

ISSN 2189-0811

平成28年度

奈良県景観・環境総合センター研究報告

No.4

2016

ANNUAL REPORT OF
NARA PREFECTURE LANDSCAPE
AND ENVIRONMENT CENTER

奈良県景観・環境総合センター

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28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きたもので、本冊子はその景観・環境総合センターの研究部門(大気係・水質係)について、研究施設の概要や業務概要、調査研究・報告等を取りまとめたものです。

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

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

調査研究については、行政ニーズを踏まえて課題を設定することを心がけるとともに、広域性と地域性を同時に考慮すべき課題については、国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のご意見、ご助言をいただければ幸いです。

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、施策執行機関が地方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ると考えます。

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。

平成30年1月

奈良県景観・環境総合センター
所長 藤井 幸雄

目 次

第1章 総 説

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

第2章 試験・検査概況

大気係	1 1
水質係	1 4

第3章 調査研究・報告

第1節 研究報告

1. PM _{2.5} の通年サンプリングを実施により得られたPMF解析を用いた発生源寄与解析 山本真緒・阪井裕貴・高林愛・浅野勝佳・中西誠	1 7
2. 奈良県内河川底質のHBCD濃度実態調査 荒堀康史・北村栄治・佐羽俊也	2 6

第2節 研究ノート

1. LC/MS/MS を用いた PM_{2.5} 中におけるピノン酸の測定法検討
..... 浅野勝佳・阪井裕貴・高林愛・山本真緒・中西誠 3 1
2. 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分中のシュウ酸のモニタリング結果
..... 高林愛・阪井裕貴・山本真緒・浅野勝佳・中西誠 3 5
3. 平成 27 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・浅野勝佳・中西誠 4 0
4. GC/MS 法と LC/MS/MS 法による PM_{2.5} 中レボグルコサン測定法比較について
..... 阪井裕貴・高林愛・山本真緒・浅野勝佳・中西誠 4 5
5. 奈良県における空間放射線量率
..... 中山義博・浅野勝佳・中西誠 4 9
6. 奈良県内の地下水質について
..... 北村栄治・佐羽俊也 5 4
7. 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 5 8

第3節 資料

1. 奈良県における環境放射能調査 (平成 28 年 4 月～平成 29 年 3 月)
..... 中山義博・浅野勝佳・中西誠 6 1
2. WET 法による大和川水系の生物影響評価について
..... 長尾舞・平井佐紀子・佐羽俊也 6 3

第4節 報告書の要旨 6 5

第5節 研究発表の抄録 6 7

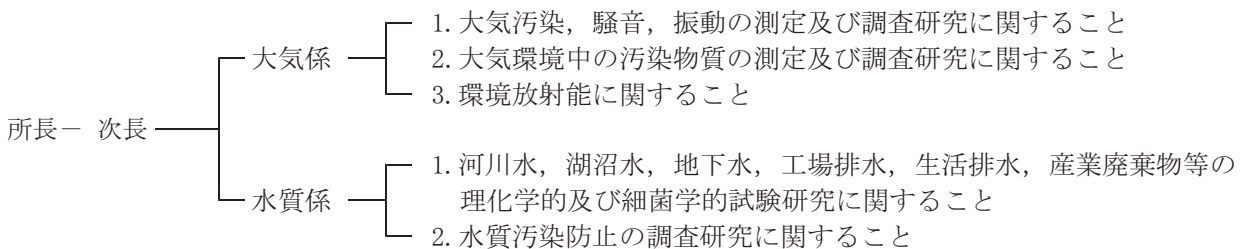
奈良県景観・環境総合センター研究報告投稿規定 7 1

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1,276㎡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栗殿に新築移転。

2. 組織(試験研究部門のみ)

(1) 機構と事務分掌 (平成29年4月1日現在)



(2) 職員構成

(平成29年4月1日現在)

区分	事務職員	技術職員				計
		薬学	獣医学	理工農学	臨床検査学	
所長	1					1
次長	1					1
大気係				6		6
水質係			1	5		6
計	2		1	11		14

(3) 人事記録

退職及び転出

29. 3. 31 総括研究員 浅野 勝佳 流域下水道センターへ
 指導研究員 荒堀 康史 産業振興総合センターへ

転入及び昇格

29. 4. 1 総括研究員 杉本 恭利 産業振興総合センターから
 主任主事 浦西 洋輔 廃棄物対策課から

(4) 職員名簿

(平成29年4月1日現在)

係名	職名	氏名	係名	職名	氏名
	所長	藤井 幸雄			
	次長	高岡 茂			
大気係	統括主任研究員	中西 誠	水質係	統括主任研究員	佐羽 俊也
	総括研究員	杉本 恭利		指導研究員	平井 佐紀子
	指導研究員	中山 義博		指導研究員	北村 栄治
	主任主事	山本 真緒		主任主事	川辺 千明
	主任主事	高林 愛貴		主任主事	長尾 舞
	主事	阪井 裕貴		主任主事	浦西 洋輔

3. 施 設（試験研究施設のみ）

(1) 土 地

（平成29年4月 1 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	8,741.86m ²	宅 地	奈 良 県

(2) 建 物

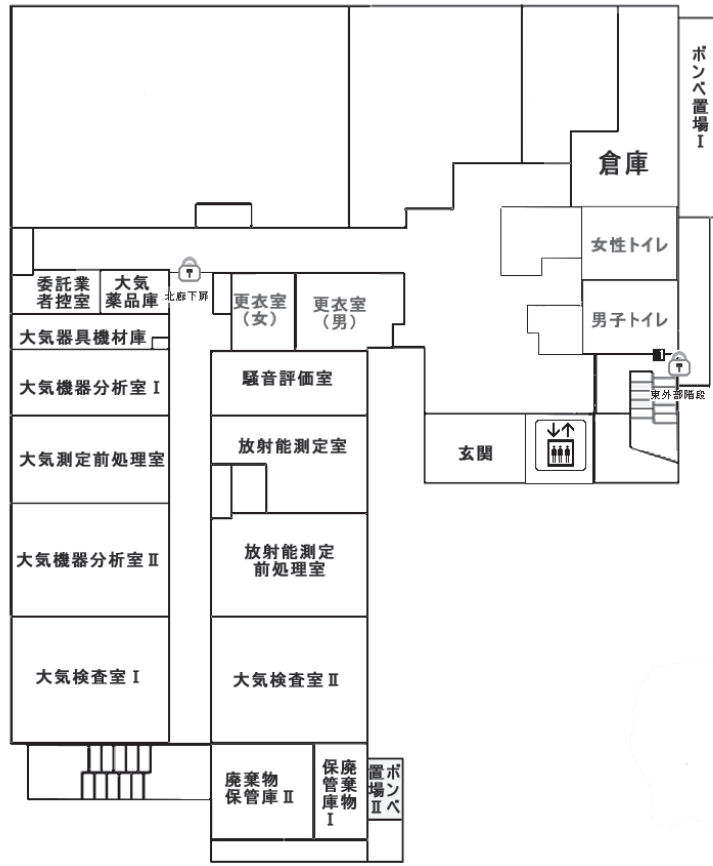
（平成29年4月 1 現在）

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

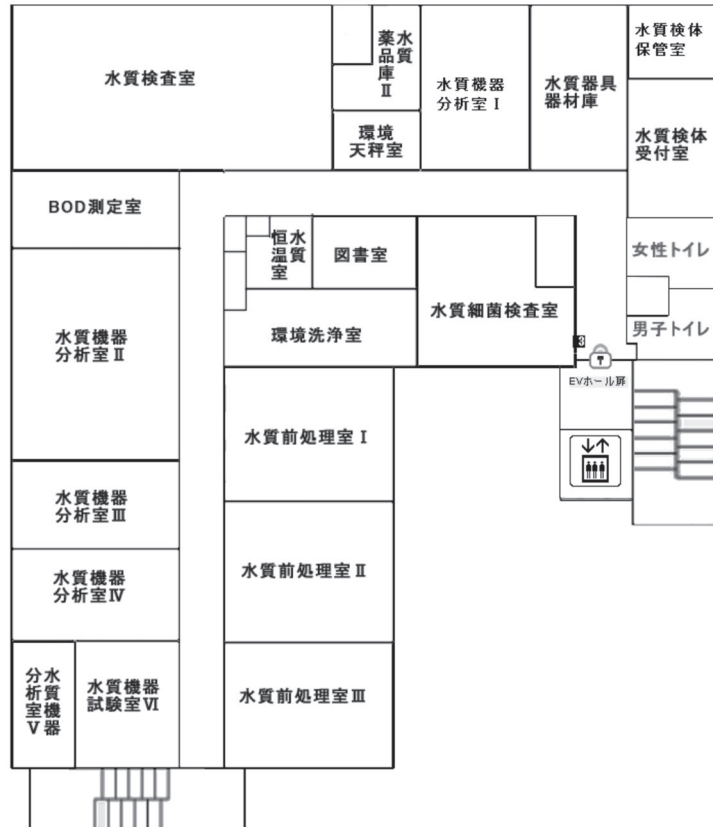
※大気係は1階西棟，水質係は2階全棟にて試験研究を実施。

(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
全室素・全りん自動同時測定装置	ビーエルテック株式会社製 オートアナライザーSYNCA	H28. 8. 24
BOD自動測定装置	マイクロニクス株式会社製 BOD5040TS型	H28. 10. 27

5. 予算及び決算 (平成 28 年度)

検査手数料 (証紙収納額)

(単位 円)

種 別	内 訳	予 算 額	証紙収納額
景観・環境総合センター手数料	大気試験	143,000	0
	水質試験	3,171,000	3,207,250
合 計		3,314,000	3,207,250

歳 出

(単位 円)

款・項・目	予 算 額	支 出 額	残 額
(款) 医療政策費	284,000	279,205	4,795
(項) 保健予防費	284,000	279,205	4,795
(目) 保健研究センター費	284,000	279,205	4,795
(款) くらし創造費	19,417,200	18,876,543	540,657
(項) 環境管理費	19,417,200	18,876,543	540,657
(目) 環境保全対策費	16,472,000	15,931,343	540,657
(目) 廃棄物対策費	2,945,200	2,945,200	0
合 計	19,701,200	19,155,748	545,452

*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

年・月・日	内 容	開 催 地
H 28. 5. 26	全国環境研協議会第1回理事会	東京都
5. 26	Dionex IC 技術説明会2016	豊中市
6. 3	リオン騒音・振動レベル測定の基礎技術セミナー	大阪市
6. 7	日本ウォーターズ水質分析セミナー (LC/MS)	大阪市
6. 9～10	日本音響エンジニアリング 音環境セミナー	大阪市
6. 16	国立環境研修所環境基礎講座	大阪市
6. 17	国立環境研究所公開シンポジウム	京都市
6. 23～24	第Ⅱ型共同研究キックオフ会合	つくば市
6. 30	全国環境研協議会環境省要望提出	東京都
7. 4	全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部共同調査研究(越境/広域大気汚染)第1回会議	大津市
7. 28	環境測定分析統一精度管理東海・近畿・北陸支部ブロック会議	大阪市
8. 29～31	日本分析センター環境放射能分析・測定の研修 (入門コース)	千葉市
9. 2	全国環境研協議会支部総会	名古屋市
9. 7～9	第57回大気環境学会年会	札幌市
10. 3～7	環境調査研修所アスベスト分析研修 (第2回)	所沢市
10. 6	SEIKO EG&G SEG-EMS (Ge 検出器) セミナー	大阪市
11. 17～18	全国環境研協議会第43回環境保全・公害防止研究発表会	山形市
11. 18	全国環境研協議会騒音振動担当者会議	名古屋市
11. 21～22	第Ⅱ型共同研究「PM _{2.5} 」輸送汚染グループ会合	松江市
12. 2	全国環境研協議会第2回理事会	桜井市
12. 14	環境省平成28年度低周波音測定評価方法講習会 (中級編)	大阪市
12. 20～21	第43回全環研協議会東海・近畿・北陸支部共同調査研究(越境/広域大気汚染)情報交換会	米原市
H 29. 1. 12～13	国立環境研究所第1回緊急時環境調査手法会議	名古屋市
1. 23～24	化学物質環境実態調査環境科学セミナー	東京都
1. 26～27	全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究発表会	福井市
2. 7	全国環境研協議会総会	東京都
2. 8	地方公共団体環境試験研究機関等所長会議	東京都
2. 9	日本分析センター放射線監視結果収集調査検討会	東京都
2. 16	地方環境研究所と国立環境研究所の協力に関する検討会	つくば市
2. 16～17	第32回全国環境研究所交流シンポジウム	つくば市
2. 21	日本分析センター都道府県モニタリング機関対象研修(放射線の人体影響概論)	千葉市
1. 22～23	第Ⅱ型共同研究「PM _{2.5} 」都市汚染グループ会合	大阪市
3. 7	全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部共同調査研究(越境/広域大気汚染)第2回会議	大津市

ii) 水質係

年・月・日	内 容	開 催 地
H28. 5. 26	Dionex IC 技術説明会	豊中市
6. 8～10	第25回環境化学討論会	新潟市
6. 29	MS 分析技術基礎講習会	大阪市
6. 16	環境基礎講座	大阪市
6. 21～22	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」 第1回ワークショップ	名古屋市
7. 28～29	I型共同研究「アオコが生産するシアノトキシンのモニタリング に関する予備検討」第1回研究打合せ	神戸市
10. 19	平成28年度奈良県災害廃棄物対策第1回教育・訓練	橿原市
11. 8	平成28年度奈良県災害廃棄物対策第2回教育・訓練	橿原市
11. 10～11	II型共同研究「高リスクが懸念される微量化学物質の実態解明に 関する研究」研究推進会議	秋田市
11. 17～18	第43回環境保全・公害防止研究発表会	山形市
11. 22	エレメンタルセミナー2016	大阪市
12. 21～22	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」 第2回ワークショップ	大阪市
12. 22	平成28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	神戸市
H29. 1. 23～24	平成28年度化学物質環境実態調査環境化学セミナー	東京都
1. 26～27	第31回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会	福井市
1. 30～31	I型共同研究「アオコが生産するシアノトキシンのモニタリング に関する予備検討」第2回研究打合せ	つくば市
2. 16～17	第32回全国環境研究所交流シンポジウム	つくば市
3. 15～17	平成28年度全国環境研協議会日本水環境学会年会併設研究集会	熊本市

(2) 施設見学

年・月・日	見 学 者	人 数
—	—	—

(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
H28. 10. 4～7	平成28年度奈良県立医科大学健康政策医学実習	奈良県立医科大学医学部 4年生 6名	大気係

(4) 国立環境研究所・地方環境研究所との共同研究

i) 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Ⅰ型共同研究

「アオコが生産するシアノトキシンのモニタリングに関する予備検討」水質係 荒堀康史

ii) 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

「高リスクが懸念される微量化学物質の実態解明に関する研究」水質係 荒堀康史

「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」

大気係 浅野勝佳 山本真緒 高林愛 阪井裕貴

(5) 保健研究センター研究発表会

i) 平成28年7月8日

「平成27年度 夏期 PM_{2.5}高濃度事例の解析について」大気係 山本真緒

「ICP-MSによる河川水中のバナジウムの分析について」水質係 長尾舞

ii) 平成29年2月24日

「有害大気汚染物質（ひ素）に関するモニタリングの現状と検出状況について」大気係 浅野勝佳

「溶離液ジェネレーターを用いたイオンクロマトグラフによるアミン類と陽イオン分析について」

水質係 平井佐紀子

(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28年4月1日現在)

	氏名	所属
委員長	安田 恵子	奈良女子大学
副委員長	藤井 智康	奈良教育大学
委員	多賀 淳	近畿大学
委員	矢野 寿一	奈良県立医科大学
委員	須崎 康恵	奈良県立医科大学

ii) 平成28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	山本 真緒	「微小粒子状物質(PM _{2.5})における高濃度事例解析の検討」	浅野勝佳 高林 愛 阪井裕貴
水質係	荒堀 康史	「ネオニコチノイド系農薬の測定方法の検討及び環境実態調査」	平井佐紀子 北村 栄治 長尾 舞

iii) 外部委員による総合評価

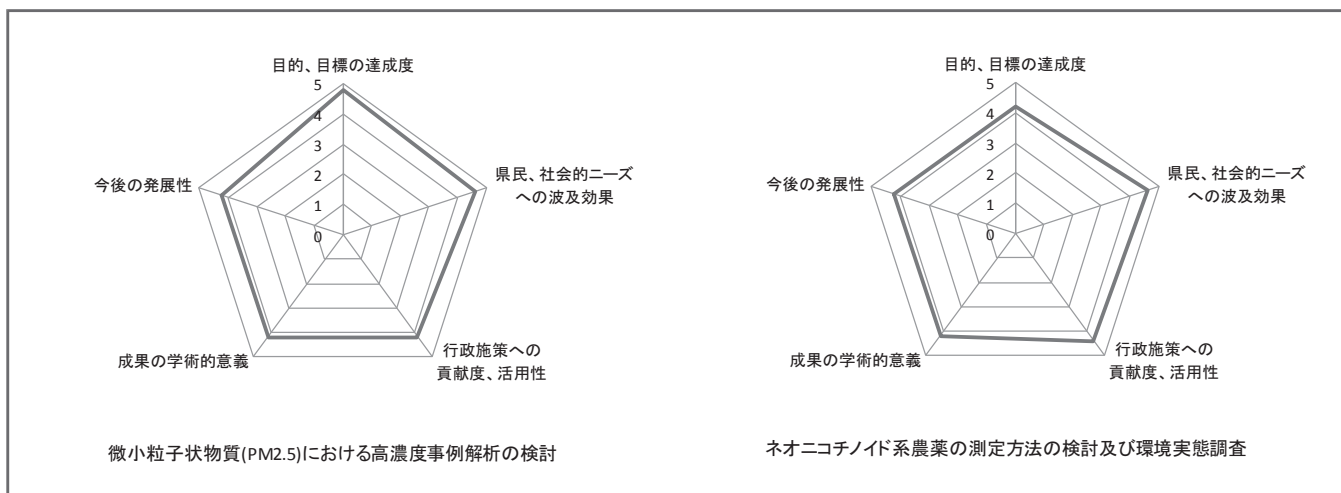
平成28年度の調査研究について、全体を通じ次のように評価された。

- ・業務で忙しい中、ポイントをおさえてデータをとられている。
- ・毎年少しずつ課題や研究内容を発展されているのがすばらしいと感じている。
- ・県民に還元する以外に、投稿など学術的に発表していることを評価したい。
- ・新たに生じた課題についても、今後解決されるよう研究を発展させていただければと思う。

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。



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 28 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 28 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 箇所での調査を季節毎に年 4 回行った（60 検体）。

(2) 発生源調査

解体作業等の現場 2 カ所で調査を行った。（34 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 NO₂ 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（84 検体）。

(2) 優先取組物質【アルデヒド類】の測定

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

表 1 平成28年度 大気汚染測定一覧表 （検体数）

業務区分	測定内容	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計	
行政測定	特定粉じん	アスベスト	15	0	0	15	0	0	15	0	0	19	6	24	94
	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
	有害大気汚染物質	VOC(11)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		酸化エチレン	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		アルデヒド(2)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72
		水銀	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		金属(5)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		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)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12
	微小粒子状物質	イオン(9)	0	42	0	0	42	0	0	42	0	0	42	0	168
		無機元素成分(30)	0	42	0	42	0	0	42	0	0	42	0	0	168
		炭素成分(8)	0	42	0	42	0	0	42	0	0	42	0	0	168
		多環芳香族炭化水素(5)	0	42	0	0	42	0	0	42	0	0	42	0	168
		質量濃度	0	42	0	42	0	0	42	0	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
		小計	61	256	46	187	130	46	187	130	46	191	136	70	1,486
依頼測定	簡易法監視	SO ₂ 、NO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	浮遊粒子成分	SPM等(10)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	小計		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	自主検査	6	18	6	18	6	18	8	18	6	18	6	18	146	
	合計	67	274	52	205	136	64	195	148	52	209	142	88	1,632	

※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28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	
業務区分	特定粉じん アスベスト	15	0	0	15	0	0	15	0	0	19	6	24	94	
	簡易法監視 NO2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	36	
	降下ばいじん ばいじん量	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12	
	有害大気汚染物質	VOC(11)	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	924
		酸化エチレン	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		アルデヒド(2)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	144
		水銀	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		金属(5)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	420
	ベンゾ(a)ピレン	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72	
	要監視項目 VOC(3)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	36	
	微小粒子状物質	イオン(9)	0	378	0	0	378	0	0	378	0	0	378	0	1,512
		無機元素成分(30)	0	1260	0	0	1260	0	0	1260	0	0	1260	0	5,040
		炭素成分(8)	0	336	0	0	336	0	0	336	0	0	336	0	1,344
		多環芳香族炭化水素(5)	0	210	0	0	210	0	0	210	0	0	210	0	840
		質量濃度	0	42	0	0	42	0	0	42	0	0	42	0	168
	酸性雨 イオン等(11)	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	132
	小計	177	2388	162	177	2388	162	177	2388	162	181	2394	186	10,942	
依頼測定	簡易法監視 SO2,NO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	浮遊粒子成分 SPM等(10)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	小計	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
自主検査	6	366	6	366	6	366	6	1496	6	366	6	366	3,362		
合計	183	2754	168	543	2394	528	183	3884	168	547	2400	552	14,304		

VOC(11): アクリロトリル、塩化ビニルモノマー、クロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、テトラクロロエレン、トリクロロエレン、1,3-ブタジエン、ベンゼン、トルエン、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物質: 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、四塩化炭素、1-1-トリクロロエタン
 イオン(9): SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}
 無機元素成分(30): Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Mo, Sb, Cs, Ba, Th, Pb
 炭素成分(8): 有機炭素(OC1, OC2, OC3, OC4) 元素炭素(EC1, EC2, EC3) 炭素補正值(OCpyro)
 多環芳香族炭化水素(5): ベンゾ(k)フルオランテン、ベンゾ(a)ピレン、ベンゾ(ghi)ピレリン、インデン(1,2,3-cd)ピレン、コロネン
 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、Cu、Zn、Pb、Cd、 SO_4^{2-} 、 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(12検体)。

6) 微小粒子状物質(PM_{2.5})の成分分析調査

一般環境(天理市)、沿道(橿原市)2地点で成分分析調査を実施した。調査日は平成28年5月、8月、11月、29年2月の4季各14日間であった。

(1) イオン成分の測定

イオン成分(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})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30成分を測定した(168検体)。

(3) 炭素成分の測定

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

(4) 多環芳香族炭化水素成分の測定

多環芳香族炭化水素成分(ベンゾ(k)フルオランテン、ベンゾ(a)ピレン、ベンゾ(ghi)ピレリン、インデン(1,2,3-cd)ピレン、コロネン)合計5成分を測定した(168検体)。

(5) 質量濃度の測定

質量濃度を測定した(168検体)。

7) 酸性雨調査

桜井市において降雨時自動開放型採取装置で採取した雨水について、降水量、pH、導電率、イオン成分濃度の測定を毎月行った(12検体)。

8) 精度管理調査

(1) 全国環境研協議会近畿・東海・北陸支部共同調査研究で行う精度管理調査に参加し、金属成分(29成分)について5検体の測定を行った。

(2) 国が実施した放射能分析確認調査に参加し、分析比較試料7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行った。また、茶葉等の食品試料については8検体の測定を行った。検体数および項目数については、表3、表4に示した(532検体)。

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(12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

「微小粒子状物質(PM_{2.5})における高濃度事例解析の検討」調査研究(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28年度は以下の課題について検討を行った。

- (1) 奈良県における有害大気汚染物質(ヒ素)の検出状況調査 [浅野勝佳]
- (2) 奈良県におけるモニタリングポスト設置4地点等の空間線量率について [中山義博]
- (3) 大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})中のガス成分についての分析法の検討 [高林 愛]
- (4) PM_{2.5}中有機炭素成分の多成分同時分析に関する研究 [阪井裕貴]

表3 平成28年度 大気環境担当 放射能測定一覧表 (検体数)

業務区分	測定区分	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
行政測定	環境放射能	42	40	45	44	40	56	43	39	39	37	37	41	503
	食品放射能	0	0	2	1	2	0	1	0	0	1	1	0	8
	精度管理(その他)	0	1	1	1	14	0	1	0	1	1	0	1	21
	小計	42	41	48	46	56	56	45	39	40	39	38	42	532
自主検査		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合計		42	41	48	46	56	56	45	39	40	39	38	42	532

表4 平成28年度 大気環境担当 放射能測定一覧表 (項目数)

業務区分	測定区分	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
行政測定	環境放射能	44	42	49	50	42	88	49	41	43	39	39	45	571
	食品放射能	0	0	6	3	6	0	3	0	0	3	3	0	24
	精度管理(その他)	0	64	64	64	896	0	64	0	64	64	0	64	1344
	小計	44	106	119	117	944	88	116	41	107	106	42	109	1939
自主検査		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合計		44	106	119	117	944	88	116	41	107	106	42	109	1939

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28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

公共用水域の水質汚濁状況を常時監視するために、「平成28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50地点の水質検査を実施した。検査項目は、一般項目として透視度等3項目、生活環境項目としてBOD等10項目、健康項目としてカドミウム等27項目、特殊項目としてクロ

表1 平成28年度水環境担当検査一覧表（検体数）

区分		月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合計
河川水等	行政検査	公共用水域	38	33	34	38	33	39	38	34	33	38	21	33	412
		行政河川	8	66	9	13	9	4	3	41	4	8	7	8	180
		小計	46	99	43	51	42	43	41	75	37	46	28	41	592
	依頼検査	依頼河川	4	7	18	11	8	7	25	5	14	0	33	5	137
	自主検査	調査	1	0	6	14	12	12	30	12	13	26	15	0	141
	小計	51	106	67	76	62	62	96	92	64	72	76	46	870	
排水水等	行政検査	立入	16	16	19	16	21	12	14	16	13	17	10	0	170
		行政放流水	7	11	9	5	7	2	4	6	2	2	6	0	61
		小計	23	27	28	21	28	14	18	22	15	19	16	0	231
	依頼検査	放流水	1	12	2	5	1	8	2	11	1	5	1	4	53
	自主検査	調査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	小計	24	39	30	26	29	22	20	33	16	24	17	4	284	
地下水	行政検査	定期調査	0	0	11	9	10	4	8	0	0	0	0	0	34
		行政地下水	8	14	13	8	14	2	16	28	3	0	7	11	124
		再調査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	自主検査	調査	0	0	11	9	10	4	7	0	0	0	0	0	41
		小計	8	14	35	26	34	10	31	28	3	0	7	11	199
底質等	行政検査	0	15	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	18	
	自主検査	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	
	小計	0	15	6	0	1	0	0	1	0	0	1	0	24	
ゴルフ場排水	行政検査	0	0	0	0	0	11	0	0	0	0	0	0	11	
	依頼検査	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	
合計			83	174	138	128	126	105	147	154	83	96	101	61	1,388

表2 平成28年度水環境担当検査一覧表（項目数）

区分		月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合計
河川水等	行政検査	公共用水域	459	746	567	564	962	859	522	405	379	529	306	363	6,661
		行政河川	42	328	67	134	71	34	21	453	42	85	51	38	1,366
		小計	501	1,074	634	698	1,033	893	543	858	421	614	357	401	8,027
	依頼検査	依頼河川	8	92	99	76	56	50	158	70	80	0	185	30	904
	自主検査	調査	13	0	30	140	120	120	236	120	124	196	138	0	1,237
	小計	522	1,166	763	914	1,209	1,063	937	1,048	625	810	680	431	10,168	
排水水等	行政検査	立入	102	85	113	93	130	72	90	94	78	105	49	0	1,011
		行政放流水	140	217	179	61	67	39	42	51	24	21	54	0	895
		小計	242	302	292	154	197	111	132	145	102	126	103	0	1,906
	依頼検査	放流水	6	83	10	33	4	71	11	80	5	33	7	27	370
	自主検査	調査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	小計	248	385	302	187	201	182	143	225	107	159	110	27	2,276	
地下水	行政検査	定期調査	0	0	533	425	426	162	274	0	0	0	0	0	1,820
		行政地下水	216	207	196	102	150	54	129	102	9	0	57	33	1,255
		再調査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	自主検査	調査	0	0	99	82	92	36	63	0	0	0	0	0	372
		小計	216	207	828	609	668	252	466	102	9	0	57	33	3,447
底質等	行政検査	0	256	0	0	13	0	0	13	0	0	13	0	295	
	自主検査	0	0	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30	
	小計	0	256	30	0	13	0	0	13	0	0	13	0	325	
ゴルフ場排水	行政検査	0	0	0	0	0	385	0	0	0	0	0	0	385	
	依頼検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	小計	0	0	0	0	0	385	0	0	0	0	0	0	385	
合計			986	2,014	1,923	1,710	2,091	1,882	1,546	1,388	741	969	860	491	16,601

ム等6項目、その他項目として塩化物イオン等10項目、要監視項目としてクロロホルム等26項目の計82項目であった(412検体、6,601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(180検体、1,366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(93検体、1,017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(87検体、349項目)。

2) 排水水等の検査

(1) 工場・事業場等立入調査

水質汚濁防止法、県生活環境保全条例等により排水基準が適用される工場・事業場、有害物質を排出するおそれのある工場・事業場及び排出量50m³/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(170検体、1,011項目)。

(2) 行政排水水等の検査

行政依頼による産業廃棄物埋立処分施設等からの排水について水質検査を実施した(61検体、895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28年度公共用水域及び地下水の水質測定計画」に基づく45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(42検体、1,820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(124検体、1,255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、385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(137検体、904項目)。

2) 排水水等の検査

一般廃棄物処理関連施設等からの依頼により排水の水質検査を実施した(53検体、370項目)。

3. 調査等

1) 調査研究

(1) 国立環境研究所とのⅠ型共同研究

「アオコが生産するシアノトキシンのモニタリングに関する予備検討」

アオコが生産するシアノトキシン類の測定方法を検討した。対象としたシアノトキシン類は、マイクロシスチン類、アナトキシン、ゴニオトキシン類で、LC/MS/MSによる個別定量法について検討した。

(2) 国立環境研究所とのⅡ型共同研究

①「WET手法を用いた水環境調査のケーススタディ」

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

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

②「国内における化審法関連物質の排出源及び動態の解明」

大和川流域及び紀の川流域の河川水質についてネオニコチノイド系農薬の環境実態調査を行った。また、大和川流域の河川底質について、臭素系難燃剤であるヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)の詳細調査を行った。

結果についてはⅡ型共同研究推進会議で報告した。HBCDについては第43回環境保全・公害防止研究発表会及び第51回日本水環境学会で報告し、

本年報に掲載した。

(3) 奈良県保健研究センター及び景観・環境総合センター調査研究

① 「ネオニコチノイド系農薬の測定方法の検討及び環境実態調査」

稲，果樹，野菜等に幅広く使用されているネオニコチノイド系農薬は，生態系への影響が指摘されているものの，環境中の実態調査は国内ではあまり行われていない。

全国的に測定例の少ないネオニコチノイド系農薬の測定方法を開発し，環境実態調査を行った。

結果については，平成28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。

(4) 奈良県保健研究センター及び景観・環境総合センター研究発表会

・ ICP-MSによる河川水中のバナジウムの分析について

・ 溶離液ジェネレーターを用いたイオンクロマトグラフによるアミン類と陽イオンの分析について

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 [長尾舞]

(2) 地下水のイオン組成と地下水汚染の考察 [北村栄治]

(3) WET法による工場排水等の生物影響評価について [平井佐紀子]

結果については，本年報に掲載した。

3) 精度管理

平成28年度環境測定分析統一精度管理に参加し，模擬水質試料について，揮発性有機化合物（ジクロロメタン，トリクロロエチレン及び1,4-ジオキサン）の測定を実施した(1検体，3項目)。

表3 平成27年度水系別水質検査検体数および項目数

区分		月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合計
大和川	検体数		35	16	17	35	16	16	35	17	16	35	16	17	271
	項目数		423	537	382	527	202	442	485	214	193	495	203	188	4,291
紀の川	検体数		3	4	15	3	4	14	3	4	15	3	4	14	86
	項目数		36	170	175	37	149	165	37	169	176	34	98	165	1,411
淀川	検体数		0	13	2	0	13	9	0	13	2	0	1	2	55
	項目数		0	39	10	0	611	252	0	22	10	0	5	10	959
新宮川	検体数		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	項目数		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合計	検体数		38	33	34	38	33	39	38	34	33	38	21	33	412
	項目数		459	746	567	564	962	859	522	405	379	529	306	363	6,661

PM_{2.5}の通年サンプリング実施により得られた PMF解析を用いた発生源寄与解析

山本真緒・阪井裕貴・高林愛・浅野勝佳・中西 誠

Source apportionment of PMF by year-round sampling of PM2.5

Mao YAMAMOTO・Hiroki SAKAI・Megumi TAKABAYASHI・Katsuyoshi ASANO
and Makoto NAKANISHI

平成27年度において、PM_{2.5}24時間サンプリングを通年的に実施し、PM_{2.5}質量濃度が高濃度を記録する測定日にサンプリングを確実に取得することを可能とした。この通年的に行った試料を用い、PMF解析による発生源寄与解析を実施し、その結果、発生源寄与因子を8つに分ける結果を得ることが出来た。年度平均で最も寄与割合が高かった因子は、硫酸系二次粒子因子であり、全体の22%であった。今回の結果より、春には黄砂影響の土壌由来因子、秋にはバイオマス燃焼因子の割合が高く寄与していることが、通年サンプリングを実施することによって、より検証された。

緒言

微小粒子状物質(以下、PM_{2.5})に関して平成21年9月に環境基準(1年平均値15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下かつ1日平均値35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下)が制定されたが、現在においても全国的に達成状況は芳しくないことが現状である。そこで、環境省は効果的なPM_{2.5}対策の検討として、発生源寄与割合の推計等に資するとの観点より「PM_{2.5}の成分分析ガイドライン」を制定し、当県でも平成24年度より測定しているところである。同ガイドラインでは、成分分析の調査時期を全国で統一することが有効とされており、現在4季節14日間ずつで全国一斉サンプリングにて実施している。

しかし、この方法では、年間に56日間のデータしかないことから、その年度を代表するデータとみなすことは難しく、発生源寄与を推定する必要がある高濃度時において、年度通して全てサンプリングを実施することは不可能であり、発生源解析に用いるデータとしては耐え難いといった問題点が考えられた。

そこで今回、平成27年度の1年間、毎日24時間サンプリングを行うことにより、高濃度時に確実にサンプリングすることを可能とした。その結果を用いて、平成27年度に発生した主要な高濃度事例を

PM_{2.5}の発生源解析として近年用いられているPositive Matrix Factorization(PMF)解析をはじめとする様々な解析手法を用いて、高濃度を示す要因を個々に追及し、一定の結果が得られたので、報告する。

方法

1. モニタリング方法

試料採取は、一般環境大気汚染測定局天理局及び桜井局にて行った。期間は、平成27年4月1日から平成28年3月31日まで、採取機器はムラタ計測器サービス株式会社製MCAS-SJを使用し、流量30L/min、原則午前10時から翌午前9時30分の23.5時間で行った。その他サンプリング方法については、大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアル¹⁾(以下、成分測定マニュアル)に従い実施した。採取ろ紙には、PALL社製Teflo(PTFE製、47 ϕ)とPALL社製2500QAT-UP(石英製、47 ϕ)を1日につき1枚ずつ使用し、石英ろ紙は採取前に350 $^{\circ}\text{C}$ 1時間電気炉で焼き出し行程を行ったものを使用した。

今回、通年サンプリングで得た有効サンプリング数は、336サンプルであった。(二重測定、メンテナンス除く)

2. 測定方法

成分測定マニュアル¹⁾に基づき、質量濃度、イオン成分、炭素成分、無機元素成分の測定を行った。また、バイオマス燃焼の指標成分とされているレボグルコサンについては、浅野らの報告によるイオン成分測定用の抽出液を用いたLC/MS/MS法での測定にて行った²⁾。

測定項目は、イオン8成分(NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})、炭素成分2成分(OC, EC)、無機元素成分は成分測定マニュアルに記載されているSiを除く測定成分及び実施推奨項目29成分とCd、及びCaの補正式用に測定しているSrの計31成分で測定した。

測定については、質量濃度、イオン成分、炭素成分については、平成27年度全336サンプルについて行った。また、無機元素成分については、高濃度域を中心に季節間バランスなども考慮した結果、224サンプルの測定を実施した。

3. 解析方法

通年測定結果及び高濃度事例測定結果において、下記の解析を行った。

1) 基礎的解析

2. の測定結果を用いて、主要成分の濃度変動や構成比などの基礎的解析を実施し、通年傾向、季節間傾向、高濃度事例別傾向を検討した。

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³⁾。これは、各種成分の濃度変化から似通った濃度変動を示す成分を1つのグループ(=因子)とし、抽出された因子ごとに個別の発生源に対応しているとするモデル方法である。レセプターモデルには、大きく分けて2つ、PMF法とChemical Mass Balance(CMB)法があるが、PMF法では、発生源から排出される成分構成(発生源プロファイル)が必要ないことが利点として挙げられるが、採取したPM_{2.5}中の成分濃度変動のみから因子を分けるため、複数の発生源が一つの因子に混在する可能性があることが考えられ、発生源ごとに因子を分離するためには、様々な発生源特有の物質(指標成分)を解析に加えることが求められる。

今回は、PMF解析成分濃度の時系列データセットを用い、解析上、より安定した因子数に分解し、それぞれの因子の発生源寄与、寄与割合

及び濃度を求めた。

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} 、 f_{kj} 及び*p*を求める。なお、 u_{ij} は試料*i*中の成分*j*の不確かさである⁴⁾。

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

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

2. により測定した質量濃度、イオン成分(NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})、無機元素成分(詳細下記記載)、炭素成分(OC, EC)、レボグルコサンの計を解析対象とした。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(Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Cd, Sb, Pb)とした。また、データベースサンプル数は、平成27年度224サンプルに、平成26年度中に当県にて測定した178サンプルを加えた402サンプルとし、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した。これにより402サンプルのうち12サンプルが除外され、有効サンプル数は390サンプルとした。

$$\begin{aligned} \text{質量濃度推定式} = & 1.375[\text{SO}_4^{2-}] + 1.29[\text{NO}_3^-] \\ & + 2.5[\text{Na}^+] + 1.4[\text{OC}] \\ & + [\text{EC}] + 9.19[\text{Al}] \\ & + 1.40[\text{Ca}^{2+}] + 1.38[\text{Fe}] \\ & + 1.67[\text{Ti}] \end{aligned} \quad \dots [3]$$

また、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。また、Ni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、測定値に信憑性がないため解析から除外した。表1に本解析におけるカテゴリー分けを示す。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。いくつか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 3 ~ 12 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、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。

表 1 PMF 解析カテゴリー分け

カテゴリー	成分
Strong	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, As, Se, Rb, Cd, Sb, Pb, OC, EC, レボグルコサン
Weak	質量濃度 (Total Variable に設定) Ni (ばらつきが大きいため)
Bad	Zn (測定値に信憑性がないため)

3) 気象データ解析

高濃度事例解析において、天気図および後方流跡線を用い、当時の気象状況の観点からも考察を行った⁵⁾。

結果

1. 通年測定結果

1) PM_{2.5} 質量濃度年間結果

平成 27 年度天理局及び桜井局における PM_{2.5} 質量濃度年間変動を図 1 に示した。なお、天理局では環境省が指定した PM_{2.5} 成分分析測定統一期間にて、桜井局ではその他の期間について

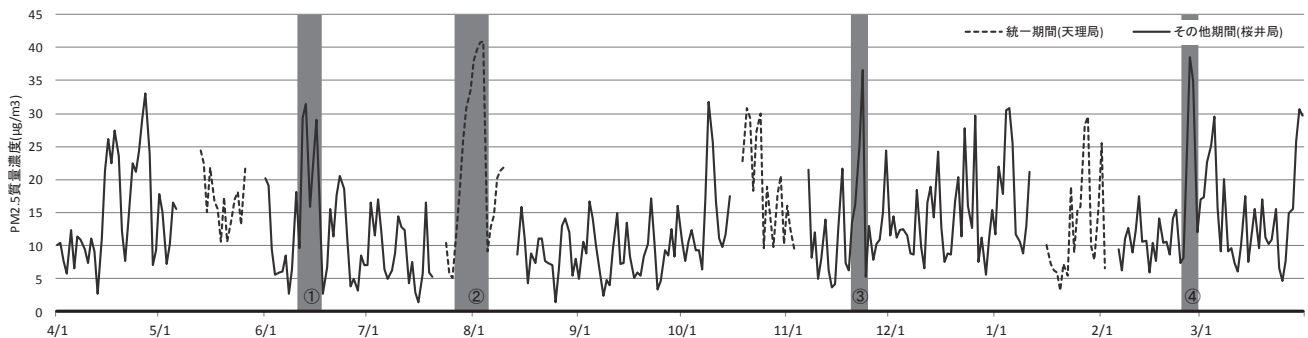


図 1 平成 27 年度 PM_{2.5} 質量濃度年間変動

の結果である。

通年に行った 336 サンプルの平均年平均値は、13.8 µg/m³ であり、最高日平均値は 8 月 4 日の 40.9 µg/m³ を記録した。環境基準に定められている日平均値 35 µg/m³ を超過する日は 7 日間、また 30 µg/m³ を超過した日は 17 日間、観測できた。今回は、高濃度事例として、図 1 の網掛けで示した 4 つの高濃度事例を中心に事例解析を後に行う。(図内の網掛け部分：① 6 月 11 日 ~ 17 日、② 7 月 27 日 ~ 8 月 5 日、③ 11 月 20 日 ~ 24 日、④ 2 月 25 日 ~ 29 日)

2) 基礎的解析結果

次に得られたサンプルについて PM_{2.5} 成分分析を行った。イオン 8 成分 (NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)、炭素成分 (有機炭素成分 OC、無機炭素成分 EC)、全 336 サンプルの PM_{2.5} 主要成分の年間構成割合を図 2 に示した。構成割合が高い順に、SO₄²⁻、OC、NH₄⁺、EC となり、約 7 割を占めた。

次に、高濃度時における濃度傾向を考察した。イオン、炭素成分について、PM_{2.5} 質量濃度別の各成分の濃度割合を図 3 に示した。低濃度時では OC と EC が、高濃度時では SO₄²⁻ と NH₄⁺ が、

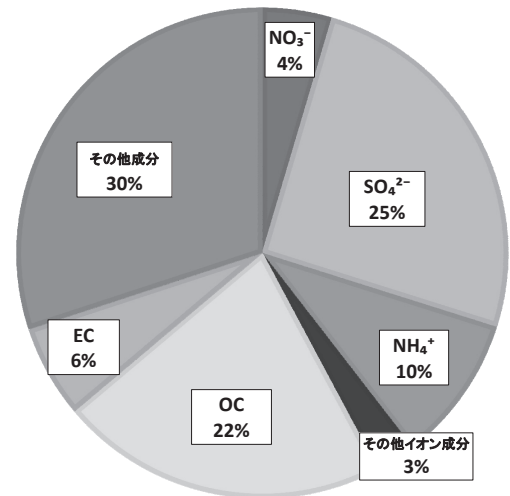


図 2 PM_{2.5} 主要成分の年間構成割合

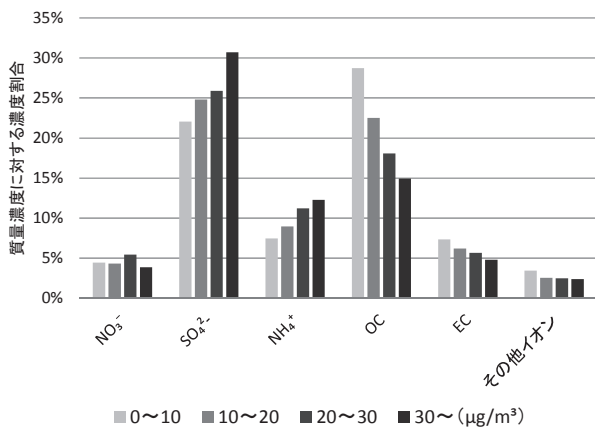


図3 質量濃度別の主要成分の濃度割合

成分割合を増加させることが分かった。これにより、質量濃度増加に対して、炭素成分よりもSO₄²⁻及びNH₄⁺の方が高濃度時に高い影響力を持ち、寄与上昇をすることが確認できた。

3) PMF 解析結果

平成26年度及び27年度、390サンプルで表1に示した26成分にてPMF解析を行った。今回の解析結果は、8因子に分かれ、因子の構成成分及び割合から、それぞれの因子を発生源別であると考え、土壌因子、石炭燃焼因子、重油燃焼因子、硫酸系二次粒子、半揮発性二次粒子、バイオマス燃焼因子、道路交通因子及び海塩因子であると考察された。

図4に平成27年度における年間発生源寄与割合と季節別の寄与割合を示す。年間を通して最も寄与割合が高かった因子は、硫酸系二次粒子(22%)で、石炭燃焼因子、道路交通因子と続いた。季節別に見ると、春季には黄砂由来と考えられ

る土壌粒子因子(年間3%→春6%)が、夏には硫酸系二次粒子因子(年間22%→夏30%)が、秋季には野焼き等の人為的由来が要因と考えられるバイオマス燃焼因子(年間7%→秋16%)が、冬季には半揮発性二次粒子因子(年間6%→冬12%)が年間割合よりも高く推移している特徴が見られることが分かった。また、過去の当県の研究でバイオマス燃焼寄与に道路交通由来因子のSbが含まれ、バイオマス燃焼因子と道路交通因子の切り分けが困難であるとされてきた⁶⁾。しかし、今回はPMF解析成分にバイオマス燃焼由来とされるレボグルコサンを含めることにより、バイオマス燃焼因子の構成成分にSbが入ることはなく、精度よく分離できていると考えられた。

次に高濃度時における発生源寄与濃度について、図5に示した。年間平均質量濃度(N=222)は16.0μg/m³、高濃度時における質量濃度(N=17)は33.3μg/m³と高濃度時では約2倍の質量濃度を記録した。因子別に見ると、硫酸系二次粒子が3.5μg/m³から10μg/m³と、石炭燃焼因子が2.3μg/m³から6.0μg/m³と、約3倍弱の増加を見せた。これより高濃度対策には、硫酸系二次粒子因子と石炭燃焼因子が重要な因子となると考えられる。しかし、この2因子の共通する構成成分として、硫酸イオン、OC等が挙げられ、共に複数の因子で指標成分として分類され、また構成量も多いため、より詳細な因子の細分化には、その他の特徴的な指標成分の測定が望まれると考えられた。

また、図5より年間平均と高濃度日ともに寄与濃度がほぼ同じ因子として、道路交通因子及び海塩因子が見て取れた。これは、言い換えれば、高濃度日など特徴的な日に関わらず、年間通し

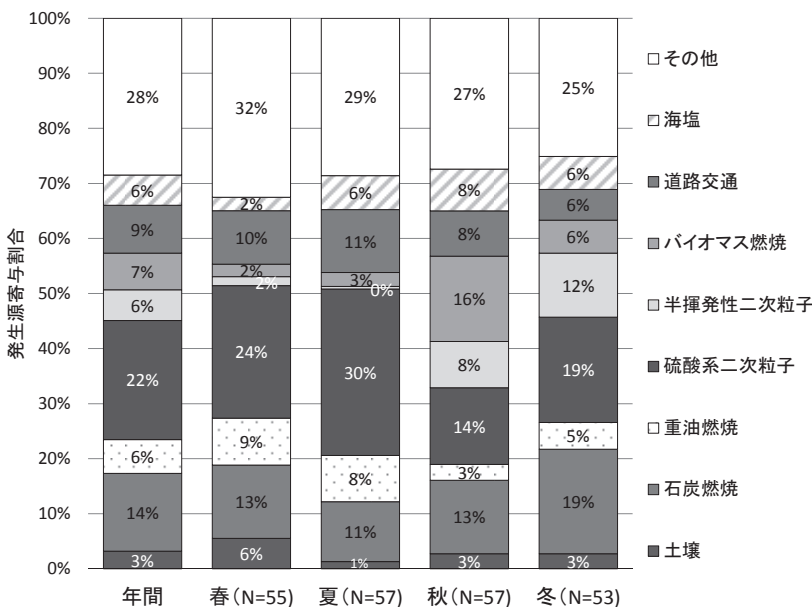


図4 平成27年度年間及び季節別発生源寄与割合結果

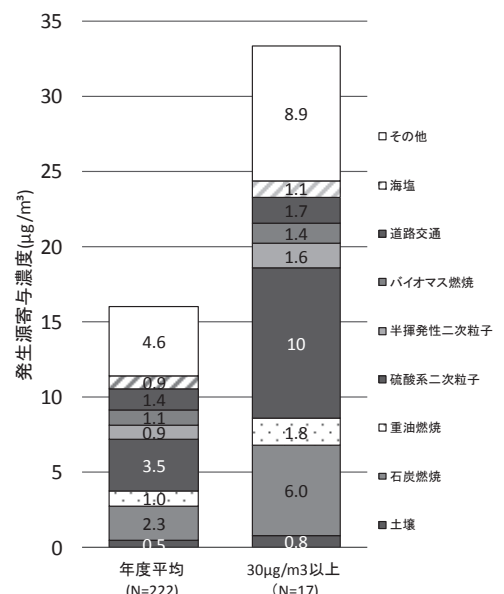


図5 高濃度時における発生源寄与濃度

て、恒常的に寄与していることを示した。次に、各因子の寄与濃度と質量濃度の相関関係を考察した。年間通して相関が高かった因子としては、硫酸系二次粒子因子(R^2 値=0.76)、石炭燃焼因子(R^2 値=0.73)、重油燃焼因子(R^2 値=0.58)と続き、質量濃度に対する寄与の高さがうかがえた。また、図4で季節的な特徴が見られた土壌粒子因子、半揮発性二次粒子因子、バイオマス燃焼因子については、年間では R^2 値=0.2~0.4 と高い相関は見られなかったが、季節別評価では、土壌粒子因子が春季及び冬季にて R^2 値=0.53~0.62、半揮発性二次粒子因子が冬季にて R^2 値=0.68、バイオマス燃焼因子が秋季にて R^2 値=0.52 と年間平均の相関よりも改善が見られ、図4の結果とも整合性があった。

最後に、道路交通因子及び海塩因子について、検討を行った。道路交通因子に関しては、年間、各季節とも R^2 値=0.34~0.51 と同じような相関係数を示した。これより、道路交通因子は年間通して同じ濃度割合だけ $PM_{2.5}$ 質量濃度に寄与していることが分かり、図5より寄与濃度が年間 $1.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 寄与していることから、今後道路の整備等の自動車関連対策により、寄与を半減できれば、当県においては $PM_{2.5}$ の年平均値を約 $0.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ を下げることが期待できた。次に、海塩因子に関しては、相関が年間、各季節ともに負の相関を取ることが分かった。これは、海塩因子の指標成分とされている Na^+ 、 Ca^{2+} 及び Cl^- が風向風速などの自然由来によって、含有の有無が左右されることによると考えられた。

2. 高濃度事例測定結果

次に、図1で示した4期間の高濃度事例について、発生源解析を行った。

1) 6月11日~17日

春期の高濃度事例として、6月11日から17日の7日間を取り上げた。この期間の最高 $PM_{2.5}$ 日平均値は、13日の $31.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

次に、基礎的解析として、主要成分の濃度変動を図6-①、無機元素成分の年間平均値からの濃度変動を図7-①に示した。無機元素成分については、土壌粒子の指標成分の Ti、重油燃焼の指標成分の V、石炭燃焼の指標成分の As について検証した。

この期間は、短期間で $PM_{2.5}$ 質量濃度が2つのピークが起こった期間であった。図6よりこの2つのピークの主要成分を見ると、共に SO_4^{2-} の割合が高く得られていることが確認できたが、成分割合に大きく違いが見られなかった。次に、図7より無機元素成分については、ピークによって優位に働いている元素が異なった。前半のピークでは12日に As が、13日に Ti が、変動

濃度が高かった。後半のピークでは、14日から16日にかけて、V が徐々に濃度変動は上昇していった。これにより、前半は石炭燃焼及び土壌燃焼の寄与、後半は重油燃焼の寄与が考えられた。

続いて、PMF 解析による発生源寄与解析結果を図8-①に示した。この結果、12日には石炭燃焼因子で $11\mu\text{g}/\text{m}^3$ (寄与割合 38%)、13日には土壌粒子因子で $2.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ (寄与割合 7.3%)、14日から16日にかけて重油燃焼因子が徐々に上昇し、16日には $4.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ (寄与割合 13%) の寄与濃度が確認でき、年間寄与割合より高い寄与が認められた。

最後に気象状況を確認するために、後方流跡線を得た。6月12日、13日及び16日についての後方流跡線を図9に示す。これより12日は大陸から朝鮮半島を経由した流入が確認でき、13日はゴビ砂漠付近からの影響が示唆された。特に13日は気象庁より全国的な黄砂観測日として発表されており、黄砂影響の土壌粒子因子の寄与が上がったことが考察された。また、16日は低速度の瀬戸内海からの流入があったことが見て取れた。特に春季には瀬戸内海に停泊する船舶の影響で重油燃焼の寄与が高くなるとの報告がある⁷⁾。これより14日~16日にかけての重油燃焼因子の上昇は、瀬戸内海由来の重油燃焼因子である可能性が考えられた。

これよりこの期間は、短期間で主要寄与が変わる要因複合型事例であると考えられた。

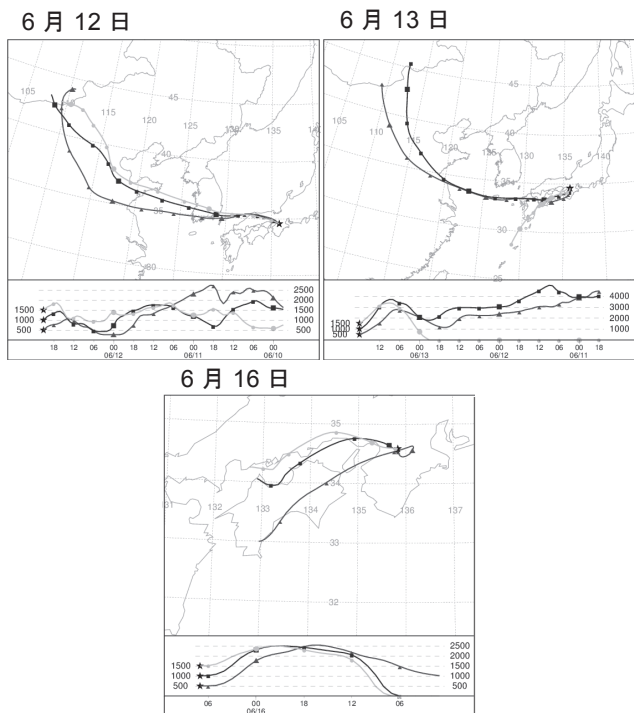


図9 後方流跡線(6月12日,13日,16日)

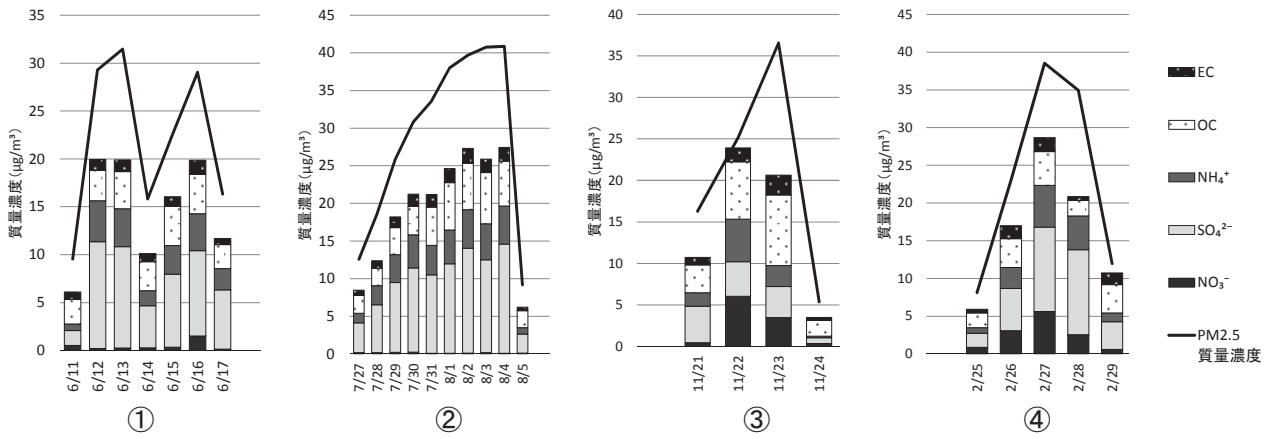


図6 高濃度期間での主要成分の濃度変動
 (①6月11日~17日②7月27日~8月5日③11月21日~24日④2月25日~29日)

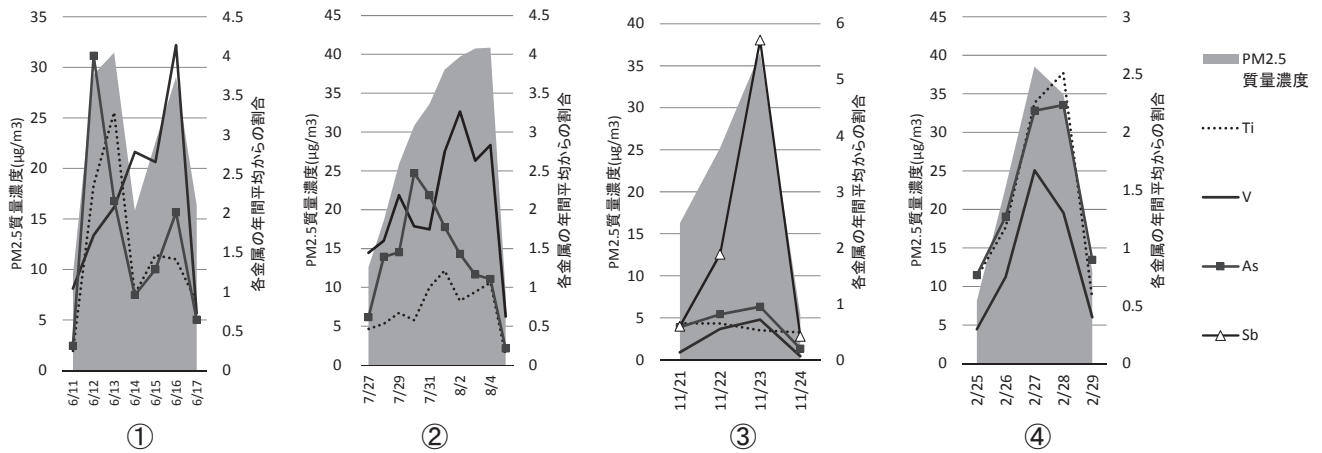


図7 高濃度期間での無機元素成分の年間平均値からの濃度変動
 (①6月11日~17日②7月27日~8月5日③11月21日~24日④2月25日~29日)

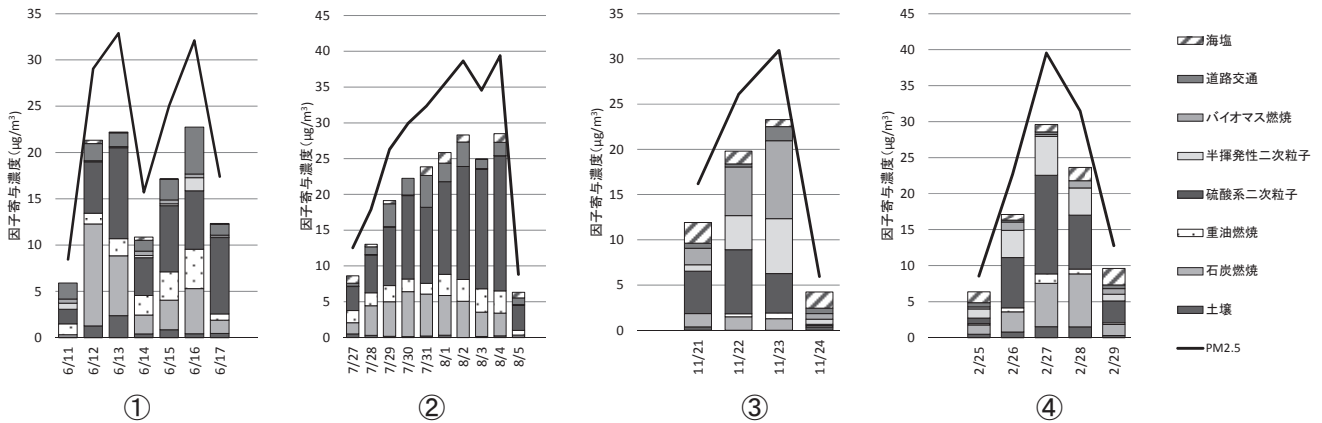


図8 高濃度期間でのPMF解析による発生源寄与解析結果
 (①6月11日~17日②7月27日~8月5日③11月21日~24日④2月25日~29日)

2) 7月27日~8月5日

夏期の高濃度事例として、7月27日から8月5日の10日間を取り上げた。この期間の最高PM2.5日平均値は、4日の40.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、平成27年度を通して最も高い値を示した。

次に、基礎的解析として、主要成分の濃度変

動を図6-②、無機元素成分の年間平均値からの濃度変動を図7-②に示した。

この期間は、10日という長い期間で1つの大きなピークが起こった期間であった。また、8月1日、4日には、光化学スモッグ注意報が大和平野全域に発令され、大気の状態は高温の日

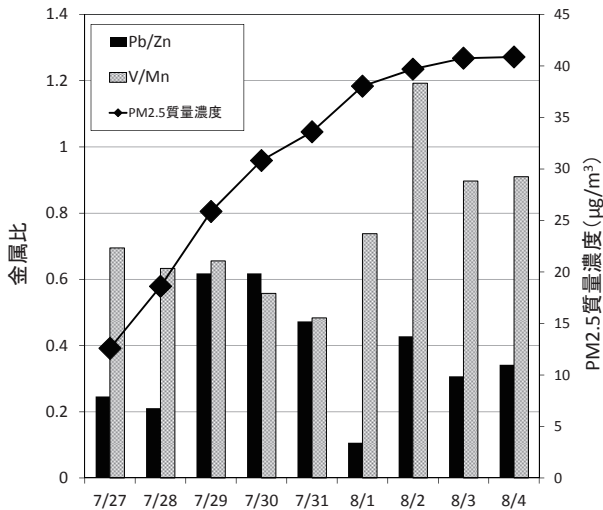


図 10 期間中の金属比(Pb/Zn, V/Mn)

が続き、滞留気味であったことが示唆された。図 6 を見ると、主要成分には SO_4^{2-} が高い割合で占められていた。また、OC も日を経つにつれ増加傾向であることが見られた。次に、図 7 より無機元素成分については、1つのピークの前半と後半で優位元素が異なった。まず、前半では石炭燃焼由来の As がピークを迎え、後半にかけては減少を見せた。しかし、それとは反対に後半にかけて、重油燃焼由来の V が増加傾向を見せた。次に、高濃度期間中の金属成分において Pb/Zn 比および V/Mn 比の関係を図 10 に示した。Pb/Zn 比は長距離輸送の指標となり、国内起源の場合は 0.2~0.3 程度、大陸起源では 0.5~0.6 程度と推定されている。また、重油の燃焼によって発生する V と土壌や鉄鋼業が主な発生源で普遍的に存在する Mn の濃度比である V/Mn 比は、重油の燃焼量を表す指標として考えられ、日本の大気中での V/Mn 比は微小粒子で約 0.2 程度とされ、石油燃焼の寄与が高くなると V/Mn 比は高くなる傾向がある。なお、中国では石炭が主な燃料として用いられているため、中国国内での V/Mn 比は 0.0548 と低い。このことより、V/Mn 比の上昇は日本国内の地域的な発生源に由来するものと考えられている⁸⁾。

今回の高濃度期間中において、Pb/Zn 比は前半(7月29日-30日)にピークが見られ 0.6 程度の値を示し、後半は減少傾向を見せたが、0.4 程度で推移していた。これより、前半は大陸起源、後半は大陸起源及び国内起源の両方が入り乱れている状態であることが金属比より推察できた。それに対し V/Mn 比は 8月2日にピークがあり、1.2 程度の高い上昇傾向を見せた。後半は日本国内の地域的な発生源に由来するものと考えられた。

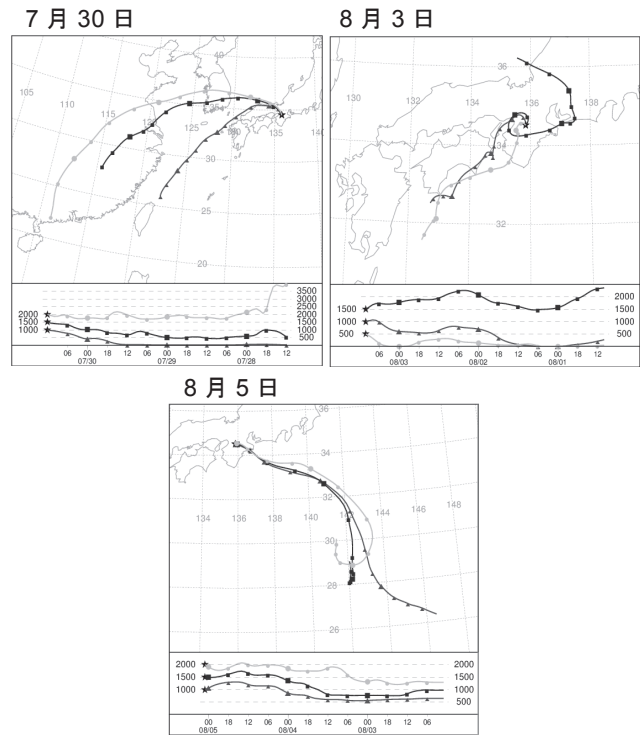


図 11 後方流跡線(7月30日, 8月3日, 5日)

続いて、PMF 解析による発生源寄与解析結果を図 8-③に示した。この結果、期間を通して最も高く寄与していた因子は、硫酸系二次粒子因子であり、4日には $18.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ (寄与割合 48%) の寄与濃度が確認できた。また、7月30日をピークに石炭燃焼因子の寄与が、8月3日をピークに重油燃焼因子の寄与が確認できた。

最後に気象状況を確認するために、後方流跡線を得た。7月30日、8月3日及び5日についての後方流跡線を図 11 に示した。7月30日は大陸からの大気の流れが、8月3日は日本列島の上空に高気圧が停滞しており、大気が安定になり、滞留している状況が後方流跡線より分かった。

また、高濃度事例が終わった5日には太平洋からの東風が吹き、滞留していた大気が流されたため、PM2.5 質量濃度が低下したと考えられた。

これまでの結果よりこの期間は、石炭燃焼及び重油燃焼由来による気体が流入し、大気が安定したことにより二次生成滞留型の事例であると考えられた。

3) 11月21日~24日

秋期の高濃度事例として、11月21日から24日の4日間を取り上げた。この期間の最高PM2.5日平均値は、23日の $36.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

次に、基礎的解析として、主要成分の濃度変動を図 6-③、無機元素成分の年間平均値からの濃度変動を図 7-③に示した。無機元素成分には、Ti, V, As に加えて、道路交通の指標成分の Sb

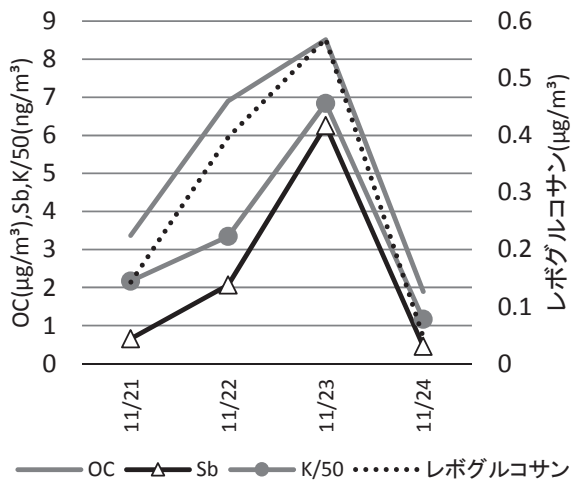


図 12 期間中のレボグルコサンと
燃焼系指標成分の濃度変動

を合わせて検証した。

まず主要成分を見ると、他の季節の事例と異なり、イオン成分では NO_3^- が割合を占めており、OC は全体で最も高い割合を占めていた。次に図 7 より無機元素成分について、Ti, As, V に関しては、年間平均からの上昇も見られなかった。しかし、Sb に関しては、23 日において年間平均から約 6 倍の上昇が見られた。このため、道路交通の影響が疑われた。先述したが、過去の当県の研究で、レボグルコサンを除いた PMF 解析による発生源寄与解析を行ったところ、道路交通因子が秋冬においてバイオマス燃焼因子と混在する結果を得ることが確認できている⁶⁾。図 12 に Sb に合わせてレボグルコサンとその他の燃焼系指標成分の濃度変動を示した。全ての成分で 23 日にピークがあり、今回の $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度と同じようなピーク経路を示した。特にレボグルコサンについては、23 日に平成 27 年度で最も高濃度である $0.56\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。その他の燃焼系指標成分も同じ変動を示していることより、今回の事例はバイオマス燃焼由来であることが推測された。

続いて、PMF 解析による発生源寄与解析結果を図 8-③に示した。今回の解析では、レボグルコサンを解析成分に入れることにより、バイオマス燃焼因子と道路交通因子を分けることに成功した。23 日に関しては、バイオマス燃焼因子が $8.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ (寄与割合 28%)、道路交通因子が $1.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ (寄与割合 4.9%) となった。これは、バイオマス燃焼因子の年間寄与割合の約 4.1 倍に値した。

これよりこの期間は、バイオマス燃焼が要因の地域汚染型の事例であると考察できた。

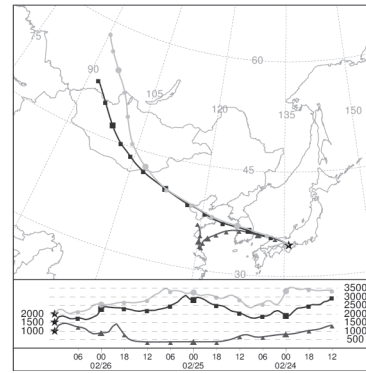


図 13 後方流跡線(2月26日)

4) 2月25日～29日

最後に冬期の高濃度事例として、2月25日から29日の5日間を取り上げた。この期間の最高 $\text{PM}_{2.5}$ 日平均値は、27日の $38.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

次に、基礎的解析として、主要成分の濃度変動を図 6-④、無機元素成分の年間平均値からの濃度変動を図 7-④に示した。図 6 より炭素成分よりイオン成分が他の季節より多く占めており、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ とともに質量濃度と同じ変動幅で推移していた。次に、図 7 より無機元素成分について、今回示した指標元素は、年間平均値から 1.5～2.5 倍の変動割合を示し、弱い寄与が考えられた。

続いて、PMF 解析による発生源寄与解析結果を図 8-④に示した。27日の寄与濃度は高い方から硫酸系二次粒子因子 $13.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、石炭燃焼因子 $6.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ と続いたが、年間平均からの増減という意味では、半揮発性二次粒子因子が 2.1 倍、土壌粒子因子が 3 倍の寄与濃度の増加が見られた。

最後に気象状況を確認するため、2月26日の後方流跡線を図 13 に示した。これより、大陸からの越境汚染であることが、さらに示唆された。

よって、今回の高濃度汚染は、典型的な越境汚染型であると考えられた。

考 察

今回、 $\text{PM}_{2.5}$ の 24 時間サンプリングを年間通して実施することにより、今までのサンプリング方法(環境省指定 4 季節×14 日間)では、採取が難しかった、高濃度事例のサンプルを全て採取することを可能とした。また、そのサンプルを用い、 $\text{PM}_{2.5}$ の成分分析、PMF 解析により発生源寄与解析を実施することにより、年間通した結果を得ることが出来た。今回は、発生源寄与因子を 8 つに分ける結果を得た。

年度平均で最も寄与割合が高かった因子は、硫酸系二次粒子因子であり、全体の 22% であった。今回の結果より、春には黄砂影響の土壌由来因子、秋にはバイオマス燃焼因子の割合が高

く寄与していることが、通年サンプリングを実施することによって、より検証された。また、高濃度事例別解析では、季節ごとに特徴のある因子の優位性、また発生起源別に分類することが出来た。

今後も高濃度日の発生源解析を行い、知見を蓄積させていくことによって、排出抑制を行うための行政指導や住民説明に用いる材料の提供につながると考えられる。そのためには、今後はより因子の細分化というところが課題となると考えられた。また、解析成分の測定精度の向上により、成分の追加の検討や、発生源固有の指標物質の測定法開発、継続的モニタリングが不可欠であると考えられる。

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：PM_{2.5}成分分析におけるLC/MS/MSを用いたレボグルコサン類の測定について，第56回大気環境学会，(2015)
- 3) 飯島明宏：入門講座 大気モデルー第5項レセプターモデルー，大気環境学会誌，46，(4)A53-A60(2011)
- 4) 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)
- 5) アメリカ海洋大気庁(NOAA)HP
<http://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>
- 6) 菊谷有希，他：2013-2014年度の奈良県における微小粒子状物質(PM_{2.5})の発生源の推定，奈良県景観・環境総合センター研究報告，2，30-34(2015)
- 7) 環境省：環境研究総合推進費課題報告書（全国の環境研究機関と有機的連携によるPM_{2.5}汚染の実態解明と発生源寄与解析）（2014）
- 8) 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)

奈良県内河川底質のHBCD濃度実態調査

荒堀康史・北村栄治・佐羽俊也

Survey of HBCD in River Sediment in Nara prefecture

Yasushi ARAHORI・Eiji KITAMURA and Toshiya SABA

残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の対象物質に追加され、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律の対象物質となったヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)について、奈良県内河川のうち、大和川流域について水質に引き続き底質の環境調査を行った。α～εの異性体について調査を行った結果、幾つかの地点でγ体を中心に検出し、その濃度は最大9.6ng/g-dryであった。しかしながら各異性体とも検出しない地点も多く、排出源は地域的な偏りが見られた。

緒言

1.はじめに

ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)は、臭素系難燃剤の一種で、発泡ポリスチレン類等樹脂用難燃剤、ポリエステルや綿等の繊維用難燃剤として用いられてきた¹⁾。しかし、その有害性や残留性により、2013年に残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の対象物質に追加され、国内でも化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律施行令が平成26年3月19日の改正により、同年5月1日よりHBCDの製造・輸入及び使用が禁止、同年10月1日よりHBCDを使用した製品の輸入についても規制された。

しかしながら、既に製品として使用されている含有製品を洗浄したり廃棄したりする際に、含有するHBCDによる環境汚染の可能性は、依然として存在する。このため、当面はモニタリングが必要であり、幾つかの地方環境研究所²⁻⁶⁾でも精力的に調査が行われている。今回、前年度の水質調査²⁾に引き続き、奈良県内で事業所の多い大和川の底質について調査を行った。

方法

1.対象物質

ヘキサブロモシクロドデカンのα～ε各異性体

2.試薬

α, β, γ, δ, ε-HBCD, サロゲートとして¹³Cで標識したα, β, γ-HBCD, シリンジスパイクとして²Hで標識したα-HBCDはWellington Laboratories社製。アセトン, ヘキサン, ジクロロメタンは残留農薬・PCB試験用5000を, メタノール, アセトニトリルはLC/MS用を, 44%硫酸シリカゲルはダイオキシン分

析用以上和光純薬工業社製。フロリジルPRはジーエルサイエンス社製, 銅粉末はALDRICH社製Copper powder (dendritic) <45 μmを用いた。

超純水は小松電子製うるびゅあKE-0147Aから採取した。

抽出液の濾過にはメルク社製コスモナイスフィルターW (Pore Size 0.45μm Filter Diameter 13mm)を用いた。

3.装置

UPLCはWaters社製Acquity, 質量分析計はWaters社製Xevo-TQを用いた。

4.測定条件²⁾

1)UPLCの条件

カラム:GL Science社製Inertsil ODS-4 150mm×2.1mmID, 3μm

オープン温度:50℃

流速:0.3mL/min

注入量:5μL

移動相:表1に示す

表1 UPLC 移動相の組成

時間[min]	移動相A [%]	移動相B [%]	curve
initial	40	60	
0.50	40	60	11
20.00	30	70	6
22.00	40	60	1

移動相A:水

移動相B:アセトニトリル

表2 各物質のリテンションタイムと質量分析計の設定値

物質名	リテンション タイム [min]	プリカーサ イオン [m/z]	プロダクト イオン [m/z]
α -HBCD	20.92	640.80	78.90
β -HBCD	21.19	640.80	78.90
γ -HBCD	22.83	640.80	78.90
δ -HBCD	20.62	640.80	78.90
ϵ -HBCD	22.57	640.80	78.90
^{13}C α -HBCD	20.90	652.80	80.90
^{13}C β -HBCD	21.18	652.80	80.90
^{13}C γ -HBCD	22.82	652.80	80.90
^2H α -HBCD	20.70	657.90	80.90

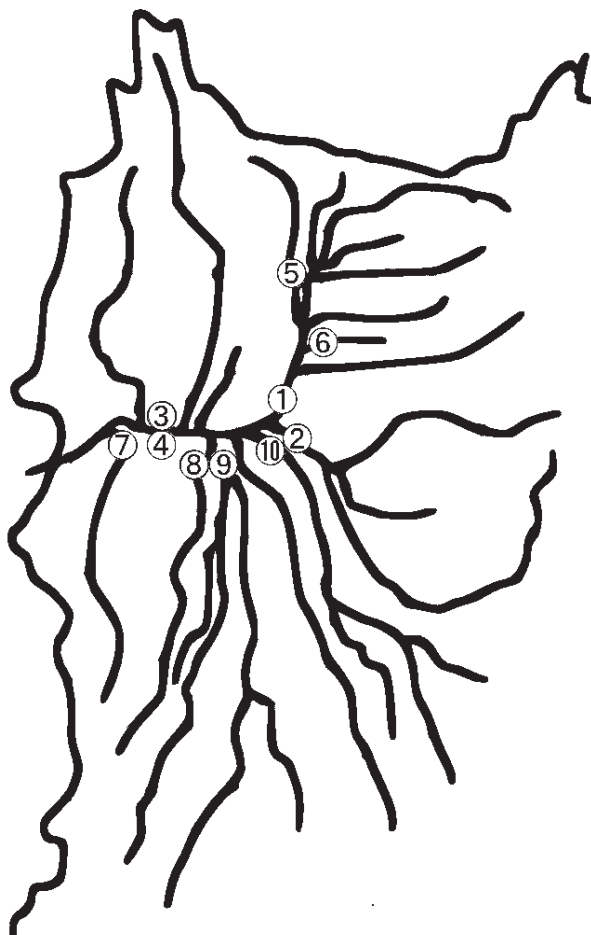


図1 調査地点

2) 質量分析計の条件

イオン化方式:ESI Negative
 キャピラリー電圧:2.8kV
 コーン電圧:28V
 Extractor:14V

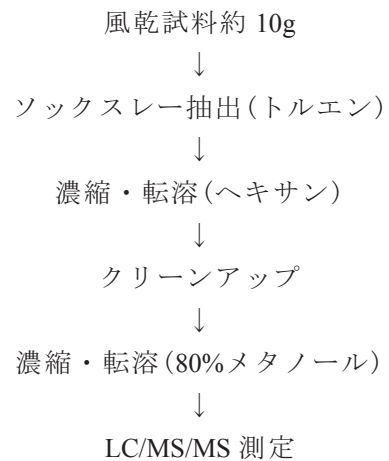


図2 試料の前処理

イオンソース温度:110°C
 脱溶媒ガス温度:500°C
 コーンガス流量:50L/h
 脱溶媒ガス流量:1000L/h
 コリジョンガス流量:0.15mL/min
 コリジョンエネルギー:10V
 LM Resolution 1:2.88
 HM Resolution 1:14.80
 LM Resolution 2:2.82
 HM Resolution 2:15.00

3) 各物質のリテンションタイムと定量イオン表2に示す。

5. 試料の前処理^{3,4)}

底質試料10gを秤量し、サロゲートとして $\alpha \sim \gamma$ ^{13}C -HBCD 1 $\mu\text{g/mL}$ を50 μL 添加した。ここに銅粉末を加えて軽く振り混ぜ、ソックスレー抽出装置でトルエン100mLを用いて約2時間30分から3時間抽出操作を行った。

抽出液はロータリーエバポレーター及び窒素ガス吹付で乾固直前までトルエンを除去し、ヘキサン10mLでクリーンアップ用カラムに流し込んだ。クリーンアップ用カラムは、下から44%硫酸シリカゲル約2g, 無水硫酸ナトリウム1g, フロリジル2g, 無水硫酸ナトリウム1gをヘキサンを用いて湿式充填したものを使用した。クリーンアップ操作は試料を负荷したクリーンアップ用カラムにヘキサン50mLを流し、流出液は捨てた。その後30%ジクロロメタン/ヘキサン溶液を100mL流してHBCDを溶出させた。この溶出液をロータリーエバポレーター及び窒素ガス吹付で乾固直前まで濃縮し、80%メタノール水溶液を少々加え、シリンジスパイクとして重水素でラベル化した α -HBCD 1 $\mu\text{g/mL}$

を25 μ L添加し、80%メタノール水溶液で1mLにメスアップした。この溶液をコスモナイスフィルターW (13mm ϕ , 0.45 μ m)で濾過し、LC/MS/MSで測定した。概要を図2に示す。

6.環境試料の測定

奈良県北西部の奈良盆地を流域とする大和川及びその支流の調査を行った。調査地点は図1に示す。HBCDには異性体が存在するが、標準品が入手出来た $\alpha \sim \varepsilon$ の異性体を対象とした。試料は予めメタノールで洗浄した500mLメジューム瓶に採取し、採水器具はステンレス製を用いた。採取した試料は風乾し、2mmメッシュのふるいを通して測定まで保管した。調査地点の中には近接している地点があるが、③と④については、本地点の数百m程度上流で流入する支川や排水溝があるが、ある程度の幅や流量がある河川では合流した水は数百m程度は十分な混合せずに層状に流れている状態が見られるため、右岸と左岸の影響を考慮し中州の右側と左側で採取することにした。また⑧と⑨については、高田川と曾我川が合流する直前で、それぞれの流域の影響を見るために合流する直前でサンプリングを行うことにした。

結 果

各地点での測定結果を表3に示した。総HBCD濃度が最大であったのは、佐保川流末の①額田部高橋上流で9.6ng/g-dry検出した。次いでその下流に位置する④大城橋中州左の5.9ng/g-dry、③大城橋中州右の

4.7ng/g-dryと続いた。葛下川の流末である⑦だるま橋、高田川が曾我川に合流する直前の⑧高田川流末、高田川が合流する直前の曾我川流域の状況を示す、曾我川の⑨高田川合流前ではHBCDは検出したが、1ng/g-dry未満の濃度であった。大和川でも佐保川が合流する前の②川久保橋下流では検出せず、佐保川に合流する⑤秋篠川流末や菩提山川の⑥番条橋、大和川に合流する寺川流末の⑩吐田橋でも検出しなかった。環境省の化学物質環境実態調査の結果^{7,8)}では、平成23年度の最大値は α 体が24ng/g-dry、 γ 体が570ng/g-dry。幾何平均値は α 体が0.43ng/g-dry、 γ 体が0.67ng/g-dry。平成24年度の最大値は α 体が22ng/g-dry、 γ 体が55ng/g-dry。幾何平均値では α 体が0.31ng/g-dry、 γ 体が0.42ng/g-dryであり、全国の調査と近い結果であった。

続いて異性体別の傾向では、①額田部高橋では90%程度が γ 体で α 体は9%程度であった。しかし、その下流に位置する③大城橋中州右では α 体15%で γ 体83%、④大城橋中州左では α 体32%、 γ 体65%となり α 体の比率が上昇し、 γ 体の比率が減少していた。また、濃度が低いながらも検出した⑦⑧⑩では④と同等以上に α 体の比率が大きい結果となった。今回の調査では $\alpha \sim \varepsilon$ の5異性体の測定を行ったが、 δ 体及び ε 体は全ての地点で検出しなかった。

考 察

大和川水系のHBCD検出状況を見ると、本川では②では検出していないが、③④では検出している。この間で佐保川流末である①を除いて合流する支川につい

表3 各地点底質のHBCD濃度

地点番号	地点名	河川名	採泥日	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
①	額田部高橋上流	佐保川	2016.1.26	0.90	0.10	8.6
②	川久保橋下流	大和川	2016.1.26	<0.05	<0.05	<0.05
③	大城橋中州右	大和川	2016.1.26	0.73	0.08	3.9
④	大城橋中州左	大和川	2016.1.26	1.9	0.18	3.8
⑤	秋篠川流末	秋篠川	2016.6.27	<0.05	<0.05	<0.05
⑥	番条橋	菩提山川	2016.6.27	<0.05	<0.05	<0.05
⑦	だるま橋	葛下川	2016.6.27	0.05	<0.05	0.07
⑧	高田川流末	高田川	2016.6.27	0.17	<0.05	0.32
⑨	高田川合流前	曾我川	2016.6.27	<0.05	<0.05	0.14
⑩	吐田橋	寺川	2016.6.27	0.06	<0.05	<0.05

δ 、 ε 体は検出せず

[ng/g-dry]

ては、高田川・曾我川については⑧⑨のとおり1ng/g-dry未満であり、寺川についても⑩のとおり同様である。今回調査できていない河川もあるが、これらについては過去の水質調査の結果で1ng/L未満であり、これらの支川からHBCDが供給されていることは考えにくい。これらの調査結果から③④で検出されたHBCDの供給源は①から流出した分および①②以降の主な支川以外から供給されたと思われるが、①②の合流点から③④までの間は河川の流れる速いため、底質のサンプリングに適した地点が無く測定できなかったため、①以外の供給点については特定が困難であった。一方、①の上流については、⑤と⑥の調査を行ったが、いずれの地点でも検出しなかった。こちらも他の支川流末では底質のサンプリングに適した地点が少ないため、供給源の特定は難しい。

異性体比率については、①で γ 体が90%を占めており、水質に近い結果であった。一方③④については α 体の比率が上昇していた。このことについては、環境中でHBCDの各異性体間の比率は γ 体が減少して α 体が増加するとの報告があるが、これには代謝や底質への吸着の違い等が考えられるが、①では γ 体の比率が高いことから排出源が近いとこのような作用が起っていないため、もしくは新たに γ 体が供給され続けているために γ 体の比率が高いままであると思われる。一方③④まで河川中を移動する間にこのような作用を受けて α 体の比率が上昇したと考えられる。これらのことから、HBCDの排出源は①の直上近くにあると思われ、佐保川の中では①から離れた上流の地点が排出源では無い可能性がある。また、⑦⑧⑩のように濃度

が低いながらも検出した地点についても、 α 体の比率が大きいため、絶対濃度が低いために推定する精度は低いと思われるが、調査地点から離れた地点に排出源がある可能性がある。

謝 辞

本調査は国立環境研究所とのⅡ型共同研究「国内における化審法関連化学物質の排出源及び動態の解明」の支援を受けたもので、国立環境研究所や代表者である東京都環境科学研究所並びに参加機関の担当者の皆様に支援・ご教示を頂きましたことを感謝します。

文 献

- 1) 製品含有化学物質のリスク評価へキサブプロモシクロドデカン:独立行政法人製品評価技術基盤機構(2013)
- 2) 荒堀康史, 川辺千明, 佐羽俊也:奈良県景観・環境総合センター研究報告, 3, 31-34(2016)
- 3) 荒堀康史, 北村栄治, 佐羽俊也:第51回日本水環境学会年会講演要旨集488(2017)
- 4) 加藤みか, 西野貴裕, 木村匠汰他:第49回日本水環境学会年会講演集532(2015)
- 5) 市原真紀子, 山本敦史, 角谷直哉:第50回日本水環境学会年会講演要旨集109(2016)
- 6) 羽賀雄紀, 吉識亮介, 中越章博他:第25回環境化学討論会要旨集399-400(2016)
- 7) 環境省環境保健部環境安全課:平成24年度版化学物質と環境, 327(2012)
- 8) 環境省環境保健部環境安全課:平成25年度版化学物質と環境401(2013)

LC/MS/MS を用いた PM_{2.5} 中におけるピノン酸の測定法検討

浅野 勝佳・阪井 裕貴・高林 愛・山本 真緒・中西 誠

Measurement Study of Pinonic Acid in PM_{2.5} Using LC/MS/MSKatsuyoshi ASANO・Hiroki SAKAI・Megumi TAKABAYASHI・Mao YAMAMOTO
and Makoto NAKANISHI

緒 言

PM_{2.5} に関して環境基準が設定され、地方自治体等では、常時監視におけるモニタリングを継続しているところである。しかし、PM_{2.5} 低減に関して、十分な施策を実施できていない。それは、PM_{2.5} の発生源が非常に多岐¹⁾ にわたり、効果的な発生源対策を行うことが難しいからである。また、PM_{2.5} 自体が発生源から直接排出される1次粒子だけでなく、大気中の反応によって2次生成され粒子化する成分も多数存在する²⁾。2次生成する成分は、人為起源由来や自然起源由来のものが知られている。人為起源由来のものは、発生源対策が可能であるが、自然起源由来のものは、対策を講じることが難しい。よって、自然起源由来の物質が、PM_{2.5} にどの程度影響を及ぼしているかを理解することは必要である。

今回、自然起源由来 VOC から2次生成する α -ピネン由来のピノン酸³⁾ 測定法を検討した。ピノン酸の測定方法に関しては、環境省の PM_{2.5} 成分分析マニュアル³⁾ により誘導體化-GC/MS 法が示されている。しかし、試料マトリックスによっては誘導體化に不利な状況も想定されることから、今回は、誘導體化を必要としない LC/MS/MS を用いる方法を検討し、若干の知見を得たので報告する。

方 法

1. 測定条件の検討

測定には、Waters 社製 ACQUITY (LC) と XevoTQ MS (MS) を用いた。カラムは Waters 社製 Acquity UPLC BEH C18 (1.7 μ m, 100 \times 2.1 mm) を用いた。移動相は、酢酸アンモニウム (和光純薬株式会社製 1 mol/L Ammonium Acetate Solution) を緩衝剤に NH₃aq (SIGMA-ALDRICH 社製 LC/MS 用 Ammonium hydroxide solution) とアセトニトリル (和光純薬株式会社製 LC/MS 用 Acetonitril) を用いた。

2. 検量線の作成

検量線作成用の標準試薬は、SIGMA-ALDRICH 社

製のピノン酸 (cis-Pinonic acid) を用いた。内部標準物質は、SIGMA-ALDRICH 社製の(S)-(+)-ケトピン酸 ((1S)-(+)-Ketopinonic acid) を用いた。標準原液はアセトニトリルを用いて 1000 mg/L のものを作成した。標準原液をアセトニトリルで希釈して段階的に標準溶液を作成した。

3. 実試料を用いた添加回収試験と標準添加法を用いた検量線の検討

実試料に、ピノン酸標準液を添加して回収試験を行った。実試料は、PM_{2.5} 成分分析マニュアルに準じ前処理を行った抽出液を用いた。添加回収試験は、ピノン酸標準品を実試料に加え、添加分として 100 μ g/L とするよう添加した。同様に標準添加法は、実試料に添加分として 100 μ g/L, 50 μ g/L, 20 μ g/L, 10 μ g/L, 5 μ g/L とするようピノン酸標準品を加えた。ただし、移動相は、NH₃aq in 1 mmol 酢酸アンモニウムとアセトニトリル比=5:95 で行った。

4. イオンサプレッションによる影響検証

3. の検討において、実試料のマトリックスによってイオン化に影響が出ることが推測された。マトリックスによってイオン化が抑制されることから、移動相の NH₃aq in 1 mmol 酢酸アンモニウムとアセトニトリルの比率を 5:95 から段階的に 10:90, 20:80, 25:75, 30:70 として測定 (移動相比の検証) を行った。さらに実試料をアセトニトリルで段階的に希釈して、マトリックスの影響と検出強度の関係を求めた (希釈率の検証)。希釈した試料は、実試料原液、実試料 50 % 希釈、実試料 75 % 希釈、実試料 87.5 % 希釈、実試料 93.5 % 希釈とピノン酸標準品 (アセトニトリル) とした。ただし、ピノン酸標準品を添加分として 100 μ g/L とするよう添加した。

5. ピノン酸の内部標準物質として指定されているケトピン酸の挙動検証と内標準法

PM_{2.5} 成分分析マニュアルによると、ピノン酸の測定には、内部標準物質としてケトピン酸を用いて、内標準法で測定を行うこととなっている。PM_{2.5} 成分分析マ

マニュアルでは、ピノン酸の測定は誘導体化-GC/MS 法であり、マニュアルの方法においては、ケトピン酸をピノン酸測定時の内部標準物質とすることの妥当性の評価は、行われていると推察されるが、今回検討における LC/MS/MS 法での妥当性を見るため、ケトピン酸の挙動に関してもピノン酸と同様に4. 同じく検証を行った。

結果

1. 測定条件の検討結果

測定条件検討の結果を表に示した。HPLC 条件は、アルカリ耐性の高い Waters 社製のエチレン架橋型ハイブリッド (BEH) カラムを使用した。移動相は、酢酸アンモニウムを緩衝剤に、アンモニア水で pH12 になるように調整した。今回の検討結果から、標準品における検出強度は低いが、最終的に NH₃aq in 1 mmol/L 酢酸アンモニウムとアセトニトリルの比率を 30:70 とした。リテンションタイムは、ピノン酸が 2.49 min、ケトピン酸は 2.50 min であった。MS/MS 条件は、アルカリ性下で感度が良好であった ESI Negative モードで測定を行った。ピノン酸の前駆イオンは 182.9 m/z、定量イオンは 57.1 m/z、確認イオンは 138.5 m/z であった。内標準物質のケトピン酸は、前駆イオン 182.2 m/z、定量イオンは 119.0 m/z、確認イオンは 67.0 m/z であった。

表 LC/MS/MS の条件

☆ HPLC条件	(Waters社製 ACQUITY UPLC)	
カラム	Waters社製Acquity UPLC BEH C18	
カラムサイズ	1.7 μm, 100×2.1 mm	
移動相	アセトニトリル / 0.05%アンモニア水 in 1mmol/L酢酸アンモニウム ; 70 : 30(v/v)	
流量	0.1mL/min	
カラム温度	40℃	
試料注入量	10μL	
☆ MS/MS条件	(Waters社製 Xevo TQMS)	
イオン化法	ESI Negative	
印加電圧	2.8kV	
脱溶媒温度	550℃	
	Pinonic acid	Ketopinic acid
前駆イオン	182.9 (m/z)	182.2 (m/z)
定量イオン	57.1 (m/z)	119.0 (m/z)
確認イオン	138.5 (m/z)	67.0 (m/z)

2. 検量線の結果

今回、検討を行った結果、表1の条件にてピノン酸の検量線を作成した。検量線は、0.25 μg/L から 100 μg/L の範囲で良好な直線性 (R² 値=0.996) を示した。そのピノン酸標準品における 0.25 μg/L から 20 μg/L の検量線を図1示した。

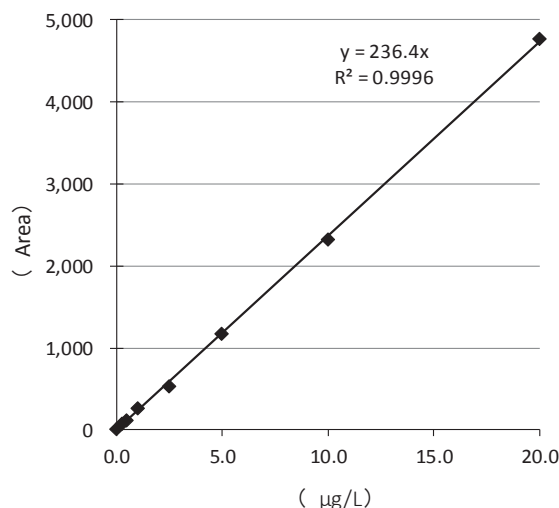


図1 ピノン酸の検量線

3. 実試料を用いた添加回収試験と標準添加法を用いた検量線の検討の結果

1) 実試料を用いた添加回収試験の結果

実試料に添加分として 100 μg/L となるようにピノン酸標準品を加え、ピノン酸標準溶液 (100 μg/L) と検出強度を比較した。その結果、ピノン酸標準溶液の検出強度が 37,185 (Area) に対して、実試料に添加したものは、7,589 (Area) であった。実試料のみの強度は 1,036 (Area) あったことから、回収率は 18% 程度と計算された。このことから、実試料のマトリックスによって、強くイオン化抑制を受けていることが推測された。

2) 標準添加法を用いた検量線の検討の結果

実試料のマトリックスによる影響を強く受けていることが推測されることから、標準添加法にて、検量線を作成し、今回使用した実試料中のピノン酸濃度を定量した。その結果を図2に示した。

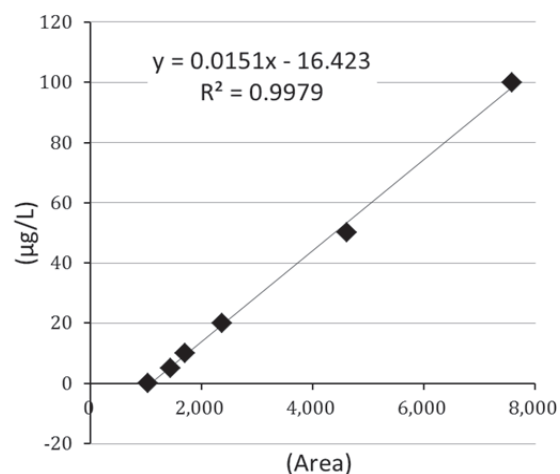


図2 標準添加法による検量線

今回作成した標準添加法による検量線は、 R^2 値で 0.998 と良好な直進性を示した。また、今回使用した実試料の最終検液ピノン酸濃度は、標準添加法から 16.4 ng/L であり、サンプリング及び前処理から計算した実試料中のピノン酸濃度は 4.7 ng/m³ であった。

4. イオンサプレッションによる影響検証の結果

実試料のマトリクスによるイオンサプレッションの影響を見るために、移動相の NH₃aq in 1 mmol/L 酢酸アンモニウムとアセトニトリルの比を段階的に変化させた。その結果を図 3 に示した。縦軸には、100 µg/L のピノン酸標準品の強度に対する各段階試料の強度比を示した。横軸には実試料の希釈率を示した。

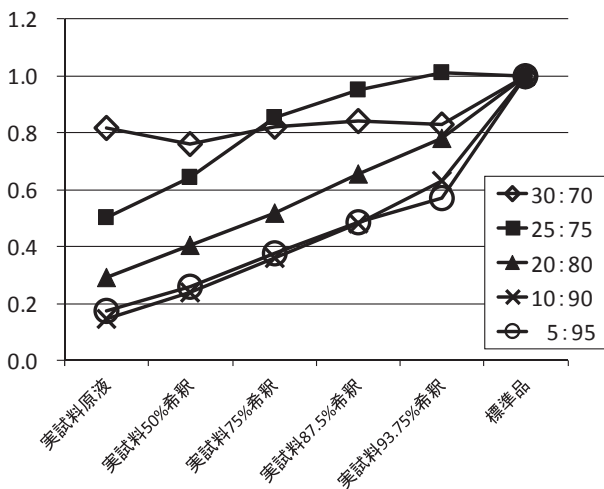


図 3 イオンサプレッション影響検証の結果

図 3 から、実試料の希釈率を上げると、総じてイオン強度の上昇が見られた。実試料原液は、NH₃aq in 1 mmol/L 酢酸アンモニウムの比率が低いと、ピノン酸標準品に対する強度比が低く、8割程度イオン化抑制を受けていると考えられた。ただし、NH₃aq in 1 mmol/L 酢酸アンモニウムとアセトニトリルの比率を 30:70 とすると 2割程度のイオン化抑制であり、さらに、この比率では、実試料の希釈率を変えても、ほぼ同じ程度のイオン化抑制率であった。以上のことから、マトリクスの変動に対しても NH₃aq in 1 mmol/L 酢酸アンモニウムとアセトニトリルの比率は 30:70 が妥当であると考えられた。

5. ピノン酸の内部標準物質として指定されているケトピン酸の挙動検証と内標準法の結果

3. 及び 4. と同様にケトピン酸の挙動を検証した。ケトピン酸の強度変化とピノン酸の強度変化を見るために、それぞれの条件（移動相比、希釈率）においてピノン酸の強度とケトピン酸の強度の比（ピノン酸/ケトピン酸）の関係を求めた。その結果を図 4 に示した。

た。

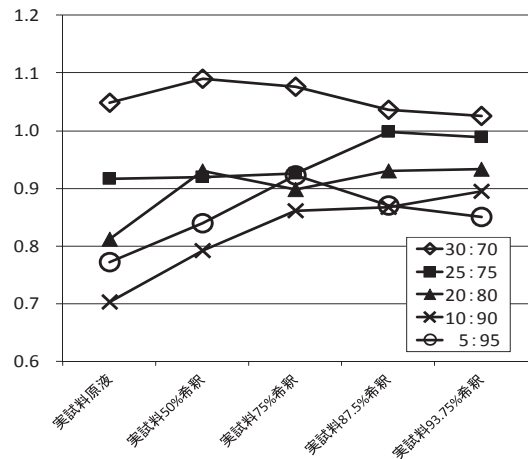


図 4 ピノン酸強度とケトピン酸強度の比

図 4 の結果から NH₃aq in 1 mmol/L 酢酸アンモニウムとアセトニトリル比が 30:70 の場合、実試料の希釈率を変化させても、ピノン酸とケトピン酸の強度比は、1.0 から 1.1 の範囲であった。これは、マトリクスの変化に対してもケトピン酸とピノン酸が同じ程度のイオン化抑制を受けていると考えられる結果であった。ただし、NH₃aq in 1 mmol/L 酢酸アンモニウムの比率が低いとマトリクスの影響の受け方に違いが見られることがわかった。例えば、実試料原液で、NH₃aq in 1 mmol/L 酢酸アンモニウムとアセトニトリル比が 10:90 の場合、ピノン酸強度はケトピン酸強度の 7割程度であり、ピノン酸はケトピン酸よりも強くイオン化抑制を受けていることがわかった。さらに、実試料の希釈率を変化させるとピノン酸強度とケトピン酸強度の比が変化することから、マトリクスの影響によって、ピノン酸とケトピン酸のイオン化抑制の程度に差があることが推測された。以上のことから、NH₃aq in 1 mmol/L 酢酸アンモニウムの比率が低い場合は、ケトピン酸をピノン酸の内部標準物質にすることができないと推測された。

また、3. 2) で用いた実試料を NH₃aq in 1 mmol/L 酢酸アンモニウムとアセトニトリル比が 30:70 で、ケトピン酸をピノン酸の内部標準物質として測定した。その結果、15.5 ng/L であり、サンプリング及び前処理から計算した実試料中のピノン酸濃度は 4.4 ng/m³ であった。3. 2) の標準添加法では、4.7 ng/m³ であったことから、NH₃aq in 1 mmol/L 酢酸アンモニウムとアセトニトリル比が 30:70 で測定するならば、ケトピン酸を内部標準物質として用いることが可能であると考えられた。

まとめ

今回、LC/MS/MS法を用いてピノン酸の測定方法を検討した。その結果、標準品における条件検討は、比較的容易なものであったが、実試料における回収率は、条件によって大きく変動することがわかった。

LC/MS/MSのESI法では、測定対象物質をイオン化させることにより測定が可能となる。そのイオン化効率が、実試料のマトリックスの影響を受けた場合、測定結果に大きな違いを生じさせる。今回は、できるだけマトリックスの影響を受けにくい条件を導いたが、確実な定量には、適切な内部標準物質の使用が必要であると考えられる。今回は、ケトピン酸を内部標準物質として使用が可能であるかの検討も行ったが、ピノン酸とのイオン化における挙動の違いも認められた。ただし、今回検討した条件では、その挙動の違いは10%

以内であり、マトリックスの変化に対しても大きな変動はなかった。よって今回検討した条件で、PM_{2.5}サンプルにおいては、ピノン酸の挙動をモニタリングすることは可能であると考えられた。

文献

- 1) 中央環境審議会大気・騒音振動部会 微小粒子状物質等専門委員会：「微小粒子状物質の国内における排出抑制策の在り方について」
- 2) 一般財団法人日本環境衛生センター：平成25年度環境省請負業務結果報告書「微小粒子状物質（PM_{2.5}）二次生成粒子の共同解明に関する文献調査」
- 3) 環境省水・大気環境局：「大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分分析マニュアル」

2016年度 微小粒子状物質(PM_{2.5})成分中のシュウ酸のモニタリング結果

高林愛・阪井裕貴・山本真緒・浅野勝佳・中西誠

Monitoring The Results of Oxalic acid in PM_{2.5} in 2016 Fiscal Year

Megumi TAKABAYASHI・Hiroki SAKAI・Mao YAMAMOTO
Katsuyoshi ASANO and Makoto NAKANISHI

緒言

微小粒子状物質(以下、PM_{2.5})に関して平成21年9月に環境基準(1年平均値15μg/m³以下かつ1日平均値35μg/m³以下)が制定された。続いて平成23年7月「PM_{2.5}の成分分析ガイドライン」が制定され、効果的なPM_{2.5}対策の検討に資するPM_{2.5}の成分分析の実施体制の確立が求められた。当県でも平成24年度より成分分析を実施しており、現在、ガイドライン及び成分分析マニュアル¹⁾に基づきイオン成分、無機元素成分、炭素成分及び多環芳香族炭化水素類(以下PAHs)の成分分析を実施している。

有機炭素成分(OC)のPM_{2.5}質量濃度に占める割合は高く主要な成分であり、今後のPM_{2.5}の低減対策を進める上で、詳細な解析が必要である。

OCのPM_{2.5}質量濃度に占める割合は、奈良県では過去の調査から年間平均で2割程度であった²⁾。よって、今後のPM_{2.5}の低減対策を進める上で、OCの詳細な解析が必要である。

また、光化学反応により二次生成される有機成分はジカルボン酸類が多く、ジカルボン酸類中では低級のシュウ酸が占める割合が大きいと報告されている³⁾。シュウ酸はその生成機構が明らかでないが、光化学反応により生成される二次生成粒子の指標として重要な物質と考えられている。

さらに、シュウ酸は海洋大気エアロゾルにおいて最も高い濃度を示すジカルボン酸である³⁾ことや、土壌中にはシュウ酸がカルシウム塩の形で存在するという報告⁴⁾もあり、一部は土壌の機械的な分散による生成も考えられる⁵⁾。

PM_{2.5}の詳細な分析を進める上で、PM_{2.5}を構成する成分の網羅的な分析が必要である。しかし、PM_{2.5}粒子は多くの成分で構成され、特にPM_{2.5}の2割程度を占めるOCは、非常に多くの成分で構成されている。

このことから、すべてのOC成分を網羅的に測定することは困難である。現在、OCは、成分分析マニュアルにおいて総量として把握することを目的としているが、この方法では詳細な解析ができない。そこで、今回はOCを構成するシュウ酸(シュウ酸イオン)について着目し、イオンクロマトグラフィーを用いての測定法を検討し、モニタリングを行った。今回、検討した測定法の検証及び、調査期間におけるモニタリング結果を報告するとともに、これまでに測定実績のあるPM_{2.5}質量濃度やOC等との関連についても調査したので、その結果を報告する。

調査方法

1. 地点および期間

試料採取は、一般環境大気汚染測定局桜井局(以下桜井局)で行った。調査期間は平成28年度において、環境省が指定するコア期間を含む春期(5月9日から5月22日)、夏期(7月26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1月29日)の各季節14日間、合計56日間にわたり行った。

2. サンプリング

試料採取機器は4チャンネルサンプリング可能なMCAS-SJ-A1(ムラタ計測器サービス(株))を用い、流量は30L/minで23.5時間サンプリングを行った。なお、イオン成分測定にはPTFE濾紙を、炭素成分測定には石英濾紙を用いた。

3. 測定方法

シュウ酸イオンは、PM_{2.5}成分測定マニュアルをもとに測定法を検討した。前処理は、サンプリング後のPTFE濾紙(1/2量)をポリプロピレン製の容器

に入れエタノール100 μ Lにより親水化処理し、10mLの超純水で20分間超音波抽出を行った。その抽出溶液をディスクフィルター(0.20 μ m ADVANTEC社製 DISMIC-13HP)にて濾過後、DionnexICS1100(サーモフィッシャーサイエンティフィック社)を用いて測定を行った。

OCはPM_{2.5}成分測定マニュアルに従い行った。測定は、石英濾紙から1.5 cm²を切り出し、カーボンアナライザー(Sunset Laboratory社)を用いて、Improve A法で行った。

4. 測定法検証

シュウ酸イオンの検量線作成標準溶液は、シュウ酸(和光純薬工業株, 和光特級)を適宜超純水にて希釈し作成した。シュウ酸濃度0~2.0 μ g/mlの範囲の5点による検量線を作成した。また各濃度について6回の繰り返し測定を行い、保持時間及び面積について変動係数(R.S.D)を算出した。

定量下限値は、各季節毎に、濃度0.10 μ g/mlの標準溶液を5回測定し、得られた標準偏差(σ)の10倍相当濃度を環境大気中濃度に換算し算出した。各季節毎に定量下限値を算出し、そのうちの最大値を採用した。

5. モニタリングの解析方法

1) シュウ酸イオン濃度測定結果の解析

調査期間におけるシュウ酸イオンの検出濃度について箱ひげ図等でグラフ化し、季節毎の検出傾向等について解析した。

2) PM_{2.5}中の他成分及び気象条件等との比較

(1) PM_{2.5}質量濃度及びOCとシュウ酸イオンの関連性

今回測定を行ったシュウ酸イオンがPM_{2.5}質量濃度と同様の挙動を示すか否かを解析することで、シュウ酸イオンが他のPM_{2.5}成分と同様の挙動を示す物質であるか否かを検討した。また、シュウ酸イオンは他のジカルボン酸と共にOCに属するため、PM_{2.5}質量濃度と同様にこれについても挙動の比較を行った。

解析はPM_{2.5}質量濃度及び、OC濃度の測定結果を用い解析した。

(2) オキシダント(Ox)濃度との関係性

光化学オキシダント(Ox)は光化学反応により生成されることが既知であるため、Ox日最高濃度とシュウ酸イオン濃度との関係性についても解析を行った。他、気温及び日照時間の条件についても考察の参考とした。

なお、Ox濃度及び気温については、常時監視測定局データを、日照時間については気象庁ホームページよりデータを入手した。

結果及び考察

1. 測定法検証の結果

1) 今回検討して得た測定条件

今回検討して得た測定条件を表1に示した。また、測定結果と採取量より成分の大気中濃度(μ g/m³)を算出した。

表1 検討した測定条件

分離カラム	Dionex ionPac™ AS12A RFICTM 4×200mm
溶離液	2.7mM Na ₂ CO ₃ , 0.3mM NaHCO ₃
サブレッサー	Dionex AERS500 4mm 082540
流量	1.0mL/min
サンプル量	25 μ l
検出器	電気伝導度検出器
シュウ酸イオンの保持時間	17.3min

1) シュウ酸イオンの検量線

シュウ酸イオンの検量線を図1に示した。検量線は0~2.0 μ g/mlの範囲でR²値は0.9996と高い直線性が得られた。

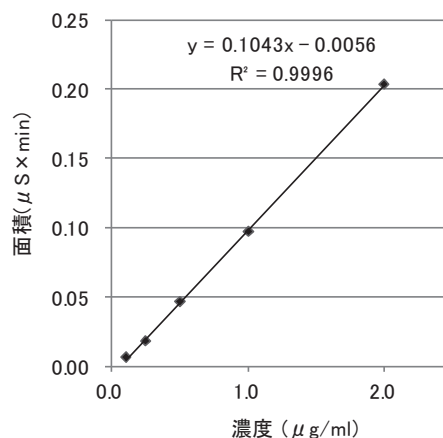


図1 シュウ酸イオンの検量線

2) 繰り返し測定の精度及び定量下限値

各標準溶液の保持時間とピーク面積の繰返し精度について表2に示した。標準溶液の各濃度における保持時間及びピーク面積のR.S.D.は、それぞれ0.3%未満、9.7%未満と良好な結果であった。定量下限値は低濃度標準溶液(0.10 $\mu\text{g}/\text{ml}$)を5回測定し得られた標準偏差の10倍相当濃度を環境大気中濃度に換算した。今回、定量下限値は、各季節毎に算出し、そのうち最大であった秋季の値(0.0069 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)を採用した。

表2 各標準溶液の保持時間とピーク面積の繰返し精度

標準溶液濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	保持時間		面積	
	保持時間 (min)	R.S.D.(%)	面積 ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	R.S.D.(%)
0.10	17.39	0.30	0.0070	9.71
0.25	17.37	0.14	0.0197	3.19
0.50	17.36	0.07	0.0463	2.05
1.0	17.32	0.04	0.0966	1.39
2.0	17.31	0.02	0.1984	1.42

2. モニタリングの結果

1) シュウ酸イオン濃度測定結果の解析

調査期間中のシュウ酸イオン測定結果(各季節の最大値及び最小値、中央値)について表3及び図2に示した。

季節毎に見ると、最も検出値が高かったのは春期で、最大値及び中央値、最小値、の全てにおいて

他期より高く、それぞれ0.51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 及び0.10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。冬期の検出値は総じて低く、最小値は0.014 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。今回のモニタリングの結果、定量下限値以下となった日はなかったことから、本測定方法によるシュウ酸イオンの日毎の定量及び解析は可能であると考えられた。

表3 季節毎のシュウ酸イオンの測定結果

	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	春期	夏期	秋期	冬期
最大値	0.51	0.27	0.29	0.13
中央値	0.26	0.16	0.11	0.049
最小値	0.10	0.069	0.042	0.014

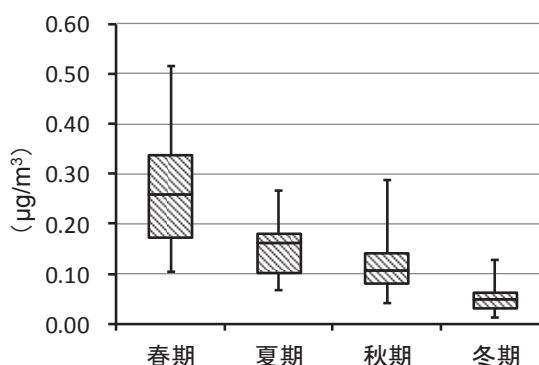


図2 季節毎のシュウ酸イオンの測定結果

2) シュウ酸イオンのPM_{2.5}中の他成分及び気象条件との関係

全調査期間におけるPM_{2.5}中のシュウ酸イオン、OC、PM_{2.5}質量濃度の推移を図3に示した。

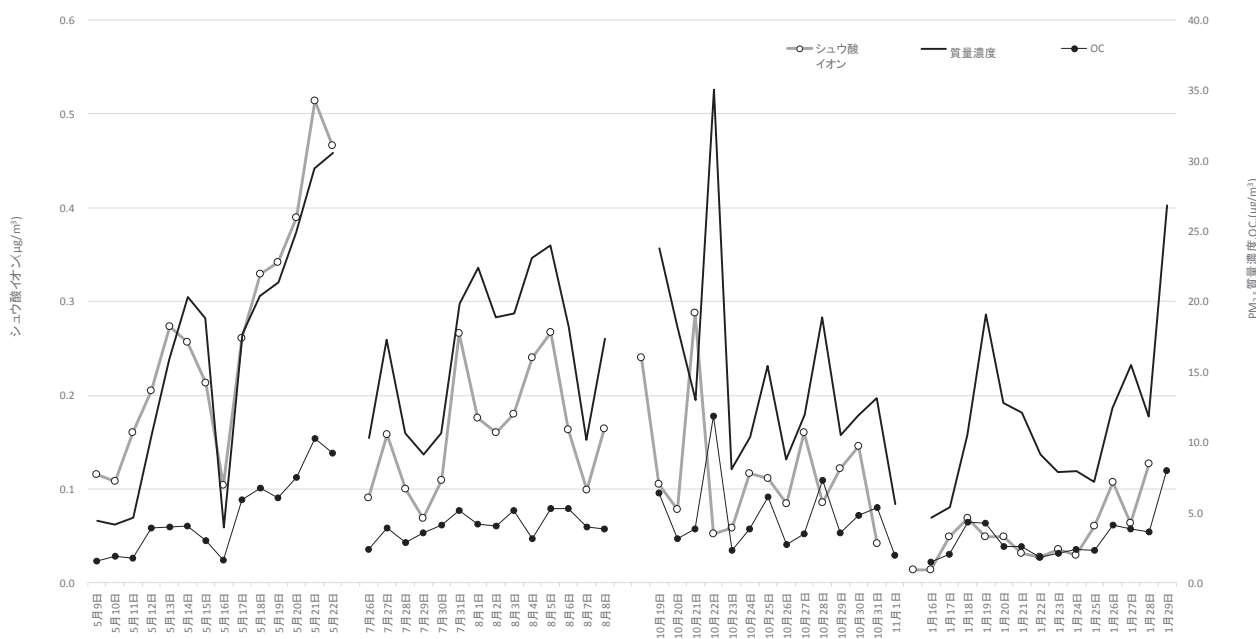


図3 PM_{2.5}中のシュウ酸イオン、OC、PM_{2.5}質量

また、PM_{2.5}質量濃度、OC、Ox日最高濃度についてシュウ酸イオンとの相関を表4に示した。

(1) PM_{2.5}質量濃度及びOCとの関係性

全期間においてPM_{2.5}質量濃度、シュウ酸イオン及びOCは概ね同様の動きを見せた。シュウ酸イオンのPM_{2.5}質量濃度との相関はR²値で0.60、シュウ酸イオンとOCの相関はR²値で0.55であった。

このことから、シュウ酸イオンはその属するグループOC及び、PM_{2.5}の全成分の総量であるPM_{2.5}質量濃度と概ね同様の挙動を示すことが分かった。

しかしながら夏期の測定においてシュウ酸イオンとOCの相関のR²値は0.33と非常に低い相関が見られた点については考察の余地があるが、今回の検討ではそこまでの詳細な解析に至ってはいないため、今後の課題であると考えられる。

表4 シュウ酸イオンとの相関

	(R ² 値)			
	春期	夏期	秋期	冬期
質量濃度	0.91	0.82	0.85	0.85
OC	0.95	0.33	0.80	0.77
Ox日最高	0.59	0.52	0.25	0.00054

(2) Ox濃度との関係性

表4に示したシュウ酸イオンとOx日最高濃度の関係について解析を行った。

春期及び夏期においての相関のR²値は0.59及び0.52と正の相関がみられOx濃度が上昇するとシュウ酸イオン濃度も上昇する傾向が分かった。一方、秋期及び冬期にかけてR²値は低下し相関はみられなくなった。これは、春期及び夏期にはシュウ酸イオン生成の要因であると考えられる光化学反応を促進するとされる光と温度が適した状態であり、秋季及び冬期はこれらのパラメータがシュウ酸イオンの発生に寄与するレベルではなかったのではないかと考察した。

この点については、同様の傾向は既報⁴⁾であり、春期及び夏期では、自動車や植物から発生した炭化水素が、気温が高く日照時間が長い夏期にシュウ酸ガスに変換しやすく、さらにこれが凝集して粒子を

形成するメカニズムが推測されている。

以上のことより、OxまたはOxが生成される条件があれば、シュウ酸イオンの生成も行われるため、春期及び夏期ではOx日最高濃度との相関が高くなる可能性が示唆された。

また、Ox濃度との相関より、気温及び日照時間との相関を解析する方が適している可能性が考えられた。よって調査期間における気象条件（気温及び日照時間）を表5に示した。

表5 調査期間における気象条件

	春期	夏期	秋期	冬期
平均気温(°C)	26.4	34.7	21.4	7.9
平均日照時間(時間)	8.0	7.4	4.1	4.2

今回の調査では春期におけるシュウ酸イオンの濃度が一番高かったが、予想通り春期は平均気温、日照時間の双方が高い値を示している。すなわちこの条件がシュウ酸の生成に関わる反応機構に関与している可能性があり、前述の既報に矛盾しない結果となった。また、とくにシュウ酸イオンの発生が少なかった冬期については、気温及び日照時間もに値は小さく、この点も上記の考察と矛盾なかった。

ただし、気温及び日照時間共に高い値を示す夏期でシュウ酸イオンの発生量が春期に比べ少なく、秋期と近い値を示した点については考察の余地があることがわかった。

2) PM_{2.5}成分に占めるシュウ酸イオンの割合の変動

PM_{2.5}質量濃度及びOC、シュウ酸イオン濃度の季節平均値、また、それらの割合の挙動を調査するためにシュウ酸イオンのPM_{2.5}質量及びOCに占める割合及び、OCのPM_{2.5}質量濃度に占める割合を季節毎に求めた。その結果をPM_{2.5}質量濃度及び成分の季節平均及び年間割合として表6に示した。続いて、上記割合の推移について図4に示した。

年間を通してPM_{2.5}質量濃度に占めるシュウ酸イオンの割合は年間1%程度であることが分かった。本測定の目的の一つであるPM_{2.5}成分の詳細な解析という観点から考えた場合、全体に対する構成割合が1%程度である成分を、日毎に測定・傾向の分析が可能となった。

PM_{2.5}質量濃度に対するOCの割合は24.6～

32.5%の間で変動したが、春期は 29.7%、冬期は 27.8%と大きな差は見られなかった。

一方、興味深いことに、シュウ酸イオンの PM_{2.5} 質量濃度に占める割合と、シュウ酸イオンの OC に占める割合は春期から冬期にかけて一貫して減少する傾向がみられた。このことから、OC の PM_{2.5} 質量濃度に占める割合のみに着目した場合、通年での変動は軽微であるように見えるが、OC を構成する成分の中には、シュウ酸イオンのように減少しているものもあれば、その逆に増加しているものが存在している可能性が示唆された。

表 6 PM_{2.5} 質量濃度及び成分の季節平均及び年間割合

	春期	夏期	秋期	冬期	平均
質量濃度 (µg/m ³)	16.2	16.5	14.6	11.7	14.8
OC (µg/m ³)	4.8	4.1	4.8	3.2	4.2
シュウ酸イオン (µg/m ³)	0.27	0.16	0.12	0.05	0.15
シュウ酸イオン/質量濃度	1.6%	1.0%	0.8%	0.4%	1.0%
シュウ酸イオン/OC	5.5%	3.9%	2.5%	1.6%	3.6%
OC/質量濃度	29.7%	24.6%	32.5%	27.8%	28.6%

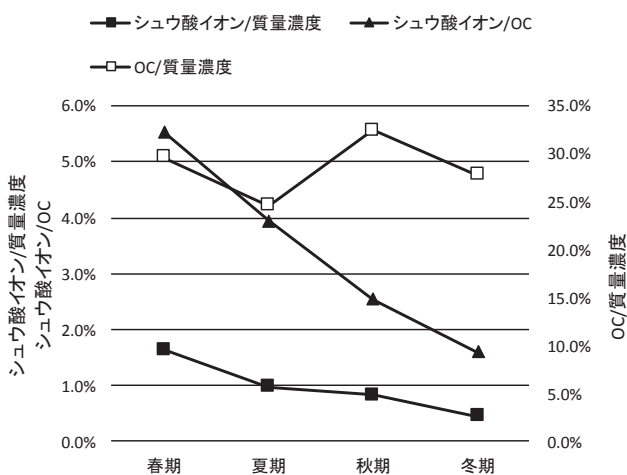


図 4 各季節における PM_{2.5} 質量濃度に対するシュウ酸イオン及び OC の割合の推移

結 論

シュウ酸イオンの検量線は高い直線性が得られ、変動係数(R.S.D)の結果も良好であった。

シュウ酸イオンのモニタリングは春期から

冬期にかけて行い、季節毎で定量を行うことに成功した。

全期間において PM_{2.5} 質量濃度、シュウ酸イオン及び OC は相関があった。

春期及び夏期においてシュウ酸イオンと Ox 日最高濃度は相関があり、秋期及び冬期にかけて相関が弱まった。これは、春期及び夏期においてシュウ酸イオンの生成の要因と考えられる光化学反応が促進される状態にあり、Ox または Ox が生成される条件が、シュウ酸イオンの生成に関与した可能性が示唆された。

OC の PM_{2.5} 質量濃度に占める割合は季節をとおして変動が少ないが、シュウ酸イオンの PM_{2.5} 質量濃度及び OC に占める割合は春季から冬期にかけて減少した。このことより OC の構成成分は成分によってその季節変動傾向が異なることが示唆された。

今回は 56 日間の調査であり、傾向や要因の解析を行うには十分とは言い難い。今後はモニタリング調査を継続しシュウ酸イオンのデータを蓄積することで、経年単位での挙動の把握や、さらに詳細な解析を行いたいと考える。

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) 阪井裕貴，菊谷有希，山本真緒，他：奈良県景観・環境総合センター年報，3，46-50，(2016)
- 3) 河村公隆：大気中に存在する有機エアロゾルの組成分布と変質，地球化学会，40，66～82，2006
- 4) Granstein， W.C.;Crompac， K.<Jr.;Sollins， P.;Science(Washington, D.C.)，198，1252～1254，1977
- 5) 内山茂久：大気エアロゾル粒子中におけるシュウ酸の挙動，大気環境学会誌34(4)141～148，1996

平成27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・浅野 勝佳・中西 誠

The Results of PM_{2.5} Component Analysis of the 2015 Fiscal Year in Nara

Hiroki SAKAI・Megumi TAKABAYASHI・Mao YAMAMOTO・Katsuyoshi ASANO 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」が策定された。そのPM_{2.5}の成分分析ガイドラインによると、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。奈良県においては、平成24年度からPM_{2.5}成分分析を開始した。平成24年度は、天理局でイオン成分のみの分析であったが、平成25年度からは、天理局と自排櫃原局において、ガイドライン及び成分分析マニュアル¹⁾に基づきイオン成分、無機元素成分、及び炭素成分の成分分析を行っている。今回は、平成27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）と自排櫃原局（道路沿道局）の2カ所であった。調査期間は、環境省が指定するコア期間を含む春期（5月13日から5月30日）、夏期（7月27日から8月9日）、秋期（10月21日から11月3日）、冬期（1月20日から2月2日）の内各季節14日間、合計56日間であった。

2. 調査解析対象成分

調査解析対象成分は、イオン成分が塩化物イオン、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、カルシウムイオンの8成分であり、無機元素成分が23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）であり、炭素成分が有機炭素 OC と無機炭素 EC

の2成分であった。またバイオマス燃焼由来物質としてレボグルコサンも解析対象とした。

3. 調査解析方法

1) PM_{2.5}構成成分の解析

年度平均及び各季節のPM_{2.5}質量濃度に対する調査解析対象成分の状況を解析した。

2) 平成27年度 各季節の解析

天理局（一般局）で、各季節において、PM_{2.5}構成成分の変化を解析した。イオン成分に関しては、硫酸イオンと硝酸イオンの変化を中心に解析した。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、PM_{2.5}の発生源解析に利用できると期待されていることから、バナジウム、ヒ素、鉛、チタンを中心に解析した。炭素成分に関しては、有機炭素と無機炭素について解析した。また、イオン成分と無機元素成分、炭素成分の関連も調査した。またバイオマス燃焼由来物質としてレボグルコサンについて特に秋季、冬季について解析を行った。そしてPM_{2.5}高濃度日については後方流跡線解析を行った。

結 果

1. PM_{2.5}構成成分の解析結果1) PM_{2.5}構成成分割合の結果

天理局におけるPM_{2.5}質量濃度に対する構成成分の割合を年度平均で図1に、また、各構成成分濃度について季節毎及びその平均を表1に示した。図1から、年度平均で天理局をみるとイオン成分は、約43%（硝酸イオン3.7%、硫酸イオン26.6%、アンモニウムイオン10.6%、その他イオン2.1%）であった。無機元素成分は、約0.9%であった。その他成分（不明成分）は約30.4%であった。自排櫃原局も、ほぼ同様の結果

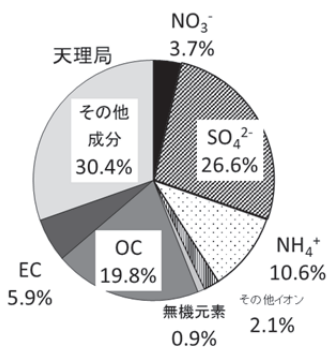


図1 天理局におけるPM_{2.5}質量濃度に対する構成成分の割合（年度平均）

であった。次に、表1から、質量濃度で見ると、平成27年度は、夏期が一番高く、冬期が低かった。一方平成26年度質量濃度は春期が一番高く、夏期が低かった²⁾、季節毎に14日間連続サンプリングを行う現在の成分分析では、季節を必ず代表する傾向を見いだすことは不可能であることがわかった。よって、年度毎に行う季節毎の解析も、その年度の該当期間における評価であることに留意する必要がある。

2) PM_{2.5}構成成分（無機元素）検出状況の結果

結果1.1)からPM_{2.5}質量濃度に対して無機元素は0.9%程度であったが、発生源解析に利用できることと期待されていることから、平成27年度天理局における検出状況を箱ひげ図で、図2に示した。ただし、鉄と亜鉛は1/10濃度で図に示した。また、年度平均及び75%値で見ると自排櫃原局も天理局と同じ傾向であった。

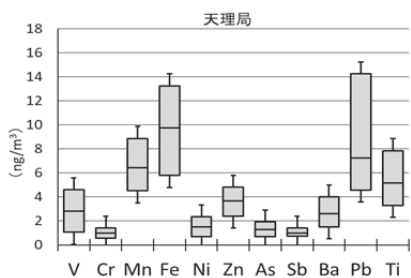


図2 平成27年度 無機元素の検出状況（箱ひげ図）

2. 平成27年度 各季節の解析

1) 春期（5月13日～5月26日）

春期におけるPM_{2.5}質量濃度と解析対象成分の積上げグラフを図3に示した。春季のPM_{2.5}質量濃度の平均は17.0 μg/m³、最小が10.6 μg/m³、最大が24.4 μg/m³であった。解析対象成分の積み上げ濃度もPM_{2.5}質量濃度の変化と矛盾はなかった。

表1 天理局の構成成分濃度（季節毎の平均）

	質量濃度	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	その他イオン	無機元素	OC	EC	その他成分
春季	17.0	0.29	4.5	1.6	0.29	0.22	3.3	0.86	5.9
夏季	25.7	0.13	8.2	3.1	0.43	0.19	4.3	1.3	8.0
秋季	17.4	0.69	3.5	1.4	0.47	0.15	4.7	1.2	5.3
冬季	14.2	1.6	3.5	1.8	0.38	0.14	2.3	1.0	3.4
平均	18.6	0.7	4.9	2.0	0.39	0.17	3.7	1.1	5.6

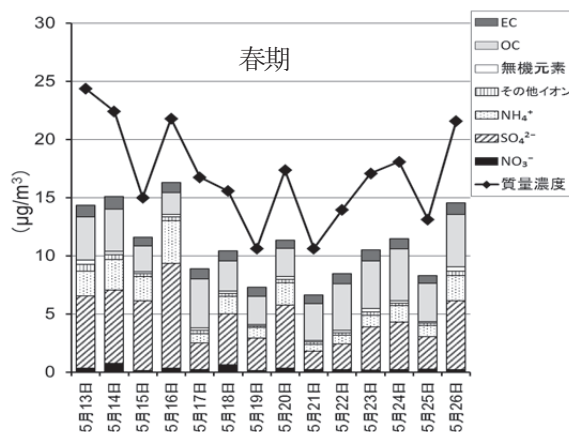


図3 質量濃度と解析対象成分の積上げグラフ

次に、PM_{2.5}質量濃度と無機成分の関係を解析した結果を図4に示した。主要成分と無機成分の関係から、13日はOCと硫酸イオンとTi、Pbに由来するイベントが発生し、引き続き16日は、硫酸イオンとPbとAsに由来するイベントが発生した。13、14日はTiが高く、13、14日はTiが高くなっているのが土壌由来の影響が考えられた。

また鉛とヒ素は広域移流による石炭燃焼由来であるとの報告もある³⁾。よって、16日の濃度上昇の要因は石炭燃焼による広域移流の影響だと推察された。

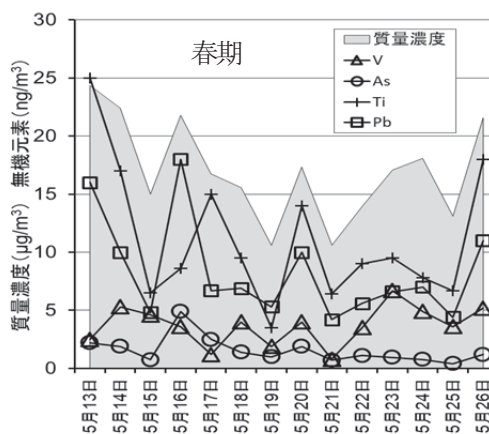


図4 質量濃度と無機成分の関係

2) 夏期（7月27日～8月9日）

夏期におけるPM_{2.5}質量濃度と解析対象成分の積上げグラフを図5に示した。夏期のPM_{2.5}質量濃度の平均は25.7 μg/m³，最小が9.2 μg/m³，最大が40.9 μg/m³であった。解析対象成分の積み上げ濃度もPM_{2.5}質量濃度の変化と矛盾はなかった。夏期は、7月27日から8月4日まで続く大規模なイベントがあった。この期間中はOCと硫酸イオンの濃度は日が経つにつれて増加していた。

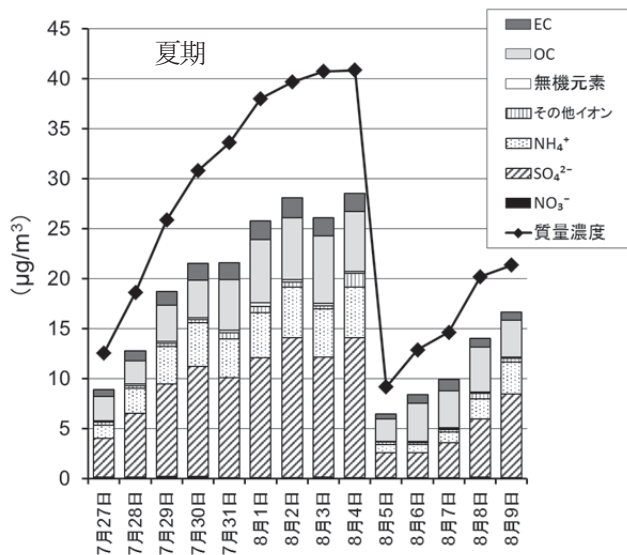


図5 質量濃度と解析対象成分の積上げグラフ

次に、PM_{2.5}質量濃度と無機成分の関係を解析した結果を図6に示した。この期間中常にPbの濃度は高く、8月1日からはVも高くなっている。Vは重油燃焼の因子であることが知られ、重油燃焼媒には約5～15%のバナジウムが含まれており⁴⁾、瀬戸内を起源とする重油燃焼由来の報告もある³⁾。ここから7月27日から31日までは石炭燃焼由来の広域移流、8月1日から4日までは重油燃焼起源の地域由来と石炭燃焼起源の広域移流が混ざった複合的なイベントであることが推測された。後方流跡線からも、7月27日から31日までは中国東南部域から石炭燃焼による広域移流が見られた。また、高濃度日が長く続く要因の一つとして図8の後方流跡線よりこの期間は上空で大気の大気対流があり、流入した気体が留まっていたと考えられた。

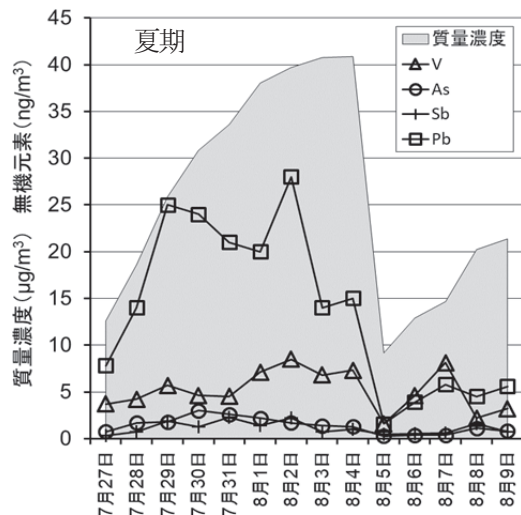


図6 質量濃度と無機成分の関係

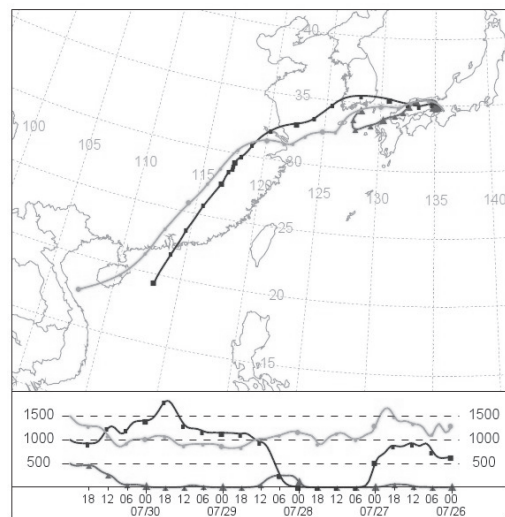


図7 後方流跡線（7月31日）

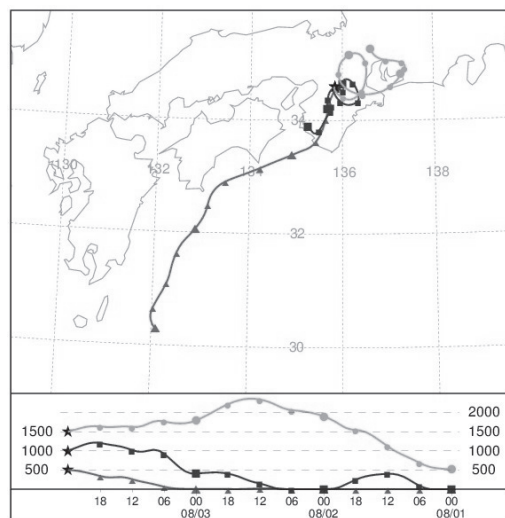


図8 後方流跡線（8月4日）

3) 秋期 (10月21日～11月3日)

秋期における PM_{2.5} 質量濃度と解析対象成分の積上げグラフを図9に示した。秋期の PM_{2.5} 質量濃度の平均は 17.4 μg/m³, 最小が 9.1 μg/m³, 最大が 30.1 μg/m³ であった。解析対象成分の積み上げ濃度も PM_{2.5} 質量濃度の変化と矛盾はなかった。主要成分で見ると、春期や夏期に比べ OC の濃度が高く、OC に由来するイベントであったと考えられた。

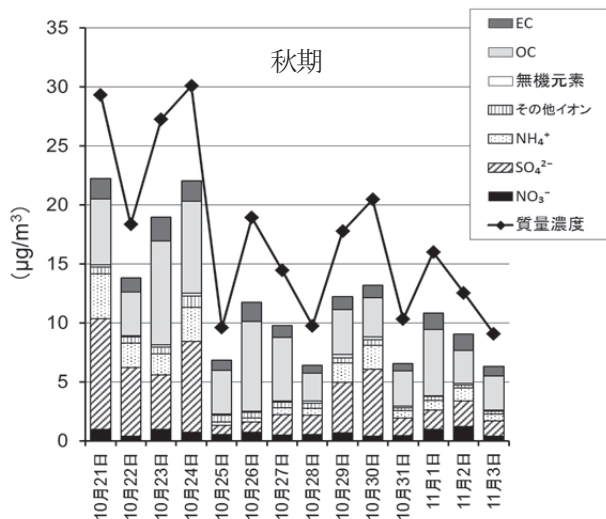


図9 質量濃度と解析対象成分の積上げグラフ

次に、PM_{2.5} 質量濃度と無機成分の関係を解析した結果を図10に示した。主要成分と無機成分の関係から10月23日から24日は硫酸イオンとOC, Pb, Vが高濃度となっているが、既報⁵⁾の通り、バイオマス燃焼由来が多くを占めると考えられた。

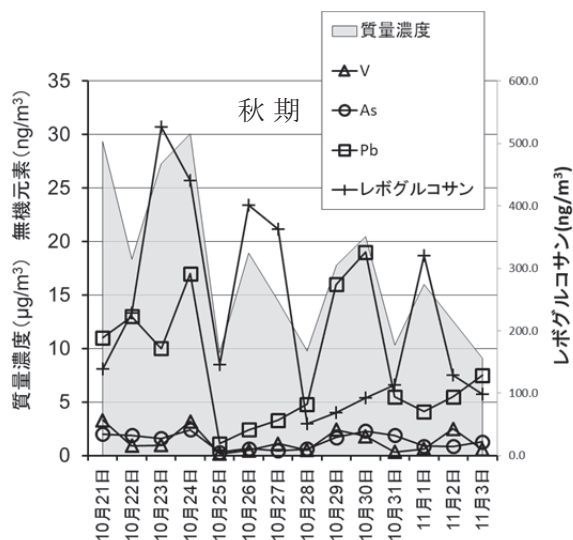


図10 質量濃度と無機成分の関係

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げグラフを図11に示した。冬期の PM_{2.5} 質量濃度の平均は 14.2 μg/m³, 最小が 3.2 μg/m³, 最大が 29.5 μg/m³ であった。解析対象成分の積み上げ濃度も PM_{2.5} 質量濃度の変化と矛盾はなかった。主要成分で見ると、硝酸イオンが全期間に検出し、ピーク時には濃度が大きくなっていた。

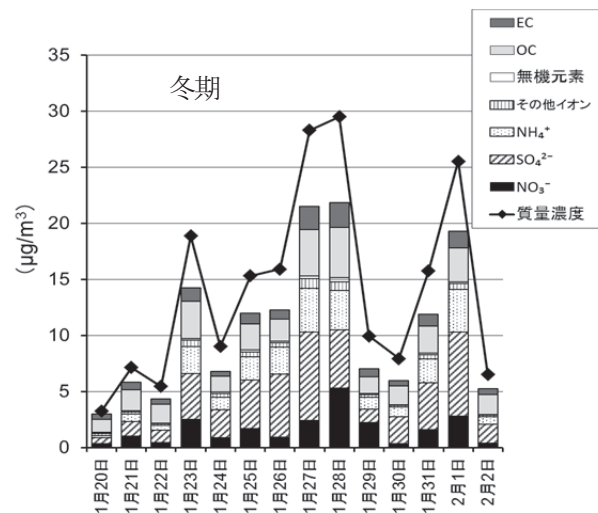


図11 質量濃度と解析対象成分の積上げグラフ

次に、PM_{2.5} 質量濃度と無機成分の関係を解析した結果を図12に示した。2つのピークに対してPbが高濃度で観測された。27日、28日はレボグルコサンが高くなっていることからバイオマス燃焼由来が多くを占めていると推測された。また、2月1日は既報⁶⁾の通りAsが高くなっている。Pbも高いことから、石炭由来の広域移流であると考えられた。

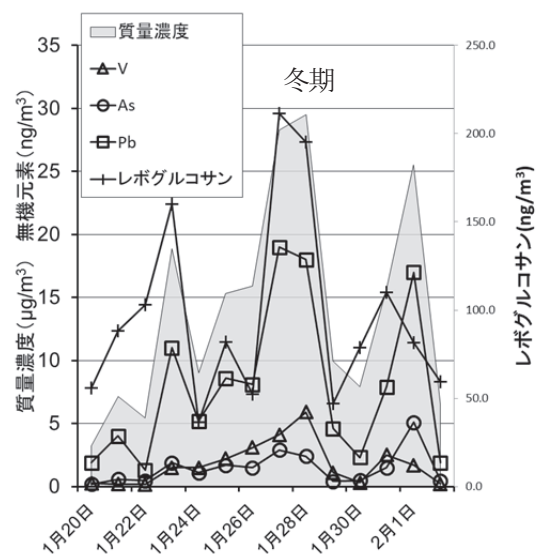


図12 質量濃度と無機成分の関係

まとめ

平成27年度の成分分析の結果について、年度平均から各季節の状況について解析した。ただし、各季節においてサンプリング期間が14日間であり、必ずしも季節を代表しているといえない。また、高濃度イベントを確実に捉えることが出来るかも不透明である。今回は、PM_{2.5}質量濃度の短期基準である35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を越えたイベントは、夏期の8月1日～4日だけであった。濃度の低いイベントの発生源を解析するのは、高濃度時よりも難しい。よって、今回のような高濃度イベントが少ない期間において、低い濃度でも精度的に担保できる無機元素として、さらに発生源に関して指標性の知られるものとして、V, As, Ti, Pb, レボグルコサンの濃度変動で解析を行った。今回解析した主要成分と無機元素を使うことにより、一定の評価は可能であったと考えられた。

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) 阪井裕貴, 他：平成26年度PM_{2.5}成分分析の結果について, 奈良県景観・環境総合センター研究報告, 3, 46-50(2015)
- 3) 環境省：環境研究総合推進費課題成果報告書(全国の環境研究機関の有機的連携によるPM_{2.5}汚染の実態解明と発生源寄与解析)(2014)
- 4) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構(2012): 鉱物資源マテリアルフロー2011.16.バナジウム
- 5) 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)
- 6) 浅野勝佳, 他：奈良県における有害大気汚染物質(ヒ素)の現状について, 奈良県景観・環境総合センター研究報告, 3, 35-45(2015)

GC/MS 法と LC/MS/MS 法による PM_{2.5} 中レボグルコサン測定法比較について

阪井 裕貴・高林 愛・山本 真緒・浅野 勝佳・中西 誠

The Comparison of Methods Measuring Levoglucosan in PM_{2.5} by GC/MS and LC/MS/MS

Hiroki SAKAI・Megumi TAKABAYASHI・Mao YAMAMOTO・Katsuyoshi ASANO 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」が策定された。その後平成 26 年 7 月に新たにコハク酸、レボグルコサン、ピノン酸の GC/MS 法によるマニュアルが追加された。奈良県では平成 27 年度に浅野らの報告¹⁾によりレボグルコサンの LC/MS/MS 法での分析法が確立されていた。そこで今回 GC/MS 法による測定の検討と、GC/MS 法と LC/MS/MS 法による同一日試料測定結果の解析を行ったのでここに報告する。

方 法

1. 調査地点及び採取方法

調査地点は奈良盆地中部の桜井局（一般局）にて行った。サンプリング装置は、ムラタ計測器サービス株式会社製 MCAS-SJ-A1 を用い 30 L/min の流量で、AM10 時から翌日の AM9 時半までの 23.5 時間採取とした。

2. 調査解析対象成分とその方法

調査解析対象成分は、レボグルコサンであった。誘導体化 GC/MS 法とイオン成分測定用検液 LC/MS/MS 法によるレボグルコサンの分析フローを図 1 に示した。

誘導体化 GC/MS 法でのサンプリングは、石英濾紙に捕集を行った。石英濾紙は採取前に 350℃、1h 電気炉で加熱処理をしたのを用いた。GC/MS 法ではそのうち 47φ の試料の 4 分の 1 を切り取り、ジクロロメタン/メタノール（2：1）5 ml で超音波抽出 15 分を行った。次に遠心分離器で 3000 rpm、15 分かき、上澄みを 2 ml 採取した。ここに内部標準液（レボグルコサン¹³C₆、4 ppm、100 μl）を添加し、これを窒素ガスにより濃縮乾固し、さらに BSTFA(10%TMCS) 50 μl+ピリジン 10 μl +ジクロロメタン/ヘキサン（1：1）を 140 μl 加え誘導

体化反応をさせた。70℃、2h 反応を行った後、十分に冷ましジクロロメタン/ヘキサン（1：1）200 μl を加え希釈した後 GC/MS へ導入した。

一方イオン成分測定用検液 LC/MS/MS 法では、前処理方法として PM_{2.5}成分分析マニュアルのイオン成分測定法に記載された方法を用いた。サンプリングは PTFE 濾紙に捕集を行った。図 1 に示した通りその濾紙の半分をエタノール湿潤処理した後、10 mL の超純水にて 20 分間超音波抽出を行った。抽出した濾液を 0.20 μm の PTFE フィルターで濾過し、イオン成分測定用サンプルとした。この測定用検液を 100 μl とり、20 μl アンモニア水（0.25%）を加え、内部標準液（レボグルコサン¹³C₆、500ppb、100 μl）を加え、アセトニトリルで 1,000 μl としてレボグルコサン用測定検液とした。環境省の PM_{2.5}成分分析マニュアルに記載されている方法は、誘導体化 GC/MS 法であった。

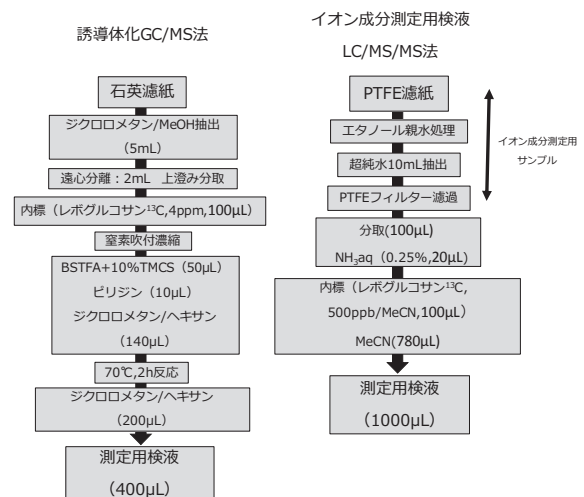


図 1 レボグルコサン分析フロー

3. GC/MS 法と LC/MS/MS 法の測定条件

誘導体化 GC/MS 法の測定法は中桐ら²⁾の条件を参考に

した。測定装置は、SHIMADZU 社製 TQ8020 を用いた。カラムは RESTEK 社製 Rtx-5MS (0.25 μm , 30m \times 0.25mm) を用いた。GC の分離条件及び MS の検出条件を表 1 に示した。イオン成分測定用検液 LC/MS/MS 法は浅野ら 1) の条件を表 2 に示した。

表 1 GC/MS の条件

装置	TQ8030
使用カラム	Rtx-5MS (30m \times 0.25mm \times 0.25 μm)
キャリアガス	1.16ml (ヘリウム)
カラム温度	50 $^{\circ}\text{C}$ (2min)-20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -120 $^{\circ}\text{C}$ (0min) -7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -200 $^{\circ}\text{C}$ (0min)-20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -300 $^{\circ}\text{C}$ (3min)
注入方法	スプリットレス
注入量	1 μl
インターフェース温度	250 $^{\circ}\text{C}$
イオン源温度	230 $^{\circ}\text{C}$
イオン化法	EI法
検出モード	SIM
定量イオン	333
確認イオン	243

表 2 LC/MS/MS の条件

HPLC条件	(Waters社製 ACQUITY UPLC)
使用カラム	Merck社製 ZIC-pHILIC
カラムサイズ	5 μm ,150mm \times 2.1mm
移動相	アセトニトリル/0.05%アンモニア水; 90:10(v/v)
流量	0.1mL/min
カラム温度	40 $^{\circ}\text{C}$
試料注入量	10 μL
MS/MS条件	(Waters社製 Xevo TQMS)
イオン化法	ESI Negative
印加電圧	2.8kV
脱溶媒温度	550 $^{\circ}\text{C}$
前駆イオン	161.1 (m/z)
定量イオン	101.0 (m/z)
確認イオン	85.0 (m/z)

4. 誘導体化 GC/MS 法によるレボグルコサンの測定法 検証試験

1) 検量線と定量下限値

検量線作成用の標準試薬はレボグルコサン (1, 6-ANHYDRO-BETA-D-GLUCOSE) を用い、標準原液はジクロロメタン/メタノール (2:1) により 10 mg/L のものを作成した。その標準原液をジクロロメタン/メタノール (2:1) を用いて希釈し段階的に標準溶液を作成した。

装置定量下限値 (IQL), 装置検出下限値 (IDL) は、標準溶液 10 ppb を 5 回測定しそれぞれその 10 σ , 3 σ を使用した。(ただし標準溶液 10 ppb の S/N 比は 5 ~ 15 であった)。

2) 実サンプルを用いた添加回収試験

(1) 添加回収試験 I

添加回収試験は誘導体化 GC/MS 法で行った。

MCAS-SJ-A1 を用い 30 L/min の流量で、23.5 時間、石英濾紙にサンプリングを行った実サンプルに、前処理による増減を見るため、レボグルコサン標準液を添加して添加回収試験とした。

(2) 添加回収試験 II

サンプリングに使用した MCAS-SJ-A1 は 2 ライン同時にサンプリングが可能である。(1) の実験では、サンプリング中にレボグルコサンがガス状になりフィルターにトラップされないかや、サンプリング中に反応が起きないかなどの心配があった。そこでサンプリングを含めた増減を見るため、一方は無添加の石英濾紙を、もう一方は 100 ng/m³ 相当のレボグルコサンを添加した石英濾紙をセットし、通常のサンプリングと同様に 30 L/min の流量で、23.5 時間、石英濾紙にサンプリングを行ったもので添加回収試験を行った。

3) 測定法による PM_{2.5} 中レボグルコサン濃度比較

GC/MS 法とイオン成分測定用検液 LC/MS/MS 法による同一日試料の測定を実施し、結果を比較した。

さらに GC/MS と LC/MS/MS との測定機器による違い、抽出法、抽出効率の違いを見るために、図 2 のように一方を通常の誘導体化 GC/MS 法で、他方を GC/MS 法の抽出液を用いた溶媒転溶 LC/MS/MS 法により、測定を行った。

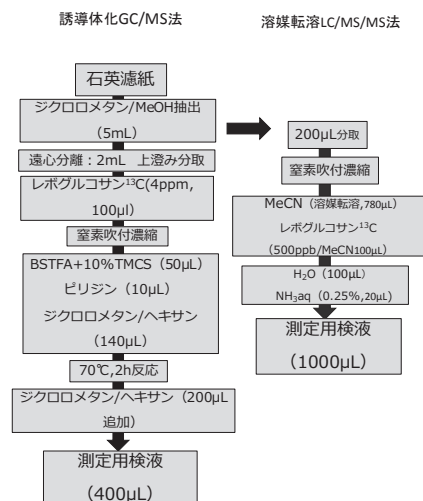


図 2 レボグルコサン分析フロー

結果

1. 測定法検証試験の結果

1) 検量線と定量下限値の結果

レボグルコサンの検量線を図 3 に、そのクロマトグラフは図 4 に示した。10 ppb ~ 5000 ppb において R² = 0.9987 となり、良い直線性が確認できた。

標準溶液 10 ppb の 5 回測定から定量下限値、検出

下限値を求めた結果それぞれ 10.3 ppb, 3.09 ppb (それぞれ 1.56 ng/m³, 0.47 ng/m³相当) であった。

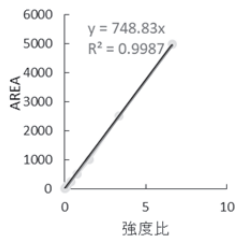


図 3 レボグルコサンの検量線

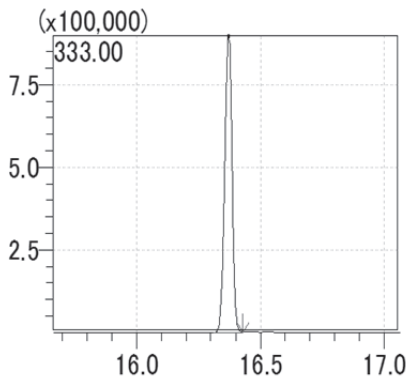


図 4 レボグルコサンのクロマトグラフ

2) 実サンプルへの添加回収試験

(1) 添加回収試験 I

実サンプル 214ppb (12.2 ng/m³相当) に対して 200 ppb (11.4 ng/m³相当) と 1000 ppb (56.9 ng/m³相当) を添加し、回収率を算出した結果を表 3 に示した。それぞれの回収率は 96.9% と 100.2% となり、添加回収はできていることがわかった。

表 3 レボグルコサン添加回収試験結果 I

レボグルコサン (n=4)	
200ppb相当添加時の回収率 (%)	96.9
1000ppb相当添加時の回収率 (%)	100.2
実サンプル中の濃度 (ppb)	214

(2) 添加回収試験 II

一方に 100 ng/m³ 相当のレボグルコサンをサンプリング前に添加して行った添加回収試験は表 4 のような結果になった。回収率は 81%~90% となり、レボグルコサンは回収できていることがわかった。

表 4 レボグルコサン添加回収試験結果 II

	サンプル A (ng/m ³)	サンプル B (100ng/m ³ 添加)	回収率 (%)
a	46	136	90
b	88	177	89
c	101	191	90
d	408	488	81

3) 誘導体化 GC/MS 法と LC/MS/MS 法での比較実験

誘導体化 GC/MS 法とイオン成分測定用検液 LC/MS/MS 法で 24 日間連続同一日試料について測定した結果を図 5, 6 に示した。図 5 から分かるように濃度変動は追隨しているのどちらの方法でもモニタリングは可能であると考えられた。図 6 は誘導体化 GC/MS 法を横軸に、イオン成分測定用検液 LC/MS/MS 法を縦軸にとり相関を検討した。二つの方法の R²=0.977 と良好な値だが、Y=0.88X と、イオン成分測定用検液 LC/MS/MS 法の方が約 12% 低い値をとっていた。また、図 5 を見ると分かるが、高濃度域での差が大きいことが判明した。そこで誘導体化 GC/MS 法による結果が 200 ng/m³ 以上であった結果を除いた低濃度域でのグラフを図 7 に示した。すると Y=0.95X と 5% 程度の差に収まった。これらからも高濃度域での違いが大きかったことがわかった。

次にレボグルコサンの測定法の整理を表 5 に示した。今回比較した誘導体化 GC/MS 法、溶媒転溶 LC/MS/MS 法、イオン成分測定用検液 LC/MS/MS 法は、大きく使用濾紙、抽出溶媒、測定機器で異なっておりこれらが原因ではないかと考えられた。

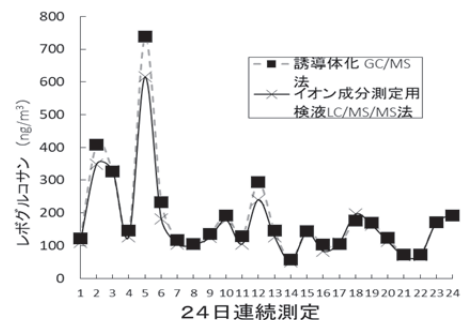


図 5 誘導体化 GC/MS 法とイオン成分測定用検液 LC/MS/MS 法との比較

表 5 測定法の整理

使用濾紙	誘導体化 GC/MS 法	溶媒転溶 LC/MS/MS 法	イオン成分測定用検液 LC/MS/MS 法
使用濾紙	石英濾紙	石英濾紙	PTFE 濾紙
抽出溶媒	ジクロロメタン/ メタノール抽出	ジクロロメタン/ メタノール抽出	超純水抽出
測定機器	GC/MS	LC/MS/MS	LC/MS/MS

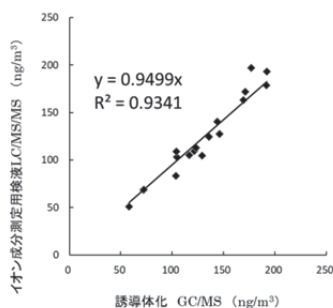


図6 誘導体化GC/MS法とイオン成分測定用検液LC/MS/MS法の比較

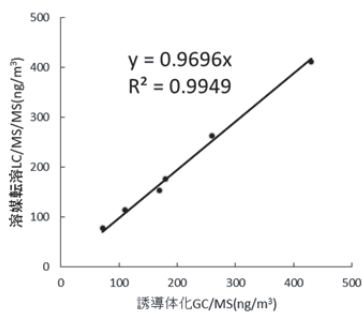


図7 誘導体化GC/MS法とイオン成分測定用検液LC/MS/MS法の比較 (低濃度域)

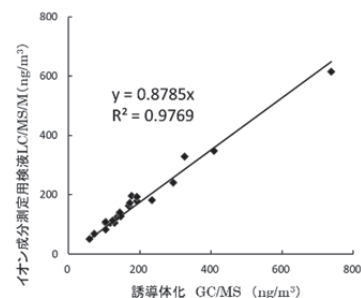


図8 誘導体化GC/MS法と溶媒転溶LC/MS/MS法の比較

ここで測定機器による違いを見るための実験(方法4.3)の結果を表6と図8に示した。測定サンプル数は少ないが、図8より誘導体化GC/MS法と溶媒転溶LC/MS/MS法での違いは $Y=0.97X$ と3%程度しか見られなかった。それ故測定機器による差は小さいということが分かった。次に図6と図8を比べると図6のイオン成分測定用検液LC/MS/MS法が10%程度低い値をとった。一方図7と図8を比べると同程度検出されている。この結果から、高濃度域ではPTFEフィルターと石英フィルターによる抽出効率の違い、また抽出溶媒の違いによる測定値の違いが生じる可能性があることが推察された。

表6 測定機器による検討結果

	レボグルコサン		
	質量濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	誘導体化GC/MS法 (ng/m^3)	溶媒転溶LC/MS/MS (ng/m^3)
e	10.6	72	77
f	17.6	110	114
g	25.6	169	153
h	29.6	180	176
i	18.8	260	263
j	26.0	430	411

まとめ

今回、環境省が指定するPM_{2.5}成分分析推奨項目(環境省報告分)レボグルコサンに対して測定検討を行った。レボグルコサンを含め様々な成分を同時分析することで新たな発生源の切り分けが進むことが期待される。そのため今回はLC/MS/MS法ではなくGC/MS法で同時分析を行った。解析を行ったところ過去に検討しているLC/MS/MS法と同様にGC/MS法でもモニタリングできることが確認された。一方でイオン成分測定用検液LC/MS/MS法では高濃度域でフィルターの違い、抽出溶媒の違いにより誘導体化GC/MS法より低い値をとる可能性があることが分かった。

文献

- 1) 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)
- 2) 中桐, 他: PM_{2.5}中のレボグルコサン等の分析法と県内の存在状況, 岡山県環境保健センター年報, **36**, 9-16(2012)

奈良県における空間放射線量率

中山義博・浅野勝佳・中西 誠

Air Dose Rates in Nara Prefecture

Yoshihiro NAKAYAMA・Katsuyoshi ASANO 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)委託環境放射線量率調査事業に参加し,環境試料より放射線測定を継続実施している。その中にモニタリングポストによる空間放射線量率測定も含まれている。また,奈良県独自に県内の主要地点においてサーベイメータで測定した空間放射線量率データの他,奈良県に関する文献での空間放射線量率測定報告値も含めてこれらの値に影響を及ぼす諸条件について検討したのでその概要を報告する。

この調査は主に奈良県における空間放射線量率と表層地質等との関連を調べるために行った。

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,高田土木事務所,宇陀川浄化センター及び吉野保健所に設置してあるモニタリングポストデータ,福島原発事故後の県内サーベイメータ測定値並びに文献値等を加えたデータを対象とした。主に県北部及び中部についての43地点のデータとした。表1にモニタリングポスト,サーベイメータ測定値及び文献値等による空間放射線量率測定結果を各地点の結果を諸条件とともに示した。

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。γ線による空気吸収線量率はサーベイメータ,連続モニタ等により測定される。緊急時に備え,平常時の同じ場所での空間放射線量率を知っておく必要がある。

モニタリングポストは,大気中の放射線の量(空間放射線量)のうち,γ線を連続して測定する据え置き型の装置である。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「環境放射線量率調査委託実施計画書」(平成28年度)^{1),2)}に準拠し実施した。その平常値を求めた。

3. 測定装置

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)及びサーベイメータ(アロカ製TCS-171型)等により地上1 mで測定を行った。

結果及び考察

1. 空間放射線量率調査

表2に空間放射線量率測定結果等^{3),4)}を示した。計43地点で35~75nGy/hの範囲にあり,平均値は53nGy/hであった。平成27年度のモニタリングポスト全国平均値52nGy/hであり,奈良県の平均値はこの値に近かった。ちなみに近畿地方の平均は55nGy/hであった。

測定データ及び各種知見をもとに空間放射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。このため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。地面に含まれる天然放射性物質の量は地質により異なるため,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。

表2 43地点の空間放射線量率

地点数	43地点
範囲	35~75 nGy/h
平均値 ± 標準偏差	52.7 ± 8.6 nGy/h

全ての地点のデータは公衆の年線量当量限度1mSv/年の時間換算量114nSv/hを下回っており,全く問題は無かった。時間当たりの線量当量Svから時間当たりの吸収線量Gyへの換算係数は,緊急時の1.0を用いた。

過去平成2年から平成7年にかけて奈良県内231ヶ所(主にほぼすべての県下小学校校庭)で実施したサーベイメータによる実測結果報告⁶⁾ある。個々の測定地点

のデータは全く存在しないが、その平均値は76nGy/h、最大値は115nGy/h、最小値は52nGy/hというものである。一般的に校庭の造成では、まず基盤上にクリ石を敷き、その上に砂利を入れる造成地盤になっている。さらにその上に客土を敷くが、この客土にはマサ土と言われる花崗岩の風化土壌を使うことが多く、その地域の一般的な地質とは異なる。このように測定場所選定に校庭という偏りがあったため平成2年から平成7年にかけての測定値は高く出てしまったと考えられる。現在では地域の値を代表する場合、校庭での測定を避ける傾向にある。

2. 線量率測定地点周辺の地質・岩石・土壌等

空間放射線線量率測定結果のヒストグラムは図1のようになった。

モニタリングポストが設置されている4地点と今回の平均値(53nGy/h)と比較すると、奈良土木事務所(61nGy/h)及び吉野保健所(57nGy/h)では平均値より高く、高田土木事務所(46nGy/h)では下回った。宇陀川浄化センター(52nGy/h)では平均値に近かった。

奈良県の地形は中央を東西に流れる紀ノ川を境として南北に分けられる。南半分は紀伊山地が広がっている。北半分の地形は西から大阪府との県境である生駒山地・金剛山地、奈良盆地、笠置山地と大和高原である。

地層は図2に示すように、中央構造線を境に西日本内帯(北側)と外帯(南側)に分かれる。代表的な地層として中央構造線の北側に中生代に形成された領家帯、南側に三波川変成帯及び四万十川層群がある。紀伊半島の三波川変成帯は地質時代で白亜紀後期に相当する。南半分の山地は北から南に向かってほぼ東西に帯状をした地質帯が分布している。

大阪奈良県境の生駒山地・金剛山地には中生代の花崗岩類や斑れい岩、新生代の安山岩が分布する。

奈良県北部の笠置山地や大和高原は花崗岩類、領家変成岩類、第三紀の火山岩や堆積岩から成り立っている。

奈良盆地はおもに沖積層から成り立っている。

一般的に空間放射線線量率は、測定地点の地下約30cmまでにある土壌の放射性核種によるγ線を反映していると考えられる。また土壌はその地下の岩石に起因するものが多く、そのため山地では表層地質との関連がある。

高田土木事務所は奈良盆地に位置し、地質は分厚い沖積層で堆積物が多く、他の地点より低い値であると考えられる。

奈良盆地の東端にある奈良土木事務所での値が他のモ

ニタリングポスト設置3ヶ所より高い理由として、東部の大和高原から河川によってもたらされた花崗岩質を含む礫や砂が表層にあることや、奈良盆地東縁断層帯⁷⁾の一部(佐保田撓曲、天理撓曲)に近い場所にあるからと考えられる。断層帯が地下に存在すると、地球誕生時から地球内に存在した放射性同位元素の壊変系列の気体成分が断層に沿って地表へ出現してくる。したがって、断層帯近くの空間放射線線量率は他の地表部分と比較して高くなる傾向にある。また、一般的に花崗岩を含む場所は天然放射性物質が多く含まれるため、空間放射線線量率が高い。

吉野保健所付近の地層は三波川帯に属し花崗岩質を含む。一般に花崗岩を含む場所は空間放射線線量率が高いが、吉野保健所での値は日本の他の地域の花崗岩質地層に比べてそれほど高くない。これは花崗岩質の元となるものが堆積岩に由来する花崗岩質であるためと考えられる。

宇陀川浄化センターは東部山間地域にあるが、谷底平野に位置し堆積層が厚く平均的な値になったと考えられる。

図3に今回の43地点のデータを下に県内の空間線量率の分布図を作成した。奈良盆地部分の空間線利用率は、堆積層が主であることから周囲より値は低い傾向にあった。東部・西部の山地にはやや高い地域があった。東部には変成岩・深成岩及び火山岩からなる大和高原があり、西部にも花崗岩質地質がありその影響と考えられた。南部の山間地域もやや高い傾向にあったが、他府県に比べて低い値であった。

図4に地質別の空間放射線量データを示した。

図5に地質年代区分を示した。

まとめ

1. 奈良県内の43地点の空間放射線線量率は35～75nGy/hの範囲にあり、平均値は53nGy/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1mSv/年の時間換算量114nSv/hを下回っており、全く問題は無かった。
2. 奈良土木事務所のモニタリングポスト測定値が他の3地点より高いのは、花崗岩質を含む礫や砂が表層にあることと地下断層地形の影響を受けているものと考えられた。
3. 奈良盆地部分の空間線量率は、堆積層が主であることから周囲より値は低い傾向にあった。東部・西部にはやや高い地域があった。地質の影響と考えられた。南部の山間地域はやや高い傾向にあったが、他府県に比べて低い値であった。今後も平常時の環境放射線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) 独立法人産業技術総合研究所：平成8年度，平成10年度 地質図
- 4) 放射線地学研究所：平成14年度地表 γ 線データ
- 5) 原子力規制庁：環境放射能水準調査結果(平成27年度)
- 6) 小野泰美，他：奈良県衛生研究所年報，32，75-77(1998)
- 7) 独立法人産業技術総合研究所：平成25年度「活断層の補完調査」成果報告書

表1 空間線量率 測定地点情報_{y/h} (1Sv = 1Gy として)

北緯 東経

No.	地点住所	空間線量率	表層地質	(層)	(年代)	緯度	経度
1	奈良市 南紀寺町(奈良土木事務所)	61	砂がち堆積層	沖積層	完新世	34.67	135.84
2	大和高田市東中(高田土木事務所)	46	泥がち堆積層	沖積層	後期更新世～完新世	34.50	135.74
3	宇陀市榛原福地(宇陀川浄化センター)	52	礫がち堆積層	沖積層	完新世	34.53	135.96
4	下市町新住(吉野保健所)	57	黒色片岩	三波川変成岩	ジュラ紀～前期白亜紀	34.38	135.79
5	生駒市東新町	68	礫・砂・粘土層	生駒累層	鮮新世～前期更新世	34.69	135.70
6	斑鳩町法隆寺西3丁目	50	砂がち堆積層	沖積層	完新世	34.61	135.73
7	香芝市本町	52	砂がち堆積層	沖積層	完新世	34.54	135.70
8	広陵町笠	48	泥がち堆積層	沖積層	完新世	34.54	135.74
9	橿原市八木町	58	砂がち堆積層	沖積層	完新世	34.51	135.79
10	五条市本町	54	礫がち堆積層	沖積層	後期更新世～完新世	34.35	135.69
11	吉野町上市	60	泥質片岩	三波川変成岩	ジュラ紀～前期白亜紀	34.40	135.86
12	川上村迫	58	頁岩	秩父系	二畳紀～三畳紀	34.34	135.95
13	宇陀市榛原下井足	60	礫がち堆積層	沖積層	完新世	34.53	135.95
14	山添村大西	62	花崗岩類	領家変成岩	白亜紀	34.68	136.04
15	天理市川原城町	50	砂がち堆積層	沖積層	完新世	34.60	135.84
16	奈良市登大路町	52	礫・砂・粘土層	段丘層	中期～後期更新世	34.68	135.83
17	奈良市柳生下町	58	花崗岩類	領家変成岩	後期白亜紀	34.75	135.95
18	大和郡山市矢田町	49	砂・粘土層	佐保累層・大阪層群	鮮新世～前期更新世	34.65	135.75
19	奈良市藤原町	57	泥質層	豊田累層・藤原層群	前期中新世	34.65	135.85
20	奈良市杣ノ川町	55	花崗岩類	領家変成岩	後期白亜紀	34.65	135.95
21	広陵町古寺	35	泥がち堆積層	沖積層	第四紀・完新世	34.55	135.75
22	天理市渋谷町	53	礫・砂・粘土層	段丘層	第四紀・中期～後期更新	34.55	135.85
23	宇陀市榛原区萩原	47	花崗岩類	領家変成岩	後期白亜紀	34.55	135.95
24	御所市富田	39	礫がち堆積層	沖積層	第四紀・完新世	34.45	135.75
25	明日香村畑	53	閃緑岩類	領家変成岩	後期白亜紀	34.45	135.85
26	宇陀市榛原区白鳥居	40	花崗岩類	領家変成岩	後期白亜紀	34.45	135.95
27	五条市湯谷市塚	52	頁岩	四万十累層群	白亜紀～古第三紀	34.35	135.75
28	下市町才谷	59	頁岩	四万十累層群	白亜紀～古第三紀	34.35	135.85
29	川上村寺尾	46	頁岩	四万十累層群	白亜紀～古第三紀	34.35	135.95
30	五条市西吉野町立川渡	56	輝緑凝灰岩	四万十累層群	白亜紀～古第三紀	34.25	135.75
31	天川村川合	59	砂岩	四万十累層群	白亜紀～古第三紀	34.25	135.85
32	天川村洞川	53	砂岩	秩父系	二畳紀～三畳紀	34.25	135.95
33	五條市靈安寺町	43	礫がち堆積層	沖積層	後期更新世～完新世	34.33	135.69
34	五條市上島野	46	礫がち堆積層	沖積層	完新世	34.36	135.75
35	吉野郡吉野町南国栖	56	礫がち堆積層	沖積層	完新世	34.38	135.93
36	吉野郡川上村東川	46	頁岩	四万十累層群	白亜紀～古第三紀	34.37	135.94
37	磯城郡川西町	36	砂がち堆積層	沖積層	完新世	34.59	135.76
38	橿原市寺田町	54	泥がち堆積層	沖積層	完新世	34.50	135.78
39	桜井市桜井	42	礫がち堆積層	沖積層	完新世	34.51	135.87
40	吉野郡川上村大迫	56	泥岩	秩父系	二畳紀～三畳紀	34.27	136.01
41	宇陀郡曾爾村太良路	75	片麻岩	領家コンプレックス	白亜紀	34.52	136.14
42	奈良市三雄	72	砂がち堆積層	沖積層	完新世	34.68	135.74
43	山辺郡山添村広瀬	44	花崗岩類	領家変成岩	白亜紀	34.68	136.08

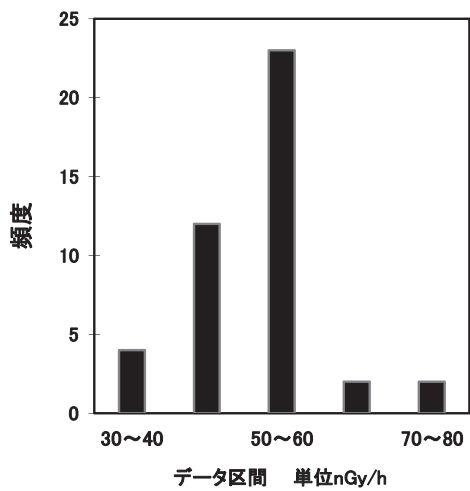


図1 奈良県 空間線量率 測定値ヒストグラム(n=43)

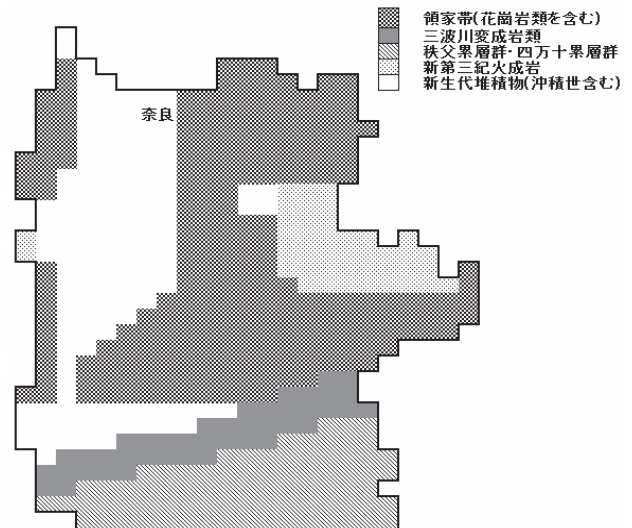


図2 県北部地質図

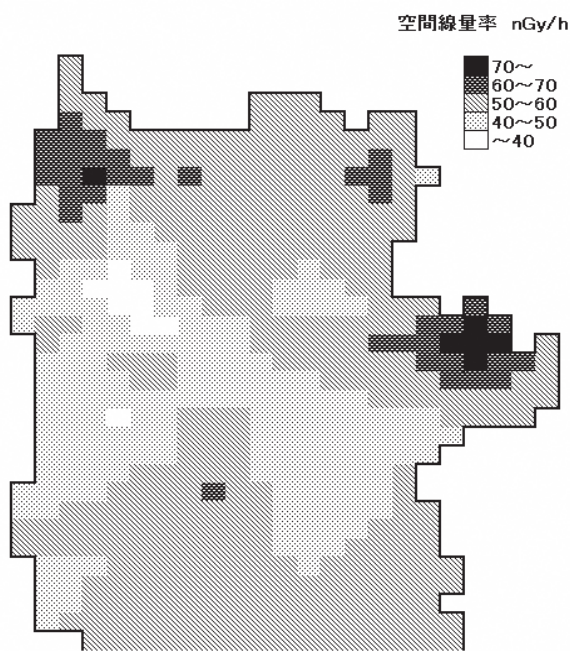


図3 県北部空間線量率分布図

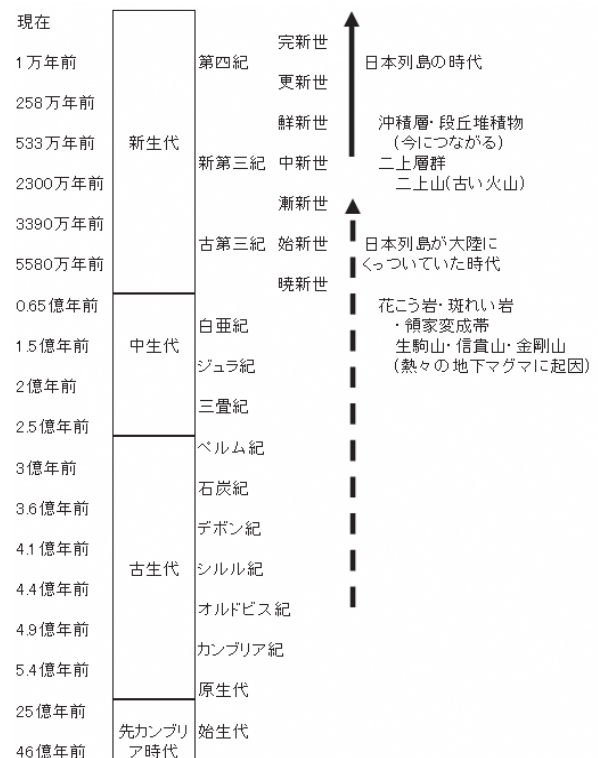


図5 地質年代区分

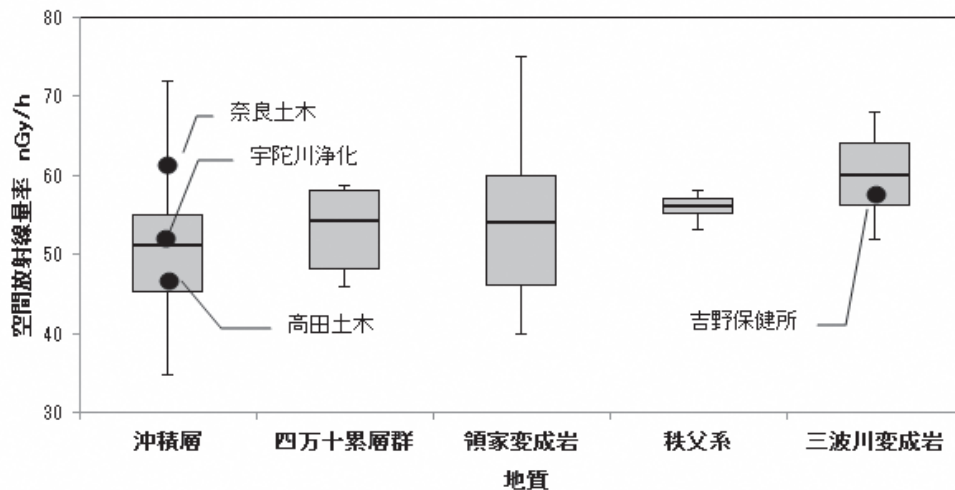


図4 空間放射線量率と地層 箱ひげ図

奈良県内の地下水質について

北村栄治・佐羽俊也

Quality of Ground Water in Nara Prefecture

Eiji KITAMURA and Toshiya SABA

緒言

県では、水質汚濁防止法に基づき、地下水の概況調査を行っている。都市部は概ね 2km、その他の地域については 10km 四方で区分された区画から 1 地点の井戸を選定し、3～5 年で順次概況調査を行っており、環境基準の超過が認められた井戸については、継続監視を行っている。そこで、平成 28 年度に採水を行った井戸について、キーダイアグラム、ヘキサダイアグラムを作成して水質の解析、評価を行った。

方法

1. 調査方法

陽イオン (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) 陰イオン (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) の標準液は和光純薬(株) 1000mg/L を適宜希釈して用いた。測定は Thermo Fisher Scientific(株) イオンクロマトグラフ ICS2100 を用いた。 HCO_3^- の測定はアルカリ度 (pH4.8) から求めた。pH, 電気伝導度は東亜 DKK(株) MM-60R を用いた。その他の項目は県の地下水水質測定計画による。

2. 調査地点

地下水の採水は、図 1 に示すメッシュ内の井戸 41 地点で 2016 年 6 月から 10 月の間で行った。河川水の採水は、大和川水系の環境基準点 16 地点で 2016 年 10 月、2017 年 1 月、紀の川水系の環境基準点 3 地点で 2016 年 12 月、2017 年 2 月に採水を行った。

結果及び考察

主要なイオン成分を用いて、水質を解析する手法として、キーダイアグラム、ヘキサダイアグラムを用いた手法がある。これらは地下水や河川水等の起源や変遷、比較を行う際に用いられている手法である。^{1, 2)} 今回調査した地下水、河川水の主要なイオンの測定結果を基にキーダイアグラムにプロットした結果を図 2 及び図 3 に示す。キーダイアグラムはプロットされた位置で水質組成が推測でき、採水を行った井戸 41 地点の地下水は、一般的な循環性の浅層地下水であるアルカリ土類炭酸塩型 (I 型) が 22 地点、深層停滞地下水のアルカリ炭酸塩型 (II 型) が 3 地点、温泉水の混入や人為的汚染の可能性のあるアルカリ土類非炭酸塩型 (III 型) が 7 地点、海水や温泉水が混入したアルカリ非炭酸塩型 (IV 型) が 9 地点であった。河川水は、大和川水系のだるま橋を除き、全て I 型だった。

奈良県の地形は、吉野川 (紀の川) に沿って東西に走る中央構造線により北部低地と南部山地に分かれており、北部の大和平野は瀬戸内陥没地帯の東部に当たり、陥没した場所に周囲の山地から運ばれた砂礫が堆積して形成されている。そのため、浅層の不圧地下水

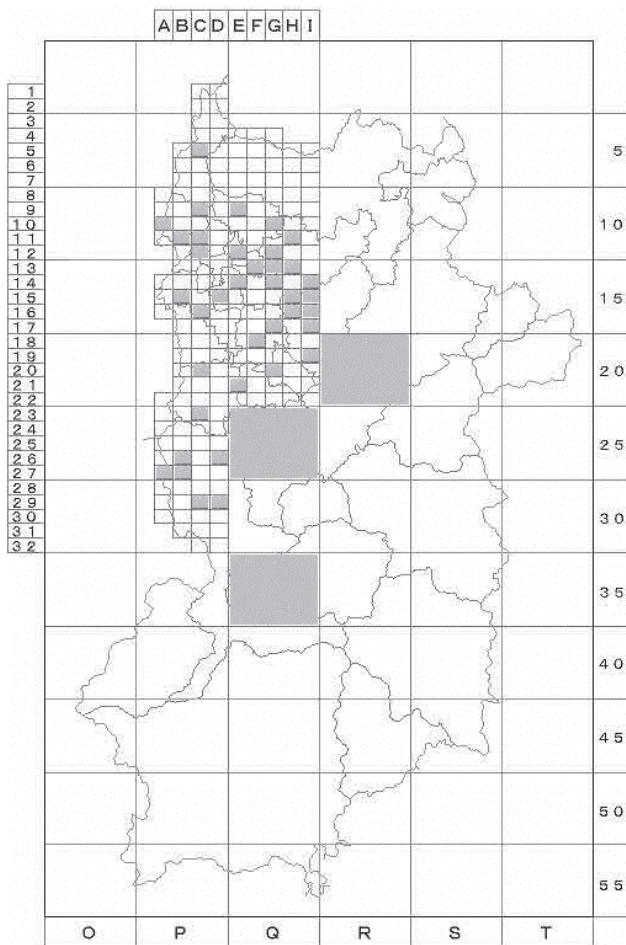


図 1 調査区分

が地表付近に有り、手掘りの井戸が多数存在している。

河川水や浅層地下水は一般に降雨由来で、含有する炭酸ガスの作用で炭酸塩鉱物が溶かされ、I型の水質を示す物が多い。概況調査では、人口が密集している北部低地を詳細に調査しており、今回採水を行った井戸の大半が深さ10m未満のもので、浅層地下水であるI型に分類された井戸が多いのはそのためと考えられる。河川水も同様に大半がI型で、生活排水の影響を受けやすい河川流末に位置するだるま橋でIII型に近い水質を示した。各イオン成分の相関を表1に示す。Na⁺がCl⁻と、Ca²⁺、Mg²⁺がHCO₃⁻と相関があり、NO₃⁻がSO₄²⁻と弱い相関があった。

今回調査した井戸で環境基準値を超過したのは硝酸性窒素(NO₃-N)及び亜硝酸性窒素(NO₂-N)が2ヶ所、Asが1ヶ所、要監視項目指針値を超過したのはMnが3ヶ所だった。

図4に示すように、Asを報告下限値0.001mg/L以上検出した井戸はI型またはII型が多く、III型とIV型の井戸が1ヶ所あった。環境基準値を超過した井戸はIV型で、図4に示すヘキサダイアグラムよりNa⁺、Cl⁻の当量が大きく、調査した井戸の中では最もイオン成分が多かった。また、SO₄²⁻やNO₃⁻がほとんど検出されていないため人為的な汚染の影響は無いと思われる。この井戸の深さは150mあり、温泉、化石塩水等の混入が疑われ、Asも地質由来と考えられる。

図5に示すように、Mnを報告下限値0.01mg/L以上検出した井戸は、III型の1ヶ所を除き、I型またはII型の井戸である。III型の井戸はSO₄²⁻やNO₃⁻が高めに検出していることから人為的な汚染の影響がうかがえるが、Mnの検出原因との関連は不明である。指針値を超過したI型またはII型の井戸は、図5に示すヘキサダイアグラムよりSO₄²⁻やNO₃⁻がほとんど検出されていないことから、人為的な汚染の影響は無いと思われるので、Mnは地質由来である可能性が高い。

乳児のメトヘモグロビン血症の原因となる恐れがあり全国的に汚染が問題になっているNO₃-N及びNO₂-Nは、図6に示すように、環境基準の1/10である1mg/L

以上検出した井戸が28ヶ所あった。その内、環境基準値を超過した井戸が2ヶ所あり、いずれもIII型だった。還元状態の深層地下水中にはNO₃⁻はNH₄⁺やN₂に還元されるため、ほとんど存在せず、NO₃⁻の存在は地表からの流入と考えられる。今回調査した井戸は大半が浅層の不圧地下水であり、検出原因は窒素肥料の過剰施肥や畜産排水、生活排水の影響によるものと思われる。硫酸アンモニウムを窒素肥料に用いた場合、アンモニアは消費されるが、硫酸は残り土壌が酸性化する。それを防ぐため石灰が用いられるため、SO₄²⁻及びCa²⁺の濃度が高くなる。図6の1の井戸は、ヘキサダイアグラムに示すようにSO₄²⁻及びCa²⁺の濃度が高く化学肥料による汚染と考えられる。一方、図6の2の井戸は、SO₄²⁻の濃度が特に高くはないことから、化成肥料による汚染以外の理由によるものと思われる。NO₃-N及びNO₂-Nのより詳細な汚染源の判定を行うには窒素安定同位体比の測定が有効と報告されているが、当センターでは測定機器を所有していないため、今後の課題である。

まとめ

キーダイアグラム、ヘキサダイアグラムを使って地下水概況調査井戸の水質について解析した結果、調査を行った井戸は地形的な要因もあって浅層地下水に分類される地下水が大半であった。このため、人為的な活動の影響を受ける井戸が多く、半数以上がNO₃-N及びNO₂-Nの環境基準値の1/10以上の濃度を検出していた。また、汚染原因の解明にキーダイアグラム、ヘキサダイアグラムが役立つことが分かった。

文献

- 1) 平田健正：土壌・地下水汚染と対策，社団法人日本環境測定分析協会(1996)
- 2) 環境省水・大気環境局土壌環境課地下水・地盤環境室：硝酸性窒素等による地下水汚染マニュアル(2016)

表1 相関係数

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	pH
K ⁺	0.10								
Ca ²⁺	0.27	-0.06							
Mg ²⁺	0.03	-0.15	0.68						
Cl ⁻	0.92	0.13	0.36	0.11					
HCO ₃ ⁻	0.40	-0.09	0.72	0.52	0.34				
SO ₄ ²⁻	0.10	0.26	0.23	0.16	0.07	-0.24			
NO ₃ ⁻	-0.04	0.15	0.28	0.38	0.09	-0.34	0.50		
pH	0.13	-0.14	0.46	0.20	0.08	0.67	-0.27	-0.38	
EC	0.76	0.17	0.79	0.53	0.80	0.62	0.31	0.31	0.25

I	アルカリ土類炭酸塩型	22
II	アルカリ炭酸塩型	3
III	アルカリ土類非炭酸塩型	7
IV	アルカリ非炭酸塩型	9

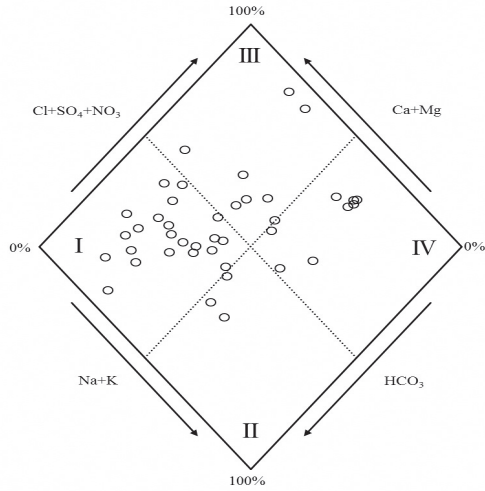
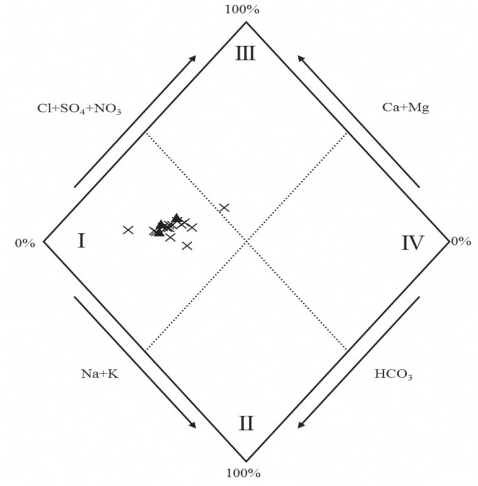
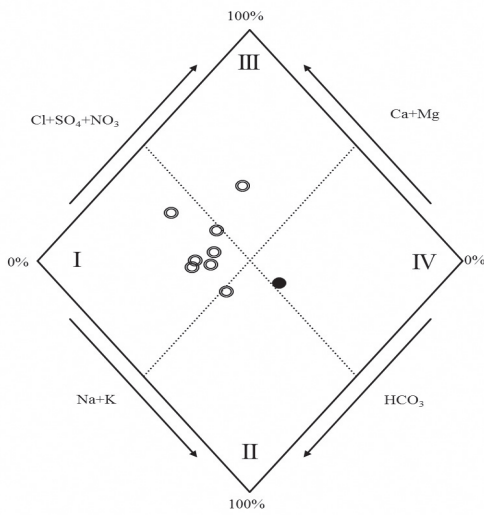


図2 地下水のキーダイヤグラム

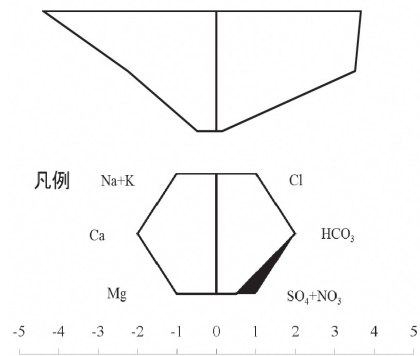


× : 大和川水系 ▲ : 紀の川水系
図3 河川水のキーダイヤグラム



○ : 0.001mg/L 以上 ● : 0.01mg/L 以上

図4 地下水のAs検出状況



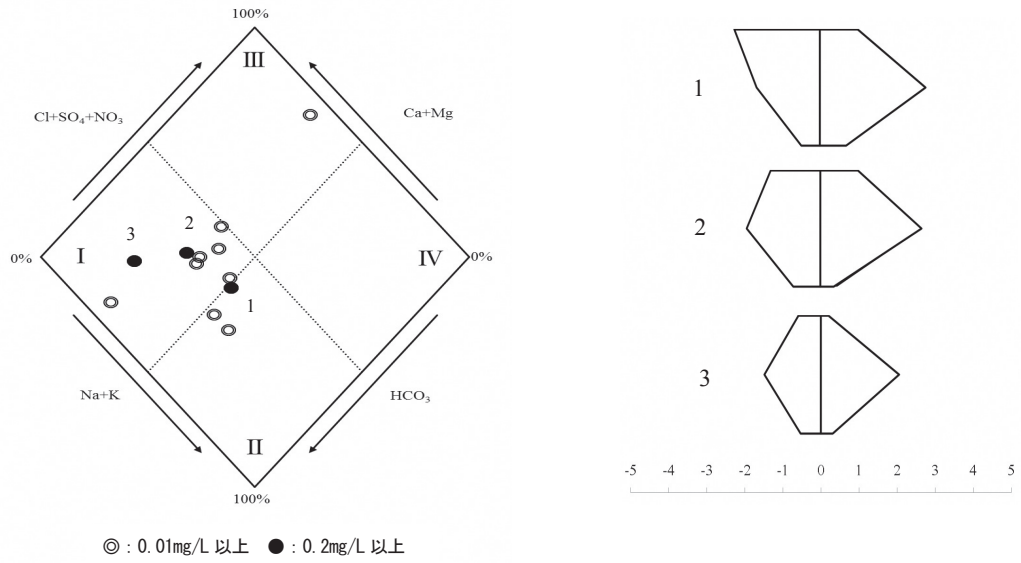


図5 地下水の Mn 検出状況

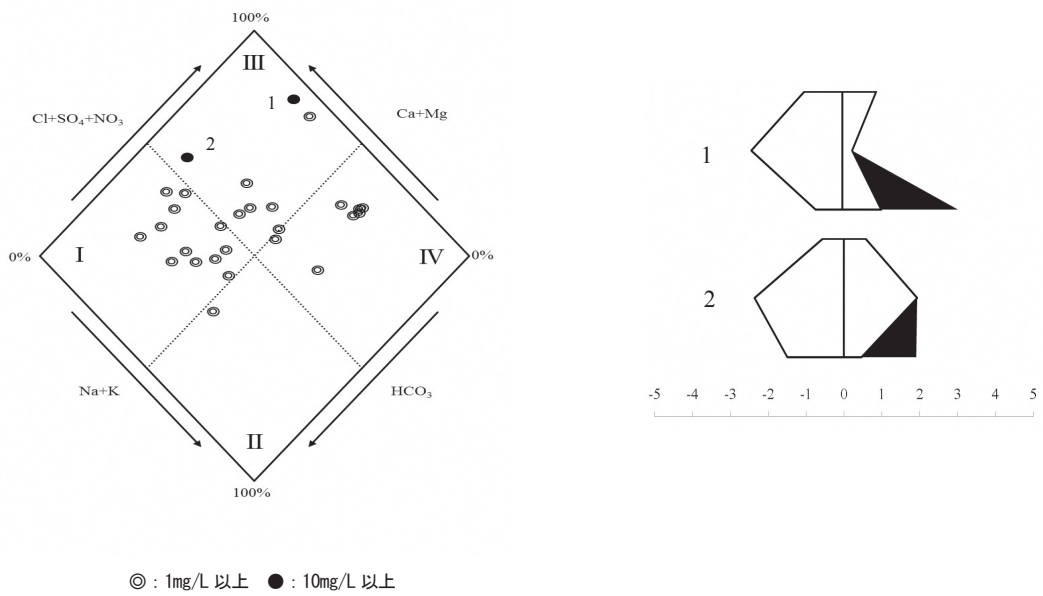


図6 地下水の NO₃-N 及び NO₂-N 検出状況

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 *Caridaphnia 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図る方法として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。

環境省より平成25年に公表され、すでに民間企業等では工場排水の管理に用いられており、公共機関においても実施している地方環境研究所もある。

当県においても平成27年度より国立環境研究所の募集した2型共同研究に参加し、平成28年度よりニセネコゼミジンコを用いて日頃搬入される事業所排水でWET法による試験を実施したので報告する。

方法

1. 試料

平成28年4月8日に搬入された県内事業所Aの排水1検体を用いた。

2. 方法

A事業所排水を5濃度区(0%(対象)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。方法と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資料を含む飼育水に7日間ばく露し、死亡数及び生まれた仔虫の数を調べ、対照区と比較することによりミジンコの繁殖に対する慢性毒性を明らかにした。

3. 飼育水について

飼育に使用する水は水道水を三菱レイヨン・クリンスイ(株)製の蛇口直結型浄水器(CSPシリーズ)のHGC9SWカートリッジを通した水にコントレックス(硬度1475)を5%加えて硬度76に調整して飼育水とした。飼育水は調整したのち24時間以上エアレーションを行ったものを使用した。

4. データ解析方法³⁾

データの解析は、環境毒性学会のサイトに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

A事業所の排水の結果を図に示す。

対照区の産仔数は平均20匹でそれに対して5%濃度区でも11匹となりすべての濃度区で対照区と比較したところ有意差があり、LOEC(最低影響濃度)は5%で、NOEC(最大無作用濃度)は0%となった。濃度が高くなるにつれて産仔数は減少し、排水のミジンコへの繁殖毒性が高いと考えられた。

まとめ

今回一回のみの試験であったので、今後ミジンコへの毒性がどのように変化するかを比較することができなかったが、ミジンコへの毒性がどう変化するか継続調査を実施する予定である。

また、この試験法が排水毒性の犯人探しをするのではなく、出来るだけ簡易でコストのかからない処理法

で毒性の少ないより良い排水とするための方法であることを企業等に提案できれば河川の環境改善に役立つものと考えられる。

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/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
試験期間	7~8日
試験濃度	公比2、5濃度区
生物数	10匹/濃度区
試験温度	25±1℃
照明	16時間明/8時間暗
給餌	クロレラ、YCT

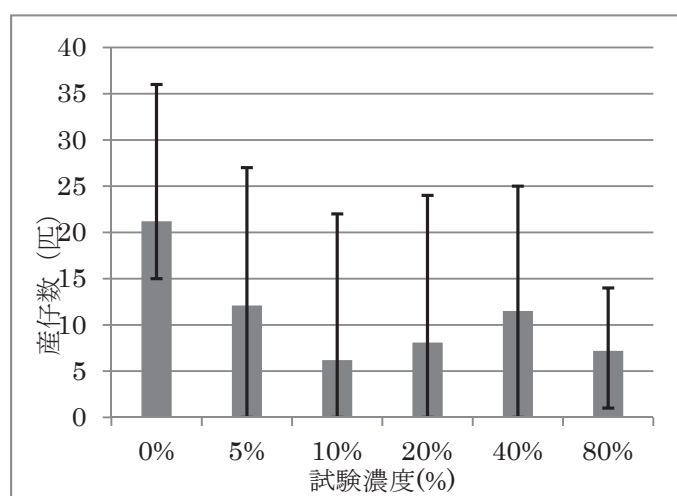


図 ミジンコ繁殖試験の結果

奈良県における環境放射能調査 (平成28年4月～平成29年3月)

中山義博・浅野勝佳・中西 誠

Environmental Radioactivity Survey Data in Nara Prefecture
(Apr. 2016-Mar. 2017)

Yoshihiro NAKAYAMA・Katsuyosi ASANO 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,環境試料より放射能測定を継続実施している。平成28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. 調査対象

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)¹⁾「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」²⁾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GEM15P4-70型&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。104検体の測定を行い,検出濃度はN. D. ～4.5Bq/L,月間降下量は0.0～90 MBq/km²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. γ 線核種分析調査

表2に γ 線核種分析結果を示した。本年は茶葉から¹³⁷Csが若干検出された。また,土壌の表層～下層からそれぞれ3.1Bq/kg乾土,3.0Bq/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える。平成28年度より精米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,57～97nGy/hの範囲にあり,平均値は61nGy/hであった。

結 論

今年度は茶葉から¹³⁷Csが若干検出されたが,その他の試料とともにいずれ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28年9月には北朝鮮が5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28年度定時降水試料中の全β線放射能調査結果

採取月	降水量 (mm)	降水の定時採取 (定時降水)			
		放射能濃度(Bq/L)			月間 降下量 (MBq/Km ²)
		測定 数	最 低 値	最 高 値	
4月	112.0	11	N.D.	2.1	59
5月	107.0	8	N.D.	1.1	24
6月	185.5	13	N.D.	0.8	50
7月	116.5	10	N.D.	1.7	90
8月	141.5	8	N.D.	0.8	9.3
9月	330.5	10	N.D.	1.0	81
10月	62.5	9	N.D.	N.D.	0.0
11月	71.0	8	N.D.	0.9	0.5
12月	94.0	6	N.D.	0.8	27
1月	37.5	5	N.D.	4.5	19
2月	52.5	8	N.D.	1.3	33
3月	62.5	8	N.D.	3.3	47
年間値	1373.0	104	N.D.	N.D. ~4.5	0.0 ~90

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28年度空間放射線量率調査結果

調査月	モニタリングポスト (nGy/h)		
	最 低 値	最 高 値	平 均 値
4月	59	78	61
5月	59	75	61
6月	59	87	61
7月	59	71	61
8月	59	79	63
9月	59	86	61
10月	59	79	59
11月	59	75	61
12月	59	97	61
1月	59	77	61
2月	57	81	61
3月	59	73	61
年間値	57	97	61
前年度までの 過去3年間の値	54	93	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28年度γ線核種分析調査結果（¹³⁷Csの値）

試料名	採取地	本年度	過去3年間	単位	
大気浮遊じん	桜井市	N.D.	N.D.	mBq/m ³	
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	橿原市	3.1	4.1~4.2	Bq/kg乾土
	下層	橿原市	3.0	4.1~4.4	
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. ~0.45	N.D. ~0.69	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。

WET法による大和川水系の生物影響評価について

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、有害性が明らかになっ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⁾。

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河川水について、WET法を用いて水生生物への影響を総体的に評価した。

方 法

試験には、国立研究開発法人 国立環境研究所より入手したニセネコゼミジンコ（*Ceriodaphnia dubia*）を用いた（図1）。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、体長は約1mm、成熟期間は約3日である。

試験条件は表1に示すとおりである。試料は、大和川水系の弋鳥橋（富雄川）において平成29年2月1日に採取したものを、目合い103μmのプランクトンネットでろ過し、対象区（0%）及び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ミジンコ繁殖試験法³⁾を実施した。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、日本環境毒性学会のサイト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、対照区との有意差が認められない最大濃度区をNOEC（最大無影響濃度）とした。

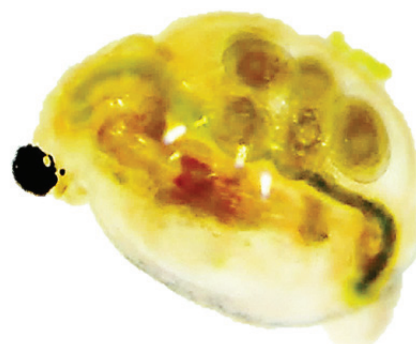


図1 ニセネコゼミジンコ

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	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

結果および考察

7日間の各濃度区における産仔数の合計を図2に示す。得られた結果について、対象区と比較して有意差が認められるかを検証し、NOECを求めたところ、5%未満となった。濃度が高くなるにつれて産仔数は減少し、試料のニセネコゼミジンコへの影響が確認された。

調査地点の弋鳥橋における生活環境項目（化学的酸素要求量（COD）、生物化学的酸素要求量（BOD）、溶存酸素量（DO）、浮遊物量（SS）、全窒素（T-N）、全リン（T-P））の値を表2に示す。WET法を実施した2月の試料は、平均値に比べSS、T-Pの値が高かった。試料は試験前にろ過しているため、SSの影響は軽減されていると考え、T-Pの影響が考えられる。ニセネコゼミジンコの産仔数への影響がT-Pによるものかは、今回は比較対象が無いため確認できないが、今後も継続してWET法を用いて河川水の評価を行う。

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 弋鳥橋における生活環境項目の値

項目	2月	H28年度 平均値
COD	6.5	6.0
BOD	2.8	3.0
DO	12	9.7
SS	23	8
T-N	2.0	1.9
T-P	2.2	0.28

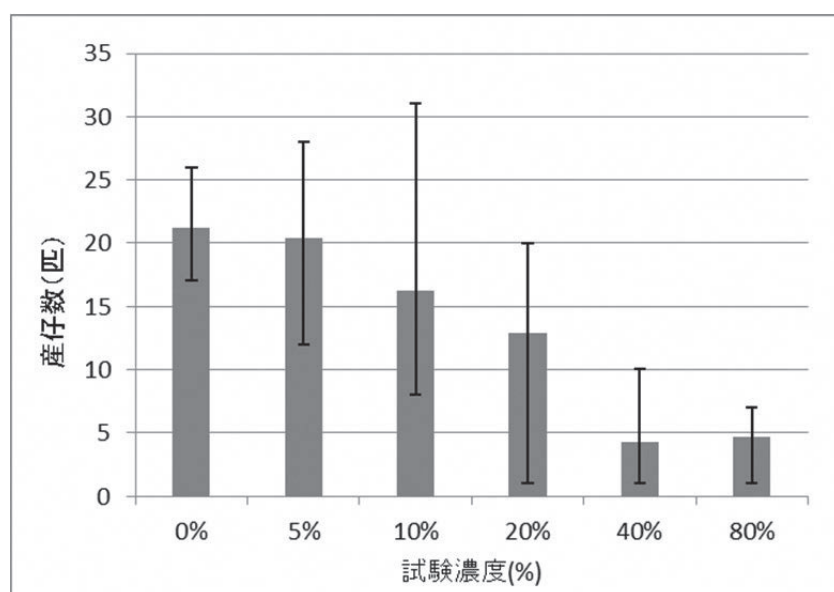


図2 ミジンコ繁殖試験の結果

第43回全国環境保全・公害防止研究発表会 =各座長によるセッション報告=

熊谷貴美代(群馬県衛生環境研究所)・中坪良平((公財)ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター)・浅野勝佳(奈良県景観・環境総合センター)・川寄幹生(埼玉県環境科学国際センター)・菅谷和寿(茨城県霞ヶ浦環境科学センター)・田中仁志(埼玉県環境科学国際センター)・一瀬 諭(滋賀県琵琶湖環境科学研究センター)・安部悦子(山形県環境科学研究センター)・荒堀康史(奈良県景観・環境総合センター)・西野貴裕((公財)東京都環境公社東京都環境科学研究所)・後藤伸幸(山形県環境科学研究センター)・佐藤 勉(山形県環境科学研究センター)

全国環境研会誌,42(1),12-21,2017

平成 28 年 11 月 17 日(木)および 18 日(金)に環境省, 全国環境研協議会および山形県の共催による第 43 回全国環境保全・公害防止研究発表会が山形県のテルサ山形で開催された。研究発表に関しては, 計 50 題の演台応募があり, 大気(16 題), 水質(15 題), 化学物質(10 題), 生物(4 題), 廃棄物(5 題)のセッションに分かれた研究発表が行われた。※各セッションごとに座長が研究発表等の概要を報告

PM_{2.5}成分におけるバイオマス燃焼由来レボグルコサンのモニタリングと事例解析

浅野勝佳・阪井裕貴・山本真緒・中西 誠

平成 28 年 11 月 17 日（山形市）第 43 回環境保全・公害防止研究発表会

PM_{2.5}中におけるレボグルコサンの測定法を作成して、平成 26～27 年度レボグルコサンの検出状況を把握した。モニタリングはイオン成分測定用前処理溶液を使用した LC/MS/MS 法にて行った。モニタリングの結果、秋期と冬期は PM_{2.5} 質量濃度の変化と同じ傾向を示すことが多いことが観測された。しかし、平成 27 年秋期においてはレボグルコサンが関与しているイベントとそうでないイベントが確認できた。また、バイオマス燃焼の他の指標性物質との関連は、有機炭素とは同じ挙動を示したが、カリウムイオンとは異なる挙動を示す事例が確認できた。

2015 年度 通年サンプリングによる 奈良県内 PM_{2.5} 高濃度事例の発生源寄与解析について

山本真緒・阪井裕貴・浅野勝佳・中西誠

平成 28 年 9 月 7 日（札幌市）第 57 回大気環境学会年会

PM_{2.5}の質量濃度削減対策としては、PM_{2.5}成分分析測定が全国的に行われているところであるが、全国統一期間は年間 56 日間のみでしかならず、そのデータをもって代表する年間データとすることの難しさ、また、全ての高濃度時にサンプリングを実施することは不可能であるなど、問題点が考えられた。そこで、平成 27 年度において、毎日 PM_{2.5}の 24 h サンプリングを実施することにより、高濃度時に確実にサンプリングをすることを可能とした。通年的に行った試料を用い、PMF 解析による発生源寄与解析を実施した。その結果、今回の解析結果は 8 因子に分けることができた。

2016年1月におけるPM_{2.5}高濃度事例の解析

山本真緒・池田光広(香川県環境保健研究センター)・桶谷嘉一(和歌山県環境衛生研究センター)・中坪良平(兵庫県環境研究センター)・西村理恵(大阪府立環境農林水産総合研究所)・寺本佳宏(三重県保健環境センター)・梶田奈穂子(愛知県環境調査センター)・山神真紀子(名古屋市環境科学調査センター)・牧野雅英(石川県保健環境センター)・木戸瑞佳(富山県環境科学センター)・花岡良信(長野県環境保全研究所)・遠藤昌樹(山形県環境科学研究センター)・佐久間隆(宮城県保健環境センター)・長谷川就一(埼玉県環境科学国際センター)・菅田誠治(国立研究開発法人国立環境研究所)

平成28年9月7日(札幌市)第57回大気環境学会年会

平成28年1月27日から2月1日にかけて、発生した高濃度事例が観測された。複数の地方環境研究所が共同でPM_{2.5}の観測を実施し、その成分分析結果から、同期間における高濃度要因について解析を行った。その結果、今回の事例は、西日本中心に発生したことが分かり、また前半(1月27日-28日)では高気圧が上空に停滞したことによる濃度上昇、後半(1月31日-2月1日)にかけては、大阪湾の北部と中南部で風向風速による異なった濃度上昇の事例が確認された。

PM_{2.5}年間サンプリングによるPMF高濃度事例解析

山本真緒・阪井裕貴・浅野勝佳・中西 誠

平成28年11月17日(山形市)第43回環境保全・公害防止研究発表会

平成27年度において、PM_{2.5}の24hサンプリングを通年的に行った試料を用い、PMF解析による発生源寄与解析を実施し、主な高濃度事例について事例解析を行った。

年度平均で最も寄与割合が高かった因子は、硫酸系二次粒子因子であり、全体の22%を占めていた。また、8月4日には硫酸系二次粒子は49%と高い割合を占め、濃度換算すると18.9μg/m³となり、気象等の条件によりガス状成分のSO₂がSO₄²⁻に二次生成されたことが示唆された。また、春には黄砂影響の土壌由来因子が、秋にはバイオマス燃焼因子の割合が高く寄与していることが、PMF解析を行うことにより分かった。

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 1 週間サンプリング年間解析結果

山本真緒・阪井裕貴・高林愛・浅野勝佳・中西誠

平成 29 年 1 月 26 日 (福井市) 第 31 回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部「支部研究会」

平成 26 年度に PM_{2.5} の 1 週間サンプリングを年間通して実施した。その試料にて、PM_{2.5} の成分分析を行い、無機元素成分を中心に汚染要因の切り分けを試みた。測定した無機元素成分 18 成分の相関関係は、2 つのグループに分けることが出来たが、ストロンチウムとバリウムに関してはグルーピングできなかった。しかし、この 2 元素については、夏のある期間において、同じ傾向の著しいピークが確認でき、これは花火大会での火薬成分(炭酸ストロンチウム、硝酸バリウム等)が影響していることが推測された。

奈良県内河川底質の HBCD 濃度調査について

荒堀康史・北村栄治・佐羽俊也

平成 28 年 11 月 18 日 (山形市) 第 43 回環境保全・公害防止研究発表会

化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律の対象物質となったヘキサブROMシクロドデカン (HBCD) について、大和川本川及び支川の底質を対象とした環境調査を行った。調査の結果、HBCD を最大 9.6ng/g-dry の濃度で検出したが、各異性体とも検出しない地点も多く、排出源は地域的な偏りが見られた。各異性体の比率については、水質と同様に 90% 近くが γ 体の地点もあったが、 α 体が 30% 以上含まれる地点もあり、水質とは異なる傾向が見られた。

奈良県内河川底質の HBCD 濃度調査について

荒堀康史・北村栄治・佐羽俊也

平成 29 年 3 月 15 日 (熊本市) 第 51 回日本水環境学会年会

奈良県内大和川流域河川底質の HBCD 濃度調査を行った。 $\alpha \sim \varepsilon$ 各異性体の検出濃度和は最大 9.6ng/g-dry で、含有比率については、 γ 体が最も多く、次いで α 体、 β 体の順であった。異性体の比率は調査地点により異なったが、 α 体の比率は水試料より高い傾向が見られた。底質試料中の HBCD は他の成分と比較して、不均一な含まれ方をしていると思われる試料があった。

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めたものは、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⁾, …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. 審査

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

7. 校正

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

8. その他

- (1) 年報編集に関し必要な事項は、すべて編集委員会において決定する。なお編集委員会はセンター所長(編集委員長)、次長、各担当統括主任研究員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・環境総合センター研究報告投稿規定は、平成 26 年 4 月 30 日から施行する。

編 集 委 員

藤 井 幸 雄 (委員長)

高 岡 茂

中 西 誠

佐 羽 俊 也

北 村 栄 治

阪 井 裕 貴

奈良県景観・環境総合センター研究報告

第4号 平成28年度 (2016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

F A X 0744-47-3416

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

