

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。

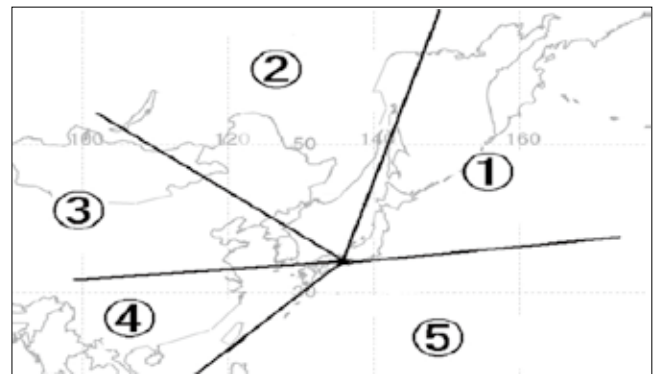


図2 後方流跡線の 카테고리区分

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、

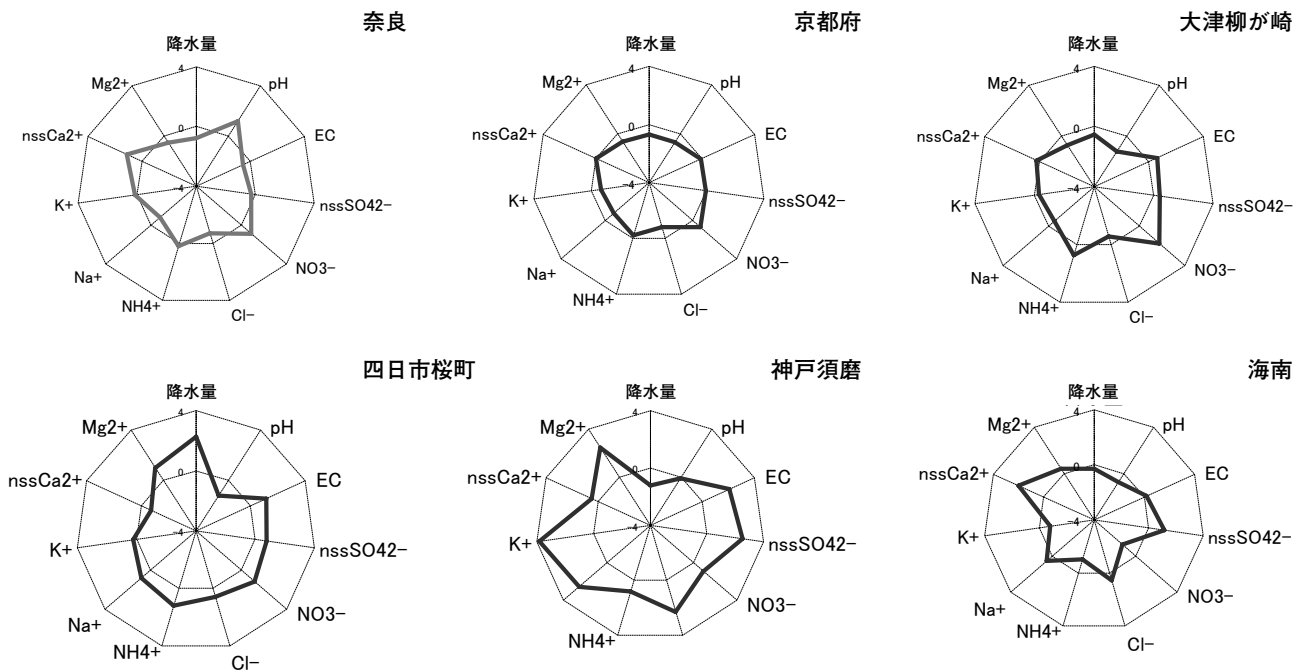


図3 降水中のイオン成分濃度等の近畿近府県との比較図

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 |

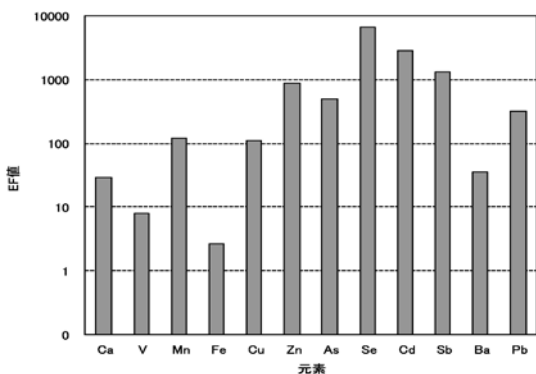


図4 平成23年度及び平成24年度、1週間降水中の各元素EF加重平均値

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源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。

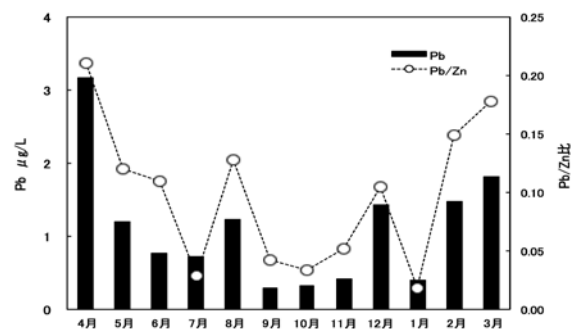


図5 平成23年度、平成24年度の奈良の1週間降水月別加重平均Pb/Zn比、Pb濃度

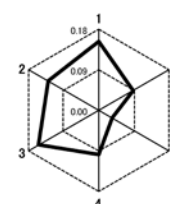


図6 平成23年度及び、平成24年度1週間降水中のPb/Zn比のカテゴリ別加重平均値

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、カテゴリー別Pb/Zn比をみるとカテゴリー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ー別に加重平均して図8に示した。

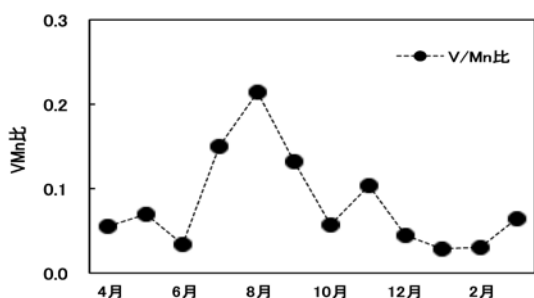


図7 平成23年度、平成24年度の奈良の1週間降水中月別加重平均V/Mn比

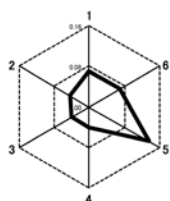


図8 平成23年度及び、平成24年度1週間降水中のV/Mn比のカテゴリー別加重平均値

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比はカテゴリー5, 6で大きく、中国・韓国・東南アジア方面からのカテゴリー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ー別に加重平均して図10に示した。

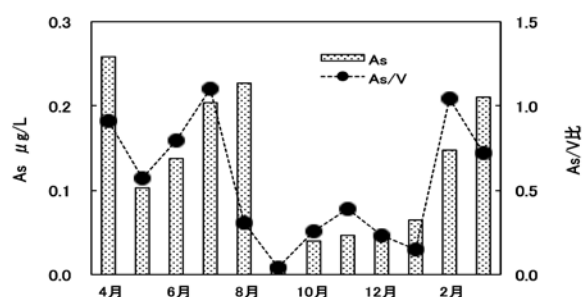


図9 平成23年度、平成24年度の奈良の1週間降水中月別加重平均As/V比、As濃度

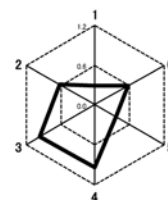


図10 平成23年度及び、平成24年度1週間降水中のAs/V比のカテゴリー別加重平均値

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比をカテゴリー別でみると、カテゴリー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

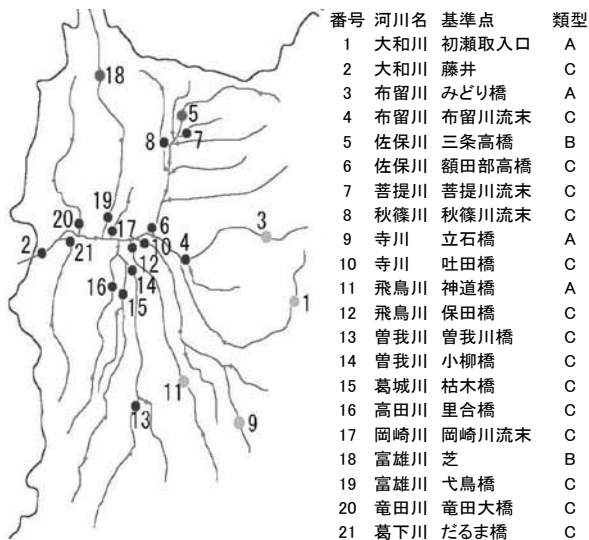


図1 大和川水系環境基準点

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多いことから、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。

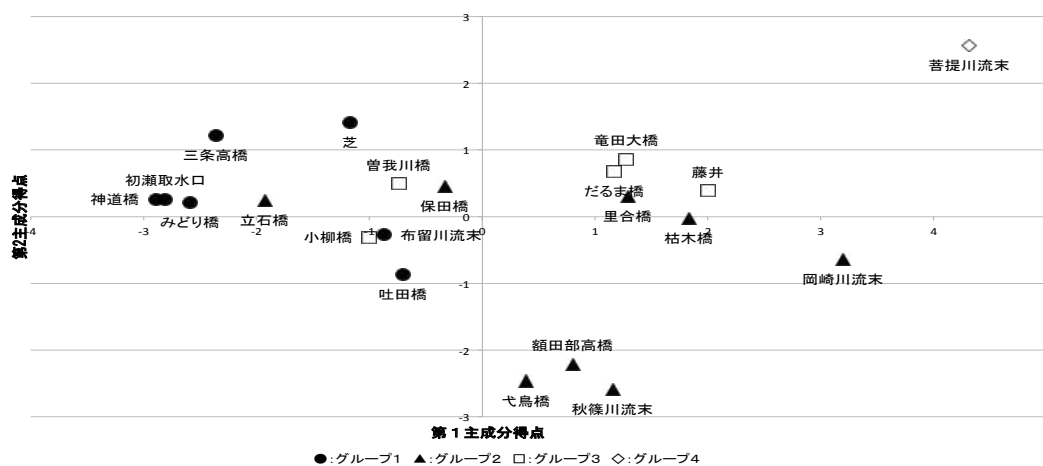


図2 主成分得点の相関

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。

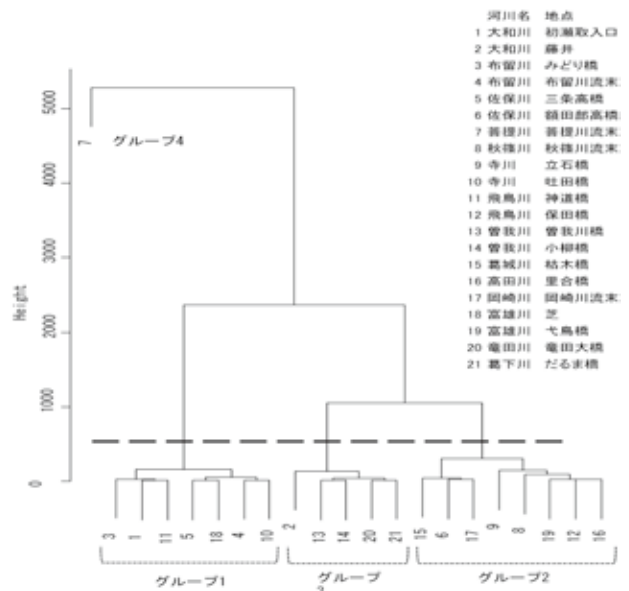


図3 デンドログラム

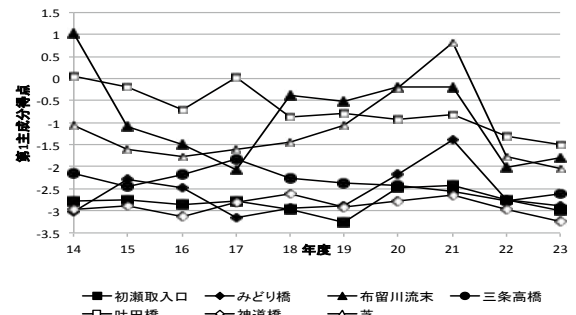


図4-1 経年変化(グループ1)

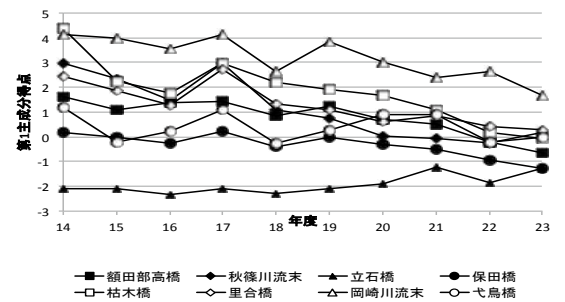


図4-2 経年変化(グループ2)

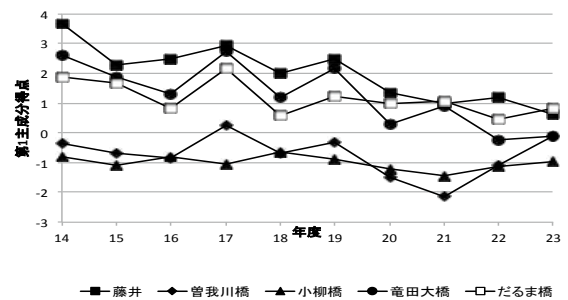


図4-3 経年変化(グループ3)

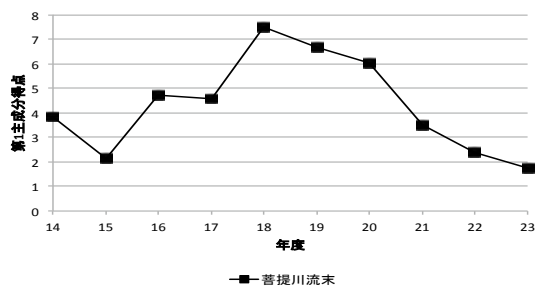


図4-4 経年変化（グループ4）

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

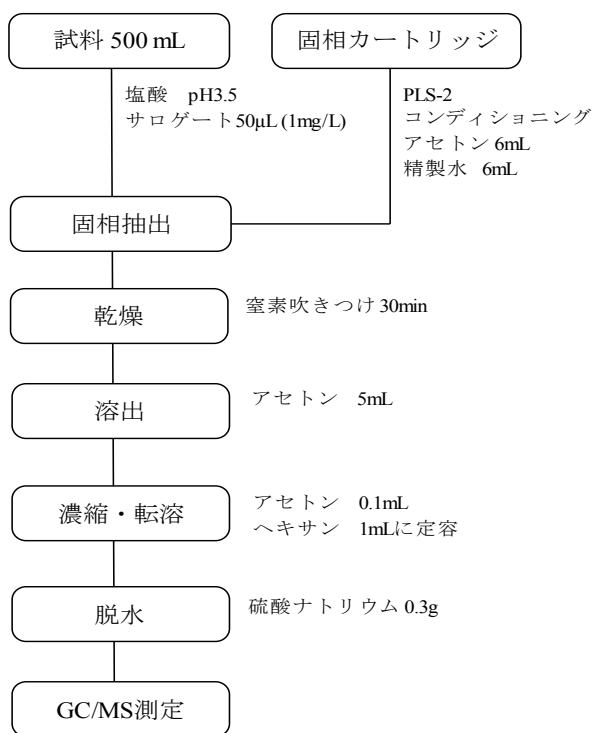


図1 前処理方法

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。

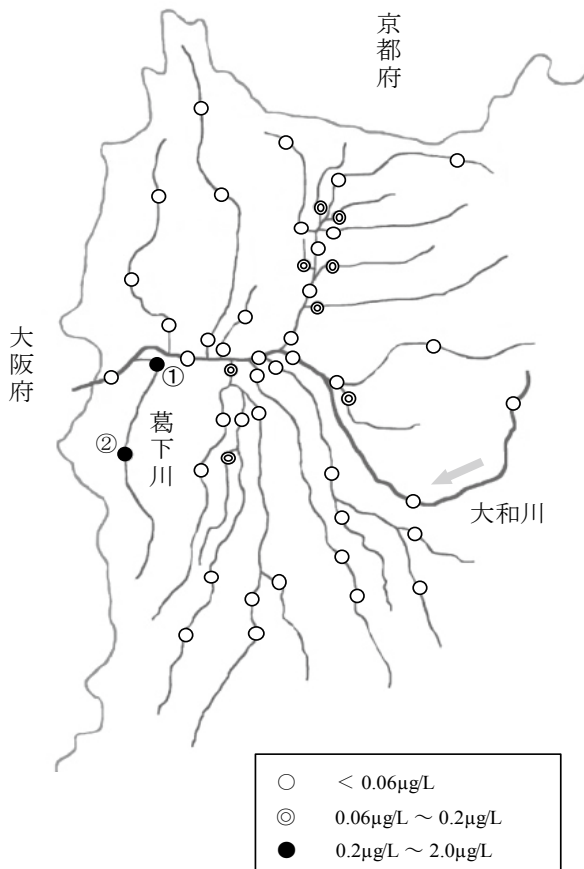


図2 初期調査結果

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

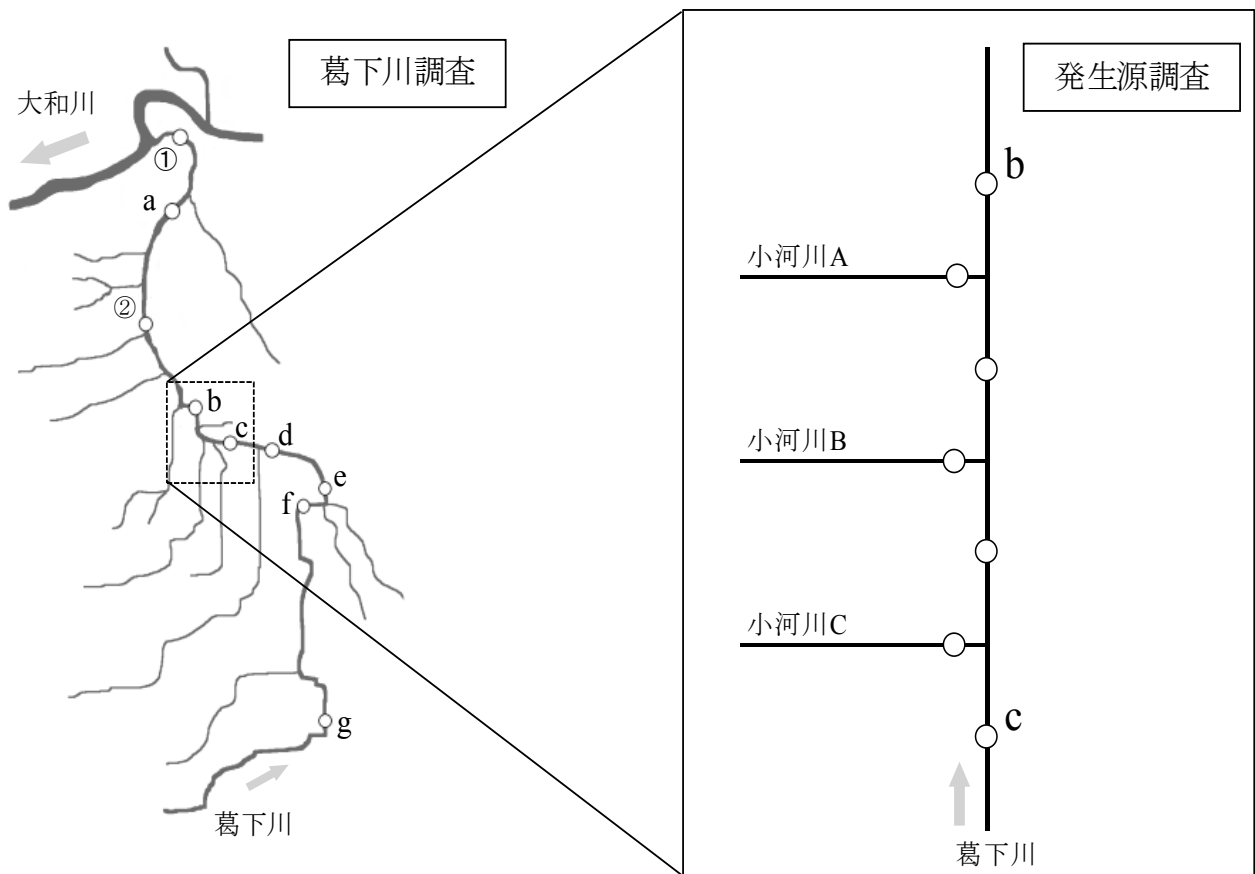


図3 詳細調査地点

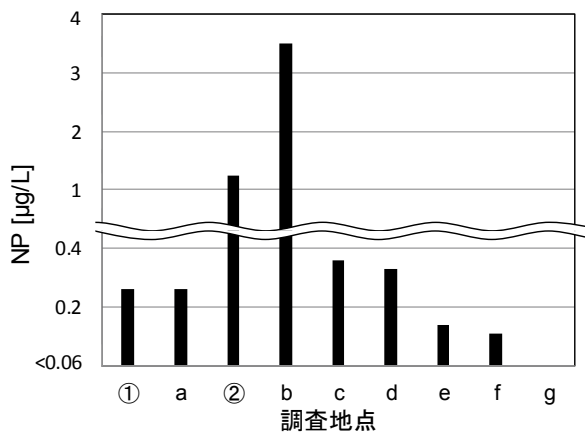


図4 詳細調査結果（葛下川）

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）