

## 第3章 調査研究・報告

### 第2節 研究ノート



LC/MS/MS を用いた PM<sub>2.5</sub> 中におけるピノン酸の測定法検討

浅野 勝佳・阪井 裕貴・高林 愛・山本 真緒・中西 誠

Measurement Study of Pinonic Acid in PM<sub>2.5</sub> Using LC/MS/MSKatsuyoshi ASANO・Hiroki SAKAI・Megumi TAKABAYASHI・Mao YAMAMOTO  
and Makoto NAKANISHI

## 緒 言

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

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

## 方 法

## 1. 測定条件の検討

測定には、Waters 社製 ACQUITY (LC) と XevoTQ MS (MS) を用いた。カラムは Waters 社製 Acquity UPLC BEH C18 (1.7  $\mu$ m, 100 $\times$ 2.1 mm) を用いた。移動相は、酢酸アンモニウム (和光純薬株式会社製 1 mol/L Ammonium Acetate Solution) を緩衝剤に NH<sub>3</sub>aq (SIGMA-ALDRICH 社製 LC/MS 用 Ammonium hydroxide solution) とアセトニトリル (和光純薬株式会社製 LC/MS 用 Acetonitril) を用いた。

## 2. 検量線の作成

検量線作成用の標準試薬は、SIGMA-ALDRICH 社

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

## 3. 実試料を用いた添加回収試験と標準添加法を用いた検量線の検討

実試料に、ピノン酸標準液を添加して回収試験を行った。実試料は、PM<sub>2.5</sub> 成分分析マニュアルに準じ前処理を行った抽出液を用いた。添加回収試験は、ピノン酸標準品を実試料に加え、添加分として 100  $\mu$ g/L とするよう添加した。同様に標準添加法は、実試料に添加分として 100  $\mu$ g/L, 50  $\mu$ g/L, 20  $\mu$ g/L, 10  $\mu$ g/L, 5  $\mu$ g/L とするようピノン酸標準品を加えた。ただし、移動相は、NH<sub>3</sub>aq in 1 mmol 酢酸アンモニウムとアセトニトリル比=5:95 で行った。

## 4. イオンサプレッションによる影響検証

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

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

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

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

## 結果

### 1. 測定条件の検討結果

測定条件検討の結果を表に示した。HPLC 条件は、アルカリ耐性の高い Waters 社製のエチレン架橋型ハイブリッド (BEH) カラムを使用した。移動相は、酢酸アンモニウムを緩衝剤に、アンモニア水で pH12 になるように調整した。今回の検討結果から、標準品における検出強度は低いが、最終的に NH<sub>3</sub>aq in 1 mmol/L 酢酸アンモニウムとアセトニトリルの比率を 30:70 とした。リテンションタイムは、ピノン酸が 2.49 min、ケトピン酸は 2.50 min であった。MS/MS 条件は、アルカリ性下で感度が良好であった ESI Negative モードで測定を行った。ピノン酸の前駆イオンは 182.9 m/z、定量イオンは 57.1 m/z、確認イオンは 138.5 m/z であった。内標準物質のケトピン酸は、前駆イオン 182.2 m/z、定量イオンは 119.0 m/z、確認イオンは 67.0 m/z であった。

表 LC/MS/MS の条件

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

### 2. 検量線の結果

今回、検討を行った結果、表1の条件にてピノン酸の検量線を作成した。検量線は、0.25 μg/L から 100 μg/L の範囲で良好な直線性 (R<sup>2</sup> 値=0.996) を示した。そのピノン酸標準品における 0.25 μg/L から 20 μg/L の検量線を図1示した。

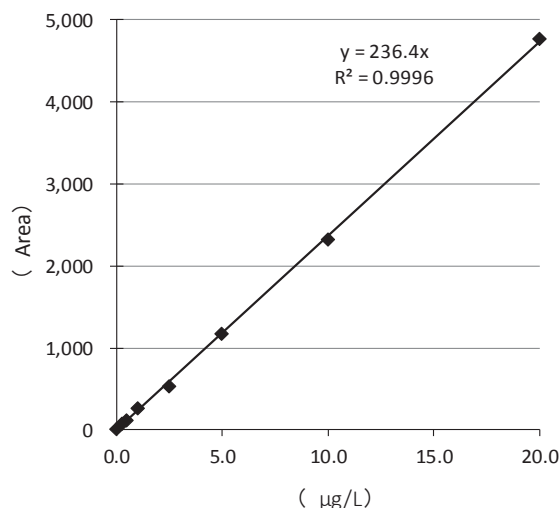


図1 ピノン酸の検量線

### 3. 実試料を用いた添加回収試験と標準添加法を用いた検量線の検討の結果

#### 1) 実試料を用いた添加回収試験の結果

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

#### 2) 標準添加法を用いた検量線の検討の結果

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

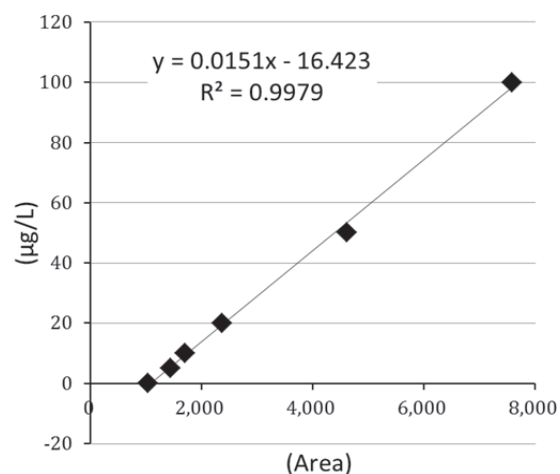


図2 標準添加法による検量線

今回作成した標準添加法による検量線は、 $R^2$  値で 0.998 と良好な直進性を示した。また、今回使用した実試料の最終検液ピノン酸濃度は、標準添加法から 16.4 ng/L であり、サンプリング及び前処理から計算した実試料中のピノン酸濃度は 4.7 ng/m<sup>3</sup> であった。

#### 4. イオンサプレッションによる影響検証の結果

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

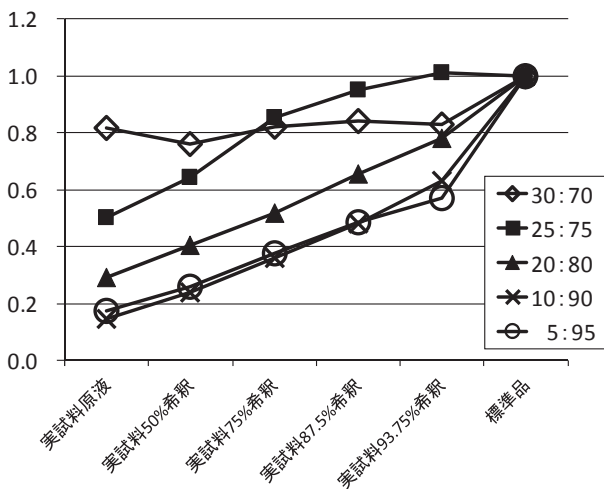


図 3 イオンサプレッション影響検証の結果

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

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

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

た。

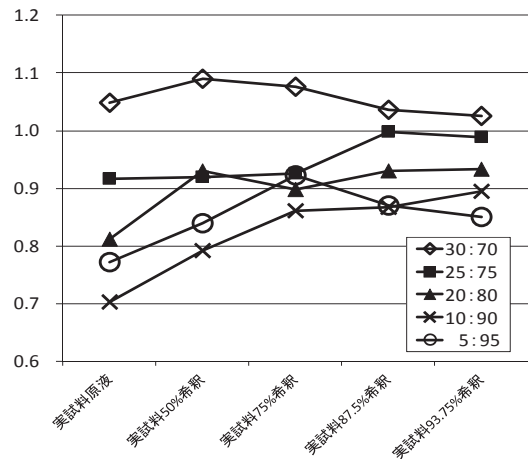


図 4 ピノン酸強度とケトピン酸強度の比

図 4 の結果から NH<sub>3</sub>aq in 1 mmol 酢酸アンモニウムとアセトニトリル比が 30:70 の場合、実試料の希釈率を変化させても、ピノン酸とケトピン酸の強度比は、1.0 から 1.1 の範囲であった。これは、マトリクスの変化に対してもケトピン酸とピノン酸が同じ程度のイオン化抑制を受けていると考えられる結果であった。ただし、NH<sub>3</sub>aq in 1 mmol 酢酸アンモニウムの比率が低いとマトリクスの影響の受け方に違いが見られることがわかった。例えば、実試料原液で、NH<sub>3</sub>aq in 1 mmol 酢酸アンモニウムとアセトニトリル比が 10:90 の場合、ピノン酸強度はケトピン酸強度の 7割程度であり、ピノン酸はケトピン酸よりも強くイオン化抑制を受けていることがわかった。さらに、実試料の希釈率を変化させるとピノン酸強度とケトピン酸強度の比が変化することから、マトリクスの影響によって、ピノン酸とケトピン酸のイオン化抑制の程度に差があることが推測された。以上のことから、NH<sub>3</sub>aq in 1 mmol 酢酸アンモニウムの比率が低い場合は、ケトピン酸をピノン酸の内部標準物質にすることができないと推測された。

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

## まとめ

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

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

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

## 文献

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

## 2016年度 微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)成分中のシュウ酸のモニタリング結果

高林愛・阪井裕貴・山本真緒・浅野勝佳・中西誠

Monitoring The Results of Oxalic acid in PM<sub>2.5</sub> in 2016 Fiscal Year

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

### 緒言

微小粒子状物質(以下、PM<sub>2.5</sub>)に関して平成21年9月に環境基準(1年平均値15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下かつ1日平均値35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下)が制定された。続いて平成23年7月「PM<sub>2.5</sub>の成分分析ガイドライン」が制定され、効果的なPM<sub>2.5</sub>対策の検討に資するPM<sub>2.5</sub>の成分分析の実施体制の確立が求められた。当県でも平成24年度より成分分析を実施しており、現在、ガイドライン及び成分分析マニュアル<sup>1)</sup>に基づきイオン成分、無機元素成分、炭素成分及び多環芳香族炭化水素類(以下PAHs)の成分分析を実施している。

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

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

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

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

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

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

### 調査方法

#### 1. 地点および期間

試料採取は、一般環境大気汚染測定局桜井局(以下桜井局)で行った。調査期間は平成28年度において、環境省が指定するコア期間を含む春期(5月9日から5月22日)、夏期(7月26日から8月8日)、秋期(10月19日から11月1日)、冬期(1月16日から1月29日)の各季節14日間、合計56日間にわたり行った。

#### 2. サンプルング

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

#### 3. 測定方法

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

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

OCはPM<sub>2.5</sub>成分測定マニュアルに従い行った。測定は、石英濾紙から1.5 cm<sup>2</sup>を切り出し、カーボンアナライザー(Sunset Laboratory社)を用いて、Improve A法で行った。

#### 4. 測定法検証

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

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

#### 5. モニタリングの解析方法

##### 1) シュウ酸イオン濃度測定結果の解析

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

##### 2) PM<sub>2.5</sub>中の他成分及び気象条件等との比較

###### (1) PM<sub>2.5</sub>質量濃度及びOCとシュウ酸イオンの関連性

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

解析はPM<sub>2.5</sub>質量濃度及び、OC濃度の測定結果を用い解析した。

#### (2) オキシダント(Ox)濃度との関係性

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

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

#### 結果及び考察

##### 1. 測定法検証の結果

###### 1) 今回検討して得た測定条件

今回検討して得た測定条件を表1に示した。また、測定結果と採取量より成分の大気中濃度( $\mu$ g/m<sup>3</sup>)を算出した。

表1 検討した測定条件

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

###### 1) シュウ酸イオンの検量線

シュウ酸イオンの検量線を図1に示した。検量線は0~2.0 $\mu$ g/mlの範囲でR<sup>2</sup>値は0.9996と高い直線性が得られた。

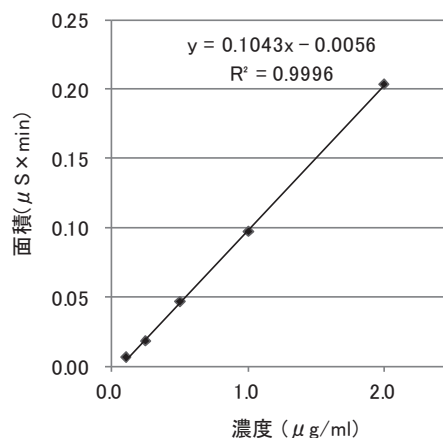


図1 シュウ酸イオンの検量線



## 2) 繰り返し測定の精度及び定量下限値

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

表2 各標準溶液の保持時間とピーク面積の繰返し精度

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

## 2. モニタリングの結果

### 1) シュウ酸イオン濃度測定結果の解析

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

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

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

表3 季節毎のシュウ酸イオンの測定結果

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

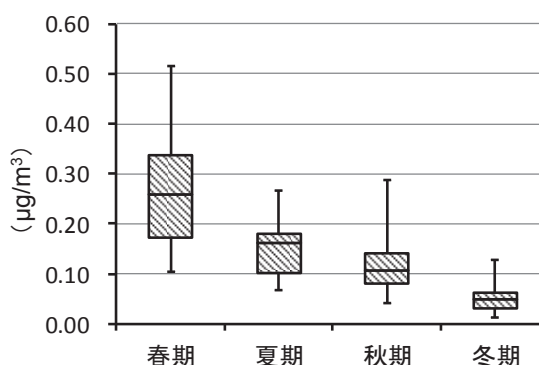


図2 季節毎のシュウ酸イオンの測定結果

### 2) シュウ酸イオンのPM<sub>2.5</sub>中の他成分及び気象条件との関係

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

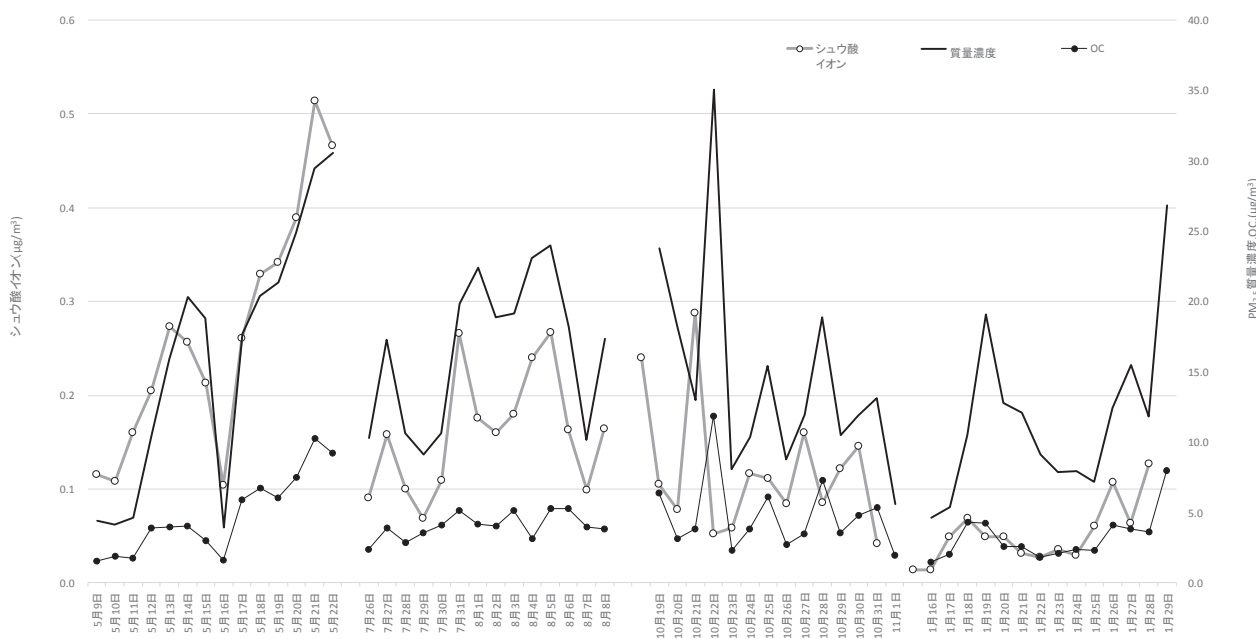


図3 PM<sub>2.5</sub>中のシュウ酸イオン、OC、PM<sub>2.5</sub>質量

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

### (1) PM<sub>2.5</sub>質量濃度及びOCとの関係性

全期間においてPM<sub>2.5</sub>質量濃度、シュウ酸イオン及びOCは概ね同様の動きを見せた。シュウ酸イオンのPM<sub>2.5</sub>質量濃度との相関はR<sup>2</sup>値で0.60、シュウ酸イオンとOCの相関はR<sup>2</sup>値で0.55であった。

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

しかしながら夏期の測定においてシュウ酸イオンとOCの相関のR<sup>2</sup>値は0.33と非常に低い相関が見られた点については考察の余地があるが、今回の検討ではそこまでの詳細な解析に至ってはいないため、今後の課題であると考えられる。

表4 シュウ酸イオンとの相関

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

### (2) Ox濃度との関係性

表4に示したシュウ酸イオンとOx日最高濃度の関係について解析を行った。

春期及び夏期においての相関のR<sup>2</sup>値は0.59及び0.52と正の相関がみられOx濃度が上昇するとシュウ酸イオン濃度も上昇する傾向が分かった。一方、秋期及び冬期にかけてR<sup>2</sup>値は低下し相関はみられなくなった。これは、春期及び夏期にはシュウ酸イオン生成の要因であると考えられる光化学反応を促進するとされる光と温度が適した状態であり、秋季及び冬期はこれらのパラメータがシュウ酸イオンの発生に寄与するレベルではなかったのではないかと考察した。

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

形成するメカニズムが推測されている。

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

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

表5 調査期間における気象条件

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

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

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

### 2) PM<sub>2.5</sub>成分に占めるシュウ酸イオンの割合の変動

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

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

PM<sub>2.5</sub>質量濃度に対するOCの割合は24.6～

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

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

表 6 PM<sub>2.5</sub> 質量濃度及び成分の季節平均及び年間割合

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

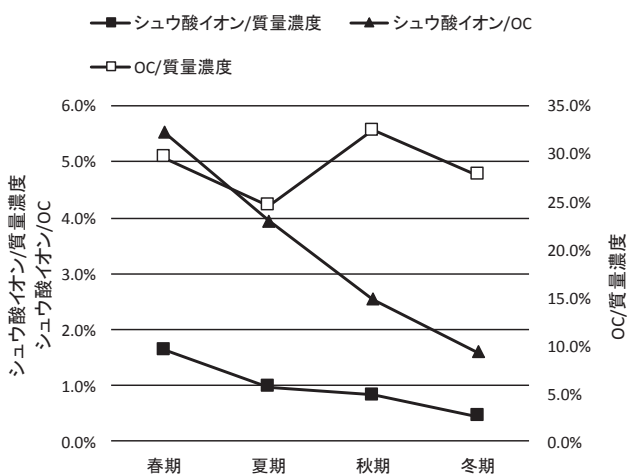


図 4 各季節における PM<sub>2.5</sub> 質量濃度に対するシュウ酸イオン及び OC の割合の推移

## 結 論

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

シュウ酸イオンのモニタリングは春期から

冬期にかけて行い、季節毎で定量を行うことに成功した。

全期間において PM<sub>2.5</sub> 質量濃度、シュウ酸イオン及び OC は相関があった。

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

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

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

## 文 献

- 1) 環境省：水・大気環境局，微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の成分分析ガイドライン(2011)
- 2) 阪井裕貴，菊谷有希，山本真緒，他：奈良県景観・環境総合センター年報，3，46-50，(2016)
- 3) 河村公隆：大気中に存在する有機エアロゾルの組成分布と変質，地球化学会，40，66～82，2006
- 4) Granstein， W.C.;Crompac， K.<Jr.;Sollins， P.;Science(Washington, D.C.)，198，1252～1254，1977
- 5) 内山茂久：大気エアロゾル粒子中におけるシュウ酸の挙動，大気環境学会誌34(4)141～148，1996

平成27年度PM<sub>2.5</sub>成分分析の結果について

阪井 裕貴・高林 愛・山本 真緒・浅野 勝佳・中西 誠

The Results of PM<sub>2.5</sub> Component Analysis of the 2015 Fiscal Year in Nara

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

## 緒 言

微小粒子状物質（以下 PM<sub>2.5</sub>）の成分分析の実施について、平成22年3月に改正された「大気汚染防止法の常時監視に関する事務処理基準」に基づき、「PM<sub>2.5</sub>の成分分析ガイドライン」が策定された。そのPM<sub>2.5</sub>の成分分析ガイドラインによると、各都道府県及び政令市は平成25年度を目処に、成分分析の実施体制を確立するように求められた。奈良県においては、平成24年度からPM<sub>2.5</sub>成分分析を開始した。平成24年度は、天理局でイオン成分のみの分析であったが、平成25年度からは、天理局と自排櫃原局において、ガイドライン及び成分分析マニュアル<sup>1)</sup>に基づきイオン成分、無機元素成分、及び炭素成分の成分分析を行っている。今回は、平成27年度のPM<sub>2.5</sub>成分分析の結果について取りまとめ、解析したので報告する。

## 方 法

## 1. 調査地点及び調査期間

調査地点は奈良盆地内の天理局（一般局）と自排櫃原局（道路沿道局）の2カ所であった。調査期間は、環境省が指定するコア期間を含む春期（5月13日から5月30日）、夏期（7月27日から8月9日）、秋期（10月21日から11月3日）、冬期（1月20日から2月2日）の内各季節14日間、合計56日間であった。

## 2. 調査解析対象成分

調査解析対象成分は、イオン成分が塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンの8成分であり、無機元素成分が23成分（バナジウム、クロム、マンガン、鉄、チタン、ニッケル、亜鉛、ヒ素、アンチモン、バリウム、鉛、等）であり、炭素成分が有機炭素 OC と無機炭素 EC

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

## 3. 調査解析方法

1) PM<sub>2.5</sub>構成成分の解析

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

## 2) 平成27年度 各季節の解析

天理局（一般局）で、各季節において、PM<sub>2.5</sub>構成成分の変化を解析した。イオン成分に関しては、硫酸イオンと硝酸イオンの変化を中心に解析した。無機元素成分は、PM<sub>2.5</sub>質量濃度と比べ、かなり低濃度であり、直接的にPM<sub>2.5</sub>質量濃度に影響を与えるものではないが、PM<sub>2.5</sub>の発生源解析に利用できると期待されていることから、バナジウム、ヒ素、鉛、チタンを中心に解析した。炭素成分に関しては、有機炭素と無機炭素について解析した。また、イオン成分と無機元素成分、炭素成分の関連も調査した。またバイオマス燃焼由来物質としてレボグルコサンについて特に秋季、冬季について解析を行った。そしてPM<sub>2.5</sub>高濃度日については後方流跡線解析を行った。

## 結 果

1. PM<sub>2.5</sub>構成成分の解析結果1) PM<sub>2.5</sub>構成成分割合の結果

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

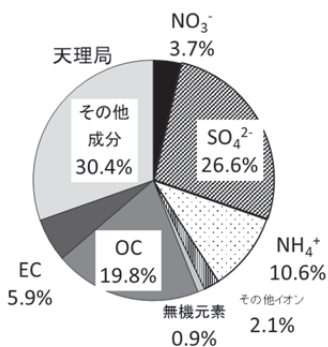


図1 天理局におけるPM<sub>2.5</sub>質量濃度に対する構成成分の割合 (年度平均)

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

## 2) PM<sub>2.5</sub>構成成分(無機元素)検出状況の結果

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

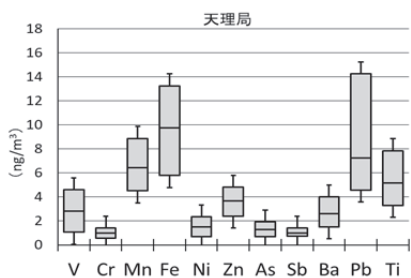


図2 平成27年度 無機元素の検出状況 (箱ひげ図)

## 2. 平成27年度 各季節の解析

### 1) 春期 (5月13日～5月26日)

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

表1 天理局の構成成分濃度 (季節毎の平均)

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

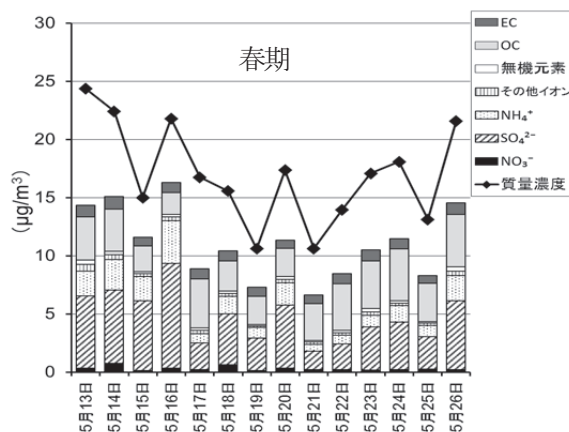


図3 質量濃度と解析対象成分の積上げグラフ

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

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

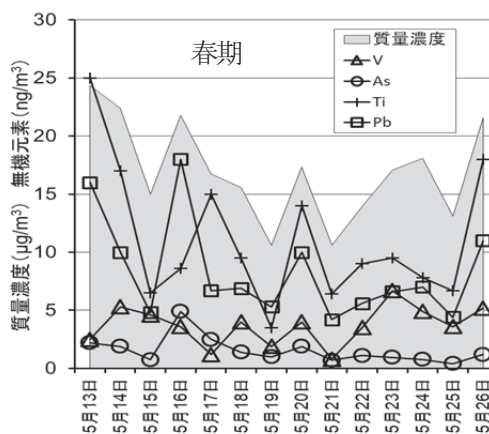


図4 質量濃度と無機成分の関係

## 2) 夏期（7月27日～8月9日）

夏期におけるPM<sub>2.5</sub>質量濃度と解析対象成分の積上げグラフを図5に示した。夏期のPM<sub>2.5</sub>質量濃度の平均は25.7 μg/m<sup>3</sup>，最小が9.2 μg/m<sup>3</sup>，最大が40.9 μg/m<sup>3</sup>であった。解析対象成分の積み上げ濃度もPM<sub>2.5</sub>質量濃度の変化と矛盾はなかった。夏期は、7月27日から8月4日まで続く大規模なイベントがあった。この期間はOCと硫酸イオンの濃度は日が経つにつれて増加していた。

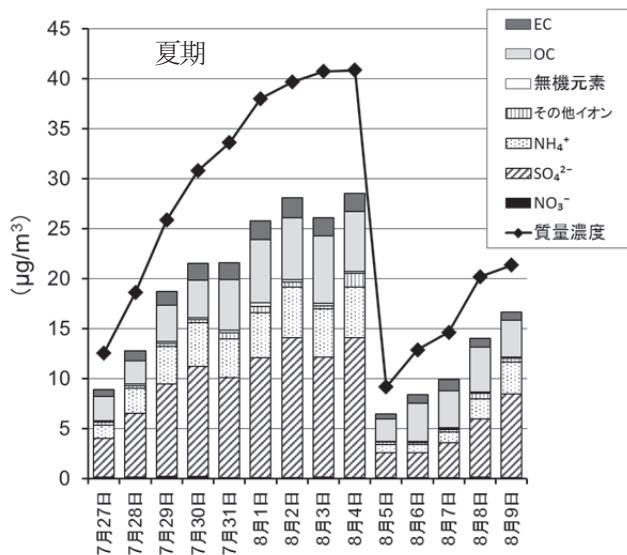


図5 質量濃度と解析対象成分の積上げグラフ

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

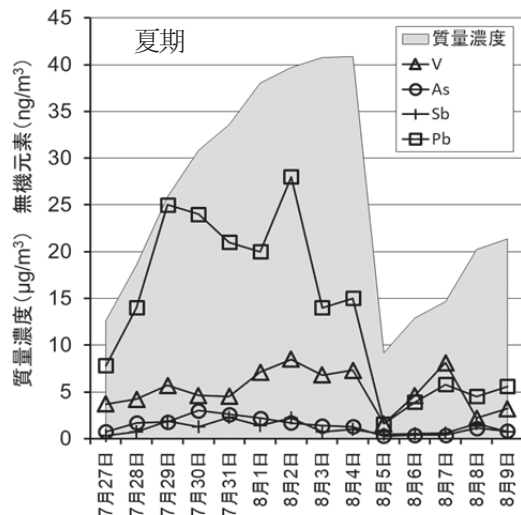


図6 質量濃度と無機成分の関係

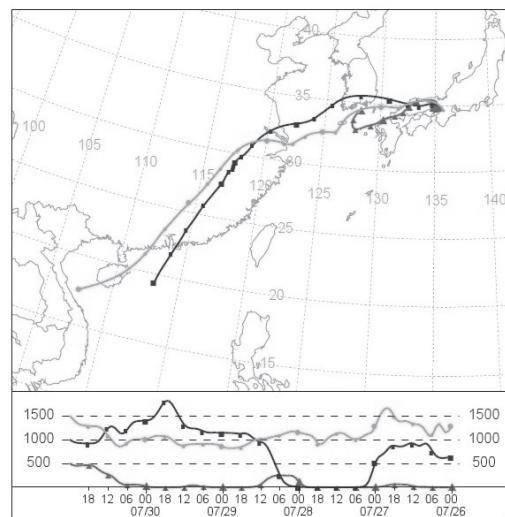


図7 後方流跡線（7月31日）

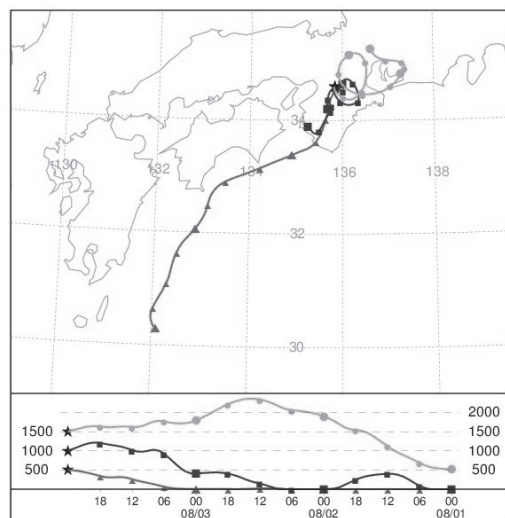


図8 後方流跡線（8月4日）

### 3) 秋期 (10月21日～11月3日)

秋期における PM<sub>2.5</sub> 質量濃度と解析対象成分の積上げグラフを図9に示した。秋期の PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の平均は 17.4 μg/m<sup>3</sup>, 最小が 9.1 μg/m<sup>3</sup>, 最大が 30.1 μg/m<sup>3</sup> であった。解析対象成分の積み上げ濃度も PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の変化と矛盾はなかった。主要成分で見ると、春期や夏期に比べ OC の濃度が高く、OC に由来するイベントであったと考えられた。

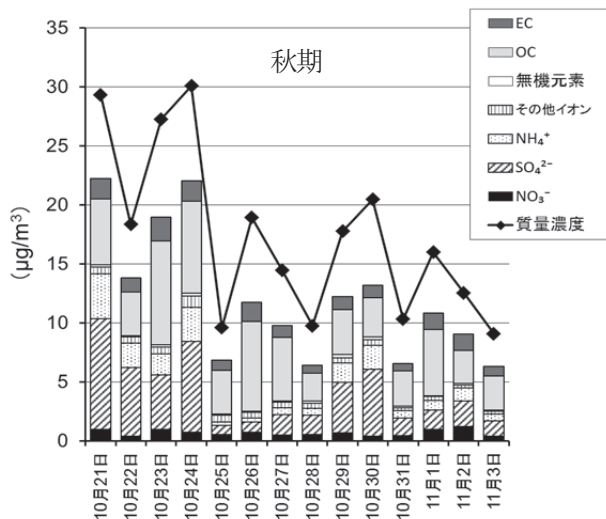


図9 質量濃度と解析対象成分の積上げグラフ

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

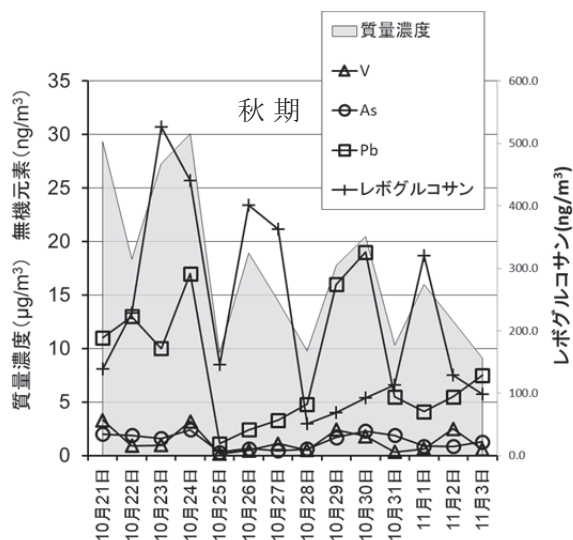


図10 質量濃度と無機成分の関係

### 4) 冬期 (1月20日～2月2日)

冬期における PM<sub>2.5</sub> 質量濃度と解析対象成分の積上げグラフを図11に示した。冬期の PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の平均は 14.2 μg/m<sup>3</sup>, 最小が 3.2 μg/m<sup>3</sup>, 最大が 29.5 μg/m<sup>3</sup> であった。解析対象成分の積み上げ濃度も PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の変化と矛盾はなかった。主要成分で見ると、硝酸イオンが全期間に検出し、ピーク時には濃度が大きくなっていた。

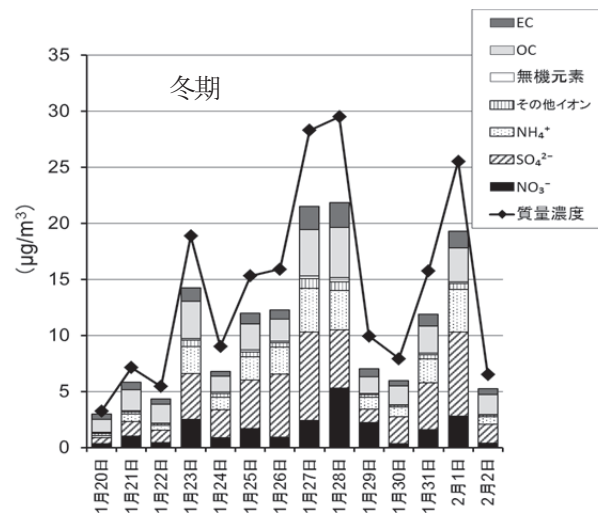


図11 質量濃度と解析対象成分の積上げグラフ

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

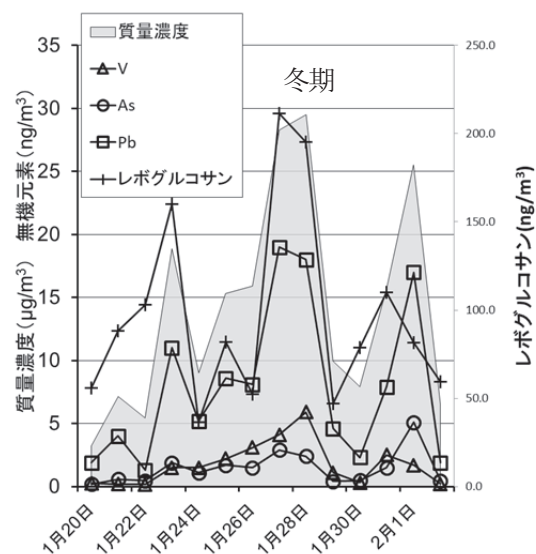


図12 質量濃度と無機成分の関係

## まとめ

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

## 文献

- 1) 環境省：水・大気環境局, 微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の成分分析ガイドライン(2011)
- 2) 阪井裕貴, 他：平成26年度PM<sub>2.5</sub>成分分析の結果について, 奈良県景観・環境総合センター研究報告, 3, 46-50(2015)
- 3) 環境省：環境研究総合推進費課題成果報告書(全国の環境研究機関の有機的連携によるPM<sub>2.5</sub>汚染の実態解明と発生源寄与解析)(2014)
- 4) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構(2012): 鉱物資源マテリアルフロー2011.16.バナジウム
- 5) 浅野勝佳, 他：LC/MS/MSを用いたPM<sub>2.5</sub>成分レボグルコサン類の測定法検討とモニタリングの結果について, 奈良県景観・環境総合センター研究報告, 3, 17-23(2015)
- 6) 浅野勝佳, 他：奈良県における有害大気汚染物質(ヒ素)の現状について, 奈良県景観・環境総合センター研究報告, 3, 35-45(2015)



## GC/MS法とLC/MS/MS法によるPM<sub>2.5</sub>中レボグルコサン測定法比較について

阪井 裕貴・高林 愛・山本 真緒・浅野 勝佳・中西 誠

### The Comparison of Methods Measuring Levoglucosan in PM<sub>2.5</sub> by GC/MS and LC/MS/MS

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

#### 緒言

微小粒子状物質（以下PM<sub>2.5</sub>）の成分分析の実施について、平成22年3月に改正された「大気汚染防止法の常時監視に関する事務処理基準」に基づき、「PM<sub>2.5</sub>の成分分析ガイドライン」が策定された。その後平成26年7月に新たにコハク酸、レボグルコサン、ピノン酸のGC/MS法によるマニュアルが追加された。奈良県では平成27年度に浅野らの報告<sup>1)</sup>によりレボグルコサンのLC/MS/MS法での分析法が確立されていた。そこで今回GC/MS法による測定の検討と、GC/MS法とLC/MS/MS法による同一日試料測定結果の解析を行ったのでここに報告する。

#### 方法

##### 1. 調査地点及び採取方法

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

##### 2. 調査解析対象成分とその方法

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

誘導体化GC/MS法でのサンプリングは、石英濾紙に捕集を行った。石英濾紙は採取前に350℃、1h電気炉で加熱処理をしたのを用いた。GC/MS法ではそのうち47φの試料の4分の1を切り取り、ジクロロメタン/メタノール（2：1）5 mlで超音波抽出15分を行った。次に遠心分離器で3000 rpm、15分かけ、上澄みを2 ml採取した。ここに内部標準液（レボグルコサン<sup>13</sup>C<sub>6</sub>、4 ppm、100 μl）を添加し、これを窒素ガスにより濃縮乾固し、さらにBSTFA（10%TMCS）50 μl+ピリジン 10 μl +ジクロロメタン/ヘキサン（1：1）を140 μl加え誘導

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

一方イオン成分測定用検液LC/MS/MS法では、前処理方法としてPM<sub>2.5</sub>成分分析マニュアルのイオン成分測定法に記載された方法を用いた。サンプリングはPTFE濾紙に捕集を行った。図1に示した通りその濾紙の半分をエタノール湿潤処理した後、10 mLの超純水にて20分間超音波抽出を行った。抽出した濾液を0.20 μmのPTFEフィルターで濾過し、イオン成分測定用サンプルとした。この測定用検液を100 μlとり、20 μlアンモニア水（0.25%）を加え、内部標準液（レボグルコサン<sup>13</sup>C<sub>6</sub>、500ppb、100 μl）を加え、アセトニトリルで1,000 μlとしてレボグルコサン用測定検液とした。環境省のPM<sub>2.5</sub>成分分析マニュアルに記載されている方法は、誘導体化GC/MS法であった。

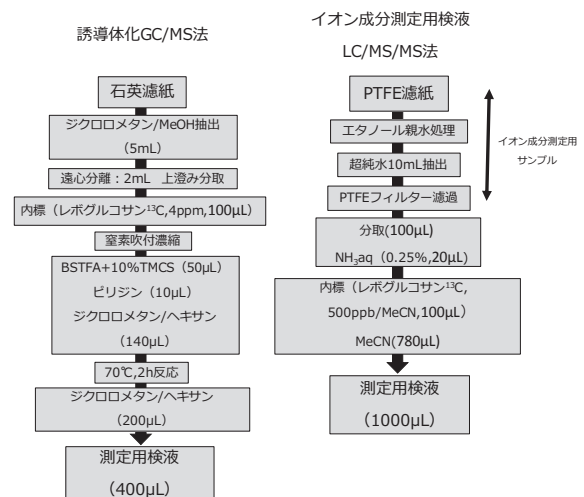


図1 レボグルコサン分析フロー

##### 3. GC/MS法とLC/MS/MS法の測定条件

誘導体化GC/MS法の測定法は中桐ら<sup>2)</sup>の条件を参考に

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

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

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

#### 4. 誘導体化 GC/MS 法によるレボグルコサンの測定法 検証試験

##### 1) 検量線と定量下限値

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

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

##### 2) 実サンプルを用いた添加回収試験

###### (1) 添加回収試験 I

添加回収試験は誘導体化 GC/MS 法で行った。

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

###### (2) 添加回収試験 II

サンプリングに使用した MCAS-SJ-A1 は 2 ライン同時にサンプリングが可能である。(1) の実験では、サンプリング中にレボグルコサンがガス状になりフィルターにトラップされないかや、サンプリング中に反応が起きないかなどの心配があった。そこでサンプリングを含めた増減を見るため、一方は無添加の石英濾紙を、もう一方は 100 ng/m<sup>3</sup> 相当のレボグルコサンを添加した石英濾紙をセットし、通常のサンプリングと同様に 30 L/min の流量で、23.5 時間、石英濾紙にサンプリングを行ったもので添加回収試験を行った。

###### 3) 測定法による PM<sub>2.5</sub> 中レボグルコサン濃度比較

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

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

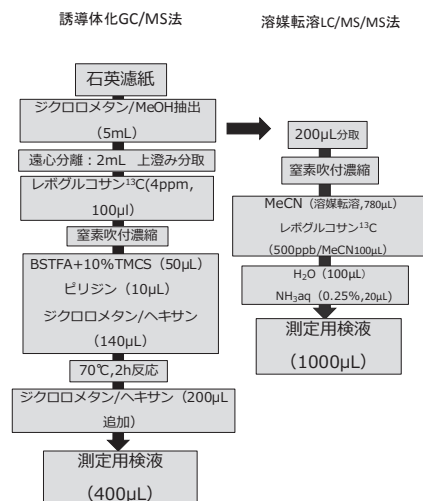


図 2 レボグルコサン分析フロー

## 結果

### 1. 測定法検証試験の結果

#### 1) 検量線と定量下限値の結果

レボグルコサンの検量線を図 3 に、そのクロマトグラフは図 4 に示した。10 ppb ~5000 ppb において R<sup>2</sup> = 0.9987 となり、良い直線性が確認できた。

標準溶液 10 ppb の 5 回測定から定量下限値、検出

下限値を求めた結果それぞれ 10.3 ppb, 3.09 ppb (それぞれ 1.56 ng/m<sup>3</sup>, 0.47 ng/m<sup>3</sup>相当) であった。

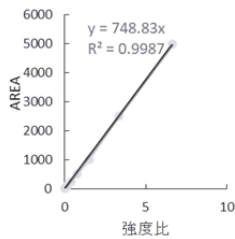


図 3 レボグルコサンの検量線

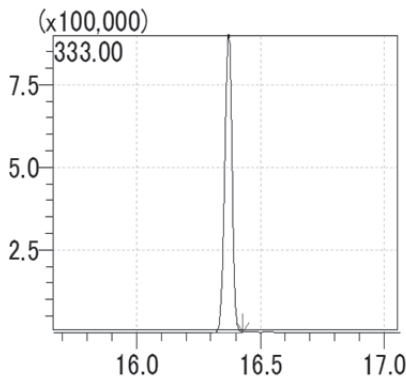


図 4 レボグルコサンのクロマトグラフ

## 2) 実サンプルへの添加回収試験

### (1) 添加回収試験 I

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

表 3 レボグルコサン添加回収試験結果 I

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

### (2) 添加回収試験 II

一方に 100 ng/m<sup>3</sup> 相当のレボグルコサンをサンプリング前に添加して行った添加回収試験は表 4 のような結果になった。回収率は 81%~90% となり、レボグルコサンは回収できていることがわかった。

表 4 レボグルコサン添加回収試験結果 II

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

## 3) 誘導体化 GC/MS 法と LC/MS/MS 法での比較実験

誘導体化 GC/MS 法とイオン成分測定用検液 LC/MS/MS 法で 24 日間連続同一日試料について測定した結果を図 5, 6 に示した。図 5 から分かるように濃度変動は追隨しているのどちらの方法でもモニタリングは可能であると考えられた。図 6 は誘導体化 GC/MS 法を横軸に、イオン成分測定用検液 LC/MS/MS 法を縦軸にとり相関を検討した。二つの方法の R<sup>2</sup>=0.977 と良好な値だが、Y=0.88X と、イオン成分測定用検液 LC/MS/MS 法の方が約 12% 低い値をとっていた。また、図 5 を見ると分かるが、高濃度域での差が大きいことが判明した。そこで誘導体化 GC/MS 法による結果が 200 ng/m<sup>3</sup> 以上であった結果を除いた低濃度域でのグラフを図 7 に示した。すると Y=0.95X と 5% 程度の差に収まった。これらからも高濃度域での違いが大きかったことがわかった。

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

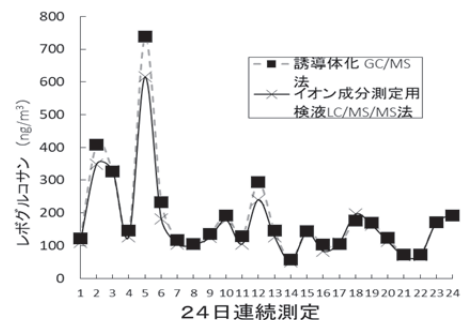


図 5 誘導体化 GC/MS 法とイオン成分測定用検液 LC/MS/MS 法との比較

表 5 測定法の整理

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

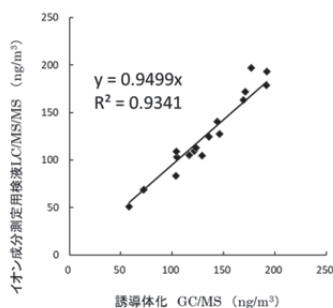


図6 誘導体化GC/MS法とイオン成分測定用検液LC/MS/MS法の比較

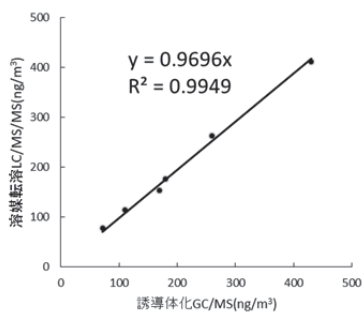


図7 誘導体化GC/MS法とイオン成分測定用検液LC/MS/MS法の比較 (低濃度域)

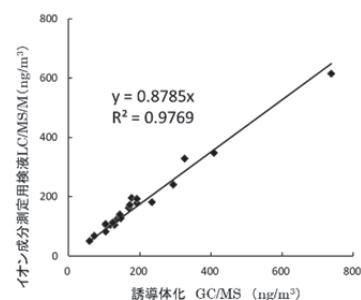


図8 誘導体化GC/MS法と溶媒転溶LC/MS/MS法の比較

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

表6 測定機器による検討結果

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

## まとめ

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

## 文献

- 1) 浅野勝佳, 他: LC/MS/MSを用いたPM<sub>2.5</sub>成分レボグルコサン類の測定法検討とモニタリングの結果について, 奈良県景観・環境総合センター研究報告, **3**, 17-23(2015)
- 2) 中桐, 他: PM<sub>2.5</sub>中のレボグルコサン等の分析法と県内の存在状況, 岡山県環境保健センター年報, **36**, 9-16(2012)

## 奈良県における空間放射線量率

中山義博・浅野勝佳・中西 誠

Air Dose Rates in Nara Prefecture

Yoshihiro NAKAYAMA・Katsuyoshi ASANO and Makoto NAKANISHI

## 緒 言

平成元年度から科学技術庁(平成13年1月からは文部科学省,平成25年4月からは原子力規制委員会)委託環境放射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。その中にモニタリングポストによる空間放射線量率測定も含まれている。また,奈良県独自に県内の主要地点においてサーベイメータで測定した空間線量率データの他,奈良県に関する文献での空間線量率測定報告値も含めてこれらの値に影響を及ぼす諸条件について検討したのでその概要を報告する。

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

## 調査方法

## 1. 調査対象

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

空間放射線量率は,ある時間内に空気中を通過する放射線の量で,平常時や緊急時の環境モニタリングにおける重要な測定項目のひとつである。γ線による空気吸収線量率はサーベイメータ,連続モニタ等により測定される。緊急時に備え,平常時の同じ場所での空間線量率を知っておく必要がある。

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

## 2. 測定方法

空間放射線量率測定は,主に原子力規制委員会の「環境放射能水準調査委託実施計画書」(平成28年度)等<sup>1),2)</sup>に準拠し実施した。その平常値を求めた。

## 3. 測定装置

空間放射線量率測定はモニタリングポスト(アロカ製MAR-22型)及びサーベイメータ(アロカ製TCS-171型)等により地上1 mで測定を行った。

## 結果及び考察

## 1. 空間放射線量率調査

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

測定データ及び各種知見をもとに空間放射線量率との関連を検討した。地面の中には,天然の放射性物質が微量含まれている。このため自然の状態でも地表面からは常に放射線が放たれている。地面に含まれる天然放射性物質の量は地質により異なるため,地域によって観測される空間放射線量の平常値に違いが出る。

表2 43地点の空間放射線量率

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

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

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

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

## 2. 線量率測定地点周辺の地質・岩石・土壌等

空間放射線線量率測定結果のヒストグラムは図1のようになった。

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

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

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

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

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

奈良盆地はおもに沖積層から成り立っている。

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

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

奈良盆地の東端にある奈良土木事務所での値が他のモ

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

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

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

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

図4に地質別の空間放射線量データを示した。

図5に地質年代区分を示した。

## まとめ

1. 奈良県内の43地点の空間放射線線量率は35～75nGy/hの範囲にあり、平均値は53nGy/hであった。全ての地点のデータは公衆の年線量当量限度1mSv/年の時間換算量114nSv/hを下回っており、全く問題は無かった。
2. 奈良土木事務所のモニタリングポスト測定値が他の3地点より高いのは、花崗岩質を含む礫や砂が表層にあることと地下断層地形の影響を受けているものと考えられた。
3. 奈良盆地部分の空間線量率は、堆積層が主であることから周囲より値は低い傾向にあった。東部・西部にはやや高い地域があった。地質の影響と考えられた。南部の山間地域はやや高い傾向にあったが、他府県に比べて低い値であった。今後も平常時の環境放射線の動態について監視を継続する必要があると考える。

## 文 献

- 1) 原子力規制庁監視情報課防災環境対策室：環境放射能水準調査委託実施計画書（平成28年度）
- 2) 文部科学省編「放射能測定法シリーズ」昭和51年～平成15年改訂版
- 3) 独立法人産業技術総合研究所：平成8年度，平成10年度 地質図
- 4) 放射線地学研究所：平成14年度地表 $\gamma$ 線データ
- 5) 原子力規制庁：環境放射能水準調査結果(平成27年度)
- 6) 小野泰美，他：奈良県衛生研究所年報，32，75-77(1998)
- 7) 独立法人産業技術総合研究所：平成25年度「活断層の補完調査」成果報告書

表1 空間線量率 測定地点情報<sub>y/h</sub> (1Sv = 1Gy として)

北緯 東経

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



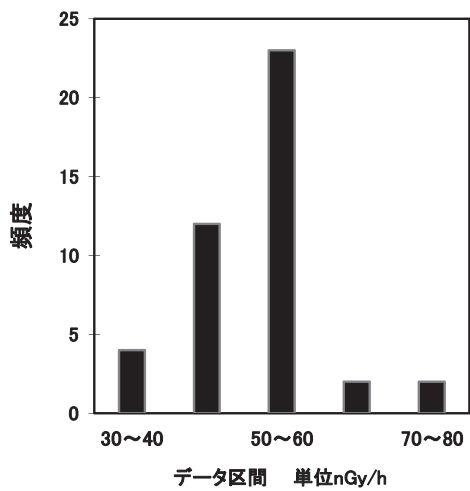


図1 奈良県 空間線量率 測定値ヒストグラム(n=43)

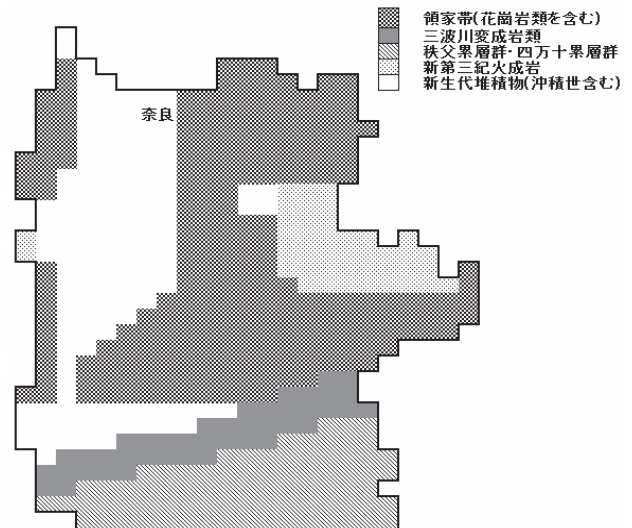


図2 県北部地質図

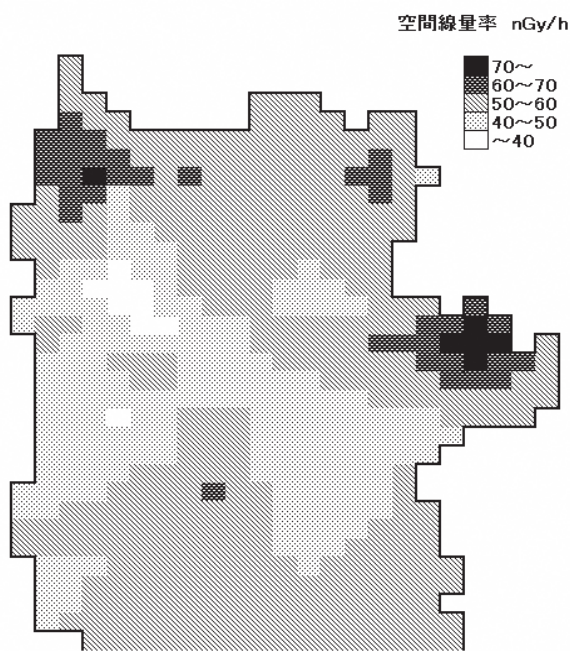


図3 県北部空間線量率分布図

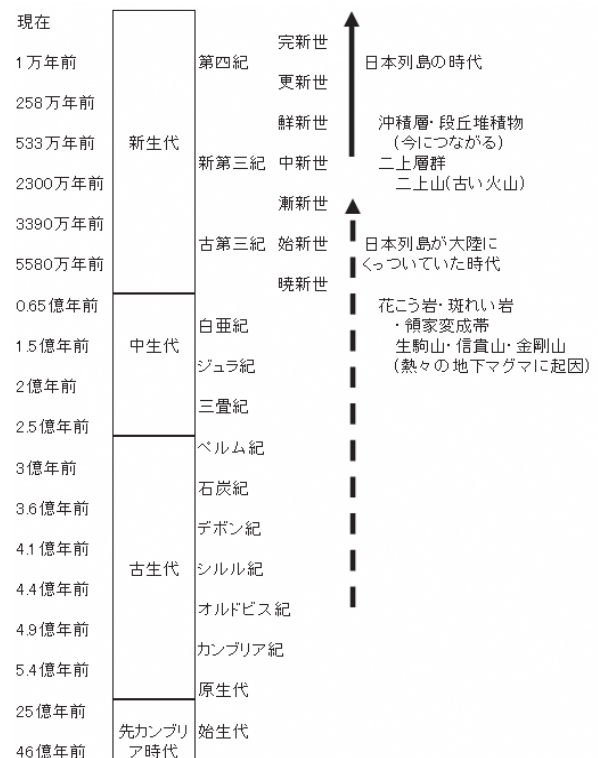


図5 地質年代区分

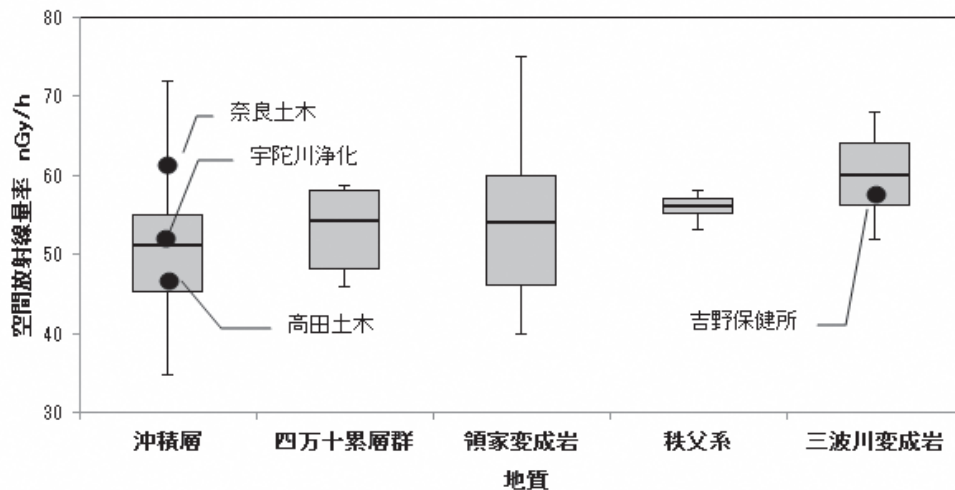


図4 空間放射線量率と地層 箱ひげ図

## 奈良県内の地下水質について

北村栄治・佐羽俊也

Quality of Ground Water in Nara Prefecture

Eiji KITAMURA and Toshiya SABA

### 緒言

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

### 方法

#### 1. 調査方法

陽イオン ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) 陰イオン ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) の標準液は和光純薬(株) 1000mg/L を適宜希釈して用いた。測定は Thermo Fisher Scientific(株) イオンクロマトグラフ ICS2100 を用いた。 $\text{HCO}_3^-$  の測定はアルカリ度 (pH4.8) から求めた。pH, 電気伝導度は東亜 DKK(株) MM-60R を用いた。その他の項目は県の地下水水質測定計画による。

#### 2. 調査地点

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

### 結果及び考察

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

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

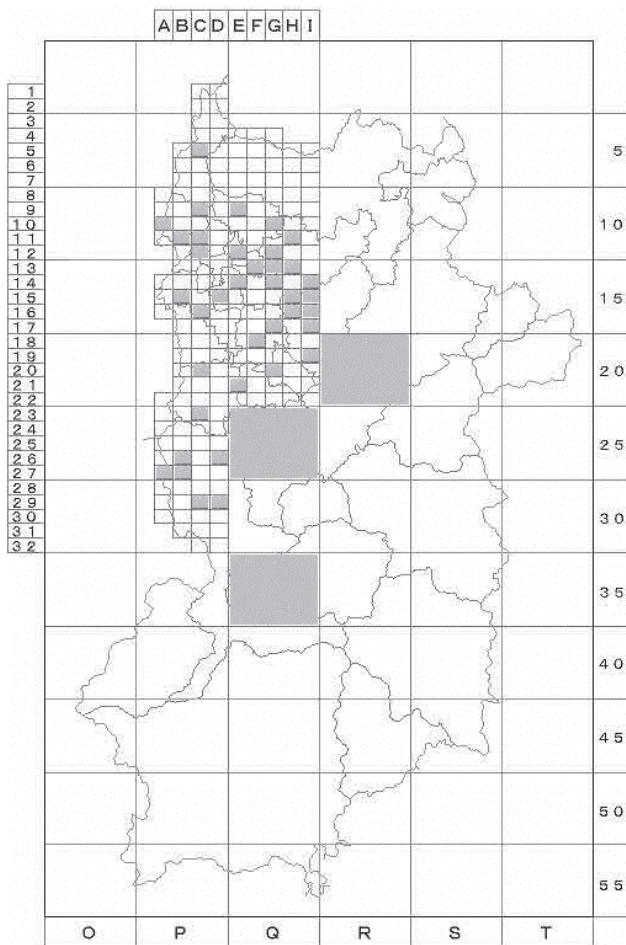


図 1 調査区分

が地表付近に有り、手掘りの井戸が多数存在している。

河川水や浅層地下水は一般に降雨由来で、含有する炭酸ガスの作用で炭酸塩鉱物が溶かされ、I型の水質を示す物が多い。概況調査では、人口が密集している北部低地を詳細に調査しており、今回採水を行った井戸の大半が深さ10m未満のもので、浅層地下水であるI型に分類された井戸が多いのはそのためと考えられる。河川水も同様に大半がI型で、生活排水の影響を受けやすい河川流末に位置するだるま橋でIII型に近い水質を示した。各イオン成分の相関を表1に示す。Na<sup>+</sup>がCl<sup>-</sup>と、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>がHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>と相関があり、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>がSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と弱い相関があった。

今回調査した井戸で環境基準値を超過したのは硝酸性窒素(NO<sub>3</sub>-N)及び亜硝酸性窒素(NO<sub>2</sub>-N)が2ヶ所、Asが1ヶ所、要監視項目指針値を超過したのはMnが3ヶ所だった。

図4に示すように、Asを報告下限値0.001mg/L以上検出した井戸はI型またはII型が多く、III型とIV型の井戸が1ヶ所あった。環境基準値を超過した井戸はIV型で、図4に示すヘキサダイアグラムよりNa<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>の当量が大きく、調査した井戸の中では最もイオン成分が多かった。また、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>やNO<sub>3</sub><sup>-</sup>がほとんど検出されていないため人為的な汚染の影響は無いと思われる。この井戸の深さは150mあり、温泉、化石塩水等の混入が疑われ、Asも地質由来と考えられる。

図5に示すように、Mnを報告下限値0.01mg/L以上検出した井戸は、III型の1ヶ所を除き、I型またはII型の井戸である。III型の井戸はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>やNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が高めに検出していることから人為的な汚染の影響がうかがえるが、Mnの検出原因との関連は不明である。指針値を超過したI型またはII型の井戸は、図5に示すヘキサダイアグラムよりSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>やNO<sub>3</sub><sup>-</sup>がほとんど検出されていないことから、人為的な汚染の影響は無いと思われるので、Mnは地質由来である可能性が高い。

乳児のメトヘモグロビン血症の原因となる恐れがあり全国的に汚染が問題になっているNO<sub>3</sub>-N及びNO<sub>2</sub>-Nは、図6に示すように、環境基準の1/10である1mg/L

以上検出した井戸が28ヶ所あった。その内、環境基準値を超過した井戸が2ヶ所あり、いずれもIII型だった。還元状態の深層地下水中にはNO<sub>3</sub><sup>-</sup>はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>やN<sub>2</sub>に還元されるため、ほとんど存在せず、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の存在は地表からの流入と考えられる。今回調査した井戸は大半が浅層の不圧地下水であり、検出原因は窒素肥料の過剰施肥や畜産排水、生活排水の影響によるものと思われる。硫酸アンモニウムを窒素肥料に用いた場合、アンモニアは消費されるが、硫酸は残り土壌が酸性化する。それを防ぐため石灰が用いられるため、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びCa<sup>2+</sup>の濃度が高くなる。図6の1の井戸は、ヘキサダイアグラムに示すようにSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びCa<sup>2+</sup>の濃度が高く化学肥料による汚染と考えられる。一方、図6の2の井戸は、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度が特に高くはないことから、化成肥料による汚染以外の理由によるものと思われる。NO<sub>3</sub>-N及びNO<sub>2</sub>-Nのより詳細な汚染源の判定を行うには窒素安定同位体比の測定が有効と報告されているが、当センターでは測定機器を所有していないため、今後の課題である。

#### まとめ

キーダイアグラム、ヘキサダイアグラムを使って地下水概況調査井戸の水質について解析した結果、調査を行った井戸は地形的な要因もあって浅層地下水に分類される地下水が大半であった。このため、人為的な活動の影響を受ける井戸が多く、半数以上がNO<sub>3</sub>-N及びNO<sub>2</sub>-Nの環境基準値の1/10以上の濃度を検出していた。また、汚染原因の解明にキーダイアグラム、ヘキサダイアグラムが役立つことが分かった。

#### 文献

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

表1 相関係数

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

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

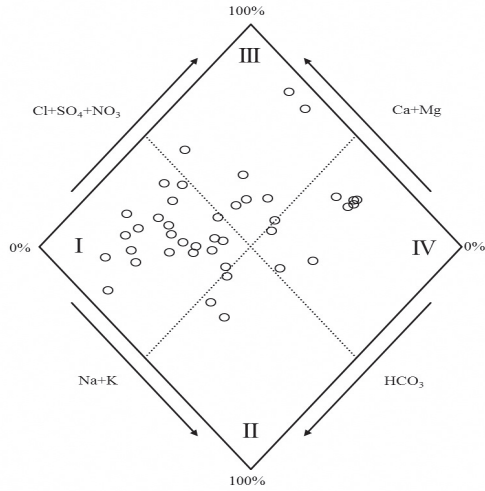
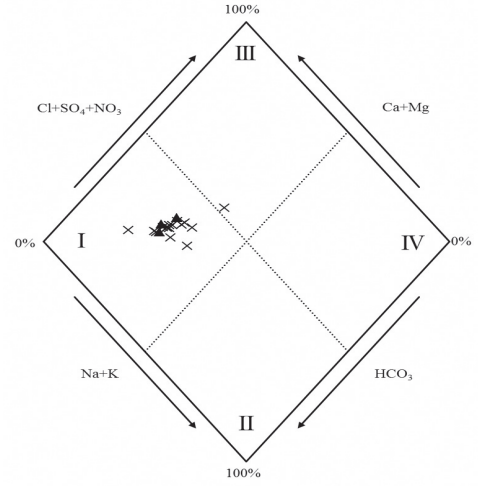
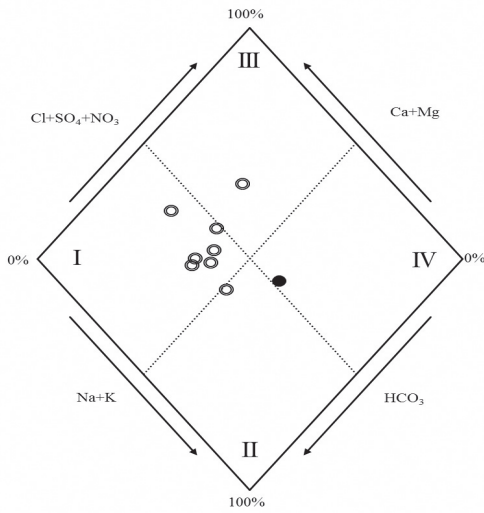


図2 地下水のキーダイヤグラム



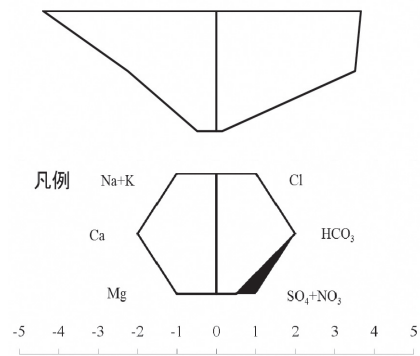
× : 大和川水系 ▲ : 紀の川水系

図3 河川水のキーダイヤグラム



○ : 0.001mg/L 以上 ● : 0.01mg/L 以上

図4 地下水のAs検出状況



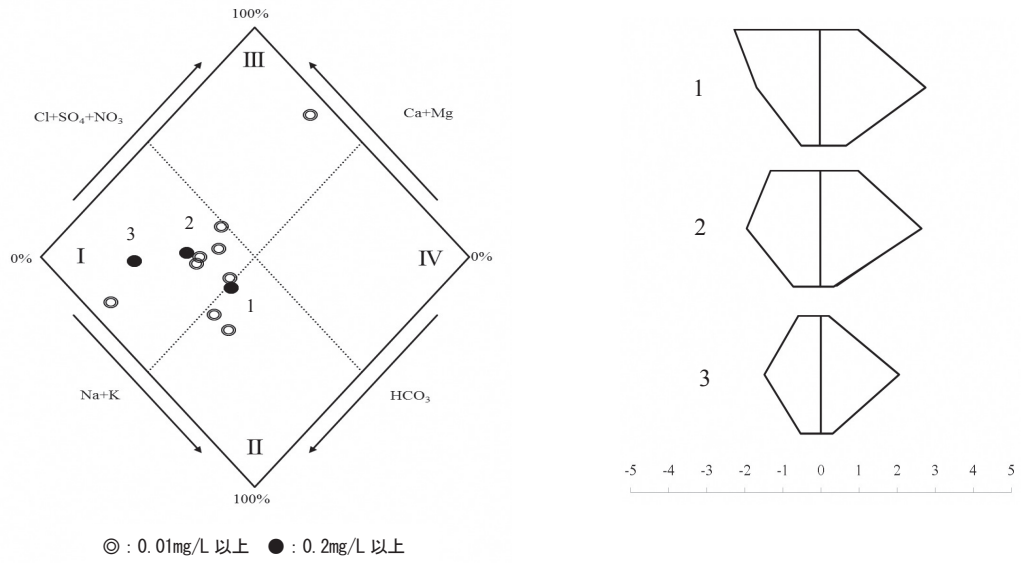


図5 地下水の Mn 検出状況

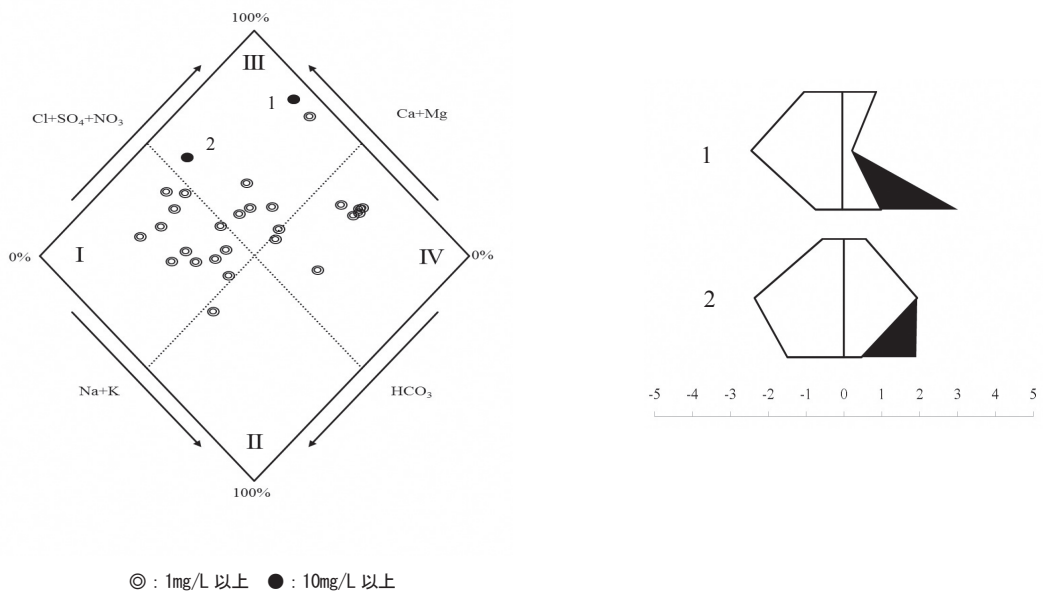


図6 地下水の NO<sub>3</sub>-N 及び NO<sub>2</sub>-N 検出状況

## ニセネコゼミジンコを用いた工場排水の 生物影響評価について

平井佐紀子, 佐羽俊也

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

Sakiko HIRAI and Toshiya SABA

### 緒言

工場排水には多くの化学物質が含まれ、現在の規制では日々増加する膨大な化学物質の一つ一つの測定も困難で、またこれらの化学物質の複合作用については判らない状態である。この課題についての解決法の一つとして環境中に生息する水生生物への影響を直接的かつ包括的に図る方法としてバイオアッセイがある。その中でも最近注目されているのがWET法による試験である。

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

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

### 方法

#### 1. 試料

平成28年4月8日に搬入された県内事業所Aの排水1検体を用いた。

#### 2. 方法

A事業所排水を5濃度区(0%(対象)5%, 10%, 20%, 40%, 80%)に調整し、ニセネコゼミジンコを用いる繁殖試験法<sup>1) 2)</sup>を実施した。方法と条件は表に示すとおりである。

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

#### 3. 飼育水について

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

#### 4. データ解析方法<sup>3)</sup>

データの解析は、環境毒性学会のサイトに配布されている解析ソフトECOTOX<sup>3)</sup>を使用した。

この解析ソフトで有意差検定を行い対照区との有意差が認められた濃度区の最低濃度区をLOEC(最低影響濃度)とし、LOECの一つ下の濃度区をNOEC(最大無作用濃度)とした。

#### 5. 結果及び考察

A事業所の排水の結果を図に示す。

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

#### まとめ

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

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

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

### 文 献

- 1) 長谷川絵里:ニセネコゼミジンコを使用したミジンコ繁殖試験方法, 名古屋市環境科学調査センター年報第1号, 81-83 (2012)
- 2) 排水(環境水)管理のバイオアッセイ技術検討部会: 生物応答を用いた排水試験法(検討案)(2014)
- 3) [www.intio.or.jp/jest/ecotox.htm](http://www.intio.or.jp/jest/ecotox.htm)

表 試験条件

| 項目   | 方法と条件      |
|------|------------|
| 生物種  | ニセネコゼミジンコ  |
| 試験媒体 | 飼育水        |
| 試験方法 | 半止水式       |
| 試験液量 | 15ml/容器    |
| 試験期間 | 7~8日       |
| 試験濃度 | 公比2、5濃度区   |
| 生物数  | 10匹/濃度区    |
| 試験温度 | 25±1℃      |
| 照明   | 16時間明/8時間暗 |
| 給餌   | クロレラ、YCT   |

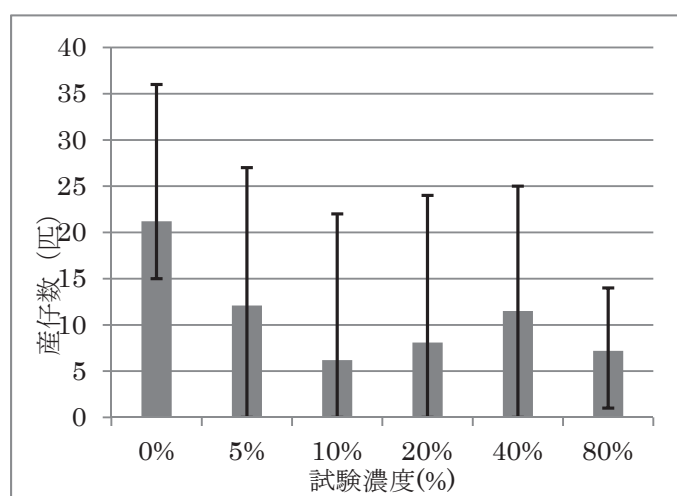


図 ミジンコ繁殖試験の結果

