

ISSN 1884 - 1503

財団法人ひょうご環境創造協会
兵庫県環境研究センター紀要

第 2 号

BULLETIN
OF
THE HYOGO PREFECTURAL INSTITUTE
OF
ENVIRONMENTAL SCIENCES

No.2 2010

兵庫県環境研究センター紀要第 2 号

2011.3



財団法人ひょうご環境創造協会
兵庫県環境研究センター紀要

第2号 目次

ノート

珪藻類を対象とした植物プランクトン由来の難分解性溶存有機物に関する特性評価

仲川直子, 金澤良昭, 上村育代, 宮原一隆, 梅本 諭 1

兵庫県における PM_{2.5} 汚染の実態把握調査 (3)

中坪良平, 常友大資, 平木隆年 8

ヘッドスペース - GC / MS 法による 1, 4 - ジオキサンの分析について

中越章博, 岡田泰史, 松村千里, 竹峰秀祐,
種田あずさ, 英保次郎 13

加古川水系における水田農薬の河川水質及び底質への汚染状況

鈴木元治, 竹峰秀祐, 吉田光方子, 松村千里, 英保次郎 17



BULLETIN OF THE HYOGO PREFECTURAL INSTITUTE OF
ENVIRONMENTAL SCIENCES

No.2 CONTENTS

Notes

- Characteristics of Refractory Organic Matters from Planktonic Diatom Species
Naoko NAKAGAWA, Yoshiaki KANAZAWA, Ikuyo KAMIMURA,
Kazutaka MIYAHARA and Satoshi UMEMOTO
..... 1
- Investigation of the Actual Condition concerning PM_{2.5} Air Pollution
in Hyogo Prefecture (3)
Ryouhei NAKATSUBO, Daisuke TSUNETOMO
and Takatoshi HIRAKI 8
- Analysis of 1,4-Dioxane by Head-Space GC/MS Method
Akihiro NAKAGOSHI, Yasushi OKADA, Chisato MATSUMURA
Shusuke TAKEMINE, Azusa OITA and Jiro EIHO ,
..... 13
- The pollution levels of the pesticides for the paddy field in the water and the sediment
in Kakogawa River.
Motoharu SUZUKI, Shusuke TAKEMINE, Mihoko YOSHIDA,
Chisato MATSUMURA and Jiro EIHO 17



[ノート]

珪藻類を対象とした植物プランクトン由来の 難分解性溶存有機物に関する特性評価

仲川 直子¹ 金澤 良昭¹ 上村 育代¹ 宮原 一隆² 梅本 諭³

¹ 兵庫県環境研究センター 水質環境科 (〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27)

² 兵庫県立農林水産技術総合センター 水産技術センター (〒674-0093 明石市二見町南二見 22-2)

³ 財団法人国際エメックスセンター (〒651-0073 神戸中央区脇浜海岸通 1-5-2 人と防災未来センター東館 5F)

Characteristics of Refractory Organic Matters from Planktonic Diatom Species

Naoko NAKAGAWA¹, Yoshiaki KANAZAWA¹, Ikuyo KAMIMURA¹,
Kazutaka MIYAHARA² and Satoshi UMEMOTO³

¹ Water Environment Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,
3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

² Hyogo Fishers Technology Institute, Hyogo Prefectural Technology Center for Agriculture Forestry and
Fisheries, 22-2, Minami-Futami, Akashi, Kobe, Hyogo 674-0093, Japan

³ International EMECS Center
DRI East Bldg. 5F, 1-5-2, Wakinohama-kaigan-dori, Chuo-ku, Kobe, Hyogo 651-0073, Japan

近年、瀬戸内海では化学的酸素要求量 (COD) の負荷量が減少したにもかかわらず、COD の値は横ばいの状態が続いており、その原因の一つとして難分解性有機物の存在が懸念されている。

そこで、これまでの大阪湾表層水中難分解性有機物の特性評価に加え、珪藻類を対象とした植物プランクトン由来有機物の生分解試験を行い、全有機炭素、紫外線吸光度及び3次元蛍光スペクトルの分析とゲルクロマトグラフィーを実施することで、内部生産の影響を検討した。

その結果、珪藻類の場合、植物プランクトン由来有機物の20~30%が難分解性有機物として残存する等、大阪湾の難分解性有機物の生成に内部生産が関与していることが示された。

はじめに

瀬戸内海は、総量規制等の対策により産業排水や生活排水からの有機物負荷量の大幅な削減が行われ、水質汚濁や赤潮発生件数等で改善がみられてきた。

しかし、依然としてCODに係る環境基準の未達成海域は存在しており、その原因の一つとして難分解性有機物の存在が考えられている¹⁾。

そこで、これまで検討してきた陸域起源有機物及び大阪湾における難分解性有機物の特性¹⁾²⁾に加え、内部生産起因の難分解性有機物についての特性を把握するため、大阪湾の植物プランクトン群集の中で最も優勢である珪藻類(例えば、城³⁾)を対象とした植物プランクトン由来有機物の生分解試験を行い、生分解前後における分解特性、構造特性、蛍光特性

及び分子サイズ特性について解析した。

方 法

1. 植物プランクトン由来有機物試料の調製方法

大阪湾および播磨灘で採取した赤潮プランクトンである *Skeletonema sp.* (不等毛植物門, 珪藻綱, 中心目, タラシオシラ科), *Chaetoceros affine* (不等毛植物門, 珪藻綱, 中心目, キートケロスコ), *Coscinodiscus wailesii* (不等毛植物門, 珪藻綱, 中心目, コスキノディスクス科) の供試株 (クローン株) を MP1 培地⁴⁾ を用いて, 光強度 $200 \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$, 明暗周期 16hL : 8hD, 温度 20 の条件下で培養し, それぞれ Table 1 に示す平均細胞密度の培養液を得た。次に, これらの培養液を Table 1 に示す液量ずつ種別に孔径 $5 \mu\text{m}$ のナイロンメッシュを用いて吸引ろ過し, 捕集したナイロンメッシュ上の細胞を 3%NaCl 溶液に分散した。そして, これらの溶液は直ちに超音波により細胞を破碎し, 種別の植物プランクトン由来有機物試料として生分解試験に供した。

Table 1 Average cell density and volume of culture medium for each species

Species	Cell density (cell/mL)	Volume of Medium (mL)
<i>Skeletonema sp.</i>	1.36×10^6	440
<i>Chaetoceros affine</i>	6.36×10^5	880
<i>Coscinodiscus wailesii</i>	1.44×10^2	880

2. 生分解試験方法

1 で調製した種別の植物プランクトン由来有機物試料を活性炭処理した大阪湾中央部のろ過海水で希釈して基質としたものと, ブランクとしてろ過海水のみを基質としたものについて, 10%となるように大阪湾沿岸域の表層水を植種し, 暗所, 20 ± 1 の条件下で通気性を保ち, 毎分 50 回転の振とうを 100 日間行った。

また, これらの生分解試験前後に, それぞれ試料の一部を分取し, 生試料と Whatman GF/C により吸引ろ過を行ったろ過試料とに分けた。

なお, 今井らの報告⁵⁾⁶⁾に従い, この 100 日間の生分解試験後に残存する有機物を難分解性有機物, その溶存態を難分解性溶存有機物と見なすこととする。

3. 分析方法

2 において調製した生分解試験前後の生試料について次に示す(1)の分析を, 生分解試験前後のろ過試

料について次に示す(1)~(4)の分析を行った。

なお, 各分析結果に示す試料番号については, ブランク及び *Skeletonema sp.*, *Chaetoceros affine*, *Coscinodiscus wailesii* の植物プランクトン由来有機物試料による生分解試験前の結果を BL, P-a, P-b, P-c とし, それらの 100 日生分解試験後の結果を BL(R), P-a(R), P-b(R), P-c(R) として表記することとする。

(1) 全有機炭素の分析

島津製全有機体炭素計 TOC - 5000A を用いて, JIS K0102 22.2⁷⁾ に定める燃焼酸化 - 赤外線式 TOC 自動計測法により求めた。

なお, 生試料から得られた結果を全有機炭素(TOC), ろ過試料から得られた結果を溶存態有機炭素(DOC), TOC から DOC を差し引いた値を懸濁態有機炭素(TOC - DOC) とした。

(2) 紫外外部波長 260nm の吸光度の分析

芳香族化合物や不飽和二重結合を持つ化合物が紫外外部波長 250 ~ 280nm に大きな吸収を示す⁸⁾ことから, 日立製分光光度計 U - 2001 により, 光路長 5cm の石英セルを用いて, 紫外外部波長 260nm における吸光度 (UV260) について測定した。

ただし, 単位はセル長当たりのミリ吸光度とし, mABS/cm で表現した。

(3) 3次元蛍光スペクトル分析

日立製分光蛍光光度計 F-4500 を用い, 励起波長 200 ~ 500nm, 蛍光波長 200 ~ 600nm の間の蛍光強度を励起波長 10nm, 蛍光波長 5nm の間隔で 3次元測定を行った。

なお, 腐植物質の定量方法⁹⁾に従い, 0.05M 硫酸溶液の $10 \mu\text{g}/\text{L}$ 硫酸キニーネ溶液における励起波長 350nm, 蛍光波長 455nm での蛍光強度を 10QSU (Quinine Sulfate Unit) として, 試料の相対蛍光強度を見積もった。

(4) ゲルクロマトグラフィー

分析に用いる試料をロータリーエバポレーターを用いて 5 倍濃縮になるように減圧濃縮を行い, シリンジフィルター (Whatman GD/X) でろ過したものをゲルクロマトグラフィー測定用試料とした。

ゲルろ過には, 内径 2.5cm のカラムを用いて, 担体として Sephadex G-15 を 90cm の高さになるように充填し, 亀井らの報告¹⁰⁾¹¹⁾に準拠した方法で実施した。

なお, ゲルクロマトグラフィー測定用試料の添加量は 5mL とし, 蒸留水を溶離液として用いて, 自然流下速度で 5mL ごとに試験管に分取した。分取した

溶出液について、それぞれ DOC と UV260 を測定し、ゲルクロマトグラムを作成した。

結果および考察

1. 植物プランクトン由来有機物の分解特性

生分解試験前後の TOC を溶存態 (DOC) と懸濁態 (TOC-DOC) とに分けて Fig.1 に示す。

本研究では、あらかじめ培養した植物プランクトンを超音波により破碎し、細胞の溶存化を図ったが、Fig.1 の P-a, P-b 及び P-c より、90% 近くの有機物を溶存化できたのは P-c だけであることが分かった。これは、生分解試験に用いた平均細胞密度の違い等によるものと考えられるが、溶存化率が 50~60% 程度であった P-a, P-b においても生分解試験後にはどちらも 80% 以上が溶存態となっていた。そのため、生分解前の溶存化率にかかわらず、生分解を受けることで植物プランクトン由来有機物の大部分は溶存態になることが分かった。

さらに、このことは、大阪湾表層水中の難分解性有機物の約 80% 以上が溶存態となった結果¹⁾と一致しており、外洋中の溶存有機物の約 50% は安定で微生物により分解されにくいフラクションであるとの報告¹²⁾もあることから、難分解性有機物の実体解明において溶存態に焦点を当てることの重要性が示された。

次に、Fig.1 の P-a(R), P-b(R) 及び P-c(R) より、本研究で植物プランクトンとして用いた珪藻類が難分解性有機物として残存する有機物の割合は 20~30% であることが示され、大阪湾沿岸域の表層水中に占める難分解性有機物の割合¹⁾と比べると約半数の割合となることが分かった。また、大阪湾における内部生産起源の有機物は全有機物現存量の 47% に

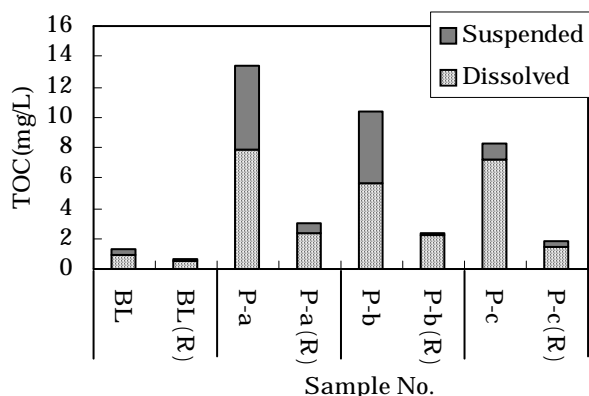


Fig.1 Suspended and Dissolved TOC changes during 100 days incubations

相当するという星加ら¹³⁾の見積りより、大阪湾では、植物プランクトン由来有機物が相当量含まれていると考えられる。これらのことから、大阪湾表層水中の難分解性有機物の生成に内部生産である植物プランクトン由来有機物が関与していることが示唆された。

2. DOC に対する UV260 の比による溶存有機物の構造特性

各試料の DOC, UV260 の分析結果及び DOC に対する UV260 の比 (UV260/DOC) を Table 2 に示す。

Table 2 より、生分解試験前の各試料における UV260 / DOC は約 6~11 (mABS/cm/(mg/L)) となり、土壤腐植物質を多く含む森林流出水の報告値である約 30 (mABS/cm/(mg/L))¹⁴⁾ に比べてかなり低い値となった。そのため、腐植物質等を多く含む外来性由来の有機物に比べて植物プランクトン由来の有機物の方が DOC に対する UV260 の比が低いという報告¹⁴⁾と一致する結果となった。また、大阪湾の表層水の UV260 / DOC が 10~16 (mABS/cm/(mg/L)) という結果²⁾が得られていることから、UV260 / DOC が高い値を示す外来性由来の有機物と UV260 / DOC が低い値を示す植物プランクトン由来有機物とが大阪湾表層水中で混合していることが伺えた。

さらに、生分解試験後の結果をみると、どの試料においても生分解試験前に比べて UV260 / DOC の値が高くなることが認められ、UV260 に吸収を示す芳香族や不飽和二重結合等の官能基を持たない有機物の方が生分解を受けやすいことが示唆された。また、この傾向は、大阪湾の DOC 値が高い地点の傾向²⁾と一致しており、DOC 値が高い海域において生分解を受けている有機物の多くを植物プランクトン由来の有機物が占めていることが推察できた。

Table 2 DOC, UV absorbance at 260nm and ratio of UV absorbance at 260nm to DOC

Sample No.	DOC (mg/L)	UV260 (mABS/cm)	UV260/DOC (mABS/cm/(mg/L))
BL	0.9	7	8.0
P-a	7.9	48	6.1
P-b	5.6	48	8.5
P-c	7.2	81	11.3
BL(R)	0.5	6	12.0
P-a(R)	2.4	25	10.4
P-b(R)	2.2	31	14.1
P-c(R)	1.5	22	14.7

3. 3次元蛍光スペクトル分析による溶存有機物の蛍光特性

ブランクを除く各試料の3次元蛍光スペクトル分析を行った結果をスペクトル図としてFig.2に示し、これらの図から読みとれるピーク位置とその相対蛍光強度をTable 3に示す。

なお、スペクトル図中の矢印は等高線のピーク位置を示しており、それぞれのピークは、福島らによりまとめられた3次元蛍光スペクトルのピーク位置の報告¹⁵⁾を参考に、タンパク質様ピーク(チロシン及びトリプトファンがピークを示す位置と類似した位置に現れるピーク)と腐植物質様ピーク(腐植物質がピークを示す位置と類似した位置に現れるピーク)の2つのグループに分類し、それぞれGroup A、Group Bとして表記した。

Table 3より、生分解試験前のP-a、P-b、P-cは、相対蛍光強度に差があるもののピーク位置は類似していることが分かった。また、これらの生分解試験後であるP-a(R)、P-b(R)、P-c(R)では、生分解試験前に比べて、各試料間の相対蛍光強度の差が小さくなるとともに、いずれの試料においても、生分解試験前に認められたピークにおける相対蛍光強度より値が低くなることが分かった。そのため、植物プランクトン由来の溶存有機物を構成する有機物のうち、強い蛍光強度を示す有機物の方が生分解を受けやすいということが示唆された。

次に、Fig.2より、生分解試験前では、Group Aにのみピークが認められたのに対して、生分解試験後には、Group Aのピークの数が減り、代わりにGroup

Bにピークが現れることが分かった。そのため、生分解を受ける前の植物プランクトン由来溶存有機物はその大半がタンパク質様の蛍光を発する有機物であるが、その有機物の一部が生分解を受けることにより、腐植物質様の蛍光を発する有機物へと変化することが推察できた。

さらに、このことは大阪湾表層水中溶存有機物の生分解前後における蛍光特性の変化¹⁾と一致しており、大阪湾表層水中に含まれる難分解性溶存有機物の一部を植物プランクトン由来の溶存有機物が構成していると考えられた。

Table 3 Fluorescence peak positions (Excitation /Emission wavelengths) and their relative fluorescence intensity

Sample No.	Position QSU	Position QSU	Position QSU	Position QSU	Position QSU
P-a	220/310	220/330	270/340	220/360	
	30.5	40.3	24.5	35	
P-b	220/305	220/320	270/345	220/355	220/380
	28.5	34.1	29.8	49.4	35.3
P-c	220/330	220/345	280/345	220/360	
	80.4	88.7	69.2	79.3	
P-a (R)	230/355	340/420	230/430		
	11.9	21.2	23.9		
P-b (R)	230/345	330/415	240/435		
	13.3	17	21.1		
P-c (R)	220/340	230/410	340/415	240/440	
	9.8	21.1	20.1	22.7	

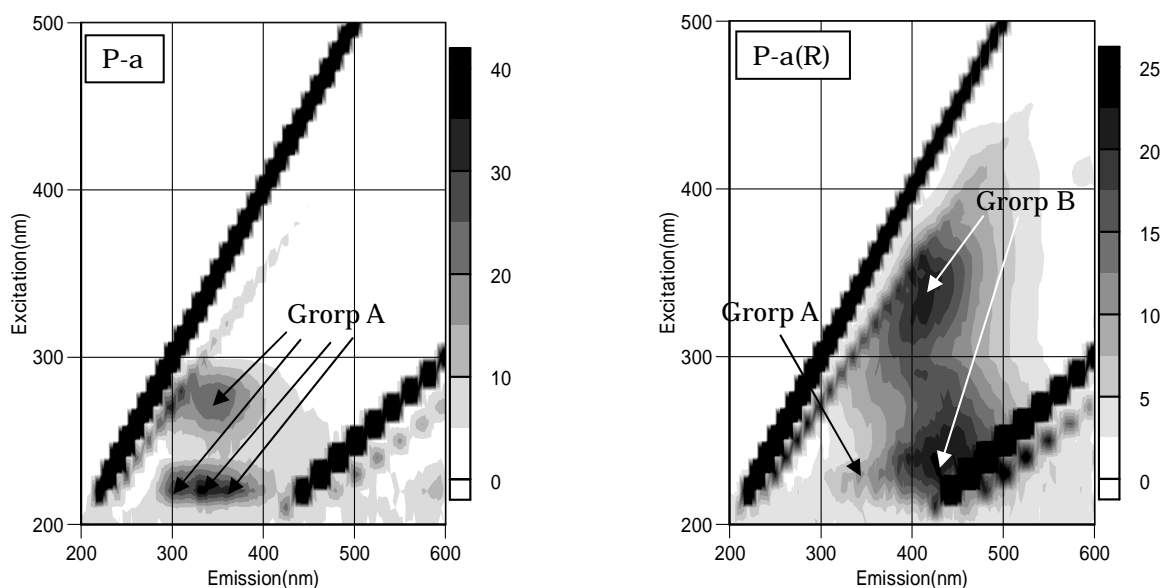


Fig.2.1 Characteristics of fluorescence spectra of sample P-a and P-a(R)

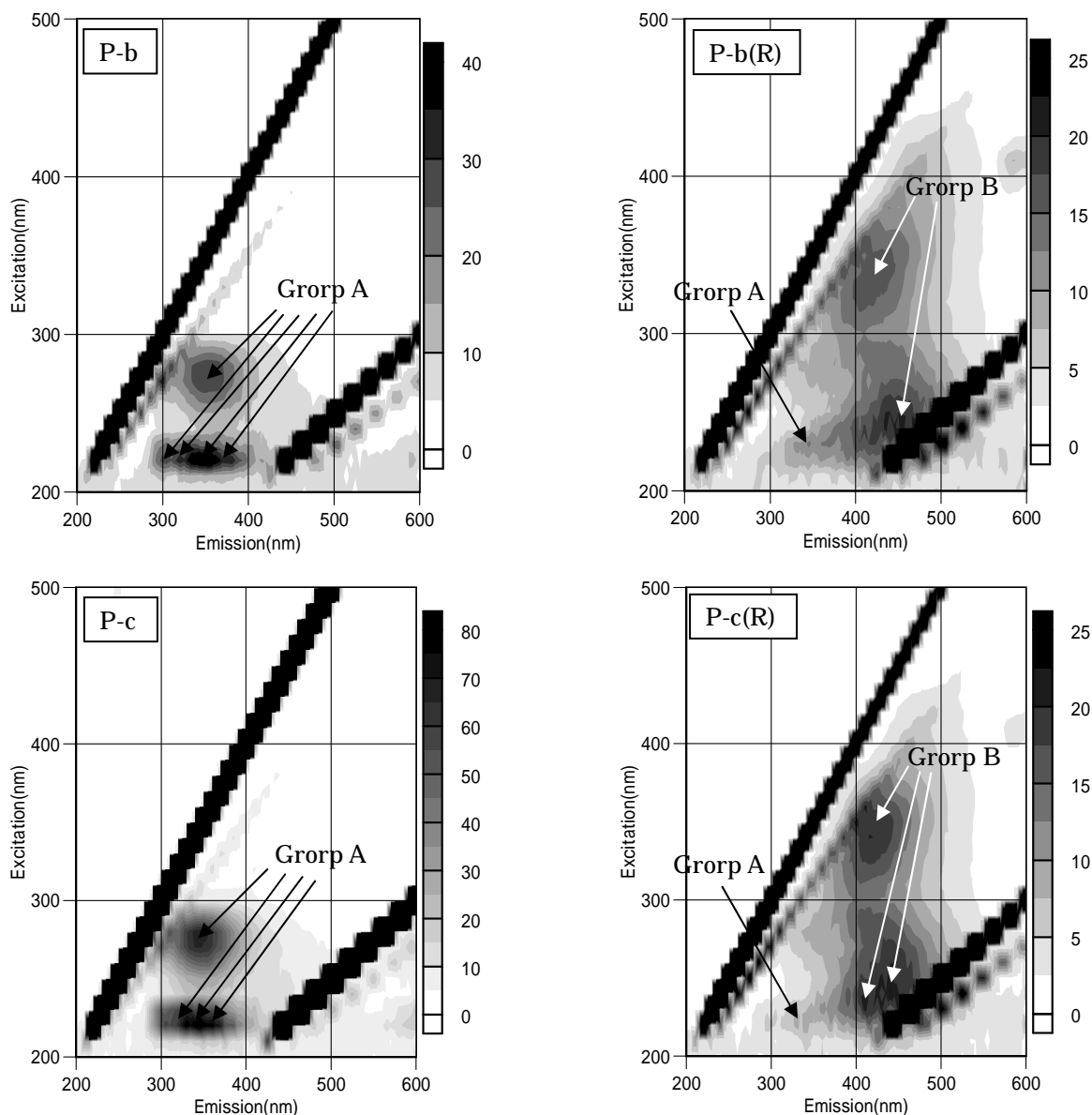


Fig.2.2 Characteristics of fluorescence spectra of sample P-b, P-c, P-b(R) and P-c(R)

4. ゲルクロマトグラフィーによる溶存有機物の分子量分布特性

ブランクを除く各試料のDOC及びUV260のゲルクロマトグラムをFig.3に示す。

なお、本研究に使用したSephadex G-15は分画可能範囲が分子量1,500以下である¹⁶⁾ため、分子量2,000,000のBlue Dextranの溶出位置であったFraction No.32をみかけの分子量1,500以上の位置とし、分子量1,355の Vitamin B12の溶出位置であったFraction No.54をみかけの分子量1,355の位置とした。また、ゲルクロマトグラムの各ピー

ク位置を分類するために、みかけの分子量1,500以上の範囲を画群、みかけの分子量1,355～1,500の範囲を画群、みかけの分子量1,355付近を画群、みかけの分子量が低分子量域となる範囲を画群として、Fraction No.20～90を4つの画群に分割して図中に示した。

Fig.3より、どの試料においても高分子領域の画群にピークは認められなかった。このことと、既報²⁾において生分解試験前の大阪湾表層水及び武庫川河川水のゲルクロマトグラムの画群にピークが認められていたことから、大阪湾表層水中

に含まれる高分子領域の溶存有機物は陸域起源であると推察できた。

また,100日生分解試験後の試料であるP-a(R), P-b(R), P-c(R)において共通してピークが認められたのは画群 と であり,これらの位置のピークが示すDOCとUV260の値からUV260/DOCを読みとると,いずれの試料においても画群 より画群 に位置するピークの方が大きい値を示すことが分かった。このことは,大阪湾表層水における難分解性溶存有機物の特性²⁾と一致しており,大阪湾表層水中に含まれる難分解性溶存有機物を構成するみかけの分子量1,355~1,500の範囲の溶存有機物と低分子量域の溶存有機物に植物プランクトン由来の溶存有機物が含まれている可能性が示唆された。

一方,大阪湾表層水中の難分解性溶存有機物では認められなかった画群 におけるピーク²⁾がP-a(R)において認められ,また,大阪湾表層水では生分解による減少がほとんど認められなかった画群 におけるピーク²⁾が,P-a及びP-cでは生分解試験後に大きく減少していたことから,植物プランクトン由来溶存有機物の中には,生分解を受けやすく,大阪湾の表層水中には残存しない溶存有機物も含まれていると考えられた。

結 論

本研究では,珪藻類を対象とした植物プランクトン由来有機物の種々の特性を把握するとともに,大阪湾表層水中の難分解性有機物の特性と比較検討することで,植物プランクトン由来有機物が大阪湾の難分解性有機物の生成に関与していることを示唆できた。

しかし,大阪湾では,珪藻類以外の藻類による赤潮の発生も確認されており¹⁷⁾,内部生産を検討する上で珪藻類以外の藻類を対象とした植物プランクトン由来有機物に関する知見も得る必要がある。

そのため,今後は,さらなる植物プランクトン由来の難分解性有機物に関する調査や未検討である陸域起源有機物の分解特性についての検討を加えた上で,大阪湾における難分解性有機物の生成メカニズムを解明していくべきと考える。

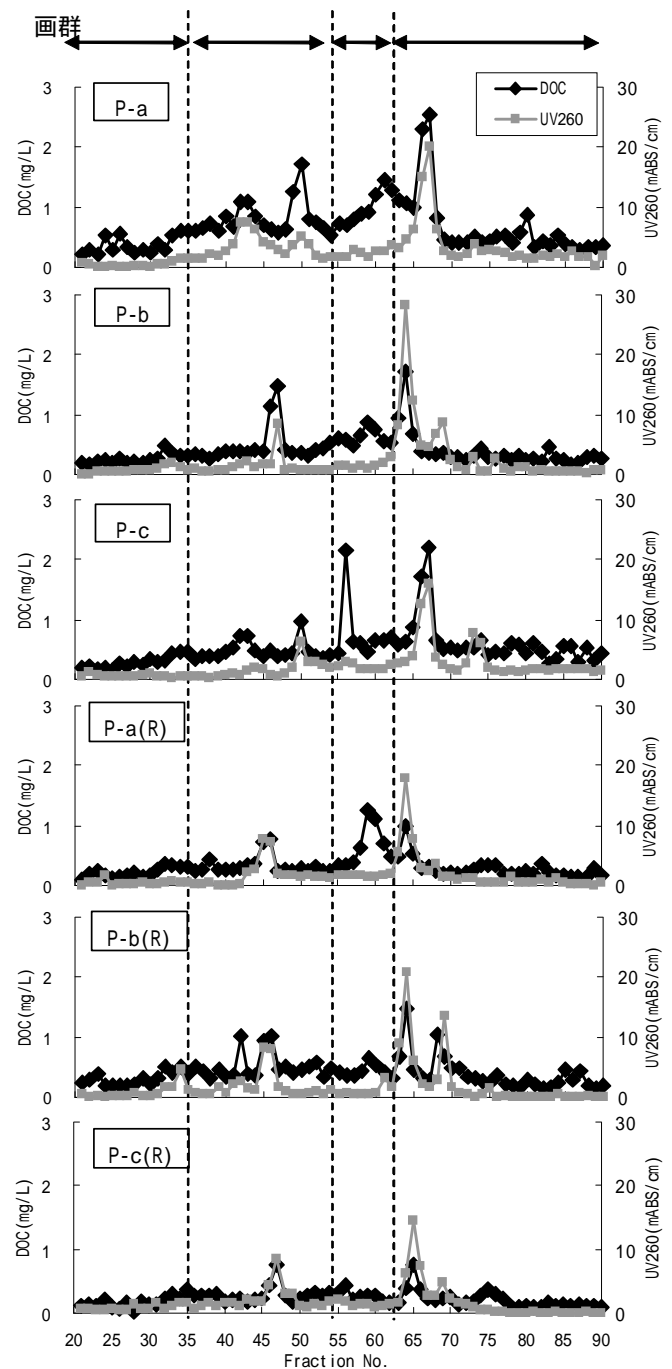


Fig.3 Gel chromatograms with Sephadex G-15 of sample P-a, P-b, P-c, P-a(R), P-b(R) and P-c(R). The fraction group(, , and) were shown in upper the figure.

謝 辞

本研究を実施するにあたり,大阪湾広域臨海環境整備センターによる「廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究助成事業」の助成を受けました。

ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) 仲川直子, 金澤良昭, 梅本諭, 上村育代: 大阪湾表層水中有機物の生分解前後における特性変化について. 兵庫県環境研究センター紀要, 1, 25-30(2010)
- 2) 仲川直子, 金澤良昭, 梅本諭, 上村育代: 陸域溶存有機物との比較における大阪湾域難分解性溶存有機物. 兵庫県環境研究センター紀要, 1, 31-36(2010)
- 3) 城久: 海域環境の特徴とその推移, 生物環境. 城久編, 水産研究叢書 49 大阪湾の海域環境と生物生産, 34-46, 社団法人日本水産資源保護協会, 東京 (2002)
- 4) 長井敏, 真鍋武彦: 培養条件下における大型の珪藻類の *Coscinodiscus wailesii* の増殖胞子形成. 日本プランクトン学会報, 40(2), 151-167(1994)
- 5) 今井章雄: 湖沼トレンドモニタリングでみる難分解性有機物の特性と動態. 地球環境研究センターニュース, 14(7), 11-14 (2003)
- 6) 小田泰史, 今村修, 山崎文雅, 山形卓, 植木肇: 緑川の難分解性有機物負荷量. 熊本県保健環境科学研究所報, 31, 61-65 (2001)
- 7) 日本工業標準調査会標準部会: 工場排水試験方法 JIS K 0102, 55 - 56, 日本規格協会, 東京(1998)
- 8) 矢部禎昭: COD 及び排出量の測定技術. 用水と廃水, 22(10), 11-19 (1980)
- 9) 長尾誠也: 腐植物質 (フミン物質). 日本分析化学会北海道支部編, 水の分析, 376-378, (株)化学同人, 京都 (2005)
- 10) 亀井翼, 丹保憲仁: 水質のマトリックス的評価のためのゲルクロマトグラフィー. 水道協会雑誌, (519), 24-41 (1977)
- 11) 丹保憲仁, 亀井翼: マトリックスによる都市水代謝の水質評価. 水道協会雑誌 (502), 2-24(1976)
- 12) 斉藤喜二, 早野茂夫: フルボ酸のゲルクロマトグラフィー. 生産研究, 29(3), 75-78(1977)
- 13) 星加章, 谷本照己, 三島康史: 大阪湾における富栄養化と内部生産有機物. 水環境学会誌, 21, 765-771 (1998)
- 14) 福島武彦, 今井章雄: 湖水溶存有機物の紫外線吸光度: DOC 比の特性とそれの水質管理への利用. 水環境学会誌, 20(6), 397-403 (1997)
- 15) 福島武彦, 中島俊之, 今井章雄, 松重一夫,

尾崎則篤: EEMS による水中溶存有機物の特性解析. 水環境学会誌, 24(10), 686 - 692 (2001)

16) Sephadex-gel filtration in theory and practice, 6-10, Pharmacia Fine Chemicals, 東京 (1974)

17) 城久, 矢持進: 富栄養化の問題点, 赤潮. 村上彰男編, 水産学シリーズ 62 漁業からみた閉鎖性海域の窒素・リン規制, 32-47, 恒星社厚生閣, 東京 (1986)

Abstract

In recent years, the chemical oxygen demand (COD) values in the Seto Inland Sea have not decreased in spite of the reduction of COD loads, suggesting the influence of refractory organic matters (ROM).

The ROM originated from dominant diatom species in the eastern Seto Inland Sea were investigated on total organic carbon, UV absorbance, fluorescent property and analysis of molecular weight by gel chromatography.

It was shown that 20-30% of the organic matters from diatom species were ROM, and so on.

These results suggest that a part of ROM in Osaka Bay were derived from diatom species.

兵庫県における PM_{2.5} 汚染の実態把握調査 (3)

中坪 良平¹, 常友 大資¹, 平木 隆年¹

¹ 兵庫県環境研究センター 大気環境科 (〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27)

Investigation of the Actual Condition concerning PM_{2.5} Air Pollution in Hyogo Prefecture (3)

Ryouhei NAKATSUBO¹, Daisuke TSUNETOMO¹ and Takatoshi HIRAKI¹

¹ Atmospheric Environmental Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,
3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

2007年11月から2009年10月までの2年間、兵庫県下3地点(芦屋、姫路、須磨)において微小粒子状物質(PM_{2.5})濃度及びPM_{2.5}に含まれる主要成分濃度の測定を実施した。得られた成分濃度の測定結果を用いて多変量解析(重回帰分析及び主成分分析)を行いPM_{2.5}濃度の変動要因を推定した。重回帰分析の結果、PM_{2.5}濃度の増加要因として、全地点でOC, Na⁺, NH₄⁺, K⁺が採択され、芦屋と須磨ではECも採択された。主成分分析の結果、総合的な汚染度の指標、半揮発性成分の指標、人為起源による汚染の指標と考えられる3つの主成分が得られたが、他の要因の影響も受けている可能性が考えられた。

はじめに

空気動力学径が2.5 μm以下の大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})については、2009年9月9日に環境基準が告示され、現在、地方自治体による常時監視体制の整備が進められている。これまでに環境省等が実施したPM_{2.5}濃度の測定結果から、わが国の都市部におけるPM_{2.5}濃度は全国的に環境基準を上回ると予想されている¹⁾。金谷ら²⁾は、局所的な汚染の影響が少ない離島の九州福江島でPM_{2.5}濃度を測定し、告示日以降の測定データを解析した結果、日平均値の年間98%タイル値が56.5 μg/m³となり、測定の不確かさ考慮しても有意に環境基準(35 μg/m³)を超過していると報告した。このことは、PM_{2.5}の環境基準超過に及ぼす越境大気汚染の関与を強く示唆している。一方、熊谷ら³⁾は、関東平野内陸部では光化学反応に起因すると推察される二次生成粒子の濃度増加によって微小粒子濃度が増加することを報告している。このことは、地域的な汚染源に起因するPM_{2.5}の濃度増加を示唆

している。これらの報告は、PM_{2.5}の低減対策を的確に実施していくためには、周辺環境の異なる様々な地域でPM_{2.5}の高濃度要因や発生源を把握し、PM_{2.5}の高濃度事象に及ぼすそれらの影響を定量的に把握することの必要性を示している。

当センターでは、PM_{2.5}濃度を2週間程度の平均濃度で把握することを目的としたサンプラーを製作し、2001年からモニタリング調査を実施してきた。既報⁴⁾では、2003年から2007年における四年間のPM_{2.5}質量濃度の測定結果をとりまとめて報告した。また、2007年からは質量濃度の並行測定を継続するとともに主要な成分濃度の測定を開始し、2007年から2008年における1年間の成分濃度測定結果をとりまとめて前報⁵⁾で報告した。本報告では、2007年から2009年まで実施した県内3地点におけるPM_{2.5}の質量濃度と主要成分濃度の測定結果に、統計解析の一種である多変量解析手法を適用し、PM_{2.5}の濃度変動に及ぼす主要成分とその寄与度合いを把握すると共に、PM_{2.5}の濃度変動要因を推察した。

方法

1. サンプルング地点及び期間

サンプルングは前報⁵⁾に従い、芦屋市精道町(芦屋市役所分庁舎屋上：以下「芦屋」)、姫路市北条(兵庫県姫路総合庁舎屋上：以下「姫路」)および神戸市須磨区行平町(当センター3階ベランダ：以下「須磨」)の3地点で実施した。

本報告では2007年11月から2009年10月までの2年間の結果をとりまとめた。

2. サンプルングおよび質量濃度の測定方法

PM_{2.5}のサンプルング方法は前報⁵⁾に従い、当センターで制作したPM_{2.5}サンプラーを用いて、約2週間周期のサンプルングを連続して実施した。質量濃度も前報⁵⁾に従って秤量法により測定した。

3. 成分濃度の測定方法

主要成分濃度の測定は前報⁵⁾に従い、炭素成分(有機炭素(OC)および元素状炭素(EC))と水溶性イオン成分(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)を測定した。

4. 多変量解析

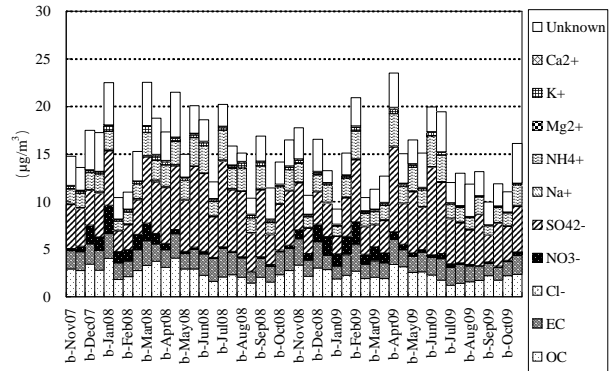
多変量解析は、重回帰分析及び主成分分析を行った。重回帰分析は、PM_{2.5}の質量濃度を目的変数、主要成分濃度を説明変数として変数増減法により行った。主成分分析は、各主成分の固有値及び寄与率から指標となる主成分を求めた。また、各データの主成分得点を求め、季節別に平均主成分得点を計算した。

結果および考察

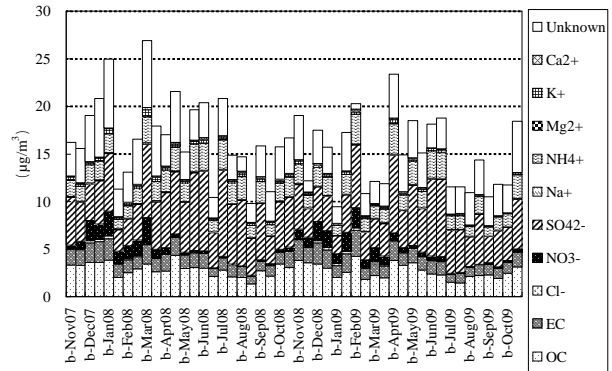
1. 主要成分濃度の季節変動

Fig. 1にPM_{2.5}主要成分濃度の推移を積み上げグラフとして示した。全地点で概ね同様の傾向を示し、PM_{2.5}質量濃度は春季～夏季および初冬季に高くなる傾向を示した。主要な成分は、前報で報告したとおりOC, EC, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺であった。OCは春季と初冬季に高くなる傾向、NO₃⁻は冬季に高くなる傾向、SO₄²⁻およびNH₄⁺は春季～夏季に高くなる傾向を示した。一方、ECについては晩秋～初冬季に若干の濃度増加がみられたが、目立った季節変化はみられなかった。

(a) Ashiya



(b) Himeji



(c) Suma

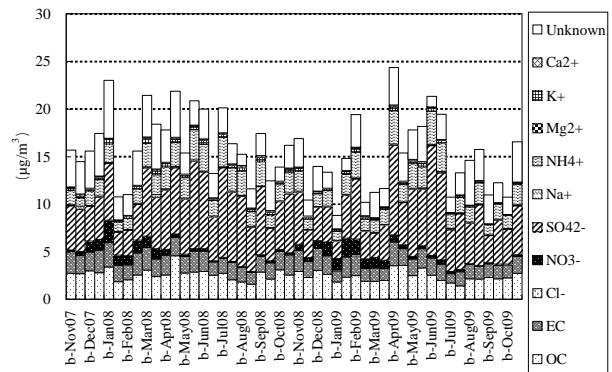


Fig.1 Trends of measured values of the main components of PM_{2.5}, (a)Ashiya, (b)Himeji and (c)Suma, Hyogo Prefecture. The "b" on the horizontal axis is "begin".

2. 重回帰分析結果

各地点においてPM_{2.5}質量濃度がどの成分の影響で変動するかを定量的に知るため、地点別に、PM_{2.5}質量濃度を目的変数とし、主要成分濃度を説明変数として重回帰分析を行った。重回帰分析は、ある目的変数と多数の説明変数との関係を線形一次式として推定あるいは予測する手法である。

地点別に重回帰分析を行った結果、得られた偏

Table 1 Result of multiple linear regression analysis.

(n=48, $p < 0.01$)

Site	Regression coefficients	OC	EC	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	R ^{**}
Ashiya	Partial	1.62	1.51	14.43	3.21	7.87	-19.21*	-7.91	0.97
	Standard partial	0.30	0.18	0.11	0.52	0.24	-0.09*	-0.10	
Himeji	Partial	1.86		38.53	3.02	12.05		-16.37	0.94
	Standard partial	0.33		0.20	0.45	0.32		-0.19	
Suma	Partial	1.69	1.70	17.86	3.31	7.96		-12.94	0.95
	Standard partial	0.26	0.17	0.22	0.59	0.22		-0.16	

* : $p < 0.05$

** : Squared multiple correlation coefficient adjusted for the degree of freedom

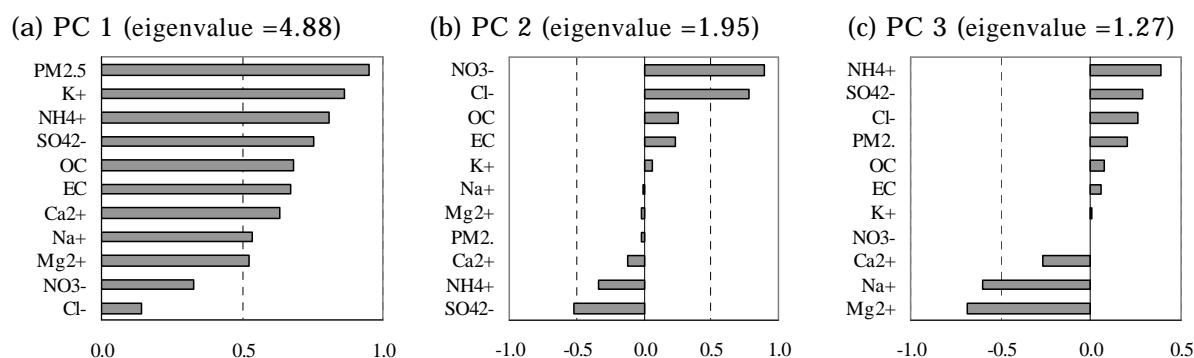


Fig.2 Factor loading pattern of the each variables of the (a) Principal Component 1 (PC 1), (b) Principal Component 2 (PC 2) and (c) Principal Component 3 (PC 3).

回帰係数及び標準偏回帰係数，自由度調整済み決定係数をTable 1に示した．標準偏回帰係数は，PM_{2.5}質量濃度に対する各成分の寄与を推定するために各説明変数を平均=0，分散=1となるように標準化して重回帰分析を行った時の偏回帰係数である．自由度調整済み決定係数は，芦屋が0.97，姫路が0.94，須磨が0.95となり，PM_{2.5}の質量濃度は3地点ともここで用いた説明変数で十分説明できると考えられた．芦屋と須磨では，OC，EC，Na⁺，NH₄⁺，K⁺が危険率1%未満でPM_{2.5}質量濃度の増加要因として採択された．姫路では，OC，Na⁺，NH₄⁺，K⁺が危険率1%未満でPM_{2.5}質量濃度の増加要因として採択された．姫路ではECが採択されず，PM_{2.5}質量濃度の増加への寄与は小さいと考えられた．これは，姫路の調査地点近傍に目立った幹線道路がないことが要因と考えられた．3地点ともNH₄⁺の標準偏回帰係数が最大を示し，NH₄⁺がPM_{2.5}質量濃度の増加へ最大の寄与を示すと考えられた．PM_{2.5}中のNH₄⁺は，SO₄²⁻やNO₃⁻等の陰イオンと塩を形成した状態で存在することが知られている．そのため，NH₄⁺を含む無機塩がPM_{2.5}質量濃度の増加に大きな影響を及ぼしていると考えられた．なお，PM_{2.5}中

の割合が最も高いSO₄²⁻は，NH₄⁺との相関が非常に強く，SO₄²⁻の変動がNH₄⁺の変動で十分説明できるため不採択になったと考えられた．一方，全ての地点でPM_{2.5}質量濃度を減少させる要因として，Ca²⁺が危険率1%未満で採択され，芦屋ではMg²⁺ ($p < 0.05$)も採択された．PM_{2.5}中のCa²⁺やMg²⁺は，サンプリング地点周辺の風況が荒れた場合などに巻き上げられた土壌成分に由来すると考えられ⁶⁾，風速の増加に伴い大気が拡散されてPM_{2.5}が低下した可能性が考えられた．

3. 主成分分析結果

主成分分析は，多変量データ（説明変数）の持つ情報を少数個の総合特性値（潜在変数）に要約する手法で，説明変数の潜在変数への貢献度や重要度を明らかにするとともに，個体（この場合は測定値）に及ぼす潜在変数の寄与を評価することが出来る．

3地点の全データ（n=144）を対象として主成分分析を行った結果，主成分の重要度を示す値（固有値）が1以上を示す3種類の主成分が得られた．これら3種類の主成分の累積寄与率は73.4%であっ

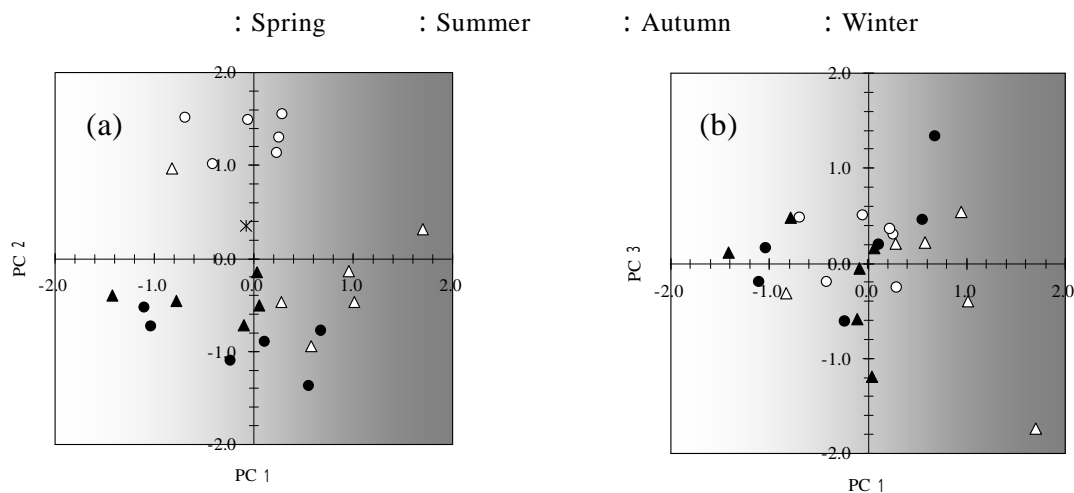


Fig.3 Scatter plots of the principal components score. The horizontal axis shows the Principal Component 1 (PC1), the vertical axis shows the (a) Principal Component (PC 2) and (b) Principal Component (PC 3), respectively.

た．Fig.2に3種類の主成分に寄与する変数の因子負荷量のパターンを示した．各変数の因子負荷量は，プラスの絶対値が大きいほど主成分と正の相関が強く，マイナスの絶対値が大きいほど主成分と負の相関が強いことを示している．主成分1は，全ての変数の因子負荷量が正の符号を持つことから総合的な汚染度の指標と考えられた．主成分2は， NO_3^- や Cl^- が正， SO_4^{2-} や NH_4^+ が負の符号を持つことから半揮発性成分の指標と考えられた．大気中の NH_4^+ は，気温の上昇により NH_3 ガスに変化する可能性が考えられるが， $\text{PM}_{2.5}$ に含まれる NH_4^+ の大部分は，主に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ として非揮発性の形態で存在すると考えられた．主成分3は， NH_4^+ や SO_4^{2-} が正， Mg^{2+} や Na^+ ， Ca^{2+} が負の符号を持つことから人為起源による汚染の指標と考えられた．これら3種類の主成分により $\text{PM}_{2.5}$ の性質が特徴付けられた．一方で，主成分2ではECの因子負荷量が正を示し，主成分3では NO_3^- の因子負荷量がほぼゼロを示したことから，これらの主成分は他の要素の影響も受けていると考えられた．

Fig.3に月平均主成分得点の散布図を示した．主成分得点とは各測定データに及ぼす主成分の影響を得点化したもので，得点が高いほど主成分の影響が大きいと考えられる．この散布図は横軸に主成分1を，縦軸にそれぞれ主成分2と主成分3をとっている．主成分1の得点は春季に高くなったことから，総合的な汚染度は春季に高くなると考えられた．一方，秋季には主成分1の得点が小さかったことから，総合的な汚染度は秋季に低くなると考え

られた．主成分2は，冬季に得点が高く半揮発性成分の影響が高まることを明確に示しているが，総合的な汚染との関連は低いと考えられる．主成分3に明確な季節性はみられないが，夏季には主成分3の得点の増加と主成分1の得点の増加に関連性がみられた．また，Table 2に季節別の平均主成分得点を示したが，主成分3の得点は夏季に最も高かったことから，夏季には人為起源の汚染度が高まる可能性が示唆された．

Table 2 Seasonal average of the principal components score.

		(n=36)		
Season	Month	PC 1	PC 2	PC 3
Spring	Mar, Apr, May	0.617	-0.123	-0.247
Summer	Jun, Jul, Aug	-0.170	-0.900	0.225
Autumn	Sep, Oct, Nov	-0.383	-0.310	-0.179
Winter	Dec, Jan, Feb	-0.064	1.333	0.201

結 論

2007年11月から2009年10月まで実施した $\text{PM}_{2.5}$ 中主要成分の分析結果に多変量解析を適用し，以下の結論を得た．

重回帰分析の結果， $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の増加要因として，全地点でOC， Na^+ ， NH_4^+ ， K^+ が採択され，芦屋と須磨ではECも採択された．また，3地点とも NH_4^+ が $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度の増加へ最大の寄与を示すと考えられた．また，全ての地点で $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度を減少させる要因として， Ca^{2+} が採択された．

主成分分析の結果，総合的な汚染度の指標，半揮発性成分の指標，人為起源による汚染の指標と考えられる3つの主成分が得られたが，これらの主成分は他の要因の影響も受けている可能性が考えられた。

月平均主成分得点から，総合的な汚染度は春季に高く秋季に低くなり，冬季には半揮発性成分の影響が高まるが総合的な汚染との関連は低いと考えられた。また，夏季には人為起源の汚染度の高まりに伴って総合的な汚染度が高まる可能性が示唆された。

文 献

- 1) 環境省：微小粒子状物質暴露影響調査報告書（2007）
- 2) 金谷有剛，竹谷文一，入江仁士，駒崎雄一，高島久洋，鶴野伊津志：九州福江島における通年PM_{2.5}質量濃度測定値の大気環境短期基準超過，大気環境学会誌，45，289-292（2010）
- 3) 熊谷貴美代，田子博，飯島明宏，小澤邦壽，坂本和彦：群馬県平野部および山岳部における微小粒子状物質の季節特性，大気環境学会誌 45，10-20（2010）
- 4) 中坪良平，吉村陽，池澤正，平木隆年：兵庫県におけるPM_{2.5}汚染の実態把握調査（1），兵庫県立健康環境科学研究所センター紀要 5，117-122（2008）
- 5) 中坪良平，平木隆年：兵庫県におけるPM_{2.5}汚染の実態把握調査（2），財団法人ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター紀要，1，37-44（2009）
- 6) 米持真一，梅沢夏実：PM_{2.5}との通年観測による大都市郊外のサブミクロン粒子（PM₁）の特性解明，大気環境学会誌，45，271-278（2010）

Abstract

We carried out the measurement of the PM_{2.5} concentration and the analysis of the main components of the PM_{2.5} at the three sites (Ashiya, Hmeji and Suma) in Hyogo prefecture. We considered a variation factor of the PM_{2.5} mass concentration in each site by applying a multiple regression analysis and a principal component analysis to the results of component composition.

As a result of a multiple regression analysis, OC, Na⁺, NH₄⁺, K⁺ were adopted as an increase factor of

the PM_{2.5} concentration at all sites, and the EC was adopted in Ashiya and Suma. As a result of a principal component analysis, the three bases were obtained that an index of the general pollution, an index of the semi volatility components, an index of the artificial pollution, but these bases probably affected by other factor.

[ノート]

ヘッドスペース - GC / MS 法による 1, 4 - ジオキサン の分析 について

中越 章博¹ 岡田 泰史¹ 松村 千里¹
竹峰 秀祐¹ 種田 あずさ¹ 英保 次郎¹

¹ 兵庫県環境研究センター 安全科学科 (〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27)

Analysis of 1,4-Dioxane by Head-Space GC/MS Method

Akihiro NAKAGOSHI¹, Yasushi OKADA¹, Chisato MATSUMURA¹
Shusuke TAKEMINE¹, Azusa OITA¹ and Jiro EIHO¹

¹ Environmental Safety Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,
3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

1,4-ジオキサンは、平成21年11月に水質汚濁及び地下水の水質汚濁に係る環境基準(ともに0.05mg/l)が設定された。そのため今後、水環境中における1,4-ジオキサンの測定頻度の増加が予想される。

しかし、1,4-ジオキサン測定の公定法では、固相抽出 - GC/MS法を用いるが、前処理に時間と費用を要するため、多量の検体を分析には不向きである。

そこで、前処理が簡便であるヘッドスペース(HS) - GC/MS法を用いた分析の可否について検討した。その結果、環境省報告下限値である0.005mg/Lを下回る定量下限値で測定できることを確認した。

はじめに

1,4-ジオキサンは、有機化合物を製造する際の反応溶剤として使われるほか、トランジスター、合成皮革や塗料などの溶剤に、また、洗浄剤の調整用溶剤、繊維処理・染色・印刷時の分散剤や潤滑剤などにも使用されている。¹⁾²⁾そして、日本における1,4-ジオキサンの生産量は、全世界における生産量の約半分を占めており³⁾、我が国での汚染リスクは他国に比べ、高いと考えられる。

1,4-ジオキサンについては、平成21年11月に水質汚濁及び地下水の水質汚濁に係る環境基準(ともに0.05mg/l)が設定された。⁴⁾⁵⁾そのため、都道府県は水環境中での同物質の監視を行う義務が生じ、今後分析頻度の増加が予想される。

1,4-ジオキサンは、大気中では化学反応により1~2日で半分の濃度になると予想されているが、水中に入った場合は、加水分解されず、また微生物によっても分解されにくい²⁾⁶⁾性質がある。ま

た、水と無制限に混和し土壌に吸着されにくい⁶⁾、いったん水環境中に汚染が生じれば広範囲に汚染が広がる可能性がある。

環境水中1,4-ジオキサン測定の公定法⁴⁾⁵⁾では、固相抽出 - GC/MS法のみが指定されているが、前処理に時間と費用を要するため、多量の検体を分析には不向きである。一方、水道水中の公定法⁷⁾では、固相抽出 - GC/MS法の他にHS - GC/MS法等が指定されている。砂古口らは⁸⁾、HS - GC/MS法を用いた環境水への適用性の検討を実施したところ、感度が環境省報告下限値を達成できなかったと報告している。そこで、環境水中の揮発性有機化合物分析で通常使用し、前処理が簡便であるHS - GC/MS法の環境水への適用性について、環境省報告下限値の達成を目標に検討したので報告する。

方 法

1. 試料及び試薬

結果および考察

分析法の検討に使用した河川水は、神戸市内の二級河川で採水したもので、海水は、神戸市内の漁港で採水したものを使用した。採取方法については、化学物質環境実態調査実施の手引き⁹⁾における「試料の採取方法」に従った。

1,4-ジオキサン標準品及び内標準として使用した1,4-ジオキサン-d8は、和光純薬工業(株)製水質試験用を用いた。

標準品の希釈及びマイクロシリンジ等器具の洗浄には、和光純薬工業(株)製残留農薬・PCB測定用(300倍濃縮)を、塩化ナトリウムは、和光純薬工業(株)製試薬特級を用い、ブランク水には市販のミネラルウォーター(VoIVic®)を用いた。また、これらの試薬が、1,4-ジオキサンの測定を妨害しないことを確認した。

2. 試薬調整

1,4-ジオキサン標準メタノール溶液(6mg/L~600mg/L)及び1,4-ジオキサン-d8標準メタノール溶液(200mg/L)を調整した。

専用バイアル瓶に塩化ナトリウム3g及びブランク水または試料水(河川水または海水)10mLをとり、上記のメタノール標準液をそれぞれ5µL添加した。それらのバイアル瓶を密栓、振とうし、塩化ナトリウムを混和させた。

3. 測定方法

GC/MSは、GCMS-QP2010((株)島津製作所製)を、HSは、Turbo Matrix40(Perkin Elmer製)を使用し、SIMモードで測定した。カラムは、SUPELCO製VOCOL(長さ60m×内径0.32mm×膜厚3µm)を用いた。

測定条件の詳細をTable 1に示す。

Table1 Operational conditions of HS-GC/MS

HS part	
HS temp.	60 ,30min
Needle temp.	90
Transfer line temp.	100
Injection time	0.16min
GC/MS part	
Temp. program	
40 (2min)	5 /min 90 10 /min
200	
Ion source temp.	200
Ionization method	EI
Interface temp.	220
Selected monitor ion	1,4-dioxane 88
	1,4-dioxane-d8 96

1,4-ジオキサンのSIMクロマトグラムについて定量に用いるモニターイオンを決定するために、高濃度(10mg/L)の1,4-ジオキサン及び1,4-ジオキサン-d8水溶液をScanモードにて、測定を行った。

それらのマススペクトル(Fig.1a,1b)より、定量に用いるモニターイオンを、1,4-ジオキサンでは88、1,4-ジオキサン-d8では96とした。

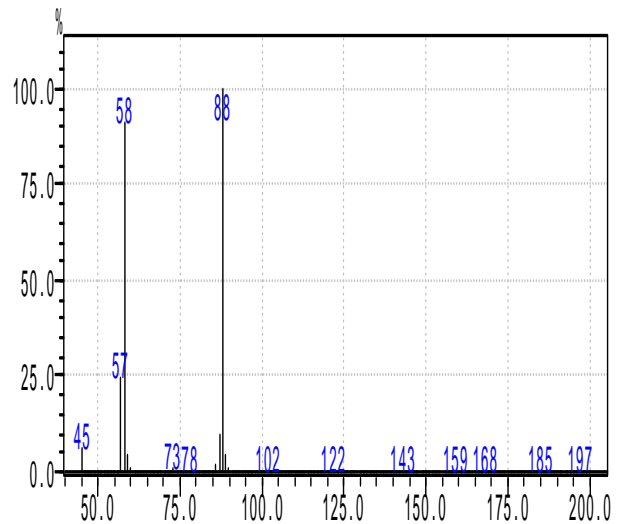


Fig.1a Mass Spectrum of 1,4-dioxane

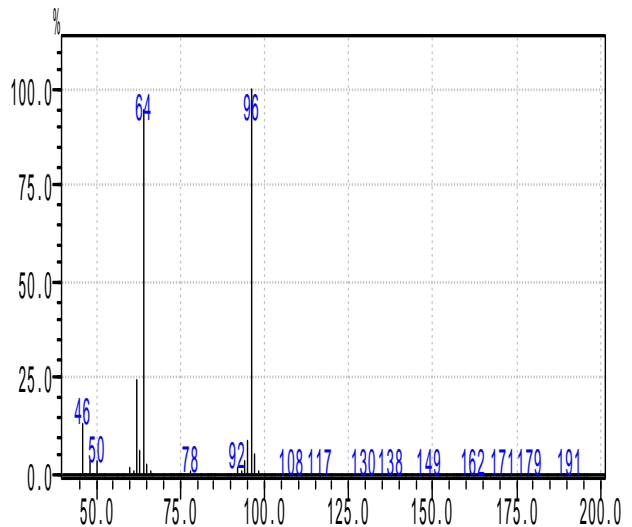


Fig.1b Mass Spectrum of 1,4-dioxane-d8

1,4-ジオキサン及び1,4-ジオキサン-d8のSIMクロマトグラムをFig.2に示す。

17.2分付近のピークが1,4-ジオキサン及び1,4-ジオキサン-d8によるものであり、Table1で示した条件で測定可能であることを確認した。

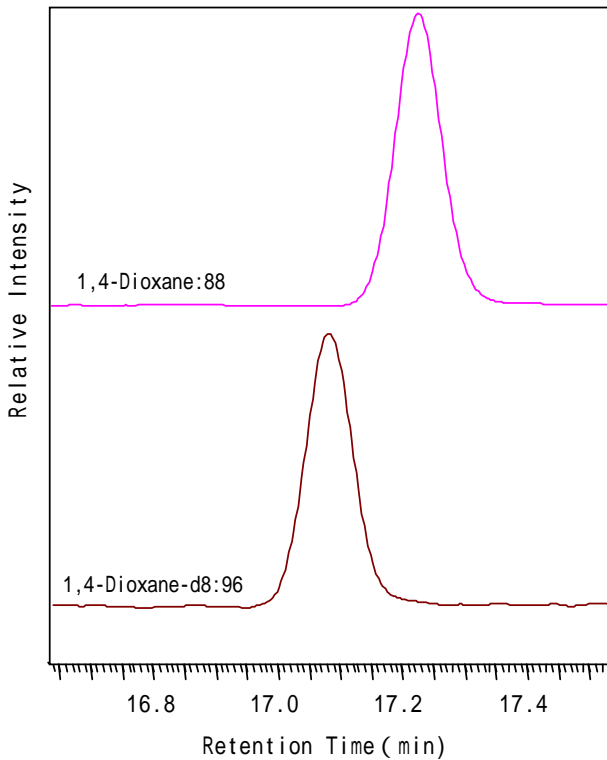


Fig.2 SIM chromatogram of standard(10 µg/L)

2. 装置検出下限値 (IDL) について

化学物質環境実態調査実施の手引き¹⁰⁾の手順に従い、3 µg/Lに調整された1,4-ジオキサン水溶液を7回測定することによって、IDLをTable2のとおり算出した。

Table2 IDL

Concentration (µg/L)	
Result(1st time)	3.11
Result(2nd time)	3.13
Result(3rd time)	2.90
Result(4th time)	3.27
Result(5th time)	3.27
Result(6th time)	3.10
Result(7th time)	3.18
Average (µg/L)	3.14
Standard deviation (µg/L)	0.13
IDL (µg/L)	0.49
Variation coefficient (%)	4.0
Average of S/N ratio	10.6

3. 検出限界値 (MDL) と定量下限値 (MQL) について

Fig.3に1,4-ジオキサンを3 µg/Lに調整した海水の1,4-ジオキサンのSIMクロマトグラムを示す。測定に当たって妨害となるピークは検出されず、17.2分付近のピークが定量に用いることができることを確認した。

化学物質環境実態調査実施の手引き¹⁰⁾の手順に従い、1,4-ジオキサンを3 µg/Lに調整された海水

を7回測定することによって、MDL及びMQLをTable3のとおり算出した。MQLが環境省報告下限値である0.005mg/Lを下回ることを確認した。

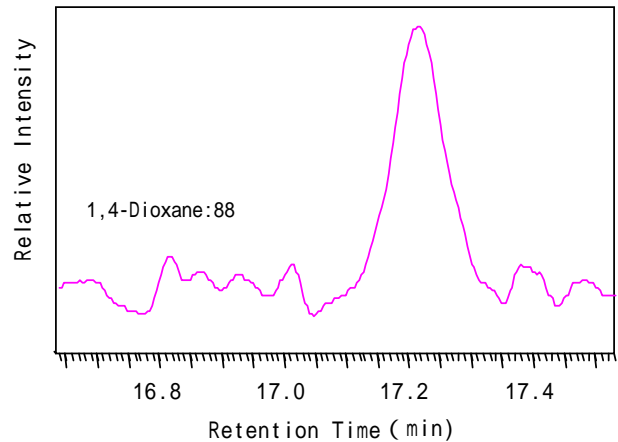


Fig.3 SIM chromatogram of Sea Water(3 µg/L)

Table3 MDL & MQL

Concentration (µg/L)	
Result(1st time)	3.01
Result(2nd time)	3.31
Result(3rd time)	3.05
Result(4th time)	3.53
Result(5th time)	3.22
Result(6th time)	3.16
Result(7th time)	3.07
Average (µg/L)	3.19
Standard deviation (µg/L)	0.18
MDL (µg/L)	0.70
MQL (µg/L)	1.81
Variation coefficient (%)	5.7
Average of S/N ratio	9.3

4. 検量線について

Fig.4に検量線の例を示す。検量線に直線性があることを確認した。

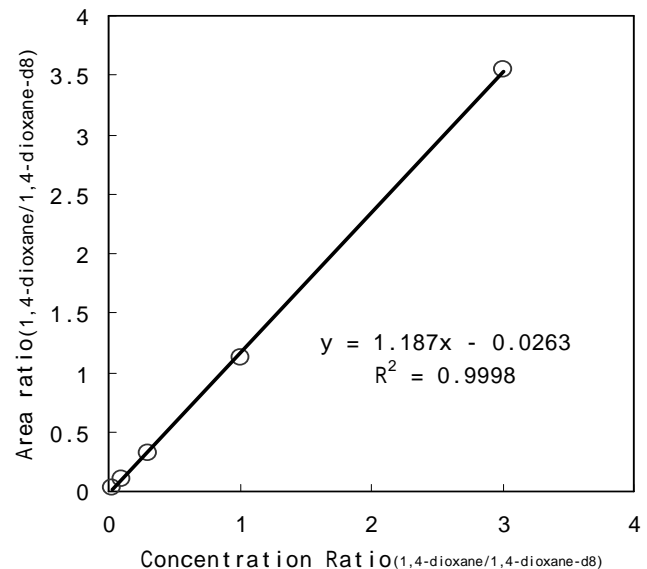


Fig.4 Standard curve of 1,4-dioxane

5. 添加回収試験について

MDLの約30倍の濃度である0.020mg/Lになるよう調整された河川水及び海水を用いて、化学物質環境実態調査実施の手引き¹⁰⁾の手順に従い添加回収試験を行った。結果は、海水では100.6%、河川水では103.1%の回収率を得た。

結 論

HS-GC/MS法による1,4-ジオキサン分析方法を検討した結果、環境省報告下限値である0.005mg/Lを下回る約0.002mg/Lが定量下限値であることが確認できた。検量線には直線性があり、添加回収試験も概ね100%と良好な結果を得た。

ヘンリー定数が低く²⁾⁶⁾水中から大気への移行速度が遅いため、感度が悪くなる可能性はあるが、1,4-ジオキサンは大気中で不安定性であるため、室内大気からの汚染の懸念が低いことから、1,4-ジオキサンの測定にHS-GC/MS法を用いることは適当であるといえる。

文 献

- 1) 環境保健部環境安全課：リスクコミュニケーションのための化学物質ファクトシート，<http://www.env.go.jp/chemi/communication/factsheet.html> (参照2010.11.1)
- 2) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan), AIST Risk Assessment Document Series No.9 1,4-Dioxane,p13-16
- 3) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan), AIST Risk Assessment Document Series No.9 1,4-Dioxane,p17-18
- 4) 環境省告示78号:水質汚濁に係る環境基準について(平成21年11月30日)
- 5) 環境省告示79号:地下水の水質汚濁に係る環境基準について(平成21年11月30日)
- 6) National Library of Medicine : Hazardous Substances Data Bank (2001) , http://www.safe.nite.go.jp/japan/prtrmsds/PRMS_db_index.html (参照2010.11.1)
- 7) 厚生労働省告示第48号:水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法(平成22年2月17日)

8) 砂古口博文,白坂涼子,鈴木佳代子,石川英樹,香川静則:ヘッドスペース-GC/MSを用いた1,4-ジオキサンの分析方法の検討.香川県環境保健研究センター所報,5,76-78(2006)

9) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課:化学物質環境実態調査の手引き, p.19-22,(2009)

10) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課:化学物質環境実態調査の手引き, p.101-125,(2009)

Abstract

1,4-Dioxane was added to water and groundwater environmental quality standards in 2009. So the measurement frequency of 1,4-Dioxane will increase in water and groundwater.

The solid phase extraction of 1,4-Dioxane measurement is used in the official method, and then we spend too much time and expense on this preparation.

So we considered the measurement by Head Space (HS)-GC/MS method that is easy in the preparation and proved the method can detect under 0.005mg/L Ministry of the Environment demands.

[ノート]

加古川水系における 水田農薬の河川水質及び底質への汚染状況

鈴木元治¹ 竹峰秀祐¹ 吉田光方子² 松村千里¹ 英保次郎¹

¹ 兵庫県環境研究センター 安全科学科 (〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27)

² 同上 水質環境科

The pollution levels of the pesticides for the paddy field in the water and the sediment in Kakogawa River.

Motoharu SUZUKI¹, Shusuke TAKEMINE¹, Mihoko YOSHIDA²,
Chisato MATSUMURA¹ and Jiro EIHO¹

¹ Environmental Safety Division and ² Water Environment Division, Hyogo Prefectural Institute of
Environmental Sciences, 3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

兵庫県でも有数の水稲栽培地域である加古川上流域において、これまでの調査で河川水中の農薬濃度が最も高かった地点の河川底質への残留状況について調査した。河川底質からは、プロモブチド、ペントキサゾン及びシラフルオフエンが27~110 µg/kg-dryで検出され、河川水よりも濃度が数倍~数百倍高かったことから河川底質への蓄積が確認された。さらに散布時期を過ぎた11月26日においても、ペントキサゾン及びシラフルオフエンの河川底質への残留が確認された。また、水田土壌ではペントキサゾン、シラフルオフエンに加えてフサライドの残留がみられた。これらの農薬の挙動は、水溶解度などの物理化学的特性から説明することができた。

はじめに

近代農業では、作物の収穫量の安定や農作業の省力化のために、農薬の使用の必要性は高いものとなっている。その一方で、農薬は環境中へ直接散布されるため、周辺の自然環境への汚染が懸念されている。近年の農薬は、過去に使用された塩素系や有機リン系の農薬に比べて環境中で分解し易い成分が使用されているものの、農薬による環境影響はなくなっていない。1998年には、農薬の不適正使用が原因と考えられる野鳥の突然死が長野県で報告されている¹⁾。また近年、各地で報告されているミツバチの大量死は、イミダクロプリドなどのネオニコチノイド系殺虫剤の散布が原因と考えられている^{2),3)}。このようなことから、散布された農薬の環境中レベルを把握し、環境中

でどのような消長をたどるかを知ることによって、環境リスクを評価することが必要と考えられる。

日本では多くの農薬が水田に使用されているため、環境省では全国のいくつかの地域において水田農薬による環境汚染の実態を調査している(農薬残留対策総合調査⁴⁾)。当研究センターでは、2004年から2007年の間この調査に参加し、兵庫県の加古川上流域における水田農薬の流出挙動について調査を行ってきた。その結果、除草剤プロモブチド、殺菌剤ピロキロンなどが5月から8月にかけて河川水から検出され、それらの河川水中濃度は、散布量、散布時期及び降雨量に依存していることが明らかとなった⁵⁾⁻⁸⁾。

本調査では、これまでの調査で河川水中の農薬濃度が最も高かった地点の河川底質への残留状況を把握することを目的とした。また、加古川の中

流及び下流についても農薬の流出状況について調査したのでその結果を報告する。

方法

1. 調査河川の概要

調査対象河川は、加古川及びその支流のT川とした。加古川は幹線流路延長96km、平均流量47.5m³/secの兵庫県で最も長い一級河川であり、兵庫県中央部から瀬戸内海へと流れ出ている。T川は流量0.01~1m³/secの小さな河川であるが、T川沿いには棚田が多く築かれており、県下でも有数の水稻栽培地域となっている。このT地区ではコシヒカリが主に生産され、水稻作付面積は3360~3781a(2004~2007年)となっている。田植え期は例年5月連休から中旬であり、加古川中流部よりも半月~1ヶ月ほど早い。

2. サンプルング情報

サンプルング地点をFig.1に示す。地点Aは棚田であり、ここから水田土壌を採取した。T川では、これまでの調査で河川水から最も高濃度の農薬が検出された地点Bを選定し、河川水及び底質を採取した。加古川中流部及び下流部では、中流部と下流部の地点C及び地点Dを選定し、河川水を採取した。試料は、ステンレス製のバケツ及びスコップを用いてそれぞれ表層を採取し、ガラス製の瓶に入れて前処理まで冷暗保存した。

河地点B、C及びDでのサンプルングは、2008年5月27日、6月5日、6月18日及び11月26日の計4日間実施した。地点Aでのサンプルングは、5月27日及び11月26日のみ実施した。

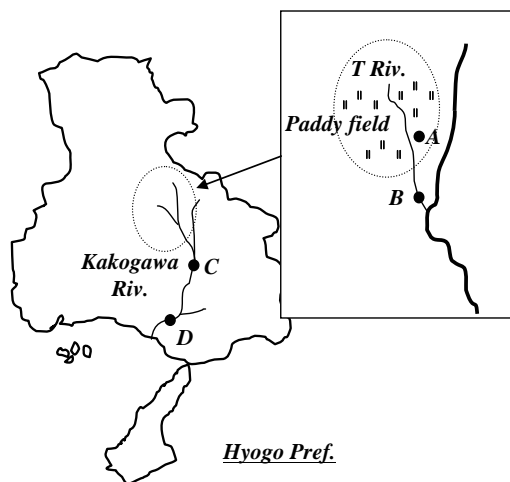


Fig.1 The sampling sites on the map

3. 調査対象農薬

調査対象農薬は、T地区で使用された農薬及び水質評価指針値が設定されている農薬からGC/MSで同時分析可能な24種とした(Table 1)。これらの農薬の標準試薬は和光純薬工業製を用い、ヘキサソに混合溶解したものを検量線用の標準液とした。

4. 農薬の散布量及び散布時期

T地区における2008年の農薬の散布量は、農業協同組合から販売された薬剤量と薬剤中の農薬成分含有量から推定した。なお、農協以外の農薬の販売元は、情報収集が困難であったため省いた。そのため、ここでの推定量は実際の散布量よりも少なく見積もられている。本調査で対象とした農薬の推定散布量をFig.2に示す。T地区では、除草剤7種、殺菌剤2種及び殺虫剤1種が散布されていた。除草剤では、プロモブチド及びペントキサゾンを中心とする薬剤が多く使用され、それぞれ推定散布量は32.7kg及び16.1kgと他の除草剤に比べて多かった。これらの除草剤は、初期本田除草剤として5月上旬に散布される。

殺菌剤ではピロキロン及びフサライドが散布され、推定散布量はそれぞれ17.0及び5.43kgであっ

Table 1 Target pesticides

Herbicides	Insecticides
bromobutide	buprofezin
cafenstrole	dichlofenthion (ECP)
chlornitrofen (CNP)	fenobucarb (BPMC)
cyhalofop-butyl	malathion
esprocarb	silafloufen
mefenacet	Fungicides
metominostrobin	edifenphos (EDDP)
molinate	iprobentfos
pentoxazone	phthalide
pretilachlor	probenazole
pyriminobac-methyl	pyroquilon
simetryn	tricyclazole
thiobencarb	

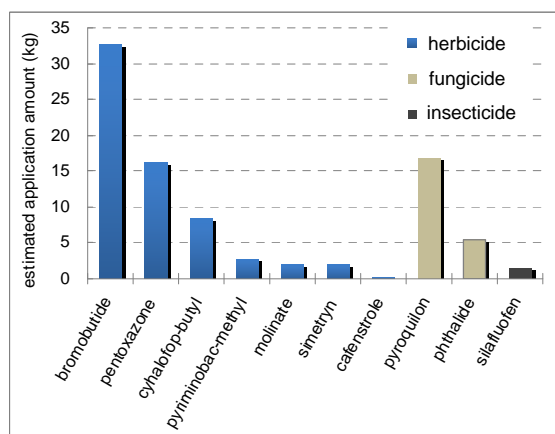


Fig.2 The estimated application amount of pesticides in Tada area

た．殺虫剤ではシラフルオフェンが1.39kg散布された．なお，これらの殺菌剤及び殺虫剤はヘリコプターによる空中散布が別途実施されている可能性がある．調査年の散布量は把握できなかったが，2004年度と2007年度では，1～3kg程度のシラフルオフェン及びフサライドが空中散布されていた^{5),7)}．これらの殺菌剤及び殺虫剤の散布時期は，除草剤よりも1～2カ月程度遅く，6月後半から8月である．

5. 試料の前処理及び分析条件

河川水試料の前処理は既報に準じた手順⁹⁾により，採水当日に行った．水田土壌・底質試料の前処理手順をFig.3に示す．水田土壌・底質試料のクリーンアップには，吉岡らの方法¹⁰⁾を参考にグラファイトカーボン（Supelclean™ Envi-Carb™-SPE Tube 6mL; Supelco製）を用いた．また，溶出溶媒にはヘキサン及び50%ジクロロメタン（DCM）含有ヘキサンを用い，それぞれフラクションごとに分析した．

前処理後の河川水及び底質試料には，シリンジスパイク(SYS)として，ヘキサクロロベンゼン-¹³C₆（HCB-¹³C₆）及びフルオランテン-d₁₀の混合標準液0.5 mg/Lをそれぞれ200 μL添加し，GC/MS(Agilent 6890N / JMS-Q1000GC)を用いて既報に準じた測定条件⁹⁾により対象農薬を定量分析した．

結果および考察

1. 前処理における農薬の回収率

ヘキサン精製水及び底質試料にアセトンにより希釈した農薬混合標準液を添加し，数回の繰り返し試験により，それぞれ農薬の回収率を計算した．なお，底質試料は予め対象農薬が検出されないことを確認した．

水試料の回収率（n=4）をFig.4に示す．分析した農薬のおよそ6割が平均回収率60%以上であり，繰り返し誤差はおよそ20%程度で安定していた．ただし，シハ口ホップチル及びシラフルオフェンの回収率はそれぞれ29%及び4.6%であり，他の農薬よりも顕著に低かった．

底質試料の回収率（n=2）をFig.5に示す．なお，回収率はEnvi-Carbカートリッジカラムからのヘキサンフラクション及び50%DCM/ヘキサンフラクションを合わせて評価した．底質試料では，分析した農薬の4割以上が平均回収率60%以上であった．

回収率が数%で測定不能な農薬は4種あり，その中にはT地区で散布されたピロキロンが含まれていた．その他の散布された農薬については，回収率が高く安定していたことから定量可能と判断した．

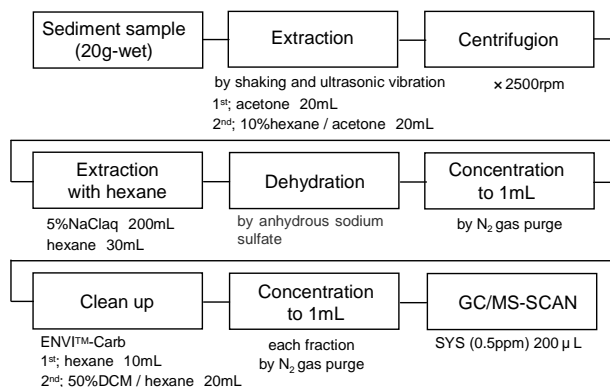


Fig.3 Analytical procedure of the pesticide for the sediment sample

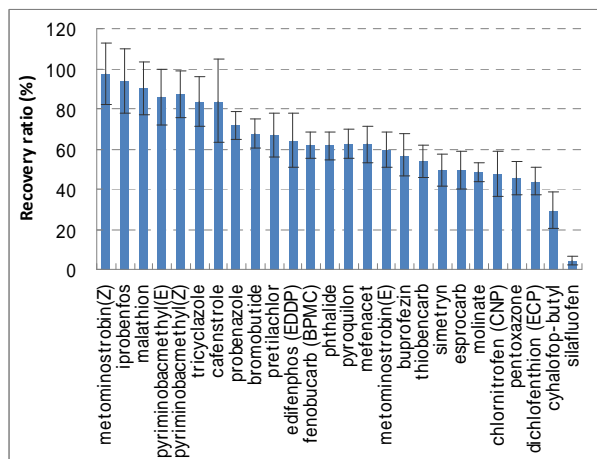


Fig.4 Recovery ratios of pesticides for the water sample

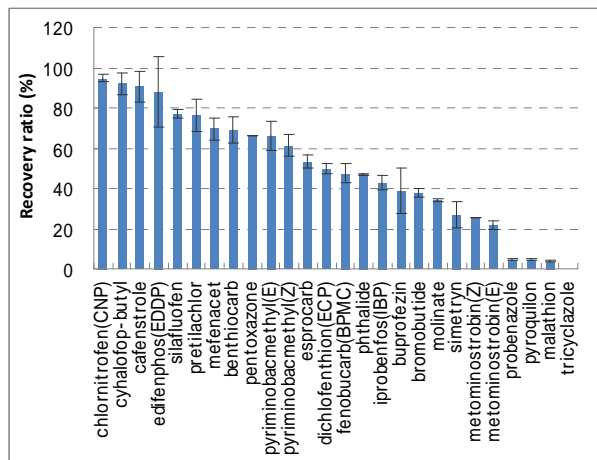


Fig.5 Recovery ratios of pesticides for the sediment sample

Table 2 The concentrations of pesticides detected in the river water samples (µg/L)

	point B				point C				point D			
	May 27 th	June 5 th	June 18 th	Nov. 26 th	May 27 th	June 5 th	June 18 th	Nov. 26 th	May 27 th	June 5 th	June 18 th	Nov. 26 th
bromobutide	2.9	15	1.4	N.D.	0.84	1.2	3.3	N.D.	0.63	1.0	6.7	N.D.
pentoxazone	0.069	0.73	0.052	N.D.	0.011	0.041	N.D.	N.D.	0.021	0.16	N.D.	N.D.
cafenstrole	N.D.	0.40	0.035	N.D.	N.D.	0.027	0.019	N.D.	N.D.	0.013	0.023	N.D.
molinate	N.D.	0.21	N.D.	N.D.	0.44	1.5	0.20	N.D.	0.27	0.74	0.13	N.D.
pyriminobac-methyl	0.19	0.53	0.12	N.D.	0.054	0.062	0.16	N.D.	0.044	0.047	0.25	N.D.
simetryn	N.D.	0.042	N.D.	N.D.	0.14	0.51	0.24	N.D.	0.054	0.092	0.14	N.D.
pyroquilon	N.D.	0.026	0.42	N.D.	N.D.	N.D.	0.16	N.D.	N.D.	N.D.	0.18	N.D.
pretilachlor	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.070	0.024	N.D.	N.D.	0.15	0.19	N.D.
iprobenfos	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.040	0.22	N.D.
mefenacet	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.031	0.049	N.D.	N.D.	0.021	0.072	N.D.
thiobencarb	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.020	N.D.	N.D.	N.D.	0.016	N.D.	N.D.

detection limit; 0.010 (µg/L), N.D.=not detected

Table 3 The concentrations of pesticides detected in the sediment and paddy soil (µg/kg-dry)

	point A		point B			
	May 27 th	Nov. 26 th	May 27 th	June 5 th	June 18 th	Nov. 26 th
bromobutide	N.D.	N.D.	27	95	30	N.D.
pentoxazone	2800	17	N.D.	33	110	47
cafenstrole	1100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
silaflofen	N.D.	5.3	N.D.	N.D.	N.D.	50
phthalide	N.D.	3.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

detection limit; 0.5(µg/kg-dry), N.D.=not detected

2. 河川水中の農薬濃度

地点B、C及びDの河川水試料から検出された農薬の濃度をTable2に示す。なお、検出濃度は回収率での割戻しは行っていない。地点Bの河川水からは、5月及び6月に計7種類の農薬が検出された。これらの農薬はすべてT地区で使用されており、最も河川水中濃度が高かったのは、散布量の最も多かったプロモブチドであり、最大15 µg/Lで検出された。その他、ペントキサゾン、カフェンストロール、モリネート、ピリミノバクメチル、シメトリン及びピロキロンは0.026 ~ 0.73 µg/Lの範囲で検出されたが、11月には全て不検出となった。除草剤の中で推定散布量が3番目に多かったシハ口ホップブチルは全ての河川水試料から検出されなかった。地点Bよりも下流の地点C及びDでは、地点Bから検出された農薬の他に、T地区で販売されていないプレチラクロール、イプロベンフォス、メフェナセット及びチオベンカルブが検出されている。検出された農薬の濃度変化をみると、地点Bでは6月18日の濃度が6月5日に比べて減少しているのに対し、地点C及びDの濃度は上昇している。これは、地点C付近の水田の田植え時期がT地区よりも1カ月ほど遅いことが反映されたと考えられる。地点C及びDの河川水中の農薬濃度は地点Bよりもやや低かったが、河川水流量が地点Bの数十倍であることを考慮すると、加古川中流及び下流では、T地区以外からの水田農薬の負荷が大きいと考えられる。

3. 水田土壌・底質中の農薬濃度

地点Aの水田土壌及び地点Bの河川底質試料の測定結果をTable3に示す。なお、河川水と同様に回収率での割戻しは行っていない。5月27日の地点Aの水田土壌からは、ペントキサゾン及びカフェンストロールがそれぞれ2800 µg/kg-dry及び1100 µg/kg-dryで検出された。プロモブチドはペントキサゾンと同じ薬剤に含まれる農薬であり推定散布

量は最も多かったが不検出であった。11月26日には、カフェンストロールは不検出となっていたが、ペントキサゾンは17 µg/kg-dryで検出された。また、殺虫剤のシラフルオフエン及び殺菌剤のフサライドもそれぞれ5.3 µg/kg-dry及び3.2 µg/kg-dryで検出された。シラフルオフエン及びフサライドは、5月27日の水田土壌から検出されなかったが、これは殺菌剤及び殺虫剤が散布前だったためと考えられる。

地点Bの河川底質からは、プロモブチドが5月～6月に27 ~ 95 µg/kg-dryで検出されたが、11月26日には消失していた。一方、ペントキサゾンは5月27日には検出されなかったが、6月5日及び6月18日にそれぞれ33 µg/kg-dry及び110 µg/kg-dryで検出され、さらに11月26日にも47 µg/kg-dryで検出された。このことから、ペントキサゾンはプロモブチドよりも環境中での残留期間が長いと推測される。また、11月26日にはシラフルオフエンも50 µg/kg-dryで検出された。なお、シハ口ホップブチルは、河川水と同様に水田土壌、底質のいずれからも検出されなかった。

これらの底質から検出された農薬の濃度は、河川水と比べて数倍～数十倍高いことから、河川に流出された農薬は河川底質に蓄積されていることが確認された。また、散布後およそ3か月以上経過してもペントキサゾン、シラフルオフエン及びフサライドは水田土壌及び河川底質に残留していることが分かった。ただし、5月27日の河川底質からは検出されなかったことから、昨年度からの残留はなく、1年以内には消失しているか、あるいは徐々に下流に移行していると推測される。

4. 検出濃度と農薬の物理化学的特性との関係

散布された農薬の物理化学的特性をTable4に示す。表中では、グループ に水田土壌・底質から検出された農薬，グループ に河川水のみから検出された農薬及びグループ にいずれからも検出されなかった農薬をそれぞれ分けて表記した。

水田土壌・底質から検出されたグループ の水溶解度は0.001～3.54mg/Lであり，グループ の9.25～4000mg/Lと比べて低いことが分かる。特に，11月26日にも水田土壌・底質から検出されたペントキサゾンとシラフルオフェンは，水溶解度がそれぞれ0.22mg/L及び0.001mg/Lと低く，土壌中の半減期もそれぞれ72.1～282.8日及び81～111日と他の農薬と比べて長い。フサライドについては，半減期が不明であるが，11月26日の水田土壌から検出されたことからペントキサゾン，シラフルオフェンと同様に残留性の比較的高い農薬であると推測される。また，フサライドは水溶解度が0.46mg/Lと低く，土壌吸着定数（Koc）が2,500～140,000と高いため，河川へ流出しにくいと考えられる。実際に，フサライドは水田土壌から検出されたが，河川水及び河川底質からは検出されなかった。一方で，プロモブチドは，Kocは163～306と低く，水溶解度も3.54mg/Lと高い。また，半減期は25～54日と比較的短い。これらの特性が，プロモブチドが散布時期には底質及び河川水から検出されたが，11月26日には不検出となった原因と考えられる。カフェンストロールは5月27日に水田土壌から高濃度で検出されているが，河川水及び底質からは検出されなかった。この原因として，カフェンストロールはグループ の中で最も半減期が短く（14～25日），蒸気圧が高い（ 7.6×10^{-7} mmHg），また土壌吸着定数が比較的高い（Koc=350～7690）ことから，水田土壌から排出されずに揮発あるいは

は分解していったと考えられる。グループ のシハロポップブチルは，グループ 及び の農薬に比べて半減期が0.19日と著しく短い。このため，いずれの試料からも検出されなかったと考えられる。これらのように，散布された農薬の水田土壌，河川水及び底質中の挙動は，農薬の持つ物理化学特性からおよそ説明することができた。

結 論

県下でも有数の水稻栽培地域である加古川上流域において，過去に河川水中の農薬濃度が高かったT川の河川底質の残留状況について調査した。また，加古川中流及び下流域についても河川水の汚染状況を調査した。その結果，以下のことが分かった。

1. T川の河川水からは，農薬散布時期の5月～6月に計7種の農薬が検出され，除草剤のプロモブチドが最大15 µg/Lと最も高濃度であった。加古川中流及び下流域では，上流域で使用実績が確認されなかった4種を含めて計11種の農薬が検出され，濃度の挙動も上流域とは異なっていた。11月26日には，全ての地点において農薬は検出されなかった。
2. T地区の水田土壌からは，5月27日に除草剤のペントキサゾン及びカフェンストロールがそれぞれ 2800 µg/kg-dry 及び 1100 µg/kg-dryで検出され，ペントキサゾンは11月26日になっても17 µg/kg-dryで残留していた。また，11月26日には殺虫剤のシラフルオフェン及び殺菌剤のフサライドもそれぞれ 5.3 µg/kg-dry 及び 3.2 µg/kg-dryで残留がみられた。

Table 4 Physicochemical characteristic for the pesticides¹¹⁾⁻¹⁴⁾ used in Tada paddy field.

I; detected in the sediment or the paddy soil. ; detected only in the river water, and ; not detected in all samples.

	water solibility (mg/L)	vaper pressure (mmHg)	logPow (-)	Koc (-)	estimated half-life period in flooded soil (day)
cafenstrole	2.50	7.6×10^{-7}	3.21	350-7690	14-25
phthalide	0.46	2.3×10^{-8}	3.17	2500-140000	-
silaflluofen	0.001	1.9×10^{-8}	8.20	-	84-111
pentoxazone	0.22	8.3×10^{-8}	4.66	3190	72.1 - 282.8
bromobutiide	3.54	4.4×10^{-7}	3.46	163-306	25 - 54
molinat	970	7.5×10^{-3}	3.21	101-362	40 - 160
pyriminobac-methyl E	9.25	2.6×10^{-7}	2.98	430-1300	2 - 133
pyriminobac-methyl Z	175	2.0×10^{-7}	2.70	220-640	3.6 - 62.9
simetryn	482	3.7×10^{-7}	2.14	642-205000	52 - 179 ¹⁾
pyroquilon	4000	3.8×10^{-5}	1.57	156-877	-
cyhalofop-butyl	0.45	8.8×10^{-9}	3.31	-	0.19*

*dry field

3. 河川底質からは、プロモブチドが5月～6月に27～95 μg/kg-dryで検出されたが、11月26日には消失していた。一方、ペントキサゾンは6月に33～110 μg/kg-dryで検出され、11月26日になっても47 μg/kg-dryで残留していた。また、11月26日にはシラフルオフエンも50 μg/kg-dryで残留がみられた。
4. 散布された農薬の水田土壌、河川水及び河川底質中での挙動は、それぞれの農薬の物理化学的特性から説明することができた。

今回の調査から、加古川上流域のT川の河川底質には、河川水よりも数倍～数百倍高い濃度で農薬が蓄積し、11月終わりまで残留する農薬があることが分かった。これらの農薬は徐々に下流に移行している可能性が考えられることや、加古川の中流及び下流域ではT川よりも農薬の負荷量が大きいため、加古川の中流や下流域の河川底質についても農薬の残留状況の調査が必要と思われる。

【謝辞】

本調査を実施するにあたり、調査に協力頂いた元兵庫県立大学環境人間学部の牛尾聖美氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 月岡忠, 寺沢潤一, 吉田徹也, 山本明彦, 小沢秀明, 佐藤守俊, 丸山節子: 野鳥突然死の原因究明. 長野県衛生公害研究所研究報告, 22, 25-31 (1999)
- 2) Bortolotti L., Monanari R., Marcelino J. and Porrini P.: Effects of sub-lethal imidacloprid doses on the homing rate and foraging activity of honey bees. Bulletin of Insectology. 56, 1, 63-67(2003)
- 3) Thompson H.: Behavior effects of pesticides in bees-their potential for use in risk assessment. Ecotoxicology 12, 317-30 (2003).
- 4) 環境省: 農薬残留対策調査. <http://www.env.go.jp/water/dojo/noyaku/report2/index.html>
- 5) 吉田光方子, 藤森一男: 水田地域における河川水中農薬調査. 兵庫県立健康環境科学研究所センター紀要, 2, 28-36 (2005)
- 6) 吉田光方子ら: 第15回環境化学討論会要旨集,

208-209 (2006), 仙台

- 7) 吉田光方子ら: 第16回環境化学討論会要旨集, 576-577 (2007), 北九州
- 8) 吉田光方子ら: 第18回環境化学討論会要旨集, 716-717 (2009), つくば
- 9) 吉田光方子, 藤森一男: 加古川下流域における農薬の濃度変動. 兵庫県立健康環境科学研究所センター年報, 第2号, 162-167 (2003)
- 10) 吉岡敏行, 剣持堅志, 藤原博一, 中桐基晴, 浦山豊弘. 環境中超微量有害化学物質の分析検索技術の開発に関する研究. 岡山県環境保健センター年報, 32, 47-57 (2008)
- 11) 食品安全委員会農薬専門調査会: 農薬評価書(案).(2007～2009)
- 12) 環境省 水・大気環境局 土壤環境課 農薬環境管理室: 水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準の設定に関する資料.
- 13) 金沢純: 農薬の環境特性と毒性データ集. 合同出版 (1996)
- 14) 稲生圭哉: 水田環境における農薬の挙動予測モデルの開発と有効性の検証. 農環研報 23, 27-76 (2004)

Abstract

In our past study, elution levels of the pesticides used for the paddy field have been researched in Kakogawa upper river basin. In this study, the residual levels of the pesticides in the river sediment were illustrated, where highest water concentration levels of pesticides have been observed. Bromobutide, pentoxazone and siraflluophen were detected between 27 and 110 μg/kg-dry in the sediment. Since the concentrations in the sediment were from several times to several hundred times higher than those in river water, the accumulation of the pesticides to the sediment was verified. Moreover, pentoxazone and siraflluophen have accumulated to the sediment until 26th November. These behaviors in the environment are explained by the physicochemical properties such as water solubility and so on.

財団法人ひょうご環境創造協会

兵庫県環境研究センター紀要 第2号

発行 平成 23 年 3 月

発行所 財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター

神戸市須磨区行平町 3 丁目 1-27

TEL 078-735-6911 FAX 078-735-7817

ホームページ

<http://www.eco-hyogo.jp/research/hyogo-prefectural-institute/>