

第3章 調査研究・報告

第2節 研究ノート

奈良県における有害大気汚染物質（ヒ素）の現状について

浅野 勝佳・山本 真緒・中西 誠

Current Condition of the Hazardous Air Pollutants (Arsenic) in Nara Prefecture

Katsuyoshi ASANO・Mao YAMAMOTO and Makoto NAKANISHI

緒 言

有害大気汚染物質とは、継続的に摂取される場合には人の健康を損なうおそれがある物質のことであり、大気の汚染の原因となるものである。よって、有害大気汚染物質の測定は、一般的な環境大気中における濃度の状況を調査することにより、人の長期的暴露の実態を把握することを目的とするとされている。そのため、測定対象は人が生活する地域での通常環境大気であり、長期平均濃度の把握のため、原則として24時間又はそれ以上の平均濃度が把握できる方法とし、月1回以上の頻度で測定を実施し、年平均濃度を求め、それを評価するとされている。また、有害大気汚染物質における指針値とは、有害性評価に係るデータの科学的信頼性において制約がある場合も含めて検討された環境中の有害大気汚染物質による健康リスクの低減を図るための指針となる数値であり、そのため指針値を短期的に上回る状況があっても、直ちに人の健康に悪影響が現れるわけではないとされている。¹⁾

今回、平成27年2月及び3月の有害大気汚染物質であるヒ素において、指針値超過事例が確認された。よって、奈良県における有害定期汚染物質ヒ素の検出状況及び全国の状況を合わせ解析を行った。また、PM_{2.5}成分分析のヒ素の検出状況から、有害大気汚染物質におけるヒ素濃度を推計したので報告する。

方 法

1. 解析調査地点及び解析期間

解析に用いた調査地点は、奈良県の天理局（一般局）及び、環境省報告の有害大気汚染物質モニタリング調査結果に記載されている全国の測定局（一般局）とした。調査期間は、奈良県天理局の詳細データ²⁾として平成21年度から平成27年度の7年間を、全国の測定局データ³⁾として環境省が公表している平成16年度から平成25年度の10年間とした。

2. 調査解析方法

1) 奈良県天理局詳細データによる解析

奈良県天理局における有害大気汚染物質ヒ素の月別及び年度別データを解析した。また、ヒ素濃度の検出状況を度数分布で解析した。

2) 全国測定局（一般局）の解析

調査期間における環境省報告の全国一般局における有害大気汚染物質ヒ素の経年変化を各局の平均濃度及び最大濃度にて解析した。指針値（6 ng/m³）を超過した地点数及び都道府県数を解析した。また、平成25年度に関して全国一般局における最大濃度の検出状況を解析した。

3) 有害大気汚染物質上のヒ素とPM_{2.5}成分上のヒ素の関係解析

有害大気汚染物質のヒ素は、粒子状物質（PM）におけるヒ素濃度を測定している。また、有害大気汚染物質の測定頻度は月に1回であり、1年に12のデータにおいて平均値を算出している。PM_{2.5}は粒子状物質（PM）中の2.5µm以下の粒子だけをサンプリングしている。また、PM_{2.5}の成分分析は、季節毎に14日間、1年に56のデータを得ている。ここでは、PM中のヒ素とPM_{2.5}中のヒ素の割合の解析を行った。

4) PM_{2.5}成分のヒ素濃度から、有害大気汚染物質（PM）のヒ素濃度の推計解析

平成27年度の全国におけるPM_{2.5}成分測定の試料捕集期間（統一コア期間）における報告日56日間（四季毎に14日間）と奈良県における調査研究目的の試料採取期間と合わせ224日間を解析対象にして有害大気汚染物質（PM）のヒ素濃度の推計を行った。

結 果

奈良県天理局における平成21年度から平成27年度のヒ素濃度の月別経年変化を表1、図1に示した。月別の濃度は年度によって異なるが概ね夏期は低く、冬に高い傾向が見られた。ただし、同月においても最小

表1 ヒ素濃度の月別経年変化（天理局）

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
H21	3.1	1.4	1.2	0.26	3.0	0.20	0.20	0.66	2.0	0.74	0.70	0.76
H22	0.73	1.0	0.30	1.2	0.16	0.22	0.64	0.98	0.98	2.1	2.0	0.43
H23	2.4	0.21	2.1	2.1	0.18	0.19	0.35	0.54	1.4	0.67	0.91	2.1
H24	1.6	5.2	1.1	1.6	0.08	0.53	0.60	0.75	1.2	4.3	2.0	1.7
H25	1.3	0.26	1.2	—	0.83	0.26	0.64	1.8	3.8	2.7	2.9	2.8
H26	2.7	2.8	2.9	3.6	0.55	0.51	3.7	1.8	1.1	2.6	3.3	3.2
H27	0.42	2.4	2.0	0.35	3.4	1.1	0.60	0.77	1.3	1.8	9.7	8.8
平均	1.7	1.9	1.5	1.5	1.2	0.43	1.0	1.0	1.7	2.1	3.1	2.8
最大	3.1	5.2	2.9	3.6	3.4	1.1	3.7	1.8	3.8	4.3	9.7	8.8
最小	0.42	0.21	0.30	0.26	0.08	0.19	0.20	0.54	0.98	0.67	0.70	0.43

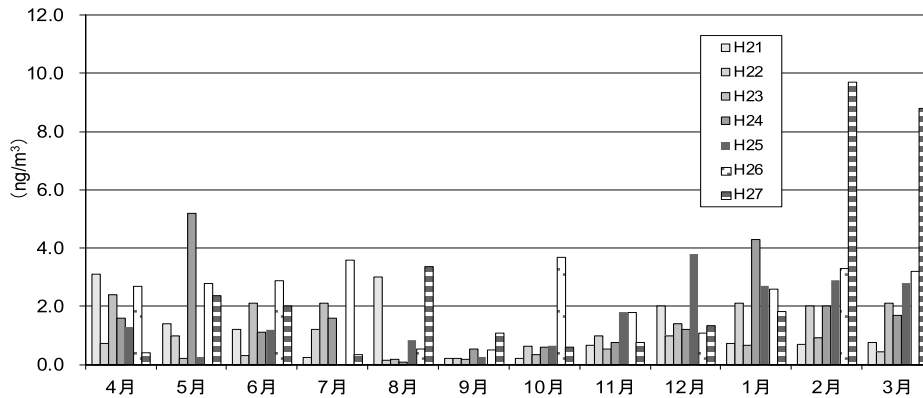


図1 ヒ素濃度の月別経年変化（天理局）

値と最大値では、7～42倍の範囲で変動していることがわかった。平成21年度から平成27年度の平均値においては、最小が9月の0.4ng/m³で、最大が2月の3.1ng/m³であった。

つぎに、奈良県天理局におけるヒ素濃度の年度毎の平均値、最大値、最小値、中央値を表2と図2に示した。また、ヒ素濃度の検出状況を度数分布で図3に示した。

表2 ヒ素濃度の平均値、最大値、最小値、中央値（天理局）

	(ng/m ³)			
	年度平均値	年度最大値	年度最小値	年度中央値
H21	1.2	3.1	0.20	0.75
H22	0.9	2.1	0.16	0.86
H23	1.1	2.4	0.18	0.79
H24	1.7	5.2	0.08	1.4
H25	1.7	3.8	0.26	1.3
H26	2.4	3.7	0.51	2.8
H27	2.7	9.7	0.35	1.6

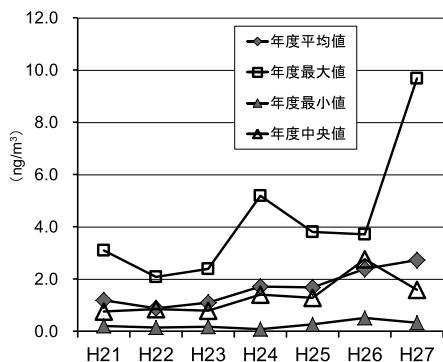


図2 ヒ素濃度の平均値、最大値、最小値、中央値（天理局）

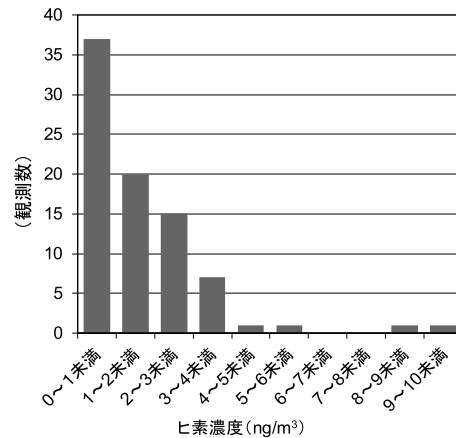


図3 H21～H27年度奈良県天理局におけるヒ素濃度検出状況の度数分布図

年度平均値で見ると平成22年度が最小で0.9ng/m³であり、平成27年度が最大の2.7ng/m³であった。ただし、平成27年度に関して、今回の指針値超過2事例を除くと1.4ng/m³であった。ただし、冬期は過去から高い傾向があるので単純に2事例を除いたものを平均値として良いかは、注意が必要であると考えられた。また年度における最小値と最大値では、7～65倍の範囲で変動していることがわかった。さらに、年度平均値の推移を図2から見ると、若干近年にかけ増加傾向にあると考えられた。この傾向については、全国データも含め解析する必要があると考えられた。図3のヒ素濃度検出状況の度数分布図から、奈良県内の観測数

では0～1 ng/m³が一番多く、濃度の増加とともに観測数は減少していることがわかった。

2. 全国測定局（一般局）解析の結果

平成16年度から平成25年度の10年間におよぶ全国一般局におけるヒ素濃度の経年変化を調べた。全国一般局の各局におけるヒ素平均濃度の年度平均値と年度中央値の推移を図4に示した。年度平均値が一番高いのは平成17年の1.7ng/m³であり、一番低いのは平成22年の1.1ng/m³であった。長期的にみると若干減少傾向であるように考えられた。中央値は各年度とも平均値よりも低かった。

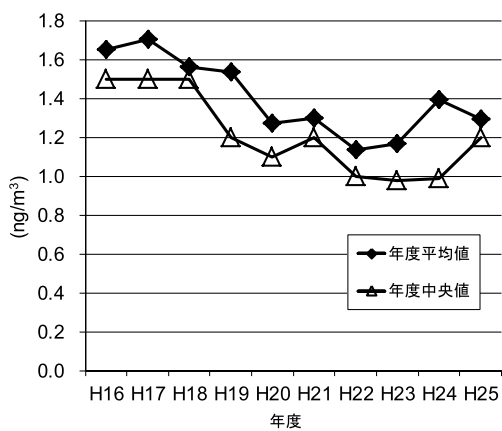


図4 全国一般局におけるヒ素平均濃度の年度平均値と年度中央値の推移

次に、全国一般局各局のヒ素最大濃度の年度平均値及び最高値の推移を図5に示した。

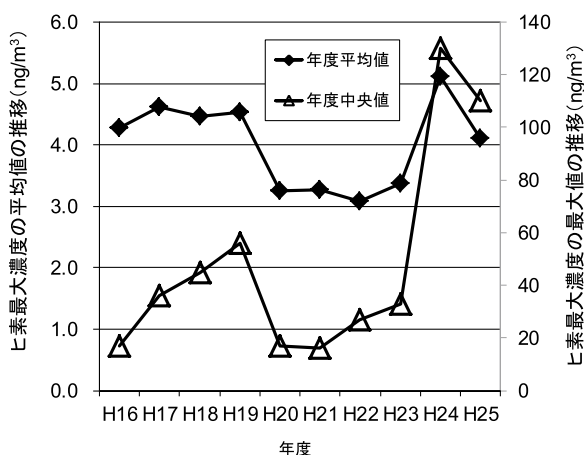


図5 全国一般局におけるヒ素最大濃度の年度平均値と年度中央値の推移

各局最大濃度の年度平均値は、一番高いのが平成24年の5.1ng/m³であり、一番低いのは平成22年の3.1ng/m³

であった。各局最大濃度の平均値の年度別経年推移に特徴は見られなかった。また各局最大濃度で一番高いのは、平成24年の130ng/m³（佐賀県）であり、その次が平成25年の110ng/m³（福島県）であった。

また、平成16年度から平成25年度の全国一般局の1ヶ月値におけるヒ素濃度指針値超過件数の経年変化を図6に示した。

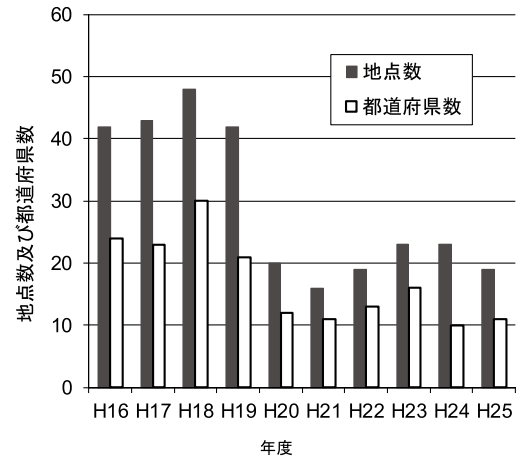


図6 全国一般局の1ヶ月値におけるヒ素濃度指針値超過件数の経年変化

図6から、1ヶ月値の指針値超過地点が一番多かったのは平成18年の42カ所であった。一番少なかったのは平成21年の16カ所であった。また、都道府県数でみると一番多かったのは平成18年の30都道府県であり、一番少なかったのは平成24年の10都道府県であった。1ヶ月値の指針値超過の経年変化は平成20年を境に大きく減少しているように見られた。ただし、10年間で考察すると1ヶ月値で指針値を超過した地点は140地点（重複地点は入れず）に及び、全地点の約2/3が指針値を超過した。（全地点数は210～229地点と年度により違いがある）また、1ヶ月値で指針値超過した都道府県は40都道府県となった。1ヶ月値で指針値超過がなかった都道府県は、宮城県、山形県、山梨県、長野県、岐阜県、高知県、沖縄県であった。

次に平成25年度の全国一般局（210地点）における地点別年最大濃度のヒ素濃度度数分布を図7に示した。図7から平成25年度の全国における地点別年最大濃度は、正規分布に近く2～3 ng/m³が一番多いことがわかった。ただし、年最大濃度で10ng/m³以上の地点が10カ所存在した。福島県で3カ所であり、愛知県1カ所、大阪府2カ所、広島県2カ所、山口県2カ所であった。

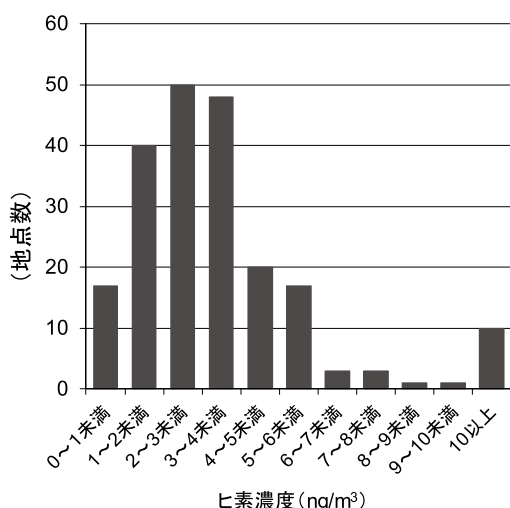


図7 平成25年度の全国一般局(210地点)における地点別年最大濃度のヒ素濃度度数分布

3. 有害大気汚染物質上のヒ素とPM_{2.5}成分上のヒ素の関係解析の結果

奈良県において、同日に有害大気汚染物質 (PM) とPM_{2.5}成分分析のサンプリングを行っている日を抽出し、両者のヒ素濃度の状況を調べた。その結果を表3に示した。

表3 有害大気汚染物質 (PM) 中のヒ素濃度とPM_{2.5}成分のヒ素濃度の関係

		(ng/m ³)		
		PM中のAs	PM _{2.5} 成分As	PM/PM _{2.5}
H25年度	6月3日	1.2	0.89	1.3
	8月5日	0.83	0.59	1.4
	11月6日	1.8	1.1	1.6
	2月3日	2.9	1.9	1.5
	H26年度	8月4日	0.55	0.49
H26年度	11月4日	1.8	0.88	2.0
	H27年度	4月6日	0.42	0.32
H27年度	5月4日	2.4	1.0	2.4
	6月1日	2.4	1.2	2.0
	7月6日	0.35	0.19	1.8
	8月3日	3.4	0.71	4.8
	9月3日	0.77	0.61	1.3
	10月1日	0.60	0.55	1.1
	11月4日	0.77	0.61	1.3
	12月3日	1.3	0.91	1.4
	1月7日	1.8	1.5	1.2
	2月1日	9.7	5.1	1.9
	3月8日	8.8	4.1	2.1
	平均値	2.3	1.3	1.8

抽出した日数は、平成25年度から平成27年度の3年間で、のべ18日間であった。PM中のヒ素濃度は、平均2.3ng/m³であり、PM_{2.5}成分では1.3ng/m³であった。PMとPM_{2.5}のヒ素濃度の比は、平均1.8となった。しかし、その比は最大で4.7、最小で1.1であった。粒

子径毎のヒ素濃度の分布は、到達する気塊の発生メカニズムや経路により、違いが生じることは、たやすく予想されるが、今回はPM_{2.5}成分のヒ素濃度からPMのヒ素濃度を推計するために18日間の平均1.8を得た。

4. PM_{2.5}成分のヒ素濃度から、有害大気汚染物質 (PM) のヒ素濃度の推計解析の結果

平成27年度の全国のPM_{2.5}成分測定を試料捕集期間(統一コア期間)における報告日56日間(四季毎に14日間)と奈良県における調査研究目的の試料採取期間と合わせ224日間を解析対象にして、有害大気汚染物質 (PM) のヒ素濃度の推計を行った。その結果を図8に示した。図8におけるヒ素濃度6ng/m³の破線で指針値を示した。また、有害大気汚染物質測定の実測値を丸字で示した。期間後半2回の指針値超過が見られた。PM_{2.5}成分の実測ヒ素濃度から計算上のPM中のヒ素濃度を示した。この結果から、期間後半の2回の指針値超過は、非常に希な観測日であったと考えられた。また、この推計から解析対象224日間で、指針値超過日は7日間であったと推測された。これは、解析対象日の3.1%であった。このことから、有害大気汚染物質として月に1度測定することにより、指針値超過の現象を確実に捉え、モニタリングし原因を解析することは困難であると考えられた。ただし、有害大気汚染物質の測定は、人の長期的暴露の実態を把握することを目的としているため、長期平均濃度の把握が必要であり、事業所等の発生源調査のための位置づけでないことを理解する必要があることがわかった。

まとめ

平成27年度の2月と3月に奈良県において2度の有害大気汚染物質ヒ素の指針値超過事例があった。しかし、平成27年度平均では2.7ng/m³であり、年度において指針値超過はなかった。有害大気汚染物質の測定は1ヶ月に1度の頻度で年12回のデータの平均で評価される。今回の解析において、より測定頻度の高いPM_{2.5}成分分析のデータを用いて有害大気汚染物質のヒ素濃度を推計した。その結果、推計期間224日間で5日間の指針値超過が推測され、その出現率は3.1%であった。以上のことから、有害大気汚染物質の月1度の測定では、指針値超過の現象を的確に捉え、発生源解析等を行うことは不可能であることがわかった。しかし、PM_{2.5}成分分析のデータを合わせて用いることにより、有害大気汚染物質における発生源を推定することが可能であると考えられた。

文 献

- 1) 環境省：「今後の有害大気汚染物質対策のあり方について（第七次答申）」中央環境審議会大気環境部会 健康リスク総合専門委員会
- 2) 奈良県：奈良県環境白書（平成21年度版から平成26年度版）
- 3) 環境省：有害大気汚染物質モニタリング結果（平成16年度調査結果から平成25年度調査結果）

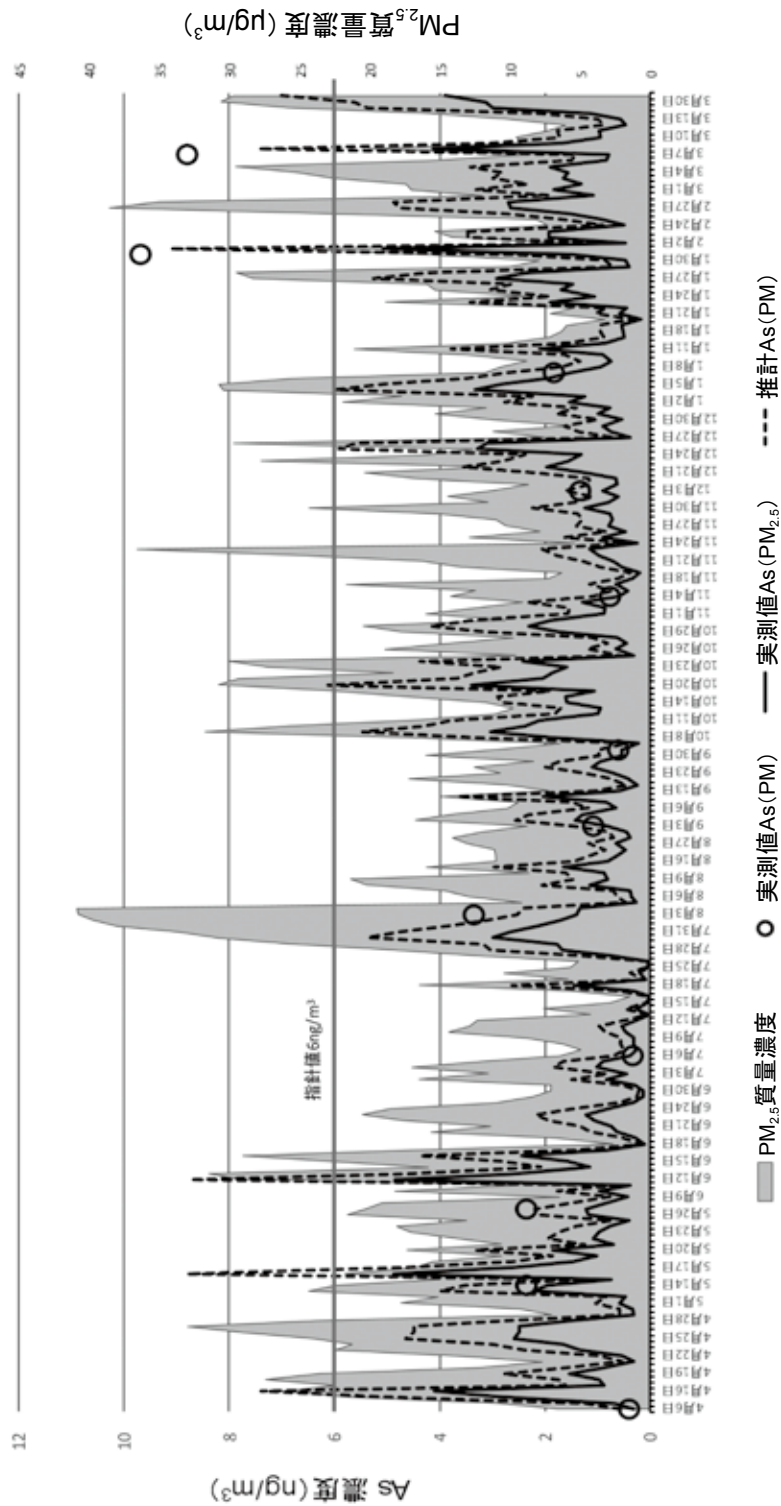


図8 有害大気汚染物質 (PM) のと素濃度の推計

2014年度 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 1週間サンプリングの解析結果

山本 真緒・菊谷 有希・浅野 勝佳・中西 誠

Analysis Results of PM_{2.5} Weekly Sampling in 2014 Fiscal Year

Mao YAMAMOTO・Yuki KIKUTANI・Katsuyoshi ASANO and Makoto NAKANISHI

緒言

微小粒子状物質（以下、PM_{2.5}）に関して平成21年9月に環境基準（1年平均値15μg/m³以下かつ1日平均値35μg/m³以下）が制定されたが、現在においても全国的に達成状況は芳しくないことが現状である。そこで、環境省は効果的なPM_{2.5}対策の検討として、発生源寄与割合の推計等に資するとの観点より「PM_{2.5}の成分分析ガイドライン」を制定し、当県でも平成24年度より測定しているところである。同ガイドラインでは、成分分析の調査時期を全国で統一することが有効とされており、現在4季節14日間ずつで全国一斉サンプリングにて実施している。

しかし、現状の捕集期間では、年間に56日間のデータしかないことから、年度を代表しているデータとみなすことは難しく、経年および季節変動等を見るのが難しいと考えられている。また、1年間24時間サンプリングを毎日することによって年間データとすることは、作業の煩雑さを考えると厳しい。

そこで、本県では2014年度に1年間毎週1週間の連続サンプリングを実施し、成分分析を行い解析したので、結果を報告する。

調査方法

1. 地点および期間

試料採取は、奈良県桜井市の県保健研究センター屋上（5階部分）で行った。期間は、2014年3月31日から2015年3月30日まで、原則月曜日12時から翌週月曜日の12時までの概ね1週間連続で採取した。サンプル数は、52サンプルであった。サンプルは、採取開始日を基準とした。また、季節ごとに評価をする場合は、13サンプルずつ春季、夏季、秋季、冬季とした。

2. サンプリング方法

1週間サンプリングの試料採取機器は4チャンネル×2系統サンプリング可能なスーパーサスS/SASS型

を用いた。流量は6.7L/minで、サンプリングフィルターは1系統にPTFE濾紙を2系統に石英濾紙を用いた。採取後は、密閉してPTFE濾紙は冷蔵で、石英濾紙は冷凍保存を行った。

測定項目は、イオン8成分（NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）、炭素成分（OC、EC）、無機元素成分及び有機炭素成分であるレボグルコサンであった。無機元素成分はPM_{2.5}成分測定マニュアルに記載されているSiを除く測定成分及び実施推奨項目29項目とCd、及びCaの補正式用に測定しているSrの31項目で測定した。イオン、無機元素成分、レボグルコサン測定にはPTFE濾紙を、炭素成分測定には石英濾紙を用いた。レボグルコサンの測定にはLC/MS/MSを用い¹⁾、その他の成分測定についてはPM_{2.5}成分分析マニュアルに従って実施した²⁾。

3. 解析方法

1) 年間のPM_{2.5}質量濃度（1週間）結果

今回、フィルターによる秤量は未実施であったため、年間の質量の状況を知るために、最寄りで観測しているPM_{2.5}自動測定機の値を用いた。使用測定局は、桜井市から北に8km離れた天理局（一般局）であり、データの評価は1時間値を1週間サンプリング時の時間に合わせ積算平均化した。

2) PM_{2.5}構成主要成分の解析

主要なイオン成分、炭素成分について、成分の変動割合から、期間での優位成分を検討した。なお、これ以降の解析に用いる発生要因の指標成分については、PM_{2.5}成分マニュアル及びⅡ型共同研究第5期報告書を参考にした。^{2,3)}

3) 無機元素成分の解析

測定した無機元素において、無機元素成分質量濃度の年間変動傾向を解析した。またそのうち、指標性があるとされる成分について、指標元素別年間変動傾向及び無機元素比による解析を行った。

4) レボグルコサンとバイオマス燃焼指標 / 道路交通指標元素の解析

イオン成分測定用に抽出した調製液を用いて、LC/MS/MSで測定したレボグルコサンの年間変動について解析を行った¹⁾。合わせて、バイオマス燃焼指標成分及び道路交通指標成分の年間変動についても検証した。

結 果

1. 年間のPM_{2.5}質量濃度（1週間）結果

2014年度天理局におけるPM_{2.5}質量濃度の日平均値及び週平均値を図1に示した。1年間の日平均質量濃度は16.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、最大日平均値は、5月31日の61.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。この前後では、5月29日から6月2日まで日平均値が35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 超の期間が続いたため、5月26日開始日の週平均値は、38.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と今回のサンプリング期間では唯一の週平均30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える高濃度週間となった。2014年度は日平均値で上記期間を含む13日間は35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 超の高濃度であったが、前後日が低く、ワンスポット的な汚染であったため、1週間値は低い値を示した。

2. PM_{2.5}構成主要成分の解析

次にPM_{2.5}質量濃度の等量中に含まれる成分濃度割

合の比較のために、図2に主要構成成分（OC、EC、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺）におけるPM_{2.5}質量濃度1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 当たりの年間成分濃度割合変動を示した。

炭素成分であるOC、ECについて、変動幅はOC:0.7~1.7、EC:0.5~1.7であった。季節的には、夏季が低く、秋季が高くなっていた。これは、秋にバイオマス燃焼などの地域的な燃焼系の発生事象によって割合が増加したためと考えられた。

次に、イオン成分について、変動幅はNO₃⁻:0.1~2.9、SO₄²⁻:0.6~1.5、NH₄⁺:0.4~1.5であった。また、SO₄²⁻及びNH₄⁺に関しては、ほぼ同じ挙動を示した。NO₃⁻は、春季及び夏季の一部を除いて、割合が低く、一部夏の期間（開始日8月18日及び8月25日）と秋季から冬季にかけて変動割合が高かった。

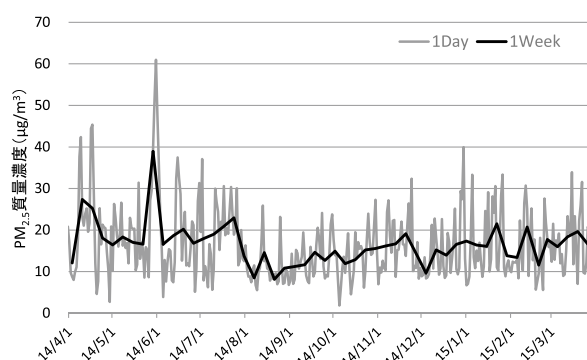


図1 2014年度 年間PM_{2.5}質量濃度結果

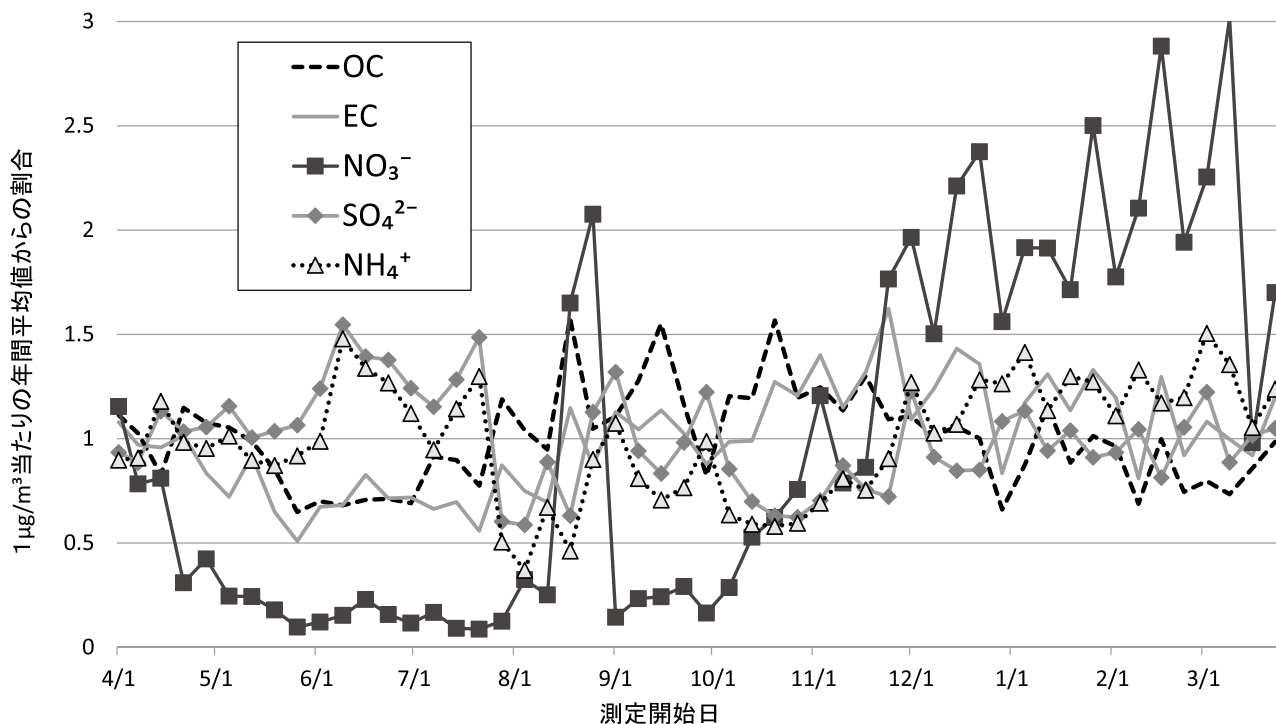


図2 主要成分におけるPM_{2.5}質量濃度1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 当たりの年間濃度割合変動

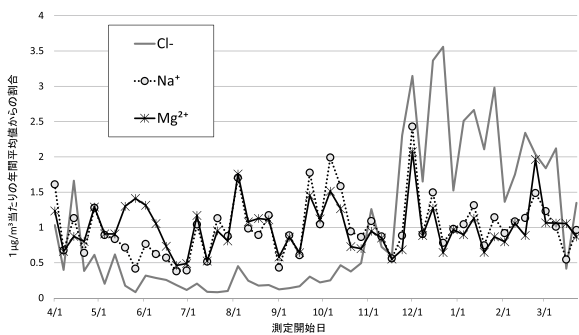
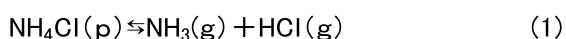


図3 海塩由来イオン成分におけるPM_{2.5}質量濃度1 µg/m³当たりの年間濃度変動

次に図3に海塩由来とされる3イオン成分(Cl⁻, Na⁺, Mg²⁺)について図2と同様、PM_{2.5}質量濃度1 µg/m³当たりの年間成分濃度割合変動を示した。各イオン成分の変動幅はCl⁻ 0.1 ~ 3.6, Na⁺ 0.4 ~ 2.5, Mg²⁺ 0.5 ~ 2.1となった。また、Na⁺, Mg²⁺はほぼ同様の挙動を示したが、Mg²⁺がNa⁺より高い割合を示した期間は開始日5月19日~6月9日、2月23日、3月16日と数週間で見られた。この期間中には、気象庁が観測した黄砂観測日が含まれており、それを裏付ける結果となった⁴⁾。また、土壌に多く含まれるCa²⁺も同週で割合が高くなった。

Cl⁻は図2で示すNO₃⁻と同様に春季及び夏季が低く、冬季にかけて高い濃度変動を見せた。Cl⁻, NO₃⁻の春季、夏季の低い濃度変動はNH₄Cl及びNH₄NO₃が気温に依存してガスと粒子間の平衡反応により起こることが知られている⁵⁻⁷⁾。



これは、フィルター捕集法においては夏季の高温・低湿時にはフィルター上に捕集された粒子中のNH₄ClとNH₄NO₃が揮発し、ガス状になってしまうためであると考えられるためである。

また、海塩由来のCl⁻, NO₃⁻の関係性として、クロリンロス現象についても考えなければならない。



これは、HNO₃濃度が増加するほど、海塩と反応して、HClのガス成分になるため、Cl⁻とNa⁺が等量ではなくなり、Cl⁻/Na⁺濃度比が低下する傾向があるという現象である⁸⁾。今回、夏季を中心にCl⁻の濃度変動が低かったのは、クロリンロスの可能性を考える必要がある。正確な事象解析には、HNO₃等のガス状成分の測定を実施することが今後の課題である。

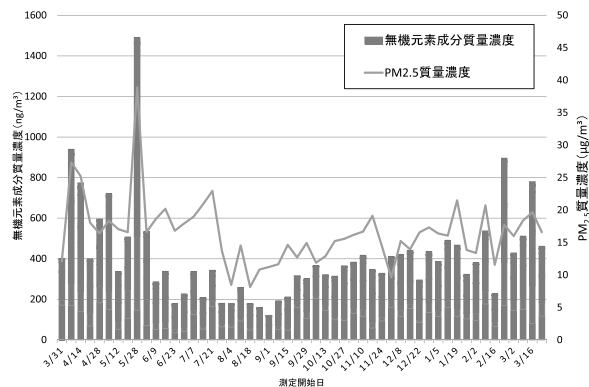


図4 PM_{2.5}質量濃度 vs 無機元素成分質量濃度

また、今回NO₃⁻に見られた夏季の高濃度ピークの週にCl⁻のピークは見られなかった。これは、気象条件や大陸輸送による変化ではなく、人為的なNO₃⁻汚染によるものであると考えられた。NO₃⁻の夏季の事象について詳しくは、後述する。

3. 無機元素成分の解析

図4にPM_{2.5}質量濃度 vs 無機元素成分質量濃度について示した。今回測定した無機元素成分(31成分)の総量は、PM_{2.5}質量濃度と比較的同じ動きを見せた。その中でも、全体的に無機元素成分の割合が高かったのは、2.で述べた黄砂観測日を含む週であった。

次に、測定した無機成分で指標元素別年間平均値からの濃度変動を図5~7に示した。指標は石炭燃焼由来、土壌由来、重油燃焼由来に分けた。

図5に石炭燃焼由来指標元素について、As, Se, Cd, Rb, Pbで示した。最大濃度上昇変動幅は、3程度であった。最も高い相関を見せた成分は、R²値(Se/Pb)=0.93で、低い相関はR²値(Rb/Cd)=0.68であった。また、黄砂観測日に関しては、開始日5月26日の週のみ石炭燃焼由来成分の割合が高く反応していた。この5成分では開始日9月20日の週のみAsが他のものより高いピークを見せた。Asは石炭燃焼由来以外にも発生源がある可能性があることが示唆された。

次に、図6には土壌燃焼由来指標元素について、Al, Ti, Fe等7成分を示した。前述の黄砂観測日にはもれなく各成分ピークが見られた。最大濃度上昇変動幅は、7程度もあった。高い相関を見せた成分は、R²値(Al/Ti)=0.99, R²値(Ti/Fe)=0.98であった。また、図に示した成分以外にも、La, Ce, Sm, Ta, Thは、Al, Ti, FeとそれぞれR²値=0.88~0.99の高い相関があった。また、Sr, Ba, Cuに関しては、黄砂観測日以外に8月上旬にその他の成分とは異なる割合上昇を見せた。これは、この時期には花火大会が

集中しており、花火の火薬成分である炭酸ストロンチウム、硝酸バリウム、硫酸銅の使用によるものであると考えられた⁹⁾。図2で示した硝酸イオンの割合上昇は、今回は無機元素成分とピーク時期は異なっていたが、火薬成分が関係している可能性が示唆された。

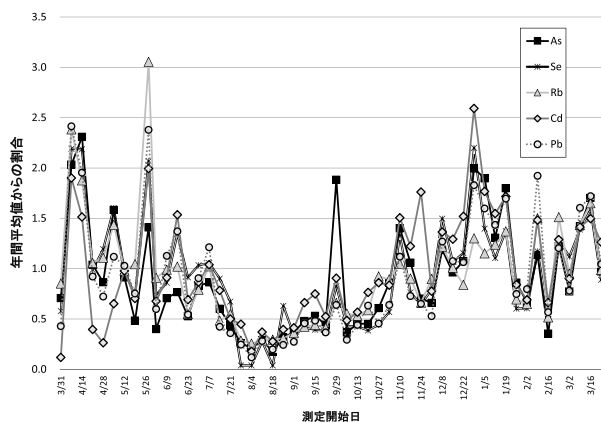


図5 石炭燃焼由来指標元素における年間平均値からの濃度変動割合

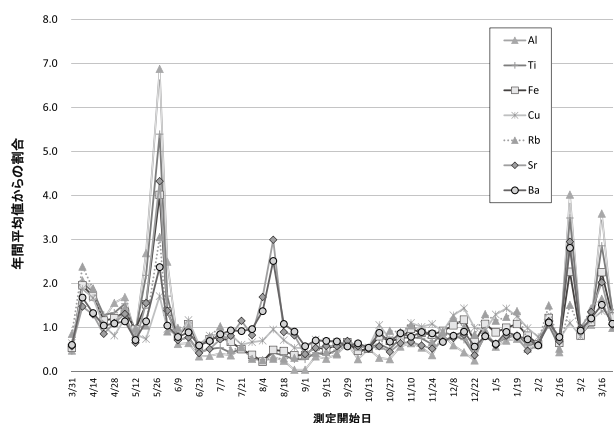


図6 土壌由来指標元素における年間平均値からの濃度変動割合

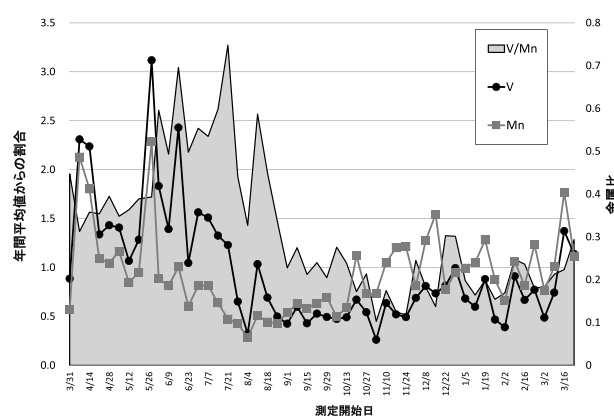


図7 重油燃焼由来指標元素における年間平均値からの濃度変動割合及び金属比 (V/Mn 比) の年間傾向

最後に、図7に重油燃焼由来指標元素について、Vで示した。また、それと関連して、発生源の推定に有効な指標として考えられているV/Mn比の金属比¹⁰⁾について合わせて示した。これは、重油の燃焼によ

て発生するVと土壌や鉄鋼業が主な発生源で普遍的に存在するMnの濃度比であるV/Mn比が重油の燃焼量を表す指標として考えられるためである。日本の大気中でのV/Mn比は微小粒子で約0.2程度とされ、石油燃焼の寄与が高くなるとV/Mn比は高くなる傾向がある。なお、中国では石炭が主な燃料として用いられているため、中国国内でのV/Mn比は0.0548と低い。このことより、V/Mn比の上昇は日本国内の地域的な発生源に由来するものと考えられている¹¹⁾。

Vの濃度変動については、春季から夏季にかけて高くなり、最大濃度上昇変動幅は3程度であった。それと同様に、V/Mn比も夏季に0.6程度の値を示した。これより、夏季には重油燃焼由来を含む地域的な汚染が発生したと考えられた

4. レボグルコサンとバイオマス燃焼指標/道路交通指標元素の解析

図8にレボグルコサンの年間平均値からの濃度変動割合を示した。また、バイオマス燃焼指標となりうるOC、K⁺、Rbを同様に示した。各季節平均レボグルコサン濃度は、春季28.0ng/m³、夏季22.4ng/m³、秋季103ng/m³、冬季84.3ng/m³であった。また、レボグルコサンとOCの季節別の相関は、季節に関係なくR²値=0.58~0.70と比較的良好だった。しかし、レボグルコサンの春季及び夏季の濃度変動の上昇割合は非常に低かった。これは、気温などの気象状況によりレボグルコサンは熱分解すると言われており、当初発生した濃度より夏季は過小評価していること、またOCがバイオマス燃焼由来以外で二次生成によって生成していることが原因により、相関が悪くなったのではないかと考えられた。その中でも開始日9月15日の週は、全ての指標が割合上昇を見せており、バイオマス燃焼の寄与が示唆された。

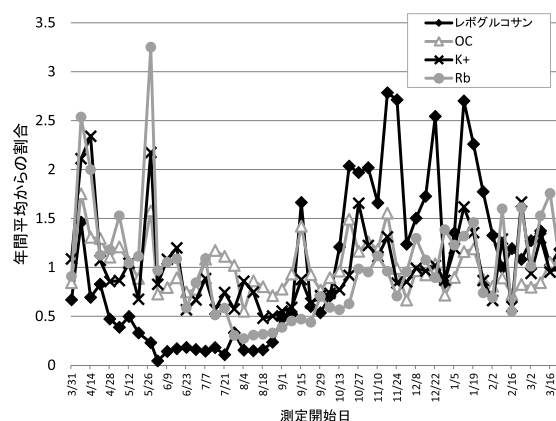


図8 レボグルコサン及びバイオマス燃焼指標成分の年間平均値からの濃度変動割合

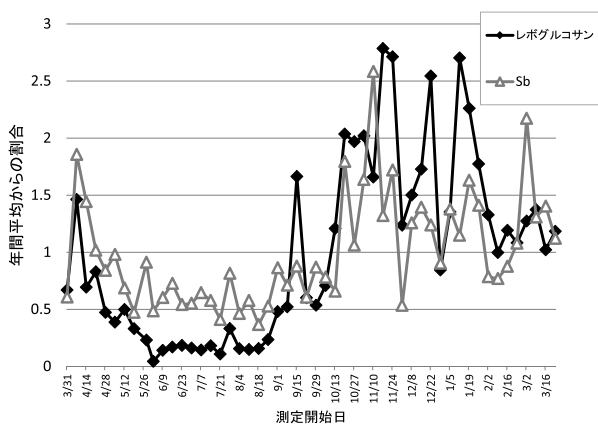


図9 レボグルコサン及び道路交通指標成分の年間平均値からの濃度変動割合

また、図9にレボグルコサンと道路交通指標成分と言われているSbの年間平均値からの濃度変動割合を示した。過去の当県の研究で、レセプターモデルを用いたPMF手法による発生源寄与解析を実施してきたところではあるが、当県の測定値を用いるとバイオマス燃焼寄与に道路交通由来因子のSbが含まれ、バイオマス燃焼及び道路交通の寄与割合を分けることを困難としている¹²⁾。図9よりレボグルコサンとSbについて年間通してみると、春夏が低く、秋冬が高い傾向と似通った動きを見せた。この2成分の年間 R^2 値は0.68と比較的高く、季節別では春季 R^2 値=0.82が最も高く、冬季 R^2 値=0.26と最も低かった。このことより R^2 値が高い春季や夏季の傾向に引っ張られ、因子を分けることができなくなっていることが推測された。この見かけ上相関係数が高い原因として、先述したレボグルコサンの熱分解が考えられた。レボグルコサンの熱分解の影響が小さくなる秋季と冬季では各成分で異なったピークが確認されたため、要因究明に使用することは可能であると考えられた。

5. 2014年度PM_{2.5}成分分析のまとめ

今回、PM_{2.5}成分マニュアル及びII型共同研究第5期報告書²³⁾にて参考にした指標成分を用いて行った解析結果のまとめとして、表に2014年度PM_{2.5}発生事例要因まとめを示した。PM_{2.5}の日平均値が高濃度だった期間を中心に、事例要因を推定することができた。今回の解析では、年間測定を行うことにより、主要要因を追及するのではなく、低濃度の期間についても他の期間と比べて成分の濃度上昇に普段より多く寄与しているであろう要因を推測することを可能とした。しかし、解析できた期間は、特徴のある期間に限られていた。

表 2014年度PM_{2.5}発生事例要因まとめ

測定開始日	事例要因
4/7-4/14	石炭燃焼+重油燃焼
5/28	黄砂+石炭燃焼+重油燃焼
6/16,6/30-7/21	重油燃焼
8/4-8/25	花火
9/15	バイオマス燃焼
9/29	ヒ素由来
10/27-12/1	バイオマス燃焼+道路交通
12/8-1/26	石炭燃焼
2/23	黄砂
3/2	道路交通
3/16	黄砂

結 論

1週間サンプリングを年間通して行うことによって、PM_{2.5}における年間の成分傾向の把握および一部の発生事例要因の推定ができ、一定の効果が見込まれた。

また、今後は高濃度汚染状況の解明だけではなく、低濃度時に対する質量濃度削減対策をし、全体的な質量濃度の減少を行う必要があると考える。そのため、1日サンプリングでは濃度が低く、傾向把握が難しい成分についても1週間サンプリングを行うことによって変動傾向を見ることが可能であると考えられる。しかし、実際は課題も多く、今後は1週間サンプリングと並行して、1日サンプリングとの整合性や事例原因の妥当性等、今後も検討が必要である。

文 献

- 1) 浅野勝佳, 他: PM_{2.5}成分分析におけるLC/MS/MSを用いたレボグルコサン類の測定について, 第56回大気環境学会, (2015)
- 2) 環境省: 水・大気環境局, 微小粒子状物質 (PM_{2.5})の成分分析ガイドライン (2011)
- 3) II型共同研究事務局, PM_{2.5}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, 202-205 (2016)
- 4) 気象庁 HP
http://www.data.jma.go.jp/gmd/env/kosahp/kosa_data_index.html
- 5) 環境庁大気保全局大気規制課監修, 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, 232-236 (1997)

- 6) Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N. : Atmospheric Chemistry and Physics. Wiley, New York, 491-544 (1998)
- 7) 松本利恵, 他 : 大気中のガス状および粒子状水溶性無機成分濃度の夏期調査, 埼玉県環境科学国際センター報, 12, 80-85 (2011)
- 8) 田中茂, 他 : 大気中塩化アンモニウムおよび硝酸アンモニウムの挙動とその解離平衡, 日本化学会誌, 2338-2343 (1987)
- 9) 永井二郎, 他 : 花火 - その原理と大玉紹介 -, 伝熱, 45, 71-74 (2006)
- 10) 日置正, 他 : 松山, 大阪, つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析, 大気環境学会誌, 44, 91-101 (2009)
- 11) 橋本貴代 : 香川県における PM_{2.5} 大気環境調査について (IV), 香川県環境保健研究センター所報, 13, 52-57 (2014)
- 12) 菊谷有希, 他 : 2013-2014 年度の奈良県における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の発生源の推定, 奈良県景観・環境総合センター研究報告, 2, 30-34 (2015)

平成26年度PM_{2.5}成分分析の結果について

阪井 裕貴・菊谷 有希・山本 真緒・浅野 勝佳・中西 誠

The Results of PM_{2.5} Component Analysis of the 2014 Fiscal Year in Nara

Hiroki SAKAI・Yuki KIKUTANI・Mao YAMAMOTO・Katsuyoshi ASANO and Makoto NAKANISHI

緒 言

微小粒子状物質（以下PM_{2.5}）の成分分析の実施について、平成22年3月に改正された「大気汚染防止法の常時監視に関する事務処理基準」に基づき、「PM_{2.5}の成分分析ガイドライン」が策定された。そのPM_{2.5}の成分分析ガイドラインによると、各都道府県及び政令市は平成25年度を目処に、成分分析の実施体制を確立するように求められた。奈良県においては、平成24年度からPM_{2.5}成分分析を開始した。平成24年度は、天理局でイオン成分のみの分析であったが、平成25年度からは、天理局と自排櫃原局において、ガイドライン及び成分分析マニュアル¹⁾に基づきイオン成分、無機元素成分、及び炭素成分の成分分析を行っている。今回は、平成26年度のPM_{2.5}成分分析の結果について取りまとめ、解析したので報告する。

方 法

1. 調査地点及び調査期間

今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季（5月8日から5月21日）、夏季（7月24日から8月6日）、秋季（10月22日から11月4日）、冬季（1月21日から2月3日）の各季節14日間、合計56日間であった。

2. 調査解析対象成分

調査解析対象成分は、イオン成分が塩素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンの8成分であり、無機元素成分が23成分（バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケル、亜鉛、ヒ素、アンチモン、バリウム、鉛、等）であり、炭素成分が有機炭素OCと無機炭素であるECの2成分であった。

結果及び考察

3. 調査解析方法

1) PM_{2.5}構成成分の解析

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

2) 平成26年度各季節の解析

各季節において、PM_{2.5}構成成分の変化を解析した。イオン成分に関しては、硫酸イオンと硝酸イオンの変化を中心に解析した。無機元素成分は、PM_{2.5}質量濃度と比べ、かなり低濃度であり、直接的にPM_{2.5}質量濃度に影響を与えるものではないが、PM_{2.5}の発生源解析に利用できることと期待されていることから、バナジウム、ヒ素、鉛を中心に解析した。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。

結 果

1. PM_{2.5}構成成分の解析結果

1) PM_{2.5}構成成分の解析結果

天理局におけるPM_{2.5}質量濃度に対する構成成分の割合を年度平均で図1に、また、各構成成分濃度について季節毎及びその平均を表1に示した。図1から、年度平均で天理局をみるとイオン成分は、約41%（硝酸イオン5.0%、硫酸イオン23.3%、アンモニウムイオン9.9%、その他イオン2.8%）であった。無機元素成分は、約0.8%であった。その他成分（不明成分）は約28%であった。自排櫃原局も、ほぼ同様の結果であったが、ECのみ自排櫃原局が7.6%（天理局は6.9%）と1割くらいの相違があった。これは、自排櫃原局が道路沿道地点であることによると考えられた。次に、表1から、成分濃度で見ると平成26年度は、春季が一番高く、夏季が低かった。平成25年度は夏季が一番高かったことから、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、

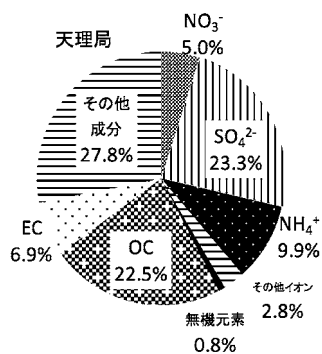


図1 天理局におけるPM_{2.5}質量濃度に対する構成成分の割合(年度平均)

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ことがわかった。

表1 天理局の構成成分濃度(季節毎の平均)

	(μg/m ³)								
質量濃度	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	その他イオン	無機元素	OC	EC	その他成分	
春季	16.1	0.5	4.4	1.8	0.31	0.18	3.1	0.85	4.9
夏季	11.5	0.1	3.0	0.9	0.32	0.08	2.9	0.62	3.5
秋季	13.3	0.6	2.3	1.0	0.33	0.09	3.8	1.2	4.0
冬季	14.3	1.5	3.1	1.8	0.55	0.13	2.6	1.2	3.5
平均	13.8	0.7	3.2	1.4	0.38	0.12	3.1	0.95	3.8

2) PM_{2.5} 構成成分(無機元素) 検出状況の結果

結果1.1) からPM_{2.5} 質量濃度に対して無機元素は0.8%程度であったが、発生源解析に利用できると期待されていることから、平成26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。

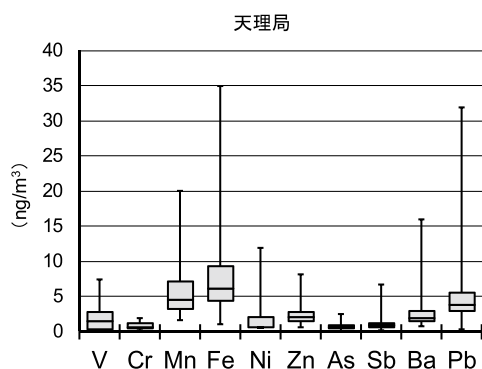


図2 平成26年度 無機元素の検出状況(箱ひげ図)

2. 平成26年度 各季節の解析

1) 春季(5月8日~5月21日)

春季におけるPM_{2.5} 質量濃度と解析対象成分の積上げグラフを図3に示した。春季のPM_{2.5} 質量濃度の平均は16.1μg/m³、最小が4.8μg/m³、最大が25.5μg/m³であった。解析対象成分の積み上げ濃度もPM_{2.5} 質量

濃度の変化と矛盾はなかった。春季は、5月13日から16日の4日間若干高濃度になり、その後減少に転じたが19日に再度ピークを迎えた。13日から14日は、主要成分ではOCの濃度上昇に由来するイベントであると考えられた。15日は、硝酸イオン濃度の上昇が見られた。13日から14日と15日では、異なる発生源による影響が続いて起こっていると考えられた。春季で最高濃度となった19日は、硫酸イオン、硝酸イオン及びOCに関連するイベントであったと考えられた。

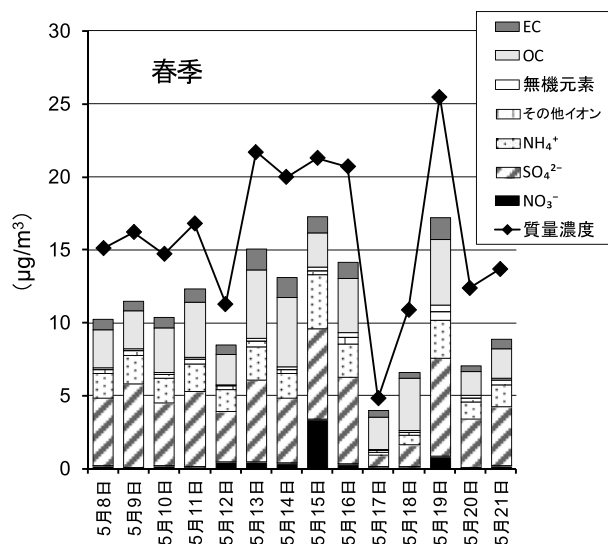


図3 質量濃度と解析対象成分の積上げグラフ

次に、PM_{2.5} 質量濃度と無機成分の関係を解析した。その結果を図4に示した。13日、16日、19日は鉛(Pb)の濃度が高く、15日、19日はバナジウム(V)の濃度が高かった。主要成分と無機成分の関係から、13日はOCとPbに由来するイベントが発生し、引き続き15日

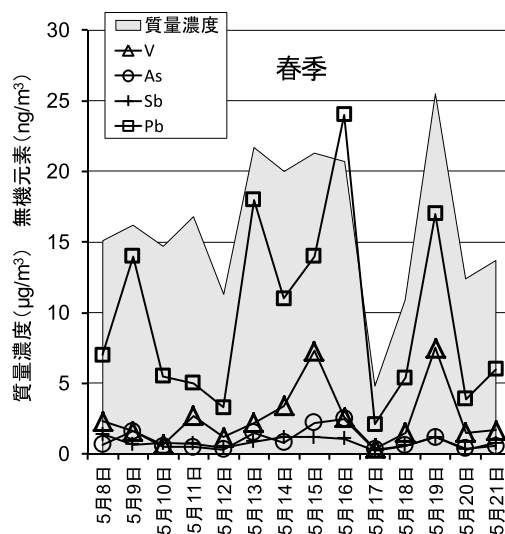


図4 質量濃度と解析対象成分の積上げグラフ

は、硝酸イオンとVに由来するイベントが発生したと考えられた。また、19日は硝酸イオン、Pb及びVによるイベントであったと考えられた。PM_{2.5}に関して大陸からの越境汚染の場合、硝酸イオンが主要な因子になるという例は知られていない。また、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いる²⁾、瀬戸内を起源とする重油燃焼由来の報告もある³⁾。よって、15日と19日の濃度上昇の要因は地域内による影響だと推察された。

2) 夏季 (7月24日～8月6日)

夏季におけるPM_{2.5}質量濃度と解析対象成分の積み上げグラフを図5に示した。夏季のPM_{2.5}質量濃度の平均は11.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小が4.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大が26.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。解析対象成分の積み上げ濃度もPM_{2.5}質量濃度の変化と矛盾はなかった。夏季は、7月26日、7月

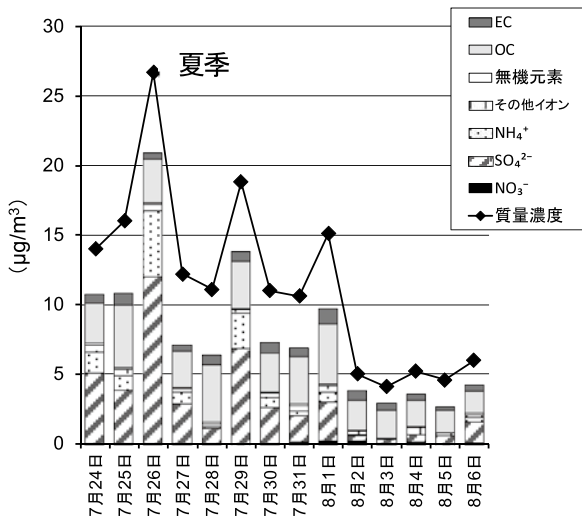


図5 質量濃度と解析対象成分の積み上げグラフ

29日、8月1日に単独のピークが見られた。PM_{2.5}質量濃度に占める硫酸イオンの濃度を調べた結果、期間平均は21% (硫酸イオン/PM_{2.5}質量濃度)であったが、7月26日が45%で最大、7月29日が37%で2番目に高かった。以上のことから、両日は硫酸イオンに由来するイベントであると考えられた。8月1日は、硫酸イオン濃度は低いもののOC濃度が期間で2番目に高く、OCに由来するイベントであると考えられた。

次に、PM_{2.5}質量濃度と無機成分の関係を解析した。その結果を図6に示した。前記した3つのピークを含め、PM_{2.5}質量濃度に対して、ここで示した無機成分の関連性は非常に低いと考えられた。このことは、春季と夏季では大きく異なり、夏季のPM_{2.5}に影響を及ぼす主要因子は一次粒子ではなく、二次粒子であると

推測された。ただし、8月1日のピークに対しては、V濃度の上昇及び前記したOC、さらに硝酸イオンの検出も見られた。

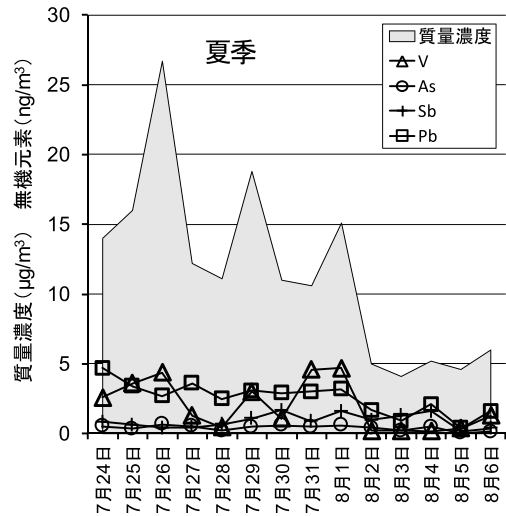


図6 質量濃度と無機成分の関係

3) 秋季 (10月22日～11月4日)

秋季におけるPM_{2.5}質量濃度と解析対象成分の積み上げグラフを図7に示した。秋季のPM_{2.5}質量濃度の平均は13.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小が4.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大が23.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。解析対象成分の積み上げ濃度もPM_{2.5}質量濃度の変化と矛盾はなかった。秋季は、10月25日と10月30日にピークが存在した。主要成分で見ると、春季や夏季に比べ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。

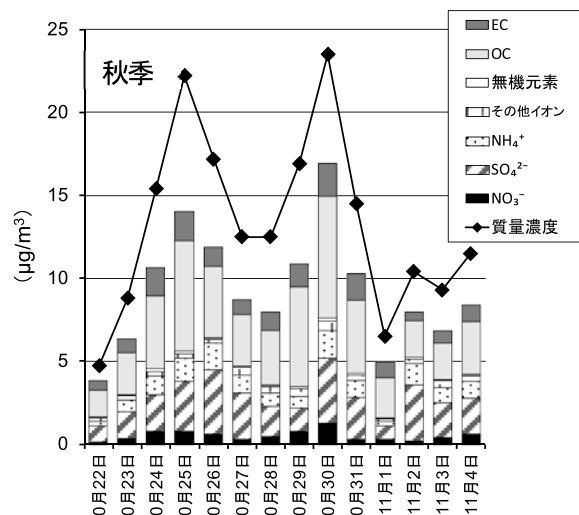


図7 質量濃度と解析対象成分の積み上げグラフ

次に、PM_{2.5}質量濃度と無機成分の関係を解析した。その結果を図8に示した。前記した2つのピークを含め、PM_{2.5}質量濃度に対して、ここで示した無機成分

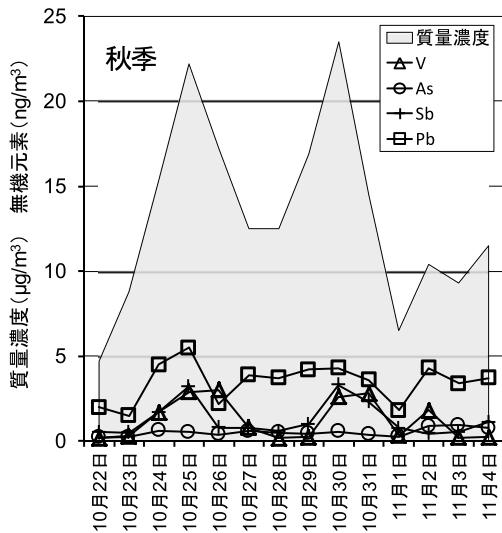


図8 質量濃度と無機成分の関係

の関連性は春季ほど大きくないが、10月25日のピークに対してはPbが、10月30日ピークに対してはVが関連しているように見られた。しかし、夏季と同様に一次粒子による影響よりも、OCを主とする二次粒子の影響を受けていると考えられた。

4) 冬季（1月21日～2月3日）

冬季におけるPM_{2.5}質量濃度と解析対象成分の積上げグラフを図9に示した。冬季のPM_{2.5}質量濃度の平均は14.3µg/m³、最小が8.4µg/m³、最大が35.4µg/m³

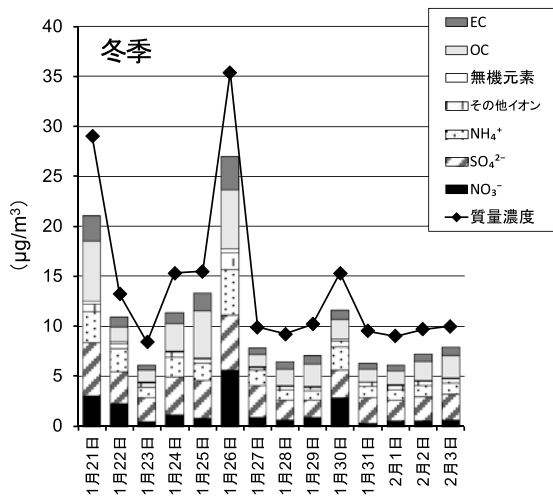


図9 質量濃度と解析対象成分の積上げグラフ

であった。解析対象成分の積み上げ濃度もPM_{2.5}質量濃度の変化と矛盾はなかった。冬季は、1月21日と1月26日に単独のピークが存在した。また、1月30日も小さなピークが存在した。主要成分でみると、硝酸イオンが全期間に検出し、ピーク時には、その割合が大きくなっていた。

次に、PM_{2.5}質量濃度と無機成分の関係を解析した。その結果を図10に示した。3つのピークに対してPbが高濃度で観測された。また、1月26日に関しては、SbとVの濃度上昇も見られた。26日は、硝酸イオン、Pb、Sb及びVが主要原因であるイベントであり、大陸由来の越境汚染よりも国内地域内による影響が疑われた。

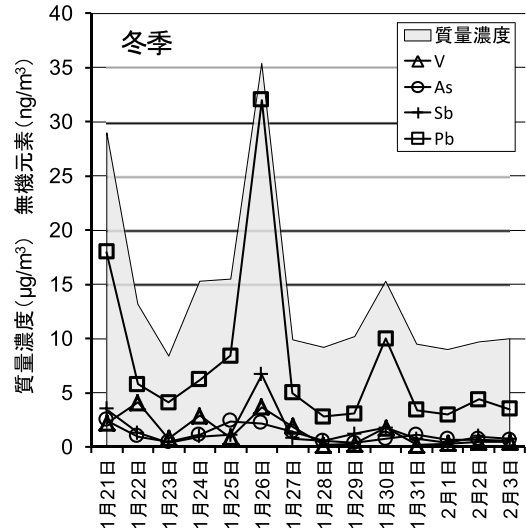


図10 質量濃度と無機成分の関係

1月26日の気象状況を確認するため、天気図及び後方流跡線を得た。その天気図を図11に、後方流跡線を図12に示した。

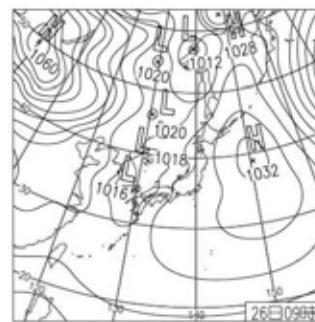


図11 天気図（1月26日）

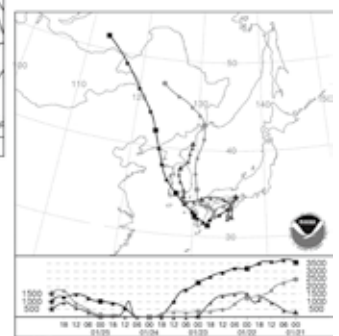


図12 後方流跡線⁴⁾（1月26日）

1月26日は低気圧の通過にともない、後方流跡線も不安定な軌跡を描いていた。明らかな大陸からの気流の流れによる日本上空への気塊の流れもなかったと考えられた。

まとめ

平成 26 年度の成分分析の結果について、年度平均から各季節の状況について解析した。ただし、各季節においてサンプリング期間が 14 日間であり、必ずしも季節を代表しているといえない。また、高濃度イベントを確実に捉えることが出来るかも不透明である。今回は、PM_{2.5} 質量濃度の短期基準である 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を越えたイベントは、冬季の 1 月 26 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。また、今回は発生源の解釈に、無機元素比を使用しなかった。例えば、Pb/Zn 比を見ることによって越境汚染の指標になると考えられている⁵⁾。しかし、この考え方は 10 年以上前の中国大陸における有鉛ガソリンの使用を前提にしたものであり、現在もこの指標が有効であるかは、再度議論すべきところである。また、Zn の精度良い測定は難しく、コンタミネーション等による影響を完全に排除するには、高い技術力と高度な機器及び設備が要求される。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, Sb, Pb の濃度変動で解析を行った。また、夏季

と秋季において、一次粒子と二次粒子について言及したが、今回解析に用いた成分及び解析方法では、まだまだ推定の域を出ていない。二次粒子由来の成分を新たに追加する必要や、解析方法として、より高度な統計的手法である PMF 解析を利用する等、今後検討する余地はあると考えられた。しかし、今回解析した主要成分と無機元素を使うことにより、一定の評価は可能であったと考えられた。

文 献

- 1) 環境省：水・大気環境局，微小粒子状物質（PM_{2.5}）の成分分析ガイドライン（2011）
- 2) 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
- 3) 環境省：環境研究総合推進費課題成果報告書（全国の環境研究機関の有機的連携による PM_{2.5} 汚染の実態解明と発生源寄与解析）（2014）
- 4) Draxler,R.R.and Rolph,G.D.:HYSPLIT Model. NOAA Air Resources Laboratory（2011）
- 5) Mukai,H.,Tanaka,A,Fujii,T.,et al:J.Geophys.Res.,99, 3717-3726（1994）

奈良県と他府県の放射能濃度の比較について

中山 義博・浅野 勝佳・中西 誠

Comparison of Radioactive Concentration between Nara and Other Prefectures

Yoshihiro NAKAYAMA・Katsuyoshi ASANO and Makoto NAKANISHI

緒 言

奈良県は原子力規制庁による環境放射能水準調査¹⁾に参加し、継続的に測定しデータを集め報告している。

福島原発事故のあった2011年度の前後及び2014年度前後の水準調査に係る放射能濃度について、奈良県と他の都道府県の検出時濃度状況について検討した。奈良県の値は近畿の都道府県と比べて妥当な低い濃度範囲にあり、特に問題はなかった。

調査方法

1. 調査地点、調査期間

大気浮遊じん、降下物及び定時降水を奈良県保健研究センター屋上（奈良桜井市粟殿）で採取した。土壌を橿原市内で採取した。茶葉は奈良市内で採取した。2010年度、2011年度、2013年度、2014年度または2015年度のデータを対象とした。空間線量率は県内4箇所自動測定している。

2. 分析対象項目

空間線量率、大気浮遊じん、降下物、定時降水、土壌、茶とした。奈良県で検出され、他府県と比較できる項目を選んだ。大気浮遊じん及び降下物では⁷Beを、定時降水では全 β を、土壌については¹³⁷Cs及び⁹⁰Srを、茶では¹³⁷Csをそれぞれ対象とした。

3. 使用機器・器具

大気浮遊じんの採取には紀本電気のハイボリュームサンプラーとADVANTEC社製HE-40Tろ紙を使用した。降下物の採取には、71型大型水盤を使用した。定時降水の場合、直径350mmのディポジットを使用した。土壌は表面から5cm及び5cmの深さから20cmの深さまでの2種類を採取した。 γ 線各種分析にはセイコーEG&G社ゲルマニウム半導体検出器を使用した。全 β 測定には日立アメカメディカル社製の自動測定装置を使用した。モニタリングポストは県内

4地点（奈良土木事務所、宇陀川浄化センター、高田土木事務所、吉野保健所）で測定されている。茶葉は乾燥、灰化処理をした。

4. 方法

「環境放射能試料採取方法」²⁾に従って、大気浮遊じんは3ヶ月間のうち24時間分を採取した。降下物は1ヶ月分を採取した。定時降水は、24時間の降水等を採取した。土壌、茶葉は年1回採取した。モニタリングポストについては、1秒間隔で自動記録された。この他それぞれ環境放射線データベース中の各都道府県で検出された年度平均値を用いた。

土壌中の⁹⁰Srについては、都道府県が採取した試料を日本分析センターが化学分離し β 線分析したものである。

結果と考察

1. 空間線量率

モニタリングポストの自動測定による空間線量率を比較した。

全国的には九州以西、東北より北で低い傾向にあった。

2010年度、2011年度のデータは、全国で測定高さが地上1m以外のばらばらの条件で測定されたものも多く、奈良県の値が相対的に高くなった。2015年度(図1)は測定高さが地上1mで統一される傾向にあり、奈良県の値は近畿府県の中でも同等かそれ以下のレベルとなった。2015年度でも福島県の値は高かった。

2. 大気浮遊じん⁷Be

γ 線核種分析で、主要な人工放射性核種である¹³¹I、¹³⁷Cs及び¹³⁴Csの奈良県での検出は無く、自然放射性核種である⁷Beについて検討した。(図2)

大気中の⁷Be(半減期:53.3日)は成層圏で酸素や窒素と宇宙線との核反応によって生成される。

日本全体で見ると九州、中国地方などの西の方の濃度が高く東ほど低い傾向となった。奈良県はその中間であった。オゾンと⁷Beの濃度変化パターンの類似性が指摘³⁾されている。中央アジア付近で成層圏から下降した⁷Beが移動性高気圧等に運ばれるので、西日本での⁷Be濃度が高くなる可能性がある。

3. 降下物 ⁷Be

γ線核種分析で、主要な人工放射性核種である¹³¹I、¹³⁷Cs及び¹³⁴Csの奈良県での検出は無く、自然放射性核種である⁷Beについて検討した。(図3)

全国平均よりもかなり高い値の県があった。九州では宮崎県、中国地方では鳥取県、島根県、北陸では石川県、福井県、北陸では秋田県、青森県である。特に石川県と福井県は高い値を示した。奈良県は2011年度にやや高い値を示したが、2010年度及び2014年度は全国的にみて普通のレベルであった。

4. 定時降水 全β

24時間ごとの降水を蒸発濃縮して、全βを測定した。(図4)九州や中国地方の一部の県で高い値を示すところもあった。奈良県は全国的にみてもかなり低い値であった。

5. 土壌 ¹³⁷Cs

γ線核種分析による土壌中の¹³⁷Cs濃度を比較した。(図5)その結果、奈良県はかなり低い値であった。2011年度以降福島県は高い値が続く。関東では未だ高い値の都道府県が見られた。

6. 土壌 ⁹⁰Sr

土壌中の⁹⁰Sr濃度の測定値(図6)を比較した結果、奈良県は低い値であった。

全国的に見るとその平均よりかなり高い値の府県があった。2010年度は岩手県、茨城県及び長野県が高く、2011年度はさらに栃木県、山梨県、石川県及び鳥根県も高くなった。2014年度も2011年度と同様の傾向であった。この高い値の原因は不明である。

7. 茶 ¹³⁷Cs

γ線核種分析による茶葉の¹³⁷Cs濃度を比較した。

全国でも茶葉を測定している府県数はあまり多くない。測定結果のある中では2010年度は埼玉県が高濃度であった。2013年度も埼玉県の濃度が高かった。奈良県はいずれの年度も他府県並みかそれ以下であった。

結 論

1. 奈良での空間線量率、大気浮遊じん⁷Be、降下物⁷Be、定時降水全β、土壌¹³⁷Cs、土壌⁹⁰Sr、茶¹³⁷Cs濃度はいずれも問題の無い低い値であった。

文 献

- 1) 原子力規制庁監視情報課防災環境対策室：環境放射能水準調査委託実施計画書(平成26,27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) 環境省編「光化学オキシダント及び対流圏オゾンに係る知見の整理」

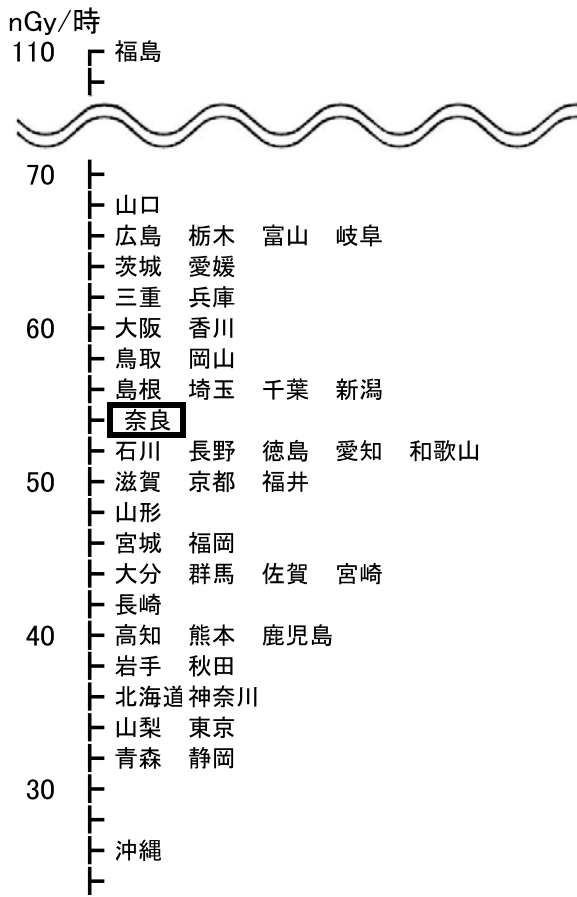


図1 モニタリングポスト 空間線量率
2015年度平均値 都道府県比較

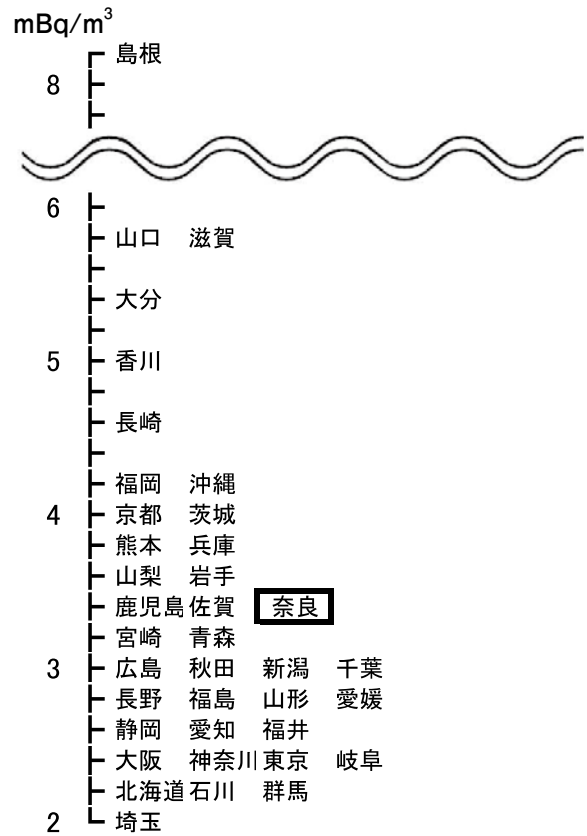


図2 大気浮遊じん²²²Rn 2014年度放射能濃度
平均値都道府県比較

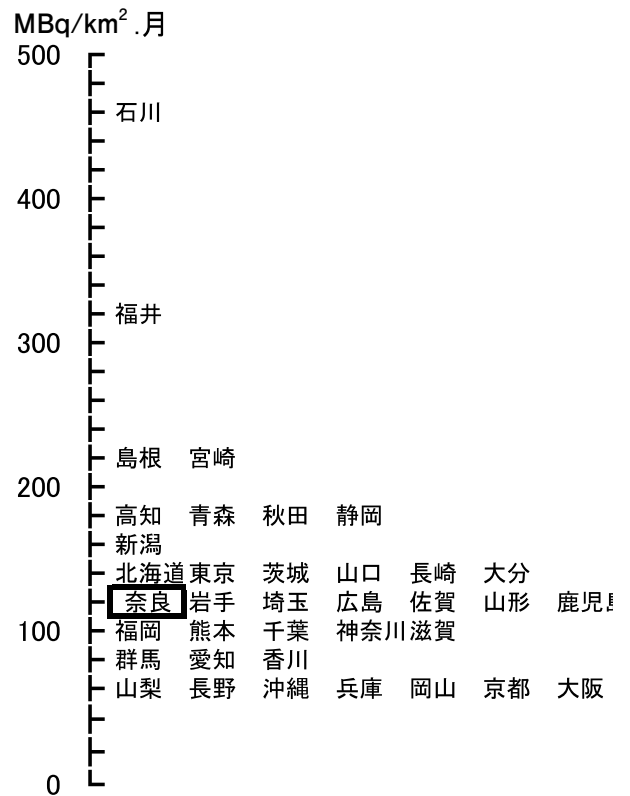


図3 降下物（月間）²²²Rn 2014年度放射能濃度
平均値 都道府県比較

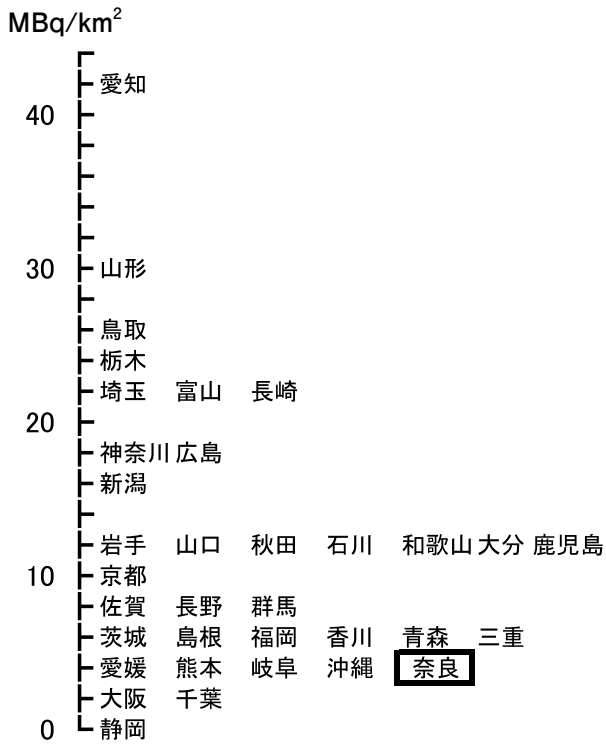


図4 降水 全β 2014年度放射能濃度平均値 都道府県比較

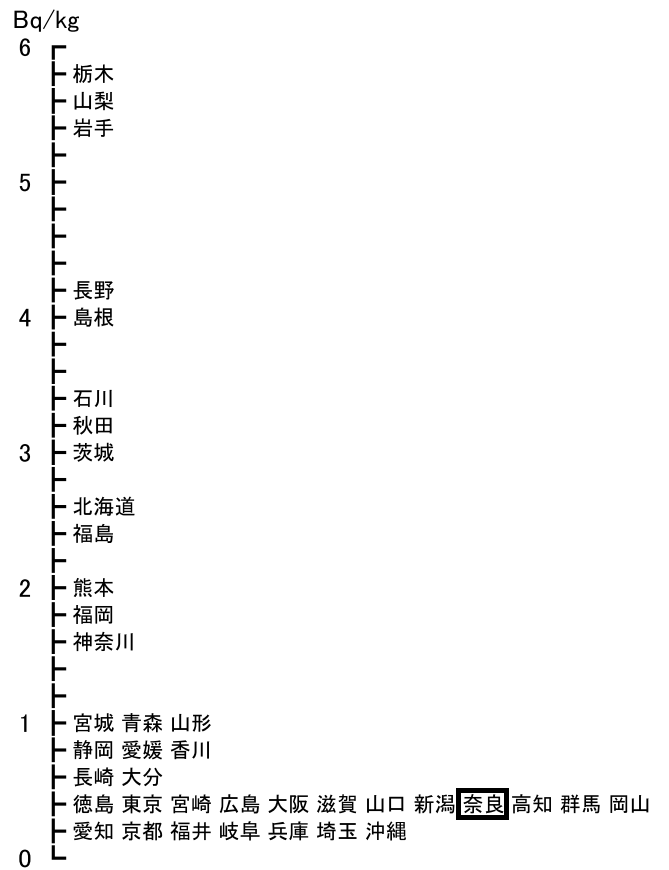
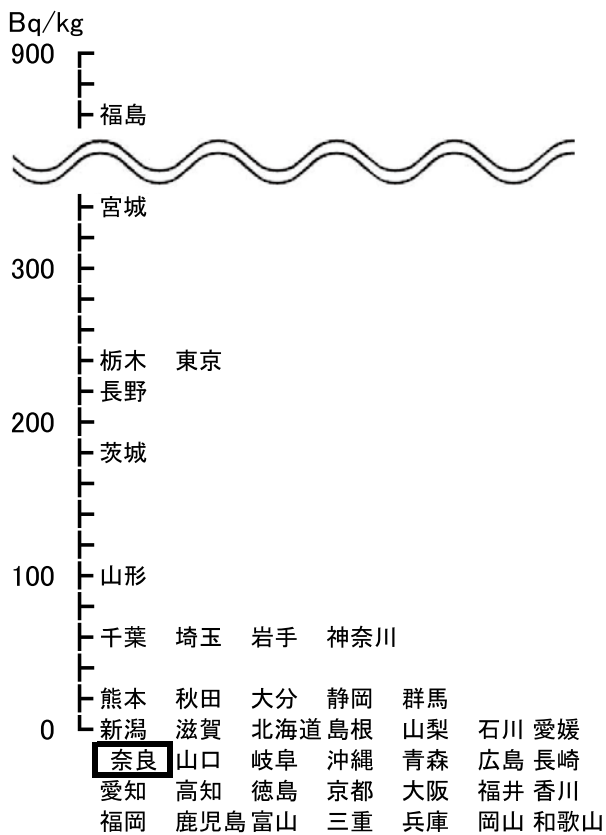


図6 土壌 ⁹⁰Sr 2014年度放射能濃度平均値 都道府県比較



大和川水系における大腸菌群数及び大腸菌数に関する調査

北村 栄治・長尾 舞・川辺 千明・荒堀 康史・平井 佐紀子・佐羽 俊也

Research on Coliform Bacteria and E. Coli in Yamato River

Eiji KITAMURA・Mai NAGAO・Chiaki KAWABE・Yasushi ARAHORI・Sakiko HIRAI and Toshiya SABA

緒 言

大和川水系は近年、下水道整備の進捗に伴いBOD値が減少し環境基準の達成率が上がってきた。しかし、大腸菌群数については基準達成率が低いままである。大腸菌群数は、糞便汚染の指標として測定されており、家畜排せつ物の不適正処理や浄化槽の管理不良さらに合流式下水道による降雨時の越流などが原因で高くなると考えられている。県は清流の保全と復活を目標に掲げ、大和川の水質改善を目指している。そのため糞便汚染の実態を正確に把握し、施策に反映する必要がある。

糞便汚染の指標としては腸管内常在菌である大腸菌が適していると考えられているが、基準制定時は大腸菌を選択的に測定できる容易な方法が無かったことから、測定が容易な大腸菌群が環境基準として採用された。しかし、大腸菌群は糞便由来によるもの以外に水中や土壤中の細菌類も含んでしまうため糞便汚染の指標とするには問題点が指摘されている。最近では糞便性大腸菌群や大腸菌を容易に測定する方法が普及しており、複数の指標菌を用いて評価することが可能となってきた。そこで、大和川水系において、大腸菌群以外の指標菌を測定し、それぞれの相関について検討を行い、糞便汚染の実態を調査した。

方 法

1. 測定方法

測定した指標菌は下記のとおりで、同時に測定を行った生活環境項目（生物化学的酸素要求量（BOD）、溶存酸素量（DO）、浮遊物質（SS）、全窒素（T-N）、全リン（T-P））はJIS K0102工場排水試験方法及び環境省告示法¹⁾に従い行った。

1) 大腸菌群

環境省告示法に従い、BGLB培地（日水製薬）を用い、試料を10倍希釈で4から5段階希釈し、各5本ずつ接種し、37℃、48時間培養して、最確数（MPN）を求めた。

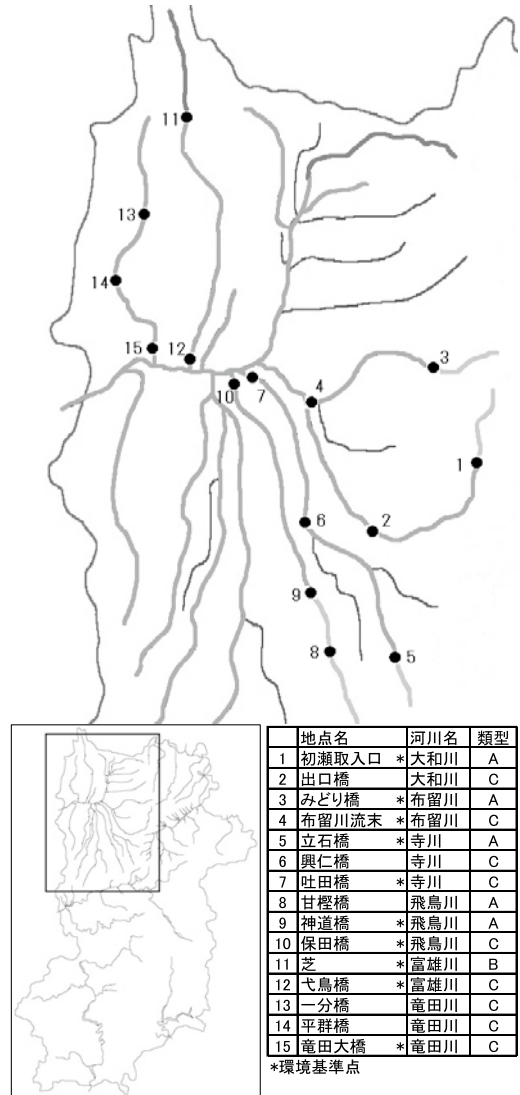


図1 調査地点

2) 大腸菌

環境省より示された測定法²⁾に従い、クロモアガーECC培地（CHROMagar）を用い、適宜希釈した試料を孔径0.45μm疎水性格子付きメンブランフィルター（Neogen）でろ過し、平板培地に貼り付け、37℃、24時間培養した。大腸菌のβ-グルクロニダーゼ活性に

より青色に発色する基質が培地中に含まれているため、青色のコロニーが生育した区画数を数え大腸菌のMPNを求めた。なお、同培地は大腸菌群のβ-ガラクトシダーゼ活性により赤色に発色する基質も含まれているため大腸菌群も同時に測定した。

3) 糞便性大腸菌群³⁾

m-FC 寒天培地 (Difco) を用い、試料を孔径 0.45μm メンブランフィルター (アドバンテック) でろ過し、平板培地に貼り付け、44.5℃、24 時間培養した後、生育した青色のコロニーを数え糞便性大腸菌群数を求めた。

4) ウェルシュ菌芽胞⁴⁾

ハンドフォード改良寒天培地 (栄研化学) を用い、75℃で 20 分間加熱処理した試料を孔径 0.45μm メンブランフィルター (アドバンテック) でろ過し、平板培地に貼り付け、培地を重層して三重層平板として、嫌気条件下で 44.5℃、24 時間培養した後、生育した黒色コロニーを数えウェルシュ菌芽胞数を求めた。

2. 調査地点及び調査期間

図 1 に示すように、大腸菌群の環境基準値が設定されている 5 水域内の 6 地点及び、それらの下流に位置する C 類型の水域内の 6 地点、さらに人口密度の高い地域を流域とする 竜田川の 3 地点を加えた 15 地点で平成 27 年 4 月から平成 28 年 1 月の間に採取した 85 検体について調査を行った。調査地点の内訳は、A 類型が 5 地点、B 類型が 1 地点、C 類型が 9 地点で、検体の内訳は A 類型が 36 検体、B 類型が 8 検体、C 類型が 41 検体であった。

結果及び考察

1) 基準値との比較

表 1 に調査地点の測定データの平均値を示す。測定結果を環境基準値と比較すると、A 類型の調査地点の大腸菌群は冬季に基準値以下になることはあっても平均値は基準値を超えていた。BOD, DO, SS の平均値は、基準値内であった。B 類型の調査地点も同様に、大腸菌群の平均値は基準値を超えていたが、BOD, DO, SS の平均値は基準値内であった。C 類型の調査地点は大腸菌群の基準値が設定されていないので、BOD, DO, SS について見ると、平均値は基準値内であった。

糞便性大腸菌群について水浴場水質判定基準値と比較した結果、水浴場として「適」である水質 A (100 個/100mL) に適合する地点はなく、「可」である水質 B (400 個/100mL) に適合したのは初瀬取入口、みどり橋で、水質 C (1000 個/100mL) に適合したのは立石橋、神道橋で、その他の地点は水質 C を超過しており、「不可」であった。

2) 測定データの相関

全測定データについて、相関を調べた結果を表 2 に示す。BGLB 培地による大腸菌群とクロモアガー ECC 培地による大腸菌群は糞便性大腸菌群と相関があったが、大腸菌及びウェルシュ菌芽胞は他の指標菌との間に低い相関しかなかった。大腸菌群、糞便性大腸菌群は生活環境項目と相関はなかった。大腸菌及びウェルシュ菌芽胞は BOD, T-N, T-P との間に低い相関があった。水温が上昇する夏季は検出される菌数も増加していたが、いずれの指標菌も水温との相関はなかった。

調査地点の類型別に測定データの相関を調べた結果、A 類型の 5 地点 36 検体の測定データの相関は全

表 1 測定データの平均値

調査地点	初瀬取入口	出口橋	みどり橋	布留川流末	立石橋	興仁橋	吐田橋	甘櫻橋	神道橋	保田橋	芝	弋鳥橋	一分橋	平群橋	竜田大橋
大腸菌群(MPN/100mL) (BGLB培地)	7,700	31,000	11,000	140,000	15,000	140,000	20,000	24,000	45,000	21,000	25,000	36,000	570,000	40,000	41,000
大腸菌群(MPN/100ML) (クロモアガー-ECC培地)	14,000	11,000	14,000	50,000	11,000	45,000	17,000	13,000	14,000	17,000	25,000	14,000	290,000	23,000	36,000
大腸菌 (MPN/100mL)	87	190	66	240	150	840	400	760	85	210	380	1,400	3,200	940	1,300
糞便性大腸菌群 (個/100mL)	180	1,200	280	2,200	710	6,300	1,500	1,100	830	1,200	1,100	5,200	57,000	3,100	3,800
ウェルシュ菌芽胞 (個/100mL)	6	49	11	58	29	89	61	22	46	72	38	71	250	230	260
BOD (mg/mL)	1.7	1.3	1.0	2.8	1.2	2.1	2.6	1.4	1.3	2.2	2.4	4.9	4.4	3.6	2.4
SS (mg/mL)	5	4	7	7	4	3	6	4	4	6	4	6	4	4	13
DO (mg/L)	9	10	10	10	10	9	10	10	10	10	10	10	9	9	10
T-N (mg/mL)	0.75	0.84	0.70	0.99	2.6	2.0	1.1	0.99	0.90	1.7	1.3	1.5	4.7	3.7	3.4
T-P (mg/mL)	0.036	0.044	0.032	0.16	0.045	0.15	0.18	0.037	0.052	0.21	0.15	0.47	0.59	0.37	0.37

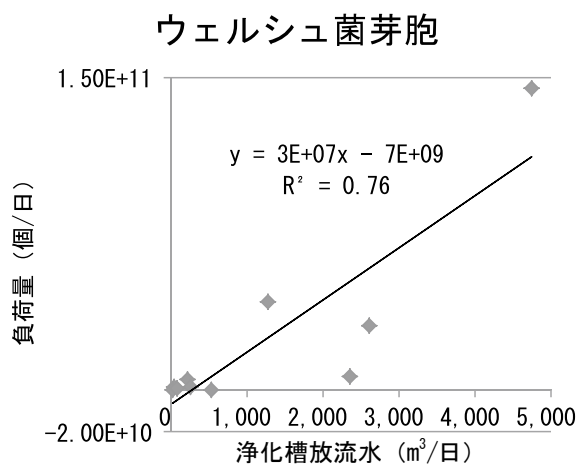
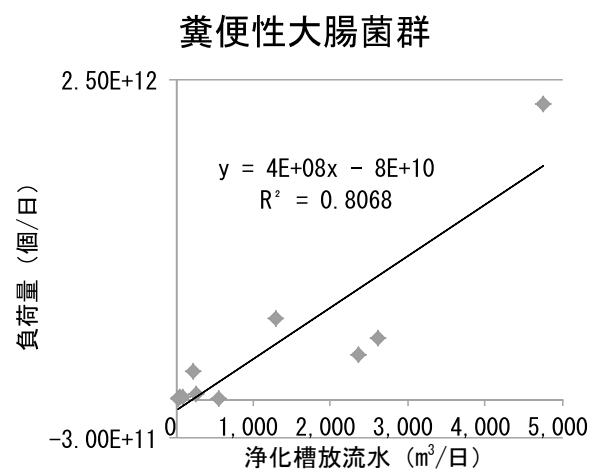
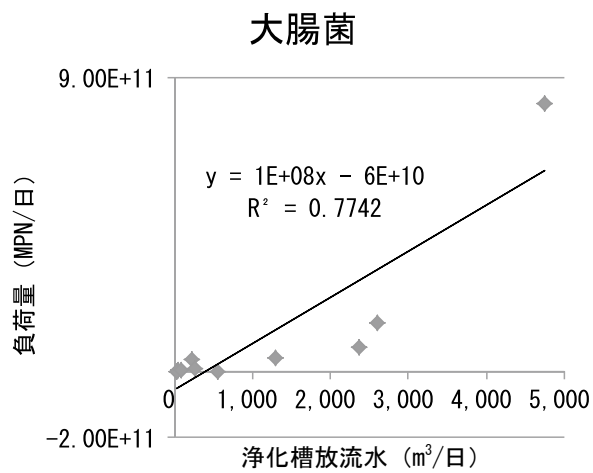
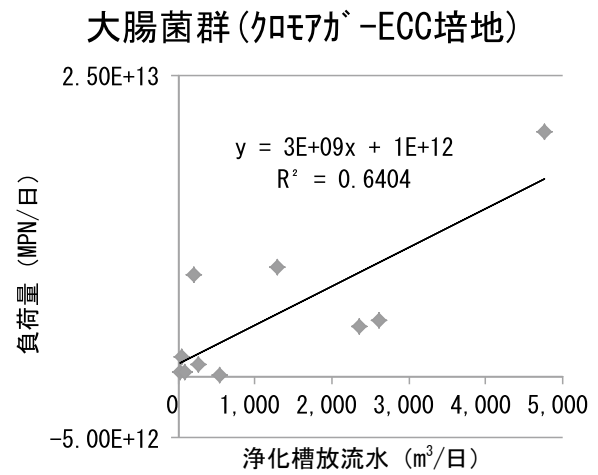
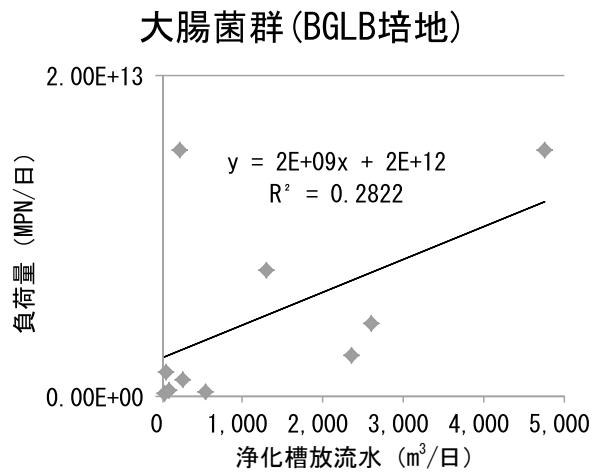


図3 指標菌と浄化槽放流水の相関

奈良県内大和川水系におけるバナジウムの環境実態調査

長尾 舞・佐羽 俊也

Survey on Vanadium in Yamato River System in Nara Prefecture

Mai NAGAO and Toshiya SABA

緒 言

環境省は、平成26年3月31日付で「水環境保全に向けた取組のための要調査項目リスト」の見直しを発表した。今回の見直しにおいて、バナジウムを含む208項目が、環境中の検出状況等からみて環境リスクの知見の集積が必要な項目として追加された。

バナジウムはPRTR法においては第一種指定化学物質に指定されており、化学工業、鉄鋼業などから排出されている。環境中へは年間約27tが排出され、そのうち21.6tが水域へ排出されている¹⁾。

バナジウムの水生生物に対する毒性値について、魚類への予測無影響濃度(PNEC)は4.1ng/mL(魚類)と報告されている¹⁾。公共用水域における平均濃度は、淡水域で0.81ng/mLとの報告がある一方、PRTR法に基づく届出排出量を用いて推定した河川中濃度は4.8ng/mLであることから¹⁾、PNECよりも高濃度の地点が存在する可能性も考えられている。このことから、奈良県内の大和川水系においてバナジウム濃度の調査を行い、水生生物への影響を評価した。

方 法

1. 試薬等

標準液はAccuStandard社製混合標準液ICP-MS-QC2-1を、内部標準液は和光純薬(株)製イットリウム標準液原子吸光分析用1000mg/Lを適宜希釈して用いた。硝酸は和光純薬(株)製超微量分析用を用いた。水はMillipore製超純水製造装置で精製したものをを用いた。

2. 分析方法

ICP-MSはAgilent社製7500ceを用いて、表1の条件で分析を行った。

3. 試料の前処理

50mLポリプロピレン製分解容器に試料50mLを採

取し、硝酸0.5mLを添加し、沸騰水浴中で約1時間加熱処理した。冷却後、0.20μmのフィルターでろ過したものを分析に供した。

表1 ICP-MS測定条件

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

4. 調査地点及び調査期間

採水地点を図1、表3に示す。大和川水系の基準点16地点について、平成27年4月～平成28年3月の間、毎月1回測定を行った。

結果および考察

装置検出下限値(IDL)、測定方法検出下限値(MDL)及び添加回収の結果を表2に示す。

表2 IDL、MDL、添加回収結果

IDL(ng/mL)	0.0011
MDL(ng/mL)	0.0458
添加回収率(%)	88
1ng/mL(n=5)	
CV(%)	1.2

調査地点における毎月のバナジウム濃度を測定した結果を図2に示す。各地点の濃度は0.24～2.9ng/Lの範囲で、PNECを超える地点はないことが確認できた。また、季節変動に着目すると、夏期に濃度が上昇し、

冬期に低下することが確認できた。月毎の降水量と各地点におけるバナジウムの平均濃度との関係を図3に示すと、降水量の多かった翌月にバナジウム濃度は上昇し、降水量が減少すると一月遅れでバナジウム濃度も減少することが確認できた。降水量とバナジウム濃度の相関係数は0.70となり、両者の間には強い相関があることが分かった。

各地点における平均濃度を表4に示す。平均濃度が高かった上位5地点を地図上に示すと、図1点線部分となり、一カ所に集中していることが分かった。バナジウム濃度が高かった地点は下流付近の合流点に位置しており、何らかの汚染源の存在が考えられる。まず一つが化学工場で、周辺に数カ所存在している。原因究明のためには、工場排水の測定等が必要となる。

次に、地質由来の可能性がある。降水量と強い相関があったことから、元々この地点の土壤にバナジウムが多く含まれており、降雨によりそのバナジウムが溶出した可能性が考えられる。地質については、周辺の地下水を調査することで解明できる可能性があり、今後、継続して調査を行う必要がある。

文 献

- 1) 環境省環境保健部環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第11巻、(2013)
- 2) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質分析法開発調査報告書、(2006)
- 3) 吉澤一家：山梨県衛生環境研究所年報、52、86-88、(2008)

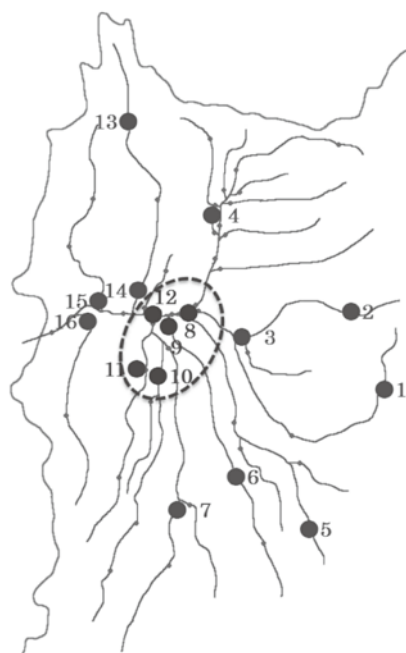


図1 調査地点

表3 調査地点一覧

	地点名	河川名
1	初瀬取入口	大和川
2	みどり橋	布留川
3	布留川流末	布留川
4	秋篠川流末	秋篠川
5	立石橋	寺川
6	神道橋	飛鳥川
7	曾我川橋	曾我川
8	吐田橋	寺川
9	保田橋	飛鳥川
10	枯木橋	葛城川
11	里合橋	高田川
12	岡崎川流末	岡崎川
13	芝	富雄川
14	弋鳥橋	富雄川
15	竜田大橋	竜田川
16	だるま橋	葛下川

表4 各地点の平均濃度

	地点名	平均濃度 (ng/mL)
1	初瀬取入口	0.44
2	みどり橋	0.55
3	布留川流末	1.10
4	秋篠川流末	0.82
5	立石橋	1.09
6	神道橋	1.17
7	曾我川橋	0.97
8	吐田橋	1.28
9	保田橋	1.33
10	枯木橋	1.31
11	里合橋	1.49
12	岡崎川流末	1.30
13	芝	0.70
14	弋鳥橋	1.10
15	竜田大橋	1.06
16	だるま橋	1.07

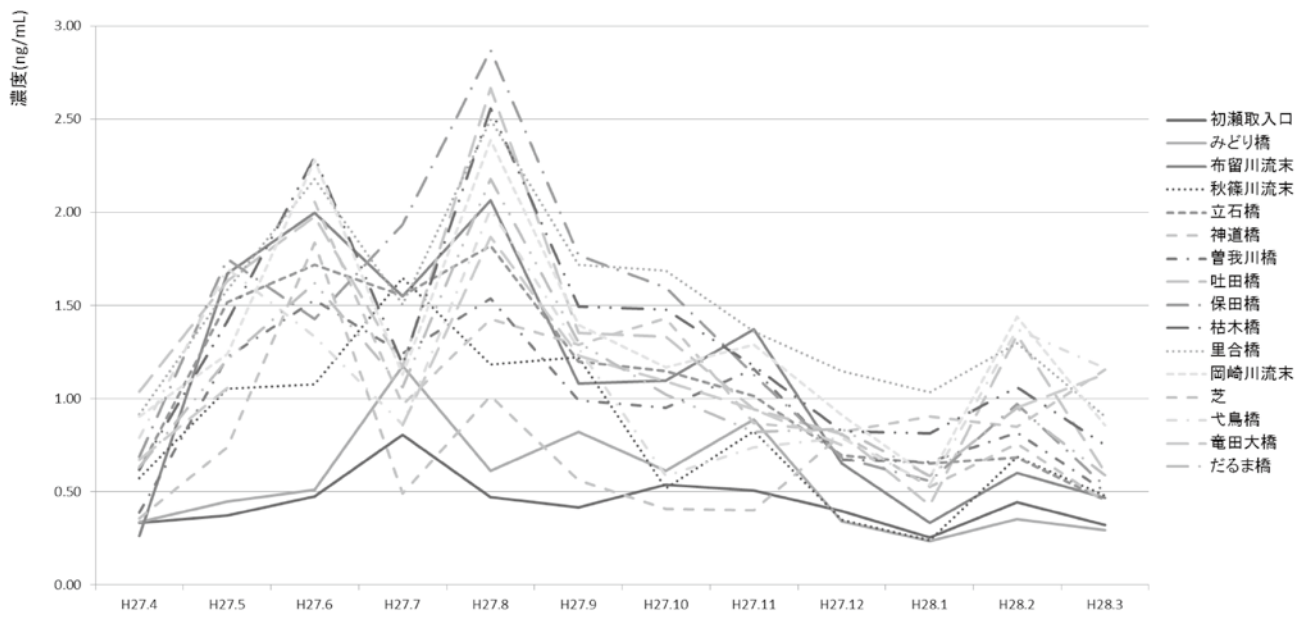


図2 調査地点における毎月のバナジウム濃度

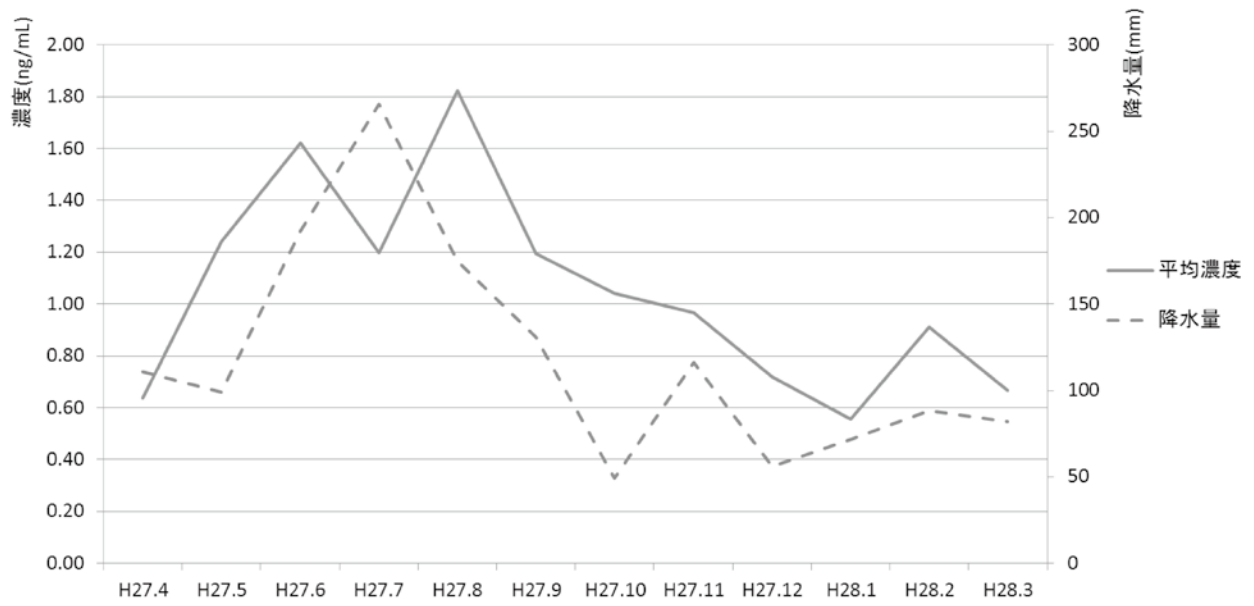


図3 毎月のバナジウム濃度の平均値と降水量

