

## 奈良県内打上花火イベントにおける微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の影響評価

山本真緒・浦西克維・杉本恭利・伊吹幸代

Analysis of Local Pollution of Fine Particulate Matter (PM<sub>2.5</sub>) at Fireworks Events in Nara Prefecture

YAMAMOTO Mao・URANISHI Katsushige・SUGIMOTO Kiyotoshi and IBUKI Sachiyo

### 緒言

近年、微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の環境基準 (長期基準: 年平均値15 µg/m<sup>3</sup>以下および、短期基準: 日平均値が35 µg/m<sup>3</sup>以下) は、全国的にも年々達成率が上昇し、2018年度は全測定局の9割が基準を満たしている<sup>1)</sup>。しかし、残る1割の測定局は環境基準未達成であり、それら測定局の大半は、短期基準が非達成である。短期基準が非達成となる要因として、限られた地域内のみ影響する汚染 (局所汚染) が報告されている<sup>2)</sup>。そのため、環境基準非達成の要因となる短期的なPM<sub>2.5</sub>濃度の上昇要因解明は極めて重要であるが、越境汚染に代表される日本広域でのPM<sub>2.5</sub>高濃度事例と比較すると、局所汚染は事例解析に利用できる観測地点、観測データ数が少なく、国内の解析事例は限られている。一方、国外では、短期的にPM<sub>2.5</sub>濃度を上昇させる事例として、記念日、祭り等で実施される花火イベントに注目し、測定・解析した報告が存在する<sup>3,4)</sup>。

また、花火を構成する成分は多く、Vecchi et al. (2008)<sup>5)</sup>は、Mg, K, Cu, Sr, Baを挙げている。国内の文献によると、花火に用いられる薬剤の一例として、発色剤にSrCO<sub>3</sub>やBa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CuSO<sub>4</sub>など、酸化剤にKNO<sub>3</sub>、KClO<sub>4</sub>、可燃剤にMgなどが用いられる<sup>6,7)</sup>。このように花火イベントで打ち上げられる花火球は、多くの薬剤 (発色剤、酸化剤、可燃材等) を複雑に組み合わせて作製されており<sup>3,4)</sup>、イベント後に大気中に残留する成分は、花火の種類により異なる可能性がある。

国内での花火事例の解析として、奈良県内でのPM<sub>2.5</sub>成分測定結果を用いた打上花火イベントの影響事例評価を、既報で報告した<sup>8)</sup>。今回、同様の手法を用い、PM<sub>2.5</sub>成分分析測定地点 (天理局、桜井局) の近郊で例年同時期に開催されるイベント時の花火に注目し、同手法を用い、測定地点における花火影響の有無を検討した。

### 方法

#### 1. 調査場所・花火イベント概要

奈良県では、奈良盆地内の一般大気汚染測定天理局 (N34.59, E135.83) および桜井局 (N34.52, E135.84) にてPM<sub>2.5</sub>成分分析調査を行っている。両地点の直線距離は約10kmであり、また工場などのPM<sub>2.5</sub>発生源が付近に存在せず、両地点のPM<sub>2.5</sub>質量濃度、成分濃度の挙動は概ね一致する<sup>9,10)</sup>。

そこで、測定地点における花火影響の有無を検証するため、毎年同一時期、同一箇所で開催される奈良盆地内での花火として、夏期のA) “おんぱら祭納涼花火大会” (桜井市・毎年7月末開催) と冬期のB) “若草山焼き” に伴う花火 (奈良市・毎年1月第4土曜日) に注目した。測定地点および花火イベントの位置関係については、Fig.1に示す。

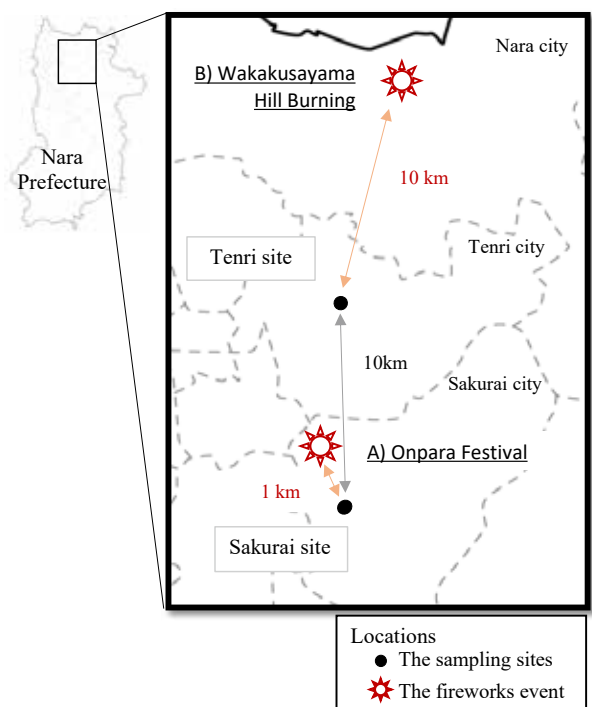


Fig.1 Locations of the sampling sites and the fireworks

## 2. 成分分析方法

試料採取は大気中微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 成分測定マニュアル<sup>11)</sup> (以降, 成分測定マニュアル) に従った. 採取ろ紙は, PTFEろ紙 (PALL社製Teflo 直径47 mm) と石英ろ紙 (PALL社製2500QAT-UP 直径47 mm) を各日1枚ずつ用いた. 試料は, 採取装置 (ムラタ計測器サービス社製 MCAS-SJ) を用い, 流量30L/min, 23.5時間 (午前10時から翌午前9時30分) で実施した.

成分測定マニュアルには, PM<sub>2.5</sub> 質量濃度, イオン, 無機元素, 炭素等の成分が記載されており測定を実施したが, 今回はPM<sub>2.5</sub>質量濃度および無機元素成分を解析対象とした. PM<sub>2.5</sub> 質量濃度は, 測定前後差から算出した秤量値を用いた. 無機元素成分は, PTFEろ紙の2分の1をマイクロウェーブ (アナリティクイエナ社製 TOPwave) にて, フッ化水素酸, 硝酸および過酸化水素の混合溶液にて酸分解したのち, ICP-MS (Agilent社製 7500 ICP-MSおよび7900 ICP-MS) で, 成分測定マニュアル記載の指標成分16成分に加えてSrとCdの計18成分 (Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb) を同時に測定した. 解析期間は, A)およびB)の花火イベントが開催された2016年7月から2021年1月とした. ただし, 2020年度以降はコロナ禍の影響で花火は中止となっている. そのため, 2020年7月および2021年1月の測定結果は, 花火の開催予定日を抽出した. なお, 本報告では, 試料採取開始日を採取日として取り扱った.

## 3. 気象データ

花火開催時の天理局と桜井局での風向と風速データは, 各局の自動測定機の値を用いた. また, 奈良盆地内の代表的な気象として, 奈良地方気象台 (奈良市) の測定データをHPより参照した<sup>12)</sup>.

## 結果

### 1. PM<sub>2.5</sub> 質量濃度およびSr濃度結果

今回の成分分析を実施した2地点については, PM<sub>2.5</sub> 質量濃度, 成分分析の挙動は概ね一致する<sup>9,10)</sup> が, 一部, 例外が存在することを既報で報告した<sup>8)</sup>. 報告では, 多くの成分で2地点間の相関係数は, 概ね0.60-0.99と高い相関を示したものの, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cr, Ni, Sr, Baは相関が低く, 2地点の成分濃度変動が異なる測定日も見られた. 特にSrの相関係数は0.14と他の成分に比べ, 著しく低い値を示し, Srを含む汚染源の影響が2地点で異なった可能性を指摘している. さらに, 花火事例日を除外することで, 各成分の相関係数は, K<sup>+</sup>(0.26→0.77), Sr(0.14→0.65), Ba(0.30→0.73)と改善することが判明している.

そこで, 花火イベントA)およびB)の開催日とその前後日における2地点でのPM<sub>2.5</sub>質量濃度とSr濃度の推移を比較した. 結果をFig.2に示す. なお, 花火イベントA)における2018年天理局の観測値は欠測であり, また2020年以降はコロナ禍の影響でA)は中止, B)は, 山焼きは実施したが, 花火大会は中止されたため, 花火影響がない大気状態での観測結果 (バックグラウンド) が反映されている. Fig.2より, PM<sub>2.5</sub>質量濃度は, A), B)ともに2地点間で大きな相違はなく, また, 花火開催日に比較的著しく上昇する傾向は見られなかった. Sr濃度は, 花火が未開催であったA)2020年, B)2021年については2地点ともに最も低い水準で推移していたが, 花火開催年では2地点の濃度に差がみられた. イベントA)では, 2016年天理局 4.0 μg/m<sup>3</sup>, 2017年桜井局 8.1 μg/m<sup>3</sup>, 2019年天理局 4.7 μg/m<sup>3</sup>と一方の地点のみSr濃度が上昇し, イベントB)では2020年天理局のみ4.6 μg/m<sup>3</sup>と高いSr濃度を示した (2014年4月-2017年3月のPM<sub>2.5</sub>中Sr濃度平均, 天理0.85 ng/m<sup>3</sup>, 桜井0.68 ng/m<sup>3</sup>:文献値<sup>8)</sup>). また, 同期間の他成分濃度についても, 花火由来と考えられるK<sup>+</sup>, Ba等で同様に花火開催日に高い値を示した.

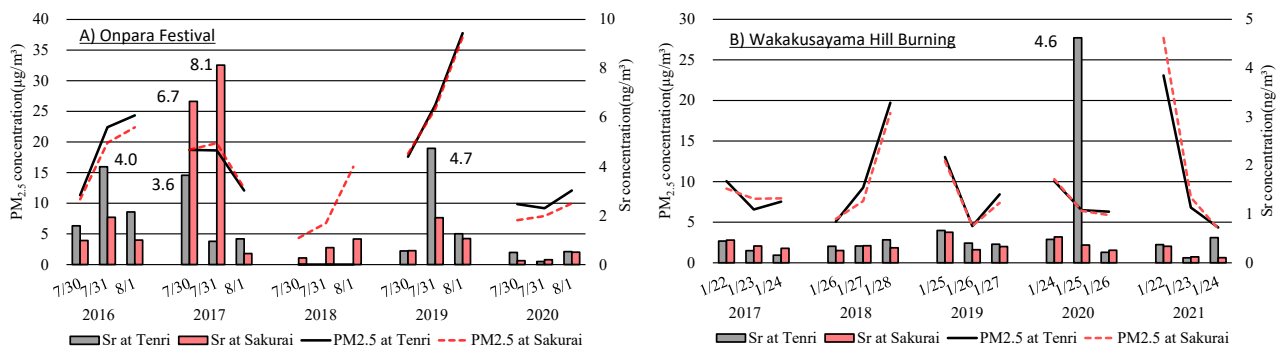


Fig.2 Time series of daily mean PM<sub>2.5</sub> and Sr concentrations for the days before and after the fireworks events at A) Onpara Festival and B) Wakakusayama Hill Burning from 2016 to 2021. The numbers above the bars indicate Sr concentrations when the fireworks events might have affected. The data of A) 2018 at Tenri are missing due to equipment failure. The fireworks events at A) 2020 and B) 2021 were canceled.

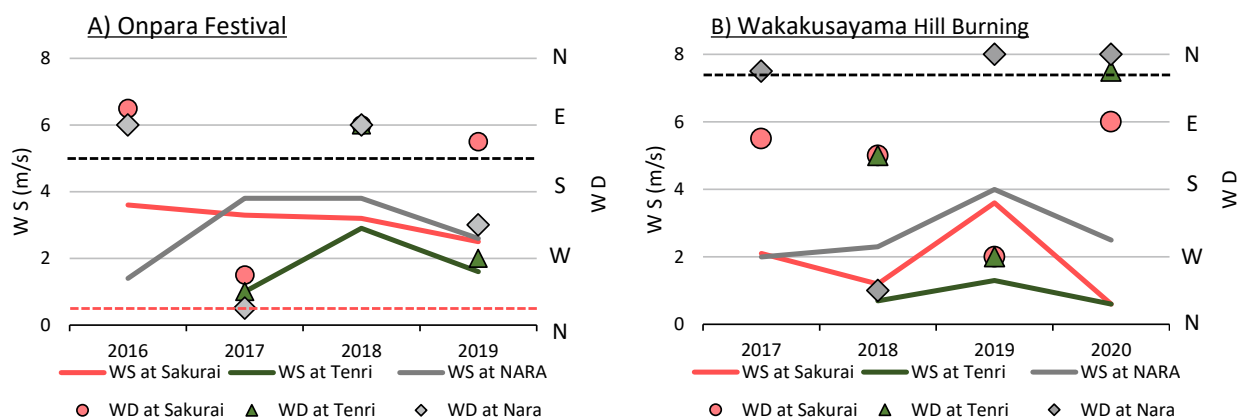


Fig.3 Wind direction and the maximum wind speed at two sites and Nara local meteorological observatory from 19:00 to 21:00 on the days of fireworks in each year. The horizontal dotted lines indicate the directions of the target fireworks event from each site (Black : Tenri, Red : Sakurai) . The data of A) 2016 and B) 2017 at Tenri are missing due to equipment failure.

## 2. 気象条件による検討

次に、一方の地点のみ特定の成分濃度が上昇する要因を解明するため、花火開催日において、気象条件による影響の有無を検討した。Fig.3にA), B)の花火開催時間における各測定地点および奈良地方気象台での風向、風速を図式化した。風向風速は、花火開催日当日19時から21時までの最大風速、その時の風向を示している。また、点線は測定地点における、花火の方向(風上)をそれぞれ示している。すなわち、マーカーが点線に近い風向ほど該当花火の影響を受けやすいことを示す。

イベントA)での当時の気象条件は、2019年度の桜井局以外の風向は3地点で同じような方角を示し、風速も概ね1.5 - 4 m/sで推移していた。また、天理、奈良の風向は1年毎に異なり、2016年、2018年は東向きの風で、2017年、2019年は西よりの風であった。また、桜井局では、2017年のみ西よりの風が吹き、その他の季節は東風であり、2017年で測定地点において風の影響を受けやすい環境であったと考えられた。このことは、Fig.2のSr濃度の高くなっていることから推察でき、測定地点の風上に花火の影響を含んだ気塊が存在したことにより、花火特有の成分の濃度上昇を引き起こしたと考えられた。天理局については、2016年、2019年とSr濃度上昇が確認されたが、イベントA)と風向の関係性に一貫した結果を得ることはできず、イベントA)による影響であることは断言できない。実際、イベントA)開催日前後に天理局周辺でも規模は小さいものの、別の花火イベントが開催されており、その花火影響を受けた可能性が考えられた。このように複数の局所汚染発生源が存在した場合、対象とした花火イベントの影響の有無を風向風速のみで評価することは、困難であった。

イベントB)は、3地点で異なった風向、風速の傾向を示した。花火の開催場所から最も近い奈良地方気象台では、毎年北よりの風が吹いていた。しかし、天理局、桜井局周辺では、毎年風向は異なっていた。Fig.2でSr濃度が高くなった2020年には、天理局で風速は0.6m/sと弱いものの、唯一イベントB)が開催された方向である北北東からの風が吹き、花火イベントの影響を受けたと考えられた。B)は、冬期のイベントであり、筆者が調べた範囲では、周辺で別の花火イベントが開催されてはならず、2020年のSr高濃度は、B)による花火の影響を受けたためであると推測された。

以上から、測定地点での花火影響は、主として風向の影響を強く受けることが明らかとなった。

## 3. Sr/Ti比による花火影響の有無の検証

Fig.2で示した花火開催日において、測定地点における花火影響の有無について、既報<sup>8)</sup>で用いたSr/Ti比を用いた検証を行った。本手法は、Srが土壌中に多く含まれる成分であることに着目し、同じく土壌含有元素であるTiとの関係性を検討し、Srによる花火影響を抽出するものである。

Fig.4にA), B)における花火開催日および前後におけるSr/Tiを示した(Tは天理局、Sは桜井局)。また開催年ごとに線で繋いでいる(中点が花火開催日)。点線は、文献より花火影響の有無を判定した閾値Sr/Ti=0.5である。A)夏期、B)冬期で大きく様子が異なり、花火の影響がないと考えられるバックグラウンド値(×マーカー)と比較し、冬期は他年の開催日も同等の比を示したが、夏期は花火開催日以外の前後日においても高い比を示すことがあった。これは、夏期はイベントA)以外でも近隣で大小に関わらず、花火イベントが開催される頻度が高いた

めと考えられる。

開催日別にみると、A) について2020年以外で天理局、桜井局に関わらず、おおむね花火開催日は前後日より Sr/Ti 比が大きくなった。閾値以上となった測定地点および日は半数程度みられ、花火開催日で最も比が高かったものは、2017年7月桜井局で Sr/Ti=1.2 となった。一方で、

B) は、2020年1月の開催日のみ Sr/Ti=1.1 で閾値以上となり、この日のみ花火影響があったと判断された。

既報<sup>8)</sup>では Sr 濃度が比較的高濃度 (2.3 ng/m<sup>3</sup> 以上) である場合、Sr/Ti 比による花火影響日の抽出精度は高いとしている。既報で示す濃度以上と同様に考えると、Fig.2 に Sr 濃度を記載している 6 測定日において、Sr 濃度 2.3 ng/m<sup>3</sup> 以上、かつ Sr/Ti 比が 0.5 以上であることから、花火影響があったと判断された。

#### 4. 花火寄与率・花火寄与濃度の推計

花火影響が見られた花火開催日において、PM<sub>2.5</sub>濃度に占める花火の寄与濃度を推計した。既報<sup>8)</sup>の PMF 解析結果から、PM<sub>2.5</sub>成分測定データは9因子に分類が可能であり、その1つの因子が花火寄与因子とみなせることが分かっている。また、花火寄与因子の寄与濃度については、PM<sub>2.5</sub>質量濃度に対する Sr 濃度割合と花火寄与濃度割合で比例関係があり、概ね Sr 濃度割合 0.02%以上の時、花火寄与濃度割合が5%以上になる事を記載している。この結果を用いて、A) B)における花火影響があったと判断した日の PM<sub>2.5</sub>質量濃度に対する各地点における Sr 濃度からの花火寄与率および花火寄与濃度の推計 (誤差は20%とした) 結果を Table1 に示す。今回、花火影響のあった各地点における花火寄与濃度は PM<sub>2.5</sub>の質量濃度に関わらず、概ね 1.0-2.0 μg/m<sup>3</sup>の間と推計された。

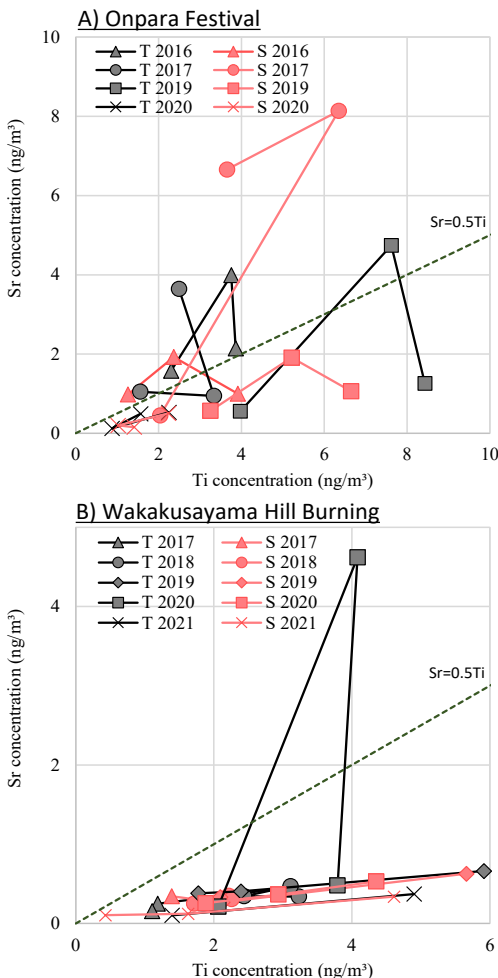


Fig.4 Correlation between Sr and Ti concentrations at the sampling sites (Tenri (T) and Sakurai (S)) for the days before and after the fireworks. The dotted line indicates Sr/Ti of 0.5. The lines connect the days of the same year. The middle point of each line indicates the fireworks day.

#### 結論

今回、PM<sub>2.5</sub>成分分析測定地点 (天理局、桜井局) の近郊で例年同時期に開催される花火イベントに注目し、測定地点における花火影響の有無を、PM<sub>2.5</sub>質量濃度および成分濃度、気象条件から検討した。その結果、花火の影響は主に風向に影響され、花火特有の無機元素である Sr については濃度上昇がみられることが分かった。また、Sr/Ti比による花火影響の抽出方法を行い、花火影響の有無の判定を行った。

また、既報で用いた手法により、今回の解析で花火影響のあった日について、花火寄与の推算を行った結果、1.0 - 2.0 μg/m<sup>3</sup>であった。

しかし、今回の解析は、花火打ち上げ場所と測定地

Table1 Estimated concentrations of the fireworks contribution in the samples on the day of the fireworks event judged to have been affected by fireworks.

			raito		concentration ( μg/m <sup>3</sup> )			
			Sr/PM <sub>2.5</sub>	Fireworks factor/PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>	Fireworks factor		
A)	2016	Tenri	0.02%	4.5% ± 0.9%	22.4	1.0	±	0.2
	2017	Sakurai	0.04%	10% ± 2.1%	19.8	2.0	±	0.4
	2019	Tenri	0.02%	4.5% ± 0.9%	26.1	1.2	±	0.2
B)	2020	Tenri	0.07%	18% ± 3.6%	6.5	1.2	±	0.2

点での限られた位置関係での影響評価に過ぎない。花火開催時の周辺における影響の度合いや影響の広がりをシミュレーションモデル等により解析することで、より地域に密着した解析を目指す事ができると考えられる。また、花火イベントは一日のごく短時間に集中して発生することから、毎時間のPM<sub>2.5</sub>成分の連続測定をおこなう自動測定機等を活用した観測、データ解析についても実施し、分解能を上げた解析が求められる。

## 文 献

- 1) 環境省:平成30年度大気汚染状況について <http://www.env.go.jp/press/107878.html>, (2021)
- 2) 山神真紀子:大気環境学会年 会講演要旨集, 60, 149 (2019)
- 3) Lin, C. C.:*J. Air Waste Manag. Assoc.*, 66, 1171-1182 (2016)
- 4) Singh, A., Pant, P., Pope, D. F.: *Atmos. Res.*, 227, 220-232 (2019)
- 5) Vecchi, R., Bernardoni, V., Cricchio, D., et al: *Atmos. Environ.*, 42, 1121-1132 (2008)
- 6) 永井二郎, 青木和夫:伝熱, 45, 71-74 (2006).
- 7) Matsunaga, T.:*J. Ceram. Soc. JAPAN*, 50, 100-106 (2008)
- 8) 山本真緒, 浦西克維, 菊谷有希, 他:大気環境学会誌, 56, 43-56 (2021)
- 9) 山本真緒, 阪井裕貴, 杉本恭利, 他:奈良県景観・環境総合センター研究報告, 6, 45-46 (2018)
- 10) 山本真緒, 吉田実希, 杉本恭利, 他:奈良県景観・環境総合センター研究報告, 7, 53-54 (2019)
- 11) 環境省:大気中微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 成分測定マニュアル (2011)
- 12) 気象庁:過去の気象データ検索 <https://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etm/index.php>.

## 奈良県における自動車交通騒音常時監視結果について (2011～2020年度)

山本真緒・伊吹幸代

Results of Continuous Monitoring of Automobile Traffic Noise in Nara Prefecture  
(FY2011-2020)

YAMAMOTO Mao and IBUKI Sachiyo

### 緒言

地方公共団体が自動車騒音対策を計画的に行うために地域の騒音を経年的に監視することが必要であるとして、騒音規制法で知事(市の区域内については市長)が自動車騒音の常時監視業務を行うこととしており、奈良県においては、2001年度から実施している。

常時監視は、沿道に住居等が存在し、原則として2車線以上の車線を有する道路(市町村道にあつては、特別区道を含むものとし、原則として4車線以上の車線を有する区間に限る)である。また評価は、騒音が一定の道路の区間に面した道路端から背後50mまでの範囲を対象として、道路端の騒音レベルの測定値等を基に、道路端から直交方向への減衰等を考慮した上で各住居等の騒音レベルを把握する方法にて実施している。その結果から、各範囲内の住居等のうち、環境基準値を超過する住居等の戸数及び割合により評価を行う。運用にあたっては、各地方公共団体が任意の期間内で、地域内の全対象範囲の常時監視計画を策定し、地域の実情に応じた頻度や測定方法等で行うこととしている。

自動車騒音に関する環境基準は環境省により類型ごとに定められ、各類型を当てはめる地域は、知事(市の区域内の地域については、市長)が指定する。奈良県域では、権限移譲により2006年度より奈良市が、2012年度より他市がそれぞれに指定している。また、自動車騒音における全国的な環境基準達成状況は、調査開始当初は昼夜共に非達成である戸数割合は全体の20%程度であったが、年々改善傾向を示し、近年は3%弱で推移している<sup>1)</sup>。

本報告では、県実施の自動車騒音常時監視計画(2011～2020年度)で実施した測定結果(町村域)のとりまとめた。また、市域については、環境省公開データを用い、10年間の奈良県における自動車交通騒音常時監視結果の評価を行った。

### 調査方法

#### 1. 自動車騒音常時監視評価方法

自動車騒音に関する環境基準は、環境省により道路に面する地域に対して類型ごとに昼夜別で定められている<sup>2)</sup>。また、地域の類型指定について都道府県知事および市長に権限が与えられており、奈良県町村域については、奈良県知事が県内全町と明日香村(以下、指定町村)に地域の類型の当てはめを行っている<sup>3)</sup>。

また、自動車交通騒音常時監視は、環境省通知「騒音規制法第18条の規定に基づく自動車騒音の状況の常時監視に係る事務の処理基準について」に従い、都道府県及び市により実施されている。環境省作成の「自動車騒音常時監視マニュアル」<sup>4)</sup>に沿って評価を行った。評価には、環境省提供の「面的評価支援システム」を用い、電子地図データは(Zmap-TOWM II)を使用した。面的評価支援システムでは、道路に面する地域(道路端から50mの範囲)について、沿道の騒音の実測値や道路構造等のデータから個別住居ごとに自動車騒音レベルを予測することにより、地域の全住居等のうち環境基準を超過する住居戸数及び割合の評価をシステム上で行う事ができる。環境省が配布しており、このシステムを用いて面的評価を実施、環境省へ常時監視の報告も合わせて行っている。騒音測定、交通量データは「騒音に係る環境基準の評価マニュアル II. 地域評価編道路に面する地域」に基づき、11月～1月の間に実測した。騒音測定は、積分形普通騒音計NL-06(Rion社製)を用いた。単位測定時間は、10分間(24時間連続)、道路境界(官民境界)の地上高1.2mで、周波数重み特性A特性、時間重み特性Fastで測定した。交通量調査は、8時、15時、22時、2時の10分間において、上り下りで交通量、平均走行速度を大型車、小型車、二輪別で観測した。

その他、システム内での使用データ(対象道路構造・断面、都市計画区間、沿道建物情報)については、関係各所からの提供や地図データ等より入手した。

## 2. 奈良県実施の自動車騒音常時監視計画

奈良県では、「自動車騒音の状況の常時監視に係る法定受託事務の処理基準について」により2001年度より実施している。これまで自動車騒音常時監視計画を3度に渡り策定した。各計画の概要を示す。道路状況により1区間を複数に分割している場合がある。

### 1) 2001-2005年度

1999年度道路交通センサス対象路線で原則2車線以上の車線を有する区間から、24時間交通量が概ね1万台以上の区間(住居地域が存在しない区間は除外)を抽出し、交通量の多い順に、75区間(15区間/年)、について実施。

### 2) 2006-2010年度

処理基準の改正および先の調査結果により、前計画の75区間の中から、次に掲げるものを除外した15区間(3区間/年)について実施。

- ① 奈良市のみの区間
- ② 評価対象戸数の環境基準達成率が100%の区間
- ③ 測定地点での騒音レベルが要請限度以内であった区間
- ④ 評価対象戸数が少ない、また評価区間延長が短い区間(10戸未満, 1km未満)

### 3) 2011-2020年度

2010年度道路交通センサス対象路線で原則2車線以上の車線を有する区間から、24時間交通量が概ね1万台以上である区間を抽出し、交通量の多い順に順位付けを行った。その中から、処理基準の改正等に伴い、次に掲げるものを除外した30区間(3区間/年)について実施。

- ① 調査対象が、市のみの区間
- ② 評価区間延長が短い区間(1km未満)

いずれの計画も、新しい道路交通センサスが発表された際には、見直すことを前提に実施した。

## 3. 奈良県全域における自動車騒音状況の把握

県で実施した2011-2020年度結果および各市が実施した2011-2019年度結果を用いて、県内全域の自動車騒音状況の把握を行った。市域の結果については、環境展望台ホームページ内の全国自動車交通騒音マップ(国立環境研究所<sup>9)</sup>を使用した。また、期間中に複数回測定、再解析を実施している区間は、最新の結果を用いた。評価には、自動車騒音に係る環境基準達成率を用いた。また道路交通センサスの分類と統一するため、対象道路は高速自動車国道(以下、高速道路)、一般国道、都道府県道の3種別で評価を行った。

## 結果・考察

### 1. 県実施の自動車騒音常時監視結果まとめ(2011-2020年度)

表1に今回解析対象とした2011-2020年度に県で実施した評価道路一覧を示した。10カ年で30区間、計105.7kmを評価した。指定町村では、平群町以外の町村で、指定外村域では山添村での測定を実施した。次に、県実施町村別の環境基準達成状況の評価結果を表2に示した。調査実施距離では、田原本町、広陵町、山添村の順で、対象戸数は、王寺町、斑鳩町、河合町の順で多かった。町村別では、「昼夜ともに基準値以下」の戸数割合は、王寺町を除き、90~100%で概ね良好な結果であった。王寺町では、「昼間のみ基準値以下」の割合が対象町村の中で最も多く(218戸, 12.5%)、また「昼夜ともに基準値超過」(54戸, 3.1%)も存在していた。本計画では、王寺町域では5区間調査したが、環境基準超過となったのは、王寺町役場南側に位置する「本町1丁目」交差点より北側の一般国道25号線(168号線と重複区間)、南側の一般国道168号線および西側の一般国道25号線であった(図1(A))。考

表1 県実施の自動車騒音面的評価実施調査区間一覧(2011-2020年度)

年度	路線名	調査区間	対象市町村	距離(km)
2011	一般国道25号	斑鳩町幸前~斑鳩町法隆寺南	斑鳩町	1.6
	一般国道25号	斑鳩町法隆寺南~王寺町本町	斑鳩町/王寺町	3.6
	一般国道168号	王寺町本町~王寺町畠田	王寺町	2.3
2012	西名阪自動車道	河合町西穴闇~上牧町上牧	河合町/上牧町	4.5
	天理王寺線	河合町池部~王寺町本町	河合町/王寺町	3.5
	一般国道25号	王寺町本町~王寺町藤井	王寺町	3.7
2013	西名阪自動車道	安堵町岡崎~安堵町笠目	安堵町	2.4
	大和高田斑鳩線	河合町西穴闇~斑鳩町法隆寺南	河合町/斑鳩町	2.2
	奈良大和郡山斑鳩線	斑鳩町岡本~斑鳩町東福寺	斑鳩町	1.6
2014	一般国道25号	山添村切幡~山添村三ヶ谷	山添村	7.6
	一般国道25号	山添村三ヶ谷~山添村中峰山	山添村	3.2
	中筋出作川合線	上牧町中筋出作~上牧町下牧	上牧町	3.3
2015	一般国道24号	田原本町唐古~田原本町千代	田原本町	4.4
	一般国道24号	田原本町保津~田原本町矢部	田原本町	2.1
	椿井王寺線	三郷町勢野東~王寺町元町	三郷町/王寺町	1.7
2016	大和高田斑鳩線	広陵町中~広陵町安部	広陵町	5.9
	大和高田斑鳩線	河合町西穴闇~広陵町中	河合町/広陵町	2.7
	河合大和高田線	河合町佐味田~広陵町足相	河合町/広陵町	3.4
2017	一般国道24号	川西町下永~田原本町矢部	川西町/三宅町/田原本町	5.8
	大和郡山広陵線	川西町唐院~広陵町百済	川西町/三宅町/広陵町	5.4
	天理王寺線	河合町川合~川西町唐院	河合町/川西町	3.1
2018	一般国道169号	高取町観音寺~大淀町土田	高取町/大淀町	7.1
	桜井田原本王寺線	田原本町味間~田原本町千代	田原本町	2.3
	河合大和高田線	広陵町平尾~広陵町大塚	広陵町	1.5
2019	一般国道169号	明日香村平田~高取町下土佐	明日香村/高取町	2.3
	桜井田原本王寺線	田原本町秦庄~広陵町寺戸	田原本町/三宅町/広陵町	5.0
	天理王寺線	川西町結崎~河合町川合	川西町/河合町	3.9
2020	野口平田線	明日香村川原~明日香村御園	明日香村	1.6
	一般国道370号	大淀町土田~大淀町下淵	大淀町	1.2
	一般国道169号	大淀町土田~吉野町立野	大淀町/吉野町	6.8

えられる要因としては、① 周辺の地形は「本町1丁目」交差点を中心にすり鉢状の地形であり、交通量も多く音が反響しやすい場所が存在すること、② 唯一基準値以下であった交差点より東側の天理王寺線が4車線化されているのに対して、他の3方向は2車線の区間が長く、渋滞が頻発していること、③ 「昼間のみ基準値以下」の戸数が多く、道路交通センサス結果から、夜間に大阪や奈良県北部に対し行き交う大型車の通り抜けに使われている事などが挙げられる。

また、王寺町以外で「昼夜ともに基準値以下」が低い順では、大淀町(90.9%)、上牧町(93.8%)、斑鳩町(96.6%)、河合町(97.0%)となった。大淀町域では、吉野川沿いの一般国道169号線に面して立地する家屋を中心に超

過となった(図1(B))。上牧町、河合町域では、共に西名阪自動車道の周辺にて、基準値超過が多かった(図1(A))。斑鳩町域では、法隆寺から南南東に500mのT字路「法隆寺東」交差点での南側の大和高田斑鳩線と東側の一般国道25号線で、環境基準値を超過する結果となった(図1(A))。

今回取り上げた「昼夜ともに基準値以下」の割合が低い5町のうち大淀町以外4町の対象区間は、本計画の最初3年間の調査結果であり、現在に至るまでにも、対象区間の4車線化や渋滞緩和のための周辺道路の供用など道路環境の改善が見込まれ、次期計画には環境基準が改善傾向を示すことが考えられる。

表2 県実施町村の環境基準達成状況の評価結果 総括表

対象町村	調査実施距離(km)	対象戸数(戸)	全体評価							
			昼・夜基準値以下戸数(戸)/割合		昼のみ基準値以下戸数(戸)/割合		夜のみ基準値以下戸数(戸)/割合		昼・夜基準値超過戸数(戸)/割合	
山添村	10.8	14	14	100.0%	0	0.0%	0	0.0%	0	0.0%
三郷町	0.8	271	271	100.0%	0	0.0%	0	0.0%	0	0.0%
斑鳩町	7.9	1,452	1,402	96.6%	19	1.3%	0	0.0%	31	2.1%
安堵町	2.4	90	90	100.0%	0	0.0%	0	0.0%	0	0.0%
川西町	7.4	502	502	100.0%	0	0.0%	0	0.0%	0	0.0%
三宅町	2.1	70	70	100.0%	0	0.0%	0	0.0%	0	0.0%
田原本町	16.2	895	872	97.4%	21	2.3%	0	0.0%	2	0.2%
高取町	4.7	179	177	98.9%	0	0.0%	0	0.0%	2	1.1%
明日香村	2.5	85	83	97.6%	0	0.0%	0	0.0%	2	2.4%
上牧町	5.3	691	648	93.8%	6	0.9%	0	0.0%	37	5.4%
王寺町	8.1	1,744	1,472	84.4%	218	12.5%	0	0.0%	54	3.1%
広陵町	15.9	534	534	100.0%	0	0.0%	0	0.0%	0	0.0%
河合町	9.8	1,132	1,098	97.0%	12	1.1%	0	0.0%	22	1.9%
吉野町	2.3	186	186	100.0%	0	0.0%	0	0.0%	0	0.0%
大淀町	9.5	527	479	90.9%	0	0.0%	45	8.5%	3	0.6%

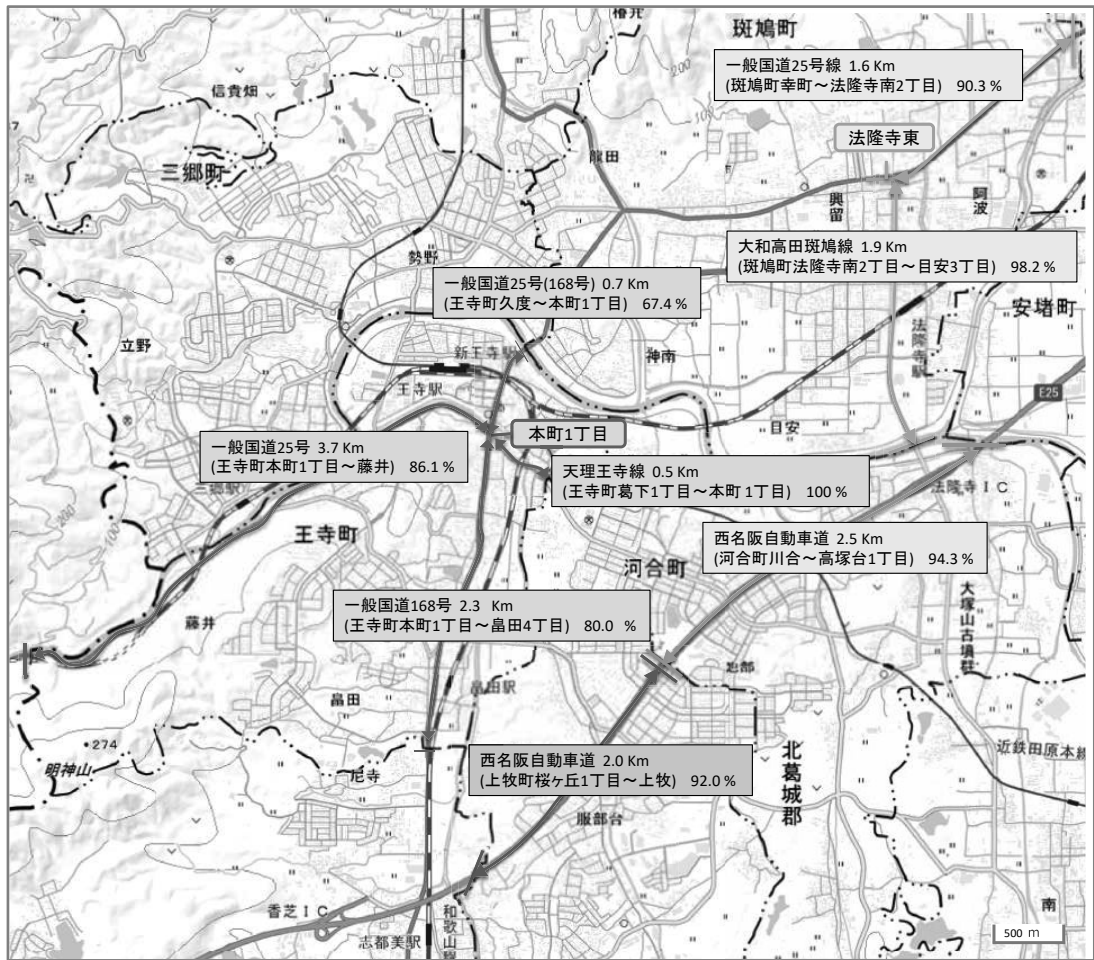
表3 県全域での環境基準達成状況の評価結果 総括表(道路種類別)

2010年度道路交通センサス記載距離(km)	調査実施距離(km)	対象戸数(戸)	全体評価								
			昼・夜基準値以下戸数(戸)/割合		昼のみ基準値以下戸数(戸)/割合		夜のみ基準値以下戸数(戸)/割合		昼・夜基準値超過戸数(戸)/割合		
県全体	2198.2	558.5	59536	57966	97.4%	589	1.0%	292	0.5%	689	1.2%
内訳：高速道路	18.1	10.9	1493	1420	95.1%	14	0.9%	0	0.0%	59	4.0%
一般国道	1464.2	288.2	29071	28129	96.8%	396	1.4%	245	0.8%	301	1.0%
都道府県道	715.9	259.4	28972	28417	98.1%	179	0.6%	47	0.2%	329	1.2%
市域	1144.5	452.8	51026	49935	97.9%	312	0.6%	247	0.5%	532	1.0%
内訳：高速道路	10.7	4.0	337	337	100.0%	0	0.0%	0	0.0%	0	0.0%
一般国道	775.9	236.5	25178	24609	97.7%	154	0.6%	200	0.8%	215	0.9%
都道府県道	357.9	212.3	25511	24989	98.0%	158	0.6%	47	0.2%	317	1.2%
指定町村域	357.6	94.9	8496	8017	94.4%	277	3.3%	45	0.5%	157	1.8%
内訳：高速道路	7.4	6.9	1156	1083	93.7%	14	1.2%	0	0.0%	59	5.1%
一般国道	224.6	40.9	3879	3506	90.4%	242	6.2%	45	1.2%	86	2.2%
都道府県道	125.6	47.1	3461	3428	99.0%	21	0.6%	0	0.0%	12	0.3%
その他村域	696.1	10.8	14	14	100.0%	0	0.0%	0	0.0%	0	0.0%
内訳：一般国道	463.7	10.8	14	14	100.0%	0	0.0%	0	0.0%	0	0.0%
都道府県道	232.4	0									

\*市域(12市), 指定町村域(15町1村), その他村域(11村) \*表2と表3では重複戸数の数え方の違いにより, 異なる箇所あり



(A) 王寺町・斑鳩町・上牧町・河合町域



出典：国土地理院

(B) 大淀町域



出典：国土地理院

図 「昼・夜基準値以下」の割合が低い町での調査区間  
(環境基準達成率が低い区間を中心に抜粋)

- \* パーセンテージは区間ごとの「昼・夜基準値以下」割合
- \* 国土地理院地図に調査区間情報を追記して掲載

## 2. 県全域での環境基準達成状況

表3に県全域での環境基準達成状況評価結果を道路種類別ごとにまとめた。市域は各市による結果、指定町村域およびその他村域の結果が県による結果である。また、2010年度道路交通センサスデータより常時監視対象道路距離を合わせて記載した。県全域のセンサス記載距離は、2198.2 kmであり、この10カ年で県、市で調査した総延長距離は558.5 kmで、県全域道路の約25%であった。しかし、センサス情報記載項目の「代表沿道状況」によると、県内山地部を除く延長距離率は、34%（市域 48%、指定町村域 51%、その他村域 1.5%）となり、おおむね市街地、平地部の道路は、この10カ年での調査対象道路に該当したと考えられる。また、戸数については、県内全域での世帯数は約60.2万世帯（2020年4月1日現在）となっており、今回調査戸数、59536戸は約1割に該当する。

県全体でみると、「昼夜ともに基準値以下」であった戸数割合は97.4%、「昼夜ともに基準値超過」は戸数割合が1.2%であり、近年の全国平均 約3%弱に対して、低い水準であった。「昼夜ともに基準値以下」の戸数割合が最も低かった道路種別は、指定町村域の一般国道であり、昼夜別では「昼のみ基準値以下」の割合が特に悪かった。また、市域と指定町村域では、市域の方が全体的にも良好であった。しかし、市によっては、「昼夜ともに基準値以下」の戸数割合が90%前半の市も見られ、区間別の道路環境対策が求められる。引き続き、自動車騒音の常時監視業務を続け、長期的な評価を実施していく。

### 文 献

- 1) 環境省：自動車交通騒音の状況，  
<https://www.env.go.jp/air/car/noise/index.html> .
- 2) 環境省：騒音に係る環境基準について  
(環告64号, 1998年9月30日)
- 3) 奈良県：騒音に係る環境基準の地域類型の指定  
(奈良県告示第665号, 1999年3月30日)
- 4) 環境省：自動車騒音常時監視マニュアル，  
<https://www.env.go.jp/air/car/noise/note/kanshimanual.pdf>
- 5) 国立環境研究所：環境展望台，  
[https://tenbou.nies.go.jp/gis/monitor/?map\\_mode=monitoring\\_map&field=8](https://tenbou.nies.go.jp/gis/monitor/?map_mode=monitoring_map&field=8)

## 天理局における大気汚染物質濃度の急上昇事例について

吉田実希・山本真緒・北岡洋平・杉本恭利・伊吹幸代

The Case of Sudden Rising in Ambient Air Pollutant Concentration at the Tenri Site

YOSHIDA Miki・YAMAMOTO Mao・KITAOKA Yohei・SUGIMOTO Kiyotoshi and IBUKI Sachiyo

### 緒言

有害大気汚染物質とは、大気汚染防止法第2条第15項にて「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で大気汚染の原因となるもの（ばい煙、特定粉じん及び水銀等を除く.）」と定義されている。現在、「有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質」として248物質が挙げられ、その中でも有害性の程度や大気環境の状況等に鑑み健康リスクがある程度高いと考えられる物質として23の「優先取組物質」がリスト化されている。これら物質について、大気汚染防止法に基づき地方公共団体ではモニタリングが実施されている。

当県でも、1997年に揮発性有機化合物9物質のモニタリングを開始し、現在では優先取組物質のうち21物質について、毎月1回24時間のサンプリングを県内3カ所（天理局、郡山局、橿原局）にて実施している。なお、「六価クロム化合物」及び「クロム及び三価クロム化合物」については「クロム及びその化合物」として測定している。

2019年6月の天理局でのモニタリングにおいて、通常とは異なるサンプルが得られ、局所汚染の疑われた。そこで、天理局周辺の状況や大気汚染自動測定機及びサンプルの測定結果から原因解析を行ったので報告する。

### 方法

#### 1. 捕集期間および地点

試料の捕集時間は2019年6月4日11時～5日11時の24時間であった。地点は一般環境測定地点である天理局である。天理局は、河川の土手沿いに位置し、周辺は田畑が多く広がる地域である。

#### 2. 測定対象物質

測定物質を表1に示す。奈良県での有害大気汚染物質のモニタリングで測定している21物質に加えて、揮発性有機化合物類（VOCs類）22物質、金属類23物質、多環芳香族炭化水素類（PAHs）8物質、イオン成分9物質、レボグルコサンの計84物質の測定を行った。

表1 測定対象物質

有害大気汚染物質	VOCs類	アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,2-ジクロロメタン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,3-ブタジエン、ベンゼン、トルエン、塩化メチル、酸化エチレン
	重金属類	水銀及びその化合物、ニッケル及びその化合物、ヒ素及びその化合物、ベリリウム及びその化合物、マンガン及びその化合物、クロム及びその化合物
追加測定物質	アルデヒド類	アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド
	PAHs	ベンゾ [a] ピレン (BaP)
	VOCs類	臭化メチル、塩化エチル、1,1-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエタン、cis-1,2-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、cis-1,3-ジクロロプロペン、trans-1,3-ジクロロプロペン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2-ジブプロモエタン、モノクロロベンゼン、エチルベンゼン、スチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、4-エチルトルエン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン
	金属類	Al, Sc, Ti, V, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Rb, Sr, Mo, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Ta, W, Pb, Th
	PAHs	BaA (ベンゾ [a] アン트라セン)、Chr (クリセン)、BkF (ベンゾ [k] フルオランテン)、BghiP (ベンゾ [ghi] ペリレン)、BeP (ベンゾ [e] ピレン)、IP (インデノ [1,2,3-cd] ピレン)、Cor (コロネン)、BbF (ベンゾ [b] フルオランテン)
	イオン成分	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>
有機炭素	レボグルコサン (Levo)	

### 3. 測定方法

測定は、環境省の有害大気汚染物質測定方法マニュアル<sup>1)</sup>および大気中微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 成分測定マニュアル<sup>2)</sup>に従って実施した。酸化エチレンは誘導体生成捕集による GC/MS 法により、その他の揮発性有機化合物類 (VOCs) はキャニスター採取による GC/MS 法、水銀及びその化合物は金アマルガム捕集による加熱気化冷原子吸光法、その他金属類は石英ろ紙捕集による ICP-MS 法、アルデヒド類 (ALD) 2 物質は誘導体生成捕集による HPLC 法、多環芳香族炭化水素類 (PAHs) 類は石英ろ紙捕集による HPLC 法、イオン成分はイオンクロマトグラフ法、レボグルコサンは誘導体化 GC/MS 法にて測定を実施した。

### 結果と考察

#### 1. サンプルおよび当日の状況

天理局における 2019 年 6 月 (局所汚染時) のモニタリングで得られた石英ろ紙のサンプルと通常時のサンプルを図 1 に示す。局所汚染時のろ紙は通常時のろ紙より濃い茶色になっており、黒いすすが点々と付いていた。また、ろ紙全体から焦げた臭いがした。

天理局周辺の状況を確認したところ、天理局の西側約 10 m 離れたところに野焼きが行われた痕跡を確認した。

##### i) 局所汚染時

(6 月 4 日 11 時~5 日 11 時)



##### ii) 通常時



図 1 モニタリングで得られた石英ろ紙

### 2. 大気汚染自動測定機の結果

天理局での当時の大気汚染自動測定機の測定結果 (PM<sub>2.5</sub> 質量濃度, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) を図 2 に示す。6 月 4 日 15 時頃から、各成分の濃度が上昇し始め、16 時に SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> はそれぞれ 49 ppb, 53 ppb と高い値を示した。19 時には PM<sub>2.5</sub> 質量濃度が 287 µg/m<sup>3</sup> と高濃度が観測された。その他の成分 (CO, OX, NMHC, SPM) においても 15 時から 20 時の間で通常よりも高い濃度が観測され、県内の他の大気汚染常時監視測定局ではこのような濃度上昇はなかった。

また、大気汚染自動測定機で使用しているテープろ紙も確認した (図 3)。6 月 4 日 15 時から 24 時では図 1 の石英ろ紙と同様に通常よりも濃い茶色になっていることが確認できた。

6 月 4 日当時の風の状態は、10 時から 19 時までは主に西風で、風速は 1~4 m/s 程であった。19 時以降は西から北へと風向が変化したが、風速は 0~0.5 m/s と比較的穏やかであった (図 4)。

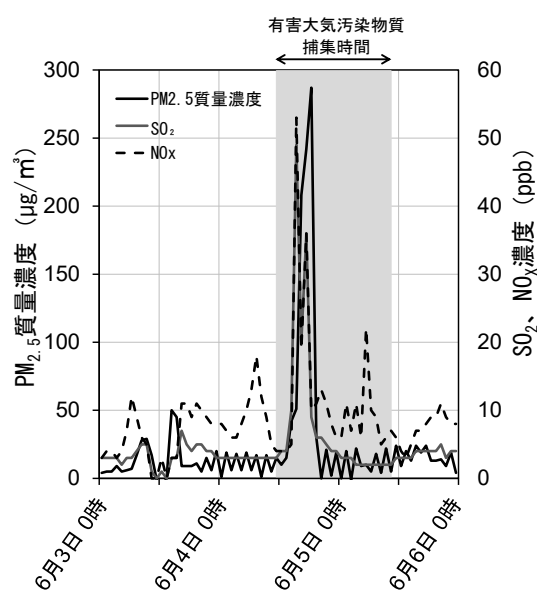


図 2 大気汚染自動測定機による PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 濃度測定結果

##### i) 局所汚染時 (2019 年 6 月 4 日)



##### ii) 通常時



図 3 大気汚染自動測定機で捕集した 2019 年 6 月 4 日のテープろ紙

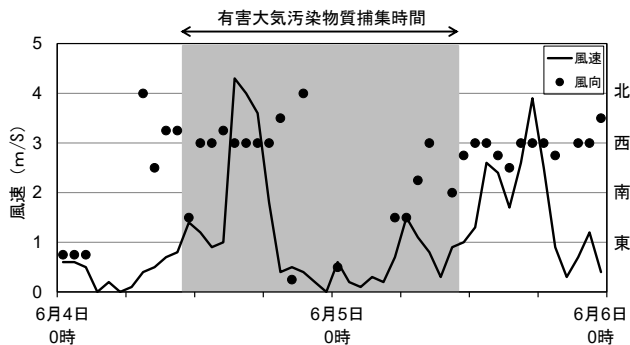


図4 局所汚染時の風向風速

テープろ紙と風の状況から、15時頃から野焼きが行われ、野焼き現場の風下にあたる天理局は野焼きの影響を強く受けたと推察される。

### 3. 有害大気汚染物質の測定結果

有害大気汚染物質は季節変動することから、季節要因を除くため、同じ6月の過去の測定結果と比較した。天理局における各測定物質の過去10年間（2011年～2020年）の6月の最大濃度を1とした箱ひげ図と、2019年6月4日の局所汚染時の測定値（以下、sample 6/4 という）のグラフを図5に示す。測定物質21物質中8物質（アクリロニトリル、1,3-ブタジエン、ベンゼン、塩化メチル、マンガンおよびその化合物、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、ベンゾ[a]ピレン）は過去の最大濃度と比較して、1.8倍～10倍高い値を示した。

この8物質について、sample 6/4と過去10年間の6月の平均値、発生要因について表2に示す。ベンゾ[a]

ピレンが平均値の約27倍と、他の物質と比べ非常に高濃度であった。ベンゾ[a]ピレンの発生源として、主に自動車排ガスが挙げられるが、他にも農業廃棄物などのバイオマスの不完全燃焼も要因として挙げられている<sup>3)</sup>。

その他7物質については、平均値の約2.6～9.3倍の濃度であった。1,3-ブタジエンは、アメリカでは野焼きや焼き畑及び森林火災で発生するとされている<sup>4)</sup>。また、マンガンは植物の育成に必要な必須微量元素のひとつであり、自然発生源としては山火事及び火山活動によって、人為発生源としては化石燃料の燃焼によっても排出されるといわれている<sup>4)</sup>。その他の高濃度物質に関しても、たばこや自動車排ガス、バイオマス燃焼などの燃焼によって生成する物質であった<sup>4) 5)</sup>。

以上より、これら8物質は燃焼由来で生成する物質であり、野焼きなどの影響により高濃度となったと考えられた。

### 4. 追加測定物質の測定結果

追加測定項目の金属類、多環芳香族炭化水素類、イオン成分およびレボグルコサンについては、過去3年間（2018年～2020年）の6月の平均値とsample 6/4を比較した。各物質の天理局における過去3年間の6月の平均値を1としたときのsample 6/4の比率を図6に示す。

金属類については、23物質のうちルビジウム（Rb）が約29倍と高濃度となっていた。Rbは植物に取り込まれやすく、多くの植物に含まれているため<sup>6)</sup>、野焼

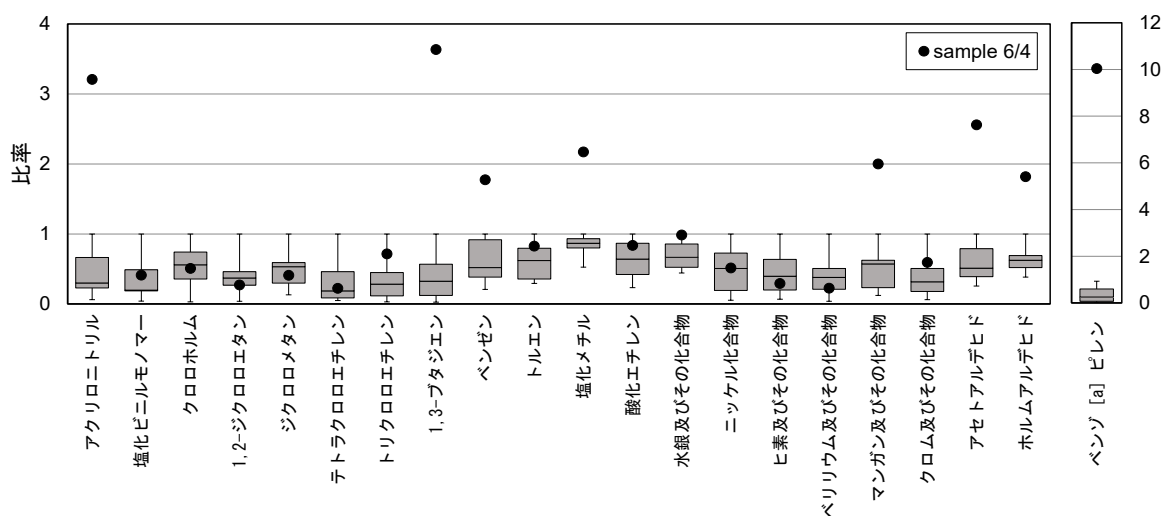


図5 過去10年間の6月の有害大気汚染物質モニタリング結果（天理局）の箱ひげ図と2019年6月4日の測定結果（過去10年間の最大値を1とする）

表2 天理局で2019年6月4日に高濃度となった8物質の測定値と発生要因

	2019年6月4日 測定値(A)	過去10年間 6月平均値(B)	(A) / (B)	発生要因
ベンゾ [a] ピレン (ng/m <sup>3</sup> )	1.8	0.066	27.4	バイオマス燃焼 自動車排ガス
1,3-ブタジエン (μg/m <sup>3</sup> )	0.95	0.10	9.3	バイオマス燃焼 自動車排ガス、たばこ
アクリロニトリル (μg/m <sup>3</sup> )	0.42	0.057	7.3	自動車排ガス たばこ
アセトアルデヒド (μg/m <sup>3</sup> )	11	2.5	4.4	自動車排ガス たばこ
マンガン及びその化合物 (μg/m <sup>3</sup> )	84	20	4.1	バイオマス燃焼 化石燃料の燃焼
ベンゼン (μg/m <sup>3</sup> )	2.1	0.72	3.0	自動車排ガス たばこ
ホルムアルデヒド (μg/m <sup>3</sup> )	9.5	3.3	2.8	バイオマスの燃焼 自動車排ガス、たばこ
塩化メチル (μg/m <sup>3</sup> )	3.3	1.3	2.6	バイオマスの燃焼、たばこ、 都市ゴミ・産業廃棄物の燃焼

きによって大気中に放出されたと考えられた。

多環芳香族炭化水素類については、今回測定した8物質全てが過去の平均値と比べて約6倍～18倍の高濃度となっていた。多環芳香族炭化水素類の発生要因としては、ベンゾ [a] ピレンと同様に都市やその近郊では自動車排ガスによって、その他にも木材の燃焼、剪定くずや農業廃棄物などのバイオマスの不完全燃焼に

より発生するといわれている<sup>3)</sup>。また、野焼きで多環芳香族炭化水素類が多量に発生することが報告されている<sup>7)</sup>。

イオン成分については、9物質のうち、塩化物イオンが約437倍、カリウムイオンが約36倍となった。それぞれの発生要因としては、塩化物イオンはごみの焼却やバイオマス燃焼で、また、カリウムイオンはバイ

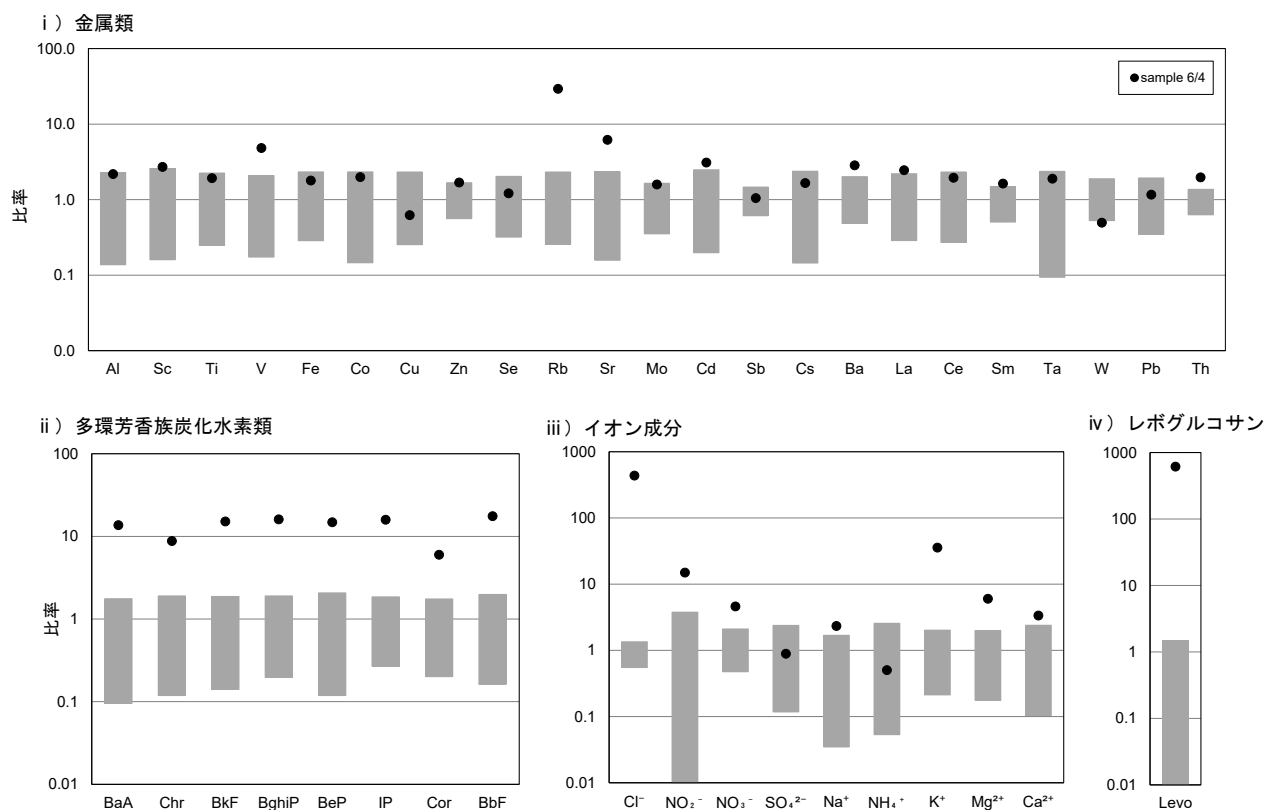


図6 過去3年間の6月の追加測定物質の濃度範囲と2019年6月4日の測定結果 (過去3年間の平均値を1とする)

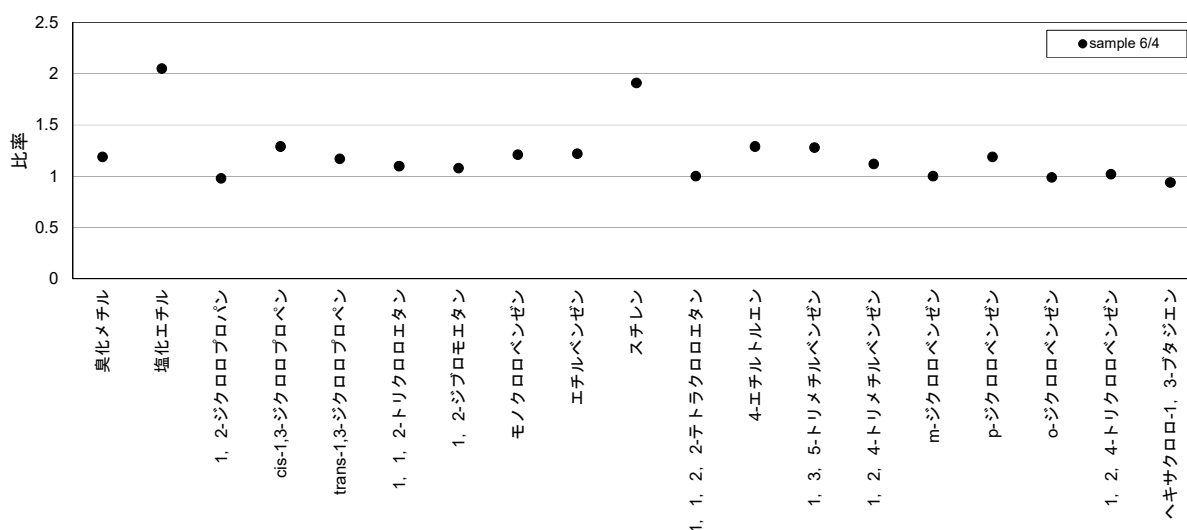


図7 2019年5,6月の追加測定物質(揮発性有機化合物類)の平均値と2019年6月4日の測定結果

オマス燃焼の指標成分として知られており、特に大麦わらを燃やした際に多く発生することがわかっている<sup>8)</sup>。

レボグルコサンについては、平均値と比較して約615倍となり、他の高濃度の物質と比べても著しく高い値となっていた。レボグルコサンはバイオマス燃焼の代表的な指標成分として知られており、野焼きの影響によって高濃度になったと考えられた。

追加測定項目の揮発性有機化合物類については、天理局における各測定物質の2019年5,6月の平均値とsample 6/4を比較した。2019年5,6月の平均値を1としたときのsample 6/4の比率を図7に示す。なお、1,1-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエタンおよびcis-1,2-ジクロロエチレンはいずれも検出下限値以下であった。その他19物質について、2019年5,6月の平均値と比較すると0.94~2.05倍の範囲であり、高濃度となった物質は特に見られなかった。

#### まとめ

2019年6月4日の天理局における有害大気汚染物質モニタリング時において、局所汚染が生じた原因を検討した。得られたサンプルを分析した結果、濃度上昇した物質はバイオマスや燃料などの燃焼由来で生成する物質がほとんどであった。また天理局周辺は大規模な固定発生源はなく、周辺に野焼きの痕跡も確認できたため、野焼きによって引き起こされた汚染事例であると考えられた。

#### 参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局大気環境課；有害大気汚染物質測定方法マニュアル(2019)  
<http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/>
- 2) 環境省水・大気環境局大気環境課；大気中微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)成分測定マニュアル  
<http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual.html>
- 3) 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5巻  
<https://www.env.go.jp/chemi/report/h18-12/>
- 4) 独立行政法人 製品評価技術基盤機構；初期リスク評価書  
[https://www.nite.go.jp/chem/chrip/chrip\\_search/systemTop](https://www.nite.go.jp/chem/chrip/chrip_search/systemTop)
- 5) 国立研究開発法人 産業技術総合研究所；詳細リスク評価書  
<https://www.aist-riss.jp/assessment/12011/>
- 6) 松本英之, 山本康彦, 原田美穂子, 他；広島県立総合技術研究所保健環境センター研究報告, 18, 47-53 (2010)
- 7) 山崎大, 梶原英貴, 切井仁崇, 他；分析化学, 加熱脱着-GC/MSによるPM<sub>2.5</sub>中多環芳香族炭化水素類の直接分析と熊本における日内変動・季節変動や野焼きの解析, 64 (8), 571-579 (2015)
- 8) 伏見暁洋；国立環境研究所ニュース, 最近の大気中PM<sub>2.5</sub>の起源と稲わら等の野焼きの影響, 36 (6) 5-8 (2017)

## LC-MS/MSによる環境水中のメフェナム酸の分析法の検討

辻本真弓・浦西洋輔・浦西克維・城山二郎

Examination of Analytical Method of Mefenamic Acid in Environmental Water by LC-MS/MS

TSUJIMOTO Mayumi・URANISHI Yosuke・URANISHI Katsushige and SHIROYAMA Jirou

## 緒言

我が国においては、水質汚濁防止法、大気汚染防止法及び化学物質審査規制法等の化学物質を規制する各種の法律が制定され、化学物質の適正な管理が進められている。例えば、国内の公共用水域では、環境基本法に基づき、人の健康の保護に関する物質及び水生生物の保全に関する物質の計30種の化学物質に対して、水質汚濁に係る環境基準及び分析法が定められている<sup>1)</sup>。しかし、国内外において新規に製造・使用される化学物質の種類は今も増え続けており、米国化学会が行っている化学情報サービス(Cheical Abstracts Service : CAS) では、2019年までに1億5千万種の化学物質が登録された<sup>2)</sup>。これらのほとんどは前述の法律等に基づく規制対象となっていない化学物質であり、それらによる環境汚染実態や生態リスクは解明されていない。近年、規制対象外の化学物質である、医薬品などの生活関連化学物質(Pharmaceuticals and Personal Care Products: PPCPs)による水環境汚染及びその生理活性に由来する水生生物への影響が懸念されている<sup>3)</sup>。PPCPsの一つであるメフェナム酸(図1)は、解熱・消炎・鎮痛剤として世界的にも広く使用されている。しかし、環境水中に残留するメフェナム酸に係る分析法は、公に定められていない。そこで、今回、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計(LC-MS/MS)を用いて、水環境中のメフェナム酸を高感度に検出する分析法の開発を行ったので報告する。

## 方法

## 1. 試薬

メフェナム酸標準品は東京化製工業製、メフェナム酸-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>標準品はHoneywell製を用いた。各標準物質をそれぞれメタノールに溶解し1,000 µg/mLの標準原液とした。検量線作成には、メフェナム酸標準原液をメタノールで適宜希釈し、0.04 µg/L～20 µg/Lの検量線用混合標準液を

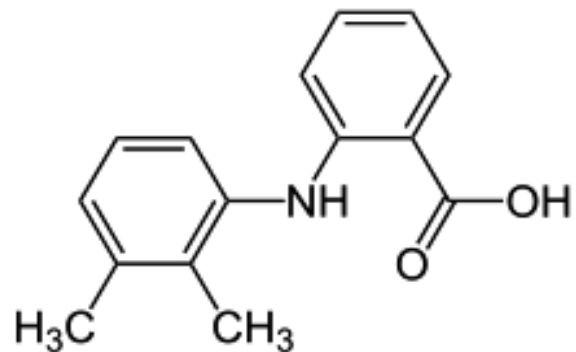


図1 メフェナム酸の構造

作製した。

メタノールは、移動相の調製には富士フィルム和光純薬工業(株)製(LC/MS用)を、標準液の調製や試料の前処理及び試験液の調製等には富士フィルム和光純薬工業(株)製(残留農薬、PCB試験用)を用いた。ギ酸及び精製水は富士フィルム和光純薬工業(株)製(LC/MS用)を用いた。

## 2. 器具、装置

LC用カラムは、Waters製 ACQUITY UPLC BEH C18 (2.1 mm×100 mm, 1.7 µm)、ジーエルサイエンス(株)製 InertSustain C18 (2.1 mm×100 mm, 2 µm)を用いて検討を行った。固相カートリッジは、ジーエルサイエンス(株)製 InertSep PLS-2 (270 mg, 6 mL) (以下 PLS-2)、Waters製 Oasis HLB (200 mg, 6 cc) (以下 HLB)を用いて検討を行った。

LC-MS/MSはWaters製 ACQUITY UPLC-Xevo TQ MSを使用した。

## 3. 測定条件の検討

## 1) LC条件の検討

LC条件においては、カラム及び移動相の検討を行い、ピーク形状の確認を行った。LC用カラムは、ACQUITY UPLC BEH C18及びInertSustain C18の2種類を、移動相



は有機溶媒系に 0.1%ギ酸メタノール及び 0.1%ギ酸アセトニトリルの 2 種類を用い（水系は 0.1%ギ酸水溶液）、ピーク形状の比較を行った。試験溶液は、メフェナム酸 0.5 µg/L 及びメフェナム酸-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> 2.0 µg/L 混合メタノール溶液を用いた。SRM 条件は表 1 に示した。

表 1 LC-MS/MS の SRM 条件

物質名		プレカーサー	プロダクト	コリジョン
		イオン ( <i>m/z</i> )	イオン ( <i>m/z</i> )	エネルギー (eV)
メフェナム酸	(定量用)	242.1	224.0	15
	(確認用)	242.1	209.0	26
メフェナム酸- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	(定量用)	248.1	230.0	15
	(確認用)	248.1	215.0	26

## 2) 前処理条件の検討

前処理条件について、固相カートリッジ及び溶出溶媒の検討を行い、回収率及び変動係数 (CV) を比較した。試験溶液の調製は以下のとおり実施した。試料水にメフェナム酸及びサロゲート内標準液を添加し、あらかじめメタノール、精製水各 10 mL を順次注入して活性化、洗浄したポリマー充填剤の固相カートリッジに 10 mL/min 程度で通水した。通水終了後の固相カートリッジを精製水 10 mL で洗浄した後、30 分間窒素ガスを吹き付けて固相中の水分を除去した。その後、有機溶媒にて溶出・定容し、LC-MS/MS 測定用溶液とした。

### (1) 分画試験

メフェナム酸が固相カートリッジ内に適切に保持されるか確認するため、2 種類の固相カートリッジ (HLB, PLS-2) 及び 2 種類の溶出溶媒 (メタノール、アセトニトリル) を用い、分画試験を行った。試験は、メフェナム酸及びサロゲート内標準液をそれぞれ 0.5 µg/L 及び 2.0 µg/L となるように添加した精製水 1 mL を使用し、有機溶媒を用いて固相から 1 mL から 10 mL まで 1 mL ごとに分画し、LC-MS/MS 測定用溶液とした。

### (2) 添加回収試験

高マトリックス試料 (類型 C 相当の河川水) においても同様に目的物質が回収できるか確認するため、2 種類の固相カートリッジ (HLB, PLS-2) 及び 2 種類の溶出溶媒 (メタノール、アセトニトリル) を用い、添加回収試験を行った。試験は、メフェナム酸及びサロゲート内標準液をそれぞれ 0.01 µg/L 及び 0.1 µg/L となるように添加した河川水 120 mL を使用し、溶出溶媒 6 mL にて溶出したものを LC-MS/MS 測定用溶液とした。

### (3) 濃縮による影響確認試験

水環境中のメフェナム酸の残留濃度の実態を適切に把握するため、定量下限値は可能な範囲で下げ、より低濃度まで測定可能とすることが望まれる。そこで、先に検

討した内容に加え、溶出溶媒の濃縮を検討した。LC-MS/MS 法による測定では、共溶出する試料由来成分によってイオン化の抑制や促進が観測されるといった、マトリックスによる影響が報告されている<sup>4)</sup>。そこで濃縮後の試料について、マトリックス効果の検証を行い、濃縮が可能か評価した。試験は、高マトリックス試料 (類型 C 相当の河川水) 100 mL を用い、(1), (2) で検討した最適条件にて前処理を行った後、濃縮を実施した。溶出後のメタノール 6 mL を 40°C 以下窒素ガス気流下で 2 mL 以下に濃縮し、メタノールで 2 mL に定容した。定容した溶液に、測定直前にメフェナム酸及びサロゲート内標準液をそれぞれ 0.1 µg/L 及び 2.0 µg/L となるように添加し、混合したものを LC-MS/MS 測定用溶液とした。

### 3) 検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL) の算出

1)~2)の検討により決定した分析法を用い、添加回収試験を実施し、本分析法における MDL 及び MQL を算出した。試験には高マトリックス試料 (類型 C 相当の河川水) にメフェナム酸を 0.0008 µg/L となるように添加した試料を用いた。併せて、標準添加をしていない試料 (操作ブランク試料) についても並行して試験を実施し、メフェナム酸に由来するピークが無いかの確認を行った。MDL 及び MQL の算出は、「化学物質環境実態調査実施の手引き (平成 27 年度版)」<sup>5)</sup> に従った。

### 4) 保存性試験

検体を直ちに分析できない場合の試料水の保存条件を確認するため、試料水の保存性試験を実施した。加えて、採水容器による影響の有無についても検討を行った。河川水及び海水試料 100 mL に、メフェナム酸を 0.1 µg/L となるように添加した後、十分混合し、ガラス容器及びポリエチレンテレフタレート (PET) 容器に 7 日間冷蔵保存した。保存後の試料は検討により決定した分析法で測定を行った。対照試料は、保存試料と同濃度に調製し、調製当日に測定を行った。

## 結果と考察

### 1. LC 条件の検討

LC 用カラムについて分離状況を比較したところ、InertSustain C18 を用いた場合はピーク形状のテーリングが認められたが、ACQUITY UPLC BEH C18 を用いた場合ではほぼ左右対称の良好なピーク形状を示した (図 2)。

移動相条件について、結果を比較したところ、0.1%ギ酸アセトニトリルを用いた場合は、ピーク形状のテーリングが認められ、0.1%ギ酸メタノールを用いる条件の方が左右対称の良好なピーク形状を示した (図 3)。

以上の結果から、表2に示す測定条件が最も高いピーク強度及び良好なピーク形状が得られ、測定条件として最適であることがわかった。検量線を作成し、表2の条件で測定を行ったところ、低濃度(0.04~0.5 µg/L)及び高濃度(0.5~20 µg/L)において、それぞれ相関係数 0.9994 及び 0.9995 であり、良好な直線性を示した。

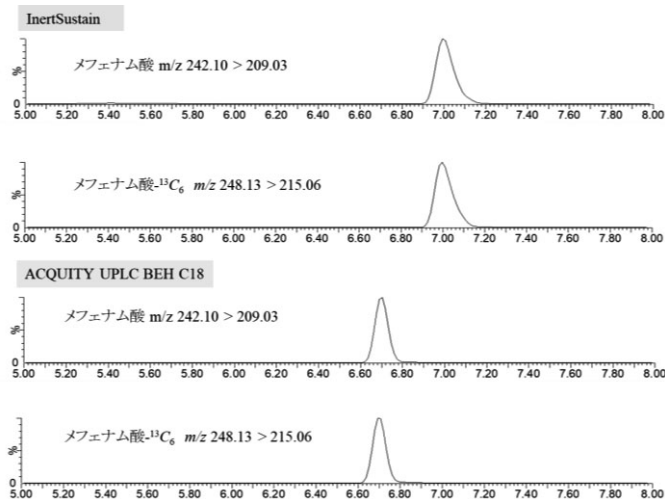


図2 各カラムのクロマトグラム  
(上2段 InertSustain, 下2段 ACQUITY UPLC BEH C18)

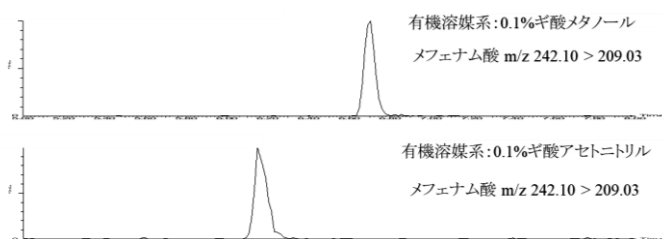


図3 移動相条件ごとのクロマトグラム  
(上:0.1%酢酸メタノール, 下:0.1%酢酸アセトニトリル)

表2 LC-MS/MSの測定条件

LC-MS/MS	
LC system	Waters製 ACQUITY UPLC
カラム	Waters製 ACQUITY UPLC BEH C18(100 mm×2.1 mm, 1.7 µm)
移動相	A: 0.1% 酢酸水溶液 B: 0.1% 酢酸メタノール
	0 → 1 min A: B = 60: 40
	1 → 6 min A: 60 → 5, B: 40 → 95 linear gradient
	6 → 15 min A: B = 5: 95
	15 → 16 min A: 5 → 60, B: 95 → 40 linear gradient
	16 → 20 min A: B = 60: 40
流量	0.25 mL/min
カラム温度	40°C
注入量	5 µL
MS/MS system	
MS/MS system	Waters Xevo TQ MS
イオン化法	ESI-Positive
測定モード	SRM
キャピラリー電圧	2.5kV
コーン電圧	22V
Desolvation温度	650°C
ソース温度	150°C
APIガス	600L/h

## 2. 固相カートリッジの検討 (分画試験)

分画試験の結果を表3に示す。溶出溶媒がメタノールの場合、両固相カートリッジとも5~6 mLの溶出で添加量の80%以上が回収できたことから、メフェナム酸が両固相カートリッジ内に適切に保持されることを確認した。一方、アセトニトリルで溶出させた場合、固相カートリッジの充填剤によってメフェナム酸の溶出挙動が大きく異なった。PLS-2では6 mL程度の溶出でメフェナム酸の添加量の80%以上が回収されたが、HLBでは10 mLの分画においてもメフェナム酸の溶出が確認できなかった。さらにメタノール5 mLで溶出させたところ、添加量の全量を回収したことから、固相カートリッジにはメフェナム酸が保持されていたと考えられた。これらの結果から、溶出溶媒はメタノールが使用可能であり、固相カートリッジはPLS-2とHLBの両方が使用可能と考えられた。

## 3. 固相カートリッジの検討 (添加回収試験)

固相カートリッジ別の添加回収試験の結果を表4に示す。溶出溶媒別に結果を比較すると、いずれの固相カートリッジでも、アセトニトリルではメフェナム酸を回収できなかった。アセトニトリル添加後、さらにメタノール6 mLで溶出させたところ、全量回収を確認した。以上の結果から、固相カートリッジには保持されているが、溶出溶媒にアセトニトリルを用いた場合では、河川水中に含まれる夾雑成分の影響により、メフェナム酸の溶出が阻害されると考えられた。溶出溶媒にメタノールを用いた場合の結果を比較すると、PLS-2の方がHLBよりCV(変動係数)が小さく、安定した回収率を示した。以上の結果より、固相カートリッジはPLS-2を用い、メタノール6 mLで溶出する条件が最も適した前処理条件と考えられた。

## 4. 濃縮による影響確認試験

試験液の濃縮率を上げた分析法における濃縮後の試験液を用いたマトリックスの影響の検証を行った。その結果、環境試料抽出液に標準液を添加した試験液は、標準液の測定値の97.0%であり、マトリックスによる検出濃度の差は認められなかった。この結果から、検討した濃縮条件では、マトリックスの影響を受けることなく定量下限値を下げるができると考えられた。以上の検討により確定した分析法のフローチャートを図4に示す。

## 5. 検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL) の算出

添加回収試験を実施し、MDL及びMQLを算出した結果、本法におけるメフェナム酸のMDLは0.00016 µg/L、MQLは0.00041 µg/Lであった。また、メフェナム酸の回収率は115% (サロゲート回収率96%)、CVは4.4%であり、再現性良くメフェナム酸を回収することができた。算出したMQLの結果から、本法は環境試料中の

表3 メフェナム酸の固相カートリッジ別溶出試験結果

ミニカラム	溶出溶媒	溶出量 (mL)							計
		1	2	3	4	5	6	7	
PLS-2	メタノール	5%	31%	35%	21%	14%	8%	3%	117%
	アセトニトリル	41%	21%	7%	4%	3%	3%	1%	81%
Oasis HLB	メタノール	4%	29%	36%	18%	9%	5%	2%	103%
	アセトニトリル	1.5%	1.5%	1.5%	0.7%	0.5%	1.2%	1.2%	8% <sup>※</sup>

※アセトニトリル10mLで溶出させてもメフェナム酸の溶出は確認できなかった。  
さらにメタノール5mLで溶出させたところ全量回収を確認

0.0005 µg/L レベルのメフェナム酸の定量に適用可能であると判断された。

## 6. 保存性試験

7日間保存後の試料について、各保存容器の測定結果を表5に示す。河川水及び海水のいずれの試料も、保存性は良好であった。また、ガラス容器とPET容器の保存容器の違いによる保存性の差は認められなかった。以上の結果から、試料については7日間の冷蔵保存が可能であり、保存容器については、ガラス容器とPET容器の両方が使用可能であることがわかった。

## 7. 操作ブランク試料の汚染低減の検討

本分析法の検討の中で、操作ブランク試料からメフェナム酸の保持時間付近にピークが確認された。実験室内での操作過程における汚染が考えられたため、実験器具類をメタノールで5分間超音波抽出し、抽出液をLC-MS/MSで測定することで、実験器具の汚染の確認を行った。その結果、表6に示すように、各器具からメフェナム酸の汚染が確認された。特に、試料水や固相カートリッジ内側に直接接触する固相抽出ポンプチューブ及び窒素ページのジョイントについては、メフェナム酸を高濃度で検出した。

次に、汚染が確認された器具類について、メタノールで事前に数回超音波抽出することで、器具類からの汚染の低減を図った。器具をメタノールで5分間超音波抽出を行う操作を、抽出液からメフェナム酸が検出されなくなるまで繰り返した。超音波抽出によるメフェナム酸の検出濃度の推移を表7に示す。固相乾燥用窒素ページのジョイント及び濃縮用窒素ページのニードルでは、ジョイントは6回、ニードルは5回の超音波抽出でピークが確認できなくなった。以上の検討によりメフェナム酸が樹脂製、金属製の器具に汚染し、長期間残留する可能性があることが判明した。今後、器具類の汚染が疑われた際には、十分な洗浄が必要である。なお、操作ブランク試料について、器具をメタノールによる超音波抽出で繰り返し洗浄を行った後、測定を行ったところ、メフェナ

ム酸の保持時間付近のピークは最終的にS/N=5以下まで低減でき、操作ブランク試料の汚染低減ができた。3~6の各検討においては、汚染が無いことを確認し実施した。

## まとめ

環境水中に含まれるメフェナム酸の高感度分析法を開発するにあたり、分析条件等について詳細な検討を行った。その結果、固相カートリッジはPLS-2、溶出溶媒はメタノール6mL、最終検体量は2mL(50倍濃縮)が本分析法における最適条件であることがわかった。また、算出したMQLの結果から、本法は環境試料中の0.0005 µg/Lレベルのメフェナム酸の定量に適用可能であると判断された。

今後は、本法を用いて県内河川におけるメフェナム酸の存在実態を明らかにする予定である。

## 参考文献

- 1) 昭和46年12月28日付環境省告示59号：「水質汚濁に係る環境基準について」
- 2) Chemical & Engineering News : <https://cen.acs.org/acs-news/programs/CAS-reaches-150-millionth-substance/97/web/2019/05> (2021年5月閲覧)
- 3) Daughton, C. G., Temes, T.A.: *Environ. Health Perspect.*, 107(6), 907-938, 2010
- 4) 四ノ宮美保：環境化学, 26 (4), 191-201(2016)
- 5) 環境省環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き (平成27年度版) (2016)

表 4 固相カートリッジへの添加回収試験結果

固相 カートリッジ	溶出溶媒 (6 mL)	回収率 (%)		CV (%)	
		サロゲート 補正前	補正後	サロゲート 補正前	補正後
PLS-2	メタノール (n=5)	105	102	6.0	7.3
	アセトニトリル (n=2)	0	0	-	-
Oasis HLB	メタノール (n=5)	101	120	7.4	13
	アセトニトリル (n=2)	0	0	-	-

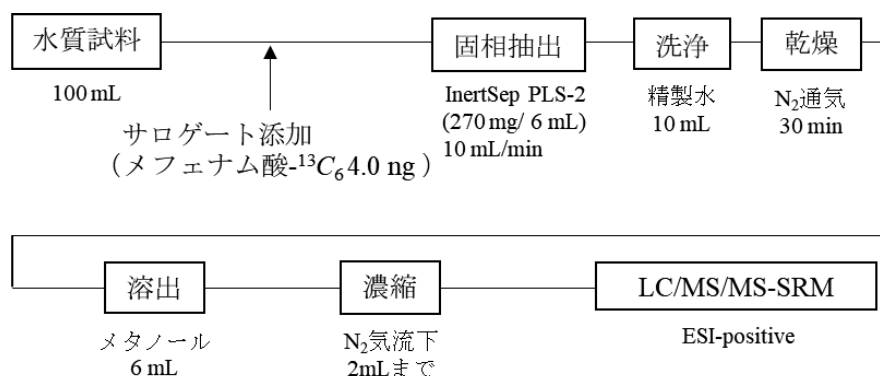


図 4 分析法のフローチャート

表 5 保存容器ごとのメフェナム酸残存率

試料名	試験数	調製 濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	検出濃度( $\mu\text{g/L}$ ) (残存率(%)*)	
			当日	7日後
対照試料 (当日調製、分析)	2		0.112	
河川水				
ガラス容器保存試料	2	0.1		0.127 (113)
PET容器保存試料	2			0.119 (106)
海水				
対照試料 (当日調製、分析)	2		0.109	
ガラス容器保存試料	2	0.1		0.117 (107)
PET容器保存試料	2			0.115 (106)

\* 残存率(%): 保存性試験開始当日の検出濃度に対する保存後の検出濃度の割合

表 6 器具類からのメフェナム酸の検出値

汚染箇所	最高検出値(ng)
固相抽出ポンプチューブ	1.7
固相乾燥用窒素パージのジョイント	4.7
窒素パージニードル (濃縮用)	0.56

表 7 超音波抽出 (5 分間) による検出濃度の推移

汚染箇所	検出値(ng)					
	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目
固相乾燥用器具の ジョイント	0.35	0.011	0.0087	0.019	0.011	不検出
窒素パージニードル (濃縮用)	0.56	0.21	0.50	0.019	不検出	-

- : 未実施

## 大和川水系における防かび剤残留実態調査

浦西洋輔・浦西克維・城山二郎

Monitoring of Fungicides Residues in the Yamato River in Nara Prefecture

URANISHI Yosuke・URANISHI Katsushige and SHIROYAMA Jirou

## 緒言

柑橘類やバナナなどの果実を長時間輸送・貯蔵する場合、害虫やカビの発生・腐敗等の被害を防ぐ必要がある。そのため、これらを防ぐ目的で防かび剤が使用されている。収穫後の農作物に使用される防かび剤は、食品添加物に該当し、食品衛生法により規制されている<sup>1)</sup>。

食品に用いられる防かび剤は、主に果皮に残存するが、よく水洗いをするにより約30～70%除去できると言われている<sup>2)</sup>。また、防かび剤の一つであるImazalilは、摂取後速やかに対外に排出（24時間後尿中に50%、糞中に40%）されるとの報告がある<sup>3)</sup>。そのため、食品添加物として使用された防かび剤の成分が、環境中へ放出されていることは想像に難くない。また、環境中へ放出された防かび剤は、非標的生物、特に水生生物に影響を及ぼす危険性がある<sup>4,7)</sup>。しかしながら、環境中（公共用水域）の防かび剤を分析する公定法これまでなく、存在実態は明らかとされていなかった。そこで我々は昨年度、環境省委託事業「化学物質環境実態調査委託業務（分析法開発調査）」により、環境水中における5種類の防かび剤（Imazalil, Thiabendazole, Fludioxonil, Azoxystrobin, Pyrimethanil）の同時分析法を開発した<sup>8,9)</sup>。今年度は、開発した分析法を用いて、人口が集中する奈良県平野部に流域が展開する大和川水系を対象とした防かび剤の残留調査を実施したので報告する。

## 方法

## 1. 採水地点・時期

採水地点は、県内で最も人口が密集しており生活雑排水の影響を受けやすい大和川水系から、環境基準点18カ所（Fig.1(a): Sp.1～16,17,20）を選定した。同時に、下水処理放流水による影響を調べるため、浄化センターの上流及び下流についても採水を行った（Fig. 1(b)及び(c): Sp.17～21, 環境基準点2地点を含む）。採水は、

季節による残留実態の相違を把握するため、冬期（2020年2月5日）と夏期（2020年8月3日）の2回実施した。

## 2. 試薬等

Imazalil, Azoxystrobin 標準品は PESTANAL 社製, Thiabendazole, Fludioxonil 標準品は富士フィルム和光純薬工業（株）製残留農薬試験用, Pyrimethanil 標準品は Dr.Ehrenstorfer GmbH 社製を用いた。各標準物質をそれぞれメタノールに溶解し 1,000 µg/mL の標準原液を作製した。検量線作成には、各標準原液をメタノールで適宜希釈し、0.1 µg/L～100 µg/L の検量線用混合標準液を用いて作成した。サロゲートは林純薬工業製 PL 農薬サロゲート混合標準溶液 III を用い、メタノールで希釈し使用した。

メタノールは富士フィルム和光純薬工業（株）製高速液体クロマトグラフ用、酢酸アンモニウムは富士フィルム和光純薬工業（株）製特級、精製水は超純水製造装置 Milli-Q Reference（MERCK MILLIPORE 製）により精製した超純水を用いた。

固相カートリッジは、ジーエルサイエンス(株)社製 InertSep PLS-2（270 mg, 6 ml）を用い、LC-MS/MS は Waters 社製 ACQUITY UPLC-Xevo TQ MS を使用した。

## 3. 測定対象・方法

測定対象は、既報<sup>8,9)</sup>による5種の防かび剤とし、同報に従い試料の前処理及びLC-MS/MSによる一斉分析を行った。測定対象物質、検出下限値（MDL）、定量下限値（MQL）、水生生物の急性毒性値をTable1に示す。

## 結果と考察

Fig.1の採水地点において冬期及び夏期に5種の防かび剤の存在実態を調査した。結果、冬期に Sp.3 から Fludioxonil が 0.0059 µg/L（MDL 以上 MQL 未滿）、夏期に Azoxystrobin が Sp.14 から 0.030 µg/L、Sp.15 から 0.028 µg/L 検出された。その他の時期・地点においては全て MDL 未滿であった。

今回の調査では、食品添加物として使用される防か

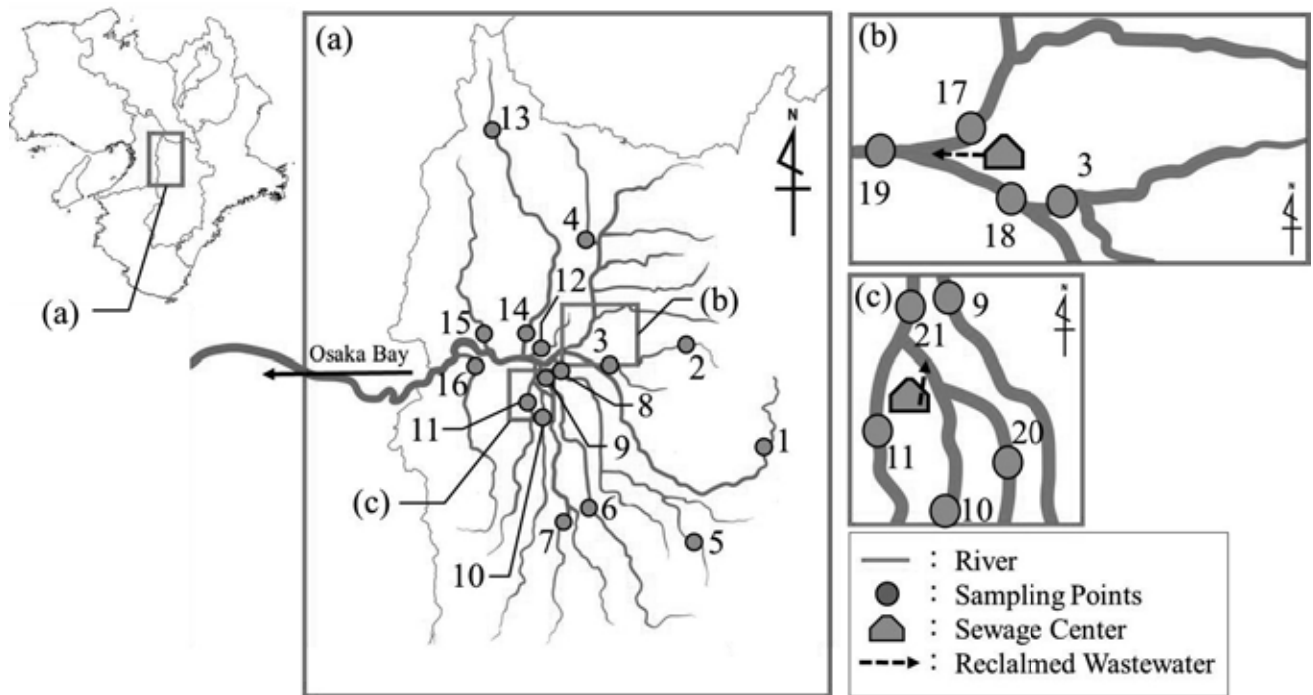


Fig. 1 Location of sampling points

(a) : Yamato river basin map, (b) : Enlarged view of the area around the Sewage Center,  
(c) : Enlarged view of the area around the Second Sewage Center

Table1 Fungicides under study (name, LC-MS/MS parameters, toxic information)

Compound	R.T. (min)	ESI	Target ion (Pre.>Pro.) [m/z]		MDL ( $\mu\text{g/L}$ )	MQL ( $\mu\text{g/L}$ )	Acute toxicities for freshwater organisms	Ref.
			Quantification	Confirmation				
Imazalil	3.6	Posi	297.00 > 158.9	297.00 > 69.01	0.0039	0.0099	96h LC50 = 1.48 mg/L ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	4)
Thiabendazole	2.7	Posi	202.03 > 131.04	202.03 > 174.99	0.0013	0.0034	48h EC50 = 0.31 mg/L ( <i>Daphnia magna</i> )	4)
Fludioxonil	3.2	Nega	246.90 > 125.9	246.90 > 179.9	0.0056	0.0140	96h LC50 = 310 $\mu\text{g/L}$ ( <i>Lepomis macrochirus</i> ) 48h EC50 = 500 $\mu\text{g/L}$ ( <i>Daphnia magna</i> ) 72h ErC50 = 360 $\mu\text{g/L}$ ( <i>P. subcapitata</i> )	5)
Azoxystrobin	3.1	Posi	404.10 > 344.12	404.10 > 372.08	0.0024	0.0063	96h LC50 = 452 $\mu\text{g/L}$ ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> ) 48h EC50 = 280 $\mu\text{g/L}$ ( <i>Daphnia magna</i> ) 72h ErC50 = 1,410 $\mu\text{g/L}$ ( <i>P. subcapitata</i> )	6)
Pyrimethanil	3.2	Posi	200.03 > 106.98	200.03 > 82.04	0.0051	0.0130	96h LC50 = 710 mg/L ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> ) 48h EC50 = 668 mg/L ( <i>Daphnia magna</i> ) 72h ErC50 = >80 mg/L ( <i>P. subcapitata</i> )	7)
Imazalil-d <sub>5</sub>	3.6	Posi	302.00 > 158.89	302.00 > 68.94	-	-	-	
Thiabendazole- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	2.7	Posi	207.93 > 137.01	207.93 > 181.02	-	-	-	

び剤は生活雑排水に含まれると考え、下水処理施設放流水下流においても採水を行った。結果、浄化センター下流 (Fig.1(b) : Sp.19) 及び第二浄化センター下流 (Fig.1(c) : Sp.21) どちらにおいても防かび剤は検出されなかった。スペインの下水処理施設における農薬除去効率の調査では、Imazalil は下水処理施設でほとんど除去されないと報告されている<sup>10)</sup>。そのため、県

内大和川水系における生活雑排水中には防かび剤はほとんど含まれていなかったと推察される。ただし、下水の処理方法は施設により異なるため、より詳細に防かび剤の動態を把握するためには、下水処理施設流入水及び放流水のさらなる調査が必要と考えられる。

河川水中から検出された Fludioxonil 及び Azoxystrobin は、防かびを目的として収穫後の農産物

に使用される防かび剤としての使用方法と、農場等で収穫前に使用される通常の農薬としての使用方法の両方がある。県内における農薬出荷量(2018年)<sup>11)</sup>は Fludioxonil : 50 kg, Azoxystrobin : 622 kg であり、県内で流通しているこれらの農薬が、農地等の開放系で使用され流出した可能性も考えられた。

最後に、河川中で検出された防かび剤について水生生物への影響を確認するため、検出濃度と PNEC (予測無影響濃度) とを比較した。なお、PNEC とは魚類、甲殻類、藻類の毒性値の最小値をアセスメント係数で除したものである。今回検出した Fludioxonil, Azoxystrobin については、3つの生物群全ての毒性値データが存在する (Table1)。そこで、アセスメント係数 100 で急性毒性値の最小値を除し<sup>12)</sup>、各 PNEC を算出した (Fludioxonil の PNEC=2.8 µg/L, Azoxystrobin の PNEC=3.1 µg/L)。今回検出した濃度は、すべて各 PNEC を大幅に下回っており、水生生物への影響は少ないと考えられた。

#### まとめ

食品添加物として使用される5種の防かび剤について、県内河川中の環境実態を把握するために、県内人口の約9割を占める大和平野地域に広がる大和川水系にて調査を実施した。結果、一部の地点で Fludioxonil と Azoxystrobin が検出されたが、予測無影響濃度 (PNEC) と比べ十分低い値であり、水生生物への影響は少ないと考えられた。

今回の調査においては、下水処理施設下流からは防かび剤は検出されず、県内大和川水系における生活雑排水中に防かび剤が含まれる可能性は低いと考えられた。今後は、下水処理施設流入水及び放流水の調査や、採水頻度を増やした通年調査等、継続した防かび剤実態把握調査を行い、より詳細な防かび剤の残留状況把握に努める予定である。

#### 参考文献

- 1) 東京都福祉保健局 HP : <https://www.fukushihoken.metro.tokyo.lg.jp/shokuhin/shokuten/bokabizai.html>, 2021年3月閲覧
- 2) 東京都福祉保健局HP : <https://www.foodfaq.metro.tokyo.lg.jp/modules/faq/?action=Detail&faqid=8>, 2021年3月閲覧
- 3) EFSA : EFSA Journal, 8(3):1526, 1-69(2010)
- 4) 独立行政法人製品評価技術基盤機構 HP 「化学物質総合情報提供システム(CHRIP)」
- 5) 農薬抄録「Fludioxonil」(2017)
- 6) 農薬抄録「Azoxystrobin」(2013)
- 7) EFSA : EFSA Scientific Report, 61, 1-70(2006)
- 8) 川辺千明, 浦西洋輔, 浦西克維, 他 : 奈良県景観・環境総合センター研究報告, 7, 44-49(2019)
- 9) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課 : 化学物質と環境令和元年度化学物質分析法開発調査報告書, 74-134(2021)
- 10) Campo, J., Masiá, A., Blasco, C. et al: *J. Hazard. Mater.*, 263, 146-157(2013)
- 11) 国立環境研究所 : 化学物質データベース WebKis-Plus, (<https://www.nies.go.jp/kisplus/>)
- 12) 環境省環境リスク評価室 : 化学物質の環境リスク初期評価ガイドライン(2019)