

平成26年度

奈良県景観・環境総合センター研究報告

No.2

2014

ANNUAL REPORT OF
NARA PREFECTURE LANDSCAPE
AND ENVIRONMENT CENTER

は じ め に

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

この度、平成 26 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。

本冊子は、景観・環境総合センターの研究部門（大気係・水質係）についての施設概要や、平成 26 年度に行った試験・検査及び調査研究・報告等を取りまとめたものです。

当センターでは、環境関連の分析業務や、県が環境施策を実施する上で必要とされる技術的支援や調査研究を行っています。

分析業務については、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。

さらに、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重要な役割を果たすことが期待されています。

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

平成 28 年 1 月

奈良県景観・環境総合センター
所長 土井 正裕

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) 保健研究センター研究発表会	8
(6) 外部評価制度	8

第2章 試験・検査概況

大気係	11
水質係	14

第3章 調査研究・報告

第1節 研究報告

1. PM2.5中における PAHs及び炭素成分の関連性について	17
浅野勝佳・菊谷有希・浦西克維・中西誠	
2. 奈良県における有害大気汚染物質(1,2-ジクロロメタン)濃度と微小粒子状物質(PM2.5)の挙動	23
浦西克維・浅野勝佳・菊谷有希・中西誠	
3. 2013-2014年度の奈良県における微小粒子状物質(PM2.5)の発生源の推定	30
菊谷有希・浅野勝佳・浦西克維・中西誠	

第2節 研究ノート

1. 平成25年度PM2.5成分分析の結果について	35
浅野勝佳・菊谷有希・浦西克維・中西誠	

2. 奈良における降水中成分と気象事象の関連性について	中山義博・浅野勝佳・中西誠	4 3
3. 奈良県内河川水中の Ba, Ce, Co, Tl および V の実態調査	北村栄治・高木康人	4 8
4. 飛鳥川における有機フッ素化合物濃度の経年変化	荒堀康史・栞原智也・山本圭吾・高木康人	5 2
5. ¹⁵ N 標識マイクロシスチン類を用いた奈良県内溜池のマイクロシスチン類実態調査	荒堀康史・栞原智也・山本圭吾・高木康人	5 6
6. 奈良県内大和川水系における直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩の実態調査	栞原智也・荒堀康史・高木康人	6 1
 第3節 資 料		
1. 奈良県における環境放射能調査（平成 26 年 4 月～平成 27 年 3 月）	大畑清嗣・浅野勝佳・中山義博・中西誠	6 3
2. 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グリホサートとグルホシネートの分析	平井佐紀子・高木康人	6 5
 第4節 報告書の要旨		
第5節 研究発表の抄録		
 奈良県景観・環境総合センター研究報告投稿規定		

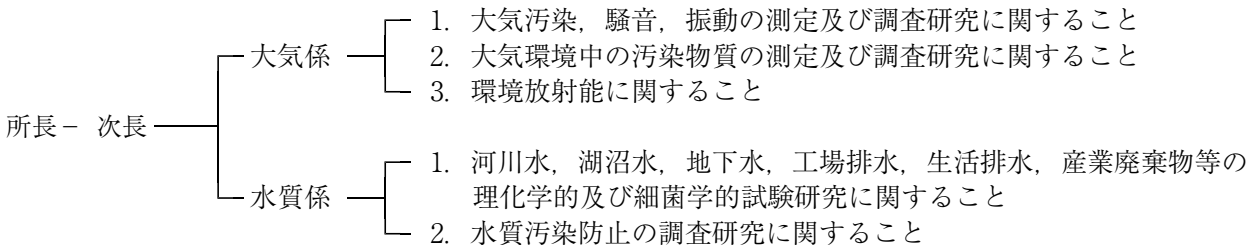
第1章 総説

1. 沿 革

- (1) 昭和23年6月25日 奈良県告示第167号を以て、奈良市登大路町奈良県庁内に奈良県衛生研究所を設置
- (2) 昭和28年3月31日 奈良県条例第11号を以て、奈良市油阪町に庁舎を新築移転
- (3) 昭和41年3月30日 奈良市西木辻八軒町に奈良保健所との合同庁舎を新築移転
- (4) 昭和46年3月24日 奈良市大森町に独立庁舎を新築移転
- (5) 昭和46年5月1日 奈良県行政組織規則の改正により、総務課、環境公害課、予防衛生課の3課を設置
- (6) 昭和48年4月1日 奈良県行政組織規則の改正により、食品化学課を新設
- (7) 昭和50年2月28日 前庁舎に接して約1,276㎡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粟殿に新築移転。

2. 組 織(試験研究部門のみ)

(1) 機構と事務分掌 (平成27年4月1日現在)



(2) 職員構成

(平成27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				5		5
水 質 係			1	5		6
計	2		1	10		13

(3) 人事記録

退職及び転出

26. 9.30	次	長	西 井 保 喜	廃棄物対策課へ
27. 3.31	統括主任研究員		高 木 康 人	環境政策課へ
	指導研究員		大 畑 清 嗣	退職
	主任研究員		山 本 圭 吾	退職
	主任研究員		浦 西 克 維	廃棄物対策課へ
	主任主事		栗 原 智 也	環境政策課へ

転入及び昇格

27. 1. 5	次	長	堀 井 弘 文	吉野県税事務所から
27. 4. 1	統括主任研究員		佐 羽 俊 也	廃棄物対策課から
	指導研究員		平 井 佐 紀 子	主任研究員から
	主任主事		山 本 真 緒	環境政策課から
	主任主事		川 辺 千 明	保健研究センターから
	主任主事		長 尾 舞	環境政策課から

(4) 職員名簿

(平成27年4月1日現在)

係名	職名	氏名	係名	職名	氏名
	所長	土 井 正 裕			
	次長	堀 井 弘 文			
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	浅 野 勝 佳		指導研究員	平 井 佐 紀 子
	指導研究員	中 山 義 博		主任研究員	北 村 栄 治
	主任主事	山 本 真 緒		主任研究員	荒 堀 康 史
	主任主事	菊 谷 有 希		主任主事	川 辺 千 明
				主任主事	長 尾 舞

3. 施 設（試験研究施設のみ）

(1) 土 地

（平成27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	8,741.86 m ²	宅 地	奈 良 県

(2) 建 物

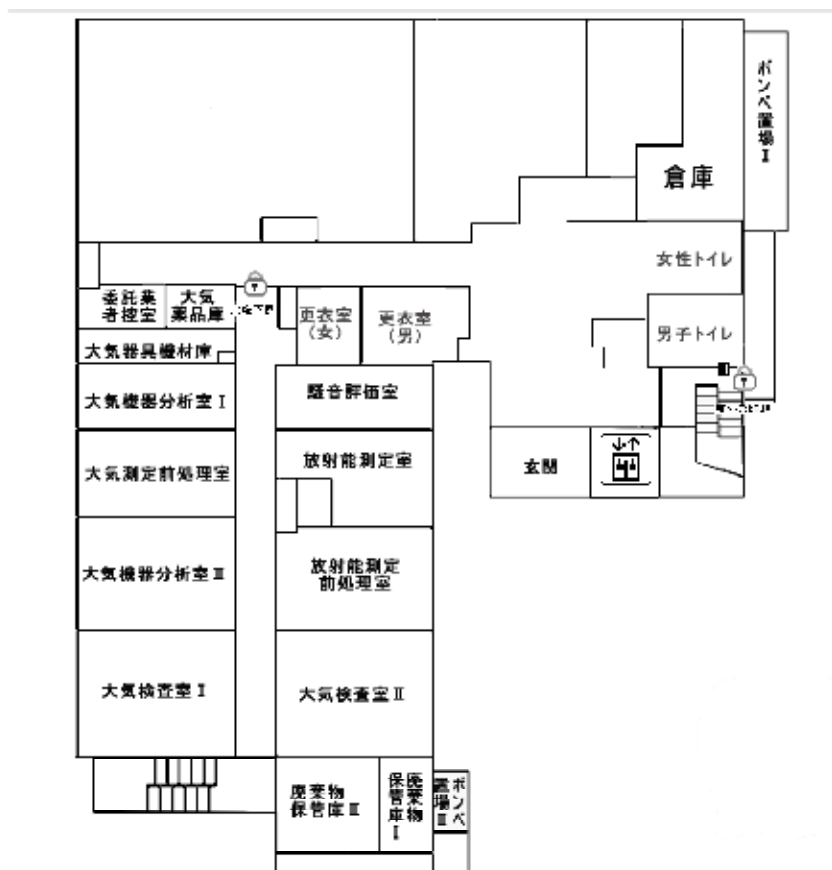
（平成27年4月 1 現在）

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	2 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	2 年	

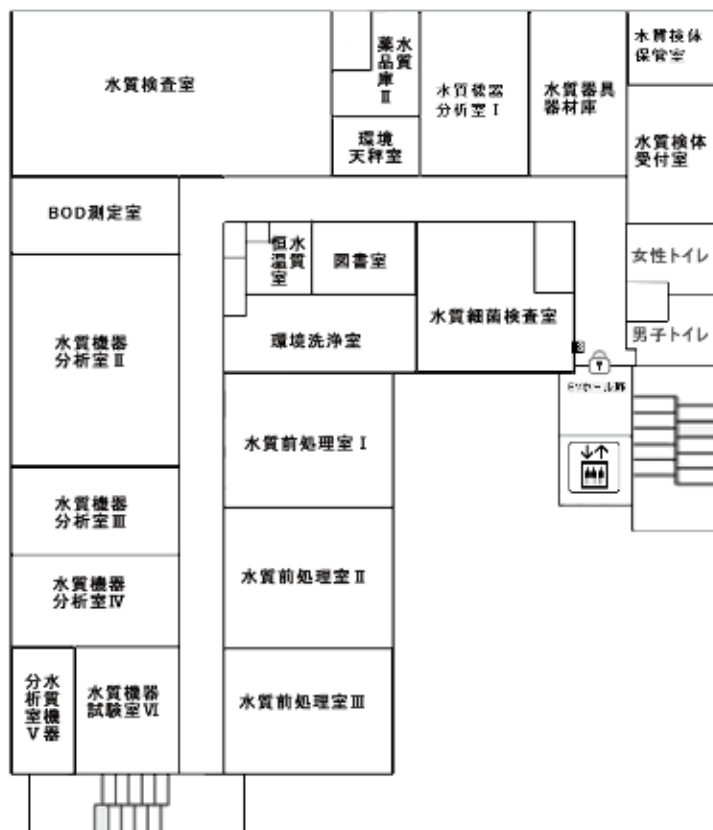
※大気係は1階西棟、水質係は2階全棟にて試験研究を実施

(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
原子吸光分析装置	サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製 i C E 3 5 0 0	H26. 9. 26
電子天秤	島津製作所製 UW-8200S	H26. 11. 27
pH・EC測定装置	東亜ディーケーケー(株)製 MM-60R	H27. 2. 17

5. 予算及び決算（平成26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	305,000	0
	水質試験	3,634,000	3,347,380
合計		3,939,000	3,347,380

歳出

（単位 円）

款・項・目	予算額	支出額	残額
(款) 医療政策費	291,600	278,809	12,791
(項) 保健予防費	291,600	278,809	12,791
(目) 保健研究センター費	291,600	278,809	12,791
(款) くらし創造費	18,184,000	17,725,123	458,877
(項) 環境管理費	18,184,000	17,725,123	458,877
(目) 環境保全対策費	15,313,000	14,894,894	418,106
(目) 廃棄物対策費	2,871,000	2,830,229	40,771
合計	18,475,600	18,003,932	471,668

* 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
H26. 5.29～30	Ⅱ型共同研究「PM2.5の短期的/長期的環境基準超過をもたらす汚染機構の解明」サブグループ③会合	つくば市
6.27	国立環境研究所公開シンポジウム2014	奈良市
7. 2	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	大阪市
7.24	気象モデルWRF, 領域輸送モデルCMAQの運用に関するヒアリング	
8.19	福島第1原発事故による放射性物質の環境汚染シミュレーションに関する講習会	大津市
8.20～21	Ⅱ型共同研究「PM2.5の短期的/長期的環境基準超過をもたらす汚染機構の解明」コアメンバー会合	東京都
9. 5	全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部総会	金沢市
9.17～19	大気環境学会年会	松山市
10.20～31	環境汚染有機化学物質(POPs等)分析研修	所沢市
11. 7	全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部会(第1回)	東京都
11.11～19	ゲルマニウム半導体検出器による測定法研修	千葉市
11.27～28	Ⅱ型共同研究「PM2.5の短期的/長期的環境基準超過をもたらす汚染機構の解明」サブグループ②会合	つくば市
12. 5	低周波音測定評価方法講習会(初級)	大阪市
12.10～11	第41回環境保全・公害防止研究発表会	神戸市
H27. 1.15～16	第29回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会	四日市市
1.19～20	Ⅱ型共同研究「PM2.5の短期的/長期的環境基準超過をもたらす汚染機構の解明」サブグループ③会合	東京都
1.23	全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部有害化学物質部会	和歌山市
1.26～28	石綿位相差顕微鏡法研修	所沢市
1.29	Ⅱ型共同研究「PM2.5の短期的/長期的環境基準超過をもたらす汚染機構の解明」打合せ	つくば市
1.29～30	化学物質環境実態調査環境科学セミナー	東京都
2. 2～ 3	全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部会(第2回)	つくば市
2. 4	全国環境研協議会総会	東京都
2. 5	放射能調査概論研修(上級管理者用)	千葉市
2. 6	大気環境対策セミナー	大阪市
2.12～13	全国環境研協議会交流シンポジウム	つくば市
2.19～20	Ⅱ型共同研究「PM2.5の短期的/長期的環境基準超過をもたらす汚染機構の解明」サブグループ③会合	つくば市
2.25～26	ArcGIS Spatial Analyst / ArcGIS3D Analyst体験セミナー	つくば市
2.26～27	全国環境研協議会支部情報交換会(越境/広域大気汚染)	鳥羽市
3.13	大気環境学会環境大気モニタリング分科会第34回研究会	東京都
3.19	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	神戸市

ii) 水質係

年月日	内 容	開 催 地
H26. 6. 27	国立環境研究所公開シンポジウム2014	奈良市
7. 30	平成25年度環境測定分析統一精度管理調査結果説明会	大阪市
7. 31	平成26年度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	神戸市
8. 7～ 8	Ⅱ型共同研究「微細藻類が生産する有毒物質マイクロシスチンのモニタリングに関する研究」第1回研究打合せ	太宰府市
8. 28	第38回瀬戸内海水環境研会議	和歌山市
8. 29	瀬戸内海研究フォーラム in 和歌山	和歌山市
9. 15～16	平成26年度全国環境研協議会廃棄物資源循環学会年会併設研究発表会	広島市
10. 30～31	Ⅱ型共同研究「国内における化審法関連物質の排出源及び動態の解明」研究推進会議	広島市
11. 20	第35回奈良県公衆衛生学会	橿原市
12. 10～11	第41回環境保全・公害防止研究発表会	神戸市
H27. 1. 15～16	第29回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会	四日市市
1. 21	平成26年度奈良県環境審議会水質部会	奈良市
1. 23	平成26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	和歌山市
1. 26～27	Ⅱ型共同研究「微細藻類が生産する有毒物質マイクロシスチンのモニタリングに関する研究」第2回研究打合せ	つくば市
1. 29～30	平成26年度化学物質環境実態調査環境科学セミナー	東京都
2. 4～ 5	平成26年度地方公共団体環境試験研究機関等所長会議	東京都
2. 12～13	第30回全国環境研究所交流シンポジウム	つくば市
2. 19	水質分析セミナー	豊中市
3. 16～18	第49回日本水環境学会年会	金沢市
3. 17～18	平成26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	金沢市

(2) 施設見学

年月日	見 学 者	人 数
H26. 7. 8	兵庫県環境研究センター	2名
H26. 10. 23	堺市衛生研究所	6名

(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	会等の名称	内 容	発表者等
H26. 11. 25	県政出前トーク	奈良県におけるPM2.5の現状について	大気係 浅野

(4) 国立環境研究所・地方環境研究所との共同研究

i) 全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部共同調査研究

「雨水中のイオン成分と微量多元素の広域調査と長距離輸送の解析」大気係 中山義博

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

「PM2.5の短期的/長期的環境基準超過をもたらす汚染機構の解明」

大気係 浅野勝佳 浦西克維 菊谷有希

「微細藻類が生産する有毒物質マイクロシスチンのモニタリングに関する研究」水質係 荒堀康史

「国内における化審法関連物質の排出源及び動態の解明」水質係 荒堀康史

(5) 保健研究センター研究発表会

i) 平成26年6月27日

「奈良における降水中のイオン成分及び微量元素成分の特性について」大気係 中山義博

「多変量解析による大和川水系の水質評価」水質係 北村栄治

ii) 平成27年2月27日

「福島第一原子力発電所の事故後の状況と今後の原子力発電の課題について」大気係 大畑清嗣

「微細藻類が生産する有毒物質マイクロシスチン類のモニタリング」水質係 荒堀康史

(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26年4月1日現在)

	氏名	所属
委員長	車谷 典男	奈良県立医科大学
委員	安田 恵子	奈良女子大学
委員	藤井 智康	奈良教育大学
委員	深田はるみ	大阪府立大学
委員	水野 文子	奈良県立医科大学

ii) 平成26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	菊谷 有希	奈良県における微小粒子状物質(PM2.5)中の無機元素成分の分析法の検討とPM2.5構成成分の傾向把握に関する研究	浅野 勝佳 浦西 克維
水質係	栗原 智也	奈良県内河川における水生生物の保全に係る水質環境基準新規追加物質の環境実態調査	荒堀 康史 北村 栄治 平井佐紀子 山本 圭吾

iii) 外部委員による総合評価

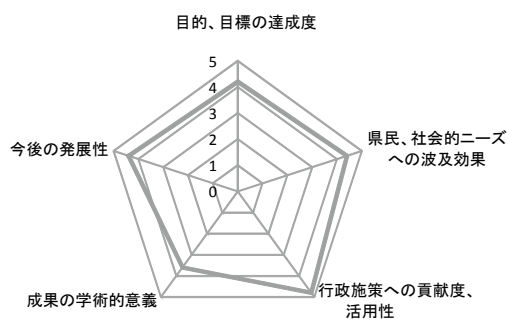
平成26年度の調査研究について、全体を通じ次のように評価された。

- ・日頃の業務がある中、きちんとデータを出されていることは評価できる。
- ・今後も課題をひとつひとつ解決していただきたい。
- ・どの課題も県民にとって重要なテーマとなる。

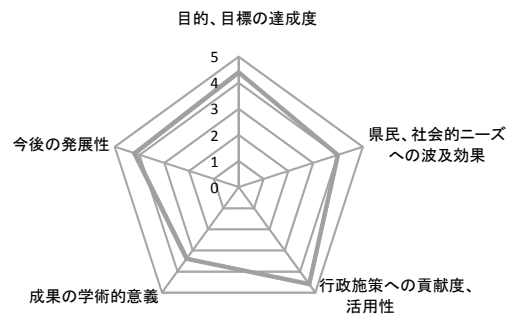
iv) 外部委員による個別評価

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

それぞれについて、5段階評価で行い各委員の平均で表した。



奈良県における微小粒子状物質(PM2.5)中の無機元素成分の分析法の検討とPM2.5構成成分の傾向把握に関する研究



奈良県内河川における水生生物の保全に係る水質環境基準新規追加物質の環境実態調査

第2章 試験・検査概況

大 気 係

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

平成 26 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 26 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

解体等作業の現場での調査はなかった。

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（84 検体）。

表 1 平成26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	15	0	0	60	
	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)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		水銀	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		金属5物質	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		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)	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(23)	0	42	0	0	42	0	0	42	0	0	42	0	168
		炭素成分(8)	0	42	0	0	42	0	0	42	0	0	42	0	168
		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	0	42	0	0	42	0	0	42	0	168
	酸性雨 イオン等(11)	6	4	4	4	4	6	4	4	4	4	4	4	6	54
	小計	67	260	50	65	260	52	65	260	50	65	260	52	1,506	
	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		32	32	8	8	8	8	10	8	8	32	32	8	194
	合計		99	292	58	73	268	60	75	268	58	97	292	60	1,700

※有害大気汚染物質については、各項目とも毎月3試料のトラペラーズブランクを含む。

表2 平成26年度 大気汚染測定一覧表 (項目数)

業務区分	測定内容	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計	
行政測定	特定粉じん アスベスト	15	0	0	15	0	0	15	0	0	15	0	0	60	
	簡易法監視 NO2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	36	
	降下ばいじん量 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)	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	168
		水銀	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		金属5物質	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(23)	0	966	0	0	966	0	0	966	0	0	966	0	3,864
		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	0
酸性雨 イオン等(11)	66	44	44	44	44	66	44	44	44	44	44	44	66	594	
小計	234	2129	197	212	2129	219	212	2129	197	212	2129	219	10,218		
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		564	564	36	36	36	36	56	36	36	564	564	36	2,564	
合計		798	2693	233	248	2165	255	268	2165	233	776	2693	255	12,782	

VOC(11): アクリロトリル, 塩化ビニルモノマー, クロロホルム, 1,2-ジクロロエタン, ジクロロメタン, テトラクロロエチレン, トリクロロエチレン, 1,3-ブタジエン, ヘンセン, トルエン, 塩化メチルアルデヒド(2): ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド
 金属5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(23): 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) 元素状炭素(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
 SPM等(10): 浮遊粒子状物質, 鉄, マンガン, 銅, 亜鉛, 鉛, カドミウム, 硝酸イオン, 硫酸イオン, ベンゾ(a)ピレンイオン等(11): 降水量, pH, EC, Cl, NO_3^- , SO_4^{2-} , Na, K, Ca, Mg, NH_4^+

(3) 優先取組物質【水銀】の測定

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

(4) 優先取組物質【金属5物質】の測定

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

(5) 優先取組物質【ベンゾ(a)ピレン】の測定

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

5) 要監視項目の測定

一般環境(天理市)1地点でキシレン類, 及びオゾン層破壊物質(四塩化炭素, 1,1,1-トリクロロエタン)計3項目をキャニスター採取, GC/MS法で毎月測定した(12検体)。

6) 微小粒子状物質(PM2.5)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26年5月, 8月, 11月, 27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, Th, Pb)合計23成分を測定した(168検体)。

(3) 炭素成分の測定

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

(4) 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週行った（54 検体）。

8) 精度管理調査

(1) 全国環境研協議会を通じて実施された酸性雨の精度管理調査に参加し、模擬降水（2 種類）の測定を行った。

(2) 国の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

文部科学省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6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（536 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（17 件）。

4. 調査研究等

1) 調査研究

「PM2.5の短期的/長期的環境基準超過をもたらす汚染機構の解明」Ⅱ型共同研究

「雨水中のイオン成分と微量多元素の広域調査と長距離輸送の解析」全環研東海・近畿・北陸支部共同調査研究

「奈良県における微小粒子状物質（PM 2.5）中の無機元素成分の分析法の検討とPM2.5構成成分の傾向把握に関する研究」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 26 年度は以下の課題について検討を行った。

- (1) 微小粒子状物質（PM2.5）における炭素成分と多環芳香族炭化水素類（PAHs）の関連性に関する基礎的研究 [浅野勝佳]
- (2) 環境放射能調査結果等を用いた福島原発事故後の現状調査について [大畑清嗣]
- (3) 奈良における降水中成分分析と大気現象についての検討 [中山義博]
- (4) 化学輸送モデルを用いた PM 2.5の地域別寄与評価 [浦西克維]

表3 平成26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	37	38	41	44	45	37	41	41	45	42	39	40	490
	食品放射能	1	0	3	1	1	1	2	0	2	1	0	0	12
	精度管理(その他)	2	0	0	2	14	0	0	0	1	0	0	0	19
	小計	40	38	44	47	60	38	43	41	48	43	39	40	521
自主検査		1	2	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	15
合計		41	40	45	50	61	39	44	42	49	44	40	41	536

表4 平成26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	39	40	45	50	47	41	43	43	49	44	41	44	526
	食品放射能	3	0	9	3	3	3	6	0	6	3	0	0	36
	精度管理(その他)	128	0	0	128	110	0	0	0	64	0	0	0	430
	小計	170	40	54	181	160	44	49	43	119	47	41	44	992
自主検査		3	6	3	9	3	3	3	3	3	3	3	3	45
合計		173	46	57	190	163	47	52	46	122	50	44	47	1037

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26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26年度公共用水域及び地下水の水質測定計画」に基づいて大和川水系、紀の川水系、淀川水系の72地点の水質検査を実施した。検査項目は、生活環境項目としてBOD等11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

表1 平成26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	43	24	39	22	40	27	32	34	58	21	31	409
		行政河川	13	23	6	11	12	8	8	16	14	6	17	5	139
		小計	51	66	30	50	34	48	35	48	48	64	38	36	548
	依頼検査	依頼河川	0	9	15	11	3	5	21	5	5	2	29	5	110
		自主検査	8	15	10	13	12	31	28	15	12	9	24	10	187
	小計	59	90	55	74	49	84	84	68	65	75	91	51	845	
排水水等	行政検査	立入	18	13	22	21	15	18	20	15	9	13	11	0	175
		行政放流水	3	12	4	1	4	1	6	7	3	8	7	1	57
		小計	21	25	26	22	19	19	26	22	12	21	18	1	232
	依頼検査	放流水	1	12	2	6	1	9	3	12	1	6	1	5	59
		自主検査	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	4
	小計	22	37	28	28	20	28	29	34	17	27	19	6	295	
地下水	行政検査	定期調査	0	0	12	8	10	10	12	9	2	0	0	0	63
		行政地下水	5	18	5	6	18	9	11	26	6	0	7	0	111
		再調査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		小計	5	18	17	14	28	19	23	35	8	0	7	0	174
底質等	行政検査	0	15	0	0	1	0	3	0	1	0	1	0	21	
	自主検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	小計	0	15	0	0	1	0	3	0	1	0	1	0	21	
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			86	160	100	116	98	142	139	137	91	102	118	57	1,346

表2 平成26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	543	762	1,000	561	352	587	420	483	636	550	301	352	6,547
		行政河川	93	393	83	122	125	63	35	292	201	72	219	42	1,740
		小計	636	1,155	1,083	683	477	650	455	775	837	622	520	394	8,287
	依頼検査	依頼河川	0	118	103	76	36	54	150	70	56	24	177	30	894
		自主検査	40	69	52	68	63	275	142	172	60	45	120	50	1,156
	小計	676	1,342	1,238	827	576	979	747	1,017	953	691	817	474	10,337	
排水水等	行政検査	立入	105	80	142	122	105	107	116	88	54	78	68	0	1,065
		行政放流水	32	242	44	4	16	12	64	25	34	31	77	11	592
		小計	137	322	186	126	121	119	180	113	88	109	145	11	1,657
	依頼検査	放流水	6	83	9	41	6	76	20	88	5	41	7	35	417
		自主検査	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0	0	20
	小計	143	405	195	167	127	195	200	201	113	150	152	46	2,094	
地下水	行政検査	定期調査	0	0	564	358	510	460	562	459	2	0	0	0	2,915
		行政地下水	40	103	29	48	132	72	88	94	44	0	42	0	692
		再調査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		小計	40	103	593	406	642	532	650	553	46	0	42	0	3,607
底質等	行政検査	0	255	0	0	13	0	18	0	13	0	13	0	312	
	自主検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	小計	0	255	0	0	13	0	18	0	13	0	13	0	312	
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			859	2,105	2,026	1,400	1,358	2,091	1,615	1,771	1,125	841	1,024	520	16,735

ロム等5項目、その他項目として塩素イオン等17項目、要監視項目としてクロロホルム等28項目の計88項目であった(390検体、6,557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(139検体、1,740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(86検体、1,021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(53検体、719項目)。

2) 排水等の検査

(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(175検体、1,065項目)。

(2) 行政排水等の検査

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(57検体、592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26年度公共用水域及び地下水の水質測定計画」に基づく62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26項目であった(63検体、2,915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(111検体、692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(21検体、312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、294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(3検体、18項目)。

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(110検体、894項目)。

2) 排水等の検査

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(59検体、417項目)。

3. 調査等

1) 調査研究

(1) 国立環境研究所とのⅡ型共同研究

① 「国内における化審法関連物質の排出源及び動態の解明」

大和川流域の河川水について、HBCD (Hexabromocyclododecane) の概況調査を行った。又、昨年度までにPFOS、PFOA類を検出した地点について、経年変化の調査を行った。HBCDの結果については、研究推進会議で報告した。又、PFOS、PFOA類の結果については本年報に掲載した。

② 「微細藻類が生産する有毒物質マイクロシスチンのモニタリングに関する研究」

¹⁵Nで標識したマイクロシスチンを用いたLC/MS/MSによるマイクロシスチン類の個別定量法で、県内溜池のマイクロシスチン類濃度の実態調査を行った。結果については、環境保全・公害防止研究発表会及び研究推進会議で報告した。

(2) 奈良県内河川における水生生物の保全に係る水質環境基準新規追加物質の環境実態調査

環境省が平成25年3月に水生生物の保全に係る水質環境基準項目に追加した直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)について最適な分析条件を検討し、検討した分析条件を用いて県内河川での環境実態調査を行った。

結果については、平成26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。

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)地方環境研究所の調査研究課題に関する基礎的調査 [山本圭吾]
- (2)溶離液ジェネレーターを用いたイオンクロマトグラムによるグリホサートとグリホシネートの分析について [平井佐紀子]
- (3)河川水中のコバルト、バナジウムの実態調査 [北村栄治]
結果については、本年報に掲載した。
- (4) HBCD (Hexabromocyclododecane) 分析方法の検討(Ⅱ型共同研究) [荒堀康史]

結果については、研究推進会議で報告した。

(5)マイクロシスチン類の環境実態調査(Ⅱ型共同研究) [荒堀康史]

結果については、環境保全・公害防止研究発表会、研究推進会議で報告、及び本年報に掲載した。

3) 精度管理

平成 26 年度環境測定分析統一精度管理に参加し、2 種類の模擬試料について COD・全窒素・全燐・pH・ノニルフェノール・直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩の測定を実施した(2 検体, 6 項目)。

表 3 平成 26 年度水系別水質検査検体数および項目数

区分		月												合計
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	
大和川	検体数	35	16	20	36	17	17	25	28	17	35	17	17	280
	項目数	509	187	763	527	205	213	396	334	444	516	203	187	4,484
紀の川	検体数	3	14	4	3	4	14	3	4	14	3	4	14	84
	項目数	34	168	237	34	106	167	34	149	165	34	98	165	1,391
淀川	検体数	0	13	0	0	1	9	0	0	3	0	0	0	26
	項目数	0	407	0	0	41	207	0	0	27	0	0	0	682
合計	検体数	38	43	24	39	22	40	28	32	34	38	21	31	390
	項目数	543	762	1,000	561	352	587	430	483	636	550	301	352	6,557

第3章 調査研究・報告

第1節 研究報告

PM2.5中におけるPAHs及び炭素成分の関連性について

浅野 勝佳・菊谷 有希・浦西 克維・中西 誠

Analysis on the Relevance of Each Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and between Carbonaceous Components in PM2.5 Air Pollution

Katsuyoshi ASANO・Yuki KIKUTANI・Katsushige URANISHI and Makoto NAKANISHI

PM2.5中におけるPAHs(多環芳香族炭化水素類)と炭素成分の関連性を調べるために調査を行った。サンプルは平成25年度の秋期、冬期及び平成26年度の四季毎において天理局の、のべ139試料を用いた。その結果、全期間で解析すると各PAHs間の相関は非常に高く、その挙動も類似している可能性が高かった。よって、PAHs間の挙動の違いによりPM2.5の発生源及び寄与解析に利用するのは非常に困難であると考えられた。また、PAHsは低温不完全燃焼炭素成分(char-EC)との相関が比較的高かった。

緒言

微小粒子状物質(以下PM2.5)の成分分析に関して、平成25年6月にマニュアルが一部改正され、PAHs(多環芳香族炭化水素類)の測定方法が正式に追加された。PAHsは主に化石燃料の不完全燃焼や有機物の熱分解過程で生成することが知られ、Benzo[a]pyrene(BaP)のように、発がん性や変異原性を有するものも存在する¹⁾²⁾。昨年度の研究においては、PAHs類の測定方法を作成し、代表的なPAHs間の比を用いて、奈良県内のPM2.5中におけるPAHsの現状を報告³⁾した。今回は、さらに平成26年度の試料も合わせ、PAHsと比較的関連性の高いと考えられる炭素成分とを合わせて解析したので、その結果について報告する。

方法

1. 調査地点及び解析期間

奈良盆地内の天理局(一般局)を解析した。解析した期間は、平成25年度が、秋期(10月21日から11月6日)と冬期(1月20日から2月5日)、平成26年度が春期(5月10日から5月26日)、夏期(7月22日から8月8日)、秋期(10月20日から11月4日)、冬期(1月21日から2月3日)であり、合計97試料を用いた。

2. 解析対象物質

解析対象のPAHsは、Fluoranthene(Flu), Pyrene(Pyr),

Benzo[a]anthracene(BaA), Chrysene(Chr), Benzo[e]pyrene(BeP), Benzo[b]fluoranthene(BbF), Benzo[k]fluoranthene(BkF), Benzo[a]pyrene(BaP), Benzo[g,h,i]perylene(BghiP), Indeno[1,2,3-cd]pyrene(IP), Coronene(Cor)の11物質であった。また、PM2.5の主要成分である炭素成分も合わせて解析した。炭素成分は、有機炭素(OC)、無機炭素(EC)、低温不完全燃焼炭素成分(char-EC)、高温不完全燃焼炭素成分(soot-EC)である。

3. 解析方法

1) 期間における日変化の解析

解析期間において各PAHsの濃度変化とPM2.5質量濃度の関係を解析した。また、季節ごとの基礎的な解析を行った。

2) 季節ごとの各PAHs濃度傾向解析

解析期間中において季節間の各PAHs濃度状況を確認した。また、比較的揮発性の高い4員環以下(低員環)の濃度と揮発性の低い5員環以上(高員環)のPAHs濃度を季節ごとに比較した。

3) 各PAHs間の比及び相関解析

各PAHs間の比及び相関を解析した。比に関しては、PAHsの発生源解析で使用されるBaP/BeP(気塊のエイジング関する解析)、Flu/Pyr(燃焼における原料に関する解析)及びIP/(IP+BghiP)(燃焼における原料に関する解析)を解析した。さらに比較的相関の異なる

PAHs について、解析期間中の日変化において特徴的な期間を取り出し解析を行った。また、解析期間中の各 PAHs 間において、主成分分析とクラスター分析を行った。クラスター分析は、ユークリッド距離計算法を用いウォード法によりクラスター結合を行った。

4) 各 PAHs と炭素成分解析

PAHs と炭素成分の相関を解析した。炭素成分は、有機炭素(OC)、無機炭素(EC)、低温不完全燃焼炭素成分(char-EC)、高温不完全燃焼炭素成分(soot-EC)を解析対象にした。char-EC は EC1-OC 補正值を soot-EC は EC2+EC3 をもって計算値から得た。

結果

1. 期間における日値変化等基礎的な解析の結果

1) 解析期間の日変化の結果

解析期間の PAHs の日変化と PM2.5 質量濃度の関係を図1に示した。PAHs 濃度と PM2.5 質量濃度の相関について後記に述べるが、日変化について両者は、グラフ上は同じ傾向を示す箇所も存在した。

2) 解析期間の季節ごとの結果

図1からもわかるように、季節間で傾向は大きく異なっていた。特に夏期において PAHs 濃度はかなり低かった。

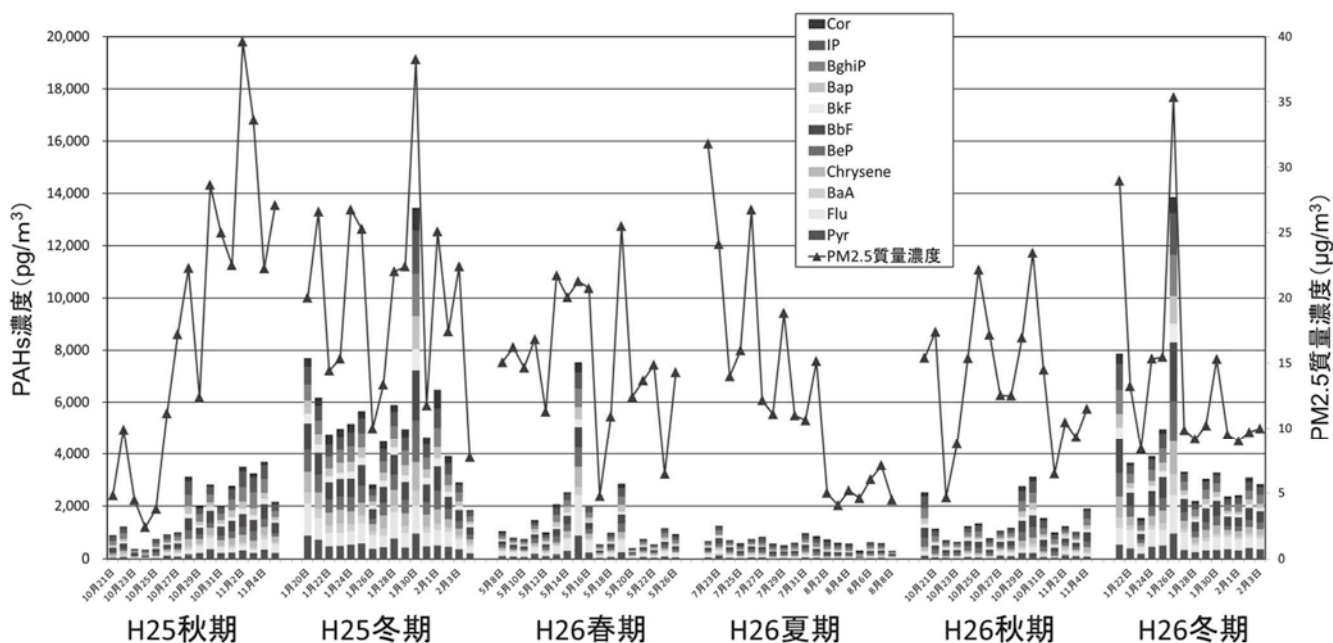


図1. 解析期間の PAHs 濃度日変化

今回解析した季節ごとの PAHs11 成分の合計値を表1に示した。H25年度の夏期は 663 pg/m³であり、冬期は H25年度が 5,367 pg/m³、H26年度が 4,168 pg/m³であった。冬期は夏期に比べ6～8倍程度高いことがわかった。

表1 PAHs 11成分合計濃度 (pg/m³)

H25年度秋期	1,925
冬期	5,367
H26年度春期	1,604
夏期	663
秋期	1,446
冬期	4,168

2. 季節ごとの各 PAHs 濃度傾向解析の結果

1) 季節間の各 PAHs 濃度状況解析結果

季節ごとの各 PAHs 濃度の状況を図2に示した。Pyr, Flu, BaA, Chrが4員環、BeP, BbF, BkF, BaP が5員環、BghiP, IPが6員環であり、Corが7員環である。各 PAHs 濃度には傾向が見られ、季節が違っても BaA, BkFや Corは、他の PAHs よりも低い値を示した。また、冬期に関しては BbFが他の PAHs よりも高い値を示した。しかし、HPLC で蛍光検出のみを用いた場合 BbFは BiF (Benzo [i] fluoranthene) と分離することが困難であるという報告⁴⁾もある。今回の調査では、BiFの測定は行っていない。

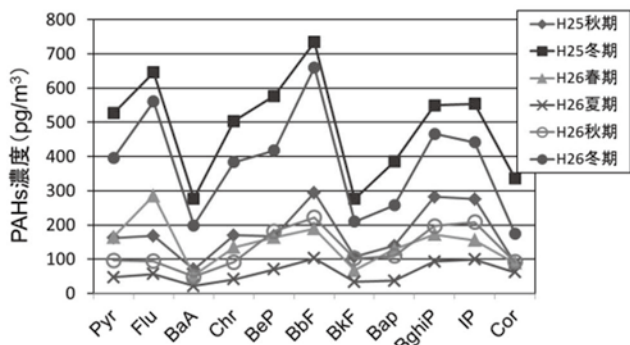


図2 各季節のPAHs濃度

つぎに一番濃度の低いH26年度の夏期を清浄時と仮定して、H26年度夏期に対する各PAHsの増加比を調べた。その結果を図3に示した。

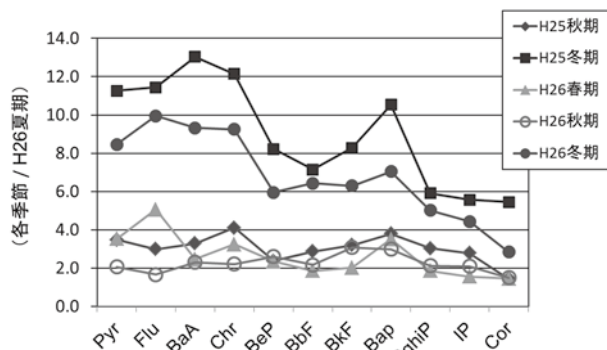


図3 H26年度夏期に対する各PAHsの増加比

表1にて冬期は、夏期に対して濃度が高いことを示したが各PAHs間で見ると総じて環数の低いPAHsが冬期に高くなる傾向も見られた。しかし、その傾向は一様ではなく、冬期においてBaPが比較的高い状態となった。BaPはIARCの発がん性評価が高い物質であり注目すべき結果であった。

2) 低員環と高員環の季節的解析の結果

2.1)にて環数の低いPAHsの方が、夏期に対して冬期に高くなる傾向が予測された。これは、夏期と冬期の排出量に由来するのではなく、単にサンプリング時の気散であることも想定された。よって4員環以下(低員環)と5員環以上(高員環)の季節ごとの比と解析した各期間の平均温度も合わせて解析した。その結果を表2に示した。低員環と高員環の合計濃度比に関して、H25年度の冬期、H26年度の冬期が、それぞれ0.61と0.64であり、高い傾向を示した。

しかし、H25年度の春期も0.61と高く、さらにH26

年度の夏期と秋期では、秋期の方が低かった。以上のことから、低員環と高員環の合計濃度比に関して、必ずしも温度要因を含めた季節要因ではないことが推測された。

表2 低員環/高員環の合計濃度比と平均気温

	濃度比	平均気温 (°C)
H25年度秋期	0.41	15.4
冬期	0.61	5.5
H26年度春期	0.61	18.2
夏期	0.34	27.7
秋期	0.31	15.5
冬期	0.64	4.5

3. 各PAHs間の比及び相関解析の結果

1) 各PAHs間の比及び相関解析結果

表3に、今回解析した期間のPAHs間の相関を示した。今回解析したPAHs間の相関は非常に高かった。特に5員環以上のPAHs間の相関(R^2 値)は0.78以上であり、特にBghiPとIPの相関(R^2 値)は0.99以上であった。BghiPとIPでは、その発生要因⁹⁾が異なることが知られているが、今回の解析では同じ傾向を強く示していた。また、表4の季節毎の解析では、BePとBaPの比に違いが見られたが、全期間を通して解析するとBePとBaPの相関(R^2 値)は0.96であり非常に高かった。BaP/BePは、気塊のエージングを推定する指標⁹⁾として知られている。大気中の光化学的分解において、その寿命はBaPがBePの1/10程度であること、また発生源においてBaPとBePは同等程度の比で合成されることから、BaP/BeP比が1付近の場合は発生源に近く、0に近づくと発生源から離れていると考えられている。今回の解析で全期間を通して見ると天理局においては、BePとBaPは、同じ挙動を示すと考えられた。これは、期間を通して見ると天理局で観測されるPM2.5に関して、BePとBaPを用いたエージングの度合いが常に一定であると解釈できる結果となった。次に低員環であるPyrとFluの相互の相関は非常に高かったが、PyrとFluは高員環のPAHs間との相関は、比較的低いことがわかった。特にFluは、Pyrを除く他のPAHsとの相関は低かった。

次に、季節毎のPAHs間の比を表4に示した。BaP/BePは、0.52から0.83の範囲であり、H26夏期が一番低く、H25秋期が一番高かった。しかし、前述の通りBaPとBePの寿命が光化学的分解に由来するならば、季節的要因も受けるのではないかと指摘されているところである。今回の解析ではH26夏期が、一番エ

イジングを受け、発生源から遠い気塊が到来していると考えられるが、これは、夏期のため光化学的分解の進みが速かったことによる可能性もある。気塊のエイジングを推定する場合、光化学的影響を考慮して同時期で多地点による観測をする必要があると考えられた。次にFlu/Pyrは、0.97から1.73の範囲であった。Flu/Pyrが、>1.0で樹木燃焼、>1.4で石炭燃焼といわれている⁷⁾。このことから奈良県に到達している気塊は、石油燃焼系ではなく、樹木・石炭系燃焼が多いと推測され

る。また、Flu/Pyr比を季節で見るとH26春季が一番高く、H26冬期、H25冬期の順であった。IP/(IP+BghiP)は、0.47から0.52の範囲であり、大きな季節的な違いはなかった。IP/(IP+BghiP)が、<0.2で石油由来、0.2-0.5で石油燃焼由来、>0.5で植物・石炭燃焼由来といわれている⁵⁾。今回の解析では、石油燃焼由来に比べ植物・石炭燃焼由来の割合が少し大きいと考えられた。

表3 各PAHs間の相関 (R²値)

	Pyr	Flu	BaA	Chr	BeP	BbF	BkF	Bap	BghiP	IP	Cor	PM2.5質量濃度	(R ² 値)
Pyr	1												
Flu	0.93	1											
BaA	0.84	0.75	1										
Chr	0.92	0.83	0.96	1									
BeP	0.81	0.72	0.93	0.93	1								
BbF	0.81	0.72	0.94	0.95	0.96	1							
BkF	0.79	0.67	0.91	0.92	0.97	0.97	1						
Bap	0.76	0.65	0.89	0.89	0.96	0.93	0.96	1					
BghiP	0.74	0.63	0.86	0.89	0.94	0.95	0.96	0.95	1				
IP	0.71	0.59	0.86	0.87	0.94	0.95	0.96	0.95	0.99	1			
Cor	0.67	0.54	0.76	0.77	0.84	0.78	0.82	0.83	0.81	0.81	1		
PM2.5質量濃度	0.28	0.22	0.27	0.33	0.35	0.35	0.37	0.38	0.41	0.42	0.28	1	

表4 季節ごとのPAHs間の比

	BaP/BeP	Flu/Pyr	IP/(IP+BghiP)
H25秋期	0.83	1.04	0.49
H25冬期	0.67	1.23	0.50
H26春期	0.78	1.73	0.47
H26夏期	0.52	1.21	0.52
H26秋期	0.60	0.97	0.51
H26冬期	0.62	1.42	0.49

2) FluとBghiPの相関及び日変化の解析結果

3.1)で示したようにFluと他の高員環PAHs間の相関が若干低かった。ここでFluと6員環であるBghiPの相関及び、特徴的な日変化の相違がある期間を解析した。その結果、相関のグラフを図4に、日変化のグラフを図5に示した。図4から相関 (R²値) は0.63であった。グラフの各データ散布の状況も若干の広がりがあることがわかった。

また、FluとBghiPの日変化で挙動の異なる期間も図5に示す通り見られた。しかし、他の期間では特徴的な違いも見られず、今後、この様な挙動の異なるイベントを多く抽出することにより、各PAHsの排出源解析に利用できると考えられた。

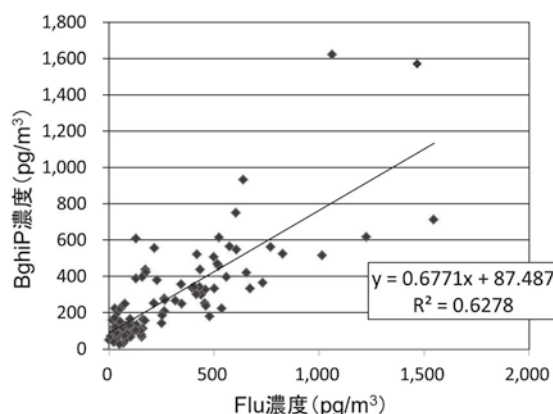


図4 FluとBghiPの相関

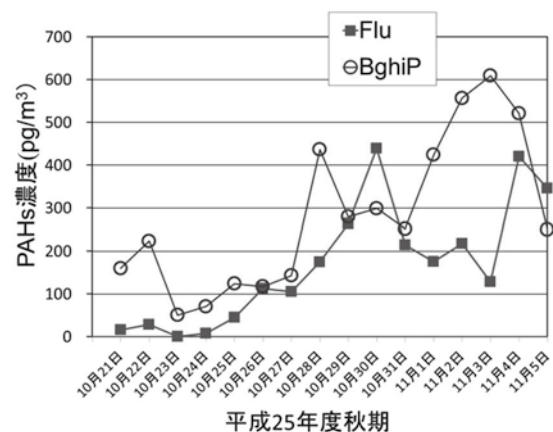


図5 FluとBghiPの日間変動

3) PAHs間の主成分分析とクラスター分析の結果

今回解析の PAHs 間の主成分分析の結果を表5, 6に示した。

表5 主成分分析結果 (固有値・寄与率)

成分	主成分 1	主成分 2
固有値	10.199	0.458
寄与率 (%)	92.72	4.17
累積寄与率	92.72	96.89

表6 主成分分析結果 (固有ベクトル)

変数名	主成分 1	主成分 2
Pyr	0.293	0.476
Flu	0.276	0.668
BaA	0.305	0.073
Chr	0.309	0.171
BeP	0.31	-0.098
BbF	0.309	-0.065
BkF	0.309	-0.164
Bap	0.307	-0.191
BghiP	0.305	-0.24
IP	0.304	-0.299
Cor	0.287	-0.261

主成分分析の結果、今回解析した PAHs は2つの成分に分けられ、主成分1だけで寄与率が92.7%に達していた。また、2つの成分だけで96.9%の寄与率であった。次に主成分分析の固有ベクトルを見ると主成分1では、ほとんどのPAHsが同じ傾向を示していると考えられた。寄与率が4.2%の主成分2の場合、4員環以下の低員環のものと5員環以上の高員環のものと挙動が違ふことが推測された。さらに、PAHs間のクラスター分析の結果を図6に示した。

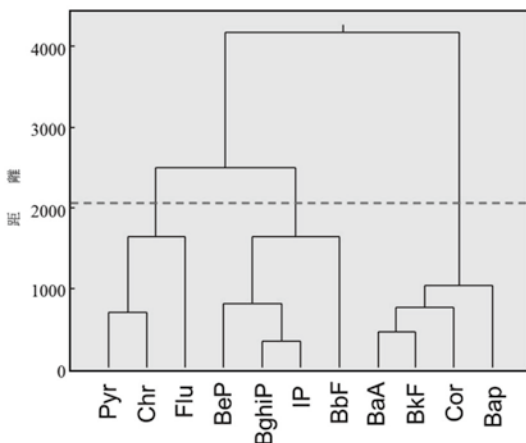


図6 PAHs間のクラスター分析結果

クラスター分析の結果から、低員環のものは1つのクラスターとして分類されたが、高員環に関しては2つのクラスターに分類された。(分類を3つとした場合) また、3.1) で示した相関の高い BghiP と IP に関しては、クラスター分析でも類似性は高いという結果となった。ただし、BeP と BaP に関しては、相関が高かったもののクラスター分析では、異なるクラスターに分類された。2.1) の図3で示したように、BaP に関しては、季節間の変動が高員環の他の PAHs とは挙動が異なる可能性もあることから、今後も観察が必要であると考えられた。

4. 各 PAHs と炭素成分解析の結果

1) PAHs と炭素成分の相関解析の結果

PAHs と炭素成分の相関を表7に示した。表7から PAHs と有機炭素 (OC) との相関は低く、無機炭素 (EC) との相関が比較的高かった。

表7 PAHs と炭素成分の相関 (R² 値)

	Pyr	Flu	BaA	Chr	BeP	BbF	BkF	Bap	BghiP	IP	Cor
OC	0.05	0.02	0.09	0.10	0.15	0.15	0.16	0.17	0.21	0.24	0.13
EC	0.39	0.27	0.46	0.50	0.56	0.56	0.59	0.58	0.65	0.67	0.50
cherEC	0.37	0.23	0.42	0.45	0.50	0.50	0.55	0.53	0.60	0.62	0.49
sootEC	0.03	0.08	0.05	0.07	0.07	0.08	0.05	0.07	0.07	0.06	0.02

また、無機炭素の中でも char-EC との相関が高く、soot-EC との相関はほとんどなかった。以上のことから、PAHs は主に低温不完全燃焼炭素成分 (char-EC) の中に存在すると考えられた。ただし、PAHs と char-EC の相関は R² 値で 0.5 前後であることから char-EC 自体が、PAHs と別の発生要因や挙動を示すことが十分にあることも留意する必要があることがわかった。また、低員環である Pyr, Flu, BaA との相関は、高員環の PAHs よりも低かった。

考 察

今回、PAHs 間及び炭素成分の関連性に関して解析を行った。その結果、各 PAHs 間においては、明確な傾向や挙動を見いだすことができなかった。今回の解析で期間を通して見る限り各 PAHs は、同じような挙動を示す結果を得た。このことは、各 PAHs 間の挙動の違いから、PM2.5 の発生源及び寄与解析を行うことが、非常に困難であることを意味していた。ただし、そのような中においても、季節ごとの解析で BaP/BeP 比の違いや、Flu と BghiP のように各 PAHs 間の挙動

が若干異なる事例も観察されたことから、今後、そのような季節ごとの解析や、もしくは特徴的な事例を蓄積することにより、各 PAHs 間の挙動の違いをより鮮明に解明し、PM2.5 の発生源及び寄与解析に利用できる可能性があると考えられた。

文 献

- 1) 久松由東, 他: 大気環境学会誌, 34, 43-52 (1999)
- 2) 常盤寛, 他: 大気環境学会誌, 27, 73-84 (1992)
- 3) 浅野勝佳, 菊谷有希, 浦西克維, 他: 奈良県景観・環境総合センター年報, 1, 17-21, (2013)
- 4) 杉山英俊, 齋藤剛: 神奈川県環境科学センター研究報告, 27, 70-76, (2004)
- 5) YUNKER, M.B., Macdonaid, R.W., 他: Organic Geochemistry, 33, 489-515 (2002)
- 6) Simoneit, 他: Environmental Science and Technology, 27, 636-651 (1993)
- 7) Lima, A.L.C., Farrington, J.W., 他: a review, Environmental Forensics 6, 109-131 (2005)

奈良県における有害大気汚染物質（1,2-ジクロロエタン） 濃度と微小粒子状物質（PM2.5）の挙動

浦西 克維・浅野 勝佳・菊谷 有希・中西 誠

Characterization of 1,2-dichloro ethane at Air Pollution on PM2.5 in Nara

Katsushige URANISHI・Katsuyoshi ASANO・Yuki KIKUTANI and Makoto NAKANISHI

1,2-ジクロロエタンは、有害大気汚染物質 234 物質の中で優先的に取り組むべき 23 物質に該当しており、大気汚染防止法に基づき各自治体において毎月測定が実施されている。昨今、九州・山口地方における越境移流の影響と思われる高濃度事例も報告されており、当県でもその挙動の把握は重要と考えられる。本研究では、PM2.5 と 1,2-ジクロロエタンを PM2.5 分布予測（日本気象協会運営ウェブサイト、URL: tenki.jp）を参考に高濃度現象の発生が予測される期間に通年（2013 年度）で実施し、1,2-ジクロロエタンが高濃度となる事例について PSCF 解析を実施した。その結果、東シナ海を経由する際、両物質が高濃度となる割合が高い傾向が示された。

緒 言

2009 年 9 月に微小粒子状物質（PM2.5）の環境基準が告示され、当県でも自動測定局による PM2.5 質量濃度測定に加え、2012 年 4 月から成分濃度の測定・分析法の検討を開始している。PM2.5 は、炭素成分（元素状炭素、有機炭素）、イオン成分（ SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ など）、金属成分などで構成されており、これらは通常、PTFE、石英などのフィルターに 24 時間捕集した試料が、成分分析の対象となっている。特に PM2.5 に含まれる有機炭素については種類も多く、未把握のものも多数あると考えられている。有機炭素は、発生源から直接排出される一次生成粒子だけでなく、大気中での反応により、気体の VOC 類が凝縮して粒子化する二次生成粒子も含まれ、現時点で全ての有機炭素を時間単位で成分分析することは困難である^{1) - 3)}。

既往の研究で、キャニスター用濃縮システムと質量分析計（GC/MS）を利用した VOC の多成分連続測定が試みられている^{4) - 6)}。しかし、VOC 分析は時間的、金銭的なコストが小さくなく、キャニスターによる採取は手動が基本であるため、時間値のデータの報告は少なく、PM2.5 の濃度分布と比較した報告は見られない。

著者らは同様の手法を用いて、2013 年 5 月の PM2.5 高濃度事例に適用し、PM2.5 濃度分布に対し、VOC の挙動が 6 つのグループに分類できたことを報告した⁷⁾。特に、PM2.5 濃度変化と似た挙動を示した 1,2-ジクロ

ロエタンは、有害大気汚染物質 234 物質の中で優先的に取り組むべき 23 物質に該当しており、大気汚染防止法に基づき各自治体において毎月測定が実施されている。昨今、九州・山口地方における越境移流の影響と思われる高濃度事例も報告^{8) - 9)}されており、当県でもその挙動の把握は重要と考えられる。今回は、PM2.5 と 1,2-ジクロロエタンを対象に他の季節の測定および解析を実施したので報告する。

方 法

1. 分析装置

有害大気汚染物質モニタリング調査で使用している自動濃縮装置（Entech 社製、Entech7100A）および GC/MS（Agilent Technology 社製 7890GC / 5975C MSD）を使用した。試料を自動濃縮装置に直接導入するため、実験室外（桜井市）と装置本体の試料導入口をフッ素樹脂製チューブで接続した。また、チューブ内に外気が滞留するのを防ぎ、サンプリング時間に対応した外気を自動濃縮装置に導入するため、測定期間中は、流量計を接続したポンプで常時、一定流量吸引した。

2. 対象物質および測定方法

有害大気汚染物質測定用標準ガス（住友精化株式会社製 HAPs-J44 + F7, 0.1 ppm）および光化学スモッグ先駆物質測定用標準ガス（高千穂化学工業株式会社製 PAMS-58, 0.1 ppm）を対象に「環境大気中の揮発性有機化合物（VOC）濃度モニタリングに係る測定方法マ

ニュアル」(平成20年3月, 環境省水・大気環境局大気環境課編)に基づく方法でSIM-SCANモードにより測定した。定量は絶対検量線法でおこない, 標準ガス濃度が25 ppt~10,000 pptの範囲で測定した結果の一次回帰曲線を検量線とした。なお, 試料濃度が測定期間中, 常に100 ppt以下の物質については検量線範囲を25 ppt~100 pptに変更し, 試料濃度を挟む3点以上の相関係数の二乗値が0.99以上となる範囲の検量線を用いて, 定量を実施した。

3. 測定期間

PM2.5分布予測(日本気象協会運営ウェブサイト, URL: tenki.jp)を参考に高濃度現象の発生が予測される期間に通年で実施した。全測定期間について表1に示す。VOCの多成分連続測定は自動濃縮装置での濃縮工程に約20分, GC/MSでの測定に約35分が必要となる。理論上1時間刻みでの測定も可能であるが, サンプル濃縮工程でのトラップ管冷却に液体窒素を安定して供給する設備が必要となる。週末等, 担当者が不在の場合でも24時間体制での測定を実現することを踏まえ, 今回は2時間ごとにVOCを測定することとした。

なお, PM2.5質量濃度は県内3地点(天理局, 王寺局, 自排櫃原局)で測定している常時監視データ(速報値, 2013年4月1日~2014年3月31日)を用いた。各地点における使用機器は, 堀場製作所製APDA-375A(天理局), 東亜DKK社製FPM-377-2(王寺局), Thermofisher Scientific社製SHARP-5030(自排櫃原局)である(天理局, 自排櫃原局の装置は環境省のPM2.5モニタリング試行事業により導入)。

表1 測定期間一覧

Start time	End time	Duration	Target compounds
2013/5/17 10:00	2013/5/27 20:00		
2013/7/22 8:00	2013/7/26 22:00		
2013/7/29 14:00	2013/8/6 8:00		
2013/10/30 12:00	2013/11/8 14:00		
2013/12/6 12:00	2013/12/18 10:00		
2014/1/10 16:00	2014/1/21 6:00	2 hours	VOCs (HAPs-J44+F7, PAMS-58)
2014/1/21 0:00	2014/1/22 0:00		
2014/1/31 10:00	2014/2/11 4:00		
2014/2/14 16:00	2014/2/28 8:00		
2014/3/7 10:00	2014/3/10 22:00		
2014/3/14 10:00	2014/3/20 2:00		

4. PSCF解析

1,2-ジクロロエタンを測定している奈良盆地内には近隣府県と比較して化学物質を排出する大規模な事業所が少なく, 2012年度のPRTR届出排出量結果でも, 1,2-ジクロロエタンの排出量は0である(図1)。そこで, 県外および国外といった遠方の発生源の影響を解析するため, PSCF解析¹⁰⁾を実施した。解析は, 1,2-

ジクロロエタン測定中にPM2.5質量濃度が高濃度となった期間を対象とし, 流跡線の起点は, 奈良県桜井市, 起点高度は500m, 1,000m, 1,500m, 計算時間は72時間と設定した。気象データは米国国立環境予測センター(NCEP)のGDAS(Global Data Assimilation System, 1°メッシュデータ)を用いた。汚染判定の閾値は, 解析対象とした値の60パーセント値を超えた事例を汚染事例と判定することとし, PM2.5は35 µg/m³, 1,2-ジクロロエタンは0.27 µg/m³とそれぞれ設定した。

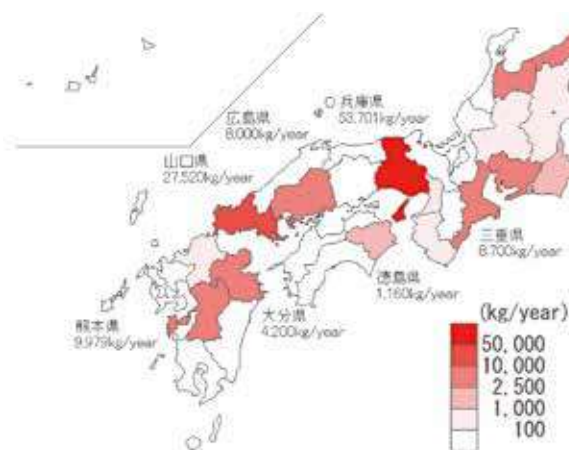


図1. 1,2-ジクロロエタンの府県別排出量(2012年度)

結果および考察

1. 1,2-ジクロロエタンの濃度分布

2011~2013年の大気環境モニタリング結果(一般環境(天理局), 24時間値, 2012, 2013年は暫定値)と時間値の分布(桜井市)を図2に示す。サンプリング期間, 場所は異なるものの, 中央値(Median), 平均値(Mean)とも同水準で0.1 µg/m³前後であったが, 一部, 過去3年間の大気環境モニタリング結果を大幅に上回る0.7 µg/m³を超過する値を観測していた。そこで, 2013年の時間値について季節別分布を確認したところ, 夏季(6月~8月)及び冬季(12月~2月)に高濃度事例が観測されており, 観測期間中の夏季の平均値が年平均値の水準0.1 µg/m³の約3倍であった。(図3)。通常の大気環境モニタリングで行われている月1回24時間のキャニスターによるサンプリングでは対象物質の日内変動を補足することは困難であり, 測定地点は限られるものの本手法の優位性が示された。

2. PM2.5質量濃度と1,2-ジクロロエタンとの相関
1,2-ジクロロエタン測定期間中に発生したPM2.5天理局のPM2.5質量濃度が35 µg/m³以上となった期間および濃度上昇前後の他局(王寺局, 自排櫃原局)のPM2.5質量濃度との相関係数を算出した。結果を表2に示す。

表2. PM2.5時間値(天理局)との相関係数(天理局が $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった期間前後)

Specified period	2013/5/21	2013/7/29	2013/11/2	2013/12/6	2014/2/3	2014/2/24	2014/3/14
	-	-	-	-	-	-	-
	2013/5/24	2013/8/3	2013/11/4	2013/12/8	2014/2/4	2014/2/28	2014/3/20
1,2-Dichloroethane	0.91	0.79	-0.26	0.92	0.93	0.9	0.9
PM2.5 (Ouji in Nara)	0.93	0.89	0.94	0.94	0.92	0.95	0.93
PM2.5 (Kashihara in Nara)	0.85	0.89	0.85	0.91	0.97	0.86	0.87
(Ref.) Toluene	0.66	0.45	0.44	0.23	0.69	0.12	0.11

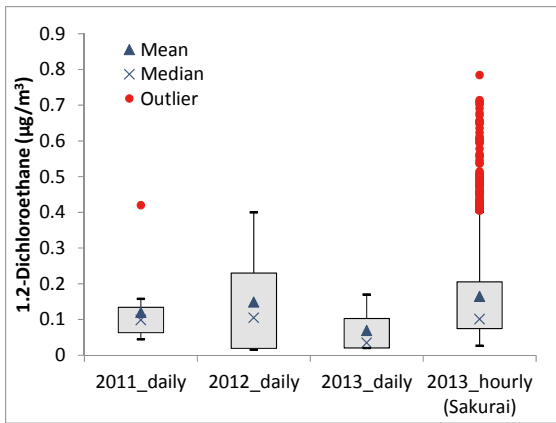


図2. 1,2-ジクロロエタンの濃度分布(年度別)

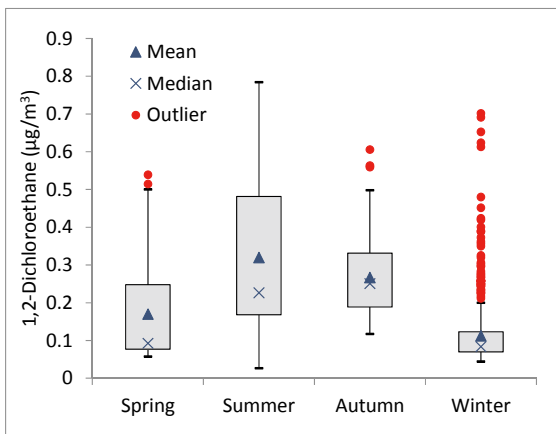


図3. 1,2-ジクロロエタンの濃度分布

相関係数が0.5以上0.7未満であった部分を薄いグレーで、0.5未満であった部分を濃いグレーで示した。奈良盆地内の測定局間の相関係数はどの期間においても0.7以上であった。このことから、奈良盆地内の各局で観測された高濃度事例は装置による若干の質量濃度差はあるものの、ほぼ均一に発生した高濃度事例と考えられた。一方、1,2-ジクロロエタンとの相関係数は、秋期(11/2-11/4)の相関係数が-0.26となった以外、他の期間では0.7以上とPM2.5質量濃度と高い相関を示した。一部を除きトルエン等の他のVOC類はPM2.5濃度との相関が相対的に低い結果(表2)であったことから、1,2-ジクロロエタンの汚染経路がPM2.5のものと類似している可能性が疑われた。そこで、測定期間の後方流跡線データに観測点の濃度情報を付加する統計解析手法であるPSCF解析により、1,2-ジクロロエ

タンおよびPM2.5の発生源の絞り込みを実施することとした。

3. PSCF解析およびWPSCF解析

前述の相関係数を算出した期間を対象に、天理局のPM2.5質量濃度および1,2-ジクロロエタンについてPSCF解析を実施した。PSCF解析は式(1)で定義され、 n_{ij} はセルの位置(i, j)を気塊が通り抜けた総数を示し、 m_{ij} は因子得点が閾値を超えた条件下で気塊がそのセルを通り抜けた回数を示す。すなわち、このPSCF値が高くなるセル(場所)が、観測点での1,2-ジクロロエタンおよびPM2.5汚染により強い影響力を持っていることになる。

$$PSCF_{ij} = m_{ij} / n_{ij} \quad (1)$$

結果を図4, 5に示す。流跡線の経由地はいずれも西側に集中しており、1,2-ジクロロエタンは東シナ海を経由する割合が高い傾向が示された。PSCF解析では(1)式で示されているとおり、気塊が通り抜けた頻度に関係なく等価に解析が実施される。そこで、気塊が通り抜ける頻度が少ない事象(m_{ij} が小さい事象)の影響を軽減して評価するWPSCF解析を実施し、高頻度で発生している事象のみの絞り込みを試みた。WPSCF解析にはPSCF解析結果に補正係数として、 n_{ij} に応じて(2)に示す重み付け関数 W_{ij} を乗じた。

$$W_{ij} = \begin{cases} 1.0 & (n_{min} < n_{ij}) \\ 0.70 & (n_{min}/2 < n_{ij} \leq n_{min}) \\ 0.42 & (n_{min}/4 < n_{ij} \leq n_{min}/2) \\ 0.17 & (n_{ij} < n_{min}/4) \end{cases} \quad (2)$$

ここで、重み付けに重要な影響を与える閾値 n_{min} については、解析対象となる後方流跡線が各セルを通過した本数(図6)から、結果の信頼性を損なわない範囲で広域結果を得るため $n_{min} = 20$ と設定した。WPSCF解析の結果を図7, 8に示す。PSCF解析ではモンゴルおよび中国東北部でも高頻度を示していたが、東シナ海

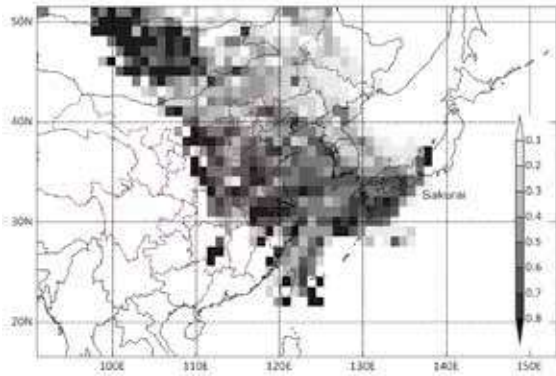


図4. PM2.5 高濃度現象時のPSCF 解析結果

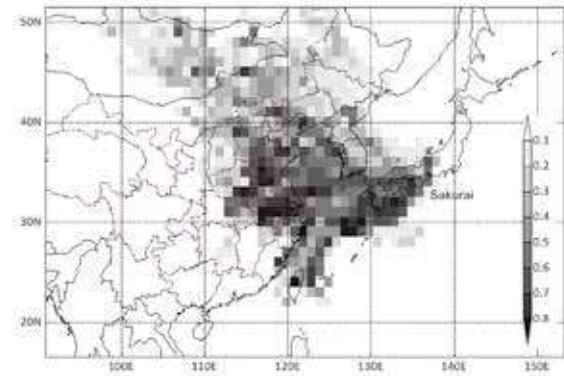


図7. PM2.5 高濃度現象時のWPSCF 解析結果

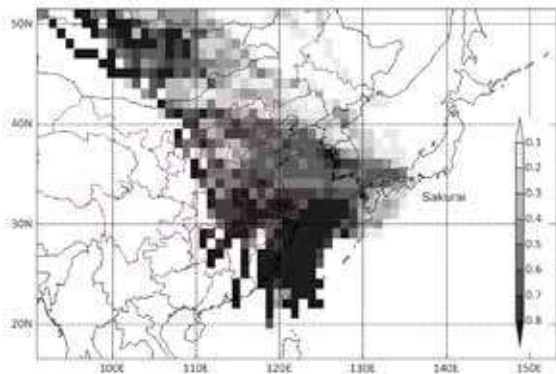


図5. 1,2-ジクロロエタンのPSCF 解析結果

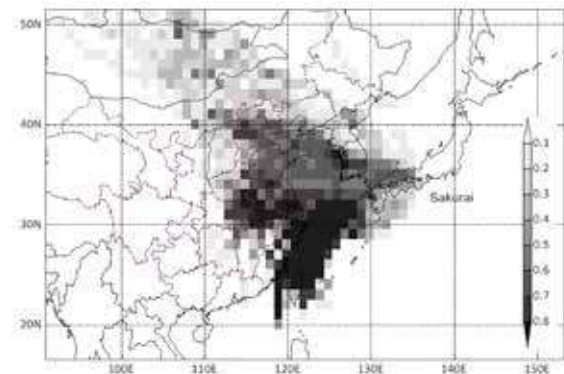


図8. 1,2-ジクロロエタンのWPSCF 解析結果

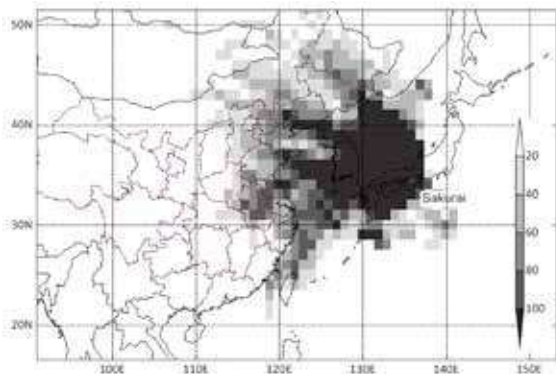


図6. 解析対象の全後方流跡線が各セルを通過した本数

を中心とした範囲に流跡線の経路が絞り込まれる結果が得られた。特に、1,2-ジクロロエタンのWPSCF結果については、台湾北側の東シナ海付近を通過した後方流跡線の影響が大きいことが明確になっている。WPSCF解析は発生源の方位について、絞り込みは可能であるが、具体的な発生源が国内にあるのか国外にあるかまでの特定は困難である。そこで、西日本を中心に広域で発生したPM2.5高濃度事例に注目し、事例ごとの1,2-ジクロロエタンの濃度変化および後方流跡線にどのような特徴があるのか解析することとした。

4. 高濃度事例ごとの個別解析

① 春期（2013/5/21～2013/5/24）

春期に観測されたPM2.5の高濃度事例と同時期に測定した1,2-ジクロロエタンの濃度分布を図9に示す。両者の濃度分布曲線は類似しており、表2からも両者の相関係数は0.91と高い相関を示した。1,2-ジクロロエタン濃度はPM2.5濃度が最大となった5/22 10:00に0.39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を観測したが、PM2.5濃度上昇前の5/20 22:00にさらに高濃度となる0.48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ が観測されており、PM2.5の高濃度気塊とは別経路で奈良盆地内に流入する汚染源が存在する可能性が示唆されている。図10に1,2-ジクロロエタンがPM2.5と連動して濃度上昇を開始した時の後方流跡線（5/20 16:00, 18:00, 20:00）を示す。後方流跡線は朝鮮半島南部、中国地方を經由し奈良盆地に到着していた。春期で1,2-ジクロロエタン濃度の最高値を記録した5/20の後方流跡線も同様の経路であること、本期間に西日本でまとまった降雨は観測されていないこと、また1,2-ジクロロエタン濃度も他の季節と比較して特別高濃度ではないことから、PM2.5の高濃度気塊の発生とは別要因で奈良盆地内を汚染した可能性も考えられるが、本データのみで判定することは困難である。図1で示したとおり、西日本には1,2-ジクロロエタン年間排出量が多い地域も存在することから、国内発生源による影響を今後、確認していく必要があるが、これには、他の地方環境研究所

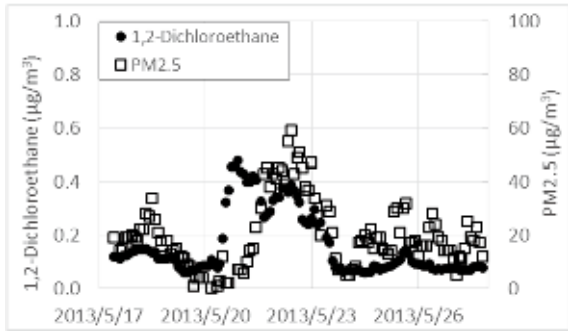


図9. 春期PM2.5高濃度時の1,2-ジクロロエタン濃度分布

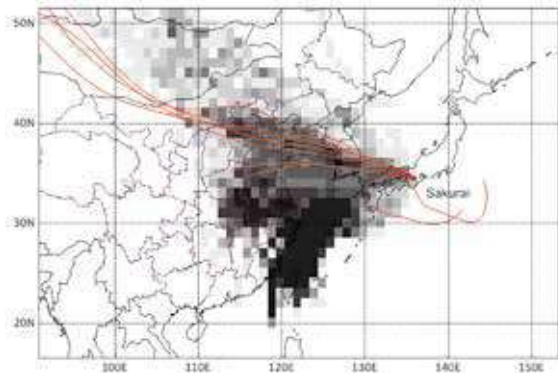


図10. 1,2-ジクロロエタン濃度上昇時の後方流跡線 (2013/5/20 16:00, 18:00, 20:00)

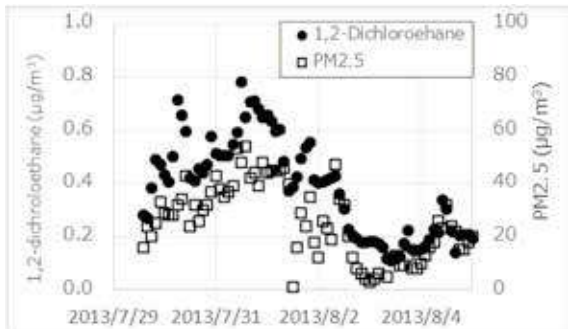


図11. 夏期PM2.5高濃度時の1,2-ジクロロエタン濃度分布

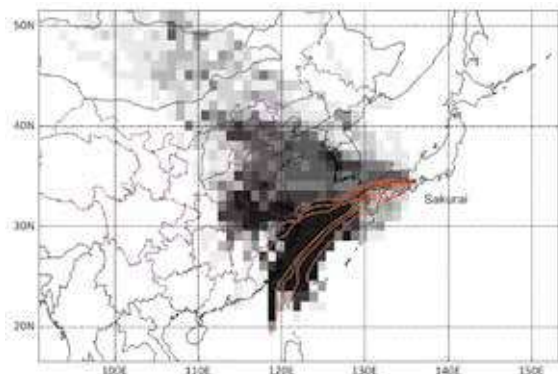


図12. 1,2-ジクロロエタン濃度上昇時の後方流跡線 (2013/7/29 14:00, 16:00, 18:00)

等と連携した同時測定体制を構築する必要があるため、今後の検討課題とする。

② 夏期 (2013/7/29～ 2013/8/3)

夏期に観測されたPM2.5の高濃度事例と同時期に測定した1,2-ジクロロエタンの濃度分布を図11に示す。両者の濃度分布曲線は類似しており、表2からも両者の相関係数は0.79と高い相関を示している。また、1,2-ジクロロエタン濃度は測定期間内で最高の $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、年度別濃度分布(図2)では外れ値に該当する $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過する値が3日間以上にわたり観測された。図12に1,2-ジクロロエタンの濃度上昇が開始した時の後方流跡線(7/29 14:00, 16:00, 18:00)を示す。後方流跡線は春期よりも南に位置しており、台湾北部の東シナ海、瀬戸内海を経由し奈良盆地に到着していた。気象庁予報部予報課の「日々の天気図」¹¹⁾によると、観測当時、日本海に前線が停滞しており、曇りもしくは雨が観測されているほか、奈良气象台における風速は2mと奈良盆地内の空気が滞留しやすい条件が整っていた。PM2.5は同時期に西日本を中心とした高濃度現象が観測されており、1,2-ジクロロエタンも大陸から移流した可能性が示唆されるが、移流によるものかを確認するには春期と同様、複数地点での観測が必要である。

③ 秋期 (2013/11/2～ 2013/11/4)

秋期に観測されたPM2.5の高濃度事例と同時期に測定した1,2-ジクロロエタンの濃度分布を図13に示す。表2に示すとおり、両者の相関係数は-0.26で、濃度上昇にも2日程度の時間差が発生していた。また、1,2-ジクロロエタンの高濃度現象は半日程度と夏期よりもはるかに短期間で収束していた。図14に1,2-ジクロロエタンの濃度上昇が開始した時の後方流跡線(11/4 6:00, 8:00, 10:00)を示す。後方流跡線は夏期と比較して蛇行傾向にあり、朝鮮半島南側から瀬戸内海を経由し奈良盆地に到着していた。観測当時、1,2-ジクロロエタンの濃度上昇前後に降雨が観測され、PM2.5濃度はレインアウトおよびウォッシュアウトにより $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ から $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 付近まで急激に減少していた。また、11/4は近畿地方で木枯らし1号が観測され、奈良盆地内に空気が滞留しづらい状況であったことが推察され、両者とも高濃度の期間が短い。秋期については、そもそも高濃度事例の観測データも少なくPM2.5との関係性を解明するにはさらなるデータの蓄積が必要である。

④ 冬期① (2014/12/6～ 2014/12/8)

冬期に観測されたPM2.5の高濃度事例と同時期に測定した1,2-ジクロロエタンの濃度分布を図15に示す。表2に示すとおり、両者の相関係数は0.92と高い相関を示している。また、1,2-ジクロロエタン濃度は最大で

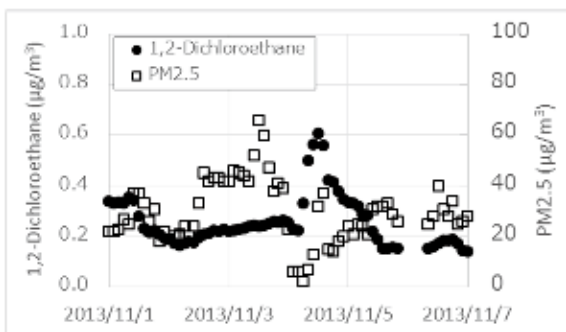


図 13. 秋期 PM2.5 高濃度時の 1,2-ジクロロエタン濃度分布

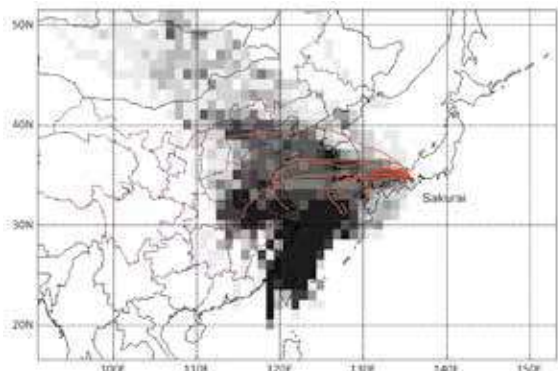


図 14. 1,2-ジクロロエタン濃度上昇時の後方流跡線 (2013/11/4 6:00, 8:00, 10:00)

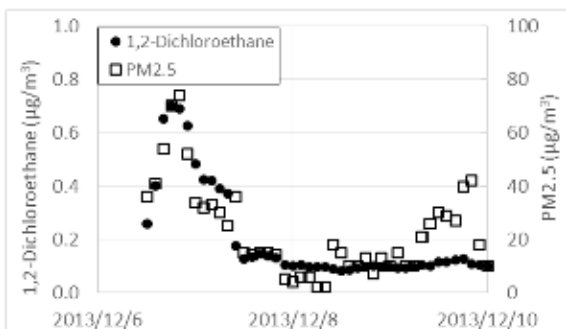


図 15. 冬期 PM2.5 高濃度時の 1,2-ジクロロエタン濃度分布

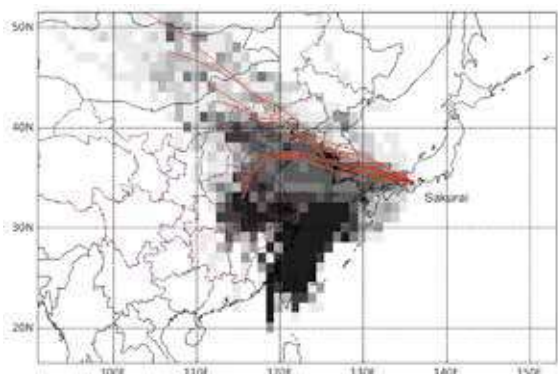


図 16. 1,2-ジクロロエタン濃度上昇時の後方流跡線 (2013/12/16 16:00, 18:00, 20:00)

0.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、年度別濃度分布(図2)では外れ値に該当する0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過する値が半日程度観測された。図16に1,2-ジクロロエタンがPM2.5と連動して濃度上昇を開始した時の後方流跡線(12/16 16:00, 18:00, 20:00)を示す。後方流跡線は朝鮮半島南側から瀬戸内海を経由し奈良盆地に到着していた。気象庁予報部予報課の「日々の天気図」¹⁴⁾によると、観測当時、冬型の気圧配置が緩み、西日本ではまとまった降雨も観測されておらず、奈良盆地は西側からの移流の影響を受け易い状態にあった。1,2-ジクロロエタンの発生源は特定できないものの、PM2.5気塊とともに奈良盆地に移流し、汚染が発生したものと考えられた。

⑤ 冬期② (2014/2/24～2014/2/28)

冬期に観測されたPM2.5の高濃度事例と同時期に測定した1,2-ジクロロエタンの濃度分布を図17に示す。表2に示すとおり、両者の相関係数は0.9と高い相関を示しているが、濃度は年度別濃度分布(図2)で外れ値に該当する0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えていない。図18に1,2-ジクロロエタンがPM2.5と連動して濃度上昇を開始した時の後方流跡線(2/25 22:00, 24:00, 26:00)を示す。後方流跡線はこれまでとは異なり、中国北部から伊勢湾を経由し、大きく蛇行して奈良盆地に到着していた。気象庁予報部予報課の「日々の天気図」¹⁴⁾によると、観

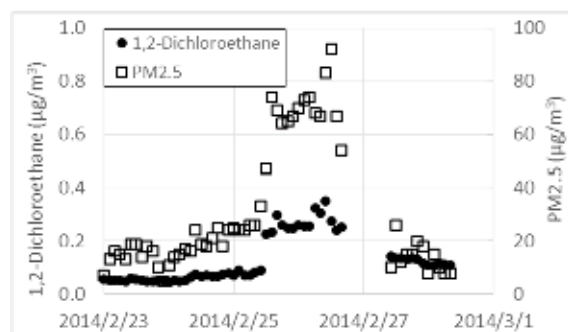


図 17. 冬期 PM2.5 高濃度時の 1,2-ジクロロエタン濃度分布

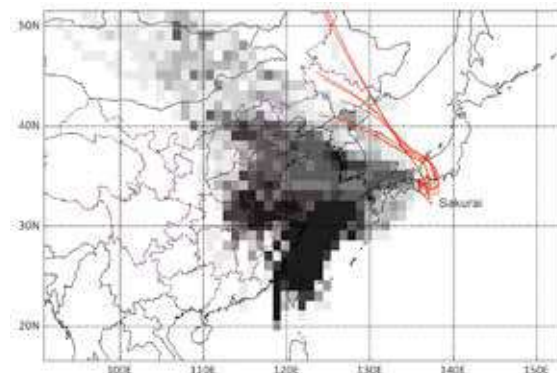


図 18. 1,2-ジクロロエタン濃度上昇時の後方流跡線

測当時、冬型の気圧配置が緩み4月並の陽気で盆地内の空気が滞留しやすい状態にあり、PM2.5が高濃度となる条件が整っていた。以上から、本期間の1,2-ジクロロエタン汚染は国内発生源によるものと考えられた。

今回、1,2-ジクロロエタンが高濃度で観測された要因は県外からと考えられたが、中国大陸、朝鮮半島における排出量の統計データが入手できないため、その発生源を特定することは現時点で困難である。今後、さらなるデータの蓄積や国内外の排出量データの整備と化学輸送モデル等による大気シミュレーションといった観測以外のアプローチからも、発生源を解明していくことが重要であると考えられる。

大気濃縮導入装置に直接外気導入することにより、PM2.5高濃度事例におけるVOCの挙動を調査したところ、下記の結果が得られた。

1) 一部の期間を除いて、1,2-ジクロロエタンとPM2.5濃度の相関が高い事例が通年で観測された。ただし、相関係数はPM2.5濃度が測定期間中の降雨等による影響を受けるため、測定前後の気象状況に十分留意する必要がある。

2) PSCF解析およびWPSCF解析結果から、1,2-ジクロロエタンの汚染経路は西からの移流影響が強く、本測定期間では台湾北部の東シナ海を経由した後方流跡線が得られる気象条件において特に濃度が高くなる確率が高い。

3) 高濃度事例を個別に解析した結果、1,2-ジクロロエタン汚染期間は奈良盆地内の気象条件に左右され、風速が弱く、天候が安定する等の条件が組み合わさることにより、3日間以上、 $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過する可能性がある。これは国が定める健康リスクの低減を図るための指針となる数値(指針値)の年平均値 $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ には満たないものの、今後も継続して濃度の推移は監視していく必要がある。

謝 辞

本研究のVOC連続測定については、大阪市立環境科学研究所の板野泰之さま、PSCF解析については、(公財)ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センターの中坪良平さまにアドバイスをいただきました。また、本研究のVOC測定に関する内容は、国立環境研究所と地方環境研究所のII型共同研究および環境省環境研究総合推進費研究課題5B-1101の一環として実施しました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) 浮遊粒子状物質対策検討会：浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル, 19-31 (1997)
- 2) 長谷川就一, 他：大気環境学会誌, 40, 181-192 (2005)
- 3) 笠原三紀夫, 東野達：エアロゾルの大気環境影響, 37-70 (2007)
- 4) 名取雄太, 他：第49回大気環境学会年会講演要旨集, 373 (2008)
- 5) 土屋敦裕, 他：第51回大気環境学会年会講演要旨集, 332 (2010)
- 6) 村上降一, 他：長野県環境保全研究所研究報告, 8, 1-5 (2012)
- 7) 浦西克維, 他：奈良県景観・環境総合センター研究報告, 1, 28-32 (2014)
- 8) 村岡俊彦, 他：全国環境研会誌, 38, 177-187 (2013)
- 9) 村岡俊彦, 他：大気環境学会誌, 49, 187-196 (2014)
- 10) Wang, Y.Q., Zhang, X.Y. and Draxler, R.: Environmental Modelling & Software, 24: 938-939 (2009)
- 11) 気象庁「日々の天気図」
<http://www.data.jma.go.jp/fcd/yoho/hibiten/index.html>

2013-2014年度の奈良県における微小粒子状物質（PM2.5）の 発生源の推定

菊谷 有希・浅野 勝佳・浦西 克維・中西 誠

Source Apportionment of PM2.5 in Nara, 2013-2014

Yuki KIKUTANI・Katsushige URANISHI・Katsuyoshi ASANO and Makoto NAKANISHI

昨今のテレビ等のマスメディアの報道により、微小粒子状物質（PM2.5）に対する県民、特に高感受性者（呼吸器系や循環器系疾患のある者、小児、高齢者等）において関心が高まっている。PM2.5の排出抑制対策のためにはPM2.5の発生源を特定することが重要である。奈良県におけるPM2.5の発生源の推定をレセプターモデルによる解析から行ったところ発生源は7つ抽出され、PM2.5質量濃度への寄与率は2013-14年度平均で硫酸系二次粒子24%、石炭燃焼14%、バイオマス燃焼13%、重油燃焼8%、硝酸系二次粒子7%、道路交通5%、土壌2%だった。

緒言

2009年9月に微小粒子状物質（PM2.5）の環境基準が告示され、当県でも自動測定機によるPM2.5質量濃度測定を行っている。2012年度は $15.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、13年度は $17.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、14年度は $16.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （奈良県大気汚染天理測定局（以下、天理）、14年度は速報値）といずれも長期環境基準である $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過している。このような環境基準超過は奈良県だけでなく、全国的なものであり、環境基準達成のためのPM2.5低減対策が望まれる。PM2.5の発生源については、一次粒子と二次生成粒子に大きく分けることができる。その中でもそれぞれに自然由来と人為由来があり、自然由来の一次粒子としては土壌や海塩の巻き上げによるものや火山の噴火によるものなどがある。人為由来の一次粒子としては、自動車や船舶、ボイラーから排出される粉じんや、野焼きなどがある。また二次生成粒子のうち自然由来には植物が放出する揮発性有機化合物（VOC）が化学変化するものなどが、人為由来には燃焼や産業活動で発生するVOCやSO₂、NO_xが化学変化するものが挙げられる。このようにPM2.5の発生源は多岐にわたるため、どのような発生源がその地域に影響を与えているかを把握することはPM2.5低減に重要である。このため、環境省はPM2.5の主要な構成成分とされるイオン成分、炭素成分、無機元素成分の成分分析を各自治体に求め¹⁾、当県でも2012年度よりイオン成分を、2013年度より残りの成分も含めた成分分析を開始した。その結果、硫酸イオンとアンモニウムイオン、硝酸イオン、有機炭素成分がPM2.5の成分の中でも特に

多いことがわかったが、それを基にPM2.5の発生源を推定することは困難であった。

PM2.5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を使用した解析が進められている²⁾。これは、各種成分の濃度の変化から似通った濃度変動を示す成分を1つのグループとして、抽出されたグループが個別の発生源に対応しているとするものである。レセプターモデルには大きく分けて、Positive Matrix Factorization（PMF）法とChemical Mass Balance（CMB）法があるが、CMB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）が必要であるため、今回は発生源プロファイルの必要ないPMF法でPM2.5の発生源の推定を試みた。

方法

1. 成分分析採取期間

PM2.5成分分析に用いた試料は、天理および自排櫃原局（以下、櫃原）で2013年度春季（5/20～6/2）、夏季（7/24～8/6）、秋季（10/23～11/5）、冬季（1/22～2/5）および2014年度春季（5/8～5/22）、夏季（7/24～8/8）、秋季（10/22～11/4）、冬季（1/24～2/3）に採取したものをを用いた。

2. 採取方法

ムラタ計測器サービス株式会社製MCASSJを使用し、流量30 L/minで235時間採取した。PALL社製Teflo（PTFE製、直径47 mm）とPALL社製2500QAT-UP（石英製、直径47 mm）を使用し、石英ろ紙は採取前に350℃で1時間電気炉で加熱したものをを使用した。

3. 測定方法

大気中微小粒子状物質 (PM25) 成分測定マニュアルをもとに PM25 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。

質量濃度については, PTFEフィルターを湿度 35±5%, 気温 21.5 ±1.5℃の恒温恒湿槽に 24 時間以上静置したものを, Sartorius 社製電子天秤(最小表示 0.1 μg)で秤量した。採取終了後にも同様に恒温恒湿槽に 24 時間以上静置した後, 同様に測定しその重量差と積算流量から PM25 質量濃度を求めた。

イオン成分は採取した PTFE フィルターの 1/2 を使用して, エタノール 100 μL でフィルターの親水化処理をした後 10 mL の超純水で超音波抽出を行い, 0.20 μm のディスクフィルター (ADVANTEC 社製 DISMIC-13HP) でろ過後, サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 Dionex ICS-1100 を用いて分析した。炭素成分は石英フィルターから 1.5 cm² を切り出し, Sunset Laboratory 社製カーボンアナライザーを用いて, Improve A 法で測定した。また, 無機元素成分は PTFE フィルターの 1/2 を使用してマイクロウェーブ分解装置にて酸分解したあと, 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS 法) により Agilent 社製 ICP-MS 7500ce にて測定を行った。

4. PMF 解析

PMF 解析は多変量解析の一種で, 成分濃度の時系列データセットをいくつかの因子に分解し, それぞれの因子の寄与を求める手法である。PMF モデルは以下の [1] 式で表される。ここで, x_{ij} は試料 i 中の成分 j の濃度, g_{ik} は試料 i に対する因子 k の相対寄与, f_{kj} は因子 k における成分 j の濃度, e_{ij} は試料 i 中の成分 j の観測値と計算値の残差である。PMF モデルでは任意の因子数 p について計算を実行し, [2] 式の Q を最小にする g_{ij} , 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^{3), 4)}。

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

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

3.により測定した PM25 質量, イオン成分 (NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺), 無機元素成分 (Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sb, Pb), 炭素成分 (OC, char-EC, soot-EC) を解析対象とした。なお, char-

EC = EC1 - OCpyro, soot-EC = EC2 + EC3 である。これらの成分でイオンバランスと式 [3] に示すマスキュ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 2 地点合わせて 231 サンプルのうち 32 サンプルが除外された。

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

また, PM25 質量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, Na⁺ と Cu は解析途中でモデルと測定値間の再現性が悪かったため, カテゴリーを "Strong" から "Weak" に変更した。Cl⁻, Mg²⁺, Ni, 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った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かさ (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 = 20%, 因子数 7 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⁻ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, As, Rb, Sb, Pb, OC, char-EC, soot-EC
Weak	PM2.5 (質量), Na ⁺ , Cu
Bad	Cl ⁻ , Mg ²⁺ , Ni, Zn

結果および考察

1. 7因子の発生源の推定

最終解とした7つの因子の因子プロファイルを図1に示す。図中の棒グラフはその成分の濃度（左軸）を四角のプロットはその因子に配分された割合（右軸）である。Factor1ではSO₄²⁻, NH₄⁺が特徴的なため硫酸系二次粒子, Factor2ではK⁺, Sb, OC, char-ECが多くバイオマス燃焼, Factor3ではCr, Mn, Cu, Sb, OC, soot-ECから道路交通・粉塵, Factor4ではNO₃が突出して多くNH₄⁺も含まれることから硝酸系二次粒子, Factor5ではVから重油燃焼, Factor6ではCa²⁺, Al, Ti, Fが多く配分されており土壌粒子, Factor7ではSO₄²⁻, NH₄⁺, As, Rb, Pbから石炭燃焼と判断した。なお, Factor5の重油燃焼はVの他にNiも合わせて多く排出されることが多い¹⁾が, 今回の解析では検出下限値以下の割合が多かったため解析には用いていない。

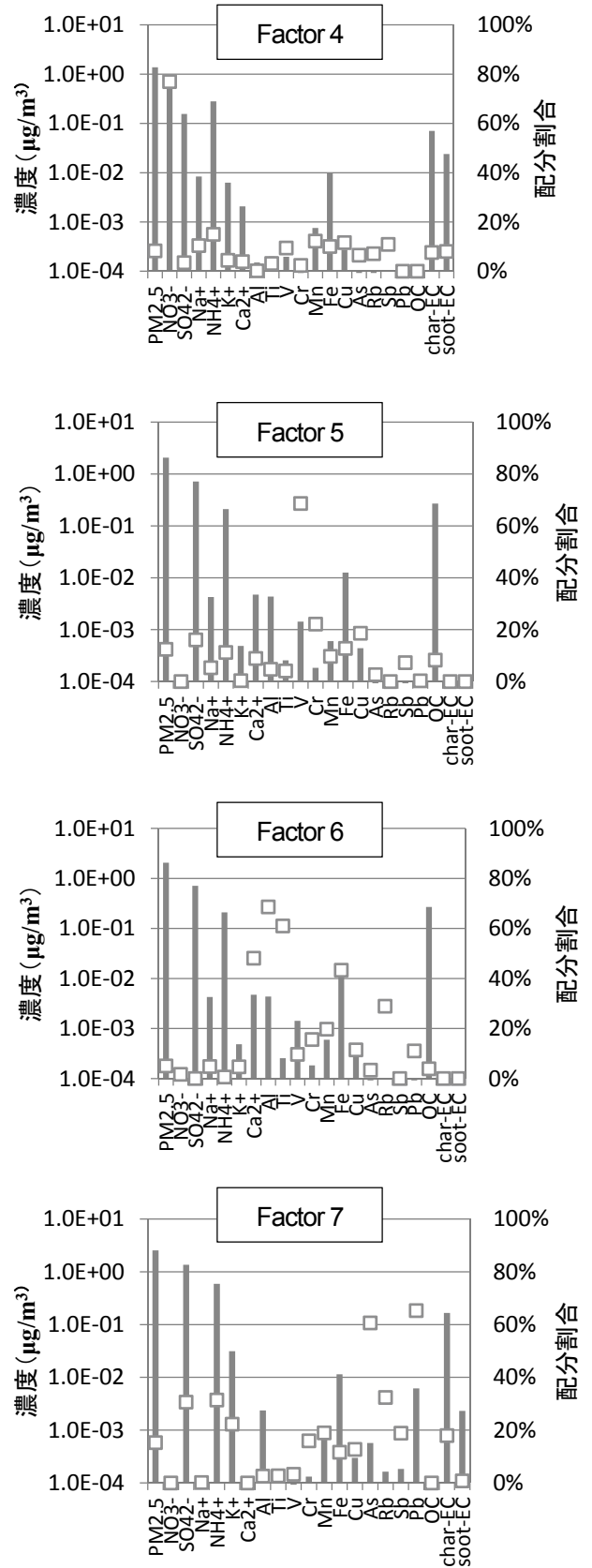
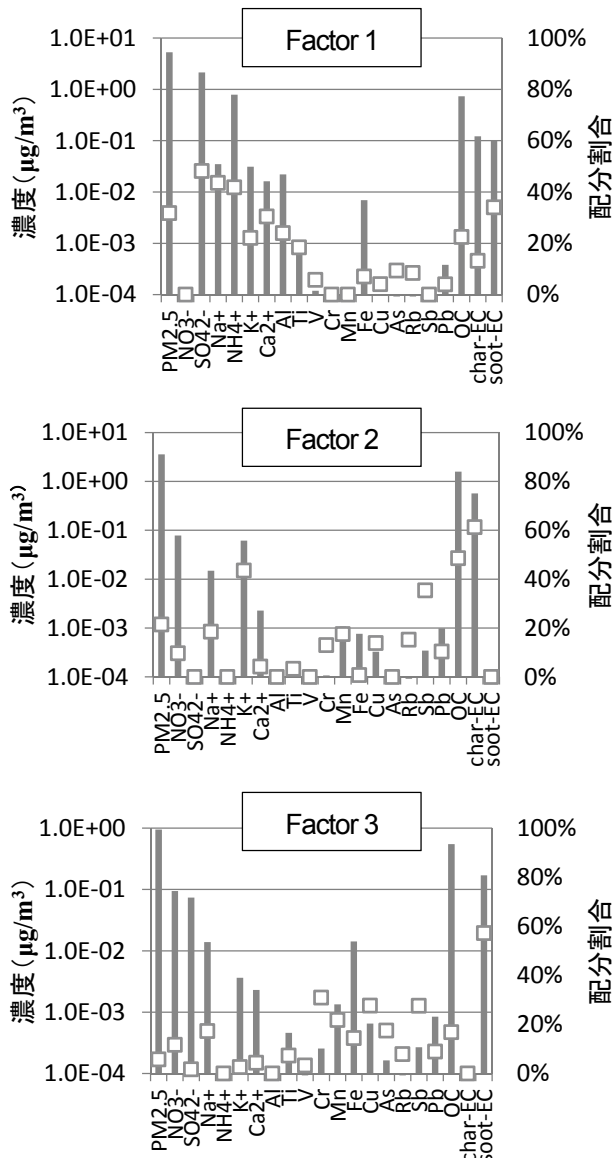


図1 因子プロファイル

2. 推定された発生源のPM2.5への寄与割合

1) 季節別寄与割合

図2に今回の解析に使用した2013年度、2014年度の採取期間における、各発生源のPM2.5質量濃度に対する寄与割合を示す。天理と樫原2地点で採取を行い解析したが、2地点間で寄与割合に大きな差はなかった。これは2地点が同じ奈良盆地内であり、直線距離で十数キロしか離れていないためと考えられる。そのため、これ以降は2地点を平均したものを結果として示す。

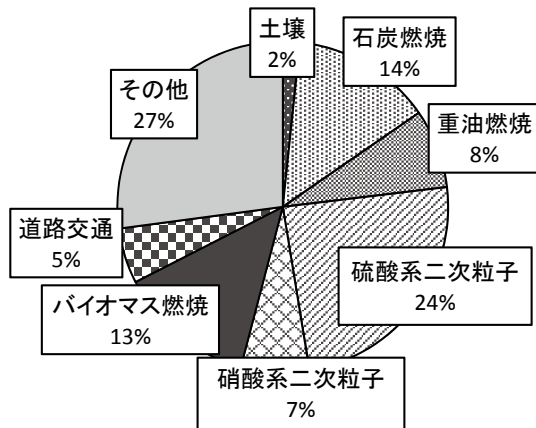


図2 季節別発生源寄与割合
(2013, 14年度2地点平均)

図2から、2013年度および2014年度の奈良県におけるPM2.5寄与割合の大きな発生源は、硫酸系二次粒子の割合が最も大きく24%、ついで石炭燃焼が14%、バイオマス燃焼が13%だった。なお、「その他」はPM2.5質量濃度の観測値から因子寄与濃度の合計を差し引いた値で、主にフィルターや粒子に付着している水や未測定成分などが含まれる。次に、図3に2013年度と2014年度の季節別寄与割合の比較を示す。図3から各発生源の特徴を見ると、土壌粒子はほぼ春季のみであり黄砂の影響と推定されること、石炭燃焼と道路交通はほぼ通年影響があること、重油燃焼が春季と夏季、硫酸系二次粒子が春季～秋季にかけて大きな寄与がある一方で、硝酸系二次粒子が冬季に、バイオマス燃焼が秋季と冬季に多いことがわかった。石炭燃焼は国内の火力発電所等でも使用されているが、大部分は大陸での使用により排出された分と考えられる。また硫酸系二次粒子も排煙脱硫装置があまり普及していない東アジア域で排出された硫黄酸化物(SOx)が原因成分だが、越境移流してくる過程で化学反応して硫酸イオンとなり粒子化したものであるため、光化学反応が起こりやすい温暖期に寄与が増加していると考えられる。重油燃焼は重油を燃料とする発生源から排出されるも

ので、ボイラーや船舶などがある。奈良県では夏季に南寄りの風となることが多く、太平洋からの船舶の影響を受けている可能性がある。硝酸系二次粒子は窒素酸化物(NOx)が酸化されて硝酸イオンとなり、粒子化すると考えられるが、硝酸系二次粒子の主な成分である硝酸アンモニウムは半揮発性の性質があり、寒冷期にPM2.5粒子となりやすいことから冬季に寄与が大きくなっている⁵⁾。バイオマス燃焼は森林火災や稲わら等植物燃焼に由来するもので、秋季、冬季に多くなっていた。特に秋季は農作物の収穫後の野焼きが増加することから、この傾向は実態に即していると考えられる。

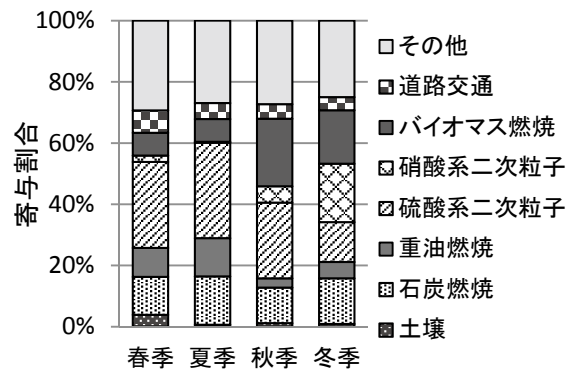


図3 季節別発生源寄与割合

2) 年度間比較

PM2.5質量濃度を2013年度、2014年度の採取期間で比較すると2013年度は35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 超の高濃度イベントを3回含み平均質量濃度20.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ だったが、2014年度は35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 超の採取日はなく平均質量濃度は13.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ だった。図4に、年度、季節別のPM2.5寄与割合を示す。この図から、2014年度は夏季と秋季に2013年度と比較して石炭燃焼に由来すると思われる影響を受けなかったことがわかり、これが原因で質量濃度が低下したと考えられた。2年間しか分析結果がないため、2013年度、2014年度のいずれかが特殊かは不明であるが、採取期間が2週間と限られるために高濃度のイベントをその期間中にとらえられるかどうかでその季節の質量濃度や各発生源の寄与が大きく変化することが分かった。

図5に2013年度を分母としたときの2014年度のPM2.5質量濃度ならびに各発生源からの推定質量濃度の比を示す。この図から石炭燃焼が大きく寄与を減らしていることに加え、道路交通を除く発生源でPM2.5質量濃度と同程度に一律減少していることがわかる。このことから、石炭燃焼に由来するPM2.5高濃度イベ

ントが2014年度の採取期間中になかっただけでなく、他の発生源からの影響も小さくなったことで、PM25質量濃度の低下が起きたことが分かった。他の発生源の影響が小さくなった原因は、不明である。また、道路交通由来のPM25が増加した理由については、バイオマス燃焼と判断した図1のFactor2と道路交通と判断したFactor3でSbやOCなどが共通して含まれており、一部のバイオマス燃焼由来の寄与を道路交通由来とうまく分離できていない可能性がある。このため、バイオマス燃焼から特徴的に発生するとされるレボグルコサン⁶⁾を測定するなど、バイオマス燃焼もしくは道路交通に特有の指標成分を測定、PMF解析に使用することでこれらの発生源をより明確に分けることができる可能性がある。

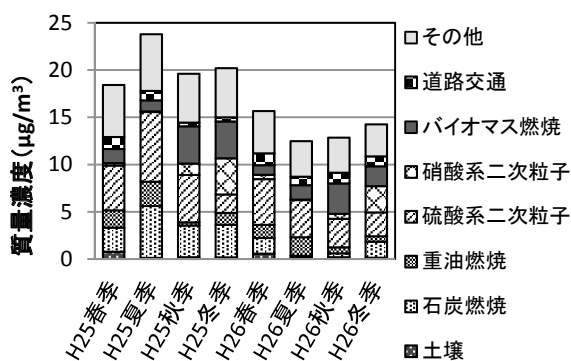


図4 季節別発生源寄与割合の比較

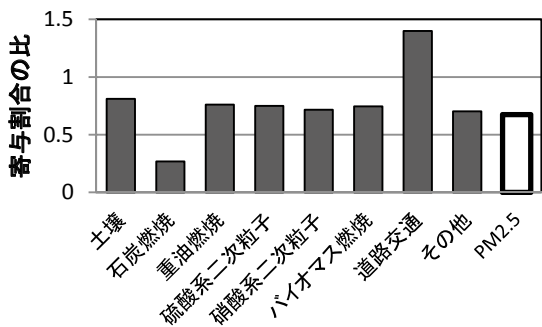


図5 2013年度に対する2014年度寄与濃度の比

3) まとめと今後の課題

2013年度および2014年度に奈良県下2地点で行ったPM25成分分析の結果を用いたPMF解析の結果、

(1) 推定される発生源は7つに分かれ、土壌、石炭燃焼、重油燃焼、硫酸系二次粒子、硝酸系二次粒子、バイオマス燃焼、道路交通であることがわかった。

(2) この7つの発生源のうち硫酸系二次粒子の影響が最も大きく、石炭燃焼とバイオマス燃焼がそれに

次ぐ寄与の大きさを示した。

(3) これら発生源のうち石炭燃焼については2013年度と2014年度で寄与割合に大きな差があり、夏季および秋季にその差が顕著であった。これに加え、道路交通を除く発生源に由来するPM25はほぼ一律に減少していた。

各季節で2週間程度しか採取期間がないため、高濃度イベントがその期間中に起こるかどうかで寄与割合が大きく変化することから、今後は、もっと成分分析の期間を増やし、例えば通年で35 µg/m³以上の採取日のみでPMF解析を行った場合どうなるかを検討する予定である。

謝 辞

本研究のPMF解析については、国立環境研究所と地方環境研究所のII型共同研究の一環として実施しました。

文 献

- 1) 環境省：水・大気環境局、微小粒子状物質(PM25)の成分分析ガイドライン(2011)
- 2) 飯島明宏：入門講座 大気モデル-第5講レセプターモデル-、大気環境学会誌、46、(4) A53-A60 (2011)
- 3) 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) -PM25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)
- 4) 一般財団法人日本環境衛生センター：平成25年度微小粒子状物質(PM25)二次生成粒子の挙動解明に関する文献調査報告書(2014)
- 5) 大喜多敏一：大気中の硫酸塩、硝酸塩粒子の挙動、エアロゾル研究、1、90-98、(1986)
- 6) 東京都：PM25等のレボグルコサン分析に関する研究、
http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/air/05_levo.pdf

第3章 調査研究・報告

第2節 研究ノート

平成25年度PM2.5成分分析の結果について

浅野 勝佳・菊谷 有希・浦西 克維・中西 誠

The Results of PM2.5 Component Analysis of the 2013 Fiscal Year in Nara

Katsuyoshi ASANO・Yuki KIKUTANI・Katsushige URANISHI and Makoto NAKANISHI

緒 言

微小粒子状物質（以下PM2.5）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、「PM2.5の成分分析ガイドライン」が策定された。そのPM2.5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PM2.5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）の成分分析を行った。今回は、平成25年度のPM2.5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20日から5月2日）、夏期（7月24日から8月6日）、秋期（10月23日から11月5日）、冬期（1月22日から2月5日）の各季節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、イオン成分が塩素イオン、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、無機元素成分がバナジウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケル、亜鉛、ヒ素、アンチモン、バリウム、鉛の10成分であり、炭素成分が有機炭素であるOC1、OC2、OC3、OC4、

OCpyro、OCと無機炭素であるEC1、EC2、EC3、ECの10成分であり、多環芳香族炭化水素類（PAHs）は、Benzo[k] fluoranthene(BkF)、Benzo[a] pyrene(BaP)、Benzo[g,h,i]perylene(BghiP)、Indeno[1,2,3-cd]pyrene(IP)、Coronene(Cor)の5成分であった。

3. 調査解析方法

1) PM2.5構成成分の解析

PM2.5質量濃度に対する調査解析対象成分の日変化、季節変化及び成分割合を解析した。

2) イオン成分の解析

イオン成分に関しては、測定精度確認のため調査期間におけるイオンバランスを調査した。また、調査期間におけるPM2.5質量濃度とイオン成分の関連について解析した。

3) 炭素成分の解析

炭素成分は、主に有機炭素（OC）と無機炭素（EC）に分けることができる。今回は、さらに有機炭素に関しては、揮発分離における分析温度ごとにフラクション（OC1:140℃、OC2:280℃、OC3:480℃、OC4:580℃、分析雰囲気He）に分け解析した。また、無機炭素に関しても、フラクション（EC1:580℃、EC2:740℃、EC3:840℃、分析雰囲気98%He+2%O₂）に分け解析し、計算から低温不完全燃焼炭素成分（char-EC）と高温不完全燃焼炭素成分（soot-EC）も求め解析した。また、調査期間におけるPM2.5質量濃度と炭素成分の関連について解析した。

4) 無機元素成分の解析

無機元素成分は、PM2.5質量濃度と比べ、かなり低濃度である。よって直接的にPM2.5質量濃度に影響を与えるものではないが、無機元素成分間の濃度比からPM2.5の発生源解析に利用できると期待されている。今回は、無機元素成分の濃度範囲等を天理局及び自排

樫原局で比較した。また、特徴的な無機元素間の濃度比を季節平均で解析した。

5)多環芳香族炭化水素類 (PAHs) の解析

PAHs も無機元素成分と同様に、PM2.5 の発生源解析に利用できると思われる。今回は、PAHs の濃度を季節間で比較し、PAHs の日変化とPM2.5 質量濃度の関係を解析した。

結 果

1. PM2.5構成成分の解析結果

1) 調査解析対象成分濃度の日変化の結果

天理局におけるPM2.5質量濃度に対する調査解析対象成分の積み上げグラフを図1に示した。ただし、

PAHsはPM2.5質量濃度に対して0.01%程度であったため、積み上げグラフからは、除外した。図1からPM2.5質量濃度に対して、個別に測定した各種成分の積み上げ濃度も同様の動きをしていることがわかった。また、PM2.5質量濃度から、今回測定した各種成分濃度の合計を減算した不明物質の濃度をPM2.5質量濃度に対する百分率で示すと最大41%、最小12%、平均で27%であった。不明物質は主に水分や、測定していない土壌由来シリカ、その他無機元素成分と考えられた。また、自排樫原局も不明物質の率は、最大が58%と天理局よりも大きかったが、PM2.5質量濃度が72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と低濃度の時であった。また、最小と平均は、それぞれ12%、26%であり、天理局と同程度であった。

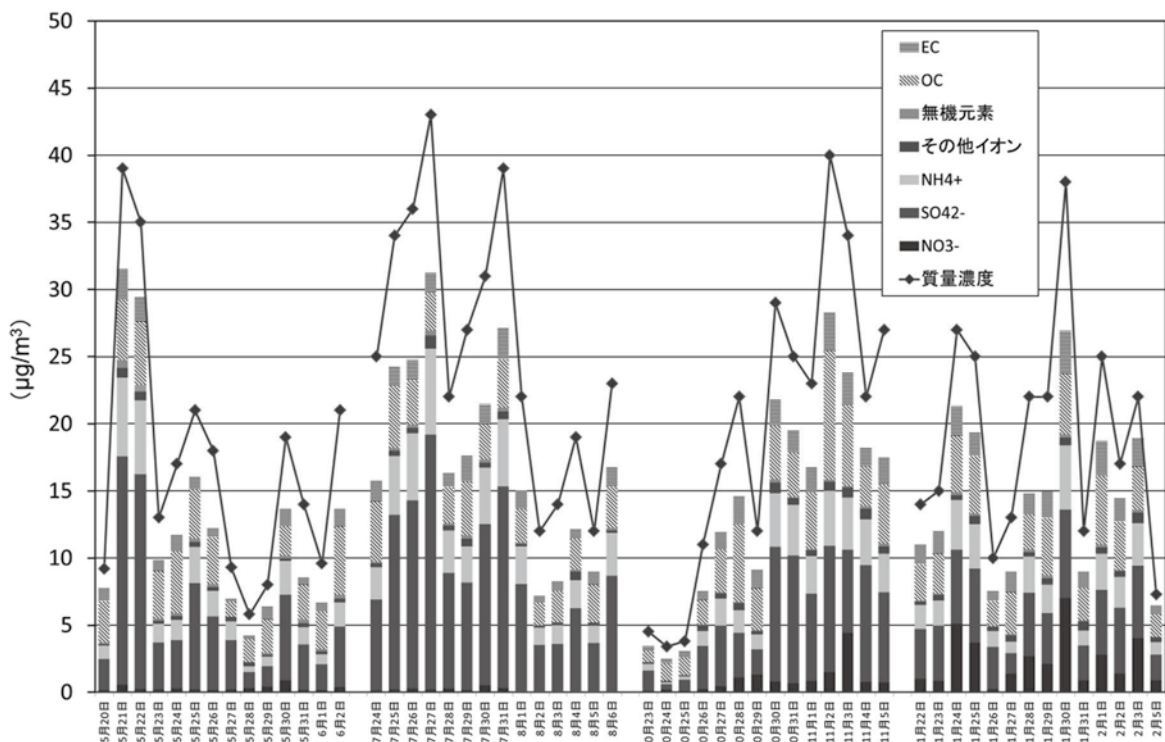


図1 PM2.5質量濃度と主成分濃度積み上げグラフの日変化 (天理局)

2) 季節別の調査解析対象成分濃度の結果

天理局の季節毎における調査解析対象成分の濃度を表1と図2に示した。

表1 季節別構成成分濃度 (天理局)

	PM2.5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
春期	17.1	0.3	5.6	2.1	0.31	0.23	3.3	1.0	4.3
夏期	25.6	0.2	9.3	3.2	0.40	0.18	3.1	1.3	8.0
秋期	19.6	0.9	5.2	2.3	0.46	0.10	3.7	1.5	5.4
冬期	19.2	2.4	4.2	2.3	0.46	0.14	3.3	1.8	4.6
平均	20.4	1.0	6.1	2.5	0.41	0.17	3.3	1.4	5.6

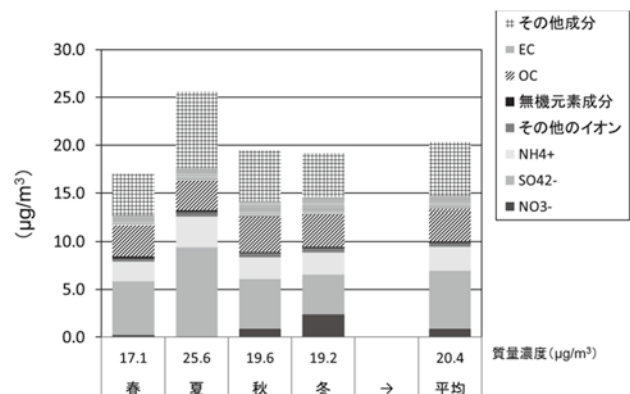


図2 季節別の構成成分濃度積み上げグラフ (天理局)

季節別にみると、平成 25 年度は夏期の濃度が総じて高いことがわかった。これは、夏期の成分分析の期間中に高濃度イベントが2度に渡り発生したためであった。季節別の平均では、硝酸イオンが春から秋にかけては低く、冬期に高い傾向が見られた。硝酸イオンの最小は夏期の $0.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、最大は冬期の $2.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。硫酸イオンは、高濃度イベントのあった夏期を除いては、 $4.2\sim 5.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であったが、夏期は $9.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。アンモニウムイオンは、季節を通して $2.1\sim 3.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であったが、最大は、夏期の $3.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。その他のイオンの濃度は低く、ナトリウムイオン、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合計濃度は $0.31\sim 0.46\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であった。調査解析対象とした無機元素 10 成分の合計濃度は、 $0.10\sim 0.23\mu\text{g}/\text{m}^3$ と低く、PM2.5 質量濃度に直接的な影響を与えていないことがわかった。ただし、無機元素成分はPM2.5の発生源を推測するのに利用できると考えられており、4) 無機元素成分の解析結果において解析を行った。炭素成分である OC と EC は、それぞれ $3.1\sim 3.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $1.0\sim 1.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。OCは秋期に、ECは冬期に最大であり、夏期に高かったPM2.5 質量濃度とは異なる結果となった。その他成分(不明物質濃度)は、夏期を除いて $4.3\sim 5.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であったが、夏期は $8.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。高濃度イベントがあった夏期に不明物質濃度も高くなっていることから、今回調査解析対象としていない成分の測定も今後行う必要があると考えられた。また、自排櫃原局においても同様の傾向であった。

3) 調査解析対象成分割合の結果

天理局における調査解析対象成分の割合を平成25年度平均で図3に示した。

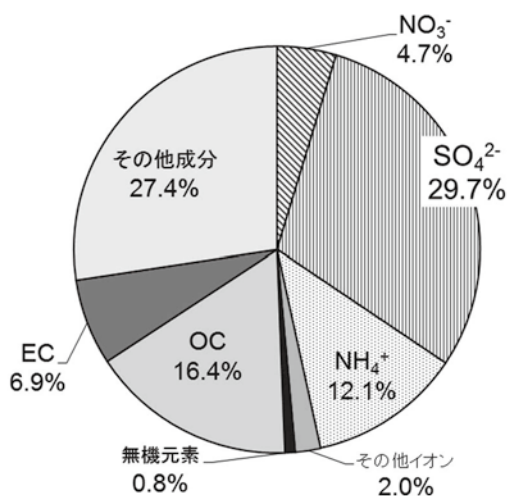


図3 平成 25 年度 解析対象成分の割合 (天理局)

年度平均でみるとイオン成分は約49% (硝酸イオン4.7%, 硫酸イオン29.7%, アンモニウムイオン12.1%, その他イオン2.0%) であった。炭素成分は約23% (OC16.4%, EC6.9%) であった。無機元素成分は約0.8% であった。その他成分(不明物質)は約27% であった。自排櫃原局も、ほぼ同様の結果であったが、OCが19.0%, ECが8.3%と天理局よりも若干高く、その他成分が21.3%と若干低かった。

2. イオン成分の解析結果

1) イオンバランスの結果

イオン成分分析の精度を確認するためにイオンバランスの調査を行った。その結果、天理局は $\Sigma A/\Sigma C$ の平均が1.08であり、最大1.24, 最小0.94であった。 $\Sigma A/\Sigma C$ が1.20以上となったのは、48サンプル中5回であった。また、自排櫃原局は平均1.09, 最大1.27, 最小0.90であった。 $\Sigma A/\Sigma C$ が1.20以上となったのは、48サンプル中6回であった。全体を通してカチオンリッチであるが、アニオンのフッ素イオンや、リン酸イオン、ジカルボン酸イオンや有機酸もしくは炭酸塩を考慮していないことによるものと考えられた。よって概ね、イオンバランスは良好であると考えられた。

2) PM2.5 質量濃度とイオン成分の解析結果

PM2.5 質量濃度の変動とイオン成分の関係を解析した。まず、イオン成分の硫酸イオンに着目しPM2.5 質量濃度との関係を解析した。天理局における硫酸イオン濃度とPM2.5 質量濃度の散布図を図4に示した。両者の相関は R^2 値で0.76と非常に良好であることがわかった。これにより、硫酸イオン濃度の上昇が、PM2.5 質量濃度の上昇に大きく寄与していることがわかった。

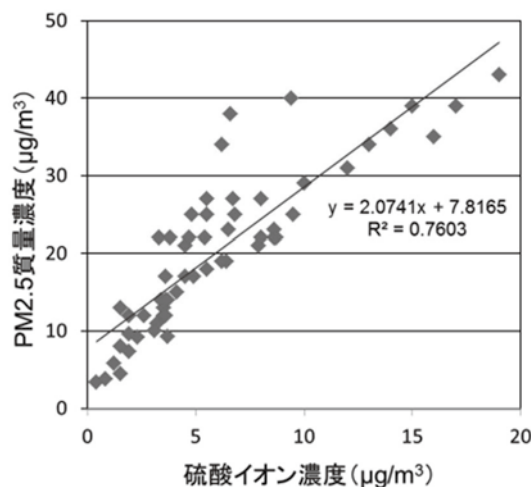


図4 硫酸イオン濃度とPM2.5 質量濃度の散布図 (天理局)

次に、天理局における PM2.5 質量濃度の変化と、PM2.5 質量濃度に占める硫酸イオン濃度の関係を調査した。PM2.5 質量濃度に占める硫酸イオン濃度の関係は $(\text{硫酸イオン濃度} - \text{平均硫酸イオン濃度}) / \text{PM2.5 質量濃度}$ (主軸) とし、PM2.5 質量濃度の変化 (第2軸) とともに図5に示した。その結果、春期の5月21～22日及び、夏期の7月25～27日と7月30～31日の

PM2.5 高濃度イベント時に、硫酸イオンのPM2.5 質量濃度に占める割合が増加していた。また、逆に秋期の11月2～3日と冬期の1月29～30日のPM2.5 高濃度イベント時は、減少していた。以上のことから、PM2.5 質量濃度の増加に硫酸イオン濃度が優位に影響を与える場合と、与えない場合が存在することがわかった。

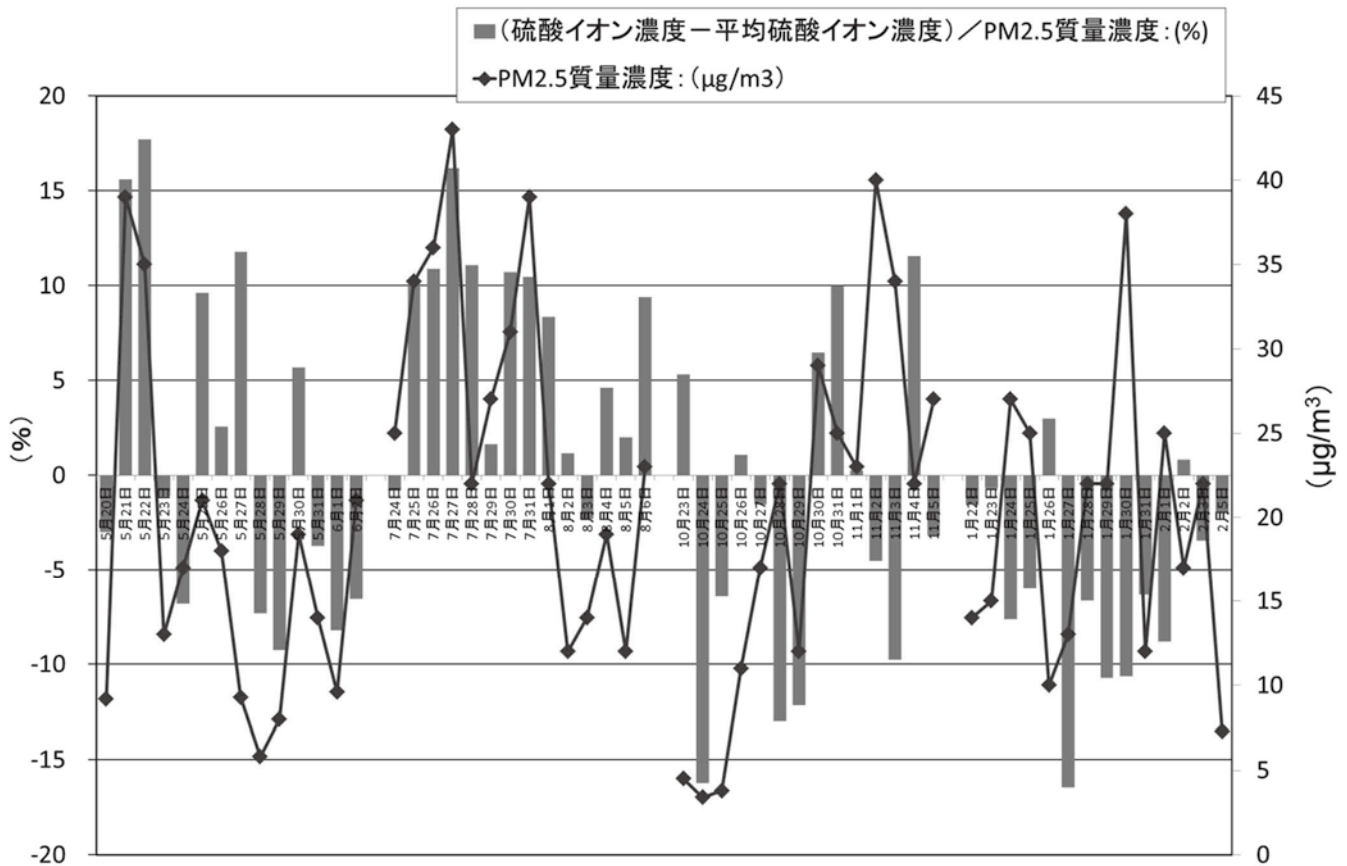


図5 PM2.5 質量濃度の変化と、PM2.5 質量濃度に占める硫酸イオン濃度の関係 (天理局)

次に、PM2.5 質量濃度の関係と硝酸イオンの関係を解析した。冬期の天理局における PM2.5 質量濃度に占める硝酸イオン濃度の割合 (主軸) と PM2.5 質量濃度の変化 (第2軸) を図6に示した。冬期のPM2.5 高濃度イベント時に硫酸イオン濃度が優位に関与していなかったが、図6から冬期のPM2.5 高濃度イベントは、硝酸イオンと関連性が高いことが推測された。

3. 炭素成分の解析結果

1) 炭素成分の解析結果

表2に天理局における炭素成分をフラクション毎に解析した結果を示した。EC3に関しては、検出下限以下の日が多かったので除外した。

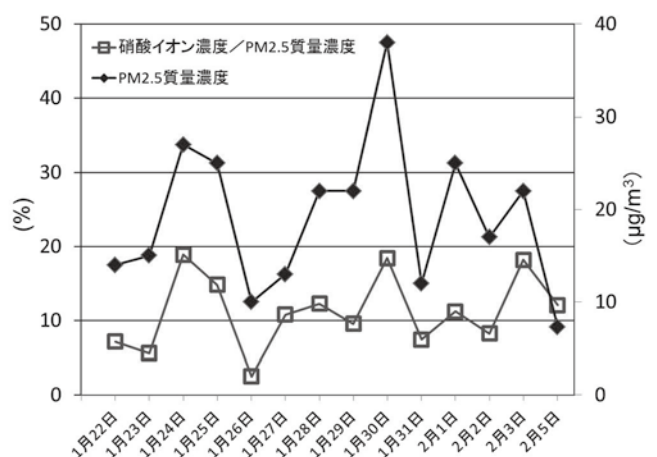


図6 PM2.5 質量濃度の変化と PM2.5 質量濃度に占める硝酸イオン濃度の関係 (天理局)

また、OCpyroは、本来OC1からOC2のフラクション間に存在する有機炭素が測定原理の関係から炭化され、見かけ上EC1に積算され検出されたものを補正する値である。

表2 季節別の炭素成分フラクション (天理局) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	OC1	OC2	OC3	OC4	OCpyro	EC1	EC2
春期	0.15	1.22	0.77	0.26	0.95	1.58	0.37
夏期	0.15	1.33	0.53	0.21	0.87	1.74	0.45
秋期	0.21	1.15	0.95	0.42	1.05	2.35	0.21
冬期	0.28	1.08	0.69	0.29	0.99	2.54	0.20
平均	0.20	1.20	0.73	0.29	0.97	2.05	0.31

表2から、OCに関してはOC2のフラクション濃度が高く、次にOC3、OC4、OC1の順となった。季節別に見ると春期から夏期にかけてOC2が高いことがわかった。ただし、OCpyroが年平均で約 $1.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 存在し、OC1からOC4までの合計($24\mu\text{g}/\text{m}^3$)に対して40%に相当することがわかった。これはOCpyroが、どのフラクションに由来するかにより、本来のOC1からOC4の値に大きな影響をあたえることから、現状ではOC1からOC4のフラクションにおいて考察することは難しいと考えられた。次に、天理局におけるPM2.5質量濃度に対するOC及びchar-EC、soot-ECの結果を表3に示した。

表3 季節別のPM2.5質量濃度に対するOC, char-EC及びsoot-ECの関係 (天理局) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	PM2.5質量濃度	OC	char-EC	soot-EC
春期	17.1	3.35	0.63	0.37
夏期	25.6	3.08	0.87	0.45
秋期	19.6	3.77	1.30	0.21
冬期	19.2	3.33	1.54	0.20
平均	20.4	3.38	1.08	0.31

今回の調査解析期間においては、各季節で14日間のサンプリングであったため、必ずしも季節を代表する傾向を示すとは言えないが、OCに関しては、秋期が高かった。また、低温不完全燃焼炭素成分であるchar-ECは秋期から冬期に明らかに上昇していることがわかった。高温不完全燃焼炭素成分であるsoot-ECは、char-ECよりも低く、秋期、冬期に比べ春期から夏期に高い傾向が見られた。また、夏期は高濃度イベントがありPM2.5質量濃度が、他の季節に比べ高かったが、炭素成分は総じて低かった。夏期の高濃度イベントに炭素成分が関係している可能性は低いと考えられた。また、この傾向は自排櫃原局も同様であった。

2) 炭素成分の日変化の解析結果

天理局におけるPM2.5質量濃度に占める炭素成分の割合(TC/PM2.5)とPM2.5質量濃度の関係を日変化で図7に示した。

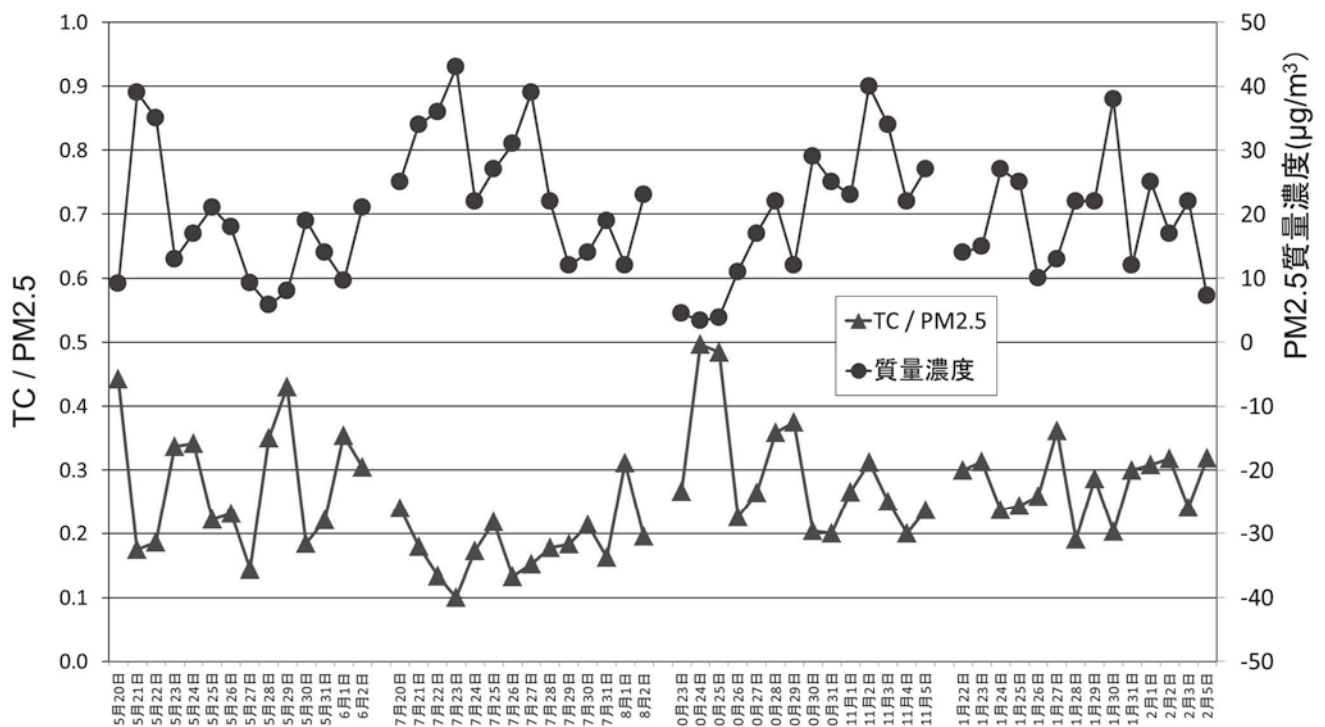


図7 TC/PM2.5とPM2.5質量濃度の日変化

図7から、PM2.5 質量濃度増加時には TC/PM2.5 が減少している可能性も見られた。これは、PM2.5 質量濃度の増加に対して、炭素成分濃度が優位に増加していないことを意味していると考えられた。特に夏期は、その傾向が顕著に出ていると考えられた。自排櫃原局も同様の傾向を示した。ただし TC/PM2.5 と PM2.5 質量濃度は、負の相関を持つが全期間で R^2 値が 0.39 (自排櫃原局 0.32) であり、夏期に限れば 0.47 (自排櫃原局 0.50) であった。

4. 無機元素成分の解析結果

1) 無機元素成分の濃度範囲の結果

調査解析期間の天理局及び自排櫃原局の無機元素成分の濃度範囲を箱ヒゲ図で図8に示した。ただし、鉄と亜鉛は 1/10 濃度で図に示した。期間平均及び 75 % 値で見ると天理局と自排櫃原局は同じ傾向にあると考えられた。濃度的に高い元素は、鉄、亜鉛、鉛、マンガンであった。

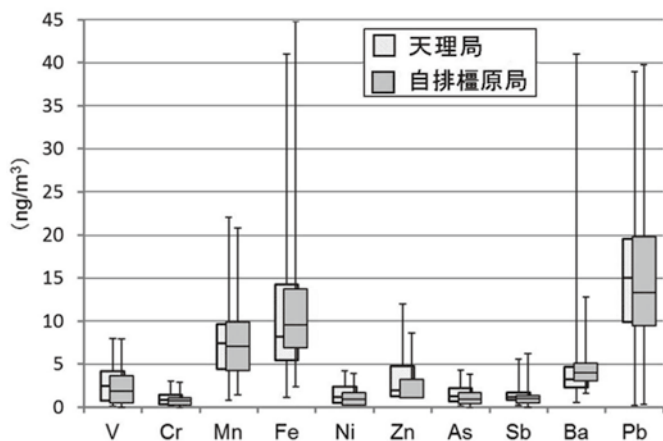


図8 無機元素成分の濃度範囲

2) 無機元素成分間の相関の結果

天理局における無機元素成分間の相関について調査し、その結果を表4に示した。

表4 無機元素成分間の相関 (天理局)

	V	Cr	Mn*	Fe	Ni	Zn	As	Sb	Ba*	Pb	(r^2 値)
V	1										
Cr	0.49	1									
Mn*	0.52	0.56	1								
Fe	0.38	0.55	0.65	1							
Ni	0.83	0.51	0.56	0.22	1						
Zn	0.16	0.27	0.07	0.13	0.16	1					
As	0.48	0.31	0.45	0.27	0.37	0.17	1				
Sb	0.03	0.04	0.12	0.03	0.08	0.02	0.13	1			
Ba*	0.10	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05	0.30	0.05	1		
Pb	0.28	0.27	0.51	0.38	0.20	0.06	0.70	0.19	0.23	1	

1 番相関の高い元素は、バナジウムとニッケルであり、 R^2 値で 0.83 であった。2 番目が、ヒ素と鉛で 0.70 であり、次がマンガンと鉄で 0.65 であった。バナジウムとニッケルは重油燃焼由来、ヒ素と鉛が石炭燃焼由来、マンガンと鉄が鉄鋼工業由来と知られている¹⁾²⁾。今回の調査解析期間においては、それぞれの排出源に応じた物質の組み合わせが相関の高い結果となったことがわかった。

3) 無機元素成分比の結果

特徴的な無機元素成分比について調査した。鉛と亜鉛の比、及びバナジウムとマンガンの比を調査した。鉛と亜鉛の比が 0.2 ~ 0.3 なら国内発生由来、0.5 ~ 0.6 なら大陸由来と報告されている³⁾⁴⁾。また、バナジウムとマンガンの比は、重油燃焼で 77、石炭燃焼で 0.42、廃棄物焼却で 0.082、土壌由来で 0.077 と報告⁵⁾⁶⁾⁷⁾されている。今回の調査解析期間における天理局の鉛と亜鉛の比、及びバナジウムとマンガンの比の結果を表5に示した。

表5 無機元素成分比 (天理局)

	Pb/Zn	V/Mn
春期平均	0.32	0.37
夏期平均	0.41	0.55
秋期平均	0.65	0.20
冬期平均	0.45	0.30
年度平均	0.44	0.36

鉛と亜鉛の比から、秋期は大陸由来の可能性がありますが、その他の季節は、国内発生由来と大陸由来の両方の影響を受けていると考えられた。また、バナジウムとマンガンの比は、石炭燃焼の傾向を示しているが、夏期が他の季節に比べ、若干高い傾向であった。

5. 多環芳香族炭化水素類 (PAHs) の解析結果

1) 季節別解析の結果

天理局における今回調査解析対象とした5つの PAHs 濃度 (主軸) と PM2.5 質量濃度 (第2軸) の季節平均を図9に示した。

PAHs は、化石燃料等の燃焼時の副生成物であり、PAHs の種類によって、燃料及び燃焼の状況が推測される。今回の季節別での解析では、PM2.5 質量濃度との直接的な関係は、見られなかった。また各 PAHs の濃度は ng/m^3 以下程度であり、PM2.5 質量濃度に対し、かなり低いことがわかった。季節別の傾向としては、

春期から夏期にかけては低く、秋期から冬期に高くなる傾向であった。また、秋期及び冬期を見るとBghiP

とIPが同程度の濃度であり、他のPAHsよりも若干高濃度になっていた。

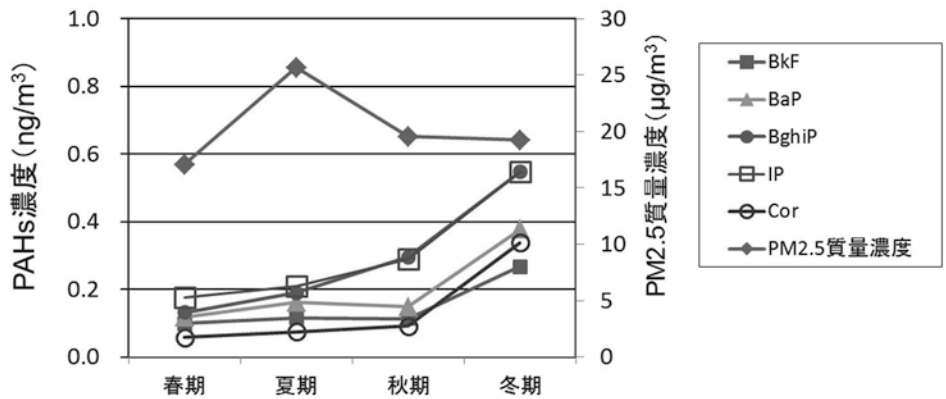


図9 PAHs濃度とPM2.5質量濃度の季節平均 (天理局)

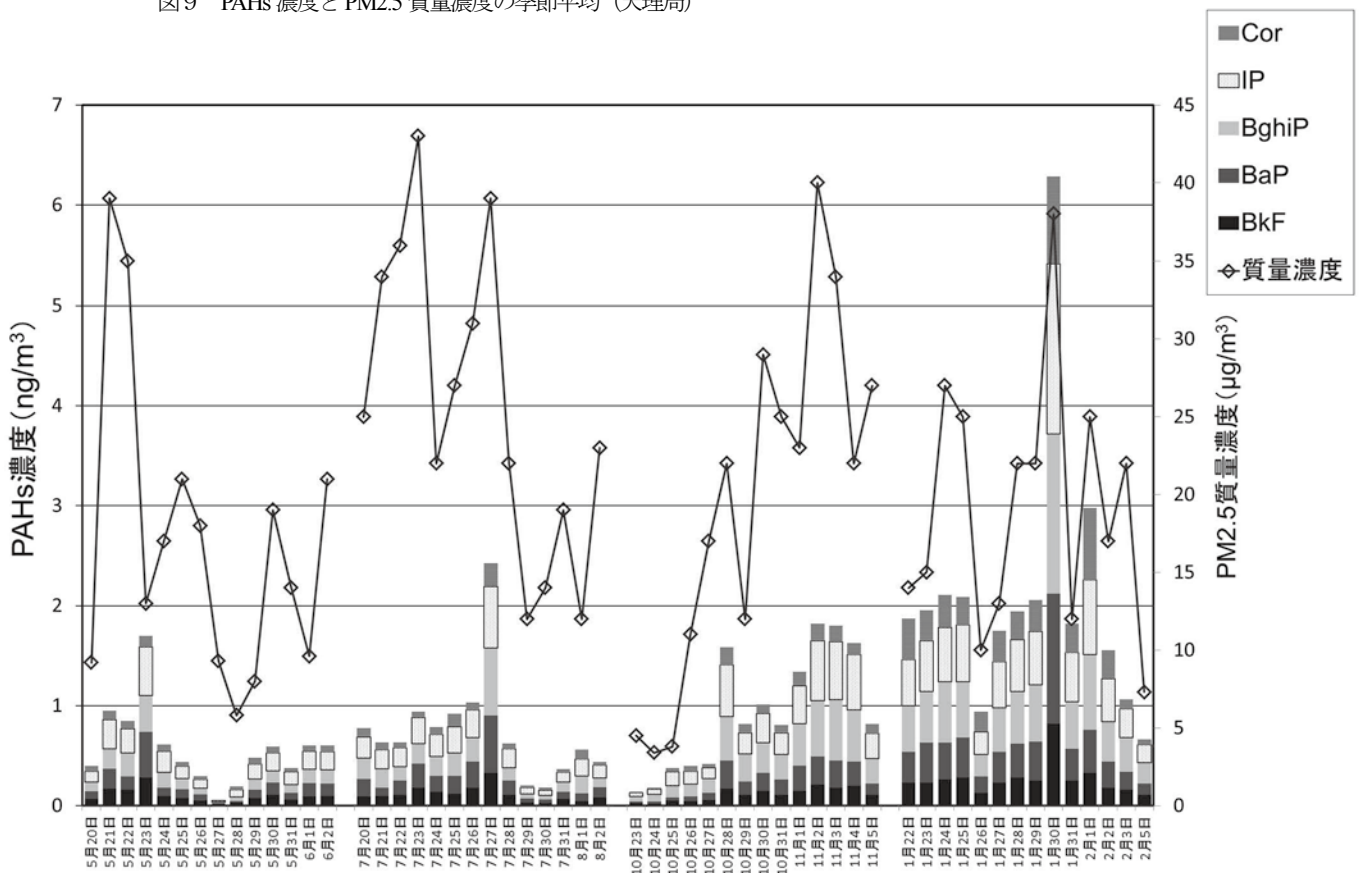


図10 PAHsとPM2.5質量濃度の日変化 (天理局)

2) PAHsの日変化の解析の結果

天理局におけるPAHsとPM2.5質量濃度の関係を図10に示した。PAHsは主軸で積み上げグラフにて、PM2.5質量濃度は第2軸に折れ線グラフで示した。

図10から、PM2.5質量濃度のピークとPAHsのピークが一致する場合とそうでない場合が存在することが

わかった。春期においては、PM2.5質量濃度が低濃度の時、PAHs濃度も低いが、PM2.5質量濃度のピーク時にPAHsのピークは一致していなかった。夏期においては、PM2.5質量濃度のピークが大きく2つ見られた。その中で、7月27日のピークに関しては、PAHsも同様に高くなっていった。秋期に関しては、PM2.5質量濃度のピークに対してPAHsの濃度上昇は見られな

いが、PM2.5 質量濃度の変化に対して、PAHs も同じような動きをする傾向も見られた。冬期に関しては、1月30日のPM2.5質量濃度のピークに対して、PAHs もきわめて高濃度になっていた。また、秋期と同様にPM2.5 質量濃度の変化に対して、PAHs も同じような動きをする傾向があった。以上のことから、PM2.5 質量濃度のピークに対して、季節及びイベントでPAHs の関与が明確に現れる時と、現れない時が存在することがわかった。このことから、PAHs の変化を追うことは、PM2.5 の発生源推定に利用できると考えられた。

考 察

平成 25 年度のPM2.5成分分析項目(環境省報告分)に対して解析を行った。奈良県では、この平成 25 年度から、環境省が要求する成分分析項目(必須項目)をすべて測定することになった。今回の解析により、奈良県におけるPM2.5質量濃度に占める各成分の割合や、季節ごとの変動や日変化の知見、PM2.5の発生源由来に対する基礎的な資料が得られたと考えられた。ただし、今回報告は、平成 25 年度の1年間の観測結果である。しかも分析期間は各季節において14日であり、各季節

を必ずしも代表していると言えない。よって、今後も成分分析を継続して行い、さらに解析に必要な成分の見直しや追加も行う必要があると考えられた。また、大気環境に境界や堰はない、よって奈良県だけで解析するのではなく他府県とも協力して、PM2.5の現状を解析し、PM2.5の環境基準を達成するための発生源対策につながる取り組みを行っていく必要があると考えられた。

文 献

- 1) 環境省：微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書(平成20年4月),(2008)
- 2) 環境省：微小粒子状物質暴露影響調査報告書(平成19年7月),(2007)
- 3) 日置 正, 中西貞博, 向井人史, 他：エアロゾル研究, 21(2),160-175(2006)
- 4) 辻 昭博, 日置 正：大気環境学会誌, 48(2),82-91(2013)
- 5) 日置 正, 紀本岳志, 長谷川就一, 他：大気環境学会誌, 44(2),91-101(2009)
- 6) 真室哲夫：大気環境学会誌, 14,190-196(1979)
- 7) 溝畑朗：大気環境学会誌, 15,198-206(1980)

奈良における降水中成分と気象事象の関連性について

中山 義博・浅野 勝佳・中西 誠

Relation between Atmospheric Phenomenon and Compounds in Precipitations Collected in Nara

Yoshihiro NAKAYAMA・Katsuyoshi ASANO and Makoto NAKANISHI

緒言

奈良において全国環境研協議会による酸性雨全国調査に参加し、継続して測定しデータを集めている。

平成16年度から平成25年度にかけて、おもに奈良で実施した調査結果から降水中成分と気象事象の関連性について若干の知見を得たので報告する。

調査方法

1. 調査地点、調査期間

調査地点は、奈良県保健環境研究センター屋上（奈良市大森町、平成25年3月まで採水）及び奈良県保健研究センター屋上とした。平成16年4月から平成26年3月まで1週間ごと（年52回）に雨水を捕集した。

2. 分析対象項目

降水量、pH値（または H^+ ）、電気導電率（以下「EC」という）、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} とした。

3. 使用機器・器具

雨水採水器は小笠原計器製US-41びUS-330、pH計は東亜ディーケーケー製 HM-60G及び堀場製作所製 F-74、電気伝導率計は東亜ディーケーケー製 GM-60S及び堀場製作所製F-74、イオンクロマトグラフは Dionex社製 ICS1100を使用した。

4. 方法

「湿性沈着モニタリング手引き書」¹⁾に従って、自動雨水採水器（開口部314cm²）により1週間ごとの雨水試料を採取し、各分析項目を測定した。イオン成分をろ過後、イオンクロマトグラフ法により測定した。イオン成分等に関して毎年全国での精度管理に参加している。

後方流跡線²⁾は、米国海洋大気局（NOAA）が開発した流跡線解析プログラム HYSPLITを用いて計算した。計算は起点高度1500mから5日間遡る条件で行

った（平成17年度以降）。

結果及び考察

1. 年間沈着量

平成16年度から平成25年度にかけての奈良の主要イオン成分³⁾年度総湿性沈着量の推移を図1に示した。

平成16年度から平成25年度にかけてのイオン成分³⁾の年度総湿性沈着量平均値を近畿・西日本各地点ごとに図2に示した。

2. 黄砂・視程の悪い現象の全国との比較

大気現象によりもたらされる大気中の様々な物質は、レインアウトやウォッシュアウトにより降水中に取り込まれることから、湿性沈着データにも反映されていると考えられる。

沈着量等の増減傾向の要因を以下により検討した。

奈良地方气象台、近畿及び西日本各観測点で平成16年度から平成25年度にかけての黄砂事象観測延べ日数は図3のようになった。黄砂は奈良では多くても年間10日間くらいで平成18年度から減少傾向にあった。奈良での黄砂の観測月は2月から5月にかけてと11月及び12月であった。全国的には観測日数は西日本で多く、東へ行くほど少なくなる傾向であった。近畿各府県の黄砂発生件数はそれほど大差なかった。西から東へ日数が漸減していることで、西方からの影響が距離的に減衰しているのがわかる。図2の各地イオン成分総湿性沈着量とも同様な傾向であった。

黄砂とは別に、湿度75%未満の乾燥状態で視程が10km未満の見通しの悪い状態の出現日数についても検討した。霧やもやと区別するため湿度を75%未満とした。たとえば、奈良では桜井付近や山の辺の道から二上山も生駒山もともに見えない事象の出現日数である。図4にこの事象の平成16年度から平成25年度にかけての近畿・西日本各地点観測延べ日数を示

した。この事象は黄砂の距離的な減衰傾向とは異なっていた。九州で頻度が高く、そこから西に行くにつれて漸減し、近畿の神戸、京都及び和歌山もそれほど目立った増加をしていないが、奈良隣接府県で急激な増加傾向を示した。奈良も他の近畿府県に比べて多く、この現象での西側隣接府県の影響を大きく受けていることがわかった。奈良での事象発生日数は、神戸・京都・和歌山の倍以上であり、この事象に関しては中国影響と同程度の影響を西側隣接府県から受けたと考えられる。図2の各地イオン成分湿性総沈着量ともまったく異なる傾向であった。

また、年度別発生日数を近畿他府県の状況とともに図5に示した。奈良でのこの事象の発生日数は平成17年度及び平成18年度をピークとして平成20年度にかけて急減している。その後は、発生が30日間前後を推移している。平成24年度には最小となった。この傾向は図1の奈良のイオン成分総湿性沈着量年度変動が平成21年度以降漸増していることと異なっている。

さらに湿度75%未満で視程が20km未満（9時のみ）の奈良での事象日数についても検討した。桜井付近や山の辺の道から二上山が見えるときもあれば見えないときもあるが、生駒山はまったく見えないような状態を指す。この結果を図6に示した。平成17年度の179日を最大ピークとして平成24年度（65日）にかけて漸減している。季節的には4月、5月に多く、11月、12月にかけての発生が少ない。平成25年度にはやや増加している。この傾向も図1の奈良のイオン成分総湿性沈着量の年度変動とは異なる傾向であった。視程10km未満及び視程20km未満の各条件の事象変動と総沈着量変動から、視界を遮るような大気中の大きな粒子はかなり減少したが、さらに細かい粒子は減少していないかまたは増加していることが考えられた。

湿度75%未満の乾燥状態で視程が10km未満の事象発生時における気塊の移流経路を調べた。事象発生当日に達した気塊の動きを5日間遡り、その後方流跡線から求めた6種類のカテゴリー区分²⁾を図7に示した。カテゴリー6は国内及びその近海からの流跡とした。移流の経路は図8で示すようにカテゴリー3中国北中部からのものが大半であったが、平成24年度ごろから発生回数とともにその割合も低下している。

3. 球形粒子の光学的な濃度

隣接府県にまたがる奈良北西部の山地が、薄い茶褐色の煙状態によって視界が遮られていることがあり、

降水成分と関連について検討した。近府県によっては年間にわたる湿性沈着記録が無いため、他の参考資料から関連性を検討した。

生駒（標高626m）での年間風向（図9）をみると西方からの風の占める割合が半分を超えており、奈良西側からの大気影響が大きい。このため、奈良の西側に隣接する八尾での大気中微粒子、大気汚染性エアロゾルの光学的な濃度をレーダー観測で数値化したものを検討項目に加えた。奈良ではこのレーダー観測を実施していない。平成20年度以降の観測データとなっている。

レーダー観測データ⁴⁾は観測光の周波数によって大気中の非球形粒子と球形粒子の2種類に分けられた。

非球形粒子は黄砂などの土壌起源粒子を主としていると考えられ、球形粒子は大気汚染物質を含む粒子状物質が主であると考えられている。球形粒子の光学的な平均濃度を平成20年度からの年度別に図10に示した。下層部分の計算可能部分に限定した。この結果、平成20年度から平成25年度の間では平成21年度で最小となり、平成25年度にかけて漸増傾向を示した。平成25年度がこの間では最大となった。奈良での平成16年度から平成25年度にかけてのSO₂²⁾及びNO₃の年度別湿性沈着イオン量は図11のようになった。この10年間では平成18年度に最大を示し、平成21年度を底に漸増傾向を示している。球形粒子の濃度傾向と同様であった。

月別での球形粒子濃度は、7月前後が高く2月前後が少なかった。

4. 中国での排出傾向との関連

奈良でのSO₂²⁾の年度別湿性沈着イオン量（図11）は図12に示す中国の実際のSO₂排出量⁵⁾傾向とも似通った傾向があり、その影響を受けていることがわかった。中国で大気汚染対策が講じられ一時的には平成21年ごろSO₂排出量の低下があったが、石炭・石油使用量の増加が対策をさらに上回る事態になっており、奈良での結果にも反映していると思われる。

平成16年度から平成25年度にかけての近畿・西日本各府県湿性沈着のNO₃/SO₄²⁻比を図13に示した。中国における大気中へのSO₂とNO₂年間排出量（図12）が平成20年を境に逆転し、SO₂主体であったものがNO₂の方が上回ってきている。西日本他府県はその比が1前後であり、平成20年度を境に比が1を越え始めており、中国のSO₂とNO₂排出量逆転と呼応している。奈良及び京都ではこの10年間常にNO₃/SO₄²⁻比が1を大

大きく上回っており、他の西日本の府県と湿性沈着の質が異なっていることを示した。神戸、和歌山は比が1前後である。奈良と京都は中国影響以外の大気影響の大きいことがわかる。

日本に影響を及ぼす気塊の中身の質の変化にも注意が必要と思われた。

5. 奈良での風向

奈良での湿性沈着に風向が関与していると考え、1時間おきの風向から奈良に影響を及ぼす要因を検討した。奈良の測定地点に近い奈良気象台(標高104 m)の風向観測記録では、年間でみると北からの風が50%~80%を占める結果となった。それほど標高の高くないところで特に夏場に北風の割合が多く、冬場に南からの風の割合が増えるのは意外であった。東西からの風は少なかった。奈良盆地の東西方向に山地が連なる形なので、その地形の影響と考えられた。また、南方からの風は南だけに限定されるという特徴もあった。高度の低い部分では、北に隣接する府県からの排出影響も大きいと考えられた。

6. 紫外線量の傾向

奈良の年度別推定紫外線量平均値(図14、平成17年度以降の気象台データによる)も平成23年度から増加傾向にある。一見大気改善傾向を示しているが、図1の奈良のイオン成分総湿性沈着量年度変動とは異なる傾向であった。このことから、光を遮るような比較的大きな粒子が減少し、より微細な粒子が奈良に到達している可能性を示した。かなり微細な粒子は濃度での寄与は大きくないが、個数的にはかなり大きなウエイトを占める。今は紫外線がかなり強くなったにもかかわらず、大気汚染の改善はあまり進んでいない可能性がある。

大気汚染対策によって、ある程度の大きさの粒子は取り除かれているが、超微細粒子を考慮した設備の設置及び取り組みを検討する段階に入っているとも考えられる。

7. 近畿での火力発電影響

近畿海岸部における火力発電所12ヶ所程度が稼働中であり、その稼働影響を検討した。

図15に電力会社の近畿管内でのSO_x、NO_x年間排出量⁶⁾の推移を示した。近年の排出量が増加傾向にあり、奈良での湿性イオン成分沈着量の漸増に関連していると思われた。また、近畿の火力発電に伴う重油の年間使用量は、平成16年から平成25年の間では平成18年に最大、平成21年に最小となってその後漸増してお

り、奈良県のイオン成分湿性沈着量の推移(図1)と関連性が深かった。

8. 景観と視程

黄砂の発生時期は春と秋に限定されるが、視程悪化の発生は年間を通して起きている。福岡管区気象台では、四国地方・中国地方・朝鮮半島・中国沿岸部を含めた地域の湿度75%・視程10km未満事象の観測情報をほぼ実況で図示している。生活空間での大気質を示す一指標となっており、今後近畿でも大気質に関連して地域の視程に関する観測情報導入を考えてもよいと思われる。現在この情報を近畿では導入していない。この事象は視界を遮り景観を損なう結果、観光面でもマイナスになっているので、地域として関心を高めてもらうのに必要と思われる。

結 論

1. 奈良での湿性沈着量は平成17年度をピークに減少してきたが、近年は漸増傾向にある。
2. 湿度75%未満・視程10km未満の事象発生について、奈良では中国影響の他に近隣影響も原因が同程度以上あることがわかった。
3. レーダー観測による大気汚染粒子の光学的濃度は漸増傾向にある。
4. 湿性沈着NO₃/SO₄比の比較から、奈良と近畿他府県では異なる汚染傾向を示した。
5. 湿性イオン成分沈着量は漸増傾向にあるが、紫外線量等は増しており、微細粒子の増加等大気汚染の質の変化にも注意すべき点があると思われた。
6. 九州、中国及び四国地方と同様に、湿度75%未満・視程10km未満の事象予報を黄砂情報とは別に行う必要があると考える。

文 献

- 1) 環境省:湿性沈着モニタリング手引き書(第2版)、平成12年6月
- 2) 松本光弘、小川理恵、他:奈良県保健環境研究センター年報、45、52-57(2010)
- 3) 全国環境研協議会:酸性雨広域大気汚染調査研究部会湿性沈着測定結果報告書
- 4) 国立環境研究所 HP
- 5) 中国統計年鑑(2005~2013)
- 6) 関西電力 HP

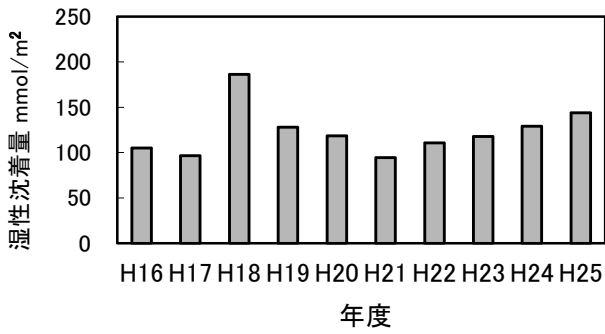


図1 平成16年度～25年度 奈良 年度別イオン成分総湿性沈着量

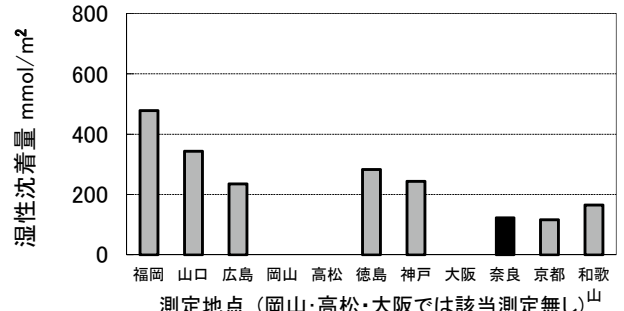


図2 平成16年度～25年度 各府県イオン成分総湿性沈着量の年度平均値

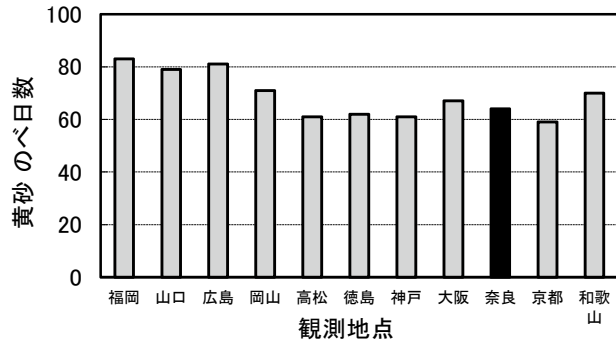


図3 平成16年度～25年度 黄砂 近畿・西日本各地点別のべ観測日数

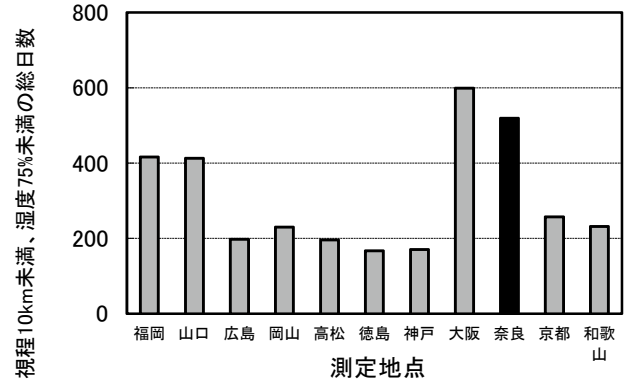


図4 平成16年度～25年度 西日本各府県視程10km未満、湿度75%未満の事象総出現日数

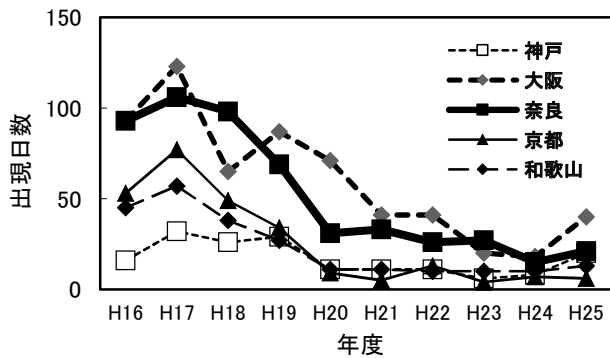


図5 湿度75%未満で視程10km未満の年度別近畿各府県での出現日数

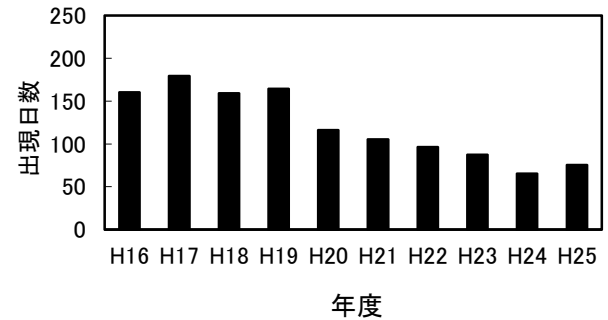


図6 平成16年度～25年度 奈良 年度別 9:00 湿度75%未満、視程20km未満の事象出現日数

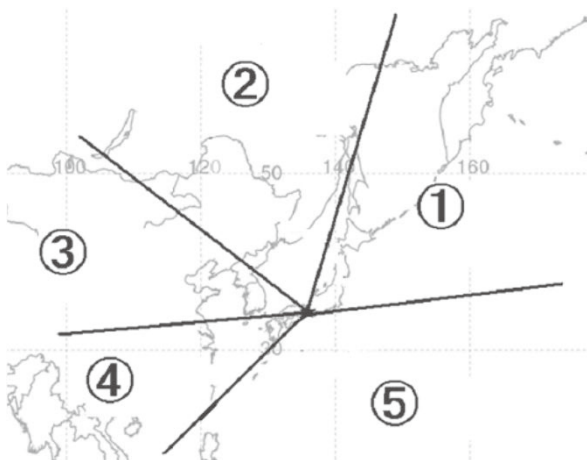


図7 後方流跡線の 카테고리区分

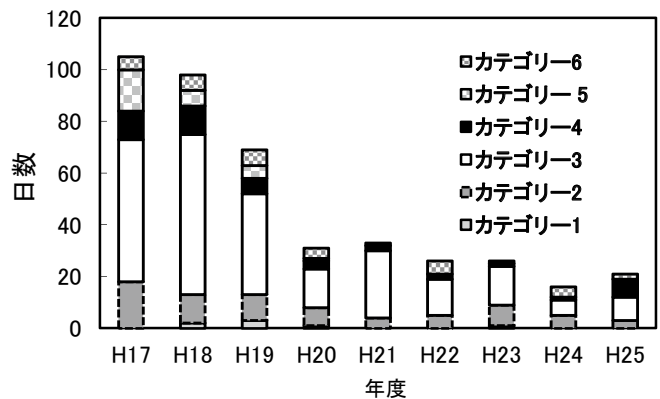


図8 平成17年度～25年度 奈良 年度別 湿度75%未満、視程10km未満の出現日数 気塊経路カテゴリー分類

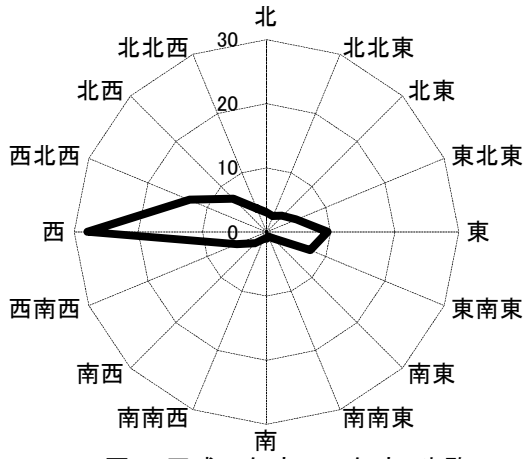


図9 平成16年度～25年度 生駒
1時間ごとの風向割合%

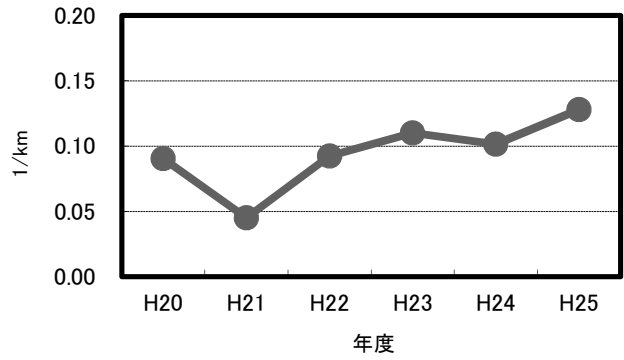


図10 平成20年度～25年度球形粒子レーザー
観測光学的濃度年度平均の推移

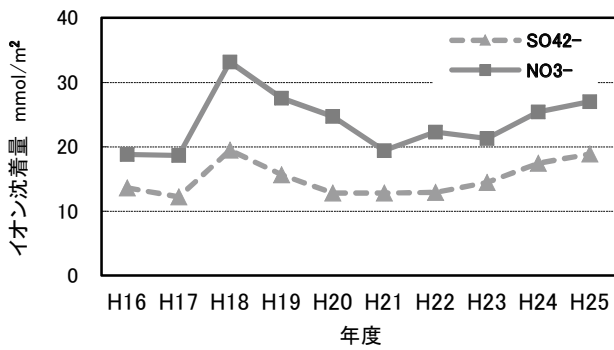


図11 平成16年度～25年度 奈良 湿性SO₄²⁻、
NO₃⁻イオン年度沈着量

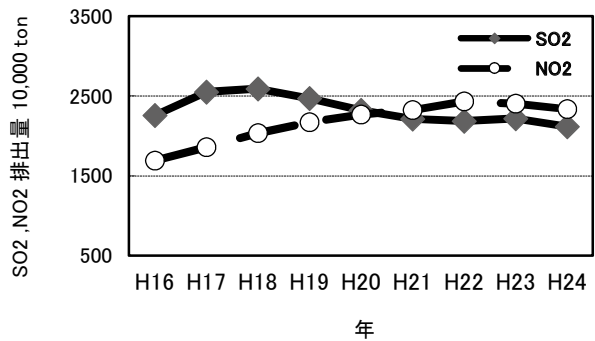


図12 中国におけるSO₂及びNO₂年間排出量

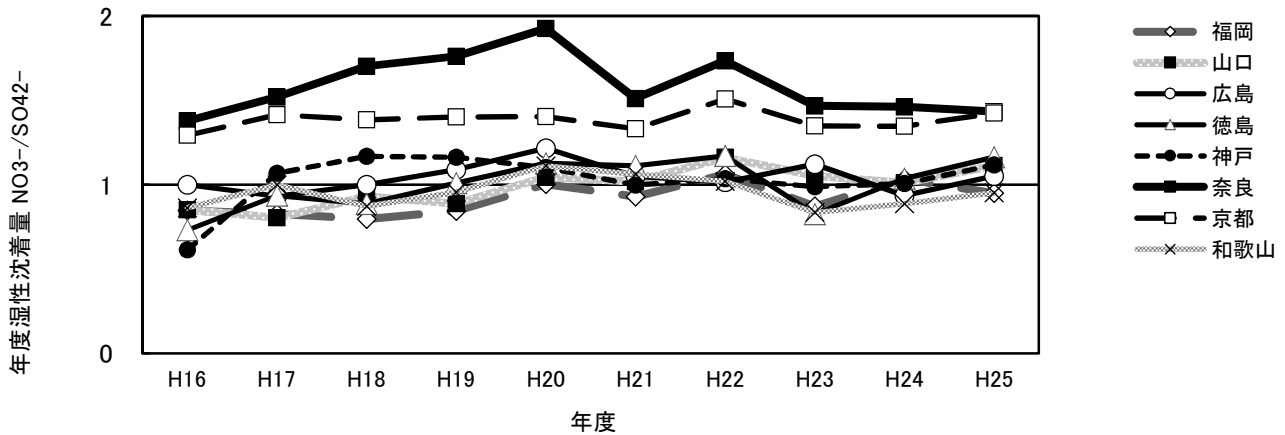


図13 平成16年度～25年度 近畿・西日本各府県
年度湿性沈着量NO₃⁻/SO₄²⁻比

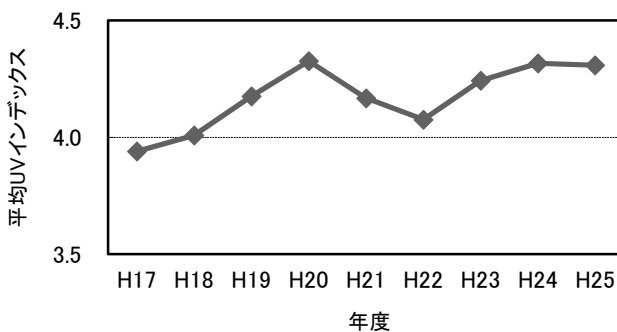


図14 平成17年度～平成25年度
奈良 年度平均気象庁UV推定値

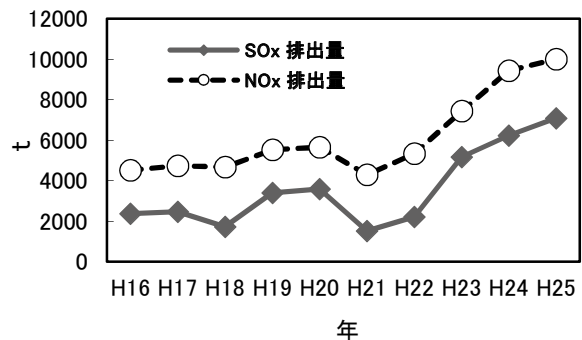


図15 平成16年～25年 関西電力 火力発電用
燃料からの年SO_x、NO_x排出量

奈良県内河川水中の Ba, Ce, Co, Tl および V の実態調査

北村栄治・高木康人

Research on Ba, Ce, Co, Tl and V in River Water in Nara Prefecture

Eiji KITAMURA and Yasuhito TAKAGI

緒言

平成26年3月31日付で環境省は「水環境保全に向けた取組のための要調査項目リスト」の改定を行った。リストの中で人の健康に係る項目の金属は7種類あり、すでに県で定期測定を行っているCuを除き、県内河川中のBa, Ce, Co, Tl, V, Zrについて検討した。

Ba以外は今回のリストの改定で新たに追加されたもので、Zrを除き過去に環境省において要調査項目存在状況調査¹⁾、あるいは化学物質環境実態調査²⁵⁾により個別に公共用水域でのモニタリング調査が行われたことがある。表1に示すようにこれらの金属は現在も広く用いられており、環境中での実態を明らかにすることはリスク評価をするうえで必要な情報となる。今回は、JIS K0102に記載のあるICP-MSを用いた金属類の試験法に準じて一斉分析の検討を行い、これらの金属の大和川水系、紀の川水系における実態調査を行った。

方法

1. 試薬

標準液として、Ba, Co, Tl, VはAccuStandard社製混合標準液ICP-MS-QC2-1を、Ce, Zr, Yは和光純薬(株)製原子吸光分析用1000mg/Lを、Biは和光純薬(株)製標準液100mg/Lを適宜希釈して用いた。硝酸は和光純薬(株)製超微量分析用を用いた。使用した水はミリポア製超純水製造装置で精製したものをを用いた。

2. 装置

ICP-MSはAgilent社製7500ceを用いて、表2, 3の条件で分析を行った。

3. 試料の前処理

50mLポリプロピレン製分解容器に試料50mLを採取し、硝酸0.5mLを添加し、沸騰水浴中で約

1時間加熱処理した。冷却後、0.20 μ gのフィルターでろ過したものを分析に供した。

表1 用途

元素	用途
Ba	ゴム充填剤, 摩擦剤, プラスチック添加材, 塗料, 花火, レントゲン検査造影剤
Ce	研磨剤, 触媒, ガラス添加材, 発火合金
Co	リチウムイオン電池, 合金材料, 磁性材料, 顔料
Tl	殺鼠剤, 光学材料
V	製鋼添加材, 触媒
Zr	被膜材, 触媒, ガラス添加材

表2 測定条件

ICP-MS	Agilent 7500ce
RFパワー	1500 W
サンプリング位置	7.5 mm
プラズマガス	15.0 L/min
キャリアガス	0.76 L/min
メイクアップガス	0.29 L/min
セルガス	He
セルガス流量	4 mL/min

表3 内標準物質

元素	内標準物質
¹³⁷ Ba	⁸⁹ Y
¹⁴⁰ Ce	⁸⁹ Y
⁵⁹ Co	⁸⁹ Y
²⁰⁵ Tl	²⁰⁹ Bi
⁵¹ V	⁸⁹ Y
⁹⁰ Zr	⁸⁹ Y

表4 IDL, MDL, 添加回収

	Ba	Ce	Co	Tl	V
IDL(ng/mL)	0.0022	0.0011	0.0024	0.0011	0.00082
MDL(ng/mL)	0.011	0.0068	0.0054	0.0061	0.0068
添加回収率(%)	103	107	104	107	101
1ng/mL(n=5)					
CV(%)	1.3	1.3	1.2	2.9	1.0

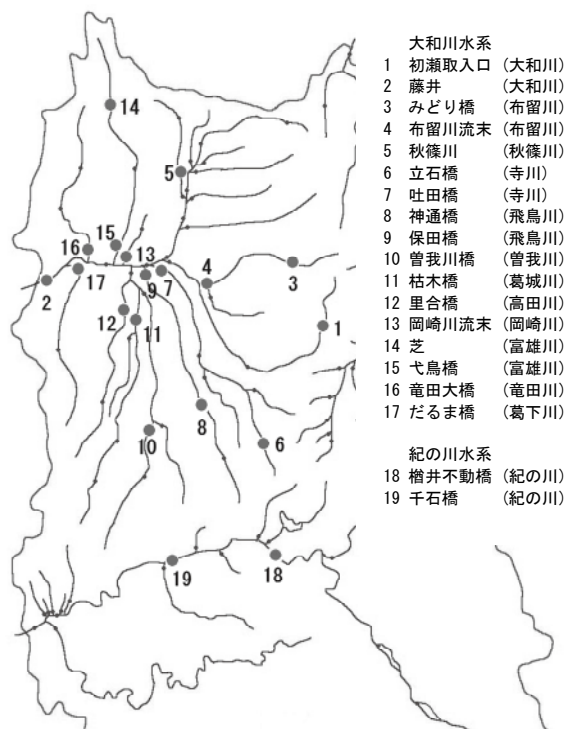


図1 採水地点

4. 調査地点及び調査期間

採水地点は、図1に示す。大和川水系の初瀬取入口、藤井（5月、7月、10月、12月）、紀の川水系の檜井不動橋、千石橋（5月、9月、12月、3月）は年4回、その他の大和川水系環境基準点は年2回（10月、2月）測定を行った。

結果及び考察

混合標準液を用いて0.01~50ng/mLの範囲で検量線を作成したところ、Zr以外は良好な直線が得られたが、Zrは高濃度になるほど検量線が直線にならず、また、標準液の測定後は、5%硝酸で装置の洗浄を行ってもバックグラウンドが容易に下がらないことが分かった。Zrはメモリー効果が特に著しいことが報告されていることから⁶⁾、低濃度の分析を行うには何らかの対策が必要となり、今回は一斉分析の対象から外すことにした。

各項目の装置検出下限値（IDL）、測定方法検出

下限値(MDL)及び添加回収の結果を表4に示す。

実態調査として大和川水系の初瀬取入口、藤井、紀の川水系の檜井不動橋、千石橋において年4回測定した結果を図2に示す。Ba, Ce, Co, Vは紀の川水系より大和川水系の方が濃度は高く、上流より下流の方が濃度は高くなる傾向があった。大和川水系に比べて紀の川水系の採水地点周辺は、人口も少なく、発生源となる事業所などがいないため値が低くなったと思われる。大和川水系は、東部山間部に近い初瀬取入口は汚染が少ないが、人口が密集する平野部の下流に位置する藤井は汚染源の影響を受けて高くなったと思われる。Tlは地点ごとの濃度差が小さく、汚染源はほとんどないと思われた。

濃度が高かった大和川水系について、詳細調査を行う目的で、県管理の環境基準点16か所で年2回測定した結果を表5に示し、各地点の平均値を図3に示す。

Baは全体に下流側で高い値を示す傾向があったが、芝は富雄川上流にもかかわらず特に高い値を示した。Ceは吐田橋で最も高かったが、同じ寺川上流に位置する立石橋は平均値以下だったので吐田橋までの間で発生源があると思われる。また、みどり橋は布留川上流にもかかわらずCeが高い値を示し、布留川流末の値より高いことから、上流に発生源があると思われた。Co, Vは吐田橋で高い値を示した以外は、大きな差はなかった。Tlはだるま橋で高い値を示したが、それ以外は大きな差はなかった。

測定値は、一部を除き環境省のモニタリング調査結果と同等であった。水道水質の要検討項目であるBaの目標値0.7mg/Lを超える地点はなかった。Ce, Co, Vは環境省が行っている化学物質の環境リスク初期評価において対象となった物質で、水生生物の生態リスク判定に用いられた予測無影響濃度(PNEC)が公表されている^{7,8)}。この値を用いて、今回の結果を評価すると、Co(0.38ng/mL(藻類)), V(4.1ng/mL(魚類))は一部を除いて概ねPNECより低い値であったが、Ce(0.057ng/mL(甲殻類))は大半の地点でPNECを超えており詳細な評価が必要と思われる。

文献

- 1) 環境省環境管理局水環境部企画課：要調査項目等調査マニュアル、23-35（2003）
- 2) 環境省環境保健部環境安全課：平成19年度版化学物質と環境、（2008）

- 3) 環境省環境保健部環境安全課：平成 20 年度版 化学物質と環境, (2009)
- 4) 環境省環境保健部環境安全課：平成 23 年度版 化学物質と環境, (2012)
- 5) 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, (2013)

- 6) 毛利孝明, :香川県環境保健研究センター所報, 1, 35-40 (2002)
- 7) 環境省環境保健部環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第 10 巻, (2012)
- 8) 環境省環境保健部環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第 11 巻, (2013)

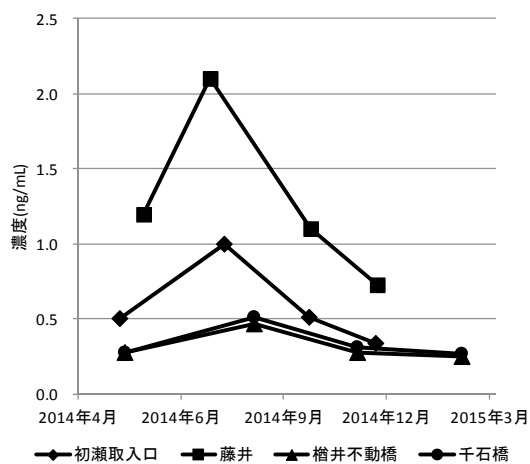
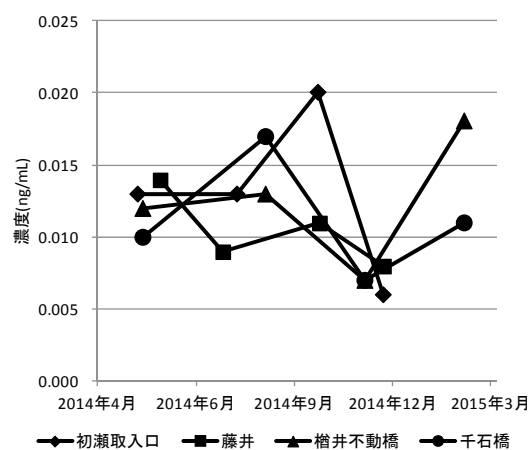
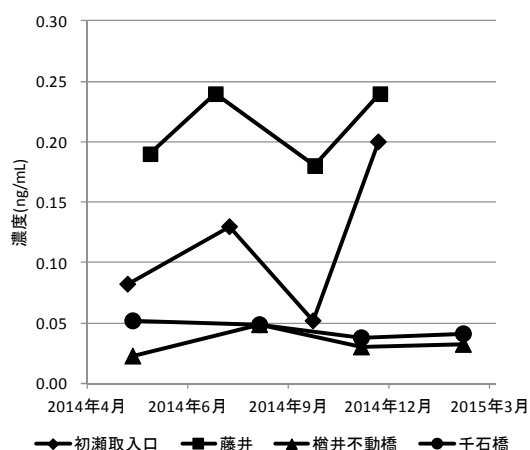
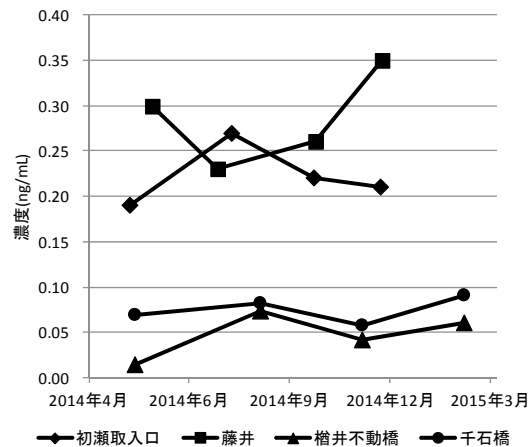
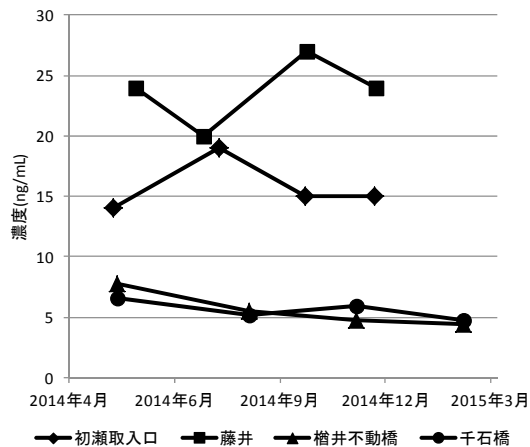


図 2 濃度推移

表5 大和川水系測定値(ng/mL)

基準点	採水日	Ba		Ce		Co		Tl		V	
		2014/10	2015/2	2014/10	2015/2	2014/10	2015/2	2014/10	2015/2	2014/10	2015/2
初瀬取入口	大和川	15	14	0.22	0.21	0.052	0.064	0.020	0.010	0.51	0.28
みどり橋	布留川	16	17	0.84	0.61	0.080	0.084	0.021	0.028	0.68	0.41
布留川流末	布留川	21	24	1.0	0.13	0.13	0.096	0.020	0.008	1.1	0.41
秋篠川流末	秋篠川	38	41	0.16	0.17	0.11	0.19	0.016	0.017	0.52	0.46
立石橋	寺川	12	8.7	0.10	0.027	0.11	0.057	0.011	<0.0061	1.1	0.54
吐田橋	寺川	10	16	0.22	2.8	0.089	0.85	0.016	0.060	1.2	4.2
神道橋	飛鳥川	27	23	0.10	0.15	0.10	0.15	0.011	0.011	0.84	0.53
保田橋	飛鳥川	19	18	0.36	0.18	0.12	0.083	0.015	0.018	1.5	0.57
曾我川橋	曾我川	19	17	0.24	0.19	0.11	0.12	0.012	0.048	1.3	0.63
枯木橋	葛城川	31	29	0.099	0.072	0.098	0.087	0.014	0.023	1.3	0.71
里合橋	高田川	40	39	0.057	0.10	0.10	0.10	0.015	0.017	1.7	0.93
岡崎川流末	岡崎川	36	35	0.26	0.40	0.14	0.14	0.013	0.026	1.2	0.87
芝	富雄川	49	50	0.28	0.49	0.10	0.17	0.017	0.014	0.55	0.52
弋鳥橋	富雄川	40	36	0.20	0.32	0.097	0.15	0.014	0.018	1.2	0.71
竜田大橋	竜田川	31	28	0.10	0.13	0.11	0.14	0.014	0.014	1.1	0.66
だるま橋	葛下川	51	39	0.088	0.17	0.12	0.15	0.012	0.10	1.3	0.72

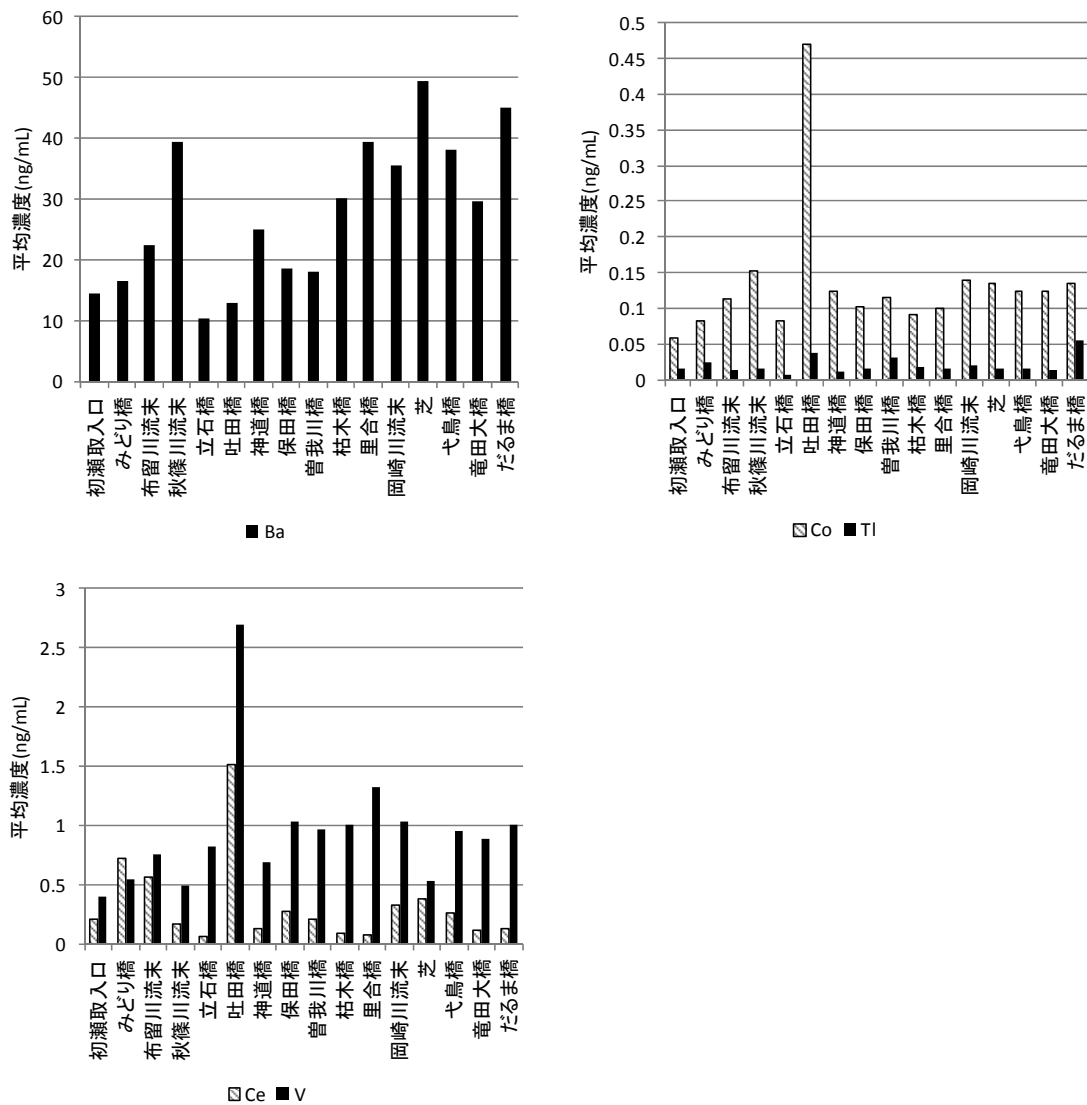


図3 大和川水系平均値

飛鳥川における有機フッ素化合物濃度の経年変化

荒堀康史・榎原智也・山本圭吾・高木康人

Secular Change in Perfluorinated Organic Compounds in Asuka River

Yasushi ARAHORI・Tomoya KUWAHARA・Keigo YAMAMOTO and Yasuhito TAKAGI

緒言

PFOS, PFOAに代表される有機フッ素化合物は、その難分解性や生物濃縮性のため、国際的にはPFOSは残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の第4回締約国会議(2009.5)で付属書Bへの追加掲載が決定され、国内でも平成22年4月1日に改正された化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律施行令により、第一種特定化学物質に指定された。これにより、同年4月1日よりPFOS又はその塩の製造・輸入が禁止され、同年5月1日よりPFOS及びその塩を使用した製品の輸入についても規制された。これにより、PFOSの使用量は大きく減少し、PFOAについても各社とも使用しない方向になっている。しかしながら、環境中からは検出され続けており¹⁻³⁾、奈良県内でも汚染が続いていると思われる。今回、過去に有機フッ素化合物を高濃度で検出した飛鳥川の追跡調査を行い、規制後の経年変化を調査した。

方法

1.対象物質

ペルフルオロオクタンスルホン酸およびその同族体として、PFBS, PFHxS, PFHpS, PFOS, iPFNS, PFDSの6種。ペルフルオロオクタンスルホン酸及びその同族体として、PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUDA, PFDoA, PFTrDA, PFTeDA, PFHxDA, PFODAの13種。

2.試薬

ペルフルオロオクタンスルホン酸及びその同族体、ペルフルオロオクタンスルホン酸及びその同族体はCUS-PFC-MXA及びCUS-LPFOSを、それぞれの物質の¹³Cラベル化体はCUS-M8PFOS及びCUS-MPFC-MXA混合標準品(以上WELINGTON LABORATORIES社製)、メタノールはLC/MS用、

アンモニア水は試薬特級、酢酸アンモニウムはHPLC用、アセトニトリルはLC/MS用、固相抽出カートリッジはPFC-II(以上和光純薬工業株式会社製)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。

3.装置

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

4.測定条件

1)UPLCの条件

分離カラム:Waters社製ACQUITY UPLC BEH C18 1.7 μ m 2.1 \times 50mm

リテンションギャップカラム:Waters社製ACQUITY UPLC HSS C18 1.8 μ m 2.1 \times 100mm

オープン温度:50 $^{\circ}$ C

流速:0.3mL/min

注入量:5 μ L

移動相:表1に示す

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:0.6kV

イオンソース温度:120 $^{\circ}$ C

脱溶媒ガス温度:500 $^{\circ}$ C

コーンガス流量:50L/h

脱溶媒ガス流量:1000L/h

表1 UPLC 移動相の条件

時間[min]	移動相A [%]	移動相B [%]	curve
initial	99	1	
8.00	5	95	6
9.00	99	1	11

移動相A: 5mM 酢酸アンモニウム

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]	コーン 電圧 [V]	コリジョン エネルギー [V]
PFBA	2.75	213 (217)	169 (172)	15	11
PFPeA	3.66	263 (268)	219 (223)	18	9
PFHxA	4.16	313 (318)	269 (273)	18	9
PFHpA	4.56	363 (367)	319 (322)	18	11
PFOA	4.90	413 (421)	369 (376)	18	11
PFNA	5.22	463 (472)	419 (427)	18	11
PFDA	5.52	513 (519)	469 (474)	18	11
PFUdA	5.82	563 (570)	519 (525)	18	15
PFDoA	6.12	613 (615)	569 (570)	24	15
PFTTrDA	6.41	663	618	24	17
PFTeDA	6.69	713	668.7	24	15
PFHxDA	7.24	813.3	768.8	20	20
PFODA	7.70	913.4	868.8	20	15
PFBS	4.18	299	99	51	28
PFHxS	5.00	399 (402)	99 (99)	57	37
PFHpS	5.34	449	99	57	37
PFOS	5.66	499 (507)	99 (99)	69	55
iPFNS	5.86	549	99	65	51
PFDS	6.26	599	99	80	55

※測定イオンの括弧内はサロゲートのm/z

コリジョンガス流量:0.15mL/min

LM Resolution 1:2.88

HM Resolution 1:14.80

LM Resolution 2:2.82

HM Resolution 2:15.00

コーン電圧・コリジョンエネルギー:表 2 に示す。

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

試料水 10 - 200mL に内部標準物質を添加した後、予めコンディショニングした固相カートリッジに毎分 10mL の速度で通水した。固相カートリッジを窒素ガス吹きつけにより乾燥後、0.1%アンモニア含有メタノール 5mL で対象成分を溶出した。この溶液を窒素ガス吹きつけにより 1mL に濃縮して、LC/MS/MSで測定した。

6.環境試料の測定

大和川流域の飛鳥川について、2011年度までに高濃度で検出した地点及びその上流の調査を行った。調査期間は2013年度及び2014年度、調査地点を図に示す。試料水は予めメタノールで洗浄した250mLメジューム瓶に採取した。採水器具はステンレス製を用いた。

結果

飛鳥川に合流する二つの支流（屋就川及び中の橋川）の流末地点及び飛鳥川の支流が合流する直前の地点（山田橋）の測定結果を表 3 に、飛鳥川支流の中の橋川各地点の測定結果を表 4 に示す。なお、PFDA及びそれより炭素数の長い同族体やPFHpS、PFDSについては濃度が低く、検出しない成分も多いため表からは割愛した。

飛鳥川及び飛鳥川に流入する支流流末については、山田橋では PFOA 濃度の変化は小さかったが、PFOA と炭素鎖

の長さが近い PFNA と PFHpA や、PFOA 代替物質と思われる PFHxA の濃度は減少傾向にあった。また、PFOS については 2014 年の調査で濃度が大きく減少していた。続いて山田橋の直下で飛鳥川に合流する屋就川の流末については、PFOA も減少傾向であるが、PFNA が 2013 年に大きく減少していた。一方、PFHxA については、2013 年に減少したものの、2014 年に再び増加しており、2013 年の調査時には一時的な減少であった可能性がある。スルホン酸である PFOS については、2011 年調査時と比較すると 2013 年及び 2014 年には半減していた。もう一つの支流である中の橋川については、PFOA が 2013 年には増加したものの 2014 年には減少していた。PFNA や PFHpA については、年毎に減少する傾向が見られた。PFHxA については、2013 年に 2011 年の 3 倍近い濃度になったが、2014 年には前年比 1/4 以下の濃

度に急減した。また、PFOSについては、こちら

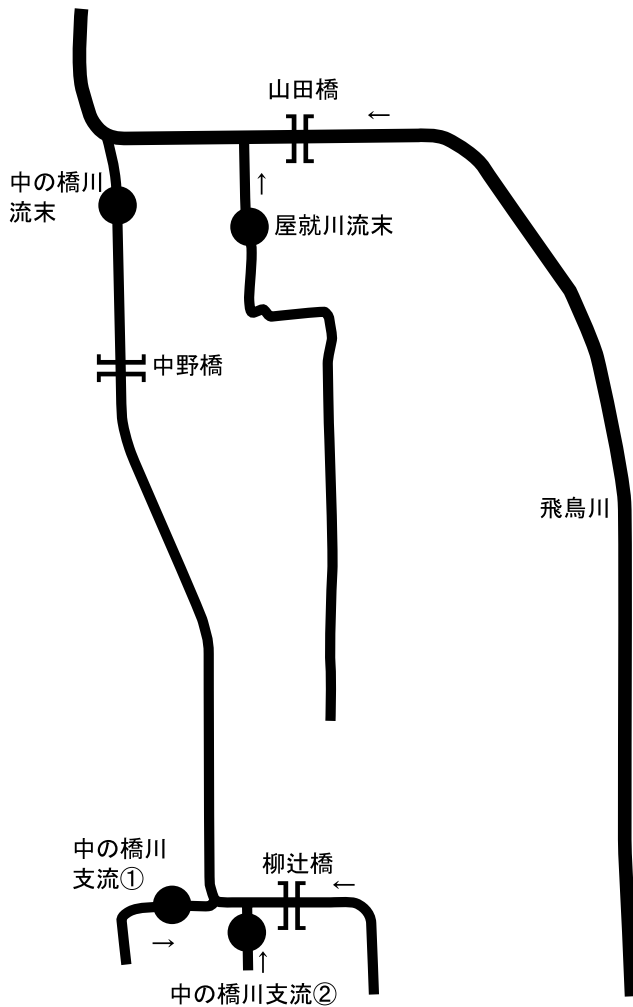


図 調査地点

も屋就川流末と同様、2011年と比較すると濃度が半減した。

続いて、PFHxAを1000ng/L以上の高濃度で検出し、周辺に事業所がある中の橋川についての結果である。中の橋川流末とこの川に架かる中野橋地点での濃度は、2回の測定結果がほぼ同じ値で有り、この間からの流入水は有機フッ素化合物に関しては、河川の水質にさほど影響を与えていないことがわかる。各成分については、PFBA以外の成分は2013年から2014年にかけて3/4から1/5程度に減少していた。汚染源を絞り込むため更に上流に遡り、中の橋川に合流する支流について調査を行った。支流①については、PFHxAの濃度が140ng/Lから1060ng/Lへと大きく上昇していた。この支流は水量が非常に少ないため、一時的な変動を大きく受けるが、他の成分はここまで大きい変動は無いことから、PFHxA排出源の影響を大きく受けていると思われる。PFBSについても濃度が3倍程度に上昇しており、他のスルホン酸類と比較して顕著な変化を示していた。支流②についても、PFHxA濃度は89ng/Lから720ng/Lへと8倍に上昇していた。PFNAについては減少しており、スルホン酸類についてもPFOSについては変化していないが、PFBS濃度は2.2ng/Lから8.1ng/Lへと上昇し、排出源では代替物質への置き換えが進められていると思われる。柳辻橋では、PFHxAが16ng/Lから660ng/L

表3 飛鳥川及び支流流末の測定結果

	PFBA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFBS	PFHxS	PFOS
中の橋川流末								
2011.8	-	1190	18	74	16	9	<1	4
2013.10	47	3440	16	140	10	15	2.5	1.7
2014.9	33	780	7.7	47	2.8	7.4	0.9	1.9
屋就川流末								
2011.8	-	320	11	81	20	11	<1	4
2013.10	10	130	3.7	59	3.7	10	0.7	1.6
2014.9	26	380	7.5	47	3.3	12	1.6	2.1
山田橋(飛鳥川)								
2011.8	-	120	7	63	31	11	<1	5.0
2013.10	14	31	5.8	70	3.7	13	2.8	4.5
2014.9	13	12	3.8	61	3.3	17	1.5	<0.5

単位[ng/L]

表4 中の橋川各地点の測定結果

	PFBA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFBS	PFHxS	PFOS
中野橋								
2013.10	34	3440	17	120	5.6	21	2.5	2.9
2014.9	36	830	8.8	49	2.9	7.5	0.5	2.1
中の橋川支流①								
2013.10	34	140	16	13	3.3	2.4	0.8	1.4
2014.9	31	1060	8.5	40	3.2	7.5	0.9	2.3
中の橋川支流②								
2013.10	38	89	4.9	16	11	2.2	<0.5	1.9
2014.9	28	720	9.5	36	5.0	8.1	1.0	1.8
柳辻橋								
2013.10	15	16	1.9	34	2.3	10	2.4	2.4
2014.9	19	660	9.6	40	5.6	5.9	1.6	3.2

単位[ng/L]

へと40倍以上に上昇し、他のカルボン酸類も濃度が上昇している。その中でもPFHxA、次いでPFHpAの上昇が他の成分と比較して大きく、炭素鎖の短い化合物の使用が進んでいる。スルホン酸類については、他の地点と違いPFBSの濃度が減少していた。

考 察

飛鳥川本川(山田橋)やその支流である中の橋川流末や屋就川流末で、PFOAやPFOSについて減少傾向が見られたことから、全体としては有機フッ素化合物濃度は減少傾向にあると言える。しかしながら、規制の厳しいPFOSが依然として検出され続け、PFOAも支流を遡っていくと前年より高い濃度で検出した。このことについては、一時的な変動の可能性もあるが、依然として排出され続けていることを示している。

PFHxAを高濃度で検出した中の橋川の詳細調査では、流末ではPFHxAの減少が確認出来たものの、遡っていくと濃度が前年より上がっていた。

PFOSやPFOAの代替物質と思われるPFBSやPFHxAについては、地点により濃度が上下しており、代替物質への置き換えや有機フッ素化合物の使用を控える動きのためと考えられる。

もう一つの支流である屋就川については、PFOA、PFNA及びPFOS濃度は減少傾向にあるが、PFHxAやPFBSについては2014年にも2011年と同程度検出されており、代替物質への置き換えが定着していることが示唆された。

文 献

- 1)清水明, 植村匡詞, 栗原正憲, 他:千葉県環境研究センター年報, 有機フッ素化合物の環境汚染実態調査と排出源について(2013)
- 2)栗原正憲, 植村匡詞:千葉県環境研究センター年報, 廃棄物処分場における有機フッ素化合物の実態調査(2013)
- 3)荒堀康史, 兔本文昭:奈良県保健環境研究センター年報, 47, 45-48(2012)

¹⁵N 標識ミクロシスチン類を用いた奈良県内溜池のミクロシスチン類実態調査

荒堀康史・榎原智也・山本圭吾・高木康人

Survey of Microcystins in Resorvor in Nara prefecture using per-¹⁵N-Labeled Microcystins

Yasushi ARAHORI・Tomoya KUWAHARA・Keigo YAMAMOTO and Yasuhito TAKAGI

緒言

池や湖沼で時折発生することのあるアオコの中には有毒物質を生産するものがあり、過去より被害例が多数報告されている^{1,2)}。最近では、2014年にアメリカ合衆国オハイオ州トレドのエリー湖で、アオコの異常発生により水道水が飲用禁止となった事例がある等、世界各地でアオコやその有毒物質について問題となっている。アオコが生産する有毒物質のうち、代表的なものの一つとして、ミクロシスチン類があるが、ミクロシスチンの種類により毒性が異なるため、毒性評価のためには各成分の個別定量を行うことが望ましい。

本調査では、国立環境研究所とのII型共同研究の一環として、アオコが生産する毒素のうち、ミクロシスチン類の測定法の検討を行った。また、この方法を用いて溜池等のミクロシスチン類濃度を調査し、継続してアオコが観察された溜池については、生産されるミクロシスチンの種類と濃度の季節変動を調査した。

方法

1.対象物質

ミクロシスチン -FR,LR,7dmLR,RR,WR,YR 各成分

2.試薬

ミクロシスチン -FR,LR,7dmLR,RR,WR,YR 及びそれぞれの¹⁵Nラベル化体は、国立研究開発法人国立環境研究所から提供を受けた。メタノール、アセトニトリルはLC/MS用、ギ酸及びギ酸アンモニウムはHPLC用、酢酸は試薬特級、以上和光純薬工業社製を用いた。また、固相抽出用カートリッジはWaters社製OASIS HLB 3cc(60mg)を用いた。超純水は小松電子製うるぴゅあKE-0147Aから採取した。

3.装置

UPLCはWaters社製H-Class、質量分析計はWaters社製Xevo-TQを用いた。

4.測定条件

1)UPLCの条件

カラム:Sigma-Aldrich社製SUPELCO Ascentis Express C18 2.7μm 10cm×2.1mm

オープン温度:50℃

流速:0.3mL/min

注入量:5μL

移動相の組成:表1に示す

2)質量分析計の条件

イオン化方式:ESI Positive

キャピラリー電圧:2.00kV

イオンソース温度:150℃

脱溶媒ガス温度:450℃

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

表1 UPLC 移動相の組成

時間[min]	移動相A [%]	移動相B [%]	curve
initial	70	30	
0.5	52	48	11
3.6	47	53	11
8.0	37	63	11
9.7	25	75	11
11.0	15	85	11
13.0	70	30	11
15.0	70	30	1

移動相A:10mM ギ酸アンモニウム+0.1% ギ酸

移動相B:メタノール

表2 各物質のリテンションタイム及び質量分析計の測定条件

物質名	リテンション タイム[min]	測定イオン		コーン電圧[V]	コリジョン エネルギー[V]
		プリカーサ イオン[m/z]	プロダクト イオン[m/z]		
マイクロシスチン - FR	7.11	515.3	135.2	18	12
マイクロシスチン - LR	6.36	498.3	135.2	18	12
マイクロシスチン - 7dmLR	7.59	491.3	135.2	18	12
マイクロシスチン - RR	3.68	520.0	135.2	36	28
マイクロシスチン - WR	6.85	534.8	135.2	18	12
マイクロシスチン - YR	5.15	523.4	135.2	18	12
^{15}N - マイクロシスチン - FR	7.11	520.3	135.2	18	12
^{15}N - マイクロシスチン - LR	6.36	503.3	135.2	18	12
^{15}N - マイクロシスチン - 7dmLR	7.59	496.3	135.2	18	12
^{15}N - マイクロシスチン - RR	3.68	526.3	135.2	36	28
^{15}N - マイクロシスチン - WR	6.85	540.3	135.2	18	12
^{15}N - マイクロシスチン - YR	5.15	528.3	135.2	18	12

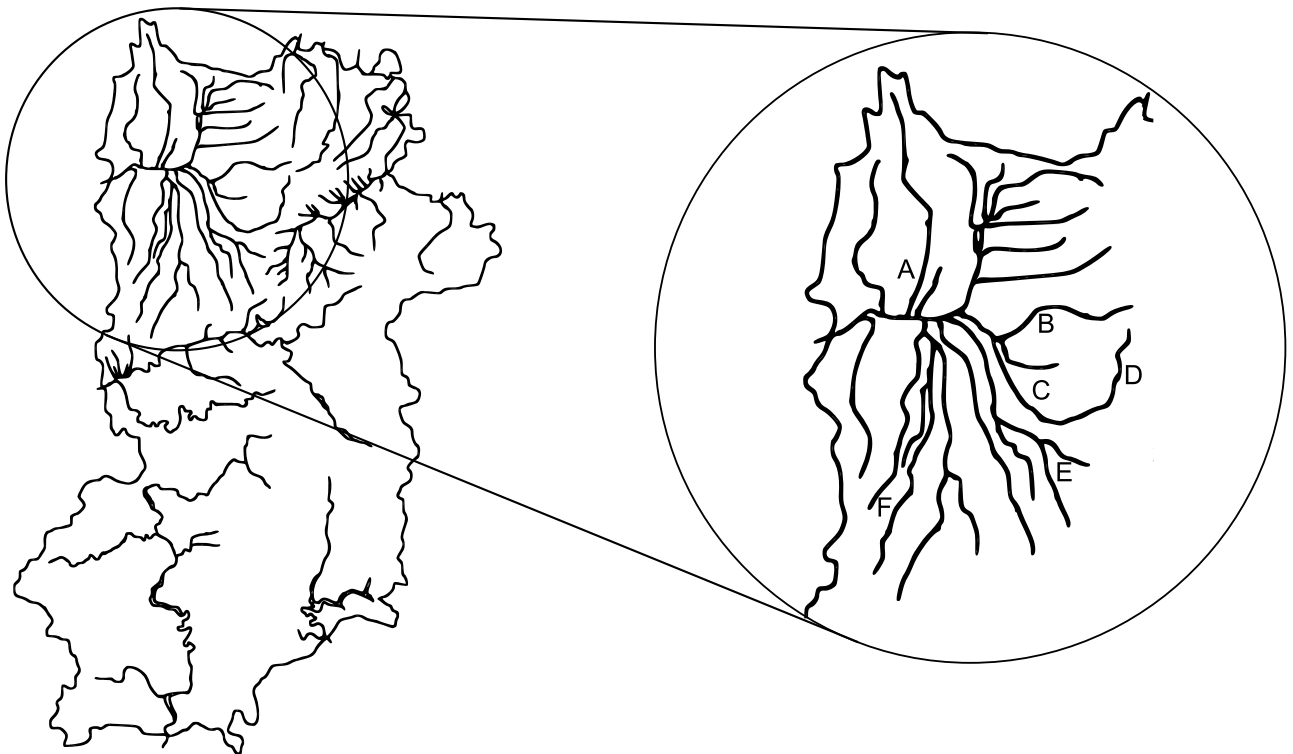


図1 採水地点の概略

LM Resolution 1:2.8
 HM Resolution 1:15.0
 LM Resolution 2:2.8
 HM Resolution 2:14.9

コーン電圧・コリジョンエネルギー:
 表2に示す.

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.

4)各物質の定量下限値

各物質の定量下限値は、環境省総合政策局環境保健部環境安全課より示された平成 20 年度環境省化学物質環境実態調査の手引きを参考に行った。試料の濃度は、0.1 ~ 0.4ng/mLとし、繰り返し回数 7 回で行った。

5.試料の前処理

試料の前処理は、環境省環境管理局水環境部企画課:要調査項目等調査マニュアル⁶⁾を基本に、以下の通り行った。又、測定精度を高めるため、佐野らにより開発された⁷⁾ ¹⁵N 標識マイクロシスチン類をサロゲートとして用いた。

試料水適量 (2~100mL)に酢酸濃度 5%となるよう添加し、0.5µg/mLの ¹⁵N ラベル化マイクロシスチン類を 20µL 添加後、超音波を 20 分照射した。試料水が少ない場合は、超純水で 50mL 又は 100mL に希釈して、この操作を行った。超音波照射後、遠沈管に移し、2300rpm で 10 分間遠心分離操作を行った。上澄みを取り出し、残渣にメ

タノールを 10 ~ 15mL 加えて同様に超音波を照射後、再び遠心分離を行い、上澄み液を合わせた。これをメタノール 10mL 及び超純水 20mL でコンディショニングした固相抽出用カートリッジに毎分 10mL の速度で通水した。通水後 20%メタノール 3mL で固相抽出用カートリッジを洗浄し、60%アセトニトリル 1mL でマイクロシスチン類を溶出、超純水 1mL を通液した。アセトニトリル溶液と超純水を合わせて孔径 0.2µm のメンブレンフィルターで濾過し、LC/MS/MSで測定した。

6.環境試料の測定

環境試料として、奈良県内大和川流域の溜池等の表層水を採取した。試料水は予めメタノールで洗浄した 200mL メジューム瓶に採取した。採水器具はステンレス製を用いた。また、調査によりアオコが継続して発生する可能性の高い溜池について、継続調査を行った。採水地点の概略図を図 1 に示す。

結 果

各物質の装置検出限界を表 3 に示す。物質により感度は異なったが、IQL は概ね 0.12 ~ 0.47ng/mLとなった。既報⁸⁾と比較して大きく感度が向上しているが、測定機器の変更及び測定条件の最適化のためと考えられる。測定イオンに関しては、既報ではプリカーサイオンはマイクロシスチン -RR については二価イオン、それ以外の物質は一価のイオンを測定していたが、今回使用した機種では対象とした全ての物質で二価イオンの強度が高かったため、二価イオンで測定を行った。

奈良県内大和川流域の溜池等の測定結果を表 4 に示す。調査は 2013 年の夏から秋にかけて行い、

表3 各物質の検出下限値・定量下限値

	IDL [ng/mL]	IQL [ng/mL]
マイクロシスチン-FR	0.071	0.18
マイクロシスチン-LR	0.050	0.13
マイクロシスチン-7dmLR	0.18	0.46
マイクロシスチン-RR	0.047	0.12
マイクロシスチン-WR	0.19	0.48
マイクロシスチン-YR	0.066	0.17

※IDL…装置検出下限値

IQL…装置定量下限値

表4 各地点のアオコの発生とマイクロシスチン類濃度

採水地点	A	B	C	D	E	F
採水日	Jul.31, 2013	Oct.10, 2013	Oct.10, 2013	Jul.31, 2013	Jul.31, 2013	Jul.31, 2013
アオコの有無	有り	有り	有り	有り	無し	無し
マイクロシスチン - FR	12	0.07	1.2	0.28	<0.01	0.01
マイクロシスチン - LR	20	0.94	10	4.9	0.01	0.13
マイクロシスチン - 7dmLR	0.73	0.64	3.4	0.63	<0.01	0.05
マイクロシスチン - RR	44	2.1	17	7.9	<0.01	0.38
マイクロシスチン - WR	5.8	0.06	1.5	0.21	0.01	0.01
マイクロシスチン - YR	2.7	0.29	1.0	2.1	<0.01	0.02

※ マイクロシスチン類濃度の単位[ng/mL]

アオコの発生を確認した地点や過去に発生が見られた地点、それらの地点の近くにある溜池で採水を行った。アオコが見られた地点 A ~ D ではマイクロシスチン類各成分を検出した。検出した各成分については、マイクロシスチン -RR の濃度が最も高く、次いで LR の濃度が高かった。他に検出した成分については、マイクロシスチン -LR よりメチル基の少ない 7dmLR, マイクロシスチン -YR

を検出しているが、A からは国内では報告例の少ないマイクロシスチン FR や WR を高い濃度で検出した。他の地点でも検出はしているが、濃度や割合は低かった。アオコが見られなかった地点については、E ではマイクロシスチン類はほとんど検出されなかった。一方 F では低濃度ながら各成分が検出された。この地点では調査時にはアオコは見られなかったが、昨年度はアオコの発生を確認

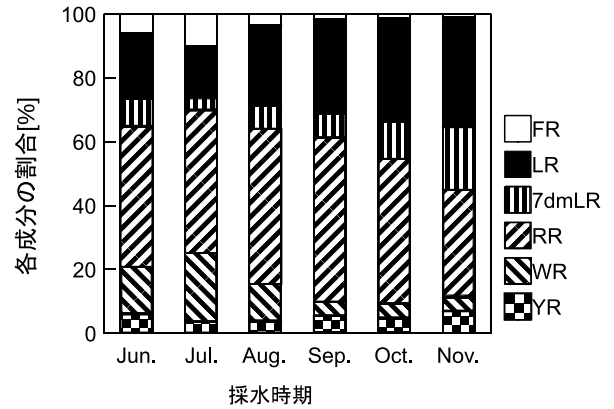
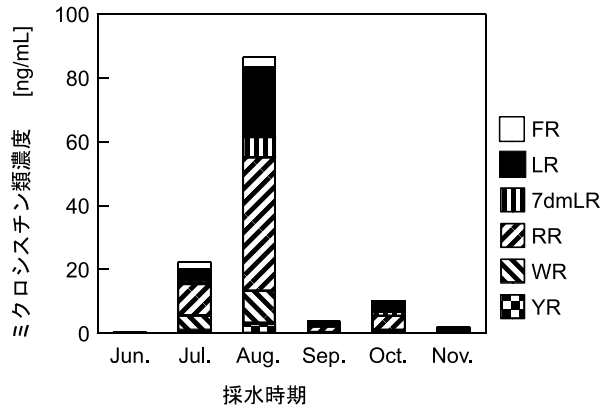


図2 地点 A の採水時期とマイクロシスチン類濃度

図5 地点Aのマイクロシスチン類各成分割合の変化

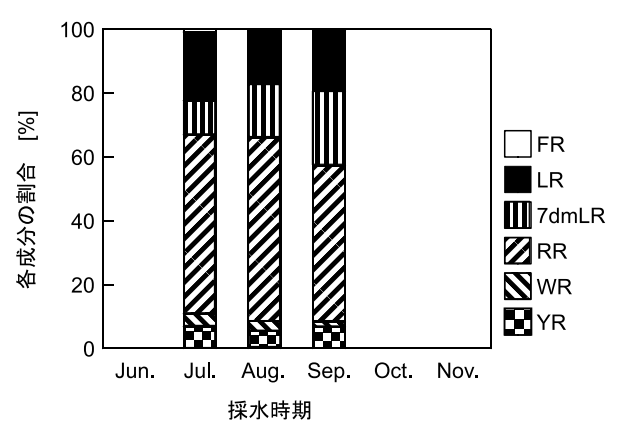
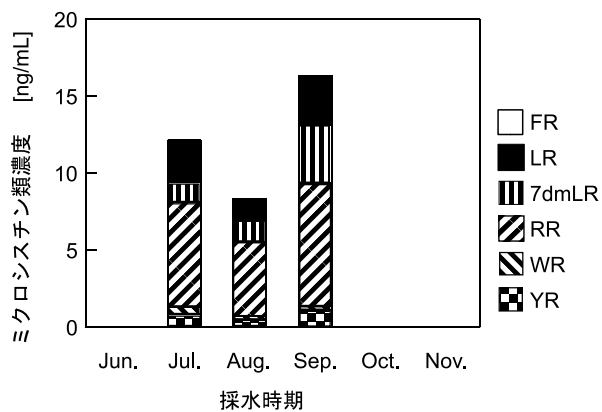


図3 地点 B の採水時期とマイクロシスチン類濃度

図6 地点Bのマイクロシスチン類各成分割合の変化

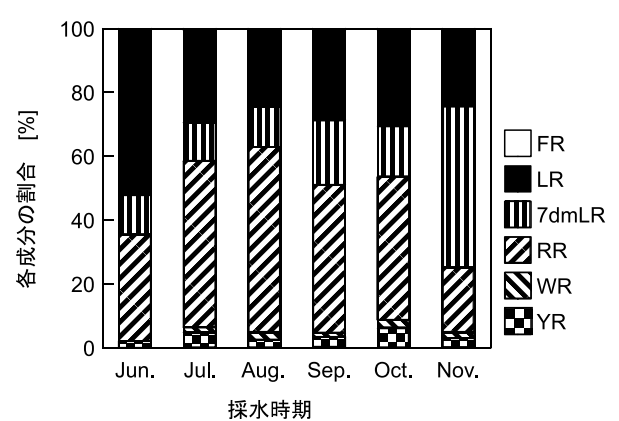
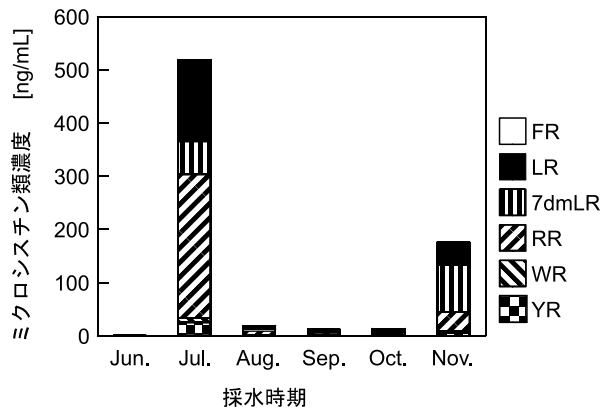


図4 地点 C の採水時期とマイクロシスチン類濃度

図7 地点Cのマイクロシスチン類各成分割合の変化

している等のことから、アオコの発生する可能性がある地点であり、調査日より前に発生していたアオコが生産したものと思われる。

続いて、2013年度にアオコの発生を複数回確認出来た溜池 A～C について、採水時期によるマイクロシスチン類の経時変化を調査した。調査期間は2014年のアオコが発生する時期である6月から11月の期間であるが、溜池 B については5月末まで水を抜いていたため6月はアオコは発生しておらず、9月末に水を抜いていたため、調査期間は7月から9月となった。溜池 A～C のマイクロシスチン類濃度の採水時期による変動を図2から4に、測定したマイクロシスチン類各成分の割合を図5から7に示す。図よりマイクロシスチン類濃度は採水時期により変動し、6成分の合計値で溜池 A では最大 86ng/mL、同様に溜池 B では 16ng/mL、溜池 C では 519ng/mL を検出した。溜池 B ではマイクロシスチン類濃度の変動が小さいが、溜池 A や C で見られたアオコの大量発生が見られなかったためと思われる。マイクロシスチン類の各成分については、溜池 A ではマイクロシスチン RR が主であったが、6月と7月には FR の割合が 5.9%、9.9% と高く、WR についてもそれぞれ 14.7%、21.5% と高い傾向が見られた。一方 LR の割合は7月以降 25% を超え、7dmLR についても10月からその割合が増加して 11.8% となり、11月には 19.6% となった。一方 FR や WR の割合は減少した。溜池 B では調査期間が短かったため、採水時期による変動は小さかったが、全期間を通して RR が主成分で、溜池 A で見られた FR については 1% 未満、WR についても最大 4% と低い割合であった。また、7dmLR の割合は期間中徐々に増加し、9月には 23.3% となった。溜池 C については、6月はアオコは見られずマイクロシスチン類濃度も低かったが、7月には大量にアオコが発生したため、濃度が大きく上昇した。こちらの溜池もマイクロシスチン-RR の割合は7月及び8月は 50% を超えていたが、9月と10月は 45% 近くに減少し、11月は 20% 程度に低下した。マイクロシスチン-LR の割合は、6月を除いて 24～30% 程度であった。溜池 A で特徴的であった FR については、期間を通じて 1% 未満、WR についても、最大 2.6% と低い割合であった。また、7dmLR については、9月頃からその比率が増加し、

11月には 50% となった。

考 察

マイクロシスチン類の LC/MS/MS での測定では、プリカーサイオンの選択に、装置の機種依存性がある。このことについては、当センターでも機種変更したために、既報と条件が異なったが、共同研究者間でも使用機器の違いにより一価のイオンを用いる機関と二価のイオンを用いる機関が見られた。

マイクロシスチン類各成分の濃度については、マイクロシスチン-RR が濃度・比率共に最も大きく、次いで LR であり、今回の調査では YR の濃度が高い事例は見つからなかった。また、マイクロシスチン-7dmLR については、秋になると調査した成分の中での比率が増大する傾向があった。一部の溜池については、他の地点では濃度が低いマイクロシスチン-FR と WR を検出し、その比率は6月から8月に高い傾向がみられた。今回の調査では、マイクロシスチン類の成分比が溜池により、また時期により異なることがわかった。このため、精度の高い毒性の判定には、いくつかの報告⁶⁻⁸⁾にあるようにサロゲートを用いた各成分の高精度な定量が有効である。

文 献

- 1) 彼谷邦光: 飲料水に忍び寄るシアノバクテリア, 1-12(2001)
- 2) 渡辺真利代, 原田健一, 藤木博太: アオコその出現と毒素, 56-61(1994)
- 3) 環境省環境管理局水環境部企画課: 要調査項目等調査マニュアル(H15.3), 164-172(2003)
- 4) Tomoharu Sano, Hiroo Takagi, et al: *Anal Bioanal Chem*, 399, 2511-2516(2011)
- 5) 荒堀康史, 兎本文昭: 奈良県保健環境研究センター年報, 47, 41-44(2012)
- 6) 荒堀康史, 榎原智也, 高木康人, 他: 第41回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集, 26-27(2014)
- 7) 佐野友春: 第41回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集, 28-29(2014)
- 8) 佐野友春, 田中義人, 飛石和夫, 他: 第23回環境化学討論会講演要旨集, 623-624(2014)

奈良県内大和川水系における直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩の実態調査

榎原智也・荒堀康史・高木康人

Survey on Linear Alkylbenzene Sulfonate in Yamatogawa River system in Nara prefecture

Tomoya KUWAHARA・Yasushi ARAHORI AND Yasuhito TAKAGI

緒言

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)は界面活性剤で、その用途の約8割が家庭で使用されている洗濯用洗剤となっている。平成24年度の奈良県内におけるLASの排出量はトルエン、キシレン、アルキルエーテル、エチルベンゼンに次ぎ第5位となっており、県内排出量の多い化学物質である。

また、LASの人や生態系に対する影響については、日常的なLAS洗剤の使用方法では人の健康へ悪影響を及ぼすことはないと判断されている。一方、水生生物に対する影響が懸念されており、平成25年3月環境省告示第30号によりLAS(アルキル基の炭素数がC10~14に限る)が水生生物の保全に係る環境基準に追加された。これに伴い、奈良県では今年度より環境基準点での測定を開始している。しかし、環境基準点のみでは流域全体の実態を把握しきれないと言いがたい。そこで今回は、県内都市部を流れる大和川水系でのLASの濃度レベルを把握するため、環境基準点を含む51地点について夏季および冬季の実態調査を実施したのでその結果を報告する。

方法

1. 試薬等

LASおよび内部標準物質(C8-LAS)は水質試験用、メタノール、アセトニトリルはLC/MS用を用いた(以上和光純薬工業株式会社製)。固相カートリッジはSep-Pak Plus PS-2(Waters製)を用いた。

2. 分析方法

LASの分析は環境庁告示第59号の付表12に準じ固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析(LC/MS/MS)法で行った。なお、大和川水系は本川のみ生物B類型(50 µg/L以下)に属しているが、今回はその他の河川についてもこの基準を適用した。定量下限値は0.2 µg/Lと

した。

1) 前処理方法

試料水500 mLにサロゲートを添加し、予めコンディショニングした固相カートリッジに毎分20 mLの速度で通水した。その後、固相カートリッジを窒素吹きつけにより乾燥させ、メタノール6 mLで溶出させた。溶出液を窒素吹きつけにより約0.1 mLまで濃縮させ、65%アセトニトリルで1 mLに定容し、検液とした。図1に分析フローを示す。

2) 装置及び測定条件

LC/MS/MSのLC部はAQUITY UPLC(Waters製)、MS部はXEVO TQ(Waters製)を用いた。LC/MS/MSの測定条件を表1に示す。

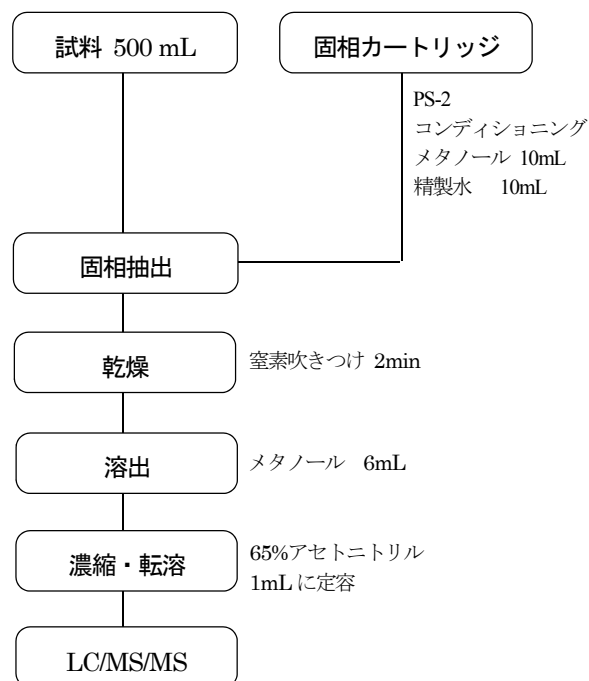


図1 前処理方法

表1 LC/MS/MS の測定条件

LC 部	AQUITY UPLC
カラム	AQUITY UPLC C18 (2.1×100mm, 1.7μm)
カラム温度	40℃
移動相	アセトニトリル:0.1%ギ酸・5mM ギ酸アンモニウム水溶液 =65:35
カラム流量	0.2mL/min
試料注入量	5μL
MS 部	XEVO TQ
イオン化法	ESI-Negative
デゾルバージョン 温度	350℃
ソース温度	100℃
モニターイオン (m/z)	C10-LAS: 297.14 > 182.95 C11-LAS: 311.20 > 182.96 C12-LAS: 325.14 > 182.94 C13-LAS: 339.20 > 182.95 C14-LAS: 353.27 > 183.00

3. 調査地点および調査期間

調査地点は奈良県公共用水域常時監視地点である大和川本川6地点、支川45地点の合計51地点で調査を実施した。調査期間は平成26年7月～8月(夏季)と平成26年12月～平成27年1月(冬季)に行った。

結果及び考察

調査の結果、夏季調査では44地点で検出されたが、ほとんどの地点で20μg/L以下の低濃度であった。冬季調査では51地点すべてで検出され、多くの地点で夏季に比べ冬季に濃度上昇が見られたが、これは水温の低下による生分解能の低下が要因と考えられる。また、比較的高濃度で検出した地点の多くは水量が乏しく、生活排水の影響を受けやすい都市部を流れる上流域や2次支川流末という傾向があり、1次支川流末では濃度が低下している地点がほとんどであった。これはLASが河川の流下に伴う希釈効果や生分解が要因で上流部や2次支川流末考えられる。

現在、水生生物の保全に係る環境基準値(類型生物B, 50μg/L)が設定されている初瀬取入口(大和川上流)及び藤井(大和川奈良県内最流末)の2地点では夏季、冬季ともに環境基準値超過は見られなかった。LAS検出地点のうち50μg/Lを超過した地点は夏季で2地点、冬季で6地点あった。いずれの地点も下水道普及率が低い地域を流れる河川や水量が乏しく生活排水の影響を受けやすい河川であった。

現時点で高濃度検出された地点は水生生物の保全に係る環境基準の類型指定はされていない。しかし、今後類型指定されることも十分予想されるため、経月変化調査等、継続的なデータ蓄積が必要であると考えられる。

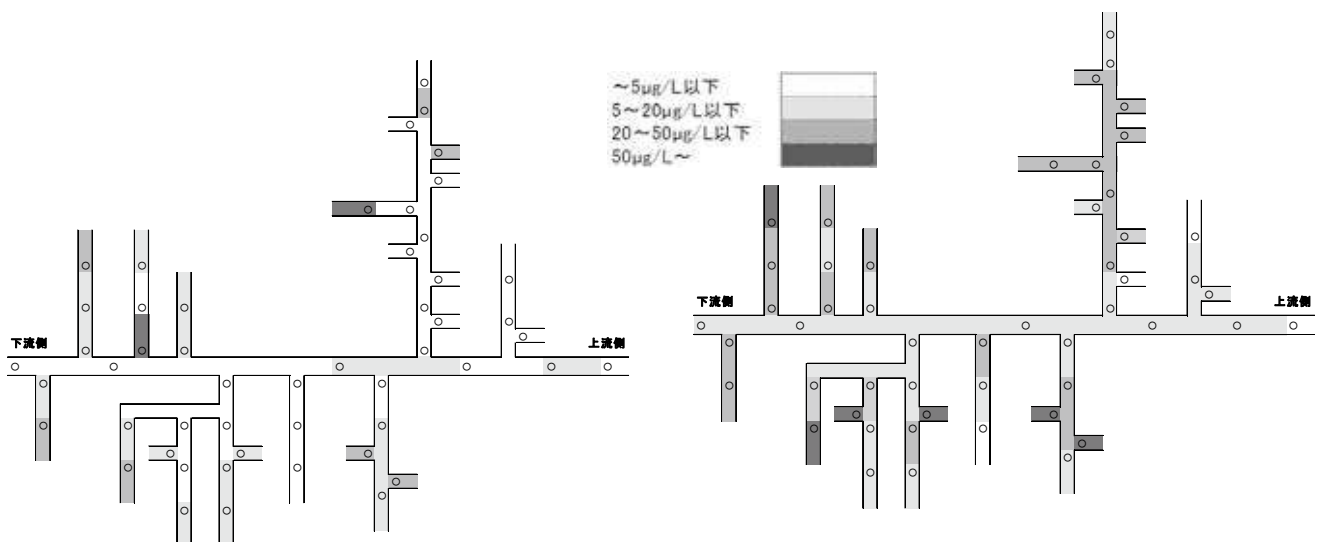


図2 大和川水系における夏季(左)と冬季(右)の調査結果

第3章 調査研究・報告

第3節 資 料

奈良県における環境放射能調査(平成26年4月～平成27年3月)

大畑清嗣・浅野勝佳・中山義博・中西 誠

Environmental Radioactivity Survey Data in Nara Prefecture (Apr.2014-Mar.2015)

Kiyotsugu OHATA・Katsuyoshi ASANO・Yoshihiro NAKAYAMA 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26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.なお,平成24年1月からは平日のみ蛇口水を毎日1.5 L採取し,3ヶ月毎に約100 Lの蛇口水を濃縮乾固して γ 線核種分析をする調査が追加された.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26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.107検体の測定を行い,検出濃度はN.D.~1.4 Bq/L,月間降水量はN.D.~38.1 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は検出されなかった.

また,土壌の表層~下層からそれぞれ4.1~4.4 Bq/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,核実験由来による例年の数値であると考ええる.

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,58~88 nGy/hの範囲にあり,平均値は61 nGy/hであった.

結 論

今年度は茶葉から¹³⁷Csが検出されなかった.その他の試料でもいずれも福島原発事故以前の通年の結果であった.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特に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26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

表1 平成26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	65.0	6	N. D.	0.3	2.3
5月	69.0	6	N. D.	N. D.	N. D.
6月	83.5	9	N. D.	N. D.	N. D.
7月	90.5	10	N. D.	0.1	0.2
8月	335.0	13	N. D.	N. D.	N. D.
9月	54.5	5	N. D.	0.5	0.8
10月	125.5	9	N. D.	0.7	2.1
11月	58.0	10	N. D.	0.5	4.0
12月	77.0	12	N. D.	0.6	10.4
1月	94.5	10	N. D.	0.3	8.3
2月	67.5	10	N. D.	1.4	38.1
3月	141.5	7	N. D.	1.2	31.4
年間値	1261.5	107	N. D.	N. D. ~1.4	N. D. ~38.1
前年度までの 過去3年間の値		88~95	N. D.	1.2 ~ 2.3	N. D. ~ 49.6

備考

- 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）
（平成24年度までは奈良県保健環境研究センターの値）
- N. D.：「検出されず」を示す。

表3 平成26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	58	74	60
5月	59	76	60
6月	59	80	61
7月	58	88	61
8月	58	88	60
9月	59	71	61
10月	59	80	61
11月	59	75	61
12月	59	76	61
1月	59	84	61
2月	59	72	61
3月	59	80	61
年間値	58	88	61
前年度までの 過去3年間の値	46 ~ 45	73 ~ 81	50 ~ 61

備考

- 採取場所：奈良土木事務所（平成25年4月より）
（平成24年度までは奈良県保健環境研究センターの値）

表2 平成26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. ~0.27	mBq/m ³
降下物		桜井市	N. D.	N. D. ~4.5	MBq/km ²
陸水（蛇口水）		桜井市	N. D.	N. D.	mBq/L
土壌	表層	橿原市	4.1	3.6~4.2	Bq/kg乾土
	下層	橿原市	4.4	4.0~4.4	
精米		橿原市	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.	0.33~3.6	Bq/kg乾物
原乳		宇陀市	N. D.	N. D.	Bq/L

備考

- 採取地：大気浮遊じん、降下物及び陸水の採取地は昨年までは奈良市。
- N. D.：「検出されず」を示す。

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 グリホサートとグルホシネートの分析

平井佐紀子・高木康人

Analysis of Glyphosate and Glufosinate in River Water by IC used Eluent Generator

Sakiko HIRAI and Yasuhito TAKAGI

緒言

公共用水域等のルーチン分析で測定している陰イオン7成分（フッ化物イオン、塩化物イオン、亜硝酸性窒素イオン、臭化物イオン、硝酸性窒素イオン、硫酸イオン、リン酸イオン）と、現在、農地及び非農地用の除草剤として広く使用され、水生毒性（急性）³⁾⁴⁾が区分2と3に該当するグリホサートとグルホシネートについては、これまでのイオンクロマトグラフ¹⁾²⁾では同時に分析することができなかったが、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同時分析を行ったところ、それぞれの成分を分離できた。

これによって河川水での分析を行い緊急時のスクリーニング検査に活用できることを確認したので報告する。

方法

1. 試料

平成25年5月～10月に大和川水系の公共用水域常時監視地点の環境基準点16地点、補助地点11地点、その他の地点8地点から採水した河川水123検体を用いた。

2. 試薬

グリホサート標準物質は和光純薬工業(株)製、グルホシネート標準物質はDr Ehrenstorfer製、陰イオン標準液は和光純薬工業(株)製の1000mg/L。超純水はMillipore製Milli-Q SPから採取した。

3. 装置

Dionex社製ICS2100溶離液ジェネレーター付きイオンクロマトグラフ装置を用いた。プレカラムはAG20(4×50mm)、分離カラムはAS20(4×250mm)を用いた。サプレッサーはASRS-400(4mm)を100mAで使用した。

4. 測定条件

- 1) 検出器：電気伝導度，UV検出器215nm
- 2) 流量：1.0mL/min, カラム温度：30℃

- 3) カラム圧：2400psi(2000～2500)

- 4) グラジェント条件

溶離液：KOH

10mmol/L(0～15min)

10～20mmol/L(15～20min)

20～40mmol/L(20～20.1min)

40mmol/L(20.1～30min)

40～10mmol/L(30.1～30.1min)

5. 試験溶液の調製

試料を0.20μmのシリンジフィルターで濾過して1.5mLのプラスチック製サンプルバイアルに注入した。

6. 標準溶液の調整

グリホサート、グルホシネート、陰イオン標準液を超純水で適宜希釈し、0～10mg/Lの範囲で5点の標準溶液を調整した。

7. 結果及び考察

1) 検量線

グリホサートとグルホシネートともに検量線は0～10mg/Lで良好な直線性を示した。

グリホサートとグルホシネート、陰イオン標準液をそれぞれ0.1mg/Lと10mg/Lを超純水で調整した時のクロマトグラムを図1と図2に示し表1に1～9の成分名を示す。

2) 添加回収試験及び定量下限値

グリホサート、グルホシネートを河川水に0.1mg/L、10mg/L添加し、イオンクロマトグラフで測定したときの回収率を表2に示す。グリホサート、グルホシネートともに回収率91～97%と良好な結果が得られた。グルホサート、グルホサートの定量下限値はn=7を用い標準偏差(σ)の10倍(10σ)で計算したところいずれも0.1mg/Lであった。

3) 河川水中の除草剤の分析結果

平成25年5月～10月に採水した大和川水系の公共用水域常時監視地点35地点からグリホサート、グルホシネートは検出されなかった。

まとめ

グリホサート、グルホシネート、陰イオン標準液を混合して測定したところ完全に分離して同時分析が可能であることを確認した。

分析したいずれの検体からもグリホサート、グルホシネートは検出されなかったが、河川水を0.20 μmのシリンジフィルターに通すだけの簡単な前処理で済み測定時間も30分で分析できることから、今後魚の大量死等で不法投棄が疑われる場合に迅速な分析法として役立つと考えられる。

文献

- 1) 木野善夫：和歌山市衛生研究所報 13, 42-45 (2001)
- 2) 平井佐紀子：奈良県公衆衛生学会 33, (2012)
- 3) 4.1 生環境有害性, 1-18(2014);http://www.env.go.jp/policy/chemical_management/GHS/text/part4.1.htm
- 4) OECD Existing Chemical Database:<http://webnet.oecd.org/hpv/ui/Search.aspx>

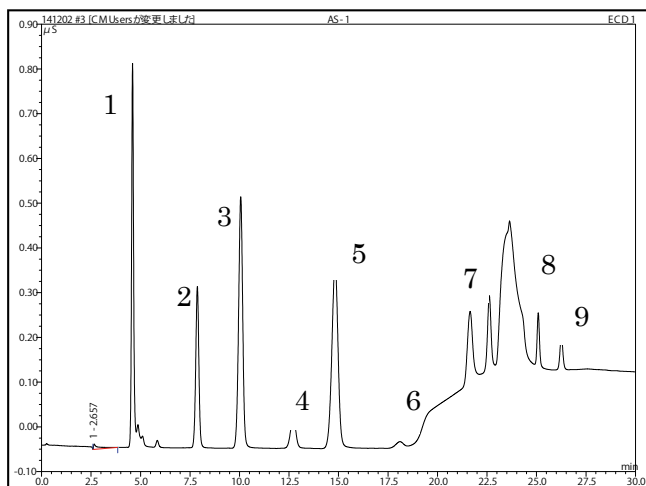


図1 グリホサート、グルホシネート、陰イオン標準溶液0.1mg/Lのクロマトグラム

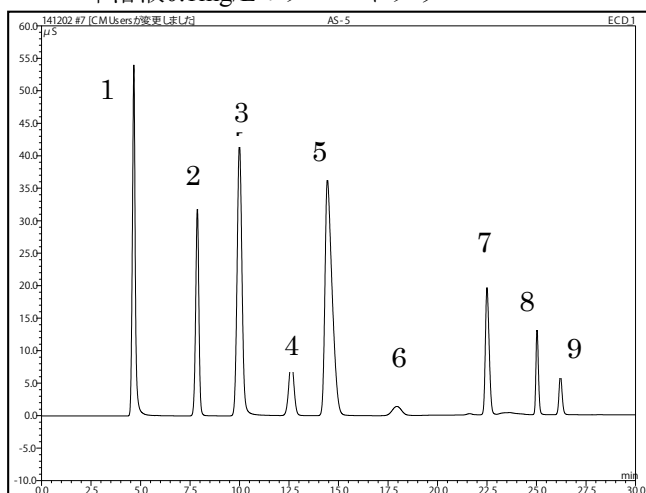


図2 グリホサート、グルホシネート、陰イオン標準溶液10mg/Lのクロマトグラム

表1 図1, 図2のクロマトグラムの1~9の成分名

番号	成分名	保持時間(min)
1	フッ化物イオン	4.66
2	塩化物イオン	7.87
3	亜硝酸性窒素イオン	9.99
4	臭化物イオン	12.62
5	硝酸性窒素イオン	14.44
6	グルホシネート	17.95
7	硫酸イオン	22.50
8	リン酸イオン	25.03
9	グリホサート	26.21

表2 河川水にグリホサートとグリホシネートを添加した回収率及びRSD n=5

添加量		グリホサート	グルホシネート
0.1mg/L	回収率(%)	92.2	91.3
	RSD	2.47	2.65
10mg/L	回収率(%)	93.4	97.7
	RSD	1.63	2.39

第3章 調査研究・報告

第4節 報告書の要旨

第41回環境保全・公害防止研究発表会 = 各座長によるセッション報告 =

星純也((公財)東京都環境公社東京都環境科学研究所)・山口高志((地独法)北海道立総合研究機構環境科学研究センター)・浦西克維(奈良県景観・環境総合センター)・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)・平木隆年((公財)ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター)・加田平賢史(大阪市立環境科学研究所)・一瀬諭(滋賀県琵琶湖環境科学研究所)・荒堀康史(奈良県景観・環境総合センター)・八木正博(神戸市環境保健研究所)・松村千里((公財)ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター)・神保有亮(富山県環境科学センター)・石井裕一((公財)東京都環境公社東京都環境科学研究所)

全国環境研会誌, 40(1), 14-24, 2015

平成26年12月10日(水)および11日(木)に環境省, 全国環境研協議会および兵庫県・(公財)ひょうご環境創造協会の共催による第41回環境保全・公害防止研究発表会が神戸市のパレス神戸で開催された。研究発表に関しては全国環境研協議会の会員から計50題の演題応募があり, 大気, 植物・騒音, 化学物質・分析法, 水質, 閉鎖性水域, 生物・ネットワーク解析, 廃棄物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。

第3章 調査研究・報告

第5節 研究発表の抄録

奈良県における PM2.5 中の多環芳香族炭化水素類の現状について

浅野勝佳・菊谷有希・浦西克維・中西 誠

平成 26 年 9 月 17 日（松山市）第 55 回大気環境学会年会

PM2.5 中における多環芳香族炭化水素類（PAHs）の現状を把握するために調査を行った。平成 25 年度の四季毎に奈良盆地内の 2 地点で、のべ 139 試料を用い調査を行った。その結果、PAHs 間の比を調査したところ、調査期間を平均すると、奈良県における PM2.5 の由来は石油燃焼系よりも樹木等の植物及び石炭燃焼系によるものだと推測された。また、奈良県で観測される PM2.5 を含む気塊は、エイジングされている可能性が示された。

奈良県における PM2.5 常時監視モニタリングの解析結果について

浅野勝佳・菊谷有希・浦西克維・中西 誠

平成 26 年 12 月 10 日（神戸市）第 41 回環境保全・公害防止研究発表会

平成 22 年度から平成 25 年度の PM2.5 常時監視モニタリングの結果を解析した。その結果、天理局においては、平成 22 年度から平成 24 年度にかけ順調に減少傾向が見られたが、平成 25 年度は若干の増加となることがわかった。また、各年度及び各局を時間値で解析した結果、各局によって時間帯別変動に異なる特徴が見られた。さらに平成 25 年度の天理局における高濃度イベントを解析した結果、イベント発生要因の違いが推測される事例が見られた。

奈良県における大気中 VOC 成分と PM2.5 の一時間値の挙動

浦西克維・浅野勝佳・菊谷有希・中西誠

平成 26 年 9 月 18 日（松山市）第 55 回大気環境学会年会

2009 年 9 月に微小粒子物質（PM2.5）の環境基準が告示され、その健康影響への関心が高まっている。PM2.5 の成分調査は、大気汚染防止法の事務処理基準に基づき、炭素成分、イオン成分、金属成分等の 24 時間値の観測が全国で実施されているが、詳細な発生源解析を実施するにはさらに時間分解能の高いデータの蓄積が必要と考えられる。そこで、PM2.5 の前駆物質となりえる揮発性有機化合物（VOC）を対象に 1 時間値の観測を実施し、PM2.5 濃度変動パターンとの関係を調査したところ、高濃度現象の要因に違いがあると考えられる観測結果が得られた。

奈良県における有害大気汚染物質（1,2-ジクロロエタン）濃度と 微小粒子状物質（PM2.5）の挙動について

浦西克維・浅野勝佳・菊谷有希・中西誠

平成 26 年 12 月 10 日（神戸市）第 41 回環境保全・公害防止研究発表会

1,2-ジクロロエタンは、有害大気汚染物質 234 物質の中で優先的に取り組むべき 23 物質に該当しており、大気汚染防止法に基づき各自治体において毎月測定が実施されている。昨今、九州・山口地方における越境移流の影響と思われる高濃度事例も報告されており、当県でもその挙動の把握は重要と考えられる。今回は、PM2.5 と 1,2-ジクロロエタンを PM2.5 分布予測（日本気象協会運営ウェブサイト、URL: tenki.jp）を参考に高濃度現象の発生が予測される期間に通年（2013 年度）で実施した。1,2-ジクロロエタンが高濃度となる事例を PSCF 解析した結果、東シナ海南側を経由する割合が高い傾向が示された。

奈良県における PM2.5 の PMF 解析について

菊谷有希・浅野勝佳・浦西克維・中西誠

平成 27 年 1 月 15 日（四日市市）第 29 回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部「支部研究会」

奈良県では平成 25 年度より PM2.5 中の炭素成分の測定を開始し、これにより PM2.5 の主要成分であるイオン・無機元素・炭素成分の測定データが揃った。県内 2 地点で平成 25 年度に行った成分分析結果を用いてレセプターモデルの一つである PMF 解析（EPA PMF5.0）を行い、発生因子の推定を行った。その結果、平成 25 年度の奈良県では 7 つの因子に分けることができ、重油燃焼と石炭燃焼およびそれぞれの燃焼に由来すると考えられる硫酸系二次生成で約 50% の PM2.5 質量濃度を占めると推定された。季節別には春夏季の重油燃焼+硫酸系二次生成、冬季の硝酸系二次生成などが PM2.5 質量濃度への大きな寄与を持っていた。また石炭燃焼+硫酸系二次生成は通年して大きな寄与があることが分かった。

溶離液ジェネレーターを用いた IC による有機酸と陰イオンの分析について

平井 佐紀子

平成 26 年 11 月 20 日 (橿原市) 第 35 回奈良県公衆衛生学会

有機酸の乳酸、酢酸は食品加工や生活排水等で排出され、ぎ酸は工場排水、処分場排水に含有する。従来のイオンクロマトグラフでは有機酸の分離が困難であり感度も低かったが、今回新規導入された溶離液ジェネレーターが付属したイオンクロマトグラフ装置によって乳酸、酢酸、ぎ酸の分離に成功し河川水にどの程度含有するか分析を行った。平成25年5月～10月までの大和川水系7地点、紀ノ川水系1地点、淀川水系1地点の計9地点で有機酸を測定したところ乳酸が大和川水系の1地点で2.5mg/L検出したが他の地点では0.1～0.4mg/L検出した。乳酸が高濃度に検出した地点では何らかの排出源があるものと推察されたがその発生源までは特定できなかった。しかしいずれの地点からも酢酸、ぎ酸は検出されなかった。

¹⁵N ミクロシスチン類を用いたミクロシスチン類の環境実態調査

荒堀康史・榎原智也・高木康人・佐野友春(独立行政法人国立環境研究所)

平成 26 年 12 月 10 日 (神戸市) 第41回環境保全・公害防止研究発表会

アオコを形成する微細藻類が生産する有毒物質ミクロシスチン類について、奈良県内の溜池を対象に調査を行った。試料の前処理は環境省要調査項目調査マニュアルの方法でミクロシスチン類を抽出し、LC/MS/MSで測定した。対象とした物質はミクロシスチンLR, RR, YR, FR, WR, 7dmLRで、高精度な定量のため ¹⁵N-ミクロシスチン類をサロゲートとして用いた。肉眼でアオコが確認できる試料からは、ミクロシスチン類を数～数十ng/mL検出した。また、日本では報告例の少ないミクロシスチンFRとWRも検出した箇所があった。また、表面にはアオコが観察されない試料からも低濃度ながらミクロシスチン類を検出したケースがあった。

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) A4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・環境総合センター年報投稿規定は、平成26年4月30日から施行する。

編 集 委 員

土 井 正 裕 (委員長)
堀 井 弘 文
中 西 誠
佐 羽 俊 也
荒 堀 康 史
山 本 真 緒
長 尾 舞

奈良県景観・環境総合センター研究報告

第2号 平成26年度(2014年)

編集発行人 奈良県景観・環境総合センター
〒633-0062 奈良県桜井市粟殿1000
電話 0744-47-3162
FAX 0744-43-3416

印刷所 伸光印刷株式会社
〒636-0002 奈良県北葛城郡王寺町王寺2-7-6
電話 0745-55-4800

