

平成25年度

奈良県景観・環境総合センター研究報告

No. 1

2013

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25年度年報が出来上がりましたのでご報告いたします。

奈良県では、平成14年4月より奈良県保健環境研究センターが地方環境研究所及び地方衛生研究所としての役割を担っていました。その環境研究部門と衛生研究部門が分離することとなり、平成25年4月からは奈良県保健環境研究センターの環境部門である大気環境担当と水環境担当が、(旧)奈良県景観・環境保全センターに統合され、名称も変更されて奈良県景観・環境総合センター大気係及び水質係として、発足することとなりました。

(旧)奈良県景観・環境保全センターは環境法令等に関する届出や工場・事業場等の規制指導業務を行っていた部門であり、統合された当研究部門に対しては、より行政に密着した業務を行うことが求められています。

大気環境や水環境の常時監視業務、異常水質発生時の水質分析、PM2.5に関する調査研究等、従来からの業務に加え、新たに求められる業務に対しても的確に対応していかなければならないと考えています。

本冊子は、奈良県景観・環境総合センターの大気係・水質係がおこなった行政検査や調査研究等の成果をとりまとめたもので、新組織となってからの初刊となります。

関係者各位にご高覧ご活用頂き、また皆様のご意見、ご指導をいただければ幸いです。

平成27年2月

奈良県景観・環境総合センター
所長 土井正裕

話題のPM2.5（微小粒子状物質）について

PM2.5はマスメディアに大きな話題として取り上げられ、多くの人々の関心事となっている。いわゆる、PM2.5は微小粒子状物質のことであり、空気中を浮遊している小さな粒子である。元来、空気中を浮遊している物質として浮遊粒子状物質（SPM）が知られ、環境基準値も定められていた。しかし、1990年代半ばから海外でSPMよりも、より小さな粒子の危険性が報告されるようになった。これは、本来人間が持つ呼吸器系の防御システムにおいて、浮遊する大きな粒子を排除する能力は進化の過程で得たが、小さな粒子を効果的に排除する能力までは獲得していないためだと考えられている。よって、より小さな粒子は簡単に気道を通り肺胞に至る。では、なぜ人間は小さな粒子の排除能力を十分に獲得していないか。それは、そもそも過去に比べ、現在の方が小さな粒子が増えているためだと考えられている。過去の進化の過程では小さな粒子が、さほど問題なかったとも考えられる。では、なぜ、近年、小さな粒子が増えたのか。我々は過去にない高温を身近に作り出す事に成功したからである。灯油のストーブ・ガス給湯・自動車のエンジン・火力発電。このようなすべての燃焼は、非常に高温状態となる。また燃料を効率よく利用する多くの技術も得た。この高温及び効率化が、生成するガス状粒子をより微小化させることとなった。また、過去には、それ程存在しなかった人工的な揮発性の有機化合物も大量に合成され、大気中に放出されている。この揮発性有機化合物も2次生成反応により粒子化して、微小粒子状物質になると考えられている。また、ここ数年においては、周辺国の環境が大きく変化している。大気には国境も境界もなく、近隣の影響を今後も大きく受けると想定されている。

そのような状況下、奈良県のPM2.5に対する監視体制と現状を紹介する。奈良県内には、PM2.5自動測定装置が現在5台稼働している。自動測定装置から得たPM2.5質量濃度の情報は、速報値として広域大気汚染物質監視システム（通称そらまめ君）に送られ、インターネットを通じ迅速に公開されている。また、奈良県環境政策課は速報値をとりまとめ、確定作業を行い環境省に報告するとともに、県独自でも環境白書にて報告している。現在、稼働しているPM2.5自動測定装置は、天理局、自排櫃原局、王寺局とバックランド局として大台局に配置されている。また、平成26年度には新たに御所局にも配置された。近年の奈良県（天理局）におけるPM2.5質量濃度の現状については図に示すとおり、平成24年度までは減少傾向を示していたが、平成25年度は若干、増加した。（解析時点では、平成25年度の確定作業が行われていないため、当センターによる速報値での解析結果である。）PM2.5質量濃度に関しては、環境基準値が設定（平成21年）されて以降、若干の減少傾向が全国的にも見られていたところであるが、明白な減少理由もなかったことから、国内発生におけるPM2.5は、ほぼ横ばい状況

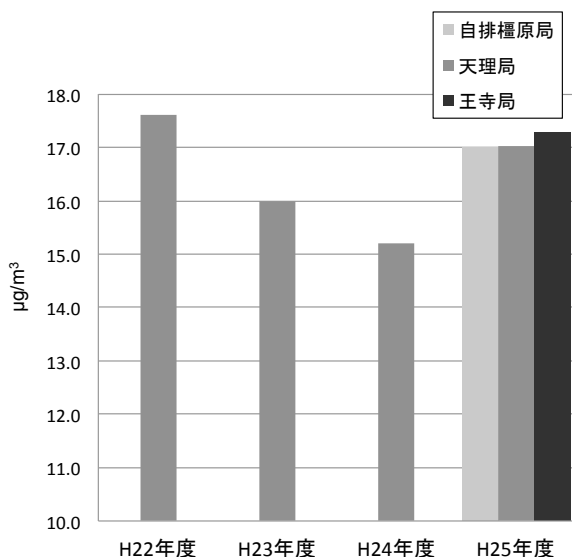


図 PM2.5濃度の経年変化

が今後も続くとは推測される。PM2.5質量濃度の環境基準は1年平均値で $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるが、全国的に未達成の局が多い。環境基準達成のための効果的な施策を打つべく、PM2.5の発生要因の解析を国と地方自治体が全力をあげて行っているところである。しかし、PM2.5の原因物質や、その発生源が多岐にわたり、生成機構も複雑で未だ十分に解明されてはいない。その様な中、奈良県においては、自動測定装置によるPM2.5質量濃度だけでなく、平成25年度から天理局と自排櫃原局にPM2.5成分分析用のサンプラーを設置し、年に4回（四季）で、のべ56日間のPM2.5成分分析を行っている。PM2.5を構成する各種成分を調べることにより、奈良県におけるPM2.5の発生要因である原因物質や、その発生源を探ろうとしている。

目 次

トピックス 話題のPM2.5（微小粒子状物質）について

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	8
(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. 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	17
..... 浅野勝佳・菊谷有希・浦西克維・山本圭吾	
2. 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	22
..... 浅野勝佳・菊谷有希・浦西克維・山本圭吾	
3. 奈良県におけるPM2.5高濃度イベント時の揮発性有機化合物成分の濃度解析	28
..... 浦西克維・浅野勝佳・菊谷有希・山本圭吾	
4. ドライクリーニングで用いられる各種溶剤の分析方法開発と環境実態調査	33
..... 荒堀康史・栞原智也・高木康人	

第2節 研究ノート

1. 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
..... 中山義博・浅野勝佳・山本圭吾 39
2. 多変量解析による大和川水系の水質評価
..... 北村栄治・山本安純 45
3. 奈良県内大和川水系におけるノニルフェノールの環境実態調査
..... 榎原智也・高木康人・山本安純 49

第3節 資料

1. 奈良県における環境放射能調査（平成25年4月～平成26年3月）
..... 大畑清嗣・浅野勝佳・山本圭吾 53
2. LC-MS/MSによる大気中アルデヒドの測定法検討について
..... 菊谷有希・浅野勝佳・山本圭吾 55
3. 奈良県内河川のホルムアルデヒド生成能実態調査
..... 高木康人・山本安純 57
4. 菩提川の水質特性（第三報）
..... 高木康人・山本安純 59

第4節 報告書の要旨..... 61

第5節 研究発表の抄録..... 63

奈良県景観・環境総合センター研究報告投稿規定..... 65

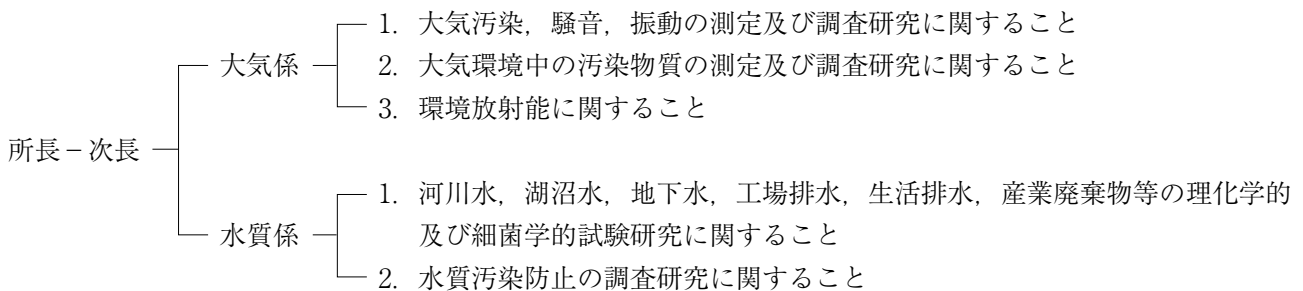
第1章 総説

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栗殿に新築移転。

2. 組 織 (試験研究部門のみ)

(1) 機構と事務分掌 (平成 26 年 4 月 1 日現在)



(2) 職員構成 (平成 26 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	1	6
水 質 係			1	5		6
計	1		1	11	1	14

(3) 人事記録

退職及び転出

26. 3. 31 所 長 井 上 恵 次 土地開発公社へ
 主 幹 山 本 圭 吾 退職
 統括主任研究員 山 本 安 純 退職

転入及び昇格

26. 4. 1 所 長 土 井 正 裕 桜井土木事務所から
 統括主任研究員 中 西 誠 環境政策課から
 統括主任研究員 高 木 康 人 総括研究員から
 主任研究員 山 本 圭 吾 新規採用
 主任主事 菊 谷 有 希 主事から

(4) 職員名簿 (平成 26 年 4 月 1 日現在)

係 名	職 名	氏 名	係 名	職 名	氏 名
	所 長 次 長	土 井 正 裕 西 井 保 喜			
大 気 係	統括主任研究員 総 括 研 究 員 指 導 研 究 員 指 導 研 究 員 主 任 研 究 員 主 任 主 事	中 西 誠 浅 野 勝 佳 大 畑 清 嗣 中 山 義 博 浦 西 克 維 菊 谷 有 希	水 質 係	統括主任研究員 主 任 研 究 員 主 任 研 究 員 主 任 研 究 員 主 任 研 究 員 主 事	高 木 康 人 山 本 圭 吾 平 井 佐 紀 子 北 村 栄 治 荒 堀 康 史 栞 原 智 也

3. 施 設（試験研究施設のみ）

(1) 土 地（平成 26 年 4 月 1 日現在）

地 名	地 目	面 積	現在の状況	所 有 者
桜井市粟殿 1000 番地	宅 地	8,741.86m ²	宅 地	奈 良 県

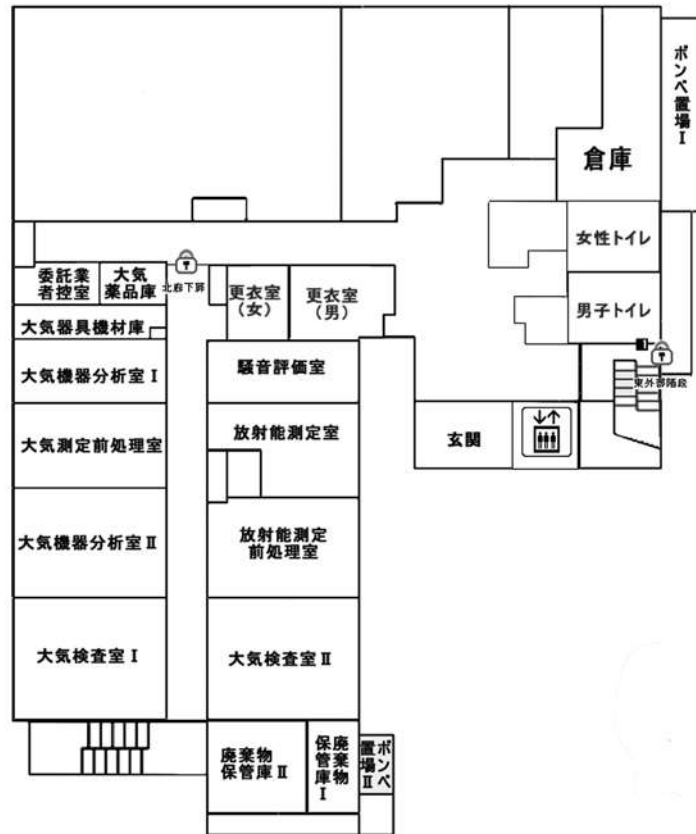
(2) 建 物（平成 26 年 4 月 1 日現在）

施 設	面 積	使用開始年月日	建物経過年数	所 有 者
本館鉄筋コンクリート 4 階	3,264.17m ²	平成 25 年 4 月 1 日	1 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	1 年	

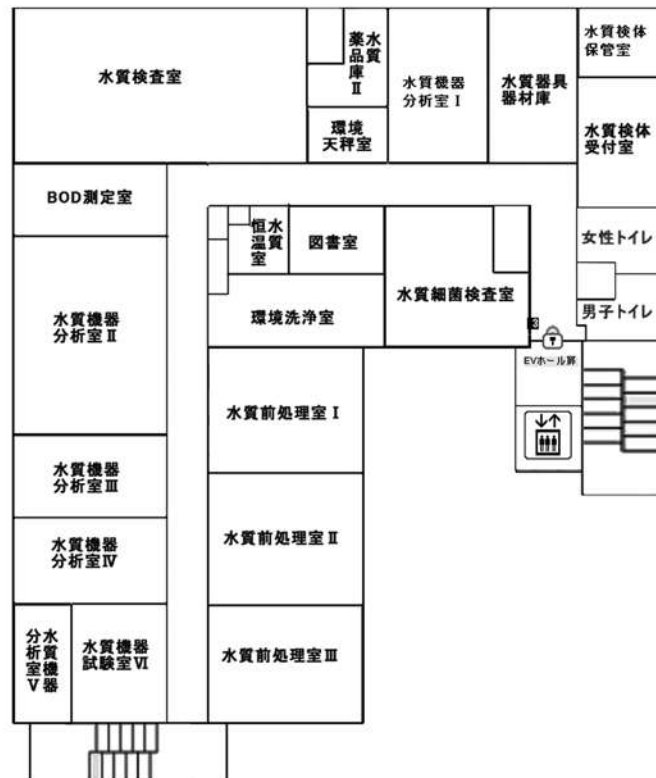
※大気係は 1 階西棟、水質係は 2 階全棟にて試験研究を実施

(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
電子天秤	ザルトリウス社製 C P A 2 2 5 D	H25.10.7
純水製造装置	ヤマト科学社製 W L 3 2 0 A	H25.8.26

5. 予算及び決算 (平成 25 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	300,000	0
	水質試験	3,856,000	3,240,500
合 計		4,156,000	3,240,500

歳 出

(単位 円)

款・項・目	予 算 額	支 出 額	残 額
款) 医療政策費	1,294,400	1,250,063	44,337
(項) 保健予防費	1,294,400	1,250,063	44,337
(目) 保健研究センター費	1,294,400	1,250,063	44,337
(款) くらし創造費	17,766,275	17,205,235	561,040
(項) 環境管理費	17,766,275	17,205,235	561,040
(目) 環境保全対策費	14,904,275	14,442,991	461,284
(目) 廃棄物対策費	2,862,000	2,762,244	99,756
合 計	19,060,675	18,455,298	605,377

※景観・環境総合センター大気係及び水質係執行分のみ計上 (人件費を含まず)

6. 企画情報関連

(1) 職員の出席した学会、研究会、講習会、研修会等

i) 大気係

年・月・日	内 容	開 催 地
H 25. 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」キックオフ会合	つくば市
6.27	全環研東海・近畿・北陸支部共同調査研究会議（第1回）	大阪市
6.28	大気環境学会近畿支部勉強会	大阪市
7. 5	自動車騒音常時監視に関する説明会	大阪市
8. 7	気象モデル WRF 研究会	大阪市
8.19 ~ 23	環境放射能分析・測定の研修（入門コース）	千葉市
9. 6	平成 25 年度全国環協研協議会東海・近畿・北陸支部総会	神戸市
9.17	酸性雨対策連絡会議	新潟市
9.18 ~ 20	大気環境学会年会	新潟市
10. 7 ~ 11	アスベスト分析研修	所沢市
10.10	全環研酸性雨調査研究部会（第1回）	東京都
10.21 ~ 11. 1	環境汚染有機化学物質（POPs等）分析研修	所沢市
10.28 ~ 29	福島原発事故による環境放射能のシミュレーション講習会	東京都
11. 4	第34回奈良県公衆衛生学会	橿原市
11. 4 ~ 14	環境放射能分析・測定の基礎研修	千葉市
11.22	全環研東海・近畿・北陸支部共同調査研究情報交換会	大阪市
11.26 ~ 27	第40回環境保全・公害防止研究発表会	松山市
12. 4	環境研究総合推進費サブテーマ4にかかる研究会	大阪市
H 26. 1. 9	航空機騒音測定評価方法講習会	大阪市
1.16 ~ 17	第28回全環研東海・近畿・北陸支部研究会	神戸市
1.23 ~ 24	化学物質環境実態調査環境科学セミナー	東京都
1.29 ~ 30	全環研酸性雨調査研究部会（第2回）	つくば市
1.31	低周波音測定評価方法講習会	大阪市
2. 3	全国環境研協議会総会	東京都
2. 4	地方公共団体環境試験研究機関等所長会議	東京都
2. 4	奈良県高圧ガス容器保安対策指針説明会	大和高田市
2.13 ~ 14	全国環境研究所交流シンポジウム	つくば市
2.20 ~ 21	II型共同研究サブグループ2会合	つくば市
3.13	全環研東海・近畿・北陸支部共同調査研究会議（第2回）	大阪市
3.19	放射線監視結果収集調査検討会	東京都

ii) 水質係

年・月・日	内 容	開 催 地
H 25. 7.10	BOD 自動測定装置展示説明会	久御山町
7.12	イオンクロマトグラフトレーニングコース	大阪市
7.12	CMS 操作研修	奈良市
7.18 ~ 19	II 型共同研究「微細藻類が生産する有害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 回打合せ会議	南城市
7.29	平成 24 年度環境測定分析統一精度管理結果説明会	大阪市
9. 4	平成 25 年度奈良県環境審議会第 1 回水質部会	奈良市
10.31 ~ 11.1	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	神戸市
11. 4	第 34 回奈良県公衆衛生学会	橿原市
11.15	JIS K 0102改正に伴う流れ分析セミナー及びサイエンスエキスポ	大阪市
11.22	イオンクロマトグラフトレーニングコース	大阪市
11.26 ~ 27	第 40 回環境保全・公害防止研究発表会	松山市
H 26. 1.16	平成 25 年度奈良県環境審議会第 2 回水質部会	奈良市
1.16 ~ 17	第 28 回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会	神戸市
1.22 ~ 31	平成 25 年 VOCs 分析研修（水質）	所沢市
1.23 ~ 24	平成 25 年化学物質環境実態調査環境科学セミナー	東京都
1.30 ~ 31	II 型共同研究「微細藻類が生産する有害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 回打合せ会議	つくば市
3. 7	平成 25 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	京都市
3.16 ~ 19	第 48 回日本水環境学会年会	仙台市

(2) 施設見学

年・月・日	見 学 者	人 数
H25. 4. 8	桜井市	3 名
H25. 5.13	共産党議員団 6 名	6 名
H25. 7. 3	市民生活協同組合ならコープ	7 名
H25.10.15	京都府, 京都市	9 名
H25.11.28	高知県	9 名

(3) 当センター職員を講師とする講演会、技術・研修指導

i) 講演会

年・月・日	会等の名称	内 容	発表者等
H25. 4.12	環境保全に係る 縣市町村連絡会	騒音計の使用法、測定法について サーベイメーターの使用法、測定法について	大気係 大畑、中山

ii) 研修指導

年・月・日	内 容	対 象 者	人 数	発表者等
H26. 1.28 ~ 1.31	平成 25 年度奈良県立医科大学健康政策医学研修実習	奈良県立医科大学医学部 4 年生	8 名	大気係、水質係

(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 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 25 年 6 月 28 日

「平成 24 年度冬季における PM2.5 高濃度事例の解析」大気係 浅野勝桂

「GC/MS によるノニルフェノールの分析」水質係 棗原智也

ii) 平成 26 年 2 月 28 日

「奈良県内の大気中 VOC 成分の一時間値測定と PM2.5 濃度変化」大気係 浦西克維

「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」水質係 平井佐紀子

(6) 外部評価制度

i) 外部評価制度の導入

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

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

外部評価委員（平成 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 25 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	浅 野 勝 佳	微小粒子状物質（PM2.5）における多環芳香族炭化水素類の分析方法検討	浦 西 克 維 菊 谷 有 希
水質係	荒 堀 康 史	ドライクリーニング業で使用される溶剤が水環境に与える影響について	高 木 康 人

iii) 外部委員による総合評価

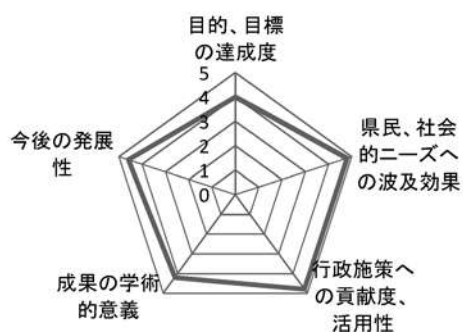
平成 25 年度の調査研究について、全体を通じ次のように評価された。

- ・ふだんの忙しい業務の中、また今年度は移転もあった中で信頼できるデータを出していることは評価できる。
- ・課題については県民のニーズに適應している。
- ・今後、学会や研究発表会等において発表したり、論文等にまとめるなど業績を残していただきたい。

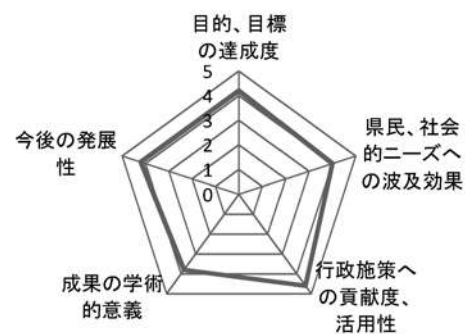
iv) 外部委員による個別評価

外部委員による評価は、①目的・目標の達成度、②県民・社会的ニーズへの波及効果、③行政施策への貢献度、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。



微小粒子状物質（PM2.5）における多環芳香族炭化水素類の分析法検討



ドライクリーニング業で使用される溶剤が水環境に与える影響について - 臭素系・フッ素系溶剤の分析法開発と実態調査 -

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 25 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 25 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 2 カ所で調査を行った（18 検体）。

2) 大気汚染状況（簡易法による二酸化窒素（NO₂）等）の調査

大気汚染の常時監視を補完するための調査で、トリエタノールアミン円筒ろ紙法（TEA 法）による NO₂ 等の測定を、一般環境 2 地点と沿道 1 地点の 3 地点について毎月行った（36 検体）。

3) 大気汚染状況（降下ばいじん量）の調査

奈良市において、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 25 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	14	0	15	0	0	19	0	0	15	0	0	78	
	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	
		ベンゾ (a) ピレン	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72	
		金属 5 物質	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	
	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	桜井市 (11)	6	4	4	4	4	6	4	4	4	4	4	6	54	
	小 計		67	274	50	65	260	52	69	260	50	65	260	52	1,524	
	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			0	28	29	29	24	0	31	29	30	35	24	24	283	
合 計			67	302	79	94	284	52	100	289	80	100	284	76	1,807	

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

表2 平成25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	14	0	15	0	0	19	0	0	15	0	78	
	簡易法監視	NO ₂	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	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
		ベンゾ(a)ピレン	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72
		金属5物質	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	420
	水銀	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84	
	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	168	
酸性雨	桜井市(11)	66	44	44	44	44	66	44	44	44	44	44	66	594	
	小計	234	2143	197	212	2129	219	216	2129	197	212	2129	219	10,236	
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	
	浮遊粒子成分	SPM等(10)	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	
	自主検査	0	528	528	528	528	0	548	528	528	803	528	528	5,575	
	合計	234	2671	725	740	2657	219	764	2657	725	1015	2657	747	15,811	

VOC(11): アクリロニトリル, 塩化ビニルモノマー, クロロホルム, 1,2-ジクロロエタン, ジクロロメタン, テトラクロロエチレン, トリクロロエチレン, 1,3-ブタジエン, ベンゼン, トルエン, 塩化メチル
 アルデヒド(2): ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド
 金属5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, 1,1-1-トリクロロエタン
 イオン(9): SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺
 無機元素成分(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
 桜井市(11): 降水量, pH, EC, Cl, NO₃, SO₄, Na, K, Ca, Mg, NH₄

(3) 優先取組物質【水銀】の測定

一般環境(天理市), 発生源周辺(大和郡山市)の2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), 発生源周辺(大和郡山市)の2地点でハイボリュームエアサンプラー採取, マイクロウェーブ加圧容器法で前処理の後, ICP/MS法により, 毎月測定した(84検体).

(5) 優先取組物質【ベンゾ(a)ピレン】の測定

ベンゾ(a)ピレンを一般環境(天理市), 沿道(橿原市)の2地点でハイボリュームエアサンプラー採取, 超音波抽出, HPLC法で毎月測定した(72検体).

5) 要監視項目の測定

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

6) 微小粒子状物質(PM2.5)の成分分析調査

一般環境(天理市)1地点で成分分析調査を実施した. 調査日は平成25年5月, 8月, 11月, 26年2月の4期間であった.

(1) イオン成分の測定

イオン成分(SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)合計9項目を測定した(168検体).

(2) 無機元素成分の測定

無機元素成分(Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Mo, Sb, Cs, Ba, 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

当センター屋上(桜井市)の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（528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、2地点において騒音、振動の測定を行った。

(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（23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

「微小粒子状物質（PM2.5）における多環芳香族炭化水素類の分析法検討」調査研究（外部評価）

2) 事業に係る技術等検討

事業に係る技術等検討として平成25年度は以下の課題について検討を行った。

- (1) 奈良県における環境放射能水準調査の取り組みに関する検討 [大畑清嗣]
- (2) 奈良における雨水成分特性の検討及び近府県との比較検討 [中山義博]
- (3) 化学輸送モデルを用いたPM2.5の地域別寄与評価 [浦西克維]
- (4) 微小粒子状物質（PM2.5）中の金属成分の前処理及び多元素同時分析に関する基礎的研究 [菊谷有希]

表3 平成25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	38	37	40	43	36	36	40	44	43	41	35	44	477
	食品放射能	0	0	1	3	1	1	1	1	1	1	0	1	11
	精度管理（その他）	0	0	2	0	7	0	2	0	0	2	0	0	13
	小計	38	37	43	46	44	37	43	45	44	44	35	45	501
自主検査	1	2	2	3	9	1	1	1	1	1	4	1	27	
合計	39	39	45	49	53	38	44	46	45	45	39	46	528	

表4 平成25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	38	39	44	49	38	40	42	46	47	43	37	48	511
	食品放射能	0	0	3	9	3	3	3	3	3	3	0	3	33
	精度管理（その他）	0	0	128	0	55	0	128	0	0	128	0	0	439
	小計	38	39	175	58	96	43	173	49	50	174	37	51	983
自主検査	3	6	6	6	61	3	3	3	3	3	28	3	128	
合計	41	45	181	64	157	46	176	52	53	177	65	54	1111	

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25年度に実施した業務の概要は次の通りであり、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25年度公共用水域及び地下水の水質測定計画」に基づいて大和川、紀の川の50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10項目、健康項目としてカドミウム等27項目、特殊項

表1 平成25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	19	17	54	41	21	30	38	19	30	39	19	31	358
		行政河川	14	73	6	15	4	10	17	9	10	10	10	0	178
		小計	33	90	60	56	25	40	55	28	40	49	29	31	536
	依頼検査	依頼河川	0	9	15	12	4	4	23	5	5	2	29	5	113
	自主検査	調査	10	10	10	16	10	10	10	10	10	10	10	21	137
	小計	43	109	85	84	39	54	88	43	55	61	68	57	786	
排水水等	行政検査	立入	18	19	23	18	20	13	15	18	7	15	9	0	175
		行政放流水	3	12	5	1	4	1	8	0	2	2	11	0	49
		小計	21	31	28	19	24	14	23	18	9	17	20	0	224
	依頼検査	放流水	1	14	1	6	0	8	3	11	2	6	1	6	59
	自主検査	調査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	小計	22	45	29	25	24	22	26	29	11	23	21	6	283	
地下水	行政検査	定期調査	0	0	7	19	9	9	10	9	0	0	0	0	63
		行政地下水	5	15	4	6	16	0	15	30	4	0	7	0	102
		再調査	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
	小計	5	15	11	25	25	10	25	39	4	0	7	0	166	
底質等	行政検査	0	0	1	14	1	0	3	1	0	0	1	0	21	
	自主検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	小計	0	0	1	14	1	0	3	1	0	0	1	0	21	
ゴルフ場排水	行政検査	0	0	0	0	0	0	11	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	0	11	0	0	0	0	0	11	
合計			70	169	126	148	89	97	142	112	70	84	97	63	1,267

表2 平成25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	386	198	1,369	868	300	368	597	240	420	551	261	353	5,911
		行政河川	101	304	76	177	39	101	101	177	85	199	92	0	1,452
		小計	487	502	1,445	1,045	339	469	698	417	505	750	353	353	7,363
	依頼検査	依頼河川	0	110	103	82	48	42	162	70	56	24	177	30	904
	自主検査	調査	50	50	50	74	50	50	50	50	50	50	50	101	675
	小計	537	662	1,598	1,201	437	561	910	537	611	824	580	484	8,942	
排水水等	行政検査	立入	105	114	133	108	131	69	90	115	42	90	54	0	1,051
		行政放流水	32	199	56	4	16	12	58	0	24	21	145	0	567
		小計	137	313	189	112	147	81	148	115	66	111	199	0	1,618
	依頼検査	放流水	6	92	5	41	0	70	20	79	14	41	7	39	414
	自主検査	調査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	小計	143	405	194	153	147	151	168	194	80	152	206	39	2,032	
地下水	行政検査	定期調査	0	0	307	773	459	411	510	459	0	0	0	0	2,919
		行政地下水	40	100	24	48	132	0	120	110	41	0	50	0	665
		再調査	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
	小計	40	100	331	821	591	412	630	569	41	0	50	0	3,585	
底質等	行政検査	0	0	13	243	13	0	18	13	0	0	13	0	313	
	自主検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	小計	0	0	13	243	13	0	18	13	0	0	13	0	313	
ゴルフ場排水	行政検査	0	0	0	0	0	0	385	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	0	385	0	0	0	0	0	385	
合計			720	1,167	2,136	2,418	1,188	1,509	1,726	1,313	732	976	849	523	15,257

目としてクロム等5項目、その他項目として塩素イオン等16項目、要監視項目としてクロロホルム等26項目の計84項目であった(358検体, 5,911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、以下の通り実施した(178検体, 1,452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(79検体, 880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(99検体, 572項目)。

2) 排水水等の検査

(1) 工場・事業場等立入調査

水質汚濁防止法、県生活環境保全条例等により排水基準が適用される工場・事業場、有害物質を排出するおそれのある工場・事業場及び排出量50m³/日未満の小規模事業場の排水等について水質検査を実施した(175検体, 1,051項目)。

(2) 行政排水水等の検査

行政依頼による産業廃棄物埋立処分施設等からの排水について水質検査を実施した(49検体, 567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25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26項目、要監視項目及びその他項目として25項目であった(63検体, 2,919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(102検体, 665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、以下の通り実施した(21検体, 313項目)。

(1) 河川底質の検査

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

(2) 化学物質環境汚染実態調査

環境省委託により大和川本川の1地点について、底質3検体の試料採取等を実施した(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(113検体, 904項目)。

2) 排水水等の検査

一般廃棄物処理関連施設等からの依頼により排水の水質検査を実施した(59検体, 414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、昨年度までにPFOS、PFOA類を検出した地点を中心に詳細調査を行った。

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の個別高精度分析手法について共同研究機関間で精度管理を行った。

結果については、研究推進会議で報告した。

表3 平成25年度 水系別水質検査検体数および項目数

区分		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合計
大和川	検体数	16	17	41	35	17	16	35	16	16	36	16	17	278
	項目数	349	198	1,211	564	188	201	563	177	235	517	177	188	4,568
紀の川	検体数	3	0	13	6	4	14	3	3	14	3	3	14	80
	項目数	37	0	158	304	112	167	34	63	185	34	84	165	1,343
合計	検体数	19	17	54	41	21	30	38	19	30	39	19	31	358
	項目数	386	198	1,369	868	300	368	597	240	420	551	261	353	5,911

(2) ドライクリーニング業で使用される溶剤が水環境に与える影響について－臭素系・フッ素系溶剤の分析方法開発と実態調査－

ドライクリーニングで用いられる溶剤のうち、分析方法が確立されていない臭素系及びフッ素系溶剤について、ヘッドスペース GC/MS による分析方法の開発及び環境調査を試みた。

結果については、平成 25 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実施した。

(1) 大和川水系におけるノニルフェノールの分析条件の検討及び実態調査 [栞原智也]

結果については、本年報に掲載した。

(2) 河川水質の統計学的研究 [北村栄治]

結果については、本年報に掲載した。

(3) 溶離液ジェネレーターを用いた I C による有機酸と陰イオンの分析について [平井佐紀子]

(4) ホルムアルデヒド生成能実態調査 [高木康人]

結果については、本年報に掲載した。

3) 精度管理

平成 25 年度環境測定分析統一精度管理に参加し、1 種類の模擬試料についてカドミウム等の測定を実施した (1 検体, 4 項目)。

第3章 調査研究・報告

第1節 研究報告

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・山本圭吾

Current Condition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM2.5 Air Pollution in Nara Prefecture

Katsuyoshi ASANO・Yuki KIKUTANI・Katsushige URANISHI and Keigo YAMAMOTO

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。

緒言

平成21年9月に微小粒子状物質（以下PM2.5）の質量濃度に係る環境基準が、平成25年2月には、注意喚起のための暫定指針値が設定された。このような状況下、各都道府県等は自動測定装置を設置し、常時モニタリングを実施しているところである。しかし、PM2.5の環境基準は質量濃度で定められたが、PM2.5を構成する各種成分及びその成分の変動状況については、未だ不明な点が多い。平成25年6月には、PM2.5成分測定マニュアルが一部改正され、多環芳香族炭化水素（以下PAHs）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ている。また、Benzo[a]pyrene (BaP)のように、PAHsの中には発がん性や変異原性を有するものも存在することが知られている^{1) 2)}。この様なことから、大気中のPAHsについては、多くの地域で実態調査が行われるとともに、PAHsを利用した発生源推定などの研究も行われている。今回は、PM2.5成分分析マニュアルに新しく追加されたPAHs測定方法の若干の検証と、奈良県におけるPM2.5中のPAHsの現状を調査したので、その結果を報告する。

方法

1. 調査地点及び調査期間

調査地点は、奈良盆地内中央東部に位置する天理局（一般局）と同中央南部に位置する自排櫃原局（道路沿道局）で行った。調査期間は、春期が5月9日から6月2日、夏期が7月24日から8月6日、秋期が10月21日から11月6日、冬期が1月20日から2月5日であった。調査には、天理局と自排櫃原局を合わせて139試料を用いた。

2. サンプルング方法

サンプルング方法は、PM2.5成分分析マニュアルに準じ行った。サンプルング装置には、ムラタ計測器サービス株式会社製MCAS-SJ-A1を用い30L/minの流量で23.5時間捕集を行った。（約42.3m³捕集）サンプルングフィルターには、東京ダイレック株式会社製47mmφ石英繊維濾紙2500AT-UPを用い、予め350℃で1時間加熱処理を行って使用した。

3. 調査対象PAHs

調査対象PAHsは、Fluoranthene (Flu), Pyrene (Pyr), Benzo[a]anthracene (BaA), Benzo[e]pyrene (BeP), Benzo[b]fluoranthene (BbF), Dibenzo[a,c]anthracene (DBaC), Benzo[k]fluoranthene (BkF), Benzo[a]pyrene (BaP), Dibenzo[a,h]anthracene (DBaH), Benzo[g,h,i]perylene (BgHiP), Indeno[1,2,3-cd]pyrene (IP), Benzo[b]chrysene (BbC), Benzo[a]chrysene (BaC), Coronene (Cor)の14物質とした。

4. PAHs測定方法の検討方法

1) 添加回収試験

添加回収試験は、調査対象PAHs14物質と3員環であるAnthracene, Phenanthrene, Fluorene, Acenaphtheneと4員環であるChrysene (Chry)及び6員環であるDibenzo[a,e]pyrene (DBaEP)を合わせた20物質混合標準品10ngをブランク濾紙及びサンプルング済み濾紙に添加し、5.で示した試料の前処理を施した後、測定に供した。また、同様にブランク濾紙に20物質混合標準品10ngを添加後、サンプルング流量である30L/minで10分間、30分間、60分間のブランクエアを吸引させた場合の回収試験も同様に行った。

2) 抽出法比較試験

超音波抽出の場合、PM2.5の試料状態によっては、抽出効率の低下が報告³⁾されている。そこで抽出方法による違いを見るために、超音波抽出法とソックスレー抽出法の比較試験を3種類の模擬試料を用い行った。模擬試料Aは、PM2.5質量濃度で約9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度、模擬試料Bは約15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度、模擬試料CはSPM試料で、PM2.5質量濃度として約35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 相当のものを使用した。また、超音波抽出法は5.で示した方法を用い、ソックスレー抽出方法は一部改正されたPM2.5成分分析マニュアルに準じ行った。

5. 試料の前処理

試料の前処理は、超音波抽出法を用いPM2.5成分測定マニュアルに準じ行った。捕集したフィルターをセラミックスカッターで1/2にカットし試料とした。1/2カットフィルターをさらに細かく裁断し、10mL共栓付き褐色試験管に入れ、ジクロロメタン10mLにて超音波抽出を行った。抽出時間は30min行った。超音波抽出時の温度は20 $\text{C} \pm 2\text{C}$ で行った。この抽出液を3000rpmで10分間遠心沈殿処理した後、上澄み5mLを採取して、38 C の温浴上で、窒素気流吹き付けにて乾固直前まで濃縮し、0.7mLのアセトニトリルで完全に溶解させた後、蒸留水を加え1mLに定容し測定用検液とした。

6. 測定機器のシステム及び条件

今回の調査は、HPLC-蛍光法で行った。分析システムは、日本ウォーターズ株式会社製 AllianceHPLCシステム及び2475マルチ λ 蛍光検出器を使用した。2475マルチ λ 蛍光検出器は、4波長(4ch)同時取り込みが可能であり、1chでタイムプログラムを表1のように作成し、2chはex265nm/em420nmを、3chはex300nm/em500nm、4chにはex320nm/em390nmを用い測定した。分離には、和光純薬工業株式会社製のWakosil-PAHs(30mm \times 4.6mmi.d.,5 μm +250mm \times 4.6mmi.d.,5 μm)を用いた。移動相に水とメタノール及びアセトニトリルを用いた3液グラジエントを行った。そのグラジエント条件を表2に示した。また、試料注入量は20 μL 、カラムオープン温度は30 C 、流量1.0ml/minで測定を行った。

表1 検出器ch1の検出波長タイムテーブル

Time(min)	Ex(nm)	Em(nm)	分析対象成分
0.0- 8.5	360	435	Flu
8.5-11.0	320	391	Pyr
11.0-14.5	275	430	BaA
14.5-24.0	295	420	BeP,BbF,DBaC,A,BkF,BaP
24.0-29.0	280	400	DBaH,A,BghiP
29.0-31.7	300	500	IP
31.7-41.5	286	400	BaC,BbC
41.5-45.0	300	500	Cor

表2 グラジエント条件

Time (min)	H ₂ O (%)	CH ₃ OH (%)	CH ₃ CN (%)
0-4	14	56	30
4-9 (Linear)	14 \rightarrow 9	56 \rightarrow 36	30 \rightarrow 55
9-22	9	36	55
22-34 (Linear)	9 \rightarrow 0	36 \rightarrow 0	55 \rightarrow 100
34-45	0	0	100
45-50	14	56	30

結果

1. PAHs 測定方法の検討結果

1) 添加回収試験の結果

20物質混合標準品10ngをブランク濾紙及びサンプリング濾紙に添加した結果、3員環よりも大きな14物質においては、回収率が79.7~99.2%と良好な結果であった。しかし、添加後にブランクエアーを吸引させるとその吸引量に応じて4員環であるFlu, Pyr, BaA, Chryの回収率が低下した。特に4員環でも直鎖状にベンゼン環を繋がないFlu, Pyrの回収率は低く、PM2.5のサンプリング方法に準ずる限り、定量は困難だと考えられた。しかし、その回収率が、ほぼ同程度であったことから、FluとPyrの相互比に関しては言及できる可能性は見られた。また、5員環以上のPAHsに関しては、ブランクエアーの吸引による回収率の減少は見られなかった。その添加回収試験の結果を図1に示した。

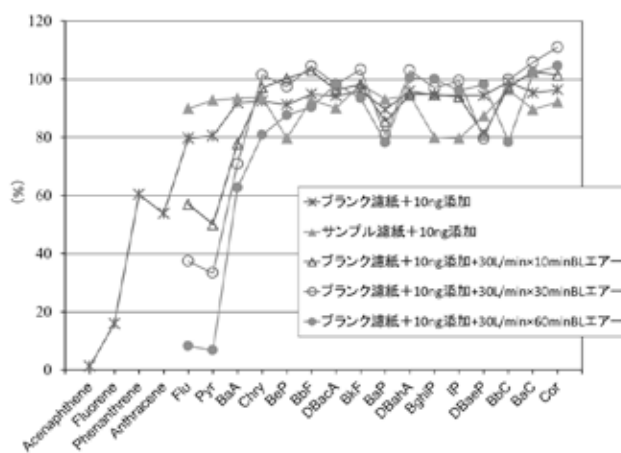


図1 添加回収試験結果

2) 抽出法比較試験の結果

模擬試料において超音波抽出における抽出量とソックスレー抽出における抽出量の比(超音波抽出/ソックスレー抽出)を図2に示した。3員環以下のPAHsに関しては、両抽出法とも不検出であった。また、DBaHは試料濃度の高い模擬試料Cでのみ検出された。両抽出法の抽出量比は、概ね0.7~1.2の範囲であり、抽出効果に大きな違いはなかった。

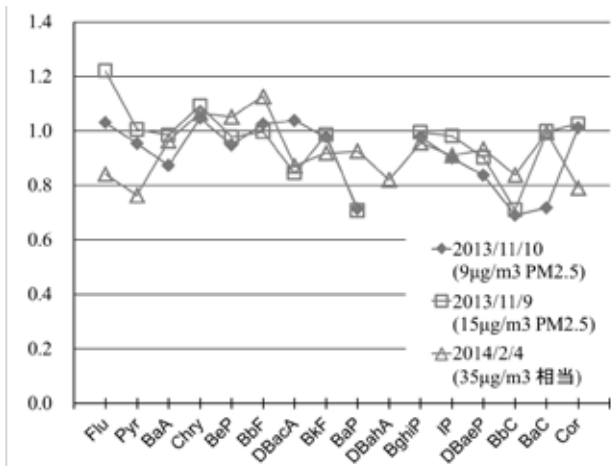


図2 抽出法比較試験

2. 奈良県における PAHs 現状調査の結果

1) 調査期間中における PAHs 濃度

調査期間中における天理局の PAHs の濃度範囲を箱ひげ図を用い図3に示した。また、平均値、中央値及び定量下限値を表3に示した。その結果、今回の調査では DBaCA, DBaHA, BbC, BaC は感度が十分でなく解析対象から除外した。それ以外の PAHs に関しては平均 125 ~ 389 pg/m³ (最大 667 ~ 1,936 pg/m³) の範囲であった。

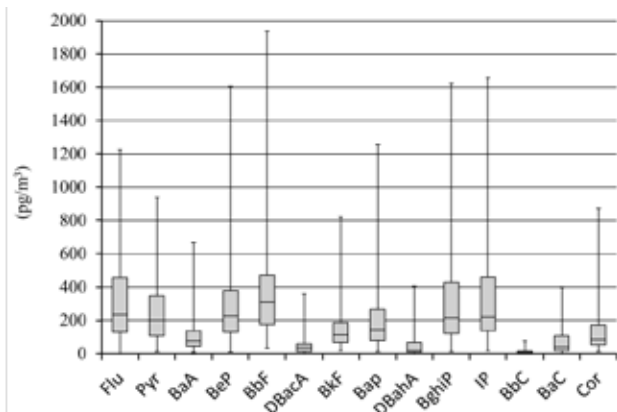


図3 調査期間中における天理局の PAHs 濃度範囲

一般局である天理局と道路沿道局である自排櫃原局の関係は、調査期間平均で見ると、ほぼ同等の濃度であった。各 PAHs の平均を比較すると、その比は 0.88 ~ 1.14 (自排櫃原局 / 天理局) であった。自動車排ガスの指標となる BaP に関しても、その比は 0.87 であり、両局に有意な差は見られなかった。

表3 調査期間中における天理局の平均値、中央値及び定量下限値

	(pg/m ³)														
	Flu	Pyr	BaA	BeP	BbF	DBaCA	BkF	BaP	DBaHA	BghiP	IP	BbC	BaC	Cor	
平均値	326	259	125	299	389	54	149	197	62	285	302	10	66	139	
中央値	233	199	77	226	311	37	112	144	19	214	221	7	40	85	
定量下限値	39	14	6	19	13	36	6	7	16	22	27	5	13	17	

2) 調査期間平均における PAHs 間の濃度比

今回の調査期間平均において PAHs 間の濃度比を調べた。濃度比は、発生源推定で用いられる Flu/Pyr 比及び IP/(IP + BghiP) 比を調査した。Flu/Pyr 比は、その値が <0.6 で石油由来、0.6-1.0 で石油燃焼由来、>1.0 で樹木燃焼由来、>1.4 で石炭燃焼由来であると言われている⁴⁾。また、IP/(IP + BghiP) 比は、その値が <0.2 で石油由来、0.2-0.5 で石油燃焼由来、>0.5 で植物・石炭燃焼由来であると言われている⁵⁾。今回の調査では、天理局において Flu/Pyr 比は 1.3 (自排櫃原局 1.2)、IP/(IP + BghiP) 比は 0.53 (自排櫃原局 0.51) であり、期間平均で見ると発生源の推定では樹木等の植物及び石炭系の燃焼由来だと考えられた。その結果を表4に示した。

表4 発生源推定に用いられる PAHs の関係と今回の調査結果

	天理局		自排櫃原局	
Flu/Pyr	<0.6	石油由来		
	0.6-1.0	石油燃焼由来		
	>1.0	樹木燃焼由来	1.3	1.2
	>1.4	石炭燃焼由来		
IP/(IP + BghiP)	<0.2	石油由来		
	0.2-0.5	石油燃焼由来		
	>0.5	植物・石炭燃焼由来	0.53	0.51

次に、気塊のエイジングを推定する指標として知られる BaP と BeP の比を調べた。BaP と BeP は、発生源においては同等の比で生成されることが知られている⁶⁾。しかし、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 であると言われている。このことから、BaP/BeP 比が 1 付近の場合、発生源が近く、0 に近づくと発生源から離れていると考えられている⁷⁾。このエイジングに関しては、中国北京市で 0.85⁸⁾ 及び 1.17⁹⁾、長崎県福江島で 0.75¹⁰⁾、沖縄県辺戸岬で 0.63¹⁰⁾、長崎県大村市で 0.48¹¹⁾ 等の報告がある。今回の調査では、天理局で BaP/BeP 比が 0.66 (櫃原局で 0.63) であった。以上のことから、今回の調査期間中における気塊は、エイジングされていた可能性があり、越境からの影響を受けていると推測された。

3) 季節、濃度及びカテゴリー (CAT) 別における PAHs 間の濃度比

PAHs 間の濃度比を詳細に見るために、季節別、濃度別、CAT 別の PAHs 間の濃度比を調べた。濃度別は調査日の PM2.5 質量濃度により、15 µg/m³ 未満、15 µg/m³ 以上 35 µg/m³ 未満、35 µg/m³ 以上に分け調査した。CAT 別は、図4で示す通り、天理局を基点に 1 から 4 までの 4 つのエリア (カテゴリー以下

CAT-1,2,3,4) に分け、どのカテゴリーから、その日の気塊が天理局に到来したのかを分類した¹³⁾。気塊の到来した経路を見るために、今回は、アメリカ海洋大気局のプログラムである HYSPLIT Trajectory Model¹²⁾ を用いて、日々の後方流跡線を得た。後方流跡線は、基点時間 AM12:00 で行い、120 時間(もしくは 96 時間)の遡り計算を行った。基点到達高度は 500m, 1000m, 1500m として計算を行い、優先順位として 1500m, 1000m, 500m とした。流跡線の軌跡がカテゴリー間の境界を越える場合は、基点到達日の近傍 3 日間を優先とした。天理局における季節別、PM2.5 質量濃度別及び CAT 別における PAHs 間の濃度比の結果を表 5 に示した。

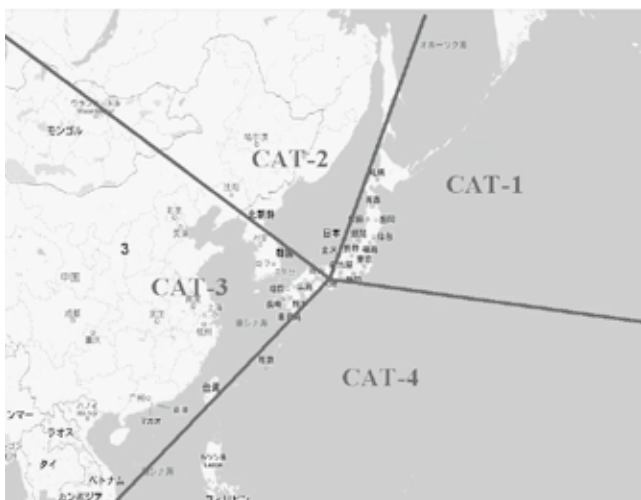


図 4 カテゴリー分類図

表 5 季節、濃度、CAT 別における PAHs 間の濃度比

天理局	Flu/Pyr	IP/(IP+BghiP)	BaP/BeP	調査日数
年平均	1.25	0.53	0.66	68
春期	1.38	0.57	0.59	22
夏期	1.26	0.54	0.63	14
秋期	1.11	0.48	0.79	16
冬期	1.23	0.50	0.66	16
15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 未満	1.12	0.53	0.64	22
15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 未満	1.28	0.53	0.66	40
35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上	1.23	0.53	0.75	6
CAT-1	1.26	0.52	0.56	9
CAT-2	1.21	0.52	0.72	22
CAT-3	1.25	0.53	0.63	32
CAT-4	1.27	0.58	0.62	5

季節別で、PAHs 間の比を見ると秋期のみ、他の時期と比べ、若干ではあるが違いが見られた。Flu/Pyr 比と IP/(IP + BghiP) 比が、少し小さくなり、樹木等の植物及び石炭系の燃焼由来の比率が小さくなった。また、BaP/BeP 比が大きくなっていることから、他の時期よりもエイジングの度合いが小さくなっていた。このことから推察すると今回調査の秋期は他の時

期と比べて、越境由来の影響よりも国内の影響を受けていると考えられた。次に PM2.5 質量濃度別で見ると、Flu/Pyr 比と IP/(IP + BghiP) 比において、特異な状況は推察されなかった。また、BaP/BeP 比で見ると質量濃度の増加とともに比率も上昇しているように見られたが、35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の調査日が 6 日間と少なく、その因果関係を明確に示すことはできないと考えられた。最後に CAT 別で見ると Flu/Pyr 比と IP/(IP + BghiP) 比において、CAT-4 のみ若干高めの傾向も見られるが、これも調査日が 5 日間と少なく、その因果関係を明確に示すことはできなかった。また、BaP/BeP 比で見ると CAT-2 のみ若干高いようにも見られた。今回、天理局で 68 日間の調査であったが、季節別、濃度別及び CAT 別で場合分けすると調査日数が少なく、大きな特徴として捉えることは難しいと考えられた。また、逆に考えると特異なイベントが数日あると、その影響により PAHs 間の比も変わることから、イベント毎による PAHs 間の比について、今後調査していく必要があると考えられた。

考 察

今回、PM2.5 のサンプリング方法により捕集した試料の PAHs 測定方法を検討した。その結果、3 員環以下の PAHs に関しては、ほとんど捕集されないことがわかった。また、20 物質混合標準品を捕集濾紙に添加した後、サンプリング条件に合わせ模擬的にブランクエアを通過させて回収試験を行った。その結果、4 員環でも捕集されている濃度は、捕集時間に応じて減衰していた。この結果、PM2.5 のサンプリング方法に準ずる限り、4 員環の PAHs に関しては、PM2.5 中に含まれる濃度を正しく測定することは、困難であると考えられた。ただし、その減衰する割合が同じ PAHs 間では、それらの濃度比に関して、一定の評価が可能であると推察された。また、今回の調査期間における奈良県の PAHs の現状は、平均濃度で見ると 125 ~ 389 pg/m^3 であった。一般局である天理局と道路沿道局である自排樫原局の関係は、調査期間平均で見ると、ほぼ同等の濃度であった。奈良盆地内の両局でみる限り、その用途地域と PAHs の濃度とは関係がないと考えられた。また、今回の調査では、PAHs 間の濃度比において、明確に季節や PM2.5 質量濃度もしくは CAT 別に分けて関連を示すことはできなかった。これは、サンプル数の不足によるものと考えられるが、今後は、PAHs 間の濃度比に関して、季節や PM2.5 質量濃度、CAT 別に分けて考えるよりも、発生した各

種の高濃度イベント毎に関連性を示して行くことが必要であると考えられた。

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) 佐来栄治, 塚田進, 西山亨, 他:三重県保健環境研究所年報, **10**, 62-68 (2008)
- 4) Lima,A.LC, Farrington,J.W, 他:a review , Environmental Forensics, **6**, 109-131 (2005)
- 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) 川村公隆, 他:対流圏大気の化学と地球環境, 学会出版センター, 147-152, (2002)
- 8) T.Okada, 他:Chemosphere, **65**, 427-435, (2006)
- 9) Wang,G., 他:Environmental Science and Technology, **40**, 4619-4625 (2006)
- 10) 小川佳美, 兼保直樹, 佐藤圭, 他:大気環境学会誌, **47 (1)**, 18-25 (2012)
- 11) 中村心一, 田村圭, 山本重一, 他:長崎県環境保健研究センター所報, 58, 39-44, (2012)
- 12) Draxler, R. R. and Rolph, G. D.: HYSPLIT Model. NOAA Air Resources Laboratory (2011)
- 13) 浅野勝佳, 菊谷有希, 浦西克維, 他:奈良県保健環境研究センター年報, **47**, 49-53, (2012)

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・山本圭吾

An Analysis of PM2.5 Using Data of Air Pollution Monitoring Station in Nara Prefecture

Katsuyoshi ASANO・Yuki KIKUTANI・Katsushige URANISHI and Keigo YAMAMOTO

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。

緒言

近年、微小粒子状物質(以下PM2.5)に対する国民の関心の高まりを受け、環境省は平成25年2月にPM2.5注意喚起のための暫定指針値を設定した。このような状況下、各都道府県等はPM2.5自動測定装置を設置し、PM2.5常時監視モニタリングを実施し、その情報を迅速に公開しているところである。奈良県内においては、環境省のPM2.5モニタリング試行事業により、平成21年度から道路沿道局モニタリングとして自排櫃原局で、平成22年度から一般環境モニタリングとして天理局で、PM2.5常時監視モニタリングが行われてきた。さらに今般、監視体制の整備が求められる中、奈良県は平成25年度より王寺局で、平成25年1月より、奈良県内のバックランド局として大台局で、PM2.5常時監視モニタリングを開始した。平成26年度からは御所局でもPM2.5常時監視モニタリングを開始する予定である。今回は、奈良県におけるPM2.5質量濃度の推移及び現状を見るために、平成22年度から平成25年度の天理局と自排櫃原局、及び平成25年度の王寺局のデータを解析し、若干の知見を得たので報告する。

方法

1. 調査地点及び解析期間

調査地点は、奈良盆地内中央東部に位置する天理局(一般局)と同中央南部に位置する自排櫃原局(道路沿道局)及び同中央西部に位置する王寺局(一般局)で行った。解析期間は、天理局と自排櫃原局が平成22年度から平成25年度の4年間、王寺局は平成25年度の1年間を解析した。解析したデータは、平成22

年度から平成24年度は、環境省より公表されているPM2.5常時監視局のデータを用い、平成25年度は、環境省の大気汚染広域監視システム(通称そらまめ君)により公表されている速報値を用い解析を行った。また、今回の調査期間において、PM2.5常時監視を行った自動測定装置の管理は、天理局と自排櫃原局が環境省であり、王寺局が奈良県であった。

2. 解析方法

1) 基礎的な解析

基礎的な解析として各局の年度平均だけでなく、各年度における月別や曜日別及び時間帯別の変動を詳細に解析した。

2) 後方流跡線を用いたカテゴリー(CAT)解析

日々のPM2.5が、どの方向から奈良県にやって来たのかを判断するために、天理局を基点とした後方流跡線解析(今回は、アメリカ海洋大気局のプログラムであるHYSPLIT Trajectory Model¹⁾を用いた。)を行った。日々の後方流跡線は、基点時間をAM12:00で行い120時間(もしくは96時間)の遡り計算を行った。基点到達高度は500m, 1000m, 1500mとして計算を行い、優先順位として1500m, 1000m, 500mとした。流跡線の軌跡がカテゴリー間の境界を越える場合は、基点到達日の近傍3日間を優先とした。カテゴリー分類は、図1で示す通り、天理局を基点に1から4までの4つのエリア(カテゴリー、以下CAT-1,2,3,4)に分けた。今回、調査の解析期間を上記の方法により1日毎にカテゴリー分類し、その日のPM2.5質量濃度との関係を解析した。

3) 平成25年度の天理局におけるイベント解析

平成25年度の天理局における個別イベントを抽出

して解析を行った。解析方法は、PM2.5自動測定装置において時間値では等価性が保証されていないが、今回は時間値を用い解析を行った。これは、新しく設定された注意喚起のための暫定指針値において、注意喚起を行うための方法に、時間値による規程²⁾が設けられたことにより解析が可能と判断した。

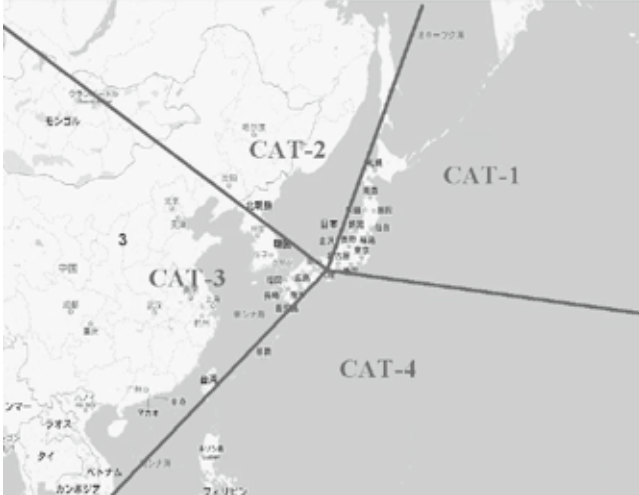


図1 カテゴリー分類図

結果

1. 基礎的解析の結果

1) 各局の経年変化等

各局の年平均値の経年変化を図2に、天理局における年度平均及び各年度の日最高値及び時間最高値の経年変化を表1に示した。

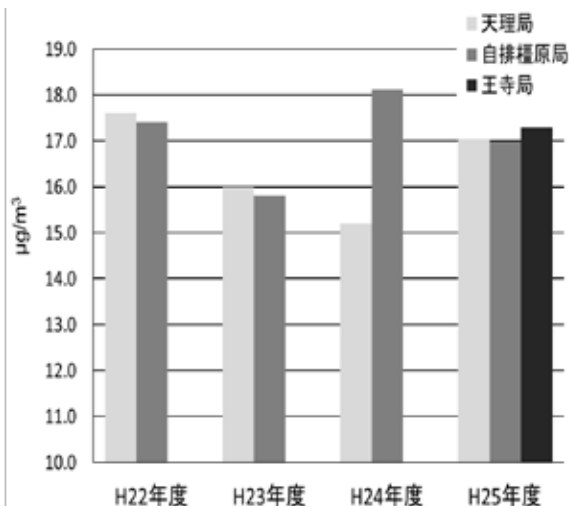


図2 各局の年平均値の経年変化

表1 天理局における経年変化

	(µg/m³)			
	H22年度	H23年度	H24年度	H25年度
年度平均	17.6	16.0	15.2	17.0
日最高値	66.2	74.3	58.0	61.5
時間最高値	123	106	133	92.0

天理局は平成22年度から平成24年度にかけて、PM2.5質量濃度が減少傾向を示した。平成24年度には長期環境基準である15µg/m³以下に迫る15.2µg/m³となった。しかし、平成25年度は、速報値の解析ではあるが17µg/m³程度と若干の増加となった。また、自排櫃原局に関しては、平成22年度から平成23年度へと順調に減少傾向が見られたが、平成24年度に大きく増加した。奈良盆地内においては、その用途地域に関係なく天理局と自排櫃原局は、PM2.5質量濃度に関して同じ挙動を示すことを報告³⁾してきたところである。しかし、天理局と自排櫃原局の日々のPM2.5質量濃度値を散布図により比較した結果、平成22年度はR²値で0.906、傾き1.03、切片が0.1であったが、平成24年度はR²値で0.769、傾き1.07、切片が1.8であった。平成24年度は相関も悪くなり、切片も0.1から1.8へと上昇していたことがわかった。以上のことから平成24年度の自排櫃原局は、平均して日平均値が天理局よりも高い状況であったと想定された。しかし、この相違について原因究明には至っていない。参考までに平成24年度の天理局と自排櫃原局のPM2.5質量濃度比を度数分布にて図3に示した。

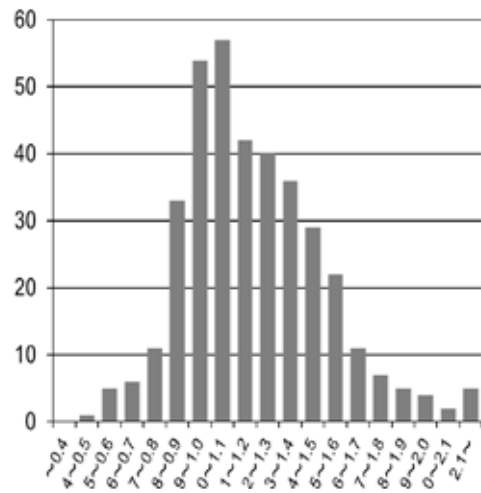


図3 天理局と自排櫃原局の濃度比度数分布図 (自排櫃原局 / 天理局)

次に、表1の日最高値の経年変化を見ると、平成23年度がもっとも高いことがわかった。これは平成25年2月に設定された暫定指針値(70µg/m³)を超過していた。また、平成24年度及び平成25年度に関しては暫定指針値を超過しなかったが、それに迫る値であることから、今後も注意深く観測していく必要があると考えられた。さらに、時間最高値の経年変化を見ると、奈良県においても非常に高い値が観測されることがわかった。奈良県は、PM2.5の暫定指針

値が超過のおそれがある場合、超過予測のお知らせ手順を定めている。それによると午前5時から7時までの3時間の時間平均値が $85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を越えた場合、もしくは午前5時から12時までの時間平均値が $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を越えた場合、注意喚起を行うこととなっている。表1から、1時間値の時間最高値は、いずれの年度においても注意喚起基準を超過していた。ただし、超過予測のお知らせ基準を越えたのは、暫定指針値が設定される以前の平成23年5月3日午前5時から12時までの時間平均値 $82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を記録した1度だけであった。しかし、このように1時間値では非常に高い時もあり、また、過去には現在の注意喚起基準では超過していた経緯もあることから、今後も注意深く観測をするとともに、必要に応じて迅速な情報提供を心がける必要があることがわかった。

2) 各局の月別変動

各月の月別平均値を解析した。天理局及び自排櫃原局の平成22年度から平成25年度までの4年間平均月別変動を図4に、平成25年度の天理局、自排櫃原局及び王寺局の月別変動を図5に示した。

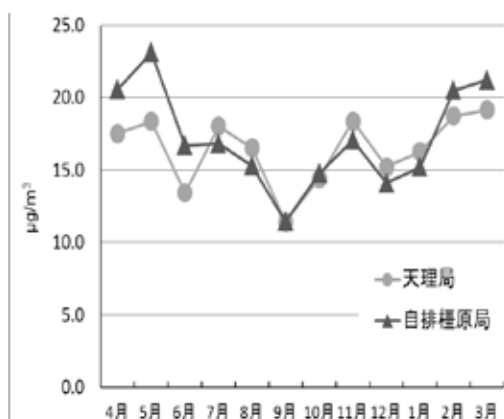


図4 平成22年度から平成25年度平均月別変動 (天理局及び自排櫃原局)

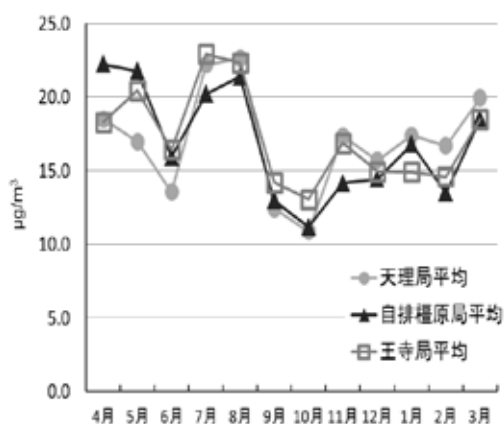


図5 平成25年度の月別変動 (天理局、自排櫃原局及び王寺局)

平成22年度から平成25年度の4年間平均月別変動に関して図4を見ると2月から5月にかけて高いことがわかった。また、降水量の多い6月と9月は低い傾向が見られた。しかし、以前の報告³⁾で降水量とPM2.5質量濃度には直接の関係がなかったことから、6月及び9月の気圧配置等の影響の方が大きいと推測された。次に図5の平成25年度の月別変動と、図4の4年間平均の月別変動を比べると、平成25年度は7月と8月が高くなっていた。これは、平成25年度の7月末から8月初めにかけて、PM2.5高濃度イベントが発生したため高くなったと考えられた。この高濃度イベントの解析については、結果3の平成25年度の天理局におけるイベント解析結果で考察を行った。

3) 各局の曜日別変動

各曜日の曜日変動について解析した。天理局と自排櫃原局は平成22年度から平成25年度までの4年間を解析した。王寺局は、平成25年度のみ解析した。その結果の1例として天理局の年度ごとの曜日別変動を図6に示した。また、平成25年度の天理局、自排櫃原局及び王寺局の曜日別変動を図7に示した。

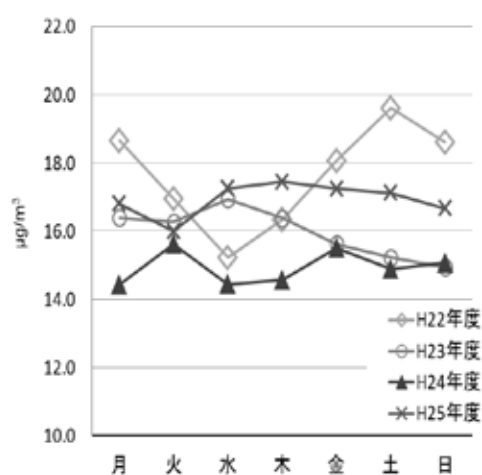


図6 天理局における曜日別変動

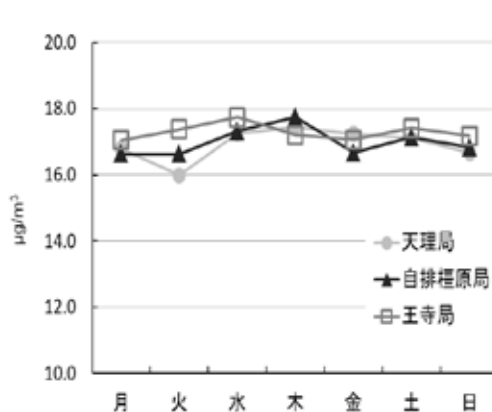


図7 平成25年度 各局の曜日別変動

天理局の曜日別変動に関して、図6から最高値を各年度で見ると平成22年度が土曜日(19.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、平成23年度が水曜日(16.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、平成24年度が火曜日(15.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、平成25年度が木曜日(17.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)であった。このように年度ごとで見ると各曜日に関して一定の傾向がないことがわかった。これは、曜日に関して年度ごとに解析を行うと、各年度が53週程度であることから、数回の高濃度イベントが偶然、同じ曜日に重なるだけで年度平均値に大きな影響を与えると考えられた。次に図7から、平成25年度に関しては、奈良盆地内の3局は、曜日間の差も少なく、ほぼ同様の傾向を示すことがわかった。

4) 各局の時間帯別変動

1日の時間帯別変動について解析した。天理局と自排櫃原局は、平成22年度から平成25年度までの4年間を解析した。王寺局は、平成25年度のみを解析した。天理局の結果を図8に、自排櫃原局の結果を図9に、王寺局の結果を図10に示した。

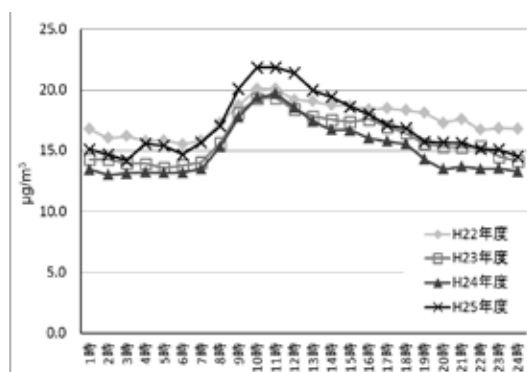


図8 天理局における時間帯別変動

図8から、天理局における時間帯別変動は、各年度ともピークが1つであり、10時から11時に最大値を示していた。また、各年度とも6時頃から濃度上昇が見られ、12時以降は徐々に減少していく傾向であることがわかった。

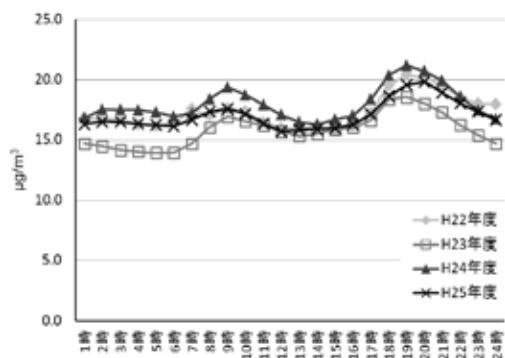


図9 自排櫃原局における時間帯別変動

次に図9から、自排櫃原局における時間帯別変動は、各年度とも2つのピークが存在し、1つ目が9時頃であり、2つ目が19時頃であった。自排櫃原局は道路沿道地域であることから通勤時間帯に合わせ上昇すると推測された。

また、図10から王寺局における時間帯別変動は、ピークの立ち上がりは小さいが、自排櫃原局と同様にピークが2つ存在していた。1つめのピークが10時頃であり、2つ目のピークが18時頃であった。王寺局は、天理局と同じく一般環境局であるが、交通量の比較的多い県道天理王寺線から北200mの地点にあり、道路沿道地域と同じ傾向を示しているのではないかと考えられた。以上のことから、年度別で見ると各局とも、それぞれ同じ傾向を示していることがわかった。また、時間帯別変動においては、各局の用途別や地域特性において相違が見られることがわかった。

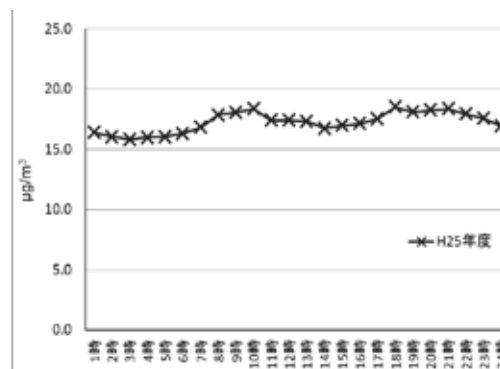


図10 王寺局における時間帯別変動

2. 後方流跡線を用いたカテゴリ (CAT) 解析の結果

PM2.5 質量濃度と後方流跡線を用いたCATとの関係を解析した。平成22年度から平成25年度までの天理局における結果を表2に示した。

表2 天理局におけるCAT別平均値の推移

	(µg/m³)				
	H22年度	H23年度	H24年度	H25年度	平均
CAT-1 日平均	17.0	13.7	10.7	13.7	13.8
CAT-2 日平均	15.9	13.9	13.3	14.2	14.4
CAT-3 日平均	21.7	22.5	22.3	22.4	22.2
CAT-4 日平均	13.9	13.3	9.4	14.6	12.8

表2から、天理局における各CATの状況を見ると、すべての年度でCAT-3が一番高い濃度を示すことがわかった。CAT-3の平均の濃度は、各年度とも20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上であり長期環境基準値の15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過していた。逆にCAT-3以外で長期環境基準を超過するCATは少なく、平成22年度のCAT-1が17.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を、同CAT-2が15.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示しただけであった。

また、濃度が低いCATは、平成22年度から平成24年度までがCAT-4であり、平成25年度はCAT-1であった。次に、平成25年度における天理局の濃度とCATの関係について、出現状況を踏まえて解析した。その結果を表3に示した。

表3 平成25年度 天理局におけるCAT出現状況

	15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 超過		35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 超過		各カテゴリ別出現日(日)
	出現日(日)	出現率(%)	出現日(日)	出現率(%)	
CAT-1	17	41.5	0	0.0	41
CAT-2	59	38.8	2	1.3	152
CAT-3	85	67.5	17	13.5	126
CAT-4	21	45.7	2	4.3	46

表3では、CAT別の出現状況を見るために、長期環境基準の15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過する場合と短期環境基準35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過する場合の各CAT出現日数及び、その出現率を調べた。平成25年度の各CAT出現日数は、CAT-2が一番多く152日間、続いてCAT-3が126日間であり、最小がCAT-1の41日間であった。ただし、この年度は、後方流跡線によると日本列島上でとぐろを巻く状況が多く、例年よりもCAT-1、-2、-4の区別は難しい状況であった。次に、長期環境基準超過の状況を見るとCAT-3が一番高く67.5% (85日)であった。CAT-3は西からの流跡線であり、西風が吹くと7割近くの確率で長期基準を超過する事がわかった。また、他のCATは、38.8～45.7%の出現率で大きな差はなかった。さらに、短期環境基準超過を見るとCAT-3が一番高く13.5% (17日)であった。CAT-2とCAT-4はそれぞれ1.3%と4.3%とともに2日間であった。CAT-1は短期環境基準の超過はなかった。以上のことから、一般的に高濃度イベントと呼ばれる短期環境基準超過は、CAT-3からの気塊により発生する機会が多いことがわかった。

3. 平成25年度天理局におけるイベント解析の結果

平成25年度の天理局におけるPM2.5質量濃度の日変動結果を図11に示した。

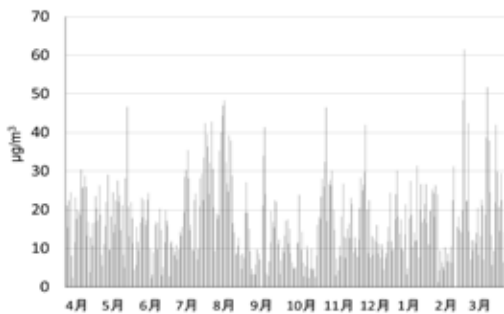


図11 平成25年度 天理局PM2.5質量濃度の日変動

図11からもわかるようにPM2.5質量濃度は、日によって大きく変動することが知られている。平成25年度の天理局では、PM2.5質量濃度の低い時は、数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度、高い時は50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上であり、10倍以上の変動があることがわかった。

次に、平成25年度の天理局における高濃度イベントとして、平成25年度で2番目の高濃度期間である8月10日から8月12日の3日間と平成25年度で1番の高濃度期間である2月25日から2月27日の3日間を抽出した。この抽出したイベントを図12と図13に、平成25年度の時間値年平均とともに示した。図12における8月のイベントは3日間の時間平均で42.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。ただし、その3日間を見ると3つのピークが存在していた。それらのピークは、8月10日の12時に58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、11日の10時に65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、12日の9時に44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。また、この8月のイベントは、PM2.5質量濃度の変動と時間の関係が、時間値年平均とほぼ一致しているように見られた。このことから、PM2.5の高濃度気塊が越境から移流してきたと推定するよりも、近郊による発生源の影響を強く受け、さらに期間を通して気流の流れが滞る特異な気象状況であったのではないかと推測された。また、この期間の8月10日は、全国の295地点で猛暑日となり、高知県四万十市と甲府で最高気温40.7 $^{\circ}\text{C}$ を記録したことから2次生成由来の影響も推測された。



図12 8月の抽出イベント

次に図13の2月のイベントは、3日間の時間平均で44.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。平成25年度では、このイベントが最大であった。ピークは2月25日の8時頃から立ち上がり始め、26時間に渡り60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の高濃度状態が継続した。また、最大ピークは2月26日の12時で92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。最大ピーク観測以降は、徐々に減少に転じ2月27日の8時以降は、平均16.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度となった。このイベントについては、強い

ピークの立ち上がり方から典型的な PM2.5 高濃度気塊の移流と、さらに 26 時間にも及ぶ高濃度状態の継続から気塊の移流後、気流の停滞もあったと推測された。

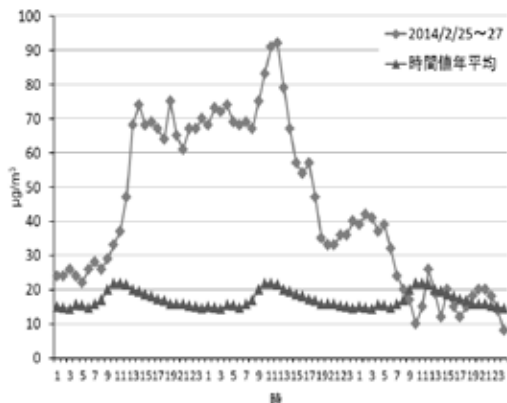


図 13 2月の抽出イベント

考 察

今回は、PM2.5 モニタリング試行事業が天理局及び自排櫃原局で始まった平成 22 年度から平成 25 年度までの 4 年間について解析した。また、平成 25 年度から始まった王寺局のデータも合わせて解析した。その結果、平成 24 年度までは、PM2.5 質量濃度が減少傾向を示したが平成 25 年度は若干の増加となり、今後とも確実な減少傾向を示すという状況ではないことがわかった。また、今回調査した 3 局を比較したところ、平成 24 年度の自排櫃原局の傾向だけが異なっていた。その他の年度及び平成 25 年度の 3 局の結果から、PM2.5 質量濃度の長期環境基準達成の状況等を考察するにあたっては、奈良盆地内にある 3 局に関しては、ほぼ同等の傾向を示すものと考えられた。ただし、今

回の調査において、各局とも年平均値では拮抗しているものの時間帯別変動に関しては、各局によって違いが見られることがわかった。これは、今後、奈良県において越境型汚染と近郊型汚染を切り分けるための手法に利用できると考えられた。また、時間帯別変動の時間値年平均を利用することにより、高濃度イベントの発生状況にも一定の評価が可能であることがわかった。今回、抽出した平成 25 年度における天理局の 2 つの高濃度イベントにおいても、越境型汚染と近郊型汚染の違いを推測する手がかりになったと考えられた。ただし、今回の推測は、あくまでも PM2.5 質量濃度の変動からのみ考察したもので、今後は成分分析により、PM2.5 構成成分の組成比や、その変動からも推測できる方法を検討しなければならない。また、現在、PM2.5 を取り巻く話題は、主に大陸からの越境汚染に注目されがちであるが、平成 25 年度 8 月のイベントのように近郊型汚染と推測されるイベントにおいても、3 日間平均で $42.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ という高濃度を示すことから、国内発生要因の解明も、さらに進める必要があると考えられた。

文 献

- 1) Draxler, R. R. and Rolph, G. D.: HYSPLIT Model. NOAA Air Resources Laboratory (2011)
- 2) 環境省水・大気環境局大気環境課：微小粒子状物質 (PM2.5) に関する「注意喚起のための暫定な指針」、平成 25 年 3 月 1 日付環水大大発第 1303013 号
- 3) 浅野勝佳, 菊谷有希, 浦西克維, 他: 奈良県保健環境研究センター年報, 47, 49-53, (2012)

奈良県におけるPM2.5高濃度イベント時の揮発性有機化合物成分の濃度解析

浦西 克維・浅野 勝佳・菊谷 有希・山本 圭吾

Characterization of VOC concentrations at Air Pollution on PM2.5 in Nara

Katsushige URANISHI・Katsuyoshi ASANO・Yuki KIKUTANI and Keigo YAMAMOTO

PM2.5汚染の実態解明および挙動の解析を目的として、PM2.5の前駆物質の一つと考えられている揮発性有機化合物(以下、VOCという。)を市販の大気濃縮導入装置を用いて連続で測定する方法について検討した。本方法は99成分中、アセチレンなどの保持時間が非常に短い5物質を除く94成分は測定可能であり、測定期間中には48成分が検出された。また、PM2.5高濃度事例におけるVOCの挙動を調査したところ、6つのグループに判別することができた。

緒言

2009年9月に微小粒子物質(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¹⁾⁻²⁾。PM2.5は、炭素成分(元素炭素、有機炭素)、イオン成分(SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺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³⁾⁻⁵⁾。

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⁶⁾⁻⁸⁾。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。

そこで、本研究では同様の手法を用いて、PM2.5の前駆物質の一つと考えられているVOCを2時間ごとに10日間連続で測定し、PM2.5高濃度事例におけるVOCの挙動を調査したので報告する。

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(桜井市内)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、0.1ppm)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、0.1ppm)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25ppt～10,000ppt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100ppt以下の物質については検量線範囲を25ppt～100ppt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

環境省から依頼のあった2013年度のサンプリング期間⁹⁾を参考に、2013年5月17日(木)10:00～5月27日(金)20:00の期間で2時間ごとに測定した。

4. PM2.5の質量濃度および大気汚染物質濃度

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5月1日~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)。

結 果

1. 大気中 VOC 成分の一時間値の測定

容器(キャニスター)採取法では、自動濃縮装置への給気は 150 mL/min で、計 400 mL の試料を濃縮可能である。しかし、本法では外気を加圧して濃縮装置に送ることが困難であるため、容器採取法の設定値では給気量が不足する。そこで、ポンプ流量を約 10,000 mL/min, 自動濃縮装置への給気量を 40 mL/min としたところ、計 200 mL の試料を濃縮することに成功した。測定期間中、対象物質 99 成分のうち、48 成分(ただし、m,p-キシレンはピークが分離できないため合算して定量)が検出され、他 41 成分は検量線の下限值以下、残り 10 成分(アセチレン, エチレン, エタン, プロピレン, プロパン, イソペンタン, シクロペンタン, 2-メチルペンタン, メチルシクロペンタン, 3-メチルヘキサン)は装置による測定自体が困難もしくは、試料中夾雑物の影響により定量イオン/確認イオン比にばらつきが生じた。

2. 常時監視測定局の測定データと PM2.5 質量濃度分布

県内 3 地点における PM2.5 質量濃度分布(日平均値)を図 1 に示す。3 地点とも濃度分布が酷似しており、これは一時間値の濃度分布も同様であった(図 2)。測定局がある 3 地点はいずれも奈良盆地内にあり、濃度分布の類似性から、本測定期間内の PM2.5 質量濃度



図 1 県内の PM2.5 質量濃度(速報値, 日平均値)

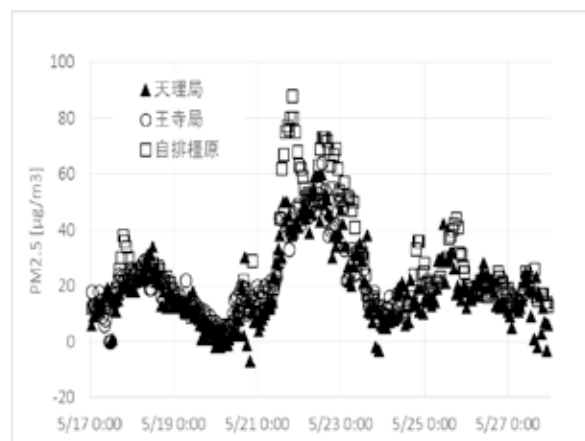


図 2 県内の PM2.5 質量濃度(速報値, 一時間値)

分布は桜井市内(奈良盆地内)でも同様と見なせると考えられた。また、5月22日(水)ほどの地点でも PM2.5 の環境基準値を超過していた。そこで、県内で最も測定項目数の多い天理局の測定データ(CH₄, CO, NMHC, NO, NO₂, NO_x, O_x, SPM, SO₂, THC)から VOC 類(NMHC, CH₄, THC)と PM2.5 質量濃度の日平均値の関連性を調べたが、明確な関連性は見いだせなかった(図 3)。

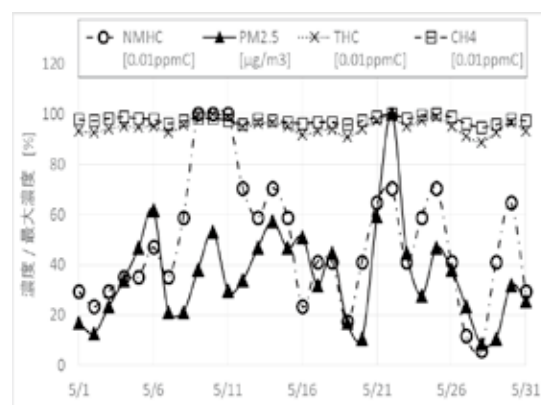


図 3 天理局の測定データ(VOC 類)と PM2.5 質量濃度(速報値, 日平均値)

次に、5月22日前後の天理局各測定データの日内変動を調べたところ、NMHC, NO_x, CH₄ は深夜から午前中にかけて濃度が上昇し、午後からは濃度が減少する傾向が見られ、O_x, SO₂ は午前中から午後にかけて濃度が上昇する傾向が見られた。しかし、PM2.5 質量濃度については日内変動に特徴的な傾向は見られなかった。

3. PM2.5 質量濃度分布と VOC 濃度分布との相関

天理局の PM2.5 濃度の一時間値が 35 µg/m³ 以上の期間を高濃度期間(5月21日(火)12:00~22日(水)22:00)、一時間値が 15 µg/m³ 以下の期間(5月19日(土)0:00~21日(火)6:00, 5月23日(木)16:00~24日(金)6:00, 5月25日(土)0:00~6:00, 5月26日(日)18:00

～27日(月)8:00}を低濃度期間と仮定し、大気中から検出された48成分について、平均濃度比(=高濃度期間のVOC濃度平均値/低濃度期間のVOC濃度平均値)および各期間における濃度の変動係数(CV%)を算出したところ、表1に示す6つのグループに分類された。グループの分類基準として、分析法評価に用いる添加回収率の目標値(70～120%)を参考に、平均濃度比が0.7～1.2の範囲内はPM2.5濃度分布との関連性が低いと判定した。変動係数の判定には、有害大気汚染物質の二重測定に係る判定値30%を閾値として設定した。なお、変動係数は、対象期間内に目的成分が常に一定量観測されていない場合は変動幅を過剰に見積もることになるため、平均濃度比の値に応じて、対象期間は表1のように設定した。

表1 VOC類のグループ別判定基準

グループAは、GCカラムの保持時間が短いHCFC-134a,

グループ	平均濃度比	変動係数 CV%	成分数
A	<0.7	<30% (L)	2
B1	>0.7, 1.2>	<30% (H,L)	7
B2	>0.7, 1.2>	>30% (H,L)	12
C1	1.2<	<30% (H)	7
C2	1.2<	>30% (H)	18
D	-	-	2
計			48

※L:低濃度期間, H:高濃度期間

CFC-12が該当した。サンプリング地点周辺でフロン類が短期間に大きな濃度変動する要因はなく、高濃度期間のみ両物質のピークが消失していることから、PM2.5成分が自動濃縮装置内のトラップの吸着能力を低下させる可能性が疑われた(図4)。

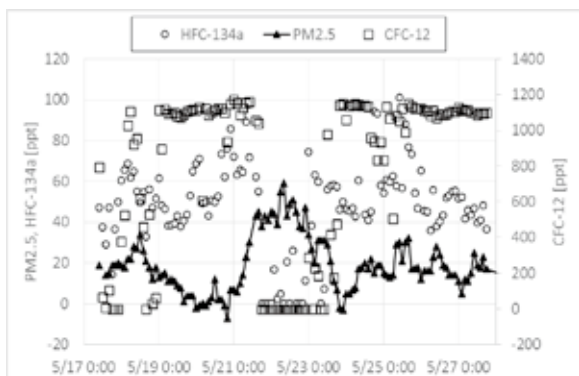


図4 グループAの物質の挙動

グループB1は7成分が該当し、CFC-11, CFC-113, 四塩化炭素の3成分は、変動係数が5%未満で全期間中ほぼ一定の濃度を示した(図5)。残り4成分(シクロヘキサン, *n*-ノナン, *n*-プロピルベンゼン, 1,2,3-トリメチルベンゼン)は若干の濃度変動が観察されたもののPM2.5との関連性は低いと考えられた。

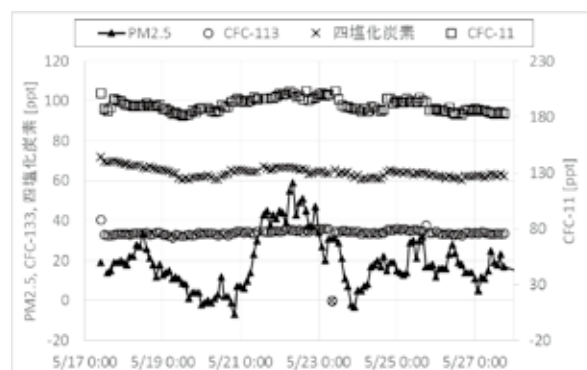


図5 グループB1の物質の挙動

グループC1は7成分が該当した。塩化メチル, 1,2-ジクロロエタン, 1,2-ジクロロプロパン, クロロベンゼンの4成分は、高濃度期間での濃度上昇が観測され、低濃度期間で特段の濃度上昇は見られなかった(図6-1)。

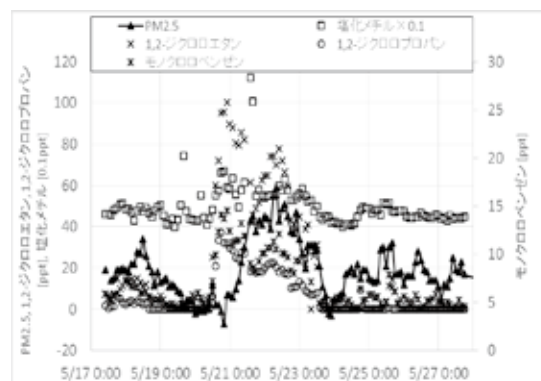


図6-1 グループC1の物質の挙動

一方、ベンゼン, テトラクロロエチレン, 3-メチルペンタンの3成分も同様に高濃度期間で濃度上昇が観測されたが、高濃度期間外でも濃度上昇が観測されており、濃度上昇要因は前者と異なると考えられた(図6-2)。

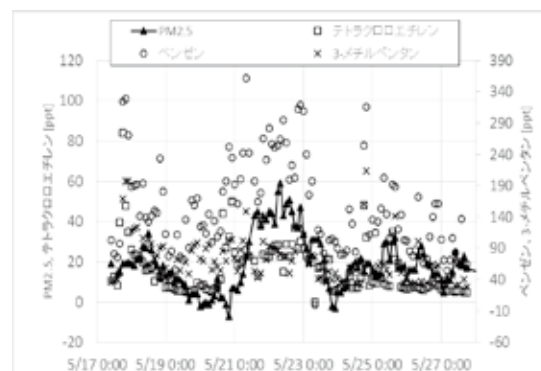


図6-2 グループC1の物質の挙動

グループB2, C2は日内の濃度変動が大きく、グループDは検出された事例が少なく平均濃度比、変動係数を算出することができなかったため、今回の観測結果のみではPM2.5との関連性は解明できなかった。

考 察

PM2.5 および VOC 類の濃度上昇要因を調べるため、米国海洋大気局 (NOAA) が開発した流跡線解析プログラム (HYSPLIT)¹⁰⁾ を用いて後方流跡線解析をおこなった。流跡線の起点は、桜井市(北緯 34.5217°, 東経 135.8433°)とし、緯度・経度方向にそれぞれ± 0.5°ずらした9点を、3 高度(500m, 1000m, 1500m)それぞれに与え、計算時間は72時間に設定した。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。PM2.5 質量濃度が VOC 測定期間で最大(59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)となった5月22日午前9時の後方流跡線を図7-1,2,3に示す(表示時間は UTC のため、日本時間と9時間の時差がある。).

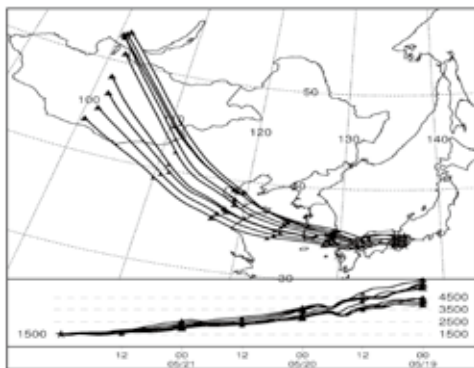


図7-1 5/22の後方流跡線(高度1500m)

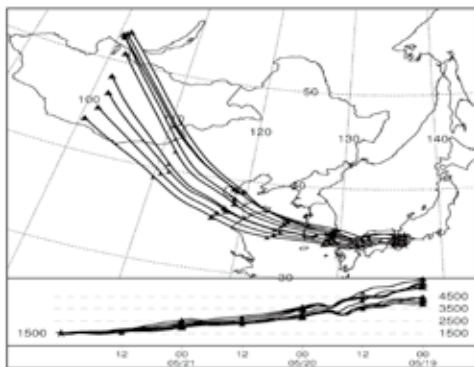


図7-2 5/22の後方流跡線(高度1000m)

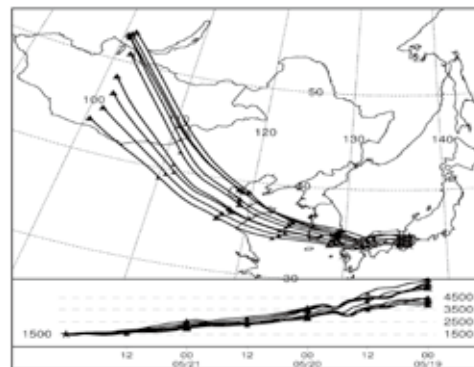


図7-3 5/22の後方流跡線(高度500m)

どの高度でも中国上空-朝鮮半島南端-瀬戸内海-大阪府を通過し、奈良県内へ気塊が飛来しており、中国大陸からの気塊の影響が推測された。一方、PM2.5 質量濃度が10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下の5月20日午前9時の後方流跡線(図8-1,2,3)は、起点により流跡線の経路が異なり、特に高度500mでは中国上空、朝鮮半島を経由した流跡線がなく、太平洋の清浄な空気の流入により、PM2.5 質量濃度が低減したと考えられた。

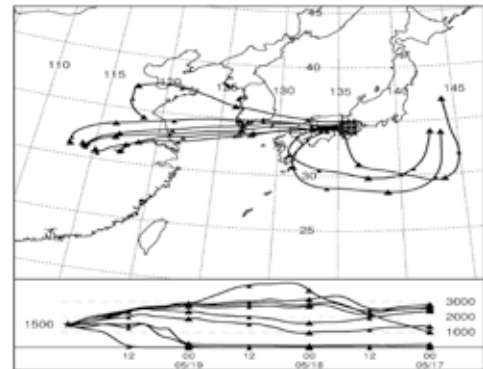


図8-1 5/20の後方流跡線(高度1500m)

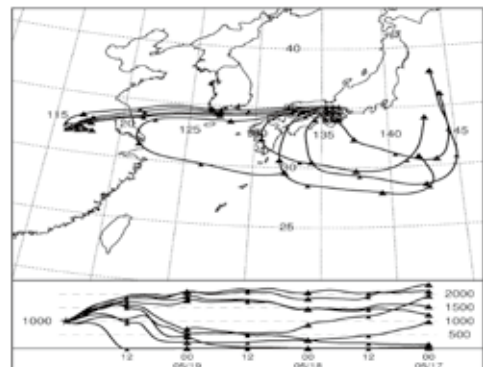


図8-2 5/20の後方流跡線(高度1000m)

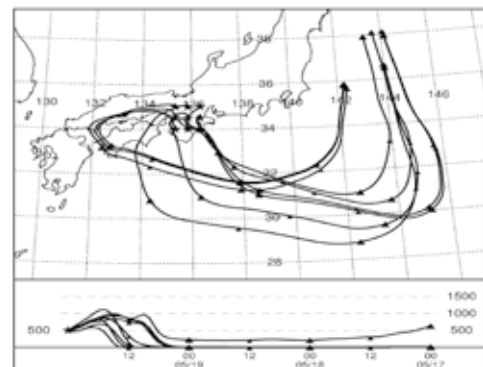


図8-3 5/20の後方流跡線(高度500m)

PM2.5 質量濃度に類似した挙動を示したグループC1の4成分(塩化メチル, 1,2-ジクロロエタン, 1,2-ジクロロプロパン, クロロベンゼン)を対象に、平成23年度PRTR届出排出量から西日本における大気中への排出量を調査した(表2)。その結果、1,2-ジクロロプロパンを除く3物質は県内の大気への届出排出量は存

在せず、後方流跡線解析（図7, 8）が示した空気塊の経由地（山口県, 広島県, 岡山県, 兵庫県, 大阪府）において排出されている物質であった。今回, VOC類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った。既往の研究では, 九州地方の1,2-ジクロロエタンの春季・冬季における大陸からの越境移流についても言及¹¹⁾されており, 今後, さらなるデータの蓄積により, 発生源を解明していくことが重要であると考えられる。

表2 平成23年度PRTR届出排出量
(県別, 大気への排出量, 単位: kg/年)

	山口県	広島県	岡山県	兵庫県	大阪府	奈良県
塩化メチル	1,400	-	13	347,010	1,200	-
1,2-ジクロロエタン	25,240	16,000	476	52,701	103	-
1,2-ジクロロプロパン	410	-	36	4	2,150	1,300
モノクロロベンゼン	150,341	570	2,619	2,185	2,189	-

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) 本法で99成分中, アセチレンなどの保持時間が非常に短い5物質を除く94成分は測定可能であり, 測定期間中には48成分が検出された。
- 2) 県内常時測定局3カ所のPM2.5濃度分布にタイムラグがなく, 今回の高濃度事例では奈良盆地内の濃度が均一である可能性が示唆された。
- 3) PM2.5の高濃度期間および低濃度期間を設定し, VOC濃度分布との関連性を調べたところ, 6つのグループに判別することができた。
- 4) 高濃度期間中に成分濃度が低下したグループ(HCFC-134a, CFC-12)はいずれもGCカラム保持時間が短く, PM2.5成分が装置内のトラップの吸着能力を阻害する可能性が疑われた。
- 5) 高濃度期間中に成分濃度が上昇したグループ(塩化メチル, 1,2-ジクロロエタン, 1,2-ジクロロプロパン,

クロロベンゼン等)は, 県内ではPRTR届出による大気への排出がないもしくは比較的少ない物質で, 後方流跡線解析および県別のPRTR届出排出量の結果を踏まえると, 奈良県以西の地域からの移流により濃度上昇していると考えられた。また, 4物質の挙動がPM2.5濃度分布に類似していることから, PM2.5の県外移流による汚染を判定する指標物質としての利用可能性が示唆された。

謝 辞

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た。ここに記して謝意を表す。

文 献

- 1) 浅野勝佳, 他: 奈良県保健環境研究センター年報, **47**, 49-53 (2012)
- 2) 菊谷有希, 他: 奈良県保健環境研究センター年報, **47**, 58-60 (2012)
- 3) 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)
- 4) 長谷川就一, 他: 大気環境学会誌, **40**, 181-192 (2005)
- 5) 笠原三紀夫, 東野達: エアロゾルの大気環境影響, 37-70 (2007)
- 6) 名取雄太, 他: 第49回大気環境学会年会講演要旨集, 373 (2008)
- 7) 土屋敦裕, 他: 第51回大気環境学会年会講演要旨集, 332 (2010)
- 8) 村上降一, 他: 長野県環境保全研究所研究報告, **8**, 1-5 (2012)
- 9) 平成25年度微小粒子状物質(PM2.5)成分分析の試料捕集期間の統一について(依頼), 平成24年12月25日, 環境省水・大気環境局大気環境課 事務連絡
- 10) Draxler, R. R. and Rolph, G. D.: HYSPLIT Model. NOAA Air Resources Laboratory (2011)
- 11) 村岡俊彦, 他: 全国環境研会誌, **38**, 177-187 (2013)

ドライクリーニングで用いられる各種溶剤の分析方法開発と環境実態調査

荒堀康史・榎原智也・高木康人

Determination of Dry Cleaning Solvents in Water and the Survey of River Water

Yasushi ARAHORI・Tomoya KUWAHARA and Yasuhito TAKAGI

ドライクリーニング業で洗浄用として用いられている石油系・臭素系・フッ素系溶剤の分析方法を開発した。本方法は排水や河川水中に存在するこれらの溶剤をヘッドスペースGC/MSを用いて一斉分析する方法である。この方法を用いることにより、水中の洗浄用各種溶剤を定量下限値0.0001~0.0004mg/Lで定量が可能である。又、クリーニング業で排出されると想定される各種界面活性剤を含む洗剤の影響について検討した結果、これらの洗剤が存在する環境であっても定量性を確保することが出来た。

緒言

ドライクリーニングで用いられている溶剤は、塩素系溶剤から石油系溶剤への切り替えが進み、最近では臭素系溶剤やフッ素系溶剤も使用されるようになってきている。これらの溶剤の水生生物に対する毒性は、塩素系溶剤であるテトラクロロエチレン¹⁾の場合、オオミジンコへの急性毒性EC₅₀は0.6~22mg/L、魚類のLC₅₀は4.99~23.8mg/Lとの報告があり、トリクロロエチレン²⁾も同程度の毒性がある。これと石油系・リモネン系・臭素系・フッ素系溶剤を比較すると、石油系^{3,5)}やリモネン系⁶⁾は塩素系より強い毒性があり、臭素系溶剤⁷⁾やフッ素系溶剤^{8,12)}で同等~数分の一程度であることから、水生生物を含めた環境問題を考えると、影響の大きい物質である。しかしながらこれらの溶剤については、塩素系以外の溶剤は環境基準や排水基準は設定されておらず、分析方法も石油系・リモネン系・臭素系物質については報告^{13,14)}されているが、フッ素系溶剤の報告事例はほとんど無く、環境中の動態は把握されてるとは言い難い。今回、フッ素系溶剤の分析方法を開発し、石油系・臭素系溶剤とも同時分析することにより、これらの物質の水環境中の汚染実態を調査した。

方法

1. 対象物質

石油系溶剤、リモネン系溶剤、臭素系溶剤、フッ素系溶剤を対象とした。各溶剤成分の水生生物に対する毒性を表1に示す。

2. 試薬

ノナン、ウンデカンは和光特級、1,1,1,3,3-ペンタフル

オロブタンは和光特級、*d*-リモネン、1-プロモプロパンは和光一級、3,3-ジクロロ-1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパンと1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパンは45:55混合物、フルオロベンゼンは化学用、*p*-プロモフルオロベンゼンは和光特級、エタノールは残留農薬試験用、塩化ナトリウムは水質試験用、以上和光純薬工業株式会社製。デカンは標準物質、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン、1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタン、以上東京化成工業株式会社製。1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,2-トリフルオロエチルエーテルはダイキン工業株式会社製、ノナン-*d*20、デカン-*d*22、ウンデカン-*d*24はCDNISOTOPES社製、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

ヘッドスペースオートサンプラーはPerkin Elmer社製Turbomatrix HS-40、ガスクロマトグラフ質量分析計は株式会社島津製作所社製QP-2010Plusを用いた。

4. 測定条件

1) ヘッドスペース装置の条件

コンスタントモード

オープン温度：60℃

保温時間：30分

引き上げ時間：0分

加圧時間：1分

注入時間：0.15分

トランスファ温度：150℃

HSキャリアガス圧力：150kPa

試料量：10mL

2) ガスクロマトグラフの条件

表1 各溶剤成分の毒性

物質名	生物種	毒性測定条件	毒性※ [mg/L]	Cas.No.	種別
ノナン	ニジマス	LC ₅₀ 96h	0.096	111-84-2	石油系
デカン	オオミジンコ	EC ₅₀ 48h	0.029	124-18-5	石油系
ウンデカン	ミジンコ	NOAC	0.0057	1120-21-4	石油系
<i>d</i> -リモネン	ミジンコ	LC ₅₀ 48h	0.421	5989-27-5	リモネン系
1-プロモプロパン	ファットヘッドミ ノー	LC ₅₀ 96h	67.3	106-94-5	臭素系
1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン (HFC-365mfc)	セレナストルム	NOAC 72h	113	406-58-6	フッ素系
1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン (HFC-43-10mee)	ミジンコ	LC ₅₀ 48h	11.7	138495-42-8	フッ素系
1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,2- トリフルオロエチルエーテル (HFE-347pc-f)	コイ	LC ₅₀ 96h	76	406-78-0	フッ素系
3,3-ジクロロ-1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン (HCFC-225ca)	ヒメダカ	LC ₅₀ 48h	83.5	422-56-0	フッ素系
1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン (HCFC-225cb)	-	-	-	507-55-1	フッ素系
1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタン (HFC-c447ef)	藻類	NOAC 72h	24.9	15290-77-4	フッ素系

※複数のデータがある場合は最も毒性が強いデータを示した。

気化室温度:200℃

カラム:Restek 社製 Rtx-624

長さ 60m, 内径 0.32mm, 膜厚 1.8 μm

カラム温度:35℃ (4分) → 10℃ / 分 → 230℃ (3分)

3) 質量分析計の条件

インターフェース温度:230℃

イオン源温度:200℃

イオン化電圧:70V

エミッション電流:60 μA

イオン化法:EI

検出モード:SIM

4) 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. 標準液作成

ヘッドスペース GC/MS 測定用の標準液は、対象物質各成分をエタノールに溶解して作成した。内部標準物質はフルオロベンゼンと *p*-ブロモフルオロベンゼンを用いた。石油系溶剤であるノナン、デカン、ウンデカンは重水素ラベル化体も使用した。

6. 夾雑物の影響

有機溶剤で洗浄するドライクリーニングは、油性の汚れに対して効果を発揮するが、水溶性の汚れに対しては水洗いの方が洗浄効果が大きい。両方法を併用している事業者もある。水洗いには洗濯用洗剤を用

いるが、事業所排水中に含まれるこの成分が気液平衡を利用しているヘッドスペース法では誤差を与える可能性がある。そのため、市販の洗濯用洗剤を用いて添加回収試験を行い、その影響を評価した。用いた洗剤の諸元を表3に示す。

7. 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。試料の濃度は各物質の感度にあわせて、0.0001 ~ 0.0004mg/Lとし、繰り返し回数7回で行った。

8. 環境試料の測定

河川水試料として、大和川流域の環境基準点16地点及び人口密集地4地点。比較的規模の大きい事業所下流6地点の測定を行った。

結 果

標準液の作成は当初、揮発性有機化合物の標準品溶解に良く用いられているメタノールに対象物質を溶解していたが、ガスクロマトグラフ上でフッ素系溶剤のHFC-365mfcとHFC-43-10meeの保持時間が重なることが判明したため、他の溶剤を検討した。いくつかの溶剤を検討した結果、エタノールが適していることがわかったため、標準液はエタノールで作成した。

表2 各物質のリテンションタイムと定量イオン

物質名	リテンション タイム [分]	定量イオン [m/z]	確認イオン [m/z]
ノナン	15.48	57	85
デカン	17.65	57	71
ウンデカン	19.62	57	71
d-リモネン	18.84	68	93
1-ブロモプロパン	9.04	43	122
HFC-365mfc	3.65	65	133
HFC-43-10mee	3.98	69	51
HFE-347pc-f	4.44	83	101
HCFC-225ca	6.32	83	85
HCFC-225cb	6.65	67	69
HFC-c447ef	7.87	113	95

定量下限値は表4に示す値が得られた。この定量下限値で水中の各物質の影響評価が可能な値かどうかの判定は、予測無影響濃度 (PNEC)¹⁵⁾ が測定出来るかで判断した。予測無影響濃度は今回収集出来たデータを用いて算出した。HCFC-225cbについてはデータが得られなかったため、HCFC-225caと同等と仮定した。また、石油系溶剤についてはデータが少ない物質が多いので、データ数が多いウンデカンの値を用いて予測無影響濃度とした。石油系溶剤のような直鎖アルカンは炭素数が多いほど毒性が強い傾向があるため、ウンデカンを用いることにより毒性を低く見積もることはないと考えられる。ウンデカンの定量下限値はPNECである0.57 µg/Lを測定可能な値が得られた。そのほかの溶剤については、リモネン及び1-ブロモプロパンのPNECが7 µg/L程度、フッ素系溶剤では80～2200 µg/L程度であり、定量下限値はこれらより低い値が得られたため、本方法は環境水中の濃度を評価するのに有効な方法であると言える。

夾雑物の影響を検討するため、市販の洗濯用洗剤4種を用いて添加回収試験を行った。各洗剤を標準使用濃度及び5倍・25倍・125倍・500倍と段階的に希釈した試験液に定量下限値の10倍前後の濃度で各溶剤を添加して、回収率を測定した。また、それぞれの試験液について、塩析の有無による回収率の変化も測定した。

洗剤Aで塩析を用いない場合の洗剤濃度と回収率の関係を図1及び2に示した。図よりフッ素系溶剤のうち、HFC-43-10meeとHFC-c447efは洗剤濃度が高くなると回収率が低下した。石油系はウンデカンが洗剤

表3 夾雑物として用いた洗剤の諸元

銘柄(性状)	界面活性剤※	その他※	標準使用量
A(粉末)	LAS,AE	水軟化剤、アルカリ剤	54g/55L
B(粉末)	α -SF,AE	水軟化剤、アルカリ剤	60g/55L
C(液体)	AE	安定化剤、pH調整剤	40mL/30L
D(液体)	AE,LAS	他安定化剤、pH調整剤	10mL/30L

※主要な成分のみ記載

表4 定量下限値

物質名	定量下限値 (塩析なし) [µg/L]	定量下限値 (塩析あり) [µg/L]
ノナン	0.12	0.12
デカン	0.11	0.18
ウンデカン	0.13	0.18
d-リモネン	0.071	0.057
1-ブロモプロパン	0.043	0.059
HFC-365mfc	0.071	0.070
HFC-43-10mee	0.20	0.44
HFE-347pc-f	0.10	0.17
HCFC-225ca	0.098	0.13
HCFC-225cb	0.095	0.16
HFC-c447ef	0.077	0.054

濃度が低くても影響を受けて回収率が低くなった。ノナン及びデカンは洗剤濃度が高くなると回収率が低下した。それ以外のフッ素系及び臭素系溶剤とリモネンは、洗剤の影響を受けず回収率の低下は見られなかった。続いて同じ洗剤Aを用いた実験で塩析を行った場合の各溶剤成分の回収率の変化を図3及び4に示した。塩析は、試料10mLに塩化ナトリウム3gを添加して行った。フッ素系溶剤では、塩析なしで洗剤濃度が高くなると回収率の低下が見られた2物質の回収率が向上し、塩析により洗剤の影響を排除することが出来た。フッ素系溶剤のうち塩析なしで回収率の低下がみられなかった物質と臭素系溶剤は、塩析を行った場合も洗剤の影響による回収率の低下は無かった。一方、塩析なしでは回収率の低下は見られなかったリモネンは洗剤濃度が25倍希釈程度から影響を受けて、洗剤濃度の上昇と共に回収率が低下した。石油系溶剤についても塩析なしでは影響の小さかった洗剤濃度125倍希釈でも回収率の低下が見られ、塩析により洗剤の影響を大きく受けるようになった。

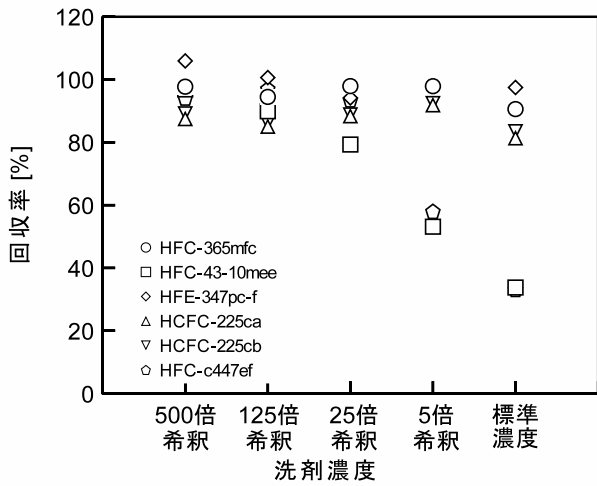


図1 洗剤 A で塩析をしない場合

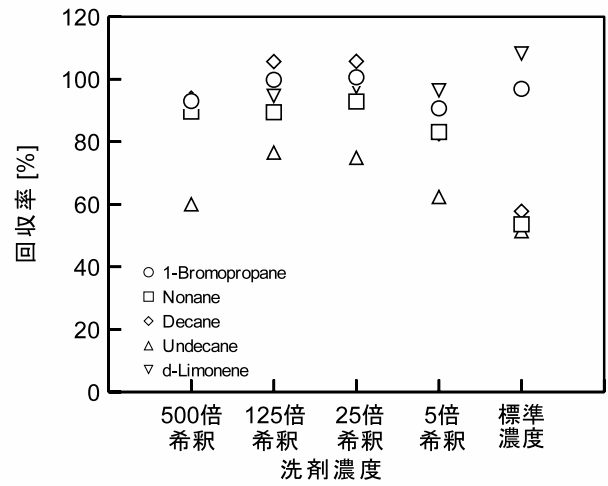


図2 洗剤 A で塩析をしない場合

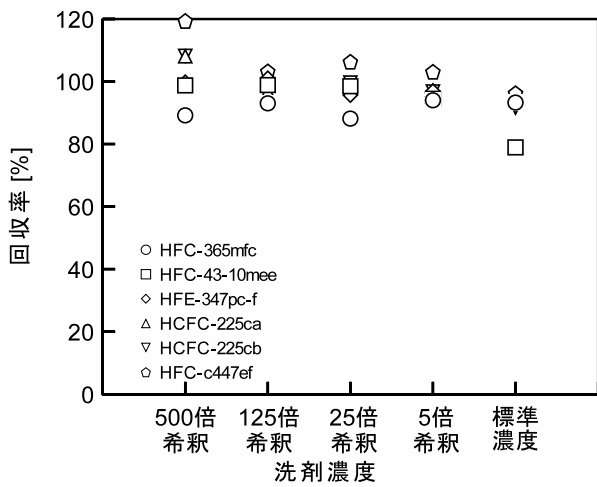


図3 洗剤 A で塩析をした場合

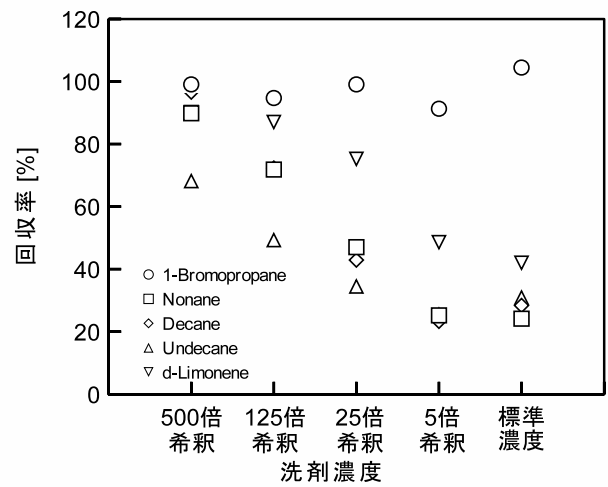


図4 洗剤 A で塩析をした場合

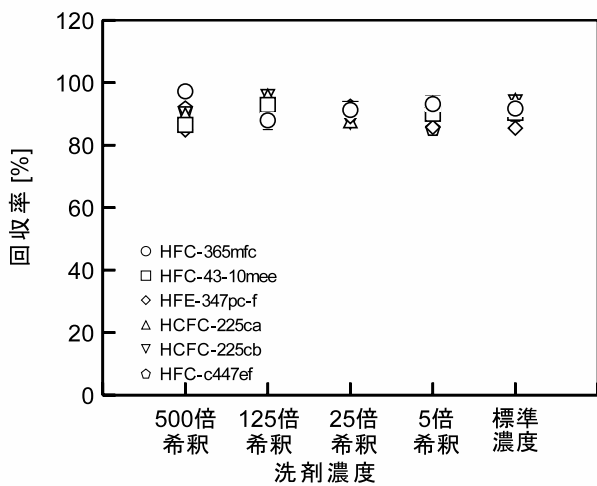


図5 洗剤 C で塩析をしない場合

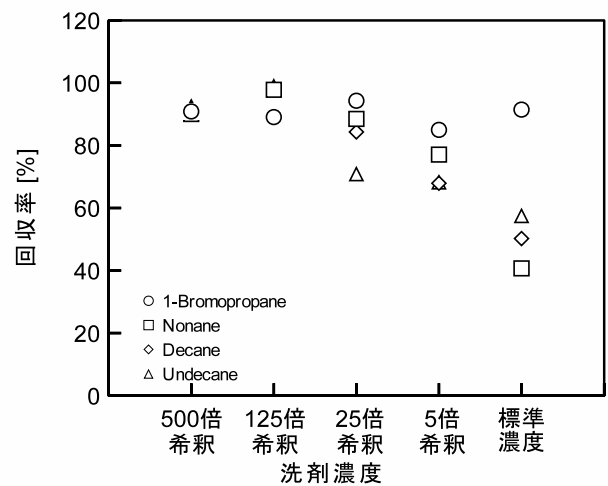


図6 洗剤 C で塩析をしない場合

洗剤 C では、塩析を行わなかった場合、図5に示すように今回用いたフッ素系溶剤は全て洗剤濃度に関わらず、90%前後の良好な回収率が得られた。臭素系溶剤と石油系溶剤については図6に示すように、臭素系

溶剤は洗剤の影響を受けず、石油系溶剤はウンデカンが洗剤濃度 25 倍希釈から回収率の低下が見られ、ノンとデカンは 5 倍希釈で回収率の低下が見られた。

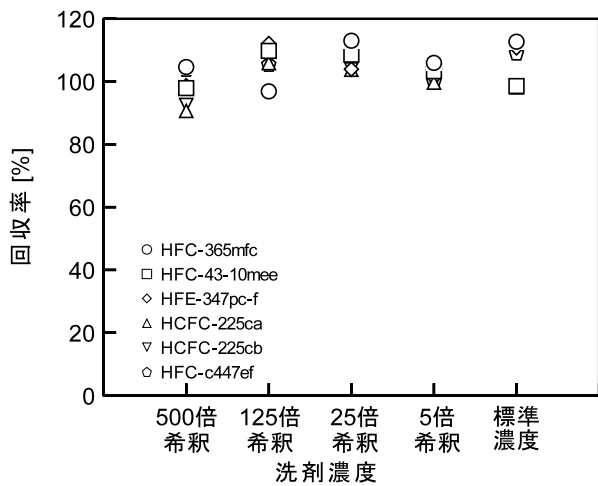


図7 洗剤Cで塩析をした場合

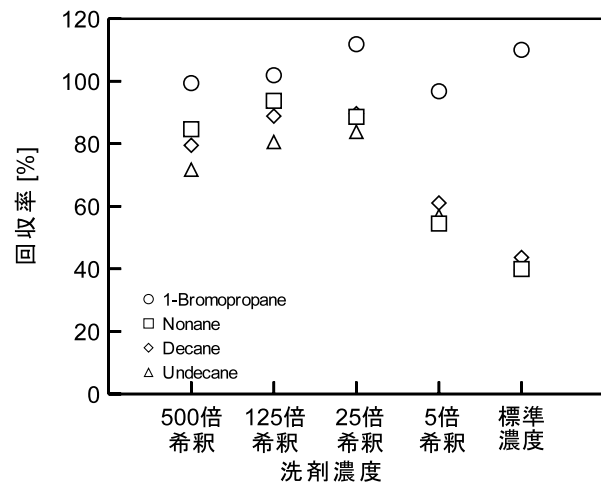


図8 洗剤Cで塩析をした場合

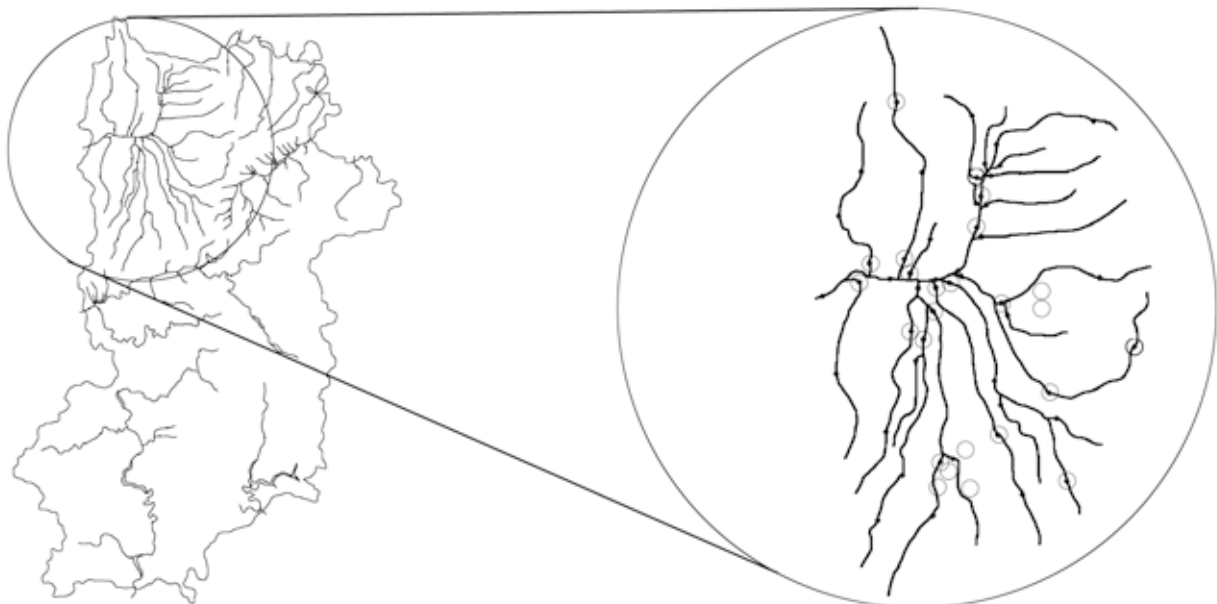


図9 調査地点

リモネンについては、洗剤濃度が上がると回収率が著しく過大になり、洗剤成分に含まれていると考えられたので、回収率は示さないこととした。洗剤Cで塩析を行った場合、フッ素系溶剤は図7に示すように100%近い回収率が得られた。臭素系溶剤と石油系溶剤は図8に示した。臭素系溶剤は良好な回収率が得られたが、石油系溶剤は洗剤濃度が5倍希釈で回収率が低下し、塩析なしよりも低い回収率となった。洗剤B及びDはそれぞれ洗剤A及びCと同様の傾向であり、洗剤の性状による相違が見られた。

測定精度を確保するための内部標準物質について検討した。フルオロベンゼンと*p*-ブロモフルオロベンゼンの2物質を検討したが、両物質とも夾雑物の影響は小さく、どちらの物質を用いても定量値に大きい違

いは見られない結果となった。また、石油系溶剤では重水素ラベル化体とネイティブ体はリテンションタイムは少し違うが夾雑物に対する挙動は一致しており、重水素ラベル化体を用いて補正した結果、回収率はほぼ100%となった。

環境試料の調査として、奈良県内で人口及び事業所数が多い奈良盆地の大和川流域の調査を行った。調査地点は図9に示すとおり、一般的な河川として環境基準地点21地点のうち16地点及び、人口密集地の河川4地点を調査した。これらの河川からは、検出されなかった。続いて、汚染の可能性が高い比較的規模の大きい事業所下流6地点での調査を行ったが、各種溶剤は検出せず、現時点ではこれらの溶剤による環境汚染は確認出来なかった。

考 察

ドライクリーニングで用いられる各種溶剤のうち、石油系・フッ素系・臭素系溶剤の一斉分析を行うこと図7洗剤Cで塩析をした場合図8洗剤Cで塩析をした場合が出来た。このうち臭素系溶剤である1-ブロモプロパンについてはパージ&トラップガスクロマトグラフ質量分析法が報告されており、本方法で用いたヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法よりも高感度で測定可能である。しかしながら、本方法はバブリングを行わないため、界面活性剤が高濃度で含まれる泡立つ試料にも適用可能である。

洗剤成分の影響については、洗剤AおよびBでは石油系溶剤と一部のフッ素系溶剤が影響を受け、洗剤CとDでは石油系溶剤が影響を受けた。ここで用いた洗剤の標準濃度は洗濯槽の中の濃度と同等であり、実際の事業所からの排水では濯ぎやその他の工程からの水で薄められるため、影響はこれより小さくなるが、検出した成分の定量を確実にするため、確認する成分により塩析の有無を使い分けることが望ましい。また、影響の受け方により洗剤AおよびBとCおよびDのグループに分けられたが、これらに共通して回収率が低下した石油系溶剤は界面活性剤の、回収率の相違が見られたフッ素系溶剤はそれ以外の成分の影響を受けている可能性がある。

環境調査では現時点では検出されなかった。この理由として、洗浄に使用した溶剤はフィルターを通したり蒸留して再使用しており、基本的に排水から放出されないことになっている。実際の作業では溶剤の漏れ等により、排水中に含まれる可能性はあるが、今回の調査では汚染は確認されず、溶剤による水生生物への影響は現時点では確認されなかった。

文 献

- 1) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：初期リスク評価シリーズ80テトラクロロエチレン, 16-57(2007)
- 2) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：初期リスク評価シリーズ87トリクロロエチレン, 15-48 (2007)
- 3) 栄進化学株式会社：R-IMG (NT) Special 製品安全データシート, 3 (2011)
- 4) 安全衛生情報センター：デカン製品安全データシート, 6 (2010)
- 5) 環境省総合環境政策局保健環境部環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価第7巻第2編I (II), 28 (2009)
- 6) ICPS UNEP/ILO/WHO, Concise International Chemical Assessment Document No.5 Limonene (1998)
- 7) Geiger D.L. et al: Acute Toxicities of Organic Chemicals to Fathead Minnows (Pimephales Promelas) 4, 355 (1998)
- 8) 日本フルオロカーボン協会：HFE-365mfc 化学物質等安全性データシート, 4 (2011)
- 9) 日本フルオロカーボン協会：HFC-43-10mee 化学物質等安全性データシート, 6 (2011)
- 10) 日本フルオロカーボン協会：HFE-347pc-f 化学物質等安全性データシート, 5 (2010)
- 11) 日本フルオロカーボン協会：HCEC-225 化学物質等安全性データシート, 5 (2010)
- 12) 日本フルオロカーボン協会：HFC-c447ef 化学物質等安全性データシート, 4 (2013)
- 13) 荒堀康史, 兎本文昭: 奈良県保健環境研究センター年報, 46, 41-45 (2011)
- 14) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質と環境平成23年度化学物質分析法開発調査報告書, 55-75 (2012)
- 15) 一般財団法人化学物質評価研究機構：化学物質のリスク評価がわかる本, 112-113 (2012)

第3章 調査研究・報告

第2節 研究ノート

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

中山 義博・浅野 勝佳・山本 圭吾

Study on Ionic Compounds and Trace Metals in Precipitations Collected in Nara

Yoshihiro NAKAYAMA・Katsuyoshi ASANO and Keigo YAMAMOTO

緒言

奈良において中国、東南アジア方面及び国内発生源による環境影響を調べるため、環境モニタリングの一環とし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23年度から24年度にかけて奈良で実施した調査結果から降水の特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、図1の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4月建物撤去）とした。平成23年4月から平成25年3月まで1週間ごと（年52回）に雨水を捕集した。



図1 測定地点

2. 分析対象項目

降水量、pH値、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+} 及び金属成分21種類の計32項目とした。

3. 使用機器・器具

雨水採水器は小笠原計器製US-410（採取口径20cm）、pH計は東亜ディーケーケー製HM-60G、EC計は東亜ディーケーケー製GM-60S、イオンクロマトグラフはDionex社製ICS1100、ICP-MSはAgilent製7500ce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。微量元素成分をICP-MSで測定した。ICP-MS法では、ろ過後、硝酸添加（2%溶液となるように）した。

測定データから定量下限値以下の場合が多い成分を除外した結果、解析に用いた項目はpH値（またはH⁺）、EC、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、Al、V、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Se、Cd、Sb、Ba、Pbの計22項目であった（Caの濃度については、 Ca^{2+} の値を用いた）。イオン成分等及び微量元素成分に関して全国または支部での精度管理に毎年参加している。

後方流跡線は、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。

結果及び考察

1. 降水量の全国との比較

平成23年度及び平成24年度の奈良の平均年間降水量は1493mmで、全国平均²⁾（全65地点）の1851mmよりは少なかった。平成23年度及び平成24年度で年平均120日程度の降雨があった。年間では9月の降水量が最大で、6月にも多くなった。

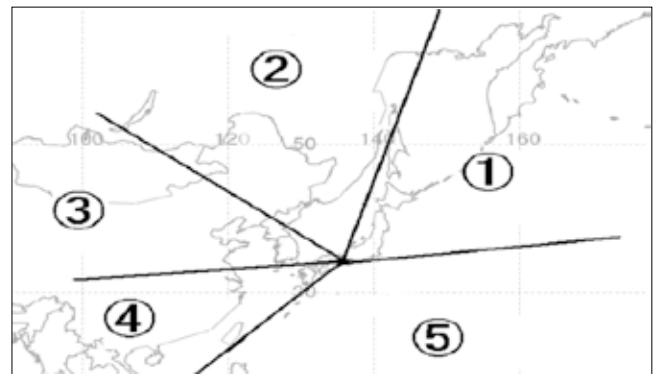


図2 後方流跡線の 카테고리区分

降雨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³⁾を図2に示した。1週間降水の降水量の割合の多いカテゴリーを主カテゴリーとした。カテゴリー6は国内及び近海からの流跡とした。

平成23年度及び平成24年度のカテゴリー別降水量に関しては、カテゴリー5から気塊が流入する場合の降水量が最大となった。カテゴリー1方面からは最小となった。中国・東南アジア方面から流入する気塊に関係した降水の割合は47.9%であった。

2. イオン成分等の全国及び近府県との比較

比較項目としては、降水量、pH値、ECや各種イオン濃度対象とし、全国環境研協議会の酸性雨全国調査の平成23年度及び平成24年度のデータ²⁾と比較した。

1) イオン成分濃度等結果

(1) 年間平均値

表1に2年間の年間降水量および主要測定項目の奈良の年加重平均濃度を示した。また、合わせて全国加重平均値(以下「全国平均」という)も示した。降水量により各成分の濃度が影響を受けるので加重平均とした。

表1 平成23年度及び平成24年度 1週間降水中のイオン成分等の奈良と全国平均の比較

	降水量 (mm)	pH	EC (mS/m)	nss-SO ₄ ²⁻ (μmol/L)	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺
奈良	1493	4.84	1.24	10.1	15.6	11.0	14.9	8.4	1.0	4.6	1.5
全国平均	1851	4.75	2.61	13.9	16.0	104.8	18.6	89.7	2.9	3.9	10.5

大気中には二酸化炭素が存在するため、純水に炭酸ガスが溶け込んで示すpH5.6を下回る場合の雨を酸性雨としている。奈良のpH値は4.84で、全国平均4.75に比べてやや高かった。NO₃⁻、nss-SO₄²⁻(非海塩性硫酸イオン)及びNH₄⁺は全国平均と比較すると低い濃度であった。ECも全国平均と比べると低かった。Na⁺とCl⁻は全国平均と比較するとかなり低く、調査地点が海塩粒子の影響を受けにくいことを示している。Ca²⁺が若干高めである。これらのことから、奈良の降水のpH値が全国平均より高いのは、SO₄²⁻などの酸性化イオン濃度が比較的強く、中性化イオン濃度がやや高いためと考えられた。

測定値を基準値に変換して、近府県との違いを図3のレーダーチャートで示した。近畿においては、京都木津、滋賀大津内陸部と同様な傾向であった。神戸、海南、四日市など海岸部は海塩粒子の影響が大きく、奈良とは異なった傾向を示した。

(2) 月別の測定値

加重平均した奈良の月別のpH値は4.06～5.43の範囲で推移した。

nss-SO₄²⁻濃度、NO₃⁻濃度の季節変動をみると冬季と春季に高かった。この時期の流跡線はカテゴリー1、

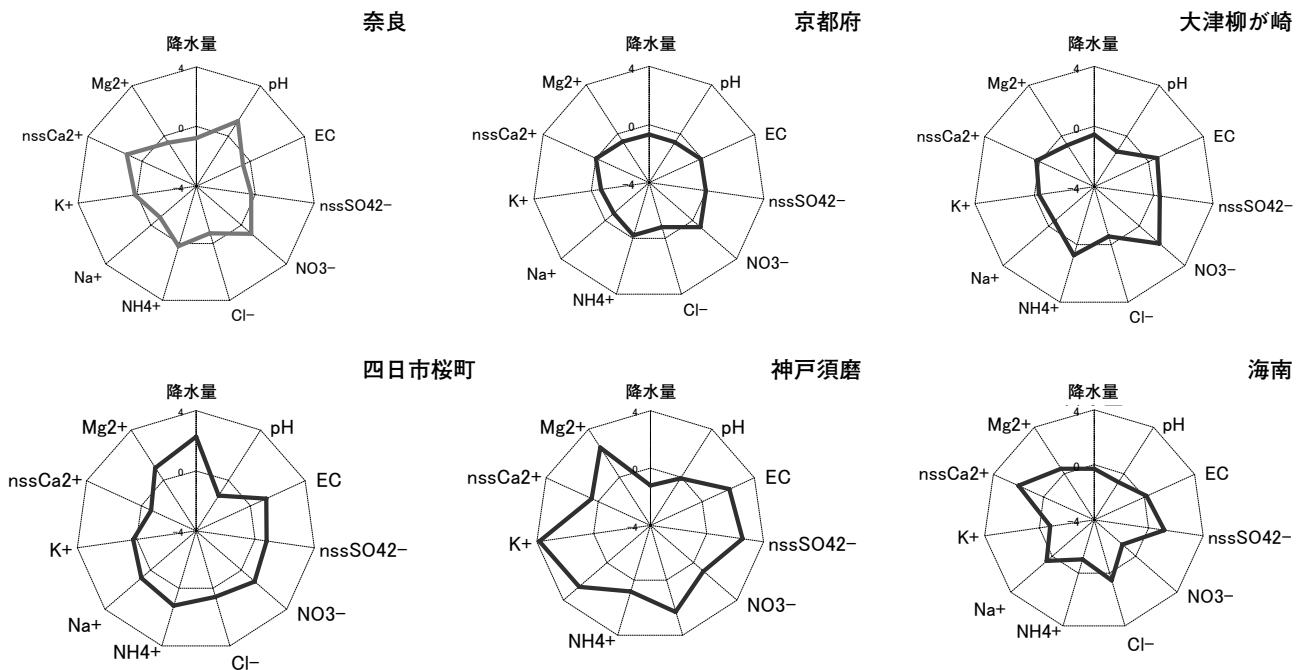


図3 降水中のイオン成分濃度等の近畿近府県との比較図

2で濃度が高く、中国大陸方面からの影響が推定された。

海塩影響の指標となるNa⁺及びCl⁻に関して、月別のCl⁻/Na⁺比は7月が最大で9月に最小となった。流跡線では中国南部からのカテゴリ4が最大となり、カテゴリ5,6も高かった。Cl⁻/Na⁺値が低い時期は、海塩とともに人為起源の酸性ガス(NO₃⁻等)が大陸から輸送されてNaCl中のCl⁻が置換され、Cl⁻が損失した可能性も考えられた。

2) 微量元素成分等の測定結果

2年間のAl, V, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, Ba, Pbの加重平均値を表2に、濃縮係数⁴⁾(以下「EF値」という)を図4に示した。

表2 平成23年度及び平成24年度の奈良における1週間降水中の加重平均した微量元素濃度

元素	Al	V	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Ba	Pb
濃度	14.3	0.17	2.02	4.53	0.39	9.54	0.12	0.05	0.04	0.04	2.10	1.03

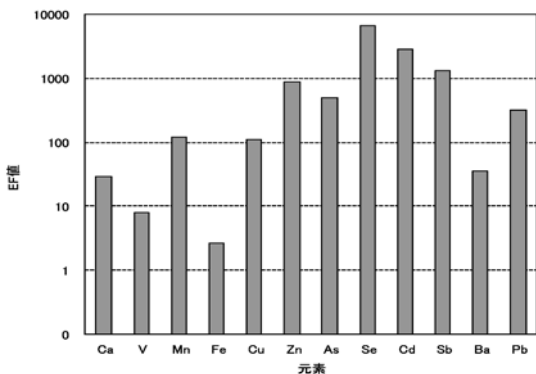


図4 平成23年度及び平成24年度、1週間降水中の各元素EF加重平均値

奈良の平均値と京都八幡での過去の報告値⁵⁾を比べると、Baを除いて他の金属濃度は奈良の方が大幅に低い値であった。

加重平均した奈良の月別の濃度を個々にみると、Al, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Sb, Pbは冬季から4月にかけて高く、5月から秋季が低い傾向であった。

EF値は元素成分について起源を評価するためAlで規格化した相対濃度を地殻中濃度と比較して算出したものであり、値が大きいほど人為発生源由来影響が大きいと考えられた。Ca, Fe, V, Baは100未満で、比較的土壌由来の割合が大きいと考えられた。Mn, Cu, Zn, As, Pbは100以上1000以下となり、人為発生源由来の比率が高いと考えられた。Se, Cd, Sbは1000を超えたので、人為発生源由来の影響がかなり高いと考えられた。

各成分をカテゴリ別にみると、CdはEF値と濃度双方ともカテゴリ3の中国中部、朝鮮半島及び西日本を経由する経路で卓越していた。Cdの汚染の原因はこの方面からの人為発生源由来によるものであった。Cdの月別EF値と濃度双方とも春と秋に高かった。

Baの場合は濃度及びEF値ともカテゴリ1で卓越していた。ロシア、北日本及び東日本を経由する経路であった。この経路から気塊が来るときに、Baの濃度が高く、人為発生源由来の割合が高いことを示している。

同様に、Mn及びSeについても、濃度並びにEF値ともにカテゴリ1で卓越する傾向があった。

微量元素成分の降下量(濃度×降水量)の順は、Zn > Al > Fe > Mn > Ba > Pb > Cu > V > As > Se > Cd > Sbであった。

3) 特有の元素濃度比

個々の金属成分濃度そのものは、気象条件の影響を受けるため、金属成分濃度比が気象条件に左右されることの少ない発生源推定の指標として用いられるようになってきた。降水中の成分に、地域的な各元素の発生量の特徴が気塊の移動後も濃度比として保たれていると考えられた。

(1) Pb/Zn比

降水ごとの濃度のPb/Zn比及びPb濃度を月別に加重平均して図5に示した。また降水ごとの濃度のPb/Zn比を後方流跡線カテゴリ別に加重平均して図6に示した。

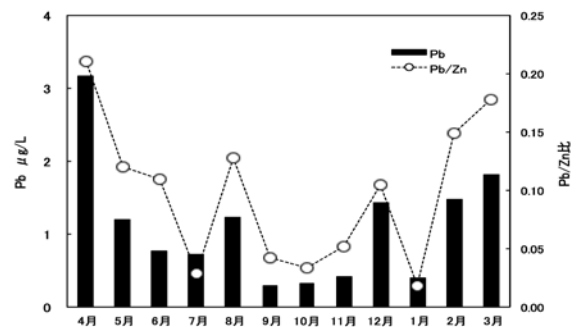


図5 平成23年度、平成24年度の奈良の1週間降水中月別加重平均Pb/Zn比、Pb濃度

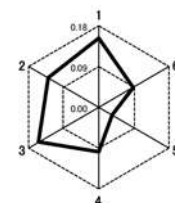


図6 平成23年度及び、平成24年度1週間降水中のPb/Zn比のカテゴリ別加重平均値

月別のPb濃度の増減とPb/Zn比の増減は同じような傾向であった。奈良のPb/Zn比は加重平均で0.09であり、以前の京都八幡での報告値⁵⁾より低かった。また、坂田ら(2004)が報告⁶⁾している降水中のPb/Zn比は0.2～0.3であった。この比は、大陸由来の気塊の場合に高く(エアロゾル中で0.5程度)、国内の気塊であれば低い(0.2程度)という報告⁵⁾がある。奈良のPb月別EF値をみると12月から4月にかけて人為由来の割合が大きく、カテゴリ別Pb/Zn比をみるとカテゴリ1, 2, 3の中国方面の移流からも影響を受けていたことがわかった。このため冬季から春季にかけてPb/Zn比が相対的に高くなった。夏場には移流の方向が変わってPb濃度が低下し、Pb/Zn比が低くなったと考えられる。Pb濃度に関しては中国方面からの影響もあったと思われるが、Pb/Zn比全般に関しては他の地域ほど明確な大陸方面輸送の影響を示す数値ではなかった。地殻中のPb/Zn比0.10に近かった。

(2) V/Mn比

降水ごとの濃度のV/Mn比を月別に加重平均したものを図7に、また降水ごとの濃度のV/Mn比を後方流跡線カテゴリ別に加重平均して図8に示した。

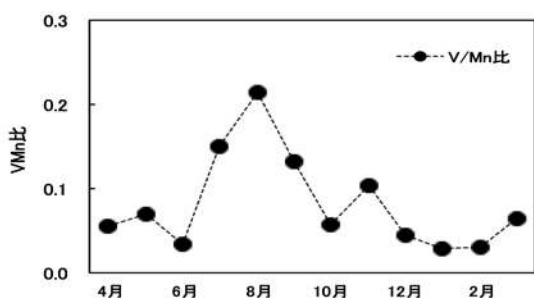


図7 平成23年度、平成24年度の奈良の1週間降水中月別加重平均V/Mn比

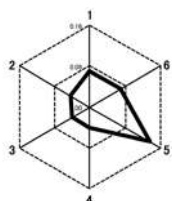


図8 平成23年度及び、平成24年度1週間降水中のV/Mn比のカテゴリ別加重平均値

V/Mn比は年間加重平均が0.08であった。京都八幡の過去のデータに比べて低かった。V/Mn比は夏季高く8月で最大となった。冬季から春季にかけては低かった。日本の都市部で夏季にV/Mn比が高くなるのと同様の傾向であった。この変動傾向は、京都八幡の傾向とも一致していた。Vは土壌由来の他に重油燃焼由来の重要な指標であり、V/Mn比が高い(エアロゾ

ル中で0.2程度)と重油燃焼由来の気塊の寄与が大きいとされる⁶⁾。中国ではエネルギー源としては重油よりも石炭への依存が大きいため、中国方面からの気塊影響が大きい時期は、V/Mn比は一般に低い(エアロゾル中で0.05程度)。後方流跡線でみるとV/Mn比はカテゴリ5, 6で大きく、中国・韓国・東南アジア方面からのカテゴリ1, 2, 3, 4での値は低かったため、奈良ではV/Mn比は長距離輸送と地域的な汚染の両方の影響を受けたと考えられる。V/Mn比全般としては値が低く、土壌由来や廃棄物焼却由来の値に近かった。

(3) As/V比

降水ごとのAs濃度と、濃度のAs/V比を月別に加重平均したものを図9に、また降水ごとの濃度のAs/V比を後方流跡線カテゴリ別に加重平均して図10に示した。

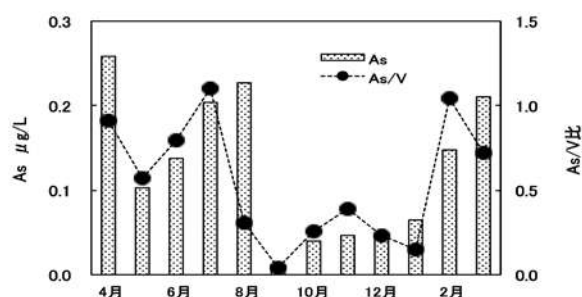


図9 平成23年度、平成24年度の奈良の1週間降水中月別加重平均As/V比、As濃度

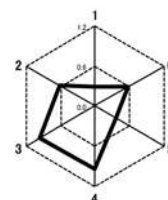


図10 平成23年度及び、平成24年度1週間降水中のAs/V比のカテゴリ別加重平均値

奈良でのAs/V比は年間加重平均が0.61であった。月別のAs濃度の増減とAs/V比の増減は同じような傾向であった。9月から1月にかけて低く、2月から夏季にかけて高くなった。Asが石炭燃焼由来の指標とされており、また、As/V比をカテゴリ別でみると、カテゴリ3, 4からの移流のときに高く、中国大陸方面からの影響が考えられた。ただAs/V比全般としては、ガソリン燃焼由来の値に近かった。

4) 各成分間の相関

表3に測定値の各成分間の相関を示した。相関係数0.9以上の相関を示すものを濃いグレーで、0.8～0.9

表3 平成23年度及び平成24年度 1週間降水中の成分濃度間の相関

	H ⁺	EC	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al	V	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Ba	Pb	
H ⁺	1																						
EC	0.96	1																					
nss-SO ₄ ²⁻	0.95	0.98	1																				
NO ₃ ⁻	0.94	0.99	0.98	1																			
Cl ⁻	0.39	0.57	0.47	0.54	1																		
NH ₄ ⁺	0.92	0.97	0.97	0.98	0.49	1																	
Na ⁺	0.45	0.58	0.48	0.57	0.87	0.51	1																
K ⁺	0.58	0.74	0.69	0.71	0.83	0.70	0.66	1															
nss-Ca ²⁺	0.88	0.92	0.96	0.93	0.33	0.91	0.34	0.57	1														
Mg ²⁺	0.20	0.37	0.30	0.32	0.83	0.28	0.50	0.79	0.15	1													
Al	0.68	0.87	0.89	0.90	0.49	0.80	0.76	0.58	0.66	0.33	1												
V	0.71	0.69	0.65	0.73	0.27	0.72	0.38	0.35	0.38	0.18	0.64	1											
Mn	0.52	0.83	0.86	0.86	0.65	0.71	0.82	0.71	0.80	0.47	0.88	0.50	1										
Fe	0.70	0.92	0.93	0.92	0.67	0.80	0.79	0.74	0.66	0.53	0.88	0.59	0.91	1									
Cu	0.46	0.76	0.75	0.85	0.45	0.72	0.74	0.46	0.74	0.21	0.85	0.54	0.89	0.82	1								
Zn	0.51	0.75	0.73	0.83	0.54	0.74	0.71	0.53	0.72	0.32	0.82	0.57	0.86	0.81	0.97	1							
As	0.58	0.77	0.82	0.71	0.63	0.67	0.65	0.72	0.48	0.56	0.63	0.40	0.71	0.80	0.48	0.56	1						
Se	0.58	0.68	0.77	0.64	0.22	0.74	0.47	0.42	0.16	0.24	0.75	0.41	0.55	0.68	0.69	0.40	0.62	1					
Cd	0.55	0.81	0.78	0.82	0.71	0.75	0.82	0.72	0.42	0.56	0.75	0.78	0.78	0.86	0.85	0.80	0.73	0.59	1				
Sb	0.39	0.61	0.63	0.67	0.57	0.66	0.56	0.61	0.55	0.80	0.58	0.52	0.62	0.65	0.81	0.75	0.79	0.06	0.89	1			
Ba	0.32	0.48	0.47	0.54	0.41	0.62	0.53	0.33	0.42	0.21	0.46	0.28	0.48	0.44	0.74	0.52	0.61	0.39	0.65	0.28	1		
Pb	0.75	0.94	0.97	0.91	0.54	0.84	0.73	0.69	0.60	0.43	0.94	0.64	0.86	0.93	0.78	0.76	0.76	0.84	0.81	0.82	0.37	1	

のものを薄いグレーで示した。その結果、いくつかのイオン成分及び微量元素成分がグループに分けられた。

nss-SO₄²⁻及びNO₃⁻は、相互に、またEC及びH⁺、NH₄⁺、Al、Mn、Fe、Pbとも0.9前後の高い相関を示した。NO₃⁻はMn、Cu、Zn、Cdとも0.8を超える相関を示した。特にPbとnss-SO₄²⁻との間の相関係数は0.97であり、これらの成分は同一の地域から輸送された可能性が推察された。

また、nss-Ca²⁺は微量元素成分の中では、Mnと比較的高い相関を示した。

Cl⁻、Na⁺、K⁺、Mg²⁺が相互に0.8以上の相関を示しており、海塩の影響もある程度存在することが推定できた。

K⁺は微量元素成分との相関が高くなかった。

微量元素成分相互の相関を見ると、PbはAl、Mn、Fe、Se、Cd、Sbと高い相関を示した。

Al、Mn、Fe、Cu、Znは相互に高い相関を示した。

CdはFe、Cu、Zn、Sb、Pbと高い相関を示した。

坂田ら(2004)は湿性降下物中のCd、Pb及びZnの主要な発生源は観測地点近傍に立地する清掃工場⁵⁾であるとしており、降水に対する近傍の発生源の影響もあると思われた。

大陸からの長距離輸送の影響を受ける地域と、近傍の発生源の影響を受けると考えられる地域とに分けて成分間の相関が検討⁷⁾されている。海塩由来としてNa⁺、Cl⁻、Mg²⁺、K⁺が、大陸からの化石燃料の燃焼由来とする地域ではSO₄²⁻、Pbが、近傍の発生源に由来す

る地域ではNO₃⁻、Zn等が成分間の相関が高いとしており、今回の奈良の結果はこれらと比較して、双方の地域の特徴が混在するような結果となった。

高い相関を示すイオン成分及び微量元素成分の種類が多いのは、年間を通じて中国大陸方面、西日本・大阪・京都など国内の影響及び幹線道路等の人為的発生源影響も受けて元素組成の変動が比較的少なくなるためと推定された。

V、Baはどの項目とも相関が低かった。

3. 公共水域の基準等との比較

降水の微量元素成分濃度と公共水域の基準値等を比較検討した。降水についての基準は設けられていない。公共水域における人の健康の保護に関する環境基準は、Cdで3µg/L以下、Pbで10µg/L以下、Asで10µg/L以下、Seで10µg/L以下となっている。生活環境の保全に関する環境基準は、Znで30µg/L以下となっている。公共水域での指針値は、Mnで200µg/L以下、Sbで20µg/L以下となっている。

平成23年度及び24年度の降水中Cd、As、Se、Mn、Sbの測定結果は、それぞれの基準値等を大幅に下回っていた。しかし、Pbの1週間降水の最大値が15.8µg/L、Znでは133.8µg/Lに達した場合もあり、基準値等を超える降水も見受けられたので、一般環境への影響も多少懸念された。

まとめ

1. pH 値は全国平均よりやや高めであり，酸性化イオン濃度が比較的 low 中性化イオン濃度がやや高いためと考えられた。全国のデータと比較すると，海塩粒子の影響が少ないことが分かった。
2. 降水中の微量元素は，他地域ほどの汚染はなかった。
3. 降水中成分の発生地域としては中国を含む東南アジアの他に国内も考えられた。
4. 公共用水域の基準値等との比較では，Pb, Zn に関して降水中の濃度が基準値等を上回っている場合もあり，環境への影響も考えられた。

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) 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
- 3) 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)
- 4) 小川理恵, 浅野勝佳, 他:奈良県保健環境研究センター年報, 45, 49-51(2010)
- 5) 日置正:大気環境学会誌, 43, 2, 100-111(2008)
- 6) 坂田昌弘, 丸本幸治:環境化学, 14,555-565(2004)
- 7) 野口泉, 酒井茂克, 他:北海道環境科学研究センター所報, 31, 65-73(2004)

多変量解析による大和川水系の水質評価

北村栄治・山本安純

Evaluation of Water Quality of the Yamato River by Multivariate Analysis

Eiji KITAMURA and Yasuzumi YAMAMOTO

緒言

水質汚濁防止法に基づき県では、毎年、公共用水域において測定計画を定めて、生活環境項目、健康項目等の測定を行っている。これらのデータは環境基準の評価において有用な情報を与えてくれるが、その評価方法は、個々の項目において基準値との比較のみで、総合的な評価は行われていない。特に生活環境項目は相互に関連を持った項目があるにもかかわらず、個別の項目ごとに評価されている。そこで、複数の項目を用いて総合的な評価を行う手法として多変量解析が知られており、環境測定分野¹⁻³⁾でも応用されていることから、今回は多変量解析の主成分分析、クラスター分析の手法を用いて、山間から人口が集中する県北西部の都市部まで多様な地域を流域とする大和川水系環境基準点の水質について評価を試みた。

方法

解析に用いたデータは、県で取りまとめた「環境調査報告書(水質編)」⁴⁾より引用した。図1に示す県内の大和川水系14河川に設定された環境基準点21箇所を



図1 大和川水系環境基準点

対象とし、期間は平成14～23年度、解析項目は生活環境項目(pH,生物化学的酸素要求量(BOD),化学的酸素要求量(COD),溶存酸素量(DO),浮遊物質量(SS),全窒素(T-N),全リン(T-P))および人為的な汚濁の指標として塩化物イオン(CL)の8項目で、年4～12回測定しているデータの年平均値を用いた。なお、報告下限値未満の測定値は、下限値の1/2の値を用いた。多変量解析ソフトはR⁵⁾を用いた。

結果及び考察

1. 主成分分析

水質データの各項目の最大、最小、平均、標準偏差を表1に示す。pHとT-Pは変動が小さく、CLは変動が大きかった。各項目の相関を調べた結果を表2に示す。いずれの項目も他の項目と相関を示すことから、主成分分析に用いることに問題はなかった。BOD,CODはSS,T-N,T-Pと高い相関があった。DOはpHと正の相関があり,BOD,COD,T-N,T-P,CLとは負の相関があった。これは河川の自浄作用によるものと思われた。CLはBOD,COD,T-N,T-Pと相関があり、人為的な汚濁によりこれらの項目が高くなっていることがわかった。

表1 大和川水系環境基準点の水質(平成14～23年度)

	pH	DO mg/L	BOD mg/L	COD mg/L	SS mg/L	T-N mg/L	T-P mg/L	CL mg/L
最大	8.9	13	13	14	23	7.3	0.82	96
最少	7.1	4.9	0.7	1.9	2	0.81	0.023	4.9
平均	7.9	9.4	4.1	6.8	8.6	2.5	0.28	23
標準偏差	0.29	1.2	2.4	2.8	4.5	1.2	0.20	16

表2 水質項目の相関係数

	pH	BOD	COD	DO	SS	T-N	T-P	CL
pH	1							
BOD	0.17	1						
COD	0.25	0.91	1					
DO	0.60	-0.42	-0.26	1				
SS	0.27	0.68	0.76	-0.01	1			
T-N	-0.03	0.71	0.61	-0.48	0.33	1		
T-P	0.02	0.84	0.78	-0.48	0.56	0.78	1	
CL	-0.09	0.56	0.47	-0.50	0.17	0.76	0.52	1

表3 大和川

	固有値	寄与率 (%)	累積寄与率 (%)
第1主成分	4.44	55.4	55.4
第2主成分	1.85	23.1	78.6
第3主成分	0.77	9.7	88.2
第4主成分	0.33	4.2	92.4
第5主成分	0.28	3.5	95.9
第6主成分	0.16	1.9	97.8
第7主成分	0.11	1.3	99.2
第8主成分	0.07	0.8	100

表4 主成分負荷量

	第1主成分	第2主成分
pH	0.05	-0.86
DO	-0.52	-0.74
BOD	0.94	-0.16
COD	0.89	-0.32
SS	0.65	-0.52
T-N	0.85	0.20
T-P	0.91	0.01
CL	0.71	0.34

表5 主成分負荷量

河川名	地点名	BOD mg/L	第1主成分得点
菩提川	菩提川流末	8.7	4.3
岡崎川	岡崎川流末	8.2	3.2
大和川	藤井	4.9	2.0
葛城川	枯木橋	7.0	1.8
高田川	里合橋	5.5	1.3
竜田川	竜田大橋	4.3	1.3
葛下川	だるま橋	5.0	1.2

主成分分析は多くの変量の値をできるだけ情報の損失なしに、新たな変量(主成分)で要約し、総合的に評価する手法である。今回は環境基準点での8項目の年平均値を用いて主成分分析を行った。新たに得られた主成分より情報を集約して評価するため、いくつかの主成分を選択する必要がある。その基準として表3に示す固有値と寄与率を用いた。固有値とは、その主成分がどの程度元のデータの情報を保持しているかを表すもので、一般に1以上のものを採用する。また、寄与率とは、ある主成分の固有値が表す情報が、データのすべての情報の中で、どの位の割合を占めるかを表すもので、累積寄与率が70~80%までのものを採用する。表3より第2主成分までで固有値1.85、累積寄与率78.6%となり、この2成分を採用することにした。各項目の主成分負荷量を表4に示す。第1主成分はpH、DOを除いた項目の負荷量が大きいため、値が大きい地点ほど汚濁が進んでいることになり、総合的な汚濁の指標と考えられた。第2主成分はpH、DOの負荷量の絶対値が大きく、この2項目による指標と考えられた。分析の結果に基づき各環境基準点の年度ごとの主成分得点を求め、第1主成分得点を横軸、第2主成分得点を縦軸として平均値をプロットしたものを図2に示す。横軸は左から右に行くほど総合的な汚濁が進んだ地点となり、大きく外れた菩提川流末や岡崎川流末を除けば、藤井(大和川)が最も汚濁が進んでいることになった。表5に第1主成分得点の値が大きい順にBODの平均値を示す。一般に河川の汚濁を評価する際BODを用いることが多く、それに従えば枯木橋(葛城川)や里合橋(高田川)に比べ藤井(大和川)の方がBODは小さく汚濁が進んでいないことになるが、今回の評価では他の項目も加味した総合評価となり異なる結果となった。

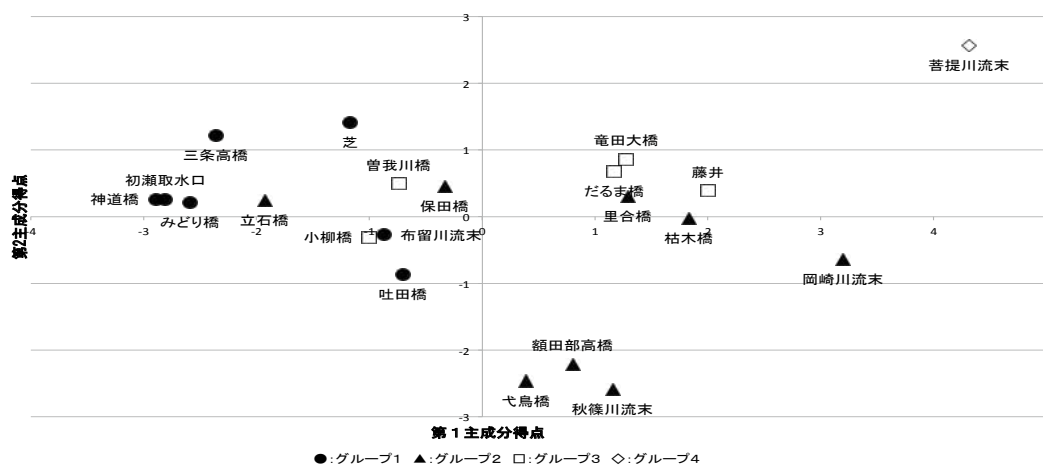


図2 主成分得点の相関

図2の縦軸はpH, DOに関して良好な地点が中間の値をとり, 弋鳥橋(富雄川), 秋篠川流末のように水量が少なく藻類による光合成が盛んな地点ではDOの値が大きく, pHが高くなり, 主成分得点が小さくなった。一方, 都市部を流れる菩提川流末では生活排水等による汚濁が進み有機物を分解するため酸素が消費されDOの値が小さくなり主成分得点が大きくなったと考えられる。

2. クラスタ分析

クラスタ分析は, データの類似度に基づいて多くの変量をグループ(クラスター)に分け, 各グループの特徴を考察する手法で, 今回は各項目の平均値を用いて, 環境基準点をグループ分けし, その特徴から水質評価を行った。クラスタリングの方法としてワード法-ユークリッド距離の平方を用いた。その結果, 図3に示すデンドログラムが得られた。図中の点線の位置で, 主に河川の上流域に位置する良好な水質のグループ(グループ1), 下流域で特に人為的な汚濁の影響を受けている地点(グループ3)とそれ以外の地点(グループ2), さらに著しく汚濁が進んでいる菩提川流末(グループ4)に分かれた。この結果は主成分分析と概ね対応しており, 図2よりグループ1は中央左側により, グループ2, 3は, 第1主成分得点でほとんど差はなかったが, 第2主成分得点でグループ3のほうが大きく, 有機物による汚染が進んでいることが分かった。

クラスタ分析でグループ分けされた地点ごとに第1主成分得点の経年変化を調べた結果を図4-1~4-4に示す, グループ1では, 布留川流末, 吐田橋は水質の改善傾向が見られ, それ以外は一時的な悪化はあっても, ほぼ横ばいで良好な水質を維持している。下流域のグループ2では全体に水質の改善傾向が見られた。グループ3では曾我川橋(曾我川), 小柳橋(曾我川)は横ばいで, 他の地点は水質の改善傾向が見られた。グループ4の菩提川流末は平成18年をピークにして改善されてきたことが分かった。

以上のように, 多変量解析の主成分分析及びクラスタ分析の手法を用いて, 大和川水系環境基準点の水質について総合的な評価を試み, これまでとは異なった評価が得られた。また各地点の水質をグループに分けて特徴が把握できた。今後は分析に用いた項目について精査し, 他の項目を加えた場合について検討していきたい。

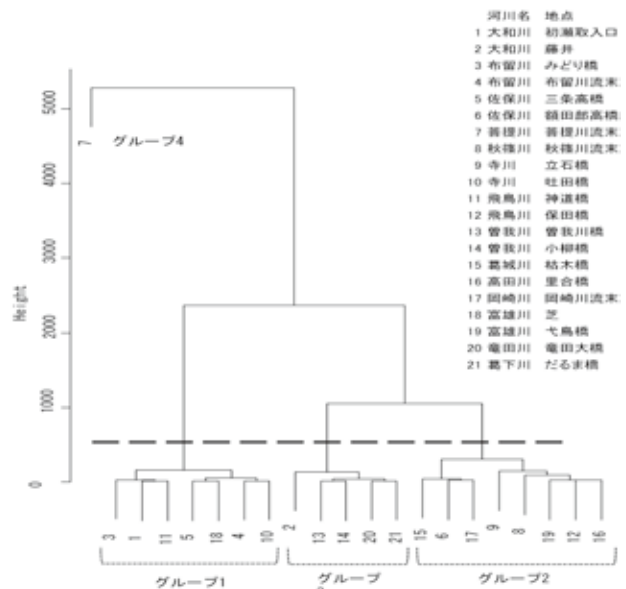


図3 デンドログラム

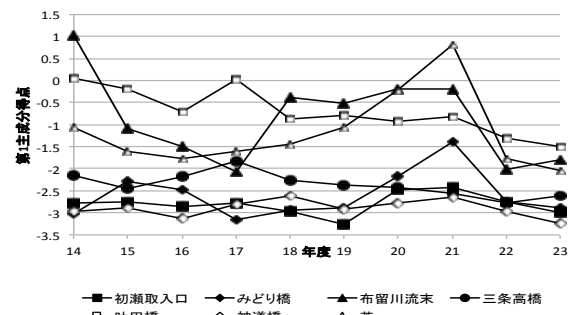


図4-1 経年変化(グループ1)

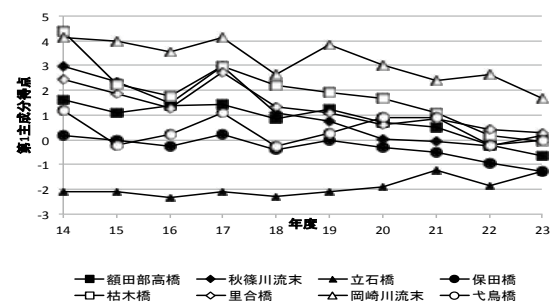


図4-2 経年変化(グループ2)

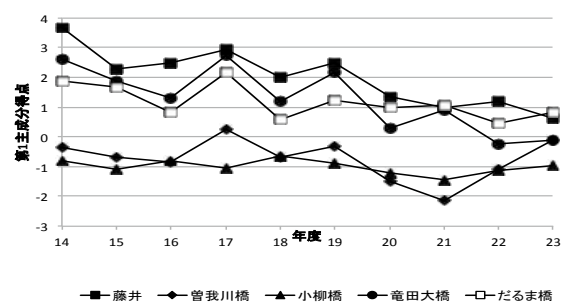


図4-3 経年変化(グループ3)

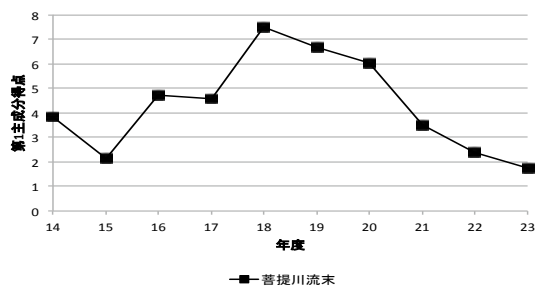


図4-4 経年変化（グループ4）

文 献

- 1) 土永恒彌, 宇野源太, 川島普:環境技術, **21**, 764-775, (1992)
- 2) 藤波洋征, 矢島久美子, 斎藤武夫:環境技術, **27**, 542-547, (1998)
- 3) 松本光弘, 兎本文昭:奈良県保健環境研究センター年報, **41**, 39-43, (2006)
- 4) 奈良県:平成14年度-23年度環境調査報告書(水質編), (2002-2011)
- 5) R Core Team: R: A Language and Environment for Statistical Computing, R Foundation for Statistical Computing (2013)

奈良県内大和川水系におけるノニルフェノールの環境実態調査

栞原智也・高木康人・山本安純

Survey on Nonylphenol in Yamatogawa River System in Nara Prefecture

Tomoya KUWAHARA・Yasuhito TAKAGI and Yasuzumi YAMAMOTO

緒 言

ノニルフェノール(NP)は1998年にとりまとめられたSPEED'98(内分泌かく乱物質問題への環境庁の対応方針である環境ホルモン戦略計画)の取り組みによって魚類への内分泌かく乱作用が確認¹⁾されて以来、水生生物への影響が懸念されている。

NPは工業用の界面活性剤として用いられるノニルフェノールエトキシレート(NPnEO)の合成原料に主に使用されているほか、印刷インク²⁾の材料、酸化防止剤やフェノール樹脂の合成原料などに使用されている。水環境中に存在するNPのほとんどはNPnEOなどの関連化合物として排出され水中でNPに生分解されたものであり、わずかであるがNPが直接排出されたものもある^{2) 3)}。

平成24年8月環境省告示第127号によりNP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、奈良県では平成25年度より環境基準点での測定を開始しているが、環境基準点のみでは流域全体の実態を把握しきれているとは言いがたい。そこで今回は県内都市部を流れる大和川水系でのNPの濃度レベルを把握するため、環境基準点を含む51地点について環境実態調査を実施した。また、その結果、高濃度で検出した地点についてはさらに詳細な調査を実施したので報告する。

方 法

1. 試薬等

NPおよびサロゲート物質(4-(3,6-ジメチル-3-ヘプチル)フェノール-¹³C₆)は環境分析用、アセトン、ヘキサン、硫酸ナトリウム(無水)は残留農薬試験用、塩酸は試薬特級を用いた(以上和光純薬工業株式会社製)。固相カートリッジはInertSep PLS-2(ジーエルサイエンス株式会社製)を用いた。

2. 分析方法

NPの分析は告示法に準じ固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法で行った。NPはノニル基の分岐の違い及び置換位置の違いにより理論上約200種の異性体が存在するが、今回測定を行ったものは分岐型4-NPであり、13種の異性体合計値をNP濃度としている。表1に各異性体の物質名を示す。なお、大和川水系は本川のみ生物B類型(環境基準値2.0μg/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0.06μg/Lとした。

1) 前処理方法

塩酸でpH3.5に調製した試料水500mLにサロゲート物質を添加し、予めコンディショニングした固相カートリッジに毎分10mL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、アセトン5mLで溶出させた。溶出液を窒素吹きつけにより約0.1mLまで濃縮させ、ヘキササンで1mLに定容した。その後、硫酸ナトリウムを0.3g添加して脱水し、検液とした。図1に前処理方法を示す。

表1 測定するNP異性体

異性体番号	物質名
1	4-(2,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール
2	4-(2,4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール
3	4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール
4	4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール
5	4-(2,5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール
6	4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール
7	4-(3-エチル-2-メチルヘキササン-2-イル)フェノール
8	4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール
9	4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール
10	4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール
11	4-(2,3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール
12	4-(3-メチルオクタサン-3-イル)フェノール
13	4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール

※異性体番号4と6、8と10、9と13はそれぞれ立体異性体

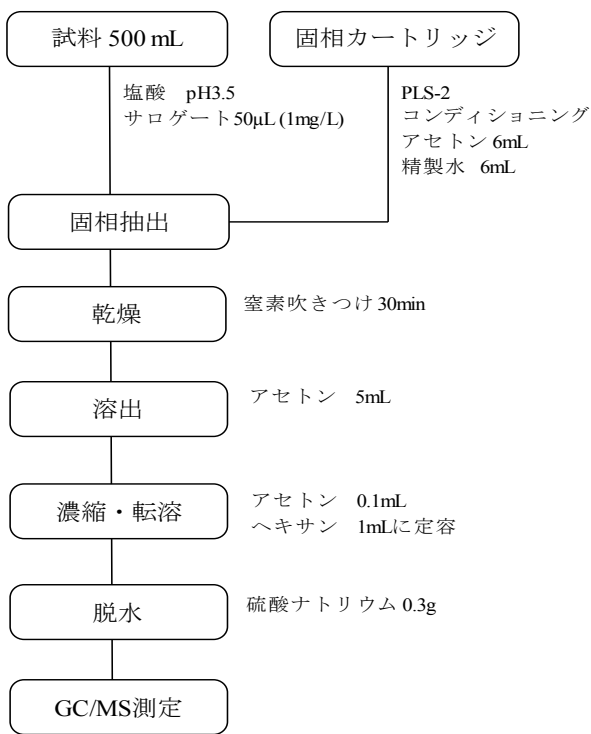


図1 前処理方法

2) 装置

ガスクロマトグラフ質量分析計は島津製作所株式会社製の GCMS-QP2010Ultra を用いた。

3) 測定条件

GC/MS の測定条件を表 2, 3 に示す。

3. 調査地点および調査期間

1) 初期調査

公共用水域水質測定計画にある地点を主に、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 25 年 7 月 5 日～10 月 3 日で、6 日間に分けて行った。

2) 詳細調査

初期調査で NP が高濃度検出された葛下川及びその支川において、発生源特定のために詳細な調査を実施した。調査日は平成 25 年 10 月 7 日、10 月 10 日、12 月 11 日である。

結果および考察

1. 初期調査

今回調査を実施した 51 地点で NP が検出されたのは 10 地点のみであり、その濃度もすべて環境基準値未満であった(図 2)。NP を検出した地点は 10 地点内、3 地点が 1 次支川、7 地点が 2 次支川流末で、2 次支川流末に検出地点が集中していた。NP を検出した 7

表 2 GC/MS の測定条件

GC 部	
カラム	Rtx-5MS (30m × 0.25mm, 0.25µm)
カラム温度	50°C (1min) → 10°C /min → 300°C (1min)
注入口温度	250°C
注入モード	スプリットレス (1min)
注入量	1µL
キャリアガス	He (1.5mL/min)
MS 部	
インターフェース温度	250°C
イオン源温度	230°C
測定モード	SIM モード

表 3 各物質の保持時間と定量・確認イオン

物質名	保持時間 [min]	定量イオン [m/z]	確認イオン [m/z]
NP1	15.485	121	163
NP2	15.581	135	220
NP3	15.674	149	107
NP4	15.738	149	191
NP5	15.755	135	107
NP6	15.804	149	191
NP7	15.911	135	220
NP8	15.959	163	220
NP9	16.012	149	220
NP10	16.047	163	121
NP11	16.101	135	220
NP12	16.154	107	191
NP13	16.206	149	107
NP- ¹³ C ₆	15.672	155	113

本の 2 次支川にはいずれも市街地を流れ、かつ普段から水量の乏しいという共通点があった。このような河川では低濃度で NP を検出しやすい傾向があると考えられた。①だるま橋 (0.26 µg/L) と②新橋 (1.3 µg/L) の 2 地点では環境基準値の 1/10 以上を検出しており、ともに葛下川であった。また、大和川本川や水道水源周辺を含む上流域での NP 濃度はいずれも定量下限値未満であった。以上の結果より、奈良県内大和川水系の NP 濃度は葛下川を除き低濃度で水生生物の保全に特に問題がない程度であると考えられた。

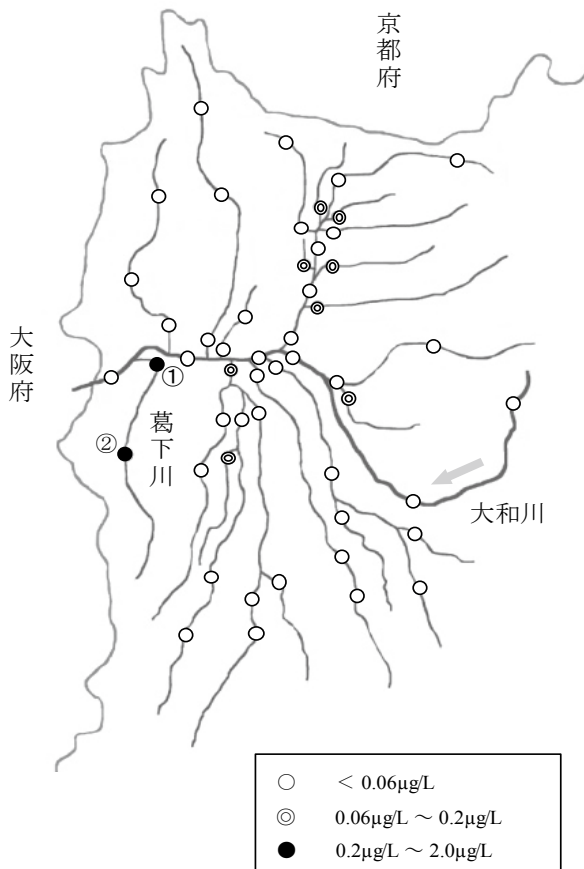


図2 初期調査結果

2. 詳細調査

初期調査でNPが最も高濃度検出した②新橋を流れる葛下川について10月7日に詳細な調査を実施した。採水地点を図3に結果を図4に示す。結果より、最上流部を除くすべての地点でNPが検出された。地点bでは環境基準値超過である $3.5 \mu\text{g/L}$ を検出した。地点bより上流においてもNPが低濃度で検出されたが、市街地を流れ、水量が乏しいという初期調査における2次支川と同様の河川傾向があり、低濃度で検出したものと考えられる。

次に、地点bにおける高濃度検出の発生源特定のため10月10日に地点b～c間で合流する3本の小河川流末（計3地点）で調査を行った。調査の結果、小河川A流末で $0.19 \mu\text{g/L}$ 、小河川B流末で $2.0 \mu\text{g/L}$ 、小河川C流末で $0.33 \mu\text{g/L}$ のNPが検出されたが、いずれもの小河川も葛下川に比べ水量が乏しく、地点bでの高濃度検出原因とは考えられなかった。

後日、再び発生源特定のため12月11日に地点b周辺での調査を実施した。採水地点は地点b、cを含む7地点で図3に示す。葛下川本川での検出濃度は $0.35 \sim 0.69 \mu\text{g/L}$ 、3本の小河川流末での検出濃度は $0.2 \sim 0.93 \mu\text{g/L}$ であった。すべての地点において環境基準値

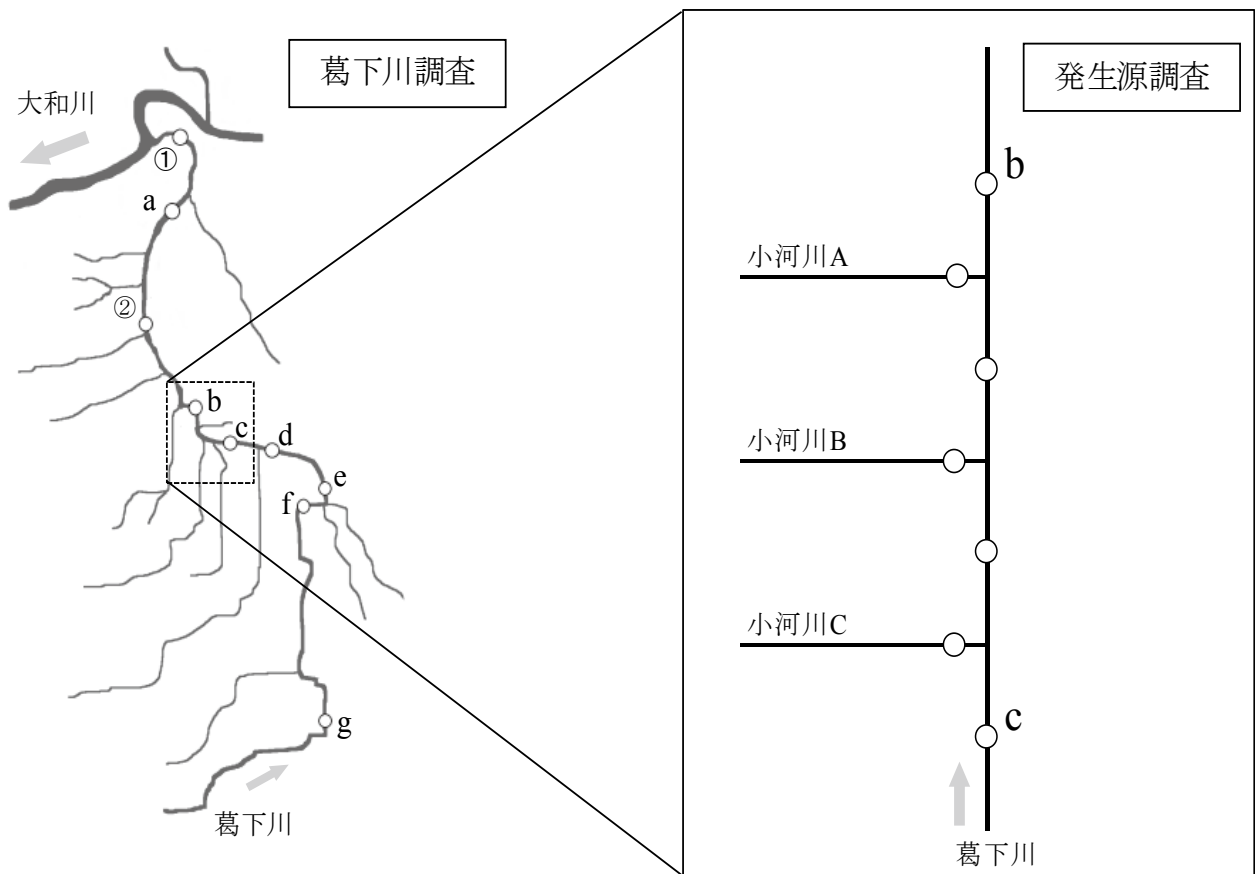


図3 詳細調査地点

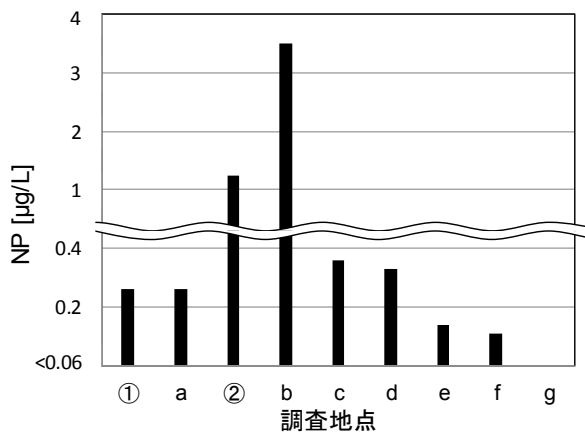


図4 詳細調査結果（葛下川）

以下であり、地点bでの検出濃度も前回の1/5程度に低下していた。以上の結果、今回の調査では10月7日にNPが高濃度検出された原因は特定できなかった。

現時点で葛下川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、今回の高濃度検出事例について継続して調査していく必要があると考える。

文 献

- 1) 環境省総合環境政策局：ノニルフェノールが魚類に及ぼす内分泌攪乱作用の試験結果に関する報告，（2001）
- 2) 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，2，168-181（2003）
- 3) 茂木 守：都市河川鴨川におけるノニルフェノール化合物汚染の特性と評価に関する研究，（2008）

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25年4月～平成26年3月)

大畑清嗣・浅野勝佳・山本圭吾

Environmental Radioactivity Survey Data in Nara Prefecture
(Apr.2013-Mar.2014)

Kiyotsugu OHATA・Katsuyoshi ASANO and Keigo YAMAMOTO

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25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1.5L採取し、3ヶ月毎に約100L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、農業総合センター、茶業振興センター及び高原農業振興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25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。95検体の測定を行い、検出濃度はN.D.～2.3Bq/L、月間降水量はN.D.～15.9MBq/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。

表1 平成25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)			月間降水量 (MBq/km ²)
		測定数	最低値	最高値	
4月	90.0	8	N.D.	0.2	1.1
5月	41.0	5	N.D.	N.D.	N.D.
6月	245.5	8	N.D.	N.D.	N.D.
7月	85.5	9	N.D.	1.1	3.9
8月	140.5	4	N.D.	N.D.	N.D.
9月	195.0	4	N.D.	0.1	0.1
10月	209.0	8	N.D.	0.1	0.2
11月	95.0	13	N.D.	0.9	15.9
12月	52.5	10	N.D.	1.2	14.6
1月	56.0	9	N.D.	0.7	5.6
2月	55.5	6	N.D.	2.3	7.0
3月	135.0	11	N.D.	0.9	1.3
年間値	1400.5	95	N.D.	2.3	N.D.～15.9
前年度までの 過去3年間の値		260	N.D.	1.6	N.D.～15.2

備考

1) 採取場所：奈良県保健研究センター屋上（平成25年4月より）
（過去3年間は奈良県保健環境研究センターの値である。）

2) N.D.：「検出されず」を示す。

2. γ線核種分析調査

表2にγ線核種分析結果を示した。本年は茶葉から一昨年の1/10程度の¹³⁷Csが検出されたが、これは福島第一原発事故の影響による結果であると推測される。また、土壌の表層～下層からそれぞれ4.2～4.4 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られる。

表2 平成25年度 γ 線核種分析調査結果(^{137}Cs の値)

試料名	採取地	本年度	過去3年間	単位
大気浮遊じん	桜井市	N.D.	N.D. ~ 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	4.2	Bq/kg 乾土
	下層	橿原市	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	0.33 ~ 0.69	N.D. ~ 3.6	Bq/kg 乾物
原乳	宇陀市	N.D.	N.D.	Bq/L

備考

1) 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。

2) N.D.: 「検出されず」を示す。

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54~81 nGy/hの範囲にあり、平均値は61 nGy/hで全体として例年よりやや高値であった。これはモニタリングポストの移設により場所(奈良市大森町から奈良市南紀寺町に移動)や高さ(屋上から地上1mに変更)等設置環境の変化の影響によるものと推測する。

表3 平成25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	60	78	62
5月	60	75	62
6月	60	81	63
7月	60	73	62
8月	59	76	62
9月	58	79	61
10月	58	67	61
11月	59	78	61
12月	59	79	60
1月	59	77	60
2月	54	71	60
3月	58	80	61
年間値	54	81	61
前年度までの過去3年間の値	45	75	49 ~ 50

備考

採取場所: 奈良土木事務所(平成25年4月より)

(過去3年間は奈良県保健環境研究センターの値である。)

結 論

今年度は茶葉から福島第一原発事故の影響のためと思われる ^{137}Cs が若干検出されたが、その他の試料ではいずれも福島原発事故以前の通年の結果であった。また、平成25年2月には北朝鮮が3回目の核実験を行ったが、その後モニタリングポスト、大気浮遊じん及び降下物等の γ 線核種分析結果に於いて異常は認められなかった。しかしながら、今後も環境放射線の動態について監視を継続する必要があると考える。

文 献

- 1) 原子力規制庁監視情報課防災環境対策室: 環境放射線水準調査委託実施計画書(平成25年度)
- 2) 文部科学省編「放射線測定法シリーズ」昭和51年~平成15年改訂版
- 3) 文部科学省: 第53回環境放射線調査研究成果論文抄録集(平成22年)

LC-MS/MSによる大気中アルデヒドの測定法検討について

菊谷 有希・浅野 勝佳・山本 圭吾

Study of Measurement of Aldehydes in the Atmosphere by LC-MSMS

Yuki KIKUTANI・Katsuyoshi ASANO and Keigo YAMAMOTO

緒 言

大気汚染防止法に基づき、当センターでは有害大気汚染物質のひとつであるホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの測定を継続して行っている。これまで高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による定量測定を行ってきた。しかし、紫外検出器による検出方法を用いていたため試料中のマトリックスとの分離および判別に苦慮することがあった。今回高速液体クロマトグラフ質量分析計 (LC-MS/MS) による分析手法の検討と大気試料を用いた測定を行ったので報告する。

方 法

1. 分析対象物質

分析対象物質はホルムアルデヒド (FoA), アセトアルデヒド (AcA), プロピオンアルデヒド (PrA), イソブチルアルデヒド (iBuA), イソバレルアルデヒド (iVaA), n-バレルアルデヒド (nVaA) のアルデヒド類6種類とした。

2. 測定条件

カラムは Acquity C-18 (1.7 μ m, 2.1mm i.d. \times 100 mm, Waters 社製) を使用し、移動相に水/アセトニトリルを用いて表1のように0分から2.5分までリニアグラジエントをかけた。6種アルデヒド-DNPH混合標準液 (和光純薬工業株式会社製) をアセトニトリルで100ng/mLに調製したものをを用い、ESI法でイオン化させ最適なターゲットイオンを決定した。混合標準液をアセトニトリルで0.1~50ng/mLに希釈し、検量線を作成した。また検量線の最低濃度である0.1ng/mL標準液を使用して繰り返し測定 (n=5) を行い装置検出限界値 (IDL) および装置定量下限値 (IQL) を求めた。次に未捕集のアルデヒド捕集カートリッジ (Waters 社製 Sep-Pak DNPH-Silica Cartridges) にアセトニトリルを通液し、溶出液 (n=5) のブランク濃度の変動幅から分析方法における検出限界値 (MDL) と定量下限値 (MQL) を評価した。

表1 グラジエント条件 (A: 水, B: アセトニトリル)

カラム温度:		40°C	
流速:		0.4mL/min	
時間	A (%)	B (%)	
0	70	30	
2.5	45	55	
8	45	55	
10.5	0	100	
11.5	70	30	

3. 採取方法および地点

2の条件で実際に大気中のアルデヒド類を定量分析可能か調べるために、有害大気汚染物質測定方法マニュアル (以下マニュアル) 記載の方法に従い、アルデヒド捕集カートリッジ及びオゾンスクラバー (Waters 社製 Sep-Pak Ozone Scrubber) を使用して、流速0.1L/minで24時間大気中のアルデヒド類を捕集した。

大和平野2地点 (一般環境大気測定局天理局, 自動車排出ガス測定局橿原局; 以下, 天理, 橿原) にてサンプリングを行った。ただし天理は一般環境, 橿原は道路沿道にそれぞれ指定されている地点である。

4. 試料の調製

捕集したカートリッジにアセトニトリル10mLを通液させ、カートリッジ内のDNPH誘導体化されたアルデヒド類を溶出させた。この溶液の一部を取り、LC-MS/MSにより分析を行った。

結果および考察

1. LC-MS/MSの最適化条件と検量線

表1の条件により50ng/mLの標準液で測定を行い、図1に示すように分離のよい良好なクロマトグラムを

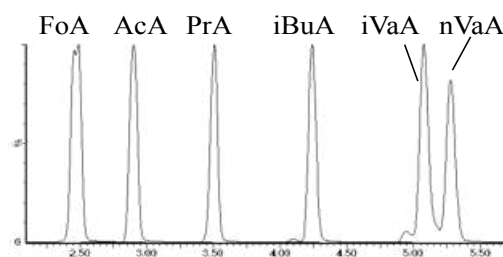


図1 50ng/mL標準液のクロマトグラム

表2 LC-MS/MSの最適化条件と検量線の直線性

分析対象物質	MRM trace (Pre./Pro.) [m/z]		Cone voltage (V)	Collision energy (eV)	R.T. [min]	検量線 決定係数
	定量	確認				
FoA	209.2/151.1	209.2/163.0	18.0	8.0	2.48	0.999
AcA	223.2/122.0	223.2/151.2	2.5	3.5	2.90	0.999
PrA	237.2/152.0	237.2/163.1	3.2	4.3	3.51	0.998
iBuA	251.3/86.9	251.3/163.0	3.9	5.0	4.24	0.998
iVaA	265.3/152.1	265.3/163.1	4.5	6.2	5.07	0.999
nVaA	265.3/152.1	265.3/163.1	4.5	6.2	5.28	0.999

得た。また今回の検討で得たターゲットイオンと電圧などの最適化条件の結果を表2に示す。検量線については、いずれの物質でも $r^2=0.998$ 以上と高い直線性を示した。

2. 検出限界値と定量下限値について

今回分析対象としたアルデヒド類のIDLとIQLおよびMDLとMQLを求めた。その結果を表3に示す。いずれの物質においても、混合標準液による繰り返し測定は安定していたが、ブランクカートリッジに含まれるアルデヒド類の濃度にばらつきがあったため、MDLのほうがIDLよりも10倍以上大きくなった。

表3 各物質の検出限界と定量下限

分析対象物質	IDL	IQL	MDL		MQL
			[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		
FoA	0.0015	0.0051	0.085	0.28	
AcA	0.0026	0.0088	0.11	0.36	
PrA	0.0031	0.010	0.068	0.23	
iBuA	0.0026	0.0086	0.027	0.091	
iVaA	0.0026	0.0088	0.056	0.19	
nVaA	0.0013	0.0042	0.038	0.13	

3. 大気試料の測定

天理と檀原で採取した試料を同様に測定し、図2に示すクロマトグラムを得た。

図1の混合標準液を測定した場合と比較して図2の大気試料では、6種のアルデヒド類のほか、①、②のピークが見られた。DNPHに捕集されることとMRM条件、参考文献¹⁻²⁾から、①はアセトンもしくはアクロレインが考えられ、②は2-ブタノン等が考えられた。今後これらの物質を含む標準液を測定し、ピークを同定する必要があると考えられる。iVaAとnVaA

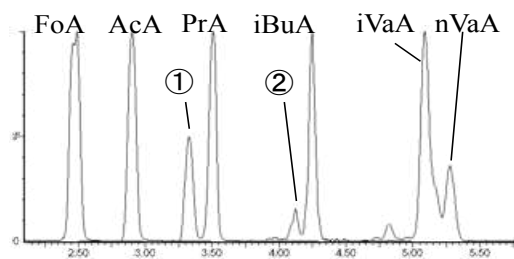


図2 大気捕集した試料のクロマトグラム

の分離が悪くなったが、それ以外の物質は良好なクロマトグラムが得られたため、混合標準液に含まれる6物質について定量したところ、表4のようになった。天理と檀原のFoAとAcA、檀原のPrAについては定量下限値を超え、天理のnVaAは検出限界値未満、それ以外の物質については検出限界値以上、定量下限値未満の結果となった。iVaAはクロマトグラムのピークにショルダーが見られることから何らかの他物質の存在が疑われ、より正確な定量を行うためにはさらなる条件検討が必要と考えられるが、有害大気汚染物質であるFoAとAcAについては本条件で良好な分離および定量結果が得られた。今回測定したほぼ全てのアルデヒド類で道路沿道地点である檀原のほうが天理よりも高濃度になり、アルデヒド類が自動車排ガスに多く含まれるとの報告³⁾と矛盾しない結果となった。

表4 大気試料中のアルデヒド濃度

分析対象物質	大気捕集試料 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	
	天理	檀原
FoA	2.7	3.2
AcA	1.7	2.6
PrA	0.21	0.24
iBuA	0.038	0.053
iVaA	0.11	0.11
nVaA	0.033	0.057

文 献

- 1) 環境省, 化学物質と環境 平成15年度化学物質分析法開発調査報告書, 257 - 272 (2004)
- 2) William J. Long, John W Henderson Jr., HPLCによるカルボニル化合物の高速分離と同定, <http://www.chem-agilent.com/cimg/5989-7483JAJP.pdf> (2007)
- 3) 村上雅彦, 横田久司: 東京都環境科学研究所年報, 49 - 56 (2004)

奈良県内河川のホルムアルデヒド生成能実態調査

高木康人・山本安純

Survey of Formaldehyde Formation Potential in the Rivers of Nara Prefecture

Yasuhito TAKAGI and Yasuzumi YAMAMOTO

緒言

平成24年5月、関東地区で発生した水道水からホルムアルデヒド検出事案については、利根川水系を取水源とする複数の浄水場で取水停止となり、一部、断水する事態になった。後に、原因は事業場から排出されたヘキサメチレンテトラミン(HMT)が浄水過程で使用する塩素と反応し、ホルムアルデヒドを生成させていたことが判明。この水質事故により水質汚濁防止法施行令が平成24年10月1日一部改正され、HMTは指定物質に追加された。現在、公共用水域ではホルムアルデヒドは要監視項目として県内河川等でも常時監視されているが、その生成能は測定されていない。今回、この水質事故を踏まえ、県内公共用水域におけるホルムアルデヒド生成能(以下、生成能)を調査したので、その概要について報告する。

方法

平成25年5月から平成26年3月の間、公共用水域常時監視地点(122地点)の内、表1及び図1に示した113地点で概ね1回調査を行った(調査地点は全地点の93%)。

また、一部高濃度で検出された地点については後日その発生源調査を実施した。

前処理は環境省通知「ヘキサメチレンテトラミンの排出に係る適正な管理の推進について」に記載されている「ホルムアルデヒド生成能の検定方法」に従った。定量には電気化学検出器付き高速液体クロマトグラフィー

を用いた。また、既存濃度把握のため同時にホルムアルデヒドについても測定を行った。なお、上記通知で事業場排水における生成能の目安として0.8mg/Lが示されている。また、要監視項目であるホルムアルデヒドの指針値は1mg/Lである。

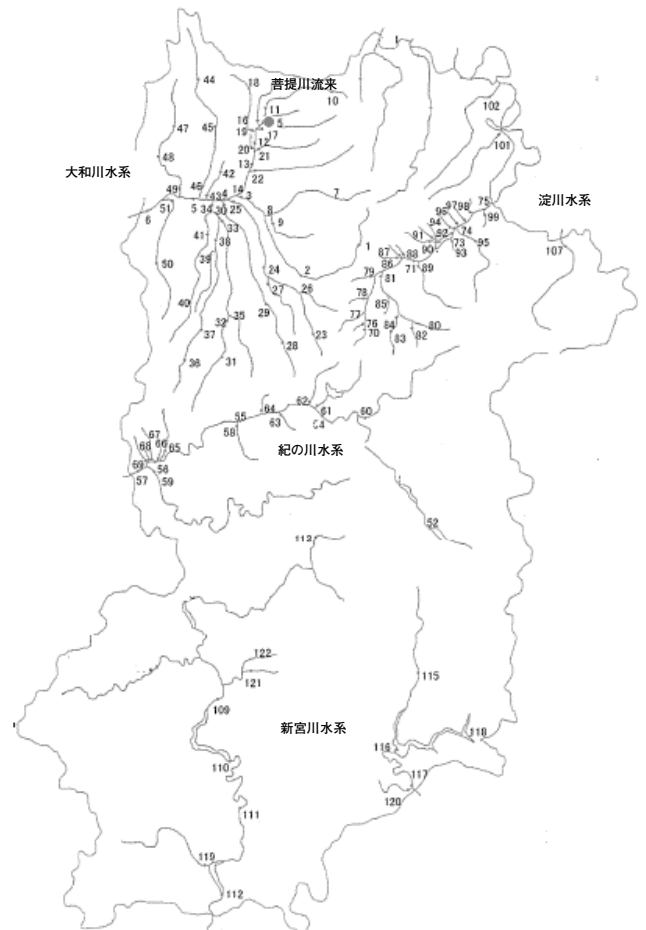


図1 調査地点

表1 各水系における調査地点

水系	地点数	調査地点
大和川	51	全地点
紀の川	18	大滝ダム湖ダムサイトを除く17地点
淀川	38	室生ダム県水取水口、布目ダム取水口、高山ダム湖、鷲千代橋、白砂川流末、須川大橋を除く32地点
新宮川	15	猿谷ダム取水口、川原樋取水口を除く13地点

結果および考察

1. 公共用水域常時監視地点

1) 大和川水系(基準点21地点、補足20地点、一般10地点)

菩提川流末(基準I)で生成能0.16mg/L(ホルムアルデヒド0.08mg/L)を検出(調査日:7月5日)。菩提川

は奈良市内の市街地を流れる一級河川であり、水量が乏しいため排水の影響を直接受けやすい特徴がある。菩提川については後日、発生源調査を実施した。この地点以外は全て生成能 0.08mg/L 未満、ホルムアルデヒド 0.03mg/L 未満であった。

2) その他水系

- ・紀の川水系(基準点 5 地点, 補足 2 地点, 一般 10 地点)
 - ・淀川水系(基準点 24 地点, 補足 7 地点, 一般 1 地点)
 - ・新宮川水系(基準点 9 地点, 補足 0 地点, 一般 4 地点)
- 全ての地点で生成能 0.08mg/L 未満, ホルムアルデヒド 0.03mg/L 未満であった。

2. 菩提川発生源調査

1) 8月2日調査

調査地点を図2に示した。菩提川本川7地点, 支川1地点で調査を実施したが, 全ての地点で生成能 0.08mg/L 未満, ホルムアルデヒド 0.03mg/L 未満であった。後日, 再調査を実施。



図2 菩提川調査採水地点

2) 9月6日調査

前回と同地点で調査を実施。調査結果を表2に示した。地点①(県道交差)で生成能 0.31mg/L (ホルムアルデヒド 0.26mg/L), 地点②(背無橋)で生成能 0.17mg/L (ホルムアルデヒド 0.05mg/L)を検出。その他の地点は菩提川流末を含め, 全て生成能 0.08mg/L 未満, ホルムアルデヒド 0.03mg/L 未満であった。この結果より, 地点①の上流に発生源があると考えられたが,

表2 調査結果

	(単位: mg/L)	
	生成能	ホルムアルデヒド
①県道交差	0.31	0.26
②背無橋	0.17	0.05
③支川合流前	0.08 未満	0.03 未満
④支川合流後	0.08 未満	0.03 未満
⑤ JR 踏切横	0.08 未満	0.03 未満
⑥ 流末上流堰	0.08 未満	0.03 未満
⑦菩提川流末	0.08 未満	0.03 未満
⑧支川流末	0.08 未満	0.03 未満

地点①の上流域は暗渠となっているため, 調査はできず発生源は特定できなかった。また, 地点①②の水量は流末に比べ極端に少ないため, この程度の濃度では7月5日流末検出(生成能 0.16mg/L)の原因にならないと推定された。後日, 再調査を実施。

3) 10月4日調査

前回と同地点で調査を実施。全ての地点で生成能 0.08mg/L 未満, ホルムアルデヒド 0.03mg/L 未満であった。

以上の結果より, 7月5日に菩提川流末で生成能 0.16mg/L 検出した原因は特定できなかった。また, その後3回の調査で菩提川流末での生成能は 0.08mg/L 未満であったことから, 7月5日の検出は一過性のものと思われた。

まとめ

奈良県内公共用水域常時監視地点の 93% (113 地点) でホルムアルデヒド生成能を調査したところ, 菩提川流末(大和川基準 I)で生成能 0.16mg/L (ホルムアルデヒド 0.08mg/L)を検出した。その他 112 地点は全て生成能 0.08mg/L 未満, ホルムアルデヒド 0.03mg/L 未満であった。

後日, 菩提川周辺において発生源調査を3回実施したが, いずれも流末での濃度は生成能 0.08mg/L 未満, ホルムアルデヒド 0.03mg/L 未満であり, 7月5日検出は一過性のものと推定された。

この結果, 県内公共用水域におけるホルムアルデヒド生成能の濃度は概ね問題がないと考えられた。

菩提川の水質特性（第三報）

高木康人・山本安純

Characteristics of Water Quality of the Bodai River (3rd Report)

Yasuhito TAKAGI and Yasuzumi YAMAMOTO

緒言

菩提川は、観光名所である奈良公園を流下する一級河川である。しかし、その水量は乏しく、また、上流部が合流式下水道として整備されたため水質汚濁が著しい。平成20年度に環境省が発表した全国1,871河川のBOD年平均值では、菩提川のBODは12mg/Lで全国ワースト1となった¹⁾。そのため、現在、県では水質改善に向け、取組みを強化しているところである。

当センターでは、平成23年度より、菩提川周辺における河川水質調査を実施し、その結果は随時、「大和川清流復活ネットワーク」のホームページに掲載されている。また、平成24年度には特に汚濁が著しい区間の原因究明調査を行い、その原因を明らかにした²⁾。今回、平成25年度の調査結果及び3年間の推移について報告する。

方法

昨年度同様、菩提川周辺河川10地点（菩提川7地点、支川浄言寺川1地点、合流先河川佐保川2地点）で、平成25年4月から平成26年3月の間、毎月1回、水質分析（pH：水素イオン濃度、DO：溶存酸素量、COD：化学的酸素要求量、BOD：生物化学的酸素要求量、SS：浮遊物質）を行った（図1）。



図1 菩提川調査採水地点

結果および考察

1. 平成25年度菩提川の水質（数値は全て年平均值）

菩提川各地点におけるCOD, BOD, SS, 及びDOを図2に示した。COD, BODは①県道交差, ③支川

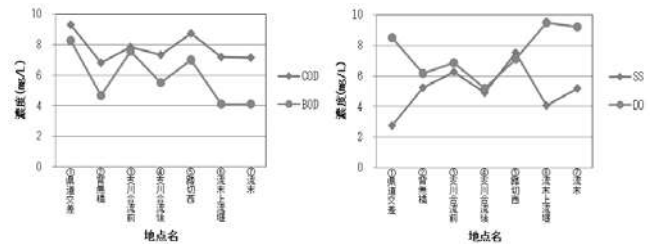


図2 菩提川各地点におけるBOD等年平均值（平成25年度）

合流前、及び⑤踏切西で高くなる傾向が見られた。これは、過去の年度と同様、現場状況より水量が乏しい地点での生活排水流入や滞留に伴う嫌気状態による悪化が原因と推定された。主に中流域で低濃度であるDOは水量の増加に従い下流域で上昇傾向に転じ、⑦菩提川流末（環境基準点）で9.2mg/Lとなった。DOの回復等により、⑦菩提川流末ではCOD7.1mg/L, BOD4.1mg/Lと調査地点最上流である①県道交差（COD9.3mg/L, BOD8.3mg/L）に比べ、CODで24%, BODで51%低下した。支川である浄言寺川の水質はCOD7.2mg/L, BOD4.6mg/Lと合流前菩提川より良好であり、合流により菩提川のCODを7.6%, BODを28%低下させていた。菩提川が合流先河川の佐保川に与える影響は、佐保川のBODを1.6mg/Lから2.0mg/Lに2割上昇させていた。

2. 平成23～25年度の推移

③支川合流前（水質汚濁が著しい地点）、⑦菩提川流末での3年間のBOD年平均值を図3に、その経月変化を図4に示した。BODはほとんどの地点で年々減少傾向にあるが、特に減少率が高かった地点は③支

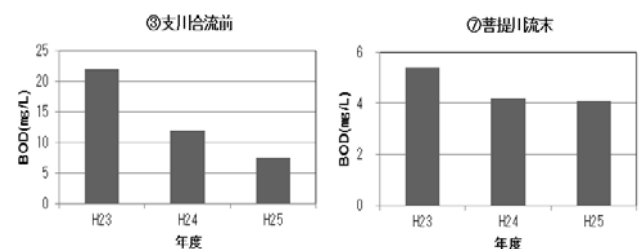


図3 BOD年平均值

川合流前であり、平成23年度には年平均値で22mg/LあったBODが平成25年度には7.6mg/Lと65%も低下した。また、⑦菩提川流末でも3年間で5.4mg/L（平成23年度）から4.1mg/L（平成25年度）に24%の低下となった。これは、図4より特に冬期のBODが改善された結果である。現在も県、流域住民などによる河川清掃・啓発活動等の取り組みは継続されており、水質改善はこれら取組の成果であると考えられた。

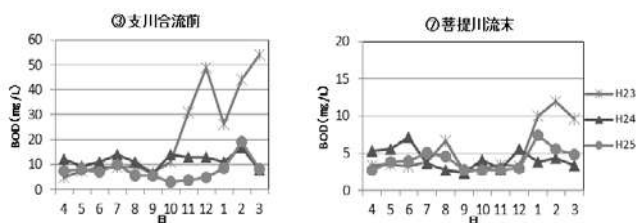


図4 BOD経月変化

まとめ

今年度及び3年間の調査結果から、以下のような水質特性が明らかになった。

1. 今年度菩提川の水質は過去2年間と同様に水量が極端に乏しい上流域や滞留しやすい中流域で悪化する傾向が見られた。
2. 今年度も支川である浄言寺川の水質は良好であり、菩提川の水質改善に役立っていた。また、菩提川が合流先河川（佐保川）に与える影響も昨年度同様、合流先河川のBODを2割上昇させていた。
3. 各地点での3年間のBOD平均値を比較するとほぼ全地点で年々、改善傾向にあり、特に汚濁が著しい中流域では一昨年よりBODが65%も低下した。また、環境基準点である流末では一昨年に比べBODは24%の低下となった。

文 献

- 1) 平成20年度公共用水域水質測定結果(2011), 環境省 水・大気環境局
- 2) 高木康人, 他: 奈良県保健環境研究センター年報, 47, 77-78, (2012)

第3章 調査研究・報告

第4節 報告書の要旨

第40回環境保全・公害防止研究発表会 = 各座長におけるセッション報告 =

熊谷貴美代(群馬県衛生環境研究所)・田中仁志(埼玉県環境科学国際センター)・清水明(千葉県環境研究センター)・大原俊彦(広島県立総合技術研究所保健環境センター)・浦西克維(奈良県景観・環境総合センター)・卯田隆(滋賀県琵琶湖環境科学研究センター)・一瀬諭(滋賀県琵琶湖環境科学研究センター)・渡辺洋一(埼玉県環境科学国際センター)・菅谷和寿(茨城県霞ヶ浦環境科学センター)

全国環境研会誌, 39 (1), 16-25, 2014

平成25年11月26日(火)および27日(水)に環境省, 全国環境研協議会および愛媛県の共催による第40回環境保全・公害防止研究発表会が松山市の愛媛県総合社会福祉会館で開催された。研究発表に関しては, 計41題の演題応募があり, PM2.5, 大気・騒音, 水質, 分析法, 廃棄物, 生物, 底質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・山本圭吾

平成 26 年 1 月 17 日(神戸市) 第 28 回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部支部研究会

PM2.5 における多環芳香族炭化水素類(PAHs)の分析方法を HPLC-FL 法及び LC/MS/MS 法において検討した。その検討した方法を用い、H25 年度の自排櫃原局(道路沿道)と天理局(一般環境)で、春季・夏季・秋季において、のべ 42 日間の PAHs 類の測定を行い解析した。その結果、両局の各 PAHs の平均を比較すると、その比は 0.86 ~ 1.35(自排櫃原局/天理局)であった。また、自動車排ガスの指標となる BaP に関して、その比は 0.98 であり、両局に有意な差は見られなかった。また、PAHs 間の濃度比を調べた。その結果、今回調査の奈良県における PM2.5 発生源の推定では、樹木等の植物及び石炭系の燃焼由来が中心であったと考えられた。また、今回の調査期間中における気塊は、エイジングされていた可能性があり、越境からの影響を受けていると推測される結果を得た。

奈良県内の大気中 VOC 成分の一時間値測定と PM2.5 濃度変化

浦西克維・浅野勝佳・菊谷有希・山本圭吾

平成 25 年 11 月 26 日(松山市) 第 40 回環境保全・公害防止研究発表会

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 は、炭素成分、イオン成分、金属成分などで構成され、成分分析の対象となっているが、PM2.5 の前駆物質となりえる揮発性有機化合物(VOC)などの個々の有機物の成分分析は対象となっていない。

本研究では、市販の大気濃縮導入装置により、PM2.5 の前駆物質の一つと考えられている VOC を 2 時間ごとに連続で測定し、PM2.5 高濃度事例における VOC の挙動を調査した。その結果、測定期間中には 48 成分が検出され、PM2.5 質量濃度と VOC 濃度分布との関連性を調べたところ、6 つのグループに判別することができた。

奈良県における PM2.5 無機元素成分の季節変動

菊谷有希・浅野勝佳・浦西克維・山本圭吾

平成 25 年 9 月 18 日(松山市) 第 54 回大気環境学会年会

昨今のテレビ等のマスメディアの報道により、PM2.5 に対する県民の関心が高まっている。このことから奈良県の PM2.5 の現状を把握するため、奈良県天理市で平成 24 年度の季節ごとに 2 週間の PM2.5 のサンプリングを行い、無機元素成分の分析を行った。定量下限値とサンプル中の各元素の濃度を比較し、12 元素について解析を行った。採取期間中の特に環境基準超過の恐れのある高濃度イベント時に着目し、各元素の濃度と風向きの関係調べのため後方流跡線解析を行った。天理市を中心に日本周辺を 4 エリアに分類し、気塊が天理市に到達するまでにどのエリアを通過したかで各採取日をカテゴリー分けしたところ、元素により特定の地域を通過してきた気塊到来時に濃度の上昇がみられた。このことから近郊発生と思われるものや大陸からの移流が疑われるものなど 4 つに 12 元素を分類することができた。

菩提川水質改善事例

高木康人・兎本文昭

平成 25 年 11 月 26 日 (松山市) 第 40 回環境保全・公害防止研究発表会

水質汚濁の著しい菩提川(大和川水系)について平成 23 年度より毎月水質調査を実施し、その水質特性を明らかにするとともに、測定結果を土木行政に情報提供し、ホームページに掲載することで「水質の見える化」を図った。また、水質特性調査で明らかになった汚濁区間において、その原因究明調査を行ったところ、滞留による嫌気状態が原因であった。平成 24 年度の菩提川の水質は行政、住民等の取組により前年度より大幅に改善された。

奈良県内大和川水系におけるノニルフェノールの環境実態調査

栗原智也・高木康人・山本安純

平成 26 年 1 月 16 日 (神戸市) 第 28 回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会

平成 24 年 8 月にノニルフェノールが環境基準に追加されたことを受け、奈良県内大和川水系での環境実態調査を実施した。調査を行った 51 地点内 10 地点でノニルフェノールが検出されたが、すべて環境基準値未満(0.002 mg/L)であった。また、葛下川以外では検出濃度がすべて環境基準値の 1/10 未満であり、水生生物の保全に特に問題がない程度であると考えられた。環境基準値の 1/10 以上で検出された葛下川について詳細調査を実施したところ、河川中流域で環境基準値を超える値(0.0035mg/L)が検出された。また、検出地点上流で合流する小河川からも環境基準値を超える値が検出されたため、小河川での発生源調査を行ったが、葛下川での環境基準値超過原因と考えられる発生源の特定には至らなかった。

ドライクリーニング業で使用される溶剤の分析法開発と水環境に与える影響について

荒堀康史・栗原智也・高木康人

平成 26 年 3 月 7 日 (京都市) 平成 25 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

ドライクリーニング業で用いられている有機溶剤のうち、現時点で環境基準や排水基準が設定されていない石油系・臭素系・フッ素系溶剤の分析方法を検討し、環境実態調査を行った。測定にはヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析計を用い、各条件を検討した結果、定量下限値は 0.06 ~ 0.44 µg/L であった。定量下限値を各物質の予測無影響濃度と比較すると、石油系溶剤はほぼ同等、臭素系・フッ素系溶剤は数百分の一以下であり、環境中の水生生物への影響を検討するのに十分な定量下限値が得られた。クリーニング事業者からの排水に含まれると予想される夾雑物として、洗濯用洗剤の影響を検討した結果、定量には問題ないことを確認した。この方法を用いて環境調査として大和川流域の調査を行った結果、全ての物質は定量下限値未満であり、現時点では一般的な河川では水生生物に重大な影響を与える濃度ではなかった。

奈良県景観・環境総合センター研究報告投稿規定

1. 奈良県景観・環境総合センター研究報告は、本センターにおいて行った研究・調査の業績を掲載する。

2. 投稿者は、本センター職員とする。ただし、共同研究者はこの制限を受けない。

3. 原稿の種類と内容

(1) 研究報告

調査研究などで新知見を含むまとめたものは、研究報告として投稿できる。記述の順は、表題（和文、欧文）、著者名（和文、欧文）、要旨（200字程度）、緒言、方法、結果、考察、文献とする。

(2) 研究ノート

調査研究などでまとめておく必要のあるものは、研究ノートとして投稿できる。記述の順は、表題（和文、欧文）、著者名（和文、欧文）、緒言、方法、結果、考察、文献とする。

(3) 資料

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

(4) 他誌掲載論文の要旨

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

(5) 研究発表の抄録

学会（研究会を含む）に発表した内容を紹介する。記述の順は、表題、発表者名、学会名（研究会名）、抄録（欧文も可）とする。抄録の内容は400字以内（欧文は10行以内）にまとめる。

4. 原稿作成要領

(1) 執筆要領

i) 本文は日本語を用いる。

ii) すべての原稿はワープロソフトで作成し、句読点は「,」「.」とする。

iii) 原稿はA4版用紙を使用する。表題（和文、欧文）、著者名（和文、欧文）、要旨は、1行46文字、緒言以下は、1行24文字、1頁46行の2段組とする。

iv) 見出しおよび小見出しはMSゴシック体を用いる。見出しには「1., 2., …」を、細文見出しには「1), 2), …」を、さらなる細文見出しには「(1), (2) …」「①, ②…」「i), ii) …」等の番号をつける。

v) 単位・表記は国際単位系(SI)を基本とする。

vi) 日本語（漢字・ひらがな・カタカナ）はMS明朝（全角）、数字・アルファベットはTimes New Romanを用いる。

(2) 表題、著者名、所属機関名

i) 表題の和文はMSゴシック体とし、欧文は冠詞、前置詞・副詞、接続詞以外の単語は第1字目を大文字にする。

ii) 著者名の欧文は、名は最初の1文字のみを大文字とし、姓はすべて大文字とする。

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

(3) 図・表および写真

i) 図・表及び写真は原則として白黒とする。

ii) 図・写真では下にタイトルと説明を、表では上にタイトル、下に説明を記載する。

iii) 図は基本的に掲載サイズで、印刷時に鮮明となるよう作成する。

iv) 本文中に図・表及び写真の挿入箇所を示す。

v) 表の文字は基本的にMS明朝体とTimes New Roman、グラフ中の文字はMSゴシック体とArialを用いる。

(4) 脚注および引用文献

- i) 脚注は「*」を用い、欄外に入れる。
- ii) 引用文献は1), 2), …のように一画をあたえて右肩に示し、最後に一括して番号順に列記する。
- iii) 文献は下記のように著者名(3名まで)、雑誌名、巻、ページ、年号(西暦)の順に記載し、巻数はArial、欧文雑誌名はイタリック体とする。以下に例を示す。
 - 1) Tomoharu Sano, Hiroo Takagi, et al : *Anal Bioanal Chem*, **399**, 2511-2516 (2011)
 - 2) Draxler, R.R. and Rolph, G.D. : HYSPLIT Model, NOAA Air Resources Laboratory (2011)
 - 3) 彼谷邦光 : 飲料水に忍び寄る有毒シアノバクテリア, 57-69 (2001)
 - 4) 菊谷有希, 浅野勝佳, 浦西克維, 他 : 奈良県保健環境研究センター年報, **47**, 58-60 (2012)
 - 5) 環境省総合政策局環境保健部環境安全課 : 化学物質と環境平成 24 年度化学物質分析法開発調査報告書, 182-208 (2013)

5. 原稿の提出について

- (1) A 4 版用紙に印字した原稿と図・表を各 1 部とする。なお、紙情報にあわせて原稿・図・表を電子情報の形で提出のこと。
- (2) 原稿は所属担当統括主任研究員を経て編集委員に提出する。
- (3) 提出期限は編集委員会で定める。

6. 審査

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

7. 校正

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

8. その他

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

9. 附則

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

編 集 委 員

土 井 正 裕 (委員長)
西 井 保 喜
中 西 誠
高 木 康 人
浦 西 克 維
菊 谷 有 希
荒 堀 康 史
栞 原 智 也

奈良県景観・環境総合センター研究報告

第1号 平成25年度(2013年)

編集発行人 奈良県景観・環境総合センター

〒633-0062 奈良県桜井市栗殿1000

電 話 0744-47-3162 (代)

FAX 0744-47-3416

印刷所 株式会社 春日

〒630-8126 奈良市三条栄町9-18

電 話 0742-35-7222