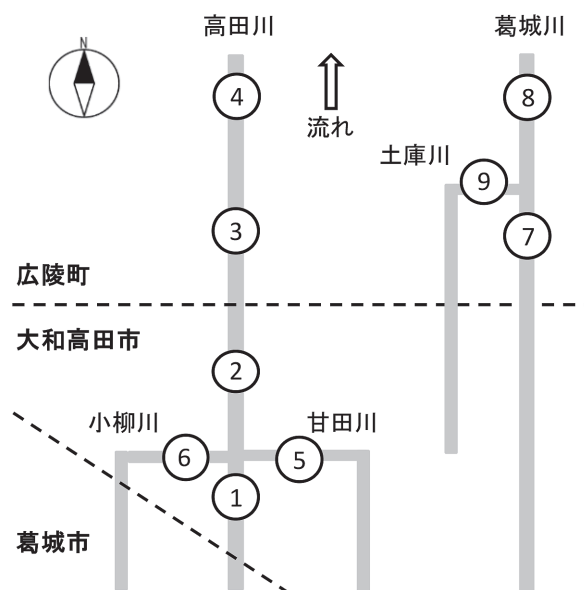


図1 分析フロー

方法

1. 調査方法

トリクロサンは HPLC 用 (98% 以上)、イソプロピルメチルフェノールは特級 (99% 以上)、誘導体化試薬の N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド (BSTFA) は GC 用、内標準物質のアセナフテン-d10、フェナントレン-d10 は環境分析用 (98% 以上)、ジクロロメタン、メタノールは残留農薬試験用(以上和光純薬工業(株)製)を用いた。固相カートリッジは Waters 社製 OASIS HLB Plus (225mg) を用いた。



No.	地点名	河川名
1	磯野西橋	高田川
2	宮前橋	
3	中橋	
4	里合橋	
5	甘田川流末	甘田川
6	小柳川流末	小柳川
7	鳥居大橋	葛城川
8	枯木橋	
9	土庫川流末	土庫川

図2 調査地点

分析法は、図1に示すとおりで、試料1Lを塩酸でpH3.5に調整し、ジクロロメタン、メタノール、希塩酸でコンディショニングした固相カートリッジに約10 mL/分で通水して固相抽出を行った。固相は窒素パーズで脱水後、ジクロロメタン6 mLで溶出し、窒素気流下0.2mLまで濃縮し、BSTFAを0.1 mL加え2時間反応させシリル化し、内標準物質を添加してGC/MSで表1に示す条件で測定した。蒸留水1Lに4 ng/Lとなるように標準品を添加したときの回収率及びIDL, MDL (n=7) を表2に示す。

表1 GC/MS 条件

使用機種	SHIMADZU GCMS-QP2010Ultra
カラム	Rtx-5MS 30m × 0.25mm × 0.25 μ m
カラム温度	50°C (1min) → 10°C /min → 300°C (1min)
注入口温度	250°C
試料注入法	スプリットレス
カラム流量	1.5mL/min
インターフェース温度	250°C
イオン源温度	230°C
モニターイオン	トリクロサン誘導体 (345, 347) イソプロピルメチルフェノール誘導体 (222, 207) アセナフテン d10 (164, 162) フェナントレン d10 (188, 160)

表2 検出下限値

	回収率 (%)	IDL (ng/L)	MDL (ng/L)
トリクロサン	87	0.60	0.87
イソプロピルメチルフェノール	72	0.36	1.4

2. 調査地点

調査地点は図2に示すように、生活排水の影響を受ける高田川、葛城川とその幾つかの支川について、大和高田市周辺の流域で調査を行った。調査は水質汚濁が特に著しい冬季(2017年10月, 11月, 2018年2月)に実施した。

結果及び考察

調査の結果、トリクロサンは表3に示すとおり、0.87未満～3.2 ng/Lの範囲で検出された。環境省の平成26年度化学物質環境実態調査初期環境調査結果³⁾では0.76～93 ng/Lの範囲で検出されており、今回の結果は環境省の調査結果範囲内だった。

イソプロピルメチルフェノールは表4に示すとおり、3.6～260 ng/Lの範囲で検出された。さいたま市内の河川では0.38～293 ng/Lの範囲で検出したことが報告されており⁴⁾、今回の調査結果は同程度の値を示していた。

トリクロサン、イソプロピルメチルフェノール共に下水処理で大半が除去されるが、一旦環境中に放出された場合、6日程度ではほとんど分解しないことが報告されている⁵⁾。このことから、生活排水が混入する河川ほど濃度が高くなることが予想された。トリクロサンは、高田川の本川では、上流の①磯野西橋で検出下限値以下であったが、下流の地点はほぼ一定の値で検出した。磯野西橋以降で合流している支川では、甘田川(⑤甘田川流末)が最も高い値を示していることから、汚染の主要因は甘田川と考えられた。甘田川

表3 トリクロサン調査結果

河川名	高田川				甘田川	小柳川	葛城川		土庫川
	① 磯野西橋	② 宮前橋	③ 中橋	④ 里合橋			⑦ 鳥居大橋	⑧ 枯木橋	
2017年10月	<0.87	1.3	<0.87	1.2	2.1	1.5	0.95	<0.87	1.1
2017年11月	<0.87	1.5	1.6	1.6	3.2	3.0	<0.87	0.96	1.8
2018年2月	<0.87	2	1.8	1.4	2.4	<0.87	<0.87	0.96	3.2

(ng/L)

表4 イソプロピルメチルフェノール調査結果

河川名	高田川				甘田川	小柳川	葛城川		土庫川
	① 磯野西橋	② 宮前橋	③ 中橋	④ 里合橋			⑦ 鳥居大橋	⑧ 枯木橋	
2017年10月	3.6	31	38	27	60	17	5.9	22	47
2017年11月	6.2	63	65	58	100	95	28	65	100
2018年2月	7.3	130	130	100	240	43	45	97	260

(ng/L)

は、下水道普及率が50.9%⁶⁾と周辺市町村より低い大和高田市が主な流域であり、生活排水の影響を受けて高くなったと考えられた。葛城川は、本川の2箇所(⑦, ⑧)では値の変動が少なく、支川の土庫川(⑨土庫川流末)で高い値を示した。土庫川も大和高田市、広陵町を主な流域とし、生活排水の影響を受けているため値が高くなったと考えられた。一方、イソプロピルメチルフェノールもトリクロサン同様に、高田川では甘田川が最も高い値を示した。合流後の下流②~④ではイソプロピルメチルフェノールの値の変動が少なかったことから、甘田川が汚染の主な要因と考えられた。葛城川では土庫川が高い値を示し、合流後、この影響を受けて下流の⑧枯木橋での値が高くなったと考えられた。

調査期間中の値変動を見ると、トリクロサンは変動が確認出来なかったが、対してイソプロピルメチルフェノールは10月から2月にかけて濃度が高くなった。この原因は、冬期の風邪・インフルエンザ予防として薬用石鹸の使用量が増加したことで河川への薬用石鹸成分の流出が増加したこと、及びトリクロサンから代替物質であるイソプロピルメチルフェノールへと薬用石鹸の有効成分の移行が進んだことが影響している可能性がある。

トリクロサンは、環境省の化学物質の環境リスク評価によると予測無影響濃度(PNEC)が28 ng/Lとされており⁷⁾、今回の調査ではこれを超える値は検出されなかった。今後は、厚生労働省の指導により使用量が減少し、河川水中の濃度減少が予想される。しかし、本調査でPNECの1/10の濃度を検出する地点があったことから、今後も継続した調査は必要である。一方、イソプロピルメチルフェノールの予測無影響濃度(PNEC: 57000ng/L⁸⁾)はトリクロサンほどではないが、代替物質としての使用量増加が今後見込まれることから、継続した監視が必要と思われる。

まとめ

薬用石鹸成分のトリクロサン及びイソプロピルメチルフェノールについて、生活排水の影響を受けている高田川、葛城川において調査した結果、トリクロサンは0.87未満~3.2 ng/L、イソプロピルメチルフェノールは3.6~260 ng/Lの範囲で検出された。高田川は支川の甘田川の汚染に影響され、葛城川も支川の土庫川の汚染の影響を受け合流後に本川のイソプロピルメチルフェノールの濃度上昇が見られた。いずれの支川も下水道普及率の低い大和高田市を流域とした河川であることから、生活排水の流入が原因と思われた。トリ

クロサンは、環境省の化学物質の環境リスク評価によるPNECの1/10の濃度を検出した地点があり、今後も継続した監視が必要である。

文 献

- 1) 厚生労働省：平成28年9月30日付薬生薬審発0930第4号薬生安発0930第1号「薬用石けんに関する取扱い等について」
- 2) 小森行也, 鈴木穰：水環境学会誌, 32(3), 133-138(2009)
- 3) 環境省環境保健部環境安全課：平成27年度版化学物質と環境, (2015)
- 4) 木村久美子, 亀田豊, 渡部茂和, 他：第46回日本水環境学会年会講演集, 525(2012)
- 5) 田村生弥, 山本裕史：環境化学, 22(3), 113-119(2012)
- 6) 奈良県くらし創造部景観・環境局廃棄物対策課：奈良県の一般廃棄物処理事業の概要 平成27年度版, (2017)
- 7) 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7巻, (2009)
- 8) 木村久美子：横浜国立大学大学院環境情報学府博士論文, (2014)

ニセネコゼミジンコを用いた工場排水の 生物影響評価について

平井佐紀子・佐羽俊也

Evaluation of Method in Effluent Toxicity Testing using *Cariodaphnia dubia*

Sakiko HIRAI and Toshiya SABA

緒 言

工場排水には多くの化学物質が含まれ、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測る方法（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28年度に報告¹⁾した内容に基づき、ニセネコゼミジンコを用いたWET法による試験を平成28年度～平成29年度に定期的に搬入されたA事業所の排水8検体に対して実施し、生物影響評価を行ったので報告する。

方 法

1. 試料

平成28年4月から平成29年11月に搬入された県内事業所Aの排水8検体を用いた。

2. 方法

A事業所排水を5濃度区（0%（対照）、5%、10%、20%、40%、80%）に調製し、ニセネコゼミジンコを用いた繁殖試験法^{2), 3)}を実施した。方法と条件を表に示す。

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

3. 飼育水について

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

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

4. データ解析方法

データの解析は、環境毒性学会のサイトにて配布されている解析ソフトECOTOX⁴⁾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。

結果及び考察

A事業所の排水の結果を図1から8に示す。図1～8の有意差の有る試験濃度に**を付記した。

平成28年4月に搬入された排水の対照区の産仔数は平均20匹に対して、5%濃度区では11匹となり有意差が認められた。以降、すべての濃度区で対照区と比較したところ有意差が認められた。この結果、LOEC（最低影響濃度）は5%で、NOEC（最大無作用濃度）は5%未満となり、排水濃度が高くなるにつれて産仔数は減少したことから、排水のミジンコへの繁殖毒性が高いと考えられた。平成28年6月ではNOECは5%、7月、8月はNOECは20%、9月はNOECは10%、11月はNOECは40%、平成29年5月はNOECは5%、平成29年11月はNOECは40%となった。

平成28年4月の排水はNOECが5%未満と毒性が高かったため、原因物質を特定するため平成28年6月以降の排水については、ICP/MSによる重金属の測定を実施した。結果を図9に示す。NOECが最も低い平成28年6月、平成29年5月において、Ni濃度が他期間の5倍以上高くなっていた。

まとめ

平成 28～29 年度に搬入された A 事業場の排水は、平成 28 年 4 月の排水の NOEC が 5% 未満で非常に繁殖毒性が高かったが、以降、NOEC は 5～40% で変動し、繁殖毒性は改善が見られた。

採水時に行った水質分析 (pH, BOD, COD, SS, CN, Cr⁶⁺, T-Hg, Pb, Cd, As, Se, VOC) では、有害化学物質や有害金属が検出されなかったにもかかわらず繁殖毒性がみられたため、ミジンコの繁殖毒性の認められる Ni を ICP/MS で追加測定したところ、NOEC が 5% と低かった排水の Ni 濃度は 50 ppb 以上を示し、NOEC が 40% となった排水では Ni 濃度は 10 ppb 未満で低かった。今回の結果からミジンコの繁殖毒性には、排水中の Ni が原因物質である可能性がある。

文献

- 1) 平井佐紀子：ニセネコゼミジンコを用いた工場排水の生物影響評価について、奈良県景観・環境総合センター研究報告第 4 号, 58-59 (平成 28 年度)
- 2) 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)
- 3) 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)
- 4) www.intio.or.jp/jest/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℃
照明	16 時間明 / 8 時間暗
給餌	クロレラ, YCT

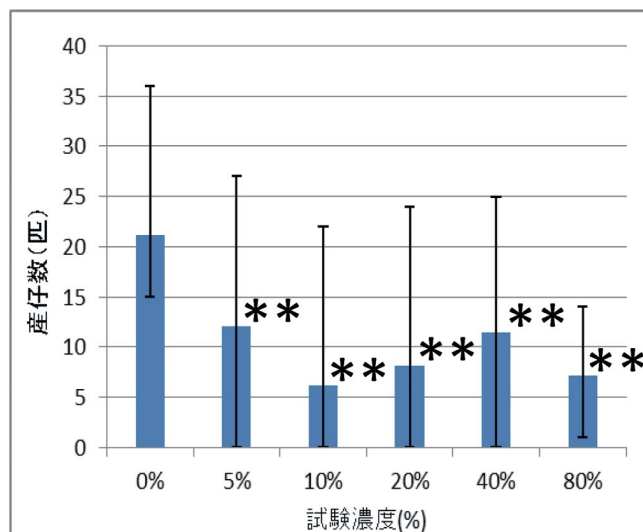


図 1 平成 28 年 4 月採水の排水 NOEC : 5% 未満

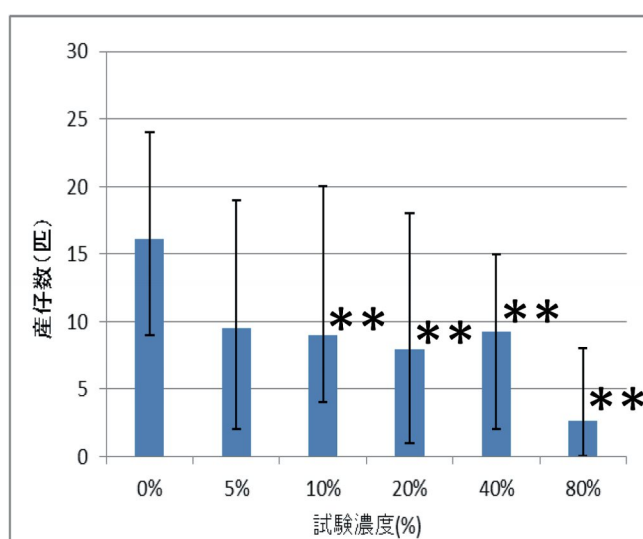


図 2 平成 28 年 6 月採水の排水 NOEC : 5% 以下

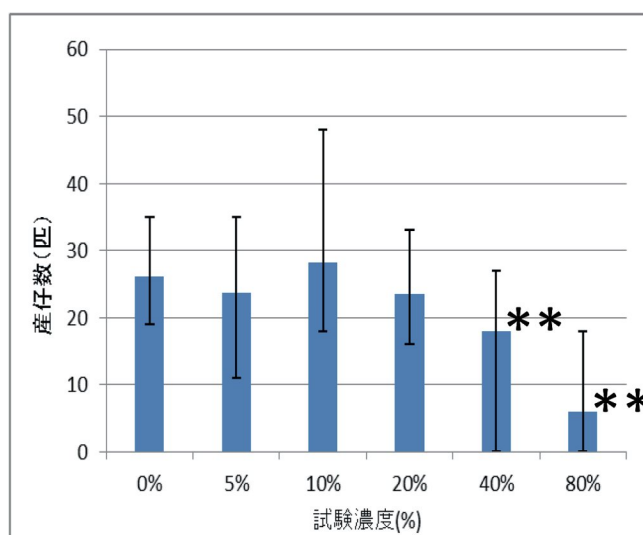


図 3 平成 28 年 7 月採水の排水 NOEC : 20% 以下

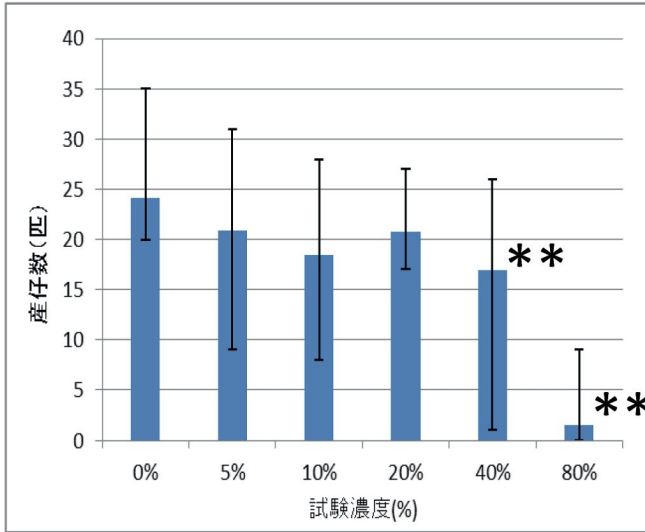


図4 平成28年8月採水の排水 NOEC : 20% 以下

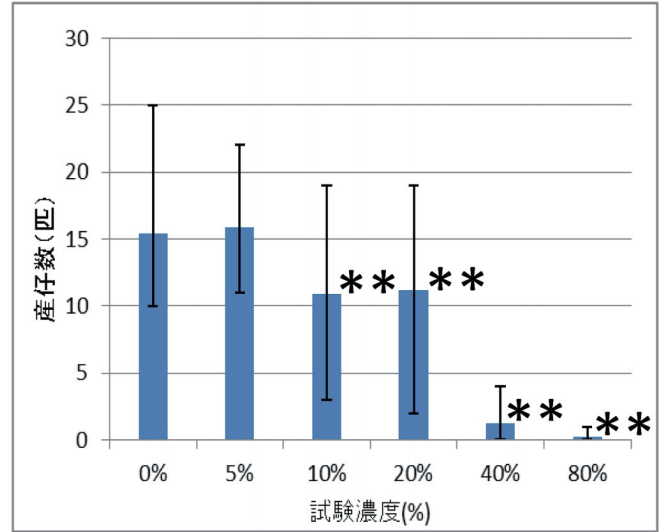


図7 平成29年5月採水の排水 NOEC : 5% 以下

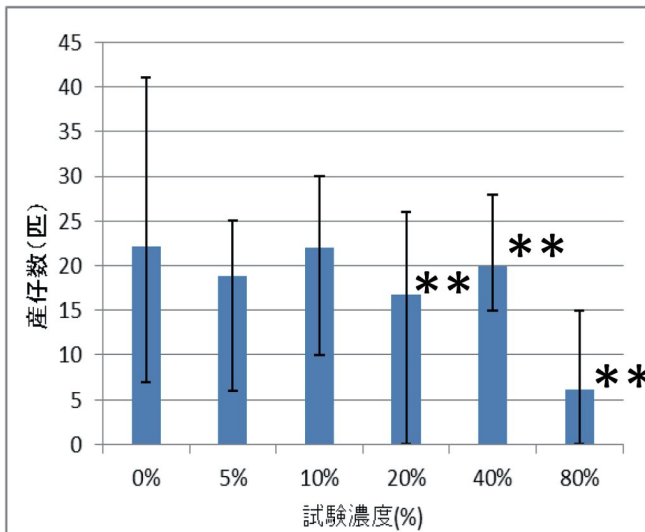


図5 平成28年9月採水の排水 NOEC : 10% 以下

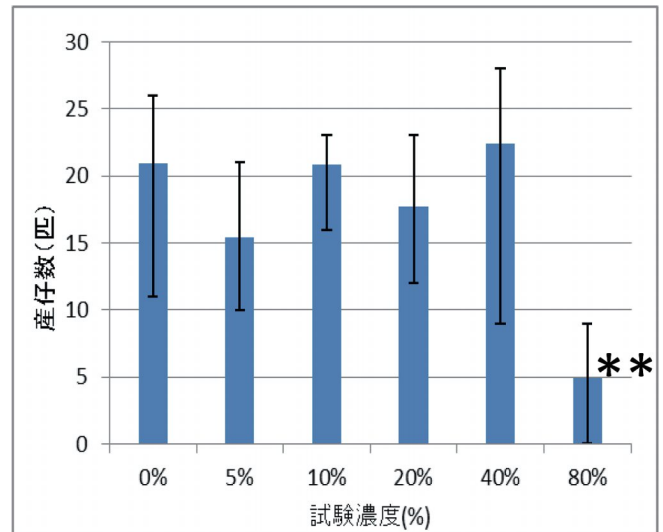


図8 平成29年11月採水の排水 NOEC : 40% 以下

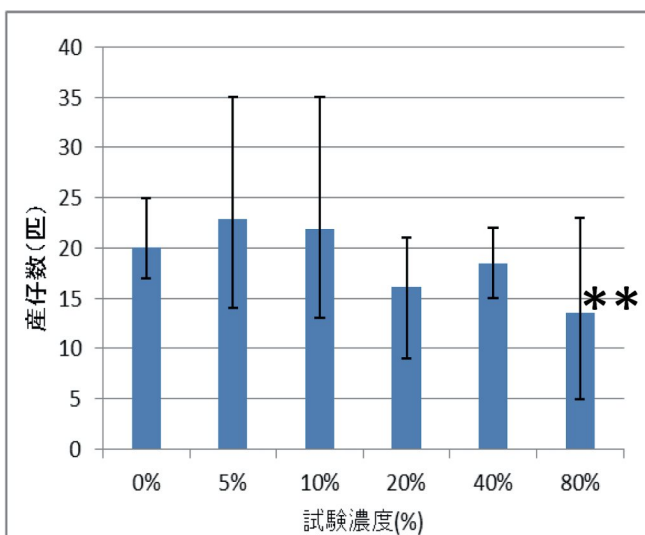


図6 平成28年11月採水の排水 NOEC : 40% 以下

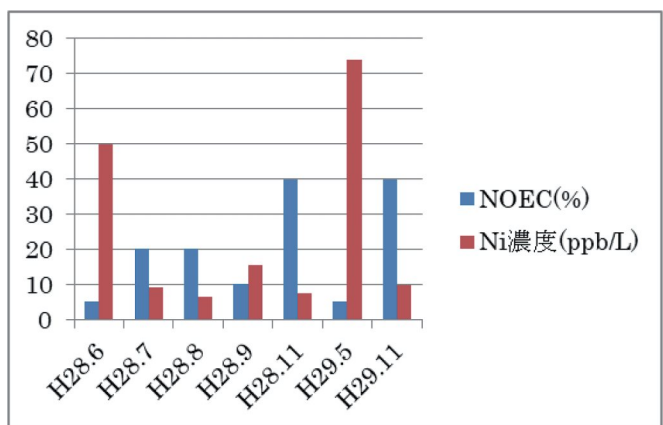


図9 採水時期によるNOECとNi濃度の関係

WET法による大和川水系の生物影響評価について（第2報）

長尾 舞・平井 佐紀子・佐羽 俊也

Bioassay in Yamato River System using whole effluent toxicity (WET) tests

Mai NAGAO・Sakiko HIRAI and Toshiya SABA

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⁾。

そこで、本調査では、県民の生活圏に根ざした大和川水系の環境基準点のうち2地点について、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、季節毎の河川水の水生生物への影響を総合的に評価した。

方 法

調査地点を図1に示す。大和川水系・富雄川の環境基準点である芝及び弋鳥橋の2地点とし、春期（4月）、夏期（8月）、秋期（11月）、冬期（12月）に採取した試料を用いた。

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1mm、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1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

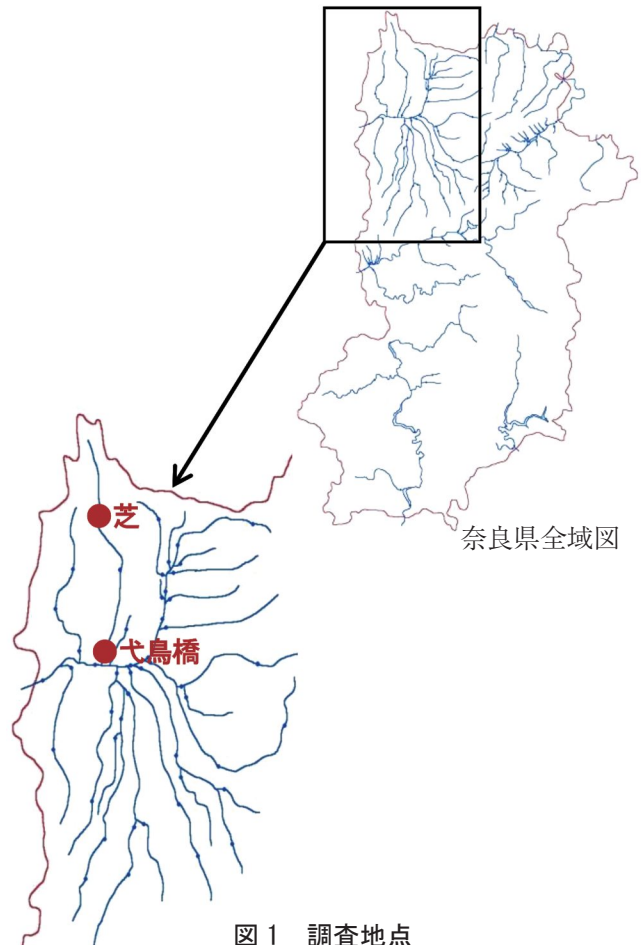


図1 調査地点

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 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

2 地点の季節毎の試験結果を図 2 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. 芝では夏期の試料で NOEC<5%, 冬期の試料で NOEC=20%, 弋鳥橋では冬期の試料で NOEC<5% との結果になった. その他の試料では, 全ての濃度区で産仔数の有意な低下は見られなかった. また, 春期の芝では, 20%, 40% の濃度区で産仔数の有意な上昇が見られた.

NOEC と生活環境項目の値の比較を表 2 に示す. 夏期の芝では COD, SS の値が他の月と比べて大幅に高かった. これは, 夏期の試料を採水した平成 29 年 8 月は上旬に雷雨や台風の上陸があり, 採水時にも濁りが見られたこと, 上流の芝では台風による濁水の影響が顕著に現れたことが影響したと考えられる.

冬期は芝・弋鳥橋の両地点で産仔数の有意な低下が見られ, 弋鳥橋においては 10% の濃度区で産仔数の有意な上昇も見られた. しかし, これらの影響について, 表 2 に示す生活環境項目の値と直接的な関係を示したものはなく, 原因の究明はできなかった. 他の要因として, 季節変動の観点から, 冬期の水質がミジンコの産仔数に何らかの影響を及ぼす可能性が考えられる.

今後, 重金属やイオン成分等の比較項目を追加し, ニセネコゼミジンコの産仔数への影響を継続して調査する.

文 献

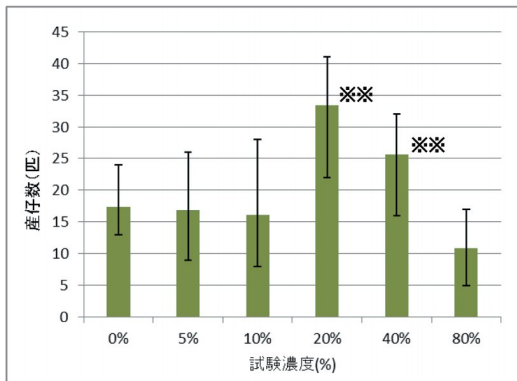
- 1) 生物応答を利用した水環境管理手法に関する検討会：生物応答を利用した排水管理手法の活用について (2015)
- 2) 長谷川 絵理, 西 史江, 岡村 祐里子他：名古屋市環境科学調査センター年報, 81-83 (2012)
- 3) 排水 (環境水) 管理のバイオアッセイ技術検討分科会：生物応答を用いた排水試験法 (検討案), 20-24 (2013)
- 4) 日本環境毒性学会 HP : <http://jset.jp>

表 2 各地点の NOEC と生活環境項目の比較

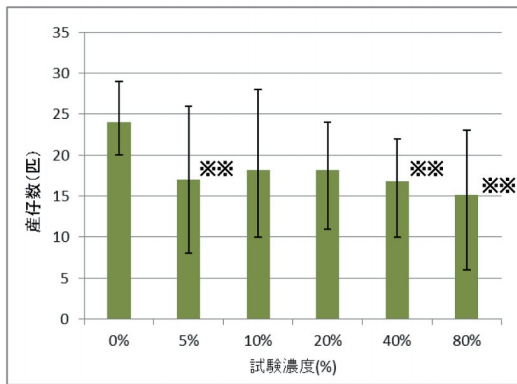
	●芝							
	NOEC [%]	pH	DO	BOD	COD [mg/L]	SS	T-N	T-P
春期	≥80	7.3	11	2.4	4.6	2	1.5	0.18
夏期	<5	7.8	8.0	4.5	8.0	40	1.8	0.26
秋期	≥80	7.5	10	1.4	3.8	2	1.3	0.065
冬季	20	7.5	12	1.1	3.5	2	1.0	0.063

	●弋鳥橋							
	NOEC [%]	pH	DO	BOD	COD [mg/L]	SS	T-N	T-P
春期	≥80	7.3	11	2.4	4.6	2	1.5	0.18
夏期	≥80	8.1	7.9	4.0	7.0	25	1.1	0.11
秋期	≥80	8.0	10	1.8	4.8	3	1.6	0.40
冬季	<5	8.1	11	2.2	5.7	2	1.9	0.40

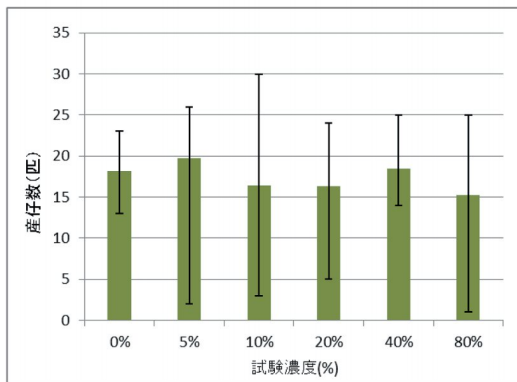
●芝



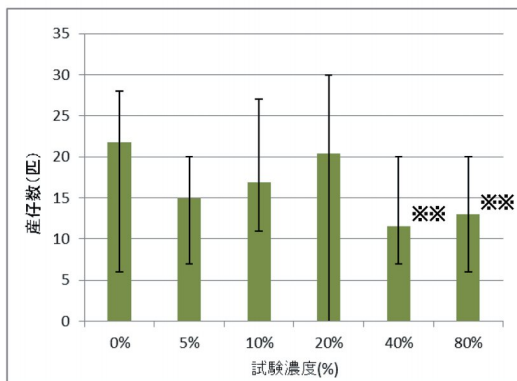
春期 (H29. 4月)



夏期 (H29. 8月)

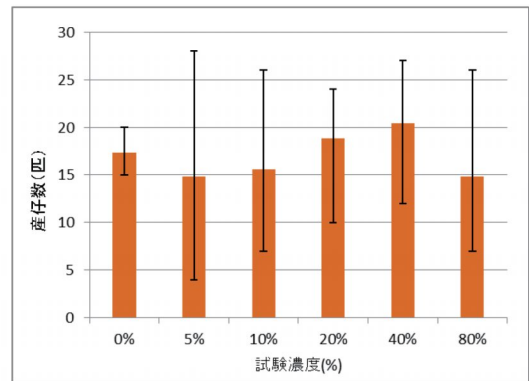


秋期 (H29. 11月)

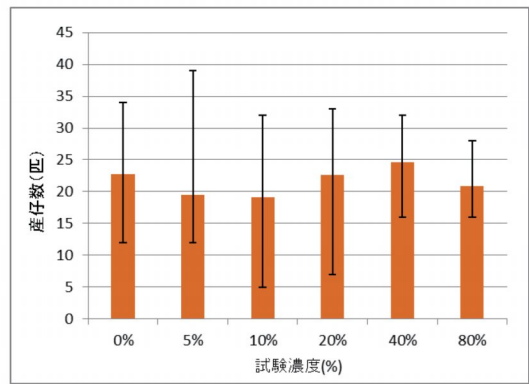


冬期 (H29. 12月)

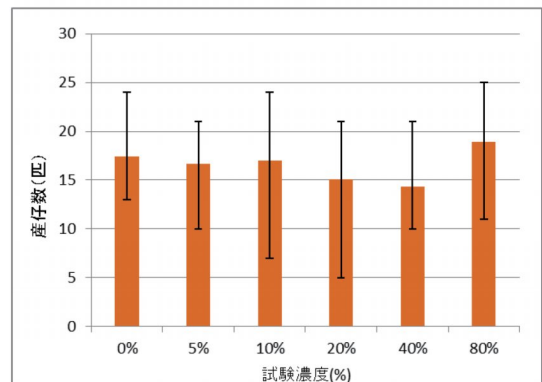
●弋鳥橋



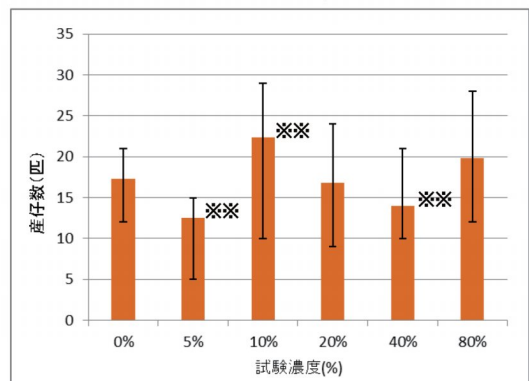
春期 (H29. 4月)



夏期 (H29. 8月)



秋期 (H29. 11月)



冬期 (H29. 12月)

図2 ミジンコ繁殖試験の結果